

第三章 結果與討論

3.1 小分子液晶材料 M1-M5 的性質分析

3.1.1 Diacrylate 單體 M1-M5 的合成

液晶單體 **M1-M5** 的合成流程詳列於 Scheme 1。此系列液晶材料合成方法是進行 Heck reaction，在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{P}(\text{o-tolyl})_3$ 共催化劑下使苯環雙鍵上的 H 與苯環上的 Br 脫去後連接起來，形成中心核部分，整體結構為三苯環二雙鍵($\alpha\text{-CH}_3$)的共軛分子，雙鍵上導入甲基是讓分子結構穩定，不會進行 isomerization，再將中間苯環做改變，如 biphenyl、thiophene、fluorene，得到小分子液晶材料 **M1-M5**。在末端接有可光聚或熱聚的基團(acrylate)，經由交聯後形成熱穩定性佳的 cross-linked polymer。



3.1.2 小分子液晶材料 M1-M5 之熱性質

用偏光顯微鏡(POM)與微差掃描卡計(DSC)來鑑定 **M1-M5** 的液晶相與相變化的溫度。Fig. 3-1 為液晶單體 **M2** 的 DSC 熱分析圖譜，從圖可清楚看出在升溫過程中，**M2** 在 $68.5\text{ }^\circ\text{C}$ 由結晶相轉變成液晶相並於 $86.8\text{ }^\circ\text{C}$ 由液晶相轉變為液體，在降溫過程中，於 $82.6\text{ }^\circ\text{C}$ 由液相變層列型液晶相，在 $63.1\text{ }^\circ\text{C}$ 由層列型液晶相變結晶相。Fig. 3-2 為 **M2** 在升溫過程中於 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 時所觀察到的液晶紋理圖，為一層列型液晶相。

液晶單體 **M1-M5** 的相轉移溫度熱焓值詳列於 Table 3-1。從 Table 3-1 中可知 **M1-M5** 中只有 **M2** 與 **M4** 具有層列型液晶相，其餘單體則不具有液晶相，這是由於 **M1**、**M3**、**M5** 的結構比較對稱，以致於不具有液

晶相，只有結晶相。**M1** 與 **M2** 相較之下，導入甲基來破壞結構的對稱性，使得 **M2** 具有層列型液晶相。另外 **M4** 則是因為中心核導入 thiophene 來取代原來中間的苯環，使得中心核成彎曲形狀，分子不易堆疊，因此也具有層列型液晶相。

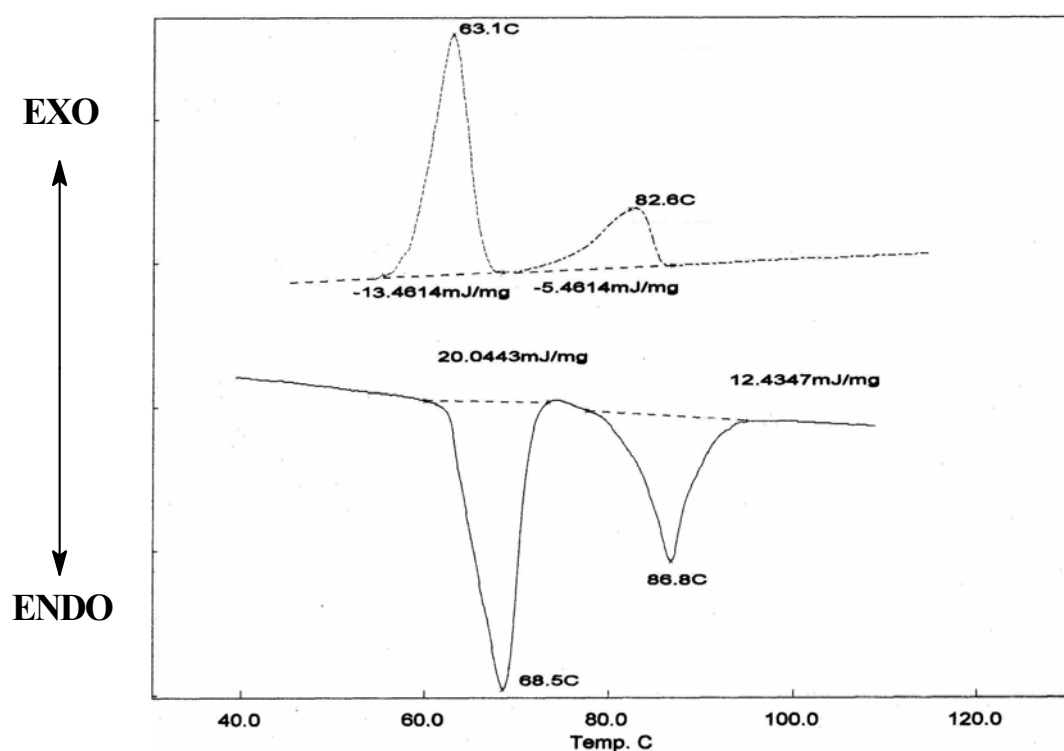


Fig. 3-1 DSC thermogram of monomer **M2**

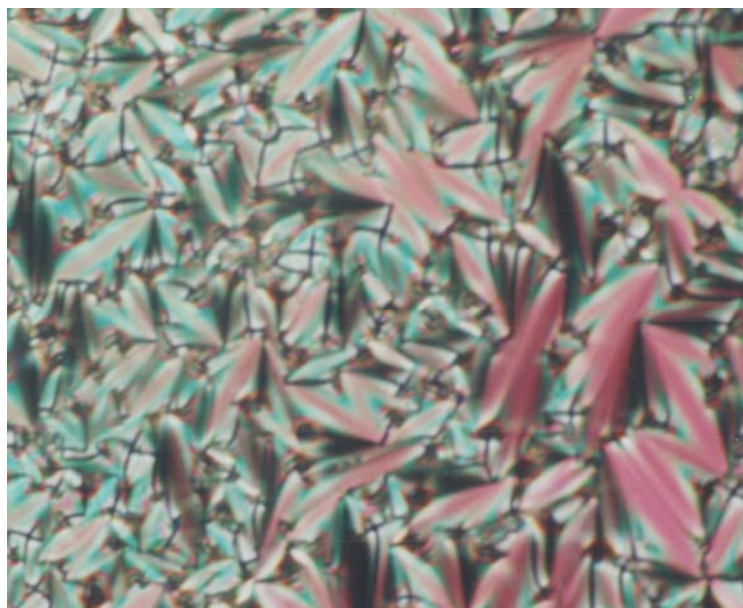


Fig. 3-2 Optical polarizing micrograph of monomer **M2** at 75°C

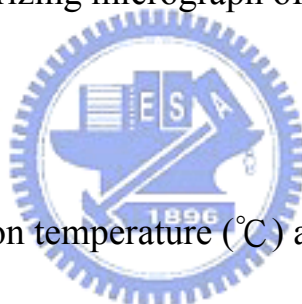


Table 3-1. The Phase transition temperature (°C) and enthalpies (KJ/mol) of **M1-M5**

Monomers	Phase transition temperatures (°C) and enthalpies (KJ/mol)	
	Heating	Cooling
M1	K 62.3 (17.3) I	I 39.6 (-14.3) K
M2	K 68.5 (14.1) SmA 86.8 (8.8) I	I 82.6 (-3.9) SmA 63.1 (-8.7) K
M3	K 78 (24.2) I	I 74.8 (-19.8) K
M4	K 111.5 (42.4) I	I 81.4 (-12.7) SmA 66.8 (-29.1) K
M5	K 85 (28.6) I	I 78.2 (-26.4) K

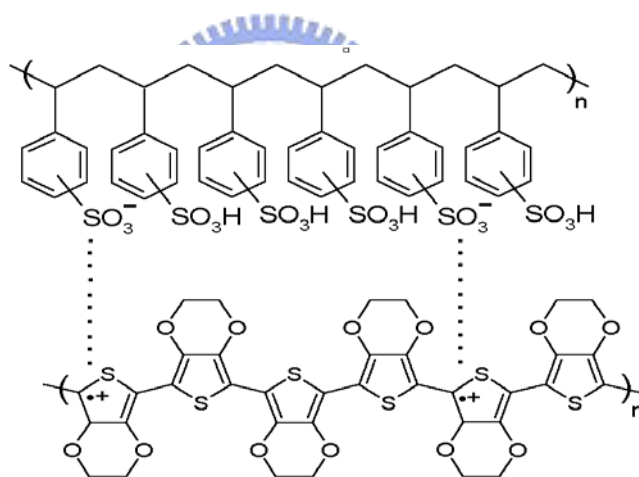
K：結晶相, SmA：層列型液晶相, I：無方向性之液體

3.1.3 偏極化之光學性質

3.1.3.1 配向層的製作

將發光基團經由不同的方式使其規則排列，可具有發出線性偏極光的能力，而要排列具有液晶相的電激發光分子，最有效方便的方法便是利用配向層作為輔助的工具，藉由配向層的配向能力排列液晶分子，使發光基團有序排列，可得到具有光學異方向性質的發光層薄膜。本研究所使用的配向層材料為 poly(3,4-diethylene dioxythiophene) (PEDOT)。

PEDOT 的化學結構如下所示：



PEDOT 配向層材料製作時以旋轉塗佈的方式塗佈於玻璃基板上，其轉速控制如下：6500 rpm 維持 40 秒鐘，塗佈完成之後於 150 °C 烘箱中烘烤一小時即可，所得到的薄膜以定向摩擦配向之。而定向摩擦機台之滾輪轉速設定為 100 rpm，轉軸半徑 24 mm，摩擦深度為 0.5 mm，基板前進速度為 10 mm/sec。

3.1.3.2 配向的發光層 M1-M5 製作

在配向發光層製作方面，發光材料由於是小分子不具有成膜性，因此單體先加入 1% 重量百分比之平坦劑，與 1% 重量百分比 benzophenone 作為紫外光聚合起始劑。混合物再以 10 mg/mL 濃度溶解於 THF 溶劑中，旋轉塗佈於配向膜上成膜，其轉速控制在 1200 rpm 維持 30 秒鐘，之後將 **M2** 放入 75 °C 之真空烘箱中烘烤 1 小時，再降溫至室溫 25°C 下迴火(annealing)1 小時，便可得到具方向性排列的發光層薄膜；**M4** 則先加熱至 120 °C，使材料熔化成液相，再降溫至室溫 25°C 下迴火(annealing)1 小時。迴火完成之後的液晶薄膜再經紫外光照光聚合交聯，聚合照光強度約 2.4 J/cm² 即可交聯，得到交聯(cross-linked)高分子配向發光層薄膜。



3.1.3.3 小分子液晶材料 M1-M5 之偏極化光學性質

測量偏極化紫外光譜使用 Shimadzu UV-1601 型光譜儀，測量時將偏光板放置於樣品與檢驗器之間，分別量測樣品與偏光板的平行方向以及垂直方向的吸收強度(Fig. 3-3)。測量偏極化螢光光譜時使用 Shimadzu 5301PC 型光譜儀，測量時將偏光板放置於偵測器與樣品之間，分別測量偏光板方向與樣品定向摩擦方向。

單體 **M1-M5** 的最大 UV-vis 吸收和最大 PL 放射波長均詳列於 Table 3-2。在 UV-vis 吸收方面，除了 **M4** 之外，其餘的液晶單體的最大 UV-vis 吸收波長介於 361-366 nm 之間，為電子在發光團共軛能階中 $\pi-\pi^*$ 的能階躍遷，而 **M4** 的最大 UV-vis 吸收波長為 447 nm，主要是中心核導入 thiophene 的影響，來自於電子在賽吩基團能階中的 $n-\pi^*$ 能階躍遷。

在 PL 放射方面，**M1** 與 **M2** 差別在於 **M2** 的中間苯環上多一甲基，不影響電子的共軛長度，因此最大 PL 放射波長分別為 452 nm 與 455 nm，差異不大，若與實驗室之前已合成出的小分子液晶材料相較⁽⁸¹⁾，差異在於連接基分別為雙鍵與三鍵，雙鍵的 PL (452 nm) 比三鍵的 PL (427 nm) 來的紅位移，是因為雙鍵的共軛性質較佳。**M3** 則比 **M1** 多出一個苯環，使得電子共軛長度變長，因此最大 PL 放射波長較 **M1** 大，最大 PL 放射波長為 460 nm。**M5** 是中間苯環改成芴(fluorene)，與 **M3** 的共軛長度差不多，最大 PL 放射波長為 462 nm，**M4** 則是中間苯環改成 thiophene，使得其最大 PL 放射波長紅位移至 524 nm，導入 thiophene 後使得原本藍光液晶材料變為黃綠光液晶材料。

將具有液晶相的材料 **M2** 與 **M4** 製作成偏極化的光學薄膜，Fig. 3-4 為 **M2** 的偏極化 UV-vis 吸收光譜圖，從圖譜上可看出平行方向的強度遠大於垂直方向的強度，代表液晶分子是沿磨擦 (rubbing) 方向排列，計算其極化值 (polarized ratio) 為 4.6，所得資料詳列於 Table 3-2。Fig. 3-5 為 **M2** 的偏極化 PL 放射光譜圖，同樣的也是平行方向的強度較大，計算其極化值為 3.5。**M4** 的偏極化 UV-vis 吸收與偏極化 PL 放射的極化值分別為 4.2 和 3.4，證明此小分子液晶材料可製作成偏極化光學膜，因此有潛力製作成偏極化電激發光元件。遺憾的是此系列液晶材料成膜性不佳，因此旋轉塗佈的薄膜有破洞，造成電流容易直接通過，當製作成偏極化電激發光元件後，一通電就容易燒掉而沒有偏極化元件資料。

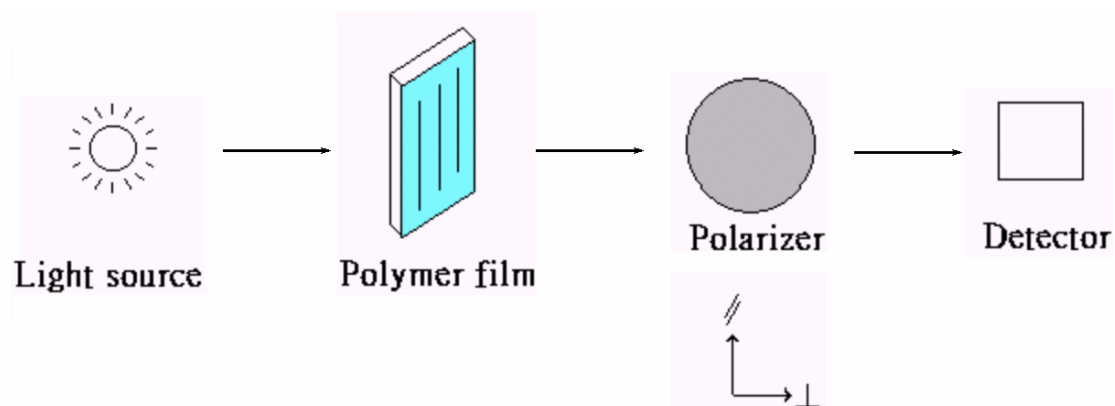


Fig. 3-3 The instrument for measuring polarized UV light.

Table 3-2. The UV-vis absorption, PL emission and polarized ratios of **M1-M5**

Monomers	UV-vis absorption (nm)	PL emission (nm)	Polarized ratio	
			UV-vis ($A_{//}/A_{\perp}$)	PL ($PL_{//}/PL_{\perp}$)
M1	362	452	-	-
M2	362	455	4.6	3.5
M3	361	460	-	-
M4	447	524	4.2	3.4
M5	366	462	-	-

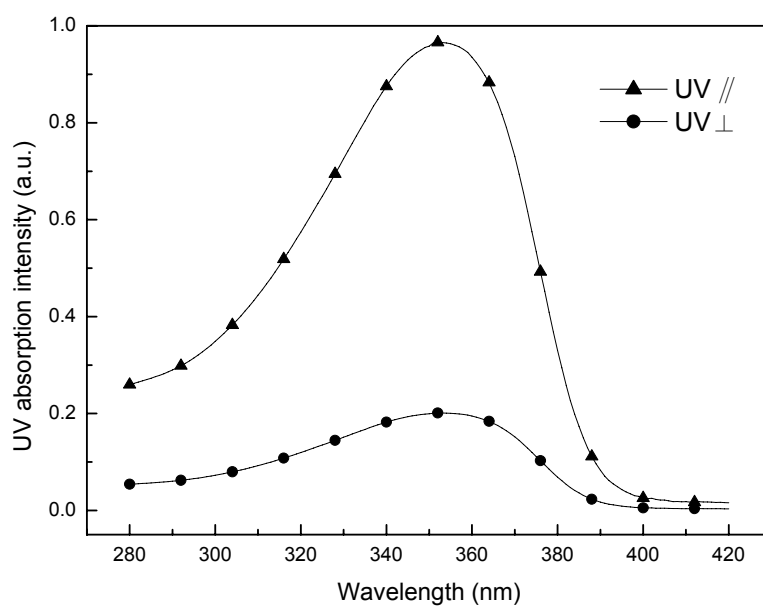


Fig. 3-4 Polarized UV-visible absorption spectra of **M2**. (//: rubbing direction parallel to the polarizer, ⊥: rubbing direction perpendicular to the polarizer.)

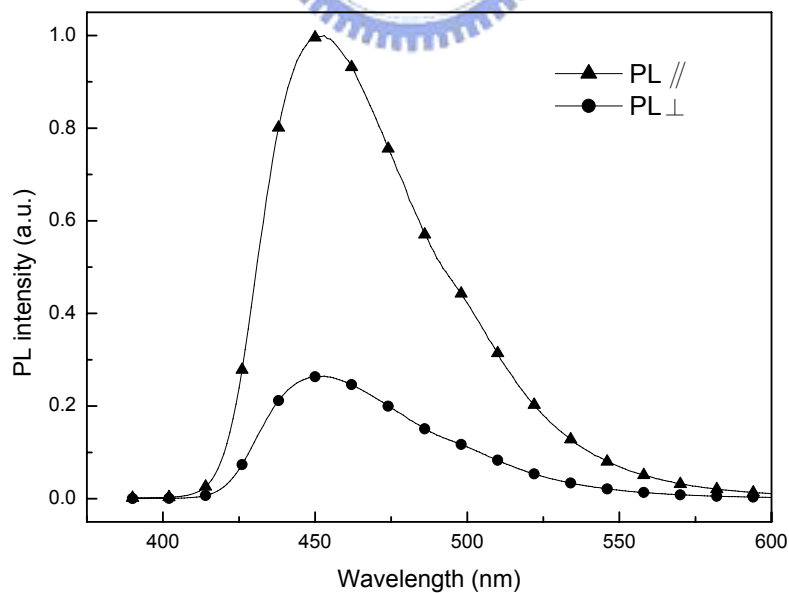
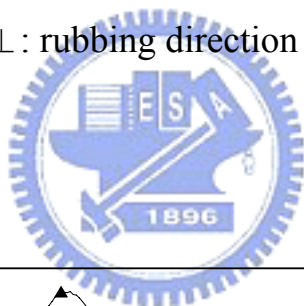


Fig. 3-5 Polarized PL emission spectra of **M2**

3.2 側鏈液晶高分子 P1-P2 之性質分析

3.2.1 高分子 P1-P2 之合成

聚合物 P1-P2 的合成流程詳列於 Scheme 2-3。monoacrylate 單體 M6 與 M7 以 AIBN 為起始劑，無水 THF 為溶劑，在隔絕氧氣的環境下加熱至 60°C，進行自由基聚合反應得聚合物 P1 與 P2。由於 AIBN 會隨時間緩慢分解，因此在使用前需經過甲醇再結晶純化與除水。以甲醇再結晶時，在常溫下將 AIBN 溶解至飽和，將溶液置入冷凍櫃中使其再結晶，將結晶快速過濾之後，由於結晶中可能包覆甲醇及水，上真空抽乾，純化得到白色針狀 AIBN 固體立刻使用，以確保反應時起始劑的當量數無誤。

聚合物 P1-P2 的產率與分子量以及分子量分布詳列於 Table 3-3，其中 P1 的 $\overline{M}_n=8600$ 、 $\overline{M}_w=15600$ 、PDI=1.81，P2 的 $\overline{M}_n=9600$ 、 $\overline{M}_w=18400$ 、PDI=1.92。

3.2.2 高分子 P1-P2 的熱性質

用偏光顯微鏡(POM)與微差掃描卡計(DSC)來鑑定 P1-P2 的液晶相與相變化的溫度，Fig. 3-6 為聚合物 P1 的 DSC 熱分析圖譜，在升溫過程中，可清楚地看出在 92 °C 時由結晶相轉變成液晶相，於 170 °C 時再轉變為液體，在降溫過程中，在 156 °C 時由液相轉變成液晶相，於 65 °C 時再轉變成固相。Fig. 3-7 為 P1 在降溫過程中 150°C 時所觀察到的液晶紋理圖，證明 P1 為向列型液晶相，所測得的相轉移溫度與熱焓值詳列於 Table 3-3，由於升溫、降溫都有觀測到液晶相，因此 P1-P2 皆為雙變型(enantiotropic)之向列型液晶。

Table 3-3 The Phase transition temperature (°C) and enthalpies (KJ/mol) of **P1-P2**

Polymers	Yield(%)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI	Phase transition temperatures
					(°C) and enthalpies (KJ/mol)
P1	76	8600	15600	1.81	G 92(12.74) N 170(0.90) I
					I 156(-0.44) N 65.0(-7.73) G
P2	80	9600	18400	1.92	G 79.1(10.24) N 126.3(0.78) I
					I 123.5(-0.34) N 58.7(-6.53) G

G : glassy state, N : nematic phase, I : isotropic

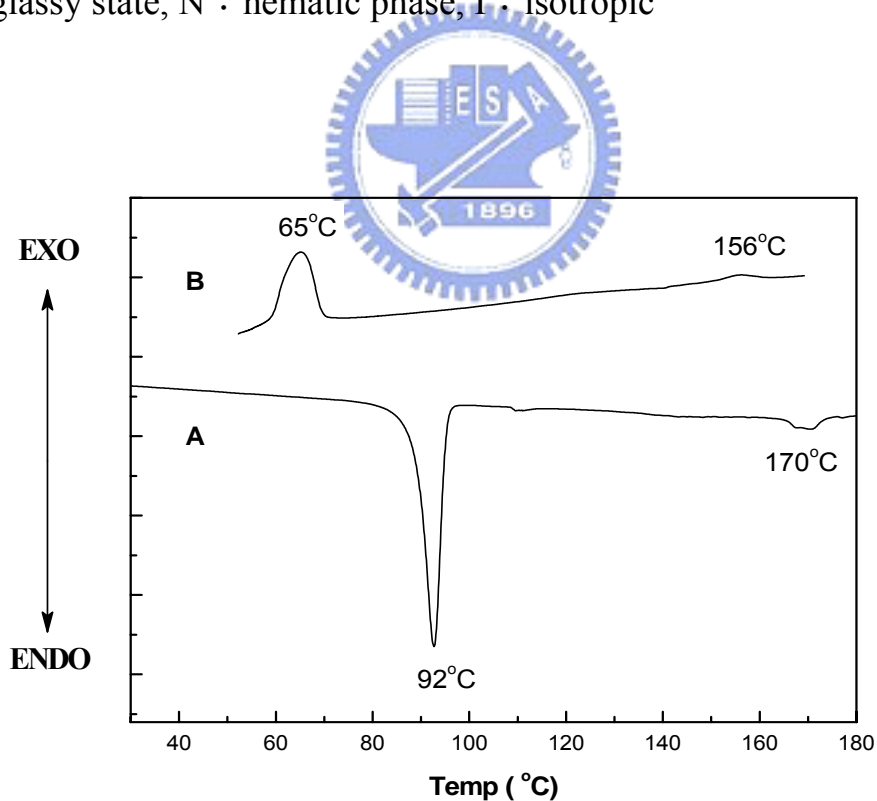


Fig. 3-6 DSC thermogram of polymer **P1**: (A) second heating scan,
(B) first cooling scan.

