



1-1 有機發光二極體概述

1-1-1 緒論

有機電激發光二極體顯示技術，自從 1987 年，由美國 Kodak 公司實驗室發表了真空蒸鍍方式，製造雙層式有機薄膜元件結構，經過這十幾年蓬勃發展已被視為下一世代的平面顯示技術。OEL 最早的文獻可追溯自 Pope^[1] 等人於 1963 年的報導，他們在約 10-20 μm 厚的 Anthracene 之晶體兩端通上數百伏特之跨壓時，視察到電致發光 (Electroluminescence) 的現象，但由於驅動電壓太高等缺點，而未受重視。至 1987 年，Kodak 實驗室的 Tang 和 Van Slyke^[2] 成功的製造出較低驅動電壓之有機發光元件，如圖 1-1，因該元件具有不錯的外部量子效率及亮度表現，並且也有較低的驅動電壓，大大提升了有機電致發光元件之效率及穩定性，也因此吸引許多科學家們相繼投入研究，因此在經過短短十幾年的今天，此技術的應用便已達實用化階段，再加上新的材料、發光元件結構及製程不斷的被提出，使得目前在市面上便可見到實際的產品量產。由於有機電激發光技術的關鍵技術，部分是取決其螢光材料部分。材料部分又可分為是以染料或顏料為材料之小分子(Molecule-Based Device)系統;另一是以共軛性高分子為材料之高分子(Polymer-Based Device)，小分子系統以美國 Kodak 為首的技術開發^[2]，一般稱小分子系統的材料元件為 OLED(Organic

Light Emitting Diode)。而高分子為主的發光二極體，稱為 PLED (Polymer Light Emitting Diode)，此技術以英國 Cambridge Display Technology(CDT)為首^[3]。目前技術發展以及材料表現上，以 OLED 系統表現較佳，雖然 PLED 系統材料性質部分表現優於 OLED 系統 (1-1 所列)要克服的地方需要改進，所以目前尚無商品化產品推出。

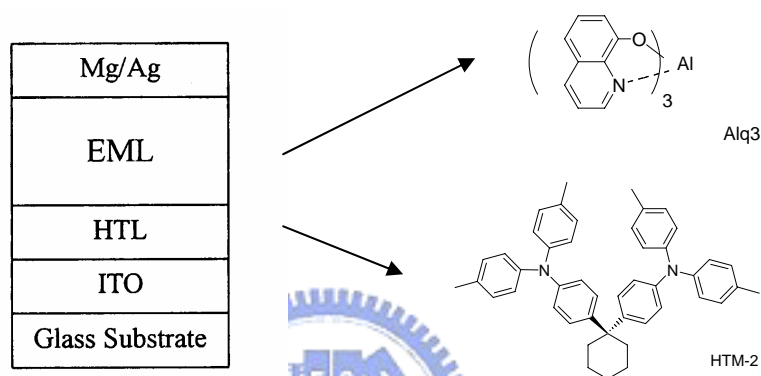


圖 1-1 Kodak 公司最基本的二層組合

	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(lm/W)	10	7
壽命(小時)	>10,000	<10,000

表 1-1 小分子、高分子 OLED 比較

1-1-2 OLED發光原理及基本結構

有機發光二極體是一種類似三明治般的結構，利用兩個電極包夾具有發光特性的有機薄膜而成。為使光能發射出來，所以有一端電極採透明設計，大部分都以透明ITO玻璃作為正極。當施以直流電壓時，電洞由正極注入，電子由負極注入，因為外加電場所造成的電位

差，使得載子在薄膜中移動相遇而產生再結合，部份由電子、電洞再結合所放出之能量會將發光分子激發^[4]，此種處於高能量不穩定狀態的激發態分子，必須將能量釋放再回到基態，而此釋放能量的途徑有許多，其中以光的形式表現者即為有機發光二極體的理論基礎，如圖 1-2。

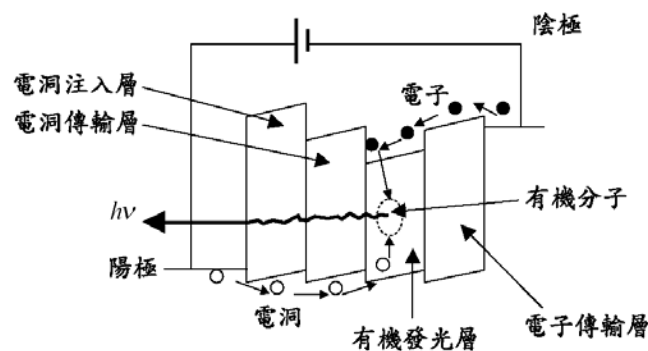


圖 1-2 OLED 發光示意圖

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，一般大致上可以分成兩大類：一是以真空蒸鍍而成膜的小分子有機材料，一是以旋轉塗佈的方式而成膜的共軛高分子材料；不論選用的是那一種材料，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 5-200 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下圖所示^[5]。

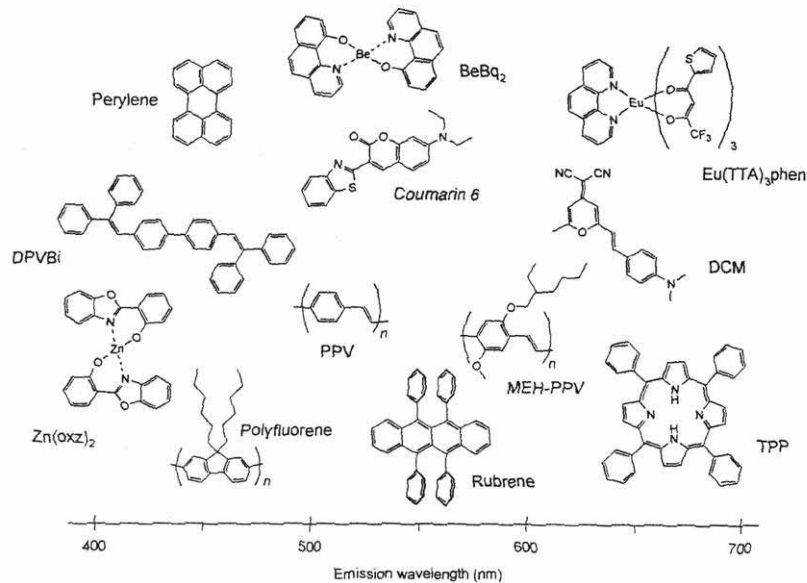


圖 1-3 有機發光二極體中常見的發光層材料

(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 1-4)^[6]，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。

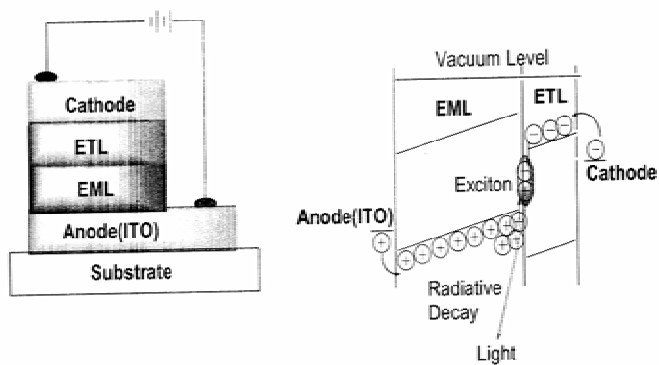
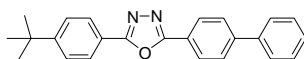
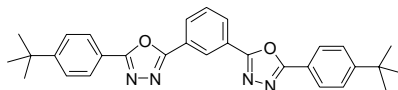


圖 1-4 含 ETL 之 OLEDs 元件構造與能帶圖

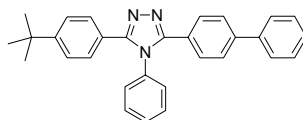
(4) 電子傳導層(Electron Transporting Layer, ETL)：電子傳輸層的引入是為使得電子容易從陰極導入，因為它的電子親和力(Electron Affinity, EA)能階介於發光層與陰極之間，電子在傳輸時不會因能障過大而傳遞不易；除此之外，它還扮演電洞限制層(Hole Blocking Layer)的角色，因為它的游離能(Ionization Potential, IP)亦大於 EML，能有效的將電洞限制在 EML 及 ETL 間，常用的材料有 PBD^[7]、OXD-7^[8]、TAZ 等(圖 1-5)。



