

第四章 結果與討論

4.1 單體合成討論

單體M1和M2是屬於芴(flourene)系列的衍生物，於Scheme 1中，首先以溴化反應在芴環的2,7位置接上溴原子，以形成2,7-dibromofluorene (1)，並於鹼性環境下拔去芴環9號位置的酸性氫，同時接上兩個具有六個碳的長碳鏈以形成2,7-dibromo-9,9-dihexylfluorene (M1)。接下來在正丁基鋰的作用下，脫去單體M1的芴環2,7位置的溴原子以形成陰離子，此時可見溶液呈現陰離子特有的顏色(深紅色)，而此陰離子在低溫的情況下將可與2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane作用以形成硼酯類單體M2。單體M3的合成主要與M1相似，不同之處在於芴環9號位置接有可光聚的環氧丙烷基團(oxetane)，透過光起始劑(Diphenyliodonium Hexafluoroarsenate)，以紫外光照射數分鐘再加以烘烤之後便可達到光聚的效果。三苯基胺類材料(triphenylamine, TPA)具有傳電洞的功能，本研究透過Wittig-Horner反應可成功的合成單體M4、M5，此反應的步驟相當的簡單且產率相當高，透過單體M4、M5來合成聚芴高分子，並期望其能夠達到傳輸電洞，以增強發光材料電激發光元件效能等目的。單體M6則是以benzothiadiazole (BTDZ)為主要架構，透過此單體即可有效的將聚芴高分子的光色做能量轉移(energy transfer)，從芴環的藍光區域轉移到綠光區域。單體M7是常用做調配紅光所用的單體，為含硫的雜環架構，而單體M8是以硒來取代硫的位置，以期能將能階帶寬再縮小，使紅光更飽滿。

Scheme 1所述的單體MP1 ~ MP3和M1 ~ M3之區別在於芴環九號碳位置上是否有接上苯環，以期達到抑制keto defect的目的。這三種單體具有立體障礙較大的苯基，透過酸催化縮合反應，可有效的脫去水分子，將酚接於2,7-dibromofluorenone上以得到化合物4，經由醚化反應得到單體MP1及MP3，並將MP1以硼酯化反應可得到單體MP2。在小分子結構的鑑定上主要以¹H-NMR光譜圖、¹³C-NMR光譜圖、質譜圖以及元

素分析結果為依據來確認單體的結構無誤。其數據均附於第二章實驗部分。

4.2 高分子分子量鑑定

高分子分子量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。表 4-1 列出了高分子的分子量分布情形，包含了數量平均分子量(number-average molecular weights, \overline{Mn})、重量平均分子量(weight-average molecular weights, \overline{Mw})以及高分子分散係數(polydispersity index, PDI)。其 \overline{Mn} 的大小介於 10000 ~ 30000 之間， \overline{Mw} 的大小介於 20000 ~ 40000 之間，PDI 值($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)大都落在 1 ~ 2 之間，為合理的聚芴高分子數據。

4.3 高分子熱性質分析

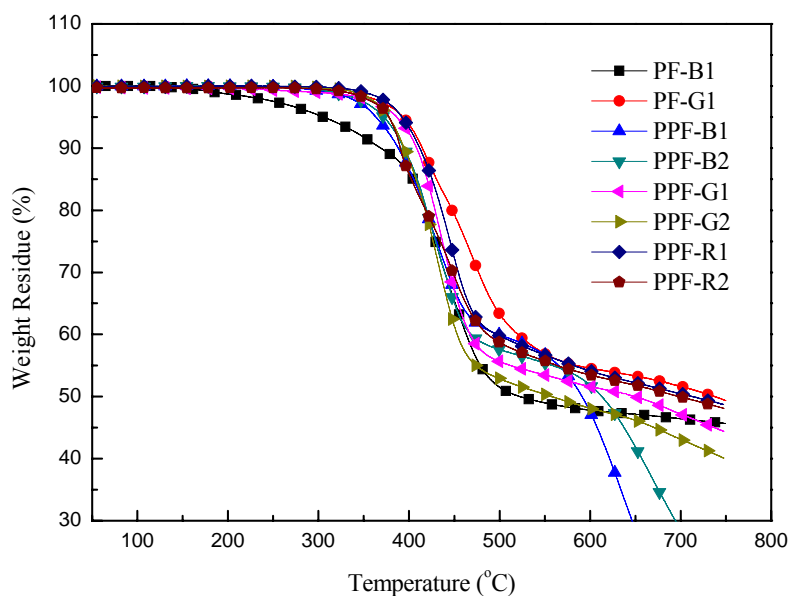
一個好的發光材料除了色彩飽和度要夠之外，材料本身的結構穩定性也要有相當的程度，而此穩定性基本上可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂。通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升(可達 86 °C 以上)[89]，若材料在未達此溫度之前就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本身便產生結構上先天性的缺陷，進而造成元件壽命減短，並不適合應用在商業化的產品之中。另一方面，所謂物理性的穩定即材料是否易呈現規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則愈會有局部結晶現象產生而造成缺陷(defect)。就高分子材料而言，最常做為指標性的溫度乃是玻璃轉移溫度(T_g , 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這兩個熱穩定性指標，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，高分子的熱裂解溫度 (T_d , thermal decompose temperature)及玻璃轉移溫度(T_g)值見於表 4-1。

而從表 4-1 可知，高分子的熱裂解溫度(T_d)分佈在 370 ~ 400 °C 之間。玻璃轉移溫度(T_g)介於 82 ~ 102 °C 之間，相較於典型的fluorene系列高分子來說[poly(9-9-dioctyl-fluorene), POF, $T_g \sim 51$ °C]，其 T_g 要來的較高，此結果有可能是由於立體障礙較大的三苯基胺單體。

表 4-1 高分子的分子量分布以及熱性質

	\overline{M}_n ($\times 10^4$)	\overline{M}_w ($\times 10^4$)	PDI	T_d (°C)	T_g (°C)
PF-B1	1.0	2.2	2.15	400.62	83.80
PF-G2	1.3	2.5	1.92	398.28	82.2
PPF-B1	1.0	1.2	1.15	370.75	90.45
PPF-B2	1.0	1.4	1.4	380	84.15
PPF-G1	2.65	3.55	1.34	394	83.7
PPF-G2	1.85	3.42	1.8	385	102
PPF-R1	2.2	2.44	1.11	399	82.96
PPF-R2	1.3	1.6	1.22	385	88.53



各高分子的 TGA 圖

4.4 電化學性質:循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry)

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，循環伏安計量儀(CV)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：

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

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

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

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 UV-visible 光譜中的最長波長吸收峰的波長 (λ_{onset}) 來間接的計算：

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

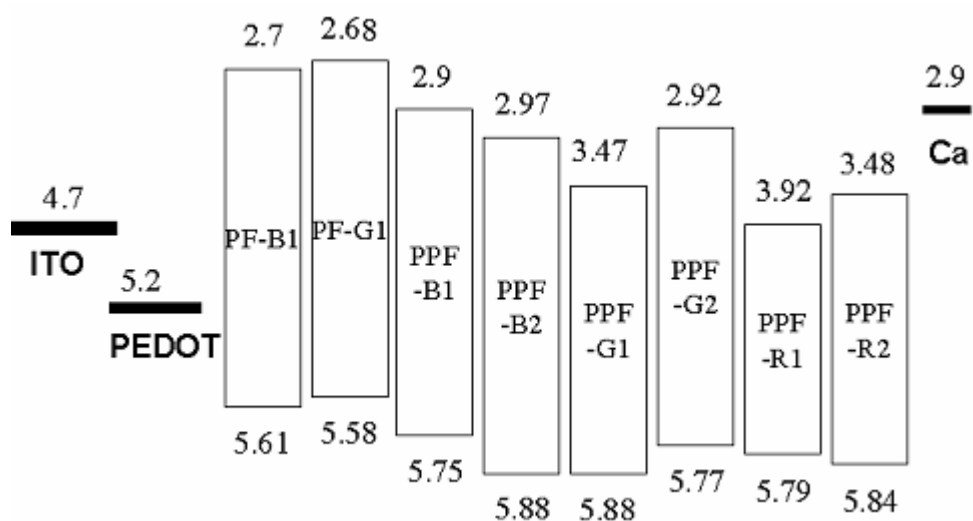
其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 E_g 的單位為 eV

依據上述方法，分別將高分子透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位 (E_{ox,onset})、還原電位 (E_{red,onset})、能階差 (Energy gap, E_g)、以及 HOMO

與LUMO電位的數據列於表 4-2。CV圖附於圖 4-1 ~ 4-8，其中PF-B1 及 PPF-B1、PPF-B2 為藍光材料，PF-G1 及 PPF-G1、PPF-G2 為綠光材料，而 PPF-R1、PPF-R2 為紅光材料。

表 4-2 高分子能階數值表

	E_g (V)	$E_{ox.onset}$ (V)	$E_{red.onset}$ (V)	HOMO(eV)	LUMO(eV)
PF-B1	2.91	1.21	-1.7	5.61	2.7
PF-G1	2.90	1.18	-1.79	5.58	2.68
PPF-B1	2.85	1.35	-1.5	5.75	2.9
PPF-B2	2.91	1.48	-1.43	5.88	2.97
PPF-G1	2.41	1.48	-0.93	5.88	3.47
PPF-G2	2.85	1.37	-1.48	5.77	2.92
PPF-R1	1.87	1.39	-0.48	5.79	3.92
PPF-R2	2.36	1.44	-0.92	5.84	3.48



