

第二章 多面體矽氧烷寡聚物

(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)

2.1 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料的發展起源

最早在 1900 年代，Kipping³⁵ 便利用水解矽烷化合物縮合得到聚矽氧烷(Silsesquioxanes)，然而一直到 1960 年時才由Brown與Vogt^{36,37} 重新建立起較完整的合成方法。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 多年發展歷史的聚矽氧烷化合物，並投入六年的資金與人力，設計出一系列POSS結構，並進而量產。其中，最令人印象深刻的是，以 POSS改質PMMA使其可以承受高溫，並利用於製造太空梭的材料上。

2.2 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料的定義

矽氧烷(Silsesquioxanes)，其定義為一個Si原子接上三個O原子，所以也稱T樹脂，通常以化學式 $(\text{SiO}_{1.5})_n$ 表示。矽氧烷的結構主要為梯形(ladder)與多面體形(polyhedron，包含cage和partial cage)，如Fig. 2.1 所示³⁸。多面體矽氧烷寡聚物為單一分子結晶體，結構相當對稱，分子大小約為 0.7 nm至 2 nm，且對許多有機溶劑有良好的溶解度，是一種很適合用來製備有機-無機奈米複合材料的無機氧化物寡聚物。

目前，含有六面體籠狀結構的矽氧烷 $(\text{RSiO}_{1.5})_8(\text{T}_8)$ 為最廣為研究的對象。Fig. 2.2³⁹為 T_8 的化學立體結構(籠狀，Cage-like)，大小約為 1.5 nm的六方體系結晶體(hexagonal crystal structure)⁴⁰，其由一結構剛硬的六面體二氧化矽為中心，8 個有機取代基接在矽原子上所組成。其中的有機取代基可分為兩大類，一為沒有反應性的有機取代基，可以增加POSS的溶解度;另一為單一或多個具反應性的取代基，可以與有機分子形成共價鍵的聯結。其中增加溶解度的基團最常見的是環戊烷基；反應性取代基則有很多種：雙鍵、氫基、氧氫基、氯苯基等。

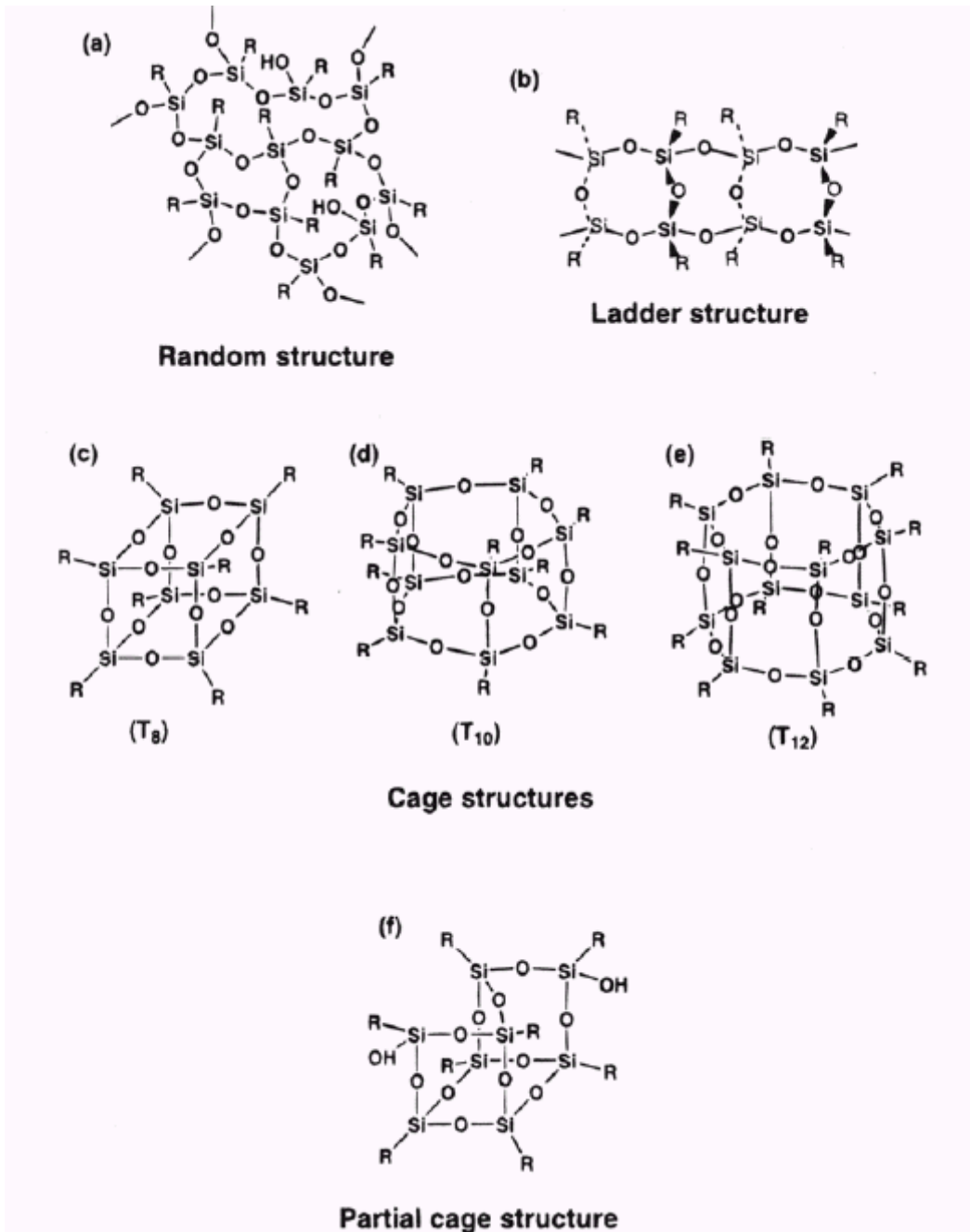


Fig. 2.1 Structures of sisesquioxanes.



