

# 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(2/3)

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC94-2120-M-009-009-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學系(所)

計畫主持人：許千樹

共同主持人：陳登銘，孟心飛

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

## 一、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。

## 二、英文摘要

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.
- (c) 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.

## 三、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。

## 四、研究目的

本研究最終目標乃藉著各種奈米技術，包括量子點發光材料的導入及新穎緩衝層技術，以增強高分子發光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。

## 五、研究方法

### (1) 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，不會產生和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。

### (2) 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。

## 六、結果與討論

### (1) 子計畫一 (許千樹教授)

Scheme 1 為含硫長鏈側取代共軛高分子 S-PPV 以及 S-PPV-CdSe 接支奈米複合材料之合成步驟。Figure 1 為 CdSe 接支前後的 FT-IR 圖譜，可發現當高分子包覆 CdSe 後，於  $1151\text{cm}^{-1}$  有一新的波峰產生，是由於 sulfide 和 CdSe 間產生新的鍵結所導致。此特徵峰在 S1-PPV-CdSe ~ S3-PPV-CdSe 皆可發現，證明 CdSe 確實已被導入於高分子結構中。

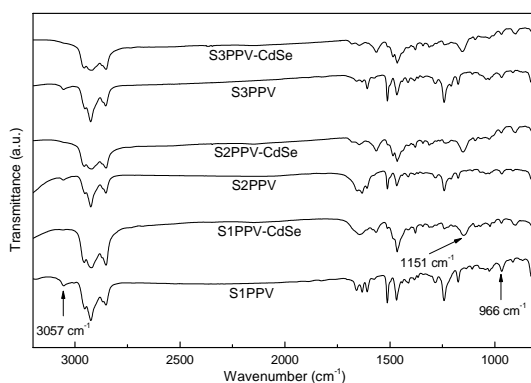


Figure 1. FT-IR spectra of S-PPV2 and S-PPV2-CdSe.

Table 1 為高分子及其 CdSe 接支材料之熱裂解溫度( $T_d$ )，玻璃轉移溫度( $T_g$ )及 CdS 含量之數據整理。此六種高分子材料之  $T_d$  皆在  $400^\circ\text{C}$  以上， $T_g$  則在  $185^\circ\text{C}$  以上，在熱穩定性上皆有相當不錯之表現，可作為良好的發光材料。仔細比較發現其熱裂解溫度並不因導入 CdSe 而有太大的變化，但其殘餘量卻有所改變。此殘餘量之改變是由於 CdSe 之導入，因其屬於無機金屬材料，在加熱之過程

中不易揮發，因此藉由殘餘物比例之增加，可推斷出 CdSe 在聚合物材料中所佔之比例，在 S1-PPV 中為 4.6%，S2-PPV 中為 24.6%，S3-PPV 中為 37.8%。同時亦可發現隨著 sulfide 基團之增加，其包覆 CdSe 之比例亦隨之增加。

Table 1. Thermal properties and CdSe content of S-PPV and S-PPV-CdSe polymers.

Material	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	Residue (%)	QD content (%)
S1-PPV	438	187	18	-
S1-PPV-CdSe	443	186	21	4.6
S2-PPV	412	224	17	-
S2-PPV-CdSe	417	192	24	24.6
S3-PPV	413	194	12	-
S3-PPV-CdSe	415	185	20	37.8

Figure 2 為 S1-PPV-CdSe ~ S3-PPV-CdSe 之 TEM 照片，可發現 CdSe 之大小約為 3-4 nm，與接支前的 CdSe 粒徑相近，且沒有嚴重的堆疊現象產生。可見利用化學接支的方法，相較於傳統摻混法(Blending)為佳。