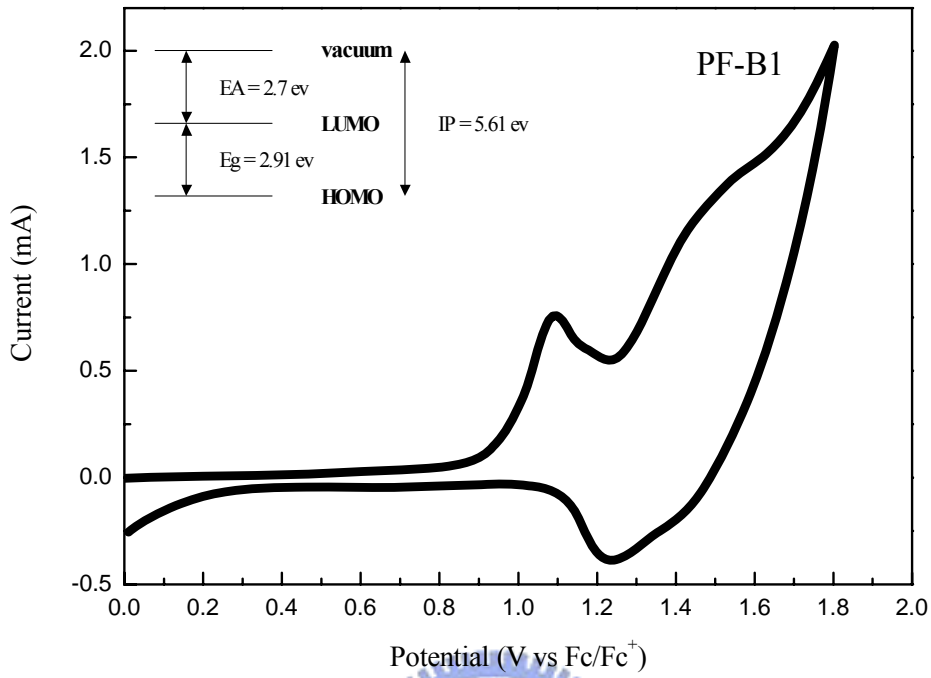


圖 4-1 高分子 PF-B1 的循環伏安計量(CV)圖

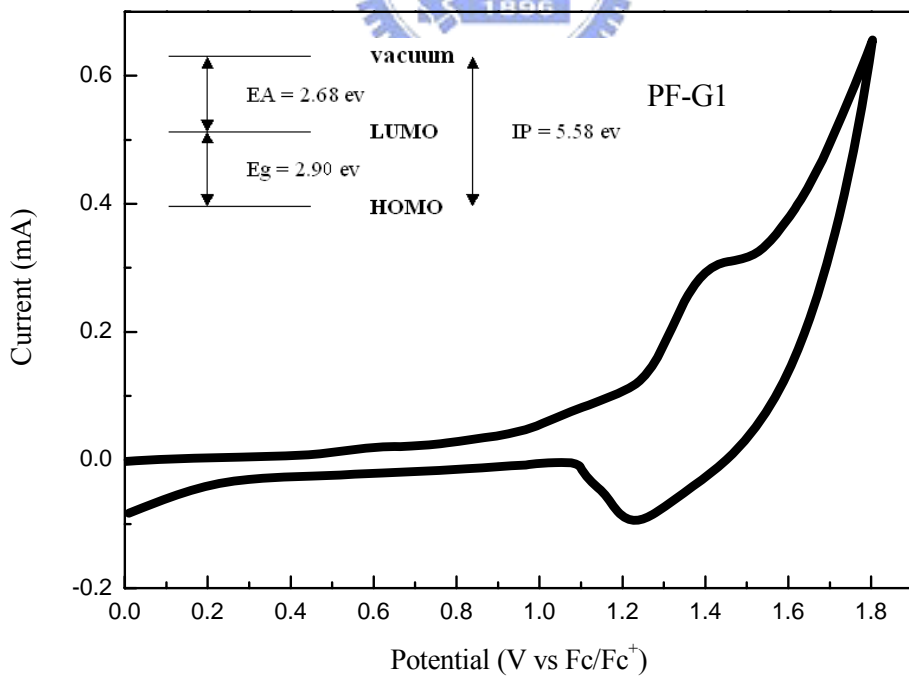


圖 4-2 高分子 PF-G1 的循環伏安計量(CV)圖

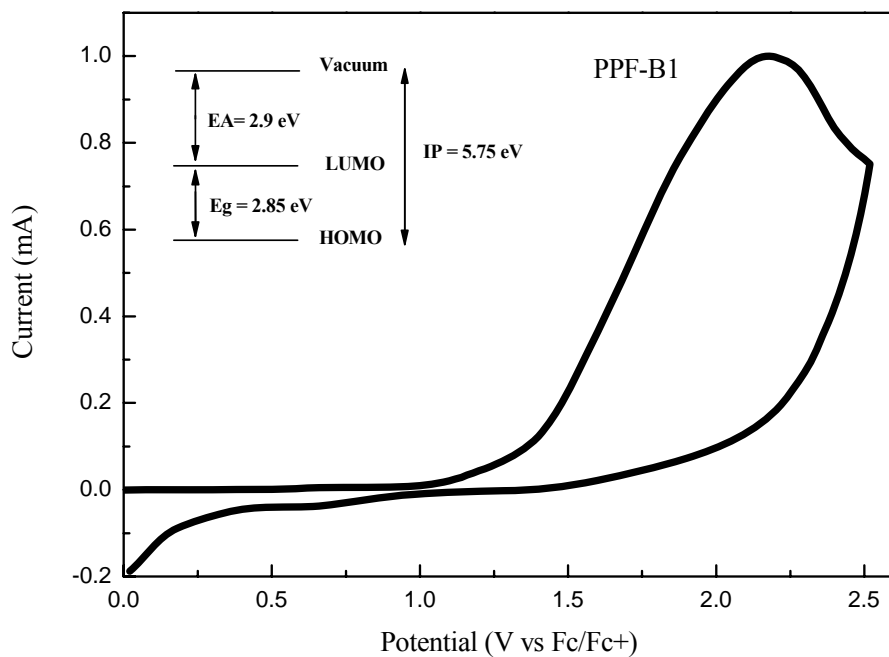


圖 4-3 高分子 PPF-B1 的循環伏安計量(CV)圖

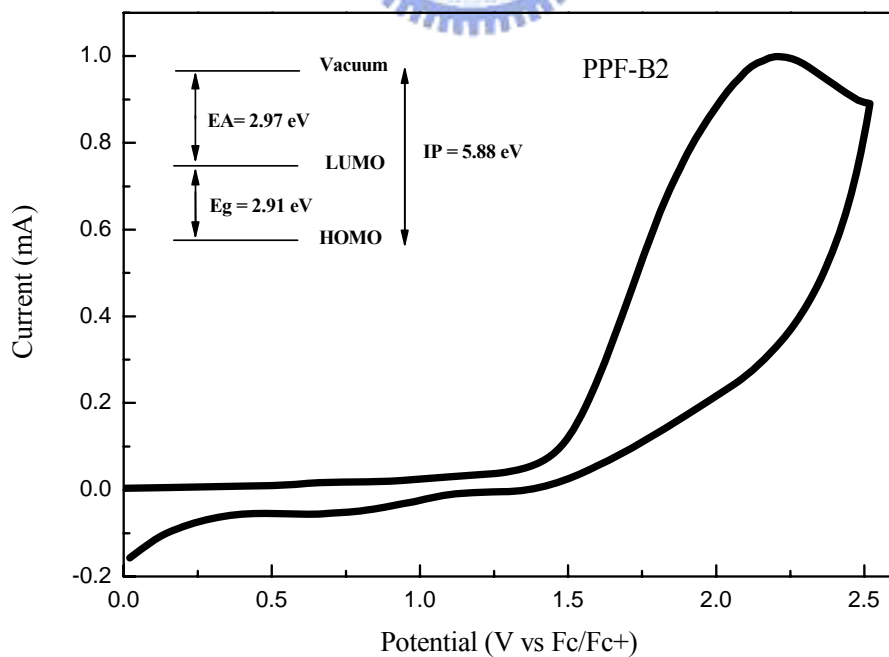


圖 4-4 高分子 PPF-B2 的循環伏安計量(CV)圖

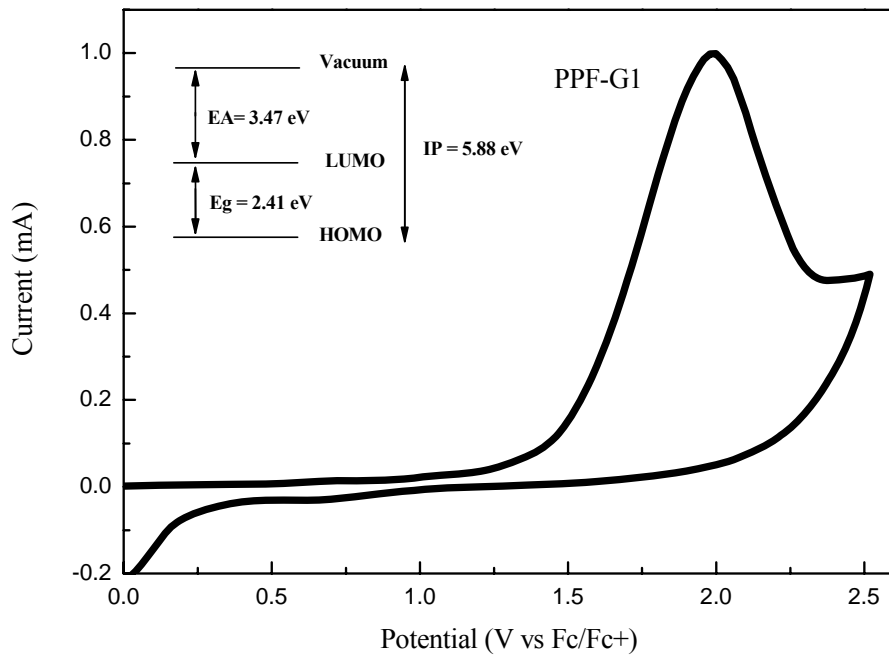


圖 4-5 高分子 PPF-G1 的循環伏安計量(CV)圖

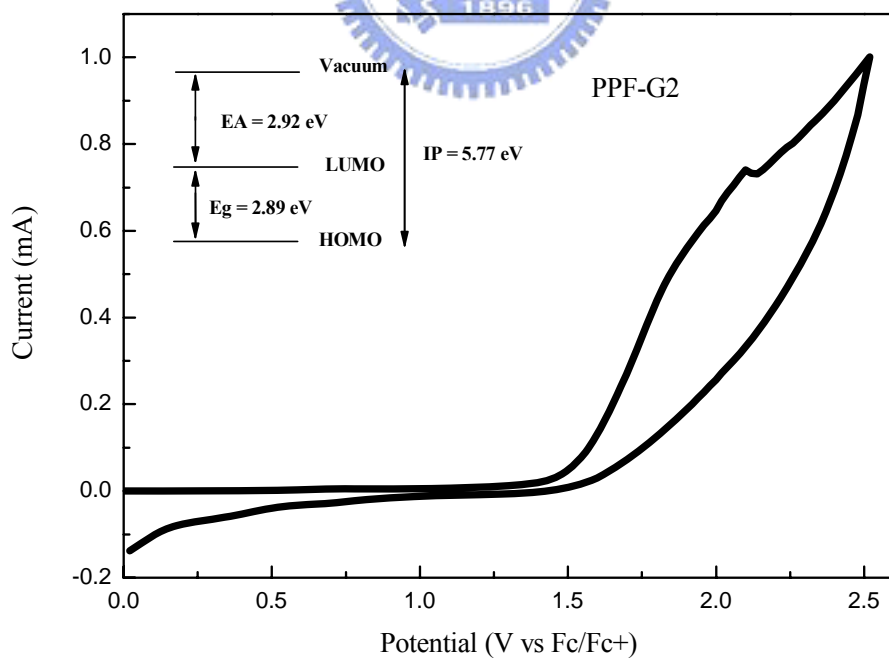


圖 4-6 高分子 PPF-G2 的循環伏安計量(CV)圖

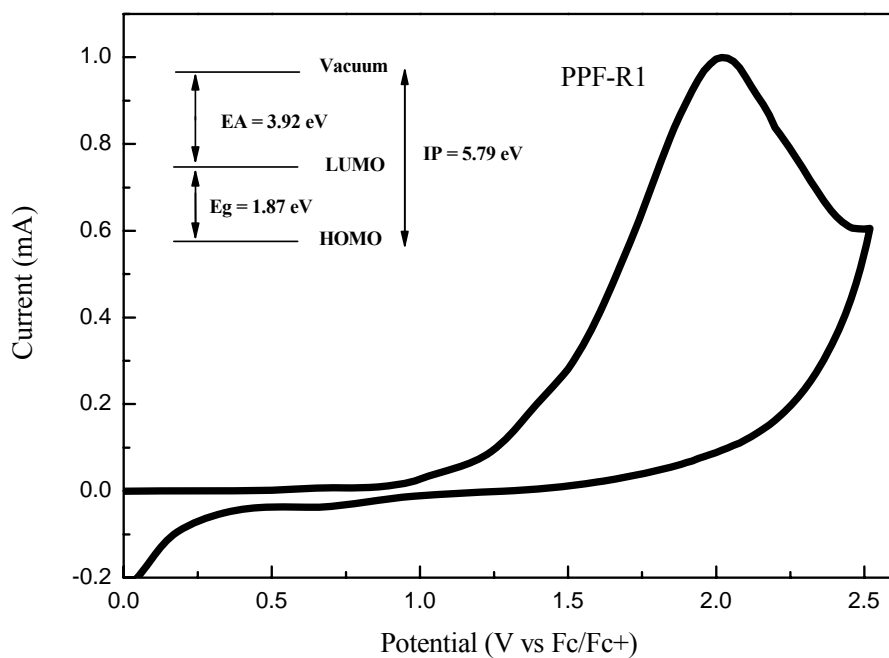


圖 4-7 高分子 PPF-R1 的循環伏安計量(CV)圖

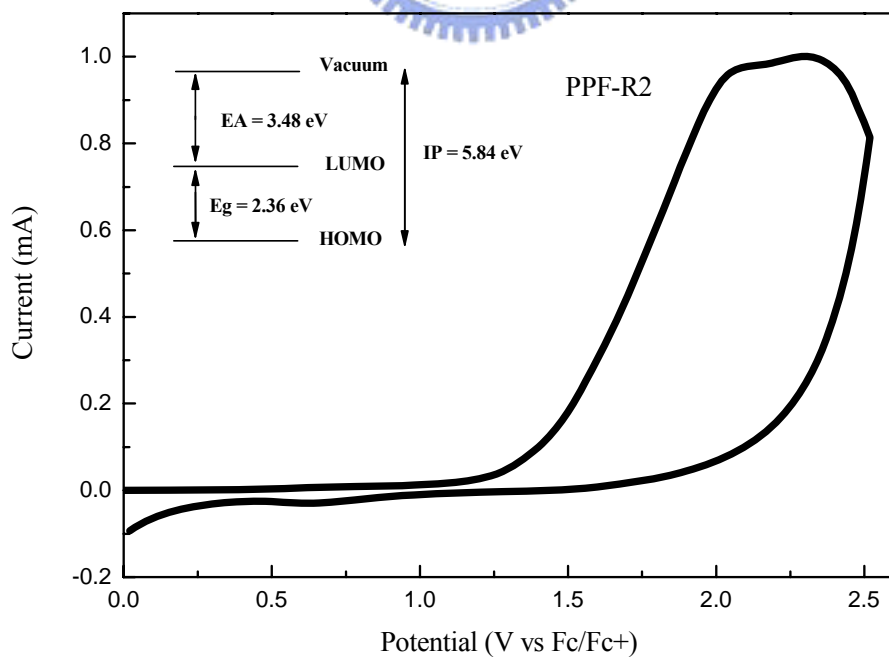


圖 4-8 高分子 PPF-R2 的循環伏安計量(CV)圖

4.5 光學性質 紫外可見光譜與螢光光譜分析

溶劑及薄膜態的 UV-PL 光譜

高分子的螢光放射基本上與其 HOMO、LUMO 之間的能階差有相當大的關係，當然主宰 HOMO、LUMO 能階高低的為 π 電子於發光高分子骨幹中未定域化的程度。而當發光材料吸收一適當的能量之後，其螢光的放射峰主要源自於激發態的電子從高能階的軌域輻射緩解至一較低的振動能階，而振動能階通常有相當多種組態，這些高低不同的能階差偶合之後便造成了共軛高分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜，且半高寬通常相當的寬廣。本研究所合成的聚芴高分子，均為具有高螢光性的高分子，其詳細的 UV-Vis 吸收，與 PL 放射最大位置如表 4-3 所示。薄膜態的光譜皆是以甲苯為溶劑，以 1.5% (w/v) 為濃度，1500 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨石英玻璃上，而溶液態吸收放射是以甲苯做為溶劑。個別的光譜圖則列於圖 4-9 ~ 4-16。從圖中可知，由於電子於 π - π^* 能階之間的遷移，使得聚芴高分子的吸收光波長範圍約介於 374 ~ 384 nm 之間。高分子 PF-B1~PF-G1 及 PPF-B1~PPFB2、PPF-G2 有 440 nm 及 470 nm 的放射峰，尤以 PF-G1 最明顯，這是代表 0-0、0-1、0-2 分子鏈間單重態的轉移。當加入綠光的 BTDZ 基團之後(PF-G1 及 PPF-G1、PPF-G2)，在聚芴高分子核心骨幹，由光激發所產生的激子(exciton)落在 440 nm 附近的藍光放射峰，將可以被有效的轉移到 529 ~ 533 nm 綠光範圍，同時導致了一較具平面性的高分子骨幹以及一較低的能階差。其中 PF-G1 及 PPF-G2 螢光光譜較特別，當在甲苯溶液中時所發出的光色是藍光(420 nm)，但在薄膜狀態時光色才會被轉移到綠光的範圍(520 nm)。有可能是因為所含 BTDZ 比例太低在溶液態中無法有效轉換光色。當加入兩種不同的紅光基團後(PPF-R1 及 PPF-R2)，PPF-R1 的確有將光色有效轉移至紅光範圍，但是 PPF-R2 便不如預期只偏移至綠光範圍。

一般來說，在薄膜狀態的 PL 皆較溶液狀態 PL 產生紅位移，這是因為一般高分子在薄膜狀態時其分子鏈堆積較緊密，這通常會造成分子內

或分子間的作用力的增加故會導致有紅位移的現象產生。而本實驗所合成出來的這八個材料中，都符合以上所說的現象，在薄膜狀態的 PL 皆較溶液狀態 PL 產生紅位移。再者，藍色的高分子所表現出的 PL 溶液效率都很高，可達 80% 以上，綠色和紅色高分子的 PL 溶液效率卻降低很多。主要原因是 fluorene 主體先被激發放光藍光，再經由能量轉換(energy transfer)將能量轉移給綠色及紅色單體，所以能量會由此損失。值得一提的是，雖然 PF-G1 及 PPF-G2 是屬綠光高分子，但是在溶液狀態下的 PL 光譜表現仍屬藍光，所以溶液效率較高。

綠色及紅色高分子在 PL 溶液態時均會有藍光或綠光波峰的產生，那是能量轉移不完全所致。在薄膜狀態時其分子鏈堆積較緊密，分子內或分子間的作用力的增加，此現象便會消失，只保留主要顏色的波峰。

表 4-3 光學吸收及激發光譜

	UV (λ_{\max} (nm))		PL (λ_{\max} (nm))		PL _{eff} (%)
	Toluene	Film	Toluene	Film	
PF-B1	382	384	445	453	80.7
PF-G1	383、388	383、388	420	530	82.2
PPF-B1	380	383	442	448	87.8
PPF-B2	378	381	446	446	92.2
PPF-G1	374	377	529(422)	530	48.1
PPF-G2	387	395	419(440)	517(420,440)	86.6
PPF-R1	381	382	526(627)	640	22.6
PPF-R2	364(430)	368(430)	417(525)	528	54.4

