

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Schneideru以含有 AlCl₃-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/Alq₃/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件[9](如圖 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 (Alq₃) 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 高分子電激發光(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（Calvendish 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 的結構見圖 1-2 所示。



圖 1-1 電激發光元件示意圖

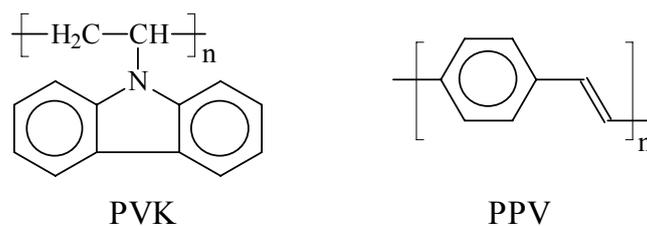


圖 1-2 PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖

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(如圖 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 π 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圖 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。其發光的原理如圖 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) 的過程亦如同圖 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% 。

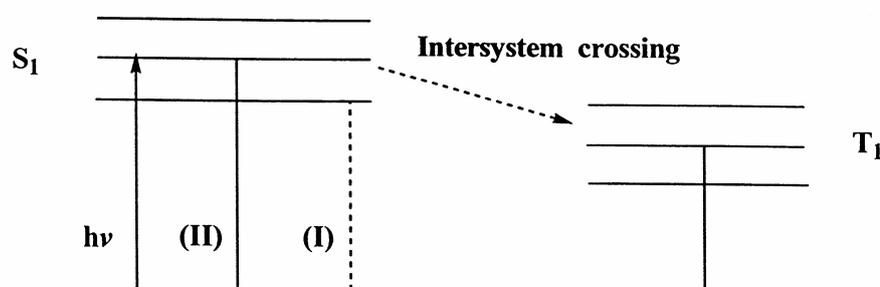


圖 1-3 能量轉移示意圖。當在基態(S_0)的電子之吸收光子 $h\nu$ 後，由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態(S_1)，此激發態之分子可經由與其它分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋放出能量(熱能)回歸到基態(I)；亦可經由釋出輻射能回歸到基態，以 S_1 到 S_0 之轉換釋出輻射能(螢光)(II)；若分子內含重原子(原子序 >30)時，因spin-orbital coupling作用力，使得分子之電子組態將由單階態(single state, S_1)轉成三重態(triplet state, T_1)，從 T_1 到 S_0 之轉換將釋出輻射能(磷光)(III)。

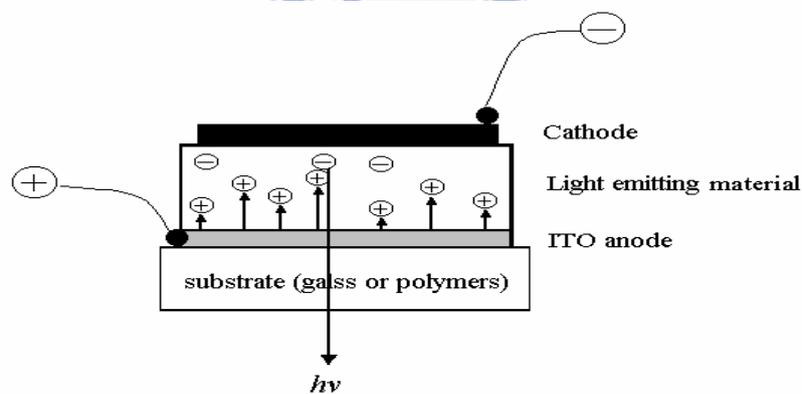


圖 1-4 單層電激發光元件示意圖

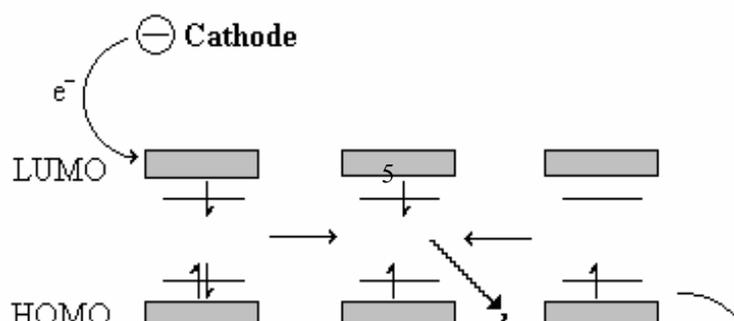


圖 1-5 電子由陰極注入，電洞由陽極注入，兩者於發光層再結合而放光。

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表 1-1[15]，其對單層導電高分子 PPV 的量子效率見表 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。

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值



Material	Work function (e.V.)
Au	5.1
ITO	4.7
Ag	4.5
Al	4.3
Mg	3.7
Ca	2.9

表 1-2 四種不同的金屬用以 PPV 元件中做為傳輸電子的發光效率值

Electron injection electrode (low work function)	Efficiency (%)
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，否則電子的穿遂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: BAlq、TAZ、DPVBI、Zn(ODZ)₂、PVK等，如圖 1-6 所示：

