



# 第一章 緒論

## 1.1 有機電激發光簡介

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期，1953 年 Bernanose 等人對分佈於高分子中的有機染料 (Acridine 或 Quinacrin) 施以交流電壓觀察到了發光現象 [1]，當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 或 II-VI 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (Thin film electroluminescence panel)，例如硫化鋅 (ZnS)。其後於 1963 年 Pope 等人於 Anthracene 晶體兩端跨接 400 伏特以上之高電壓，觀察到發光現象，不過其發光強度仍低 [2]。至 1965 年，Helfrich 和 Schneider 利用含有  $\text{AlCl}_3$ -Anthracene (陰極) 和 Na-Anthracene (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的發光元件 [3-4]，並成為第一篇有機電激發光的專利文獻。但受限於當時的設備與製作方法，製備出來的單晶層厚度較厚，一般仍需要超過 100 伏特的電壓才能將其驅動發光，無法成為優良的 EL 元件，所以其後十數年間雖然有人陸續利用 Anthracene 單晶製作元件，並繼續從事相關發光機制、電荷轉移、注入電流及量子效率 (Quantum Efficiency) 的研究，但距離實用階段仍有很大的差距。直到 1979 年 Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 Anthracene 衍生物的元件 [5]，利用重複多次的單層分子成膜，大幅降低有機發光層的厚度，連帶地使驅動電壓下降，才使得有機

電激發光研究開始步入實用化的階段。

1987年美國 Eastman Kodak 公司的 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 利用真空蒸鍍非晶系 (Amorphous) 有機薄膜的技術以及創新的異質介面 (Hetero-junction) 多層有機薄膜之元件結構 [6] (如 Figure 1-1 所示), 以氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO) 及鎂銀合金 (Mg-Ag alloy) 分別當作陽極及陰極, 芳香烷胺類 (Aromatic diamine) 作為電洞傳輸層 (Hole transport layer), 8-Hydroxyquinoline aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) 當作發光層 (Emission layer), 發表了第一個高亮度的有機薄膜發光元件。他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性 (操作電壓 < 10 Volt, 量子效率 > 1%) 及穩定性, 成為第一個接近實用的小分子真空蒸鍍 OEL 元件, 也因此激起了世人對 OEL 的興趣, 並廣泛積極地投入研究。

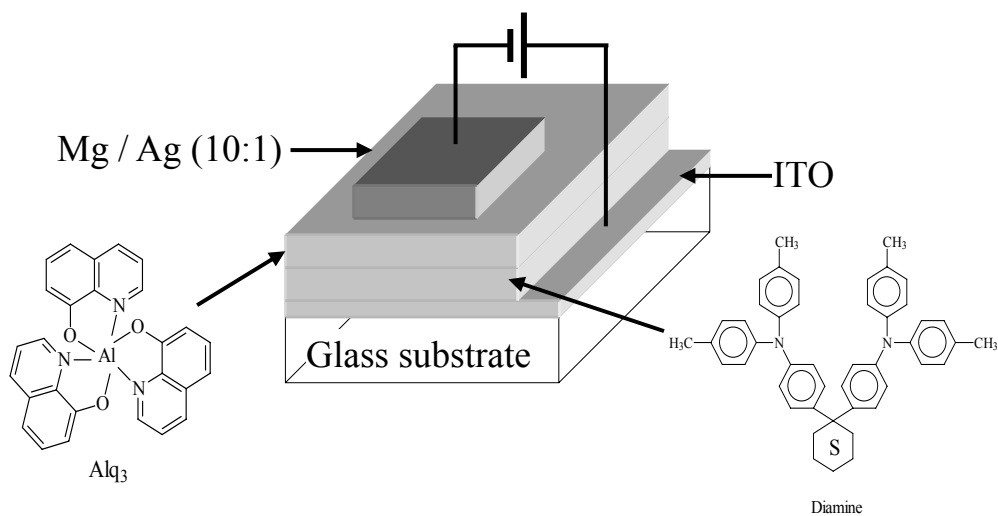


Figure 1-1 Small molecular OEL device prepared by Tang *et al.*

該元件的特徵是採用具有孤電子對 (Lone electron pair) 的芳香胺類做為電洞傳輸層，增加電洞的傳輸效果，另採用能吸引電子的鋁錯合物  $\text{Alq}_3$  做為電子傳輸層 (Electron transport layer) 兼發光層，將載子封閉在發光層中，使再結合 (Recombination) 效率大幅提昇，而且有機層膜厚只有  $1000 \text{ \AA}$ ，才得以實現以  $10 \text{ Volt}$  低電壓驅動，得到  $1000 \text{ cd/m}^2$  以上的劃時代亮度。從 Pope 等人至柯達公司所用的材料以有機小分子為主 (見 Figure 1-2)。

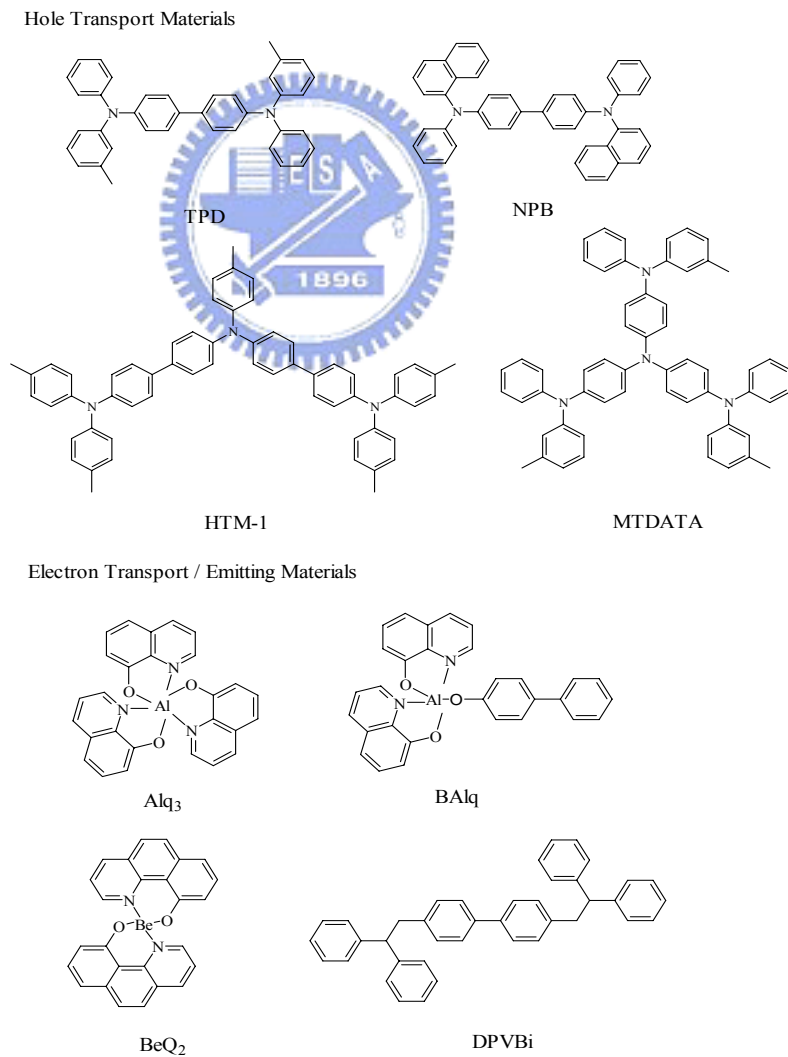


Figure 1-2 Structures of some common small molecules.