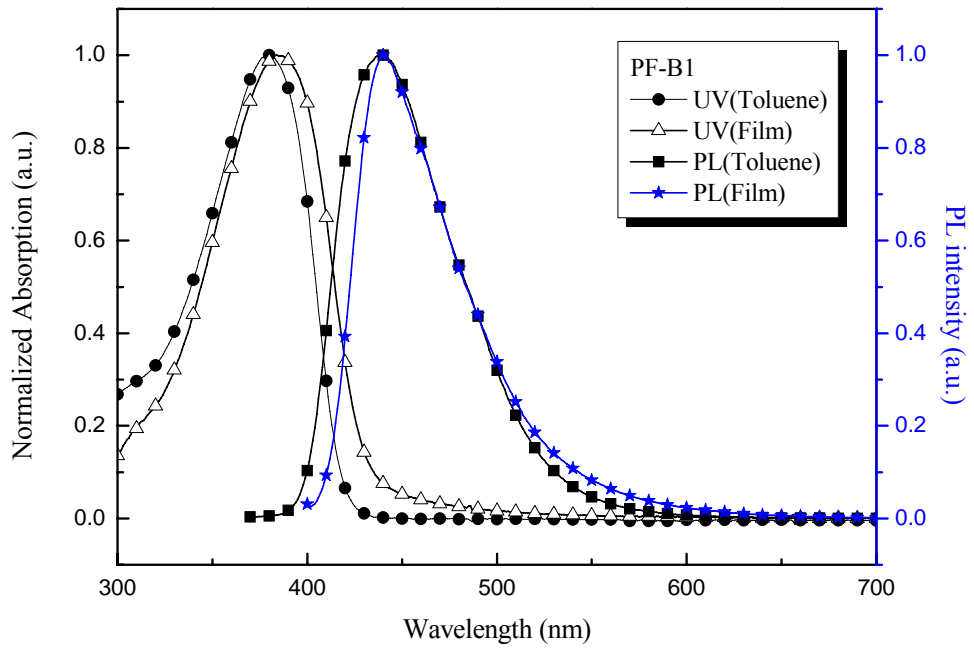


圖 4-9 PF-B1 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

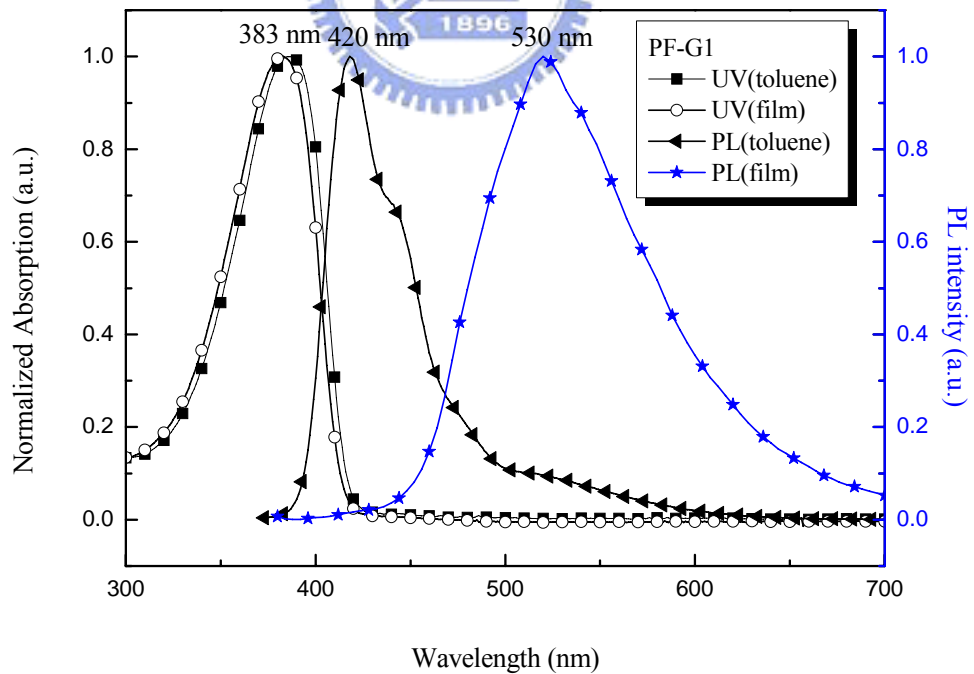


圖 4-10 PF-G1 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

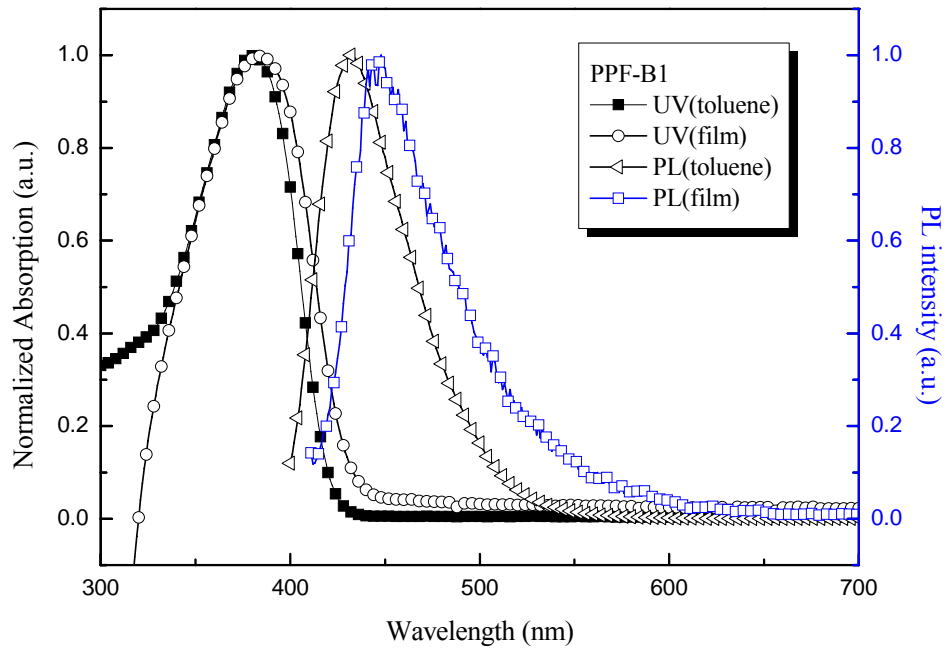


圖 4-11 PPF-B1 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

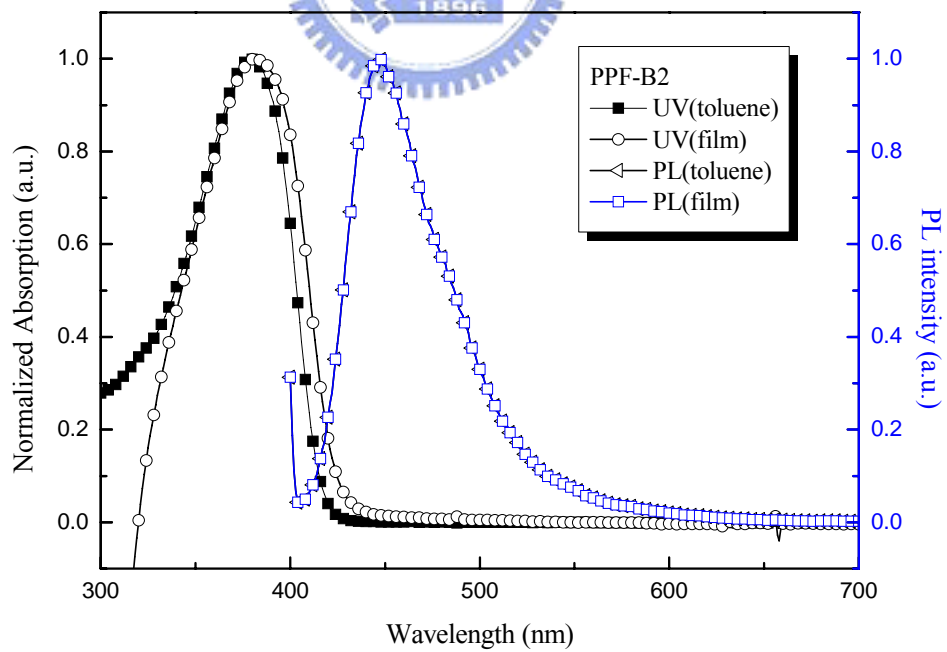


圖 4-12 PPF-B2 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

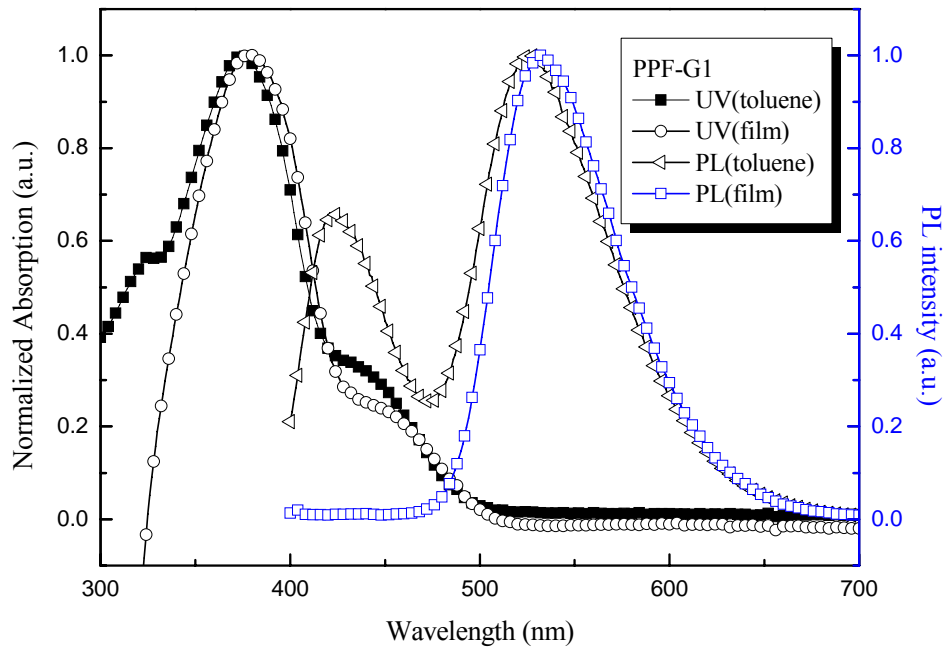


圖 4-13 PPF-G1 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

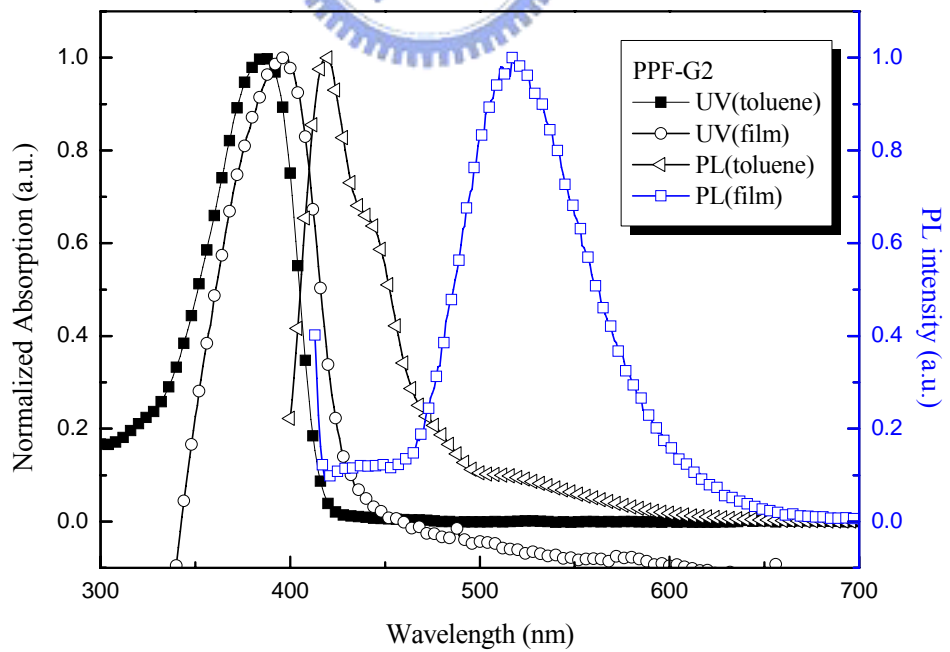


圖 4-14 PPF-G2 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

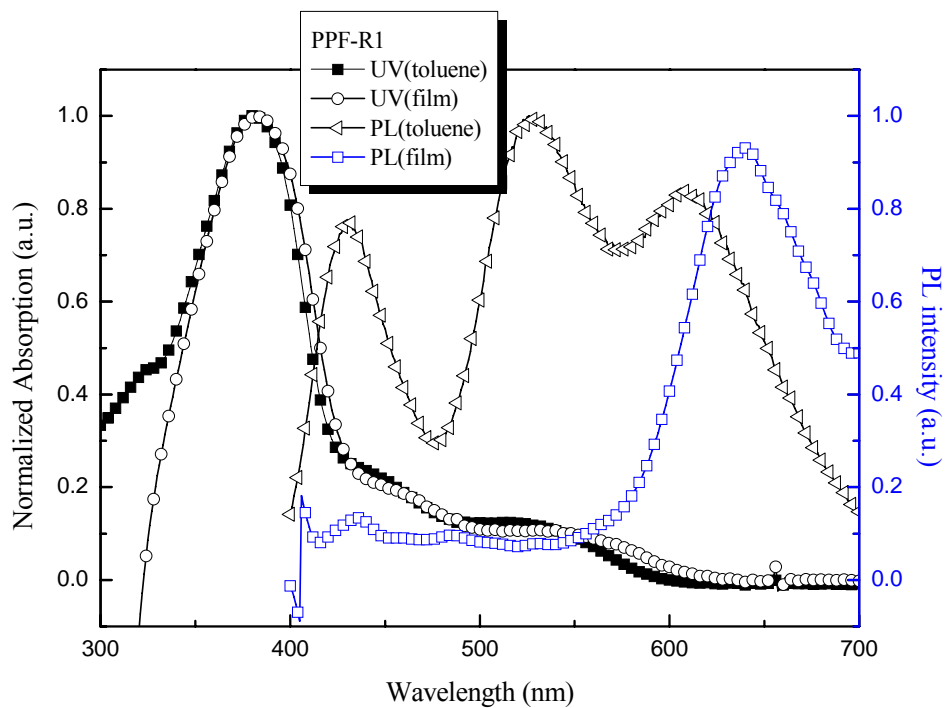


圖 4-15 PPF-R1 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

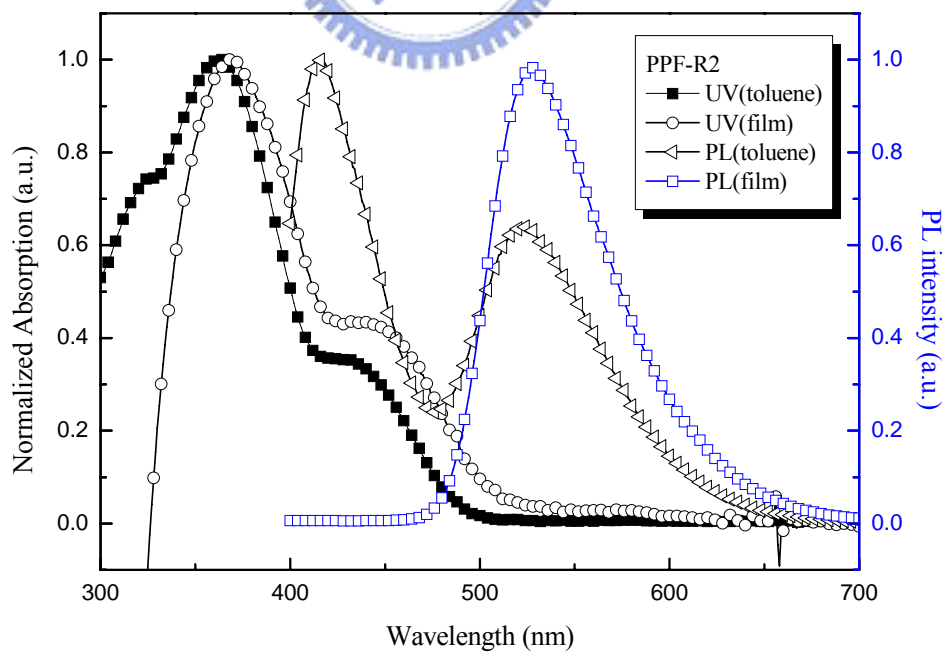


圖 4-16 PPF-R2 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖

4.6 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

4.6.1 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°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。

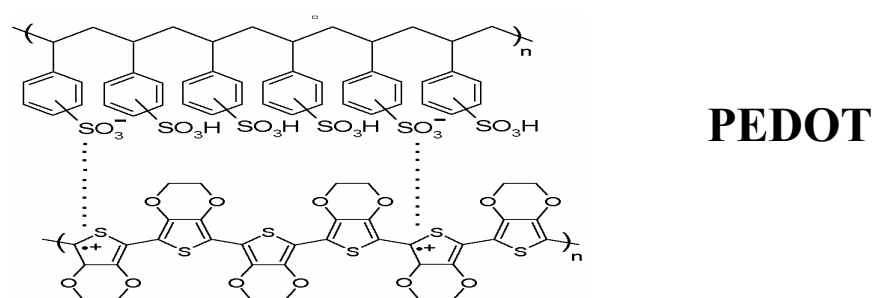
圖形化後的 ITO 玻璃, 再經過以下的清洗步驟後, 即可用來作為發光元件的基材。

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 h

Glass-cleaning process

4.6.2 發光元件的結構

高分子發光二極體元件採用 ITO/PEDOT/polymer/Cathode 的單層結構，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，將不會有被上層有機發光層的甲苯溶液互溶的問題，因此藉由此層之加入，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 150 °C 下烘烤 1 小時。在發光材料的配置方面，一般高分子發光層厚度約在 80 ~ 150 nm，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)，以 1500 rpm旋轉 30 秒，經由超音波震盪兩小時之後，將溶液以 4.5 μm 的鐵氟龍(Teflon)分子過濾板過濾，在真空烘箱內抽真空並以 120 °C 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，以高真空幫浦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。

4.6.3 元件光電性質討論

聚芴高分子 PF-B1 ~ PPF-R2 具有足夠的分子量來提供優良的成膜性，且熱穩定性亦相當穩定，並不會在元件製作的過程中因為烘烤的製程而有所變質，其對於一般有機溶劑(如甲苯，氯仿)的溶解度亦相當的良好。其單層元件之光電性質如表 4-4 所述。圖 4-17 ~ 4-32 顯示出個別高分子的亮度對電壓、效率對電壓圖以及 EL、PL 光譜圖。

這些高分子的 EL 放射圖譜和薄膜態的 PL 圖譜大致吻合，其中有一個特例便是之前所提到在薄膜態中 PL 光譜未轉換到紅光的 PPF-R2。在元件表現上它的 EL 放射圖譜為紅光。

表 4-4 高分子電激發光元件性質

Polymer	Turn-on voltage [V]	Max brightness Cd/m ²	Yield cd/A	EL spectrum max (nm)	CIE 1931	
					x	y
PF-B1	4	1517	0.5	448	0.214	0.174
PF-G1	7	7804	1.11	520	0.297	0.509
PPF-B1	5	2030	0.35	450	0.154	0.143
PPF-B2	4	1344	0.38	452	0.154	0.123
PPF-G1	5	3050	0.63	540	0.39	0.555
PPF-G2	6	6447	1.27	520	0.278	0.49
PPF-R1	4	2135	0.16	656	0.676	0.321
PPF-R2	7	387	0.08	652	0.608	0.38

