

第一章 緒論

1.1 前言

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)早在 1963 年即開始研究, 當時 Pope 等人首先利用 10-20 nm 的 anthracene 單晶於 400 V 以上的電壓下驅動而發光^[1], 後來 Vinceet 等人於 1980 年利用真空沉積(vacuum deposition)方法成功地製備了一個有機薄膜電激發光元件(organic thin-film electroluminescence device)^[2], 但是由於起始電壓太高、穩定性不佳及亮度不夠而一直未引起廣泛的注意。直到 1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 Tang 和 Van Slyke 等人將有機小分子染料以真空蒸鍍的方式^[3], 製作出 ITO/Diamine/Alq₃/Mg:Ag (如 Figure 1-1 所示)之多層結構的 OEL 元件, 此元件具有 1 % 的外部量子效率(external quantum efficiency)及 1000 cd/m² 的亮度 (低於 10 V), 從此開啟 OEL 的研究。

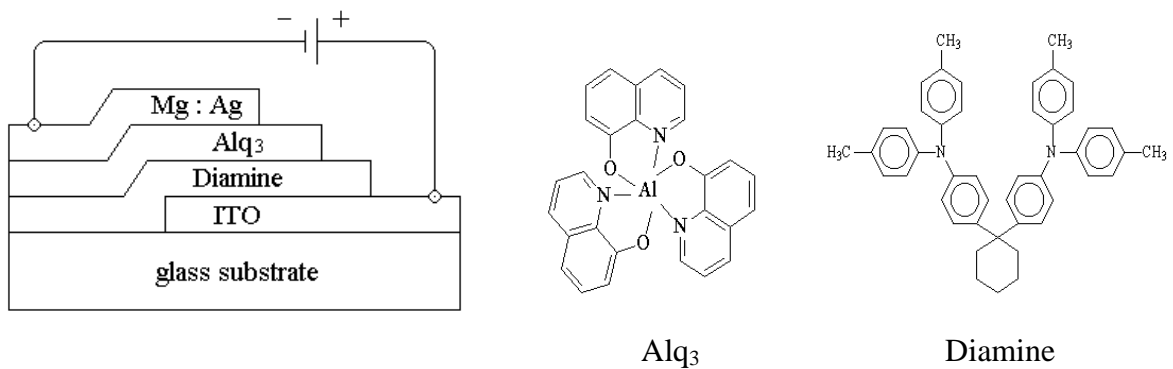


Figure 1-1. Device of ITO/Diamine/Alq₃/Mg:Ag

高分子發光二極體(polymer light-emitting diode, PLED)之研究，則是英國劍橋大學 Calvendish 實驗室 Burroughes 等人於 1990 年所發表^[4]，利用 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 為發光層製作出 ITO/PPV/Ca 之黃綠色單層發光二極體，其量子效率為 0.05 %，他們利用所謂的前驅物方法 (precursor route) 先將前驅物高分子塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了第一個共軛聚合物 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。

有機發光二極體依材料的不同可區分為兩大系統，以共軛螢光高分子材料為主的稱為高分子發光二極體 (polymer light-emitting diode, PLED)；以染料小分子材料為主的則為有機發光二極體(organic light-emitting diode, OLED)。PLED 具有成膜性佳、可撓曲特性及可大面積化等優點，且元件所發出的光色可經由化學方法改質高分子材料之結構以及選擇不同取代基來調節，因此可涵蓋整個可見光區。OLED 之發光及傳遞材料為低分子量之化合物，具有螢光效率高、易純化及易製備等優點，但小分子有易碎及再結晶的問題，容易造成元件的損壞。

對於近年來發展十分迅速的平面顯示器產業而言，OEL 顯示器具有低驅動電壓、自發光、高亮度、高應答速度、廣視角、低耗電量及製程簡易等優點，因此極有潛力成為下一代的平面顯示器。

1.2 共軛高分子的電激發光

1.2.1 發光原理

一般單層的 PLED 發光元件如 Figure 1-2 所示，其陽極為具有較高工作函數 (work function) 的氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO)，

以塗佈的方式將發光層成膜於陽極基材上，再熱蒸鍍上低工作函數的金屬如鋁、鈣等當作陰極，完成所謂的三明治結構。當外加正向偏壓後，在電場存在下電洞與電子分別從陽、陰極注入，電子由陰極注入發光層的最低佔據分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)中，形成負的 polaron；電洞則由陽極注入發光層的最高佔據分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)中，形成正的 polaron，正負 polarons 在發光層相遇而形成激子(exciton)，當激子以輻射的方式由激發狀態衰退回基態則放出光來。

