

國立台灣大學電機資訊學院光電工程研究所

碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics  
College of Electrical Engineering and Computer Science

**National Taiwan University**

**Master thesis**

有機發光二極體在低溫暨變溫環境下的暫態電激發光及電

性特徵現象研究

Transient Electroluminescence Behavior and Electrical Characteristic  
of Organic Light Emitting Diode at Low Temperature



王朝功

Wang Chao-Kung

指導教授：吳志毅 博士

Advisor：Wu Chi-I, Ph. D.

## 摘要

本論文著重於有機發光二極體(Organic Electroluminescence Display, OLED)中載子傳輸的特性研究。

根據有機材料中載子以跳躍(Hopping)方式進行導電的假設下，利用降低環境溫度、增加電場強度、縮放元件尺寸和改變有機層厚度的實驗方式，觀察溫度與載子遷移率、電場與載子遷移率以及電壓電流的依存性。為了從暫態電激發光現象(Transient electroluminescence)實驗中求得載子遷移率，我們採用簡化過的方程式來近似整體電激發光延遲時間(Electroluminescence delay time)，根據此算式推算出 Alq<sub>3</sub> 中的電子遷移率( $\mu_e$ )。

關鍵字：有機發光二極體、暫態電激發光、載子遷移率、跳躍理論、空間電荷限制電流

# Abstract

In this master thesis, we focus on carrier transport characteristic of organic light emitting Diode at low temperature.

According to the assumption that the carriers in organic material transport by jumping ( hopping ), we try decreasing ambient temperature, increasing strength of electric field, scaling device size and changing the thickness of the organic layer for observing the dependence on temperature and carrier mobility, electric field and carrier transport and I-V curve. In order to obtain the value of carrier mobility from transient electroluminescence experiment, we've simplified formula to approximate electroluminescence delay time, and calculated Alq<sub>3</sub> carrier mobility (  $\mu_e$  ) based on this formula.

Keywords : Organic light-emitting diodes, transient electroluminescence, carrier mobility, hopping theory, space-charge-limited current

# 論文大綱：

1. 簡介. . . . .	1
1.1 : 有機發光二極體發展歷史沿革. . . . .	1
1.2 : 有機發光二極體電激發光基本概念介紹. . . . .	3
2. 元件製備及量測方法. . . . .	7
2.1 : 銦錫氧化物試片製備. . . . .	7
2.1.1 : 黃光微影製程. . . . .	8
2.1.2 : 銦錫氧化物 (ITO) 試片利用草酸溶液蝕刻. . . . .	9
2.2 : 多層膜元件製備. . . . .	13
2.2.1 : 有機材料真空熱蒸鍍. . . . .	13
2.2.2 : 有機材料: NPB、Alq3. . . . .	17
2.2.3 : Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	18
2.2.4 : 鋁. . . . .	18
2.3 : 低溫暨變溫量測. . . . .	19
2.3.1 : 低溫量測系統介紹. . . . .	20
2.3.2 : 暫態電激發光量測方法. . . . .	22
3. 實驗結果及討論. . . . .	23
3.1 : Alq3 電荷載子濃度遷移率的典型假設. . . . .	23
3.2 : 空間電荷限制電流理論. . . . .	24
3.3 : Poole-Frenkel 效應. . . . .	30
3.4 元件結構. . . . .	32

3.5	：有機二極體的暫態電激發光行為. . . . .	39
3.5.1	：實驗結果與討論. . . . .	39
3.5.2	：結論. . . . .	61
4.	結論及未來的實驗方向. . . . .	65
5.	參考資料. . . . .	66



## 圖目錄：

圖 1.1	二極體/有機發光二極體發展過程. . . . .	3
圖 1.2	有機發光二極體基本結構. . . . .	4
圖 1.3	有機發光二極的電激發光過程. . . . .	5
圖 2.1.1	封裝後的有機發光二極體結構圖. . . . .	8
圖 2.1.2.1	蝕刻後的銻錫氧化物圖形. . . . .	11
圖 2.1.2.2	銻錫氧化物的厚度. . . . .	12
圖 2.2.1.1	可轉式的擋板. . . . .	14
圖 2.2.1.2	有機材料以及金屬陰極的遮罩. . . . .	15
圖 2.2.1.3	試片座與遮罩座. . . . .	15
圖 2.2.1.4	元件的剖面圖. . . . .	16
圖 2.2.1.5	元件的俯視圖. . . . .	17
圖 2.2.2.1	NPB、Alq <sub>3</sub> 的結構圖. . . . .	18
圖 2.2.4.1	由鎢絲所纏繞的載鋁坩鍋. . . . .	19
圖 2.3.1.1	低溫量測系統儀器配置圖. . . . .	21
圖 3.2.1	空間電荷聚集在小空間. . . . .	27
圖 3.3.1	受Poole-Frenkel效應，缺陷的能障高A降低了 $\delta A$ . . . . .	31
圖 3.4.1	ITO/NPB/Alq <sub>3</sub> (300nm)/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al結構中尺寸(16 mm <sup>2</sup> )分別在100K、150、200K、250K、300K的特徵曲線. . . . .	33
圖 3.4.2	ITO/NPB/Alq <sub>3</sub> (350nm)/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al結構中尺寸(16 mm <sup>2</sup> )分別在100K、150、200K、250K、300K的特徵曲線. . . . .	33
圖 3.4.3	ITO/NPB/Alq <sub>3</sub> (400nm)/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al結構中尺寸(16 mm <sup>2</sup> )分別在100K、150、200K、250K、300K的特徵曲線. . . . .	34

圖 3.4.4	ITO/NPB/Alq3 (300nm)/Cs2CO3/Al 結構中溫度 (300K) 分別在 6mm <sup>2</sup> 、9 mm <sup>2</sup> 、16 mm <sup>2</sup> 、30 mm <sup>2</sup> 的特徵曲線. . . . .	35
圖 3.4.5	ITO/NPB/Alq3 (350nm)/Cs2CO3/Al 結構中溫度 (300K) 分別在 6 mm <sup>2</sup> 、9 mm <sup>2</sup> 、16 mm <sup>2</sup> 、30 mm <sup>2</sup> 的特徵曲線. . . . .	35
圖 3.4.6	ITO/NPB/Alq3 (400nm)/Cs2CO3/Al 結構中溫度 (300K) 分別在 6 mm <sup>2</sup> 、9 mm <sup>2</sup> 、16 mm <sup>2</sup> 、30 mm <sup>2</sup> 的特徵曲線. . . . .	36
圖 3.4.7	尺寸 (6 mm <sup>2</sup> )、溫度 (300K) 分別在 Alq3 (300nm)、Alq3 (350nm)、Alq3 (400nm) 不同厚度下電流值的變化. . . . .	37
圖 3.4.8	尺寸 (9 mm <sup>2</sup> )、溫度 (300K) 分別在 Alq3 (300nm)、Alq3 (350nm)、Alq3 (400nm) 不同厚度下電流值的變化. . . . .	37
圖 3.4.9	尺寸 (16 mm <sup>2</sup> )、溫度 (300K) 分別在 Alq3 (300nm)、Alq3 (350nm)、Alq3 (400nm) 不同厚度下電流值的變化. . . . .	38
圖 3.4.10	尺寸 (30 mm <sup>2</sup> )、溫度 (300K) 分別在 Alq3 (300nm)、Alq3 (350nm)、Alq3 (400nm) 不同厚度下電流值的變化. . . . .	38
圖 3.5.1.1	100K 溫度下，施加 21V、24V、27V、29V，4 種不同偏壓的暫態電激發光實驗結果. . . . .	40
圖 3.5.1.2	150K 溫度下，施加 21V、24V、27V、29V，4 種不同偏壓的暫態電激發光實驗結果. . . . .	41
圖 3.5.1.3	200K 溫度下，施加 21V、24V、27V、29V，4 種不同偏壓的暫態電激發光實驗結果. . . . .	42
圖 3.5.1.4	250K 溫度下，施加 21V、24V、27V、29V，4 種不同偏壓的暫態電激發光實驗結果. . . . .	43
圖 3.5.1.5	300K 溫度下，施加 21V、24V、27V、29V，4 種不同偏壓的暫態電激發光實驗結果. . . . .	44
圖 3.5.1.6	21V 偏壓，在 100K、150、200K、250K、300K 五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果. . . . .	45

圖 3.5.1.7	24V偏壓，在100K、150、200K、250K、300K五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果.	46
圖 3.5.1.8	27V偏壓，在100K、150、200K、250K、300K五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果.	47
圖 3.5.1.9	29V偏壓，在100K、150、200K、250K、300K五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果.	48
圖 3.5.1.10	Alq3 (300nm) 在不同偏壓與溫度下的延遲時間(delay time)..	50
圖 3.5.1.11	Alq3 (350nm) 在不同偏壓與溫度下的延遲時間(delay time)..	50
圖 3.5.1.12	Alq3 (300nm) $F1/2-\mu_{e,Alq_3}$ 在不同溫度下的關係圖.	56
圖 3.5.1.13	Alq3 (300nm) $T-\mu_{e,Alq_3}$ 在不同偏壓下的關係圖.	56
圖 3.5.1.14	Alq3 (350nm) $F1/2-\mu_{e,Alq_3}$ 在不同溫度下的關係圖.	58
圖 3.5.1.15	Alq3 (350nm) $T-\mu_{e,Alq_3}$ 在不同偏壓下的關係圖.	58
圖 3.5.1.16	Alq3(350nm)、Alq3(300nm) $F1/2-\mu_{e,Alq_3}$ 在不同溫度下的比較圖.	59
圖 3.5.1.17	Alq3 (350nm) 實驗所得I-V曲線與模擬比較圖.	60
圖 3.5.1.18	ITO 試片的圖形.	62
圖 3.5.1.19	蒸鍍有機物所用擋版.	62
圖 3.5.1.20	蒸鍍金屬所用擋版.	62
圖 3.5.1.21	蒸鍍結果，灰色為亮點部分.	63
圖 3.5.1.22	NPB(70nm)/Alq3(30nm)/Cs2CO3(1nm) I-V曲線.	63



# 第一章

## 簡介

### 1.1 有機發光二極體發展歷史沿革

過去幾十年來，關於電激發光(Electroluminescence)元件主要可以被分為二類：一類是利用週期表三、五族原素做成的薄膜式電激發光板(Thin-film electroluminescence panel, TFEL)【1】。TFEL是用高電壓、低電流的湧入元件，主要是利用高電場激發光的過程來產生光。另一類是利用無機的P和N型半導體製作的發光二極體(LED)，是一種低電壓高電流的注入元件，主要是利用注入的電荷在P-N界面重新結合而產生光。以上兩類元件都是已發展成熟的光電元件，但是技術上仍有些主要的缺陷。

而有機電激發光(Organic Electroluminescence)最早是在1963年由Pope教授所發現的，當時以數百伏特的偏壓施加於蒽(Anthracene)的晶體上，發現了光的產生，這是目前最早的已知文獻【2-3】。但是有關有機發光二極體(OLED)技術的研究，首推鄧青雲博士(Dr. Ching W Tang)，在一次偶然的機會中發現在黑暗中有個實驗用的有機蓄電池在發光，由此展開了對OLED的研究。自1975年開始加入柯達

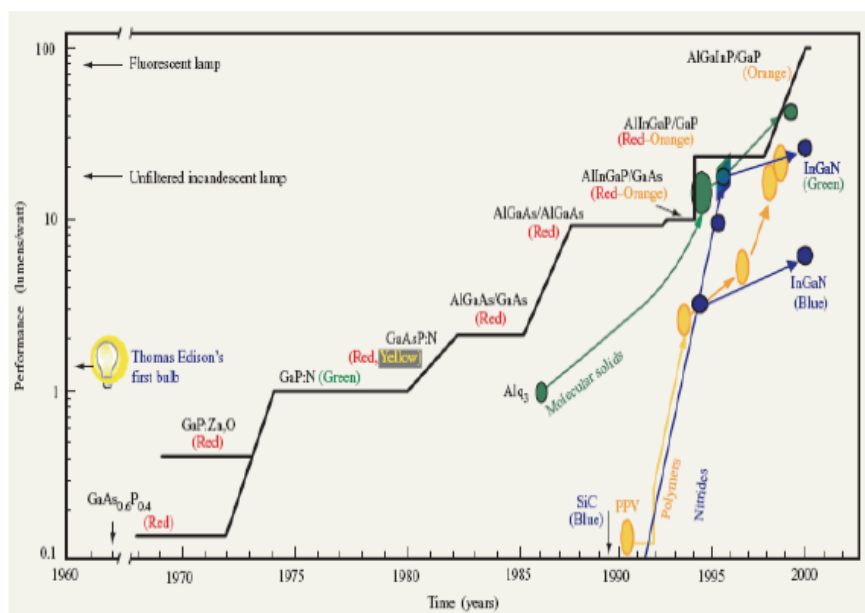
(Kodak) 公司 Rochester 實驗室從事研究工作直到現在，鄧青雲博士以真空蒸鍍法 (Vacuum vapor deposition) 製作多層式結構 (Multi layer) 的有機發光二極體，可使電洞 (Hole) 與電子 (Electron) 侷限在電子傳輸層 (Electron transport layer) 和電洞傳輸層 (Hole transport layer) 的介面附近再結合。【4】

到了1987年，同屬柯達公司的汪根樣博士和同事 Steve Van Slyke 成功地使用類似半導體 P-N 結構的雙層有機結構第一次作出了低電壓、高效率的光發射器，此元件低操作電壓與高亮度的商業應用潛力吸引了全球的目光，為美國柯達 (Kodak) 公司開發有機發光二極體顯示器奠定了基礎，更開啟了有機發光二極體風起雲湧的時代【5】。

有機發光二極體擁有以下幾個具有競爭力的優勢 包括自發光、視角廣、高對比度、快速反應、低操作電壓、高亮度、低耗電性面板、可撓曲、製程較容易【6】。

有機發光二極體的基本結構是將一層薄而且透明導電的銦錫氧化物 (ITO) 蒸鍍在透明的玻璃板，當作元件的試片並以銦錫氧化物為正極與金屬陰極如同三明治般將有機材料層包夾其中，有機材料層包括電洞傳輸層 (HTL)、發光層 (EL)、與電子傳輸層 (ETL)。當電池提供適當的電壓 (低伏特數的特性)，注入正極的電洞與陰極來的電荷在發光層結合時，即可激發有機材料產生光亮 (Electroluminesence)，有機層的架構與正負極的選擇設計是讓 OLED 裝置充分發揮發

光功效的關鍵【7-9】。自1990年代開始，有機發光二極體進入了商業型量產的時代，並且被認為是下一代平面顯示器最有前景的產業之一【10-11】。下圖（1.1）讓我們了解發光二極體/有機發光二極體的競爭發展過程【12-13】。



圖（1.1）二極體/有機發光二極體發展過程【5】

## 1.2 : 有機發光二極體電激發光基本概念介紹

下圖（1.2）是基本的有機發光二極體結構，如同三明治般，以低功函數的金屬為陰極、銦錫氧化物為陽極將有機材料層包夾其中，有機材料層包括電洞傳輸層、發光層、與電子傳輸層，並提供適當的電壓，將正極的電洞與陰極注入讓激發複合體（Exciton）在發光層結合然後以光的形式發出。

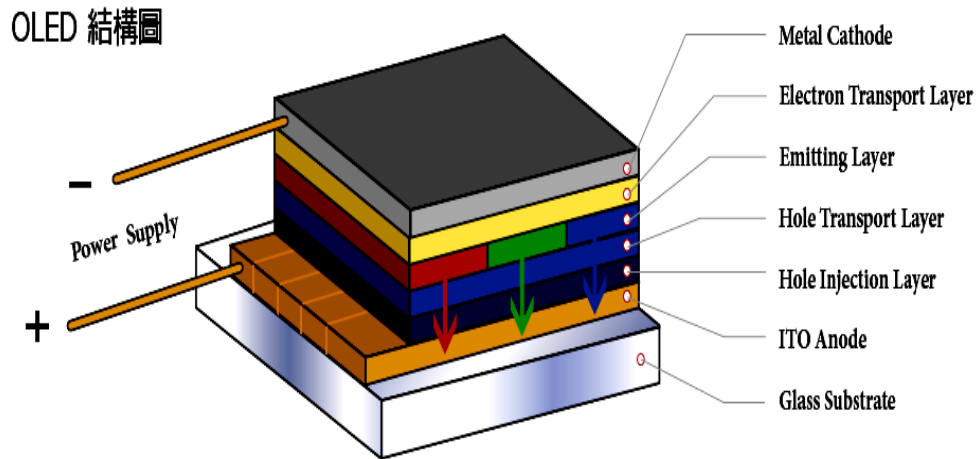


圖 (1.2) 有機發光二極體基本結構【23】

圖 (1.3) 說明了有機發光二極其載子活動與發光的過程，其主要可分為下列四個步驟：

<1.> 載子由電極向有機薄膜注入：

在有機半導體中並沒有延續的能帶，其電子是被侷限在分子之內，以跳躍的方式(Hopping)進行有機材料中電荷的傳遞，而電子、電洞正以此方式分別跳到最最低分子未佔據軌域、高分子佔據軌域。由於外加的電場衍生的電位差而促使電洞由陽極注入電洞傳輸層的最高分子佔據軌域(HOMO)，相對的電子則由金屬陰極注入電子傳輸層的最低分子未佔據軌域(LUMO)【5】。

<2.> 注入的載子向極性相反的電極移動：

受到外加電場的影響已注入傳輸層的載子會持續的向電洞傳輸層與電子傳輸層的交界面靠近並逐漸累積在此處，由於載子的累積，此處開始有電位差的產生。

<3.> 載子的再結合而形成激發複合體：

當載子注入有機層到達交界面時，會因為彼此間的庫

倫作用力 (Columbic force) 互相吸引而成為激發複合體。

<4.> 由激發複合體產生發光作用：

形成激發複合體後會擴散移動並以熱能或是輻射的方式進行能量的釋放，若是再結合的位置是在可見光的能帶中釋放能量的話，即可看見光的產生。【14】

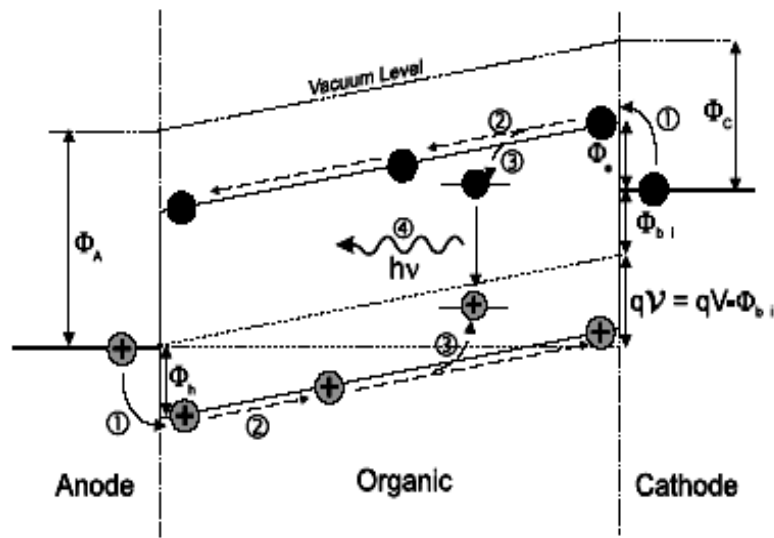


圖 ( 1.3 ) 有機發光二極的電激發光過程【31】

本論文著重於有機發光二極體中載子傳輸的暫態電激發光現象研究。在實驗過程中，我們利用降低環境溫度、增加電場強度、縮放元件尺寸和改變有機層厚度的實驗方式，觀察溫度與載子遷移率、電場與載子遷移率以及電壓電流的依存性。

