

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

(計畫名稱)

共軛高分子微結構與介面中之激子與極化(1/3)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2112-M-009-027-

執行期間：94年8月1日至95年8月31日

計畫主持人：孟心飛

共同主持人：

計畫參與人員：廖華賢、曾信榮

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：交通大學物理所

中華民國 96 年 7 月 2 日

共軛高分子發光二極體的載子遷移率與元件效益

摘要

高分子有機發光二極體(PLED)目前有兩大研究趨勢，第一為在多層結構上的改善，此在本實驗室使用緩衝層的作法提高效率，此結果發表在 Appl. Phys. Lett.，其高效率藍光發光元件，效率可達 7 cd/A，而亮度更是接近 30000 cd/m²。例外一研究主題為高效率發光分子的選擇，就我們所知，效率高的材料掌握在少數的材料商手中，不僅價格昂貴，其普及亦不易，故我們實驗室所使用材料偏向普遍易取得的 MEH-PPV、PFO 等發光材料，由美國 American Dye Source Corporation 取得。

近年來在發光體上的研究已有小成，紅光、綠光已有不錯的效益值與穩定度，其產品已可商業化，但最重要的藍光其效益一直不高，效益較高的藍光其實光色偏近天藍，約 460 nm，較短波長的深藍光(435 nm)其效益值一直都不高，僅約小於 1 cd/A，但市面上所販售藍光高分子甚多，其光激發之外部量子效益也頗高，但其元件效益卻甚低，此次研究目的即是在於選用四種不同藍光發材料，探討其內部物理機制，並針對效益的比較做一系列的研究。

報告內容

有機發光二極體有著大量的優勢，不論是在製程、大面積化、材料成本便宜等，故預期在照明、LCD 背光板或是顯示器產業中有一定的優勢，尤其應用在顯示器上，有著廣視角、色彩飽和度佳，大面積製程容易等多重優點，故目前在效益改進上是一重要課題，尤以本實驗室所發展的雙層技術，其亮度與效益都可達到極高值。但除了多層結構的改善外，材料的選擇上也是一個重要的課題，此次選用的四種不同藍光材料分別是 poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with dimethylphenyl (PFO), poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with 2,5-diphenyl-1,2,4-oxadiazole (PF-OXD), poly[(9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9'-spirobifluorene-2,7-diyl)] (PF-Spiro), and poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9-hexyl-3,6-carbazole)] end capped with dimethylphenyl (PF-Carbazole). 其分子式如圖一所示。

圖二所示為不同藍光材料效益比較圖，其結構為

PEDOT_PF_CsF_Al，另外我們選用一高效益但未知結構的材料，BP105，由此結果可看出，同結構與條件下，其效益為 BP105 > PFO > PF-OXD > PF-Spiro > PF-Carbazole，扣除 BP105 為未知材料外，其餘皆為 PF 系列的分子，亦即主鏈為 poly-fluorene 的組成，而終端為不同的官能基，但較難理解的是，此幾種材料的 PL (photo-luminescence) efficiency 卻非常的高，約在 36 %~56 % (如表格一)，故探討其內部的載子傳輸機制是非常重要的，而關於效益的影響約有載子遷移率、載子密度、分子純度和分子量等，而遷移率更是我們此次的重要研究主題，故我們採用不同方法量測電子遷移率與電洞遷移率，以下我們就先以電洞遷移率的量測做介紹。

電洞遷移率的量測方式是採用 TR-EL (transient-electroluminescence) spectrum，實驗方法為使用方波產生器產生一方波，其方波寬度約 3 μ s，如圖三所示，方波訊號為同步訊號，隨著電壓增加，所產生的光訊號由 PMT (photomultiplier tube) 收集並將訊號送到示波器上，圖二所顯示的為在不同偏壓(6, 7 和 10V)下所得光訊號，在此 TR-EL 光譜中，會有三段時間解析，第一為時間零點到光訊號起點的部份， t_0 ；第二部份為時間零點到快速上升時間點的部分， t_1 ；第三段為時間零點到趨近飽和的時間部份， t_2 ，而我們所採用的快速載子傳輸時間即為 t_1 ，又在有機半導體中，電洞的遷移率比起電子遷移率要高出三個等級，故這快速載子即為電洞，而由圖四可知，電洞遷移率在四種不同的材料差異不大，故我們可斷定四種 PF 系列的材料其電洞遷移率相近，並非影響元件效益的主要原因。

