

第一章 緒論



1-1 有機發光二極體概述

1-1-1 序論

近幾年，有機電激發光的研究有了突破性的發展，引起國內創投及光電產業界投資熱潮。有機電激發光的發光原理和無機材料的發光二極體相似，大體上分為二類：小分子有機發光二極體 OLED (Organic Light Emitting Diode) 及高分子有機發光二極體 PLED (Polymer Light Emitting Diode)。小分子有機發光二極體是以小分子染料或顏料為元件材料主體，而高分子發光二極體則是以共軛性高分子有機材料為主。

小分子有機發光二極體起源於 1963 年波普 (Pope)^[1] 等人在 20 毫米厚的 (anthracene) 單晶上施加電壓時，產生發光現象，因而被稱為電激發光。由於單晶成長大面積化困難，施加電壓值太高 (大於 400 V)，元件結構尚未最佳化及有機材料本身特性等問題，一直不能應用在發光二極體的元件上。

到了 1982 年，柯達實驗室的 Tang 與 VanSlyke^[2]，利用兩種不同材料有機薄膜形成一雙層元件結構 (圖 1-1 所示)，藉由一般無機材料發光二極體 P-N 界面電洞、電子重新結合的原理，該元件具有 1% 的外部量子效率 (亮度為 1000 cd/m^2) 在特性獲得大幅改善的情形下而備受矚目。從此，這個電激發光技術逐漸受到肯定。尤其當柯達實驗室 1996 年在國際資訊顯示協會上，公布一個亮度 $1,400 \text{ cd/m}^2$ ，在 20 mA/cm^2

的電流驅動下，連續操作的半壽命已長達 7,000 小時的元件後，小分子有機發光二極體總算從一個研究室裡的新發現，朝實用化、商品化的顯示技術邁進。

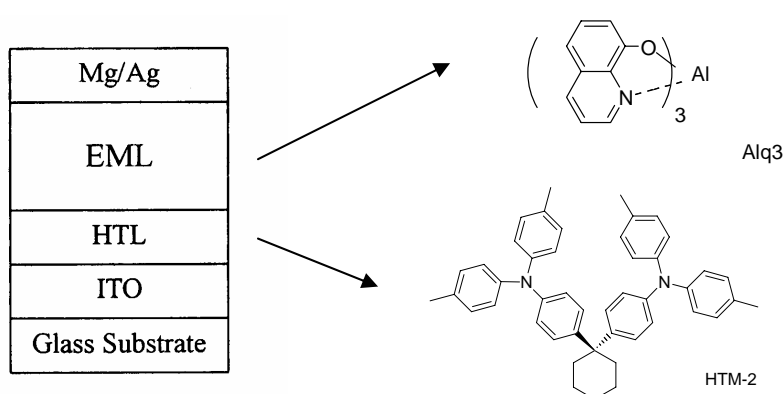
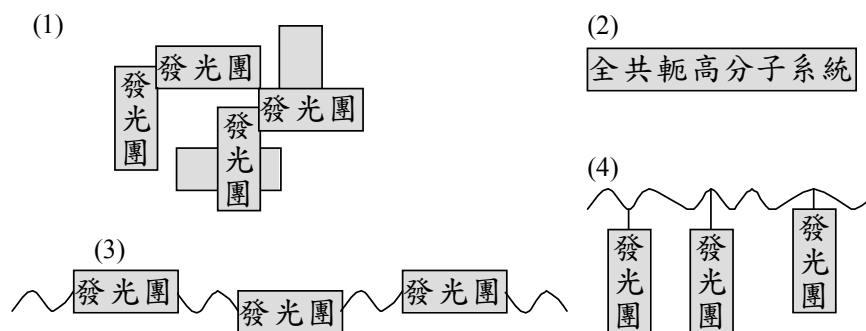


圖 1-1. Kodak 公司最基本的二層組合

至於高分子有機發光二極體的發展，1990 年英國劍橋大學的研究群 Holmes 等人，發表了第一個利用共軛高分子 Poly(1,4-phenylene vinylene) (PPV)^[3] 所製作的電激發光元件，引發另一波的研究熱潮。

使用於有機發光二極體的材料^[4]，主要分為以下四種(如圖二)：

- (1) 小分子系統，(2) 全共軛高分子系統，(3) 含孤立發光團的高分子，
- (4) 側鏈含發光團的高分子。



圖二 有機發光二極體材料

(a)、小分子系統

在小分子有機發光二極體中，發光團主要是以真空蒸鍍的方式成膜在ITO基版上，一些用來作為發光層或摻雜物(dopant emitter)的發光團，依照各分子對電子和電洞的親和性不同，又可分為具電子傳遞性或具電洞傳遞性的發光團，最常見的電子傳遞性發光團為Alq₃，另外還有其它的金屬螯化物(metal chelates)，多層結構中的電子傳遞層(ETL)，一般為結構中含有拉電子基著，例如C=N基、C≡N基或CF₃基，而電洞傳遞層(HTL)則是結構中含有供電子基，如三芳香基胺。另外值得一提的是是一些寡聚物(oligomers, 如圖 1-3)，由於其共軛長度固定，不像高分子是一個分佈，而且耐熱性比小分子好，依其溶解度不同，加工方式可選擇真空蒸鍍或旋轉塗佈，故也可視為一種新的發光二極體材料。

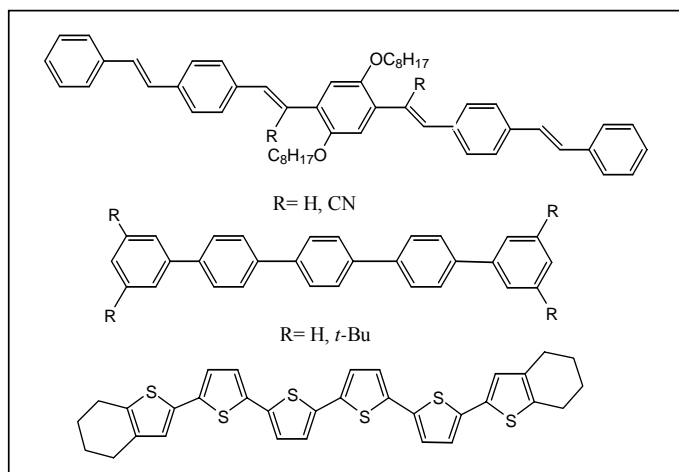


圖 1-3 寡聚物發光材料

(b)、高分子系統

雖然小分子系統其效率、亮度較高，但因為低分子機械性質較差，且容易有再結晶的現象，而高分子剛好可以彌補這些缺點，且能製作可曲撓的元件，所以高分子發光二極體亦有其發展的價值。全共軛高分子系統如 PPV、Poly(1,4-phenylene)s (PPP)、Poly(thiophene)s、Poly(fluorene)s、Polyquinoxalines，這些高分子對有機溶劑溶解度都不好，無法加工，一般是利用其可溶的預聚物塗佈成膜，然後再合成所要的結構，為了改善此一缺點，就有許多研究著將許多不同的側鏈導入高分子，以增加其溶解度，其中最常見的如 MEH-PPV。因為發光波長是隨著高分子共軛的長短而改變（能階差不同），全共軛高分子系統的共軛長短則取決於其分子量大小，分子量分佈過大時則發光波長分佈過大，以致於有光色不純，和成膜不均勻等問題，且全共軛高分子系統主

鏈平面性較大，容易因凝集效應（aggregation effect），使得產生激發複合體（excimer 或 exciplex）的機會增加，導致發光效率降低，又由於分子的全共軛性質，激發子容易跑到分子鏈中的缺陷位置被淬熄。因此，主鏈含孤立發光團的高分子和側鏈含發光團的高分子兩種發光層材料也相繼被研究，在這些高分子中，孤立發光團被分散在高分子的主鏈或側鏈，由非共軛的區段分隔開來，一方面可以稀釋發光團濃度，降低濃度淬熄效應，另一方面則可限制激發子移動至淬熄中心。主鏈型的高分子其非共軛的區段可以是脂肪族鏈或是醚基、硫基、胺基、酯基……等，側鏈型高分子其非共軛主鏈則可以是聚甲基丙烯酸甲酯或聚乙烯，但也因為其非全共軛，所以載子在其中的移動性降低，元件的驅動電壓會較全共軛高分子高一些。

表 1-1. 小分子、高分子 OLED 比較

	小分子	高分子
耐熱性	較低	較高
製膜法	真空熱蒸鍍	旋轉塗佈法
純度	較高	較低
最高輝度(cd/m ²)	140,000	70,000
效率(1m/W)	10	7
壽命(小時)	>10,000	<10,000