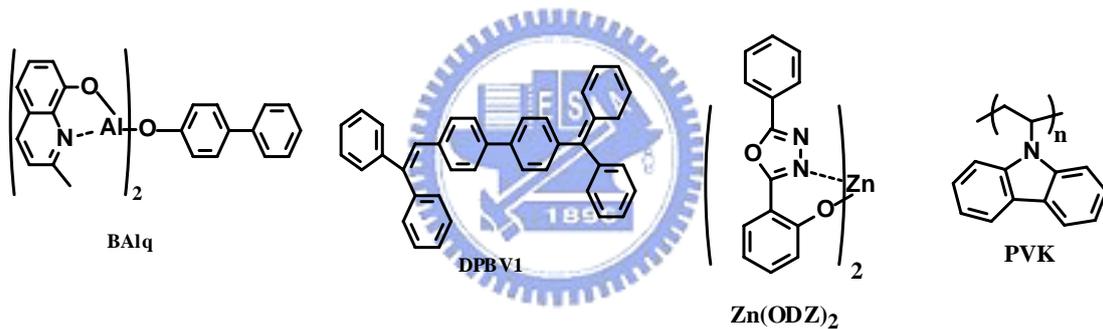


圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構

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，如圖 1-7 所示：

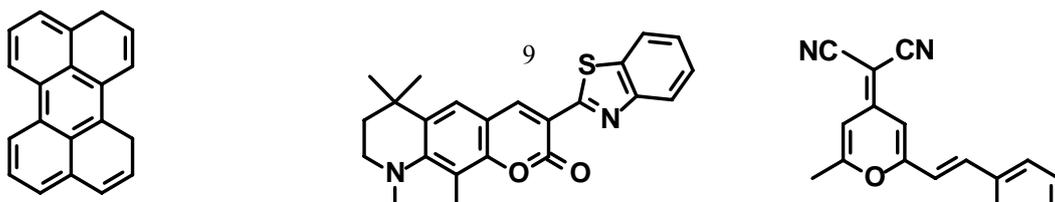


圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構

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，如圖 1-8 所示。

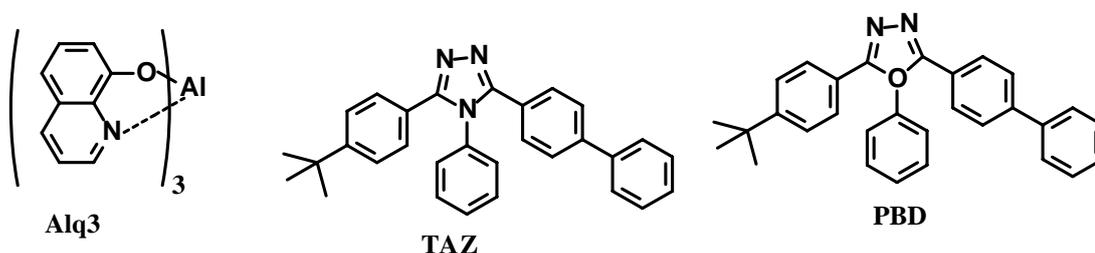


圖 1-8 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構

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，目前常見的材料如圖 1-9 所示。

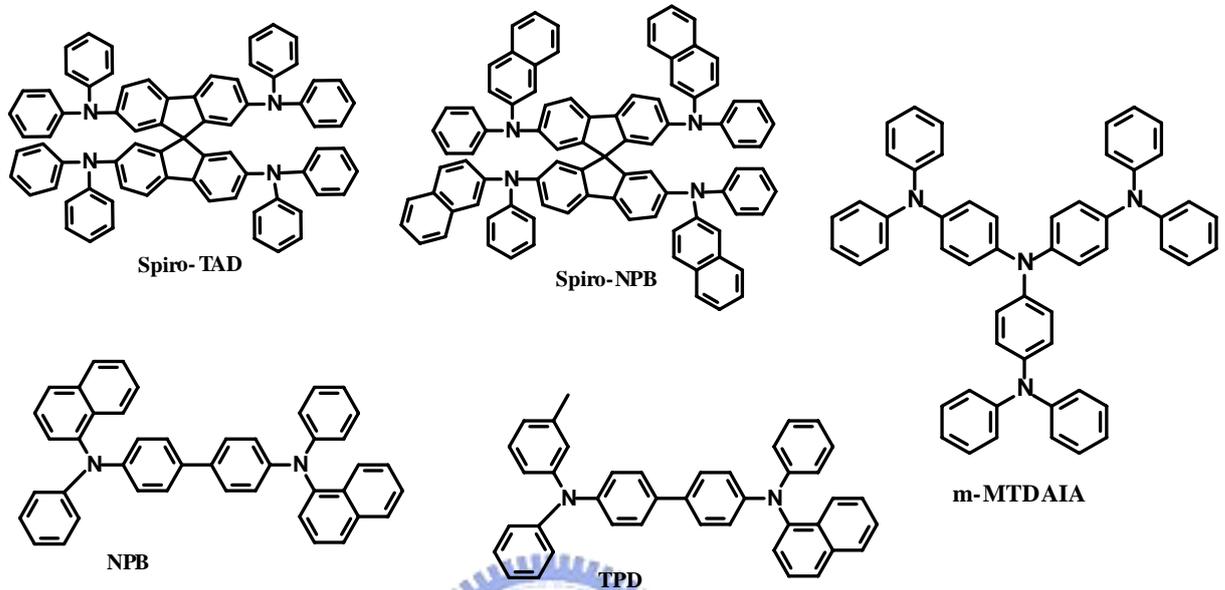


圖 1-9 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構

ETL 及 HTL 的功能主要為以下三項：

- (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，增加電子及電洞結合的效率。
- (3) 降低激子(excitons)在電極附近產生反應所造成的淬息(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，若想让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 π -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 π -電子系統中引入不同屬性之官能基，官能基對於非定域化 π -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 π -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 π -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 π -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 π -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 π -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，同時減少量子產率。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]，如圖 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Alq₃。

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]，如圖 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 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 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]。