第二章的部分會細節性的介紹實驗所使用的儀器設備、實驗步驟、實驗方法。第三章會將計算載子遷移率的推演過程以及空間電荷限制電流理論做詳細的回顧以及公式

推導，並且對實驗數據進行討論。最後是我們未來的研究規劃。

在此論文的研究中有以下幾項成果：

- <1.> 成功的將低電壓時的漏電流 ( $10^{-6}$  Amp) 降低到 ( $10^{-9}$  Amp)。
- <2.> 量得不同尺寸以及不同  $\text{Alq}_3$  厚度的元件在低溫環境下的電流電壓變化。
- <3.> 量得低溫時  $\text{Alq}_3$  的電子遷移率 ( $\sim 10^{-6}$   $\text{cm/Vs}$ )，與其他的發表論文比較是一致的。



## 第二章

### 元件製備及量測方法

#### 2.1：銦錫氧化物（ITO）試片製備

本論文的研究工作中，主要是希望觀察在低溫環境中  $\text{Alq}_3$  載子的遷移率以及其元件尺寸對電性的影響。除了避免元件受大氣中水氣與氧氣的破壞得以保存較長的時間之外，利用低溫量測系統做暫態電激發光實驗必須讓銦錫氧化物（ITO）玻璃試片朝上方，金屬陰極則貼在量測座上，讓光源被光偵測器（Photo detector）所接收，因此必須設計出具有不同尺寸的亮點，以及適合封裝的銦錫氧化物圖形，對元件做完整的保護並隔絕金屬陰極貼在金屬量測座上造成短路。如下圖（2.1.1）所示：

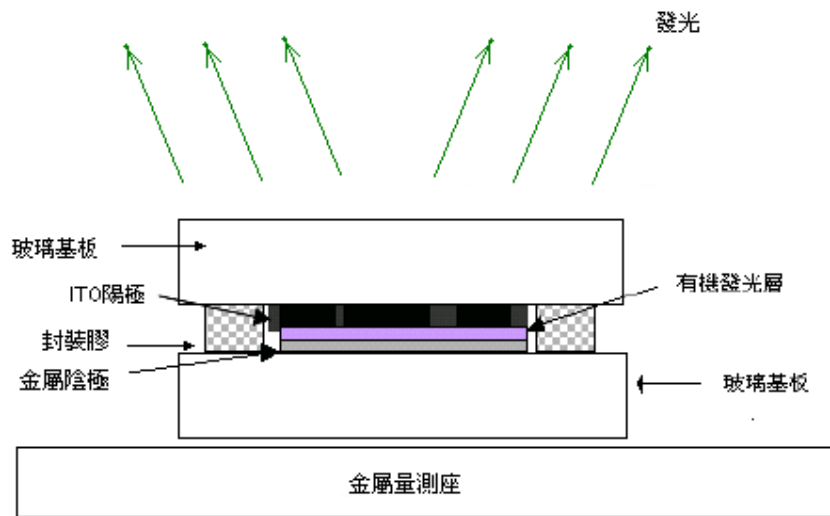


圖 (2.1.1) 封裝後的有機發光二極體結構圖

### 2.1.1 : 黃光微影製程

元件所使用的銦錫氧化物 (ITO) 玻璃試片其銦錫氧化物厚度約 200nm、玻璃厚度 1.1mm、長寬尺寸 4cm\*4cm (友和貿易公司提供)。

在進行曝光微影前必須先對銦錫氧化物玻璃試片進行表面的清潔工作，表面的清潔目的主要是在於清除所有的微量污染物 (油漬、微粒子、有機物……等)，如此一來，平坦無污染的表面才能進行光阻均勻塗佈，在曝光顯影後不會有顯影不全最後造成銦錫氧化物無法完整蝕刻的困擾。以下是清洗步驟：



- <1.> 將銦錫氧化物試片放入丙酮(Acetone)溶液中以超音波振洗 3 分鐘，去除表面的油漬、微粒子、有機物。
- <2.> 將銦錫氧化物試片放入異丙醇(IPA)溶液中以超音波振洗 3 分鐘，去除殘留表面的丙酮溶液。
- <3.> 將銦錫氧化物試片放入去離子純水中 (D.I water) 以超音波振洗 3 分鐘，去除殘留表面的異丙醇溶液以及懸浮微粒及帶電粒子。
- <4.> 用氮氣槍將銦錫氧化物試片吹乾等待光阻塗佈。

我們所選用的光阻 (S1813) 是以碳氫化合物為材料，當材料吸收光能之後，來自光子的能量會打斷光阻的化學鍵，接著光阻材料本身會經由化學步驟重新建構另一個穩定態。由於選用正光阻之故，其受曝光機的紫外光照射的部分會在顯影液中溶解【15】。以下是表面清洗過後的曝光顯影步驟：

- <1.> 設定光阻塗佈機 (SpinCoater) 初速為 1000(轉/秒)、10 秒；複速 4000(轉/秒)、40 秒進行塗佈。
- <2.> 將平板加熱器設定 115<sup>0</sup>C 高溫將已塗佈的試片進行預烤 2 分鐘，讓光阻稍微硬化，避免放入曝光機時會有沾粘光罩的情況造成曝光不全。
- <3.> 設定 17 秒的曝光時間，完成曝光後將試片取出浸泡在顯影液(MF-319)中約 40 秒，待光阻明顯剝落即可取出。
- <4.> 為增強光阻抵抗蝕刻溶液的侵蝕，設定平板加熱器 120<sup>0</sup>C 高溫硬烤 12 分鐘即可取出。

### 2.1.2 : 銦錫氧化物 (ITO) 試片利用草酸溶液蝕刻

關於銦錫氧化物 (ITO) 所使用的蝕刻液是琳瑯滿目，其中包含了鹽酸加水 (HCl:H<sub>2</sub>O=1:2)、氯化鐵加鹽酸 (FeCl<sub>3</sub>+HCl)

【16】、王水稀釋 (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:HCl=1:2:4)、草酸加水

[(COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O]【17】，氯化鐵加鹽酸蝕刻速率最快，但蝕刻後錮錫氧化物表面非常粗糙；王水稀釋蝕刻速率次之，蝕刻後錮錫氧化物表面也是相當粗糙。

綜合不同蝕刻液的特性，利用草酸蝕刻錮錫氧化物表面是最為平坦均勻的，因此採用稀釋過的草酸（默克化學公司提供）作為蝕刻液。草酸成分如（表1）所示：

Parameter	Unit	Guaranteed Values
Color	APHA	< 10
Assay	{Oxalic acid)	3.2-3.6
Aluminum	(Al)	ppb < 20
Barium	(Ba)	ppb < 10
Cadmium	(Cd)	ppb < 10
Calcium	(Ca)	ppb < 50
Chromium	(Cr)	ppb < 50
Cobalt	(Co)	ppb < 10
Copper	(Cu)	ppb < 10
Iron	(Fe)	ppb < 100
Lead	(Pb)	ppb < 10
Lithium	(Li)	ppb < 10
Magnesium	(Mg)	ppb < 20
Manganese	(Mn)	ppb < 10
Nickel	(Ni)	ppb < 50
Potassium	(K)	ppb < 20
Sodium	(Na)	ppb < 100
Strontium	(Sr)	ppb < 10
Zinc	(Zn)	ppb < 10

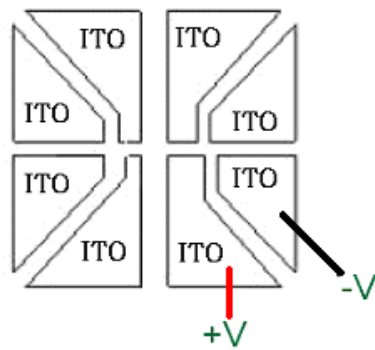
（表 1）草酸成分

以下是硬烤完後錮錫氧化物的蝕刻步驟：

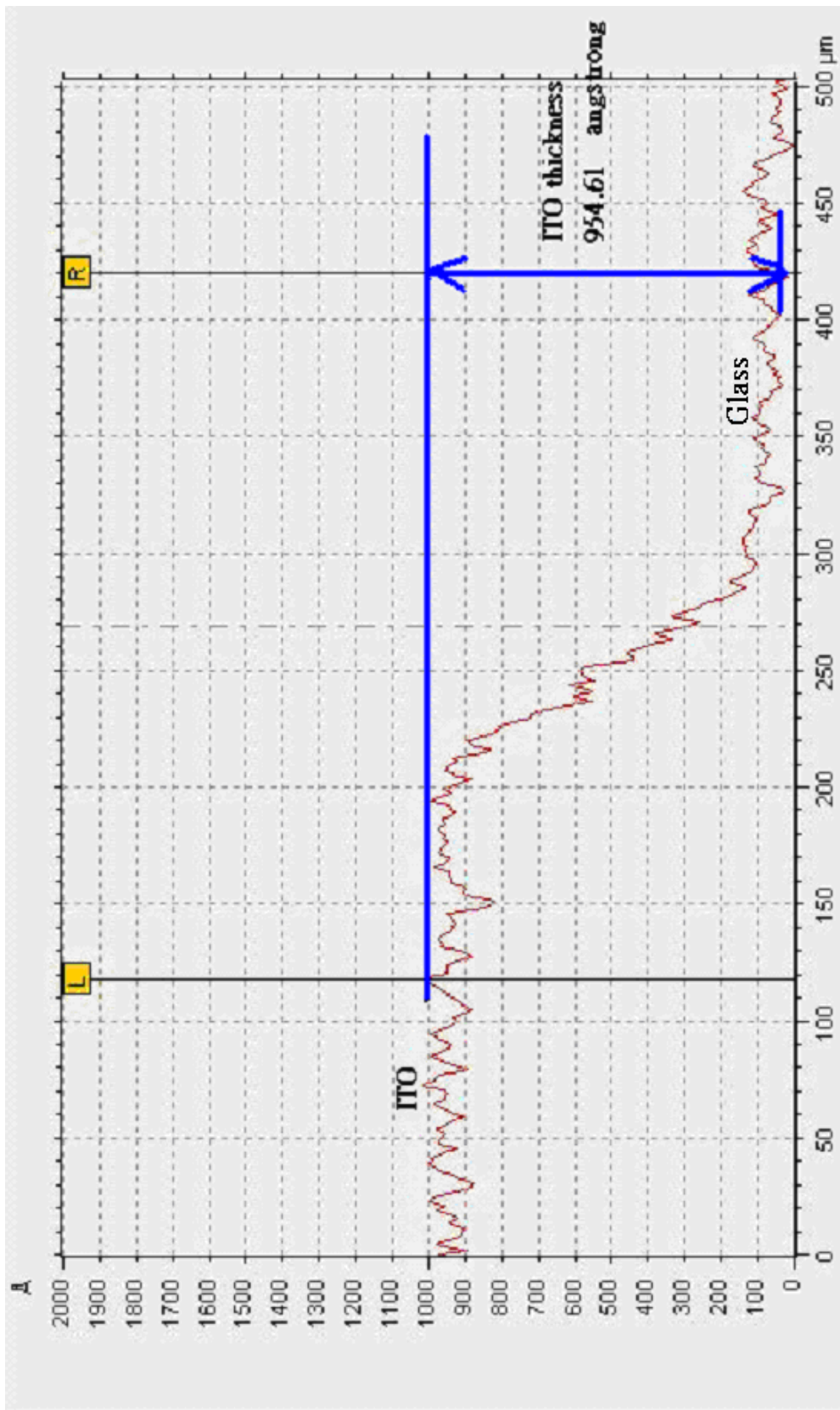
- <1.> 用氮氣槍將剛硬烤完的試片冷卻，放入草酸溶液(23<sup>0</sup>C)中等待 15 小時後即可取出，此時沒有光阻覆蓋的錮錫氧化物已經被草酸蝕刻完全。
- <2.> 將試片放入丙酮溶液浸泡 1 分鐘，清除試片上所有光阻。接著放入異丙醇溶液浸泡 30 秒，清除試片上殘留

的丙酮，最後以去離子純水洗淨【18】。

<3.> 重新將試片放入草酸溶液(23<sup>0</sup>C)中等待 8 小時後取出，並重複上述清洗步驟即可，此時銻錫氧化物的厚度由原來的 200nm 縮短到約 100nm，此厚度是由膜厚測定儀 (Surface Profiler) 所測定 (TENCOR Alpha step 500) (圖 2.1.2.2)。蝕刻結果如 (圖 2.1.2.1) 所示。



(圖 2.1.2.1) 蝕刻後的銻錫氧化物圖形



(圖 2.1.2.2) 銦錫氧化物的厚度

## 2.2 : 多層膜元件製備

為了觀察有機發光二極體中載子遷移率、電壓電流與尺寸大小和改變有機層厚度的比較、電壓與延遲時間的關係，我們以最廣泛被使用的有機材料N,N8-bis-(1-naphthyl)-N,N8-diphenyl-1,18-biphenyl-4,48-diamine (NPB)為電洞傳輸層，由於NPB具有低電洞遷移率的特性，可以彌補有機材料中電子傳輸速度較慢的缺點，平衡電動傳輸層注入的電洞以及電子傳輸層注入的電子的數量，加強元件的載子結合效率【19】。在電子傳輸層部分我們選用最廣為使用而且具有較完美薄膜的綠光發光物質 Tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum (Alq3)。

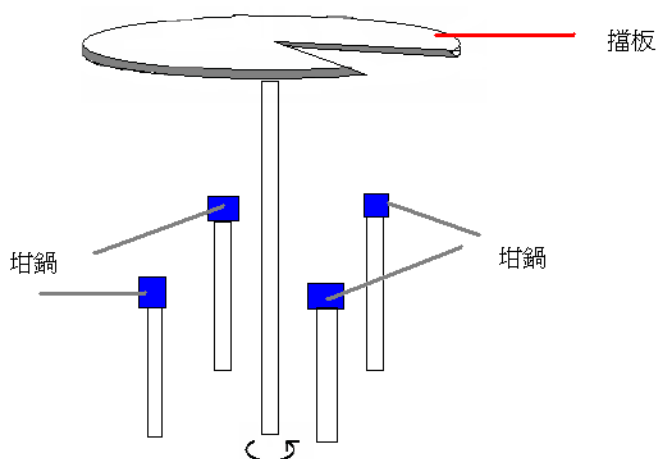
元件的結構為ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al，其中分為三片Alq<sub>3</sub>厚度為300nm、350nm、400nm的試片，而ITO、NPB、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Al分別為100nm、200nm、1nm、200nm，每片試片有四個不同尺寸的亮點分別為6mm<sup>2</sup>、9mm<sup>2</sup>、16mm<sup>2</sup>、30mm<sup>2</sup>。

### 2.2.1 : 有機材料真空熱蒸鍍

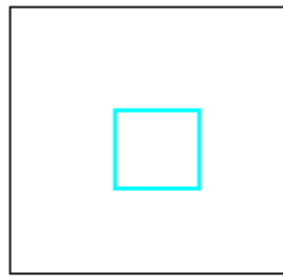
將已經蝕刻過的銻錫氧化物試片依序放入丙酮溶液、異丙醇溶液、去離子純水以超音波振洗3分鐘進行表面清洗，完整清除表面污染物，再以紫外臭氧清洗(Ultraviolet ozone)進行10分鐘的表面清潔，主要是藉由紫外光和臭氧反應後具有強大氧化能力的自由基將試片上的有機物質完

全分解，並且給予適當的能量，讓試片上原本被破壞的鍵結得以修復，這可使薄膜蒸鍍時有很好的粘接【5, 20, 21, 22】。

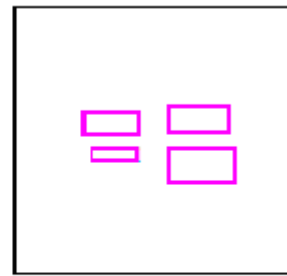
此腔體下方有四支可提供熱蒸鍍的電極，分別利用氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 製的坩鍋放置 NPB、 $\text{Alq}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、Al，四種不同材料，考慮蒸鍍的高溫可能會將左右邊的材料一起鍍出，尤其是蒸鍍鋁的時候，因此設計了可轉式的擋板解決此問題，擋板的缺口只停留在蒸鍍中的材料上方（圖 2.2.1.1）。為了區分有機材料跟金屬電極的蒸鍍圖形（圖 2.2.1.2），我們在真空腔體內設計了一組可以依照蒸鍍材料的不同更換遮罩的設備（圖 2.2.1.3）【23】並且將試片座與能以均速旋轉的儀器連結，讓試片在蒸鍍時膜厚較均勻。



(圖 2.2.1.1) 可轉式的擋板

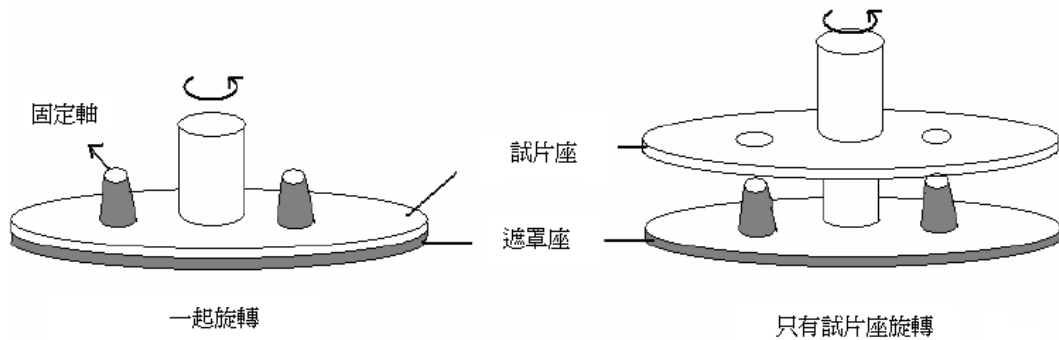


有機材料遮罩



金屬陰極遮罩

(圖 2.2.1.2) 有機材料以及金屬陰極的遮罩



(圖 2.2.1.3) 試片座與遮罩座【23】

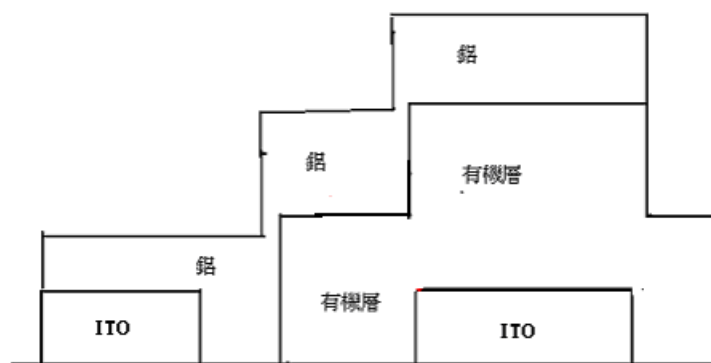
膜厚儀 (Quartz-crystal (ULVAC, CRTM-6000)) 是蒸鍍時用來監控膜厚的成長厚度以及速率，但是確切的膜厚會在蒸鍍結束取出試片後，再以膜厚測定儀 (Surface Profiler) 測定。

