

具備簡單結構之高亮度綠光高分子發光二極體

黃詩嘉、黃俊元*

國立臺東大學應用科學系

摘要

有機發光二極體擁有自然光，高亮度和高流明效率以及高對比度以及不會漏光的優點，有別於傳統的小分子發光材料，高分子聚合物發光材料可溶於有機溶劑中而相容於低成本之製程方式如旋轉塗佈或噴墨列印等製作元件。本論文主要利用高螢光效率之共軛高分子材料聚-(9,9-二辛基芴-alt-苯并噻二唑)(poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]-thiadiazol-4,8-diyl)], F8BT)當作發光層，並且整體元件結構簡單，僅包含電洞注入層、發光層、和電極即可製作出高亮度之發光二極體元件，元件特性分析顯示最大亮度可達 165720 cd/m^2 及電流效率 4.7 cd/A ，此結果顯示 F8BT 在未來次世代顯示技術應該極有應用潛力。

關鍵字：發光二極體、有機材料、高亮度、高效率

黃詩嘉，國立臺東大學應用科學系大三學生，Email: a1b2c3113000@gmail.com

黃俊元 (通訊作者)，國立臺東大學應用科學系教授，Email: laputa@ntu.edu.tw

High Brightness Green Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs) with Simple Device Structure

Shih-Chia Huang and Chun-Yuan Huang*

Department of Applied Science, National Taitung University

Abstract

Organic Light-emitting diodes (OLEDs) have the advantages of natural light, high brightness, high efficiency and high contrast ratio, the display made with OLEDs can be thinner and without leak light. Different to traditional small molecule fluorescent materials, OLEDs made of conjugated polymer are compatible to solution-processes such as spin-coating and in-jet printing. In this article, the conjugated polymer, poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]-thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT), was used to be the emission layer for polymer light-emitting diodes (PLEDs). Merely with the hole injection layer, emission layer, and the electrode, our F8BT PLEDs were with maximum luminance of 165720 cd/m² and the current efficiency of 4.7 cd/A. Based on our demonstration, we believed that F8BT can be a promising fluorescent material for the next-generation displays.

Keywords: Polymer light-emitting diode, F8BT, High brightness, High efficiency

Shih-Chia Huang, Student, Department of Applied Science, National Taitung University. Email: a1b2c3113000@gmail.com

Chun-Yuan Huang (Corresponding Author), Professor, Department of Applied Science, National Taitung University. E-mail: laputa@nttu.edu.tw

壹、前言

目前已知之有機電激發光二極體可分為兩類，一是以小分子為主，採用真空蒸鍍方式製程，稱為 OLED(Organic Light-Emitting Diode)；另一類是以共軛高分子聚合物為主，採用溶液製程，例如旋轉塗佈、噴墨列印等，稱為 PLED (Polymer Light-Emitting Diode)。高分子發光二極體因主要採取溶液製程，所以可以大幅度降低製作成本。最早是在 1990 年英國劍橋大學 Cavendish 實驗室的 J. H. Burroughes 等人以 PPV(Poly-(p-phenylenevinylene)) 製作出電激發光元件[1]，元件結構為銦錫氧化物(ITO)/PPV/Ca，發黃綠色螢光，在直流電壓小於 14 V 的條件下，得到外部量子效率為 0.05%，從此引發了研究熱潮。高分子聚合物有機發光二極體具有自發光性、廣視角、高對比、低功耗、高反應速率、全彩化及製程簡單等優點，有機發光二極體基本結構是由一薄透明電極 ITO 作為元件陽極，再加上另一個低功函數金屬如 Ag(4.2eV)、Al(4.3 eV)、Mg(3.7 eV)、In(4.1 eV)、Li、Ca(2.9 eV)等作為陰極。整個結構層中包含：電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、和電子傳輸層等。陽極注入之電洞與陰極注入之電子會在發光層中形成電子電洞對，產生光子，因此電洞與電子注入密度的平衡對元件特性具有重大影響。

Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT)是一種廣泛用於各種應用的綠色發光參考聚合物，其化學結構式如圖一(a)所示，主要是由碳-碳間單鍵和雙鍵交替排列所組成，分子軌域上的未成對電子形成 π - π^* 未定域化共軛鍵，電子可利用共振的方式在分子鏈上傳導，達到電導的目的。一般 F8BT 以絲狀粉末的形式保存，在紫外光照射下呈現綠色螢光，其應用包含 OLED、有機薄膜電晶體(Organic Thin-Film Transistor, OTFT)、太陽能電池、和記憶體元件等，其最高占據分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低未占據分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)分別為 5.9 和 3.3 eV[2]，與電洞注入材料聚(3,4-乙炔二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT:PSS)極為匹配，因此可達成高效率發光元件。本論文使用 F8BT 綠光有機材料作為元件發光層，並採用極簡單的元件結構僅包含電洞注入層、發光層、和電極達成高亮度發光元件。

