



# 有機高分子及其奈米複合光電材料

文・圖／陳文章（化工系／高分子所教授）

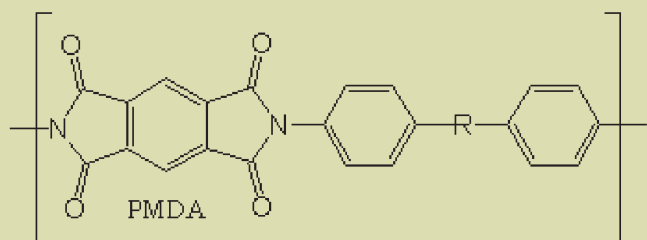
近50年，高分子科技蓬勃發展，使其被廣泛應用於衣、食、住、行、通訊、電子、生醫及航空設備等方面。而高分子材料在電子光電元件扮演重要角色，如印刷電路板、IC封裝材料、IC光阻劑、LCD背光板、LCD濾光片、光碟、及DVD等。而近期在前瞻性顯示元件材料如高分子發光二極體元件、可撓式顯示基板及薄膜電晶體亦有極大進展。而由結構形態控制其光電特性及應用乃為其發展上述前瞻性元件材料之關鍵。本文將以台大化工系光電高分子近年來在有

機高分子及其奈米複合光電材料及元件應用做為介紹重點。

## 一、有機高分子光電材料及元件應用

### 1. 光通訊用波導高分子

高分子由於其易加工及大量生產之特性而成為光通訊波導元件新興材料之一，近年來全世界各大公司及研究機構皆有大量專利論文發表，如韓國Samsung、美國Lucent Technology、Dupont及日



- a. DPM:  $R = CH_2$
- b. TDA:  $R = S$
- c. ODA:  $R = O$
- d. APS:  $R = SO_2$

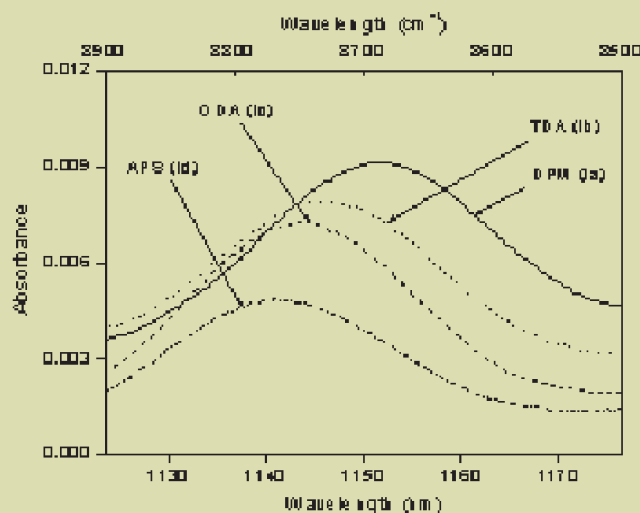


圖1：不同架橋基對近紅外光譜圖之影響。

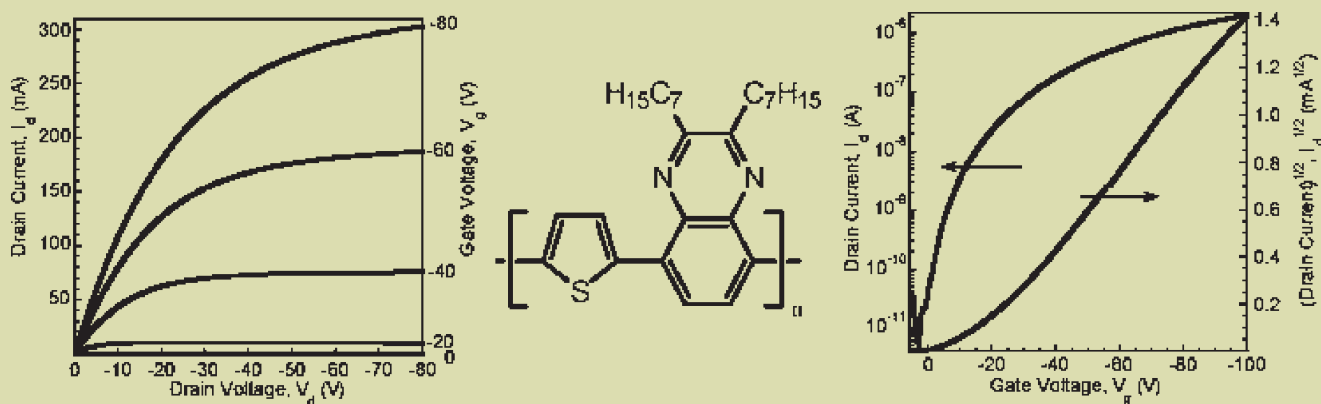


圖 2：Thiophene-acceptor 共軛高分子電晶體元件特性。(reference 2(a))