將清潔過後的試片放入蒸鍍所使用的真空腔體中，接著以機械幫浦 (mechanical pump) 初抽至  $10^{-3}$  torr，再以渦輪幫浦 (turbo pump) 細抽至  $10^{-6}$  torr，然後利用石綿包覆

的加熱帶纏繞真空腔體外圍進行烘烤，烘烤的目的是希望將附著在腔體內壁或是坩鍋上的水氣蒸發，再以幫浦抽出腔體有效的降低腔體的氣壓，如此一來可以增加元件的良率，但在烘烤的過程中必須將試片以鋁箔覆蓋，避免因烘烤而釋出的污染物所附著，反而失去了烘烤的目的。

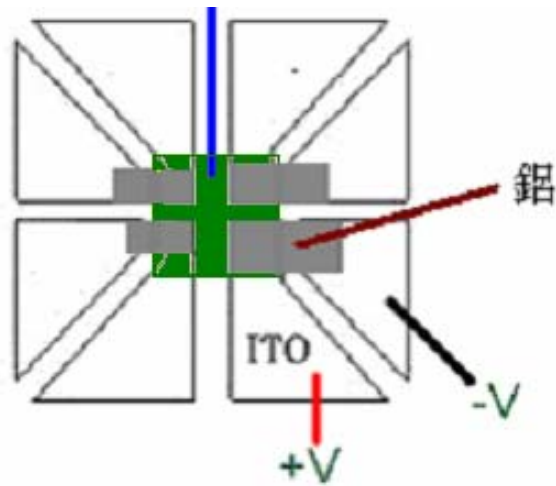
烘烤過後需等待真空腔體冷卻後才能再進行蒸鍍實驗，有鑒於低溫環境可以讓薄膜結構成長較完整以及膜厚儀對於高溫環境會變的不穩定，我們在真空腔體外圍安裝冷卻系統，有效的降低熱蒸鍍時產生的高溫，尤其是蒸鍍鋁的時候。待真空腔體溫度降至室溫後，即可開始進行熱蒸鍍。

依序將 NPB、Alq<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Al 鍍上銦錫氧化物試片，有機材料的鍍率約 1.5-2 (anstrong/second)，鋁的鍍率則一定要在 4 (anstrong/second) 以上才具導電性，一般鍍率是 4-5 (anstrong/second)。(圖 2.2.1.4)、(圖 2.2.1.5) 分別是元件的剖面圖以及俯視圖。



(圖 2.2.1.4) 元件的剖面圖



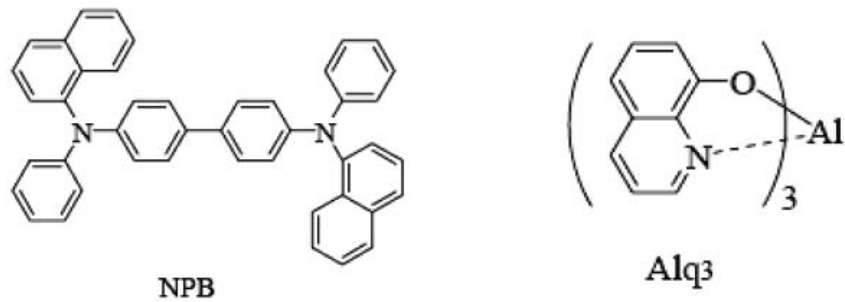


(圖 2.2.1.5) 元件的俯視圖

完成元件蒸鍍之後，從真空腔體取出後立即置入氮氣箱中，避免大氣中的水氣與氧氣破壞有機薄膜，接著利用環氧樹脂結構黏著劑（Epoxy structural adhesive (EPOWIDE EXC345)）（永寬化學提供）配合紫外光燈座 15 分鐘的照射下硬化蓋玻璃與元件之間的黏著劑，完成封裝。

## 2.2.2 有機材料：NPB、Alq<sub>3</sub>

我們使用 NPB 為電洞傳輸層；Alq<sub>3</sub> 為電子傳輸層和發光層。NPB、Alq<sub>3</sub> 皆為廣泛被使用的材料，除了蒸鍍時穩定性高之外，也有較完整的薄膜結構。其結構圖如（圖 2.2.2.1）所示：



(圖 2.2.2.1) NPB、Alq<sub>3</sub> 的結構圖【23】

### 2.2.3 : 碳酸銫 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

碳酸銫(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)是一種蒸鍍時非常穩定的鹽類，除了可視為摻雜物來改變所摻的材料特性之外【24】亦可減少電子注入的能障，當作陰極修飾材料來製作元件，有效地提升有機發光二極體的電流效率。其缺點就是容易水解，不宜暴露大氣過久，而且蒸鍍時必須先鍍出約 1.6nm 的厚度方可將其鍍上試片。

### 2.2.4 : 鋁

鋁的蒸鍍是所有材料蒸鍍中最困難的部分，鍍鋁時必須要相當大的功率，產生大量熱能的同時，我們除了開啟水冷系統降低蒸鍍環境的溫度之外，纏繞坩鍋的鎢絲圈數必須要多才能以較低的電流提供較大的功率在坩鍋上(圖

2.2.4.1) ，然後在相對較低溫的情況就可將鋁鍍出，減少鎢絲在鋁鍍出時就已經燒斷的機會。此外，鋁的蒸鍍過程中需要較長的預熱時間，讓坩鍋中的鋁受熱均勻，否則，鍍鋁的速率會忽高忽低，不但鍍出的膜厚不均勻，甚至還會有無法導電的窘況發生。



(圖 2.2.4.1) 由鎢絲所纏繞的載鋁坩鍋【23】

### 2.3 : 低溫暨變溫量測

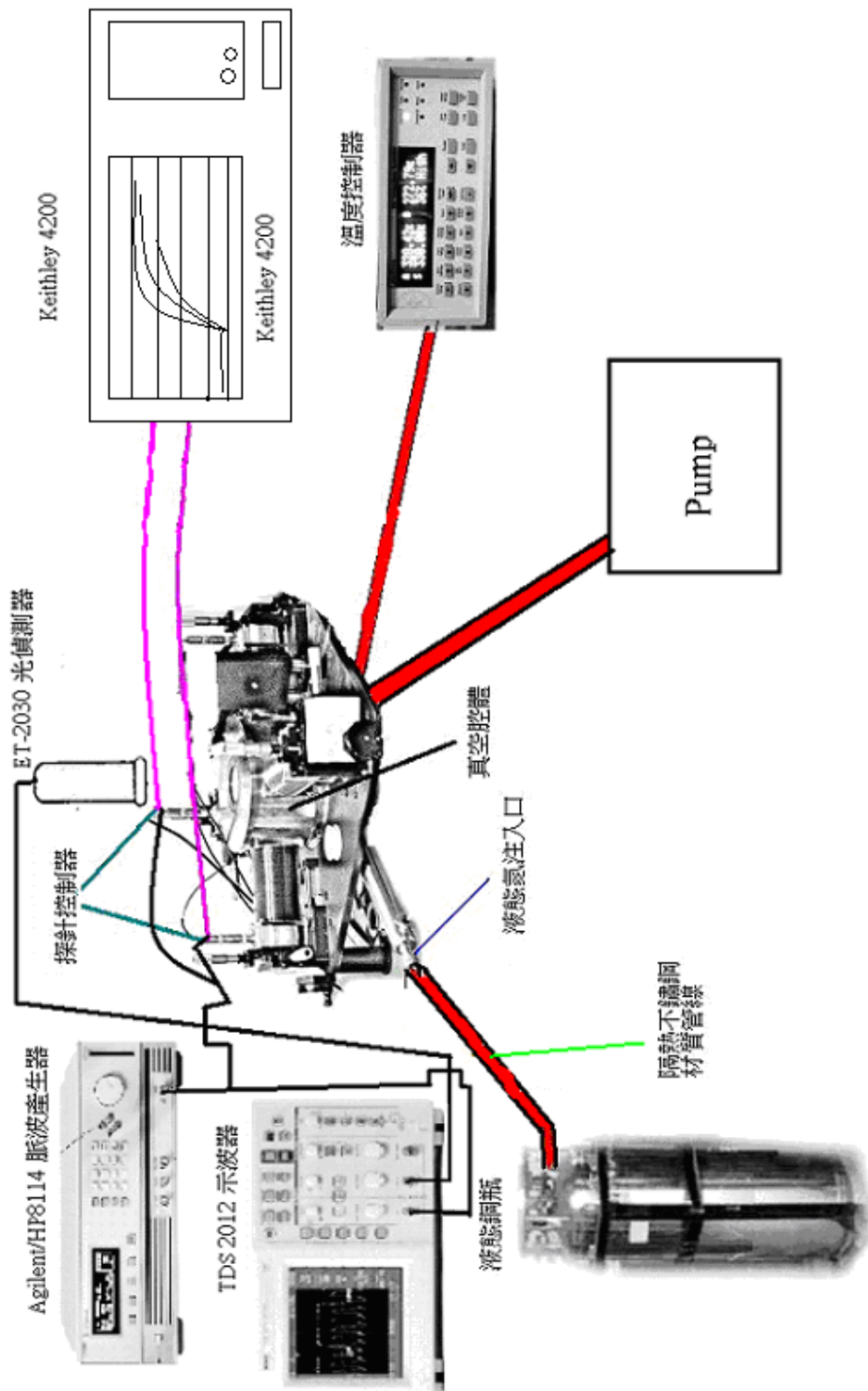
希望藉由降低環境溫度觀察溫度與載子遷移率、電場與載子遷移率以及電壓電流的依存性。我們利用可降至 77K 的低溫量測系統以 100K、150K、200K、250K、300K 各一組單位分別進行電性與暫態電激發光的量測。

### 2.3.1 : 低溫量測系統介紹

在低溫下量測的先決條件就是需要排除大氣中的水氣，避免水氣凝結在環境中造成量測時的阻礙，尤其是暫態電激發光量測需要明顯且充足光源，若是水氣凝結在玻璃表面，無法透光，便無法進行。因此當元件置入量測腔體後，開啟機械幫浦（mechanical pump）初抽至  $10^{-3}$  torr，再以渦輪幫浦（turbo pump）細抽至  $10^{-6}$  torr 方可開始降低溫。

此系統降溫的方式是以液態氮從鋼瓶釋出經由內部具隔熱效果的不鏽鋼管線注入腔體內部降低環境溫度，因此最低溫只能降至 77K。大約 2-3 小時的時間即可從溫度控制器得到 77K 的溫度。設定好溫度開始上升後，金屬試片座下方的加熱器會開始加溫，若是希望量測的溫度是 250K，則溫度控制器必須設定在 270K，否則溫度控制器所顯示的溫度將會因為熱能無法完全傳導的關係，而遲遲達不到預期的溫度。

本系統所使用的電性量測系統是 Keithley 4200，實驗設定起始點為 -1V；終點為 16V；每 0.1V 量測一次。低溫量測系統儀器配置圖如（圖 2.3.1.1）所示



(圖 2.3.1.1) 低溫量測系統儀器配置圖

### 2.3.2 : 暫態電激發光量測方法

我們參考其他實驗團隊對不同材料的載子遷移率量測所使用的方法，決定採用觀察暫態電激發光來取得有機二極體中載子的遷移率【25-30】。

藉由可產生最大值的 50V 的脈波產生器 (Pulse generator (Agilent/HP8114)) 提供元件脈波寬 64.5  $\mu$ s 且每 155Hz 重複一次。以光偵測器 (Photo detector (ET-2030)) (由 Electro-Optics Technology, Inc 提供) 透過玻璃蓋觀察發出的光源。

最後以示波器 (TDS 2012 oscilloscope) 連結光偵測器與脈波產生器，觀察不同時間的條件下元件發出的光訊號變化，並且標記開始有光訊號的時間點為載子傳輸到再結合區，也就是載子傳輸的延遲時間 (delay time)。暫態電激發光量測裝置如 (圖 2.3.1.1) 所示。

## 第三章

### 實驗結果及討論

#### 3.1 : Alq<sub>3</sub> 電荷載子濃度遷移率的典型假設

在暫態電激發光的實驗，我們使用周期性的方形脈波電壓注入元件，然後觀察電激發光對於脈波激發在時域下的反應。從注入脈波到產生電激發光的瞬間，此時間差是載子從電極注入後傳輸到再結合區所需的時間又稱載子的延遲時間(delay time)。當元件的厚度已知，延遲時間跟載子遷移率的關係式(3.1.1)如下：

$$t_d = \frac{d}{\mu F} \dots\dots\dots 3.1.1$$

在有機材料中，電動的遷移率 ( $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) 遠大於電子遷移率 ( $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )，只有極少數的材料的電子遷移率可以到達 ( $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )。在  $\mu_{h,NPB} \gg \mu_{e,Alq_3}$  如此懸殊的差異下，暫態電激發光的響應將由在 Alq<sub>3</sub> 傳輸的電子所主宰。因此， $\mu_{h,NPB} \gg \mu_{e,Alq_3} \gg \mu_{h,Alq_3}$  的假設前提下，其載子遷移率的關係式如下(3.1.2)：

$$\mu_{e,Alq_3} = \frac{d_{Alq_3}}{t_d F}$$

$$F = \frac{V - V_{bi}}{d_{Alq_3}} \dots\dots\dots 3.1.2$$

在此，內建電壓大概是 2V，因為比暫態電激發光所施加的電壓小的多，所以忽略其值。由上述關係式（3.1.2）知，一旦求得載子的延遲時間便可得到載子的遷移率【31】。

### 3.2 : 空間電荷限制電流理論

空間電荷限制電流（Space charge limited current, SCLC）理論經常套用在討論有機二極體（OLED）的電性行為上，雖然空間電荷限制電流理論一開始是由 Lampert 和 Mark 在 1970 年代為了討論絕緣體特性而發展出的一套理論，但是諸多的實驗證據表示這套理論一樣適用在有機二極體上。然而適用的原因是有機二極體的電性特徵曲線跟空間電荷限制電流理論所預測的結果是相同的而非具有相同的導電機制。雖然可以由有機二極體跟絕緣體的電性特徵曲線得知兩者都為低導電率的材料，但是有機二極體是屬於非晶格排列的材料且不具有能帶連續的特徵，而原來電荷限制電流理論所描述的絕緣體是屬於能帶連續的材料【32】。

空間電荷限制電流理論所推導出的電流密度公式必須是在元件具有歐姆接觸（Ohmic contact）（金屬/有機）的



情況，歐姆接觸的交接面會讓遷移率較低的有機材料載子累積在此處，累積到達一定數量時產生的電位勢會開始排斥由電極持續注入的載子造成電荷限制電流的現象。在

$\mu_{h,NPB} \gg \mu_{e,Alq_3}$  懸殊的差異下，我們假設元件的電流將由陰極注入  $Alq_3$  的電子所主宰。為了簡化問題，我們只考慮一維空間的電流。求得空間電荷限制電流情況下的電壓電流關係式，必須藉由電流密度的公式（公式 3.2.1）和 Poisson 方程式（公式 3.2.2）進行推導

$$J = J_n = J_{n,drift} + J_{n,diff} = eun(x)E(x) + eD \frac{dn}{dx} \dots\dots\dots 3.2.1$$

$$\nabla \cdot E = \frac{dE}{dx} = -\frac{-e}{\epsilon} n_{inj}(x) = \frac{e}{\epsilon} n_{inj}(x) \dots\dots\dots 3.2.2$$

$n(x)(cm^3)$  是提供電流的所有自由電子濃度， $\mu(cm^2/Vs)$  是電子遷移率， $E(V/m)$  為電場， $D(cm^2/s)$  是擴散係數， $n_{inj}(x)$  是因外加電場而注入有機層的電子濃度。 $-\frac{-e}{\epsilon} n_{inj}(x)$  的第一個負號是因為  $\vec{x}$  跟  $\vec{E}$  的方向相反，第二個負號指電子是負的電荷。

在歐姆接觸的情況下，電子不需要外加偏壓即可通過此界面，也就是說此界面不會有飄移電流（drift current），所有的電流都是由擴散電流產生的。然而考慮的距離若是離界面很遠的話則可以將擴散電流忽略，可由下列關係式得知（公式 3.2.3）

$$\frac{J_{m,diff}}{J_{m,drift}} = \frac{eD \frac{dn}{dx}}{eunE} = \frac{eD \frac{n}{L}}{eunE} = \frac{D}{u} \frac{1}{EL} = \frac{kT}{e} \frac{1}{V} \dots\dots\dots 3.2.3$$

當施加偏壓為  $\frac{kT}{e}$  (25.9mV 在室溫下) 時，可見  $\frac{J_{m,diff}}{J_{m,drift}}$  值

非常的小，因此我們假設幾乎只有偏移電流存在。

Poisson 方程式分別讓我們了解電通量流出封閉的表面以及電荷在封閉表面的濃度的關係。在熱平衡且無外加偏壓的情況下，任何封閉空間都擁有相同的熱激發

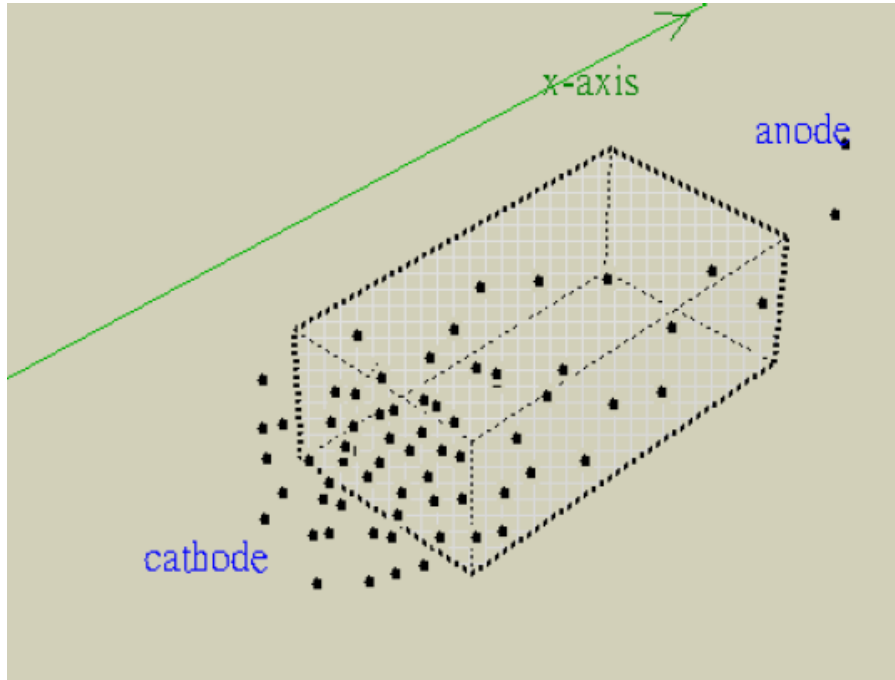
(thermal-generated) 電子與電洞，不會有靜電荷存在此空間。以 Poisson 方程式表示如下 (公式 3.2.4)：

$$\nabla \cdot E = \frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon}(p_0 - n_0) = 0 \dots \dots \dots 3.2.4$$

施加電場後，載子會開始注入塊材 (bulk) 裡 (塊材為極小且封閉的空間)，而且載子流進與流出的量不相同，此處我們只考慮電子的注入，可得 (公式 3.2.5)

$$\nabla \cdot E = \frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon}(p_0 - n_0 - n_{inj}(x)) = \frac{e}{\epsilon}n_{inj}(x) \dots \dots \dots 3.2.5$$