上述兩類系統各有其優缺點，PLED 因不需薄膜製程，故設備投資及生產成本均遠低於 TFT-LCD（類似 CD-R 以旋轉塗佈方式塗模），較利於大尺寸顯示器的發展。但由於 PLED 每個顏色的衰減常數不同，因此產品多彩化不但困難，產品使用壽命也因而受到影響。小分子有機電激發光元件雖在多彩化方面優於高分子有機電激發光元件，但設備投資及生產成本較高（因採加熱蒸鍍方式蒸鍍多層有機薄膜材料，為避免材料間的相互污染，故必須使用價格昂貴的多腔體的真空設備），且驅動電壓大及產出率較低，故小分子有機電激發光元件應適用於較高單價產品之發展方向，高分子有機電激發光元件則適合發展低單價及量大的產品。此外，小分子元件在材料合成及純化較高分子元件簡單，故量產及純度要求相對高分子元件容易達成（高分子元件雖採旋轉塗佈 spin-coating 方式塗模節省不少時間，但在塗膜後仍須經過烘烤以去除溶劑，故成膜時間並不會少於 OLED），高分子元件在熱穩定性方面表現較佳，因此可適用於較高溫度的工作環境，並可忍受較高的電流密度。

有機電激發光顯示技術之所以獲得廣大的青睞，是因為此平面顯示器滿足人類對顯示器嚴格的要求，其主要的特性是：

- （1）薄膜元件，可製作在大面積基板上。
- （2）低溫製程，可製作在任何基板上（包括塑膠基板）。
- （3）快速反應時間（約為 0.000001 秒）、高應答速度（為液晶顯器

的百倍以上)。

(4) 紅、綠、藍三原色元件皆可製作，也可得到白光。

(5) 低操作電壓 (小於 10 V) ; (4 V 時亮度可達 300 cd/m^2) 。

(6) 高流明效率 (大於 10 lm/W) 。

(7) 高亮度 (可大於 $100,000 \text{ cd/m}^2$) 。

(8) 自發光，廣視角 (幾乎可達 180 度，約 160 度)，液晶顯示器無自發光，視角約 120 度。

(9) 可撓曲性。

(10) 製造程序較簡單，具有低成本的潛力。

1-1-2 OLED 基本元件結構

有機發光二極體是一種類似三明治般的結構^[5]，利用兩個電極包夾具有發光特性的有機薄膜而成。如圖 1-4 所示。

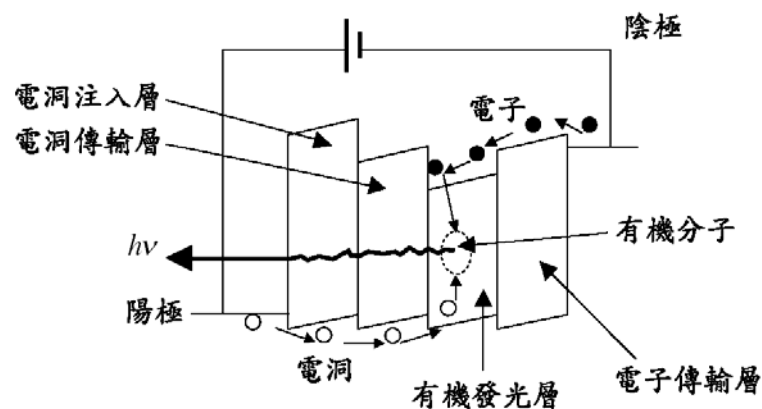


圖 1-4. OLED 發光示意圖

一般而言，有機發光二極體元件包含有以下幾層：

- (1) **陽極 (Anode)**：有機 EL 元件中，陽極功用在於將電洞注入有機發光層中。材料通常為氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)，因為它具備了穩定、透明及高導電度等特性，而且在一般微影蝕刻製程中即可定義出發光區的圖案 (Pattern)。
- (2) **發光層 (Emitting - Layer, EML)**：有機發光材料應用在此範圍，不論選高分子或小分子材料，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 5-200 nm)。(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。已發表過常用的材料如圖 1-5 所示^[6]。

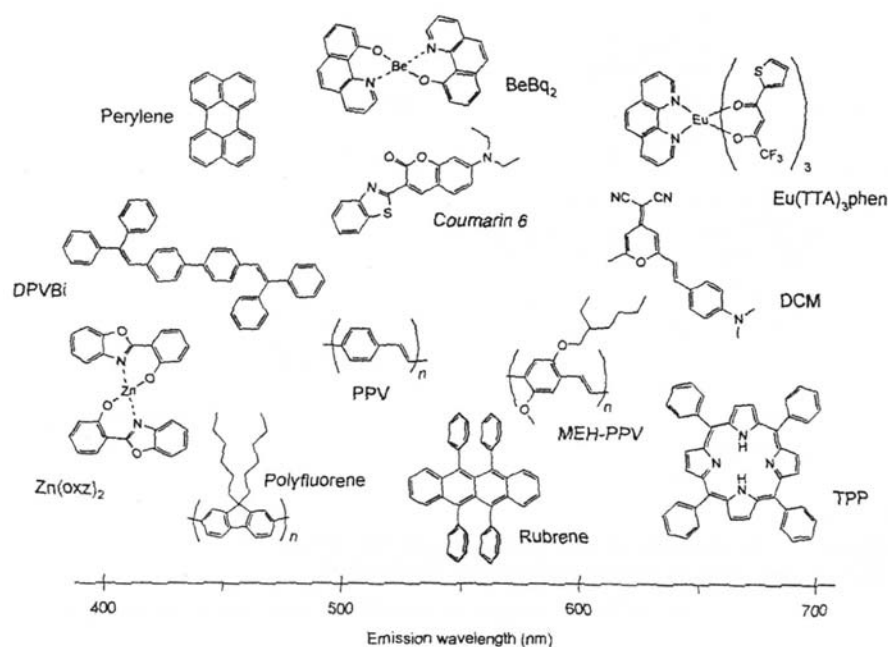


圖 1-5. 有機發光二極體中常見的發光層材料

(3) **陰極 (Cathode)**：陰極功用為將電子有效的從陰極端注入有機發光

層中。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。

以上為最基本的有機發光二極體元件。為使得激子 (Exciton) 的生成效率及電子和電洞能有效的傳遞結合進而鬆弛 (Relaxation) 放光，於是引入電子傳導層 (Electron Transporting Layer, ETL)，(如圖 1-6)^[7]，和電洞傳導層 (Hole Transporting Layer, HTL) 的多層結構元件，期望能夠提高 Exciton 的生成效率。

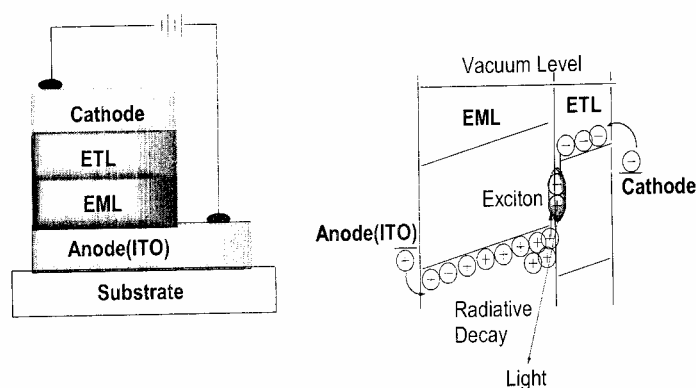


圖 1-6. 含 ETL 之 OLEDs 元件構造與能帶圖

(4) **電子傳導層 (Electron - Transporting Layer, ETL)**：電子傳輸層的

引入是為使得電子容易從陰極導入，因為它的電子親和力 (Electron

Affinity, EA) 能階介於發光層與陰極之間，電子在傳輸時不會因能

障過大而傳遞不易；除此之外，它還扮演電洞限制層(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 間，現今常用的材料為具有較高

電子親和性基團有 PBD^[8]、OXD-7^[9]、TAZ 等 (圖 1-7)。

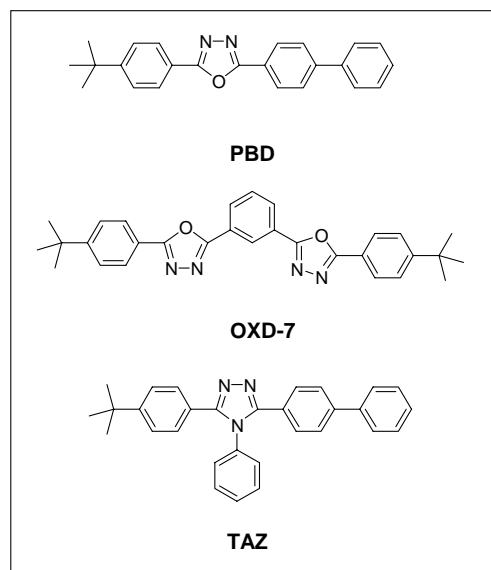


圖 1-7. 常見的電子傳輸層材料

(5) 電洞傳輸層 (Hole - Transporting Layer, HTL)：電洞傳輸材料的特性為 IP 及 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 1-8 所示。

