第一章 緒論

1.1 前言

近年來由於資訊設備的迅速進步以及多樣化,使得平面顯示器 (Flat Panel Display, FPD)的需求日益增加,而現今世界市場走向輕薄 短小及省電的潮流下,CRT (Cathode Ray Tube)逐漸被平面顯示器所 取代。目前應用在平面顯示器的技術主要有:電漿顯示器 (Plasma Display)、液晶顯示器 (Liquid Crystal Display)、場發射顯示器 (Field Emission Display)以及電激發光顯示器 (Electroluminescent Display) 等。

然而,大多數的平面顯示器卻有製程複雜、製造成本高等缺點。 而自從 1987 年Kodak公司Tang等人以有機小分子為發光層^[1],利用真 空蒸鍍的方式製作出具有高效率的 ITO/Diamine/Alq3/Mg:Ag 雙層 結構元件後 (如Figure 1-1 所示),有機電激發光元件 (Organic Electroluminescent Devices) 開始受到廣泛的重視。

440000



Alq₃

Diamine



1.1.1 歷史及元件優點

有機電激發光材料的研究最早可推溯到 1963 年, Pope等人利用約 10~20 nm厚度的Anthracene晶體,於 400 V以上的電壓下驅動發光^[2]。 到 1980 年初期雖然有人利用真空蒸鍍的方式成功製成元件^[3],但因 元件實用性不高,所以一直無法引起廣大迴響。美國Kodak公司實驗 室,利用真空沉積 (Vacuum Deposition) 以及多層 (Multi-Layer) 有機 薄膜之元件結構,成功地製備了有機薄膜電激發光元件 (Organic Thin Film Electroluminescent Devices),並大幅降低驅動電壓,亮度高達 1000 cd/cm²,提高外部量子效率至 1%,以及改善元件穩定性等,從 此開始了OEL的研究熱潮。

相對於Pope及Kodak公司所使用的小分子材料,1990 年英國劍橋 大學Calvendish實驗室Burroughes等人利用poly (*p*-phenylene vinylene) (PPV)為發光層製作出ITO/PPV/Al之黃綠色單層發光二極體元件 ^[4],其量子效率為 0.05 %。他們利用所謂的前驅物方法 (precursor route)先將前驅物高分子塗佈於導電玻璃表面,再經過熱脫去反應製 成了第一個共軛聚合物OEL元件,引發了第二波的OEL元件的研究熱 潮。

有機發光二極體依材料的不同可區分為兩大系統,以共軛螢光高 分子材料為主的稱為高分子發光二極體 (Polymer Light-Emitting Diode, PLED);以染料小分子材料為主的則為有機發光二極體 (Organic Light-Emitting Diode, OLED)。PLED 具有成膜性佳、可撓 曲特性及可大面積化等優點,且元件所發出的光色可經由化學方法改 質高分子材料之結構以及選擇不同取代基來調節,因此可涵蓋整個可 見光區。OLED 之發光及傳遞材料為低分子量之化合物,具有螢光效 率高、易純化及易製備等優點,但小分子有易碎及再結晶的問題,容

2

易造成元件的損壞。

因有機電激發光顯示器具有自發光、高亮度、廣視角、高應答速 度、溫度穩定性佳、全彩色、低驅動電壓、低耗電量及製程簡單等優 點。尤其在延長元件操作壽命的研究獲得改善後,已具有商業化的價 值,未來將會成為下一代平面顯示器的最佳選擇。

1.2 共軛高分子電激發光元件

1.2.1 發光原理

一般單層的 PLED 發光元件如 Figure 1-2 所示,其陽極是為具有 較高工作函數(Work Function)的氧化銦錫(Indium-Tin Oxide,ITO), 並將發光層以旋轉塗佈的方式成膜於陽極基材上,再以真空蒸鍍上低 工作函數的金屬如鋁、鈣等當作陰極,完成所謂的三明治結構。當一 順向偏壓施加於元件時,電洞與電子分別從陽、陰極注入,電子由陰 極注入發光層的最低未填滿分子軌域 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO);電洞則由陽極注入發光層的最高填滿分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)。因為外加電場所造成的 電位差,使得載子在發光層中遷移,電子與電洞在發光層相遇而形成 激子 (Exciton)。而激子呈現非穩定狀態,以輻射的方式從激態釋放 出能量衰退回基態則放出光來。



