

# 第一章 緒論

## 1.1 有機電激發光簡介

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 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，但發光強度不高<sup>[1]</sup>。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)<sup>[2]</sup>，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。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<sup>[3]</sup> (如 Figure 1-1 所示)，以氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO) 及鎂銀合金 (Mg-Ag alloy) 分別當作陽極與陰極，芳香烷胺類 (Aromatic diamine) 做為電洞傳輸層 (Hole transport layer)，Tris (8-hydroxy quinoline) Aluminum (III) (Alq<sub>3</sub>) 作為發光層 (Emission layer)，發表了第一個高亮度的有機薄膜發光元件，此元件具有 1 % 的外部量子效率 (external quantum efficiency) 及 1000 cd/m<sup>2</sup> 的亮度 (低於 10 V)，從此開啟 OEL 的研究。

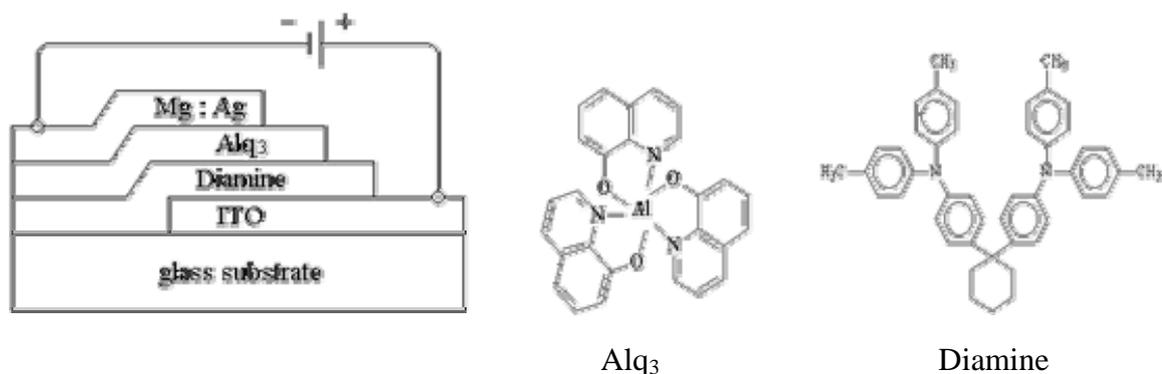


Figure 1-1. Device of ITO/Diamine/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag

高分子發光二極體（polymer light-emitting diode，PLED）之研究，最先是由英國劍橋大學 Calvendish 實驗室 Burroughes 等人於 1990 年所發表<sup>[4]</sup>，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共軛聚合物，並鍍上鋁金屬作為陰極，製作出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。

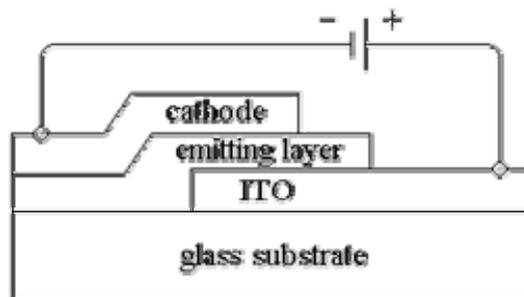
對於近年來發展十分迅速的平面顯示器產業而言，OEL 顯示器具有低驅動電壓、自發光、高亮度、高應答速度、廣視角、低耗電量及製程簡易等優點，因此極有潛力成為下一代的平面顯示器。

## 1.2 共軛高分子的電激發光

### 1.2.1 發光原理



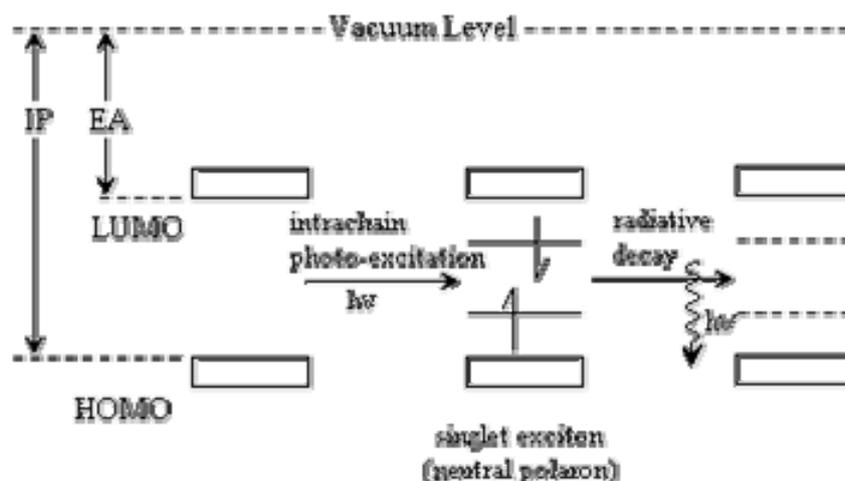
一般單層的 PLED 發光元件如 Figure 1-2 所示，其陽極為具有較高工作函數 (work function) 的氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO)，後以塗佈的方式將發光層成膜於陽極透明基材上，再熱蒸鍍上低工作函數的金屬如鋁、鈣等當作陰極，完成所謂的三明治結構。當外加正向偏壓後，在電場存在下電洞與電子分別從陽、陰極注入，電子由陰極注入發光層的最低未填滿分子軌域 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 中，形成負的 polaron；電洞則由陽極注入發光層的最高填滿分子軌域 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 中，形成正的 polaron，正負 polarons 在發光層相遇結合而形成高能態的激子 (Exciton)。當激子由激發狀態衰退回基態時，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。



