

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

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2119-M-009-001-

執行期間：94年8月1日至95年12月1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

第一部分：共軛高分子發光二極體

摘要

高分子有機發光二極體(PLED)在多層結構上的改善為目前研究主流，配合小分子的多層設計，在陽極上為電洞傳輸層，其上為發光層，再其上為電子傳輸層，但因為小分子發光二極體的製作方式以蒸鍍為主，而高分子發光二極體為全溶液製程，在多層結構上會有互溶的效應，導致各層結構上失去功能，使其效益降低，故在我們實驗上會在電洞傳輸層與發光層間加上一緩衝層，其使用的材料為丙二醇(1,2-propylene glycol)，此結果發表在 Appl. Phys. Lett. 【Reference 1】，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。利用此高效率之藍光，我們亦做出效率達 4.2cd/A，亮度達 20000 cd/m² 之高效率白光元件。我們在結構上已作了雙層改善，但有機發光材料怕水氧的特性還是影響元件效益表現，故此次研究我們在水氧的控制上使用不同的製程條件，分別是空氣中製程與手套箱製程來改善元件效益，並製作單極元件(electron only devices)來證明有機發光材料的電子遷移率(mobility)受到氧氣的影響極為劇烈。

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。但因共軛高分子發光材料本身為有機物，對水汽與氧氣極為敏感，此也造成發光二極體本身效益降低，生命期大幅下降的主因，故在此次研究內容上，我們把製程條件分為全手套箱製程與空氣中製程；空氣中製程為清洗過程與電洞注入層(PEDOT:PSS)的製程、發光層的成膜皆在空氣中進行，而陰極的蒸鍍金屬則是在真空($\sim 10^{-7}$ torr)中製作；另一手套箱製程，除了電洞注入層是在空氣中成膜外，發光層的成膜與後續的金屬蒸鍍則是在手套箱中進行，此次實驗的發光層材料為藍光材料，PFO (poly(9,9-dioctyl-fluorene))，其結果在效益的表現如圖一所示。

圖一中我們先討論單層結構在不同環境下製程的元件，手套箱中的水氧值皆小於 1 ppm，其陰極條件皆為 CsF 和 Al，可以看出其最高效益略有增加，約由 0.9 cd/A 增加至 1.3 cd/A；而在雙層結構中，我們在

PEDOT 與發光層間多加一層電洞傳輸層，此在不同環境中影響更為劇烈，最高效益值由 1.5 cd/A，增加至 2.4 cd/A。圖二為亮度對電壓在不同水氧環境下作圖，同樣可觀察出在單層結構下，手套箱製程中的亮度比在空氣中製程的亮度要高，雖然在雙層結構下的表現並不明顯，但仍可顯示其水氧對高分子材料的損壞性影響。

我們進一步對不同製程條件下的效益值做其討論，關於影響效益的條件雖然不少，但在本實驗當中，因採用的發光材料皆為有機物，其電洞遷移率大於電子遷移率，而在電子的傳輸上，較會因本身的高分子結構上有缺陷或是受到氧氣的吸附而降低其電子的移動能力，此會導致電子遷移率的下降使得電洞與電子的遷移率差異增大而使效益下降，而電子遷移率的實驗我們採用單電子電極元件量測電子電流，因為陰極的材料為 Ca 和 Al，而 Ca 的功函數為 2.9，PFO 的 EA 為 3.0，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

