

## 第四章 結果與討論

### 4.1 單體 M1 ~ M6 之合成與鑑定討論

單體M1和M2是屬於芴(flourene)系列的衍生物，於Scheme 1中，首先以溴化反應在芴環的2,7位置接上溴原子，以形成2,7-Dibromofluorene (1)，並於鹼性環境下拔去芴環9號位置的酸性氫，同時接上兩個具有六個碳的長碳鏈以形成2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene (M1)。接下來在正丁基鋰的作用下，脫去單體M1的芴環2,7位置的溴原子以形成陰離子，此時可見溶液呈現陰離子特有的顏色(深紅色)，而此陰離子在低溫的情況下將可與2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane作用以形成硼酯類單體M2。單體M3的合成主要與M1相似，不同之處在於芴環9號位置接的長碳鏈上帶有硫原子，在分子結構的設計上，此硫原子主要可提供孤對電子(lone pair)而與無機量子點(CdSe/ZnS、ZnSe)的空軌域以配位共價鍵結合，達到本研究中欲連接有機聚芴高分子與無機材料量子點(QDs)的目的。

三苯基胺類材料(triphenylamine, TPA)具有傳電洞的功能，本研究透過Wittig-Horner反應可成功的合成單體M4及M5，此反應的步驟相當的簡單且產率相當高，不過對於單體M5來說，其純化的方法則顯得較為不同，必須利用乙酸乙酯/二氯乙烷 = 1:6的比例做矽膠管柱層析分離，才有辦法簡單的達到純化的目的，透過單體M4或M5來合成聚芴藍光高分子PF1-PF3，並期望其能夠達到傳輸電洞，以增強發光材料電激發光元件效能等目的。單體M6則是以benzothiadiazole (BTDZ)為主要架構，透過此單體即可有效的將聚芴分子的光色，透過能量轉移(energy transfer)，從芴環的藍光區域轉移到綠光區域。在結構的鑑定上主要以<sup>1</sup>H-NMR光譜圖、<sup>13</sup>C-NMR光譜圖、質譜圖以及元素分析等結果為依據來確認單體M1~M6的結構無誤。其數據均附於第三章實驗部分。

## 4.2 聚芴高分子 PFS，PFC6，PF1～PF5 之合成討論

為了比較聚芴高分子中含有 M3 此帶有硫的單體會對發光高分子特性造成何種影響，故合成相同主鏈結構的 PF2 以及 PF5 分別和 PF1 和 PF4 做比較。高分子 PFS、PF1、PF3 及 PF4 均含有此帶有硫原子的單體，此單體將與無機量子點材料藉由配位基交換的製程以形成配位共價鍵的化學鍵結，此概念將有別於一般文獻中單純的以物理摻混方式來製備發光高分子以及奈米粒子互相混合的奈米複合材料。高分子 PF1、PF2、PF3 中含有三苯基胺類單體，此基團的導入有助於提高發光材料於電激發光元件中的表現，並於藍光區域放光。另一方面，藉著單體 M6 中的 benzothiadiazole (BTDZ) 基團的導入，PF4 及 PF5 高分子的光色可被有效的調整到綠光範圍。聚合所得的聚芴高分子對於一般的有機溶劑，如甲苯(toluene)，四氫呋喃(THF)，氯仿(chloroform)的溶解度極佳，相當適合用於後續的電激發光元件所需的溶液旋轉塗佈(spin-coating)製程。

## 4.3 高分子分子量鑑定

高分子分子量的大小及分佈情況主要透過凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)來加以鑑定。表 4.1 列出了高分子 PFS，PFC6，PF1～PF5 的分子量分布情形，包含了數量平均分子量(number-average molecular weights,  $\overline{M}_n$ )、重量平均分子量(weight-average molecular weights,  $\overline{M}_w$ )以及高分子分散係數(polydispersity index, PDI)。其  $\overline{M}_n$  的大小介於 10,300～30,900 之間， $\overline{M}_w$  的大小介於 20,200～34,300 之間，PDI 值( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )大都落在 1～2 之間，為合理的聚芴高分子數據。比照 PF1 與 PF2、PF4 與 PF5 可知導入含有硫的單體 M3，基本上並不影響聚合所得高分子分子量的大小。

## 4.4 高分子熱性質分析

一個好的發光材料除了色彩飽和度要夠之外，材料本身的結構穩定性也要有相當的程度，而此穩定性基本上可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂。通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升(可達 86°C 以上) [99]，若材料在未達此溫度之前就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本身在先天上便已有結構上的缺陷，進而造成元件壽命減短，並不適合應用在商業化的產品之中。另一方面，所謂物理性的穩定即材料是否易呈現規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則愈會有局部結晶現象產生而造成缺陷(defect)。就高分子材料而言，最常做為指標性的溫度即為玻璃轉移溫度( $T_g$ , glass transition temperature)，當溫度在  $T_g$  點以下時，高分子呈現凍結狀態，無法進行擾動而變成硬固體狀態(rigid state)。而當溫度升高至  $T_g$  點以上時，其高分子鏈主鏈便開始蠕動，此時高分子由玻璃態(glass state)轉變到橡膠態(rubbery state)。如此一來，高分子鏈於高溫的情況之下便顯得容易產生堆疊。故為了要獲得發光材料這兩個熱穩定性指標，最常見的高分子熱性質探討便借重於熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)及微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)來獲得這方面的資訊，高分子 PFS、PFC6、PF1~PF5 的熱裂解溫度( $T_d$ , thermal decomposition temperature)及玻璃轉移溫度( $T_g$ )值見於表 4-1。

而從表 4-1 可知，高分子的熱裂解溫度( $T_d$ )分佈在 350~373°C 之間。玻璃轉移溫度( $T_g$ )除了高分子 PFS(58.3°C)之外，其它均介於 81.6~87.3°C 之間，相較於典型的 PF 系列高分子來說，如[poly(9-9-dioctyl-fluorene)，POF， $T_g \sim 51^\circ\text{C}$ ]，其  $T_g$  要來的較高，此結果有可能是由於立體障礙較大的三苯基胺單體的導入所引起。圖 4-1 以及 4-2 分別為此六種高分子的  $T_d$  以及  $T_g$  的比較圖。

表 4-1 高分子 PFS、PFC6 以及 PF1-PF5 的分子量分布以及熱性質

Polymer	$\overline{Mn}^a)$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\overline{Mw}^a)$ ( $\times 10^{-3}$ )	PDI ( $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ )	$T_d(^{\circ}\text{C})^b)$	$T_g(^{\circ}\text{C})^c)$
<b>PFS</b>	23.7	34.3	1.45	353.3	58.3
<b>PF1</b>	30.9	34.3	1.11	373.7	83.6
<b>PF2</b>	20.4	29.6	1.45	372.0	81.6
<b>PF3</b>	13.9	20.2	1.45	369.1	87.3
<b>PF4</b>	10.3	31.0	3.01	349.0	82.0
<b>PF5</b>	17	26	1.59	351.8	83.0
<b>PFC6</b>	18.5	24.3	1.31	344.1	54.0

a :  $\overline{Mn}$  (數目平均分子量) ,  $\overline{Mw}$  (重量平均分子量) , PDI(polydispersity) ,

$\overline{Mw}/\overline{Mn}$  , 表示分子量分佈大小。

b :  $T_d$  , 定義為樣品重量損失 5% 之溫度。

c :  $T_g$  , 玻璃轉移溫度。

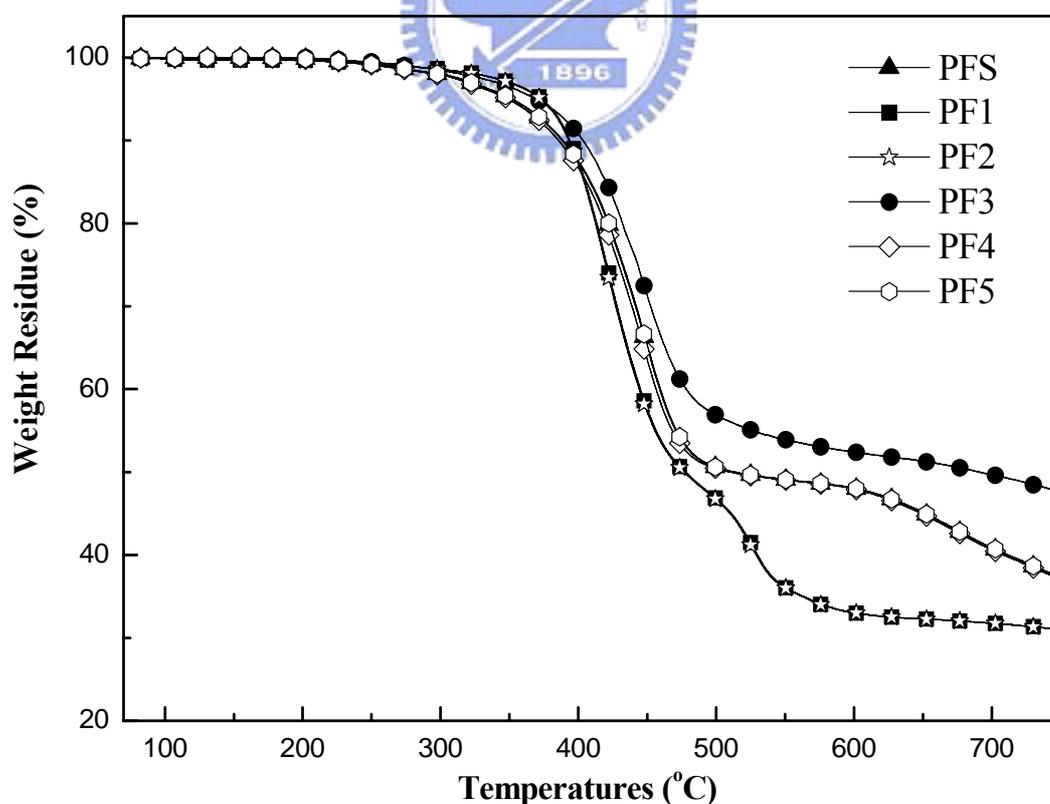


圖 4-1 高分子 PFS、PF1-PF5 於氮氣下的 TGA 圖

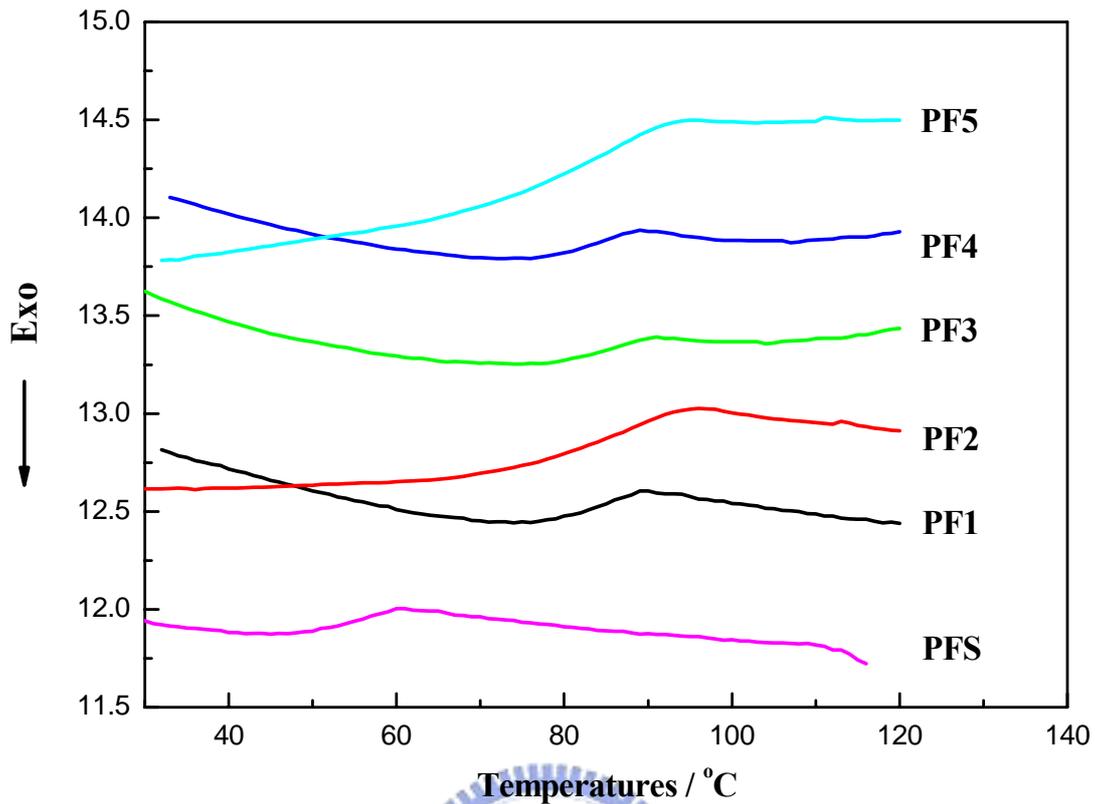


圖 4-2 高分子 PFS、PF1-PF5 於氮氣下的 DSC 圖

## 4.5 量子點鑑定

圖 4-3 為 ZnSe 以及 CdSe 等量子點於氯仿溶液中的吸收與放射光譜，藉由謹慎的控制反應的時間，可以成功的製備出不同光色及粒徑的量子點(從紅色到藍色)。圖 4-3a 及 4-3b 亦分別顯示出加入 Se/TBP 至以 ZnSe 及 CdSe 為主體的量子點時，其時間與螢光放射的關係圖。於 336 nm 的紫外光照射下，在圖 4-4 的五瓶量子點溶液中，最左邊而放出藍光的表示 ZnSe 量子點，而其它四瓶則均為 CdSe 量子點，並依序放射出綠光、黃光、橘光以及紅光等光色。於本研究中則挑選出以 ZnSe 為主體的藍光量子點 (BQD)，以 CdSe 為主體的綠光量子點(GQD) 和紅光量子點(RQD)，搭配不同的含硫聚芴高分子，經由配位基交換製程而得到九種奈米複合材料。圖 4-5 為藍光量子點(CdSe)的穿透式電子顯微鏡圖 TEM，從圖看來，此量子點

於銅網格上分散的相當的均勻，不會產生粒子間的互相聚集，其粒徑大小約 6 nm。

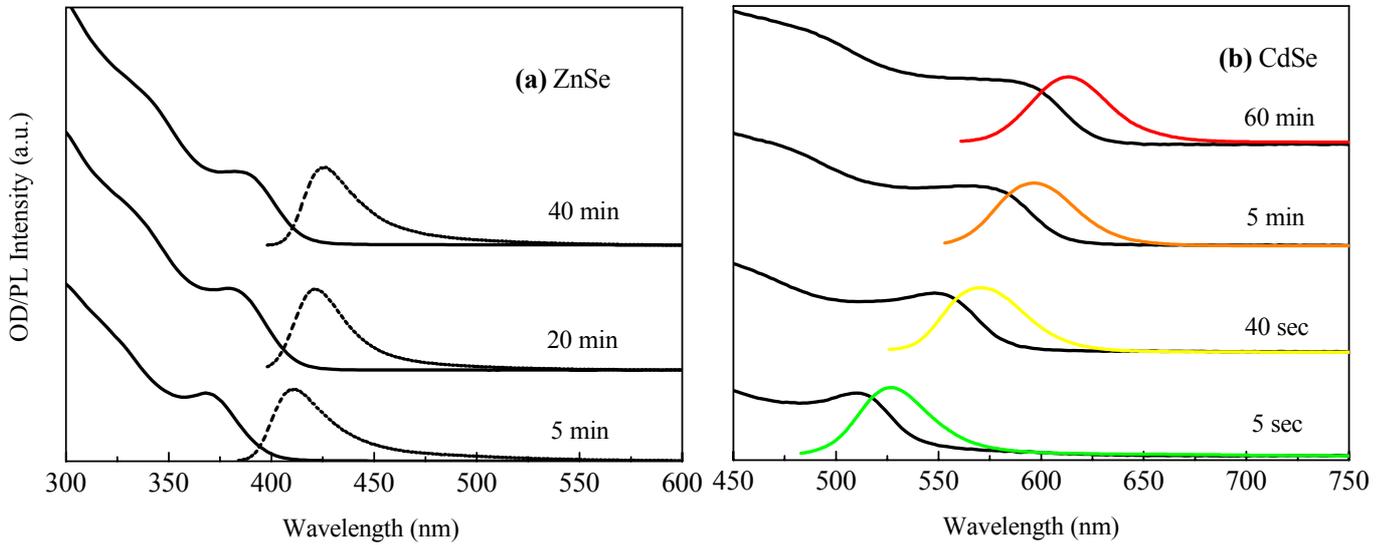


圖 4-3 (a)ZnSe 量子點(b)CdSe 量子點於氣仿溶液中，不同時間所呈現出的 UV 吸收及 PL 放射光譜圖



圖 4-4 不同光色量子點於 336 nm UV 光照射下所表現出的螢光

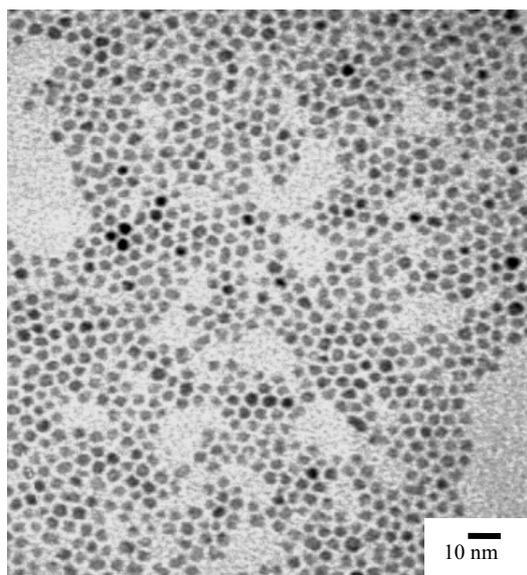


圖 4-5 藍光量子點(CdSe)的穿透式電子顯微鏡圖(TEM)，(粒徑大小約 6 nm)

#### 4.6 奈米複合材料的鑑定

利用實驗 3.3 ~ 3.4 所合成出的含硫聚芴高分子以及量子點，經由實驗 3.5 所述的配位基交換製程，可透過硫原子以扮演架橋的作用，將兩者以配位共價鍵的方式連結。鑑定的方法可透過以下三種方式進行：(a) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)；(b) 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)；(c) 傅立葉紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)，以下將分細項描述之：

##### (a) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)：

當奈米晶體與含硫聚芴高分子透過配位基交換製程於甲苯中行化學鍵結之後，將此溶液滴入甲醇中做再沉澱可得奈米複合材料，為了確保除去有一些未反應的奈米晶體附著於此固體上，於過濾的步驟中會以適量的正己烷洗去量子點，直至漏斗下方洗液無量子點光色為止。由於奈米晶體的粒徑相當的小，故鑑定奈米複合材料的方法便可透過穿透式電子顯微鏡 (TEM)。圖 4-6 為不同量子點於不同的聚芴高分子中的 TEM 影像圖，此結果亦顯示量子點確實透過配位基交換製程而存在於此複合材料中。