**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)



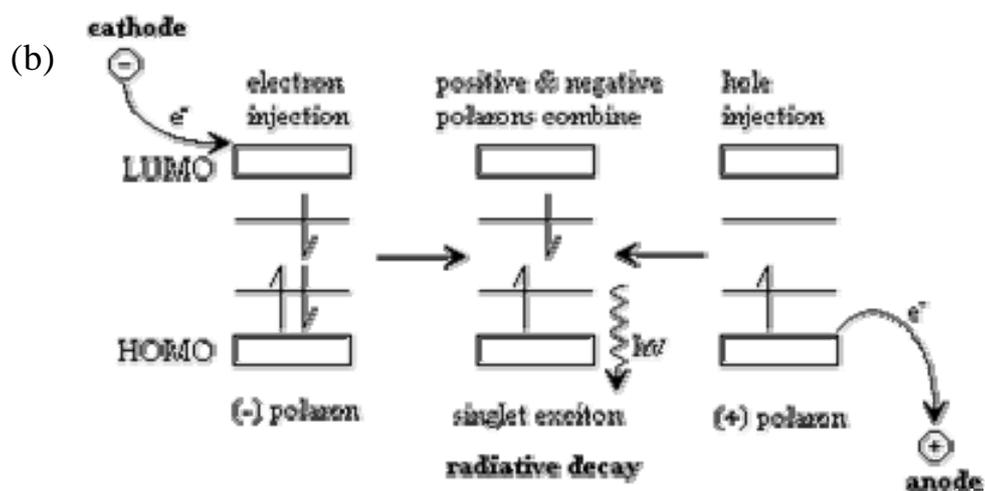
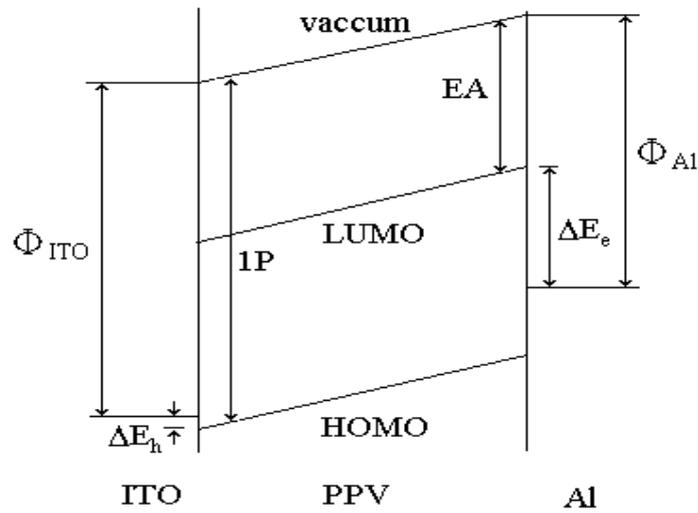


Figure 1-3. Band diagram of (a) PL and (b) EL processes

Figure 1-4 是典型單層 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。 $\Phi_{ITO}$  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 (Quantum yield)，常使用金屬的工作函數見 Table 1<sup>[5]</sup>。



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



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

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

### 1.2.2 雙層以上結構之 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，而減少量子產率。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<sup>[3]</sup>，如 Figure 1-5 (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 Alq<sub>3</sub> (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<sup>[6]</sup>，如 Figure 1-5 (b) 所示。

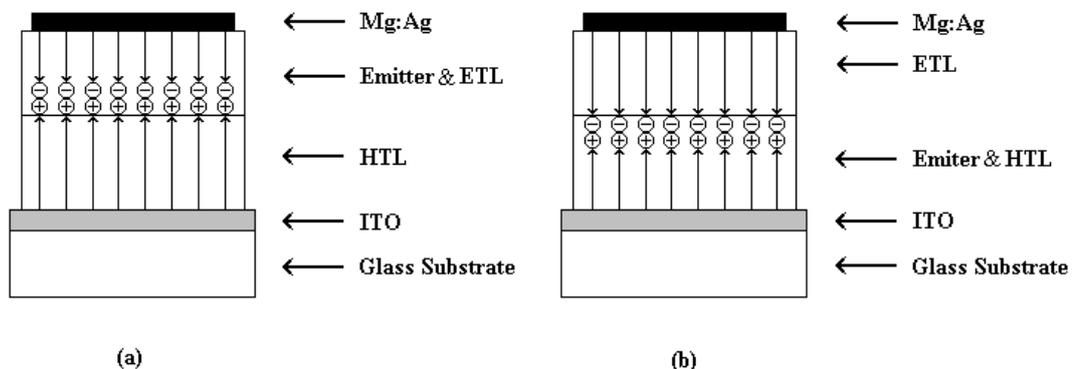
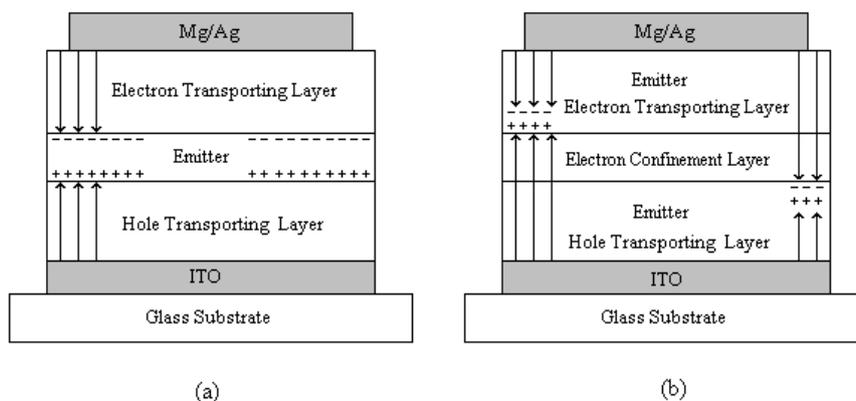