PBD



OXD-7



TAZ

圖 1-5 常見的電子傳輸層材料

(5) 電洞傳導層(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 1-6 所示。

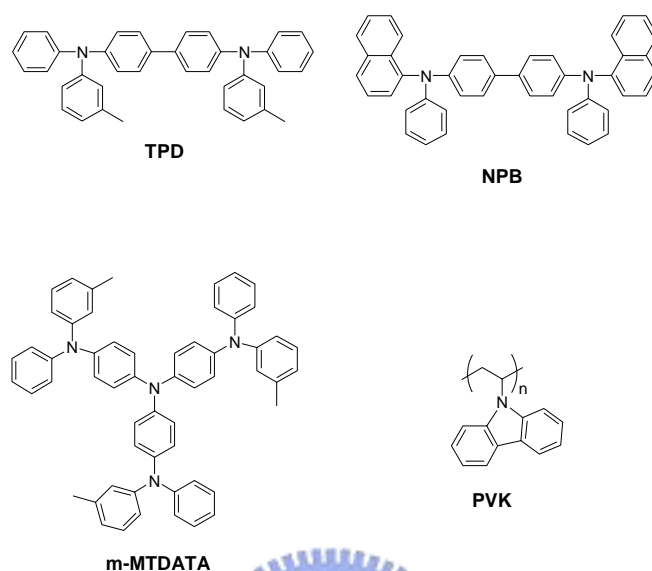


圖 1-6 常見的電洞傳輸層材料

ETL 及 HTL 的功用主要為兩項(1)有效的降低傳導電子或電洞時所要克服的能障(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。

1-1-3 能量的消耗與轉移理論

化學分子在接受光能、電能或化學能等能量後，其電子組態將由基態(Ground State)轉變為激發態(Excited State)，而分子處在此高能量的狀態是不穩定的，必須將能量釋放而回到基態。在能量的釋放過程中，有許多的途徑可以選擇(圖 1-7)如下：

內部轉換(Internal Conversion) : $S_1 \rightarrow S_0$

系統內交錯(Intersystem Crossing) : $S_1 \rightarrow T_1$

螢光(Fluorescence) : $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

磷光(Phosphorescence) : $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

系統內衰減(Intersystem Degradation) : $T_1 \rightarrow S_0$

對於高效率的螢光物質(或磷光物質)，會選擇以光的形式來釋放出能量，而相對的就產生較少的焦耳熱。反之，對於非螢光物質而言，則幾乎是將所有的轉變成熱能。所以在製作有機電致發光二極體元件的發光層中，需要將螢光材料再進一步純化，以避免內部含有其他物質，導致元件在操作時電能有機會經由此不純物轉變成熱能，並持續累積而使該處溫度上升，當升高到相當的溫度時，將可能使其周圍的有機螢光材料發生結晶現象，甚至發生熱分解，而影響元件的壽命^[9]。

就電致發光的發光過程而言，假設

χ ：形成單重項激子(Singlet Exciton)的分率

Φ_F ：單重項激子的放射分率

η_r ：電子、電洞在放射層的結合分率

η_e ：從元件光子放射的分率

n ：材料的折射率

則電致發光的外部量子效率(External Quantum Efficiency)為^[10]

$$\Phi_{EL} = \chi \Phi_F \eta_r \eta_e \leq (0.25) \times 1 \times 1 \times (1/2n^2) = 5.5\%$$

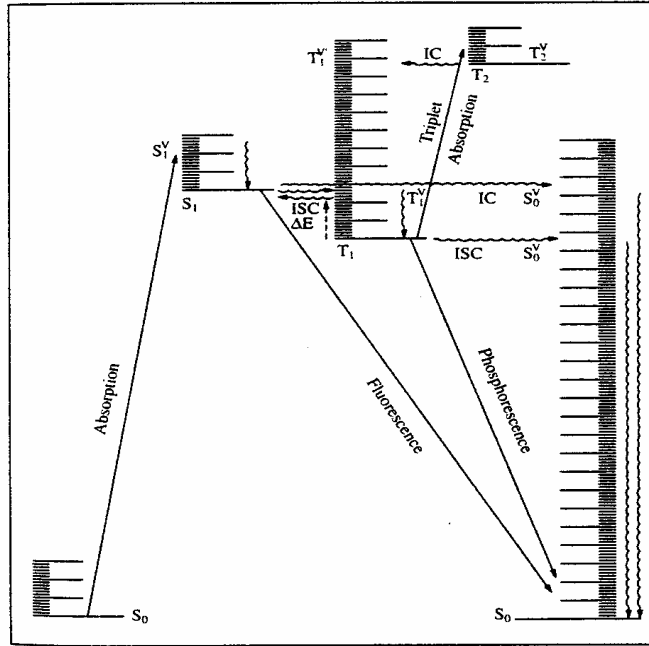


圖 1-7. 電子能階躍遷及能量轉換

在單重項激子的放射分率 χ 為0.25，因此，縱使整個發光過程各種效率皆為100%，而實際所能得到的外部量子也僅有25%。以OLED為例，目前多層式元件設計(如圖1-8)，雖已可將各種效率儘可能的提升到最高，如能再利用到另外75%的放射分率，將更能大幅提高其發光效率，而這也使得磷光材料成為一個熱門的研究主題。

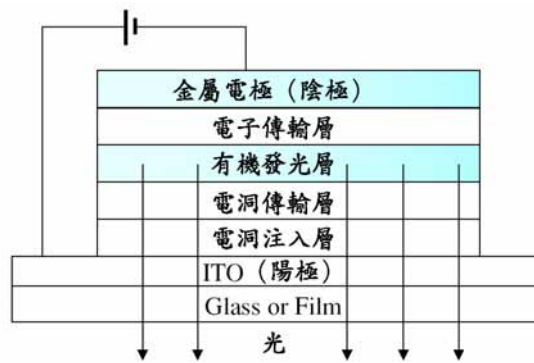


圖 1-8.OLED 基本結構圖

1-1-4 PLED的發光原理與基本架構

PLED的發光原理與OLED是一樣的，只不過電子、電洞的傳遞是藉由共軛或非共軛高分子的長鏈來達成(如圖1-9);而發光元件之結構較OLED為簡單，以CDT發表的主動式驅動(Active Matrix Drive)元件結構為例(如圖1-10)^[11]，高分子薄膜的製作只需利用旋轉塗佈(Spin Coating)方式，塗上活性高分子材料即是，雖說有製程較簡便的優勢，但要大面積化及全彩化卻也是製程上最大的瓶頸。目前Seiko-Epson已發展出結合噴墨技術的Inkjet Printing作為其全彩化應用的製程方法。

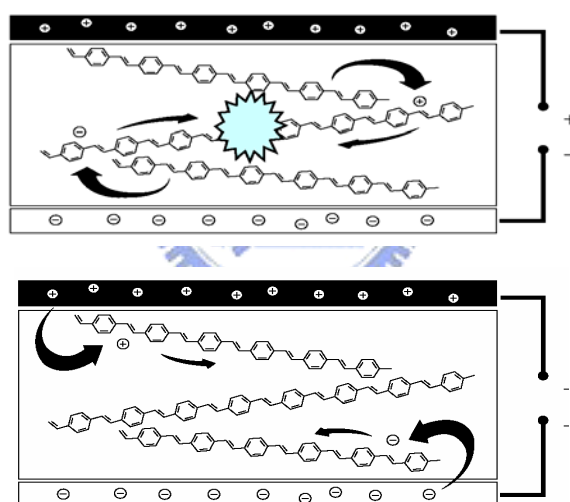


圖 1-9. PLED 發光原理

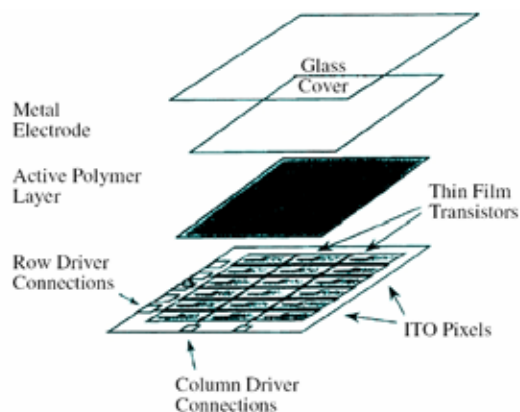


圖 1-10. PLED 元件基本結構

1-1-5 OLED 的效率提升

目前 OLED 以小分子與高分子兩大材料體系為主。但就整體而言，OLED 所發出的光色仍然涵蓋寬廣的頻譜，因此色彩表現較為模糊。追根究底來看，造成 OLED 發光元件光譜寬廣的原因，主要仍來自發光材料特性，因此，如何提高發光材料的表現，便成為目前投入廠商首要任務。而現行提升 OLED 材料發光效率，主要由以下二種方式進行^[12]。

