

第一章 緒論

1.1 有機電激發光簡介

1.1.1 有機電激發光的起源

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)的發現最早可回溯到 1950 年代，Bernanose 等人於 1953 年將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電，觀察到發光現象^[1-4]，當時他們解釋此發光原理為類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板(thin-film electroluminescence panel, TFEL)，如 ZnS。交流電 OLED 最早則是在 1965 年由 E. Gurnee 等人發表第一篇專利^[5]。

目前有機電激發光裝置的雛型則由 1963 年 Pope 等人在 anthracene 單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電，觀察到發光現象^[6]。1966 年，Helfrich 和 Schneideru 以含有 AlCl₃-anthracene(陰極)和 Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的 EL 元件^[7]，驅動電壓仍相當高。之後其它有機分子單晶也陸續被發現具有電激發光現象。雖然有些有機單晶分子已可達到相當高的量子效率，但由於受限於單晶的厚度，一般單晶仍需要超過 100 伏特的電壓才能驅動發光。直到 1979 年 Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 anthracene 衍生物的元件^[8]，利用重複多次的單層分子成膜製造有機電激發光層，大幅的降低了有機電激發光層的厚度，使有機電激發光的驅動電壓大幅下降，有機電激發光才得以真正進入可以實用化的階段。更進一步的改進則由 Vincett 等人在 1980 年以真空蒸鍍的方式製造非晶相(amorphous)的 anthracene 薄膜^[9]，以這個方法可以得到均勻的大面積的有機分子薄膜，也成為現今製造 OEL 元件的標準方法之一。

真正有商業化突破是在 1987 年 Kodak 公司 Tang 和 Van Slyke 等人利用真空蒸鍍薄膜的方式製作成功的 OEL 元件，他們以有機

小分子染料為發光層製作出高效率的 ITO/Diamine/Alq₃/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件^[10]。其元件結構如 Fig. 1-1 所示。其以鎂銀合金為陰極，Indium-tin oxide (ITO) 為陽極，Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium(III) (Alq₃) 作為電子傳輸層兼發光層，diamine 化合物作為電洞傳輸層。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，且發光效率大於 1%，大幅改善了有機電激發光元件的性質，OEL 也開始受到廣泛的重視。

在分子電激發光的發展方面，最早是由 Patridge 等人^[11]在 1982 年以 Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液塗佈(Spin coat)的方式製作第一個分子的電激發光元件，接著在 1990 年英國劍橋大學 Calvendish 實驗室的 Burroughes 等人所發表^[12]的有機高分子電激發光元件。他們利用 Poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)的前驅物高分子塗佈於導電玻璃的表面，再加熱此前驅物，使之經由脫去反應得到 PPV 高分子共軛聚合物作為發光層製造出 ITO/PPV/Al 單層元件，以得到綠光有機電激發光，這是第一個以主鏈型共軛高分子作為發光材料的電激發光元件。PVK 與 PPV 的結構見 Fig. 1-2。

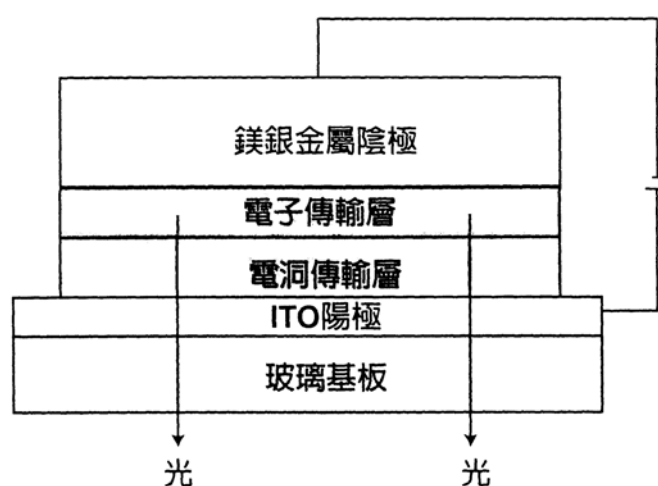


Fig.1-1 Schematic of the EL device

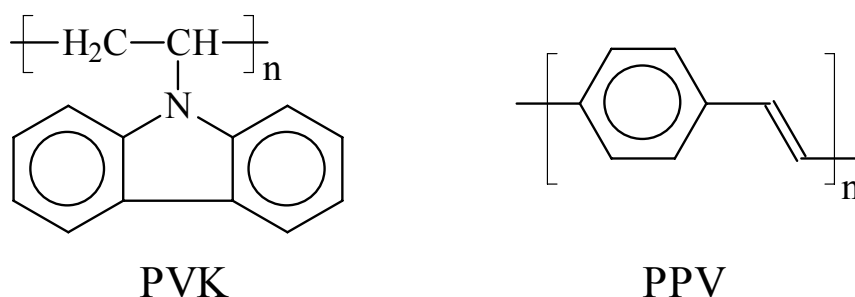


Fig. 1-2 The structures of PVK and PPV

接著在 1991 年 Heeger^[13] 等人又合成出對一般有機溶劑溶解度相當好的 MEH-PPV，利用其高分子側鏈的立體障礙增加高分子本身對於溶劑的溶解度，使高分子電激發光在製程上更加具有實用性，應用性更高。之後在學術界及工業界有更多的人力投入有機電激發光研究，不斷地開發出各種新的材料及或元件構造，並在電激發光元件的壽命與發光效率上都有豐碩的成果，使 OLED 與 PLED 成為一個熱門的研究領域。對於近年來蓬勃發展的平面顯示器產業而言，OLED 顯示器具有自發光、高亮度、廣視角、高應答速度、低驅動電壓、低耗電量、製程簡易等優點，有潛力成為下一代平面顯示器的主流，尤其 1992 年已有可撓曲的 PLED 元件被研製出來^[14]，可望發展成為可撓曲的平面顯示器，極具商業潛力。因此，有機電激發光為相當值得深入研究的領域。

1.1.2 電激發光原理與高分子發光二極體

1.1.2.1 電激發光原理

化學分子在接受光能、電能或是化學能等能量後，其電子組態將由基態(ground state)轉變為激發態(excited state)，而分子處在此高能的狀態是相當不穩定的，必須將能量釋放以回到基態才會形成穩定的電子組態。如 Fig. 1-3。有機電激發光材料皆是具有共軛雙鍵

的小分子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵雙鍵交互共存，而在化合物的分子結構中存在許多非定域化(delocalized)的 π 電子，容易在共軛雙鍵之間作共振與躍遷，因此分子軌域的價帶(valance band)和傳導帶(conduction band)的位能差距較一般有機分子小，並具有半導體的性質，因此能應用在電激發光元件上。

由於分子結構強烈影響分子軌域的能階，因此發光材料的分子結構便決定材料發光光色與效率等特性。一般單層有機電激發光元件的基本結構如 Fig. 1-4 所示。將有機發光材料薄膜夾於上端金屬陰極與下端 ITO 陽極之間，ITO 電極為透明電極。當元件加以順向偏電壓時，電子由上方的陰極注入發光層中，電洞則由下方的陽極注入發光層中，在電場的作用下，電子、電洞克服各自的能障(energy barrier)，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近，再於發光層中結合，放出可見光。其發光的原理如 Fig. 1-5 所示，通電之後電子由陰極注入發光層的最低未填滿分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)中，形成負的 polaron；電洞由陽極注入發光層的最高填滿分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)中，形成正的 polaron；在電場的作用下，電子、電洞克服各自的能障 (energy barrier) 形成 polarons 之後，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近。正、負的 polarons 於發光層中再結合產生了單線態激子 (Singlet exciton)，及三重態激子 (triplet exciton)。激子緩解 (relax) 的過程如 Fig. 1-6 所示。單線態激子經輻射衰退 (radiative decay) 回到基態而放出螢光，此過程即為電激發光，而三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，並不會放出螢光。然而，形成三重態激子的機率高達 75%^[15]，因此 OEL 的內部量子效率 (Internal quantum efficiency) 理論上最大只有 25%。

