

第一章 緒論

1.1 液晶簡介

1.1.1 液晶的起源

液晶最早是在 1888 年被奧地利的植物學家 Friedrich Reinitzer⁽¹⁾ 博士所發現，其在觀察安息香酸膽固醇 (cholesteryl benzoate) 的熔解行為時發現的，此化合物在加熱至 145°C 時，雖然會熔解，卻呈現白濁狀黏稠液體，繼續加熱至 179°C 才變成透明的液體，當冷卻下來時則有紫色、橘紅色、綠色等不同顏色的變化。

隔年，德國的物理學家 Otto Lehmann⁽²⁾，利用偏光顯微鏡觀察此白濁液體，發現其同時具有液體的流動性與結晶所特有的光學異方向性雙折射率 (birefringence)，遂將此狀態命名為 liquid crystal，原意為結晶性液體，今稱為液晶。液晶是一介於等向性液體 (isotropic) 與非等向性固體 (anisotropic) 之間的狀態，亦被稱為中間相 (mesophase)。例如在偏光顯微鏡下觀察到類似晶體的雙折射率所形成的顏色干涉現象，當施以外力，如重力或壓力時，則有類似液體的流動特性。往後數十年，科學家們對於液晶的研究仍侷限在學術上，直到 1968 年，美國 RCA 公司 R. Heimeier 博士等人首先發表出以液晶材料為基礎的電子手錶，為液晶的應用開啟一扇大門。1990 年代為液晶顯示器的年代，1990 年彩色超扭轉向列型液晶顯示器之膝上型個人電腦問世，1991 年彩色非晶矽薄膜電晶體平面顯示器的筆記型電腦，1996 年低溫多晶矽薄膜電晶體平面顯示器的數位相機和攝影機，1998 年反射型彩色薄膜電晶體平面顯示器，2000 年低溫多晶矽薄膜電晶體平面

顯示器結合有機電激發光顯示器的新一世代省電及高解析度顯示器，而最近更積極開發高畫質、大尺寸彩色液晶電視(LCD-TV)，是未來極熱門的光電產品，挾著輕薄、無輻射等優點，有機會取代傳統陰極射線管(CRT)。另外液晶材料也可應用在光記憶材料、光導體物質及生物體內⁽³⁾等各種不同的運用，可說是與我們的日常生活息息相關。

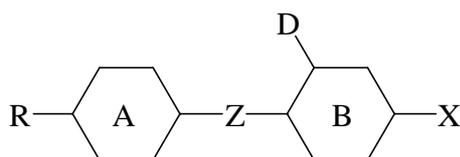
1.1.2 液晶之分類

液晶由分子的大小可分成小分子液晶與高分子液晶兩種。不論小分子或高分子液晶，由形成液晶相的原因又可分為液向性液晶(lyotropic liquid crystal)與熱向性液晶(thermotropic liquid crystal)兩種。液向性液晶是液晶分子溶於適當的溶劑中，因達到某一臨界濃度而形成液晶狀態，此類液晶普遍存在於自然界中，特別是生物體組織中非常豐富，而熱向性液晶則是由於溫度的變化而呈現出各種不同的液晶狀態。本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(isotropic)。在這些相變化的過程當中，液晶分子的物理性質會隨之改變，如折射率、介電異方性、彈性係數和黏度等。

1.1.3 小分子液晶分子

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。由於本研究以向列型液晶為主，因此本節再對棒狀液晶提出較詳細的介紹。

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⁽⁴⁾：



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，通常稱核心基團 (core) 為主幹。R 為側鏈基團，X 為末端基 (terminal group)，D 為側向取代基 (lateral substitution)。

A、B 皆由環狀物所組成，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 與末端基 X 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（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（ $-C_2H_4-$ ）
- (2) 酯基（ $-COO-$ ）

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

(4) 含參鍵之不飽和基，如 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$

末端基 X 常見放上一些極性基，如 F、 CF_3 、CN、 NO_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, $\Delta\epsilon$)。

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。

1.1.4 高分子型液晶材料

代表性的分子結構如 Fig. 1-1 所示。具有液晶性質的高分子材料稱之為高分子液晶，其主要的結構為高分子鏈與剛硬的液晶分子基團所組成。可分成主鏈型、側鏈型和複合型三種，如 Fig. 1-1 所示。



1.1.4.1 主鏈型高分子液晶材料 (main chain liquid crystal polymer)

液晶分子基團連接於高分子的主鏈上，其可分為液晶分子基團直接連接在一起的全剛直型以及經由柔軟鏈將液晶分子基團連接起來的半剛直型兩種。此類材料主要是應用於高性能方面（如：高強度纖維）。

1.1.4.2 側鏈型高分子液晶材料 (side chain liquid crystal polymer)

液晶分子基團連接於高分子主鏈的旁側上，可分為液晶分子基團直接連接在一起的直接結合型以及經由柔軟鏈將液晶分子基團連接起來的間接結合型兩種。此類材料主要是應用於高機能方面（如：記憶性材料）。

1.1.4.3 複合型高分子液晶材料

在主鏈型高分子液晶的柔軟鏈上再連接液晶基團的結構。

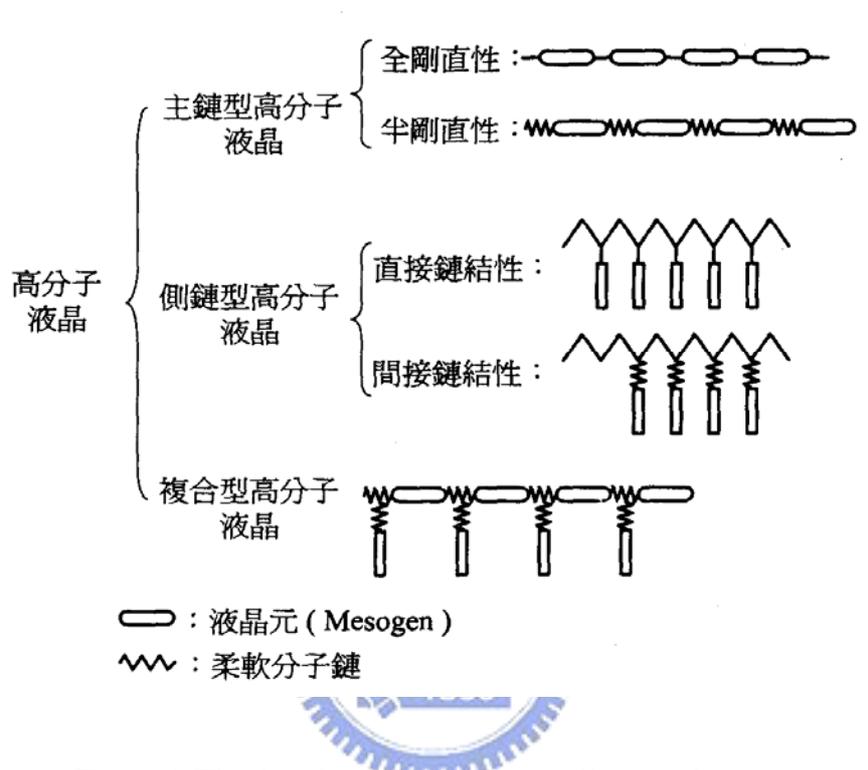


Fig.1-1 The kinds of liquid crystalline polymers

1.1.5 熱向性液晶之分類

就液晶分子排列及結構而言，熱向性液晶大致可細分為四大類：向列型液晶、層列型液晶、膽固醇型液晶以及碟狀型液晶。

1.1.5.1 向列型液晶 (nematic liquid crystal)

“Nematic” 來源於希臘文，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 (Fig.1-2)。目前商業上生產的液晶顯示器大都使用此類液晶分子。

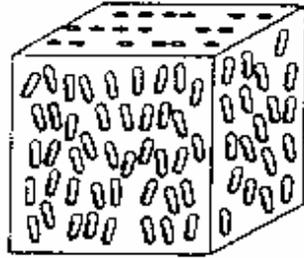


Fig.1-2 Structure of nematic liquid crystal

1.1.5.2 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 (Fig.1-3)。而此類液晶又因其各層的分分子排列的方式不同而將之更細分為 S_A - S_I 等九種以上不同的層列型液晶，其中以 S_A ， S_B 最常見。

Figure 1-4 為根據分子層內分子的排列方式、傾斜方式以及層與層之間的相關性等將層狀液晶區分為各種不同種類，略述於圖中。

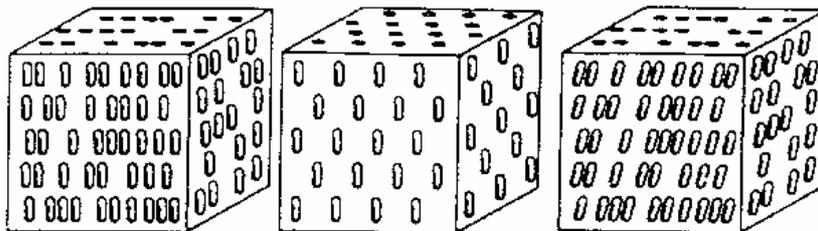


Fig.1-3 Structures of smectic liquid crystal

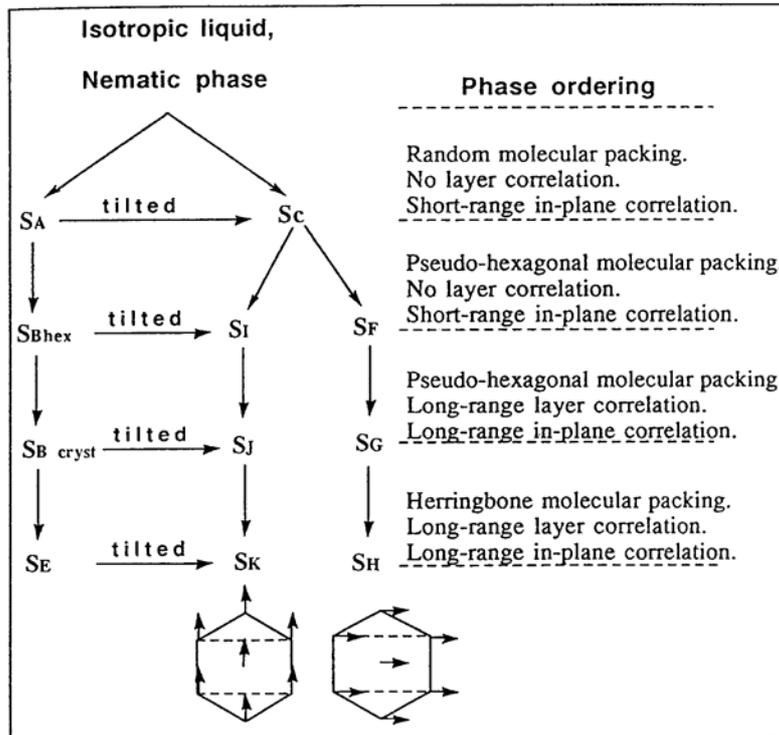


Fig. 1-4 Relative molecular alignment structures of smectic liquid crystal

1.1.5.3 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使整體呈現螺旋狀構造 (Fig.1-5)。若分子軸方向轉 360° 時，其間之分子層的厚度稱之為螺距 (pitch)，此螺距為溫度、壓力及濃度之函數。