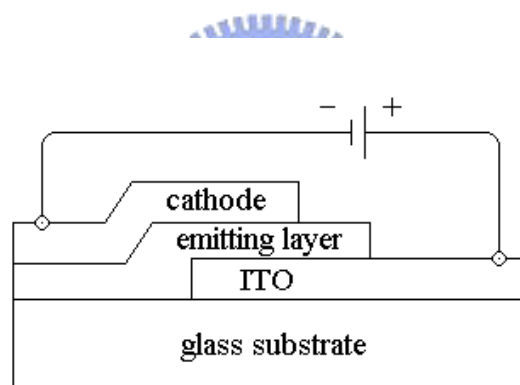
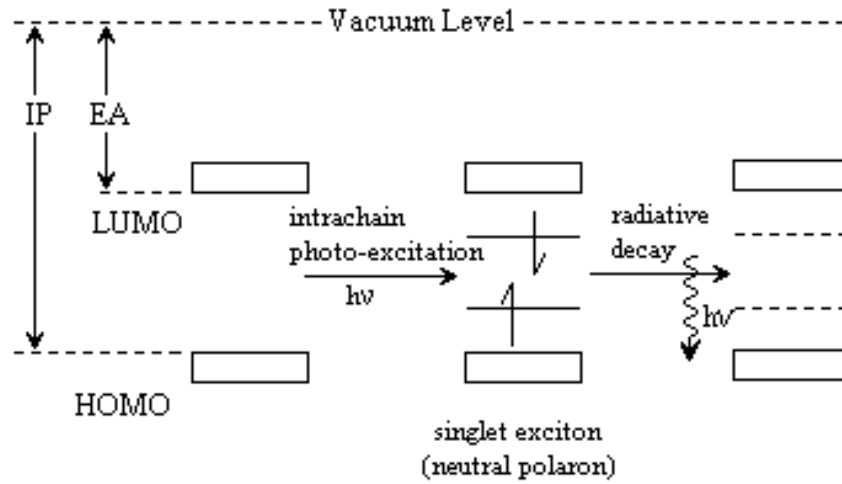


Figure 1-2 Schematic structure of single layer PLED

大多數高分子發光二極體的電激發光光譜(EL)會與該發光高分子的螢光光譜(PL)相似，這是因為兩者分別藉由光及電來激發基態的電子，使其形成激子後衰退回基態而放光，因此兩者會有相似的放光機制，如 Figure 1-3 所示。

(a)



(b)

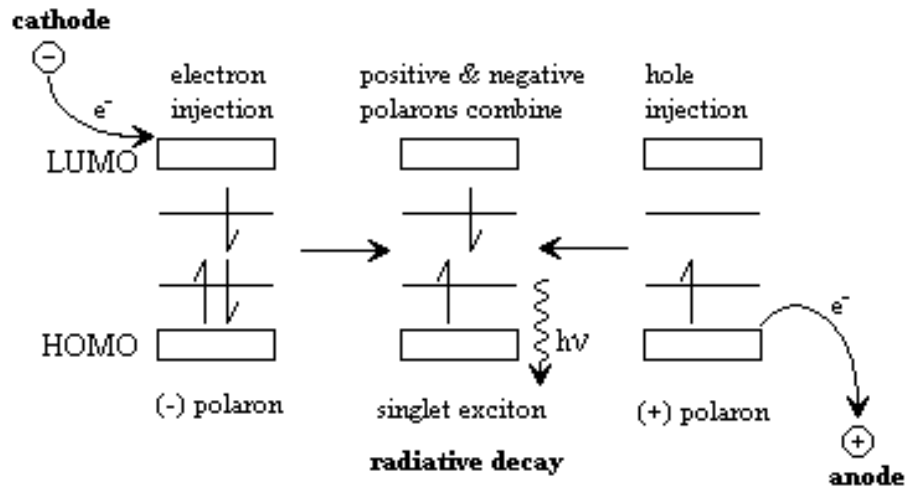


Figure 1-3 Band diagram of (a) PL and (b) EL processes

Figure 1-4 是 ITO/PPV/Al 元件的能階圖。其中 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。 Φ_{ITO} 與 Φ_{Al} 分別為 ITO 和鋁的工作函數。 ΔE_e 和 ΔE_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有利於電子注入，可提升量子產率 (quantum yield)，常使用金屬的工作函數見 Table 1^[5]。

