

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 AlCl_3 -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)的蒽薄膜[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。

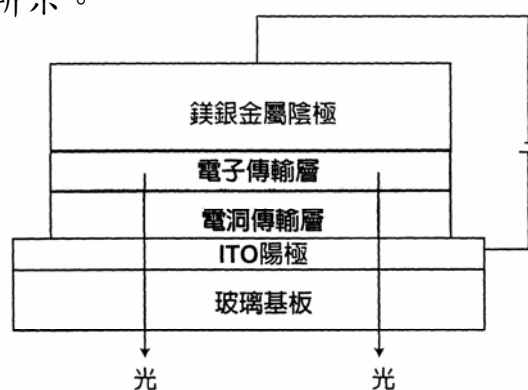


圖 1-1 電激發光元件示意圖

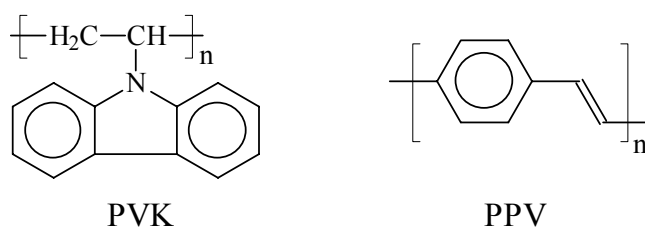


圖 1-2 PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖

接著在 1991 年 A. J. 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 OLED 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，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，而近年來將傳統的玻璃基板以具有彈性的塑膠基板取代，使得可撓曲的高分子 PLED 元件將可望應用於平面顯示器上[13]，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(圖 1-3)。有機電激發光材料皆是具有共軛結構的小分

子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵/雙鍵或單鍵/參鍵交互共存，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) 的過程如圖 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。要特別強調是，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% 。

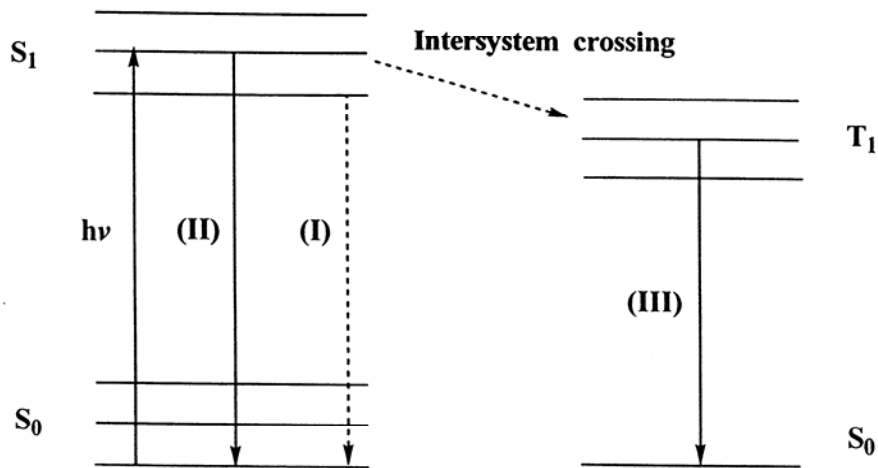


圖 1-3 能量轉移示意圖。當在基態(S₀)的電子之吸收光子 $h\nu$ 後，由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態(S₁)，此激發態之分子可經由與其它分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋放出能量(熱能)回歸到基態(I)；亦可經由釋出輻射能回歸到基態，以 S₁ 到 S₀ 之轉換釋出輻射能(螢光)(II)；若分子內含重原子(原子序>30)時，因 spin-orbital coupling 作用力，使得分子之電子組態將由單階態(single state, S₁)轉成三重態(triplet state, T₁)，從 T₁ 到 S₀ 之轉換將釋出輻射能(磷光)(III)