(1)小、高分子OLED摻合摻雜系統

主要藉由摻合數種與少量的發光摻雜體(Emissive Dopant)至主發光體，藉由不同摻合比例與電壓控制，進而得到不同光色並增加發光效率。因此，廠商之材料發展經驗與摻合比例，便成為其主要競爭能力。

(2)改變OLED結構

將單純小分子OLED結構改變，增加電洞或電子等傳輸層(如圖1-9)透過不同有機材料給予不同之任務擔負，一方面可增加有機材料的發光效率，同時並可獲得降低驅動電壓等優點。但在高分子PLED部分，仿似單層結構居多，在改良發光效率部分，目前以改變Polymer化學成分與元件結構等方法為主。

1-1-6 有機發光二極體的未來研究方向

雖然利用小分子有機發光材料製成的元件已經商品化，這是因為

OLED 利用真空長晶技術，薄膜中分子排列較規則且極少缺陷存在，因此有較佳的發光效率。而高分子薄膜中有機分子排列不規則，缺陷多且純化不易，因此電子、電洞易被陷阱(Traps)困住而失去能量^[13]，所以發光效率較小分子系統差。不過高分子材料比小分子系統具有良好安定性、機械性質佳、加工容易，且可製成曲撓性之薄膜等優勢，在材料應用方面較小分子來的廣泛。

未來有機發光二極體將朝著：

(1)加強材料化學等相關領域研發，期待發展出新的有機發光材料。

(2)化學純度(尤其是高分子材料)的控制。

(3)工作電極及材料的改善。

(4)提高界面間的接合效率。

(5)激發複合體(Exciplex)的生成及能量轉移機構的研究。

(6)磷光材料的開發。

以上這些方向都是值得去深入探討與研究，以期有機電激發光分子材料能夠在二十一世紀大發異采。



1-2 液晶概述

1-2-1 緒論

液晶的原文為 Liquid Crystal，表示結晶性液體，一般人熟知的大部份液體在靜止狀態時，分子在空間、時間上都隨意分佈，故呈等方性。不過，在細長形分子構成的液體中，有的方位配列在數 μ 以上的範圍成方向一致的狀態，此即液晶。回顧液晶材料歷史，熱向型液晶 (Thermo-tropic Liquid Crystal) 的發現導源於 1888 年時，奧地利的學者 Reinitzer 在觀察安息香酸膽固醇 (Cholesteryl Benzoate) 的熔解行為時，發現此物質在 145.5°C 時熔解為白濁狀的液體，加熱到 178.5°C 時，才變成完全透明的液體，於是他宣稱此物質 [安息香酸膽固醇 (Chole-steryl Benzoate)] 具有兩個熔點。他稍後將此樣品寄給各德國的物理學家 Lehmann，Lehmann 以偏光顯微鏡觀察出此白濁狀的液體在外觀看來是一個流體，其性質可影響偏極光，像是一個固態晶體，於是他根據此兩個特性 (流動性質像液體、光學性質像固體)，稱此種物理狀態為液晶 (Liquid Crystal)。其性質介於結晶固態與液態之間，且有別於氣態之第四態；稱為液晶相或中間相 (Mesophase)，並隨著溫度之不同而有不同之排列狀態：當分子為高度地幾何非等方向性排列時 (High Geometrically Anisotropic Array)，即產生液晶相 (Mesophase)；液晶相是藉著液晶基 (Mesogenic Group) 間的相互作用而

產生。因此液晶基彼此相互作用結果，不僅影響結晶相之長範圍(Long Range)方向的規則性，同時也對短範圍(Short Range)內方向規則性，有某些程度影響。液晶分子所具有的方向規律性，即 Degree of Order，可以用 Order Parameter S 值來表示： $S = \text{Average of } (3\cos^2 \theta - 1)/2$ ；此處的 θ 值為液晶分子的主軸方向(Director)與各個液晶分子之夾角，而主軸方向為所有液晶分子向量之平均方向。S 值越趨近於 1，表示其排列越趨向規則(Perfectly Orderd)，S 值越趨近於 0，表示其排列越趨向亂排(Random)，依熱力學原理，溫度越高則 S 值越趨近於 0，故 Isotropic Liquid 時 $S = 0$ 。故就整體而言，液晶的規律性通常以 S 值來表示。

一般的液晶結構如下所示：



圖 1-11. 常見的液晶結構

目前大部分的液晶分子都是長條型 (Rod-Shaped) 結構。基本構造是以二個以上的環(飽和或不飽和)為主幹，頭尾再接長短不同的碳氫鏈或其它官能基。如圖 1-11 所示，A、B 部份是屬於硬段部份，通常是一些環狀的結構，如苯環(Benzene)、萘環(Napthalene)等具有較剛硬的結構；X 部份為連接基(Linking Group)，如含氮基^{[14][15]}(Nitrogen Group)、酯基(Ester Group)等；而 Y、Z 部份則是末端基(Terminal Group)，通常是長碳鏈的烷基(Alkyl Chain)或鹵素等的取代基。

1-2-2 液晶之分類

依分子間排列之不同液晶相可分為：

(1) 向列型相(Nematic Phase)

向列型(Nematic)液晶，最接近澄清相(Isotropic Phase)，亦即秩序度最小的向列型液晶，在此相中，液晶分子的質心是混亂，沒有位置秩序度(Positional Order)。其分子方向大致平行於主軸且具有沿著主軸移動及轉動的自由度。如圖 1-12 所示。

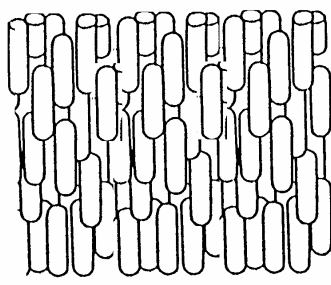


圖 1-12. 向列型液晶相

(2) 層列形液晶(Smectic Phase)

其特性為層狀結構；在每一單層中，有多種可能的分子排列情形。依其發現之先後次序；以英文字母 A、B、C、D... 依序加以命名之。例如： S_A ， S_B ， S_C ， S_E ... 等。

A. Smectic A (S_A)與 Smectic C (S_C)液晶相

層內分子位置(重心)沒有秩序性的二維液晶，有 S_A 相及 S_C 。 S_A 相的液晶分子，其分子主軸與層面(Layer)為垂直的(圖 1-13)；而 S_C 相的液晶分子，其分子主軸與層面法線(Layer normal)的傾斜角度(Tilt

Angle)不為 0° ，(如圖 1-14)；在這二個液晶相中，層內分子皆沒有位置秩序度，分子散亂地置於各層面。

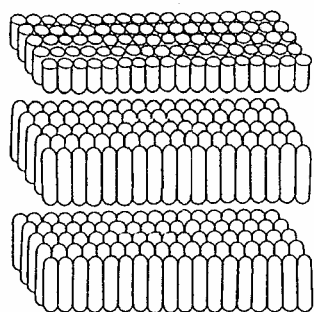


圖 1-13. Smectic A 液晶相

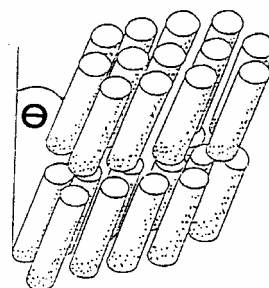


圖 1-14. Smectic C 液晶相

B. Smectic B(S_B)液晶相

在 S_B 相中分子與分子之間有著正交(Orthogonal)之性質。分子呈六方角錐(Hexagonal Layer)的型態排列，如圖 1-15。以相分子之結構常在 Mosaic Texture 中觀察到。

