

第一章 緒論

1.1 有機電激發光簡介

1.1.1 有機電激發光的起源

有機電激發光(organic electroluminescence, OEL)的發現最早可追溯到 1950 年代, Bernanose 等人於 1953 年將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電, 觀察到發光現象^[1-4], 當時他們解釋此發光原理為類似傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (thin-film electroluminescence panel, TFEL), 例如硫化鋅(ZnS)。

目前有機電激發光裝置的雛型則由 1963 年 Pope 等人在蒽 (anthracene)單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電, 並觀察到發光現象^[5]。1966 年, Helfrich 和 Schneideru 以含有 AlCl_3 -anthracene (陰極)和 Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的 EL 元件^[6], 但此元件的驅動電壓仍相當高。之後其它有機分子單晶也陸續被發現具有電激發光現象。雖然有些有機單晶分子已可達到相當高的量子效率, 但因受限於單晶的厚度, 一般單晶仍需要超過 100 伏特的電壓才能驅動發光。一直到了 1979 年左右, Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 anthracene 衍生物的元件^[7], 利用多次重複的單層分子成膜技術製造有機電激發光層, 有效地降低了有機電激發光層的厚度, 使有機電激發光的驅動電壓大幅下降, 有機電激發光才得以真正進入可以實用化的階段。更進一步的改進則由 Vincett 等人在 1980 年以真空蒸鍍的方式製造非晶相(amorphous)的 anthracene 薄膜^[8], 此方法可以得到均勻的大面積的有機分子薄膜, 也成為現今製造 OEL 元件的標準方法之一。

真正商業化上的突破源自 1987 年柯達 Kodak 公司 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 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(hetero-junction)多層有機薄膜之元件結構製作高效率的 ITO/diamine/Alq₃/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件^[9] (如圖 1-1 所示)。其係以鎂銀合金為陰極，銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO) 做為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium (Alq₃) 作為電子傳輸層兼發光層，芳香胺類(aromatic diamine) 化合物做為電洞傳輸層。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，發光效率大於 1 %，大幅改善了 OLED 元件的性質。從此之後，OLED 發光材料開始受到廣泛的重視。

在高分子電激發光(PLED)的發展方面，最早是由 Patridge 等人^[10]在 1982 年以 poly(N-vinyl carbazole) (PVK) 作為材料，利用溶液旋轉塗佈(spin coating)的方式製作第一個高分子的電激發光元件，接著在 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室(Calvendish Lab.)的 Burroughes 等人所發表的有機高分子電激發光元件^[11]。其利用 poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)的前驅物高分子塗佈於導電玻璃的表面，再加熱此前驅物，使之經由脫去反應得到 PPV 高分子共軛聚合物做為發光層，製造出 ITO/PPV/Al 單層元件，得到綠光有機電激發光，這是第一個以主鏈型共軌高分子作為發光材料的電激發光元件。PVK 與 PPV 的結構見圖 1-2 所示。

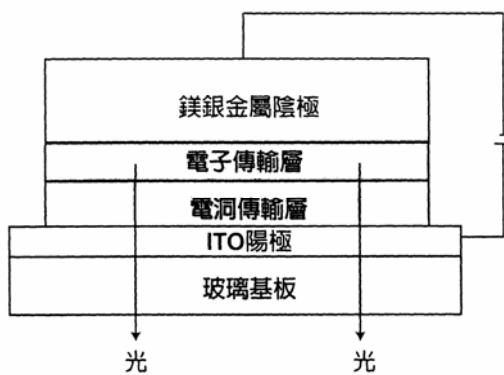
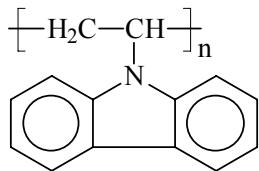
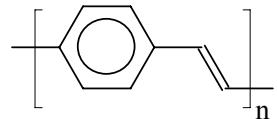


圖 1-1 電激發光元件示意圖。



PVK



PPV

圖 1-2 PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖。

接著在 1991 年 Heeger 等人^[12]合成出對於一般有機溶劑溶解度相當好的 MEH-PPV，利用其高分子側鏈的取代基可以有效的增加高分子本身對於溶劑的溶解度，使高分子發光材料在製程上更加具有實用性。之後在學術界及工業界有更多的人力投入有機電激發光研究，不斷地開發出各種新的材料及或元件構造，並在電激發光元件的壽命與發光效率上都有豐碩的成果，使 LED 成為一個熱門的研究領域。對於近年來蓬勃發展的平面顯示器產業而言，小分子的 OLED 顯示器具有自發冷光、高亮度、廣視角、高應答速度、低驅動電壓、低耗電量、製程簡易等優點，極具有潛力成為下一代平面顯示器的主流，尤其在 1992 年已有可撓曲的高分子 PLED 元件被研製出來^[13]，可望發展成為可撓曲的平面顯示器，極具商業潛力。2005 年韓國三星電子成功研發出全球最大的有機電激發光顯示器電視 (40 吋 OLED TV)，使得 OLED 亦將正式迎接大尺寸化的時代。因此，有機電激發光堪稱二十一世紀的明星產業，相當值得投入精力研究。

1.1.2 電激發光原理與高分子發光二極體

1.1.2.1 電激發光原理

化學分子在接受光能、電能或是化學能等能量後，其電子組態將由基態(ground state)轉變為激發態(excited state)，而分子處在此高能的狀態是相當不穩定的，必須將能量釋放以回到基態才會形成

穩定的電子組態(如圖 1-3 所示)。有機電激發光材料皆是具有共軛雙鍵的小分子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵雙鍵交互共存，且在化合物的分子結構中存在許多非定域化(delocalized)的 π 電子，容易在共軛雙鍵之間作共振與躍遷，因此分子軌域的價帶(valance band)和導帶(conduction band)的位能差距較一般有機分子小，並具有半導體的性質，故相當適合應用在電激發光元件上。

由於分子結構強烈的影響了分子軌域的能階，因此發光材料的分子結構便決定了材料本身的發光光色與效率等特性。一般單層有機電激發光元件的基本結構如圖 1-4 所示。將有機發光材料薄膜夾於上端金屬陰極與下端 ITO 陽極之間，ITO 電極為透明電極。當元件加以順向偏壓時，電子由上方的陰極注入發光層中，電洞則由下方的陽極注入發光層中，在電場的作用下，電子、電洞克服各自的能障(energy barrier)，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近，再於發光層中結合，放出可見光。其發光的原理如圖 1-5 所示，通電之後電子由陰極注入發光層的 LUMO 中，形成負的 polaron；電洞由陽極注入發光層的 HOMO 中，形成正的 polaron。正、負的 polarons 於發光層中再結合產生了單階態激子(singlet exciton)及三重態激子(triplet exciton)，激子緩解(relax)的過程亦如同圖 1-3 所示。單階態激子經輻射衰退(radiative decay)回到基態而放出螢光，此過程即為電激發光，而三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，並不會放出螢光。然而，形成三重態激子的機率高達 75 %^[14]，因此 OEL 的內部量子效率(internal quantum efficiency)理論上最大只能達到 25 %。

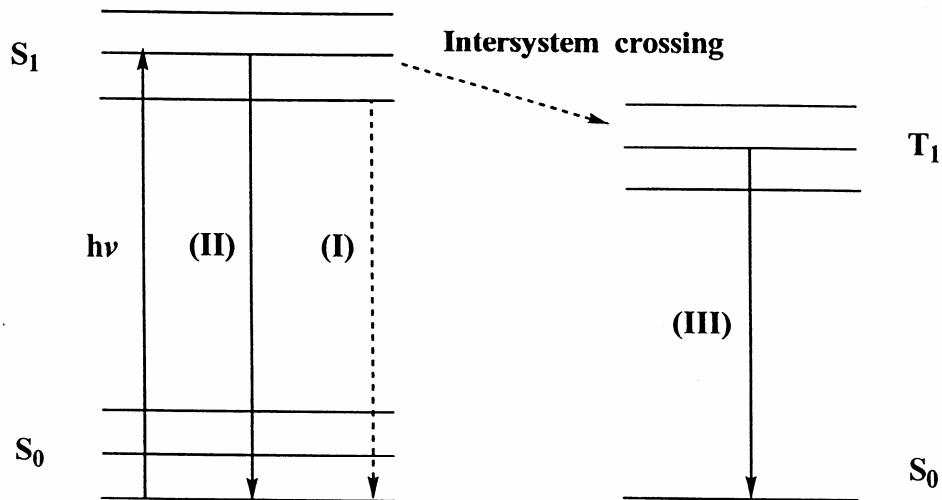


圖 1-3 能量轉移示意圖。

當在基態(S_0)的電子之吸收光子 $h\nu$ 後，由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態(S_1)，此激發態之分子可經由與其它分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋放出能量(熱能)回歸到基態(I)；亦可經由釋出輻射能回歸到基態，以 S_1 到 S_0 之轉換釋出輻射能(螢光)(II)；若分子內含重原子(原子序>30)時，因 spin-orbital coupling 作用力，使得分子之電子組態將由單階態(single state, S_1)轉成三重態(triplet state, T_1)，從 T_1 到 S_0 之轉換將釋出輻射能(磷光) (III)。

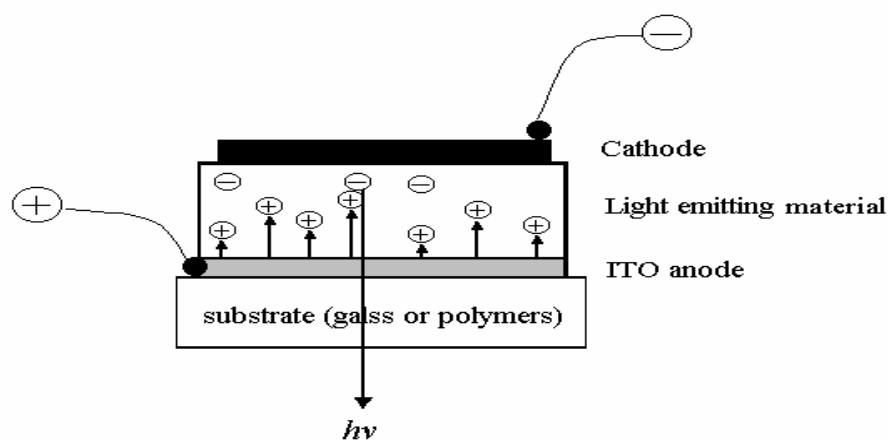


圖 1-4 單層電激發光元件示意圖。

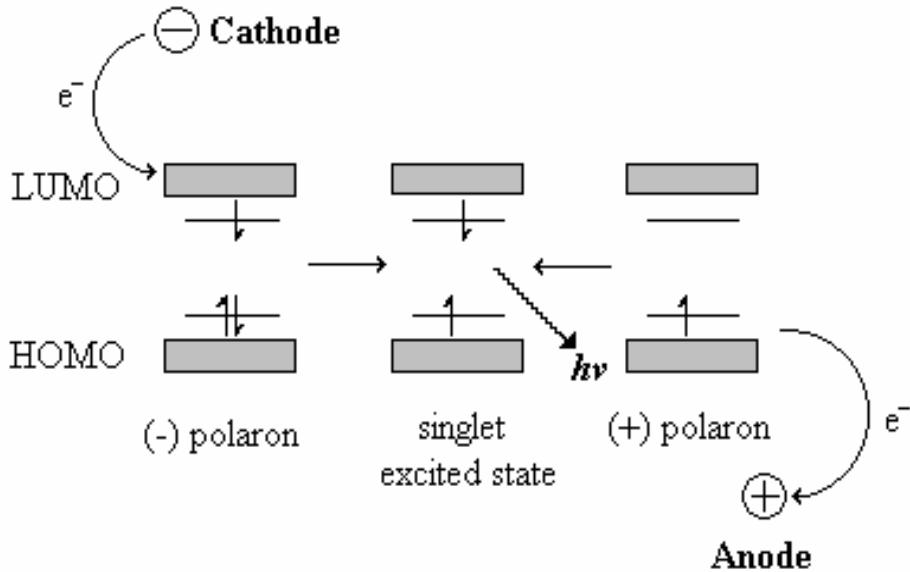


圖 1-5 電子由陰極注入，電洞由陽極注入，兩者於發光層再結合而放光。

1.1.2.2 電極的選擇

1.1.2.2.1 陽極 (Anode)



在有機電激發光元件中，載子注入的難易程度影響元件的驅動電壓與發光效率甚巨，為了降低驅動電壓與增加發光效率，除了改變載子注入層的材料之外，選擇合適的電極材料也非常重要。有機電激發光元件一般使用的陽極為具有較高功函數 (work function) 的銅錫氧化物 (indium-tin oxide, ITO)，因為它具備了穩定、透明及高導電度等特性，而且它在一般標準的微影蝕刻製程中相當容易圖案化 (pattern)，其功用在於有效的將電洞注入有機發光層中。

1.1.2.2.2 陰極 (Cathode)

陰極材料的選用通常為低功函數 (work function) 的金屬或合金，如鎂、鈣或以鎂/銀 = 10/1 的比例，用共蒸鍍方式製成的鎂銀合金，其功用為將電子有效的從陰極端注入有機發光層中。一般常使

用電極材料的功函數見表 1-1^[15]，其對單層導電高分子 PPV 的量子效率見表 1-2。柯達公司發展出的鎂銀合金(約 10：1 比例，此適當的陰極材料，其好處是少量的銀可以幫助鎂的沈積(deposition)，同時延遲鎂的氧化，更有助於降低元件的驅動電壓^[9]。由表 1-1 與表 1-2 中，Ca、Mg、Al、Au 四種金屬的功函數依次為 Ca < Mg < Al < Au，其在 PPV 為發光層的電激發光元件中做為陰極，其量子效率依次為 Ca > Mg > Al > Au。因此，選擇功函數較低的金屬做為元件的陰極可以大幅增加電激發光的量子效率。

大多數的高分子有機發光二極體的螢光光譜(Photoluminescence, PL)與電激發光光譜(Electroluminescence, EL)非常相似，這是因為兩者放光機制雷同，只是分別藉由光或是電來激發處在基態的電子，使其形成激子後以輻射的方式由激發狀態衰退回基態而放出來。一個有機共軛高分子發光元件，其最重要也最直接的評價在於它的亮度及發光效率，這兩項因素又取決於激子的生成效率及電子和電洞是否能有效的傳遞結合進而鬆弛放光。

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值

Material	Work function (e.V.)
Au	5.1
ITO	4.7
Ag	4.5
Al	4.3
Mg	3.7
Ca	2.9

表 1-2 四種不同的金屬在 PPV 元件中做為傳輸電子的發光效率值

Electron injection electrode (low work function)	Efficiency (%)
Ca	0.1
Mg	0.05
Al	0.002
Au	0.00005

以實用的觀點來看，低功函數的金屬雖可達較高量子效率，但因其活性較高，在空氣中易氧化而導致元件具有可靠度不高的問題。因此使用較高環境穩定度的金屬，如 Al，有其實際應用上的必要性。若在 Al 陰極和有機層間蒸鍍一極薄的緩衝絕緣層如氟化鋰(lithium fluoride, LiF)、氟化銫(cesium fluoride, CsF)、氟化鈉(sodium fluoride, NaF) 或二氧化矽等，可以有效地增加使用 Al 當陰極的效率^[16]，主要原因為 Al 與發光層在介面會產生化學反應，而產生較大能障以阻礙電子注入，因此絕緣層的引入可防止介面的化學反應的發生。但絕緣層的厚度不可太厚，否則電子的穿隧能力便會相對的受到影響。

1.1.2.3 發光層 (Emitting layer, EML)

許多的有機材料可以應用為發光層，發光顏色幾乎可包含整個可見光的範圍。目前所用的有機發光材料分為兩大系統，一是以有機小分子為主的元件，其所用材料的分子量通常來說小於兩千，其元件製作方式通常採用真空蒸鍍而成；再者則是以高分子為主的元件，其分子量約介於數萬至數百萬之間，主要是具螢光性的共軛高分子，其元件製作方式通常採用旋轉塗佈的方式成膜。材料的發光特性會因材料本性與成膜方法不同而異，但本質上並無不同。

不論是選用哪一種材料作為發光層，皆須符合以下兩點要素：

- (1) 適合加工製造以及可精準的控制其成膜性和厚度。
(大約範圍在 5-200 nm)
- (2) 具備相當程度的熱及化學穩定性 (對於高分子來說即表示 T_g 點要高)，因為元件在操作下，很容易因為溫度的上升而嚴重影響發光效率。

1.1.2.3.1 小分子系統(OLED)元件要件介紹

主發光體材料 (Host)

主發光體往往與傳電荷層一起使用，以期讓正負電荷再結合，並將產生的激發子被侷限在發光層上而發光。著名的例子有: BAlq、TAZ、DPVBI、Zn(ODZ)₂、PVK 等，如圖 1-6 所示：

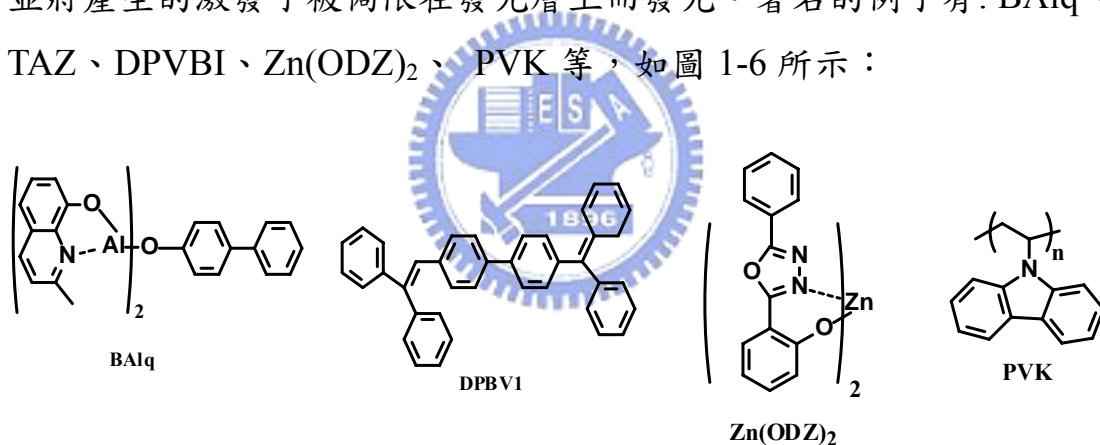


圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構。

客發光體材料 (Guest)

客發光體則常以共蒸鍍或分散方式與主發光體共同使用，並以能量轉移或載子捕獲方式接受來自被激發的主發光體能量，導致不同光色的產生並有效增強元件的發光效率。著名的例子有: Perylene、Coumarin-545T、DCJTB、DCM-1、DCM-2 等，如圖 1-7 所示：

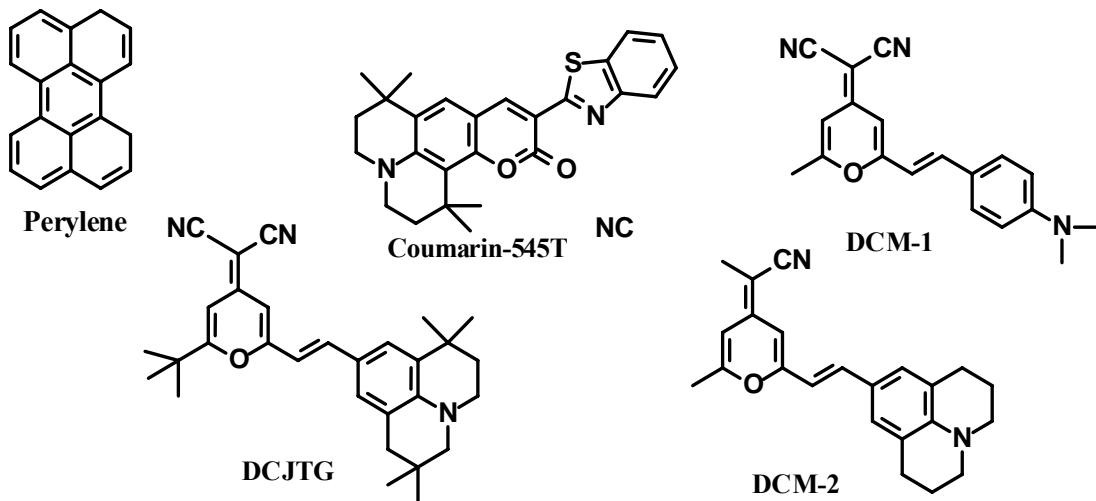


圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構。

主體與客體間的能量傳遞 (Energy transfer)^[17-19]

增加有機電激發光二極體效率的關鍵性技術，主要來自於主客體摻雜發光(host-guest dopent emitter)系統之發展^[18-19]，如圖 1-8 所示，藉由具備高電子傳輸特性的主體材料(host)，結合具有高螢光或磷光效率的發光客體材料(guest)，可大幅提高元件整體的在結合與放光效率。主體在經由電激所產生之激子可轉移到高發光效率的混摻物(dopant)中發光，此舉除了降低能量由非輻射衰減(non-radiative decay)的機率之外，另一方面，低混摻濃度同時亦可減少發光客體發生自我淬熄(self-quenching)的機率。

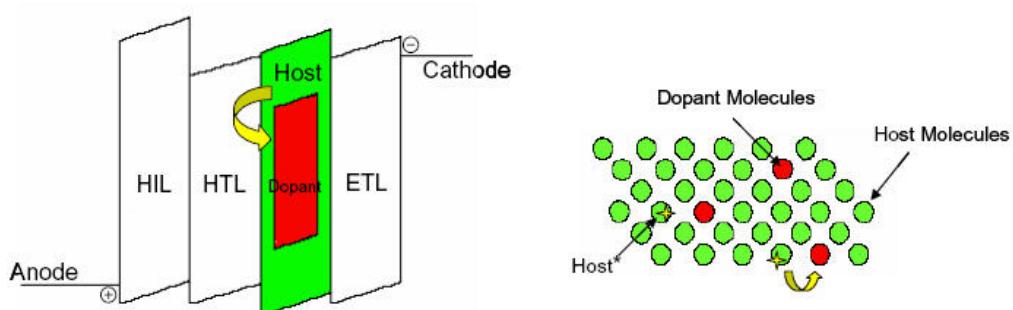


圖 1-8 混摻系統的主體-客體之能量傳遞示意圖。

主體與發光客體之間的能量轉移機制，包含有 Förster 及 Dexter 兩種型式的能量轉移(如圖 1-9)^[17,20]。Förster 能量轉移是指藉由主體(予體, donor)和發光客體(受體, acceptor)分子之間的偶極-偶極(dipole-dipole)耦合來傳遞能量，是屬於長距離(約 30-100 Å)之非輻射能量轉移。不論予體或是受體，其基態至激發態的躍遷須為自旋允許。故只有單重態間的能量傳遞是屬於 Förster 型式。而電子交換式的 Dexter 能量轉移則是藉由分子間軌域重疊，將激子由主體傳遞至客發光體，屬於近距離(約 6-20 Å)之輻射能量傳遞。在 Wigner-Witmer 選擇律下，Dexter 能量轉移只需要遵守予體和受體之總自旋量子數守恆(total spin conservation)。故此機制可允許單重態-單重態(singlet-singlet)及三重態-三重態(triplet-triplet)之能量轉移。

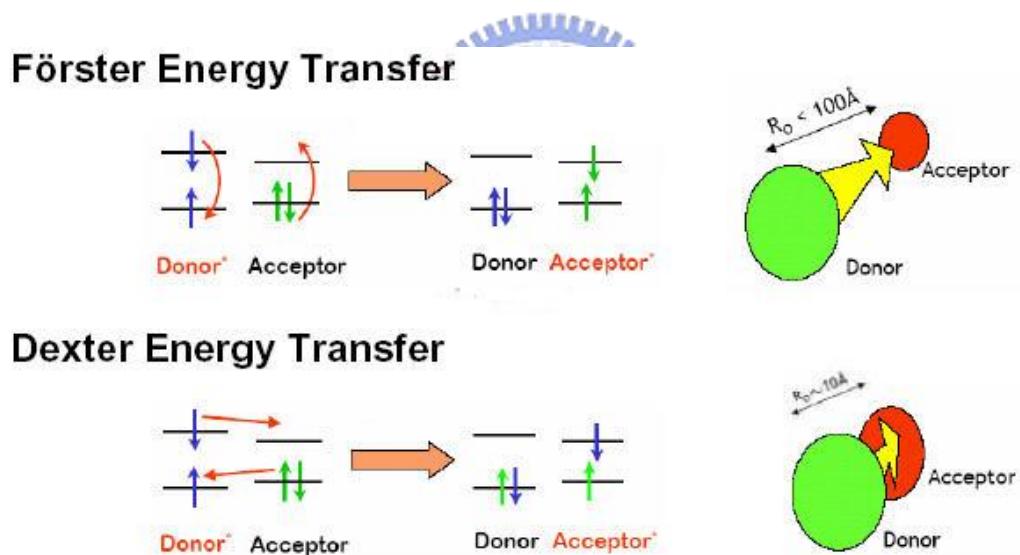


圖 1-9 Förster 及 Dexter 能量轉移機制。

電子傳導層 (Electron transporting layer, ETL)

一個好的電子傳輸材料可以容易的將電子從陰極導入，因為它的電子親和力(electron affinity, EA)大於發光層(EML)，除此之外，它甚至還扮演電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)的角色，因為它

的游離能(ionization potential, IP)亦有可能大於 EML，此特點將可有效的將電洞限制在 EML 及 ETL 的介面間。現今常用的材料為具有較高電子親和性基團，如 PBD 等，如圖 1-10 所示。

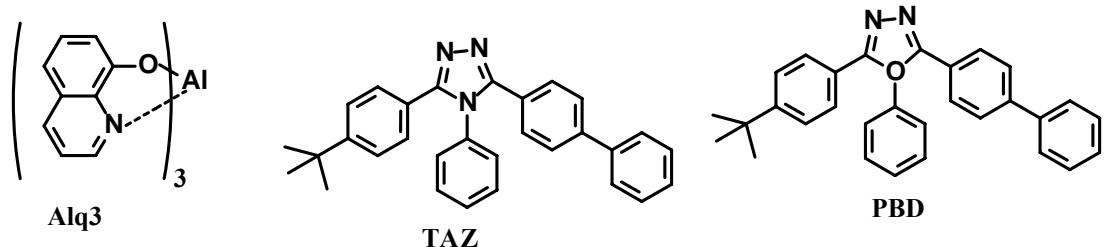


圖 1-10 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構。

電洞傳導層 (Hole transporting layer, HTL)

電洞傳輸材料的特性為 IP 和 EA 皆小於 EML 層，使得電洞容易注入，同時此層亦可將電子限制在 HTL 和 EML 的介面間，目前常見的材料如圖 1-11 所示。

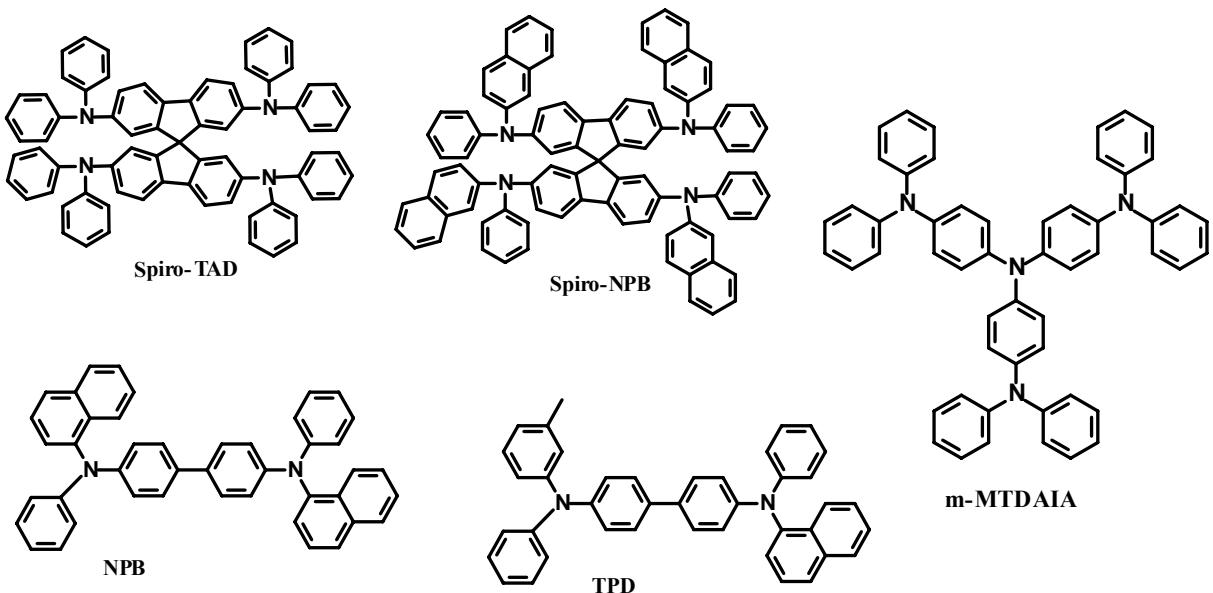


圖 1-11 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構。

ETL 及 HTL 的功能主要為以下兩項：

- (1) 有效降低傳導電子或電洞時所需克服的能障；
- (2) 將電子與電洞再結合的區域限制在 EML 層，避免電子或電洞過於靠近兩極而產生淬息(quench)現象，而降低量子產率。

1.1.2.4 能階理論

在發光材料的分子設計觀點中，若想讓一些基團的分子軌域重疊，然後發生軌域互相影響以改變分子電子組態，進而影響此分子之能量吸收與放光波長。首先可使分子骨架的 π -電子盡量位於共平面上，以改變其電子特性。第二種方法則是在這個重疊後的非定域化之 π -電子系統中引入不同屬性之官能基，官能基對於非定域化 π -電子系統之影響模式基本上可分為兩種，一種是使非定域化 π -電子系統之電子密度上升，即藉由共振效應(resonance effect，稱為 R 效應) 讓取代基 p 軌域中的未成對電子進入分子骨架之 π -電子系統，例如硫、氧與氮原子與其所形成之官能基可以增加原有之 π -電子系統密度。另外，若取代基 d 軌域之未成對電子進入分子骨架之 π -電子系統者，則稱之為金屬—配位基之間之電荷轉移(metal-to- ligand charge transfer，MLCT)，一般較常發生於 B 族的過渡金屬元素。

陰電性小於骨架分子之元素亦可透過誘導效應(inductive effect，稱為 I 效應)而將本身之電子貢獻到分子骨架之 π -電子系統，而使其電子密度增高，當骨架分子之電子密度上升時，將導致 HOMO 能階上升，此軌域之提升表示價電帶電子移去將更為容易。前面所討論的可增加骨架分子電子密度之共振效應與誘導效應稱之為+R 效應與+I 效應。反之，如果外接原子或基團對於骨架分子產生的是-R 效應或-I 效應，則將導致骨架分子電子密度下降，

而使(HOMO)之能階下降，同時 LUMO 之能階也同時下降，由於分子的 LUMO 相對於有機發光材料的導帶，此軌域之下降表示電子填入導帶更為容易。一般而言，在-R 與-I 效應中，LUMO 能階下降幅度大於 HOMO，因此其電子躍遷能階(energy gap)將縮小，可使原先骨架分子之螢光放射往長波長移動而改變其光色，至於取代基(或原子)對於骨架分子究竟是產生+R、+I 效應或-R、-I 效應，則取決於官能基屬性與其於骨架上的連結位置。

1.1.2.5 雙層與多層結構之元件介紹

不同的 OEL 材料傳遞電子、電洞的速率不同，在電激發光元件中，若電子移動的速率較快，電子與電洞再結合的區域則會靠近陽極；若電洞移動的速率較快，則其再結合的區域則會較靠近陰極。載子靠近電極的再結合會發生發光淬息(quench)的現象，同時減少量子產率。為解決這個問題，柯達公司 Tang 和 Van Slyke 最早提出採用雙層有機薄膜的組合^[9]，如圖 1-12 (a)所示，電洞傳輸層為二苯基胺類材料(diamine)，發光層與電子傳輸層為 Alq_3 。

由於 HTL 電子傳輸能力相當的弱，由陰極注入的電子將可被阻擋在發光層與 HTL 的介面。另一方面，由陽極注入的電洞也因為不利於在 ETL 層中傳輸而被阻擋在此介面。故再結合的現象將有可能發生在 HTL 與 ETL 的介面附近，而遠離了會造成發光淬息的電極附近。此創舉大幅降低 OEL 的驅動電壓到小於 10 伏特，使外部量子效率達到約 1 %，也為 OEL 的商業化帶來曙光。在此之後，日本九州大學 Saito 教授實驗室提出另一種雙層元件組合，主要由電洞傳輸層發光^[21]，如圖 1-12 (b)所示，電子電洞在靠近 HTL 與 ETL 介面的地方結合，而在 HTL 層發光。

隨後 Saito 又提出三層的結構，在發光層的上下使用非晶相 (amorphous)的電洞傳輸層與電子傳輸層，HTL 與 ETL 之間夾著發光層，元件構造如 1-13(a)所示^[22,23]。發光層的厚度只需相當薄的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光^[24]。爾後，Kido 再修改這個結構，提出幽禁式 (confinement) 的結構，如 1-13(b)所示。使用一層激發態能階高的激子幽禁層 (excitation confinement layer, ECL)，其產生激子的能量高於 HTL 與 ETL，於是將能量轉移到 HTL 或 ETL，但保持本身不發光的特性。因此，調整 ECL 厚度可控制發光層為 HTL 或 ETL，當厚度控制得當時則兩層可同時發光，並得到混合的光色^[25]。

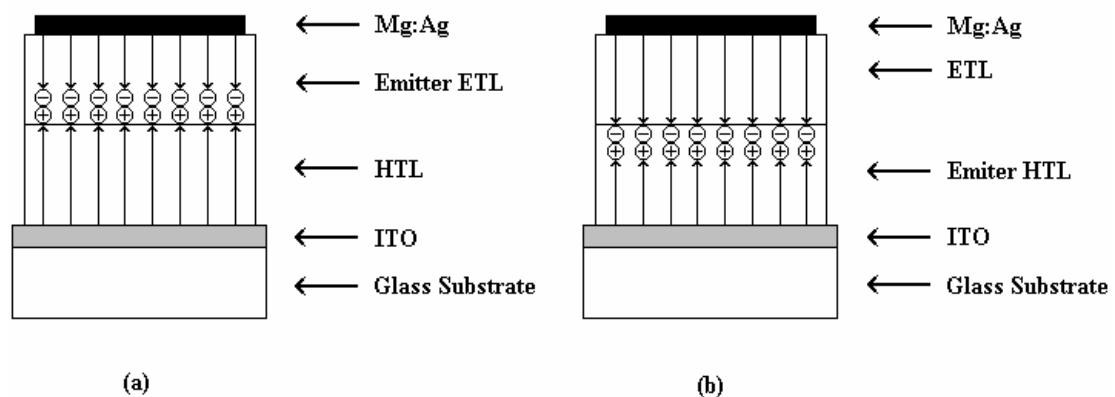


圖 1-12 雙層結構的 OLED 發光元件。

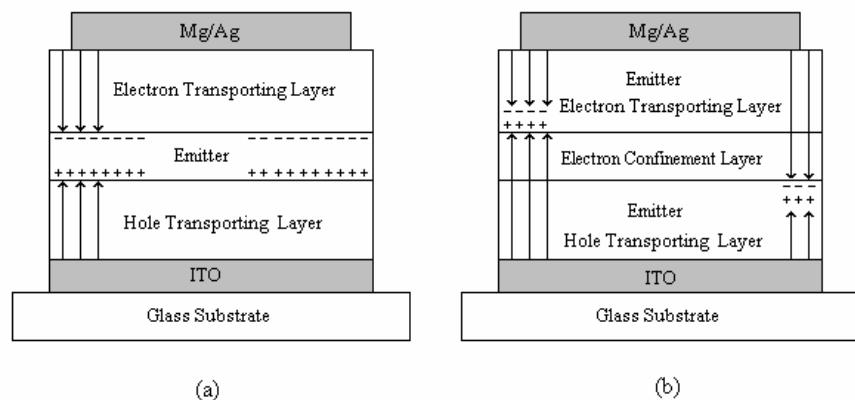


圖 1-13 三層結構的 OLED 發光元件。

1.1.2.6 高分子發光二極體材料簡介

自 1990 年代以來已有許多不同的材料被應用在高分子電激發光元件(PLED)上。為了達到全彩的顯示功能，顯示器需要有紅、綠、藍三種光色來混合，PLED 的發光材料可經由結構的修飾，得以改變材料本身 HOMO 與 LUMO 之間的能隙，而發出不同波長的光，這種可藉由修飾局部結構來達到調整發光光色的特性是有機電激發光材料的一項優點。1,4-仲苯基乙烯類衍生物(1,4-phenylene vinylene, PPV)是第一個被應用在 LED 的高分子，隨後許多化學家針對 PPV 的結構進行修飾，發展出各種具不同取代基的 PPV 衍生物，其光色可由原來 PPV 的黃綠色變為紅色或綠色(圖 1-14) ^[9,26-34]。

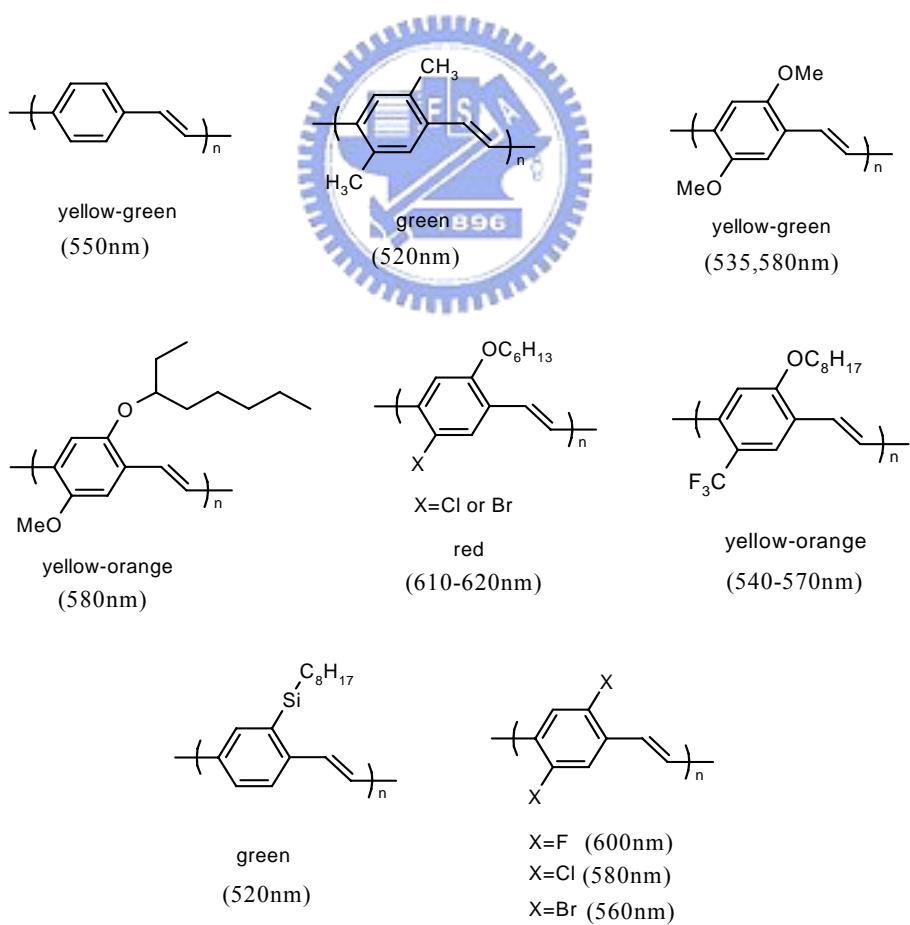


圖 1-14 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖。

1.2 聚芴及聚噻吩高分子材料

1.2.1 聚芴的發展及性質介紹

PLED (Polymer light emitting diode)是目前非常受到矚目的研究重點之一，主要在於 PLED 可應用於大面板的平面顯示器上，而欲應用於顯示器上則需同時應用紅、綠、藍等三種發光材料，目前綠光材料在效率、壽命、色彩飽和度等方面的表现皆較為成熟，而在紅光及藍光材料則還有相當大的空間有待改進。於藍光材料上主要需克服的問題為光色的穩定度、亮度以及效率再提升等問題。

芴(fluorene)本身為一種多環的芳香族化合物，其英文名字起源於其高規則度且共平面的共軛 π 電子系統，在吸收光子之後將可放射出藍紫光。芴環的 2,7 位置，反應性相當的強(見圖 1-15)，適合被親電子基(electrophilie)所攻擊，之後再配以適當的聚合方法即可合成出堅硬的聚芴高分子(rigid-rod)，其主鏈之間的共軛情形並不會因為聚合過程而有所影響。聚芴高分子擁有高螢光量子效率、優良的熱及化學穩定性，對於一般有機溶劑(如甲苯、氯仿)溶解度佳等特點，相當適合用來做為一藍光發光材料。以聚芴為發光層所製成的元件則擁有相當低的驅動電壓，並於電壓操作之下經長久時間使用不會衰退等優點。同時芴環的九號位置擁有兩個酸性氫，可透過鹼性環境來達到官能化，以有效的提高聚合物對於有機溶劑的溶解度，或者達到避免高分子鏈與鏈之間堆疊的情形發生。若再搭配不同功能性的單體(如傳電子或電洞、樹枝狀側鏈等基團)，即可得到各式各樣的聚芴高分子。事實上，聚芴也是所有的共軛高分子中唯一能夠涵蓋紅藍綠三種光色範圍，並同時擁有高螢光效率的發光材料。

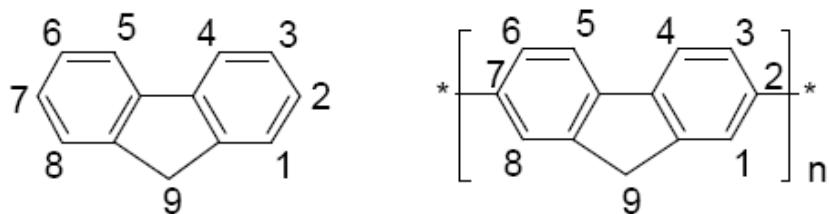


圖 1-15 荧(fluorene)分子示意圖。

合成聚荧高分子的方法，撇開最早的電化學聚合法及以氯化鐵(FeCl_3)進行的氧化聚合法不提^[37]。目前最被廣泛使用的為Yamamoto聚合法以及Suzuki聚合法。Yamamoto聚合法主要係利用鎳金屬(Ni)做為催化劑，透過氧化還原機制變成二價的鎳離子 NiCl_2 ，此法得到的分子量通常較Suzuki聚合法為高，($\overline{M}_n \sim 14,000-60,000$)，但聚合的過程中單體結合的機率為雜亂而沒有規則性的，適合用來聚合同元聚合物(homopolymer)^[35]。故進行共聚合反應時要小心的控制反應條件，否則每次的結果可能都大不相同，另外金屬催化劑的用量太大，反應結束後難以除去也是一大困擾之處。Miller等人於1998年，引入 $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{cyclooctadiene}/2,2\text{-bipyridyl}$ 的催化劑配方，並將聚合反應於甲苯及N,N-二甲基甲胺(toluen-DMF)的溶劑中進行，可將poly(9,9-dihexylfluorene)的分子量進一步的提高到 $\overline{M}_n \sim 250,000$ ，將近有500個單體單元之多(見圖1-16)^[38]。從此之後，Uniax與Dow Chemical兩家公司所販售的商品化聚荧高分子多是以此法合成，且有相當多的專利問世^[39-40]。

將 Suzuki 聚合法應用於聚荧最早由 Leclerc.等人所提出^[41]，其係利用少量的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 做為催化劑，加入一介面活性劑於水及甲苯的共溶劑中行聚合反應(見圖 1-17)，此舉除了大大的減少上述 Yamamoto 聚合法中大量金屬催化劑的問題之外，單體之間的聚合

也是遵行一對一規則結合，即硼酯類單體與含有溴的單體規則的耦合，反應條件較為穩定，但分子量通常較小， $\overline{M_n} \sim 5,000 - 40,000$ 。值得注意的是，在分子量的控制上，除了聚合方法之外，最重要的是單體的純度究竟夠不夠高，越純的單體所得高分子的分子量越大，當然芳環的側鏈取代基大小及種類同時也決定了高分子的分子量。

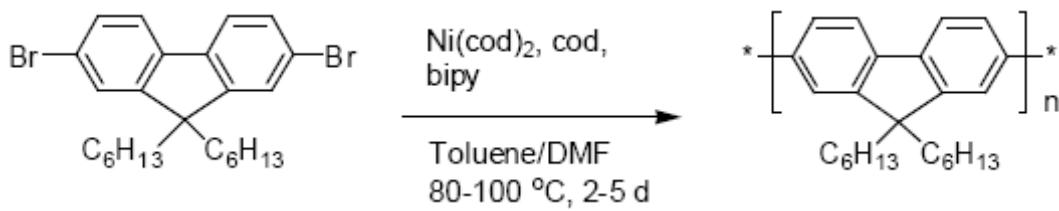


圖 1-16 Yamamoto 耦合法。

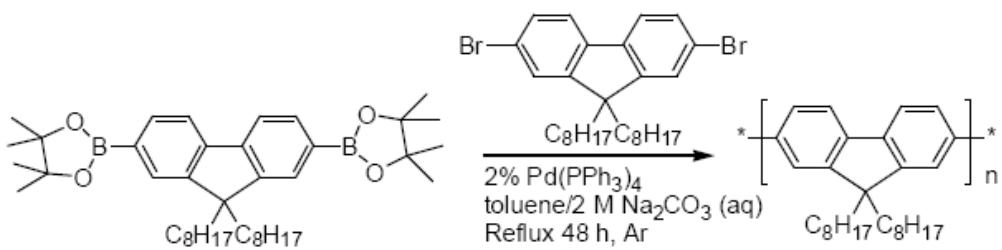


圖 1-17 Suzuki 耦合法。

目前文獻上發表的聚芴高分子(polyfluorene)的數量平均分子量($\overline{M_n}$)通常介於 10000~200000 之間，PDI 介於 1.5 ~ 3 之間。熱裂解溫度(T_d)介於 350 ~ 400°C 之間，甚至某些較為堅硬的結構， T_d 亦有可能超過 400°C^[36,42]。若芴環側鏈接有較長的取代基時[-dioctyl^[43] 或-bis(2-ethylhexyl)^[44]]，則有可能會表現出液晶相，對於發展偏極化的電激發光元件亦相當有幫助^[42,45]。相較於其它的發光材料來說，在光致發光量子效率方面，聚芴高分子的值通常較高，並介於 40~80% 之間。

1.2.2 效率最佳的藍、綠、紅聚芴材料

聚芴高分子確實是發展藍光高分子的最佳材料，每年都有許多不同光色的不同結構高分子發表於文獻之中，茲列出近期文獻上光色及元件效果最佳的聚芴高分子材料(見圖 1-18 ~圖 1-21)。