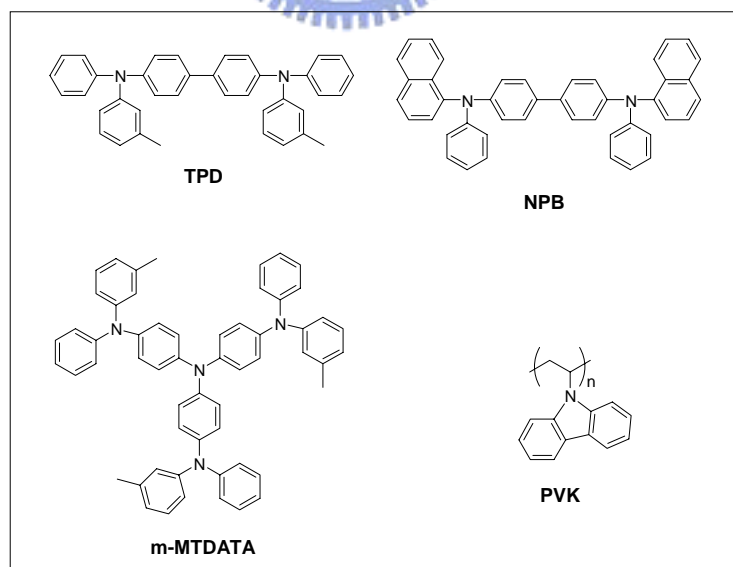


圖 1-8. 常見的電洞傳輸層材料

ETL 及 HTL 的功用主要為兩項(1)有效的降低傳導電子或電洞所

要克服的能障(2)將電子及電洞再結合的區域限制在 EML 層，避免因
為其過於靠近兩電極而產生淬息 (Quench) 的現象，而降低量子產率。

1-3 能階理論與發光原理

1-3-1 能階理論

當化學分子受到外來能量的激發後，其電子組態的變化將由基態
提升到激發態。若激發態的電子自旋 (electron spin) 方向和基態的電子
自旋方向相反時，此狀態即為 singlet state。若是兩個電子自旋方向相同
的話，此狀態即為 triplet state。如圖 1-9。

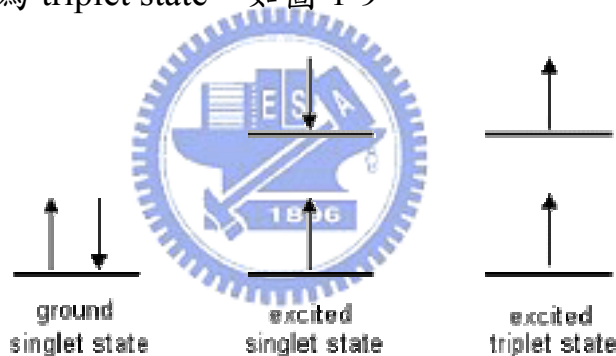


圖 1-9 Singlet 和 Triplet state 示意圖

分子吸光後可能涉及之光物理變化，如圖 1-10。當在基態 (S_0) 之分子吸收光子 $h\nu$ 後，由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態 (S_1)，此激發態之分子有許多的途徑可以選擇^[10]：

(A) 可經由與其他分子或介質碰撞以非輻射性方 (nonradiative) 釋出能量(熱能)回歸到基態。

1. Vibration Relaxation

分子在激發態的振動狀態(excited vibration state)和其他分子碰撞後掉到相同電子組態(electronic state)的較低振動能階。

2. Collisional Quenching or External Conversion

經由和其他分子的碰撞，分子從較高電子組態掉到較低電子組態(electronic state)，甚至基態，能量由熱散失掉

3. Internal Quenching or Internal Conversion

分子將激發的能量轉變成振動能量為 self-quencher 過程。

(B) 可經由釋出輻射能回歸到基態，也就是從 S_1 至 S_0 之轉換釋出輻射能(螢光)。

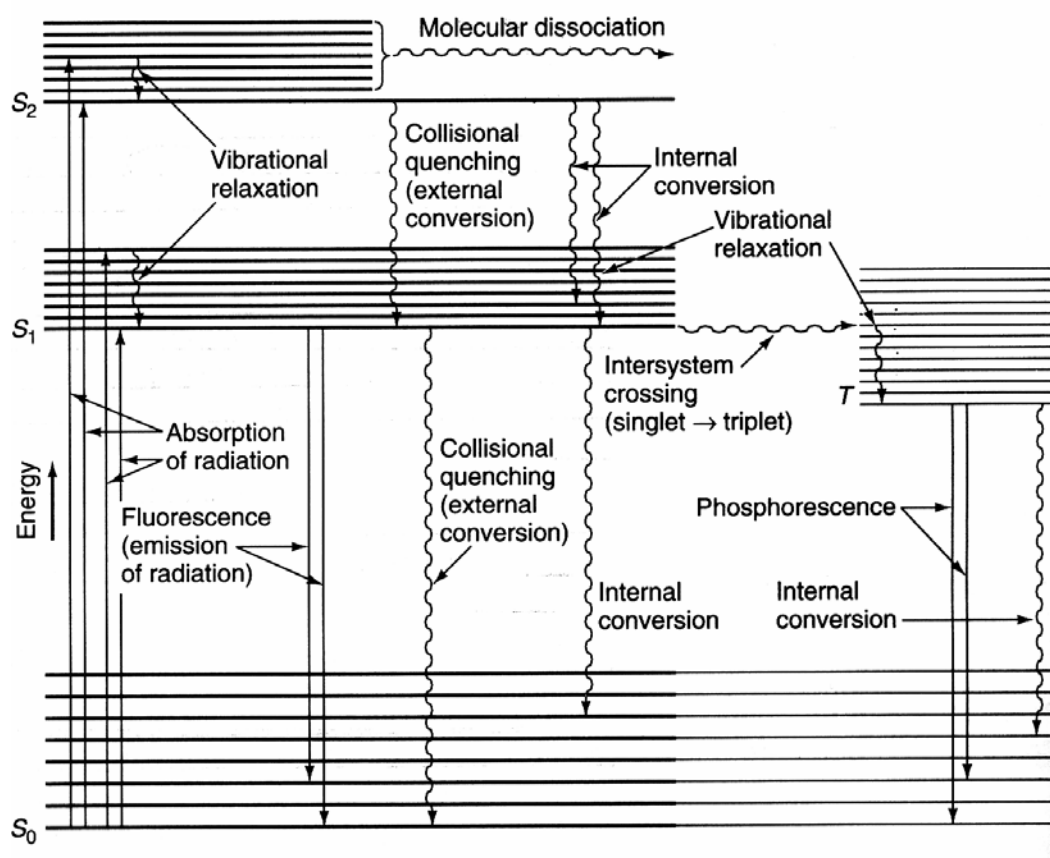


圖 1-10 能量轉換圖

(C) $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ 激發態電子自旋為triplet時，回到基態所釋放的光稱之

為磷光。Triplet的直接遷移是被禁止的，故幾乎不發生。分子由 S_0 激發到 S_1 ，因為 S_1 之potential-energy curve和triplet state交錯，故 S_1 可藉由兩曲線的交叉點到triplet state，此狀態的變換稱為系統交錯(intersystem crossing 簡稱ISC)。因為ISC和 $T_1 \rightarrow S_0$ 皆須改變spin方向，故所需時間很長，有些甚至需要幾秒的時間，在這麼長的時間中，能量容易由其它非輻射的方式釋放掉。