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

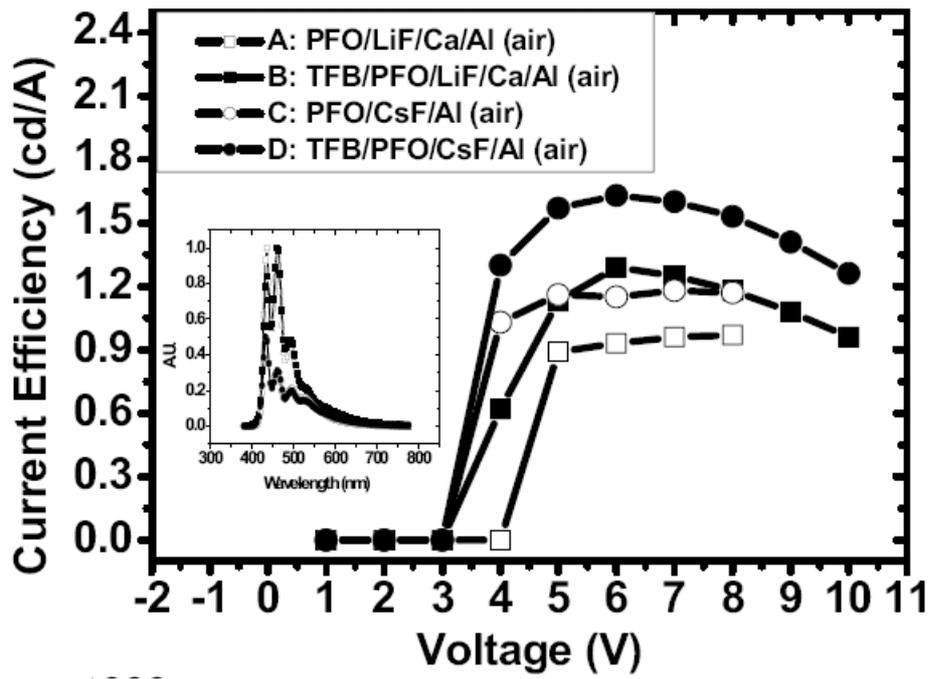
J 為電流密度， ϵ_0 為真空中介電常數； ϵ_r 為高分子係數， μ 為遷移率，V 為偏壓，L 為膜厚。在陽極部分的金屬為銀，此可以在接面處擋住電洞，形成單電子電極元件。

圖三為電子電流密度與不同偏壓的關係，圖中清楚的顯現在手套箱中的電子電流密度高於空氣中約十倍，顯示電子遷移率在空氣中受到氧氣的影響而降低，此亦直接影響了元件的效益表現。

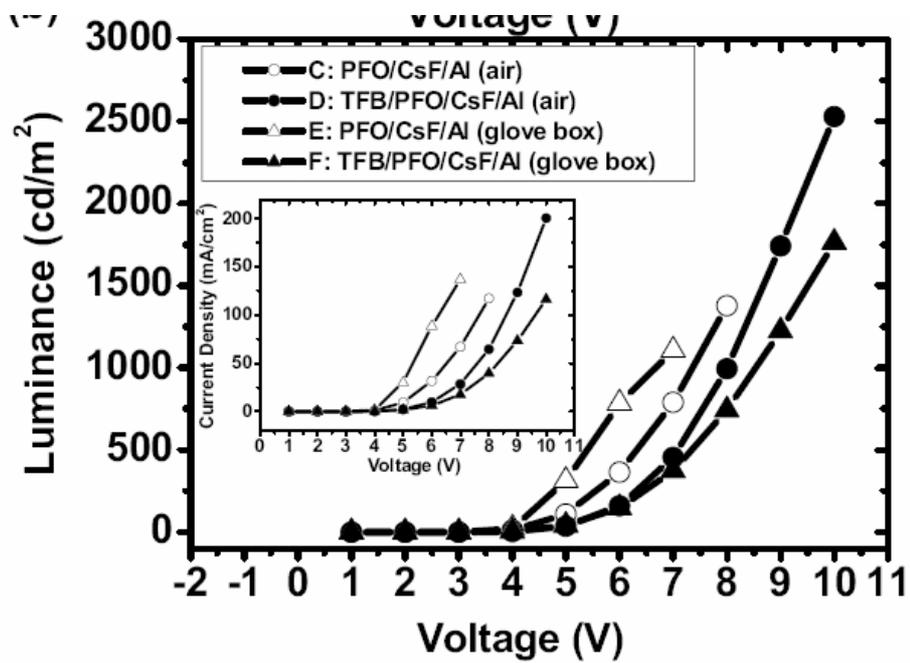
結論

我們比較了不同的製程條件對元件效益的影響，並由電子電流的觀察，進一步得知在空氣中的水氧會對高分子造成破壞，導致元件效益的降低，另一方面，在手套箱中的水氧值得到精確的調控，故電子遷移率較高，所得到的元件效益亦相對較高，此結果我們已發表在 Joun. Appl. Phys. 【Reference 2】。

