

## 第三章 結果與討論

### 3.1 單體結構鑑定

M1 之合成步驟見 Scheme 1，結構鑑定如下說明。

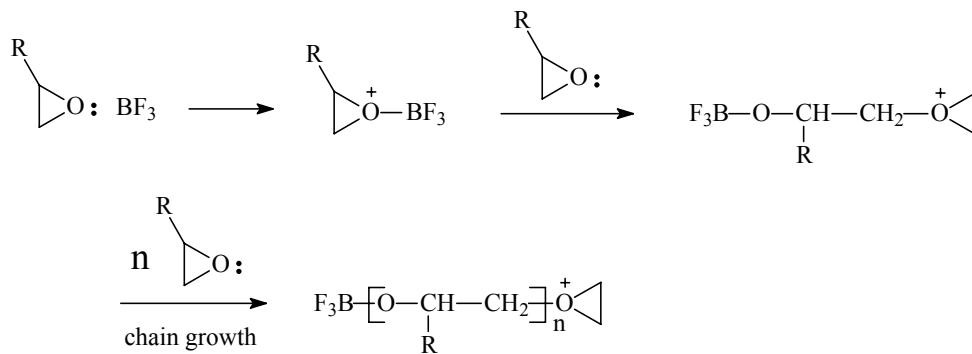
單體M1 的<sup>1</sup>H-NMR 圖譜 (見附圖 1)，其結構特徵為 1,3,4-oxadiazole 的苯環側鏈上有一個長碳鏈烷氧基， $\delta = 4.0$  ppm 有一組三重峰訊號是緊鄰著苯環側鏈氧上的碳上的氫， $\delta = 1.24-1.83$  ppm 的多組多重峰訊號則為長碳鏈上碳上的氫， $\delta = 2.87$  ppm 上一組多重峰訊號為環氧乙烷的碳上的氫，而位於 $\delta = 1.43-2.74$  ppm 兩組二重峰訊號為環氧乙烷另一個碳上的兩個氫訊號。最後，位於 $\delta = 6.99-8.12$  ppm 之間四組多重峰訊號則為 1,3,4-oxadiazole 苯環上的氫訊號，因此，所有氫的訊號皆與預期符合。接著對照其 MASS 的圖譜 (見附圖 3)，其所顯示的分子量位置亦與理論分子量相同，由此可知單體M1 是成功地被合成出來的。



### 3.2 聚合物 P1 ~ P4 系列之合成與鑑定

聚合物P1 ~ P4 均以陽離子開環聚合法 (Cationic Ring-Opening Polymerization, CROP) 進行聚合。將單體一當量，加入 2 % 單體莫耳數之起始劑 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 進行聚合反應，利用改變單體的反應濃度來控制聚合條件，因此精準地控制起始劑以及單體的含量是必要的條件。然而，為了使起始劑能夠保持活性，因此必須將反應溶液盡可能的除水除氧，且將反應瓶置於冰浴下才將起始劑注入，以保持活性。

有關於陽離子開環聚合法的反應機制，如 Figure 3-1 所示：



**Figure 3-1.** Mechanism of a cationic ring-opening polymerization

**Table 3-1.** Molecular weight of P1 ~ P4

Polymer	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
P1	3530	2780	1.27
P2	4600	3540	1.30
P3	2760	1570	1.76
P4	4860	3650	1.33

### 3.2.1 聚合物 P1 ~ P4 之聚合結果討論

本研究是為了合成出具有水溶性之電子傳輸 / 電洞阻擋之材料，而 1,3,4-oxadiazole 在 高分子發光材料中經常被使用於增加電子傳輸能力之基團，因此選擇 1,3,4-oxadiazole 作為側鏈官能基。另外以 PEO 作為主鏈，利用其具有水溶性之特性，期望將 1,3,4-oxadiazole 高分子化後可具有水溶性。再者，單純 1,3,4-oxadiazole 之最高填滿分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 十分低，約 - 6.2 eV，在能階上比大部分發光層最高填滿分子軌域較低，因此可以阻擋大部

分電洞於發光層，使電子、電洞可以更有效地在發光層內結合。因此，將 1,3,4-oxadiazole 高分子化後，理論上可成為良好的電子傳輸 / 電洞阻擋材料。

PEO 在分子量五千左右仍具有水溶性，如果聚合後分子量過高，反而不能有效地溶於水溶性之有機溶劑，因此在控制起始劑與單體的含量便必須要求的十分精確，使其保有水溶性之特性。

以聚合物 P1 而言，是為單體共聚之 Homopolymer，其分子量控制於 3000 左右，由於已做過多次再沈澱純化，因此其 PDI 值為 1.27。但 1,3,4-Oxadiazole 是為一堅硬官能基團，因此聚合物 P1 所需的聚合濃度與其他共聚物 P2~P4 有所不同，聚合濃度僅為 0.1 M，而 P2 等聚合濃度為 5 M。這是因為若 P1 與 P2 等聚合物若為相同聚合濃度，甚至 1 M 時，所聚的 Homopolymer，P1 則會形成固體，且對溶劑的溶解度極差，因此必須降低 Homopolymer 之聚合所需的濃度，降低聚合物之分子量，以期可以溶於有機溶劑。然而，即使降低了聚合的濃度，其對有機溶劑之溶解度依舊非常差，僅能溶於高極性之溶劑，如四氫呋喃、二氯甲烷。

為了改善溶解度問題，同時也為了使聚合物含有水溶性之特性，因此便將單體 M1 與 1,2-hexyl epoxide 進行共聚反應，以期能增加聚合物對有機溶劑之溶解度。而 P2、P3、P4 之聚合物是分別以單體 M1 與 1,2-hexyl epoxide 之比例一比五、一比十以及一比十五進行聚合，分子量皆控制在 5000 左右，藉由用熱己烷做多次再沈澱純化後，PDI 值都約為 1.30。隨著 Epoxide 的比例增加，其對有機溶劑的溶解度也相對增加，甚至於稍微加熱後可溶於甲醇之類的有機溶劑。

### 3.3 熱性質分析

有機電激發光二極體是藉由外加電壓激發而放出光，然而在電壓逐漸增加的狀況下，元件容易產生放出高熱而破壞元件。因此材料本身的穩定性必須要足夠支撐。而此穩定性可分為化學性的穩定及物理性的穩定。化學性的穩定及材料本身的化學結構是否容易產生化學鍵的斷裂，而元件在電壓操作下溫度不斷上升，若材料於低溫時便產生化學鍵的斷裂，那麼材料本質則會發生變化，進而造成元件壽命減短。物理性的穩定即材料是否易有規則的排列，在發光元件中的材料愈容易有規則性的排列，則容易產生局部結晶現象而造成缺陷 (Defect)。就高分子材料而言，當材料溫度超過玻璃轉移溫度 (Glass Transition Temperature,  $T_g$ ) 時，其高分子主鏈便開始運動，如此一來，高分子鏈便會有機會作規則排列而產生缺陷。為了得到高分子材料這兩個穩定性指標，藉由量測TGA及DSC以獲得這方面的資訊。聚合物 P1 ~ P4 之TGA及DSC圖見於附圖 8~12，而 $T_d$ 及 $T_g$ 值列於Table 3-2。

由於 1,3,4-Oxadiazole 是為堅硬基團，因此可預期其裂解溫度應會隨著 1,3,4-Oxadiazole 的含量增加而增加，藉由TGA所測得的 $T_d$ 以及DSC所測得的 $T_g$ ，可證明隨著M1 單體增加，即從P4 至P1 可測得其裂解溫度以及玻璃轉移溫度有逐漸上升的趨勢。

**Table 3-2.** Thermal analysis of P1 ~ P4

Polymer	TGA	DSC
	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
P1	257	74.20
P2	242	73.94
P3	229	72.54
P4	226	70.79

### 3.4 聚合物之紫外光-可見光光譜與螢光光譜之分析

本研究所合成之聚合物 P1 ~ P4，均是以 PEO 為主鏈，1,3,4-oxadiazole 為側鏈基團之寡聚物。由於此聚合物目標是為電子傳輸 / 電洞阻擋之材料，其紫外光-可見光之吸收光譜不能與發光層材料之螢光放射光譜相互重疊，以免發光層所放之光被電子傳輸 / 電洞阻擋層所吸收，因而降低元件所該有的表現。因此，本研究所研發之新材料，其吸收光譜必須為紫外光區而不能吸收任何可見光範圍的光。

P1 ~ P4 之紫外光-可見光吸收光譜以及螢光放射光譜的最大特徵峰列表於 Table 3-3。溶液態吸收及放射溶液配置均溶於 THF，並將吸收強度控制在 1。薄膜配置亦是將聚合物溶於 THF 中，以旋轉塗佈的方式成膜於石英片上予以測試。

P1 為單體 M1 之 Homopolymer (UV-Vis、PL 光譜見於 Figure 3-1)，其 1,3,4-oxadiazole 之吸收特徵峰最為明顯，位置於 297 nm，其螢光放射光譜之特徵峰於 362 nm。而形成薄膜後所測得之吸收位置及放射位置均有紅位移現象，分別從 297 nm 位移至 301 nm，以及 362 nm 位移至 371 nm。此紅位移現象的產生，是由於分子在薄膜狀態時，

其分子鏈與分子鏈之間的距離較溶液態來的靠近，其中彼此的堆疊 (Aggregation) 造成高分子鏈的能階形成簡併態 (Degenerency)，因此薄膜時的最大放射峰位置會產生紅位移的現象。

P2 至 P4 (UV-Vis、PL 光譜見於 Figure 3-2 ~ 3-4)，其 PEO 單體含量逐漸增加，由於 PEO 部分並不會影響吸收或放射位置，此聚合物之吸收位置或是放射位置，主要是被 1,3,4-oxadiazole 所影響。也因為如此，所以其溶液態 1,3,4-oxadiazole 吸收峰位置是位於 295 ~ 303 nm，薄膜態吸收位置為 300 ~ 307 nm；溶液態最大放射位置為 300 ~ 363 nm，薄膜態最大放射位置為 365 ~ 371 nm 左右。而薄膜態的吸收或是放射位置均較溶液態為紅位移，此為分子鏈之間的堆疊現象所造成的。而 P1 ~ P4 之聚合物其溶液態最大吸收峰位於 255 ~ 258 nm，薄膜態最大吸收位置位於 261 nm，而次要吸收峰為 1,3,4-oxa diazole 所產生的吸收峰，溶液態吸收位置約為 297 nm，薄膜態吸收位置約為 303 nm。由表 3-3 可知，P1 ~ P4 的聚合物的吸收或放射位置，並不會因為 1,3,4-oxadiazole 的含量多寡而有太大的變化。

