

石油暨石化產業科技學術合作

八十八年度期末報告

導電高分子之應用研究

含液晶基側鏈之導電性高分子之合成與應用

計畫編號：NSC88-CPC-E009-013

執行期間：88年4月1日至89年2月29日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：許千樹

共同主持人：

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

中華民國89年2月28日

摘要

本研究主要是合成含液晶側取代之聚-(1,4-仲苯基乙烯)。首先是合成具有反式環己烷或雙苯環液晶基之單體，再利用脫氯化氫聚合方法，合成出具有液晶單取代之聚-(1,4-仲苯基乙烯)。本研究同時亦合成出兩個聚-(1,4-仲苯基乙烯)之共聚合物。實驗結果發現含反式環己烷和雙苯環液晶基側鏈之聚合物於塗佈成膜後，其紫外-可見光吸收峰均為 381nm，螢光放射峰分別為 497nm 和 503nm。共聚物的紫外-可見光吸收峰分別為 350nm 和 405nm，螢光放射峰分別為 508 和 503nm。以此兩種聚合物製成有機發光二極體元件，含反式環己烷液晶基側鏈聚合物之驅動電壓為 15 伏特，發出綠色光；含雙苯環液晶基側鏈聚合物之驅動電壓為 13 伏特，發出白紫色光。本研究亦發現高分子薄膜經定向摩擦後，具有發出偏極化光之能力。

關鍵字：導電高分子，液晶基，聚(1,4 仲苯基乙烯)，有機發光二極體

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
流程目錄.....	V
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
第二章 實驗部份.....	10
2.1 試藥.....	10
2.2 測試方法.....	10
2.3 發光二極體元件製作.....	12
2.4 合成部份.....	13
2.4.1 含環己烷之液晶基側取代 PPV 單體之合成.....	13
2.4.2 含反式環己烷之液晶側取代 PPV 聚合物之合成.....	15
2.4.3 含雙苯環液晶基側鏈 PPV 之合成.....	16
2.4.4 含雙苯環液晶基側鏈單體之聚合.....	18
第三章 結果與討論.....	20
3.1 含反式環己烷之液晶基單體 1M 與聚合物 1P 之合成與鑑定	20

3.1.1 含反式環己烷之液晶基單體 1M 的合成與鑑定.....	20
3.1.2 含反式環己烷之液晶側取代聚合物 1P 之合成與鑑定	20
3.1.3 光電性質之量測.....	23
3.2 含雙苯環液晶基側鏈 PPV 之合成.....	25
3.2.1 單體 2M 之合成與鑑定.....	25
3.2.2 聚合反應之探討.....	26
3.2.3 聚合物 2P 之鑑定.....	27
3.2.4 光電性質之量測.....	28
3.2.5 共聚物 co-2P 之合成.....	30
3.2.6 共聚物 co-2P 之性質測試.....	30
第四章 結論.....	32
參考文獻.....	93

流程目錄

Scheme. I : 單體 1M 之合成.....	33
Scheme. II : 聚合物 1P 之合成.....	34
Scheme. III : 共聚物 co-1P 之合成.....	35
Scheme. IV : 單體 2M 之合成.....	36
Scheme. V : 聚合物 2P 之合成.....	37
Scheme. VI : 共聚物 co-2P 之合成.....	38

表目錄

Table.1 含反式環己烷液晶基側鏈聚合物 1P 之溶解度測試.....	21
Table.2 含反式環己烷液晶基側鏈單體 1M 之 ¹ H-NMR 光譜鑑定.....	39
Table.3 聚合物 1P 及 co-1P 之分子量與分子量分佈.....	40
Table.4 含雙苯環液晶基側鏈聚合物 2P 之溶解度測試.....	28
Table.5 含雙苯環液晶基側鏈單體 2M 之 ¹ H-NMR 光譜鑑定.....	41
Table.6 含雙苯環液晶基側鏈聚合物 2P 之 IR 光譜鑑定.....	43
Table.7 改變 <i>t</i> -BuOK 用量對聚合結果鑑定表;Runs 4~6.....	44