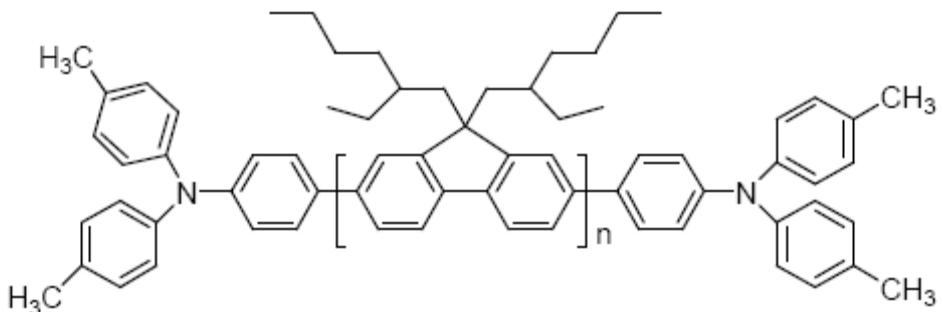


圖 1-18 藍光發光體，單層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ca，驅動電壓 3.5 V，CIE 座標($x = 0.150, y = 0.080$)，最大效率 1.1 cd/A，最大亮度 1,600 cd/m²。多層元件結構，以三苯基胺類化合物做為電洞傳輸層，效率可達 2.7 cd/A，最大亮度超過 5,000 cd/m²。^[46]

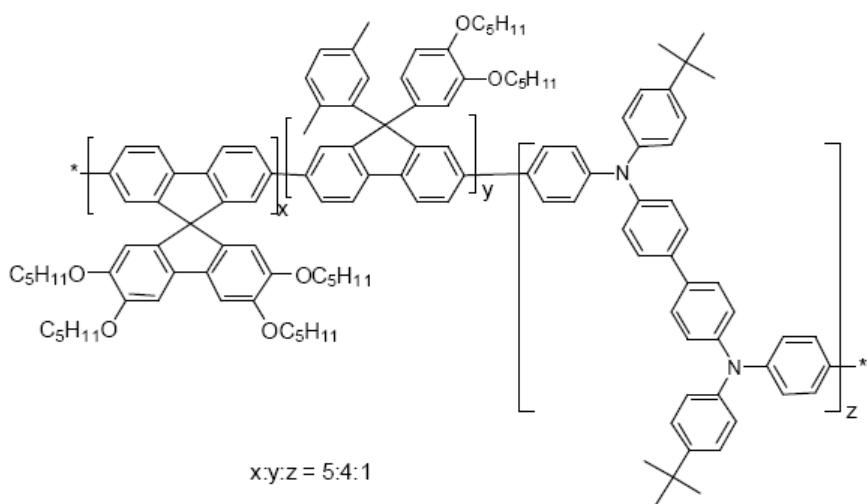


圖 1-19 藍光發光體，單層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ca，CIE 座標($x = 0.150, y = 0.160$)，於 100 cd/m² 下可顯現效率 3.0 cd/A，驅動電壓 4.6 V。^[47]

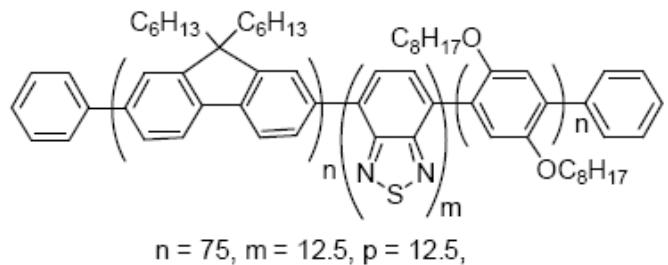


圖 1-20 綠光發光體，單層元件結構 ITO/BTPD-PFCB/發光體/Ca/Ag，驅動電壓 3.6 V，外部量子效率可達 6 %, 18.9 cd/A，最大亮度達 59,400 cd/m²。[48]

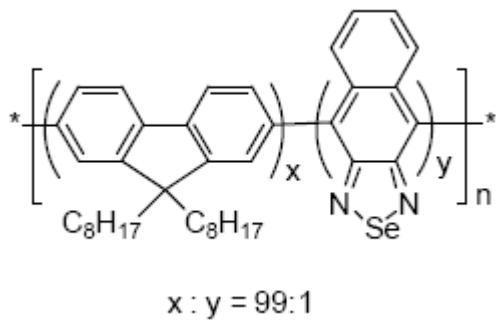


圖 1-21 紅光發光體，單層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ba，操作電壓 8.9 V 時，CIE 座標(CIE : x = 0.67, y = 0.33)，外部量子效率可達 3.1 %，最大亮度超過 2,000 cd/m²。[49]

1.2.3 聚噻吩的發展及性質介紹

Inganas 等人於 1994 年製作出不同取代基的 polythiophene 發光二極體，由於取代基的立體障礙影響主鏈的共平面性，因而得到不同光色的分子，thiophene 系列高分子的光色範圍比 PPV 更寬，可由紅光到藍光(圖 1-22)^[50-55]，包含藍光(PCHMT)、綠光(PCHT)和紅光(PTOPT)，發光效率在 0.01 %至 0.6 %之間。其中，PCHMT 側鏈接上相鄰的環己烷基與甲基可使主鏈的立體障礙增加，減小主鏈的共軛長度而使光色產生藍位移，並大幅增加其發光效率。

導電高分子在現今最受矚目的應用之一是在顯示器科技上，其中，聚噻吩 (polythiophene) 衍生物在此方面應用上佔有一席之地，因其結構的多變性與良好的環境穩定性，能有效地經過改變高分子主鏈或支鏈的結構來調整其 EL 放光光色與量子效率。

聚噻吩擁有相當良好的化學穩定性和電荷傳遞性，將噻吩加入交替式共聚高分子(alternative copolymer)中，可使相鄰環與環之間的扭轉角度增加，藉以改良其各項光電性質，例如共軛長度、溶解度、環境穩定性、能隙(energy gap, E_g)大小及電子游離能(ionization potential, IP)…等^[56]。含有噻吩的共聚化合物也在常應用在 PLED、OTFT、solar cell 的電子元件上。例如：poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) (PEDOT) 常被旋轉塗佈在 ITO 玻璃上，作為電洞傳導層(hole transporting layer)。此外 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 則可以應用在有機薄膜電晶體(OTFT)的半導體層以及有機太陽能電池(organic solar cell)的活化層(active layer)之中。

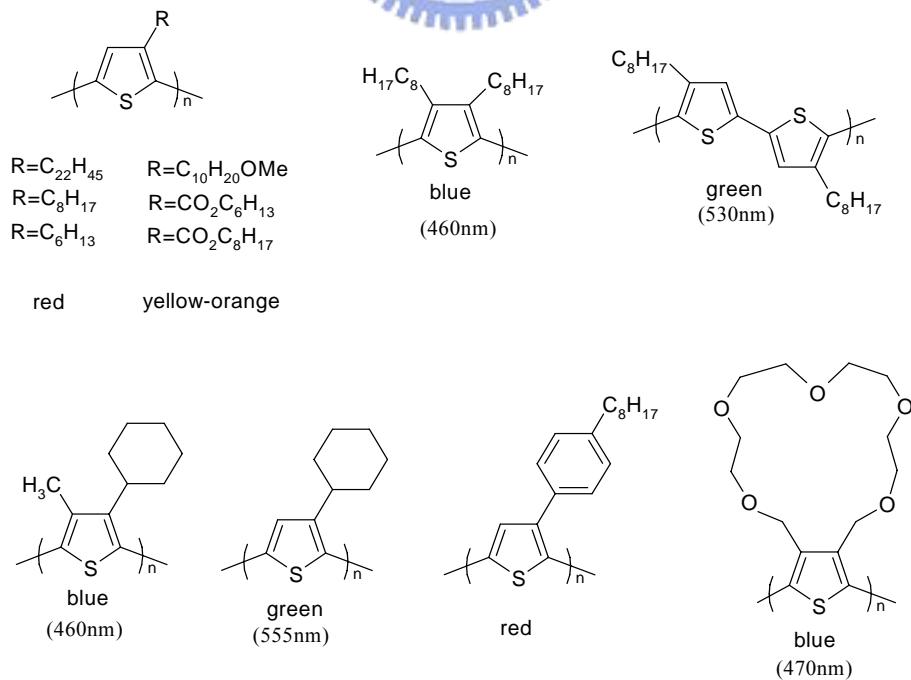


圖 1-22 噻吩(thiophene)及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖。

1.2.4 聚噻吩的合成

一般而言，聚噻吩的合成方法最常見的有兩種，分別為鈴木耦合法(Suzuki coupling)^[57]及格林納耦合法(Grignard coupling)^[58-60]。Suzuki coupling 反應主要是利用含鉑(Pd)金屬的錯合物做為催化劑使用，透過氧化還原機制，Pd(0)可氧化成 Pd(II)，如圖 1-23 所示。同時使得苯基溴與含有硼酯取代的苯環化合物，彼此的兩個苯環可互相連接，當兩個單體中的苯基與 Pd 形成錯合物時，其於空間中的立體結構為反式結構，隨後便立即轉化成順式結構而使此兩苯基相互靠近而產生化學鍵脫離鉑(Pd)金屬，此時鉑即又回復 Pd(0)的形式。

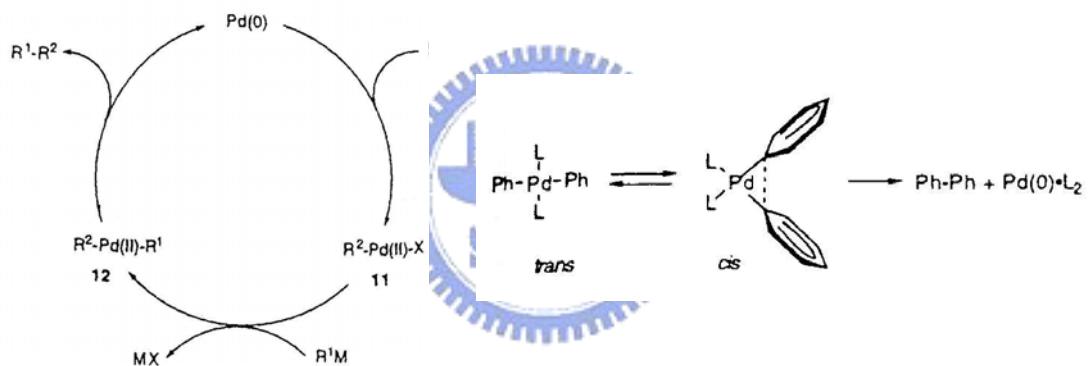


圖 1-23 鈴木耦合法(Suzuki coupling)氧化還原機制。

Grignard coupling 則是利用 Grignard reagent (R-MgBr)的同元耦合(homocoupling)反應進行，以 Grignard reagent 作為有機鹼，攻擊(attack) 噻吩上與溴相接的碳，進行 S_N2 反應，反應途徑如圖 1-24 所示；而近幾年以來當紅的有機太陽能電池(organic solar cell)材料—regioregular poly(3-hexylthiophene)(P3HT)，也是利用此一方法合成而得到具有立體規則排列性的聚噻吩高分子。

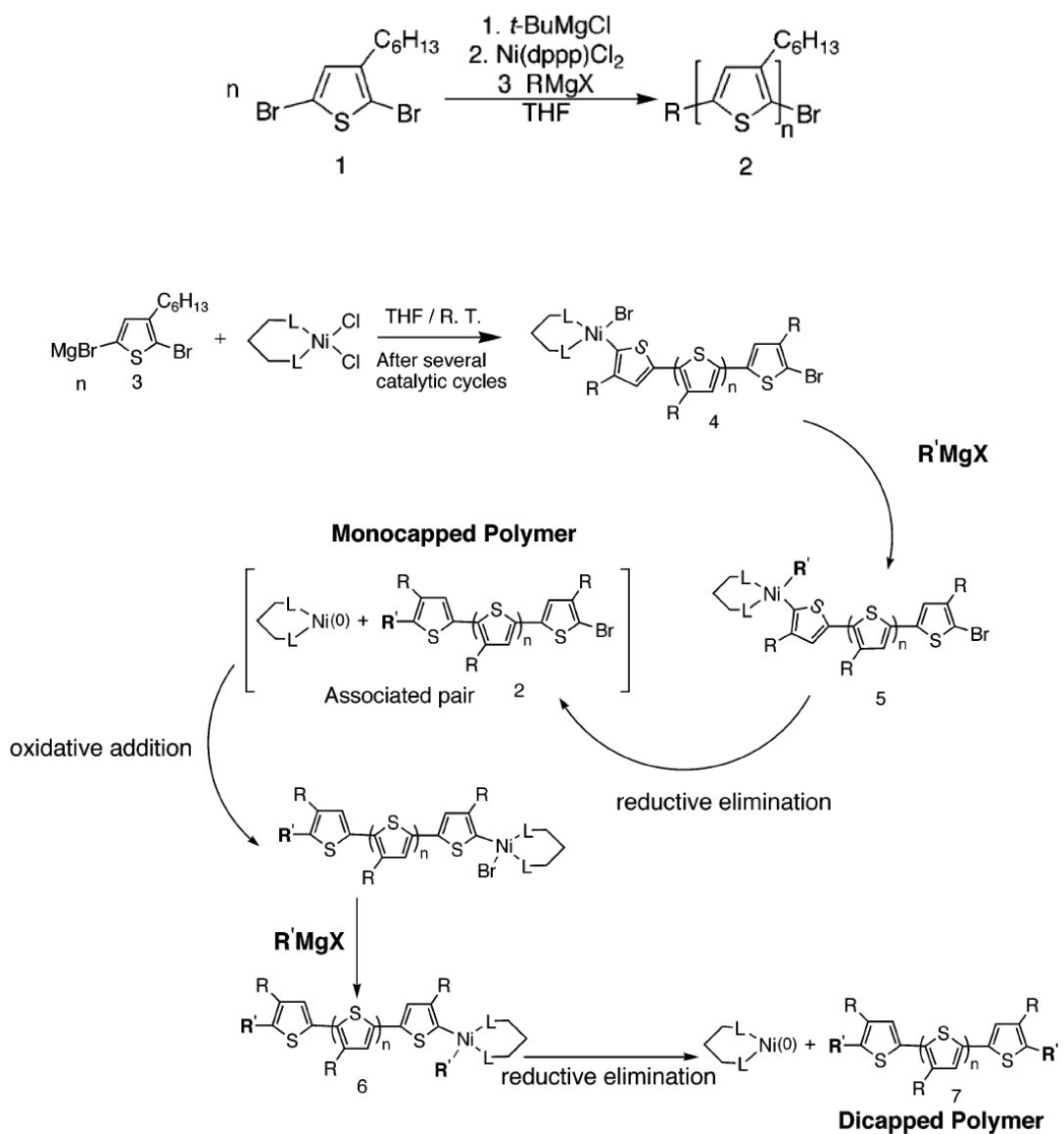


圖 1-24 利用 Grignard coupling 合成聚噻吩高分子的機制。

1.2.5 速配接合反應 (Click Reaction)

速配接合反應(click reaction)為近年來所發展出來的組合式化學反應，最早是應用於藥物合成化學領域之中，此合成反應為一簡便又新穎的聚合方法。速配接合反應的簡介如下：

點擊化學(click chemistry)，又譯為「速配接合組合式化學」，它是由 2001 年美國諾貝爾化學獎獲得者、史格堡研究院(Scripps Institute)化學生物研究所的研究員貝瑞·夏普利斯(K. Barry Sharpless)等提出的^[61]，其核心是開闢一整套以含雜原子鏈接單元 C—X—C 為基礎的組合化學新方法，用少量簡單可靠和高選擇性的化學轉變來獲得更廣泛的分子多樣性，開創了快速、有效、甚至是 100 % 可靠的、高選擇性地製造各類新化合物的合成化學新領域。

速配接合反應(click reaction)一般具有下列的共同特徵：

- (1) 大部分反應涉及碳-雜原子(主要是氮、氧、硫)鍵的形成，這與近年來重視碳-碳鍵形成的有機化學方向不同。
- (2) 速配接合反應是很強的放熱反應，這可以通過高能的反應物或穩定的產物來實現。
- (3) 速配接合反應一般為融合過程，沒有副產物的生成，但若是縮合過程的話，則產生的副產物為水。
- (4) 很多速配接合反應不受水的負面影響，水的存在反而會有加速反應的作用，因此不需要進行基團保護，具有良好的化學穩定性。

速配接合組合式化學之中，最能代表的典型反應即為含異質原子(heteroatom)的環化加成反應(cycloaddition reaction)，例如：hetero-Diels-Alder reaction，特別是 1,3-dipolar cycloadditions^[62]，而其反應機制主要是由兩種不飽和的反應物快速地經由 [2+3] cycloaddition 反應生成五圓環的分子結構^[63]。

在此，我們則是參考 Huisgen 等人所提出的方法--利用 azides 及 alkynes 作為 1,3-dipolar cycloaddition 的起始物^[64]，其中最著名的兩個例子如圖 1-25 所示^[65]：bis(azide)與兩個 alkyne 的分子形成 bis(triazole)

的產物；近年來，還有其他團隊利用此一方法，加入 copper(I) 做為催化劑進行環化加成反應，得到高分子量的高分子，如圖 1-26 所示^[66]。此外，文獻上也有其他 non-azide 進行 1,3-dipolar cycloaddition 的例子，如圖 1-27 所示^[67]，由此可見，速配接合化學具有廣泛的分子多樣性。

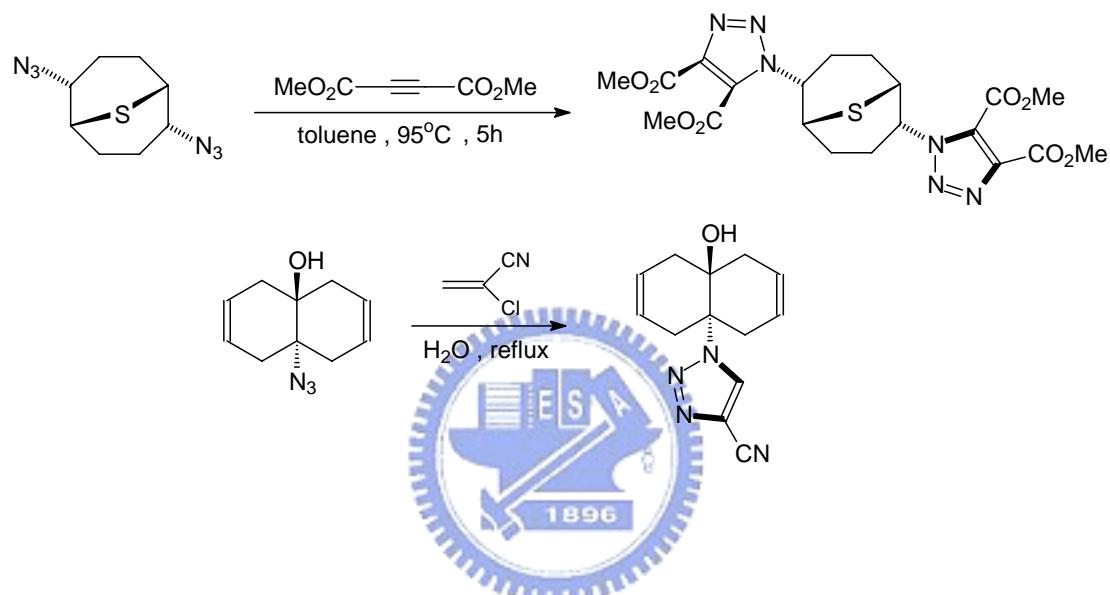


圖 1-25 Azide 的環化加成反應。

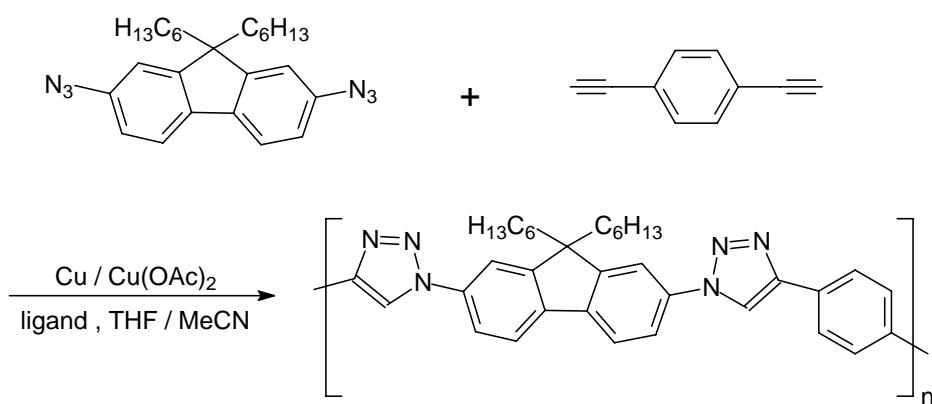
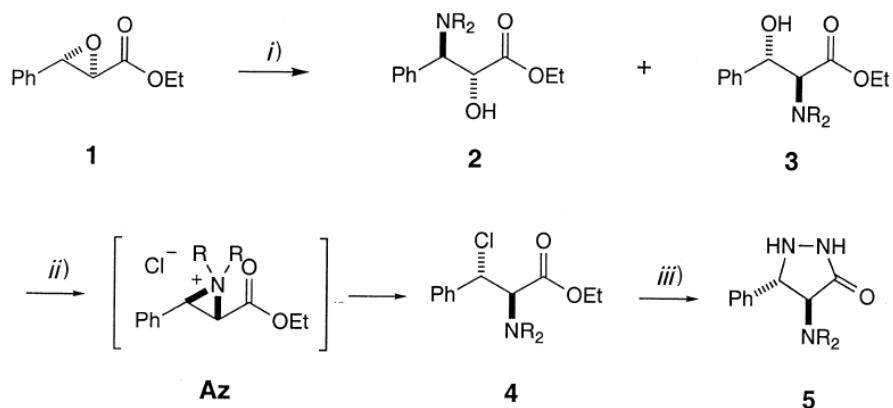


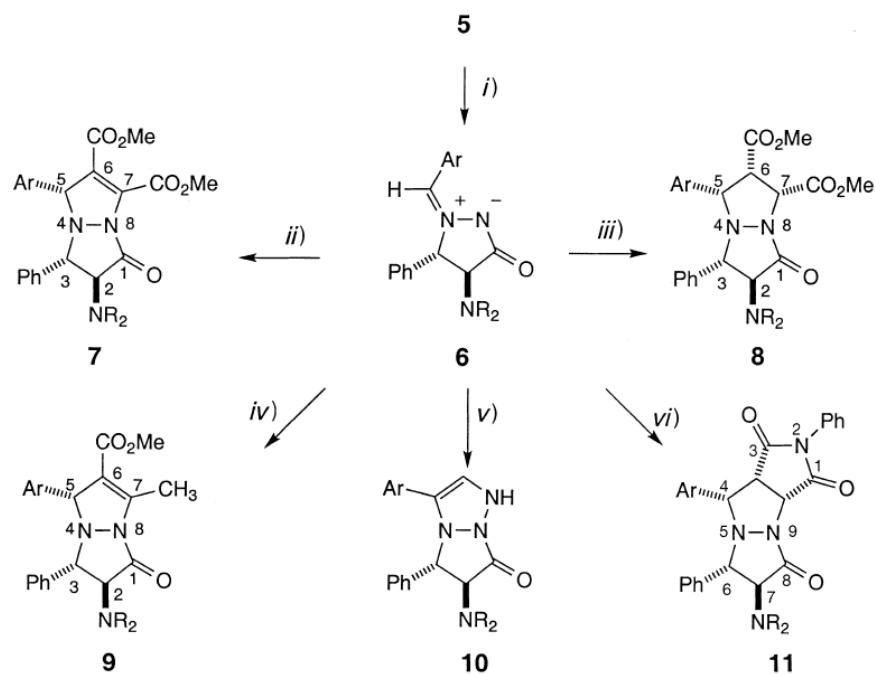
圖 1-26 Cu(I)-catalysed 1,3-dipolar 的環化加成聚合反應。

Scheme 1



i) NHR_2 , EtOH , reflux, 12 h. ii) MsCl , Et_3N , CH_2Cl_2 , 0° to r.t., 3 h. iii) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4 equiv.), K_2CO_3 , MeCN , 60° , 12 h.

Scheme 2



i) ArCHO , cat. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, EtOH , reflux, 1 h. ii) Dimethyl acetylenedicarboxylate, toluene or anisole, 110° , 12–24 h. iii) Dimethyl maleate, toluene or anisole, 110° , 12–24 h. iv) Methyl acetoacetate, cat. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, toluene or anisole, 110° , 12–24 h. v) NaCN , AcOH , MeOH , r.t., 3 h. vi) N-Phenylmaleimide , toluene or anisole, 110° , 12–24 h.

圖 1-27 其他 non-azide 進行 1,3-dipolar cycloaddition 的例子。

1.2.6 超枝化聚合法 (Hyperbranch Polymerization)^[68-70]

超枝化聚合法(hyperbranch polymerization)為一新式的聚合方法，且利用此聚合法所得到的超枝化聚合物(hyperbranch polymer)，具有獨特的分子形狀、樹枝化結構和表面功能性，因此賦予它不同於直鏈聚合物(linear polymer)的化學和物理性質，除此之外，超枝化高分子不像樹枝狀高分子(dendrimer)需要經過很多繁瑣的合成步驟才能得到，其合成過程簡便，且有較 dendrimer 為高的產率，因而逐漸得到廣泛的應用^[71,72]。

利用炔烴(alkyne)經由環三聚合法(cyclotrimerization)形成以苯環為中心的樹枝狀聚合物(benzene-cored dendrimer)^[73,74]，早已為發展成熟的反應，但目前只限於小分子的研究較為完整(見圖 1-28)。



Hecht 和 Frechet 團隊於 1999 年利用炔烴(alkyne)進行[2+2+2]環化加成(cycloaddition)反應^[75]，建立了一種新的超枝化聚合方法，可得到溶解度較好、相對分子量較高，以及熱穩定性較佳的超枝化聚合物(見圖 1-29,1-30)。

隨著光電訊息和有機功能材料的發展，超枝化聚合物比直鏈聚合物具有黏度低、穩定性高、加工性能好及發光波長可調控等特點，是一類非常有希望應用於有機發光領域的材料；因此，若欲得到較大分子量且高分枝度(degree of branch, DB)的樹枝狀或是星狀高分子(star polymer)，超枝化聚合法會是最佳的選擇，只要經過良好的分子設計、選擇適當的溶劑及反應環境，即可利用此一簡便的合成方法得到新穎的高分子結構。

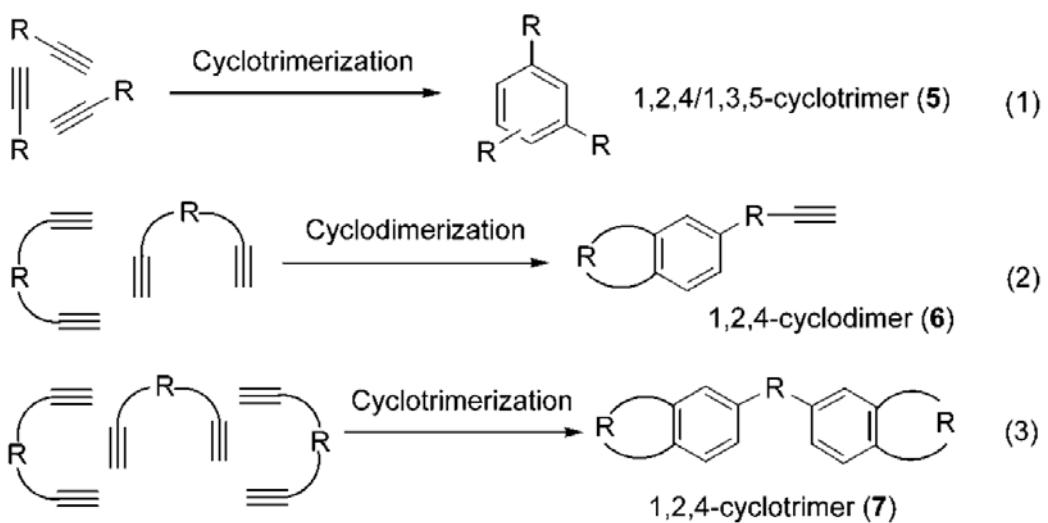


圖 1-28 Alkyne 環三聚合法(cyclotrimerization)的反應機制。

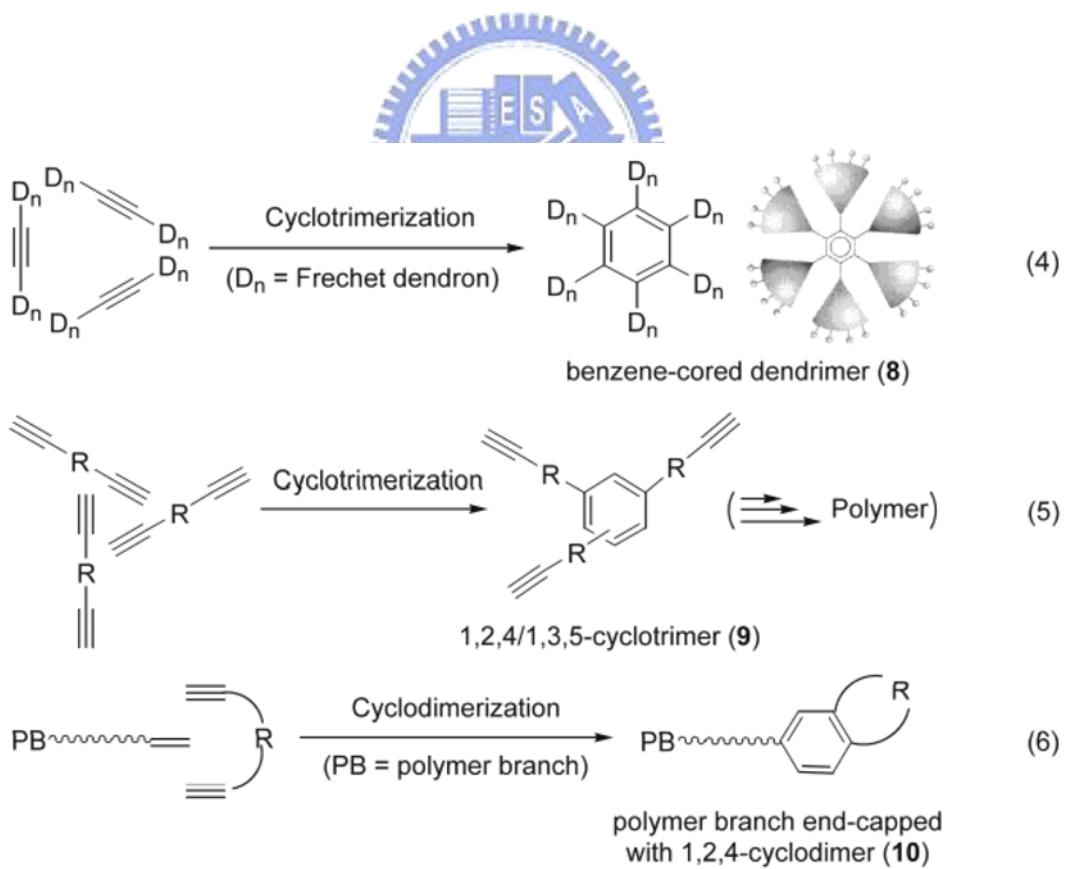


圖 1-29 [2+2+2]環化加成(cycloaddition)的反應機制。

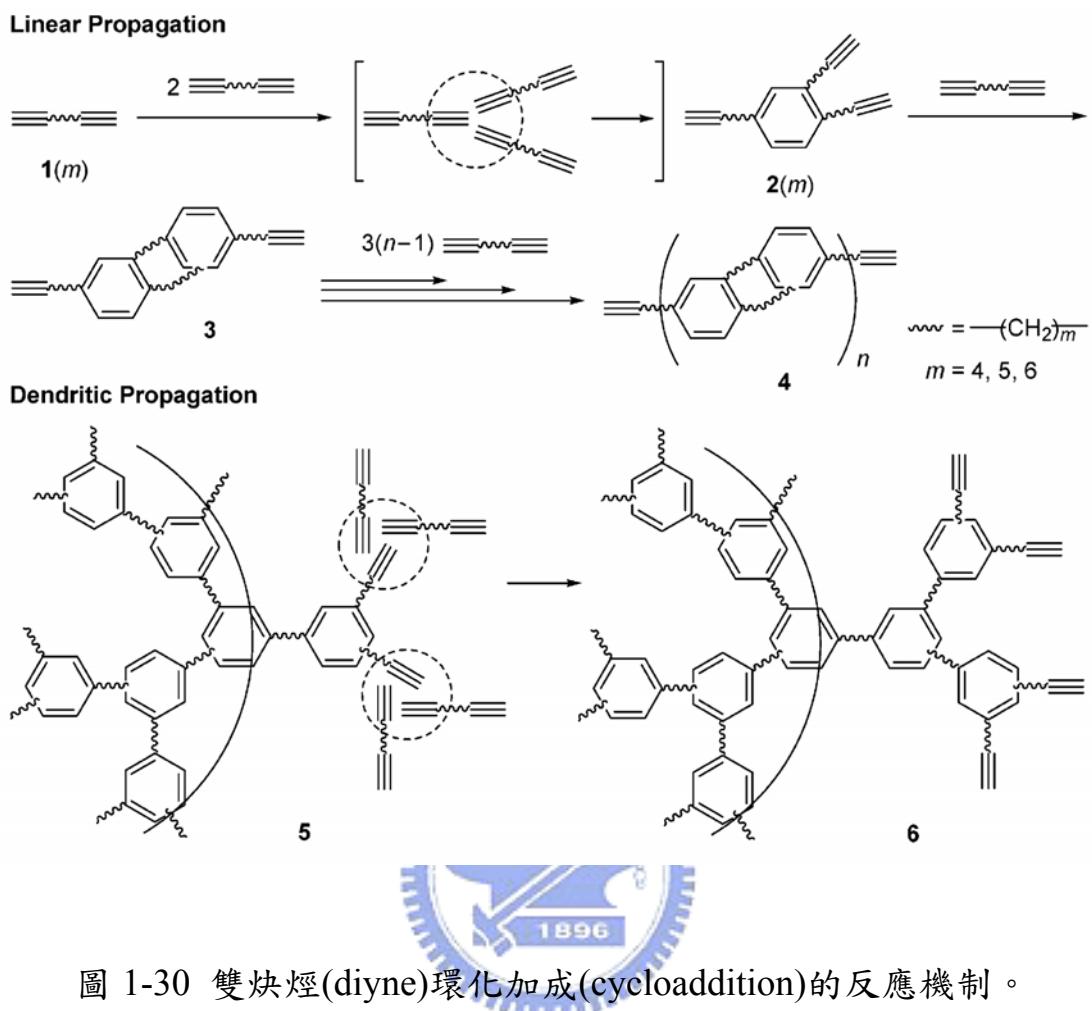


圖 1-30 雙炔烴(diyne)環化加成(cycloaddition)的反應機制。

除此之外，本研究還有利用超枝化聚合法進行 1,3,5-cyclotrimerization，用以合成出新型的聚噻吩高分子。利用超枝化聚合法所得的高分子^[76]，會表現出不同於直鏈高分子的光電性質^[77]，除此之外，超枝化高分子不像樹枝狀高分子(dendrimer)需要經過很多繁瑣的合成步驟才能得到，且合成 dendrimer 所得的產率往往非常低；因此，若欲得到較大分子量且高分枝度(degree of branch, DB)的樹枝狀或是星狀高分子 (star polymer)，超枝化聚合法會是最佳的選擇，只要經過良好的分子設計、選擇適當的溶劑及反應環境，即可利用此一簡便的合成方法得到新穎的高分子結構，如圖 1-31 所示。

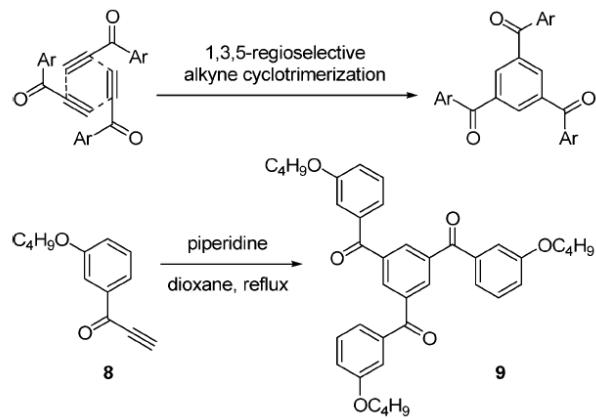


圖 1-31 Aryl ethynyl ketone 進行 1,3,5-cyclotrimerization 的反應機制。

1.3 研究動機

本研究主要欲合成出較傳統直鏈高分子為不同的超分枝聚芳高分子，聚合方法則利用了超枝化聚合法^[68-75]。根據現有文獻上所顯示的資料可得知，超枝化聚合法可以較樹枝狀高分子(dendrimer)得到更高分枝度(DB)的高分子結構，且不需要繁複的合成步驟，就可得到比較高產率的高分子產物。因此，我們參考 B. Z. Tang 等人於 2002 年所發展出的一種新式聚合方法^[69,70]，即利用反應單體兩末端的雙炔烴(diyne)，以三個單體為一個聚合單元，進行雙炔烴(diyne)的環三聚 (polycyclotrimerization)反應，形成以苯環為中心的 AB₃型 (A 為苯環，B 為芳環) 之超枝化聚合物(見圖 1-32)。

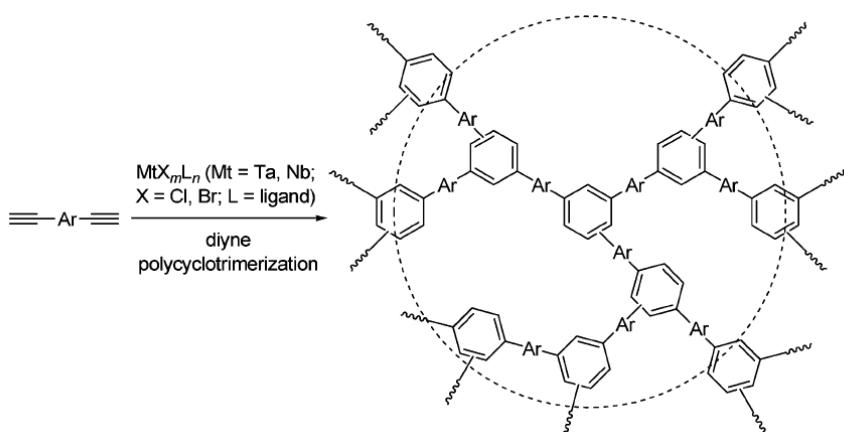


圖 1-32 Arylene 進行 diyne polycyclotrimerization 的反應機制。

本研究另外也欲利用兩種不同的合成方法去得到超分枝聚噻吩分子，聚合方法則選用了超枝化聚合法以及速配接合反應。我們欲利用超枝化聚合法以及速配接合反應來得到有別於以往文獻上所發表過的直鏈型聚噻吩結構。

根據現有文獻上所顯示的資料可得知，超枝化聚合法(hyperbranch polymerization)可以較樹枝狀高分子(dendrimer)得到更高分枝度(DB)的高分子結構，且不需要繁複的合成步驟，就可得到比較高產率的高分子產物；此外，參考 B. Z. Tang 等人於 2005 年發展出的一種新式聚合方法，即利用反應所需的鹼性溶劑做為聚合所需的催化劑，合成過程中並不需要加入金屬催化劑，這是一種新發展出來的同元聚合法(homopolymerization)，即稱為 Nonmetallic Base-Catalyzed 1,3,5-Regioselective Polycyclotrimerization^[76]（見圖 1-33），分子量分布約在 10,000 左右。

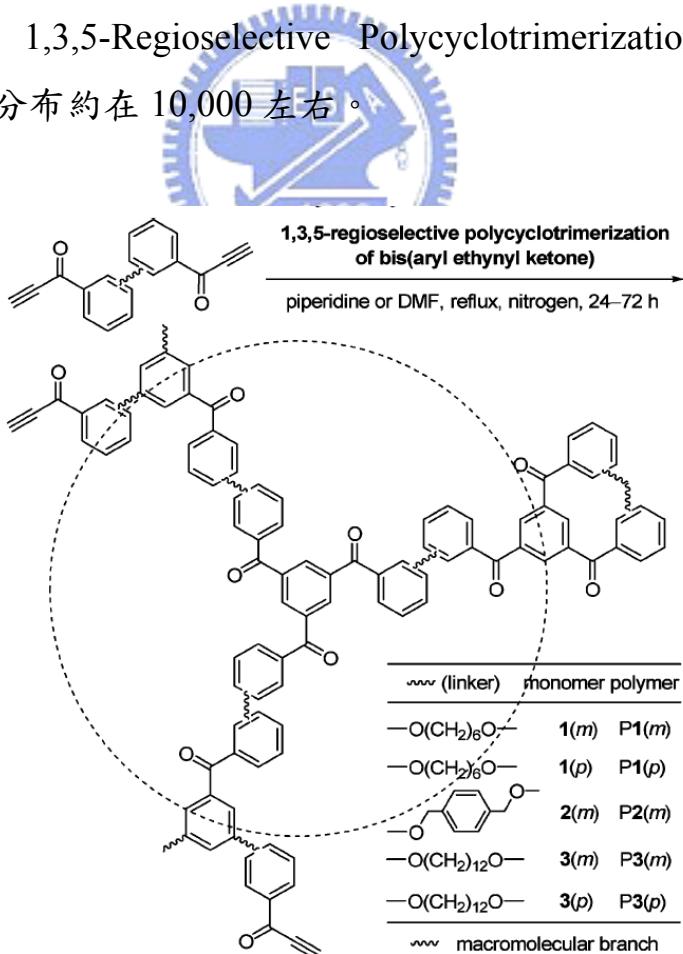


圖 1-33 Nonmetallic base-catalyzed 超枝化聚合法。

而速配接合反應(click reaction)在近年來於共軛高分子上的應用主要是用於合成出新型的聚芴高分子(polyfluorene)^[67](圖 1-34)，不需要太嚴謹的反應條件(不用加熱，反應在室溫下即可進行、不怕水氣和氧氣、不需要在氮氣下反應)便可有效並快速的得到新型的共軛高分子結構。而在 Sharpless 團隊^[61]於文獻中的記載之中，我們對於 Cu(I)作為催化劑的 1,3-dipolar click cycloaddition 最感興趣，希望可以利用兩種不飽和的單體—疊氮(azide)和炔類(alkyne)聚合得到含有 1,2,3-三氮唑(1,2,3-triazole)的 1,4-disubstituted 聚噻吩分子，並期望可以延長分子的共軛長度，得到較高分子量的高分子，並具備良好的成膜性，具有特殊的光電性質或是更好的化學穩定性質，以應用在高分子電激發光元件(PLED)或是有機太陽能電池(organic solar cell)等領域。

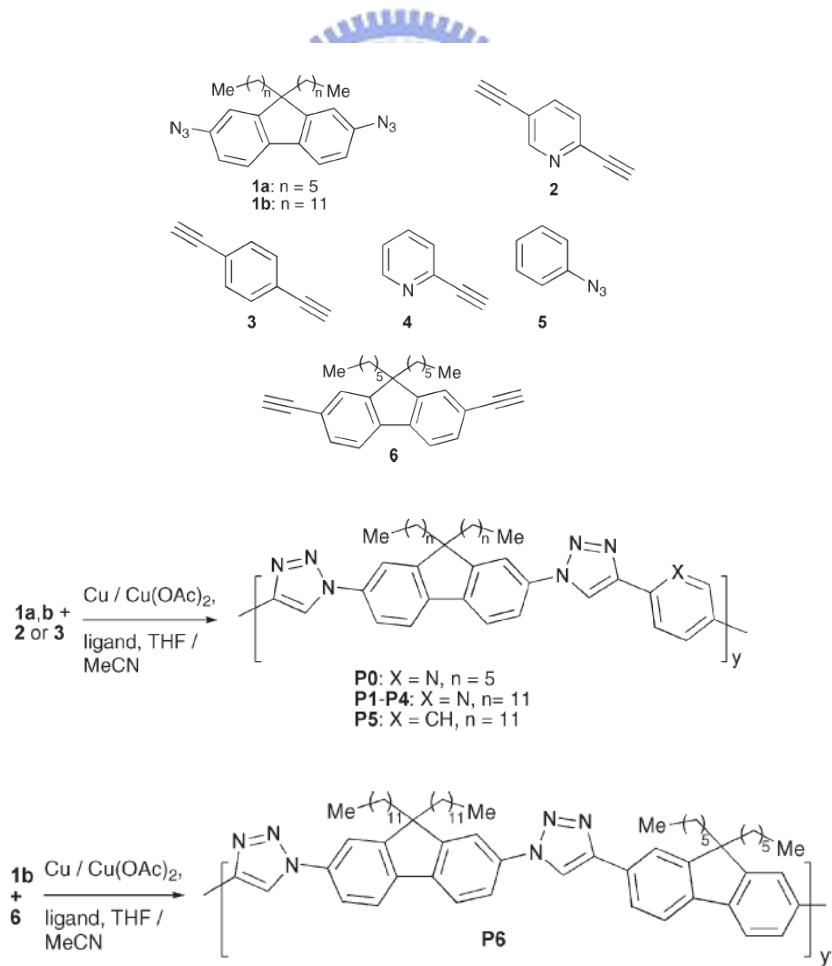


圖 1-34 Cu(I)-catalyzed 1,3-dipolar 速配接合環化加成聚合法。

第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 以及聯工公司，不經純化而直接使用。所有的溶劑係購自 Merck 或 TEDIA 公司。無水四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)則以鈉金屬乾燥，並加入二苯甲酮(benzophenone)作為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水二氯甲烷則是以氫化鈣(CaH₂)乾燥，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水甲苯係以正丁基鋰(*n*-BuLi)乾燥，並加入蒸餾過後所得的苯乙烯做為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣下蒸出並立即使用。



2.2 儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：

2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振光譜儀。其中以 d-chloroform、d-DMSO 作為溶劑，化學位移單位為 ppm，氫譜分別以 $\delta = 7.24$ ppm 及 2.50 ppm 作為內部基準，碳譜則以 $\delta = 77.00$ ppm 以及 39.52 ppm 作為內部基準。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰(quartet)，m 則表示多重峰 (multiplet)。

2.2.2 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC 及內建冷卻系統提供低溫環境。實驗所需秤取樣品 $2 \sim 5 \text{ mg}$ ，加熱及冷卻的掃描速率分別為 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，以溫度對熱焓量作圖，取圖形的最大反曲點 (infection point)為玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)。

2.2.3 热重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

使用 Perkin Elmer Pyris 热重分析儀。實驗所需樣品 $2 \sim 10 \text{ mg}$ ，樣品之加熱速率為 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，範圍從 $50 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，並在氮氣流量為 $100 \text{ mL}/\text{min}$ 下測量其熱裂解情形，並得到其熱裂解溫度 (thermal decomposition temperature, T_d)。

2.2.4 傅立葉紅外光光譜儀鑑定 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

使用 Perkin Elmer Instruments Spectrum One 光譜儀。固體樣品與溴化鉀(KBr)粉末混合壓片；或將樣品溶於溶劑中，直接滴到溴化鉀鹽片上，等溶劑揮發後即可掃描光譜。解析度： $4 \text{ 波數}(\text{cm}^{-1})$ ，範圍 $400 \sim 4000 \text{ 波數}(\text{cm}^{-1})$ 。

2.2.5 凝膠滲透層析儀

(Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Viscotek VE2001 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differential viscometer 及 Viscotek LR125 Laser refractometer。儀器使用一組三支之 American Polymer column，所填充之矽膠尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 \AA ，並使用 polystyrene (PS)標準樣品製做分子量

