

導電高分子於電致變色顯示器之應用

Applications of Conducting Polymers (CP) on Electrochromic Displays (ECDs)

馬寧元¹、黃建龍²、林昭憲³

金屬工業研究發展中心(Metal Industries Research & Development Center)

¹正工程師、²組長、³專案經理

導電高分子應用於不同電子設備，如感測器、發光二極體(LEDs)、有機薄膜電晶體(OTFTs)及電致變色顯示器設備(ECDs)等。本文敘述電致變色顯示器應用之導電高分子，如polypyrrole (PPy)、polyaniline(PANi)、polythiophene及其它類別導電高分子其結構鏈特性、電化學反應原理、反應機制及電致變色特性轉換之策略。電致變色顯示器設備之光學特性，如透射性、驅動電極及轉換時間與使用導電高分子特性有關，透過無機材料於製備方法、加工特性、色澤轉換、對比、壽命週期、開關時間及最終產品製造成本比較，顯示導電高分子為極具潛力之電致變色顯示器材料。

The conducting polymers attracted broad applications in various electronic devices such as sensors, light emitting diodes (LEDs), organic thin film transistors (OTFTs) and electrochromic display devices (ECDs). This paper provides the characteristics of the structural chains, principle of electrochemical reactions, reaction mechanisms and the strategies for the electrochromic color transformation of conducting polymers applied in the electrochromic display devices such as polypyrrole (PPY), polyaniline (PANi), polythiophene and alternative conducting polymers. The optical properties of the electrochromic display devices, such as transmittance, driving electrode and transformation time are all related to the characteristics of the conducting polymers. The comparison of the preparation methods, processing characteristics, color transformation, contrast, life cycle, switching time and final products manufacturing costs of inorganic materials with conducting polymers indicates that the conducting polymers are the potential materials for the electrochromic display devices in the future.

關鍵字/Key Words

導電高分子(conducting polymers)、電致變色顯示器設備(electrochromic display devices)、聚苯胺(polyaniline)、氧化還原反應(oxidation/reduction reaction)、透射性(transmittance)

一、導電高分子特性

於1970年代首先研究發展出之導電高分子為trans-polyacetylene，其中摻雜著溴，此導電高分子的發明非常重要，並於2000年獲得諾貝爾化學獎，隨後發展之其它共軛高分子，如polyacetylene、polypyrrole (PPy)、polythiophene 與 polyaniline(PANi) 及其衍生物，具穩定性及可加工合成特性。導電高分子之分子結構如圖一所示。

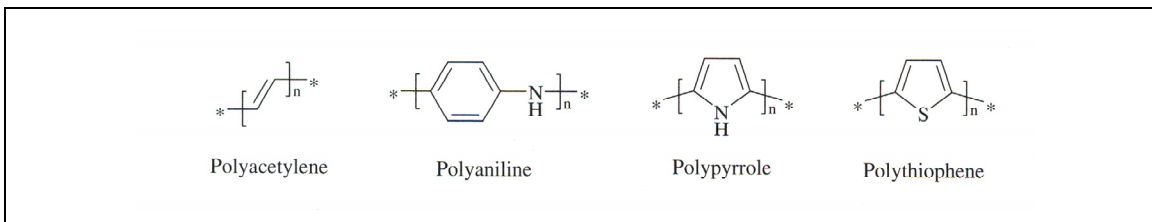
導電高分子對於不同工業領域影響甚大，於製造不同類別電子設備之微電子器材也相當重要。過去所有電子器材與設備多由矽半導體製造，而導電高分子被認為是與傳統半導體具相同功能之另類有機材料。導電高分子由於其獨特性及多元化特性，也吸引了廣泛分子電子(ME)材料之應用。高分子延伸之 π -共軛結構，造成高分子背脊(backbone)結構機動性改變，使其具導電性， π -電子侷限分佈於高分子中，形成共軛系統之導電性或半導體性。這些高分子之導電性可利用摻雜程度或化學改質特性，調整其絕緣或超導特性。這些導電高分子具輕量化、可撓性、耐蝕性、高化學鈍性、電力傳導及易於加工之優點，材料優點尚包括高充填密度、形狀可控制性及化學改質之電子特性，但其再現性及穩定性卻受到質疑。導電高分子被認為