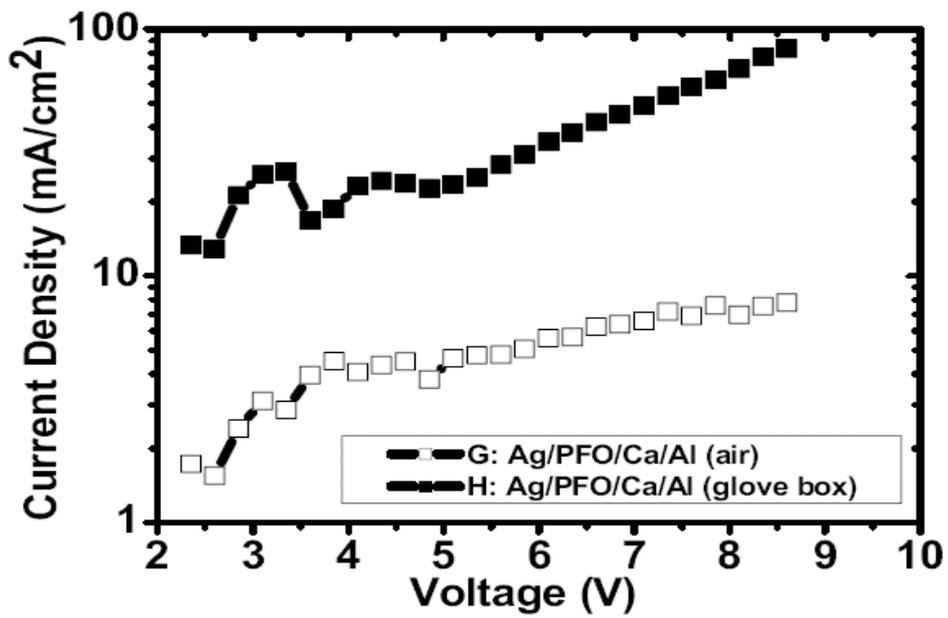
圖一 PFO 的單層、雙層結構與空氣、手套箱不同製程的效益比較，插圖為其光譜。



圖二 PFO 的單層、雙層結構與空氣、手套箱不同製程的亮度比較，插圖為其電流密度對電壓關係。



圖三 電子電流對電壓的關係，其結構為 Ag_PFO_Ca_Al，在空氣與手套箱中的比較。



第二部分：共軛高分子二極體的注入與傳輸

摘要：

高能障的接面在有機半導體元件中是常見的，不管在共軛高分子發光二極體、垂直式整合電晶體或是有機太陽能電池，此由多層定義的三明治結構，在陽極、主動層與陰極間的接面是非常重要的，此往往影響著元件的電特性與效益表現，而在發光二極體元件結構設計中，我們通常希望接面處是一歐姆接觸，此在低能隙的材料(如黃、紅光)是較無問題的，但在高能隙的材料(如藍光)則會有能障的問題，在此研究中，我們選用 PFO (poly(9,9-dioctyl-fluorene)) 為主動層材料，其 EA 為 3.0 eV，IP 為 5.8 eV，而陽極所使用的導電高分子為 PEDOT:PSS，其功函數為 5.0 eV，故在陽極處會有一 0.8 eV 的能障存在，陰極所蒸鍍的金屬材料為 Ca，功函數是 2.9 eV，此接面為一歐姆接觸，除了單極元件的實驗與理論的模擬外，我們亦研究了雙電極的實驗與模擬，並且可以得到一合理的模擬曲線。

報告內容

此次研究內容分為三種不同的元件，並使用理論模擬與實驗所得電流做配合，三種元件設計分為(1)單電子電流元件：使用功函數較低的金屬(如銀)，擋住電洞的注入，而陰極使用 Ca 與 Al，此接面為歐姆接觸，電子可由陰極直接注入到主動層，此種元件量測出的電流為電子電流。(2)單電洞電流元件：使用功函數較高的金屬(如鋁)，來擋住電子的注入，而陽極則使用 PEDOT:PSS，此種元件所量測到的電流為電洞電流。(3)雙極元件：此為標準 LED 的三明治結構，陰極所採用材料為鈣和鋁，陽極所使用的材料為 PEDOT:PSS，而量測所得電流為元件電流。綜合以上三種不同的元件製程與量測所得電流，以理論得到一最佳的模擬。