貳、實驗方法

材料製備：

在材料的製備方面，首先，將 F8BT 溶於甲苯中，濃度為 8 mg/ml，其螢光溶液之吸收與螢光激發光譜如圖一(b)與(c)，吸收峰位於 323 nm 與 457 nm 處，螢光激發光譜顯示最佳激發波長約為 460 nm，且 F8BT 溶液擁有優異的穩定性，在手套箱環境內可保持 2 個禮拜的澄清無混濁溶液和穩定的綠色螢光，如圖 1(a)。

材料製備：

完成發光材料的製備後，在玻璃基板上使用標準的微影蝕刻術製作出氧化銦錫圖

案化電極，利用超音波震盪機進行清洗動作，將基板依序浸泡在清潔劑和水的混合溶液(清潔劑:水=1:20)、丙酮 (acetone)、蒸餾水、丙酮、異丙醇 (Isopropyl Alcohol)溶液中超音波震盪各 10 分鐘，最後使用氮氣槍吹乾基板正反兩面。接著將基板使用紫外光臭氧機處理 25 分鐘以清除殘留有機物、殺菌，提高 ITO 表面之溶液濕潤能力。完成後在大氣環境下進行旋塗 PEDOT:PSS，轉速為 4000 rpm 與時間為 40 秒，退火溫度為 170 °C 與時間為 30 分鐘。完成後將基板送入氮氣手套箱進行實驗操作以旋塗 F8BT 溶液，旋塗轉速為 3000 rpm 與時間為 40 秒，在溫度 80 °C 時退火 30 分鐘，再將元件樣品送入蒸鍍機抽真空，在 10^{-6} torr 的壓力下鍍上厚度為 50 nm 的鈣和 100 nm 的鋁陰極，蒸鍍速率分別為 0.5 和 1.5 Å/s，後續的元件特性分析皆在手套箱中進行。

參、結果與討論

圖 1(d)顯示 F8BT 之螢光暫態光譜，我們使用雙時間常數指數衰退函數擬合可得到平均時間常數為 2.5 ns，與已發表的結果 $\tau_{av} = 0.9$ ns[3] 緩慢許多，猜測應該是材料純度不同與使用溶劑不同所致。圖 2(a)中之插圖為我們所使用的 PLED 結構示意圖，結構可標示為氧化銻錫(ITO)/PEDOT:PSS/F8BT/Ca/Al，只有 PEDOT:PSS 不用在手套箱內進行旋塗，F8BT 必須在充滿氮氣的環境下進行旋塗動作以降低薄膜功能退化，而鈣、鋁則需放進蒸鍍腔內，運用熱蒸鍍的方式將金屬沉積在元件基板上，各層厚度約為 ITO: 150 nm; PEDOT:PSS: 60 nm; F8BT: 80 nm; Ca: 50 nm; Al: 100 nm。