校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35 °C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL THF 中，以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.2.6 紫外線與可見光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面上量測。光譜單位為 nm。

2.2.7 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據即為光激發光 (photoluminescence, PL) 光譜。光譜單位為 nm。



2.2.8 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV)

係使用 Autolab ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈成膜於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極 (standard calomel electrode, SCE) 當作參考電極 (reference electrode)，鉑 (Pt) 作為對應電極 (counter electrode)，0.1 M 的 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ / acetonitrile 則做為電解液，掃描速率為 50 mV/sec。

2.2.9 光譜掃描色度計 (Spectroscan Colorimeter, PR-650)

係使用 PR-650 型。將元件施以電壓驅動發光之後，再以此光譜色度計量測發光強度與光色。元件之製作見 3.9 節。

2.3 合成部分

單體 M1 ~ M4 的合成流程見 Scheme 1、3、5。超分枝聚芴高分子(hb-PF)的合成途徑見 Scheme 2。以超枝化聚合法合成超分枝聚噻吩(hb-PT-1)的合成途徑見 Scheme 4。以速配接合反應合成超分枝聚噻吩(hb-PT-2)的合成途徑見 Scheme 6。

2.3.1 單體 M1 ~ M4 的合成

2,7-Dibromofluorene (1)^[77]

取一 250 mL 三頸瓶置入芴(fluorene) (10 g, 60.16 mmol)、氯化鐵(FeCl₃) (0.49 g, 3.01 mmol)，隨後再加入 100 mL 氯仿溶解並攪拌之，之後另取溴水 (20.11 g, 126.35 mmol)，以 20 mL 氯仿稀釋，由加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，並持續攪拌，在室溫下反應 12 小時。待反應結束，先加入 30 mL 硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃) 水溶液攪拌 30 分鐘以反應掉多餘的溴，再分別用水及氯仿萃取收集有機層，用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以正己烷做再結晶，可得一白色固體產物 15.71 g，產率 80 %。熔點：165 ~ 166 °C。MS (EI-MS) *m/z* : 324。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 3.84 (s, 2H, fluorene-9H), 7.46 (d, *J* = 0.90 Hz, 2H, aromatic 3H), 7.56 (s, 2H, aromatic 1H), 7.61 (d, *J* = 15.30 Hz, 2H, aromatic 4H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 145.21, 140.11, 130.57, 128.72, 121.60, 121.36, 36.97。

2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene (2)^[77]

取一 100 mL 三頸瓶置入 35 mL 50 % NaOH 水溶液後，再加入 TBABr (*tert*-butyl ammonium bromide, 0.1 g) 做為相轉移催化劑、以及 1-bromooctane (3.93 g, 20.36 mmol) 並攪拌 30 分鐘，隨後加入預先以 15 mL THF 溶解的 2,7-dibromofluorene (1)，再自加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，並持續攪拌之，再加熱至 70 ~ 80 °C，在氮氣下反應

一天。待反應結束，以水及乙醚萃取收集有機層，用 $MgSO_4$ 乾燥後濃縮，再以正己烷為沖提液，進行管柱層析純化得一白色結晶產物 4.07 g，產率 89 %。熔點：50 ~ 52 $^{\circ}C$ 。MS (EI-MS) m/z ：548。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm)：0.58 (t, J = 3.60 Hz, 6H, -(CH_2)₇- CH_3), 0.79~1.54 (m, 24H, -(CH_2)-(CH₂)₆- CH_3), 1.89 (t, J = 3.90 Hz, 4H, -(CH₂)-(CH₂)₆- CH_3), 7.43 (d, J = 4.80 Hz, 2H, aromatic 3H), 7.48 (s, 2H, aromatic 1H), 7.50 (d, J = 6.30 Hz, 2H, aromatic 4H)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ ppm)：152.97, 139.49, 130.56, 126.59, 121.88, 121.53, 56.10, 40.56, 32.16, 30.26, 29.58, 29.55, 24.03, 23.00, 14.48。

2,7-Bis(2-methylbut-3-yn-2-olyl)-9,9-dioctylfluorene (3)^[78,79]

取一 250 mL 雙頸瓶置入(2) (5 g, 9.12 mmol)、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.26 g, 0.36 mmol) 及三苯基磷 (PPh_3) (0.19 g, 0.73 mmol)，加入三乙基胺 (Et_3N) (100 mL) 作為溶劑，將反應溫度控制在 85 $^{\circ}C$ 後，加入碘化亞銅 (CuI) (0.28 g, 1.46 mmol)，加熱反應 10 分鐘之後，逐滴加入 2-methyl-3-butyn-2-ol (1.92 g, 22.81 mmol)，反應 12 小時。待反應完全結束後，先過濾掉雜質，以乙酸乙酯及氯化銨飽和水溶液萃取後收集有機層，用 $MgSO_4$ 乾燥後濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 2 為沖提液，用管柱層析法純化即可得到淡黃色固體產物 3.73 g，產率 74 %。熔點：88 ~ 90 $^{\circ}C$ 。MS (EI-MS) m/z ：554。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm)：0.80 (t, J = 6.90 Hz, 6H, -(CH_2)₇- CH_3), 1.01~1.23 (m, 24H, -(CH_2)-(CH₂)₆- CH_3), 1.64 (s, 12H, - $C(CH_3)_2-OH$), 1.90 (t, J = 3.75 Hz, 4H, -(CH₂)-(CH₂)₆- CH_3), 2.11 (s, 2H, - $C(CH_3)_2-OH$), 7.37 (d, J = 9.60 Hz, 2H, aromatic 3H), 7.51 (s, 2H, aromatic 1H), 7.57 (d, J = 7.80 Hz, 2H, aromatic 4H)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ ppm)：151.34, 141.02, 131.15, 126.43, 121.77, 120.22, 94.28, 83.42, 66.17, 55.58, 40.75, 40.72, 32.18, 31.96, 30.38, 29.63, 24.04, 22.99, 14.48。

2,7-Diethynyl-9,9-dioctylfluorene (M1)^[80]

取一 250 mL 雙頸瓶置入氫氧化鉀 (KOH) (1.52 g, 27.08 mmol) 及 1,4-dioxane (100 mL)，放入預先加熱至 120°C 的浴鍋裡攪拌至完全溶解，再將反應物(3) (3 g, 5.42 mmol) 以少量 1,4-dioxane 溶解後，加入反應瓶中加熱反應 1 小時。待完全反應之後，將溫度降至室溫，以正己烷為沖提液，用管柱層析法純化即可得到白色固體產 2.03 g，產率 86 %。熔點：45~47 °C。MS (EI-MS) m/z : 438。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 0.80 (t, J = 7.05 Hz, 6H, -(CH₂)₇-CH₃), 1.01~1.55 (m, 24H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 1.91 (t, J = 3.90 Hz, 4H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 3.13 (s, 2H, -C≡C-H), 7.44 (d, J = 2.10 Hz, 2H, aromatic 3H), 7.47 (s, 2H, aromatic 1H), 7.61 (d, J = 7.80 Hz, 2H, aromatic 4H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 150.62, 140.55, 130.81, 126.11, 120.40, 119.53, 84.09, 54.77, 39.79, 39.76, 31.32, 29.51, 29.49, 28.76, 23.21, 22.14, 13.62。FT-IR : ≡C-H stretching, 3282 cm⁻¹；aromatic =C-H stretching, 3065 cm⁻¹；-C-H stretching, 2952, 2927, 2852 cm⁻¹；C≡C stretching, 2103 cm⁻¹；aromatic C=C stretching, 1464 cm⁻¹；C-C stretching, 822 cm⁻¹。元素分析(EA)，C₃₃H₄₂，理論值：C, 90.41 %；H, 9.59 %。實際值：C, 90.11 %；H, 9.50 %。

4,4'-(Thiophene-2,5-diyl)dibenzaldehyde (4)^[57]

取一 25 mL 雙頸瓶於手套箱中量取 2,5-dibromothiophene (5 g, 20.66 mmol)、4-formylbenzeneboronic acid (6.82 g, 45.45 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.72 g, 0.62 mmol)、碳酸鉀 (K₂CO₃) (5.70 g, 41.32 mmol) 及界面活性劑 Aliquat 336 (0.25 g, 0.62 mmol)，反應架設好之後，用針筒注入 40 mL 乾燥無水的甲苯 (toluene) 及 8 mL degas 去離子水，在除氧除水過後的氫氣下加熱至 85°C，迴流反應 24 小時。待反應結束後，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層後用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1:2 為沖提液，以管柱層析法純化

得一黃色固體產物 5.17 g, 產率 86 %, 熔點: 119 ~ 121 °C。MS (EI-MS) m/z : 292。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.47 (s, 2H, thiophene-H), 7.78 (d, $J = 8.40$ Hz, 4H, aromatic 3H), 7.90 (d, $J = 8.10$ Hz, 4H, aromatic 2H), 10.00 (s, 2H, -COH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 191.33, 143.84, 139.43, 135.43, 130.54, 126.29, 125.90。

1,1'-(4,4'-(Thiophene-2,5-diyl)bis(4,1-phenylene))diprop-2-yn-1-ol (5)^[76]

取一 100 mL 雙頸瓶先置入反應物(4) (5 g, 17.12 mmol), 一端接上加液漏斗, 一端通入氮氣, 在烤瓶後加入 150 mL THF 攪拌溶解, 之後在 0°C 冰浴下由加液漏斗緩緩滴入 ethynylmagnesium bromide (5.53 g, 42.81 mmol), 於室溫下反應 12 小時, 待反應完全之後, 以氯化銨飽和水溶液中止反應, 用水和二氯甲烷萃取收集有機層後, 再以 MgSO_4 乾燥後濃縮去除溶劑, 即可得到黃色固體產物 4.72 g, 產率 80 %, 熔點: 150 ~ 152 °C。MS (EI-MS) m/z : 344。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d-DMSO, δ ppm) : 3.52 (s, 2H, -C≡C-H), 5.38 (s, 2H, -CH-OH), 6.10 (s, 2H, -CH-OH), 7.49 (s, 2H, thiophene-H), 7.53 (d, $J = 6.90$ Hz, 4H, aromatic 2H), 7.69 (d, $J = 8.10$ Hz, 4H, aromatic 3H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d-DMSO, δ ppm) : 143.00, 142.30, 141.44, 132.85, 127.19, 125.12, 85.33, 76.01, 62.03。

1,1'-(4,4'-(Thiophene-2,5-diyl)bis(4,1-phenylene))diprop-2-yn-1-one (M2)^[76]

取一 100 mL 雙頸瓶先置入反應物(5) (4 g, 11.63 mmol), 加入 100 mL 丙酮攪拌使之溶解, 在冰浴下逐滴加入 Jones reagent solution (將 2.6 g 的 CrO_3 溶於 H_2SO_4 : 2.3 mL/ H_2O : 10 mL, 紅色澄清溶液), 反應 3 小時之後, 加入異丙醇中止反應, 過濾除去未反應完的 CrO_3 固體, 再以減壓濃縮去除溶劑, 加入碳酸氫鈉水溶液和二氯甲烷萃取收集有機層, 以 MgSO_4 乾燥後濃縮, 以乙酸乙酯 : 正己烷 = 1 : 2 為沖提液, 用管柱層析法純化即可得到黃色固體產物 2.32 g, 產率為

59 %，熔點：132 ~ 134 °C。MS (EI-MS) m/z : 340。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3.45 (s, 2H, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 7.48 (s, 2H, thiophene-H), 7.74 (d, J = 8.70 Hz, 4H, aromatic 3H), 8.18 (d, J = 8.70 Hz, 4H, aromatic 2H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, d-DMSO, δ ppm) : 175.99, 143.06, 138.92, 134.81, 130.28, 128.05, 125.70, 85.61, 80.29。FT-IR : $\equiv\text{C}-\text{H}$ stretching, 3222 cm^{-1} ；aromatic C-H stretching, 2960, 2925, 2855 cm^{-1} ； $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching, 2091 cm^{-1} ； $\text{C}=\text{O}$ stretching, 1643 cm^{-1} 。元素分析(EA)， $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_1$ ，理論值：C, 77.65 %；H, 3.53 %。實際值：C, 77.58 %；H, 3.56 %。

2-(5-(Thiophene-2-yl)thiophene-2-yl)thiophene (6)^[57]

取一 250 mL 雙頸瓶置入 2-bromothiophene (15 g, 61.98 mmol)，一端接上迴流管，一端接上血清塞，用針取 THF (150 mL)攪拌使之混合均勻之後，再用針打入 2-(tributylstannylyl)thiophene (50.89 g, 136.36 mmol)，最後再把反應瓶沒入油浴鍋中，再加入 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.87 g, 1.24 mmol)，於 55 °C 下迴流反應 3 小時。待反應完全之後，以二氯甲烷和水萃取收集有機層，用 MgSO_4 乾燥濃縮後，以正己烷為沖提液，用管柱層析法純化即可得到綠色固體產物 13.82 g，產率 90 %。熔點：120 ~ 122 °C。MS (EI-MS) m/z : 248。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 7.00 (s, 2H, medium thiophene-H), 7.06 (d, J = 0.90 Hz, 2H, 2H), 7.16 (d, J = 0.90 Hz, 2H, 4H), 7.20 (dd, J = 2.10 Hz, 2H, 3H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 128.31, 124.98, 124.78, 124.64, 124.63, 124.16。

2-Bromo-5-(5-(5-bromothiophene-2-yl)thiophene-2-yl)thiophene (7)^[81]

取一 250 mL 雙頸瓶置入(6) (10 g, 40.32 mmol) 及 200 mL CHCl_3 、醋酸(100 mL)，攪拌溶解之後，將 N-bromosuccinimide (NBS) (15.79 g, 88.71 mmol) 的氯仿溶液緩緩滴入反應瓶中，反應 3 小時。

分別以二氯甲烷和水萃取收集有機層，用 $MgSO_4$ 乾燥後濃縮，以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 10 為沖提液，用管柱層析法純化即可得到黃綠色固體產物 12.83 g，產率 78 %。熔點：128 ~ 130 °C。MS (EI-MS) m/z : 406。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 6.89 (d, J = 3.90 Hz, 2H, 4H), 6.94 (d, J = 4.50 Hz, 2H, 3H), 6.97 (s, 2H, medium thiophene-H)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 138.28, 135.53, 130.72, 124.56, 123.93, 111.32。

2-(5-(5-(2-Methylbut-3-yn-0lyl)thiophene-2-yl)thiophene-2-yl)thiophene-2-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (8)^[76]

取一 250 mL 雙頸瓶置入(7) (10g, 24.63 mmol)、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.69 g, 0.99 mmol) 及 PPh_3 (0.52 g, 1.97 mmol)，加入 triethylamine (Et_3N) (200 mL) 作為溶劑，一端接上迴流管，一端接上血清塞，再將反應溫度控制在 85°C 後，加入碘化亞銅(CuI) (0.75 g, 3.94 mmol)，加熱 10 分鐘之後，逐滴加入 2-methyl-3-butyn-2-ol (4.97 g, 59.11 mmol)，反應 12 小時。先過濾掉雜質，以乙酸乙酯及氯化銨飽和水溶液萃取收集有機層，用 $MgSO_4$ 乾燥濃縮後，以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 2 為沖提液，用管柱層析法純化即可得到黃色固體產物 8.42 g，產率 83 %。熔點：153 ~ 155 °C。MS (EI-MS) m/z : 412。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 1.59 (s, 12H, -C(CH₃)₂-OH), 2.02 (s, 2H, -C(CH₃)₂-OH), 6.96 (d, J = 3.30 Hz, 2H, 4H), 6.98 (s, 2H, medium thiophene-H), 7.03 (d, J = 4.80 Hz, 2H, 3H)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 137.36, 132.47, 132.43, 124.38, 123.20, 121.47, 98.36, 74.84, 65.34, 30.70。

2-Ethynyl-5-(5-(5-ethynylthiophene-2-yl)thiophene-2-yl)thiophene (M3)^[80]

取一 250 mL 雙頸瓶置入氫氧化鉀(KOH) (2.72 g, 48.54 mmol) 及 1,4-dioxane (200 mL)，放入預先加熱至 120 °C 的浴鍋裡攪拌至完全溶解，再將反應物(8) (5 g, 12.14 mmol) 以少量 1,4-dioxane 溶解後，加入反應瓶中加熱反應 1 小時。待完全反應之後，將溫度降至室溫，

以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 10 為沖提液，用管柱層析法純化即可得到黃色固體產物 2.82 g，產率 79 %。熔點：124~126 °C。MS (EI-MS) m/z : 296。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 3.40 (s, 2H, $-\text{C}\equiv\text{C}-\underline{\text{H}}$), 7.01 (d, $J = 3.90$ Hz, 2H, 4H), 7.07 (s, 2H, medium thiophene-H), 7.15 (d, $J = 3.00$ Hz, 2H, 3H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 134.00, 133.94, 125.06, 123.89, 123.82, 123.41, 82.62, 82.54。FT-IR : $\equiv\text{C}-\text{H}$ stretching, 3361 cm^{-1} ；aromatic C-H stretching, 2924, 2853 cm^{-1} ； $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching, 2101 cm^{-1} 。元素分析(EA)， $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_3$ ，理論值：C, 64.86 %；H, 2.70 %。實際值：C, 65.48 %；H, 3.52 %。

Tris(4-bromophenyl)amine (9)

取一 250mL 雙頸瓶置入 1-bromo-4-iodobenzene (36.20 g, 127.91 mmol)、4-bromoaniline (10 g, 58.14 mmole)，以 1,10-phenanthroline (1.05 g, 5.81 mmol) 和 CuCl (0.58 g, 5.81 mmol) 做為助催化劑， KOH (32.54 g, 581 mmol) 提供鹼性環境，並加入甲苯(toluene) 150 mL 做為溶劑，加熱迴流 12 小時。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 5 為沖提液用管柱層析法純化即可得一白色結晶產物 22.73 g，產率 81 %，熔點：68~70 °C。MS (EI-MS) m/z : 482。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 6.93 (d, $J = 9.00$ Hz, 6H, aromatic-2H), 7.36 (d, $J = 9.00$ Hz, 6H, aromatic-3H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 145.98, 132.43, 125.53, 115.96。

Tris(4-azidophenyl)amine (M4)

取一 250mL 雙頸瓶置入(9) (5 g, 10.37 mmol)，烤瓶後用針打入 THF (20 mL)，攪拌至反應物完全溶解，在-78 °C 下用針注入正丁基鋰 ($n\text{-BuLi}$) (2.65 g, 41.49 mmol)，自加液漏斗緩緩滴入，反應 2 小時之後，另外再以少量 THF 溶解 1-methyl-4-(azidosulfonyl)benzene

(12.89 g, 65.35 mmol)，在-78°C之下慢慢滴入反應瓶中反應 12 小時。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 $MgSO_4$ 乾燥之後濃縮，以正己烷為沖提液，用管柱層析法純化即可得一黑色固體產物 1.65 g，產率 43 %，熔點：121 ~ 123 °C。MS (EI-MS) m/z : 368。
 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 6.90 (d, J = 3.20 Hz, 6H, aromatic-2H), 7.01 (d, J = 3.30 Hz, 6H, aromatic-3H)。
 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ ppm) : 144.43, 134.51, 125.14, 120.03。
FT-IR : aromatic C-H stretching, 2925 cm^{-1} ; -N≡N stretching, 2122 cm^{-1} , N=N stretching, 2090 cm^{-1} , aromatic C=C stretching, 1498 cm^{-1} ; C-N stretching, 1272 cm^{-1} 。
元素分析(EA)， $C_{18}H_{12}N_{10}$ ，理論值：C, 58.70 % ; H, 3.26 % ; N, 38.04 %。實際值：C, 58.90 % ; H, 3.84 % ; N, 37.82 %。

2.3.2 超分枝聚芴高分子的合成

超分枝聚芴高分子 (hb-PF)

聚合反應的控制條件分別為單體濃度(mM)、催化劑濃度(mM)以及反應時間(hour)，一共設計了十個反應條件 (hb-PF-1 ~ hb-PF-10)，以下僅以 hb-PF-7 的反應條件為例：

先取一 50 mL 單頸瓶，在真空下除氧、除水之後，於手套箱內量取反應單體(2,7-diethynyl-9,9-dioctylfluorene) (0.3 g, 0.68 mmol)，先以 2 mL 無水甲苯溶解之後，再慢慢滴入氯化鉭 ($TaCl_5$) (25 mg, 0.07 mmol) 的無水甲苯溶液(20 mL)，於室溫及氮氣條件之下反應 4 小時。待反應結束之後，將反應溶液緩緩滴入甲醇中攪拌 30 分鐘做第一次再沉澱，過濾並收集固體產物，經過真空乾燥 6 小時，再以少量甲苯溶解，將溶液滴入甲醇中攪拌 30 分鐘，做第二次再沉澱，經過真空乾燥之後，即可得黃色固體粉末 0.29 g，產率為 97 %。

超分枝聚芴高分子的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及 FT-IR 光譜圖見第五章附圖

表 2-1 超分枝聚芴高分子的聚合條件一覽表

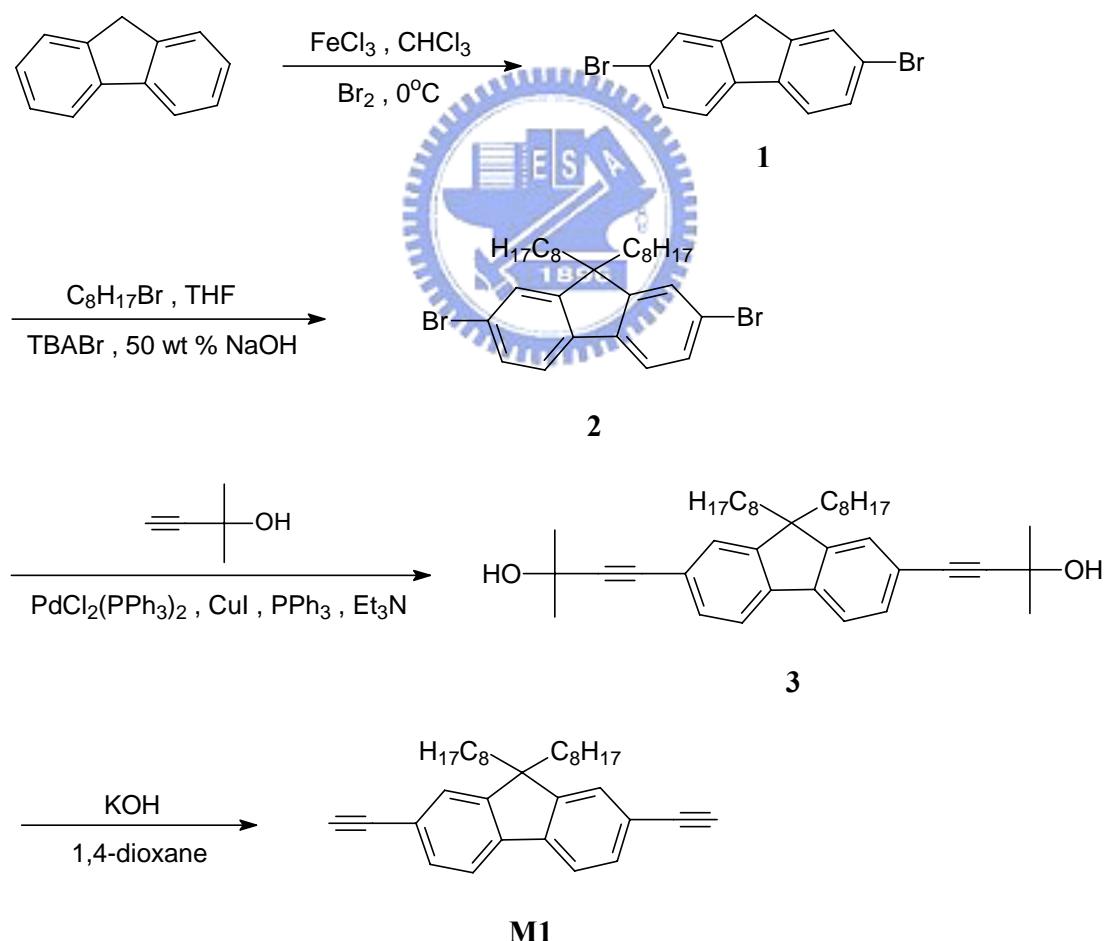
Polymer	單體濃度 [M ₀] / (mM)	催化劑濃度 [Cat] / (mM)	反應時間 Time / (hour)	反應結果 (反應與否)
hb-PF-1	90	3	0.17	gelation
hb-PF-2	60	3	6	gelation
hb-PF-3	60	3	4	O
hb-PF-4	60	2	8	O
hb-PF-5	60	4	0.33	O
hb-PF-6	30	3	8	O
hb-PF-7	30	3	4	O
hb-PF-8	30	1	6	O
hb-PF-9	30	3	4	X
hb-PF-10	10	3	4	X

2.3.3 利用超枝化聚合反應合成超分枝聚噻吩

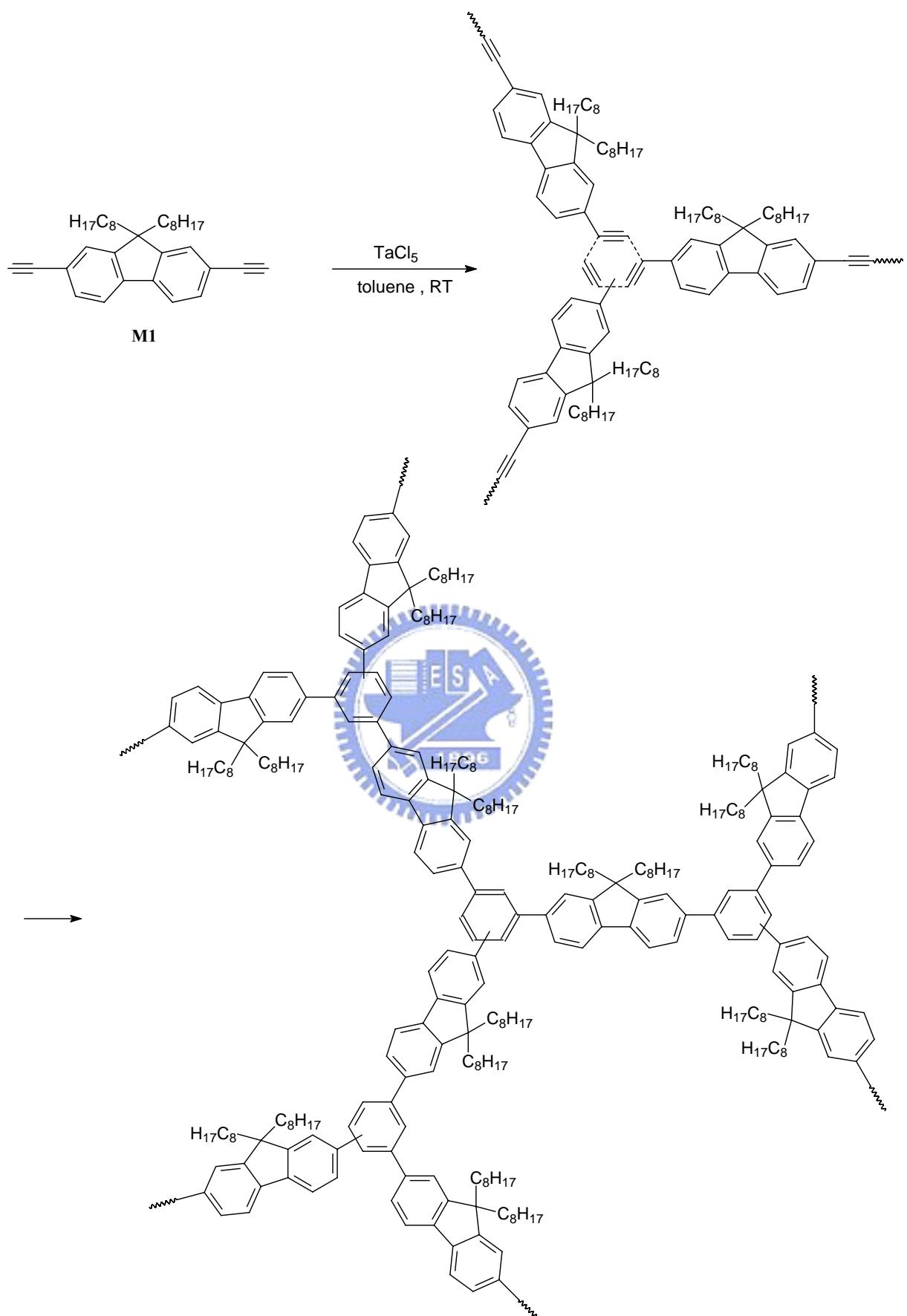
在氮氣下取一 25 mL 的 Schlenk tube 置入 M2 (100 mg, 0.294 mmol, 147 mM)，再用針筒注入 2 mL 氯苯 (chlorobenzene)，將反應物完全溶解之後，再滴入哌啶(piperidine) (12.5 mg, 0.147 mmol)的氯苯溶液 (0.02 mL piperidine / 2 mL chlorobenzene, 49 mM)，將溫度控制在 110 °C，於手套箱內迴流反應 24 小時。待溫度回至室溫之後，將反應溶液緩慢滴入 20 mL 甲醇中攪拌 30 分鐘進行再沈澱，再以真空乾燥後可得 43 mg，固體顏色為灰黃色，產率 43 %。

2.3.4. 利用速配接合反應合成超分枝聚噻吩

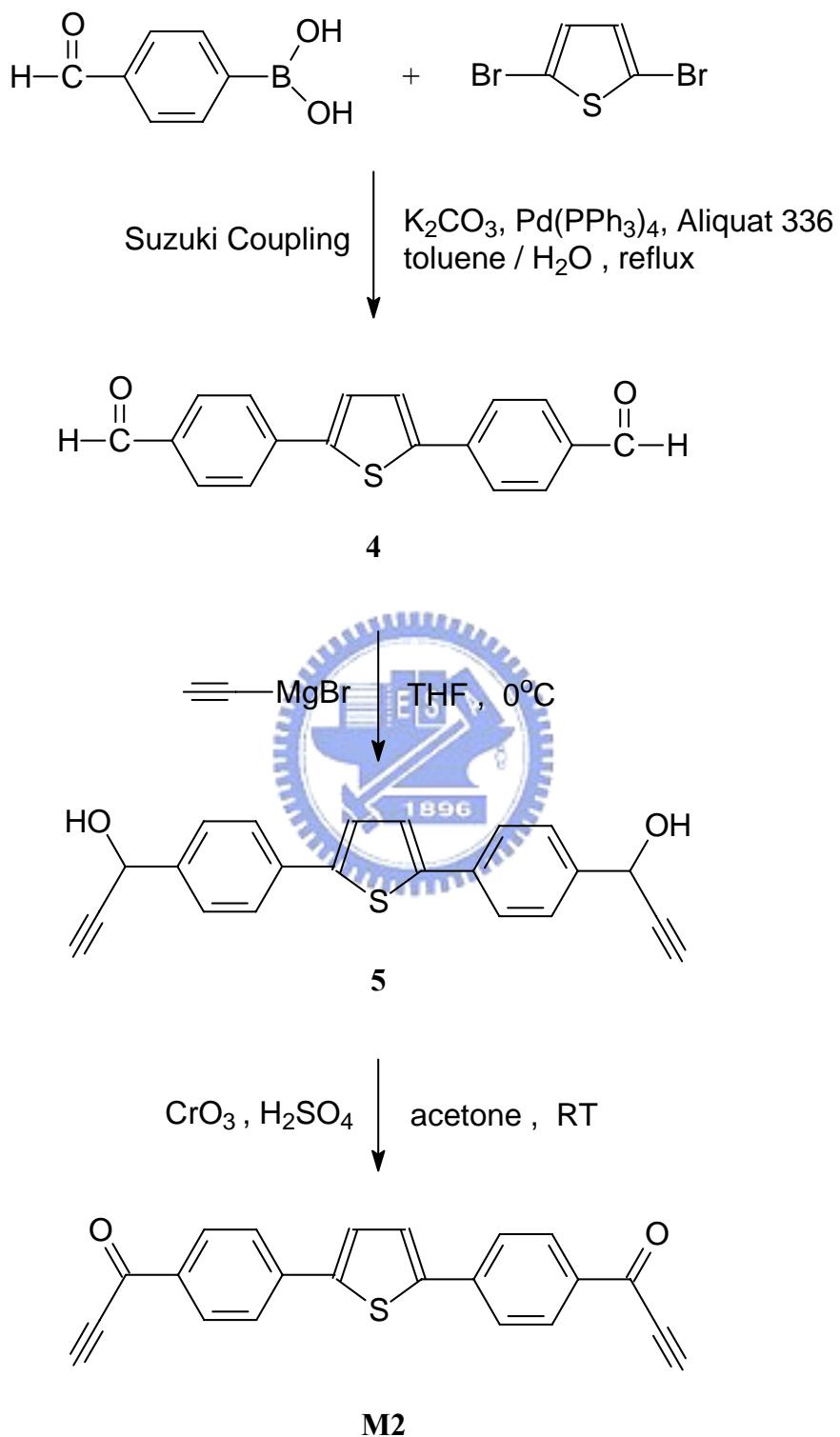
取一 25 mL 的 Schlenk tube 置入 M3 (100 mg, 0.338 mmol)、M4 (83 mg, 0.225 mmol)，及碘化亞銅(CuI) (32 mg, 0.17 mmol)，再加入 THF 及乙腈(acetonitrile, CH₃CN)的混合溶液 5 mL (THF : CH₃CN = 1 : 9)，於室溫下反應 72 小時。反應結束之後，先過濾去除 CuI，再以 NH₄Cl 飽和水溶液及 THF 萃取收集有機層，以 MgSO₄ 乾燥後，以少許 THF 再溶解，將溶液滴入甲醇中攪拌 30 分鐘進行再沈澱，再以真空乾燥後可得 57 mg，固體顏色為黃綠色，產率 31 %。



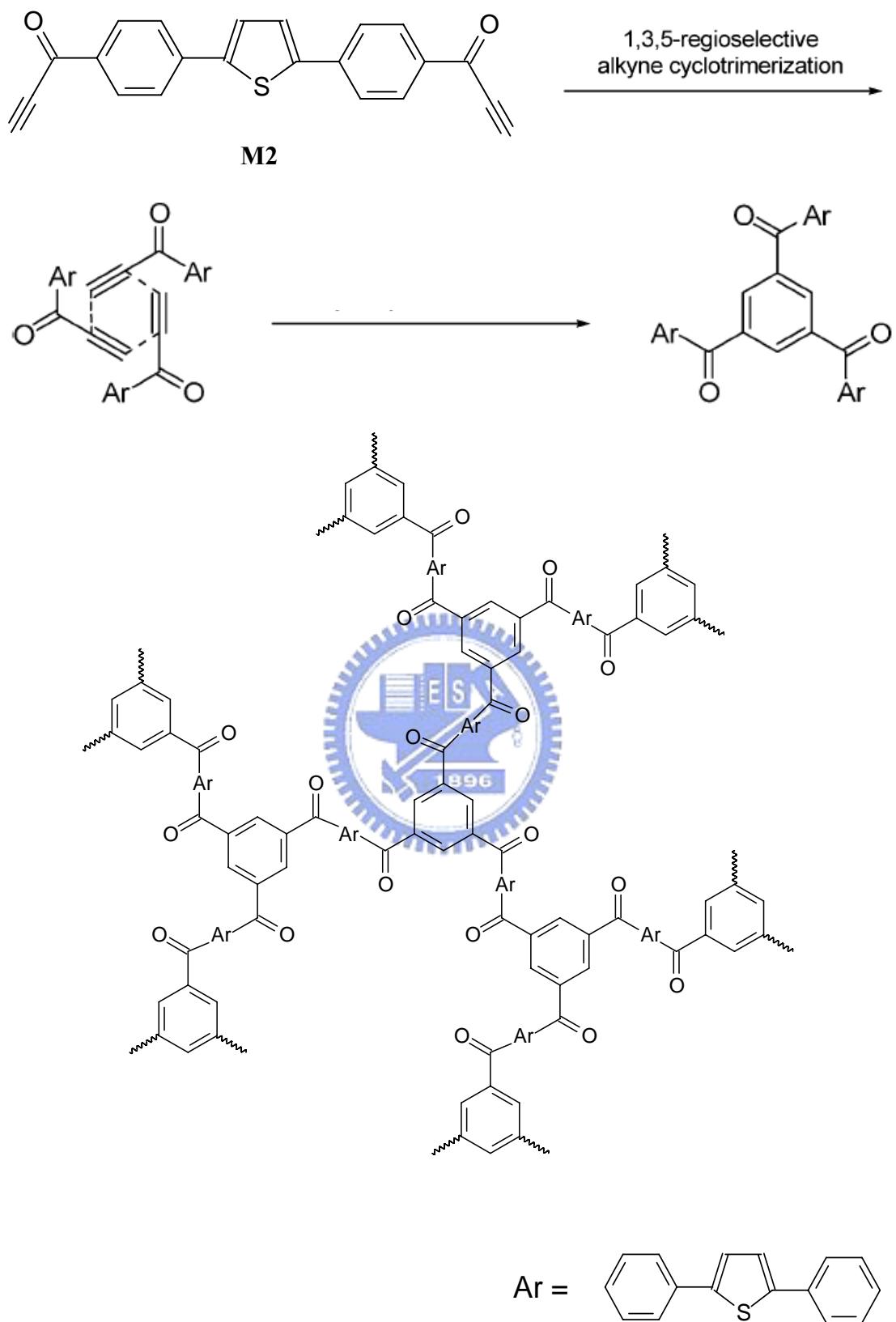
Scheme 1. 單體 M1 的合成途徑



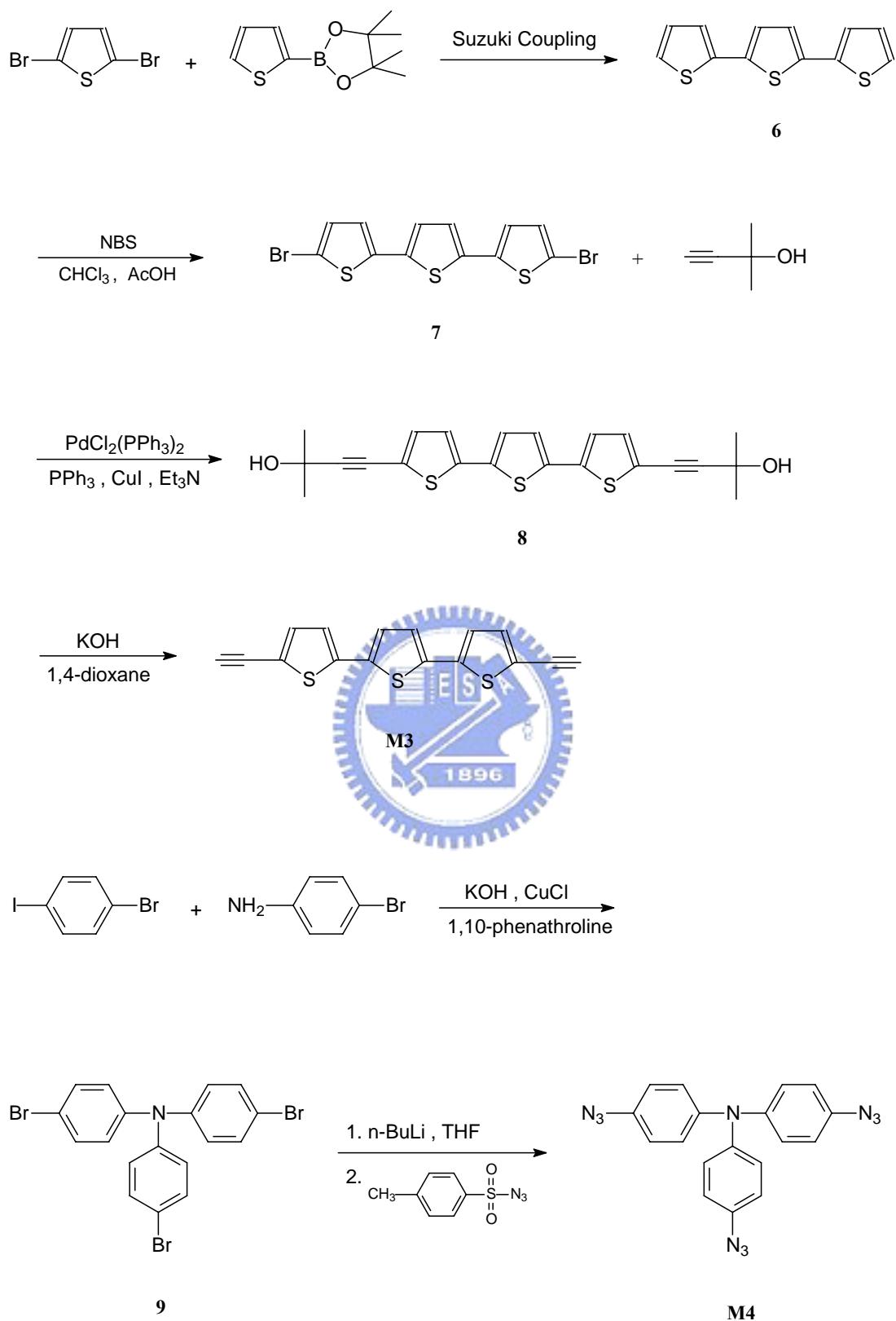
Scheme 2. 超分枝聚芴高分子(hb-PF)的聚合途径



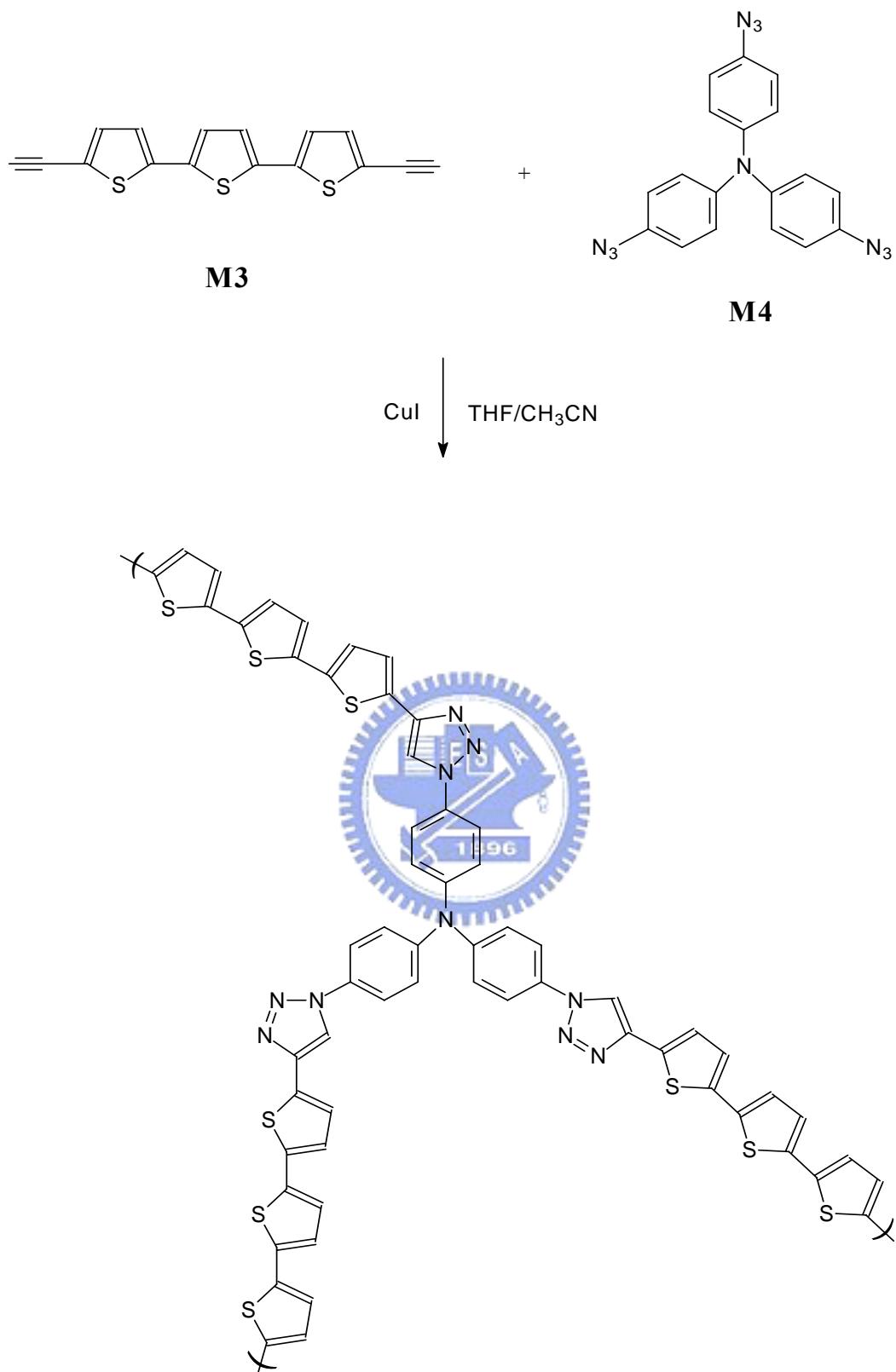
Scheme 3. 單體 M2 的合成途徑



Scheme 4. 以超枝化聚合法合成超分枝聚噻吩(hb-PT-1)



Scheme 5. 單體 M3 及 M4 的合成途徑



Scheme 6. 以速配接合反應合成超分枝聚噻吩(hb-PT-2)

第三章 結果與討論

3.1 單體 M1~M4 之合成與討論

單體 **M1** 的合成步驟列於 Scheme 1 中，以 芳 (fluorene)為起始物，首先以溴化反應在 芳環的 2 號及 7 號位置接上溴原子即可得到**(1)**，接著以於鹼性環境之下拔去 芳環 9 號位置的兩個酸性氫，同時接上兩個具有八個碳的長碳鏈，便可得到**(2)**。然後再利用末端炔烴的反應物(2-methyl-3-butyn-2-ol)，在鉑(Pd)錯合物的催化之下，與雙邊含溴的 芳分子**(2)**進行耦合反應，再脫去兩邊的溴原子即可得到**(3)**。接著**(3)**在強鹼且高溫的環境下，脫去兩末端的丙酮，即可得到雙邊含乙炔基團 (diyne)的聚 芳單體 **M1**。

單體 **M2** 是屬於雙邊含苯環乙炔酮 (aryl ethynyl ketone)、而中心為噻吩的分子，合成步驟則列於 Scheme 3 中。首先以 Suzuki 耦合法將末端含硼酯(bronic ester)及末端含溴原子的反應物相接得到**(4)**，再利用**(4)**進行Grignard reaction得到**(5)**，接著**(5)**再以強氧化試劑 Jones reagent [$\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$] 進行氧化反應即可得到**M2**。

單體 **M3** 則為含雙邊炔基[bis(alkyne)]的噻吩系列分子，合成步驟列於 Scheme 5 中。**M3**與**M1**的合成方法相同，均是利用末端炔烴在 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 的催化之下，與雙邊含溴的噻吩分子，進行耦合反應，再脫去丙酮之後即可得到含雙邊炔基的噻吩單體噻吩**M3**^[82]。

單體 **M4**為三苯基胺類材料，具有電洞傳輸的功能，合成步驟列於 Scheme 5 中。首先透過Ullmann coupling便可成功地合成得到**(9)**，此反應的步驟相當簡單且產率很高，但是單體 **M4** 的純化的方法則顯得較為困難，必須利用正己烷做為沖提液，進行矽膠管柱層析分離副產物和雜質，才能純化完全。