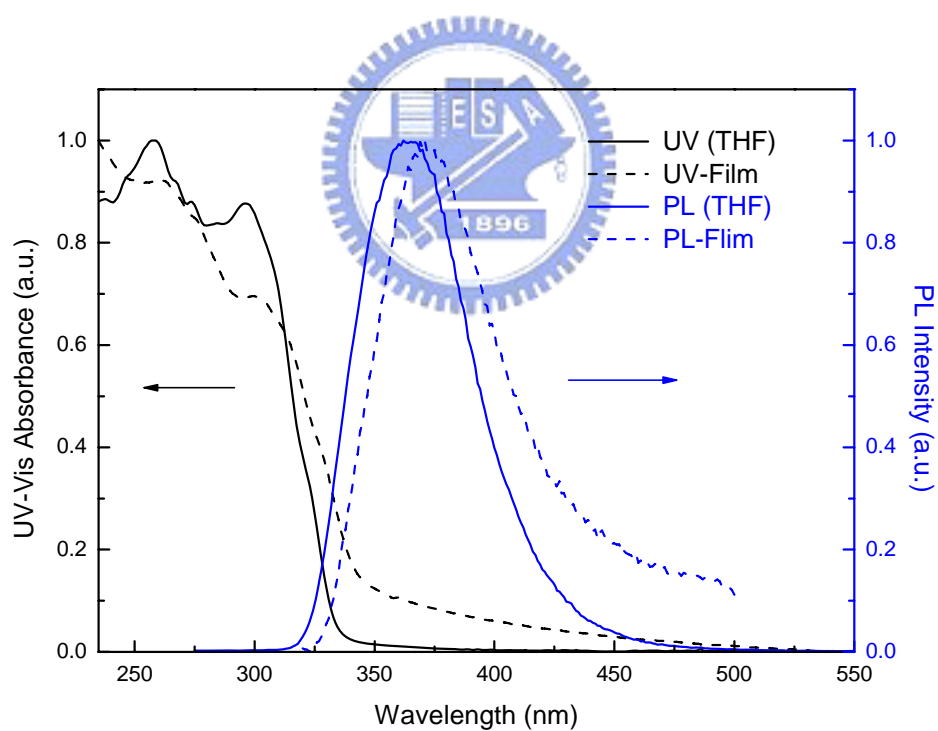
將 P1 ~ P4 之聚合物的紫外光-可見光吸收光譜 (見 Figure 3-6)，其最大吸收峰的吸收強度控制在 1 後，比較 1,3,4-oxadiazole 之特徵吸收峰強度，可以很明顯的發現，隨著 1,3,4-oxadiazole 含量增加，其吸收強度亦會隨之增加。

P1 ~ P4 之聚合物溶液態放射位置均在 360 ~ 363 nm 之間，薄膜態則於 365 ~ 371 nm 之間，均位於紫外光區，因此，即使電子與電洞在高電壓時會於電子傳輸 / 電洞阻擋層結合而放光，其並不會影響發光層光色純度太多，甚至毫無改變。

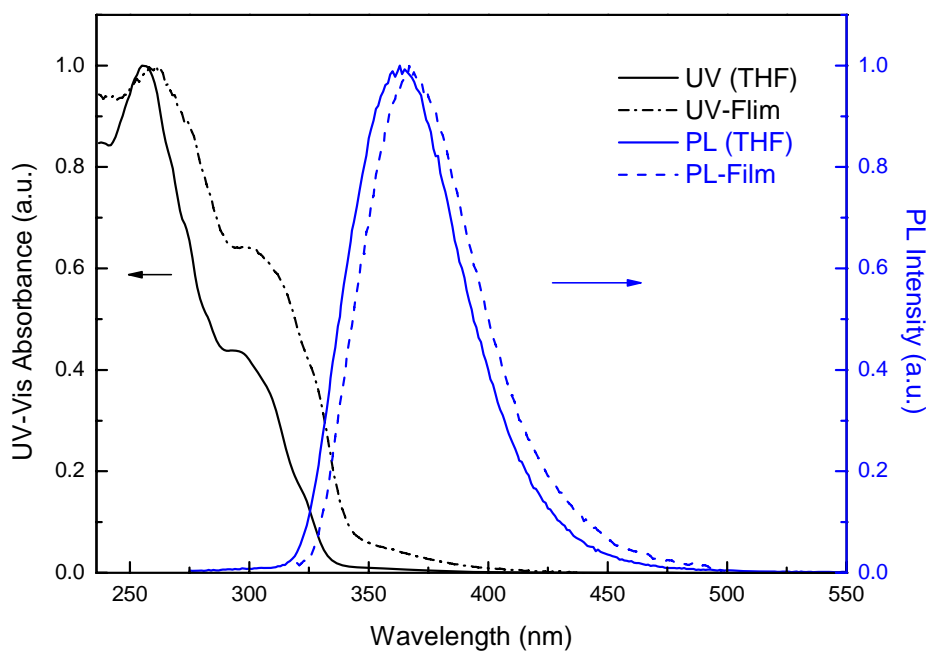
**Table 3-3.** UV-visible absorption and photoluminescence maxima of

oligomer P1 ~ P4 in solution and thin film state

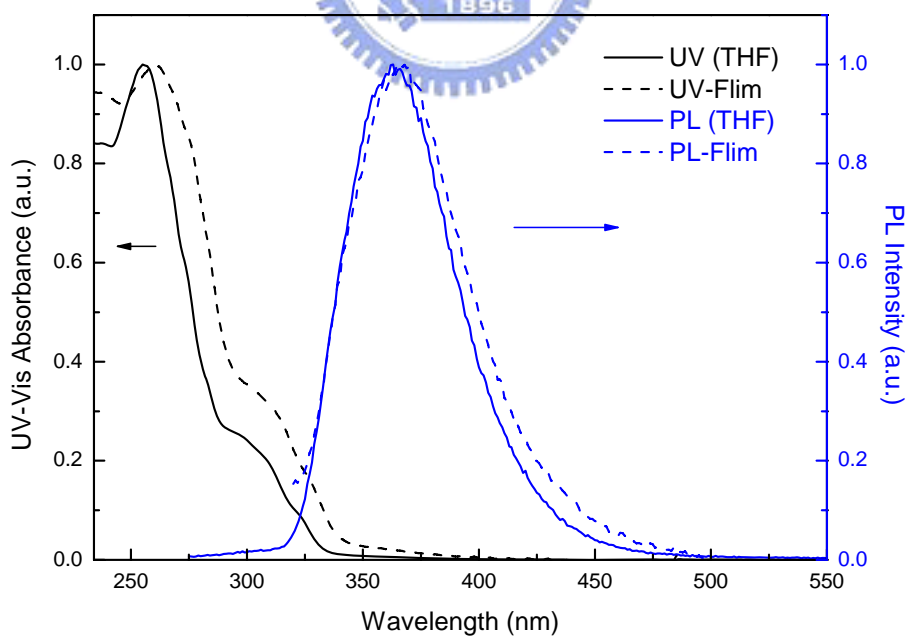
Polymer	UV-Vis (nm)		PL (nm)	
	Solution (THF)	Film	Solution (THF)	Film
P1	258 , 297	261 , 301	362	371
P2	255 , 295	261 , 300	363	367
P3	255 , 296	261 , 303	363	368
P4	255 , 303	261 , 307	360	365



