

# 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<sup>(1-4)</sup>，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)，如ZnS。交流電OLED最早則是在 1965 年由E. Gurnee等人發表第一篇專利<sup>(5)</sup>。

目前有機電激發光裝置的雛型則由 1963 年Pope等人在anthracene單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電，觀察到發光現象<sup>(6)</sup>。1966 年，Helfrich和Schneideru以含有AlCl<sub>3</sub>-anthracene(陰極)和Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的EL元件<sup>(7)</sup>，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<sup>(8)</sup>，利用重複多次的單層分子成膜製造有機電激發光層，大幅的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anthracene薄膜<sup>(9)</sup>，以這個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。

真正有商業化突破是在 1987 年Kodak公司Tang和Van Slyke等人利用真空蒸鍍薄膜的方式製作成功的OEL元件，他們以有機小分子

染料為發光層製作出高效率的ITO/Diamine/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag雙層結構的電激發光元件<sup>(10)</sup>。其元件結構如Fig. 1-1所示。其以鎂銀合金為陰極，Indium-tin oxide (ITO) 為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium (Alq<sub>3</sub>) 作為電子傳輸層兼發光層，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，且發光效率大於 1%，大幅改善了有機電激發光元件的性質，OEL也開始受到廣泛的重視。

在聚合物電激發光的發展方面，最早是由Patridge 等人<sup>(11)</sup>在 1982 年以Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液塗佈(Spin coat)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Calvendish實驗室的Burroughes等人所發表<sup>(12)</sup>的有機高分子電激發光元件。他們利用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，使之經由脫去反應得到PPV 高分子共軛聚合物作為發光層製造出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Fig. 1-2。

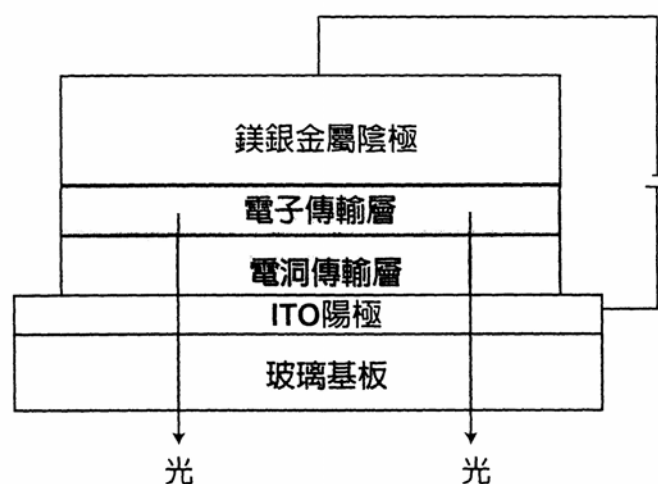


Fig.1-1 Schematic of the EL device

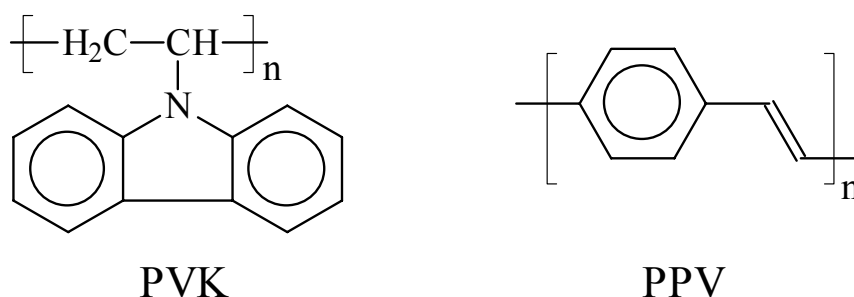


Fig. 1-2 The structures of PVK and PPV

接著在 1991 年 Heeger<sup>(13)</sup> 等人又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立體障礙增加高分子本身對於溶劑的溶解度，使高分子電激發光在製程上更加具有實用性，應用性更高。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 與 PLED 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，尤其 1992 年已有可撓曲的 PLED 元件被研製出來<sup>(14)</sup>，可望發展成為可撓曲的平面顯示器，極具商業潛力。因此，有機電激發光為相當值得深入研究的領域。

## 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。如圖 1-3。有機電激發光材料皆是具有共軛雙鍵的

小分子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵雙鍵交互共存，而在化合物的分子結構中存在許多非定域化(delocalized)的 $\pi$ 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，因此能應用在電激發光元件上。

由於分子結構強烈影響分子軌域的能階，因此發光材料的分子結構便決定材料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 Fig. 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。當元件加以順向偏電壓時，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Fig. 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；在電場的作用下，電子、電洞克服各自的能障 (energy barrier) 形成polarons之後，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近。正、負的polarons於發光層中再結合產生了單線態激子 (Singlet exciton)，及三重態激子 (triplet exciton)。激子緩解 (relax) 的過程如Fig. 1-6 所示。單線態激子經輻射衰退 (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。然而，形成三重態激子的機率高達 75%<sup>(15)</sup>，因此OEL的內部量子效率 (Internal quantum efficiency) 理論上最大只有 25% 。

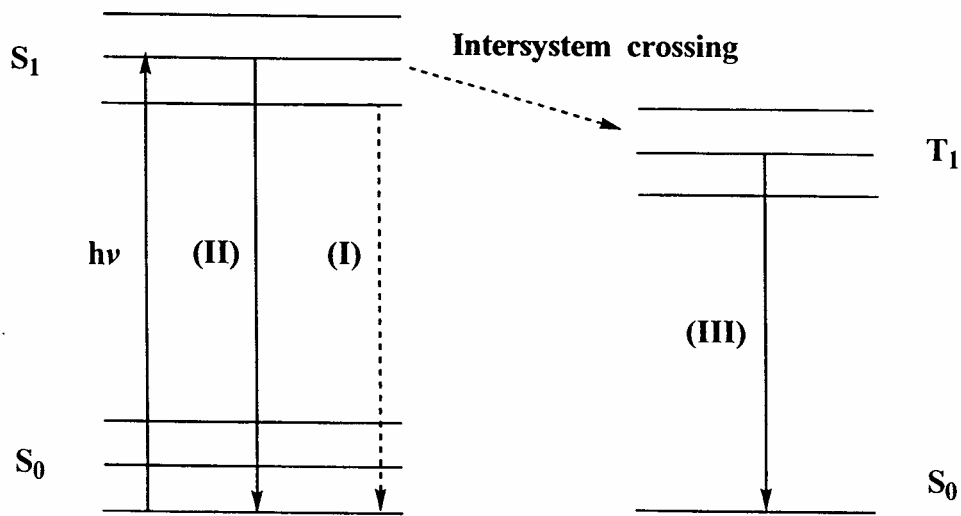


Fig.1-3 The diagram of energy transfer

圖 1-3 分子吸光後可能涉及之物理變化,當在基態( $S_0$ )之吸收光子 $h\nu$ 後,由於電子之躍遷,使得的分子轉換成具較高位能之激發態( $S_1$ ),此激發態之分子(I)可經由與其他分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋出能量(熱能)回歸到基態;(II)可經由釋出輻射能回歸到基態,以就是從 $S_1$ 到 $S_0$ 之轉換釋出輻射能(螢光);(III)特別是在分子內含重原子(一般而言 $Z>30$ )時,因spin-orbital coupling,使的分子之electron spin state由 single state( $S_1$ )轉成triplet state( $T_1$ ),也就是從 $T_1$ 到 $S_0$ 之轉換釋出輻射能(磷光)。