在結構的鑑定上，主要以¹H-NMR光譜圖、¹³C-NMR光譜圖、質譜圖、傅立葉紅外光光譜儀以及元素分析等結果為依據，來確認所有前驅物及單體M1～M4的結構無誤，以上所有數據均附於第二章實驗部分。

3.2 超分枝聚芴高分子(hb-PF)之合成討論

為了比較超分枝聚芴高分子(hb-PF)在不同聚合條件之下所得的各分子量之高分子，對於其發光特性以及元件效果造成何種影響，以下設計了單體結構相同、但分子量不同的超分枝聚芴高分子hb-PF-1～hb-PF-10，聚合結果及分子量可見表3-1。

由表 3-1 可得知單體濃度($[M_0]$)及催化劑濃度($[Cat]$)各有其最佳化的濃度條件($[M_0] = 30\text{ mM}$, $[Cat] = 3\text{ mM}$)，可以得到最大分子量的聚芴高分子(hb-PF-6、hb-PF-7)。比較 hb-PF-6 及 hb-PF-7 可以發現聚合時間長短對於分子量大小的影響效應並不大，但在較高的單體濃度時，聚合時間過長，反應甚至會出現橡膠化(gelation)的情形，我們可藉由比較 hb-PF-2 和 hb-PF-3 的反應時間，即可得知反應時間對於較高單體濃度的聚合反應的確有很大的影響，反應時間太長，產物便會有橡膠化的情形(見 hb-PF-2)。

而由 hb-PF-3、hb-PF-7 及 hb-PF-10 的比較之中，可以得知單體濃度有其最佳的反應條件；若單體濃度太低，反應不會進行，而單體濃度太高，對於聚合反應也有不利的效果，所得的分子量會比較小，hb-PF-1 因為濃度過高，甚至在反應 10 分鐘時產生了橡膠化的情形。

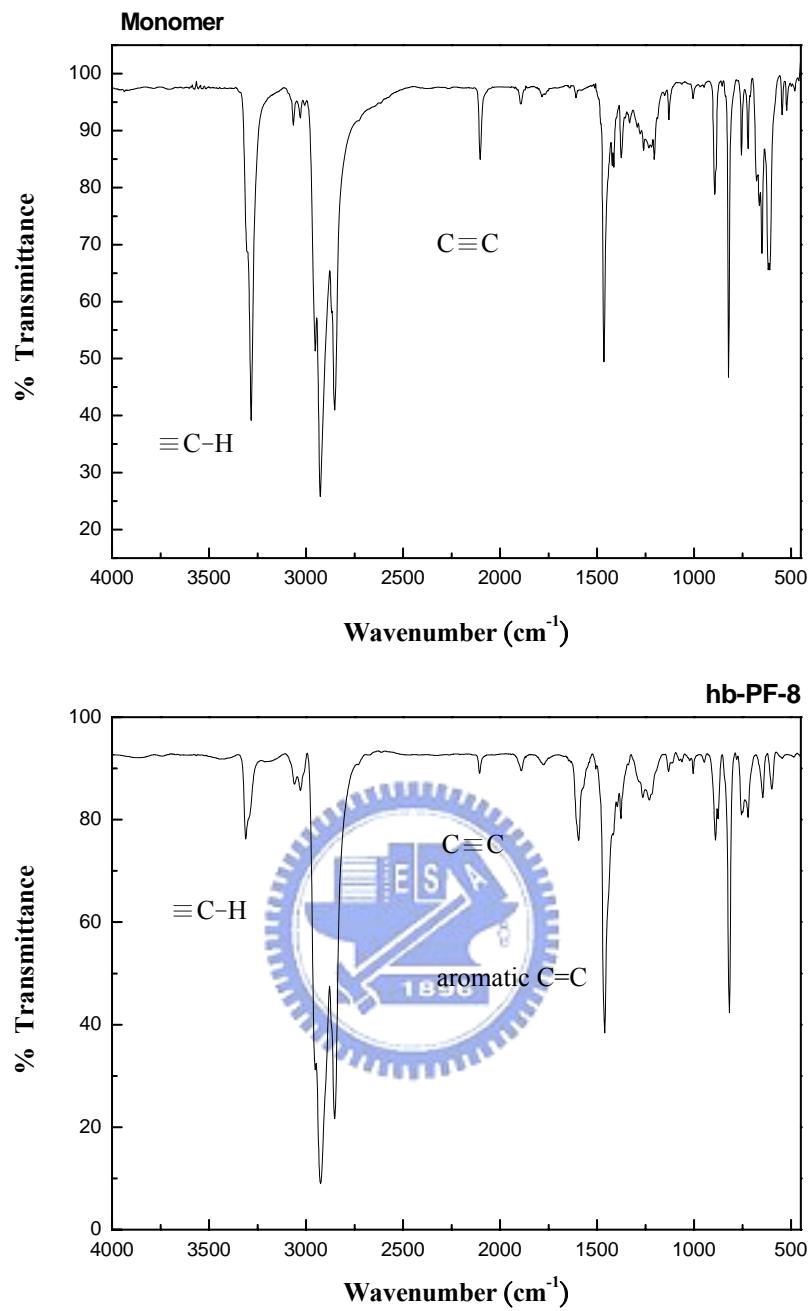
再比較 hb-PF-7 和 hb-PF-9，可以發現催化劑的濃度對於聚合反應也有一定的影響。催化劑濃度太低，反應不會進行(hb-PF-9)，

但是催化劑濃度和單體濃度一樣，有其最佳的反應條件，若催化劑的濃度太高，反應速率太快，也可能會有橡膠化的結果。hb-PF-5 的催化劑濃度較高，因此在反應 20 分鐘的時候，反應速率太快，聚合溶液開始變得很濃稠，導致 hb-PF-5 對於一般有機溶液的溶解度比其它高分子的溶解度要來的差。

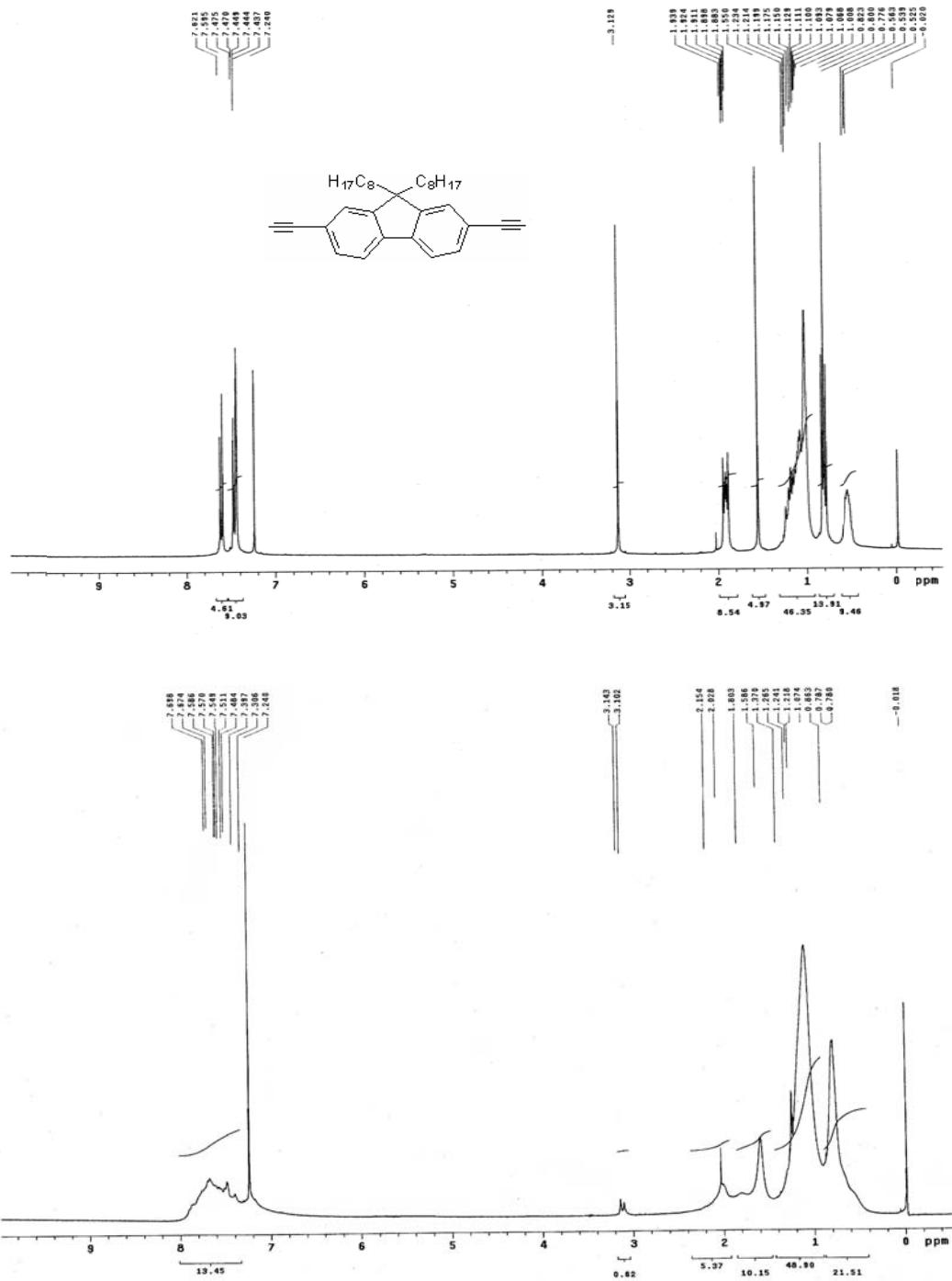
總體而論，聚合所得的超分枝高分子都有很高的產率及分子量，具有足夠的成膜性，相當適合應用於後續電激發光元件所需的旋轉塗佈(spin coating)製程。

表 3-1 超枝化聚芴高分子的聚合結果及分子量一覽表

Polymer	[M ₀] (mM)	[Cat] (mM)	Time (hour)	M _n ($\times 10^3$)	M _w ($\times 10^3$)	Yield (%)	Result
hb-PF-1	90	3	0.17	—	—	—	gelation
hb-PF-2	60	3	6	—	—	—	gelation
hb-PF-3	60	3	4	41.92	89.13	96	O
hb-PF-4	60	2	8	5.38	12.04	13.33	O
hb-PF-5	60	4	0.33	51.68	103.07	93.33	O
hb-PF-6	30	3	8	208.56	346.07	100	O
hb-PF-7	30	3	4	175.15	345.03	96.67	O
hb-PF-8	30	1	6	38.11	62.35	93.33	O
hb-PF-9	30	1	4	—	—	—	X
hb-PF-10	10	3	4	—	—	—	X



在合成方面，我們可藉由比較單體 **M1** 及超分枝聚芳高分子的 FT-IR 光譜(以 hb-PF-8 為例)發現聚芳高分子的 C≡C stretching (2105 cm^{-1}) 及 $\equiv\text{C-H}$ stretching (3311 cm^{-1}) 的訊號較單體的訊號弱，但卻多了 aromatic C=C stretching (1595 cm^{-1}) 的訊號，此為單體兩末端的雙炔烴進行環三聚(polycyclotrimerization)反應形成苯環的訊號，可以提供一個聚合成功的證據。



而從超分枝聚芳高分子的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖中(以 hb-PF-8 為例)可發現, $\equiv\text{C}-\text{H}$ 的 proton 訊號 ($\delta = 3.12 \text{ ppm}$) 較單體 ($\delta = 3.13 \text{ ppm}$) 的訊號減弱, 可說明經超枝化聚合反應之後, 高分子末端的炔氫進行環三聚反應形成苯環, proton 訊號因而減弱, 由於聚合最終並未加入終止試劑(terminator), 故仍殘留末端炔氫的訊號。(光譜可見第五章)

對於本研究的超分枝高分子而言，我們可以利用 $^1\text{H-NMR}$ 光譜來推得超分枝高分子的分枝情形，可以理想的樹枝狀結構(ideal dendritic structure)作為假設，高分子各支鏈的連續性成長(sequential growth)是具有規則性的，其分枝代數(generation, G)，可以用末端炔氫的數目($N_{\equiv\text{C-H}}$)及中心芳環 9 號位置上兩個辛烷的氫原子數目(N_{core})來表示，推導公式如下(見表 3-2)：

表 3-2 理想超分枝聚芳高分子之 Generation 與 Proton 數目關係推導表

Proton	Generation (G)						
	1	2	3	4	5	...	n
$\equiv\text{C-H}$	3	6	12	24	48	...	$3 \times (2^{n-1})$
Core-H	102	306	714	1530	3162	...	$34 \times (3 \sum_{i=1}^n 2^{i-1})$

我們再以透過凝膠滲透層析儀 (gel permeation chromatography, GPC)測量所得的數量平均分子量 (number-average molecular weight, \overline{M}_n)還有已知的單體及苯環之分子量，去推算各超分枝聚芳高分子的分枝代數(generation, G)，再代入上述公式中，計算出 $N_{\equiv\text{C-H}}$ 與 N_{core} 的比值(R_{ideal})，並與實地所測得之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中末端炔氫與中心芳環 9 號位置上碳鍵氫的積分值之比值(R_{real})做一比較。以 hb-PF-8 為例，其 \overline{M}_n 為 38,110，設單體末端炔氫進行環三聚反應所形成的苯環為 B、芳環為 F、未反應完的末端乙炔則為 T。

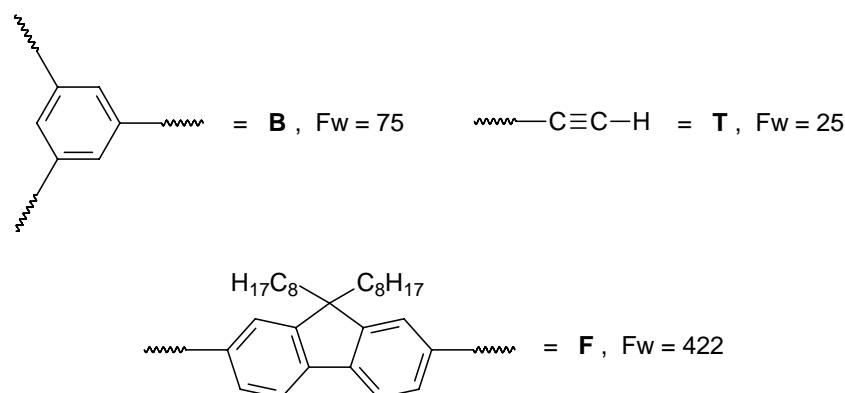


表 3-3 理想超分枝聚芳高分子之 Generation 與分子量關係推導表

G	B	F	T	M_n
1	1	3	3	1416
2	4	9	6	4248
3	10	21	12	9912
4	22	45	24	21240
5	46	93	48	43896
n	$1 + 3 \sum_{i=1}^n 2^{i-2}$	$3 \sum_{i=1}^n 2^{i-1}$	$3 \times (2^{n-1})$	$75N_B + 422N_F + 25N_T$

由計算結果可得知， $n = 5$ 為最接近 $\overline{M_n} = 38,110$ 的估計值，代回前頁的公式內，可以得到 $R_{\text{ideal}} = 14.78 \times 10^{-3}$ 。

$$R_{\text{ideal}} = N_{\text{C-H}} / N_{\text{core}} = 3 \times (2^{n-1}) / 34 \times (3 \sum_{i=1}^n 2^{i-1})$$

而根據 $^1\text{H-NMR}$ 光譜之中，藉由末端炔氫與中心芴環 9 號位置上碳鍵氫的積分值之比值可以推得 $R_{\text{real}} = 7.22 \times 10^{-3}$ 。

$$R_{\text{real}} = 0.62 / (21.51 + 48.90 + 10.15 + 5.37) = 7.22 \times 10^{-3}$$

對於超分枝聚合物來說，聚合產物的分枝度(degree of branch, DB)是一個很重要的指標，但是往往很難依賴儀器的測量結果去得到這項數值，因此，我們必須利用理論計算的方法來求得。我們利用假設此理想超分枝聚芳高分子的分枝結構均勻且各段支鏈長度相同，並求得一理想的氫總數比值 R_{ideal} ，再推算出 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的積分值之比值 R_{real} ，最後 R_{real} 與 R_{ideal} 的比值即為此超分枝聚芳高分子的 DB 值。本系列超分枝聚芳高分子的 DB 在 32 ~ 68 % 之間。

$$\text{DB} = R_{\text{real}} / R_{\text{ideal}} \times 100 \% = 48.85 \%$$

3.3 超分枝聚噻吩(hb-PT-1)之合成討論-超枝化聚合法

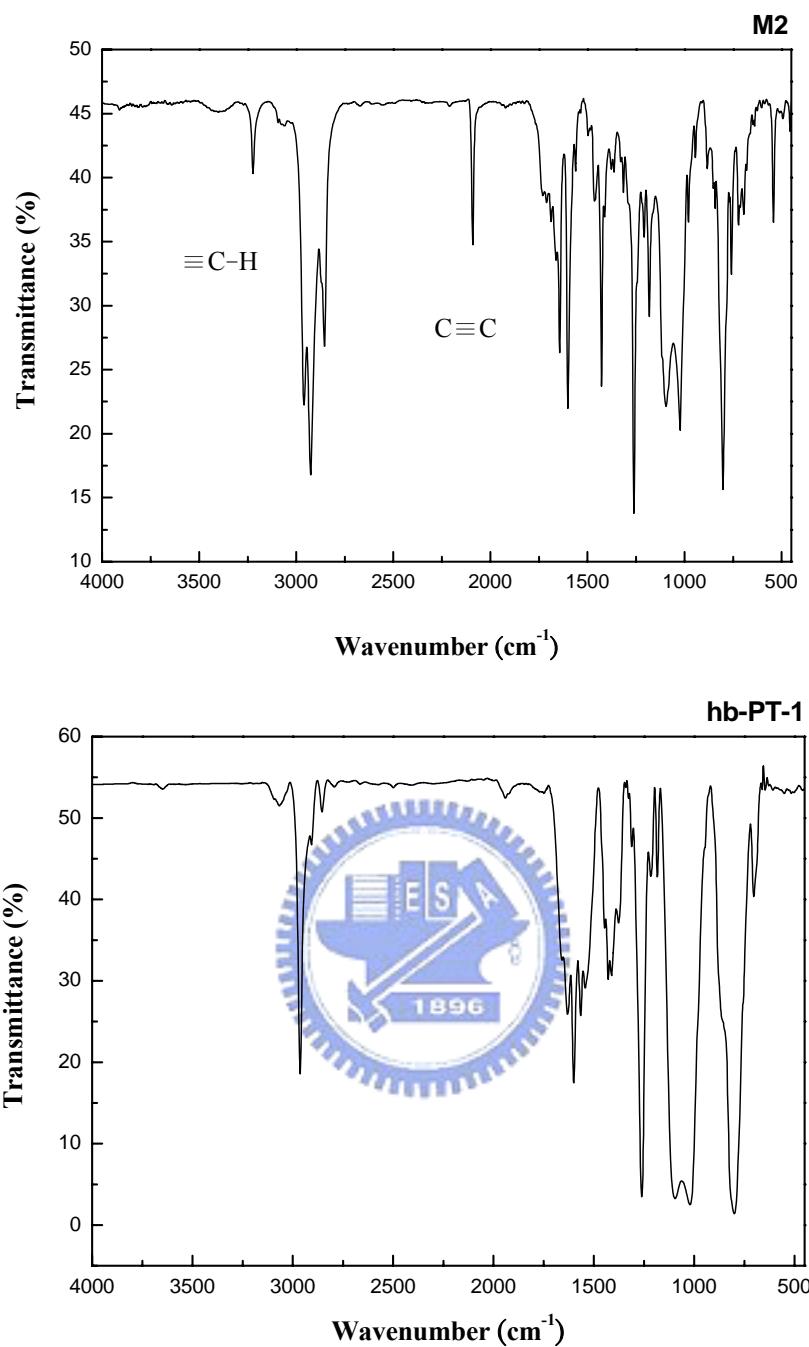
超枝化聚合法係參考 B. Z. Tang 等人於 2005 年所發展出的一種新式聚合方法，利用反應所需的鹼性溶劑做為聚合的催化劑，合成過程中並不需要加入金屬催化劑，即稱為 Nonmetallic Base-Catalyzed 1,3,5-Regioselective Polycyclotrimerization^[76]。

反應的機制是利用三個含三鍵的單體(aryl ethynyl ketone)進行苯環化(benzannulation)的 1,3,5-cyclotrimerization；而反應所使用的催化劑即為該反應的溶劑，如：哌啶(piperidine)、N,N-二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide, DMF)等鹼性溶劑，反應條件必須在氮氣下加熱迴流 72 小時。

本反應的設計即是利用雙邊含 carbonyl acetylene [bis(aroylacetylene)]、而中心 core 為噻吩來作為聚合的單體，以進行高規則度的 regioselective 1,3,5-cyclotrimerization。此法的優點為可快速地合成出高規則性、高分枝度的聚合物，且聚合過程不需加入金屬催化劑，故純化聚合物時較為簡便；但此法的缺點為無法得到較高的分子量(< 30,000)，且高分子分散係數較大(約為 2.5 ~ 6.0)，產物多為混合物，結構鑑定不易。

以單體 M2 來說，其 ¹H-NMR 光譜所具有 \equiv C-H 及 aromatic proton 的特徵峰值，和聚合後的超分枝聚噻吩之特徵峰值幾乎相同，而從 ¹³C-NMR 光譜之中更是難以分別，兩者均無法提供有效的鑑定結果，因此必須利用其它方法來進行產物的鑑定。

因此，我們改以利用單體和聚合物的 FT-IR 光譜來加以判別，討論兩者各自官能基的消長情形並加以區別和鑑定。



在產物的鑑定方面，我們可以比較單體 M2 和 hb-PT-1 的 FT-IR 光譜，發現超分枝聚噻吩的 C≡C stretching 及 ≡C-H stretching 訊號幾乎消失，但 aromatic C=C stretching ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) 的訊號卻大大地增強，此為單體兩末端的雙炔烴進行環三聚 (polycyclotrimerization) 反應形成苯環的訊號，我們可藉由以上訊號的消長現象來推斷聚合的程度和結果。

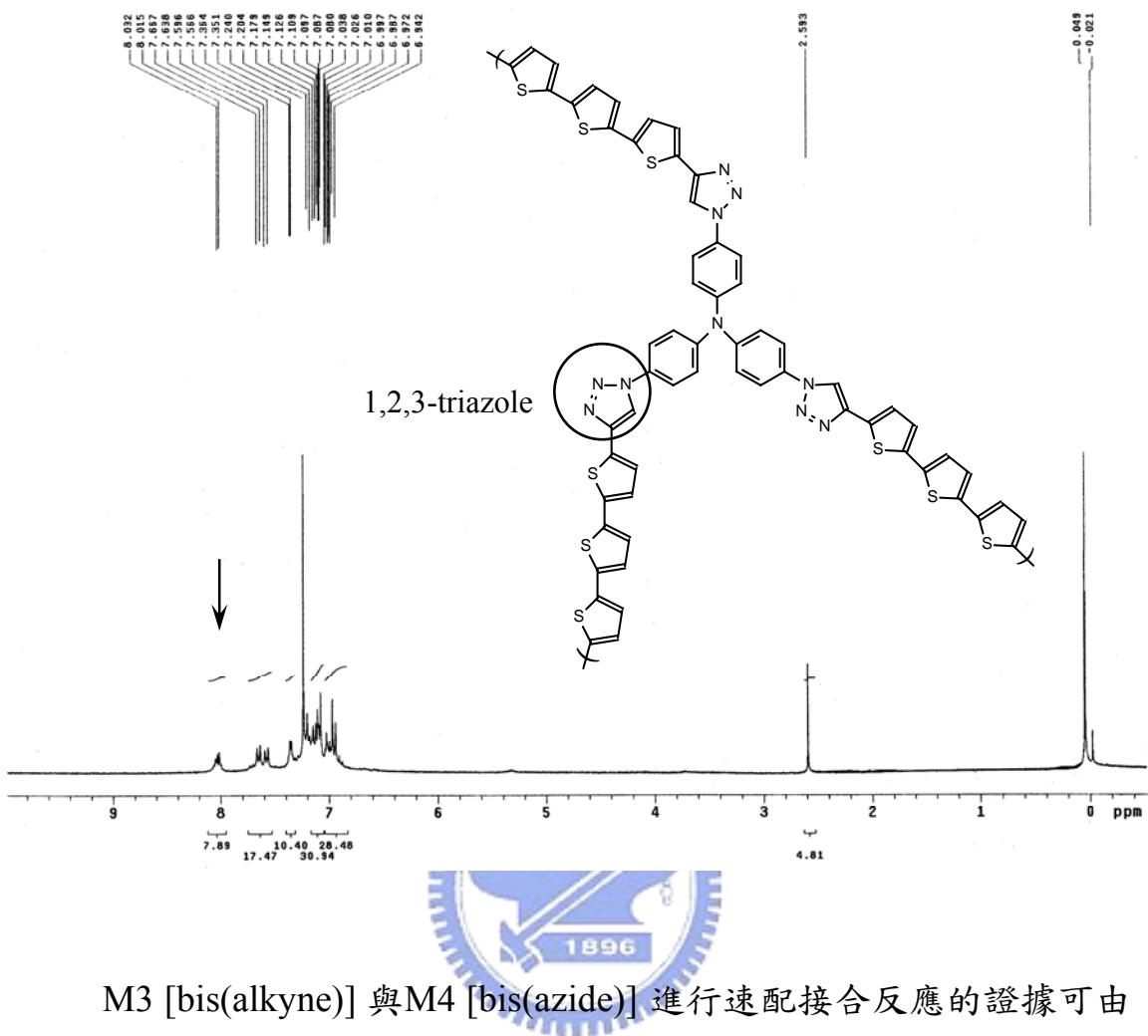
3.4 超分枝聚噻吩(hb-PT-2)之合成討論-速配接合反應

速配接合反應為一新式且簡便的合成方法，它是由 2001 年美國諾貝爾化學獎得主 K. Barry Sharpless 所提出的^[61]，其核心是開闢一整套以含雜原子鏈接單元 C—X—C 為基礎的組合化學，其反應機制主要是由兩種不飽和的反應物快速地經由 hetero-Diels-Alder 反應生成五或六圓環的分子結構^[63]，主要用於研發和製造可用於醫學診斷和新藥開發的新型生化標記物，它被認為是一項非常理想的技術，已經被應用於藥物開發，為目前國際醫藥領域最吸引人的發展方向。

Joost N. H. Reek 團隊^[66]則成功地將速配接合化學應用在共軛高分子的合成上，我們參考其設計原理，合成了分別具有雙邊疊氮 [bis(azide)] 和 雙邊炔基 [bis(alkyne)] 的兩種不飽和單體，進行 1,3-dipolar click cycloaddition，以碘化亞銅(CuI)作為反應的催化劑，進行聚合得到含有 1,2,3-三氮唑(1,2,3-triazole)的 1,4-disubstituted 超分枝聚噻吩 hb-PT-2。

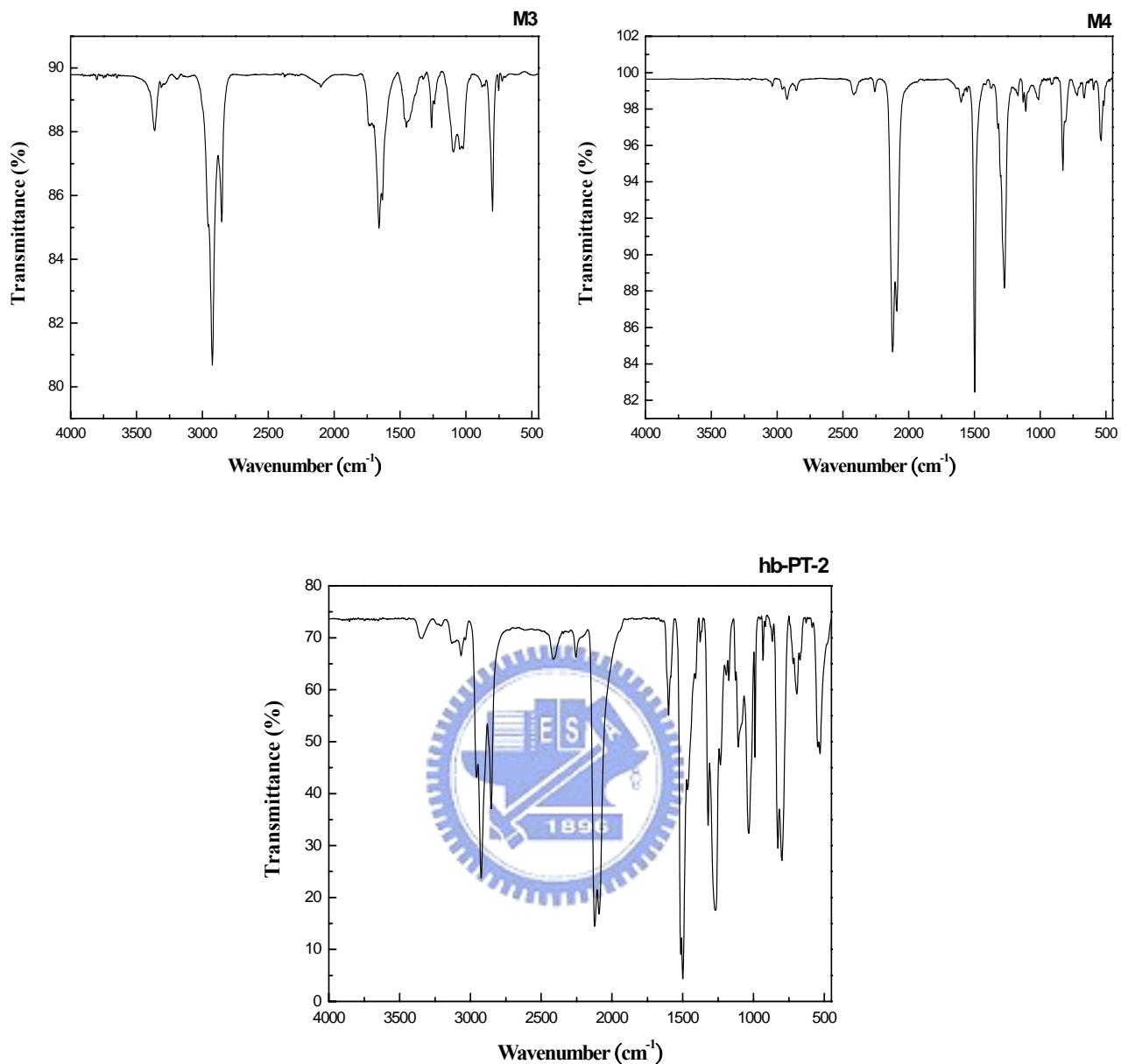


此法的優點為不需要太嚴謹的反應條件-不用加熱，反應在室溫下即可進行、不怕水氣和氧氣、不需要在氮氣下反應，便可有效並快速地得到新型的共軛高分子結構，即可利用簡單可靠和高選擇性的化學反應來獲得更廣泛的分子多樣性，且分子量通常可達數萬以上。



M3 [bis(alkyne)] 與 M4 [bis(azide)] 進行速配接合反應的證據可由聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜(見下頁圖)顯示，在化學位移為 8.03 ~ 8.03 ppm 之處的訊號，即 1,2,3-三氮唑 (1,2,3-triazole) 的訊號，可證明本實驗的確有成功地聚合得到聚噻吩分子 (hb-PT-1)，而在光譜中會出現不只一個1,2,3-三氮唑的訊號，則是因為所得的聚合產物分別為 1,4-disubstituted 及 1,5-disubstituted 此兩種不同雙取代相位的 regioisomers 所致。

我們也可以由FT-IR光譜得到聚合的證據，單體M3為兩末端含乙炔基、中心為參噻吩的分子，而單體M4的主體為三苯基胺，末端均接上azide，可以比較兩單體和超分枝聚噻吩的官能基，也會有消長的情形。



分別比較兩單體及超分枝聚噻吩(hb-PT-2)的 $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching 及 $\equiv\text{C}-\text{H}$ stretching 的訊號，我們可以發現 hb-PT-2 的 $\equiv\text{C}-\text{H}$ stretching 較單體 M3 的訊號弱，但 hb-PT-2 的 aromatic $\text{C}=\text{C}$ stretching 訊號 ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) 却比 M4 的苯環 $\text{C}=\text{C}$ 訊號還要增強許多，此訊號為 1,2,3-三氮唑的 $\text{C}=\text{C}$ 訊號，可證明兩單體的確以 1,2,3-三氮唑分子作為超分枝聚合反應的分枝點並成功地進行速配接合反應。

3.5 高分子分子量鑑定

超分枝聚芴高分子 (hb-PF) 以及超分枝聚噻吩 (hb-PT-1、hb-PT-2) 的分子量大小及分佈情況主要透過凝膠滲透層析儀 (gel permeation chromatography, GPC) 加以鑑定。表 3-4 列出了超分枝聚芴高分子 (hb-PF-3 ~ hb-PF-8) 的分子量分布情形，包含數量平均分子量 (number-average molecular weight, $\overline{M_n}$)、重量平均分子量 (weight-average molecular weight, $\overline{M_w}$) 以及高分子分散係數 (polydispersity index, PDI)。超分枝聚芴高分子的數量平均分子量 ($\overline{M_n}$) 的大小介於 5,300 ~ 208,600 之間，重量平均分子量 ($\overline{M_w}$) 的大小介於 12,000 ~ 346,100 之間，PDI 值 ($\overline{M_w}/\overline{M_n}$) 大多分佈在 1.6 ~ 2.2 之間。超分枝聚噻吩 hb-PT-1 的 $\overline{M_n}$ 為 3,510， $\overline{M_w}$ 為 3,850，PDI 值為 1.10；hb-PT-2 的 $\overline{M_n}$ 為 3,340， $\overline{M_w}$ 為 3,760，PDI 值為 1.13。

3.6 高分子熱性質分析

對於高分子材料而言，最常做為指標性的溫度即為玻璃轉移溫度 (T_g , glass transition temperature)，當操作溫度在 T_g 點以下時，高分子鏈呈現凍結狀態，無法進行擾動而變成硬固體狀態。而當溫度升高至 T_g 點以上時，其高分子主鏈便開始蠕動，此時高分子由玻璃態轉變到橡膠態，如此一來，高分子鏈於高溫的情況之下便顯得容易產生堆疊。

因此，為了獲得發光材料這兩個熱穩定性指標，最常見的高分子熱性質探討便借重於熱重分析儀以及微差掃描卡計來獲得這方面的資訊，超分枝聚芴高分子 (hb-PF) 的熱裂解溫度及玻璃轉移溫度可見表 3-4。而從表 3-4 可以得知，超分枝聚芴高分子的熱裂解溫度 (T_d) 約分佈在 375 ~ 400 °C 左右，玻璃轉移溫度 (T_g) 則約為 70 ~ 95 °C。各別的超分枝聚芴高分子 (hb-PF-3 ~ hb-PF-8) 之 TGA 及 DSC 圖可見第五章附圖。

在熱穩定性方面，由 TGA 測量之。量測方式為秤取 2 ~ 10 mg 高分子樣品，先升溫至 110 °C 維持 10 分鐘，以除去樣品中可能含有之水氣，而後降溫至 50 °C，再以加熱速率 10 °C/min 加熱至 750 °C，測量其溫度對於樣品剩餘重量百分比之關係圖。

以 hb-PF-8 為例(如圖 3-1 所示)，以樣品重量損失 5 % 時之溫度定義為 T_d 點。在 hb-PF-3 ~ hb-PF-8 當中，hb-PF-4 和 hb-PF-8 的分子量較小，但卻有較高的 T_d 值，而分子量最大的 hb-PF-6 和 hb-PF-7，其 T_d 值卻較低。因此可以推斷分子量較大的 hb-PF-6 和 hb-PF-7，其末端所含的支鏈較多，分枝度(degree of branch, DB)較高，因而具有較低的 T_d 值，即 T_d 值與聚合物的分枝度呈現相反趨勢。hb-PF-4 和 hb-PF-8 的分子量較小，分枝度較低，屬於比較剛硬的結構，故具有較佳的熱穩定性。整體而言，超分枝聚芳高分子的熱裂解溫度約在 375 ~ 400 °C 左右，對於發光材料的應用來說，已具備相當優良的熱穩定性。



表 3-4 超分枝聚芳高分子的分子量分佈和熱性質

Polymer	$\overline{M_n}$ ($\times 10^3$)	$\overline{M_w}$ ($\times 10^3$)	PDI ($\overline{M_w}/\overline{M_n}$)	T_d (°C)	T_g (°C)
hb-PF-3	41.92	89.13	2.13	375.6	79.5
hb-PF-4	5.38	12.04	2.24	398.0	73.4
hb-PF-5	51.68	103.07	1.99	386.6	84.2
hb-PF-6	208.56	346.07	1.66	380.8	85.1
hb-PF-7	175.15	345.03	1.97	375.2	84.9
hb-PF-8	38.11	62.35	1.64	399.7	93.8

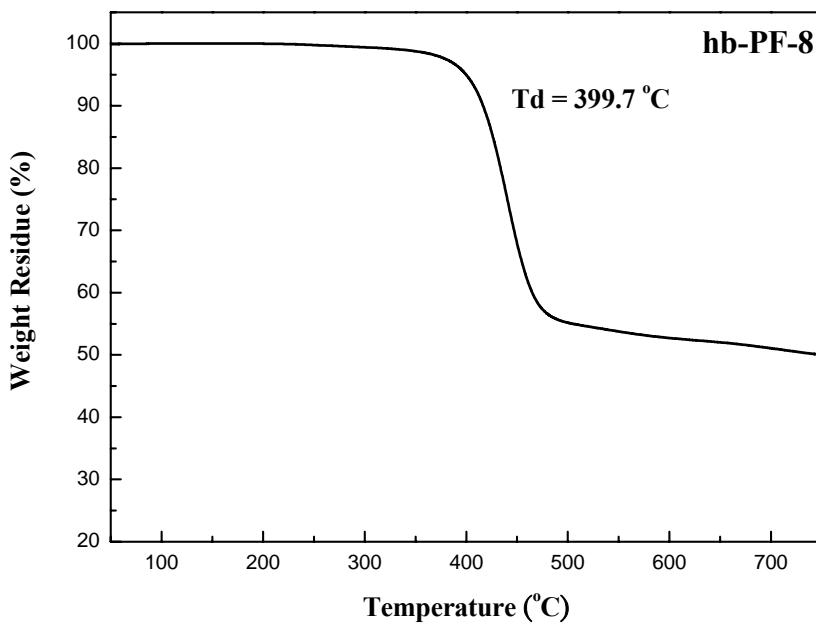


圖 3-1 超分枝聚芴高分子(hb-PF-8)的 TGA 圖。



玻璃轉移溫度由 DSC 測量之。量測方式為秤取 $2 \sim 5$ mg 高分子樣品，先降溫至 0 °C 平衡後，以加熱速率為 20 °C/ min 加熱至 200 °C，而後以 40 °C/ min 降回 0 °C 後，再以加熱速率為 10 °C/ min 加熱至 200 °C，以 50 °C/ min 降回 0 °C，觀察第二段加熱曲線，即可得到高分子的 T_g 點。

在 hb-PF-3 ~ hb-PF-8 當中，hb-PF-8 具有最高的 T_g 值，推斷是因為 hb-PF-8 的分枝度較低，末端長碳鏈含量較少，使得自由體積(free volume)較小，故 T_g 值較高。但 hb-PF-4 却因為分子量最小的緣故，高分子鏈之間的作用力較小，反而呈現出較低的 T_g 值。而其它的超分枝聚芴高分子則因為以上兩種效應(自由體積及分子量)平衡的關係， T_g 點則位於中間值。整體的 T_g 值位於 $70 \sim 95$ °C 之間，符合發光元件使用上的需求。

而從表 3-5 可得知，超分枝聚噻吩 hb-PT-1、hb-PT-2 的熱裂解溫度分別為 250.1 及 174.3 °C，玻璃轉移溫度分別為 74 及 75 °C。由於分子量比較小的緣故，在熱穩定性質的表現上並沒有超分枝聚芴高分子來的好。hb-PT-1、hb-PT-2 的 TGA 及 DSC 圖可見第五章附圖。

表 3-5 超分枝聚噻吩的分子量分布和熱性質

Sample	$\overline{M_n}$ ($\times 10^3$)	$\overline{M_w}$ ($\times 10^3$)	PDI ($\overline{M_w}/\overline{M_n}$)	T_d (°C)	T_g (°C)
hb-PT-1	3.51	3.85	1.10	250.1	74
hb-PT-2	3.34	3.76	1.13	174.3	90

3.7 電化學性質

循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，乃利用循環伏安計量(CV)以分析材料之 HOMO 與 LUMO 能帶分布以及光學能階差。實驗方式如下所述：

以 0.1 M 之 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 的 acetonitrile 溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於 Pt 工作電極上，以 Ag/Ag⁺ 為參考電極，ferrocene/ferrocenium (Fe/Fe⁺) 為內參考電位，白金絲為對應電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。對於發光材料之游離能 (ionization potential, IP) 與電子親和力 (electronic affinity, EA) 數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料 IP、EA 及能隙 (energy gap, E_g) 的標準表示法如下所示：^[83]

$$|\text{HOMO}| = \text{IP} = 4.4 + E_{\text{ox, onset}}$$

$$|\text{LUMO}| = \text{EA} = 4.4 + E_{\text{red, onset}}$$

$$E_g = \text{IP} - \text{EA}$$

其中常數 4.4 為 ferrocene 相對於真空的能量數值。

由於高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線會因為水或其它物質的出現而變得非常雜亂，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到 EA 值，故對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-visible 光譜中的吸收峰的起始波長(λ_{onset})來間接的計算：

$$E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$$

其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 E_g 的單位為 eV

依據上述方法，分別將各個超分枝聚芴高分子透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位($E_{\text{ox, onset}}$)、還原電位($E_{\text{red, onset}}$)、能階差(E_g)、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據列於表 3-6，其綜合的能帶圖以及個別的 CV 圖則附於圖 3-2 ~ 3-8。相較於直鏈型的聚芴高分子(POF)的同元聚合物來說 ($E_{\text{ox}} = 1.4$ V, $\text{IP} = 5.8$ eV)^[84]，我們合成得到的超分枝聚芴高分子，與之有著相當類似的電化學性質。

表 3-6 超分枝聚芴高分子的電化學性質

Polymer	E_g (eV)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
hb-PF-3	2.99	1.57	-1.42	-5.97	-2.98
hb-PF-4	3.20	1.60	-1.60	-6.00	-2.80
hb-PF-5	3.12	1.52	-1.60	-5.92	-2.80
hb-PF-6	3.17	1.46	-1.71	-5.86	-2.69
hb-PF-7	3.13	1.29	-1.84	-5.69	-2.56
hb-PF-8	3.12	1.22	-1.90	-5.62	-2.50