圖一為電洞電流對電壓關係圖，如前所述，陽極與 PFO 間有一 0.8 eV 的能障，其電洞傳輸方式為跳躍式(hopping)，圖中圓點為實驗所得，實線與虛線為非跳躍式傳輸的電洞電流，分別是 0.8 eV 與 0.6 eV 的能障，可以看出其模擬的曲線並不一致，而在有跳躍式電流的模擬下(方塊)，高電壓下的模擬非常一致，但在低電壓下卻有些出入，顯示出在低電場下有某些效應影響電流表現，我們在文獻上做些研究，發現在低電場下的電流主要是由背景雜質的電性表現，此一模擬曲線近乎與實驗相同，但在低電場處仍舊有不符合的情形，後來我們發現，在成膜的情形並非

全部理想，而會有部分的不均勻，使得電極有突起或是如導線般的深淺不一影響主動層，此電流表現我們稱為 filament，如圖中所示的星號曲線，在此 filaments 的電流表現下，實驗與模擬非常一致。

圖二為單電子電極元件(Ag_PFO_Ca_Al)所量測到的電子電流(圓點)，我們可以看出，在加入背景參雜的電流模擬，高電壓處的實驗理論比對非常吻合，但在低電壓下，電流密度卻可以差到 10^8 等級，顯示背景參雜電流在低電壓下非常微小的，此比對起實驗結果，實驗所得電流在低電壓下依舊很大，顯示有另一機制煮到低電壓下電流，因此我們再將模擬處加入一 filament 參數，亦即金屬電極所造成的蒸鍍不均勻，影響主動層的電流表現，故在低電壓下會有一不小的電流。

圖三為電子電流密度在不同溫度下對偏壓的關係，我們可以看出在溫度改變由 38 K 至 300 K 的巨幅變化，電子電流表現卻無太大改變，此可能是因為電子遷移率對溫度的關係變化並不大，故所造成的電流不會隨溫度變化。

圖四為雙電極元件的電流對電壓圖，其結構為 PEDOT:PSS_PFO_Ca_Al，亦即傳統的 LED 三明治結構，圓點所示為實驗上電流量測圖，以傳統的模擬無法配合的很好，後來在模擬的參數中加入一缺陷參數，此缺陷參數指在靠近陽極(PEDOT:PSS)處會有一電子缺陷存在，此電子缺陷會在此累積，進而增大電洞的注入，故在低電壓下，因為陰極處為歐姆接觸，電子的注入並無能障，我們會看到電子的注入與累積，但陽極處有一約 0.8 eV 的能障存在，故電洞的注入會較不容易，但因電子缺陷的影響，在陽極所注入的電洞會因其靜電吸引力而大幅增加，故電洞的電流密度會大幅增加，此為加入一電子缺陷參數所得到配合很好的雙極電流。