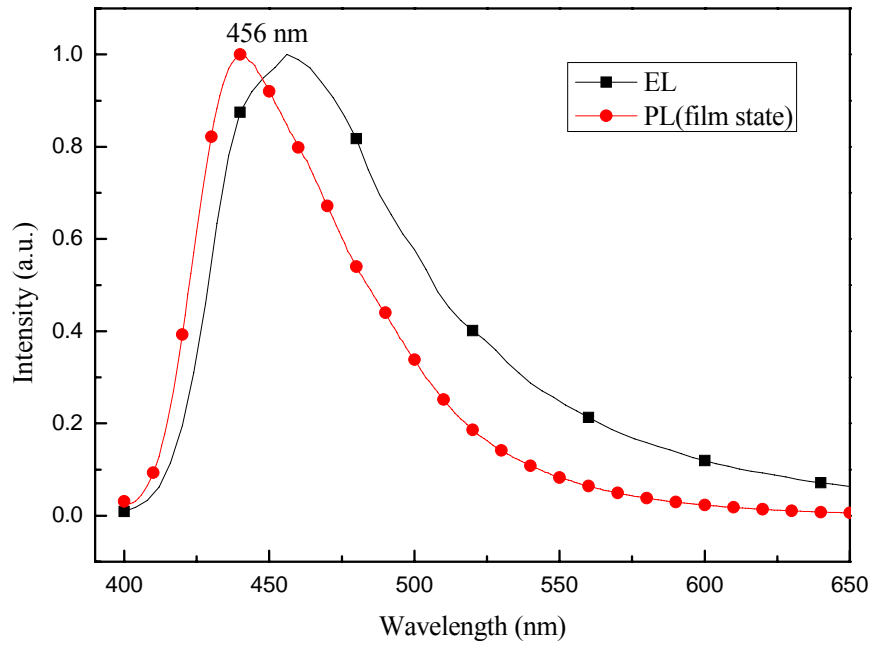


圖 4-17 EL and PL spectra of PF-B1

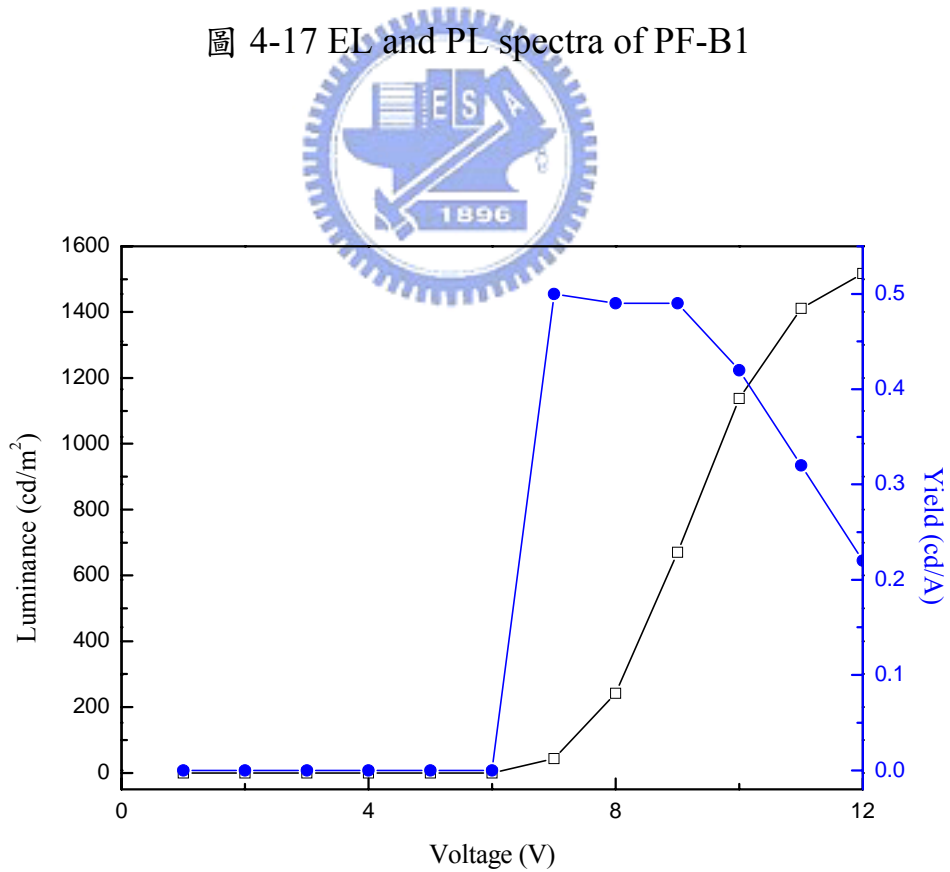


圖 4-18 PF-B1 亮度對電壓以及效率對電壓圖

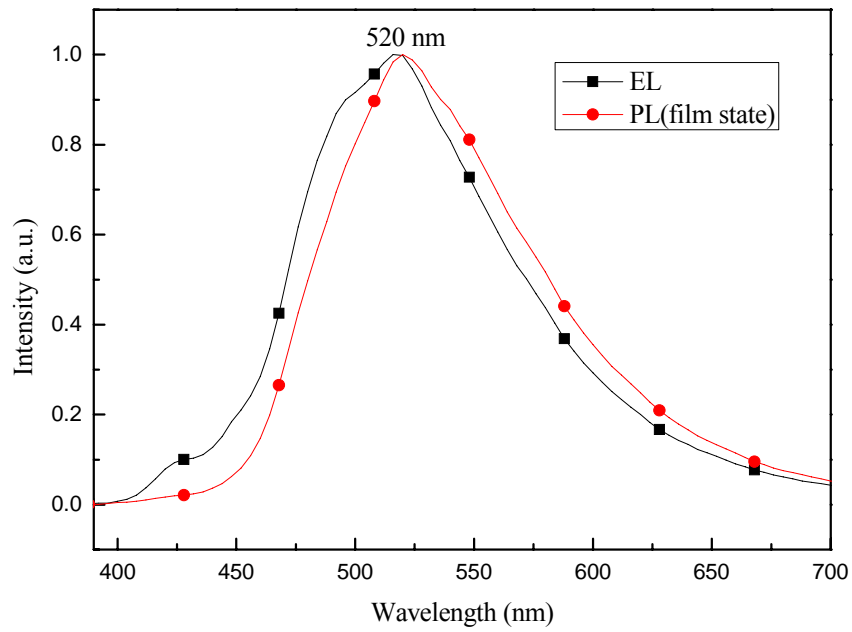


圖 4-19 EL and PL spectra of PF-G1

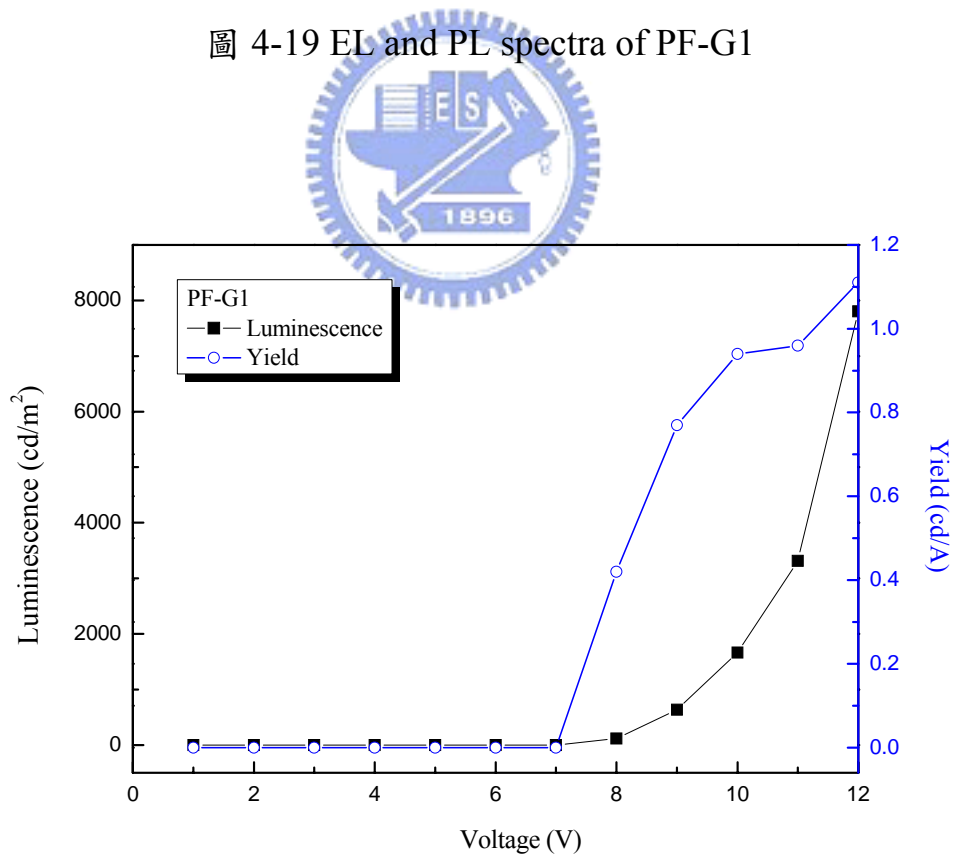


圖 4-20 PF-G1 亮度對電壓以及效率對電壓圖

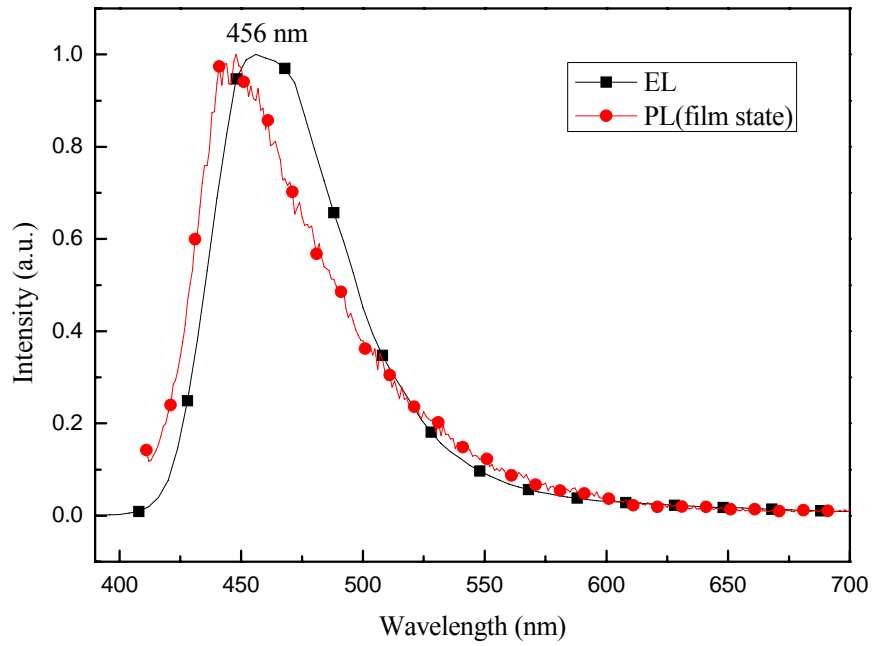


圖 4-21 EL and PL spectra of PPF-B1

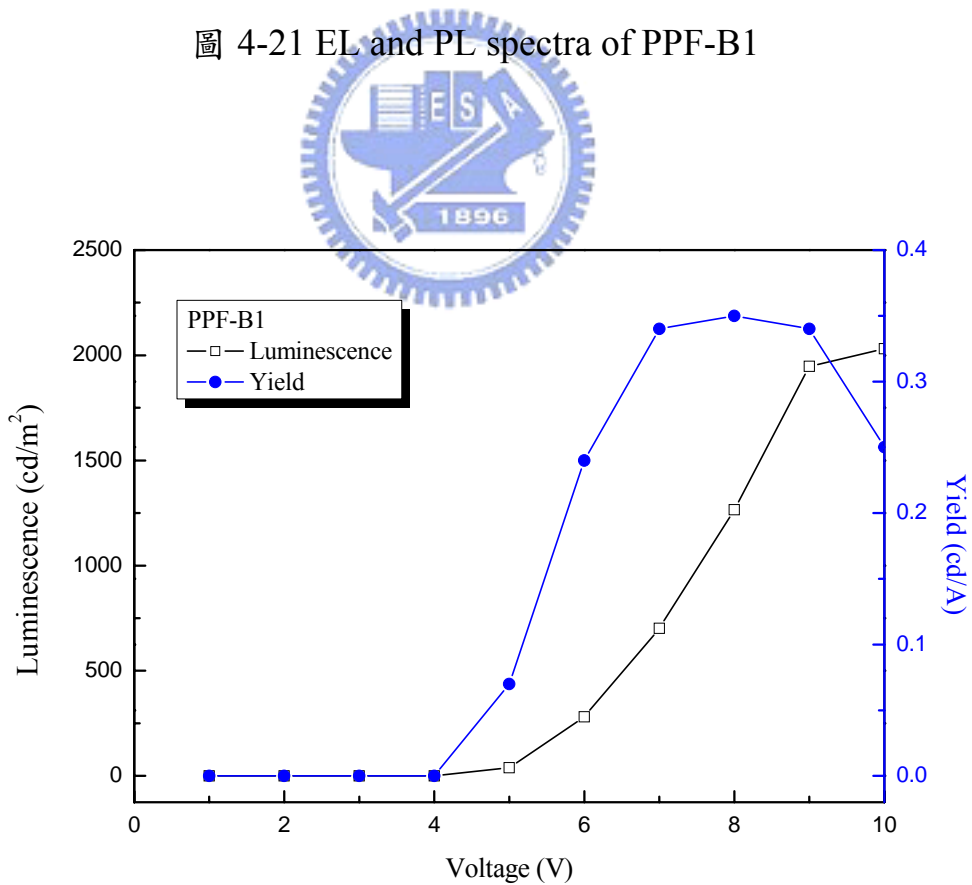


圖 4-22 PPF-B1 亮度對電壓以及效率對電壓圖

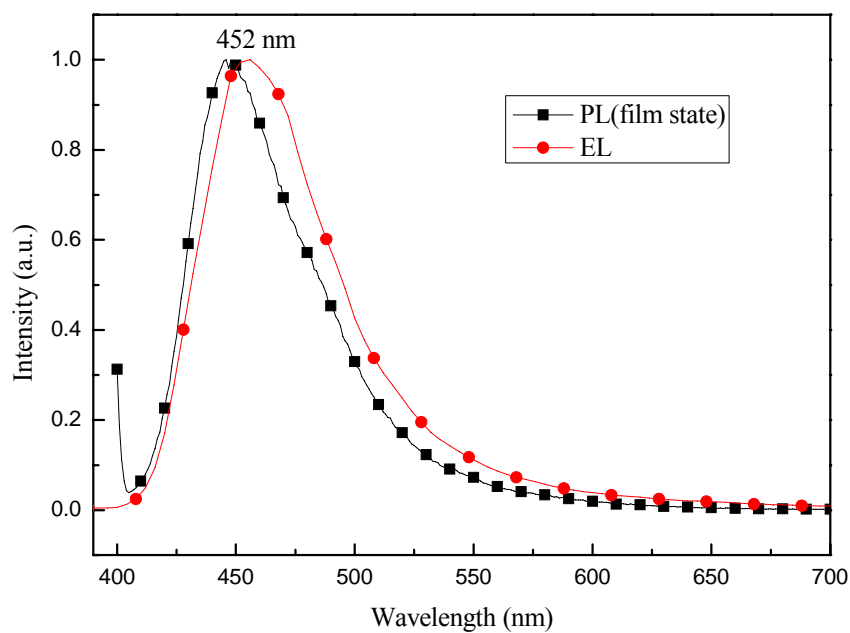


圖 4-23 EL and PL spectra of PPF-B2

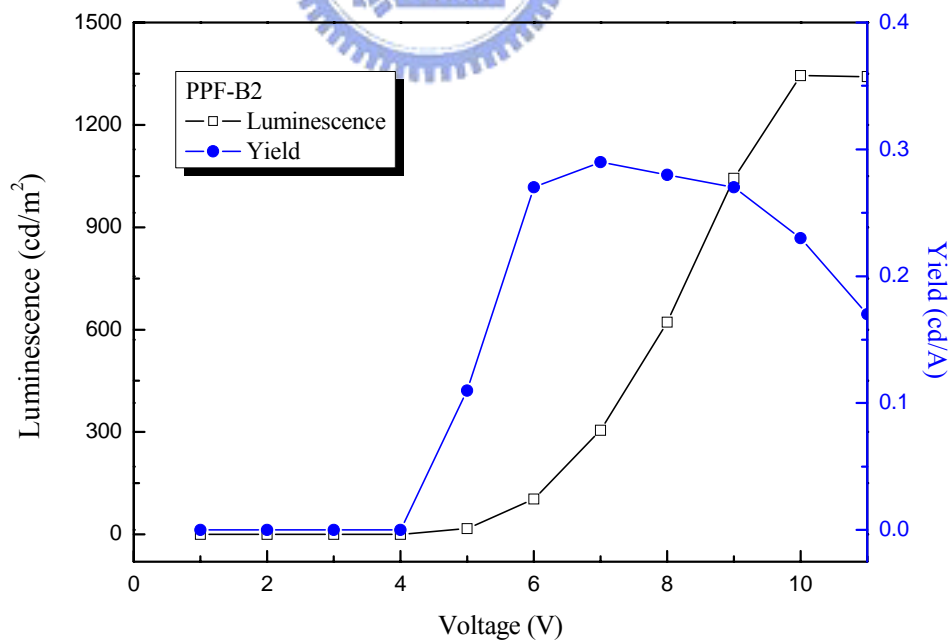


圖 4-24 PPF-B2 亮度對電壓以及效率對電壓圖

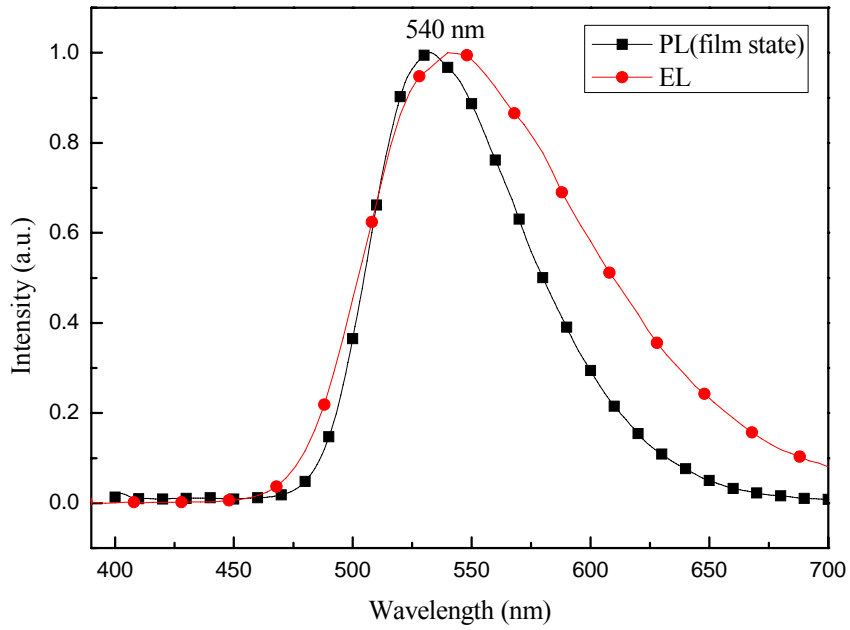


圖 4-25 EL and PL spectra of PPF-G1

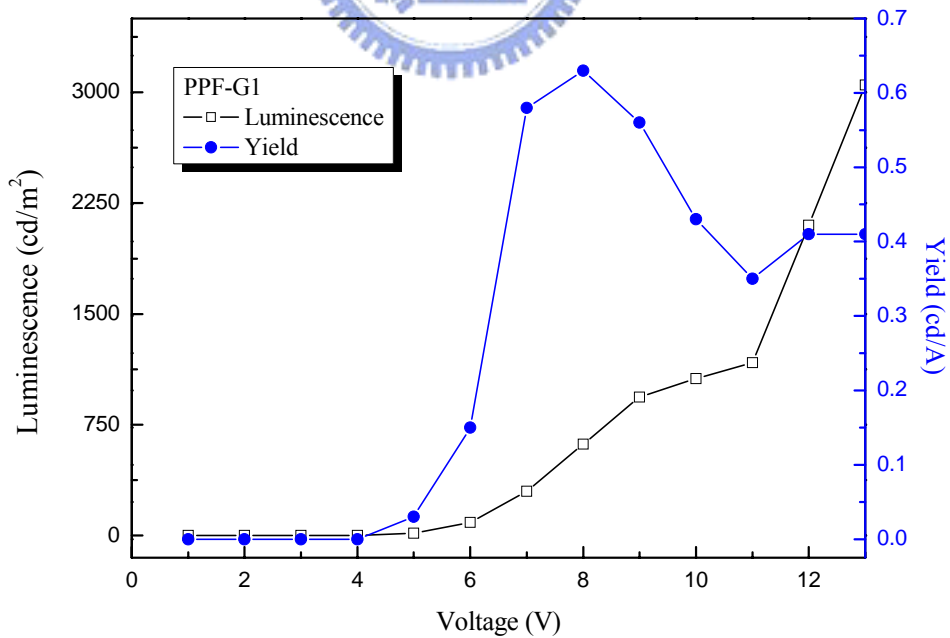


圖 4-26 PPF-G1 亮度對電壓以及效率對電壓圖

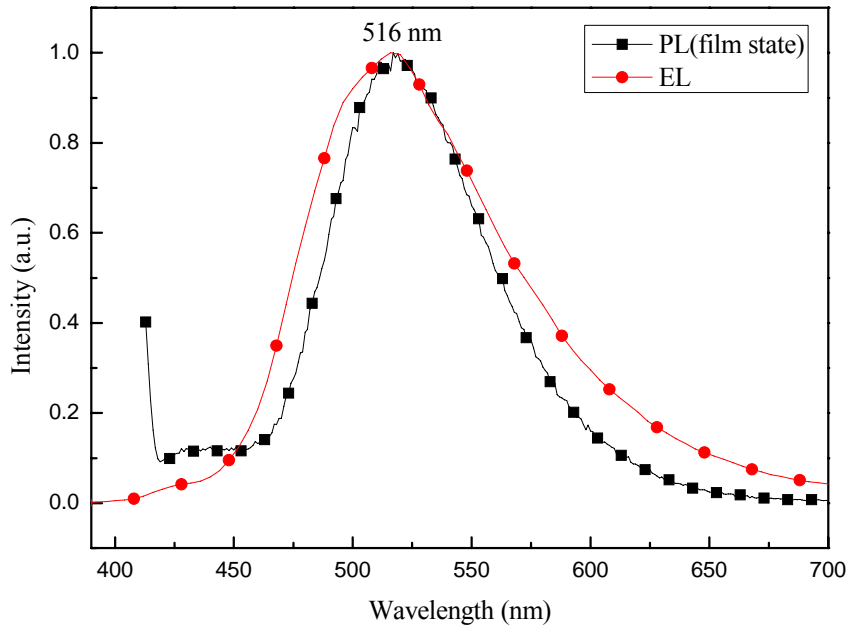


圖 4-27 EL and PL spectra of PPF-G2

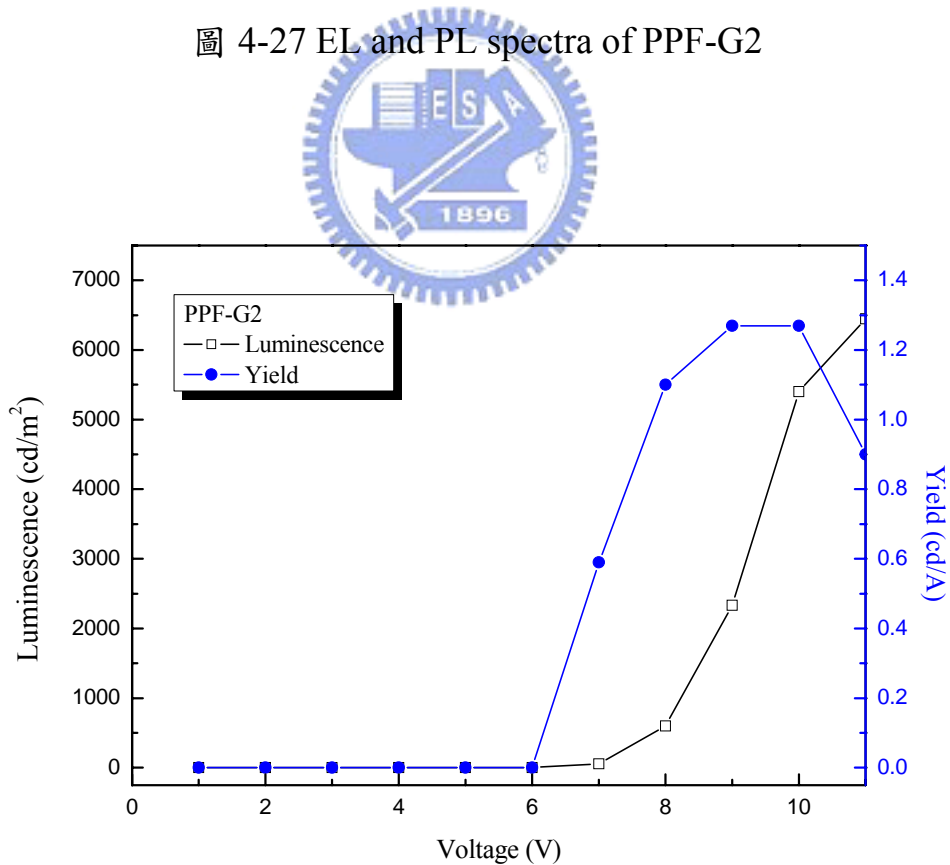


圖 4-28 PPF-G2 亮度對電壓以及效率對電壓圖

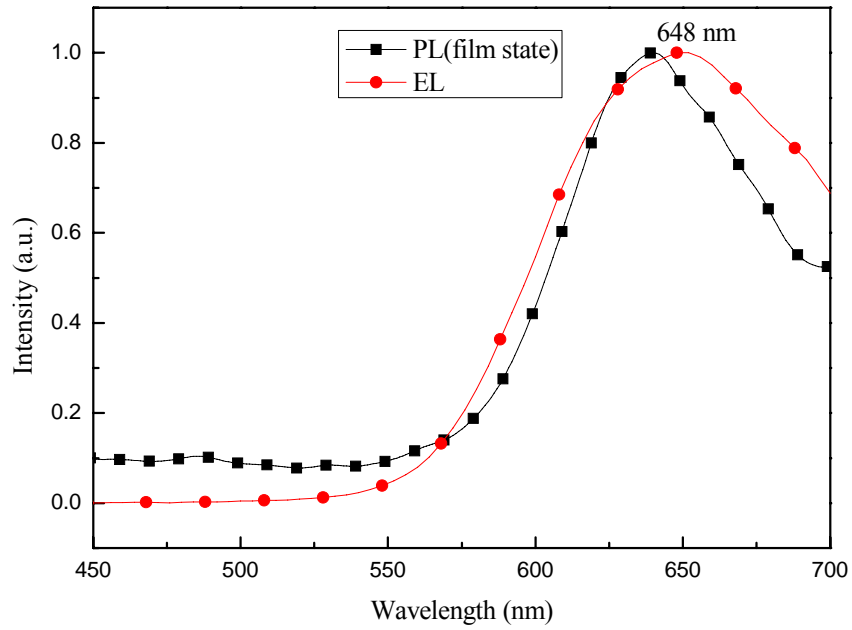


圖 4-29 EL and PL spectra of PPF-R1

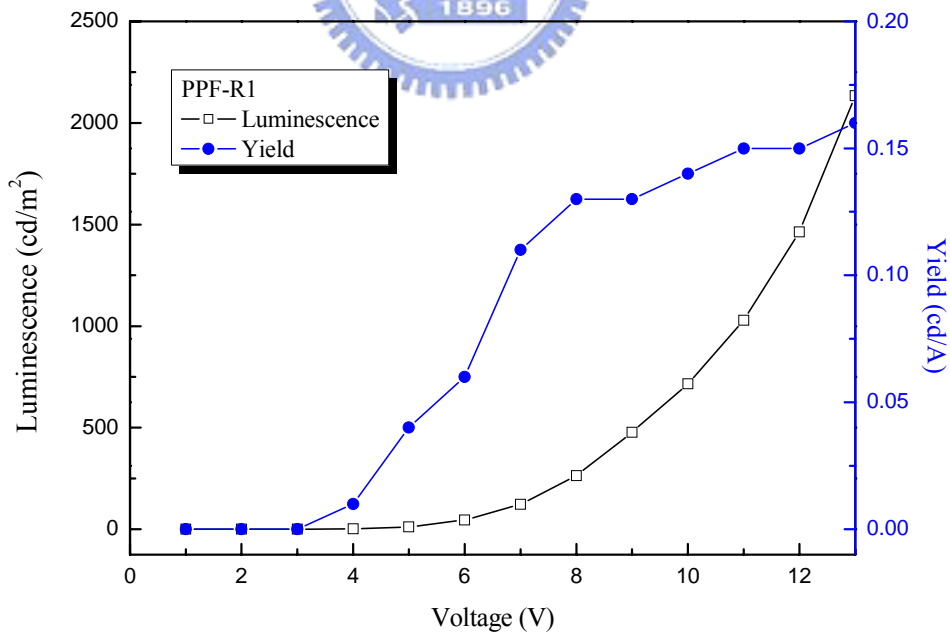


圖 4-30 PPF-R1 亮度對電壓以及效率對電壓圖

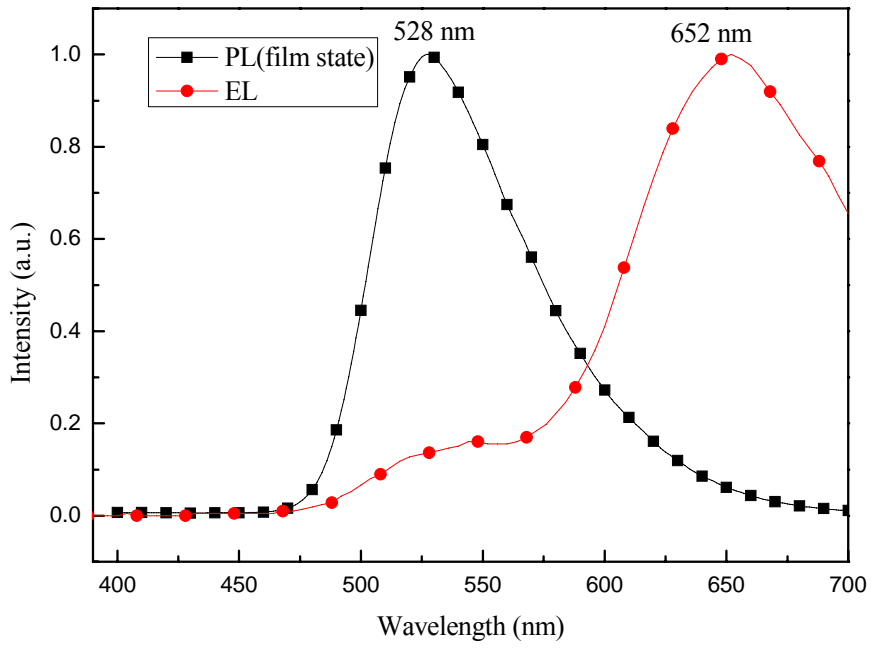


圖 4-31 EL and PL spectra of PPF-R2

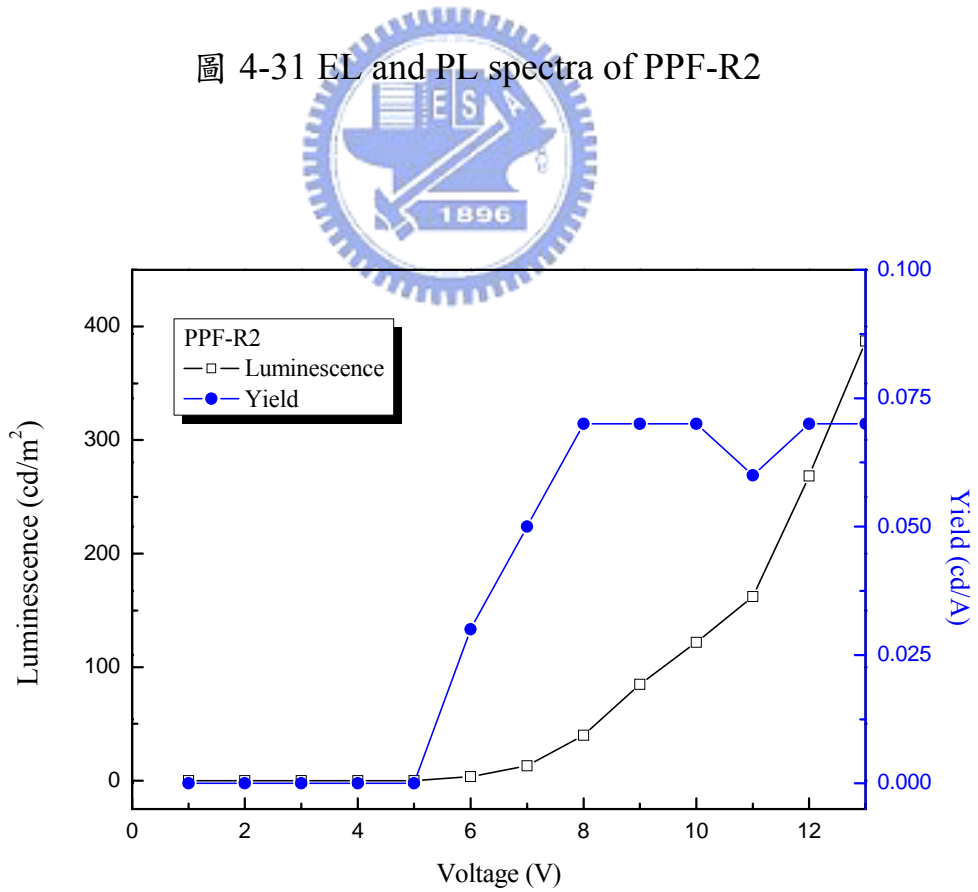


圖 4-32 PPF-R2 亮度對電壓以及效率對電壓圖

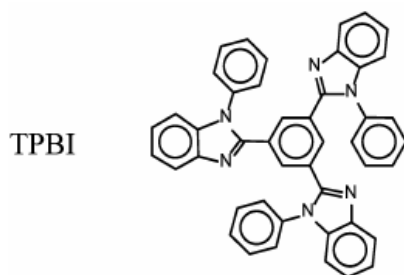