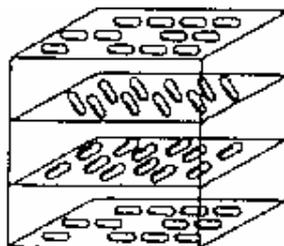


Fig.1-5 Structure of cholesteric liquid crystal

1.1.5.4 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 liquid crystal)，或有二維以上有序的碟狀層柱型 (discotic cloumnar liquid crystal)，如 Fig.1-6 所示。

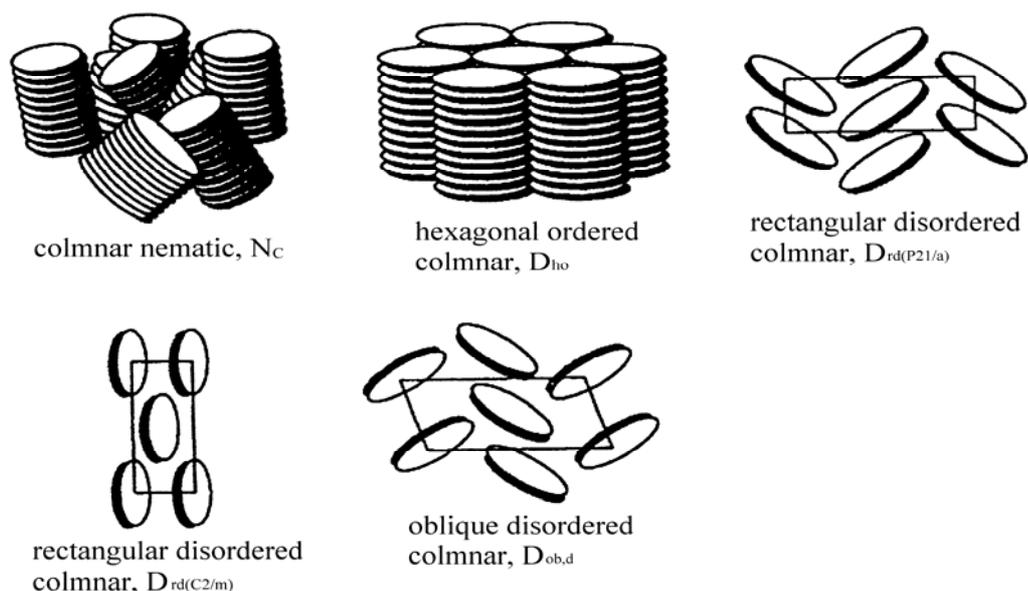


Fig.1-6 Structures of discotic liquid crystal

1.1.6 液晶顯示器的顯示原理

近年來液晶顯示器 (LCD) 產業迅速地發展，已經成為平面顯示器的主流，被大量應用於監視器、筆記型電腦、家電用品等商品的顯示面板上。其顯示的原理是經由液晶的不同的排列方式，決定背光源是否能射出面板而使顯示器產生明暗(Fig. 1-7)。

Theory of LCD

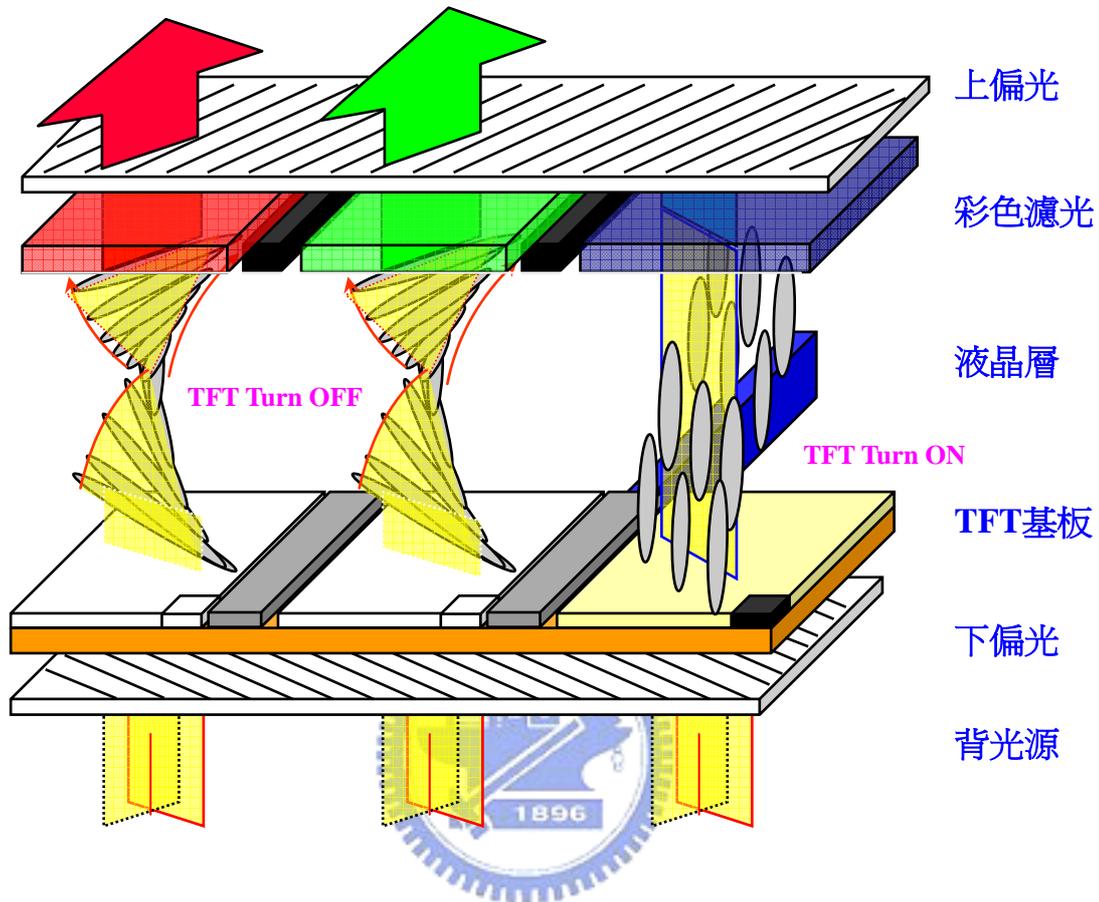


Fig. 1-7 The structure of TN liquid crystal cell

以一般的 TN 型液晶顯示器為例，目前商業上以冷陰極射線管為背光源，液晶盒上下兩片偏光板為直交放置，Fig. 1-7 的左半部液晶為驅動的狀態，呈垂直基板排列，背光源透過第一片偏光板後形成線性偏極化光，再進入液晶層，由於液晶的排列垂直於基板，此偏極光是無法穿出方向與第一片偏光板直交的第二片偏光板，呈現遮光的狀態，Fig. 1-7 的右半部液晶為不驅動的狀態，呈扭轉向列型排列，透過第一片偏光板後形成的線性偏極化光進入液晶層後，由於液晶的光

學特性，此偏極光可利用液晶的扭轉向列型排列穿出第二片偏光板，呈現透光的狀態。

1.2 有機電激發光簡介

1.2.1 有機電激發光的起源

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的發現最早是由 Bernanose 等人於 1953 年將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電，所觀察到的發光現象⁽⁴⁻⁶⁾，當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (thin-film electroluminescence panel, TFEL)，如 ZnS。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⁽⁷⁾。至 1966 年，Helfrich 和 Schneideru 以含有 AlCl₃-anthracene (陰極) 和 Na-anthracene (陽極) 的電解質溶液製備高亮度的 EL 元件⁽⁸⁾，並成為第一篇有機電激發光的專利文獻。之後其他有機分子單晶也陸續被發現具有電激發光現象，雖然有的有機單晶已經達到相當高的量子效率，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，但距離實用階段仍有很大的差距。直至 1987 年美國 Eastman Kodak 公司 C. W. Tang 和 Van Slyke 等人利用真空蒸鍍薄膜的方式成功製作出 OEL 元件，他們以有機小分子染料為發光層製作出高效率的雙層結構的電激發光元件⁽⁹⁾，其元件結構如 Fig. 1-8 所示。其以鎂銀合金為陰極，Indium-tin Oxide (ITO) 為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium

(Alq₃) 作為電子傳輸層兼發光層，diamine 化合物作為電洞傳輸層。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 1982 年以 Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液塗佈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 等人發表⁽¹¹⁾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，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。

接著在 1991 年 Heeger⁽¹²⁾ 等人又合成出溶劑可溶解的 MEH-PPV，利用高分子側鏈的立體障礙增加其對溶劑的溶解度，使高分子電激發光在製程上更加改善，應用性更高。劍橋大學更於 1992 年成立 Cambridge Display Technology (CDT) 公司，致力於發展高分子 OEL 材料與元件技術。自此 Kodak 與 CDT 各自成為發展小分子與高分子 OEL 研究的兩大巨擘。常見的 OEL 高分子材料結構如 Fig. 1-9 所示。

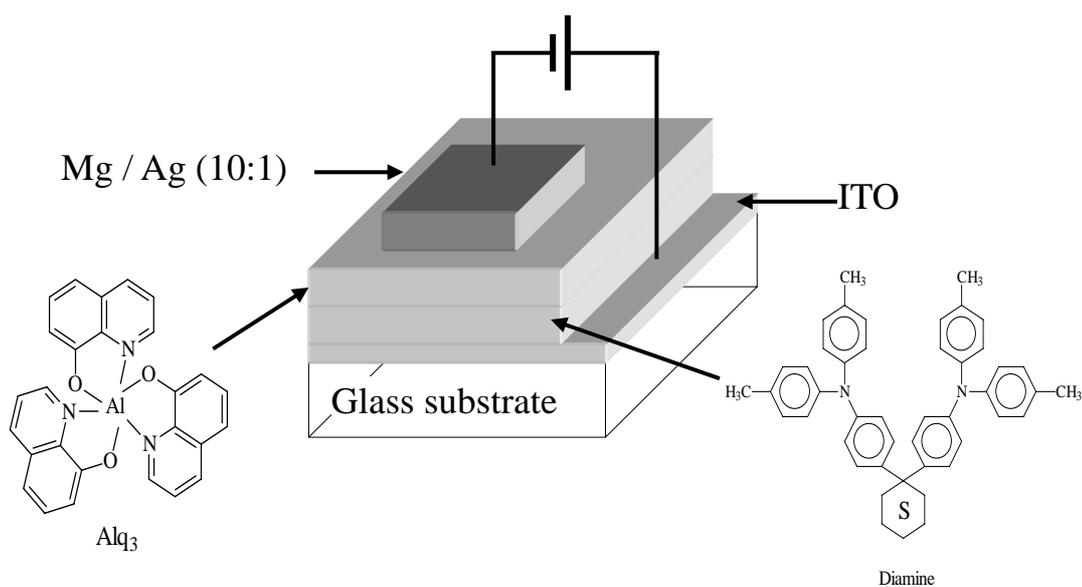


Fig.1-8 Small molecular OEL device prepared by Tang et al.

