

# 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

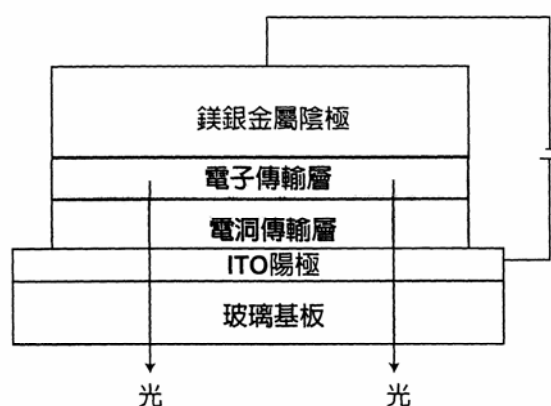
有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)的發現最早可回溯到 1950 年代, Bernanose 等人於 1953 年將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電, 觀察到發光現象 [1-4], 當時他們解釋此發光原理為類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板(thin-film electroluminescence panel, TFEL), 例如硫化鋅(ZnS)。

目前有機電激發光裝置的雛型則由 1963 年 Pope 等人在蒽(anthracene)單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電, 並觀察到發光現象 [5]。1966 年, Helfrich 和 Schneider 以含有  $\text{AlCl}_3$ -anthracene(陰極)和 Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的 EL 元件 [6], 但此元件的驅動電壓仍相當高。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 [7], 利用多次重複的單層分子成膜技術製造有機電激發光層, 有效地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 [8], 此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。

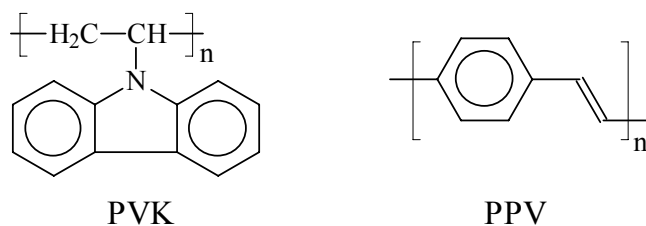
真正商業化上的突破源自 1987 年柯達 Kodak 公司 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 等人利用真空蒸鍍非晶系(Amorphous)有機薄膜的技術

以及創新的異質介面(Hetero-junction)多層有機薄膜之元件結構製作出高效率的ITO/Diamine/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件[9]，(如Fig 1-1. 所示)。其係以鎂銀合金為陰極，銦錫氧化物(Indium-tin oxide, ITO)做為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium (Alq<sub>3</sub>) 作為電子傳輸層兼發光層，芳香胺類(Aromatic diamine)化合物做為電洞傳輸層。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，發光效率大於 1%，大幅改善了OLED元件的性質。從此之後，OLED發光材料開始受到廣泛的重視。

在分子電激發光(PLED)的發展方面，最早是由 Patridge 等人[10]在 1982 年以 Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液旋轉塗佈(Spin coating)的方式製作第一個高分子的電激發光元件，接著在 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室(Cavendish Lab.)的 Burroughes 等人所發表的有機高分子電激發光元件 [11]。其利用 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，使之經由脫去反應以得到 PPV 高分子共軛聚合物做為發光層，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. Structure of EL device**



**Fig 1-2. The structures of PVK and PPV**

接著在 1991 年 Heeger. [12] 等人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取代基有效的增加高分子本身對於溶劑的溶解度，使高分子發光材料在製程上更加具有實用性。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 LED 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，小分子的 OLED 顯示器具有自發冷光、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，尤其在 1992 年已有可撓曲的高分子 PLED 元件被研製出來 [13]，可望發展成為可撓曲的平面顯示器，極具商業潛力。2005 年韓國三星電子成功研發出全球最大的有機電激發光顯示器電視（40 吋 OLED TV），使得 OLED 亦將正式迎接大尺寸化的時代。因此，有機電激發光堪稱二十一世紀的明星產業，相當值得投入精力研究。

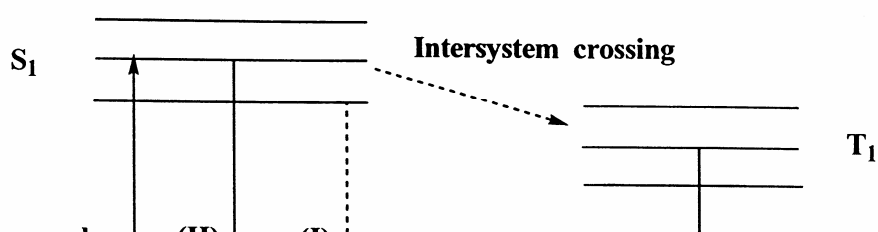
## 1.1.2 電激發光原理與高分子發光二極體

### 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

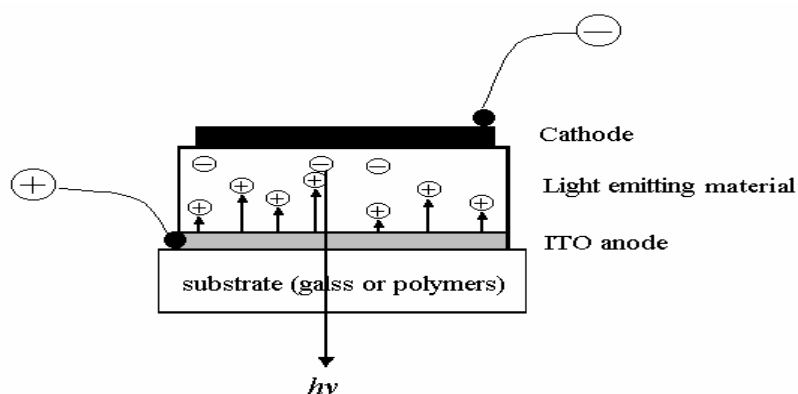
定的電子組態(如 Fig 1-3. 所示)。有機電激發光材料皆是具有共軛雙鍵的小分子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵雙鍵交互共存，且在化合物的分子結構中存在許多非定域化(delocalized)的  $\pi$  電子，容易在共軛雙鍵之間作共振與躍遷，因此分子軌域的價帶(valance band)和傳導帶(conduction band)的位能差距較一般有機分子小，並具有半導體的性質，故相當適合應用在電激發光元件上。