4.6.4 不同元件結構光電性質討論

以上的高分子發光二極體元件採用 ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al 的雙層結構，為了讓元件得到更好的亮度及效率，會將陰極做改變或是再加入電子、電洞傳輸層。以下使用上述各色元件結果最好的高分子來做元件結構上的變更。一、將陰極(Ca/Al)換為 LiF (20 nm)/Al，二、多鍍一層小分子電子傳輸層(TPBI) (300 nm)再鍍陰極 LiF (20 nm)/Al，其元件之光電性質如表 4-5 所述。圖 4-33 ~ 4-38 顯示出個別高分子的亮度對電壓以及效率對電壓圖。

表 4-5 高分子電激發光元件性質

Polymer	Turn-on voltage [V]	Max brightness cd/m ²	Best performance cd/A	EL spectrum max (nm)	Current Density (mA/cm ²)
PPF-B1 (Ca/Al)	5	2030	0.35	450	913
PPF-B1 (LiF/Al)	5	2245	0.71	448	387
PPF-B1 (TPBI/LiF/Al)	5	2289	1.27	448	316
PPF-G2 (Ca/Al)	6	6447	1.27	520	844
PPF-G2 (LiF/Al)	6	6206	2.95	520	393
PPF-G2 (TPBI/LiF/Al)	6	5954	5.69	520	312
PPF-R1 (Ca/Al)	4	2135	0.16	656	1300
PPF-R1 (LiF/Al)	4	1449	0.17	652	1008
PPF-R1 (TPBI/LiF/Al)	6	1143	0.45	656	470

* 以上述數據均取最大值



一般來說，LiF 常用做修飾層以幫助電子注入發光層，增加電子電洞結合於發光層的機會。因此，當元件將陰極改為 LiF/Al 後，PPF-B1 及 PPF-G2 的元件電流密度均下降，效率也跟著提升了兩倍多。而就文獻上來看，TPBI 常用作電子傳輸層材料，LUMO 約在 2.7，HOMO 約在 6.6，對於 PPF-B1 (LUMO = 2.9)及 PPF-G2 (LUMO = 2.92)的能階來說有相當好的契合度，但由於 TPBI 的 HOMO 太低會阻擋電洞的導通，所以電流密度降低，效率因此提升，PPF-G2 的元件效率更達到 5.69 cd/A。不過，對於紅光元件 PPF-R1 來說，陰極換成 LiF/Al 後雖然電流密度下降，但是亮度也跟著下降，效率並無提升。加入 TPBI 後雖然電流密度下降，效率提升近三倍，但亮度降低甚至驅動電壓也跟著上升。探求其原因可能是 PPF-R1 的 LUMO 為 3.92 與 TPBI 的能階相差太大，電子反而不易注入，使得驅動電壓上升。雖然電流密度下降，但電子電洞結合率下降，亮度也隨之降低。

