

第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技文明的日新月異，人類生活在高度資訊化的時代裡，也就越來越依賴資訊輸出以及輸入的顯示裝置，例如：手機、電腦、電視...等等。這些都是我們日常生活中不可或缺的產品。許多電子產品都需透過顯示器做為操作介面，所以消費者對於顯示器的要求也就愈來愈多樣化，如高畫質顯示、輕薄、小巧、便宜、省電、堅固耐用、不易破碎、可多元化應用、甚至可撓曲等特質。

目前TFT-LCD(thin-film transistor liquid-crystal display)為顯示器市場主流，但其實它的能量損耗極大，且LCD具有反應時間慢、視角範圍小、色彩對比低等等缺點。所以欲改善這些缺點，勢必引進其他新穎的技術。在現有之眾多嶄新的顯示技術中，就以有機發光二極體最具前瞻性。此一技術具有下列優越的使用特性：具備自發光、超薄特性、高亮度、高發光效率、高對比、微秒級反應時間、超廣視角($>160^\circ$)、低功率消耗、可使用溫度範圍大、可曲撓面板等特性。此技術可以改善LCD本身缺陷，且能大幅降低生產成本。因而成為平面顯示技術下一波最為看好，且具高成長潛力的主要技術。

有機發光二極體的研究主要分為兩部份，以小分子為主的稱為OLED (Organic Light-Emitting Diode)；而以共軛高分子為主則稱為PLED(Polymer Light-Emitting Diode)，兩者各有其優缺點。就小分子而言，易純化、易製備、易製作多層結構，但小分子導電性較差，因此需要使用較高的操作電壓，且部分具結晶性的小分子容易因為高操作電壓而產生結晶，加速元件衰敗。而共軛高分子具良好成膜性，高熱穩定性、可大面積化以及可曲撓特性等優點。元件所發之光色可透過化學方法改質高分子材料之結構與取代基之選擇來調整，可涵蓋整個可見光範圍。在有機薄膜的成膜方面，小分子的成膜方式主要以熱蒸鍍(Vacuum deposited)的方式形成薄膜，但對於部分熱穩定性較差之材料是相當不利的。而共軛高分子溶於液態，主要是以旋轉塗佈(spin coating)或浸塗法(dip coating)來製作高分子薄膜。近年來也有人利用噴墨式製程技術(Ink-Jet Printing; IJP)來製作。與小分子的成膜方式相較之下，高分子的成膜製程是較簡單、快速且成本較低。

過去發光二極體 (LED)產品大都侷限於無機半導體材料，而高分子電激發光的發展方面，最早是由Patridge 等人¹提出，在1982年以Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液塗佈的方式製作第一個高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等人發表的有機高分子電激發光元件²，他們是利用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，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，此研究也帶動了PLED的研究熱潮。接著1991年美國加州大學Heeger教授研究團隊在PPV中以烷氧基為側鏈(side chains)接於苯環，發展出溶解性佳的高分子材料MEH-PPV³，光色為橘紅色、量子效率可達1%。PLED發展至今以PPV與PF(polyfluorene)為主鏈兩大系列，可利用不同側鏈改變其光色及特性。

而利用共軛高分子作為發光材料的元件(PLED)，已被證明可發出偏極光⁴，此偏極化有機發光元件(Polarized PLED)具有潛在的能力可以取代目前TFT-LCD的背光源，其中TFT-LCD結構如圖1-1所示。當使用傳統CCFL為背光模組時，其光源通過偏極板時，會有大量的光被偏極板所吸收，導致光源外部穿透效率大約只有1%。而利用偏極化PLED作為背光源，其光源本身即具有偏極性，所以可省去下偏極板的使用，大幅提升光源的使用效率。此外，高分子發光材料具有多點特性，如具備自發光、高對比、微秒級反應時間、超廣視角(>160°)、低功率消耗、低溫且低成本製程、製程簡單、可使用輕薄的可撓性塑膠基板、並適用於大面積面板製作等優點，所以具有相當大的工業化潛力。此外，目前面板材料方面的成本如圖1-2所示，可明顯看出，除了彩色濾光片之外，背光模組與偏光板就佔了超過四分之一的成本，因此，若TFT-LCD面板能將背光模組以及下偏極片，利用偏極化PLED取代，勢必能大幅降低TFT-LCD面板的成本，其進而創造更大的利潤。

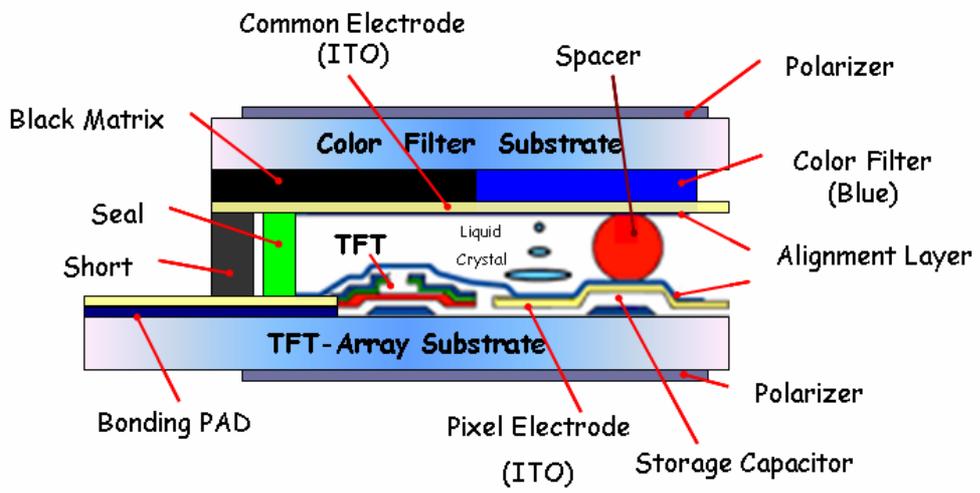
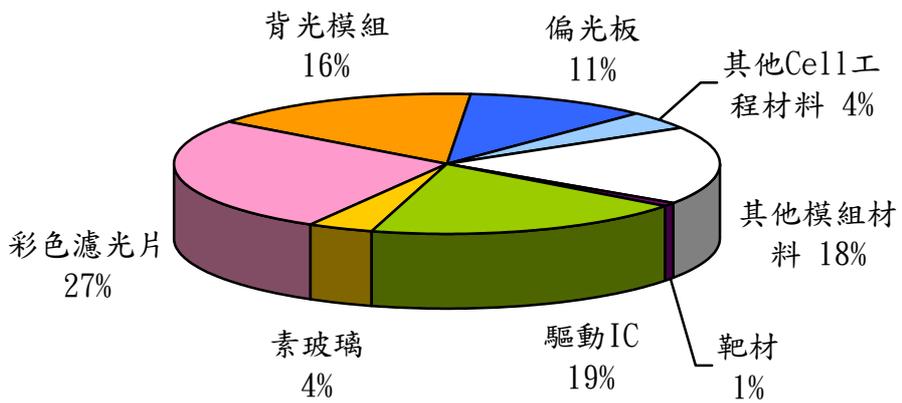


圖1-1 TFT-LCD結構

TFT LCD 產業成本結構



資料來源：ITIS

圖 1-2 TFT LCD 產業成本結構

1-2 有機發光二極體的發光原理及基本結構

常見的有機發光二極體的結構為一類似三明治之型態，如圖 1-3 所示，在正負極間夾有一層或是多層有機發光材料，其結構為 ITO/電洞傳遞層 (hole transporting layer, HTL) /發光層 (emitting layer, EML) 兼電子傳遞層/金屬組成。陽極金屬一般使用具有高功函數的 ITO，即 Indium Tin Oxide；陰極則利用低功函數的金屬，如：Al、Ca、Mg。欲增加發光二極體的效率，需要使電子之注入、傳導與電洞之注入，達到平衡，則可增加電子與電洞在發光層的結合效率。而高分子材料一般對於電洞的傳遞速率都較對電子的傳遞速率快，所以要提升效率必須在負極與發光層之間，引進電子傳遞層，以增加電子注入及傳導的效率。

而對有機發光二極體元件而言，當一順向偏壓加諸陽極和陰極之間時，電子與電洞由元件兩側電極注入發光層，且依材料本身的能隙 (energy gap) 以及異質界面之能障 (energy barrier)，來決定載子注入的難易程度。電洞和電子分別自陽極和陰極注入有機半導體，二種載子在有機薄膜中傳導，經再結合 (recombination) 所產生之激發態 (excitons) 返回穩定的基態時，其能量將以光子的型態釋放出來，而產生電激發光 (Electroluminescence, EL) 的現象，如圖 1-4 所示。

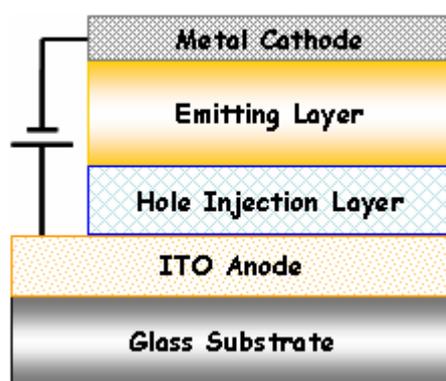


圖 1-3 有機發光二極體元件結構圖

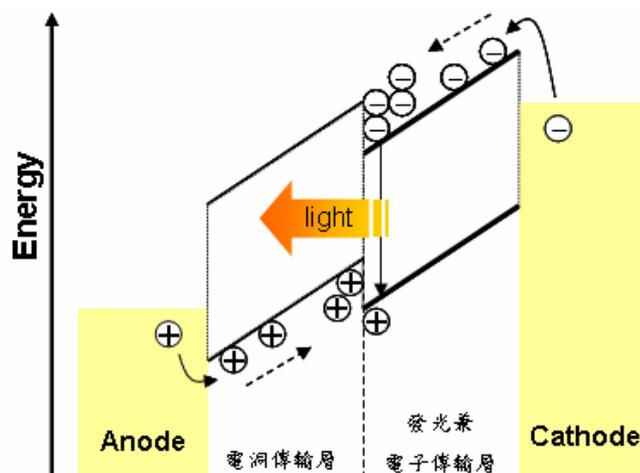
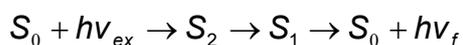


圖 1-4 有機電激發光示意圖

在有機化合物的光激發發光機制方面，具有螢光性的分子吸收入射光的能量後，其中的電子從基態 S_0 （通常為自旋單重態）躍遷至具有相同自旋多重態的激發態 S_2 ，即 $S_0 + hv_{ex} \rightarrow S_2$ 。處於激發態 S_2 的電子可以通過各種不同的途徑釋放其能量回到基態。比如電子可以從 S_2 經由非常快的（短於 10^{-12} 秒）內轉換過程無輻射躍遷至能量稍低並具有相同自旋多重度的激發態 S_1 ： $S_2 \rightarrow S_1$ ，緊接著從 S_1 以發光的方式釋放出能量回到基態 S_0 ： $S_1 \rightarrow S_0 + hv_f$ ，發出的光就是螢光 Fluorescence (10^{-8} 至 10^{-5} 秒)，其頻率為 ν_f 。由於激發態 S_1 的能量低於 S_2 ，故在這一過程中發出的螢光的頻率 ν_f 低於入射光的頻率 ν_{ex} 。通常電子從激發態 S_2 躍遷至 S_1 的內轉換過程非常的快，而且產生螢光的物質的分子可以通過所謂的振動鬆弛過程，很快地（約 10^{-11} 秒）經由碰撞達到熱平衡，這兩個效應使得絕大部分螢光源自於振動基態 S_1 。總結產生螢光的反應過程為：



電子也可以從激發態 S_1 經由系統間跨越過程無輻射躍遷至能量較低且具有不同自旋多重度的激發態 T_2 （通常為自旋三重態），再經由內轉換過程無輻射躍遷至激發態 T_1 ，然後以發光的方式釋放出能量而回到基態 S_0 。由於激發態 T_1 和基態 S_0 具有不同的自旋多重度，這一躍遷過程是被躍遷選擇規則禁止的，從而需要比釋放螢光長的多時間（從 10^{-4} 秒到數分鐘乃至數小時不等）來完成這個過程；而且與螢光過程不同，當停止入射

光後，物質中還有相當數量的電子繼續保持在 T_1 上並持續發光直到所有的電子回到基態。這種緩慢釋放的光被稱為磷光(Phosphorescence)。

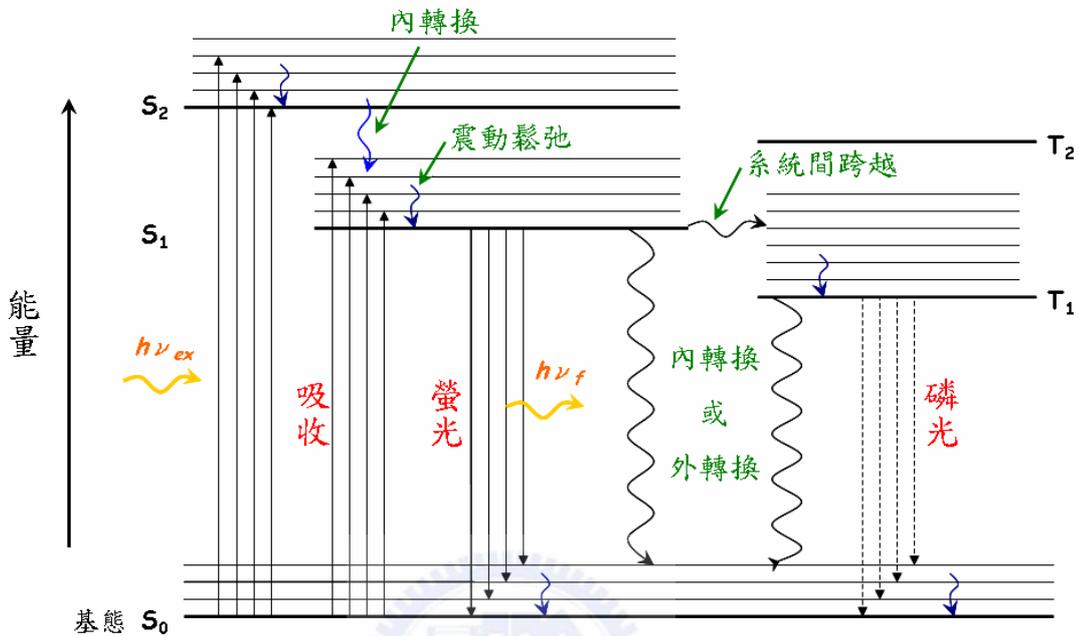


圖 1-5 吸收及發光機制

1-3 製作偏極化 PLED 的技術及方法

以分子層次的角度來看，PLEDs 產生偏極光的必要條件為元件發光層的有序分子排列。而常見影響高分子排列的條件有：溶劑種類⁵、高分子本身的材料特性、退火溫度及時間⁶以及配向層材料等條件。此外，目前已發表的 Polarized PLEDs 的製作方式包括了機械力配向^{4,7} (mechanical alignment 即 rubbing)、機械伸展^{8,9}(mechanical stretching)、LB 薄膜沉積¹⁰ (Langmuir-Blodgett deposition)、液晶自身規則化 (liquid-crystalline self-organization)、於特定基板配向^{11,12} (alignment on specific substrate)、光配向^{13,14,15,16} (Photoalignment)、摩擦轉移技術^{17,18} (friction-transfer technique)、離子束配向¹⁹ (Ion beam alignment) 與電漿束配向 (plasma beam alignment) 等方式。以下將針對幾種重要的偏極光 PLED 的製作技術做討論：

I. 機械力配向(mechanical alignment)

機械力配向就是將配向膜經配向研磨(Rubbing)之後，使得表面具特定方向之導向力。其進行的方式是利用布材在配向膜表面擦拭。而布材捲附於滾輪(roller)表面上，滾輪高速旋轉時，其包裹於表面上的絨毛纖維會將配向膜刷出紋路。經由配向後之配向膜可於表面產生預傾角(pre-tilt angle)，可使原本無特定方向(random)排列之配向膜分子，形成固定而均一方向排列，有助於隨後的高分子液晶材料排列。而在機械力配向中，最常利用的配向材料為Polyimide(PI)，但因為此材料為良好的電性絕緣體，無法以此來製作PLED元件。

為了改善其元件特性，增加其配向膜導電度，M. Grell等人在1999年提出一個新的製作方式，利用PI摻雜電洞導電材料(ST638)作為配向膜以提升PI之導電度⁴(如圖1-6所示)。在ITO陽極基板塗佈(17% ST638/83% PI)配向層後，在此配向層上塗佈一層液晶態高分子(PF2/6)，最後蒸鍍金屬Ca/Al電極，藉由ST638/PI之配向能力，高分子發光材料(PF)可規則排列並發出極化率(polarized ratio)高達15的偏極光。

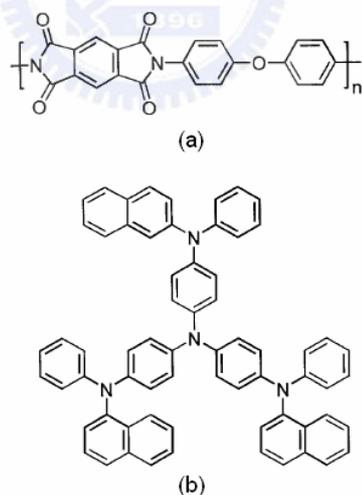


圖 1-6 (a)poly(phenoxyphenylimide)(PI)；

(b)4,4',4''-tris(1-naphthyl)-N-phenyl-amino-triphenylamine(ST638)

當元件兩邊加上電壓時，電洞可經PI內部之ST638產生之電洞傳輸通道(conducting channel)注入發光層PF，當電子也注入PF時，即可發出具偏極化的光。此方法之最大優點在於可得到高極化率的電激發光，受機械力應力研磨者為不發光的導電層，並不會破

壞元件的發光層，因此也可提升元件效率與壽命。然而此法因PI層的導電率太低，導致PLED的操作電壓太高。例如此元件的起始電壓(turn-on voltage)即高達15V，元件之能量效能仍有提升之空間。另一方面，若在PI中加入太多的電洞導電材料(ST638)，雖然可降低元件的操作電壓，但其配向能力會隨之變低，進而影響光譜的極化率。之後，也有人為改善其元件特性，利用電洞注入材料 (hole-injection materials) poly(*p*-phenylenevinylene)²⁰(PPV)或poly(3,4-diethylenedioxythiophene)^{21,22}(PEDOT)等，來製作配向膜。例如在2000年，K. S. Whitehead等人即利用PPV²⁰來製作配向膜，且PPV材料本身可提昇電洞的注入效率，並在PPV上塗佈一層液晶態高分子 poly(9,9-dioctylfluorene) (如圖1-7所示)，其元件發出藍光之偏極光極化率可高達25，明視度(luminance)高達250cd/m²，起始電壓為7.5V，相較於PI，已大幅降低其起始電壓。

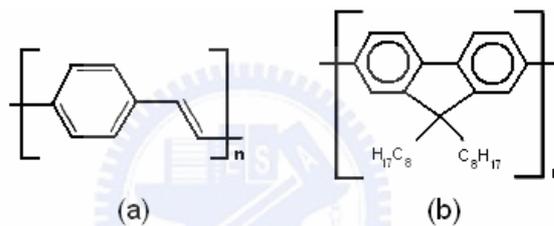


圖1-7 (a)PPV；(b)PFO之化學結構圖

2003年，S. W. Culligan²²等人，利用導電高分子PEDOT/PSS當電洞注入及傳輸層配向層，發光層利用寡分子(Oligofluorene) [F(MB)10F(EH)2, dodecamer](如圖1-8所示)材料，塗佈於不同厚度之導電高分子配向膜上，隨後蒸鍍1,3,5-tri(phenyl-2-benzimidazolyl) TPBI/LiF/Mg:Ag，發現在配向膜厚度為35nm時，其元件發出藍光之偏極光極化率可高達31.2(波長為448nm)，而luminance yield也高達1.10 cd/A。TPBI為電子傳輸層具有阻擋電洞及激子能力，即可提升電子注入以及將載子限制在發光層，進而提升元件發光效率。且其發光層材料未經熱退火過程之CIE(Commission International de L'Eclairage)色座標以及Luminance yield效率與經過熱退火程序的一樣，此說明了其材料的穩定性，一般高分子發光材料polyfluorene製作之偏極化PLED元件，經過熱退火過程後，通常會造成顏色的不穩定以及效率的降低^{23,16}。

