

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 新穎聚乙炔之合成及其在高分子電激發光元件之應用(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-011-

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

計畫參與人員：張晉彥、李智文、吳昶慶、陳湘盈、陳銘慧、程士#21234；

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 27 日

## 摘要

聚乙炔是一種被廣泛研究之導電性高分子，然而大部分的研究著重在其導電性方面的研究，很少人將其應用於有機電激發光元件上。本研究將合成出高發光效率含氟基聚乙炔衍生物，並將其應用於有機電激發光元件上。此外，我們探討利用摻混電洞傳輸材料 TPD 於含氟基聚乙炔中，以及利用化學共聚合方式將 carbazole 電洞傳輸基團導入含氟聚乙炔材料中，來提升元件的亮度和效率表現。結果此兩法皆開發出高效率聚乙炔綠光雙層 PLED 元件。而此聚乙炔高分子發光元件的結果表現比目前文獻報導還更好，我們開發這新型聚乙炔材料是有很大的潛力可以應用在有機電激發光顯示器上。

## Abstract

We study the improvement of the brightness and efficiency of polymer light emitting diodes based on polyacetylenes with difluorophenyl and pentylcyclohexyl group, i.e. poly[(1-(3,4-difluorophenyl)-2-(4-pentylcyclohexyl phenyl)acetylene)] (PDPA-DFPC). The device performance can also be promoted by blending with TPD in the PDPA-DFPC material or introducing carbazole moiety, which is named poly[(1-(3,4-difluorophenyl)-2-(4-pentylcyclohexylphenyl) acetyl ene)]-co-poly[(1-phenyl-2-(N-propylcarbazole)acetylene)](PDPA-DFPC-co-PPrPA-Cab). The PDPA-DFPC device blended with 5 wt% TPD showed the maximum luminescence of 1950 cd/m<sup>2</sup> at 14 and the maximum current efficiency of 3.56 cd/A at 7V. The PDPA-DFPC-co-PPrPA-Cab device revealed the maximum luminescence of 4230 cd/m<sup>2</sup> at 14V and the maximum current efficiency of 3.37 cd/A at 7V. This is the best result of the PA emitting materials reported as so far. These studies suggest that PAs can be a promising candidate material for polymer LED application.

Keywords: polyacetylene, conducting polymers, light emitting polymer.