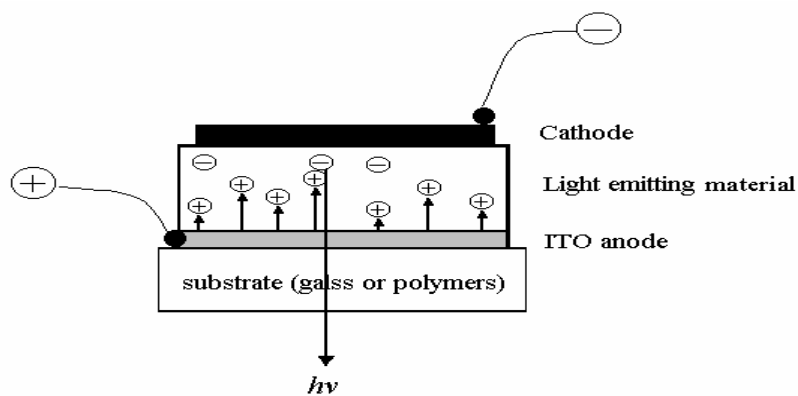


圖 1-4 單層電激發光元件示意圖

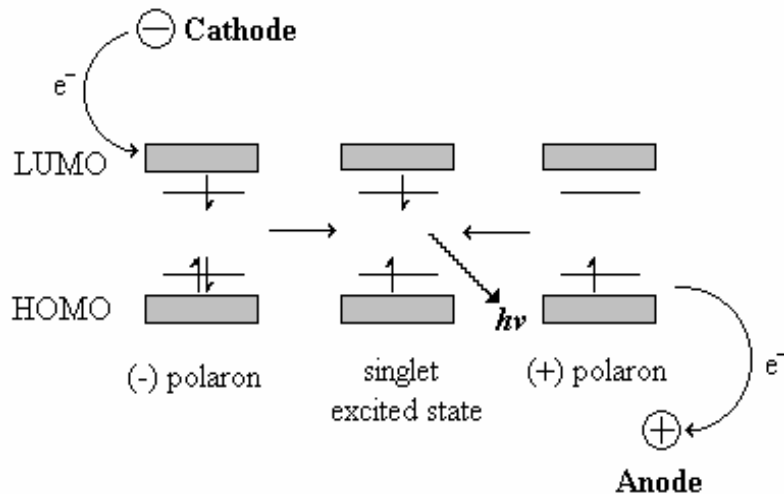


圖 1-5 電子由陰極注入，電洞由陽極注入，兩者於發光層再結合而放光

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 $Ca < Mg < Al < Au$ ，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 $Ca > Mg > Al > Au$ 。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及再結合進而鬆弛放光。

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值

Material	Work function (e.V.)	Material	Work function (e.V.)
Au	5.1	Al	4.3
ITO	4.7	Mg	3.7
Ag	4.5	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，實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]，此乃因 Al 與發光層在介面會產生化學反應，進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 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率。

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，並將產生的激子侷限在發光層中而發光。著名的例子有：BAIq、TAZ、DPVBi、Zn(ODZ)₂、PVK等，如圖 1-6 所示：

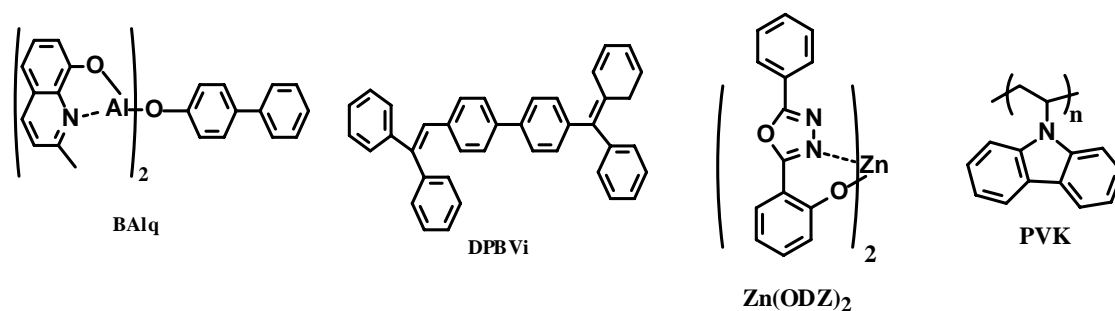


圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構

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：

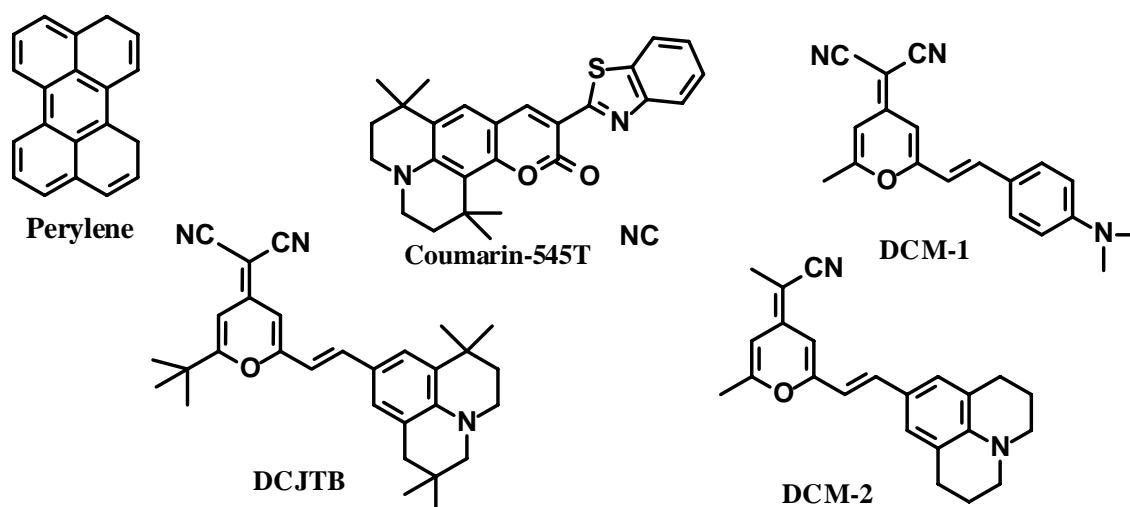


圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構

電子傳輸層 (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，它甚至還可以扮演電洞阻擋層(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 的界面間。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。