**Figure 3-2.** UV-PL of P1

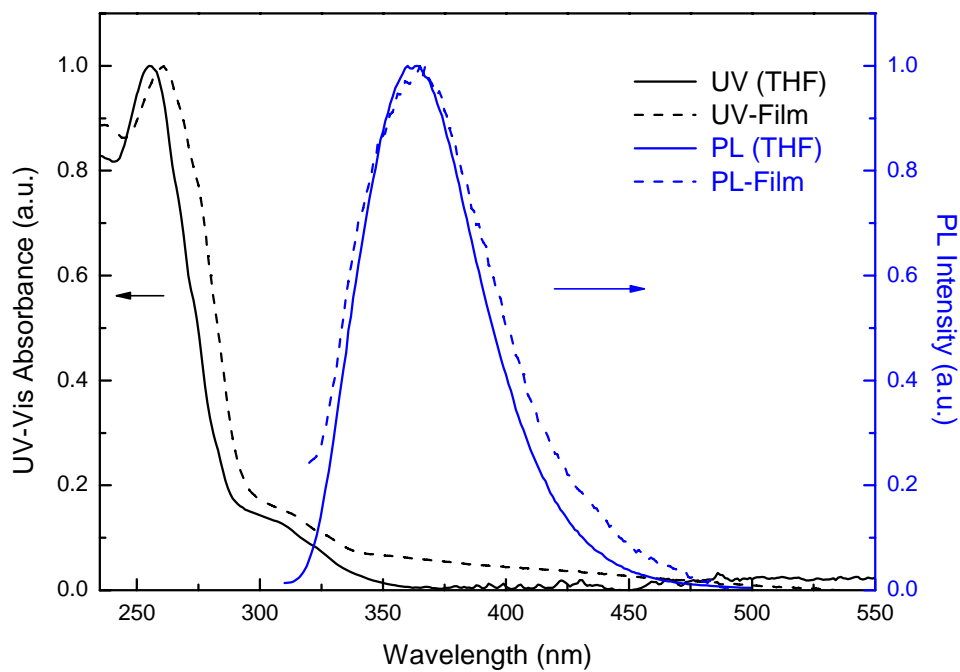


**Figure 3-3.** UV-PL of P2

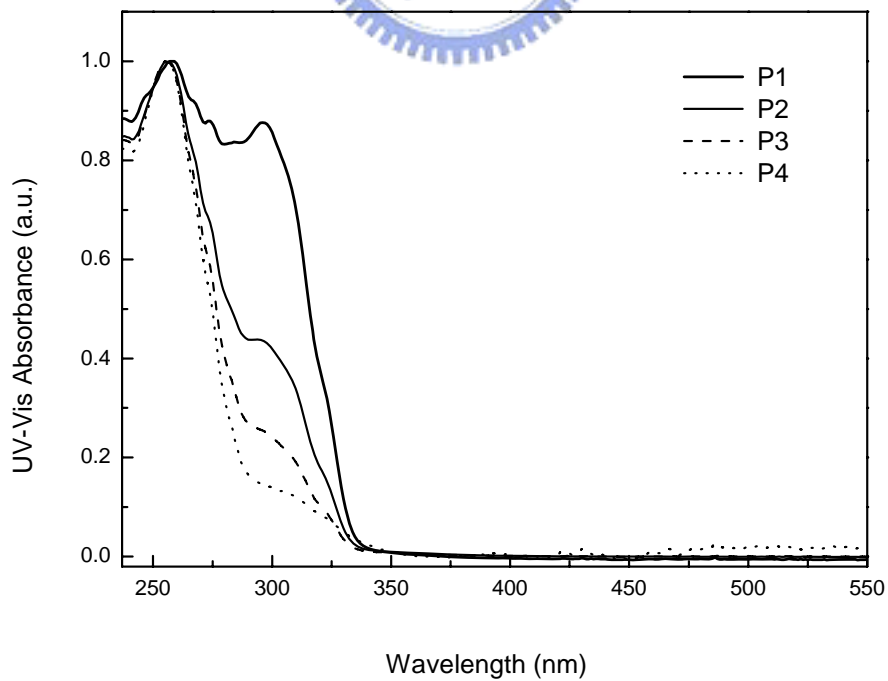


**Figure 3-4.** UV-PL of P3





**Figure 3-5.** UV-PL of P4



**Figure 3-6.** UV-Vis spectra of P1 ~ P4

### 3.5 循環伏安計量 (Cyclic Voltammetry) 分析

為了瞭解所合成出之 P1 ~ P4 之聚合物其 HOMO 及 LUMO 等能帶的高低關係，因此對高分子 P1 ~ P4 等聚合物進行循環伏安計量分析。實驗時以 0.1 M 之 Tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) 的 Acetonitrile 溶液為電解質，高分子部分則塗覆於鉑 (Pt) 電極上量測，量測時以 50 mV / sec 的速率掃瞄，並記錄其氧化還原曲線。

發光材料的能帶結構會直接影響其發光之光色，而電子傳輸 / 電洞阻擋能力則可以依其能階是否能配合發光層及陰極的能階，作為重要的依據。對於材料之電子游離能 (Ionization Potential, IP)，及其電子親和力 (Electronic Affinity) 數據的取得，最簡單的方法便是以 CV 數據配合 UV-Visible 光譜之吸收波長數據來加以計算。一般無論是發光層，或是電子傳輸層材料，其 IP、EA 及能隙 (Energy gap,  $E_g$ ) 的標準表示法如下<sup>[51]</sup>：



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

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

由於高分子材料在量測 CV 所表現的還原曲線，會因為有水或其他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，因此無法直接得到 EA 值，故對於高分子能隙的取得，一般是藉由 UV-Visible 光譜中最長波長吸收峰的起始波長 ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) 加以計算：

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

其中  $\lambda_{\text{onset}}$  單位為 nm，而所得  $E_g$  的單位為 eV。Figure 3-7 為計算後發光層與電子傳輸 / 電洞阻擋層之能帶關係圖。Figure 3-8 ~ 3-12 為單

體M1 以及P1 ~ P4 聚合物之CV圖。

在 P1 ~ P4 之 CV 曲線圖中，其氧化曲線有兩個特徵峰，然而對照單體 M1 之 CV 曲線圖後，可發現後者特徵峰是為 1,3,4-oxadiazole 之氧化位置，而前者則為 PEO 氧化位置。而 PO 系列聚合物在能帶表現上，可見得其 IP、EA 並不會因為 1,3,4-oxadiazole 的含量多寡而有所影響。

將 P1 等聚合物能帶與所選用之發光材料能帶互相比較，P1 ~ P4 的 HOMO 位置要比發光材料的 HOMO 位置低很多，可相差至 0.4 eV 以上。以能階的觀點而言，P1 ~ P4 材料是不錯的電洞阻擋材料。而其 LUMO 位置與綠光材料相差約 0.4 eV。以能階觀點來看，P1 ~ P4 似乎不是很好的電子注入材料，但做成多層元件後，依然會有不錯的表現，後面會有詳盡的討論。

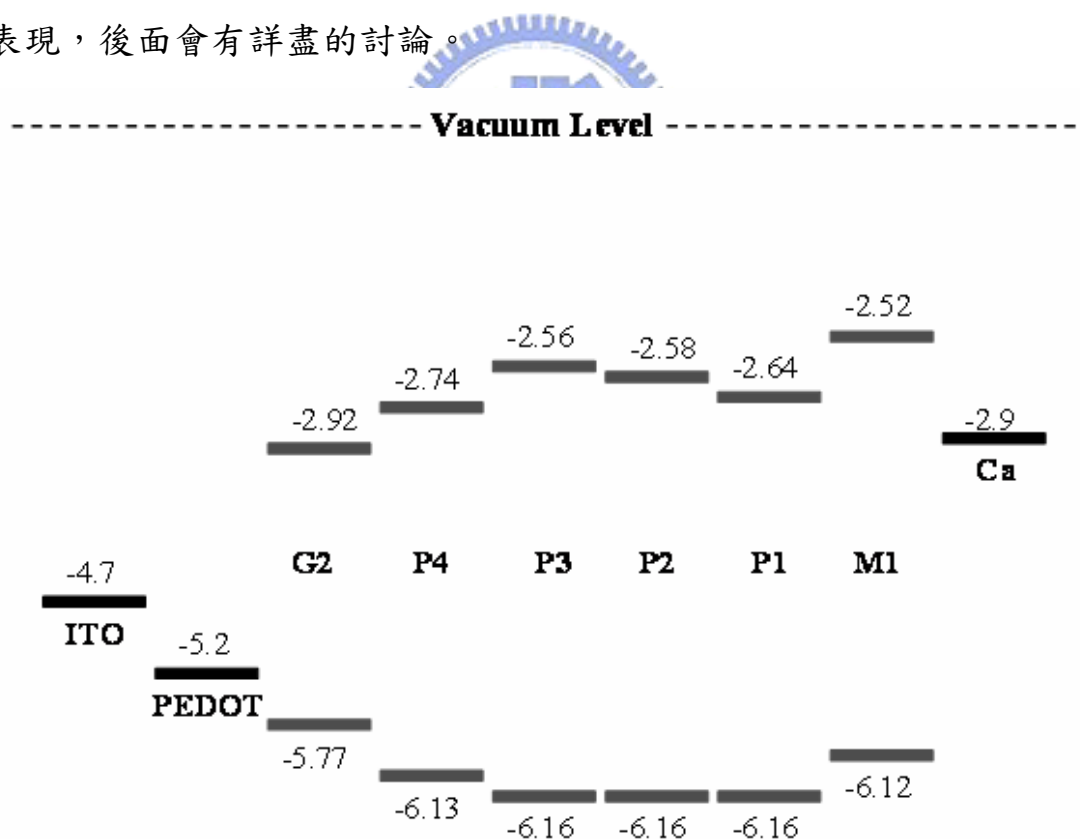
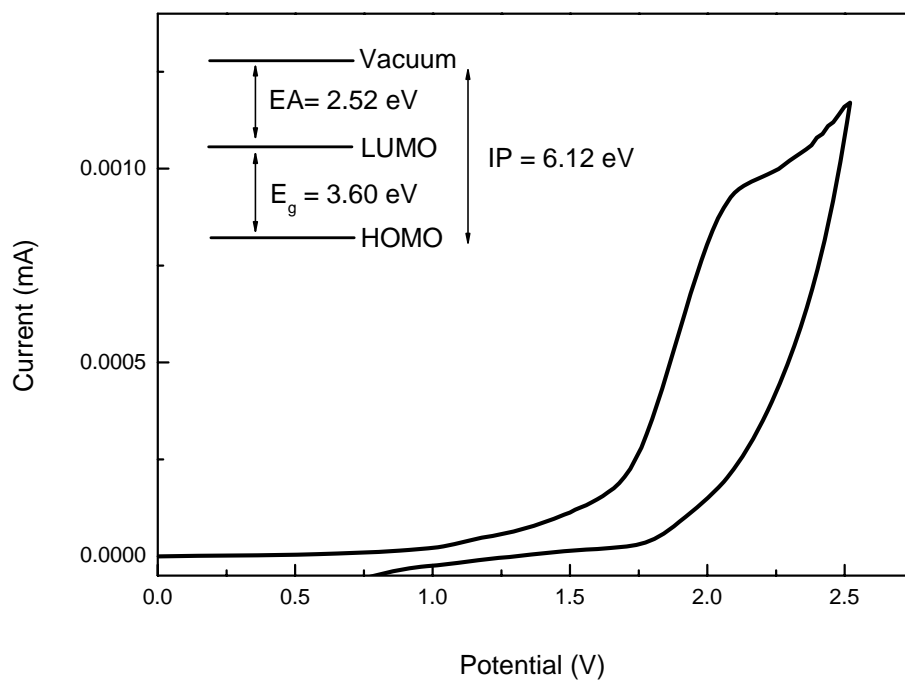
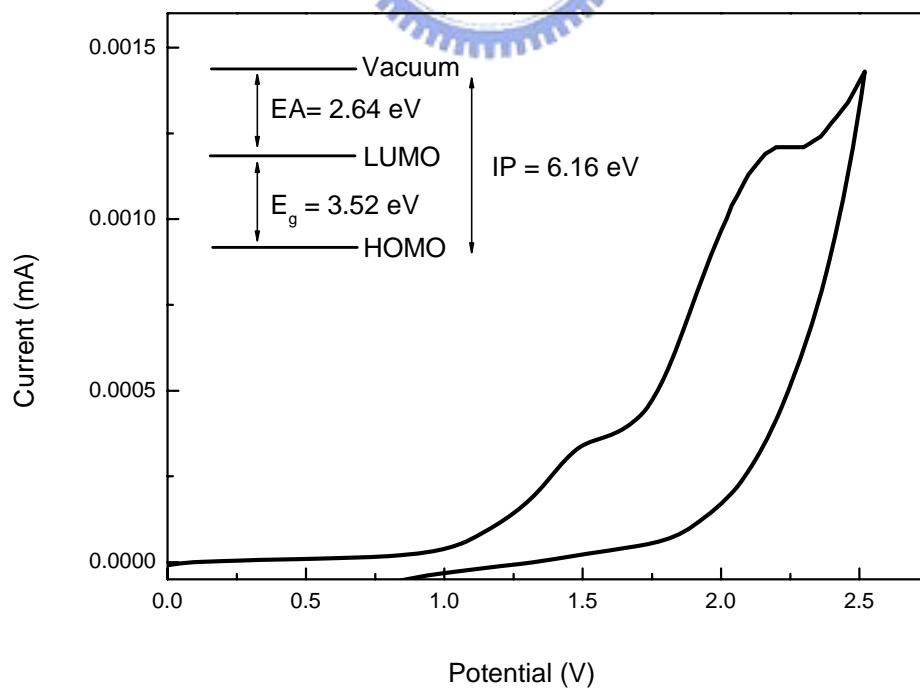


