

台灣二〇〇二年國際科學展覽會

科 別：工程學

作品名稱：導電高分子發光二極體製作及性能研究

學 校：國立桃園高級中學

作 者：李懿庭

作者簡介

我是李懿庭，現在就讀於桃園高中二年級，爸爸在家電信公司上班，媽媽是老師。從小父母就相當注重我的教育，也多方面的培養我的興趣與能力；我喜歡閱讀，常多方面的涉獵知識，不論理化，生物，語言我都十分有興趣，目前已經通過了 GEPT 的中級檢定。

做科展讓我學習到很多東西，在陳孝誠老師的大力協助之下，我了解了有關化學聚合的相關知識，讓我懂了許多。

2002 台灣國際科學展覽會作品說明書

科別：工程學

作品名稱：導電高分子發光二極體製作及性能研究

中文摘要：高分子發光二極體乃是利用電子和電洞在發光工作層結合而形成激子，激子在形成後隨即以光的形式衰退，而發出光來。一般而言，高分子發光二極體是一種三明治的形式，電子注入層/發光工作層(高分子)/電洞注入層，而通常我們會選擇加入電子傳遞層和電洞傳遞層，來增加其發光效果。本研究係針對聚苯胺做為電洞傳遞層對發光二極體之影響，分別對有電洞傳遞層和無電洞傳遞層之發光二極體做導電度測量、循環伏安法、電位-電流測量、亮度-電位測量。發光二極體中所須之高分子層，需利用旋轉塗佈機，將其均勻的披附在載體上，由於本校並無此儀器，所以將離心機改造成簡易旋轉塗佈機，並觀察其披附之效果。另外，在封裝元件時，係因學校缺乏真空蒸鍍的儀器，所以將利用電鍍法把鋅鍍在 ITO 玻璃上，或將鋁片和 ITO 玻璃緊靠在一起，針對此二替代方法，本研究將探討其所製出元件成效。

英文摘要：Polymer light emitting diode(PLED)utilizes the energy gap between the layer of electron and electric hole that emits the light due to the decay of solitron. PLED is always in the sandwich form, that means the conducting polymer is contained between metal as an cathode and indium tin oxide as an anode. It is used the addition of another electric transfer layer and electric hole transfer layer to improve the lighting efficiency of PLED. The purposes of this study are to discuss the effect of polyaniline as the electric hole transfer layer. The study methods are conductivity measure、the cyclic voltametry、the luminance-voltage curve. The simplified spin coating machine was designed to coat the polymer onto the ITO. The zinc was electroplated onto the graphite as an cathode.

壹、 研究動機：看到有關 2000 年諾貝爾化學獎的報導，對新型的導電塑膠產生許多疑問，究竟是什麼方式可以讓塑膠有高導電度，這些「高分子」究竟要如何應用，這些元件要如何製作，做出來會是什麼樣子；報導對我們都只是紙上談兵，無法實際了解。為了解答疑惑，所以決定對此進行研究。

貳、 研究目的：

- 一、 探討發光二極體的發光原理
- 二、 聚苯胺電洞傳遞層之影響分析
- 三、 化學合成 MEH-PPV 及聚苯胺
- 四、 比較各文獻 MEH-PPV 之製程相異點
- 五、 陰極鋅金屬薄膜製成方法設計與製作
- 六、 陰極鋁片設計與製作
- 七、 簡易式旋轉塗佈機的設計與製作
- 八、 以聚對位苯乙烯為發光層的發光二極體製作與封裝

參、 文獻回顧：

新世代材料—導電高分子。當科學家們發現了導電高分子的種種特性後，正式的向世人宣佈新材料、新科技、新生活的來臨。

為什麼導電高分子會成為舉世注目的焦點呢？不外因為它擁有許多優點：製作時可低溫加工，可大面積製作，可撓曲，很快而且很便宜地生產等^[1]。

我們因此對這新材料產生莫大的興趣，並著手尋找相關資料文獻，並對導電高分子展開研究。

高分子是指由較小且重複的單體分子經化學鍵結而成的巨大分子物質^[2,3,4]，而所謂的導電高分子是種具有單鍵雙鍵共軛形式的高分子，且經由摻雜(doping)後，具有半導體或導體的導電度。

不同的導電高分子有不同的結構，故具有不同的光電、導電、電化學等特性，從最早被研究的聚乙炔(PA)到後來的聚對苯乙炔(PPV)、聚苯胺(PANI)、PPP、PPy、PT等^[1,2,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15]，各有不同的應用方向，如為使高分子的溶解性及光電特質符合我們的需求，我們往往插入不同的功能性官能基^[4,5,6,16]，更加方便我們的使用。

導電高分子有很多種應用，譬如電致色變(智慧窗戶)、抗靜電、發光二極體、二次電池、顯示器等^[1,2,4,5,6,7,8,10,13,17,18,19]，而我們選擇其中的發光二極體做更深入的研究。發光二極體擁有1.起始電壓低 2.容易製膜 3.容易加工 4.可做出各種光色 5.可做出軟性元件 6.無需背景光源 7.大發光面積 8.無視角限制 9.高應答速度的優勢^[1,4,8,9,17]，但有關它的發光效率、發光強度、穩定性，都還有有待加強的地方^[5,6,7]。

在最近台灣市場中，OLED 小分子發光二極體已有許多廠商在生產，但在 PLED 高分子發光二極體方面，只有翰立光電一家廠商有投資並已取得技術，目前試產線月產能大約 3000 片，並逐步朝量產邁進^[18]。PLED 在台灣的發展空間依然很大，未來不久，將加入有機發光二極體的激烈戰場。

肆、 實驗藥品：

Aniline 苯胺(純化)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 過硫酸銨	Hydrochloric acid 鹽酸
N-苯基胺丙基三甲基矽烷	Methyl Alcohol 甲醇	Sulfuric acid 硫酸(18M)
Hydrogen peroxide 雙氧水	4-methoxy phenol 四-甲氧基酚	ITO 玻璃
異丙醇	丙酮	MeONa 甲氧基鈉
2-Ethylhexy Bromide	乙醚	NaOH 水溶液
三聚甲醛	冰醋酸	HBr
己烷	去離子水	THF
石墨板	矽膠	白金絲
氮氣		