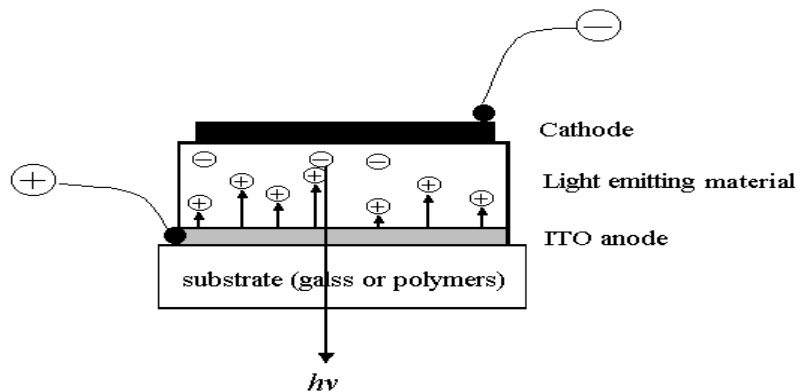


Fig. 1-4 The structure of single-layer type OLED device

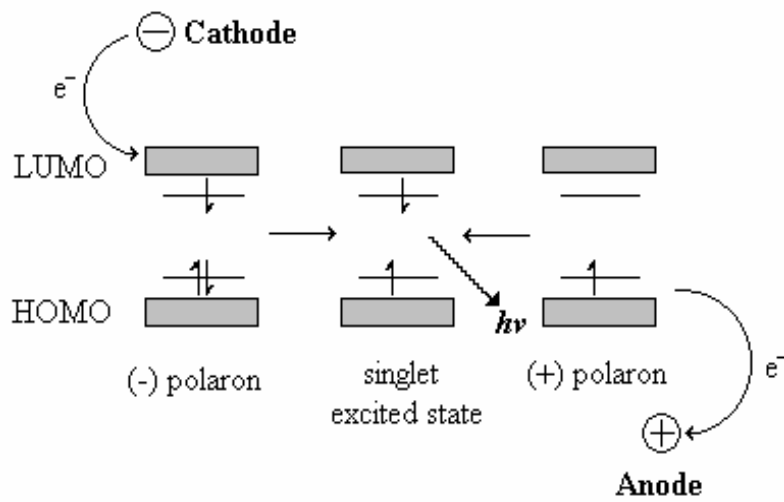


Fig. 1-5 Band diagram of excitation formation in EL

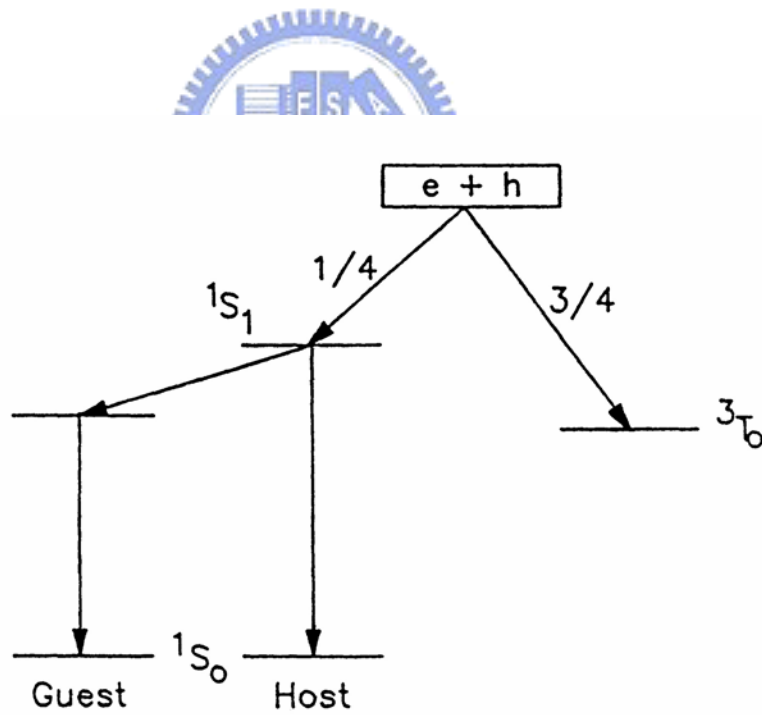


Fig. 1-6 Energy diagram of excitation formation in EL

## 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、透明及高導電鍍等特性，而且它在一般標準的微影蝕刻製程中相當容易定義出發光的圖案(pattern)，其功用在於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。大多數的高分子有機發光二極體的螢光光譜(Photoluminescence)與該電激發光光譜(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，如圖 1-7 所示。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結合進而鬆弛放光；因此，引入電子傳導層，如圖 1-7，EML 和電子傳導層(ETL)的多層結構元件，期望能夠提高激子的生成率。

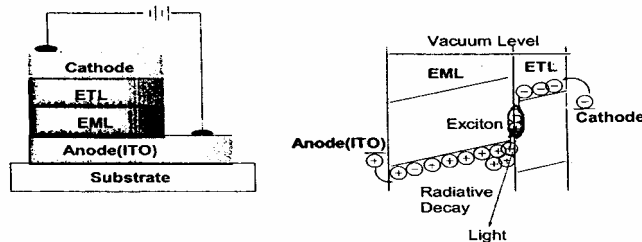


Fig.1-7. 含 ETL 之 OLEDs 元件構造與能量圖

當元件加上正向偏壓後，電洞與電子分別從正、負極出發，越過個別能障後，相遇於有機材料層再結合而發光。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約小於數千；另一則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。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。

更進一步來討論元件的電子能階關係，Fig.1-8 示為 ITO/PPV/Al 元件的能階圖。

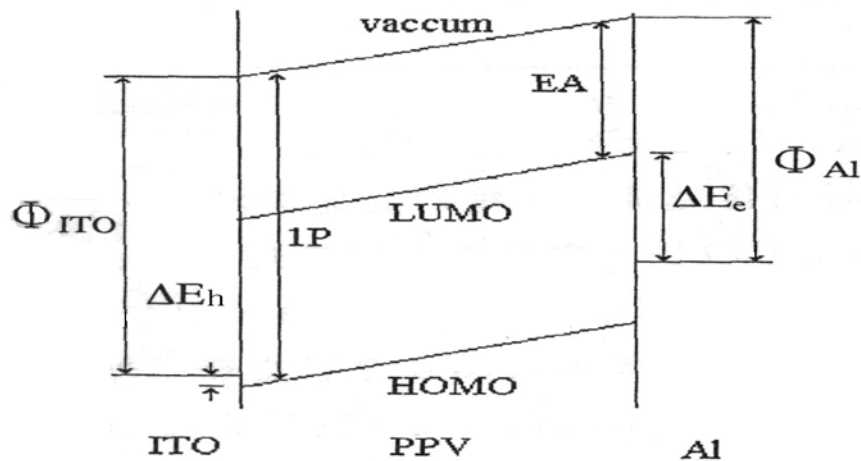


Fig. 1-8 Schematic energy-level diagram for an ITO/PPV/Al device

其中IP (ionization potential) 是PPV的游離能，代表由分子軌域的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，即為由無窮遠處加入一個電子到分子的LUMO能階所需的能量。 $\Phi_{ITO}$ 與 $\Phi_{Al}$ 分別為ITO和鋁的功函數， $\Delta E_e$ 和 $\Delta E_h$ 分別為由電極注入電子或電洞的能障。由圖中可知，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，並可提升量子產率(quantum yield)。一般常使用電極材料的功函數見Table 1-1



(16)，其對單層導電高分子PPV的量子效率見Table 1-2。柯達公司發展出鎂銀合金(約 10:1 比例，為相當是當的陰極材料，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<sup>(10)</sup>。由Table 1-1 與Table 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。

Table 1-1 The work function of electrodes

| Material | Work function ( e.V. ) |
|----------|------------------------|
| Au       | 5.1                    |
| ITO      | 4.7                    |
| Ag       | 4.5                    |
| Al       | 4.3                    |
| Mg       | 3.7                    |
| Ca       | 2.9                    |

Table 1-2 Dependence of emission efficiency on electron injecting electrodes of PPV devices

| Electron injection electrode<br>( low work function ) | Efficiency (%) |
|---|----------------|
| Ca  | 0.1            |
| Mg  | 0.05           |
| Al  | 0.002          |
| Au  | 0.00005        |

在聚合物系統中雖然以鈣為陰極可獲得較佳的量子效率，但研究發現<sup>(17)</sup>鈣的厚度從有機層界面算起的40Å內會明顯抑制螢光，這並非因為在界面有化學反應而形成新物種所造成。造成抑制螢光現象的主要原因是鈣會在LUMO與HOMO間誘導一新的能階出現，此一能階會使excitons分裂而導致螢光強度下降，如Fig. 1-9所示，在正常情況下如(a)所示電子、電洞分佔LUMO與HOMO能階，但誘導能階介入時如(b)所示誘導能階便會捕捉電洞，而電子則返回傳導帶，如此一來便造成excitons的解離而使電子、電洞結合放光的機率降低。

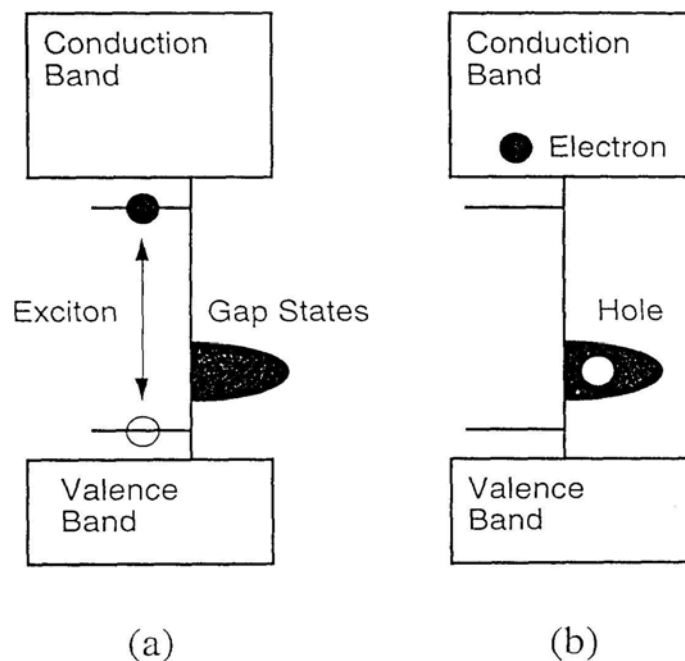


Fig. 1-9 Energy diagram near the Ca/Organic layer interface depicting the excitons dissociation process in the presence of gap states

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。因此使用較高環境可靠度的金屬，如Al，有其實際應用上的必要性。當然，在相同驅動條件下使用較高功函數的Al當陰極，其輸出效率要比使用較低功函數的金屬當陰極的OLED元件要低一個數量級，針對Al