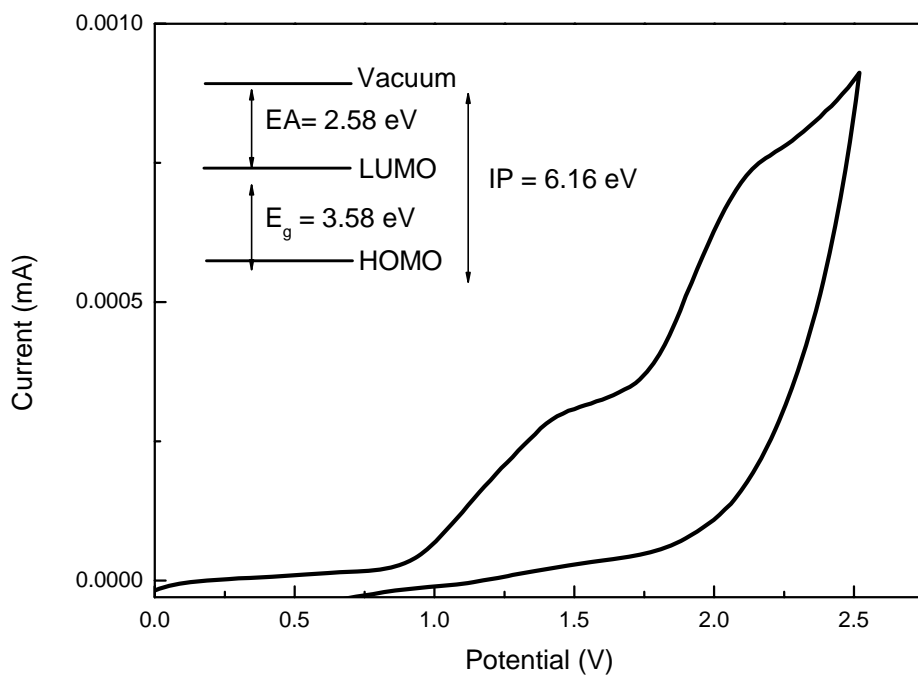
Figure 3-7. Energy-level diagram for M1, polymer G2 and P1 ~ P4



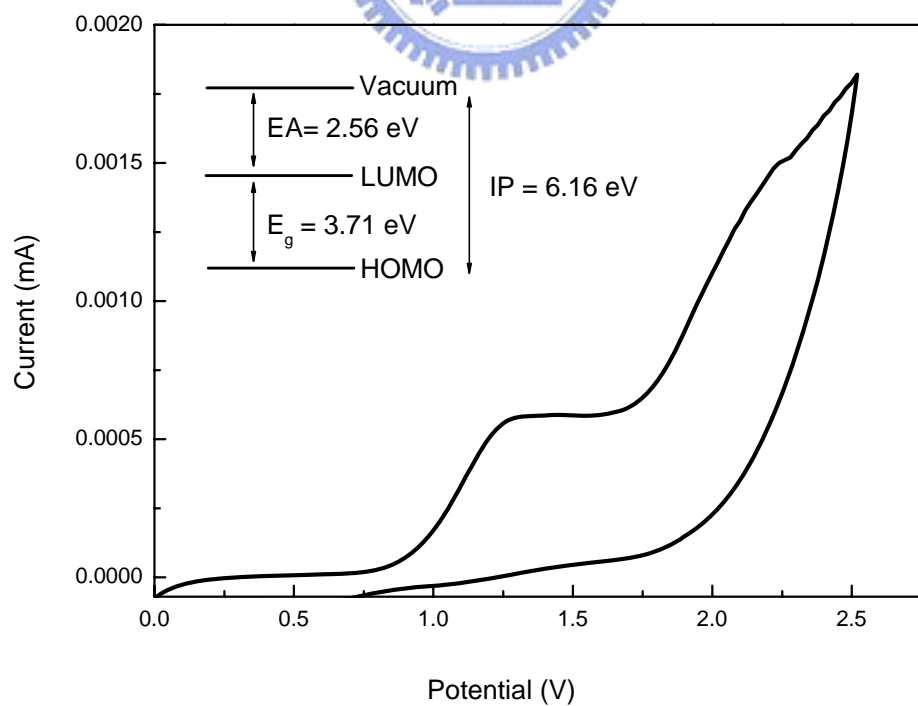
**Figure 3-8.** CV voltammogram of M1



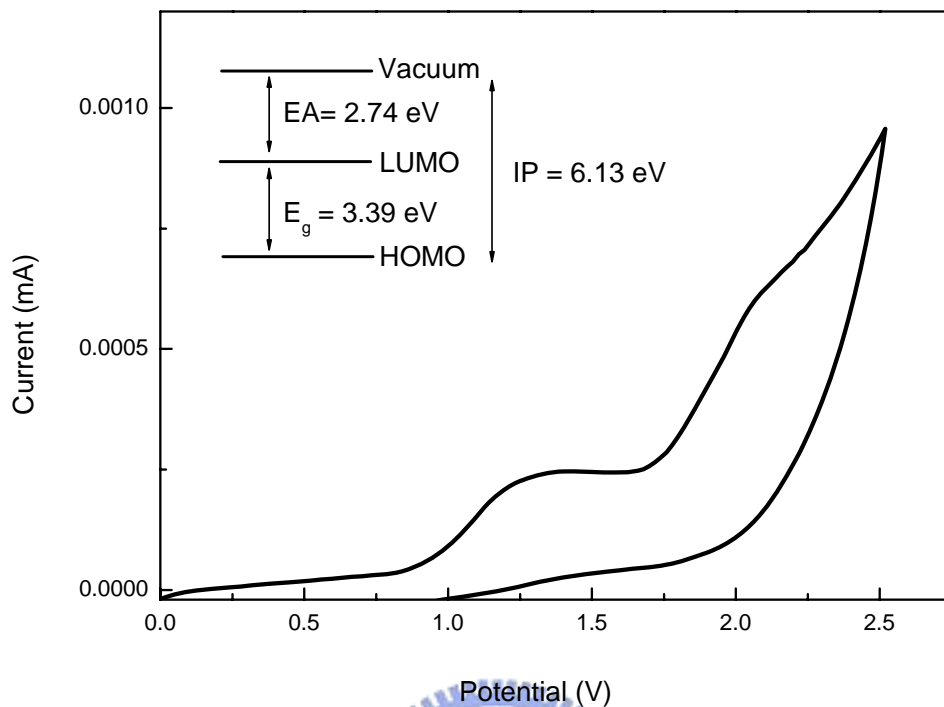
**Figure 3-9.** CV voltammogram of P1



**Figure 3-10.** CV voltammogram of P2



**Figure 3-11.** CV voltammogram of P3



**Figure 3-12.** CV voltammogram of P4

### 3-6 高分子有機電激發光二極體元件製作與光電性質之量測

#### 3.6.1 ITO pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Technology 公司之阻值為  $20 \Omega / \text{square}$  的銻錫氧化物 (ITO) 玻璃，使用時並切割為  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化 (Pattern)，故必須有以下之步驟：

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司 AF5040 乾式光阻。

- (2) 曝 光：依照所需 pattern 在 300 ~ 400 nm 波長紫外光曝光 55 秒。
- (3) 顯 影：以 1% ~ 2% 重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕 刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50°C 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以 1% ~ 3% 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

在 ITO 玻璃製成元件前清理步驟，及各步驟所需時間列於 Table 3-4。

**Table 3-4. Glass-cleaning process**

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

### 3.6.2 高分子發光元件製作

為探討本研究所合成出的聚合物作為電子傳輸 / 電洞阻擋層之元件性質，因此製作了高分子電激發光多層元件。其元件結構為 ITO / PEDOT / Emitting Polymer / Electron Transporting-Hole Blocking Oligomer / Ca / Al，其中 poly (3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) 作為電洞傳輸層，其具有高導電度以及良好的熱穩定性，且其為水溶性，因此不會與有機發光層產生互溶的問題。另外，PO 系列的聚合物是作為電子傳輸 / 電洞阻擋層，藉由其極低的 HOMO 能階能順利將電洞阻擋於發光層中，且 1,3,4-oxadiazole 具有良好的電子傳輸性質，因此可以將電子注入於發光層，以增加電子與電洞在發光層中結合的機率，進而提升元件表現。

在元件的製作上，首先是 ITO 玻璃的選擇，本實驗室採用 20  $\Omega$  / square，經過裁切成為 3 cm x 3 cm 大小，再經過適當的清洗程序（見 Table 3-4）後使用。在發光材料溶液配置的部分，濃度為 5 mg / mL，溶劑選擇為 Toluene，高分子以超音波震盪使其完全溶解後，再以 0.45  $\mu$ m 的 Teflon 過濾篩進行過濾。電子傳輸 / 電洞阻擋材料溶液配置的部分，濃度分別為 0.5 mg / mL、0.25 mg / mL 等不同濃度溶於 2-ethyl ethanol，並依不同濃度作為討論，以求得最佳的元件條件。而由於 P1 ~ P4 溶於醇類溶劑，類似水溶性，可避免與發光層有互溶的現象發生。

另外，由於 P1 無法溶於醇類溶劑，因此必須先將發光層進行光交聯反應，以避免 P1 與發光層產生互溶的問題。接著，P1 以 0.5 mg / mL 或 0.25 mg / mL 溶於 THF 中，以 4000 rpm 進行旋轉塗佈，塗佈完成後，與 P2 等聚合物相同條件進行烘烤。

在元件中每一層高分子材料均以旋轉塗佈的方式成膜。在 PEDOT 的旋轉塗佈條件為 6500 rpm，並旋轉 30 秒，塗佈完成後，於 150  $^{\circ}$ C 下烘烤一小時。



