

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 奈米有機電激發光元件研究(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC93-2120-M-009-008-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：許千樹

共同主持人：陳登銘，孟心飛

計畫參與人員：陳奎百、楊衷核、黃軍浩、羅志楠、何敏碩、陳彥吉、陸紀互、  
陳宜秀、劉建成、曾信榮、周政玄、黃健源、李宗#34910；

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 27 日

## 中文摘要

本整合計畫之目標主要利用創新的奈米科技來解決目前有機電激發光元件 (OLED devices) 發光效率及壽命之問題，主要之研究方法包括：

- (1) 合成高發光效率有機電激發光奈米粒子，
- (2) 合成高效率之半導體發光量子點 (quantum dots, QDs) 與
- (3) 製備有機/無機混成之奈米有機電激發光元件。

關鍵詞：有機奈米粒子，核/殼型發光高分子，棒/軟型發光高分子，有機電激發光元件、半導體發光量子點、表面功能化核/殼結構 CdSe/ZnS 量子點、多層元件。

## Abstract

The goal of this proposal aims to improve the luminescence efficiency and life time of OLEDs by using some innovative idea of nano-technologies. We will mainly focus on the development of nano-structure strengthened OLED devices based on following three approaches:

- (a) Preparation of high luminescent organic nanoparticles based on the core-shell and rod-coil type polymers.
- (b) Synthesis of high luminescent semiconductor quantum dots for optimization of OLED devices.

Fabrication of nanoscaled OLED devices based on luminescent organic nanoparticle and semiconductor QDs.

Keywords: Organic nano-particle, Core-Shell luminescent polymer, Rod-Coil luminescent polymer, OLEDs, Quantum dots, Surface functionalized Core-shell structure CdSe/ZnS, Au/CdSe-ZnS@HDA-TOPO, Multi-layers OLED devices.

## 前言

有機發光二極體具有超薄，高亮度，應答速度快，廣視角等優點，與現今熱門的液晶顯示器相比，具有極佳的競爭優勢，有機會成為下一代平面顯示器主流。為保留高分子材料以溶液進行旋轉塗佈製程之特色，結合小分子光色純之優點，發展奈米級分子發光材料是一種可預期的途徑。當材料尺寸小到自身波耳激子長度(Bohr exciton length)時，能帶會因定域化效應而呈現量子侷限效應(Quantum confinement effect)，導致能帶不連續。具量子侷限效應特性的奈米材料稱為量子點(Quantum Dots)。對半導體而言，量子點能隙隨粒徑變小而增大，發光特性也隨之改變，此現象造成材料光電性質呈現巨幅改變。

共軛高分子發光二極體(PLED)目前結構的發展，大致上都是以單層結構為主，主要的原因還是在於高分子材料多半是溶解性極高的，所以在元件的製程上有嚴重互溶的問題，但在小分子多層結構元件上已證實多層結構可大幅提昇元件效益，故關於多層高分子發光元件的發展已是勢在必行的。

## 研究目的

本研究最終目標乃藉著量子點發光之特性來增強高分子二極體之發光效率與壽命，預期此類有機/無機奈米發光材料將對於二極體有機發光元件具有極大之應用價值。

## 研究方法

### 有機發光二極體元件製作

高分子發光二極體元件製作，其結構為 ITO/PEDOT/Polymer/Ca/Al，製作元件時多加一層 poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)作為電洞傳輸層，其具有高導電度及良好的熱穩定性，且為水溶性材料，不會有與有機發光層產生互溶的問題，藉由此層之加入也可幫助元件中電洞的注入，以增加元件的發光效率。當 PEDOT 與發光層依序經由旋轉塗佈成膜於 ITO 玻璃上，在烘箱內烘烤去除溶劑之後，進行陰極的蒸鍍，以高真空馬達抽真空使腔體內壓力達到  $5 \times 10^{-7}$  torr，即可進行金屬 Ca/Al 的蒸鍍，其厚度約為 35/100 nm。

### 元件性質的量測

在元件加以電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。

## 結果與討論

### (1)子計畫一 (許千樹教授)

Scheme 1 為 POSS1~POSS3 之合成步驟，Scheme 2 為 POSSP1~POSSP5 之合成步驟。由 NMR 之 0.2 ppm 處之 Si-CH<sub>3</sub> 的特徵峰可鑑定 POSS1~POSS3 含有 POSS，而在 POSSP1~POSSP5 中，由於為高分子之緣故，其特徵峰被包覆於長碳鏈特徵峰中而不明顯。而從 FT-IR 之 2143 cm<sup>-1</sup> (Si-H stretching)，1256cm<sup>-1</sup> (Si-CH<sub>3</sub> stretching) 及 1098 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si stretching) 之特徵峰亦可確定

POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP3 其中含有 POSS。所合成含奈米結構之材料其熱性質及光學特性詳列於表一中。

表一. POSS1~POSS3，POSSP1~POSSP5 之熱性質，光學性質及電化學性質。

	POSS1	POSS2	POSS3	POSSP1	POSSP2	POSSP3	POSSP4	POSSP5
$T_g$ (°C)	88.8	-	128.4	145	142	110	120	127
$T_d$ (°C)	384	386	336	430	405	413	427	428
PL ( $\lambda_{max}$ ) in toluene (nm)	469	493	534	493	558	442	551	651
PL ( $\lambda_{max}$ ) in film (nm)	496	492	539	502	585	449	552	652
$\phi$ (quantum yield) in toluene	0.46	0.36	0.58	0.79	0.26	0.88	0.51	0.48
HOMO (eV)	5.05	5.18	5.26	5.5	5.14	5.65	5.77	5.76
LUMO (eV)	2.43	2.63	2.88	2.98	2.95	2.81	3.34	3.77
$E_g$ (eV)	2.62	2.55	2.39	2.52	2.12	2.84	2.42	1.99

Fig. 1(a)為 POSS1，POSS2 之 Luminance-Voltage curve。Fig. 1(b)為 POSS1，POSS2 之 Yield-voltage curve。在元件之架構上，將螢光星狀分子混入 PVK 及 PBD (ITO/PEDOT/ POSS n : PVK : PBD/Ca/Al)。其中的 PVK 具電洞傳輸作用，而 PBD 則為電子傳輸材料，混入 PVK、PBD 的目的是希望使元件中載子的注入與傳遞能更趨平衡。由圖中可以推知將 POSS 1 ~ POSS 2 分別混入 PVK:PBD 中，確實使得元件性質得以大幅提升，由原本近百的亮度( $cd/m^2$ )可以增加至上千，而效率也提升至接近 1  $cd/A$ 。此外，隨著 PBD 比例的不同，元件的表現也有所差異。PBD 的比例過低時，電子的注入相對較少，電荷平衡的效果因而不顯著；但 PBD 的比例過高時，由於 PBD 屬於小分子，可能會產生結晶而造成元件的缺陷，使亮度反而降低。因此，不同發光材料有其最適當的 PBD 混合比例，對 POSS 1 而言 PVK : PBD = 10:7 最為適當；而 POSS 2 則為 10:8。

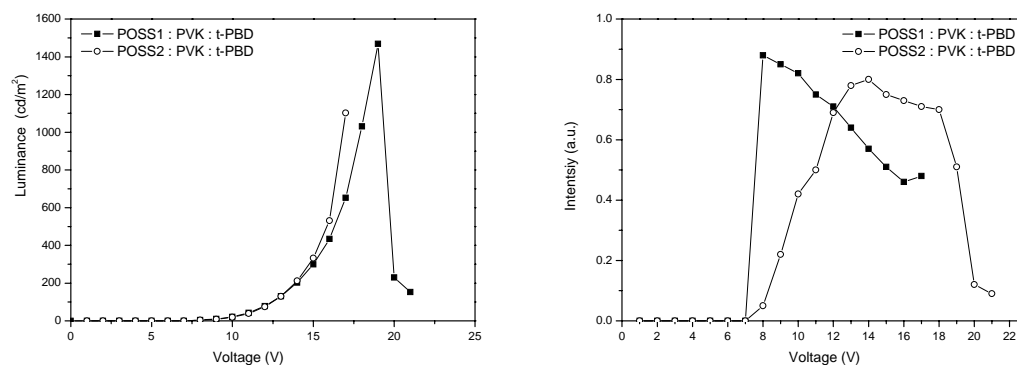


Fig. 1. POSS1 及 POSS2 之 (a)Luminance-Voltage curve (b)Yield-voltage curve.