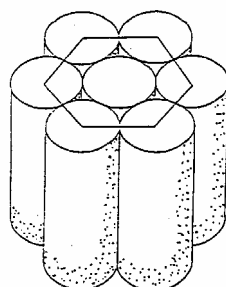


圖 1-15. Smectic B 液晶相

C. 膽固醇型液晶

膽固醇型液晶(Cholesteric Liquid Crystals or Chiral Nematic Liquid Crystals)中；如圖 1-16 所示，其各層分子主軸間常因含旋光性中心，而產生某種角度交錯堆疊成螺旋狀之排列方式。由於第一個發現具此螺旋排列方式之液晶是膽固醇安息香酸酯之衍生物，便將此相

稱為膽固醇相(Cholesteric Phase or Chiral Nematic Phase)。分子主軸交錯排列繞轉 360° 後之空間距離稱為螺距(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。

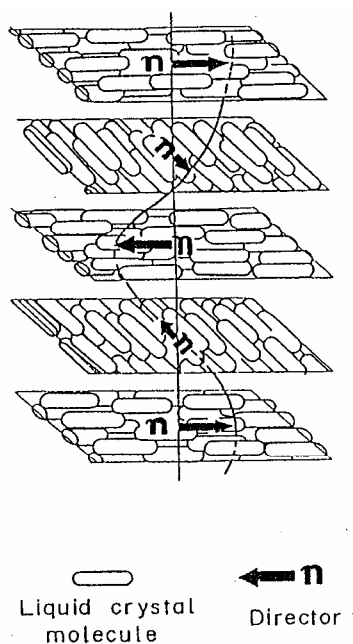


圖 1-16. 膽固醇液晶相

1-2-3 小分子液晶與高分子液晶

小分子液晶

係指未經聚合之液晶單體或小分子，此一類型之液晶通常使用液晶在顯示器上。

高分子液晶

液晶高分子依液晶基所在位置不同，可區分為主鏈型液晶高分子、側鏈型液晶高分子，如圖 1-17。

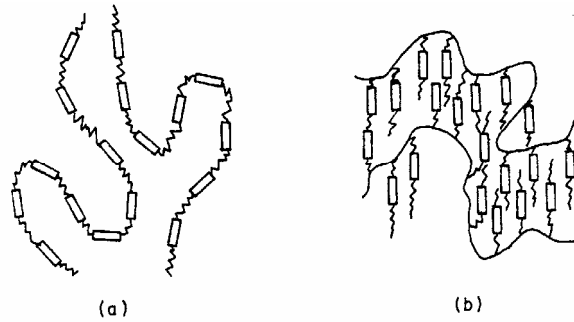


圖 1-17 (a) 主鏈型液晶高分子 (b) 側鏈型液晶高分子

濃度相依性的液向型液晶

當一液晶分子其液晶形成的原因與某溶質在另一溶劑中的濃度有關時，則稱之為濃度相依性液晶^[16](Lyotropic Liquid Crystals)。此一類型的分子中，大部份是由一端為疏水性碳氫長碳鏈及一端親水性的極性基的二性化合物水溶液所形成的。例如肥皂水溶液，當我們將肥皂置於水中時，其疏水基會聚集在一起，而使另一端的親水基排於在水中，此一結果常使分子的聚集具有方向維度及位置維度，因而具有液相。如 1-18 所示。

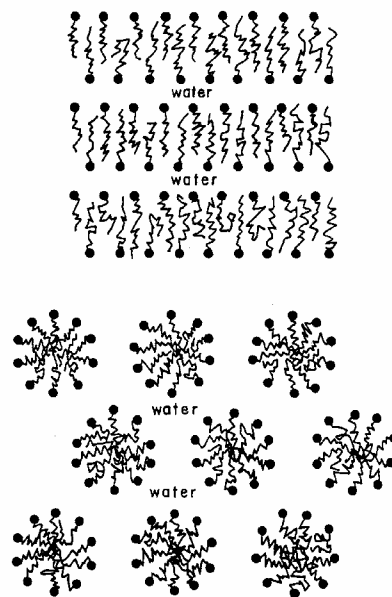


圖 1-18. 疏水性和親水性液相型液晶

溫度相依性的熱向型液晶^{[17][18]}

至於熱向形液晶則藉由溫度之變化來產生液晶相。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，如圖 1-19 所示。

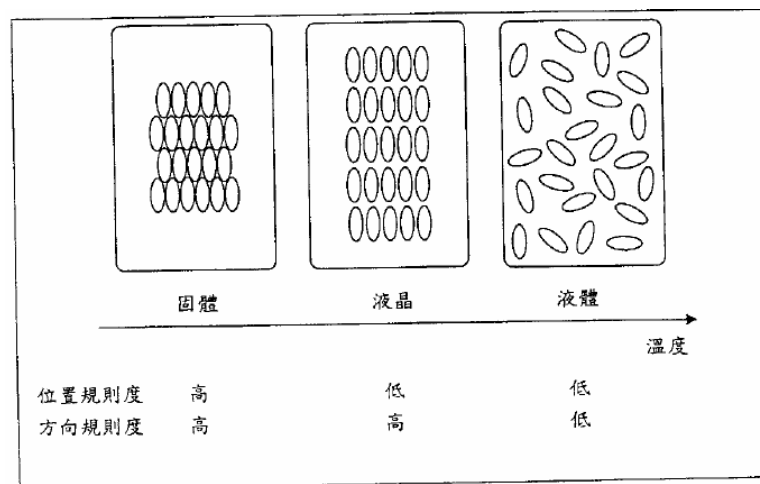


圖 1-19. 熱向型液晶之形成方式

1-2-4 液晶相形成之要件

形成液晶相於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比例(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。

大部分的液晶分子是由圖 1-20 所示之 X、Y、Z 三個部分組合而成，X 部分是屬於硬段部分(rigid core)，通常是一些芳香族的環狀結構，例如苯環(benzene)、萘環(naphthalene)等具較剛硬的結構；Y 部分是串連 X 部分的連結基(linking group)，例如偶氮基(azogroup)、酯基(ester group)、碳碳雙鍵 (C=C) 等；Z 部分是屬於軟段部分(spacer)，通常是長碳鏈(alkyl chain)或是一些強拉電子基(CN)、鹵素等取代基。分子構型除包含 rigid core 與 flexible side chains 外，且須具備適當的比例。若是 rigid core 比例太大，會形成吸引力太強，或是 flexible side chain 比例太大，則會造成吸引力太弱，都會使分子的特性趨向固態或是液態而失去中間態液晶相之性質。表 1.2 及 1.3 分別為常見之 X、Y、Z 結構一覽表。

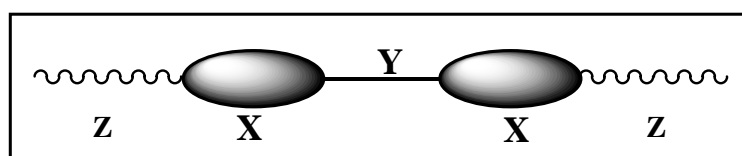


圖 1-20 液晶分子之基本結構

表 1-2 常見之硬段 X 結構

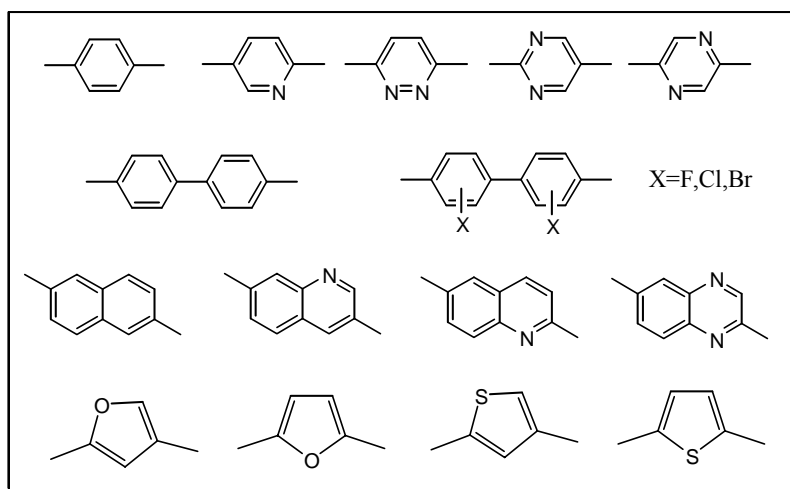


表 1-3 常見之 Y 與 Z 之結構

Y: 連結基		Z: 末端基	
結構	名稱	結構	名稱
$\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N—}$	Schiff's base	$\text{—C}_n\text{H}_{2n+1}$	Alkyl
—N=N—	Azo	$\text{—OC}_n\text{H}_{2n+1}$	Alkoxy
—N=N— ↓ O	Azoxy	—COOH	Carboxylic acid
HO—C(=O)—	Ester	$\text{—O—C(=O)—C}_n\text{H}_{2n+1}$	Acyloxy
—C=C—	Stilbene	—CN	Cyano
—COS—	Thioester	—NO_2	Nitro
	Phenyl ring	—CHO	Formyl
—	Direct coupling	—F —Cl	Halogen
		—Br —I	