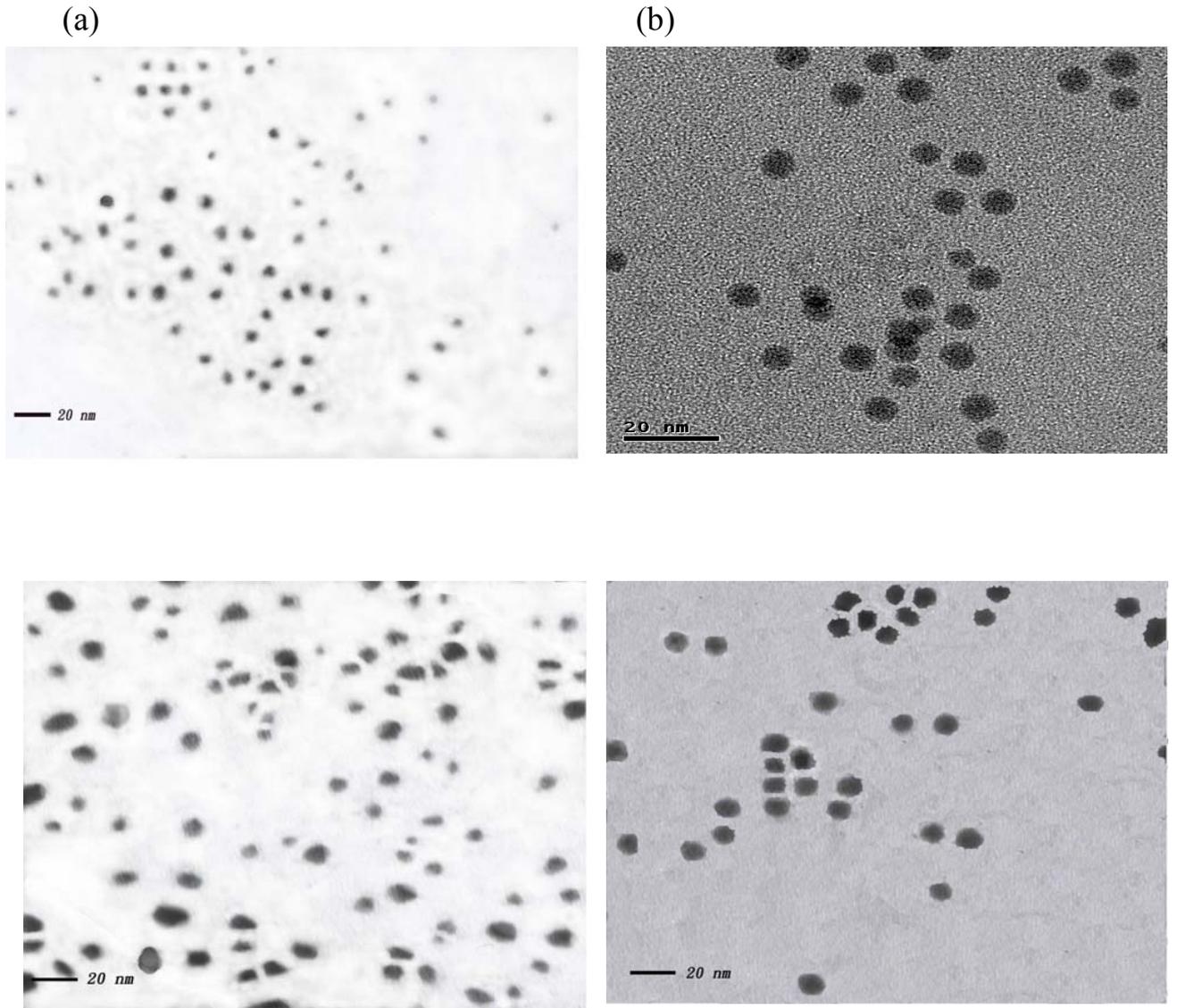


圖 4-6 奈米複合材料的穿透式電子顯微鏡圖 TEM，(a) PF1-BQD (b) PF1-GQD (c)PF3-BQD (d)PF4-RQD。

(b)熱重分析儀( Thermal Gravimetric Analyzer , TGA )

由於奈米複合材料的組成同時包含了含硫的聚芴有機高分子以及無機量子點。而其中無機量子點分子內的鍵結屬於強而有力的離子鍵，此離子鍵結將可於高溫時提供不易分解的特性。故於熱分析實驗之中，當所施加的溫度到達 750°C 時，樣品的殘餘量相較於純的聚芴高分子來說將會顯得較高，且其熱裂解溫度( $T_d$ )也會有較高的趨勢。圖 4-7 ~ 4-8 表示了不同量子點於不同的聚芴高分子中的熱分析(TGA)圖，表 4-2 列出了高分子 PF1 以及 PF4 及其奈米複合材料於熱分析實驗(TGA)下的殘餘量，從兩者的數據可歸納出當量子點存在於高分子之中，則其熱裂解溫度( $T_d$ )確實有較高的趨勢，且於高溫下(以 700°C 為觀察點)的樣品重量殘餘量也隨著量子點的量增加而有漸高的趨勢。依據此結果，藉由殘餘物比例之增加，可推斷出量子點在奈米複合材料中所佔之重量百分比，並驗證量子點確實透過配位基交換的製程而與硫原子鍵結，並存在於奈米複合材料之中。

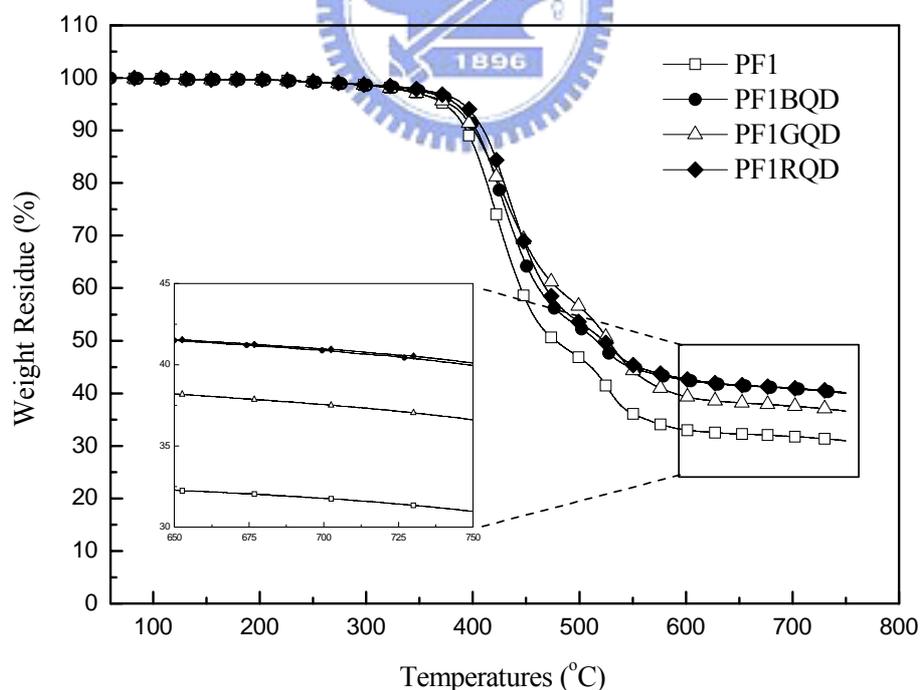


圖 4-7 高分子 PF1 及其奈米複合材料(PF1、PF1-BQD、PF1-GQD 以及 PF1-RQD)於氮氣下的 TGA 圖

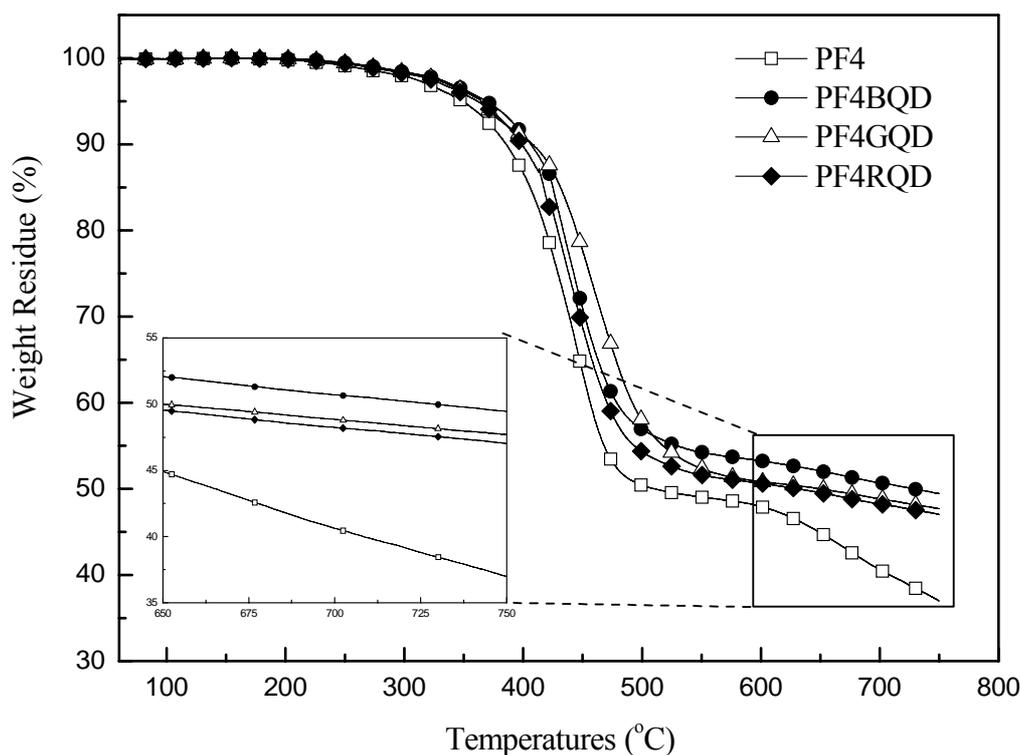


圖 4-8 高分子 PF4 及其奈米複合材料(PF4、PF4-BQD、PF4-GQD 以及 PF4-RQD)於氮氣下的 TGA 圖

表 4-2 高分子 PF1 以及 PF4 及其奈米複合材料於熱分析實驗(TGA)下的殘餘量

Sample	Td	QD ratio (wt %)	Optical band gap/eV <sup>a</sup>	E <sub>ox</sub> (V <sup>b</sup> )	E <sub>red</sub> (V <sup>b</sup> )	HOMO (eV <sup>c</sup> )	LUMO (eV <sup>c</sup> )
PF1	373.7	0	2.91 (426)	1.09	-1.82	5.49	2.58
PF1/BQD	384.7	4.8	2.91 (426)	1.14	-1.77	5.54	2.63
PF1/GQD	378.3	3.0	2.91 (426)	1.12	-1.79	5.52	2.61
PF1/RQD	390.8	10.1 %	2.91 (426)	1.14	-1.77	5.54	2.63
PF4	348.8	0	2.35 (526)	1.26	-1.09	5.66	3.31
PF4/BQD	369.0	10.4 %	2.35 (526)	1.24	-1.11	5.64	3.29
PF4/GQD	364.6	9.3 %	2.35 (526)	1.21	-1.14	5.61	3.26
PF4/RQD	364.6	6.6 %	2.35 (526)	1.21	-1.14	5.61	3.26

<sup>a</sup> 光學能階差(optical band gap)由高分子薄膜態的UV-vis吸收光譜之onset波長加以估計。

<sup>b</sup> 此處的 E<sub>ox</sub> 以及 E<sub>red</sub> 分別表示高分子的氧化及還原峰之onset值。

<sup>c</sup> 計算公式如下所述： E<sub>(HOMO)</sub> = -(E<sub>ox</sub> + 4.40) (eV)， E<sub>(LUMO)</sub> = -(E<sub>red</sub> + 4.40) (eV)。

(c) 傅立業紅外光光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

圖 4-9(a)分別顯示出高分子 PF1、PF1 接枝 BQD、PF1 摻混 BQD、以及 BQD 之紅外光吸收光譜。為了對照上述的配位基交換製程所得的奈米複合材料(PF1 接枝 BQD)，本實驗亦將量子點(BQD)與 PF1 以摻混的方式混合於甲苯之中，並以超音波震盪 30 分鐘，滴於氯化鉀鹽片上使其乾燥。從圖 4-11(a)可明顯看出於 PF1 與 BQD 的奈米複合材料中，透過接枝的方式可於  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  之處出現一明顯特徵峰，此結果暗示於此材料之中可能有一新化學鍵的生成。典型的 C-S 單鍵伸展振動特徵峰(stretching vibrations)座落於  $600-700\text{ cm}^{-1}$ ，可惜的是，此特徵峰強度通常很弱，且位置具多變性，並不固定出現於某一特定的區域，故於定性鑑定上價值較低。於本研究之中，原本未含量子點的高分子材料於  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  之處並沒有特徵峰，比較配位交換反應前後的化學結構，吾人推測此座落於  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  的特徵峰極有可能為量子點(CdSe)與硫原子鍵結之後，所形成的新 CdSe-S 單鍵伸展振動特徵峰。高分子 PF1 與不同光色的量子點的混合材料圖可見於圖 4-9(b)。高分子 PF3、PF4 與不同光色的量子點的混合材料圖可見於圖 4-10 以及圖 4-11，在這些例子之中均可見到上述的  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  特徵峰。可見量子點的引入後確實產生此特徵峰，暗示了有一種介於無機量子材料與硫原子的新作用力形成，相似的結果亦可見於 PPV 系列的高分子中。[100]

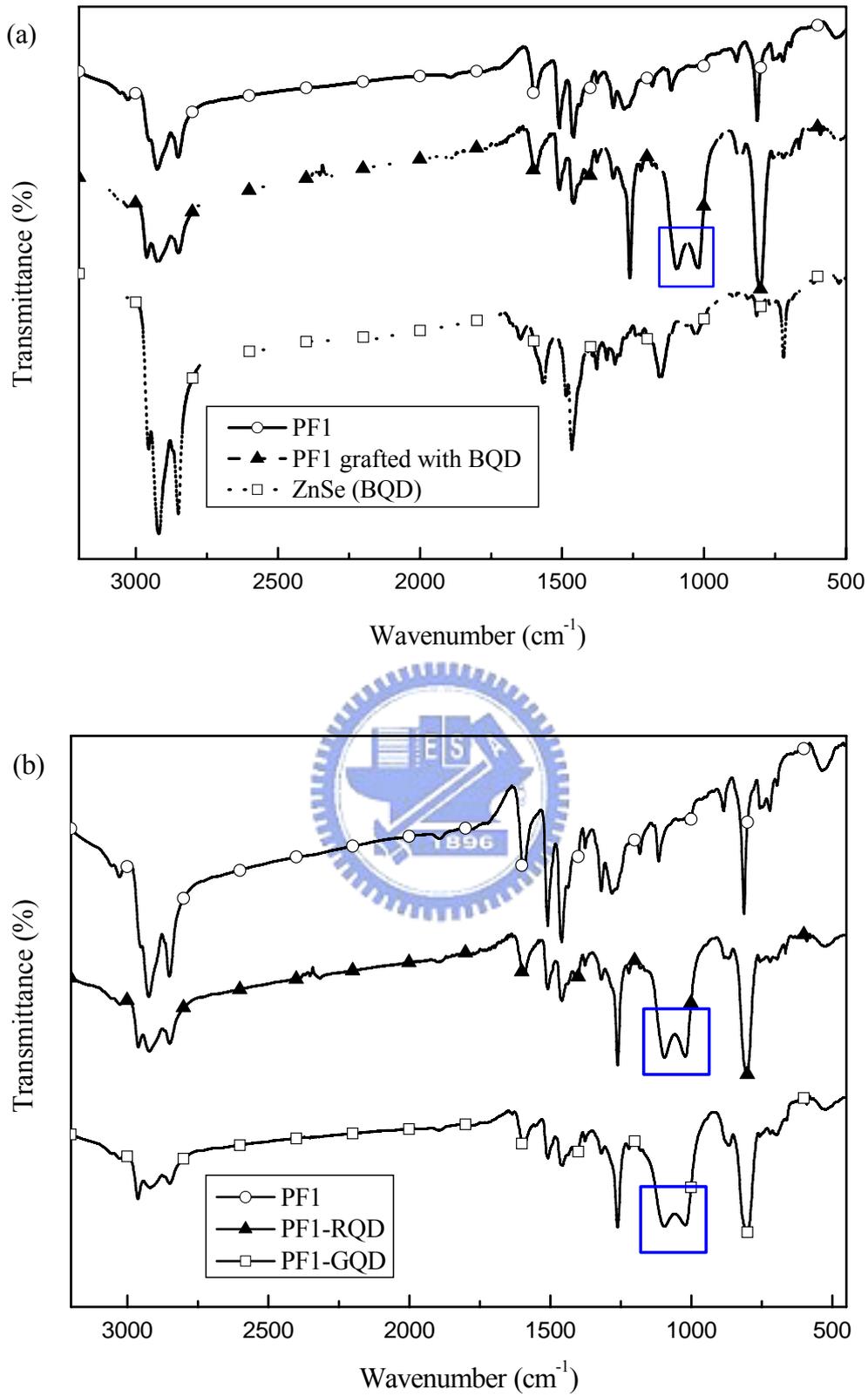


圖 4-9 (a)高分子 PF1、PF1 接枝 BQD 以及量子點 BQD 的 FTIR 圖；(b)高分子 PF1、PF1 接枝 GQD 以及 RQD 的 FTIR 圖

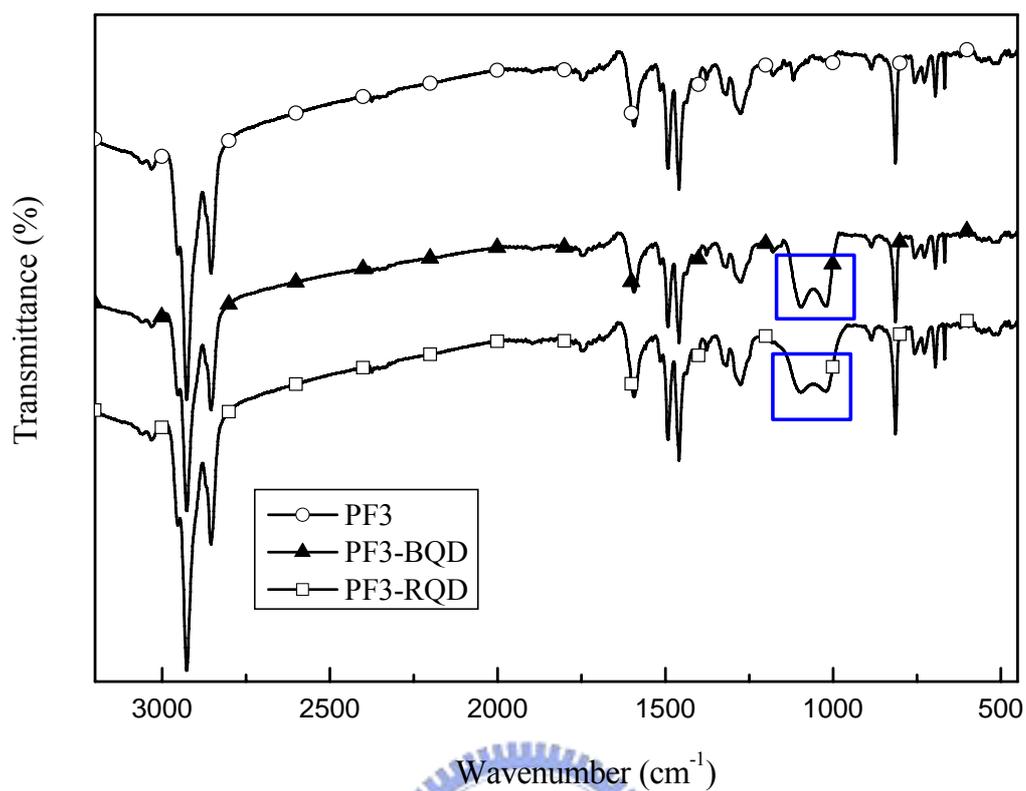


圖 4-10 高分子 PF3、PF3 接枝 BQD 以及 RQD 的 FTIR 圖

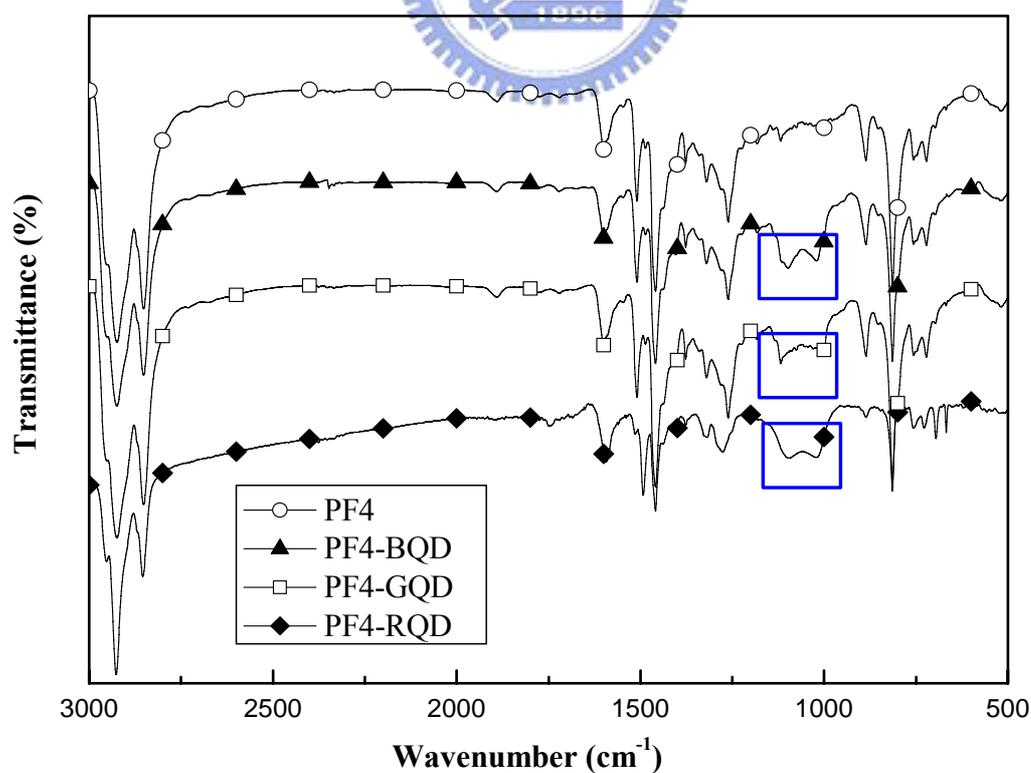
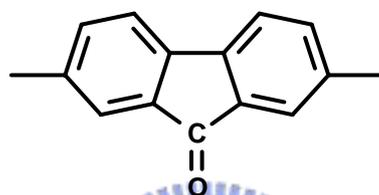