陰極問題。文獻上做了相當完整的研究<sup>(18,19)</sup>在Al陰極和有機層間蒸鍍一極薄的絕緣層如氟化鋰(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<sup>(20)</sup>，主要原因Al與發光層在介面會產生化學反應，而產生一較大能障阻礙電子注入，因此絕緣層的介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受到影響。

### 1.1.2.3 發光層( Emitting layer , EML )

許許多多的有機材料可以應用為發光層，發光顏色包含整個可見光的範圍，一般而言大致上可以分為兩大類：一是以真空蒸鍍而成的小分子有機材料，一是以旋轉塗佈的方式而成膜的共軛高分子材料；不論是選用哪一種材料，皆須符合以下兩點要素：

- (1). 必須適合加工製造以及精準的控制其成膜性和厚度(大約範圍在 5-200nm)
- (2). 具備相當程度上的穩定性，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益。

#### 1.1.2.3.1 主發光體

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將產生的激發子被侷限在發光層上而發光。著名的例子有：BALq、TAZ、DPVBI、PVK、Zn(ODZ)<sub>2</sub>，如圖 1-10 所示：

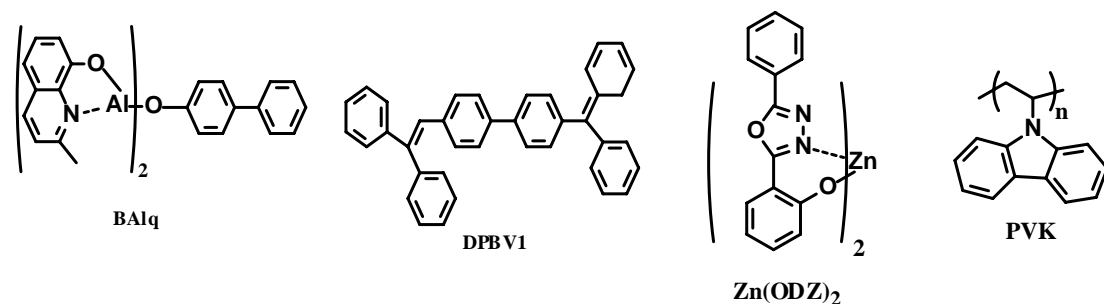


Fig. 1-10. 主發光體材料

### 1.1.2.3.2 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，而導致不同顏色的產生並增強元件的發光效率。著名的例子有：Perylene、Coumarin-545T、DCJTG、DCM-1、DCM-2 等，如圖 1-11 所示：

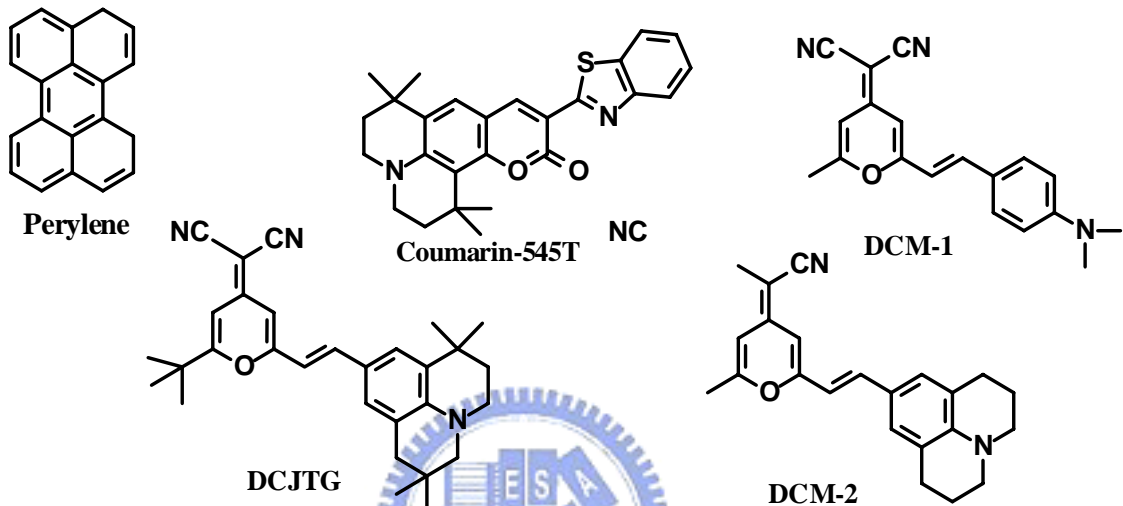


圖1-11. 客發光體材料

### 1.1.2.3.3. 電子傳導層

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 EML，除此之外，它還扮演電動限制層(hole blocking layer)的角色，因為它的游離能(ionization potential, IP)亦大於 EML，能有效的將電洞限制在 EML 及 ETL 的介面間。現今常用的材料為具有較高電子親和性基團，如 PBD 等，如圖 1-12 所示。

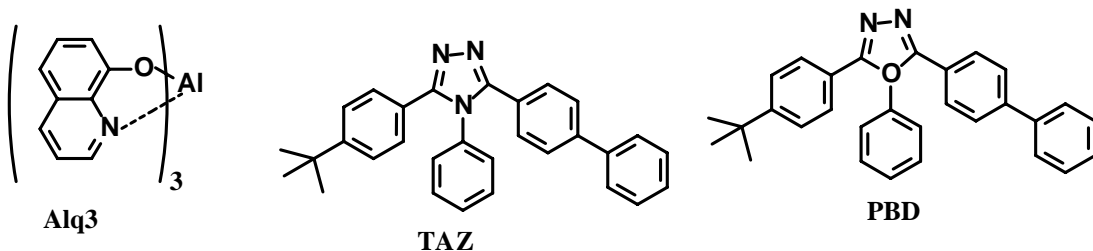


Fig. 1-12. 常見的電子傳輸層

#### 1.1.2.3.4. 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，使得電洞容易注入及將電子限制在 HTL 和 EML 的介面間，目前常見的材料如圖 1-13 所示。

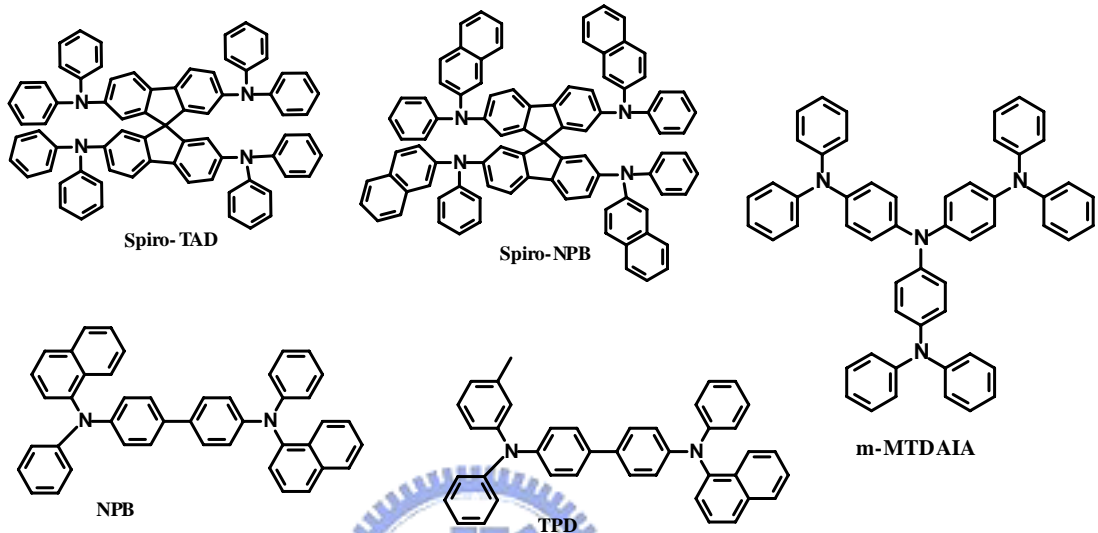


Fig. 1-13. 常見的電洞傳輸層材料

ETL 及 HTL 的功能主要為兩項：

- (1) 有效降低傳導電子或電洞時所要克服的能障。
- (2) 將電子與電洞再結合的區域限制在 EML 層，避免因為過於靠近兩極而產生淬息(quench)的現象，而降低量子產率。

#### 1.1.2.4 能階理論

如果我們想讓一些基團的分子軌域重疊，然後發生軌域互相影響以改變分子電子組態，進而影響此分子之能量吸收與放光波長。首先使分子骨架的  $\pi$ -電子盡量位於共平面上，以改變其電子特性。作為達到改變分子光電特性設計的第一種策略。如圖 1-14 所示。