由於分子結構強烈的影響了分子軌域的能階，因此發光材料的分子結構便決定了材料本身的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LUMO中，形成負的polaron；電洞由陽極注入發光層的HOMO中，形成正的polaron。正、負的polarons於發光層中再結合產生了單階態激子(Singlet exciton)及三重態激子(triplet exciton)，激子緩解(relax)的過程亦如同Fig 1-3. 所示。單階態激子經輻射衰退(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% [14]，因此OEL的內部量子效率(Internal quantum efficiency)理論上最大只能達到 25% 。

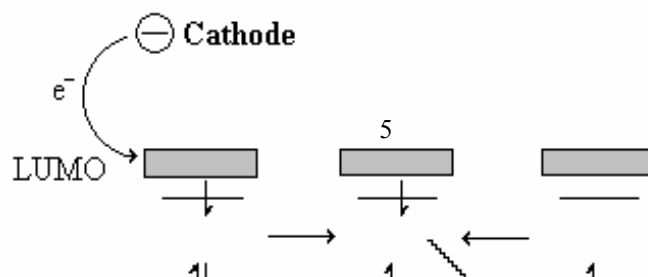


**Fig 1-3. Diagram of energy transfer**

當在基態( $S_0$ )的電子之吸收光子 $h\nu$ 後，由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態( $S_1$ )，此激發態之分子可經由與其它分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋放出能量(熱能)回歸到基態(I)；亦可經由釋出輻射能回歸到基態，以 $S_1$ 到 $S_0$ 之轉換釋出輻射能(螢光)(II)；若分子內含重原子(原子序 $>30$ )時，因spin-orbital coupling作用力，使得分子之電子組態將由單階態(single state,  $S_1$ )轉成三重態(triplet state,  $T_1$ )，從 $T_1$ 到 $S_0$ 之轉換將釋出輻射能(磷光)(III)。



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





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

### **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、透明及高導電度等特性，而且它在一般標準的微影蝕刻製程中相當容易圖案化(pattern)，其功用在於有效的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。一般常使用電極材料的功函數見 Table 1-1. [15]，其對單層導電高分子 PPV 的量子效率見 Table 1-2.。柯達公司發展出的鎂銀合金(約 10：1 比例，此適當的陰極材料，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[9]。由表 1-1 與表 1-2 中，Ca、Mg，Al、Au 四種金屬的功函數依次為  $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Au}$ ，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  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Au}$ 。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。

大多數的高分子有機發光二極體的螢光光譜(Photoluminescence)與電激發光光譜(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。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。



**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. The values of emission efficiency on different electron injecting electrodes in PPV devices**

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

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。因此使用較高環境穩定度的金屬，如 Al，有其實際應用上的必要性。若在 Al 陰極和有機層間蒸鍍一極薄的緩衝絕緣層如氟化鋰(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 [16]，主要原因為 Al 與發光層在介面會產生化學反應，而產生一較大能障以阻礙電子注入，因此絕緣層的引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，否則電子的穿隧能力便會相對的受到影響。

### 1.1.2.3 發光層( Emitting layer , EML )

許多的有機材料可以應用為發光層，發光顏色幾乎可包含整個可見光的範圍。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通常來說小於兩千，其元件製作方式通常採用真空蒸鍍而成；再者則是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，其元件製作方式通常採用旋轉塗佈的方式來成膜。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。不論是選用哪一種材料，皆須符合以下兩點要素：



- (1). 適合加工製造以及可精準的控制其成膜性和厚度 (大約範圍在 5-200 nm)；
- (2). 具備相當程度的熱及化學穩定性 (對於高分子來說即表示 Tg 點要高)，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 小分子系統(OLED)元件要件介紹

#### 主發光體材料

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，並將產生的激發子被侷限在發光層上而發光。著名的例子有：BAIq、TAZ、DPVBI、Zn(ODZ)<sub>2</sub>、PVK等，如Fig 1-6. 所示：

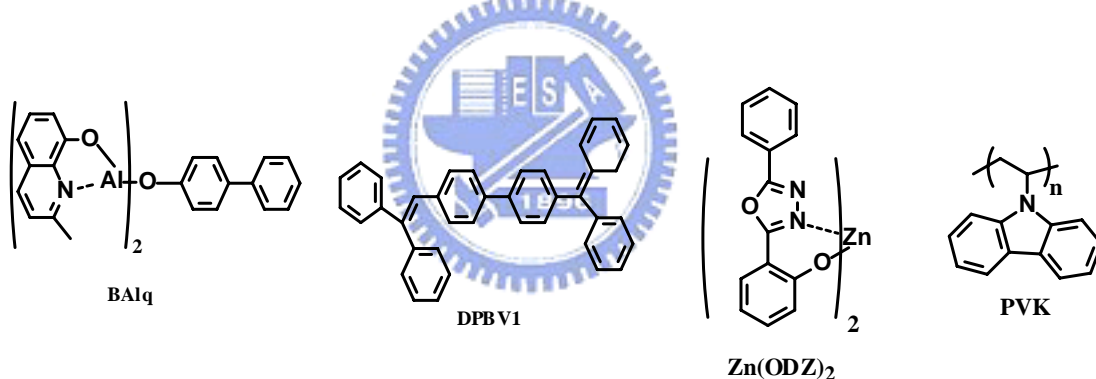
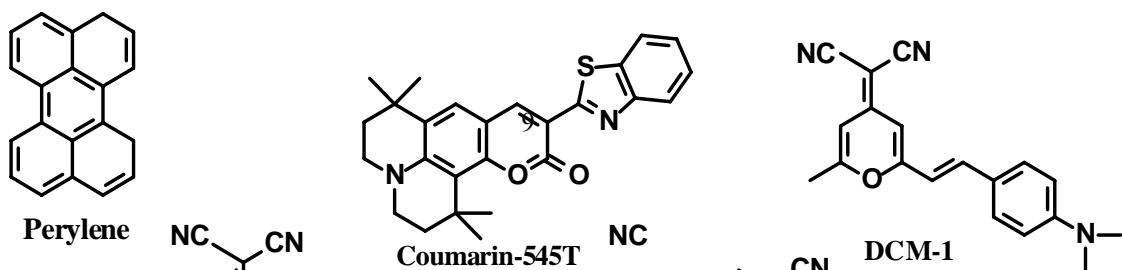