Fig. 2(a)POSS3 之 Luminance-Voltage curve。Fig. 2(b)為 POSS3 之 Yield-voltage curve。對於磷光星狀分子 POSS 3 材料的元件研究，我們便直接將其摻混入小分子 CBP 中製成元件，元件結構為 ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al。其中磷光物質摻混的多寡，往往對元件的表現有很大的影響性：摻雜的比例太少時，由主體至客體的能量傳送(energy transfer)將不完全；摻雜比例太多又會造成濃度淬滅的情形產生。由於磷光的三重激發態生命期很長，三重態激子的擴散範圍較單重態電子大上許多，為了提高元件效率，文獻的探討中會在元件結構中加入電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)以阻擋激子的擴散，將三重態激子限制於發光層中。所以我們另外將元件引入 TPBI (1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzene)做為電洞阻擋層。綜合以上對 POSS 3 的元件研究，於元件結構 ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al 下，最大亮度為 1008 cd/m<sup>2</sup>，最大效率為 1.04 cd/A；混入 TPBI 後(ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP:TPBI/LiF/Al)，最大效率可達 3.99 cd/A。

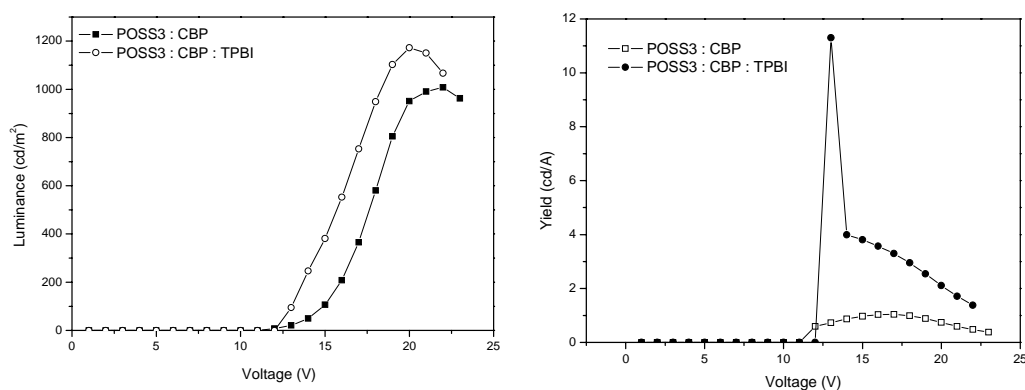


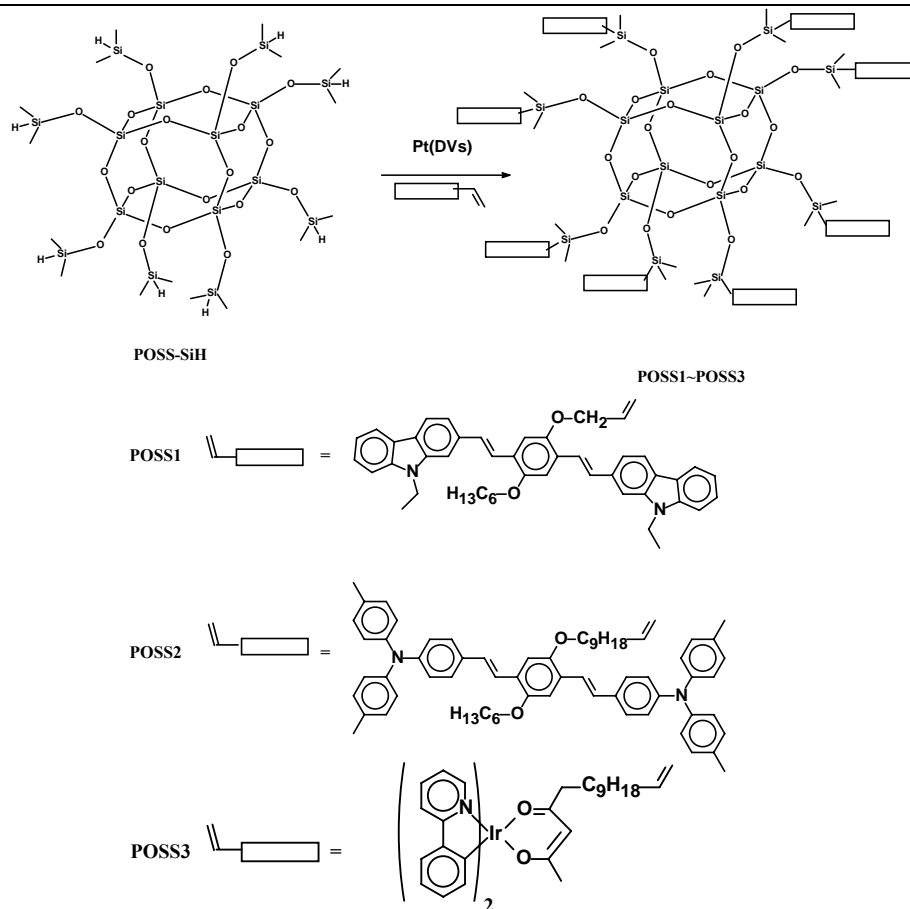
Fig. 2. POSS3 之 (a) Luminance-Voltage curve (b) Yield-voltage curve.

