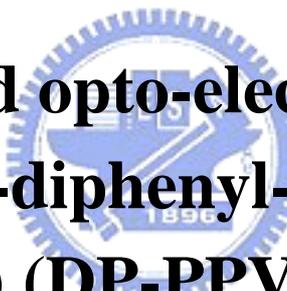


## 第一部份



**Synthesis and opto-electrical properties  
of poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene  
vinylene) (DP-PPV) derivatives**

## 第一章 緒論

### 1.1 有機電激發光簡介

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期，1953 年 Bernanose 等人對分佈於高分子中的有機染料 (Acridine 或 Quinacrin) 施以交流電壓觀察到了發光現象 [1]，當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 或 II-VI 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (Thin film electroluminescence panel)，例如硫化鋅 (ZnS)。其後於 1963 年 Pope 等人於 Anthracene 晶體兩端跨接 400 伏特以上之高電壓，觀察到發光現象，不過其發光強度仍低 [2]。至 1965 年，Helfrich 和 Schneider 利用含有  $\text{AlCl}_3$ -Anthracene (陰極) 和 Na-Anthracene (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的發光元件 [3-4]，並成為第一篇有機電激發光的專利文獻。但受限於當時的設備與製作方法，製備出來的單晶層厚度較厚，一般仍需要超過 100 伏特的電壓才能將其驅動發光，無法成為優良的 EL 元件，所以其後十數年間雖然有人陸續利用 Anthracene 單晶製作元件，並繼續從事相關發光機制、電荷轉移、注入電流及量子效率 (Quantum Efficiency) 的研究，但距離實用階段仍有很大的差距。直到 1979 年 Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 Anthracene 衍生物的元件 [5]，利用重複多次的單層分子成膜，大幅降低有機發光層的厚度，連帶地使驅動電壓下降，才使得有機電激發光研究開始步入實用化的階段。

1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 利用真空蒸鍍非晶系 (Amorphous) 有機薄膜的技術以及創新的異質介面 (Hetero-junction) 多層有機薄膜之元件結構 [6] (如 Figure 1-1 所示), 以氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO) 及鎂銀合金 (Mg-Ag alloy) 分別當作陽極及陰極, 芳香胺類 (Aromatic diamine) 作為電洞傳輸層 (Hole transport layer), 8-Hydroxyquinoline aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) 當作發光層 (Emission layer), 發表了第一個高亮度的有機薄膜發光元件。他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性 (操作電壓 < 10 Volt, 量子效率 > 1%) 及穩定性, 成為第一個接近實用的小分子真空蒸鍍 OEL 元件, 也因此激起了世人對 OEL 的興趣, 並廣泛積極地投入研究。

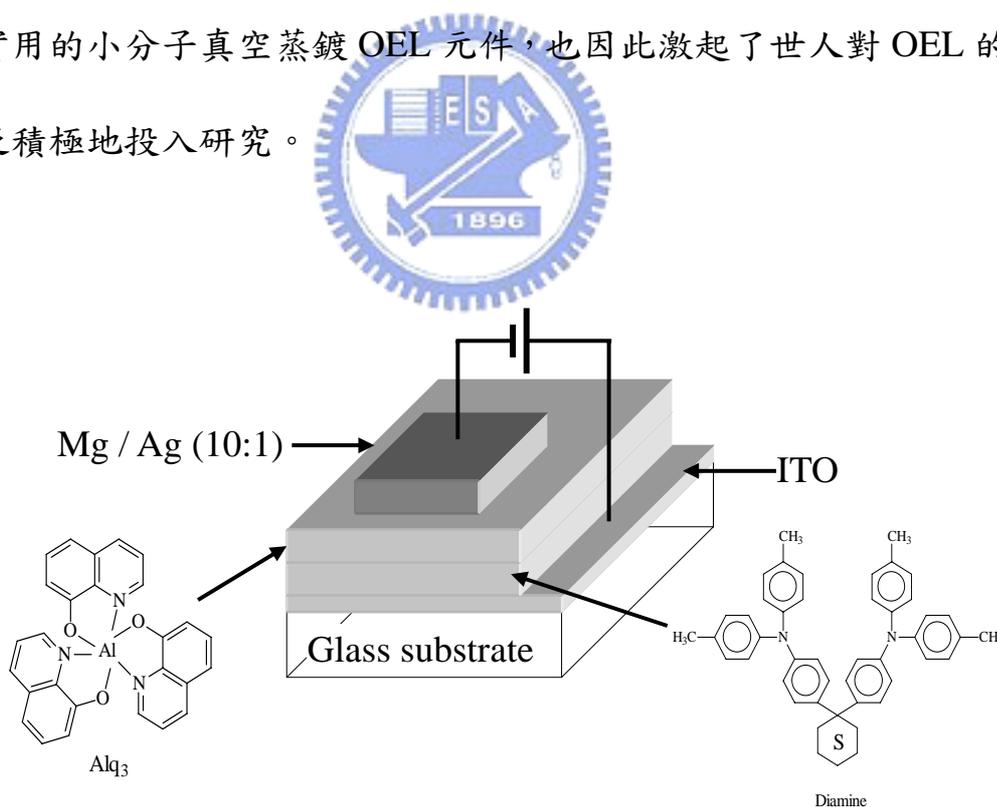


Figure 1-1 Small molecular OEL device prepared by Tang *et al.*

該元件的特徵是採用具有孤電子對 (Lone electron pair) 的芳香胺類做為電洞傳輸層，增加電洞的傳輸效果，另採用能吸引電子的鋁錯合物  $Alq_3$  做為電子傳輸層 (Electron transport layer) 兼發光層，將載子封閉在有機層中，使再結合 (Recombination) 效率大幅提昇，而且有機層膜厚只有  $1000 \text{ \AA}$ ，才得以實現以 10 Volt 低電壓驅動，得到  $1000 \text{ cd/m}^2$  以上的劃時代亮度。從 Pope 等人至柯達公司所用的材料以有機小分子為主 (見 Figure 1-2)。