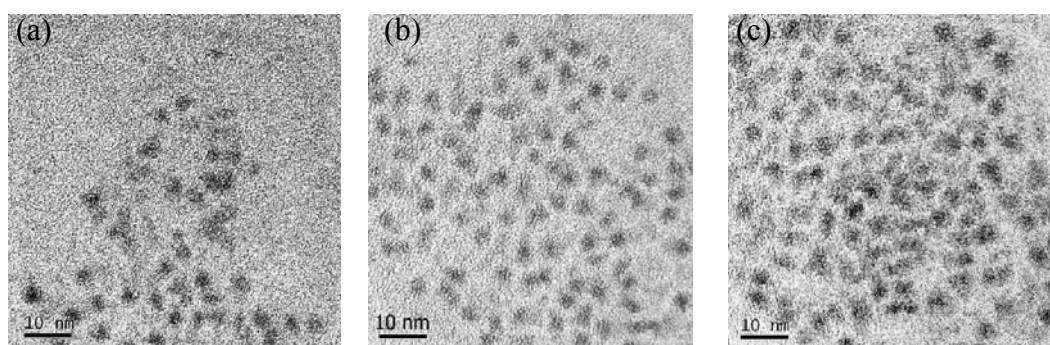


Figure 2. TEM micrographs of (a) S1-PPV-CdSe (b) S2-PPV-CdSe and (c) S3-PPV-CdSe.

Table 2 為高分子材料之 UV-vis 吸收，PL 放射位置及不同狀態下之螢光量子效率之數據整理。可發現 UV-vis 吸收峰值在 chlorobenzene 中介於 446-458 nm 之間，薄膜狀態下則介於 439-463 nm 之間，其主鏈的吸收位置並不因溶液或薄膜狀態而有太大的改變，乃因材料選擇為雙苯環取代之 DP-PPV 結構，能有效避免堆疊，其光色偏移並不明顯。PL 放射峰值在溶液態時介於 546-554 nm 之間，薄膜狀態下則介於 546-556 nm 之間，屬於黃綠光範圍，波長位置亦相當接近。值得注意的是，雖然 CdSe 為一發光材料，但並未觀測到其發光現象，僅能觀察到發光高分子之螢光。對於此現象，我們提出以下兩種解釋，其一為 DP-PPV 是發光強度頗高的高分子材料，而接支的 CdSe 含量對於高分子主鏈為相對少數，亮度無法凸顯；其二乃因 CdSe 為奈米級材料，固態下其抗氧化力不佳，在實驗操作過程中，接觸空氣造成其發光強度減弱，故無法觀測到 CdSe 的發光。

Table 2. Thermal properties and CdSe content of S-PPV and S-PPV-CdSe polymers.

Material	UV $\lambda_{\max}$ (nm)		PL $\lambda_{\max}$ (nm)		PL Q.E. (%)	
	CB	Film	CB	Film	CB	Film
S1-PPV	446	439	546	546	92	80
S1-PPV-CdSe	446	439	546	548	96	83
S2-PPV	457	449	559	551	79	71
S2-PPV-CdSe	455	458	561	553	85	75
S3-PPV	457	461	560	556	74	54
S3-PPV-CdSe	458	463	558	554	76	62

Figure 3 (a)與(b)分別為 S-PPV, S-PPV 摻混 CdSe (S-PPV/CdSe)及 S-PPV 接支 CdSe (S-PPV-CdSe)之 J-V 及 L-V 曲線圖。其中單純 S2-PPV 元件最大亮度約為 3225 cd/m<sup>2</sup> (at 8V), 最大效率為 0.85 cd/A。而摻混 CdSe 後最大亮度可增加為 3910 cd/m<sup>2</sup> (at 9V), 最大效率為 1.25 cd/A。即使 CdSe 本身因氧化而降低亮度, 其對高分子複合材料的元件效果仍具有正面助益。而當接支上 CdSe 後, 其元件表現更為增加, 最大亮度可達到 14470 cd/m<sup>2</sup> (at 12V), 最大效率可到達 1.85 cd/A。同樣的現象可於 S1-PPV-CdSe 和 S3-PPV-CdSe 觀察到。所有材料之元件表現列表於 Table 3 中