表二為 POSSP1~POSSP5 之元件表現，從表中可發現 POSSP1 之亮度及效率表現皆較原本之發光分子來得高，其最大亮度有 927 cd/m<sup>2</sup>，最大效率有 1.2 cd/A。造成元件亮度及效率提昇之主因，主要是由於熱穩定性之增加，元件在操作時所產生之 defect 減少，造成電子及電洞結合後，其所產生之 exciton 不易被 defect 所吸收，使得亮度及效率皆有所增加。而觀察其 EL 放光圖譜，除了原本之發光分子之半高寬較 POSSP1 來的寬一些外，並沒有太大之改變。POSSP2 之亮度及效率皆較原本之發光分子來得高，最大亮度有 1458 cd/m<sup>2</sup>，最大效率有 0.15 cd/A。從 EL 放光圖譜中，可以發現 POSSP2 之半高寬有減小之趨勢。在相同電壓下，POSS-P3 的發光亮度均比原本之發光分子還大，且在 15V 時，原本之發光分子有最大亮度 719 cd/m<sup>2</sup> 而 POSS-P3 之最大亮度為 1580 cd/m<sup>2</sup>，為原本之發光分子的 2 倍。而觀測其最大亮度下之 EL 放光圖譜，可以發現原本之發光分子之半高寬較 POSSP3 來得寬，且其在 650nm 處亦開始產生一小段肩帶。此處亦可跟 FT-IR 及迴火實驗之數據相互印證。在 POSSP4 中同樣亦可觀測到，隨著導入 POSS，其亮度及效率皆有所提昇。其亮度由 2568 cd/m<sup>2</sup> 提升至 3274 cd/m<sup>2</sup>。觀察其 EL 放光圖譜，除了原本之發光分子之半高寬較 POSSP4 來的寬一些外，