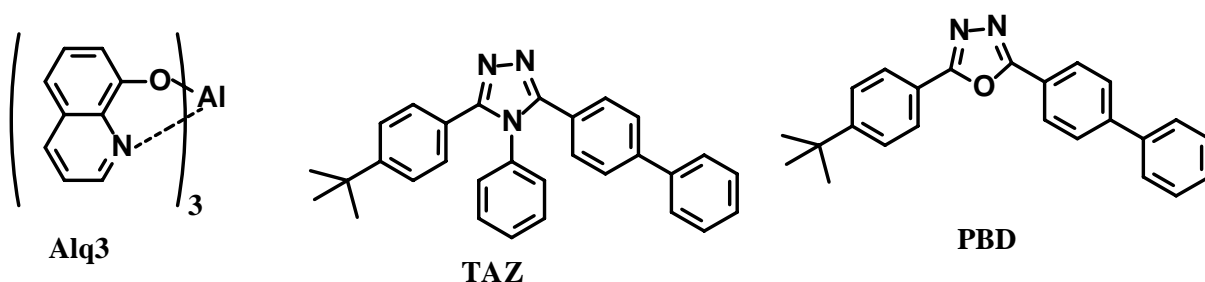


圖 1-8 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構

電洞傳輸層(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。

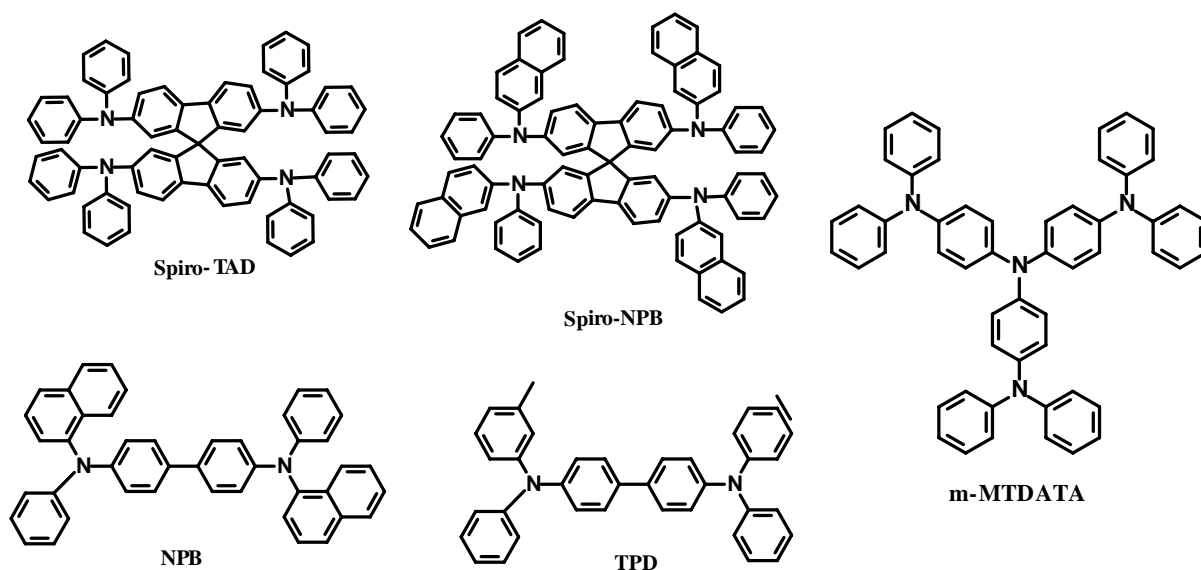


圖 1-9 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構

ETL 及 HTL 的功能主要為以下兩項：

- (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，避免電子或電洞過於靠近兩極而產生淬息(quenching)現象，而降低量子產率。

1.1.2.4 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(quenching)的現象，同時減少量子效率。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 的界面。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界面。故再結合的區域發生在 HTL 與 ETL 的界面附近，而遠離了會造成發光淬息的電極。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]。