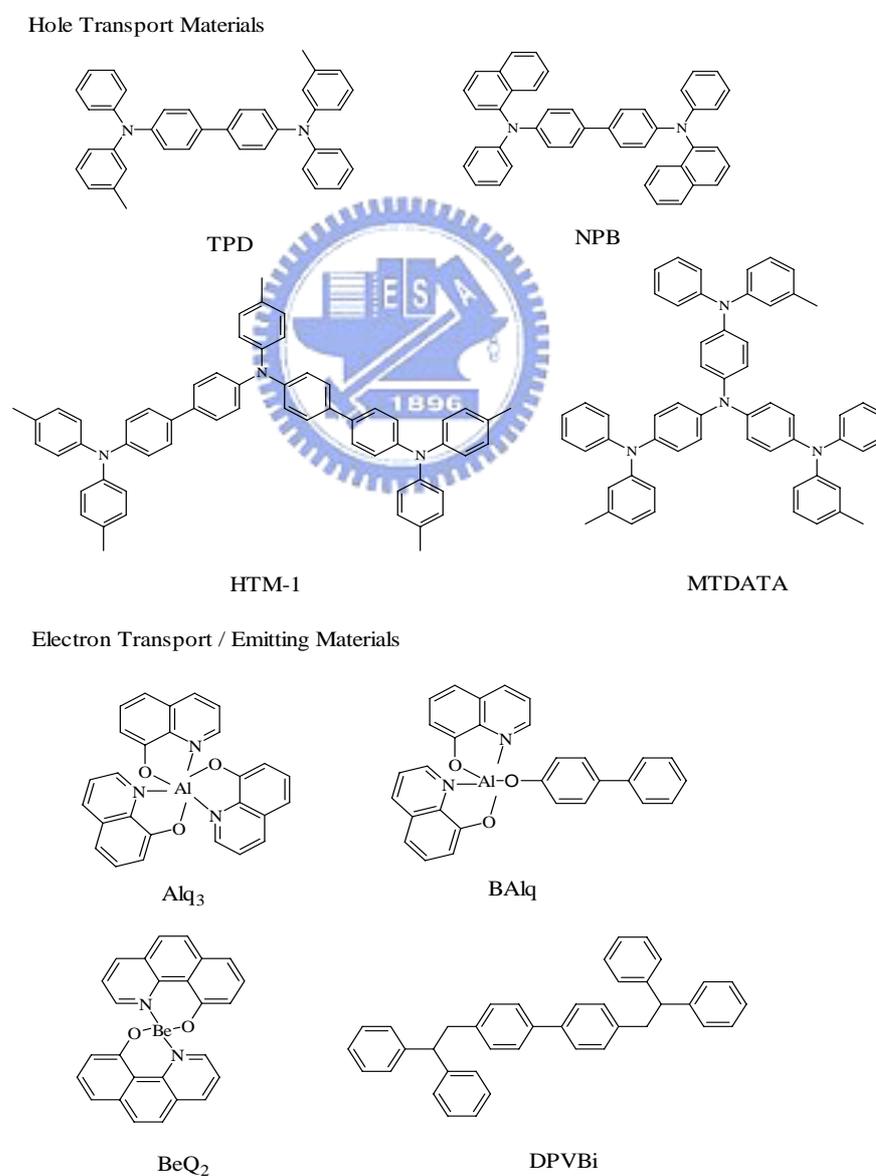


Figure 1-2 Structures of some common small molecules

在有機高分子 OEL 元件的發展方面，1982 年 Patridge 等人已利用旋轉塗佈方式 (Spin-coating) 製作出第一個高分子的 OEL 元件 [7]，當時所利用的材料是 Poly(vinylcarbazole) (PVK)。但真正讓有機高分子用於 OEL 受到重視的則是 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室 (Calvendish Lab.) 所發表，利用 Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件 [8]。他們利用前驅物法 (Precursor route) 將高分子前驅物塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了共軛聚合物，並鍍上鋁金屬做為陰極，製作出第一個以共軛高分子為發光材料的 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。該元件之驅動電壓為 14 Volt，量子效率為 0.05%。劍橋大學更於 1992 年成立 Cambridge Display Technology (CDT) 公司，致力於發展高分子發光材料與元件技術。自此 Kodak 與 CDT 各自成為發展小分子與高分子 OEL 研究的兩大巨擘。常見的 OEL 高分子材料結構如 Figure 1-3 所示。

