

光電高分子

1.0 前言

高分子又稱聚合物，是由小分子重覆連結而成的巨大分子。日常生活中常見的高分子有天然的澱粉、棉花(見圖 1-1)、甲殼素及人工合成的塑膠、橡膠和纖維等。一般人認為高分子材料是不易導電的絕緣體，所以銅線可以用塑膠包覆，以避免短路及觸電的危險。然而，導電高分子的出現，其類似無機半導體的導電性質(見圖 1-2)，顛覆了傳統上人們對塑膠不易導電的認知，後來科學家們更進一步的將其導電性與實用結合，發展出許多以有機高分子為材料的新興應用。



圖 1-1 棉花

閱讀資料

金屬、半導體與絕緣體的導電度

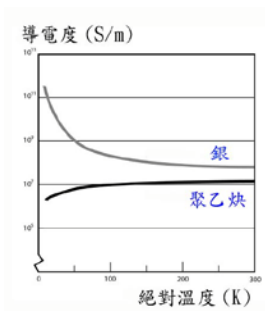
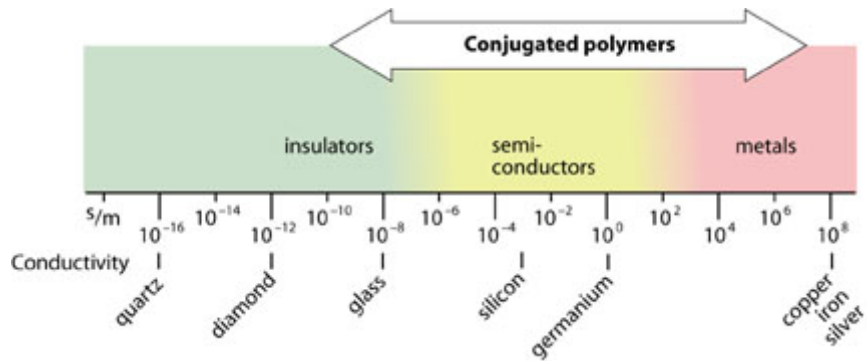


圖 1-2 銀、聚乙炔導電度-絕對溫度

在 SI 制下，導電度的單位為 S/m，此 S 為歐姆的倒數(Ω^{-1})，導電度可以用來衡量材質導電度的高低；絕緣體的導電度在 10^{-8} S/m 以下，半導體的導電度介在 10^{-6} ~ 10^1 S/m 之間，金屬的導電度則在 10^1 S/m 以上。半導體受熱時因部份價電子離開原本的位置而成自由電子，並留下電洞，使其導電度上升；金屬受熱時卻因自由電子的碰撞頻率增加而導致導電度下降。反式聚乙炔的導電度落在半導體的範圍內，其導電度隨溫度升高而增加，類似半導體而與金屬不同。

1.1 第一個導電高分子：聚乙炔 (Polyacetylene)

的由來

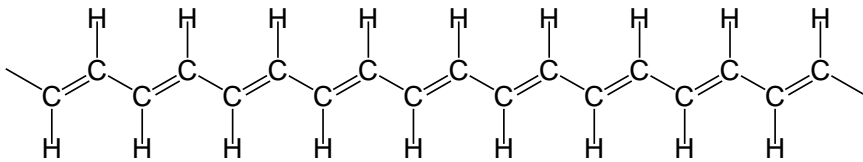
2000 年諾貝爾化學獎頒給物理學家希格(Alan J. Heeger)、化學家麥克戴密(Alan G. MacDiarmid)、及日本化學家白川英樹 (Hideki Shirakawa) 等三位(見圖 1-3)，推崇他們在導電高分子的發現、後續的研究發展，引導實用化之進展，開拓這一跨化學、物理及材料學門的領域等方面的各項貢獻。他們的研究改變了人們認為高分子是絕緣體的印象，發現高分子可以具有半導體及導體特性。

導電高分子發現的故事，起源自 1970 年代日本化學家白川英樹的研究團隊。他們進行乙炔聚合的研究時，找到一個合成聚乙炔的方法並且可以控制順式及反式聚乙炔(結構式見圖 1-4)的比例。在一次誤將催化劑的量多加 1000 倍的實驗中，竟然產生銀色有金屬光澤的薄膜-即為反式聚乙炔！而麥克戴密及希格兩位博士，原本從事無機導電材料的研究，1975 年麥克戴密博士在東京遇到白川博士時得知此事，便邀請白川博士到他和希格博士的實驗室合成反式聚乙炔並加以氧化，該氧化物