F(MB)10F(EH)2

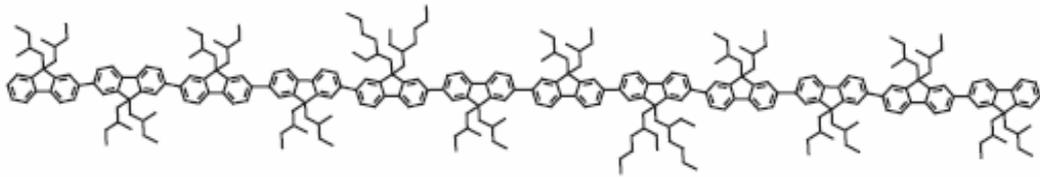


圖1-8 化學結構圖

在2002年，S. W. Chang²¹等人，合成了嶄新的側鏈液晶材料Polyacrylate包含高共軛bis-tolane側鏈，且利用此液晶材料製作偏極化高分子發光二極體。其針對不同配向膜材料polyimide(PI)、polyaniline(PA)、PEDOT作了一系列的偏極化效果探討發現，利用不同的配向膜其配向能力皆不同，而配向能力最好的就屬PI，可能是由於PI主鏈結構較硬且為線性。

II. 光配向(Photoalignment)

光配向法是利用偏極化的紫外光(UV)以特定方向照射配向膜引發光學異方性，為一種非接觸式配向技術。光配向材料形成配向膜的變化機制可分為三種：光裂解反應、光致異構化(Crosslink)、光聚合化(photopolymerization)。其中以光致裂解機制混合PI所形成的光配向材料，雖然具有熱安定性和配向穩定性，發展至今尚有許多技術瓶頸仍須突破，如電性不佳、材料配合難度高、無量產設備等。在2002年，D. Sainova等人，利用photoaddressable polymers(PAPs)配向¹³，這是第一個在光配向層上配向液晶主鏈高分子的例子。在分子排列度顯示與PAP化學性質有強烈的關係。為了提高配向層的電洞傳輸率，其利用不同濃度的電洞傳輸分子混合進PAP層。在偏極化高分子發光二極體元件裡，PAP薄膜更進一步被利用來當電洞導電配向層，且發現在摻入電洞傳輸分子材料20wt%後，其電洞導電配向層仍能保持他們的配向能力，達成元件發光極化率為14，亮度高達200cd/m²，效率為0.3cd/A。

III. 摩擦轉移技術(friction-transfer technique)

Misaki等人，在2004年提出-摩擦轉移技術¹⁷(如圖1-9所示)，此技術不需要用任何配向膜，而是直接將發光材料轉移至石英基板上。先將PFO發光材料壓成顆粒狀，在氮氣環境下進行壓拉此PFO顆粒，且控制石英基板溫度，而達成配向效果，並在在2005年成功的製作出PLED元件¹⁸。將PFO摩擦轉移至ITO基板後，蒸鍍bathocuproine (BCP)/LiF/Al，其中BCP作為電子傳輸及電洞阻擋層。其光致激發偏極化率為23，元件電致激發偏極化率及其積分值分別為，33(波長434nm)、31，而Luminance高達300cd/m²。

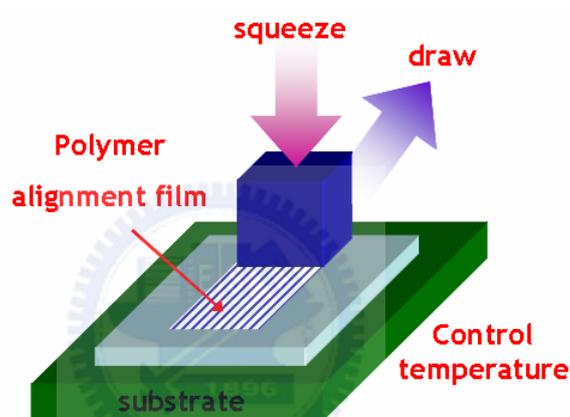


圖1-9 摩擦轉移技術製程方法示意圖

IV. 離子束配向法(Ion beam alignment)

離子束配向法則是IBM在2000年所提出的非rubbing配向技術，主要乃為了解決接觸式配向的種種缺點及改善超高解析度顯示器製程問題。離子束配向是使用離子束於選定角度下轟擊無機或有機配向薄膜材料。藉由選擇性斷鍵之方式，使其表面產生結構異向性，而對液晶具有配向效果。

表1-1 各種偏極化有機發光二極體之偏極化率 R_{EL} 、亮度以及效率特性統整表

Alignment method	Structure	Dichroic ratio $R_{EL}(\lambda_{max})$	Luminance cd/m ²	Efficiency cd/A	Journal
Rubbing	ITO/83%PI:17%ST638/PF2/6/Ca/Al	15 (477nm)	45 (19V)		<i>Adv. Mater.</i> 11 671 (1999)
	ITO/ST638/PI+NPD/PF2/6/Ca	21(450nm)	100 (19V)		<i>Synth. Met.</i> 111 173 (2000)
	ITO/PPV/ PFO/Ca	25 (458nm)	350 (19V)	0.12 (327cd/m ²)	<i>Appl. Phys. Lett.</i> 76 2946 (2000)
	ITO/ST1163/(PI+ST1163)/PF26am9/Ca/Al	21(450nm)	200 (19V)	0.25	<i>Adv. Mater.</i> 13 565 (2001)
	ITO/PEDOT:PSS/Polymer 1P/Al	6.1 (432nm)		(10V)	<i>Jap. J. Appl. Phys.</i> 41 1374 (2002)
	ITO/PEDOT:PSS/Oligo-fluorene/TPBI/LiF/Mg:Ag	31.2 (448nm)		1.07(6.2V)	<i>Adv. Mater.</i> 15 1176 (2003)
Photo-alignment	ITO/PEDOT:PSS/PAP+ST1163/PF26am9/Ca/Al	11 (447nm)	95 (18V)		<i>Adv. Funct. Mater.</i> 12 49 (2002)
Friction-transferred	ITO/ADS129BE/BCEP/Al	33 (434nm)	300 (25V)		<i>Appl. Phys. Lett.</i> 87 3503 (2005)

綜合以上各種不同配向方式，其各種項偏極化率 R_{EL} 、亮度以及效率特性統整表，如表1-1所示。而對機械力配向方式而言，雖然有其缺點，像機械力破壞配向層以及感應靜電荷、微塵的產生…等，因而元件會有漏電流產生，且lifetime也會因此而降低。且當配向尺寸愈來愈大時，會出現應力與配向不均等諸多問題。但不可否認的，它仍然是一個最方便、簡易的配向方式，且設備便宜。因此，在此論文中，我們仍是採用機械研磨方式來達成配向的效果。

1-4 研究動機

從上述的幾個章節可以發現，偏極化的PLED，在未來的發展中，扮演一個很重要的角色，且對於未來TFT-LCD背光源的整合有相當大的助益。近來年也有愈來愈多人針對偏極化發光元件，做了許多有趣且創新的研究。因此，在本論文中，我們嘗試著利用簡易的機械力配向方式，搭配新穎不同的配向膜與發光層材料，進一步的去分析配向膜對於後續發光材料排列的影響，以及兩者之間的作用情形，找出真正能導致發光材料高度排列的因素，而達成高偏極化率的效果。

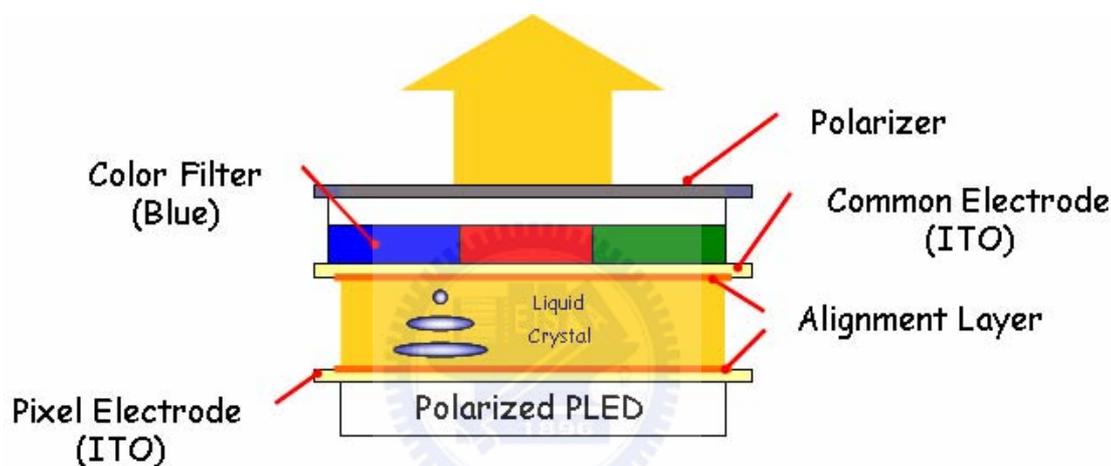


圖 1-10 偏極化 PLED 取代 TFT-LCD 背光源示意圖

1-5 論文大綱

第一章針對有機發光二極體作簡單的基本介紹，包含了目前的顯示技術、發展的情形，以及未來的趨勢。接下來則針對 PLED 的配向方式，做一系列的介紹與比較。同時，PLED 的運作原理及方式，也會在此做一闡述說明。第二章實驗流程、量測方式介紹。第三章實驗結果與討論。比較不同配向膜、PF 材料、濃度，以及退火時間、溫度的一系列探討分析，尋找出真正會影響偏極化特性的因素。並進一步利用導電配向膜，製作出具有高偏極化的 PLED 元件。第四章結論，將針對上述幾個方向的討論，做出一個最終的總結。

第二章 偏極化有機發光二極體的元件製作

本章主要是介紹有機發光二極體的製程以及量測方式。

2-1 實驗材料

2-1-1 配向層材料(Alignment layer material):

本論文中，我們使用三種材料製作配向層：

- (1) 聚亞醯胺(polyimide, PI)
- (2) 3,4-polyethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate (PEDOT/PSS)

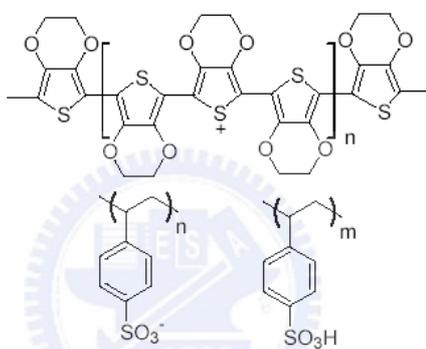


圖2-1 導電高分子PEDOT/PSS之化學結構

本實驗所用之 PEDOT:PSS 直接從 H.C. Starck²⁴ 購置，利用 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT，聚乙炔基二氧噻吩)與 Polystyrene sulfonic acid (PSS，聚苯乙烯磺酸)形成離子型的高分子複合物，與水混合後便形成高分子微膠體顆粒的分散溶液，透過微分散膠體顆粒之水溶液型態，可進行旋轉塗佈，如圖2-2。而 PEDOT:PSS 成膜後，經實驗測試具有高導電、透明及熱穩定等優良特性。利用 PEDOT 和 PSS 間不同的混和比例，使 Baytron P 水溶液中的固體含量大約介於 1~3% 左右，如表 2-1。隨著 PSS 的比例增加，固體含量隨之增加，而導電度是下降的。因此，Baytron P 水溶液導電度的大小取決於 PEDOT 與 PSS 的混和比例以及分散液中的膠體顆粒大小。高比例的 PSS 成分及小膠體顆粒會形成高阻抗的特性，而此等級的產品可以當作被動矩陣 (passive matrix PLED) 的 PLED 中 hole-injection 層材料。

表 2-1 Baytron P 系列的比較

Baytron [®] P	PEDOT : PSS	Solid content %	Resistivity [Ohm cm]	Application
AI 4071	1 : 2.5	1.2~1.4	1	Antistatic
AI 4083	1 : 6	1.3~1.7	500~5000	OLEDs
CH 8000	1 : 20	2.5~3.0	$1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$	Passive Matrix Displays

PEDOT/PSS (AI4071, AI4083, CH8000) : 5.1-5.2 eV

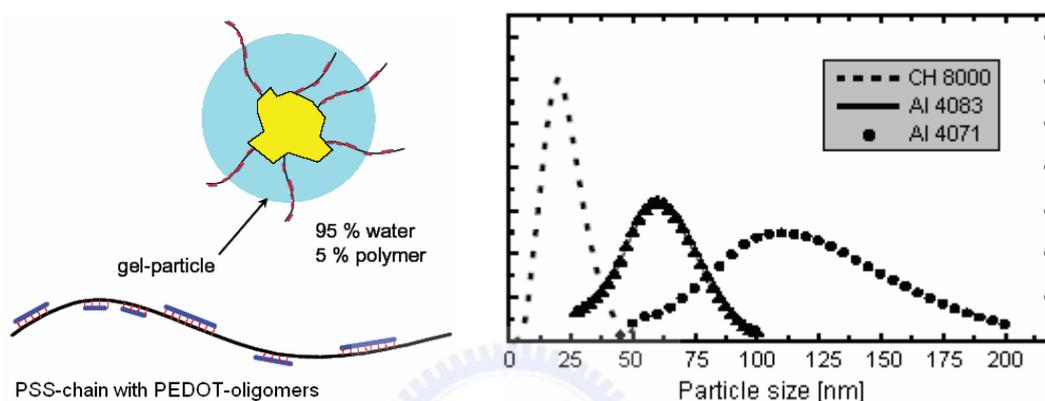


圖 2-2 Baytron P 系列之膠質顆粒大小分佈

(3) 聚乙烯醇 Poly vinyl alcohol(PVA) 由 Aldrich 購買

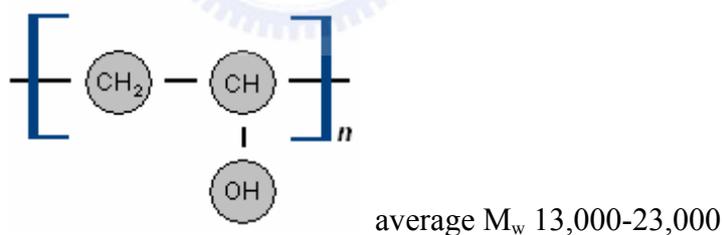


圖 2-3 Poly vinyl alcohol(PVA)之化學結構

2-1-2 發光層材料(Emitting layer material) :

本論文使用 Polyfluorene 相關材料為發光層，並皆由 American Dye Source 購買

I. ADS331BE

Poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl]-hole transport End-capped

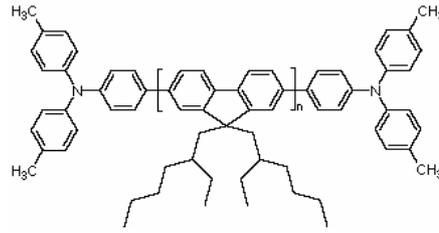


圖 2-4 ADS331BE 之化學結構

分子量 Molecular Weight(GPC) : 30000(PS Standards)

UV-Vis λ max Absorption : 385 nm(THF)

Photoluminescence(λ max Emission) : 418 nm(Film)

Tg:149.2°C (利用 DSC 儀器量測，請參照附圖一)

II. ADS431BE

Poly[9,9-di-(2-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl]-electron transport End-capped

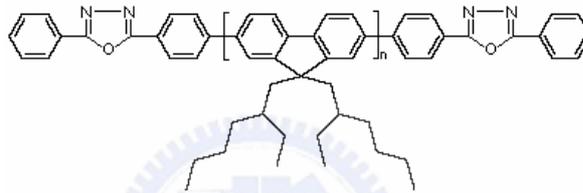


圖 2-5 ADS431BE 之化學結構

分子量 Molecular Weight(GPC) : 65000(PS Standards)

UV-Vis λ max Absorption : 382 nm(THF)

Photoluminescence(λ max Emission) : 407 nm(THF)

Tg:150°C (利用 DSC 儀器量測，請參照附圖二)

III. ADS329BE

Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-hole transport End-capped

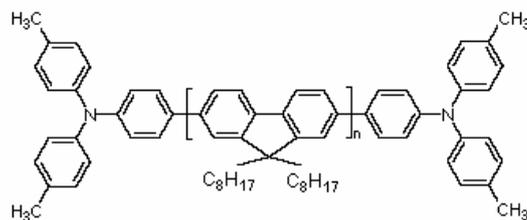


圖 2-6 ADS329BE 之化學結構

分子量 Molecular Weight(GPC) : 100000(PS Standards)

UV-Vis λ max Absorption : 372 nm(THF)

Photoluminescence(λ max Emission) : 411nm(THF)

Tg:155°C (利用 DSC 儀器量測，請參照附圖三)

IV. PFO

Poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)

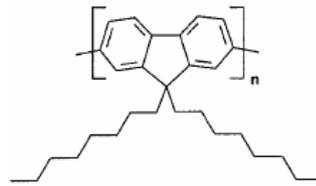


圖 2-7 PFO 之化學結構

Tg:170°C (利用 DSC 儀器量測，請參照附圖四)

2-2 實驗流程

本節為有機發光二極體的製作流程主要分為三大部分：

- (一) 銻錫氧化透明導電薄膜的清洗及後處理
- (二) 配向層以及有機發光薄膜製程
- (三) 陰極金屬製程

2-2-1 銻錫氧化(ITO)透明導電薄膜基板的定義圖樣(pattern)

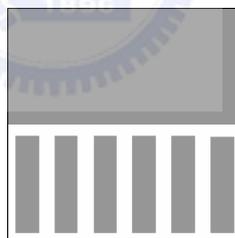


圖 2-8 ITO pattern

其 ITO 玻璃 pattern 步驟如下：

首先，將 ITO (Indium Tin Oxide) 玻璃基板利用玻璃清潔劑 detergent 充分搓洗，隨後利用丙酮 acetone 以及異丙醇 isopropanol(IPA)沖洗，最後在利用氮氣將 ITO 面稍微吹乾後，放置在加熱板上烤乾。將烤乾的 ITO 玻璃放置室溫冷卻後，利用旋轉塗佈機將正型光阻均勻塗佈於 ITO 玻璃表面上，隨後放置在加熱板上，以 90°C 烘烤 40~50 秒。再將所需之圖樣與上述 ITO 玻璃仔細對位，接著利用紫外曝光機進行曝光，其曝光時間為 100 秒。曝光完成之 ITO 玻璃放入顯影液中進行顯影，依顯影情況來控制其顯影時間。完成顯影之 ITO 玻璃，利用鹽酸 HCl 進行蝕刻，其蝕刻時間為 5 分鐘。最後，將蝕刻完成定義圖樣的 ITO 玻璃，用丙酮將表面殘留之光阻去除即可。

2-2-2 銦錫氧化(ITO)透明導電薄膜基板的清洗

首先ITO玻璃基板切割成1.5cm ×1.5cm大小，將切割好的ITO 玻璃基板置於丙酮 (Aceton) 溶劑中，靜置數分鐘後，在用玻璃清潔劑(detergent)充分搓洗去除表面油脂，之後放入超音波振盪水槽用清潔劑震10分鐘，在以去離子水充分沖洗後，再將ITO玻璃基板置於丙酮溶劑以超音波震盪5分鐘，其主要目的是去除玻璃表面之有機物質，隨後連續以去離子水震盪5分鐘兩次，取出基板以氮氣吹乾，置入烘箱備用即可。

2-2-3 銦錫氧化透明導電薄膜的表面處理

首先將洗淨之ITO玻璃，利用UV-Ozone進行ITO玻璃表面處理，其主要目的是提高ITO的功函數。當電洞由ITO注入電洞注入層(HIL)時，過大的位能差會產生蕭基能障，使得電洞不易注入。因此，降低ITO/HIL介面的位能差就顯得格外重要了。有許多研究皆顯示，在製作有機發光二極體的過程中，ITO 薄膜的表面處理^{25,26,27}對於元件的特性影響甚大。例如S. K. So²⁵等人，採用紫外線臭氧處理 (UV-Ozone Treatment) ITO薄膜，並製作Ag/Alq3/TPD/ITO結構的發光元件，由研究結果可看出ITO 電極經紫外線臭氧處理後，改善元件的起始操作電壓 (Turn on Voltage) 和量子轉換效率 (Quantum Efficiency)，同時也發現，ITO 透明電極經紫外線臭氧處理30分鐘後，元件電特性的改善空間已趨於飽和。