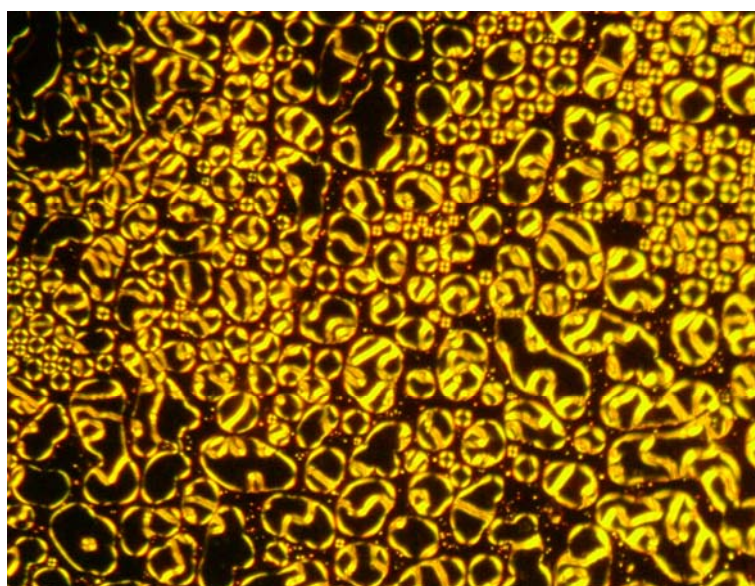


Fig. 3-7 Polarizing optical micrograph of polymer **P1**: nematic droplet texture obtained in cooling scan at 150°C.



3.2.3 偏極化之光學性質

3.2.3.1 製備偏極化之高分子薄膜

有關配向層的製作及偏極化性質的量測，在 3.1.3.1 節有詳細描述，得到具有配向能力的配向層之後，再製作配向發光高分子薄膜於配向層上。首先聚合物先以 15 mg/mL 的濃度配置於甲苯(toluene)溶液中，經過一小時的震盪，再用 0.2 μm 的過濾頭進行過濾，所得溶液再以旋轉塗佈的方式塗佈於具有配向層的玻璃基板上，其轉速控制如下：1500 rpm 維持 30 秒鐘，之後將 **P1** 於 150°C 之烘箱中迴火(annealing) 1 小時，**P2** 於 110°C 之烘箱中迴火 1 小時，再降溫至室溫，得到具方向性排列的發光層高分子薄膜。

3.2.3.2 高分子 P1-P2 之偏極化光學性質

高分子 **P1-P2** 的最大 UV-vis 吸收、最大 PL 放射波長和極化值均詳列於 Table 3-4。在 UV-vis 吸收方面，**P1-P2** 分別為 492 nm 與 517 nm，**P1** 與實驗室之前已合成出的液晶材料相較⁽⁸¹⁾，中間苯環改成雜環 (benzothiadiazole) 後，最大 UV-vis 吸收波長從 327 nm 紅位移至 492 nm，有很大的紅位移，而 **P2** 與 3.1.3.3 節之小分子液晶材料相較，最大 UV-vis 吸收波長從 361 nm 紅位移至 517 nm，也是具有很大的紅位移，導入 benzothiadiazole 對於 UV-vis 吸收波長有很大的紅位移。

在 PL 放射方面，**P1-P2** 分別為 583 nm 與 603 nm，與實驗室之前已合成出的液晶材料相較⁽⁸¹⁾，皆有很大的紅位移，將中心核的中間苯環改成雜環 (benzothiadiazole) 後，從原本藍光材料變成黃光材料 (**P1**) 與橘光材料 (**P2**)。另外 **P1** 與 **P2** 相較，差別在於連接基部分，**P1** 是用參鍵來連接，**P2** 則是用雙鍵來連接，**P2** 比 **P1** 有些許的紅位移，這是因為雙鍵的共軛性質比參鍵好，因此 PL 放射波長較為紅位移。

之後量測此已配向好之高分子薄膜，Fig. 3-8 為 **P1** 的偏極化 UV-vis 吸收光譜圖與偏極化 PL 放射光譜圖，從圖譜上可看出平行方向的強度遠大於垂直方向的強度，計算其 UV-vis 吸收光譜的極化值為 8.5，PL 放射光譜極化值為 8.3，**P2** 的 UV-vis 吸收光譜的極化值為 8.8，PL 放射極化值為 8.6，所得結果均詳列於 Table 3-4。

Table 3-4 The UV-visible Absorption 、 PL Emission 、 Polarized ratio of polymers

Polymer	UV-visible Absorption(nm)	PL Emission(nm)	Polarized ratio	
			UV-vis	PL
			(UV _{//} /UV _⊥)	(PL _{//} /PL _⊥)
P1	492	583	8.5	8.3
P2	517	603	8.8	8.6

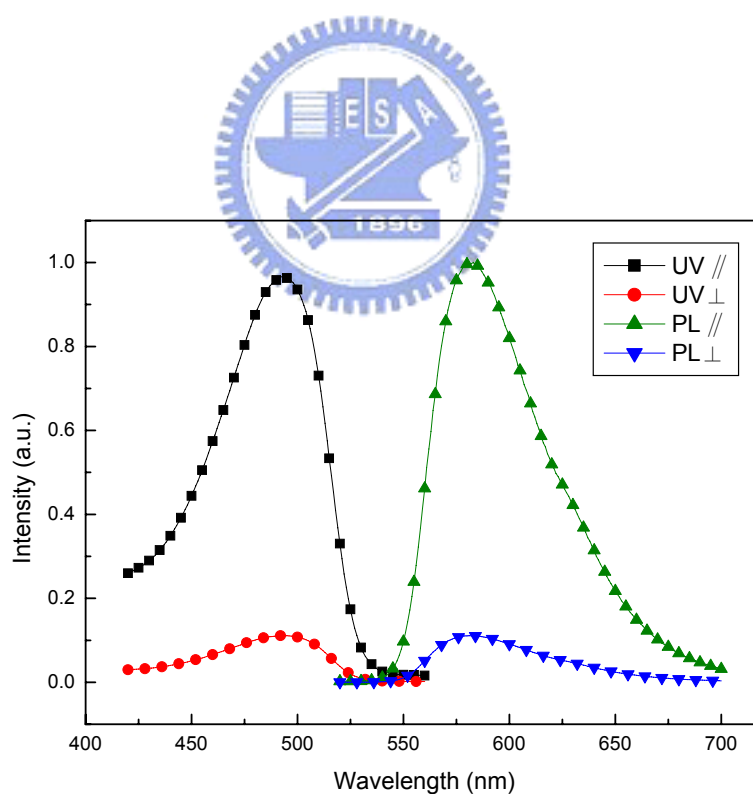


Fig. 3-8 Polarized UV-vis absorption spectra and PL emission of **P1**

3.2.4 高分子 P1-P2 之偏極化電激發光元件

3.2.4.1 ITO pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Tecnology 公司之電阻值為 $10 \Omega/\text{square}$ 的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃，使用時並切割為 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化 (pattern)，故必須有以下之步驟：

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝 光：依照所需 pattern 在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 波長紫外光曝光 60 秒。
- (3) 顯 影：以 $1\% \sim 2\%$ 重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕 刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50°C 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 60 秒。
- (5) 去光阻：以 $1\% \sim 3\%$ 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

Step 1 NaOH 5 % 水溶液中震盪 30 分

↓ 清水中震盪 30 分

Step 2 鹼性清潔劑中震盪 30 分

↓ 清水中震盪 30 分

Step 3 丙酮中震盪 30 分

↓ D.I water 中震盪

Step 4 IPA 中震盪 30 分



Step 5 在 110°C 下烘乾

3.2.4.2 元件架構介紹

LED 製作元件時所使用的玻璃基材為 Merck Display Tecnology 公司之阻值小於 10 Ω /square 的 indium-tin oxide (ITO)玻璃，經處理步驟處理後直接使用。之後將 PEDOT 配向層材料製作在 ITO 玻璃上，以旋轉塗佈的方式，其轉速控制於 6500 rpm 維持 40 秒鐘，塗佈完成之後於 150 °C 烘箱中烘烤一小時即可，所得到的 PEDOT 薄膜以定向摩擦配向之，此層當作電洞傳輸層與配向層。再將發光材料溶於甲苯中而濃度為 10 mg/ml，以旋轉塗佈方式成膜，轉速為 1500 rpm 維持 30 秒，並放入 150 °C 烘箱中 annealing 一小時，即得配向之高分子薄膜。最後在真空度 9×10^{-7} torr 下將鈣蒸鍍在發光層薄膜上當陰極，並以鋁金屬作為鈣陰極的保護層，所得元件結構為 ITO/rubbed-PEDOT/light emitting material/Ca/Al。

其中 PEDOT 作為電洞傳輸層，因為其具有高導電度及很好的熱穩定性，且為一水溶性高分子材料，故不會產生與發光層互溶的問題，藉由此層的加入，希望能增加元件的發光效率。至於陰極則是使用功函數較低的鈣，使電子更容易地注入發光材料的 LUMO 軌域，期望能有較低的驅動電壓。但以鈣做為陰極，其氧化的程度會嚴重影響元件的效

率，為避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，於是我們另外蒸鍍了一層鋁金屬作為鈣陰極的保護層。

3.2.4.3 偏極化電激發光(EL)之量測

偏極化電激發光(electroluminescence, EL)光譜測定是將偏光板放置於偵測器與元件之間，將元件置入光譜儀中，再施加電壓點亮元件後，分別測量偏光板方向與元件薄膜定向摩擦方向平行以及垂直方向的光強度 (Fig. 3-9)。

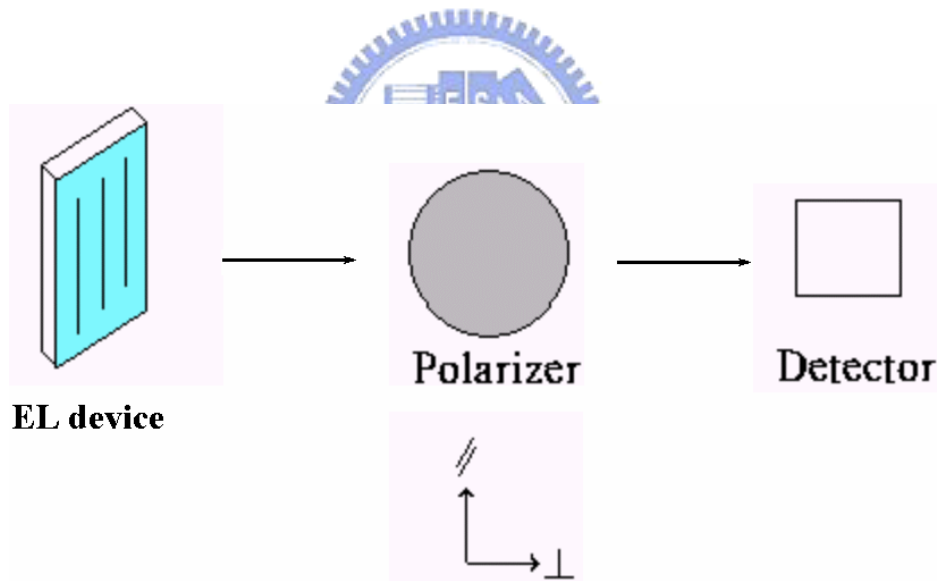



Fig. 3-9 The instrument for measuring polarized EL light

將 **P1-P2** 做成偏極化有機電激發光二極體元件，Fig. 3-10 為 **P2** 的偏極化 EL 光譜圖，其中最大 EL 波長為 604 nm，為一橘光材料，計算其 EL 的極化值為 6.5。Fig. 3-11 為 **P2** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅

動電壓為 6V，最大亮度為 235 cd/m²，所得偏極化元件性質均詳列於 table 3-5，P1 其 EL 的極化值為 4.0，驅動電壓為 5V，最大亮度為 85 cd/m²。P1 與實驗室之前已合成出的液晶材料相較⁽⁸¹⁾，中間苯環改成 benzothiazole 後，除了改變光色外，也提升元件性質，其中亮度由 3 cd/m² 提升至 85 cd/m²。若和 T. Ikeda^(88, 89)實驗室所合成出的側鏈高分子相較，亮度最大為 30 cd/m²，極化值最大為 3.5，可見我們的材料不論在亮度或極化值方面皆較佳。

Table 3-5 Polarized device properties of P1-P2



Polymer	EL _{max} (nm)	V _{turn on} (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Polarized ratio (EL _∥ /EL _⊥)
P1	580	5	85	0.03	4.0
P2	604	6	235	0.09	6.5

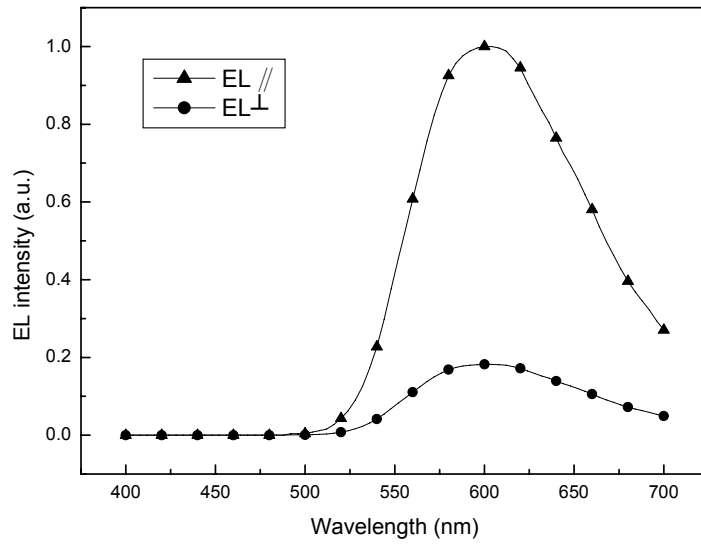


Fig. 3-10 Polarized EL spectra of **P2** in the ITO/rubbed-PEDOT/**P2**/Ca/Al device

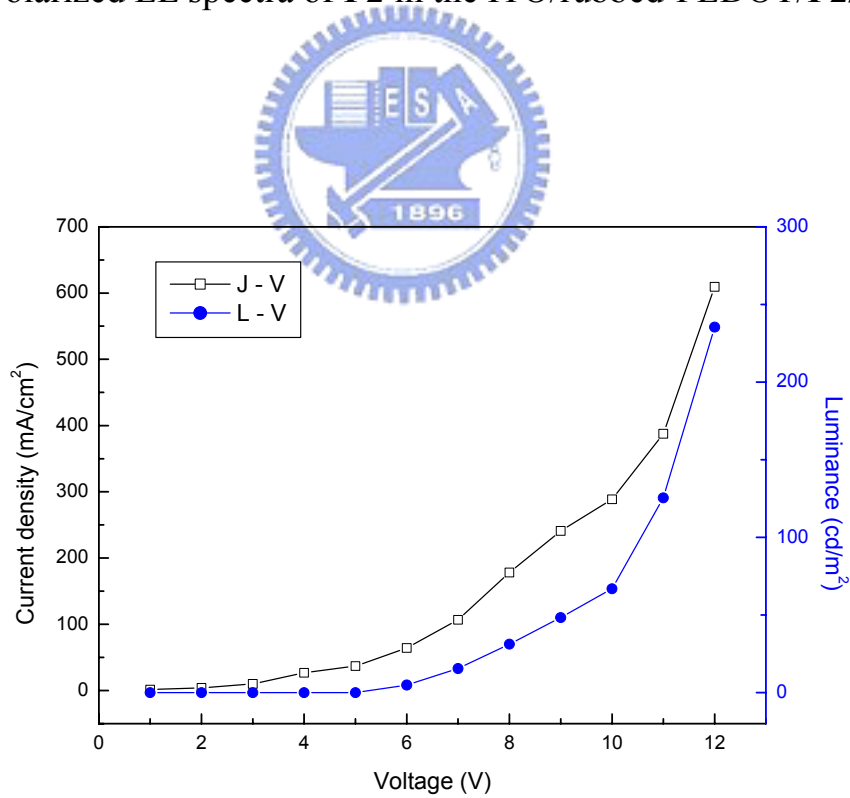
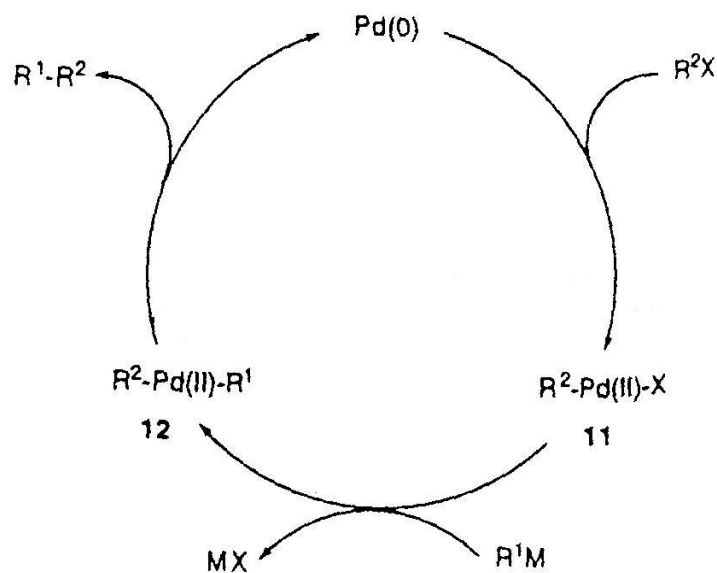


Fig. 3-11 J-V(□) and L-V(•) curves of **P2**

3.3 主鏈液晶高分子 PF1-PF3 之性質分析

3.3.1 高分子 PF1-PF3 之合成

聚合物 PF1-PF3 的聚合方式皆採用 Suzuki coupling⁽⁹⁴⁻⁹⁷⁾，合成流程詳列於 Scheme 4-7，其反應機制見 Fig. 3-12(a)。此反應主要是利用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 為催化劑，而 Pd 本身為參與催化時為 Pd(0)，一旦參與催化時便成為 Pd(II) 的形式，此類反應主要是使 arylhalide 與含有 boron ester 取代的苯環化合物中的兩個苯環互相連接，在這兩個 aryl group 與 Pd 剛形成錯合物時為反式結構如 Fig. 3-12(b) 所示，之後便轉化成順式結構而使這兩個 aryl group 相互靠近而產生化學鍵脫離 Pd，而 Pd 此時又回復 Pd(0) 的形式。