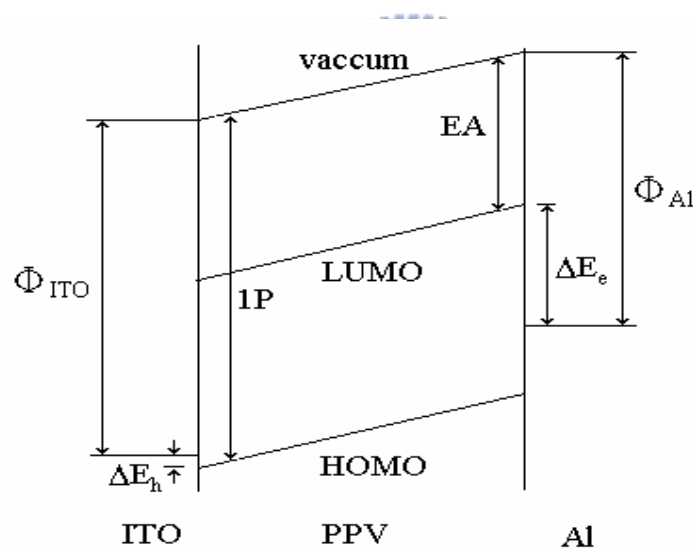


Figure 1-4. Schematic energy-level diagram for an ITO/PPV/Al device.

Table 1-1. The work function of electron injection electrodes.

Electron injection electrode (low work function)	Work function (eV)
Ba	2.7
Ca	2.9
Mg	3.7
Al	4.3

1.2.2 雙層及多層結構之 OEL 元件

大部分 OEL 薄膜傳遞電子、電洞的速率不同，若電子的速率較快，它們再結合 (recombination) 的區域靠近陽極；若電洞的速率較快，則再結合的區域則靠近陰極。而靠近電極的再結合會發生淬息 (quench) 的現象，減少量子產率。為解決這個問題，由柯達公司 Tang 和 Van Slyke 最早提出採用雙層有機薄膜的組合^[3]，如 Figure 1-5a 所示，以 Diamine 為電洞傳輸層 (hole transport layer, HTL)，主要的發光層為電子傳輸層 Alq₃ (electron transport layer, ETL)。因為 HTL 不具有或只有很小的電子傳輸能力，由陰極注入的電子被阻擋在發光層與 HTL 的介面。另一方面，由陽極注入的電洞也被阻擋在此介面，因此再結合發生在介面或靠近介面的地方，而遠離了造成會淬息的電極附近。此創舉大幅降低 OEL 的驅動電壓到小於 10 伏特，更使外部量子效率達到 1%，也為 OLED 的商業化帶來曙光。之後日

本九州大學 Saito 教授實驗室發明另一種雙層組合，其主要是由電洞傳輸層作為發光層^[6]，如 Figure 1-5b 所示。

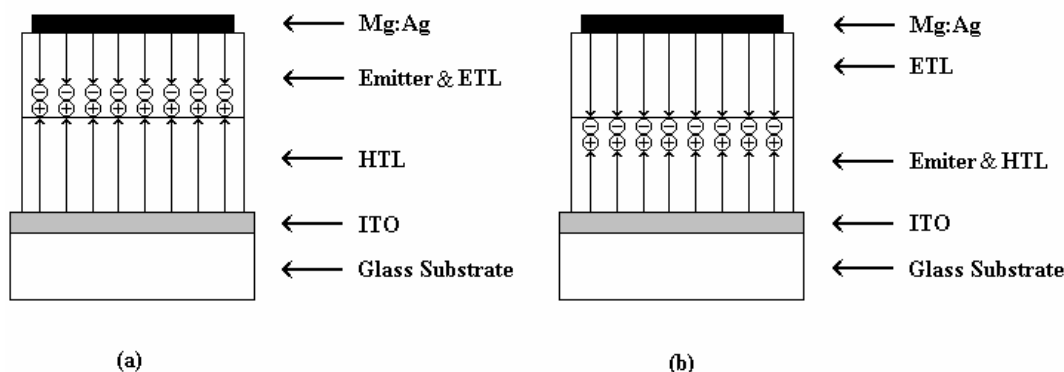


Figure 1-5. Structures of double-layer-type OEL device

Saito^{[7][8]}等人之後又提出新的三層結構，在發光層的上下使用非晶相（amorphous）的電洞傳輸層與電子傳輸層，結構為 Au/TPD/Emitter/PV/Mg，使用的發光材料為多晶形的（polycrystalline）Anthracene、Coronene 和 Perylene，元件構造如 Figure 1-6a 所示。他們發現發光層的厚度只需要像兩層 Langmuir-Blodgett 薄膜的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光^[9]。Kido 進而修改這個結構，提出了幽禁式（confinement）的結構，如 Figure 1-6b 所示使用一層激發態能階高的激子幽禁層（excitation confinement layer，ECL），其產生激子的能量高於 HTL 與 ETL，於是將能量轉移到 HTL 或 ETL，本身不發光。調整 ECL 厚度可控制發光層為 HTL 或 ETL，當厚度控制得當則兩層同時發光，可得到混合的光色^[10]。