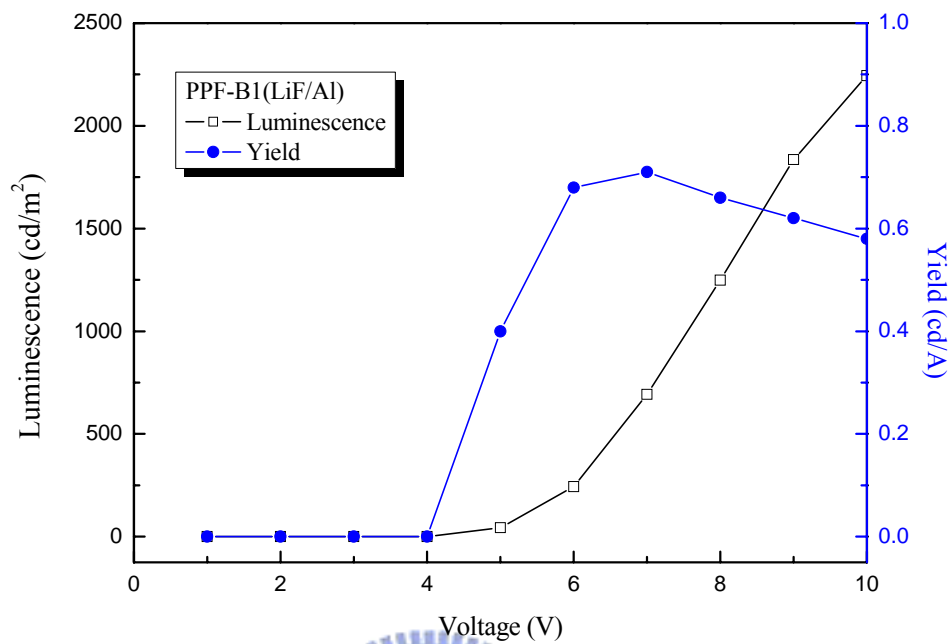


圖 4-33 PPF-B1(LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖

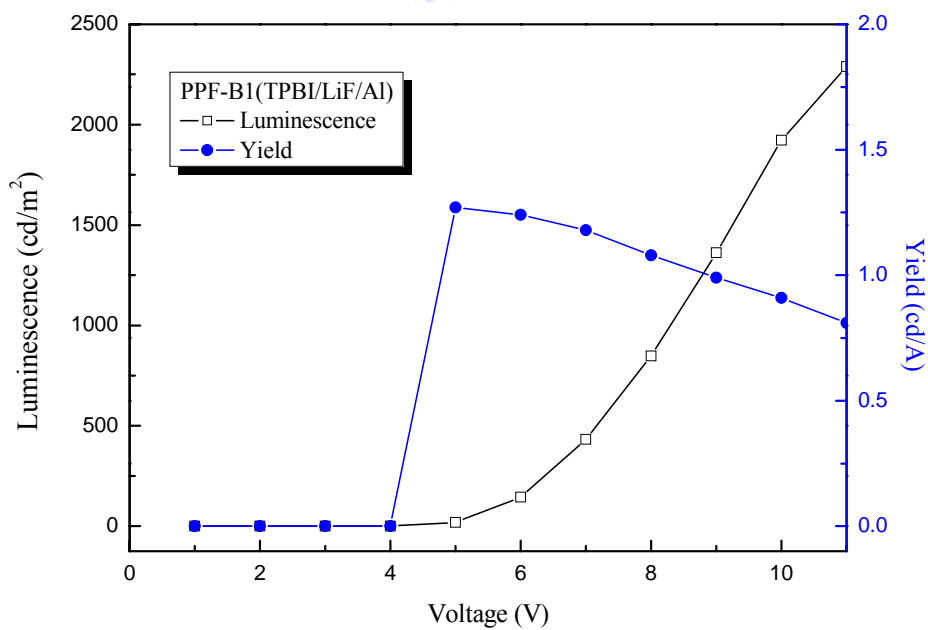
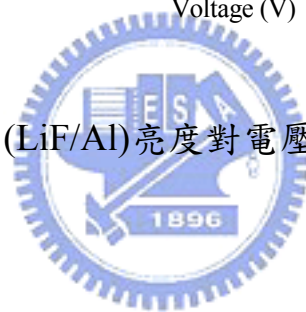


圖 4-34 PPF-B1(TPBI/LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖

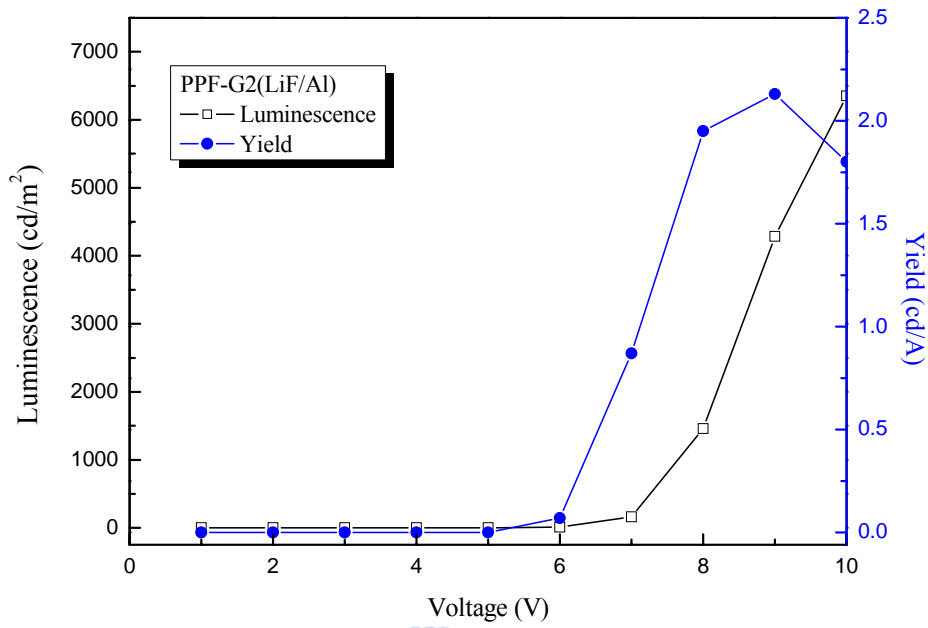


圖 4-35 PPF-G2(LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖

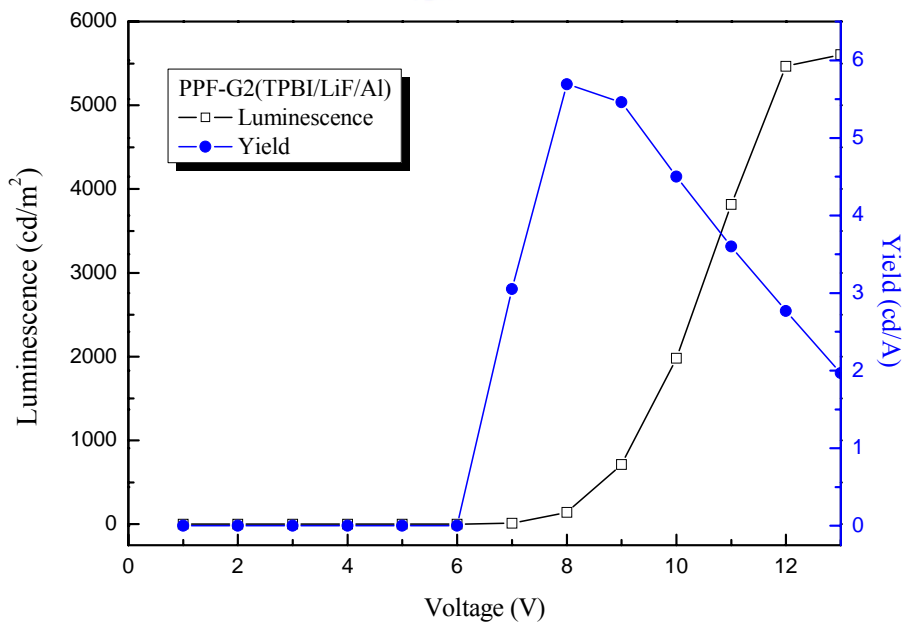


圖 4-36 PPF-G2(TPBI/LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖

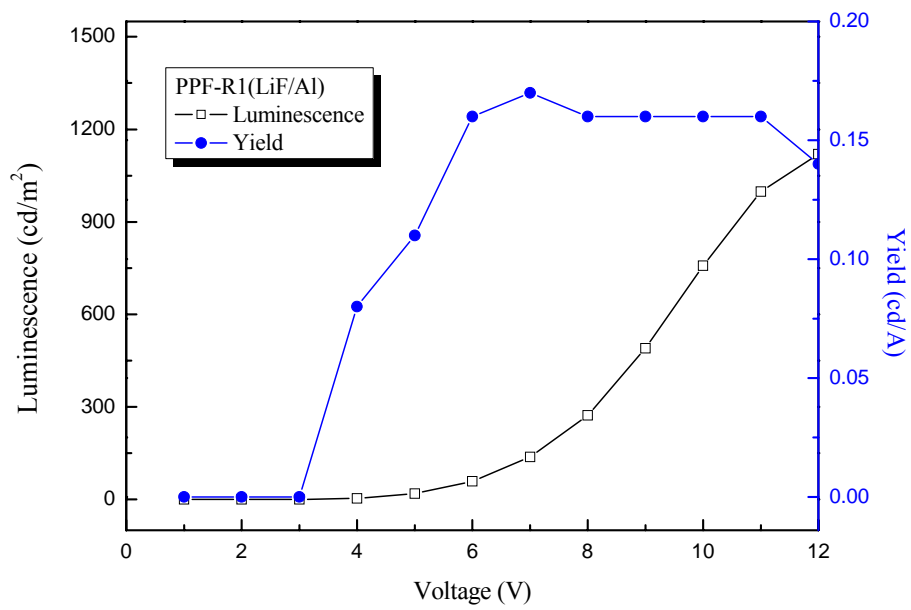


圖 4-37 PPF-R1(LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖

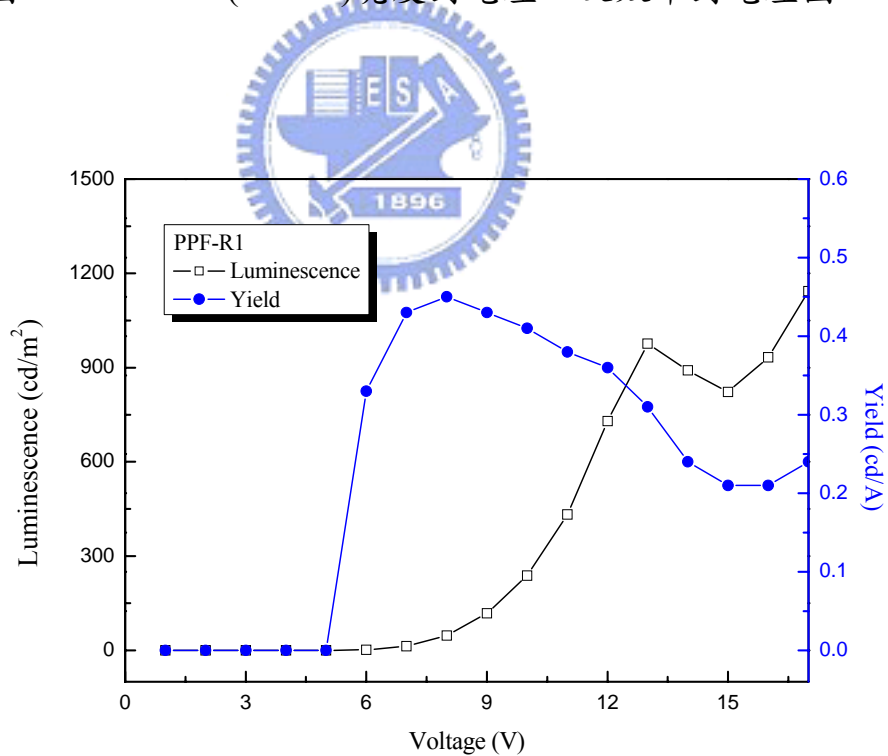
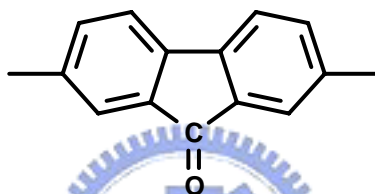


圖 4-36 PPF-R1(TPBI/LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖

4.7 聚芴高分子材料的熱穩定性分析

迴火實驗(annealing)對於 keto defect 所造成的影響

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。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，其在全溫下所產生的綠色發光主要是經由堆疊(aggregation)之物理性缺陷所形成的激發雙體(excimer)或者化學性缺陷(keto defect)所造成的。所謂化學性缺陷是九號碳位置的 fluorene 經加熱後，在共軛主鏈的某些片段因取代不完全而氧化成 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-5.67 eV，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 號碳位置上接兩個苯環的聚芴高分子與典型的在 9 號碳位置上接長碳鏈聚芴高分子材料的熱性質，所以以 PPF-B1 和 PF-B1 為例將之甩膜[濃度為 1.5% (w/v)，以 1500 rpm 旋轉 30 秒]於石英片，分別以 150 °C、200 °C、250 °C 烘烤三小時，測其 PL 及 IR 之變化。

就 PL 部分來說，如圖 4-33 ~ 4-36 可看出 PF-B1 烘烤溫度越高，

在 520 nm 附近的波峰強度就越強，甚至到了 250 °C 時，藍色的波峰幾乎已消失而被綠光波峰取代。但對 PPF-B1 來說除了半高寬稍微變寬外，波峰位置幾乎沒有改變。

而以 IR 圖來看，如圖 4-37 ~ 4-40，在室溫及烘烤溫度 150 °C 時在 1721 cm^{-1} 附近並無 peak 產生，表示此時在 9 號碳位置上並無氧化成 fluorenone。當烘烤溫度加高為 200 °C 時，1721 cm^{-1} 附近已有些微的 peak 產生。當烘烤溫度再加高為 250 °C 時，1721 cm^{-1} 附近便有明顯的 peak 產生。但是比較 PF-B1 及 PPF-B1 來看，可發現 PPF-B1 的 peak 比 PF-B1 的小得多。因此可認為在 9 號碳位置上接苯環的確有穩定效果，使之較不容易被氧化成 fluorenone 的優勢。

在元件上表現上，如圖 4-41、4-42，PF-B1 5 V 時為 472 nm、9 V 時為 492 nm、12 V 時為 496 nm 其波形有所變化。而對 PPF-B1 來說 5 V 時為 454 nm、9 V 時為 464 nm、12 V 時為 472 nm 其波形幾乎沒有改變，明顯改善藍光聚芴高分子在高電壓會變為綠光的缺點。由以上的證據可得知所合成的高分子的確具有防止 keto defect、減少分子間產生激子/堆疊以及提升抗氧化性的效果。