Fig 1-6. The host-emitter materials in OLED device

#### 客發光體材料

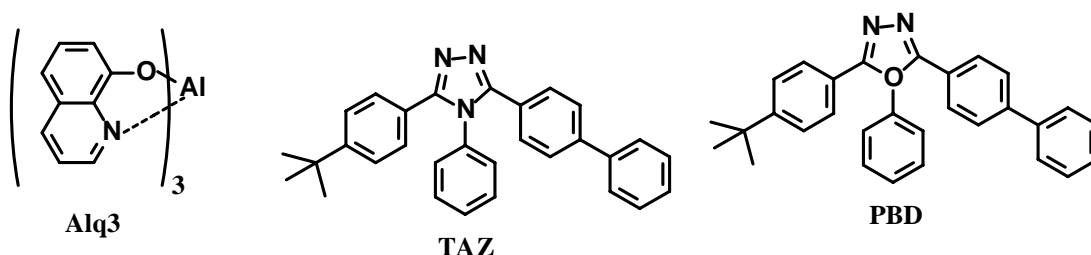
客發光體則常以共蒸鍍或分散方式與主發光體共同使用，並以能量轉移或載子捕獲方式接受來自被激發的主發光體能量，而導致不同光色的產生並有效增強元件的發光效率。著名的例子有：Perylene、Coumarin-545T、DCJTb、DCM-1、DCM-2 等，如 Fig 1-7. 所示：



**Fig 1-7. The guest-emitter materials in OLED device**

### 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)大於發光層(EML)，除此之外，它甚至還扮演電洞阻擋層(hole blocking layer)的角色，因為它的游離能(ionization potential, IP)亦有可能大於 EML，此特點將可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 1-8. 所示。

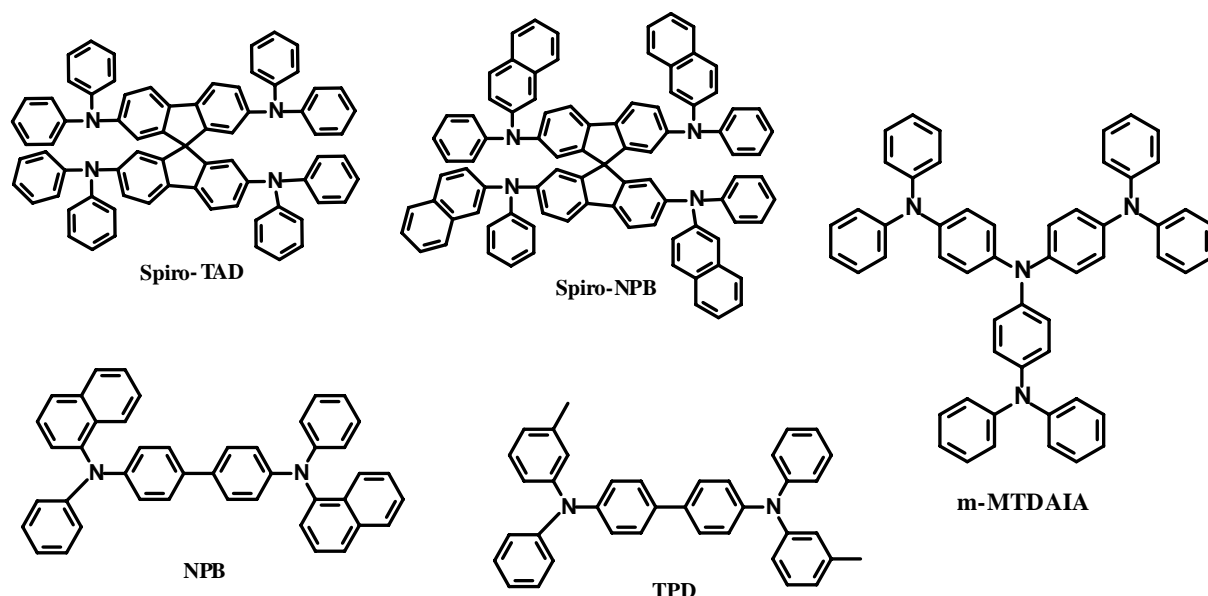


**Fig 1-8. Electron-transporting materials in OLED device**

### 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，同時此層亦可將電子限制在 HTL 和 EML 的介面間，目前

常見的材料如 Fig 1-9. 所示。



**Fig 1-9. Hole-transporting materials in OLED device**

ETL 及 HTL 的功能主要為以下兩項：

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

#### 1.1.2.4 能階理論

在發光材料的分子設計觀點之中，若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。首先可使分子骨架的  $\pi$ -電子盡量位於共平面上，以改變其電子特性。第二種方法則是在這個重疊後的非定域化之  $\pi$ -電子系統中引入不同屬性之官能基，官能基對於非定域化  $\pi$ -電子系統之影響模式基本上可分為兩種，一種是使非定域化  $\pi$ -電

子系統之電子密度上升，即藉由共振效應(resonance effect，稱為 R 效應)讓取代基 p 軌域中的未成對電子進入分子骨架之  $\pi$ -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  $\pi$ -電子系統密度。另外，若取代基 d 軌域之未成對電子進入分子骨架之  $\pi$ -電子系統者，則稱之為金屬—配位基之間之電荷轉移(metal to ligand charge transfer, MLCT)，一般較常發生於 B 族的過渡金屬元素。

陰電性小於骨架分子之元素亦可透過誘導效應(inductive effect，稱為 I 效應)而將本身之電子貢獻到分子骨架之  $\pi$ -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 HOMO 能階上升，此軌域之提升表示價電帶電子移去將更為容易。前面所討論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 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，至於取代基(或原子)對於骨架分子究竟是產生 +R、+I 效應或 -R、-I 效應，則取決於官能基屬性與其於骨架上的連結位置。

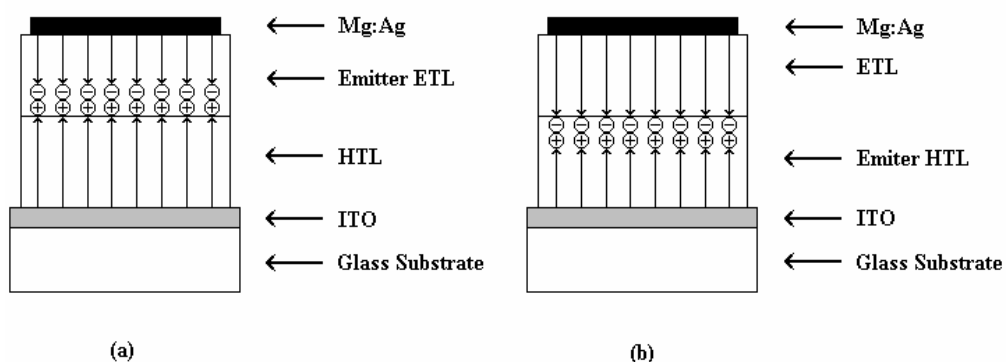
#### 1.1.2.5 雙層與多層結構之元件介紹

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會較靠近陰極。載子靠近電極的再結合會發生發光淬息(quench)的現象，同時減少