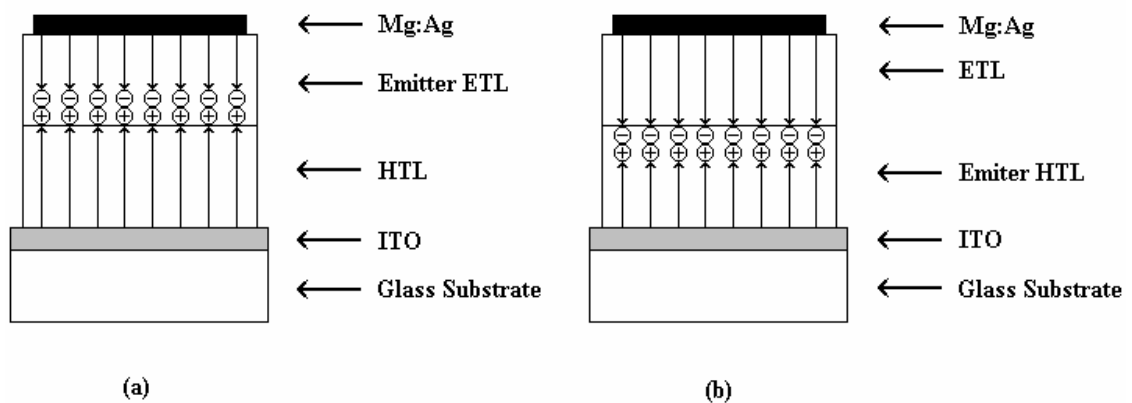


圖 1-10 雙層結構的 OLED 發光元件

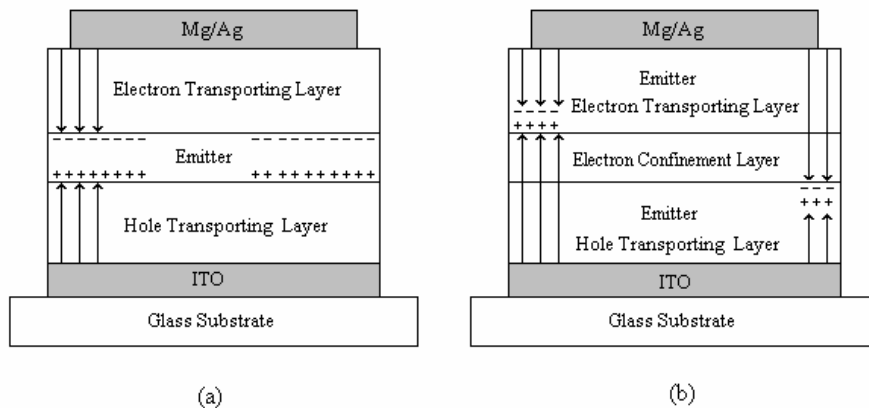


圖 1-11 三層結構的 OLED 發光元件

1.1.2.5 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。聚(1,4-仲苯基乙烯)類衍生物[poly(1,4-phenylene vinylene), PPV]是第一個被應用在 LED 的共軛高分子，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]。Polythiophene 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]。

