

# 液晶發光高分子於導電配向層上的自身排列現象

碩士研究生：劉思芳

指導教授：陳方中

國立交通大學 電機學院

## 中文摘要

近年來偏極化高分子發光二極體引起愈來愈多的研究，因為其具有很大的潛力能取代傳統液晶顯示器中的背光模組與線偏極板。為了製作出高偏極化高分子發光二極體，在此論文中，我們是針對各種會影響高分子發光材料排列現象的因素，像是發光高分子濃度、塗佈轉速、溶劑、退火時間以及退火溫度等等，在不同種類螢光高分子發光材料與配向膜材料上，作一系列詳盡的探討與分析。我們發現當螢光高分子濃度低時，其高分子較能有序的排列。而在塗佈轉速上，則隨著螢光高分子的濃度有最佳化的現象。在溶劑方面，因為螢光高分子在不同溶劑中的分子捲曲型態不同，進而會影響排列的情形。另外，在退火時間和退火溫度方面，在低退火溫度時，增加退火時間能有效提升分子排列性。但在高退火溫度下，退火時間的長短則幾乎是與分子排列情形無關。

接著，我們成功的製作出嶄新的導電配向膜。是利用PVA混合PEDOT/PSS Al 4071當配向層，做出能大幅提升偏極化的高分子發光二極體。

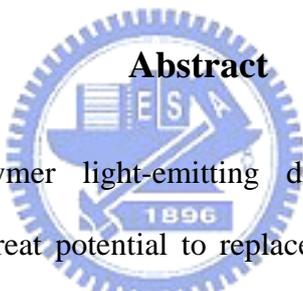
針對2/6型螢光高分子而言，採用機械研磨方式的純PEDOT/PSS Al4071配向層，其偏極化率無法有出色的表現。因此，我們改採用了所提出的配向膜，PVA水溶性材料混於導電高分子PEDOT中作為配向層，其螢光光譜偏極化率 $R_{PL}$ 及其積分比分別為7.11、6.58，相較於純PEDOT可提升7倍之多；而偏極化率 $R_{EL}$ 可高達16.2（在波長為548nm），其積分值也可達16.1，相較於純Al 4071導電配向膜提升了16倍之多。

# Self-organization of Liquid Crystalline Light-Emitting Polymers on Conducting Alignment Layers

**Student : Ssu-Fang Liu**

**Advisor : Dr. Fang-Chung Chen**

National Chiao Tung University

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a central shield with a book and a torch, surrounded by the letters 'NCTU' and the year '1896'. The shield is set against a background of a gear-like border.

## Abstract

Recently, polarized polymer light-emitting diodes (PLEDs) have been studied extensively because of their great potential to replace the backlight module and the linear polarizer of thin-film transistor liquid crystal displays (TFT-LCDs). In order to fabricate highly polarized PLEDs, in this thesis, we firstly focus on the analysis of several factors which affect the arrangement of polyfluorenes, such as the concentration of solutions, spin rates, annealing time, and annealing temperature. It is found that polyfluorenes align more ordered while the concentration of polymer solution is lower. The spin rates should be optimized to achieve the best alignment of polymer chains while using different concentration of solutions. On the other hand, the solvent effect should be considered since it will affect the morphology of polyfluorenes. Moreover, at low annealing temperature, the alignment of polymers will be improved apparently by increasing the annealing time. However, it becomes almost independent at higher annealing temperature.

Then, highly polarized PLEDs adopting a novel conducting alignment layer, consisting of

PEDOT:PSS and PVA, have been successfully accomplished. For PF2/6, a high dichroic ratio can not be obtained while using conventional mechanical-rubbing method and neat PEDOT:PSS (Al 4071) as the alignment layer. After blending PVA with PEDOT:PSS as alignment layer, the maximum dichroic ratio and its integral value in visible region of photoluminescence are 7.11 and 6.58, respectively. In addition, the maximum dichroic ratio and its integral value of electroluminescence (at 548 nm) are 16.2 and 16.1, respectively. They are seven and sixteen times larger than those while using neat PEDOT:PSS as the alignment layer, respectively.