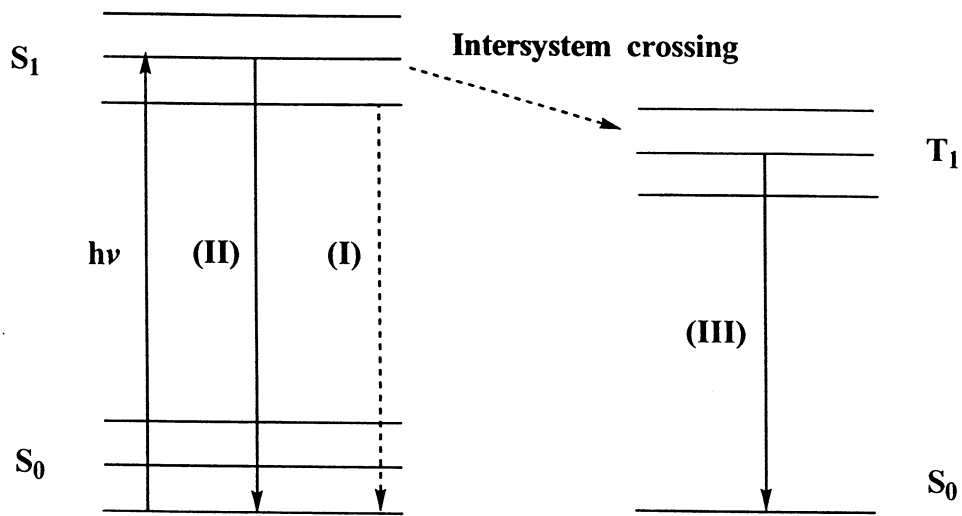


Fig. 1-3 能量轉換圖

Fig. 1-3 分子吸光後可能涉及之物理變化,當在基態(S_0)之吸收光子 $h\nu$ 後,由於電子之躍遷,使得的分子轉換成具較高位能之激發態(S_1),此激發態之分子(I)可經由與其他分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋出能量(熱能)回歸到基態;(II)可經由釋出輻射能回歸到基態,以就是從 S_1 到 S_0 之轉換釋出輻射能(螢光);(III)特別是在分子內含重原子(一般而言 $Z>30$)時,因 spin-orbital coupling,使得的分子之 electron spin state 由 single state(S_1)轉成 triplet state(T_1),也就是從 T_1 到 S_0 之轉換釋出輻射能(磷光)。

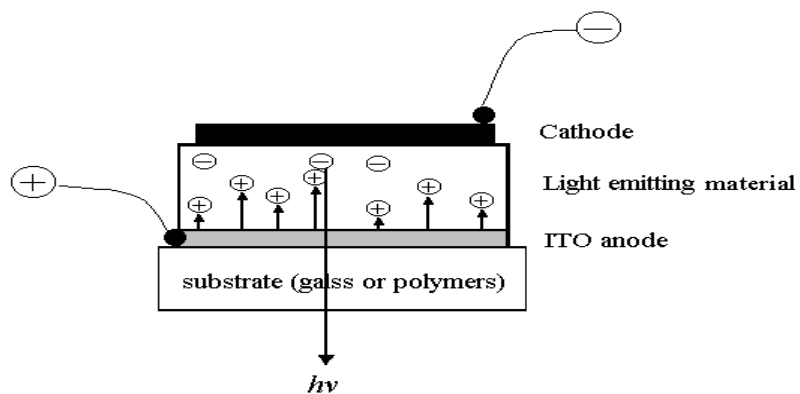


Fig. 1-4 The structure of single-layer type OLED device

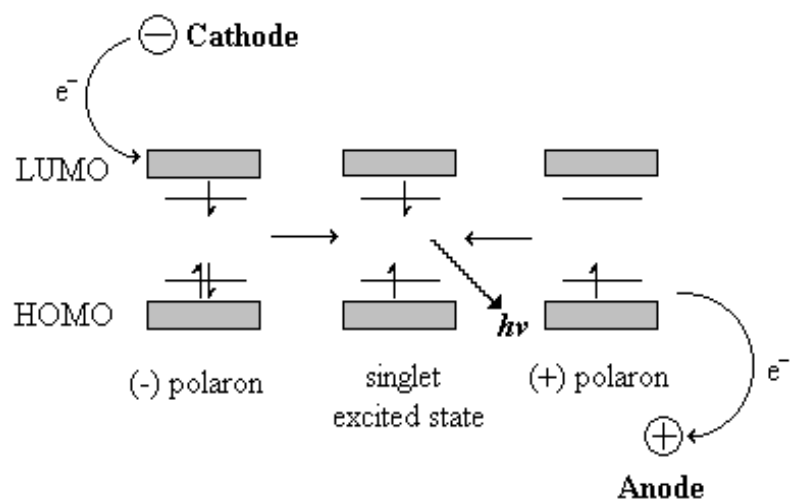


Fig. 1-5 Band diagram of excitation formation in EL

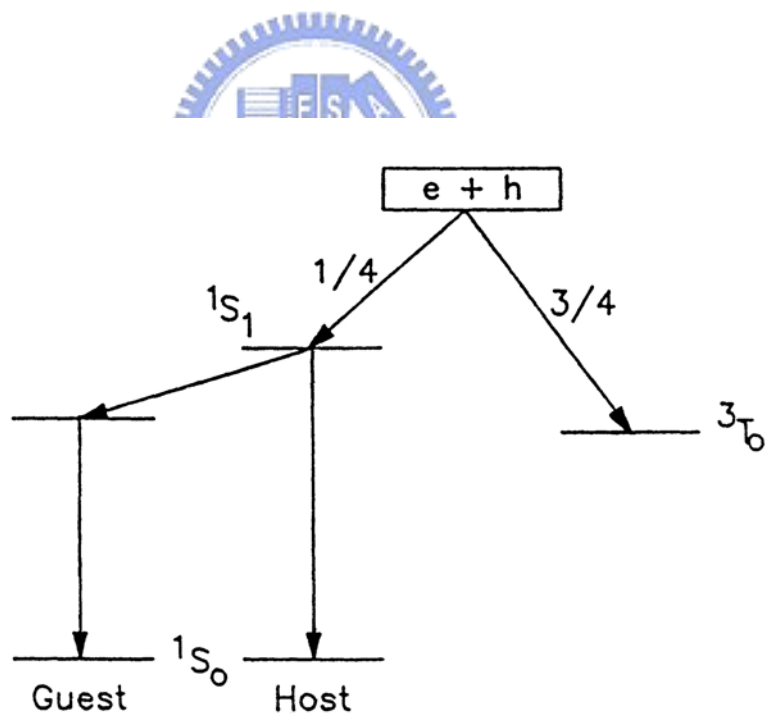


Fig. 1-6 Energy diagram of excitation formation in EL

1.1.2.2 電極的選擇

1.1.2.2.1 陽極 (Anode)

在有機電激發光元件中，載子注入的難易程度影響元件的驅動電壓與發光效率甚巨，為了降低驅動電壓，與增加發光效率，除了改變載子注入層的材料之外，選擇合適的電極材料也非常重要。有機電激發光元件一般使用的陽極為具有較高功函數(work function)的銦錫氧化物(Indium-tin oxide, ITO)，因為它具備了穩定、透明及高導電鍍等特性，而且它在一般標準的微影蝕刻製程中相當容易定義出發光的圖案(pattern)，其功用在於將電洞注入有機發光層中。

1.1.2.2.2 陰極 (Cathode)

陰極材料的選用通常為低功函數(work function)的金屬或合金，如鎂、鈣或以鎂:銀=10:1 的比例，用共蒸鍍方式製成的鎂銀合金，其功用為將電子有效的從陰極端注入有機發光層中。大多數的高分子有機發光二極體的螢光光譜(Photoluminescence)與該電激發光光譜(Electroluminescence)非常相似，這是因為兩者放光機制雷同，只是分別藉由光或是電來激發處在基態的電子，使其形成激子後以輻射的方式由激發狀態衰退回基態而放出來，如 Fig. 1-7 所示。一個有機共軛高分子發光元件，其最重要也最直接的評價在於它的亮度及發光效率，這兩項因素又取決於激子的生成效率及電子和電洞是否能有效的傳遞結合進而鬆弛放光；因此，引入電子傳導層，如 Fig. 1-7，EML 和電子傳導層(ETL)的多層結構元件，期望能夠提高激子的生成率。