而發光層之厚度，據文獻記載控制厚度約為 80 ~ 150 nm 為最佳條件，為求得最佳膜厚，於此，發光層的旋轉塗佈條件為 1500 rpm，並旋轉 30 秒，於塗佈完成後，120 °C 烘烤一小時。接著，電子傳輸 / 電洞阻擋層則以 8000 rpm 進行旋轉塗佈，並旋轉 30 秒，於 120 °C 下烘烤 30 分鐘。

待所有材料層均已塗佈於 ITO 玻璃，並烘烤除去溶劑以後，將元件送入氮氣箱內作陰極蒸鍍，陰極金屬是以熱蒸鍍的方式蒸鍍於基材上。將元件置於金屬蒸鍍機之腔體內，以高真空馬達抽真空約 25 分鐘後，當腔體內部壓力達  $6 \times 10^{-7}$  torr 時，即可進行陰極金屬 Ca 及 Al 之蒸鍍，其厚度分別約為 35 及 100 nm。

### 3.6.3 元件光電性質之量測

本研究所使用之元件結構圖見 Figure 3-12，由下而上分別為銦錫氧化物 (ITO)，是為陽極；PEDOT，為電洞傳輸層；Polyfluorene，分為綠光、藍光以及紅光材料，作為發光層；P1 ~ P4，為電子傳輸 / 電洞阻擋層，以及最後使用鈣、鋁金屬作為陰極。

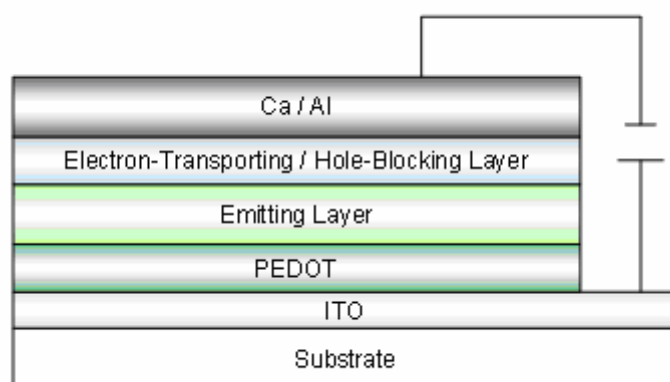
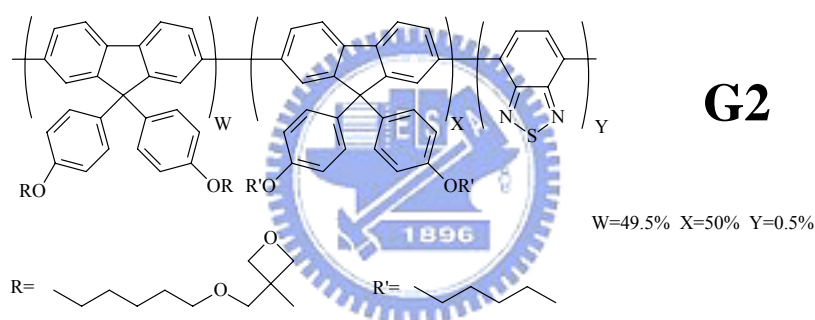


Figure 3-13. Structure of Multilayer Device

於本研究中，是以可避免溶劑選擇問題 (Solvent Process) 製作多層元件，並藉由加入電子傳輸 / 電洞阻擋層，增加元件亮度以及效率為目標。其中，元件內部因外加電壓所產生的焦耳熱，而破壞元件，使元件表現降低。或是電子與電洞結合位置偏離發光層，而發出電子傳輸 / 電洞阻擋層材料的光。

於此，由於 P1 之 Homopolymer 必須溶於高極性有機溶劑，四氫呋喃，再經由旋轉塗佈的方式做成元件。因此所選用的發光層為本實驗室汪佩萱同學所合成之具有光交聯反應官能基的 Polyfluorene 材料，在進行 P1 的旋轉塗佈步驟前，先進行光交聯反應，以免產生溶劑互溶之現象而造成元件的衰壞。



而發光層 Polyfluorene-G2 的元件電激發光位置位於 520 nm (見 Figure 3-13)，CIE 座標為  $X = 0.30$ ， $Y = 0.57$ ，是屬於綠光範圍。在比較加入 PO 系列作為電子傳輸 / 電洞阻擋層之多層元件，以及未加入的單層元件後，其發光位置並與原本沒加之前有所變化，即使在加高電壓以後，也同樣沒有出現 P1 等聚合物的特徵放射峰。

在電流密度對電壓圖中 (見 Figure 3-14)，隨著 1,3,4-oxadiazole 的含量增加，即由 P2 到 P3 之電流密度，可以看到的是其電流密度亦隨之上升。在最大亮度的電流密度從  $323.9 \text{ mA/cm}^2$  提升至  $562.1 \text{ mA/cm}^2$ 。此原因應是為 1,3,4-oxadiazole 是為電子傳輸之基團，因

1,3,4-oxadiazole的增加使得電子不斷注入，而使得電流密度不斷上升。但當ETL / HBL為Homopolymer的P1時，其電流密度卻較P2下降，不如原本預期地繼續上升，即從 562.1 mA/cm<sup>2</sup>下降至 476.7 mA/cm<sup>2</sup>。在亮度對電壓圖中（見Figure 3-16），亦可以觀察到與電流密度有相似的趨勢。其最大亮度隨著 1,3,4-oxadiazole的含量增加而增加，分別由P4到P2為 4870 cd/m<sup>2</sup>提升至 6592 cd/m<sup>2</sup>，但當 1,3,4-oxadiazole增加至P1的Homopolymer時又再度下降至 5877 cd/m<sup>2</sup>。

在此，P1的導入反而讓元件表現都有下降的趨勢，可能的原因應為元件製程上的問題。由於P1是溶於高極性有機溶劑，THF，在進行旋轉塗佈的步驟製成元件。由於光交聯反應並非完全百分之百的完全交聯，因此在將P1 / THF旋轉塗佈的過程中，或多或少都會破壞前一層發光層的表面，而使得元件表現降低或是不如預期的結果。

在元件效率方面，由Figure 3-17可見得隨著電流密度不斷上升，加入電子傳輸 / 電洞阻擋層的元件效率，並不會比未加入之前來的差。且隨著電流密度的上升，單層元件逐漸有效率下降的現象，但對多層元件而言，其元件效率一直保持穩定的狀況。就此點而言，我們可以推斷加入P1等聚合物作為ETL / HBL以後，可以成為金屬電極以及有機發光層之間的修飾層，因此在驅動電壓後，其元件效率並不會因電流密度的上升而下降。

為了解釋為何加入P1 ~ P4聚合物作為電子傳輸 / 電洞阻擋層後，其亮度有顯著的增加，我們藉由穿遂效應加以解釋之。

根據Fowler-Nordheim Theory（見式 1-1），將 $1/F$ 對 $\ln(I/F^2)$ 作圖，可得斜率K值，其中K值正比於功函數的 $3/2$ 次方，即 $K \propto \Phi^{3/2}$ 。因此，在低電壓時，當斜率越大，其電子注入所需的能隙也增加。由Figure 3-17可以發現，隨著P1等聚合物的1,3,4-oxadiazole增加，即P4至P2，

其斜率逐漸下降，可得其電子注入所需能隙也隨之下降，也就是當電子傳輸 / 電洞阻擋層為P2 時表現最佳。而由Figure 3-18 可見得當P1 作為電子傳輸 / 電洞阻擋層時，其斜率增加最多，亦即其元件表現是為最差的。於此，我們可以藉由F-N曲線得知使用不同的ETL / HBL 材料，其電子穿遂至發光層的狀況。

另外，由於將P1 等聚合物作為電子傳輸 / 電洞阻擋層時，因其厚度必須極薄 (約 5 nm)，其電洞阻擋能力也會相對下降，因此我們接著將鹽類混入 (Blend) PO層中，希望藉由鹽類可增加其擋電洞的效果<sup>[50]</sup>。在此，我們所選用的鹽類為Lithium triflate ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )，與PO比例為一比一的混合。混合方式為鹽類同時與PO 聚合物共同溶於 2-ethylethanol後，用超音波震盪一個小時，以確定聚合物與鹽類可以均勻分散。

經過混入鹽類後，就每項材料分開而言，其亮度及元件效率皆會因此而有效地增加，例如當P2 材料混入鹽類之後，其亮度表現由 6952  $\text{cd}/\text{m}^2$  提升至 10540  $\text{cd}/\text{m}^2$ ，而元件效率由 1.36  $\text{cd}/\text{A}$  提升至 2.16  $\text{cd}/\text{A}$ 。而P1 之Homopolymer材料也與為混入之前表現一樣，僅有比原本提升一些，且相對於P2，也不如預期一般繼續地提升亮度。接著，在比較單層元件以及多層元件後，G2 最大亮度從原本的 6209  $\text{cd}/\text{m}^2$ ，提升至 10540  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。其中亮度提升的趨勢也和為混入之前相似，隨著 1,3,4-oxadiazole的增加，即從P4 至P2，亮度也有逐漸的增加。在此，可以說明混入適當的鹽類可有效地提高P1 等ETL / HBL材料阻擋電洞的能力，因此元件中電子與電洞在結合的機率提升，而造成元件亮度大幅提昇。