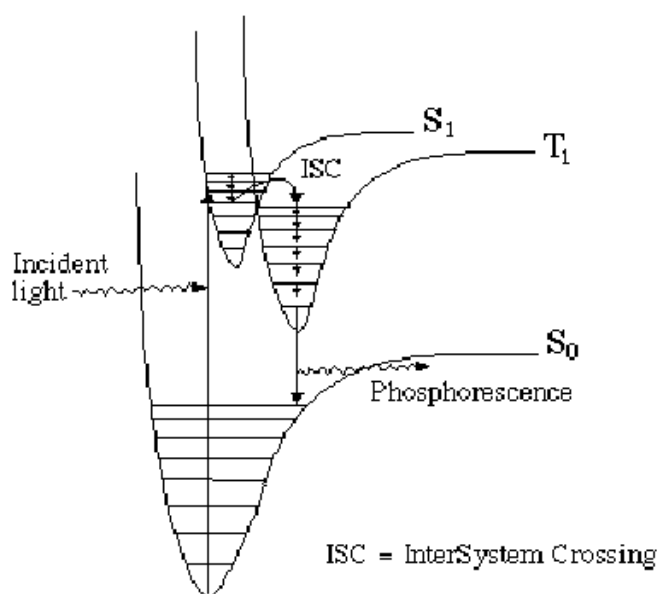


圖 1-11 系統交錯能量圖

特別是在分子內含重原子 Ir, Os, Re, Pt (一般而言 $Z > 30$) 形成錯合物的結構，重金屬原子的存在，因為有較鬆散的電子雲，形成一個磁場可以提昇 singlet 和 triplet state 之 spin-orbital coupling，此稱為 heavy-atom effect。金屬中心的強 back bonding 作用存在一個大的 spin-orbital coupling 常數，使 intersystem crossing 容易，提供強的 triplet-state emission。因此可以使用這些磷光材料提高顯示器的發光效

率。且縮短 triplet 的 lifetime。

1-3-2 發光原理 (PL vs EL 發光機制)^[11]:

PL (Photoluminescence)

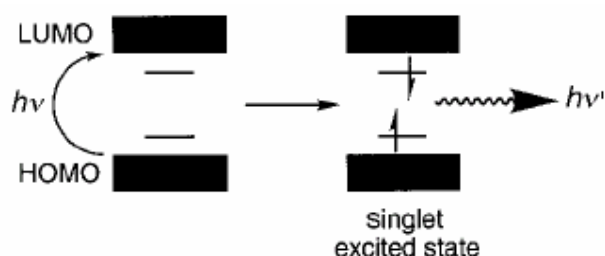


圖 1-12 PL 在 single exciton 型態時的能階圖

PL 是透過輻射能(如紫外光)去激發有機物, 電子從 HOMO 躍升至 LUMO, 其放光純粹只是有機物自激發態回到基態時能量的放出現象

EL (Electroluminescent)

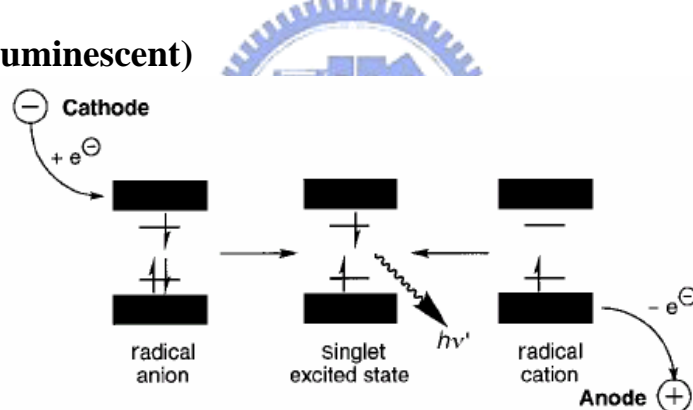


圖 1-13 EL 在 single exciton 型態時的能階圖

EL 是透過電能提供能量去激發有機物, 電能必須靠電子與電洞攜帶才能進入有機物, 所以電子電洞的注入與移動過程對 EL 的效率而言是非常關鍵的因素。

因為電子是在有機層的最低未填滿分子軌域(LUMO)移動, 而電洞在最高分子填滿軌域(HOMO)移動, 所以電子電洞相遇後所放出來的光

受有機體的能隙(Bandgap, LUMO 與 HOMO 的能量差)所控制。由這個角度來看其實EL發出來的光本質上跟這個有機物的螢光(PL)是相同的。

電子電洞必須在發光層相遇才能有效發光，即使電子和電洞都在發光層再結合，也會有將近四分之三的能量被消耗在不發光的三重激態(triplet state)中。

1-4 材料的設計與元件的製作^[4]

圖 1-14 為材料的設計到元件製作之簡圖，影響有機發光二極體發光效率的幾個因素分別為，發光材料的螢光 (photoluminescence, PL) 量子效率 (quantum efficiency)、載子注入的平均程度和再結合形成單重 (singlet) 激發態的效率，所以在設計新的發光層材料時，所需考量的因素有哪些呢？首先當然是要有高的螢光量子效率，而考量載子的注入是否平均，這就要調整材料對電子和電洞的親和性是否適當，一般相信電子是比較容易被陷阱限制 (trap) 的，尤其是氧氣。材料的發光波長則取決於分子結構的有效共軛長度，共軛長度愈長則發光波長愈長，而光色的純度尤其在作為顯示器三原色時格外重要，發光光譜的半波寬需在 50~75 nm 內。如果材料有好的耐熱性和高的玻璃轉移溫度 (T_g)，對元件在使用時產生的熱效應會有較好的抵抗性，並增加元件的壽命。由於雜質常常是螢光的淬熄中心，所以在合成時，必須設法得到高純度的材料，有時材料的純化往往是最困難的，並且增加成本，尤其是高分子，

應避免分子量分佈太廣，且分子鏈上的缺陷，幾乎無法分離純化。

在元件製作方面，所需的 ITO 玻璃必須經過清潔劑濕式清洗和 UV-Ozone 或電漿處理，以去除上面的有機物或雜質，如此可增加元件的效能和降低驅動電壓，依照電路的設計，ITO 玻璃可能還需要微影蝕刻等程序。接下來有機層的部分，高分子一般均是利用旋轉塗佈的方式，小分子則是利用真空蒸鍍系統鍍膜，發光層的膜厚一般是小於 100 nm，而膜的均勻性和形態均會影響最後元件的效能，所以需要加以控制和調整。依照元件的設計，當單層或多層有機材鍍上後，最後則以熱蒸鍍的方式蒸鍍適當的陰電極，之後，再加以封裝來隔絕氧氣和水氣，來增加元件的穩定性和壽命。

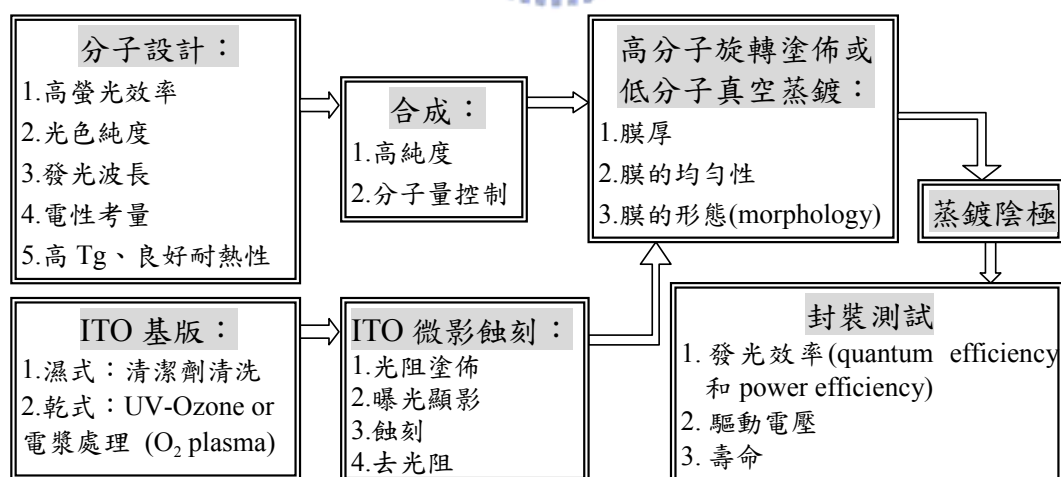


圖 1-14 元件製作流程簡圖

對於一個新的有機發光二極體發光層材料，從設計、合成、到最後製作成元件，即要開始來檢視其是否成功與否，通常電激發光的發光波

長和光色純度並不會和材料的螢光光譜 (PL spectra) 有太大差異，所以最令人在意的即是元件的發光效率，發光效率通常是指發光的量子效率 (quantum efficiency：每個射出光子/每個注入電子)，一般應用是希望外部量子效率可以達到 1%，但如果要應用於顯示器，則發光的功率效率 (power efficiency) 往往是更直接的標準，因為功率效率的單位為流明/每瓦 (lumens/watt)，而流明是光學上的功率單位，與人眼對光色的敏感度有關 (在白天人眼對波長為 555 nm 的綠光最敏感)，一般家裡的白熱燈泡功率效率為 10~15 流明/每瓦，而文獻中最高的有機發光二極體為 CDT 所發表的元件，可達 20 流明/每瓦以上。功率效率不只與元件的量子效率有關，還與其所施加的電壓和通過的電流有關，因此元件的驅動電壓也是一重要的因素，通常希望驅動電壓能愈小愈好，第一是為了節省電力，再來太高的驅動電壓可能會加速元件和材料的老化，一般商業化的應用驅動電壓約在 3~6 伏特。最後的考驗，也是能否商業化的重要因素，即是元件的壽命 (lifetime)，一般所指的是亮度從最初為 100 燭光 (candelas/m^2) 衰減到一半所花的時間，現在最好的例子其壽命已超過五萬小時。由以上簡單介紹可知，有機發光二極體顯示技術是需要各個領域的知識與突破，才可達到現在如 LCD 甚至是 CRT 顯示器般的璀璨成果。

