

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

共軛高分子之電致螢光(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2112-M-009-006-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學物理研究所

計畫主持人：孟心飛

計畫參與人員：曾信榮

報告類型：完整報告

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 6 月 27 日

## 第一部份 高分子發光二極體

### 摘要

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成爲主，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。本實驗室目前著重於發展緩衝層以保護原有的發光層，除了發現黏滯性極佳的丙三醇（Glycerol）適合當緩衝材料外，我們亦發現丙二醇(1,2-propylene glycol)在低溫時黏滯性極佳，而且其沸點相對於丙三醇要低。在製作元件時不需要太高溫製程及可將之烤走，以緩衝層方式製作多層結構發光二極體可見其效率有顯著提升。此研究論文以於今年四月發表於 Appl. Phys. Lett. 【Reference 1】。除了紅、綠光外，本實驗室著重於藍光發光元件之製作，利用多層結構元件，本實驗室研發出破世界紀錄之高效率藍光發光元件，其效率可達 7cd/A，而亮度更是接近 30000cd/m<sup>2</sup>。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/m<sup>2</sup>之高效率白光元件。此工作亦投稿至 Appl. Phys. Lett 期刊【Reference 2】。

### 報告內容

共軛高分子發光二極體的運用範圍廣泛，在顯示器或是照明設備都非常有市場潛力，但其發光效益並無法趕上小分子發光二極體，主要因爲小分子元件通常爲多層元件，具有電洞阻擋層及電子阻擋層，可有效的限制電子與電洞於發光層覆合；反觀共軛高分子元件，因其爲高分子溶液利用旋轉塗布的方式製作元件，雖然製程容易、成本低，但卻也限制了多層結構的可能性，因爲後來塗布的高分子層會破壞原先塗布的高分子。本實驗室致力於尋找一適當保護層材料，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，爲可發現之最佳緩衝層，我們利用高分子 BP105 測試如下表：

表一 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，並因爲其沸點相對於丙三醇低，更容易利用加熱移除，不會殘留在元件中。

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	B	C	A	B	C
Final thickness (nm)	200	200	200	200	200	200	60	60	70	20	20	20	22	22	22

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

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

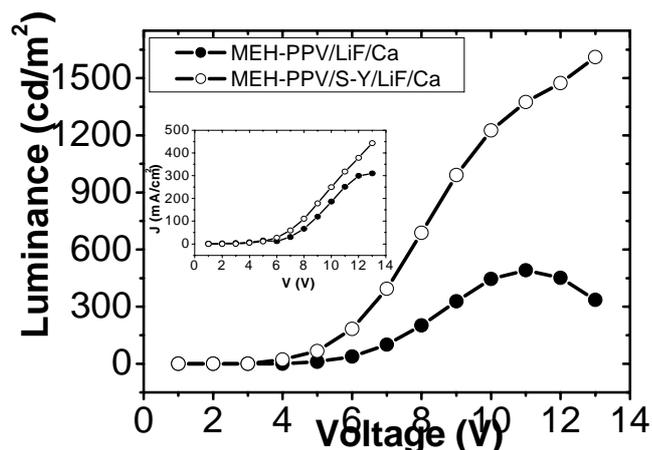
<sup>c</sup>A: Xylene, B: Toluene, C: Chloroform.

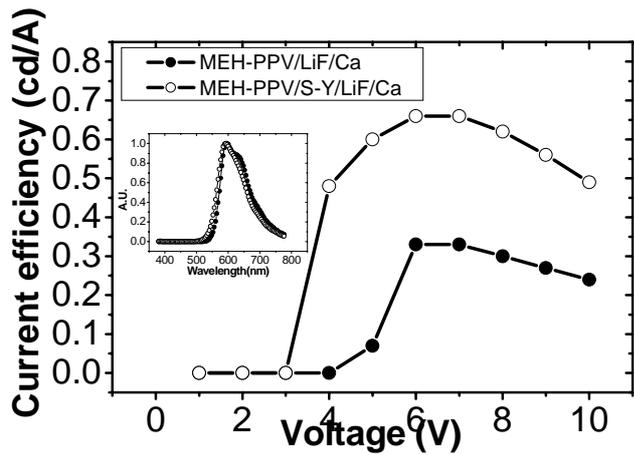
表二 兩層單獨甩出的厚度和與利用緩衝層製作雙層的相差在 5nm 內，證明此法可以非常成功製作多層元件。