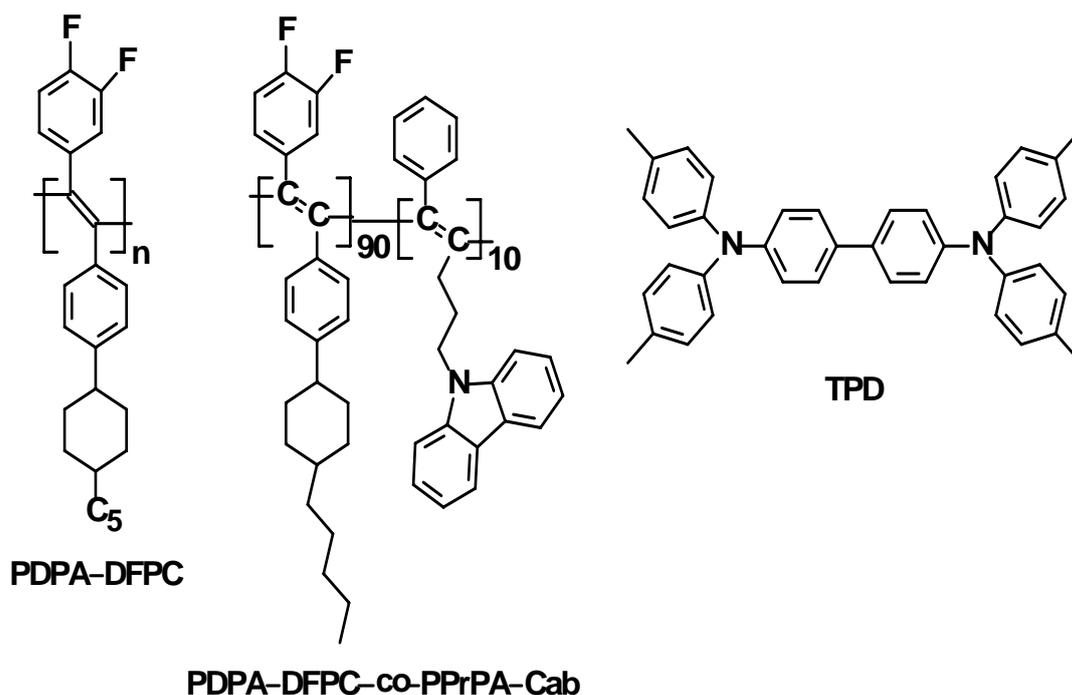
## 前言

近三十年來，共軛高分子因為其光、電、磁性質已備受矚目進而被廣泛地應用於電子產業上[1]。1990年，具發光性共軛高分子 PPV (poly(*p*-phenylene vinylene))首先被發現後[2]，便開啟了高分子電激發光二極體(Polymer Light Emitting Diodes, PLED)之相關研究，至今已推廣平面顯示器之領域。聚乙炔(Polyacetylene, PA)主要是由單鍵和雙鍵交互相間而形成之共軛高分子，可以經由摻混而呈現如金屬般之導電度[3]。然而此高分子不溶以及於在空氣中不穩定，順式聚乙炔具有很弱的發光性，反式聚乙炔卻不聚發光性，所以早期聚乙炔在發光材料上的發展乃因此受限。

含取代基聚乙炔(substituted PA)由於取代基立體效應，造成其性質和無取代基聚乙炔有相當大的差異性[4]，聚乙炔高分子主鏈會因取代基而產生扭轉，使得聚乙炔可發出高效率之不同光色，導電度也隨之下降[5][6]。大部分含取代基聚乙炔也改善溶解度，可溶於一些常用溶劑如：甲苯、氯仿、氯甲苯，此外含取代基聚乙炔亦相當穩定，不易在空氣中被氧化[4]。

近年來，雙取代聚乙炔(di-substituted PA)由於可合成出發藍、綠、紅三原色光之材料[7]，所以廣泛地被研究以及應用在 PLED 上。日本學者 Masuda 等人合成出具 carbazole 基團之聚乙炔[8]，這類聚乙炔具有光導電性以及可摻混 Ir 磷光物具發光性質[9]。然而，文獻中最好的聚乙炔元件表現是由香港科技大學唐本忠教授等人所發表的多層元件，主要是利用 poly[1-phenyl-5-( $\alpha$ -naphthoxy)pentane] 摻混 PVK 當發光層，Bathocupronie 當電洞阻擋層，並以 Alq3 當電子傳輸層[10]。此外，他們也發表含 Silole 基團聚乙炔當發光層之藍綠光多層元件，最大亮度達 1118 cd/m<sup>2</sup> 和最大電流效率 1.45 cd/A [11]。

此研究中我們合成出高效率發光含氟基雙取代聚乙炔(poly[1-(3,4-difluorophenyl)-2-(4-phenylcyclohexylphenyl)acetylene], PDPA-DFPC)材料 [12]，並利用摻混電洞傳輸材料(N,N,N',N'-tertrakis(4-methylphenylbenzidine,TPD))以及利用化學共聚合 carbazole 電洞傳輸基團之聚乙炔材料(poly[(1-(3,4-difluorophenyl)-2-(4-pentylcyclohexylphenyl)acetylene)]-co-poly[(1-phenyl-2-(N-propylcarbazole)acetylene]), PDPA-DFPC-co-PPrPA-Cab)來更加以提升元件表現，聚乙炔化學結構如圖一所表示。



圖一 PDPA-DFPC, PDPA-DFPC-co-PPrPA- Cab 和 TPD 之化學結構

## 實驗部分

### 儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：

#### 紫外線與可見光譜儀 ( UV-Vis Spectrophotometer )

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面量測。

#### 螢光光譜儀 ( Luminescence Spectrophotometer )

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據為光激發光(photoluminescence, PL)光譜。

