

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

高效率含雙苯環取代之聚(1,4-仲苯基乙炔)之合成及其在 高分子電激發光元件之應用

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-009-009-

執行期間：94 年 02 月 01 日至 95 年 01 月 31 日

執行單位：國立交通大學應用化學系(所)

計畫主持人：許千樹

計畫參與人員：楊勝雄等

報告類型：精簡報告

報告附件：國際合作計畫研究心得報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 3 月 6 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告
☐ 期中進度報告

高效率含雙苯環取代之聚(1,4-仲苯基乙炔)之合成及
其在高分子電激發光元件之應用

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2216-E-009-009

執行期間：94 年 2 月 1 日至 95 年 1 月 31 日

計畫主持人：許千樹

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☒ 精簡報告 ☐ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☒ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 94 年 2 月 24 日

中文摘要：

在過去數年中，聚(1,4-仲苯基乙炔) (PPV) 在聚合物有機發光二極體(PLED)中扮演著相當重要之角色，PPV 具有成膜性佳、合成簡單、容易改變光色等優點。本計畫所選擇之 Diphenyl-PPV 具有高螢光效率，趨近於藍光等特性，但其電激發光效率較低，主要原因是因為 Diphenyl-PPV 高分子鏈具有六角柱堆疊結構。本計畫基於上述實驗結果，設計一系列的結構，導入取代基於雙苯環上，以期能避免六角柱堆疊。若導入芴基取代，則可增加其立體阻礙，使其能達到純藍光之要求。在增進電激發光效率上，則導入一電子傳輸之基團。本計畫將合成可避免六角柱堆疊含烷氧基取代之 Diphenyl-PPV 及含芴取代基之 Diphenyl-PPV。所合成之 Diphenyl-PPV 以 NMR、IR 及元素分析鑑定其化學結構，以 GPC 測其分子量，以 DSC 測量其相轉移溫度及熱性質。最後將所合成之 Diphenyl-PPV 製備成單層或多層高分子電激發光元件，並赴法國南特大學 Professor T.P. Nguyen 進行奈米複合材料作為有機電激發光元件研究，並測量其基本物性及光電特性。

關鍵詞：聚(1,4-仲苯基乙炔)、高分子電激發光元件

英文摘要：

In past few years, poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) plays a very important role in polymer light emitting diode. PPV has the advantage of good film forming property, simple synthesis route, and easy to change color. The diphenyl-PPV has advantages of high PL efficiency, and near-blue light. However, the EL efficiency of diphenyl-PPV is pretty low. The reason is due to the hexagonal packing of diphenyl-PPV chains in the solid state. In this project, we plan to introduce a bulky substituent on the diphenyl rings in order to prevent the hexagonal packing of polymer chains. We will synthesize a series of diphenyl-PPVs which contain alkoxy group on the phenyl ring and diphenyl-PPVs containing fluorene substituents. The obtained substituted diphenyl-PPVs are characterized by NMR、IR、elemental analysis、GPC and DSC. The diphenyl-PPVs are fabricated to form the single layer or multi-layer PLED devices. The PL and EL properties of the PLED devices are measured. We will provide these polymers for Professor T.P. Nguyen to study the DP-PPV / nano-particle composites for applications in organic EL devices.

Keywords: poly(*p*-phenylene vinylene), polymer light emitting diodes.

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 早在 1963 年即開始研究,當時 Pope 等人首先利用 10-20 nm 的 anthracene 單晶跨接於 400 V 以上的電壓下驅動而發光[1],後來 Vinceet 等人於 1980 年利用真空沉積 (vacuum deposition) 方法成功地製備了一個有機薄膜電激發光元件 (organic thin-film electroluminescence device) [2],但是由於起始電壓太高、穩定性不佳及亮度不夠而一直未引起廣泛的注意。直到 1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 Tang 和 VanSlyke 等人將有機小分子染料以真空蒸鍍的方式[3],製作出 ITO/Diamine/Alq₃/Mg:Ag 之多層結構的 OEL 元件,此元件具有 1 % 的外部量子效率 (external quantum efficiency)及 1000 cd/m² 的亮度 (低於 10 V),從此開啟 OEL 的研究。