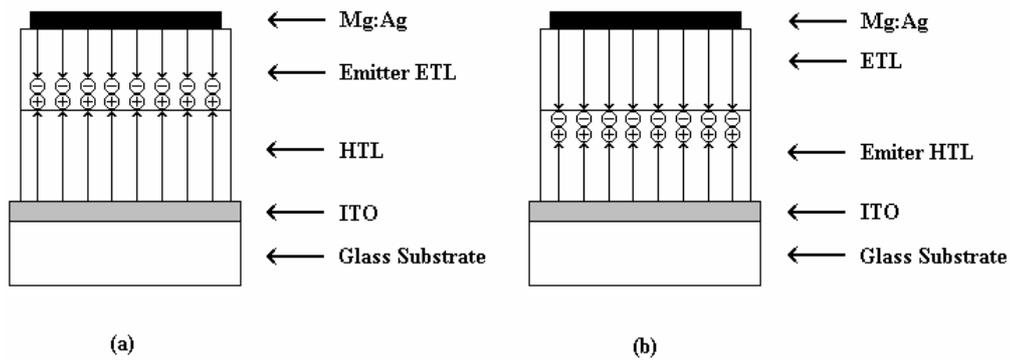


圖 1-10 雙層結構的 OLED 發光元件

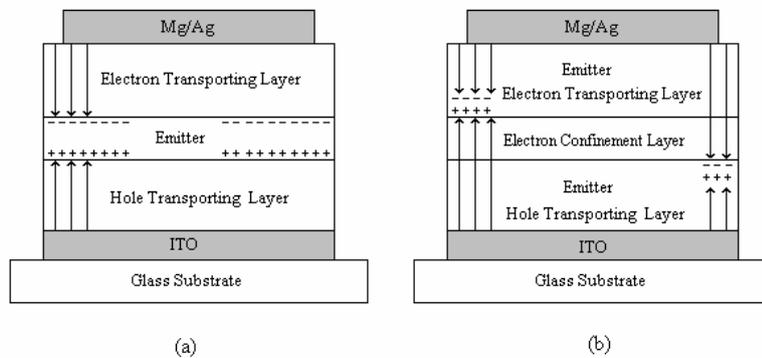


圖 1-11 三層結構的 OLED 發光元件

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(圖 1-12) [9, 22-30]。Thiophene 系列的光色範

