

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 共軛高分子三重態與相關現象之研究(1/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC94-2112-M-009-028-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：國立交通大學光電工程學系(所)

計畫主持人：陳方中

計畫參與人員：王文生、甘惠君、劉思芳、丁浩偉、簡上傑

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 95 年 5 月 29 日

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

共軛高分子微結構與介面之激子與極化子-共軛高分子三重  
態與相關現象之研究(1/3)

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2112-M-009-028-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

計畫主持人：陳方中

共同主持人：

計畫參與人員：王文生、甘惠君、劉思芳、丁浩偉、簡上傑

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：交通大學光電工程學系與顯示科技研究所

中華民國九十五年五月二十九日

## 中文摘要

(關鍵詞：三重態、磷光、偏極化、二色比)

我們已完成一套可量測磷光生命期的裝置。銨錯合物的被聚芴高分子消滅的現象已被 Stern-Volmer 方法研究，因為銨錯合物的三重態能量大於聚芴高分子的三重態，所以銨錯合物的磷光會被高分子消滅。此外，具綠色磷光的高效率高分子發光二極體也被發展出來。

此外，我們也成功的利用高分子混合 PEDOT/PSS 當配向層做出提升偏極化的高分子發光二極體。對聚芴高分子而言，採用機械研磨方式的 PEDOT/PSS 配向層，其二色比無法有出色的表現。所以我們利用了高分子混於 PEDOT 中作為配向層，其二色比(光激發)可高達 17.5(在波長為 461nm)，相較於只用 PEDOT 可提升 14 倍之多；而二色比(電激發)可高達 19.6(在波長為 436nm)，為純 PEDOT 的 19 倍。

## 英文摘要

(Key words : triplet, phosphorescence, polarized, dichroic ratio)

One setup for measurement of triplet lifetime has been developed. A Stern-Volmer quenching experiment was carried out, in which the quenching of the Ir complex emission by polyfluorenes was studied as a function of polymer concentration. It was found that the phosphorescence of an Ir-complex was quenched by the polyfluorene solution because the triplet energy of the Ir dopant is greater than that of PF. In addition, high efficiency of green PLEDs with phosphorescence has also been demonstrated.

We also successfully use polymer blended with PEDOT/PSS as the alignment layer to fabricate polarized polymer light emitting diodes. The dichroic ratio can be enhanced effectively by this new method. For polyfluorene derivatives, high dichroic ratio cannot be achieved by the conventional mechanical-rubbing method on PEDOT/PSS. After blending polymer with PEDOT/PSS, polarized PLEDs with higher dichroic ratio can be made. The maximum dichroic ratio of photoluminescence (at 461nm) and of electroluminescence (at 436nm) are 17.5 and 19.6, respectively. They are fourteen and nineteen times larger than that while using PEDOT/PSS solely as the alignment layer, respectively.

## 一、前言與研究目的

從 1998 年起, Forrest 教授(普林斯敦大學, Princeton University)及 Thompson 教授 (南加州大學, University of Southern California)所領導的研究團隊首先發表了以摻雜(dope)磷光分子於 OLED 主體(host)材料的有機電激磷光元件後, 磷光 OLED 就引起了舉世的注目。而磷光 OLED 達成高效率的重點之一就是主體材料與摻雜(dope)磷光分子間的能量轉移的效率一定要高。