是一種「合成金屬」，對分子電子器材，如發光二極體(LEDs)、薄膜電晶體(FETs)、感測器及電致變色顯示器(ECDs)，是極具應用潛力之材料。

二、電致變色導電高分子材料應用原理

導電高分子於電致變色是一很重要之應用，於施加強力電場下，一些類別染料化合物之吸收與發射光譜可能偏離數百Angstrom($\text{\AA}$)。電致變色材料可利用電化學反應造成持續性與可逆性的顏色改變，電致變色於透射(transmittance)/或反射(reflectance)之可逆與可見顏色之改變，與電化學感應之氧化-還原反應有關，來自不同可見光區域電子吸收帶在還原狀態轉變所生成顏色之改變。其於透明狀態或變色狀態，或於二變色狀態時很常見；若超過二種電化學還原狀態發生，電致變色材料即可顯現數種顏色。這種光學特性的改變，於幾個電壓伏特即受到低直流電壓下之小電流所影響。

電致變色材料可利用電極電路於靜電壓或靜電流控制之單一操作電極加以探討，可採電化學技術，如循環伏安量測法(cyclic voltammetry)、電量法(coulometry)、光譜量測法(spectroscopic measurements)及計時安培

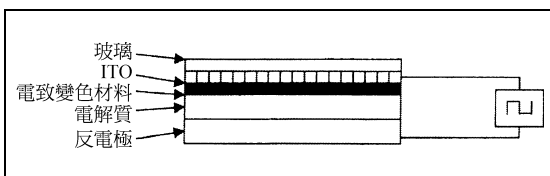


▲圖一 導電高分子分子結構圖示

量測法(chronoamperometry)，加以鑑定。電致變色設備實質上是一再充電電池，電致變色測法(spectroscopic measurements)及計時安培量測法(chronoamperometry)加以鑑定。電致電極可自電荷平衡反電極，利用適當之固態或液態電解質分離，於電化學槽體施加少量電壓之充填與放電造成顏色改變，最終電流脈衝衰減後，顏色改變會受影響，新的還原狀態會持續。圖二為電致變色設備圖示，電致變色設備構造包括：玻璃/透明導體(ITO)/電致變色層(WO_3)/離子導電層(PPy電解質)/離子儲存層(V_2O_5)/透明導體(ITO)/玻璃等。

電致變色電極設備可使用反射或透射模式操作，由被覆電致變色之導電透明玻璃構成，反電極於反射模式(電致變色顯示器)設備操作，可提供可逆式之電化學反應，相對的光線透射之電致變色設備如電致變色窗，於不同光線透射電致變色設備，反電極須為透明ITO玻璃。反電極化學樣品於還原狀態時為無色，或對整體光學模式系統之主要電致變色材料於互補模式會呈現電致變色，對透射設備需有透明電解質，而於反射模式操作設計應用，如顯示器之反電極可為任何適當可逆還原反應之材料。

近年來，導電高分子吸引了電致變色顯示器極大之注意，此乃由於導電高分子為具



▲圖二 電致變色顯示器圖示

潛力之電致變色材料，較一般無機電致變色材料更具加工特性及高度顏色變化之優點，也可經由控制摻雜物或去除摻雜物來調整這些材料之光學特性。電致變色顯示器特性可與液晶顯示器相近，附加優點乃不須經由添加外在染料或玻璃窗即可形成不同顏色，也與視角無關，可以大面積形態製備。如欲廣泛應用電致變色顯示器，則與成本降低、設備壽命增加及克服電致變色顯示器之劣化問題有關。表一為無機電致變色材料與高分子電致變色材料之比較。

三、應用於電致變色顯示器之導電高分子

不同類別之芳香族有機化合物，如 pyrrole、aniline、thiophene、furan、carbazole，可利用化學或電化學聚合反應製造出導電高分子，於其氧化狀態，這些導電高分子與平衡陰離子(p-摻雜)經摻雜形成局部化之 π -電子帶結構，於最高佔有之 π -電子導電帶及最低未佔有之導電帶間之能量差異，可決定這些材料之光學與電力特性。氧化摻雜製程是主要電荷之帶電體，摻雜製程能帶間隙新狀態之介入，可改變導電高分子之光學與電力特性，也是造成材料電致變色的主因。於逆流平衡陰離子釋出導電高分子之還原，可排除電子結構，提供中性電力絕緣形態，導電高分子也可利用陽離子之嵌入(n-摻雜)進行陰極摻雜，n-摻雜形態比p-摻雜形態不穩定。