圖目錄

Fig.1 單層 OEL 元件結構及發光示意圖.....	3
Fig.2 常見之 OLED 用小分子材料.....	4
Fig.3 常見之 OLED 用共軛高分子材料.....	4
Fig.4 The Universal Calibration Curve of GPC.....	45
Fig.5 The ¹ H-NMR Spectrum of 2M	46
Fig.6 The ¹ H-NMR Spectrum of 2P (Run 4).....	47
Fig.7 The ¹ H-NMR Spectrum of 2P (Run 5).....	48
Fig.8 The ¹ H-NMR Spectrum of 2P (Run 6).....	49
Fig.9 The TGA Curve of 1P (Run 1).....	50
Fig.10 The TGA Curve of co-1P	51
Fig.11 The TGA Curve of 2P (Run 4).....	52
Fig.12 The TGA Curve of 2P (Run 5).....	53
Fig.13 The TGA Curve of 2P (Run 6).....	54
Fig.14 The Infrared Spectrum of 1M	55
Fig.15 The Infrared Spectrum of 1P (Run 1).....	56
Fig.16 The Infrared Spectrum of 2P (Run 4).....	57
Fig.17 The Infrared Spectrum of 2P (Run 5).....	58
Fig.18 The Infrared Spectrum of 2P (Run 6).....	59
Fig.19 The GPC Report of 2P (Run 4).....	60
Fig.20 The GPC Report of 2P (Run 5).....	61
Fig.21 The GPC Report of 2P (Run 6).....	62
Fig.22 The GPC Report of co-2P	63
Fig.23 The UV-Vis Absorption Spectrum of 1P (film).....	64
Fig.24 The UV-Vis Absorption Spectrum of 1P in CHCl ₃ Solution.....	65
Fig.25 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-1P (film).....	66
Fig.26 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-1P in CHCl ₃ Solution.....	67
Fig.27 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P (film).....	68
Fig.28 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P in CHCl ₃ Solution.....	69
Fig.29 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P in THF Solution.....	70
Fig.30 The UV-Vis Absorption Spectrum of 2P in Toluene Solution.....	71
Fig.31 The UV-Vis Absorption Spectra of 2P	72
Fig.32 The UV-Vis Absorption Spectrum of co-2P (film).....	73

Fig.33	The UV-Vis Absorption Spectrum of co-2P in CHCl ₃ Solution.....	74
Fig.34	The UV-Vis Absorption Spectra of 2P and co-2P (film).....	75
Fig.35	The UV-Vis Absorption Spectra of 2P after Rubbing.....	76
Fig.36	The Photoluminescent Spectrum of 1P (film).....	77
Fig.37	The Photoluminescent Spectrum of 1P in CHCl ₃ Solution.....	78
Fig.38	The Photoluminescent Spectrum of co-1P (film).....	79
Fig.39	The Photoluminescent Spectrum of 1P in CHCl ₃ Solution.....	80
Fig.40	The Photoluminescent Spectrum of 2P (film).....	81
Fig.41	The Photoluminescent Spectrum of 2P in CHCl ₃ Solution.....	82
Fig.42	The Photoluminescent Spectrum of 2P in THF Solution.....	83
Fig.43	The Photoluminescent Spectrum of 2P in Toluene Solution.....	84
Fig.44	The Photoluminescent Spectra of 2P	85
Fig.45	The Photoluminescent Spectrum of co-2P (film).....	86
Fig.46	The Photoluminescent Spectrum of co-2P in CHCl ₃ Solution.....	87
Fig.47	The Photoluminescent Spectra of 2P and co-2P	88
Fig.48	The Photoluminescent Spectra of 2P after Rubbing.....	89
Fig.49	The Optical Polarizing Micrograph of 1P	90
Fig.50	The Optical Polarizing Micrograph of 2P	91
Fig.51	The Picture of OLED Device of 1P	92

第一章 緒論

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期，Bernanose 等人於 1953 年對分佈於高分子中的有機染料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 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (thin-film electroluminescence panel, TFEL)，如 ZnS。其後於 1963 年 Pope 等人利用 anthrance 晶體兩端跨接 400 伏以上之高電壓，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 AlCl₃-anthrance (陰極) 和 Na-anthrance (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的 EL 元件^[3]^[4]，他們的研究對於日後有機電激發光的現象及其基本原理的探討有不可磨滅的貢獻。但事實上單晶體的有機材料是無法用來做 EL 元件的，所以其後的二十年間雖然有人陸續利用 anthrance 單晶製作元件，並繼續做相關發光機制、電核轉移、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。直至 1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 Tang 和 Van Slyke 等人利用真空蒸鍍非晶系 (amorphous) 有機薄膜的技術以及創新的異質界面 (heterojunction) 多層有機薄膜之元件結構^[5]，發表了高亮度的薄型有機 EL 元件，他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性 (<10V 的操作電壓，> 1% 的量子效率) 及穩定性，這也是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，並積極投入研究。從 Pope 等人至柯達公司所用的材料仍係以小分子為主（見 Fig.2）。在有機高分子 OEL 元件的發展方面，1982 年 Patridge 等已利用溶液塗佈方式 (spin coating) 製作出第一個大分子的 OEL 元件 [6]，當時所利用的材料是一種 poly(vinylcarbazole) (PVK) 的有機光導高分子，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.) 所發表的利用 poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件 [7]，他們利用所謂的前驅物方法 (precursor route) 將前驅物高分子塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了第一個共軛聚合物 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。

OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的半導體是有機半導體而非傳統的無機半導體，傳統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，其以原子為基本單位，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 π 電子，在主鏈中形成不定形位移 (delocalization)，此不定形位移被認為是影響共軛高分子能間差 (bandgap) 之主要因素，也進而影響了其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV 系統最常用作有機發光二極體的發光材料，其基本結構如下

頁 Fig.1 所示，將 PPV 薄膜夾於上金屬陰極和下金屬陽極之間，整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET（塑膠基板）^[8]上，透明陽極通常是由 ITO（摻雜錫（Tin）之氧化銦（Indium Oxide））所構成，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電子和電洞分別自陽極和陰極注入有機半導體，二者在有機薄膜中傳導而相遇，經由輻射性複合（radiative recombination）的方式而產生光子（photon），透過透明基板而發光。

PPV 是一種最簡單也最便宜的 OEL 用共軛高分子材料(見 Fig.3)，其能間差（bandgap）大約是 2.5eV，最大放射波長為 551nm（2.25eV）和 520nm（2.4eV），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）和難熔性（infusible）等特點，因此直接經由單體合成出的 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 OEL 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）、及（3）in situ polymerization，其共通目的就

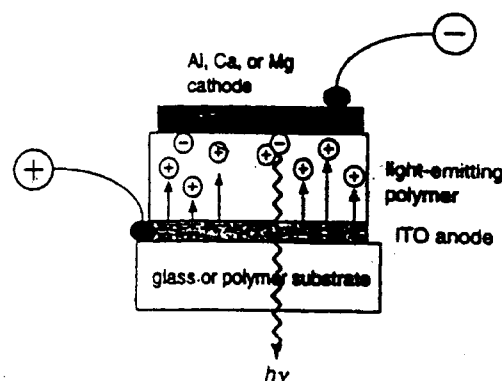


Fig.1 單層 OEL 元件結構及發光示意圖

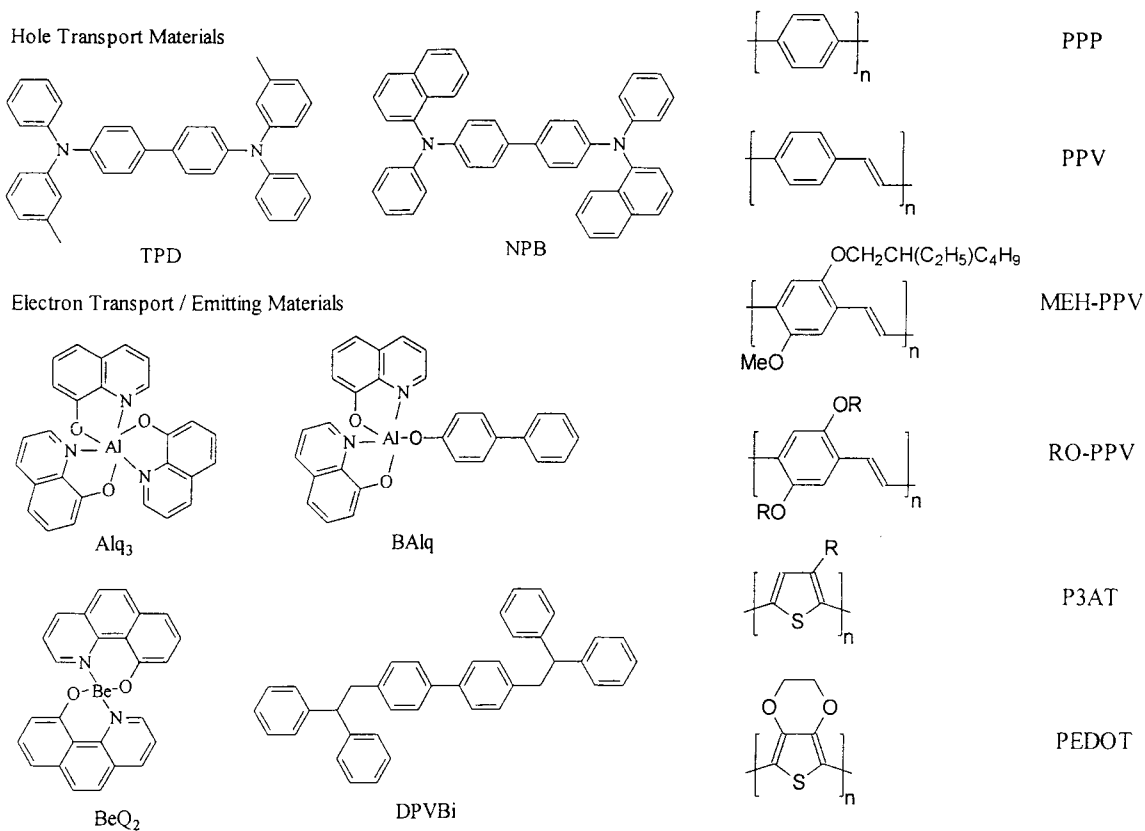


Fig.2 常見之 OLED 用小分子材料

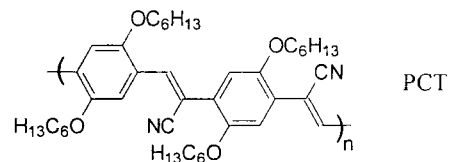
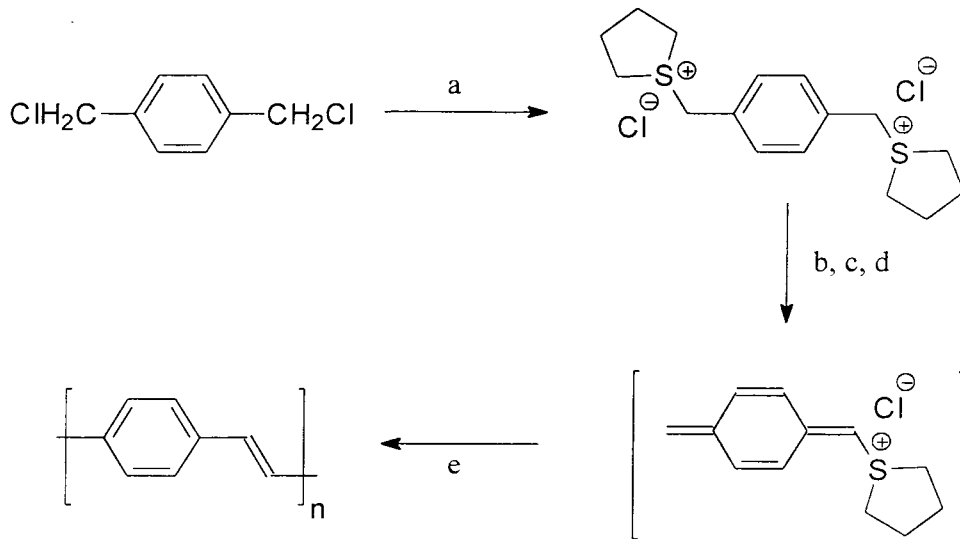


Fig.3 常見之 OLED 用共軛高分子材料

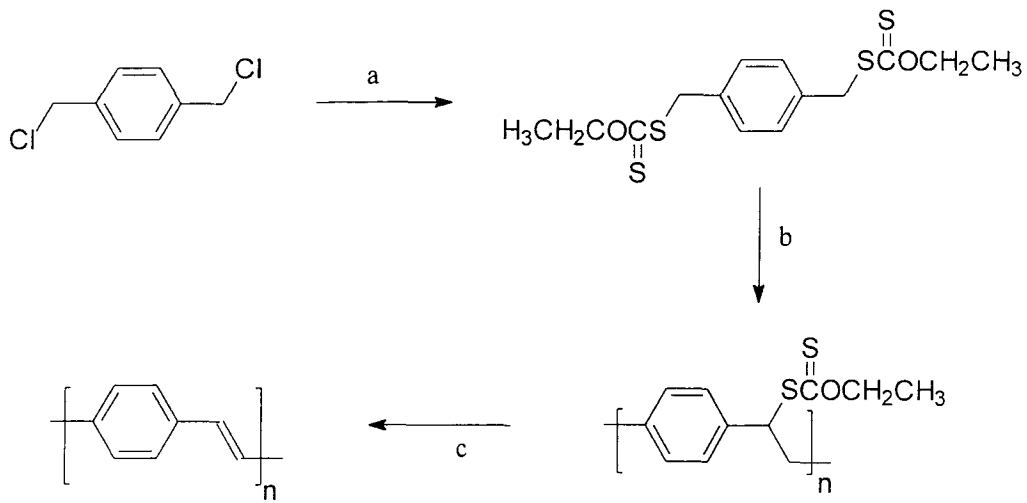
是為解決 PPV 難溶性的問題。第 (1) (2) 項通常是伴隨著使用，側取代法主要是在 PPV 芳香環或側鏈加上一些較大之側取代基，造成高分子主鏈因不易堆積而溶解度增加，便於塗佈，然而這些側取代通常為電子之施體 (donor) 或受體 (acceptor)，也因此間接改變了共軛高分子的能間差，進而影響元件之光電性質。前驅物法則是先將單體製成可溶性前驅物高分子 (precursor polymer)，經由塗佈到基板上後，再經過熱脫去反應得到我們