二、研究背景與文獻探討

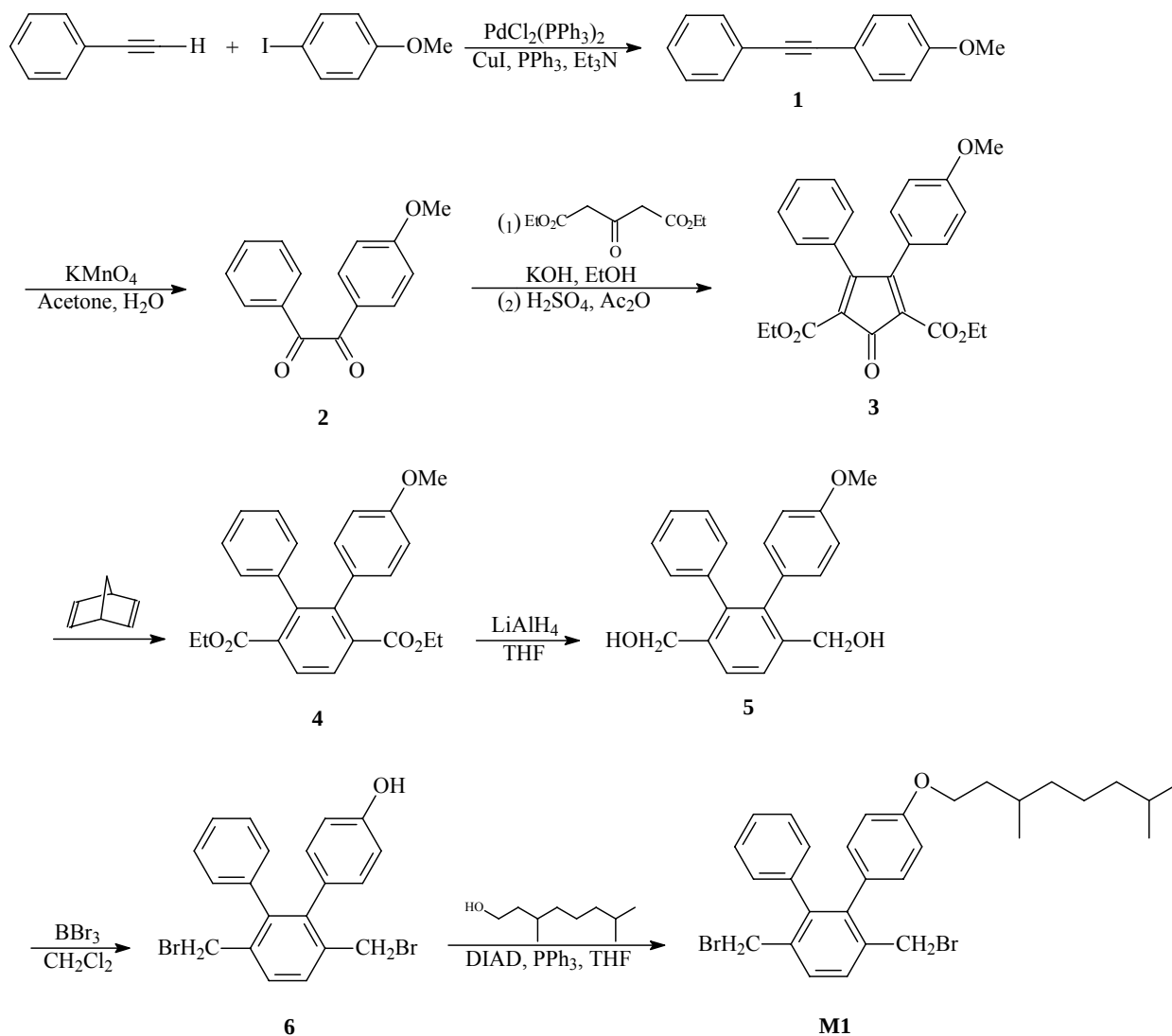
三、研究目的

The image displays two chemical structures of poly(arylenevinylene)s. The left structure is a poly(4,4'-biphenylenevinylene) with a 4-((4-ethylphenyl)oxy)phenyl substituent. The right structure is a poly(4,4'-biphenylenevinylene) with a 4-((4-ethylphenyl)oxy)-2,2'-biphenyl substituent.