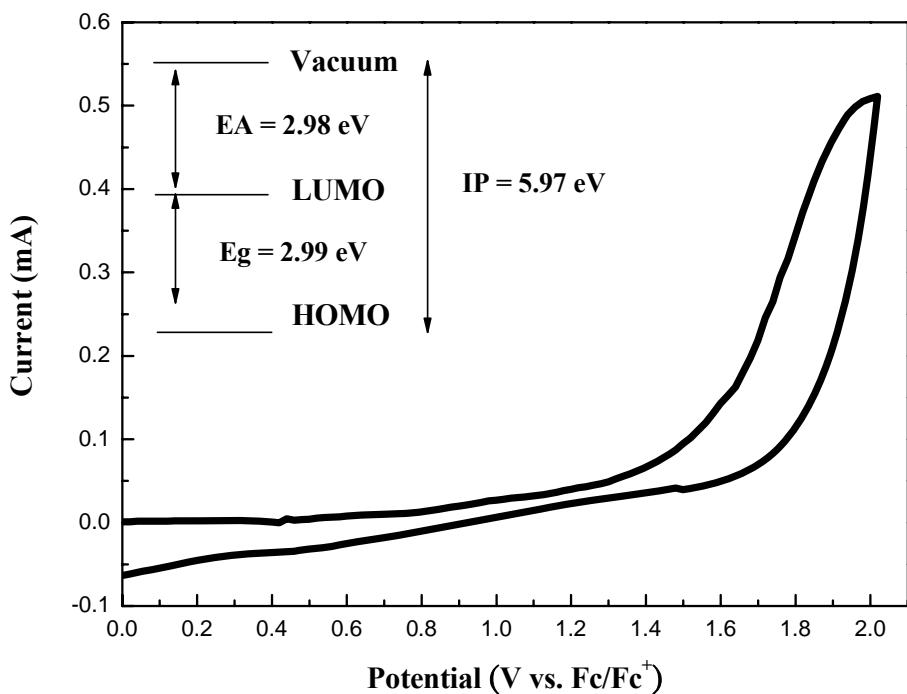


圖 3-2 超分枝聚芴高分子(hb-PF-3)的 CV 圖。

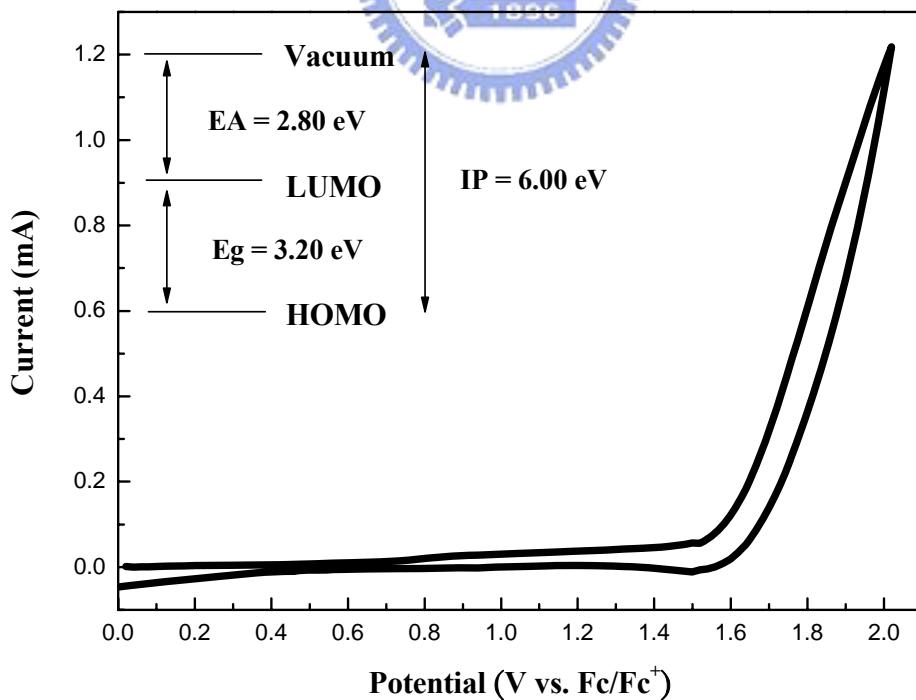


圖 3-3 超分枝聚芴高分子(hb-PF-4)的 CV 圖。

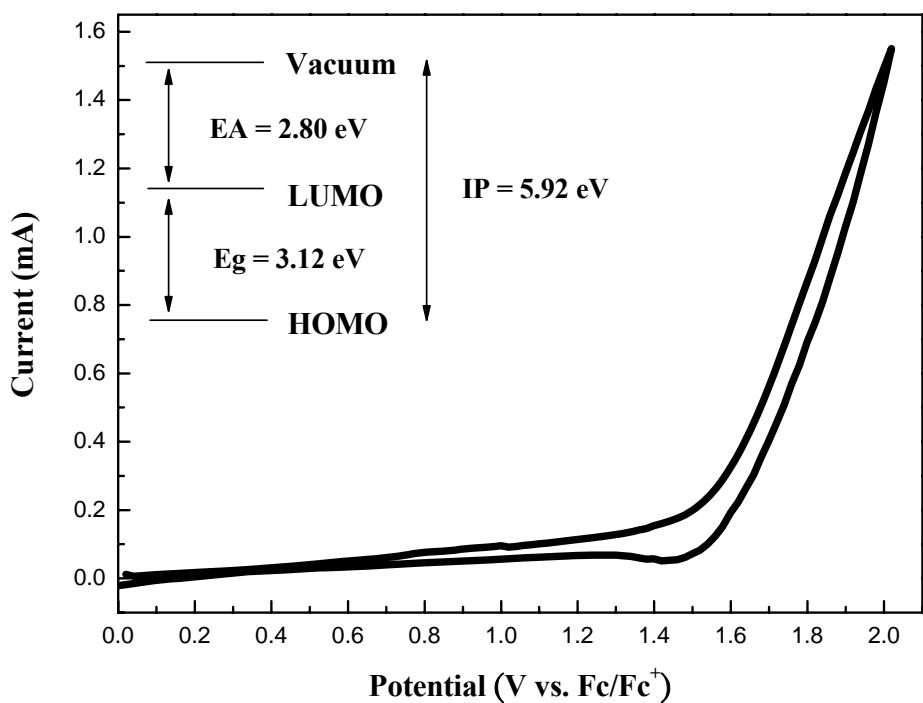


圖 3-4 超分枝聚芴高分子(hb-PF-5)的 CV 圖。

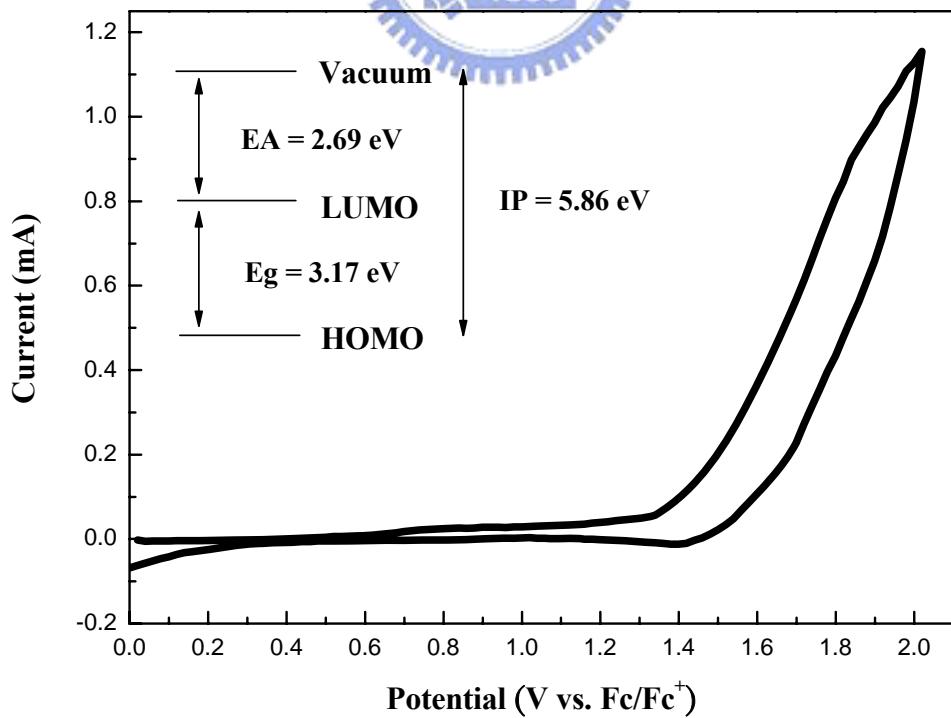


圖 3-5 超分枝聚芴高分子(hb-PF-6)的 CV 圖。

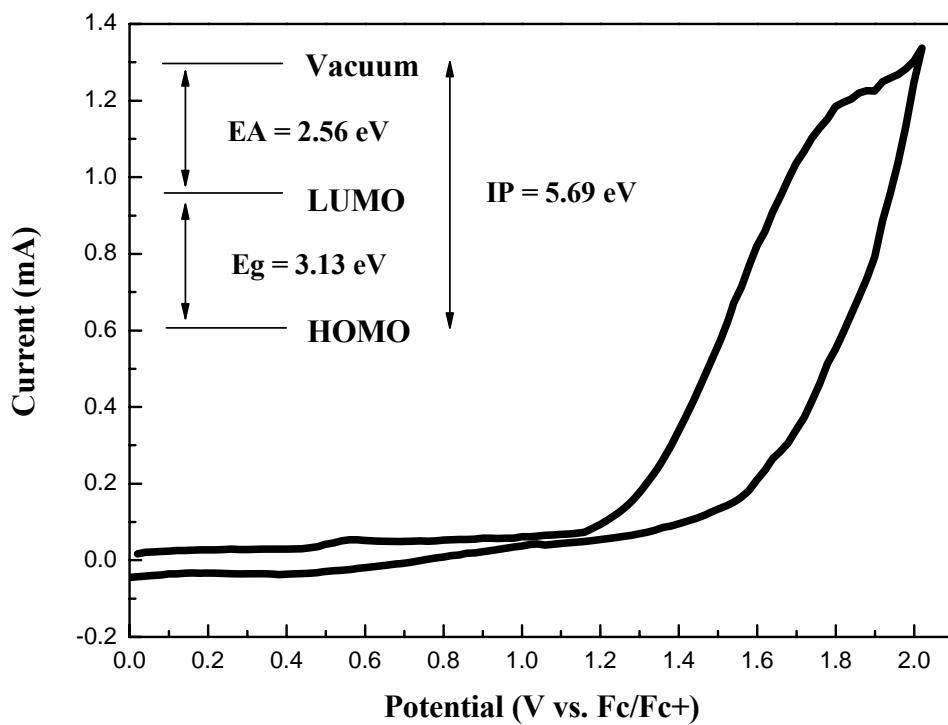


圖 3-6 超分枝聚芴高分子(hb-PF-7)的 CV 圖。

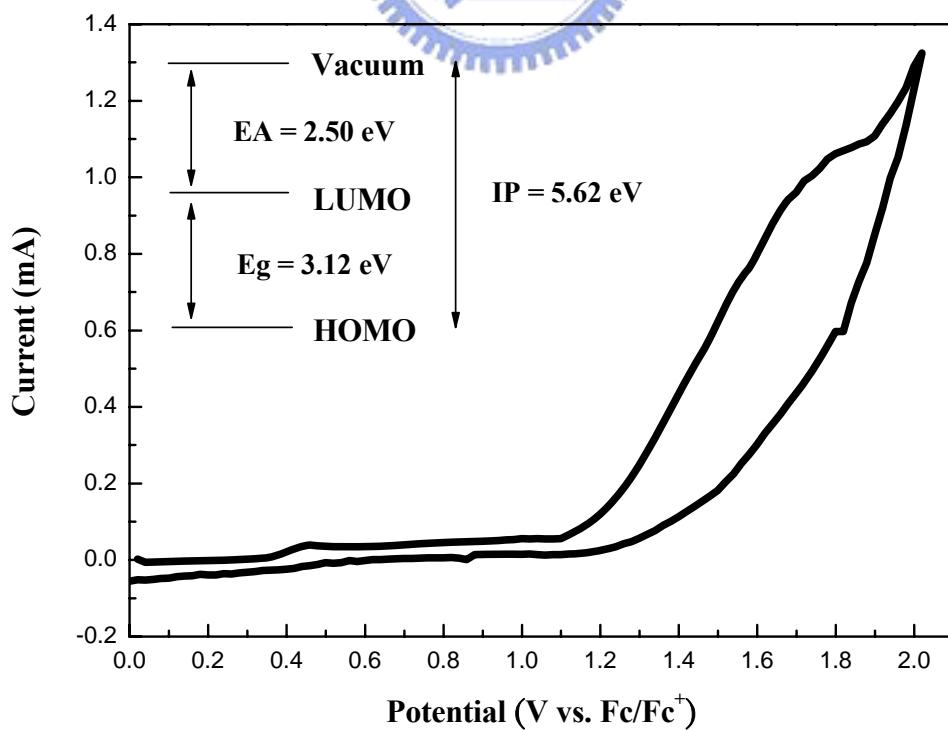


圖 3-7 超分枝聚芴高分子(hb-PF-8)的 CV 圖。

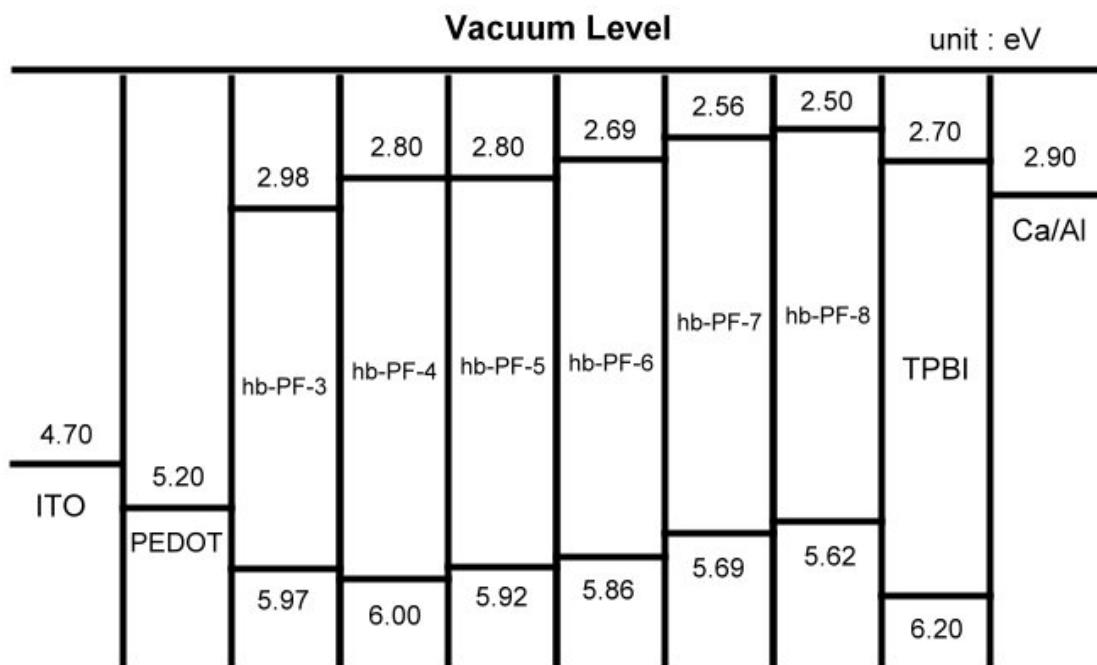


圖 3-8 超分枝聚芴高分子的能帶關係圖。

超分枝聚噻吩 hb-PT-1 和 hb-PT-2 的所有電化學數據列於表 3-7，其綜合的能帶圖以及個別的 CV 圖則附於圖 3-9 ~ 3-11。

表 3-7 超分枝聚噻吩的電化學性質

Sample	Optical band gap (eV)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
hb-PT-1	2.76	1.26	-1.50	-5.66	-2.90
hb-PT-2	2.63	1.23	-1.40	-5.63	-3.00

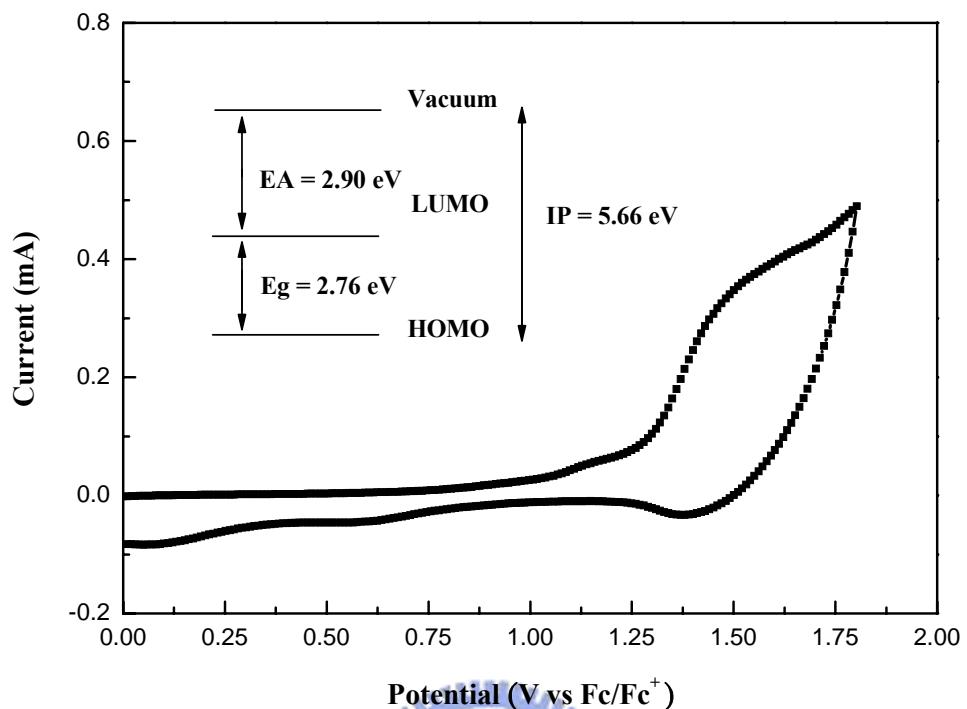


圖 3-9 超分枝聚噻吩 hb-PT-1 的循環伏安計量(CV)圖。

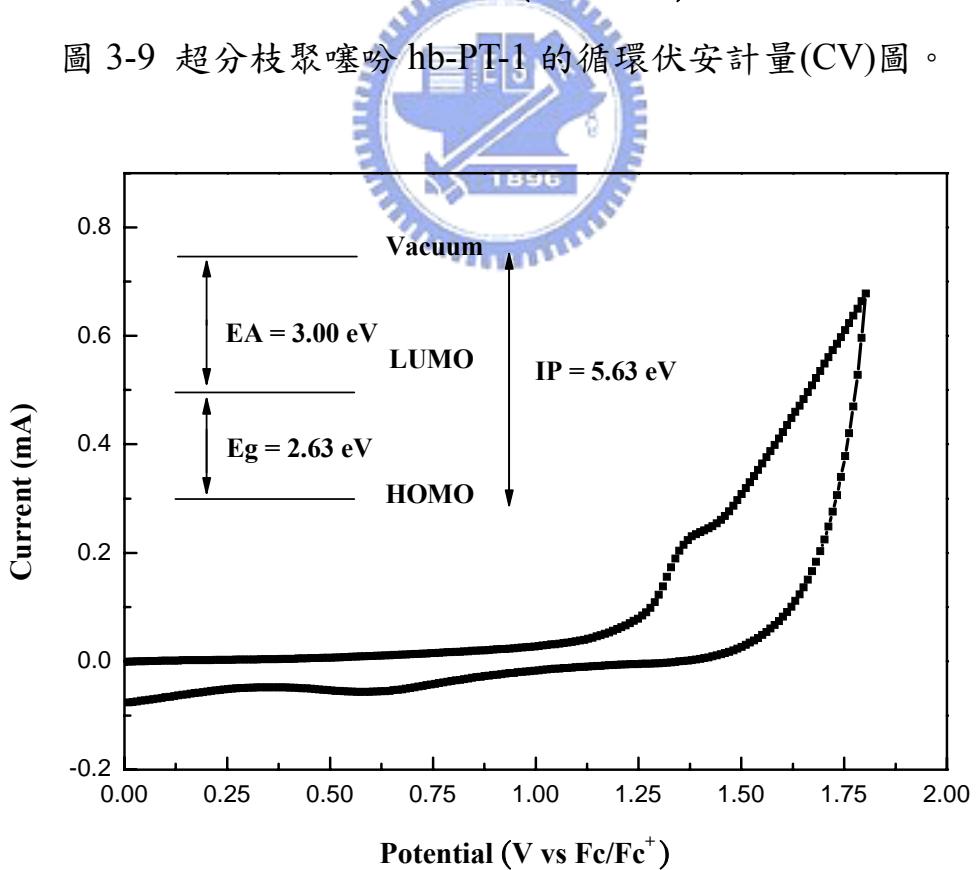


圖 3-10 超分枝聚噻吩 hb-PT-2 的循環伏安計量(CV)圖。

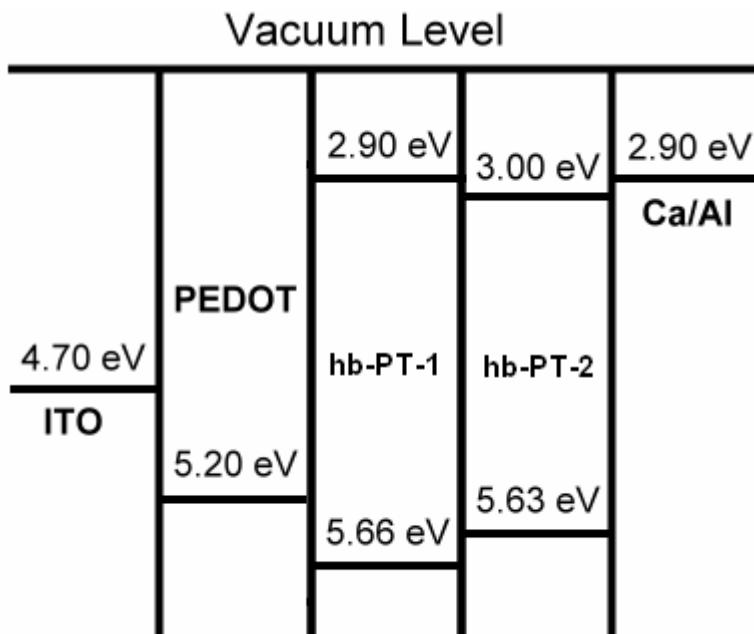


圖 3-11 超分枝聚噻吩的能帶關係圖。

3.8 光學性質

紫外可見光譜與螢光光譜分析

3.8.1 溶劑及薄膜態的 UV-vis 以及 PL 光譜

高分子的螢光放射基本上與其 HOMO、LUMO 之間的能階差有相當大的關係，當然主宰 HOMO、LUMO 能階高低的決定因素為 π 電子於發光高分子骨幹中未定域化的程度。而當發光材料吸收一適當的能量之後，其螢光放射峰主要源自於激發態的電子從高能階的軌域輻射緩解至一較低的振動能階，而振動能階通常具有相當多種組態，這些高低不同的能階差耦合之後便造成共軛高分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜，且半高寬通常相當的寬廣。

薄膜態的光譜皆是以甲苯為溶劑，以 0.5 % (w/v)為濃度、1500 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨石英玻璃上，而溶液態的吸收與放射光譜依舊是以甲苯做為溶劑。

3.8.2 螢光量子效率之量測

所謂的量子效率(quantum yield, Φ)，為發光物質放出光子數與吸收光子數之比，一般表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitting photon}) / (\text{number of absorbed photons})$$

量子效率的量測大約分為兩種，一種是絕對量子效率(absolute quantum yield)，即發光材料真正的量子效率，方式為利用積分球儀器之精密量測來求得；另一種為相對量子效率(relative quantum yield)，方式為選定一已知量子效率值之參考標準品後，再選擇待測物及參考標準品的光學密度(optical density)，並在儀器各項參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積及激發波長戴入公式如下，即可求出未知物之相對量子效率。

$$\Phi_{un} = (I_{sta} / I_{un})(A_{un} / A_{sta})(\eta_{un} / \eta_{sta})^2 \Phi_{sta}$$

Φ_{un} = quantum yield of sample

Φ_{sta} = quantum yield of standard

I_{sta} = the absorbance of standard

I_{un} = the absorbance of sample

A_{un} = the PL area of sample

A_{sta} = the PL area of standard

η = the refractive index of the solvent

本實驗採用積分球量測絕對量子效率，量測方式為：溶液態時，調整高分子溶液之 UV 吸收值為 0.95~1.05 後，先以該 UV 吸收波長做為激發光，量測純溶劑時之 PL 圖譜激發光區域積分面積(A_1)，而後以相同激發波長量測螢光樣品，可得激發光區域積分面積(A_2)與放射光區域積分面積(A_3)，計算方式如下所述：

$$\text{量子效率}(\Phi) = A_3 / (A_1 - A_2)$$

而薄膜態時，樣品配置方式為以甲苯為溶劑，以 0.5 % (w/v)為濃度 1500 rpm/s 的速度旋轉塗佈在石英玻璃上進行量測。同樣以該薄膜之 UV 吸收波長先進行激發乾淨石英玻璃得激發光面積(A_1)，而後以相同激發波長量測樣品之激發光面積(A_2)與放射光面積(A_3)，經由計算推得量子效率。

在薄膜態時，由於共軛主鏈間發生堆疊現象(aggregation)，產生自我淬熄(self-quenching)的現象，衰減了原本會產生的發光現象，故量子效率相對於溶液態有較低的結果。由表 3-8 可明顯觀察出超分枝聚芴高分子於溶液態中，其量子效率介於 54 ~ 99 %，而薄膜態時的量子效率會大幅的降低，此乃因高分子堆疊所造成的分子間作用力所導致，其值約介於 16 ~ 58 %。

表 3-8 超分枝聚芴高分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜值

Polymer	UV Absorption λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)		PL eff (%)	
	Toluene	Film	Toluene	Film	Toluene	Film
hb-PF-3	340	340	416	506	92.26	16.72
hb-PF-4	336	342	389	433	99.23	57.47
hb-PF-5	339	342	391	505	81.54	26.29
hb-PF-6	341	344	393	438	56.95	48.12
hb-PF-7	341	344	395	499	54.58	41.96
hb-PF-8	340	344	397	498	56.79	33.92

本研究利用超枝化聚合法所得的聚芴高分子均為具有螢光性的高分子，其詳細的 UV-Vis 吸收與 PL 放射最大位置如表 3-8 所示。個別的光譜圖則列於圖 3-12~3-17。

從圖 3-12~3-17 中可得知，由於電子於 $\pi-\pi^*$ 能階之間的遷移，使得藍光聚芴高分子於溶液態的吸收光波長範圍介於 336 ~ 341 nm 之間，薄膜態的吸收光波長範圍則介於 340 ~ 344 nm 之間，有著 5 nm 左右的紅位移(red shift)現象產生，這是因為分子於薄膜態時，容易產生堆疊(aggregation)所致。對於 UV-vis 吸收光譜而言，分子量的大小對於其溶液態及薄膜態的最大吸收峰之位置並無明顯影響。

再比較薄膜態與溶液態的 PL 光譜圖，螢光放射峰於薄膜態有著明顯的紅位移，此現象主要歸因於發光分子於薄膜態時，容易產生堆疊或分子構形的改變，這種現象對於其它共軛高分子系統亦相當常見。我們可以發現各超分枝聚芴高分子於溶液態的 PL 最大放射峰之位置幾乎相同，但在薄膜態時，PL 最大放射峰的位置卻受分子量的影響有著明顯的改變，如分子量最小的 hb-PF-4，其最大放射峰就出現在較短波長之處，而分子量較大的 hb-PF-5，其最大放射峰就位在較長波長之處。但由於高分子之間堆疊的程度不同，有些高分子因為堆疊的情形太嚴重，PL 的放光範圍太廣，導致其最大放射峰根本不明顯，像是 hb-PF-6、hb-PF-7 及 hb-PF-8，就無法明確地看出其最大放射峰的位置與分子量的關係。

各超分枝聚芴高分子在薄膜態時的 PL 放光範圍幾乎涵蓋了整個可見光區，尤其以 hb-PF-6、hb-PF-7 及 hb-PF-8 最明顯，推斷是因為各高分子之間的 $\pi-\pi$ 堆疊情形不相同，分子之間的作用力(intermolecular interaction)導致不同程度的紅位移現象，因而出現比較大範圍的放光。

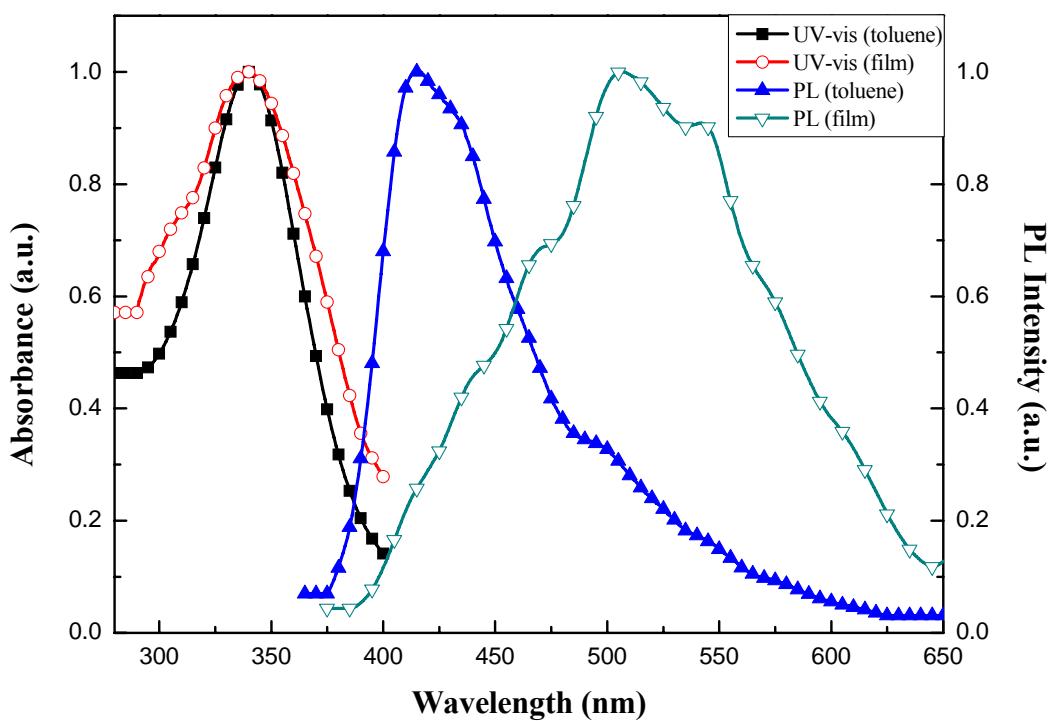


圖 3-12 hb-PF-3 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

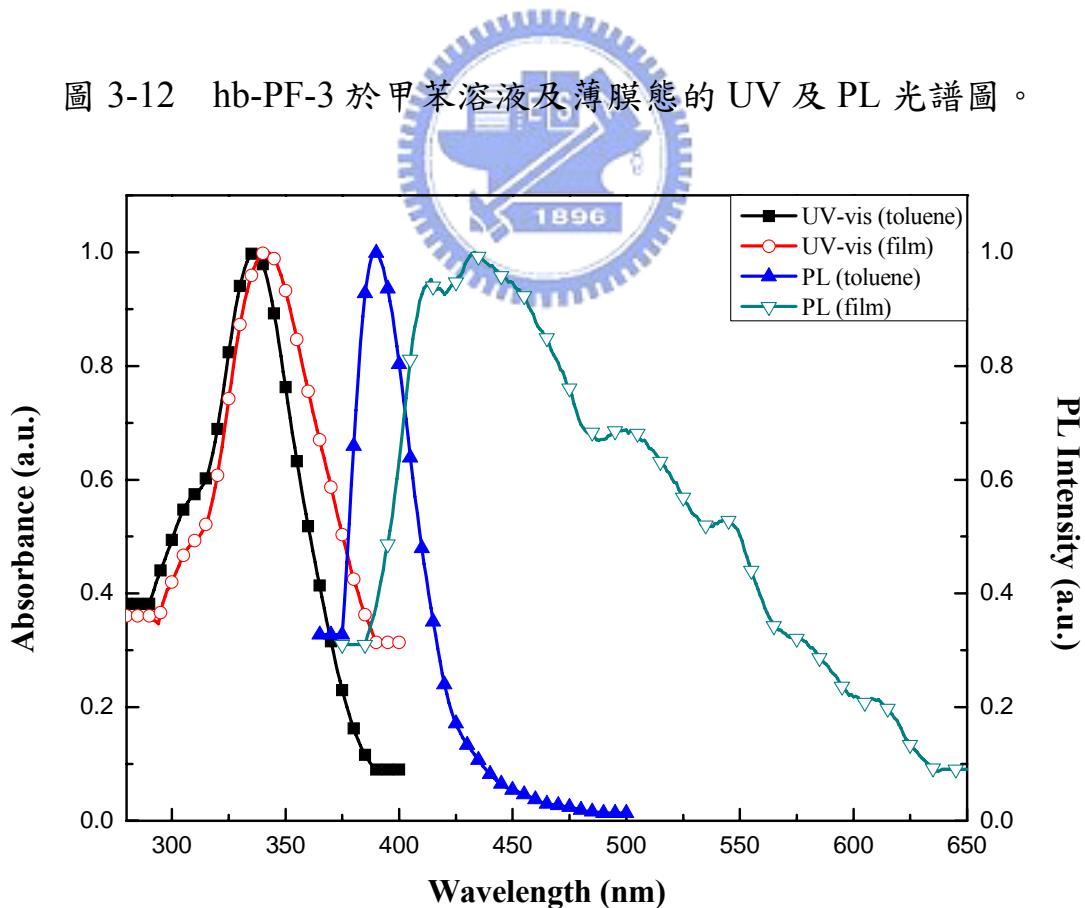


圖 3-13 hb-PF-4 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

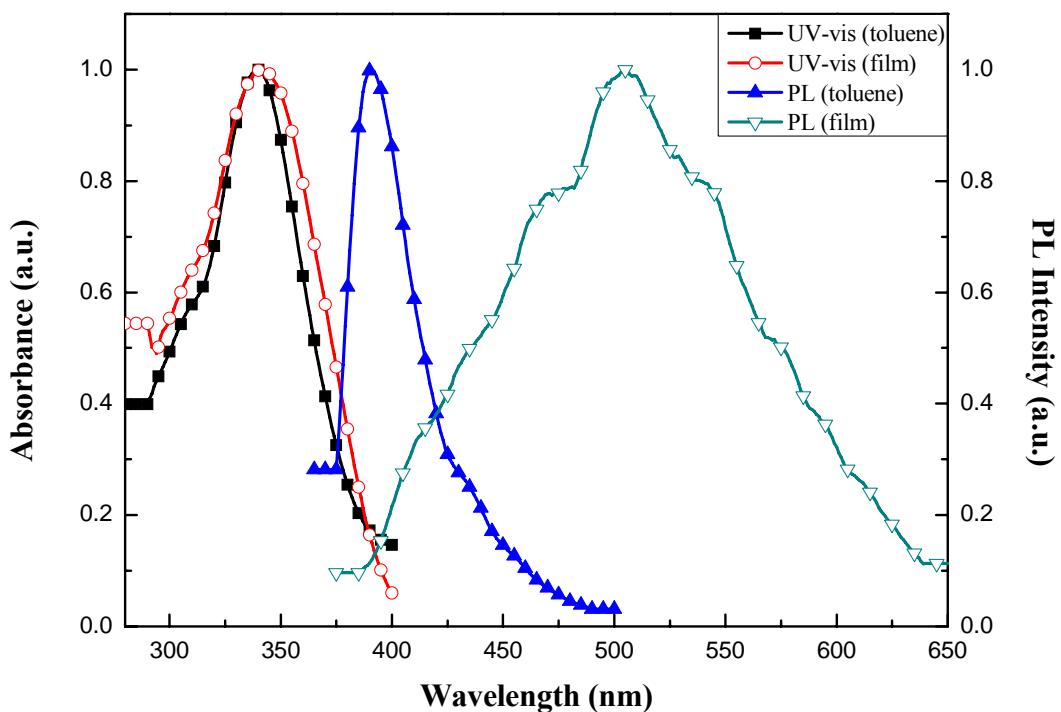


圖 3-14 hb-PF-5 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

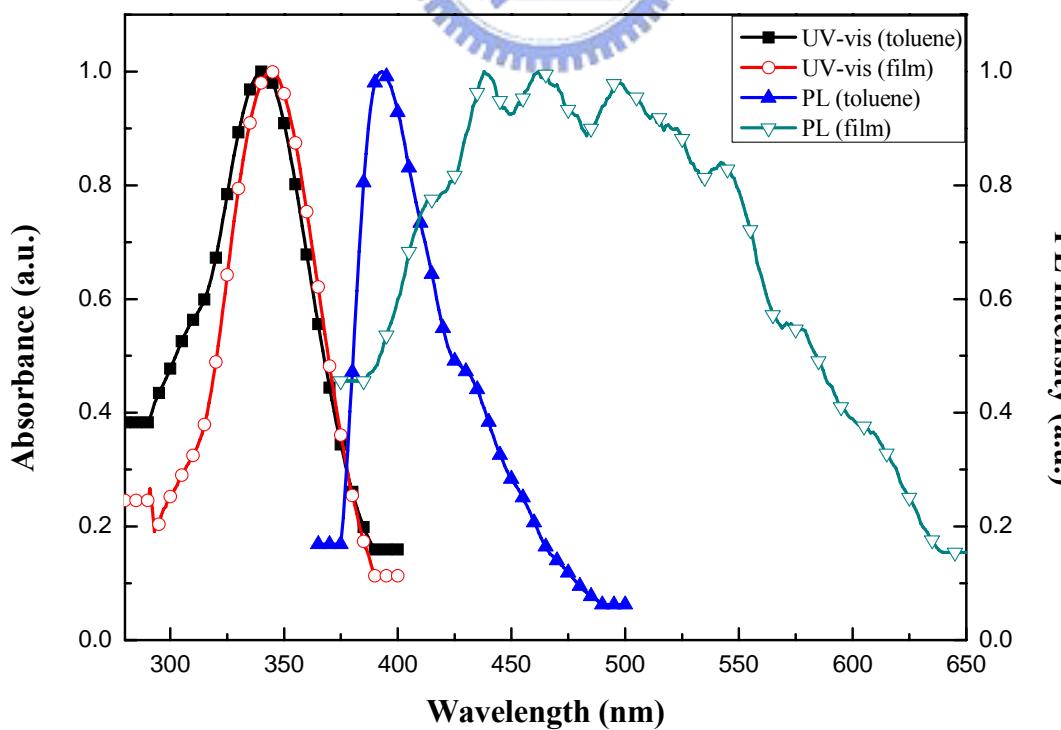


圖 3-15 hb-PF-6 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

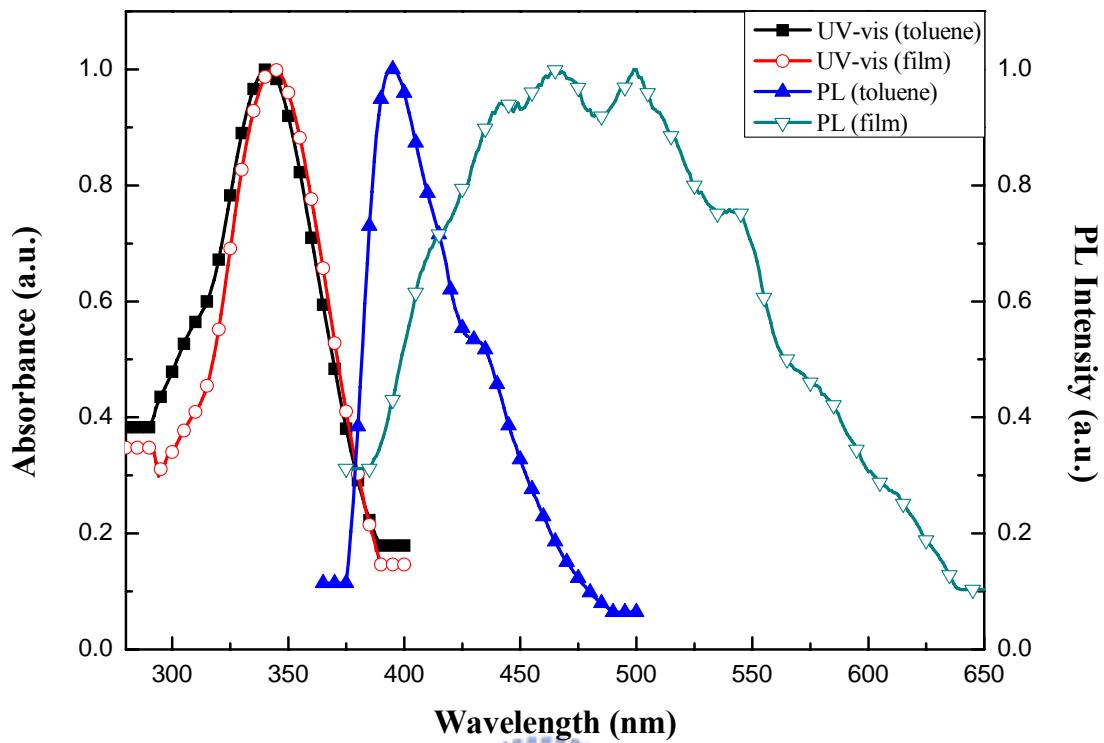


圖 3-16 hb-PF-7 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

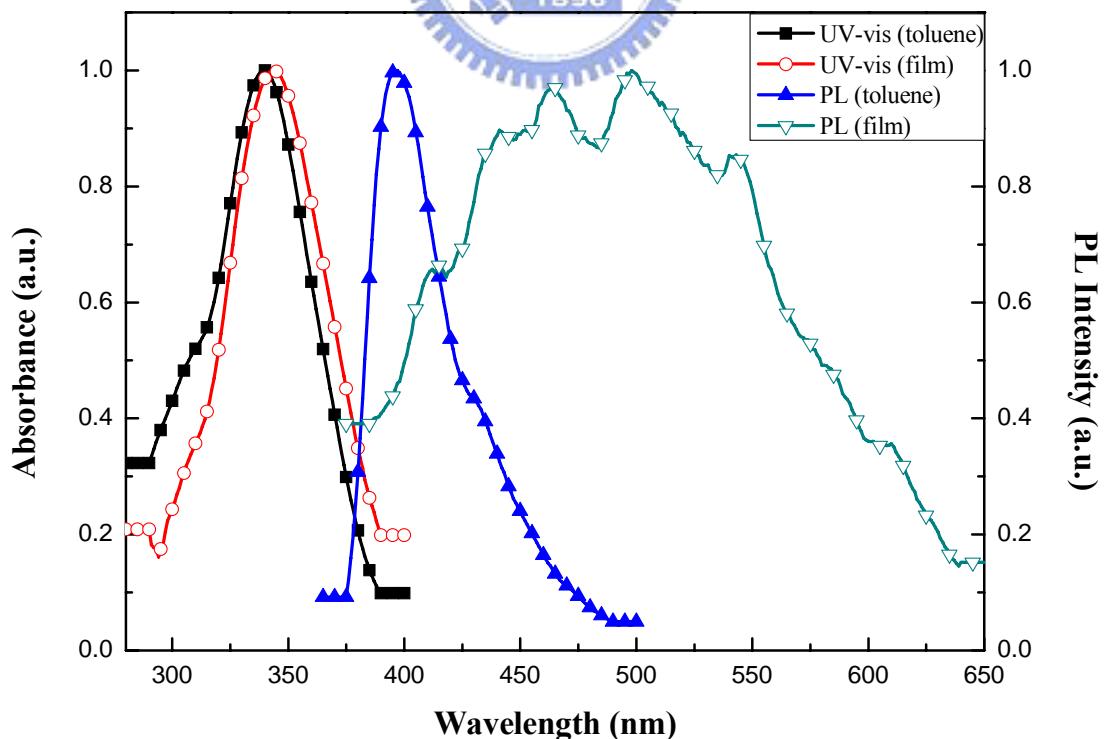


圖 3-17 hb-PF-8 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

為了證明上述推斷是合理的解釋，我們利用 hb-PF-8 在溶液態時，比較不同溶液濃度之下的 PL 放光情形(見圖 3-18)，可以發現當溶液濃度越高的時候，PL 的最大放射峰就越往長波長的方向移動，同時 PL 的強度(intensity)也越來越小，產生濃度淬熄(concentration quench)的現象，同時說明了薄膜態時的螢光量子效率會比溶液態的時候來的差(見表 3-8)。根據以上實驗的結果可以解釋超分枝聚芴高分子在薄膜態時因為分子間作用力的影響，產生了嚴重的堆疊情形，導致 PL 的放光範圍非常廣，幾乎涵蓋了整個可見光區。

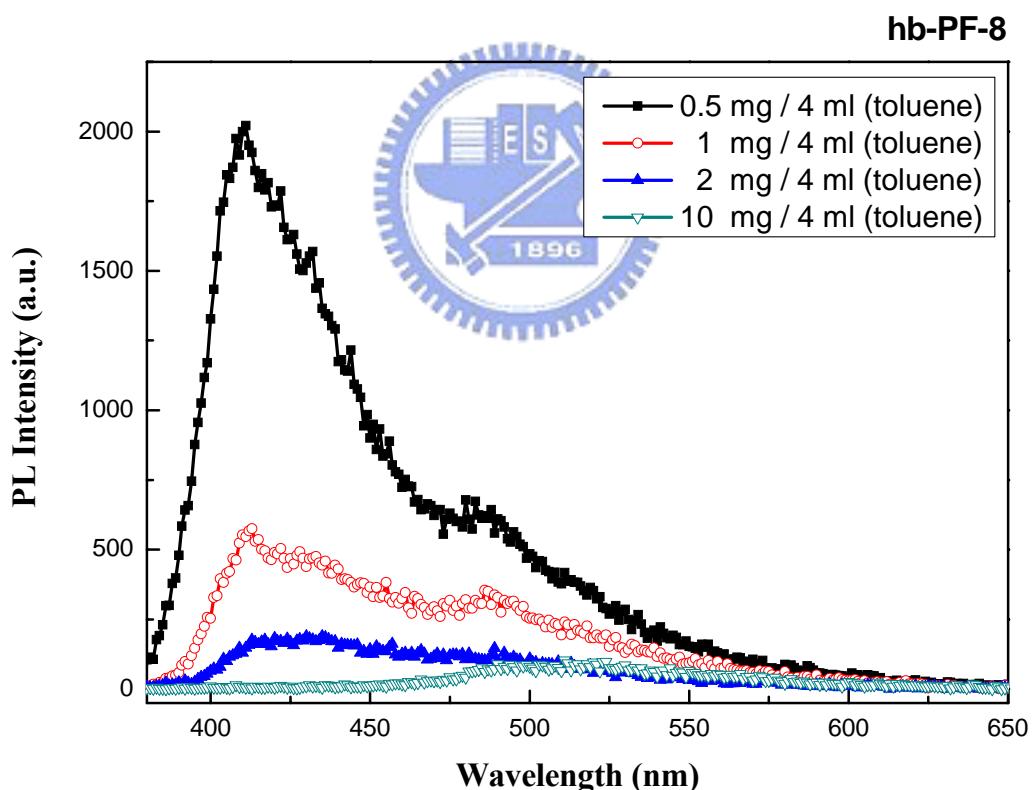


圖 3-18 hb-PF-8 在不同溶液濃度之薄膜態 PL 光譜圖。

本研究另一部分所合成的超分枝聚噻吩 hb-PT-1 及 hb-PT-2，其詳細的 UV-Vis 吸收與 PL 放射最大位置如表 3-9 所示。溶液態的光譜皆是以甲苯為溶劑，以 0.5 % (w/v)為濃度、1500 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨的石英玻璃上。而由於 hb-PT-1 及 hb-PT-2 均不具有良好的成膜性，故以浸溼(dipping)再乾燥的方式測量其薄膜態的 UV-vis 吸收與 PL 放射。所有薄膜態吸收與放射光譜皆是以甲苯做溶劑。個別的光譜圖則列於圖 3-19~3-20。

表 3-9 超分枝聚噻吩的 UV 吸收、PL 放射光譜值

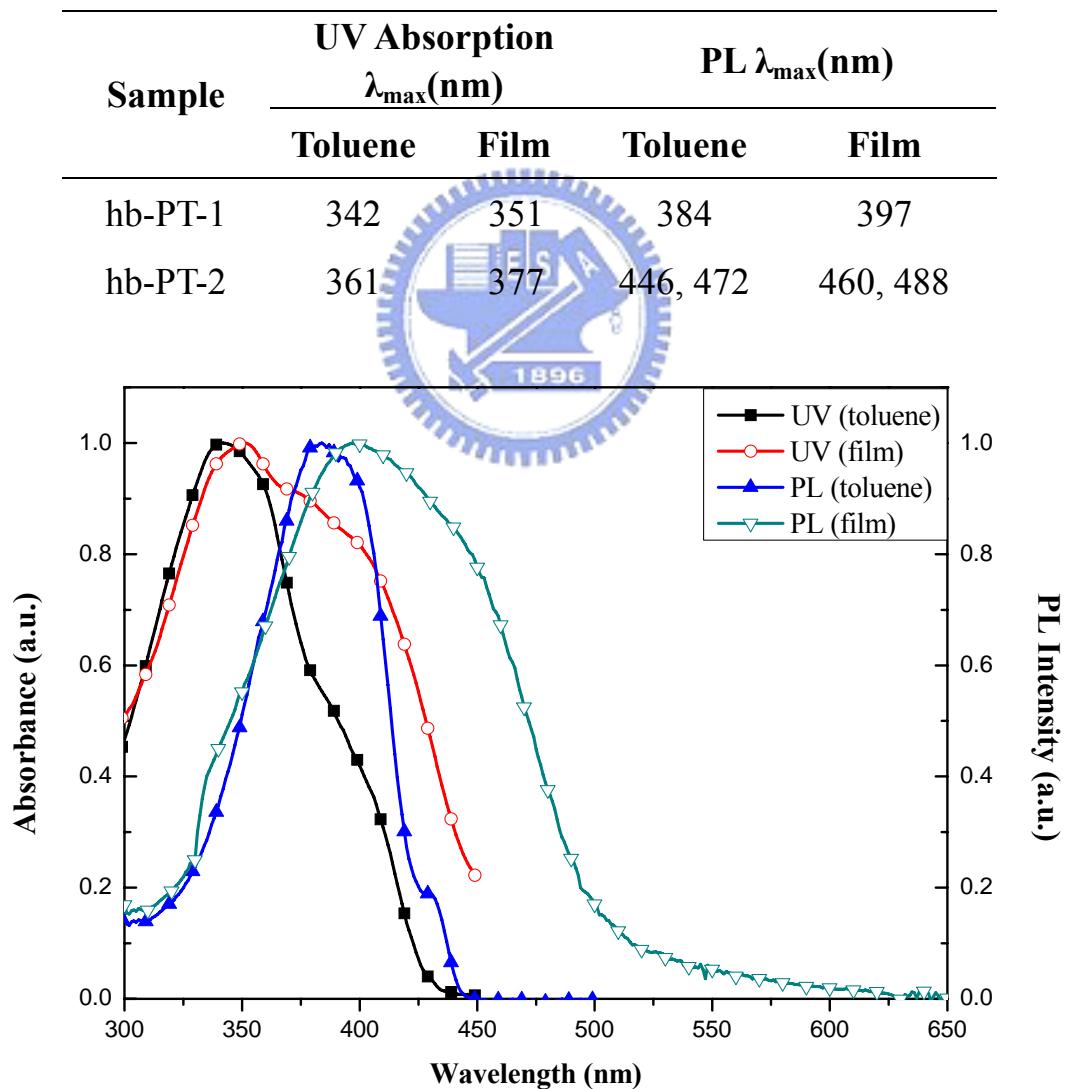


圖 3-19 hb-PT-1 於甲苯及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖。

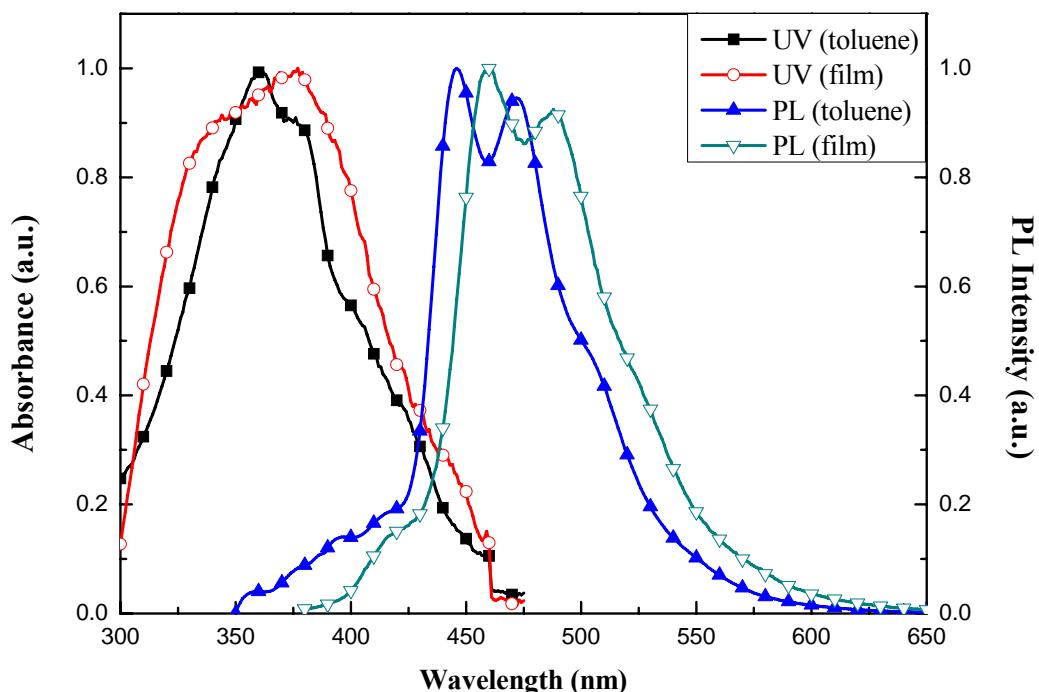


圖 3-20 hb-PT-2 於甲苯及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖。

3.9 有機電激發光二極體件製作與光電性質量測

3.9.1 ITO 圖形化製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Technology 公司所有之電阻值為 $20 \Omega/\text{square}$ 的銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO)玻璃，使用時需要先切割為 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 之正方形。由於發光元件於光電性質測量時必須先將 ITO 圖形化(patterning)，故必須先從事以下之程序：