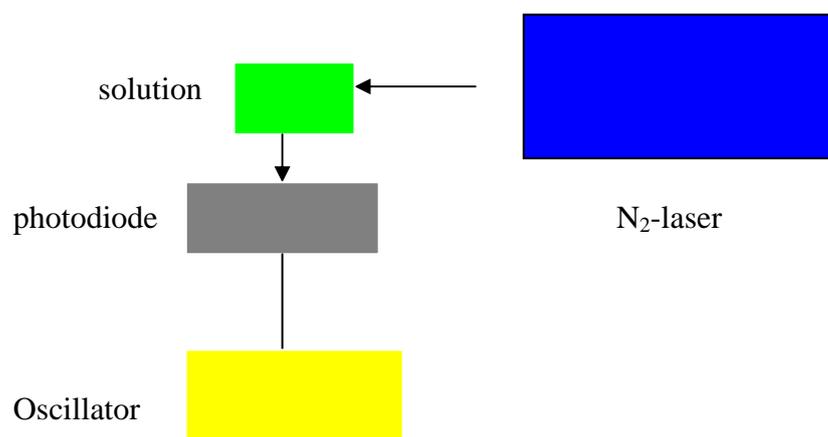
相對於小分子磷光 OLED 的發展迅速, 相關的顯示器技術也蓬勃發展, 高分子磷光發光二極體(Polymer light-emitting diodes, PLEDs)的量子效率確跟不上小分子型的 OLED 之發展。同時, 我們今日回過頭來看, 也可發現高分子有關磷光元件方面的基礎研究與小分子比較起來仍為不足, 所以研究高分子與磷光分子之間的作用, 無論是在基礎研究或應用層面上的重要性是無庸置疑的。因此, 本計劃重點在於發展高效率的高分子發光二極體, 並對磷光 PLED 的能量轉移過程做進一步深入的探討。

本計劃執行至今, 我們已建立了一套磷光分子的生命期量測裝置, 並對能量轉移現象有進一步的了解, 我們也在 PLED 的元件製作上有初步的成果, 此外我們也發展出具導電性的配向膜, 可以用來製作具偏極光之 PLED。這些成果將分別於此報告中詳述。

## 二、研究方式

### 磷光分子的生命期量測

圖一為生命期量測裝置的示意圖。其中包含了氮氣雷射的激發光源, 我們利用 445nm 的染料來選擇性激發磷光分子, 快速的矽光二極體(Thorlabs DET 110 high speed photodiode)為偵測器, 最後再接上 Tektronix TDS3034B 示波器來記錄樣品的光發射衰減(decay curve)。



圖一、生命期量測裝置示意圖。

溶液的配置都在手套箱進行, 且氧氣的濃度在均維持在 1ppm 以下, 以防止氧氣對磷光分子的生命期干擾, 而以 toluene 為溶劑。我們首先配置磷光分子  $[\text{Ir}(\text{mppy})_3]$  (圖二) 溶液, 之後改變不同高分子 PF2/6am4 (圖二) 的濃度, 觀察磷光分子發射衰減的變化。