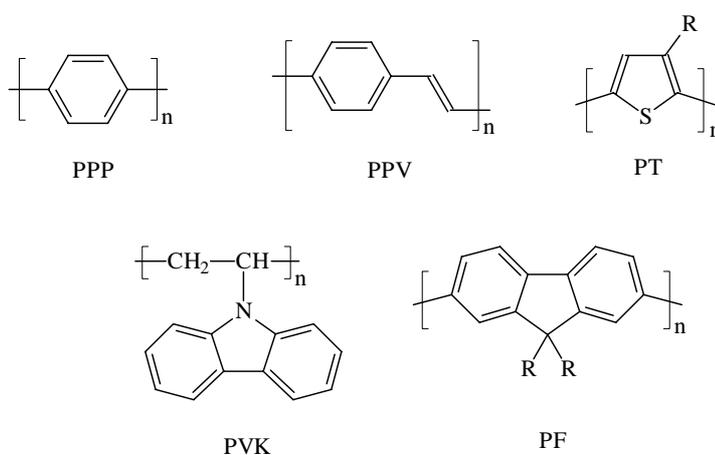


Figure 1-3 Structures of some common polymer materials

## 1.2 電激發光原理

OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的材料是有機半導體而非傳統的無機半導體。傳統的發光二極體是利用無機材料 III-V A 族或 II-VI A 族化合物半導體所製成，以原子為基本單位；而大部分的有機半導體則是由所謂的“共軛分子”或“共軛高分子”所構成，由於分子間的交互作用遠較原子間之交互作用為弱，因此有機半導體通常帶著強烈的分子本身的色彩。共軛高分子在聚合物主鏈上含有大量的  $\pi$  電子，在主鏈中形成不定形位移 (Delocalization)，此不定形位移被認為是影響共軛高分子能階差 (Band-gap) 之主要因素，也進而影響其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV (見 Figure 1-3) 系統最常做為有機發光二極體的發光材料，將 PPV 薄膜夾於金屬陰極和陽極之間 (見下頁 Figure 1-4)，整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET (塑膠基板) 上 [9]，透明陽極通常是由 ITO (摻雜錫之氧化銦) 所構成，陰極則選用功函數 (Work function) 較小的金屬如鈣或鋁，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電洞和電子分別自陽極和陰極注入有機半導體之最高填滿分子軌域 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 與最低未填滿分子軌域 (Lowest un-occupied molecular orbital, LUMO)，二者在有機薄膜中傳導而相遇，經由再結合形成高能態的激子 (Excitation)。當激子由激發態降回基態時，伴隨輻射性衰變 (Radiative decay) 的方式而產生光子 (Photon)，透過透明基板而發光 (見下頁 Figure 1-5)。

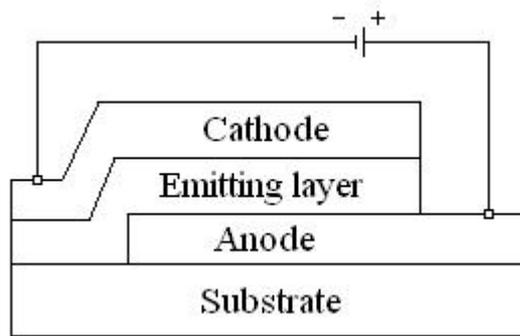


Figure 1-4 Structure of a single layer OLED device

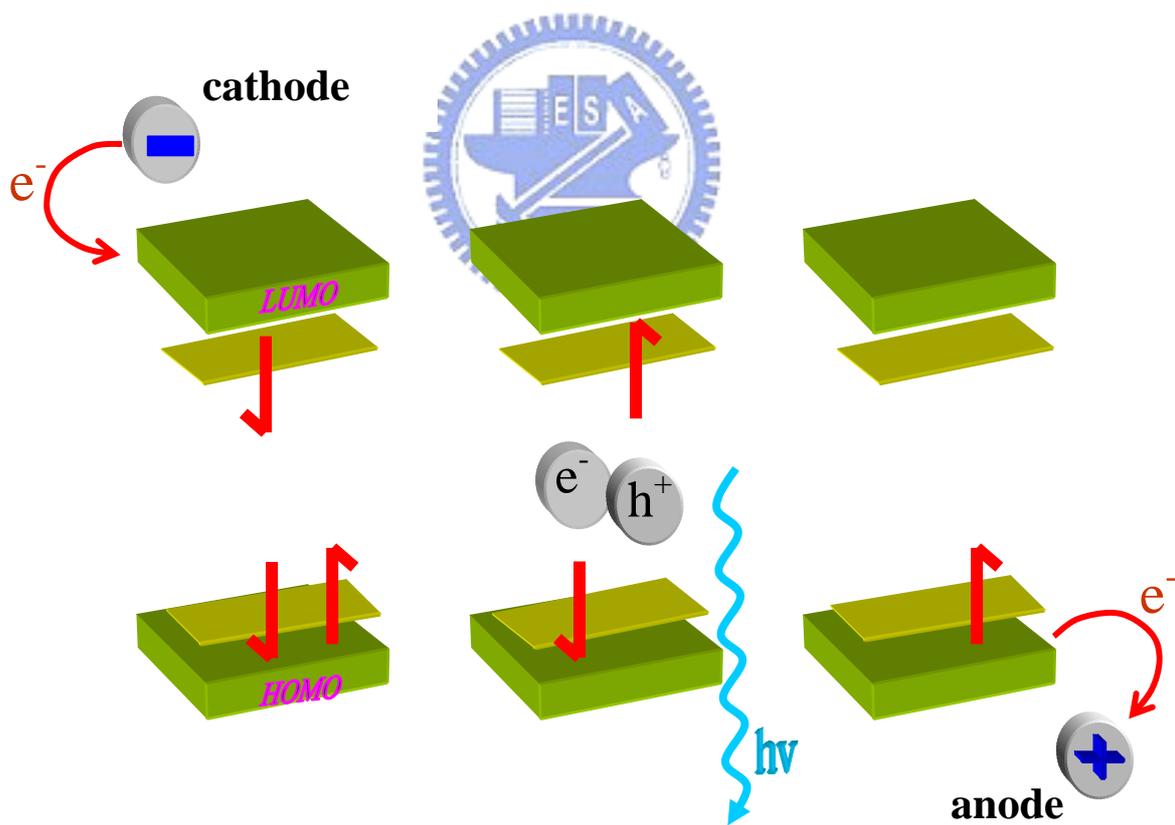


Figure 1-5 Electroluminescence mechanism

激子緩解 (Relaxation) 的過程如 Figure 1-6 所示，單線態激子經輻射性衰變回到基態而放出螢光，三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，不會放出螢光。然而形成單線態激子的機率為四分之一，形成三重態激子的機率為四分之三，因此理論上 OEL 的內部量子效率 (Internal quantum efficiency) 最大值為 25%。