在有機高分子 OEL 元件的發展方面，1982 年 Patridge 等人已利用旋轉塗佈方式 (Spin-coating) 製作出第一個高分子的 OEL 元件 [7]，當時所利用的材料是 Poly(vinylcarbazole) (PVK)。但真正讓有機高分子用於 OEL 受到重視的則是 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室 (Calvendish Lab.) 所發表，利用 Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件 [8]。他們利用前驅物法 (Precursor route) 將高分子前驅物塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了共軛聚合物，並鍍上鋁金屬做為陰極，製作出第一個以共軛高分子為發光材料的 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。該元件之驅動電壓為 14 Volt，量子效率為 0.05%。劍橋大學更於 1992 年成立 Cambridge Display Technology (CDT) 公司，致力於發展高分子發光材料與元件技術。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 Figure 1-3 所示。

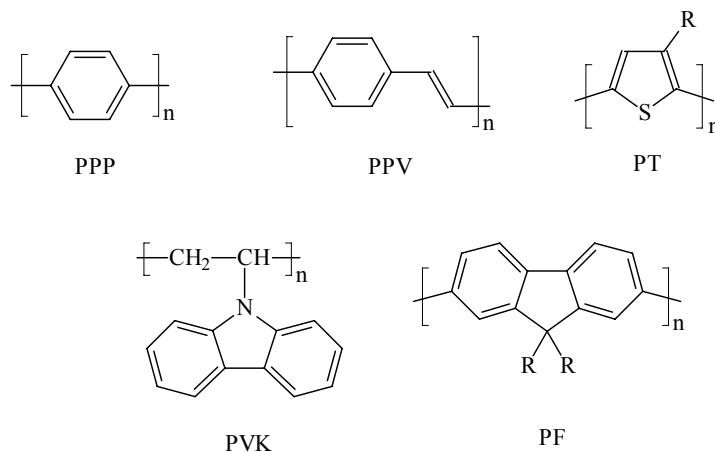


Figure 1-3 Structures of some common polymer materials.

## 1.2 電激發光原理

OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的材料是有機半導體而非傳統的無機半導體。傳統的發光二極體是利用無機材料 III-V A 族或 II-VI A 族化合物半導體所製成，以原子為基本單位；而大部分的有機半導體則是由所謂的“共軛分子”或“共軛高分子”所構成，由於分子間的交互作用遠較原子間之交互作用為弱，因此有機半導體通常帶著強烈的分子本身的色彩。共軛高分子在聚合物主鏈上含有大量的  $\pi$  電子，在主鏈中形成非定域態 (Delocalization)，此非定域態被認為是影響共軛高分子能階差 (Band-gap) 之主要因素，也進而影響其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV (見 Figure 1-3) 系統最常做為有機發光二極體的發光材料，將 PPV 薄膜夾於金屬陰極和陽極之間 (見下頁 Figure 1-4)，整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET (塑膠基板) 上 [9]，透明陽極通常是由 ITO (摻雜錫之氧化銦) 所構成，陰極則選用功函數 (Work function) 較小的金屬如鈣或鋁，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電洞和電子分別自陽極和陰極注入有機半導體之最高填滿分子軌域 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 與最低未填滿分子軌域 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，二者在有機薄膜中傳導而相遇，經由再結合形成高能態的激子 (Excitation)。當激子由激發態降回基態時，伴隨輻射性衰變 (Radiative decay) 的方式而產生光子 (Photon)，透過透明基板而發光 (見下頁 Figure 1-5)。

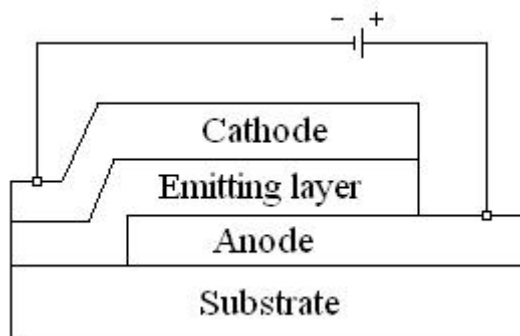


Figure 1-4 Structure of a single layer OLED device.

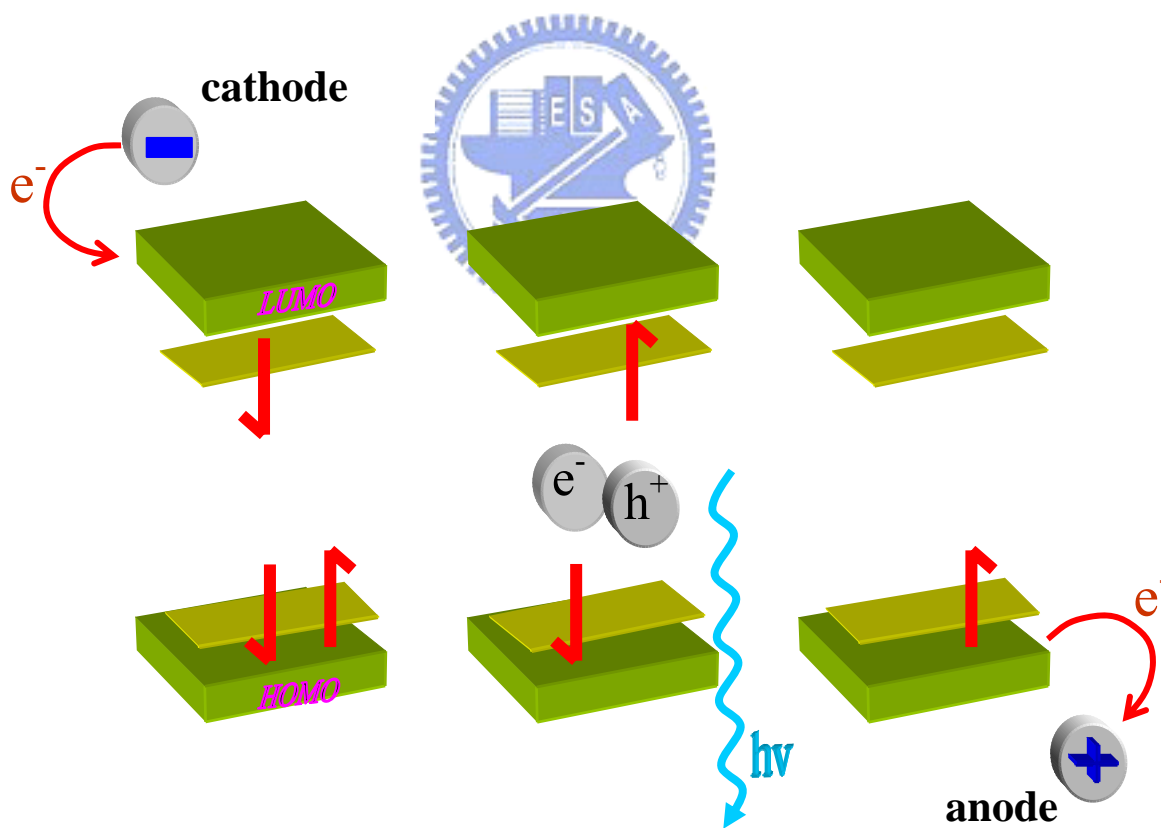


Figure 1-5 Electroluminescence mechanism.

激子緩解 (Relaxation) 的過程如 Figure 1-6 所示，單線態激子經輻射性衰變回到基態而放出螢光，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。然而形成單線態激子的機率為四分之一，形成三重態激子的機率為四分之三，因此理論上 OEL 的內部量子效率 (Internal quantum efficiency) 最大值為 25%。

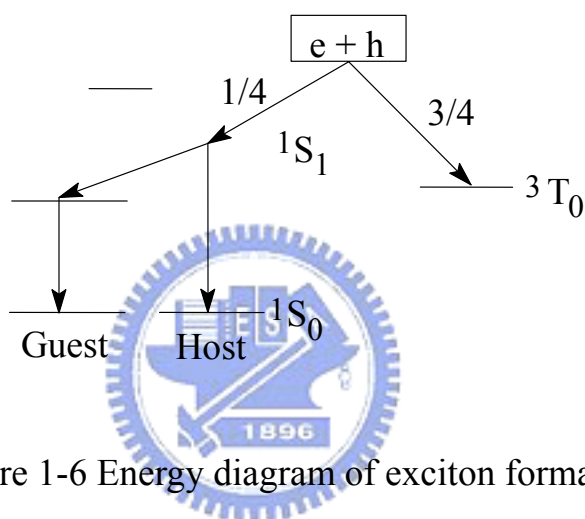


Figure 1-6 Energy diagram of exciton formation.