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

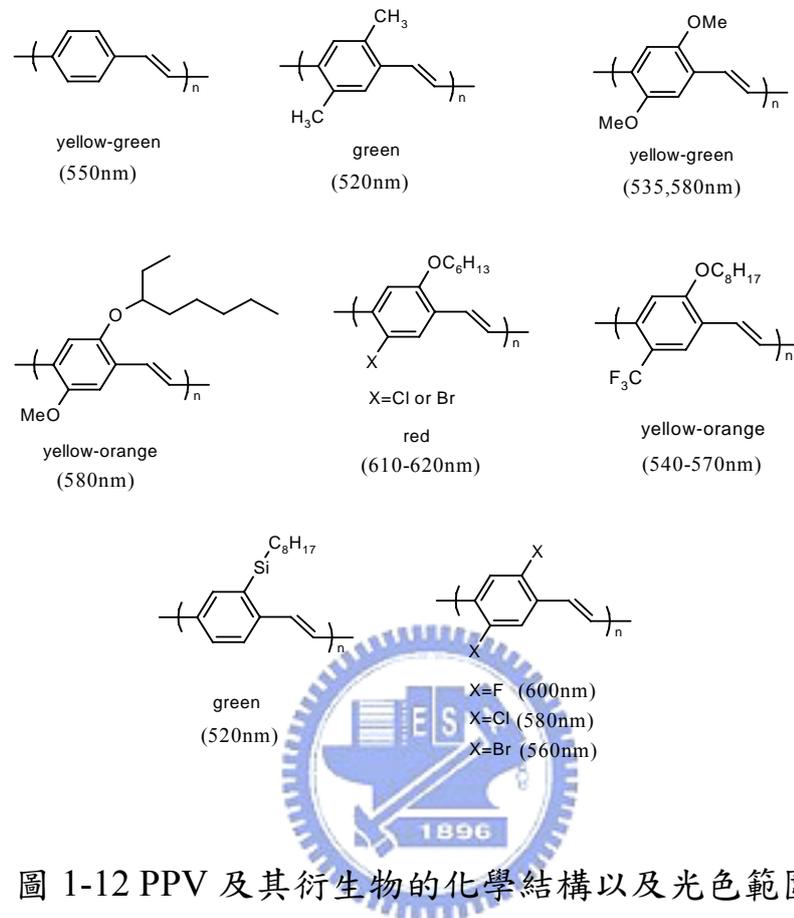


圖 1-12 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖

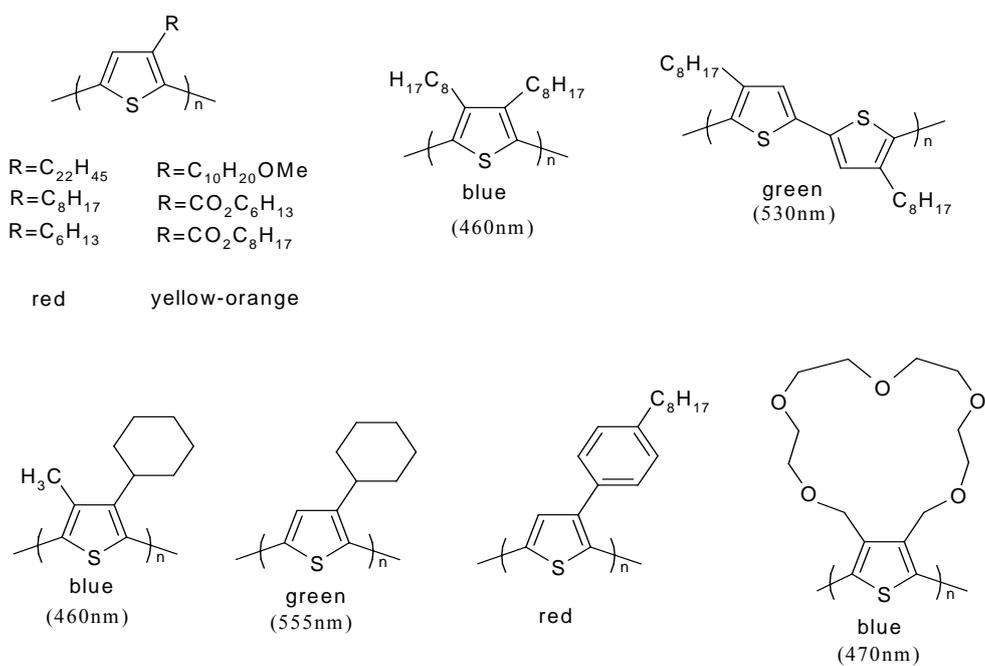


圖 1-13 Thiophene 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖

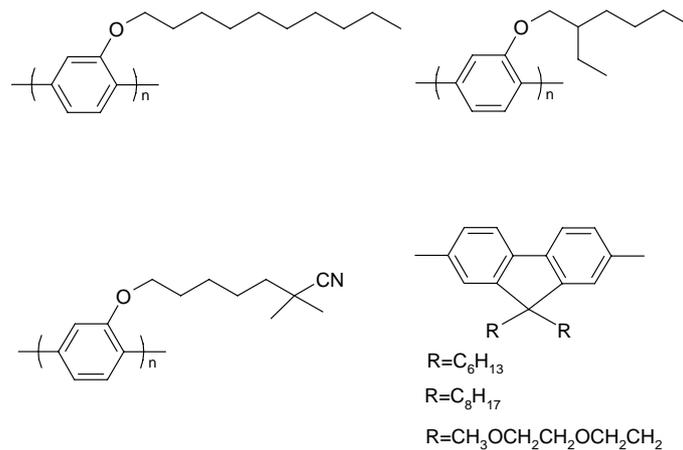


圖 1-14 共軛藍光高分子材料

1.2 聚芴高分子材料

1.2.1 聚芴的發展及性質介紹

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。

芴(flourene)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 π 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(見圖 1-15)，適合被親電子劑(electrophilie)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(rigid-rod)，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。

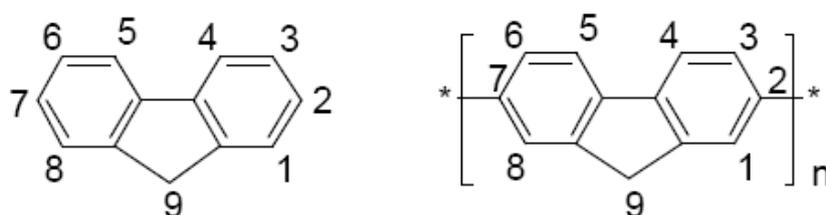


圖 1-15 芴(fluorene)分子示意圖

合成聚芴高分子的方法，撇開最早的電化學聚合法及以氯化鐵(FeCl_3)進行的氧化聚合法不提 [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 NiCl_2 ，此法得到的分子量通常較 Suzuki 聚合法為高，($\overline{M}_n \sim 14,000-60,000$)，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 $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{cyclooctadiene}/2,2\text{-bipyridyl}$ 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 $\overline{M}_n \sim 250,000$ ，將近有500個單體單元之多(見圖1-16) [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(PPh₃)₄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(見圖 1-17)，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 3.4)。

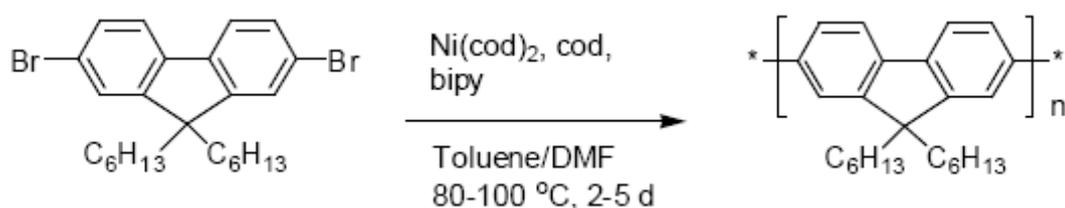


圖 1-16 Yamamoto 偶合法

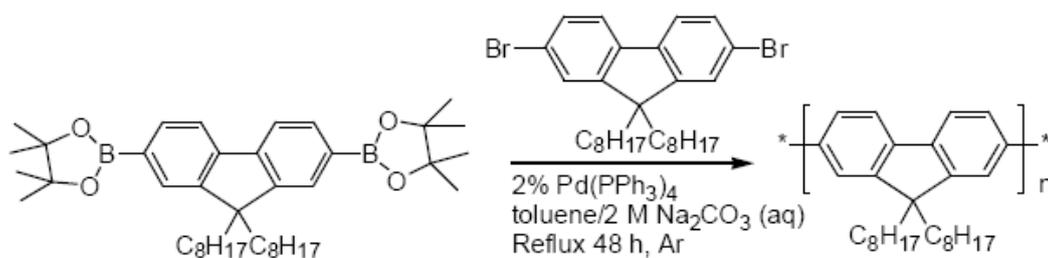


圖 1-17 Suzuki 偶合法

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(trap)，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，可推論此假說再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，芴環的九號碳位置因為取代不完全所以會氧化，並形成所謂的fluorenone(見圖 1-18)，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，最簡單的方法為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 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。當聚芴發光元件在電壓操作下時，元件放出的光有可能將一小部分的芴環氧化，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]。

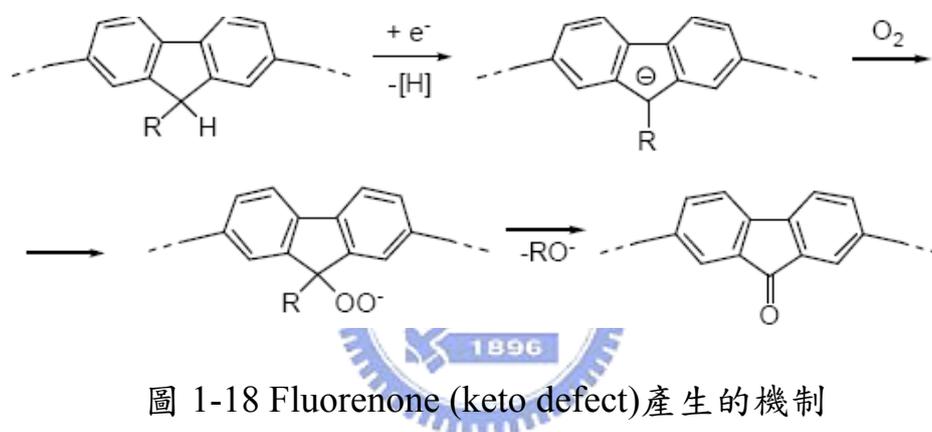


圖 1-18 Fluorenone (keto defect)產生的機制

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 效率最佳的紅、藍、綠光聚芴材料

截至目前為止，聚芴高分子確實是發展藍光高分子的最佳材料，每年都有許多其不同光色的不同結構高分子發表於文獻之中，茲列出目前為止，文獻上光色及元件效果最佳的聚芴高分子材料：(見圖 1-19 ~ 圖 1-20)

