

## 第四章 結論

本實驗利用強酸誘導縮和聚合方法合成出 P1~P4 四種不同的聚苯硫胺高分子衍生物，其中 P1 與 P2 為已發表的聚苯硫胺結構，P3 與 P4 為本實驗室新合成出之結構，引入常見的三苯基胺結構與磷-羥基末端基結構，作為應用於高分子發光元件中的電洞傳輸層材料。

1. 由 GPC 測量得到 P1~P4 的分子量，最高分子量為 P1， $M_w$  約為 17 萬，而 P2 則由於親核芳香基集團上的電子雲密度不夠，降低攻擊帶正電荷之硫原子機會的原因，分子量僅 1 萬。P3 與 P4 分子由於在氮原子上引入側鏈，立體阻礙效應過大影響聚合效果，分子量約 2 萬~8 萬。
2. 於熱分析實驗中，由 TGA 發現 P1-P4 高分子的熱裂解溫度大約在 240~400°C 之間，由於 P1 結構較為剛硬， $T_g$  和  $T_d$  點為四者中最高，而 P2 由於分子量不大，導致熱性質也不夠穩定，P3 與 P4 分子由於引入側鏈，末端為長碳鏈，此高分子側鏈於高溫時擾動性大增，使分子的  $T_g$  和  $T_d$  值下降許多。玻璃轉換溫度( $T_g$ )則介於 83~140°C 之間，而引入側鏈之後由於具有長碳鏈結構，因此造成  $T_g$  點下降。
3. 於電化學實驗測量 CV 和光學實驗測量 UV-Vis 光譜儀之後可以計算 P1-P4 的 HOMO 與 LUMO 能階，由於 UV 吸收波峰都在紫外光的範圍，導致能帶都大於 3.3 eV，使 LUMO 能階在 -0.92 eV ~ -1.66 eV，因此能有效地將電子阻擋在發光層與電洞傳輸層之間。另一方面 HOMO 能階介於 -4.82 eV ~ -5.07 eV，都比 PEDOT 的 -5.2 eV 更接近 ITO 陽極能階(-4.7 eV)。
4. P2 分子為在 P1 分子的苯胺分子對位上再加上一個苯胺分子，比 P1 分子的 HOMO 能階更加接近 ITO 陽極的 HOMO 能階，但由於自身的導電度不佳，進而影響電洞注入的效果。實驗結果發現在

摻雜 CSA 之後，元件的電流密度大增(由  $300 \text{ mA/cm}^2$  提升為  $1450 \text{ mA/cm}^2$ )，驅動電壓下降(11 V 降為 7 V)，使整體的亮度與效率都大幅改善。(亮度由  $635 \text{ cd/m}^2$  提升為  $1554 \text{ cd/m}^2$ ，效率由  $0.12 \text{ cd/A}$  提升為  $0.17 \text{ cd/A}$ )。P2 分子由於導電度不佳，即使加入 CSA 摻雜物以後，薄膜的導電度依然偏低，導致元件效果不佳。

5. P4 分子為在 P1 分子的氮原子導入長碳鏈側鏈，末端並具有幫助電洞注入的磷-羥基結構，P3 分子比 P4 分子多一個苯環，與氮原子形成分子內的三苯基胺結構幫助電洞傳輸，但由於三苯基胺的立體阻礙過大而造成 P3 分子無法與 CSA 形成幫助導電的錯合物，導致摻雜 CSA 的元件反而電流密度較低，元件也由於導電度不佳的關係而未能達到預期的效果。
6. P4 元件由於分子能與 CSA 結合成為錯合物，使得添加 CSA 的元件較原本的 P4 元件驅動電壓減少 13V(由 22V 降為 9 V)，電流密度也大幅提升，為摻雜 CSA 之後效果最顯著的元件結構。
7. 在紅光與藍光材料系列的元件表現上，以 P1 與 P4 作為 HTL 的元件有最佳的表現，而使用低溫去除溶劑使 CSA 與高分子能夠形成效率更高的薄膜。
8. 加入 PEDOT 層做為電洞傳輸層之後，元件的效果有大幅度提昇，綠光 P4pg 元件中，亮度為 PEDOT 元件的 1.5 倍，效率提升為  $0.63 \text{ cd/A}$ 。藍光 P4pb 元件中，效率達到  $0.95 \text{ cd/A}$ 。
9. 摻雜 CSA 的 P1c 高分子薄膜之導電度(  $3.60 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ )約為 PEDOT 薄膜(  $5.23 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ )的 70%。最有效幫助電洞注入的元件為 P4 分子，而非導電度最佳的 P1 分子，說明了在 P4 分子末端的磷-羥基具有幫助 ITO 陽極注入電洞的效用。