典型單層 ITO/PPV/Al 元件的能階圖如下頁 Figure 1-7 所示。IP (Ionization potential) 是 PPV 的游離能，代表由 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，即由無窮遠處加入一個電子到 LUMO 能階所需的能量。 $\Phi_{ITO}$  與  $\Phi_{Al}$  分別為 ITO 和鋁的工作函數。 $\Delta E_e$  和  $\Delta E_h$  分別為由電極注入電子或電洞的能障。由圖可知，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 (如鈣、鎂、鋇) 有利於電子注入，可提升量子產率 [10]。



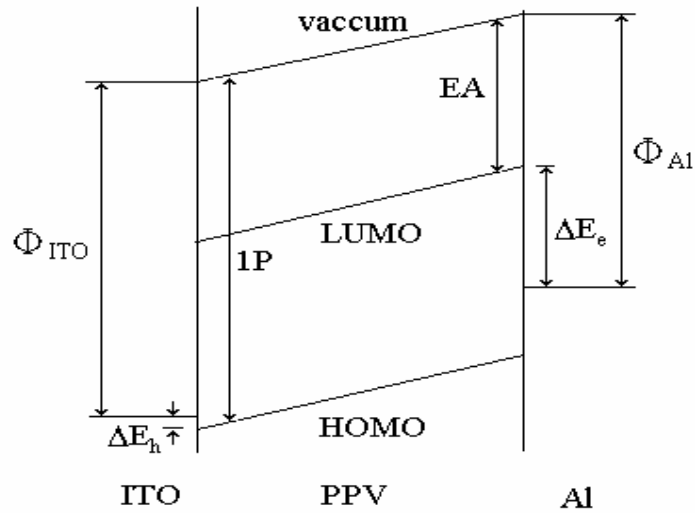


Figure 1-7 Schematic energy level diagram for an ITO/PPV/Al device.

為了增加電荷注入與傳輸程度以增進發光效率，亦可以於發光層和陽極間加入電洞傳輸層，於發光層和陰極間加入電子傳輸層，形成多層結構的有機發光元件，如 Figure 1-8 所示。

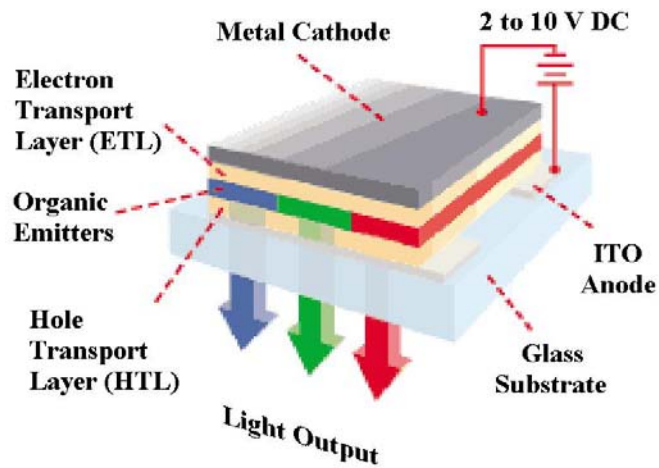


Figure 1-8 Structure of a multilayer OLED device.

### 1.3 高分子發光二極體材料與合成

PPV 是一種最簡單也最便宜的 OEL 用共軛高分子材料，其能階差大約是 2.5 eV，最大放射波長位於 551 nm (2.25 eV)，左右各一個肩峰 (Shoulder peak)，分別位於和 515 nm (2.4 eV) 和 596 nm (2.08 eV)，在可見光譜中是屬於黃綠色光。由於其結構具不溶性 (Insoluble)、難處理 (Intractable) 和難溶性 (Infusible) 等特點，因此直接經由單體聚合出的 PPV 在製備元件上有很大的困難，無法利用傳統高分子塗佈方式製作元件所需之薄膜。為解決這種加工上的困難，最常用的方法可歸為以下三類：

(1) 側取代法 (Side chain derivatization)

(2) 前驅物法 (Precursor approach)

(3) In- situ polymerization

其共通目的就是為解決 PPV 難溶性的問題。第 (1)(2) 項通常是伴隨著使用。側取代法主要是在 PPV 芳香環或側鏈加上一些較大之側取代基或是長碳鏈 (Alkyl spacer)，造成高分子主鏈因不易堆積而增加溶解度，便於製備成高分子溶液進行塗佈。然而這些側取代通常為電子之施體 (Donor) 或受體 (Acceptor)，也因此間接改變了共軛高分子的能階差，進而影響元件之光電性質。著名的例子如 A. J. Heeger 於 1991 年提出之 Poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) 材料

[11]，採用具分支碳鏈的側取代氧烷基增加溶解度，但因為具推電子能力的氧烷基導入，使得該 PPV 衍生物能階差減小為 2.2 eV，發光的光色紅位移至 590 nm，為橘紅光材料。其結構如 Figure 1-9 所示。

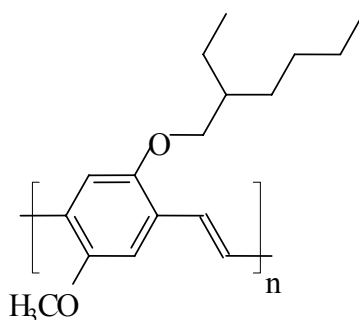
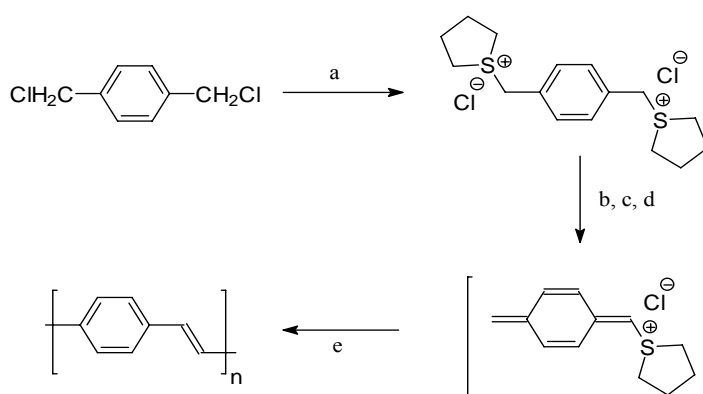


Figure 1-9 Structure of MEH-PPV.

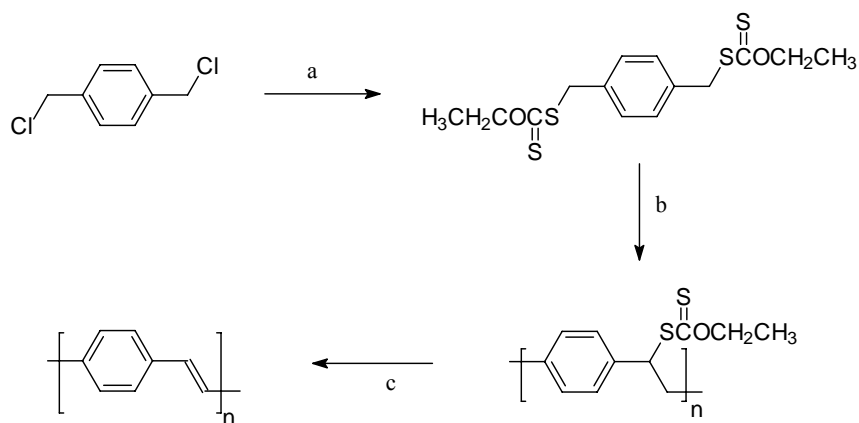
前驅物法則是先將單體製成可溶性前驅物高分子 (Precursor polymer)，經由塗佈在基板上形成薄膜後，再經由熱脫去反應得到共軛高分子材料。1990 年劍橋大學 Burroughes 等人所製成的第一個 OEL 元件，即是利用 Wessling 和 Zimmerman 於 1963 所發表的 SPR (Sulfonium precursor route) 方法 [12]，反應流程如 Figure 1-10 所示：



- a) tetrahydrothiophene, MeOH, 65 °C
- b) NaOH, MeOH/H<sub>2</sub>O or Bu<sub>4</sub>NOH, NaOH, 0 °C
- c) neutralization(HCl)
- d) dialysis(water)
- e) 180 - 300°C, vacuum, 12 Hr

Figure 1-10 Scheme of SPR method.