量子效率。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 [9]，如Fig 1-10(a). 所示，電洞傳輸層為二苯基胺類材料(Diamine)，發光層與電子傳輸層為Alq<sub>3</sub>。

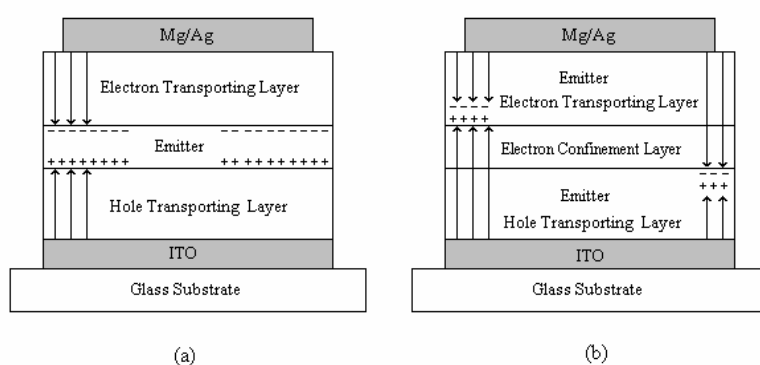
由於 HTL 電子傳輸能力相當的弱，由陰極注入的電子將可被阻擋在發光層與 HTL 的介面。另一方面，由陽極注入的電洞也因為不利於在 ETL 層中傳輸而被阻擋在此介面。故再結合的現象將有可能發生在 HTL 與 ETL 的介面附近，而遠離了會造成發光淬息的電極附近。此創舉大幅降低 OEL 的驅動電壓到小於 10 伏特，使外部量子效率達到約 1%，也為 OEL 的商業化帶來曙光。在此之後，日本九州大學 Saito 教授實驗室提出另一種雙層元件組合，主要由電洞傳輸層發光 [17]，如 Fig 1-10(b). 所示，電子電洞在靠近 HTL 與 ETL 介面的地方結合，而在 HTL 層發光。

隨後 Saito 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 1-11(a). 所示 [18,19]。發光層的厚度只需要相當薄的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光 [20]。爾後，Kido 再修改這個結構，提出幽禁式(confinement)的結構，如 Fig 1-11(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，但保持本身不發光的特性。因此，調整 ECL 厚度可控制發光層為 HTL 或 ETL，當厚度控制得當時則兩層可同時發光，並得到混合的光色 [21]。





**Fig 1-10. Structures of double-layer-type OLED device**

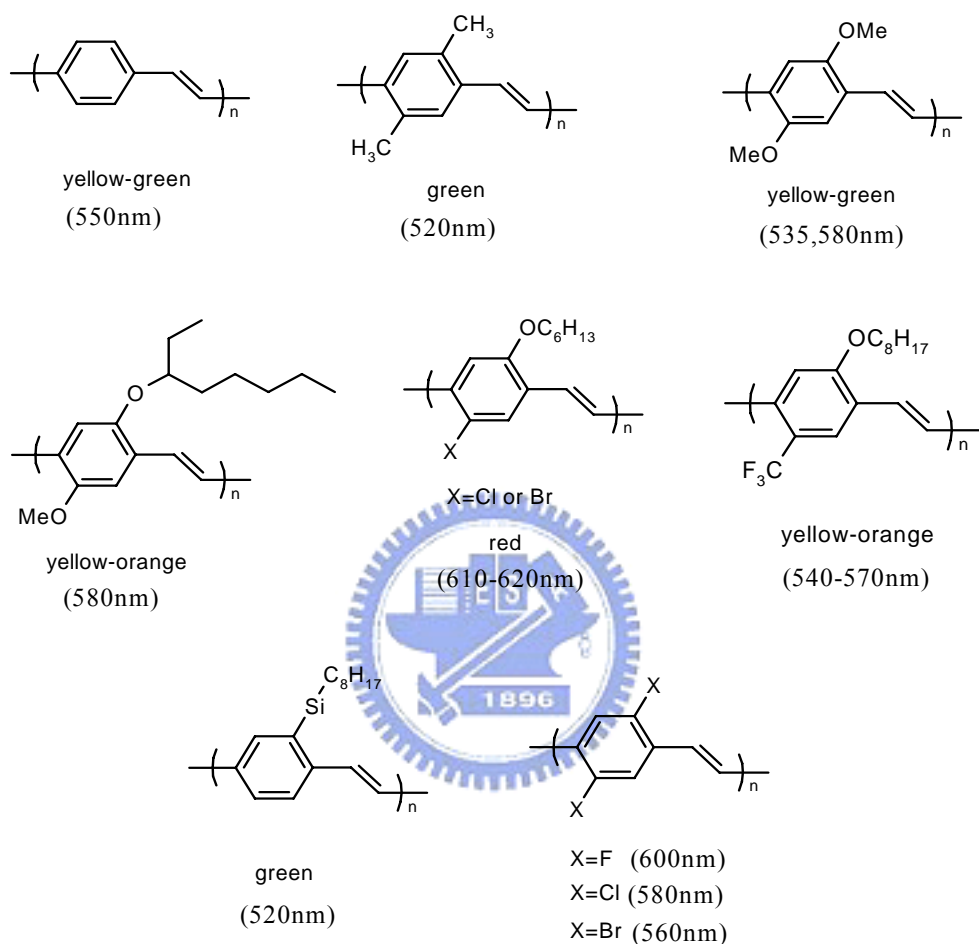


**Fig 1-11. Structures of triple-layer-type OLED device**

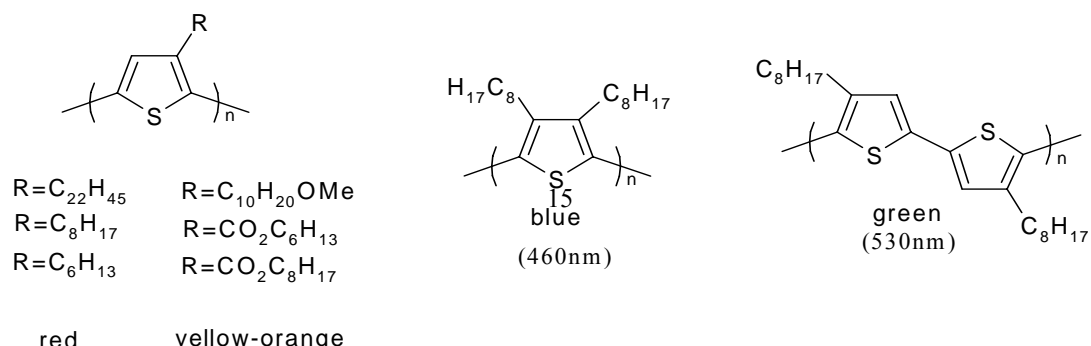
### 1.1.2.6 高分子發光二極體材料簡介

自 1990 年代以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、藍三種光色來混合，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。1,4-仲苯基乙烯類衍生物(1,4-phenylene vinylene, 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 1-12.) [9, 22-30]。Thiophene系列的光色範

