

## 第二部份

# Optical and electrical properties of the polymer/inorganic oxide composites



## 第五章 緒論

### 5.1 共軛高分子複合材料簡介

自從 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室 (Calvendish Lab.) 利用 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 製造出第一個共軛高分子發光二極體元件後 [8]，許多其它系列的共軛高分子也引起廣泛的研究 [32-35]。其中仍以 PPV 及其衍生物最為大家所感興趣，因其特殊結構及固有之高發光性質 [36]。

為了改善以 PPV 為主的共軛高分子性質，可以採取化學或物理方法改質。在化學方法上，通常以增加或改變取代基的方式去進行改質，例如 1991 年 A. J. Heeger 提出的 MEH-PPV 材料 [11]，採用具分支碳鏈的側取代基增加溶解度，同時因具推電子能力的氧烷基導入，使得該 PPV 衍生物能階差縮小。1993 年 N. C. Greenham 等人在 PPV 雙鍵位置上導入 CN 基團 [37]，增加材料的電子親和力 (Electron affinity)，其 LUMO 軌域較 PPV 降低了 0.9 eV，製作出來的元件內部量子效率為 4%，同時放射光譜進一步延伸至紅光區 (發光波長 610 nm)。又例如在 PPV 主鏈或側取代位置上引入 Oxadiazole 之側取代基 [38-40]，增加電子傳輸效果。以化學方法進行改質，效果大且變化多，但需要較佳的合成技術。

在物理方法上，可對有機薄膜進行熱處理 (Heat treatment)，或是對發光材料進行摻混 (Blending)。2001 年 T. W. Lee 等人於 MEH-PPV 之 T<sub>g</sub> 點

溫度下對該薄膜進行熱迴火 (Thermal annealing)，發現可增加穩定度，鍍上金屬鋁之後再進行第二次 Thermal annealing 則增加元件的發光性質與效率 [41]。此種改善可解釋為，在材料的 Tg 點附近進行 Thermal annealing，高分子鏈可自行擾動，慢慢排列入晶格中，增加高分子鏈的堆疊性，減少在溶劑揮發過程中所形成的微小孔洞或是自由體積 (Free volume) 部份，同時改善高分子層與電極之間界面的接著性，對元件的表現有正面的助益。在摻混的作法上則是將特定物質摻混進高分子材料中以達到改質的目的。文獻上已有數篇關於 PPV 或其衍生物摻混二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>) 或二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>) 奈米顆粒之成果報導。例如 MEH-PPV 摻混 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒可增加其導電性 [42]，摻混 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒亦可增加元件發光效率 [43]，或是增加材料的光伏打效率 (photovoltaic efficiency) [44]。然而並不是所有的高分子材料都適用於此種情況，例如 PPV 摻混 SiO<sub>2</sub> 奈米顆粒反而降低其導電性 [45]。可見高分子摻混無機奈米顆粒的作用機制及效果仍有待釐清。此外奈米顆粒的存在對於高分子結構及共軛性質之影響，亦是一門重要的課題。1998 年 M. I. Baraton 等人研究發現，摻混 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒之 PPV，不會阻斷高分子鏈的共軛鏈 [46]，他們並以此複合薄膜進行氣體感應偵測 (gas sensing) 的應用。2001 年 J. Zhang 等人研究發現當 PPV 摻混 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒 (直徑 20 nm) 後會改變螢光光譜的比例 [47]，導至高能肩帶 515 nm (2.4 eV) 的強度增加，同時當 TiO<sub>2</sub> 的含量增加時，最終會形成奈米級的堆疊圓

球體（直徑約 200 nm），並且順著 PPV 的高分子鏈做排列。

其他的摻混物質還有多孔矽（Porous silicon）、多孔性磷化鎵（Porous gallium phosphide, GaP）及奈米碳管（Carbon nanotubes）等。多孔矽結晶粒表面具有奈米級孔洞，有良好的導電性，並具備螢光性質（發光波長介於 620-700 nm 為紅光材料）[48-49]。T. P. Nguyen 等人在 PPV 中添加不同比例之 Porous silicon [50-51]，發現隨著其含量的增加，PPV 本身結構並未有太大的改變，製作成元件後可降低驅動電壓，增加導電性。多孔性磷化鎵亦具備螢光性質，發光波長在 400-480 nm 為紫光材料，T. P. Nguyen 等人同樣摻混此材料至 PPV 中 [52]，發現可增強螢光強度，製作成元件後導電性亦有所增加。H. Ago 等人則是將多層奈米碳管（Multi-wall carbon nanotubes, MWNTs）摻混至 PPV 中 [53]，發現 PPV 的共軛長度被減短，同時由 PPV 產生之單線態激子會產生部份能量轉移（Energy transfer）至奈米碳管的能階。