本 NTT 等，光傳損失大小乃高分子應用於光通訊用波導元件之應用關鍵。為降低光傳損失、目前皆以氟化高分子為主要方法，然氟化單體價格昂貴並不符合光通訊元件普遍化之要求，本研究乃以分子設計觀點，首次提出由聚亞鹽胺 bridge group ( $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ , and  $-\text{CH}_2-$ ) 之推電子能力大小控制其近紅外線吸收光譜圖及光傳損失大小新構想，克服傳統由氟化高分子降低 C-H number density 進而控制光傳損失大小之缺點，本研究首先由實驗之近紅外線光譜及 *ab initio* 計算含不同 bridge group ( $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ , and  $-\text{CH}_2-$ ) diamines 之鍵長及近紅外線吸收位置，而“得出 bridge group 之拉電子能力愈強，其 aromatic C-H 鍵愈短而將 overtone frequency 移往高頻數以控制近紅外線光傳送損失”之結論[1]，如圖 1 所示。而此 model compound 之結論可由 pyromellitic dianhydride 與 diamine 所合成 polyimides 其近紅外線吸收光譜與化學結構之關係得到印證。因此本研究首次提出以化學結構之拉推電子能力可與傳統所用之 C-H number density 同時控制近紅外線光傳損失大小。此研究乃對光通訊用波導高分子之分子設計及元件應用提出一新發展方向。

## 2. 高分子半導體

共軛高分子在有機光電元件的應用在近年來快速發展，因它可用來製作新一代的顯示／能源元件，如有機場效應薄膜電晶體、太陽能電池與光激發電材料等。筆者實驗室在經濟部學界科專支

持下與工研院及美國西雅圖華盛頓大學合作開發各種不同之電子施體／受體高分子半導體[2]。以圖 2 為例，所開發之 thiophene-acceptor 共軛高分子電晶體元件其電洞遷移率為  $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ ，而電流開關比則高達  $6 \times 10^5$  [2a]，而經由分子結構平整度調整及形態調整將可大幅提高其電洞／電子遷移率，而在軟性電子元件具發展潛力。另外亦開發出低能帶隙 ( $E_g < 1.0 \text{ eV}$ ) 之新穎高分子可應用於透明導電膜[2b]。

## 二、有機無機奈米複合光電薄膜及元件應用

有機無機奈米複合材料主要想利用分子級之有機／無機相優點結合產生新一代之尖端材料。然而由於有機疏水及無機親水特性造成嚴重相分離且欠缺適合應用目標而影響其發展。筆者實驗室於十年前投入此領域研究，以三種新穎方向來解決上述問題：(1) 以分子間或分子內物理或化學鍵結增加兩相相容性；(2) 以高分子結構形態控制無機相尺寸形態及(3) 以光電薄膜為主要研究目標，並且開發出高折射率複合光電膜，光電產品硬鍍膜，高亮度藍光發光二極體及光通訊波導元件。茲說明如下：

### 1. 高分子／無機奈米複合光學膜

主要研究工作在於由有機無機奈米複合材料之化學組成、結構形態及製程條件控制材料之電子、光學或光電特性，如折射率、雙折射率、光傳送損失及發光特性。研究重點包括有機無機鏈

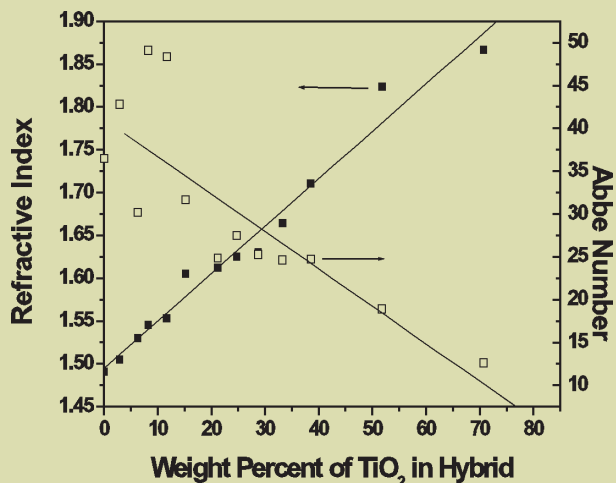


圖 3：(a) 高折射率有機無機奈米複合光學膜。  
(資料來源：reference 3(a)，中華民國發明專利第 189491 號，US Patent 6852358)