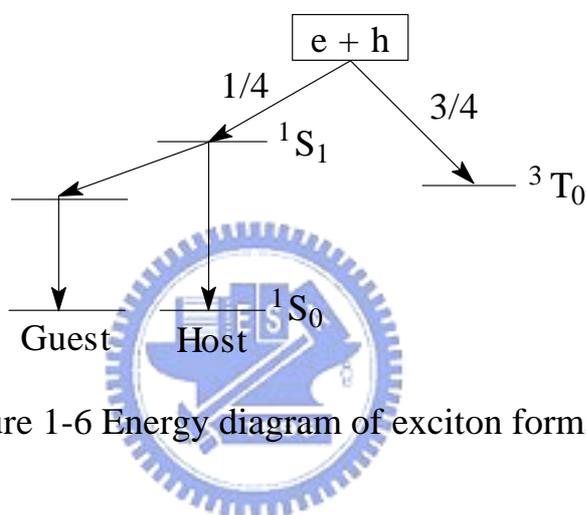


Figure 1-6 Energy diagram of exciton formation

典型單層 ITO/PPV/Al 元件的能階圖如下頁 Figure 1-7 所示。IP (Ionization potential) 是 PPV 的游離能，代表由 HOMO 能階移除一個電子到無窮遠處所需的能量。EA (Electron affinity) 為 PPV 的電子親和力，即由無窮遠處加入一個電子到 LUMO 能階所需的能量。 $\Phi_{ITO}$  與  $\Phi_{Al}$  分別為 ITO 和鋁的工作函數。 $\Delta E_e$  和  $\Delta E_h$  分別為由電極注入電子或電洞的能障。由圖可知，由 ITO 注入電洞到 PPV 價帶的能障很小，而由鋁注入電子到傳導帶則有相當大的能障。故選擇功函數較低的金屬 (如鈣、鎂、鋇) 有利於電子注入，可提升量子產率 [10]。

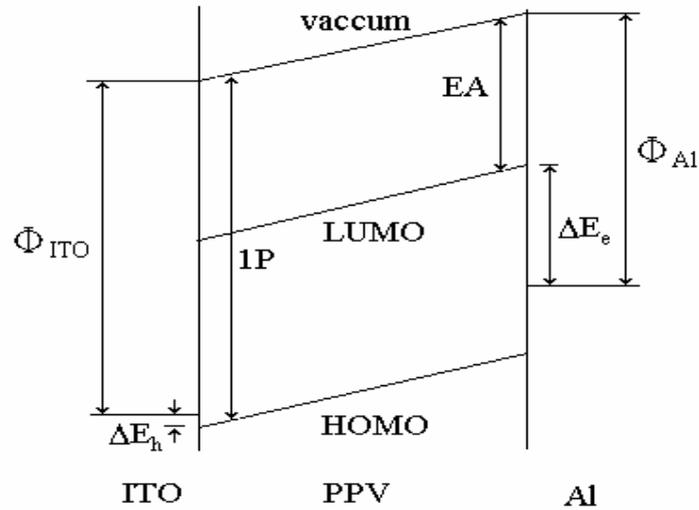


Figure 1-7 Schematic energy level diagram for an ITO/PPV/Al device

為了增加電荷注入與傳輸程度以增進發光效率，亦可以於發光層和陽極間加入電洞傳輸層，於發光層和陰極間加入電子傳輸層，形成多層結構的有機發光元件，如 Figure 1-8 所示。

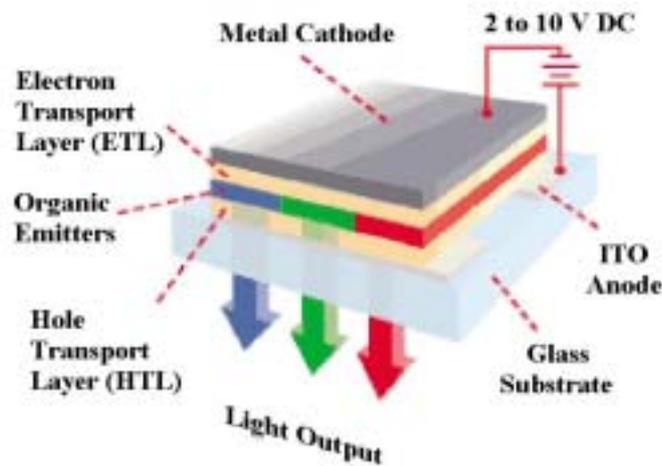


Figure 1-8 Structure of a multilayer OLED device

### 1.3 高分子發光二極體材料與合成

PPV 是一種最簡單也最便宜的 OEL 用共軛高分子材料，其能階差大約是 2.5 eV，最大放射波長位於 551 nm (2.25 eV)，左右各一個肩峰 (Shoulder peak)，分別位於和 515 nm (2.4 eV) 和 596 nm (2.08 eV)，在可見光譜中是屬於黃綠色光。由於其結構具不溶性 (Insoluble)、難處理 (Intractable) 和難溶性 (Infusible) 等特點，因此直接經由單體聚合出的 PPV 在製備元件上有很大的困難，無法利用傳統高分子塗佈方式製作元件所需之薄膜。為解決這種加工上的困難，最常用的方法可歸為以下三類：