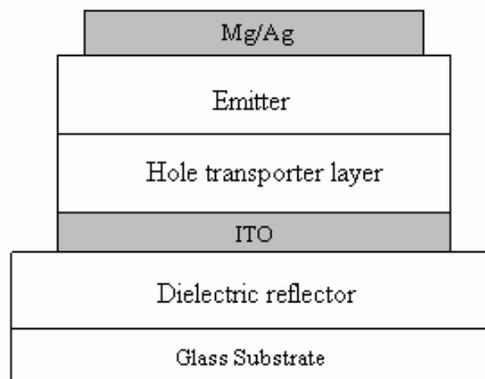
Figure 1-5. Structures of double-layer-type OEL devices

Saito<sup>[7][8]</sup>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/PPV/Mg，使用的發光材料為多晶形的（polycrystalline）Anthracene、Coronene 和 Perylene，元件構造如 Figure 1-6 (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<sup>[9]</sup>。Kido 進而修改這個結構，提出了幽禁式（confinement）的結構，如 Figure 1-6 (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，可得到混合的光色<sup>[10]</sup>。

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<sup>[11]</sup>。



**Figure 1-6. Structures of triple-layer-type OEL devices**



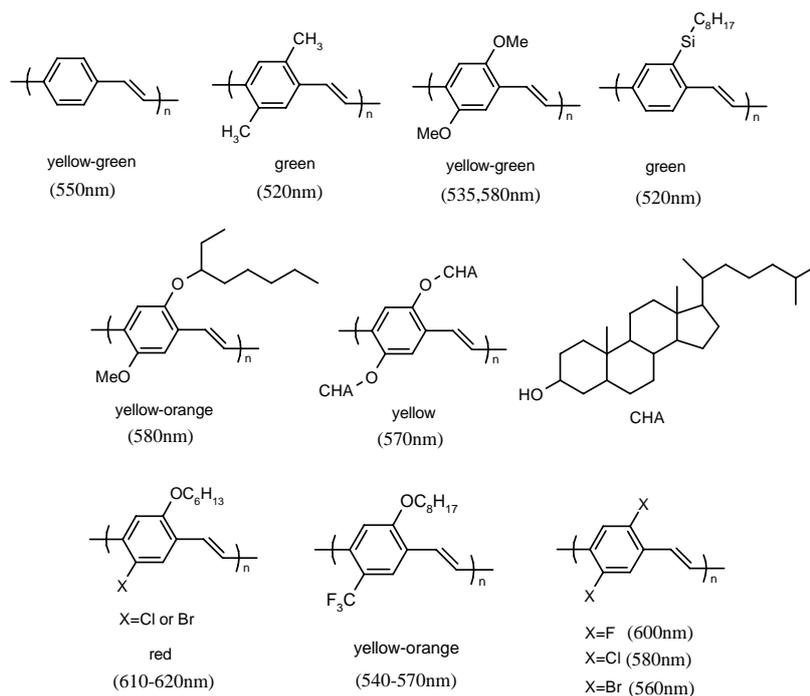
**Figure 1-7. Structures of double-layer-type OEL device with a dielectric reflector**