在減少電流量及提升量子效率之餘，仍有部分的發射光損失在內部的反射，其中一個改善的方法是在基材之上加一層反射層，如 Figure 1-7 所示，此方法通常使用在無機的 LED 上，如此有效的增加垂直於元件平面方向上的光，避免掉內部的反射^[11]。

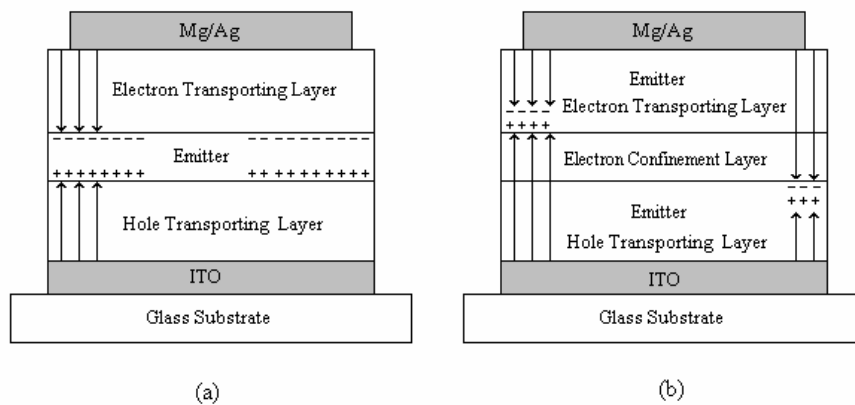


Figure 1-6 Structures of triple-layer-type OEL device

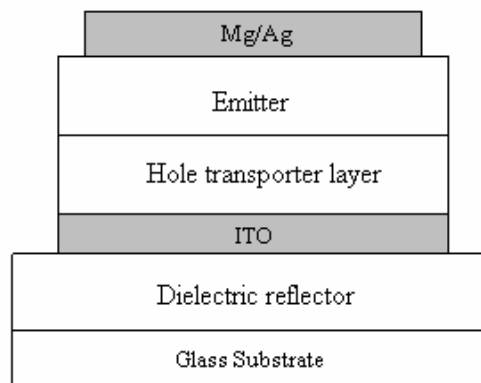


Figure 1-7 Structures of double-layer-type OEL device with a dielectric reflector

1.3 高分子發光二極體材料

1.3.1 簡介

PLED 的優點就是可經由結構的修飾，改變 HOMO 與 LUMO 之間的能隙，發出不同波長的光。PPV 是第一個被應用在 LED 的高分子，隨後許多化學家針對 PPV 的結構進行修飾，發展出各種具不同取代基的 PPV 衍生物，其光色可由原來 PPV 的黃綠色變為紅色或綠色^[12-19](如 Figure 1-8)。另一種聚噻吩系列的光色範圍比 PPV 更寬，可由紅光到藍光^[20-26]，(見 Figure 1-9)。其他發藍光的材料列於 Figure 1-10 中^[27-20]。其它為了改變材料的發光波長及發光效率，各種的共聚物亦被合成出來^[31-36]，如 Figure 1-11 所示。