Figure 1-2. Schematic structure of a single layer PLED

大多數高分子發光二極體的電激發光光譜(EL)會與該發光高分子 的螢光光譜(PL)相似,這是因為兩者分別藉由光及電來激發基態的電 子,使其形成激子後衰退回基態而放光,因此兩者會有相似的放光機 制,如 Figure 1-3 及 Figure 1-4 所示。



Figure 1-4. Band diagram of EL process

Figure 1-5 是ITO/PPV/Al元件的能階圖。其中IP(Ionization Potential)是PPV的游離能,代表由HOMO能階移除一個電子到無窮遠處所需的能量。EA(Electron Affinity)為PPV的電子親和力,即由無窮遠處加入一個電子到LUMO能階所需的能量。 Φ_{ITO} 與 Φ_{AI} 分別為ITO和鋁的工作函數。 $\triangle E_e n \triangle E_h$ 分別為由電極注入電子或電洞的能障。由圖可知,由ITO注入電洞到PPV價帶的能障很小,而由鋁注入電子到傳導帶則有相當大的能障。故選擇功函數較低的金屬有利於電子注入,可提升量子產率(Quantum Yield),常使用金屬的工作函數 見Table 1^[5]。



Figure 1-5. Schematic energy-level diagram for an ITO/PPV/Al device

electron injection electrodes	Work Function
(Low Work Function)	(eV)
Ba	2.7
Ca	2.9
Mg	3.7
Al	4.3

Table 1-1. The work function of electron injection electrodes

1.2.2 雙層及多層結構之 OEL 元件

基本有機發光二極體架構有四種,如Figure 1-6:A. 僅包含單一發光層之單層元件 (Single-layer, SL);B. 於發光層前多加一層電洞 傳輸層之雙層元件 (Double-layer with Hole Transport Layer, DL-H); C. 於發光層後多加一層電子傳輸層 (Double-layer with Electron Transport Layer, DL-E);D. 發光層位於電子傳輸層及電洞傳輸層之 間的三層元件 (Triple-layer, TL)^[6]。



Figure 1-6. Diagrams of multi-layer device

最早的雙層結構是由柯達公司Tang和Van Slyke所提出的^[1],如 Figure 1-7a所示。以Diamine為電洞傳輸層(Hole Transport Layer, HTL),主要的發光層為電子傳輸層Alq3(Electron Transport Layer, ETL)。因為HTL不具有或只有很小的電子傳輸能力,由陰極注入的 電子被阻擋在發光層與HTL的介面。另一方面,由陽極注入的電洞也 被阻擋在此介面,因此再結合發生在介面或靠近介面的地方,而遠離 了造成會淬息 (Quenching) 的電極附近。此創舉大幅降低OEL的驅動 電壓到小於 10 伏特,更使外部量子效率達到 1%,也為OLED的商業 化帶來曙光。之後日本九州大學Saito教授實驗室發明另一種雙層組 合,其主要是由電洞傳輸層作為發光層,如Figure 1-7b所示^[7]。



Figure 1-7. Structures of double-layer-type OEL device

Saito等人之後又提出新的三層結構^[8-9],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,結構為Au/TPD/ Emitter/PV/Mg,使用的發光材料為多晶形的(Polycrystalline) Anthracene、Coronene和Perylene,元件構造如Figure 1-8a所示。他們發現發光層的厚度只需要像兩層Langmuir-Blodgett薄膜的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光^[10]。Kido進而修改這個結 構,提出了幽禁式(Confinement)的結構,如Figure 1-8b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, 本身不發光。調整ECL厚度可控制發光層為HTL或ETL,當厚度控制 得當則兩層同時發光,可得到混合的光色^[11]。

在減少電流量及提升量子效率之餘,仍有部分的發射光損失在內部的反射,其中一個改善的方法是在基材之上加一層反射層,如Figure 1-9 所示,此方法通常使用在無機的LED上,如此有效的增加垂直於元件平面方向上的光,避免掉內部的反射^{[12]。}



Figure 1-8. Structures of triple-layer-type OEL device



- Figure 1-9. Structures of double-layer-type OEL device with a dielectric reflector
- 1.2.3 多層結構的必要性及其優點...