(1) 側取代法 (Side chain derivatization)

(2) 前驅物法 (Precursor approach)

(3) In- situ polymerization

其共通目的就是為解決 PPV 難溶性的問題。第 (1)(2) 項通常是伴隨著使用。側取代法主要是在 PPV 芳香環或側鏈加上一些較大之側取代基或是長碳鏈 (Alkyl spacer)，造成高分子主鏈因不易堆積而增加溶解度，便於製備成高分子溶液進行塗佈。然而這些側取代通常為電子之施體 (Donor) 或受體 (Acceptor)，也因此間接改變了共軛高分子的能階差，進而影響元件之光電性質。著名的例子如 A. J. Heeger 於 1991 年提出之 Poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) 材料

[11]，採用具分支碳鏈的側取代氧烷基增加溶解度，但因為具推電子能力的氧烷基導入，使得該 PPV 衍生物能階差減小為 2.2 eV，發光的光色紅位移至 590 nm，為橘紅光材料。其結構如 Figure 1-9 所示。

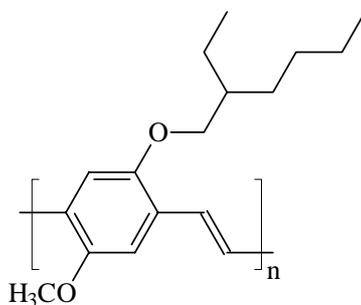
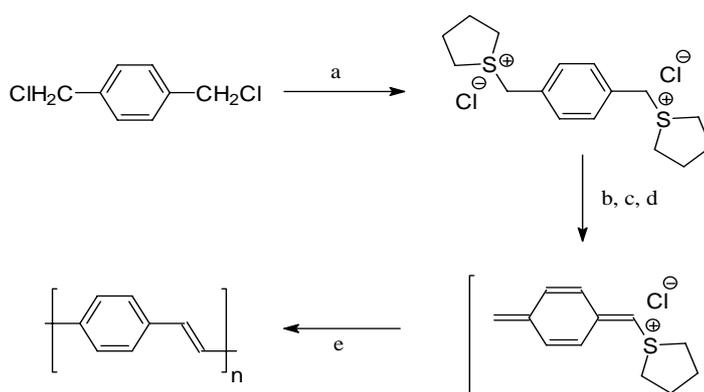


Figure 1-9 Structure of MEH-PPV

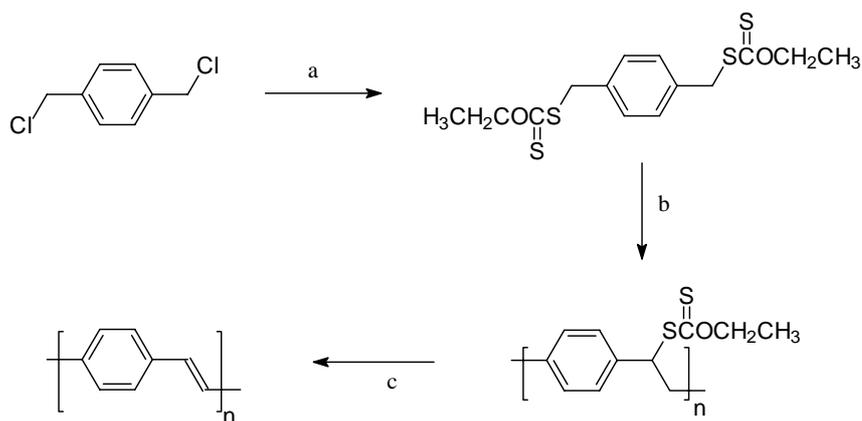
前驅物法則是先將單體製成可溶性前驅物高分子 (Precursor polymer)，經由塗佈在基板上形成薄膜後，再經由熱脫去反應得到共軛高分子材料。1990 年劍橋大學 Burroughes 等人所製成的第一個 OEL 元件，即是利用 Wessling 和 Zimmerman 於 1963 所發表的 SPR (Sulfonium precursor route) 方法 [12]，反應流程如 Figure 1-10 所示：



- a) tetrahydrothiophene, MeOH, 65 °C
- b) NaOH, MeOH/H<sub>2</sub>O or Bu<sub>4</sub>NOH, NaOH, 0 °C
- c) neutralization(HCl)
- d) dialysis(water)
- e) 180 - 300°C, vacuum, 12 Hr

Figure 1-10 Scheme of SPR method

其它類似的前驅物方法也不斷發展出來，如 Vanderzande 和 Galvin 等人利用所謂的黃原酸酯前驅物法（Xanthate precursor route, XPR）製作出了較高發光效率的 PPV 薄膜 [13]，反應流程如 Figure 1-11 所示：



- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCS<sub>2</sub>K<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PTC  
 b) t-BuO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>, THF, 0 °C  
 c) 160 - 250 °C, Ar

Figure 1-11 Scheme of XPR method

但由於黃原酸酯基團過於龐大，因此這種前驅物法只適用於一些較小側取代基（甲基或甲氧基）之 PPV 系統上。1997 年 Xerox 公司 B. R. Hsieh 等人利用 CPR（Chlorine precursor route）[14-16]方法成功地製備出一系列具有較大取代基團的 PPV 衍生物，結構如下頁 Figure 1-12 所示：