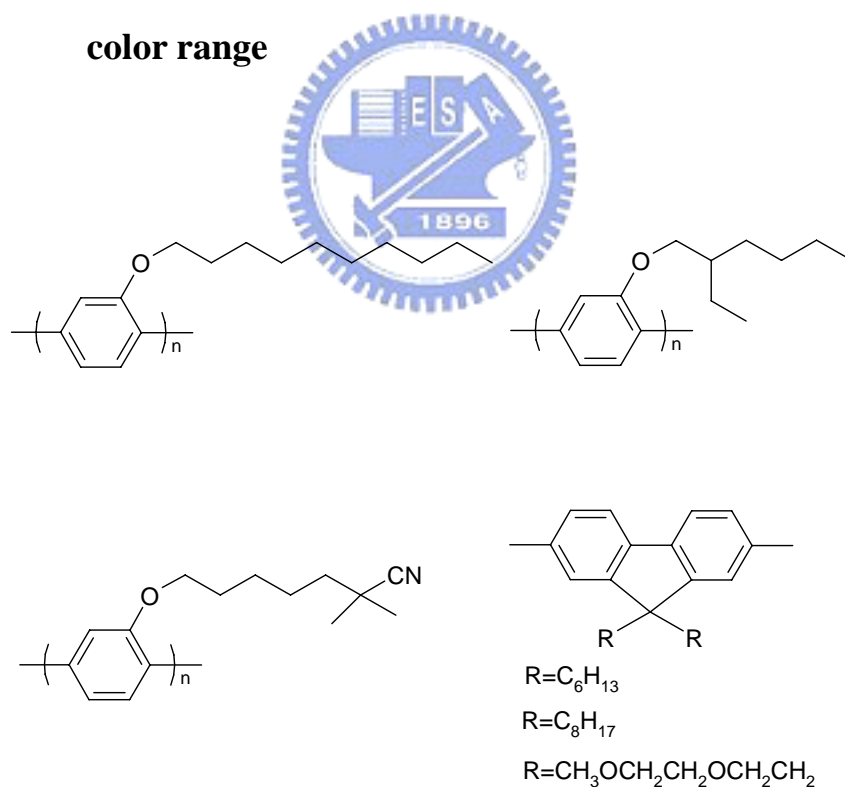
圍比PPV更寬，可由紅光到藍光(Fig 1-13.) [31-36]。其它發藍光的材料列於Fig 1-14. 中 [37-40]。



**Fig 1-12. PPV derivatives and their emission color range**



**Fig 1-13. Poly(alkylthiophene) derivatives and their emission color range**



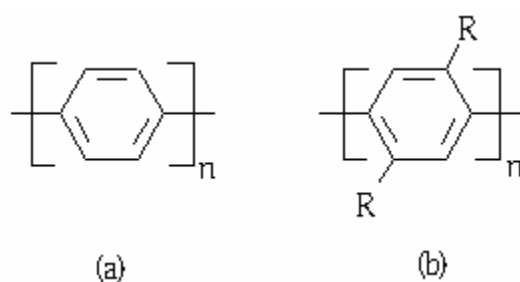
**Fig 1-14. Examples of blue-emitting materials**

## 1.2 聚芴高分子材料

### 1.2.1 聚芴高分子的性質介紹

PLED (Polymer light emitting diode) 是目前非常受到矚目的研究重點之一，主要在於 PLED 可應用於大面板的平面顯示器上，而欲應用於顯示器上則需同時應用紅、綠、藍等三種發光材料，目前綠光材料在效率、壽命、色彩飽和度等方面的表現皆較為成熟，而在紅光及藍光材料則還有相當大的空間有待改進。於藍光材料上主要需克服的問題為光色的穩定度、亮度以及效率再提升等問題。

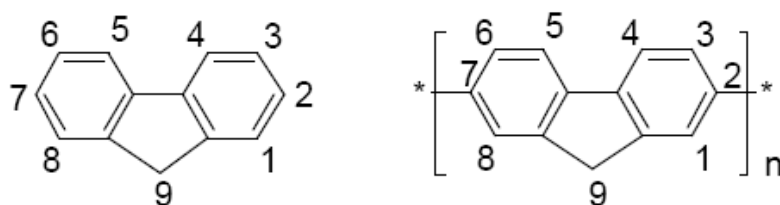
在早期 Poly(*p*-phenylene) (PPP)，如 Fig 1-15.(a)所示，因為它有較大的能階差符合產生藍光的需求而被發展，PPP 是以苯環為重複單位(repeating unit)所構成的高分子，然而一旦形成高分子後則無法溶解於有機溶劑裡，故在加工處理上極為不便，之後為了使 PPP 能溶在有機溶劑裡，便在苯環上導入取代基團以增加聚合之後的溶解度，如 Fig 1-15.(b)所示，取代基團的導入確實大大提高其在有機溶劑中的溶解度，但也因為取代基團的介入使的 PPP 的共軛主鏈受到嚴重的扭曲，而使得在苯環間的共軛程度大大的降低致使發光效率不佳，爾後，便有 Polyfluorene 的發光材料被發展出來。