(圖 3.2.1) 說明空間電荷聚集在小空間裡。因為電子會聚集在陰極而陽極較為分散，讓靜電荷存在封閉空間。電子會聚集在陰極的原因是塊材無法提供更高的電流，侷限了電子的傳輸。



(圖 3.2.1) 空間電荷聚集在小空間【37】

為了將 (公式 3.2.1)、(公式 3.2.2) 合併，我們重寫 Poisson 方程式如下 (公式 3.2.6)：

$$\nabla \cdot E = \frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon} n_{inj}(x) = \frac{e}{\epsilon} (n_{inj}(x) + n_0 - n_0) = \frac{e}{\epsilon} (n(x) - n_0) \dots \dots \dots 3.2.6$$

Lampert 為了連結外加電壓與元件厚度跟電場的關係發展一套解決方法【33】。目前有五個變數 (J, V, L, n, E) 和四個條件 (飄移電流公式, Poisson 方程式, L 和 V 的邊界條件)。最後統整所有可描述空間電荷限制電流 (無缺陷的情況) 的關係式如下：

$$J = eun(x)E(x) \dots \dots \dots 3.2.7$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon} (n(x) - n_0) \dots \dots \dots 3.2.8$$

$$L = \int_0^L dx = \int_{E_c=E(x=0)=0}^{E_a=E(x=L)} \frac{dx}{dE} dE \dots\dots\dots 3.2.9$$

$$V = -\int_0^L \vec{E} \cdot d\vec{x} = -\int_0^L -Edx = \int_0^L Edx = \int_{E_c=0}^{E_a} E \frac{dx}{dE} dE \dots\dots\dots 3.2.10$$

$x=0$ 是在陰極的位置， $x=L$ 是在陽極的位置， $E_c = E(x=0)$ 在陰極的電場， $E_a = E(x=L)$ 在陽極的電場， $V$ 是在陽極的電位勢（正值），陰極電位勢為 0，因為歐姆接觸所以  $E_c = 0$ ， $\vec{x}$ 跟 $\vec{E}$ 的方向相反。

根據 Lampert 的方式  $L$  和  $V$  可以表示成與  $\frac{dx}{dE}$  相關的方程式， $\frac{dx}{dE}$  也正好是 Poisson 方程式的倒數，而  $en(x)$  可以由電流密度公式表示成  $\frac{J}{uE(x)}$ 。結果我們推導出  $L-E$  和  $V-E$  的關係式（公式 3.2.11）、（公式 3.2.12）。

$$\begin{aligned} L &= \int_0^{E_a} \frac{dx}{dE} dE = \int_0^{E_a} \frac{\varepsilon}{en(x) - en_0} dE = \int_0^{E_a} \frac{\varepsilon}{J/uE - en_0} dE \\ &= \frac{\varepsilon u}{J} \int_0^{E_a} \frac{E}{1 - \frac{en_0 u}{J} E} dE = \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^2 \int_0^{E_a} \frac{\frac{en_0 u}{J} E}{1 - \frac{en_0 u}{J} E} d\left( \frac{en_0 u}{J} E \right) \\ &= \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^2 \int_{Z_c=0}^{Z_a} \frac{-Z}{Z-1} dZ = \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^2 \int_0^{Z_a} -1 - \frac{1}{Z-1} dZ \\ &= \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^2 [-Z_a - \ln(1-Z_a)] \\ &= \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^2 \left[ -\frac{en_0 u}{J} E_a - \ln\left( 1 - \frac{en_0 u}{J} E_a \right) \right] \dots\dots\dots 3.2.11 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V &= \int_0^{E_a} E \frac{dx}{dE} dE = \int_0^{E_a} E \frac{\varepsilon}{en(x) - en_0} dE = \int_0^{E_a} E \frac{\varepsilon}{J/uE - en_0} dE \\
&= \frac{\varepsilon u}{J} \int_0^{E_a} \frac{E^2}{1 - \frac{en_0 u}{J} E} dE = \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^3 \int_0^{E_a} \frac{\left( \frac{en_0 u}{J} E \right)^2}{1 - \frac{en_0 u}{J} E} d \left( \frac{en_0 u}{J} E \right) \\
&= \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^3 \int_{Z_c=0}^{Z_a} \frac{-Z^2}{Z-1} dZ = \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^3 \int_0^{Z_a} -Z - 1 - \frac{1}{Z-1} dZ \\
&= \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^3 \left[ -Z_a - \frac{1}{2} Z_a^2 - \ln(1 - Z_a) \right] \\
&= \frac{\varepsilon u}{J} \left( \frac{J}{en_0 u} \right)^3 \left[ -\frac{en_0 u}{J} E_a - \frac{1}{2} \left( \frac{en_0 u}{J} E_a \right)^2 - \ln \left( 1 - \frac{en_0 u}{J} E_a \right) \right] \dots\dots 3.2.12
\end{aligned}$$

在此定義  $Z \equiv \frac{en_0 u}{J} E$

(公式 3.2.11-12) 藉由  $E_a$  說明 J-V 的參數關係式，然而卻很難消去  $E_a$ ，讓 J-V 的關係簡潔表達。為此我們尋求一個極端的狀況。藉由 Mott-Gurney Law 假設塊材裡完全沒有熱激發載子貢獻電流，像是一個完美的絕緣體，電流完全由電場注入的載子所決主宰，其電子載子濃度為

$n(x) = n_{inj}(x) + n_0 \approx n_{inj}(x) \gg n_0$ 。代入 (公式 3.2.7-10) 可得：

$$\begin{aligned}
L &= \int_0^{E_a} \frac{dx}{dE} dE = \int_0^{E_a} \frac{\varepsilon}{en(x)} dE = \int_0^{E_a} \frac{\varepsilon}{J/uE} dE \\
&= \frac{\varepsilon u}{J} \int_0^{E_a} E dE = \frac{\varepsilon u}{J} \frac{1}{2} E_a^2 \dots\dots\dots 3.2.13
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V &= \int_0^{E_a} E \frac{dx}{dE} dE = \int_0^{E_a} E \frac{\varepsilon}{en(x)} dE = \int_0^{E_a} E \frac{\varepsilon}{J/uE} dE \\
&= \frac{\varepsilon u}{J} \int_0^{E_a} E^2 dE = \frac{\varepsilon u}{J} \frac{1}{3} E_a^3 \dots\dots\dots 3.2.14
\end{aligned}$$

$$\frac{V^2}{L^3} = \frac{\left(\frac{\epsilon u}{J} \frac{1}{3} E_a^3\right)^2}{\left(\frac{\epsilon u}{J} \frac{1}{2} E_a^2\right)^3} = \frac{8 J}{9 \epsilon u} \dots\dots\dots 3.2.15$$

$$J = \frac{9}{8} \epsilon u \frac{V^2}{L^3} \dots\dots\dots 3.2.16$$

由（公式 3.2.16）我們可推測若電壓與有機膜厚固定，隨載子遷移率增加，電流密度會增加；若載子遷移率與電壓固定，隨有機膜厚增加電流密度會降低。

### 3.3 : Poole-Frenkel 效應

Poole-Frenkel 效應是由 H. H. Poole 和 J. Frenkel 在 1938 年所提出的【34】，描述受外加電場影響會讓載子游離能（ionization energy）降低。（圖 3.3.1）可以看出塊材的導通帶（conduction band）下降了  $\delta A$ 。由電位勢 A 可得此值。

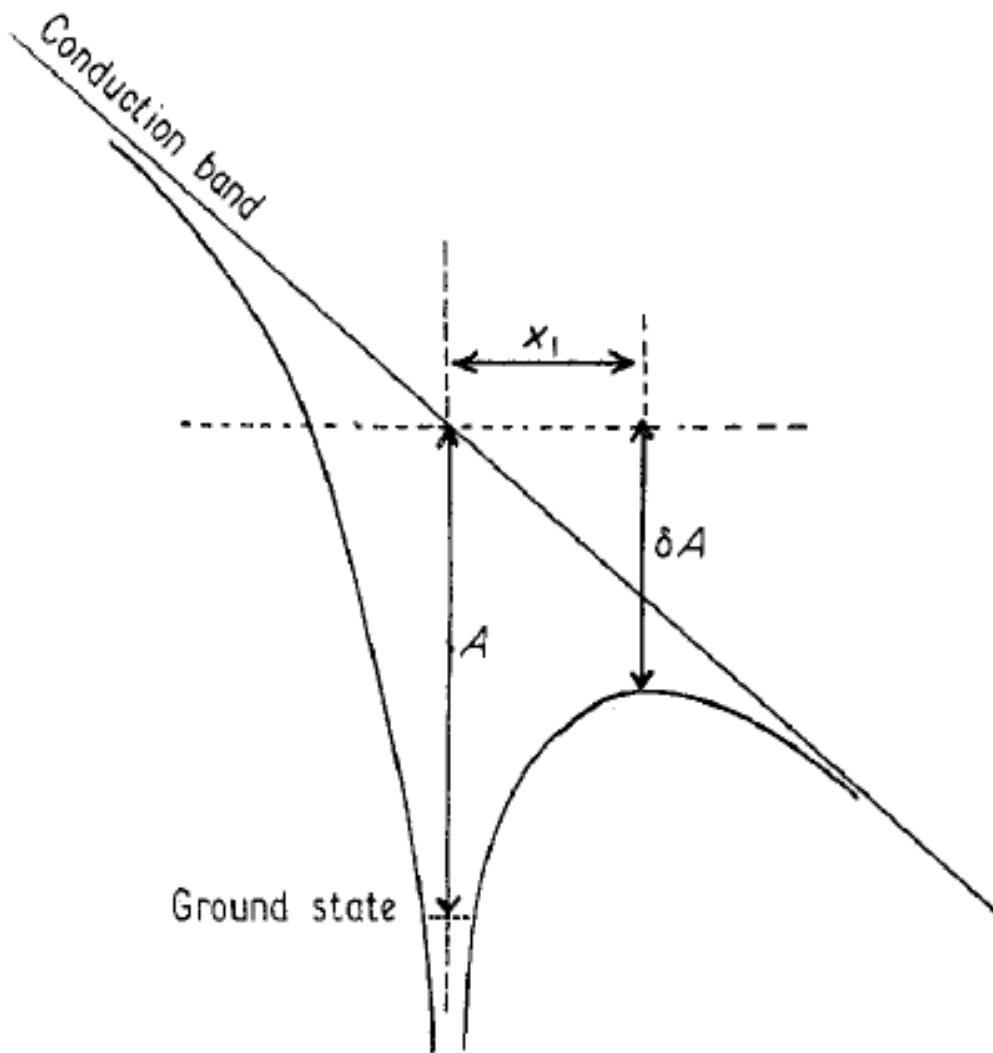
$$A = -eEx - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \dots\dots\dots 3.3.1$$

（公式 3.3.1）的第二項是缺陷的庫倫電位勢，因為缺陷在未填補時是帶正電也因此可捕捉電子，根據 Boltzmann statistics，能障的降低可以增加電子逃脫缺陷的能力，而逃脫所需的能量是由熱能所提供【35】，熱能又跟電場有關。在一維的討論空間，離缺陷中心  $R = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon E}}$  的距離，能障

的高度降低  $\delta A = \beta\sqrt{E}$ 。我們定義這個值  $\beta \equiv \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon E}}$  為

Poole-Frenkel 因子，其值會因為電場的施加而增強載子的遷移率，最後載子的遷移率可用下式表示：

$$\mu = \mu_0 e^{\delta A} = \mu_0 e^{\beta\sqrt{E}} \dots\dots\dots 3.3.2$$



(圖 3.3.1) 受 Poole-Frenkel 效應，缺陷的能障高 A 降低了  $\delta A$  【36】。

### 3.4 : 元件結構

在這個部分，我們有三個不同的實驗變因：

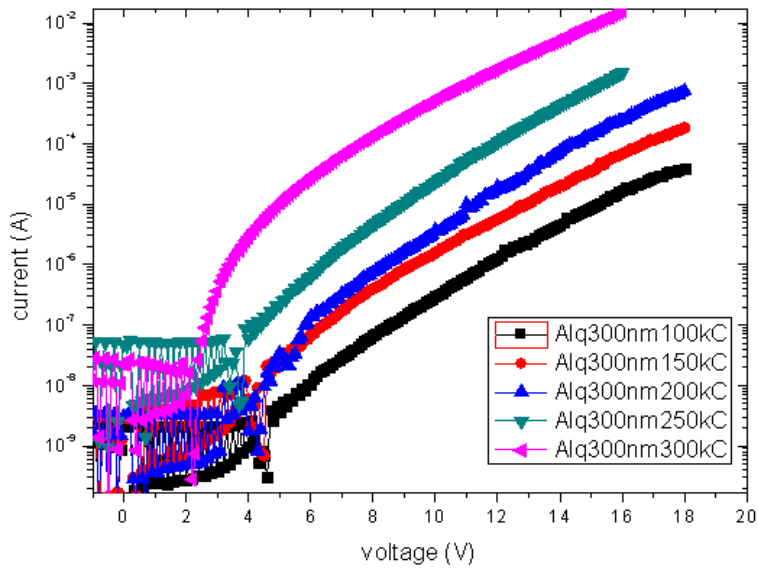
Alq<sub>3</sub> 厚度

ITO/NPB(200nm)/Alq<sub>3</sub>(300nm)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1nm)/Al(200nm)、  
ITO/NPB(200nm)/Alq<sub>3</sub>(350nm)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1nm)/Al(200nm)、  
ITO/NPB(200nm)/Alq<sub>3</sub>(400nm)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1nm)/Al(200nm)、

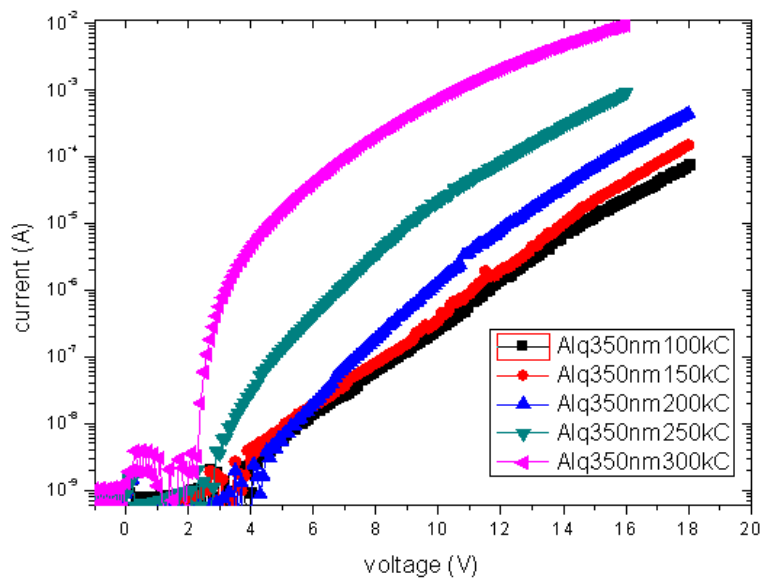
每個試片上有四個不同尺寸：6mm<sup>2</sup>、9mm<sup>2</sup>、16mm<sup>2</sup>、  
30mm<sup>2</sup>。在五種不同環境溫度量測：100K、150、200K、250K、  
300K。

(圖 3.4.1)、(圖 3.4.2)、(圖 3.4.3) 是固定亮點  
尺寸(16mm<sup>2</sup>)，觀察 Alq<sub>3</sub>(300nm)、Alq<sub>3</sub>(350nm)、Alq<sub>3</sub>  
(400nm) 分別在 100K、150、200K、250K、300K 的不同溫  
度下電流值的變化。由(圖 3.4.1-3) 可以看出隨著溫度的  
降低，電流也會跟著降低。有機材料在低溫時，載子的跳躍  
傳遞能力較差、遷移率低使的電流值下降。

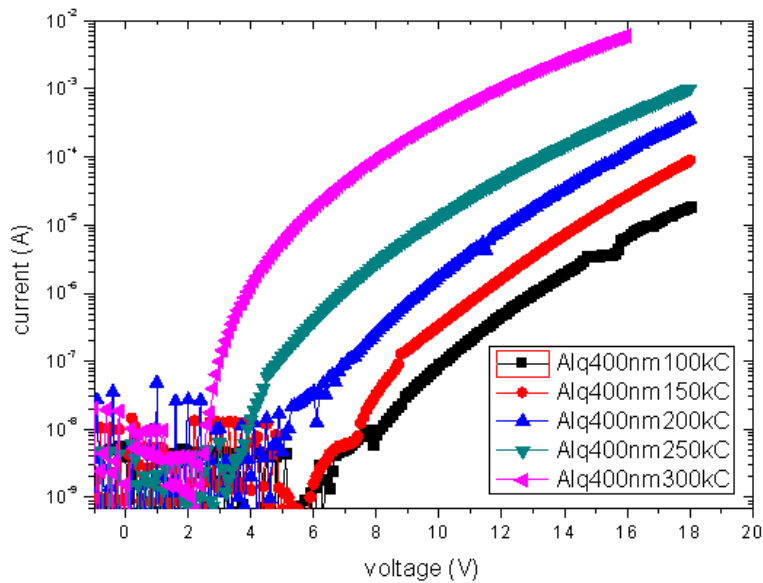




(圖 3.4.1) ITO/NPB/Alq<sub>3</sub> (300nm) /Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 結構中尺寸 (16 mm<sup>2</sup>) 分別在 100K、150、200K、250K、300K 的特徵曲線

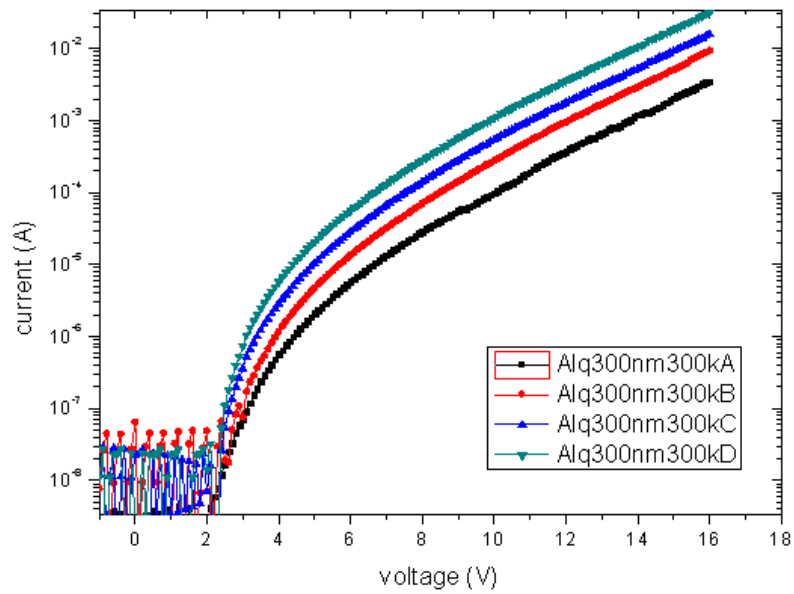


(圖 3.4.2) ITO/NPB/Alq<sub>3</sub> (350nm) /Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 結構中尺寸 (16 mm<sup>2</sup>) 分別在 100K、150、200K、250K、300K 的特徵曲線

