

第三章 結果與討論

3.1 單體 M1 ~ M7 之結構鑑定

本實驗所合成之單體M1~M7的流程圖見Scheme 1~2，其結構鑑定主要以¹H-NMR光譜圖(附圖1~7)、¹³C-NMR光譜圖(附圖8~14)以及質譜圖(附圖15~21)為依據。其數據均附於第二章實驗部分。

3.2 聚合物 P1 ~ P4 系列之結構鑑定

在聚合物P1~P4系列的鑑定上，我們主要利用¹H-NMR光譜圖(附圖22~35)來確認其結構無誤。由P1~P4系列的¹H-NMR光譜可得知所有的聚合物上確實都帶有經由Click-Chemistry所合成的1,2,3-triazole團基，其特徵峰分佈範圍在 $\delta = 8.02 \sim 8.19$ 間。

3.3 聚合物P1 ~ P4系列之分子量

聚合物分子量的大小及分佈情況主要透過凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC) 來加以鑑定。Table 3-1.列出了高分子 P1~P4 系列的分子量分布情形，包含了數量平均分子量(number-average molecular weights, $\overline{M}_n$)、重量平均分子量(weight-average molecular weights, $\overline{M}_w$)以及高分子分散係數(polydispersity index, PDI)。其 $\overline{M}_n$ 的大小介於 11,100 ~ 85,800 之間， $\overline{M}_w$ 的大小介於 13,000 ~ 151,900 之間，PDI值($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)介於 1.13 ~ 1.77 之間。

3.4 聚合物P1 ~ P4系列之熱性質分析

一個好的發光材料除了色彩飽和度要夠之外，材料本身的結構穩

定性也要有相當的程度，而此穩定性基本上可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂。通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升(可達 86°C 以上) [80]，若材料在未達此溫度之前就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本身在先天上便已有結構上的缺陷，進而造成元件壽命減短，並不適合應用在商業化的產品之中。而物理性的穩定即材料是否易呈現規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則愈會有局部結晶現象產生而造成缺陷(defect)。就高分子材料而言，最常做為指標性的溫度稱之為玻璃轉移溫度(T_g , glass transition temperature)，當溫度在 T_g 點以下時，高分子呈現凍結狀態，無法再進行擾動而變成硬固體狀態(rigid state)。而當溫度升高至 T_g 點以上時，其高分子鏈主鏈便開始蠕動，此時高分子由玻璃態(Glass State)轉變到橡膠態(rubbery State)。如此一來，高分子鏈於高溫的情況之下便顯得容易產生堆疊。故為了要獲得發光材料的熱穩定性指標，最常見的高分子熱性質探討便借重於熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)及微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)來獲得這方面的資訊，高分子P1~P4 系列的TGA及DSC圖譜，見附圖 36 ~ 49，而熱裂解溫度(T_d , thermal decompose temperature)及玻璃轉移溫度(T_g)值則列於 Table 3-1.。

從Table 3-1.可知，高分子P1~P4 系列的熱裂解溫度(T_d)分佈在 357 ~ 433°C 之間，而玻璃轉移溫度(T_g)則介於 109 ~ 127 °C 之間，相較於典型的Polyfluorene高分子來說 ($T_g \sim 55^\circ\text{C}$) [81]，其 T_d 及 T_g 皆明顯的提高了許多。大致上來說，少量的 1,2,3-triazole基團的導入，可以有效的提高聚芴高分子的熱穩定性，但隨著 1,2,3-triazole基團的比例逐漸提升，其效果會逐漸的降低，可能是因為 1,2,3-triazole基團大量的引入，使得側鏈的長度相對的被拉長，使側鏈更容易擾動，故當比例增加時，因而降低了其效果。但就 T_g 來講，皆仍然較優於聚芴高

分子的同聚物(homopolymer)。而 T_d 及 T_g 的提高，亦有可能是由於立體障礙較大的側鏈芳香環取代基的導入所引起。

Table 3-1. Molecular weights and Thermal properties of polymers P1~P4

Polymer	$\overline{Mn}$ ($\times 10^{-3}$)	$\overline{Mw}$ ($\times 10^{-3}$)	PDI ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)	$T_d(^{\circ}\text{C})^a$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
P1-TAZ50	24.4	35.3	1.45	365	109
P1-TAZ15	43.3	56.5	1.31	360	118
P1-TAZ5	32.2	43.8	1.36	411	117
P1-TAZ2	29.0	35.7	1.23	405	120
P2-TAZ25	13.8	18.1	1.31	375	116
P2-TAZ10	85.8	151.9	1.77	400	118
P2-TAZ5	32.0	38.6	1.21	404	120
P3-TAZ25	11.1	13.7	1.23	391	119
P3-TAZ5	21.4	27.5	1.29	433	125
P4-TAZ49.5-TPA0	26.1	29.5	1.13	357	124
P4-TAZ5-TPA0	40.1	57.1	1.42	403	125
P4-TAZ3-TPA0	18.9	27.5	1.46	412	127
P4-TAZ25-TPA10	60.6	101.9	1.68	363	121
P4-TAZ5-TPA10	11.2	13.0	1.16	383	123

^a T_d ：定義為樣品重量損失 5%之溫度

3.5 聚合物 P1 ~ P4 系列之光譜特性分析

材料的光學特性主要以UV-visible吸收光譜以及光激發光光譜(Photoluminescence, PL)來做分析，以下各節將逐一分析所得數據。

3.5.1 紫外可見光譜與螢光光譜之分析

本研究所合成的聚芴高分子 P1 ~ P4 系列，均為具有高螢光性的

高分子，故以螢光儀來量測各材料的螢光性質，而個別材料的螢光光譜之激發波長皆採用紫外可見光譜中最長吸收波峰的波長。各材料的量測主要分為溶液及薄膜兩種狀態，薄膜態的光譜皆是以甲苯為溶劑，以 1.5 % (w/v) 為濃度，1500 或 2000 rpm 的速度旋轉塗佈在石英玻璃上，而溶液態之吸收放射則分別以 THF 及甲苯做溶劑。其個別光譜圖分別列於 Fig. 3-1 ~ Fig. 3-14，詳細的 UV-Vis 吸收與 PL 最大放射位置數值則如 Table. 3-2 所示。

首先就紫外可見光吸收光譜來探討，從 Fig. 3-1 ~ Fig. 3-14 中可知，由於電子於 π - π^* 能階之間的躍遷，使得聚芴高分子的吸收光波長範圍約介於 370 ~ 396 nm 之間，所有材料無論是薄膜態或者溶於 THF、Toluene 中，其最大吸收位置皆沒有明顯的改變，主要皆以芴分子的吸收為主，顯示這些材料的紫外可見光吸收之光學性質並不會因溶劑極性的不同而有所改變。而在 P3 系列中，由於單體 M6 及 M7 的導入，使得其有另外的吸收峰出現在較長波長的區域，如 Fig. 3-8、Fig. 3-9 所示，在 450 nm 及 535 nm 附近的位置有明顯的吸收峰。而在 P4 系列中，由於單體 M6 的導入，亦有同樣的現象，如 Fig. 3-13、Fig. 3-14 所示，在 440 nm 附近的位置有明顯的吸收峰。

而在螢光光譜方面，P1 ~ P4 系列分別溶於 THF 及 Toluene 兩種溶劑，而這兩種溶劑其極性以 THF 明顯較 Toluene 為高，故在 Fig. 3-1 ~ Fig. 3-14 中顯示，所有的材料其 THF 溶液的螢光放射光譜皆會較 Toluene 溶液產生紅位移。這是因為在一般的情況下，當增加溶劑的極性時，溶劑與材料在激發態的 dipole-dipole interaction 會增強，因而使得放射光譜產生紅位移。另外亦可觀察到在薄膜態的螢光光譜皆較溶液態的螢光光譜產生紅位移，這是因為一般高分子在薄膜態時其分子鏈堆積較緊密，這通常會造成 interchain 或 intrachain interaction

的增加，故導致有紅位移的現象產生。這種現象常發生在共軛高分子系統中。

P3 系列為紅光材料，但由其 THF 及 Toluene 溶液態的螢光光譜可以發現到，除了在紅光範圍 610 nm 附近有放光波長外，其在 424 nm 藍光範圍及 525 nm 綠光範圍附近，亦有放光波長存在，如 Fig. 3-8 及 Fig. 3-9 所示，這主要是由於在很稀薄濃度的溶液下，由於分子間距離太遠，以致於能量轉移 (energy-transfer) 的程度不完全所引起的，故芴分子及單體 M6 所放的光無法完全將能量轉移給發紅色光的單體 M7，而導致其放光同時存在。而綠光材料 P4 系列的 THF 及 Toluene 溶液態螢光光譜，亦可觀察到相同的現象，如 Fig 3-10. ~ Fig 3-14. 所示，在很稀薄濃度的溶液下，由於能量轉移的程度不完全，使得芴分子所發的藍光與 M6 所發的綠光同時存在。然而此能量轉移不完全的現象，在 P3 及 P4 系列的薄膜態中，則變的較不明顯，甚至完全消失，如 Fig. 3-8 ~ Fig. 3-14 所示，主要是因為高分子在薄膜態時其分子鏈堆積較緊密，因而有助於能量的轉移。