1-2-5 氫鍵型液晶

近年來使用新穎的液晶材料，即超級複合分子液晶 (supramolecule)，已快速發展。最早被發現具有分子間氫鍵的液晶分子結構為含酸(Carboxylic Acid)之苯甲酸(Benzoic Acid)結構，如圖

1-21 所示。這類型酸分子本身經由氫鍵配對而形成雙分子(Dimer)，受分子(Acceptor)經氫鍵連接而形成足夠長度的之液晶硬段，因分子間氫鍵作用力促進了酸分子之液晶性質，但此類為經由氫鍵配對而非分子辨識。最早由分子間共價鏈結產生分子辨識形成氫鍵型液晶是在 1989 年由 Kato、Ferchet^{[19][20]}、及 Lehn^[21] 等人所發現的。超級複合分子液晶乃經由不同分子間產生非共價鍵，例如氫鍵，所形成的分子錯合物。其液晶性質可輕易地經由混合不同的質子予體及質子受體來調整，且新的液晶性質(異於原來個別的液晶性質)可經由超級複合分子獲得。許多不同氫鍵及不同組成成份的氫鍵結構被開發來穩定液晶相。由於超級複合分子結構的調整及修飾極為簡易，氫鍵液晶材料具有應用在未來的顯示器及光電材料上之潛力。以下就針對氫鍵型液晶簡單的敘述，以便對氫鍵液晶分子有更多的了解。但據我們所知，超級複合分子中雜環部份除了 N 原子以外，亦含有其它異原子，因此大部份的 N 原子僅做為提供產生氫鍵鍵結銜接的位置。氫鍵型液晶可分為 side-chain^[22]、main-chain^[23]、combined^[24] 及 network^[25] 四種，其分類如圖 1-22 所示。

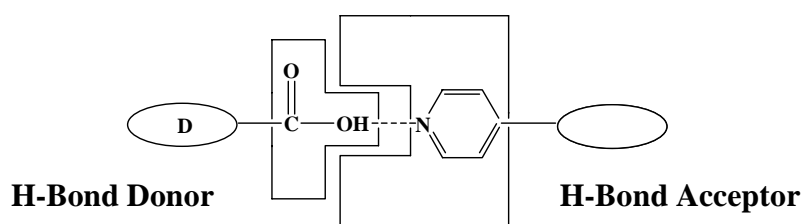


圖 1-21. 氫鍵型液晶之結構圖

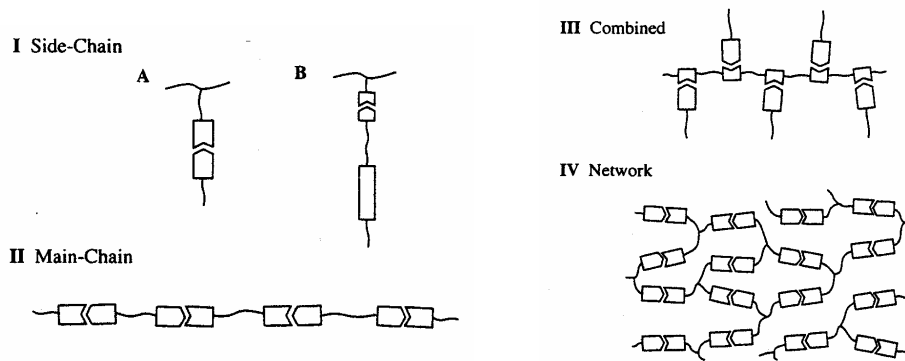


圖 1-22. 氫鍵液晶之分類圖

(1) 氫鍵液晶小分子

依其組成型態及成分等分類可分為：單氫鍵液晶、雙單環單氫鍵組合液晶、含 chiral center 之氫鍵液晶、具彎曲結構之氫鍵液晶、異位雙氫鍵液晶、同位雙氫鍵液晶。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式：

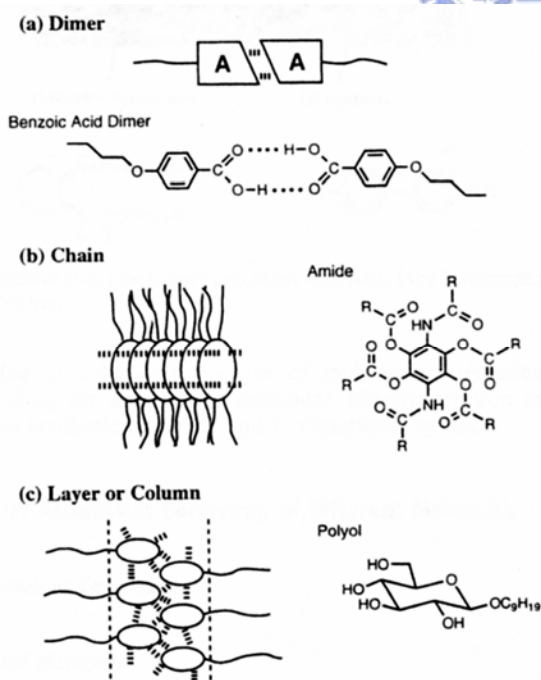


圖 1-23. 同一分子連結之氫鍵液晶小分子

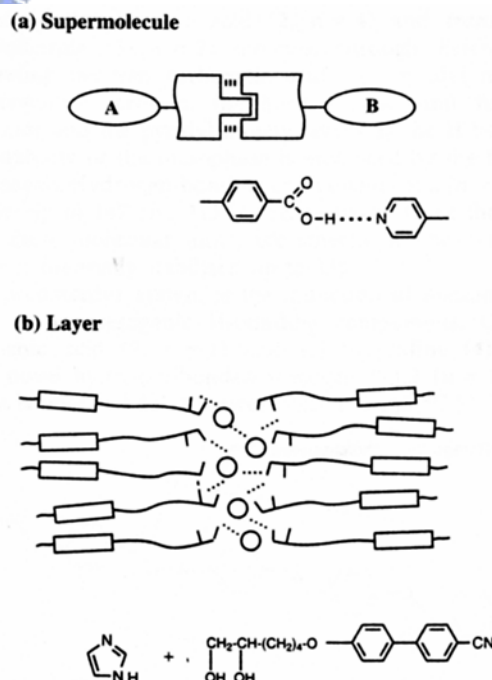
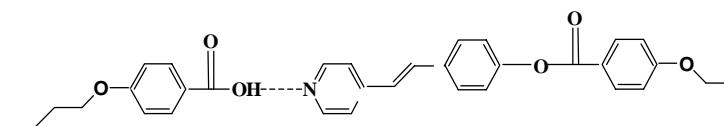


圖 1-24. 不同分子連結之氫鍵液晶小分子

單氫鍵液晶

最早期發現的氫鍵液晶之一(Complex 1)即屬單氫鍵液晶^[26]。Complex 1 由 4-Butoxybenzoic acid (Nematic 相範圍 147-160°C)與 trans -4- [(4- Ethoxy- benzoyl)oxy]-4-stilbazole (Nematic 相範圍 165-213 °C)以 1:1 當量混合溶解在 Pyridine 溶劑中形成均勻溶液，再讓溶劑慢慢揮發後產生超級複合分子液晶。Stilbazoles^{[25].[27]-[31]}被廣泛地使用為氫鍵之 Proton Acceptors，要是因為其 Pyridyl Groups 與 Carboxyl Groups 在混合產生 Complex 的過程中具高的熱焓值(High Enthalpy)所致。當此氫鍵複合分子液晶形成後，其液晶性質增加了一個新的 Smectic 相(136 -160°C)，證明 Complex 1 為一新的氫鍵複合分子結構,從此便開始了一連串氫鍵液晶材料之研究，也開啟了超級複合分子化學在液晶材料中扮演一個極重要角色的開端。