## 誌 謝

時間過得很快，兩年的研究生生活，轉眼間就要結束了。回想這兩年來的點點滴滴，首先，我要感謝的是指導教授陳方中老師，他在這兩年對我在有機高分子領域的知識啟蒙以及邏輯思考的推理與判斷有很大的幫助。而除了專業領域的成長外，其在日常生活的支持和做事態度的教誨，著實使我受益良多，在此致上最深的敬意及謝意。

另外，感謝口試委員孟心飛教授、陳皇銘教授、以及田仲豪教授於口試期間願意撥冗時間細心的審閱，並提供了珍貴的指正與建議，使此論文能更趨完善。

接著，要感謝實驗室黃文奎、莊喬舜、呂志平、葛祖榮學長在實驗及觀念上細心、用心、耐心的帶領及教導，使我面臨問題時，都能順利解決。而同窗文生、惠君、永昇、東賢、和立人的相互照顧與幫忙，因為有你們，讓生活充滿樂趣，讓實驗室總是有著輕鬆且充滿動力的氣氛，謝謝你們。而實驗室可愛且貼心的學弟妹，義凱、志力、紓婷、映平、上傑、浩偉，謝謝你們的幫忙，讓我實驗更加順利且完善。也謝謝一直在身邊陪伴我的好朋友章祐，有你的支持與鼓勵，讓我有更多的動力面對更多的挑戰。

最後，謹將此論文獻給我最愛的父母，感謝他們給我的教養及無虞的生活，讓我能無後顧之憂的順利完成研究所的學業。

謹誌 於

國立交通大學顯示研究所

中華民國九十五年七月

# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
誌謝	.....	iv
目錄	.....	v
表目錄	.....	vii
圖目錄	.....	viii
附表目錄	.....	xii
附圖目錄	.....	xiii
<b>第一章 緒論</b>	.....	<b>1</b>
1-1 前言	.....	1
1-2 有機發光二極體發光原理及結構	.....	4
1-3 製作偏極化 PLED 的技術及方法	.....	6
1-4 研究動機	.....	12
1-5 研究大綱	.....	12
<b>第二章 極化有機發光二極體的元件製作</b>	.....	<b>13</b>
2-1 實驗材料	.....	13
2-1-1 配向層材料(Alignment layer material)	.....	13
2-1-2 發光層材料(Emitting layer material)	.....	14
2-2 實驗流程	.....	16
2-2-1 銦錫氧化(ITO)透明導電薄膜基板的定義圖樣(pattern)	.....	16
2-2-2 銦錫氧化(ITO)透明導電薄膜基板的清洗	.....	17
2-2-3 銦錫氧化透明導電薄膜的表面處理	.....	17

2-2-4	配向層處理以及有機發光薄膜的製程 .....	17
2-2-5	金屬電極之蒸鍍 .....	18
2-3	使用儀器及量測方式 .....	18
2-3-1	使用儀器 .....	18
2-3-2	吸收光譜量測 .....	18
2-3-3	光激發光光譜分析 .....	19
2-3-4	電激發光光譜量測 .....	20
 <b>第三章 結果與討論 .....</b>		<b>21</b>
3-1	螢光高分子材料溶液濃度與塗佈轉速對發光層分子排列現象的影響 .....	22
3-1-1	溶液濃度對發光層偏分子排列現象的影響 .....	22
3-1-2	塗佈轉速對發光層分子排列現象的影響 .....	23
3-2	螢光高分子溶劑的選用對發光層分子排列現象的影響 .....	28
3-2-1	螢光高分子-ADS331BE .....	30
3-2-2	螢光高分子-ADS329BE .....	31
3-2-3	螢光高分子-PFO .....	32
3-3	螢光高分子之退火溫度及時間對發光層分子排列現象的影響 .....	34
3-4	各種配向層對發光層分子排列現象的影響 .....	40
3-4-1	螢光高分子-ADS331BE .....	40
3-4-2	螢光高分子-ADS431BE .....	47
3-4-3	螢光高分子-PFO .....	50
3-5	由原子力顯微鏡(AFM)觀察之表面形貌 .....	53
3-6	偏極化高分子發光二極體 .....	55
 <b>第四章 總結 .....</b>		<b>58</b>
<b>參考文獻 .....</b>		<b>60</b>