### 1.3 高分子發光二極體材料

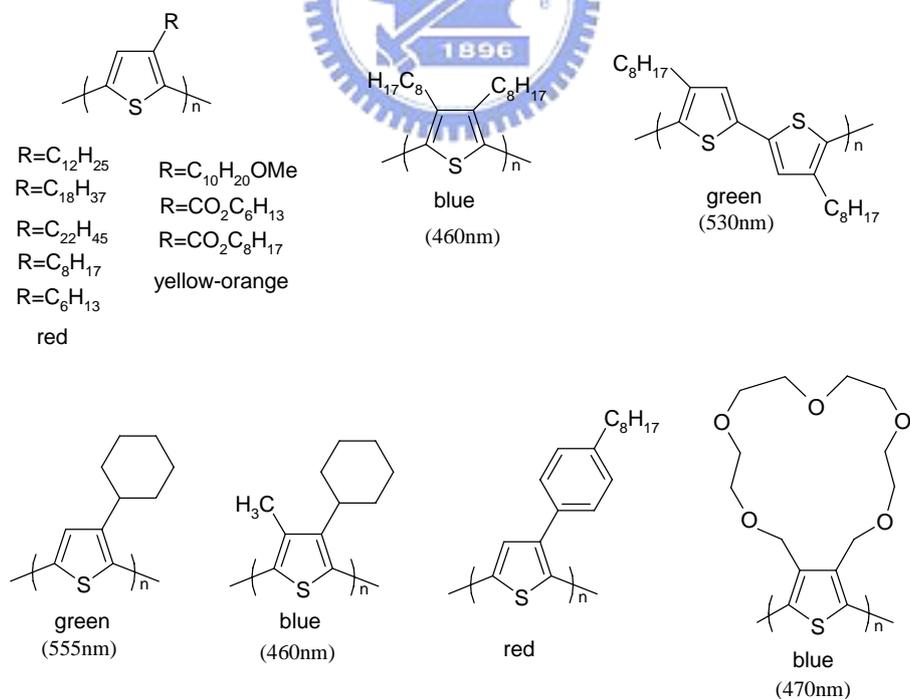
#### 1.3.1 簡介



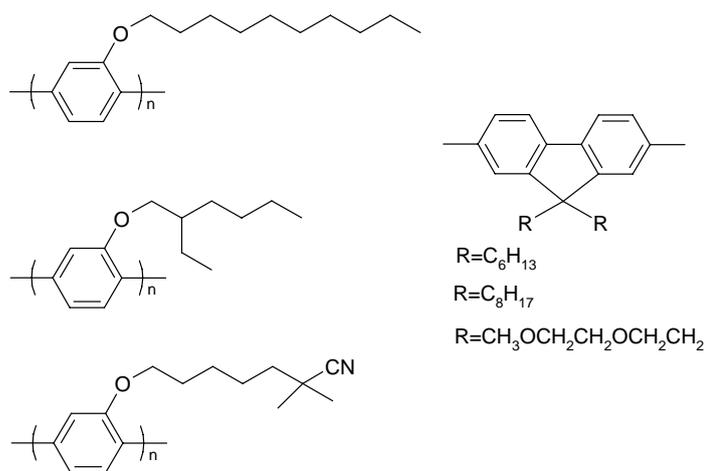
PLED 的優點就是可經由結構的修飾，改變 HOMO 與 LUMO 之間的能隙，發出不同波長的光。PPV 是第一個被應用在 LED 的高分子材料，隨後許多化學家針對 PPV 的結構進行修飾，發展出各種具不同取代基的 PPV 衍生物，其光色可由原來 PPV 的黃綠色變為紅色或綠色<sup>[12-19]</sup>（如 Figure 1-8）。另一種聚噻吩系列的光色範圍比 PPV 更寬，可由紅光到藍光<sup>[20-26]</sup>，（見 Figure 1-9）。其他發藍光的材料列於 Figure 1-10 中<sup>[27-30]</sup>。其它為了改變材料的發光波長及發光效率，各種的共聚合物亦被合成出來<sup>[31-36]</sup>，如 Figure 1-11 所示。



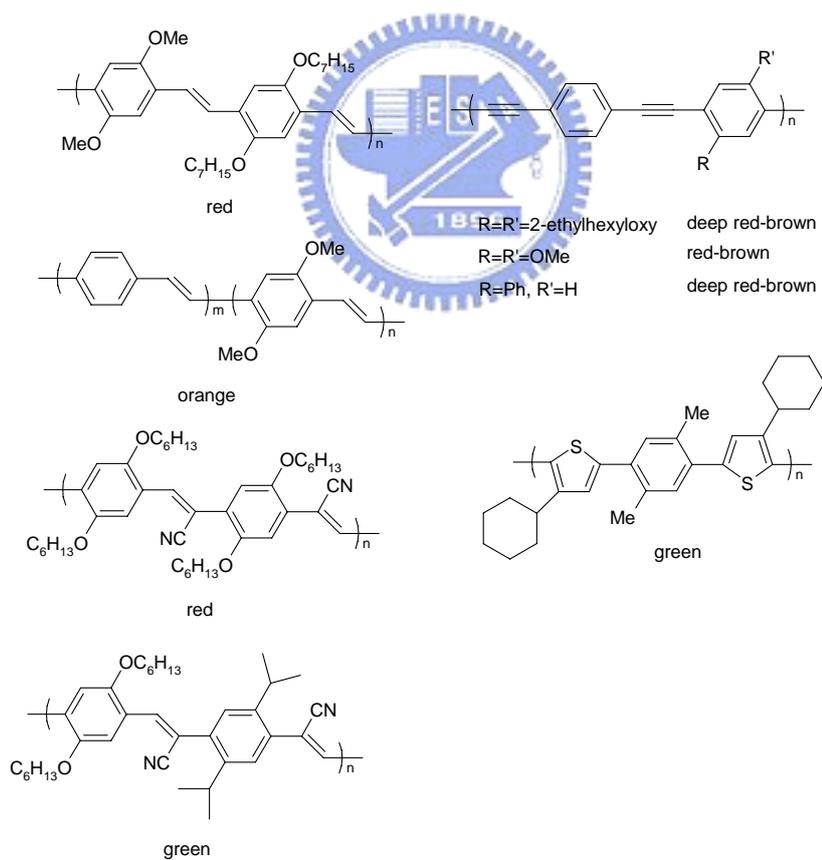
**Figure 1-8. PPV derivatives and their emission color**