(a)

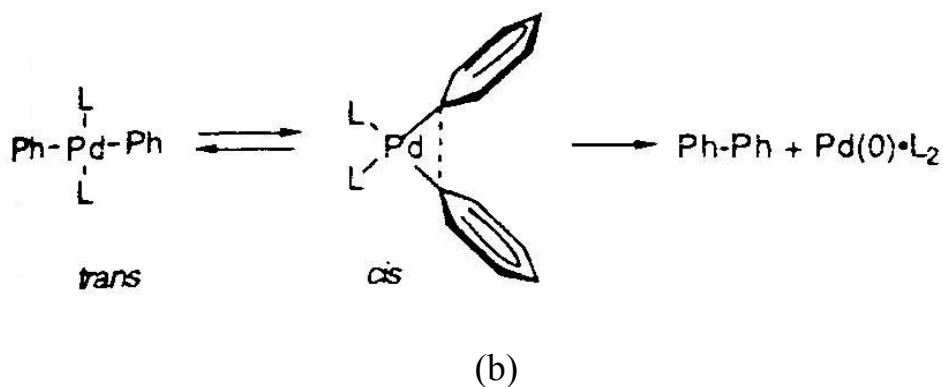


Fig. 3-12 The mechanism of Suzuki coupling

聚合物 **PF1-PF3** 的產率與分子量以及分子量分布詳列於 Table 3-6，其中 **PF1** 之 $\overline{M}_w = 12200$ 、 $\overline{M}_w = 18200$ 、PDI=1.49。 **PF2** 之 $\overline{M}_w = 10700$ 、 $\overline{M}_w = 15600$ 、PDI=1.45。 **PF3** 之 $\overline{M}_w = 10300$ 、 $\overline{M}_w = 16200$ 、PDI=1.57。

Table 3-6 Polymerization results of polymers

Polymers	Yield(%)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
PF1	68.8	12200	18200	1.49
PF2	63.5	10700	15600	1.45
PF3	61.2	10300	16200	1.57

3.3.2 高分子 PF1-PF3 的熱性質

用 TGA 來測量高分子 **PF1-PF3** 的熱穩定性，取重量損失 5% 來計算熱裂解溫度，所得結果詳列於 Table 3-7，其中 **PF1** 的 $T_d = 373\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3-13)，**PF2** 的 $T_d = 410\text{ }^\circ\text{C}$ ，**PF3** 的 $T_d = 415\text{ }^\circ\text{C}$ ，皆算是具有良好的熱穩定性，**PF1** 的 T_d 小於 **PF2** 和 **PF3**，主要是因為主鏈較不如 **PF2** 和 **PF3** 剛硬。用偏光顯微鏡(POM)與微差掃描卡計(DSC)來鑑定 **PF1-PF3** 的液晶相與相變化溫度，Fig. 3-14 為聚合物 **PF1** 的 DSC 熱分析圖譜，在升溫過程中，只看到其 $T_g = 71.3\text{ }^\circ\text{C}$ ，並沒有明顯的相轉移吸熱峰，因此無法看出其液晶相溫度範圍，只能用偏光顯微鏡(POM)來估計液晶相的溫度範圍。Fig. 3-15 為 **PF1** 在升溫過程中 175°C 時所觀察到的液晶紋理圖，證明 **PF1** 確實具有向列型液晶相，**PF2** 和 **PF3** 與 **PF1** 的液晶紋理一樣。



Table 3-7 The thermal properties of polymers

Polymers	$T_g(^\circ\text{C})$	$T_d(^\circ\text{C})$	Phase transition temperatures ($^\circ\text{C}$) ^a			
PF1	71.7	373	G	101	N	>300 I
PF2	106.3	410	G	125	N	>300 I
PF3	107.6	415	G	127	N	>300 I

a: The temperatures were observed by POM, G : glassy state, N : nematic phase, I : isotropic

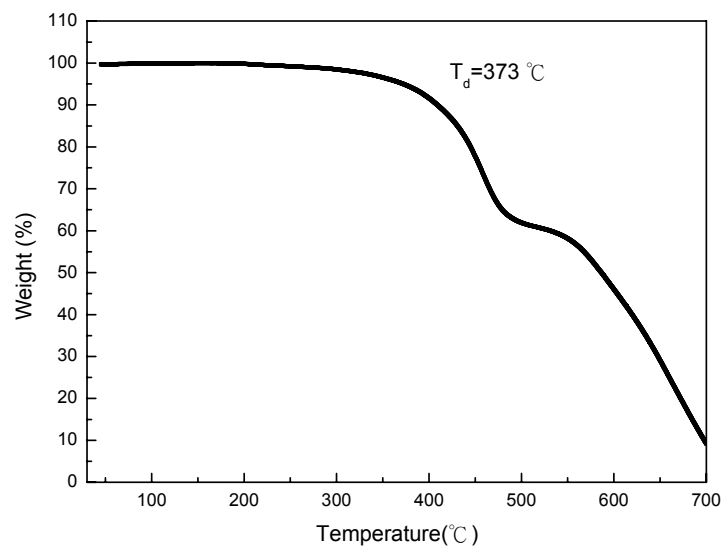


Fig. 3-13 TGA thermogram of polymer **PF1**

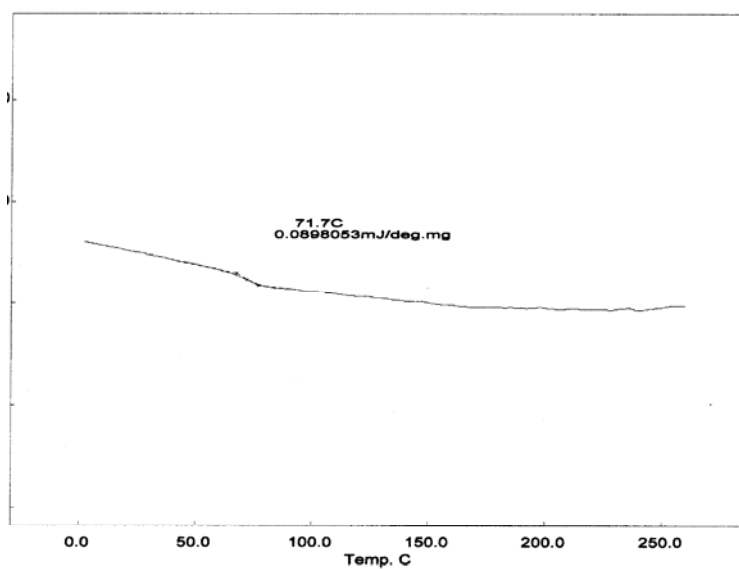


Fig. 3-14 DSC thermogram of polymer **PF1**



Fig. 3-15 Polarizing optical micrograph of polymer **PF1** at 175 °C

3.3.3 高分子 **PF1-PF3** 之偏極化光學性質

高分子 **PF1-PF3** 的最大 UV-vis 吸收、最大 PL 放射波長和極化值均詳列於 Table 3-8。在 UV-vis 吸收方面，**PF1** 的最大 UV-vis 吸收波長為 378 nm，導因於電子在主鏈發光團共軛能階中的 $\pi-\pi^*$ 能階躍遷。**PF2** 的最大 UV-vis 吸收波長為 376 nm，並且在 434 nm 有一個較弱的吸收峰，其中 376 nm 波峰是來自於電子在主鏈發光團共軛能階中的 $\pi-\pi^*$ 能階躍遷，而 434 nm 波峰是來自於電子在雜環 (benzothiadiazole) 能階中的 $n-\pi^*$ 能階躍遷。**PF3** 的最大 UV-vis 吸收波長為 377 nm，並且在 435 nm、520 nm 有二個較弱的吸收峰，其中 377 nm 波峰是來自於電子在主鏈發光團共軛能階中的 $\pi-\pi^*$ 能階躍遷，435 nm 波峰是來自於電子在雜環發光團 (benzothiadiazole) 能階中的 $n-\pi^*$ 能階躍遷，520 nm 波峰是

來自於電子在雜環發光團(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole)能階中的 $n-\pi^*$ 能階躍遷。

在 PL 放射方面，**PF1** 的最大 PL 放射波長為 449 nm，為一藍光材料，**PF2** 在主鏈上導入雜環(benzothiadiazole)後，PL 放射波長紅位移至 553 nm，為一黃綠光材料，**PF3** 在主鏈上導入雜環(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole)後，PL 放射波長紅位移至 651 nm，為一紅光材料。

之後量測此已配向好之高分子薄膜，Fig. 3-16 為 **PF1** 的偏極化 UV-vis 吸收光譜圖與偏極化 PL 放射光譜圖，從圖譜上可看出平行方向的強度遠大於垂直方向的強度，計算其 UV-vis 吸收極化值為 6.6，PL 放射極化值為 5.9，**PF2** 的 UV-vis 吸收極化值為 6.3，PL 放射極化值為 5.7(Fig. 3-17)，**PF3** 的 UV-vis 吸收極化值為 6.5，PL 放射極化值為 5.7(Fig. 3-18)，所得結果均詳列於 Table 3-8。

Fig. 3-19 為 **PF1** 與 **PF2** 的 UV-vis 吸收和 PL 放射光譜圖，由圖中可看出 **PF1** 的 PL 放射波長會與 **PF2** 的 UV-vis 吸收波長重疊，有利於進行分子間的能量轉移⁽⁹⁹⁾，因此將 **PF1**、**PF2** 摻混在一起，**PF1** 是一個好的 Host 材料，**PF2** 是一個好的 Guest 材料。

Table 3-8 The polarized UV-vis absorption, PL emission and polarized ratio of polymers

Polymer	UV-vis Absorption (nm)	PL Emission (nm)	Polarized ratio	
			UV-vis ($UV_{//}/UV_{\perp}$)	PL ($PL_{//}/PL_{\perp}$)
PF1	378	449	6.6	5.9
PF2	376(434)	553	6.3	5.7
PF3	377(435,520)	651	6.5	5.7

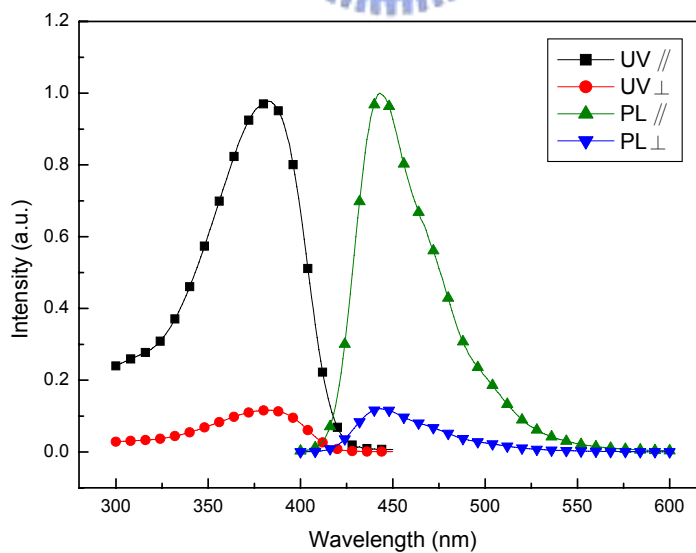


Fig. 3-16 Polarized UV-vis absorption spectra and PL emission of **PF1**

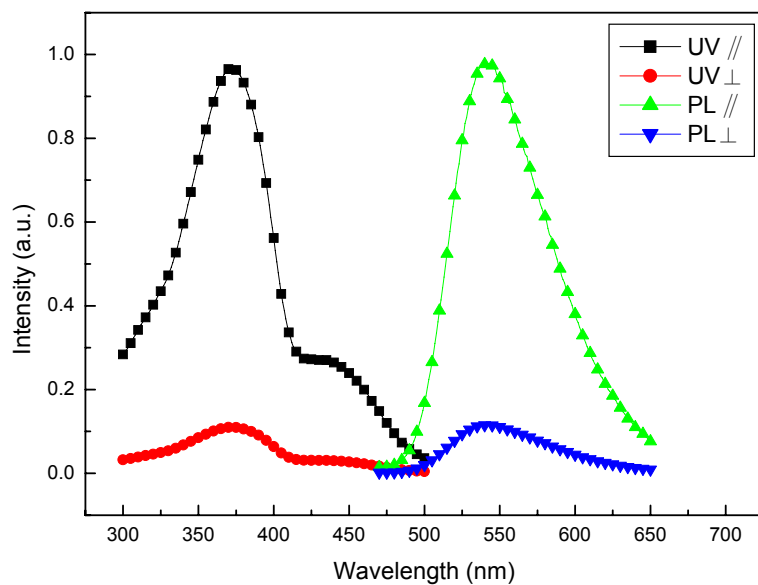


Fig. 3-17 Polarized UV-vis absorption spectra and PL emission of **PF2**

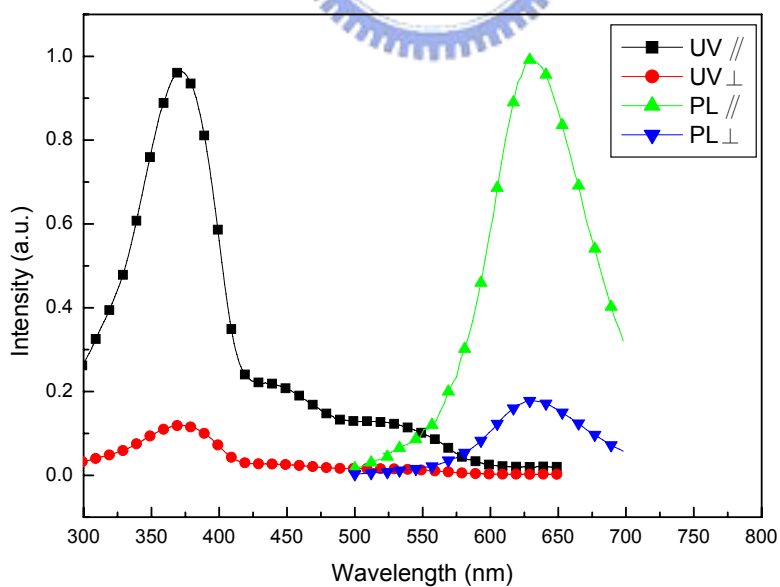


Fig. 3-18 Polarized UV-vis absorption spectra and PL emission of **PF3**

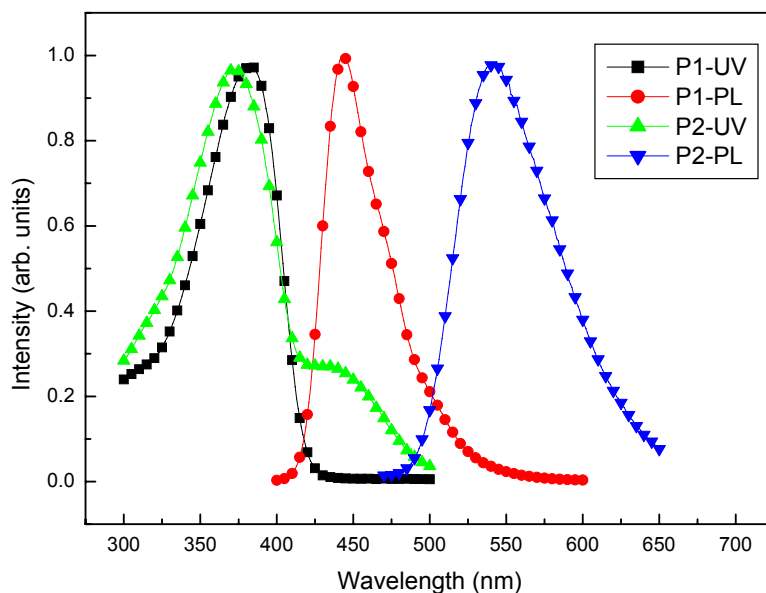


Fig. 3-19 Absorption and emission spectra of PF1 and PF2

3.3.4 高分子 PF1-PF3 之電化學性質

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，我們利用循環伏安計量以分析材料之 HOMO 及 LUMO 能帶分布。

實驗方式：

以濃度 0.1 M 之 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluoro-phosphate) 的 acetonitrile 溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於 Pt 工作電極上，Ag/Ag⁺ 為參考電極。並以 ferrocene/ferrocenium(Fe/Fe⁺) 為內參考電位，白金絲為導電電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。

對於發光材料之電子游離能 (Ionization potential, IP) 與電子親和力 (Electronic affinity) 數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合

UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料 IP、EA 及能隙 (Energy gap, E_g) 的標準表示法如下：

$$| \text{HOMO} | = \text{IP} = 4.8 + E_{\text{ox,onset}}$$

$$| \text{LUMO} | = \text{EA} = 4.8 + E_{\text{red,onset}}$$

$$E_g = \text{IP} - \text{EA}$$

其中常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空的能量數值

由於高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線會因為水或其他物質的出現而變得非常雜亂，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到 EA 值，故對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-visible 光譜中的最長波長吸收峰的波長(λ_{onset})來計算：

$$E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$$

其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 E_g 的單位為 eV

依據上述方法，將 PF1-PF3 經 ferrocene 標準品校正所測得 CV 圖譜如 Fig. 3-20 所示，求得 HOMO、LUMO 數值，如 Fig. 3-21 所示。

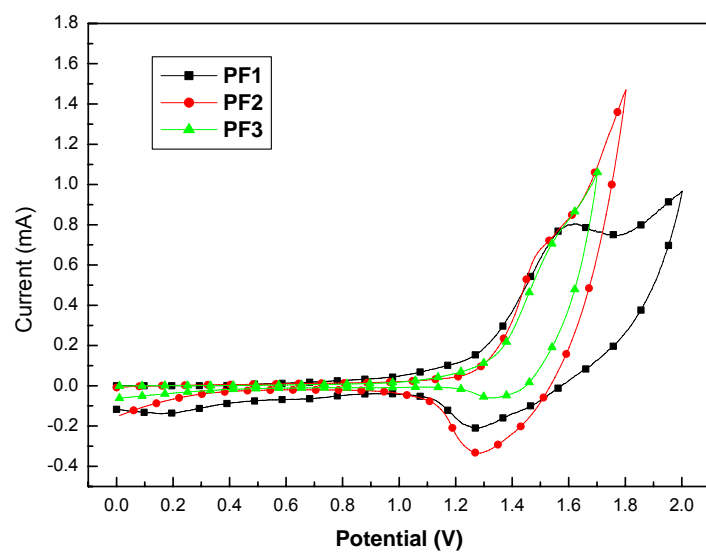


Fig. 3-20 Cyclic voltammetry curve of PF1-PF3

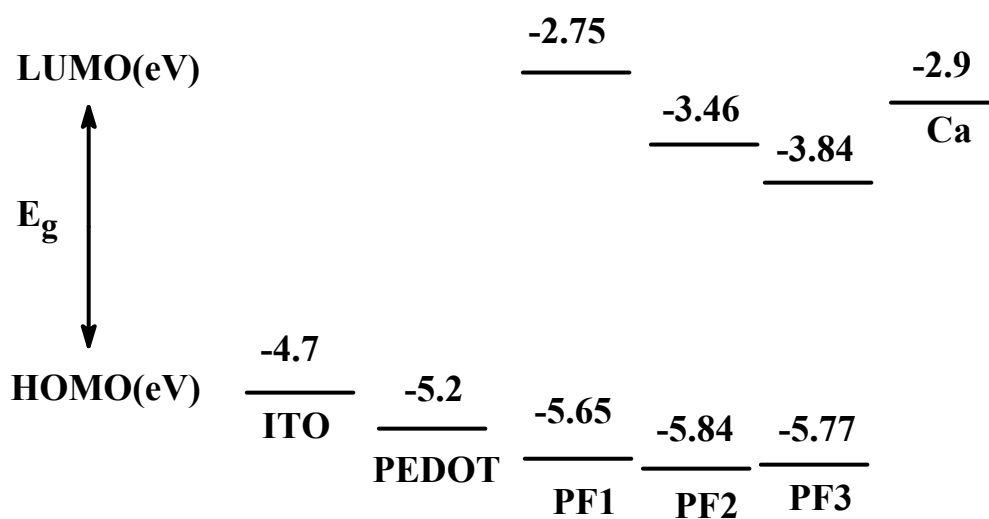


Fig. 3-21 Relative energy levels of polymers PF1-PF3

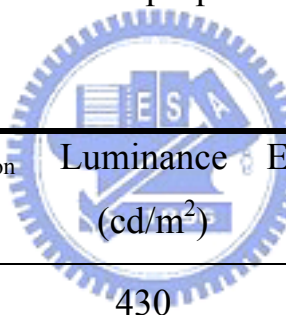
3.3.5 偏極化電激發光(EL)元件

將 **PF1-PF3** 做成偏極化有機電激發光二極體元件，所得偏極化元件性質均詳列於 Table 3-9，Fig. 3-22 為 **PF1** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 456 nm，計算其偏極化 EL 的極化值為 6.4，Fig. 3-23 為 **PF1** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 7V，最大亮度為 430 cd/m²，為一藍光材料。Fig. 3-24 為 **PF2** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 540 nm，計算其偏極化 EL 的極化值為 6.3，Fig. 3-25 為 **PF2** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 6V，最大亮度為 1039 cd/m²，為一綠光材料。Fig. 3-26 為 **PF3** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 652 nm，計算其偏極化 EL 的極化值為 5.4，Fig. 3-27 為 **PF3** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 7V，最大亮度為 284 cd/m²，為一藍光材料。