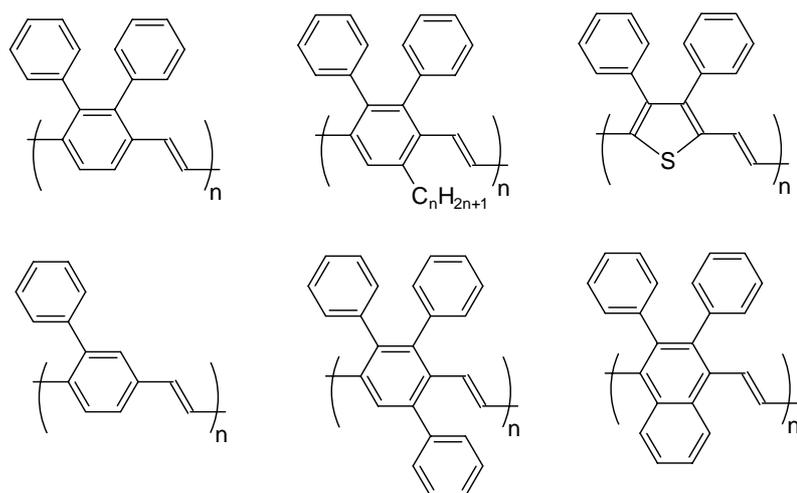


Figure 1-12 Structures of some DP-PPVs

其他製備 PPV 薄膜的方法也相繼發展出來，如用電化學聚合 (Electropolymerization)[17]、開環聚合(Ring opening polymerization)[18-19] 等方法 (如 Figure 1-13 所示)，但都尚未到達應用階段。

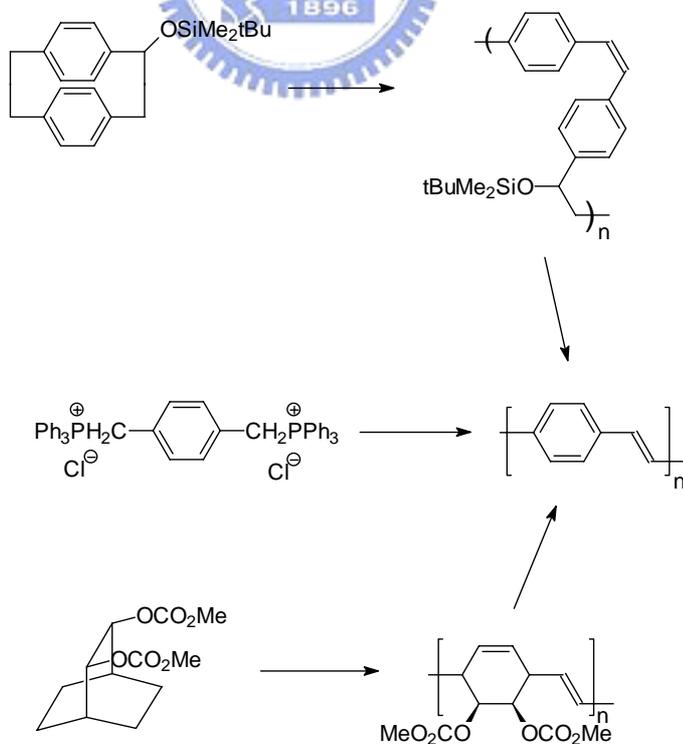


Figure 1-13 Scheme of ring-opening polymerization

所謂的 In-situ polymerization 即包含上段所述之電化學聚合、開環聚合及有機合成化學史上常用的瞬間真空熱解法 (Flash vacuum pyrolysis, FVP) [20], 伴隨著在半導體產業已相當成熟的化學氣相沉積技術 (Chemical vapor deposition technology) — 氣相沈積聚合反應 (Vapor deposition polymerization, VDP) [21-22], 製備共軛高分子薄膜。



#### 1.4 發偏極化光之高分子發光二極體

1993 年 K. Pichler 與 R. H. Friend 將 PPV 製備於具有高度方向性的鐵氟龍 (Poly(tetrafluoroethylene), PTFE) 基板上 [23]，並觀察到該 PPV 薄膜具有方向上吸收光譜的差異，平行於基板排列方向的吸收度大於垂直的方向，亦即平行方向的共軛度較佳。之後於 1995 年 P. Dyreklev 等人將 poly(3-(4-octylphenyl)-2,2'-bithiophene) (PTOPT) 塗佈在聚乙烯膜上 [24]，並以機械拉伸 (Mechanical stretching) 至原來兩倍長度，再轉移到 EL 元件上，發現平行於拉伸方向的發光強度較垂直方向為強約 2.4 倍，為第一個發出偏極化光的 EL 元件。自此將 OEL 應用在液晶顯示器 (Liquid crystal display, LCD) 背光源的想法開始被提出。由於傳統的 LCD 背光源需先經過一片偏光板，將之轉變成線性偏極光，再穿過顯示器內各層結構。然而偏光板會濾掉直交兩方向中一個方向的偏極光，以得到線性偏極光源，因此背光源在能源上的利用效率不高。若能將發偏極化光的 OEL 與 LCD 相結合，可具有重量減輕、體積減少與能源使用率提昇等優點。

以機械拉伸的方法製備薄膜，其高分子材料需具有良好的機械性質，而具有優良電激發光特性與適合的機械性質的高分子並不易得，即使擁有適合的高分子材料，拉伸後薄膜也需具有一定厚度，以避免在拉伸的過程中破裂，其最小厚度約為 1  $\mu\text{m}$ ，需要相當大的驅動電壓，因此以機械拉伸製程來製做偏極化光元件並不實際。