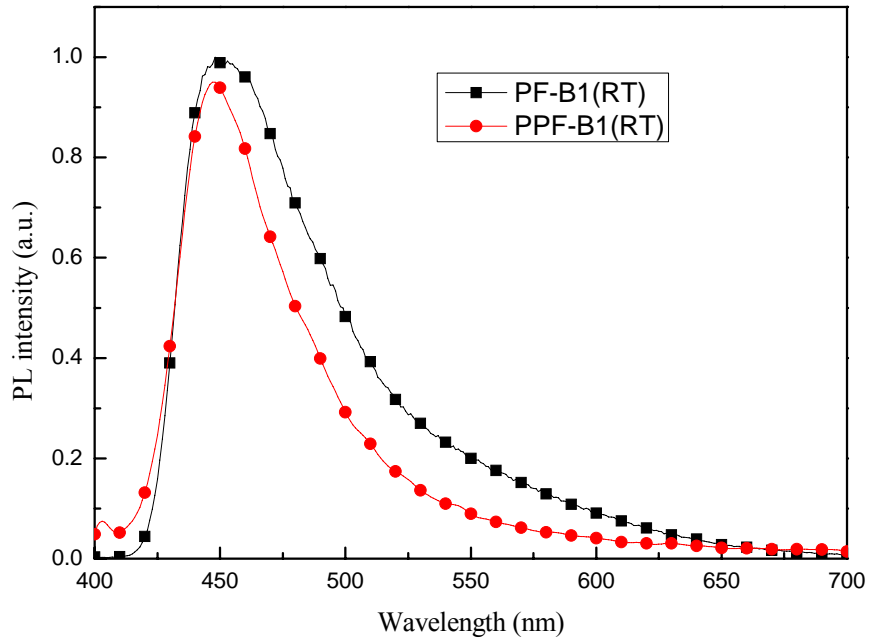


圖 4-33 PF-B1、PPF-B1 之室溫 PL 光譜圖

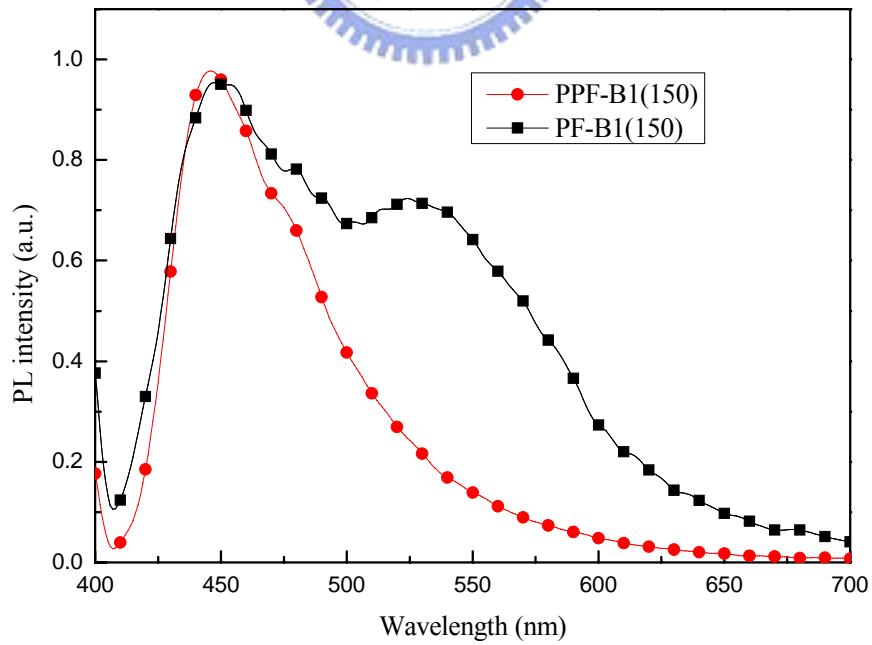


圖 4-34 PF-B1、PPF-B1 之 150 °C PL 光譜圖

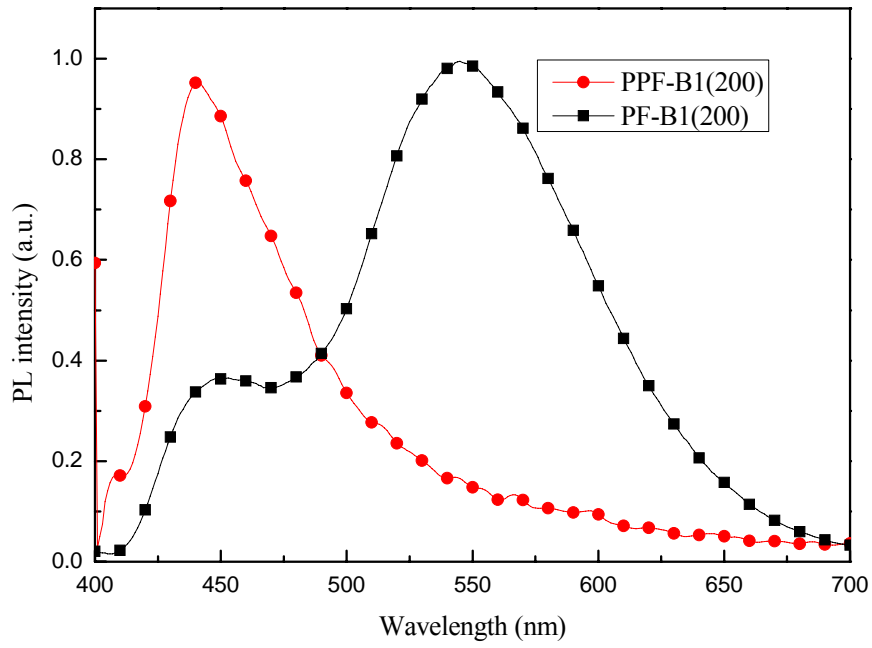


圖 4-35 PF-B1、PPF-B1 之 200 °C PL 光譜圖

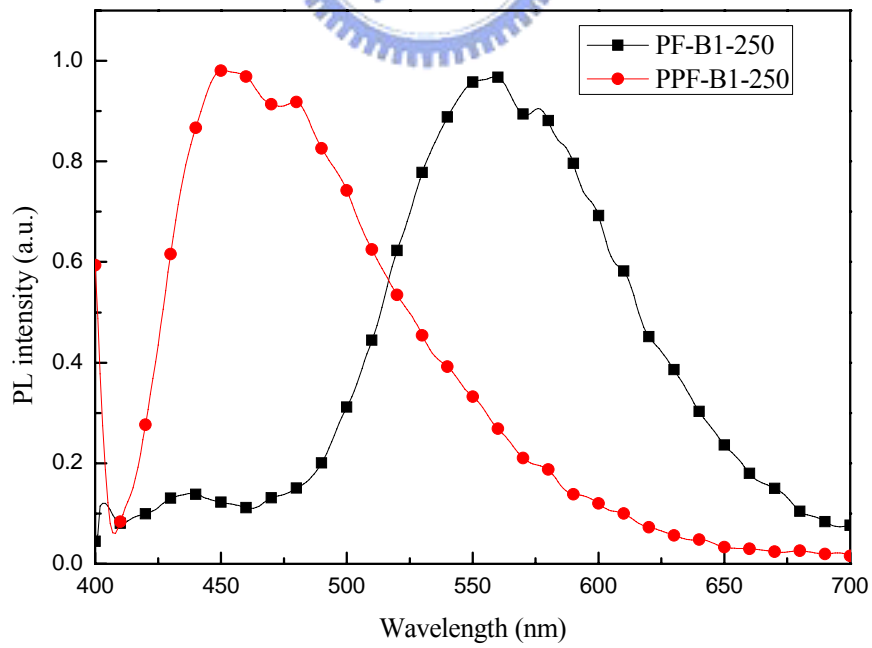


圖 4-36 PF-B1、PPF-B1 之 250 °C PL 光譜圖

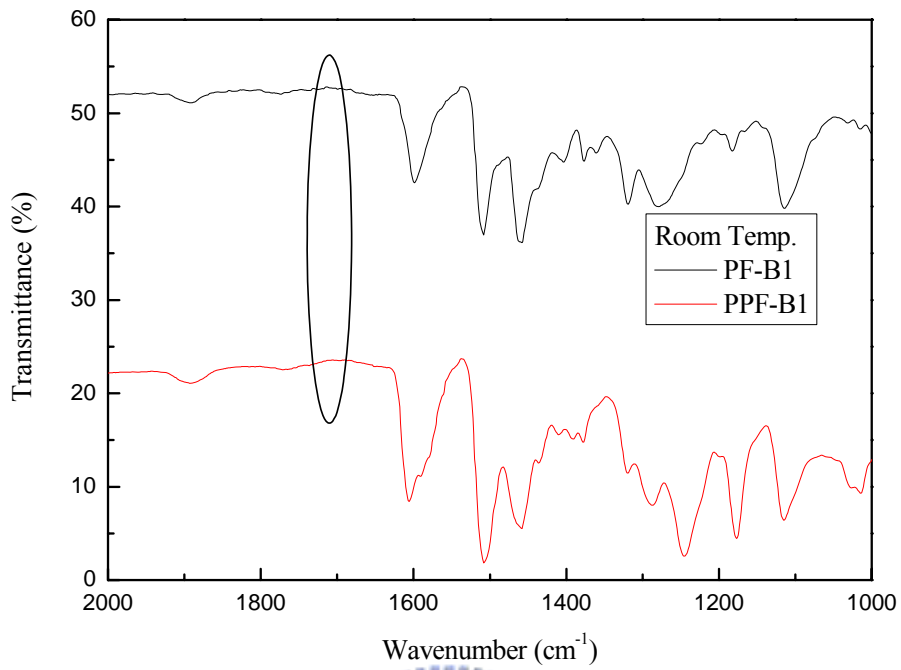


圖 4-37 PF-B1、PPF-B1 之室溫 FT-IR 圖

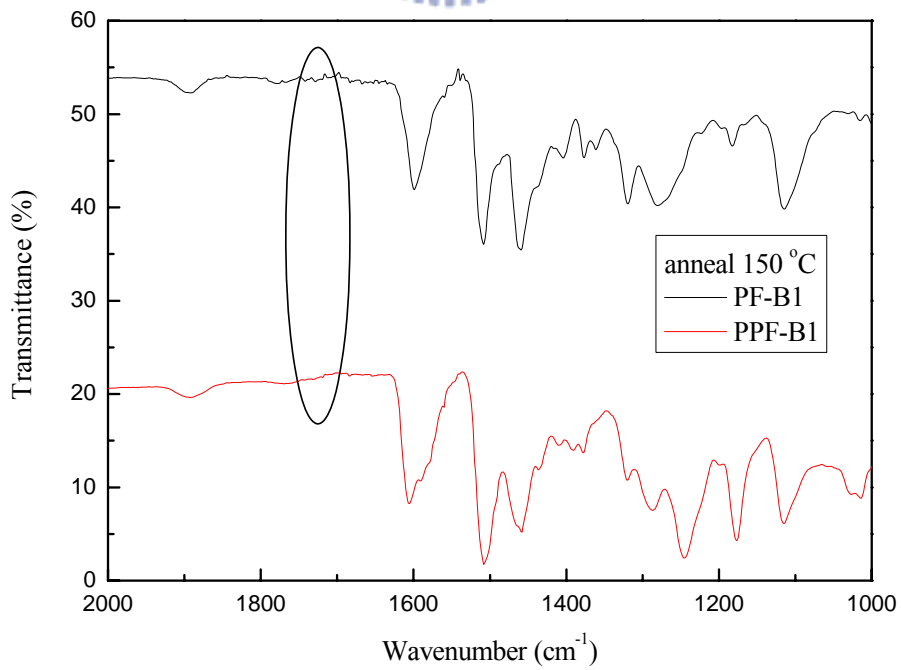


圖 4-38 PF-B1、PPF-B1 之 150 °C FT-IR 圖

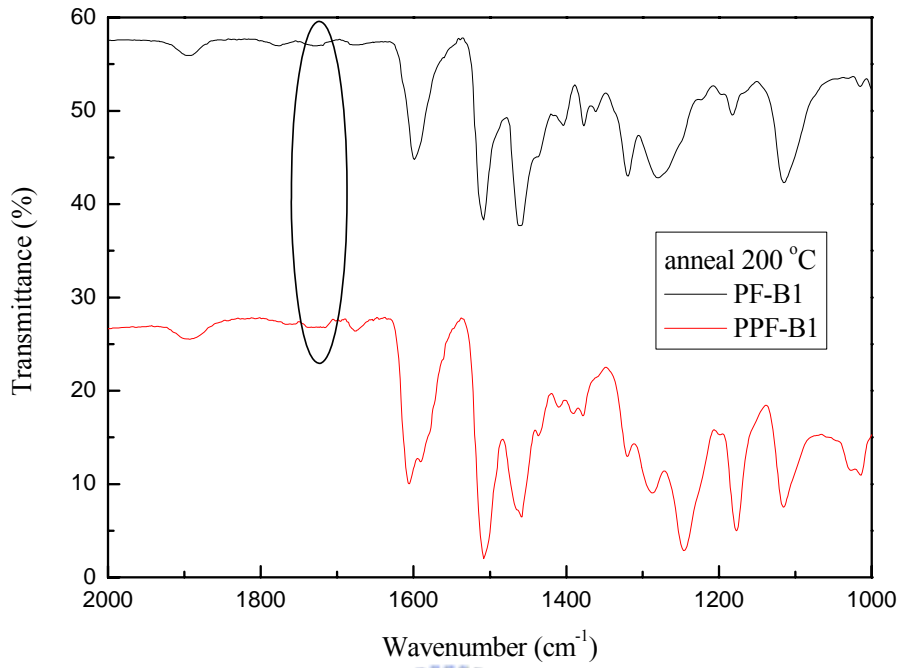


圖 4-39 PF-B1、PPF-B1 之 200 °C FT-IR 圖

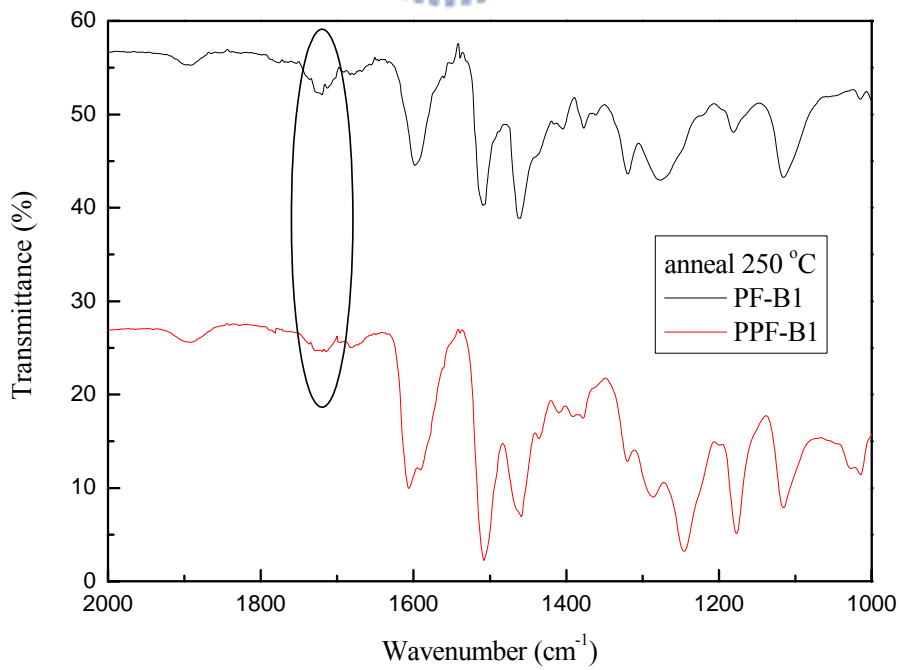


圖 4-40 PF-B1、PPF-B1 之 250 °C FT-IR 圖

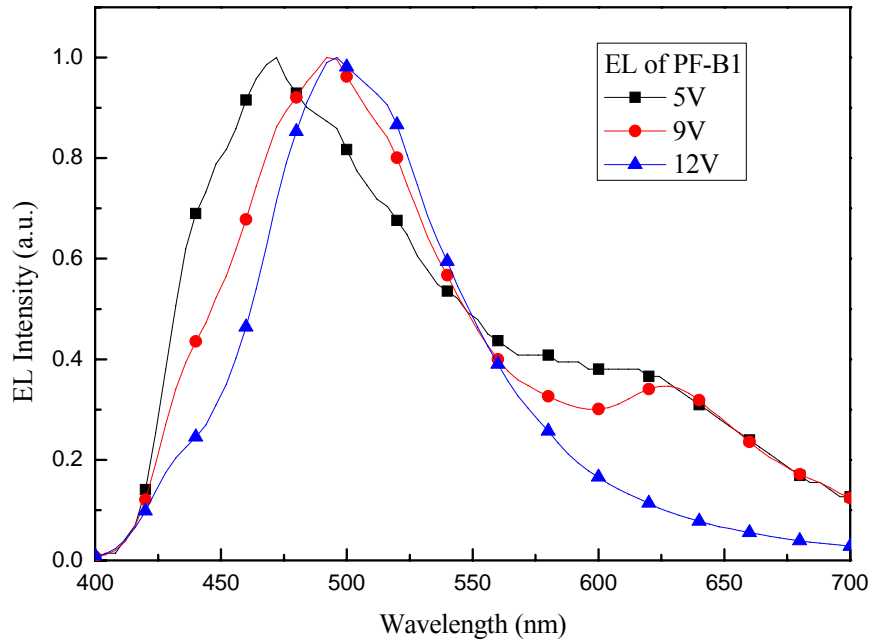


圖 4-41 PF-B1 之不同電壓下的 EL 光譜圖

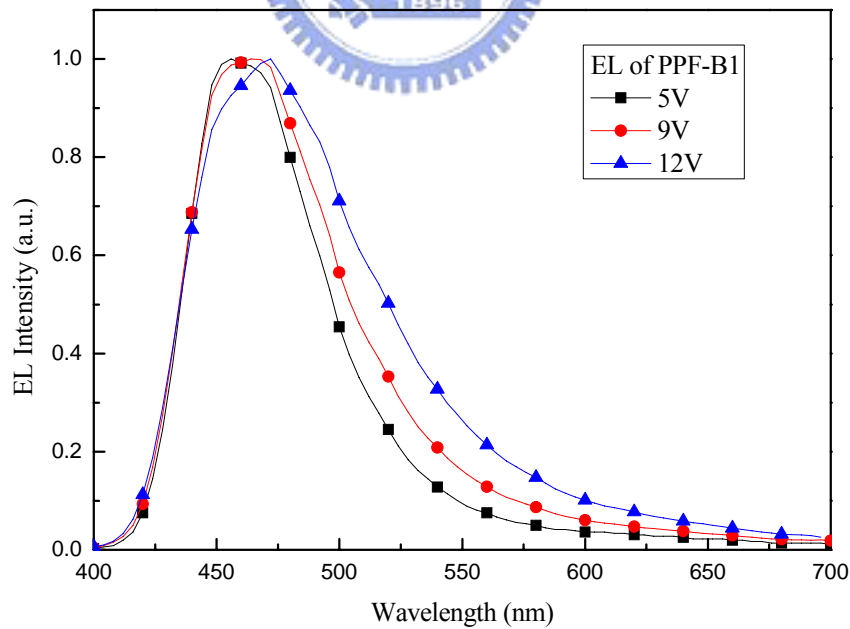


圖 4-42 PPF-B1 之不同電壓下的 EL 光譜圖

4.8 光交聯性質

4.8.1 光交聯程度

本實驗所合成的高分子均具有可光交聯的基團 oxetane，為了證明其光交聯性質及程度，做了以下的測試。

以高分子 PPF-G1 為例，溶液的配製為 1.5% (15 mg/mL) 溶於 Toluene 中，加入光起始劑 Diphenyliodonium Hexafluoroarsenate 5 ~ 7% (相對於發光材料)。以 1500 rpm 旋轉塗佈至石英玻璃上，放入紫外光曝光機中以不同的時間曝光，再以不同的溫度烘烤三十分鐘。交聯完成後去測其 UV 吸收光譜得一最大吸收強度(A1)，再將之浸泡於 THF 中 10 秒後測其 UV 吸收光譜得一最大吸收強度(A2)，以(A2/A1)*100%即可得其聚合程度，期望能以此找出交聯程度最完整的條件。表 4-6、圖 4-43、4-44 為其聚合程度示意趨勢圖。則最佳聚合條件是 UV 曝光 40 秒，再加熱 120 °C。