導電高分子電致變色可利用還原製程，伴隨著離子嵌入/排斥所感應，改變電子結構

▼表一 無機材料與高分子電致變色材料之比較

特性	無機材料	高分子材料
1.製備方法	需複雜技術，如真空蒸發、濺射、熱噴塗	材料很容易利用簡易化學、電化學聚合製程製備。高分子膜可利用浸漬、旋鍍等簡易技術獲得
2.材料加工性	材料加工性不良	材料容易加工
3.最終產品(設備)製造成本	比高分子設備高	比無機材料成本低
4.色澤獲取	已知材料獲取顏色受限	色澤與摻雜物百分比、單體選擇及操作電壓有關，高分子可適用顏色甚多
5.對比	中等	可得到甚高之對比
6.開關時間(ms)	10~750	10~120
7.壽命	$10^3 \sim 10^5$ cycles	$10^4 \sim 10^6$ cycles

而造成材料顏色之改變，高分子顏色顯現與能帶間隙及摻雜離子間關係密切。

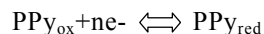
高分子主要結構鏈及懸掛官能基結構的改變是控制高分子顏色改變之關鍵。導電高分子電致變色特性改變策略包括：高分子能帶間隙($\pi - \pi$ 過渡起始)直接與HOMO及LUMO相對能量有關。審慎取代高分子之重複單元，可利用感應立體結構與電子效應控制電致變色特性，這些取代物可決定高分子背脊之有效共軛長度與電子密度，共聚高分子也可控制導電高分子之電致變色特性，不同單體之共聚或含有不同單體混合單體之同質聚合，可形成特性之組合效應。事實上，carbazole、thiophene及pyrrole衍生之共聚高分子顏色，可利用改變相關單體之比例加以控制，混合物、複合物及疊層體類似共聚高分子，可組合數種系統電致變色特性。

(一) Polypyrrole(PPy)

PPy薄膜一般利用pyrrole於水溶液或有機

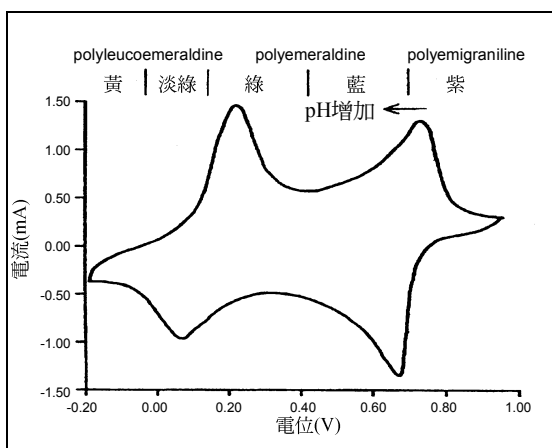
溶劑(如Acetonitrile)及適當之電解質以電化學聚合方法製備，首先利用pyrrole氧化及二聚作用，再利用二聚物之芳構化及氧化與芳香二聚物及高分子量之寡分子之後續反應達成，聚合反應顯示二電子/分子pyrrole反應及最終生成之高分子氧化狀態，每pyrrole單元有0.25~0.33陽離子中心，與使用之電解陰離子有關。於電致變色顯示器應用之電致變色膜(WO_3 、 V_2O_5)可利用溶膠凝膠旋鍍及真空蒸發製程製備，液體電解質之製備係利用 LiClO_4 , propylene carbonate, polyethylacrylate 與 ethyl acetate調節電致變色設備，其 LiClO_4 :PMMA重量比範圍在10:3到10:5。

氧化狀態之pyrrole膜呈現藍-紫色($\lambda_{\text{max}}=670\text{nm}$)，電致變色還原反應產生黃-綠($\lambda_{\text{max}}=420\text{nm}$)pyrrole製程之氧化還原圖示為：

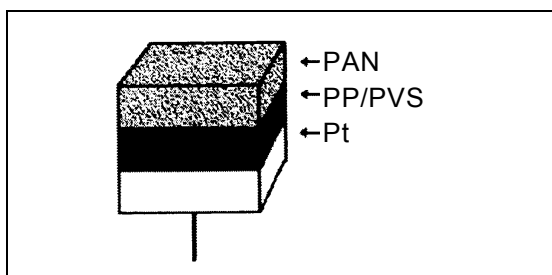


自polypyrrole去除所有摻雜陰離子會呈現淡黃色，而完全脫除摻雜物僅於極薄之PPy膜

才可達成，顯示PPy厚度具一低對比之比例。PPy電致變色易經過持續顏色之轉變，由於膜劣化使其不太適用於商業化生產，改善特性之導電高分子可於3-4雙取代pyrrole之電化學聚合形成，PPy膜與PB(prussian blue)膜之組合可應用於電致變色顯示器。使用PB/PPy之組合不僅可強化電致變色之對比反應，也可延伸到可見光光譜更寬廣範圍，作為改變PPy電致變色反應，而成為一種敏感器。這種複合膜電致變色對比與平衡離子大小、陰電性及膜厚有關。