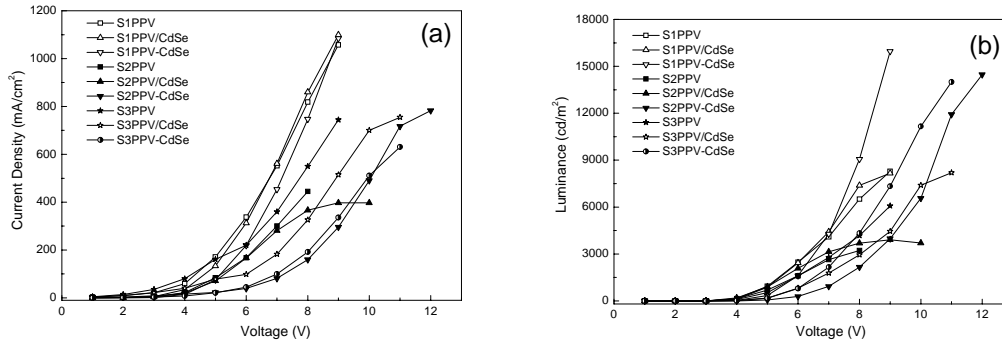
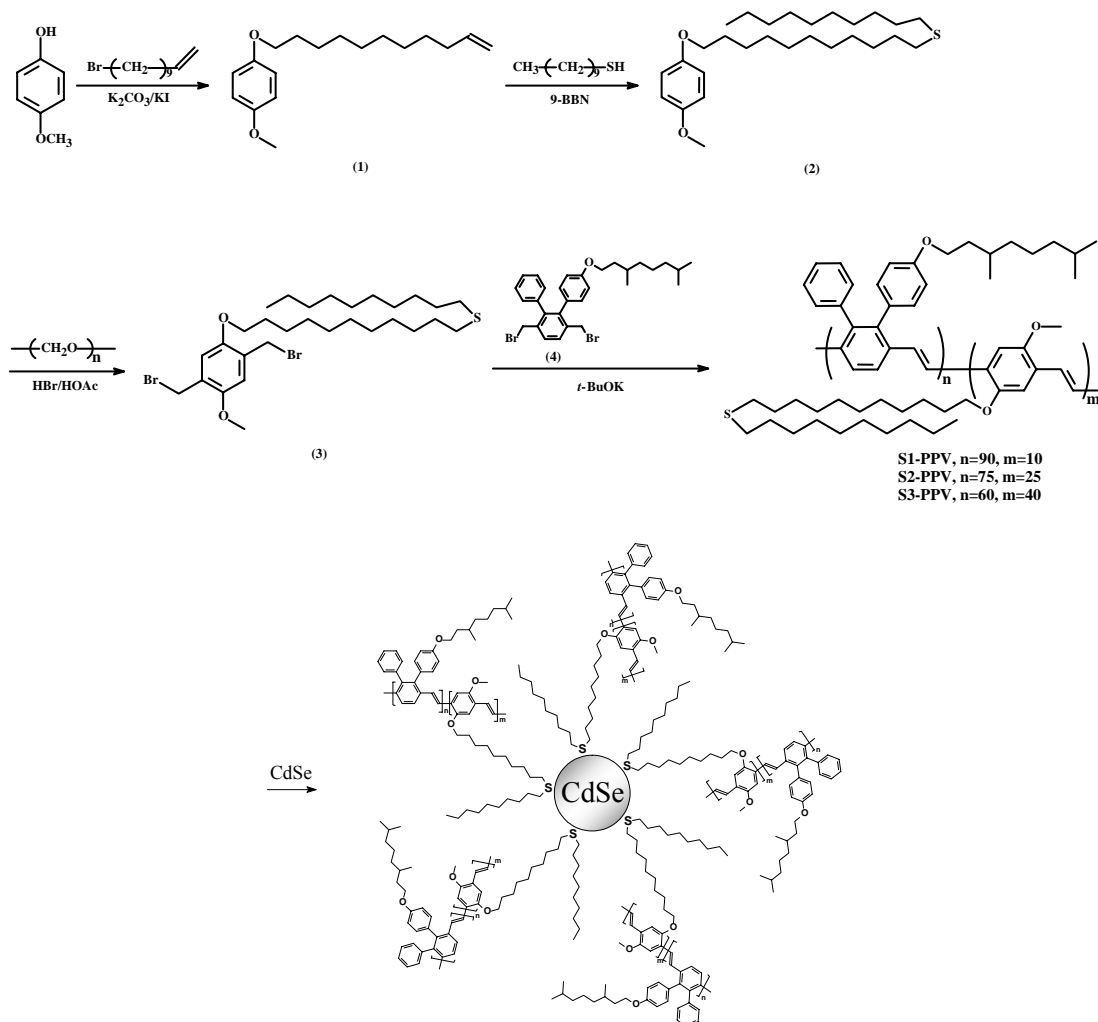


