

# 高分子有機發光二極體(PLED)簡介

## 第一章 序論

### 1-1. 前言

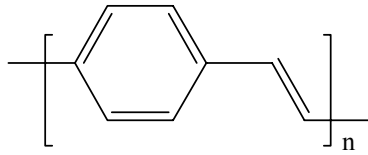
近年來，隨著科技及資訊的發展，人類與機器的接觸日益頻繁，而作為人與機器間介面傳達的顯示器，已經成為了生活中不可或缺的重要物件。隨著需求量的增加，以及對於顯示器品質要求的快速提升，這股市場力量同時也推動了顯示技術的大幅發展，從傳統的陰極射線管、液晶顯示器、電漿顯示器，到近年來的電激發光二極體，皆逐漸朝向”輕薄短小”、省電、全彩化、高畫質的目標前進，其中又以電激發光二極體為當中之最。

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為主，採用液態製程，例如旋轉塗佈、噴墨列印...等，稱為 PLED(Polymer Light-Emitting Diode)。

### 1-2. 高分子有機發光二極體 (PLED) 發展

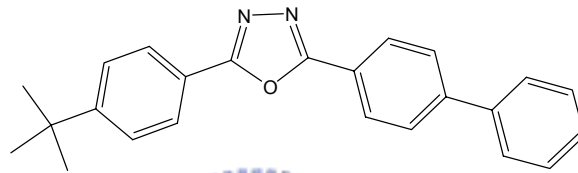
1990 年英國劍橋大學 Cavendish 實驗室的 J. H. Burroughes<sup>1</sup> 等人以 PPV 製備成電激發光元件，引發了研究熱潮。在此將 PLED 的發展整理如下：

1990 年<sup>1</sup>：英國劍橋大學研究群以 PPV 為發光層，製成單層元件，元件結構為 ITO/PPV/Ca，發黃綠光，在直流電壓小於 14 V 的條件下，得到外部量子效率為 0.05 %。



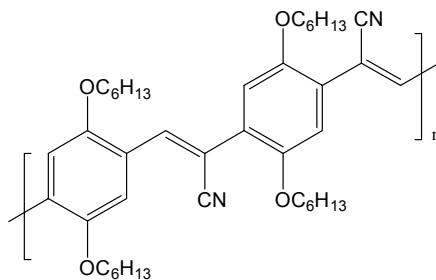
**PPV**

1991 年<sup>2</sup>：英國劍橋大學研究群於元件結構上多加入一層電子傳輸層，製成雙層結構(元件結構：ITO/PPV/PBD-PMMA/Ca)。將 butyl-PBD 摻混在 PMMA 中，藉以提升電子傳輸能力並減少電洞進入發光層，得到發光效率為 0.08 %。



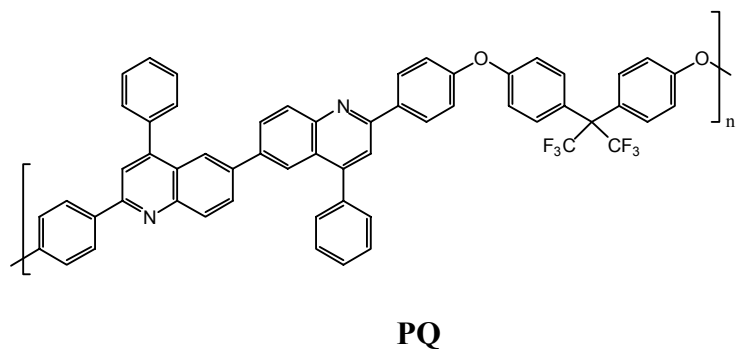
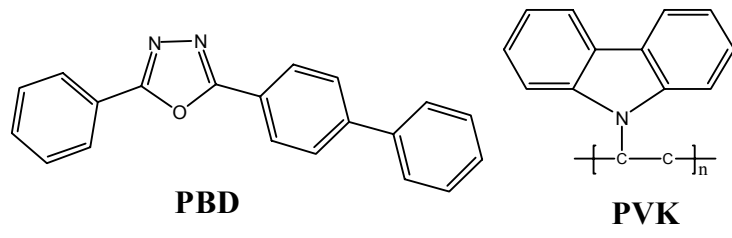
**butyl-PBD**