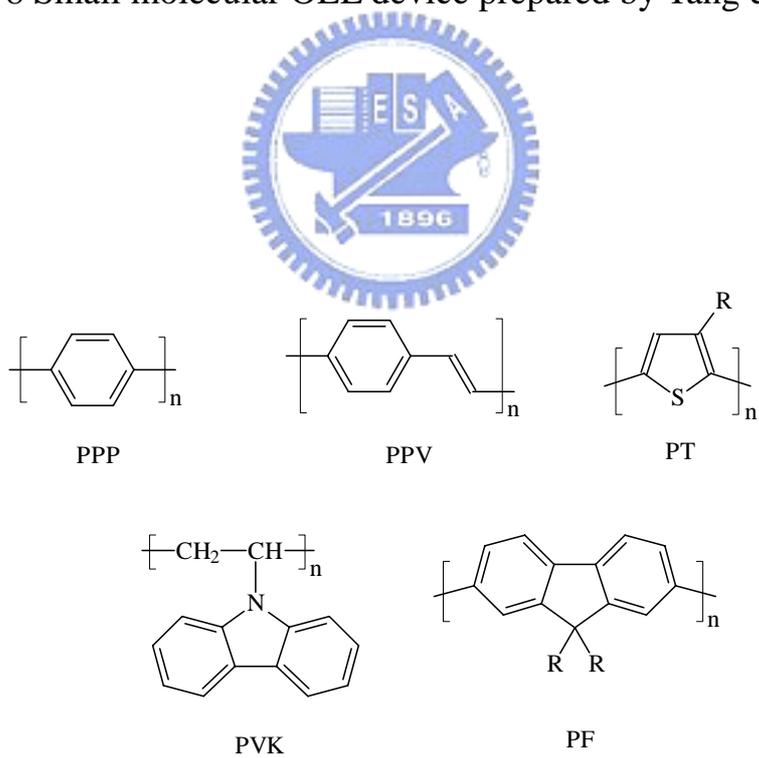


Fig. 1-9 Structures of some common polymer materials

對於近年來蓬勃發展的平面顯示器產業而言，OEL 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 1997 年已有可繞曲的 PLED 元件被研製出來⁽¹³⁾，可望發展成為可撓曲的平面顯示器，極具商業潛力。因此，有機電激發光是值得深入研究的領域。

1.2.2 電激發光原理

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 (delocalized) 的 π 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，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決定其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. 1-10 所示。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. 1-11 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. 1-12 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，不會放出螢光。不幸地，形成三重態激子的機率為四分之三⁽¹⁴⁾，因此 OEL 的內部量子效率（internal quantum efficiency）最大只有 25%。

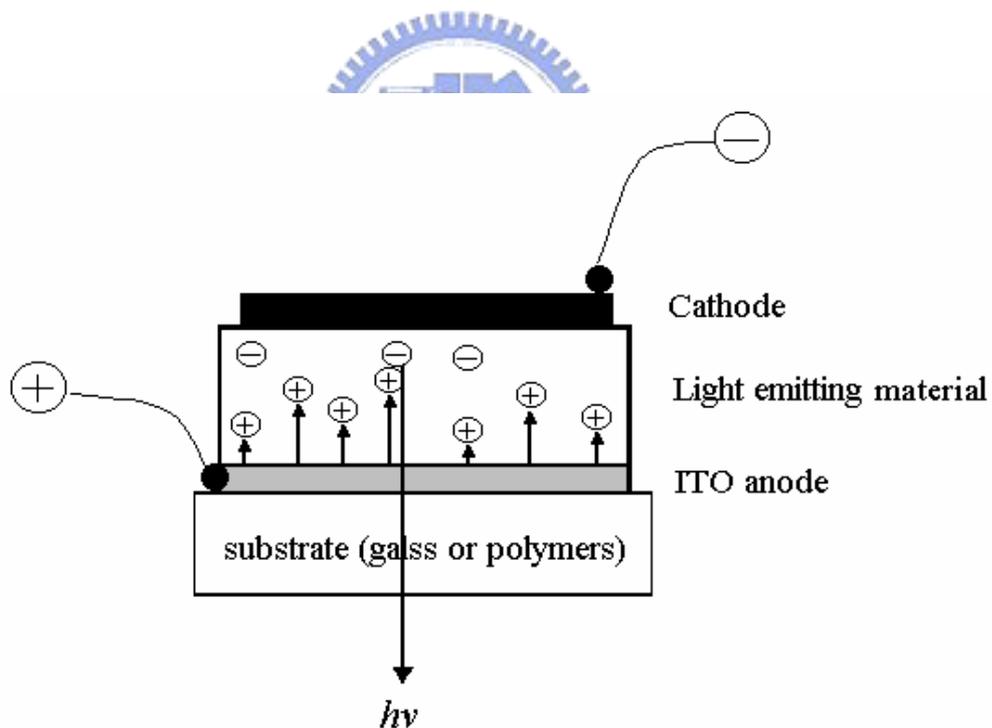


Fig. 1-10 The structure of single-layer type OLED device

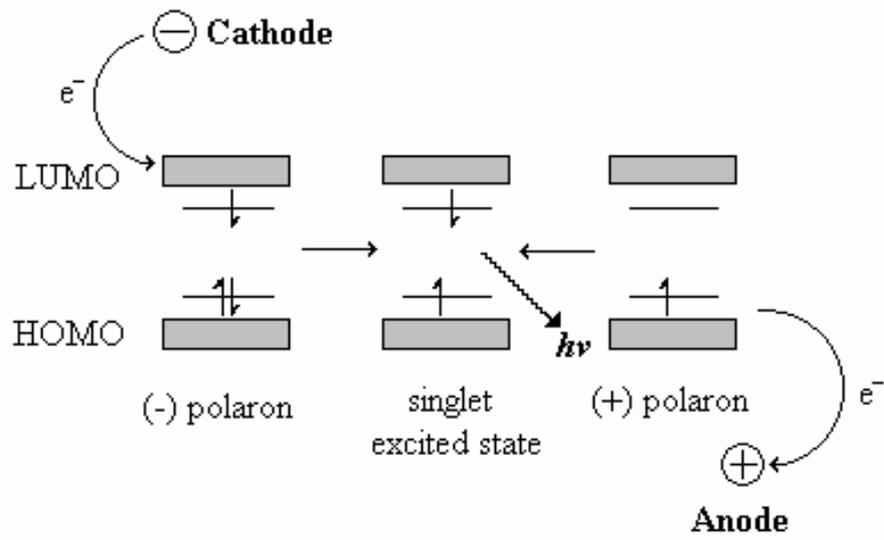


Fig. 1-11 Band diagram of excitation formation in EL

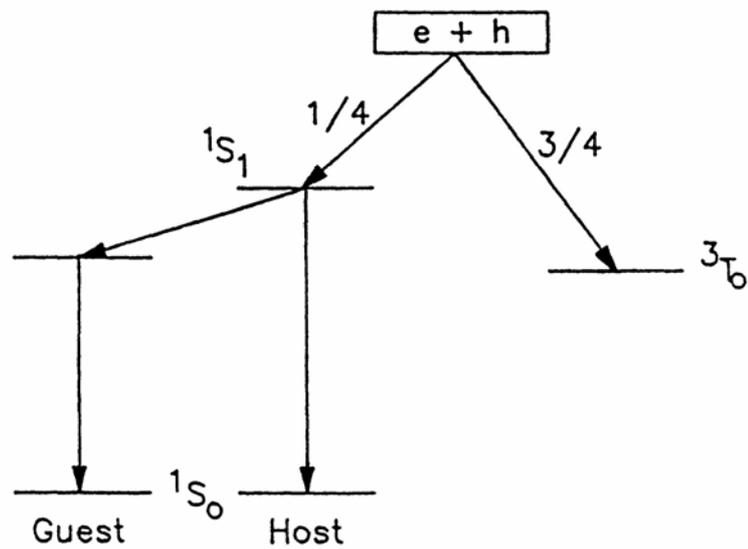


Fig. 1-12 Energy diagram of excitation formation in EL

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)，以利於電洞注入。陰極則為低功函數的金屬鋁、鎂或鈣，與高分子的電子親和力 (electron affinity, EA) 接近，以利於電子的注入。更進一步來討論元件的電子能階關係。Fig. 1-13 所示為 ITO/PPV/Al 元件的能階圖。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。