Figure 3 (a) Current density-voltage and (b) luminance-voltage characteristics of devices using S-PPV, S-PPV/CdSe and S-PPV-CdSe as active layers.

Table 2. Thermal properties and CdSe content of S-PPV and S-PPV-CdSe polymers.

Material	EL (nm)	$V_{th}$ (V)	Lumin. (cd/m <sup>2</sup> )	Yield (cd/A)	CIE'1931 (x,y)
	at $V_{th}$				
S1-PPV	544	4	8285	0.79	(0.42, 0.56)
S1-PPV/CdSe	544	4	8158	0.86	(0.41, 0.56)
S1-PPV-CdSe	544	4	15960	1.47	(0.41, 0.56)
S2-PPV	552	4	3225	0.95	(0.45, 0.54)
S2-PPV/CdSe	552	4	3910	1.25	(0.47, 0.52)

S2-PPV-CdSe	552	5	14470	1.85	(0.47, 0.52)
S3-PPV	556	4	6073	0.82	(0.46, 0.53)
S3-PPV/CdSe	556	4	8195	1.09	(0.46, 0.53)
S3-PPV-CdSe	556	4	13390	2.25	(0.46, 0.53)



Scheme 1. Synthesis of CdSe-grafting polymers.

## (2) 子計畫二 (陳登銘教授)

本研究首次利用含硫的高分子 S-PF 之發藍光高分子材料，引入發射互補黃光的奈米 CdSe 晶體作為第二發光層，成功製作出以 polymer/CdSe 混成之有機/無機白光元件，其白光色座標約可達(0.33, 0.33)。藉由奈米晶體發光層厚度之調控，發光元件可顯示單獨 CdSe 或 CdSe 與 PF 結合之電激發光光譜。

所有奈米材料之型貌以穿透式電子顯微鏡進行分析(TEM, transmission electron microscopy)，並以紫外光/可見光分光光譜儀(UV/VIS spectrophotometer)及螢光光譜儀(PL; photoluminescence spectrometer)分析其光學特性。

硒化鎘/硫化鋅 核/殼層量子點製備以 0.6 mmol 氧化鎘(CdO)、與 10 mmol

HDA、10 mmol TOPO，在氣體置換後於氬氣下加入至320 °C 以形成無色 CdO-HDA錯合物，而後將反應液降溫並維持在250 °C 時，藉由快速打入0.6 mmol Se/TBP共5 mL，反應20分鐘後即可得硒化鎘。系統溫度自然降溫至室溫後，以甲醇/氯仿混合液洗滌，以去除多於之TOPO與未反應之前驅物。再將多餘的溶液抽乾，取0.6 mmol的CdSe粉末，加入5 mmol HDA、5mmol TOPO 升溫至120 °C，再將Zn/S/TBP 前驅液5 mL 緩慢注入，反應1小時，既可得到硒化鎘/硫化鋅核/層量子點，大約2~3層的ZnS包覆於CdSe之外。製程上利用spin-coating的方式來製備雙層高分子/量子點薄膜，PF部分是以帶有硫基之高分子S-PF，再以分散於正己烷之CdSe/ZnS量子點溶液，於2000 rpm下製備單獨CdSe層。

Figure 4 為 PF 衍生物的 S-PF 化學結構，屬於藍光材料，含有和第一部份相同的 sulfide 取代基，此化合物為新合成之藍光材料。

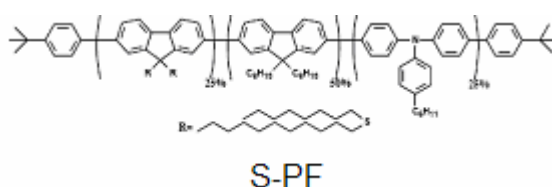


Figure 4. Chemical structures of S-PF.