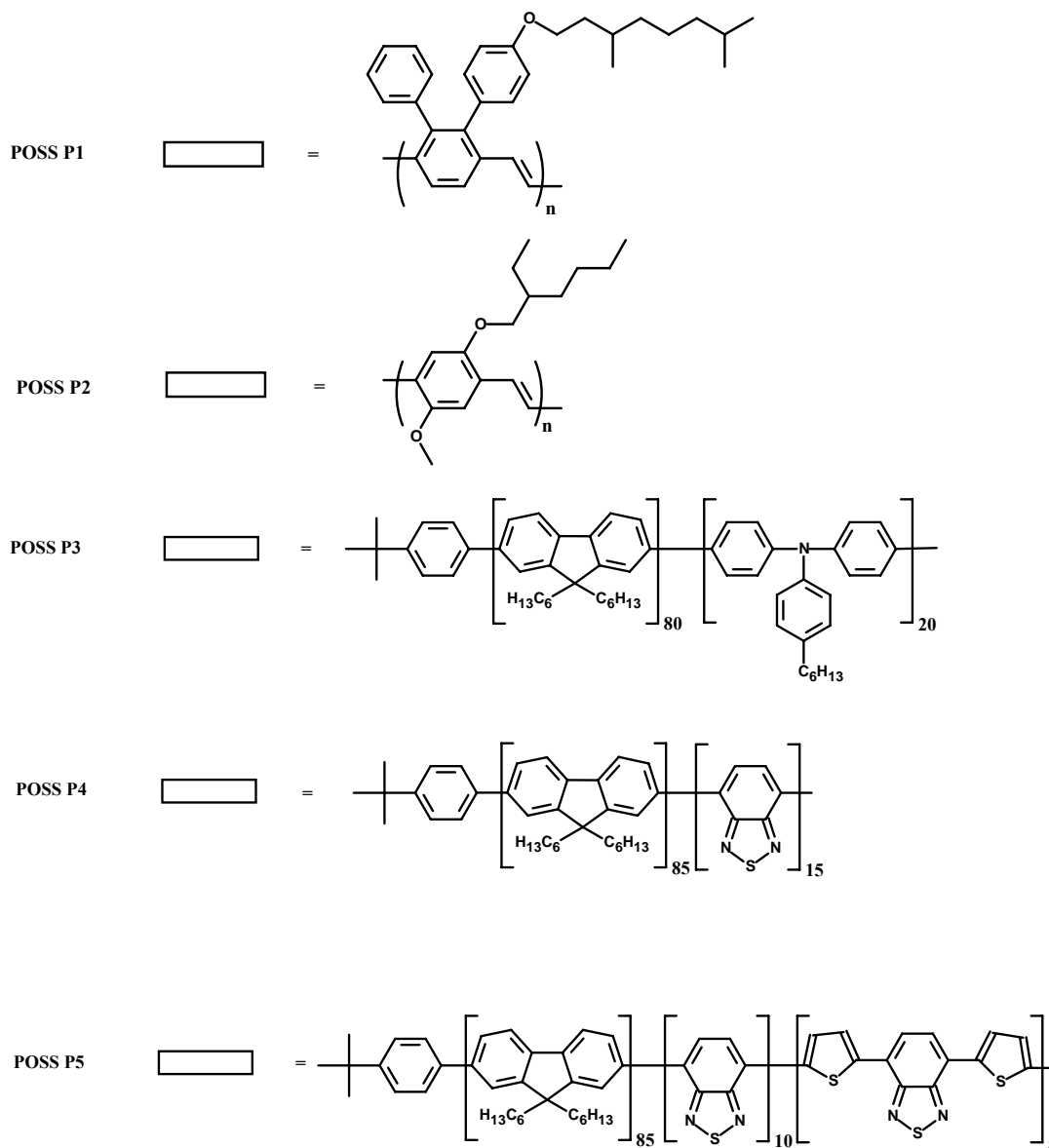
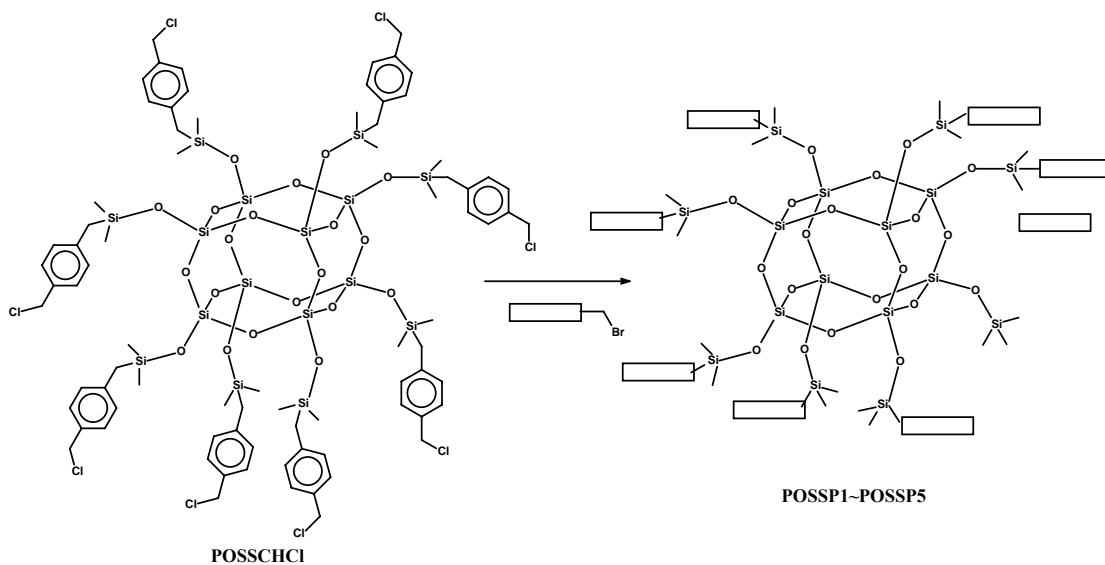
並沒有太大之改變。在 POSSP5 中，其亮度由  $642 \text{ cd/m}^2$  提升至  $1263 \text{ cd/m}^2$ ，而其 EL 放光圖譜中，可觀測到原本之發光分子在高電壓時，其半高寬明顯增加，而 POSSP5 之半高寬仍維持原本之數值。從元件的效果可知，以 POSS 為中心核的星狀結構，在 PPV 系列部份，其亮度及效率皆有所提昇，主要是由於熱穩定性之增加，元件在操作時所產生之 defect 減少，造成電子及電洞結合後，其所產生之 exciton 不易被 defect 所吸收，使得亮度及效率皆有所增加。在 PF 系列部份，無論在藍光，綠光和紅光高分子材料均較優於其直鏈形的高分子材料，主要是導入的 POSS 基團減少了高分子的堆疊，避免 excimers 的形成，並降低了 keto defect 的產生，使元件無論亮度和效率均提升。

表二. POSSP1~POSSP5 之元件表現.

polymer	EL( $\lambda_{\text{max}}$ (nm)) at $V_{\text{turn on}}$	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)( $\text{cd/m}^2$ )	Yield (Max)( $\text{cd/A}$ )	CIE1931(x,y)
POSSP1	504	8	927	1.2	(0.27,0.6)
POSSP2	576	4	1458	0.15	(0.54,0.46)
POSSP3	448	10	1580	0.28	(0.198,0.199)
POSSP4	540	5	3274	1.14	(0.385,0.571)
POSSP5	652	6	1263	0.24	(0.678,0.319)



Scheme 1. Synthesis route of POSS1~POSS3.