**Fig 1-15. Polymer structures (a) unsubstituted PPP (b) substituted PPP**

芴(fluorene)本身為一種多環的芳香族化合物，其英文名字起源於

其高規則度且共平面的共軛 $\pi$ 電子系統，在吸收光子之後將可放射出藍紫光。芴環的 2,7 位置，反應性相當的強(見 Fig 1-16. )，適合被親電子劑(electrophile)所攻擊，之後再配以適當的聚合方法即可合成出堅硬的聚芴高分子，其主鏈之間的共軛情形並不會因為聚合過程而有所影響。聚芴高分子擁有高螢光量子效率、優良的熱及化學穩定性，對於一般有機溶劑(如甲苯、氯仿)溶解度佳等特點，相當適合用來做為一藍光發光材料。以聚芴為發光層所製成的元件則擁有相當低的驅動電壓，並於電壓操作之下經長久時間使用不會衰退等優點。同時芴環的九號位置擁有兩個酸性氫，可透過鹼性環境來達到官能化，以有效的提高聚合物對於有機溶劑的溶解度，或者達到避免高分子鏈與鏈之間堆疊的情形發生。若再搭配不同功能性的單體(如傳電子或電洞、樹枝狀側鏈等基團)，即可得到各式各樣的聚芴高分子。事實上，聚芴也是所有的共軛高分子中唯一能夠涵蓋紅藍綠三種光色範圍，並同時擁有高螢光效率的發光材料。



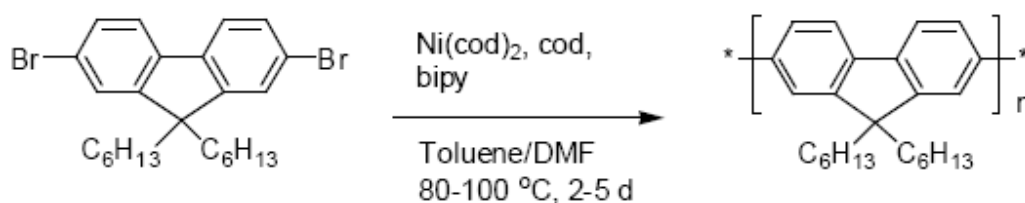
**Fig 1-16. Structure of the fluorene molecular**

合成聚芴高分子的方法，除了最早的電化學聚合法及以氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )進行的氧化聚合法之外 [41]。目前最被廣泛使用的為Yamamoto聚合法以及Suzuki聚合法。Yamamoto聚合法主要係利用鎳金屬(Ni)做為催化劑，透過氧化還原機制變成二價的鎳離子 $\text{NiCl}_2$ ，此法得到的分子量通常較Suzuki聚合法為高，( $\overline{Mn} \sim 14,000-60,000$ )，但聚合的過程中單體結合的機率為雜亂而沒有規則性的，適合用來聚合

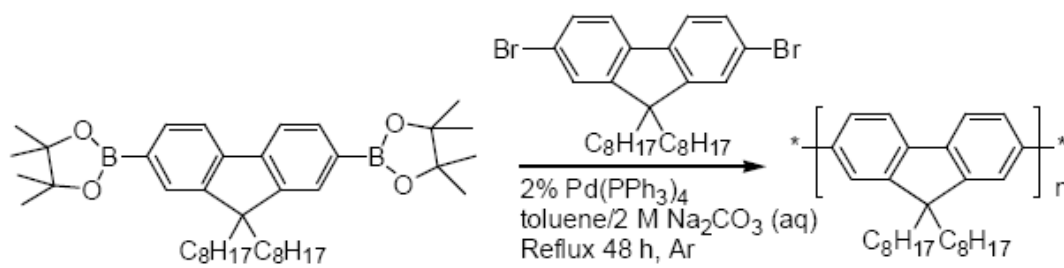


同元聚合物(homopolymer) [39]。故進行共聚合反應時要小心的控制反應條件，否則每次的結果可能都大不相同，另外金屬催化劑的用量太大，反應結束後難以除去也是一大困擾之處。Miller等人於1998年，引入Ni(cod)<sub>2</sub>/cyclooctadiene/2,2-bipyridyl 的催化劑配方，並將聚合反應於甲苯及N,N-二甲基甲胺(Toluene-DMF)的溶劑中進行，可將poly(9,9-dihexylfluorene)的分子量進一步的提高到 $\overline{Mn} \sim 250,000$ ，將近有500個單體單元之多(見Fig 1-17.) [42]。從此之後，Uniax與Dow Chemical兩家公司所販售的商品化聚芴高分子多是以此法合成，且有相當多的專利問世 [43-44]。

將Suzuki聚合法應用於聚芴最早由Leclerc等人所提出 [45]，其係利用少量的Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>做為催化劑，加入一介面活性劑於水及甲苯的共溶劑中行聚合反應(見Fig 1-18.)，此舉除了大大的減少上述Yamamoto聚合法中大量金屬催化劑的問題之外，單體之間的聚合也是遵行一對一規則結合，即硼酯類單體與含有溴的單體規則的偶合，反應條件較為穩定，但分子量通常較小， $\overline{Mn} \sim 5,000 - 40,000$ 。值得注意的是，在分子量的控制上，除了聚合方法之外，最重要的是單體的純度究竟夠不夠高，越純的單體所得高分子的分子量越大，當然芴環的側鏈取代基大小及種類同時也決定了高分子的分子量。(詳細機制見 2.3.2 節)。



**Fig 1-17. Yamamoto coupling**



### Fig 1-18. Suzuki coupling

目前文獻上發表的聚芴高分子(polyfluorene)的數量平均分子量( $\overline{Mn}$ )通常介於 10000~200000 之間，PDI介於 1.5~3 之間。熱裂解溫度( $T_d$ )介於 350~400°C 之間，甚至某些較為堅硬的結構， $T_d$ 亦有可能超過 400°C [40, 46]。若芴環側鏈接有較長的取代基時[-dioctyl [47]或-bis(2-ethylhexyl) [48]]，則有可能會表現出液晶相，對於發展偏極化的電激發光元件亦相當有幫助 [46, 49]。相較於其它的發光材料來說，在光致發光量子效率方面，聚芴高分子的值通常較高，並介於 40~80 %之間。