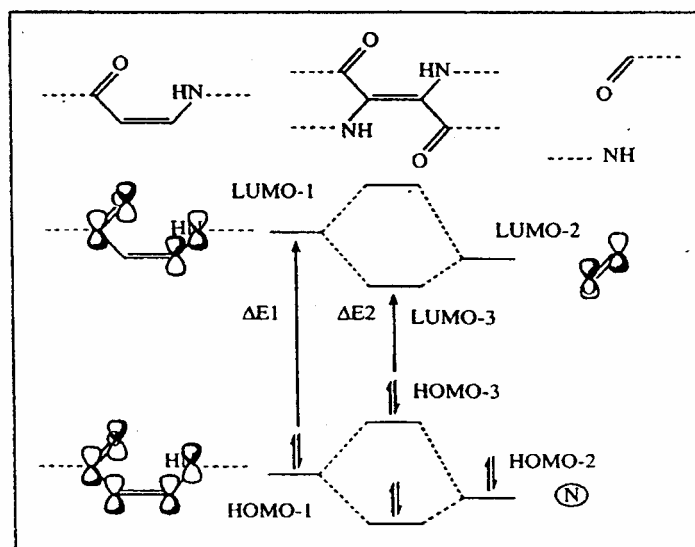


Fig 1-14 原來分子之 HOMO-1 與電子授與基之 HOMO-2 合併後形成新分子之 HOMO-3;原來分子骨架之 LUMO-1 與電子授與基之 LUMO-2 合併後形成新分子之 LUMO-3,因此導致原來分子軌域躍遷能接( $\Delta E_1$ )下降而形成為( $\Delta E_2$ ),新分子之吸收光譜與螢光放射光譜將往長波移動而可改變原來分子的光色。

而在這個重疊後的非定域化之  $\pi$ -電子系統中引入不同屬性之官能基則作為改變分子光電特性設計的第二策略，官能基對於非定域化  $\pi$ -電子系統之影響模式分為兩種，第一種是非定域化  $\pi$ -電子系統之電子密度上升，一般起因於元素 p 軌域為之未成對電子會經由共振效應(resonance effect, 稱為 R 效應)而進入分子骨架之  $\pi$ -電子系統，例如硫、氧與氮原子與其所形成之官能基可以增加原有之  $\pi$ -電子系統密度。另外，元素 d 軌域之未成對電子會經由共振效應而進入分子骨架之  $\pi$ -電子系統者，一般較常發生於 B 族元素，又稱之為金屬—配位子之間之電荷轉移(metal to ligand charge transfer, MLCT)，而陰電性小於骨架分子之元素也可透過誘導效應(inductive effect, 稱為 I 效應)而將本身之電子貢獻到分子骨架之  $\pi$ -電子系統，而使其電子密度增高，當骨架分子之電子密度上升時，將導致最高被佔有軌域(HOMO)之能階上升，由於分子的 HOMO 相對於有機發光材料中的價電帶，此軌域之提升表示價電帶電子移去將更為容易，前面所說的可增加骨架分子電子密度之

共振效應與誘導效應稱之為+R 效應與+I 效應，反之，如果外接原子或基團對於骨架分子產生的是-R 效應或-I 效應，則將導致骨架分子電子密度下降，而使(HOMO)之能階下降，同時最低未佔有軌域(LUMO)之能階也同時下降，由於分子的 LUMO 相對於有機發光材料的傳導帶，此軌域之下降表示電子填入傳導帶更為容易。一般而言，在-R 與-I 效應中，LUMO 能階下降幅度大於 HOMO，因此其電子躍遷能階(Energy Gap)將縮小，可使原先骨架分子之螢光放射往長波長移動而改變其光色，至於一種官能基(或原子)對於骨架分子是產生+R、+I 效應或-R、-I 效應，則取決於官能基屬性與其餘骨架上的連結位置。

#### 1.1.2.5 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(recombination)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靠近陰極。載子靠近電極的再結合會發生發光淬息(quench)的現象，減少量子產率。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<sup>(10)</sup>，如Fig. 1-15 (a)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Alq<sub>3</sub>(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因為不利於在ETL層中傳輸而被阻擋在此介面，因此再結合發生在HTL與ETL的介面或靠近介面的地方，而遠離了會造成發光淬息的電極附近。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教授實驗室發現另一種雙層組合，主要由電洞傳輸層發光<sup>(21)</sup>，如Fig. 1-15 (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<sup>(22,23)</sup>又提出三層的結構，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，HTL與ETL之間夾著發光層，元件構造如Fig. 1-16 (a)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<sup>(24)</sup>。爾後，Kido再修改這個結構，提出幽禁式(confinement)的結構，如Fig. 1-16 (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，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，將可得到混和的光色<sup>(25)</sup>。

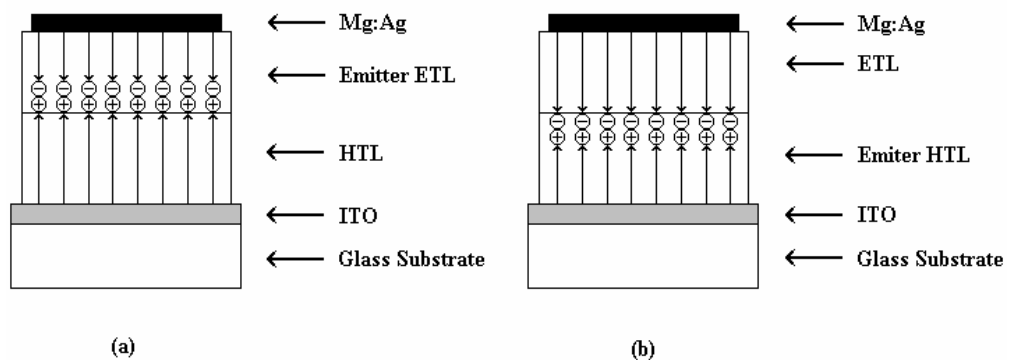


Fig.1-15 Structures of double-layer-type OLED device

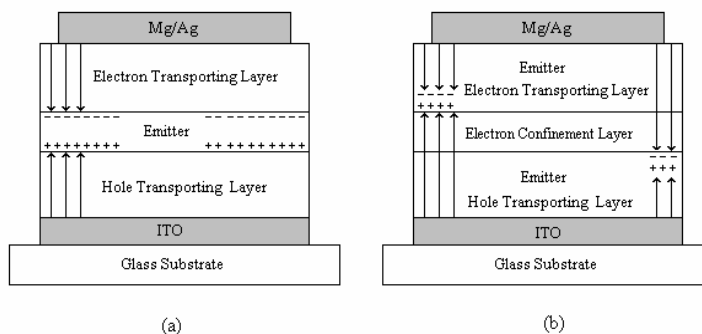


Fig. 1-16 Structures of triple-layer-type OLED device



### 1.1.2.6 高分子發光二極體材料簡介

自 1990 年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、藍三種光色來混和，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。PPV是第一個被應用在LED的高分子，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( Fig. 1-17 )<sup>(10, 26-34)</sup>。Thiophene系列的光色範圍比PPV更寬，可由紅光到藍光( Fig. 1-18 )<sup>(35-41)</sup>。其它發藍光的材料列於Fig. 1-19<sup>(42-45)</sup>中。