所需之共軛高分子材料，此方法也為目前製作 OEL 元件所廣泛應用的方法。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) [9] 方法合成出來，如下所示：



- a) tetrahydrothiophene , MeOH, 65 °C
- b) NaOH, MeOH/H₂O or Bu₄NOH, NaOH, 0 °C
- c) neutralization(HCl)
- d) dialysis(water)
- e) 180 - 300°C , vacuum, 12 Hr

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) [10] 製作出了較高發光效率的 PPV 薄膜：

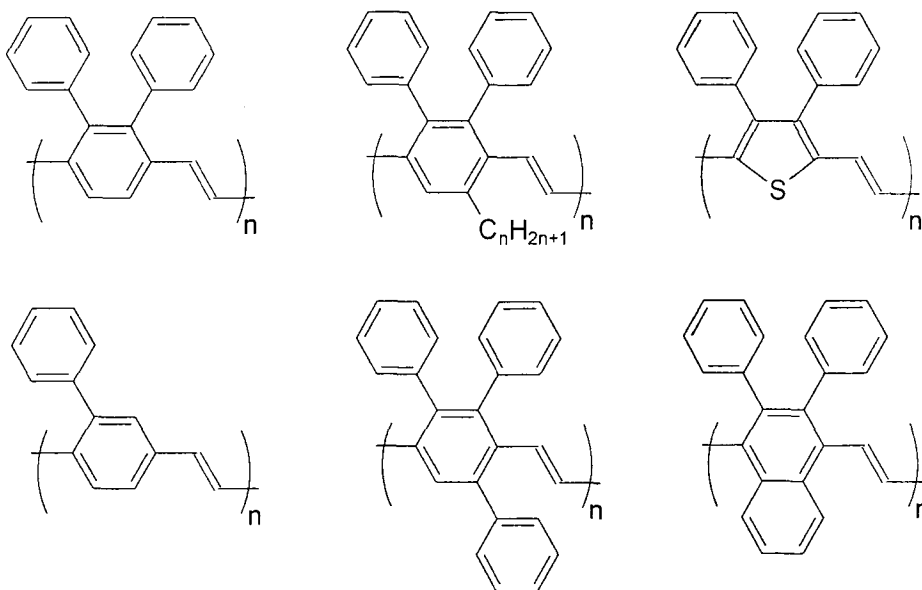


a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2^- \text{K}^+$, CH_2Cl_2 , PTC