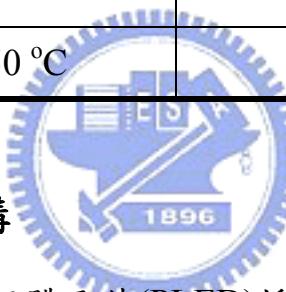
- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝光：依照所需圖形，在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 波長的紫外光下曝光 30 秒。
- (3) 顯影：以 $1 \sim 2 \%$ 重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50°C 的濃鹽酸溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以 $1 \sim 3 \%$ 重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

圖形化後的 ITO 玻璃，再經過以下溶劑在超音波環境下進行清洗步驟之後，即可用來作為發光元件的基板。

Glass-Cleaning Process

Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H_2O	10 min
$NaOH_{(aq)}$	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150 °C	12 hour

3.9.2 發光元件的結構



高分子電激發光二極體元件(PLED)採用兩種不同的結構，分別為 ITO/PEDOT/polymer/cathode 的單層元件，以 PEDOT 作為電洞注入層，Ca/Al 作為陰極；另外是 ITO/PEDOT/polymer/TPBI/cathode 的雙層元件。

Poly(3,4-dioxyethylene thiophene) (PEDOT) 的結構如圖 3-21，其具有高導電度以及良好的熱穩定性，且由於其為水溶性高分子，因此於元件的製作過程之中，將不會出現被上層有機層(如甲苯溶液)溶解的問題，因此藉由此層之加入，促使電洞可以有效的傳輸，進而提升元件性質。

再者，導入多層的結構可以增進元件的發光特性，因此於本研究之中，我們以熱蒸鍍法引進了 TPBI (20 nm) 作為電子傳輸及電洞阻擋層，TPBI 的 HOMO 及 LUMO 能階及分子結構分別附於圖 3-8 及圖 3-21。TPBI 本身的 HOMO 相當低，約位於 6.20 eV，此極低的 HOMO 將可有效的將電洞阻擋在發光層，以增進電子與電洞再結合的機會。此系統中的發光層均為以超枝化聚芴高分子為 1.5 % (w/v) 的甲苯溶液，在 1500 rpm 旋轉 30 秒旋轉塗佈成膜，厚度約 40 nm。

陰極部分則是採用功函數較低的鈣(Ca)，使得電子更容易地注入發光材料的 LUMO 軌域。但當鈣金屬接觸到氧氣之後，相當容易被氧化，並嚴重影響元件的效率，因此在鈣金屬的上方，另外蒸鍍一層鋁(Al)金屬作為保護層。鋁金屬在經由氧化之後，會在其表面形成一層緻密的氧化層，以保護內部的金屬不再繼續氧化。

在 PEDOT 的旋轉塗佈方面，以 3000 rpm 旋轉 30 秒，塗佈完成後於 120 °C 下烘烤 1 小時。在發光材料的配置上，經由測試一系列的轉速與濃度配方之後，選擇其中最恰當的濃度均為 1.5 % (w/v)，經由超音波震盪 2 小時之後，將溶液以 4.5 μm 的鐵氟龍(teflon)分子過濾板過濾，以 1500 rpm 旋轉 30 秒 (一般高分子發光層的厚度約在 40 ~ 150 nm)，在真空烘箱內抽真空並以 80 °C 烘烤 1 小時，然後再將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍。在陰極金屬的蒸鍍方面，先將塗佈高分子薄膜的基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，以高真空幫浦抽至真空使腔體內壓力達到 9×10^{-7} torr，即可進行金屬 Ca 與 Al 的蒸鍍，厚度分別為 35 及 100 nm。

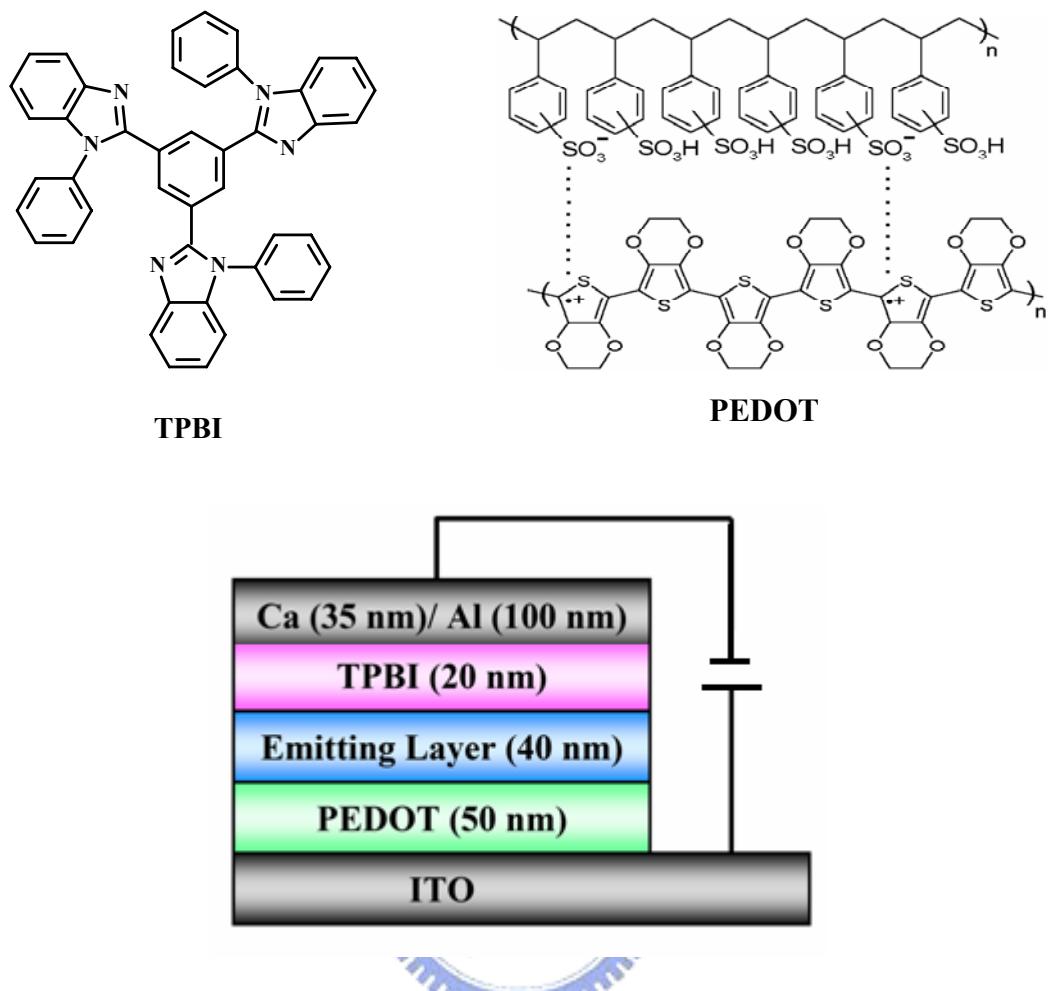


圖 3-21 元件結構以及 PEDOT 和 TPBI 的分子結構圖。

3.9.3 元件光電性質討論

本系列超分枝聚芴高分子具有足夠的分子量來提供優良的成膜性，且皆具備良好的熱穩定性，並不會在元件製作的過程中因為烘烤的製程而有所變質，對於一般有機溶劑的溶解度(甲苯、氯仿)亦具備一定的程度。本實驗採用兩種元件架構，分別如下所示：

Device A : ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)

Device B : ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/TPBI (20 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)

首先就 Device A 加以討論，Device A 為簡單的單層結構，我們以 PEDOT 做為電洞傳輸層，Ca 與 Al 做為陰極。

對於不同分子量的超分枝聚芴高分子(hb-PF-3 ~ hb-PF-8) 而言，分子量似乎對於材料的發光特性沒有顯著的影響。根據表 3-6 所顯示各聚芴高分子的 HOMO 值，只有 hb-PF-6、hb-PF-7 和 hb-PF-8 的 HOMO 值 (5.86 eV, 5.69 eV, 5.62 eV) 比較接近典型的聚芴高分子的同元聚合物(HOMO = 5.8 eV)^[72]，因此，在亮度及效率的表現上具有較佳的結果，其中以 **hb-PF-7** 的表現最好，其最大亮度於 18V 時達到 107.3 cd/m^2 ，最大效率可達 0.03 cd/A ，放射波長座落於 540 nm，為黃綠色的發光材料。**hb-PF-6** 與 **hb-PF-8** 的表現次之，**hb-PF-3**、**hb-PF-4**、**hb-PF-5** 的表現較差，最大亮度約分佈於 $3 \sim 65 \text{ cd/m}^2$ 之間，最大效率約在 $0 \sim 0.01 \text{ cd/A}$ 之間，均為藍色或是黃綠色偏白的放光。從此結果可知，高分子的 HOMO 值，對於藍光及綠光系列高分子在元件操作下的最高亮度、效率以及光色造成的影响非常大，關係著電洞從 PEDOT 是否可以順利地注入發光層與電子再結合，進而影響元件的效率。

整體的 EL 光譜圖基本上與 PL 光譜圖相當的類似，各個超分枝聚芴高分子的放光範圍幾乎涵蓋整個可見光區，原因和薄膜態的 PL 光譜相同，因為各高分子之間的 $\pi-\pi$ 堆疊，分子之間的作用力導致不同程度的紅位移現象，因而出現比較大範圍的放光。圖 3-22 ~ 3-26 顯示出個別高分子的電激發光特性圖。其所有的 EL 數據見表 3-10。

在 Device B 的系統之中，以熱蒸鍍法導入了 TPBI 層，元件結構為 ITO/PEDOT/Polymer (40 nm)/TPBI (20 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)。此層的功用在於更進一步的推進電子傳輸的能力，同時利用其極低的 HOMO 能階，將電洞阻擋在發光層以及 TPBI 層之間。從電流密度對電壓圖可明顯的看出電流密度隨著 TPBI 的導入而明顯的變小，顯示

電洞被阻擋在發光層與 TPBI 層的界面之間，增進電子與電洞再結合的機會，進一步的提高元件的效率。詳細的數據可見圖 3-27 ~ 3-31 及表 3-10。對於 **hb-PF-5** 來說，其最大效率可從 0 增進至 0.13 cd/A。相同的結果亦可發現於高分子 **hb-PF-4**，對於 **hb-PF-4** 來說，其最大效率可從 0 增進至 0.02 cd/A，效率的確被大大的提高不少。但是對於 **hb-PF-8** 而言，TPBI 的導入卻反而有比較差的效果，推斷是因為其 LUMO 太小(2.50 eV)，相較於 TPBI (LUMO = 2.70 eV) 相差較大，較不利於電子的傳輸，因此，**hb-PF-8** 並沒有如同 **hb-PF-3 ~ hb-PF-7** 在元件的效率表現上，因為 TPBI 的導入而有提升的效果。

對於這些聚芴高分子來說，其EL光譜所表現出的波形及其最大放射峰與其薄膜態的PL光譜相當類似，此結果可以推斷本系列超分枝聚芴高分子的PL與EL之放光機制應該是相當類似的。

表 3-10 超分枝聚芴高分子的電激發光特性

Polymer	Device Structure	L_{max} (cd/m ²) Voltage (V)	$Yield_{max}$ (cd/A)	EL λ_{max} (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
Hb-PF-3	A	5.02 @ 11 V	0	448	0.250, 0.254
Hb-PF-3	B	19.23 @ 9 V	0	492	0.266, 0.327
Hb-PF-4	A	21.79 @ 12 V	0	516	0.314, 0.372
Hb-PF-4	B	16.70 @ 24 V	0.02	548	0.349, 0.421
Hb-PF-5	A	3.75 @ 9 V	0	432	0.239, 0.227
Hb-PF-5	B	24.84 @ 10 V	0.13	496	0.264, 0.333
Hb-PF-6	A	21.03 @ 21 V	0.01	656	0.372, 0.403
Hb-PF-6	B	22.69 @ 12 V	0.01	516	0.302, 0.376
Hb-PF-7	A	107.30 @ 18 V	0.03	540	0.363, 0.441
Hb-PF-7	B	40.62 @ 11 V	0.03	496	0.283, 0.367
Hb-PF-8	A	61.23 @ 15 V	0.01	524	0.370, 0.429
Hb-PF-8	B	6.65 @ 13 V	0	660	0.377, 0.405

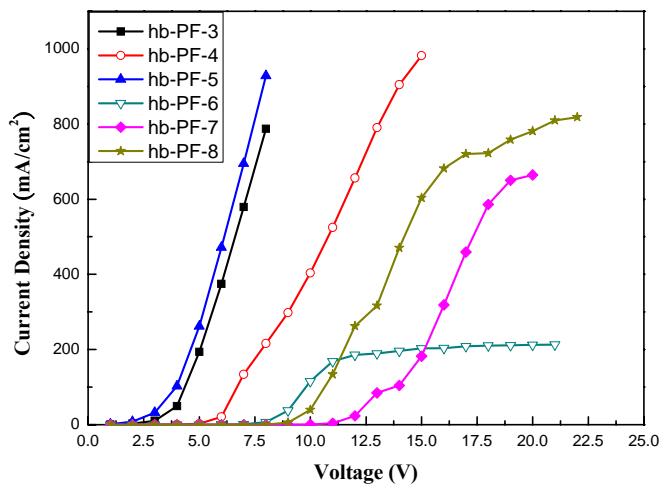


圖 3-22 超分枝聚芴高分子之電流密度對電壓圖—單層結構。

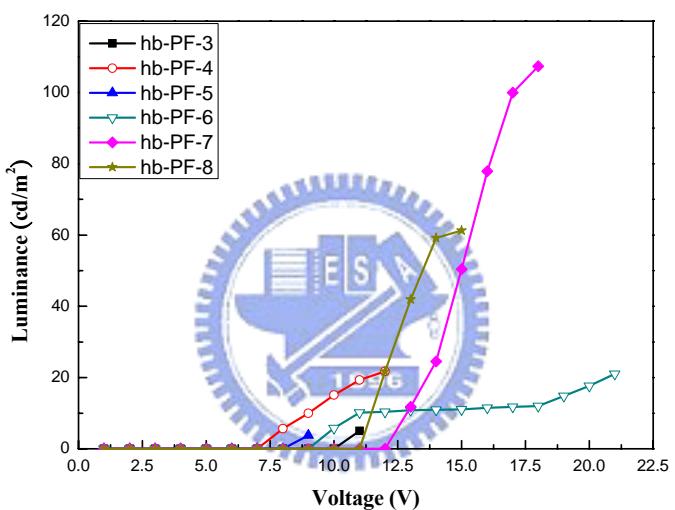


圖 3-23 超分枝聚芴高分子之亮度對電壓圖—單層結構。

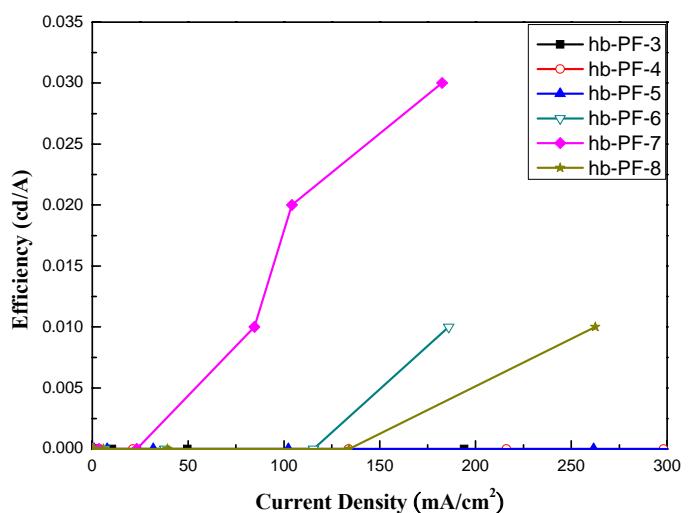


圖 3-24 超分枝聚芴高分子之效率對電流密度圖—單層結構。

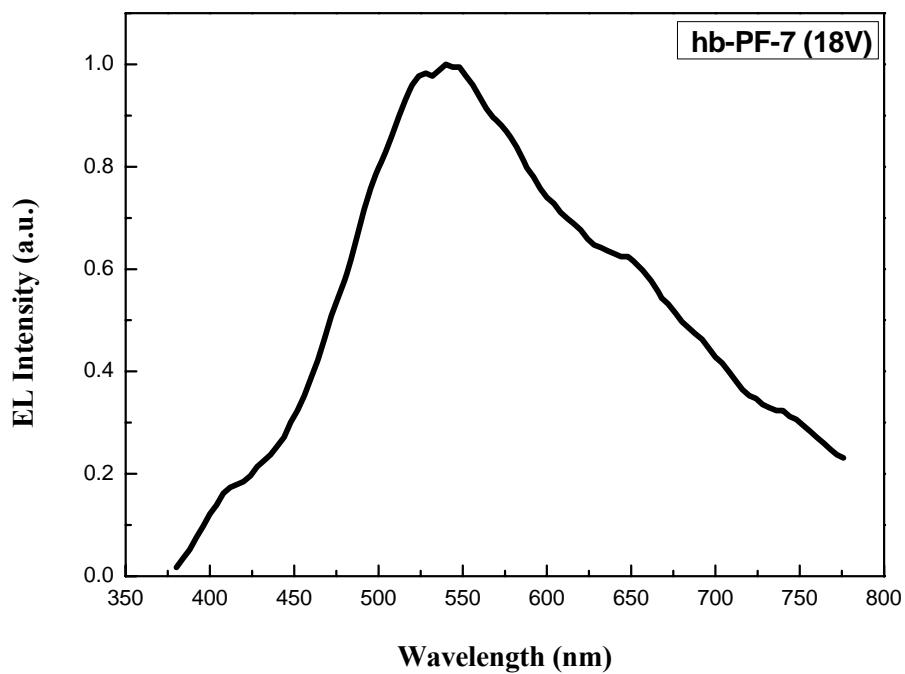


圖 3-25 hb-PF-7 之電激發光光譜圖—單層結構。

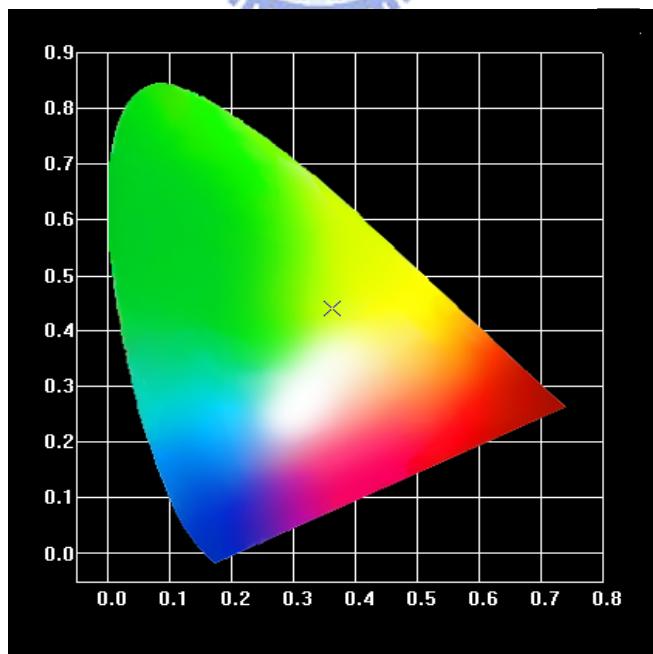


圖 3-26 hb-PF-7 之 CIE 色度座標圖—單層結構。

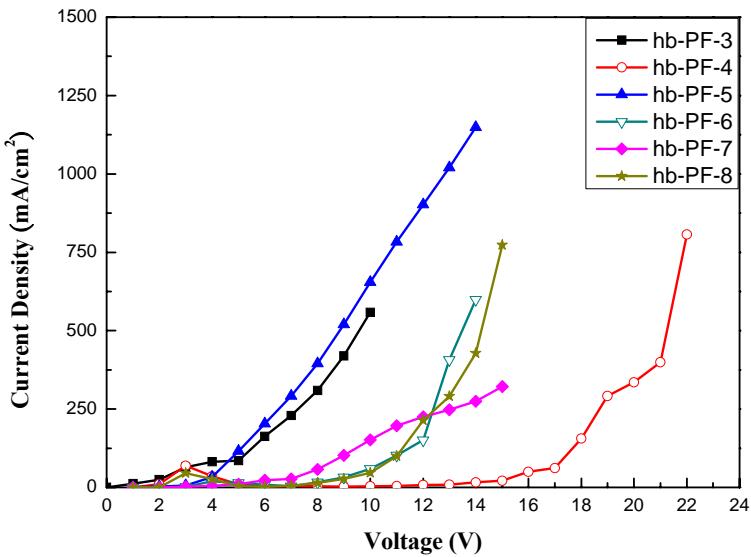


圖 3-27 超分枝聚芴高分子之電流密度對電壓圖—雙層結構。

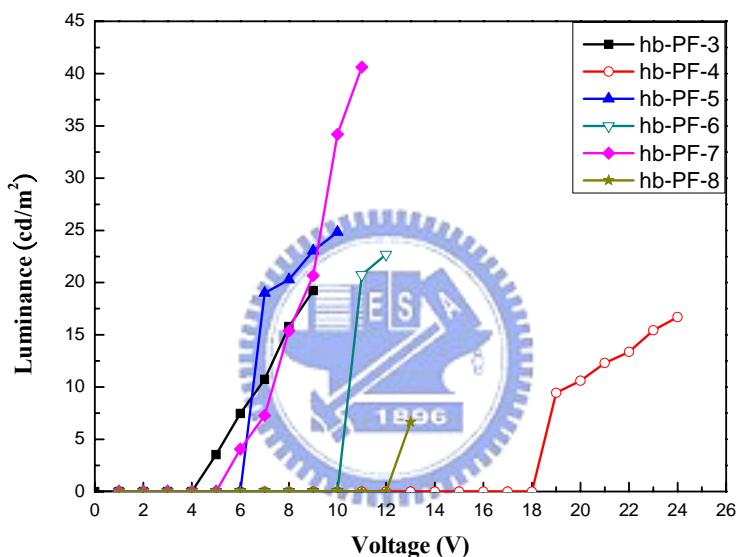


圖 3-28 超分枝聚芴高分子之亮度對電壓圖—雙層結構。

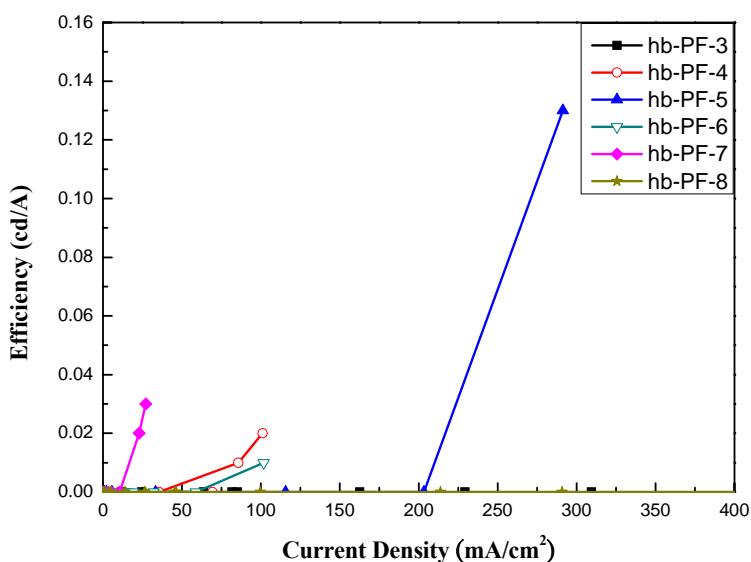


圖 3-29 超分枝聚芴高分子之效率對電流密度圖—雙層結構。

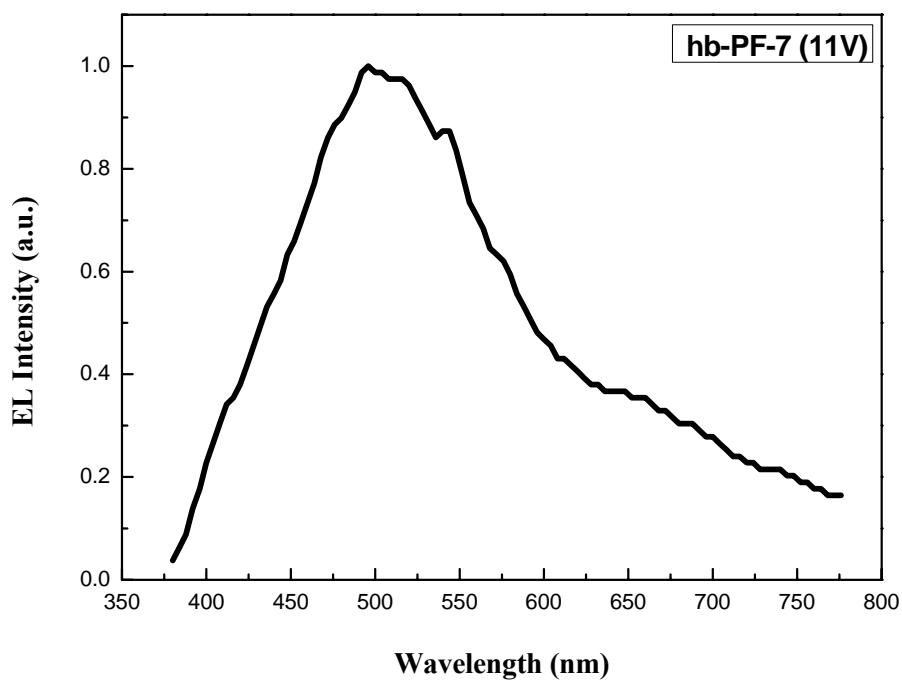


圖 3-30 hb-PF-7 之電激發光光譜圖—雙層結構。

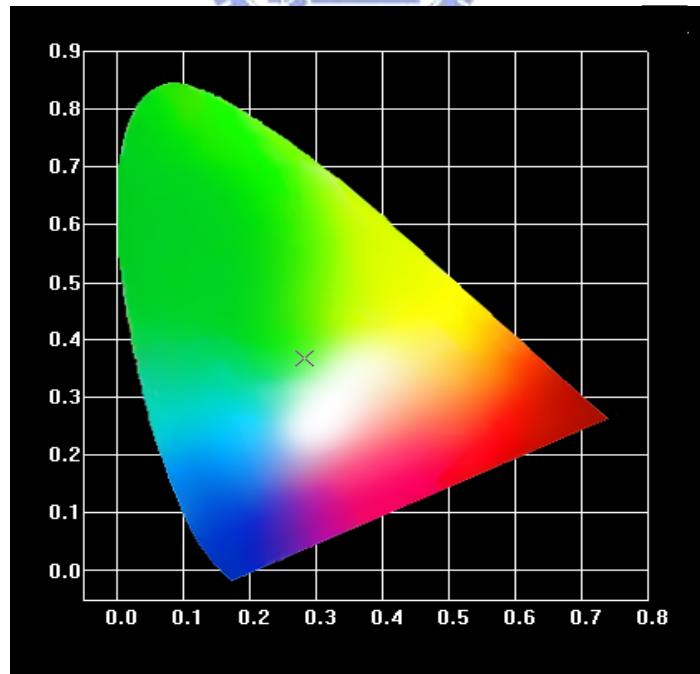


圖 3-31 hb-PF-7 之 CIE 色度座標圖—雙層結構。

本研究利用 Yamamoto coupling 聚合所得之聚芴高分子(POF)具有足夠的分子量來提供優良的成膜性，且亦具備良好的熱穩定性，並不會在元件製作的過程中因為烘烤的製程而有所變質，對於一般有機溶劑的溶解度(甲苯、氯仿)亦相當地良好；而超分枝聚噻吩 hb-PT-1 及 hb-PT-2 本身並不具良好的成膜性，故藉由與 POF 共混摻(blending)的方式製作元件，分別以 hb-PT-1 及 hb-PT-2 作為客體發光材料(guest)，POF 作為主體發光材料(host)，8 wt % 為最佳的混摻比例。各元件的光電性質如表 3-11 所述。圖 3-32 ~ 3-36 則分別為 POF 及 hb-PT-1、hb-PT-2 的電激發光特性圖。

在元件的表現上，POF 在 9 V 達最大亮度 590 cd/m^2 ，最大效率為 1.11 cd/A 。而以 hb-PT-1、hb-PT-2 作為客體材料進行能量轉移(energy transfer)，可成功地使原本 POF 的藍光轉移為黃光。hb-PT-2 的最大亮度為 192 cd/m^2 ，最大效率則為 0.38 cd/A 。



表 3-11 POF 及 hb-PT-1 blend、hb-PT-2 blend 的電激發光特性

Polymer / Blend	L_{\max} (cd/m ²) Voltage (V)	$Yield_{\max}$ (cd/A)	EL λ_{\max} (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
POF	590 @ 9 V	1.11	440, 468, 524	0.270, 0.325
hb-PT-1	26 @ 29 V	0.28	548	0.390, 0.518
hb-PT-2	192 @ 21 V	0.38	540	0.369, 0.503

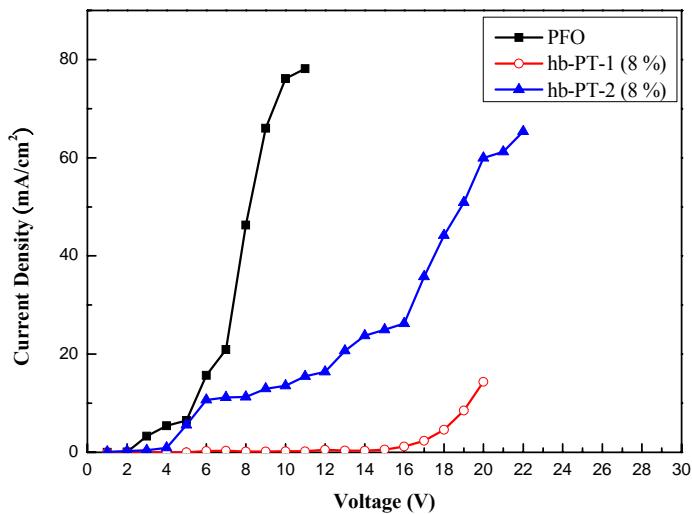


圖 3-32 POF 及 hb-PT-1、hb-PT-2 Blend 電流密度對電壓圖。

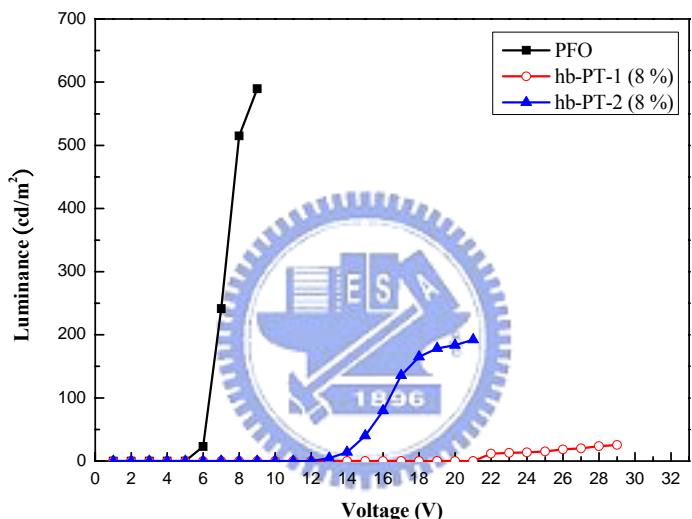


圖 3-33 POF 及 hb-PT-1、hb-PT-2 Blend 亮度對電壓圖。

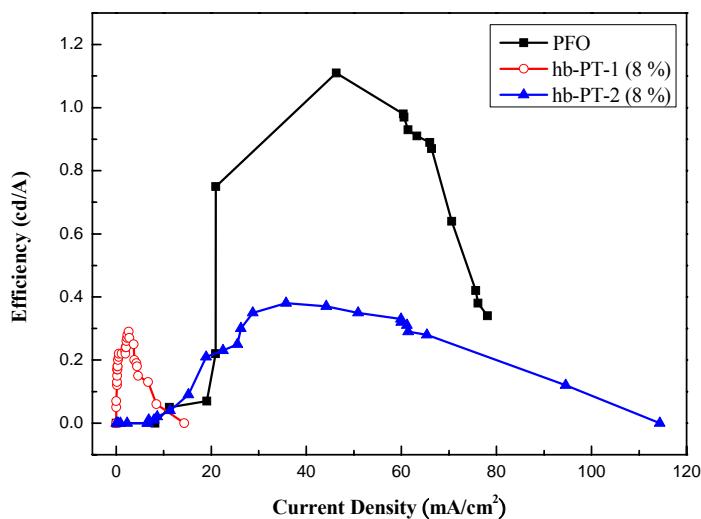


圖 3-34 POF 及 hb-PT-1、hb-PT-2 Blend 效率對電流密度圖。

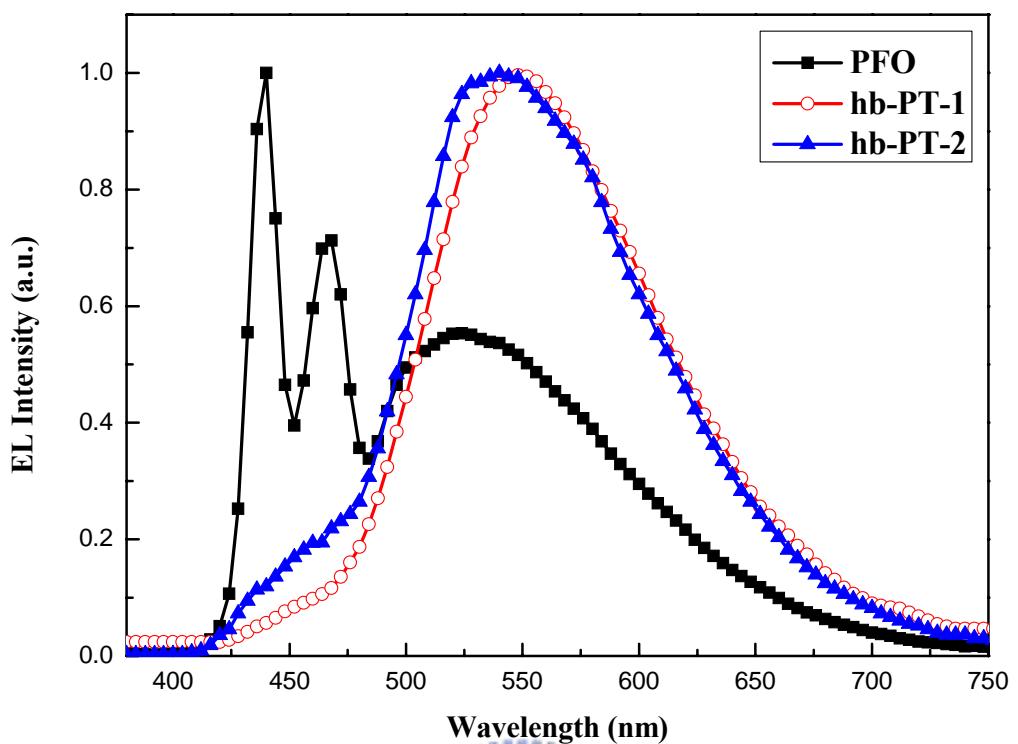


圖 3-35 POF 及 hb-PT-1、hb-PT-2 Blend 之電激發光光譜圖。



A：聚芴高分子 POF

B：超分枝聚噻吩 hb-PT-1 blend

C：超分枝聚噻吩 hb-PT-2 blend

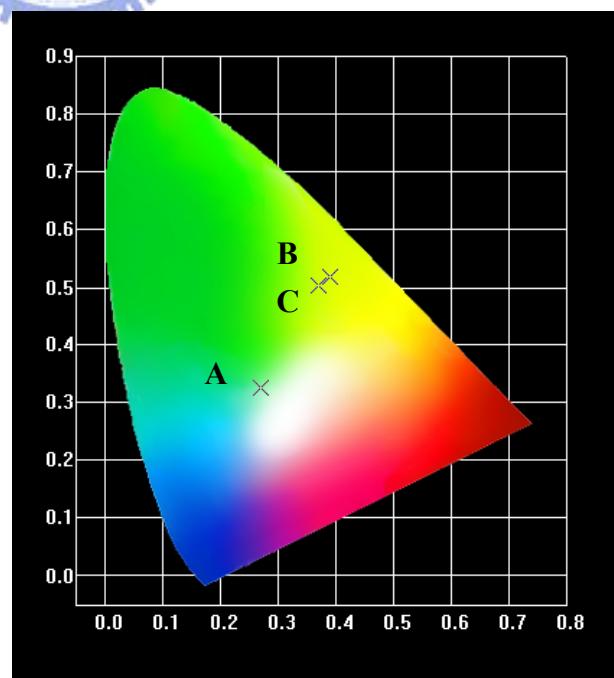


圖 3-36 POF 及 hb-PT-1、hb-PT-2 Blend 之 CIE 色度座標圖。

第四章 結論

本研究成功地利用超枝化聚合法(Hyperbranch Polymerization)合成得到超分枝聚芴高分子(hb-PF)，且控制不同聚合條件得到一系列不同分子量的聚芴高分子，並探討分子量對其熱穩定性及發光特性的影響。我們利用超枝化聚合法可以得到超高分子量 ($M_w = 12,000 \sim 346,000$) 的聚芴高分子，因此提供了良好的成膜性以及熱穩定性質，應用於有機電激發光元件的製程。

我們利用 $^1\text{H-NMR}$ 光譜及理論計算的方式，可以導出分枝代數(G)和分子量之間的關係，並經由計算得到各超分枝聚芴高分子的分枝度(DB)約分佈在 32 ~ 68 % 之間，可得知 hb-PF 末端分枝的程度。

超分枝聚芴高分子於薄膜態時的最大放射波長分佈很廣，約分佈在 430 ~ 510 nm 之間，這是因為各高分子之間的 $\pi-\pi$ 堆疊情形不同，分子之間的作用力導致不同程度的紅位移現象，因而出現比較大範圍的放光。熱裂解溫度(T_d)分佈在 375 ~ 400 °C 之間，玻璃轉移溫度(T_g)則分佈在 73 ~ 94 °C 之間，具有非常優良的熱穩定性。

在單層元件的表現上，hb-PF-7 在 18 V 達最大亮度 107.3 cd/m^2 ，最大效率為 0.03 cd/A 。其它元件的最大亮度約為 $3 \sim 65 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率則為 0.01 cd/A 左右。而在雙層元件方面，因為導入了 TPBI 作為電子傳輸層，同時利用其極低的 HOMO 能階，將電洞阻擋在發光層以及 TPBI 層之間，增進電子與電洞再結合的機會，進一步提高了元件的效率。hb-PF-5 和 hb-PF-4 的最大效率分別從 0 增進至 0.13 cd/A 及 0.02 cd/A ，其元件效率的確因為 TPBI 的導入被大大的提高不少。

在元件光色的表現上，hb-PF 的電激發光為藍光偏白或是黃綠光偏白，最大放射波長幾乎分佈了整個可見光區，其 EL 光譜所表現出的波形及其最大放射峰與其薄膜態的 PL 光譜相當地類似，由此結果可以推斷本系列超分枝聚芴高分子的 PL 與 EL 之放光機制應該是相當類似的。

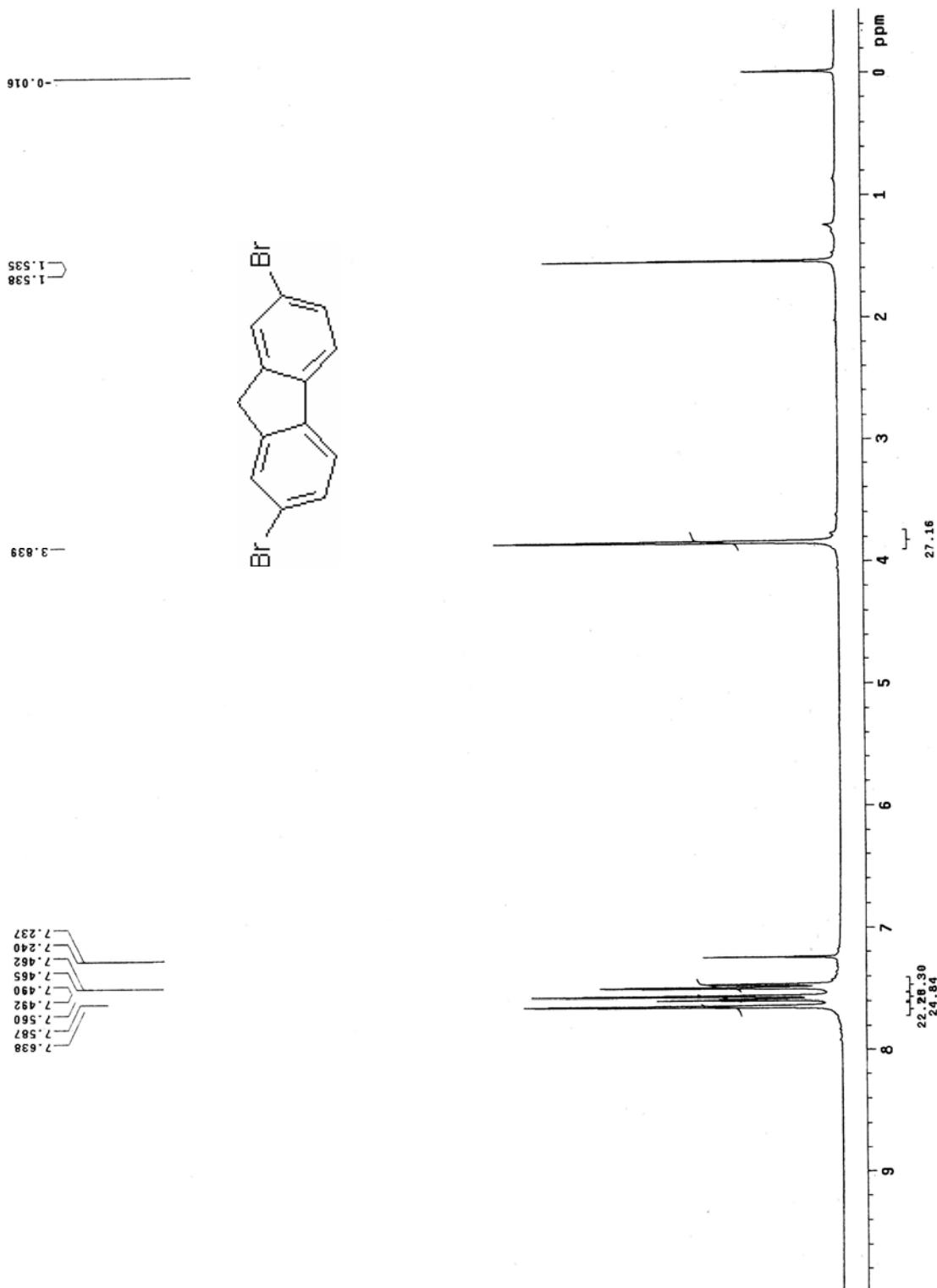
我們還利用了超枝化聚合法及速配接合反應合成超分枝聚噻吩 hb-PT-1 及 hb-PT-2。由於 hb-PT-1 及 hb-PT-2 的分子量不夠大，無法提供良好的成膜性，故無法單獨利用旋轉塗佈的方式製作成電激發光元件，於是便利用 POF 作為主體發光材料(host)，而以 hb-PT-1 及 hb-PT-2 做為客體發光材料(guest)，利用混摻的方式分別製作成元件，並經由能量轉移(energy transfer)的機制，成功地將原本 POF 的藍光轉移為黃光。