伍、 儀器設備：

容量瓶	蒸餾瓶	反應盒 125ml pp 材質
磁石攪拌器	抽濾裝置	超音波振盪儀
分液漏斗	恆溫裝置	熱迴流裝置

旋轉塗佈機	烘箱	冰浴槽
充氮手套箱	伏特計	安培計
照度計	四極電導度儀	可見光-紫外光光譜分析儀
紅外光光譜分析儀	掃描穿隧電子顯微儀	

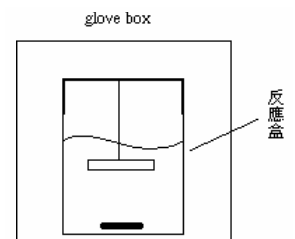
陸、 實驗：

一、 載體處理

1. 目的：清洗 ITO 上之有機物，並使產生-OH 官能基
2. 準備工作：
 - (1) 配製 1000ml 0.36M 硫酸水溶液
 - (2) 配製 1000ml 的雙氧水(30%)
 - (3) 清洗液配製：將 0.36M 硫酸水溶液和雙氧水(30%)以體積比 3:7 混合，通常使用 10ml(硫酸水溶液使 ITO 產生-OH 官能基)。
3. 步驟：
 - (1) 將載體 ITO 浸入異丙醇(置於反應盒)中，以超音波振盪清洗 25 分鐘
 - (2) 倒出異丙醇後加入丙酮振盪 25 分鐘
 - (3) 倒出丙酮後加入甲醇振盪 25 分鐘
 - (4) 取出 ITO 用氮氣吹乾
 - (5) 載體放入有清洗液的燒杯中，浸泡 5 小時
 - (6) 取出後，用大量去離子水沖洗，並用氮氣吹乾
 - (7) 浸入甲醇振盪 5 分鐘
 - (8) 取出載體，用氮氣吹乾，即是有-OH 官能基之 ITO(註：如不立刻使用，需保存於甲醇中)

二、 ITO 表面修飾

1. 目的：利用自我組合之模式，在載體上修飾出一層單一分子薄膜
2. 準備工作：
 - (1) 製造經蒸餾純化的甲醇：倒入蒸餾瓶蒸餾收集
 - (2) 調配使用溶液：將甲醇 72ml 加入 N-苯基胺丙基三甲基矽烷 0.1ml
3. 步驟：
 - (1) 將溶液 A 置於反應盒中(125ml pp 材質)
 - (2) 將經過清洗的 ITO 固定在盒蓋的架上，將之浸入溶液 A 中
 - (3) 在攪拌溶液下放置 14 小時
 - (4) 停止攪拌，拿出反應盒，取出載體用新鮮甲醇沖洗後，氮氣吹乾，N-苯基胺丙基三甲基矽烷即鍵結在載體表面(註：glove box 中需充滿氮氣，完成後載體須與外界隔離)



三、 苯胺單體聚合

1. 目的：化學聚合得到聚苯胺薄膜
2. 準備工作：

(1) 配製 10ml(1.2M)鹽酸加入過硫酸銨 0.41g，冰浴下攪拌 10min 以上，得溶液 A

(2) 配製 26ml(1.2M)鹽酸加入 Aniline 0.17g，冰浴下攪拌 10min 以上，得溶液 B

3. 步驟：

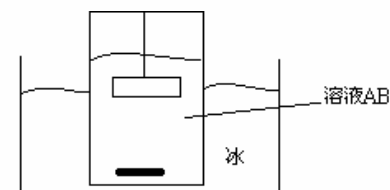
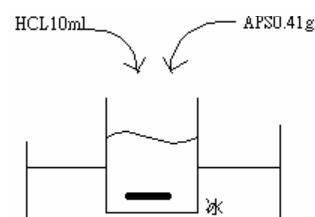
(1) 冰浴下，A 和 B 混合倒入反應盒攪拌，混合後需立即將載體放入

(2) 攪拌放置 20~30 分鐘

(3) 取出載體並用去離子水清洗其上所沾有的溶液

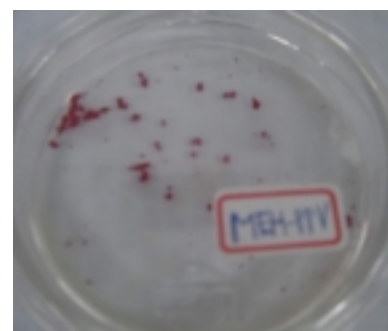
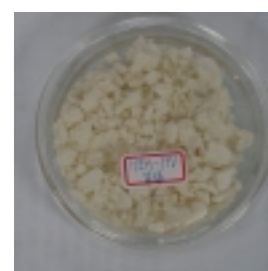
(4) 將載體浸入去離子水溶液 1~2 小時後，使用氮氣吹乾後，用(1.2M)的鹽酸進行質子酸參雜

(5) 將反應盒中聚苯胺粉末沉澱過濾分離出來，以稀酸清洗可得鹽式聚苯胺(註：空氣下可直接進行)



四、 MEH-PPV 單體合成

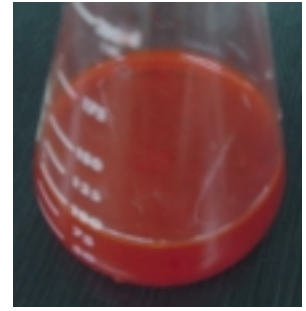
1. 將 MeONa(甲氧基鈉)53.5ml 和甲醇 46.65ml 混合形成 MeONa 2.8M 的甲醇溶液 100ml
2. 加入 4-Methoxy phenol(29.3g 0.235mole) 及 2-Ethylhexy Bromide (54.8g 0.284mole)
3. 加熱迴流 4hr 後，冷卻至室溫，加入乙醚 100ml 及 NaOH 水溶液(100ml, 0.5M)
4. 加入後，靜待分層，用分液漏斗取有機層(乙醚)
5. 有機層加入去離子水(100ml)，進行萃取 3 次(利用分液漏斗，用力搖，有機層中之溴離子會跑至水中，水密度大，會在下層，排水)
6. 將此有機層濃縮(蒸餾，乙醚沸點較低)，所得 1-Methoxy-4-(2-Ethyl-hexyloxy)-Benzene 液體
7. 將 1-Methoxy-4-(2-Ethyl-hexyloxy)-Benzene 液體 25ml 及三聚甲醛 6.4g 溶於 100ml 冰醋酸
8. 溶入後，加入 HBr 36ml
9. 於 65°C 下攪拌 4hr
10. 冷卻至室溫，過濾產物，再用去離子水清洗
11. 溶於適量熱正己烷
12. 再冷卻至室溫，放入冰中
13. 將析出產物分批置放，並在室溫下乾燥