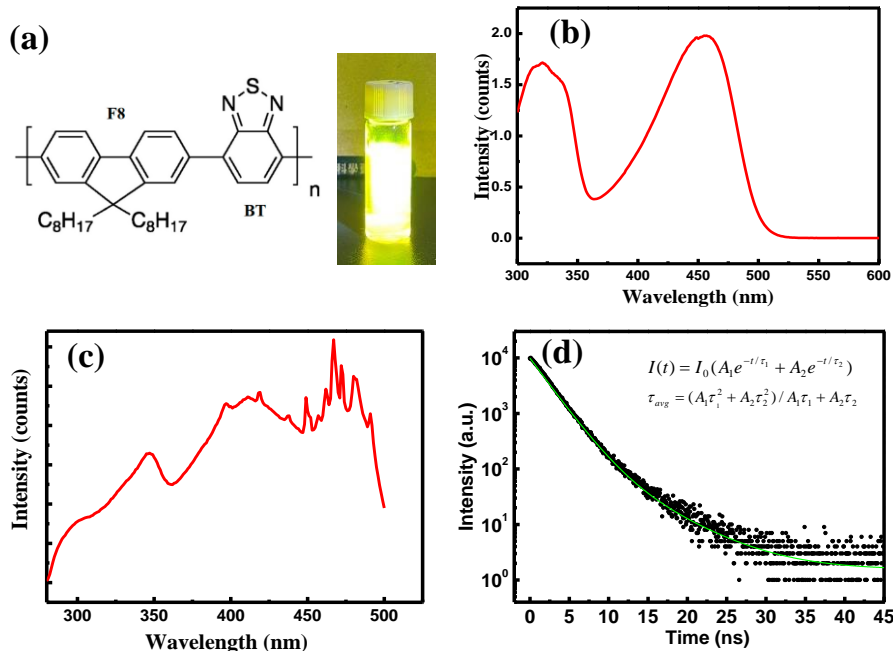


圖 1、(a) F8BT 化學結構式與其甲苯溶液之光激發照片，(b) F8BT 之吸收光譜與(c)螢光激發光譜(photoluminescence excitation)，(d)F8BT 之螢光暫態光譜，使用雙時間常數指數衰退函數擬合可得到平均時間常數為 2.5 ns

圖 2 顯示元件在亮度-電流密度-電壓曲線與電流效率-電流密度曲線，可看見起始電壓為 2 V、亮度到達 165720 cd/m² 及最大電流效率 4.7 cd/A，即使元件在大電流密度 5000 mA/cm² 時，與之前本團隊發表在期刊 Organic Electronics 之研究結果[2]相比，亮度提升 10 倍以上，圖 3 為元件之電激光譜，與 F8BT 薄膜光激光譜相比較，可以發現在長波長(~570 nm)的發光區有小幅增加，此差異有可能是在偏壓下材料能帶產生壓電效應所致。最後，我們將元件特性和其他期刊論文整理如表 1，可以評估出本研究團隊在元件製作上的成熟度與優異性。

