

I計畫名稱：PPV光電高分子材料之製程，結構和物性研究(II)

計畫編號：NSC88-2216-E-002-001

執行期限：87/08/01 ~ 88/10/31

計畫主持人：林金福

執行機構：國立台灣大學材料所

一、摘要

本研究主要目的是探討由聚(對苯基乙烯) (PPV)及聚(對,2-苯甲酸) (PCPD)製成的多層發光二極體的發光性質。研究發現經由界面間化學鍵結，PCPD與PPV產生能量轉移效應使得PPV的光激發光及電激發光有顯著的增強現象。在PPV/PCPD/PPV三層發光二極體系統中，PCPD層並不發光可完全將能量傳遞給PPV。由三層高分子薄膜製成的ITO/PPV/PCPD/PPV/Al元件比PPV發光二極體的電激發光強度高出480倍，其原因乃是三層系統中在PCPD層界面區有較高的LUMO和能障使得電子和電洞被限制在此區域形成激子然後發出螢光。

Abstract

Photoluminescent (PL) and electroluminescent (EL) intensities of poly (p-phenylenevinylene) (PPV) were significantly increased by sandwiching the energy-transferable poly (2-carboxyphenylene-1, 4-diyl) (PCPD) layer with chemical-interlocked interfaces. The increased PL intensity of such-formed PPV/PCPD/PPV trilayer film was verified to be attributed to the energy transfer from PCPD to PPV. The 480-time increase of EL intensity for ITO/PPV/PCPD/PPV/Al compared to neat PPV was attributed to the higher LUMO and energy gap of PCPD layer that trap the hole and electron in the interpenetrating interfacial regions, facilitating the formation of excitons in situ and energy transfer.

二、計畫緣由與目的

自從PPV的電激發光性質被發現後，高

分子發光元件(PLEDs)的研究急遽增加。由於相較於無機材料有較低折射率，PLEDs在大面積顯示器應用上有相當大的潛力，因此改善PLEDs的發光效率一直是大家研究的重點，其中包括提供新的發光機制。最近有研究人員發現在賓主系統中(host-guest)，藉由產生的激子(excitation)在內部轉移給授體而使得高分子授體的PL及EL均有增強的現象。

由過去的研究我們發現 Poly(2-carboxyphenylene-1,4-diyl) (PCPD)共軛高分子光激發光位置剛好落在PPV光吸收位置，如Fig. 1所示。因此，若此二種高分子能互相混合的話，則預期有能量轉移效應。但是兩者不能在溶劑中互溶。因此，在此研究中我們設計了PPV/PCPD/PPV三層電激(EL)發光元件，以ITO玻璃當正極以鋁金屬當負極，希望藉由能量轉移效應來加強元件的發光性質。

三、研究方法

聚合物的合成及元件製備

合成分為PPV及PCPD兩種材料的製備。PPV($M_n=3.6 \times 10^5$)是利用 Sulfonium precursor route製成，而PCPD則是利用 Chaturvedi等人的方法合成而得(參考文獻7, 8)。三層高分子元件則是先將PPV前驅體(~0.25 wt%)旋轉塗佈在ITO玻璃上，等乾燥後再將含PCPD的吡啶溶液(~15mg/ml)塗佈上，乾燥後再塗佈PPV前驅體層。系統在小於 10^{-5} Torr, 180°C的環境下加熱2小時使PPV前驅體轉化成PPV，然後再蒸鍍上鋁電極。PPV/PCPD/PPV三層的厚度分別為~25, 50, 25 nm。而另製作一單層PPV系統(~100 nm)用來做對比。

四、結果與討論

Fig. 1為PPV, PCPD及PPV-PCPD的共聚物的結構圖。由於帶正價PPV前驅體和負價的PCPD在層間界面會產生作用，使得此三層薄膜在界面區域有較好的混合性及交相的化學鍵結，如Fig. 1內的插圖所示。IR吸收光譜由 1228 cm^{-1} 位移至 1237 cm^{-1} 證實了PPV和PCPD間形成C-O-C鍵結。

由Fig. 1得知，三層組態的吸收光譜幾乎是各別層的總和，但由圖譜末端的吸收位置計算出的能隙(E_g)為 2.40 eV ，比純PPV(2.36 eV)稍大。同樣地，以波長 290 nm 的光激發出來的光激發光(PL)和單一PPV層比較，則有部分藍位移的現象，其可能原因是PPV與PCPD反應降低了PPV鏈段的共軛程度。此外，三層組態中PPV層的放射光強度比單一PPV層大很多並且沒有發現PCPD的放射光，因而推測PCPD將能量轉移至PPV。

能量轉移現象亦可由放射激發光譜(PLE)證實，如Fig. 2。三層組態(520 nm 位置的放射光強度)是由各層加成，表示PPV及PCPD都有吸收能量而形成激發態再提供給PPV放射。由於供體及授體間的距離大小，對能量的轉移非常重要。因此，我們相信PPV和PCPD層的界面對於能量轉移提供了一個重要的區間。