Scheme 3. Synthesis route of POSSP3~POSSP5.

## (2)子計畫二 (陳登銘教授)

本研究以兩種方式與發光高分子材料混摻，其一為量子點形成前直接將發光高分子材料溶解於同一反應中，藉由高分子一端硫的孤立電子對與量子點形成化學鍵結，其二為合成量子點後再與發光高分子材料進行混摻。

量子點/發光高分子混合結構是可成功由光致發光(PL)光譜儀來鑑定，以第一種方式所從混摻之複合材料，可由Fig. 3與Fig. 4的溶液光致發光光譜得知。無論是藍光的ZnSe或不同發光波長之CdSe量子點，當分散於溶液中，其PL強度皆與發光高分子PPV(P1)相似，顯示此兩種奈米材料發光強度相當。但本研究發現，將此混成結構直接旋轉塗佈於ITO上烘乾後，量子點之PL發光強度變弱許多，此可能是量子點被氧化所造成，導致以此製程所得有機無機混合薄膜之PL光譜，與所製備成元件之EL光譜皆偵測不到量子點的發光訊號。關於此部分，希望在製備元件設備完全架設好後，能夠在手套箱中完成所有元件之製備，以避免氧化之問題。此外，我們也提高量子點之濃度，以提升量子點/發光高分子薄膜能發光目的。如Fig. 5A實線部份為己烷中之CdSe/ZnSe發光光譜，虛線則為旋轉塗佈方式所得量子點薄膜。因為量子點濃度大幅提升，故尚可偵測到紅位移且強度變低之螢光。而Fig. 5B中實線為P1溶於氯仿之發光波峰，虛線為旋轉塗佈方式所形成之薄膜，可以發現無論此發光高分子材料存在之型態，其放光強度皆不受影響。而Fig. 5C顯示量子點/發光高分子薄膜已經能於PL光譜同時被所偵測到亮度相當，但此量子點之厚度甚過，導致元件無法啟動發亮。故下一階段我們期待能以最佳化之條件調配已研製出有機/無機奈米電激發光元件。

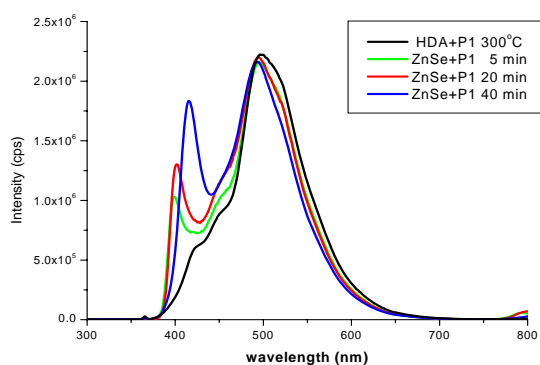


Fig. 3. Solution PL spectra of ZnSe mixed with P1 in chloroform.

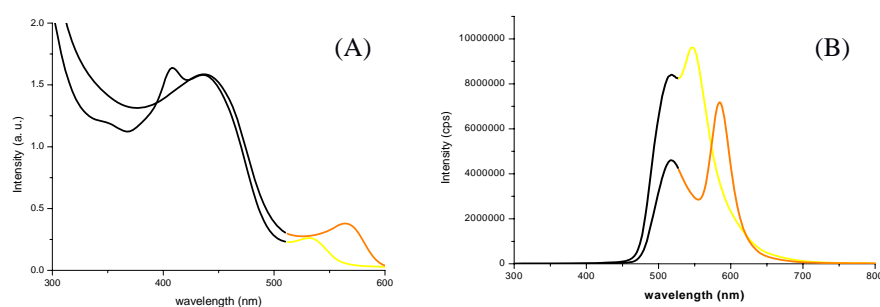


Fig. 4. Absorption (A) and emission spectra (B) of two types of CdSe mixed with P1.