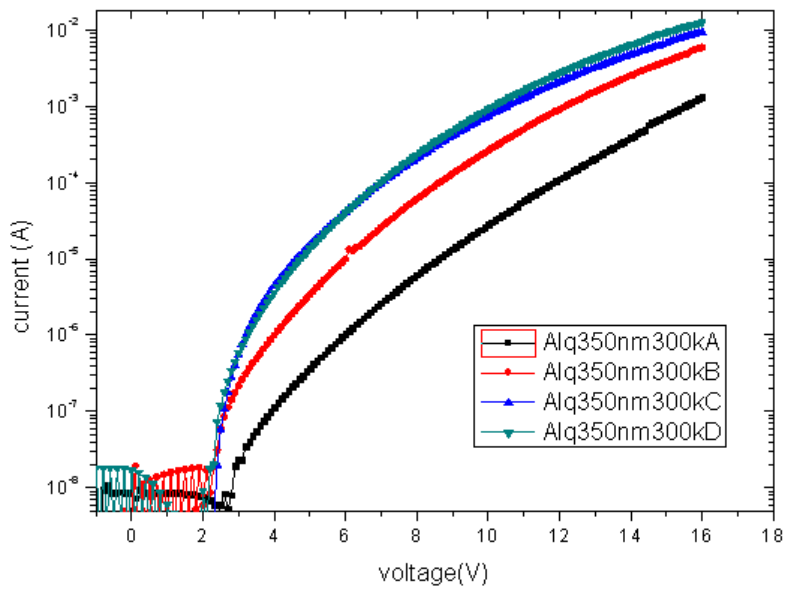


(圖 3.4.3) ITO/NPB/Alq<sub>3</sub> (400nm) /Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 結構中尺寸 (16 mm<sup>2</sup>) 分別在 100K、150、200K、250K、300K 的特徵曲線

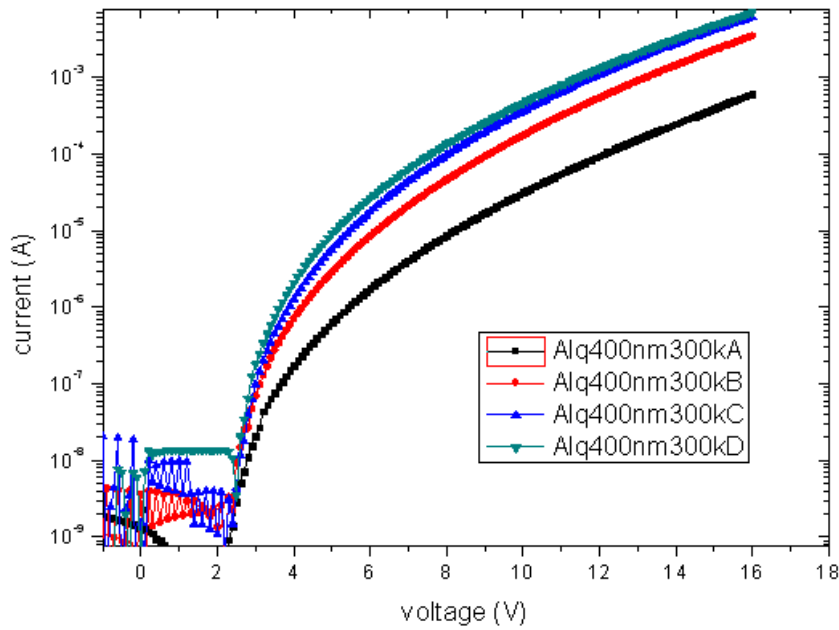
(圖 3.4.4)、(圖 3.4.5)、(圖 3.4.6) 是溫度 (300K)，觀察 Alq<sub>3</sub> (300nm)、Alq<sub>3</sub> (350nm)、Alq<sub>3</sub> (400nm) 分別在 6mm<sup>2</sup>、9 mm<sup>2</sup>、16 mm<sup>2</sup>、30 mm<sup>2</sup> 的不同尺寸下電流值的變化。由 (圖 3.4.4-6) 可以看出隨著面積的減少，電流也會跟著減少。在相同偏壓、一樣膜厚的情況下，電流密度是相同的，電流值只會因面積大小的不同有所區別，面積越小則電流值越小。



(圖 3.4.4) ITO/NPB/Alq<sub>3</sub> (300nm) /Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 結構中溫度 (300K) 分別在 6mm<sup>2</sup>、9 mm<sup>2</sup>、16 mm<sup>2</sup>、30 mm<sup>2</sup> 的特徵曲線

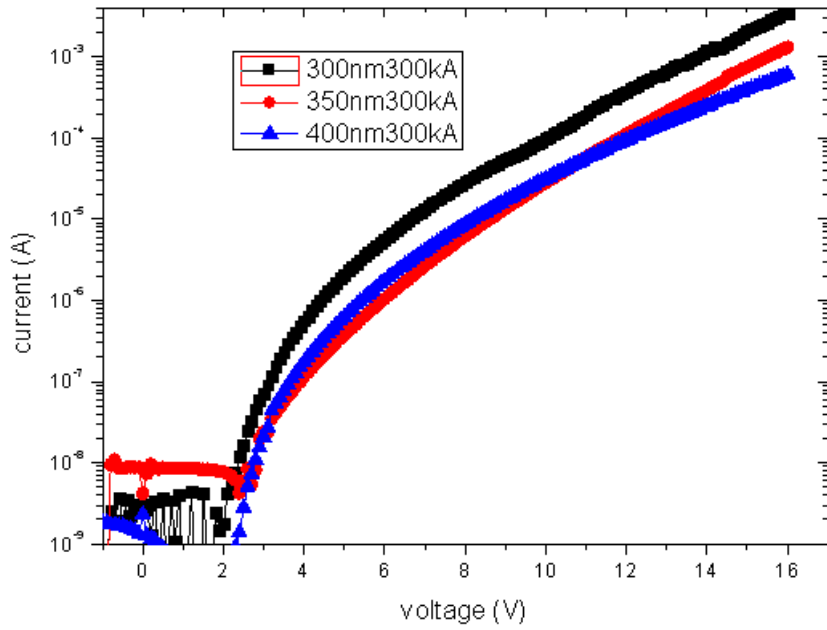


(圖 3.4.5) ITO/NPB/Alq<sub>3</sub> (350nm) /Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 結構中溫度 (300K) 分別在 6mm<sup>2</sup>、9 mm<sup>2</sup>、16 mm<sup>2</sup>、30 mm<sup>2</sup> 的特徵曲線

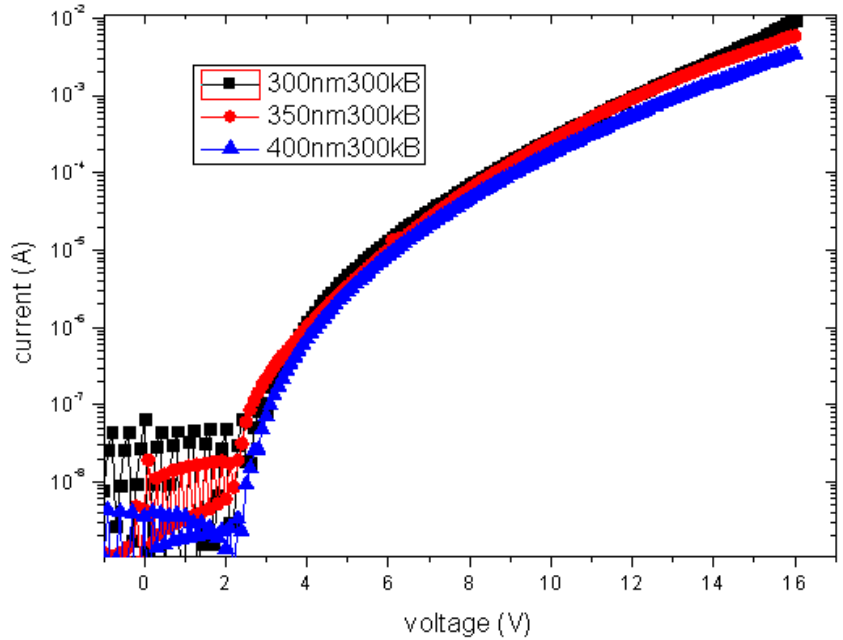


(圖 3.4.6) ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>(400nm)/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 結構中溫度 (300K) 分別在 6mm<sup>2</sup>、9 mm<sup>2</sup>、16 mm<sup>2</sup>、30 mm<sup>2</sup> 的特徵曲線

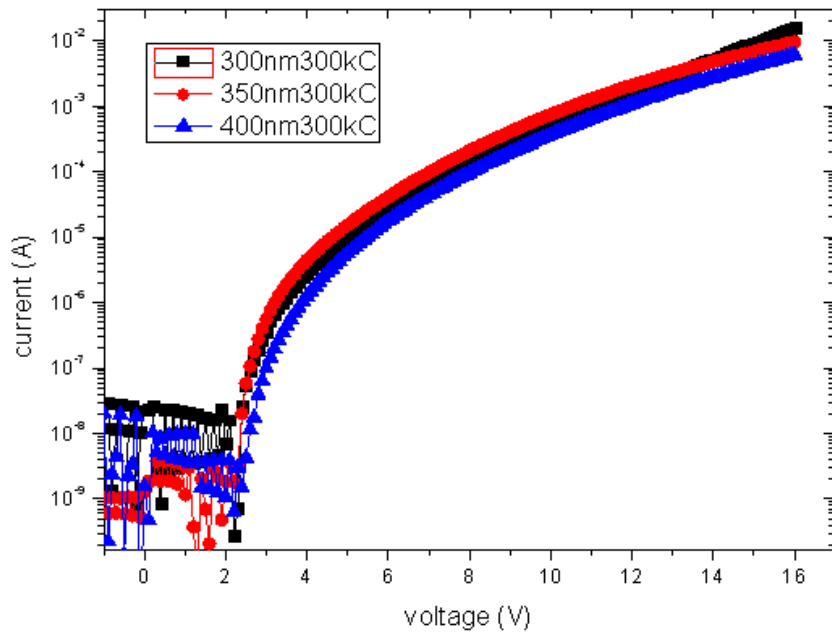
(圖 3.4.7)、(圖 3.4.8)、(圖 3.4.9)、(圖 3.4.10) 是溫度 (300K)，觀察 6mm<sup>2</sup>、9 mm<sup>2</sup>、16 mm<sup>2</sup>、30 mm<sup>2</sup> 分別在 Alq<sub>3</sub>(300nm)、Alq<sub>3</sub>(350nm)、Alq<sub>3</sub>(400nm) 不同厚度下電流值的變化。由(圖 3.7-10)可以看出隨著厚度變薄，電流跟著上升。那是因為在相同的偏壓下，厚度越薄元件內部的電場就越強，載子遷移率也隨之增加，電流因此上升。



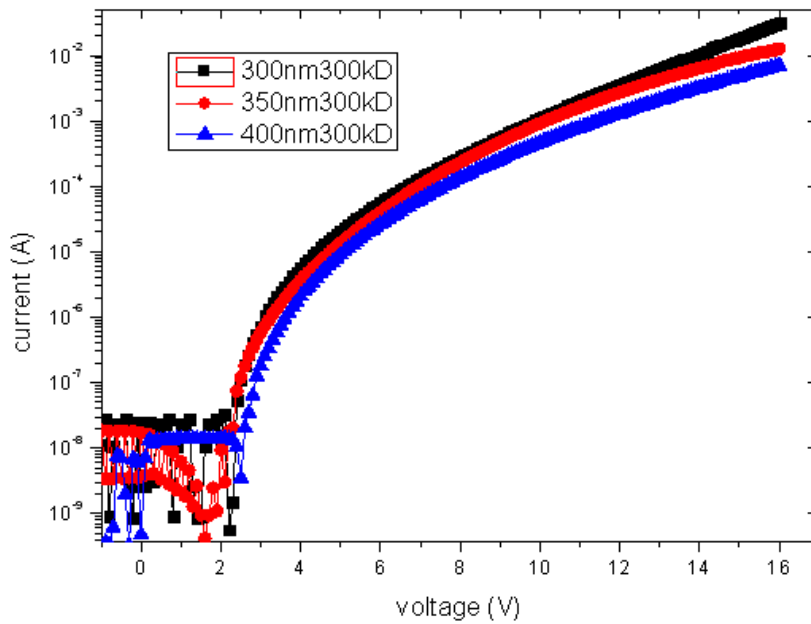
(圖 3.4.7) 尺寸 ( $6\text{nm}^2$ )、溫度 ( $300\text{K}$ ) 分別在  $\text{Alq}_3$  ( $300\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $350\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $400\text{nm}$ ) 不同厚度下電流值的變化。



(圖 3.4.8) 尺寸 ( $9\text{nm}^2$ )、溫度 ( $300\text{K}$ ) 分別在  $\text{Alq}_3$  ( $300\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $350\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $400\text{nm}$ ) 不同厚度下電流值的變化。



(圖 3.4.9) 尺寸 ( $16\text{mm}^2$ )、溫度 ( $300\text{K}$ ) 分別在  $\text{Alq}_3$  ( $300\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $350\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $400\text{nm}$ ) 不同厚度下電流值的變化。



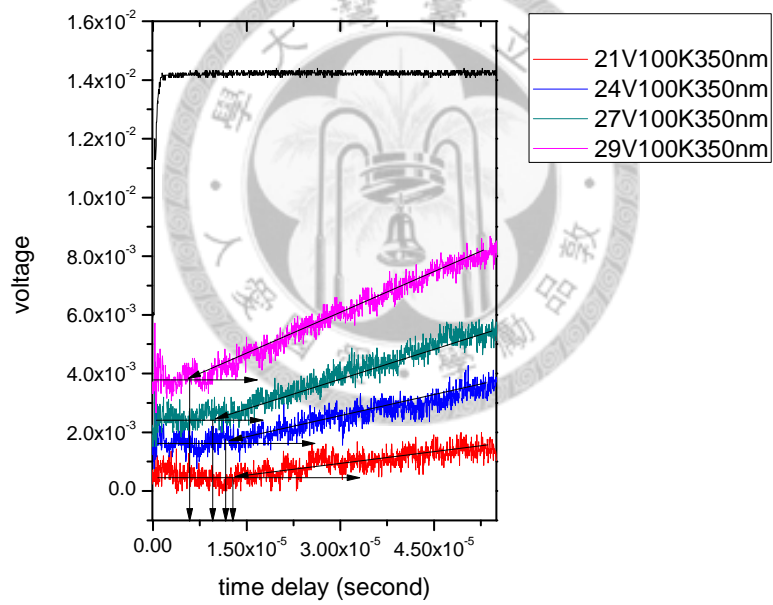
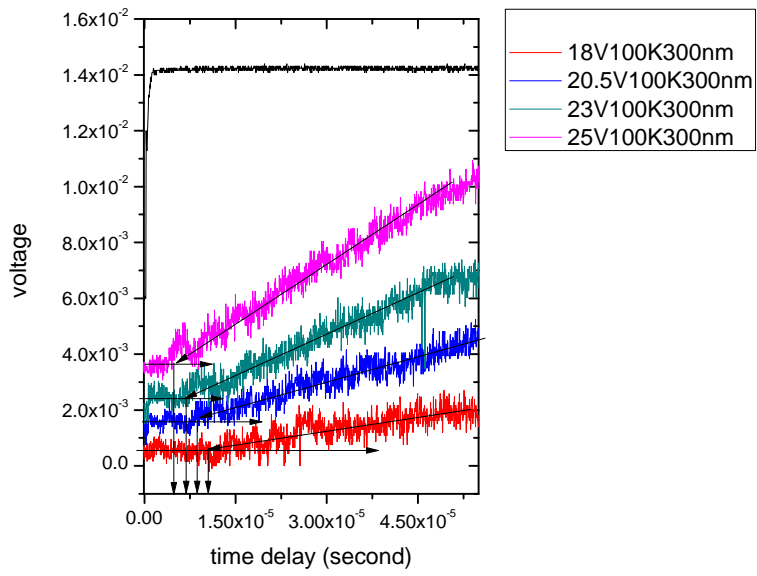
(圖 3.4.10) 尺寸 ( $30\text{mm}^2$ )、溫度 ( $300\text{K}$ ) 分別在  $\text{Alq}_3$  ( $300\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $350\text{nm}$ )、 $\text{Alq}_3$  ( $400\text{nm}$ ) 不同厚度下電流值的變化。

### 3.5 : 有機二極體的暫態電激發光行為

此節中，我們觀察 ITO/NPB/Alq<sub>3</sub> (300nm、350nm) /Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al 結構中尺寸 16 mm<sup>2</sup> 這一個亮點在 100K、150、200K、250K、300K 五種不同環境溫度，不同偏壓下的暫態電激發光。

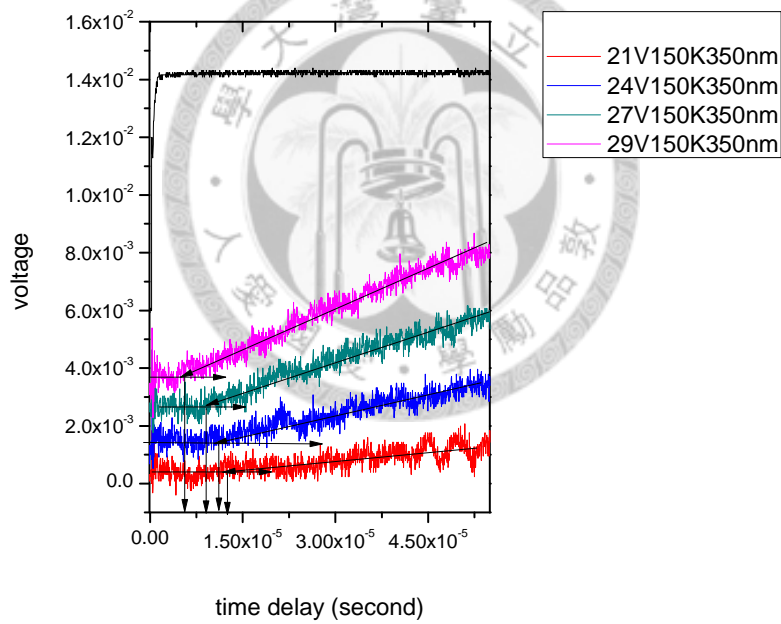
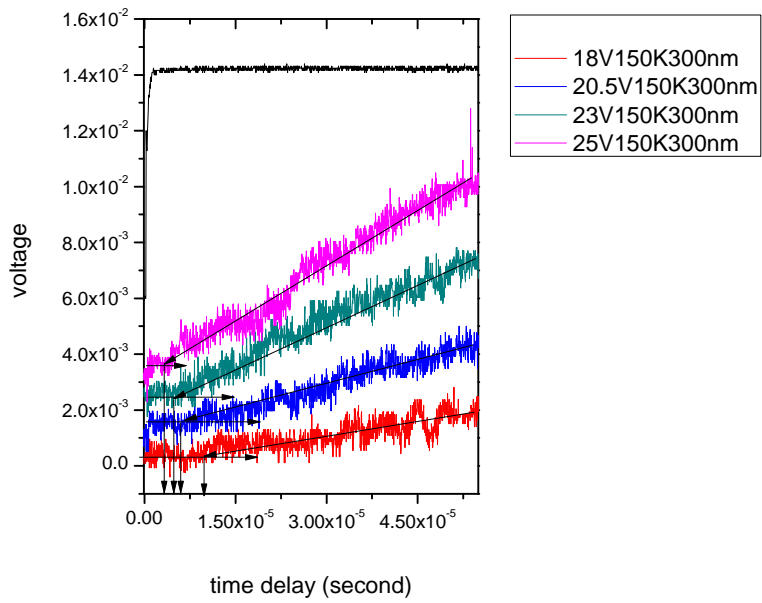
#### 3.5.1 : 實驗結果與討論