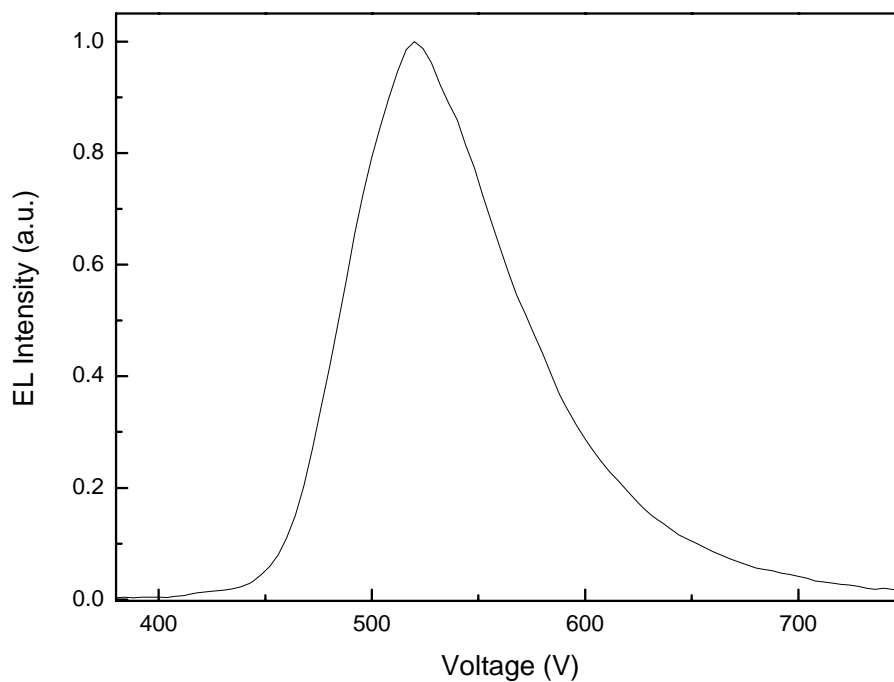
在元件效率方面，其效率亦是從 P4 至 P2 的向上提升，而最大效率則從 1.11  $\text{cd}/\text{A}$  提升至 2.16  $\text{cd}/\text{A}$ ，而 P1 的元件最大效率則降至 1.46  $\text{cd}/\text{A}$ 。在元件效率上可觀察得到，在導入 P1 等聚合物作為電子傳輸 / 電洞阻擋層後，其效率表現即使在高電流密度下亦可保持穩定的狀

態，且其混入鹽類以後，依然沒喪失元件穩定性的優勢。

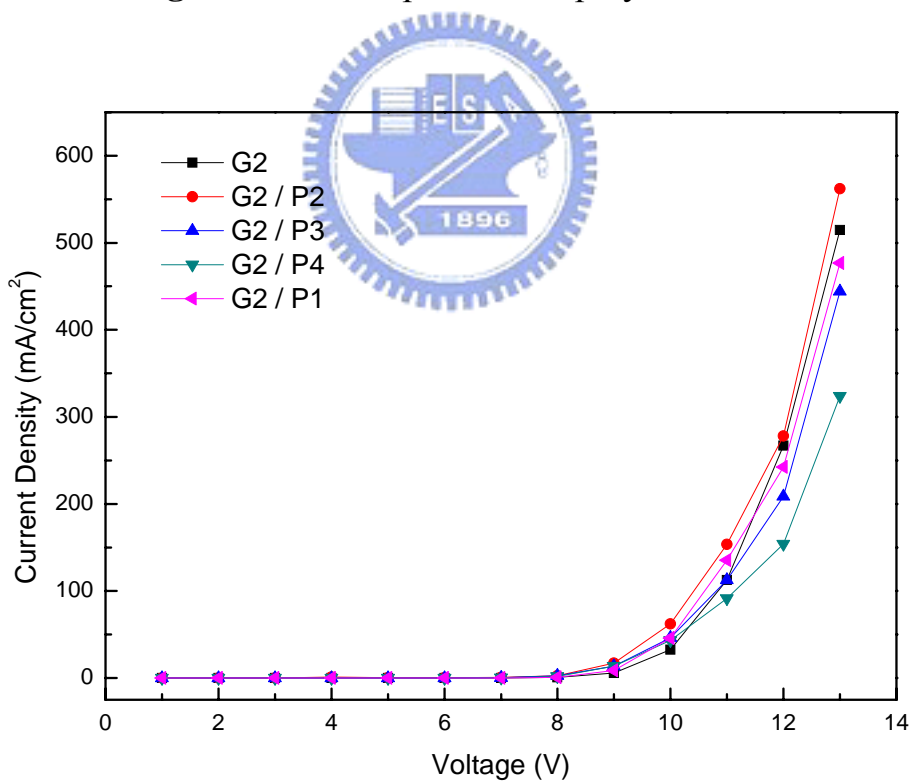
最後，再將各個電流密度及電場導入 F-N 曲線後，可以看到的是，有加入 P1 等聚合物並混入鹽類作為電子傳輸 / 電洞阻擋材料時，其 F-N 曲線的斜率皆比為混入之前要來的小，因此可以推測混入鹽類後確實可以降低元件上電子注入的能隙，或是有效提高其元件電子與電洞再結合的機率。在 F-N 曲線圖也可以很清楚的看到 P2 的斜率要比其他元件來的低，因此 P2 : Li 的導入確實可以提升元件表現。

**Table 3-5.** EL analysis of the devices with P1 ~ P4

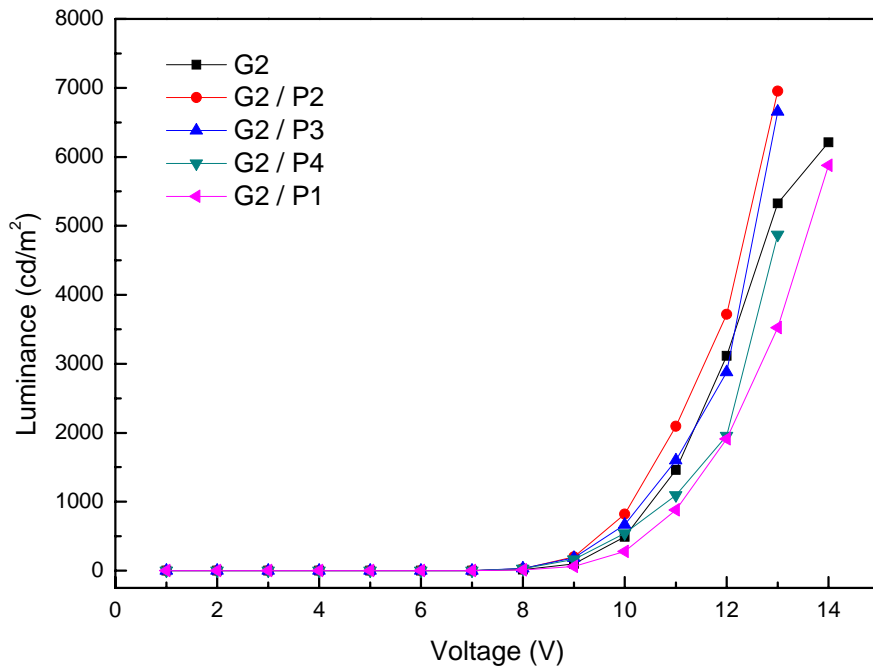
Device configuration	Turn-on voltage (V)	Max. brightness (cd/m <sup>2</sup> @ V)	Current Density at max. brightness (mA/cm <sup>2</sup> )	Max. Current Efficiency (cd/A @ V)
G2	8	6208 (14)	514.6	1.36 (9)
G2 / P1	8	5877 (14)	476.7	0.89 (7)
G2 / P1 : Li	8	6379 (14)	523.3	1.46 (7)
G2 / P2	8	6952 (13)	562.1	1.36 (11)
G2 / P2 : Li	8	10540 (13)	458.8	2.16 (12)
G2 / P3	8	6654 (13)	444.2	1.45 (10)
G2 / P3 : Li	8	8456 (13)	617.1	1.76 (8)
G2 / P4	8	4870 (13)	323.9	1.11 (12)
G2 / P4 : Li	8	6417 (13)	570.2	1.29 (8)



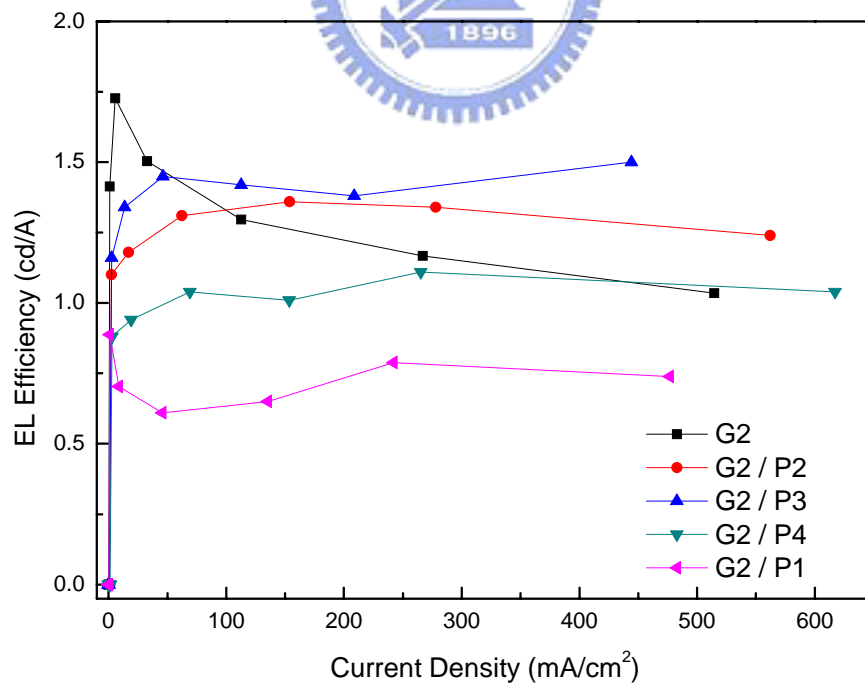
**Figure 3-14.** EL spectrum of polyfluorene-G2



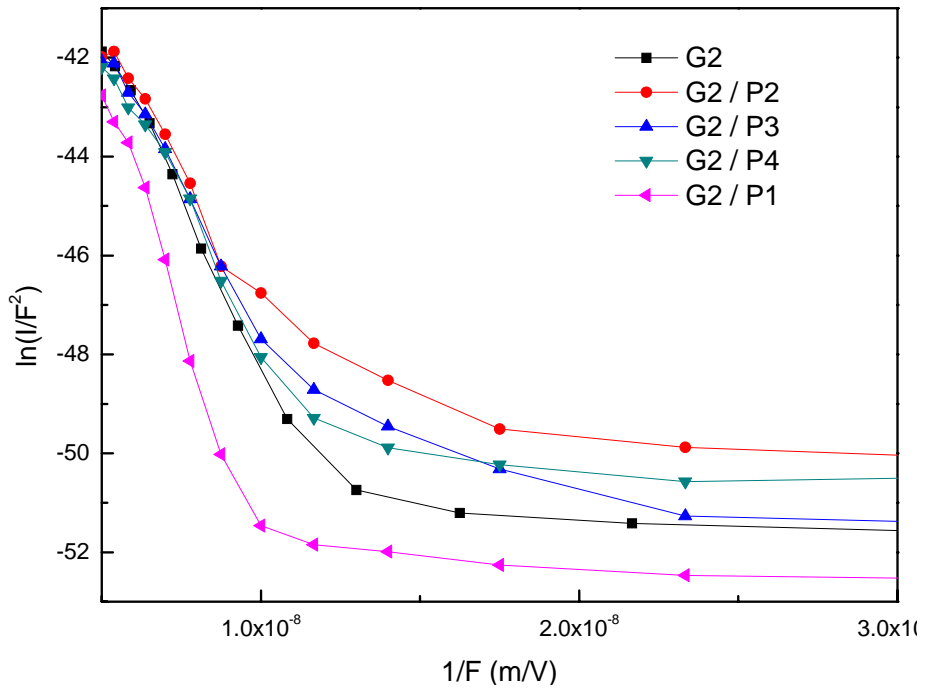
**Figure 3-15.** Current Density-Voltage curves for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / Ca / Al and ITO / PEDOT / G2 / P1 ~ P4 / Ca / Al