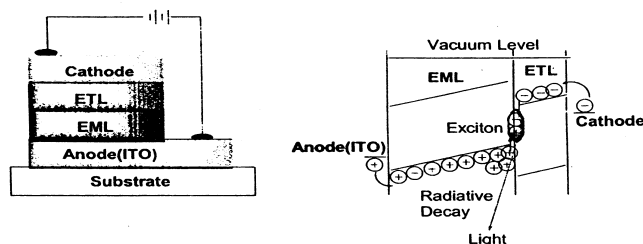


圖 1-7. 含 ETL 之 OLEDs 元件構造與能量圖

當元件加上正向偏壓後，電洞與電子分別從正、負極出發，越過個別能障後，相遇於有機材料層再結合而發光。目前所用的有機發光材料分為兩大系統，一是以有機小分子為主的元件，其所用材料的分子量約小於數千；另一則以高分子為主的元件，其分子量約介於數萬至數百萬之間，主要是具螢光性的共軛高分子。材料的發光特性會因為材料本性與成膜方法不同而異，但本質上並無不同。

更進一步來討論元件的電子能階關係，Fig.1-8 示為 ITO/PPV/Al 元件的能階圖。

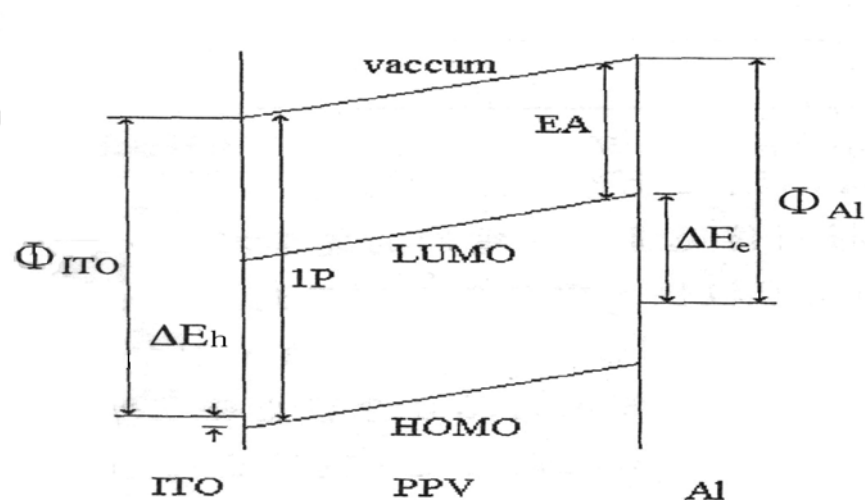


Fig. 1-8 Schematic energy-level diagram for an ITO/PPV/Al device

其中 IP (ionization potential) 是 PPV 的游離能，代表由分子軌域的 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，即為由無窮遠處加入一個電子到分子的 LUMO 能階所需的能量。 Φ_{ITO} 與 Φ_{Al} 分別為 ITO 和鋁的功函數， ΔE_e 和 ΔE_h 分別為由電極注入電子或電洞的能障。由圖中可知，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，並可提升量子產率 (quantum yield)。一般常使用電極材料的功

函數見 Table 1-1^[16]，其對單層導電高分子 PPV 的量子效率見 Table 1-2。柯達公司發展出鎂銀合金(約 10：1 比例，為相當是當的陰極材料，其好處是少量的銀可以幫助鎂的沈積(deposition)，同時延遲鎂的氧化，更有助於降低元件的驅動電壓^[10]。由 Table 1-1 與 Table 1-2 中，Ca、Mg，Al、Au 四種金屬的功函數依次為 $Ca < Mg < Al < Au$ ，其在 PPV 為發光層的電激發光元件中做為陰極，其量子效率依次為 $Ca > Mg > Al > Au$ 。因此，選擇功函數較低的金屬做為元件的陰極可以大幅增加電激發光的量子效率。

Table 1-1 The work function of electrodes

Material	Work function (e.V.)
Au	5.1
ITO	4.7
Ag	4.5
Al	4.3
Mg	3.7
Ca	2.9

Table 1-2 Dependence of emission efficiency on electron injecting electrodes of PPV devices

Electron injection electrode (low work function)	Efficiency (%)
Ca	0.1
Mg	0.05
Al	0.002
Au	0.00005

在聚合物系統中雖然以鈣為陰極可獲得較佳的量子效率，但研究發現^[17]鈣的厚度從有機層界面算起的 40Å 內會明顯抑制螢光，這並非因為在界面有化學反應而形成新物種所造成。造成抑制螢光現象的主要原因是鈣會在 LUMO 與 HOMO 間誘導一新的能階出現，此一能階會使 excitons 分裂而導致螢光強度下降，如 Fig. 1-9 所示，在正常情況下如(a)所示電子、電洞分佔 LUMO 與 HOMO 能階，但誘導能階介入時如(b)所示誘導能階便會捕捉電洞，而電子則返回傳導帶，如此一來便造成 excitons 的解離而使電子、電洞結合放光的機率降低。

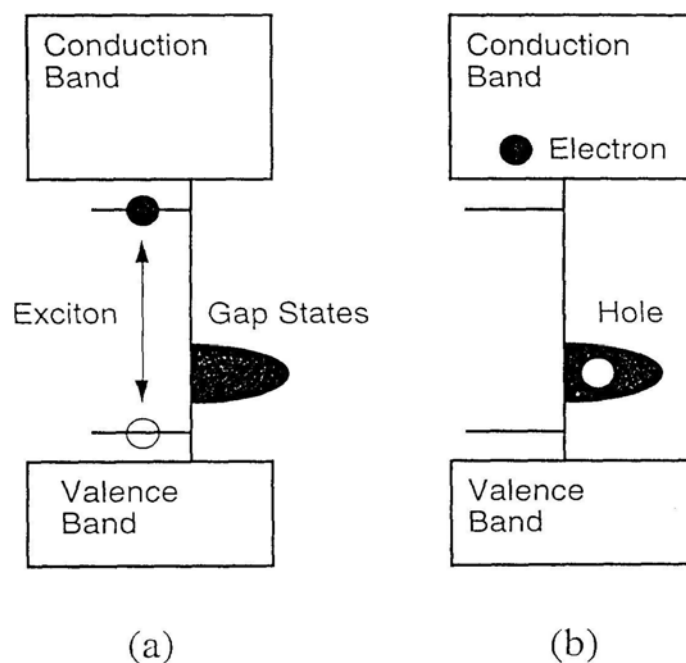


Fig. 1-9 Energy diagram near the Ca/Organic layer interface depicting the excitons dissociation process in the presence of gap states

以實用的觀點來看，低功函數的金屬雖可達較高量子效率，但因其活性較高，在空氣中易氧化而導致元件具有可靠度不高的問題。因此使用較高環境可靠度的金屬，如 Al，有其實際應用上的必要性。當然，在相同驅動條件下使用較高功函數的 Al 當陰極，其輸出效率要比使用較低功函數的金屬當陰極的 OLED 元件要低一個數量級，

針對 Al 陰極問題。文獻上做了相當完整的研究^[18,19]，在 Al 陰極和有機層間蒸鍍一極薄的絕緣層如氟化鋰(Lithium fluoride, LiF)、氟化銫(Cesium fluoride, CsF)、氟化鈉(Sodium fluoride, NaF) 或二氧化矽等，可以有效地增加使用 Al 當陰極的效率^[20]，主要原因 Al 與發光層在介面會產生化學反應，而產生一較大能障阻礙電子注入，因此絕緣層的介入可防止介面的化學反應的發生。但絕緣層的厚度不可太厚，否則電子的穿遂能力便會受到影響。

1.1.2.3 發光層(Emitting layer, EML)