#### 循環伏安計量儀( Cyclic Voltammetry, CV )

係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於 ITO 玻璃上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt)當對應電極(counter electrode)，以 0.1M 的 (n-Bu)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> / acetonitrile 為電解質液，以 50 mV/sec 的速度進行掃描。

## LED 元件性質的量測

元件加以順向電壓使其發光後，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。

## 有機發光二極體元件製程

高分子發光二極體元件製作，其結構為 ITO/PEDOT/Polymer(PA)/Ca/Al，製作元件時多加一層 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)作為電洞傳輸層，PEDOT 具有高導電度及很好的熱穩定性，且由於其為水溶性，因此不會有與有機發光層互溶的問題，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 與聚乙炔高分子依序經由旋轉塗佈成膜於 ITO 玻璃上，並都在烘箱內烘烤去除溶劑之後，將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍，以高真空馬達抽真空使腔體內壓力達到  $2 \times 10^{-6}$  torr，即可進行金屬 Ca 與 Al 的蒸鍍，其厚度約為 30/100 nm。

## 結果與討論

圖 2 表示所研究材料的可見光吸收光譜圖(UV-vis absorption)以及螢光光譜圖(PL)，PDPA-DFPC 可見光光譜圖出現兩個吸收峰在波長 365 nm 和 435 nm，吸收峰主要是有助於發光機制的雙取代聚以炔主鏈順式結構造成的 [13]。TPD 的 PL 光譜放射波長範圍在 374 nm 和 524 nm，最大放射波長在 418nm。因此，PDPA-DFPC 的 UV-vis 吸收和 TPD 的 PL 放射區域重疊，可以造成有效的能量傳遞，有助於提升 PDPA-DFPC 的發光效率。

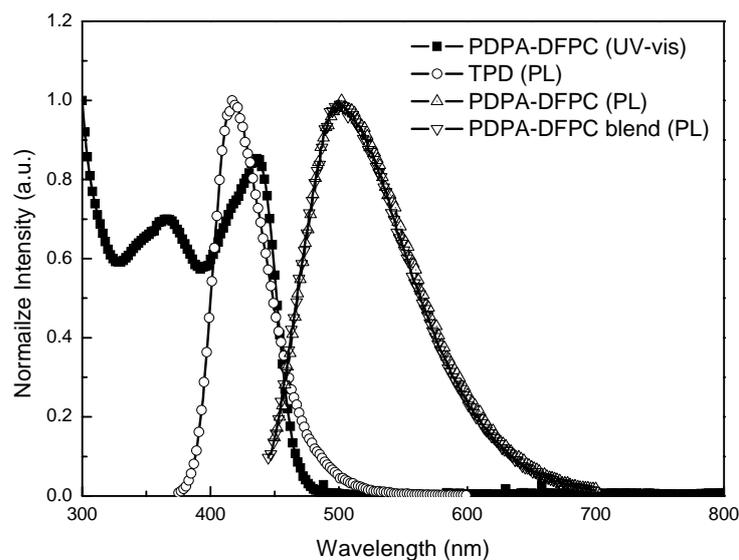


圖 2 可見光吸收光譜(UV-vis absorption)以及螢光光譜(PL)

圖 3 表示所研究材料聚乙炔和 TPD 的 HOMO 以及 LUMO 能階圖, 根據能階圖所示, PDPA-DFPC 比 PDPA 更降低和 PEDOT 的能障 [12], 有助於電洞的注入。此外, TPD 的 HOMO 介於 PEDOT 和 PDPA-DFPC 之間, 所以當我們加入 TPD 時也有助於電洞的從 PEDOT 注入 PDPA-DFPC 發光層中, TPD 亦具有電洞傳輸效果, 提升元件中電洞的傳輸速率。另一方面, PDPA-DFPC-co-PPrPA-Cab 共聚物導入 carbazole 基團並沒有改變 PDPA-DFPC 的能階, 而導入 carbazole 的原因, 也是因為 carbazole 具有電洞傳輸的功能。