五、 MEH-PPV 聚合

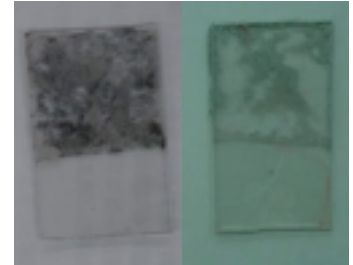
1. 取單體 2g 溶於 25ml THF
2. 在冰浴攪拌下以滴管滴入 12ml 的 ^tBuOK 溶液(預先以 12ml THF 溶解 0.58g ^tBuOK)

3. 進行聚合反應 3hr
4. 再以滴管緩慢滴入 12ml 的 ^tBuOK 溶液(預先以 12mlTHF 溶解 1.16g ^tBuOK)
5. 並加熱迴流 1hr
6. 產物冷卻至室溫後，加入大量甲醇以沉澱 MEHPPV，並過濾之，在室溫下乾燥



六、發光二極體製作與封裝

1. 發光工作層 MEH-PPV 之成膜：
 - (1) MEH-PPV 6mg 溶於 1ml 的甲苯中
 - (2) 將載體置於我們所製的簡易旋轉塗佈機上，以慢速旋轉，以方便鍍液之披覆
 - (3) 將鍍膜液均勻覆蓋在一鍍有 PANI 的 ITO 和一未鍍有 PANI 的 ITO 上，再以高轉速甩掉多餘鍍膜液，並在室溫下乾燥
 - (4) 在烘箱中加熱至 70°C，以趕走甲苯
2. 陰極鋅金屬薄膜製成：以硫酸鋅為電解液，將鋅鍍在已旋轉塗佈一層高分子層的 ITO 玻璃上(5V)
3. 陰極鋁片：
 - (1) 取一經砂紙磨過並浸入丙酮經超音波震盪的鋁片
 - (2) 與已旋轉塗佈一層高分子層的 ITO 玻璃緊密夾緊



七、聚苯胺和發光二極體之導電度測量

1. 將四極電導度儀中之碳針與碳針間距離調為 1.5 mm
2. 將四點碳針調至與樣品緊密接觸
3. 在外側兩點通一微弱電流
4. 測量內側兩點電位差
5. 經公式算出其導電度 $\sigma = 1/(2\pi s) \times I/V$ (註： σ ：導電度，單位為 S/cm s：碳針間距離，單位為 cm I：為輸出之電流，單位為安培 V：為量測的電壓值，單位為伏特)

八、聚苯胺之壽命測量

1. 利用循環伏安法，以鍍有聚苯胺薄膜的 ITO 玻璃作為工作電極，以 Ag/AgCl_(aq) 作為參考電極，以白金絲做為相對電極
2. 以 0.1M 的硫酸水溶液做為電解質溶液，掃描範圍為 -0.2V~0.8V，掃描速率為每次變更 200mV

九、驅動電位之測量

1. 將發光二極體接上安培計和伏特計
2. 供給電壓範圍從 0V~14V，每 0.5V 測一次，共測 28 次
3. 測量其電流之改變

十、發光二極體之發光亮度測量

1. 將發光二極體接上安培計、伏特計和照度計
2. 供給電壓範圍從 0V~14V，每 0.5V 測一次，共測 28 次

3. 測量其照度之改變

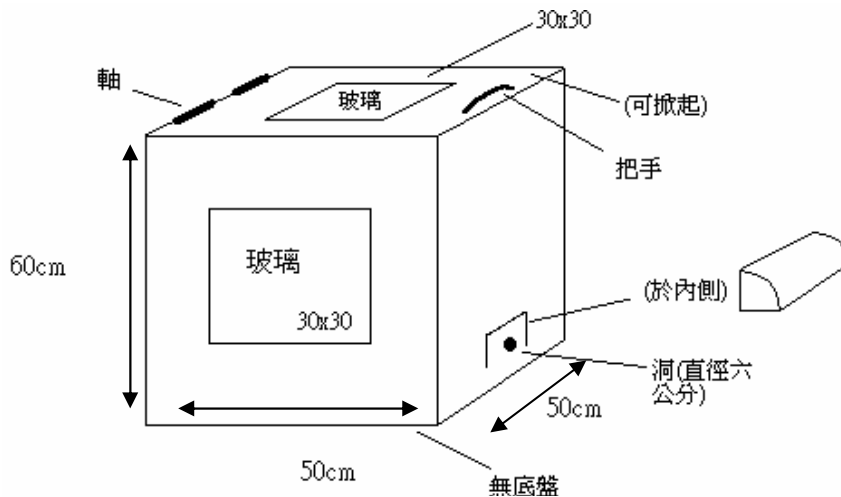
柒、 研究過程：

一、 簡易旋轉塗佈機的設計與製作

導電高分子在發光二極體或變致變色元件中，都必須是薄膜的型態，而製作薄膜的方式，大多使用旋轉塗佈機，利用旋轉的方式，將高分子均勻的抹在 ITO 導電玻璃上。但由於校內缺乏此項設備，所以計劃設計一簡易的旋轉器，做為替代方案。

設計：利用校內原有的離心機(可調整轉速)，將一木板固定在離心機上，在木板上刻出 $3 \times 5 \text{ cm}$ 的淺凹槽，用來放入 ITO 導電玻璃。

另外，在導電高分子旋轉塗佈時，並不希望有毒液體飛濺出來，故我們設計一鐵箱子和一鐵盤，罩住離心機，要將液體收集起來，回收再利用。而且我們不希望高分子和外界空氣接觸，和氧氣產生作用，而破壞了高分子的結構，影響到了發光二極體的發光效果，所以我們準備在鐵箱子中注滿氮氣，以確保其在無外在空氣的環境下作業。



二、 聚苯胺合成與性能研究

文獻中有很多有關聚苯胺研究報告，包括合成方法，結構鑑定方法，氧化還原特性測定，導電度測定，發光強度測定等。為了更加實際了解聚苯胺的各種特性，我們計劃合成聚苯胺並對其分析研究，並與文獻做對照比較。



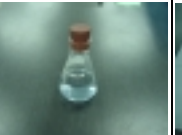


1. 實驗流程：

- (1) 取 10ml 1.2M 鹽酸加入過硫酸銨 0.41g，得溶液甲
- (2) 取 26ml 1.2M 鹽酸加入 Aniline 0.17g，得溶液乙

- (3) 將上述二溶液混合，倒入一錐形瓶，手動攪拌
- (4) 約 30min 後，將聚苯胺粉末過濾出來
- (5) 將粉末放入 1.2M 鹽酸中，進行質子酸摻雜
- (6) 再次過濾