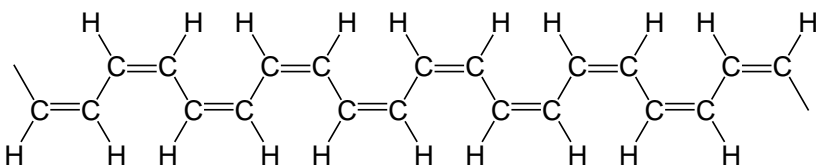


圖 1-3 2000 年諾貝爾化學獎得主：由上至下依序為白川英樹、麥克戴密、希格

經希格博士測量其導電度後發現，其導電度竟然可以媲美金屬，從此便開啟了導電高分子的研究。



反式聚乙炔為銀色，導電度 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S/m}$



順式聚乙炔為銅色，導電度 $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ S/m}$

圖 1-4 反式及順式聚乙炔結構圖

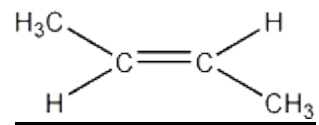
1.2 導電高分子的導電原理

在基礎化學第三章化學鍵單元裡，我們已經知道金屬的價電子可自由移動而導電，這種結合方式稱為『非定域化的鍵結 (delocalized bond)』；而鑽石的碳原子間共用的價電子並不能自由移動而導電，只能固定在特定的區域稱為『定域化的鍵結 (localized covalent bond)』，由此可知物質導電與否可以由該物質是否具有非定域化的鍵結來衡量。

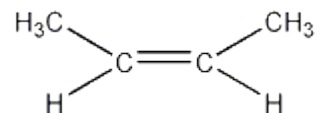
註一：因雙鍵轉動需破壞鍵結，因此雙鍵不會發生轉動，致原子團位於雙鍵二邊時，會因排列的方式不同而形成異構物，該種異構物稱為順反異構物或幾何異構物。

例：

反 2-丁烯



順 2-丁烯



想想看 1：順式與反式 2-丁烯結構上有何不同呢？

想想看 2：請提出一個說法，說明為什麼反式聚乙炔的導電度較順式高。

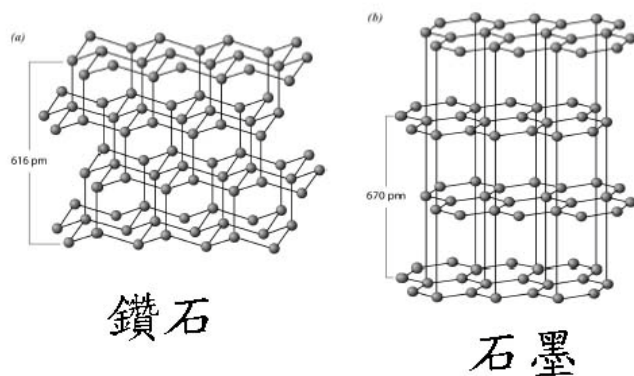


圖 1-5 鑽石與石墨的構造

再從鑽石與石墨的結構來看導電性，如圖 1-5 所示，鑽石為單鍵結構，每個碳原子的四個價電子皆與另外四個碳原子共用形成共價鍵，為定域化的鍵結，該鍵結電子不易自由移動，因此鑽石在室溫下不易導電。石墨為層狀結構，每個碳原子的三個價電子與其最接近的另外三個碳原子共用，形成定域化的共價鍵，剩下的一個價電子則和另外三個碳原子隨機形成一個共價鍵，由於該鍵結在三個碳原子間都可能出現，為非定域化的鍵結，其鍵結電子所受到的束縛力較弱，有機會自由移動而能導電。藉由測量石墨水平(即同層原子間)與垂直方向(即不同層原子間)的導電度後，發現水平方向上的導電度為垂直方向上的 10^6 倍之多！所以石墨的導電性是因同層水平方向上碳原子間有非定域化的鍵結電子之故。