1993 年<sup>3</sup>：英國劍橋大學研究群以含-CN 取代基的 PPV 衍生物作為發光層製成元件，元件結構為：ITO/PPV/CN-PPV/Ca，得到量子效率為 4% 的紅光二極體，元件在操作電壓為 3 V，電流密度為 1 mA/cm<sup>2</sup> 的條件下，操作時間可達 3000 小時。

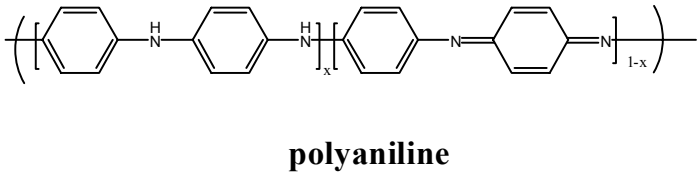
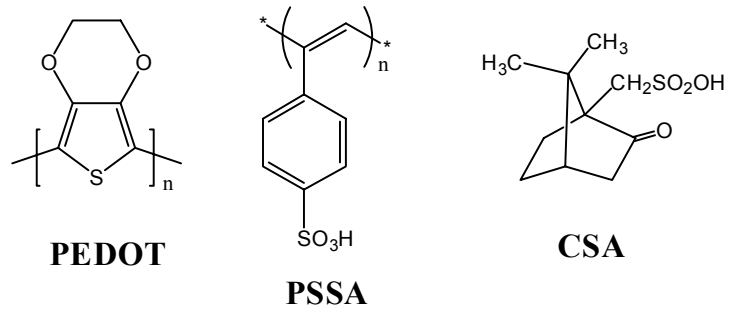


**CN-PPV**

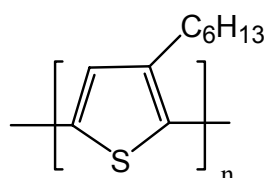
1994 年<sup>4</sup>：Parker 等人製作出 ITO/PVK/PQ/PBD:PMMA/Ca 的三層結構藍光元件，雖然具有超過 4% 的高量子效率，但是因為多層元件製程上不易，而且元件再現性不佳，所以後來並沒有重大的發展。



1995 年<sup>5</sup>：美國加州大學 Heeger 等人在 ITO 電極表面鍍上一層 polyaniline-CSA-PES (PES = polyester resin)，此複合電極可增進電洞的注入，將驅動電壓降至 1.7 V，且在 3 V 時有超過 400 cd/m<sup>2</sup> 的亮度，最大外部量子效率可達到 2.23 %。此複合電極對於元件的穩定性及使用壽命有很大的幫助，除了原本的 polyaniline 之外，後來還發展出 polythiophene 衍生物的 PEDOT-PSSA 系統<sup>6</sup>，而 ITO/doped conductive polymer/light emitting polymer/cathode 此種結構已經逐漸成為 PLED 的元件主要架構。



1995 年<sup>7</sup>：美國加州大學 Heeger 等人將 P3HT 與 PVK(1：50)摻混作為發光層，元件量子效率為 0.2 %。雖然當時元件效率沒有很好，但是近年來摻混的概念卻逐漸受到注意，利用摻混來提升元件發光效率的報導陸續被發表出來。



**P3HT**

PLED 的發展雖然沒有很久，但是因為學術界和產業界的人力與物力的大量投入，使得 PLED 的發展在 10 年內有大幅度的進展。PLED 擁有成本低廉、製程簡單、可大面積化與可撓曲化(flexible)的優勢，將是所有的平面顯示器當中扮演重要的角色。

### 1-3. PLED 元件裝置與發光原理

典型的電激發光元件為一個“三明治”結構，如圖 1 所示，高分子薄膜夾在正負電極之間。陽極是由透明或半透明導體所組成，一般是使用具有高功函數的 ITO，即 Indium Tin Oxide；陰極則通常由具有低功函數的金屬或合金所組成，例如 Ag、Al(4.3 eV)、Mg(3.7 eV)、In(4.1 eV)、Li、Ca(2.9 eV) 等。