2. 實驗結果：

(1) 甲乙兩溶液混合後，其顏色和時間關係表

時間	7min	9min	11min	13min	17min	17min~
顏色						沒變化
	極淡青色	淡綠色	綠色	藍綠色	深墨綠近黑	

- (2) 在步驟四過濾聚苯胺時，濾出之液體為淡紫色，上方殘留之聚苯胺粉末為墨綠色
- (3) 摻雜後，過濾鹽酸時，濾出之液體為透明無色
- (4) 摻雜後，聚苯胺粉末仍為墨綠色

3. 結果討論：

- (1) 苯胺氧化聚合時，失去電子，所以出來之粉末為鹽式綠色態聚苯胺
- (2) 聚苯胺的結構會因酸鹼度的改變而改變，由高 PH 值至低 PH 值其顏色變化為：紫、藍、綠、淡黃綠
- (3) 製出之聚苯胺為綠色，在質子酸摻雜時，顏色變化也應為綠色，故較無太大之改變，如果放入水或鹼性溶液時，其顏色將會成為藍或紫色

三、 文獻上各種不同 MEH-PPV 之製程比較

	(1)ITO 電極上無電聚合聚苯胺薄膜及其在分子發光二極體的應用(MEH-PPV)	(2)利用自組裝法於分子發光二極體之製程研究(MEH-PPV)	(3)自己的方法 (MEH-PPV)	比較
1.	甲氧基鈉溶液 53.5ml 和甲醇 46.65ml 混合成甲醇溶液	4-甲氧基酚 30g 溶於乙醇 300ml 中	甲氧基鈉溶液 53.5ml 和 甲醇 46.65ml 混合成甲醇溶液	(實驗一)所選擇的溶劑是甲醇而(實驗二)
2.	加入 4-甲氧基酚 29.3g 和 2-乙基己基溴 54.8g	冰浴，加入甲氧基鈉 35g	加入 4-甲氧基酚 29.3g 和 2-乙基己基溴 54.8g	所選擇的溶劑是乙醇
3.	加熱迴流 4hr	加入 2-乙基己基溴 50g，在室溫下反應半小時，再加熱迴流 24hr	加熱迴流 4hr	

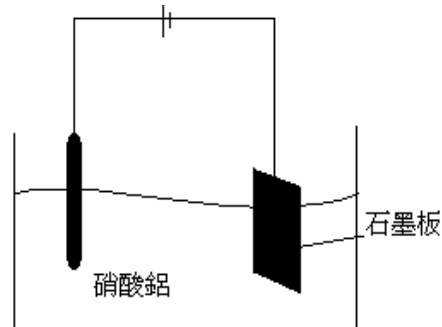
4.	冷卻後加入乙醚 100ml 及氫氧化鈉水溶液 100ml(0.5M)	冷卻，加入乙醚和去離子水	冷卻後加入乙醚 100ml 及氫氧化鈉水溶液 100ml(0.5M)	(實驗一)有加入氫氧化鈉水溶液而(實驗
5.	靜置分層，取乙醚層，加入去離子水，進行萃取	進行萃取，將上下兩層分開收集	靜置分層，取乙醚層，加入去離子水，進行萃取	二)沒有，加入氫氧化鈉的原因是要和所產生的 HBr 進行酸鹼中和反應產生鹽類
6.	將有機層蒸餾	揮發(蒸餾)乙醚	將有機層蒸餾	
7.	將上產物 25ml 和三聚甲醛 6.4g 溶於 100ml 冰醋酸中後加入 HBr36ml	將上產物 50ml 與三聚甲醛 12.7g 溶於約 200ml 冰醋酸中，加入氫溴酸 72ml	將上產物 25ml 和三聚甲醛 6.4g 溶於 100ml 冰醋酸中後加入 HBr36ml	
8.	於 65°C 攪拌反應 4hr	於 65°C 攪拌反應 4hr	於 50~70°C 攪拌反應 4hr	
9.	冷卻，加入水，過濾，以 100ml 熱正己烷溶解產物，加入 100ml 熱去離子水進行萃取	冷卻，加入水，過濾，以正己烷溶解產物，加入適量硫酸鎂，靜置，待產物析出	冷卻，過濾，將產物用去離子水沖洗，溶於適量熱己烷中，再冷卻至室溫，冰浴，使其溶解度降低，分批置放加速其揮發速率，自然風乾	(實驗一)並未將熱去離子水應為多少度說清楚(應為接近 100°C，因為太冷的水會導致己烷溶解度大幅下降，導致產物大量析出)
10.	重複溶解與析出，以純化產物	重複溶解與析出，以純化產物	重複溶解與析出，以純化產物	(實驗三)所述步驟為改良過的，請參考實驗日誌 2002/01/05
11.	抽乾保存之	過濾抽乾保存之	抽乾保存之	

12.	取單體 1g 溶於 25mlTHF	取單體 2g 溶於 25mlTHF	取單體 2g 溶於 25mlTHF	
13.	冰浴攪拌	冰浴攪拌並通入氮氣	冰浴攪拌	(實驗一)並
14.	冰浴攪拌下緩慢滴入第三丁基鉀氧化物 (0.58g) 溶液 12ml，進行聚合反應 3hr	冰浴攪拌下緩慢滴入 12ml 第三丁基鉀氧化物第三丁基醇溶液，反應 3hr	冰浴攪拌下緩慢滴入第三丁基鉀氧化物(0.58g)THF 溶液 12ml，進行聚合反應 3hr	未說清第三丁基鉀氧化物用何物溶解？(實驗
15.	再緩慢滴入 33.5ml 第三丁基鉀氧化物(1.16g)溶液，並加熱迴流一小時	加熱迴流 1hr	再緩慢滴入 33.5ml 第三丁基鉀氧化物(1.16g)THF 溶液，並加熱迴流一小時	二)經證實無法做出產物，應加入更多量的第三丁基鉀氧化物，(實驗三)所使用的溶劑為 THF 請詳閱實驗日誌 2002/01/21 和 2002/01/23
16.	加入甲醇，並過濾產物	加入甲醇，並過濾產物	加入甲醇，並過濾產物	