(圖 3.5.1.1-5) 分別是 100K、150、200K、250K、300K 溫度下，施加不同偏壓的暫態電激發光實驗結果。由 (圖 3.5.1.1-5)、(圖 3.5.1.10-11) 以及表 2、3. 可看出隨著偏壓增加載子從電極注入傳輸到再結合區的時間(延遲時間) 逐漸減少。那是因為偏壓增加會讓載子的遷移率跟著增加，因此延遲時間會逐漸減少。最後，我們利用斜率求點的方式找到載子延遲時間。

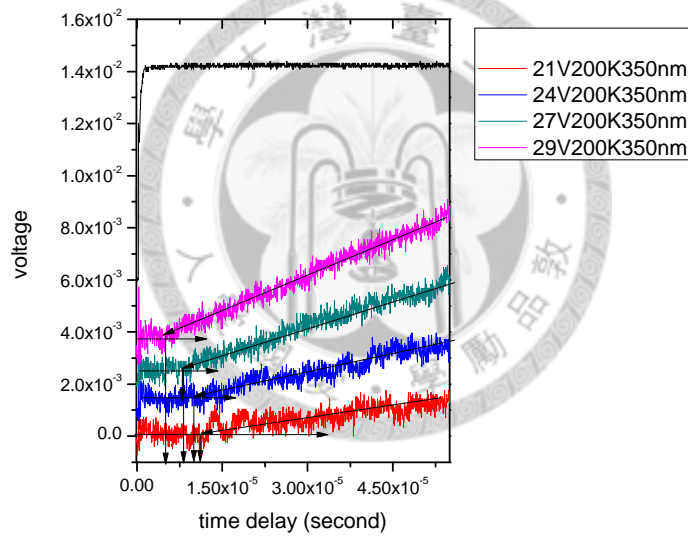
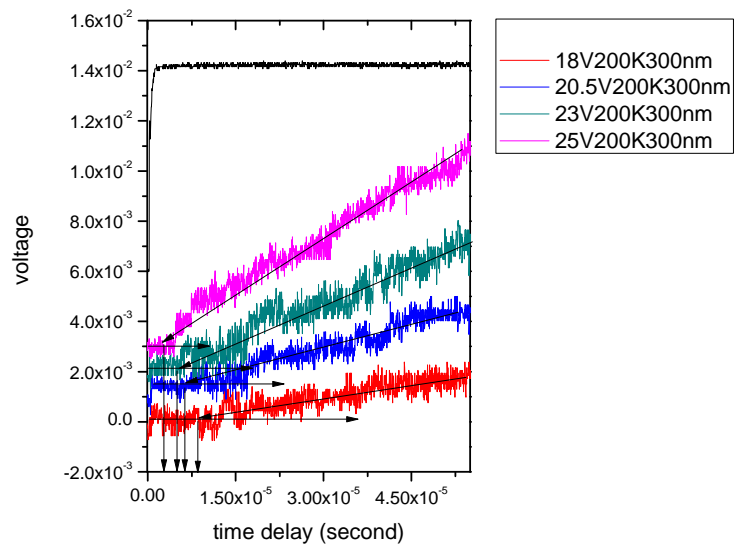


(圖 3.5.1.1) 100K 溫度下，施加不同偏壓的暫態電激發光實驗結果。

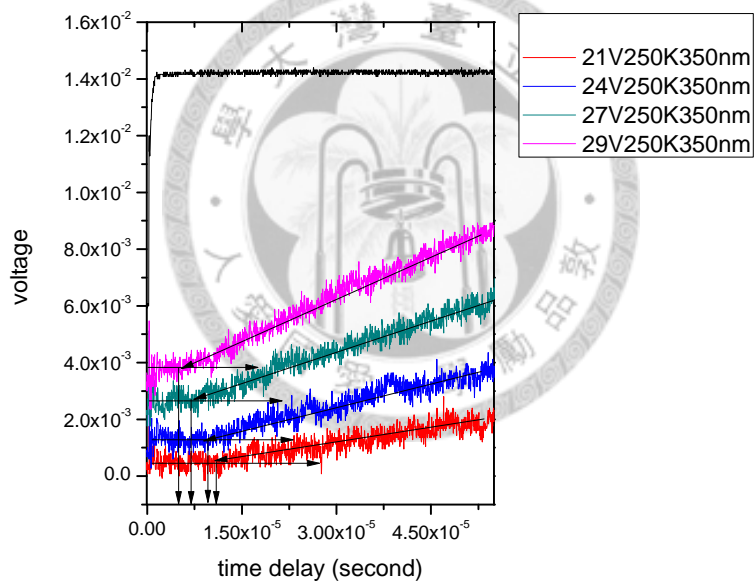
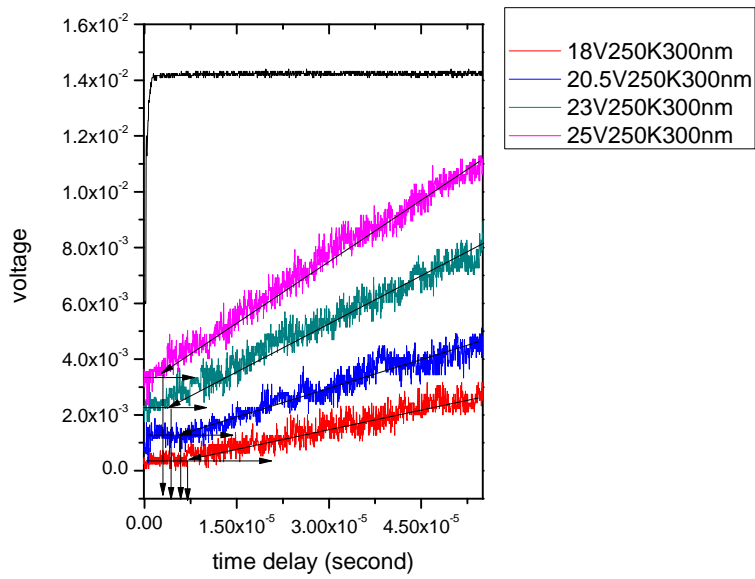




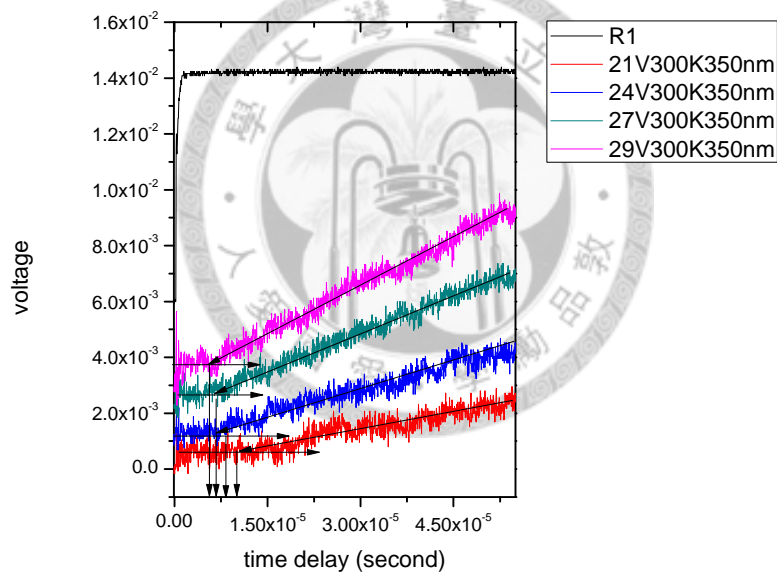
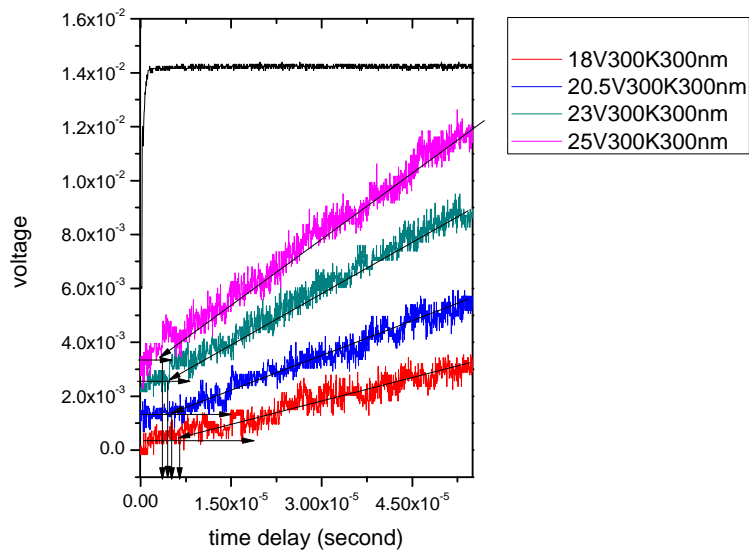
(圖 3.5.1.2) 150K 溫度下，施加不同偏壓的暫態電激發光實驗結果。



(圖 3.5.1.3) 200K 溫度下，施加不同偏壓的暫態電激發光實驗結果。



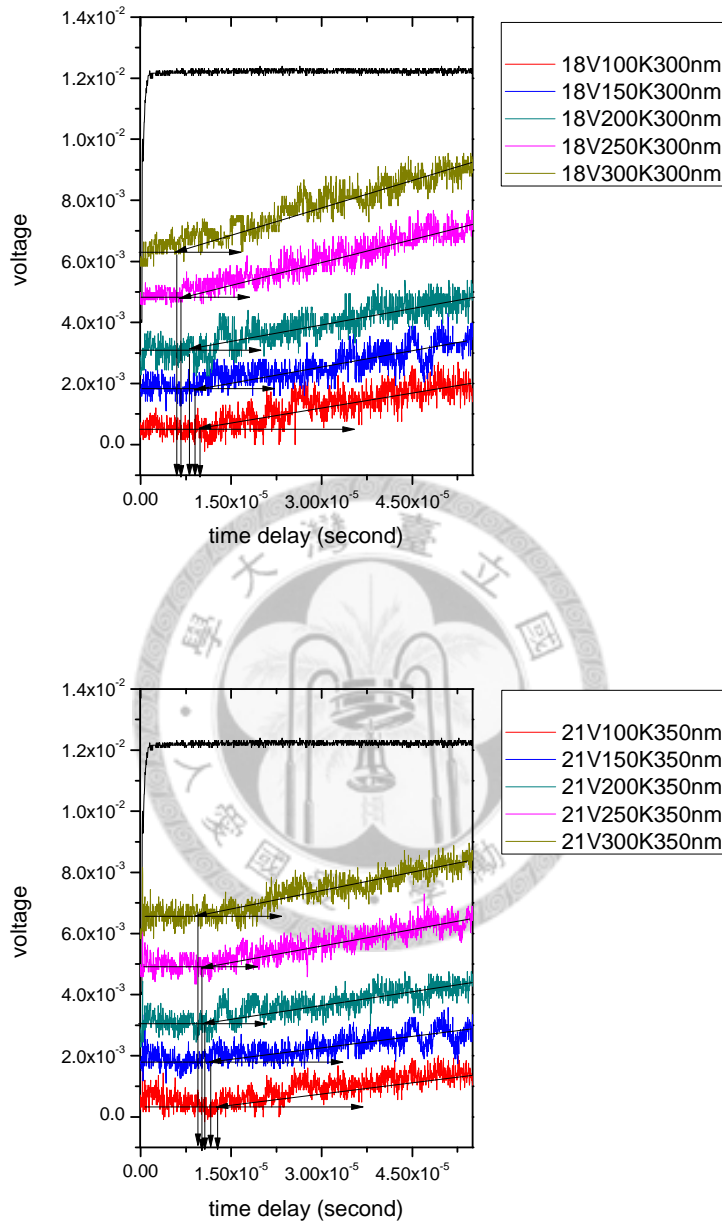
(圖 3.5.1.4) 250K 溫度下，施加不同偏壓的暫態電激發光實驗結果。



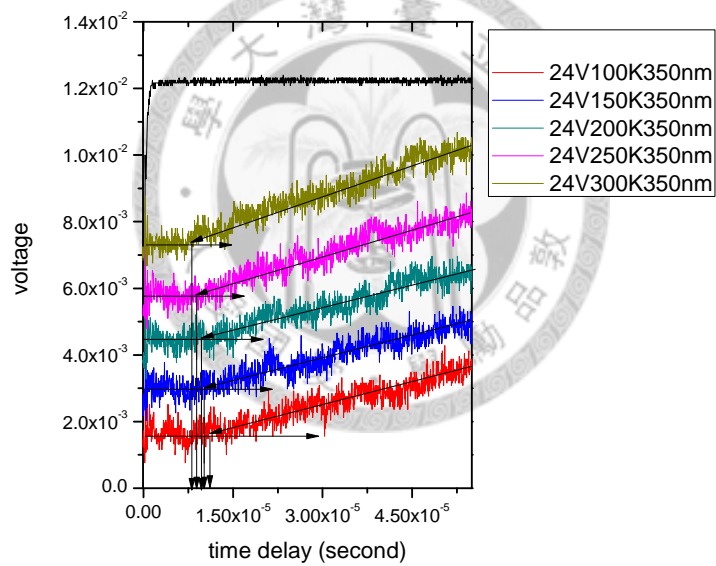
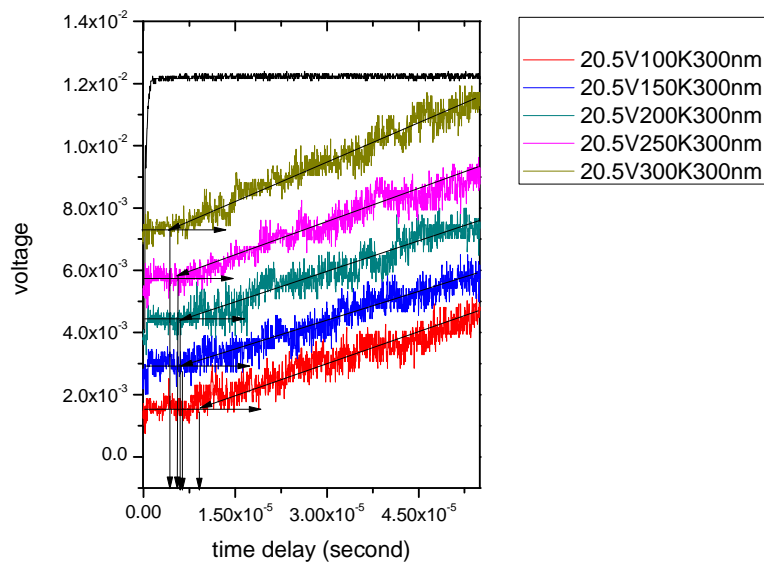
(圖 3.5.1.5) 300K 溫度下，施加不同偏壓的暫態電激發光實驗結果。

(圖 3.5.1.6-11) 分別是施加不同偏壓，在 100K、150、200K、250K、300K 五種不同溫度下的暫態電激發光實驗結果。由 (圖 3.5.1.12-14) 以及表 14-17. 可知隨溫度上升，延遲時間逐漸縮短。因為隨著溫度上升，載子獲得越多的能

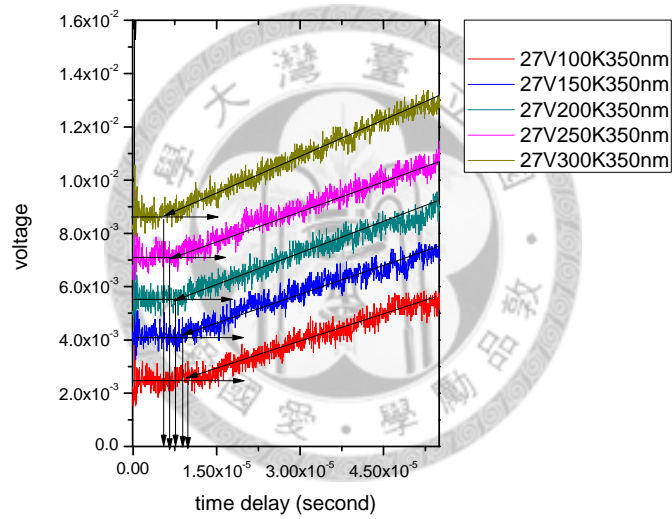
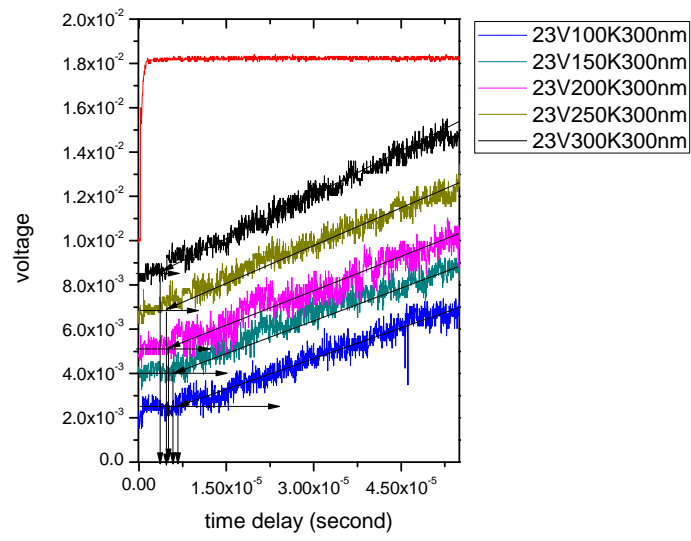
量越能輕易地跳躍出所侷限的分子以更快的速度傳輸，進而減少延遲時間。



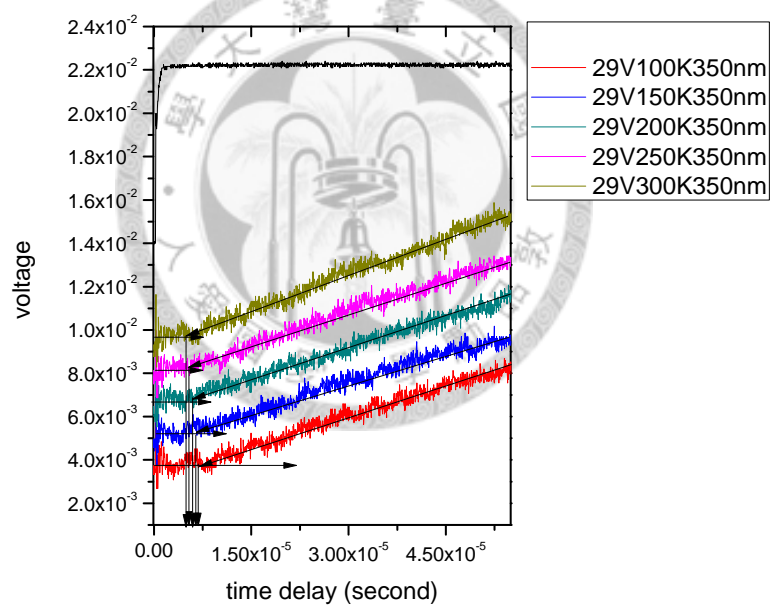
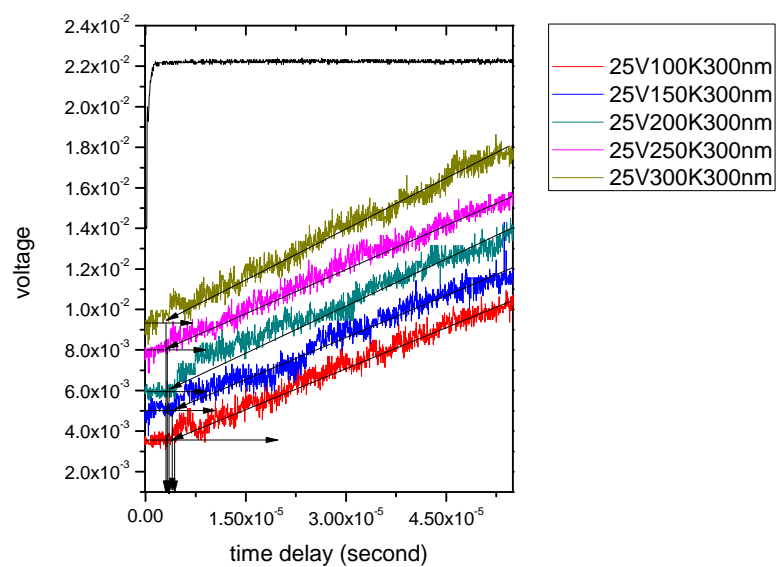
(圖 3.5.1.6) 在 100K、150、200K、250K、300K 五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果。



(圖 3.5.1.7) 在 100K、150、200K、250K、300K 五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果。



(圖 3.5.1.8) 在 100K、150、200K、250K、300K 五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果。



(圖 3.5.1.9) 在 100K、150、200K、250K、300K 五種不同溫度下暫態電激發光實驗結果。



表 2.