2-2-4 配向層處理以及有機發光薄膜的製程

在此實驗中，我們將三種配向溶液 polyimide、PEDOT:PSS、PVA，利用旋轉塗佈機，均勻塗佈於經表面處理之 ITO 玻璃。其各項實驗條件分述如下：

第一種 polyimide 其轉速為 2000rpm，首先先以 100°C，20 分鐘退火去除溶劑，再以溫度 200°C，時間 2 小時進行聚合。第二種 PEDOT:PSS 以及第三種 PVA，轉速皆為 4000rpm，烘烤溫度皆為 120°C，時間 1 小時。隨後，需進行機械研磨配向(rubbing alignment)之動作，而研磨配向主要是在高分子的表面施予絨布滾輪進行接觸式之順向機械式摩擦行為，摩擦高分子表面所供的能量使高分子主鏈因延伸而順向排列，而達到液晶配向排列的方法。其滾輪(roller)上附著絨毛布，且滾輪轉速為 700rpm，機械平台之移動速度為

1000rpm。

2-2-5 金屬電極之蒸鍍

金屬電極的製作是以真空蒸鍍 (Vapor Evaporation) 薄膜的方式，真空蒸鍍機是採用熱阻式真空蒸鍍。將所需蒸鍍的金屬錠，放置於鎢舟 (Tungsten Boat) 內，而基板固定在鎢舟上方10公分左右。電極區域是利用金屬遮罩 (Metal Mask) 來定義。在蒸鍍前真空腔體須先抽至 10^{-6} torr 的高真空狀態，才可開始進行蒸鍍的步驟。

2-3 使用儀器及量測方式

2-3-1 使用儀器

1. supersonic vibrate 超音波震盪器
2. 紫外臭氧 UV-Ozone
3. 旋轉塗佈機 Spin coater
4. Vacuum Thermal Evaporation 熱真鍍機
5. Perkin Elmer(Pyris Diamond DSC)微差掃描熱卡計 Differential Scanning Calorimeter System (DSC)
6. 紫外線可見光分光光度計(UV-Visible) Perkin Elmer
7. 原子力顯微鏡 AFM(atom force microscope)
8. 吸收光譜儀 UV/Vis spectrometer
9. 光激發光譜儀
10. I-V-B 亮度量測系統 PR650 及 Keithy 2400 電腦化 分色光譜儀 RP-650
11. Rubbing mechanism 儀器

2-3-2 吸收光譜量測

吸收光譜是由 Lambda 650儀器所量測，光源是由氬燈以及鎢燈所組成，其量測波段在190nm~900nm。紫外光波段主要由氬燈提供；可見光波段則由鎢燈提供。而光源為非

偏極化光。我們欲量測PF高分子螢光材料的吸收光譜偏極化特性，故需利用了一片偏極化片Polarizer，放置於待測量樣品前，其樣品量測方法為：線偏振光平行於樣品機械研磨方向稱平行極化($A_{//}$)，而線偏振光垂直於樣品機械研磨方向稱為垂直極化量(A_{\perp})，此平行、垂直極化比稱為吸收光譜之偏極化率(polarization ratio)，其符號定義如下：

$$R_{Abs.} = \frac{A_{//}}{A_{\perp}}。$$

2-3-3 光激發光光譜分析

螢光高分子之偏極化光激發光光譜是由EDINBURGH INSTRUMENTS儀器所量測，光源為可調波長式氫燈光源，其波長範圍涵蓋250nm~650nm。我們欲量測高分子螢光材料(PF)的光激發發光光譜之偏極化特性，所以我們利用了一片線偏極化片Linear Polarizer，裝置圖如下所示。其樣品量測方法為：樣品由光激發所發出之偏振光，其平行、垂直極化比稱為發光光譜之偏極化率(polarization ratio)，其符號定義如下：

$R_{PL} = \frac{PL_{//}}{PL_{\perp}}$ 。而所謂平行極化即偏極片平行於樣品機械研磨方向之極化量，而垂直極化即偏極片垂直於樣品機械研磨方向之極化量。

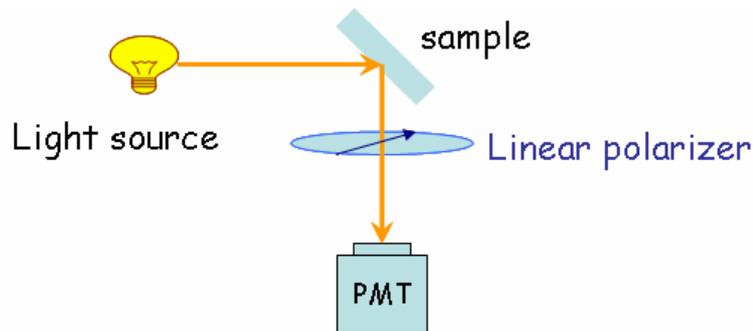


圖2-9 光激發光譜儀器示意圖

2-3-4 電激發光光譜量測

當偏極化有機發光二極體製作完成後，要瞭解元件發光的效率，就要量測元件的電激發光 (Electroluminescence) 的光譜，亦簡稱EL量測；利用光譜中發光強度的資料，來研究在不同的製程，對於元件發光效率的影響。其量測方法如下：

電致激發之I-V-B(Current-Voltage-Brightness)亮度量測系統是由Spectra Scan PR650以及Keithy 2400電腦化組合而成。電致激發偏極化有機發光二極體是採注入固定電流的方式，電壓、電流是經由Keithy 2400量測與提供。而元件亮度以及電激發光譜則是由PR650分色光譜儀來量測。其樣品量測方法為：樣品由電致激發所發出之偏振光，其平行、垂直極化比稱為電致發光光譜之偏極化率(polarization ratio)，其符號定義如下：

$R_{EL} = \frac{EL_{//}}{EL_{\perp}}$ 。而所謂平行極化即偏極片平行於樣品機械研磨方向之偏極化量，而垂直極

化即偏極片垂直於樣品機械研磨方向之偏極化量。



第三章 結果與討論

本章節主要是探討發光層分子有序排列的情形，會針對各種不同配向膜，螢光高分子發光材料 polyfluorene 種類、濃度、塗佈轉速、溶劑、退火時間以及退火溫度等參數，對高分子發光材料之偏極化現象之影響作一系列的探討。而本章節主要可分為四大部份：

- (一) 螢光高分子發光材料的溶液濃度與塗佈轉速對發光層分子排列現象的影響
- (二) 螢光高分子溶劑的選用對發光層分子排列現象的影響
- (三) 螢光高分子之退火溫度及時間對發光層分子排列現象的影響
- (四) 各種配向層對發光層分子排列現象的影響

首先，先定義機械研磨中的 Rubbing Strength(RS)^{28.29.30}，其定義為

$$RS(mm) = NM \left(\frac{2\pi r n}{60v} - 1 \right)$$

其中符號定義為 N : 研磨(Rubbing)之次數

M : 絨毛纖維下壓的深度 (mm)

r : 滾輪半徑 (mm)

n : 滾輪轉速 (rpm)

v : 基板平台移動速度 (mm/s)

另外，Dichroic ratio 即二色性比例或偏極化率，可利用吸收光譜儀、光致激發光譜儀或是電致激發發光光譜儀所量測到，其定義為平行極化(平行機械研磨方向)和垂直極化(垂直機械研磨方向)比。

3-1 螢光高分子材料溶液濃度與塗佈轉速對發光層分子排列現象的影響

由於不同濃度的高分子溶液具有不同的黏度，其中高分子鏈間的相互作用力強弱也不盡相同。在不同的塗膜條件下，高分子固態膜內的形貌(morphology)、構象取決於分子鏈間的相互作用力，以及外在離心力的大小。

3-1-1 溶液濃度對發光層偏分子排列現象的影響

本節主要探討螢光發光高分子材料 ADS331BE，在不同濃度下的極化現象，使用溶劑為甲苯。利用 PI 當做配向膜，而螢光高分子材料濃度分別為 0.3wt% 以及 0.7wt%，旋轉塗佈速度為每分鐘 1500 轉，退火溫度以及退火時間分別為 180°C、30 分鐘。

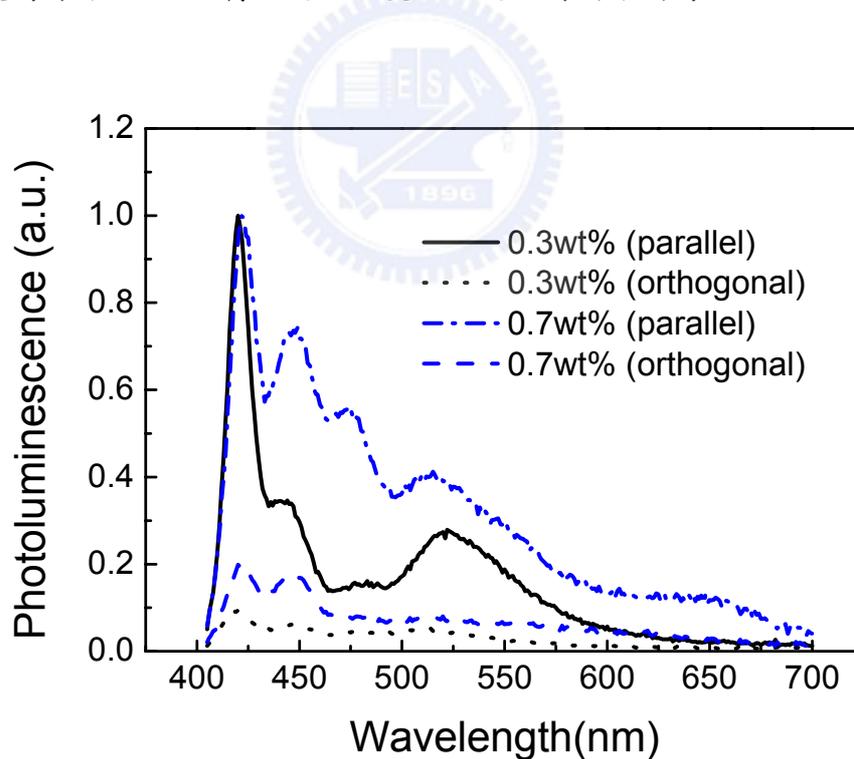


圖3-1 不同螢光高分子(ADS331BE)溶液濃度下所量測的光激發光譜圖。塗佈轉速每分鐘 1500轉、退火溫度180°C、退火時間30分鐘。

由圖3-1可清楚發現，在濃度為0.3wt%時，擁有較大的偏極化率，其極化率(R_{PL})高

達10.7；而在濃度為0.7wt%時，其極化率(R_{PL})僅有5.09。相差近2倍，這可能是由於低溶液濃度時，高分子鏈的間距較大，鏈間的作用力小於外在的離心力，那麼在旋轉塗膜的過程中，高分子的分子鏈會較易於被伸展開。反之，當濃度高時，高分子的分子鏈在溶液中緊密的纏繞著，在旋轉塗膜時，外加的離心力都不足以抗衡鏈間的作用力，因此緊密纏繞的結構會保留在膜中而不易伸展開，使分子排列不佳，進而造成較低的偏極化率。在圖3-1中，也可明顯的發現高分子溶液濃度為0.7wt%時，其明顯的峰值出現在422nm、449nm、475nm、515nm，相較於低濃度的，第二以及第三個波峰就明顯突出的現象，這可能是由於高分子濃度高，所造成分子間堆疊(Intermolecular aggregation)³¹的現象，因高分子主鏈間堆疊太過緊密，造成電子軌域的重疊，既而造成分子間轉移機制，或 π - π Stacking 現象。此分子堆疊會造成發光效率降低，或放射光波長的紅位移現象。

3-1-2 塗佈轉速對發光層分子排列現象的影響

此小節主要在探討發光層塗佈轉速的改變對發光層極化現象的影響。分別利用ADS331BE 以及 ADS431BE 兩種螢光高分子作為發光層。而樣品的主要結構為ITO/PI/Emitting polymer layer。PI 配向膜是以每分鐘 2000 轉的轉速塗佈，退火方式及時間如第二章實驗方法所述。在相同的螢光高分子溶液濃度下，改變不同塗佈轉速，觀察在各種研磨強度(Rubbing Strength)條件下，其光激發發光光譜的變化，並尋求其最佳化偏極率條件。

螢光高分子ADS331BE以及ADS431BE，皆以甲苯(Toluene)作為溶劑來溶解其螢光高分子，並將溶液濃度配置成為0.3wt%，且利用不同塗佈轉速，並觀察其影響。螢光高分子ADS331BE退火溫度及退火時間分別為165°C、30分鐘；ADS431BE退火溫度及時間分別為180°C、30分鐘。

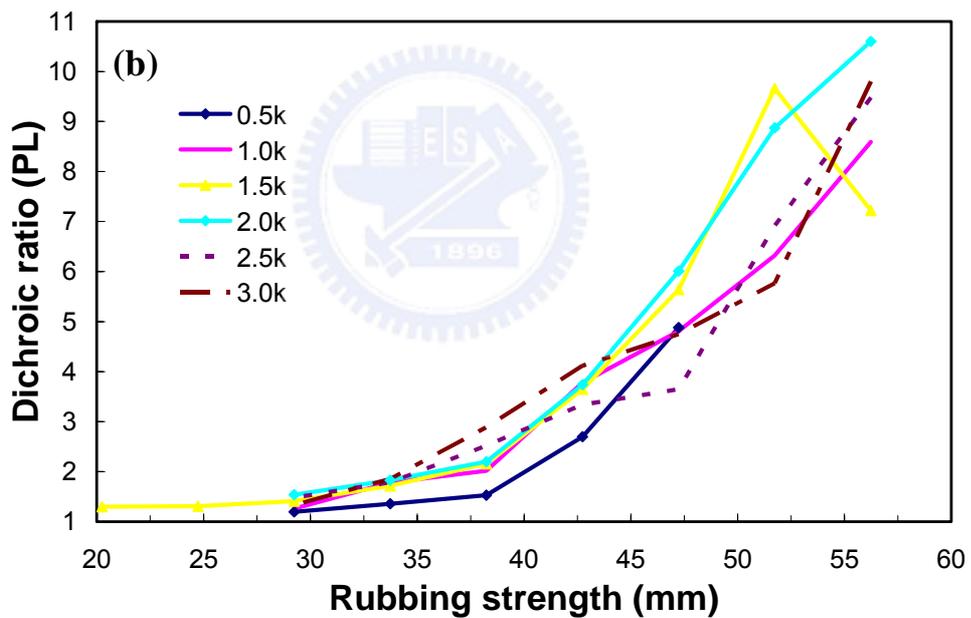
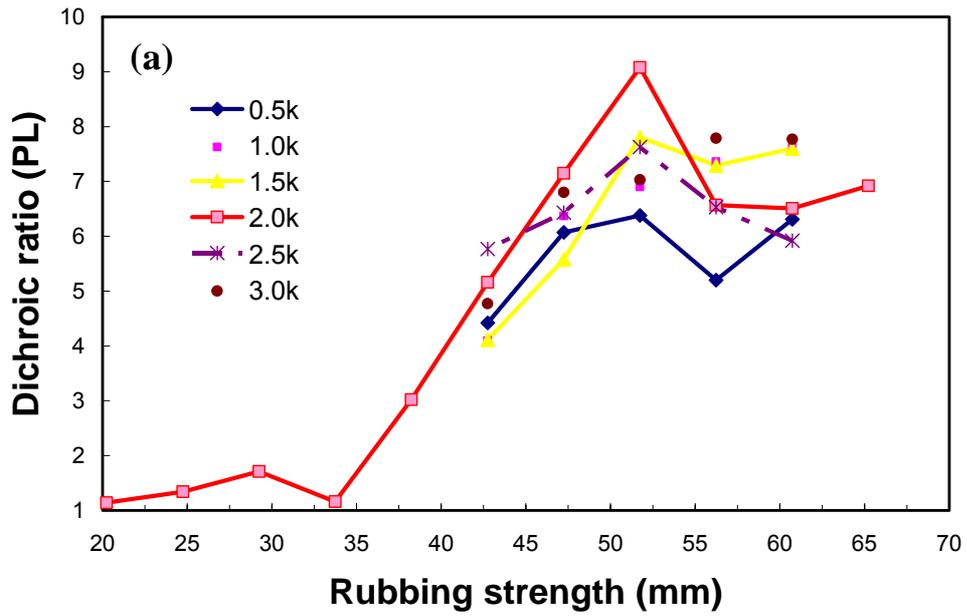


圖 3-2 在不同發光層塗佈轉速(rpm)控制下，螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})，其中(a) 螢光高分子 ADS431BE，溶液濃度為 0.3wt%，其退火溫度 180°C、退火時間 30 分鐘。(b) 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.3wt%，其退火溫度 165°C、退火時間 30 分鐘。

由圖 3-2 可發現，在不同塗佈轉速下，改變不同研磨強度(rubbing strength)，不管是利用 ADS331BE 或是 ADS431BE 作為發光層材料，其偏極率對於研磨強度的趨勢相仿，在低研磨強度下之偏極化率都有偏低的趨勢，當研磨強度愈來愈強時，極化率也會隨之增加，但並不會持續增加，因為當研磨強度過強時，配向膜表面可能已遭受嚴重的機械力破壞，而大幅降低了配向能力，造成偏極化率的下降，如圖 3-2(a)所示。因此，由以上的討論可明顯的發現，研磨強度對極化率的重要性。而針對不同發光材料，配合溶液濃度以及塗佈轉速等各項條件下，皆有各自最佳的研磨強度，進而可達最佳的偏極化率。例如 ADS431BE[圖 3-2(a)]，其最佳研磨強度落在 51.74 mm；對 ADS331BE 而言[圖 3-2(b)]可發現，除了以 1500 rpm 塗佈之螢光高分子，在高研磨強度下，極化率有下降的趨勢，其餘轉速下的極化率是隨著研磨強度持續上升的，此結果說明研磨強度仍可進一步加強以達最佳化條件。

利用滾輪絨毛纖維研磨，除了第一章所述之缺點外，精確控制其絨毛下壓深度也是值得注意的問題。因為當絨毛纖維過於貼近玻璃基板表面，而導致絨毛纖維受壓迫變形至無法復原時，我們往後就會很難控制其最佳研磨強度的精準性，甚至須進一步的更換新的絨毛。所以，為了降低實驗的不確定性，在研磨強度的控制上需要格外的謹慎。

另外，針對螢光高分子之塗佈轉速方面，由圖 3-2(a)可發現，相對於其他塗佈轉速，ADS431BE 在每分鐘 2000 轉時有著較高的偏極率，在此塗佈轉速下，其最佳研磨強度為 51.74 mm，所對應光激發光譜之 dichroic ratio 高達 9.08。而對 ADS331BE 而言，如圖 3-2(b)，最高的 dichroic ratio 為 10.6，是發生在研磨強度為 56.23 mm，塗佈轉速為每分鐘 2000 轉時。因此，由以上的分析可得知，無論是 ADS331BE 或是 ADS431BE，依照整體趨勢來看，塗佈轉速在 2000 轉之極化率皆高於其他不同轉速下的情形，故可推測其最佳塗佈轉速為每分鐘 2000 轉。

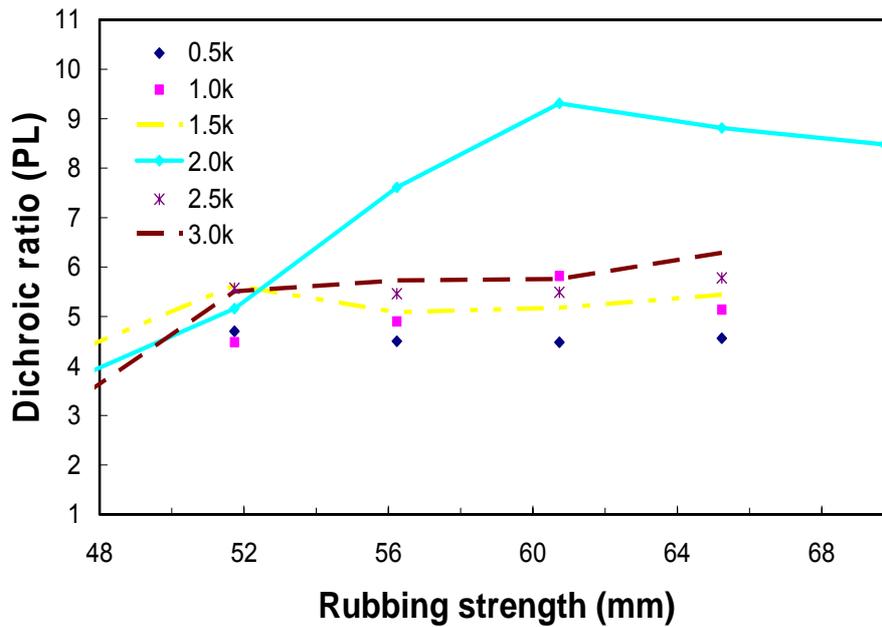


圖 3-3 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.7wt%時，針對不同發光層塗佈轉速(rpm)控制下，螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。其中退火溫度 180°C、退火時間 30 分鐘。