## 表 目 錄

表 1-1	各種偏極化有機發光二極體之偏極化率 $R_{EL}$ 、亮度以及效率特性統整表	11
表 2-1	Baytron P 系列的比較	14
表 3-1	偏極化PLED元件之特性及電致激發極化率	56



## 圖目錄

圖 1-1	TFT-LCD 結構	3
圖 1-2	TFT LCD 產業成本結構	3
圖 1-3	有機發光二極體元件結構圖	4
圖 1-4	有機電激發光示意圖	5
圖 1-5	吸收及發光機制	6
圖 1-6	(a)poly(phenoxyphenylimide)(PI)；(b)4,4',4''-tris(1-naphthyl)-N-phenyl-amino-triphenylamine(ST638)	7
圖 1-7	(a)PPV；(b)PFO之化學結構圖	8
圖 1-8	F(MB)10F(EH)2化學結構圖	9
圖 1-9	摩擦轉移技術製程方法示意圖	10
圖 1-10	偏極化 PLED 取代 TFT-LCD 背光源示意圖	12
圖 2-1	導電高分子PEDOT/PSS之化學結構	13
圖 2-2	Baytron P 系列之膠質顆粒大小分佈	14
圖 2-3	Poly vinyl alcohol(PVA)之化學結構	14
圖 2-4	ADS331BE 之化學結構圖	15
圖 2-5	ADS431BE 之化學結構圖	15
圖 2-6	ADS329BE 之化學結構圖	15
圖 2-7	PFO 之化學結構圖	16
圖 2-8	ITO pattern	16
圖 2-9	光激發光譜儀器示意圖	19
圖 3-1	不同螢光高分子(ADS331BE)溶液濃度下所量測的光激發光譜圖。塗佈轉速每分鐘1500轉、退火溫度180°C、退火時間30分鐘	22
圖 3-2	在不同發光層塗佈轉速(rpm)控制下，螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏	

極化率( $R_{PL}$ )，其中(a) 螢光高分子 ADS431BE，溶液濃度為 0.3wt%，其退火溫度 180℃、退火時間 30 分鐘。(b) 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.3wt%，其退火溫度 165℃、退火時間 30 分鐘 .....	24
圖 3-3 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.7wt%時，針對不同發光層塗佈轉速(rpm)控制下，螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )。其中退火溫度 180℃、退火時間 30 分鐘 .....	26
圖 3-4 為螢光高分子 ADS331BE，在不同塗佈轉速下的光激發發光光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.7wt%，研磨強度為 60.73mm，退火溫度及時間分別為 180℃、30 分鐘...	27
圖 3-5 高分子能階與溶劑極性關係圖(a)當分子於激發態具有較基態強的極性時(b)基態分子之極性較激發態分子強時 .....	29
圖 3-6 各種使用溶劑，溶劑結構以及沸點統整表 .....	29
圖 3-7 螢光高分子 ADS331BE 溶於不同溶劑下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )。其中溶液濃度皆為 0.2wt%，塗佈轉速每分鐘 1200 轉，退火溫度及溫度分別為 160℃、30 分鐘 .....	30
圖 3-8 為螢光高分子溶於不同溶劑下的吸收光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.2 wt%，研磨強度為 47.24mm，退火溫度及時間分別為 160℃、30 分鐘 .....	31
圖 3-9 螢光高分子 ADS329BE 溶於不同溶劑下，其吸收以及螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率。其中溶液濃度皆為 0.2wt%，塗佈轉速每分鐘 1200 轉，退火溫度及溫度分別為 180℃、30 分鐘 .....	32
圖 3-10 螢光高分子 PFO 溶於不同溶劑下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )。其中溶液濃度皆為 0.2wt%，塗佈轉速每分鐘 1200 轉，退火溫度及溫度分別為 180℃、30 分鐘 .....	33
圖 3-11 為螢光高分子溶於不同溶劑下的光激發發光光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.2	