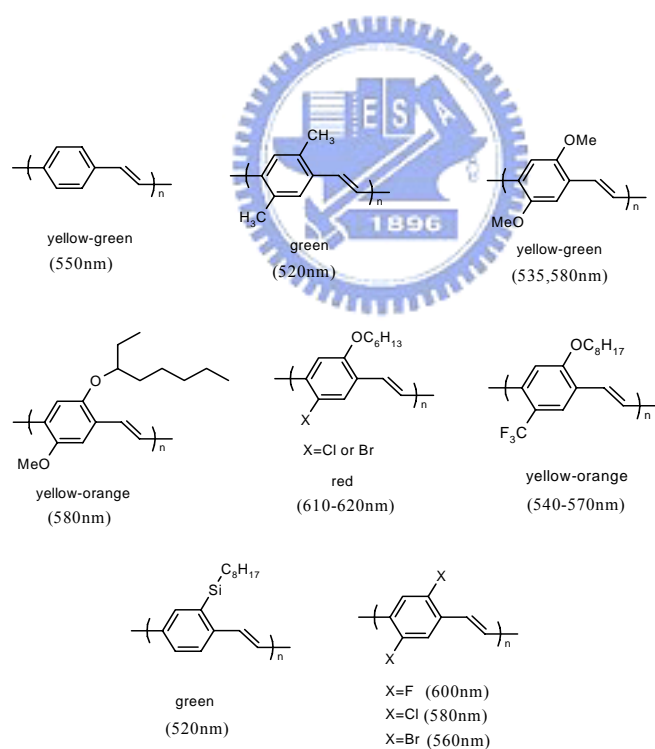


Fig. 1-17 PPV derivatives and their emission color range

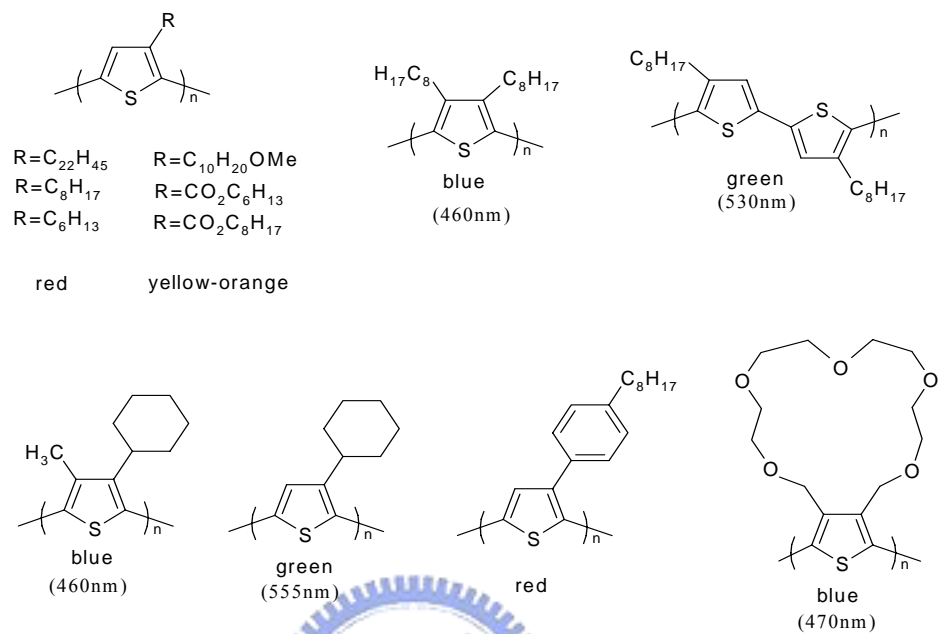


Fig. 1-18 Poly(alkylthiophene) derivatives and their emission color range

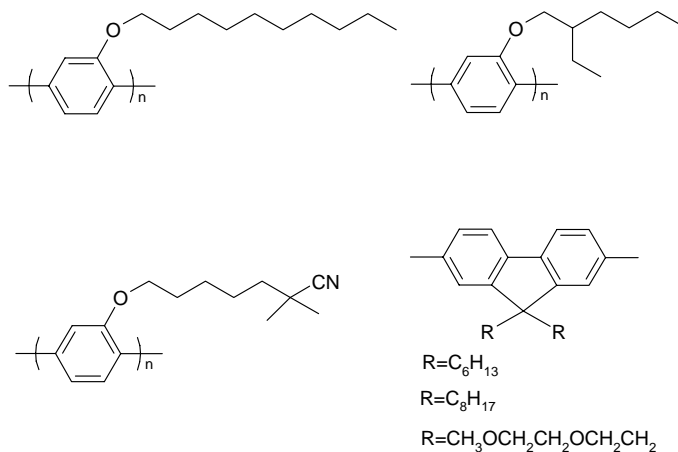


Fig. 1-19 Examples of blue-emitting materials

## 1.2 文獻回顧

### 1.2.1 polyfluorene 的發展

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 可應用於大板面的平面顯示上，而欲應用於顯示器上則需發展出紅、綠、藍等三種發光材料，目前綠光材料在各方面的表現皆較為成熟如：效率、壽命、色彩飽和度等，而在紅光及藍光材料則有待改進，特別是藍光材料上的發展上更為重要，因為不論是做全彩或是白光皆少不了藍光，藍光在三種發光材料中所具備的 HOMO 與 LUMO 間能階差最大，故要同時獲得具備高穩定度、量子效率佳及高亮度等特質的藍光材料實為一極大的挑戰。

在早期 Poly(p-phenylene) (PPP) 如 Fig. 1-20(a) 所示，因為它有較大的能階差符合產生藍光的需求而被發展，PPP 是以苯環為重複單位 (repeating unit) 所構成的高分子，然而一旦形成高分子後則無法溶解於有機溶劑裡，故在加工處理上極為不便，之後為了使 PPP 能溶在有機溶劑裡，便在苯環上導入取代基團以增加聚合之後的溶解度，如 Fig. 1-20(b) 所示，取代基團的導入確實大大提高其在有機溶劑中的溶解度，但也因為取代基團的介入使的 PPP 的共軛主鏈受到嚴重的扭曲，而使得在苯環間的共軛程度大大的降低致使發光效率不佳，爾後，便有 Polyfluorene 的發光材料被發展出來。

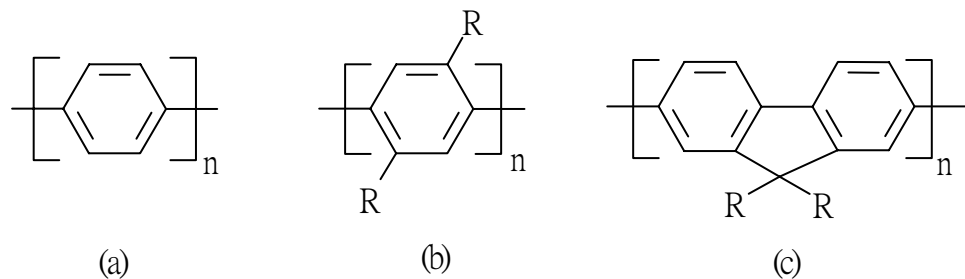
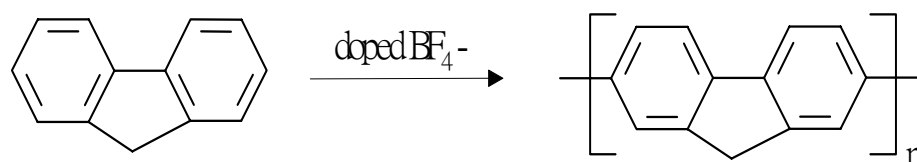


Fig. 1-20 polymer structures (a) unsubstituted PPP (b) substituted PPP (c) C9 position substituted Polyfluorene

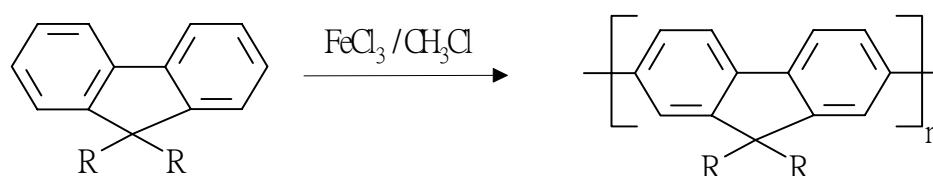
Polyfluorene的結構類似PPP，其結構包含了剛硬的雙苯環(biphenyl)單位，它導致了一個較大的能階差而可有效率發出藍光，而且在遠離共軛主鏈的C9 碳上接上柔軟的取代基團，則可提供改進高分子的溶解度及加工性的機會，但卻不會使共軛主鏈產生明顯扭曲而導致共軛程度不佳的缺點<sup>(46)</sup>。

### 1.2.2 polyfluorene 的合成方法

最早的polyfluorene是以電化學聚合產生的，以此方式所產生的polyfluorene是一不可溶的薄膜<sup>(47)</sup>，其反應式如下所示：

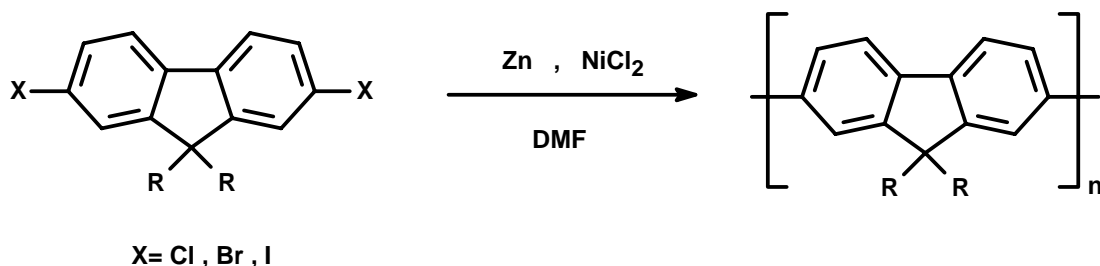


Polyfluorene 第一次被應用於有機發光二極體上當藍光材料，其合成方式是以氧化的方法來製備<sup>(48)</sup>，其反應式如下所示：



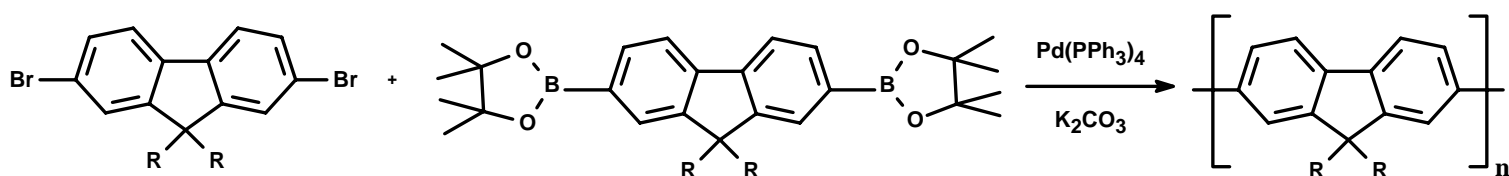
以此種非專一性的氧化反應( non-specific oxidation reaction )，所製備出來的高分子通常會產生部分的化學交聯，而且從 NMR 上對可溶性的低分子量做分析，可顯示出有沿著主鏈做不規則接合的證據，這些不規則接合即為共軛缺陷，它會導致 OLED 元件執行效率的降低。

為了解決因聚合所造成的共軛缺陷，以Yamamoto reaction的聚合方式來得到結構較規則的共軛高分子<sup>(46)</sup>，並藉此改善OLED的效率，其反應如下所示：



此種合成方法首先被 Pei 及 Yang 所提出，使用 Nickel-catalyzed Yamamoto coupling 使 2,7-dibromo-9,9-disubstituted fluorene 聚合產生結構較規則的共軛高分子，值得注意的是此高分子具有相當良好的加工性質<sup>(49)</sup>。