表 4-6 光交聯聚合程度

	無照光	照 UV10 秒	照 UV20 秒	照 UV30 秒	照 UV40 秒
無加熱	0%		0%		
加熱 70°C			3.6%		
加熱 100°C		6.3%	38.9%	70%	73%
加熱 120°C			90%	95%	99.5%

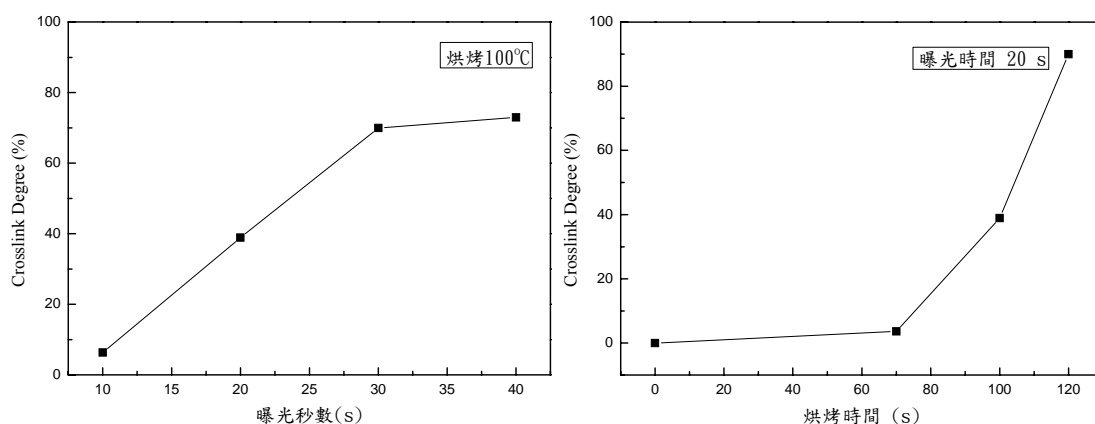


圖 4-43、4-44 聚合程度示意趨勢圖。

4.8.2 紅藍綠三色元件

利用高分子具有可光交聯的基團 oxetane 的性質，可製作在同一基板上同時發紅藍綠光色的元件。先以 6500 rpm 旋轉 30 秒旋轉塗佈 PEDOT，塗佈完成後於 150 °C 下烘烤 1 小時。在發光材料的配置方面，與前述元件製作相同的濃度 1.5% (w/v)，以 1500 rpm 旋轉 30 秒，先塗佈上綠光材料(PPF-G2)，再覆以特殊光罩，接著在紫外光儀器曝射下一分鐘，以 120 °C 烘烤三十分鐘。將交聯過的元件浸泡 THF 中 10 秒以去除未交聯的部分，再以 120 °C 烘烤十五分鐘以去除多餘 THF 溶液。重複上述步驟兩次來塗佈上藍光(PPF-B1)及紅光材料(PPF-R1)，之後鍍 Ca/Al 為陰極即完成元件製作。圖 4-45 為此元件的照片證明。

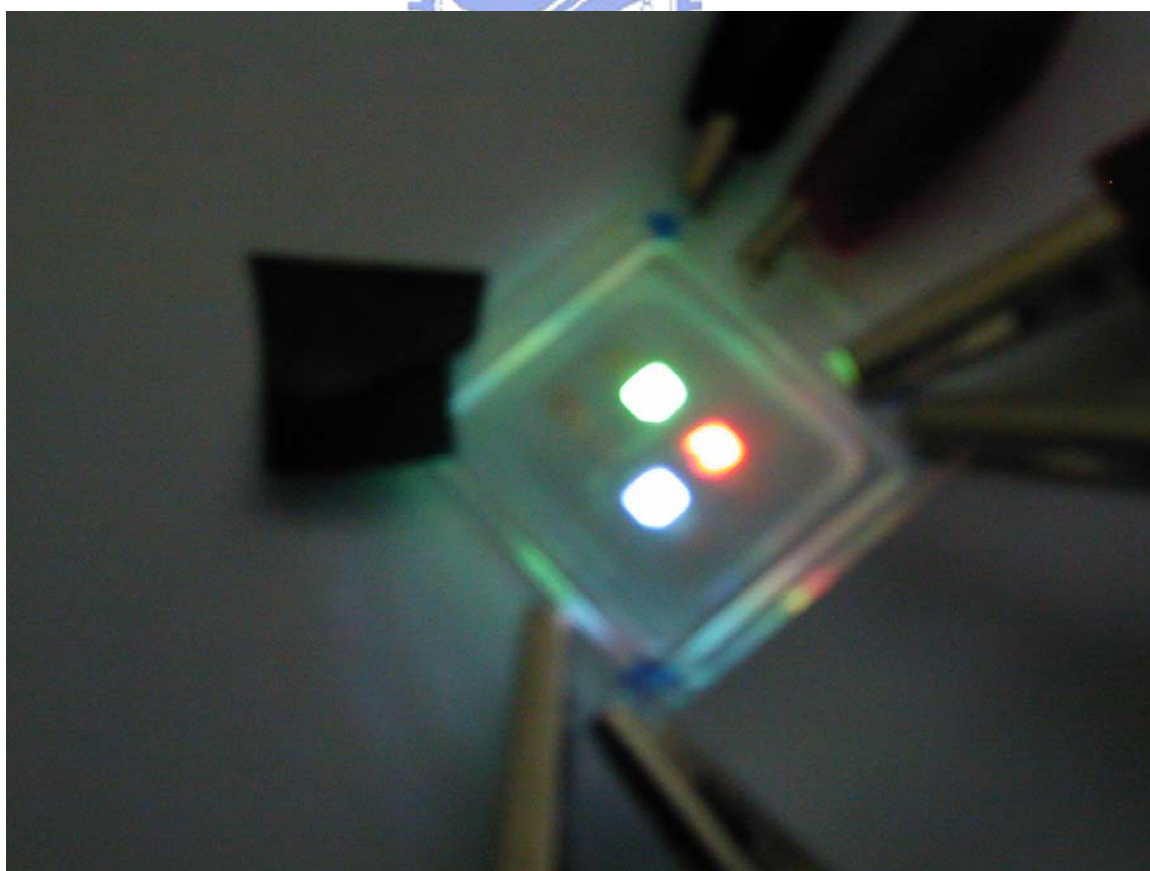
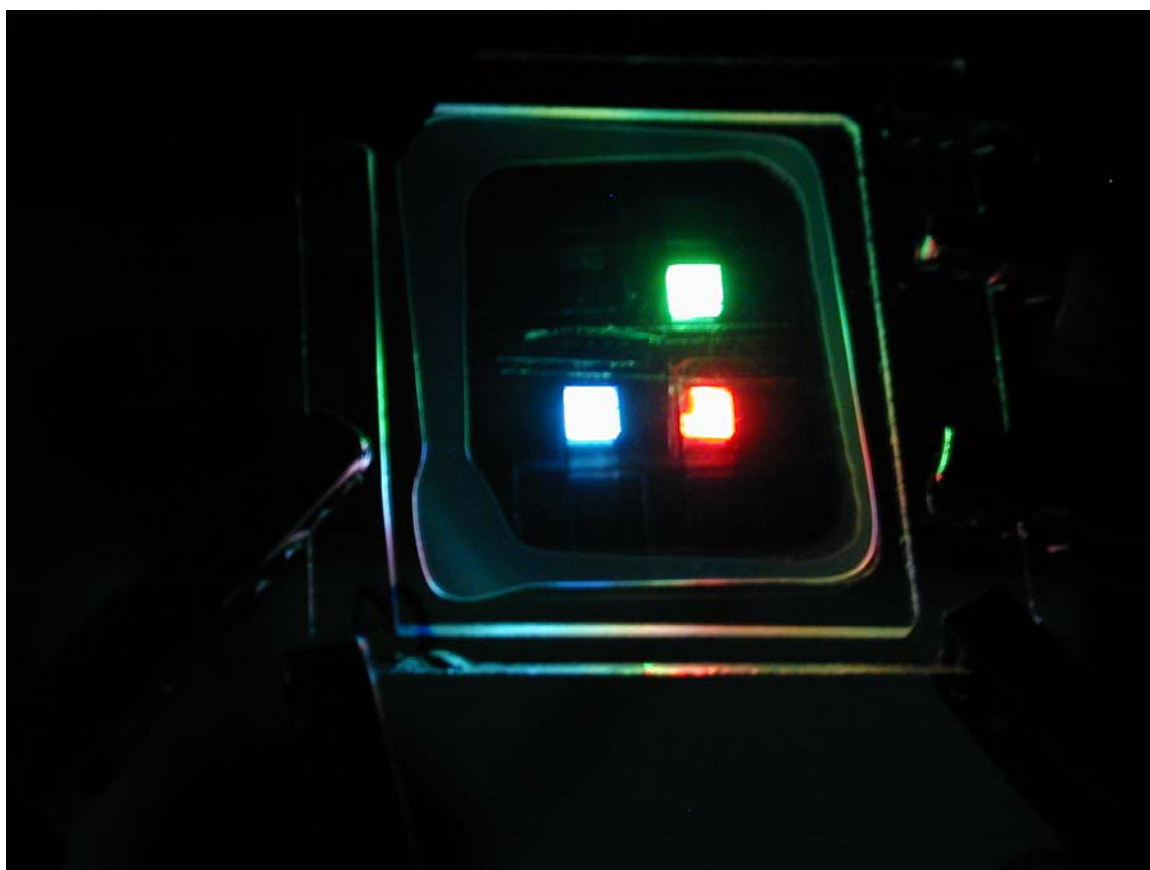


圖 4-45 紅藍綠三色元件

4.8.3 白光元件

將PPF-B2 及PPF-R1 利用摻混的方式混合出白光，以PPF-B2(1.5 %) 為主，加入相對藍光材料 2 wt%的PPF-R1，其餘製作過程與單層元件相同(ITO/PEDOT/emitting layer/Ca/Al)，便可混合出CIE座標上白色區域的光色。電壓為 11V時CIE = (0.335 , 0.329)，為最白的光色，與標準白光(0.33 , 0.33)相當符合。而元件亮度可達 1746 cd/m²、效率最高為 0.3 cd/A。由於此元件是由兩種光色調配而成，因此會有在不同電壓時會發出不同光色的缺點。例如，低電壓時會偏向紅光區域，當電壓加高時會往藍光方向位移。圖 4-46 為CIE座標圖，圖 4-47 為亮度對電壓以及效率對電壓圖，圖 4-48 為EL光譜變化圖。

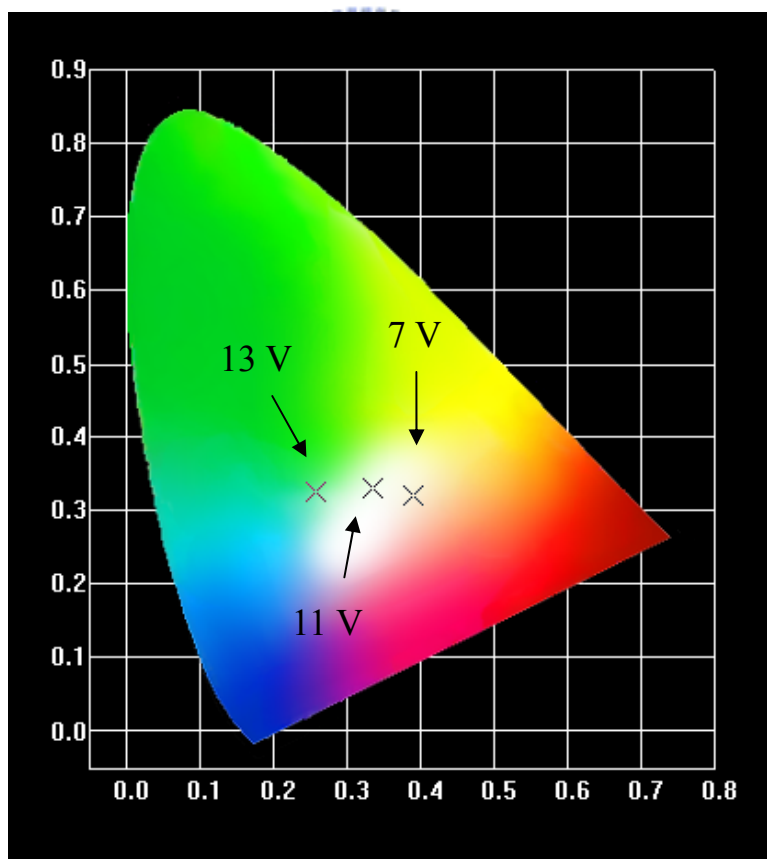


圖 4-46 CIE 座標圖

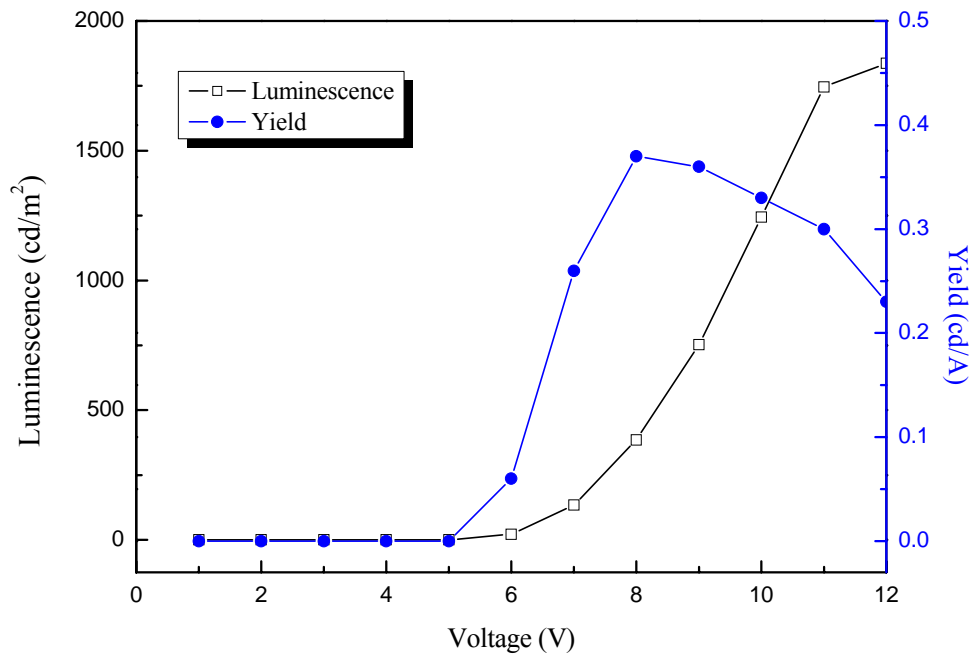


圖 4-47 白光元件電壓對亮度以及電壓對效率圖

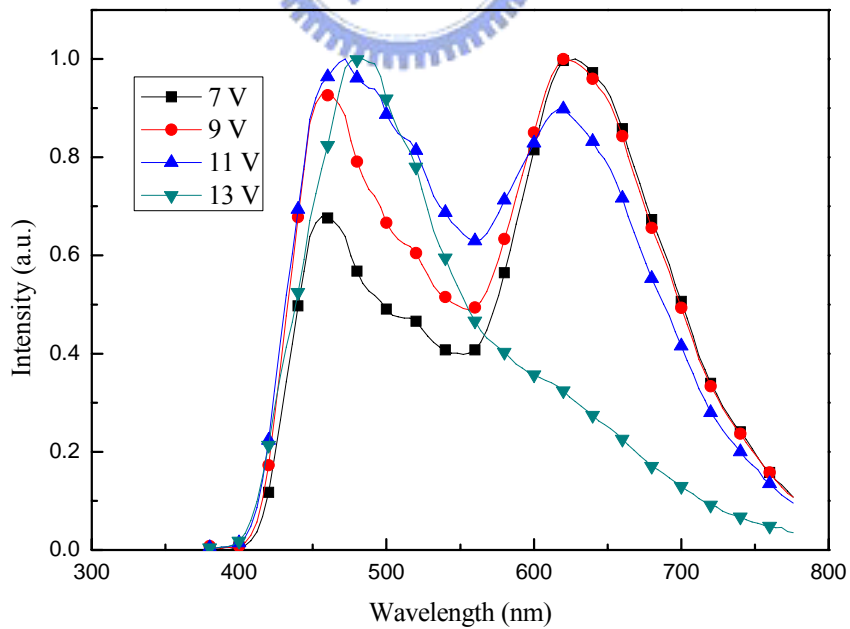


圖 4-48 EL spectra of white light device