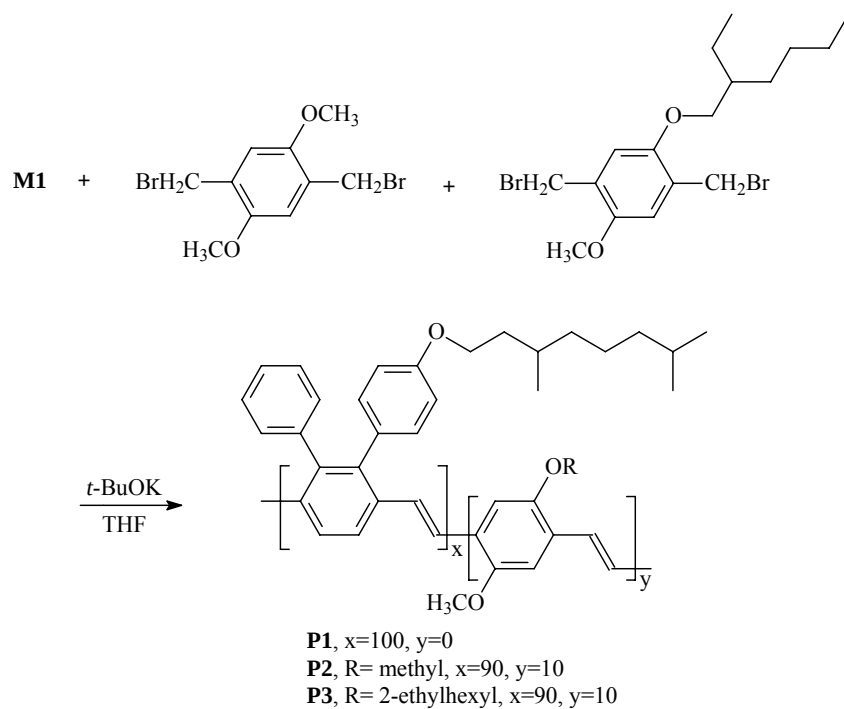
本計畫擬針對現今高分子有機電激發光材料中主流材料 PPV 來進行合成及光電特性之研究，PPV 之衍生物具有成膜性佳、合成簡單、容易改變光色等優點。而本計畫所選擇之 DP-PPV 更具有高螢光效率之特點。

PPV 系列在合成上主要有三種方法，分別為 Gilch route、Wittig reaction route、Heck reaction route，本研究主要採用 Gilch route，其主要的優點在於聚合出之高分子分子量較大以及單體合成較為簡易。在分子設計上，藉由 X-ray 數據的結果，顯示將取代基置於 DP-PPV 之雙苯環上，能避免主鏈形成 hexagonal packing。而在光色的改變上，本研究將增加主鏈上之立體阻礙，藉此達到純藍光之目的。並且導入一增加電子傳輸能力之基團，使其主鏈之電荷分布能達到平衡，以增進其電激發光效率。本計畫將合成可避免 hexagonal packing 之 DP-PPV 及含 fluorene 取代基之 DP-PPV。