Figure 5 (a)為分散於氯仿之硒化鎘量子點的吸收光譜圖與螢光光譜圖。我們藉由調控合成的反應時間，來得到不同大小與不同發光波長的樣品。Figure 5 (b) 乃是取粒徑分佈約為3.8 nm的量子點作為黃光材料，以結合藍光PF高分子得到白光元件

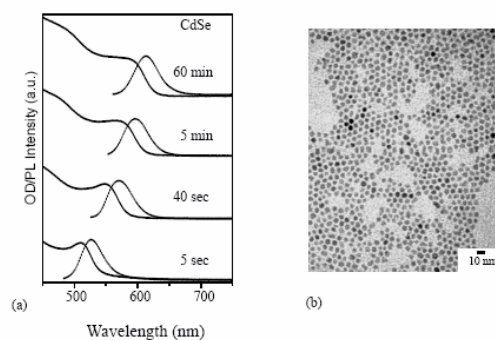


Figure 5 (a) UV-Vis absorption and PL spectra of CdSe QDs with the time scale counted from the addition of Se stock solution in synthesis; (b) TEM micrograph of CdSe nanocrystals with size of ca. 3.8 nm.

Figure 6為所利用之量子點之螢光激發波峰(dotted)與發射峰(solid lines)，而 S-PF之放光波峰為(dashed dotted line). 我們可以觀測到以S-PF的發光作為能量施體 (donor) 與量子點之激發區域作為能量受體(acceptor)兩者互相重疊，推測此為典型Förster-type能量轉移。因此雙層元件結構的能量轉移可藉由S-PF能量轉移到量子點上所達成。

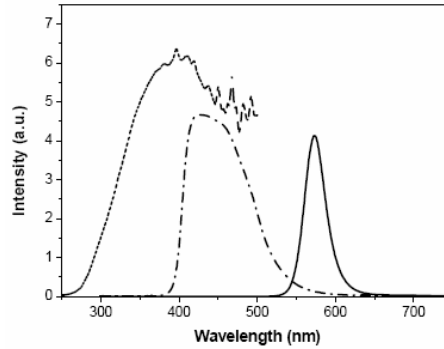


Figure 6. PL (solid lines) and PLE (dotted) spectra of CdSe/ZnS QDs in hexane and PL spectrum of S-PF (dashed dotted), showing the overlap between PL of S-PF and PLE of CdSe/ZnS QDs.

於含有S-PF/TOPO-HDA-capped CdSe/ZnS QD多層元件中，Figure 7為本研究所測得的I-V curves，顯示斜率隨著驅動電壓增加而呈大幅度的下降。此結果顯示：量子點發光層之傳導特性導致層內電荷流動減少，可能是因為注入的電洞或電子被量子點所捕捉所造成。其所對應的電激發光譜顯示於圖六左上方方格內，其中發射波長波峰480 nm為的S-PF電激發光，與發射波長573 nm的為黃光CdSe之電激發光，於 9 V電壓驅動下，共同組成此白光元件，其CIE'1931色度座標為(0.32, 0.37)。

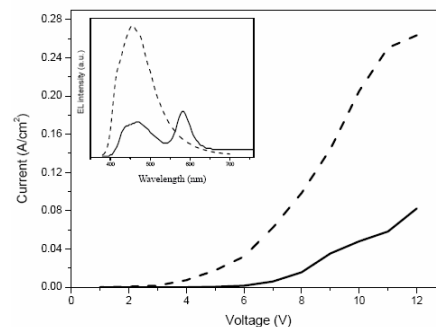


Figure 7. I-V curves of the hybrid S-PF/QD LED (solid line) and pristine S-PF LED (dashed). Inset shows the EL spectra of S-PF and S-PF/QD LEDs.