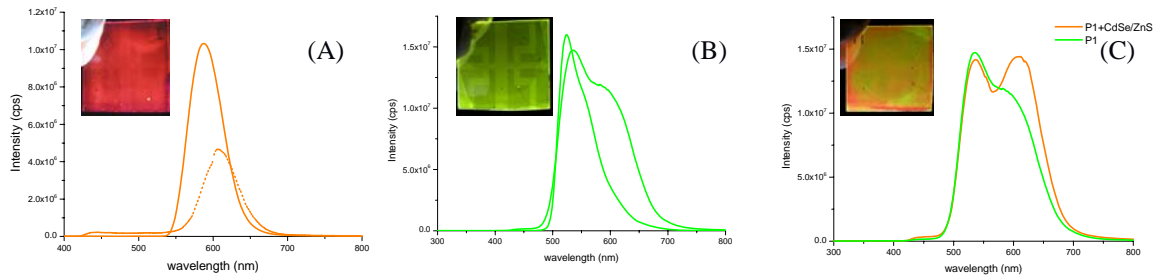


Fig. 5. (A) Emission spectra of CdSe/ZnS in hexane (solid curve) and QDs Film (dash curve). (B) Emission spectra of P1 in Chloroform (solid curve) and P1 Film (dash curve). (C) Emission spectra of P1 Film (green curve) and CdSe/ZnSe mix with P1 film (orange curve).

### (3) 子計畫三 (孟心飛教授)

本實驗室致力於尋找一適當保護層材料，目前發現丙三醇能夠完全阻擋高分子層間的互溶問題。實驗上選擇以 BP105 作為基本的測試，原單層的效益最高到達 1.8 Cd/A，亮度則達 6000 cd/m<sup>2</sup>，接下來我們測試一個雙層藍光元件元件，其發光層總厚度與上述元件相同，但發光層之間的保護層我們選用丙三醇，其元件表現如下：

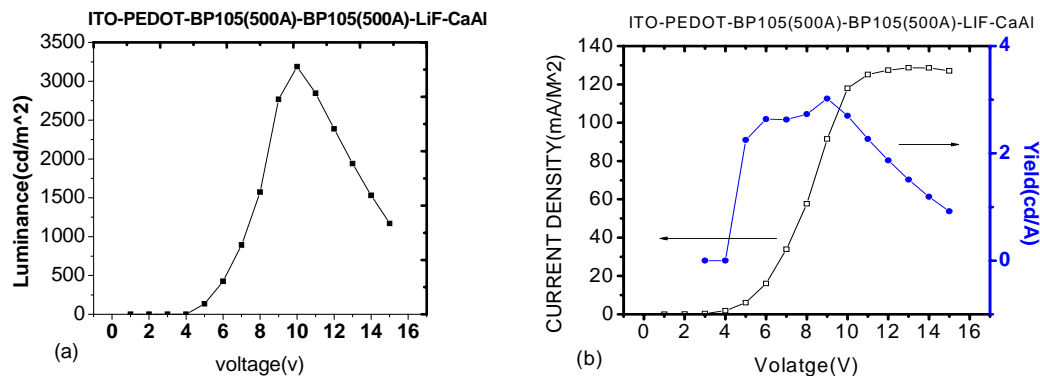
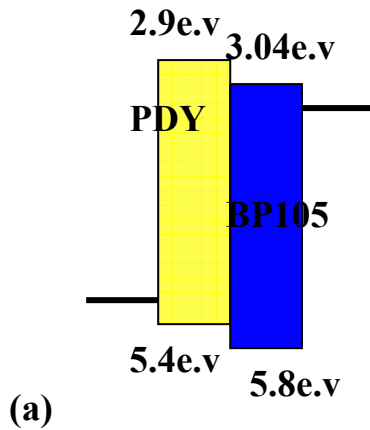


Fig. 6 BP105 雙層藍光元件測試特性(a)L vs V (b)J vs V & Y vs. V

由雙層元件我們可得知在表現上來說，雙層藍光元件的發光效益比單層元件高，在物理上來討論可以判斷出載子由於發光層介面的阻擋效果變大而遭到阻擋，Exciton 的形成數目在發光層介面上變多而增加其效益，但其雙層元件的電流密度明顯下降，我們懷疑由於部分的丙三醇殘留而造成其電阻變大。所以接下來最重要的研究工作將針對於丙三醇的製程條件測試。

我們利用如下圖的元件來測試有關丙三醇的製程條件，其元件設計是由兩個發光層組合而成，靠陰極的發光層為 Covion 的 PDY，靠正極的發光層為 Dow chemical 的 BP105，而由能帶圖上，可以看出 BP105 有阻擋電洞傳輸的效果，可以進而達到電子電洞平衡的效果，我們測試不同的溫度下及不同的加熱時間丙三醇去看此雙層元件的效果：