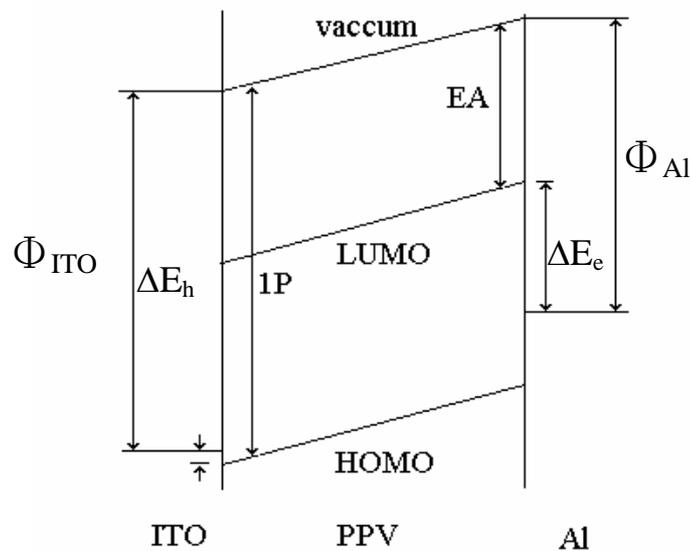


Fig. 1-13 Schematic energy-level diagram for an ITO/PPV/Al device

Φ_{ITO} 與 Φ_{Al} 分別為 ITO 和鋁的功函數。 ΔE_e 和 ΔE_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，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⁽¹⁵⁾。柯達公司發展出鎂銀合金 (約十比一比例) 是很好的陰極材料，其好處是少量的銀可以幫助鎂的沈積 (deposition)，並延遲鎂的氧化，更有助於降低驅動電壓。由 Table 1-1 中，Ca、Mg、Al、Au 四個元素的功函數依次為 $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Au}$ ，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。

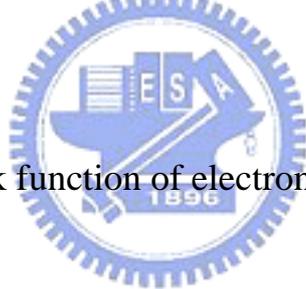


Table 1-1 The work function of electron injection electrodes

| Material | Work function |
|----------|---------------|
| Au | 5.1 |
| ITO | 4.7 |
| Ag | 4.5 |
| Al | 4.3 |
| Mg | 3.7 |
| Ca | 2.9 |

1.2.3 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 PLED 的高分子，由於溶解度不佳，往後許多化學家針對 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 的黃綠色變為紅色到藍綠色之間 (Fig. 1-14) ⁽¹⁶⁻²⁴⁾，最著名的例子為 A. J. Heeger 於 1991 年所提出溶解度佳的 Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV)，為一橘光材料。而 Thiophene 系列的光色範圍比 PPV 更寬，可由紅光到藍光 (Fig. 1-15) ⁽²⁵⁻³¹⁾。其他發藍光的材料列於 Fig. 1-16 中 ⁽³²⁻³⁵⁾，其中以聚芴高分子的性質最佳，也最被深入研究。另外為了改變材料的發光波長及發光效率，各種的共聚合物被合成出來 ⁽³⁶⁻⁴¹⁾，如 Fig. 1-17 所示。由於部分高分子具有適宜的黏彈性與液晶性質，排列高分子發光層使之發出偏極化光的概念於是被提出。