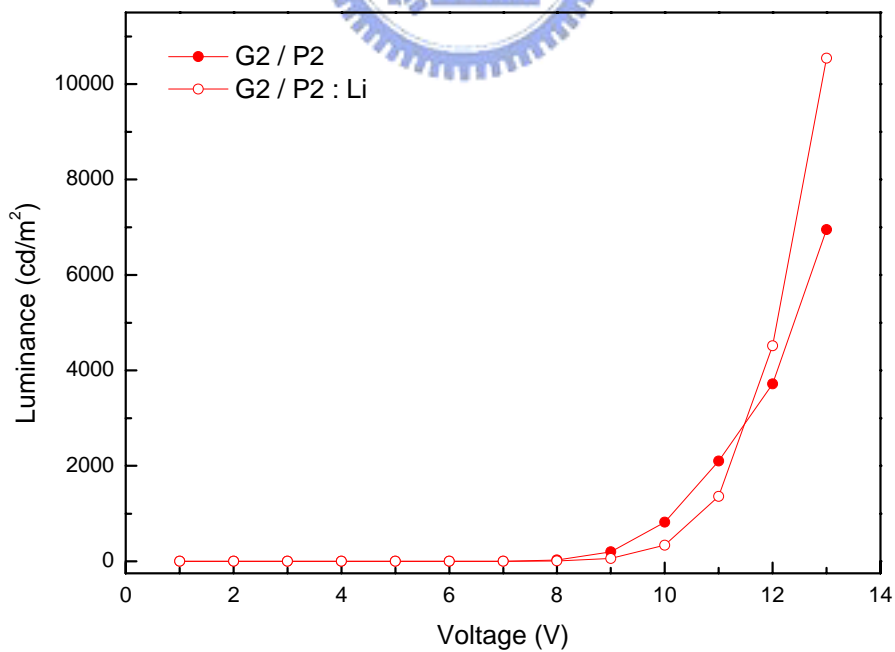
**Figure 3-16.** Luminance-Voltage curves for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / Ca / Al and ITO / PEDOT / G2 / P1 ~ P4 / Ca / Al



**Figure 3-17.** EL Efficiency-Current Density curves for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / Ca / Al and ITO / PEDOT / G2 / P1 ~ P4 / Ca / Al

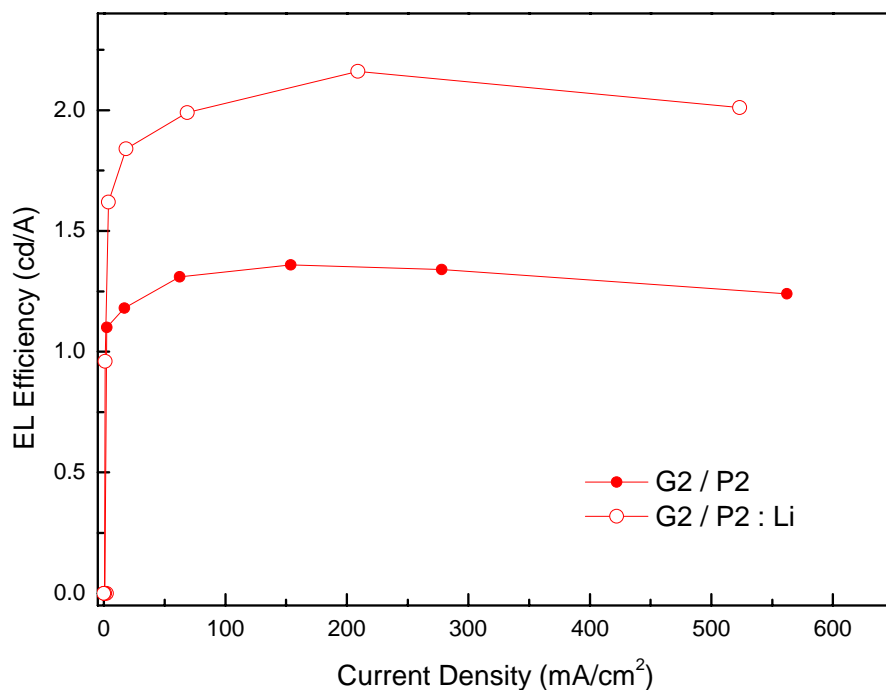


**Figure 3-18.** Fowler-Nordheim plot,  $\ln(I/F^2)$  vs.  $1/F$ , for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / Ca / Al and ITO / PEDOT / G2 / P1 ~ P4 / Ca / Al

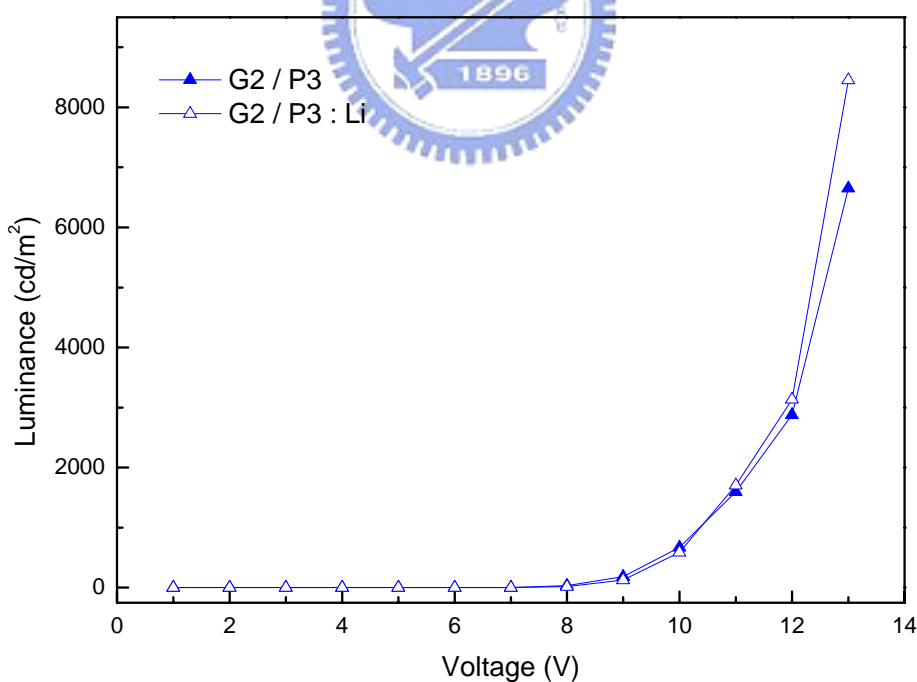


**Figure 3-19.** Luminance-Voltage curves for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / P2 or P2 : Li / Ca / Al

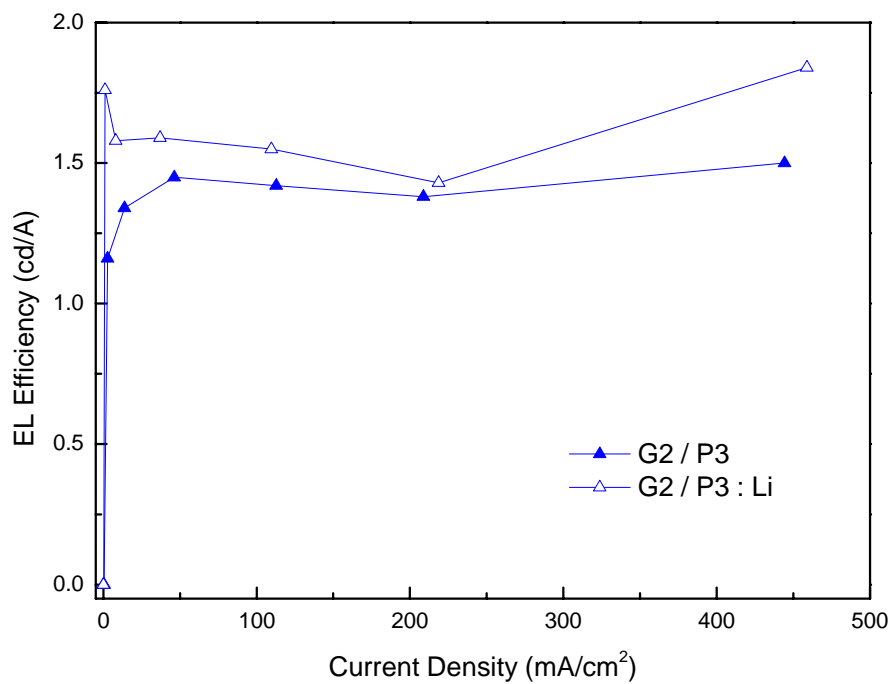




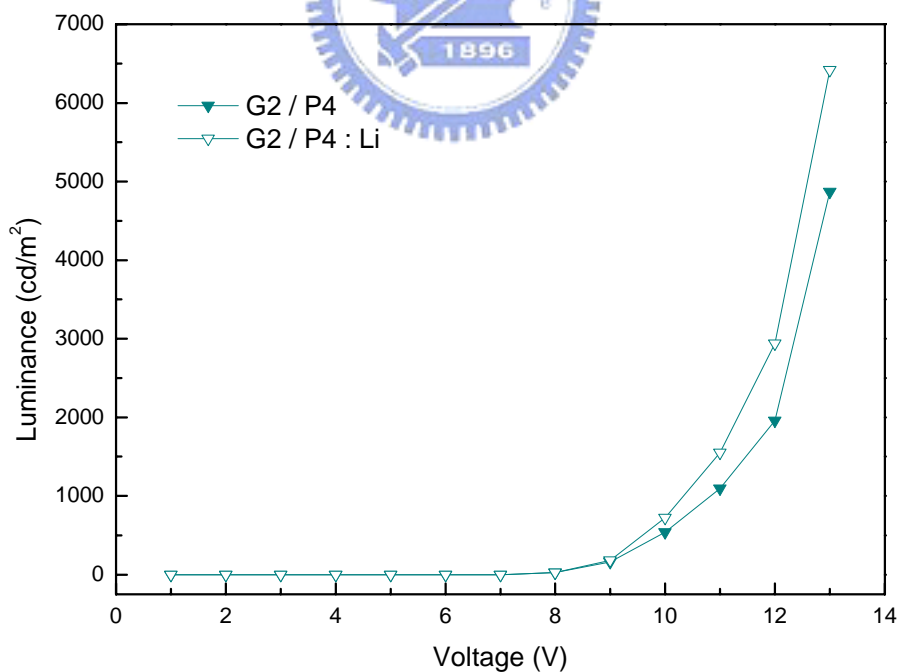
**Figure 3-20.** EL Efficiency-Current Density curves for the devices with the configuration of ITO / PEDOT / G2 / P2 or P2 : Li / Ca / Al