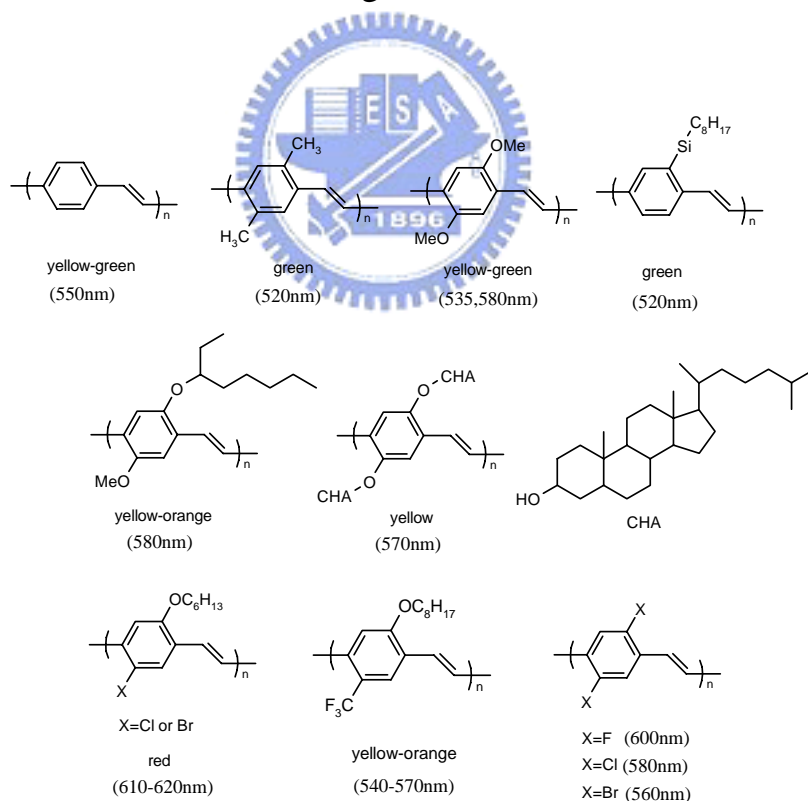


Figure 1-8 PPV derivatives and their emission color

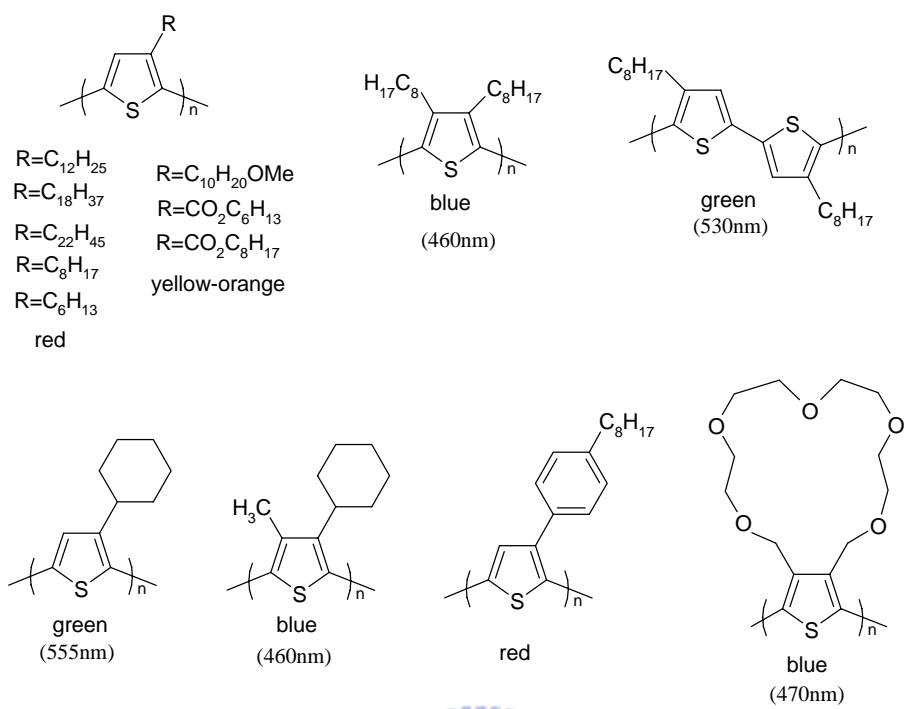


Figure 1-9 Poly(alkylthiophene) derivatives and their emission color

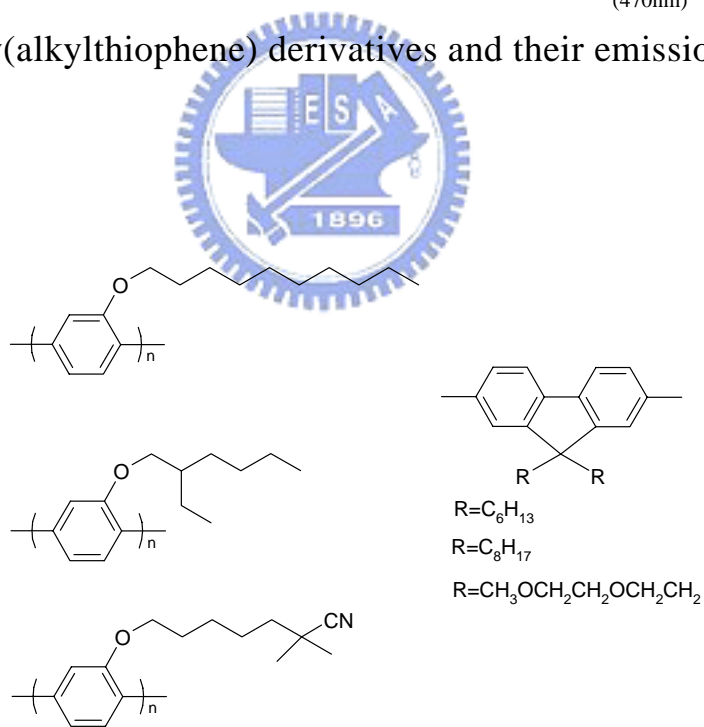


Figure 1-10 Examples of blue-emitting materials

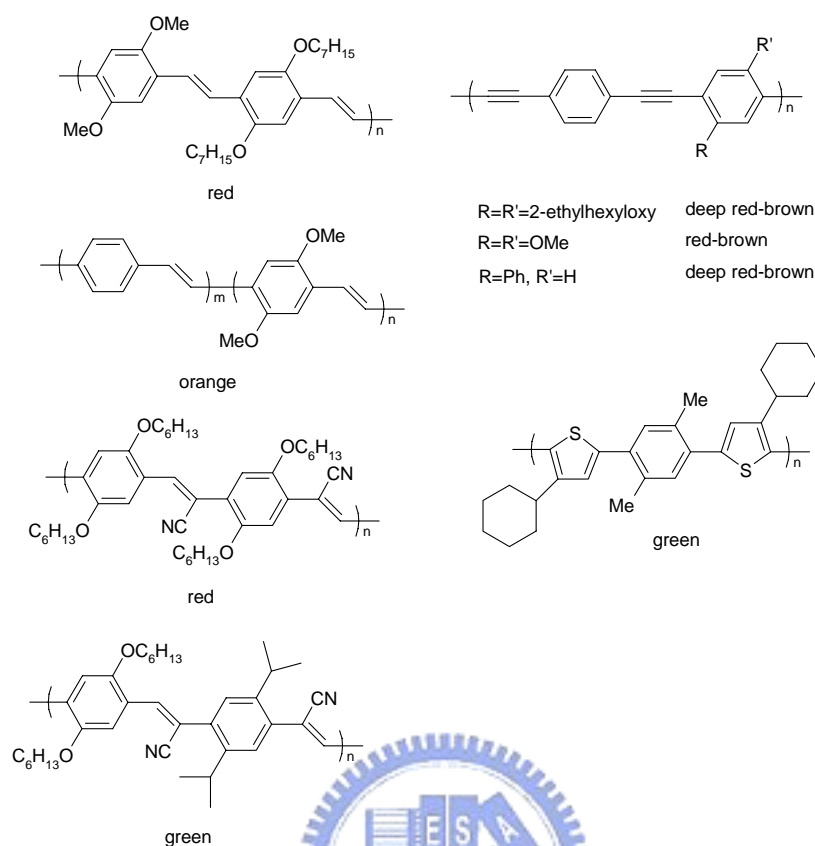