Fig. 2.2 The structure of T₈

2.3 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)於OLED之應用⁴¹

2.3.1 OLED 製程中真空蒸鍍與旋轉塗佈之比較

如第一章 緒論所提，有機發光二極體依材料的不同可分為 PLED 及 OLED 兩大系統。兩者最大的差別之一在於製程上物質沉積的方式。小分子是以真空蒸鍍的方式沉積；高分子則是旋轉塗佈。以下即對此兩方法做進一步比較：

1. 真空蒸鍍

此法僅適用於分子量小於 300 g/mol 的小分子。這類的小分子在蒸鍍前會先經由管柱層析及昇華的方式使純度提升至 >99.99 %，因此元件的性質及壽命皆有良好的表現。此外，使用蒸鍍的方法，可以容易製得多層元件，且每一層膜的厚度容易掌握。以上這些在 OLED 的製程上都是極大的優勢。然而，真空蒸鍍的缺點在於製作成本較高，且較無法大面積化，此外，有些蒸鍍後的小分子會隨著時間而產生結晶的現象，這對元件的表現來說會造成嚴重的影響。因此，為了避免結晶的問題，在分子

結構的設計上，會使分子具有較高的玻璃轉換溫度(glass transition temperatures, T_g)，以降低或避免結晶的產生。

2. 旋轉塗佈

對於寡聚物或高分子，普遍使用旋轉塗佈的方式沉積。相較於蒸鍍，其製程的成本較低，且較易大面積化。至於多層元件的製作，則需靠引入“curable”的官能基使沉積層產生交聯，或是利用不同層的溶解度不同來避免層與層間的再溶解(re-dissolution)的狀況產生。此外，高分子由於純化上的問題，無法達到高純度(99.99%)，是影響元件的關鍵之一。

2.3.2 OLED 材料設計的考慮因素

要得到高效能、低成本的 OLED，應考慮到下面幾點因素：

1. 沉積的方法

由於旋轉塗佈較蒸鍍的製程花費少，所以基於成本上的考量，物質最好使用旋轉塗佈的方式沉積。

2. 材料的結構

材料的設計上需避免或降低分子有結晶或堆疊(aggregation)的可能。

3. 色轉換(color tuning)及色純度(color purity)

全彩的元件需具有紅、綠、藍(RGB)三色。此外，顏色的純度也會影響到色彩的表現。

4. 良好的元件效率、亮度與壽命

要達到商業應用的需求，元件需具有 $> 2\%$ 的外部量子效率、操作電壓 $< 5\text{ V}$ 時有 $> 500\text{ cd/m}^2$ 的亮度，亮度的半生期 > 10000 小時(約 10 h/day ， 6 day/week ，三年)

由以上幾點可知，OLED 的材料需有高純度、玻璃轉換溫度(T_g)要高以避免結晶或堆疊、可以旋轉塗佈的方式沉積物質，且熱穩定性要

高。如此才能使元件得以有良好的性質表現。

2.3.3 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)於 OLED 之優勢

以有多個反應性取代基的 POSS 為材料的 OLED 元件，可以同時具備小分子與高分子的優點。舉例來說：其分子量大於 3000 g/mol，所以可用旋轉塗佈的方式沉積，減少製程成本；除了高分子的再沉澱純化法，可以用管柱層析的方式純化之，提升材料純度；引入 POSS 的無機結構，可以提升材料之熱穩定性；因其大分子量及立體結構，可以降低分子結晶及堆疊的可能；具有多個反應性取代基的 POSS，可以同時聯結電子傳輸、電洞傳輸、發光物質，甚至是 curable 的官能基團。



2.4 研究動機

導電高分子近年來廣為學術界、工業界所研究。然而，於操作環境下的穩定性維持，是材料能否為之應用的關鍵因素之一。造成材料性質衰退的原因，除了副反應(side reaction)及不純物的存在外，高分子鏈與鏈的作用、堆疊及活化二聚物(excimer)的產生等，都是高分子元件穩定性不佳的來源⁴²。

含有多面體矽氧烷寡聚物(POSS)成份的有機-無機高分子可以提高高分子的熱穩定性。文獻⁴³中指出，將POSS引入高分子中做為末端基(end-capping)可使元件的亮度及量子效率提升。元件性質提升的主要原因在於POSS可使高分子鏈的形態改變，進而避免堆疊及活化二聚物的產生。然而，將單一官能基的POSS引入高分子中，由於POSS於高分子中的含量太低，可能會限制了POSS對高分子鏈性質的提升程度。

因此，本研究以具有多個反應性官能基的 POSS 為中心核，利用共價鍵向外聯結螢光及磷光的小分子發光基，形成一個星狀(star-like)的分子結構。希望藉由 POSS 的引入，改善熱性質、降低分子的移動性及活化二聚物的產生，進而增加元件的穩定性。此外，由於中心核 POSS 為大小約 1.5nm 的六方結晶體，故將進一步研究星狀材料之粒子結構，期能製備出具發光性質之有機奈米材料。