當螢光高分子(ADS331BE)溶液濃度增加至 0.7wt%時，可由圖 3-3 發現，發光層塗佈轉速的控制，對其高分子排列具有相當重要的影響。圖中可明顯的發現，除了塗佈轉速為每分鐘 2000 轉以外，其他不同塗佈轉速之偏極化率趨勢皆相仿，且極化率集中在 4~6 間。而在研磨強度為 60.73mm 時，以每分鐘 2000 轉塗佈之樣品，其偏極化率高達 9.31，但相較於低濃度(0.3wt%)之螢光高分子溶液，其偏極化率確實有偏低的現象，如圖 3-16，此現象符合前文所討論的結果，高分子在濃度高低時的表現不同，當高分子溶液濃度高時，分子鏈容易纏繞，使得分子排列不易；而在低濃度時，分子鏈間的作用力小而易於伸展，故極化率大。

圖 3-4 為不同螢光高分子塗佈轉速，當塗佈轉速愈低(500rpm)時，在長波長處會出現較大的波峰，這是由於高分子溶液內之分子，無法完全利用外加的離心力來抗衡分子鏈間的作用力，因此緊密纏繞的結構仍有部份保留在薄膜中而不易伸展，導致高分子主鏈間堆疊太過緊密，而造成電子軌域的重疊。而觀察此圖會發現，螢光高分子溶液濃度為 0.7wt%時，分子仍可由塗佈轉速加以控制其分子纏繞、拉伸結構，進而影響其光譜

變化以及分子極化情形。

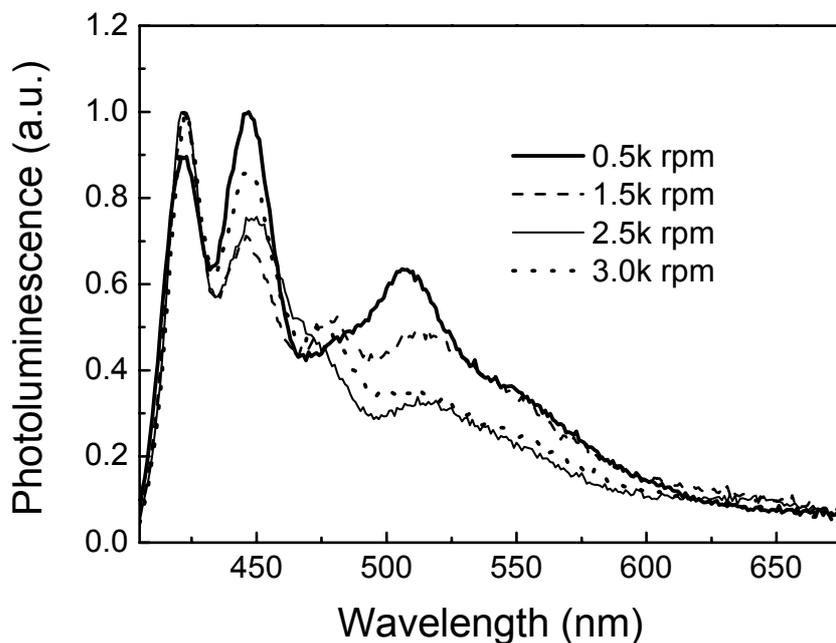


圖 3-4 為螢光高分子 ADS331BE，在不同塗佈轉速下的光激發發光光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.7wt%，研磨強度為 60.73mm，退火溫度及時間分別為 180°C、30 分鐘。

綜合上述討論可發現，螢光高分子發光材料的溶液濃度以及塗佈轉速，皆會影響其薄膜內分子之排列狀況。當高分子溶液濃度愈高，分子鏈會更加緊密纏繞，分子鏈纏繞的愈嚴重，愈不易排列，且發生分子間堆疊(Intermolecular aggregation)現象的機率就愈高。而利用塗佈轉速來控制高分子分子鏈的結構，對低濃度而言，可有效的利用其離心力，幫助分子拉伸排列；但對於高濃度而言，其成效有限，當外加的離心力不足以克服分子間的作用力，其分子排列必定不甚理想。

3-2 螢光高分子溶劑的選用對發光層分子排列現象的影響

高分子由於其較大的分子量、複雜的分子形態，使得其溶解過程必定比小分子來得複雜。高分子溶解過程主要是要克服高分子間的凡德瓦爾力，把一個個纏結在一起的高分子拆開來，變成稀溶液中的單一高分子鏈。

影響高分子聚合物的溶解能力還與它的化學結構、分子量、分子間作用力和鏈的柔軟性都有關。分子量越大，分子間作用力越大，溶解度就越小。若鏈的柔軟性較大，則其溶解就較容易。若鏈的柔軟性小或鏈是剛性的，則溶劑需克服的鏈段間的相互作用力就比較多，其溶解度必然很小甚至不溶解。

而對於良溶劑(good solvent)與劣溶劑(poor solvent)，其主要區別並不是對高聚合物溶解能力好壞的影響，對於同一種高聚合物，它可能都可以溶解，但在溶液中高分子的捲曲形態及程度不盡相同。良溶劑形成的高分子溶液黏度大，高分子線團擴張，排除體積效應較大，就好像同一高分子鏈的鏈單元間作用著相斥的力，這是由於良溶劑分子與高分子鏈單元間的相互作用克服了鏈單元間的吸引力(高分子間的內聚力)。

高分子選用之溶劑在溶液態樣品中是有較明顯的影響的³²。當高分子溶於溶劑中，如果此分子於激發態時具有較基態強的極性時，溶劑極性越強，則其激發態分子將處在較穩定的狀態下，如圖3-5 (a)所示。這是因為溶劑效應所導致，使其LUMO能階下降，進而造成放射光波長紅位移。若所使用溶劑極性愈強，則能階差愈小。反之，當基態分子之極性較激發態分子強時，會使其基態HOMO能階能量下降，造成能階差加大，進而造成放射光波長藍位移，如圖3-5(b)所示。而在液晶異量分子聚合物(copolymer)³³薄膜之溶劑效應也有不少的研究，其中發現到溶劑的選用對其偏極化現象會有所影響。因此，本節將針對不同溶劑，探討其溶劑對偏極化特性的影響。

3-2-1 ADS331BE

本段將探討螢光高分子(ADS331BE)溶於 Anisole、o-Xylene、p-Xylene、m-Xylene、Toluene 塗佈於 PEDOT/PSS(CH8000)配向膜之偏極化效果。其退火溫度以及時間分別為 160°C、30 分鐘。

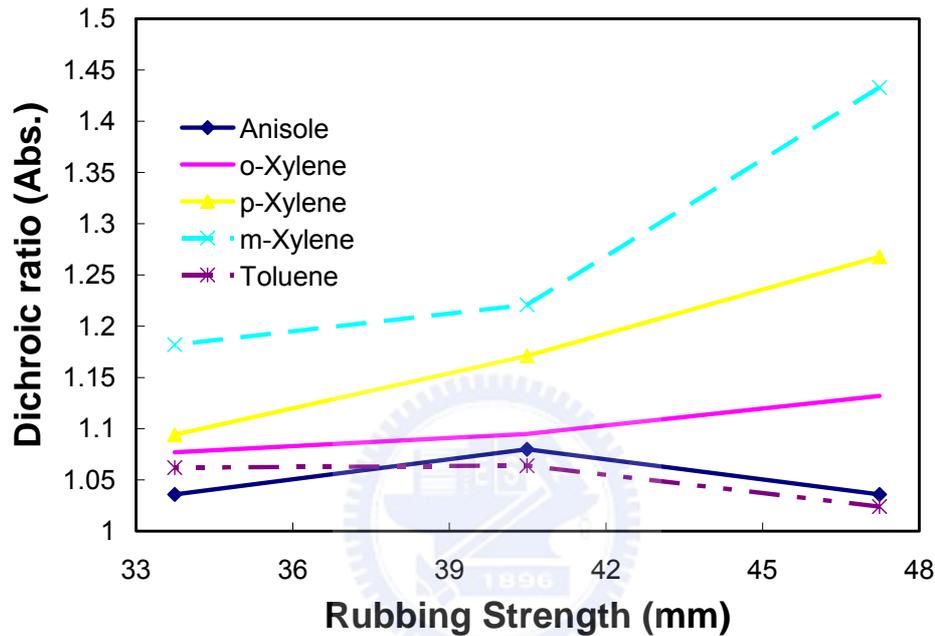


圖 3-7 螢光高分子 ADS331BE 溶於不同溶劑下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。其中溶液濃度皆為 0.2wt%，塗佈轉速每分鐘 1200 轉，退火溫度及溫度分別為 160°C、30 分鐘。

由圖 3-7 發現，使用 PEDOT/PSS CH8000 配向此螢光高分子 ADS331BE，無法有顯著的排列現象。其吸收光譜極化率偏低，皆於 1.5 之內，幾乎是沒有偏光性，但亦可發現 m-Xylene 相較於其他溶劑有較突出的表現。偏極化率低的主要原因是由於，配向膜 CH8000 配向此類型之螢光高分子的配向能力低，此部份在 3-4 節會有詳細說明。

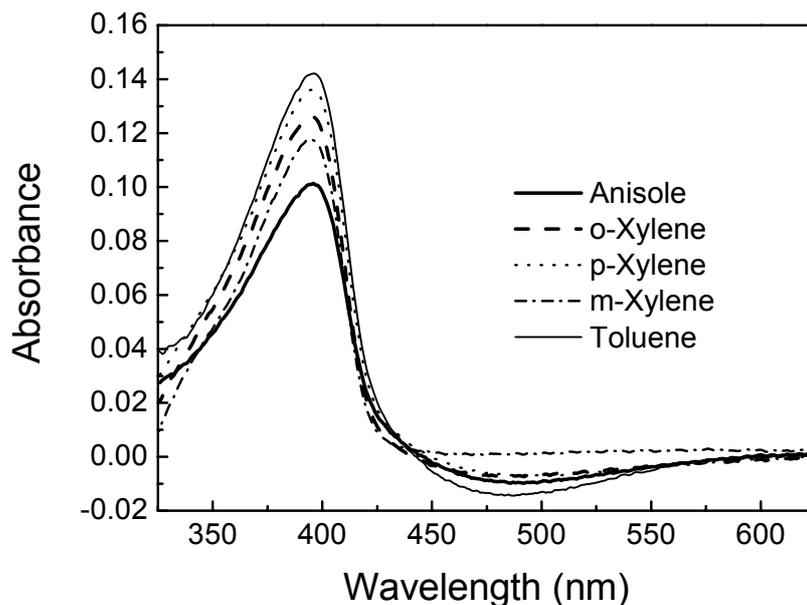


圖 3-8 為螢光高分子溶於不同溶劑下的吸收光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.2 wt%，研磨強度為 47.24mm，退火溫度及時間分別為 160°C、30 分鐘。

由圖 3-8 可發現，峰值在 396nm 的有 anisole、p-Xylene、Toluene，而 m-Xylene 與 o-Xylene 峰值分別落在 394nm 以及 393nm，其峰值有些微的相對位移，這可能是由於溶劑效應所導致，但不是相當明顯，可能是由於固態薄膜不易觀察的因素。

3-2-2 ADS329BE

利用螢光高分子 ADS329BE，溶於 Anisole、o-Xylene、p-Xylene、m-Xylene、Toluene 等溶液中，其配向膜材料是利用導電高分子 PEDOT/PSS(CH8000)。而退火溫度以及時間分別為 180°C、30 分鐘。

圖 3-9 是在不同研磨強度下，其吸收光譜以及光激發發光譜之偏極化率。由圖可發現，利用不同溶劑溶解其螢光高分子，對於分子排列，確實有一定的影響性。其中利用甲苯(Toluene)溶解此螢光高分子，能使其吸收以及發光光譜之偏極化率較高，其偏極化

率(R_{PL})最高為 3.8，而 p-Xylene 以及 m-Xylene 皆較低，最差的是 o-Xylene 溶液，其極化率相當的低。而利用 anisole 溶解此螢光高分子，有溶解不易的現象，可能是由於 anisole 極性太強所導致，使得溶劑無法將高分子材料有效的獨立出來。因此，樣品上的螢光分子含量極少，所量測到的光譜線幾乎都是雜訊，無法作辨認與分析。

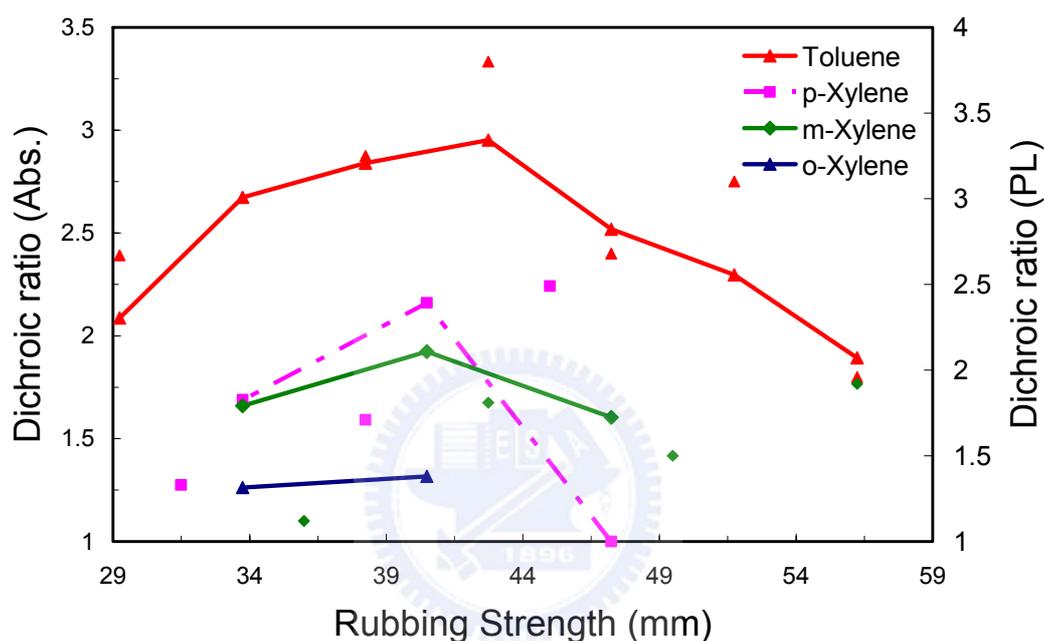


圖 3-9 螢光高分子 ADS329BE 溶於不同溶劑下，其吸收以及螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率。其中溶液濃度皆為 0.2wt%，塗佈轉速每分鐘 1200 轉，退火溫度及溫度分別為 180°C、30 分鐘。

3-2-3 PFO

利用螢光高分子 PFO，且溶於 Anisole、o-Xylene、p-Xylene、m-Xylene、Toluene，其配向膜材料是利用導電高分子 PEDOT/PSS(CH8000)。而退火溫度以及時間分

別為 180°C、30 分鐘。

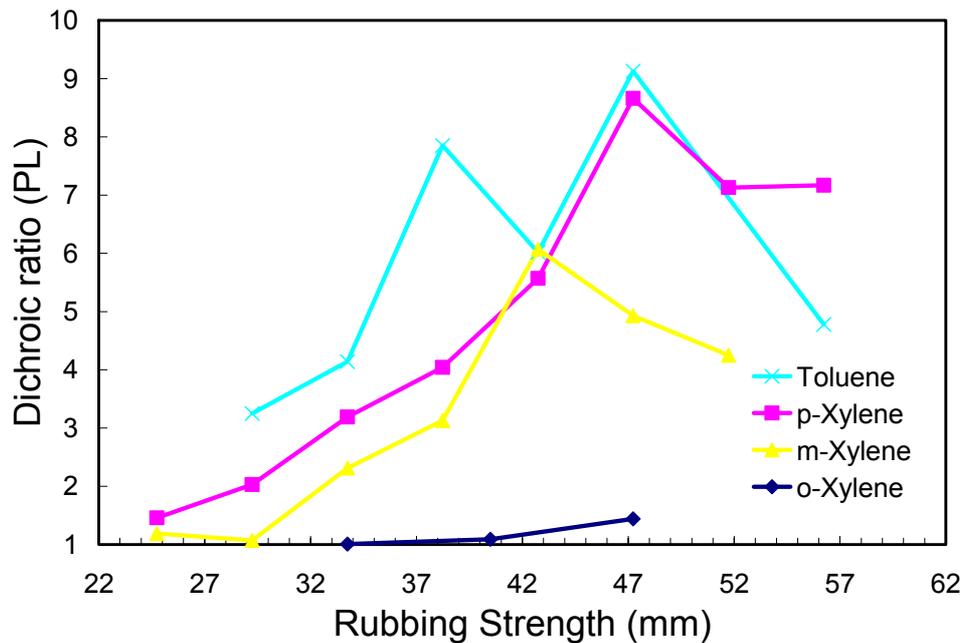


圖 3-10 螢光高分子 PFO 溶於不同溶劑下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。其中溶液濃度皆為 0.2wt%，塗佈轉速每分鐘 1200 轉，退火溫度及溫度分別為 180°C、30 分鐘。

圖 3-10 為利用不同溶劑溶解其螢光高分子，其濃度皆配置成 0.2wt%，且利用導電高分子 CH8000 型配向其螢光高分子，在第四小節我們也可清楚的發現，其 CH8000 配向膜是具有能力配向此高分子的，故此部份可信度甚高。我們可由圖中觀察到，使用不同溶劑，會影響其分子排列狀況。利用甲苯(Toluene)溶解此高分子，相較於其他不同溶劑，可得到最高的偏極化率 9.13。而 p-Xylene 表現次之，在研磨強度為 47.24mm，其極化率亦達 8.66。而利用 o-Xylene 當溶劑，卻幾乎沒有極化現象。若利用 Anisole 當溶劑，因為其溶解性不佳，導致光激發發光光譜不明顯、雜訊多，所以上圖中並未標明。

綜合上述之討論，可發現溶劑的選用，的確對於分子排列上具有強大的影響力。而其溶劑性能是影響高分子溶液性質的重要因素之一。

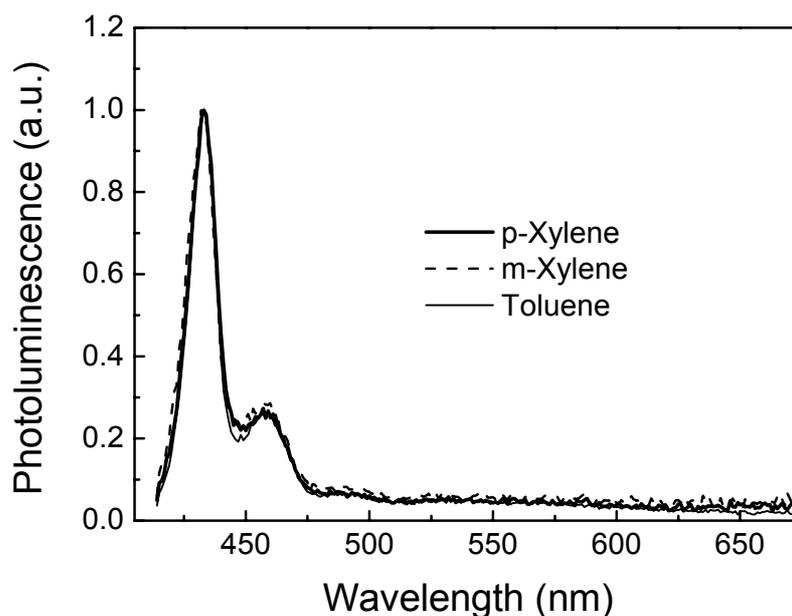


圖 3-11 為螢光高分子溶於不同溶劑下的光激發發光光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.2 wt%，研磨強度為 47.24mm，退火溫度及時間分別為 180°C、30 分鐘。

由圖 3-11 可發現，利用 p-Xylene、m-Xylene、Toluene 溶解其高分子，且塗佈於導電高分子 CH8000 上，發現由溶劑效應所導致發光波長位移的現象，在薄膜態樣品上並不明顯，可能是以上所使用之溶劑極性雷同，導致無法明顯觀察出其發光波長的變化。