## 5.2 發光材料在奈米孔洞中之文獻報導

1999 年 J. Wu 等人首先將 MEH-PPV 填充至具奈米級孔洞的氧化矽基板上 [54]，發現螢光光譜具有異向性（PL 的 Dichroic ratio = 4.4），其螢光放射波長和一般薄膜狀態相比呈現藍位移，達 30 nm。當時他們推測高分子鏈穿入奈米孔洞中，分子鏈排列整齊，可產生偏極化光；同時因為高分子鏈被侷限在不同的奈米孔洞中，光學性質接近單一或數條高分子鏈聚集的

狀態，故螢光光譜呈現藍位移。然而該文獻並未報導奈米孔洞的尺寸，所使用的 MEH-PPV 其平均分子量也僅達 40000，分子量分佈不夠窄，多少會影響最後的實驗結果。到了 2000 年 B. J. Schwartz 等人對同一系統做進一步研究，他們將 MEH-PPV 引入氧化矽的奈米孔洞中 [55]，當分子鏈進入後有如排好的高分子層，具有螢光放射的異向性 (Dichroic ratio = 4.51，見 Figure 5-1)；經由 X-ray 繞射實驗發現 80% 的高分子鏈被侷限在孔洞中，20% 的部份露在孔洞外；孔徑大小只有 22 Å，每個孔洞只能容納一條高分子鏈。高分子被分離的孔洞所隔開，有如溶液狀態下被溶劑分子溶解而彼此分開，分子鏈間的能量轉移情況減少，螢光最大放射波長和薄膜相比呈現藍位移，位於 575 nm，且原本右側的低能肩帶消失。孔洞內外高分子鏈的能量轉移情形亦有所不同。

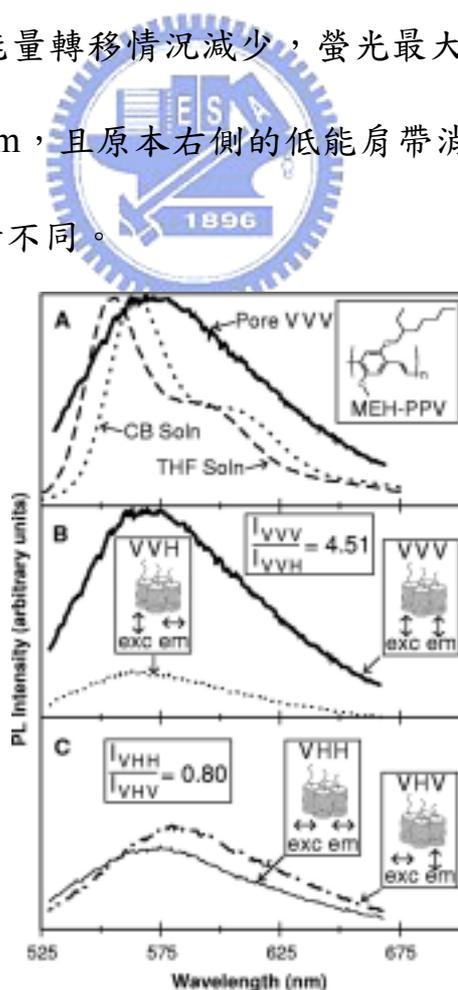


Figure 5-1 PL spectra of MEH-PPV inside/outside silica nanopores

2003 年 M. O. Wolf 等人將 MEH-PPV 及 DP-PPV 引入 200 nm 的奈米孔洞中，觀察到螢光光譜產生 10nm 和 30 nm 的藍位移 [56]；Y. Zhao 等人將 Poly(2,5-dibutoxy-1,4-phenylene vinylene) (DBO-PPV) 引入 60-140 nm 不等的奈米孔洞裡 [57]，觀察到螢光光譜產生 60-90 nm 不等的藍位移，且具有奈米尺度效應 (Nano-meter effect)，亦即孔洞越小，藍位移越大的趨勢。

### 5.3 研究動機

由以上的文獻報導可知，以高分子摻混無機奈米顆粒進行改質的效果互有不同；然而必須強調的是，不同的研究團隊所使用的高分子及無機奈米材料並不盡相同，並可能導至不同的研究結果，同時奈米材料的比例與粒徑大小對高分子性質的影響，仍未有全盤性的實驗分析與結果。

本研究採用相同的 PPV 材料做為高分子主體，另外選取兩種不同粒徑 (100 及 20 nm) 的 SiO<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 奈米顆粒做為高分子摻混物，並改變奈米顆粒的摻混量，做一系列的光學及電性分析。

另外針對奈米孔徑對高分子發光材料的影響，選用三種不同的有機溶劑來製備高分子溶液，再將之塗佈到具奈米孔洞之特殊基板上，探討不同的溶劑，及不同尺寸之奈米孔徑，對化學結構及光學性質之影響。