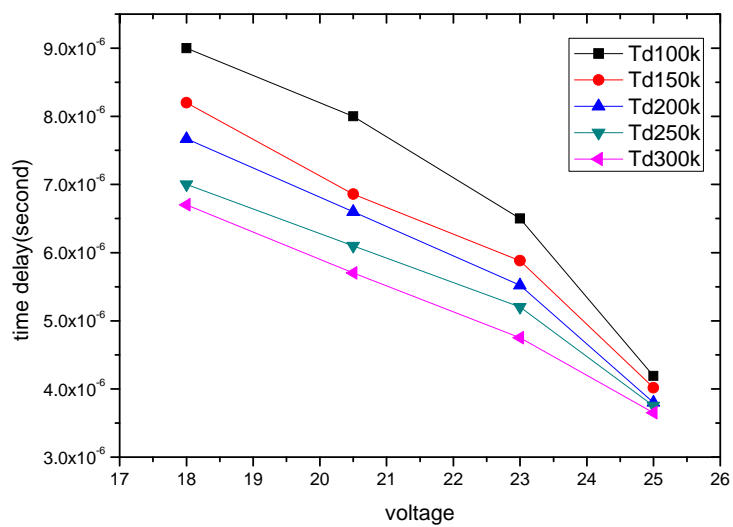
Alq<sub>3</sub>(300nm) 在不同偏壓與溫度下的延遲時間(delay time)

	$T_d$ (100K) (s)	$T_d$ (150K) (s)	$T_d$ (200K) (s)	$T_d$ (250K) (s)	$T_d$ (300K) (s)
18V	9.000E-06	8.200E-06	7.670E-06	7.000E-06	6.700E-06
20.5V	8.000E-06	6.860E-06	6.600E-06	6.100E-06	5.700E-06
23V	6.500E-06	5.880E-06	5.520E-06	5.200E-06	4.750E-06
25V	4.190E-06	4.020E-06	3.800E-06	3.750E-06	3.650E-06

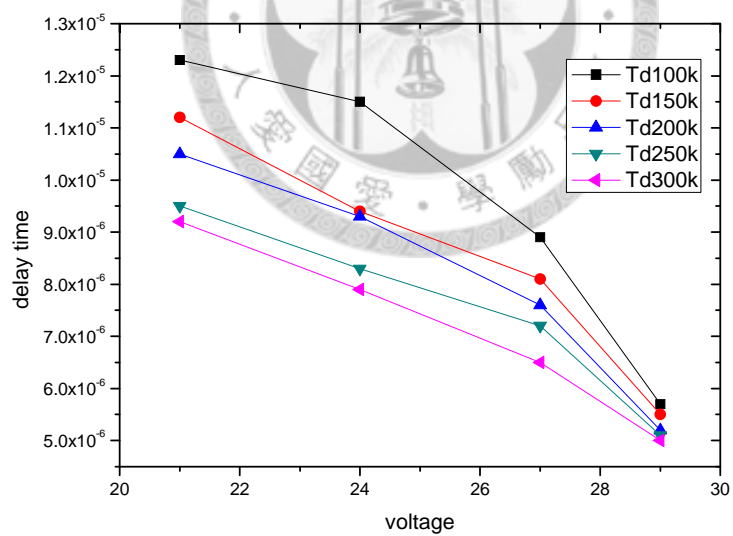
表 3.

Alq<sub>3</sub>(350nm) 在不同偏壓與溫度下的延遲時間(delay time)

	$T_d$ (100K) (s)	$T_d$ (150K) (s)	$T_d$ (200K) (s)	$T_d$ (250K) (s)	$T_d$ (300K) (s)
21V	1.23E-05	1.12E-05	1.05E-05	9.50E-06	9.20E-06
24V	1.15E-05	9.40E-06	9.30E-06	8.30E-06	7.90E-06
27V	8.90E-06	8.10E-06	7.60E-06	7.20E-06	6.50E-06
29V	5.70E-06	5.50E-06	5.20E-06	5.10E-06	5.00E-06



(圖 3.5.1.10) Alq<sub>3</sub> (300nm) 在不同偏壓與溫度下的延遲時間(delay time)



(圖 3.5.1.11) Alq<sub>3</sub> (350nm) 在不同偏壓與溫度下的延遲時間(delay time)

將 (表 2、3) 時間延遲 ( $T_d$ ) 與施加偏壓 ( $V$ ) 的值代入公式 (3.1.2)，其中  $d_{Alq_3}$  為 350nm、350nm，可得到  $\mu_{e,Alq_3}$  的值，如 (表 3-7) 所示。

表 4. 100K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (300nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
18	6.00E+05	3.00E-05	9.000E-06	4.76E-06	774.5967
20.5	6.83E+05	3.00E-05	8.000E-06	4.69E-06	826.6398
23	7.67E+05	3.00E-05	6.500E-06	5.13E-06	875.595
25	8.33E+05	3.00E-05	4.190E-06	7.41E-06	912.8709

表 5. 150K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (300nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
18	6.00E+05	3.00E-05	8.200E-06	5.23E-06	774.5967
20.5	6.83E+05	3.00E-05	6.860E-06	5.47E-06	826.6398
23	7.67E+05	3.00E-05	5.880E-06	5.67E-06	875.595
25	8.33E+05	3.00E-05	4.020E-06	7.72E-06	912.8709

表 6. 200K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (300nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
18	6.00E+05	3.00E-05	7.670E-06	5.59E-06	774.5967
20.5	6.83E+05	3.00E-05	6.600E-06	5.68E-06	826.6398
23	7.67E+05	3.00E-05	5.520E-06	6.04E-06	875.595
25	8.33E+05	3.00E-05	3.800E-06	8.17E-06	912.8709

表 7. 250K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (300nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
18	6.00E+05	3.00E-05	7.000E-06	6.12E-06	774.5967
20.5	6.83E+05	3.00E-05	6.100E-06	6.15E-06	826.6398
23	7.67E+05	3.00E-05	5.200E-06	6.41E-06	875.595
25	8.33E+05	3.00E-05	3.750E-06	8.28E-06	912.8709

表 8. 300K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (300nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
18	6.00E+05	3.00E-05	6.700E-06	6.40E-06	774.5967
20.5	6.83E+05	3.00E-05	5.700E-06	6.58E-06	826.6398
23	7.67E+05	3.00E-05	4.750E-06	7.02E-06	875.595
25	8.33E+05	3.00E-05	3.650E-06	8.50E-06	912.8709

表 9. 100K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (350nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
21	6.00E+05	3.50E-05	1.23E-05	4.74E-06	774.5967
24	6.86E+05	3.50E-05	1.15E-05	4.44E-06	828.0787
27	7.71E+05	3.50E-05	8.90E-06	5.10E-06	878.3101
29	8.29E+05	3.50E-05	5.70E-06	7.41E-06	910.259

表 10. 150K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (350nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
21	6.00E+05	3.50E-05	1.12E-05	5.21E-06	774.5967
24	6.86E+05	3.50E-05	9.40E-06	5.43E-06	828.0787
27	7.71E+05	3.50E-05	8.10E-06	5.60E-06	878.3101
29	8.29E+05	3.50E-05	5.50E-06	7.68E-06	910.259

表 11. 200K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (350nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
21	6.00E+05	3.50E-05	1.05E-05	5.56E-06	774.5967
24	6.86E+05	3.50E-05	9.30E-06	5.49E-06	828.0787
27	7.71E+05	3.50E-05	7.60E-06	5.97E-06	878.3101
29	8.29E+05	3.50E-05	5.20E-06	8.12E-06	910.259

表 12. 250K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (350nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
21	6.00E+05	3.50E-05	9.50E-06	6.14E-06	774.5967
24	6.86E+05	3.50E-05	8.30E-06	6.15E-06	828.0787
27	7.71E+05	3.50E-05	7.20E-06	6.30E-06	878.3101
29	8.29E+05	3.50E-05	5.10E-06	8.28E-06	910.259

表 13. 300K 溫度下， $\mu_{e,Alq_3}$  的計算結果：Alq<sub>3</sub> (350nm)

V	F (V/cm)	$d_{Alq_3}$ (cm)	$T_d$ (s)	$\mu_{e,Alq_3}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$E^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>
21	6.00E+05	3.50E-05	9.20E-06	6.34E-06	774.5967
24	6.86E+05	3.50E-05	7.90E-06	6.46E-06	828.0787
27	7.71E+05	3.50E-05	6.50E-06	6.98E-06	878.3101
29	8.29E+05	3.50E-05	5.00E-06	8.45E-06	910.259

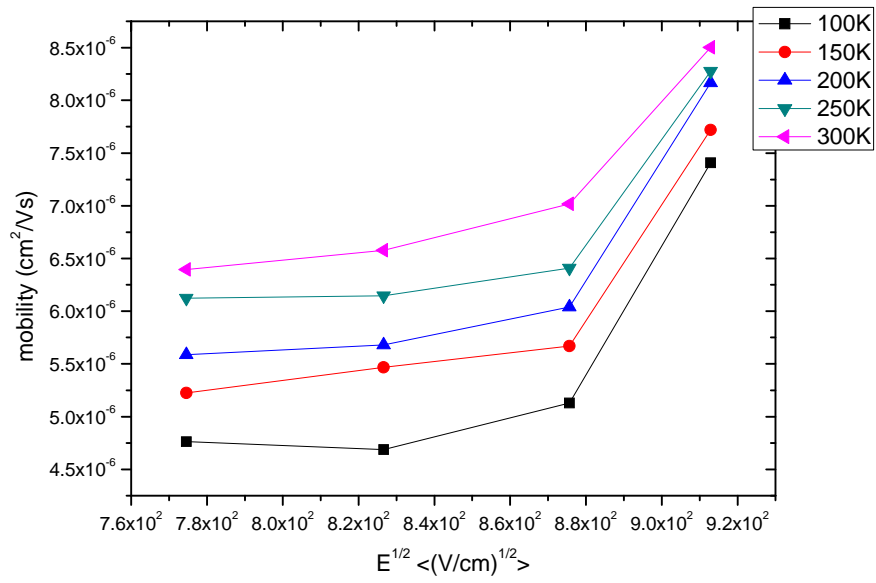
將 (表 3-13)  $F^{1/2} - \mu_{e,Alq_3}$ 、 $T - \mu_{e,Alq_3}$  的關係做成 (表 8)、(表 9) 經過軟體繪圖作成 (圖 3.5.1.12)、(圖 3.5.1.13) 以便觀察。

表 14.  $F^{1/2} - \mu_{e,Alq_3}$  在不同溫度下的關係值：Alq<sub>3</sub> (300nm)

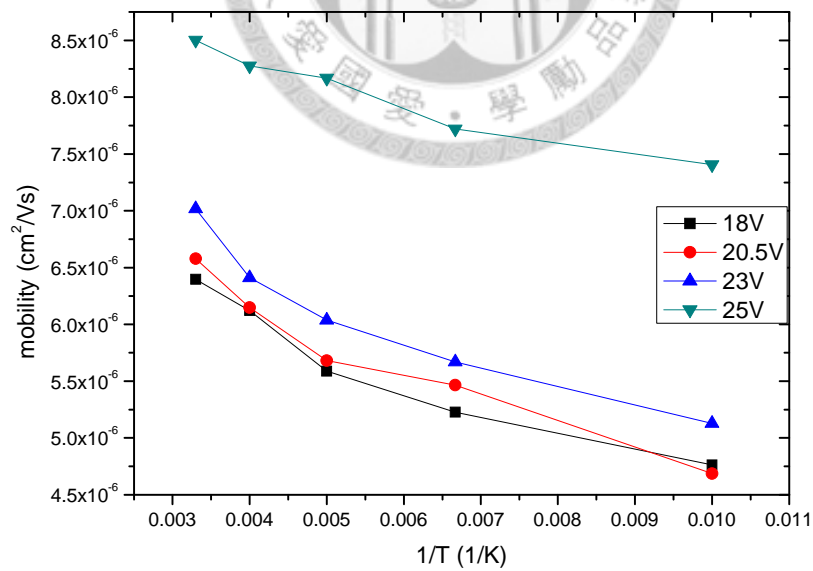
$F^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>	$\mu_{e,Alq_3,100K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,150K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,200K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,250K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,300K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
774.59	4.76E-06	5.23E-06	5.59E-06	6.12E-06	6.40E-06
826.63	4.69E-06	5.47E-06	5.68E-06	6.15E-06	6.58E-06
875.595	5.13E-06	5.67E-06	6.04E-06	6.41E-06	7.02E-06
912.8709	7.41E-06	7.72E-06	8.17E-06	8.28E-06	8.50E-06

表 15.  $T - \mu_{e,Alq_3}$  在不同偏壓下的關係值：Alq<sub>3</sub> (300nm)

1/T (1/K)	$\mu_{e,Alq_3,18V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,20.5V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,23V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,25V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
1.00E-02	4.76E-06	4.69E-06	5.13E-06	7.41E-06
6.67E-03	5.23E-06	5.47E-06	5.67E-06	7.72E-06
5.00E-03	5.59E-06	5.68E-06	6.04E-06	8.17E-06
4.00E-03	6.12E-06	6.15E-06	6.41E-06	8.28E-06
3.33E-03	6.40E-06	6.58E-06	7.02E-06	8.50E-06



(圖 3.5.1.12)  $\text{Alq}_3$  (300nm)  $E^{1/2} - \mu_{e,\text{Alq}_3}$  在不同溫度下的關係圖



(圖 3.5.1.13)  $\text{Alq}_3$  (300nm)  $T - \mu_{e,\text{Alq}_3}$  在不同偏壓下的關係圖



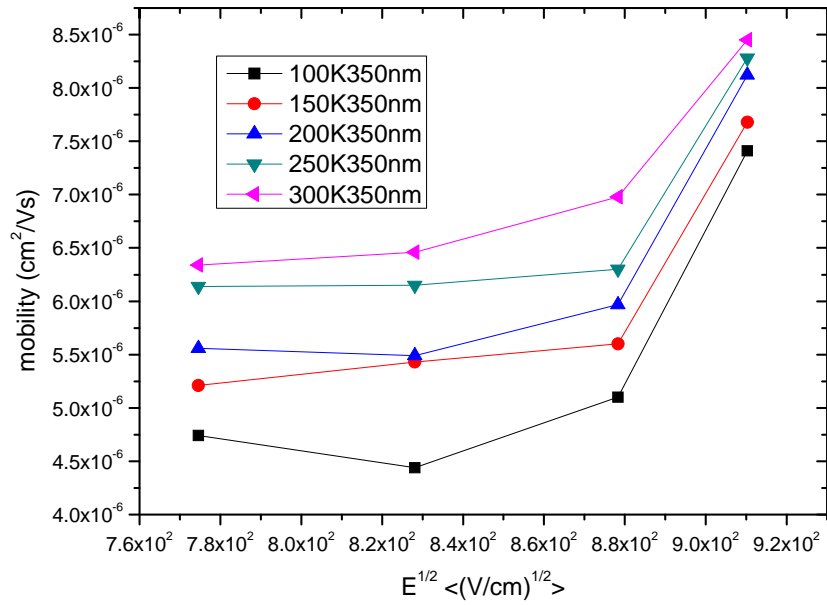
表 16.  $F^{1/2} - \mu_{e,Alq_3}$  在不同溫度下的關係值：Alq<sub>3</sub> (350nm)

$F^{1/2}$ (V/cm) <sup>1/2</sup>	$\mu_{e,Alq_3,100K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,150K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,200K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,250K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,300K}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
774.60	4.74E-06	5.21E-06	5.56E-06	6.14E-06	6.34E-06
828.08	4.44E-06	5.43E-06	5.49E-06	6.15E-06	6.46E-06
878.31	5.10E-06	5.60E-06	5.97E-06	6.30E-06	6.98E-06
910.26	7.41E-06	7.68E-06	8.12E-06	8.28E-06	8.45E-06



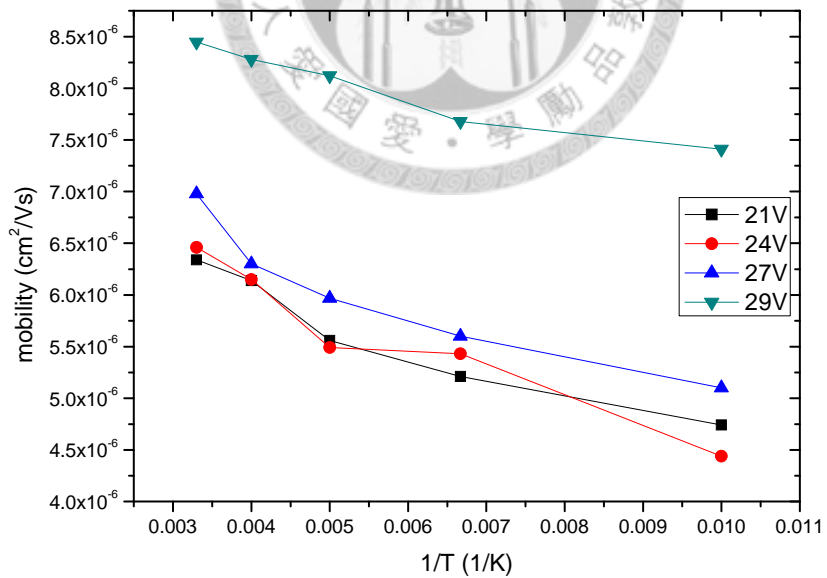
表 17.  $T - \mu_{e,Alq_3}$  在不同偏壓下的關係值：Alq<sub>3</sub> (350nm)