3-3 螢光高分子之退火溫度及時間對發光層分子排列現象的影響

本節主要探討螢光發光高分子材料(ADS331BE)，在不同退火溫度以及退火時間的極化現象，其中退火溫度分別為 85°C、125°C、165°C、185°C 這四個溫度；而退火時間分別有 10、30、60、90 分鐘。利用 PI 當作配向膜，而螢光高分子材料溶液濃度為 0.3wt%，塗佈轉速為每分鐘 1500 轉。

I. 退火溫度為85°C

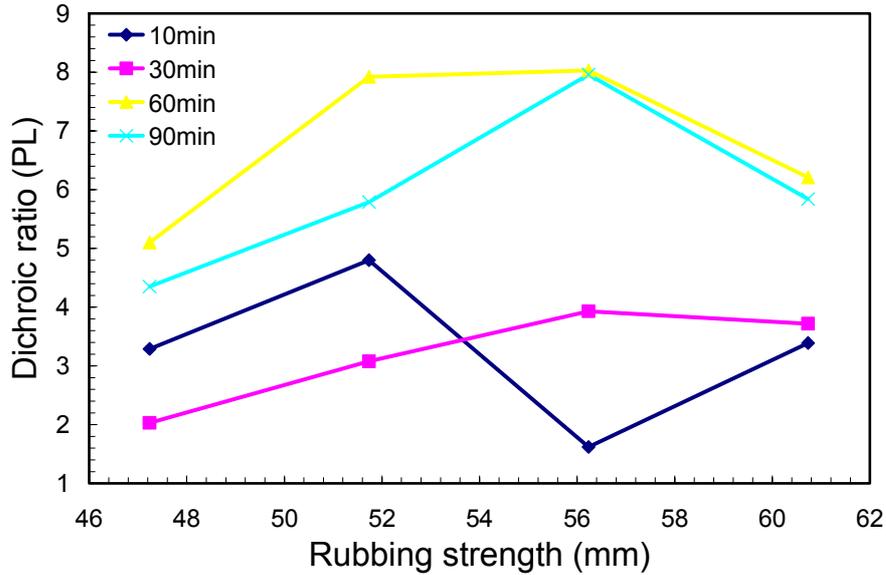


圖 3-12 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 85°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

當螢光高分子(ADS331BE)在85°C下進行退火，且退火時間分別為10分鐘、30分鐘、60分鐘、90分鐘。由圖3-12趨勢發現，其偏極化主要可分為兩部分。在退火時間較短的10分鐘以及30分鐘，其極化率會相較長時間(60、90分鐘者)的低，這可能是由於退火溫度低時，在短退火時間內所供給之能量，不足以讓螢光高分子作有序的排列，而其極化率大概在3倍左右；而當退火時間增長後，其極化率可達8倍之多。此清楚的說明了在退火溫度(85°C)較低的情況下，其退火時間具有相當重要的影響性。另外，觀察其研磨強度(Rubbing Strength)之影響可發現，不管研磨強度的強弱大小，退火時間90分鐘者，皆有低於60分鐘的現象，這可能是由於退火時間加長時，增加分子間的堆疊發生機率，導致無法有效提升分子間的排列現象，如圖3-13所示。而依其研磨強度的不同，在強研磨強度下，退火90分鐘會較趨近於退火60分鐘。這可能是由於，在低研磨強度下，配向膜表面較為平坦，所以堆疊現象較容易發生。反之，在強研磨強度下，因退火時間的增加而導致堆疊的影響是比較不明顯的。因為表面較為粗糙時，增加退火時間不足以造成大幅度的堆疊產生。

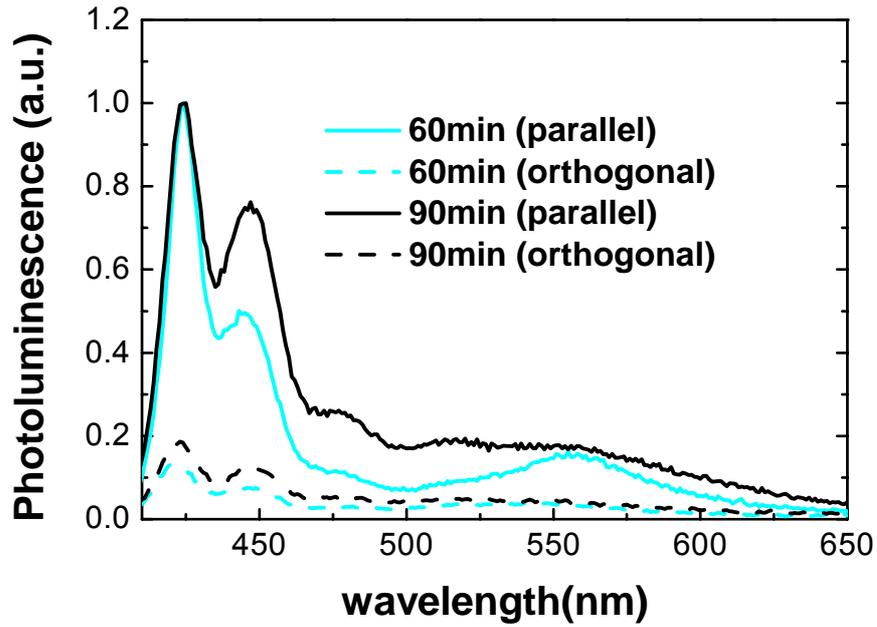


圖3-13 螢光高分子ADS331BE，在不同退火時間下之螢光高分子發光光譜圖。

II. 退火溫度為125°C

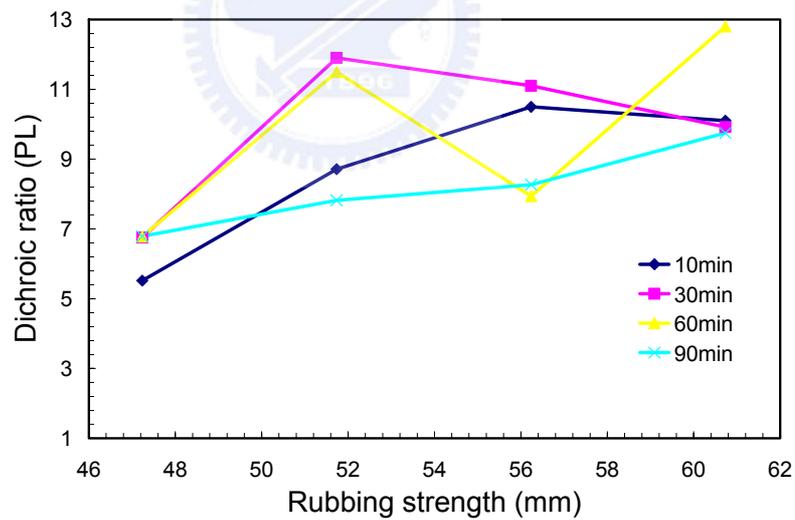


圖 3-14 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 125°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

由圖3-14可清楚的發現，當退火溫度提高至125°C時，明顯的可大幅提升分子間的排列，即所供給之能量，足以驅動較大量的分子排列，而達到更為突出的偏極化率。在退火時間為60分鐘時，其光激發發光光譜極化率高達12.8，相較於退火溫度85°C的樣品，

其極化率表現有明顯的提升。由圖3-14也可發現，在不同的退火時間下，其極化程度的差距，不如較低溫(85°C)之樣品表現來的大，即在較高退火溫度125°C下，無法依其退火時間的長短，明確地將他們彼此劃分。因此，可肯定的說，退火溫度相對於退火時間更有直接的影響力。

III. 退火溫度為165°C

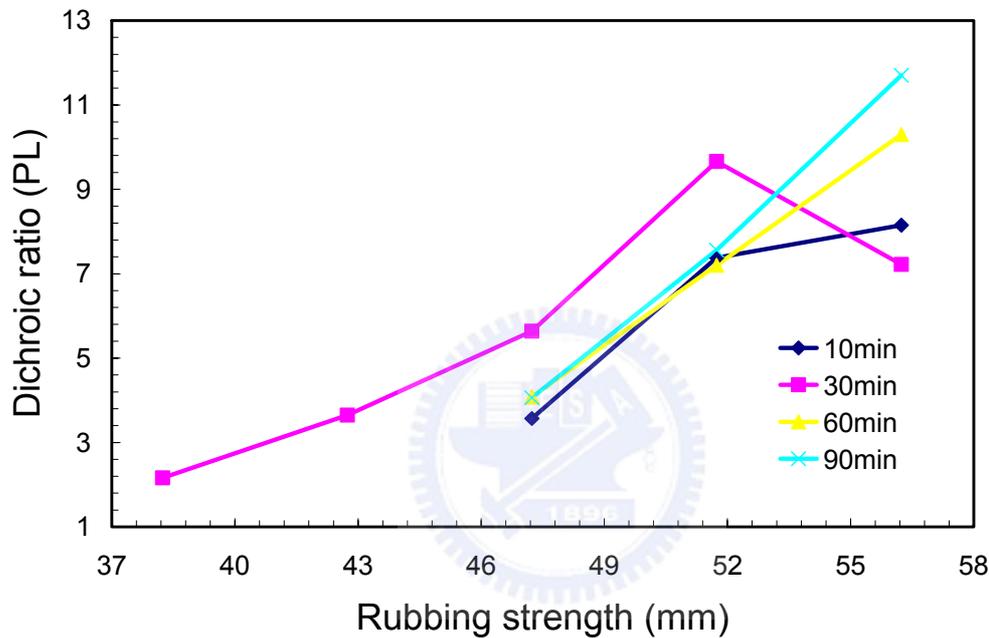


圖 3-15 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 165°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

持續將退火溫度上升至165°C，由圖3-15可發現，在不同退火時間下之極化率又更加集中，此意味著，當退火溫度上升時，控制其退火時間相對於溫度而言就不是這麼重要了。由圖中也可發現，其研磨強度仍有加強的空間，針對較長的退火時間而言，有研磨強度愈強其極化率就愈大的趨勢。其研磨強度為56.23mm時，極化率(R_{PL})可達11.7，這可能是由於在高溫退火的情況下，能驅動分子排列的能力比較強，且當研磨強度強時，表示其配向膜之表面越粗糙，陷入溝槽之螢光高分子就會越多，能排列的分子就越多進而造成極化現象愈佳；同理，在強研磨強度下，所提供之退火溫度為165°C，但若退火時間不足，仍會造成分子極化率降低。為了避免研磨絨毛滾輪過於貼近樣品表面，

而損壞其絨毛纖維，故在我們的實驗中，並未嘗試更大的研磨強度。

IV. 退火溫度為185°C

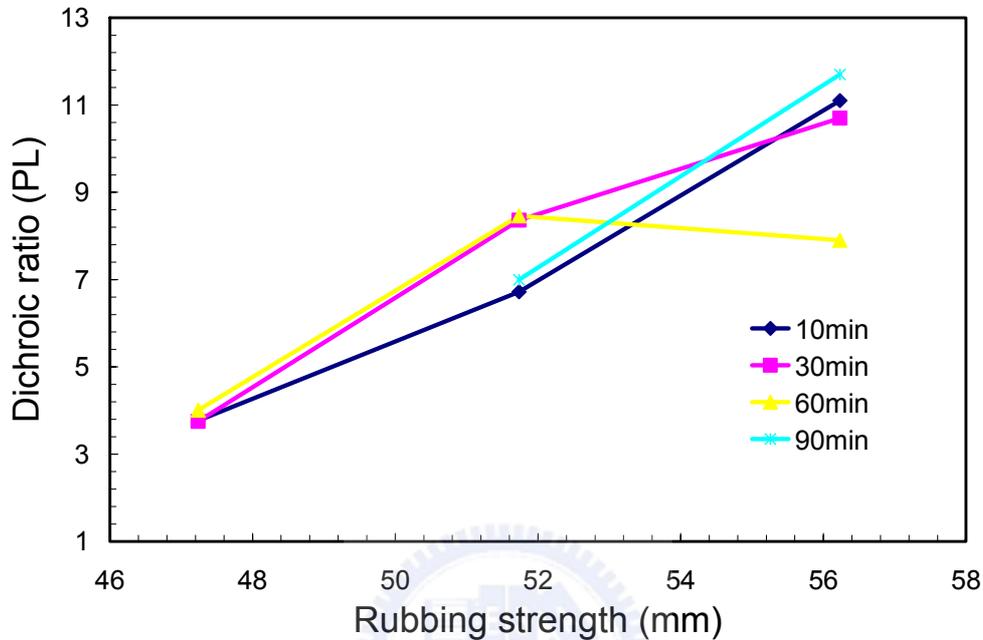


圖 3-16 螢光高分子 ADS331BE，控制退火溫度為 185°C，在不同退火時間下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

當退火溫度持續上升至185°C，觀察圖3-16可發現，比較上述其他較低的退火溫度，會發現依不同退火時間的情況下，其偏極化率(R_{PL})差距程度，有明顯集中的現象。此結果符合我們的預期，即溫度越高，退火時間的長短對極化率的影響程度會大幅的降低。圖中亦可發現，在退火時間為90分鐘時，其極化率(R_{PL})仍是11.7，與退火溫度165°C相同。這可能是因為，利用退火溫度165°C，90分鐘的退火時間，就足以驅動所有分子排列了。所以當溫度升高，其極化率無法繼續向上提升。

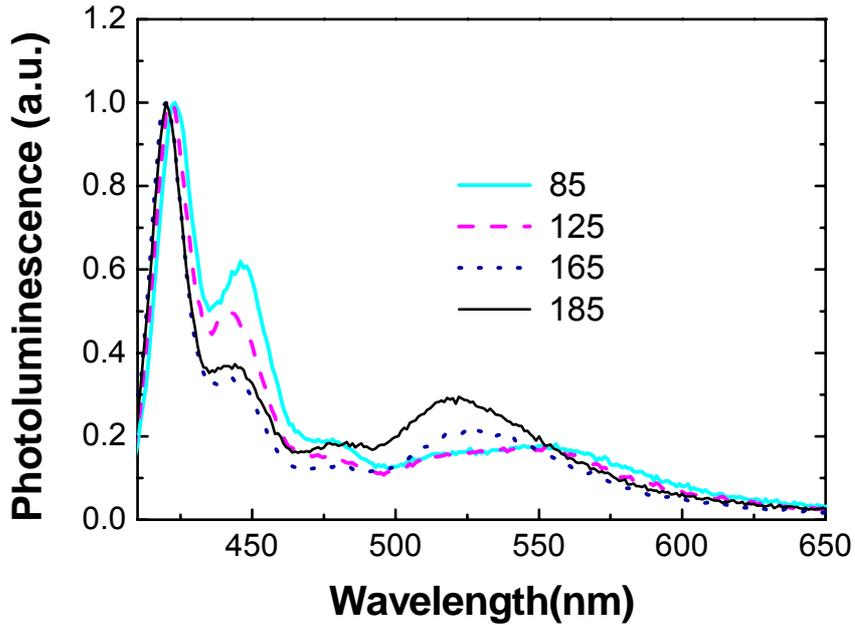


圖 3-17 螢光高分子 ADS331BE，在不同退火溫度下光激發發光光譜圖。其發光層溶液濃度為 0.3 wt%，研磨強度為 56.23mm，退火時間為 30 分鐘。

圖3-17為螢光高分子材料ADS331BE在不同退火溫度下的光激發發光光譜圖。且高分子溶液濃度為0.3wt%，塗佈轉速為每分鐘1500轉，退火溫度分別有85°C、125°C、165°C、185°C，而退火時間固定為30分鐘。由圖可明顯的發現第一個峰值(~420nm)會隨著溫度愈高，而有輕微的藍位移現象。像是85°C時，波峰是出現在423nm，而當溫度加至185°C時，峰值已位移至420nm，這可能是由於高溫所引起的藍位移現象。再觀察第二個波峰(~446nm)，明顯的可發現退火溫度愈低，光激發發光譜有愈強的趨勢。最後值得注意的，在最後一個波峰(~523nm)部分，因退火溫度的高低而出現峰值有明顯的變化。觀察上圖可得知，當溫度愈高，其光激發發光譜(~523nm)愈強，這乃是由於PF在高溫操作下，易發生分子堆疊(aggregate)或形成激發複合體(excimer)的現象，會產生一較長波長的放射光，因而影響光色純度。此結果可應證第一小節中之說法。

此外，我們也針對ADS431BE作了一系列的探討，且發現在退火溫度以及退火時間上，也有相同之趨勢存在，故在此就不多加詳述，其光激發發光譜偏極化率請參照附表一。

綜合以上不同退火溫度下退火時間的探討，我們可歸納出螢光高分子極化之對應趨勢。當退火溫度低時，控制其退火時間可提升分子之有序排列的機會；而在退火溫度高

時，退火時間的長短，對於分子排列就不再是主要的控制因素了，但在高溫長時間操作下，容易發生分子堆疊或形成激發複合體的現象，因而影響光色純度，因此退火溫度的高低以及退火時間的長短是值得考慮而有所取捨的。

3-4 各種配向層對發光層分子排列現象的影響

目前高效率偏極化有機發光二極體元件的製作，仍以配向(aligned)液晶態高分子為主流，而最常見的液晶分子配向膜為聚亞醯胺(PI)。這是因為聚亞醯胺是一種耐高溫、抗腐蝕、高硬度、絕緣性好、易成膜、製作成本低的優良的材料，且聚亞醯胺作為液晶配向劑具有使液晶分子配向的能力，且發現它對所有的液晶材料都顯示了良好的配向效果，適應性十分優越。但是若利用 PI 製作偏極化高分子發光二極體元件，雖然其材料的絕緣性佳，卻成了最大的致命傷。利用 PI 所製作的偏極化元件，導電不易等缺點，均不利於元件上的應用。因此，我們主要利用導電高分子 PEDOT/PSS 來製作我們的配向膜，以達成製作高偏極化元件特性。

本節主要是利用各種不同的配向膜來搭配不同螢光高分子材料，探討其高分子排列偏極化情形。同時，我們也發現不同的聚合物配向膜其對液晶高分子的配向能力有顯著不同。所使用的配向膜材料有聚亞醯胺(PI)，導電高分子 PEDOT:PSS (型號分別有 CH8000、A14071、A14083)、聚乙烯醇(PVA)等材料來製作。而螢光高分子材料分別利用 ADS331BE、ADS431BE、PFO，其溶液濃度均為 1wt%，退火時間皆為 30 分鐘。

3-4-1 ADS331BE

利用 PI 當作配向膜材料，在 3-1 以及 3-3 節皆已詳細的介紹，因此不再贅述。

I. PEDOT/PSS CH8000

螢光高分子材料為 ADS331BE，溶液濃度為 0.3wt%，塗佈轉速每分鐘 2000 轉，退火溫度以及時間分別為 160°C、30 分鐘。其配向膜材料分別利用導電高分子(型號：CH8000)以及聚乙烯醇(PVA)，同時配置不同濃度之 PVA 與導電高分子混合，來製作其配向膜。

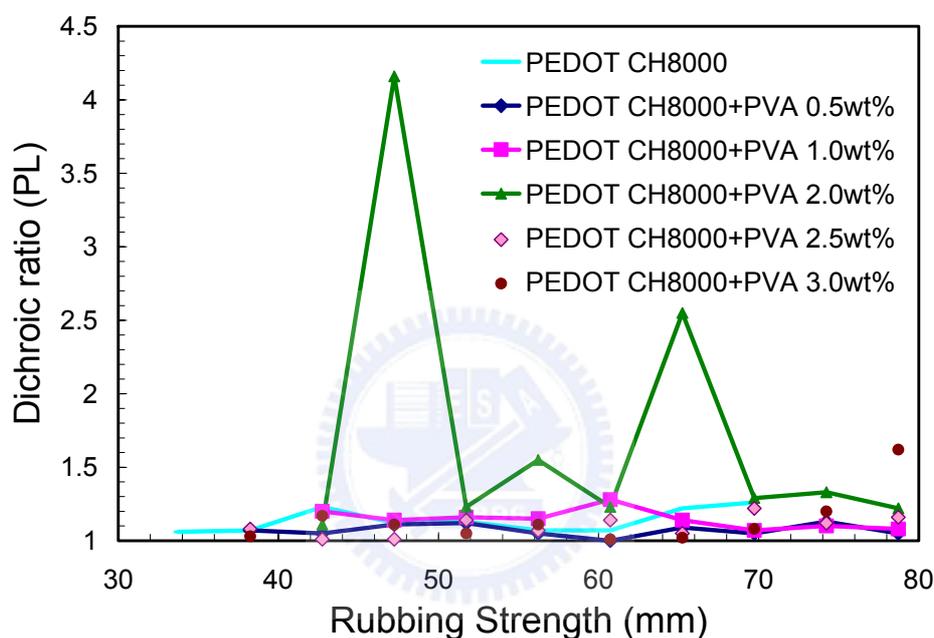


圖 3-18 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.3wt%，改變 CH8000 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