圖 4-11 高分子 PF4、PF4 接枝 BQD、GQD 以及 RQD 的 FTIR 圖

## 4.7 含硫聚芴高分子材料的熱性質分析

### 迴火實驗(annealing)對於 keto defect 所造成的影響

發光元件於電壓的操作環境下，可能會使元件內部的溫度高達 86 °C 以上[99]。因此，高溫時材料是否能維持發光顏色的穩定性，對於材料而言是一項相當重要的評定因素。以芴環為主體的共軛高分子材料，其在高溫下所產生的綠色發光主要是經由堆疊(aggregation)所形成的激發雙體(excimer)或者 keto defect 所造成的。keto defect 又稱之為 fluorenone defect，此芴環上的酮基結構稱為 fluorenone，其結構如下所示：



Fluorenone 可造成較低能量的電子電洞捕捉(trapping)效應，且其最高電子佔據分子軌域(HOMO)一般介於-5.67eV，最低電子未佔據分子軌域(LUMO)則介於-3.14eV，此能階差將可使得電子在輻射緩解時放出綠光，材料中若存在此 fluorenone 物質，將會使得聚芴高分子的藍光材料產生能量轉移(energy transfer)，在綠光的波長範圍出現放射峰。當 fluorenone 越多，所產生的綠光放射峰也就越明顯，同時造成元件效率的降低，聚芴高分子的實用性便由於此現象而相對的受到限制。對於鑑定芴環所產生的 keto defect，最直接的證據為透過 FT-IR 圖，觀察其在 1721  $\text{cm}^{-1}$  的酮基(C=O)的特徵峰。

因此，為了比較含硫聚芴高分子與典型的未含硫聚芴高分子材料的熱性質，分別將 PFS 以及 PFC6 的高分子固體，與溴化鉀粉末混合壓片，將薄膜置於 200 °C 高溫烘箱中，維持恆溫二十小時，並以 FTIR 觀察其 fluorenone 的酮基(C=O) 特徵峰的消長。於空氣環境下熱處理的目的為希望藉著空氣中的氧氣，來提供高溫時芴環 9 號位置的碳原子氧化的氧化劑。此處需特

別強調，這兩個聚芴高分子在主鏈上的結構均為相同的連續芴環共軛結構，不同之處僅為側鏈上是否含有“硫”原子的成分。圖 4-12 顯示出藍光高分子 PFS 以及 PFC6 之紅外光吸收光譜圖。從圖 4-12(A)、4-12(B)中可明顯的看出，位於 2856 與 2857  $\text{cm}^{-1}$  處的特徵峰為碳鏈上 C-H 的伸縮振動，2956  $\text{cm}^{-1}$  處的特徵峰為苯環邊 C-H 的搖擺振動(rocking mode) [101]。當迴火溫度維持在 200  $^{\circ}\text{C}$  恆溫二十小時之後，可見高分子 PFC6 中可於 1721  $\text{cm}^{-1}$  觀察到明顯的酮基(C=O) 特徵峰，這表示芴環 9 號位置上的碳逐漸的轉化為酮基。然而，從圖 4-12(B)可明顯的看出，對於側鏈具有硫的高分子 PFS 來說，此高溫的環境並沒有將 PFS 主鏈芴環的九號碳氧化，在 1721  $\text{cm}^{-1}$  之處並沒有看見酮基的出現。

另一方面，利用螢光光譜儀(PL)亦可明顯的看出“硫”對於聚芴高分子在熱處理下的影響。圖 4-13 為高分子 PFS 以及 PFC6 的薄膜態於 200  $^{\circ}\text{C}$  恆溫二十小時前後所表現出的 PL 圖，如圖 4-13(A)所示，可看出高分子 PFC6 在常溫時其放射主峰落於 425 nm，另有一副峰落於 449 nm，但若將其置於 200  $^{\circ}\text{C}$  恆溫二十小時之後，其放射峰紅位移至 537 nm，此藍色的波峰幾乎已完全消失而被綠光波峰取代。如同之前以 FTIR 所闡述，此現象是由於所謂的 keto defect 以及分子間堆疊效應所造成的。但對於高分子 PFS 來說，如圖 4-13 (B) 所示，除了半高寬稍微變寬一點點外，波峰位置幾乎沒有改變 (428 nm)。

此結果說明了硫原子的引入可有效的抑制聚芴高分子 keto defect 的產生。合理的解釋有可能是因為聚芴高分子中的硫原子於高溫時引起了部分的交聯作用，如同含硫橡膠中的硫原子一般，而此交聯作用將連帶的使得高分子鏈的作用力加強，可抵抗氧化的能力大為提高。此結果對於聚芴高分子元件在電壓操作或高溫下，由於氧化所引起的光色偏移現象，將可有效的改善，且此硫原子的導入並不影響同結構發光高分子的原本光色。

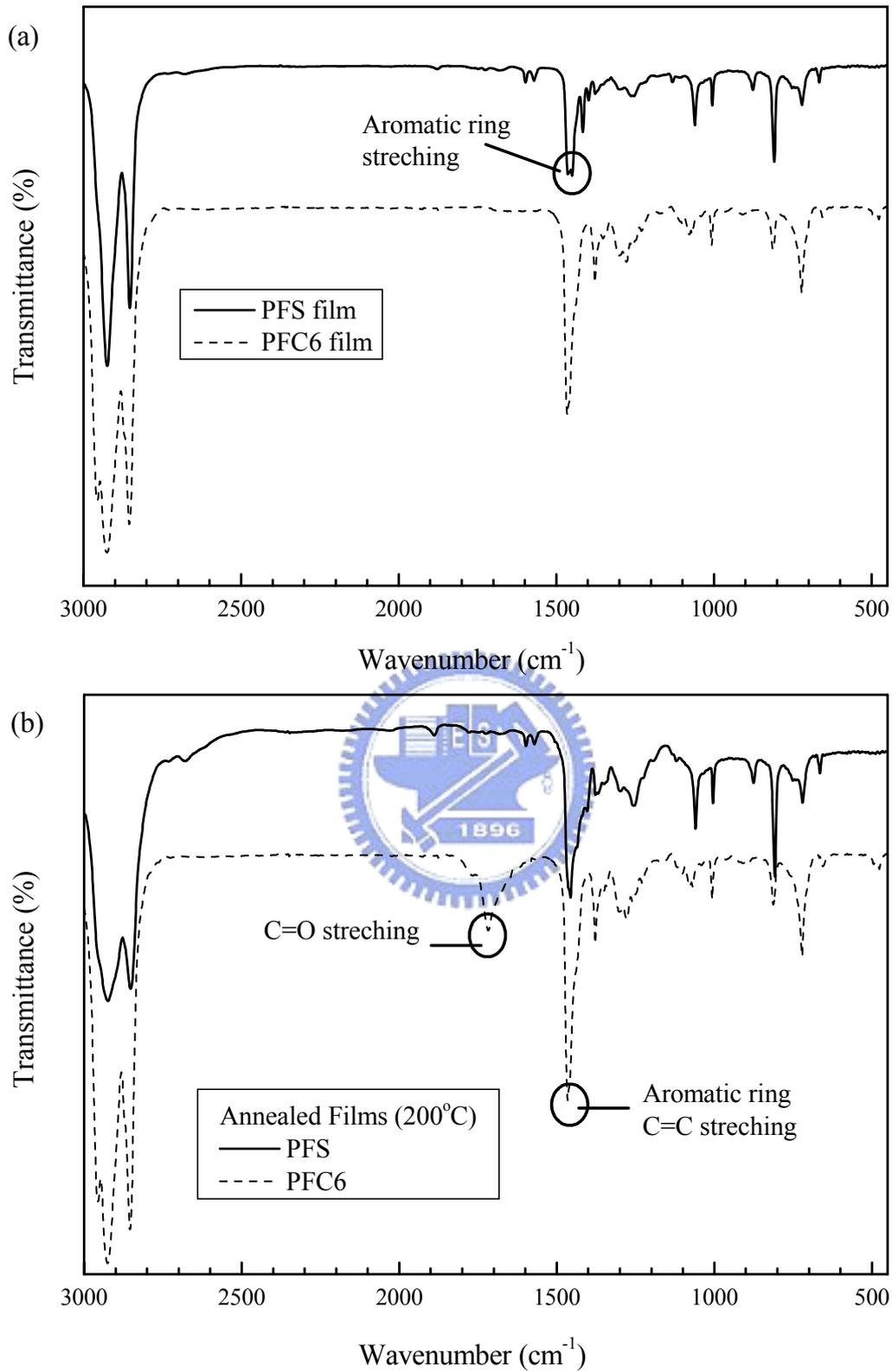


圖 4-12 高分子 PFC6、PFS 於空氣下的迴火實驗 FTIR 圖。(a)常溫；(b) 200 °C 恆溫二十小時

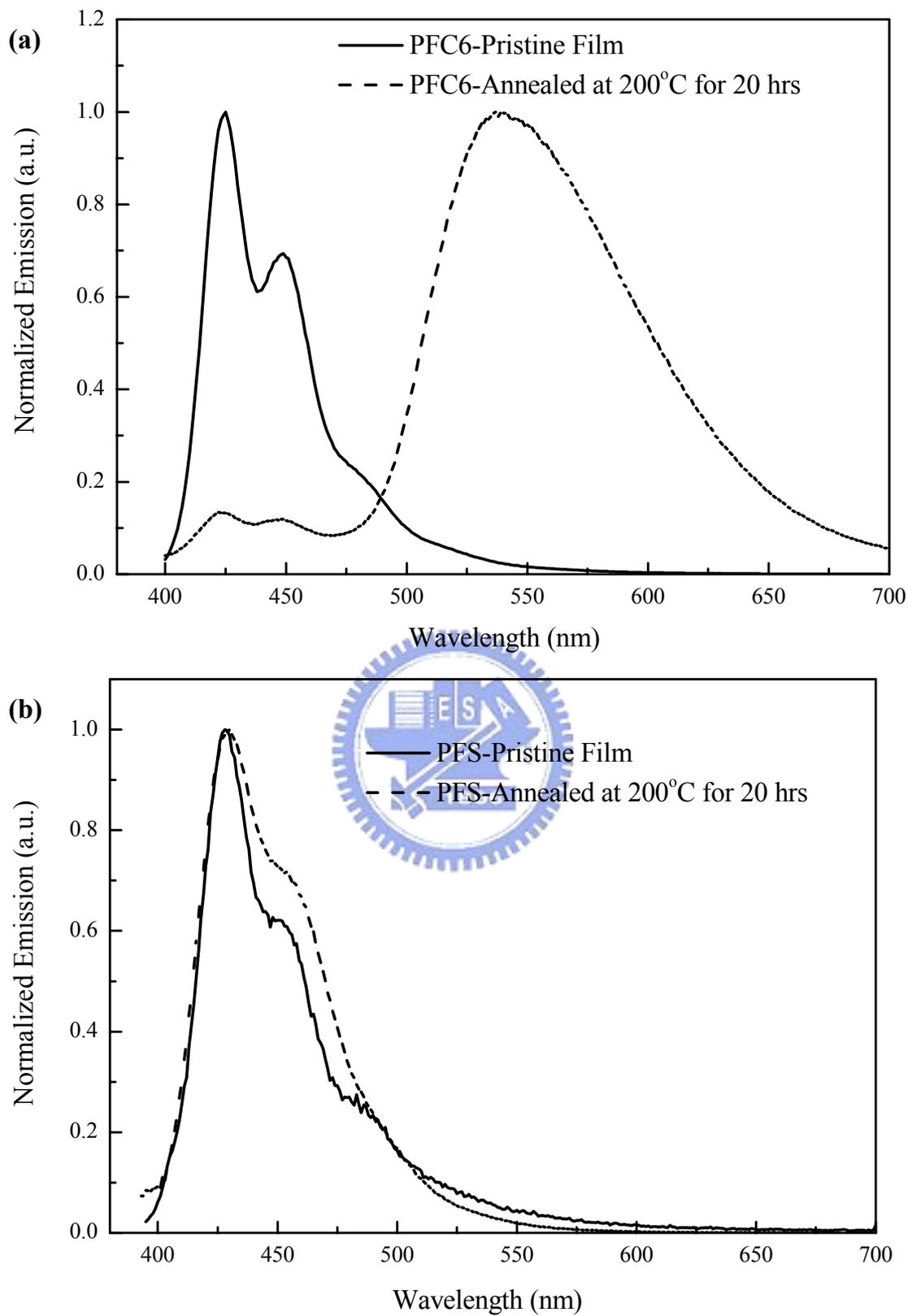


圖 4-13 聚芴高分子於空氣中，分別於常溫及 200 °C 恆溫二十小時的迴火實驗螢光光譜圖。(a) PFC6；(b) PFS

## 4.8 電化學性質

### 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，乃利用循環伏安計量(CV)以分析材料之 HOMO 與 LUMO 能帶分布以及光學能階差。實驗方式如下所述：

以濃度 0.1 M 之 TBAPF<sub>6</sub> (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 的 acetonitrile 溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於 Pt 工作電極上，以 Ag/Ag<sup>+</sup> 為參考電極，ferrocene/ferrocenium (Fe/Fe<sup>+</sup>) 為內參考電位，白金絲為對應電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。對於發光材料之電子游離能 ( Ionization potential, IP ) 與電子親和力 ( Electronic affinity ) 數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料 IP、EA 及能隙 ( Energy gap, E<sub>g</sub> ) 的標準表示法如下所示：[102]

$$| \text{HOMO} | = \text{IP} = 4.4 + E_{\text{ox,onset}}$$

$$| \text{LUMO} | = \text{EA} = 4.4 + E_{\text{red,onset}}$$

$$E_g = \text{IP} - \text{EA}$$

其中常數 4.4 為 ferrocene 相對於真空的能量數值

由於高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線會因為水或其它物質的出現而變得非常雜亂，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到 EA 值，故對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-visible 光譜中的吸收峰的起始波長( $\lambda_{\text{onset}}$ )來間接的計算：

$$E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}, \text{ 其中 } \lambda_{\text{onset}} \text{ 單位為 nm, 所得 } E_g \text{ 的單位為 eV}$$

依據上述方法，分別將高分子 **PFS**、**PF1-PF5**，透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位( $E_{ox,onset}$ )、還原電位( $E_{red,onset}$ )、能階差( Energy gap,  $E_g$ )、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據列於表 4-3，其綜合的能帶圖以及個別的 CV 圖則附於圖 4-14 ~ 4-20。高分子 **PFS**，其可逆的氧化電位曲線的 onset 值約座落於 1.29V，此值可歸究於聚芴高分子主鏈的 p-doping 的氧化電位值，相較於典型的聚芴高分子的同元聚合物來說( $E_{ox} = 1.4V$ ， $I_p = 5.8 eV$ ) [103]，彼此之間的值相當的接近。另一方面，高分子 **PF1-PF3** 的氧化曲線均於 0.81 及 1.08V 表現出兩個特徵峰，分別代表了三苯基胺以及芴環在氧化過程中的特徵峰[104]，擁有與典型的聚芴高分子相似的電化學特性，這三類的材料均未含有 BTDZ 基團。對於另外兩個富含電子的 BTDZ 基團綠光高分子而言(**PF4** 及 **PF5**)，此基團的導入將使得能帶大大的縮小，將材料的光色有效的轉移到綠光的範圍。由於 BTDZ (M6)基團的能帶相較於其它聚芴同元聚合物所含的單體來說(M3-M5)要來的較為狹窄，因此能量將有機會從聚芴的藍光經由有效率的能量轉移方式而被 BTDZ 吸收，並在綠光的範圍放光。

對於以聚芴為主體，配合不同量子點的奈米複合材料來說，此量子點的導入究竟會不會影響高分子共軛主鏈的電化學特性，是一項相當值得研究的課題。量子點的能帶與電子親和力，經由理論計算的方式可知約分別為 2.1 及位於 4.7 eV [105]。然而於本實驗之中，奈米複合材料的電化學特性似乎並沒有因為此量子點的導入而有不同(見表 4-2)，此結果亦暗示了這些奈米複合材料經由配位基交換製程之後，依舊保持著原本聚芴高分子的電化學特性，此現象有可能是因為複合材料中量子點的量太少，不足以影響聚芴高分子。值得一提的是，截至目前為止，所有有關量子點的電化學特性，都是經由理論計算而得，對於研究量子點於材料中所顯現的電化學特性，還需要進一步的研究及探討。

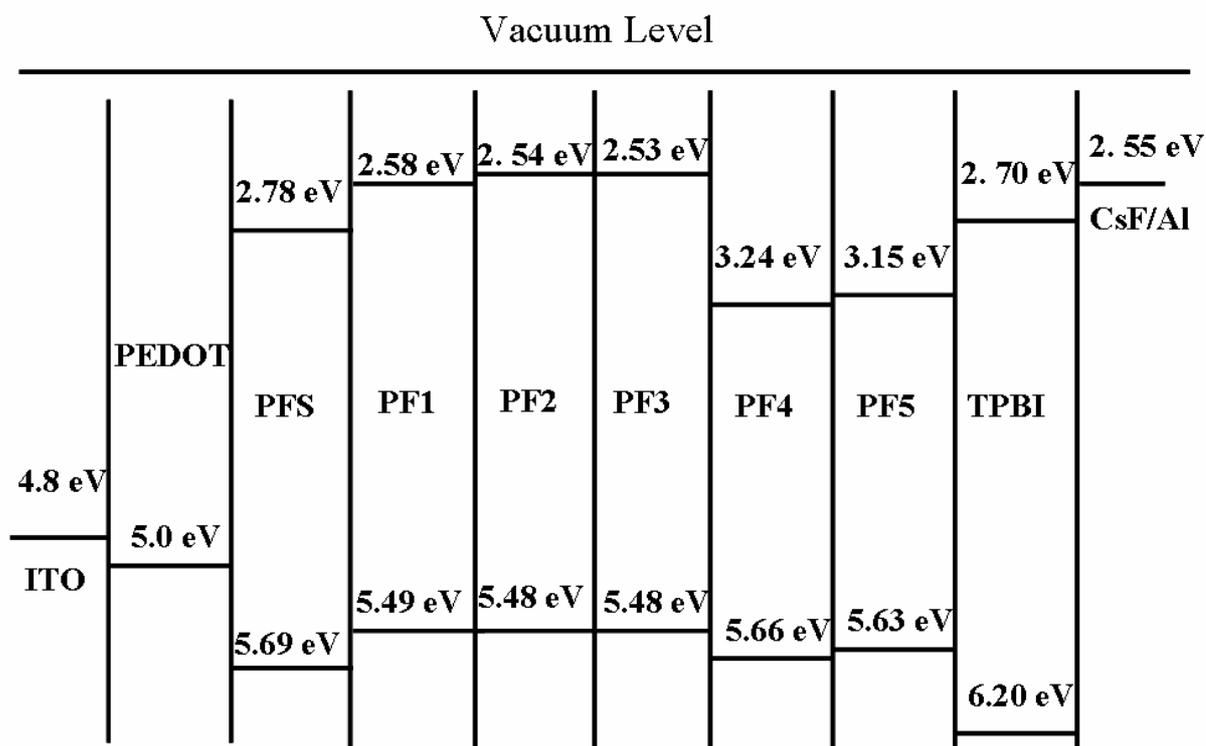


圖 4-14 高分子 PFS、PF1-PF5 的能帶關係圖

表 4-3 高分子 PFS、PF1-PF5 的電化學性質

Sample	Optical band gap (eV)	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
<b>PFS</b>	2.91	1.29	-1.62	-5.69	-2.78
<b>PF1</b>	2.91	1.09	-1.82	-5.49	-2.58
<b>PF2</b>	2.93	1.08	-1.85	-5.48	-2.54
<b>PF3</b>	2.95	1.08	-1.87	-5.48	-2.53
<b>PF4</b>	2.42	1.26	-1.16	-5.66	-3.24
<b>PF5</b>	2.48	1.23	-1.25	-5.63	-3.15