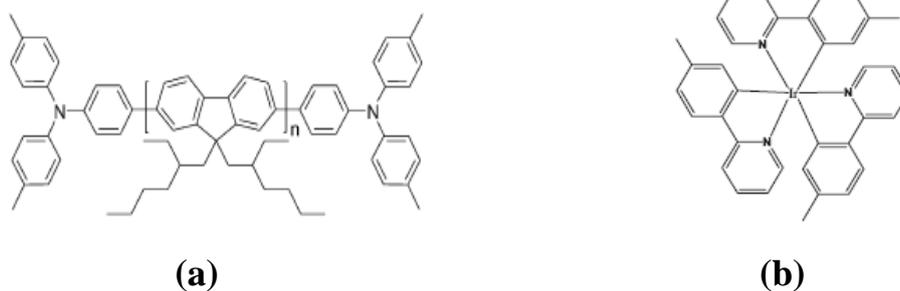
我們同時還量測溶液的黏度, 藉以觀察擴散作用對能量轉移的影響。黏度計為

Brookfield LVDV-III，轉針為 CP-42 號針。量測黏度時將溫度控制在 21.3°C，因為這溫度與我們量測溶液激發放光時的環境同溫度。

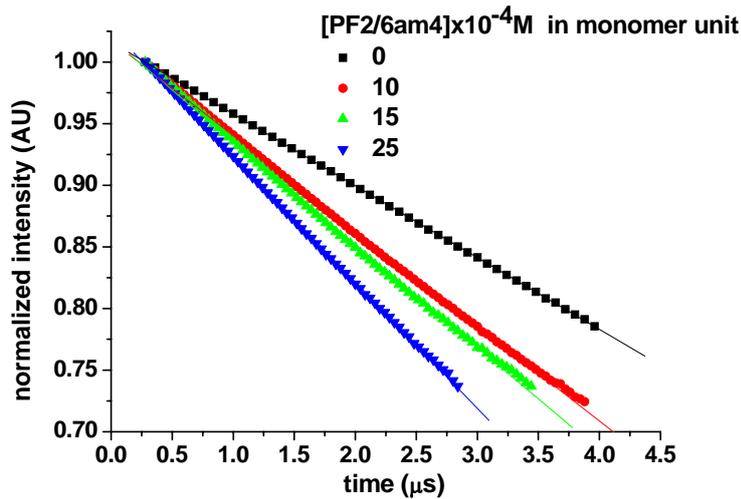
### 高分子發光二極體的製作

首先將 3,4-polyethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) 以旋轉塗佈的方式於清洗乾淨的 ITO 玻璃基板上，在烤乾之後，以 toluene 為溶劑，以旋轉塗佈的方式沉積主體高分子材料與磷光分子摻雜混合的薄膜，之後將基板移入熱蒸鍍機中蒸鍍金屬，即完成元件的製作。元件以 Keithley 2400 量測元件電流-電壓特性，光強則以 Spectra PR-650 或經校正的矽光二極體量測。

在偏極化之 PLED 的製作方面，除了上述步驟外，配向層塗佈於玻璃基板上後烤 120°C 一小時，在經機械研磨後，塗佈發光層材料且以高於玻璃轉換溫度(Tg)10°C 以上來加以退火，以使高分子可以整齊排列。



的放射性三重態消滅(quench)。

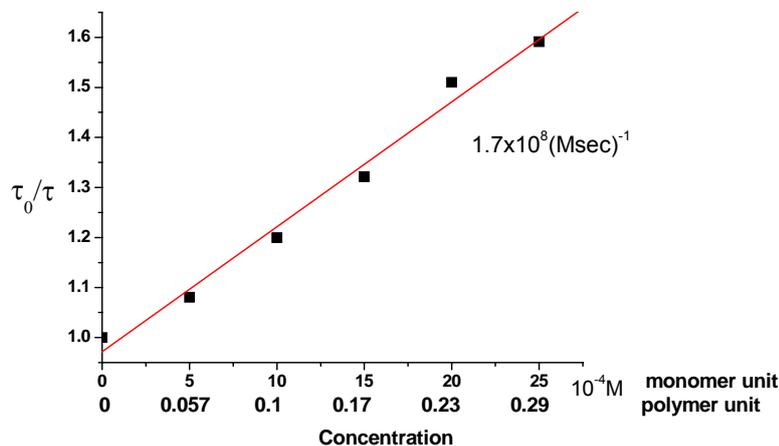


圖三、Ir(mppy)<sub>3</sub> 在不同 PF2/6am4 濃度下的光衰減。可從此圖算出 Ir(mppy)<sub>3</sub> 的生命期。

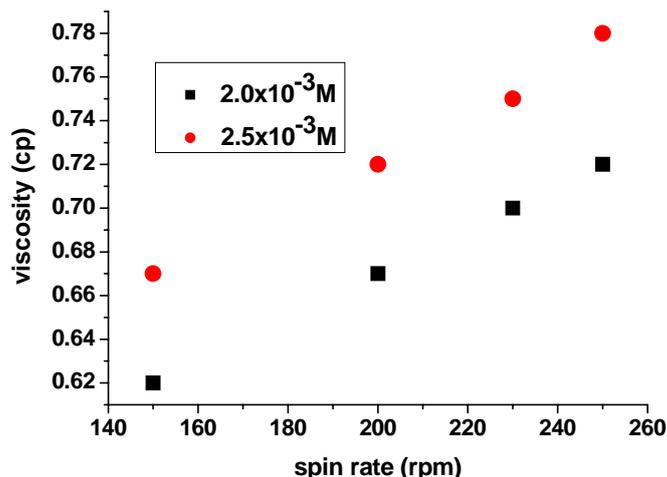
表一、Ir(mppy)<sub>3</sub> 於不同濃度 PF2/6am4 溶液中生命期及 Stern-Volmer 實驗參數。