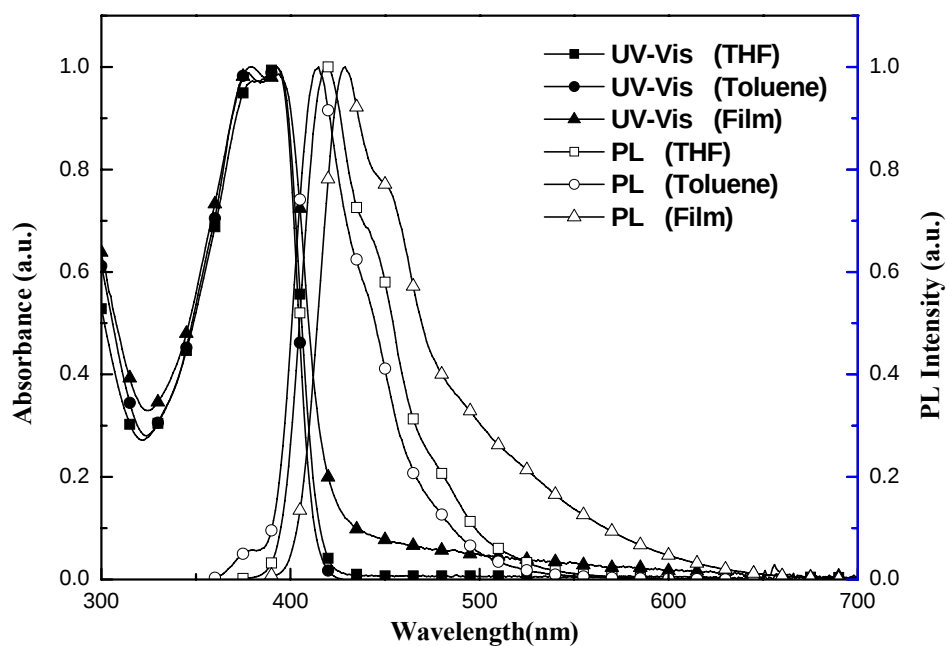


Fig 3-1. UV-visible absorption and PL spectra of P1-TAZ50

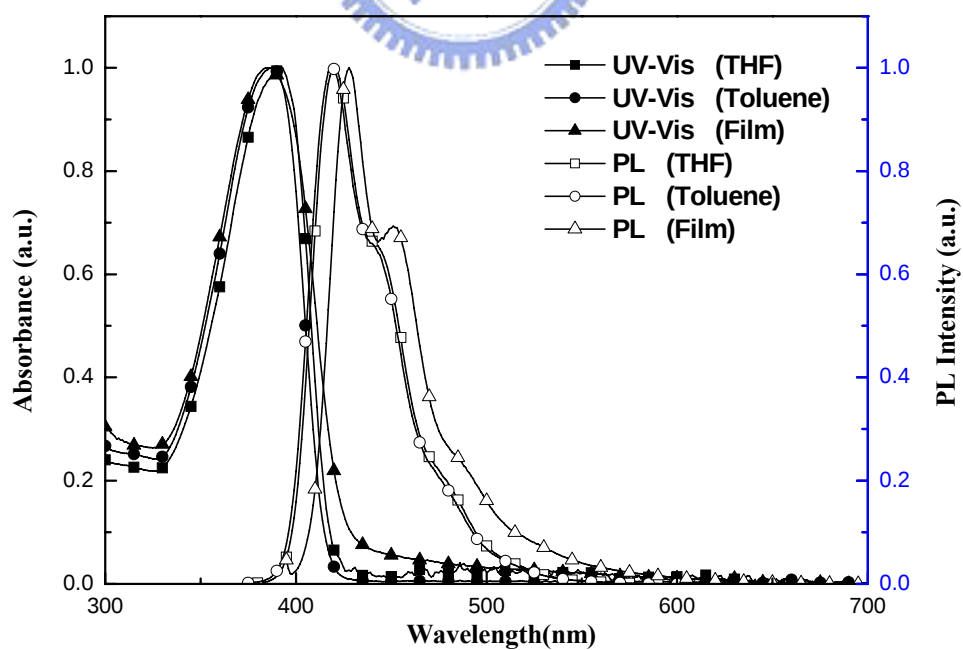


Fig 3-2. UV-visible absorption and PL spectra of P1-TAZ15

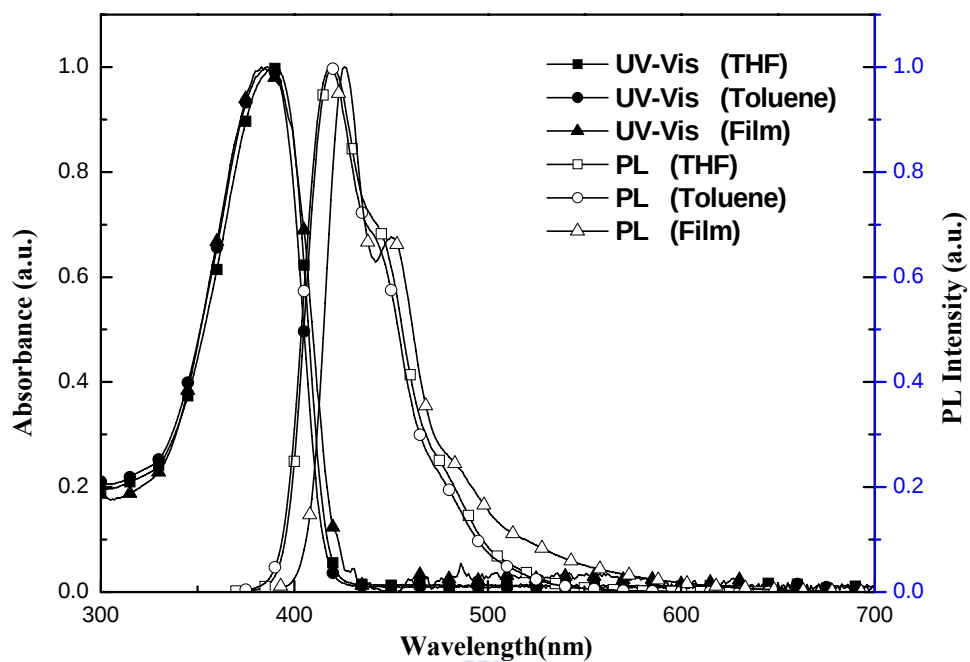


Fig 3-3. UV-visible absorption and PL spectra of P1-TAZ5

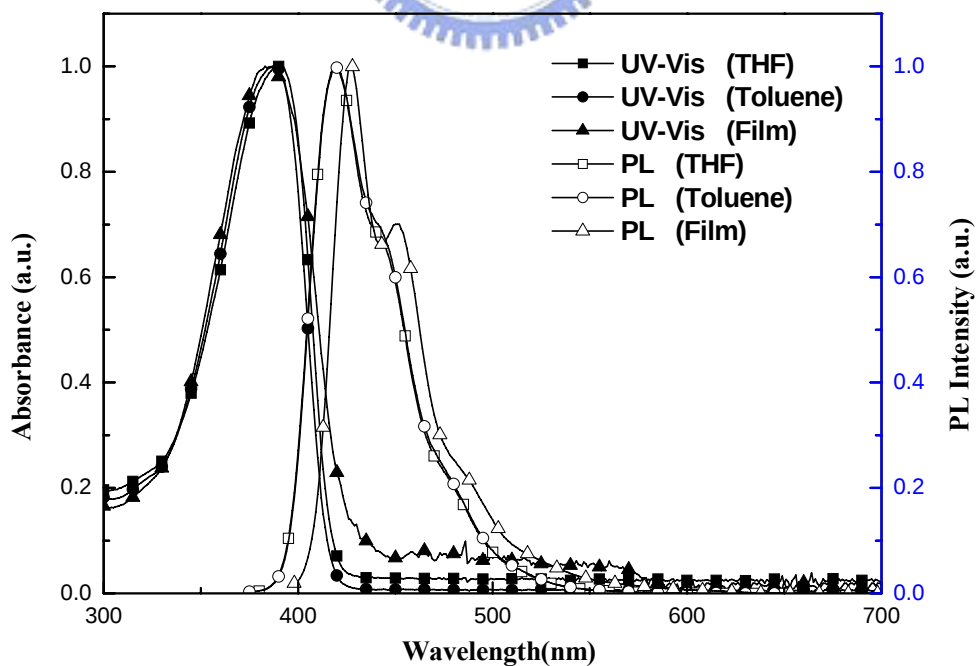


Fig 3-4. UV-visible absorption and PL spectra of P1-TAZ2

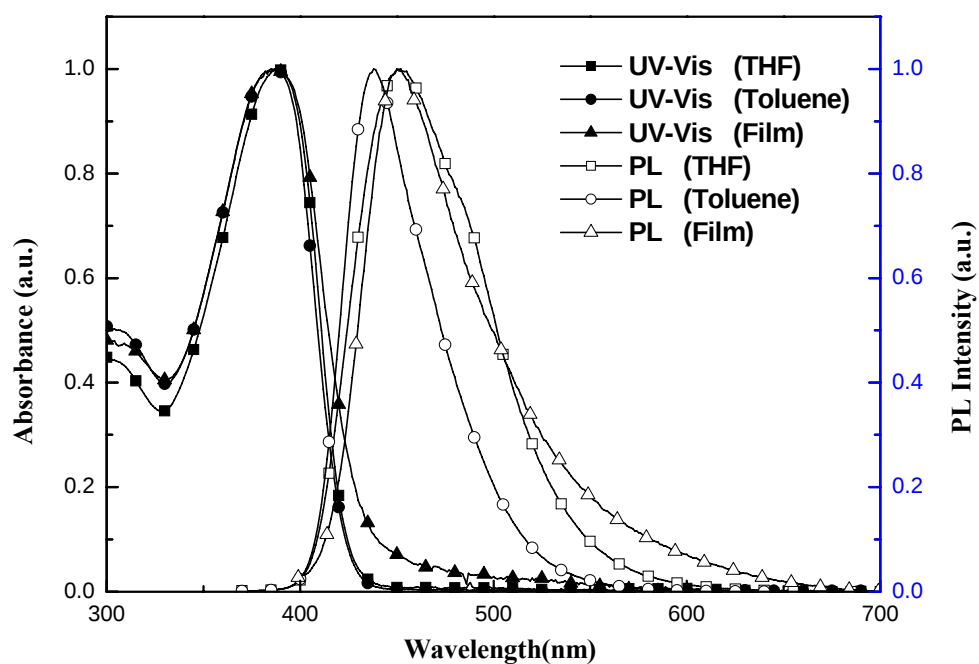


Fig 3-5. UV-visible absorption and PL spectra of P2-TAZ25

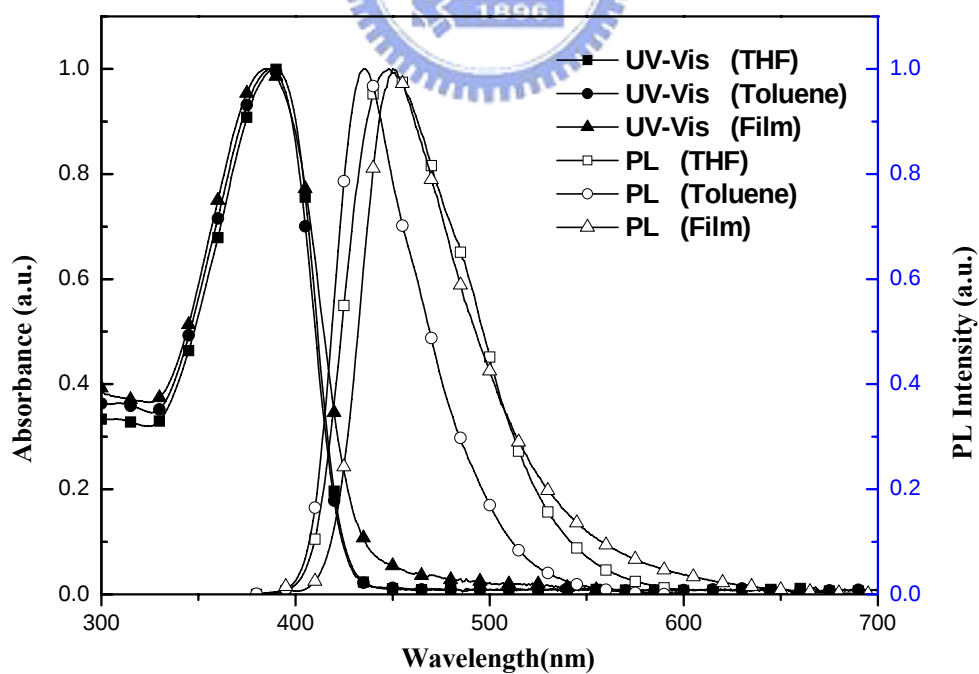


Fig 3-6. UV-visible absorption and PL spectra of P2-TAZ10

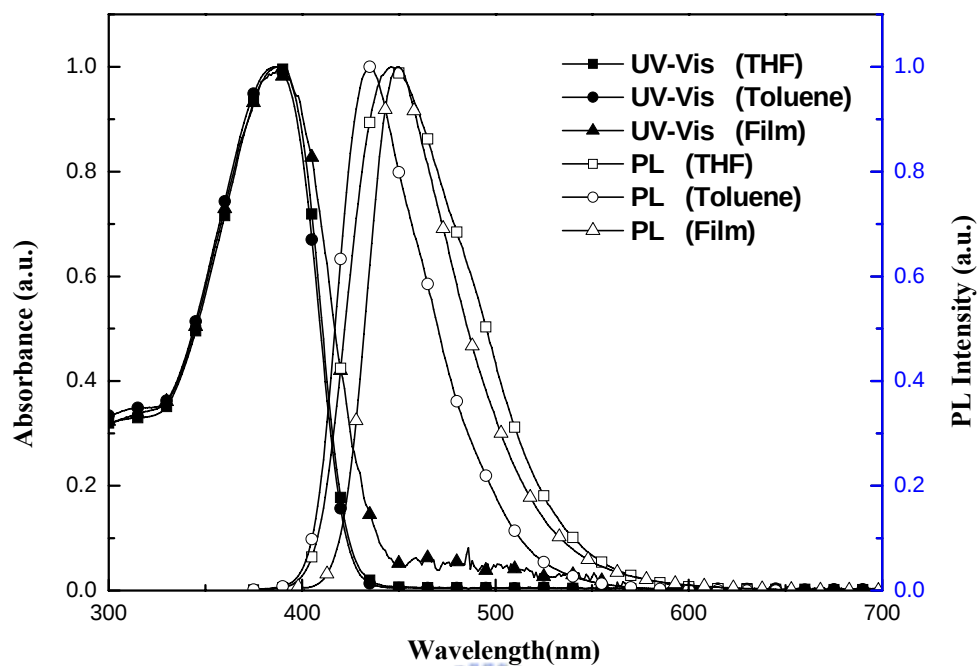


Fig 3-7. UV-visible absorption and PL spectra of P2-TAZ5

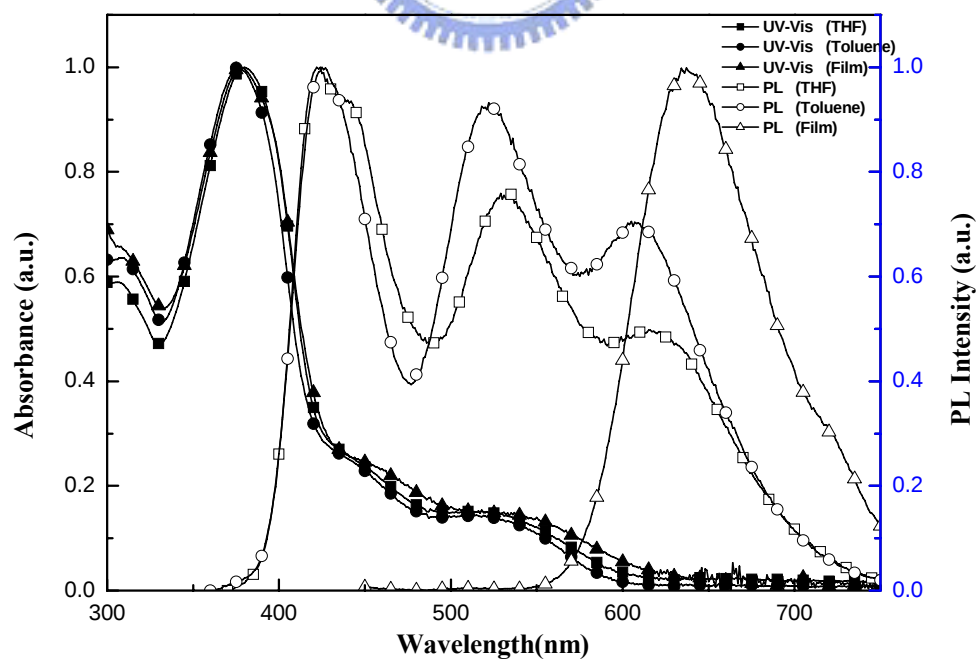


Fig 3-8. UV-visible absorption and PL spectra of P3-TAZ25

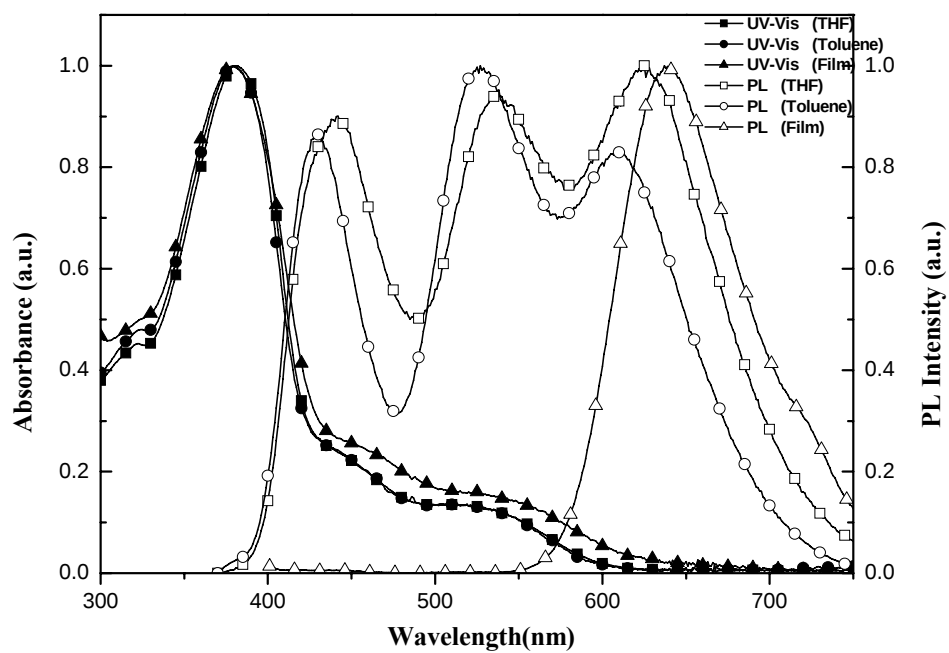


Fig 3-9. UV-visible absorption and PL spectra of P3-TAZ5

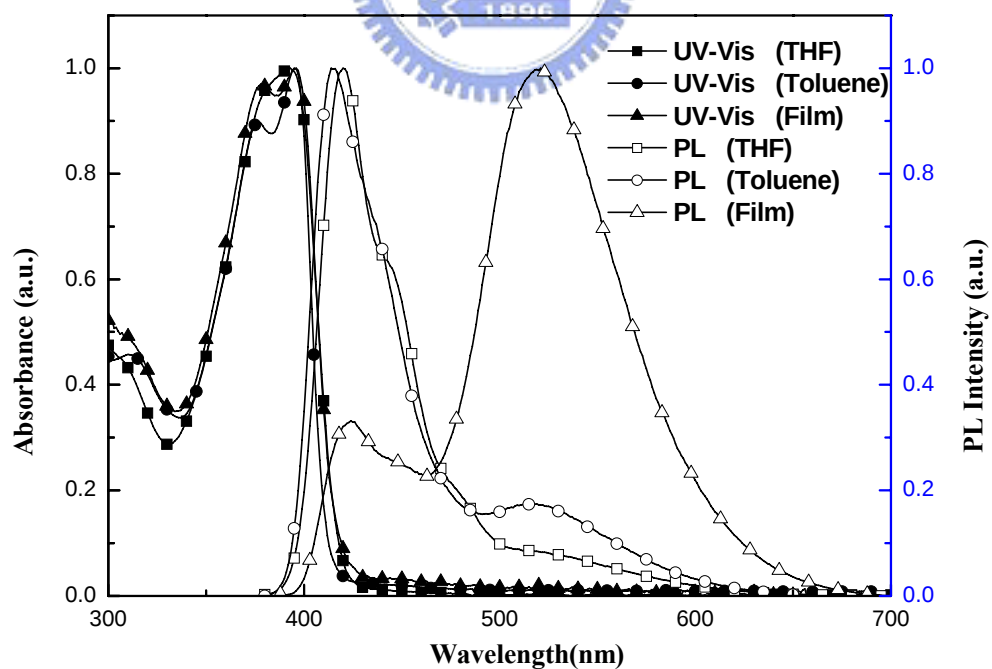


Fig 3-10. UV-visible absorption and PL spectra of P4-TAZ49.5-TPA0

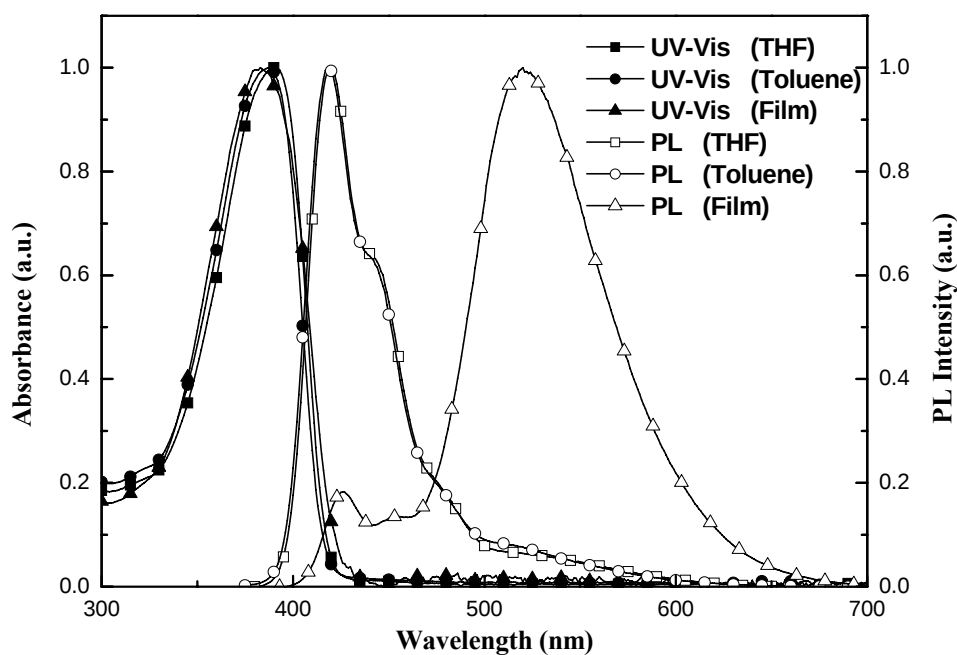


Fig 3-11. UV-visible absorption and PL spectra of P4-TAZ5-TPA0

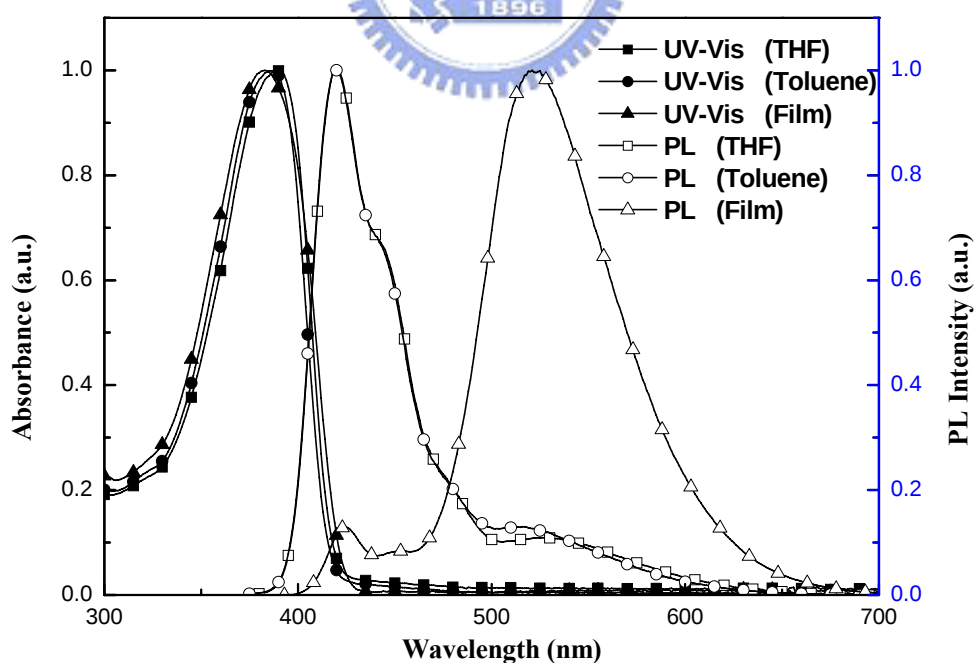


Fig 3-12. UV-visible absorption and PL spectra of P4-TAZ3-TPA0

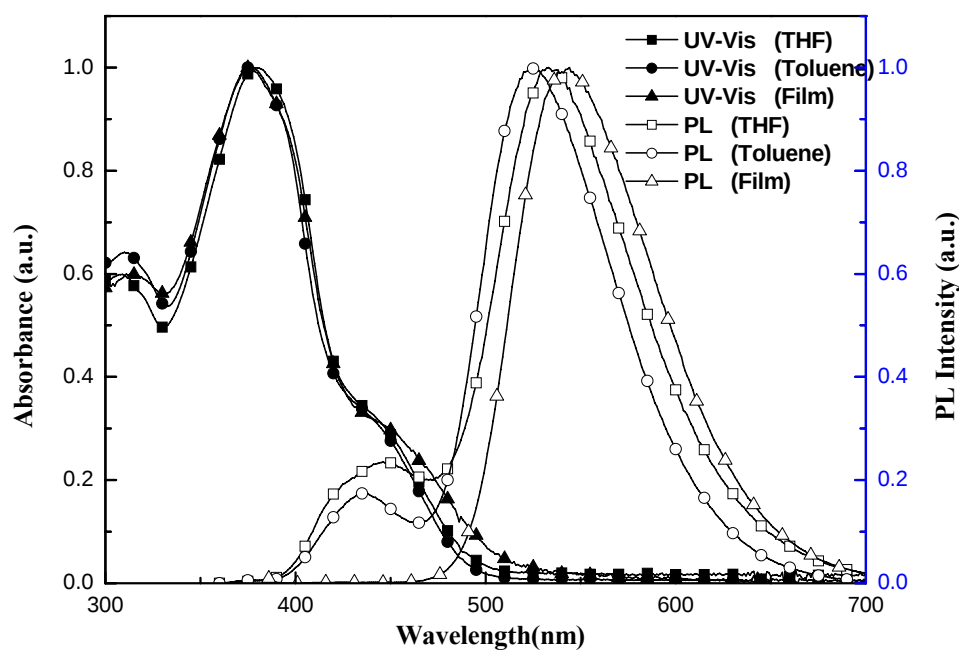


Fig 3-13. UV-visible absorption and PL spectra of P4-TAZ25-TPA10

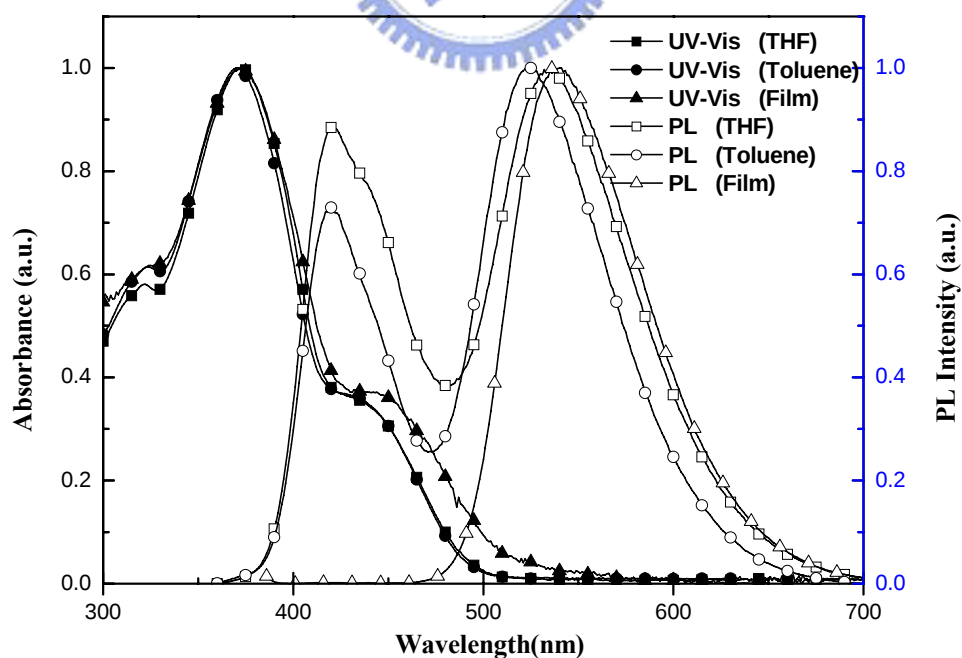
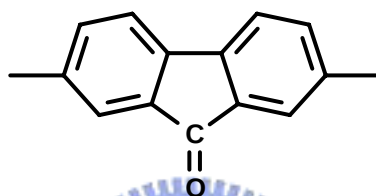


Fig 3-14. UV-visible absorption and PL spectra of P4-TAZ5-TPA10

3.5.2 聚芴高分子材料的迴火實驗 (annealing)

發光元件於電壓的操作環境下，可能會使元件內部的溫度高達 86 °C 以上 [80]。因此，高溫時材料是否能維持發光顏色的穩定性，對於材料而言是一項相當重要的評定因素。以芴環為主體的共軛高分子材料，其在高溫下所產生的綠色發光主要是經由堆疊(aggregation)所形成的激發雙體(excimer)或者 keto defect 所造成的。keto defect 又稱之為 fluorenone defect，此芴環上的酮基結構稱為 fluorenone，其結構如下所示：



Fluorenone 可造成較低能量的電子電洞捕捉(trapping)，且其最高電子佔據分子軌域(HOMO)一般介於-5.67eV，最低電子未佔據分子軌域(LUMO)則介於-3.14eV，此能階差將可使得電子在輻射緩解時放出綠光，材料中若存在此fluorenone物質，將會使得聚芴高分子的藍光材料產生能量轉移(energy transfer)，在綠光的波長範圍出現放射峰，當fluorenone越多，所產生的綠光放射峰也就越明顯，同時造成元件效率的降低，聚芴高分子的實用性便由於此現象而相對的受到限制。對於鑑定芴環所產生的keto defect，最直接的證據為透過FT-IR圖，觀察其在 1721 cm⁻¹的酮基(C=O)的特徵峰。

因此，為了比較 9 號位置為苯環側鏈取代基的聚芴高分子與典型的 9 號位置為長碳鏈側鏈取代基的聚芴高分子材料間的熱性質，我們分別將藍光材料 P1-TAZ2、P2-TAZ5 以及 Poly(9,9-dihexylfluorene) homopolymer，PF-C₆，溶於 Toluene 中，並將之滴到溴化鉀壓片上風乾成膜，並在空氣下將薄膜置於 150 °C 高溫烘箱中連續烘烤二十小

時，以觀察其fluorenone的酮基(C=O)特徵峰大小。

Fig 3-15. ~ Fig 3-17. 為藍光材料PF-C₆、P1-TAZ2 及P2-TAZ5 迴火前後的UV-PL光譜，我們可以發現到，9 號位置為長碳鏈側鏈取代基的PF-C₆，經過迴火實驗後，藍色的放光訊號幾乎消失不見，取而代之的為放光波長在 535 nm附近的綠色放光波長，而 9 號位置為苯環側鏈取代基的P1-TAZ2 及P2-TAZ5，則仍然以藍色放光為主，此清楚的說明了苯環的側鏈取代確實的具有較佳的熱穩定性。而從紅外光吸收光譜圖Fig 3-18. ~ Fig 3-19. 中，我們可以發現，PF-C₆經過迴火實驗後，在 1721 cm⁻¹可以觀察到明顯的酮基(C=O) 特徵峰，此證實了其在UV-PL光譜中，綠色放光的出現，確實來自於keto defect所造成的。而P1-TAZ2 及P2-TAZ5 在 1721 cm⁻¹亦有觀察到酮基(C=O) 的特徵峰，但相較於PF-C₆，明顯的較微弱許多，故P1-TAZ2 及P2-TAZ5 的放光，仍以藍色放光為主。此結果說明了 9 號位置為苯環側鏈取代基的聚芴高分子材料相較於 9 號位置為長碳鏈側鏈取代基的聚芴高分子材料，將可更有效的抑制聚芴高分子keto defect的產生。因此對於克服聚芴高分子元件在電壓操作或高溫下，由於氧化所引起的光色偏移現象，亦將有所幫助。

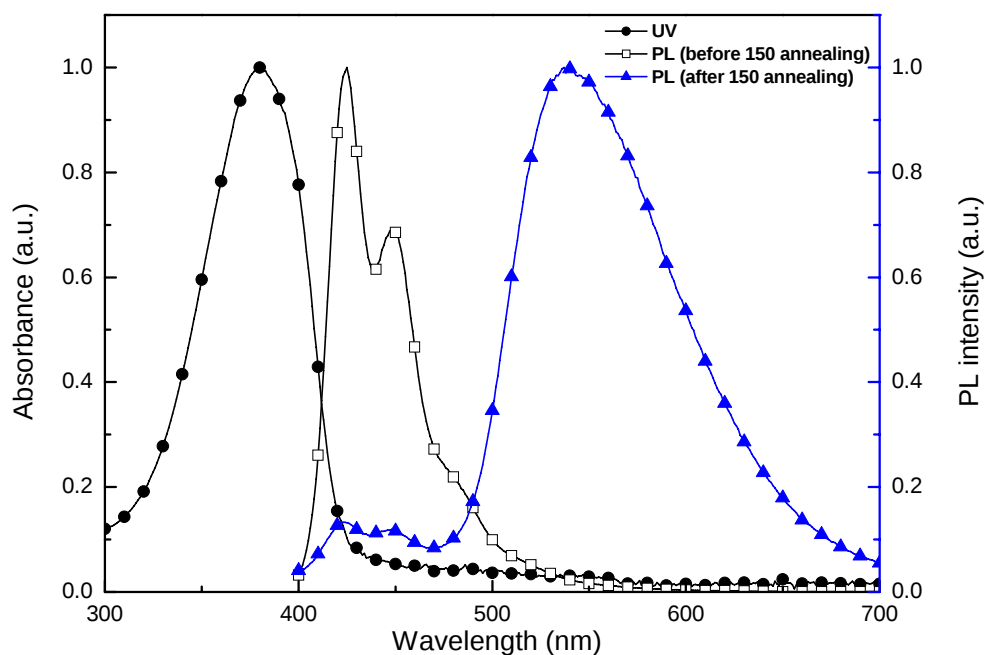


Fig 3-15. UV-visible absorption and PL spectra of PF-C₆ in film state before and after annealing