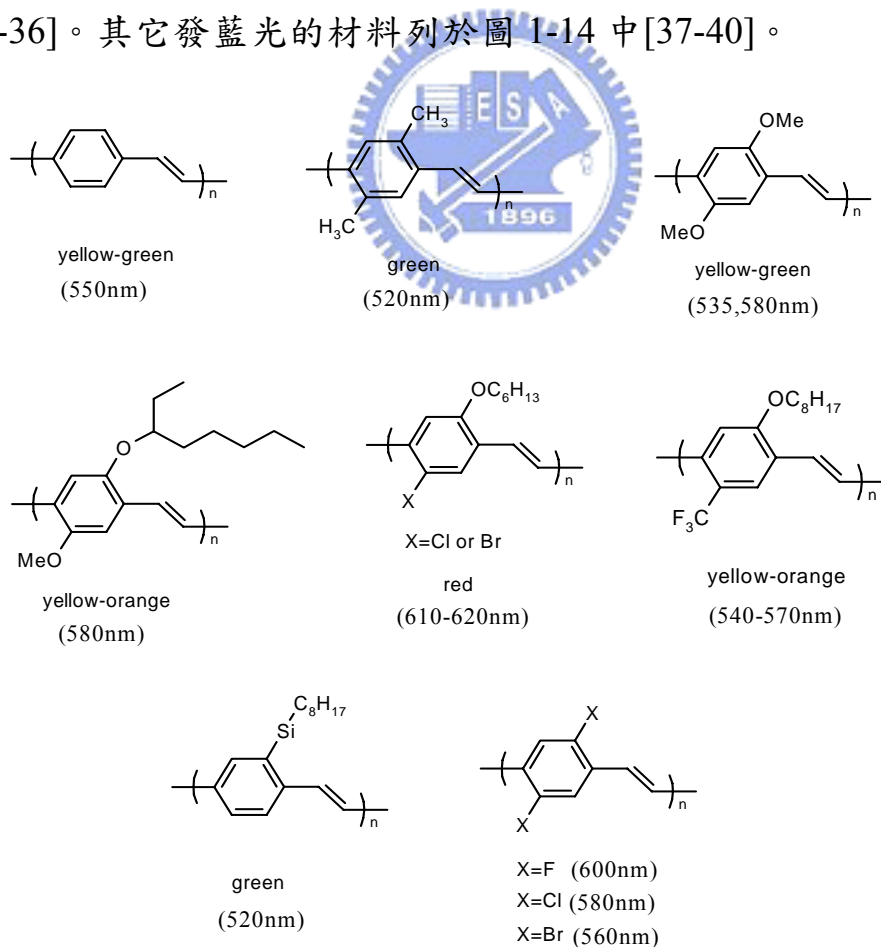


圖 1-12 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖

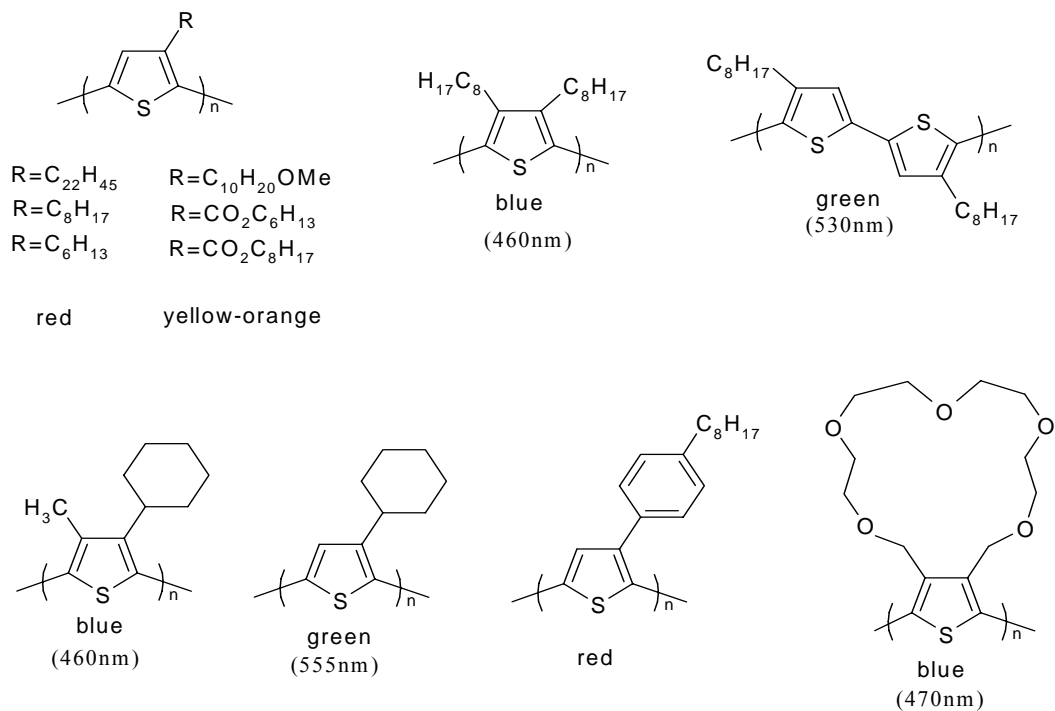


圖 1-13 Thiophene 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖

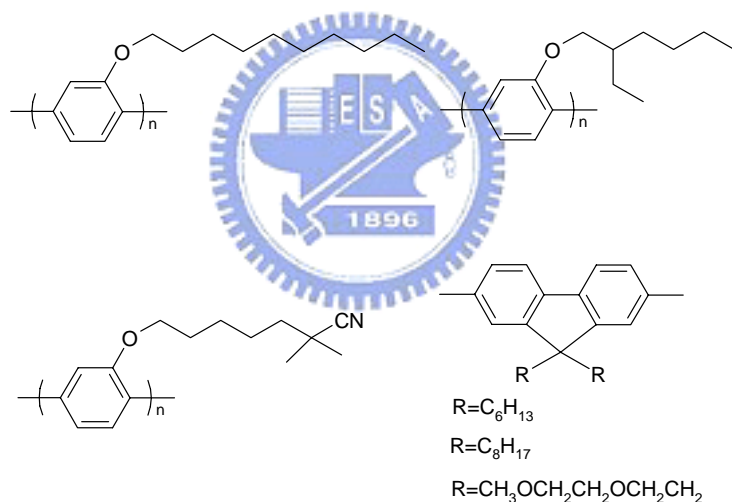


圖 1-14 共軛藍光高分子材料

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。而欲將發光材料應用於顯示器上則需同時應用紅、綠、藍等三種發光體，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(rigid-rod)聚芴高分子，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。

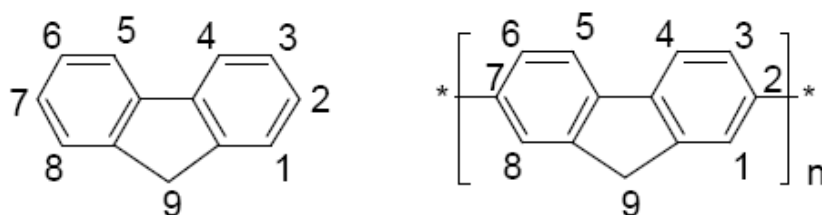


圖 1-15 芴(flourene)分子示意圖

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談 [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NiCl₂，此法得到的分子量通常較Suzuki聚合法為高，($\overline{Mn} \sim 14,000-60,000$)，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Ni(cod)₂/cyclooctadiene/2,2-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)的分子量進一步提高到 $\overline{Mn} \sim 250,000$ ，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]。

Leclerc.等人最早提出將 Suzuki 聚合法應用於聚芴之中[45]，其係利用少量的 Pd(PPh₃)₄ 做為催化劑，加入一界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 3.3)。