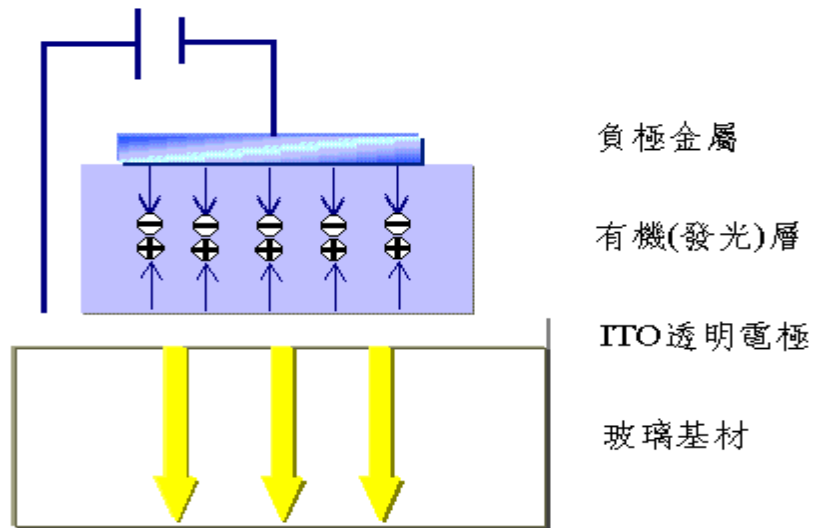


圖 1. 單層式發光二極體元件

在外加直流電壓下，電洞從陽極注入到發光體，往陰極移動；同時，電子從陰極注入到發光體，往陽極移動。電子和電洞在發光層相遇再結合並產生激子，而激發態是一種不穩定的狀態，因此必須將能量釋放再回到基態，而其能量的釋放可透過以下幾種形式：

<1>非輻射緩解：透過分子震動、熱效應等非放光的方式將能量釋放出來。

<2>輻射性緩解：透過光的形式將能量釋放出來，而光的表現方式有兩種，一是螢光，激態電子自旋組態為單重態(singlet)時放出的光 ( $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ )；另一種是磷光，激態電子自旋組態為三重態(triplet)時放出的光。 ( $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ )。

而電激發光則是藉著<2>的方式將光放出來。

## 1-4. 高分子發光材料簡介<sup>8</sup>

高分子發光材料結構上主要是由碳-碳間單鍵和雙鍵交替排列所組成， $P_z$  軌域上的未成對電子形成  $\pi-\pi^*$  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。

### 1-4-1. 高分子發光顏色之調控<sup>8,9</sup>

共軛高分子放光的顏色取決於分子能隙(Energy Gap;  $E_g$ )大小，而影響分子能隙的因素則有下列五種(圖 2)：

<1>有效共軛長度， $E^{\delta r}$

<2>立體效應， $E^\theta$

<3>分子共振， $E^{Res}$

<4>取代基效應， $E^{Sub}$

<5>分子間相互作用， $E^{Int}$

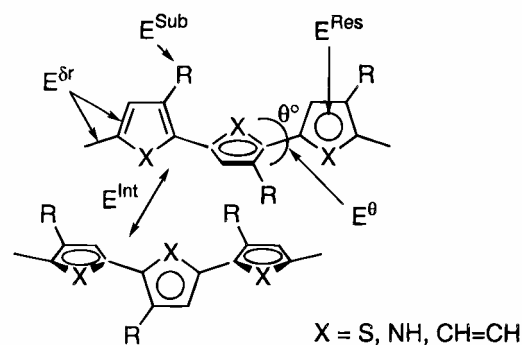
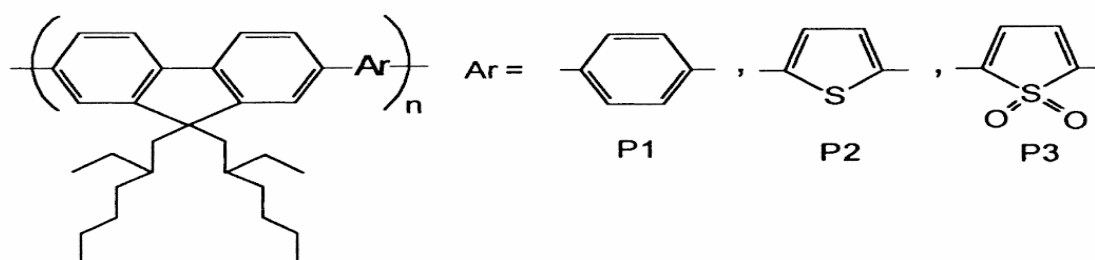