$1/T$ (1/K)	$\mu_{e,Alq_3,21V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,24V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,27V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{e,Alq_3,29V}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
1.00E-02	4.74E-06	4.44E-06	5.10E-06	7.41E-06
6.67E-03	5.21E-06	5.43E-06	5.60E-06	7.68E-06
5.00E-03	5.56E-06	5.49E-06	5.97E-06	8.12E-06
4.00E-03	6.14E-06	6.15E-06	6.30E-06	8.28E-06
3.33E-03	6.34E-06	6.46E-06	6.98E-06	8.45E-06



(圖 3.5.1.14) Alq<sub>3</sub> (350nm)  $E^{1/2}-\mu_{e,Alq_3}$  在不同溫度下的關係

圖

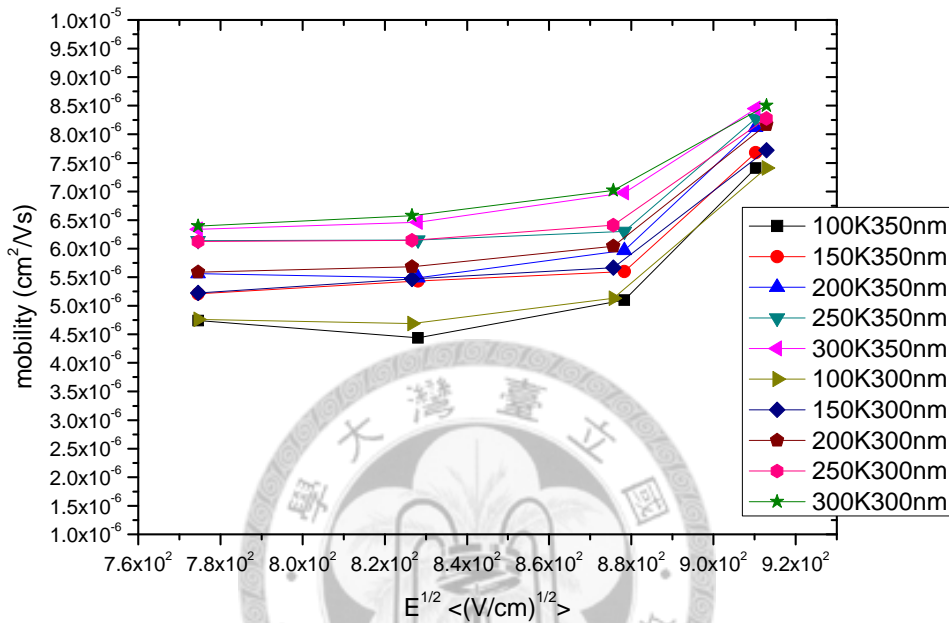


(圖 3.5.1.15) Alq<sub>3</sub> (350nm)  $T-\mu_{e,Alq_3}$  在不同偏壓下的關係

圖

由於載子的遷移率的變化只跟材料本身與施加電場有

關，跟元件厚度本身沒有直接的關連。因此即使在不同厚度下也應該有相同的載子遷移率，如下圖所示，載子的遷移率幾乎是相同的!! 可知載子延遲時間利用斜率求點的方式誤差極小。



(圖 3.5.1.16) Alq<sub>3</sub> (350nm)、Alq<sub>3</sub> (300nm) E<sup>1/2</sup>-μ<sub>e,Alq<sub>3</sub></sub> 在不同溫度下的比較圖

為求實驗的準確性，我們還利用 Mathmatic 此套裝軟體，模擬元件的載子遷移率值。在一般情況下，有機材料製作成有激發光二極體之後會含有許多的缺陷在裡頭，因此無法套用空間電荷限制電流理論中完美的情況。我們利用下列經過修改可適用於元件具有缺陷條件下的方程式：

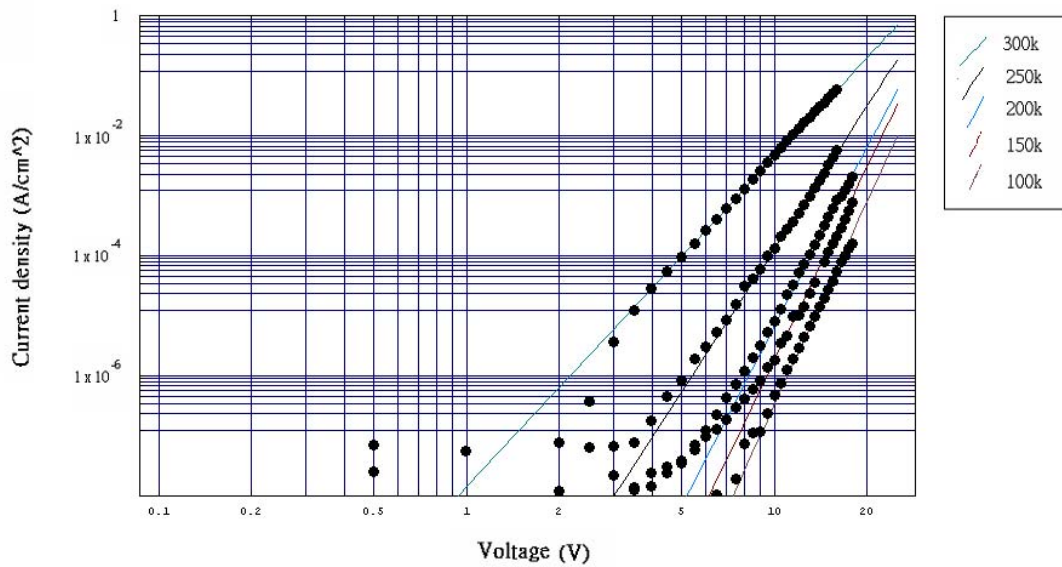
$$J_t = N_c u e \left( \frac{\epsilon}{e N_t} \right)^l \left( \frac{l}{l+1} \right)^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \dots\dots\dots 3.5.1 \text{ 【31.】}$$

$$N_c (\text{LUMO density of state}) = 10^{25}$$

$u(\text{mobility})$  ,  $\epsilon(\text{dielectric constant}) = 2.96 \times 8.854 \times 10^{-12}$  ,  $N_t(\text{trap density})$  ,  $l = 4.5 \sim 13.7$

$$L = 3.5 \times 10^{-7} \text{ m}$$

下圖為 Alq3 (350nm) 實驗所得 I-V 曲線與模擬結果的比較圖，實線為軟體模擬結果，圓點為實驗的 I-V 曲線。



(圖 3.5.1.17) Alq3 (350nm) 實驗所得 I-V 曲線與模擬比較圖

表 18. Alq3 (350nm) 在五種不同溫度下，所模擬出的載子遷移率。

	$\mu_{e,Alq_3} (\text{cm}^2/\text{Vs})$
T=300K	5.2E-06
T=250K	5E-06
T=200K	4.5E-06
T=150K	4E-06
T=100K	3.2E-06

由(表 18)可看出模擬的載子遷移率都在  $10^{-6}(\text{cm}^2/\text{Vs})$  的範圍，跟(表 16)所量出來的結果範圍是相同的，由於模擬

跟元件實做之間會有非理想的狀況存在，因此模擬值無法跟實驗值完全相同是可以接受的，大體上遷移率的值不管是在實驗量測或是軟體的模擬結果之下，都是在  $10^{-6}(\text{cm}^2/\text{Vs})$  的範圍之間，更進一步證實載子延遲時間利用斜率求點的方式的準確性。

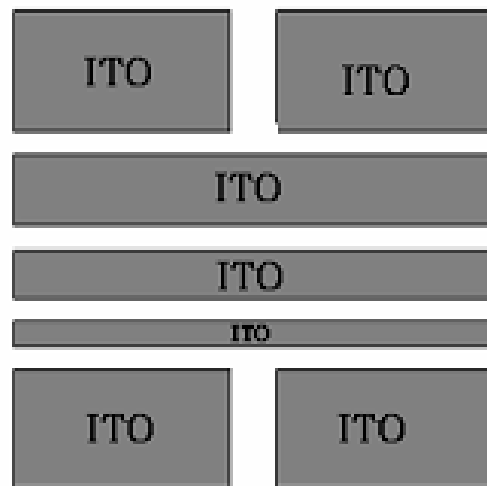
### 3.5.2：結論

因為偏壓增加會讓載子的遷移率跟著增加，因此延遲時間會逐漸減少。若是有機材料的膜厚越薄，在相同的偏壓下會得到較高的電場值，載子遷移率也隨之增加，電流會增加。

隨著溫度上升，載子獲得越多的能量越能輕易地跳躍出所侷限的分子以更快的速度傳輸也就是載子遷移率會隨之增加，因而電流跟著增加。

在相同偏壓、一樣膜厚的情況下，電流密度是相同的，電流值只會因面積大小的不同有所區別，面積越小則電流值越小。上述由物理原理所推測的結果亦可由(公式 3.2.16)的數學推導公式定性的看出吻合的結果。

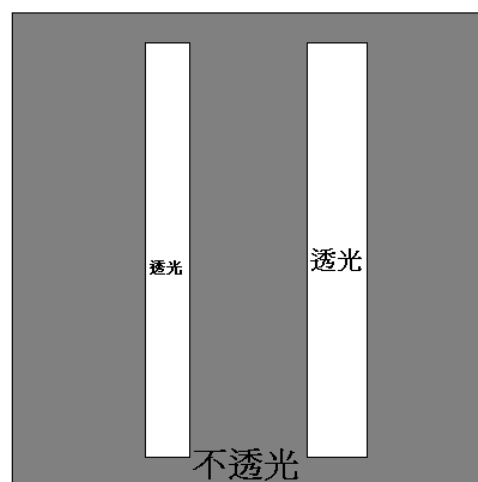
由於有機的膜厚越薄，可使元件的缺陷數量降低，優化元件效率，並且在較低的操作電壓下能得到高亮度的表現。所以實驗的最後，我們希望讓有機膜厚在更薄的情況下也不會有漏電流，利用 Auto Cad 重新設計 ITO(厚度 300nm)的蝕刻圖形，圖形如下：



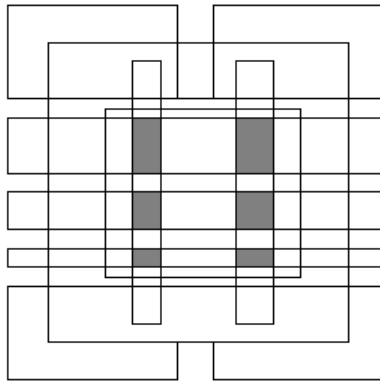
(圖 3.5.1.18) ITO 試片的圖形



(圖 3.5.1.19) 蒸鍍有機物所用擋版

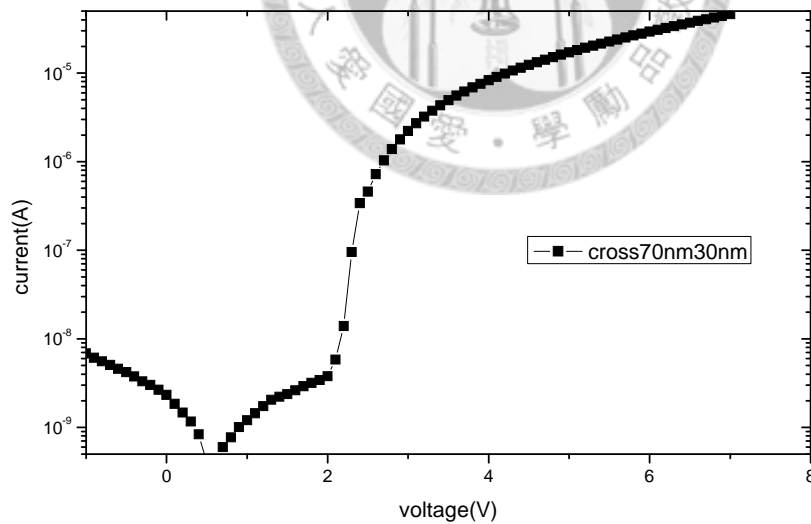


(圖 3.5.1.20) 蒸鍍金屬所用擋版



(圖 3.5.1.21) 蒸鍍結果，灰色為亮點部分

這樣一來，減少 ITO 圖形容易造成尖端放電形成漏電流的部分，並且製作 ITO/NPB(70nm)/Alq3(30nm)/Cs2CO3(1nm)/Al(150nm)的元件，其 I-V 曲線的實驗結果如下：



(圖 3.5.1.22) NPB(70nm)/Alq3(30nm)/Cs2CO3(1nm) I-V 曲線

上圖顯示低電壓時電流大概在  $10^{-9}$ (A)的範圍，符合實驗所要求的電流值限制。而且可以配合封裝的需求，方便實驗

室之後的元件實做與各式量測。

在此特別說明，圖 3.5.1.18 的 ITO 試片圖形上下左右角落的 ITO 是提供陰極鋁電極附著所設計的。既然是提供鋁附著所用為何不直接將 ITO 層改為鋁層呢?!其原因可分為下面幾個要點：

1. 若讓與探針接觸的陰極改為鋁，這會讓鋁長期暴露於大氣中加速其氧化，劣化的陰極電性，便失去原本封裝的意義，封裝的本意是希望元件可以長時間保持原特性以提供不同實驗需求來使用，若無法長時間保存，將不利實驗的進行。

2. 鋁與玻璃基版本身的附著力較差，可能產生剝落的現象，無法成為有效的電極。

3. 若將 ITO 由鋁代替，探針很容易刮毀約 150nm 的薄鋁層，導致電極容易被破壞。





## 第四章

### 結論及未來的實驗方向

在第二章有機發光二極體 (OLED) 的製作過程我們利用再蝕刻的方式降低銦錫氧化物 (ITO) 厚度，並且在多層膜蒸度時，增加有機材料厚度的方式，如此一來，克服了製程上的盲點，降低在低電壓時大約  $10^{-6}$  Amp 的漏電流。

在第三章我們觀察低溫環境下載子遷移率的傳輸情形，利用堆導出的公式算出跟其他已發表的論文相似的結果，大約  $10^{-6}$  ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) 數量級。

下一個研究工作的大方向是試著蒸鍍不同種類的

- 陰極：功函數低以減少電子注入能障，避免與有機材料反應的金屬。
- 有機材料：具有高電子遷移率的有機材料。
- 電子注入層：降低電子注入能障。

優化低電壓高電流的元件效率!!

## 參考資料

- 【1.】 Sohn, S. H., Hyun, D. G., Deguchi, K., Hamakawa, Y.,  
Journal of Applied Physics., 73, 4092-4094(1999)
- 【2.】 M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, J. Chem. Phys.,  
38, 2042 (1963).
- 【3.】 W. Helfrich, W.G. Schneider, Phys. Rev. Lett.,  
140, 229 (1965).
- 【4.】 C.W. Tang and S.A. Van Slyke., Appl. Phys. Lett.,  
51, 913 (1987).
- 【5.】 陳金鑫，黃孝文，有機電激發光材料與元件，五南圖書出版(2005).
- 【6.】 H.W. Yang, Y.B. Yoon, T.W. Kim, K.D. Kwack, J.H. Kim, J.H. Seo and Y.K. Kim, Solid State Communications, 137, 87 (2006).
- 【7.】 N. V. Vutyuk, V. V. Mikho, Sov. Phys. Semicond.,  
6, 1479 (1973).
- 【8.】 P. S. Vincent, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, Thin Solid Films, 94, 476 (1982).
- 【9.】 G. G. Roberts, M. McGinnity, P. S. Vincett, W. A. Barlow, Solid State Commun. 32, 683 (1979).
- 【10.】 H. Kubota, S. Miyaguchi, S. Ishizuka, T. Wakimoto, J. Funaki, Y. Fukuda, T. Watanabe, H. Ochi, T. Sakamoto, T. Miyake, M. Tsuchida, I. Ohshita, T. Tohma, J. Lumin., 87-89, 56 (2000).
- 【11.】 J. Kido, Phys. World, 12, 27, (1999).

- 【12.】 J. M. Shaw, P. F. Seidler, Guest Editors, IBM J. RES. & DEV., 45, 1 (2001).
- 【13.】 J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, Science, 273, 884 (1996).
- 【14.】 W. Riess H. Riel, T. Beierlein, W. Brütting, P. Müller, and P. F. Seidler, IBM J. Res. & Dev., 45, 1 (2001).
- 【15.】 James D. Plummer, Michael D. Deal, Peter B. Griffin, Silicon VLSI Technology, Publishing as PRENTICE HALL, INC (2001) .
- 【16.】 Ju-Ho Kim, C.J. Kang, Yong-Sang Kim, Biosensors and Bioelectronics January (2005).
- 【17.】 謝秀春, “氧化銦鋅透明導電薄膜之熱穩定性”, 國立清華大學材料工程學系碩士論文, (2001) .
- 【18.】 ITO patterning procedure in Centre for Display Research UK.
- 【19.】 Zhang, R. Q., Lee, C. S., Lee, S. T. , Journal of Chemical Physics, 112, 19 (2000) .
- 【20.】 M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, J. Lumin., 87, 1165 (2000).
- 【21.】 S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong, Appl. Phys. A, 68, 447 (1999).
- 【22.】 M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, J. Appl. Phys., 86, 1688 (1999).
- 【23.】 Shiau-Han Su, “Transient Electroluminescence Behavior of Organic Light-emitting Devices”, Graduate Institute of Photonics and

Optoelectronics College of Electrical  
Engineering and Computer Science, National Taiwan  
University, Master thesis (2008)

- 【24】 C. I. Wu, C. T. Lin, Y. H. Chen, and M. H. Chen,  
Appl. Phys. Lett., 88, 152104 (2006).
- 【25】 C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, T. Kusumoto,  
Appl. Phys. Lett., 60, 1220 (1992).
- 【26】 H. Vestweber, J. Oberski, A. Greiner, W. Heitz,  
R. F. Mahrt, H. Bässler, Adv. Mater. Opt.  
Electron., 2, 197 (1993).
- 【27】 S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier, W. RieB, G. Paasch,  
Synth. Met. 67, 165 (1994).
- 【28】 P. Ranke, I. Bleyl, J. Simmerer, D. Haarer, A.  
Bacher, H.-W. Schmidt, Appl. Phys. Lett., 71,  
1332 (1997).
- 【29】 D. J. Pinner, R. H. Friend, N. Tessler, J. Appl.  
Phys., 86, 5116 (1999).
- 【30】 V. Savvateev, A. Yakimov, and D. Davidov, Adv.  
Mate., 11, 7 (1999).
- 【31】 W. Brütting, S. Berleb and A. G. Mückl, Organic  
Electronics, 2, 1 (2001).
- 【32】 PE Burrows et al, Journal of Applied Physics,  
79(10):7991, (1996).
- 【33】 Murray A. Lampert and Peter Mark. Current  
injection in solids. New York : Academic Press,  
1970.
- 【34】 J. Frenkel. On Pre-Breakdown Phenomena in  
Insulators and Electronic Semi-Conductors.  
Physical Review, 54(8):647~648, 1938.

- 【 35】 RH YOUNG. Trap-free space-charge-limited current: analytical solution for an arbitrary mobility law. Philosophical magazine letters, 70(5):331~333, 1994.
- 【 36】 WD Gill. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole. Journal of Applied Physics, 43:5033, 2003.
- 【 37.】 Chen Chao-Wei, “Current-Voltage Characteristic of Carrier Transport in Organic Light-emitting Devices” , Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics College of Electrical Engineering and Computer Science, National Taiwan University, Master thesis (2007)