之後利用摻混的方法來進行分子間的能量轉移⁽⁹⁹⁾，進而提升元件的性質，其原理主要是利用具較大能階的藍光材料為 Host，加入具低能階的綠光和紅光材料當 Guest，混合後能降低電子電洞的能障(energy barrier)，使其能有較好的能量轉移(energy transfer)，以增加電子電洞的結合率，如此使元件的亮度和效率提升。在此藍光材料 **PF1** 當作是一個 Host 材料，綠光材料 **PF2**、紅光材料 **PF3** 是 Guest 材料，並調配不同 Guest 材料的比例，其中以 5%的元件性質最佳，所得極化元件性質均詳列於 Table 3-9，Fig. 3-28 為 **PF1+PF2 (5%)** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 538 nm，摻混後所發的光色均為綠光材料 **PF2** 所發出的光，計算其偏極化 EL 的極化值為 5.5，Fig. 3-29 為 **PF1+PF2 (5%)** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 7V，最大亮度為 2205 cd/m²，經由摻混後，綠光材料 **PF2** 的元件亮度由 1039 cd/m² 提升至 2205 cd/m²，提高了

一倍。另外 Fig. 3-30 為 **PF1+PF3 (5%)** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 644 nm，所發的光色以紅光材料 **PF3** 為主，計算其偏極化 EL 的極化值為 5.2，Fig. 3-31 為 **PF1+PF3 (5%)** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 7V，最大亮度由 284 cd/m² 提升至 1146 cd/m²，提高了將近四倍，用摻混的方法確實可提升元件性質，高分子 **PF1-PF3** 能階圖可看出 **PF1** 的 HOMO 能階與 **PF2**、**PF3** 的 HOMO 能階位置差不多，但 **PF1** 的 LUMO 能階可包括 **PF2**、**PF3** 的 LUMO 能階，如此進行分子間的能量轉移將更有效率。

Table 3-9. Polarized device properties of polymers **PF1-PF3**



Polymer	EL _{max} (nm)	V _{turn on} (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Polarized ratio	CIE 1931(x,y)
PF1	456	7	430	0.08	6.4	(0.186,0.208)
PF2	540	6	1039	0.40	6.3	(0.382,0.573)
PF3	652	7	284	0.05	5.4	(0.672,0.322)
PF1+PF2 (5%)	538	7	2205	0.60	5.5	(0.352,0.559)
PF1+PF3 (5%)	644	7	1146	0.22	5.2	(0.620,0.323)

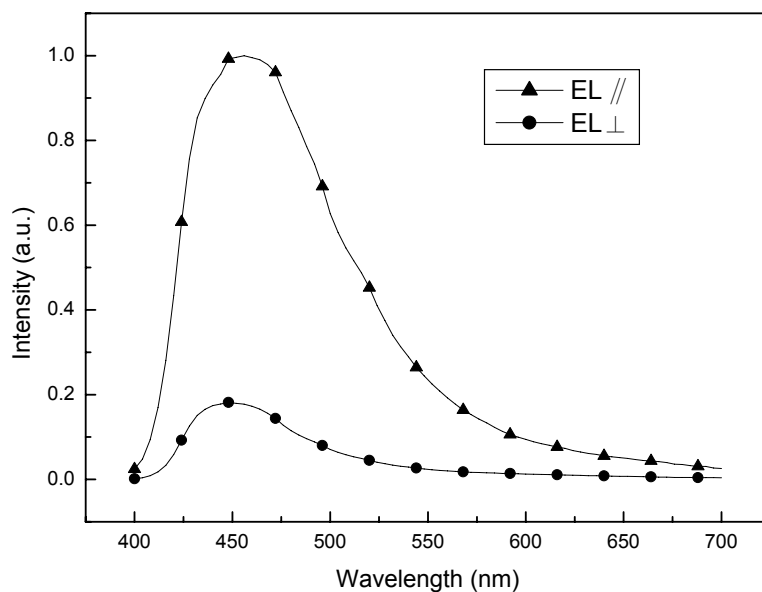


Fig. 3-22 Polarized EL spectra of **PF1** in the ITO/aligned PEDOT/**PF1**/Ca/Al device

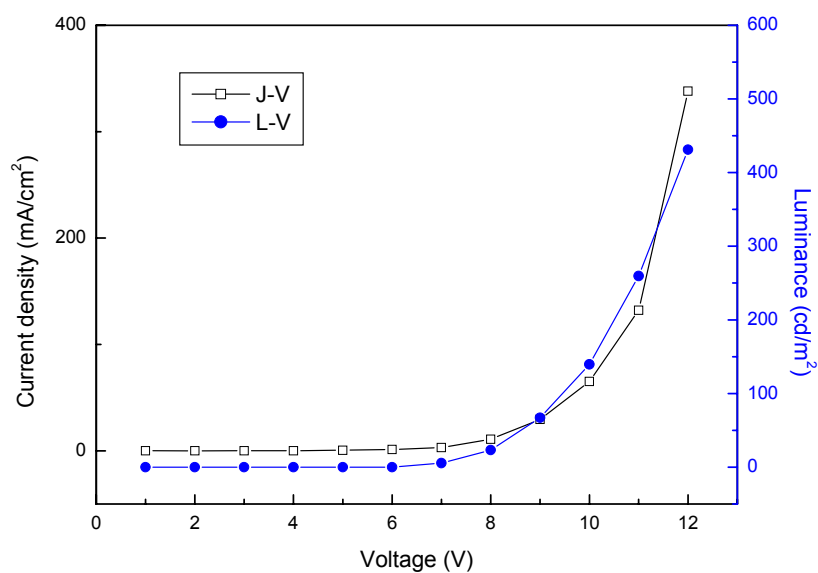


Fig. 3-23 J-V(□) and L-V(•) curves of **PF1** in the ITO/aligned PEDOT/**PF1**/ Ca/Al device

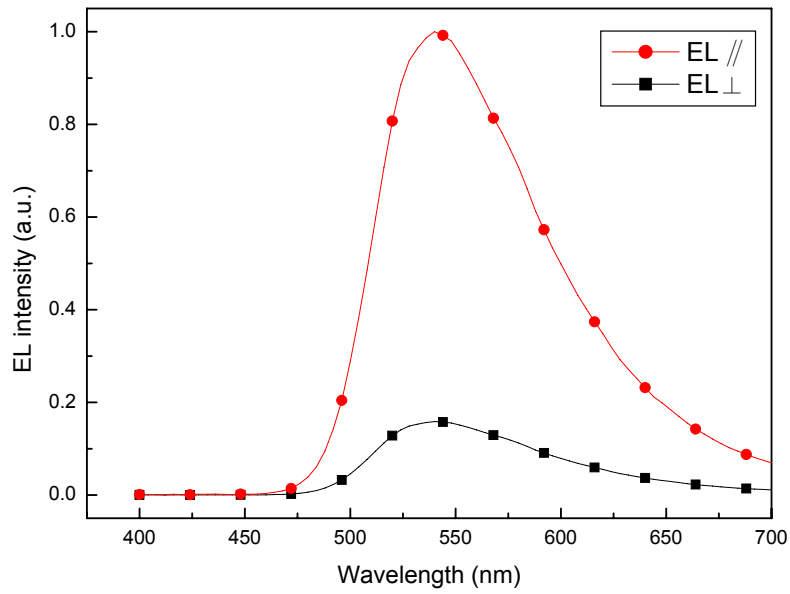


Fig. 3-24 Polarized EL spectra of **PF2** in the ITO/aligned PEDOT/**PF2**/Ca/Al device

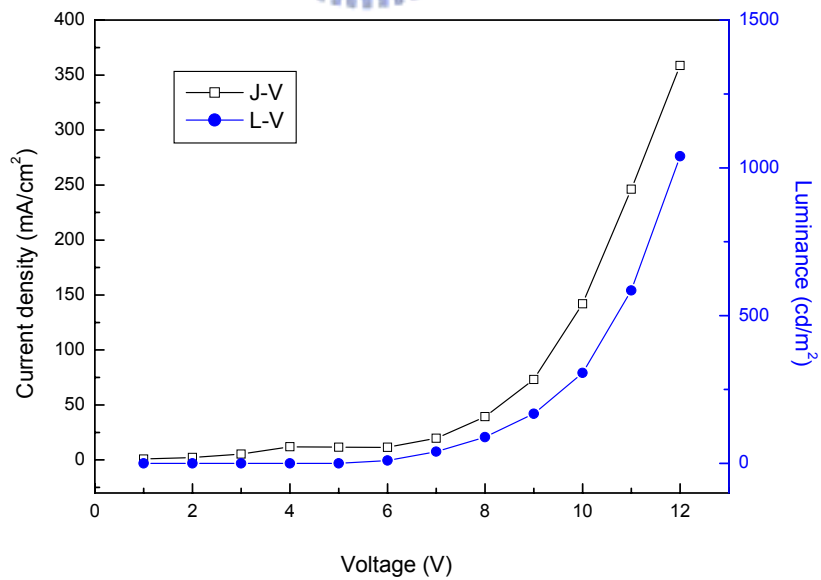


Fig. 3-25 J-V(□) and L-V(•) curves of **PF2** in the ITO/aligned PEDOT/

PF2/ Ca/Al device

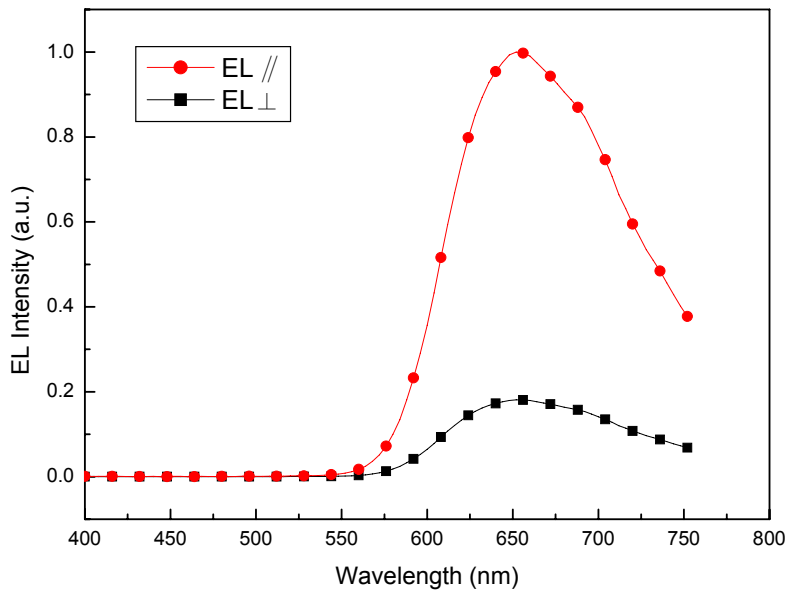


Fig. 3-26 Polarized EL spectra of **PF3** in the ITO/aligned PEDOT/**PF3**/Ca/Al device

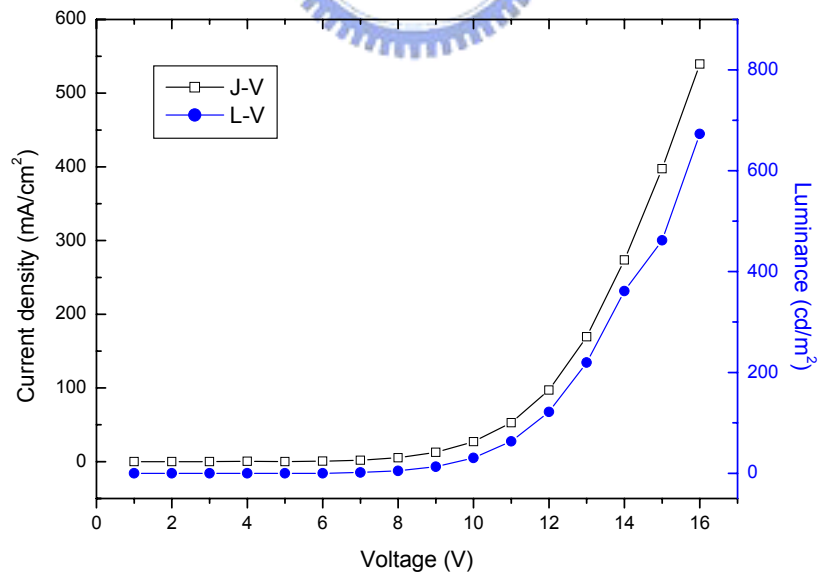


Fig. 3-27 J-V(\square) and L-V(\bullet) curves of **PF3** in the ITO/aligned PEDOT/**PF3**/ Ca/Al device

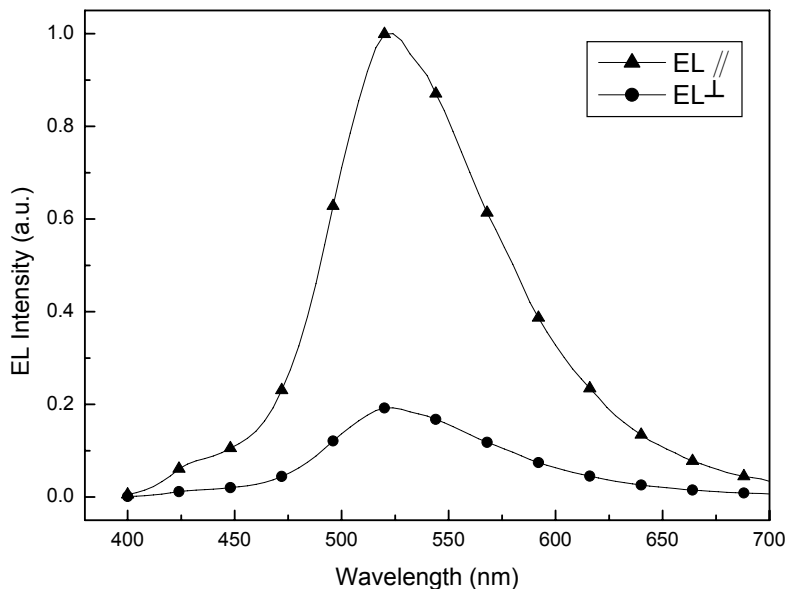


Fig. 3-28 Polarized EL spectra of **PF1+PF2(5%)** in the ITO/aligned PEDOT/**PF1+PF2(5%)**/Ca/Al device

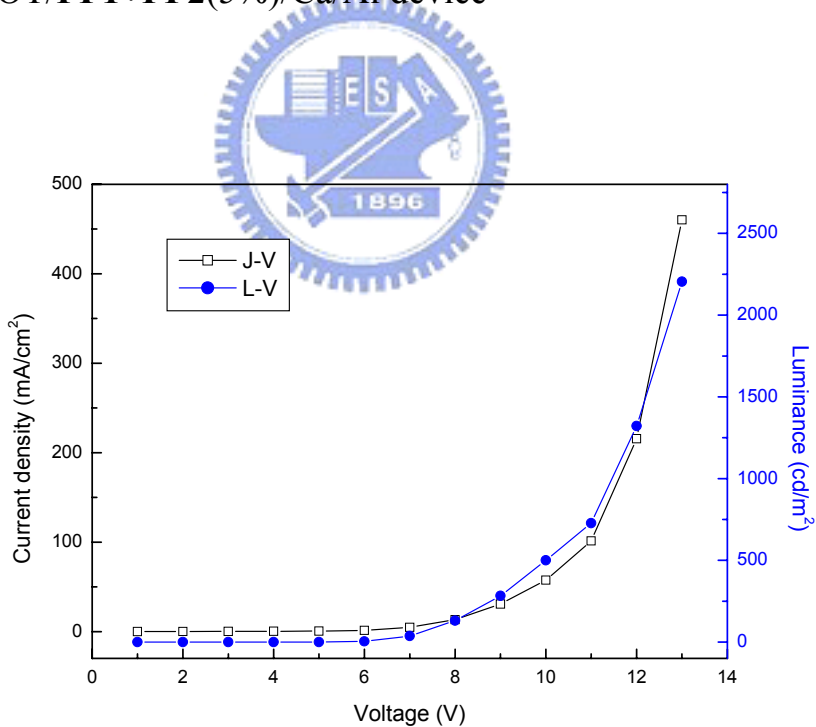


Fig. 3-29 J-V(□) and L-V(•) curves of **PF1+PF2(5%)** in the ITO/aligned PEDOT/**PF1+PF2(5%)**/Ca/Al device

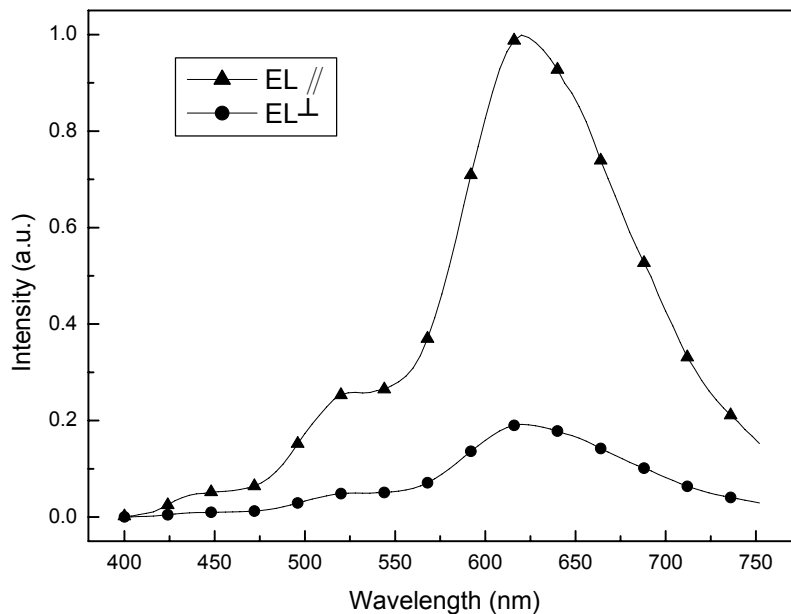


Fig. 3-30 Polarized EL spectra of **PF1+PF3(5%)** in the ITO/aligned PEDOT/**PF1+PF3(5%)**/Ca/Al device

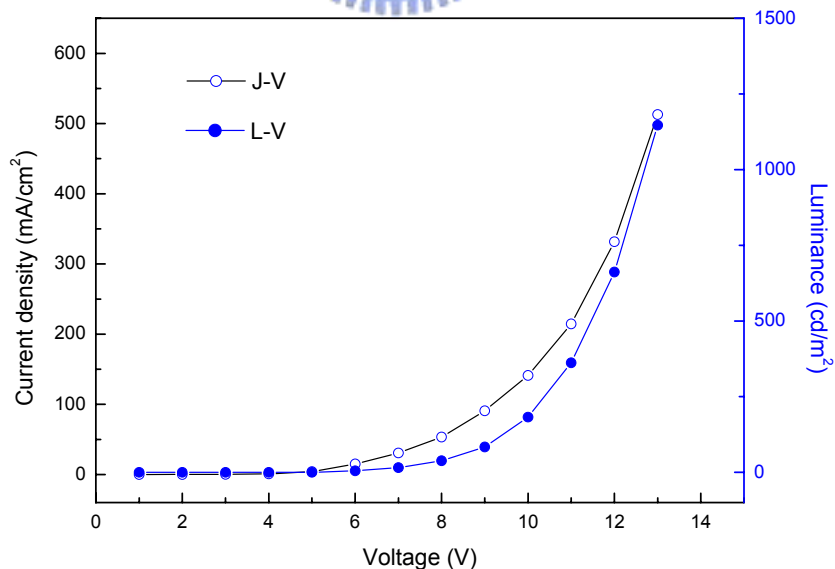


Fig. 3-31 J-V(\square) and L-V(\bullet) curves of **PF1+PF3(5%)** in the ITO/aligned PEDOT/**PF1+PF3(5%)**/Ca/Al device

3.3.6 偏極化白光(EL)元件

最後將藍光、綠光、紅光三種材料混合，做成偏極化的白光元件，總共有三種不同的比例，device A 的比例為 PF1:PF2:PF3 = 100:0.08:0.10 mg; device B 的比例為 PF1:PF2:PF3 = 100:0.06:0.12 mg; device C 的比例為 PF1:PF2:PF3 = 100:0.04:0.12 mg;，所得偏極化白光元件性質(device A-C)均詳列於 Table 3-10，Fig. 3-32 為 device A 的偏極化 EL 光譜圖，從光譜中可看到涵蓋紅、綠、藍光，確實是一白光元件，並且利用液晶特性來排列，製作出偏極化的白光元件，計算其偏極化 EL 的極化值為 4.0，Fig. 3-33 為 device A 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 6V，最大亮度為 581 cd/m²，其 CIE 座標為(0.332,0.363)，非常接近純白光(0.33,0.33)，三個白光元件中，以元件 C 的性質最佳，最大亮度達 1895 cd/m²，極化值為 4.4。