	Boiling point	Melting point
Glycerol	290°C	17.8°C

Fig. 7 (a)Y/B 雙層能帶結構圖 (b).Glycerol 溶點與沸點

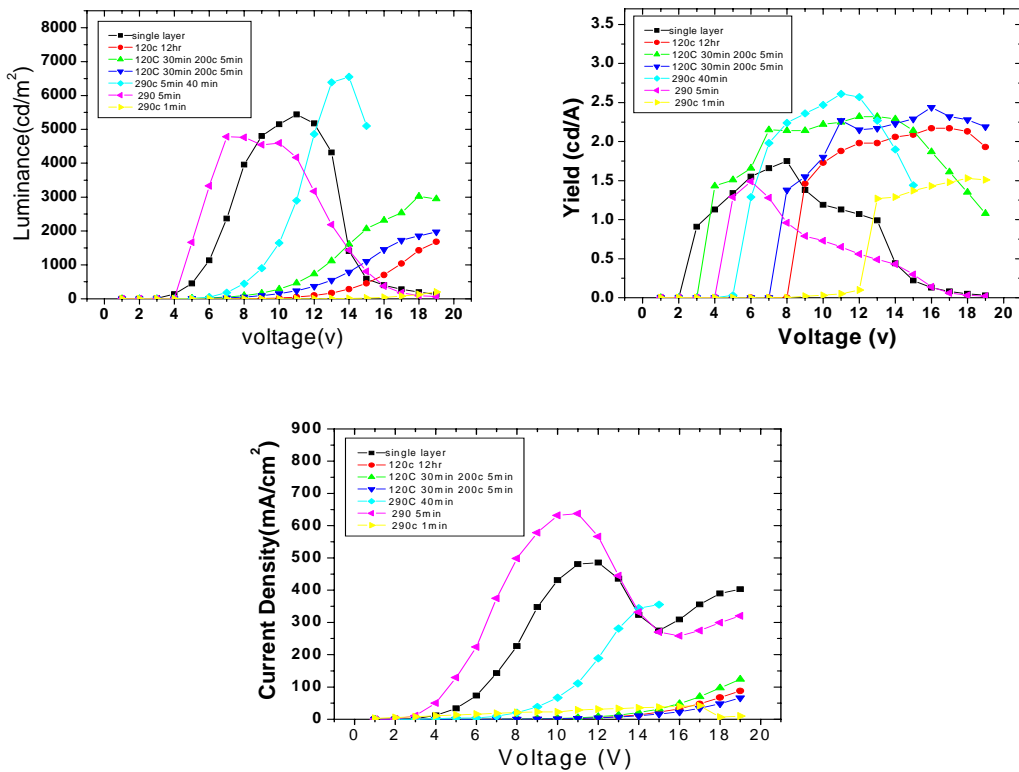


Fig. 8 Pdy/BP105 加熱時間比較(a) L&V (b)Y&V (c)j &V

由以上結果可以發現，多層元件製作後在加熱的條件上，有需要高溫加熱的趨勢，在這次的比較中發現到以 290°C 加熱 40min 時在所有同樣元件中，電流密度明顯提升到與單層 PDY 相同，在效益方面也有所提升，所以可知在此條件下，Glycerol 有明顯被移除，而使介面更為貼合，而使元件的結構更明確。

## 已發表或投稿論文

- [1] M. J. Tsai and H. F. Meng “Electron traps in organic light-emitting diodes” *J. Appl. Phys.* **97**, 1 (2005).
- [2] G. K. Ho, H. F. Meng, S. C. Lin, S. F. Horng, C. S. Hsu, L. C. Chen, and S. M. Chang “Efficient white light emission in conjugated polymer homojunctions” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 20 (2004).
- [3] C. H. Chen and H. F. Meng “Recombination distribution and color tuning of multilayerorganic light-emitting diode” *Appl. Phys. Lett.* **85**, 20 (2005).
- [4] H. W. Liu, I. R. Laskar, C. P. Huang, T. M. Chen<sup>\*</sup>, “Synthesis and applications of luminescent CdSe Quantum Dots for OLEDs”, *Chinese J. Luminescence*, 26(3) (2005).
- [5] K. B. Chen, Y. P. Chang, S. H. Yang, and C. S. Hsu “Novel Dendritic Light-Emitting Materials Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Core” *Thin Solid Films*, submitted.
- [6] K. B. Chen, S. H. Yang, and C. S. Hsu “Nano-structure Enhanced Organic Light Emitting Diodes Based on an Oligo-(*para*-phenylene vinylene) Derivative Containing Gold Nanoparticles”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, submitted.