聚乙炔(polyacetylene) 分子中(如圖 1-4 所示)，每個碳原子利用三個價電子分別與周圍的兩個碳原子、一個氫原子形成定域化的共價鍵，又利用一個電子與其旁的碳原子形成另一個共價鍵，如此一來，碳原子間的鍵結中，單雙鍵不斷重複，即具有共軛雙鍵。由於聚乙炔中，兩碳原子間的兩個共價鍵強度不相同，強度較弱的共價鍵，其鍵結電子所受到的束縛力較小，在外加電場後，有機會自由移動而能導電。故實際測量反式聚乙炔導電度後，發現比一般絕緣體好，較金屬差，與半導體接近

若想進一步增加反式聚乙炔的導電度，使其與金屬相當，必須藉摻雜(doping)的方法將其性質改變。所謂的摻雜，目的是要讓材料產生缺陷，比如用碘將反式聚乙炔氧化，使其在原來的共軛雙鍵結構中失去電子，產生電子空缺，圖 1-6 即為氧化後的反式聚乙炔分子中電子與電洞對傳導模式；或用鈉金屬將其還原，使其得到額外的電子，所形成的電子空缺或多餘的電子，便可在外加電場下沿著反式聚乙炔主鏈移動，或在鏈與鏈之間跳躍傳遞。

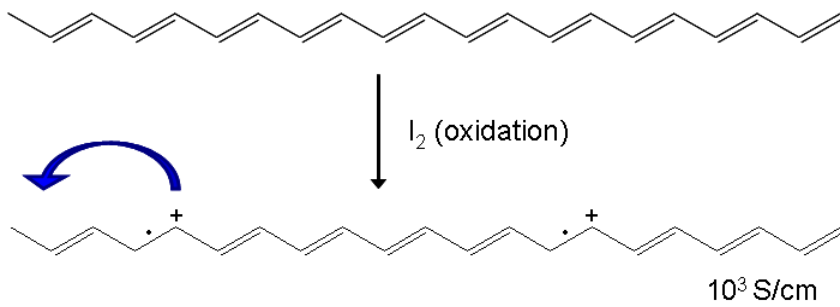


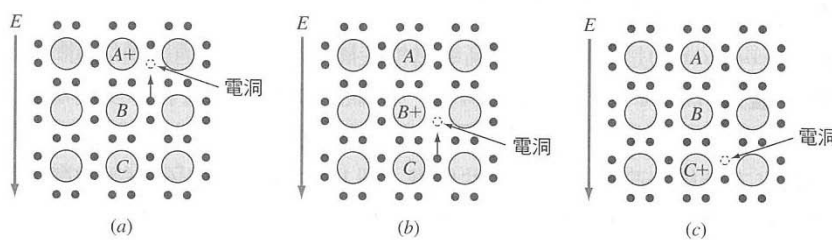
圖 1-6 經 I_2 氧化改質後的反式聚乙炔電子與電洞對傳遞模式

閱讀資料 摘自材料科學與工程第三版(高立圖書)

一. 半導體的導電原理

矽和鍺在週期表上屬於 4A 族，每個矽或鍺原子的四個價電子皆與另外四個原子共用形成共價鍵，為定域化的鍵結，稱為 σ 鍵，鍵結電子無法於結晶格子間自由運動與導電，除非施加一個足夠大的能量，將電子從原本所在的鍵結位置激發出來。當供應一臨界能量給價電子，使其從鍵結位置激發出來，此鍵結電子就變成自由傳導電子，同時結晶格子內也會留下一帶正電荷之「電洞」。純矽或鍺便可藉由電子與電洞的傳導而導電。

電洞的運動現象可由下圖理解：假設 A 原子的價電子離開，則存在一個電洞，在一外加電場的作用下，B 原子中的一個價電子因為受到電場的作用力而離開它原本的鍵結軌域，並且移到 A 原子的空洞上，看起來就像是電洞由 A 原子移動到 B 原子，藉由相同的機制，電洞也可以由 B 原子移動到 C 原子。