1-5 液晶之源起與概述

這種液態晶體的首次發現，距今已有一百多年了。在西元 1888 年被奧地利的植物學家 Friedrich Reinitzer 所發現，他在觀察從植物中分離精製出的安息香酸膽固醇 (cholesteryl benzoate) 的融解行為時發現，此化合物加熱至 145.5°C 時，固體會熔化，呈現一種介於固相和液相間之半熔融流動白濁狀液體。這種狀況會一直維持溫度升高到 178.5°C ，才形成清澈的等方性液態 (isotropic liquid) ^[12]。1889 年，研究相轉移及熱力學平衡的德國物理學家 O. Lehmann，對此化合物做更詳細的分析。他在偏光顯微鏡下發現，此黏稠之半流動性白濁液體化合物具有異方性結晶所特有的雙折射率 (birefringence) ^[13] 之光學性質，即光學異相性 (optical anisotropic)，故將這種似晶體的液體命名為液晶。此後，科學家將此一新發現的性質，稱為物質的第四態 - 液晶 (liquid crystal)。它在某一特定溫度的範圍內，會具有同時液體及固體的特性。

後來在 1963 年時，美國 RCA 公司的威廉發現了液晶會受到電器的影響而產生偏轉的現象，也發現光線射入到液晶中會產生折射。所以就在 1968 年，也就是威廉發現光會因液晶產生折射後的 5 年，RCA 的 Heil 震盪器開發部門發表了全球首台利用液晶特性來顯示畫面的螢幕。所以到了 1968 年，萊尼茲發現液晶物質後整整 80 年後，「液晶」和「顯示

器」兩個專有名詞才連結在一起，「液晶顯示器（LCD）」成為後來大家朗朗上口的專業名詞。

當然，1968 年所發表的液晶顯示器就如同大多數新發明的科技一樣，新科技的首次發表並未象徵能立即量產出貨，距離實際應用在日常生活還有一段路要走。再經過 5 年的光陰，到了 1973 年時一位英國大學教授葛雷先生發現了可以利用聯苯來製作液晶，聯苯所製作的液晶顯示器十分安定，解決了以往所使用的液晶材料較不穩定的問題，因此造就了在 1976 年時有關於液晶顯示器的產品正式量產出貨，此產品為日本 SHARP 的以液晶做為螢幕的 EL-8025 電子計算機。從此以後，開啟了液晶多方面的應用，也逐漸促成 LCD 產業的興起。

1-6. 液晶相形成原因及分類

液晶就其形成的原因可分第一：液向性 (lyotropic) 液晶，即液晶分子在適當溶劑中，當達到某一臨界濃度時而形成液晶狀態。二為熱向性 (thermotropic) 液晶，它是由於液晶分子隨著溫度上升，吸收能量造成液晶分子結構中之柔軟側鏈基能擺動而有類似液體之流動性質，而從固態進入液晶態，因而具有液晶之性質。本論文所研究的液晶分子皆屬熱向性液晶。熱向性液晶分子會隨溫度上升而伴隨一連串的相轉移，即由固體變成液晶狀態，最後變成等向性液體。在這些相變化的過程當中，

液晶分子的物理性質都會隨之改變，如折射率、介電異向性、彈性系數和黏度等。

就液晶分子排列及結構而言，熱向性液晶可細分為四大類：向列型液晶、層列型液晶、膽固醇型液晶及碟狀液晶。

1. 向列型液晶 (nematic liquid crystal)：

“nematic” 來源於希臘文中，為絲狀或線形的意思。此類液晶分子在空間上具有一維的規則性排列。所有分子長軸會選擇某一特定方向作為主軸並相互平行排列（圖 1-15）。目前商業上生產的液晶顯示器大都使用此類液晶分子。



圖 1-15 向列型液晶

2. 層列型液晶 (smectic liquid crystal)：

“smectic” 為希臘字，原為肥皂之意。層列型液晶在空間排列上比向列型液晶多了一維的規則性，使得層列型液晶為一種分層結構，即分子分層排列，而且分子的長軸垂直於層平面（圖 1-16）。而此類液晶又因

其各層的分子排列的方式不同而將之更細分為 $S_A \sim S_I$ 等九種以上不同的層列型液晶，其中以 S_A ， S_C 最常見。

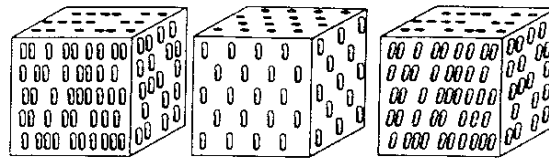


圖 1-16 層列型液晶

3. 膽固醇型液晶 (cholesteric liquid crystal)：

其名來源於它們大部份是由膽固醇的衍生物生成的，但有些沒有膽固醇結構的液晶也具有此液晶相。在排列上，此類液晶是由多層向列型液晶相堆積而成，各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀（圖 1-17）。若分子軸方向轉 360° 時，其間之分子層的厚度稱之為螺距 (pitch)，此螺距的大小會受溫度、壓力、濃度、電場、磁場影響而改變。物質因此螺距大小所以改變對光不同波長干涉而呈現不同的色彩。

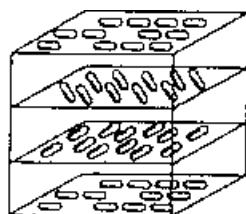
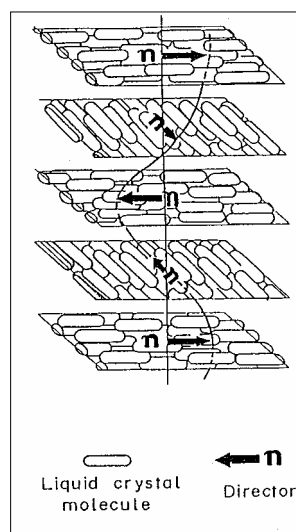


圖 1-17 膽固醇型液晶



4. 碟狀液晶 (discotic liquid crystal)

此類化合物的分子幾何結構類似碟狀圓盤物。在排列上，可形成僅一維有序的碟狀向列型液晶 (discotic nematic LC)，或有二維以上有序的碟狀層柱型 (discotic cloumnar LC)。

而形成液晶相在分子結構上一般須具備有下列之特性：

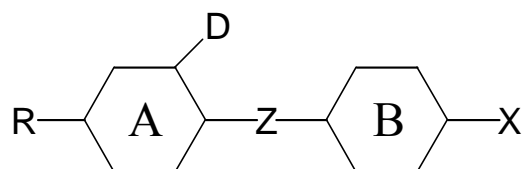
1. 基本之分子結構中，需存在有較堅硬的核心部分 (rigid core)與具有另一柔軟之長鏈結構 (flexible side chain): 此部分通常為 alkyl 或 alkoxy group 與核心部分連接。
2. 柔軟基之部分與堅硬之核心通常需存在某一適當之大小長寬(aspect ratio)。此值要適當才有利於液晶相之形成，但目前尚無法理論估計。
3. 分子間之作用力，如：氫鍵、偶極作用力、瞬間分散力、凡得瓦爾力或配位作用力等。藉此微弱吸引力，分子間容易以某種較具規則性之排列導致液晶相之產生。

一般說來，向列型和層列型液晶的分子幾何結構類似棒狀物，因此又稱棒狀 (calamitic) 液晶分子。

液晶化合物的分子結構，對於此化合物呈何種液晶相、相轉移溫度、光學性質、光電性質及熱力學性質等的影響扮演極重要的角色。以

下將說明組成棒狀液晶分子的主要結構，常使用的官能基，及其所造成的影響的物理性質。

一般棒狀液晶分子的結構可被描述如下：



由一個連接基 Z (linking group) 連接兩個或兩個以上飽和或不飽和的環 A、B，通常稱核心基 (core)，為主幹。R 為側鏈基 (side chain group)，X 為末端基 (terminal group)，D 為側向取代基 (lateral substitution)。