其它類似的前驅物方法也不斷發展出來，如 Vanderzande 和 Galvin 等人利用所謂的黃原酸酯前驅物法（Xanthate precursor route, XPR）製作出了較高發光效率的 PPV 薄膜 [13]，反應流程如 Figure 1-11 所示：



- a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCS<sub>2</sub>K<sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PTC  
 b) t-BuO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>, THF, 0 °C  
 c) 160 - 250 °C, Ar

Figure 1-11 Scheme of XPR method.

但由於黃原酸酯基團過於龐大，因此這種前驅物法只適用於一些較小側取代基（甲基或甲氧基）之 PPV 系統上。1997 年 Xerox 公司 B. R. Hsieh 等人利用 CPR（Chlorine precursor route）[14-16]方法成功地製備出一系列具有較大取代基團的 PPV 衍生物，結構如下頁 Figure 1-12 所示：

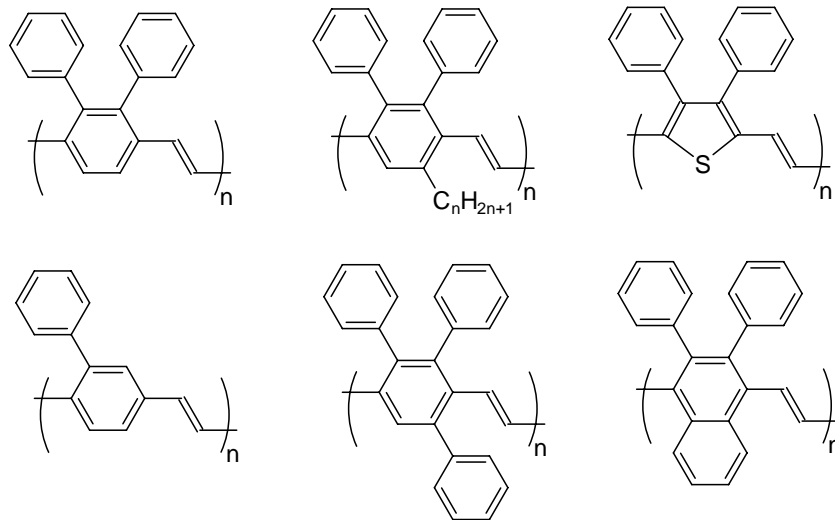


Figure 1-12 Structures of some DP-PPVs.

其他製備 PPV 薄膜的方法也相繼發展出來，如用電化學聚合 (Electropolymerization)[17]、開環聚合(Ring opening polymerization)[18-19] 等方法 (如 Figure 1-13 所示)，但都尚未到達應用階段。

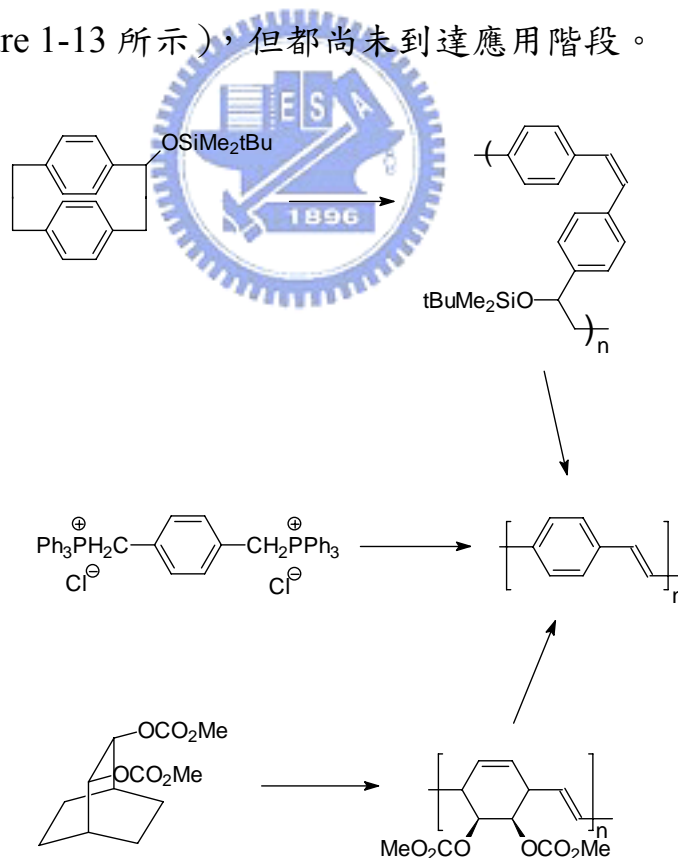


Figure 1-13 Scheme of ring-opening polymerization.

所謂的 In-situ polymerization 即包含上段所述之電化學聚合、開環聚合

及有機合成化學史上常用的瞬間真空熱解法 (Flash vacuum pyrolysis, FVP) [20], 伴隨著在半導體產業已相當成熟的化學氣相沉積技術 (Chemical vapor deposition technology) — 氣相沈積聚合反應 (Vapor deposition polymerization, VDP) [21-22], 製備共軛高分子薄膜。

## 1.4 中孔洞氧化矽材料

在 1990-1992 年期間由 Kato 團隊以及 Mobil Research and Development Corporation [23] 的研究團隊首先開發出中孔洞氧化矽材料。中孔洞材料具有孔徑大小均一的特點。IUPAC 所定義的中孔洞尺寸範圍介於 2-50 nm [24], 如 Fig.1-14 所示主要孔道之間的堆積可分成三大類:(1)六角型對稱排列 (Hexagonal)---MCM-41 (Mobil Composite of Matter 41); (2)三維立方體堆積結構 (Cubic)---MCM-48; (3)層狀對稱排列 (Lamellar)---MCM-50 [25]。中孔洞材料同時還具有高表面積 ( $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 的特性, 起初研究目的是為了應用在催化劑上, 因為這個方法可以製作出大面積、高均勻度的奈米氧化矽孔洞材料, 隨著近年來光電材料蓬勃發展, 目前研究方向大部分著重於如何將光電材料導入高均勻度之氧化矽奈米孔洞內, 由於可以藉著實驗方法操控孔洞大小, 因此能得到許多不同的量子侷限效應。

如 Fig.1-14 所示, 中孔洞材料的合成機制通常在液相中進行, 具有液

晶相的界面活性劑(surfactant)或具有親水、親油的兩性分子(amphiphiles)通常會被挑選成為模版，當模版分子在溶液中的濃度達到了所謂的臨界微胞濃度時 (critical micelle concentration, CMC)，模版分子將會進行自組裝而成為球狀或圓柱狀的微胞 [26]。同時隨著溶劑的揮發，溶液的濃度將會逐漸的增加而進一步的形成六角柱，立方或層狀的排列，如 Fig.1-15 所示 [25]。矽源(silica species)與模版分子則是透過氫鍵以及庫倫靜電力等作用力而結合。

中孔洞氧化矽薄膜的製備分法，主要可分為水熱法(hydrothermal synthesis)及溶膠-凝膠法(sol-gel)。水熱法主要係利用雲母(mica)或石墨等基材，水平的置入反應溶液中，以生長出中孔洞氧化矽薄膜 [27]。此生長機制主要是靠矽源-界面活性劑模版分子-基材三種物種之間的作用力，促使界面活性劑在基材上行自組裝作用，形成微胞而作為晶種，當此微胞於基版上不斷的繼續沈積將可形成所謂的中孔洞薄膜。此法在某些具有方向性的基材上所製備出的薄膜，其孔道排列會受基材影響而具有方向性。缺點是合成的過程十分耗時，且薄膜表面粗糙易碎，實用性不高。