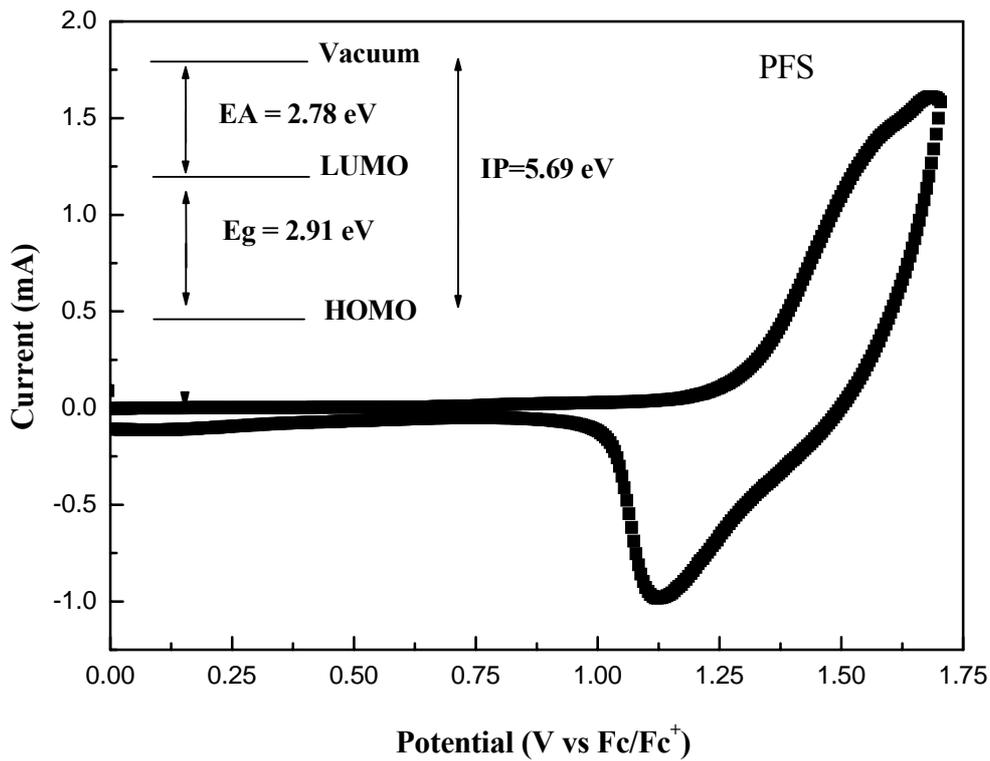


圖 4-15 高分子 PFS 的循環伏安計量(CV)圖

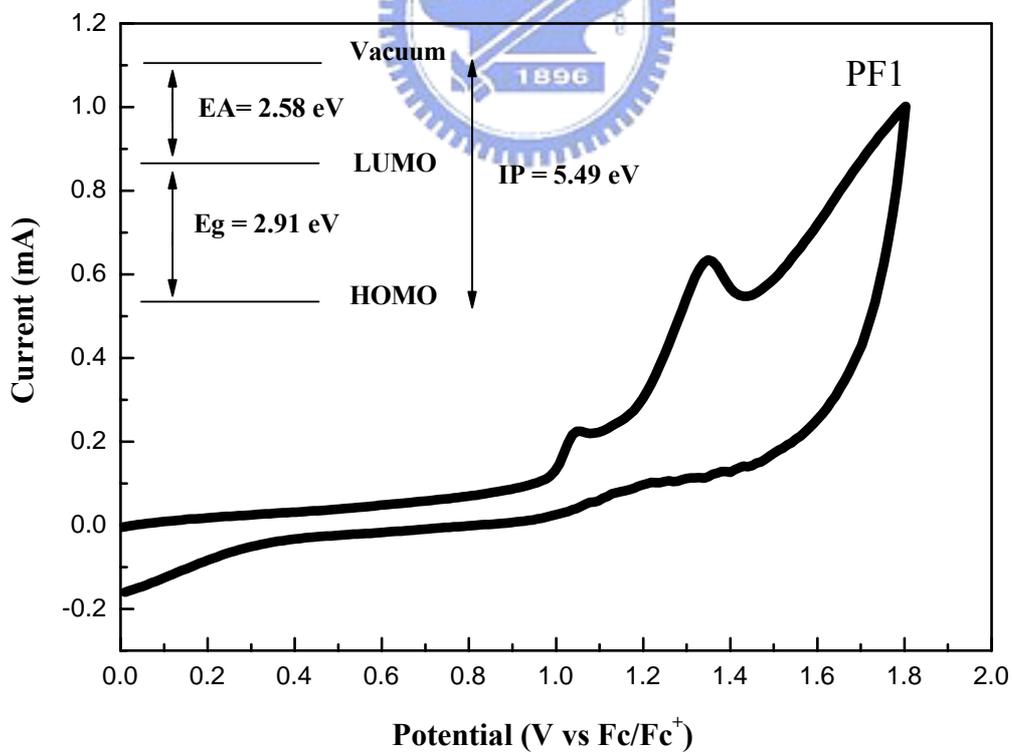


圖 4-16 高分子 PF1 的循環伏安計量(CV)圖

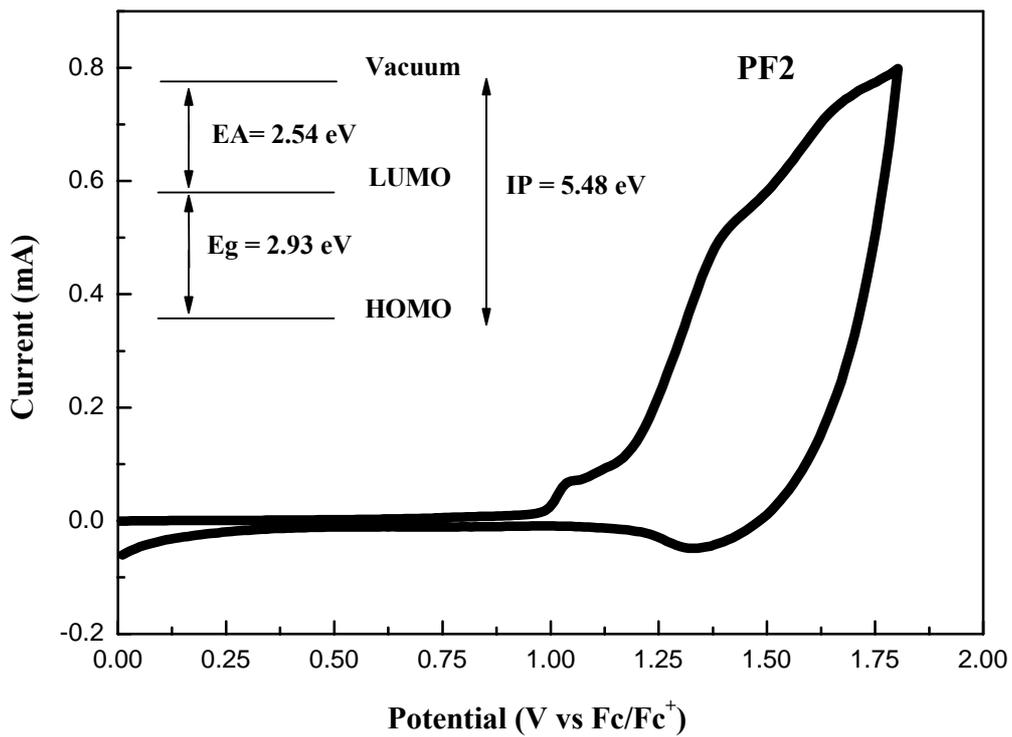


圖 4-17 高分子 PF2 的循環伏安計量(CV)圖

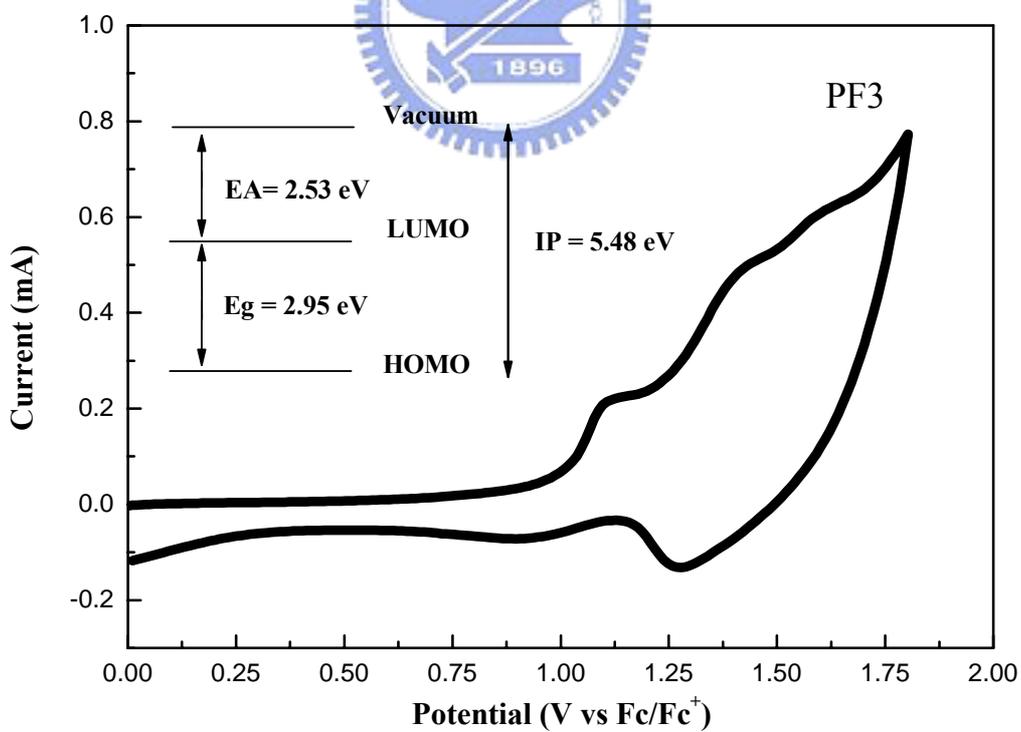


圖 4-18 高分子 PF3 的循環伏安計量(CV)圖

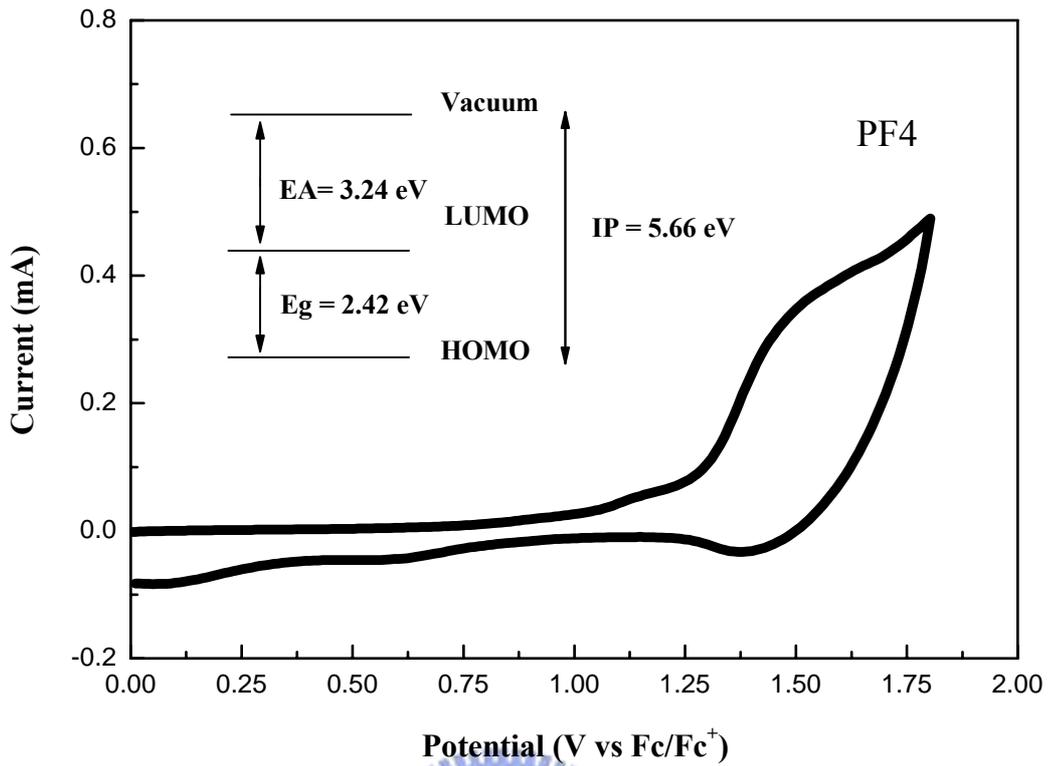


圖 4-19 高分子 PF4 的循環伏安計量(CV)圖

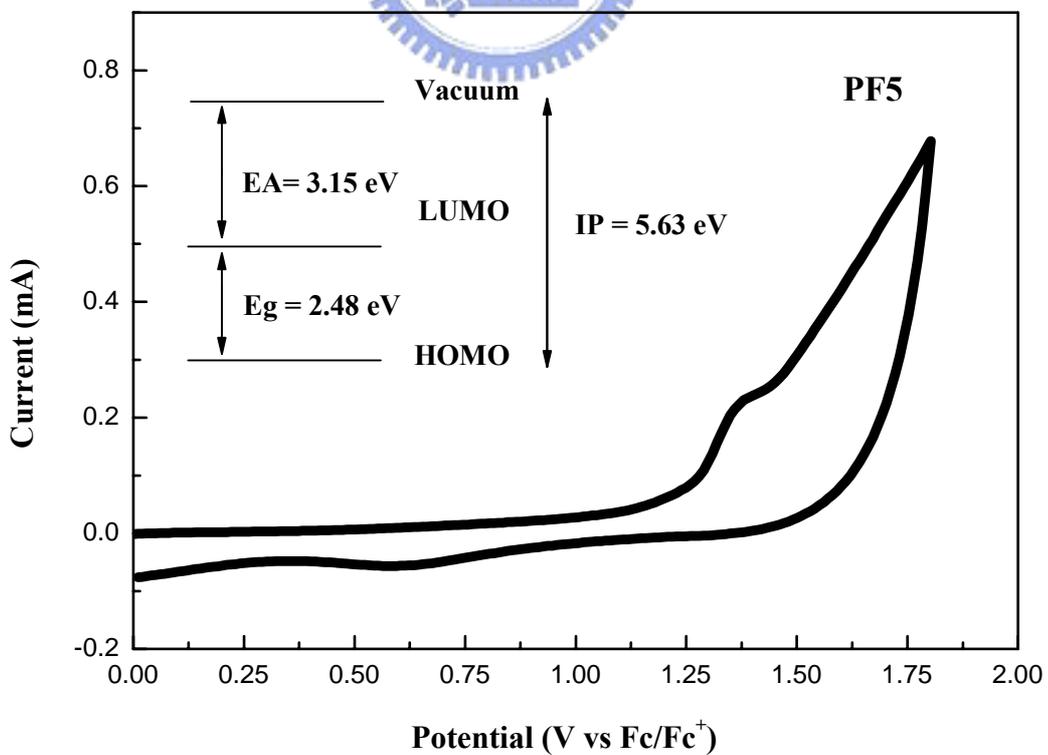


圖 4-20 高分子 PF5 的循環伏安計量(CV)圖

## 4.9 光學性質

### 紫外可見光譜與螢光光譜分析

#### 4.9.1 溶劑及薄膜態的 UV-PL 光譜

高分子的螢光放射基本上與其 HOMO、LUMO 之間的能階差有相當大的關係，當然主宰 HOMO、LUMO 能階高低的決定因素為  $\pi$  電子於發光高分子骨幹中未定域化的程度。而當發光材料吸收一適當的能量之後，其螢光的放射峰主要源自於激發態的電子從高能階的軌域輻射緩解至一較低的振動能階，而振動能階通常有相當多種組態，這些高低不同的能階差偶合之後便造成了共軛高分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜，且半高寬通常相當的寬廣。本研究所合成的聚芴高分子 PFS、PF1-PF6，均為具有高螢光性的高分子，其詳細的 UV-Vis 吸收，與 PL 放射最大位置如表 4-4 所示。薄膜態的光譜皆是以甲苯為溶劑，以 0.5 % (w/v) 為濃度，1500 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨石英玻璃上，而溶液態吸收放射光譜依舊是以甲苯做溶劑。個別的光譜圖則列於圖 4-21 ~ 4-26。

表 4-4 高分子 PFS、PF1-PF5 的 UV 吸收、PL 放射光譜值及絕對量子效率

Polymer	UV Absorption ( $\lambda_{\max}(\text{nm})$ )		PL( $\lambda_{\max}(\text{nm})$ )		PL <sub>eff</sub> (%)	
	Toluene	Film	Toluene	Film	Toluene	Film
PFS	381	387	422	428	56.2	23.1
PF1	383	383	431	440	82.5	54.3
PF2	384	386	430	448	69.2	42.8
PF3	375	376	424	427	75.6	46.7
PF4	373	377	425, 532	536	73.8	33.3
PF5	372	377	418, 527	541	70.7	35.2

從圖 4-21 ~ 4-26 中可知，由於電子於  $\pi$ - $\pi^*$  能階之間的遷移，使得藍光聚芴高分子的吸收光波長範圍約介於 372 ~ 386 nm 之間。當加入可發綠光的 BTDZ 基團之後，在聚芴高分子核心骨幹，由落在 430 nm 附近的藍光放射峰，有效的轉移到 530 ~ 532 nm 綠光範圍，同時導致了一較具平面性的高分子骨幹以及一較低的能階差，此情況可見於 **PF4** 及 **PF5**。對於 **PF1** 與 **PF2** 這兩個藍光材料，以及 **PF4** 與 **PF5** 這兩個綠光材料來說，其高分子骨幹的結構幾乎是完全相同的，差異之處僅在於側鏈的團基含有硫基團與否。而從表 4-4 的數據以及高分子分別的光譜圖可以得知，若在相同的共軛骨幹之下，高分子的光學性質似乎並不會隨著硫原子的導入而有所不同。比較薄膜態與溶液態的光譜圖，螢光放射峰於薄膜態似乎來得較為紅位移，此現象主要歸因於發光分子於薄膜態易產生堆疊或構形的改變，這種現象在其它的共軛高分子系統，如 PPV 系列高分子中亦相當常見。

#### 4.9.2 PL 量子效率的量測

所謂的量子效率 (quantum yield,  $\Phi$ )，為發光物質放出光子數與吸收光子數之比，一般表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitting photon}) / (\text{number of absorbed photons})$$

量子效率的量測法大約分為兩種，一種是絕對量子效率 (absolute quantum yield)，即發光材料真正的量子效率，方式為利用積分球儀器之精密量測來求得；再者為相對量子效率 (relative quantum yield)，方式為選定已知量子效率值之參考標準品後，選擇待測物及參考標準品的光學密度 (optical density)，並在儀器各項參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積值及激發波長代入公式如下，即可求出未知物之相對量子效率。

$$\Phi_{un} = (I_{sta}/I_{un})(A_{un}/A_{sta})(\eta_{un}/\eta_{sta})^2 \Phi_{sta}$$

$\Phi_{un}$  = quantum yield of sample

$\Phi_{sta}$  = quantum yield of standard

$I_{sta}$  = the absorbance of standard

$I_{un}$  = the absorbance of sample

$A_{un}$  = the PL area of sample

$A_{sta}$  = the PL area of standard

$\eta$  = the refractive index of the solvent

本實驗採用積分球量測絕對量子效率，量測方式為：溶液態時，調整高分子溶液之 UV 吸收值為 0.95 ~ 1.05 後，先以該 UV 吸收波長做為激發光，量測純溶劑時之 PL 圖譜激發光區域積分面積 ( $A_1$ )，而後以相同激發波長量測螢光樣品，可得激發光區域積分面積 ( $A_2$ ) 與放射光區域積分面積 ( $A_3$ )，計算方式如下所述：

$$\text{量子效率 } (\Phi) = A_3 / (A_1 - A_2)$$

而薄膜態時，樣品配置方式為以甲苯為溶劑，以 0.5 % (w/v) 為濃度 1500 rpm/s 的速度 spin coating 在石英玻璃上進行量測。同樣以該薄膜之 UV 吸收波長先進行激發乾淨石英玻璃得激發光面積 ( $A_1$ )，而後以相同激發波長量測樣品之激發光面積 ( $A_2$ ) 與放射光面積 ( $A_3$ )，計算得量子效率。高分子 PFS、PF1-PF5 於溶液態及薄膜態的量子效率如表 4-3 所述，在薄膜態時，由於共軛主鏈發生堆疊現象 (aggregation)，產生自我淬熄 (self-quenching) 現象，衰減了原本會產生的發光現象，故量子效率相對於溶液態有較低的結果。由表 4-4 可明顯的看出於溶液態中，高分子的量子效率介於 56-82 %，而薄膜態的量子效率會大幅的降低，此乃因堆疊所造成的分子間作用力所導致，其值約介於 23-54 %，為相當合理的聚芴高分子量子效率數值。