第二種製作偏極化光元件的方法，乃是利用 Langmuir-Blodgett (L-B) 技術，1996 年 V. Cimrová 等人將 poly(2,5-diisopentoxy-1,4-phenylene) 利用 L-B 技術平行排列於 ITO 玻璃表面 (見 Figure 1-14)，且主鏈方向平行於浸入方向，得到 EL 的偏極化率介於 3~4 之間 [25]。以此方式製作元件其材料要求具有雙性分子結構，製作過程緩慢而耗時，針對電激發光的應用，至少需浸漬 100 次以上才具有足夠的膜厚，應用效果大減。

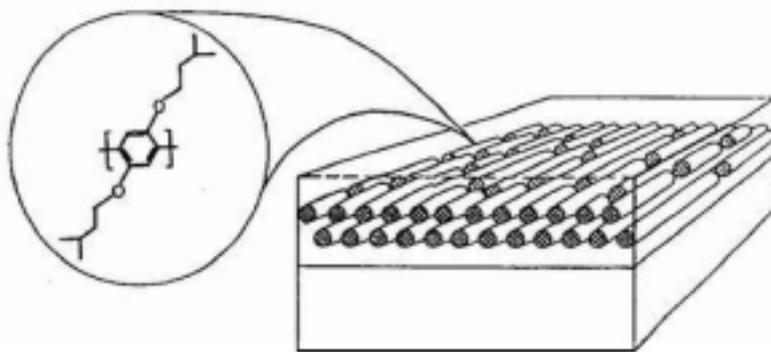


Figure 1-14 Molecular orientation of the polymer chains in the L-B film

第三種產生偏極化光的方法，乃是利用液晶分子自組裝 (Liquid crystalline self-organization) 方式，利用一層配向層以排列具發光性質的液晶分子或高分子，發光層排列好後，再將其驅動而發出偏極化光。例如 1995 年 J. H. Wendorff 等人合成出含 1,4-仲苯基乙烯共軛段和由酯基連接柔軟碳鏈之液晶聚合物 [26]，將之塗佈在已定向摩擦的 Polyimide (PI) 上，並加熱到玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 以上，得到良好的排列效果，異向性 (Dichroic ratio) 為 7，秩序參數 (Order parameter)  $S = 0.67$ 。又如 1999 年 W. Knoll 等人將

Poly(9,9-di(ethylhexyl)fluorine) (PF2/6) 塗佈到已定向摩擦且含有 30% 之 4,4',4''-tris(1-naphyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine (ST638) 之 PI 膜上 (見 Figure 1-15), 於 167°C 進行迴火排列發光高分子, 同時 ST638 具有電洞傳輸效果, 可彌補 PI 不導電的缺點, 製備出來的 EL 元件其 Dichroic ratio 約為 15。以此方式製作元件其材料要求具有液晶性質, 且需一層配向層以達到排列的目的, 針對電激發光的應用, 會增加驅動電壓與製程手續。

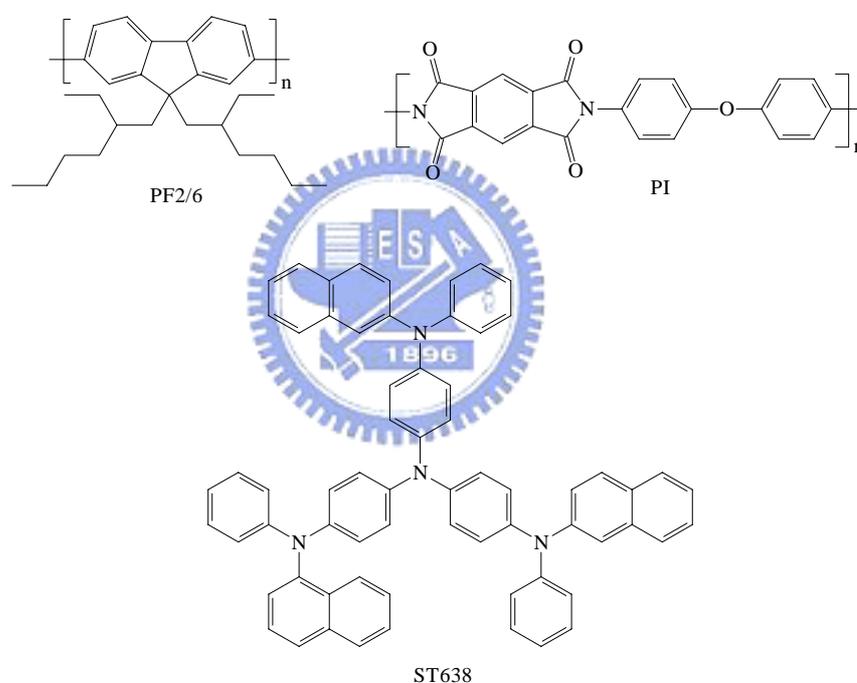


Figure 1-15 Structures of PF2/6, PI and ST638

第四種產生偏極化光的方法, 乃是直接定向摩擦 (Rubbing) 高分子膜, 對薄膜表面施以剪切應力來造成高分子鏈排列。1995 年 M. Hamaguchi 和 K. Yoshino 對 Poly(2,5-dinonyloxy-1,4-phenylene vinylene) 薄膜施以定向摩擦 [27], 製得 EL 元件之 Dichroic ratio 值為 1.6。之後有許多研究將第三、四