Table 3-10. Polarized white emission device properties

Device	PF1:PF2:PF3 (mg)	V _{turn on} (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Polarized ratio (EL _∥ /EL _⊥)	CIE 1931(x,y)
A	100:0.08:0.10	6	581	0.10	4.0	(0.332,0.363)
B	100:0.06:0.12	6	1358	0.21	4.6	(0.343,0.361)
C	100:0.04:0.12	6	1895	0.24	4.4	(0.322,0.368)

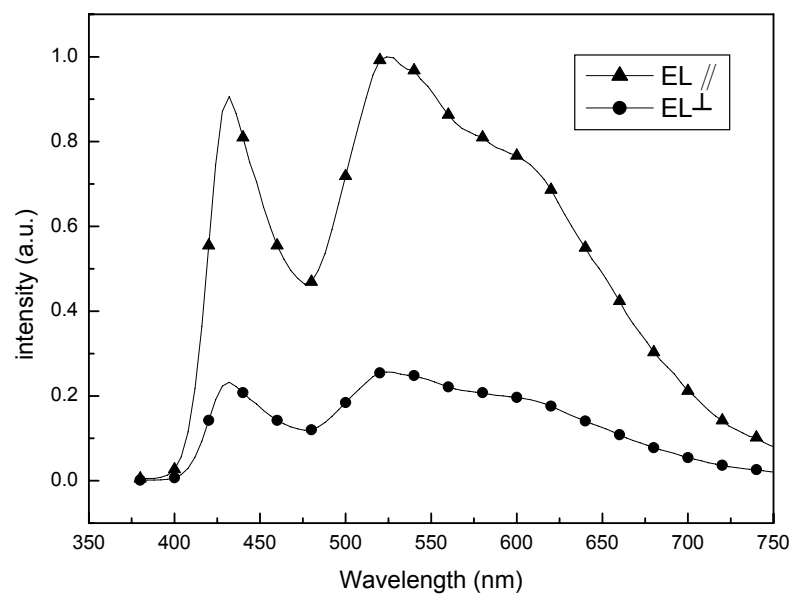


Fig. 3-32 Polarized EL spectra of device A in the ITO/aligned PEDOT/
polymer **PF1+PF2+PF3**/Ca/Al device

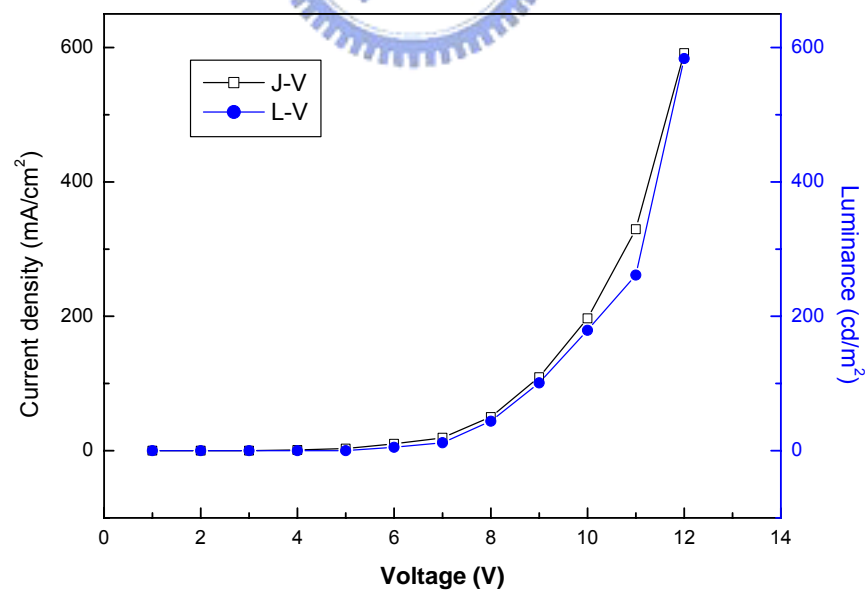


Fig. 3-33 J-V(□) and L-V(•) curves of device A in the ITO/aligned
PEDOT/polymer **PF1+PF2+PF3**/Ca/Al device

3.4 主鏈液晶高分子 PF4-PF10 之性質分析

3.4.1 高分子 PF4-PF10 之合成

聚合物 **PF4-PF10** 聚合方式皆採用 Suzuki coupling⁽⁹⁴⁻⁹⁷⁾，合成流程詳列於 Scheme 4-7，此系列的共聚高分子和前一系列的高分子(**PF1-PF3**)不同處在於軟鏈末端接有液晶基團，其中 **PF4**、**PF5** 是連接與主鏈垂直的液晶基團，而 **PF6-PF10** 則是連接與主鏈平行的液晶基團，其產率、分子量以及分子量分布詳列於 Table 3-11，其中 **PF4** 和 **PF5** 的重量平均分子量分別為 16700 與 15500。**PF6-PF10** 重量平均分子量介於 9300-12800，比 **PF4**、**PF5** 小，推測應是平行液晶基團的立體阻礙較大所造成的。



3.4.2 高分子 PF4-PF10 的熱性質

用 TGA 來測量高分子 **PF4-PF10** 的熱穩定性，取重量損失 5% 來計算熱裂解溫度，所得結果詳列於 Table 3-12，熱裂解溫度介於 368-422 °C，皆具有良好的熱穩定性。比較 **PF4** 和 **PF5**，發現含側鏈液晶基的比例越大，其 T_d 點越低，推測達到熱裂解溫度時，應該是由側鏈液晶基部分容易先裂解。比較 **PF6-PF8**，也是同樣發現含側鏈液晶基的比例越大，其 T_d 點越低，由 **PF6** ($T_d = 374^\circ\text{C}$) 降至 **PF8** ($T_d = 340^\circ\text{C}$)，如 Fig. 3-34 所示。用偏光顯微鏡(POM)與微差掃描卡計(DSC)來鑑定 **PF4-PF10** 的液晶相種類與相變化溫度，Fig. 3-35 為聚合物 **PF8** 的 DSC 熱分析圖譜，在升溫過程中，觀測到其 $T_g = 73^\circ\text{C}$ ，澄清點在 258°C 。用偏光顯微鏡(POM)觀測，在升溫過程中，當溫度過 $T_g = 73^\circ\text{C}$ 時有觀察到向列型液晶相，一直維持到 258°C 才變成液相，Fig. 3-36 為 **PF8** 在升溫過程中在

150°C時的液晶紋理圖，證明 **PF8** 確實是具有向列型液晶相，另外 Fig. 3-37 為 **Model-LC** 在升溫過程 170 °C 下的液晶紋理圖，也是向列型液晶相。

Table 3.11. Polymerization results of polymers

Polymers	Yield(%)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
PF4	65	9700	16700	1.72
PF5	62	9300	15500	1.66
PF6	45	8100	12800	1.58
PF7	46	8300	12100	1.46
PF8	35	6500	9300	1.43
PF9	42	7400	9800	1.32
PF10	39	6200	9600	1.55

Table 3-12 The thermal properties of polymers

Polymers	Tg (°C)	Td(°C)	Phase transition temperatures (°C) ^a				
PF4	79	398	G	76 °C	N	288 °C	I
PF5	80	392	G	78 °C	N	294 °C	I
PF6	75	374	G	75 °C	N	296 °C	I
PF7	76	368	G	76 °C	N	302 °C	I
PF8	73	340	G	73 °C	N	258 °C	I
PF9	80	416	G	80 °C	N	297 °C	I
PF10	81	422	G	81 °C	N	300 °C	I

a: The temperatures were observed by DSC, G : glassy state, N : nematic phase, I : isotropic

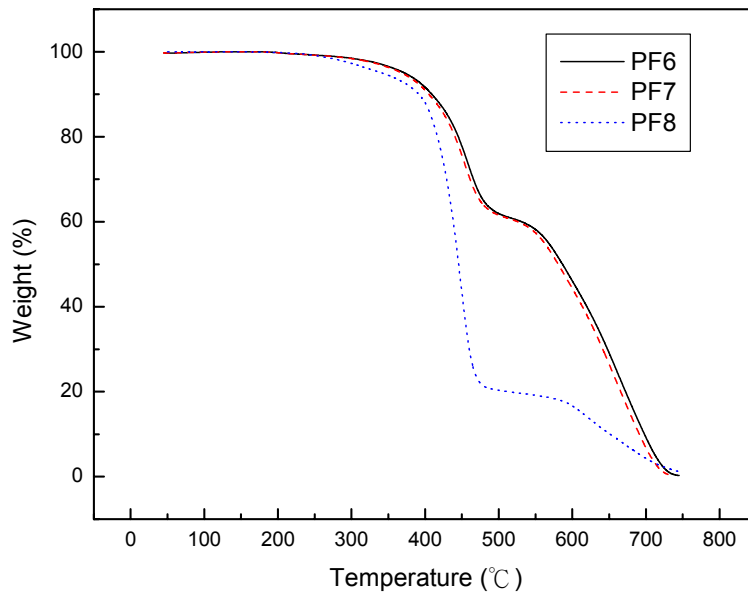


Fig. 3-34 TGA thermogram of polymer **PF6-PF8**

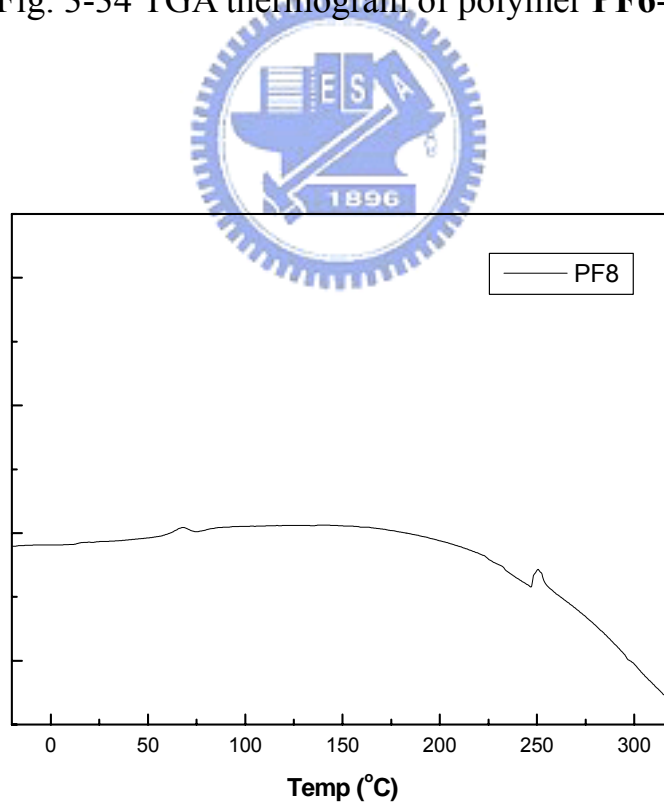


Fig. 3-35 TGA thermogram of polymer **PF8**

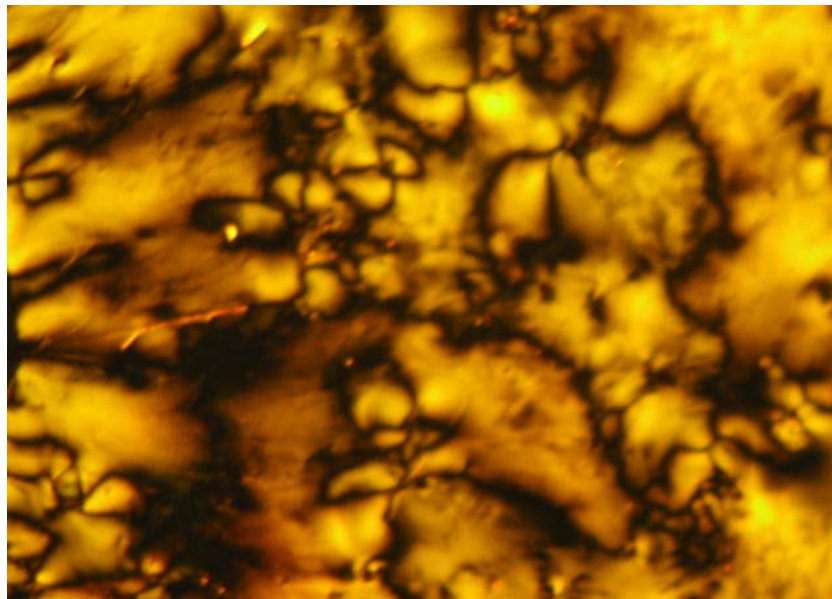


Fig. 3-36 Polarizing optical micrograph of polymer **PF8** at 150°C

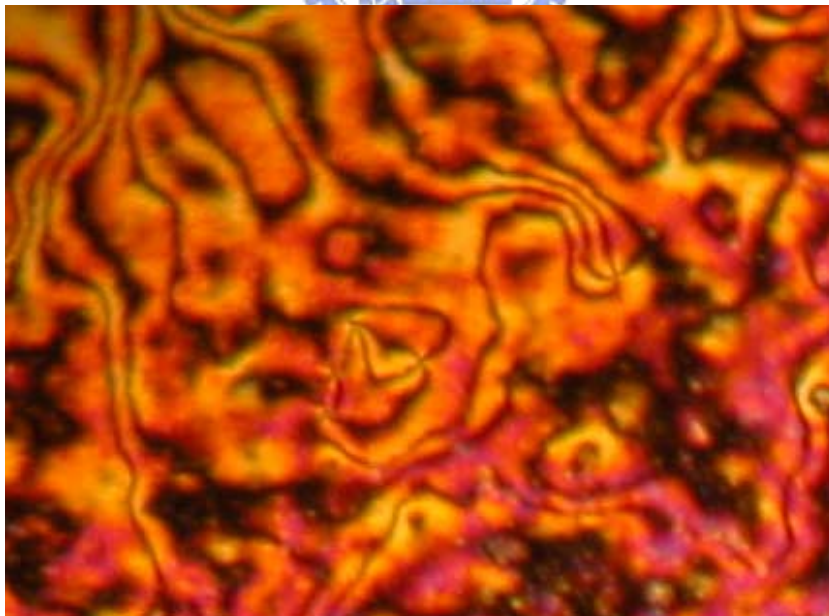


Fig. 3-37 Polarizing optical micrograph of polymer **Model-LC** at 170°C

3.4.3 升溫 XRD 之量測

將 **PF9** 液晶材料於 20、100、200、300°C 四種溫度下量測 XRD，所得結果如 Fig.38 所示，在 20°C 下，並沒有特殊的峰， $2\theta = 10-30^\circ$ 為一般 random polymer 的特徵。當加熱到 100°C 時，從圖中可清楚看到 $2\theta = 2.5-7.5^\circ$ 有一個峰 ($d = 1.765 \text{ nm}$)，為 random polymer 轉變成 nematic liquid crystalline phase，證明 **PF9** 確實具有 nematic 液晶相。再加熱到 200、300°C，此特徵峰變得不明顯⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾。

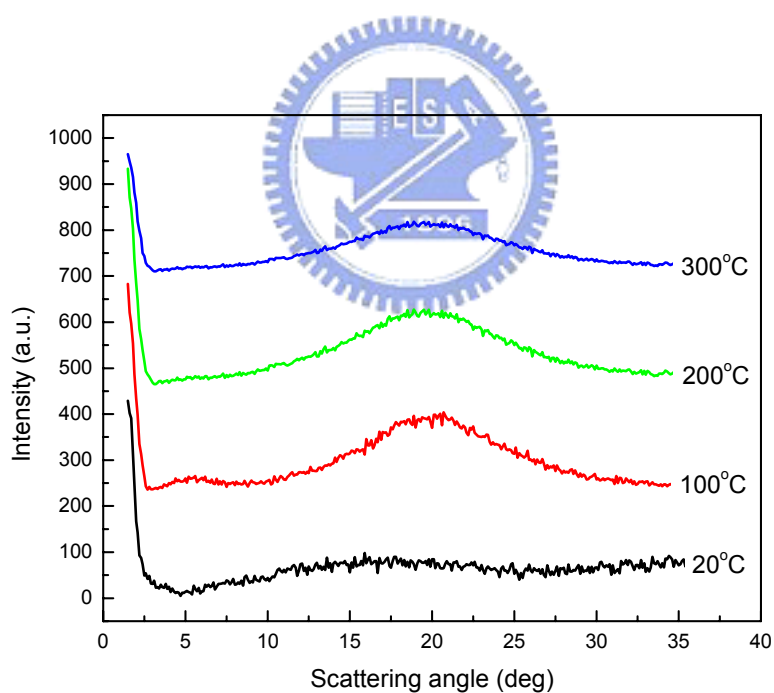


Fig. 3-38 High temperature XRD profiles of **PF9** film during stepwise increase in temperature

3.4.4 高分子 PF4-PF10 之偏極化光學性質

得到具有配向能力的配向層之後，再製作配向發光高分子薄膜於配向層上。首先聚合物先以 20.0 mg/mL 的濃度配置於甲苯(toluene)溶液中，經過一小時的震盪，再用 0.2 μm 得過濾頭進行過濾，所得溶液再以旋轉塗佈的方式塗佈於具有配向層的玻璃基板上，其轉速控制如下：1500 rpm 維持 30 秒鐘，之後於 150°C 之烘箱中迴火 (annealing) 1 小時，再降溫至室溫，得到具方向性排列的發光層高分子薄膜。

高分子 **PF4-PF10** 的最大 UV-vis 吸收和最大 PL 放射波長均詳列於 Table 3-13。在 UV-vis 吸收方面，**PF4**、**PF5** 的最大 UV-vis 吸收波長分別為 340 nm (Fig. 3-39)與 342 nm，來自於電子在主鏈發光團共軛能階中的 π - π^* 能階躍遷。**PF6-PF8** 的最大 UV-vis 吸收波長介於 319-320 nm (Fig. 3-40)，來自於電子在主鏈發光團共軛能階中的 π - π^* 能階躍遷，與 **PF4**、**PF5** 有 20 nm 的差異，應是主鏈的差異性，**PF4**、**PF5** 的主鏈皆為 fluorene units，而 **PF6-PF8** 一部份是 fluorene units，一部份是 phenyl units，由於苯環的共軛性質比 fluorene 差，因此造成 **PF6-PF8** 藍位移。**PF9** 的最大 UV-vis 吸收波長 373 nm，並且在 435 nm 有一個較弱的吸收峰，其中 373 nm 波峰是來自於電子在主鏈發光團共軛能階中的 π - π^* 能階躍遷，435 nm 波峰是來自於電子在雜環(benzothiadiazole)發光團能階中的 n - π^* 能階躍遷。**PF10** 的結果與 **PF9** 類似，最大 UV-vis 吸收波長為 372 nm，並且在 433 nm、516 nm 有二個較弱的吸收峰，其中 372nm 波峰是來自於電子在主鏈發光團共軛能階中的 π - π^* 能階躍遷，433 nm 波峰是來自於電子在雜環(benzothiadiazole)發光團能階中的 n - π^* 能階躍遷，516 nm 波峰是來自於電子在雜環 (4,7-dithienyl-2,1,3-

benzothiadiazole)發光團能階中的 $n-\pi^*$ 能階躍遷。

在 PL 放射方面，**PF4**、**PF5** 的最大 PL 放射波長分別為 436 nm (Fig. 3-39)、432 nm，皆為藍光材料。**PF6-PF8** 的最大 PL 放射波長為 416-419 nm 之間，同樣也是比 **PF4**、**PF5** 較藍位移，推測應是末端所接的液晶基團立體阻礙較大，分子鏈不易堆疊，使得共軛長度較短，另一個原因是 penta (*p*-phenylene)液晶基團的 PL 放射也在 416 nm，與主鏈的 PL 放射波長重疊後，最大 PL 放射波長藍位移至 416-419 nm (Fig. 3-40)。**PF9** 的 PL 放射光譜有兩個波峰(Fig. 3-41)，其中 PL 放射波長 536 nm 是來自於主鏈上導入雜環(benzothiadiazole)所放射出的光，而 416 nm 則是來自於側鏈上之 penta (*p*-phenylene)液晶基所放射出的光。**PF10** 的情形與 **PF9** 類似，波長 648 nm 是來自於主鏈上導入雜環(4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole)所放射出的光，而 413 nm 則也是來自於側鏈上 penta (*p*-phenylene)液晶基所放射出的光(Fig. 3-42)。

之後量測已配向好之高分子薄膜，所計算的極化值均詳列於 Table 3-13。**PF4**、**PF5** 的 UV-vis 吸收光譜極化值分別為 7.8 和 7.9，PL 放射光譜極化值皆為 7.6 (Fig. 3-39)，從圖譜上可清楚看出平行方向的強度遠大於垂直方向的強度，因此液晶基團傾向與主鏈平行排列，和側鏈沒有連接液晶的 **PF1-PF3** 相較，極化值只有些微增加，推測此液晶基團並不是全部皆與主鏈平行排列，有一部份液晶基團沒有平行主鏈，進而使主鏈排列不夠整齊，極化值只有些微增加。Fig. 3-40 為 **PF6** 的偏極化 UV-vis 吸收光譜圖與偏極化 PL 放射光譜圖，從圖譜上可看出平行方向的強度遠大於垂直方向的強度，計算其 UV-vis 吸收極化值為 12.6，PL 放射極化值為 11.2，整個系列中以 **PF9** 的極化效果最佳，UV-vis 吸收極化值為