Layer1 (nm)	120	120
Layer 2 (nm)	35	25
L1+L2 (nm)	155	145
Double-layer (nm)	148	140

利用緩衝層方法我們分別在紅、綠、藍光元件中製作多層結構。分別為紅光元件 poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene](MEHPPV)，綠光材料選用 poly[(2-(4'-(3,7-dimethyloctoxy)phenyl)-3-phenyl-1,4-phenylenevinylene)-co-(2,5-dimethoxy-1,4-phenylenevinylene)](DPOC10-DOMe-PPV)，藍光元件有二，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)，電動阻擋層材料我們利用 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene(TPBI) 和 Super-Yellow。分別做出【發光層/電洞阻擋層】的雙層結構，元件表現如下圖。

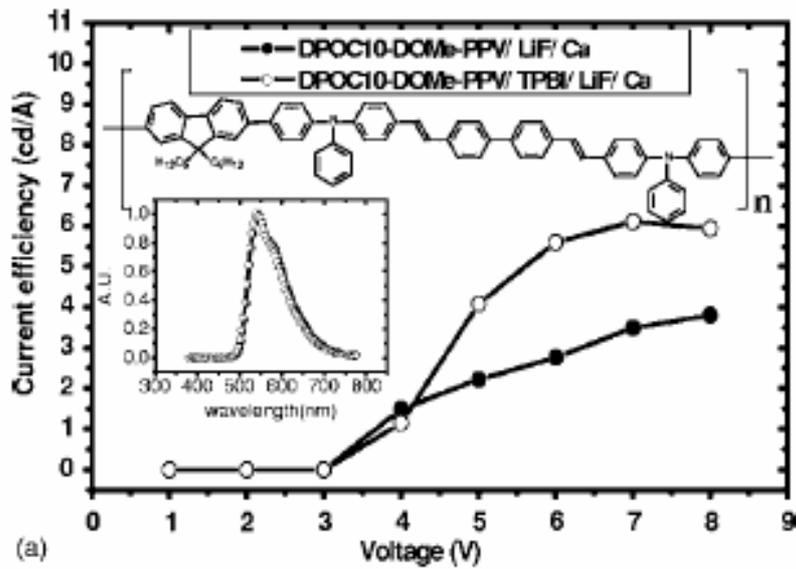
圖一 比較 MEHPPV LED 及 MEHPPV/Super-Yellow LED 元件 (a)效率對電壓，內圖為光譜圖 (b)亮度對電壓，小圖為電流密度對電壓圖