由圖 3-18 發現，利用導電高分子 PEDOT/PSS(型號：CH8000)，其螢光光譜極化率在不同研磨強度下均在 1 左右，即幾乎沒有偏極化現象，螢光高分子沒有方向性排列。換言之，此配向膜沒有配向螢光高分子(ADS331BE)的能力。而為提升其極化率，我們將導電高分子(型號：CH8000)內，添加了水溶性材料聚乙烯醇(PVA)，且逐步增加其 PVA 濃度，其中添加 PVA 濃度分別有 0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%，且各項偏極化率見附表二。我們可由圖 3-18 發現，隨著 PVA 濃度的增加，其極化率並沒有大幅的提升，除了在混合 PVA 濃度為 2wt% 的情況下。由圖也可明顯發現，在 PVA 濃度

添加至 2wt%時，其偏極化率會隨不同研磨強度有劇烈的變動，而在研磨強度為 47.24mm 時，其光激發光譜偏極率達 4.16，相較於導電高分子，可提升 4 倍之多。雖然極化率有提升之現象，但隨著研磨強度的增加，其極化率沒有一個較一致的趨勢，這也是令我們相當困擾的。因為研磨滾輪上的絨毛可能會因使用次數過多，而造成絨毛纖維變形，或是機械平台在微小高度變化下，螺牙未能精確的落在其刻度上。在這些種種的情況下，都會使得研磨強度，在不同批次的樣品製作下而有所變動，所以利用此配向膜製作元件，在製程控制上並不是這麼的理想。

II. PEDOT/PSS 4071

螢光高分子材料為 ADS331BE，溶液濃度為 1wt%，塗佈轉速每分鐘 4000 轉，退火溫度以及時間分別為 160°C、30 分鐘。

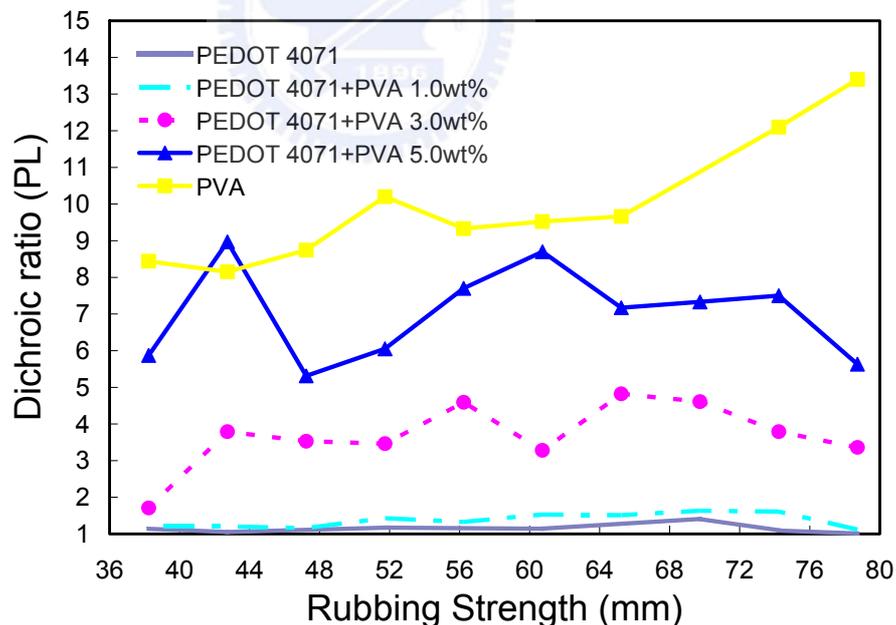


圖 3-19 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 1wt%，改變 4071 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

圖 3-19 是利用螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 1wt%，而配向膜材料分別為聚乙烯醇(PVA)、導電高分子(型號：Al 4071)、以及不同濃度的聚乙烯醇與導電高分子的

混合物，其中 PVA 濃度分別配置為 1wt%、3wt%、5wt%，且各項極化率見附表三。由圖 3-19 可發現，螢光高分子利用導電高分子 Al 4071 來當配向膜材料，其光激發發光光譜極化率偏低，幾乎是沒有極化現象的。為改變極化率偏低的現象，我們在導電高分子 Al 4071 內，混合了不同濃度的水溶性聚乙烯醇材料。當混入濃度為 1wt% 之 PVA，其極化率會稍微增加，而當混入濃度愈高之 PVA 材料，其偏極化率也會隨之增加。PVA 濃度為 3wt% 時，其極化率大幅增加至 4.82；若持續增加 PVA 濃度至 5wt% 時，可發現即化率仍持續成長，偏極化率甚至達 8.97，其極化率 R_{PL} 大大提升，相當於導電高分子 Al 4071 的 9 倍。而利用聚乙烯醇(PVA)當配向膜之光激發發光光譜極化率有最高之趨勢，偏極率(R_{PL})高達 13.4。此趨勢明顯的說明了，PVA 在導電高分子內的含量愈高，其偏極率也就愈高，故利用聚乙烯醇當做配向膜，有助於螢光高分子有序的排列，但聚乙烯醇為不導電材料，所以在元件的製作，我們主要是利用導電高分子與聚乙烯醇之混合物，藉助混合 PVA 來提升導電高分子之配向能力，且成功製作出高偏極化高分子發光二極體，元件部分在隨後會有進一步的探討。

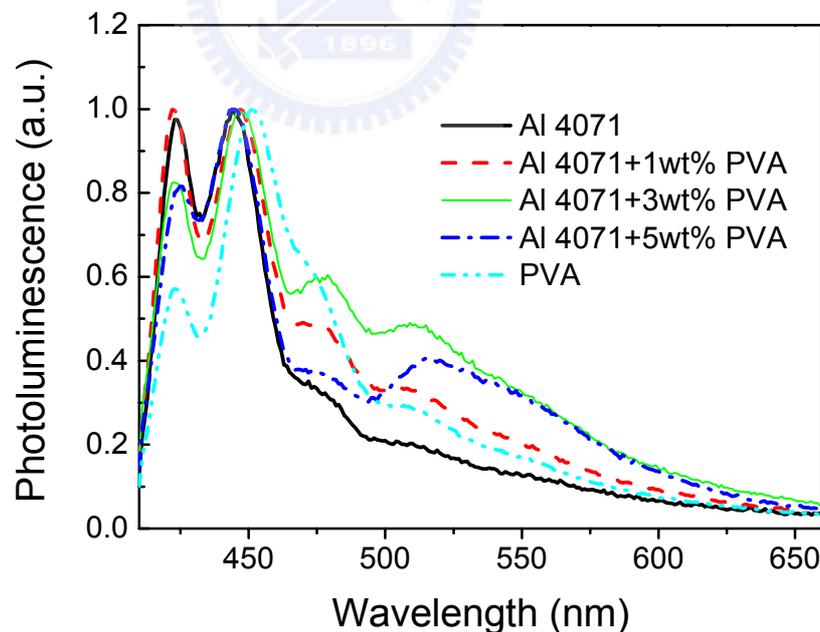
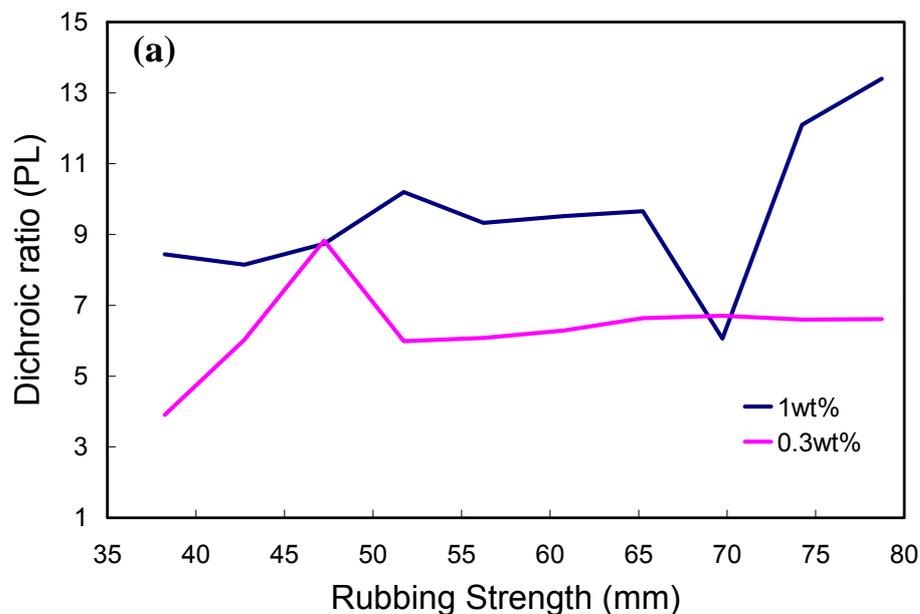


圖 3-20 螢光高分子 ADS331BE，在不同配向層 PVA 濃度下之光激發發光光譜圖。其中發光層溶液濃度為 1wt%，研磨強度為 60.73mm，退火溫度為 160°C，退火時間為 30 分鐘。

圖3-20為利用不同配向膜配向螢光高分子(ADS331BE)之光激發發光光譜圖。由圖可明顯的發現，當聚乙烯醇(PVA)濃度愈高，其光譜的第一個波峰(~423nm)會隨其濃度的增加而減少，且第二個波峰(~447nm)也會隨PVA濃的增加而有輕微的藍位移的現象。依其發光強度比例而言，當第一個峰值隨聚乙烯醇濃度增加而減少時，此時，較強的光譜波長已由第二個波值取代。言下之意，即色光已有所改變，樣品所發出來光的顏色會隨著聚乙烯醇摻入濃度的不同而更動。以聚乙烯醇當配向膜時，很明顯的能發現，其光激發發光光譜相較於其他配向膜，在第二個波峰(~452nm)大幅的出現紅位移現象，這乃是由於利用PVA當作配向膜，容易使得其螢光高分子出現堆疊現象，隨後會有進一步的探討。

為了更進一步的了解其光譜變化，我們利用 PVA 配向不同濃度的螢光高分子材料 ADS331BE，且觀察其極化現象，如圖 3-21 是利用聚乙烯醇配向不同濃度之螢光高分子 ADS331BE，其塗佈轉速為每分鐘 4000 轉，退火溫度以及退火時間分別為 160°C、30 分鐘。



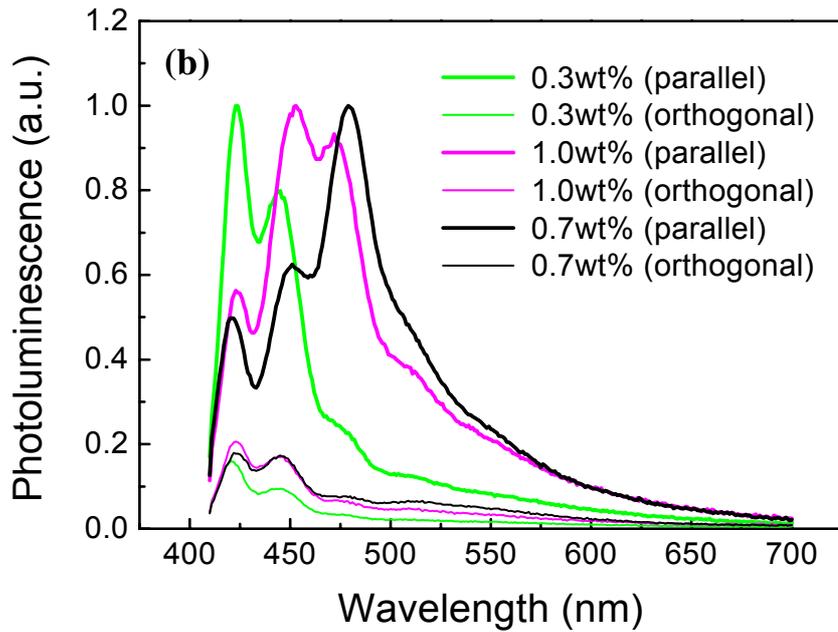


圖 3-21 利用 PVA 配向不同濃度之螢光高分子 ADS331BE，(a)溶液濃度分別為 0.3wt%、1wt% 下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})；(b)不同高分子溶液濃度下之光激發發光光譜圖。其中研磨強度為 78.73mm。

由圖3-21(a)可清楚發現，螢光高分子在高濃度1wt%時，其極化率有優於低濃度0.3wt%之現象。在螢光高分子濃度低時，其光激發發光光譜之偏極化率為6.61，出現在波長為423nm；而在高濃度1wt%時，在波長為479nm，其偏極化率高達13.4。由圖(b)亦可發現，在平行極化(平行機械研磨方向)之最大光強度波長，會隨著高分子溶液濃度愈濃而位移，但在垂直極化(垂直機械研磨方向)部分，明顯不因濃度的更動而改變。因此，在高分子溶液濃度為1wt%時，在波長為(~480nm)處，出現具有決定性的主要波峰，故所取之偏極率會有較大的現象發生。觀察圖3-21(b)會發現，利用PVA配向螢光高分子時，其高分子溶液濃度愈濃，會發現最強之發光波長會往長波長移動，相較於圖3-1，利用PI配向高分子溶液濃度為0.7wt%時，雖然發現也會有分子堆疊的產生，但不至於大幅度的更動其主要發光波段，這很明顯的是由於配向膜材料PVA，在高濃度發光材料下，容易使得螢光高分子主鏈間堆疊更加緊密，造成電子軌域的重疊，進而造成分子間轉移機制。

III. PDEOT/PSS Al 4083

螢光高分子材料為ADS331BE，溶液濃度為0.7wt%，塗佈轉速每分鐘1000轉，退火溫度以及時間分別為160°C、30分鐘。其配向膜利用導電高分子(型號：Al 4083)以及聚乙烯醇(PVA)，同時配置不同PVA濃度與導電高分子混合，來製作其配向膜材料，而PVA濃度分別為1wt%、3wt%、5wt%，其各項極化率見附表四。

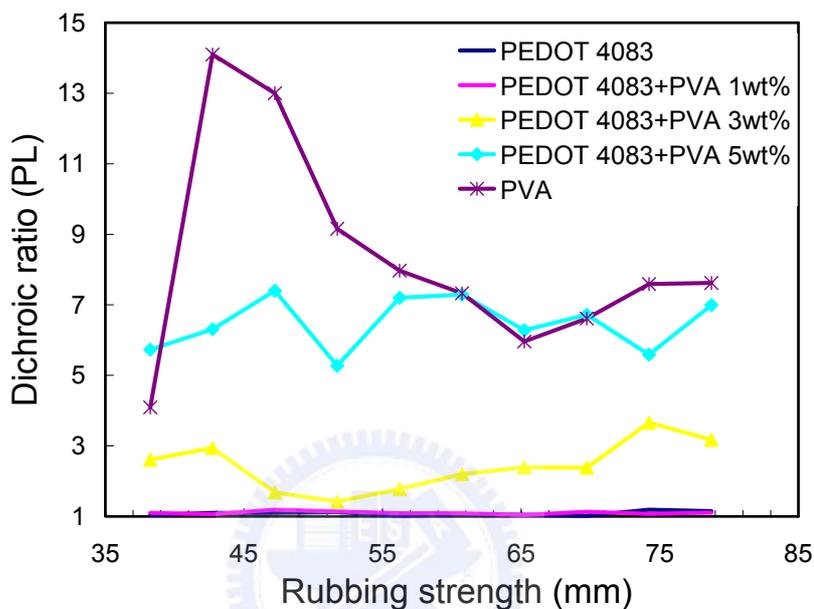


圖 3-22 螢光高分子 ADS331BE，溶液濃度為 0.7wt%，改變 4083 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

由圖 3-22 可發現，以導電高分子(型號：Al 4083)配向其螢光高分子，會發現其分子幾乎沒有極化現象，為了改善此問題，依舊選用水性材料聚乙烯醇(PVA)，來提升其配向膜之配向能力。在導電高分子內添加 1wt%之 PVA 時，無法提升其極化率，可能是由於 PVA 濃度過低，而無法彰顯其極化效果。當 PVA 濃度增加至 3wt%時，可明顯觀察到偏極化率的增加，其極化率最高達 3.66，為導電高分子的 3 倍之多。而當 PVA 濃度增加至 5wt%時，其極化率在不同研磨強度下大約為 6 左右，而最高偏極化率為 7.4。由此趨勢看來，當摻入導電高分子內之 PVA 溶液濃度逐步增加時，我們可以明顯的發現，其偏極化率會隨之增加。此說明了，PVA 能有效的提升其配向膜之配向能力。而在利用聚乙烯醇(PVA)配向此螢光高分子，能明顯的看出，其極化率在不同研磨強度下，普遍較其他配向材料來得高，尤其在低研磨強度時甚至高達 14.1。

由以上的討論，我們可歸納發現，針對不同導電高分子(型號：CH8000、A14071、A14083)而言，其配向 ADS331BE 螢光高分子的能力都相當的差，而適度的添加其聚乙烯醇(PVA)水溶性材料，皆能提升其導電高分子之配向能力，但是在利用型號為 CH8000 之導電高分子製作其樣品，會發現其極化表現皆不如 A14071 以及 A14083 來得明顯且規律。在混入水溶性材料 PVA 後，依其提升效果而言，以 A14071 成效最佳，其次為 A14083。這可能是由於，導電高分子 PEDOT:PSS 之材料混合比不同(詳情請參閱第二章說明)，而在混入 PVA 後，其導電高分子中 PSS 成分越多者，其配向能力就越差。由此可知，選用配向膜材料是相當重要且關鍵的。

3-4-2 ADS431BE

I. PEDOT/PSS CH8000

螢光高分子材料為 ADS431BE，溶液濃度為 0.3wt%，塗佈轉速每分鐘 2000 轉，退火溫度以及時間分別為 160°C、30 分鐘。其配向膜利用導電高分子(型號：CH8000)以及聚乙烯醇(PVA)，同時配置不同 PVA 濃度與導電高分子之混合物來當配向膜材料。

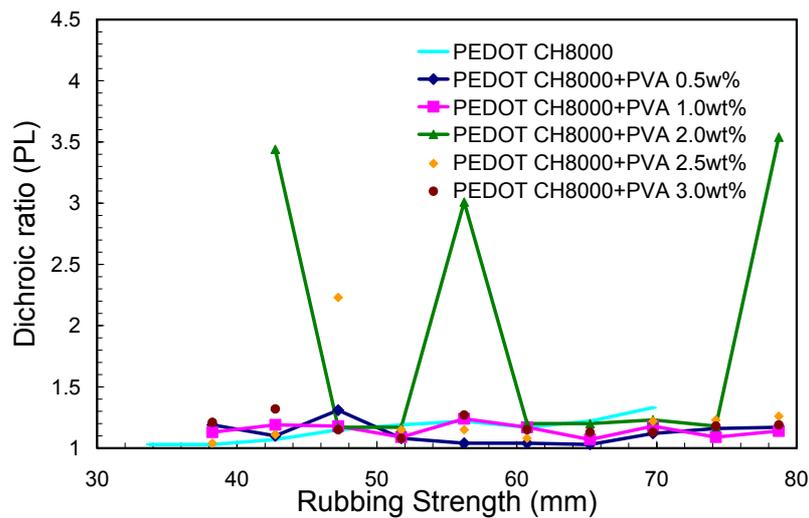


圖 3-23 螢光高分子 ADS431BE，溶液濃度為 0.3wt%，改變 CH8000 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

由圖 3-23 發現，利用導電高分子 PEDOT/PSS(型號：CH8000)，其螢光光譜極化率在不同研磨強度下均在 1 左右，偏極率偏低，這表示此配向膜幾乎沒有配向螢光高分子(ADS431BE)的能力。為了改善其極化率偏低的情況，我們也將配導電高分子(型號：CH8000)添加了水溶性材料聚乙烯醇(PVA)，且逐步增加其 PVA 濃度，其中添加 PVA 濃度分別有 0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%，且各項偏極化率見附表五。我們可由圖 3-23 發現，PVA 濃度在 2wt%以及 2.5wt%時，其偏極率有較明顯的增大。在 PVA 濃度為 2wt%時，最大極化率為 3.54，發生在研磨強度為 78.73mm 時；而 PVA 濃度為 2.5wt%時，在研磨強度為 47.24mm 下有最大極化率為 2.23，而其他不同 PVA 濃度所製之配向膜幾乎都沒有起色。而在有偏極化出現之濃度條件下，也如同前一小節利用 ADS331BE 製作之樣品，有著相同的問題存在、故仍需加以改善。