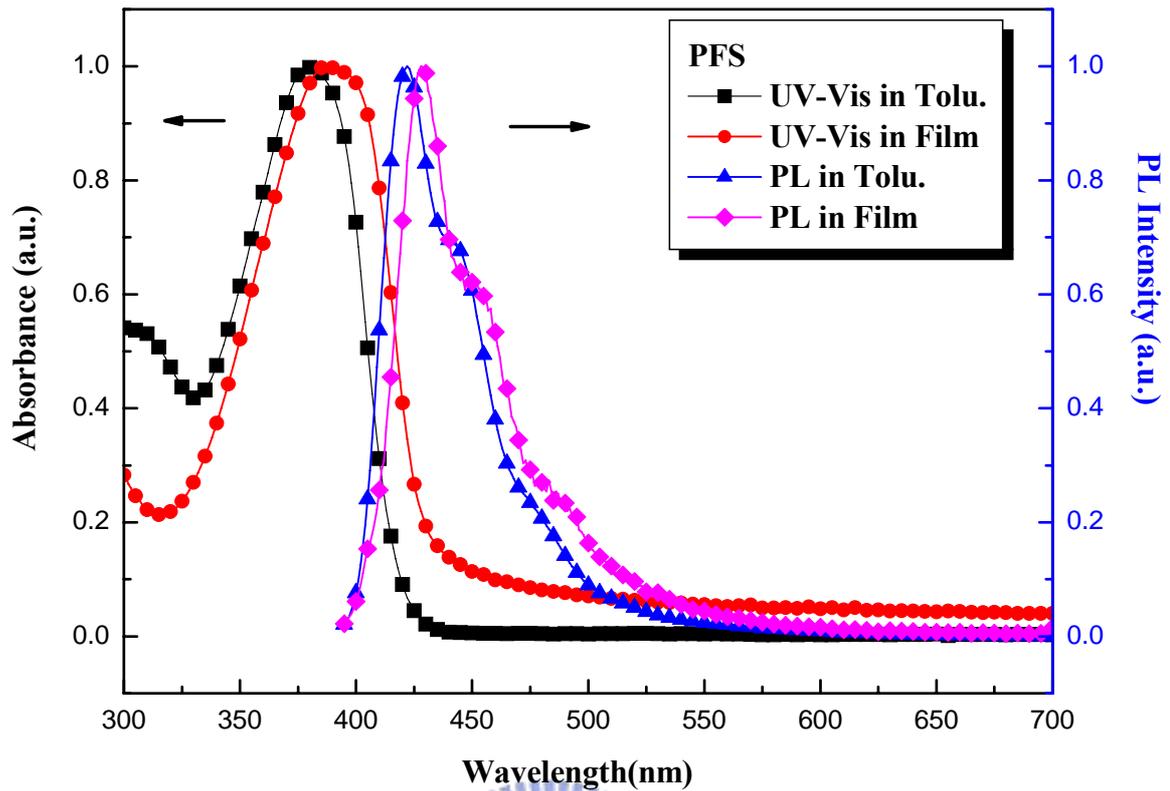


圖 4-21 高分子 PFS 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

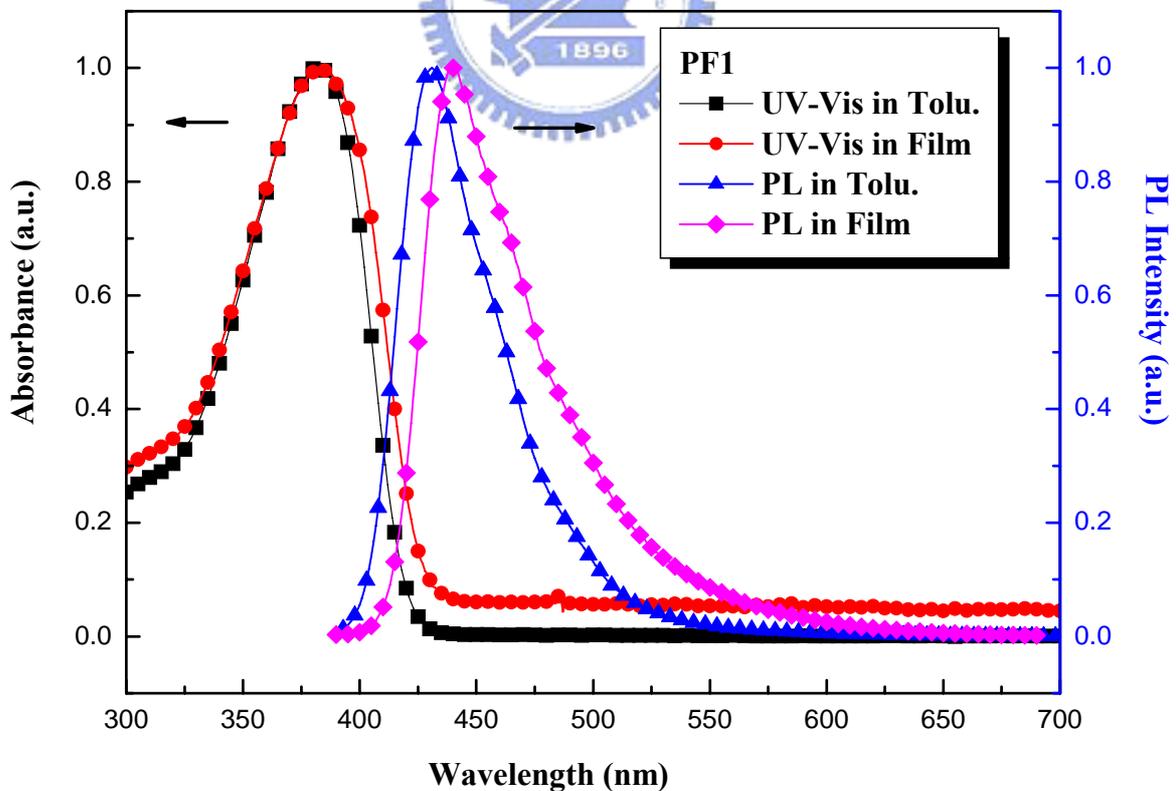


圖 4-22 高分子 PF1 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

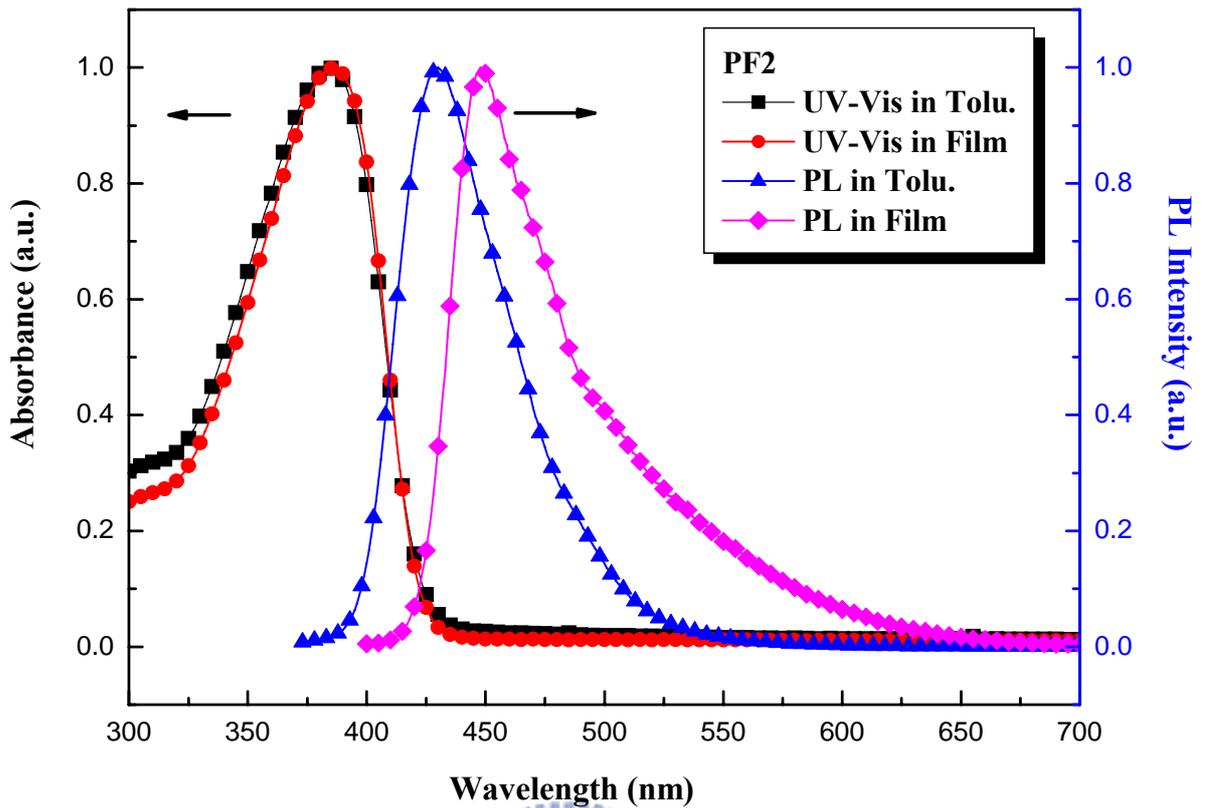


圖 4-23 高分子 PF2 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

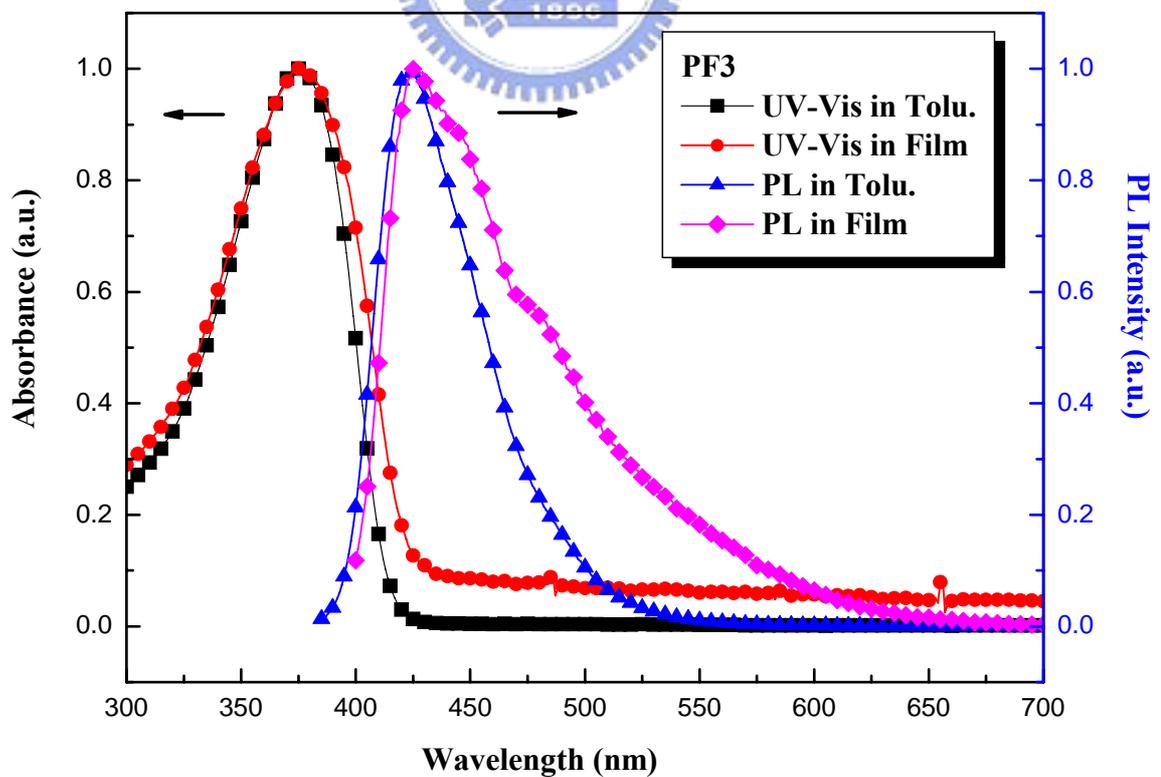


圖 4-24 高分子 PF3 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

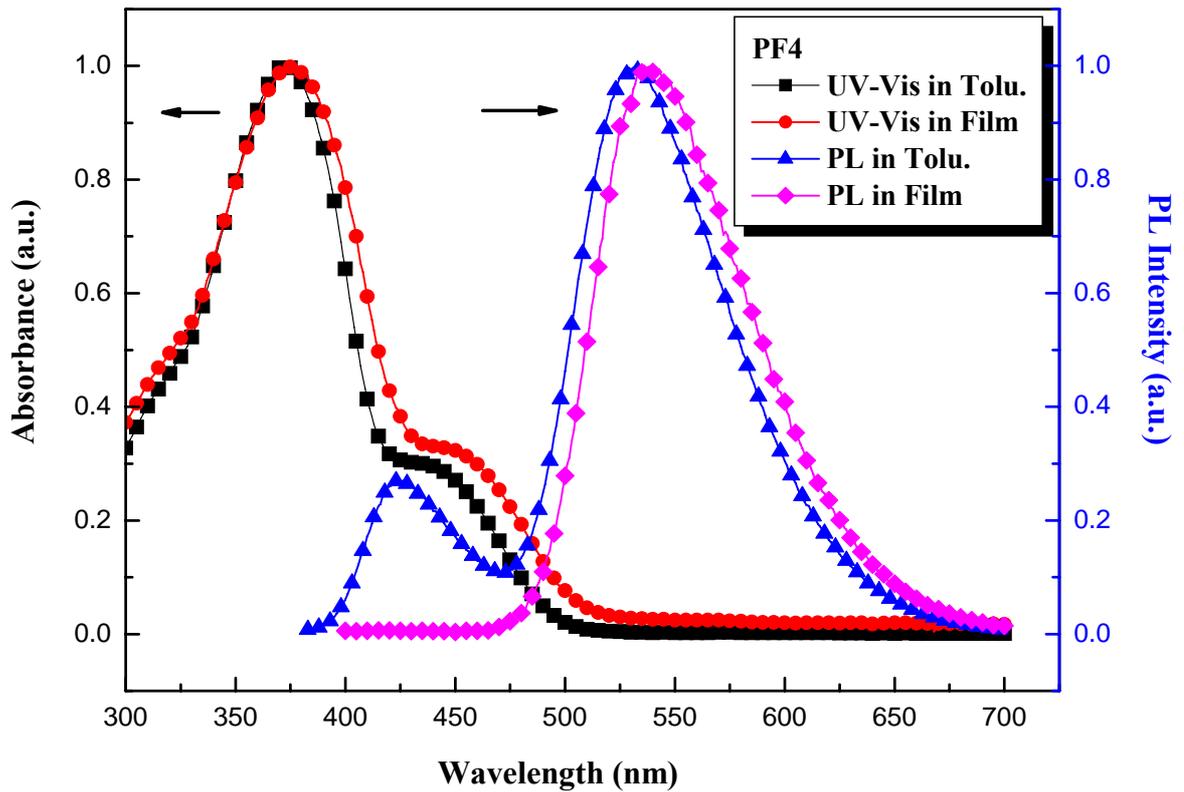


圖 4-25 高分子 PF4 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

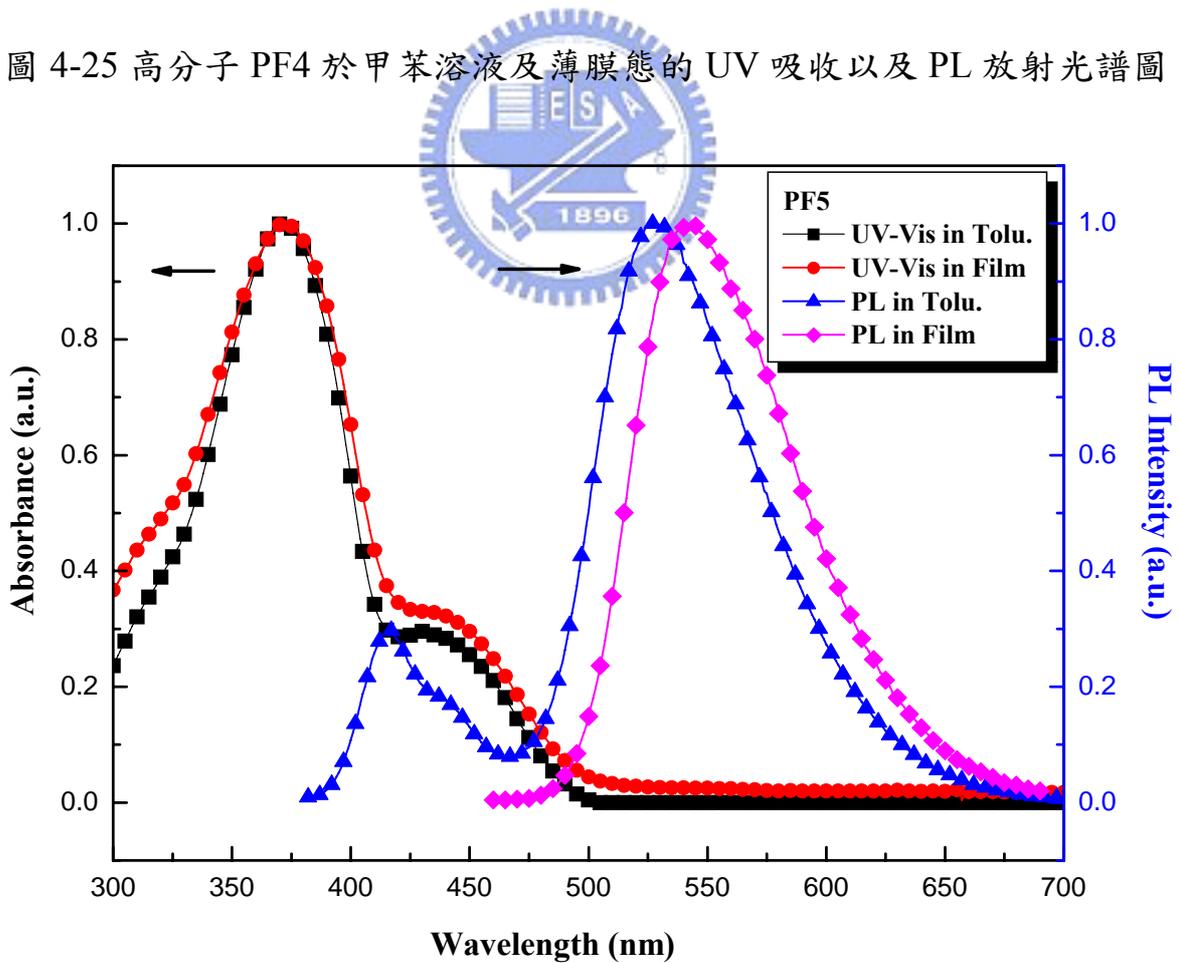


圖 4-26 高分子 PF5 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

### 4.9.3 聚芴高分子與量子點接枝所得的奈米複合材料之光學性質

圖 4-27 表示了高分子 PF1 與量子點經配位基交換製程後所得的奈米複合材料的 UV 吸收及 PL 放射光譜圖。表 4-4 列出了以 PF1、PF3、PF4 等高分子為主，接枝不同的量子點之後所得的奈米複合材料的光學特性，包含了 UV 吸收、PL 放射光譜值以及絕對量子效率值。總括來說，量子點的導入似乎並不會影響原本主體高分子的光色。此結果同時亦顯示了高分子的共軛長度不會因量子點的引入而有所改變。能量轉移的觀點，不論是高分子吸收光之後再傳給量子點，或者是量子點吸收光之後再傳給高分子，在此實驗中並無法被觀察到。從圖 4-27 中亦可得知量子點確實沒有對聚芴高分子的光學特性造成任何的影響，可能是因為量子點的放光強度相較於高分子材料來說，相對的弱很多，無法顯現出來。其它的奈米複合材料亦有類似的現象，於此不再附圖，僅將數值列於表 4-4。