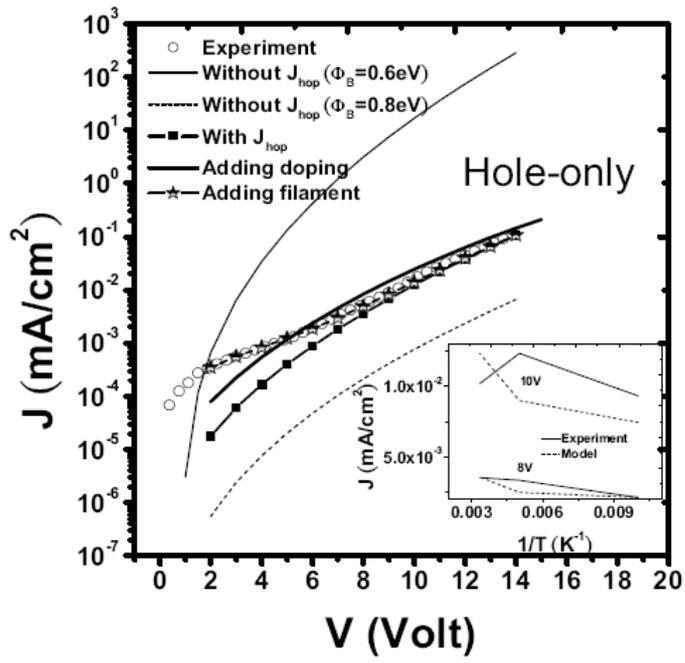
圖五為光激發吸收光譜 (Electroluminescence-absorption spectrum, ELA spectrum)，實驗方法為電致發光二極體元件，在不同操作偏壓下，觀測電子與電洞單極子吸收的情形，由圖五可看出，在 1.95 eV 為電洞單極子吸收，在 2.1 eV 則為電子單極子吸收，此在室溫下訊號極弱，故在低溫 (100 K) 下進行量測。我們分別將電子單極子的吸收峰與電洞單極子的吸收峰對電壓的關係畫在圖六，隨著電壓的變化，可以清楚的看出，在 8 V 後，電洞的電流密度大於電子的電流密度，而且有快速增加的趨勢，其增加速度比電子要高，請注意，此電壓雖為 8 V，但因是在低溫下量測，故相對起室溫仍是在較低的驅動電壓，此一關係亦證明我們理論上的模擬假設，在低電壓下電子的注入，並在陽極處有一電子缺陷，導致電洞因靜電吸引的大幅增加。此結果已被 Appl. Phys. Lett.

【Reference 3】所接受。

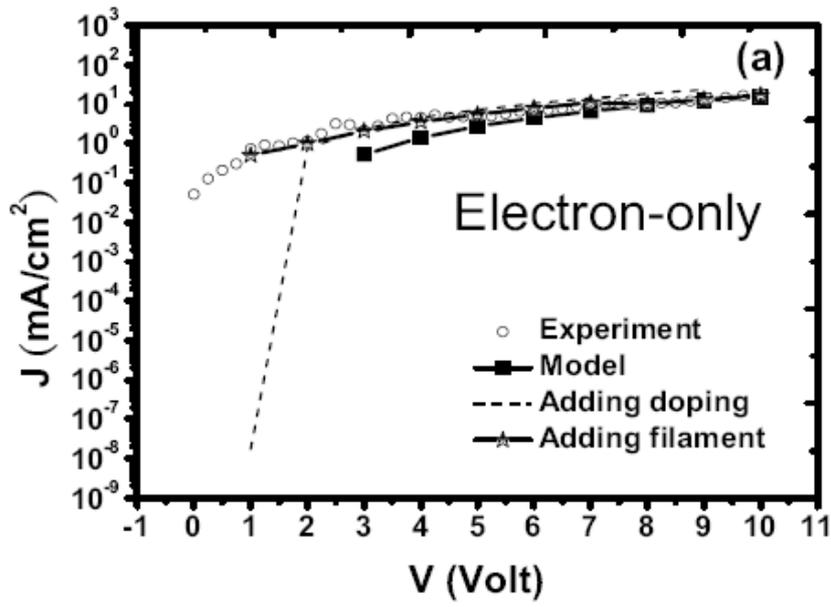
結論

我們成功的量測出單電子電極電流、單電洞電極電流與雙極電流，並在理論的模擬下，單電極以 filament 的參數加以模擬，可完全符合實驗所得；而雙極則另添加了電子缺陷參數，亦可完全符合實驗；另外，在 ELA 光譜量測上，我們可以清楚的在低溫下觀察到電子單極子與電洞單極子的吸收，並由其吸收峰的變化，得知與我們理論模擬互相契合，此亦是在接面處高能障的模擬與實驗所得的新結果。