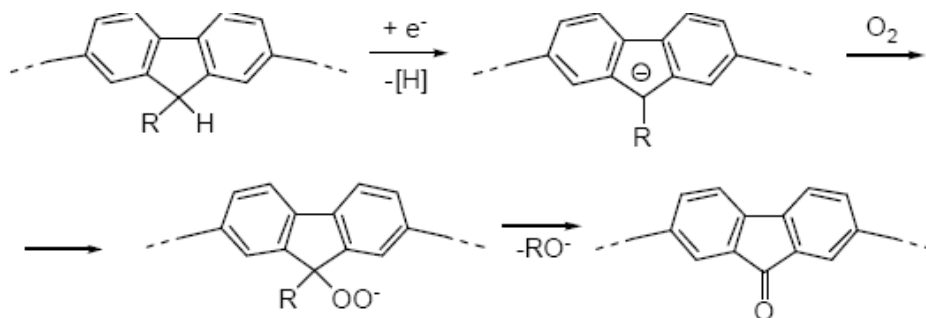


#### 1.2.2 聚芴材料於純藍光中所遭遇到的瓶頸：激子/堆疊亦或 keto defect ?

聚芴材料在發光元件中應用最大的問題在於藍光材料的不穩定性。當藍光聚芴高分子在高溫的環境中或電壓操作下時，會導致原本的藍光光譜往紅位移的區域移動，並於綠光區域(530 nm)之處產生一放射峰，其產生的原因眾說紛紜。最早提出解釋此現象的講法為高分子鏈產生了堆疊的現象 [50]，並產生了激發雙體(excimer) [51-56]，此激發雙體將可做為能量或電荷的侷限中心(trapping center)，並於長波長的地方有一放射峰。此說法有值得商榷之處，並引發了許多專家學者的研究，包含了引入一立體障礙相當大的基團於芴環的九號位置或高分子鏈末端以防止堆疊現象的產生，此舉確實可帶來聚芴高分子藍光光譜上的穩定，但熱處理或是電壓操作過久，此綠光放射峰依舊

會產生。不論如何，從文獻上所發表的引入高立體障礙基團可穩定藍光放射峰之結果，可推論此假說在某種程度上確實有其可信之處。

另一種比較有實驗上依據的說法為List, Scherf, Moses. 等人在2002 年所提出的理論 [57]，其認為在熱處理或高電壓操作下，芴環的九號位置會因為單體的烷基取代不完全而產生氧化，並形成所謂的fluorenone (見Fig 1-19.)，此fluorenone的放射峰正好落在綠光範圍。這種說法有直接的證據可驗證，取一藍光的聚芴高分子於空氣中行熱處理之後，以紅外光光譜儀(FTIR)觀察其  $1720\text{ cm}^{-1}$ 之處有無酮基(C=O) 特徵峰，當被氧化的程度越大，酮基則相對越多，特徵峰強度越強，原本藍光的強度將較低，綠光的強度亦越強 [58]。此效應即稱之為keto defect [59-60]。亦有一說認為此綠光放射峰來自於光致氧化，經由實驗證實，只要有小於1% 的fluorene被氧化成fluorenone，未氧化的聚芴所放出的藍光將會經由快速的能量轉移機制轉化成綠光並放射出來 [61]。經由理論計算，凝態時的聚芴高分子鏈具有高度的平面性以及堆疊密度，這些特性亦促進了上述的能量轉移的機制 [62]。此結果亦說明了為什麼導入立體障礙大的基團確實可有效減低此綠光放射峰 [58]。



**Fig 1-19. Mechanism of the Fluorenone (keto defect) formation**

為了改善此光譜上不穩定的問題，相當多的解決之道被研究發表

出來，基本上可歸類為以下數種：

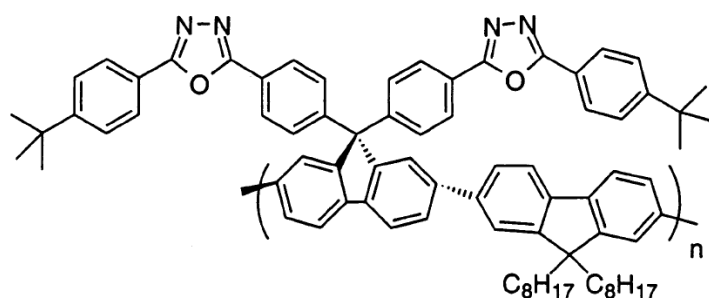
- (1) 合成光學及熱力學穩定的高分子；[43b，52c，63]
- (2) 使用高立體障礙的基團接於高分子鏈末端；[52a-b，60a]
- (3) 使用高立體障礙的基團接於芴環的九號位置；[59a-b，64-65]
- (4) 採用共聚合的方式連接立體障礙大的功能性單體或結合一些螺結雙芴(spirofluorene)及可交聯(crosslinkable)的材料，以防止高分子鏈的堆疊及保持其藍光的光譜穩定性；[52b，60a，66]
- (5) 以有機無機混成的方式將芴環與無機分子做共價式的連結(如：POSS)。[58，67]

### 1.2.3 聚芴高分子材料的發展

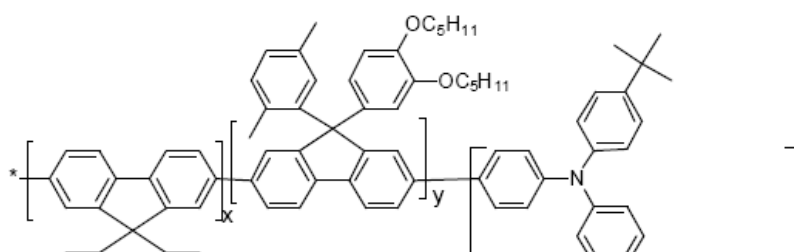
高分子材料的成膜技術主要是採用旋轉塗佈(spin coating)或噴墨印刷(inkjet printing)等方式，此薄膜製作過程雖然具有快速、簡易和低成本等優點，但亦存在其先天上的製程限制，如在製作多層式的有機電激發光元件時，由於所要塗佈的有機材料，多半需要先溶於有機溶劑中才得以進行旋轉塗佈，所以後來所要塗佈上材料的溶劑有可能會將先前已鍍上的材料溶解，使得製程大大的受到限制，而無法作逐層的塗佈。因此，其中的解決辦法就是設計一個新的材料結構，使之具有良好的元件性能，而不需要複雜的元件結構設計。

在PLED的應用中，聚芴高分子是已知的以電洞傳輸為主的材料[68]，即其電洞的遷移率大於電子的遷移率，而這個特性導致了其所注入電子與電洞的不平衡，使得元件效能不佳，因此有許多的研究著重於改善其接受電子(electron-accepting)的特性，主要方法在於導入具有缺電子(electron-deficient)性質的官能基於高分子主鏈或側鏈上，如噁唑(oxadiazole) [69]、喹林(quinoline) [70]、喹啉(quinoxaline) [71]、三氮唑(triazole) [72]及其衍生物等，以增加其傳導電子的能力。其中

元件較佳的材料結構如下圖所示，側鏈為具有傳電子特性的 oxadiazole 的聚芴高分子衍生物，在 ITO/PEDOT/Polymer/Ca/Al 的雙層元件結構中，驅動電壓為 5.3 V，最大亮度為  $2770 \text{ cd/m}^2$ ，效率為  $0.25 \text{ cd/A}$ 。