### (3) 子計畫三 (孟心飛教授)

本研究致力於高分子有機發光二極體之製程改善與元件效率提昇，當前主要目標乃在尋找適當保護層材料，以防止高分子溶液在塗佈時，產生層與層互溶的問題。目前發現 1,2-丙二醇能夠完全阻擋高分子層間的互溶問題，我們利用市售之高分子材料 BP105 測試如下表：

Table 3. 緩衝層測試表。我們可以發現 1,2-丙二醇雖然在室溫其黏滯係數不高，但冷卻至零度時會有高度的黏滯性，有很好的保護效果。



Layer1 thickness (nm) <sup>a</sup>	200			200			180			106		103 (PFO)	
Buffer material <sup>b</sup>	B1			B2			B3			no buffer		B3	
Boiling Point (°C)	290			188			128			-		128	
Viscosity ( $\eta$ /mPa s)	934 (25°C)			248 (0 °C)			0.508 (25 °C)			-		0.508 (25 °C)	
Solvent <sup>c</sup>	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	A		
Final thickness (nm)	200	200	200	200	200	200	60	60	70	20	22		

<sup>a</sup>L1 is BP105 except the last column

<sup>b</sup>B1: Glycerol, B2: 1,2-Propylene Glycol, B3: n-Octane.

<sup>c</sup>A: Xylene, B: Toluene, C: Chloroform.

利用緩衝層方法我們在藍光元件中製作多層結構。材料選擇有二，分別為 poly(9,9-dioctyl-fluorene) (PFO)，及 poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)) diphenylamine)] (TFB)，電洞阻擋層材料利用 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)。其元件表現如 Figure 8 所示。

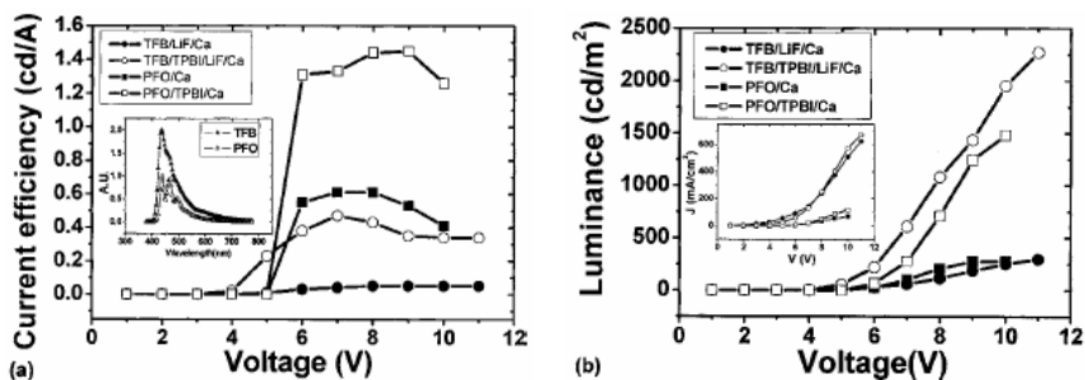


Figure 8. 比較 PFO LED 及 PFO/TPBI LED 和 TFB LED 與 TFB/TPBI LED 元件 (a)效率對電壓，內圖為光譜圖 (b)亮度對電壓，小圖為電流密度對電壓圖

可發現利用多層結構提昇高分子元件發光效率非常可行，而我們所利用之方法可以任意製備多層高分子發光元件。此法不增加元件製作成本，亦無需繁複的合成新材料。

以上結果是針對發光層為電洞為主要載子的高分子元件，針對以電子為主要載子的高分子，我們則需要電子阻擋層將電子阻隔在發光層中，亦即【電子阻擋層/發光層】結構以提升元件效率。在此利用 n 型藍光高分子 BP105 (DOW Corp. 提供)為發光層，並利用 TFB 為電子阻擋層。並比較文獻中提到的 spin-rinsing 的方法製作多層結構。結果發現該方法製作多層結構效果，並不如利用緩衝層技術，各元件表現如 Figure 9 所示。