圖 2. 影響高分子能隙的五個因素<sup>8,9</sup>

$$E_g = E^{\delta r} + E^\theta + E^{Res} + E^{Sub} + E^{Int}$$

此外，還可利用不同的共軛高分子所組成的共聚物來調控顏色(圖 3)，得到紅、藍、綠三種發光顏色。



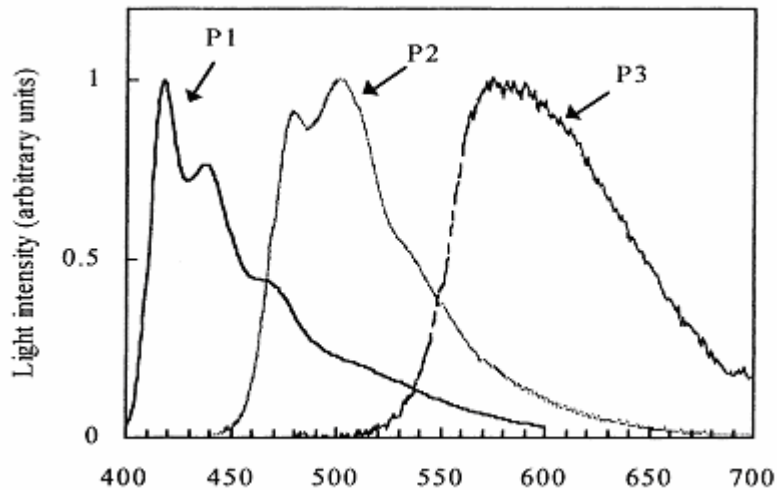


圖 3. 以 fluorene 為核心，共聚不同分子而產生 RGB 三種激發光高分子<sup>10</sup>

### 1-4-2. 高分子發光材料之分類

高分子發光材料中，構成聚合物  $\pi$  共軛的主要發光基團有五種(圖 4)，而這些基本發光基團所組成的聚合物大致又可分為下列四大類(圖 5)：

<1>主鏈共軛型：在分子主鏈上，共軛高分子以連續式的方式相連接。

<2>共軛主鏈被阻隔型：主鏈以剛硬的共軛分子團和柔軟的單鍵分子團互相交替連接而成。

<3>側鏈連接型：主鏈為不具共軛性的分子長鏈，連接在側鏈的則為帶有發光基團的共軛分子。

<4>交聯型：在主鏈共軛型高分子的支鏈末端接上反應型官能基，在成膜的過程中利用加入光酸(photo acid)，成膜後在用 UV 照射，使得不同的分子鏈產生交聯。



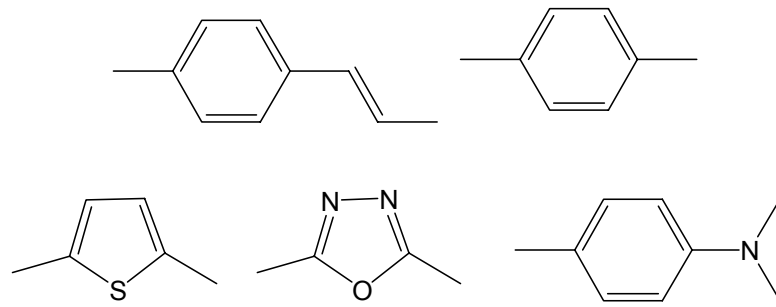


圖 4. 構成聚合物  $\pi$  共軛的主要電激發光基團

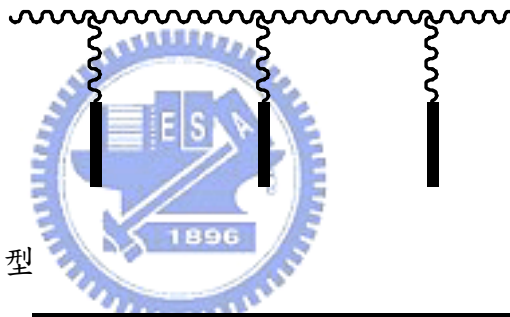
<1>主鏈共軛型



<2>共軛主鏈被阻隔型



<3>側鏈連接型



<4>交聯型



———：發光基團    ~~~~~：非共軛型分子

圖 5. 電激發光聚合物的主要類別

### 1-4-3. 目前常用的高分子發光材料

#### 1-4-3-1. 聚對苯乙烯[poly(p-phenylene vinylenes)]及其衍生物

聚對苯乙烯(PPV)是最早被用於電激發光的高分子材料，從 1990 年英國劍橋大學 Cavendish 實驗室<sup>1</sup>第一次報導以 PPV 製備高分子電激發光元件後，PPV 即被大量的研究。PPV 具有很強的電激發光性能，且由於其具有