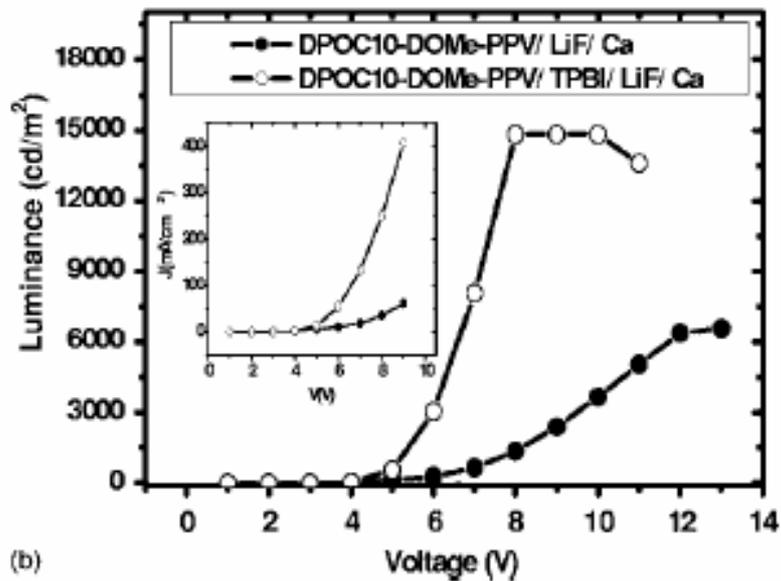


圖二 比較 DPOC10-DOMe-PPV LED 及 DPOC10-DOMe-PPV/TPBI LED 元件 (a)效率對電壓，內圖為光譜圖

(b)亮度對電壓，小圖為電流密度對電壓圖

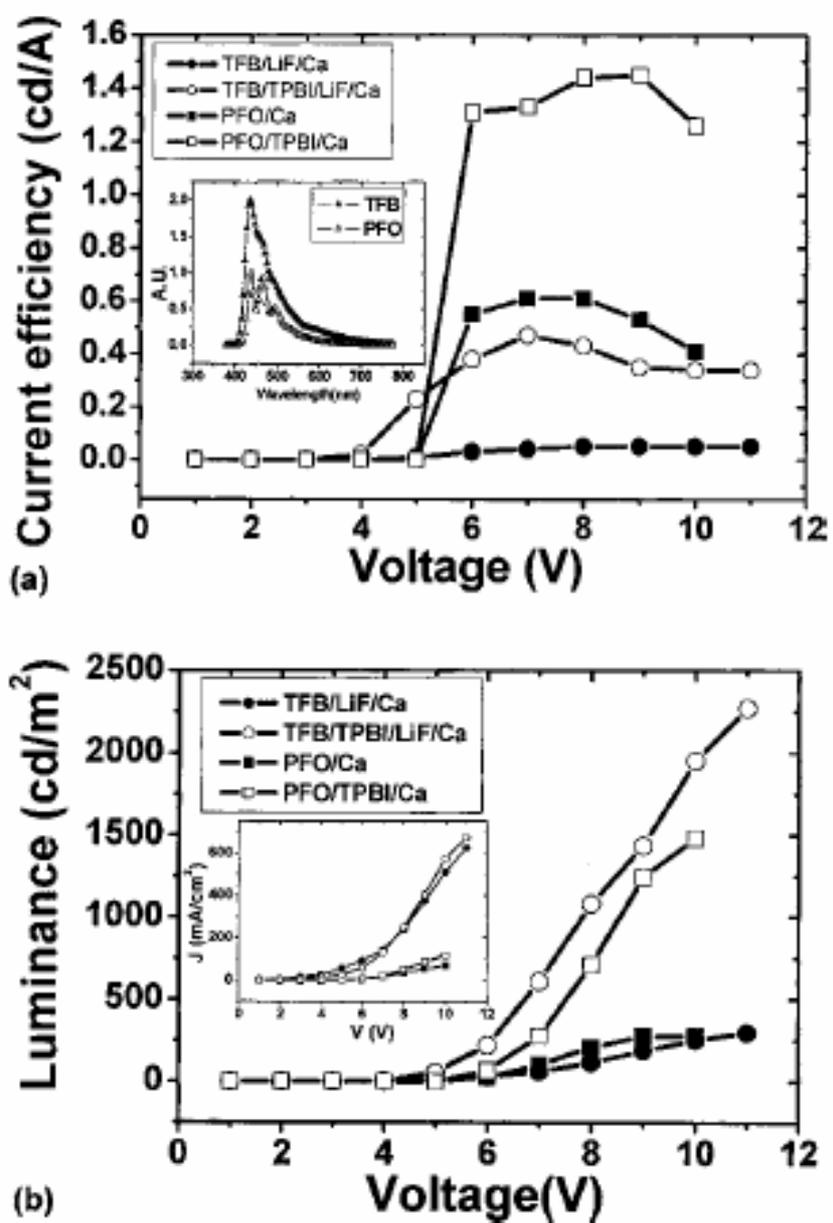


(a)



(b)