許許多多的有機材料可以應用為發光層，發光顏色包含整個可見光的範圍，一般而言大致上可以分為兩大類:一是以真空蒸鍍而成的小分子有機材料，一是以旋轉塗佈的方式而成膜的共軛高分子材料；不論是選用哪一種材料，皆須符合以下兩點要素:

- (1). 必須適合加工製造以及精準的控制其成膜性和厚度(大約範圍在 5-200nm)
- (2). 具備相當程度上的穩定性，因為元件在操作下，很容易因為溫度的上升而嚴重影響發光效益。

1.1.2.3.1 主發光體

主發光體往往與傳電荷層一起使用，以期讓正負電荷再結合將產生的激發子被侷限在發光層上而發光。著名的例子有: BALq、TAZ、DPVBi、PVK、Zn(ODZ)₂，如 Fig. 1-10 所示：

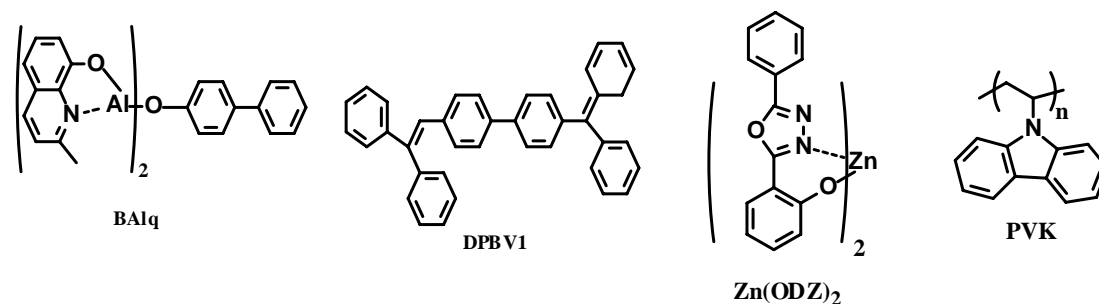


Fig. 1-10. 主發光體材料

1.1.2.3.2 客發光體材料

客發光體則常以共蒸鍍或分散方式與主發光體共同使用，並以能量轉移或載子捕獲方式接受來自被激發的主發光體能量，而導致不同顏色的產生並增強元件的發光效率。著名的例子有：Perylene、Coumarin-545T、DCJTG、DCM-1、DCM-2 等，如 Fig. 1-11 所示：

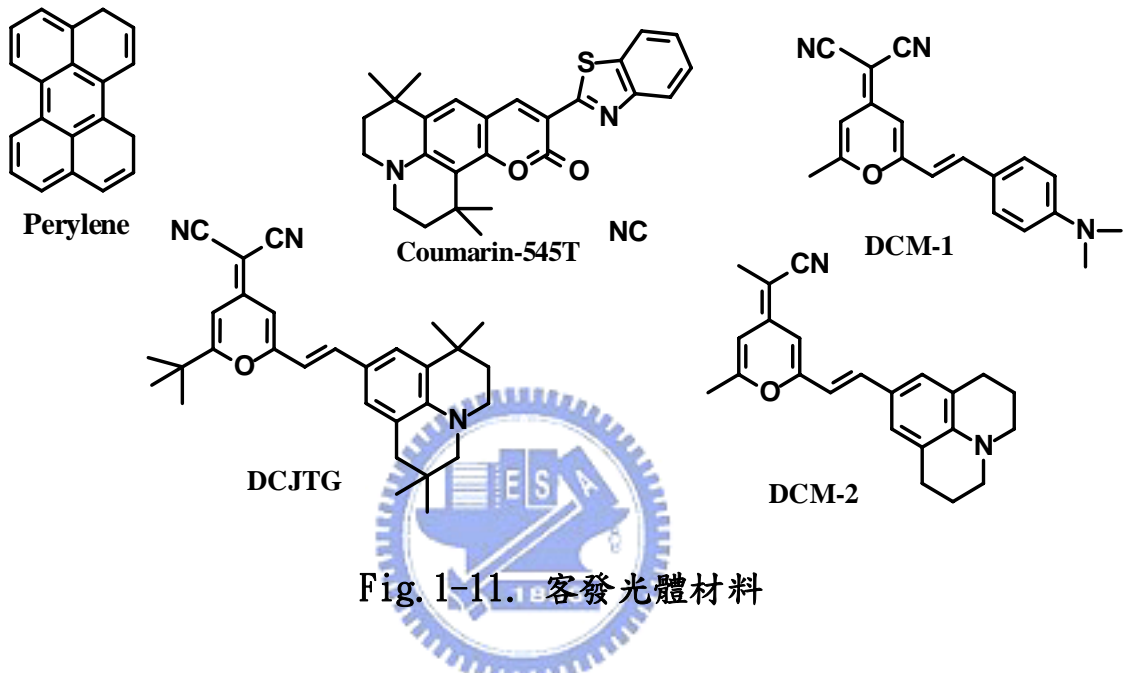


Fig. 1-11. 客發光體材料

1.1.2.3.3. 電子傳導層 (Electron transporting layer, ETL)

一個好的電子傳輸材料可以容易的將電子從陰極導入，因為它的電子親和力(electron affinity, EA)大於 EML，除此之外，他還扮演電洞限制層(hole blocking layer)的角色，因為它的游離能(ionization potential, IP)亦大於 EML，能有效的將電洞限制在 EML 及 ETL 的介面間。現今常用的材料為具有較高電子親和性基團，如 PBD 等，如 Fig. 1-12 所示。

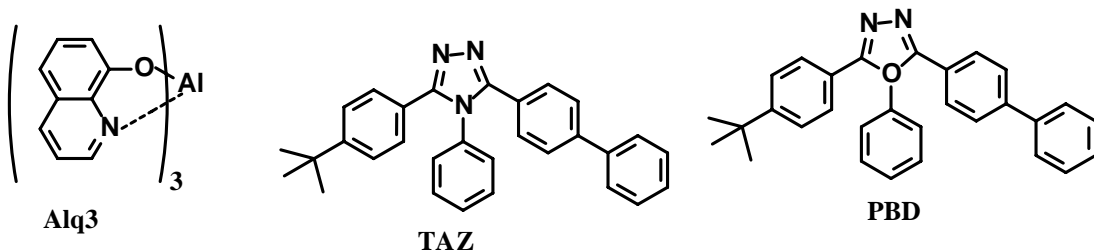


Fig. 1-12. 常見的電子傳輸層

1.1.2.3.4. 電洞傳導層(Hole transporting layer, HTL)

電洞傳輸材料的特性為 IP 和 EA 皆小於 EML 層，使得電洞容易注入及將電子限制在 HTL 和 EML 的介面間，目前常見的材料如 Fig. 1-13 所示。

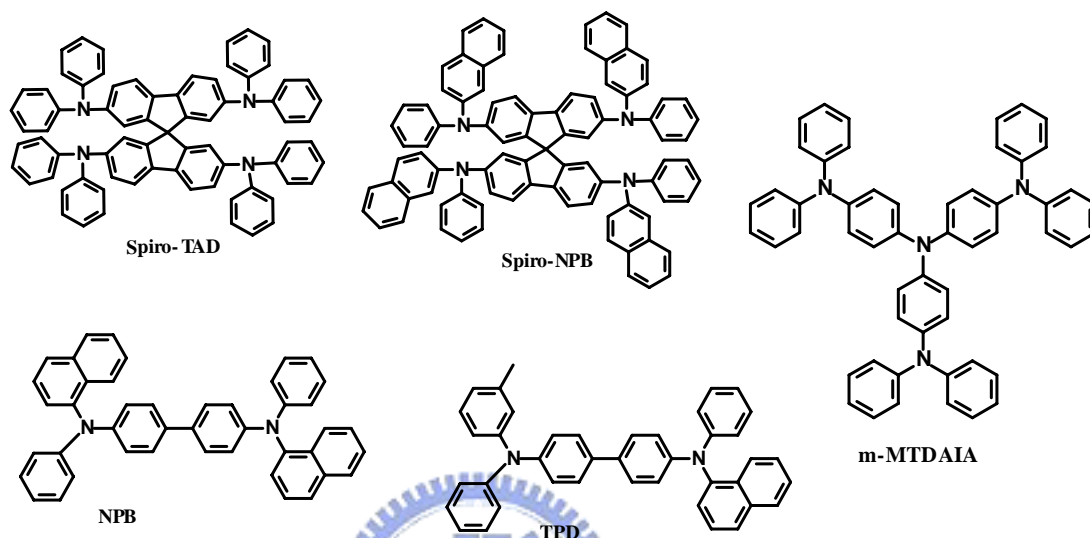


Fig. 1-13. 常見的電洞傳輸層材料

ETL 及 HTL 的功能主要為兩項：

- (1) 有效降低傳導電子或電洞時所要克服的能障。
- (2) 將電子與電洞再結合的區域限制在 EML 層，避免因為過於靠近兩極而產生淬息(quench)的現象，而降低量子產率。