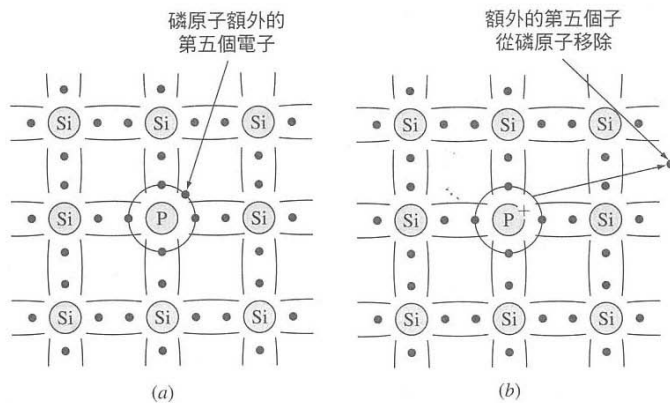


純矽半導體之電洞於外加電場作用時運動現象。(資料來源：S. N. Levine, "Principles of Solid State Microelectronics," Holt, 1963)

想想看 3：說說看，為什麼升高溫度可以提高半導體導電度卻會使金屬導體導電度下降？

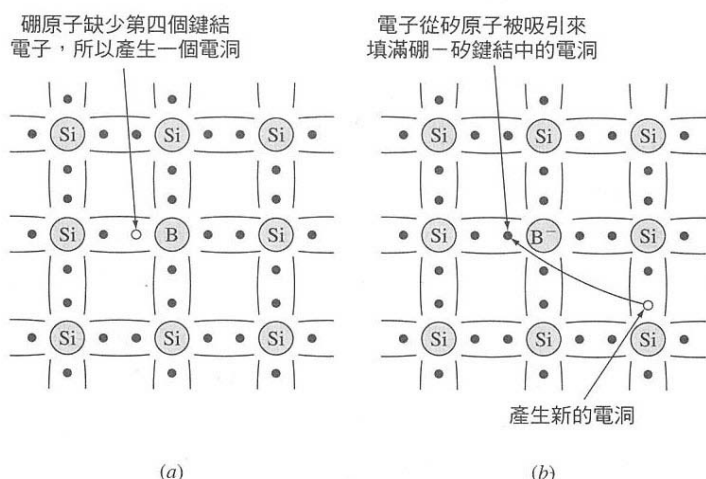
二. N 型半導體與 P 型半導體

以磷原子(5A 族元素)取代矽半導體中矽原子的位置，則因其較矽原子多出一個價電子，該電子僅鬆散的鍵結於磷核，只要提供少量能量便可讓電子移動與導電，此類型的半導體稱 N 型半導體。如圖所示



(a) 在四價的矽(Si^{4+})結晶中加入五價的磷(P^{5+})雜質原子，提供第 5 電子，此電子無力的附著在母磷原子上，只要少量能量 (0.044 eV) 就可讓電子移動與導電。(b) 外加電場下，額外電子變為傳導電子，被電路正電端所吸引。失去此額外電子的磷原子離子化，而且獲得正一價的電荷。

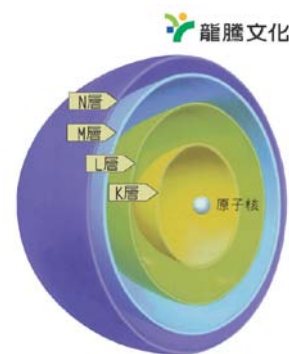
以硼原子(3A 族元素)取代矽半導體中矽原子的位置，則因其較矽原子少一個價電子，故該硼原子缺少第四個鍵結電子，產生一個電洞，只要提供少量能量便可讓鄰近矽原子的價電子移動而填滿該電洞，產生新的電洞，此類型的半導體稱 P 型半導體。如圖所示



(a) 添加一三價硼(B^{3+})雜質原子至四價矽(Si^{4+})結晶，因缺少一電子，故於硼-矽鍵結內創造一電洞。(b) 外加電場作用下，只需少量能量(0.045 eV)即可由鄰近矽原子，吸引一電子填滿電洞，產生一價負電荷的不可移動硼原子。矽晶格中的新電洞作為正電荷載體，被吸引到電路的負電端。

1.3 光電高分子的發光原理

原子的中心是帶正電的原子核，原子核外面圍繞著帶負電的電子，電子只在特定的軌道上運轉，每一軌道代表不同的能量，稱為「能階」，處於愈高能階的電子，代表能量愈高。原子中的電子由高能階躍遷到低能階可以光的形式釋放能量。所以當我們看到光電高分子材質的面板上的漂亮顏色或者國慶日五彩繽紛的煙火，其實都是電子躍遷所造成的現象！