較高的分子量，所以可形成高品質的薄膜。沒有取代基的 PPV 溶解度很差，可以利用側鏈基的導入來改善其溶解度，而側鏈基的導入會影響其有效共軛長度，因此可利用側鏈基的導入來得到不同顏色的 PPV 衍生物<sup>11</sup>(圖 6)。

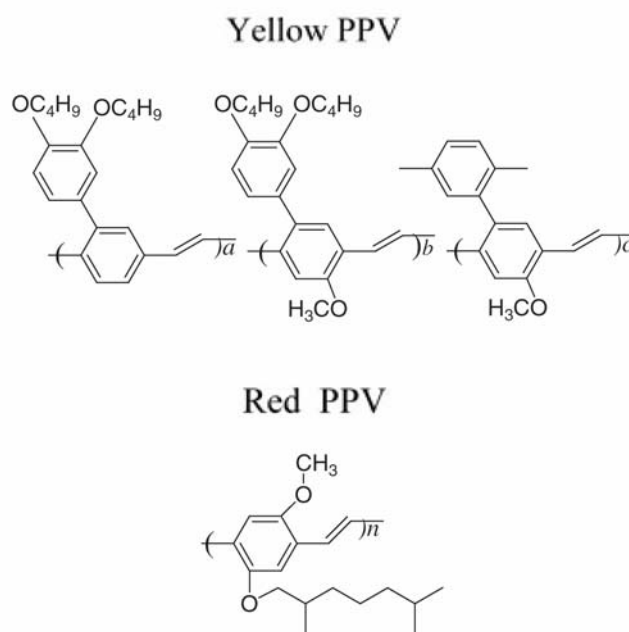


圖 6. 不同側鏈取代基 PPV 衍生物

### 1-4-3-2. 聚芴(polyfluorene)及其衍生物

聚芴高分子<sup>12</sup>(PFs)是第一個被製成藍光的高分子電激發光元件的高分子材料。由於其大於 2.9 eV 的能隙差，所以使得其可被用於藍光，若再搭配其他的高分子形成共聚物，更可廣泛的被應用到綠光跟紅光範圍(圖 3.)。聚芴高分子及其共聚物具有很好的溶解度、化學安定性和熱穩定性，以及優越的固態量子效率，因此常被用於電激發光材料中。但是由於分子間的堆疊效應造成聚芴分子在放射光譜上出現拖尾的現象，影響光純度和光色穩定度。本實驗室吳芳奕學長<sup>13</sup>利用在芴基碳九的位置接上巨大的 oxadiazole 取代基來減少鏈與鏈間的交互作用，提高玻璃轉移溫度，減低聚

集效應所造成的影響。

### 1-4-3-2. 聚噻吩(polythiophenes)及其衍生物

Polythiophenes(PTs)則是另一個常用於 PLED 的高分子發光材料。PTs 具有很好的溶解度和化學穩定性，並且可利用側鏈取代基所造成的立體障礙輕易的調整放光顏色(圖 7.)。但是由於 PTs 的螢光效率並不是很好，所以限制了其在 PLED 上的應用。因此有人將具有高螢光效率的 fluorenes 或 phenylenes 導入 PTs 主鏈上，形成共聚物(圖 8.)，以提升 PTs 的螢光效率。

除了 PPV、PF、PTs 之外，還有許多高分子發光材料繼續被積極的研究中，另如 poly(p-phenylenes)、ladder polymers 等。除了單純的主鏈共軛型發光高分子之外，其他具有電子傳輸或電洞傳輸功能的高分子也陸續被發表。