15.5，PL 放射極化值為 14.2，發現連接平行液晶基團的 **PF6-PF10** 其極化值比連接垂直液晶基團 **PF4-PF5** 來得高，證實連接平行液晶基團使得主鏈和主鏈間的排列方向更一致平行，因此其極化值提升一倍，若與沒接液晶基團之高分子材料(**PF1-PF3**)相較，極化值提升數倍以上，可見液晶基團的導入，確實在極化值方面有很大的提升作用。在選用聚芴高分子來製作偏極化光學薄膜的文獻中⁽⁶²⁻⁸³⁾，我們的材料算是具有高極化值。

Fig. 3-43 為 **Model-LC** 與 **PF9** 的 UV-vis 吸收和 PL 放射光譜圖，由圖中可看出 **Model-LC** 的 PL 放射波長會與 **PF9** 的 UV-vis 吸收波長重疊，有利於進行分子間的能量轉移⁽⁹⁹⁾。

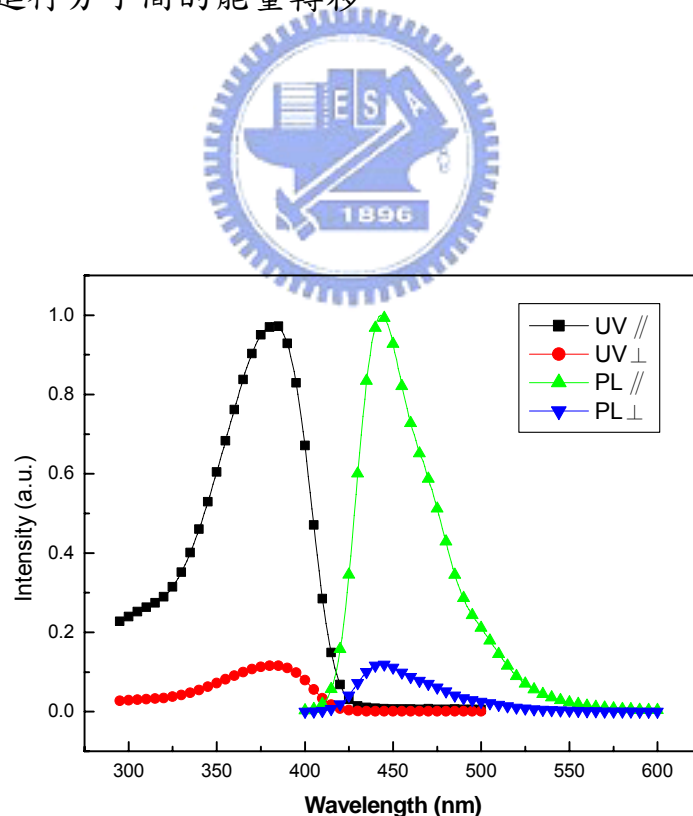


Fig. 3-39 Polarized UV-vis absorption spectra and polarized PL emission spectra of **PF4**

Table 3-13 The polarized UV-vis absorption, polarized PL emission and polarized ratio of polymers

Polymer	UV-vis Absorption (nm)	PL Emission (nm)	Polarized ratio	
			UV-vis (UV _{//} /UV _⊥)	PL (PL _{//} /PL _⊥)
PF4	340	436	7.8	7.6
PF5	342	432	7.9	7.6
PF6	319	416	12.6	11.2
PF7	320	419	13.2	12.7
PF8	319	416	13.1	12.6
PF9	373(435)	536(416)	15.5	14.2
PF10	372(433,516)	648(413)	13.5	13.3

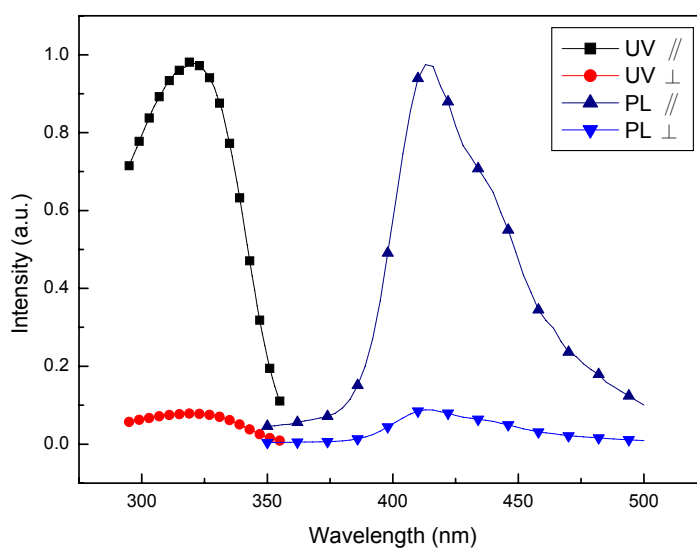


Fig. 3-40 Polarized UV-vis absorption spectra and polarized PL emission spectra of **PF6**

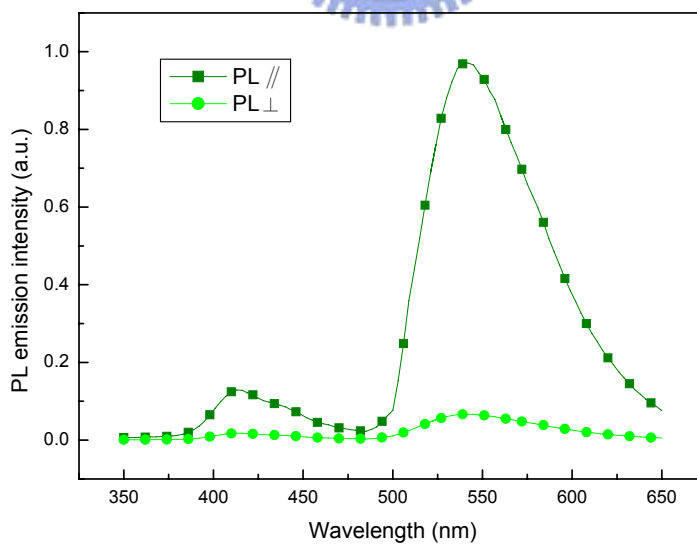


Fig. 3-41 Polarized PL emission spectra of **PF9**

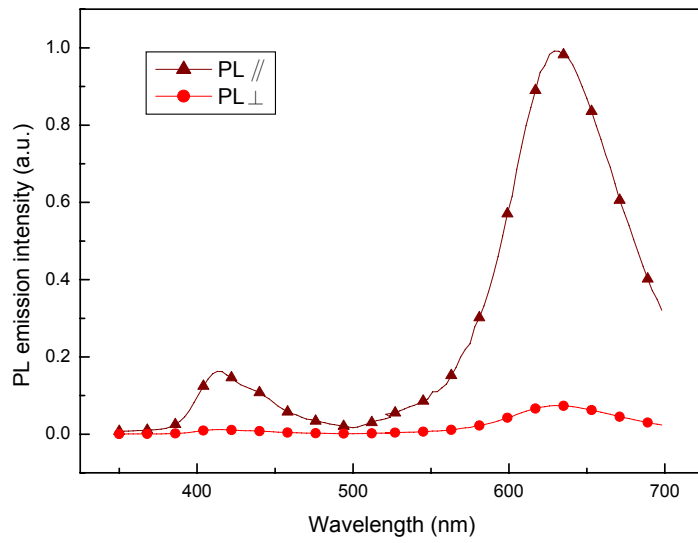


Fig. 3-42 Polarized PL emission spectra of **PF10**

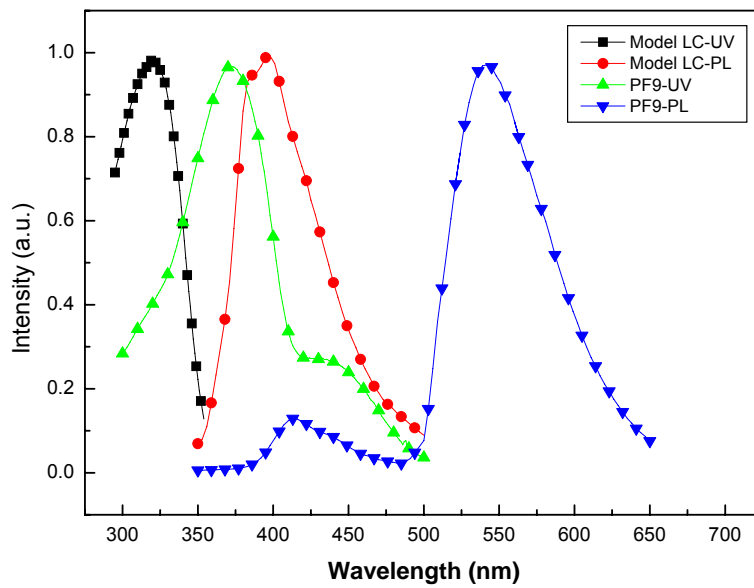


Fig. 3-43 Absorption and emission spectra of **Model-LC** and **PF9**

3.4.5 高分子 PF4-PF10 之電化學性質

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，我們利用循環伏安計量以分析材料之 HOMO 及 LUMO 能帶分布。實驗方式如 3.3.4 節所述，將 **PF6-PF10** 經 ferrocene 標準品校正所測得 CV 圖譜如 Fig. 3-44-Fig. 3-46 所示，求得 HOMO、LUMO 數值，如 Fig. 3-47 所示。

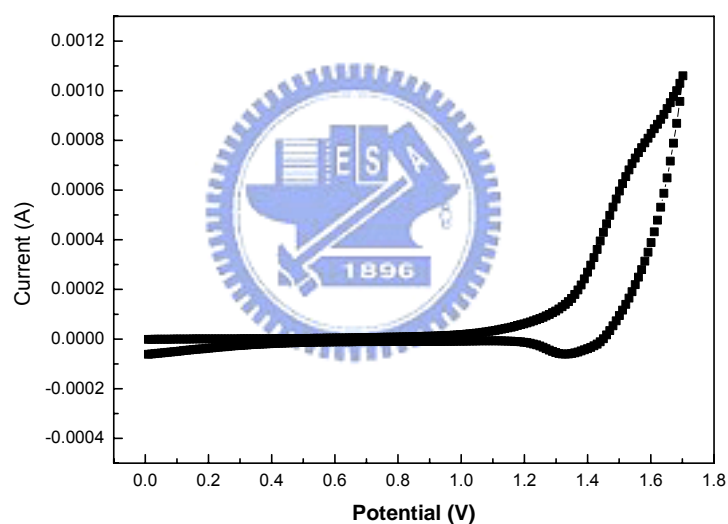


Fig. 3-44 Cyclic voltammetry curve of **PF6**

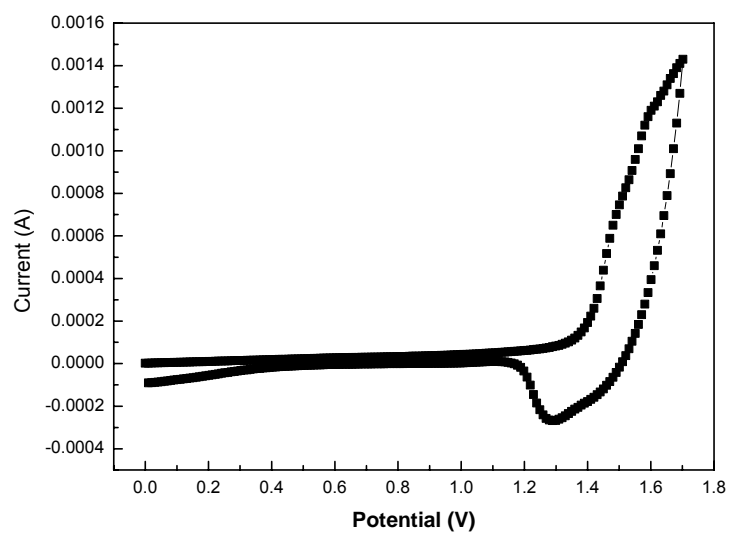


Fig. 3-45 Cyclic voltammetry curve of PF9

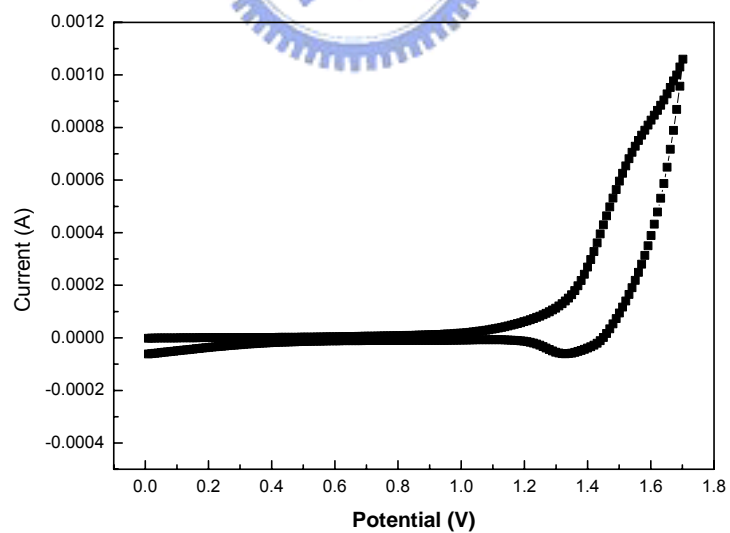


Fig. 3-46 Cyclic voltammetry curve of PF10

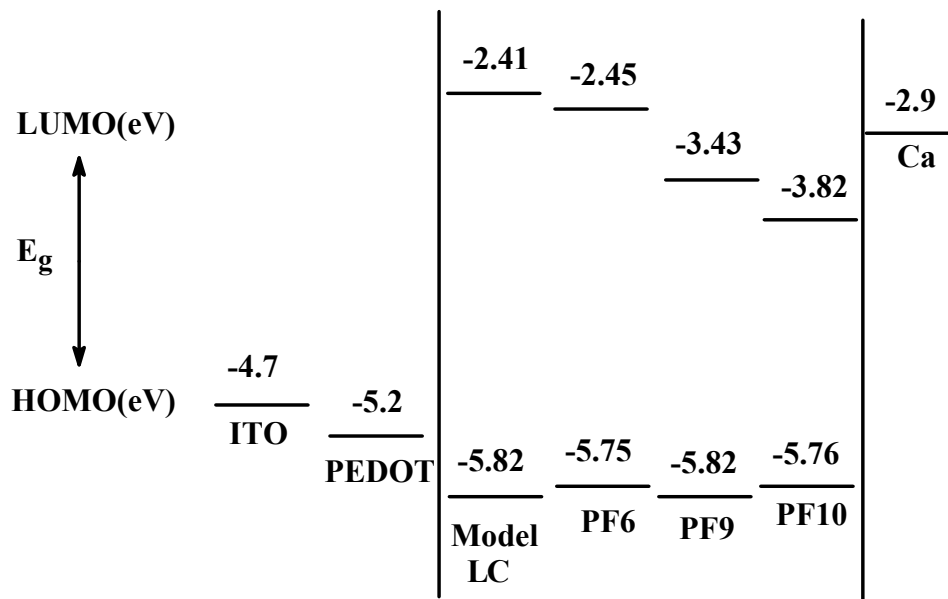


Fig. 3-47 Relative energy levels of polymers **PF1-PF3**

3.4.6 高分子 PF4-PF10 之偏極化電激發光元件

將 **PF4-PF10** 做成偏極化有機電激發光二極體元件，所得偏極化元件性質均詳列於 Table 3-14，Fig. 3-48 為 **PF4** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 432 nm，並在波長 440 nm 有一個較弱的峰，計算其偏極化 EL 的極化值為 7.6，Fig. 3-49 為 **PF4** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 6V，最大亮度為 683 cd/m²。Fig. 3-50 為 **PF6** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 428 nm，計算其偏極化 EL 的極化值為 12.6，Fig. 3-51 為 **PF6** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 6V，最大亮度為 469 cd/m²。**PF7** 和 **PF8** 的最大 EL 波長分別為 428 nm 與 432 nm，EL 光譜的極化值分別為 11.9 與 9.5，驅動電壓分別為 6V 與 7V，最大亮度與為 525 cd/m² 與 403 cd/m²。Fig. 3-52 為 **PF9** 的偏極化 EL 光譜圖，

最大 EL 波長分別為 540 nm，計算其偏極化 EL 的極化值為 12.4，Fig. 3-53 為 **PF9** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 5V，最大亮度為 1855 cd/m^2 。Fig. 3-54 為 **PF10** 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 652 nm，計算其偏極化 EL 的極化值為 10.7，Fig. 3-55 為 **PF10** 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 6V，最大亮度為 1052 cd/m^2 ，這是目前最亮的偏極化紅元件。**PF9-PF10** 的 EL 光譜圖與其 PL 放射光譜不一樣，原本在 PL 放射光譜中藍光區域的放射峰並沒有出現在 EL 光譜中，由能階圖(Fig. 3-47)可看出 **Model-LC** 的 HOMO 能階與高分子材料的 HOMO 能階位置差不多，但 **Model-LC** 的 LUMO 能階可包括高分子材料的 LUMO 能階，如此易進行分子間的能量轉移，因此沒觀測到藍光的波峰。綠光材料 **PF9** 和沒接液晶基的綠光材料 **PF2** 比較，側鏈導入液晶基團，使得液晶基與主鏈產生分子間能量轉移，其效果同 Host-Guest 原理，因此元件性質變得更佳，最大亮度由 1039 cd/m^2 提升至 1855 cd/m^2 ，在極化值方面，導入液晶基團使分子鏈更整齊排列，極化值因而從 6.3 提高至 12.4，提升了一倍。紅光材料 **PF10** 和未接液晶基的紅光材料 **PF3** 比較，最大亮度由 284 cd/m^2 提升至 1052 cd/m^2 ，提高了三倍，極化值 5.4 提高至 10.7，也提升了一倍。導入側鏈平行液晶基團除了增加分子的排列以提升極化值外，同時也可當作 Host 材料，進而提升元件的性質。在選用聚芴高分子來製作偏極化電激發光元件的文獻中⁽⁶²⁻⁸³⁾，以 K. S. White⁽⁶⁵⁾等人所做的元件性質最佳，其 EL 的 dichroic ratio 為 25，亮度提升為 250 cd/m^2 。我們的材料雖然在極化值方面不及，但在亮度表現上極佳。

Table 3-14 Polarized device properties of **PF4-PF10**

Polymer	EL (nm)	$V_{\text{turn on}}(\text{V})$	Luminance (cd/m^2)	Yield (cd/A)	Polarized ratio
PF4	432	6	683	0.23	7.6
PF5	432	6	526	0.17	7.4
PF6	428	6	469	0.06	12.6
PF7	428	6	525	0.07	11.9
PF8	432	7	403	0.06	9.5
PF9	540	5	1855	0.57	12.4
PF10	652	6	1052	0.17	10.7

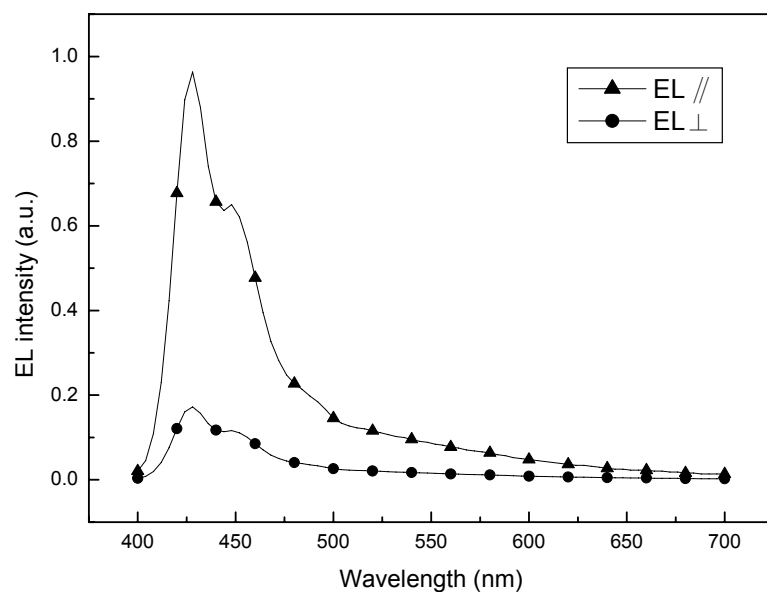


Fig. 3-48 Polarized EL spectra of **PF4** in the ITO/aligned PEDOT/
PF4/Ca/Al device