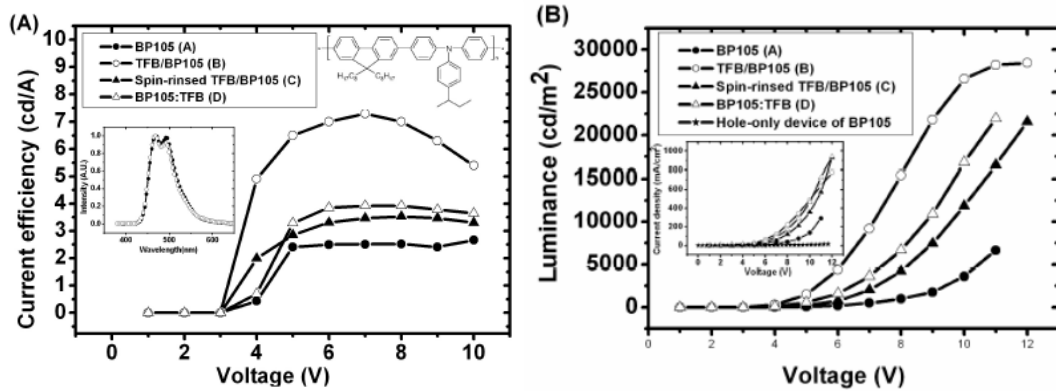


Figure 9. 比較不同結構與不同方法的 BP105。(A)效率對電壓，內圖為光譜圖 (B) 亮度對電壓，小圖為電流密度對電壓圖

我們可以發現利用緩衝層製作多層結構的高分子發光二極體可以使元件效率提升三倍左右，達到 7.3 cd/A，亮度更可達 30,000 cd/m<sup>2</sup>，而此元件效率應為高分子藍光 LED 的世界紀錄。而我們也發現利用緩衝層製作多層結構亦可提升 50 倍的元件壽命。

我們也利用此超高效率藍光元件摻雜紅(PFR)、綠光(PFG)高分子製作白光發光元件，效率可達 4.7 cd/A，亮度可超過 20000 cd/m<sup>2</sup>，如 Figure 10 所示。