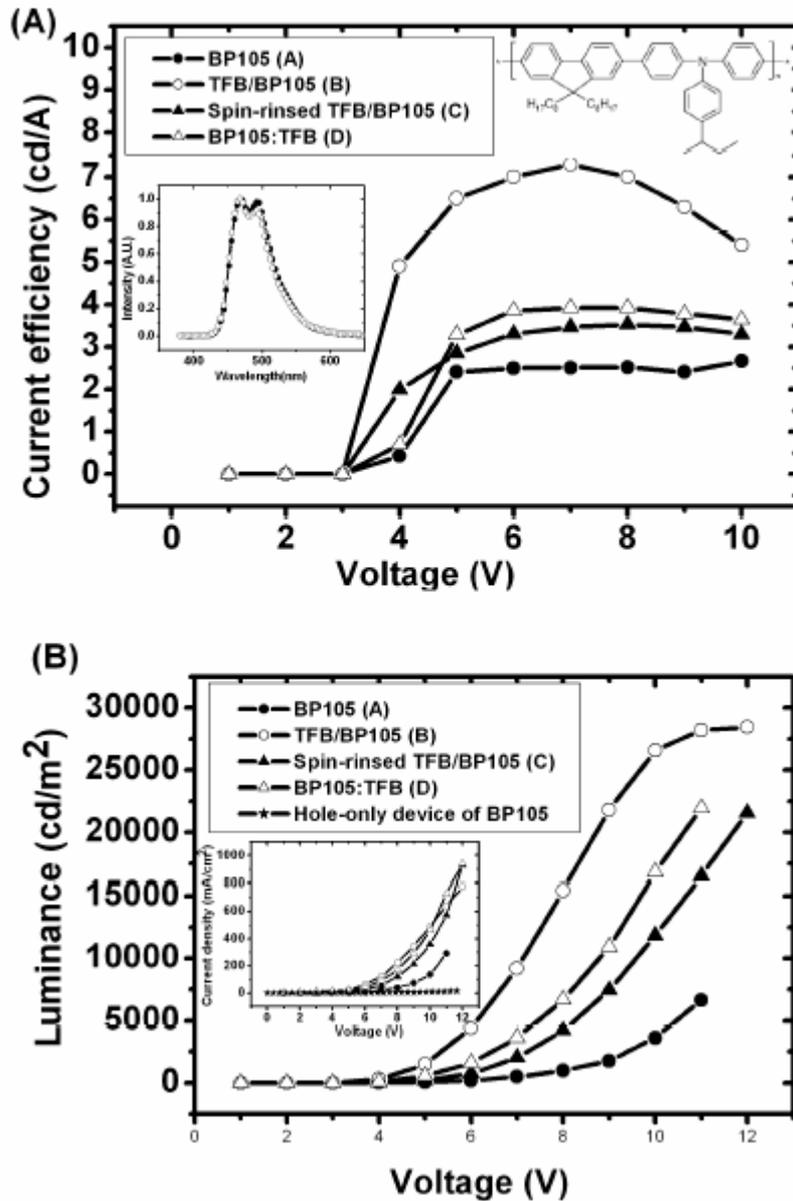
圖三 比較 PFO LED 及 PFO/TPBI LED 和 TFB LED 與 TFB/TPBI LED 元件 (a) 效率對電壓，內圖為光譜圖 (b) 亮度對電壓，小圖為電流密度對電壓圖



由以上結果，我們可以證明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也非常成功可以製造多層結構發光元件。並無增加任何的元件製作成本，亦無需繁複的合成新材料。

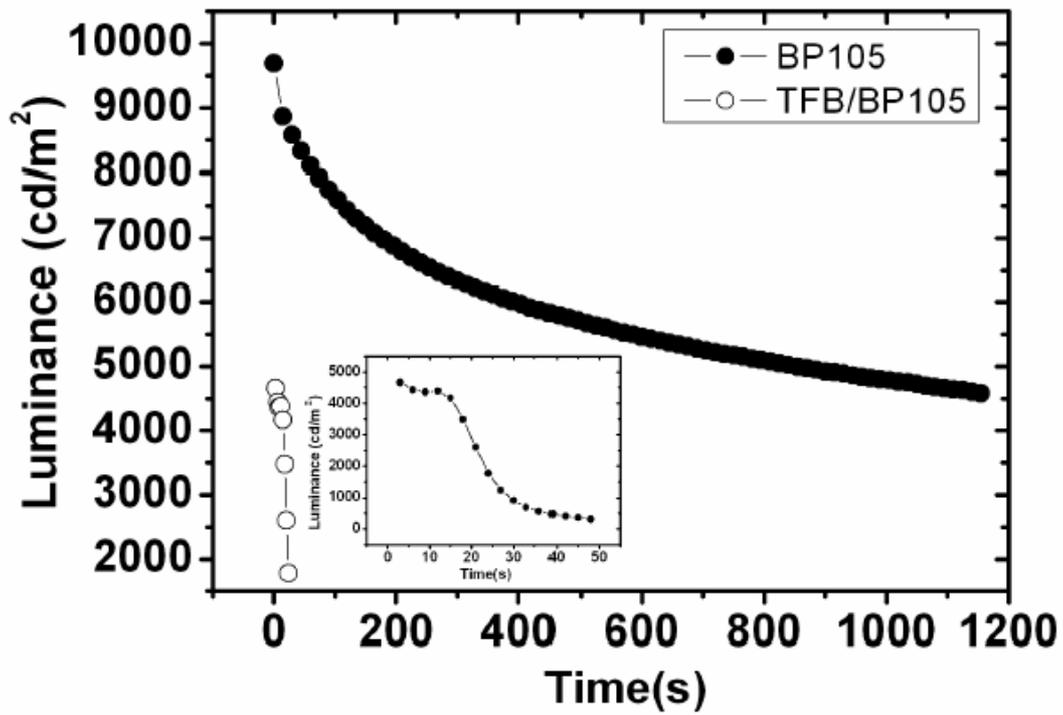
以上結果是針對發光層為電洞為主要載子的高分子元件，針對以電子為主要載子的高分子，我們則需要電子阻擋層將電子阻隔在發光層中，亦即【電子阻擋層/發光層】結構以提升元件效率。在此我們利用 n 型藍光高分子 BP105(DOW 公司提供)為發光層，並利用 TFB 為電子阻擋層。並比較文獻中提到的 spin-rinsing 的方法製作多層結構。結果我們發現，以此方法製作多層結構並不如利用緩衝層技術，各元件表現如下圖。