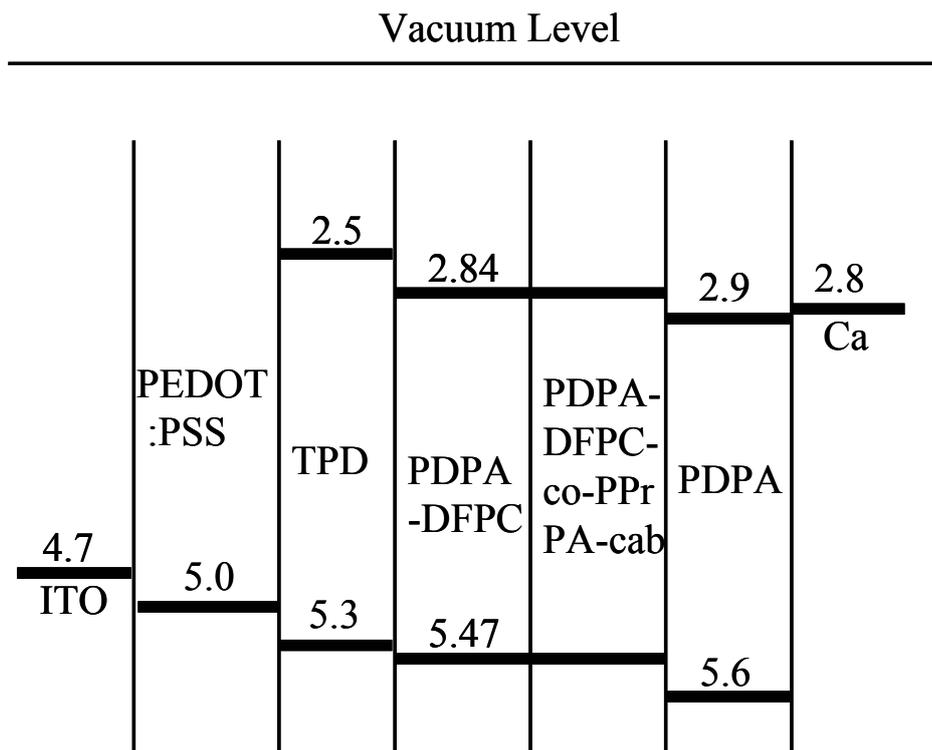


圖 3 聚乙炔和 TPD 的 HOMO 以及 LUMO 能階圖

圖 4(a)(b)(c)分別表示電流密度, 亮度, 和電流效率對電壓之曲線圖, 主要元件結構為 ITO/PEDOT/PA/Ca/Al 的雙層結構, 以聚乙炔高分子或聚乙炔摻混 TPD 當發光層。當我們加入 TPD 於 PDPA-DFPC 時, TPD 比例由 0, 5 %, 10 % 到 20 %, 元件驅動電壓分別為 5.1V, 4.1V, 3V, 2V。可以發現摻混 TPD 比例提高時, 元件的電流會提高並且降低元件的驅動電壓, 主要是因為 TPD 扮演了幫助電洞注入和傳輸的角色。當加入 5 % TPD 時有最好的元件表現, 在 7V 和 3.15 mA/cm<sup>2</sup> 時, 達最大效率為 3.56 cd/A ; 在 14V 和 158.17 mA/cm<sup>2</sup> 時, 達最大亮度 1950 cd/m<sup>2</sup>。然而當加入 TPD 達 20 % 時, 元件最大亮度和最大效率降低到 924 cd/m<sup>2</sup> 和 0.21 cd/A, 主要還是由於在元件操作過程中 TPD 在聚乙炔薄膜中產生結晶。另一方面, 共聚物 PDPA-DFPC-co-PPrPA-Cab 雖然也是導入具電洞傳輸 carbazole 基團, 但是由於是非物理性的摻混, 所以不會在元件操作中造成小分子

結晶化，造成元件的潰敗。PDPA-DFPC-co-PPrPA- Cab 元件驅動電壓為 3.5V, 最大效率為 3.37 cd/A 在電壓 7V 和電流密度 7.56mA/cm<sup>2</sup>；最大亮度達 4230 cd/m<sup>2</sup> 在電壓 14V 和電流密度 228.65 mA/cm<sup>2</sup>，此結果為目前文獻中最好的元件表現。