A，B 通由環狀物所組成，環愈多愈長其形成液晶相的溫度愈高。而整個主幹，或稱主軸上的共振結構愈長，其雙折射性也愈高。

側鏈基 R 常見的有：

- (1). 烷基， C_nH_{2n+1}
- (2). 烷氧基， $C_nH_{2n+1}O$
- (3). 烯基， C_nH_{2n-1}
- (4). 烯氧基， $C_nH_{2n-1}O$

側鏈基的長度及彈性行（彎曲性），對液晶分子的相轉移溫度及液晶相的種類有很大的影響；隨著碳鏈的增加會漸漸由向列型液晶相趨向於層列型液晶相。

連接基 Z 常見的有：

(1). 飽和的碳鏈，如乙基($-\text{C}_2\text{H}_4-$)

(2). 酯基 ($-\text{C O O}-$)

(3). 含雙鍵之不飽和基，如 $-\text{C H}=\text{C H}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、

$-\text{C H}=\text{N}-$

(4). 含三鍵之不飽和基，如 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$

側向取代基 D 的作用：

在於破壞分子的側向作用使排列的規則性下降，降低液晶分子的熔點，

使液晶溫度範圍加寬。

末端基 X：

常見放上一些極性基，如 F、 C F_3 、CN、 N O_2 等，它主要決定液晶分子的介電常數 (dielectric constant, ϵ) 及介電異向性 (dielectric anisotropy, $\Delta\epsilon$)，而此兩項物性對驅動電壓決定性的影響，其關係式如下：

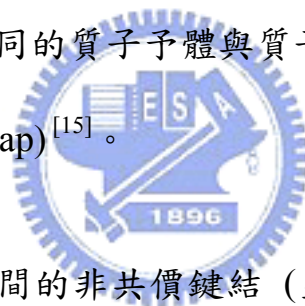
$$V_{th} = \pi [K_{11} / \epsilon \cdot \Delta\epsilon]^{1/2}$$

由此可知介電常數和介電異向性越大，驅動電壓越低，，這才愈能符合液晶顯示器的需要。



1-7 氫鍵液晶材料

液晶材料在過去通常經由合成方式去改變其分子結構，並進而了解其結構與其物性之關係。近來另一使用非共價鍵結之混合方式，以獲取新的液晶分子材料漸漸受到重視，而導致此非共價鍵結之原動力，如氫鍵、離子力等均被使用來改進或促使液晶性能之提升，具有分子氫鍵的設計既可免除部分共價鍵的繁複合成，又可調節改變不同分子間的作用力；再者，各成分間的修飾又極其簡易，主要是經由溶於共同溶劑中之不同分子間產生非共價鍵形成分子錯合物^[14] (complex)，利用混合不同的質子予體與質子受體更可進一步調整錯合物的譜帶間隙 (energy gap)^[15]。



最早經由不同分子間的非共價鍵結 (氫鍵)產生分子辨識所形成的氫鍵液晶乃是由Kato、Fréchet^{[16] [17]}、Lehn^[18] 等人於 1989 年發現，他們使用carboxylic acid與pyridine基可形成異分子間氫鍵進而產生超級複合分子液晶基^[19]，如圖 1-18 所示，此氫鍵液晶複合分子具有與各別組成分子不同的液晶性質。也因此超級分子化學⁽²⁰⁾遂演變成使用在液晶分子的設計與應用上，同時也漸漸地被廣泛應用到各類科學領域中。

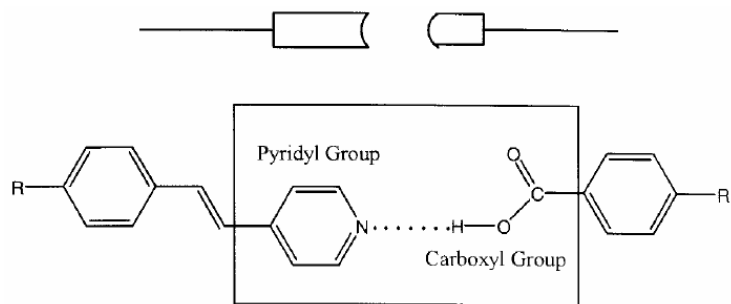


圖 1-18 超級複合分子液晶基由異分子間氫鍵 carboxylic
及 pyridyl groups 產生

欲形成氫鍵錯合物^{[14] [21] [22]}，其質子受體必須為含有 proton acceptor，例如pyridine環的分子結構以及質子予體含有proton donor，例如carboxylic acid之官能機，兩者才能形成氫鍵鍵結。