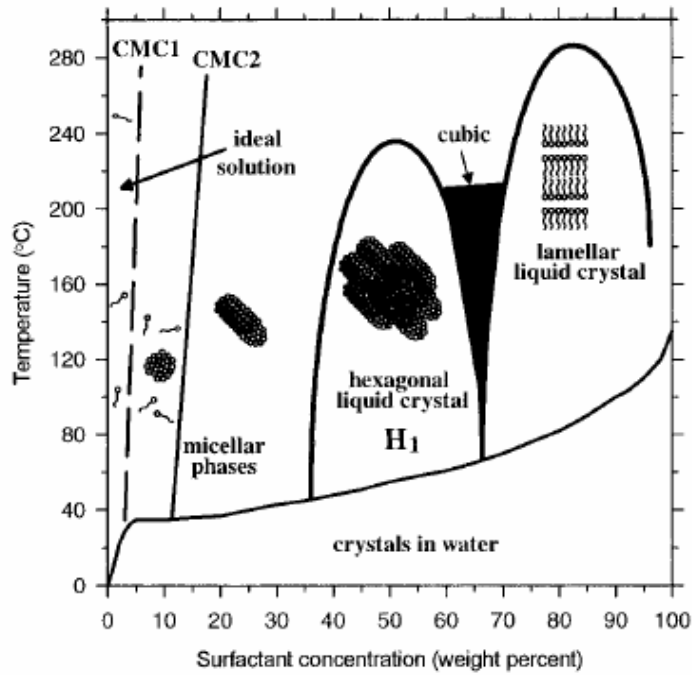


Figure 1-14 中性界面活性劑(兩性分子)在水溶液中的相圖。

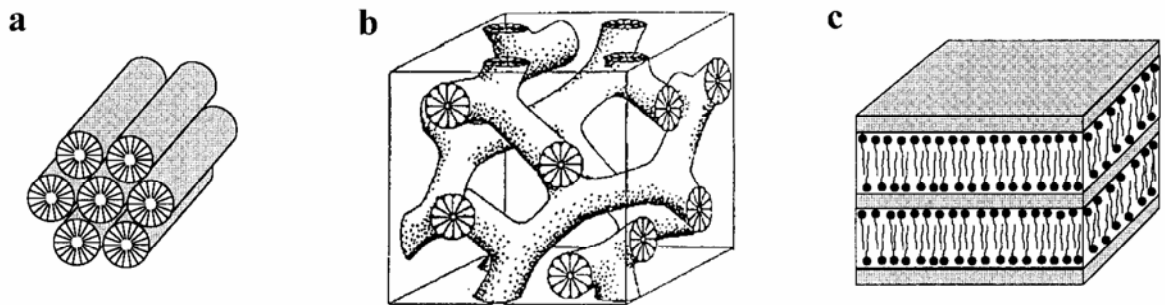


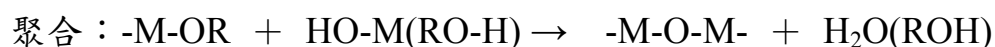
Figure 1-15 中孔洞材料的三種對稱性：(a) Hexagonal、(b) Cubic、(c) Lamellar。

### 1.5 溶膠-凝膠法

第二種製備中孔洞氧化矽薄膜的方法為溶膠-凝膠法(sol-gel) [28]，此反應係利用溶膠在酸或鹼性的環境下行催化水解反應，並透過縮合的機制之



後轉變成為凝膠。水解及聚合的反應式如下所示：



而水解聚合的反應在酸鹼條件下會有不同的情況，通常在酸性條件下其水解及聚合的速度會與氫離子的濃度成正比，且水解的速率比聚合的速度要快，因此所得的薄膜傾向於形成較少分枝的長鏈。另一方面，在鹼性的條件之下，水解及聚合的速度與氫氧根離子有關，在此過程之中，聚合的速度會快於水解的速度，因此所得的薄膜傾向於形成多分枝的塊狀團簇。

在近二十年來的溶膠-凝膠法研究中，最有名的為 C. J. Brinker [25、26、29]、R. Ryoo [30]及 G. D. Stucky [31]等研究團隊。其主要的研究領域為透過改變 pH 值條件，使水溶液中的 TEOS 等矽源產生水解聚合反應，並加入各式各樣的模版分子以及溶劑(如乙醇)，等反應老化(aging)一段時間之後，再透過浸漬(dip coating)或旋轉塗佈等方式形成不同種類的中孔洞薄膜。在塗佈前，合成液中所含模版分子濃度遠小於臨界微胞濃度( $C_0 < \text{cmc}$ )，而溶液中的溶劑成分(如乙醇)相較於模版分子來說有較高的蒸氣壓，會在塗佈的過程中先揮發，隨後水氣會視塗佈環境的濕度而在薄膜內外擴散，平衡時可達到一固定的  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  比值 [32]，相對的增加了模版分子及矽源在整個溶液中的相對濃度。而在溶劑逐步揮發的過程中，由於模版分子(界面活性劑)濃度逐漸的上升，此時所誘導的自組裝現象將可成為氧化矽-界面活性劑微

胞，再進一步的排列成液晶相(liquid crystal mesophases)，此過程稱之為溶劑揮發誘導自組裝現象 solvent evaporation-induced self assembly(EISA) [26]，並如 Fig.1-16 所示。

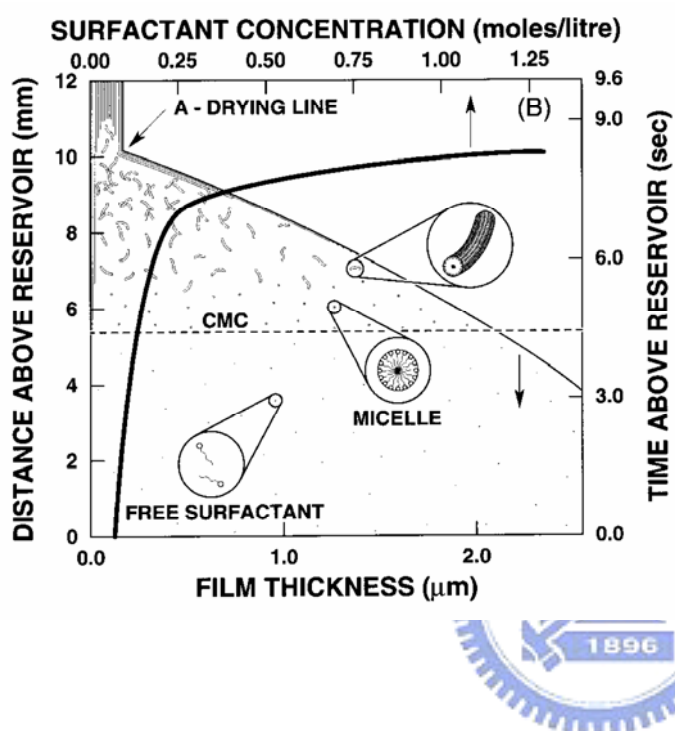


Fig.1-16 溶劑揮發誘導自組裝現象示意圖。

而 Brinker, C. J.等人以二維空間的 X-射線繞射儀，發現在溶劑揮發誘導自組裝反應時，溶液組成與薄膜最終所形成的形態之間有某種程度的關係。如 Fig.1-17 所示，不同的 CTAB/Si 莫耳比，在老化的時間變化下，其溶劑/水/CTAB 可能會沿著不同的軌跡而演變出不同的薄膜形態。[33] 註：此處的 CTAB 指的是帶有正電荷四級銨鹽界面活性劑，其化學結構列於 Fig.1-18。