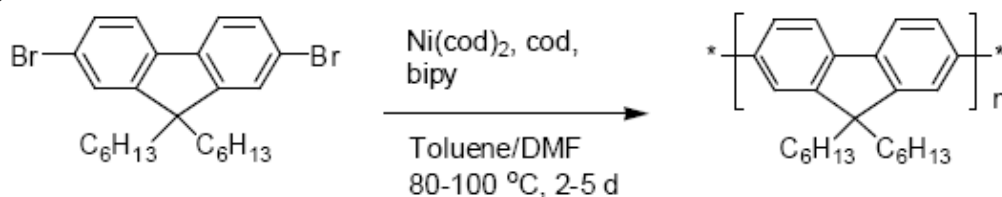


圖 1-16 Yamamoto 偶合法

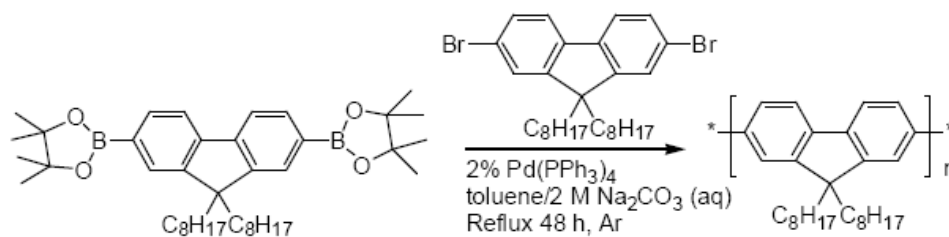


圖 1-17 Suzuki 偶合法

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：激發雙體/堆疊亦或酮化缺陷？

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方向移動，並於綠光區域(530 nm)產生一放射峰，其產生的原因眾說紛云。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(trapping center)，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。研究過程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，可推論此假說在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 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，芴環的九號位置會因取代不完全而氧化成酮基，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]。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]。

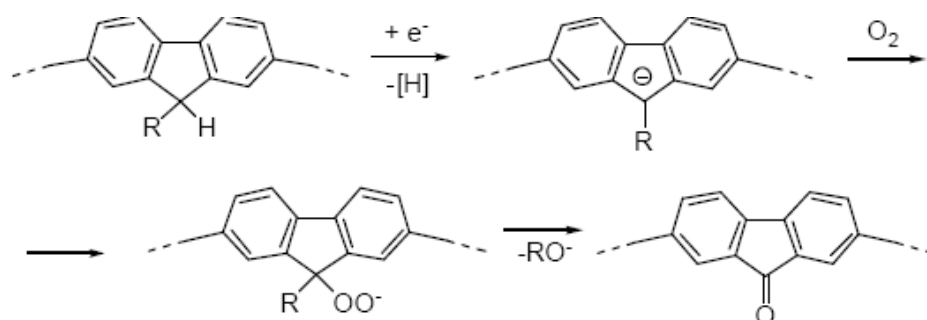


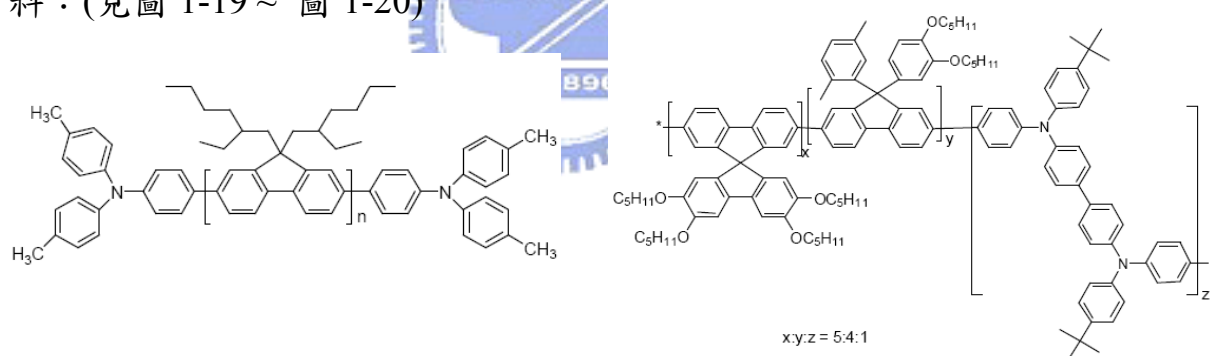
圖 1-18 Fluorenone (keto defect)產生的機制

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]

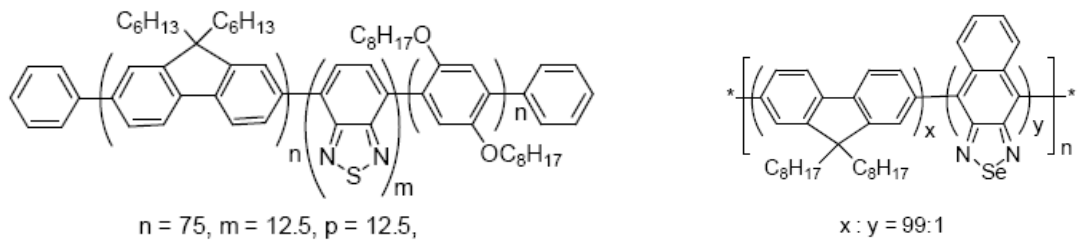
1.2.3 效率最佳的紅、藍、綠光聚芴材料

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，每年都有許多不同光色的及不同結構高分子發表於文獻之中，茲列出截至 2005 年六月為止，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)