▲圖三 於不同氧化還原狀態，PANi之多色變化性能



▲圖四 高分子聚合物電極，PANi(Polyaniline)、PPy(Polypyrrole)與Pt(鉑)

(二) Polyaniline (PANi)

Polyaniline之電力及電化學特性與其氧化狀態及質子供應狀態有關，即使用電解質之pH值，polyaniline薄膜電化學之水溶液、有機介質、電子供應/去除、質子及/或陰離子進入/離開之機制等方面皆有探討。PANi之電力與電致變色特性不僅與其氧化狀態，也與其質子供應狀態有關。PANi電致變色行為如圖三所示，圖中顯示溶液pH值及電位少量改變可能造成顏色及導電性之改變，PANi在氧化狀態呈綠色，在還原狀態為透明黃色，在甚酸性呈紫色反應，而在甚鹼性介質呈黃棕色。

利用PANi被覆SnO₂玻璃板及AlCl₃熔煉物承製之電致變色顯示器，經0~1.0V電壓掃描，於電極產生之總光色澤改變可自無色到綠色，顯示表面活性對電致變色顯示器有益，指出10ms之反應時間及較長之週期壽命，PANi與PPy二導電高分子之複合物可大幅改善電致變色顯示器物理特性之應用。雖然PANi/PPy複合物材料具獨特光/電致變色特性，但於再現性與再使用性有特殊問題存在，主要是因為高分子之動力特性，因此限制其於顯示器之應用，如圖四所示之結構，導電PANi於被覆PPy之Pt電極上方聚合，經高分子導電性之量測可預測出高分子之顏色。

PPy、PANi與普魯士藍(PB)不僅可強化PB之附著性，這種組合也顯示出大範圍之電致變色顏色，PPy/PB及PANi/PB複合膜利用於導電PPy及PANi膜上方蒸鍍PB膜，不同電解質之電致變色反應，皆可利用電化學方法製備，於PPy及PANi導電高分子使用PB不僅

可產生高對比，也可延伸電致變色反應到更寬廣範圍之可見光譜，作為導電PANi及PPy電致變色反應之敏感器。於電致變色週期中，PPy於氧化狀態自深綠藍色改變為淡棕/黃色，而PB由藍到透明白色(還原狀態)，另一方面，PPy/PB膜改變藍綠色(氧化狀態)到淡棕色(還原狀態)。

電致變色膜(WO_3 、 V_2O_5)可利用溶膠凝膠旋鍍及真空蒸發製程製備，利用有機導電高分子作為活性材料，及過渡金屬氧化物作為電致變色層組裝之固態電致變色設備。利用電力氧化pyrrole單體所得之高分子產品，其與電力聚合使用之製程條件有關，如蒸鍍時之電壓、溫度、溶劑及含pyrrole溶液存在之平衡離子。

所有塑膠電致變色設備不僅包括塑膠組件，也包括無機化合物作為電致變色材料。為了組裝所有塑膠及可撓式電致變色設備，作為電致變色導電高分子，須能改變其機械特性。導電高分子與熱塑性塑膠或彈性體之混合，可生成高分子混合物，顯示出導電高分子電致變色特性與一般常見高分子相關之機械特性，此外也可使用時間-溫度整合之電致變色設備。

導電高分子膜可作為高分子分散液晶(PDLC)顯示器之驅動電極，液晶顯示器常用液晶化合物夾雜於被覆銦錫氧化物(ITO)導電層二基材間，利用導電高分子電極之取代，可改善顯示器光學與機械特性，對所有類別之有機顯示器，PDLC夾雜於以導電高分子層被覆之二塑膠基材間，對需求可撓性、輕量