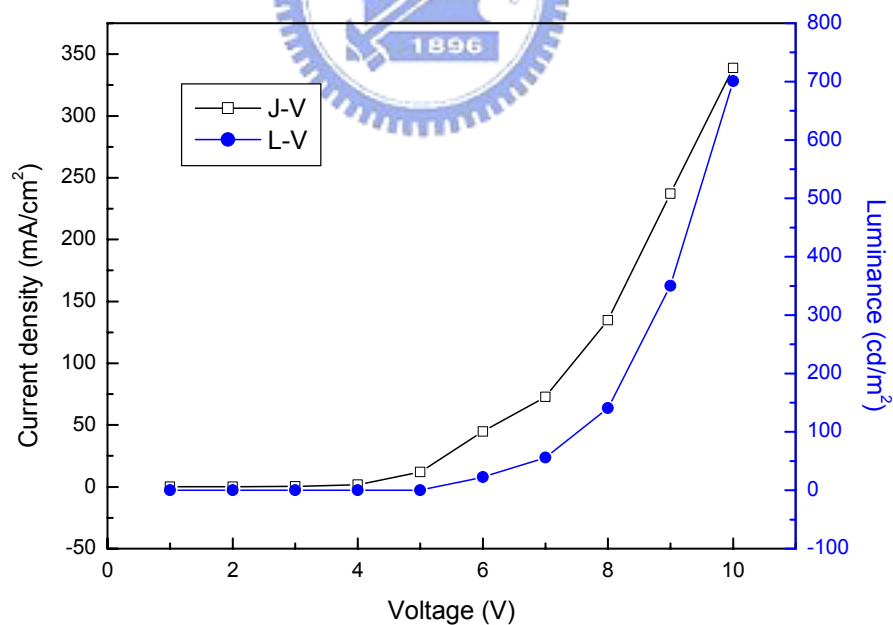


Fig. 3-49 J-V(□) and L-V(•) curves of **PF4** in the ITO/aligned PEDOT/
PF4/ Ca/Al device

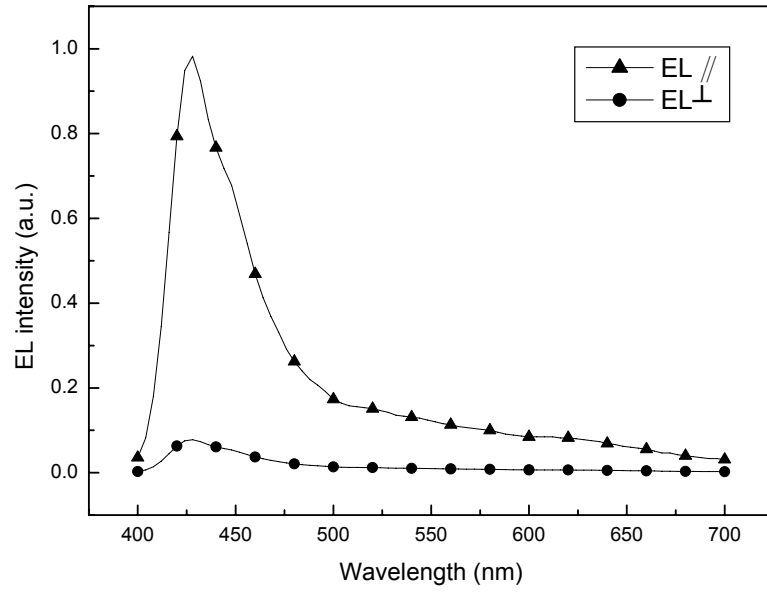


Fig. 3-50 Polarized EL spectra of **PF6** in the ITO/aligned PEDOT/
PF6/Ca/Al device

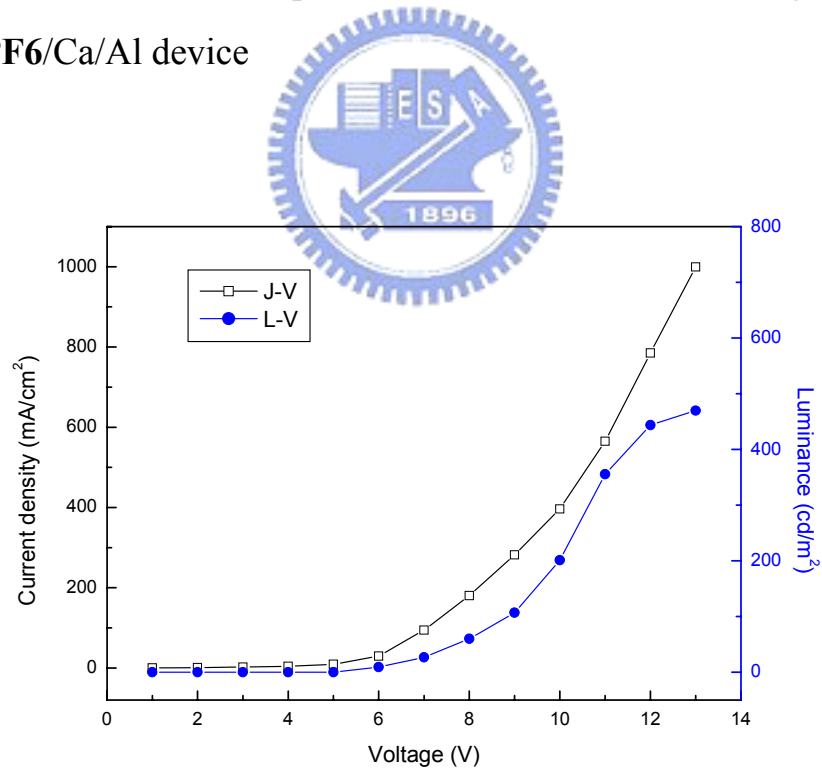


Fig. 3-51 J-V(\square) and L-V(\bullet) curves of **PF6** in the ITO/aligned PEDOT/
PF6/ Ca/Al device

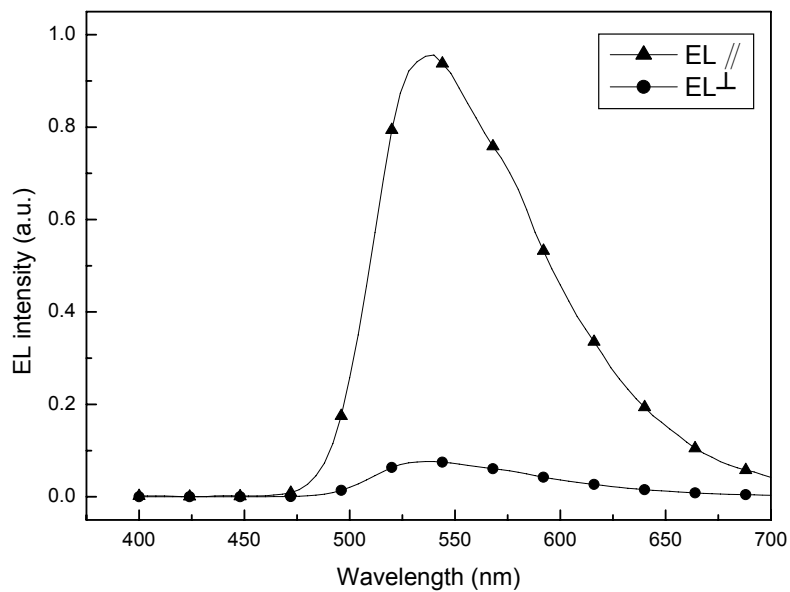


Fig. 3-52 Polarized EL spectra of **PF9** in the ITO/aligned PEDOT/**PF9**/Ca/Al device

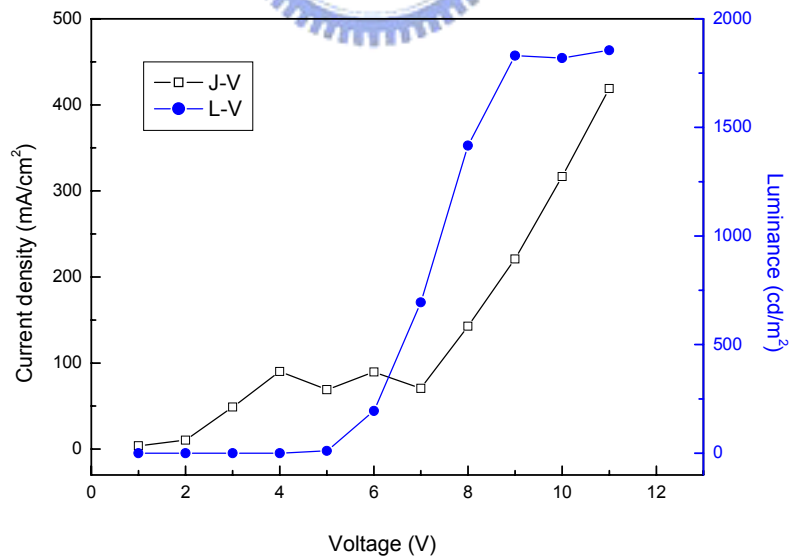
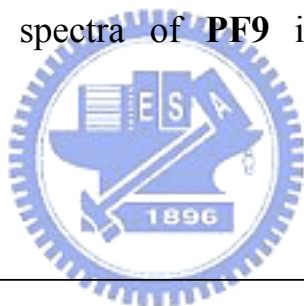


Fig. 3-53 J-V(\square) and L-V(\bullet) curves of **PF9** in the ITO/aligned PEDOT/**PF9**/Ca/Al device

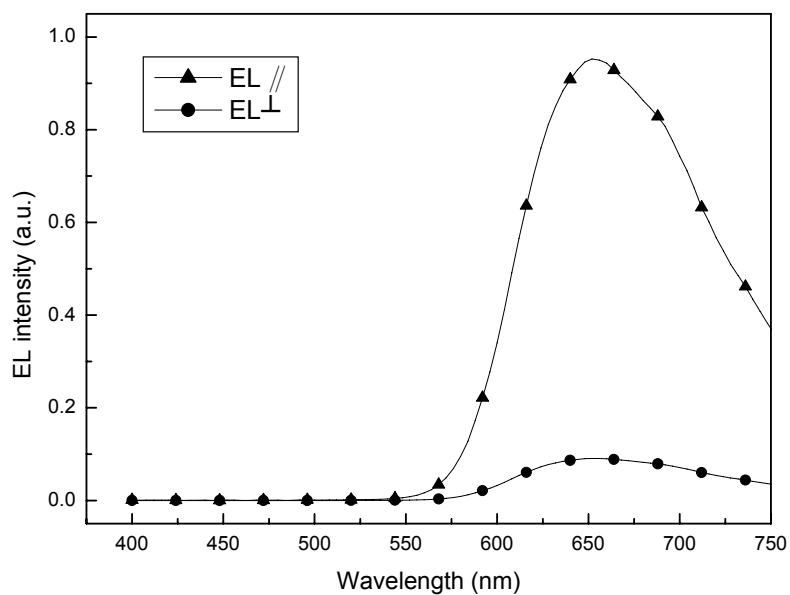


Fig. 3-54 Polarized EL spectra of **PF10** in the ITO/aligned PEDOT/**PF10**/Ca/Al device

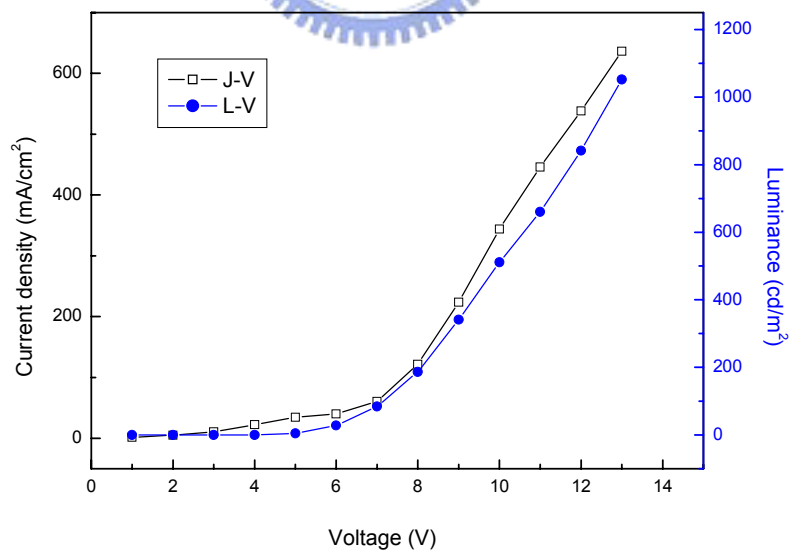


Fig. 3-55 J-V(□) and L-V(•) curves of **PF10** in the ITO/aligned PEDOT/**PF10**/Ca/Al device

3.4.7 偏極化白光元件製作與量測

最後將藍光(PF6)、綠光(PF9)、紅光(PF10)三種材料混合，做成偏極化的白光元件，總共有三種不同的比例，所得偏極化白光元件性質(device D-F)均詳列於 Table 3-15，三個白光元件中，以元件 F 的性質最佳，最大亮度達 2454 cd/m²，極化值為 10.2，Fig 3-56 為 device D 的偏極化 EL 光譜圖，從光譜中可看到涵蓋藍光、綠光、紅光，確實是一白光元件，並且利用液晶特性來排列並製作出偏極化的白光元件，計算其偏極化 EL 的極化值為 11.6，Fig 3-57 為 device D 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 6V，最大亮度為 581 cd/m²，其 CIE 座標為(0.332, 0.363)，非常接近純白光(0.33, 0.33)。用此系列液晶發光材料所製作的偏極化的白光元件(device D-F)和不含液晶基團的發光材料所製作的偏極化的白光元件(device A-C)相較，在極化值方面有很大的改良，由 4.0-4.6 大大提升至 10.2-11.8，證明連接平行液晶基團有助於主鏈的排列。這是目前最早將測鏈 laterally attached 的 PFs 液晶高分子製作出偏極化電激發光元件，元件表現以 device F 最佳，最大亮度為 2454 cd/m²，最大效率為 0.46 cd/A，最大極化值為 10.2。

Table 3-15 Properties of polarized white emission devices

Device	PF7:PF9:PF10 (mg)	V _{turn on} (V)	Luminance (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Polarized ratio (EL _∥ /EL _⊥)	CIE 1931(x,y)
D	100:0.04:0.06	6	483	0.12	11.6	(0.339,0.354)
E	100:0.06:0.06	6	916	0.19	11.8	(0.343,0.381)
F	100:0.08:0.08	6	2454	0.46	10.2	(0.352,0.397)

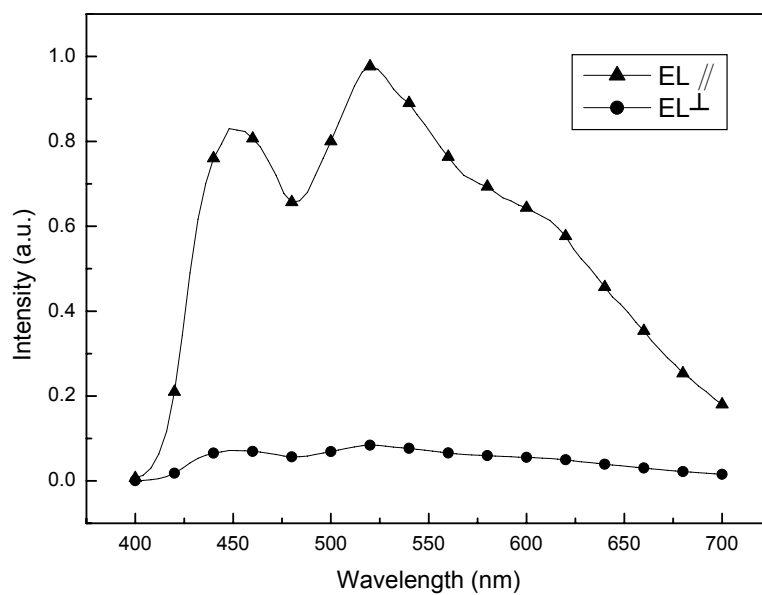


Fig. 3-56 Polarized EL spectra of device D in the ITO/aligned PEDOT/
polymer **PF7+PF9+PF10**/Ca/Al device

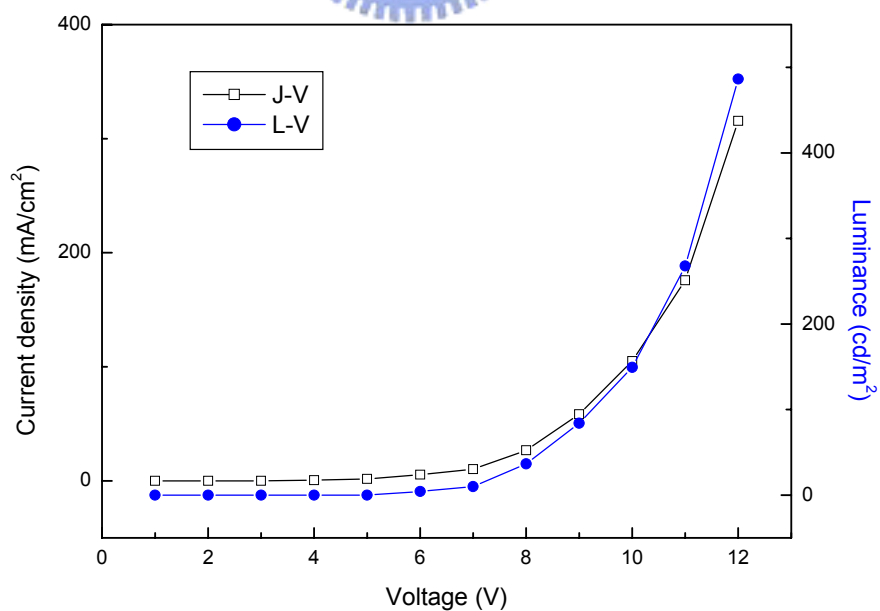


Fig. 3-57 J-V(□) and L-V(•) curves of device D in the ITO/aligned
PEDOT/polymer **PF7+PF9+PF10**/Ca/Al device

3.5 主鍊液晶高分子 PPV1-PPV4 之性質分析

3.5.1 高分子 PPV1-PPV4 之合成

此處之發光高分子材料皆利用 Gilch route⁽⁹⁸⁾之方式合成，其反應之優勢在於分子量較大，可在常溫常壓下聚合。聚合物 **PPV1-PPV4** 的產率及分子量以及分子量分布詳列於 Table 3-16，**PPV1-PPV4** 的差別在於側鏈液晶基團的比例不同，隨著液晶基的比例越小，所聚合出來的分子量越大，由 $M_w=13100$ (**PPV1**) 上升至 $M_w=158300$ (**PPV4**)，原因為當單體側鏈上接一巨大的液晶基團，立體阻礙較大，比較不利於聚合反應，所得到的分子量較小，而分子量分布(PDI)隨著液晶基的比例越小也是越來越大，由 PDI=1.52 (**PPV1**) 上升至 PDI=1.85 (**PPV4**)。

Table 3.16 Polymerization results of polymers

Copolymer	Yield(%)	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
PPV1	32	8600	13100	1.52
PPV2	48	35800	63200	1.73
PPV3	51	39300	70900	1.81
PPV4	57	85600	185300	1.85

3.5.2 高分子 PPV1-PPV4 的熱性質

用 TGA 來測量高分子 PPV1-PPV4 的熱穩定性，取重量損失 5% 來計算熱裂解溫度，所得結果詳列於 Table 3-17，熱裂解溫度介於 340-388 °C，皆具有良好的熱穩定性，比較 PPV1-PPV4(Fig. 3-58)，發現含側鏈液晶基的比例越大，其 Td 點越低，推測達到熱裂解溫度時，可能由側鏈液晶基部分容易先裂解。用偏光顯微鏡(POM)與微差掃描卡計(DSC)來鑑定 PPV1-PPV4 的液晶相種類與相變化溫度，Fig. 3-59 為聚合物 PPV1 的 DSC 熱分析圖譜，在升溫過程中，觀測到其 Tg = 48°C，當溫度過 112°C 時有觀察到向列型液晶相，一直維持到 327°C 才變成液相 (isotropic)。用偏光顯微鏡 (POM) 觀測，發現此高分子材料具有向列型液晶相，Fig. 3-60 為 PPV1 在升溫過程中 150 °C 時的液晶紋理圖，證明 PPV1 確實是具有向列型液晶相，此系列皆具有向列型液晶相，因此導入液晶基團有助於此系列高分子材料具有液晶相，進而可應用於偏極化發光元件。

Table 3-17 The thermo properties of polymers

Copolymer	Tg (°C)	Td(°C)	Phase transition temperatures (°C) ^a						
PPV1	48	340	G	48	R	112	N	327	I
PPV2	68	357	G	54	R	116	N	322	I
PPV3	70	372	G	61	R	124	N	306	I
PPV4	75	388	G	65	R	128	N	308	I

a: Observed by DSC, G: glassy; R: rubbery; N: nematic; I: isotropic.