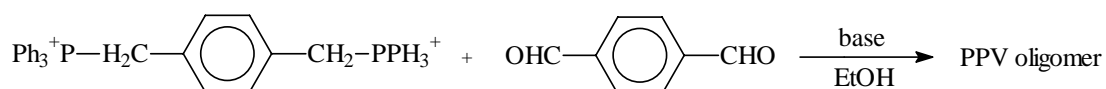
Figure 1-11 Examples of copolymer materials

1.3.2 PPV 系列聚合物之合成

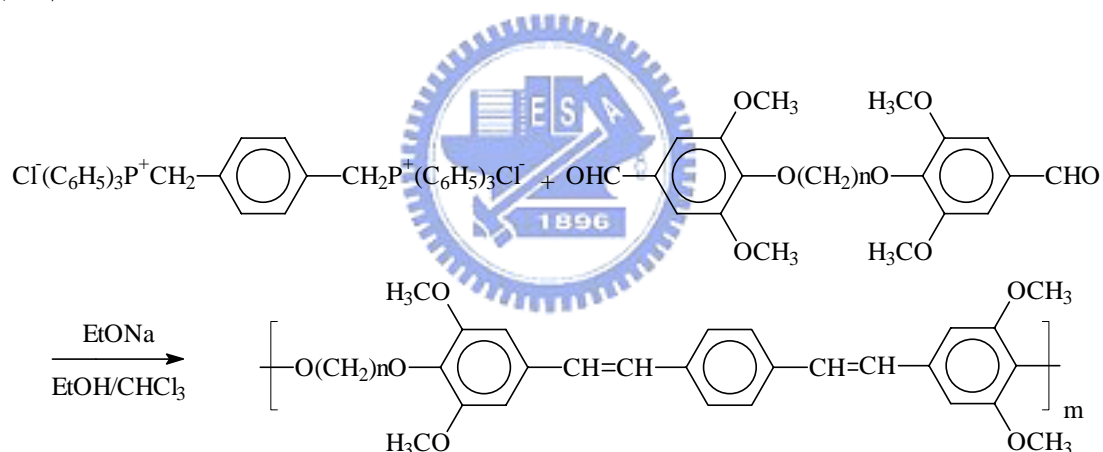
近十年來，高分子有機發光二極體在材料的研發上有相當多的研究，其中 PPV 由於成膜性佳及具有高螢光的特性，因此目前有相當多以 PPV 作為發光層的文獻報導。PPV 能階差(bandgap)大約是 2.5 eV，最大放射波長為 551 nm (2.25 eV)和 520 nm (2.4 eV)，是屬於一個黃綠光的螢光材料。一般合成的方法可分為下列兩種：