**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**

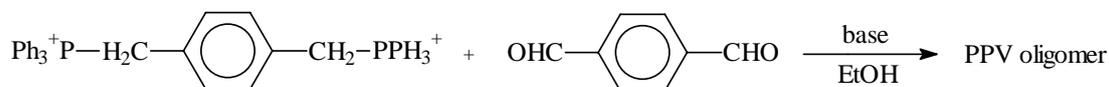
### 1.3.2 PPV 系列聚合物之合成

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。由於其結構具有不溶性 (Insoluble)、難處理 (Intractable) 和難熔性 (Infusible) 等特點，因此直接由單體聚合出的 PPV 在製備元件上有很大的困難，無法利用傳統高分子旋轉塗佈方式製作元件所須之薄膜。為解決這種加工上的困難，一般合成的方法可分為下列兩種：



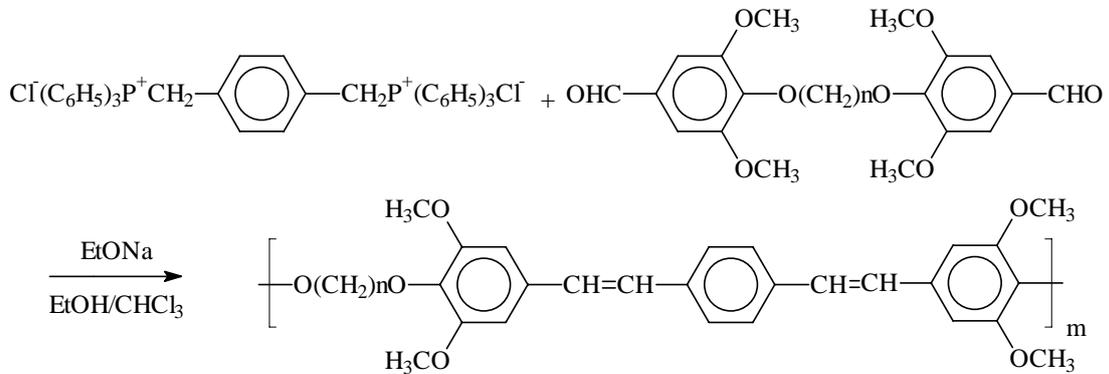
(1) 直接聚合法：

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

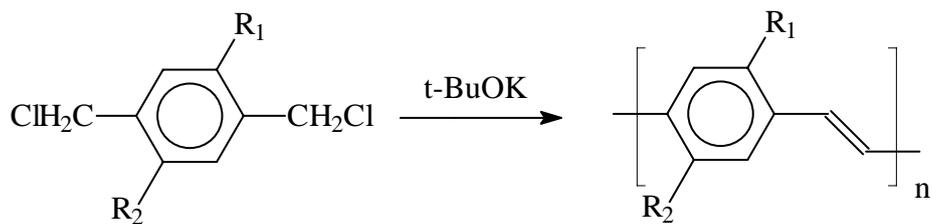


1993 年 Karasz 等人以此法合成對位苯基乙烯共軛鏈節與醚基非共軛鏈結交錯之共聚合體<sup>[38]</sup>，此法所得高分子中之乙烯基具有順式及反式結構，因此需經異構化才可得全反式之高分子。其合成方法如

下所示：



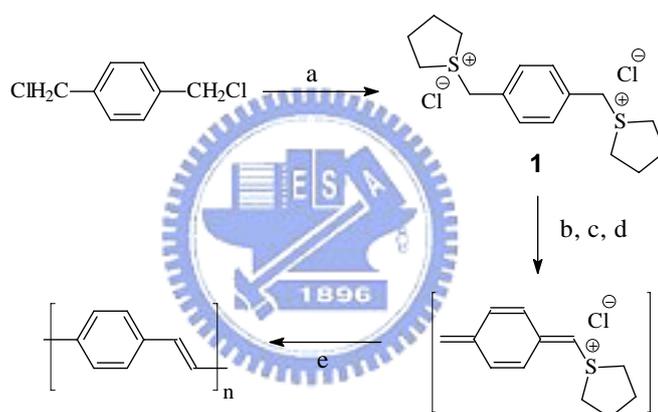
1966 年，Gilch 及 Wheelwright 等人將  $\alpha, \alpha'$ -dichloro p-xylene 以 t-BuOK 直接進行反應<sup>[39]</sup>，所得之產物之平均聚合度為 4。1991 年，Wudl 等人首先以此法合成雙邊烷氧基團取代之 MEH-PPV<sup>[40]</sup>，此類聚合物可溶於一般溶劑。合成方法如下圖所示：