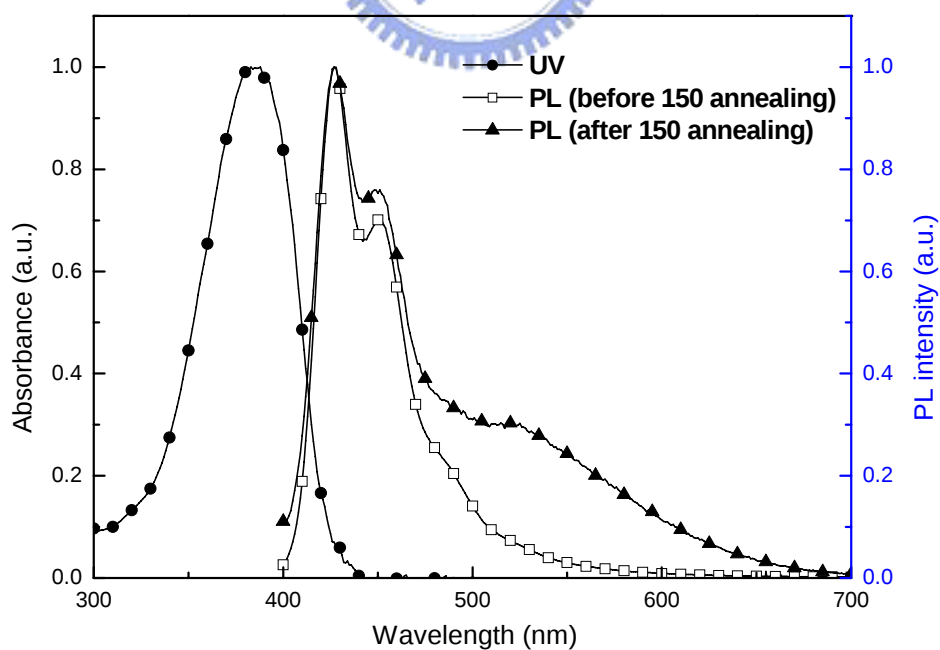


Fig 3-16. UV-visible absorption and PL spectra of P1-TAZ2 in film state before and after annealing

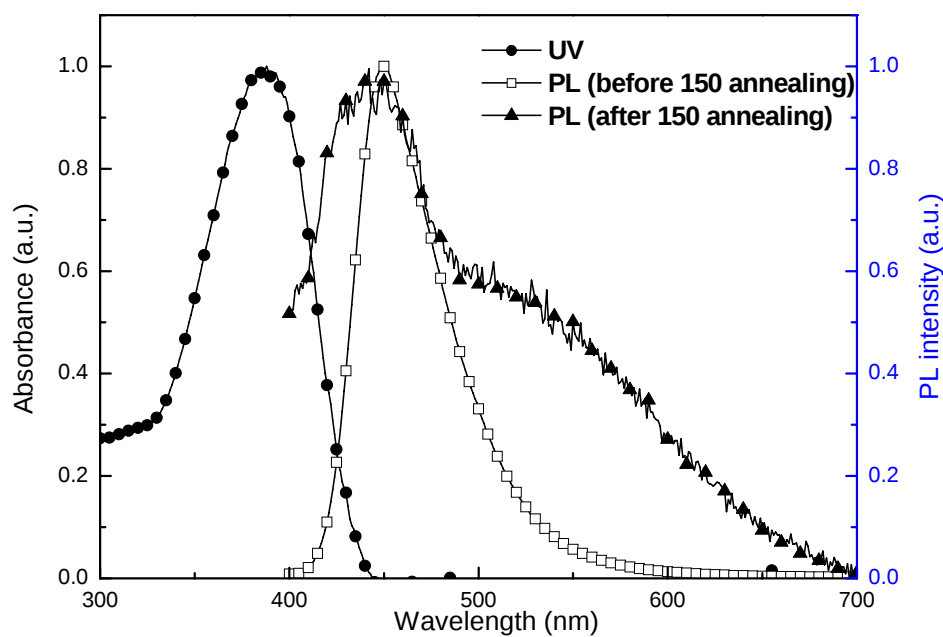


Fig 3-17. UV-visible absorption and PL spectra of P2-TAZ5 in film state before and after annealing

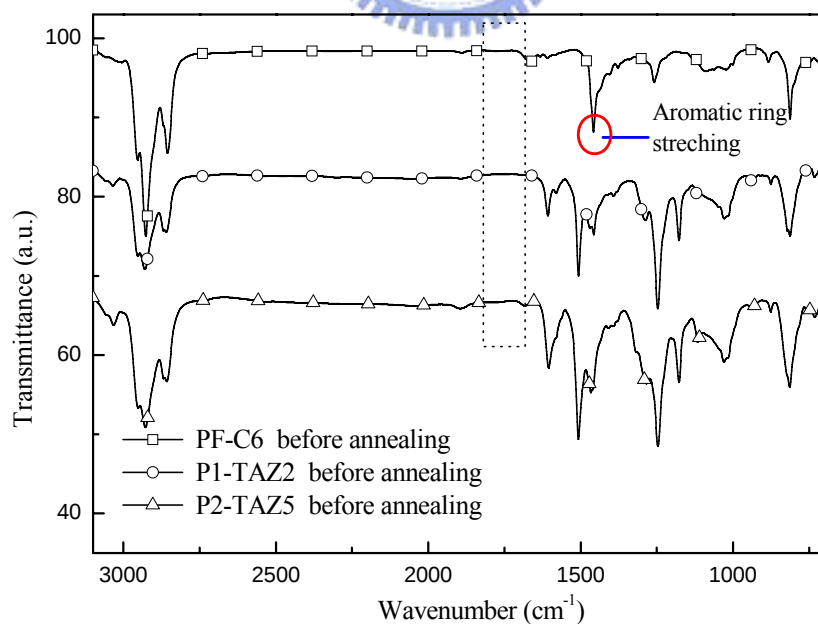


Fig 3-18. IR spectra of PF-C₆、P1-TAZ2 and P2-TAZ5 in film state before annealing

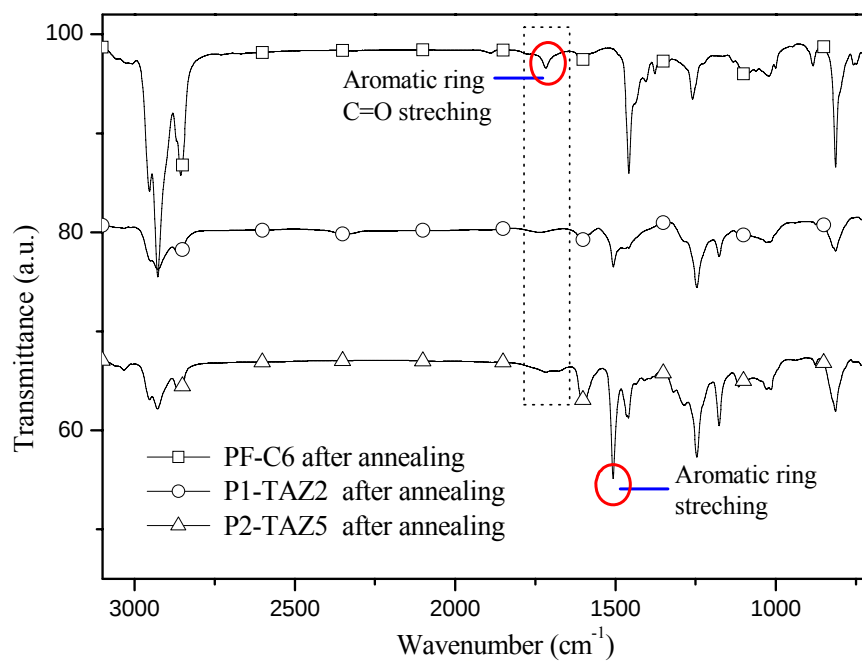


Fig 3-19. IR spectra of PF-C₆, P1-TAZ2 and P2-TAZ5 in film state after annealing

3.5.3 量子效率之量測

所謂的量子效率(quantum yield, Φ)，為發光物質放出光子數與吸收光子數之比，一般表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitting photon}) / (\text{number of absorbed photon})$$

量子效率的量測法大約分為兩種，一種是絕對量子效率(absolute quantum yield)，即發光材料真正的量子效率，方式為利用積分球儀器之精密量測來求得；二者為相對量子效率(relative quantum yield)，方式為選定已知量子效率值之參考標準品後，選擇待測物及參考標準品的光學密度(optical density)，並在儀器各項參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積值及激發波長帶入公式如下，即可求出未知物之相對量子效率。


$$\Phi_{\text{un}} = (I_{\text{sta}}/I_{\text{un}})(A_{\text{un}}/A_{\text{sta}})(\eta_{\text{un}}/\eta_{\text{sta}})^2 \Phi_{\text{sta}}$$

Φ_{un} = quantum yield of sample

Φ_{sta} = quantum yield of standard

I_{sta} = the absorbance of standard

I_{un} = the absorbance of sample

A_{un} = the PL area of sample

A_{sta} = the PL area of standard

η = the refractive index of the solvent

本實驗採用積分球量測絕對量子效率，量測方式為：溶液態時，調整高分子溶液之UV吸收值為 0.95 ~ 1.05 後，先以該UV吸收波長做為激發光，量測純溶劑時之PL圖譜激發光區域積分面積 (A_1)，

而後以相同激發波長量測螢光樣品，可得激發光區域積分面積 (A_2) 與放射光區域積分面積 (A_3)，計算方式如下所述：

$$\text{量子效率} (\Phi) = A_3 / (A_1 - A_2)$$

而薄膜態時，樣品配置方式為以甲苯為溶劑，以 1.5 % (w/v) 為濃度 1500 或 2000 rpm 的速度旋轉塗佈在石英玻璃上進行量測。同樣以該薄膜之 UV 吸收波長先進行激發乾淨石英玻璃得激發光面積 (A_1)，而後以相同激發波長量測樣品之激發光面積 (A_2) 與放射光面積 (A_3)，計算得量子效率。

高分子 P1 ~ P4 系列於溶液態及薄膜態的量子效率 Table 3-2. 所述，在薄膜態時，由於共軛主鏈發生堆疊現象 (aggregation)，產生自我淬熄 (self-quenching) 現象，衰減了原本會產生的發光現象，故量子效率相對於溶液態皆會有較低的結果。在 Toluene 溶液態的量子效率中，以藍光材料 P1 系列有最高量子效率，可達 94 %，而最低的則為紅光材料 P3 系列，僅有 22 %，會有如此大的差距主要原因為 P3 系列紅色放光的能量來源，是以能量轉移 (energy transfer) 的方式而得到的，此現象在第 3.5.1 節已討論過，而此種吸收來自於較短波長的放光，以輻射的方式進行能量轉移，常會造成螢光量子效率的降低。而在薄膜態方面，以綠光材料 P4 系列有最高量子效率，可達 34 %，而最低的亦為紅光材料 P3 系列，僅有 5 %，主要原因與在溶液態中相同。聚芴高分子 P1 ~ P4 系列的量子效率值皆列表於 Table 3-2.。

Table 3-2. UV-visible absorption / PL spectrum and Quantum yield data of P1 ~ P4

Polymer	UV Absorption (λ_{max})(nm)			PL(λ_{max})(nm)			Φ_{eff} (%)	
	THF	Toluene	Film	THF	Toluene	Film	Toluene	Film
P1-TAZ50	393	392	379	420	415	429	78	19
P1-TAZ15	393	387	386	421	419	428	94	15
P1-TAZ5	389	388	383	419	419	426	89	15
P1-TAZ2	390	387	388	419	419	427	89	14
P2-TAZ25	388	387	385	450	438	452	71	13
P2-TAZ10	389	387	385	448	436	450	75	15
P2-TAZ5	388	387	388	446	435	450	78	21
P3-TAZ25	380	376	378	616	605	637	24	6
P3-TAZ5	381	379	379	625	610	637	22	6
P4-TAZ49.5-TPA0	393	395	396	420	414	521	55	14
P4-TAZ5-TPA0	390	387	383	420	419	520	86	34
P4-TAZ3-TPA0	389	388	383	420	420	521	75	29
P4-TAZ25-TPA10	378	375	378	533	524	544	44	12
P4-TAZ5-TPA10	373	370	372	535	525	541	49	13

3.6 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，循環伏安計量(CV)將可用以分析材料之HOMO與LUMO能帶分布以及光學能階差。實驗方式如下所述：

以濃度 0.1 M 之 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate)的acetonitrile溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於Pt工作電極上，Ag/Ag⁺為參考電極。並以ferrocene/ferrocenium(Fe/Fe⁺)為內參考電位，白金絲為導電電極。量測時以 50 mV/sec的速率掃描記錄其氧化還原曲線。對於發光材料之電子游離能(Ionization potential, IP)與電子親和力(Electronic affinity)數據的取得，最簡單的方法就是以CV數據配合UV-visible光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料IP、EA及能隙(Energy gap, E_g)的標準表示法如下：[82]

$$| \text{HOMO} | = \text{IP} = 4.4 + E_{\text{ox,onset}}$$

$$| \text{LUMO} | = \text{EA} = 4.4 + E_{\text{red,onset}}$$

$$E_g = \text{IP} - \text{EA}$$

其中常數 4.4 為 ferrocene 相對於真空的能量數值

由於高分子材料在量測CV所表現出的還原曲線會因為水或其它物質的出現而變得非常雜亂，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到EA值，故對於高分子能隙的取得一般藉由薄膜態的UV-visible光譜中最長波長吸收峰的波長(λ_{onset})來間接的計算：

$$E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$$

其中 λ_{onset} 單位為nm，所得E_g的單位為eV

依據上述方法，分別將高分子P1~P4 系列，透過ferrocene標準品

校正以及薄膜態的UV-visible光譜來求得氧化電位($E_{\text{ox, onset}}$)以及能階差(Energy gap, E_g)，而經計算後得到的HOMO與LUMO能階的數據列於Table 3-3.，而綜合的能帶圖以及個別的CV圖則附於Fig 3-20. ~ Fig 3-33.。在聚合物P1~P4 系列，所有的HOMO能階都在-5.80 eV ~ -5.96 eV間，皆較一般九號位置接長碳鏈的芴分子同聚物(homopolymer)來的低，約-5.77 eV [81]，主要是由於側鏈導入了具有拉電子效應的1,2,3-triazole官能基所導致。而在LUMO能階方面，則在-2.82 eV ~ -3.94 eV間，皆接近或低於製作元件時所用的鈣電極能階(-2.9 eV)，因此而有利於電子的注入。

Table 3-3. Electrochemical properties of P1~P4

Polymer	E_g (eV)	$E_{\text{ox, onset}}$ (eV)	HOMO(eV)	LUMO(eV)
P1-TAZ50	2.93	1.40	-5.80	-2.87
P1-TAZ15	2.91	1.48	-5.88	-2.97
P1-TAZ5	2.94	1.50	-5.90	-2.96
P1-TAZ2	2.92	1.56	-5.96	-3.04
P2-TAZ25	2.86	1.50	-5.90	-3.04
P2-TAZ10	2.86	1.41	-5.81	-2.95
P2-TAZ5	2.85	1.43	-5.83	-2.98
P3-TAZ25	1.97	1.50	-5.90	-3.93
P3-TAZ5	1.97	1.51	-5.91	-3.94
P4-TAZ49.5-TPA0	2.99	1.41	-5.81	-2.82
P4-TAZ5-TPA0	2.94	1.50	-5.90	-2.96
P4-TAZ3-TPA0	2.94	1.54	-5.94	-3.00
P4-TAZ25-TPA10	2.41	1.44	-5.84	-3.43
P4-TAZ5-TPA10	2.41	1.49	-5.89	-3.48