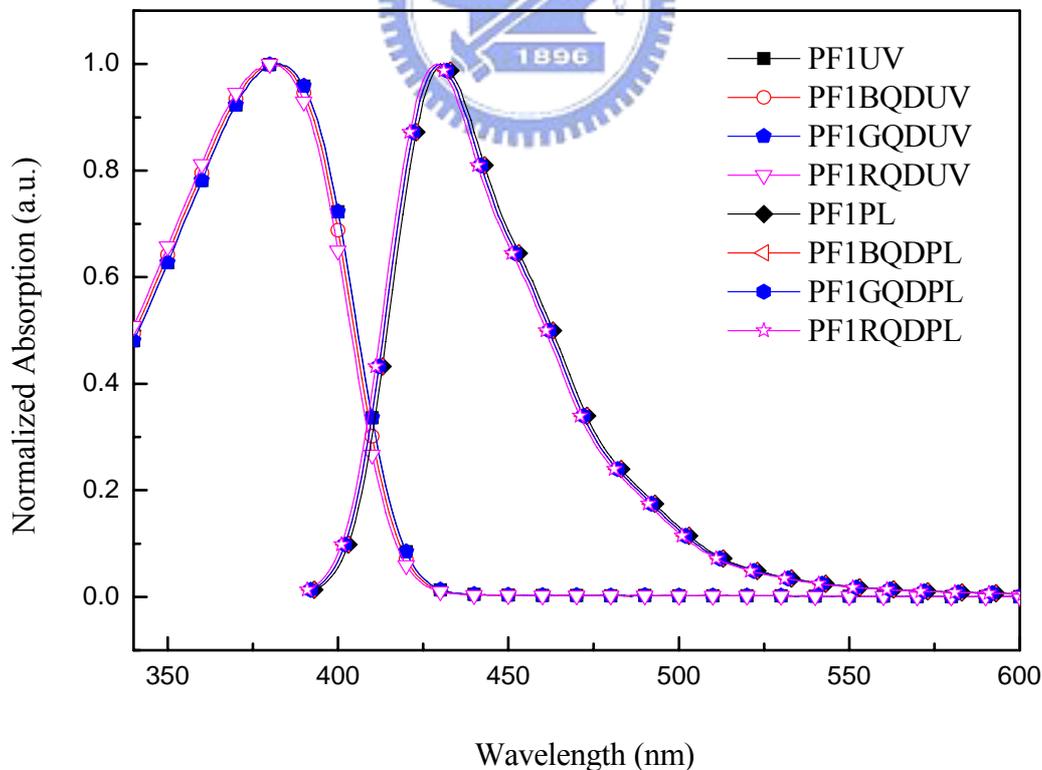


圖 4-27 奈米複合材料 PF1-xQD(BQD、GQD、RQD)於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

表 4-5 高分子 PF1、PF3 及 PF4 及其奈米複合材料的 UV 吸收、PL 放射光譜值以及絕對量子效率值

Sample	QD Size (nm)	UV $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	PL $\lambda_{\max}$ (nm) <sup>a</sup>	PL $\eta_{\text{eff}}$ (%)	
				Toluene	Film
PF1		383	440	82.5	54.3
PF1/BQD	ZnSe (6)	384	441	71.4	46.5
PF1/GQD	CdSe (4.4)	385	440	74.6	48.2
PF1/RQD	CdSe (6.9)	384	440	75.1	39.1
PF3		376	427	75.6	46.7
PF3/BQD	ZnSe (6)	376	428	74.3	32.5
PF3/GQD	CdSe (4.4)	376	427	76.6	38.2
PF3/RQD	CdSe (6.9)	376	428	57.1	38.8
PF4		377	536	73.8	33.3
PF4/BQD	ZnSe (6)	377	538	81.3	36.7
PF4/GQD	CdSe (4.4)	379	536	69.6	40.2
PF4/RQD	CdSe (6.9)	378	536	64.7	33.1

## 4.10 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

### 4.10.1 ITO 圖形化的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Tecnology 公司之電阻值為 20  $\Omega$ /square 的銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO 玻璃)，使用時並切割為 3 × 3 cm<sup>2</sup> 之正方形。由於發光元件於光電性質測量時須先將 ITO 圖形化 (patterning)，故必須先從事以下之程序：

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹酯股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝光：依照所需圖形，在 300~400 nm 波長的紫外光下曝光 30 秒。
- (3) 顯影：以 1~2% 重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50 °C 的濃鹽酸溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以 1~3% 重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

圖形化之後的 ITO 玻璃，再經過以下的溶劑在超音波環境下行清洗步驟後，即可用來作為發光元件的基板。

Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H <sub>2</sub> O	10 min
NaOH(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150°C	12 hr

Glass-cleaning process

#### 4.10.2 發光元件的結構

高分子發光二極體元件採用三種不同的多層結構（如圖 4-28），其中 PEDOT 作為電洞傳輸層。Poly(3,4-dioxyethylene thiophene) (PEDOT) 結構如下，其具有高導電度及良好的熱穩定性，且由於其為水溶性高分子，因此於元件的製作過程之中，將不會有被上層有機層的甲苯溶液溶解的問題，因此藉由此層之加入，促使電洞可以有效的傳輸，進而提升元件性質。再者，導入多層的結構可增進元件的發光特性，因此本研究之中，以熱蒸鍍法同時引進了 CsF（20 nm）作為電子傳輸層[106]，以及 TPBI（20 nm）作為電子傳輸及電洞阻擋層，TPBI 的 HOMO 及 LUMO 能階及分子結構分別附於圖 4-14 及圖 4-28。TPBI 本身的 HOMO 相當的低，約位於 6.20 eV，此極低的 HOMO 將可有效的將電洞阻擋在發光層，以增進電子電洞再結合的機會。此系統中的發光層均為以聚芴高分子為 1.5 % (w/v) 的甲苯溶液，在 1500 rpm 旋轉 30 秒旋轉塗佈成膜，厚度約 45 nm。

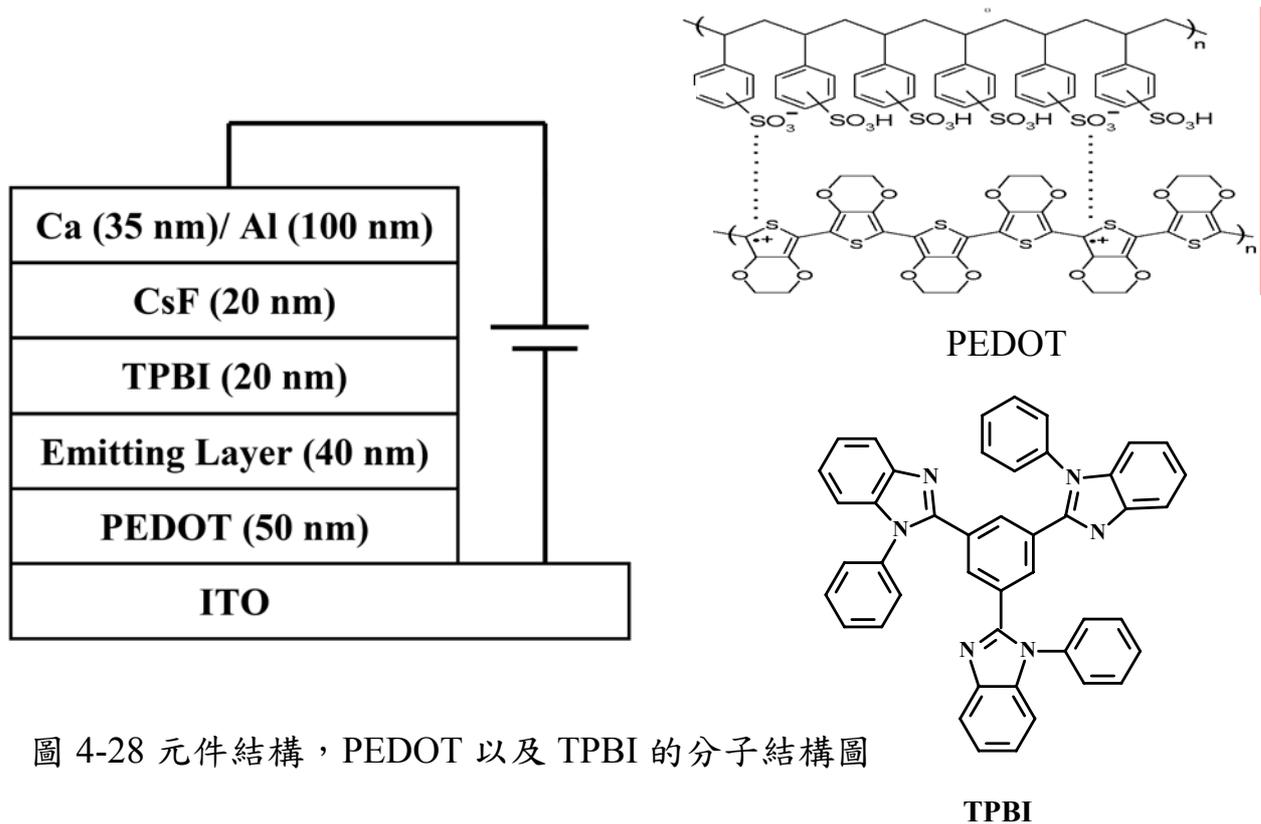


圖 4-28 元件結構，PEDOT 以及 TPBI 的分子結構圖

陰極部分則是採用功函數較低的鈣，使得電子更容易地注入發光材料的 LUMO 軌域。但當鈣金屬接觸到氧氣之後，相當容易氧化，並嚴重影響元件的效率，因此在鈣金屬的上方，另外蒸鍍了一層鋁金屬以作為保護層。鋁金屬在經由氧化之後，會在其表面形成一層緻密的保護層，以保護內部的金屬不再繼續氧化。

在 PEDOT 的旋轉塗佈方面，以 6500 rpm 旋轉 30 秒，塗佈完成後於 120 °C 下烘烤 1 小時。在發光材料的配置方面，經由測試一系列的轉速與濃度配方之後，此研究中最恰當的濃度均為 1.5 % (w/v)，經由超音波震盪兩小時之後，將溶液以 4.5 μm 的鐵氟龍(Teflon)分子過濾板過濾，以 1000-1500 rpm 旋轉 30 秒，在真空烘箱內抽真空並以 80°C 烘烤 1 小時。一般高分子發光層厚度約在 80 ~ 150 nm，然後將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍。在陰極金屬的蒸鍍上面，先將塗佈高分子薄膜的基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，以高真空幫浦抽真空使腔體內壓力達到  $9 \times 10^{-7}$  torr，即可進行金屬 Ca

與 Al 的蒸鍍，其厚度分別為 35/100 nm。

### 4.10.3 元件光電性質討論

本研究採用三種元件架構，分別如下所示：

Device A：ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)，

Device B：ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/CsF (20 nm)/Al (100 nm)，

Device C：ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/TPBI (20 nm)/CsF (20 nm)/Al (100 nm)。

首先就元件 A 加以討論，元件 A 為簡單的雙層結構，以 PEDOT 做為電洞傳輸，Ca 與 Al 做為陰極。對於主鏈相似的高分子來說 **PF1/PF2**, **PF4/PF5**，不同的側鏈取代基(含硫與否)似乎對於材料的發光特性並沒有影響。對於藍光高分子來說，同元聚合物 PFS，最大亮度於 10V 時達到 450  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可達 0.19  $\text{cd/A}$ ，放射波長座落於 444 nm。含有三苯基胺的高分子 **PF1**，其最大亮度於 10V 時達到 990  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可在電流密度 330  $\text{mA/cm}^2$  達到 0.15  $\text{cd/A}$ ，放射波長座落於 464 nm，為天藍色的發光材料。相同主鏈結構的 **PF2**，其最大效率依舊在 10V 時達到 1002  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可達 0.23  $\text{cd/A}$ ，放射波長座落於 472 nm。含有雙三苯基胺單體的高分子 **PF3**，其最大亮度於 11V 時達到 700  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可在電流密度 636  $\text{mA/cm}^2$  達到 0.11  $\text{cd/A}$ ，放射波長座落於 464 nm。另外，對於綠光高分子 **PF4** 來說，其最大亮度於 11V 時達到 1743  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可在電流密度 220  $\text{mA/cm}^2$  達到 0.6  $\text{cd/A}$ ，放射波長座落於 540 nm。相同主鏈結構的 **PF5**，其最大效率依舊在 10V 時達到 1962  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可達 0.85  $\text{cd/A}$ ，放射波長座落於 544 nm。從此結果可知，導入硫原子基團，對於藍光及綠光系列高分子在元件操作下的最高亮度、效率以及光色似乎沒有造成太大的影響(**PF1/PF2**，**PF4/PF5**)。且其 EL 光譜圖基本上相當的類似，顯示了硫原子

基團並不影響高分子的共軛長度。圖 4-29 ~ 4-33 顯示出個別高分子的電激發光特性圖。其所有的數據整理附於表 4-6 之中。

為了加以改進這一系列聚芴高分子的電激發光特性，本實驗引入厚度為 20 nm 的電子傳輸層氟化銫(CsF)，CsF 層介於發光層及 Al 電極之中，將可有效的增進電子傳輸的能力[106]。一般來說，聚芴高分子其傳電洞的能力優於傳輸電子的能力，此層的引入有助於增進電子電洞再結合的能力，有效提升元件的亮度及效率。元件結構為 ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/CsF (20 nm)/Al (100 nm)，稱之為 Device B。含硫聚芴高分子之光電性質如表 4-6 所述(PFS、PF1、PF3 及 PF4)。由表可知，對於藍光高分子 PF1 來說，其最大亮度可從 990 增加至 2991  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可從 0.15 增進至 1.36  $\text{cd/A}$ 。而對於綠光高分子 PF4 來說，其最大亮度可從 1743 增加至 2868  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率可從 0.6 (220  $\text{mA/cm}^2$ ) 增進至 1.23  $\text{cd/A}$  (57  $\text{mA/cm}^2$ )。見圖 4-29 ~ 4-33 及表 4-6。



在 Device C 的系統之中，以熱蒸鍍法導入了 TPBI 層，並介於發光層以及 CsF 層之間，元件結構為 ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/TPBI (20 nm)/CsF (20 nm)/Al (100 nm)。此層的功用在於更進一步的推進電子傳輸的能力，同時利用其極低的 HOMO 能階，將電洞阻擋在發光層以及 TPBI 層之間。從電流密度對電壓圖可明顯的看出電流密度隨著 TPBI 的導入而明顯的變小，顯示電洞被阻擋在發光層與 TPBI 層的界面之間，增進電子電洞再結合的機會，進一步的提高亮度及效率。詳細的數據見圖 4-29 ~ 4-33 及表 4-6。對於 PF1 來說，其最大效率可從 0.15 增進至 1.49  $\text{cd/A}$  (20  $\text{mA/cm}^2$ )。相同的結果亦可發現於高分子 PF3 及 PF4 系統，對於 PF3 來說，其最大效率可從 0.12 增進至 1.65  $\text{cd/A}$  (21  $\text{mA/cm}^2$ )；對於 PF4 來說，其最大效率可從 0.60 增進至 2.47  $\text{cd/A}$  (11  $\text{mA/cm}^2$ )。效率增加了 5-10 倍。

圖4-30(D)表示出高分子PF1於不同電壓下的電激發光光譜圖。在電壓逐漸升高的過程之中，除了高分子PF1原有的藍光放射峰之外，幾乎沒有新的放射峰出現，這個現象說明了含硫聚芴高分子，相較於典型的9號位置掛長碳鏈的聚芴高分子來說，穩定性要來的更好。常見的聚芴高分子因高電壓而光色有偏移的現象在此例子之中並不明顯。同樣的情況亦可見於PF3此含硫的聚芴藍光高分子。此結果也與上述迴火實驗所得到的結果，即硫原子有助於穩定聚芴高分子在電壓的驅動及熱處理所經常引起的光色偏移現象等問題，有效的抑制了keto defect的產生。對於這些聚芴高分子來說，其EL放光光譜所表現出的波形及最大放射峰與其螢光光譜(PL)相當的類似，此結果同時暗示了PL與EL的放光機制應當是相當的類似的。

表 4-6 高分子 PFS, PF1-PF5 電激發光特性

Polymer	Decive Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) Voltage [V]	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
PFS	A	450 @10 V	0.19	444	0.18, 0.20
PFS	B	804 @10 V	0.27	448	0.20, 0.20
PFS	C	521 @11 V	0.72	444	0.18, 0.20
PF1	A	990 @10 V	0.15	464	0.21, 0.25
PF1	B	2991 @ 8 V	1.36	468	0.21, 0.23
PF1	C	1832 @10 V	1.49	464	0.21, 0.23
PF2	A	1002 @10 V	0.23	472	0.24, 0.27
PF3	A	700 @11 V	0.12	464	0.20, 0.26
PF3	B	800 @10 V	0.34	464	0.22, 0.26
PF3	C	686 @10 V	1.65	464	0.20, 0.26
PF4	A	1743 @11 V	0.60	540	0.41, 0.57
PF4	B	2640 @10 V	1.23	540	0.39, 0.54
PF4	C	2868 @10 V	2.47	540	0.40, 0.54
PF5	A	1962 @10 V	0.85	544	0.43, 0.55

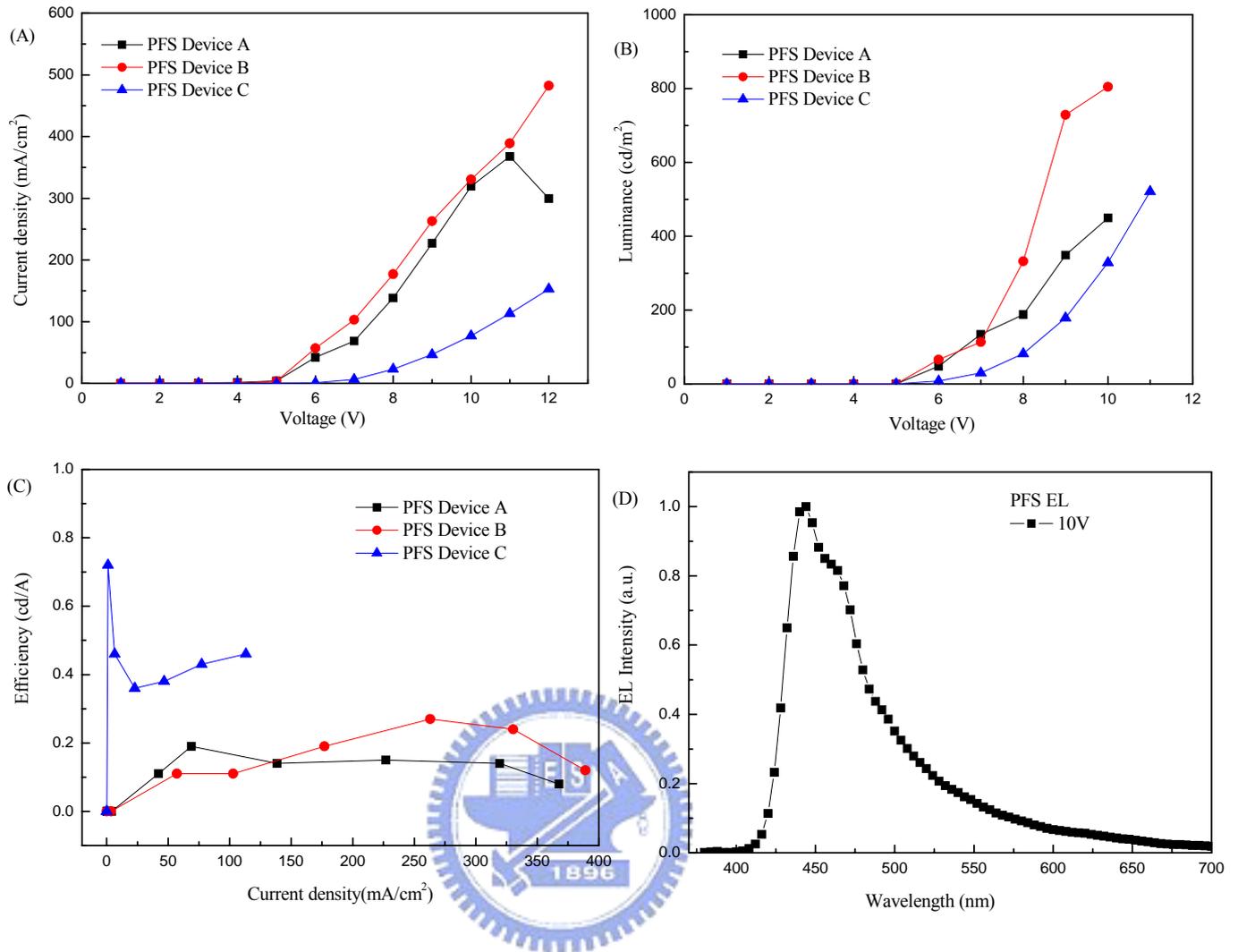


圖 4-29 高分子 PFS 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電流密度對電壓；(B)亮度對電壓；(C)效率對電流密度圖；(D)電激發光光譜圖。

### PFS 電激發光特性整理

Polymer	Decive Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) Voltage [V]	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
PFS	A	450 @10 V	0.19	444	0.18, 0.20
PFS	B	804 @10 V	0.27	448	0.20, 0.20
PFS	C	521 @11 V	0.72	444	0.18, 0.20