$R_1, R_2 = \text{H, Alkyl or Alkoxy}$

## (2) 前驅物法 (precursor approach)

前驅物法是將單體製成可溶性的前驅物高分子 (Precursor polymer)，而後旋轉塗佈於基材上形成薄膜，再進行熱脫去反應而形成所需的共軛高分子材料。此法於 1963 年由 Wessling 和 Zimmerman 所發表的 SPR (Sulfonium precursor route) 方法<sup>[41]</sup>，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：

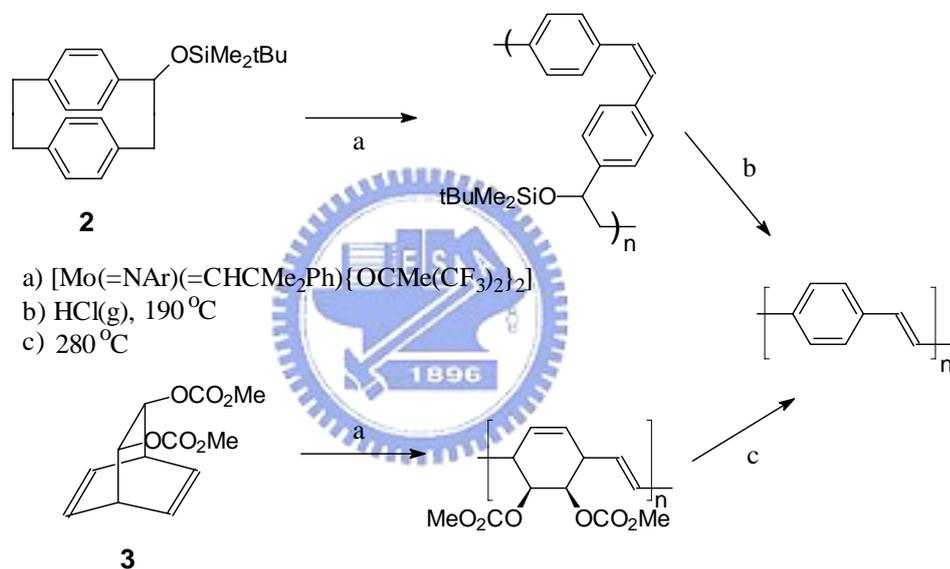


- a) tetrahydrothiophene, MeOH, 65°C
- b) NaOH, MeOH/H<sub>2</sub>O or Bu<sub>4</sub>NOH, NaOH, 0°C
- c) neutralization(HCl)
- d) dialysis(water)
- e) 180 - 300°C, vacuum, 12 Hr

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<sup>[42]</sup>，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<sup>[43]</sup>。

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<sup>[44]</sup>, 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:



### 1.3.3 樹枝狀化合物

樹枝狀化合物 (Dendrimer) 合成的第一個例子是 Vogl 在 1978 年所發表<sup>[45]</sup>, 當時將重複合成步驟命名為 "Cascade Synthesis", 產物為 "Cascade Molecules", 如 Figure 1-12 所示。直到 1985 年, Tomalia 的 poly amido amide (PAMAM) dendrimers<sup>[46]</sup>, 如 Figure 1-13 所示, 和 Newkome 的 "Arborol"<sup>[47]</sup> 發表, dendrimers 才廣泛的被重視。此時合

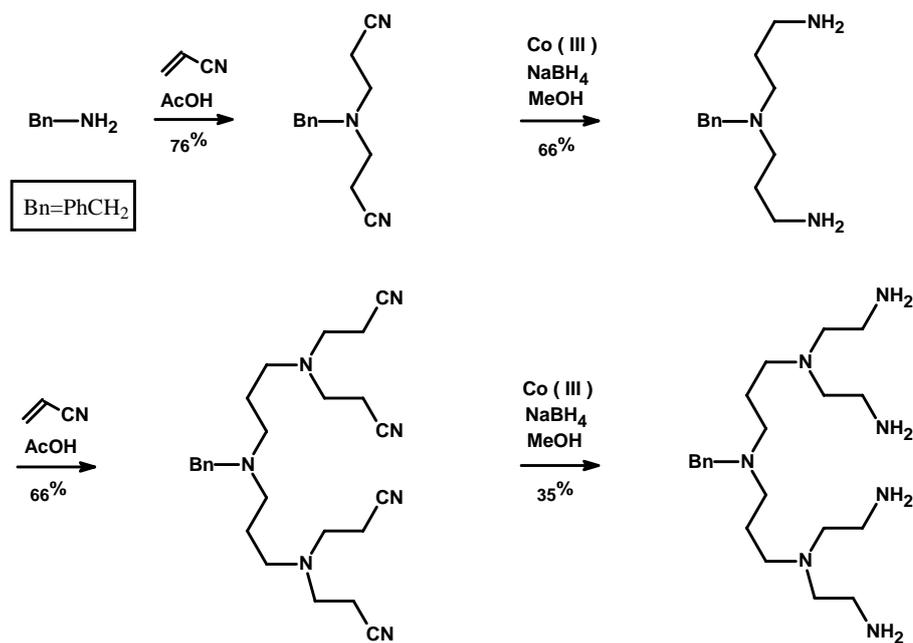


Figure 1-12. Vogtle's "Cascade Molecules"