在文獻上首次報導有關於具有立體規則性的 poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene))s 則是使用 Palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction<sup>(50)</sup> 使 2,7-dibromofluorene 衍生物及 2,7-diboronylfluorene 衍生物反應產生 poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene))s<sup>(51,52)</sup> 其反應式如下：

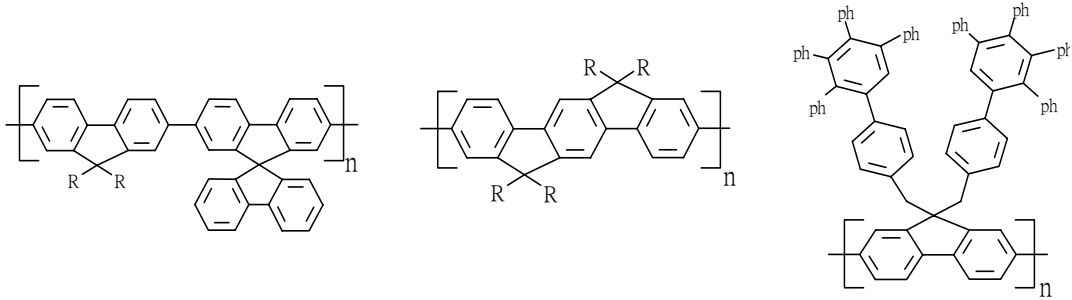


### 1.2.3 polyfluorene 材料介紹

poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene)) 及 poly(2,7-(9-alkylfluorene)) 雖然此材料的能階差夠大，足以形成藍光且效率上也較一般藍光材料佳，但其熱穩定度 (thermal stability) 卻較差，主要原因為其玻璃轉移溫度 ( $T_g$ , glass transition temperature) 並不高，故當元件通電後致使溫度不斷升高，最後超越其玻璃轉移溫度時，其高分子鏈結構便往具備最

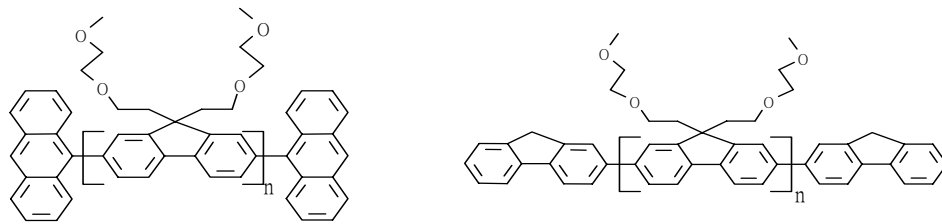
低能量的構形( conformation )轉換，使共軛面與共軛面平行排列，這時便易產生excimer emission<sup>(53)</sup>，致使元件所發出的光色產生改變。

為了改善這個問題專家學者便開始設計出具有較高玻璃轉移溫度的分子結構出來<sup>(54,55)</sup>，其結構如下所示：



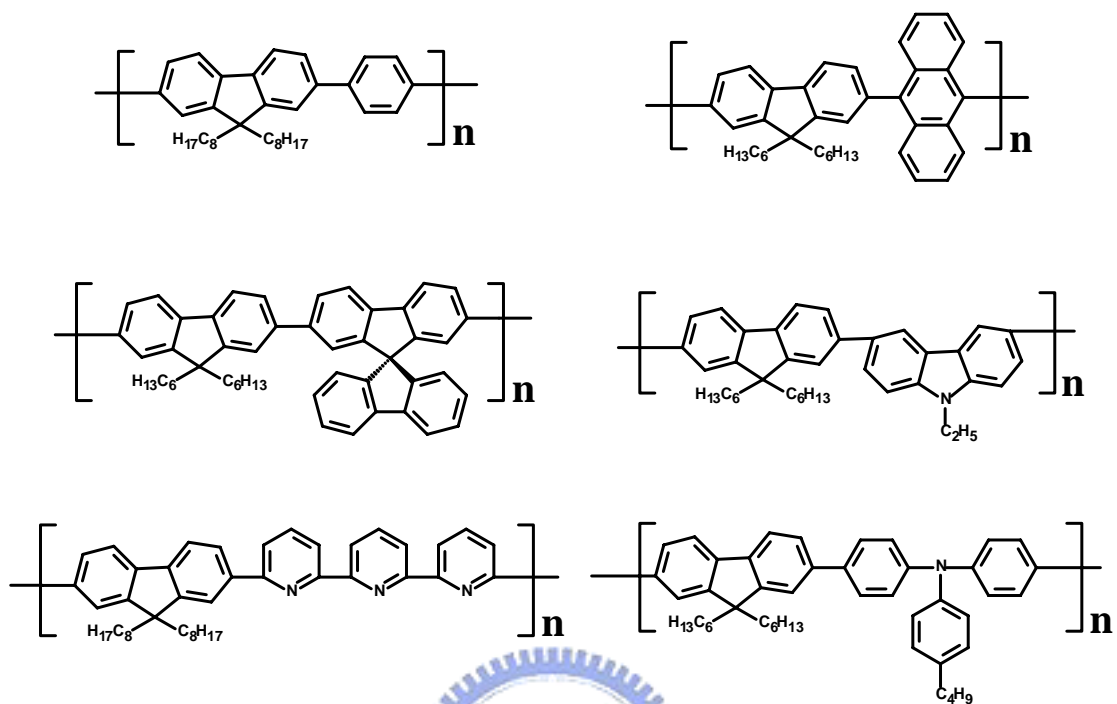
以上高分子本身結構已具備高玻璃轉移溫度的特質，故能減緩因元件溫度上升所造成的堆疊效應(aggregation)。

另外有一種增加高分子熱穩定度的方法，採用一些本身較為剛硬的小分子如：anthrance 或C9 位置為取代的fluorene來跟既有的高分子末端基反應，即end-capped反應<sup>(56)</sup>其結構如下所示：

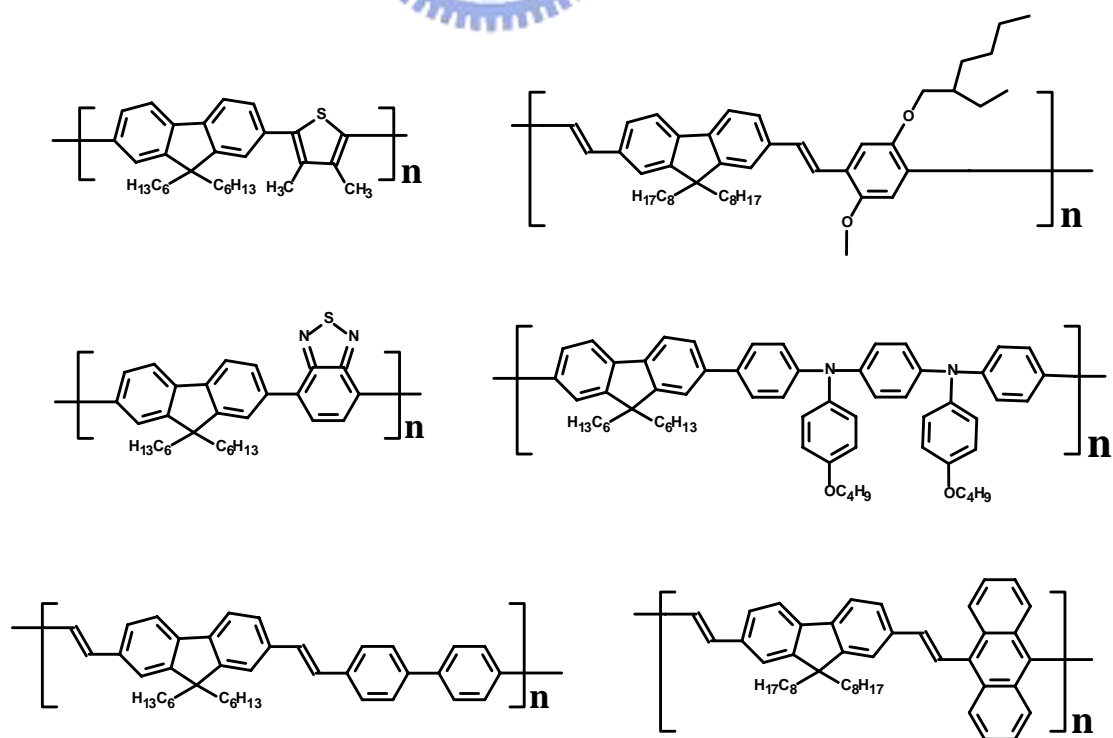


以fluorene為單體的高分子，其元件的效率表現佳，而有機發光二極體(OLED)的最主要用途便是要發展平面顯示器，故除了藍光材料外，綠光及紅光材料也是需要具備的，故以fluorene為主的共聚物便被發展來改變電激發光的光色以達全彩的實現，而各光色的一些共聚物<sup>(57-61)</sup>如Fig. 1-21 所示。