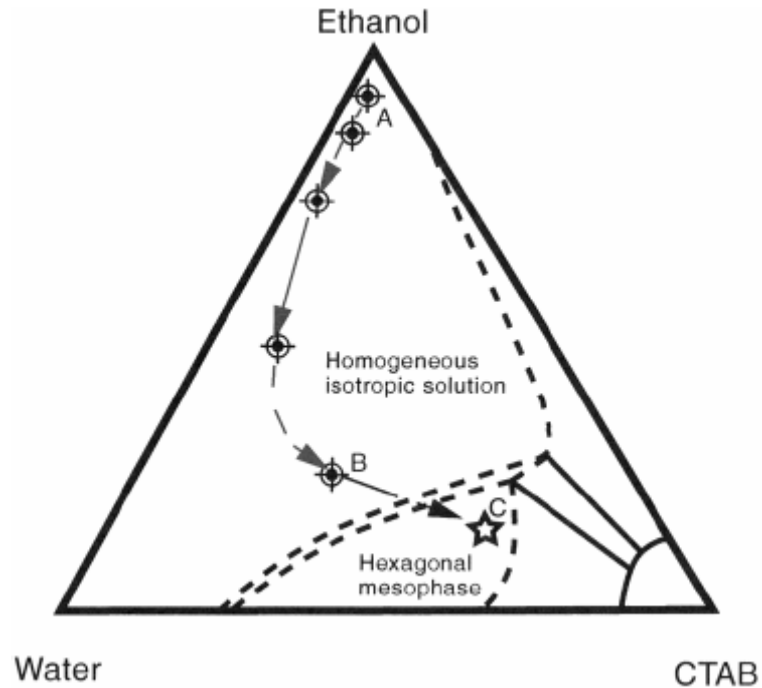


Figure 1-17 不同的起始溶液配方，在相圖中將可能導致不同的薄膜形態。

## 1.6 界面活性劑 (Surfactant)



界面活性劑影響反應結束後所製備的中孔洞材料甚巨，一般來說，界面活性劑可簡單的區分為兩類。第一種為離子型的界面活性劑，其中又可細分為帶有正電荷或者是帶負電荷的兩種( $S^+$ ,  $S^-$ )，第二種則為中性的非離子型界面活性劑( $S^0$ )，例如 BrijR56，其化學結構列於 Fig.1-18。界面活性劑與氧化矽溶液之間的作用情形則如同之前所述，與溶液的 pH 值有很大的關係，當  $\text{pH} < 2$  時，氧化矽的表面帶有正電( $\Gamma^+$ )，所以正離子界面活性劑與氧化矽之間會有較弱的庫倫靜電力( $S^+X\Gamma^+$ )，X 為界面活性劑本身的抗衡離子(counter ion)，若當  $\text{pH} > 2$  時，則氧化矽帶負電( $\Gamma^-$ )，兩者之間會形成較強的庫倫靜電力 Fig.1-19 [34]。於本研究之中，採用陽性的界面活性劑，

搭配兩性高分子以製成中孔洞的奈米複合發光材料，以及微胞奈米複合結構。

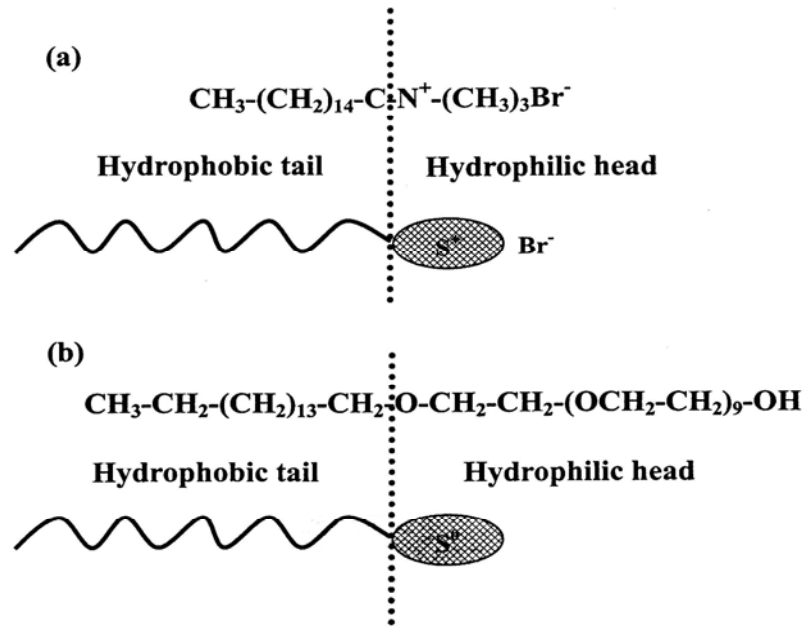


Figure 1-18 界面活性劑示意圖：(a) CTAB(S<sup>+</sup>)，(b) BrijR56(S<sup>0</sup>)。

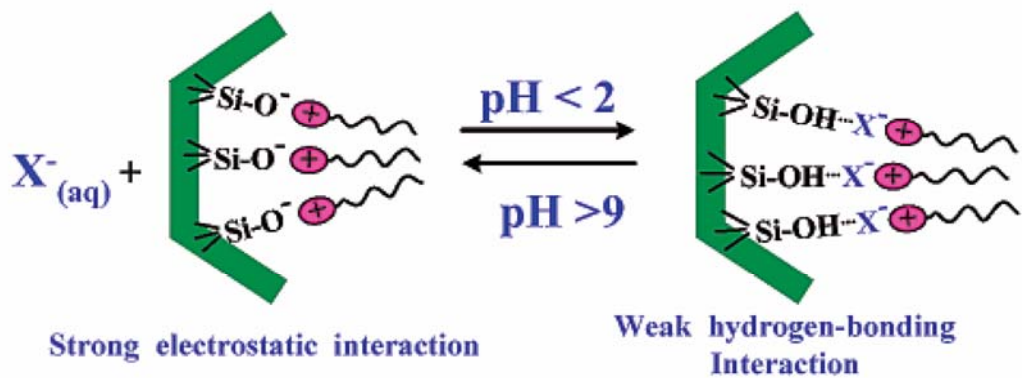



Figure 1-19 pH 值對氧化矽與正離子界面活性劑之間作用的影響示意圖。

## 1.7 薄膜塗佈的方式 (Coating)

薄膜塗佈的方式可分成相當多種，包括了浸漬塗佈(dip-coating)，旋轉

塗佈(spin-coating)，噴墨印刷(ink-jet printing)...等技術。本論文採用旋轉塗佈法，故針對此法簡單描述如下。基本上，旋轉塗佈成膜主要可根據 Bornside 等人的定義而分成四個步驟 [35]。1.將溶液沈積於基版上(deposition)；2.開始旋塗(spin-up)；3.塗佈層因旋轉而變得均勻(spin-off)；4.溶劑的揮發使得塗佈層變的更薄(evaporation)。薄膜的厚度無疑的與溶液的濃度以及溶劑揮發的情況有關。此處要強調的是，此法為目前最常用的薄膜製備法，所製成的薄膜亦同時具有光學透明及連續平整的特性，符合商業化及學術上製膜的要求。

## 1.8 中孔洞氧化矽材料的應用



相較於有機薄膜來說，中孔洞氧化矽薄膜具有較佳的熱穩定性、機械強度以及抗氧化性，同時又具備可再生(即可重複使用)等優點，因此可廣泛的應用於氣體、液體乃至於超臨界流體的分離工業上。另外，其連續狀的多孔性結構更提供了此類材料應用在催化劑化學中的可行性。其它相關的領域如半透膜(membranes) [36]、感應器(sensors) [37]、波導(waveguides) [38]、雷射(lasers) [38, 39]、低介電常數絕緣體(low k insulators) [40]等均可見與中孔洞材料相關的的文獻相繼的被報導出來。其中比較特別的有 Okabe 團隊於 2002 年所發表的文獻 [41]，其將電荷傳輸材料限制在一維空間管柱中孔洞材料，並形成規則狀的六方最密堆積，開啟了中孔洞材料應用在光

導電材料的契機。近年來中孔洞氧化矽薄膜除了與小分子結合之外，於 2005 年 *Angewandte Chemie* [42] 也有詳細介紹了高分子與矽源也可以形成如同小分子一樣的規則排列，利用了中性的 triblock 高分子當做 template 與矽源反應，亦可形成規微結構的高分子奈米複合材料 Fig.1-20 如下，由於高分子的熱穩定性較小分子來的高，所以其應用性相對小分子亦較為廣泛。