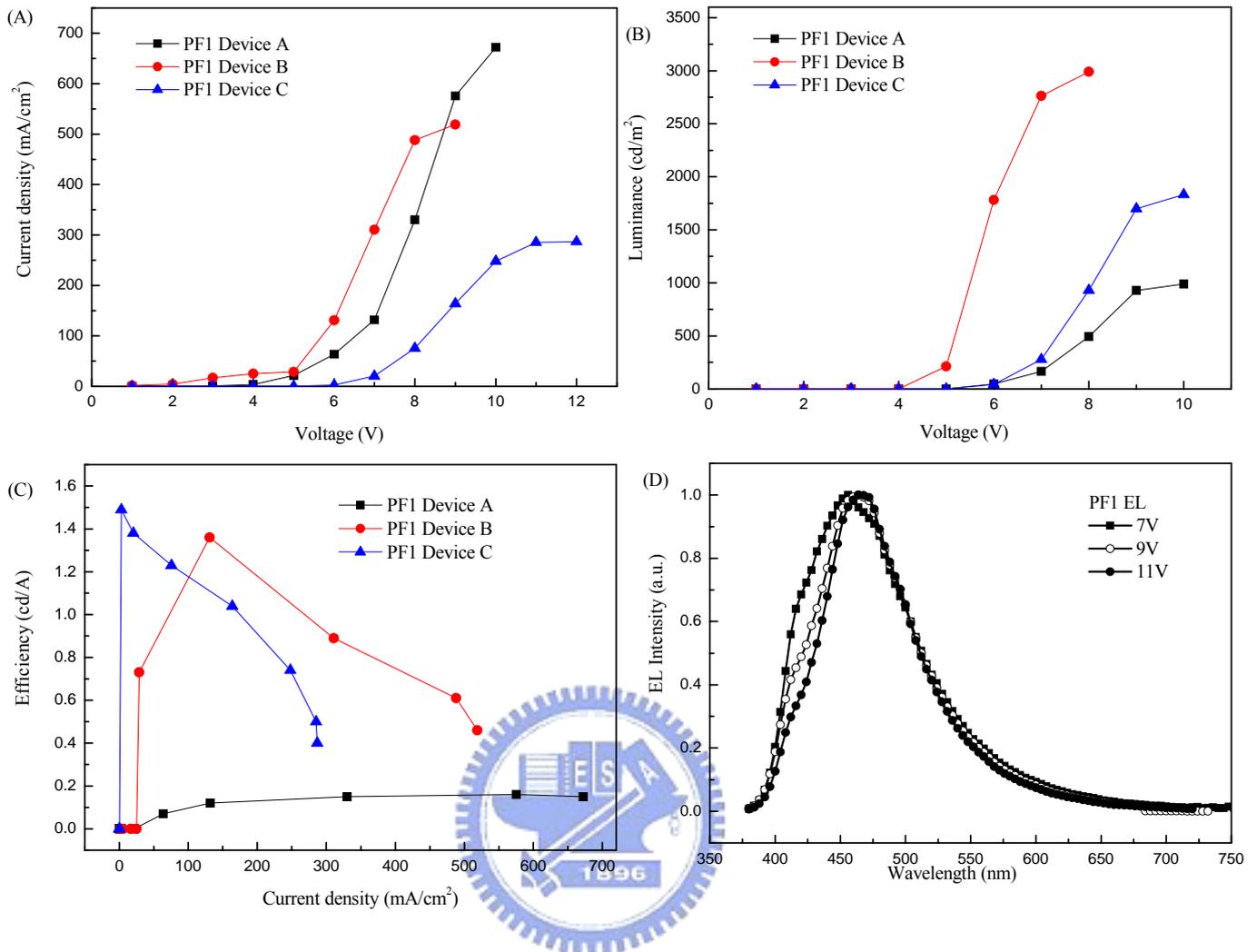


圖 4-30 高分子 PF1 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電流密度對電壓；(B)亮度對電壓；(C)效率對電流密度圖；(D)不同電壓下的電激發光光譜圖。

### PF1 電激發光特性整理

Polymer	Decive Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) Voltage [V]	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
PF1	A	990 @10 V	0.15	464	0.21, 0.25
PF1	B	2991 @ 8 V	1.36	468	0.21, 0.23
PF1	C	1832 @10 V	1.49	464	0.21, 0.23

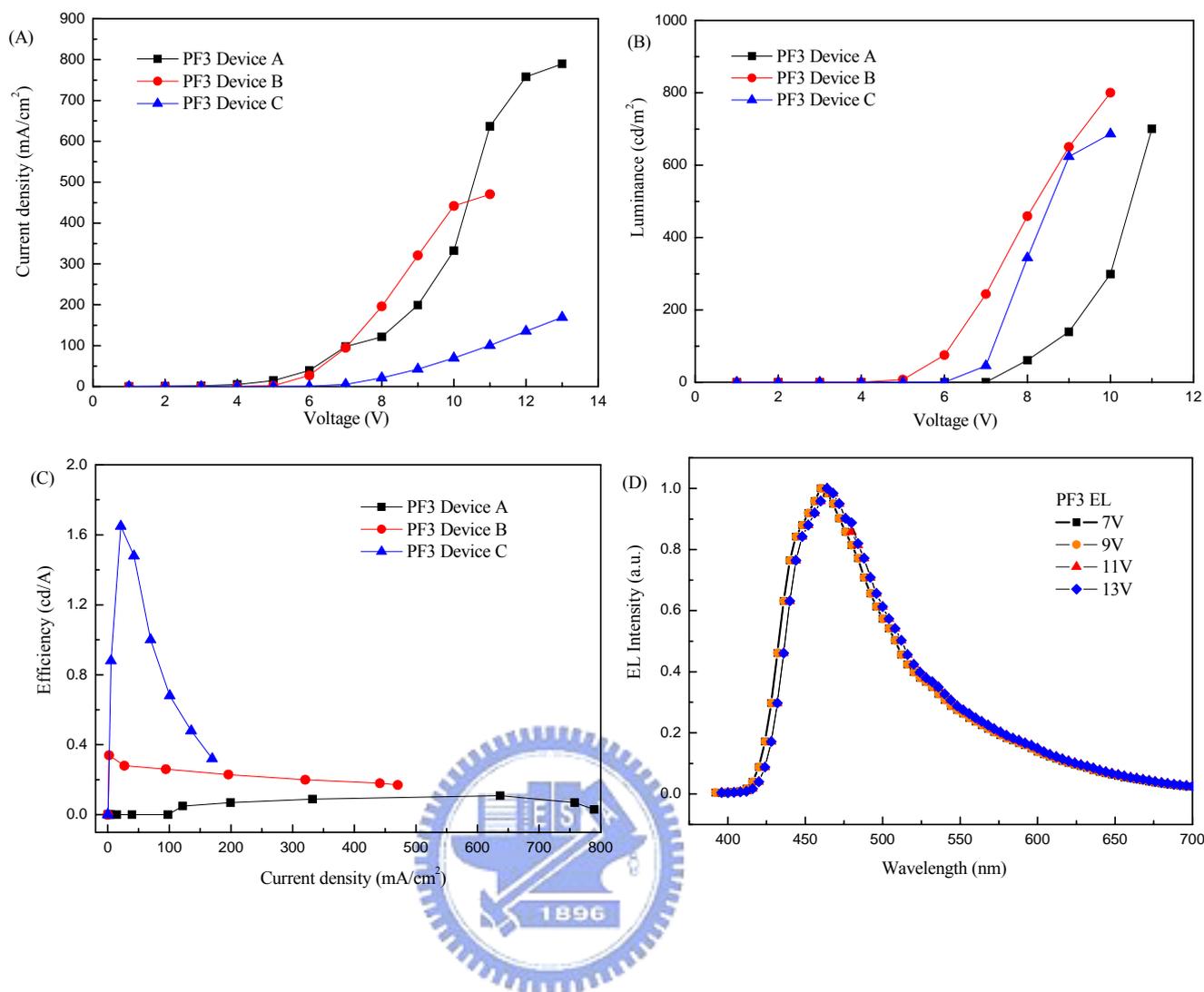


圖 4-31 高分子 PF3 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電流密度對電壓；(B)亮度對電壓；(C)效率對電流密度圖；(D)不同電壓下的電激發光光譜圖。

### PF3 電激發光特性整理

Polymer	Decive Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) Voltage [V]	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
<b>PF3</b>	<b>A</b>	700 @11 V	0.12	464	0.20, 0.26
<b>PF3</b>	<b>B</b>	800 @10 V	0.34	464	0.22, 0.26
<b>PF3</b>	<b>C</b>	686 @10 V	1.65	464	0.20, 0.26

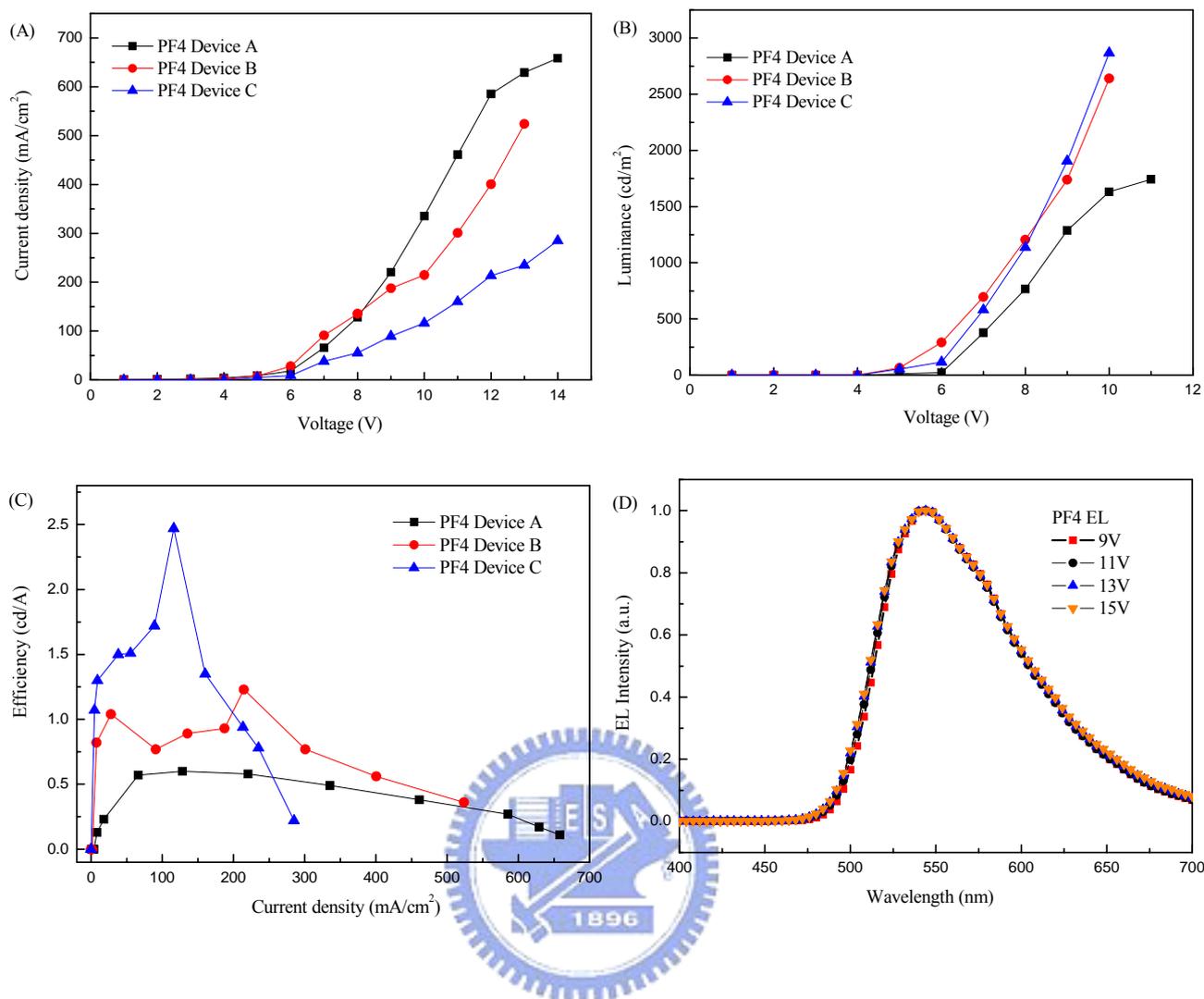


圖 4-32 高分子 PF4 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電流密度對電壓；(B)亮度對電壓；(C)效率對電流密度圖；(D)不同電壓下的電激發光光譜圖。

### PF4 電激發光特性整理

Polymer	Decive Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) Voltage [V]	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
PF4	A	1743 @11 V	0.60	540	0.41, 0.57
PF4	B	2640 @10 V	1.23	540	0.39, 0.54
PF4	C	2868 @10 V	2.47	540	0.40, 0.54

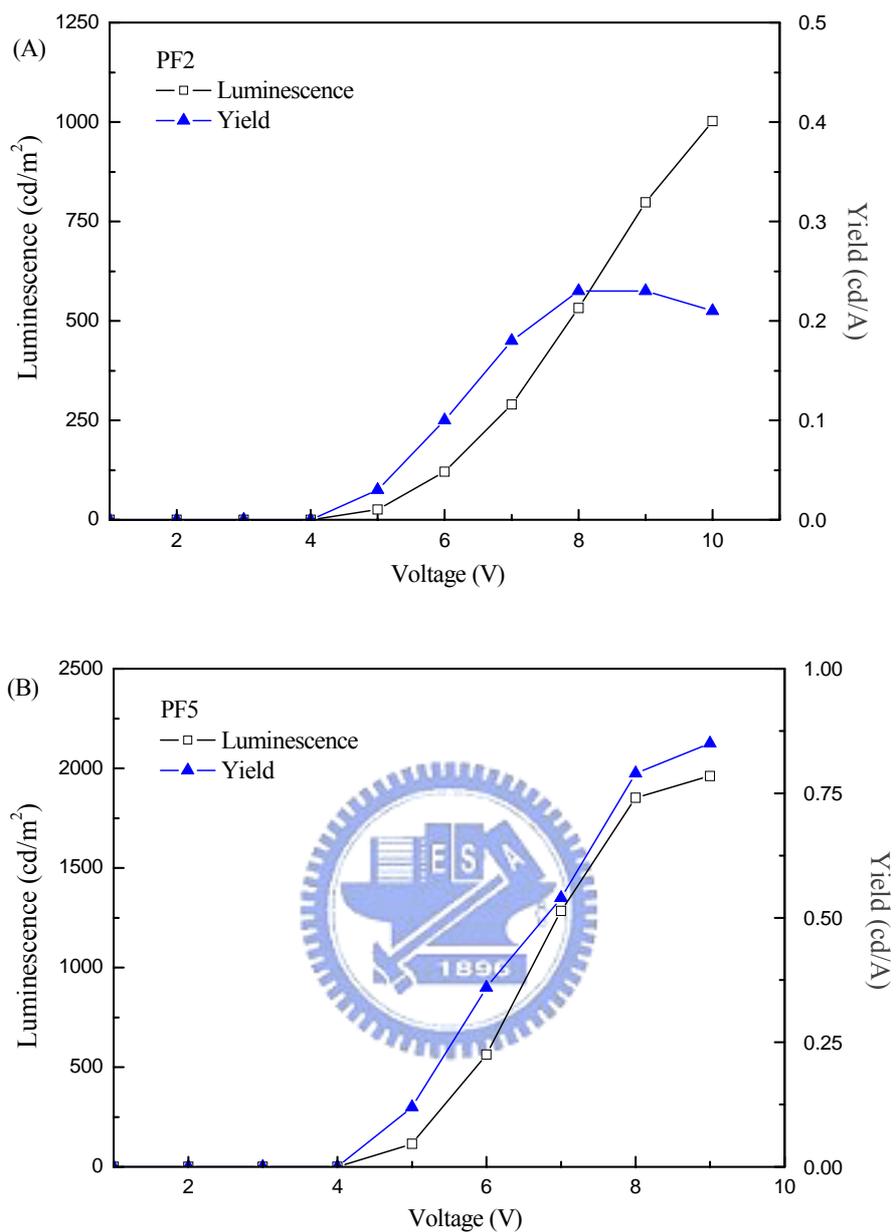


圖 4-33 高分子於元件 A 下的亮度-電壓-效率圖(A)高分子 PF2，(B)高分子 PF5。

### PF2 及 PF5 電激發光特性整理

Polymer	Decive Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> ) Voltage [V]	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
<b>PF2</b>	<b>A</b>	1002 @10 V	0.23	472	0.24, 0.27
<b>PF5</b>	<b>A</b>	1962 @10 V	0.85	544	0.43, 0.55

#### 4.10.4 奈米複合材料元件光電性質討論

含硫聚芴高分子 **PF1**、**PF3** 及 **PF4** 與量子點所組成的奈米複合材料，皆具有足夠的分子量來提供優良的成膜性，且熱穩定性亦相當高，並不會在元件製作的過程中因為烘烤的製程而有所變質，其對於一般有機溶劑(如甲苯，氯仿)的溶解度亦相當的良好。

表 4-7 列出了以藍、黃綠、紅光等三種不同光色量子點接枝含硫聚芴高分子後所得九種奈米複合材料，於相同的雙層元件操作程序下，所得的元件表現數據，此處以 BQD、GQD、RQD 分別表示量子點的光色為藍光，黃綠光以及紅光。圖 4-34 顯示出高分子 **PF1** 及其接枝不同比例的藍光量子點的元件特性圖，從圖 4-34(A)中可明顯的看出，當發光材料中含有無機量子點時，電流密度將會變小，值得注意的是，電流密度隨著量子點量的變少而有明顯降的更低的趨勢，而最大亮度的表現基本上與原本的 **PF1** 差不多，甚至有更佳的结果，從原本的  $990 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $1536 \text{ cd/m}^2$ 。此較低的電流密度將可為發光材料帶來一較高的效率值，效率從原本的  $0.16 \text{ cd/A}$  提高至  $0.78 \text{ cd/A}$ 。當 **PF1** 混入綠色光的量子點，其電流密度依舊有減小的趨勢，且隨著量子點量的變少而降的越加明顯，而其最大亮度由原本的  $990 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $1136 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率由原本的  $0.16 \text{ cd/A}$  提高至  $0.44 \text{ cd/A}$ 。當 **PF1** 混入紅色光的量子點，其電流密度相較於原本的 **PF1** 一樣有較小的趨勢，最大亮度由原本的  $990 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $1171 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率由原本的  $0.16 \text{ cd/A}$  提高至  $0.62 \text{ cd/A}$ ，(見附圖 4-34 及表 4-5)。值得注意的是，量子點的光色似乎不影響原本聚芴高分子在電激發光元件中所顯現出的光色。也就是說，能量轉移的現象，不管是藍光的高分子 **PF1** 先吸光再傳給綠光的量子點，或者是藍光的量子點先吸光再傳給綠光高分子 **PF4**，在本實驗中均沒有被觀察到，此現象有可能是因為量子點的放光強度與聚芴高分子的放光強度相較之下顯得太弱，又或者是能量轉移的機制在此以聚芴高分子和量子點做為主體客體的系統中，並無法有效的產生所致。無

論如何，在聚芴高分子之中導入量子點確實為發光材料的亮度及效率帶來了相當程度的改善。

相同的結果亦可見於 **PF3** 藍光系統，當 **PF3** 混入藍色光的量子點，其電流密度依舊有減小的趨勢，且隨著量子點量的變少而降低的越加明顯，且其最大亮度由原本的  $700 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $1010 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率則可由原本的  $0.11 \text{ cd/A}$  提高至  $0.52 \text{ cd/A}$ 。當 **PF3** 混入綠色光的量子點，其電流密度相較於原本的 **PF3**，一樣有較小的趨勢，最大亮度由原本的  $700 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $1010 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率由原本的  $0.11 \text{ cd/A}$  提高至  $0.36 \text{ cd/A}$ 。當 **PF3** 混入紅色光的量子點，其電流密度相較於原本的 **PF3**，一樣有較小的趨勢，最大亮度由原本的  $700 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $884 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率由原本的  $0.11 \text{ cd/A}$  提高至  $0.52 \text{ cd/A}$ 。(見附圖 4-35 及表 4-5)。

針對綠光系統 **PF4** 來說，當 **PF4** 混入藍色光的量子點，其電流密度依舊有減小的趨勢，但減小的趨勢不如上述兩種藍光高分子系統那麼明顯，其最大亮度由原本的  $1743 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $2538 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率由原本的  $0.60 \text{ cd/A}$  大幅提高至  $1.74 \text{ cd/A}$ 。當 **PF4** 混入綠色光的量子點，最大亮度由原本的  $1743 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $2166 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率由原本的  $0.60 \text{ cd/A}$  提高至  $1.03 \text{ cd/A}$ 。當 **PF4** 混入紅色光的量子點，其電流密度相較於原本的 **PF4** 一樣有較小的趨勢，最大亮度由原本的  $1743 \text{ cd/m}^2$  可提高至  $2847 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率由原本的  $0.60 \text{ cd/A}$  提高至  $0.82 \text{ cd/A}$ 。(見附圖 4-36 及表 4-5)。