(1)直接聚合法:

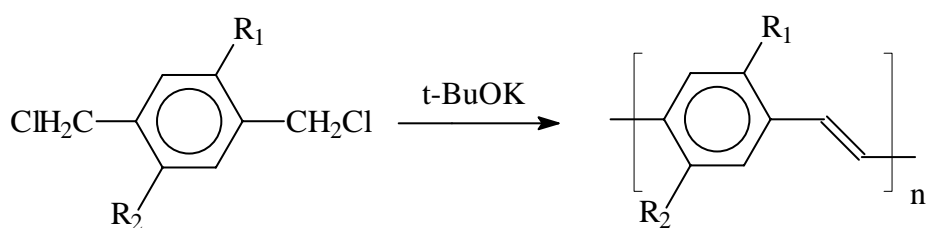
1960年 McDonald 及 Campbell 等人首先以 Wittig 縮合聚合法合成 PPV^[37]，但只得到分子量為 1200 的寡聚體。



1993年 Karasz 等人以此法合成對位苯基乙烯共軛鏈節與醚基非共軛鏈結交錯之共聚合體^[38]，此法所得高分子中之乙烯基具有順式及反式結構，因此需經異構化才可得全反式之高分子。其合成方法如下所示:



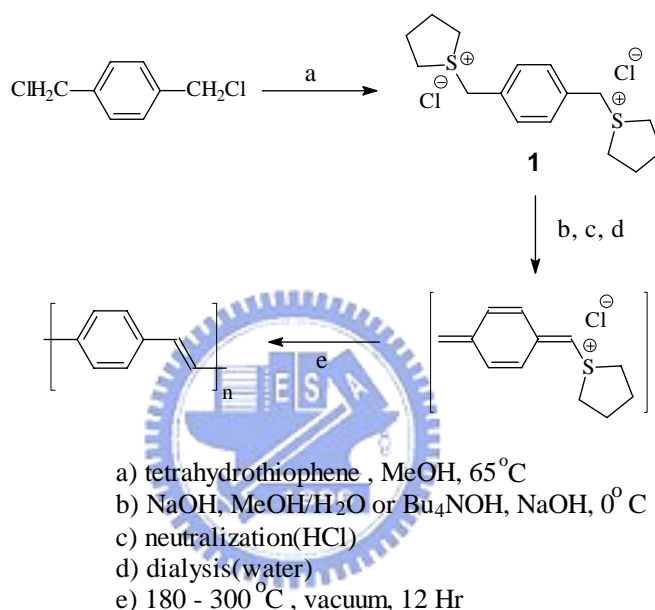
1966年，Gilch 及 Wheelwright 等人將 α, α' -dichloro p-xylene 以 t-BuOK 直接進行反應^[39]，所得之產物之平均聚合度為 4。1991年，Wudl 等人首先以此法合成雙邊烷氧基團取代之 MEH-PPV^[40]，此類聚合物可溶於一般溶劑。合成方法如下圖所示:



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{Alkyl or Alkoxy}$

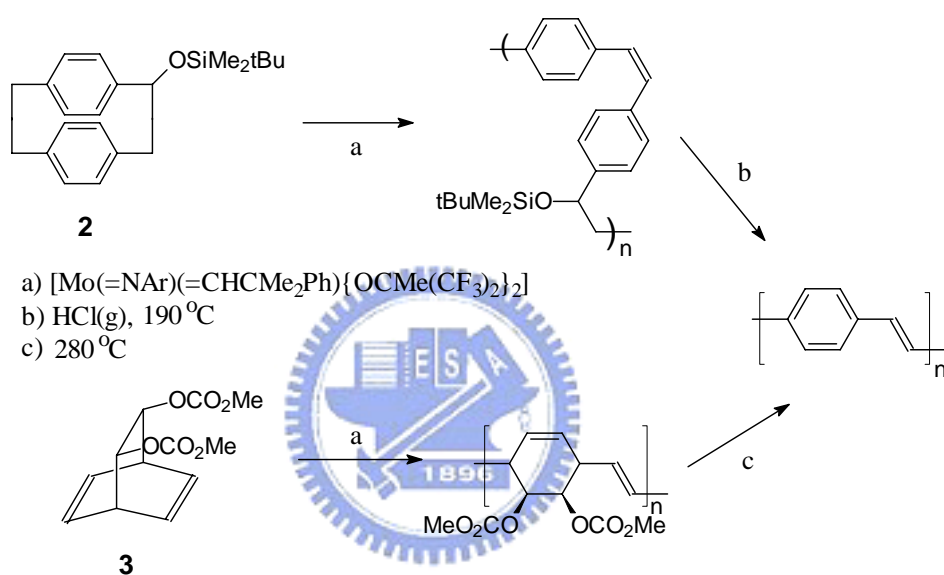
(2) 前驅物法(precursor approach)