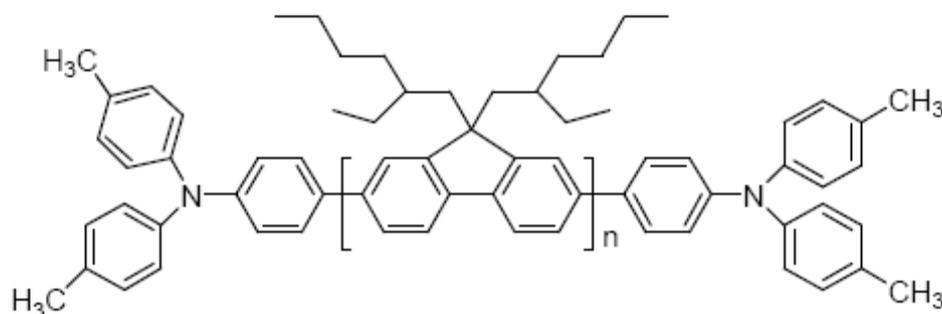


圖 1-19 藍光發光體，單層元件結構ITO/PEDOT/發光體/Ca，驅動電壓 3.5V，CIE座標($x = 0.150$, $y = 0.080$)，最大效率 1.1 cd/A，最大亮度 1,600 cd/m^2 。多層元件結構，以三苯基胺類化合物做為電洞傳輸層，效率可達 2.7 cd/A，最大亮度超過 5,000 cd/m^2 。[68]

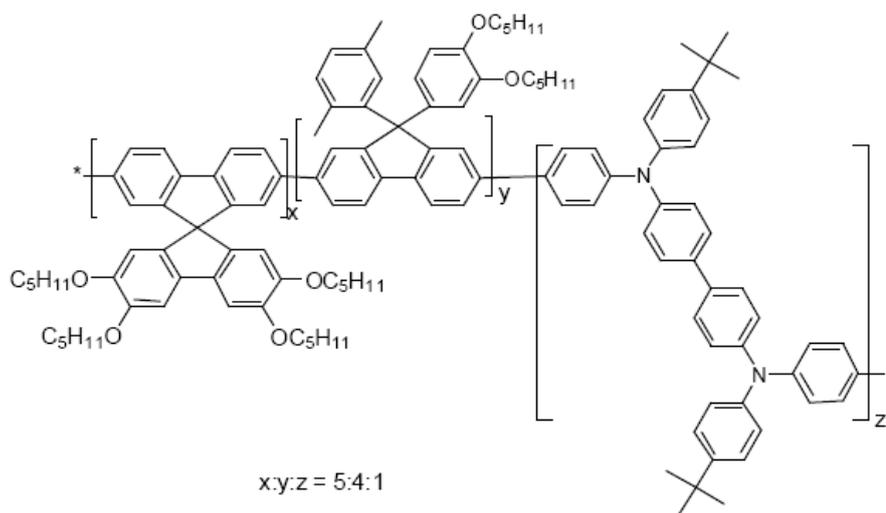


圖 1-20 藍光發光體，單層元件結構ITO/PEDOT/發光體/Ca，CIE座標($x = 0.150$, $y = 0.160$)，於 100 cd/m^2 下可顯現效率 3.0 cd/A，驅動電壓 4.6V。[69]

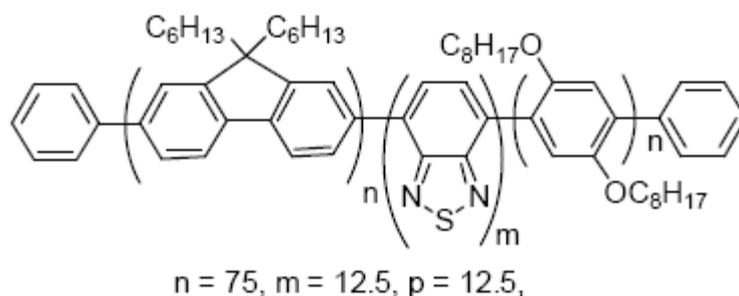


圖 1-21 綠光發光體，單層元件結構ITO/BTPD-PFCB/發光體/Ca/Ag，驅動電壓 3.6V，外部量子效率可達 6%，18.9 cd/A，最大亮度達 59,400 cd/m²。[70]

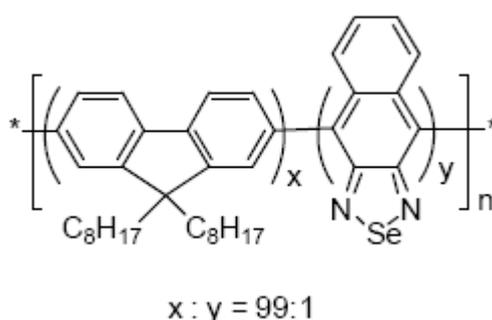


圖 1-22 紅光發光體，單層元件結構ITO/PEDOT/發光體/Ba，操作電壓 8.9V時，CIE座標(CIE：x = 0.67, y = 0.33)，外部量子效率可達 3.1%，最大亮度超過 2,000 cd/m²。[71]