電子遷移率的量測是採用單電子電極元件量測電流，並以 SCLC 的公式來取得，結構為 Ag_PF_Ca_Al，因為接面處為歐姆接觸，並無能障的問題，使得其電子電流應遵守 SCLC (Space Charge-Limited Currents)，公式為：

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}$$

J 為電流密度， ϵ_0 為真空中介電常數； ϵ_r 為高分子係數， μ 為遷移率， V 為偏壓， L 為膜厚。在陽極部分的金屬為銀，此可以在接面處擋住電洞，形成單電子電極元件。圖五(a)為電子電流密度與不同偏壓的關係，圖中清楚的顯現不同材料所表現的電子電流密度竟可以差到 3 個等級，其順序為 BP105 > PFO > PF-OXD > PF-Spiro > PF-Carbazole，換算成電子遷移率如圖五(b)所示，此與效益圖比較完全符合，顯示出材料雖有很高的光激發外部量子效益，其電洞遷移率也相差不遠，但太低的電子遷移率卻無法增進元件效益。

結論

我們已成功的量測出四種光激發高效率的藍光發光材料，在元件效益上有很大的差異，而我們以瞬時電激發光譜來量測電洞遷移率，發現其電洞遷移率相差不遠，故主要的差異來自電子遷移率，我們以單電極的作法來量測電子遷移率，並發現較低的效益值來自較低的電子遷移率。

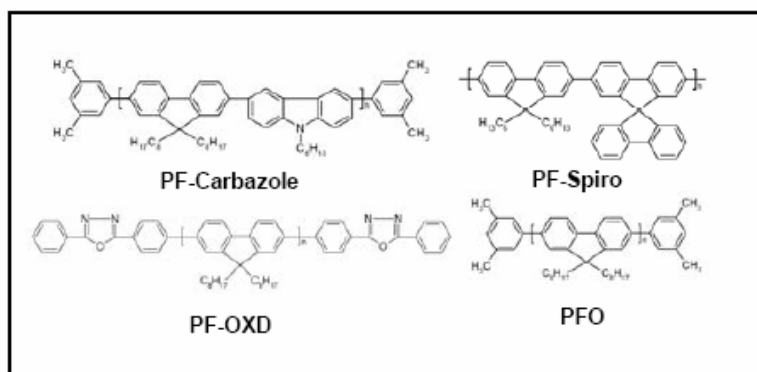
研究成果自評

藍光材料不論是在研究上或是在商業應用上皆非常重要，所以要找出一個具有商業應用價值的藍光是不可或缺的，在現階段研究中，我們是第一位將易取得的藍光高分子做有系統的研究，並使用不同量測方式量得電洞與電子遷移率，更進一步與元件效益做比較，此不僅可改善化學合成上的缺點，亦是一重要研究成果。

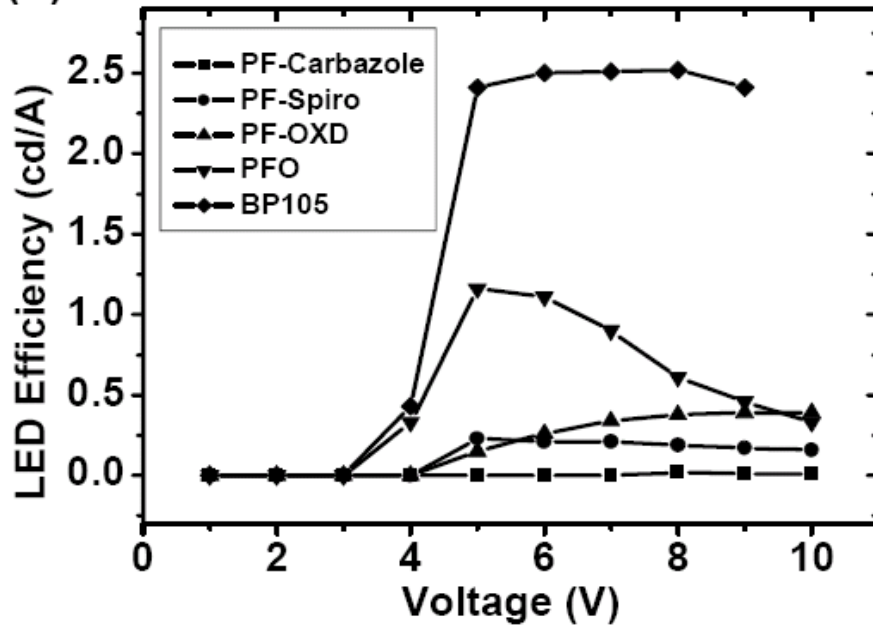
表一 四種不同 PF 藍光高分子的 PL 與 EL 效益比較表。

Polymer	PF-Carbazole	PF-Spiro	PF-OXD	PFO	BP105
PL efficiency (%)	36.8	34.6	56.2	45.0	40.5
Max. EL efficiency (cd/A)	0.02	0.23	0.40	1.16	2.52
EL EQE (%)	0.01	0.16	0.38	0.82	1.50
EL λ_{max} (nm)	425	425	432	435	470