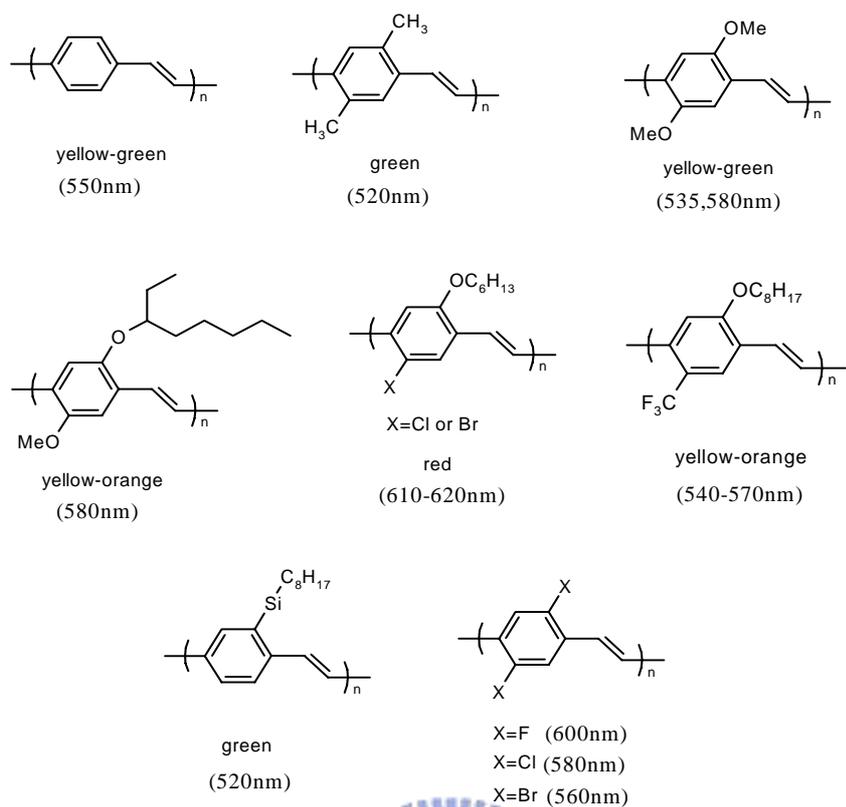


Fig. 1-14 PPV derivatives and their emission color range

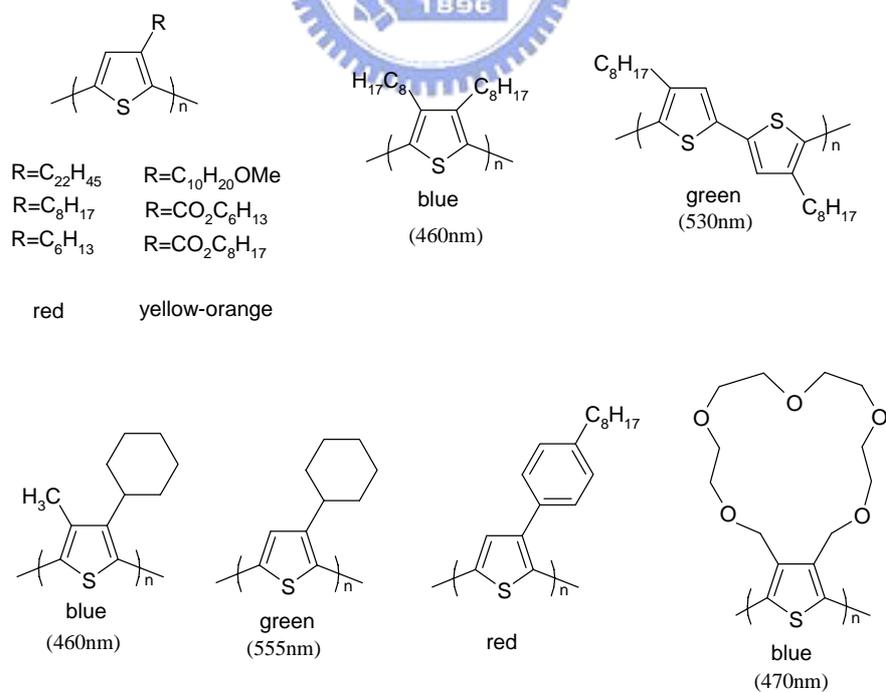


Fig. 1-15 Poly(alkylthiophene) derivatives and their emission color range

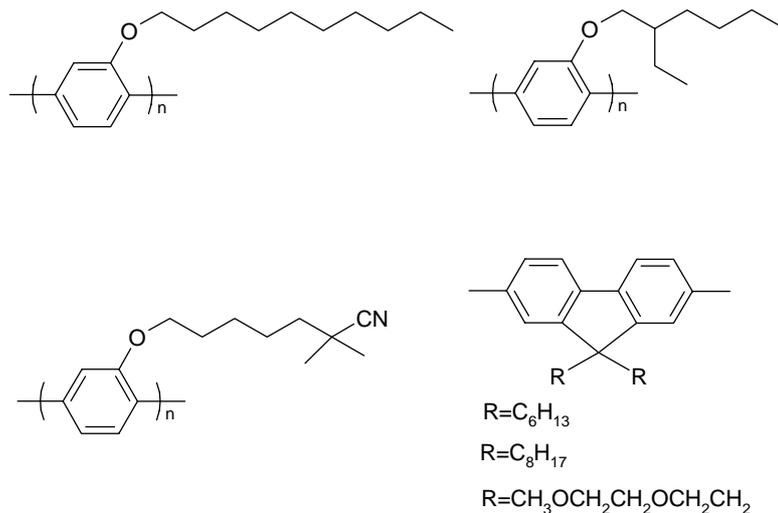


Fig.1-16 Examples of blue-emitting materials

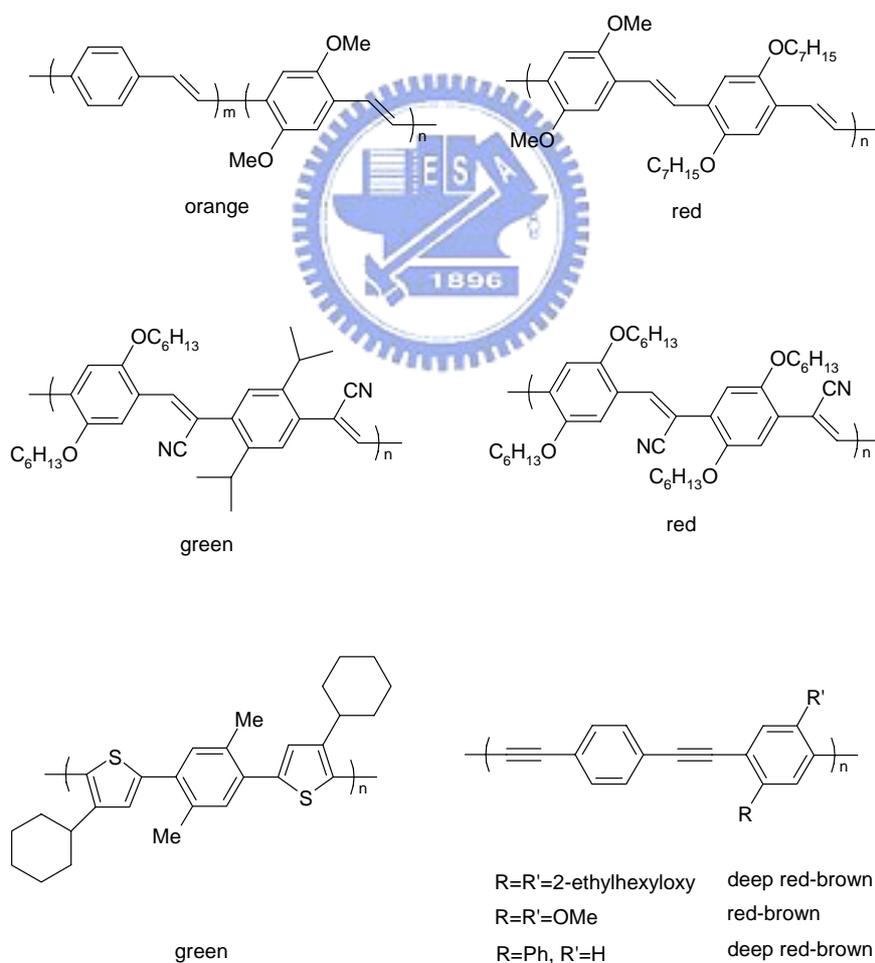


Fig. 1-17 Examples of copolymers materials

1.3 偏極化的高分子發光二極體

自 Ingnas 等人在 1995 年首先提出共軛高分子的 EL 元件可發出偏極化光 (polarized light) 的觀念以後，將 PLED 應用在 LCD 背光源的想法開始被提出⁽⁴²⁾。由於液晶本身不發光，因此傳統的液晶顯示器(LCD)需要一片背光板(back light)來提供光源，進而通過偏光板形成線性偏極光，此線性偏極光繼續通過液晶材料時會受液晶分子排列的影響，若液晶分子是旋轉排列，則光線會跟著旋轉，此時人的眼睛就可看到光，若液晶是直立不旋轉，則光線直線前進就會被上偏光板所遮住，人的眼睛就看不到，最後光會通過含有紅、藍、綠色的彩色濾光片，就可製作出全彩的平面顯示器。也因此目前薄膜液晶顯示器的光效率只有 5% 左右，效率很低。而偏極化有機電激發光材料則可提供一個高效率的 LCD 背光源，因此，偏極化電激發光的概念極具商業上的潛力。一般液晶顯示器需要的偏極化背光源其偏極化的比例要大於 30-40 以上才合乎實用，若是以偏極化背光源再搭配一片偏光板，則背光源的偏極化比例只要在 10 以上就有實用價值⁽⁴³⁾。

偏極化電激發光是利用具方向性排列的發光基團做為元件的發光層，因此各種排列發光層分子的報導相繼發表。到目前為止文獻報導了四種產生偏極化 EL 的方法，其分別為機械拉伸 (mechanical stretching)^(42,44-45)、定向摩擦 (Rubbing)⁽⁴⁶⁻⁵²⁾、Langmuir-Blodget (LB) Deposition⁽⁵³⁻⁵⁴⁾ 及液晶分子自組裝 (Liquid-Crystalline self-organization)⁽⁵⁵⁻⁹³⁾。

1.3.1. 機械拉伸 (mechanical stretching)

聚合物若是具有合適的黏彈性 (viscosity and elasticity)，則可以利用簡單的拉伸 (stretching) 造成排列。高分子鏈的 random coil 組態可在拉伸過程被拉扯，造成伸展和排列。排列高分子鏈造成電子的異方性 (anisotropic)，因而可發出偏極化光 (Fig. 1-18)。在 1986 年，Bradley 等人⁽⁴⁴⁾即利用拉伸的方法排列高分子，其將 sulfonium precursor PPV 薄膜施以固定的 tensile stress (150-300 Kg/cm²)，並緩慢的升溫以轉化為 PPV。他們得到拉伸 5-6 倍長度的 PPV 薄膜，此薄膜有相當高的規則度 (order parameter)，其秩序度 $S=0.94$ 。然而其並未報導其 EL 的特性。

而第一個以機械拉伸排列共軛高分子製作的電激發光元件，則是由瑞典 Dyrelklev 等人於 1995 年所發表⁽⁴²⁾。他們用具有取代基的 polythiophene, poly[3-(4-octylphenyl)-2,2'-bithiophene] (PTOPT)，將高分子溶液旋轉塗佈在 PE 膜上，拉伸至原來的兩倍長度，再轉移到 EL 元件上，其平行和垂直方向的發光強度比為 2.4 倍，電流對電壓曲線與由旋轉塗佈所製造的元件相似。外部發光效率由偵測底限 2V 的 0.01% 到 9V 為 0.1%。Lemmer 等人⁽⁴⁵⁾以拉伸比例為 4:1 的 PPV 薄膜製作電激發光元件，他們在 PPV 薄膜的兩面都鍍上金作為電極，形成金屬/高分子/金屬的結構，高分子厚度為 10 μ m，此方法避免了將薄膜轉移到基板上的問題。但由於兩電極是相同的，I-V 曲線是對稱的，驅動電壓卻高達 500 伏特。其電激發光的偏極化光異方向性(dichroic ratio)為 8。

由於機械拉伸的製程需要高分子材料具有良好的黏彈性 (viscoelastic)，而同時具有優良電激發光特性與合適的黏彈性的高分子不易得到，即使擁有適當的高分子材料，在機械拉伸的過程中，高分子薄膜也需有一定的厚度，以避免薄膜在拉伸的過程中破裂，因此利用機械拉伸排列的方法很難得到厚度小於 $1\mu\text{m}$ 兼排列良好且保持結構完整的薄膜⁽⁴²⁾。但即使是 $1\mu\text{m}$ 的厚度，也因為太厚需要相當高的驅動電壓，對於電激發光元件是一個不利的因素；同時，將拉伸過的薄膜轉移到元件的製作上也很費事。然而拉伸之後的薄膜傾向於回復原來未排列的狀態，而會逐漸降低排列的規則度。因此，利用機械拉伸排列導電高分子的方法製備 EL 元件並不是一個好的方法。

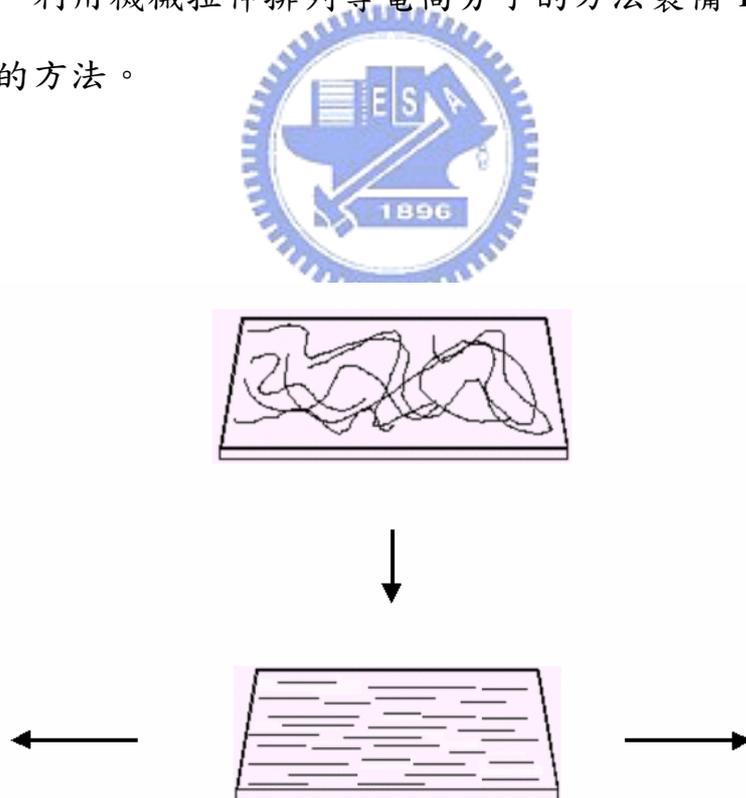


Fig. 1-18 Polymers aligned by mechanical stretching

1.3.2 定向摩擦 (Rubbing)

定向摩擦是對高分子薄膜表面施以剪切應力而造成高分子鏈排列的方法。其步驟是將絨毛貼在滾輪上，去摩擦高分子薄膜，施予剪力使產生剪力形變，而高分子沿剪力方向排列，如 Fig. 1-19。此法常用在製備液晶的配向層⁽⁴⁶⁾，如果高分子具有剛硬的主鏈及高玻璃轉移溫度(T_g)則可以摩擦的方式造成排列。Hamaguchi 及 Yoshino 首先以摩擦排列製造 EL 元件⁽⁴⁷⁾。他們以 poly(2,5-dinonyloxy-1,4-phenylene vinylene) (NO-PPV) 為單層發光層，得到電激發光的偏極化光異方向性為 1.6。其平行於摩擦方向的偏極化發光強度大於垂直方向，可見 NO-PPV 主鏈傾向排列平行於摩擦方向。摩擦之後的薄膜紫外光吸收波峰較未摩擦前紅位移 8 nm，可能是摩擦導致高分子主鏈的伸展，使共軛長度稍微變長。他們同時提出一個三層的元件，ITO/PPV/NO-PPV/PBD-doped PS/Mg-In，將 EL dichroic ratio 提升到 4.0，其中 PBD/PS 層作為電子傳遞/電洞傳導層，增加 EL 效率。

1999 年日本 Shirakawa 等人⁽⁴⁸⁻⁴⁹⁾發表三個系列具有液晶取代基在苯環上的液晶高分子，主鏈分別為 PPV (poly(*p*-phenylene vinylene))、PPP (poly(*p*-phenylene))、PTV (poly(thionylene vinylene))，液晶基為 cyanobiphenyl (CB)基團和 phenylcyclohexyl (PCH)基團，如 Fig. 1-20 所示。其中以 CB 取代的 PPPs 高分子具有層列型液晶相，其他 CB 及 PCH 取代的 PPVs 和 PTVs 都具有向列型或層列型液晶相。將這些高分子在液晶相下定向摩擦，使側鏈液晶基隨摩擦方向排列，而主鏈則垂直於摩擦方向，因此所得到的螢

光強度為垂直方向較大，極化值介於 1.2 到 1.4 之間。

2000年我們實驗室發表側端含有液晶基團的DP-PPV高分子材料 Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene)⁽⁵²⁾，結構如Fig. 1-21所示，藉由液晶基團的導入，使得高分子具有向列型液晶相，進而做成偏極化的螢光，同樣地，垂直方向的螢光強度大於平行方向，其極化值約2.1。螢光的偏極化異方向性並不好，可能是因為液晶基與高分子主鏈一同受到定向摩擦的配向，而主鏈又是與側鏈液晶基方向垂直，因此彼此互相競爭，造成干擾而降低秩序度。

以定向摩擦配向高分子發光基團是簡單方便的方法，然而，在配向的過程中，定向摩擦會造成高分子表面受損，不均勻的發光層表面會對電激發光元件造成電流電壓不平均等不利因素，而若是定向摩擦力道過小，則配向效果又不彰。因此，以定向摩擦方法製作電激發光元件並不是很好的方法。