1.1.2.4 能階理論

如果我們想讓一些基團的分子軌域重疊，然後發生軌域互相影響以改變分子電子組態，進而影響此分子之能量吸收與放光波長。首先使分子骨架的 π -電子盡量位於共平面上，以改變其電子特性。作為達到改變分子光電特性設計的第一種策略。如 Fig. 1-14 所示。

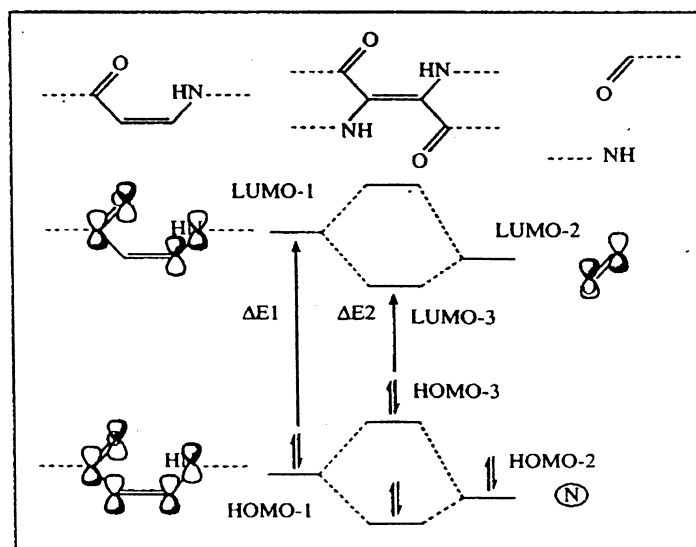


Fig 1-14 原來分子之 HOMO-1 與電子授與基之 HOMO-2 合併後形成新分子之 HOMO-3;原來分子骨架之 LUMO-1 與電子授與基之 LUMO-2 合併後形成新分子之 LUMO-3,因此導致原來分子軌域躍遷能接($\Delta E1$)下降而形成為($\Delta E2$),新分子之吸收光譜與螢光放射光譜將往長波移動而可改變原來分子的光色。

而在這個重疊後的非定域化之 π -電子系統中引入不同屬性之官能基則作為改變分子光電特性設計的第二策略，官能基對於分定域化 π -電子系統之影響模式分為兩種，第一種是是非定域化 π -電子系統之電子密度上升，一般起因於元素 p 軌域為之未成對電子會經由共振效應(resonance effect, 稱為 R 效應)而進入分子骨架之 π -電子系統，例如硫、氧與氮原子與其所形成之官能基可以增加原有之 π -電子系統密度。另外，元素 d 軌域之未成對電子會經由共振效應而進入分子骨架之 π -電子系統者，一般較常發生於 B 族元素，又稱之為金屬—配位子之間之電荷轉移(metal to ligand charge transfer, MLCT)，而陰電性小於骨架分子之元素也可透過誘導效應(inductive effect, 稱為 I 效應)而將本身之電子貢獻到分子骨架之 π -電子系統，而使其電子密度增高，當骨架分子之電子密度上升時，將導致最高被佔有軌域(HOMO)之能階上升，由於分子的 HOMO 相對於有機發光材料中的價電帶，此軌域之提升表示價電帶電子移去將更為容易，前面所說的可增加骨架分子電子密度

之共振效應與誘導效應稱之為+R 效應與+I 效應，反之，如果外接原子或基團對於骨架分子產生的是-R 效應或-I 效應，則將導致骨架分子電子密度下降，而使(HOMO)之能階下降，同時最低未佔有軌域(LUMO)之能階也同時下降，由於分子的 LUMO 相對於有機發光材料的傳導帶，此軌域之下降表示電子填入傳導帶更為容易。一般而言，在-R 與-I 效應中，LUMO 能階下降幅度大於 HOMO，因此其電子躍遷能階(Energy Gap)將縮小，可使原先骨架分子之螢光放射往長波長移動而改變其光色，至於一種官能基(或原子)對於骨架分子是產生+R、+I 效應或-R、-I 效應，則取決於官能基屬性與其餘骨架上的連結位置。

1.1.2.4 雙層與多層結構之元件介紹

不同的 OEL 材料傳遞電子、電洞的速率不同，在電激發光元件中，若電子移動的速率較快，電子與電洞再結合(recombination)的區域則會靠近陽極；若電洞移動的速率較快，則其再結合的區域則靠近陰極。載子靠近電極的再結合會發生發光淬息(quench)的現象，減少量子產率。為解決這個問題，柯達公司 Tang 和 Van Slyke 最早提出採用雙層有機薄膜的組合^[10]，如 Fig. 1-15 (a)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因為不利於在 ETL 層中傳輸而被阻擋在此介面，因此再結合發生在 HTL 與 ETL 的介面或靠近介面的地方，而遠離了會造成發光淬息的電極附近。此創舉大幅降低 OEL 的驅動電壓到小於 10 伏特，使外部量子效率達到約 1%，也為 OEL 的商業化帶來曙光。在

此之後，日本九州大學 Saito 教授實驗室發現另一種雙層組合，主要由電洞傳輸層發光^[21]，如 Fig. 1-15 (b)所示，電子電洞在靠近 HTL 與 ETL 介面的地方結合，而在 HTL 層發光。

隨後 Saito^[22,23]又提出三層的結構，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，HTL 與 ETL 之間夾著發光層，元件構造如 Fig. 1-16 (a)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^[24]。爾後，Kido 再修改這個結構，提出幽禁式(confinement)的結構，如 Fig. 1-16 (b)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，將可得到混和的光色^[25]。

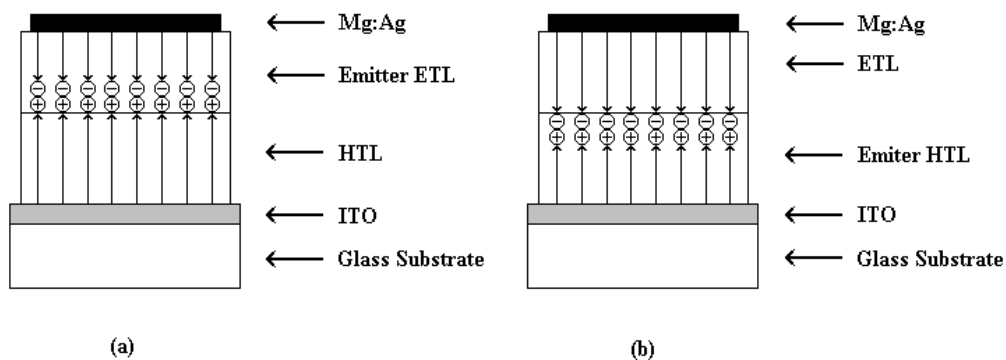


Fig.1-15 Structures of double-layer-type OLED device

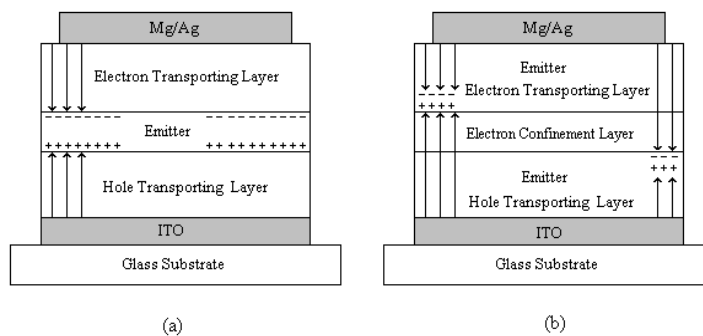


Fig. 1-16 Structures of triple-layer-type OLED device

1.1.2.5 高分子發光二極體材料簡介

自 1990 年來已有許多不同的材料被應用在 PLED 上。為了達到全彩的顯示功能，顯示器需要有紅、綠、藍三種光色來混和，PLED 的發光材料可經由結構的修飾，以改變材料本身 HOMO 與 LUMO 之間的能隙，而發出不同波長的光，這種可藉由修飾局部結構來達到調整發光光色的特性是有機電激發光材料的一項優點。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 (Fig. 1-17) [10,26-34]。Thiophene 系列的光色範圍比 PPV 更寬，可由紅光到藍光 (Fig. 1-18) [35-41]。其他發藍光的材料列於 Fig. 1-19 [42-45] 中。