整體看來，對於 **PF1** 系統的而言，最高亮度相較於原本的 **PF1**，量子點的混入約可提高 1.5 倍，最大效率值約可提高 2~5 倍。對於 **PF3** 系統的而言，相較於原本的 **PF3**，量子點的混入約可提高亮度 1.4 倍，最大效率值約可提高 2~5 倍。對於 **PF4** 綠光系統的而言，相較於原本的 **PF4**，量子點的混入約可提高亮度 1.6 倍，最大效率值約可提高 2~3 倍。

對於量子點在聚芴高分子發光元件中所引起的效率增強現象，可能的原因為奈米複合材料中的量子點，有效的於發光層中阻擋住(trap)電子或是電洞，導致了一較低的電流產生。在一普通的發光元件中，電洞從PEDOT:PSS附近注入，而電子從金屬鈣附近注入，電子電洞便於發光層之處再結合而放光。對於本實驗中所開發出來的奈米複合材料，在發光元件的測試之中，某部分的電洞在被電壓驅動的過程之中，會被發光層的量子點所抓住，因此穿越發光層的電流變的較小，被量子點抓住的載子(carrier)停留在發光層，再結合的機會增大，因此提高了材料本身的亮度及效率。此無機量子點的導入，對於提高整個發光元件的效能有明顯的功效，且對於元件的驅動電壓來說並沒有影響。而既然電子或電洞有可能會被量子點所抓住，則再結合的機會自然而然的便提高了許多，這也就是亮度會增加的原因。要注意的是在相同的亮度之下，較低的電流可以導致較高的效率，因此就算發光材料的亮度不隨著量子點的導入而有大幅度的增加，只要電流密度減小，發光效率自然可以提高，在本實驗的結果之中這也是無庸置疑的一點。

表 4-7 高分子 PF1、PF3 及 PF4 及其奈米複合材料元件特性表

Sample	QD Size (nm)	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	Luminance Max(cd/m <sup>2</sup> )	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	CIE 1931 (X,Y)
PF1		464	990 @10V	0.16	0.214,0.253
PF1/BQD	ZnSe (6)	468	1536 @10V	0.78	0.213,0.260
PF1/GQD	CdSe (4.4)	464	1136 @12V	0.44	0.206,0.243
PF1/RQD	CdSe (6.9)	472	1171 @ 9V	0.62	0.214,0.270
PF3		464	700 @11V	0.11	0.198,0.285
PF3/BQD	ZnSe (6)	472	756 @12V	0.52	0.198,0.203
PF3/GQD	CdSe (4.4)	472	1010 @11V	0.36	0.192,0.196
PF3/RQD	CdSe (6.9)	472	884 @11V	0.52	0.202,0.191
PF4		544	1743 @11V	0.60	0.410,0.567
PF4/BQD	ZnSe (6)	544	2538 @10V	1.74	0.411,0.556
PF4/GQD	CdSe (4.4)	548	2166 @12V	1.03	0.413,0.549
PF4/RQD	CdSe (6.9)	544	2847 @12V	0.82	0.404,0.565

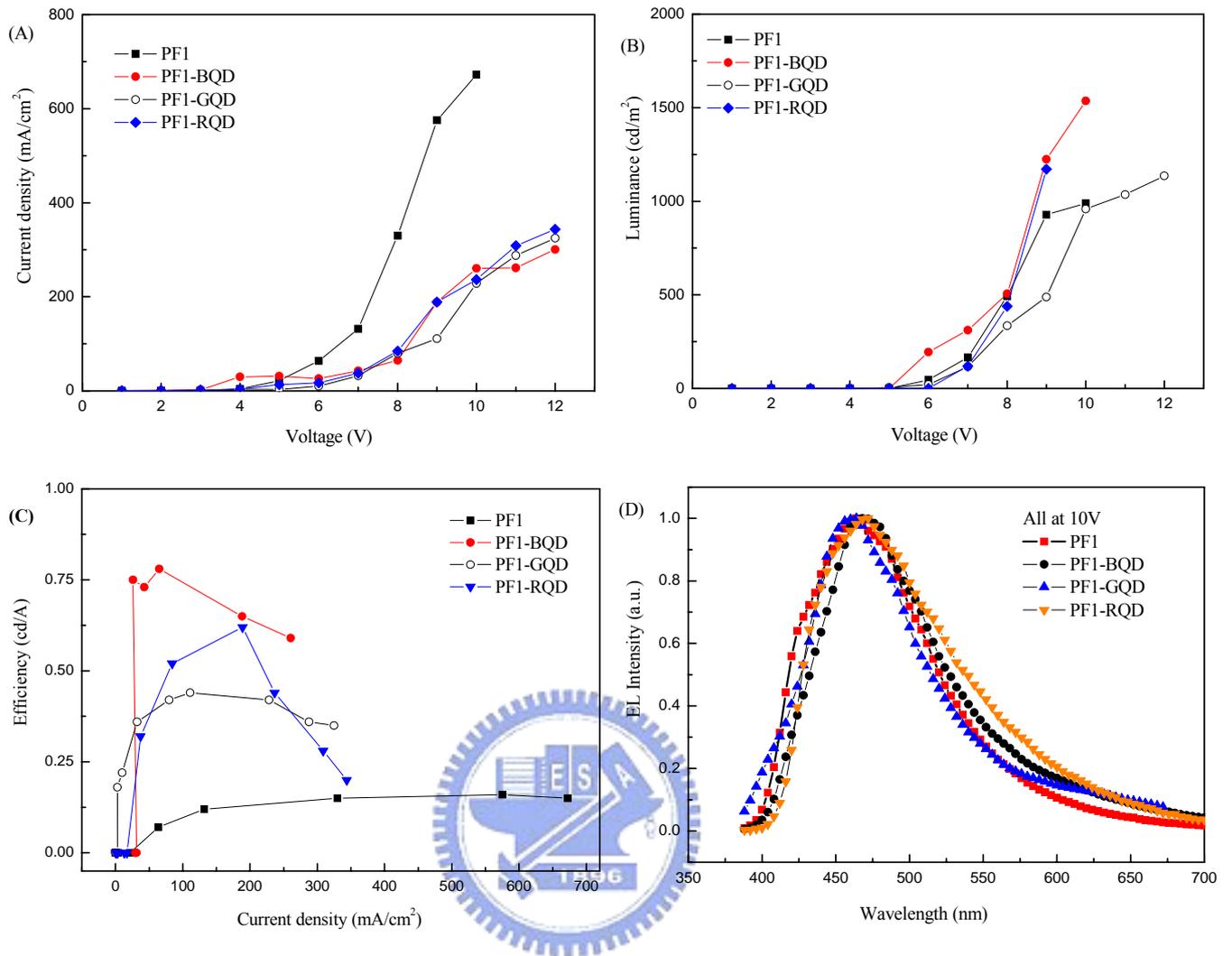


圖 4-34 高分子 PF1 接枝不同光色量子點下的電激發光特性圖(A)電流密度對電壓；(B)亮度對電壓；(C)效率對電流密度圖；(D)電激發光光譜圖。

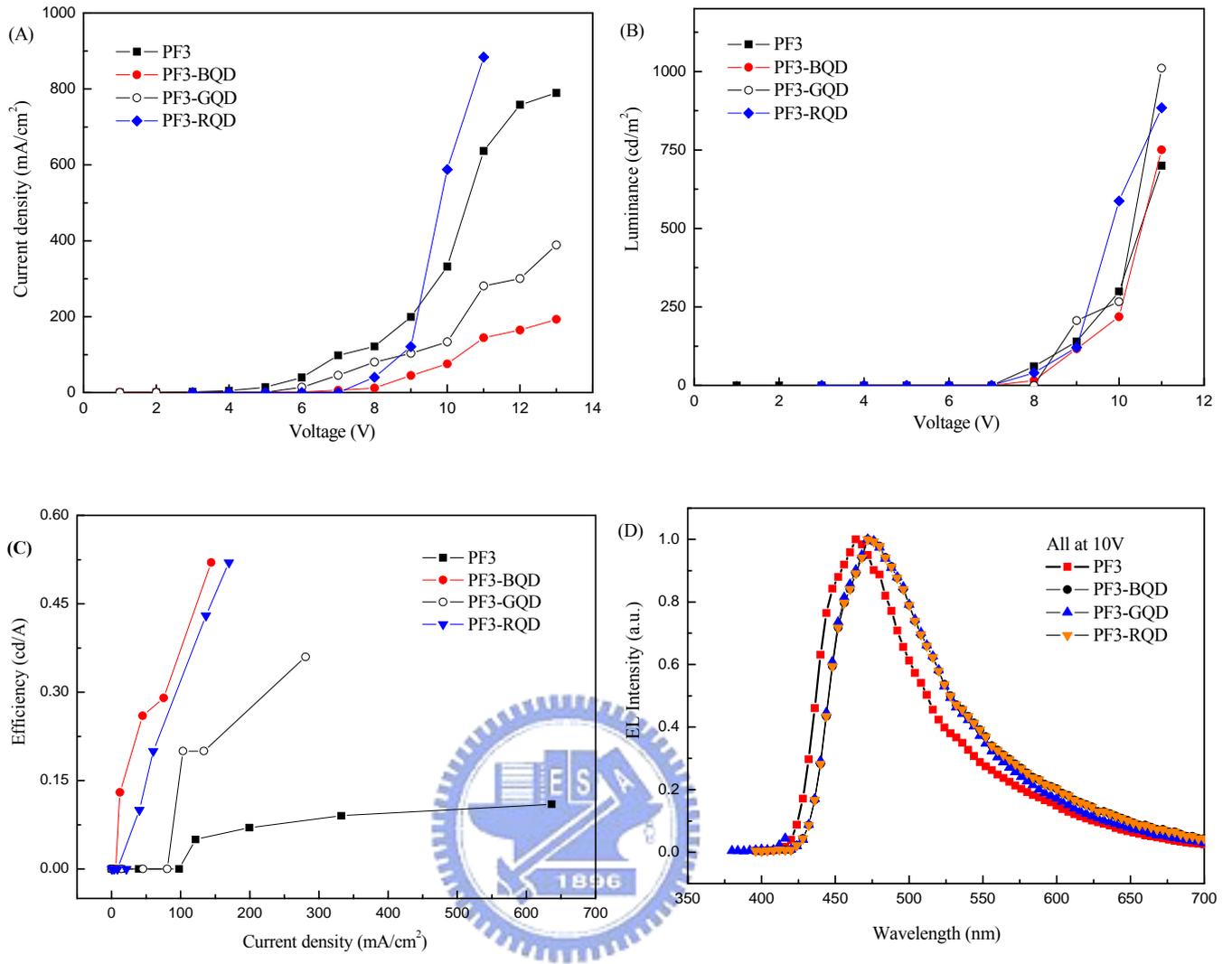


圖 4-35 高分子 PF3 接枝不同光色量子點下的電激發光特性圖(A)電流密度對電壓；(B)亮度對電壓；(C)效率對電流密度圖；(D)電激發光光譜圖。

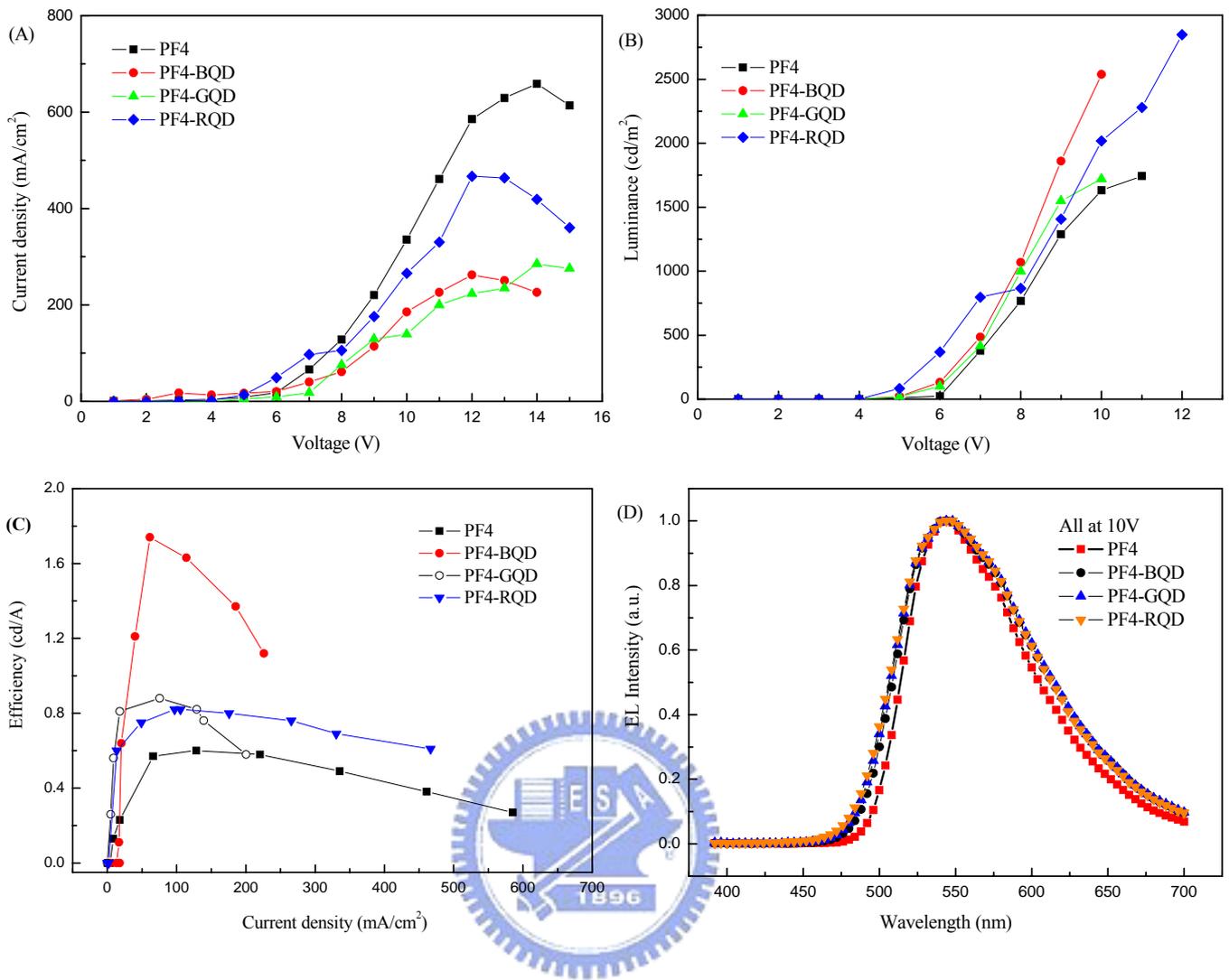
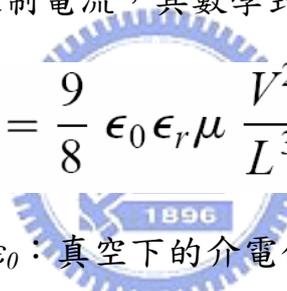


圖 4-36 高分子 PF4 接枝不同光色量子點下的電激發光特性圖(A)電流密度對電壓；(B)亮度對電壓；(C)效率對電流密度圖；(D)電激發光光譜圖。

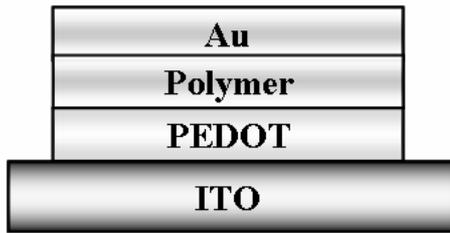
#### 4.10.5 電荷遷移率(Mobility)性質討論

電荷遷移率 (mobility) 為光電材料的一個重要性質，雖然在導電高分子中，電荷遷移率並不高，但對元件的性能卻有重大的影響，電子電洞遷移率若能保持較平衡的水準，則有益於電荷在結合的機率，並提高發光元件的亮度及效率。本論文中根據空間電荷限制電流理論 (Space Charge Limited Current) [107]，加以測量導電高分子中電子與電洞遷移率，其原理為當電極與有機層介面注入的能障非常小時 (約小於 0.2 eV)，此接觸面稱之為歐姆接觸 (ohmic contact)，元件的載子注入將不受界面限制，而是受到有機材料本身的導電性影響，即當注入的電荷比有機材料中能傳輸的電荷數目多時，電荷的注入將被限制，此特性常出現在電荷遷移率低的材料中，而此現象稱為空間電荷限制電流，其數學式如下：

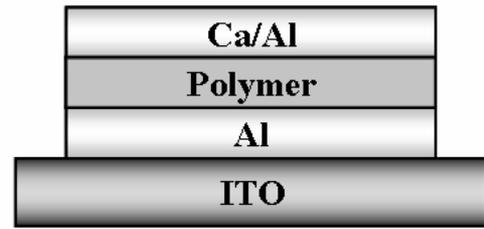

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}$$

其中  $J$ ：電流密度， $\epsilon_0$ ：真空下的介電係數， $\epsilon_r$ ：相對介電係數， $\mu$ ：載子遷移率， $L$ ：材料膜厚， $V$ ：外加電壓。上式是假設在沒有載子陷阱(carrier trap)的情形下。

但要強調的是，對於聚芴高分子來說，其 HOMO 通常位處於 5.6-5.8 eV(見圖 4-14)，相較於 PEDOT(5.0 eV)來說，兩者之間的能障實已超過了上述的 0.2 eV，因此本實驗所得到的電子或電洞遷移率事實上並非絕對數值，但比較聚芴高分子加入量子點的前後，確實可以有效的反映出電量子點在發光層中所扮演的角色。本實驗分別製作了 hole-only 及 electron-only 的元件，用以探討材料中電子與電洞遷移率的相對關係，其元件結構分別為 ITO/PEDOT/Polymer/Au 以及 ITO/Al/Polymer/Ca/Al [107, 108]。發光層以 PF1 及 PF4 做為探討模型，其元件結構如下圖所示：



Hole-only



Electron-only

經由 hole-only 及 electron-only 元件的量測，可以得到電流密度與外加電壓的關係，如圖 4-37 所示。由圖 4-37(A)可明顯的看出，不論對於高分子 PF1 或 PF4 來說，量子點的引入可有效的降低電洞的電流密度，相同的結果也發生在 electron-only 的系統之中，及電子電洞明顯的被量子點所侷限住，且量子點抓電洞的能力還優於抓電子。此量子點的引入在發光元件之中確實可有效的降低電流密度，同時導致了較高的電荷在結合的機會，並提高了元件的亮度及效率。

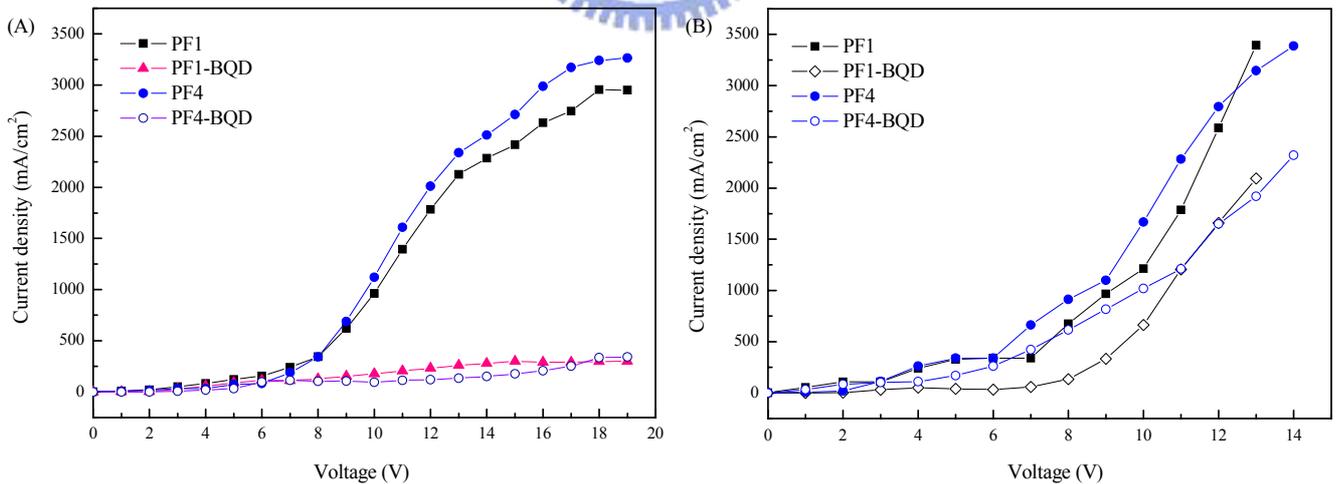


圖 4-37 高分子 PF1 與 PF4 接枝不同藍光量子點後，其元件的電壓對電流密度圖：(A) hole-only (B) electron-only。