## Blue



## Green



## Red

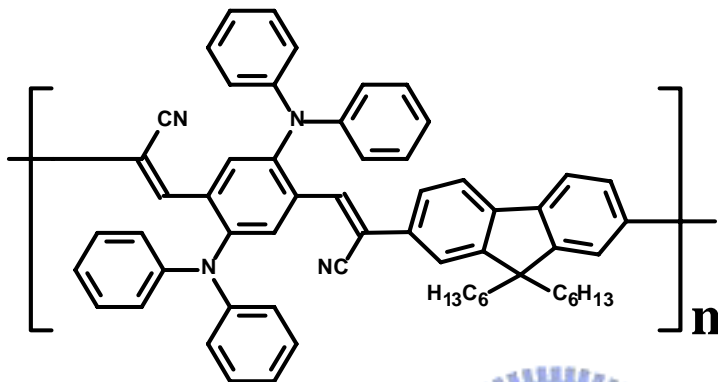
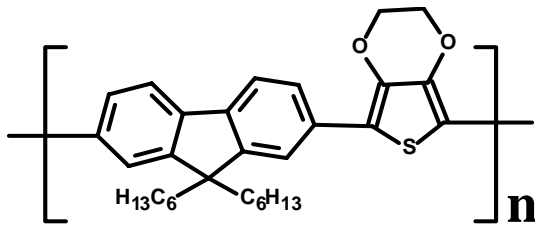


Fig. 1-21 The fluorene based copolymers

### 1.2.4 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料的發展起源

最早在1900年代，Kipping 利用水解矽烷化合物縮聚合得到聚矽氧烷(Silsesquioxanes)<sup>(62)</sup>，直到1960時才又被Brown 與Vogt 重新建立起較完整的合成方法<sup>(63,64)</sup>。在1994年美國空軍研究實驗室(US Airforce Research Laboratory)為了發展較輕及較高性能的高分子材料，選擇了已有30幾年發展歷史-聚矽氧烷化合物，並投入六年的資金與人力，設計出一系列POSS結構並開始量產。

此分子的矽氧烷(Silsesquioxanes)，每一個Si 原子上接了三個O，所以又叫T 樹脂，其主要分子式為 $\text{RSiO}_{1.5}$ ，又分成梯狀(Ladder)與多面體(Polyhedron)結構，如Fig. 1-22 所示；而此多面體結構又可細分成如Fig. 1-23所示，透過水解與縮和聚合矽烷類單體，再加上不同合成



條件可得到不同之多面體矽氧烷寡聚物(POSS)。

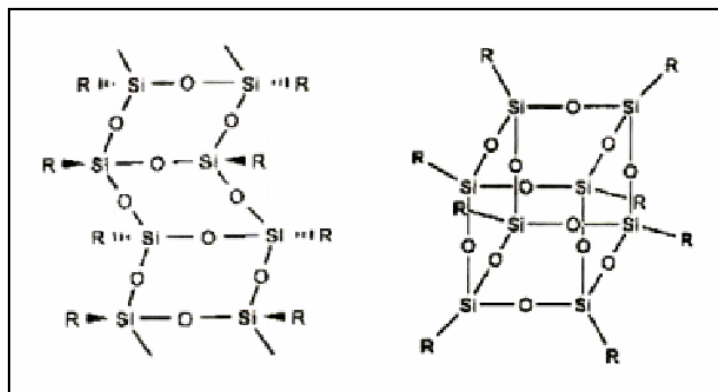


Fig. 1-22 梯狀(Ladder)與多面體(Polyhedron)結構

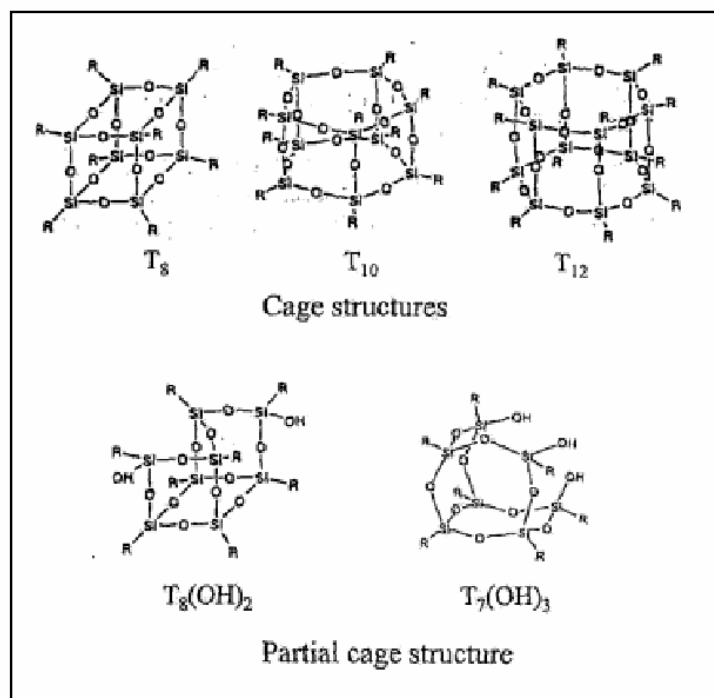


Fig.1-23 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)之結構

目前研究多面體矽氧烷寡聚物(POSS)主要是以 $T_8$ 形式來做許多探討，而其結構是如同籠狀(Cage-like)般，而非一個正立方體(Cube)，如Fig. 1-24所示：

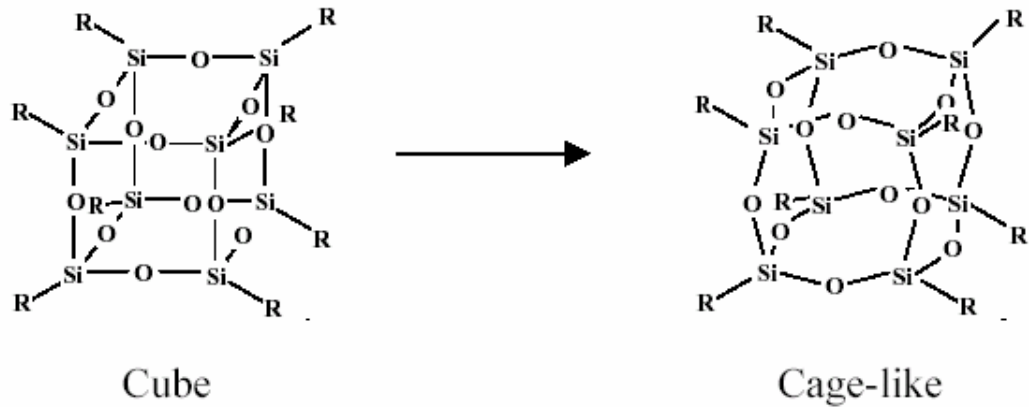


Fig. 1-24 T<sub>8</sub> 結構

### 1.2.5 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)與高分子共聚方式

目前POSS 與高分子共聚方式主要分為兩大方向<sup>(65)</sup>，一是POSS 帶有兩個相同之雙官能基，與高分子共聚後將T<sub>8</sub> 結構直接形成主鏈型態(bead-type)，二是使用與高分子基材相同之單官能基，T<sub>8</sub>結構接在側鏈上，直接進行共聚(one functional-type)。如Fig. 1-25所示：

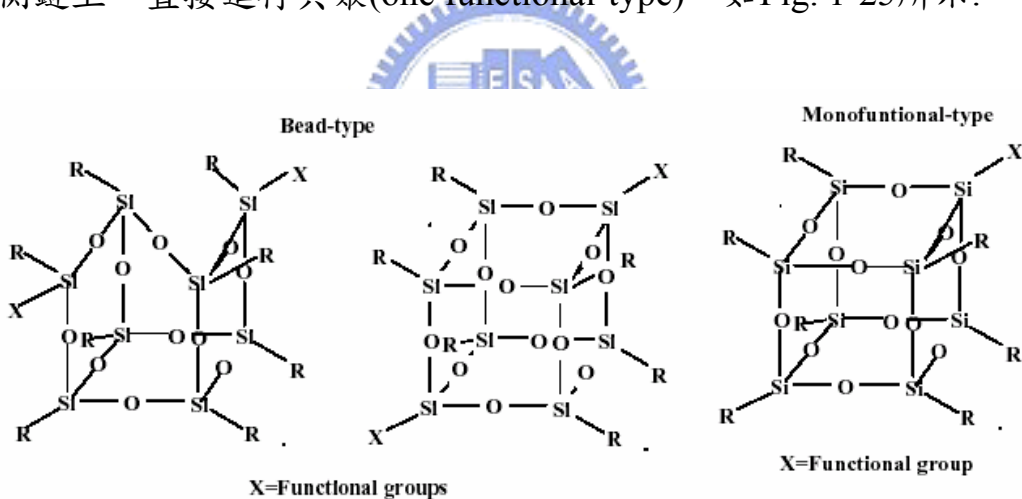



Fig. 1-25 POSS 與 Polymer 共聚之方式

## 1.3 研究動機

### 1.3.1 簡介

共軛高分子材料目前已被廣範地研究，在許多高分子材料中，以芴(flourene)為單體的高分子，其具有高亮度、高效率等特性，故以fluorene為主的共聚物便被發展來改變電激發光的光色以達全彩的實現。不過fluorene 在元件操作過程中很容易產生堆疊現象(aggregation)，形成激子(excimer)，導致光色會有紅位移(red-shift)的現象，並使元件效率降低。最近研究發現，光色會產生紅位移也是因為以fluorene為單體的高分子其 9 號碳位置受到熱氧化或光氧化而產生酮化效應(keto defect)<sup>(66)</sup>，造成光色的紅位移(red-shift) 和元件效率的降低。