前驅物法是先將可溶性的前驅物高分子(precursor polymer) 旋轉塗佈於基材上，再進行加熱脫去反應而形成所需的共軛高分子，此法主要於 1963 年由 Wesseling 和 Zimmerman 所發表^[41]，在經過廣泛的研究後，此法亦是目前製備 PPV 常用的方法。如下圖所示：



為了改進 Gilch route 中因使用過量的鹼使分子量過大所造成的凝膠化現象，1990 年 Swatos 及 Gordon 以類似 Gilch 合成法製備 dHO-PPV^[42]，加入了一當量的鹼進行聚合而得到可溶性的含氯前驅物，之後再經脫去反應而得到完全共軛的 dHO-PPV。1993 年 Hsieh 及 Feld 亦以相同的方法合成雙苯環取代之 DP-PPV^[43]。

1994 年，Miao 及 Bazan 等人將具有 Si 基團取代之 paracyclophane 單體，以金屬催化開環聚合法 (ring-opening metathesis polymerization, ROMP) 合成出可溶性之前驅體^[44]，由於使用金屬催化反應，因此在控制分子量上及改變高分子微結構具有相當大的幫助。其合成方法如下所示：



1.4 研究動機

近年來本實驗室成功的合成出一系列可溶性 DP-PPV，解決 PPV 等發光材料若無法溶於一般有機溶劑，均利用前驅物法或是氣相沉積^[45]等方式來進行高分子成膜，在製程上將會較為麻煩。具可溶性的 DP-PPV 高分子，能夠溶於溶劑後直接旋轉塗佈於基材上，進行元件的製作，大大的簡化元件製作的過程。

此外，PPV 系列容易合成出高分子量、具高熱穩定性以及良好螢光效率，適合用來作為 PLED 的發光材料。我們將原先 DP-PPV 系列中的其中苯環取代基換成含兩個六個碳烷基的 fluorene 取代基團。利用 fluorene 比起苯環更加擁有較大的立體阻礙，而且 fluorene 本身具有較高的能階差是文獻中效率很好的藍光材料，希望可以合成出可以改善現有 PPV 系列光色易在黃綠光範圍，將光色往藍位移得到較純的綠光材料。

本研究所合成出三個聚合物單體，均是以雙苯環取代的 PPV 聚合物(DP-PPV)為基礎，此系列 PPV 聚合物由 B.Hsieh 等在 1997 年首先合成^[46]，此類聚合物具有高的熱穩定性及螢光效率，適合作為 PLED 的發光材料，但是一般取代之 DP-PPV 均不可溶，因此需靠前驅法來進行合成。而本研究大致分為兩個部分，第一部份是合成含 fluorene 取代基團的 PPV，探討 PPV 導入 fluorene 取代基團對於其光色的影響及 EL 的性質量測。第二部份則是希望藉由與其他 PPV 系列共聚的方式，來獲得多種光色的發光材料。

在第一部份裡，我們合成了二種 DP-PPV 衍生物的單體，分別是主鏈上有一個苯環取代基，及一個 fluorene 取代基團取代之的 M1，以

及主鏈上有兩個 fluorene 取代基的 M2，並期望能藉著立體障礙大且剛硬的結構來破壞高分子鍊的堆疊，進而可以將光色藍位移，得到光色較純的綠光材料。

在第二部份裡，我們將合成具有長鏈氧烷基於側鏈苯環取代基上的 M3 單體，以及 1,4-bis(chloromethyl)-2,5-dimethoxybenzene (M4), 1,4-bis(chloromethyl)-2-(2-ethylhexoxy)-5-methoxybenzene (M5), 分別與 M1 及 M2 進行共聚合反應，來作為光色的調控以及電子電洞平衡的角色，一方面可以增加溶解度，一方面可以降低分子間的堆疊，以及希望能提高 DP-PPV 系列的量子發光效率^[47]，成功應用在 EL 元件製備上。