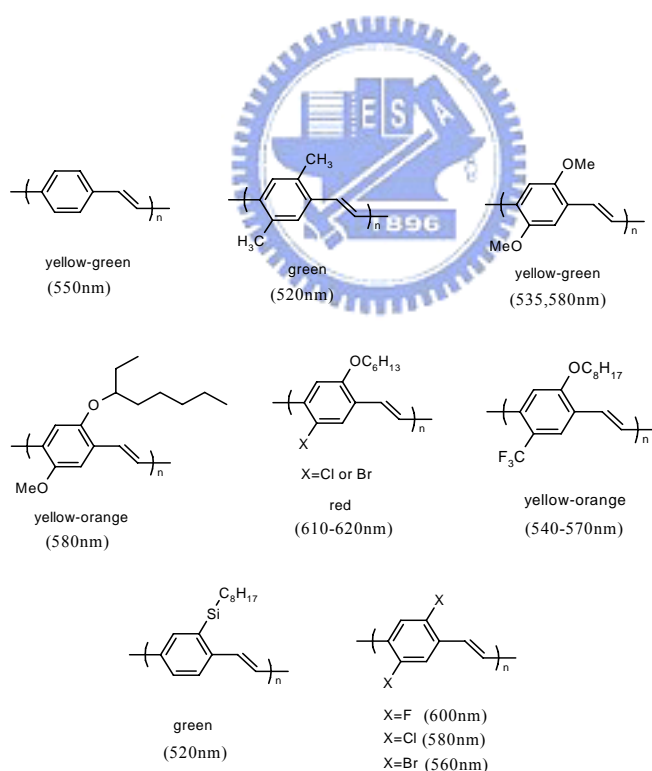


Fig. 1-17 PPV derivatives and their emission color range

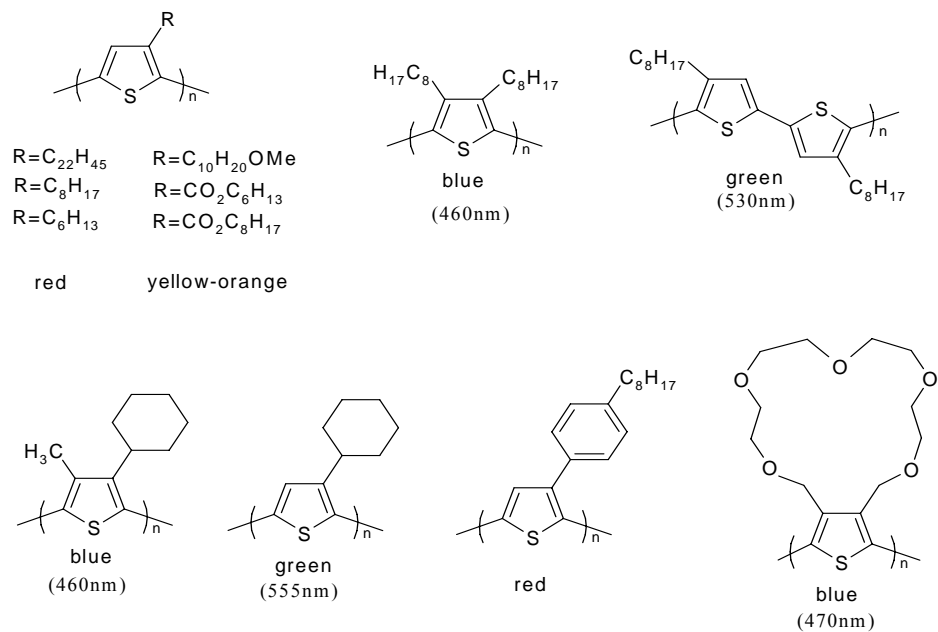


Fig. 1-18 Poly(alkylthiophene) derivatives and their emission color range

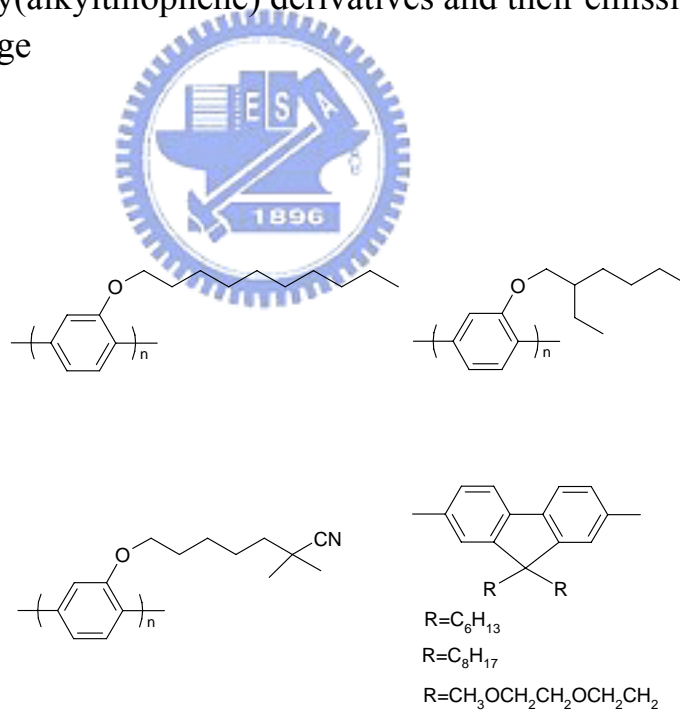


Fig. 1-19 Examples of blue-emitting materials

1.2 文獻回顧

1.2.1 常用於 PLED 的電洞傳輸層

高分子發光二極體元件多為 ITO/HTL/polymer/Cathode 的單層結構，其中最常被用來當作電洞傳輸層的材料即為 [Poly(3,4-ethylene dioxithiophene): poly(4-styrenesulphonate), (PEDOT:PSS)]^{[46][47]}，其結構如 Fig.1-20 所示，具有很好的導電度及熱穩定性，且由於溶劑為水，因此不會與有機發光層發生再溶解的問題，藉由加入此層有效幫助電洞注入，使元件性質得以提升。

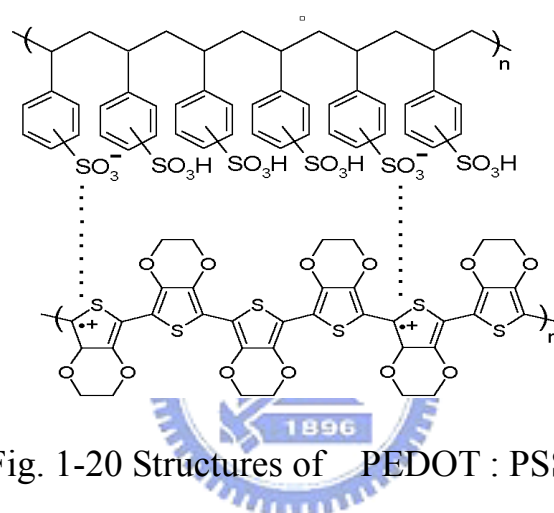


Fig. 1-20 Structures of PEDOT : PSS

但在一般電激發光元件製程中，氧氣及水氣絕對是降低元件表現的要素之一^[48]，因此元件製造過程中最好能避免使用水溶液。另一方面研究指出 PEDOT 的 HOMO 能階為 -5.2 eV^[49]，與 ITO 陽極的 -4.8 eV 之間仍有一段差距，降低電洞注入的效果。