左：圖 1-19 藍光發光體，雙層元件結構 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 $1,600 \text{ cd/m}^2$ 。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 $5,000 \text{ cd/m}^2$ 。[68]

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



左：圖 1-21 綠光發光體，雙層元件結構 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]

右：圖 1-22 紅光發光體，雙層元件結構 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 無機奈米晶體(量子點，Quantum Dots)

1.3.1 奈米晶體的特性

奈米結構材料 (Nanostructured materials, 1 奈米 = 1 nm = 10⁻⁹ m) 為目前世界各國材料科學發展之重點產業。奈米尺度介於巨觀塊材與微觀原子之間，其物理及化學性質，如光、電、磁、反應性...等，均與傳統塊材有明顯之差異。奈米粒子的物理特性與塊材性質不同，在奈米世界裡面，材料的特性將重新建立。例如，金的熔點會隨尺寸變小而變低；而原本兩樣不互溶的金屬可部份或完全互溶，創造出新的合金，如銅鈹合金，若僅改變材料的尺寸即可得到完全不同的光電特性，如純矽半導體的能隙為 1.12 電子伏特，但矽奈米晶體能隙卻大於 1.12 電子伏特，

奈米材料之應用甚廣，如半導體光學元件、觸媒、儲能材料、生物醫學材料等各方面。其中，又以奈米半導體光電材料之發展最受人矚目，光電半導體材料自量子井、量子線開發後，近年來已朝向量子

點蓬勃發展。半導體奈米晶體(又稱之為量子點,“quantum dots”, QDs)擁有相當特殊的光、電、磁、催化劑等特性,因此在近幾年來引起相當廣泛的研究。螢光量子點的熱穩定性相當的良好,在光致發光的情況下亦不會迅速的衰退,且光色具可調性。高效率的量子點硒化鎘(CdSe)或硒化鋅(ZnSe)量子點,可以應用在生物螢光標定[72]、生物免疫檢測、螢光追蹤、量子點雷射[73]、光伏打電池[74]及發光二極體[75-80]等領域。通常合成高亮度的II-VI族量子點需要在高溫製程下,加入過量的強配位有機配位基而得[81]。多種不同的高溫溶液製程已於文獻中發表,最常被使用來做為表面官能化的(surface-capping)材料為一種混合三辛基磷氧化合物(trioctylphosphine oxide, TOPO)及長鏈的烷基胺(long chain alkyl amines)的混合配位基配方。此 TOPO 分子可有效的透過配位共價鍵修飾量子點,並將此奈米粒子包覆於其中,避免量子點之間的互相堆疊。近幾年來有團隊專門針對合成不同光色量子點的研究,當然也包含了合成多種不同高量子效率及螢光強度的量子點材料。在光色的調整上,藉著控制高溫製程反應時間的長短,即可製備均一粒徑的奈米晶體[81b, 82]。粒徑分佈介於 1-10 nm 的奈米晶體,將會隨著不同的粒徑大小而表現出不同的光電特性[83],最明顯的區別方法為利用紫外光吸收光譜及螢光光譜鑑定,此可調整光色的特性以及狹窄的半高寬均使得量子點應用於發光材料上有相當高的價值。

1.3.2 量子侷限效應 (QCE, Quantum Confinement Effect)

量子點為一奈米晶體 (Nanocrystals), 直徑僅在數個~數十個奈米, 由於晶粒體積甚小, 故量子點內具有三維的能量屏障 (Energy barrier), 而電子與電洞將會被侷限在此一微小晶粒內, 其再結合機率變大, 因而導致發光效率變高。另外, 在微觀尺度的量子點, 電子能態密度不同於一般塊材, 其能態密度介於原子與塊材之間, 具有類

似原子能階般分離的不連續光譜，因此量子點的光、電、磁性質不同於一般吾人所熟知的巨觀性質。更令人振奮的是，量子點的能態密度隨著其尺寸及形狀而有差異，也就是說光、電、磁等性質可以單純的由尺寸及形狀變化來改變。例如，對半導體量子點而言，尺寸變小後，能帶邊緣的能態密度變小，產生分裂，故其能隙（Energy Gap）將會變大，發光波長變短，換句話說，只要能控制尺寸，即能控制發光波長。此特性即稱之為量子侷限效應（QCE, Quantum Confinement Effect）或量子點尺寸效應（QSE, Quantum Size Effect）[83a, 84]。量子點侷限效應最明顯的例子為矽量子點，矽量子點不但可發出強光，且可由尺寸調整能隙，使其發出可見的紅、綠、藍光，此一現象即為量子侷限效應造成。原因即矽量子點晶體尺寸小至奈米級後，電子會受到量子侷限效應的結果，使得原本連續的能帶結構，變為分裂的能階結構，連帶的使矽原來的間接能隙，變為接近直接能隙的能帶結構。故原本不發光的矽半導體，在變成量子點之後，可發出強烈的可見單色光，甚至白光。