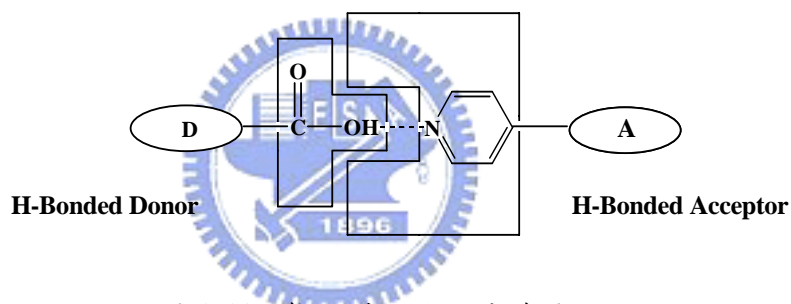


圖 1-19. 氫鍵型液晶之結構圖

相似於一般共價鍵結之液晶分子，氫鍵液晶分子依其分子量大小亦可區分為小分子液晶及高分子液晶：

氫鍵液晶小分子^{[23] [24]}

氫鍵液晶材料多為藉由分子間氫鍵所組成的結構，依其相同分子間與不同分子間的連結方式，可區分為下列兩種形：

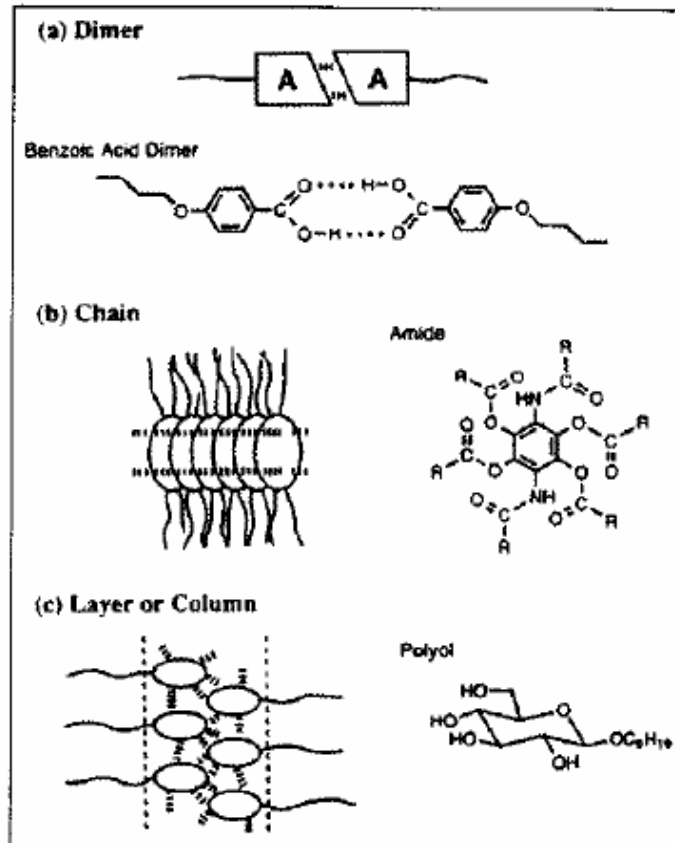


圖 1-20 同一分子連結之氫鍵液晶小分子

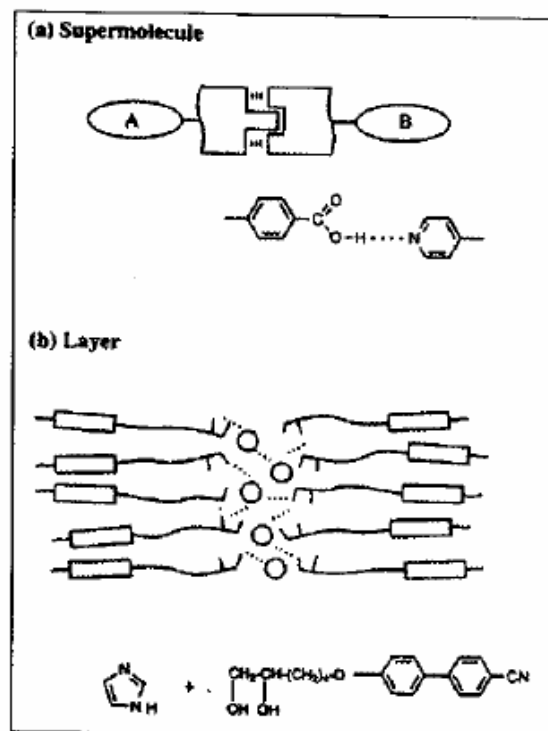


圖 1-21 不同分子連結之氫鍵液晶小分子

氫鍵液晶高分子^{[10] [20] [24]~ [27]}

一般液晶高分子依其液晶基所在位置可分為主鏈型液晶高分子及側鏈型液晶高分子，而非共價鍵結之氫鍵液晶高分子也可依相似概念區分為主鏈型及側鏈型氫鍵液晶高分子。

(1)主鏈型氫鍵液晶高分子：採用非共價鍵結方式將液晶基頭尾連接而成，典型例子如圖 1-22 之結構。

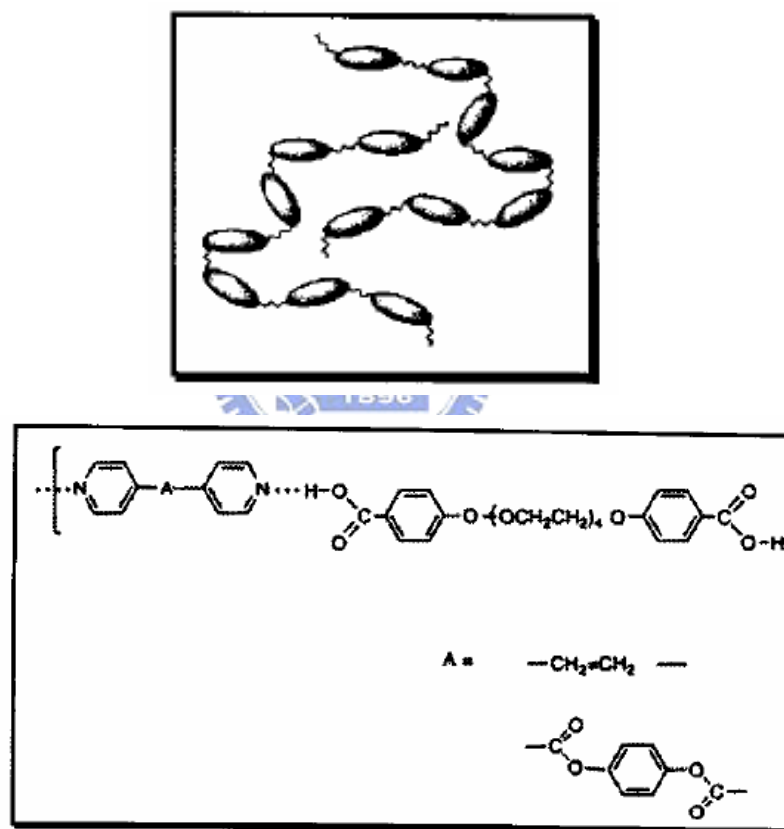
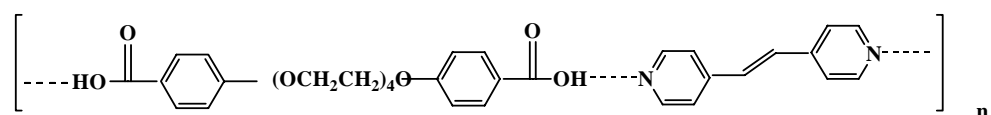


圖 1-22 主鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構

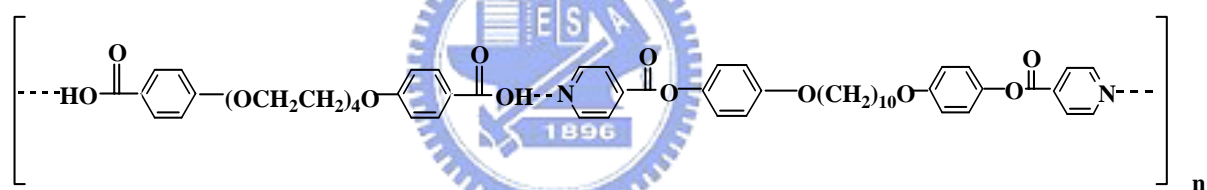
主鏈型液晶高分子^[28]乃可由其價鍵將液晶硬段頭尾連結在分子之主鏈上，然而主鏈型氫鍵液晶高分子則採用非共價鍵結方式將液晶基頭尾連結形成，例如使用含有兩個(或兩個以上)氫鍵 Proton Donors and

Acceptors之單體頭尾相連，使成自我規則排列^[29]，Lehn就曾在 1990 年報導了此類含氫鍵主鏈型液晶高分子。此種化合物中，他們使用了 Uracil及 2,6-Diacyl- aminopyridine 之衍生物混合而產生同一非共價鍵結位置上具有三個混合氫鍵之複合體；同時，他們也用較Rigid之 9,10-Dialkoxyanthracenic Core去取代較 Flexible 之 Tartaric acid 形成另一種較複雜的Polymer Complex。相對於前者之Polymer Complex (Flexible Core)，較Rigid之Polymer complex (9,10-Dialkoxyanthracenic Core)在融化以前便裂解，但此Rigid Core在溶液中卻可形成Lyotropic液晶。另一類型的主鏈型氫鍵液晶高分子使用具雙官能機之對稱性分子做為氫鍵的予體及受體，例如以雙酸(Dicarboxylic acids) 與Bispyridyl Groups混合形成 Polymer Complexes 2-4。這些主鏈型複合高分子具有 Enantiotropic Nematic相（其中Polymer Complex 2 具有Smectic A相），然而其組成成份均不具液晶性質，這些複合液晶基被定義為 "Living Systems"。因其鍵結為較共價鍵弱的氫鍵所構成，因此液晶複合分子在熔融溫度時，氫鍵不斷的產生結合、分開、及再組合，Nematic相的效應促使氫鍵的再產生，因此在 Nematic 與 Isotropic 的相轉移溫度時，有濃度不連續的現象發生，其理論模型解釋為：因 Living的Nematic小分子與Living的液晶高分子同時共存，所以才有此不連續的現象發生。另一個例子為雙酸基 (Dicarboxylic Acids) 與含Thiophene 環之雙Pyridine基分別為具雙官能

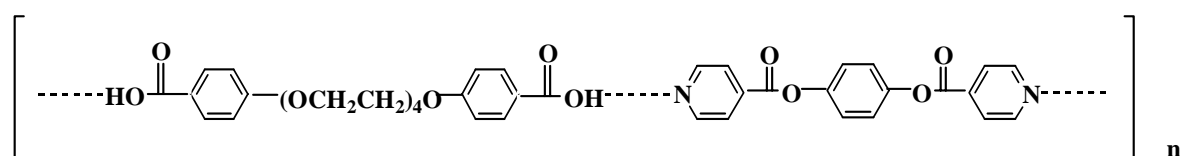
基之Proton Donors and Acceptors混合形成Polymer Complexes 5，此主鏈型氫鍵液晶高分子顯現較寬廣的Smectic C相，且其液晶性質與原先各成份有所差異，若取其單官能基之Proton Donor單酸基 (Mono- carboxylic acids) 與雙官能基之Proton Acceptor雙Pyridine基以 2:1 當量混合後，發現異位雙氫鍵液晶 Complex 6 的液晶性質又異於主鏈型氫鍵液晶高分子 Polymer Complex 5。