近年來為了避免堆疊效應或 keto defect 所使用的方法如下所示：

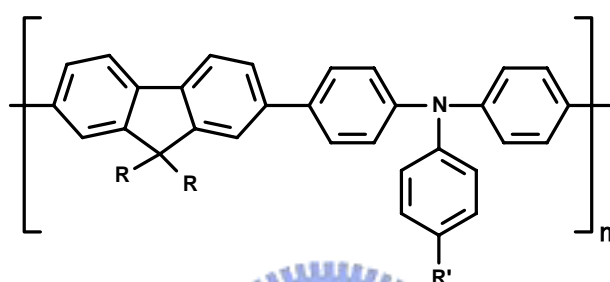
- 
- (a) 在fluorene為單體的高分子其 9 號碳位置導入一個較具大(bulky)的分子<sup>(67)</sup>。
  - (b) 使用spiro-linked<sup>(68)</sup>或cross-linked<sup>(69)</sup> 的結構。
  - (c) 在 高分子鏈末端導入一個熱穩定性較高的基團<sup>(70)</sup>。
  - (d) 摻混一個具較高玻璃轉移溫度( $T_g$ )的高分子以限制高分子鏈的蠕動<sup>(71)</sup>。

利用有機和無機材料的混成不僅可以改善共軛高分子的熱穩定性，也可改變其形態。過去文獻中曾報導，在 高分子鏈末端導入一個多面體矽氧烷寡聚物(POSS)<sup>(70)</sup>可增加高分子的亮度和效率。其主要是降低堆疊現象或keto defet的產生使元件的效率增加。

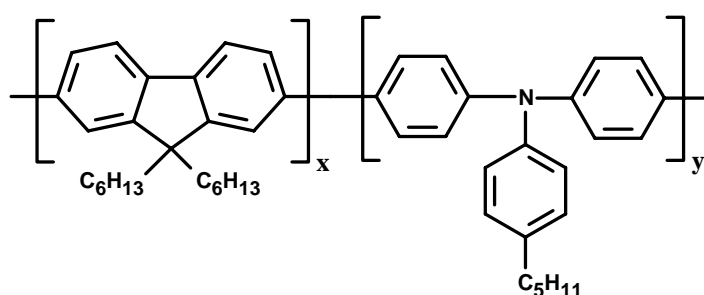
從文獻報導中，其 POSS 僅僅具一個官能基，使得 POSS 為 高分子鏈末端的基團。本實驗導入具八個官能基的 POSS 基團，其 高分子形態為以 POSS 為中心核，周圍連接藍光、綠光及紅光 高分子材料的星狀(star-like)結構，並觀察其熱穩定性及元件效率的改善。

### 1.3.2 P1~P3 及 POSS-P1~POSS-P3 之研究動機與分子設計：

根據文獻報導已知 triphenylamine 之結構具備電洞傳輸特質<sup>(72)</sup>，在 polyfluorene 導入 triphenylamine 基團一方面可以使得電洞注入較容易而降低元件的驅動電壓；另一方面也可以增加電洞與電子結合形成 exciton 的機率，進而提高元件的效率。文獻報導的含 triphenylamine 基團之結構如下：

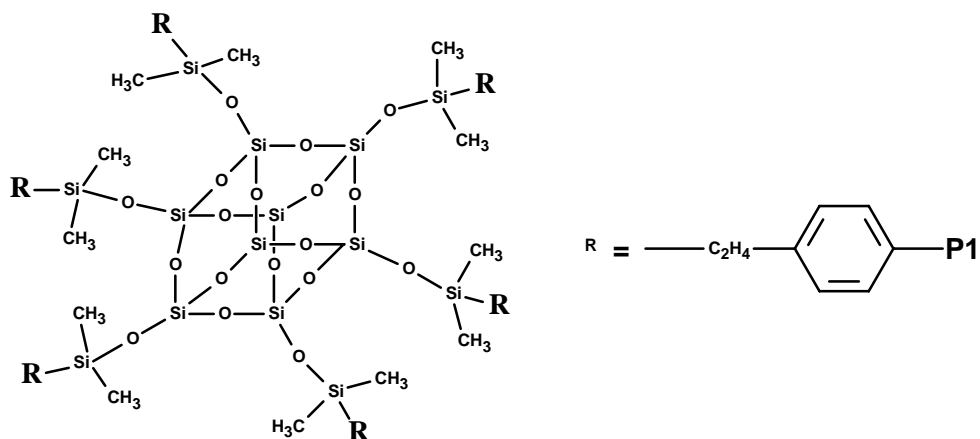


本實驗以 fluorene 為主，藉由導入 triphenylamine 基團設計藍光材料 P1 和 POSS-P1，其結構如下：



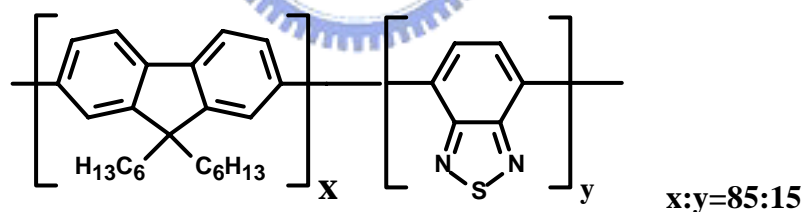
**x:y=4:1**

P 1

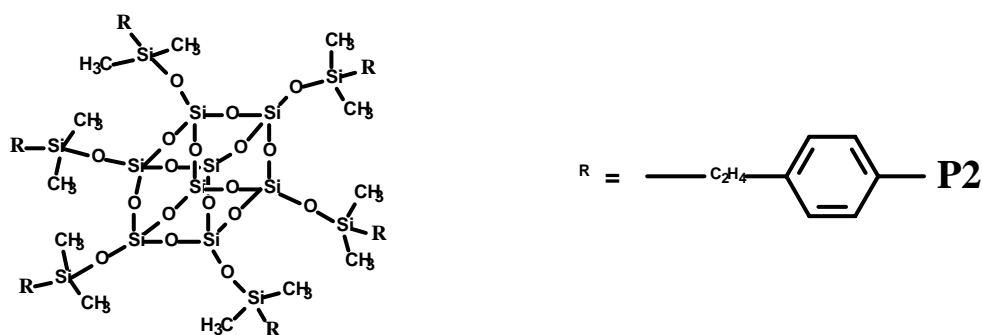


POSS-P1

此外，文獻中已經報導過 fluorene 與 4,7-Dibromo-(2,1,3)-benzothiadizole 的共聚物為一綠光材料<sup>(73)</sup>，以此結構為基礎設計出綠光材料 P2 和 POSS-P2。其結構如下所示：

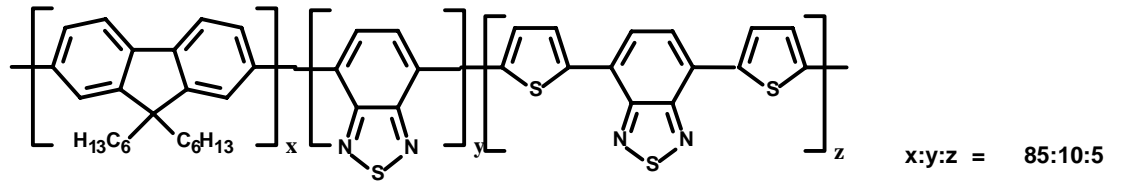


P 2

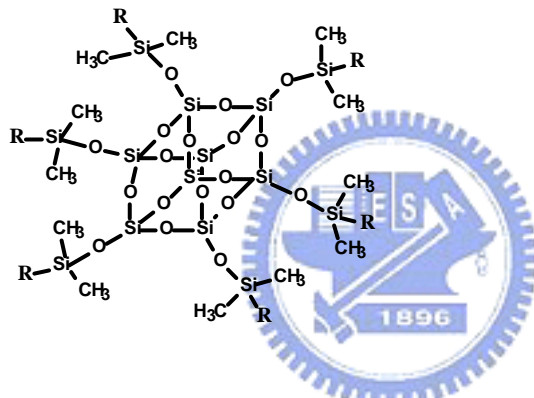


POSS-P2

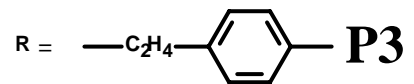
此外再導入 thiophene 基團使其光色產生紅位移，調整至紅光範圍的 P3 和 POSS-P3。其結構如下所示：



P 3



POSS-P3



## 1.4 有機發光顯示器的未來發展

有機發光顯示器的特點，在於它是具有發光特性的有機化合物所形成的自發光型顯示器，因而不像液晶顯示器般，會有視角問題。因為具有快應答速度、高對比和元件厚度薄特性，所以具有用來開發大型平面顯示器的潛能。對於一個新興的顯示器而言，市場反應的成功與否，除了決定於優越的性能特色外，更必須具備開發新的應用機會與壓倒性成本優勢，否則將難以取代現有的顯示技術。無可否認，有機電激發光顯示器亦面對這方面的挑戰。由於有機發光顯示器所具有的優點，使其適合於各種不同的直視型平面顯示器。另一方面，由於有機發光元件的高發光效率，使其可做為一些背光板應用，特別是輕、薄、小的顯示器。隨著研究人員的持續努力，相信在不久之後，有機電激發光顯示器必定會蓬勃發展。