II. PEDOT/PSS Al 4071

螢光高分子材料為 ADS431BE，溶液濃度為 1wt%，塗佈轉速每分鐘 2000 轉，退火溫度以及時間分別為 160°C、30 分鐘。

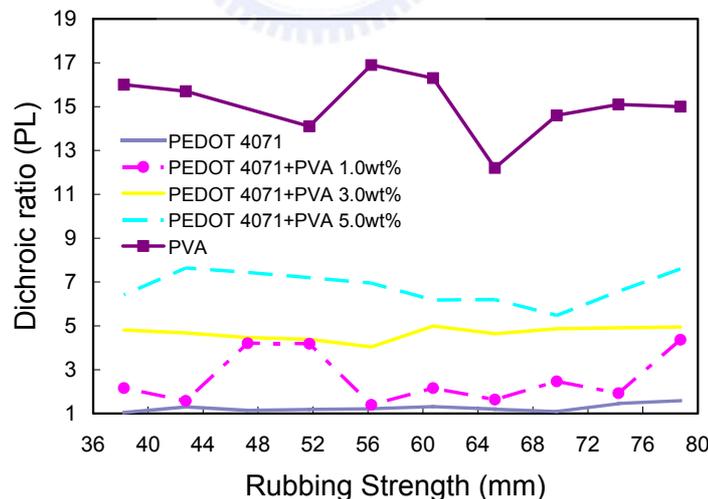


圖 3-24 螢光高分子 ADS431BE，溶液濃度為 1wt%，改變 4071 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

圖 3-24 是利用螢光高分子 ADS431BE，配合不同配向膜材料之螢光光譜偏極化率比較圖，且各項偏極化率見附表六。其趨勢亦與螢光高分子 ADS331BE 相同，也是出現

導電高分子 PEDOT/PSS 幾乎沒有偏極化現象，而摻愈多 PVA 其偏極化率愈高，且利用聚乙烯醇配向，可達最高之極化率。當導電高分子摻入 PVA 濃度為 1wt% 時，在不同研磨強度下，其極化率平均約為 2；而 PVA 濃度為 3wt% 時，偏極率達 5 左右；而 5wt% 時，其偏極化率達 7 左右，而利用 PVA 當配向膜時，其偏極化率甚至高達 17。相較於螢光高分子 ADS331BE，在不同研磨強度下之極化率的變化較平緩，且在 PVA 摻入濃度為 1wt%、3wt% 時，其極化率皆有較大之趨勢，而在 5wt% 時，就略差一些，但利用 PVA 配向卻高達 17 之多。此結果說明了，PVA 摻入導電高分子內之濃度仍有上升的空間，即摻雜濃度愈高，可將極化率愈趨近至 17。

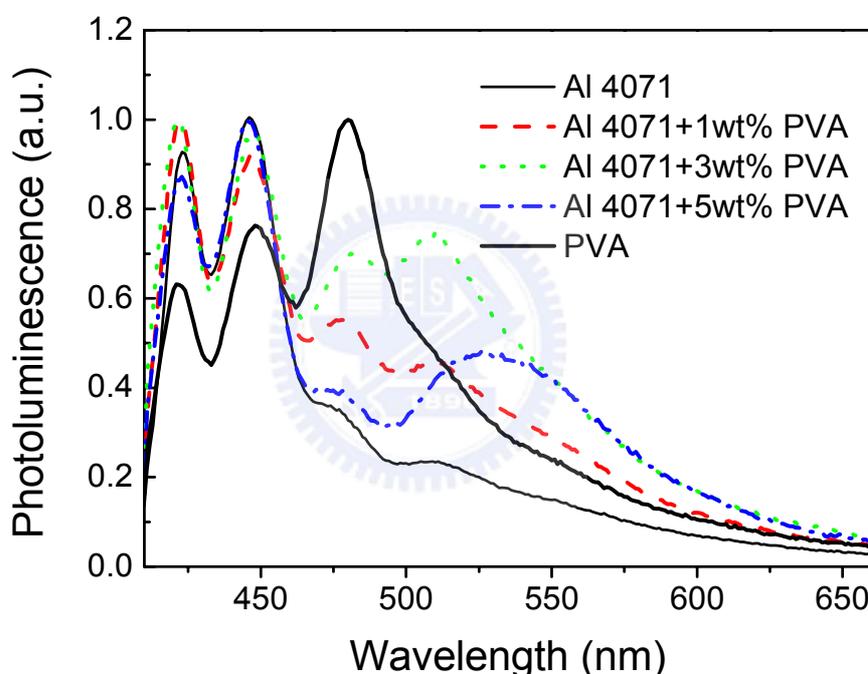


圖 3-25 螢光高分子 ADS431BE，在不同配向層 PVA 濃度下之光激發發光光譜圖。其中發光層溶液濃度為 1wt%，研磨強度為 60.73mm，退火溫度為 160°C，退火時間為 30 分鐘。

圖 3-25 為利用不同配向膜配向螢光高分子(ADS431BE)之光激發發光光譜圖，由圖可清楚發現，以 PVA 配向其螢光高分子，其螢光光譜最大波峰出現在 481nm 趨近綠光範圍。而當配向膜所含 PVA 濃度愈濃時，同時也出現其螢光光譜最大波峰有紅位移之趨勢發生，我們亦可預期當聚乙烯醇濃度繼續增加，其所激發出來的色光，必定會更加的偏綠。這明顯的是由於配向膜材料 PVA，對於螢光高分子(ADS331BE 以及 ADS431BE)

發光光譜具有強大的影響力，參閱前文利用 PVA 配向不同高分子濃度之說明。且聚乙烯醇因其分子中含有大量的羥基，具有較大極性，此可能是影響螢光高分子排列的主要因素，進而改變其螢光高分子的能階，使得色光有所改變。換言之在混合不同濃度的 PVA 配向膜，容易發生分子堆疊，而造成在長波長處（450nm 以後），出現許多較為顯著的波峰，進而影響其樣品色光。且在利用此配向膜來製作偏極化元件，在元件之發光顏色影響更為嚴重，此部分隨後會探討。

3-4-3 PFO

I. PEDOT/PSSCH8000

螢光高分子材料為 PFO，溶液濃度為 0.3wt%，塗佈轉速每分鐘 2000 轉，退火溫度以及時間分別為 180°C、30 分鐘。其配向膜利用導電高分子(型號：CH8000)以及聚乙烯醇 (PVA)，同時配置不同 PVA 濃度與導電高分子之混合物來當配向膜材料。

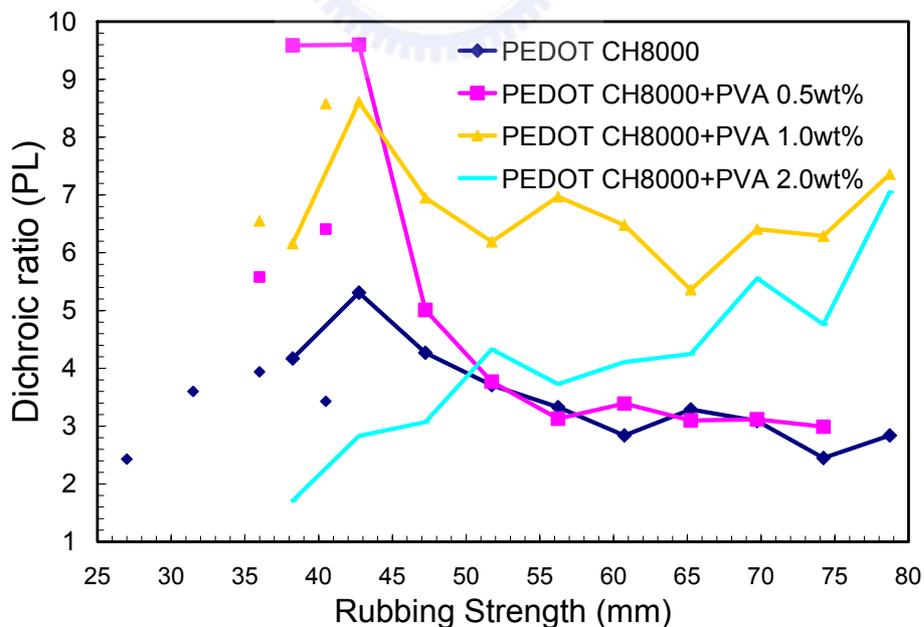


圖 3-26 螢光高分子 PFO，溶液濃度為 0.3wt%，改變 CH8000 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

圖 3-26 為利用導電高分子(型號：CH8000)以及混合各種不同濃度的 PVA 來製作其配向膜，其中混合 PVA 濃度分別有 0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%。利用以上不同之配向膜，來配向螢光高分子 PFO，並利用各種光譜儀來量測其偏極化光譜，並求其偏極化率，且各項偏極化率如附表七所示。由圖 3-26 可發現，利用導電高分子配向螢光高分子，在高研磨強度下，其偏極化率約為 3 左右，而在研磨強度為 42.74mm 下，其偏極化率可達 5.31。當導電高分子內添加 0.5wt%之 PVA 後，發現在強研磨強度下，其偏極化率與單純利用導電高分子當配向膜的極化率，有相當接近的趨勢，極化率大約在 3 左右，而在較低研磨強度時，其極化率大幅的提升至 9.6。當 PVA 濃度在提升至 1.0wt%時，在強研磨強度下，相較於導電高分子以及摻 PVA 濃度為 0.5wt%者，發現有明顯的提昇其偏極率的現象，其偏極率大約在 7 左右，而在稍為較弱的研磨強度下，卻略差於摻濃度為 0.5wt%之 PVA。而當 PVA 濃度持續增加至 2.0wt%後，發現其極化率有下降的趨勢，尤其在低研磨強度下(38.24mm)，其極化率甚至降至 1.71。這可能是由於，當聚乙烯醇(PVA)添加濃度過高，反而使得其配向能力降低，破壞其分子有序的排列。綜合上述討論可歸納出，較高的極化率皆出現在低研磨強度下，且在 PVA 濃度為 0.5wt%時，可達最大偏極化率 9.6，當 PVA 濃度持續增加的情況下，其偏極率也會隨之下降；而在高研磨強度下，反而是 PVA 濃度為 1wt%擁有較穩定且高的偏極率，而 2wt%者有隨研磨強度愈強，其極化率增加的趨勢存在。

II. PEDOT/PSS Al 4071

螢光高分子材料 PFO，溶液濃度為 1wt%，塗佈轉速每分鐘 1500 轉，退火溫度以及時間分別為 180°C、30 分鐘。而配向膜材料分別為聚乙烯醇(PVA)、導電高分子(型號：4071)、以及不同濃度的聚乙烯醇與導電高分子混合，其 PVA 濃度分別配置為 1wt%、3wt%、5wt%。

由圖 3-27 可清楚發現，在低研磨強度下，配向膜材料利用導電高分子摻入 PVA 濃度為 1wt%、3wt%、5wt%時，發現其極化率差距不如高分子 ADS 系列來的明顯，但還是有摻入濃度愈高，極化率愈高的趨勢存在，各項偏極化率見附表八。而利用導電高分

子(4071)配向部分，卻與高分子 ADS 系列，有著明顯的不同，即利用此導電高分子材料配向螢光高分子 PFO，會發現其極化率已優於其他不同摻雜 PVA 濃度之配向膜材料，且光激發發光光譜偏極化率已達 13 左右，而單純利用 PVA 來配向螢光高分子，會得到最高之偏極化率，其極化率高達 19.8。由圖也可明顯的發現，在不同研磨強度下，各個不同配向膜材料所製作之樣品，其偏極化變化幅度較 ADS 螢光高分子系列來得大許多，這可能是由於螢光高分子乃是長鏈型且在高濃度情況下，容易纏繞而不易控制，所以在不同研磨強度下，極化率變化幅度較大。而在利用上述不同之配向膜配向 PFO 長鏈型螢光高分子，相較於其他 2/6 型螢光高分子(ADS331BE、ADS431BE)，會發現其偏極化率有大幅提升的現象，這是由於 PFO 是長鏈型螢光高分子在這類的配向膜上，其分子能較有序的排列，使得極化率有優於其他螢光高分子的現象發生。

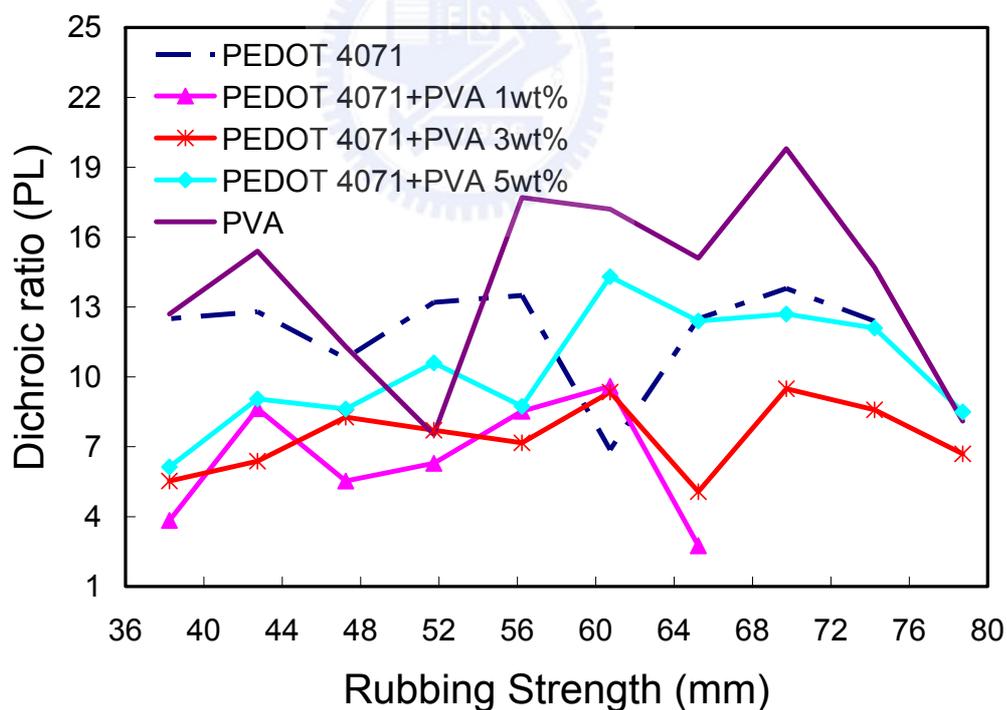


圖 3-27 螢光高分子 PFO，溶液濃度為 1wt%，改變 4071 內 PVA 的混合濃度下，其螢光高分子在不同研磨強度下所對應之偏極化率(R_{PL})。

3-5 由原子力顯微鏡(AFM)觀察之表面形貌

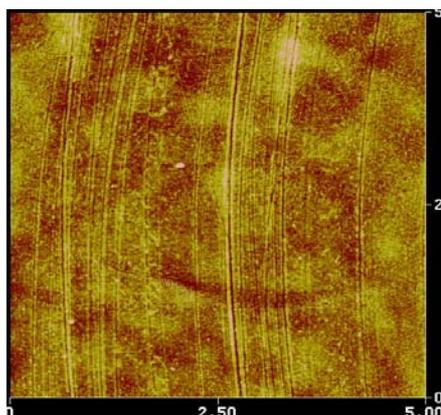


圖 3-28 為 PI 經機械研磨後之表面形貌

利用原子力顯微鏡(AFM)量測，經機械研磨後的 PI 樣品之表面形貌，如圖 3-28 可發現，在 PI 表面有明顯不均勻的研磨條紋，這不均勻的研磨溝槽，可能會影響其偏極化特性，這已超出我們所能控制的影響範圍內，故要適當控制滾輪下壓深度，以避免造成絨毛纖維的迫害。歸納上述，利用 PI 當作配向膜者，發現配向其螢光高分子，出現高偏極化率的通常都是在稍為較強的研磨強度下。

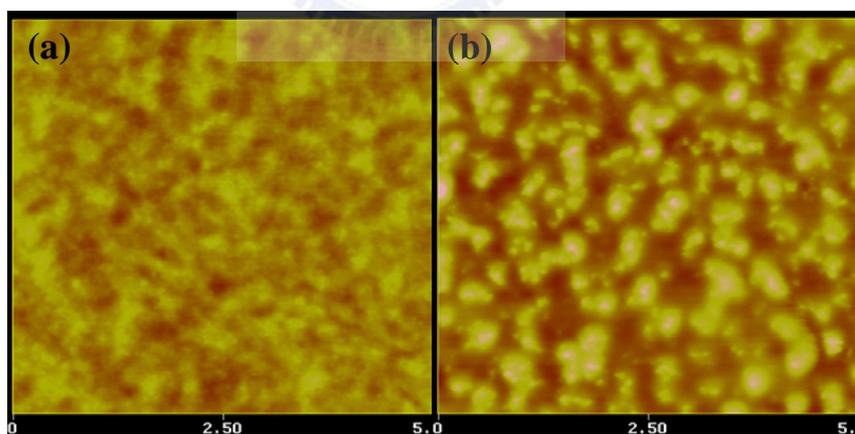


圖 3-29 為配向層未經機械研磨之表面形貌，其中(a)為 CH8000；(b)為 CH8000 摻入 1.54wt%之 PVA 材料。

為了進一步了解 PVA 在導電高分子 CH8000 內含量的影響，我們以原子力顯微鏡研究配向膜之表面形貌。圖 3-29(a)為 CH8000 之表面，其表面粗糙度約為 8.241nm；圖 3-29(b)為 CH8000 混入濃度為 1.54wt%的 PVA，其配向薄膜之表面形貌。由圖(b)可發現，明顯

有像分離的現象，而其表面粗糙度約為 30.601nm，因此相較於 CH8000 薄膜是相當不平整的。所以我們推測，雖然 PVA 本身有較佳的配向性，但含量太多時，會產生嚴重的相分離，進而影響薄膜之配向性。

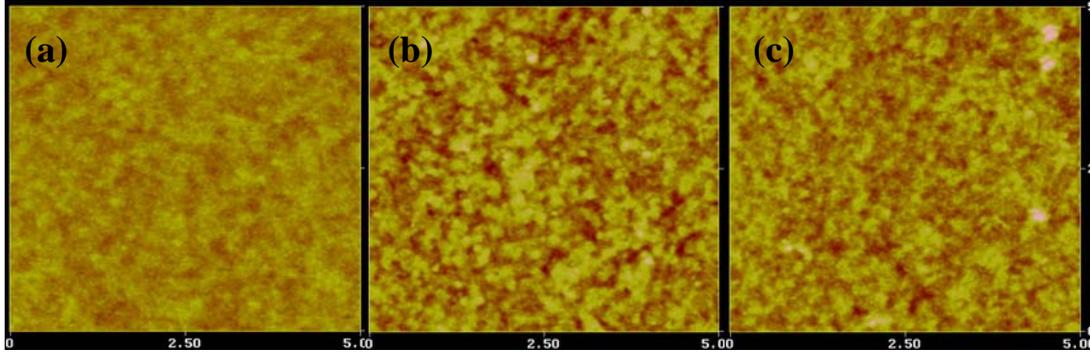


圖 3-30 為配向層未經機械研磨之表面形貌，其中(a)PVA；(b)Al 4071；(c)Al 4071 摻入 3wt%之 PVA 材料。

為了進一步了解 PVA 在導電高分子 Al 4071 內含量的影響，我們以原子力顯微鏡研究配向膜之表面形貌。圖 3-30 (a)為純 PVA 之表面形貌，其表面粗糙度約為 7.712nm；(b)則為導電高分子 Al 4071 薄膜之表面形貌，其表面粗糙度約為 17.798nm；(c)為 PEDOT/PSS 4071 與濃度 3wt%之 PVA 混合薄膜之表面形貌，其表面粗糙度為 22.580nm。而我們也可以由上述實驗結果發現，利用 PVA 製作配向膜，配向上述之螢光高分子，可得最佳的偏極化率，推測可能原因為：PVA 分子能使此類 Polyflorenc 有較強的規則排列；也可能是由於 PVA 有相當的平整度，如圖 3-30 (a)其粗糙度僅有約 7.712nm，而經機械研磨後，有較規則的溝槽，進而有利於螢光高分子的排列。但由實驗發現，利用 PVA 摻入導電高分子 Al 4071 內，皆能提升其配向能力，且當 PVA 摻雜濃度愈高，其偏極化率有趨近 PVA 的趨勢。而針對表面粗糙度而言，由圖 3-30 (c)也可清楚發現，摻入 3wt%之 PVA 樣品表面粗糙度仍比 Al 4071 粗糙。因此，我們可以推論，影響偏極化率高低的主要原因，並不是在於配向膜表面的平整度，而是配向膜本身的特性以及其與發光層材料間的作用情形。