Complex 1

(2)氫鍵液晶高分子^{[32]-[37]}

一般液晶高分子依其液晶基所在之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亦可依相似概念區分為主鏈型及側鏈型氫鍵液晶高分子。

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，典型例子如下頁圖

1-25 之結構。

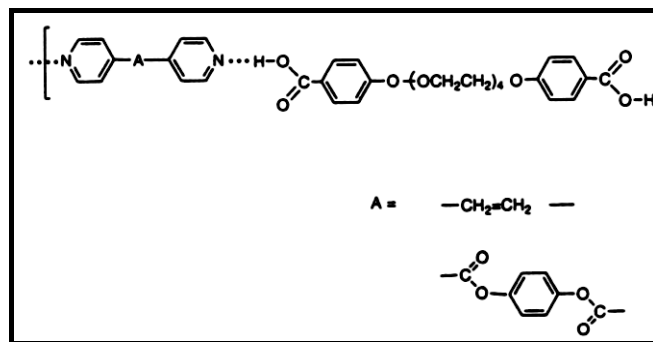
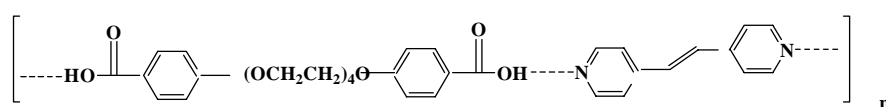


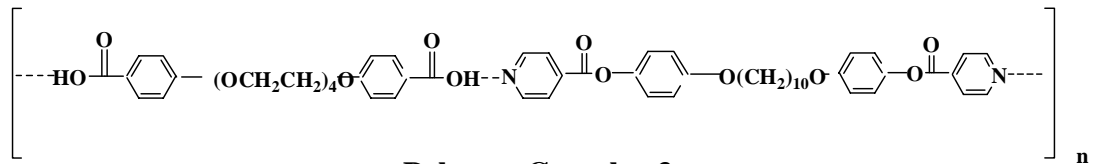
圖 1-25. 主鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構

主鏈型液晶高分子^[38]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^[25]，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

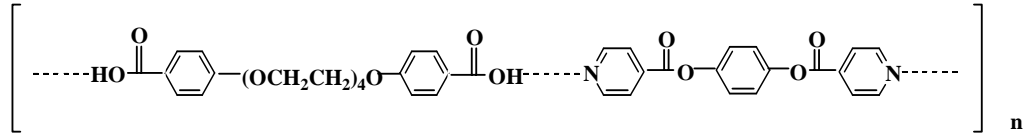
子使用具雙官能機之對稱性分子做為氫鍵的予體及受體，例如以雙酸 (Dicarboxylic acids)與 Bispyridyl Groups 混合形成 Polymer Complexes 2-4。這些主鏈型複合高分子具有 Enantiotropic Nematic 相(其中 Polymer Complex 2 具有 Smectic A 相)，然而其組成成份均不具液晶性質,這些複合液晶基被定義為"Living Systems"。因其鍵結為較共價鍵弱的氫鍵所構成，因此液晶複合分子在熔融溫度時，氫鍵不斷的產生結合、分開、及再組合，Nematic 相的效應促使氫鍵的再產生，因此此在 Nematic 與 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。



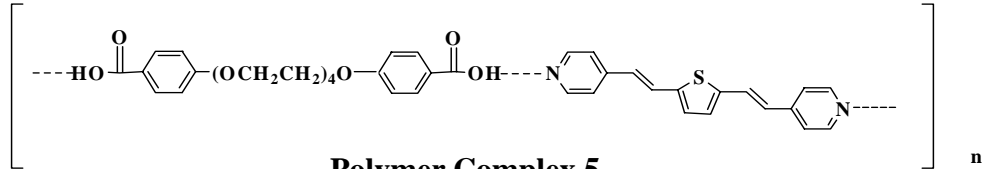
Polymer Complex 2



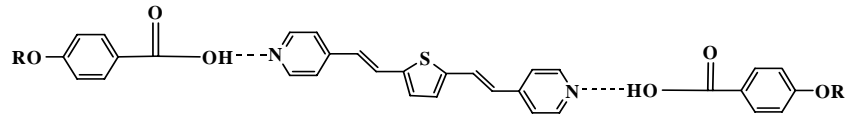
Polymer Complex 3



Polymer Complex 4



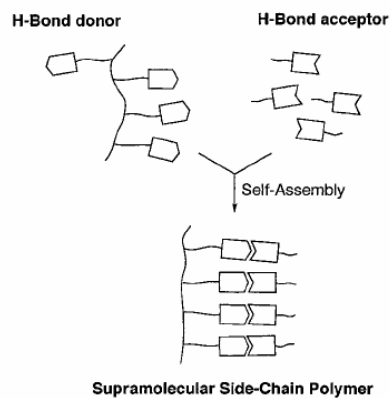
Polymer Complex 5



Complex 6

側鏈型氫鍵液晶高分子：

將懸掛在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。



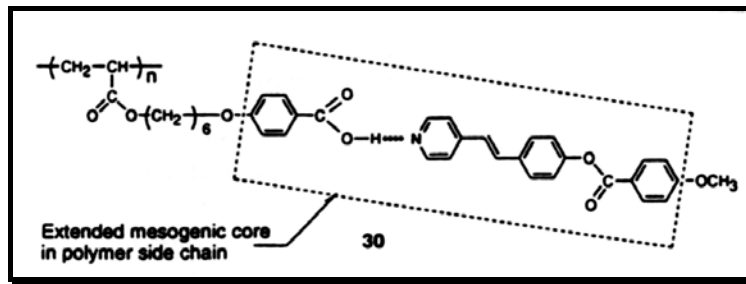
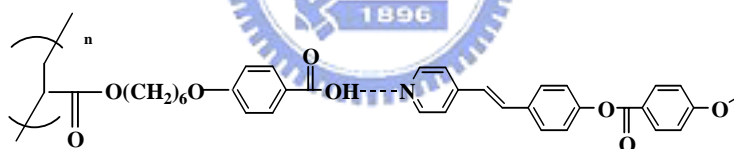


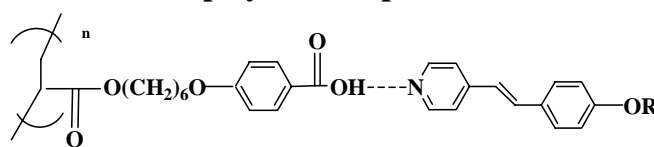
圖 1-26. 側鏈型氫鍵液晶高分子之典型結構

近年來各式各樣的分子設計策略被使用來合成或促進側鏈型液晶高分子的產生，使用氫鍵來促進側鏈型氫鍵液晶高分子^{[22].[24].[39]}之形成即是一例。首先，由 Kato 及 Frechet 使用懸掛在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非共價鍵(即氫鍵)之結合導致新液晶基的生成。舉其中的一個例子，proton donor 高分子為一 poly(acrylic acid)^[40]的衍生物(側鏈上接一 benzoic acid 以一 alkyl chain spacer 與主鏈隔開)可與 stilbazole ester 之衍生物(Proton acceptor)以任何比例完全相容，混合後之 polymer complex 7 因經由氫鍵之分子辨識而加長了液晶基的硬段長度，進而擴大了 nematic 液晶相之溫度範圍。另一類型的側鏈型液晶高分子改以 trans-4-alkoxy-4-stilbazoles (n=1-8 and 10)為 proton acceptor，此類液晶高分子，顯現 Smectic A 相。其相轉移溫度視 stilbazole 末端軟段的長短而具有奇偶效應(Odd-even effect)。若取其 proton donor 酸基單體與 stilbazole 以 1:1 當量混合後，發現正如預期的單體 complex 較其 polymer complex