在第一部份中，我們以苯環上含分支長碳鏈之單體 **M1** 為主，其合成途徑如下：

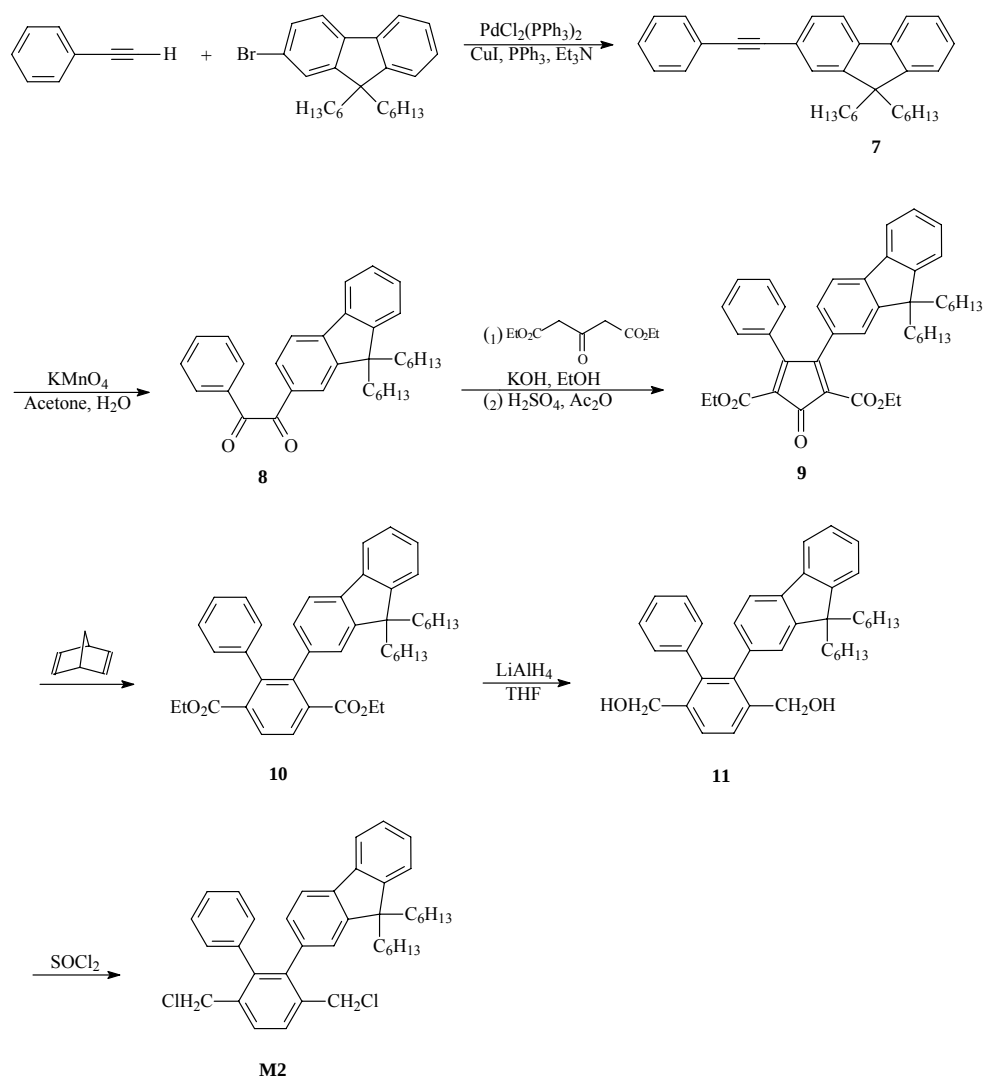


再利用 Gilch route 分別合成出其同聚物 **P1** 及共聚物 **P2-P3**，其合成途徑及單體 feed ratio 如下：

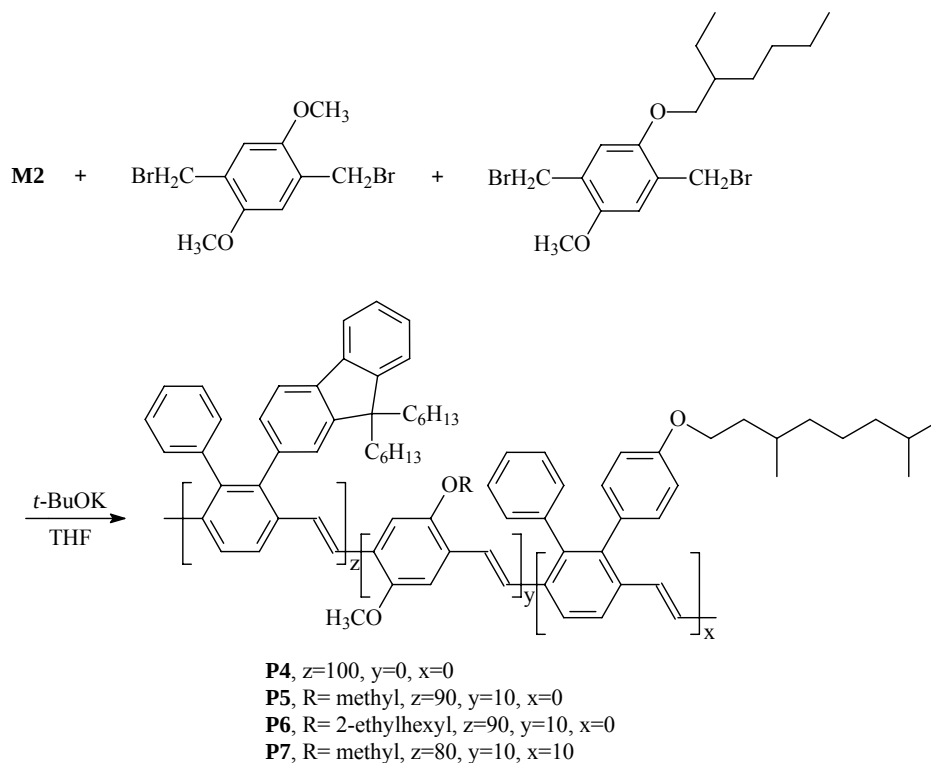


4.2 含苄基取代之 DP-PPV 衍生物合成

在第二部份中，我們改以苄基取代之單體 **M2** 為主，其合成途徑如下：



再利用 Gilch route 分別合成出其同聚物 **P4** 及共聚物 **P5-P7**，其合成途徑及單體 feed ratio 如下：



五、結果與討論

5.1 聚合物之合成及分子量鑑定

聚合物 **P1~P9** 是採用 Gilch route 的聚合方式，取 1 當量之單體，加入 12 當量之過量鹼 $t\text{-BuOK}$ 進行聚合反應，調整單體在溶劑 THF 中之濃度來控制分子量的大小。而在鹼的用量方面，為了使單體能更完全的反應，故加入過量的鹼，以期能合成出有足夠分子量且 Cl 或 Br 脫去完全的聚合物。即使是立體阻礙大的 **M2** 單體，都可得到很好的聚合效果。從低的 PDI 值 (1.14~1.9) 可以看出半透膜透析達到良好的高分子純化效果。各單體之 Feed ratio 及聚合結果如 Table 1 所述：