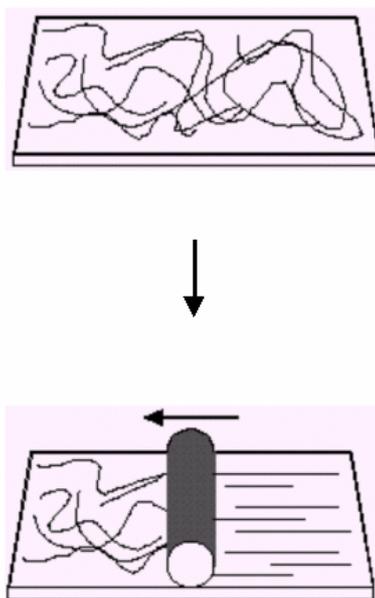


Fig. 1-19 Polymers aligned by rubbing

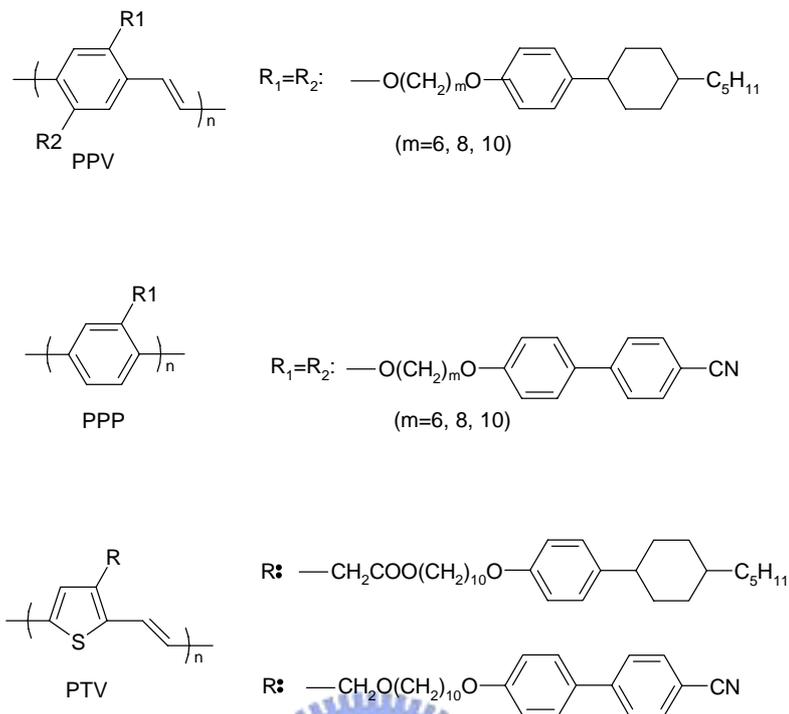


Fig. 1-20 Conjugated polymers with side chain LCs

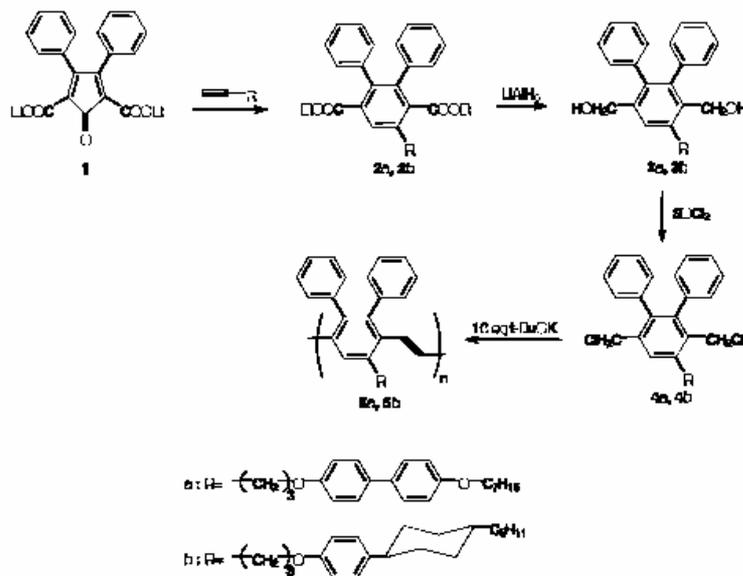


Fig. 1-21 DP-PPV polymers with side chain LCs

1.3.3 Langmuir-Blodgett (LB) Deposition

Langmuir-Blodgett (LB) Deposition 的作法是將雙性分子 (amphiphilic molecule) 在空氣和水的介面散佈，由液面的邊界適當的施壓，使雙性分子緊密而均勻的排列於液面上，再將基板緩慢的由液體中拉出，使雙性分子均勻而緊密的附著排列於基板上 (Fig. 1-22)，適當的控制邊界的壓力與基板上移的速度，可形成均勻的薄膜，稱為 LB film。此法易於形成有規則排列的單層分子或多層分子薄膜。由於雙親分子具有親水性與疏水性兩端，而其中親水性一端易與同基板結合，而結合後使疏水性一端遠離基板方向，因此基板上的分子排列具有方向性。

1996 年 Cimrov'a 等人⁽⁵³⁾將具 iso-pentoxy (Fig. 1-23) 取代基的 PPV 用 LB deposition 的方法製成薄膜，使高分子鏈平行排列於 ITO 玻璃表面，且主鏈方向平行於 dipping 方向。得到 EL 的 dichroic ratio 介於 3-4 之間。

以 LB 薄膜製作電激發光元件需要使用雙性分子做為發光層材料，而具有良好發光性質的雙親分子不易取得，而 LB deposition 方法主要的缺點是無法大量化，因為需在精確的條件下進行緩慢而均勻的浸漬才能得到排列良好的單層薄膜，而針對電激發光上的應用，LB deposition 需進行 100 次浸漬的程序才得到能用於單層元件的薄膜。到目前為止所發表的文獻也未能得到足夠大的 dichroic ratio。

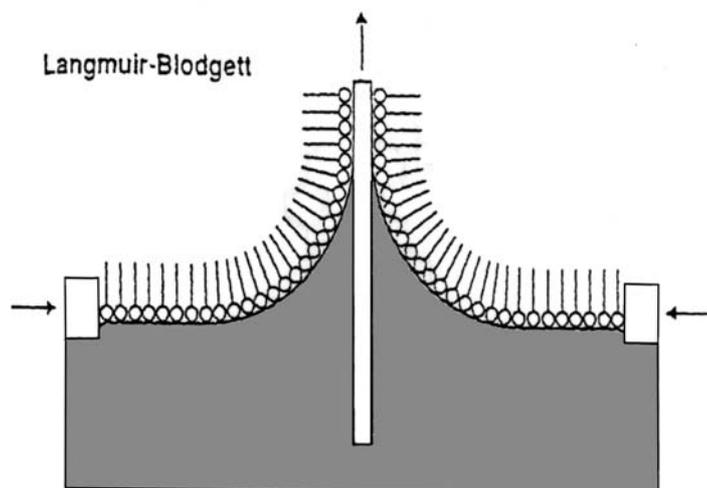


Fig. 1-22 Langmuir-Blodgett film

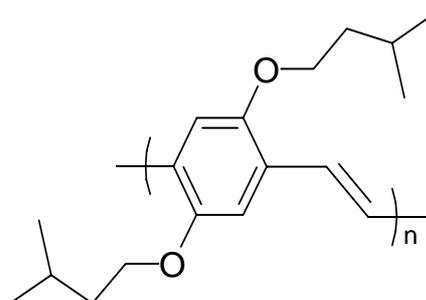


Fig. 1-23 The structure of poly(2,5-diisopentoxy-*p*-phenylene vinylene)

1.3.4. 液晶分子自組裝 (liquid-crystalline self-organization)

液晶在自然狀態下成為許多很小的 domain，若使液晶分子成為 mono domain 則分子的排列會朝向同一個方向，如此分子極化方向也朝同一個方向。最簡便的方法就是用一層配向層去排列液晶分子。使發光層分子具有方向性，而得到偏極化的電激發光。最常用的配向層為聚亞醞胺 (polyimide, PI)，其熱穩定性、化學性穩定性，生產性俱佳。將聚亞醞胺層經定向摩擦或用最近發展出的照偏極化紫外光技術，使其產生排列的效果，再將液晶高分子塗佈於其上，迴火 (annealing) 使液晶排列，這樣的排列可以發出偏極化光，其製作流程如 Fig. 1-24 所示。

電激發光所採用的共軛高分子主鏈為剛硬的，通常為了增加溶解度及製程方便，在主鏈上導入柔軟的側鏈。使得分子具有 “hairy rod” 形狀⁽⁵⁵⁾，有的長側鏈的共軛高分子因此成為液晶高分子。Yu 和 Bao 所合成的三系列具有不同長度氧烷基側取代的共聚合物，在 T_m (melting temperature) 以上出現向列型液晶相⁽⁵⁶⁾，其結構如 Fig. 1-25 所示。