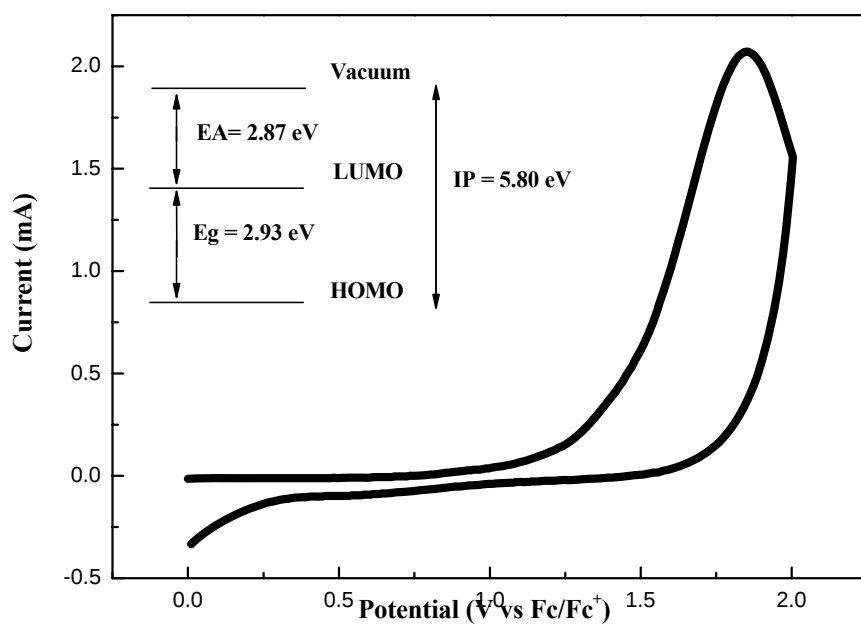


Fig 3-20. Cyclic voltammogram and Energy level of P1-TAZ50

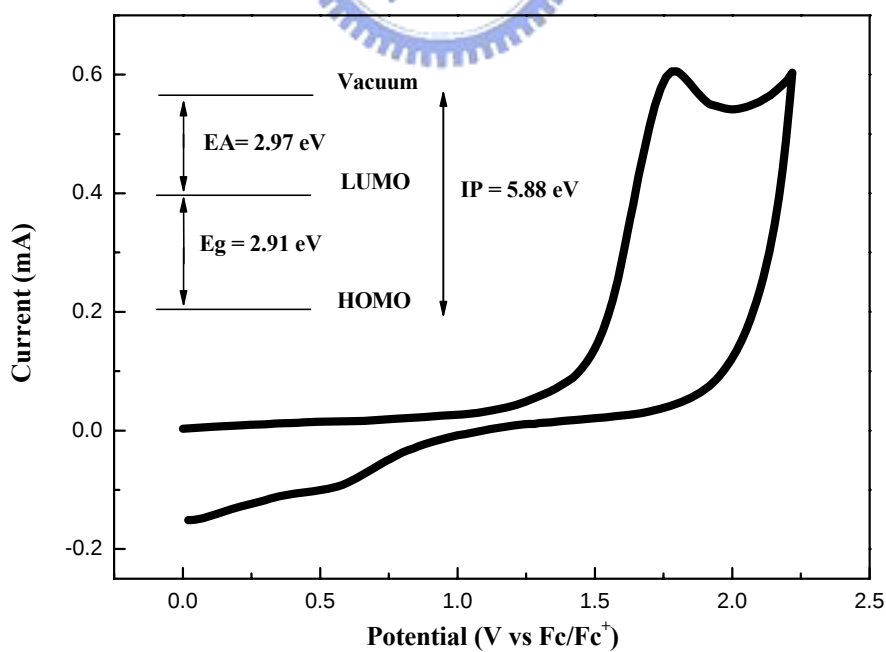


Fig 3-21. Cyclic voltammogram and Energy level of P1-TAZ15

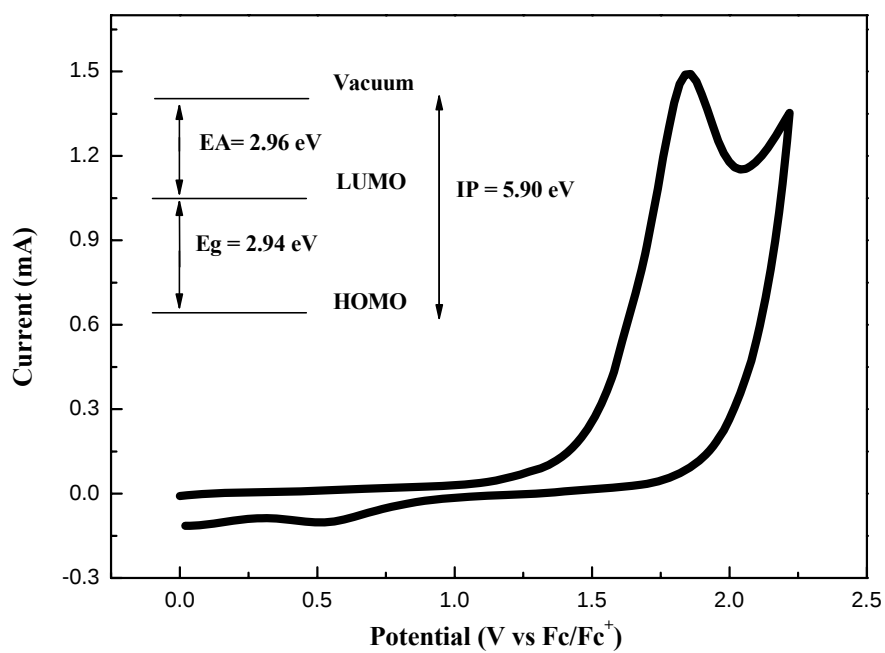


Fig 3-22. Cyclic voltammogram and Energy level of P1-TAZ5

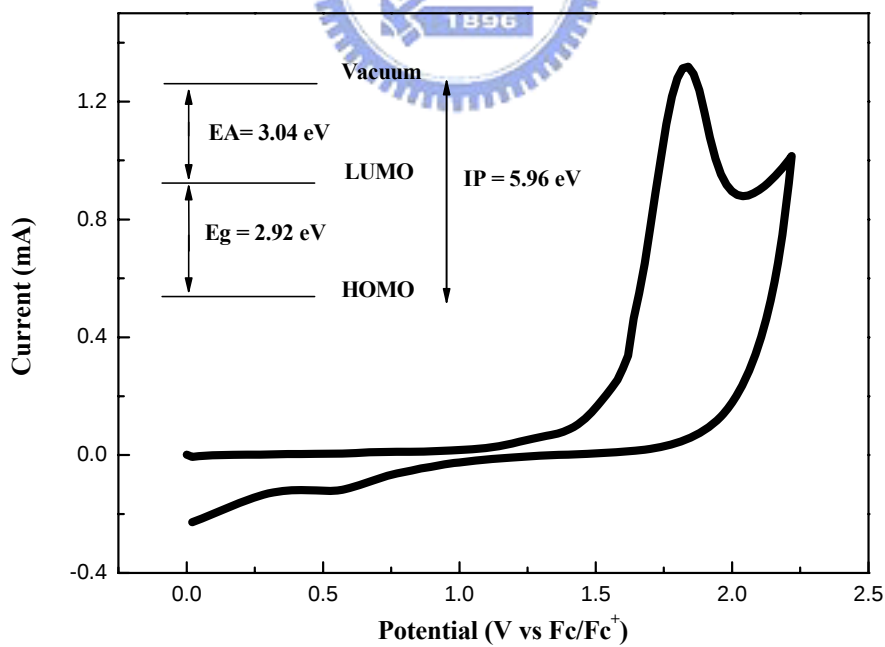


Fig 3-23. Cyclic voltammogram and Energy level of P1-TAZ2

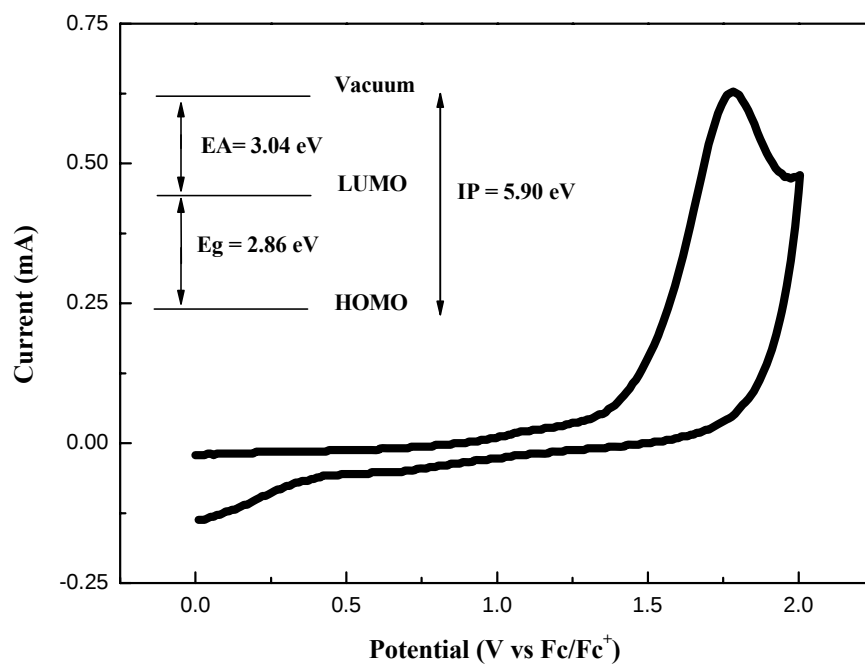


Fig 3-24. Cyclic voltammogram and Energy level of P2-TAZ25

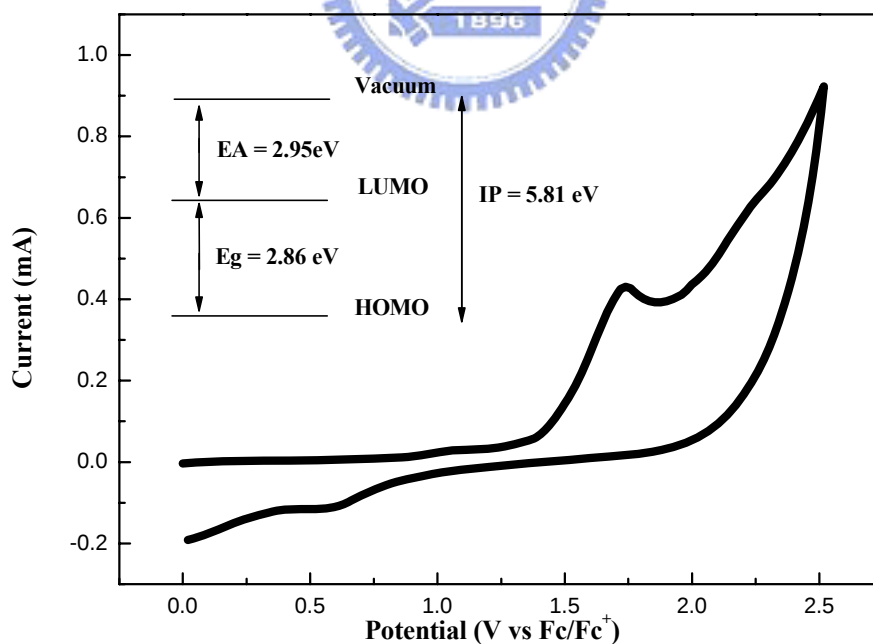


Fig 3-25. Cyclic voltammogram and Energy level of P2-TAZ10

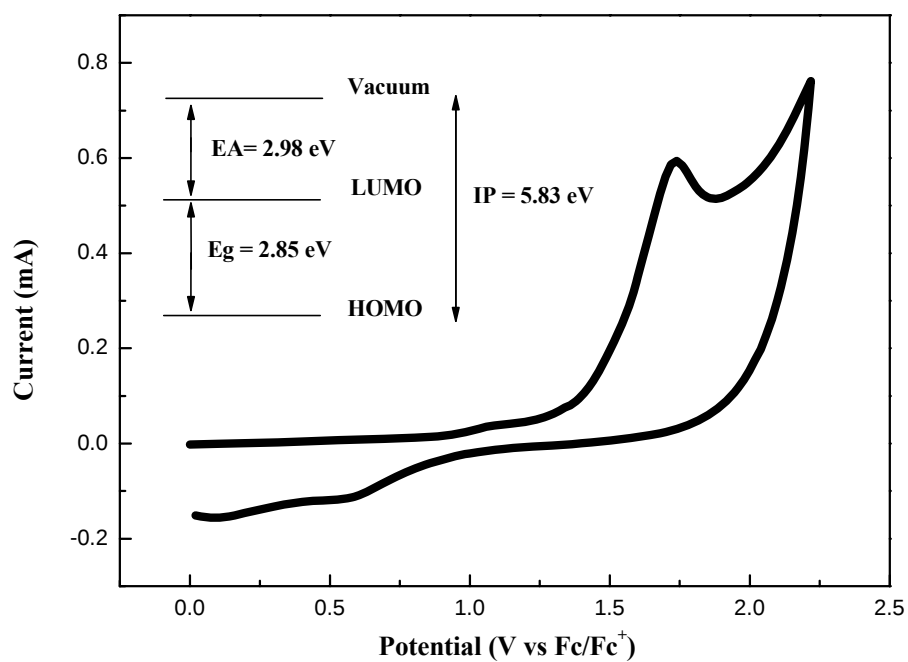


Fig 3-26. Cyclic voltammogram and Energy level of P2-TAZ5

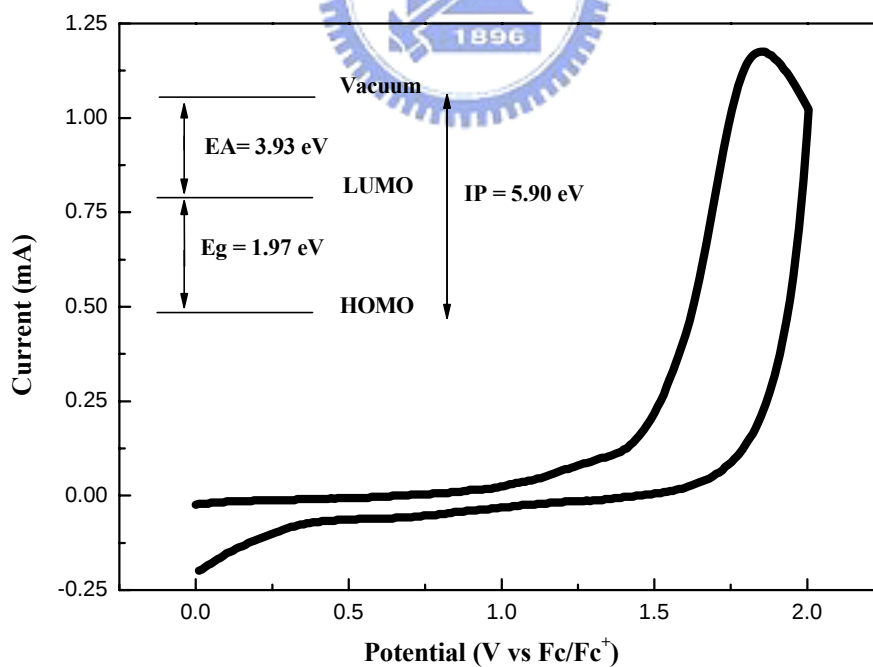


Fig 3-27. Cyclic voltammogram and Energy level of P3-TAZ25

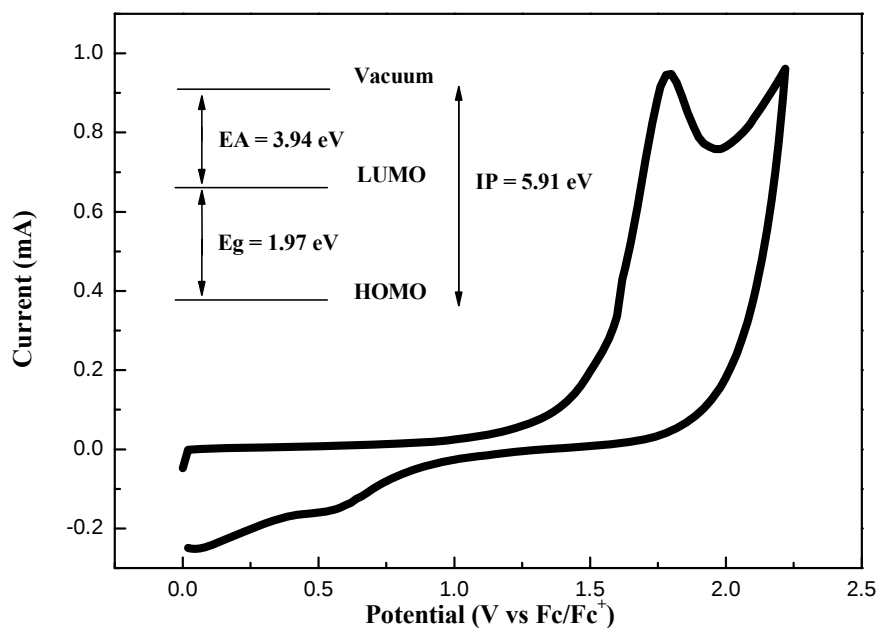


Fig 3-28. Cyclic voltammogram and Energy level of P3-TAZ5

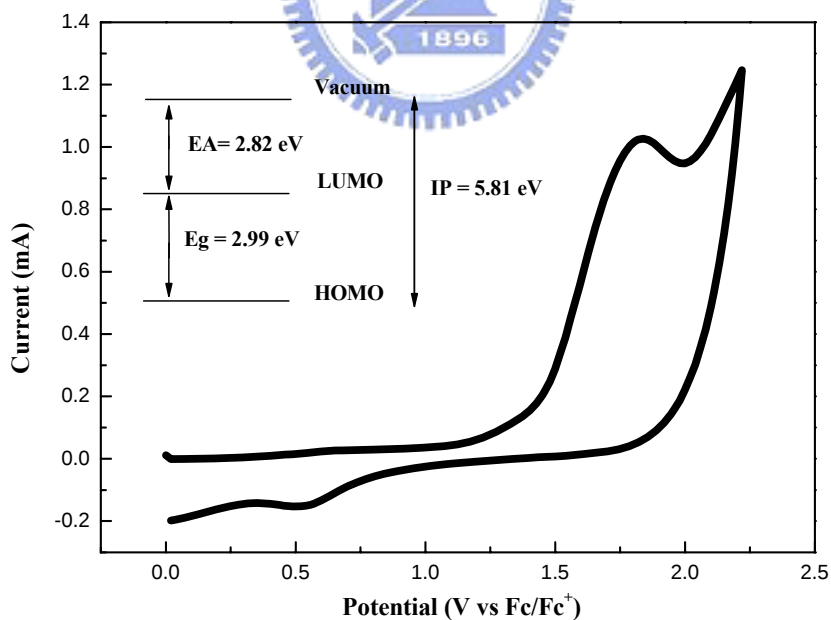


Fig 3-29. Cyclic voltammogram and Energy level of P4-TAZ49.5-TPA0

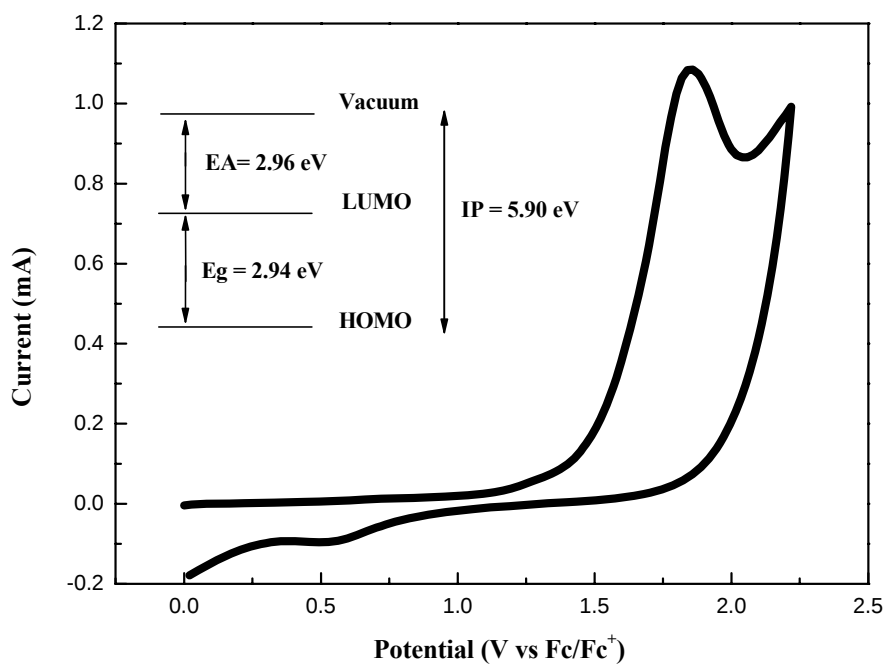


Fig 3-30. Cyclic voltammogram and Energy level of P4-TAZ5-TPA0

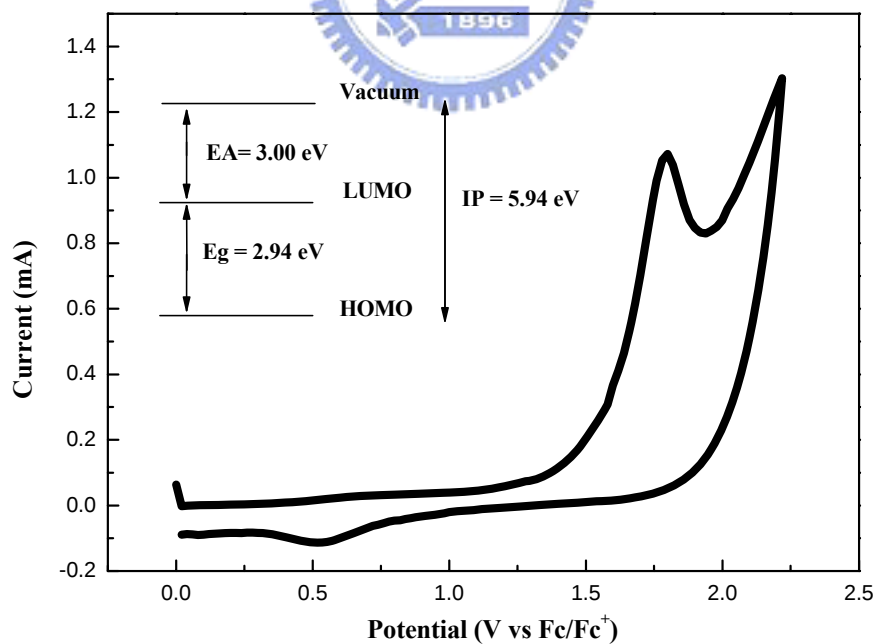


Fig 3-31. Cyclic voltammogram and Energy level of P4-TAZ3-TPA0

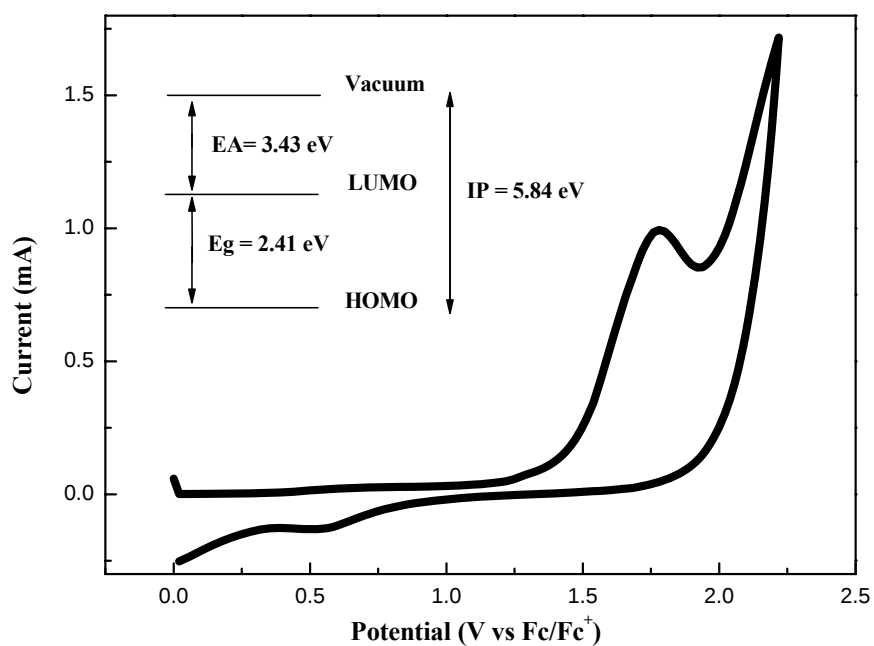


Fig 3-32. Cyclic voltammogram and Energy level of P4-TAZ25-TPA10

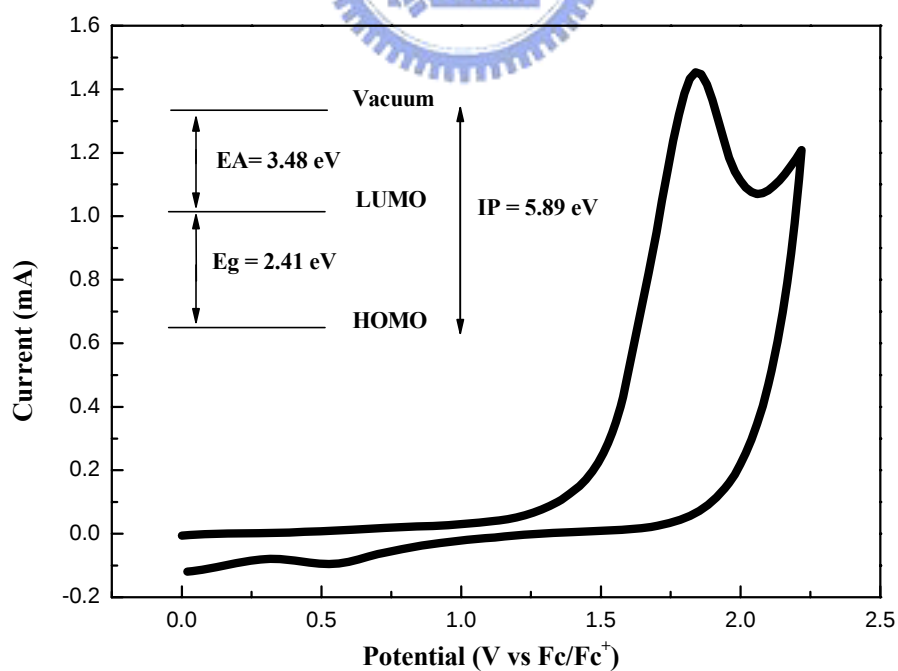


Fig 3-33. Cyclic voltammogram and Energy level of P4-TAZ5-TPA10

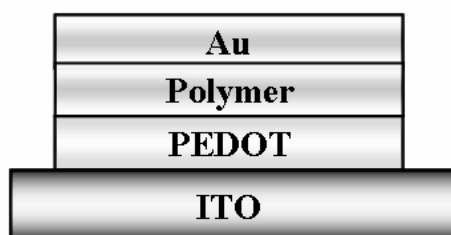
3.7 遷移率 (Mobility)

電荷遷移率 (mobility) 為光電材料的一個重要性質，雖然在導電高分子中的電荷移動率皆非常的小，但對元件的性能卻有重大的影響。在這邊我們測量導電高分子中電子與電洞移動率的方法，主要為根據空間電荷限制電流理論 (Space Charge Limited Current) [83]，其原理為當電極與有機層介面注入的能障非常小時 (約小於 0.2 eV)，此接觸面稱為歐姆接觸 (ohmic contact)，元件的載子注入將不受界面限制，而是受到有機材料本身的導電性影響，即當注入的電荷比有機材料中能傳輸的電荷數目多時，電荷的注入將被限制，此特性常出現在電荷遷移率低的材料中，而此現象稱為空間電荷限制電流，其數學式如下：

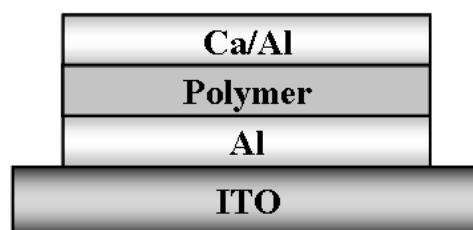
$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}$$

其中 J ：電流密度， ϵ_0 ：真空下的介電係數， ϵ_r ：相對介電係數， μ ：載子遷移率， L ：材料膜厚， V ：外加電壓。上式是假設在沒有載子陷阱(carrier trap)的情形下。

在這邊我們將本實驗所合成具有較高 1,2,3-triazole 含量的 RGB 三原色材料 P1-TAZ50、P2-TAZ25、P3-TAZ25 及 P4-TAZ49.5-TPA0 分別做了 hole-only 及 electron-only 的元件，用以探討材料中電子與電洞遷移率的相對關係，其元件結構分別為 ITO/PEDOT/Polymer/Au 以及 ITO/Al/Polymer/Ca/Al，如下圖所示：