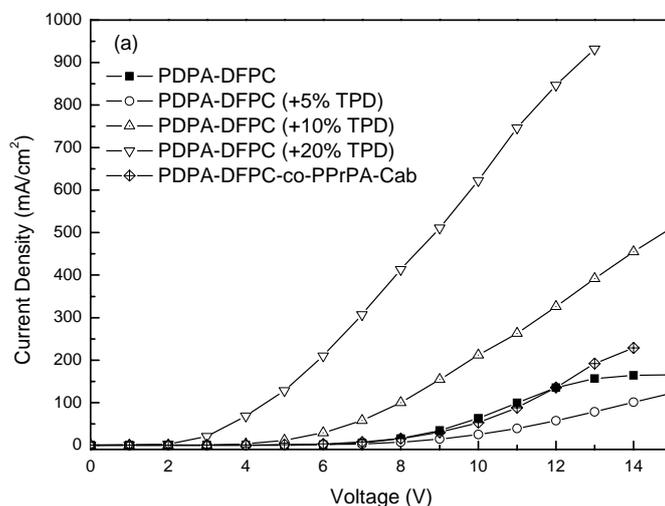


圖 4(a)電流密度和電壓圖

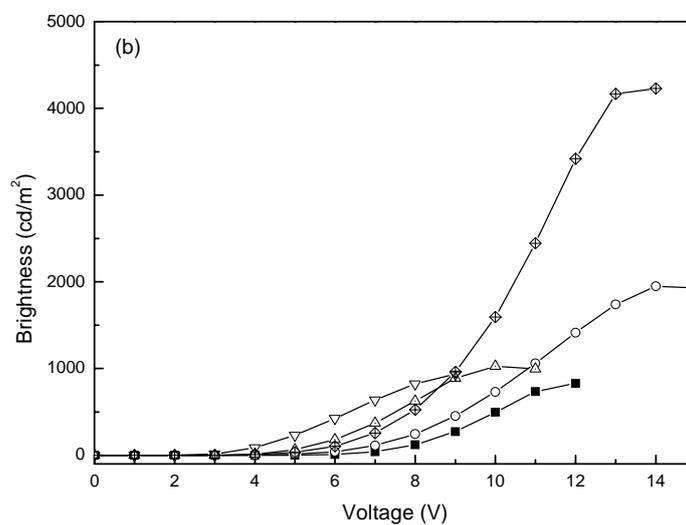


圖 4(b)亮度和電壓圖

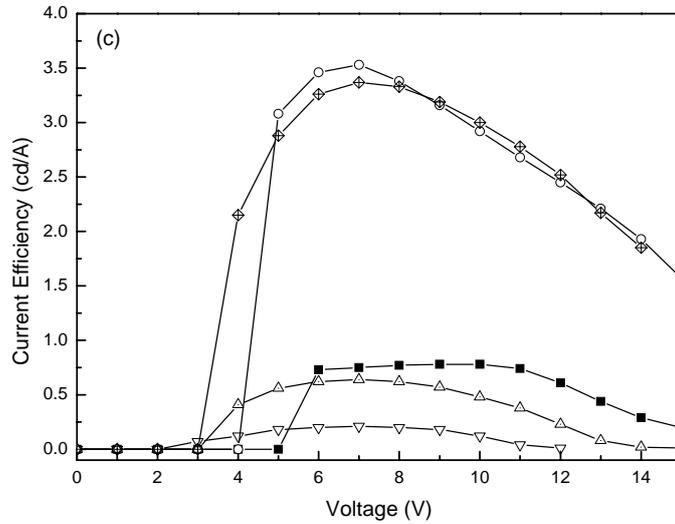


圖 4 (c) 電流效率和電壓圖

圖 5 表示 PDPA-DFPC, PDPA-DFPC 摻混 TPD 和 PDPA-DFPC-co-PPrA- Cab 材料的電激發光圖譜(EL), 大致上 EL 圖譜都相似。當加入 TPD 或是共聚物材料, EL 圖譜會產生些許的藍位移, 不過主要的 C.I.E(Commission International de'Eclarige)都在(0.35, 0.54)之間。