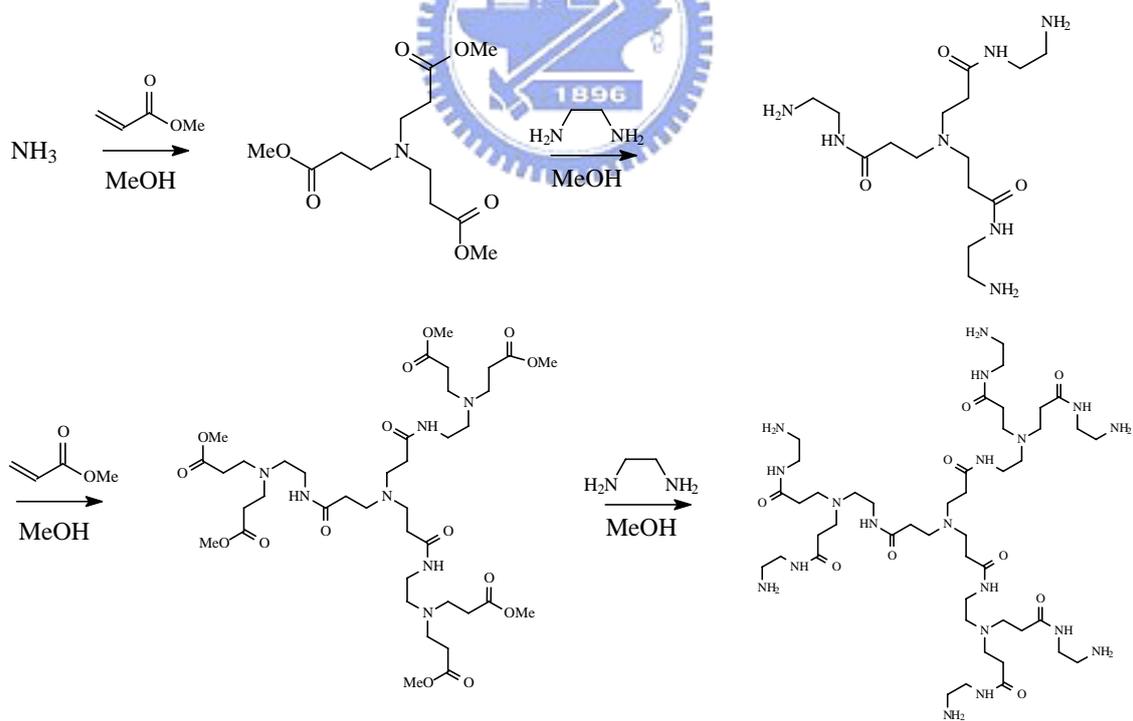


Figure 1-13. Tomalia's poly amido amide (PAMAM) Dendrimers

成 dendrimers 之方式都是由內向外延伸合成之方式，稱為”發散” (divergent)。到了 1990 年，Fréchet<sup>[48]</sup>發表了由外向內的方式，稱之為”收斂” (convergent)，合成了芳香族聚醚型 dendrimers，如 Figure 1-14 所示。