圖

1.4 熱門的光電高分子研究與發展

在聚乙炔之後所發展出來的許多導電高分子，如聚

苯胺 (polyaniline) 等，除了基本的導電功能，還出現了許多跟光有關的應用。例如可用電壓轉變顏色的玻璃窗、有機發光二極體 (OLED, organic light emitting diode) 和太陽能電池 (photovoltaics or solar cell) 。其中又以多彩的有機發光二極體 (或稱高分子發光二極體, PLED, polymer light emitting diode) 發展最快。目前市面上已有用這類材料製成的顯示器，如 OLED 材質的汽車音響(圖 1-7)、MP3 播放器的面板(圖 1-8)和電視螢幕(圖 1-9)。



圖 1-7 Pioneer 推出的多彩 OLED 汽車音響面板



圖 1-8 OLED MP3 播放器面板



圖 1-9 OLED 電視螢幕

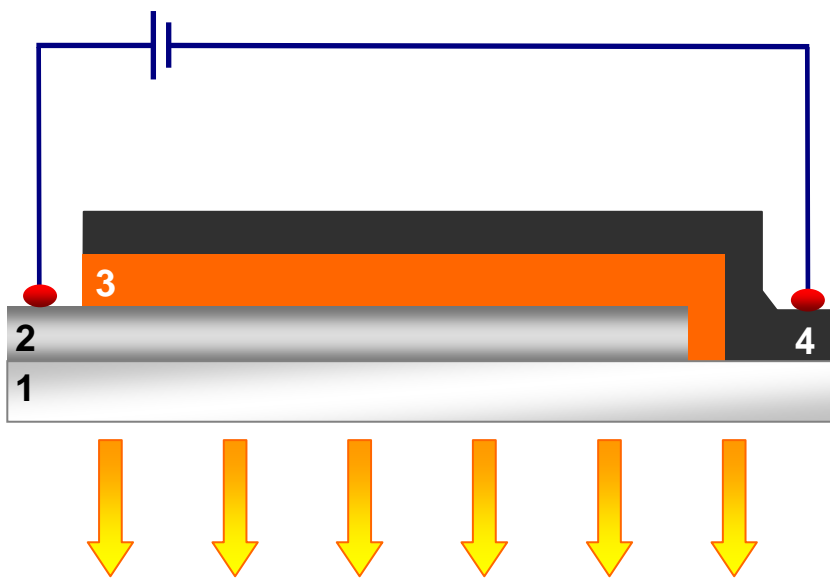
這類新興發展出的高分子發光二極體，主要的特性是：

- 薄膜元件，可製作在大面積基板上。
- 低溫製程，可製作在任何基板上(包括塑膠基板)。
- 快速反應時間(約為 0.000001 秒)、高應答速度(為液晶顯示器的百倍以上)。
- 紅、綠、藍三原色元件皆可製作，也可得到白光。
- 低操作電壓(小於 10 伏特)。
- 高亮度(可大於 100,000 燭光/平方公尺)。
- 自發光，廣視角(幾乎可達 180 度，約 160 度)，
液晶顯示器無自發光，視角約 120 度。
- 可撓曲性。
- 製造程序較簡單，具有低成本的潛力。

想想看 4：將顯示器薄型化可能有哪些優缺點

自發光 OLED 或 PLED 的元件構造原理如圖

1-10 所示，電子由上方的金屬鍍膜，注入夾在兩個電極間的光電高分子材料，電洞則由下方透明電極進入（通常是導電的 ITO 玻璃）。電子和電洞在發光層相遇，並激發材料釋放出光，由透明電極的方向出去。目前另一個重要的研究，是將玻璃以 PET 塑膠取代，以製備可撓式的顯示器(圖 1-11)。



想想看 5：可撓式顯示器可以應用在哪些方面呢？

1. 透明基板（玻璃或 PET 塑膠）
2. 透明陽極導電層 ITO（indium tin oxide）
3. 有機發光層
4. 陰極金屬電極

圖 1-10 OLED/PLED 構造



圖 1-11 可撓式顯示器

從反式聚乙炔的合成、改質後導電度的增加到現在各種光電高分子的應用，可知科學與科技的發展相輔相成，且每一個階段的發明與發現一開始或許不那麼耀眼，但卻可能是下一階段造福人類的源頭！