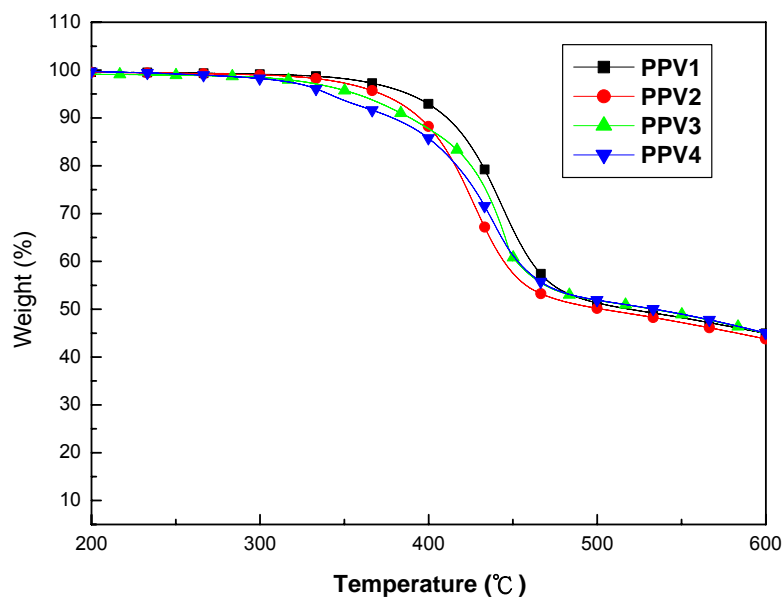


Fig. 3-58. TGA thermogram of polymer **PPV1-PPV4**

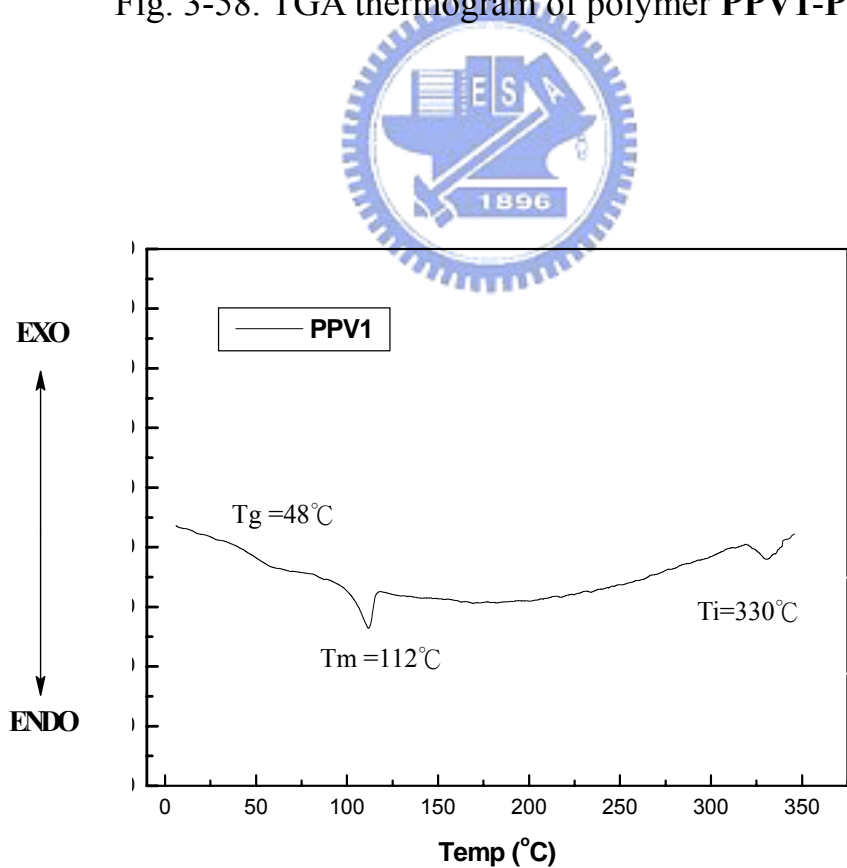


Fig. 3-59 DSC thermogram of polymer **PPV1**

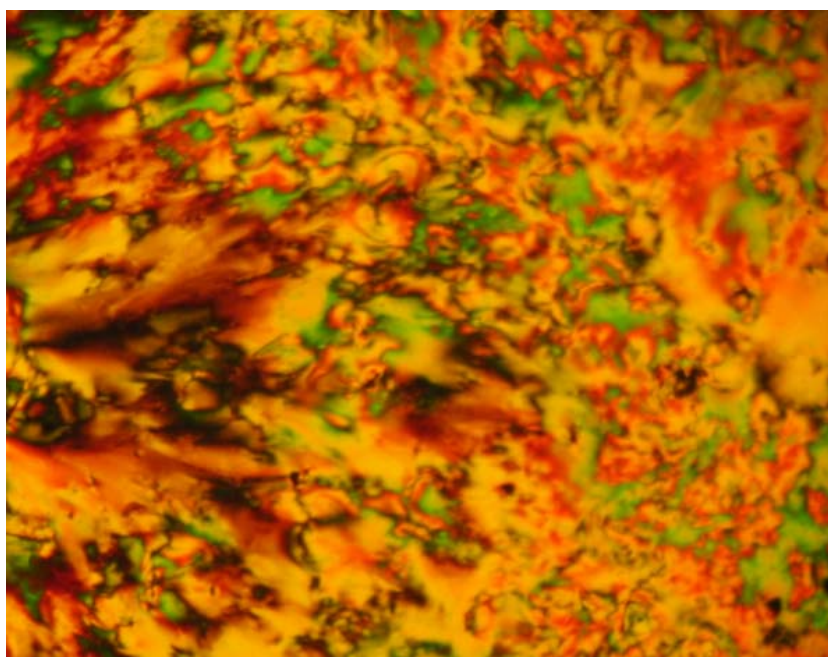


Fig. 3-60 Polarizing optical micrograph of polymer **PPV1** at 150°C



3.5.3 升溫 XRD 之量測

將 **PPV1** 液晶材料於 20、100、200、300°C 四種溫度下量測 XRD，所得結果如 Fig. 3-61 所示，在 20°C 下，並沒有特殊的峰， $2\theta=10-30^\circ$ 為一般 random polymer 的特徵。當加熱到 100°C 和 200°C 時，從圖中可清楚看到 $2\theta=2.5-7.5^\circ$ 有一個峰($d = 1.47 \text{ nm}$)，為 random polymer 轉變成 nematic liquid crystalline phase，證明 **PPV1** 確實具有 nematic 液晶相。再加熱到 300°C，此特徵峰又變得不明顯⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾。

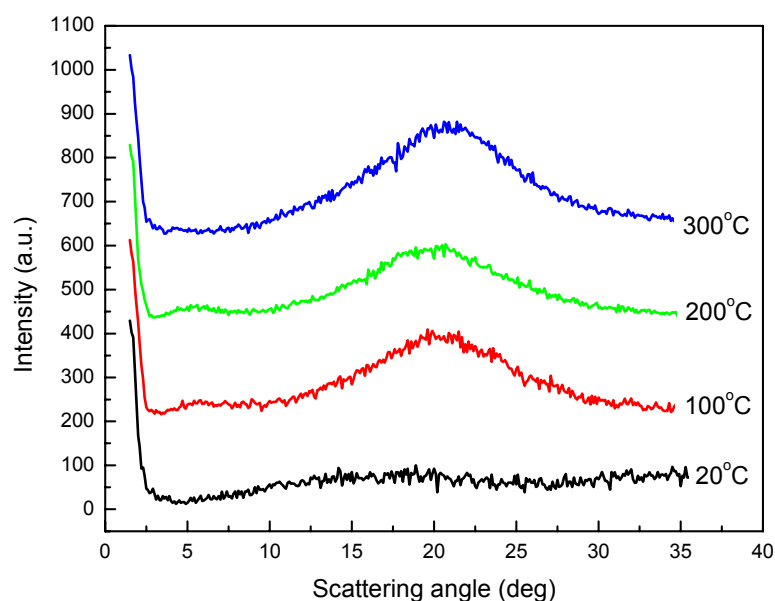


Fig. 3-61 High temperature XRD profiles of **PPV1** film during stepwise increase in temperature



3.5.4 高分子 **PPV1-PPV4** 之偏極化光學性質

得到具有配向能力的配向層之後，再製作配向發光高分子薄膜於配向層上。首先聚合物先以 10.0 mg/mL 的濃度配置於甲苯(toluene)溶液中，經過一小時的震盪，再用 0.2 μm 得過濾頭進行過濾，所得溶液再以旋轉塗佈的方式塗佈於具有配向層的玻璃基板上，其轉速控制如下：1500 rpm 維持 30 秒鐘，之後於 150°C 之烘箱中迴火 (annealing) 1 小時，再降溫至室溫，得到具方向性排列的發光層高分子薄膜。

高分子 **PPV1-PPV4** 的最大 UV-vis 吸收和最大 PL 放射波長均詳列於 Table 3-18。在 UV-vis 吸收方面，**PPV1** 的最大 UV-vis 吸收波長有兩個波峰，分別為 350 nm 與 517 nm (Fig. 3-62)，其中 350 nm 是來自於電

子在 penta (*p*-phenylene) 液晶基團共軛能階中的 $\pi - \pi^*$ 能階躍遷，而 517 nm 則是來自於電子在主鏈(PPV)發光團共軛能階中的 $\pi - \pi^*$ 能階躍遷，**PPV2-PPV4** 的 UV-vis 吸收光譜與 **PPV1** 很類似，都有兩個波峰。

在 PL 放射方面，**PPV1** 的最大 PL 放射波長有兩個波峰，分別為 406 nm 與 572 nm (Fig. 3-63)，其中波長 406 nm 的放射峰是來自於 penta (*p*-phenylene) 液晶基團所放射出來的光，而 572 nm 則是來自於主鏈 PPV 所放射出的光，**PPV2-PPV4** 的 PL 放射光譜與 **PPV1** 類似，都有兩個波峰。

之後量測此已配向好之高分子薄膜，所計算的極化值均詳列於 Table 3-19。Fig. 3-62 和 Fig. 3-63 為 **PPV1** 的偏極化 UV-vis 吸收與偏極化 PL 放射光譜圖，從圖譜上可看出平行方向的強度遠大於垂直方向的強度，因此主鏈是沿著 rubbing 方向排列。計算其 UV-vis 吸收極化值為 5.2，PL 放射極化值為 4.7，此系列高分子材料的 UV-vis 吸收極化值介於 3.2-5.2，PL 放射極化值介於 3.1-4.7，發現若含側鏈液晶基的比例越大，其極化效果較佳。此系列高分子的極化值和其他文獻^(48-49,52)報導過含液晶基之 PPV 高分子衍生物相較之下 (極化值最佳為 2.1)，仍高出許多倍，可見所選用的液晶基仍然具有較佳的排列能力。

Table 3-18 The polarized UV-vis absorption, PL emission and polarized ratio of polymers **PPV1-PPV4**

Polymer	UV-vis Absorption (nm)	PL Emission (nm)	Polarized ratio	
			UV-vis (UV _{//} /UV _⊥)	PL (PL _{//} /PL _⊥)
PPV1	350, 517	406, 572	5.2(5.1)	4.7(4.5)
PPV2	350, 516	406, 574	3.8(3.5)	3.3(3.1)
PPV3	352, 517	408, 574	3.6(3.5)	3.3(2.9)
PPV4	352, 518	408, 580	3.2(3.1)	3.1(2.9)

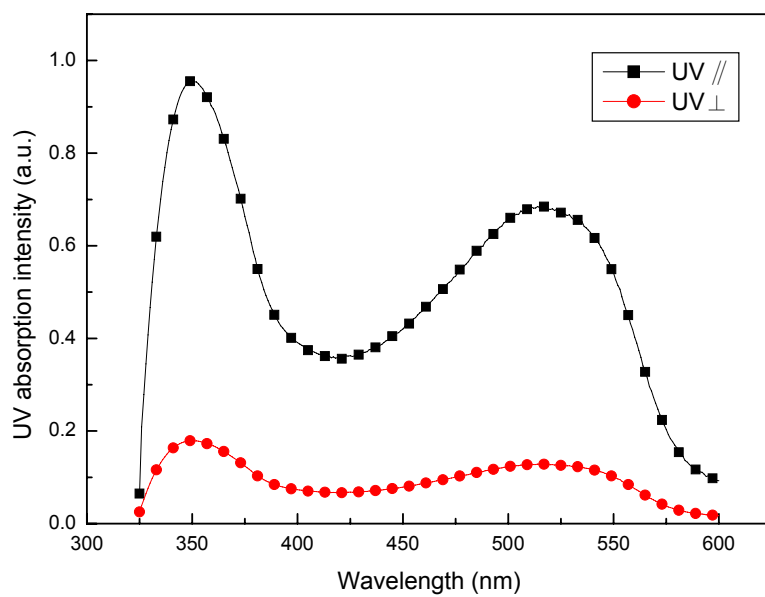


Fig. 3-62 Polarized UV-vis absorption spectra of PPV1

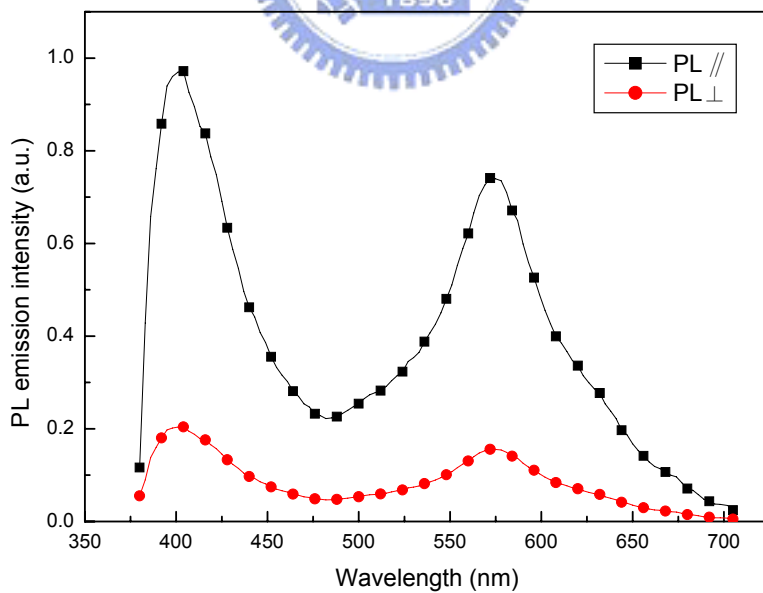


Fig. 3-63 Polarized PL emission spectra of PPV1

3.5.5 高分子 PPV1-PPV4 電化學性質

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，我們利用循環伏安計量以分析材料之 HOMO 及 LUMO 能帶分布。實驗方式如 3.3.4 節所述，將 PPV1-PPV4 經 ferrocene 標準品校正，求得 HOMO、LUMO 數值，如 Fig. 3-64 所示。

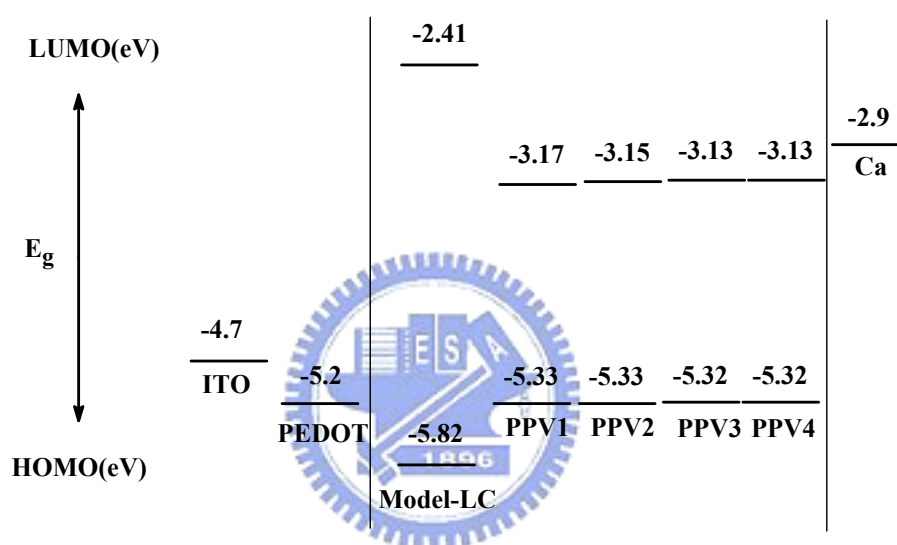


Fig. 3-64 Relative energy levels of polymers PPV1-PPV4

3.5.6 偏極化電激發光(EL)元件

將 PPV1-PPV4 做成偏極化有機電激發光二極體元件，所得偏極化元件性質均詳列於 Table 3-19，以 PPV4 的偏極化元件性質最佳，Fig. 3-65 為 PPV4 的偏極化 EL 光譜圖，最大 EL 波長為 588 nm，計算其偏極化 EL 的極化值為 2.6，Fig. 3-66 為 PPV4 的 J-V 和 L-V 曲線，由圖可知驅動電壓為 4V，最大亮度為 1337 cd/m²，PPV1-PPV4 的 EL 光譜圖與其 PL 放射光譜不一樣，原本在 PL 放射光譜中藍光區域的放射峰並沒有出

現在 EL 光譜中，量測高分子 **PPV1-PPV4** 和 **Model-LC** 的能階圖(Fig. 3-64)可看出 **Model-LC** 的 HOMO 與 LUMO 能階皆包括高分子材料的 HOMO 與 LUMO 能階，如此易進行分子間的能量轉移，因此沒觀測到藍光的波峰，這是目前最早將 side-chain laterally attached 的 PPVs 液晶高分子製作出偏極化電激發光元件。

Table 3-19 Polarized device properties of **PPV1-PPV4**

Copolymer	EL (nm)	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (cd/m^2)	Yield (cd/A)	Polarized ratio
PPV1	584	5	163	0.07	3.6
PPV2	584	5	401	0.16	3.3
PPV3	588	5	534	0.17	3.2
PPV4	588	4	1337	0.33	2.6

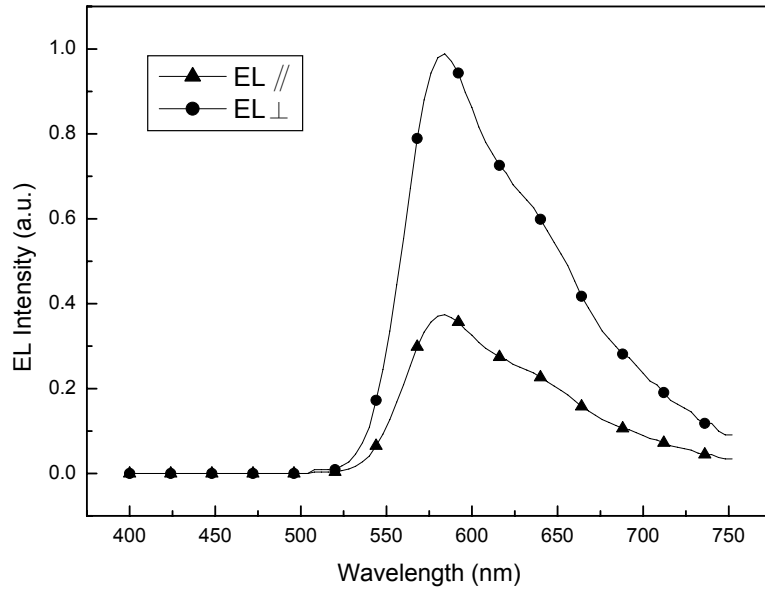


Fig. 3-65 Polarized EL spectra of **PPV4** in the ITO/aligned PEDOT/
PPV4/Ca/Al device

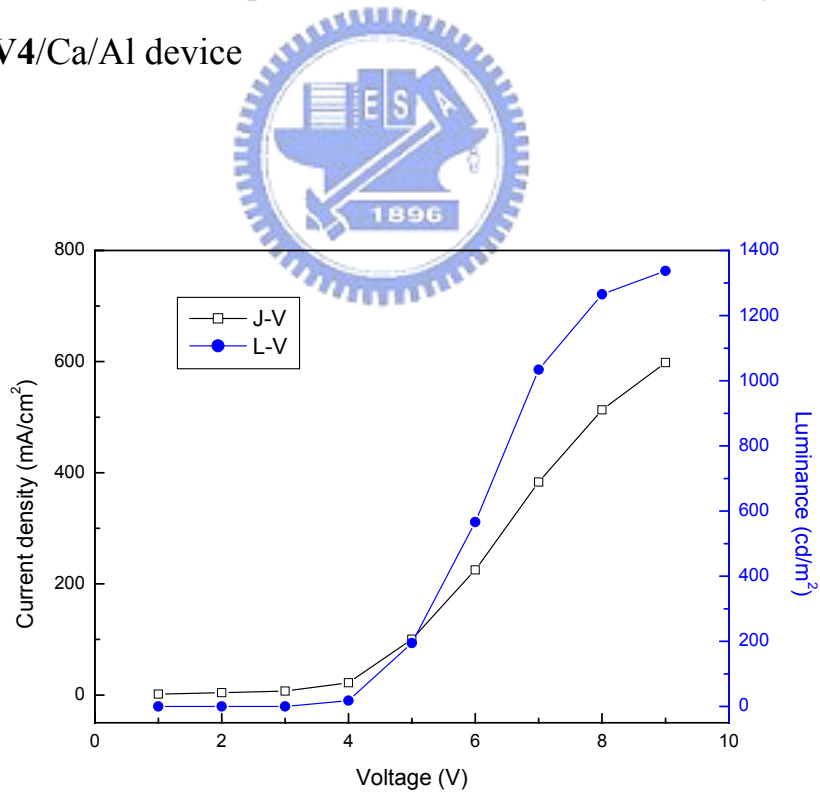


Fig. 3-66 J-V(□) and L-V(•) curves of **PPV4** in the ITO/aligned PEDOT/
PPV4/ Ca/Al device