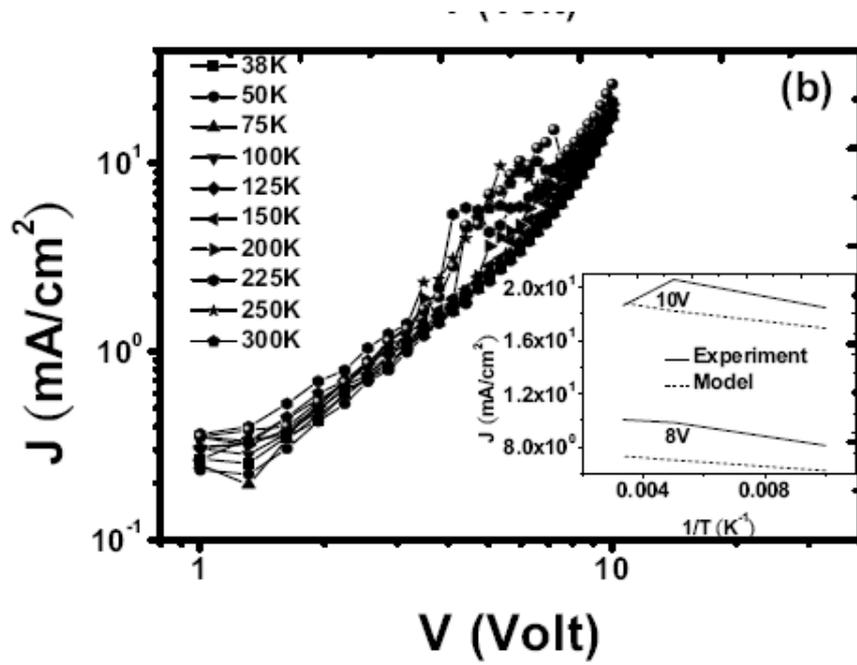
圖一 單電洞電極元件，結構為 PEDOT_PFO_A1，其電洞電流對電壓關係圖。



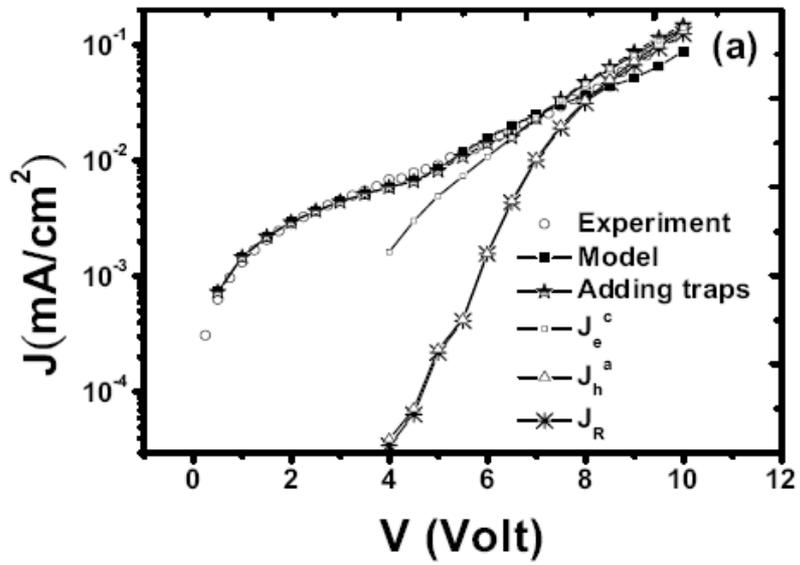
圖二 單電子電極元件，結構為 Ag_PFO_Ca_Al，其電子電流對電壓關係圖。