段功能性分子設計，高分子前驅物鏈段長度控制、末端偶合劑設計方法、塗佈製膜製程技術及光電元件應用。以圖3(a)為例，傳統有機高折射率高分子其折射率多在 1.66 以下，欲再提升其折射率折有透明度或熱機械性質問題。將無機氧化物導入有機高分子可顯著提升其折射率，然由於相分離問題，無機添加量受到嚴格限制（通常低於 10wt%）。本研究首次提出由無酸催化劑結合偶合劑及溶劑含量製備高折射率壓克力／二氧化鈦奈米複合光學薄膜之新方法，解決傳統合成難以控制二氧化鈦尺寸及低含量之問題[3a]。依此新方法所製備之奈米複合薄膜之 titania 含量可高達 70.7wt%，且其尺寸可控制在 10 nm 以下，因此擁有

優良之薄膜平坦度及可見光穿透率。而由二氧化鈦之含量可調控 refractive index 由 1.505 至 1.867，如此高之折射率乃目前文獻報導十分難以達成的。而 absorption edge 隨二氧化鈦之含量增加而有紅位移現象可証實其擁有類似 nanocrystalline TiO<sub>2</sub> 之 quantum size effect。且其耐熱性亦遠較 PMMA 為高，因此可做為新一代光學膜。另外亦使用商用水相或有機相之二氧化矽膠體懸浮液製備高均勻性壓克力／二氧化矽複合光學膜[3b,3c]，可應用於高附加價值光學元件保護膜，此研究於 2001-2003 獲工業局及五家廠商支持進行光學膜應用研究並技轉長春、德淵企業、台灣中華化學、新力美科技及泰昌公司。

高耐熱性聚亞醯胺／二氧化矽或聚亞醯胺／二氧化鈦光學膜亦為筆者實驗室重點。所製備聚亞醯胺奈米複合薄膜可由無機含量控制折射率由 1.50~1.74，且可由無機含量降低聚亞醯胺雙折射率過高之缺點並提高其 Abbe number，而可應用於高耐熱性折射率調控薄膜或光通訊波導材料[4a]。近來亦將研究重點導入感光性聚亞醯胺／二氧化矽光學膜，使其可直接製備通道型波導元件[4b]，如圖3(b)，上述技術並由本校技轉長興化工及喬益科技。

## 2. 高分子 / 分子矽 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS) 奈米複合光電薄膜

POSS 由於其均一尺寸，穩定之耐熱機械性，及電氣特性而於近年來極受重視。然其官能化技術

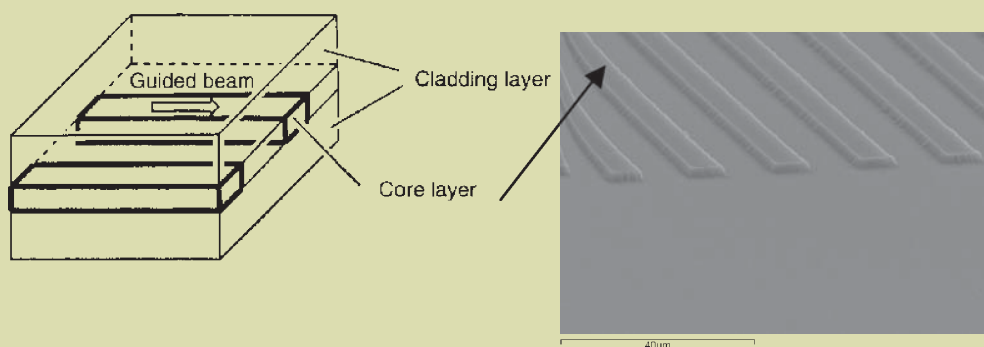


圖 3(b)：感光性聚亞醯胺／二氧化矽光學波導元件。  
(資料來源：reference 4，中華民國發明專利第 191391 號，US Patent approved)

一直掌控於國外，筆者實驗室近期開發出溴化、環氧化及壓克力官能基之POSS並可製備有機無機奈米複合材料及其元件[5]。如圖 3(c)之星狀 Polyfluorenes 可大幅降低高分子藍光二極體 Poly (fluorenes) 之聚集或耐熱性不足在長期使用下會產生綠光之問題。而 POSS / Epoxy 新材料亦兼具高耐熱性及低介電常數，在半導體封裝或高頻基板材料極具應用潛力。

## 結語

由上述介紹可知高分子及其奈米複合材料可經由結構設計及形態控制其電子光電特性。而相信未來高分子亦將於近期學術界熱門之軟質材料科學與工程或軟性電子光電元件扮演重要角色。