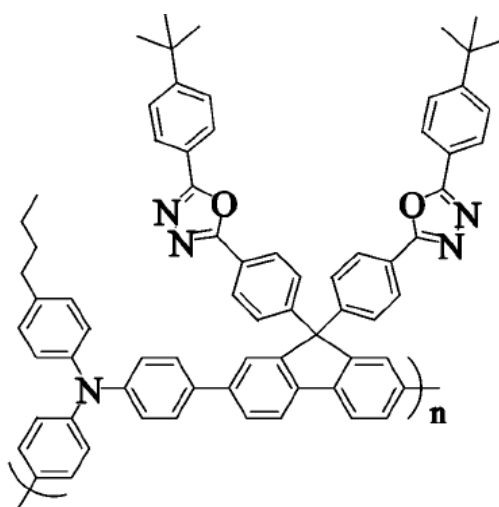


另一方面，由於聚芴高分子的HOMO能階相當的低，約-5.77 eV，而一般高分子所用的電洞注入材料PEDOT的能階為-5.2 eV，這使得電洞的注入存在非常大的能障，這亦是導致電子與電洞不平衡及元件效果不佳的原因之一，因此也有許多研究朝著共聚具有多電子 (electron-rich) 性質的官能基於高分子主鏈或側鏈上，如三芳香胺 (triphenylamine) [73]、carbazole [74] 及其衍生物等，以提高HOMO能階，使電洞注入的能障降低，並幫助電洞的傳輸。其中元件較佳的材料結構如下圖所示，在聚芴高分子的主鏈上共聚了具有傳電洞特性的 biphenyl diamine 分子，為藍光材料，在 ITO/PEDOT/Polymer/Ca/Ag 的雙層元件結構中，CIE' 1931 座標 ( $x = 0.150$ ,  $y = 0.160$ )，於  $100 \text{ cd/m}^2$  下可顯現效率  $3.0 \text{ cd/A}$ ，驅動電壓 4.6V。





而為了達到較好的元件效能，使電洞與電子的注入平衡和增加電洞與電子傳輸的能力是一大要件，因此具有bipolar的分子結構便產生[75]，這類材料同時具有電洞傳輸特性以及電子傳輸特性的官能基，能有效的改善材料的電荷傳輸及電荷注入的特性。其中元件較佳的材料結構如下圖所示，此聚芴高分子的主鏈上與具有傳電洞特性的triphenylamine分子進行共聚，而側鏈則接有具有傳電子特性的oxadiazole分子，為藍光材料，在ITO/PEDOT/Polymer/TPBI/Ca/Ag的三層元件結構中，驅動電壓為3.7 V，最大亮度為7128 cd/m<sup>2</sup>，效率為2.07 cd/A。

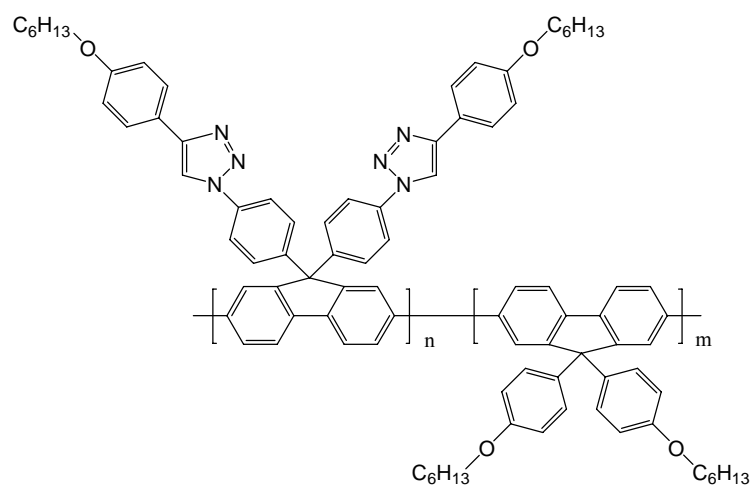


有機發光二極體近年來廣為學術界、工業界所廣泛研究。電激發光元件的壽命、亮度、效率等性質為評定一發光元件好壞以及是否適合商業化的首要指標。目前小分子有機電激發光元件在穩定性、色純度及效率上都優於高分子元件，但以高分子材料為主的有機電激發光元件仍受重視，主要原因即為高分子材料可採用如旋轉塗佈 (spin coating) 或噴墨印刷 (inkjet printing) 等成膜技術，這些薄膜製作程序具有快速、簡易和低成本的優點。在目前高分子有機材料的部分主要以聚芴高分子 (Polyfluorene) 及 1,4-仲苯基乙烯 (PPV) 系列衍生物為主軸。在本研究中，主要在合成一系列聚芴高分子的衍生物，橫跨了可見光區中的藍、綠、紅三原色的螢光材料。在聚芴系列的高分子之中，最主要的問題為藍光高分子光譜在熱處理或電壓操作下具不穩定性 (keto defect)，此現象除了極有可能來源自高分子鏈與鏈之間的堆疊或是芴環在氧氣的環境下受到氧化所致。因此在本研究中導入了巨大的苯基在芴環的 9 號位置，以期能增進發光材料本身的熱穩定性，同時達到增進元件的效能。

發光材料的電激發光特性決定了此材料可應用於顯示元件的應用性，在共軛發光高分子元件的製作過程中，常需搭配電洞傳輸層 (HTL)、電子傳輸層 (ETL) 等多層結構，達到將載子注入發光層的目的，並將其限制在發光層再結合，同時增進材料的效率及亮度等表現。在 PLED 的應用中，聚芴高分子是已知的以電洞傳輸為主的材料，這個特性導致了其所注入電子與電洞的不平衡，因此使得元件效能不佳，然而這個缺點可以利用分子結構的設計來克服，一般改善的方法為：將之與其他的單體進行共聚，或將具有缺電子特性的官能基接到其九號位置碳上，如噁唑 (oxadiazole)、喹林 (quinoline)、喹林 (quinoxaline)、三氮唑 (triazole) 及其衍生物等。在此我們利用 Click-chemistry [76] 合成了側鏈含有 1,2,3-triazole ring 的芴分子 (fluorene) 單體，並合成了一系列的聚芴高分子，橫跨了可見光區中

的藍、綠、紅三原色，並對其進行了各種物理及化學性質的討論。而所設計的分⼦結構，如下圖所示。

**P1**



**P2**