1.3 可交聯性的有機電機發光材料

1.3.1 可交聯性材料之用途

目前來說，可交聯性材料的用途在兩大方向：第一、多層(multiplayer)結構，第二、全彩(full-color)結構。

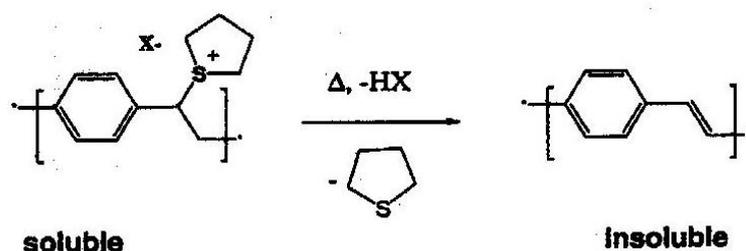
以多層結構來看，目前亮度最亮效率最高的有機電機發光元件(OLEDs)均是使用多層結構，包含發光層(EML)及電子電洞傳輸層(ETL and HTL)前述已有介紹。而製造多層元件的方式普遍是使用真空蒸鍍(vacuum deposition)及濕式化學沉積(wet-chemical deposition or solution-processing)。真空蒸鍍的好處是對元件的效果會有正面的影

響，尤其是對元件的生命期。缺點就是所需儀器的成本太高，隨著元件面積增加所需成本更是直線上升。相對來說，以濕式化學沉積(如 spin- or dip-coating、inkjet printing)在成本方面來說便佔有相當大的優勢。但最主要的問題是如何防止在沉積下一層膜時不使溶液破壞之前所沉積的膜。

而就全彩結構來說，發展 OLEDs 的目的就是希望能取代 LCD 成為新一代顯示器的材料，所以能在同一塊面板上同時發出紅藍綠光色是最重要的目標。而如何精確的將材料沉積在畫素(pixel)上的正確位置更是相當重要的問題。目前來說最常使用的方式有小分子真空蒸鍍以及部分高分子會用 laser-induced thermal imaging (LITI)還有化學方式 ink-jet printing。

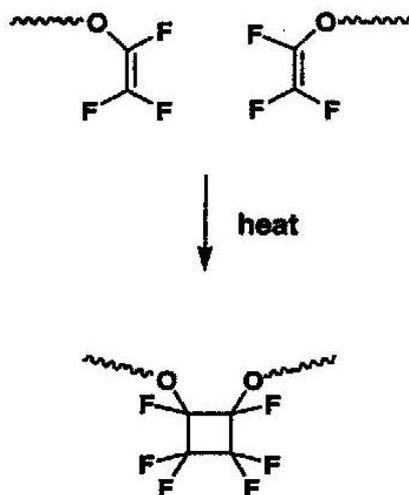
以下以濕式化學方式所用的材料加以討論。

為了要達到上述的兩個的目的，有以下三種常用的方式：第一、使用不互溶的溶劑，利用上下兩層材料所使用的溶劑不會相容的原理，例如有機發光層及 PEDOT 層所使用的溶劑便不相同。第二、利用材料本身極性或對溶劑溶解度的改變，例如下圖原為離子前驅物，經過加熱後轉變為非極性高分子無法溶解於有機溶劑中[72]。



第三、留有能相互反應並使分子間能聚合的團基，當分子量小時可被溶劑溶解，一旦反應聚合後分子量變大會使溶解度有效的下降。例如下圖雙鍵經加熱打開後互相反應形成環狀分子，便不易被溶

劑溶解。[73]



而針對第三點，有幾項重要的問題是必須要注意及解決的：第一、所要反應的基團要易於合成以及在未反應情形下要夠穩定，第二、材料聚合時會伴隨著體積的收縮，這會影響 OLED 元件的生命期，因此要盡量降低及避免此情形發生。第三、聚合後元件的光電性質不應有太大影響及改變，第四、聚合時所產生的副產物應不影響元件的效果。

1.3.2 常見的聚合交聯材料

1.3.2.1 [2+2]Cycloaddition of Cinnamates

圖 1-23 是此機構的示意圖[74]。

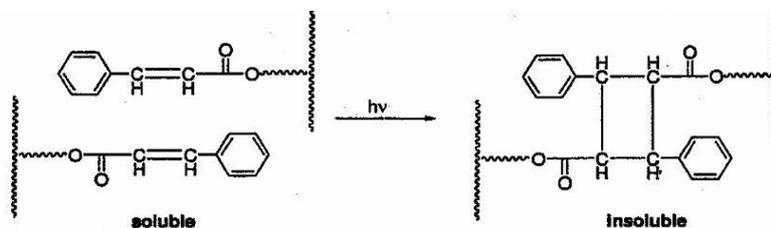


圖 1-23

圖 1-24 是 PPV 的單體用作發光層，是利用 UV 紫外光照射，但作者並未測試光聚之後材料對溶劑的溶解度，但有利用 UV-Vis 吸收

光譜來證明光聚效應。[75]

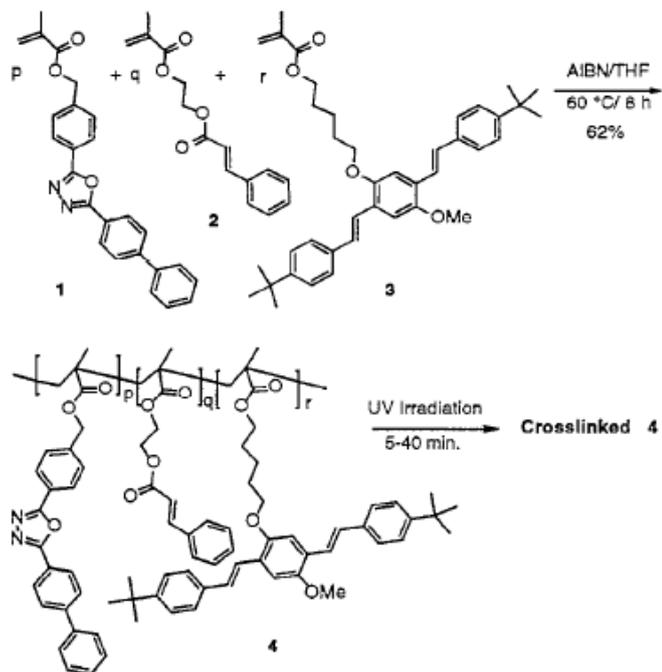


圖 1-24 PPV 的單體用作發光層

圖 1-25 是將此材料用作電洞傳輸層，也是使用 UV 紫外光照射聚合，但是發現聚合時會部分破壞到材料，因此亮度效率均下降。[76]