Table 1. Feed Ratio and Polymerization Results of Polymers **P1-P7**.

Polymer	R	x	y	z	Yield (%)	$\overline{Mn} (\times 10^{-5})$	$\overline{Mw} (\times 10^{-5})$	PDI
P1	-	100	0	-	52	2.78	4.27	1.54
P2	methyl	90	10	-	54	2.09	3.97	1.9
P3	2-ethylhexyl	90	10	-	54	2.89	4.78	1.65
P4	-	0	0	100	57	3.74	5.14	1.37
P5	methyl	0	10	90	55	2.66	3.97	1.49
P6	2-ethylhexyl	0	10	90	61	6.11	7.09	1.16
P7	methyl	10	10	80	51	3.9	4.55	1.14

5.2 聚合物之熱性質探討

經由 DSC 與 TGA 量測結果，大部份聚合物之 T_g 均高於 140°C ， T_d 高於 400°C ，其中又以 **P4-P6** 之溫度表現最高，此歸因於剛硬的芴基導入所致。另外一方面，**P7** 的溫度最低，是因為其聚合過程中導入三種單體，其主鏈之 random structure 較其它聚合物嚴重，熱性質降低。各聚合物之熱性質如 Table 2 所述：

Table 2. Thermal and Optical Properties of Polymers **P1-P7**.