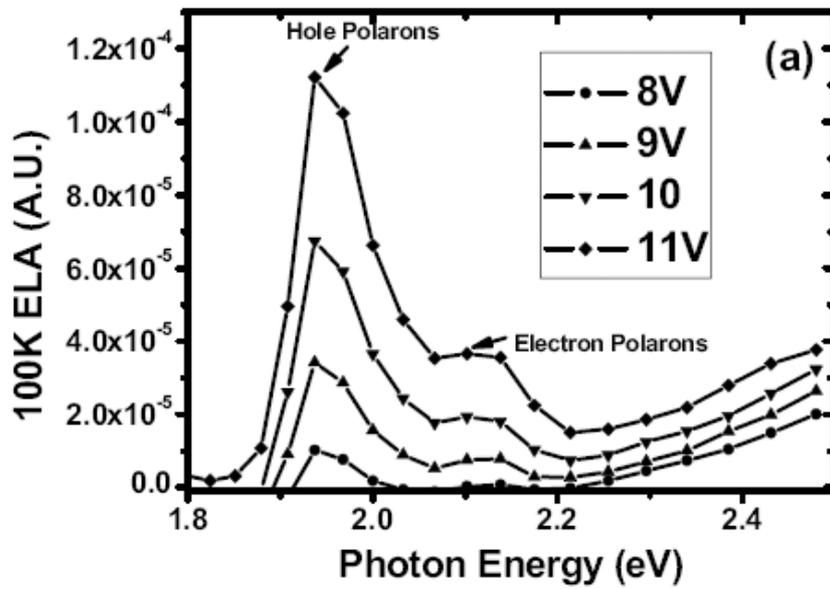
圖三 單電子電極元件，其結構為 Ag_PFO_Ca_Al，電子電流對電壓在不同溫度下之關係圖。



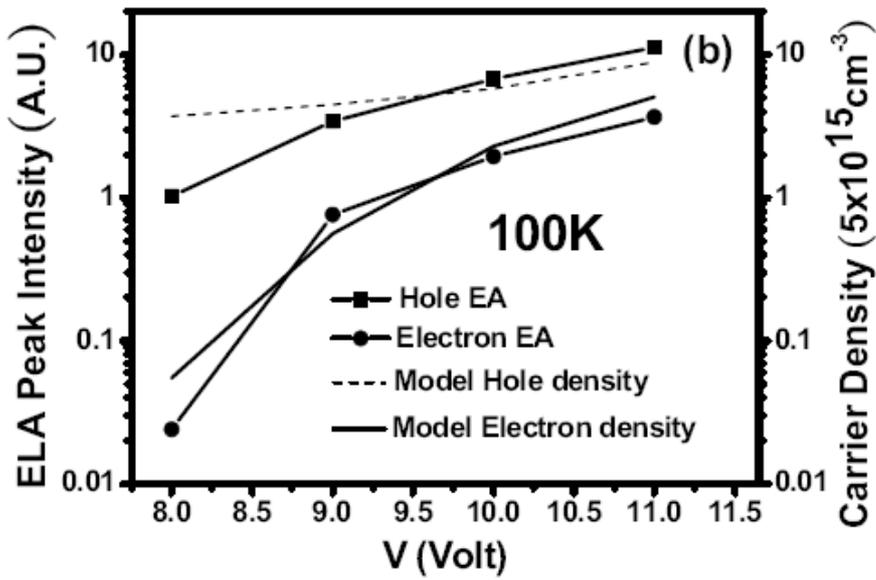
圖四 雙電極元件，其結構為 PEDOT_PFO_Ca_Al，電流對電壓關係圖。



圖五 Electroluminescence absorption (ELA) spectrum，溫度 100K 下不同電壓的電洞單極子與電子單極子的吸收。



圖六 ELA 光譜分別取電子單極子吸收與電洞單極子的吸收峰在溫度 100 K 下，其吸收峰對電壓的關係。



Reference

【Reference 1】

General method to solution-process multilayer polymer light-emitting diodes, Shin-Rong Tseng, Shi-Chang Lin, Hsin-Fei Meng*, Hua-Hsien Liao, Chi-Hung Ye, Huan-Chung Lai, Sheng-Fu Horng, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163501 (2006)

【Reference 2】

High-efficiency Blue Multilayer Polymer Light-emitting Diode Based on Poly(9,9-dioctylfluorene), Shin-Rong Tseng, Shiuan-Yi Li, Hsin-Fei Meng, Yi-Hsiang Yu, Chia-Ming Yang, Hua-Hsien Liao, Sheng-Fu Horng, and Chian-Shu Hsu, *J. Appl. Phys.* **101**, 084510 (2007)

【Reference 3】

Current injection and transport in polyfluorene, Chieh-Kai Yang, Chia-Ming Yang, Hua-Hsien Liao, Sheng-Fu Horng and Hsin-Fei Meng*, *Appl. Phys. Lett.*, to be published.