## 參考文獻

- 1.C.-T. Yen and W. C. Chen, "Effect of Bridged Group on The Near Infrared Optical Properties of Polyimide Derivatives" *Macromolecules*, 36, 3315 (2003).
- 2.(a) R. D. Champion, K. C. Cheng, C. L. Pai, W. C. Chen, and S. A. Jenekhe, "Electronic Properties and Field Effect Transistors of Thiophene Based Donor-acceptor Conjugated Copolymers" *Macromol. Rapid Commun.*, in press(2005). (b) W. C. Chen, C. L. Liu, C. T. Yen, F. C. Tsai, C. J. Tonzola, N. Olsen, and S. A. Jenekhe, "Theoretical and Experimental Characterization of Small Band Gap Poly(3,4-ethylenedioxythiophene methines)" *Macromolecules* 37, 5959-5964 (2004). (c) F. C. Tsai, C. C. Chang, C. L. Liu, W. C. Chen, and S. A. Jenekhe, "New Thiophene-Linked Conjugated Poly(azomethine)s: Theoretical Electronic Structure, Synthesis, and Properties" *Macromolecules*, 38, 1598-1966 (2005).
- 3.(a) L. H. Lee, and W. C. Chen, "High Refractive Index Thin Films Prepared From Trialkoxysilane-capped Poly(methyl methacrylate)-Titania Hybrid Materials" *Chem. Mater.*, 13, 1137-1142 (2001). (b) Y. Y. Yen, C.-Y. Chen, and W. C. Chen, "Synthesis and Characterization of Organic-inorganic Hybrid Thin Films Form Poly(acrylic) and monodispersed Colloidal Silica" *Polymer*, 593-601 (2003). (c) Y. Y. Yen and W. C. Chen, "Synthesis and Characterization of Organic-inorganic Hybrid Thin Films Form Acrylic Polymers and water Based Colloidal Silica" *Mater. Chem. Phys.* 82, 388-395. (2003).
- 4.(a) C. C. Chang, and W. C. Chen, "Synthesis and Optical Properties of Polyimide-Silica Hybrid Thin Films" *Chem. Mater.* 14, 4242-4248 (2002). (b) Y. W. Wang, C. T. Yen, and W. C. Chen, "Low Volume Shrinkage Photo-patternable Polyimide/Silica Hybrid Materials for Optical Waveguides" *Polymer* 46,

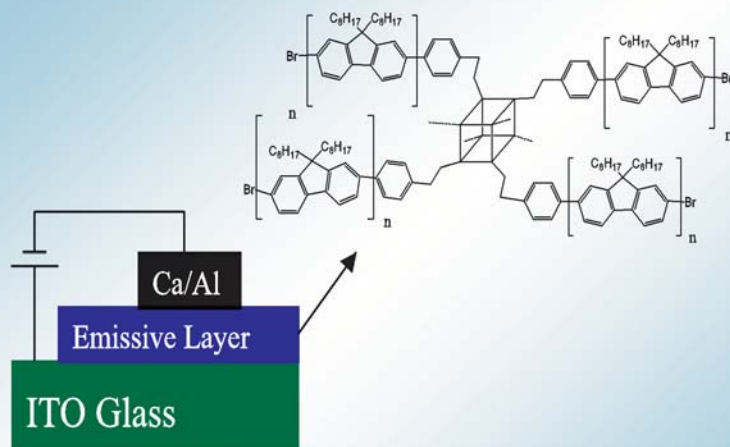


圖 3(c)：新穎有機無機藍光二極體材料。

(資料來源：reference 5(a))

6959-6967(2005).

- 5.(a) W.-J. Lin, W. C. Chen, W. C. Wu, Y.-H. Niu, and A. K. Y. Jen, "Synthesis and Properties of Star-like Polyfluorenes with a Silsesquioxane Core" *Macromolecules*, 37, 2335-2341 (2004). (b) Y. J. Sheng, W. J. Lin, and W. C. Chen, "Network Structures of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane based Nanocomposites: A Monte Carlo Study" *J. Chem. Phys.*, 121, 9693-9701 (2004). (c) L. H. Lee and W. C. Chen, "Organic-Inorganic Hybrid Materials from a New Octa( 2,3-epoxypropyl )silsesquioxane with Diamines" *Polymer*, 46, 2163-2174 (2005).

## 陳文章 小檔案

### 學歷：

美國 University of Rochester 化工博士 (1993)  
台大化工學士 (1985)

### 經歷：

台大高分子所教授兼所長 (2005/8- 迄今)  
台大化工系教授 (2000- 迄今)  
University of Washington (Seattle, USA) 訪問學者 (2000)  
香港科技大學訪問學者 (1998)  
台大化工系副教授 (1996-2000)  
工研院化工研究員 (1993-1996)

### 主要研究領域：

電子高分子材料之合成、特性與元件應用；光學高分子材料之製備與特性。

### 獎勵：

- 國科會傑出研究獎 (2004-2007)
- 高分子學會年度最佳論文獎 (2004)
- 台大研究成就獎 (2004)
- 科林論文獎博士論文類頭等獎 (指導教授, 2004)
- 國科會碩士論文獎 (指導教授, 2001, 2003)
- 中國化工學會學術勳進獎 (1997)
- 工研院化工所年度最佳論文獎 (1995)
- 工研院研究論文獎 (1995)
- 工研院研究成就獎團體組佳作 (1995)