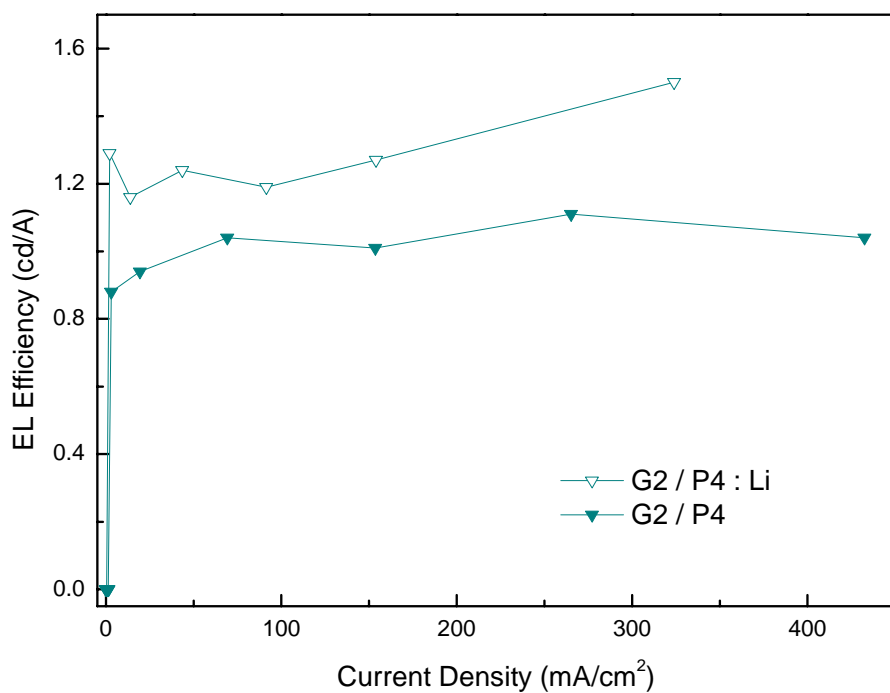
**Figure 3-21.** Luminance-Voltage curves for the devices with the configuration of ITO / PEDOT / G2 / P3 or P3 : Li / Ca / Al



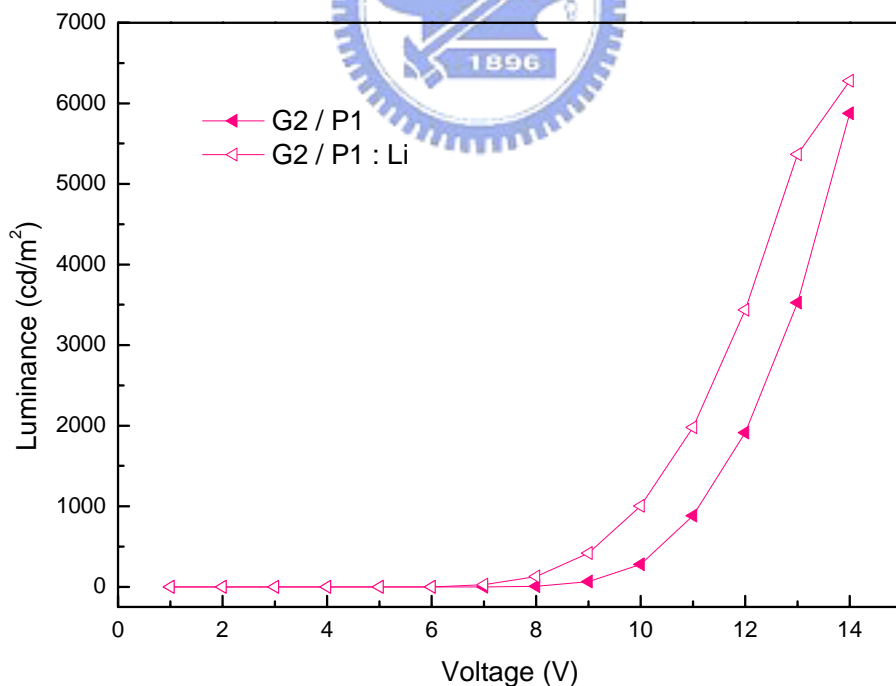
**Figure 3-22.** EL Efficiency-Current Density curve for the devices with the configuration of ITO / PEDOT / G2 / P3 or P3 : Li / Ca / Al



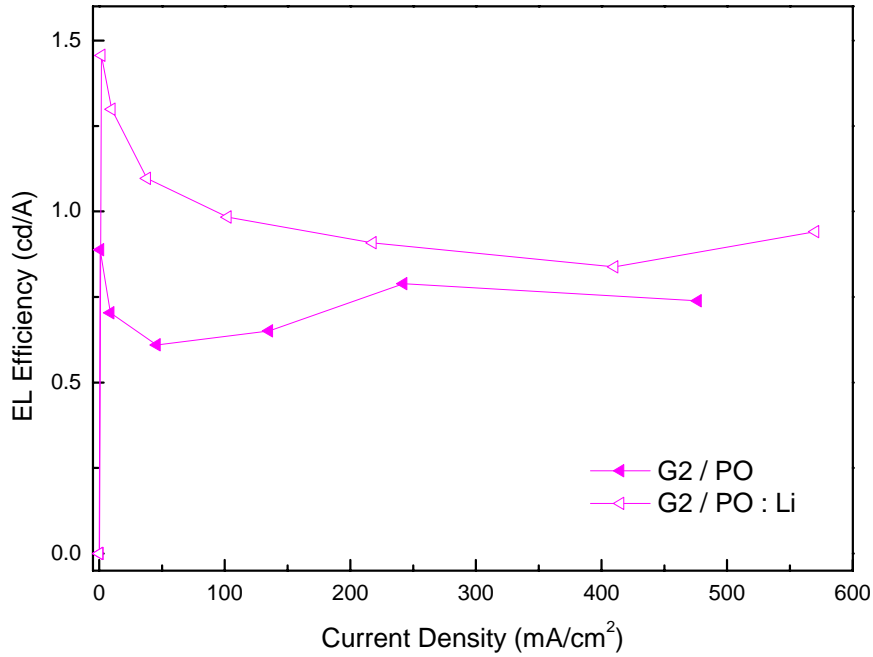
**Figure 3-23.** Luminance-Voltage curve for the devices with configurations ITO / PEDOT / G2 / P4 or P4 : Li / Ca / Al



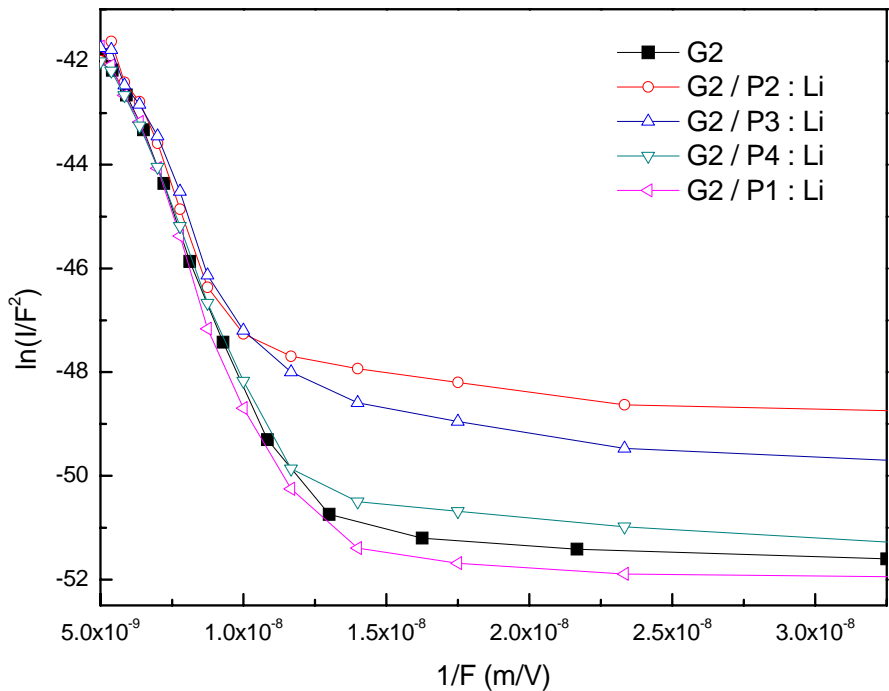
**Figure 3-24.** EL Efficiency-Current Density curves for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / P4 or P4 : Li / Ca / Al



**Figure 3-25.** Luminance-Voltage curves for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / P1 or P1 : Li / Ca / Al



**Figure 3-26.** EL Efficiency-Current Density curves for the devices with configuration of ITO / PEDOT / G2 / P1 or P1 : Li / Ca / Al



**Figure 3-27.** Fowler-Nordheim plot,  $\ln(I/F^2)$  vs.  $1/F$ , for the devices with configurations of ITO / PEDOT / G2 / Ca / Al and ITO / PEDOT / G2 / P1 ~ P4 : Li / Ca / Al