四、 聚對位苯乙烯發光二極體製作與性能研究

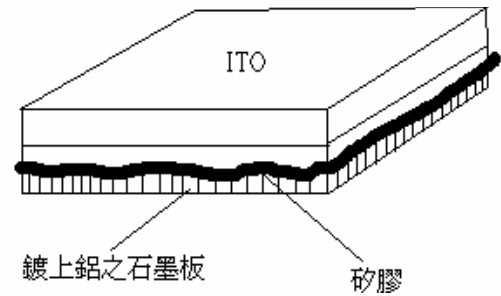
發光二極體擁有 1.起始電壓低 2.容易製膜 3.容易加工 4.可做出各種光色 5.可做出軟性元件 6.無需背景光源 7.大發光面積 8.無視角限制 9.高應答速度的優勢^[1,4,8,9,17]，但有關它的發光效率、發光強度、穩定性，都還有有待加強的地方^[5,6,7]。我們決定製作發光二極體，來研究影響發光效果的各項因素和改善其缺點的方法。

1. 銦錫氧化物 ITO 導電玻璃表面清洗：ITO 玻璃的表面性質與所製出之元件性能有關，以清洗液、超音波振盪、紫外線、臭氧等清洗方式各有不同，所製出之元件性能也不相同^[19]，但所牽扯的條件不一，故無法確定何種清洗法有最佳效果。
2. 正極的製作：發光二極體中正極所選用的是可透光的 ITO 導電玻璃，而 ITO 玻璃與導電高分子的接合方式和接合結構影響著發光效率與其元件壽命。若以自我組合方式製作^[2,10]，可使導電高分子排列規則且緊密，而發光效率與其壽命自然增加。我們計劃比較不同的製作方



法與其中的差異性。

3. 陰極低功函數金屬薄膜製成：採用低功函數金屬做電極的目的在於其很容易釋放出電子而降低其驅動電位，但卻容易氧化使元件性質不夠穩定而降低其壽命^[2,5,17]，在多方考量下，決定採用Al做為陰極金屬。常使用在發光元件陰極金屬薄膜製成的方法是真空蒸鍍



法，利用減低壓力的方式，將金屬汽化，並將之沉積在載體上，但由於本校並沒有如此昂貴的設備，故使用一種較為克難的方法。在大小和所使用 ITO 玻璃相同的石墨板上，以硝酸鋁做為電解液，鍍上鋁金屬，成一附在石墨板上的鋁薄膜，將之和鍍有聚苯胺薄膜與 MEH-PPV 的 ITO 玻璃，用矽膠緊密的黏在四周。由於此設計尚未有人做過，對於鍍上鋁的時間長短應為多少最為恰當，並不清楚，所以我們決定各種時間(30 秒、60 秒、90 秒、120 秒、150 秒)各做一個，分別試試看哪種效果最佳。但事後發覺鋁因其還原電位小於水的還原電位，故無法用電鍍法在水溶液中將鋁鍍在陰極上，遂改用其它方法。

- (1) 〈法一〉：直接在一已有一高分子層的 ITO 玻璃上用電鍍法鍍上一層鋅(電解質為硫酸鋅)，由於鋅之活性小於鋁的，故其驅動電位很有可能遠高於文獻上所說之，故取高電壓電源供應器測試

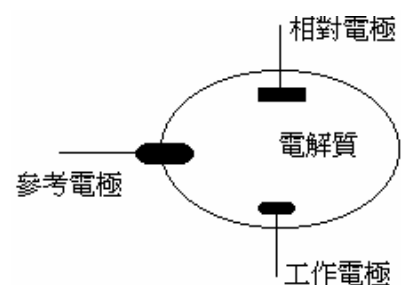


- (2) 〈法二〉：改用鋁片，將 ITO 玻璃和鋁片緊密夾緊

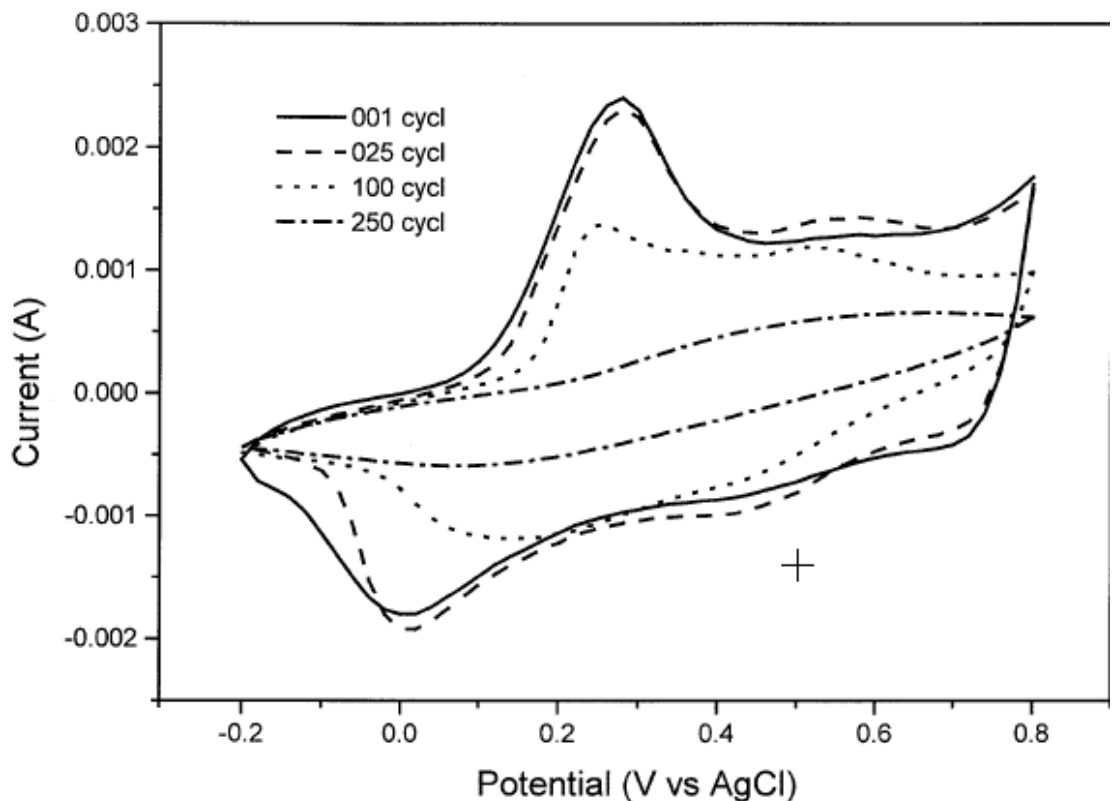
4. 聚苯胺電洞傳遞層：在單層的發光二極體中，其壽命(穩定性)和量子效率通常不甚佳，而若增加電子或電洞傳遞層的話，成為雙層元件，因為傳遞層能累積電荷使電子和電洞能有較大的結合機會，使雙層發光元件具有高亮度和高光效率的特點^[2,5,10,11,17]。我們決定使用聚苯胺作為電洞傳遞層，來改進發光效率及穩定性。
5. 元件封裝：暴露在空氣中製作封裝，元件各層易與氧氣作用^[13]，而影響成效。因此設計一簡單的充氮手套箱，在無氧環境下封裝，以達最佳效果。其中受氧氣影響和未受氧氣影響的差異處在哪，我們要做研究比較。