圖四 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



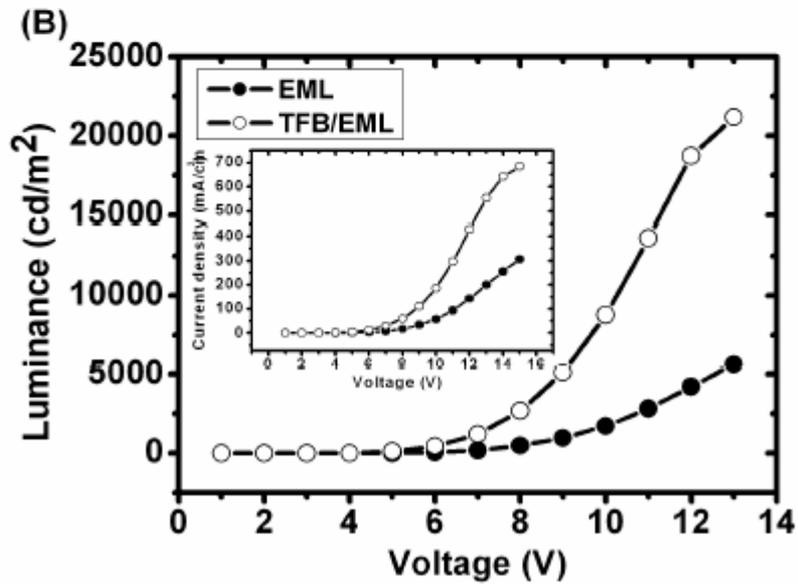
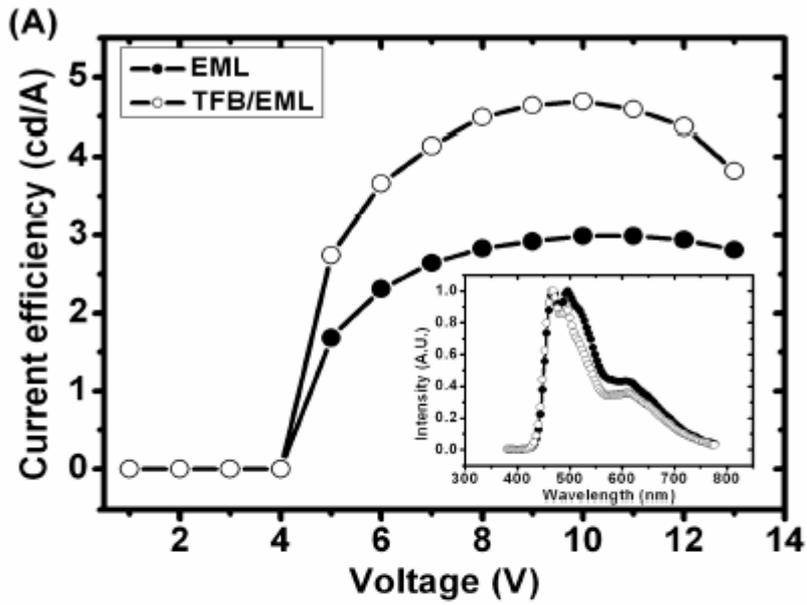
我們可以發現利用緩衝層製作多層結構的高分子發光二極體可以使元件效率提升三倍左右可達 7.3 cd/A，亮度更可達 30000cd/m<sup>2</sup>，而此元件效率應為藍光 LED 中的世界紀錄。而我們也發現利用緩衝層製作多層結構亦可提升 100 倍的元件壽命，如下圖所示。