Hole-only



Electron-only

經由hole-only及electron-only元件的量測，可以得到電流密度與外加電壓的數值，而發光材料的薄膜厚度為 43 ~ 46 nm，真空下的介電係數 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^1\text{C}^2\text{m}^{-1}$ ，在此，我們假設材料的相對介電係數 ϵ_r 為 3，將這些數值帶入公式中，即可求得所要的電荷遷移率 μ 。接著分別對電荷遷移率 μ 取對數函數與電場($E = V/L$)開平方作圖，可以得到材料中電子與電洞的遷移率關係。如Fig 3-34. ~ Fig 3-37. 所示，本實驗所合成的聚芴高分子P1-TAZ50、P2-TAZ25、P3-TAZ25 及 P4-TAZ49.5-TPA0，電子的遷移率皆明顯的較電洞的遷移率高出許多，電子的遷移率最大可高於電洞的遷移率達到三個級數，最小也有一個級數左右的差異。而在一般聚芴高分子的同聚物(homopolymer)中，主要是以電洞佔優勢為主的材料，即為電洞的傳輸能力高於電子的傳輸能力。因此，我們利用Click-Chemistry所合成的 1,2,3-triazole 環結構，將之導入聚芴高分子的側鏈中，確實的增加了聚芴高分子電子傳輸的能力，此亦證明了 1,2,3-triazole環確實具有極佳的電子傳輸能力。

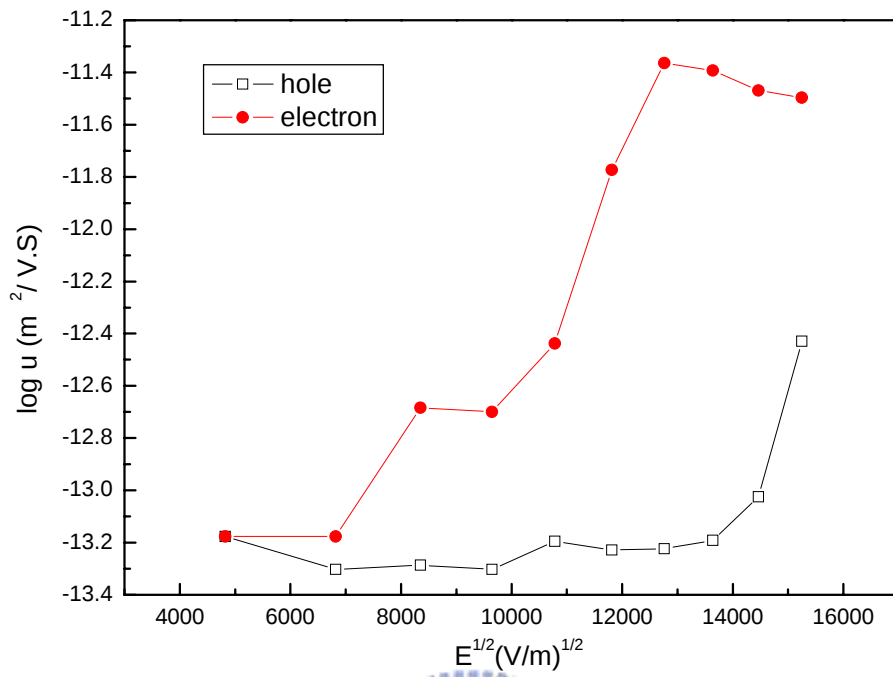


Fig 3-34. Relational mobility of hole and electron in P1-TAZ50

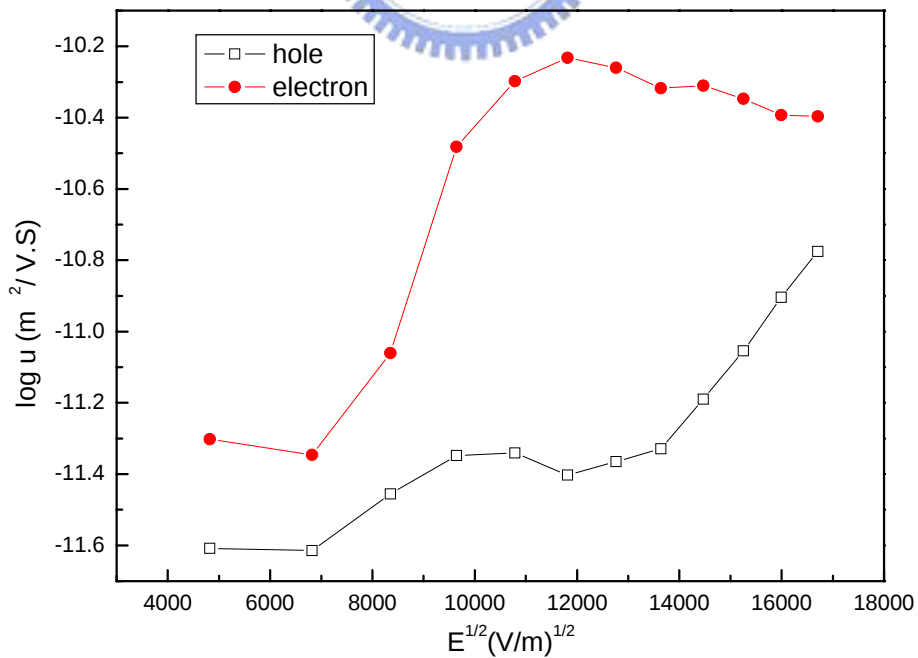


Fig 3-35. Relational mobility of hole and electron in P2-TAZ25

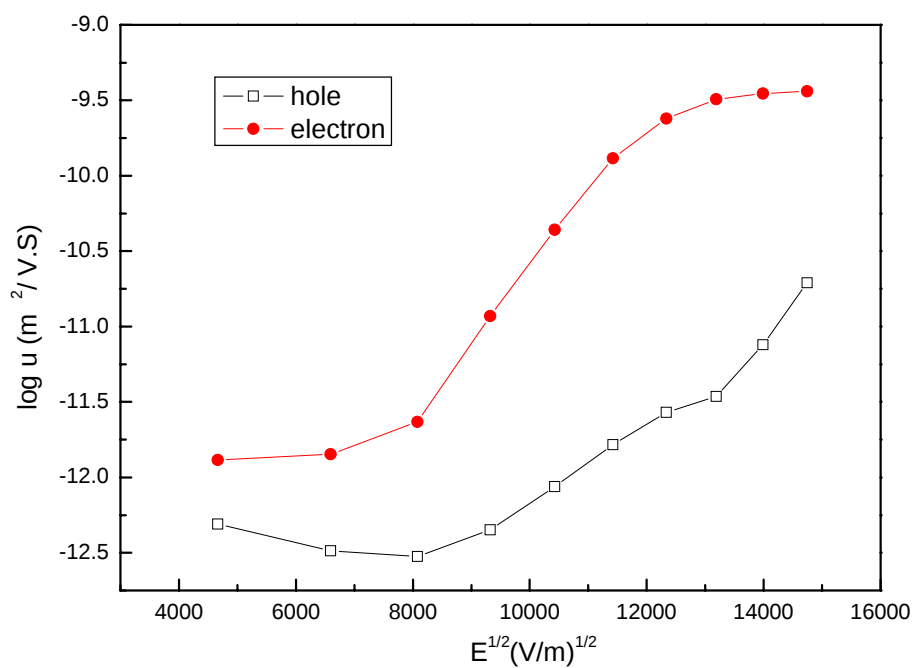


Fig 3-36. Relational mobility of hole and electron in P3-TAZ25

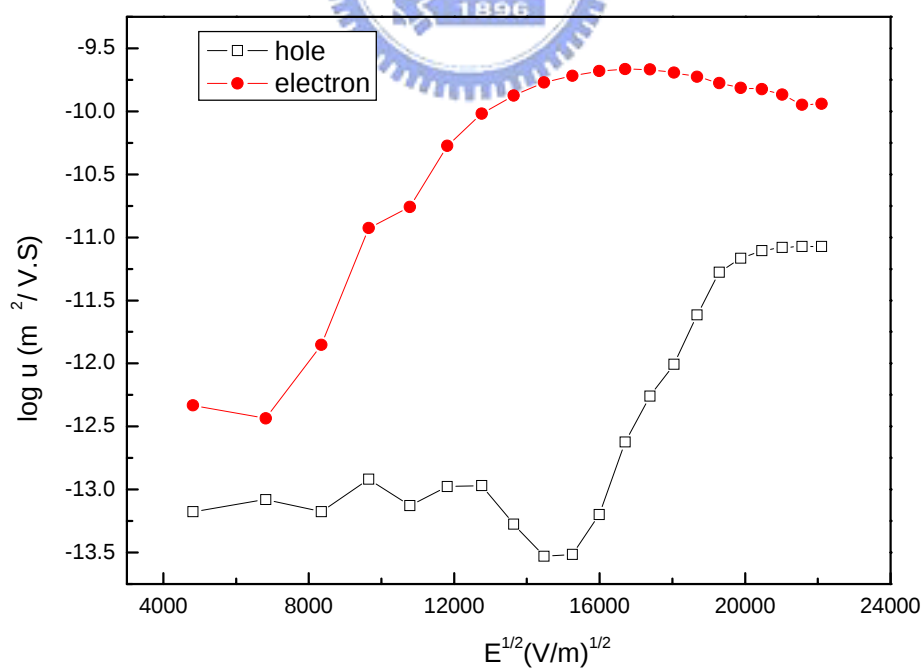


Fig 3-37. Relational mobility of hole and electron in P4-TAZ49.5-TPA0

3.8 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測

3.8.1 ITO 圖形化的製作

本實驗所使用的玻璃基板為Merck Display Tecnology公司之電阻值為 $20\ \Omega/\text{square}$ 的銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO玻璃)，使用時並切割為 $3 \times 3\ \text{cm}^2$ 之正方形。由於發光元件於光電性質測量時須先將ITO圖形化(patterning)，故必須先從事以下之步驟：

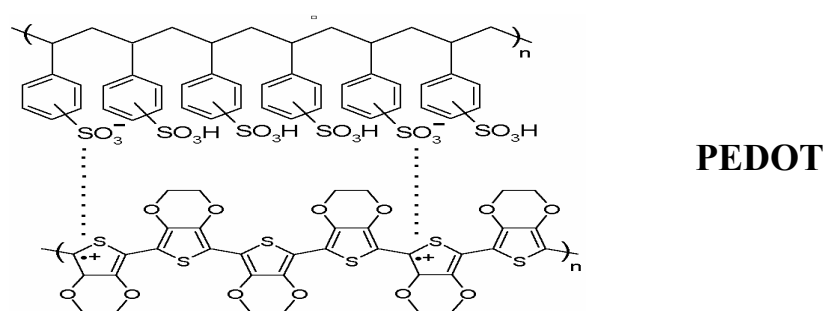
- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹酯股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝光：依照所需圖形，在 $300 \sim 400\ \text{nm}$ 波長的紫外光下曝光 30 秒。
- (3) 顯影：以 $1 \sim 2\%$ 重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 $50\ ^\circ\text{C}$ 的濃鹽酸溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以 $1 \sim 3\%$ 重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

圖形化後的 ITO 玻璃，再經過以下的清洗步驟後，即可用來作為發光元件的基材。

Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H ₂ O	10 min
NaOH(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150°C	12 hr

3.8.2 發光元件的結構

高分子發光二極體元件採用 ITO/PEDOT/Polymer/Ca/Al 的雙層結構，其中 PEDOT 作為電洞傳輸層。Poly(dioxyethylene thienylene) (PEDOT)結構如下，其具有高導電度及良好的熱穩定性，且由於其為水溶性高分子，因此於元件的製作過程之中，不會有被上層有機發光層的甲苯溶液互溶的問題。所以藉由此層之加入，將可促使電洞有效的傳輸，進而提升元件性質。



至於陰極則是使用功函數較低的鈣，此金屬使得電子更容易地注入發光材料的 LUMO 軌域。但因陰極的鈣金屬接觸到空氣中的氧氣之後，相當容易氧化，此現象將會嚴重影響元件的效率，因此為避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，在鈣金屬的上方，另外蒸鍍了一層鋁金屬以作為鈣陰極的保護層。鋁金屬在經由氧化之後，會在其表面形成一層緻密的保護層，以保護內部的金屬不再繼續氧化。

在PEDOT的旋轉塗佈方面，以 6500 rpm旋轉 30 秒，塗佈完成後於 120°C下烘烤 1 小時。在發光材料的配置方面，經由測試一系列的轉速與濃度配方之後，其最恰當的濃度均為 1.5 % (w/v)，故以Toluene溶解高分子並經由超音波震盪兩小時之後，將溶液以 0.45 μm 的鐵氟龍(Teflon)分子過濾板過濾，以 1500 或 2000 rpm旋轉塗佈 30 秒，在 100°C下烘烤 1 小時，然後將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍。在陰極金屬的蒸鍍上面，先將塗佈高分子薄膜的基材置於金屬蒸鍍機之腔

體內，以高真空馬達抽真空使腔體內壓力達到 9×10^{-7} torr，即可進行金屬Ca與Al的蒸鍍，其厚度分別為 35/100 nm。

本實驗中所合成之聚芴高分子 P1~P4 系列，其依據 CV 及 UV 吸收光譜所得到的數據在雙層元件中的能階關係圖如 Fig 3-38. 所示。

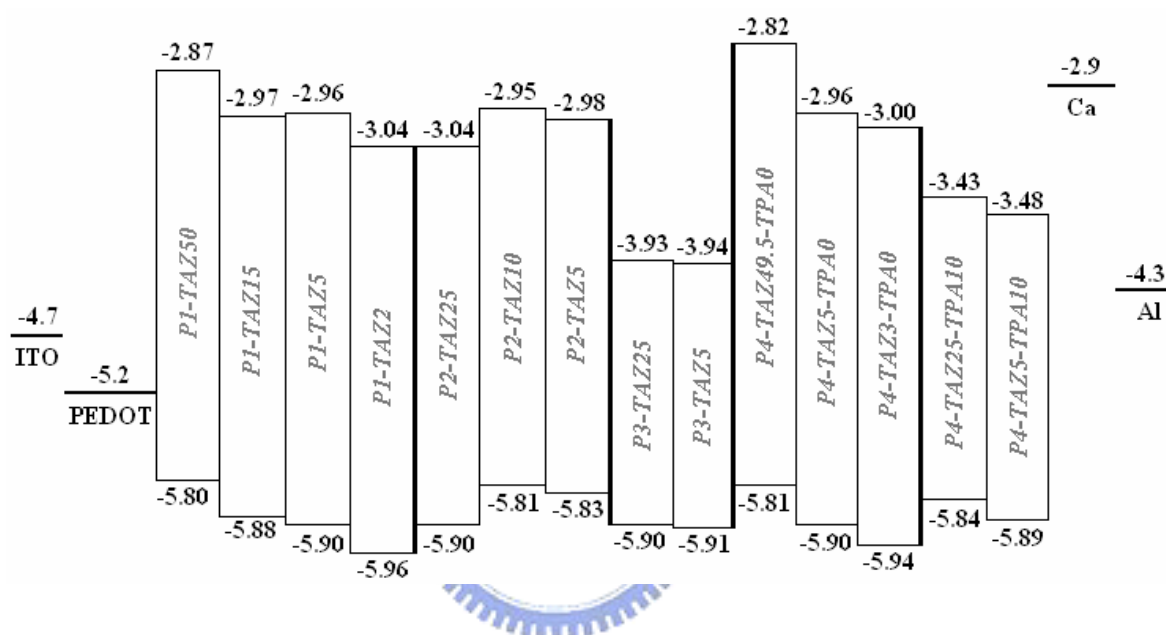


Fig 3-38. Energy-Level diagram of P1 ~ P4

3.8.3 元件光電性質討論

聚芴高分子 P1~P4 系列皆具有足夠的分子量來提供優良的成膜性，也皆具有良好的熱穩定性，能避免元件在製作的過程中因為烘烤的製程而有所變質，且其對於一般有機溶劑(如甲苯，氯仿)的溶解度亦相當的良好。所有雙層元件之光電性質如 Table 3-4.所述。而所製作出的有機發光二極體元件，我們也分別做了電激發光光譜(EL)、電流密度及亮度對電壓關係圖(J-V-L curve)，其結果如 Fig 3-39. ~ Fig 3-66. 所示。

Table 3-4. Electroluminescent device properties of P1 ~ P4

Polymer	$\lambda_{EL,max}$ (nm)	Turn-on Voltage (V)	Luminance (max)(cd/m ²)	Efficiency (max)(cd/A)	CIE' 1931 (x,y)
P1-TAZ50	456	8	194 (10V)	0.13 (9V)	(0.242,0.295)
P1-TAZ15	456	7	605 (14V)	0.09 (9V)	(0.180,0.180)
P1-TAZ5	452	7	973 (13V)	0.22 (8V)	(0.173,0.179)
P1-TAZ2	452	5	1726 (9V)	0.25 (9V)	(0.175,0.157)
P2-TAZ25	460	8	148 (12V)	0.13 (9V)	(0.188,0.182)
P2-TAZ10	468	6	897 (13V)	0.11 (10V)	(0.172,0.197)
P2-TAZ5	460	6	856 (10V)	0.35 (8V)	(0.152,0.138)
P3-TAZ25	648	5	263 (10V)	0.06 (8V)	(0.664,0.334)
P3-TAZ5	656	4	1780 (11V)	0.17 (11V)	(0.679,0.319)
P4-TAZ49.5-TPA0	524	15	117 (21V)	0.05 (16V)	(0.333,0.507)
P4-TAZ5-TPA0	524	7	15760 (14V)	1.80 (13V)	(0.308,0.584)
P4-TAZ3-TPA0	524	7	13790 (13V)	1.38 (13V)	(0.323,0.584)
P4-TAZ25-TPA10	548	7	1703 (14V)	0.89 (11V)	(0.426,0.551)
P4-TAZ5-TPA10	540	5	1013 (10V)	0.67 (6V)	(0.406,0.563)

P1 系列為藍光材料，在這邊我們合成了四種不同的比例，由Table 3-4.及Fig 3-39. ~ Fig 3-46.可以觀察到，隨著含有 1,2,3-triazole結構的單體M2 比例減少，元件的各項性質，如驅動電壓、亮度、效率等，皆有效的提升，主要原因為 1,2,3-triazole結構的導入可以有效的提高材料傳輸電子的能力，但當大量的導入時，使得傳電子的特性遠遠高於傳電洞的特性，此電荷的極端不平衡，會使得元件的效能降低，故在P1 系列中，元件的效能會隨著 1,2,3-triazole結構的比例降低，而有所提高，這在其他P2 ~ P4 系列的聚芴高分子中，亦有相同的現象。在P1 系列，其中以P1-TAZ2 在單體M2 導入 2 % 時的比例，具有最佳的元件效果，其最大放光波長在 452 nm，驅動電壓為 5 V，最大亮度為 1726 cd/m²，最大效率為 0.25 cd/A，而CIE' 1931 座標值位於x = 0.175，y = 0.157，為不錯的藍光區域。

P2 系列亦為藍光材料，共合成了三種不同的比例，由Table 3-4. 及Fig 3-47. ~ Fig 3-52.可以觀察到，與P1 相同，隨著含有 1,2,3-triazole結構的單體M2 比例減少，元件的各項性質皆有效的提升，其中以P2-TAZ5 在單體M2 導入 5 % 時的比例，具有最佳的元件效果，其最大放光波長在 460 nm，驅動電壓為 6 V，最大亮度為 856 cd/m^2 ，最大效率為 0.35 cd/A ，CIE' 1931 座標值位於 $x = 0.152$ ， $y = 0.138$ ，亦為不錯的藍光區域。

P3 系列為紅光材料，合成了兩種不同的比例，由Table 3-4.及Fig 3-53. ~ Fig 3-56.可以觀察到，隨著含有 1,2,3-triazole結構的單體M2 比例減少，元件的各項性質亦皆有效的提升，其中以P3-TAZ5 在單體M2 導入 5 % 時的比例，具有最佳的元件效果，其最大放光波長在 656 nm，驅動電壓為 4 V，最大亮度為 1780 cd/m^2 ，最大效率為 0.17 cd/A ，而CIE' 1931 座標值位於 $x = 0.679$ ， $y = 0.319$ ，為相當好的紅光區域。

P4 系列為綠光材料，共合成了五種不同的比例，其中 P4-TAZ49.5-TPA0、P4-TAZ5-TPA0 及 P4-TAZ3-TPA0 沒有單體 5 的成分，且單體 7 含量僅 0.5 % ；而 P4-TAZ25-TPA10 及 P4-TAZ5-TPA10 則各引入 10 % 的單體 5 ，且單體 7 含量為 15 % 。由 Table 3-4.及 Fig 3-57. ~ Fig 3-66.可以觀察到，隨著單體 7 比例的增加，會使放光波長有紅位移的現象產生，由原本添加 0.5 % 時的綠光，紅位移到添加 15 % 時的黃綠光。

另外亦可發現，與其他P1 ~ P3 相同，P4-TAZ49.5-TPA0、P4-TAZ5-TPA0 及 P4-TAZ3-TPA0 這三個材料，會隨著含有 1,2,3-triazole結構的單體M2 比例減少，元件的各項性質亦皆有效的提升，其中以P4-TAZ5-TPA0 在單體M2 導入 5 % 時的比例，具有最佳的元件效果，其最大放光波長在 524 nm，驅動電壓為 7V，最大亮度

可達到 15760 cd/m^2 ，最大效率為 1.80 cd/A ，而CIE' 1931 座標值位於 $x = 0.308$ ， $y = 0.584$ ，亦為相當不錯的綠光區域。而黃綠光材料 P4-TAZ25-TPA10 及 P4-TAZ5-TPA10，則以 P4-TAZ25-TPA10 具有較佳的元件效能，其最大放光波長在 548 nm ，驅動電壓為 7V ，最大亮度可達到 1703 cd/m^2 ，最大效率為 0.89 cd/A ，而CIE' 1931 座標值位於 $x = 0.426$ ， $y = 0.551$ 。