3-6 偏極化高分子發光二極體

由以上討論結果，我們也進一步的去製作元件來做應證。成功的利用此PVA混合PEDOT/PSS(型號：4071)此新穎材料來當配向層製作出偏極化高分子發光二極體。配向層是利用導電高分子Al 4071混合不同濃度之PVA，而研磨強度為42.74mm下，螢光高分子ADS331BE利用甲苯溶解，且高分子溶液濃度為1wt%，塗佈轉速為每分鐘1500轉，其退火溫度以及時間分別為160°C、30分鐘。最後進行金屬電極的蒸鍍，金屬電極為Ca/Al。

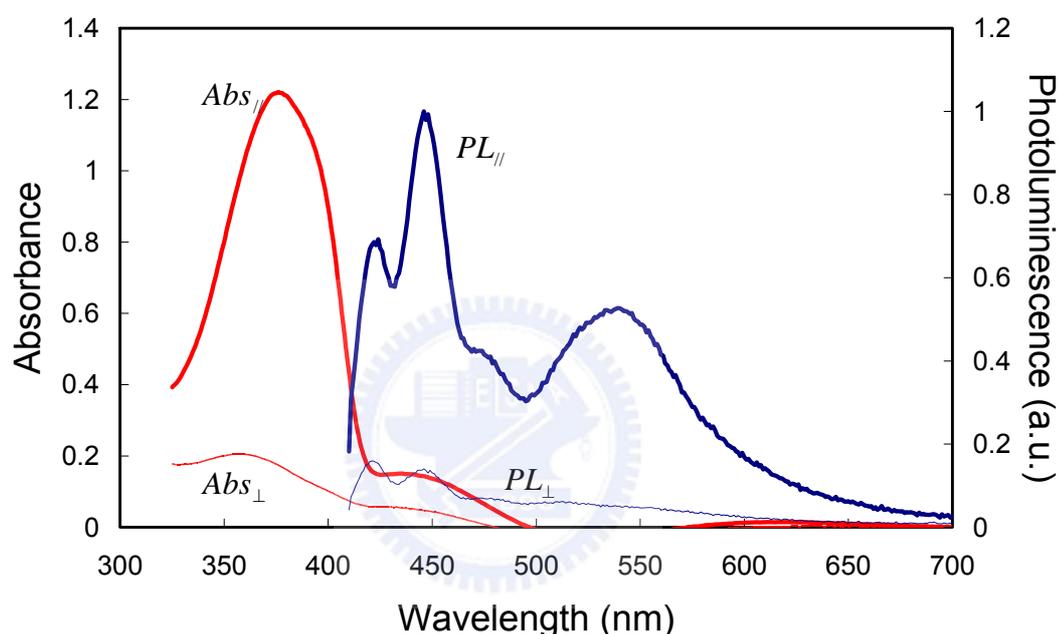


圖 3-31 為螢光高分子 ADS331BE 之吸收以及光激發發光光譜圖。其中配向膜利用 Al 4071 混合濃度 5wt%-之 PVA，高分子溶液濃度為 1wt%，塗佈轉速為 1500rpm，其退火溫度以及時間分別為 160°C、30 分鐘。

圖3-31為螢光高分子ADS331BE之吸收以及發光光譜圖。其配向膜利用導電高分子 (Al 4071)混合濃度5wt%-之PVA。由圖發現，吸收光譜極化率 R_{abs} 為6.989，方向參數 S_{abs} 為0.6663，方向參數為定義液晶材料之方向性，其定義為 $S_{abs} = \frac{R_{abs} - 1}{R_{abs} + 2}$ 。而螢光光譜偏極化率 R_{PL} 及其積分比分別為7.11、6.58，相較於導電高分子可提升7倍之多，各項數據請參見附表七。相較於3-4-1小節之4071系列，也可明顯發現，其各項偏極化率皆有偏低的趨勢。這是由於在低轉速(1500rpm)下，分子排列現象不佳，此部份亦可參閱前文

3-1-2節所述。另外，在螢光發光光譜於長波長處(~540nm)有明顯的波峰存在，由此光譜圖，我們也可預測利用此樣品製作元件，其元件在波長550nm處，勢必會出現大量的光子且影響元件色光。因為在電子傳輸上，電荷的移動是會選擇易於傳導的路徑，而在長波長處若有能階的存在，電荷勢必會選擇所需能量小的路徑傳輸，因此其元件發出綠光也是在可預期的範圍內。

表 3-1 偏極化 PLED 元件之特性及電致激發極化率。

device	S_{abs}	Voltage [V]	Yield [cd/A]	R_{EL}		R_{EL} integrated	CIE (x,y)
4071+PVA*				λ_1	λ_2		
0wt%	0.0388	7.09	0.3	1.10	1.11	1.11	(0.243,0.301)
1wt%	0.1837	10.56	0.16	1.26	1.26	1.26	(0.262,0.358)
3wt%	0.6681	9.92	0.14	10.54	9.30	9.154	(0.318,0.404)
5wt%	0.6663	10.63	0.08	18.6	16.2	16.1	(0.330,0.420)

*其中PVA濃度為0wt%時，激發光波長 λ_1 為448nm， λ_2 為516nm；1wt%時， λ_1 為448nm， λ_2 為520nm；3wt%時， λ_1 為444nm， λ_2 為552nm；5wt%時， λ_1 為448nm， λ_2 為548nm。

表3-1之配向膜是利用各種不同PVA濃度摻入導電高分子Al 4071，利用此配向膜配向螢光高分子ADS331BE，由表3-1可清楚發現混合5wt%之PVA，仍具有最高電致激發偏極化率，其趨勢仍如同吸收光譜以及光激發光譜所得之各項極化率。但同時也可發現到，當摻入PVA濃度愈高，其最大放射光波長也會往愈長的波長移動。

圖3-32為混合5wt%PVA之電致激發光譜圖而右上角為其元件結構圖。由圖可明顯發現其電致激發發光光譜如上述所言，元件所發出來的光已經不再是原先的藍光，而是白綠光。這主要是由於螢光高分子之濃度太高以及高退火溫度作用下等因素，導致分子間有嚴重堆疊的現象產生。在波長為548nm下，其電致發光光譜極化率 R_{EL} 為16.2，而其積分值也可達16.1，相較於純PEDOT/PSS 4071配向膜提升了16倍之多。其CIE色座標為(0.330,0.420)，效率為0.08，由上表可發現其效率最低，可能是由於分子間堆疊影響。

此外，由上述討論，摻入PVA之濃度的增加，可提昇其偏極化率。但當摻雜PVA愈多，其起始電壓也會隨之增加(如圖3-33所示)，因為PVA本身是導電度不佳的材料，所以雖然欲提高偏極化率，但勢必會犧牲掉配向膜的導電度。

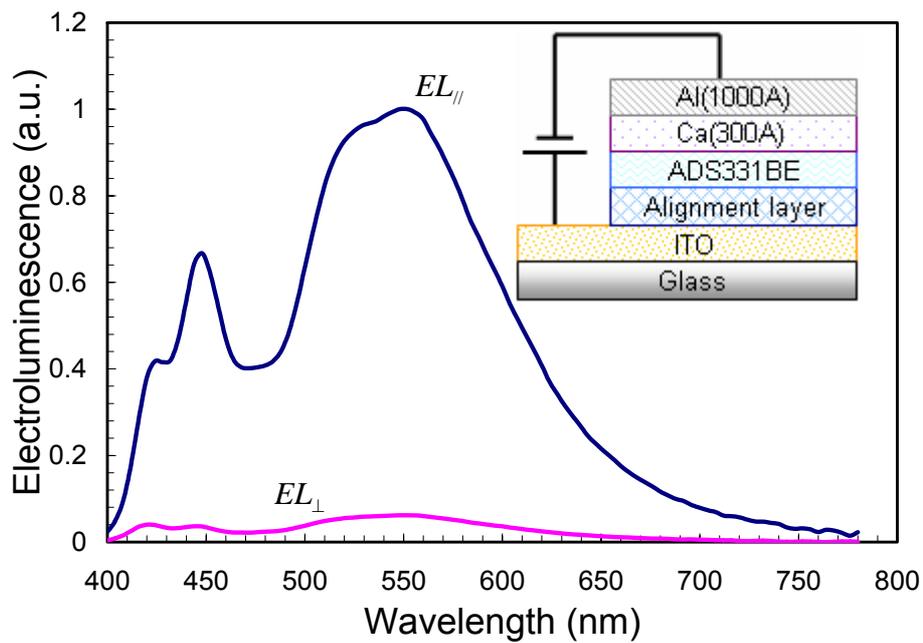


圖3-32 為螢光高分子ADS331BE之電致激發發光光譜圖。

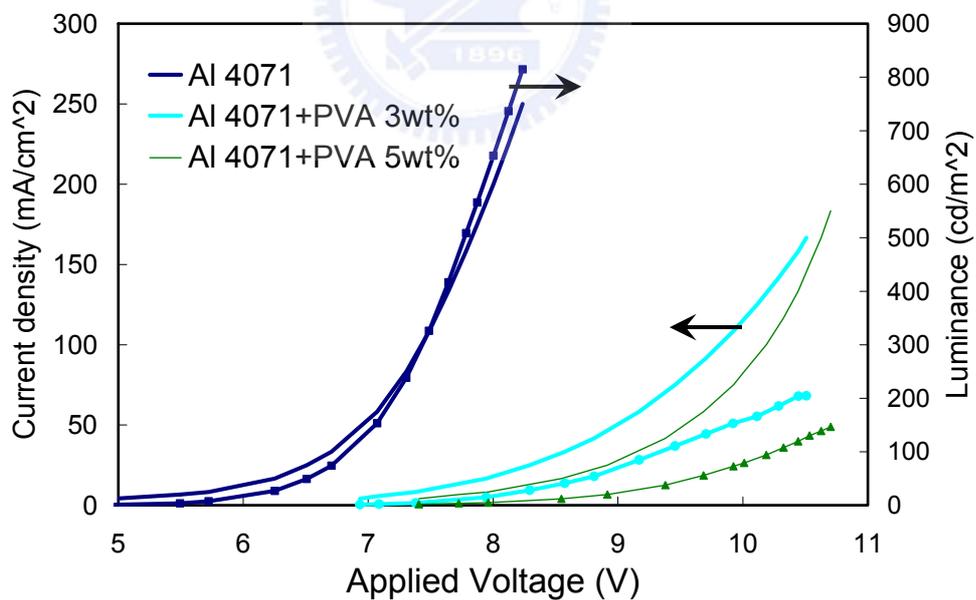


圖3-33 偏極化PLED元件電流密度-電壓-亮度之關係圖。其中配向膜是利用Al 4071混合濃度5wt%之PVA。

第四章 總結

本研究主要目的為製作高偏極化之高分子發光二極體。所以針對影響高分子排列的可能因素作了一系列的探討。其影響因素有：配向膜材料，螢光高分子發光材料的種類、濃度、塗佈轉速、溶劑、退火時間以及退火溫度等，而我們研究與分析的結果統整於下：

(一) 溶液濃度與塗佈轉速

螢光高分子在低濃度時，其高分子能較有序的排列；而在高濃度時，因分子纏繞導致其排列不易。而對塗佈轉速而言，過低的塗佈轉速，會造成其外加的離心力不足以抗衡鏈間的作用力，造成其分子排列不佳；而塗佈轉速太快，反而使得高分子溶劑揮發速度太快，導致分子無法有效的排列，因此高分子的濃度與塗佈轉速達匹配時，才可達最佳化偏極化率。

(二) 溶劑的選用

溶劑特性是影響高分子溶液性質的重要因素之一。由於高分子溶解過程是透過溶劑滲入高分子內部，破壞高分子鏈間相互作用力，而使得凝聚的高分子被拆分成孤立的高分子。因此每種高分子溶液中的高分子捲曲型態及程度的不同，進而會影響到分子的排列情形。

(三) 退火溫度及退火時間

當退火溫度低時，控制其退火時間可提升分子之有序排列的機會；而在退火溫度高時，退火時間的長短，對於分子排列就不再是主要的控制因素了。但在高溫且長時間操作下，容易發生分子堆疊或形成激發複合體的現象，而影響光色純度，因此退火溫度的高低以及退火時間的長短是值得考慮而有所取捨的。

(四) 導電配向層

導電高分子PEDOT/PSS對於ADS 2/6型螢光高分子而言，幾乎是沒有配向能力的。為了改善導電配向層之配向能力，我們摻入水溶性材料PVA，並成功的提升其導電高分子的配向能力。並且由實驗結果可發現，並非各種導電高分子PEDOT/PSS，都能在摻入聚乙烯醇後，有效的提升其偏極化率。其中導電高分子中聚苯乙烯磺酸(Polystyrene sulfonic acid, PSS)的含量是一個很關鍵的因素。

綜合上各種影響因素，可發現製作偏極化元件的關鍵，是在於對於螢光高分子2/6型，具有配向能力之導電配向層的發現。在此論文中，我們也成功的利用此新穎的配向材料(PEDOT混合PVA)製作高偏極化高分子發光二極體，其偏極化率 R_{EL} 可高達16.2 (在波長為548nm)，相較於純Al 4071配向膜提升了16倍之多。



參考文獻

-
- ¹ P.Kolla., “The Application of Analytical Methods to the Detection of Hidden Explosives and Explosive Devices”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 800 (1997)
- ² J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes,” Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, *Nature*, **347**,539 (1990)
- ³ M. J. Winokur, Paula Wamsley, Jeff Moulton, Paul Smith, A. J. Heeger, “Structural evolution in iodine-doped poly(3-alkylthiophenes)”, *Macromolecules*, **24**, 3812 (1991)
- ⁴ M. Grell, W. Knoll, D. Lupo , A. Meisel, T. Miteva , D. Neher., H. G. Nothofer , U. Scherf, A. Yasuda, “Blue Polarized Electroluminescence from a Liquid Crystalline Polyfluorene”, *Adv. Mater.*, **11**, 671 (1999)
- ⁵ M. J. Banach, R. H. Friend, and H. Sirringhaus ,” Influence of the Casting Solvent on the Thermotropic Alignment of Thin Liquid Crystalline Polyfluorene Copolymer Films”, *Macromolecules*, **37**, 6079 (2004)
- ⁶ M. Knaapila, R. Stepanyan, B. P. Lyons, M. Torkkeli , and A. P. Monkman,” Towards General Guidelines for Aligned, Nanoscale Assemblies of Hairy-Rod Polyfluorene”, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 599 (2006)
- ⁷ M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo,” A Glass-Forming Conjugated Main-Chain Liquid Crystal Polymer for Polarized Electroiuminescence Applications”, *Adv. Mater.*, **9**, 798 (1991)
- ⁸ P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, and T. Hjertberg, “Polarized electroluminescence from an oriented substituted polythiophene in a light emitting diode”, *Adv. Mater.*, **7**, 43 (1995)
- ⁹ U. Lemmer, D. Vacar, D. Moses, A. J. Heeger, T. Ohnishi, T. Noguchi, “Electroluminescence from Poly(phenylene vinylene) in a planar metal-polymer- metal

structure”, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 21 (1996)

¹⁰ V. Cimrov, M. Remmers, D. Neher, and G. Wegner, “Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique”, *Adv. Mater.*, **8**, 146 (1996)

¹¹ N. Godbert, P. L. Burn, S. Gilmour, J. P. J. Markham, and I. D. W. Samuel, “Polarized organic electroluminescence: Ordering from the top”, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5347, (2003)

¹² B. He, J. Li, Z. Bo and Y. Huang, “Highly Polarized Blue Luminescence from the Oriented Poly(9,9-dioctylfluorene)/Polyethylene Blending Films” *Macromolecules*, **38**, 6762 (2005)

¹³ D. Sainova, A. Zen, H. G. Nothofer, U. Asawapirom, U. Scherf, R. Hagen, T. Bieringer, S. Kostromine, and D. Neher, “Photoaddressable Alignment Layers for Fluorescent Polymers in Polarized Electroluminescence Devices”, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 49 (2002)

¹⁴ A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, P. O. Jackson, S. M. Khan, L. May, M. O’Neill, J. E. Nicholls, S. M. Kelly, and G. J. Richards, “Polarized Electroluminescence from an Anisotropic Nematic Network on a Non-contact Photoalignment Layer”, *Adv. Mater.*, **12**, 971 (2000)

¹⁵ K. Sakamoto, K. Usami, Y. Uehara, and S. Ushioda, “Excellent uniaxial alignment of poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) induced by photoaligned polyimide films”, *Applied Physics Letters*, **87**, 211910-3 (2005)

¹⁶ X. H. Yang, D. Neher, S. Lucht, H. Nothofer, R. Guntner, U. Scherf, R. Hagen and S. Kostromine, “Efficient polarized light-emitting diodes utilizing ultrathin photoaddressable alignment layers”, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2319 (2002)

¹⁷ M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, “Formation of Single-Crystal-like Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Film by the Friction-Transfer Technique with Subsequent Thermal Treatments”, *Macromolecules*, **37**, 6926 (2004)

¹⁸ M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, “Highly polarized polymer light-emitting diodes utilizing friction-transferred poly(9,9-dioctylfluorene)

thin films”, *Applied Physics Letters*, **87**, 243503-3 (2005)

¹⁹ W. Y. Chou, S. T. Lin, H. L. Cheng, F. C. Tang, K. Y. Chang, S. K. Hsu, Y. S. Mai, C. W. Kuo, C. R. Sheu, C. C. Liao, and T. C. Wen, “Blue polarized luminescence from organic material aligned by ion-beam-processed poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *Proc. Of SPIE*, 58881C (2005)

²⁰ K. S. Whitehead, M. Grell and D. D. C. Bradley, M. Jandke and P. Strohriegl, “Highly polarized blue electroluminescence from homogeneously aligned films of poly(9,9-dioctylfluorene)”, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2946 (2000)

²¹ S. W. Chang, A. K. Li, C. W. Liao, and C. H. Hsu, ” Polarized Blue Emission Based on a Side Chain Liquid Crystalline Polyacrylate Containing Bis-tolane Side Groups”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **41**, 1374 (2002)

²² S. W. Culligan, Y. Geng, S. H. Chen, K. Klubek, K. M. Vaeth, and C. W. Tang, “Strongly Polarized and Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Monodisperse Glassy Nematic Oligo(fluorene)s”, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) **15**, 1176 (2003)

²³ T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda and D. Neher, “Improving the Performance of Polyfluorene-Based Organic Light-Emitting Diodes via End-capping”, *Adv. Mater.*, **13**, 565 (2001)

²⁴ S. Kirchmeyer, and K. Reuter, “Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2077 (2005)

²⁵ S. K. So, W.K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung, C.F. Kwong, “Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices”, *Appl. Phys. A*, **68**, 447 (1999)

²⁶ C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, “Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1348 (1997)

²⁷ M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, *Journal of Applied Physics*, **86**, 1688 (1988)

-
- ²⁸ D.-S. Seo, K. Muroi, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **213**, 223 (1992)
- ²⁹ D.-S. Seo, H. Matsuda, T. Oh-ide, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **224**, 13 (1993)
- ³⁰ D.-S. Seo, S. Kobayashi, and M. Nishikawa, "Study of the pretilt angle for 5CB on rubbed polyimide films containing trifluoromethyl moiety and analysis of the surface atomic concentration of F/C(%) with an electron spectroscopy for chemical analysis", *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2392 (1992)
- ³¹ C. H. Chou, and C. F. Shu, "Synthesis and Characterization of Dendronized Polyfluorenes", *Macromolecules*, **35**, 9673 (2002)
- ³² Scott M. Grayson, Jean M. J. Frechet, "Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications", *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001)
- ³³ M. J. Banach, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, "Influence of the Casting Solvent on the Thermotropic Alignment of Thin Liquid Crystalline Polyfluorene Copolymer Films", *Macromolecules*, **37**, 6079 (2004)