Polymer	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_d ($^\circ\text{C}$)	UV-vis (nm)		PL (nm)	
			Solution	Film	Solution	Film
P1	145	423	422	436	492	498
P2	145	439	439	441	520	545
P3	147	432	443	446	520	541
P4	178	417	442	444	481	498
P5	179	435	443	444	509	536
P6	171	434	449	454	519	526
P7	136	409	448	450	518	539

5.3 聚合物之光學性質研究

Figure 1 為聚合物在薄膜狀態下 UV-vis 吸收光譜，其最大吸收峰位置列於 Table 2 中。各聚合物最大吸收峰位於 422 至 449 nm 之間，主因是主鏈上的 π - π^* 能階躍遷所致。在吸收峰位置比較方面，**P2** 與 **P3** 相較於 **P1** 均顯現紅位移，是因為其聚合導入具有 dialkoxy 取代之單體，**P5-P7** 也有類似的紅位移效果，惟其程度較小，是因為芴基之立體阻礙較大。

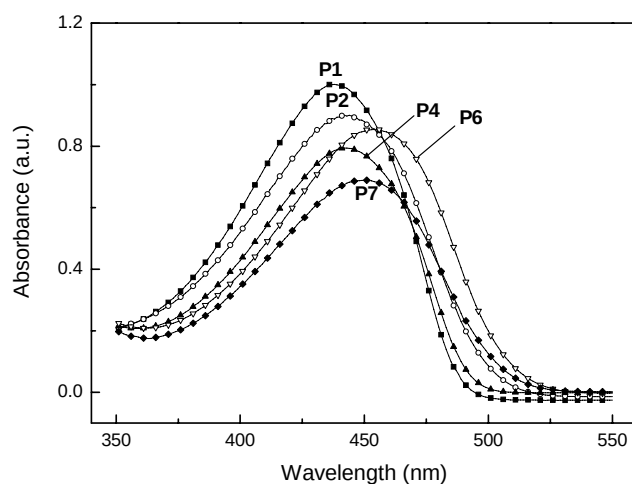


Figure 1. UV-vis absorption spectra of polymers **P1**, **P2**, **P4**, **P6** and **P7** in thin film state.

Figure 2 為聚合物在薄膜狀態下 PL 放射光譜，其最大放射峰位置列於 Table 2 中。各聚合物最大放射峰在 Toluene 中位於 481 至 520 nm 之間，在薄膜狀態下位於 498 至 545 nm 之間，其紅位移趨勢和吸收光譜結果類似。特別一提的是同聚物 P1 與 P4 具有明顯的肩峰，分別位於 520 及 540 nm，這是來自於高分子鏈的堆疊所造成的能量轉移現象。然而各共聚物的肩峰均明顯變小，可見主鏈的 random structure 減少了彼此緊密的堆疊，進而使其半高寬值減小，有助於讓光色更純。

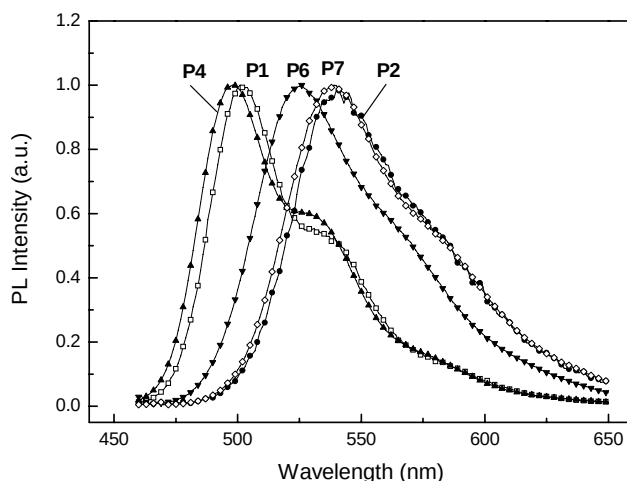


Figure 2. PL emission spectra of polymers **P1**, **P2**, **P4**, **P6** and **P7** in thin film state.