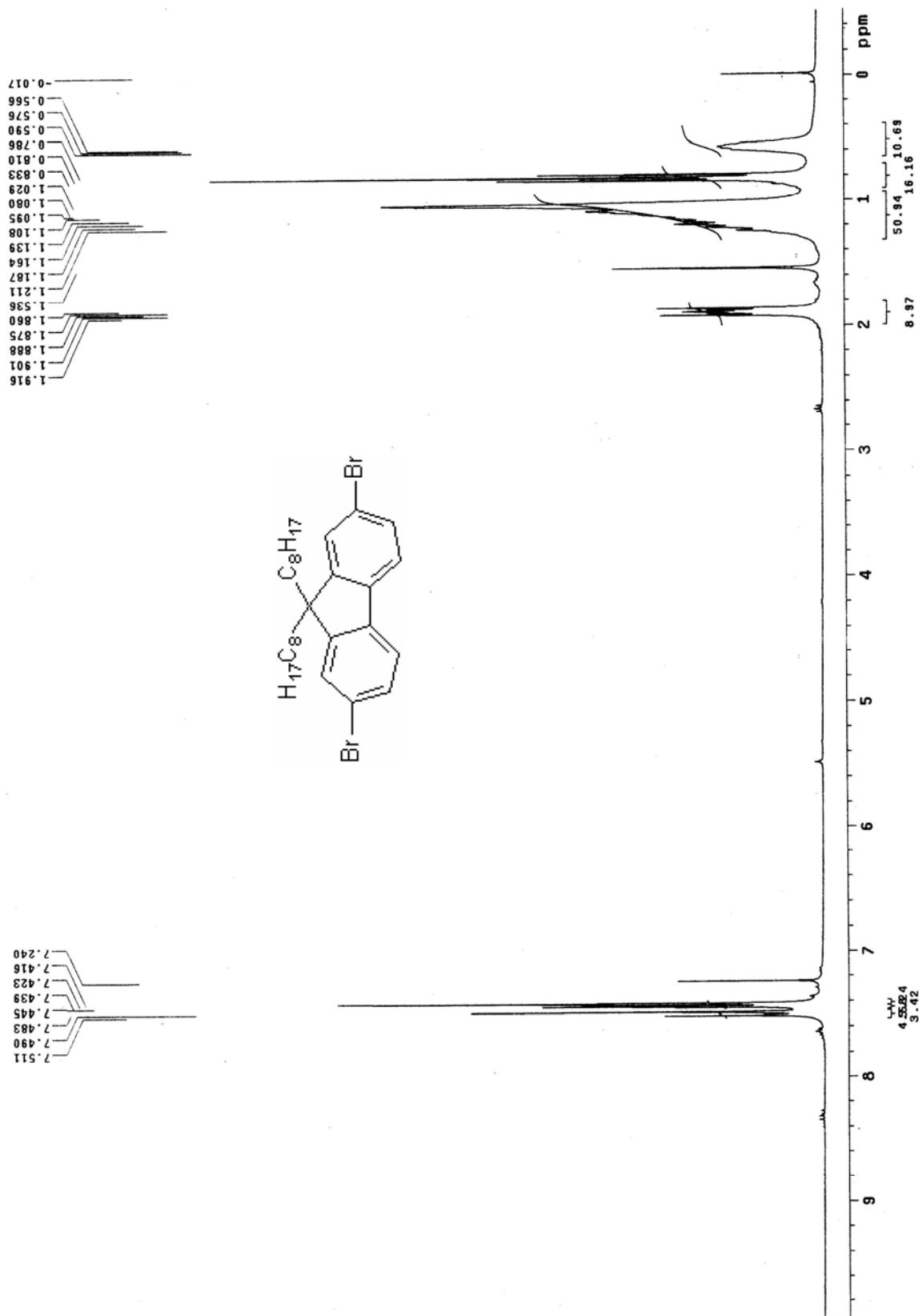
hb-PT-1 及 hb-PT-2 的 PL 為藍綠光，最大放射波長分別為 397 nm 及 460 nm；熱裂解溫度(T_d)分別為 250.1 及 174.3 °C，玻璃轉移溫度(T_g)則分布在 70~80°C 之間。

POF 的電激發光為藍光，最大放射波長為 440 nm，而 **hb-PF-1** 及 **hb-PF-2** 則發出黃光，最大放射波長分別為 548 nm 及 540 nm。在元件的表現上，POF 在 9 V 達最大亮度 590 cd/m^2 ，最大效率為 1.11 cd/A 。**hb-PT-2** 的最大亮度為 192 cd/m^2 ，最大效率則為 0.38 cd/A 。

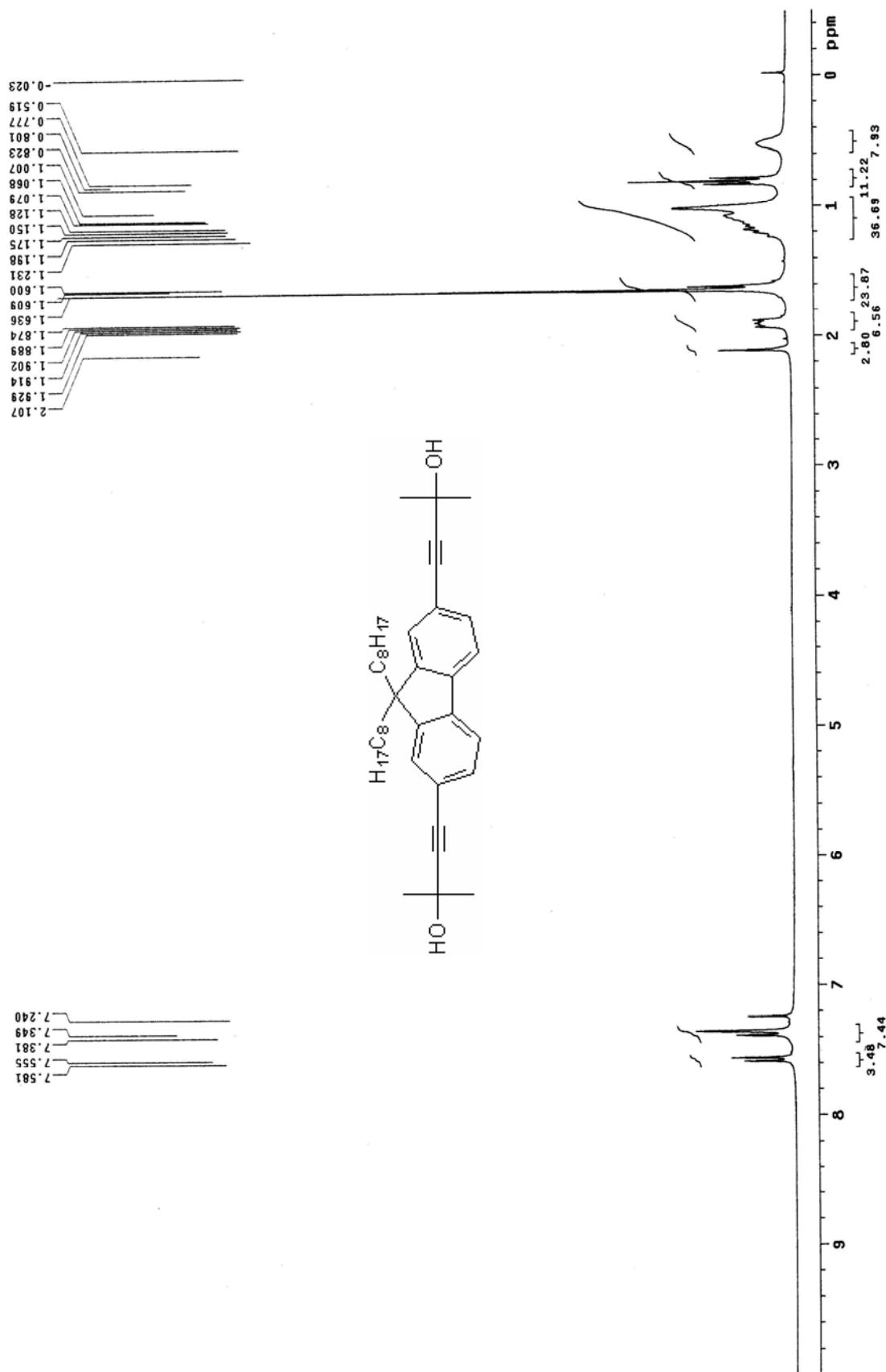
第五章 附圖



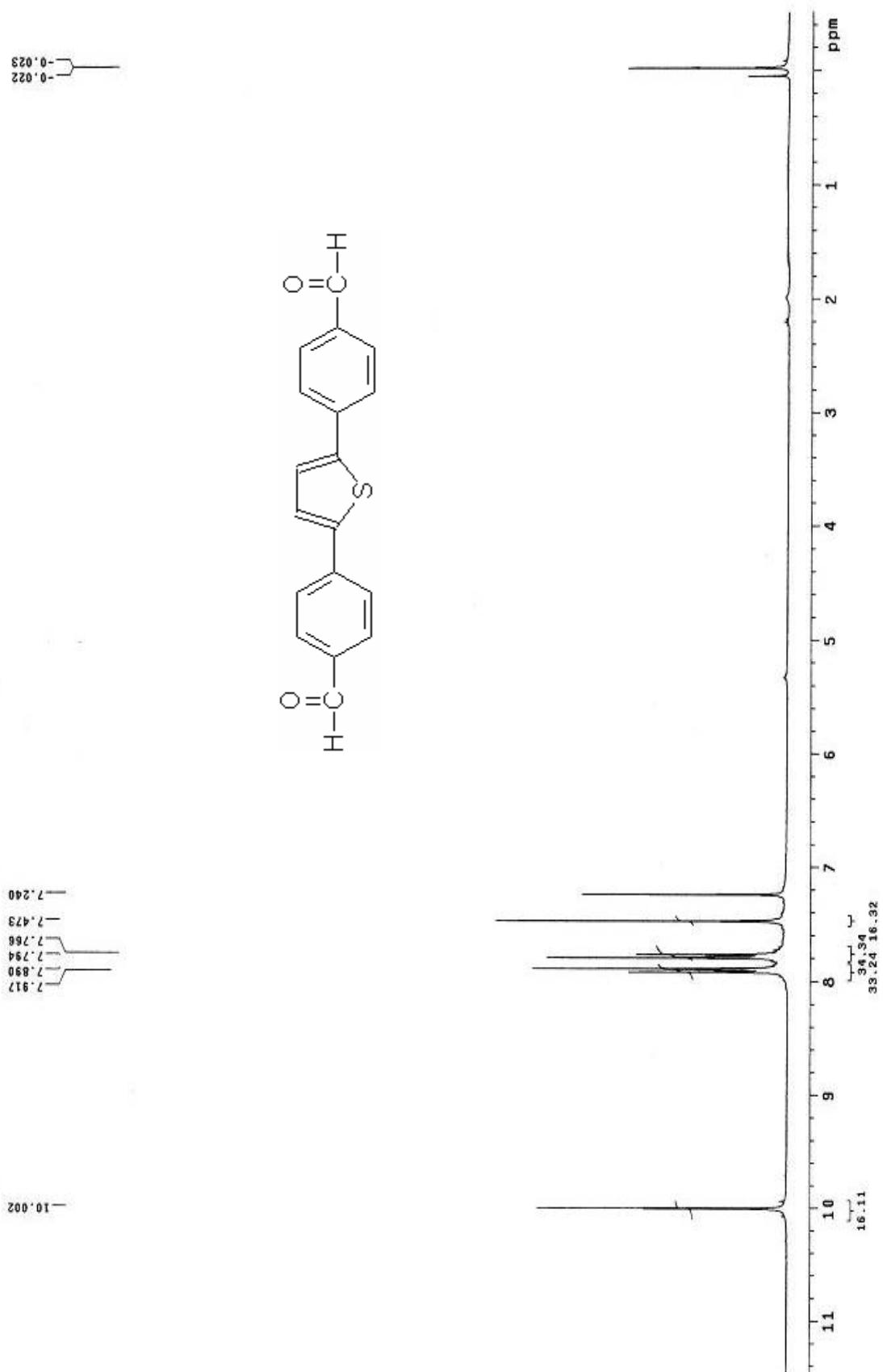
附圖 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (1)



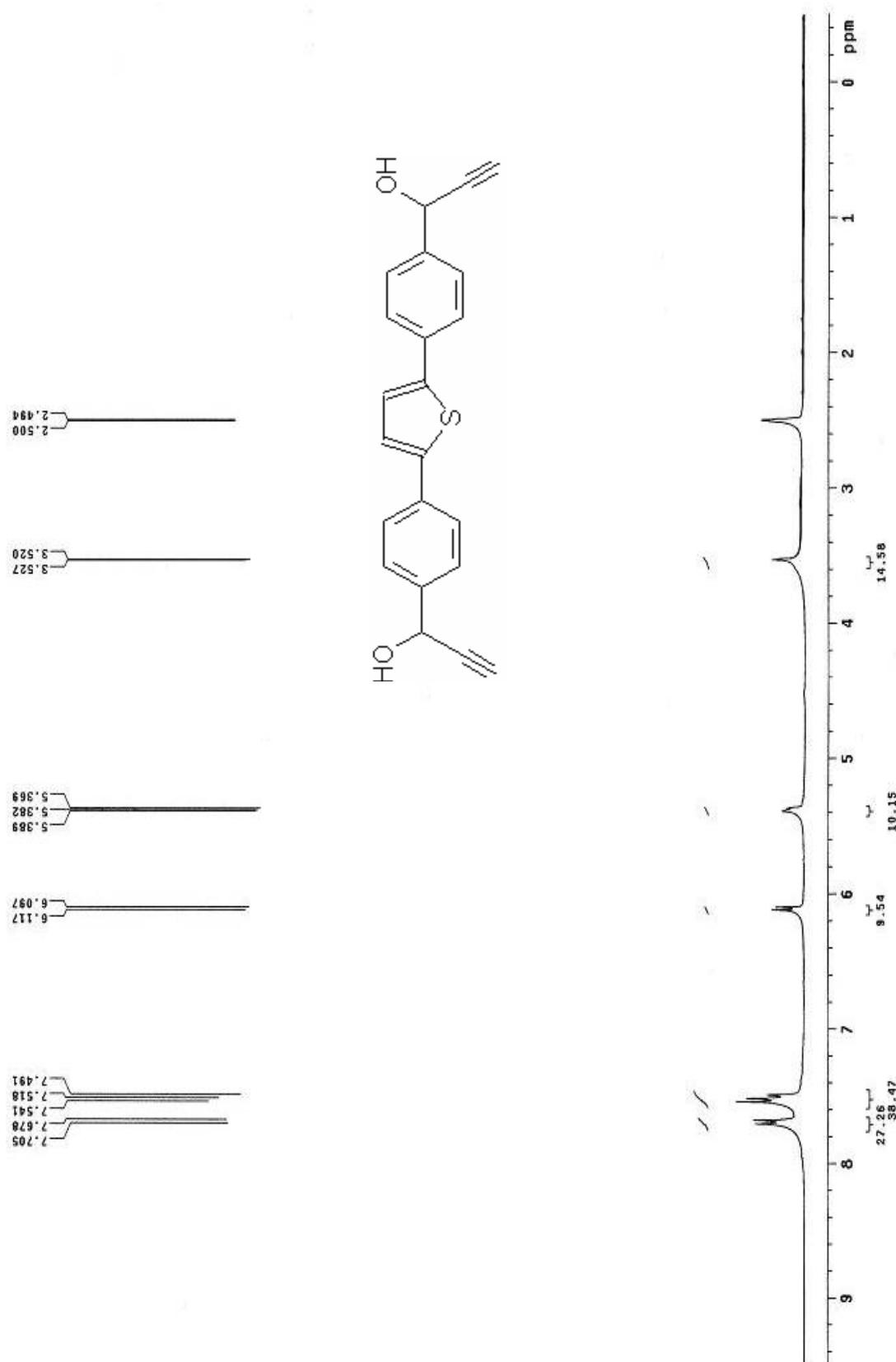
附圖 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (2)



附圖 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (3)



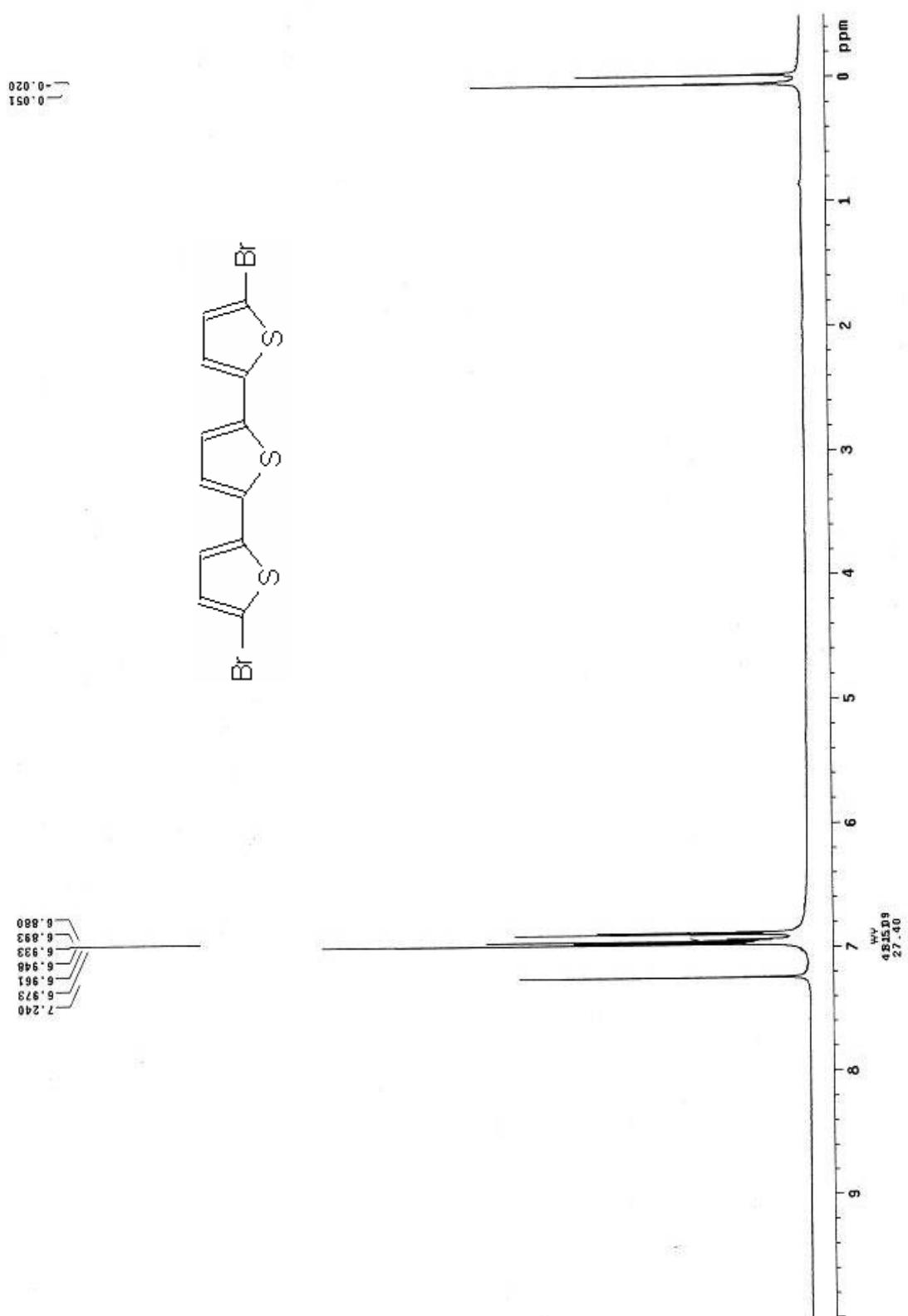
附圖 4. ^1H -NMR spectrum of (4)



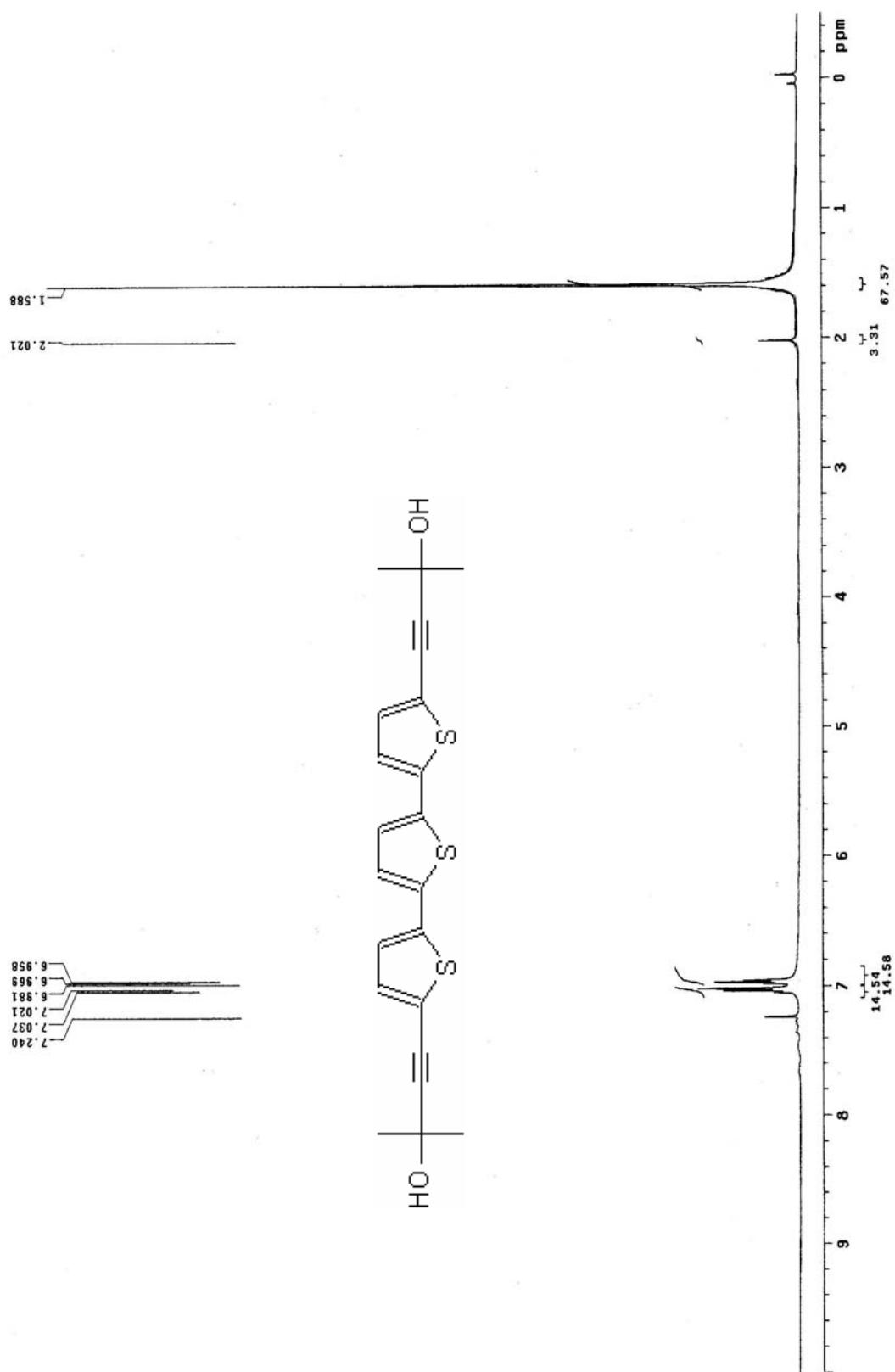
附圖 5. 1 H-NMR spectrum of (5)



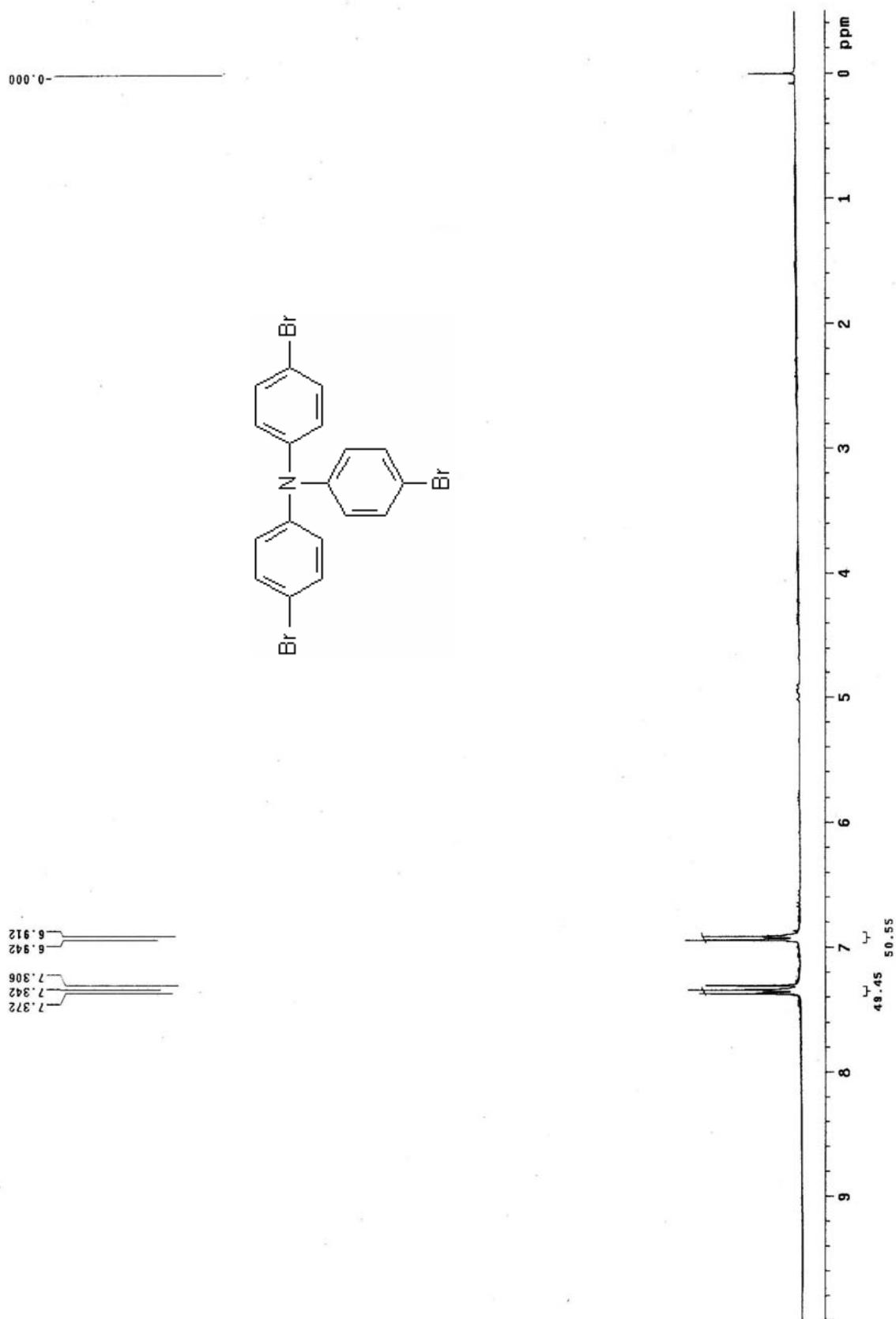
附圖 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (6)



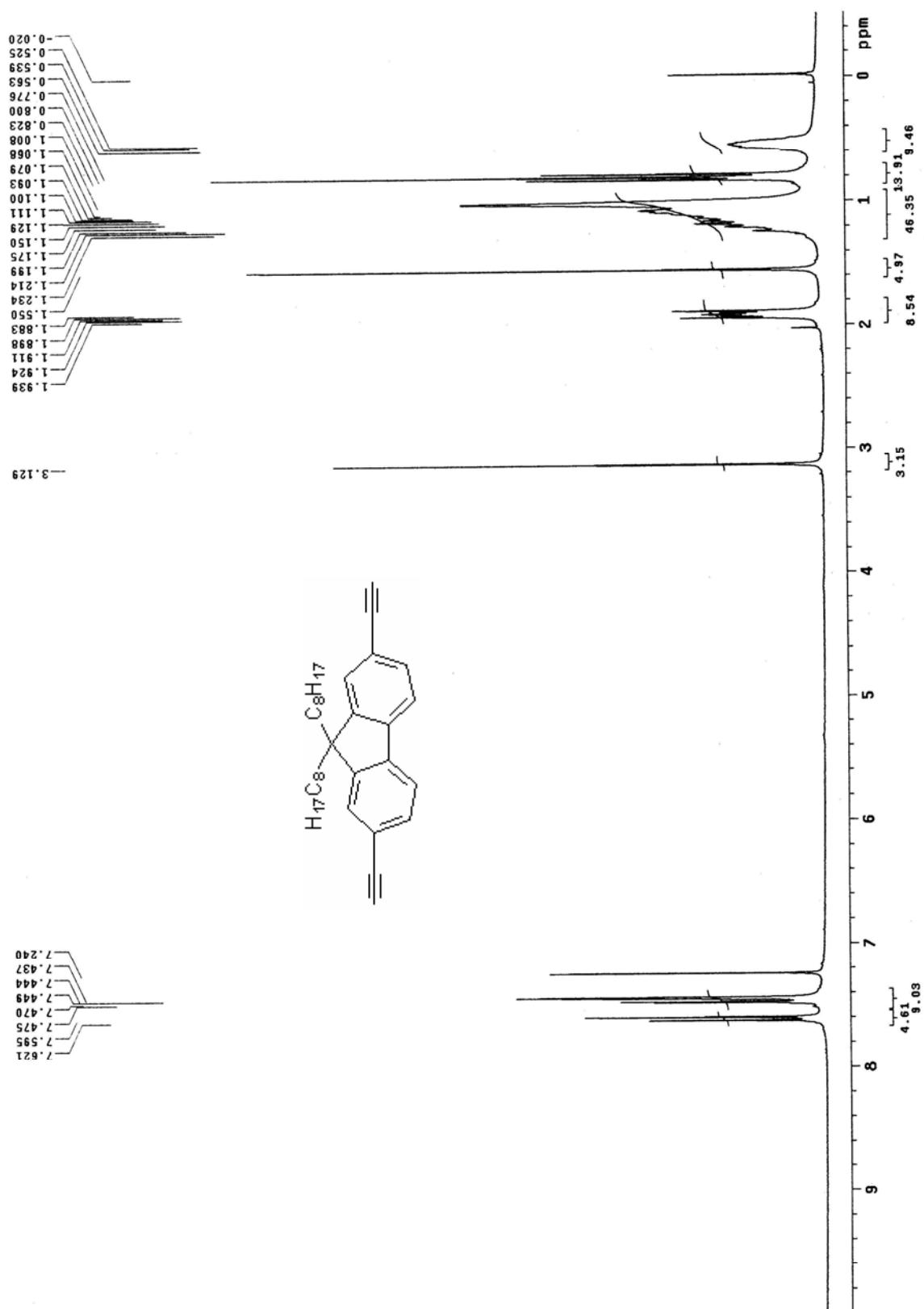
附圖 7. ¹H-NMR spectrum of (7)



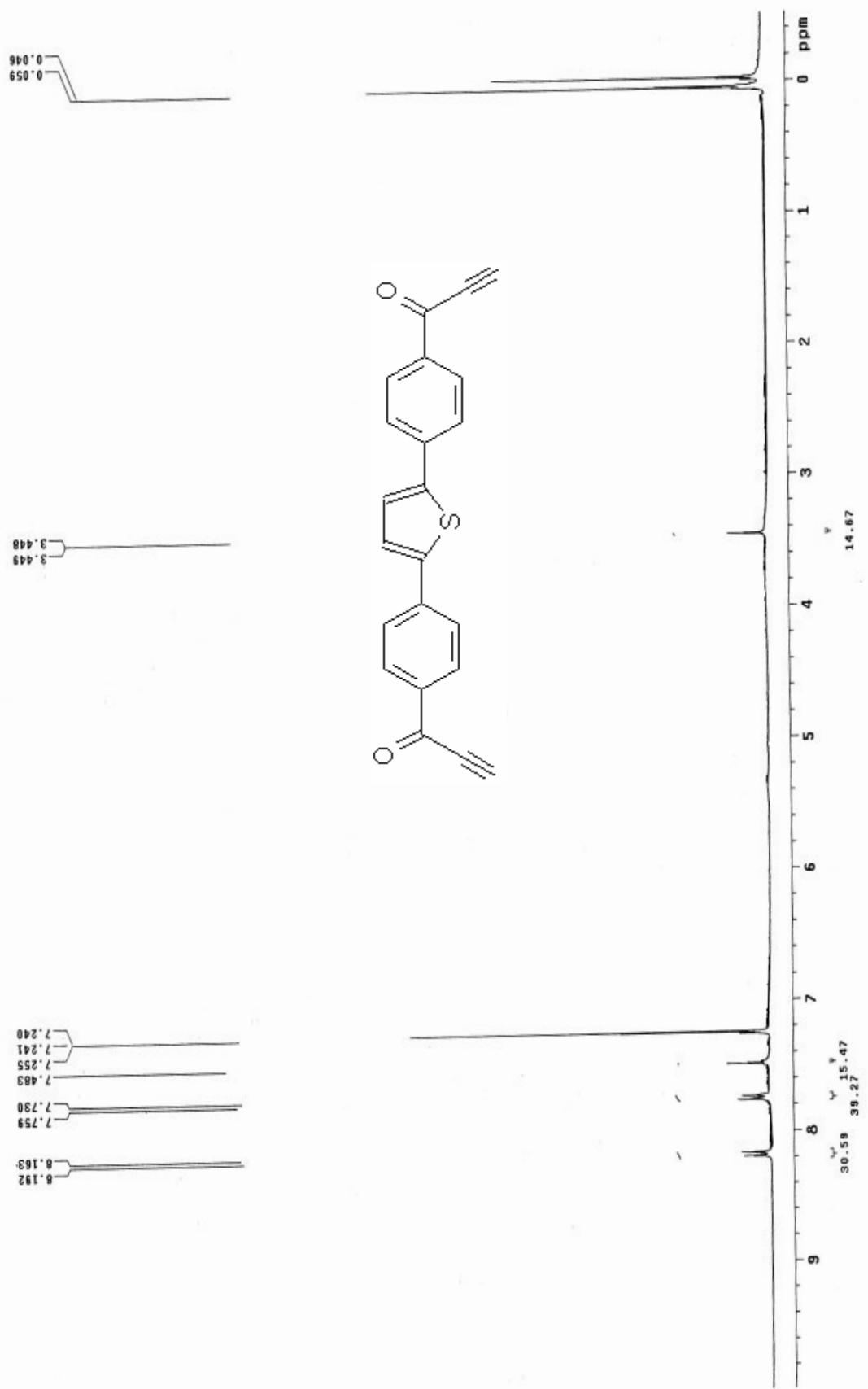
附圖 8. ^1H -NMR spectrum of (8)



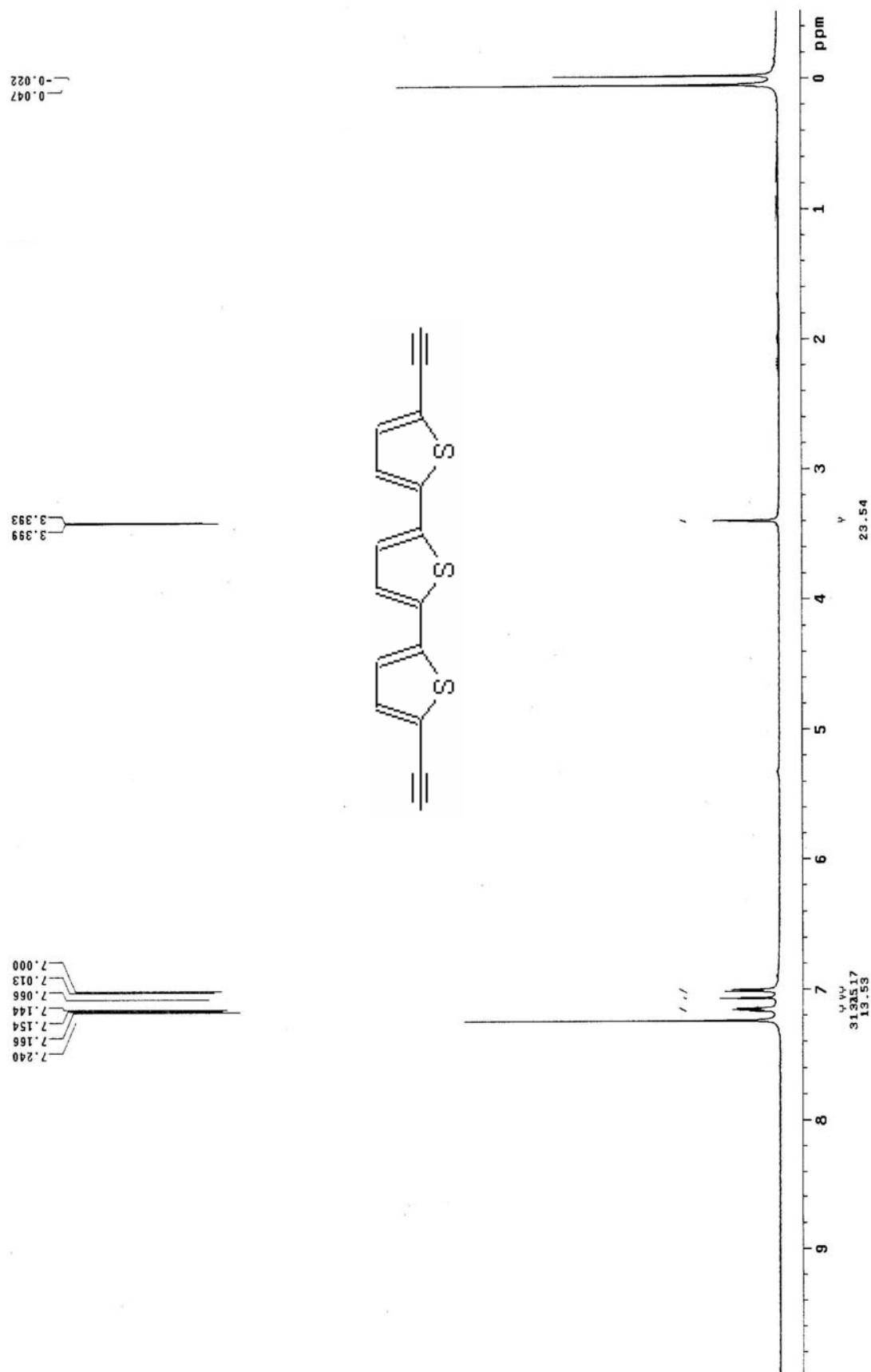
附圖 9. ¹H-NMR spectrum of (9)