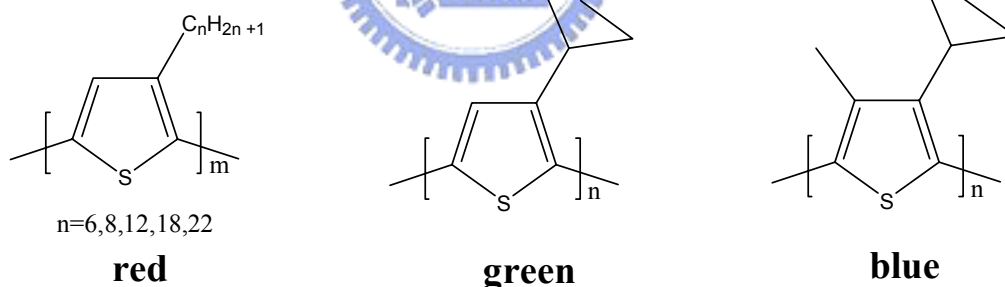


圖 7. PTs 的衍生物

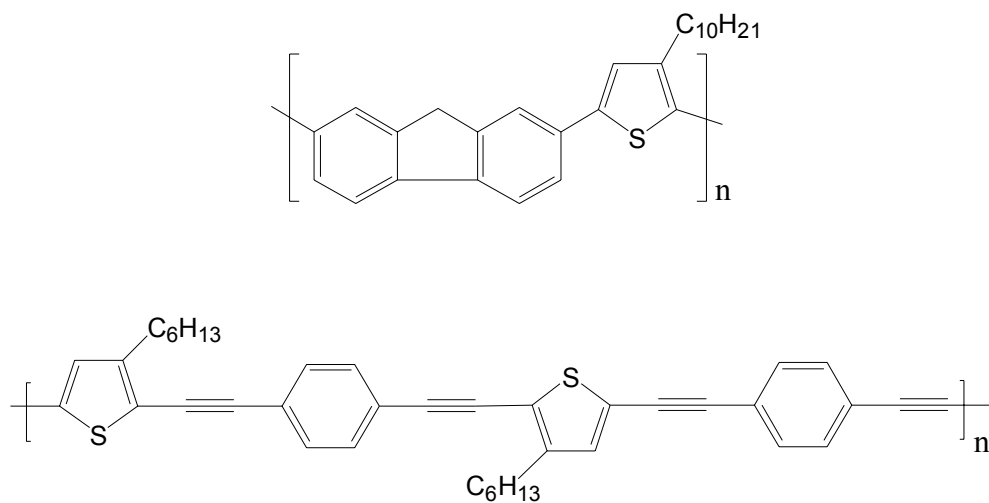


圖 8. PTs 的共聚物



## 第二章 結論

有機發光二極體顯示器被認為是下一波新興顯示器，歐美國家最早投入，日本是商品化開發最成功的國家，近年來，國內不管是在產業界或是學術界也投入了相當多的人力與物力，包括工研院、清大、交大、鍊寶、瀚立等。PLED 的發展雖然較 OLED 晚，但是其發展卻相當快速，目前也已經有單色商品化產品生產，主要用於汽車面板與手機面板等。PLED 仍然有驅動電壓較高、全彩化較困難、光色安定性與光色純度等問題，不過一旦材料與製程技術有所突破，PLED 則可帶著其製程簡單、可大面積化與可撓曲性的優勢在平面顯示其元件中大放異彩。



## 參考文獻

1. Buroughes , J. H.; Bradley , D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Bums, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
2. Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
3. Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993**, *365*, 628.
4. Parker, I. D.; Pei, Q. J. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 1272.
5. Yang, Y.; Westerweele, E.; Zhang, C.; Smith, P.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 694
6. Arias, A. C.; Granström, M.; Thomas, D. S.; Petritsch, K.; Friend, R. H. *Physical Rev. B*, **1991**, *60*, 1854.
7. Nishino, H.; Yu, G.; Heeger, A. J.; Chen, T. A.; Rieke, R. D. *Synth. Met.* **1995**, *68*, 243.
8. 段啟聖, 光電特刊 **2003**, *119*, 183.
9. Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
10. Charas, A.; Barbagallo, N.; Morgado, J.; AlcaÂcer, L. *Synth. Met.*, **2001**, *122*, 23.
11. Hikmet, R. A. M.; Thomassen, R. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 115.
12. Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433.
13. Liu, M. S.; Jen, A. K-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.