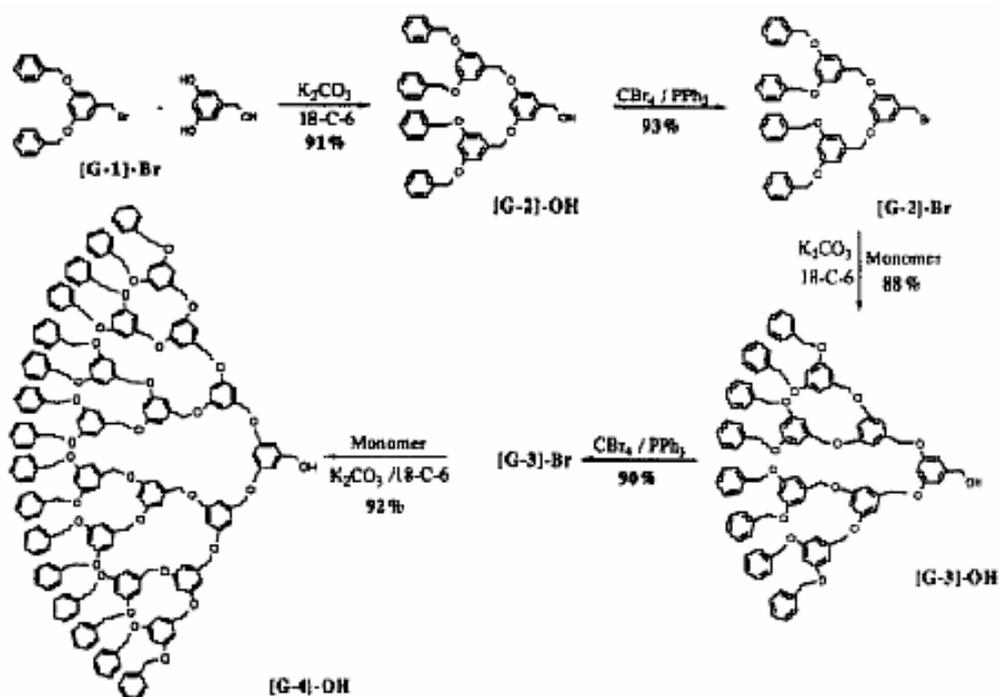


Figure 1-14. Fréchet's Dendrimers

兩種合成方式相較之下，收斂法具有以下優點：

1. 分子量增加快速。
2. 純化容易。
3. 減少不必要的核心 (core) 單體浪費。

故後來 dendrimers 合成方式多採用收斂合成法。

Dendrimers 與線性類似物 (linear analogues) 的性質相較之下，dendrimers 具有以下優點<sup>[49]</sup>：

1. 低黏度
2. 高溶解度
3. 許多末端官能基
4. 高反應性
5. 可依使用目的不同而設計成不同分子

這也是許多學者及業界競相投入研究的原因。

Dendrimers 雖具有許多優點，但其結構因世代增加而趨於複雜，一般而言 dendrimers 組成部分包含了：核心部分、重複單位以及末端官能基三部分。要得到理想而完美的結構，就必須控制每一步合成過程。因此所採取的合成方法，必須擁有極高的選擇性及產率，方能有效的逐步延伸其世代，而不至於形成結構上的缺陷。

## 1.4 研究動機

近年來本實驗室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<sup>[50]</sup>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。但由於形成薄膜 (film) 時，堆疊效應 (aggregation) 之產生，促使 excimers 之生成而降低發光效率，故想減低薄膜態時之 aggregation 情形，以提升效率。

另一方面，文獻上報導將樹枝狀側鏈導入共軛高分子骨幹，如 Mullen<sup>[51]</sup>實驗室成功的將樹枝狀 (dendritic) 側鏈嵌入 poly(*p*-phenylene vinylene)，提升了主鏈發光性質，使其具有更佳之效率。

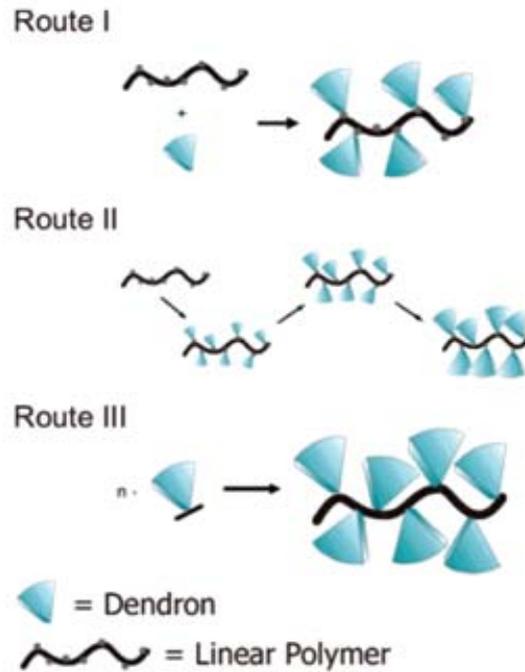
樹枝狀側鏈之主要優點為：

1. 可以有效的區隔相鄰聚合物鏈，減少堆疊效應 (aggregation) 之產生。
2. 可藉由控制世代 (generations) 不同，而影響 polymer 之型態 (morphology)。



在 2003 年，Yamamoto 實驗室探討 dendrimer 分子與金屬離子錯合情形，並用以提高發光效率<sup>[52-55]</sup>，而後並將 dendrimer 導入高分子探討其對於元件效率等各項性質之影響。

一般而言 Dendrimer 與線性高分子結合方式有以下三種<sup>[56]</sup>方式，如 Figure. 1-15 所示：



**Figure 1-15. Synthetic Routes to Dendronized Linear Materials**

1. 嫁接法 (graft-to): 將 dendrimer 合成後，接上高分子鏈。缺點為不易接上高世代 (high generation) 之 dendrimers。
2. 接植法 (graft-from): 先在高分子鏈上，接上低世代 dendrimers，再合成出高世代 dendrimers。此方式雖可合成出含高世代 dendrimers 的高分子鏈，但合成上較為不易，同時也伴隨產生結構上的缺陷。
3. 巨單體法 (macromonomer): 先合成出含有所須世代之 dendrimer 單體，再進行聚合反應。優點為可以確保 dendrimers 均有接上高分子鏈，結構上較為完美；缺點為聚合出之 polymer 分子量較小。

本次實驗中，為確保高分子鏈上均有接上 dendrimer，故選擇 macromonomer 之合成方式；而 dendrimer 部分，則採用收斂法合成，以提高單體純度。

本篇論文合成出三種不同層階的聚合物單體，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 等人在 1997 年首先合成<sup>[57]</sup>，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。本研究合成含不同層階 dendrimer 取代基團的 PPV，探討 dendrimer 導入取代基團對於其效率的影響及 EL 的性質量測。期望藉由線性高分子發光層結合樹枝狀結構之側鏈，保護高分子主鏈，而控制了空間上的排列，可防止共軛主鏈分子間產生的堆疊效應 (aggregation)，降低 excimers 之生成而提高發光效率。