[PF] x10 <sup>-4</sup> M in monomer unit	Lifetime (μs)	$\tau_0/\tau$
0	1.50	1.000
5	1.37	1.095
10	1.23	1.200
15	1.12	1.321
20	0.98	1.510
25	0.93	1.591

我們也量測了我們還量了 PF2/6am4 於  $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$  和  $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$  的黏度(如圖五)，PF2/6am4 表現了非牛頓流體的特性，亦即黏度會受剪力的影響。我們發現在不同的轉速下，高濃度溶液的黏度的確比較高，這意味著 PF2/6am4 於  $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$  的溶液擴散效果比較多。但此種差異並不足以影響 Stern-Volmer 實驗的結果，因此我們未來將進一步增加高分子的濃度。



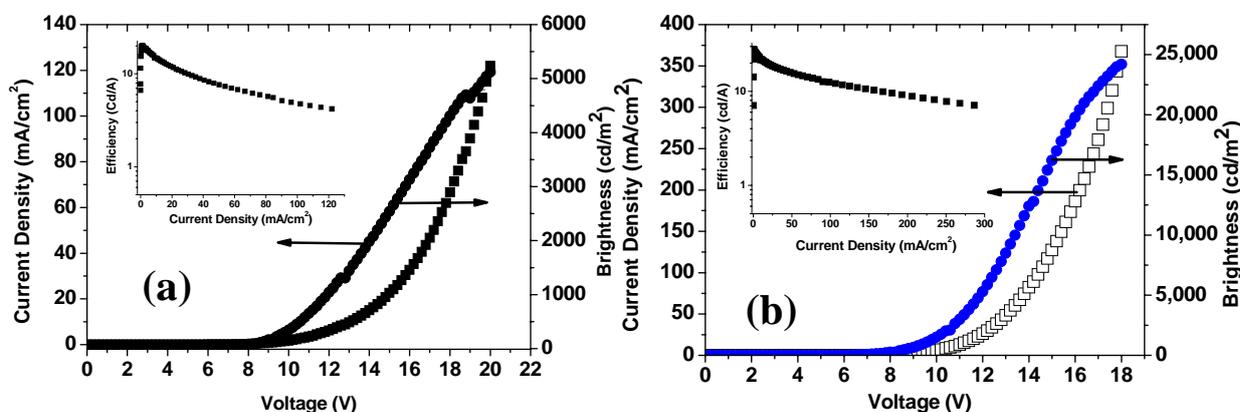
圖四、Stern-Volmer 實驗結果圖。



圖五、不同濃度 PF2/6am4 在不同轉速下的黏度。

### 磷光高分子發光二極體

在元件製作方面，我們發現以 LiF/Ca/Al 為陰極的元件較傳統的 Ca/Al 為陰極的元件有更高的效率。如圖六 a 所示，為使用傳統電極(Ca/Al)所製作之原件，其中 PVK:PBD:Ir(mppy)<sub>3</sub> = 70:29:1，元件最大效率可達約 20cd/A。而當把陰極換成 LiF/Ca/Al 時，注入電流密度及亮度都增加了(圖六 b)，而且效率也提升至約 27cd/A，此效率在目前綠光 PLED 中算是非常高的。



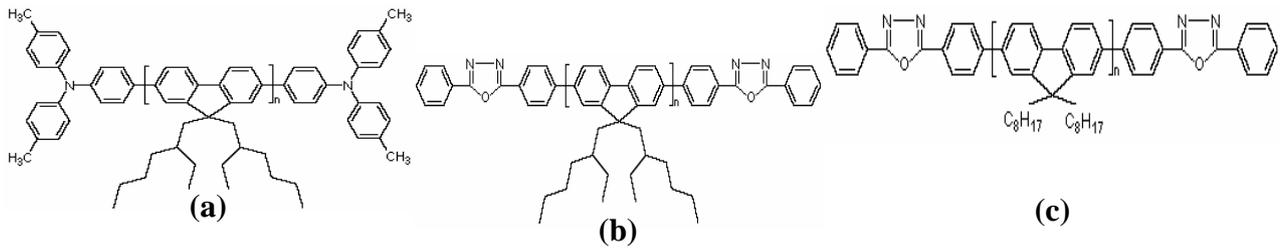
圖六、(a)以 Ca/Al 為陰極的元件特性；(b) LiF/Ca/Al 為陰極的元件特性。