圖五 BP105 LED 與雙層結構 TFB/BP105 LED 的元件壽命比較



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 20000cd/m<sup>2</sup>，如下圖。

圖六 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



## 第二部份 有機場效應電晶體

### 摘要

軟性電子與顯示技術是加速台灣跨入新世代電子技術領域之重要方向。有機發光二極體與有機場效應電晶體是此領域中最基本的兩種電子元件。而有機場效應電晶體更是電路中不可或缺的重要元件。一般以有機半導體製成之場效應電晶體結構與傳統無機半導體製成之場效應電晶體結構相似。其中一種有機場效應電晶體之結構係在基版上有一閘極電極，而此閘極電極上沈積有絕緣層與有機層。有機層上方具有在同一平面上之源極與汲極兩個電極。操作有機電晶體的方式係藉由外加電壓於閘極電極上使導電通道在有機層中形成，而使得電流可以由源極經由導電通道到達汲極。

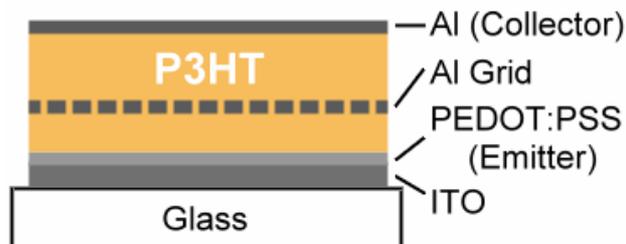
### 報告內容

有機場效應電晶體中最重要的組成之一即是傳導電流的有機半導體。然而，大多數的有機半導體之載子遷移率低，因此具有低應答速度與小的電流調變的特徵。為了改善此缺點，許多化學家近年來相繼合成出具有較高載子遷移率之有機半導體。而在元件結構的改良上，許多研究者嘗試將源極與汲極之間的距離縮短以提高汲極電流。然而當源極與汲極之間的距離縮短到次微米的時候，製作電極就需要利用許多光學微影蝕刻技術。但，微影蝕刻技術中所使用的容易與製程方法通常會使得有機半導體的特性劣化。

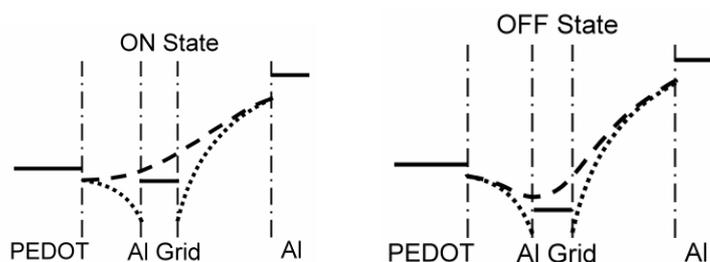
有鑑於一般有機場效應電晶體難以縮小源極與汲極之間距離。尤其是很難在有機半導體上以微影蝕刻技術製備次微米及之通道。因此，我們提供一種垂直式有機電晶體。載子經過的路徑距離將簡單的由膜厚所決定。如圖一所示，此種結構之有機電晶體具有三個電極，分別稱為射極、柵極與集極。射極是載子注入之電極，而集極是收集可通過閘極到集極之電極。如圖二所示，操作原理係以柵極與集極之電壓來調變有機層中電位之分佈，進而達到以柵極電壓調變集極電流之功能。電晶體中的載子是由射極(emitter)注入有機半導體中，經過柵極電極(Al grid)中孔洞後可以被集極(Collector)接收。射極與集極之間的電位分佈是可以被柵極電極所調控的。當柵極與集極電壓在有機半導體中建構出一個對載子的能障時，載子不容易跨越此能障因而可以到達集極的載子少。因此，此有機電晶體狀態稱為關。當柵極與集極電壓在有機半導體中沒有建構出對載子的能障，或是能障較低時，載子可以輕易的穿過而到達集極。因此，此有機電晶體狀態稱為開。