6. 導電度測量：我們將利用四極電導度儀來測量我們所製出之聚苯胺和發光二極體之導電度。

7. 電化學循環伏安法測定氧化還原特性：為了解我們做出之聚苯胺薄膜的電化學特性與壽命，我們將使用簡單方便的循環伏安法。循環伏安法的原理是，將工作電極的電位隨著時間做增減，並記錄下隨電位而改變的電流值，做出「伏特安培圖」。



由於本校並無自動掃描電位的儀器，故採人工方式，利用簡單的伏特計、安培計及電源供應器，來得知電壓與電流的變化。



8. 電位-電流曲線圖：可藉由電位-電流圖來判斷電子元件的特性，例如，發光二極體的電位-電流圖是呈現 S 形的曲線，與一般電阻是呈一斜直線的圖形並不相同，由圖中陡然升高的電流，可知我們所製出的發光二極體其驅動電位。其測量的方法為，提供一個掃描電位，並紀錄下不同電位時電流的大小。
9. 亮度-電位曲線圖：當電位達到驅動電位時，電流加大，發光二極體也開始隨電流增加而發光，故亮度-電位曲線圖和電位-電流圖，在圖形上差不多。我們利用照度計和前一設備(7)相連，在測量電流的同時，也紀錄其亮度。
10. 導電高分子結構分析與鑑定：以(1)可見光-紫外光光譜分析儀(2)紅外光光譜分析儀(3)掃描穿隧電子顯微儀...等進行高分子結構分析與鑑定。但本校並無上述之儀器，所以此部份委請研究單位提供儀器再行研究。

捌、 結果討論：

- 一、 完成旋轉塗佈儀的製作
- 二、 完成聚苯胺的合成
- 三、 完成 MEH-PPV 的單體合成(白色粉末)
- 四、 完成 MEH-PPV 聚合(紅色粉末)
- 五、 完成 MEH-PPV 導電度測試(約為兩百萬伏特)
- 六、 完成發光二極體測試(如下表)

發光二極體	處理情形	低壓(10V 以下)	高壓(10V~100V)
 ITO/MEH-PPV/Al		無光	無光
 ITO/MEH-PPV/Zn	鍍的效果極差	無光	無光
 ITO/PANI/MEH-PPV/Al		無光	無光
 ITO/PANI/MEH-PPV/Zn	鍍的效果尚可	無光	無光

七、 由於學校並沒有真空蒸鍍機，嘗試所製之陰極效果很差(附著效果極差，中間尚有空隙)，可能是未能發光的主要原因

八、 因為發光二極體封裝的環境是在有氧狀態，MEH-PPV 有可能與氧氣發生反應，破壞了高分子的結構，可能是未能發光的原因之一

玖、 參考文獻：

1. 陳壽安,導電高分子：新世代光電材料, 物理雙月刊, 二十三卷二期， 2001
2. 葉育睿,ITO 電極上無電聚合聚苯胺薄膜及其在聚合物發光二極體的應用, 國立中央大學學

研究所碩士論文，指導教授：吳春桂，2000

3. 牟中原陳家俊,奈米材料研究展望, <http://diamond.iams.sinica.edu.tw/tamol/6/work/mo.htm> , 2000
4. 陳壽安,淺談共軛導電高分子及其光電應用, <http://memo.cgu.edu.tw/Secretariat/長庚大學簡訊/目錄30/學術研究30/page/工學院.html>
5. 陳光榮,PLED 之高分子材料技術, 化工資訊, 十四期, 1999
6. 張敏忠,剖析高分子電激發光顯示器, 科學月刊, 第三十二卷第二期, 2001
7. 金持正,應用聚對位苯乙烯高分子材料製作有機發光二極體, 國立中央大學光電科學研究所指導教授：李清庭博士, 2000
8. 陳壽安,導電高分子與聚合反應動力學之研究, <http://www.mse.nsysu.edu.tw/nsc-polymer/r1.shtml> , 2001
9. 陳文章,高分子發光二極體, 光訊, 第 66 期 16-17 頁, 1997
10. 洪伸錡,利用自組裝法於高分子發光二極體之製程研究, 國立臺灣大學化學研究所, 指導教授：劉如熹, 2000
11. 鄭弘隆,PPV 光電高分子與其摻合物系列之製程, 結構與光電性質探討, 國立台灣大學材料科學與工程學研究所博士論文指導教授：林金福, 2000
12. 李永明萬梅香, 浸漬聚合法制備透明導電聚苯胺薄膜的研究, 高分子學報 1998 年第 2 期, 1998
13. 郭鎮鉸,聚苯胺及三氧化鎢互補式電變色元件電變色性質研究, 國立中央大學化學工程研究所碩士論文, 2000
14. KUNGL, VETENSKAPSAKADEMIEN, 2000.10.10, The 2000 Nobel Prize in Chemistry, THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html>
15. 陳永隆,2000 年諾貝爾化學獎介紹
16. 黃智峰,主鏈含電子傳遞基發光高分子的合成及特性研究,國立成功大學化學工程學系碩士論文,2000
17. 郎長齡諸伯仁,高分子型電發光顯示原理簡介, 工業材料, 115 期, 1996
18. 莊瑞嬌,有機發光二極體產業發展現況及未來機會, 光電特刊, 172 期, 2001
19. 古俊能,有機發光二極體用 ITO,工業材料雜誌,169 期,2001