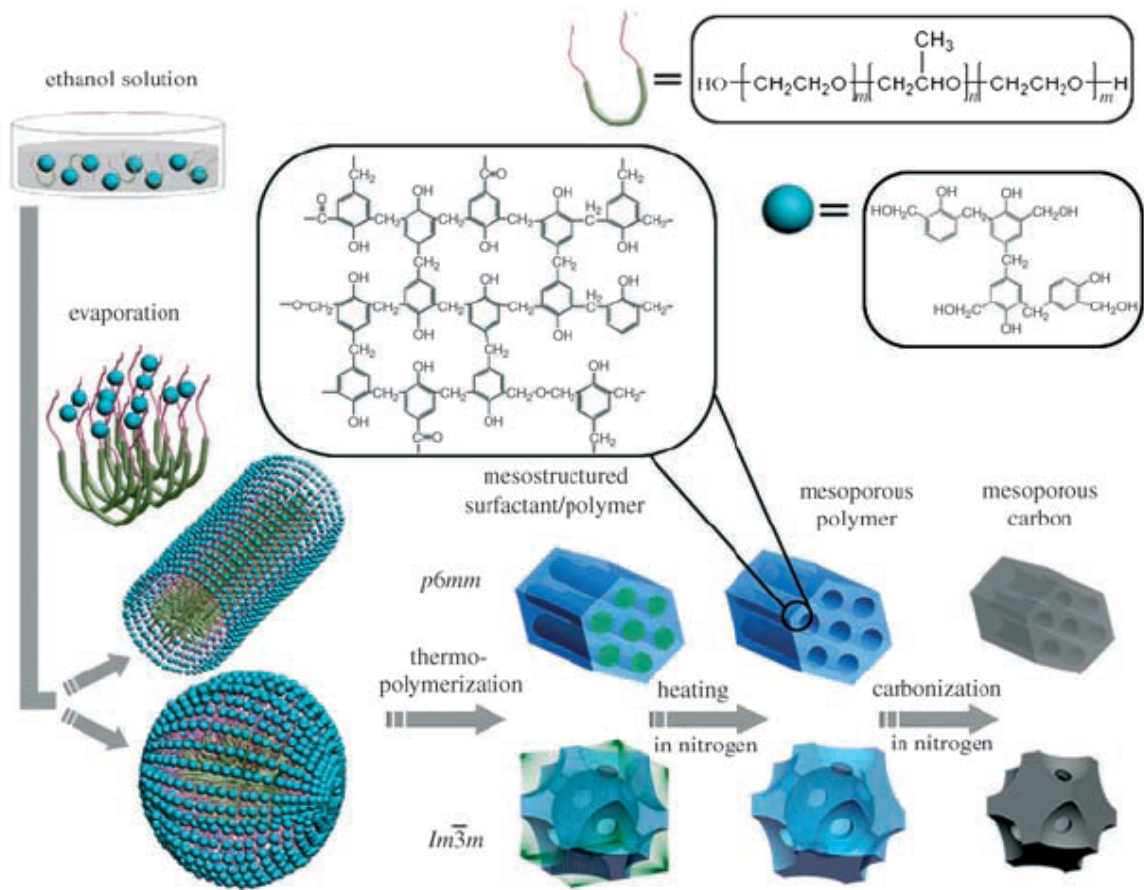


Figure 1-20 Polymer hybrid with silica form mesostructure.

## 1.9 含聚環氧乙烷側取代之聚(2,3-雙苯基-1,4-仲苯基乙烯)研究動機

由於本實驗室對於以 PPV 為主幹鄰位上有雙苯環取代基 DP-PPV 系列其側鏈衍生物從最早的長碳鏈到液晶基團[43]以及導入 phenyl 分子[44]，然後近年有導入 Fluorene 此系列的設計亮度曾經到達  $14390\text{cd/m}^2$ ，最大效率到達  $6.14\text{cd/A}$ [45]，由於 Dp-PPV 的高亮度以及高效率，所以我們在此亦引用同樣的主幹系統將側鏈接上了親水官能 Poly(ethylene oxide) 做了發光元件，期待能有同樣的高效率以及高亮度。

另外於 2006 年實驗室曾經將含有親水基之發光團，利用 sol-gel 方式將發光團限制於六角柱奈米孔洞中，結果發現發光團之 PL emission peak 有藍位移的現象，而且其發光強度有很大的提升[46]。2007 年楊衷核學長更進一步利用此方法製備出 OLED 元件，此為新的溶液製程方法製備出 OLED 元件[47]。本研究乃在 DP-PPV 側鏈導入不同分子量之 PEO 側鏈，一方面探討對 DP-PPV 高分子主鏈熱性質及光電性質之影響，另一方面也利用 sol-gel 方法將此兩性高分子，製備成奈米複合材料，將 DP-PPV 限制於矽板探討其光電性質。

## 1.10 偏極化之高分子發光二極體

1993 年 K. Pichler 與 R. H. Friend 將 PPV 製備於具有高度方向性的鐵氟龍 (Poly(tetrafluoroethylene), PTFE) 基板上 [48]，並觀察到該 PPV 薄膜具有方向上吸收光譜的差異，平行於基板排列方向的吸收度大於垂直的方向，亦即平行方向的共軛度較佳。之後於 1995 年 P. Dyreklev 等人將 poly(3-(4-octylphenyl)-2,2'-bithiophene) (PTOPT) 塗佈在聚乙烯膜上 [49]，並以機械拉伸 (Mechanical stretching) 至原來兩倍長度，再轉移到 EL 元件上，發現平行於拉伸方向的發光強度較垂直方向為強約 2.4 倍，為第一個發出偏極化光的 EL 元件。自此將 OEL 應用在液晶顯示器 (Liquid crystal display, LCD) 背光源的想法開始被提出。由於傳統的 LCD 背光源需先經過一片偏光板，將之轉變成線性偏極光，再穿過顯示器內各層結構。然而偏光板會濾掉直交兩方向中一個方向的偏極光，以得到線性偏極光源，因此背光源在能源上的利用效率不高。若能將發偏極化光的 OEL 與 LCD 相結合，可具有重量減輕、體積減少與能源使用率提昇等優點。

以機械拉伸的方法製備薄膜，其高分子材料需具有良好的機械性質，而具有優良電激發光特性與適合的機械性質的高分子並不易得，即使擁有適合的高分子材料，拉伸後薄膜也需具有一定厚度，以避免在拉伸的過程中破裂，其最小厚度約為 1  $\mu\text{m}$ ，需要相當大的驅動電壓，因此以機械拉伸製程來製做偏極化光元件並不實際。



第二種製作偏極化光元件的方法，乃是利用 Langmuir-Blodgett (L-B) 技術，1996 年 V. Cimrová 等人將 poly(2,5-diisopentoxy-1,4-phenylene) 利用 L-B 技術平行排列於 ITO 玻璃表面 (見 Figure 1-21)，且主鏈方向平行於浸入方向，得到 EL 的偏極化率介於 3~4 之間 [50]。以此方式製作元件其材料要求具有雙性分子結構，製作過程緩慢而耗時，針對電激發光的應用，至少需浸漬 100 次以上才具有足夠的膜厚，應用效果大減。

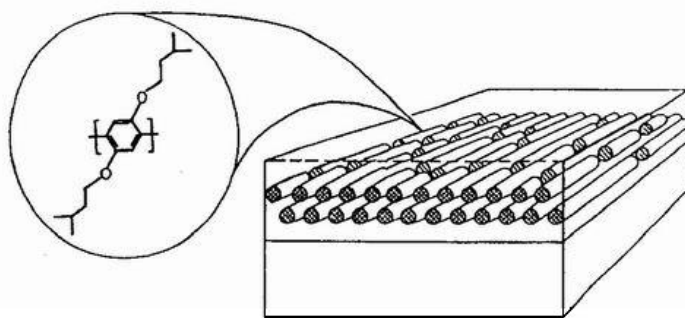


Figure 1-21 Molecular orientation of the polymer chains in the L-B film.