wt%，研磨強度為 47.24mm，退火溫度及時間分別為 180°C、30 分鐘	34
圖 3-12 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 85°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	35
圖 3-13 螢光高分子 ADS331BE，在不同退火時間下之螢光高分子發光光譜圖	36
圖 3-14 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 125°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	36
圖 3-15 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 165°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	37
圖 3-16 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 185°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	38
圖 3-17 螢光高分子 ADS331BE，在不同退火溫度下光激發發光光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.3 wt%，研磨強度為 56.23mm，退火時間為 30 分鐘	39
圖 3-18 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.3wt%，改變 CH8000 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	41
圖 3-19 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 1wt%，改變 4071 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	42
圖 3-20 螢光高分子 ADS331BE，在不同配向層 PVA 濃度下之光激發發光光譜圖。其中發光層溶液濃度為 1wt%，研磨強度為 60.73mm，退火溫度為 160°C，退火時間為 30 分鐘	43
圖 3-21 利用 PVA 配向不同濃度之螢光高分子 ADS331BE，(a)溶液濃度分別為 0.3wt%、1wt% 下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )；(b)不同高分子溶液濃度下之光激發發光光譜圖。其中研磨強度為 78.73mm	45
圖 3-22 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.7wt%，改變 4083 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	46
圖 3-23 螢光高分子 ADS431BE，溶液濃度為 0.3wt%，改變 CH8000 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	47

圖 3-24 螢光高分子 ADS431BE，溶液濃度為 1wt%，改變 4071 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	48
圖 3-25 螢光高分子 ADS431BE，在不同配向層 PVA 濃度下之光激發發光光譜圖。其中發光層溶液濃度為 1wt%，研磨強度為 60.73mm，退火溫度為 160°C，退火時間為 30 分鐘	49
圖 3-26 螢光高分子 PFO，溶液濃度為 0.3wt%，改變 CH8000 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	50
圖 3-27 螢光高分子 PFO，溶液濃度為 1wt%，改變 4071 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率( $R_{PL}$ )	52
圖 3-28 為 PI 經機械研磨後之表面形貌	53
圖 3-29 為配向層未經機械研磨之表面形貌，其中(a)為 CH8000；(b)為 CH8000 摻入 1.54wt%之 PVA 材料	53
圖 3-30 為配向層未經機械研磨之表面形貌，其中(a)PVA；(b)Al 4071；(c)Al 4071 摻入 3wt%之 PVA 材料	54
圖 3-31 為螢光高分子 ADS331BE 之吸收以及光激發發光光譜圖。其中配向膜利用 Al 4071 混合濃度 5wt%之 PVA，高分子溶液濃度為 1wt%，塗佈轉速為 1500rpm，其退火溫度以及時間分別為 160°C、30 分鐘	55
圖 3-32 為螢光高分子 ADS331BE 之電致激發發光光譜圖	57
圖 3-33 偏極化 PLED 元件電流密度-電壓-亮度之關係圖。其中配向膜是利用 Al 4071 混合濃度 5wt%之 PVA	57

## 附表目錄

附表一	螢光高分子 ADS431BE，改變其退火時間、退火溫度之光激發光譜偏極化率一覽表 .....	68
附表二	螢光高分子 ADS331BE，利用 CH8000 混合不同濃度之 PVA 當配向層，其光激發光譜極化率一覽表 .....	69
附表三	螢光高分子 ADS331BE，利用 4071 混合不同濃度之 PVA 當配向層，其吸收以及光激發光譜極化率一覽表 .....	70
附表四	螢光高分子 ADS331BE，利用 4083 混合不同濃度之 PVA 當配向層，其吸收以及光激發光譜極化率一覽表 .....	71
附表五	螢光高分子 ADS431BE，利用 CH8000 混合不同濃度之 PVA 當配向層，其光激發光譜極化率一覽表 .....	72
附表六	螢光高分子 ADS431BE，利用 4071 混合不同濃度之 PVA 當配向層，其吸收以及光激發光譜極化率一覽表 .....	73
附表七	螢光高分子 PFO，利用 CH8000 混合不同濃度之 PVA 當配向層，其光激發光譜極化率一覽表 .....	74
附表八	螢光高分子 PFO，利用 4071 混合不同濃度之 PVA 當配向層，其吸收以及光激發光譜極化率一覽表 .....	75



## 附圖目錄

附圖一	ADS331BE 的熱量特性(Calorimetric characterization)	64
附圖二	ADS431BE 的熱量特性(Calorimetric characterization)	65
附圖三	ADS329BE 的熱量特性(Calorimetric characterization)	66
附圖四	PFO 的熱量特性(Calorimetric characterization)	67