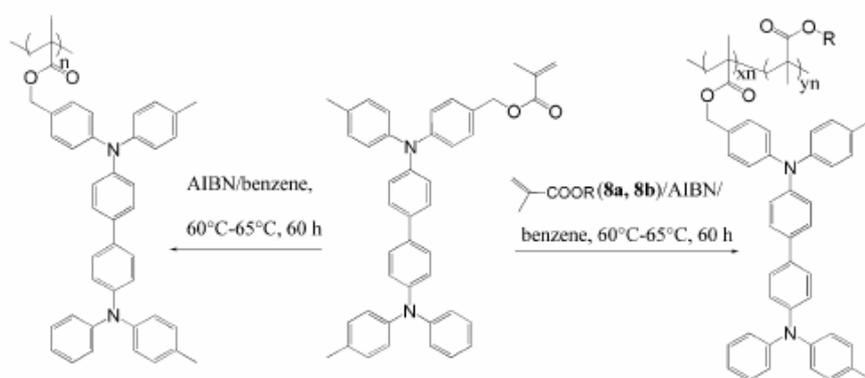


圖 1-25 電洞傳輸層

1.3.2.2 Radical Polymerization

圖 1-26 是此機構的示意圖。

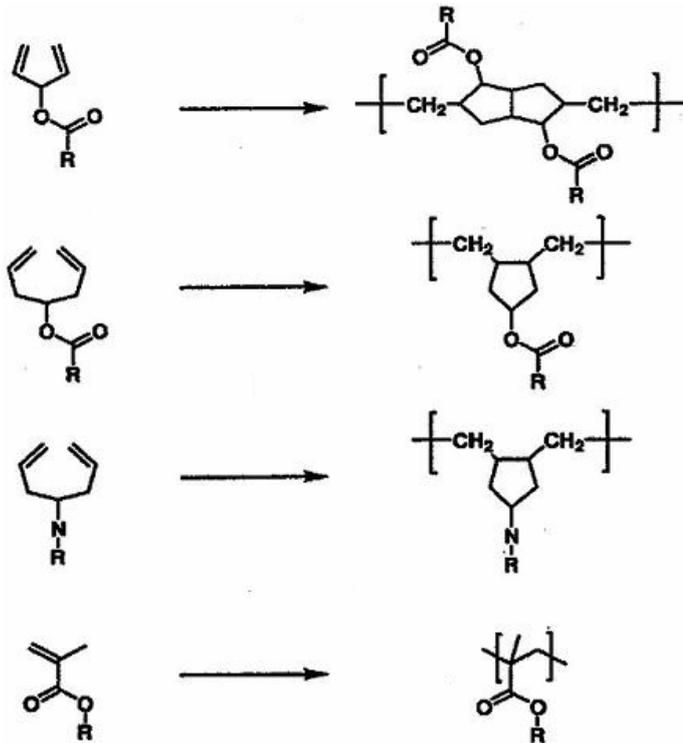


圖 1-26

圖 1-27 是利用苯乙炔基為聚合基的材料用作電洞傳輸及發光層，是熱聚的方式。聚合後發現可有效抑制光激子(excimer)的產生，使此元件有高的亮度效率以及穩定的藍光產生。[77]

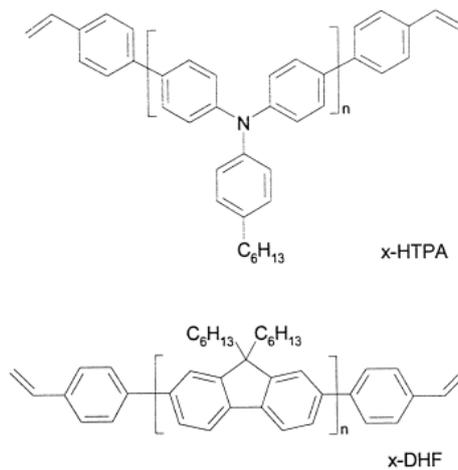


圖 1-27 電洞傳輸及發光層

1.3.2.3 Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) of Oxetanes

目前以環氧丙烷為主的光聚合 OLED 元件是最成功的材料，不僅

此基團易合成、在鹼性環境下不會反應、而且聚合後的體積收縮度小 (<5%)。[78]