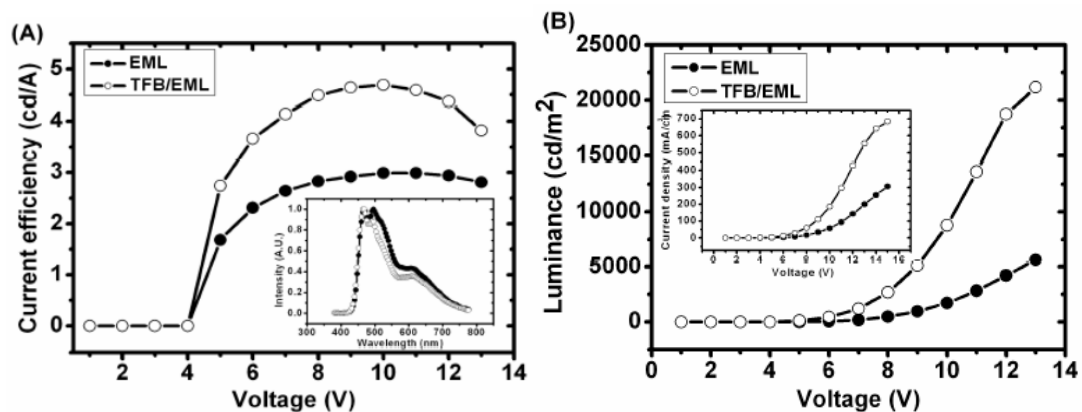


Figure 10. 比較單層白光 LED 元件與雙層白光 LED 元件。(A)效率對電壓，內圖為光譜圖 (B) 亮度對電壓，小圖為電流密度對電壓圖

### 七、已發表或投稿論文(2005-2006)

1. H. H. Liao, H. F. Meng, S. F. Horng, J. T. Shy, K. Chen, and C. S. Hsu, "Triplet exciton formation and decay in polyfluorene light emitting diode", *Phys. Rev. B* **72**, 113203 (2005).
2. C. J. Bhongale, C. W. Chang, C. S. Lee, E. W. G. Diau and C. S. Hsu, "Relaxation Dynamics and Structural Characterization on Formation of Organic Nanoparticles with Enhanced Emission", *J. Phys. Chem. B* **109**, 13472 (2005).

3. K. B. Chen, H. C. Li, C. K. Chen, S. H. Yang, B. R. Hsieh, and C. S. Hsu, "Novel Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) Derivatives Containing Long Branched Alkoxy and Fluorenyl Substituents: Synthesis, Characterization and Their Applications for Polymer Light-Emitting Diodes", *Macromolecules* **38**, 8617 (2005).
4. C. J. Bhongale, C. W. Chang, E. W. G. Diao, C. S. Hsu, Y. Dong and B. Z. Tang, "Formation of Nanostructures of Hexaphenylsilole with Enhanced Color-tunable Emissions", *Chem. Phys. Lett.* **419**, 444 (2005).
5. M. J. Tsai and H. F. Meng, "Electron traps in organic light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.* **97**, 114502 (2005).
6. Y. C. Chao, S. L. Yang, H. F. Meng and S. F. Horng, "Polymer hot-carrier transistor", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253508 (2005).
7. J. H. Sung, L. R. Kung, C. S. Hsu, T. F. Lin and R. M. Ho, "Induced Twisting in Self-assembly of Chiral Schiff-based Rod-Coil Amphiphiles", *Chem. Mater.* **38**, 352 (2006).
8. C. J. Bhongale and C. S. Hsu, "Emission Enhancement via Formation of 'Controlled' Aggregations in the Hybrid Chromophoric surfactant/Silica Self-assembled Nanocomposites", *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 1404 (2006).
9. K. B. Chen, H. Y. Chen, S. H. Yang, and C. S. Hsu, "Synthesis and Opto-electrical Properties of Stellar Polyfluorene Derivatives Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as the Center Core", *J. Polym. Res.* **13**, 237 (2006).
10. S. R. Tseng, S. C. Lin, H. F. Meng, H. H. Liao, C. H. Yeh, H. C. Lai, S. F. Horng and C. S. Hsu, "General method to solution-process multilayer polymer light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163501 (2006).
11. C. J. Bhongale, C. H. Yang and C. S. Hsu, "Bergman cyclopolymerization within the channels of functional hybrid nanocomposites formed by co-assembly of silica and polymerizable surfactant monomer", *Chem. Commun.* 2274 (2006).
12. 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*, in press (2006).
13. Y. Y. Lin, C. Cheng, H. H. Liao, S. F. Horng, H. F. Meng and C. S. Hsu, "Integration of Polymer Light-emitting Diode and Polymer Waveguide on Si Substrate", *Appl. Phys. Lett.*, in press (2006).
14. K. B. Chen, M. H. Chen, S. H. Yang, C. H. Hsieh, C. S. Hsu, C. C. Chen, and H. J. Chien, "Electroluminescence from a Conjugated Polymer Grafted with CdSe/ZnS: High Brightness and Improved Efficiency", *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, accepted (2006).
15. 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", *Opt. Mater.*, in revision (2006).
16. S. H. Yang, H. C. Li, C. K. Chen, C. H. Hsieh and C. S. Hsu, "Highly Substituted Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene) Derivatives Having Bulky Phenyl and Fluorenyl Pendant Groups: Synthesis, Characterization, and Electro-optical Properties", *Macromolecules*, submitted (2006).
17. C. H. Chou, C. H. Yang, T. M. Chen and C. S. Hsu, "Hybrid White Light QD-LED Based on Polyfluorene Luminescent Polymer", *Nanotechnology*, submitted (2006).