5.4 元件製備及效果評估

我們製備了雙層電激發光元件以評估所合成出來之聚合物之光電特性，其元件結構為 ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al。各項元件數據列於 Table 3 中，顯示其電激發光光譜之最大放射峰位於 500 至 548 nm 之間，對照其 CIE 座標值為綠光(**P1**, **P4**, **P6**)，黃綠光(**P2**, **P5**, **P7**)，及橘黃光(**P3**)。Figure 3 為各元件之亮度-電壓圖，**P1** 的元件具有最高亮度 303 cd/m²，最高發光效率 0.69 cd/A，其共聚物 **P2** 的元件之最高亮度大幅提昇至 16910 cd/m²，最高發光效率 3.39 cd/A，顯示將 2,5-dimethoxy-1,4-phenylenevinylene 導入有助於調控材料之特性。在第二部份含芴取代之材料方面，**P4** 的元件具有最高亮度 438 cd/m²，最高發光效率僅 0.23 cd/A，其共聚物 **P7** 的元件之最高亮度則提昇至 14070 cd/m²，最高發光效率 1.51 cd/A，這些元件表現和過去的文獻報導相比[10,12]，均有大幅提昇。

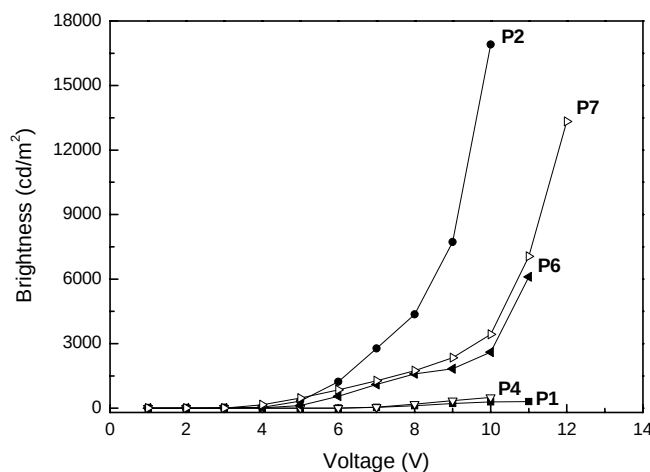


Figure 3. Brightness-voltage characteristics of polymers **P1**, **P2**, **P4**, **P6** and **P7**.

六、計畫成果自評

本研究之聚合物材料，經由分支長碳鏈或芴基的導入，破壞主鏈原先的 hexagonal packing，再加上不同單體的共聚，成功製備出各種具有高亮度及發光效率之發光高分子材料，其元件亮度與效率和過去文獻相比，均有大幅提昇。本研究的結果已有效達到原先的設定目標，這些材料亦具有高度商業化之潛力。然而離藍光目標仍有一段差距，這將是未來研究方向的重點。

七、參考文獻

- [1] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. J. *Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- [2] Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Films*, **1982**, 94, 171.
- [3] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [4] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [5] Wessling, R. A. *J. Polym. Sci.* **1985**, 72, 55.
- [6] Burn, P. L.; Kraft, A.; Baigent, D. R.; Bradley, D. D. C.; Brown A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10117.
- [7] Yoshino, K.; Yin, X. H.; Muro, K.; Kiyomatsu, S.; Morita, S.; Zakhidov, A.; Noguchi, T.; Ohnishi, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 357.
- [8] Hsieh, B. R.; Antoniadis, H.; Baland, D. C.; Feld, W. A. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 36.
- [9] W. C. Wan, H. Antoniadis, V. E. Choong, H. Razafitrimo, Y. Gao, W. A. Feld, and B. R. Hsieh, *Macromolecules* **1997**, 30, 6567.
- [10] B. R. Hsieh, W. C. Wan, Y. Yu, Y. Gao, T. E. Goodwin, S. A. Gonzalez, and W. A. Feld, *Macromolecules* **1998**, 31, 631.
- [11] [54] B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, and W. A. Feld, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 231.
- [12] Yang, S. H.; Chen, J. T.; Li, A. K.; Huang, C. H.; Chen, K. B.; Hsieh, B. R.; Hsu, C. S. *Thin Solid Films* **2005**, 477, 73.

[13] Li, A. K. Yang, S. S.; Jean, W. Y.; Hsu, C. S.; Hsieh, B. R. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2741

[14] Li, Y. C.; Chen, K. B.; Chen, H. L.; Hsu, C. S.; Tsao, C. S.; OuYang, W. C.; Ho, D. L.; Chen, S. A. *Macromolecule* **2006**, in press.