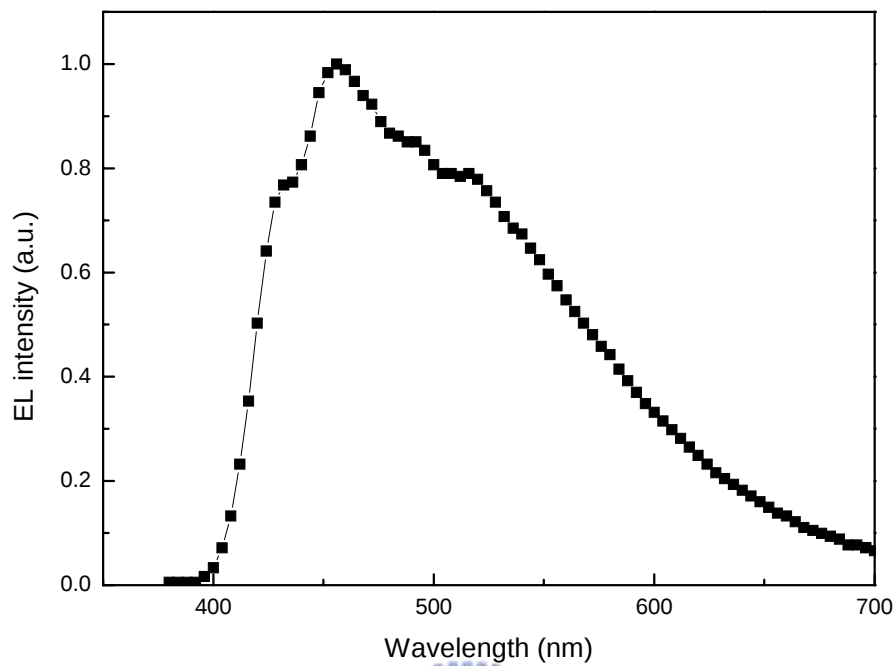


Fig 3-39. EL spectrum of P1-TAZ50

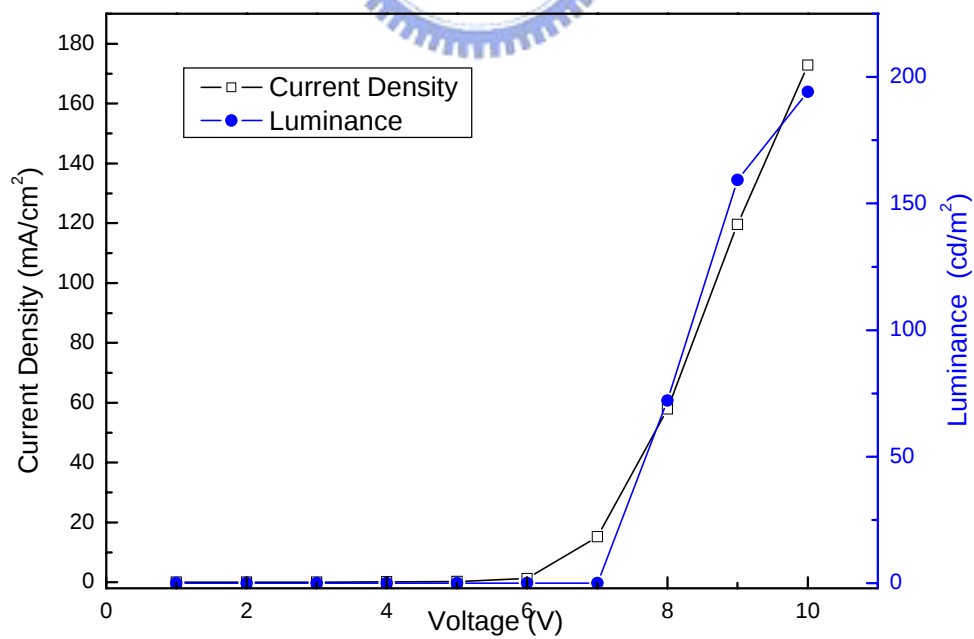


Fig 3-40. Current density-Voltage-Luminance curves of P1-TAZ50

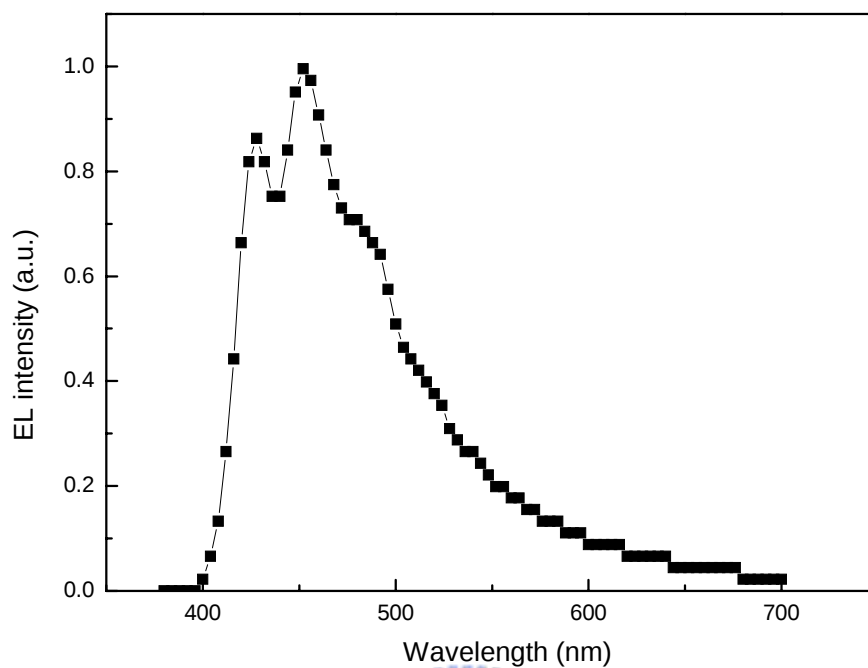


Fig 3-41. EL spectrum of P1-TAZ15

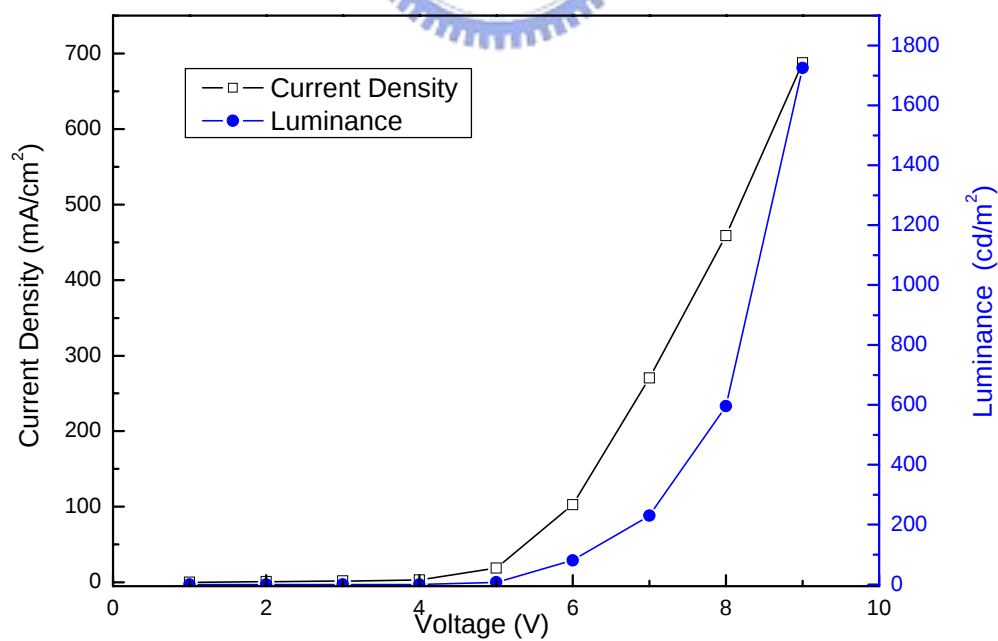


Fig 3-42. Current density-Voltage-Luminance curves of P1-TAZ15

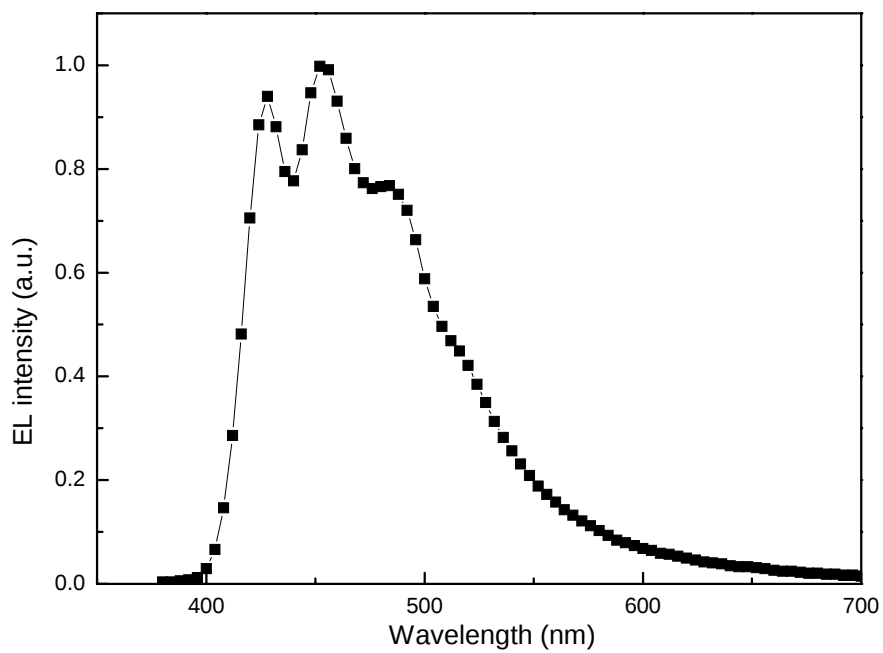


Fig 3-43. EL spectrum of P1-TAZ5

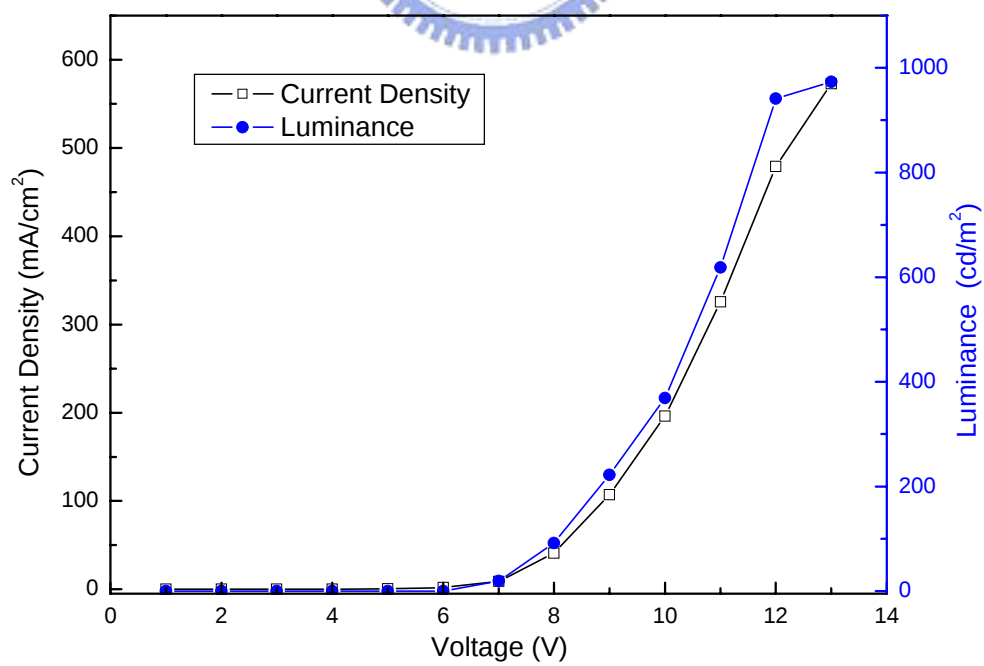


Fig 3-44. Current density-Voltage-Luminance curves of P1-TAZ5

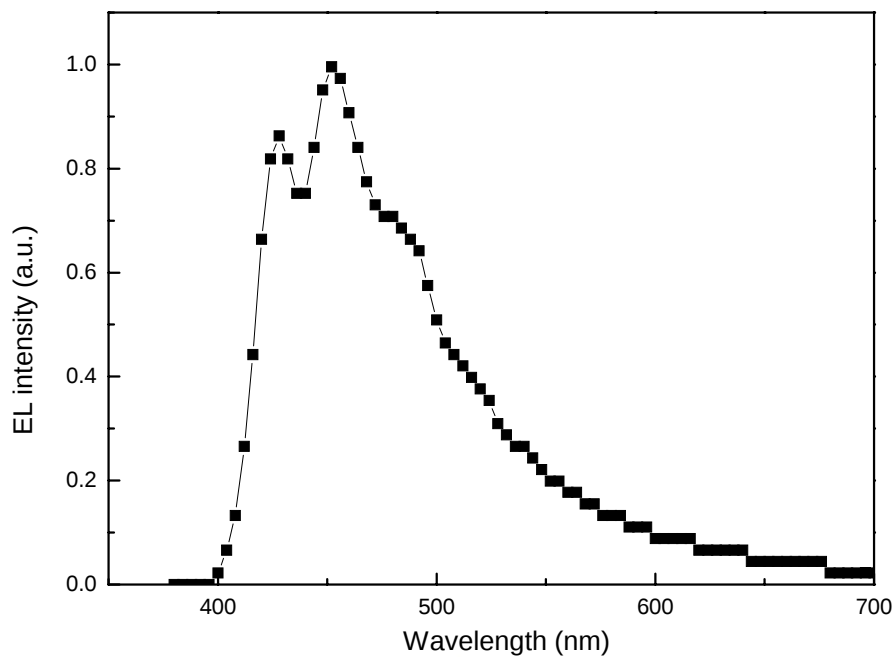


Fig 3-45. EL spectrum of P1-TAZ2

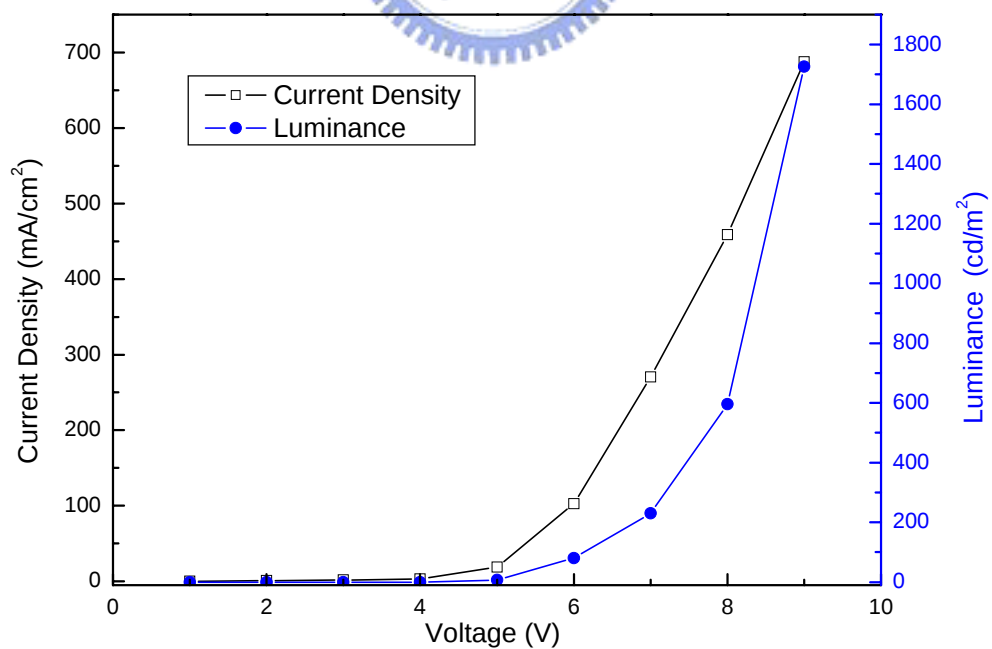


Fig 3-46. Current density-Voltage-Luminance curves of P1-TAZ2

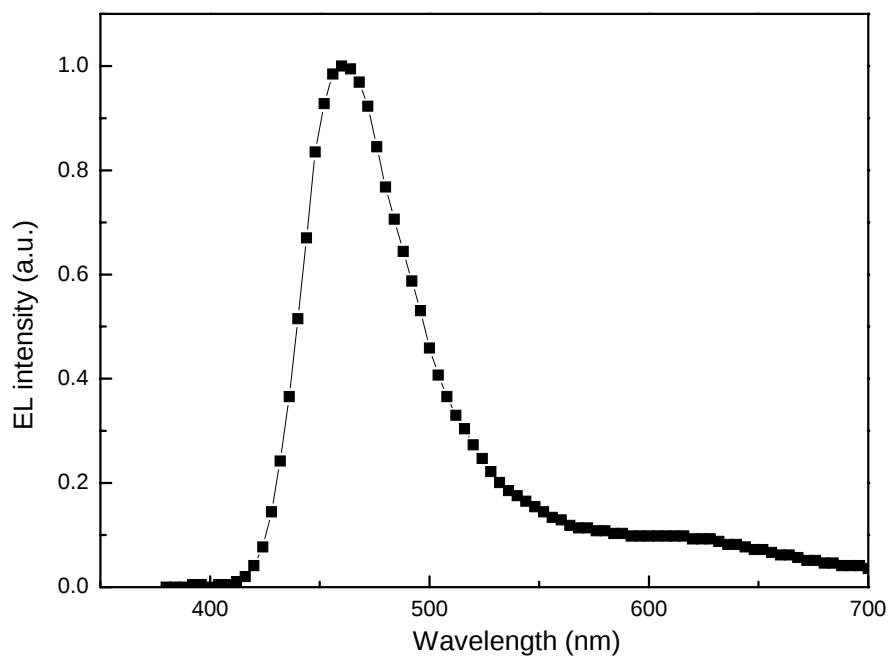


Fig 3-47. EL spectrum of P2-TAZ25

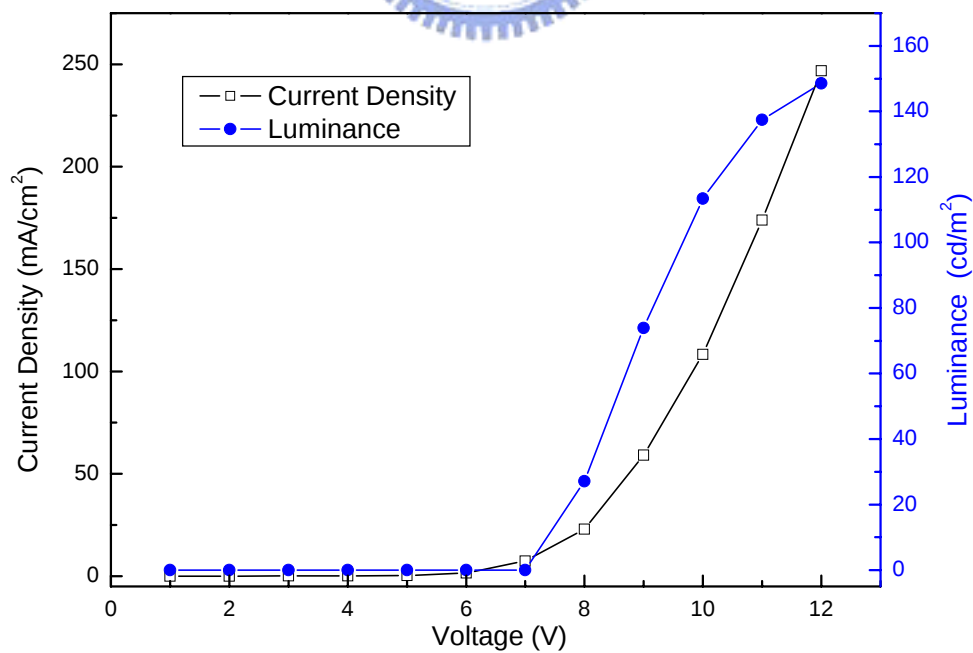


Fig 3-48. Current density-Voltage-Luminance curves of P2-TAZ25

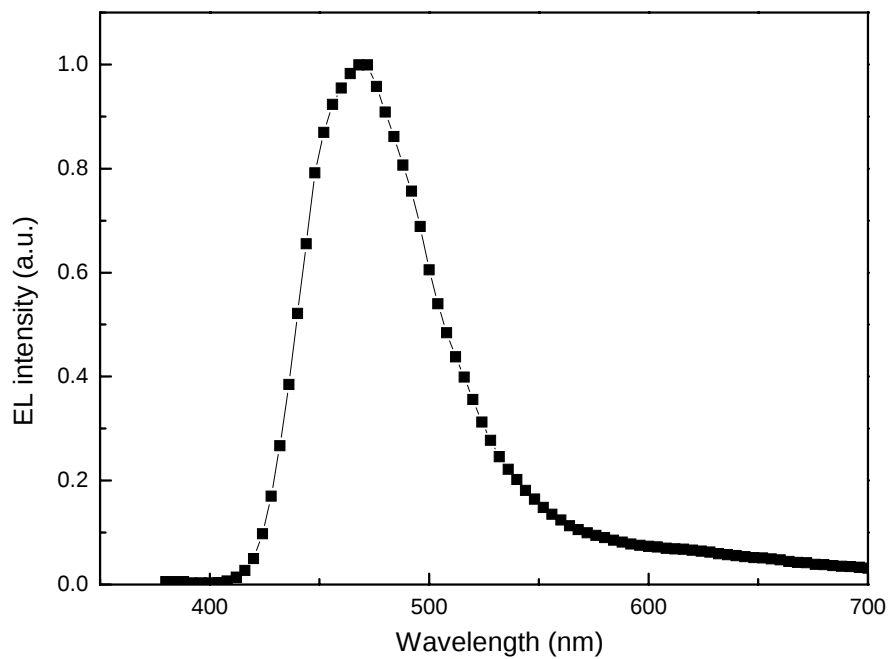


Fig 3-49. EL spectrum of P2-TAZ10

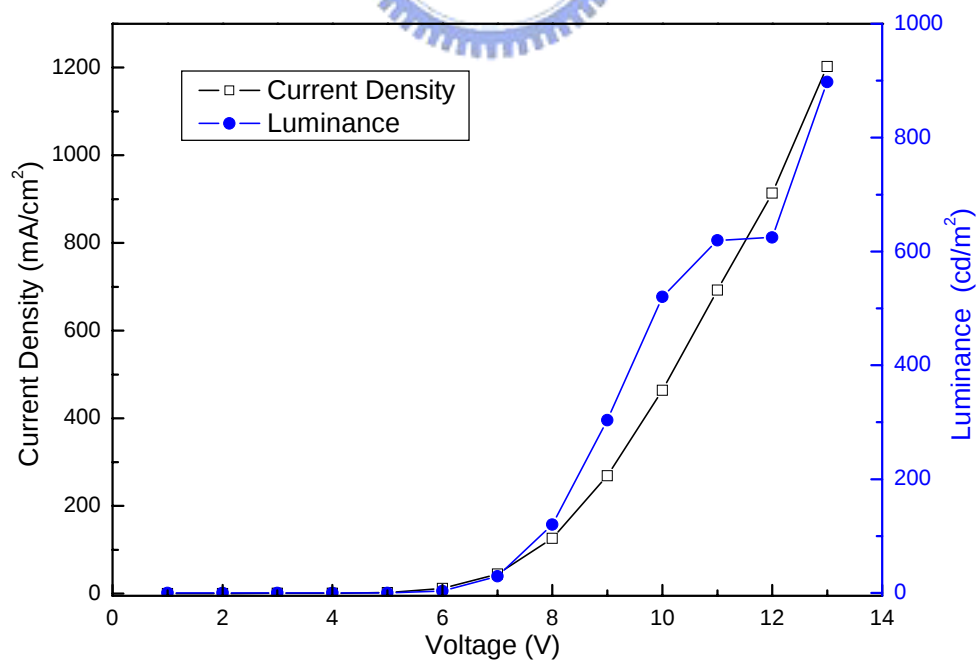


Fig 3-50. Current density-Voltage-Luminance curves of P2-TAZ10

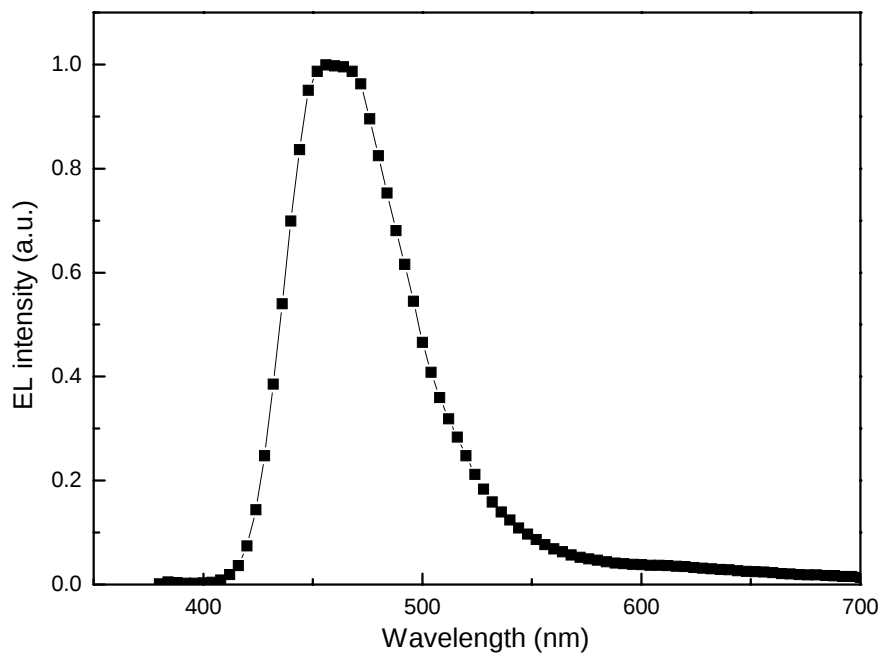


Fig 3-51. EL spectrum of P2-TAZ5

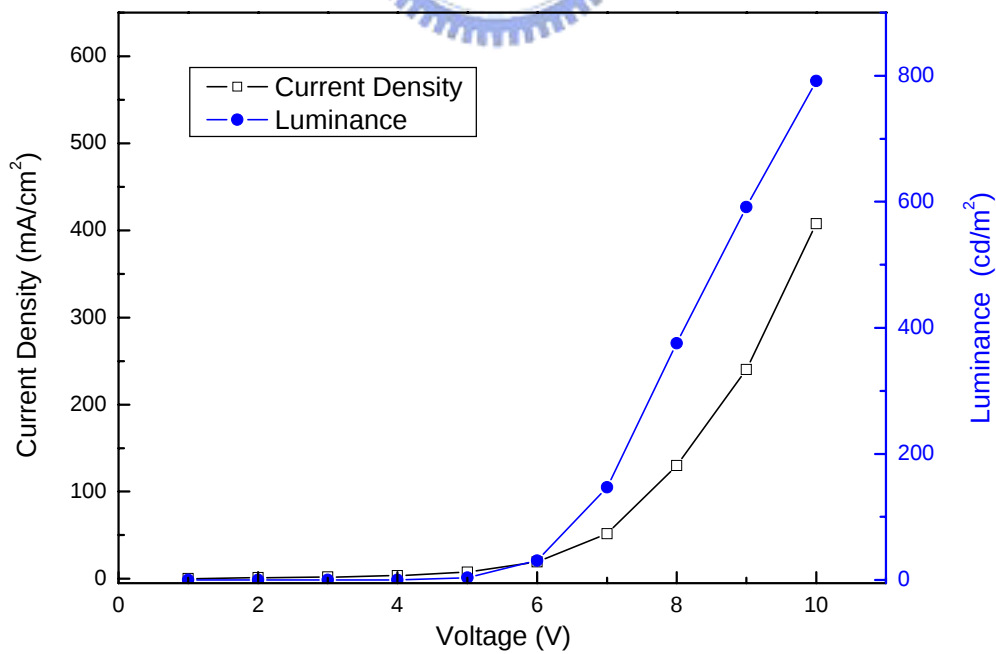


Fig 3-52. Current density-Voltage-Luminance curves of P2-TAZ5

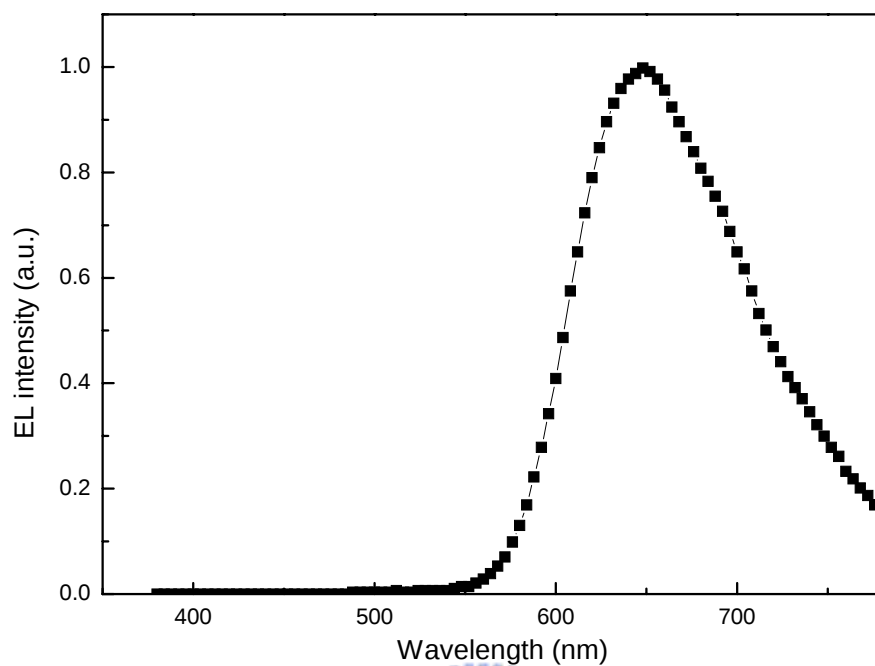