附錄：實驗日誌

2001/10/9

著手進行資料收集。

2001/10/13

經老師推薦，專程趕去台北參觀在世貿所舉行的電子展，看到了翰立光電所展出的 PLED

2001/10/17

老師提供「導電高分子：新世代光電材料」這份資料，回家後仔細的看看，對高分子有哪些用處有了概念

2001/10/17

在網路上找到「奈米材料研究展望」和「浸漬聚合法制備透明導電聚苯胺薄膜的研究」，和有關聚苯胺電聚合的實驗，對聚苯胺有了初步了解

2001/10/19

在網路上找到「淺談共軛導電高分子及其光電應用」，認識了高分子做為生化檢測元件的功能

2001/10/20

經由國家圖書館之網路論文服務，找到「聚苯胺及三氧化鎢互補式電變色元件電變色性質研究」，對聚苯胺之電致變色之顏色變化有初步概念

2001/10/23

老師提供「PLED 之高分子材料技術」，開始專門研究 PLED 高分子發光二極體

2001/10/24

經由國家圖書館之網路論文服務，找到「ITO 電極上無電聚合聚苯胺薄膜及其在發光二極體的應用」「應用聚對位苯乙烯高分子材料製作有機發光二極體」「利用自組裝法於發光二極體之製程研究」

2001/10/25

在學校將論文列印出來，晚上試著閱讀

2001/10/26

老師提供「剖析高分子電激發光顯示器」這份資料

2001/10/29

收到國家圖書館之遠距圖書服務寄至家裡的資料「高分子發光二極體」，讀了之後漸漸地了解了

2001/11/01

開始整理論文，分析論文中的實驗步驟

2001/11/02

問老師有關實驗步驟的各種問題

2001/11/05

測量離心機的大小，開始設計簡易旋轉塗佈儀

2001/11/07

尋求工藝老師幫助，再工藝教室找到了大小剛好的木板

2001/11/08

旋轉塗佈儀的鐵箱子已設計好，在四處找尋白鐵公司

2001/11/09

和離心機相連的鑽孔木塊已製作好了，進行離心機的旋轉測試

2001/11/10

在市區找尋白鐵公司

2001/11/11

問到一個路邊攤販，知道在民生路上有一家白鐵工廠，趕去之後發覺店沒開

2001/11/12

下課後，趕去白鐵工廠，交給老闆設計圖

2001/11/13

著手打科展報告

2001/11/16

老師開車幫忙去載鐵箱子

2001/11/19

進行簡易旋轉塗佈儀整體測試

2001/11/21~2001/11/29

打報告和進行苯胺聚合實驗

2001/11/30

送初審說明書

2001/12/10~2001/12/20

老師專門就高三下學期化學課程進行教學

2001/12/29

壹、實驗目的：製造 1-Methoxy-4-(2-Ethyl-hexyloxy)-benzene 液體

貳、實驗步驟：

- 一、甲氧基鈉 26.7g 和甲醇 23.3ml 混合成甲氧基鈉甲醇溶液
- 二、加入四甲氧基酚 14.65g 和二乙基己基溴 27.4g
- 三、攪拌並加熱迴流四小時
- 四、冷卻至室溫，加入乙醚和 NaOH 水溶液
- 五、靜待分層，取上層有機層
- 六、加入水，進行萃取三次
- 七、蒸餾揮發乙醚

參、結果紀錄：

- 一、加熱迴流時，下面有白色沉澱
- 二、四小時後，依然有白色沉澱
- 三、加入乙醚及 NaOH 後，上層乙醚為乳白色，下層仍為黃褐色
- 四、萃取時，去離水變濁(乙醚和水中間有似泡沫狀物質，為乳化反應)

蒸餾時，液體由濁變清(至沸騰時停止加熱)，所留液體為淡黃色

2002/01/05

壹、實驗目的：製造 2-5-(Bromomethyl)-1-Methoxy-4-(2-Ethyl-hexyloxy)Benzene

貳、實驗步驟：

- 一、取 1-Methoxy-4-(2-Ethyl-hexyloxy)-benzene 液體 12.5ml 和三聚甲醛 3.2g，溶於 50ml 冰醋酸
- 二、加入氫溴酸 18ml
- 三、加熱攪拌四小時(50°C~75°C)
- 四、冷卻後，加入約 200ml 之去離子水
- 五、過濾之
- 六、將產物溶於 50ml 熱己烷
- 七、將熱己烷和熱去離子水 50ml 倒入分液漏斗中
- 八、搖一搖，取有機層
- 九、加熱以移去溶劑(50°C 上下)

參、結果紀錄：

- 一、倒入冰醋酸時，三聚甲醛並未溶解，待加入 HBr 後加熱，才逐漸溶解
- 二、加熱後，隨著時間改變而顏色逐漸由橘黃色變為黃褐色
- 三、冷卻後，有大塊乳白色固體析出，將之溶於熱己烷後，正己烷由無色轉黃色
- 四、進行萃取時，分液漏斗的瓶蓋噴出，大量白色粉末析出於瓶口，極難處理，方法有待改善
- 五、加熱溶有乳白色固體的正己烷時，於 50 多度時沸騰，但失誤加熱超過 70 °C，大量液體濺出，燒杯底留有焦掉之固態物質

肆、實驗檢討與改進：

- 一、步驟七、八進行萃取時，大量產物析出，無法有效利用，判定其萃取是主因
 1. 解決方法之一：由於在處理「溶有乳白色固體之正己烷」時不慎滴出幾滴於量筒中，發覺己烷揮發非常快速，白色粉末即析出，下次可改用此法，不用再加熱
 2. 解決方法之二：可參照另一論文之實驗步驟，用正己烷溶解後，靜置，待長晶析出，下次可以試試
 3. 自創方法：乳白色固體析出後，濾掉黃褐色液體，再用去離子水沖洗之，加入正己烷，加熱至固體全部溶解，靜置，並放入冰水中，使產物析出成「流沙」狀，分批置放於玻片上，己烷快速揮發，在室溫下乾燥(放入冰水中的目的在於使己烷的溶解度大幅降低，使產物析出較快，但因溫度低，己烷較不易揮發，故又分批置於玻片上，增加其揮發速率，此法是綜合法一和法二而成的新方法)
- 二、在加熱「溶有乳白色固體之正己烷」時，未注意溫度，導致燒乾，前功盡棄，下次在加熱時應多注意

2002/01/21

壹、實驗目的：將單體聚合成 MEH-PPV

貳、實驗步驟：

- 一、取 0.8g 單體溶於 10ml THF
- 二、系統冰浴攪拌下，以滴管緩慢滴入 4.8ml 第三丁基鉀氧化物 ^tBuOK 溶液(預先以 4.8ml 乙醇溶解 0.6g ^tBuOK)
- 三、冰浴攪拌三小時
- 四、加熱迴流一小時
- 五、反應完之後將系統溫度卻至室溫，再注入大量甲醇，使產物沉澱
- 六、過濾，並在室溫下自然乾燥