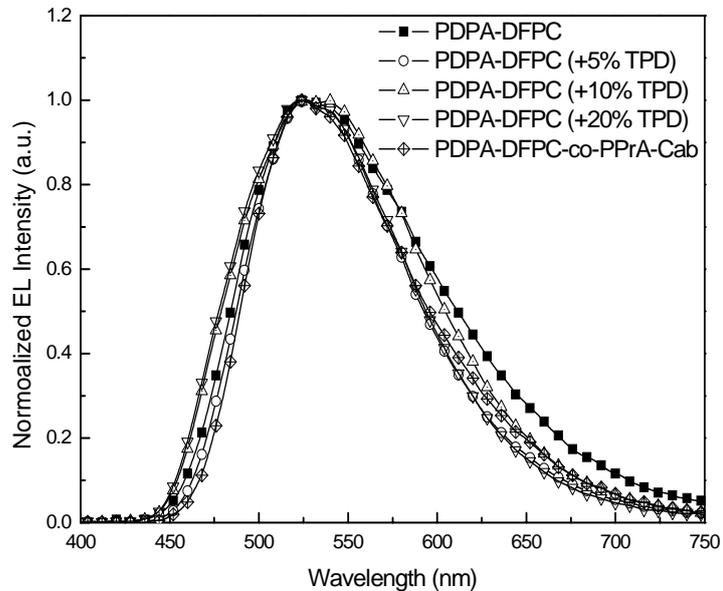


圖 5 PDPA-DFPC, PDPA-DFPC 摻混 TPD 和 PDPA-DFPC-co-PPrA- Cab 的電激發光圖譜(EL)

## 結論

我們開發出了高發光效率的含氟聚乙炔材料，並且經由摻混電洞傳輸材料 TPD 更提升的元件的亮度和效率，但是 TPD 加入比例提高會造成元件亮度和效率的降低。進而我們也利用共聚物方法，將具電洞傳輸材料 carbazole 導入聚乙炔高分子中，在元件操作中並不易造成元件潰敗，也達到很高的亮度  $4230 \text{ cd/m}^2$  和很高的效率  $3.37 \text{ cd/A}$ ，這是目前文獻聚乙炔材料中所報導最好的元件表現，所以我們所開發聚乙炔亦趨近於目前 PLED 顯示器商業化的材料。

## 參考文獻

- (1) T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.), *Hand book of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- (2) J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, *Nature* **347**, 539 (1990).
- (3) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578 (1977).
- (4) T. Masuda, The chemistry of triplet-bond functional group, in: S.Patai (Ed.), *Wiley*, New York, P965-983, 1994.
- (5) K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, M. Teraguchi, T. Masuda, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1138 (1996).
- (6) M. Ozaki, E. Ehrenfreund, R.E. Bennr, T. Baron, K. Yoshino, Z.V. Vardeny, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1762 (1997).
- (7) K. Tada., R. Hidayat, M. Hirohata, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Yshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1138 (1996).
- (8) P. P. Lee, Y. Geng, H. S. Kwok and B. Z. Tang, *Thin solid film* **363**, 149 (2000).
- (9) F. Sanda, T. Nakai, N. Kobayashi and T. Masuda, *Macromolecules* **37**, 2703 (2004).
- (10) Z. Xie, J. W. Y. Lam, Y. Dong, C. Qiu, H. Kwok and B. Z. Tang, *Optical Mater.* **21**, 231 (2002).
- (11) J. C. Chen, Z. Xie, J. W. Y. Lam, C. C. W. Law and B. Z. Tang, *Macromolecules* **36**, 1108 (2003).
- (12) C. H. Ting and C. S. Hsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5342 (2001).
- (13) B. Z. Tang, W. H. Poon, S. M. Leung, W. H. Leung and H. Peng, *Macromolecules* **30**, 2209 (1997).

## 已發表或投稿論文

- [1] C. H. Huang and C. S. Hsu "Synthesis and Light Emitting Properties of Polyacetylenes Having Pendant Fluorene Groups" *Macromolecules*, submitted.