### 偏極化高分子發光二極體

我們也嘗試製作偏極化的 PLED，偏極化的 PLED 有機會當成背光源，因光源本身就具有偏極性，除了可省去下偏極板的使用，而達到節省成本的目的，同時因傳統光源通過偏極板會有強大的吸收，使用偏極化 PLED 更可增強光源的使用效率。

目前高效率偏極化 PLED 的製作以配向(aligned)液晶態高分子為主流，最常見的液晶分子配向膜為 polyimide(PI)，但是 PI 本身為絕緣體<sup>[1,2]</sup>，無法導電，因此我們無法以此材料直接製作 PLED，所以我們採 PEDOT/PSS 來製作為我們的配向膜。但針對一般的發

光高分子來說， PEDOT/PSS 經機械力配向後，無法製作高偏極化率之 PLED。因此我們攙雜了另一高分子材料來提昇極化率，且此高分子材料與 PEDOT/PSS 相溶性極佳，成膜性亦極佳。



圖七、製作偏極化的 PLED 的三種發光高分子。(a)ADS331BE; (b)ADS431BE; (c)ADS429BE

表二為不同 polyfluorene 對應不同配向膜濃度的吸收與發光光譜之偏極化率。由表二可明顯的發現摻入高分子材料確實可提升偏極化的效果，而且有摻雜的配向膜，其極化率皆優於純 PEDOT 的配向膜，因此具有一致性，例如 ADS331BE 及 ADS431BE，若以純 PEDOT 製作配向層，其極化率幾乎只有 1，亦即分子排列非常不佳。但加入 3.333wt% 的高分子後，可將 PF331 及 PF431 的極化率(PL)提升至 7~9 倍；當加入高分子濃度為 3.333wt% 時，ADS429BE 更可大大提升極化率(PL)高達 14 倍之多。

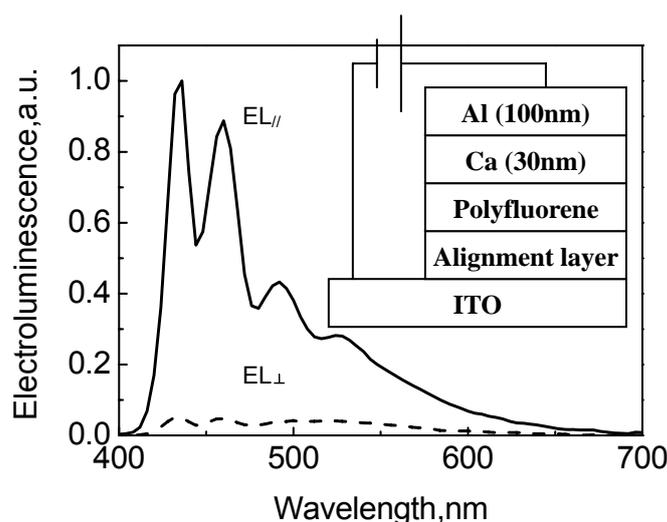
表二、不同 polyfluorene 於不同配向膜的吸收與發光光譜之極化率。

濃度	0wt%		0.907wt%		2.308wt%		3.333wt%		純高分子	
PF	$R_{Abs.}$	$R_{PL}$	$R_{Abs.}$	$R_{PL}$	$R_{Abs.}$	$R_{PL}$	$R_{Abs.}$	$R_{PL}$	$R_{Abs.}$	$R_{PL}$
331	1.074	1.01	1.214	1.2	8.787	3.79	5.258	8.97	17.62	9.30
431	1.258	1.31	3.218	1.58	10.22	4.68	5.194	7.64	20.39	15.7
429	1.67	1.29	1.23	1.10	7.54	4.91	5.34	<b>17.5</b>	6.29	6.96