第三種產生偏極化光的方法，乃是利用液晶分子自組裝 (Liquid crystalline self-organization) 方式，利用一層配向層以排列具發光性質的液晶分子或高分子，發光層排列好後，再將其驅動而發出偏極化光。例如 1995 年 J. H. Wendorff 等人合成出含 1,4-仲苯基乙烯共軛段和由酯基連接柔軟碳鏈之液晶聚合物 [51]，將之塗佈在已定向摩擦的 Polyimide (PI) 上，並加熱到玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ) 以上，得到良好的排列效果，異向性 (Dichroic ratio) 為 7，秩序參數 (Order parameter)  $S = 0.67$ 。又如 1999 年 W. Knoll 等人將 Poly(9,9-di(ethylhexyl)fluorine) (PF2/6) 塗佈到已定向摩擦且含有 30% 之

4,4',4''-tris(1-naphyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine (ST638) 之 PI 膜上 (見 Figure 1-22), 於 167°C 進行迴火排列發光高分子, 同時 ST638 具有電洞傳輸效果, 可彌補 PI 不導電的缺點, 製備出來的 EL 元件其 Dichroic ratio 約為 15。以此方式製作元件其材料要求具有液晶性質, 且需一層配向層以達到排列的目的, 針對電激發光的應用, 會增加驅動電壓與製程手續。

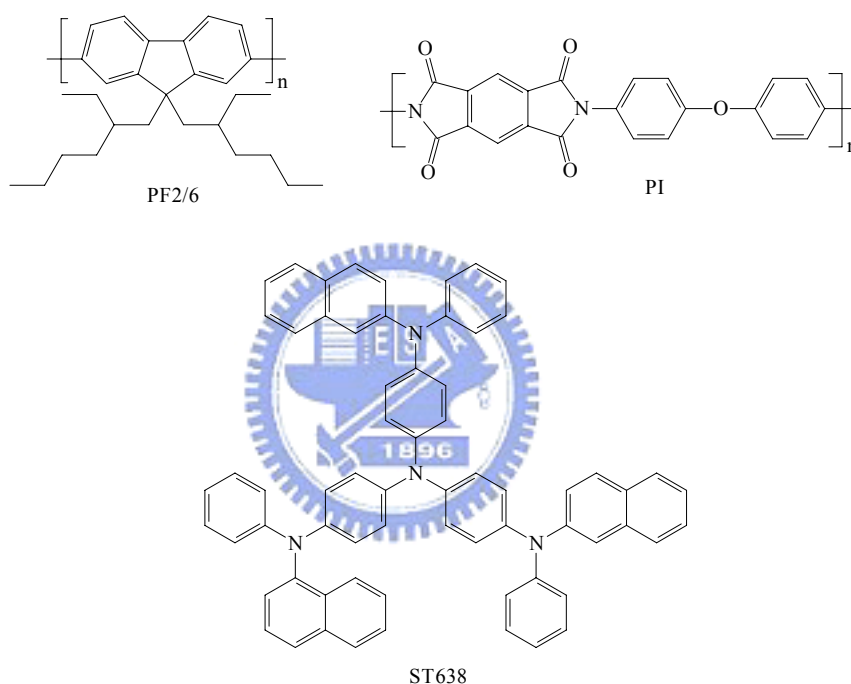


Figure 1-22 Structures of PF2/6, PI and ST638.

第四種產生偏極化光的方法, 乃是直接定向摩擦 (Rubbing) 高分子膜, 對薄膜表面施以剪切應力來造成高分子鏈排列。1995 年 M. Hamaguchi 和 K. Yoshino 對 Poly(2,5-dinonyloxy-1,4-phenylene vinylene) 薄膜施以定向摩擦 [52], 製得 EL 元件之 Dichroic ratio 值為 1.6。之後有許多研究將第三、四種方法結合, 亦即將液晶側鏈導入導電性高分子主鏈, 再對此高分子薄膜

於液晶相溫度下進行定向摩擦，得到不一樣的排列結果。1999 年日本的 H. Shirakawa 等人合成一系列含側鏈液晶基之 PPV、Poly(*p*-phenylene) (PPP) 和 Poly(thionylene vinylene) (PTV) [53-54]，結構如 Figure 1-23 所示：

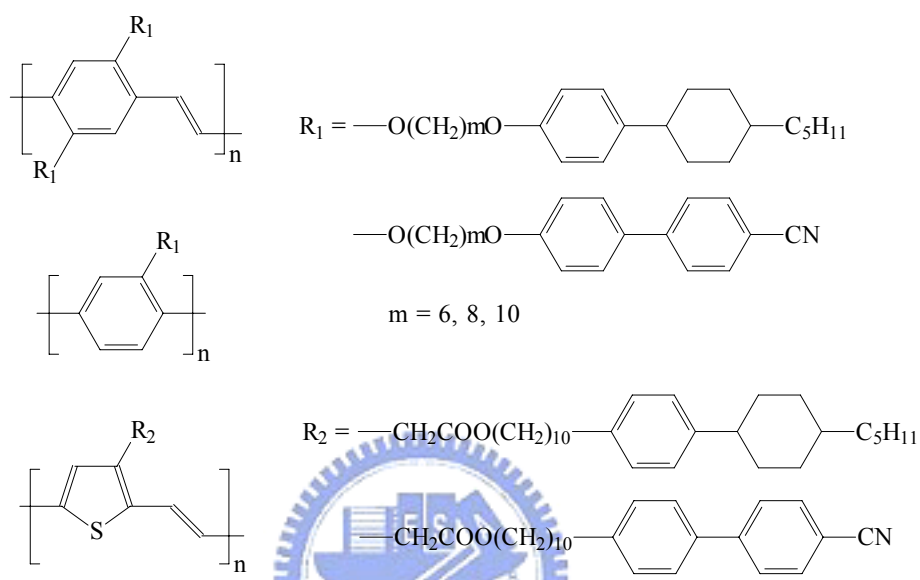


Figure 1-23 Structures of some LC-PPVs, LC-PPPs and LC-PTVs.

以定向摩擦來配向高分子薄膜是最簡便的方法，對材料的要求度最低。然而要注意的是在配向過程中，參數必須控制得宜，因為摩擦會使薄膜表面受損，影響元件穩定性，若是摩擦力道過小，則配向效果不彰。以上列含液晶基的發光高分子而言，其偏極化光的效果都不甚佳，Dichroic ratio 僅達 1.2 ~ 1.4 左右。

## 1.11 含三苯基側取代之聚(2,3-雙苯基-1,4-仲苯基乙烯)研究動機

過去本實驗室永鑫學長在研究的結構設計上，主要合成具有液晶基側鏈之 DP-PPV 衍生物[43]，其化學結構如 Figure 1-24 所示：

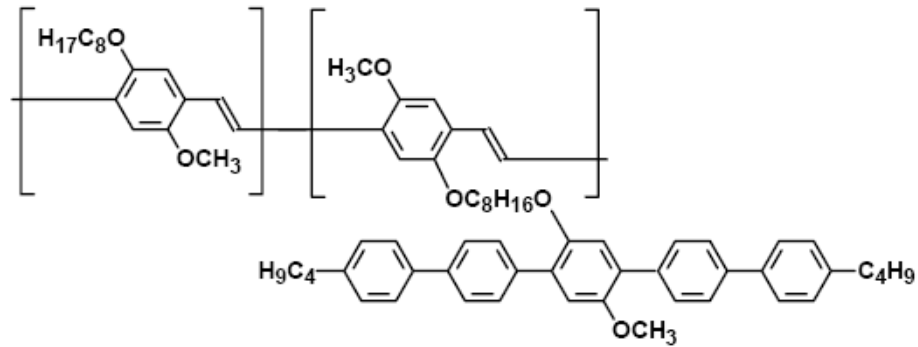


Figure 1-24 Structures of PPV with liquid crystalline side groups.

側鏈液晶基，其液晶基團是平行於主鏈 PPV，本實驗的研究是將液晶基導入高亮度的 DP-PPV 側鏈中，因為 DP-PPV 本身具有高量子效率，故我們想藉由在此系列的高分子中導入側鏈液晶基，液晶基團與主鏈的平行或垂直會影響到偏極化後 PL 的放光強度，此部分的實驗我們利用簡單的 Suzuki Coupling[55]合成平行主鏈的液晶基團於主鏈 DP-PPV 上，之後將對其偏極化後 PL 做主要探討。