圖 1-28 是此機構的示意圖[79]及常用的光起始劑(photoinitiator) [80]，圖 1-29 為照光反應過程示意圖。

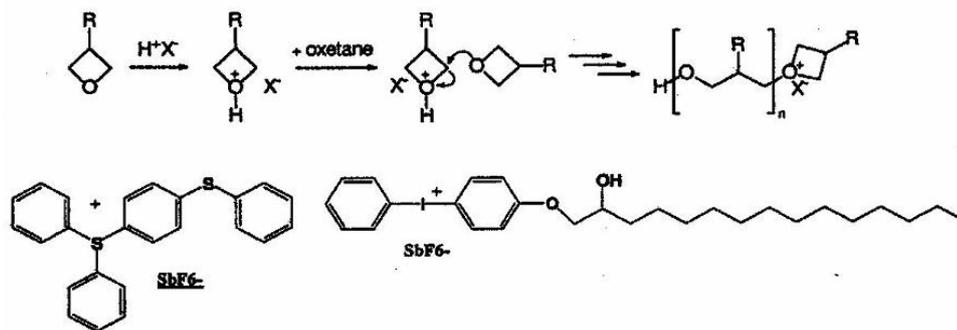


圖 1-28

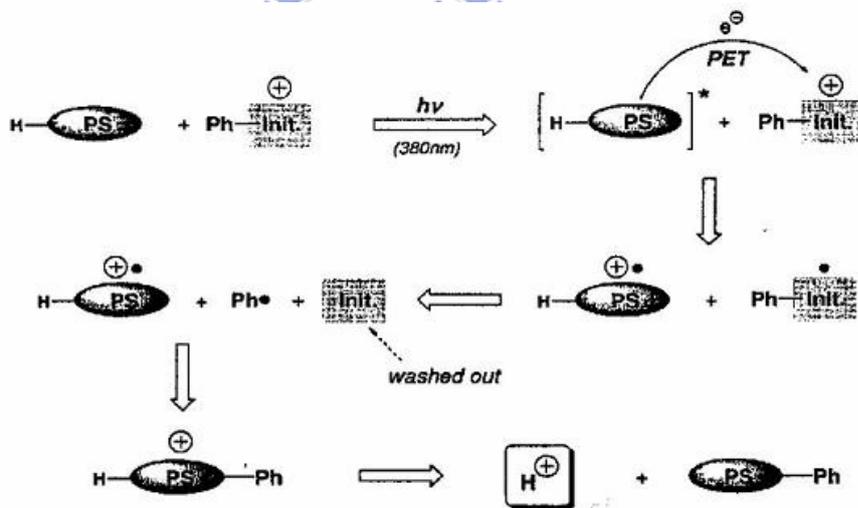


圖 1-29

圖 1-30 是含環氧丙烷的低分子量材料用作電洞傳輸層[81]。

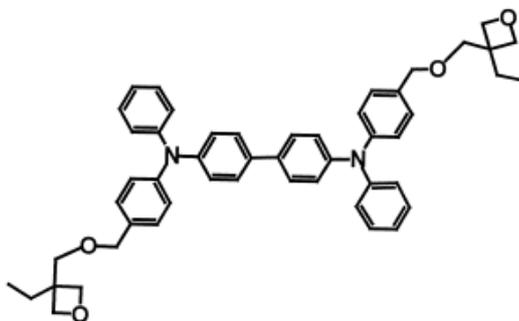


圖 1-30 電洞傳輸層

圖 1-31 是含環氧丙烷的高分子材料用作電洞傳輸層[82]。

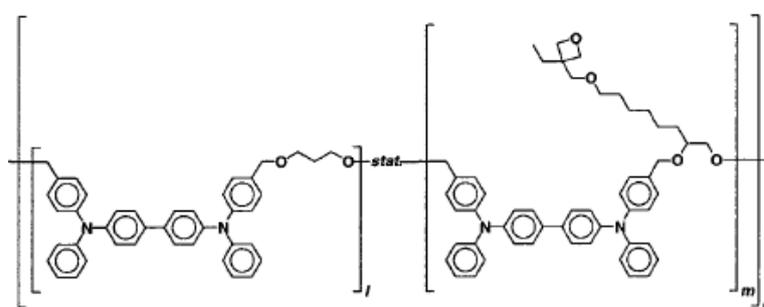


圖 1-31

含環氧丙烷的電洞傳輸材料的氧化還原電位約分佈在 0.0 ~ 0.5 V (vs. ferrocene/ferrocenium redox couple)，因此對於 HOMO 能階較低的發光材料來說會有好的傳輸電洞的效果，尤其是對藍光的聚芴高分子。

圖 1-32 是含環氧丙烷的高分子材料用作發光層[83]。

下圖所合成出來的發光材料有包含紅藍綠三種顏色，並利用其光聚後之不可溶解性做出同一基板上發出三種光色的元件。

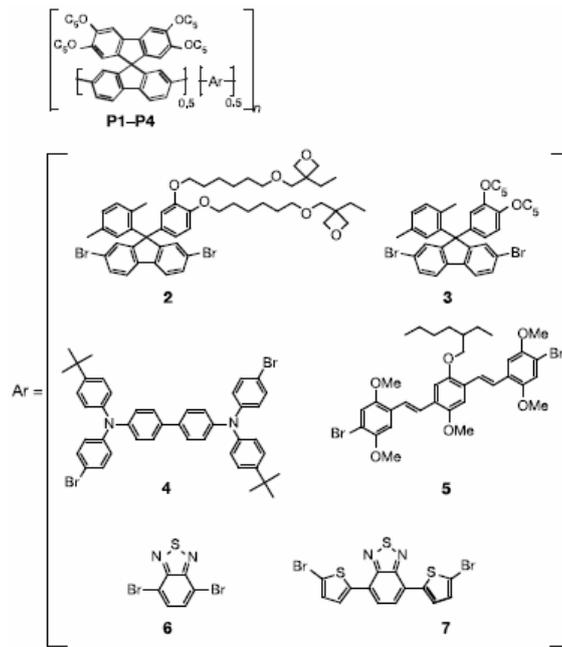


圖 1-32

圖 1-33 是含環氧丙烷的高分子材料用作電子傳輸層[84]。

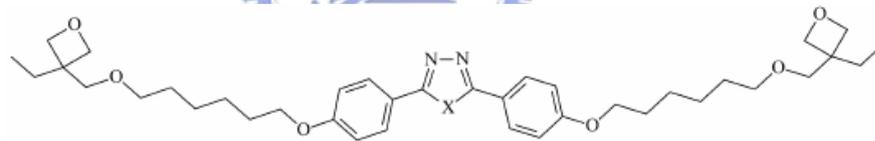


圖 1-33

此種化合物因為含有氮原子是屬於鹼性材料，因此要加約 50 wt % 以上的光起始劑才可將之開環聚合，基於此理由這種材料並不適合應用在有機電機發光元件上。

第二章 研究動機

2.1 研究動機簡介

根據前述對於聚芴高分子及可聚合性基團的介紹來設計此篇的高分子有機電機發光材料。

首先是選擇上述介紹的聚芴高分子，再將可光聚基團接於 fluorene 9 號碳上的位置，而本實驗中的光聚基團是利用環氧丙烷來達成預期反應。因為此基團可於 Suzuki coupling 的反應環境中不被破壞，而合成出的材料溶解度佳、成膜性好並且在光聚後不會造成膜的破壞等優點。

另外，為了解決聚芴純藍材料上所遇到的激子/堆疊亦或 keto defect 的問題，特別在 9 號碳上的位置上接上兩個苯環，增加立體障礙，提高純藍材料的穩定性。