具有許多孔洞之閘極製作的方式是使用旋轉塗佈上之聚苯乙烯球做為蒸鍍光罩。並可以使用超音波震盪去除聚苯乙烯球。因此整個元件製程中沒有任何一個步驟需要複雜之半導體微影蝕刻技術。由原子力顯微鏡所到的照片可見洞的大小跟所使用的聚苯乙烯球直徑相當。且利用超音波震盪後沒有對閘極電極造成破損。

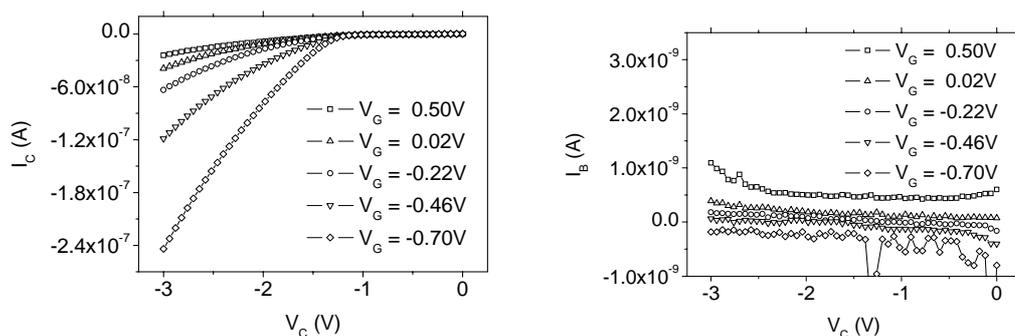
圖三(a)是柵極電極中具 200nm 直徑孔洞之垂直式有機電晶體集極電流與集極電壓於不同柵極電壓時之關係圖。圖三(b)是柵極電極中具 200nm 直徑孔洞之垂直式有機電晶體柵極電流與柵極電壓於不同柵極電壓時之關係圖。電晶體的集極電流的确是可被柵極電壓所調控的。電流增益為 506。而在所有操作範圍中，柵極電流都極小。表示多數射極注入之載子均到達集極。



圖一、垂直式有機電晶體結構圖。



圖二、元件操作模式示意圖。



圖三、(a)柵極電極中具 200nm 直徑孔洞之垂直式有機電晶體集極電流與集極電壓於不同柵極電壓時之關係圖。(b)柵極電極中具 200nm 直徑孔洞之垂直式有機電晶體柵極電流與柵極電壓於不同柵極電壓時之關係圖。【Reference 3, 4】

### 結論及未來工作:

由實驗得知，單層白光元件有光譜穩定的優點，且製程容易，但其元件效益由材

料決定。本實驗室著重於多層元件設計提升元件效率，可藉由緩衝層來解決多層發光元件製作上會產生互溶的問題，而且針對不同的高分子材料特性，我們有各種多樣化的組合。目前我們已利用緩衝層技術製作多層結構，將藍光高分子元件推向藍光高分子世界紀錄(7.3cd/A)，白光元件也達 4.7cd/A 也與世界紀錄 5.3cd/A 相差不遠。隨著多層結構可以改進載子的平衡進而提升元件效率，日後我們將嘗試改進不同的電極，讓載子的注入更有效率如此除了可以提升元件效率外，元件亮度也會大幅提升，並期待能早日將高分子元件推向商業化階段。另外，本實驗室積極開發有機場效電晶體，目前已有不錯之成果，可與高分子發光二極體整合，製作全高分子面板。

## Reference

1. “Polymer hot-carrier transistor”, Y. C. Chao, S. L. Yang, H. F. Meng\*, S. F. Horng, Appl. Phys. Lett. 87, 253508 (2005)
2. “High-efficiency Blue Multilayer Polymer Light-emitting Diode Fabricated By a General Liquid Buffer Method” Shin-Rong Tseng, Chi-Hung Ye, Huan-Chung Lai, Hsin-Fei Meng\*, Sheng-Fu Horng, Hua-Hsien Liao, Chian-Shu Hsu and Li-Ji Lin, summit to Appl. Phys. Lett.
3. “Polymer hot-carrier transistor”, Y. C. Chao, S. L. Yang, H. F. Meng\*, S. F. Horng, Appl. Phys. Lett. 87, 253508 (2005)
4. “Polymer space-charge-limited transistor”, Y. C. Chao, H. F. Meng\*, S. F. Horng, Appl. Phys. Lett. 88, 223510 (2006)