8 的相轉移溫度低。若將同樣的 proton donor polymers 與混有單、雙官能基之 proton acceptor 含單官能基之 stilbazole 及雙官能基之 trans-1,2-bis(4-pyridyl) ethylene 混合，可得到一個 copolymer complex 之網狀(Cross-linked)液晶高分子結構，當其雙官能基之 proton acceptor trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene 的比率(與 stilbazole 相較)增加時，其玻璃相轉移溫度升高，但熔點下降。這些非共價鍵結網狀結構在熱熔融過程中因氫鍵被破壞而瓦解成 Isotropic。反之，在冷卻過程中氫鍵又漸漸恢復，具液晶相之網狀結構又再重新被組合。故其熔解現象為可逆變化。但在共價鍵結之網狀結構時，雖可在固態維持其分子排列，卻無法在共價鍵結中維持其液晶性質。



polymer complex 7



polymer complex 8

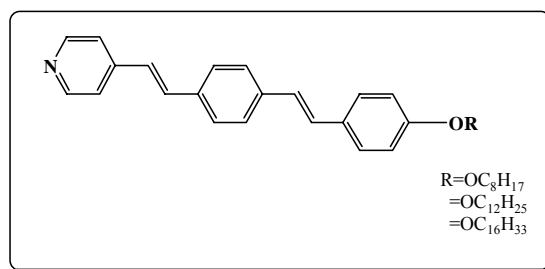
1-3 研究動機

在質子受體的設計方面，由實驗室之前的成果^{[41]-[43]}，發現 PBOC₈ 和高分子單體 PBOC₁₀MA 與其相關系列化合物可以偵測出螢光的性質，但並沒有液晶相而且溶解度差，經由文獻的資料，在此類三個共軛環化合物兩側接上側邊取代基，衍生出 PBOC8(&12)、

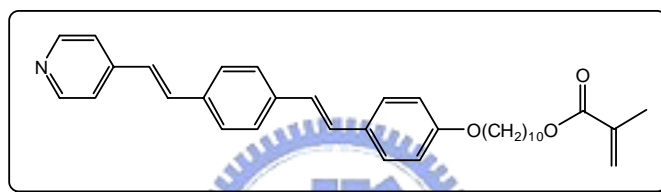
PFBOC8 (&12)、PMBOC8 (&12)、PDMBOC8 (&12)、PMB1OC8 (&12)

和 PDMB1OC8 (&12)等六種化合物，解決了分子不甚理想的溶解度

的問題^{[44].[45]}。



PBBOC₈(OC₁₂&OC₁₆)



PBBOC₁₀MA

圖 1-27. PBBOC_R 和 PBBOC₁₀MA 之結構

對螢光體而言，側鏈取代基的加入等於在兩側多了一對推電子基，可有效增加螢光分子的發光效率^{[46]-[48]}，溶解度的增加，也使得後續加工更為容易，而改變中間的共軛結構，並且考慮溶解度的問題適度增加側邊鏈長，得到不同的液晶性質；改變碳鏈長度，得到多種變液晶相範圍。

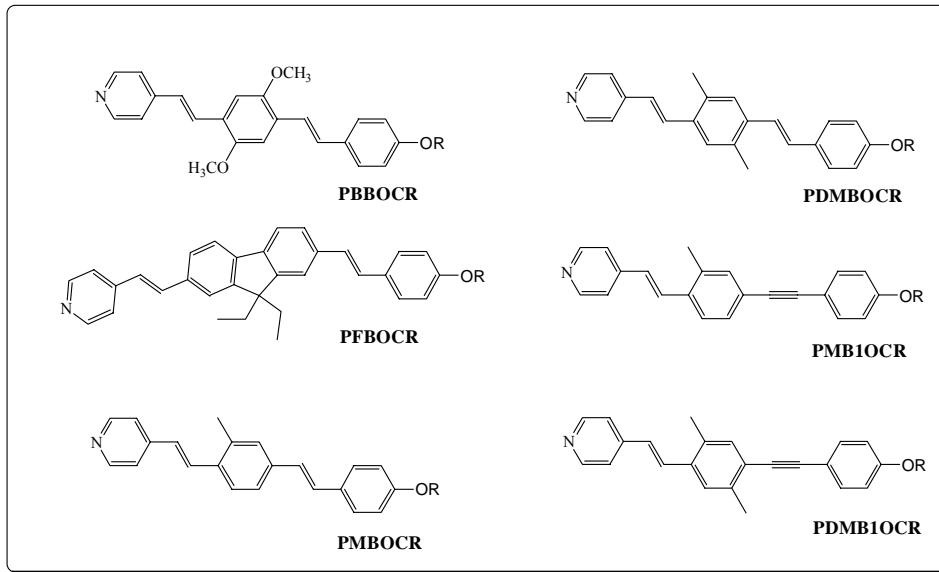


圖 1-28. PBBOC8(&12)、PFBOC8 (&12)、PMBOC8 (&12)、PDMBOC8 (&12)、PMB1OC8 (&12)和 PDMB1OC8 (&12)之結構

而林宏洲老師實驗室在之前發表過一系列具有液晶性質之氫鍵錯合物^{[49]-[52]}，如圖 1-29，由此可之，氫鍵性質更有助於液晶相之穩定。

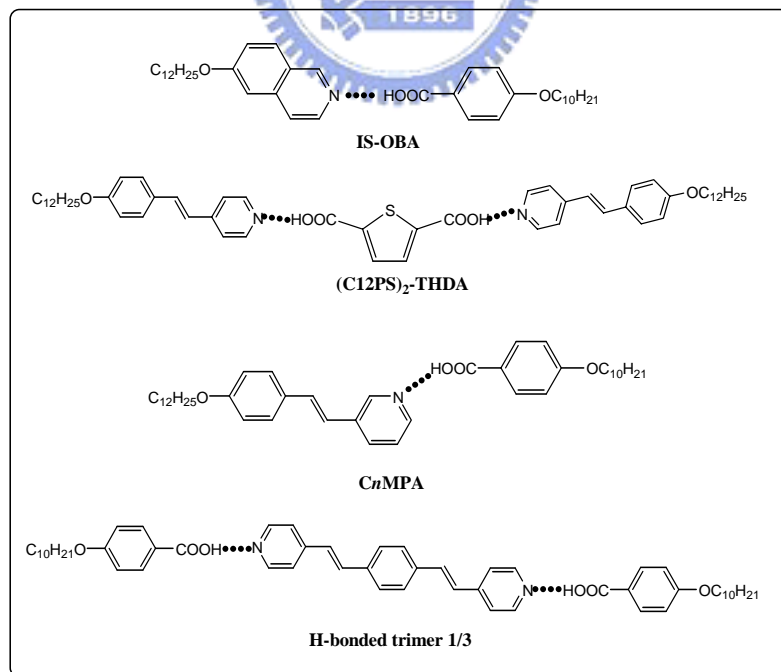
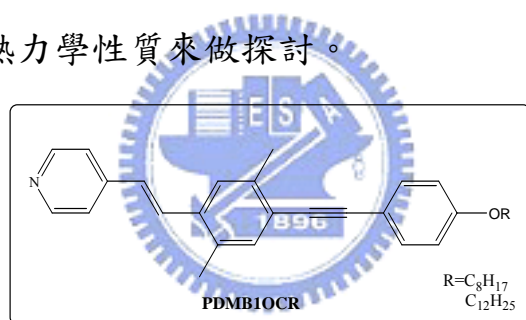


圖 1-29. 一系列氫鍵錯合物

結合這些因素，我們考慮以上有良好的液晶性質且量產容易的雙

甲基配合三鍵的三共軛環結構(PDMB1OCR)，圖 1-30，接上壓克力基作高分子型態，而將單體聚合成發光基掛在主鏈上的側鏈型高分子，製備側鏈型(Side chain)氫鍵液晶高分子。一個方向可以搭配上小分子質子予體和高分子單體的質子予體，形成氫鍵錯合物作一系列的性質探討。另一個方向是搭配高分子單體質子予體去做共聚合(Copolymerization)，取等當量和不同當量的氫鍵結合基混合，如同文獻^{[53].[54]}以側鏈交聯的形式(圖 1-31)，在混合後經由分子辨識的過程中產生氫鍵之結合而形成新液晶基的高分子氫鍵錯合物，進而量測其各項的光電性質及熱力學性質來做探討。