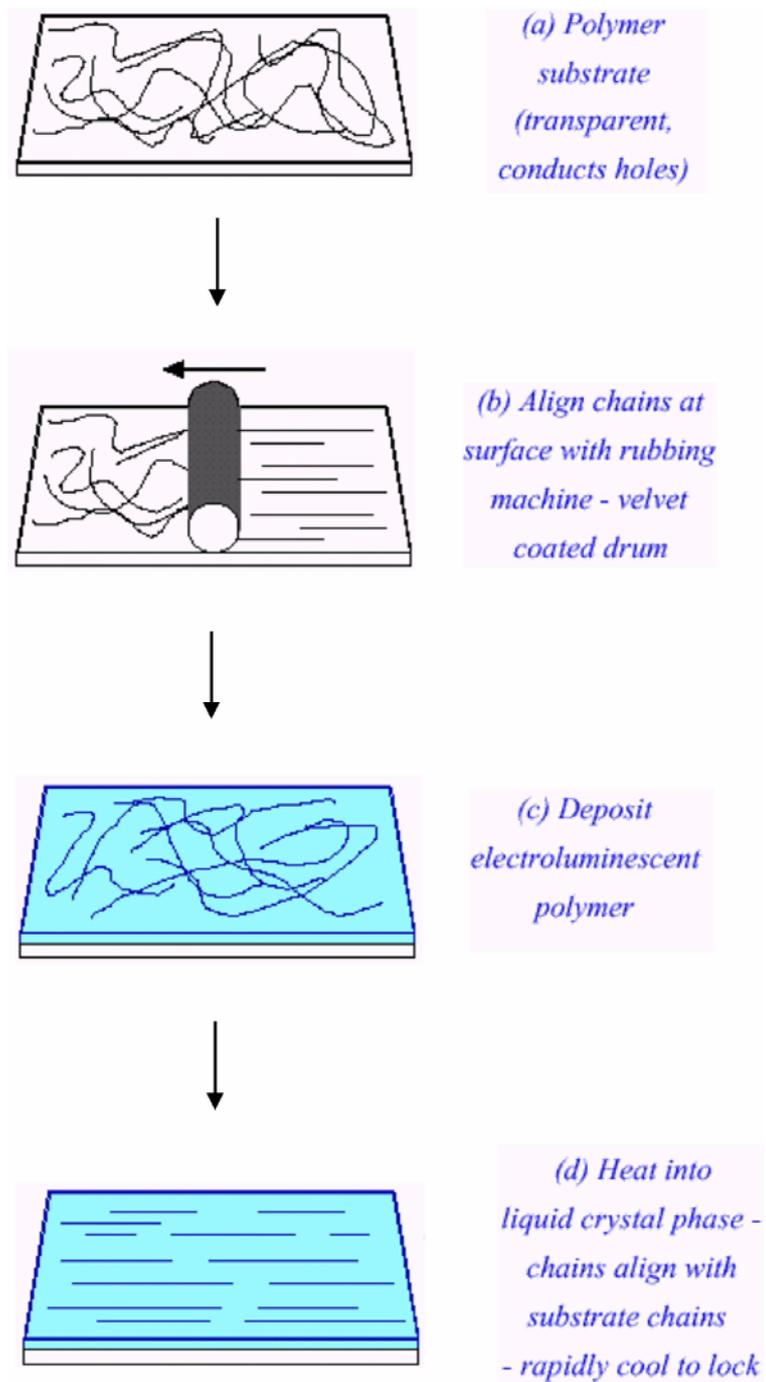


Fig. 1-24 Polymers aligned by liquid-crystalline self-organization

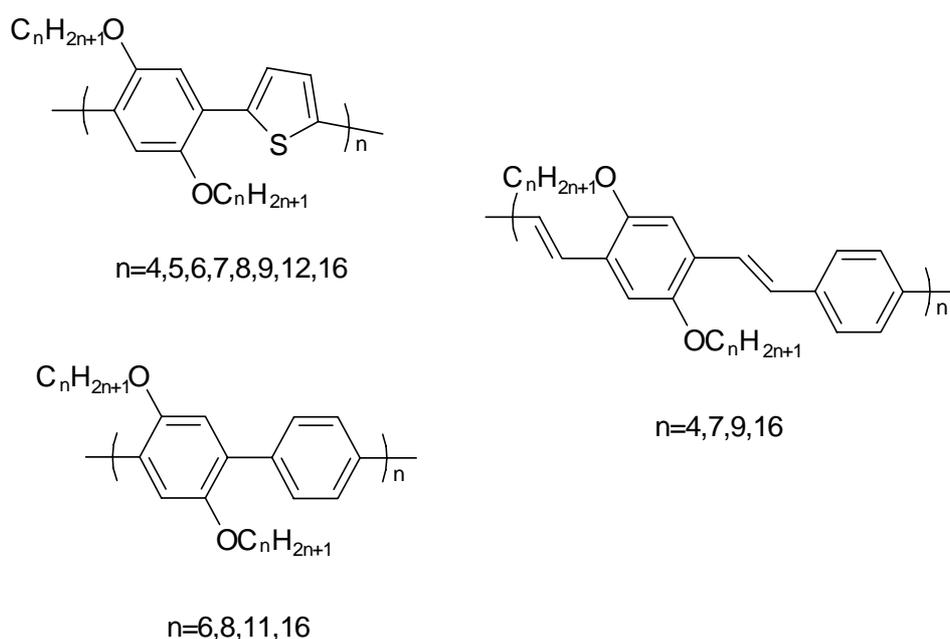
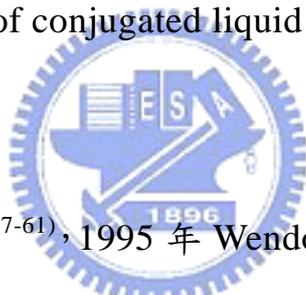
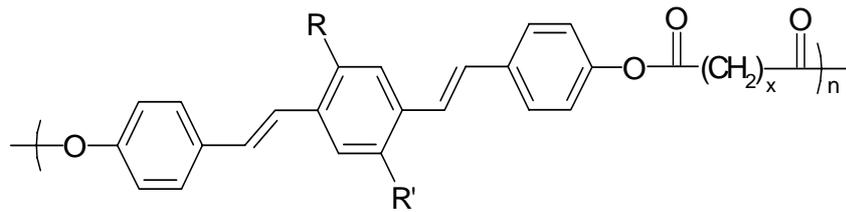


Fig. 1-25 Structures of conjugated liquid crystalline polymers



在層列型液晶方面⁽⁵⁷⁻⁶¹⁾，1995年 Wendorff 等人⁽⁵⁷⁾合成出包含苯環雙鍵的共軛段和由脂基所連接的柔軟碳鏈的聚合物，其結構如 Fig. 1-26 所示，具有層列型液晶相 (smectic A)，在高溫的熔融態下也不會發生雙鍵的交聯。將高分子溶液旋轉塗佈到已定向摩擦的 10 分鐘的 PI 膜上，並加熱到 T_g 以上，得到很好的排列效果，螢光的 dichroic ratio 為 7。後續報導其 EL dichroism ratio 為 6.3。一般而言，層列型液晶相比向列型液晶相具有較好的電荷傳輸性質，及較高的秩序參數 (order parameter)。然而，由於層列型液晶具有較強的分子間耦合 (interchain coupling)，容易導致發光的淬息效應。



R= H,CH₃,OCH₃

R'= phenyl,CF₃,NO₂,CH₃,OCH₃

X=1-10

Fig. 1-26 Structures of the main polymer with arylenevinylene segments

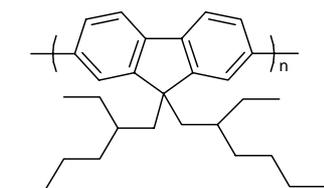
向列型液晶發光材料方面⁽⁶²⁻⁹³⁾，Wolfgang Knoll⁽⁶²⁾等人用藍光材料poly(9,9-di(ethylhexyl)fluorene)，塗佈在具有電洞傳輸性質的PI配向層上。元件構造為(17% ST638/83% PI)/(PF2/6)/(Ca:Al) (Fig. 1-27)。得到紫外光dichroic ratio約為11，EL的dichroic ratio則接近15。元件的作法是將PI前驅物（Merck kit ZLI 2650）與星形結構的4,4',4''-tris(1-naphthyl)-N-phenylamino)triphenylamine，ST638共溶，再加熱轉化為PI。由於ST638具有電洞傳輸的能力，如此可彌補PI沒有電洞傳輸能力的缺點。元件亮度在驅動電壓19伏特時為45 cd/m²。之後K. S. White⁽⁶⁵⁾等人再改良元件結構，將配向層材料改成PPV，其EL的dichroic ratio提升至25，亮度提升至250 cd/m²。

Mary O'Neill⁽⁸⁴⁻⁸⁷⁾等人用小分子液晶材料，製作出偏極化電激發光元件，結構如Fig. 1-28所示，其中配向層材料為具有可光聚的側鍊高分子，經由照射偏極化紫外光聚合後，即可形成 photoalignment，優點為不需經過摩擦來得到配向層，可保持平整性。由於配

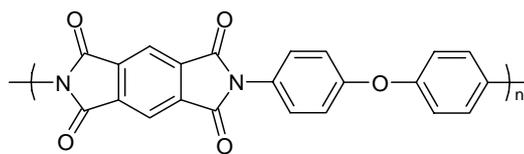
向層不具導電性，因此摻混triphenylamine衍生物來增加導電性，進而製作出偏極化電激發光元件，另外發光材料的末端具有可光聚基團，當配向好小分子液晶材料後，藉由照光聚交聯後，可形成熱穩定性佳的配向高分子薄膜。關於偏極化電激發光元件性質，其EL的polarized ratio為11，最大偏極化亮度為90 cd/m²。之後成功合成出發綠光、紅光的小分子液晶材料並製作成偏極化電激發光元件⁽⁸⁷⁾，結構如Fig. 1-29所示，以發綠光之偏極化電激發光元件性質最佳，EL的polarized ratio為13，最大極化亮度為200 cd/m²。

Tomiki Ikeda⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾等人用側鏈高分子的液晶材料，做成偏極化電激發光元件，材料結構如Fig. 1-30所示，其發光團含有幫助電子傳輸的oxadiazole基團與幫助電洞傳輸的amine基團。元件構造為ITO / PLC / Mg:Ag，得到polarized EL的dichroic ratio為1.6。最大極化亮度為13 cd/m²，元件性質與極化值皆不佳。

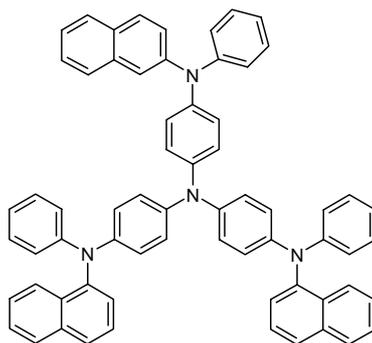
S. H. Chen 和 C. W. Tang⁽⁹⁰⁻⁹³⁾等人合成出一系列寡聚物的液晶材料(oligo-fluorenes)，並應用在偏極化電激發光元件上，材料結構如Fig. 1-31所示，其發光材料的結構含有6-8個 fluorene單體，並導入雜原子環來改變光色。元件構造為 ITO / PEDOT / Oligomers / TPBI / LiF / Mg:Ag，其中TPBI當作電洞阻擋層，LiF當作電子注入層。得到polarized EL的dichroic ratio為10-18;最大極化亮度將近6000cd/m²，這是目前最亮的綠色偏極化發光元件。之後利用摻混的方法來提升元件性質，在效率、極化值上皆有提升，其中最大極化值提升至26。



poly(9,9-di(ethylhexyl)fluorene) (PF2/6)



Poly(p-phenoxyphenylimide) (PI)



4,4',4''-tris(1-naphthyl)-N-N-phenyl-amino)triphenylamine (ST638)