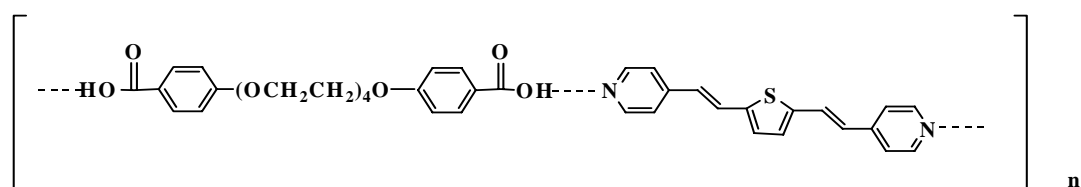
Polymer Complex 2



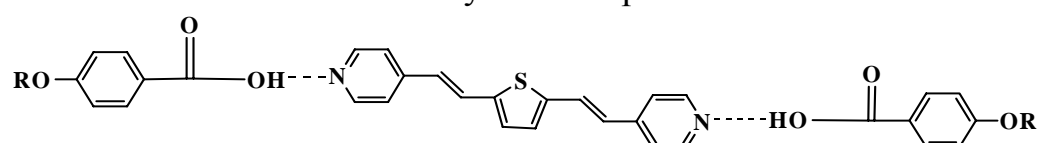
Polymer Complex 3



Polymer Complex 4



Polymer Complex 5



Complex 6

(2)側鏈型氫鍵液晶高分子：將懸掛在分子側鏈上之氫鍵結合基 (proton donor 或 acceptor) 與另一小分子具有一互補之氫鍵結合基混合，在混合後經由分子辨識的過程中，產生氫鍵之結合而導致新液晶基的產生。如圖 1-23。

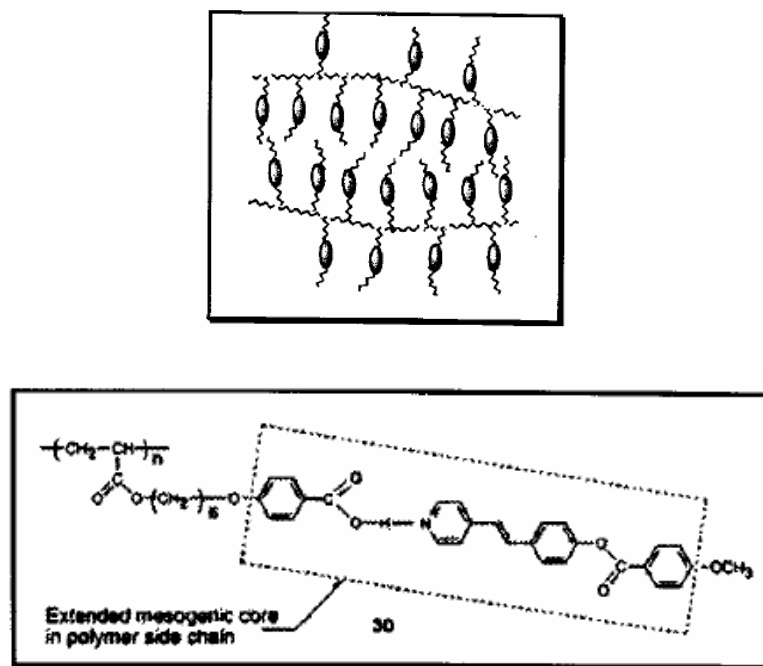
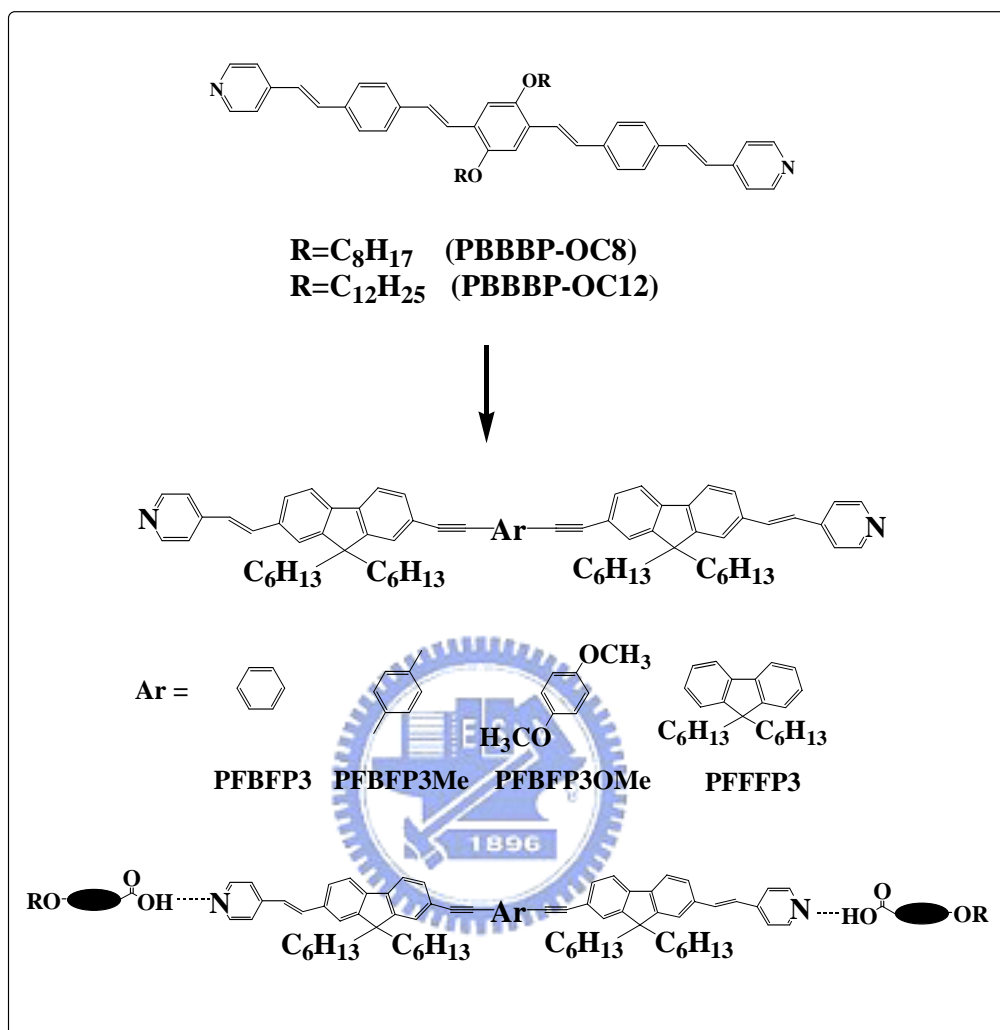


圖 1-23 側鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構

1-8 研究動機



由文獻得知，具有側鏈之五環共軛分子^{[30][31]}除了具有不錯的螢光性質^{[32]-[35]}也因其共軛硬段的拉長，使分子有液晶性質的產生。且由實驗室之前所累積下來的經驗，知道在分子末端基為吡啶雜環時，可藉由和酸形成氫鍵錯合物^{[36][37]}，可因此調整分子液晶性範圍^{[14] [38]-[40]}，更可藉此調節其螢光光色

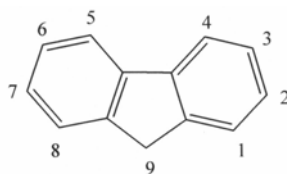
本篇主要是將學長^[41]之前的結構作修改，因為學長第二四環相同只

在中間環做改變。而我的結構試圖將苯環用雜環取代。並在中間環上做修飾如：引入拉推電子基或增加共軛長度，中間連結基改用三鍵，因為此類型的化合物在進行Heck反應時，仍然避免不了cis-isomer的產生，為了省去純化的困難，我們選擇了合成較簡單反應性較強的Sonogashira C-C coupling當作我們合成的路徑但此類三鍵衍生物會碰到溶解度不好的問題，所以我們在化合物中引入了另一個發光體芴(fluorene)來改善這個問題，除了溶解度的問題外我們引入芴當發光體的原因如下：

(1)在先前人們對聚芴 (polyfluorenes)^{[42] [43]} 及寡芴 (oligofluorenes)^[44] 的研究中發現聚芴的螢光放射波長涵蓋在 400-460 nm(藍光)且熱穩定性 (thermal stability)、化學穩定性 (chemical stability) 均佳，故很適合作為有機藍光發光體的主體。

(2)芴不管在溶液態或固態 (solid-state) 其螢光量子產率 (fluorescence quantum yield) 均佳(60-80%)，做為發光元件時能有較佳的發光效率。

(3)芴的結構具有修改的彈性：



芴的9號位置為兩個苄基氫 (benzylic proton)，故可用 *t*-BuOK 與其反應進而生成碳陰離子，之後再與長鏈的溴化烷(如：溴化己烷)反應，故

可在 9 號位置加上增加溶解度的長碳鏈。另一方面，萸的 2，7 號位置則可進行溴化使其接上溴，如此便能由 2，7 號位置往外延伸而做出我們所需要的化合物。

再將合成出之四個含 pyridine 的共軛分子，去搭配五種不同的酸進而形成氫鍵錯合物來作熱性質、螢光、液晶相、電化學和偏極光的探討。