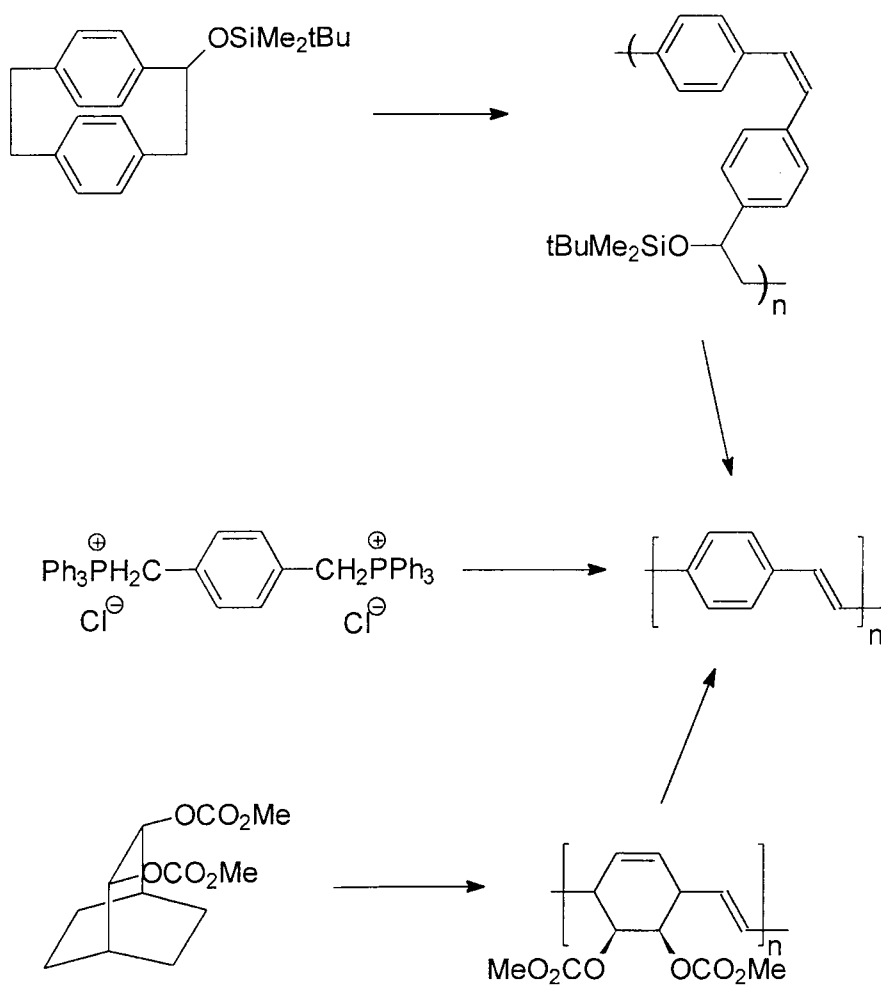
b) $t\text{-BuO}^- \text{K}^+$, THF, 0°C

c) $160 - 250^\circ\text{C}$, Ar

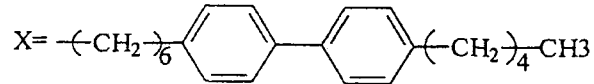
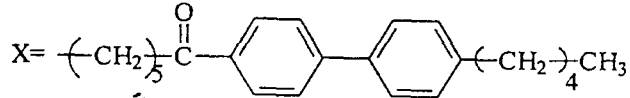
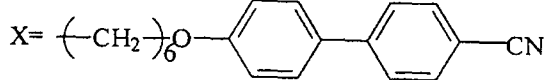
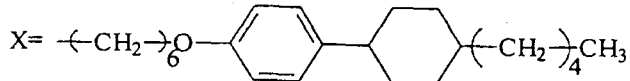
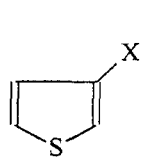
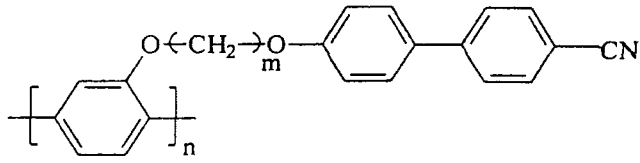
但由於黃原酸酯基團過於龐大，因此這種前驅物法只適用於一些較小側取代基（甲基或甲氧基）之 PPV 系統上。1997 年 Xerox 公司 Bing Hsieh 等人利用 CPR (chlorine precursor route) [11] 方法成功地製備出一系列具有較大取代基團的 PPV 衍生物，其結構如下：



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) [12]、開環聚合 (ring opening) [13] [14] 等方法，但都尚未到達應用階段。



近年來有許多研究將液晶側鏈導入導電性高分子主鏈的報導，日本 Shirakawa 等人合成一系列含側鏈液晶基之乙炔及噻吩乙炔 [1-2]，如圖：



日本 Koide 等人合成具有側鏈液晶基之 Poly(thienyl vinylene)^[4]，Thobie Gautier 等人合成具有側鏈液晶基之 Poly(thiophene) [5]，Gabaston 則合成含側鏈液晶基之 Poly(aniline) [6]，Wendroff 等人[7-9]和 Davey 等人[10]則合成具液晶相之導電性高分子作為發偏極光之電激發光材料。

本研究主要的目的是要合成具有液晶基側鏈之 PPV，其化學結構如下：