參、結果紀錄：

- 一、THF 溶解單體後呈淡黃色
- 二、加入第三丁基丁基鉀氧化物 ^tBuOK 溶液後並無改變
- 三、總反應結束後顏色無改變
- 四、容器壁上有一層白色粉狀物，注入甲醇後並無沉澱
- 五、後來試著加熱甲醇，得到一些油狀的物質，有褐色的和無色的

肆、實驗檢討：由於原先論文中之第三丁基鉀氧化物 ^tBuOK 是溶於第三丁基醇 ^tBuOH 中，但學校並沒有第三丁基醇，所以我們開始找尋解決方法，由原實驗過程中的知，第三丁基醇只是用來做為溶劑，故大膽採用乙醇做為溶劑代替第三丁基醇，但由實驗結果並無產物得知，可能是乙醇和 ^tBuOK 會產生反應，下次應改用其他溶劑例如：THF。另一可能為所加的 ^tBuOK 太少以致於產物不明顯，可依照論文中所述，於冰浴三小時後，再加一次 ^tBuOK。

2002/01/22

壹、實驗目的：製造 2-5-(Bromomethyl)-1-Methoxy-4-(2-Ethyl-hexyloxy)Benzene

貳、實驗步驟：

- 一、將 1-Methoxy-4-(2-Ethyl-hexyloxy)Benzene 液體 15ml 及三聚甲醛 3.84g 溶於 60ml 冰醋酸，在加入 HBr 21ml
- 二、於 50°C~70°C 下攪拌 4 小時
- 三、冷卻至室溫，過濾產物，再用去離子水清洗
- 四、溶於適量熱正己烷
- 五、再冷卻至室溫，放入冰中
- 六、將析出產物分批置放，並在室溫下乾燥

參、結果紀錄：使用改進過的方法，效果很不錯，產物沒有浪費

2002/01/23

伍、實驗目的：將單體聚合成 MEH-PPV

陸、實驗步驟：

- 一、取 2g 單體溶於 25ml THF
- 二、將系統冰浴並攪拌，以滴管緩慢滴入 12ml 第三丁基鉀氧化物 ^tBuOK 溶液(預先以 12ml THF 溶解 0.58g ^tBuOK)
- 三、冰浴攪拌三小時
- 四、以滴管緩慢滴入 12ml 第三丁基鉀氧化物 ^tBuOK 溶液(預先以 12ml THF 溶解 1.16g ^tBuOK)
- 五、加熱迴流一小時
- 六、反應完之後將系統溫度卻至室溫，再注入大量甲醇，使產物沉澱
- 七、過濾，並在室溫下自然乾燥

柒、結果紀錄：

- 一、以 THF 溶解單體後呈淡黃色(透光)
- 二、在滴入 ^tBuOK 溶液後呈鵝黃色(不透光)
- 三、冰浴攪拌三小時後，再次加入 ^tBuOK 溶液，呈橘紅色
- 四、加熱迴流一小時後，呈艷紅色
- 五、過濾產物時，下層濾液為淡黃色，上方濾紙有螢光黃色渲染

捌、實驗檢討：此次成功的原因可能因為(1)單體夠多(2)THF 未和 ^tBuOK 反應(3)^tBuOK 量夠多

2002/01/24

壹、實驗目的：製造 MEH-PPV 發光二極體(Al/MEH-PPV/ITO)(Zn/MEH-PPV/ITO)

貳、實驗步驟：

- 一、陰極為鋁片
 1. 預先以砂紙將鋁片磨平磨光，浸入丙酮中
 2. 取 0.6g MEH-PPV 溶於 150ml 甲苯，不會完全溶解，待其沉澱，取已溶有 MEH-PPV 之甲苯
 3. 旋轉塗佈 MEH-PPV 於 ITO 玻璃上
 4. 將鋁片和 ITO 玻璃夾緊，並通上電流(正極接 ITO 玻璃，負極接鋁片，0V~30V)
- 二、陰極鍍鋅
 1. 旋轉塗佈 MEH-PPV 於 ITO 玻璃上
 2. 電鍍鋅(1M 硫酸鋅，10V 電鍍 20min)
 3. 取出，浸入去離子水中漂洗
 4. 取出，自然乾燥
 5. 通上電流(正極接 ITO 玻璃，負極接鋅，0V~30V)

參、結果紀錄：

- 一、溶有 MEH-PPV 之甲苯呈螢光橘色
- 二、Al/MEH-PPV/ITO 元件並未發光
- 三、可能原因：
 - 1. 紅色物體並非 MEH-PPV
 - 2. 鋁片和 MEH-PPV 之間接觸面極粗糙

肆、失敗原因探究：

- 一、紅色物體並非 MEH-PPV
 - 1. 測 ITO 玻璃之導電度(良好)
 - 2. 測鋁片之導電度(良好)
 - 3. 取一普通玻璃，旋轉塗佈一層 MEH-PPV，測其導電度(極差)
- 二、鋁片和 MEH-PPV 之間接觸面極粗糙
 - 1. 改用鍍鋅的方法，但結果仍然未發光
 - 2. 可能原因：
 - (1) 紅色物體並非 MEH-PPV
 - (2) 硫酸鋅溶液破壞了高分子層
 - (3) 塗佈之高分子層不夠厚(多塗 2~3 次)
 - (4) 電壓不夠(改用高電壓電源供應器測試，結果未發光)
 - (5) 鍍鋅的品質不佳(MEH-PPV 導電性不好)

2002/01/25

壹、實驗目的：以四種不同組合的元件，來測試可否發光

- 一、ITO /MEH-PPV/ Zn
- 二、ITO /MEH-PPV/ Al
- 三、ITO/PANI/MEH-PPV/Al
- 四、ITO/PANI/MEH-PPV/Zn

貳、實驗結果：

發光二極體	處理情形	低壓(10V 以下)	高壓(10V~100V)
ITO/MEH-PPV/Al		無光	無光
ITO/MEH-PPV/Zn	鍍的效果極差	無光	無光
ITO/PANI/MEH-PPV/Al		無光	無光
ITO/PANI/MEH-PPV/Zn	鍍的效果尚可	無光	無光

2002/01/26~

開始修改報告，並研究實驗最終結論