1.2.2 含硫、氮共軛高分子材料的發展

聚苯胺 (Polyaniline, PANi) (Fig.1-21a) 為發展已久的雜原子共軛高分子，具有非常好的電學導電性^{[50][51]}，但對於一般常見的有機溶劑的溶解度不佳，利用性大為下降。近年來發現加入 CSA^{[52][53]} (camphor sulfonic acid) (Fig.1-21b) 之後，兩者形成錯合物而易於溶解在一般高

極性有機溶劑 (THF 及 DMF) 裡，進一步塗佈於 ITO 玻璃上，便形成電洞傳輸層，以 MEH-PPV 為發光層製成元件，效果較僅有 ITO 玻璃的元件之驅動電壓下降 50 % (由 8V 降為 4V)，量子效率提升 40 %。

聚苯硫(Poly(phenylene sulfide), PPS) (Fig.1-21c)亦屬於雜原子共軛高分子的一種，與 PANi 性質相反，具有良好的化學與熱學穩定性^[54]，但 PPS 為非導體，難以應用於光電產業。而 1998 年，Müllen 等人^[55]利用強酸縮合聚合法成功地合成出主鏈上含有等量苯硫與苯胺結構的聚苯硫胺(Poly(phenylene sulfide-phenyleneamine), PPSA)，結合 PANi 的導電性與 PSS 的熱穩定性，到目前為止已經有許多改善 PPSA 性質及增加其應用性的研究^[56-60]。PPSA 已經有多種官能基衍生物 (Fig.1-21d.1-22)，且已經被利用於有機發光元件中作為電洞傳輸層之用。

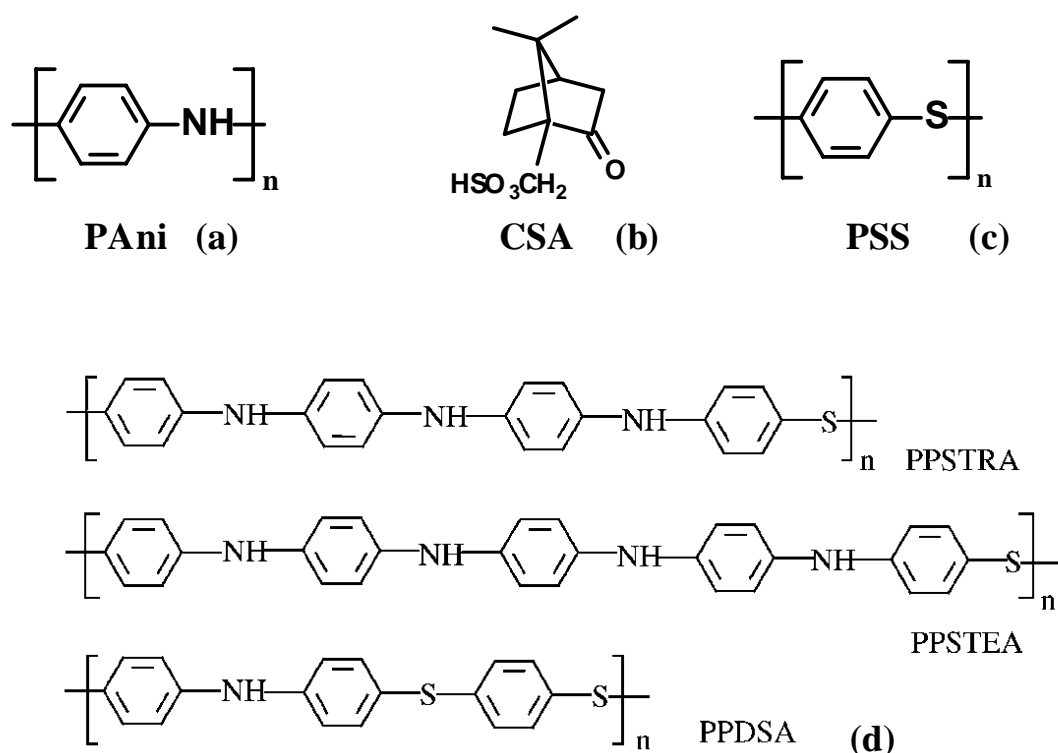


Fig. 1-21 Structures of PPSA derivatives

2002 年由 Wang 等人^[56]發表的結構(見 Fig1-22 P1-P8)，曾經以 Alq₃ 作為發光層，測量各高分子作為 HTL 的效果。P1-P8 分子量分佈為 5,500~97,800，玻璃轉換溫度(T_g)為 45~120 °C，HOMO 能階介於 -4.86 eV ~ -5.22 eV，驅動電壓為 4 ~ 8 V，最大亮度 3440 cd/m² (20V)，最大效率 0.47 cd/A，效果並不突出。

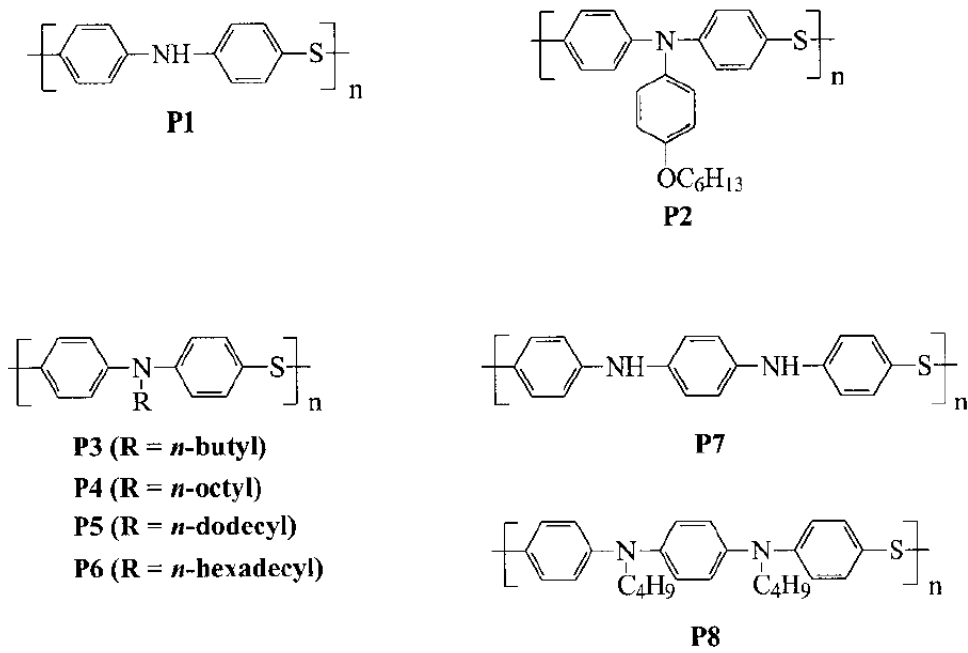


Fig. 1-22 Structures of PPSA derivatives P1 ~ P8^[56]

1.2.3 與 ITO 鍵結之電洞傳輸層

由 T. J. Marks 等人^[61-64]所發表的 TPD-Si₂ (結構如 Fig. 1-23) 在多層 PLED 元件裡同時扮演電洞傳輸層與電子阻擋層的角色，其最大的特點為末端的官能基在玻璃表面容易與 ITO 產生鍵結，透過 TPD-Si₂ 分子傳導電洞，以 Alq 為綠光發光層，元件亮度較僅有 ITO 層的元件高出一百倍(最大亮度達到 17000 cd/m²)，外部量子效率也提升六倍之多(最大外部量子效率為 1.7 %)，為目前相當熱門的研究方向之一。但此類分子由於末端具有不穩定的矽原子，在空氣中極易受到氧氣及水氣影響，其與 ITO 鍵結的能力將大幅減弱。