Fig 3-53. EL spectrum of P3-TAZ25

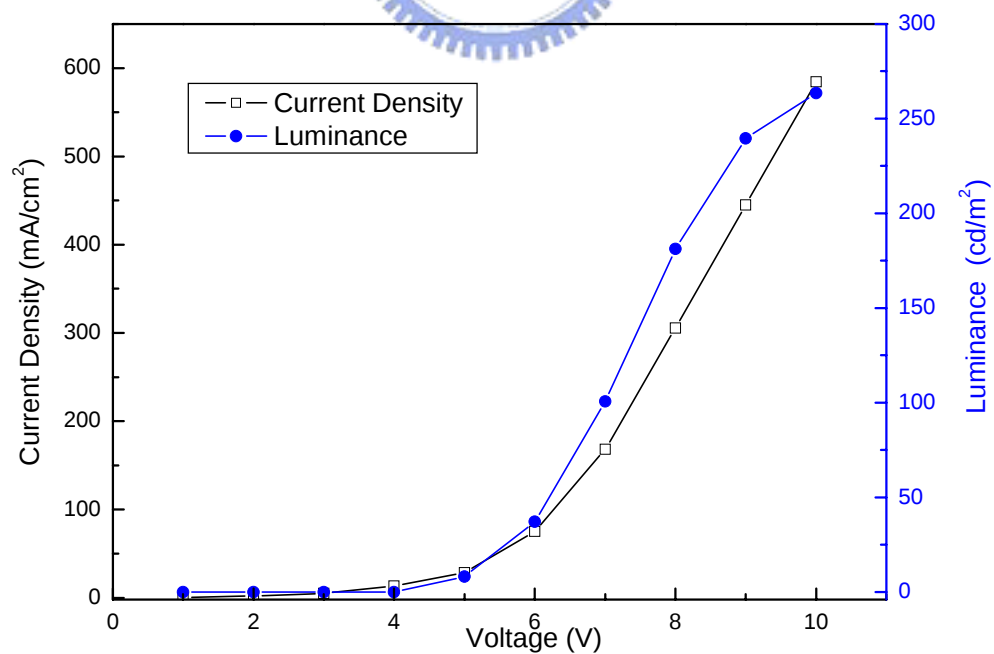


Fig 3-54. Current density-Voltage-Luminance curves of P3-TAZ25

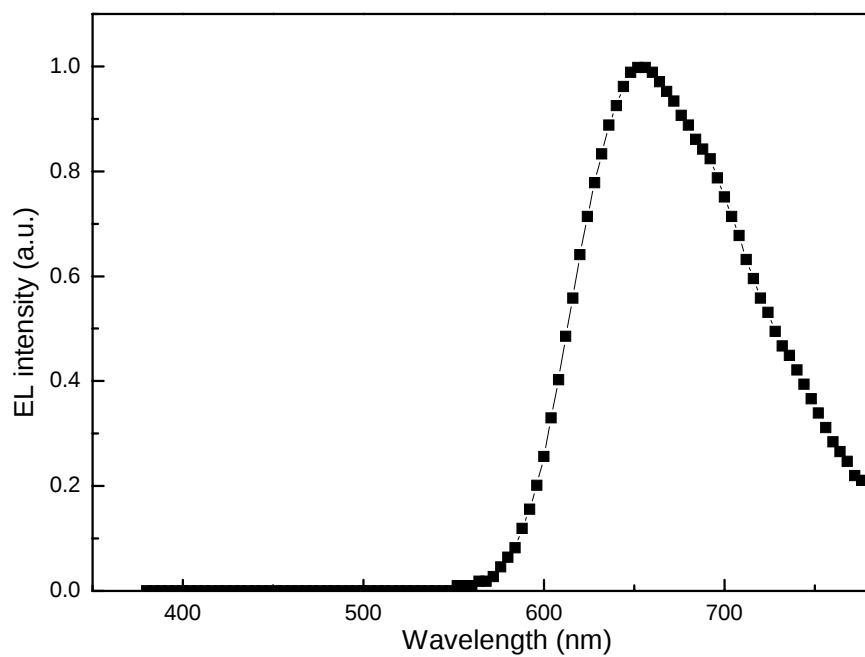


Fig 3-55. EL spectrum of P3-TAZ5

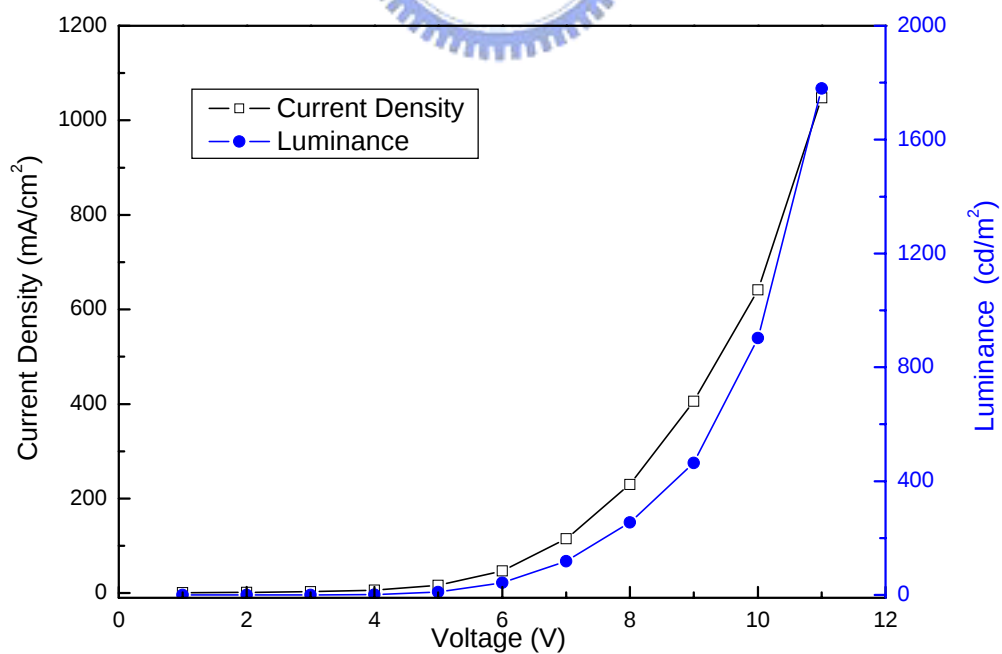


Fig 3-56. Current density-Voltage-Luminance curves of P3-TAZ5

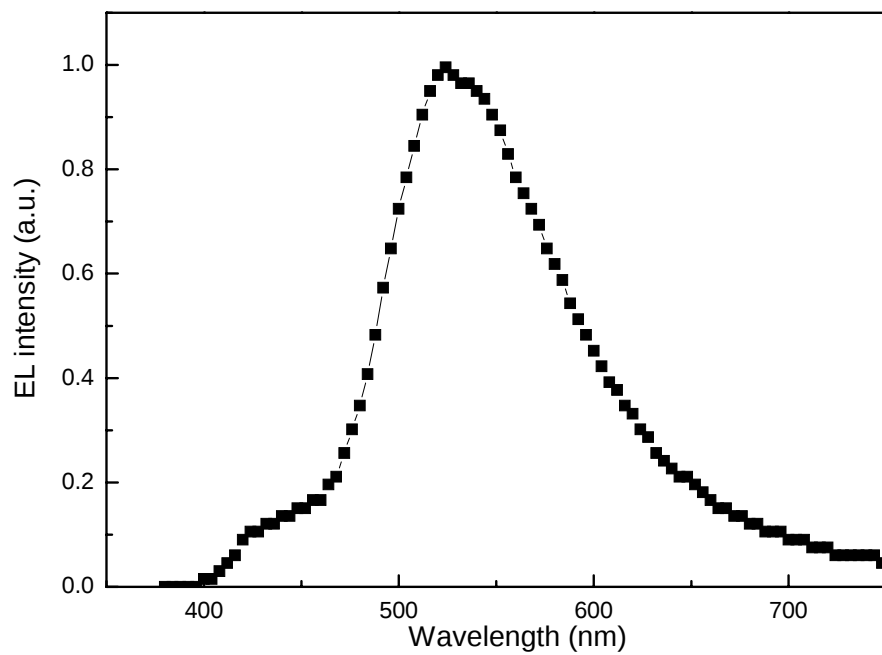


Fig 3-57. EL spectrum of P4-TAZ49.5-TPA0

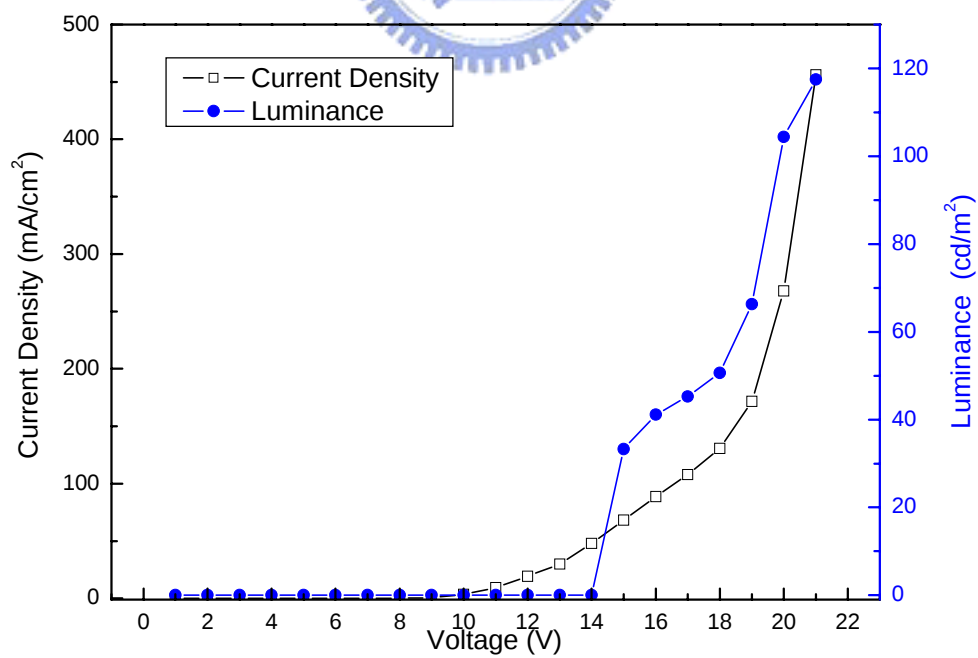


Fig 3-58. Current density-Voltage-Luminance curves of P4-TAZ49.5-TPA0

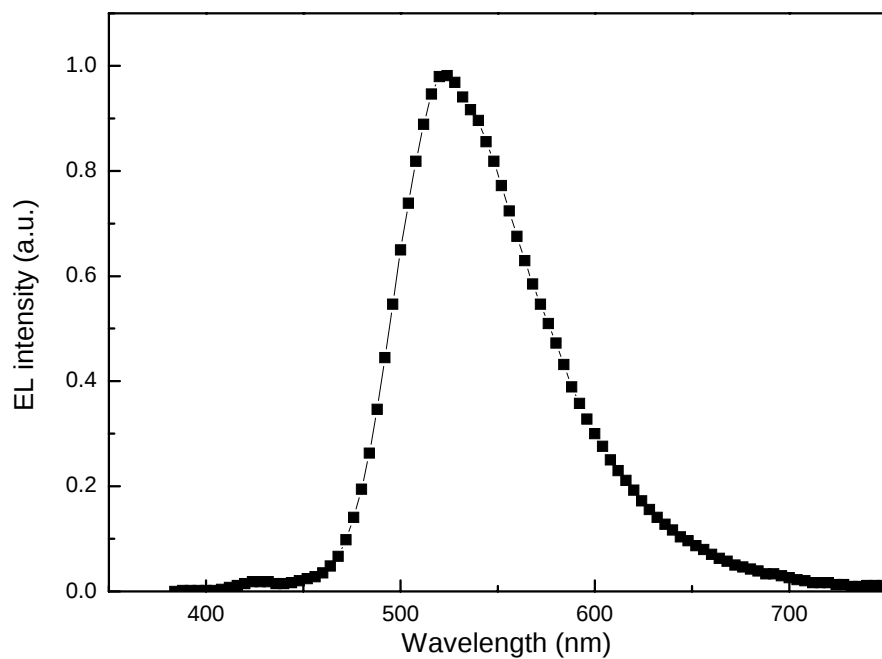


Fig 3-59. EL spectrum of P4-TAZ5-TPA0

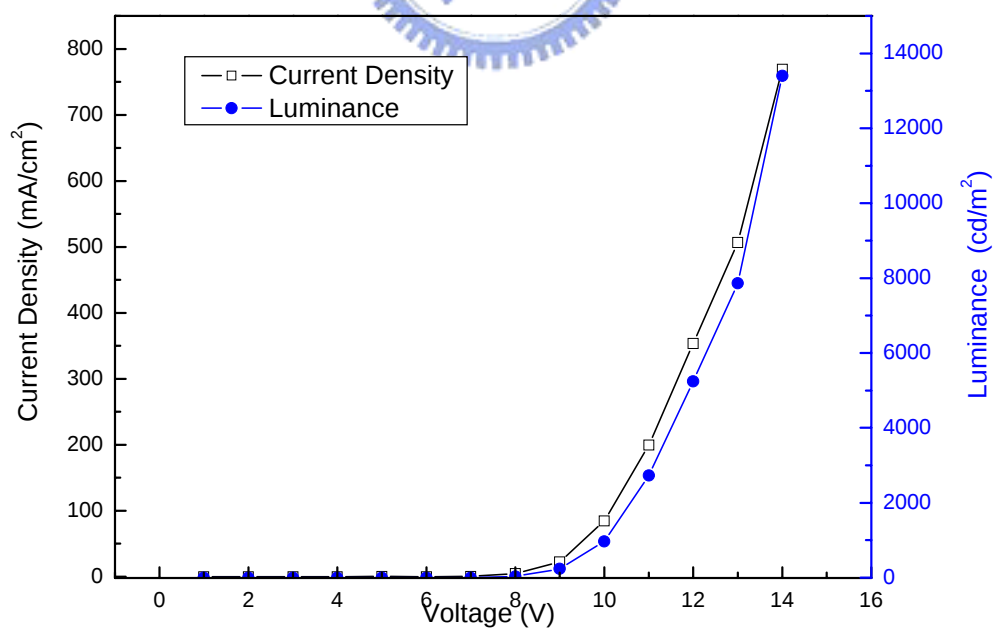


Fig 3-60. Current density-Voltage-Luminance curves of P4-TAZ5-TPA0

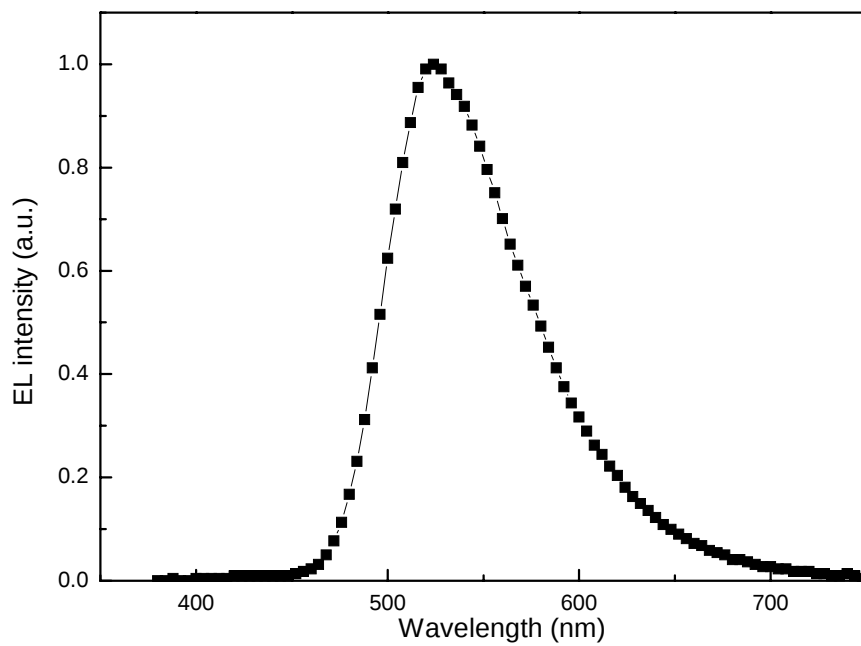


Fig 3-61. EL spectrum of P4-TAZ3-TPA0

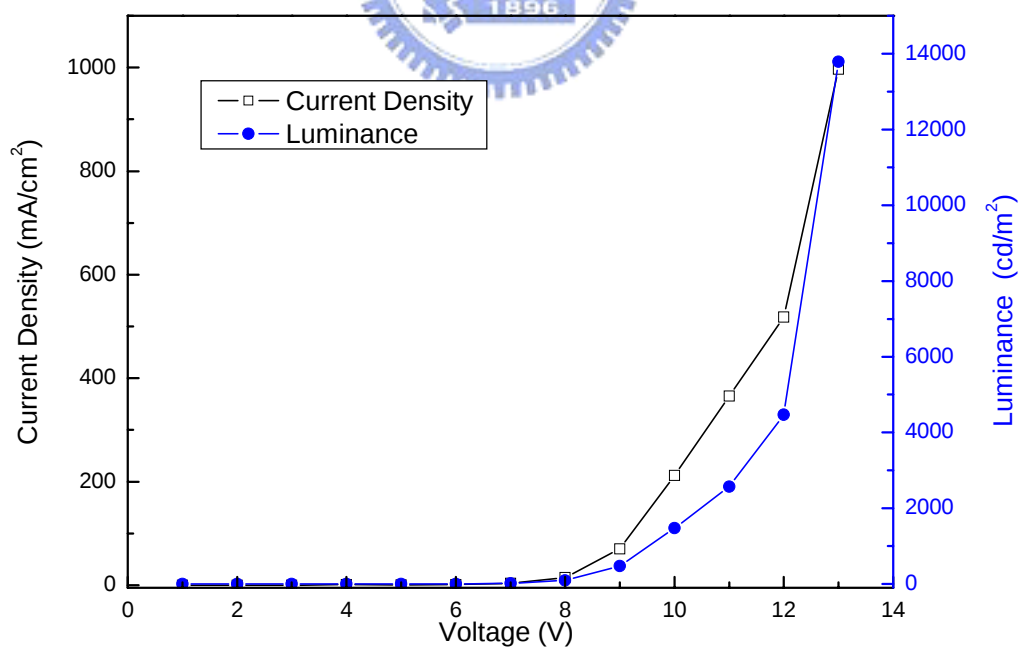


Fig 3-62. Current density-Voltage-Luminance curves of P4-TAZ3-TPA0

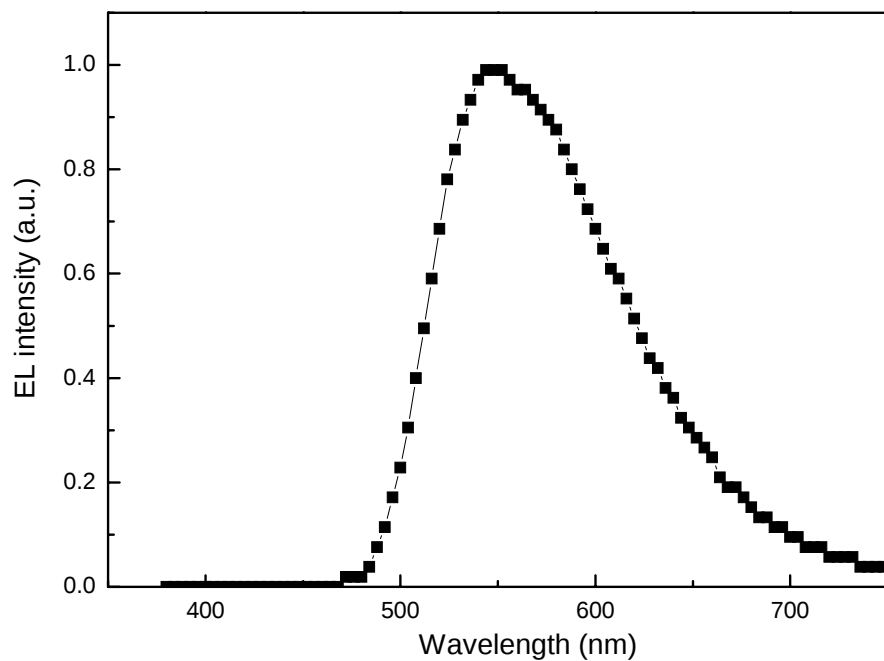


Fig 3-63. EL spectrum of P4-TAZ25-TPA10

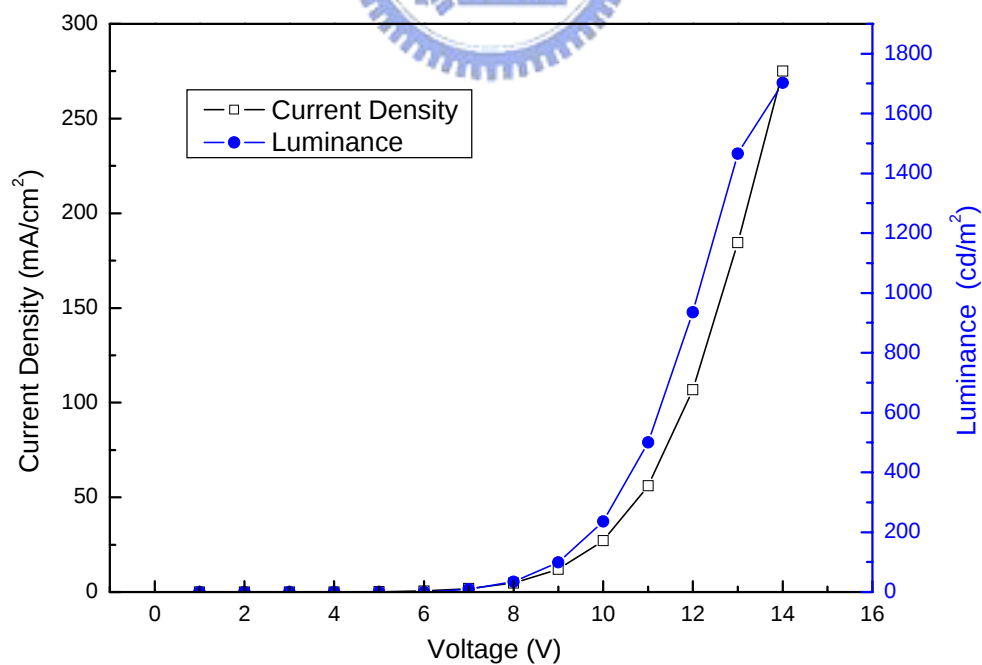


Fig 3-64. Current density-Voltage-Luminance curves of P4-TAZ25-TPA10

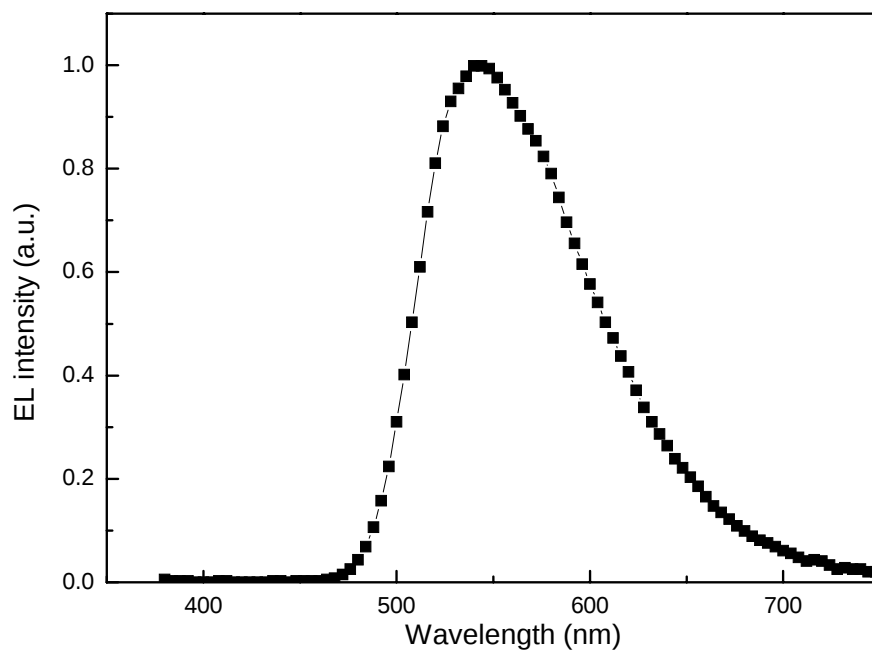


Fig 3-65. EL spectrum of P4-TAZ5-TPA10

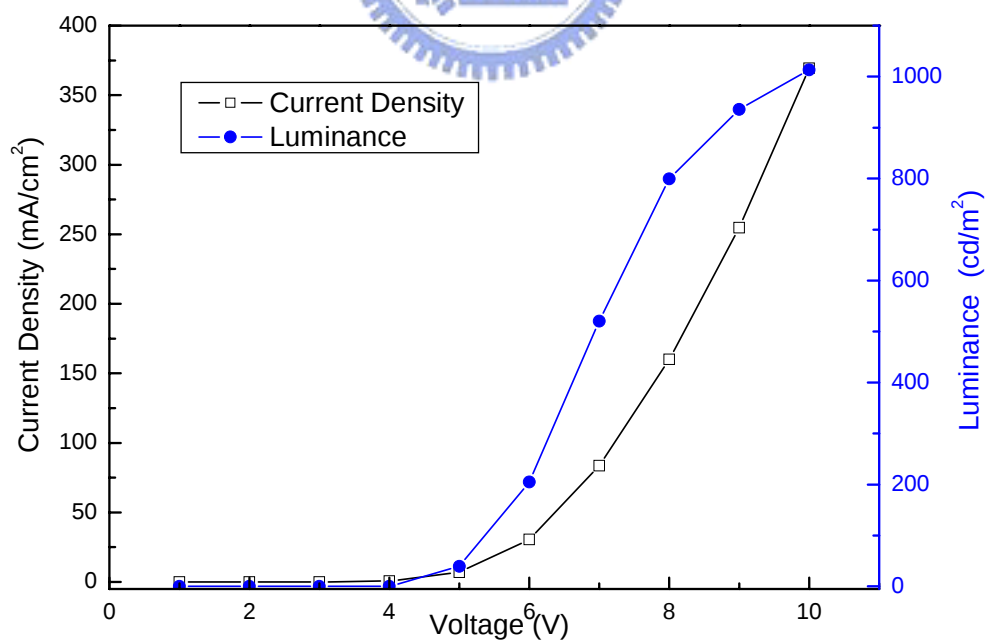


Fig 3-66. Current density-Voltage-Luminance curves of P4-TAZ5-TPA10

3.8.4 三層式元件光電性質討論