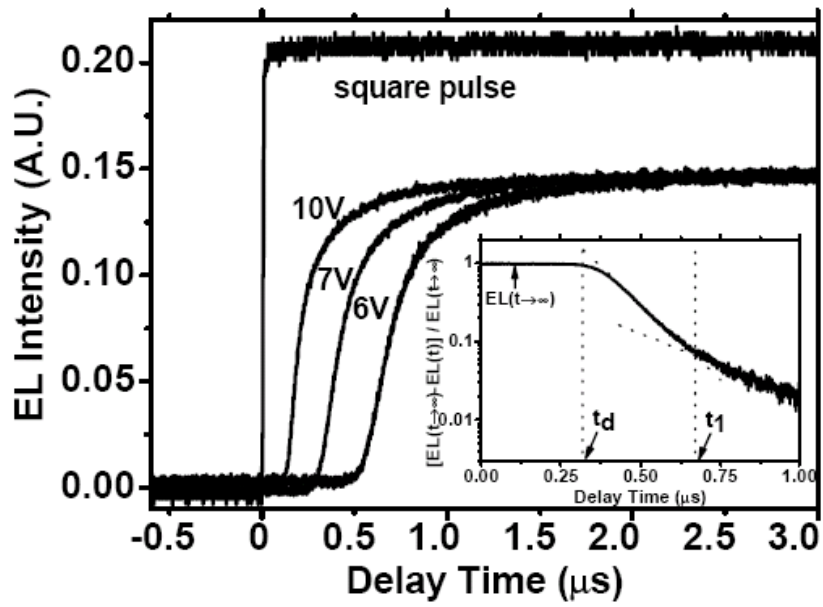
圖一 四種 PF 系列藍光高分子的化學結構。



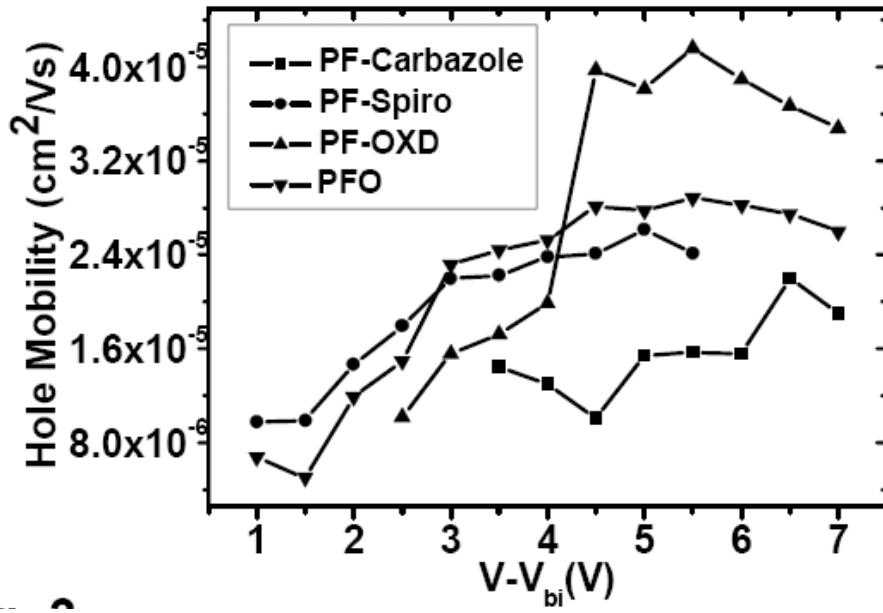
圖二 BP105 與四種 PF 系列藍光高分子的元件效益比較圖，其結構為 PEDOT_EML_CF_A1。



圖三 瞬時電激發光譜在不同驅動電壓下的圖形。



圖四 四種 PF 系列藍光高分子的電洞遷移率比較圖。



圖五(a)BP105 與四種不同 PF 藍光高分子材料的電子電流密度對電壓關係圖。(b)電子遷移率對電壓關係圖。