▼表二 Polythiophene及衍生高分子之電致變色特性

單體	高分子 λ_{max} (nm)及顏色	
	氧化狀態	還原狀態
Thiophene	730(藍)	470(紅)
2-Methylthiophene	750(深藍)	400(紅)
3-4-Dimethyl thiophene	750(深藍)	620(淡棕)
2-2-Bithiophene	680(深灰)	460(紅-橘紅)

化及低能源消耗如電子書、電子紙等顯示器，為潛在的應用。PDLC設備之光學特性，如透射性、驅動電極及轉變時間，與使用導電高分子特性有關。

(三)Polythiophene

猶如PPy，polythiophene薄膜可由thiophene單體之電化學聚合製備，表二列出thiophene高分子取代物及polythiophene之電致變色特性。

適當選擇thiophene單體來調節顏色是有可能的，如用3-methylthiophene基之寡分子製備高分子膜之電致變色特性，與高分子背脊甲基官能基之相對位置有關。電致變色導電高分子經常與另一類電致變色高分子組合於不同操作電壓，形成多顏色變化之電致變色顯示器，如poly(aniline)-poly(sodium acrylate)-poly(thiophene)組合膜於氧化狀態形成特殊顏色，而於還原狀態顯示另一特殊顏色。用於電致變色顯示器之電力活性高分子層積層包含導電基材，第一層為電力活性高分子，第二層之電力活性高分子由氧化電位高於第一單體之第二單體製備，而附著於第一層。

(四)其它類別導電高分子

Polyisothianaphethene (PITN)是一種透明導電高分子，可顯示可逆式P-type電化學摻雜極穩定對比顏色之改變，PITN摻雜之薄膜具甚低之光學密度，可逆式電致變色的轉變時間達數百ms。實驗結果顯示電致變色轉變製程之速率決定於步驟，乃摻雜平衡離子擴散到高分子結構中，高分子結構形態在決定電致變色轉變也扮演一重要角色，經由控制導電高分子形態使擴散距離最低，也可能達到快速電致變色之應用。

Poly(o-amicophenol)(RAP)可於酸性溶液中，利用O-amicophenol之電力氧化聚合製備，RAP膜可強力附著於電極表面，具非常均勻、半導體及顯示器電致變色特性，氧化狀態呈銅棕色，還原狀態呈淡綠色，氧化狀態最大光譜吸收峰值為440nm，還原狀態為600nm。

當電極電位於-0.7及+0.7V vs SCE，可觀察到棕色與淡綠色之可逆改變，於開放電路駐立達6個月，氧化狀態之棕色實質未曾改變，而還原狀態於空氣中逐漸氧化，隨即呈色，還原狀態之無色於N₂環境下可保持不變，由膜完全呈色至再完全變無色之反應時間僅數秒。

四、結論

導電高分子由於甚具潛力，於不同電子設備如：感測器、發光二極體(LEDs)、有機

薄膜電晶體(OTFTs)、電致變色顯示器設備(ECDs)吸引了廣泛之重視，其導電性除可保留主要高分子特性，其它如高強度、低密度及充填結構也於未來應用極具潛力。近年來導電高分子也是極具潛力之電致變色顯示器材料，較無機電致變色材料更具加工性及顏色高度調整之優點。

廣泛應用之電致變色顯示器於降低成本、增加設備壽命及克服ECDs劣化問題皆持續改變中，大面積電致變色顯示器之應用也持續發展，而移動電致變色影像(如移動畫素之文字與數字二用顯示器)也是電致變色材料的另一研發目標。

誌謝

感謝經濟部「固態型電致變色原件創新模組」科專計畫之支持

參考資料

1. D. S. Lee, D. D. Lee, H. R. Hwang, J. H. Paik, J. S. Huh, J. O. Lim and J. J. Lee, J. Material Science: Materials in Electronics 12(2001) 41-44.
2. F. Roussel, R. Chan-Yu-King and J. M. Buisine, The European Physical Journal E 11, 293-300 (2003).
3. A. Talaie, J. Y. Lee, Y. K. Lee, J. Jang, J. A. Romagnoli, T. Taguchi and E. Maeder, J. Thin Solid Films 363(2000) 163-166.
4. P. R. Somani and S. Radhakrishnan, J. Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 117-133.
5. R. Prakash and K. S. V. Santhanam, J. Solid State Electrochem 2 (1998) 123-125.
6. T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus and R. H. Friend, J. Thin Solid Films 438-439 (2003) 279-287.
7. P. Somani, A. B. Mandale and S. Radhakrishnan, Acta Materialia 48 (2000) 2859-2871.