種方法結合，亦即將液晶側鏈導入導電性高分子主鏈，再對此高分子薄膜於液晶相溫度下進行定向摩擦，得到不一樣的排列結果。1999年日本的 H. Shirakawa 等人合成一系列含側鏈液晶基之 PPV、Poly(*p*-phenylene) (PPP) 和 Poly(thionylene vinylene) (PTV) [28-29]，結構如 Figure 1-16 所示：

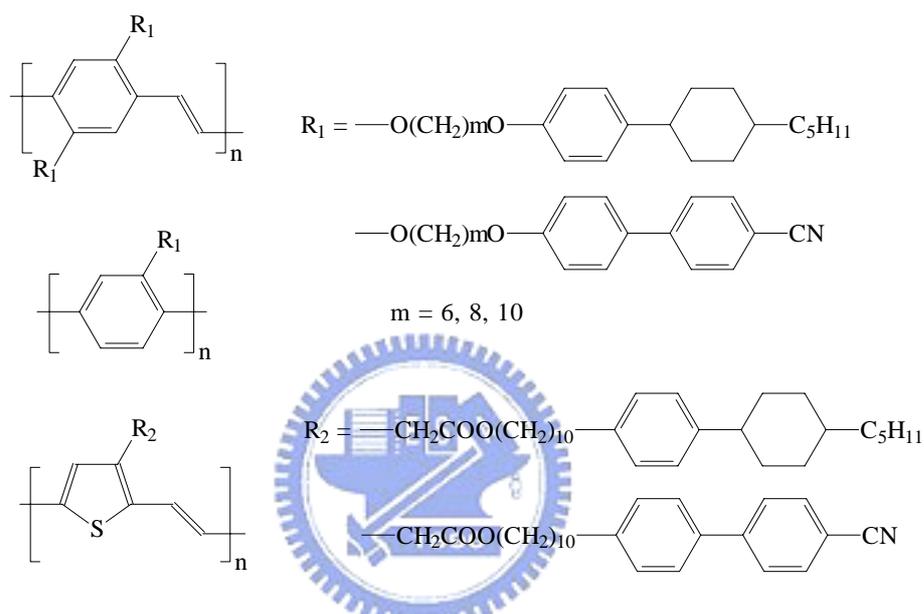


Figure 1-16 Structures of some LC-PPVs, LC-PPPs and LC-PTVs

以定向摩擦來配向高分子薄膜是最簡便的方法，對材料的要求度最低。然而要注意的是在配向過程中，參數必須控制得宜，因為摩擦會使薄膜表面受損，影響元件穩定性，若是摩擦力道過小，則配向效果不彰。以上列含液晶基的發光高分子而言，其偏極化光的效果都不甚佳，Dichroic ratio 僅達 1.2 ~ 1.4 左右。

## 1.5 研究動機

在 1.3 節中提到含雙苯環取代之 PPV 衍生物，其固有螢光效率極高，可達 65-85%，遠高於一般無取代之 PPV 或 MEH-PPV，是具有高度潛力的有機發光材料。在本研究的結構設計上，主要合成具有液晶基側鏈之 DP-PPV 衍生物，其化學結構如 Figure 1-17 所示：

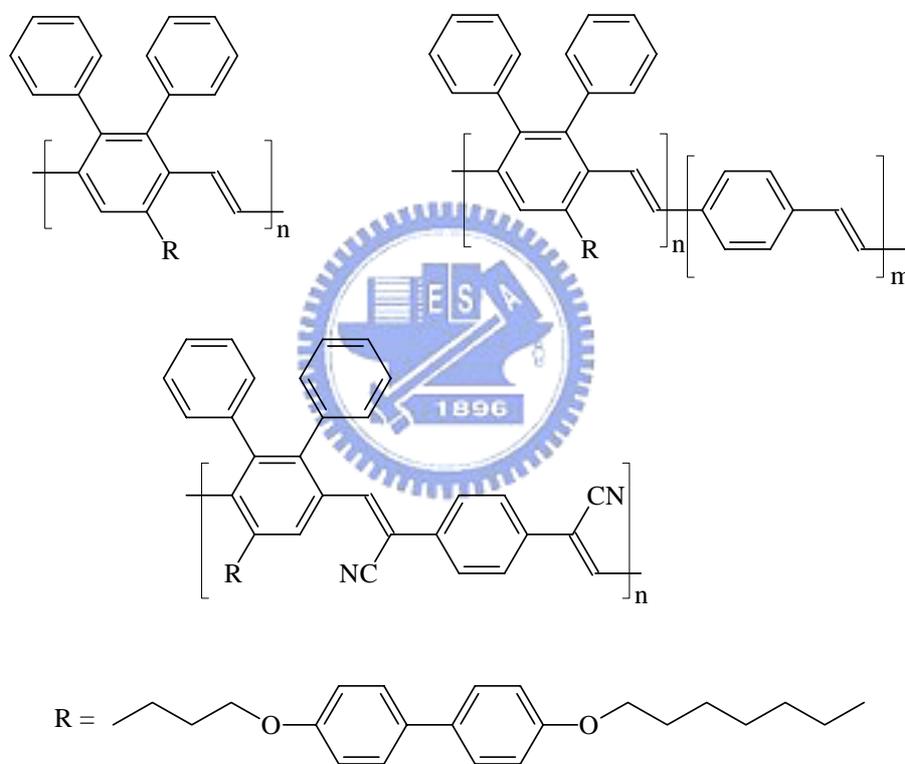


Figure 1-17 Structures of DP-PPVs with liquid crystalline side groups

探討高分子之聚合反應，側鏈液晶基對於溶解度及液晶相形成關係，並研究其產生偏極化光及應用在 OEL 元件之效果。