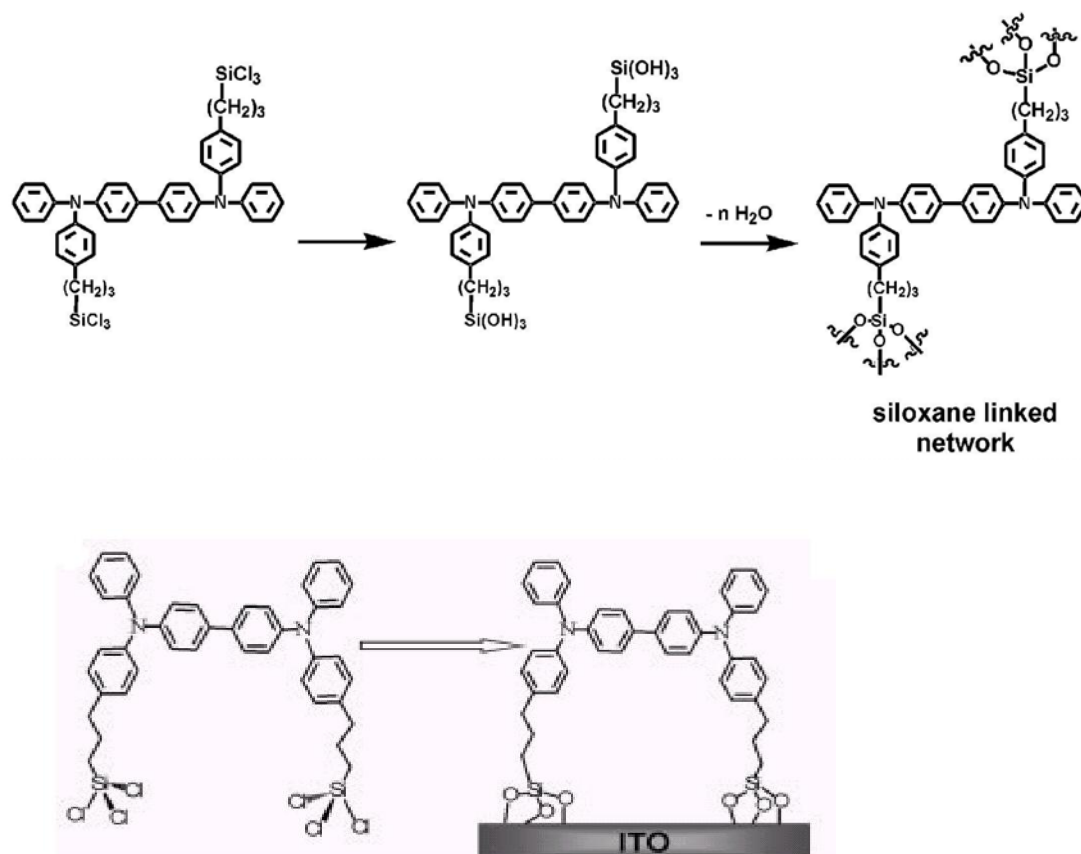


Fig. 1-23 Structures of the TPD-Si₂ precursor and crosslinked TPD-Si₂

1.3 苯硫胺聚合物於 PLED 之應用

1.3.1 OLED 製程中真空蒸鍍與旋轉塗佈之比較

如章節 1.1 所提，有機發光二極體依材料的不同可分為 PLED 及 OLED 兩大系統。兩者最大的差別之一在於製程上物質沉積的方式。小分子是以真空蒸鍍的方式沉積；高分子則是旋轉塗佈。以下即對此兩方法做進一步比較：

I. 真空蒸鍍

此法僅適用於分子量小於 300 g/mol 的小分子。這類的小分子在蒸鍍前會先經由管柱層析及昇華的方式使純度提升至 > 99.99%，因此元件的性質及壽命皆有良好的表現。此外，使用蒸鍍的方法，可以容易製得多層元件，且每一層膜的厚度容易掌握。以上這些在 OLED 的製程上都是極大的優勢。然而，真空蒸鍍的缺點在於製作成本較高，且較無法大面積化，此外，有些蒸鍍後的小分子會隨著時間而產生結晶的現象，這對元件的表現來說會造成嚴重的影響。因此，為了避免結晶的問題，在分子結構的設計上，會使分子具有較高的玻璃轉換溫度(glass transition temperatures, T_g)，以降低或避免結晶的產生。

II. 旋轉塗佈

對於寡聚物或高分子，普遍使用旋轉塗佈的方式沉積。相較於蒸鍍，其製程的成本較低，且較易大面積化。至於多層元件的製作，則需靠引入“curable”的官能基使沉積層產生交聯(crosslink)，或是利用不同層的溶解度不同來避免層與層間的再溶解(re-dissolution)的狀況產生。此外，高分子由於純化上的問題，無法達到高純度(99.99%)，是影響元件的關鍵之一。

1.3.2 苯硫胺聚合物於 PLED 之優勢

以強酸聚合苯硫胺單體(PSA)，可以得到分子量數萬的聚苯硫胺高分子^{[55][56]}，由於其苯硫與苯胺官能基的特性，使苯硫胺聚合物擁有高 T_g 點及高 T_d 點的熱穩定性，且同時有良好的電荷傳輸性質及化學加工性。經過循環伏安計量儀的量測得到此種含有苯硫胺的高分子 HOMO 大約落在 $-4.7\text{ eV} \sim -5.2\text{ eV}$ 之間，有助於幫助 ITO 陽極傳輸電洞。另一方面，在 PLED 元件製程過程中，由於此類聚合物對甲苯幾乎完全不溶，不會發生層與層間的再溶解現象，而可用旋轉塗佈的方式沉積，減少製程成本。

PAni 可以利用 CSA 之類的摻雜物增加導電度及對一般有機溶劑的溶解度，此類聚苯硫胺高分子衍生物同樣可以藉由摻雜少量的 CSA 達到提高薄膜導電度的效果。



1.4 研究動機與分子設計

1.4.1 研究動機

高分子電激發光元件(PLED)自從 1990 年開始發展以來，多層元件的每一層結構都吸引了廣大的研究注意。而以 PEDOT:PSS 水溶液作為電洞傳輸層，則早已被廣泛地使用超過十餘年的時間。

近年來的研究發現聚苯硫胺(PPSA)^[55]系列高分子衍生物，具有成功結合聚苯硫與聚苯胺兩者各自的優點，能夠應用於高分子電激發光元件中作為電洞傳輸層之用。另一方面有關 TPD-Si₂^{[61][62]}的研究指出，連接在矽(Si)原子上的氯氧基(-OCl)或羥基(-OH)，其末端氯或氫原子在與 ITO 層接觸時容易脫去，使矽原子上的氧原子與 ITO 之間產生鍵結作用，進而幫助 ITO 陽極有效地傳導電洞，將元件的效率可較 PEDOT:PSS 元件提升數十倍之多。但 TPD-Si₂ 末端含有易脫去的官能基，雖與 ITO 鍵結能力強，但也由於反應性太強而容易在空氣中受到氧氣與水氣的影響，因此在本實驗中的分子設計改為末端保留磷-羥基(P-OH)，一方面較原本的矽-羥基穩定，另一方面合成過程也較為簡易。

本研究以聚苯硫胺(PPSA)為基礎，利用摻雜小分子的方式增加其導電度；另一方面於聚苯硫胺的氮原子上接出含有磷(P)及末端羥基(-OH)側鏈，利用氧原子與 ITO 之間產生鍵結作用，期能製備出高效率的電激發光元件。P1、P2 參考 Wang 等人^[56]所發表結構，另外加入少量 CSA 分子(結構如 Fig. 1-21b 所示)作為摻雜物，增加 P1 與 P2 高分子的導電度。P3、P4 為在 M1 單體的氮原子上接上側鏈，經過聚合反應之後改變末端官能基為磷-羥基(P-OH)結構。在 P3 中設計成內含有三苯基胺結構的高分子，加強幫助電洞注入效果。

1.4.2 聚苯硫胺衍生物分子設計