1.3.3 量子點於發光元件上的應用

1.3.3.1 金屬/非金屬氧化物奈米粒子

於高分子-奈米粒子的組成之中，最理想的情況為有效的將奈米粒子分散在高分子之中以避免堆疊，進而提高奈米粒子本身的發光效率，或者是藉由奈米粒子與發光高分子之間的能量轉移來促進高分子的發光效率。量子點在合成上並不困難，通常只需利用高溫的溶液製程便可達到製備不同光色的材料，然而需注意的是其量子點的外圍需要採用一些如硫醇或 TOPO 的分子，進行配位共價鍵來加以包覆以避免量子點堆疊。將半導體奈米晶體用來製造發光材料並應用於發光二極體元件以提高其發光效率為近年來相當熱門的課題。如利用 TiO_2 及 SiO_2 的奈米粒子摻混 MEH-PPV，發光元件的電流密度、亮度以及

功率效率(power efficiency)均可得到相當程度的提升[85]。藉著混入 C₆₀ 奈米粒子於 PPV 系列化合物中亦可有效的增進其光伏打效率[86]。在這些例子之中，均是以共軛發光高分子為基礎，混入適當的量子點，可以增進奈米發光元件的亮度並同時保持量子點的光色。然而，對於量子點可增進發光材料的效率的機制至今尚未被研究的非常清楚。在通常的認知之中，對於以無機量子點為基礎的奈米元件，效能的增進通常被歸因於量子點本身的獨特尺寸效應，在發光元件中可做為一載子的侷限中心或是光電活化中心，使得電子與電洞可有效的在奈米晶體的表面再結合，以造成較高的亮度以及效率。

由半導體奈米微晶形成的量子點是一項相當吸引人的材料，但其外圍卻因包覆了絕緣的有機覆蓋層(如 TOPO)，因此不易以外加電壓的方式加以激發。2002 年，M. G. Bawendi 等人於 Nature 雜誌中首先將含有 CdSe(ZnS) 量子點成份的材料(TOPO/TOP)與電洞導輸層材料(TPD)，溶解在氯仿中，並以旋轉塗佈的方式成膜於 ITO 玻璃基板上，再以熱蒸鍍方式鍍上作為電子傳導層的 Alq₃ 有機綠光材料，以 Mg:Ag 合金作為陰極。如此製成的 QD-LED 元件所發出的光位於可見光區域，主波長為 CdSe(ZnS) 的放射峰，帶有少數來自 Alq₃ 有機薄膜層的光。若在 CdSe(ZnS) 層與 Alq₃ 之間加入 TAZ 作為隔離電洞之用，則來自 Alq₃ 的光可明顯地降低，發光效率得以有效提升。此 QD-LED 發光元件的亮度不僅是過去所報導過最好的同類元件的 25 倍，而且其光譜頻寬(FWHM, full width half maximum)較窄(32 nm, 一般有機 LED 的 FWHM 約為 50 至 100nm)，適合作為單頻光源的應用 [75]。2006 年，此團隊成功的將其紅光量子點元件的亮度推進到 7000 cd/m²，EQE 效率可達 2%。

第二章 研究動機

有機發光二極體近年來廣為學術界、工業界所廣泛研究。在目前高分子有機材料的部分主要以聚芴及聚(1,4-仲苯基乙烯)系列衍生物為主軸。在聚芴系列的高分子之中，其最主要的問題為其藍光高分子光譜在熱處理或電壓操作下具不穩定性的 keto defect，此現象乃源自高分子鏈與鏈之間的堆疊或是芴環在含氧氣的環境下受到氧化所致。電激發光元件的壽命、亮度、效率等性質為評定一發光元件好壞及是否適合商業化的首要指標。除了以多層結構促進載子的有效再結合以提高元件效率之外，亦有相當多的研究團隊試圖將奈米粒子以物理摻混的方式，導入共軛發光高分子之中，期望藉著奈米粒子本身的尺寸效應或光電特性，來達到奈米粒子本身發光或者改善原本主體高分子的發光特性。而摻混物於複合材料中分散程度的均勻與否，與其奈米粒子本身的本性，往往決定了實驗結果的好壞。

本研究試圖在芴環的9號位置引入帶有長碳鏈的含硫基團，配合適當的苯基溴(aryl bromide)以及硼酯類(boronic ester)取代基單體，利用Yamamoto及鈴木偶合法(Suzuki coupling)合成出一系列藍光及綠光的含硫聚芴同元及異元衍生物。此長碳鏈的含硫基團上的孤對電子將可與無機量子點的空軌域，透過配位基交換的製程進行配位共價鍵結，構成有機/無機混成的奈米複合材料。此製程將有別於傳統文獻中以物理摻混方式混入量子點的方式，除了藉著高分子鏈中已均勻分散的硫原子扮演架橋的角色，來達到連接高分子與量子點進而分散量子點的目的之外，更希望能夠藉著無機硒化鎘(CdSe)或硒化鋅(ZnSe)量子晶體來達到增強聚芴高分子的電激發光元件表現。所得的聚芴高分子及其相關的奈米複合材料的熱學、電化學、光學及相關電激發光特性於後續的章節將一一討論。對於發展有機無機混成的奈米複合材料，期能提供一嶄新的化學鍵結方式，並探討量子點於發光元件中所扮演的角色。