由於我們未發現PCPD在 420 nm 位置有放射光出現，因此在三層高分子膜系統中，由PCPD的能量轉移至PPV可能接近100%。除此之外，由三層組態中PPV的放射光平均生命期為 414 ps ，遠大於單層PPV的 249 ps 。

Fig. 3為ITO/PPV/PCPD/PPV/Al系統的EL光譜，除了在 530 nm 只是單一放射峰外，基本上幾乎和PL光譜相同。Fig. 4為純PPV層及三層組態的電壓、電流密度及發光強度的關係圖。三層組態的工作電壓(V_{on})約為 15 V 大於單一PPV層的 4 V 。在相同 280 mA/cm^2 的電流密度(不同電壓)，三層的EL強度為單一PPV層的480倍。在 24 V 時最大

的量子效率為1.3%，約為傳統PPV的250倍($5.3 \times 10^{-3}\%$, 5.5 V)。雖然EL增強的原因在此並非很清楚，但它可能是PCPD層的較高能隙，使得電子和電洞被侷限在層間鍵結區域形成激子而發光。

Fig. 5為三層組態的能階示意圖。PPV和PCPD的LUMO利用電化學測量出來分別是 2.5 和 2.2 V ，而根據吸收光譜的cut-off位置算出能隙分別為 2.4 和 3.3 V 。Al和ITO功函數則根據文獻值。當電子和電洞由PPV層移動至PCPD時，PCPD的高能障造成電子和電洞被限制在界面間，並且二層高分子層間的良好混合效果，更使得在PCPD層形成的激子有機會將能量轉移至PPV層。再者PPV由於周圍有較高能隙的PCPD高分子鏈，因而會使得激子在PPV鏈段較不易被淬滅。因此，在三層組態中只發現PPV的EL。在高工作電壓環境下，三層組態內電子和電洞在界面區間內的結合濃度會增加，更加強了PPV的放射效果。

最後，我們設計的PPV/PCPD/PPV三層組態，由於層與層形成的交互化學鍵結區間，使PCPD的激態電子能量可轉移至PPV，造成PPV層的PL和EL強度均有增加現象。而EL暴增的原因是由於PCPD層的較高LUMC和能隙使得電子和電洞被限制在此區間的結果。

感謝國科會在研究經費上的支持(NSC 87-2216-E002-01)。亦感謝中研院原分所范文祥教授及徐瑞鴻先生在PL半衰期量測上的幫忙。

Reference

- ¹ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature (London)* **347**, **539** (1990).
- ² S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni, *Science* **265**, **765** (1994).

- ³ N. Tessler, N. T. Harrison, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **10**, 64 (1998).
- ⁴ S. Tasch, E. J. W. List, C. Hochfilzer, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, and K. Müllen, *Phys. Rev. B* **56**, 4479 (1997).
- ⁵ R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, M. D. McGehee, J. Y. Park, V. Srdanov, A. J. Heeger, and H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 24 (1998).
- ⁶ J. I. Lee, I. N. Kang, D. H. Hwang, H. K. Shim, S. C. Jeung, and D. Kim, *Chem. Mater.* **8**, 1925 (1996).
- ⁷ K. F. Lin, L. K. Chang, and H. L. Cheng, In *Feld Responsive Polymers*, ACS Symposium Series 726; Simpson, J. and Khan, I., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1999, Chap. 5.; H. L. Cheng and K. F. Lin, *J. Polym. Res.* **6**, 1 (1999).
- ⁸ V. Chaturvedi, S. Tanaka, and K. Kaseryama, *Macromolecules* **26**, 2607 (1993).
- ⁹ H. L. Cheng and K. F. Lin, *Macromolecules* (to be published).
- ¹⁰ A. Sakamoto, Y. Furukawa, and M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **96**, 1490 (1992).
- ¹¹ T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 7 (1959).
- ¹² D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- ¹³ J. R. Lakowicz, *Principle of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1983), Chap 10.
- ¹⁴ I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).

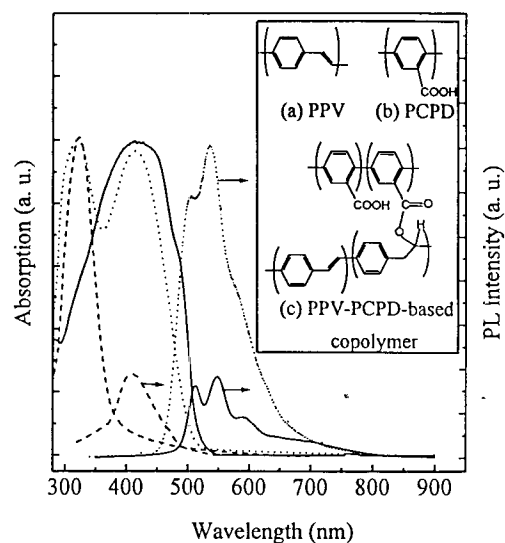


FIG. 1. Optical absorption spectra and PL spectra (at $\lambda_{exc}=290$ nm) of PPV (solid line), PCPD (dashed line), and PPV/PCPD/PPV films (dotted line).