Fig. 1-27 Structures of PF2/6、PI and ST638

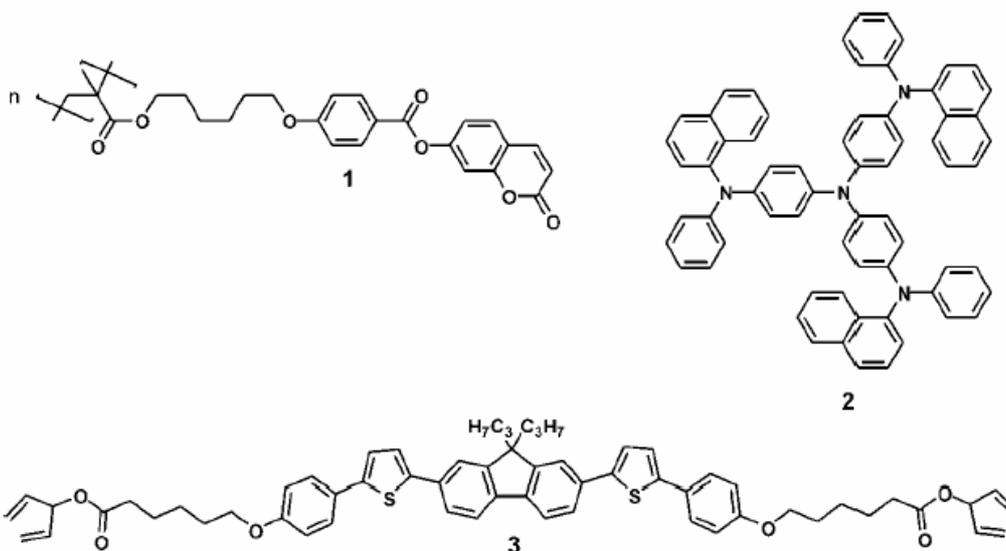
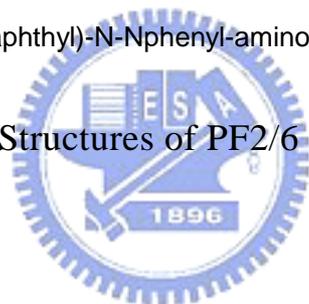
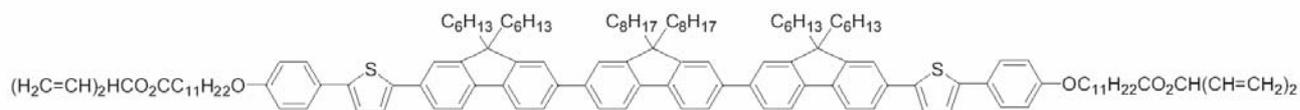
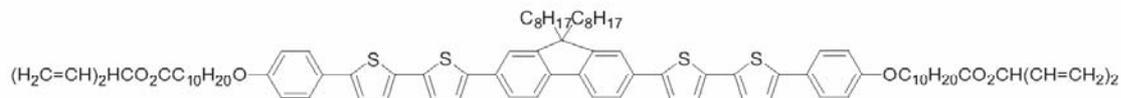


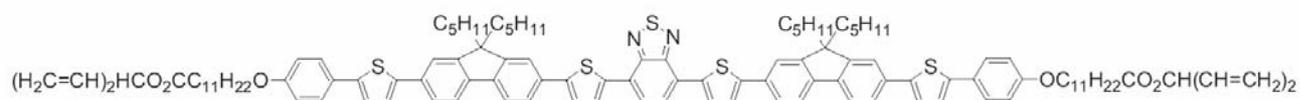
Fig. 1-28 Structures of photoalignment and liquid crystal material



Compound 1 blue chromophore (Cr-I = 80 °C; N-I = 39 °C; t_g = -2 °C)

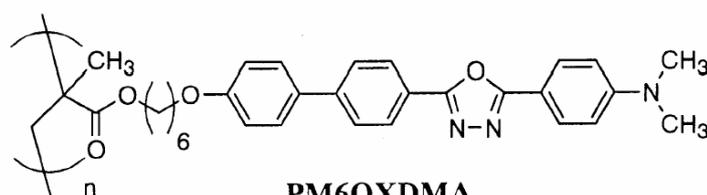
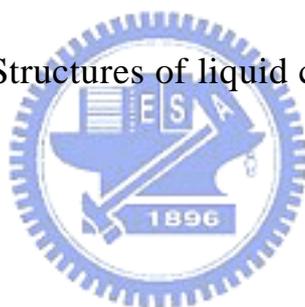


Compound 2 green chromophore (Cr-N = 52 °C; N-I = 143 °C; t_g = 0 °C)



Compound 3 red chromophore (Cr-N = 142 °C; N-I = 123 °C; t_g < 15 °C)

Fig. 1-29 Structures of liquid crystal materials



PM6OXDMA
 $M_n = 9,000$; $M_w/M_n = 1.6$
G 97 N 211 I

Fig. 1-30 Structures of side chain liquid crystalline polymer

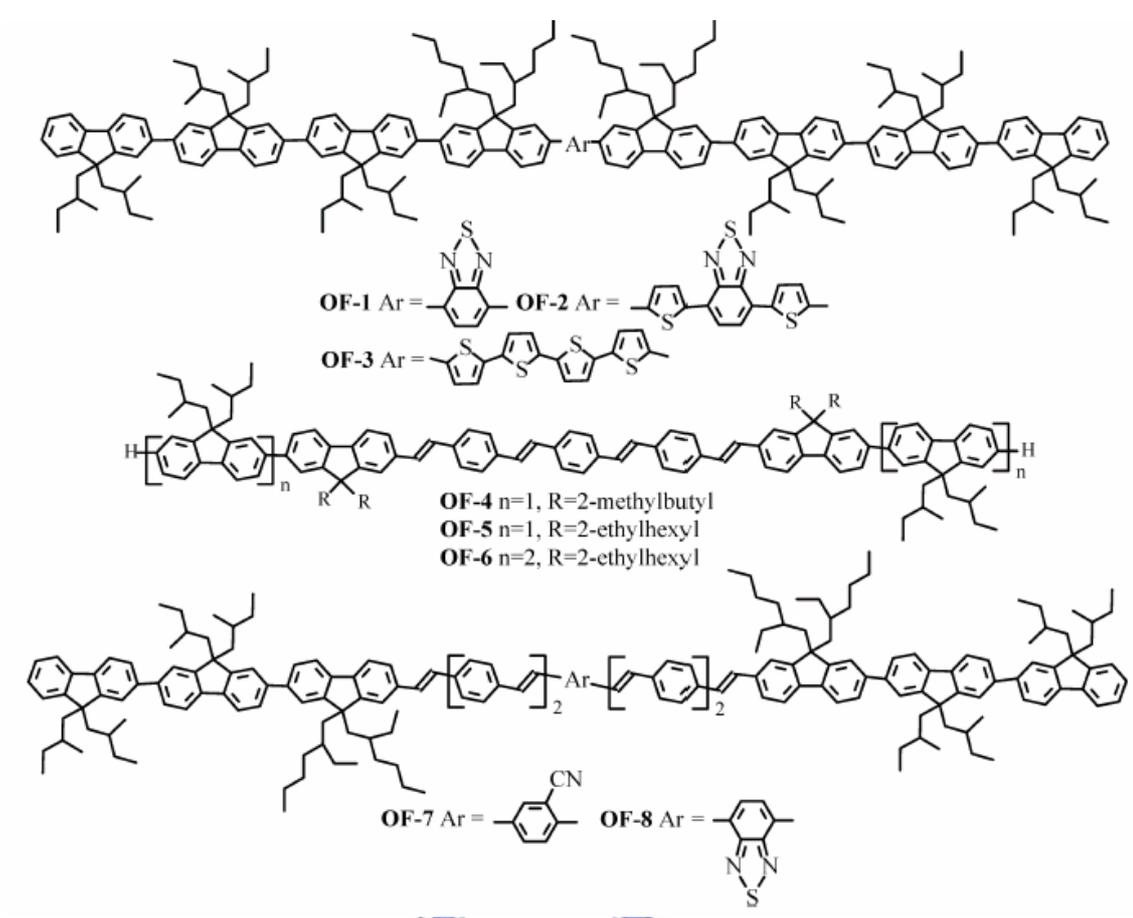


Fig. 1-31 Structures liquid crystal materials

1.4 研究動機

目前薄膜液晶顯示器(TFT-LCD)是最熱門的產業之一，也是政府極力栽培的兩兆雙星產業之一，以目前液晶電視的銷售佔有率來看，TFT-LCD 非常有潛力成為下世代的明星產品。整個產業細分成背光板、偏光板、液晶面板、彩色濾光片等上、中、下游產業。由於液晶本身不發光，因此需要一片背光板來提供光源，進而通過偏光板形成線性偏極光，因此目前薄膜液晶顯示器的光效率不高，大約只有 5% 左右。若可以製作出發線性光的背光源，就能將背光板與偏光板結合成一片，減少材料成本，同時又可大大的提升光效率。

因此在材料分子的設計方面，一方面要具有寬廣的向列型液晶相性質，利用配向層配向液晶材料的能力，可製作出排列呈單一方向的薄膜，另一方面要具有高螢光效率、高亮度等光電性質，如此一來可製作出偏極化之電激發光元件。

本研究之主要目的為合成五個系列液晶材料(liquid crystal)，並探討其在偏極化光電性質上的應用。第一系列為小分子液晶材料，核心為三苯基雙乙烯，兩邊末端為含有可進行紫外光聚合之 acrylate 基團。第二系列為具有 benzothiadiazole 基團的側鏈高分子液晶材料 polyacrylate，導入 benzothiadiazole 基團，除了可使光色紅位移，也可提升電激發光元件性質。第三系列為發紅、綠、藍光之主鏈型聚芴 (polyfluorene) 高分子液晶材料，此系列高分子材料皆呈現良好的熱穩定性及向列型液晶相，並可製作成紅、綠、藍光之偏極化電激發光

元件，再利用摻混的方法製作出偏極化白光元件。第四系列為連接兩種分別與主鏈垂直(cyclohexylphenyl)、平行(penta(*p*-phenylene))的液晶基團之聚芴高分子液晶材料，此系列高分子材料皆具有向列型液晶相以及在光學性質方面具有高極化值(polarized ratio)，並製作出高偏極化之白光元件。第五系列為具有平行液晶基團(penta(*p*-phenylene))且主鏈為 poly(*p*-phenylene vinylene)之高分子液晶材料，此系列高分子材料皆具有向列型液晶相，也具有偏極化的光電性質。