Compound	Phase Behavior	(J/g)
PDMB1OC8	K 85* I	H
	I 79.8 (-1.3) N 60* K	C
PDMB1OC12	K 80.5 (68.2) I	H
	I 64.7 (-0.9) N 39.8 (-33.0) K	C

*：為偏光顯微鏡觀察的結果表

圖 1-30. PDMB1OC8 (&12)之相轉移溫度

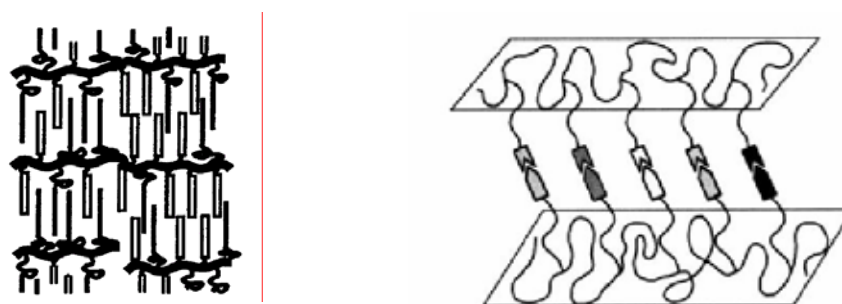


圖 1-31. 文獻側鏈交聯形式

綜合以上，本實驗合成出具側鏈的三共軛環發光分子，如下圖 1-32，混合不同的質子予體與質子受體溶於共同溶劑中，形成一系列氫鍵錯合物(Complex)，來探討其各項的光學及熱力學性質等光電性質研究。

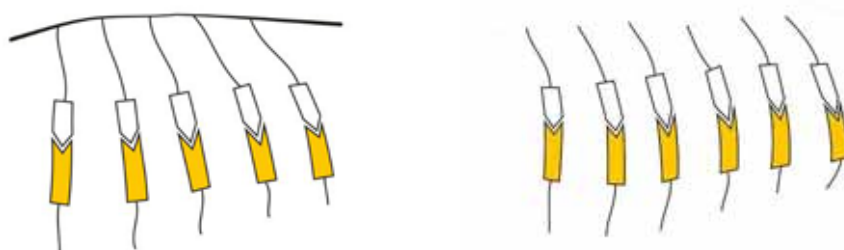


圖 1-32. 高分子質子予體配小分子質子受體與
小分子質子予體配小分子質子受體

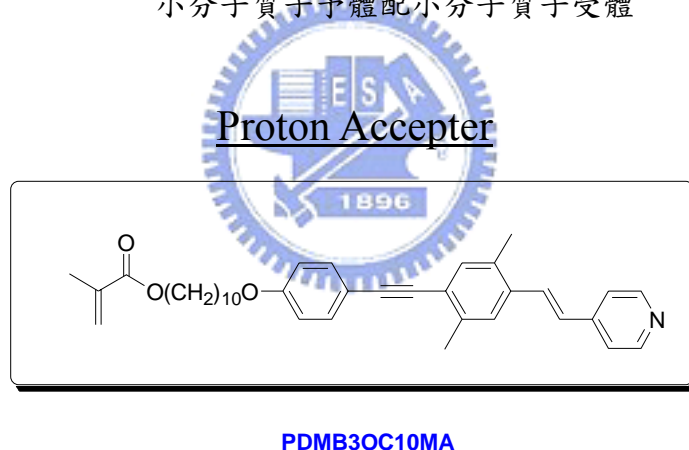


圖 1-33. 欲合成之化合物結構

在質子予體方面，合成了七種酸，分別為雙酸 thiophene-2,5-dicarboxylic acid (THDA) (雙酸為 Aldrich 購得)與單酸 4-decyloxy-benzoic acid (OBA)和 6-decyloxy-naphthalene-2-carboxylic acid (ONA)，與高分子單體酸 4-(10-Acryloyloxy-decyloxy)-benzoic acid (ONA)，與高分子單體酸 4-(10-Acryloyloxy-decyloxy)-benzoic acid (p-MC₁₀BA) 和 3-(10-Acryloyloxy-decyloxy)-benzoic acid

(m-MC₁₀BA)，與其高分子酸 p-PC₁₀BA 和 m-PC₁₀BA 如圖 1-34 所

示：

Proton Donor

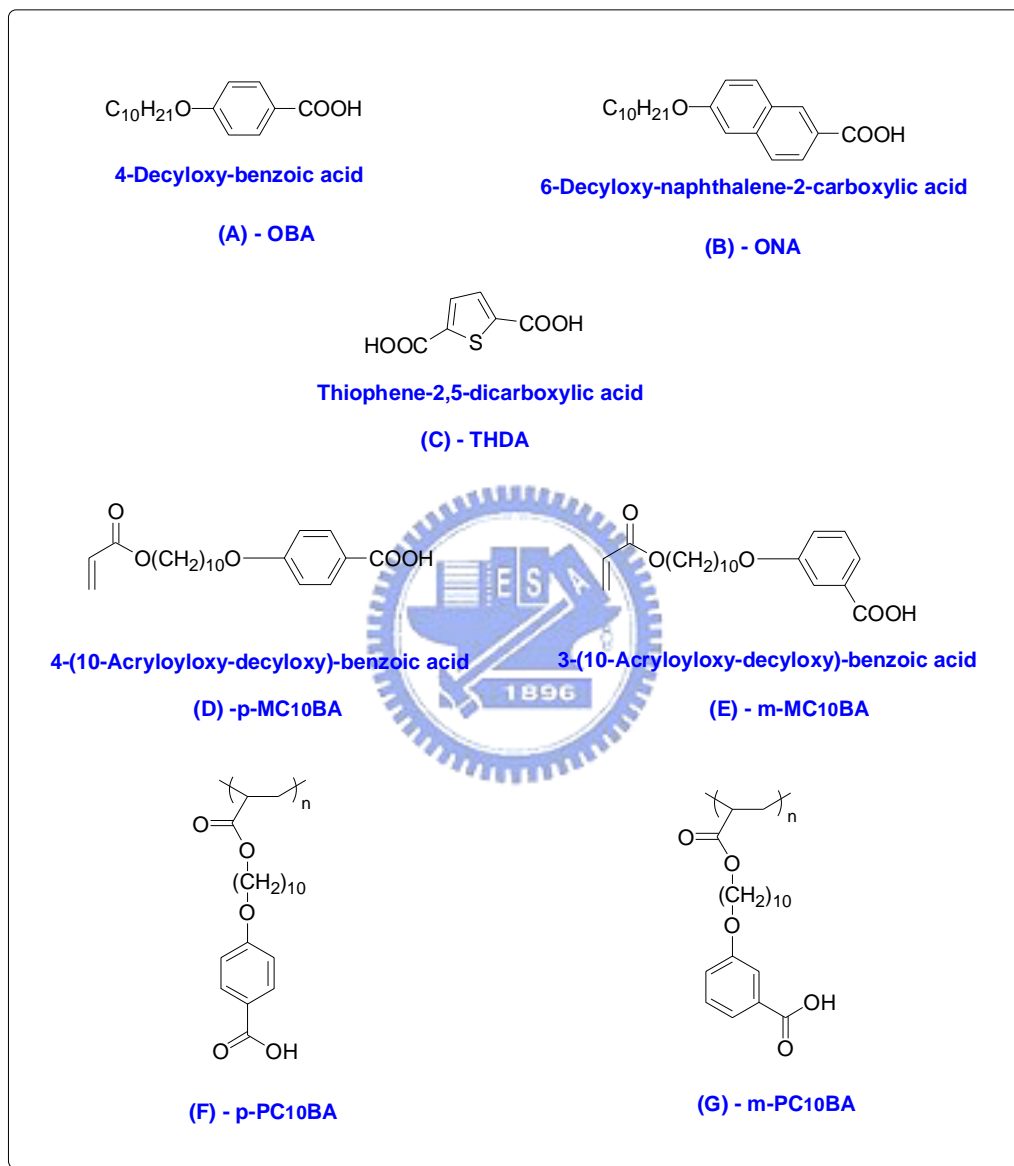


圖 1-34. 質子予體