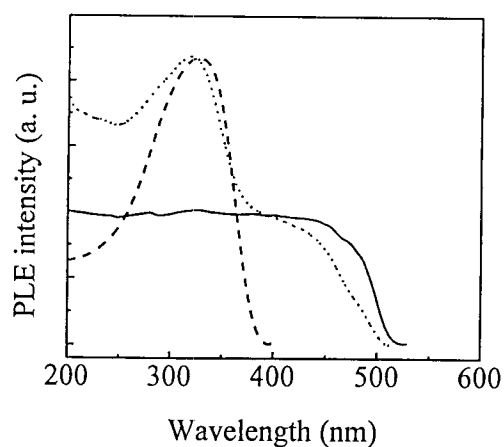


FIG. 2. PLE spectra of PPV (at $\lambda_{em}=550$ nm, solid line), PCPD ($\lambda_{em}=420$ nm, dashed line), and PPV/PCPD/PPV films ($\lambda_{em}=540$ nm, dotted line).

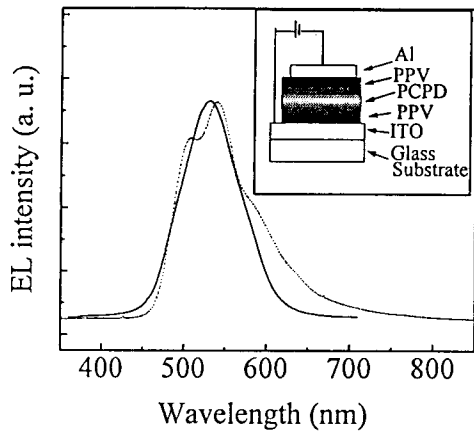


FIG. 3. EL spectrum (solid line) of ITO/PPV/PCPD/PPV/Al device along with the PL spectrum (dotted line) of PPV/PCPD/PPV film (at $\lambda_{exc}=290$ nm) for comparison. The inset shows the configuration of the trilayer EL device.

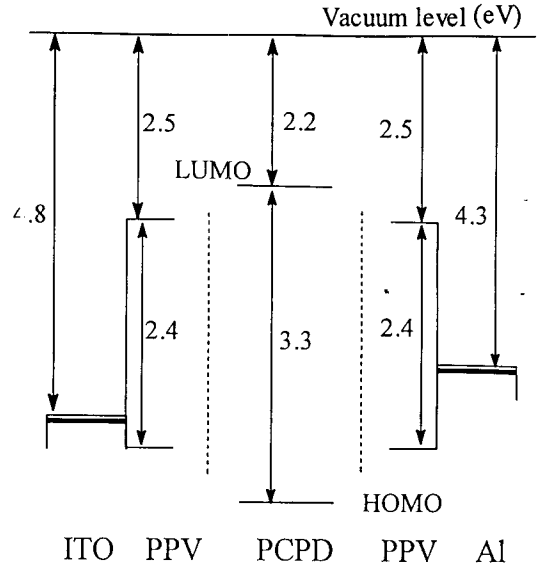


FIG.5 Energy band diagram of ITO/PPV/PCPD/PPV/Al device. The dashed lines indicate the undefined interface region.

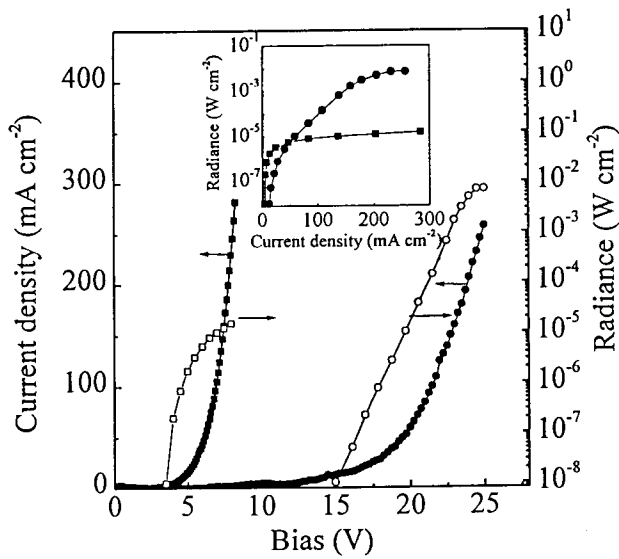


FIG. 4. Current density-voltage (closed symbol) and radiance-voltage (opened symbol) characteristics of ITO/PPV/Al (square symbol) and ITO/PPV/PCPD/PPV/Al (circle symbol) devices. The inset shows the radiance-current density characteristic plot.