以單層發光層為主的元件,大多會發生下列三種情形:

- 載子注入效率和電極及有機半導體之能階相對位置有關,適 合電洞注入的材料,不見得適合電子注入。
- 有機半導體通常是單極性材料,即一種材料只適合一種載子 傳導。
- 3. 良好的載子傳導材料未必是良好的發光材料。

然而,多層結構更具有以下所列之優點:

- 可以用低電壓獲得所需的電流密度,由於電壓的降低,便可 以有效的提高發光能量效率。
- 利用多層結構可以將產生單態激態 (Singlet Excited State) 分子的發光區域,限制在距離兩個電極中間的位置,將發光區

域和電極隔離,可以避免電極與發光層界面因雜質所造成的 淬息現象。

 利用多層結構,可以控制電子電洞注入平衡,使得元件可達 最高的電激發光效率^[13-14]。若載子傳輸不平衡,將降低電激發 光效率,且因元件焦耳熱效應而加速元件的衰壞。

另外,在陰極及有機層中間置入絕緣緩衝層,可避免金屬和有機 層直接的接觸^[15-16],因此減低激子與能隙態 (Gap State) 接觸的可能 性。

- 1.3 電子傳輸/電洞阻擋之高分子材料
- 1.3.1 元件能階

通常高分子電激發光二極體之單層元件能階圖可簡單以Figure 1-10表示^[17]:



Figure 1-10. The electronic structure of the LED

元件中電洞 (或電子) 注入所需之能障,是為有機層π(或π*) 軌 域能階與其所接觸之金屬功函數之差值。當未施以外加電壓時,即 Zero Bias,無論是陽極或是陰極均因費米能階而無法注入電洞或電 子。假設陽極為 ITO,而陰極為鈣金屬時,施以外加電壓後,其兩電 極之間的能階差約為 1.8 伏特,此為能注入電流時之最低電壓,理想 狀態為電流注入之同時,元件亦同時發光。隨著外加電壓的增加,電 極能階亦會有所變化,使得電子電洞更容易注入或穿過有機發光層。 因此,隨著外加電壓的增加,電子或電洞注入之能障也會隨之降低。

然而由於發光材料多為單極性材料,即只傳電洞或只傳電子,因 此在發光層與電極之間多一層電子注入或電洞注入層^{[18][19]},便可以改 善電子電洞注入平衡之問題。Figure 1-11 及Figure 1-12 為外加一層電 子傳輸 / 電洞阻擋層之能階示意圖,以及施加電壓後能階變化圖。



Figure 1-11. Flat-band diagram of the electronic structure of a LED with a hole-blocking layer



Figure 1-12. Electronic structure of a LED with a hole-blocking layer in forward bias

另外,亦可藉由混入雜質或是改變End-cap之官能基等,可提供一個讓電子較容易注入之能階,再進入發光材料之能階^[20],如Figure 1-13 所示。



Figure 1-13. Electronic structure of a LED with impurities

1.3.2 穿遂效應 (Tunneling Effect)

1993 年UNIAX公司的Heeger等人以MEH-PPV之有機發光元件研究^[17],發現其特性受到電子、電洞在界面處能障的穿遂效應所影響,並利用Fowler-Nordheim (F-N)的穿遂理論^[21]加以說明。

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right)$$
 1-1

$$K = 8\pi \frac{\sqrt{2m^* \phi^3}}{3qh}$$

依穿遂效應可得到以下結論:

- PLED 中的正負載子均是以穿遂的方式進入發光層,其所造成 的電流密度與其界面能障有絕對相關。
- PLED 的 I-V 曲線是由多數載子所控制,而元件的量子效率是 由少數載子所決定,而當正負電極的功函數分別與發光層的 HOMO、LUMO 能階相符合時,其元件效率為最高。
- 3. 穿遂理論中所謂的起始電壓 (Turn-on Voltage) 是元件到達 "Flat-band"時所需的電壓,其與高分子能隙及電極能階有 關,與發光層電場無關;對於一理想的穿遂元件,其起始電 壓等於高分子能隙及其電極之差值。

 元件所謂的操作電壓是在某一電流密度下所外加的電壓,其 值與厚度有關。

在穿遂理論下,可利用 1-1 式計算高分子的能障。而穿遂效應使 用之限制為,當高分子能階與電極之間的能障很小時,會因熱離子發 射理論 (Thermionic Emission Theory) 逐漸重要而偏離穿遂理論,且 當能障小於 0.3 eV 時,即不適用穿遂理論。

1.3.3 電子傳輸/ 電洞阻擋層之材料

為了增加電子、電洞注入發光層的機會,多加一層電子傳輸或電 洞傳輸層是常見方法。約 1990 年時開始有一系列的化合物已被發表 於文獻上。而電子或電洞傳輸 / 阻擋材料必須有以下三點基本條件 [22]:



1. 其 HOMO、LUMO 能階必須能夠符合發光層以及電極的能階。

2. 要能生成平滑並且無缺陷之薄層。

3. 形成膜之後,其必須為具有穩定的熱性質之薄膜。

而依各種需求不同,傳輸材料亦有不同之需求。使用於有機電激 發光二極體之電子傳輸材料則是必須能夠傳電子,且其電子移動率必 須要高。由於在小分子有機電激發光二極體每一層材料均以熱蒸鍍的 方式蒸鍍於基版上,但小分子結晶性高,反而導致元件毀壞,因此, 在材料要求上,材料必須具有非結晶性的性質,以免降低元件表現。 然而,相對於電洞傳輸材料,電子傳輸材料則較少被報導,以下列出 使用在小分子有機電激發光二極體之電子傳輸材料:





1,3,5-tris(4-tert-butylphenyl-1,3,4-oxadiazolyl)benzene



 Table 1-2. Continued



1,3,5-tris[5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl]benzene

然而,大部分電子傳輸材料並無法同時擁有阻擋電洞之特性,因 此,另外亦有電洞阻擋材料被文獻提出。既然在材料的要求上,電子 傳輸以及電洞阻擋之特性無法同時存在,則以能階的觀點,理想狀態 下可將此兩種材料做成多層元件,以期發光層與陰極之間可順利傳輸 電子,並將電洞有效地阻擋於發光層,以增加電子電洞於發光層中結 合的機率。Table 1-3 列出在小分子有機電激發光二極體中常用之電洞 阻擋材料。



Figure 1-14. Role of hole-blocking materials

 Table 1-3. Hole-blocking amorphous molecular materials

Family	Abbreviation	Compound Structure and Name	Ref.
Triaryl-Benzene	TBB	1,3,5-tri(biphenyl-4-yl)benzene	37, 38



tris(2,3,5,6-tetramethylphenyl)borane



tris[2,3,5,6-tetramethyl-4-(1,1':3',1"-terphenyl-5'-yl)phenyl]borane

隨著高分子有機電激發二極體的發展,其製程簡單、價廉吸引了 許多人參與研究。因為高分子材料具有高的玻璃轉移溫度 (Glass Transition Temperature, T_g),因此在元件操作的狀況下也不容易結晶 而降低元件表現。與小分子材料比較,高分子材料的熱穩定性都比小 分子好,因此在製成元件後,較不容易因為施加電壓後所產生的高 熱,而造成元件衰壞^[41]。

但在製作多層元件上,卻是有其困難存在。其中最大的困難是層 與層之間溶劑選擇的問題。大部分高分子均可以有機溶劑溶解,再以 旋轉塗佈的方式做成元件。而為了使電洞傳輸或是電子傳輸材料亦能 用旋轉塗佈的方式做成元件,因此將具有電洞傳輸或電子傳輸之基 團,以主鏈或是側鏈的方式使其高分子化,以期能用旋轉塗佈的方式 做成元件。但高分子化後,常因結構或是分子量等問題,使其只能溶 於有機溶劑,此有機溶劑通常亦能溶解發光層材料,因此在旋轉塗佈 的過程中,會毀壞前一層薄膜而無法做成元件。

而在文獻上,高分子電子傳輸材料可能以有機溶劑溶解,但前一 層發光層是以將前驅物蒸鍍於基版上,再加熱以後成為高分子化而做 成元件,如此以來,便可避免層與層之間互溶之問題。而在高分子材 料的部分,大多以1,3,4-oxadiazole為主要官能基,分別以其作為主鏈 或是側鏈的方式,進行高分子化得之^[42]。以下分為兩部分,分別為以 1,3,4-oxadiazole作為主鏈之高分子材料以及主鏈變化部分,以及 1,3,4-oxadiazole作為側鏈基團之高分子材料。

主鏈部分[43-46]:













 $\mathbf{5}$ $\mathbf{R}_{1} = --\mathbf{C}\mathbf{H}_{3}$ $\mathbf{R}_{2} = --\mathbf{C}\mathbf{H}_{2} - --\mathbf{C}\mathbf{H}_{2} - -\mathbf{C}\mathbf{H}_{2} - -\mathbf{C}\mathbf{H}_{1} - \mathbf{C}\mathbf{H}_{2} - \mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$

主鏈變化部分^[47]:













在高分子材料部分,以 1,3,4-oxadiazole作為主鏈之電子傳輸材料 表現而言,其電子傳輸能力比 1,3,4-oxadiazole位於側鏈基團表現要 好,然而位於主鏈卻有相對的問題產生。由於 1,3,4-oxadiazole是堅硬 的基團,當其在高分子裡的含量增加時,其高分子對溶劑的溶解度會 逐漸下降,甚至無法全溶於高極性的有機溶劑中,例如四氫呋喃。且 在合成方面,較不容易合成。而其在熱性質表現上,由於較為堅硬之 聚合物,其玻璃轉移溫度比起 1,3,4-oxadiazole作為側鏈基團的時候還 高^[42]。

然而,1,3,4-oxadiazole 作為側鏈基團亦有它的好處。在溶劑選擇 方面,比起1,3,4-oxadiazole 作為主鏈部分要來的多,因此可以避免元 件製作上最容易產生層與層互溶的狀況發生。而合成方面也較主鏈合 成容易許多。Table 1-4 為 1,3,4-oxadiazole 位於高分子電子傳輸材料 主鏈以及側鏈部分之比較。Table 1-5 為高分子電子傳輸材料在各文獻 上之各項性質,及其元件表現。

Table 1-4. Comparison between main chain and side chain

Property	Main chain	Side chain
Thermal stability	很好	較差
Solvent solubility	高極性溶劑,或不溶	可選擇溶劑較多
Synthetic process	較難	較容易

以 1,3,4-oxadiazole 為主要基團作為高分子電子傳輸材料,其 HOMO 能階大多位於 6.0 eV,LUMO 能階位置大多在 2.5~3.0 eV。 然而早期的高分子材料對溶劑的溶解度極差,如聚合物 1 無法完全溶 於常見的有機溶劑中。因此,之後便藉由導入雜原子或是增加長碳鏈的方式,使材料可溶於有機溶劑中,但隨著 1,3,4-oxadiazole 的比例增加,便開始無法溶於溶劑中。由於其為十分堅硬的基團,因此玻璃轉移溫度會因為其導入越多而增加。

在近年來亦有文獻提出利用可直接向廠商購買的藥物,例如高分子量的Poly(ethylene oxide), PEO^[49]或是CsCO₃^[50]等,作為電子傳輸/ 電洞阻擋材料,也有不錯的效果。



1-4 研究動機

目前由於高分子電激發光二極體的製程容易,無論是電洞傳輸層 PEDOT,或是發光層材料皆是以旋轉塗佈的方式做成元件,因此, 若是可以將位於發光層之上的電子傳輸層材料做成可水溶性,溶於醇 類溶劑中,再經由旋轉塗佈的方式製作多層元件,便可以簡化元件製 作的過程。

再者,必須選擇適當的能階以配合發光層以及陰極能階,使電子 容易注入,而電洞則被阻擋在發光層中,以增加電子與電洞相遇的機 率,進一步提升元件亮度及效率表現。

本研究所合成出的四個聚合物,均是以1,3,4-oxadiazole 作為側鏈 基團,PEO 作為主鏈之聚合物。其中利用 1,3,4-oxadiazole 具有良好 的電子傳輸能力,且其 HOMO 能階位於約 6.1 eV,較大部分發光層 HOMO 能階低,可為良好的電洞阻擋材料。而 PEO 主鏈部分,由於 其可溶於適當溶劑中,甚至在低分子量 (約 5000)時可溶於醇類,便 可以避開製作元件上互溶的問題。

而本研究大致分為二個部分,第一部份是討論 1,3,4-oxadiazole 在 聚合物中的含量比例,對聚合物之性質的影響;第二部分是討論其在 元件上的應用,同時將鹽類混入電子傳輸/電洞阻擋層時,探討其 在元件上的表現。

在第一部份中,我們合成出單體 M1,分別聚合出 Homopolymer, P1,以及與 1,2-hexyl epoxide 作共聚之 Copolymers,分別為 P2、P3 以及 P4。藉由導入 1,2-hexyl epoxide 使聚合物更具有水溶性,並討論 聚合物對常見溶劑之溶解度以及熱穩定性的差別,期望其能階可以符 合電子傳輸 / 電洞阻擋層可搭配之能階。

第二部分是將所合成出的聚合物實際應用在元件上,並討論其光 電性質。由於 1,3,4-oxadiazole 已具有相當良好的電子傳輸能力,且聚 合物具有可水溶性,因此可製作多層元件。但在阻擋電洞方面仍稍嫌 不足,因此在此部分中,同時討論藉由混入離子,使其能夠在阻擋電 洞效果方面更加完善,並期望其可以在元件表現上,比雙層元件表現 更加優秀。