為了增加元件的亮度及效率，在這邊我們做了幾個三層式元件的研究。我們在各種組成比例的高分子 P1 ~ P4 系列中，分別挑選出一個於雙層結構中元件性質表現較好的材料(即 P1-TAZ2、P2-TAZ5、P3-TAZ5、P4-TAZ5-TPA0)，來進行三層式元件的探討。我們製作的三層式元件結構為 ITO/PEDOT/Polymer/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，這邊選用 TPBI 的導入，主要因其可作為電子傳輸層以及電洞阻擋層用，以幫助從陰極注入的電子能透過電子傳輸層流至發光層，並且阻絕來自陽極的電洞使之不直接流至陰極，而增加電子與電洞的再結合(recombination)機率，以期能藉此提高元件亮度及效率。我們將此三層式元件的量測結果，分別做了亮度及效率對電壓關係圖(L-V-Y curve)，其結果如 Fig 3-67. ~ Fig 3-70. 所示。

藍光材料P1-TAZ2 的三層式元件，其最大亮度為 1344 cd/m^2 ，最大效率為 0.48 cd/A ，就最大亮度來說，此三層式元件與前面所述的雙層元件間，並沒有明顯的差別，僅稍微降低，但在效率方面，則由原本的 0.25 cd/A 提高至 0.48 cd/A ，幾乎提升了一倍。另外，P2-TAZ5 的最大亮度由原本的為 856 cd/m^2 降低至 516 cd/m^2 ，最大效率由原本的 0.35 cd/A 提升至 0.40 cd/A ；而P3-TAZ5 的最大亮度由原本的為 1780 cd/m^2 降低至 1067 cd/m^2 ，最大效率由原本的 0.17 cd/A 提高至 0.44 cd/A ；而P4-TAZ5-TPA0 的最大亮度由原本的為 15760 cd/m^2 降低至 10640 cd/m^2 ，最大效率則由原本的 1.80 cd/A 提高至 6.8 cd/A 。

故整體看來，三層式元件在亮度方面，會較雙層式元件稍微降低一點，但在效率方面，則會有顯著的提高，以 P4-TAZ5-TPA0 為例，其效率幾乎提高了 4 倍，這證明了 TPBI 層的導入，確實能有效的阻擋電洞於發光層中，大大的增加了電子與電洞的再結合(recombination)機率，故在效率方面，有顯著的提升。

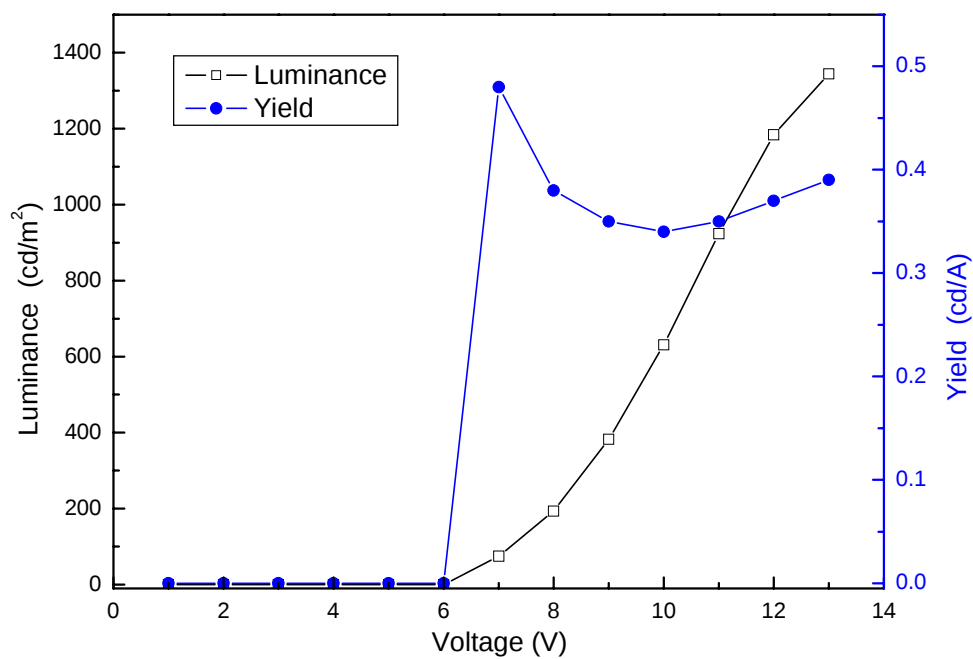


Fig 3-67. Luminance - Voltage - Yield curves of P1-TAZ2

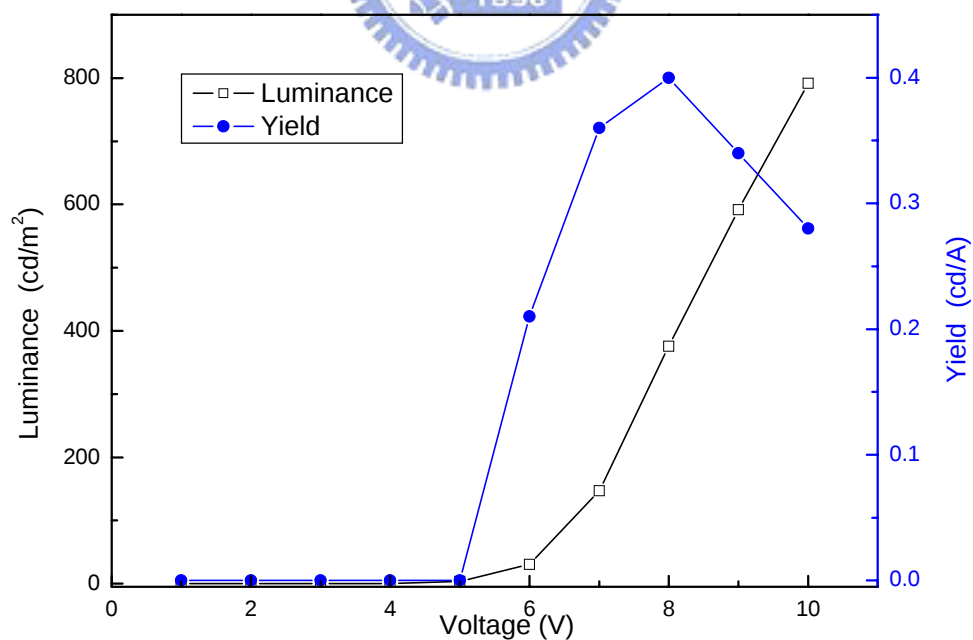


Fig 3-68. Luminance - Voltage - Yield curves of P2-TAZ5

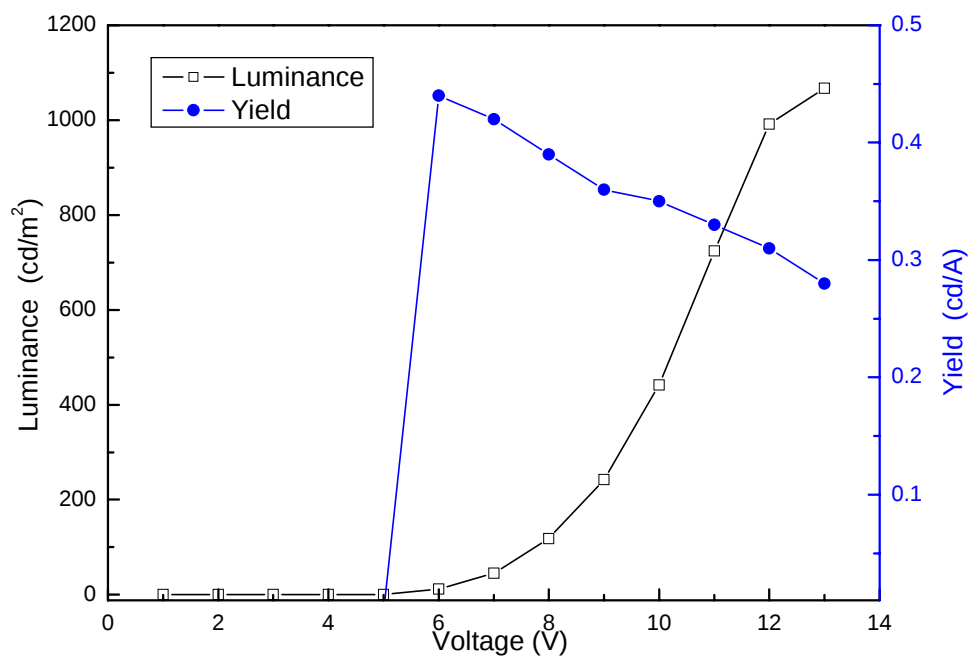


Fig 3-69. Luminance - Voltage - Yield curves of P3-TAZ5

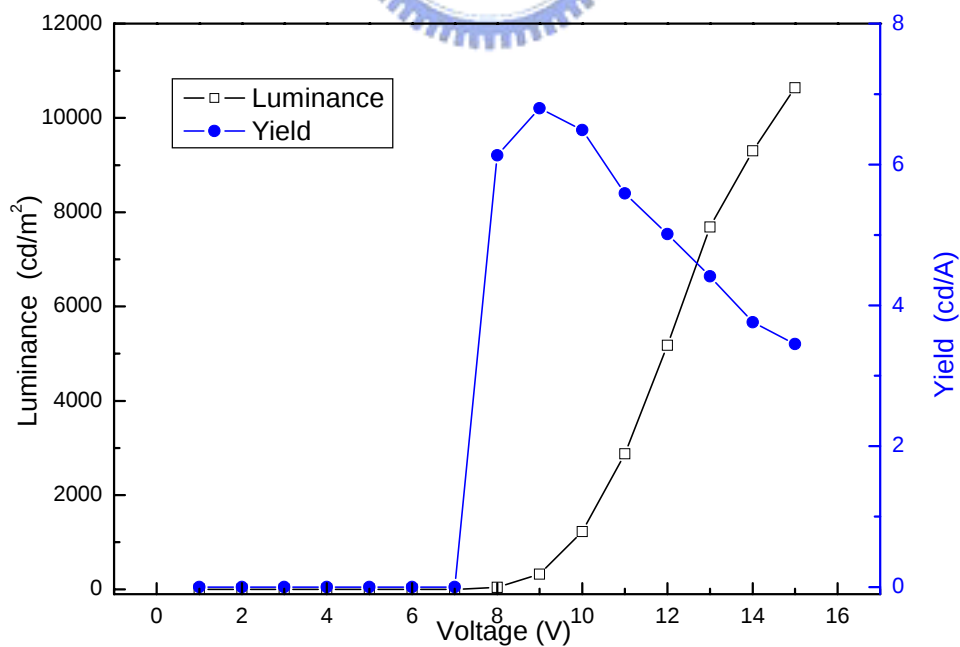


Fig 3-70. Luminance - Voltage - Yield curves of P4-TAZ5-TPA0