在元件的部分，我們也成功利用此配向層製作出高偏極化高分子發光二極體。在偏極光部分，可以發現與光激發有相同的趨勢，其利用純導電高分子 PEDOT 製作之偏極化 PLED 的極化率(EL)相當差，而在添加入高分子後有明顯的提升。對 ADS331BE、ADS429BE 而言，利用 PEDOT 混和 3.333wt% 高分子製作配向膜時，其 dichroic ratio(EL)分別可高達 16.2(在波長為 548nm)、19.6(在波長為 436nm)，且其 dichroic ratio 的積分值可達 16.1、10.8，相較於純 PEDOT 配向膜提升了 16 及 19 倍之多，如表三所示。圖八為 ADS429BE 在 PEDOT 與 3.333wt% 高分子之電激發發光光譜及其元件結構圖。

表三、不同 polyfluorene 於不同配向膜的電激發光之極化率。

Polymer concentration	$R_{EL}$ $\lambda_1$	$R_{EL}$ $\lambda_2$	$R_{EL}$ integrated	CIE (x, y)
<b>ADS429BE</b>				
0	1.03	1.03	1.05	(0.186, 0.196)
0.907	2.30	4.62	2.71	(0.171, 0.159)
2.308	7.92	9.27	6.21	(0.211, 0.221)
3.333	19.6	18.6	10.8	(0.197, 0.206)
<b>ADS331BE</b>				
0	1.10	1.11	1.11	(0.243, 0.301)
0.907	1.26	1.26	1.26	(0.262, 0.358)
2.308	10.54	9.30	9.15	(0.318, 0.404)
3.333	18.6	16.2	16.1	(0.330, 0.420)



圖七、ADS429BE 在 PEDOT 與 3.333wt% 高分子之電激發發光光譜及元件結構圖。

#### 四、參考文獻

1. M. Grell, W. Knoll, and A. Yasuda, "Blue Polarized Electroluminescence from a Liquid Crystalline Polyfluorene" *Adv. Mater.*, **11**, 671, (1999)
2. A. Meisel, T. Miteva, and D. Neher, "Influence of the dopant concentration on the morphology of holetransporting alignment layers based on a polyimide matrix", *Polymer*, **43**, 5235 (2002).

#### 五、計劃成果自評

本計劃執行至今，我們已建立了一套磷光分子的生命期量測裝置，並對能量轉移現象有進一步的了解，不過由於廠商在氮氣雷射上購置有所延誤(今年三月多才到)，因此這部份的進度有點落後，我們將利用剩下的幾個月時間補足原來的進度。不過，我們也

在 PLED 的元件製作上有初步的成果，例如高效率的磷光 PLED 以及偏極化的 PLED，並有數篇會議論文已接受，成果經進一步整理後，也將投稿至國外期刊。總結來說，在不到一年的執行期間內能有這些成果，應該還算還不錯，更重要的是已對未來的計劃打下了深厚的基礎，相信不久後將有更豐碩的研究成果。

#### 論文發表：

1. H. H. Liao, H. F. Meng, S. F. Horng, J. T. Shy, W. S. Lee, F. C. Chen, and C. S. Hsu, "Triplet exciton energy transfer on polyfluorenedoped with heavy-metal complexes" submitted to **Organic Electronics**.
2. Wen-Kuei Huang, Wen-Sheng Wang, Hui-Chun Kan, and Fang-Chung Chen "Enhanced Light Out-coupling Efficiency of OLEDs with Self-organized Microlens Arrays" Society for Information Display (2006). (oral presentation)
3. Fang-Chung Chen, Ssu-Fang Liu and Wen-Sheng Wang, "Polarized polymer light-emitting diodes with conducting alignment layers" The 6<sup>th</sup> International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena (ICEL-6) (2006) (oral presentation)
4. 劉思芳、王文生、陳方中「偏極化高分子發光二極體之新型導電配向層」Taiwan Display Conference (2006) 台灣顯示科技研討會。