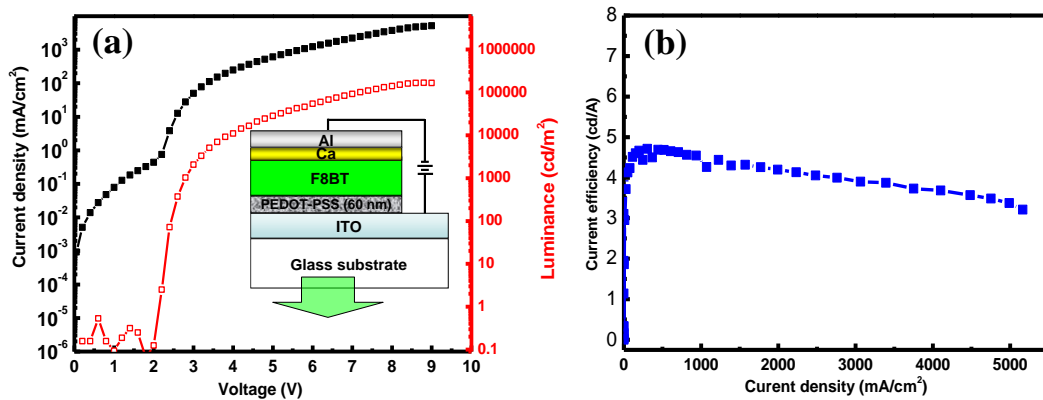


圖 2、(a) F8BT PLED 之 L - J - V 曲線與 (b) 電流效率隨注入電流密度之變化曲線，插圖為 PLED 結構示意圖

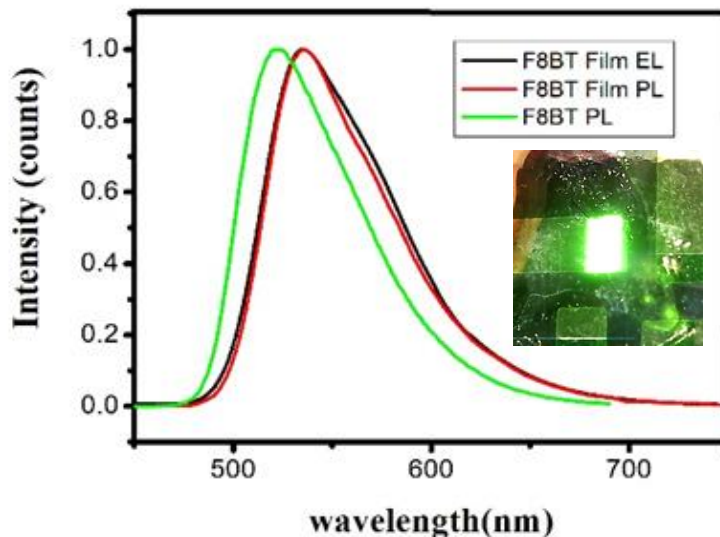


圖 3、F8BT PLED 之電激光譜，同時顯示 F8BT 分別在溶液態和薄膜態之光激光譜一同比較，插圖為 PLED 在小電流(1 mA)操作下之發光情形

肆、結論

本論文展示了使用簡單的元件結構 ITO/PEDOT:PSS/F8BT/Ca/Al 可達成高亮度有機高分子發光二極體，實驗結果顯示，F8BT- 甲苯溶液具有波峰位置為 533 nm 之螢光，並且透過製程的最佳化，PLED 元件啟動電壓約為 2 V，最大光輝度可達到 165720 cd/m²，電流效率為 4.7 cd/A，電激光譜主峰波長為 536 nm，最後，在與本團隊於 2016 年發表的 F8BT PLED 特性相比，本論文之簡單結構 F8BT PLED 其最大光輝度為之前論文所達成之最大光輝度之 12.6 倍。

表 1、F8BT PLED 之特性比較

元件結構	L_{max} (cd/m ²)	CE (cd/A)	EL peak (nm)	Reference
ITO/PEDOT:PSS/F8BT/Ca/Al	165720	4.7	536	本文
ITO/PEDOT:PSS/F8BT/ZnO/Al	13100	4.7	585	[2]
ITO/ZnO/Cs ₂ CO ₃ /F8BT/MnO ₃ /Au	7000	0.4	537	[4]
FTO/ZnO/F8BT/MoO ₃ /Au/Ag	~6000	0.6	NA	[5]
AZO/PEI/F8BT/Ca/Al	11000	5.5	NA	[6]
ITO/MoO ₃ /F8BT/TPBi/Al	1700	~4	538	[7]
ITO/Cs:ZnO/F8BT/Ca/Ag	2000	0.35	NA	[8]
FTO/ZnO-R1/2-ME+EA/F8BT /MoO ₃ /Au	128900	14.8	540	[9]

致謝

感謝國科會提供研究經費使本研究得以順利完成，國科會計畫編號：111-2221-E-143 -003 -MY2

參考文獻

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Bums, A. B. Holmes, “*Light-emitting diodes based on conjugated polymers,*” *Nature*, 347, pp. 539-541, 1990.
- [2] C. Y. Huang and J. H. Lai, “*Efficient polymer light-emitting diodes with ZnO nanoparticles and interpretation of observed sub-bandgap turn-on phenomenon,*” *Org. Electron.*, 32, pp. 244-249, 2016
- [3] A. Balena, A. Cretí, M. Lomascolo, M. Anni, “*Investigation of the exciton relaxation processes in poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole):CsPbI_{1.5}Br_{1.5} nanocrystal hybrid polymer–perovskite nanocrystal blend,*” *RSC Adv.*, 11, pp. 33531-33539, 2021.
- [4] C. Y. Huang, C. C. Yang, H. C. Yu, Y. C. Chen, “*Impact of preparation condition of ZnO electron transport layer on performance of hybrid organic-inorganic light-emitting diodes,*” *J. Appl. Phys.*, 115, p.083109, 2014
- [5] H. Alehdaghi, M. Marandi, A. Irajizad, N. Taghavinia, “*Influence of cathode roughness on the performance of F8BT based organic–inorganic light emitting diodes,*” *Org. Electron.*, 16, pp. 87-94, 2015.
- [6] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, “*Electron injection in inverted organic light-emitting diodes with poly(ethyleneimine) electron injection layers,*” *Org. Electron.*, 50, pp. 290-295, 2017.
- [7] W. X. Shi, N. Liu, Y. M. Zhou, and X. A. Cao, “*Effects of Postannealing on the Characteristics and Reliability of Polyfluorene Organic Light-Emitting Diodes,*” *IEEE Transact. Electron. Dev.*, 66, pp. 1057–1062, 2019
- [8] C. Hinzmann, O. Magen, Y. J. Hofstetter, P. E. Hopkinson, Y. Vaynzof, “*Effect of Injection Layer Sub-Bandgap States on Electron Injection in Organic Light-Emitting Diodes,*” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, pp. 6220-6227, 2017.
- [9] B. R. Lee, E. D. Jung, J. S. Park, Y. S. Nam, S. H. Min, B. S. Kim, K. M. Lee, J. R. Jeong, R. H. Friend, J. S. Kim, S. O. Kim, M. H. Song, “*Highly efficient inverted polymer light-emitting diodes using surface modifications of ZnO layer,*” *Nat. Comm.*, 5, p. 4840, 2014.