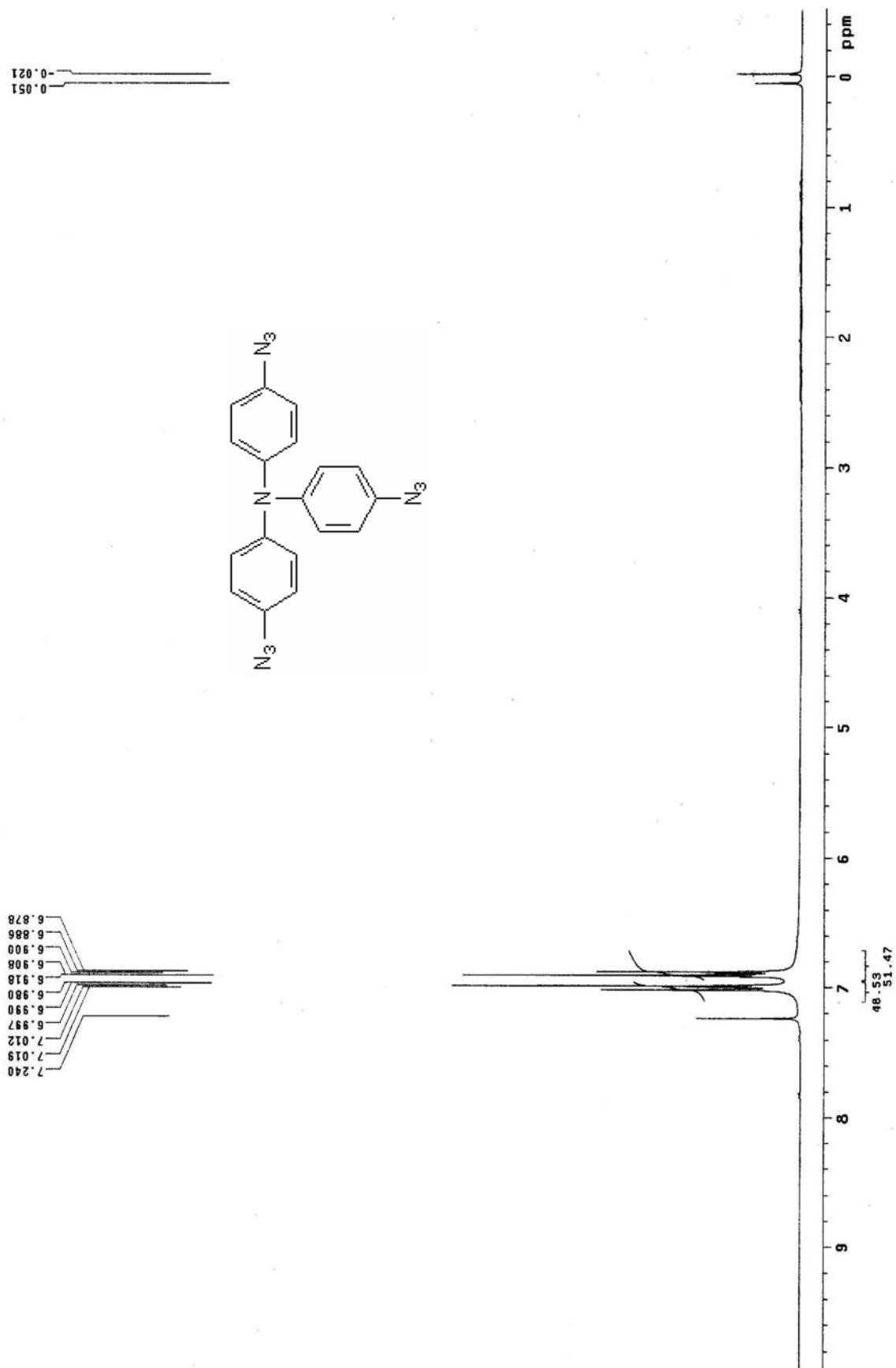
附圖 10. ^1H -NMR spectrum of M1



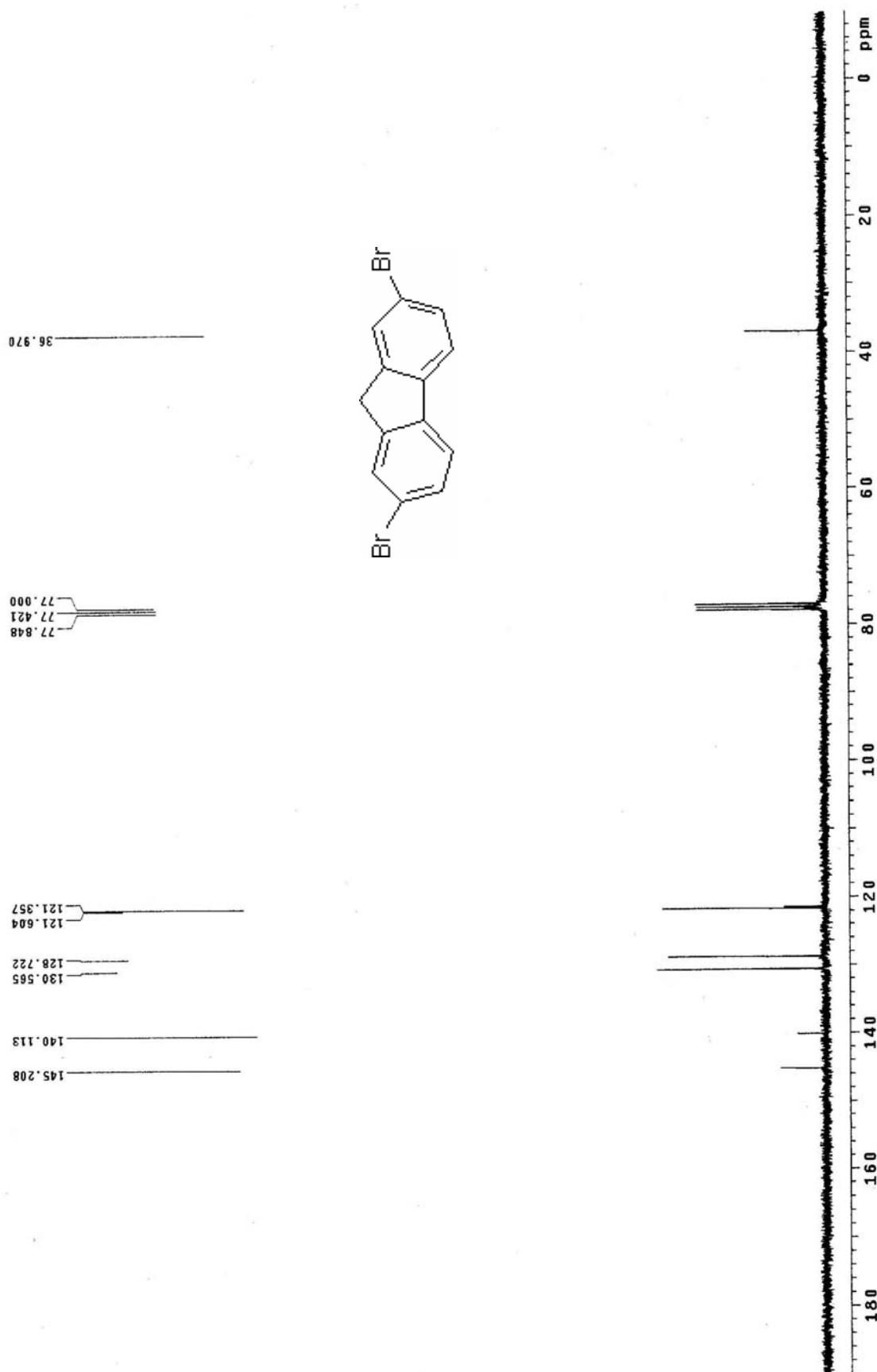
附圖 11. ^1H -NMR spectrum of M2



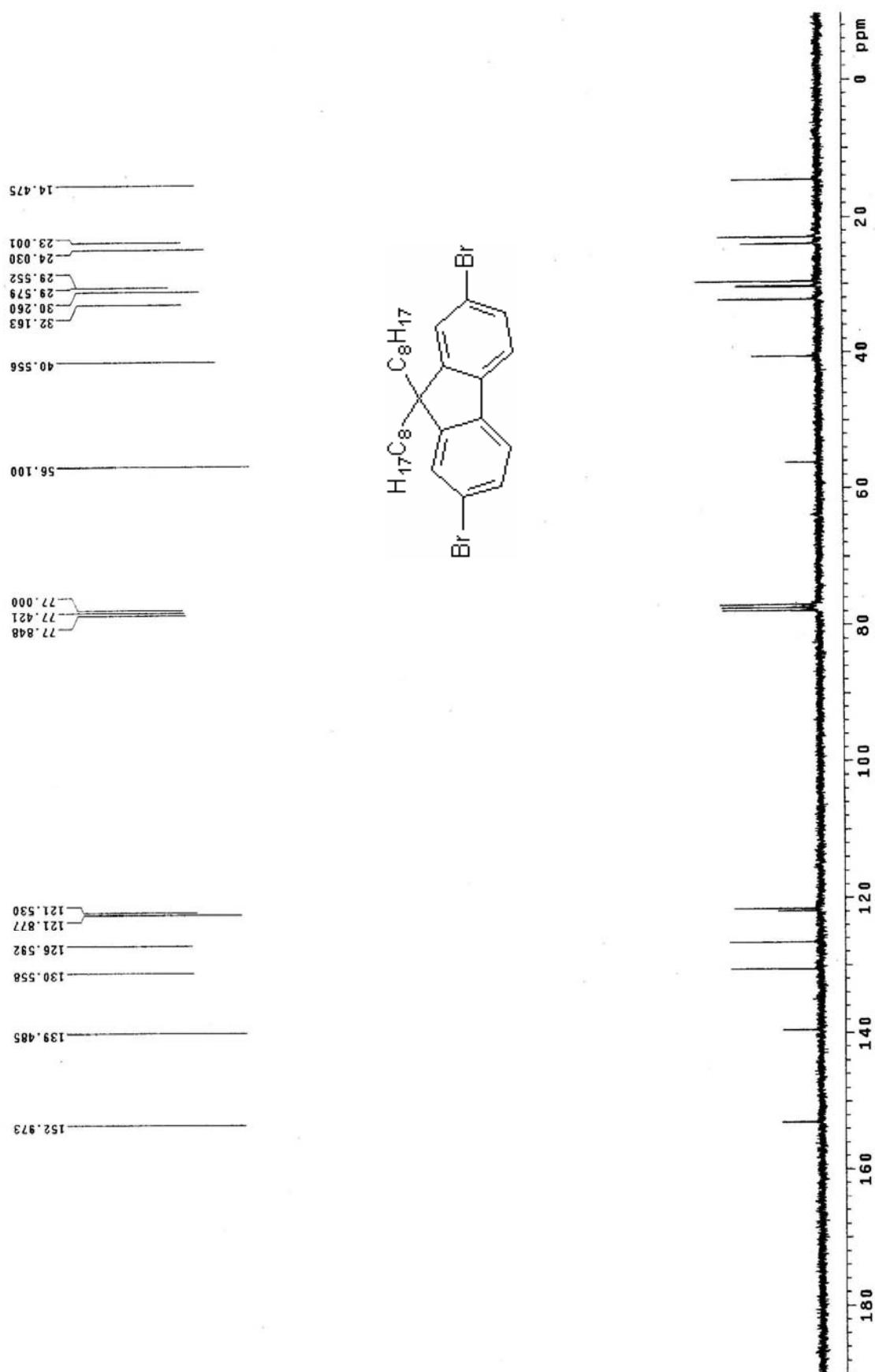
附圖 12. ^1H -NMR spectrum of M3



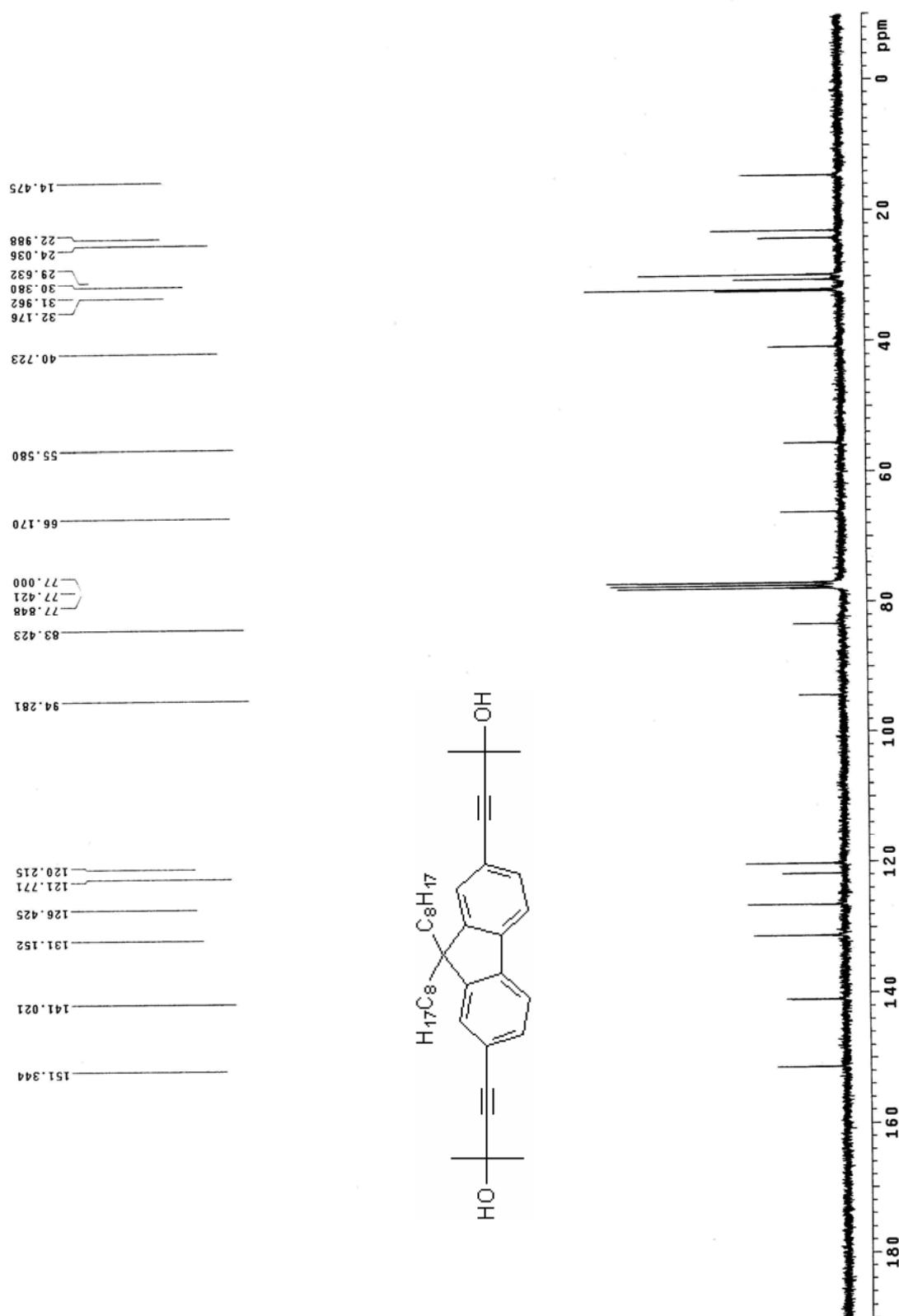
附圖 13. ¹H-NMR spectrum of M4



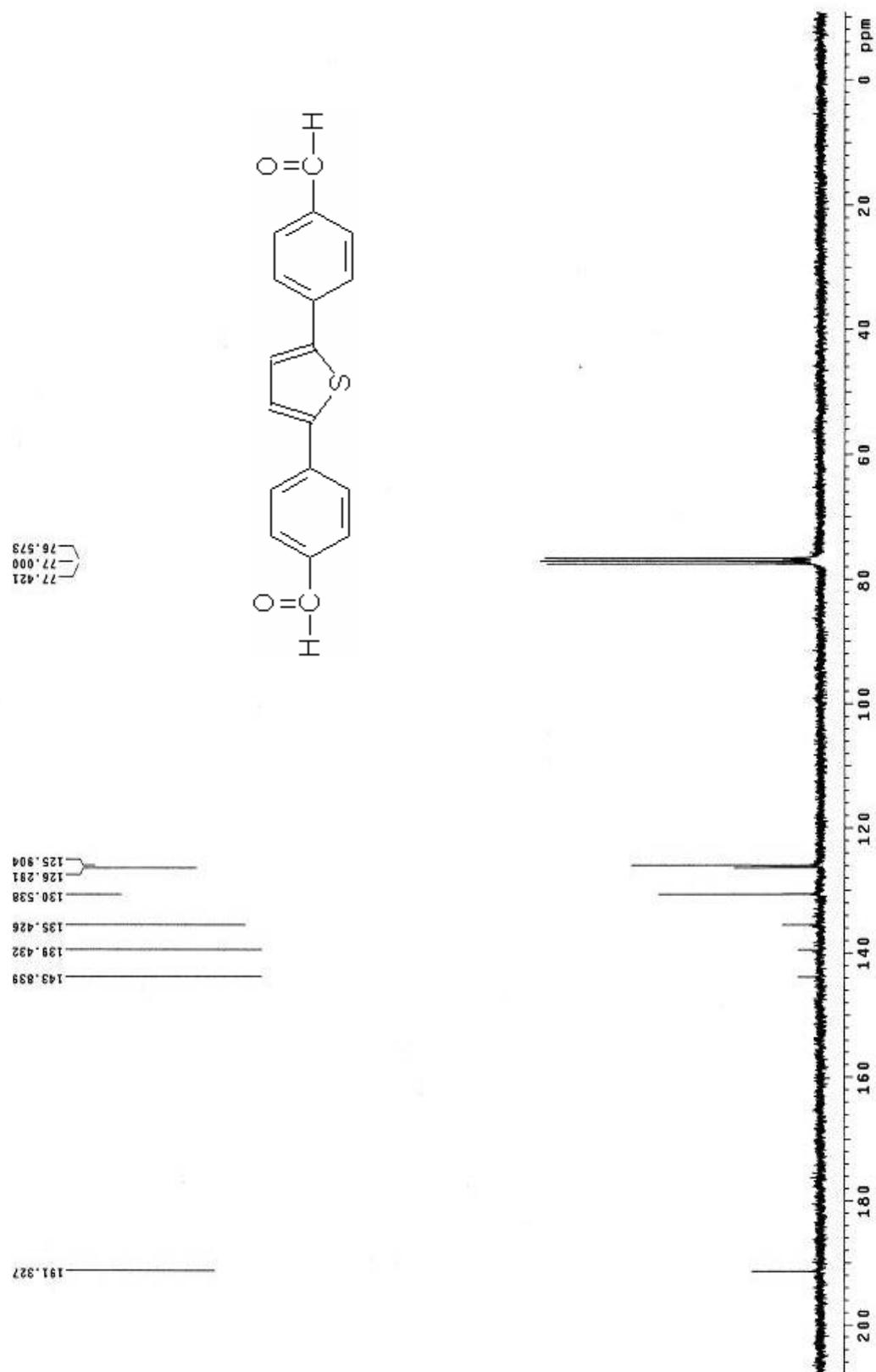
附圖 14. ¹³C-NMR spectrum of (1)



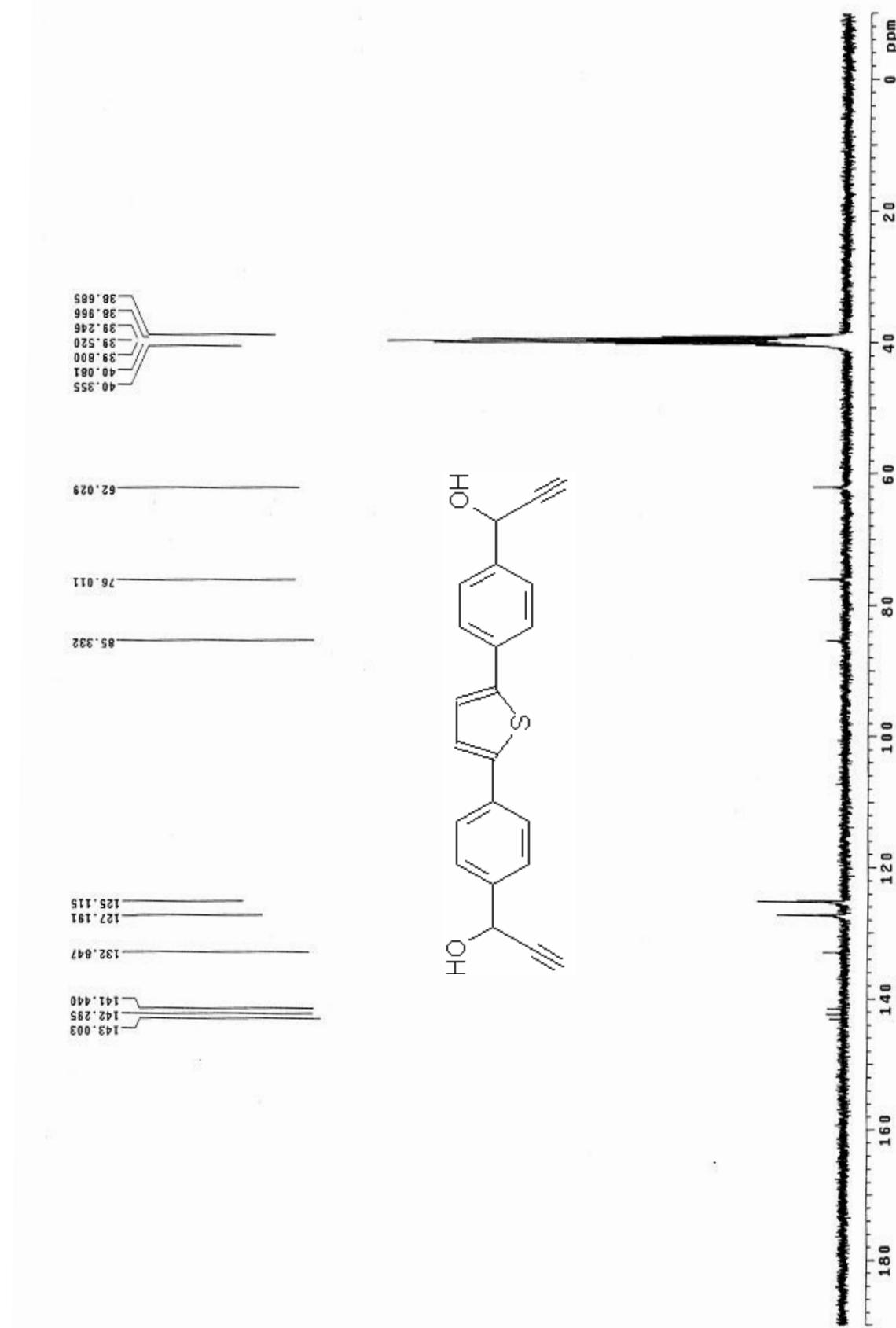
附圖 15. ^{13}C -NMR spectrum of (2)



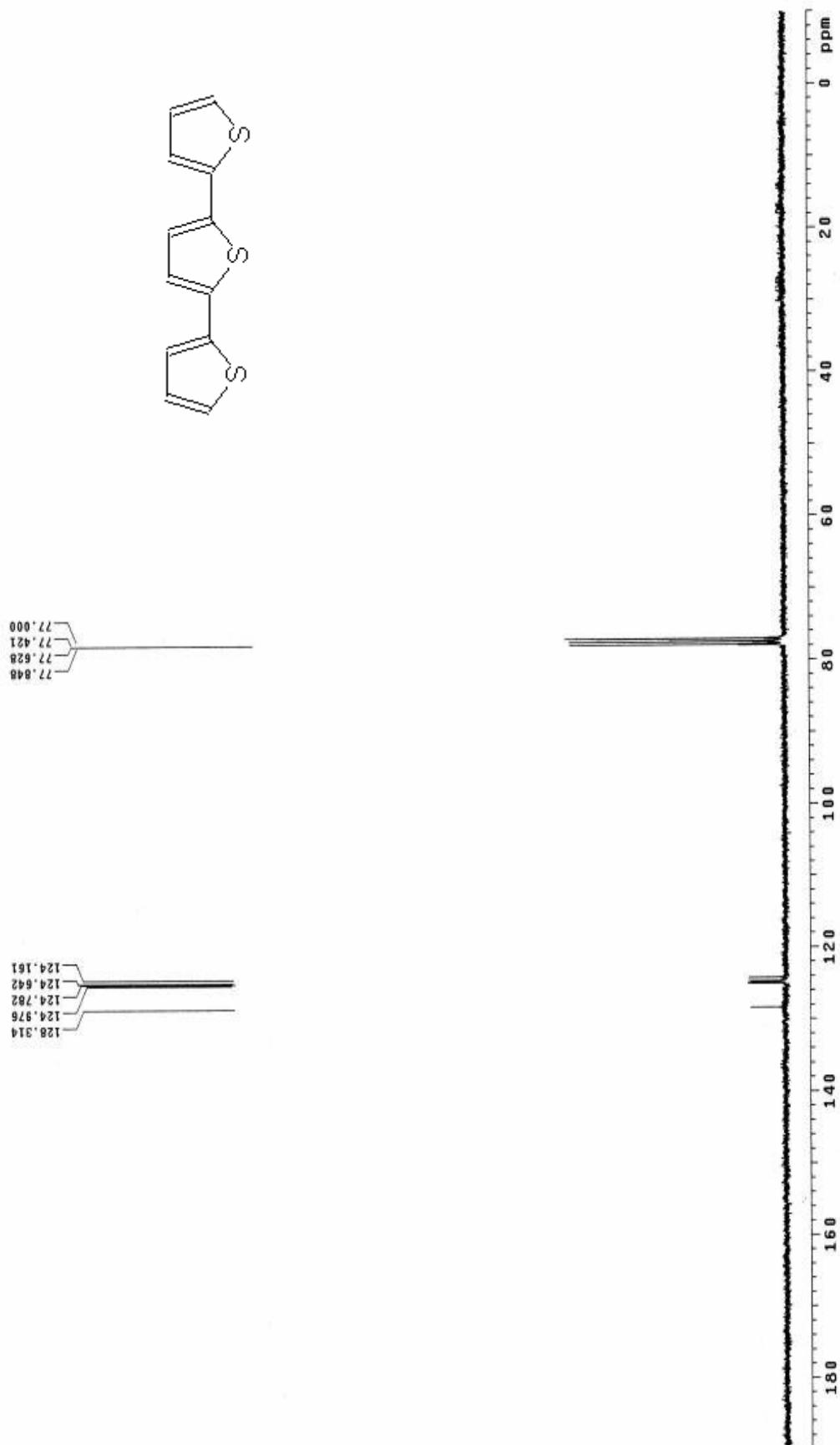
附圖 16. ^{13}C -NMR spectrum of (3)



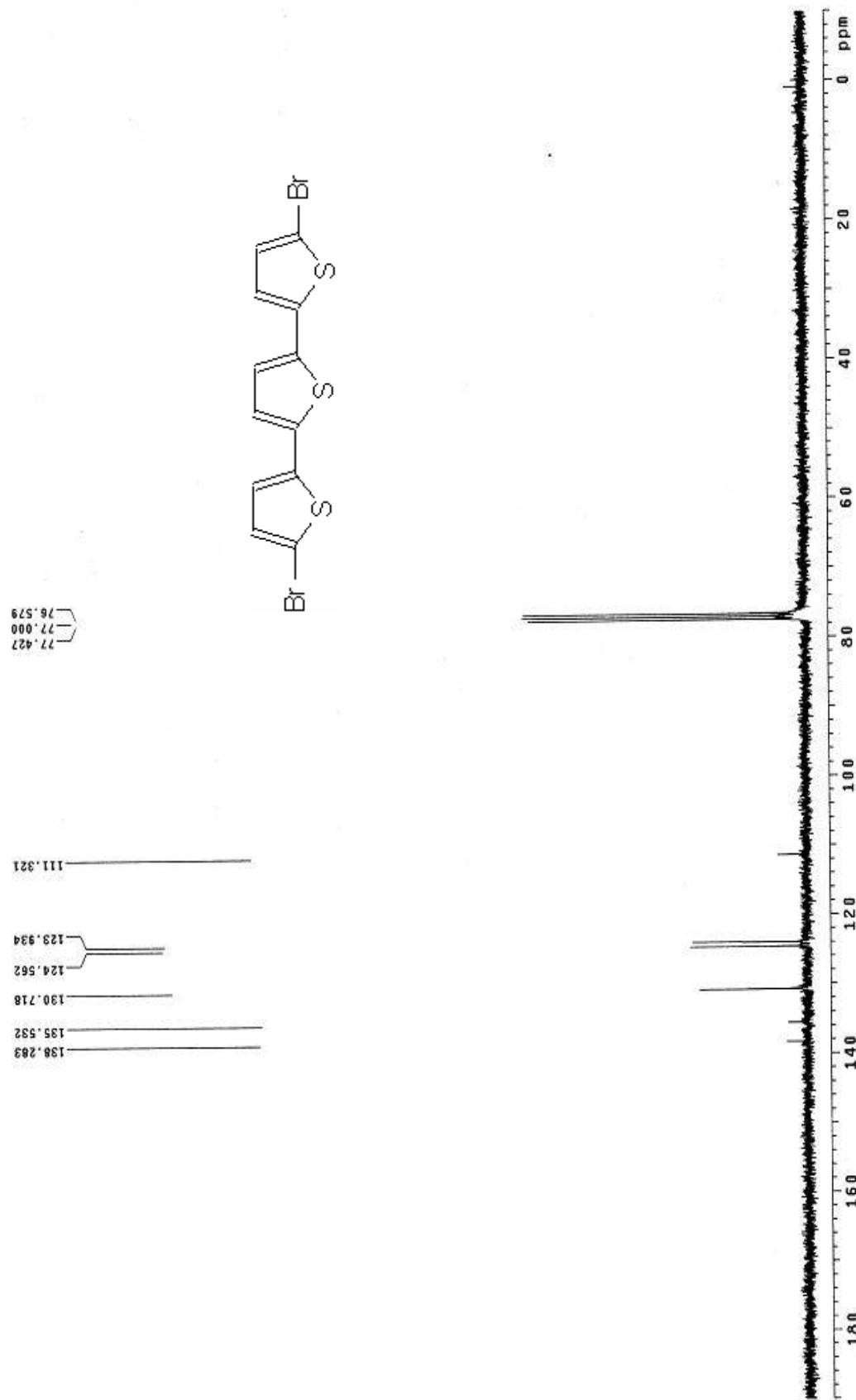
附圖 17. ¹³C-NMR spectrum of (4)



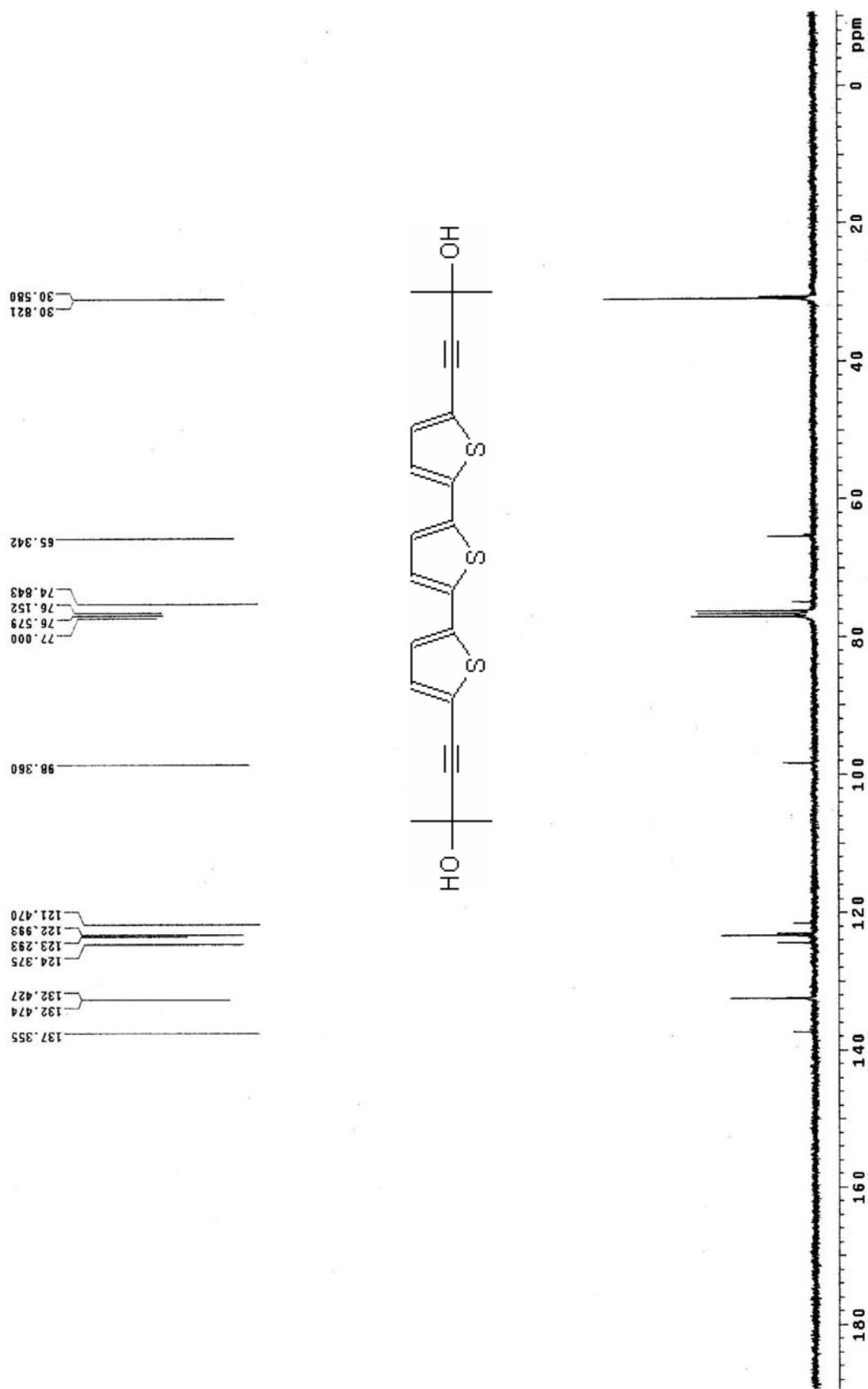
附圖 18. ^{13}C -NMR spectrum of (5)



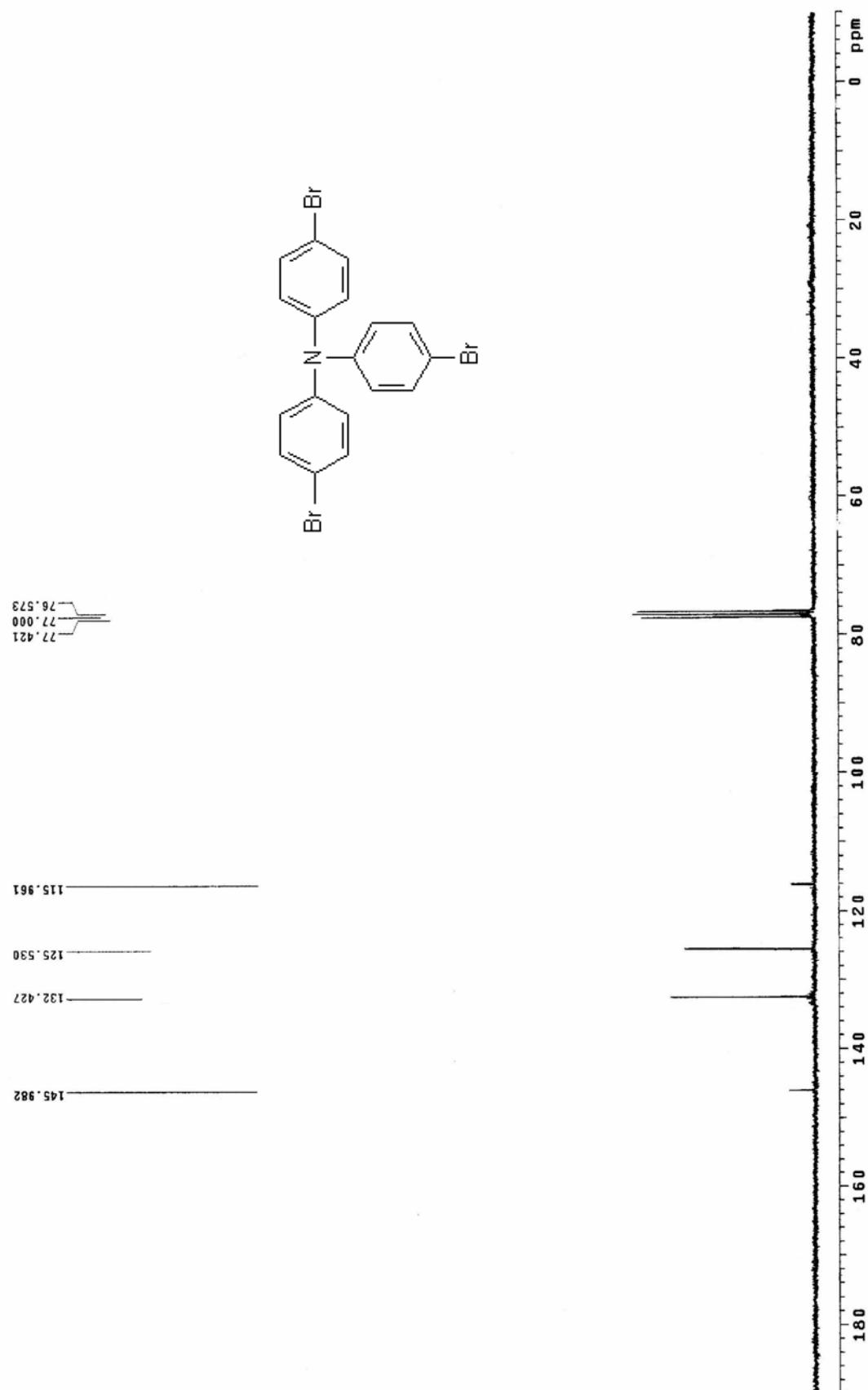
附圖 19. ^{13}C -NMR spectrum of (6)



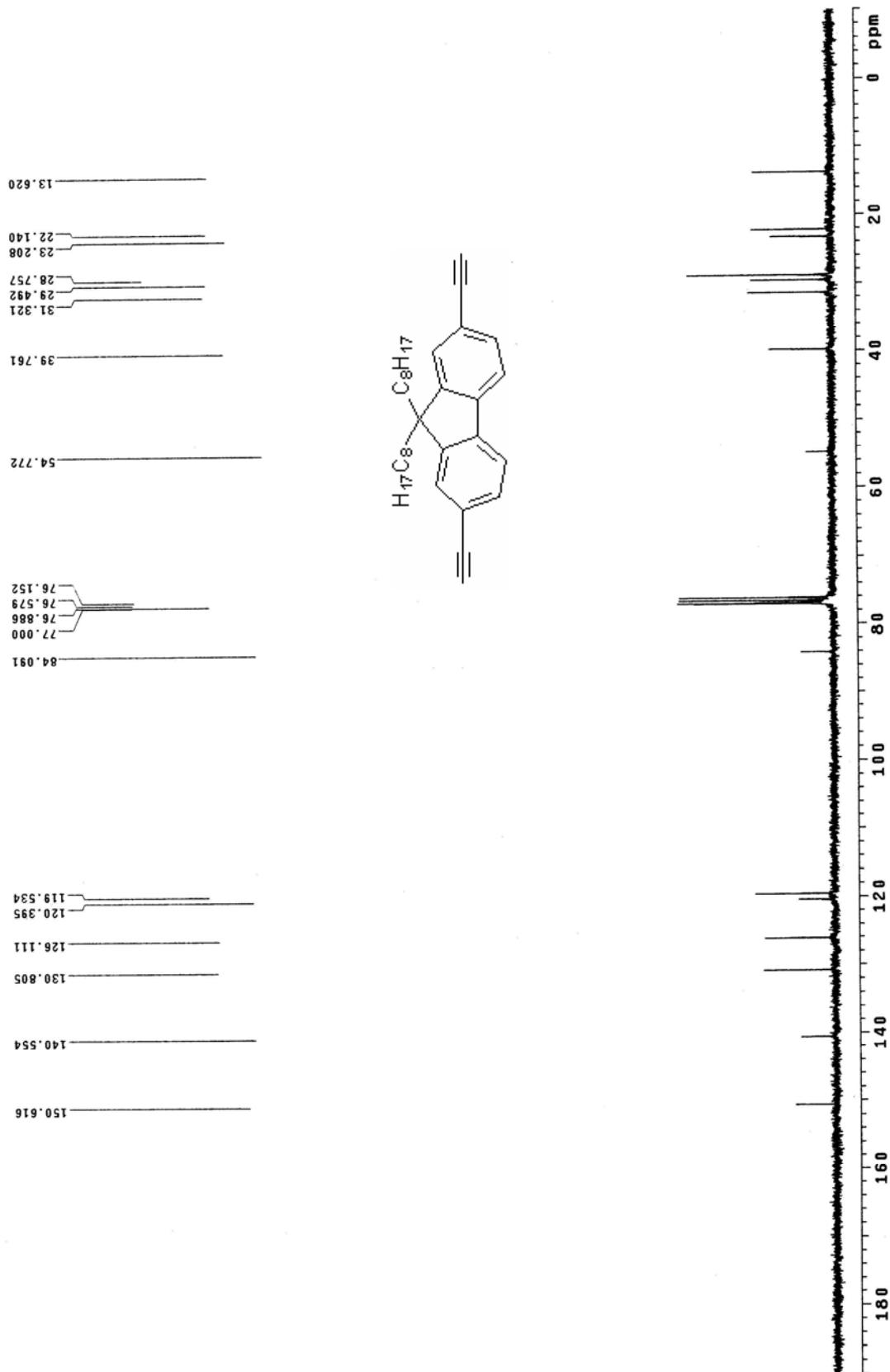
附圖 20. ^{13}C -NMR spectrum of (7)



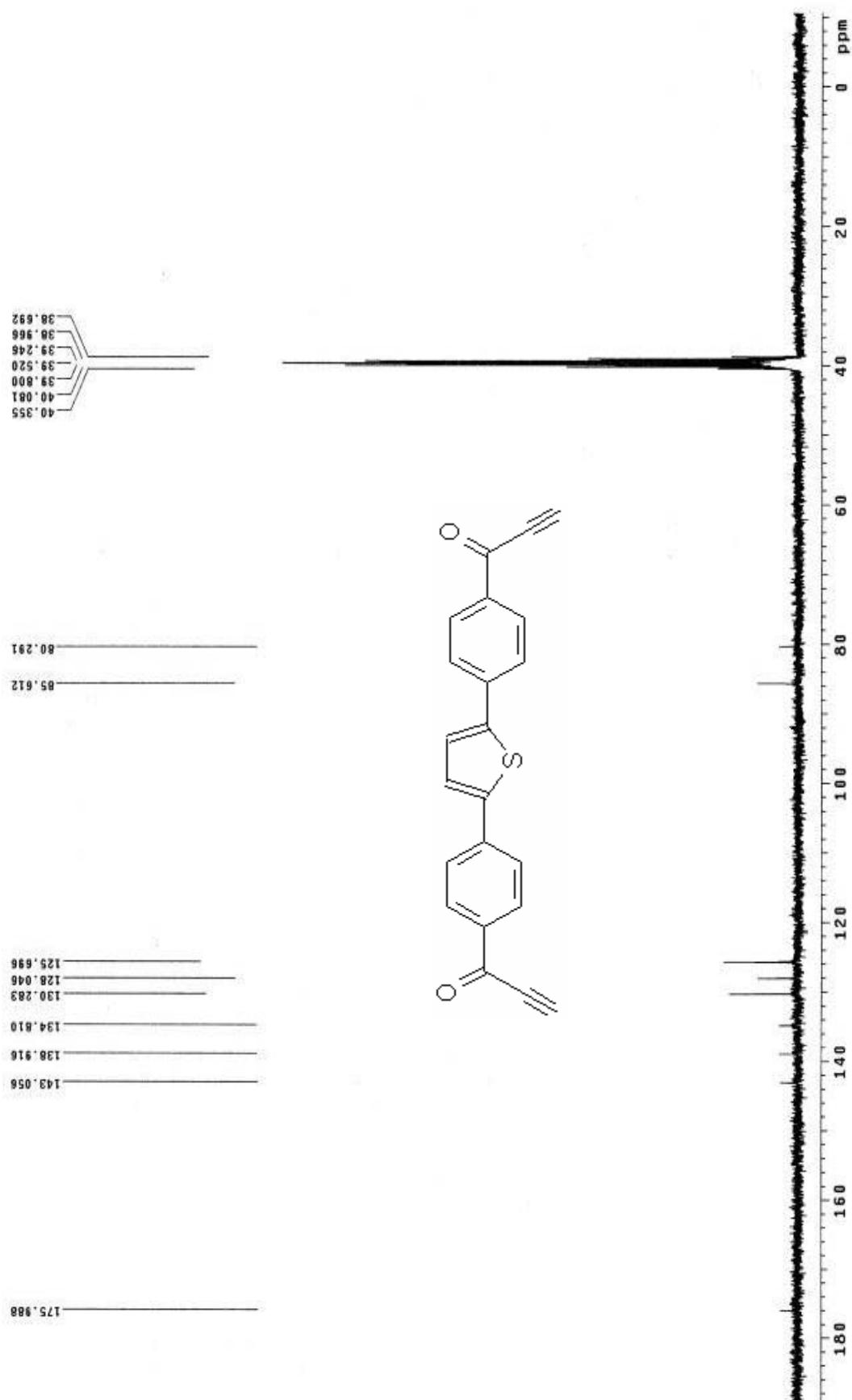
附圖 21. ^{13}C -NMR spectrum of (8)



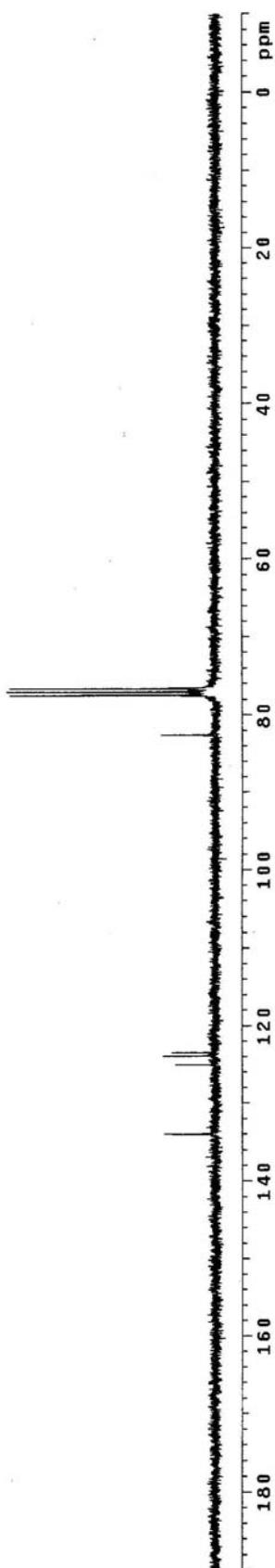
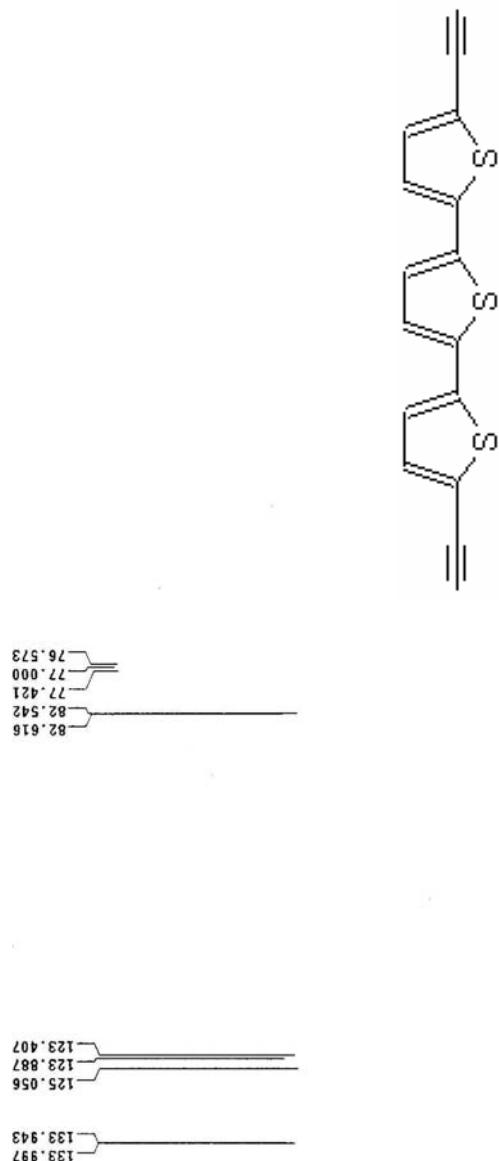
附圖 22. ^{13}C -NMR spectrum of (9)



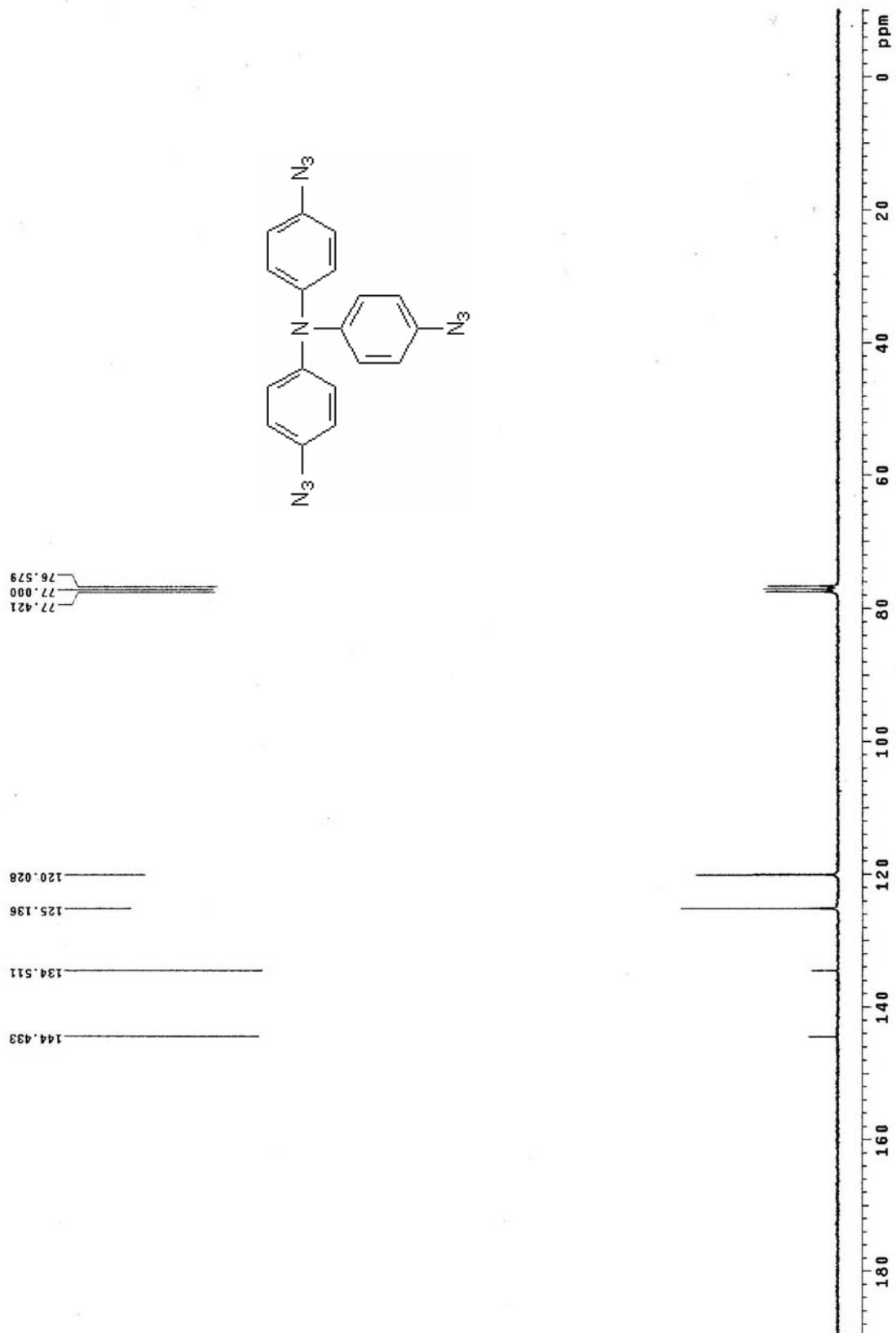
附圖 23. ^{13}C -NMR spectrum of M1



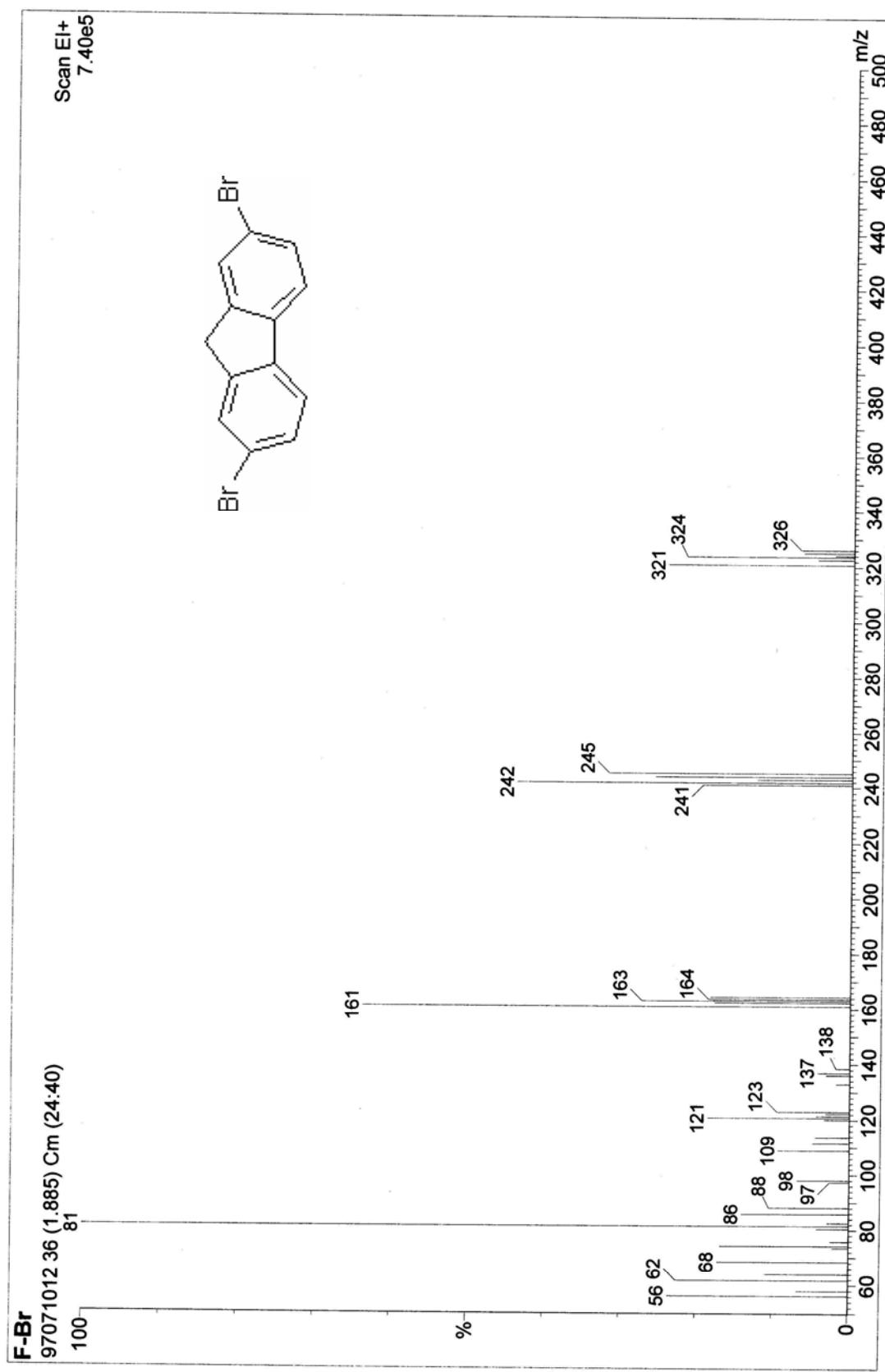
附圖 24. ^{13}C -NMR spectrum of M2



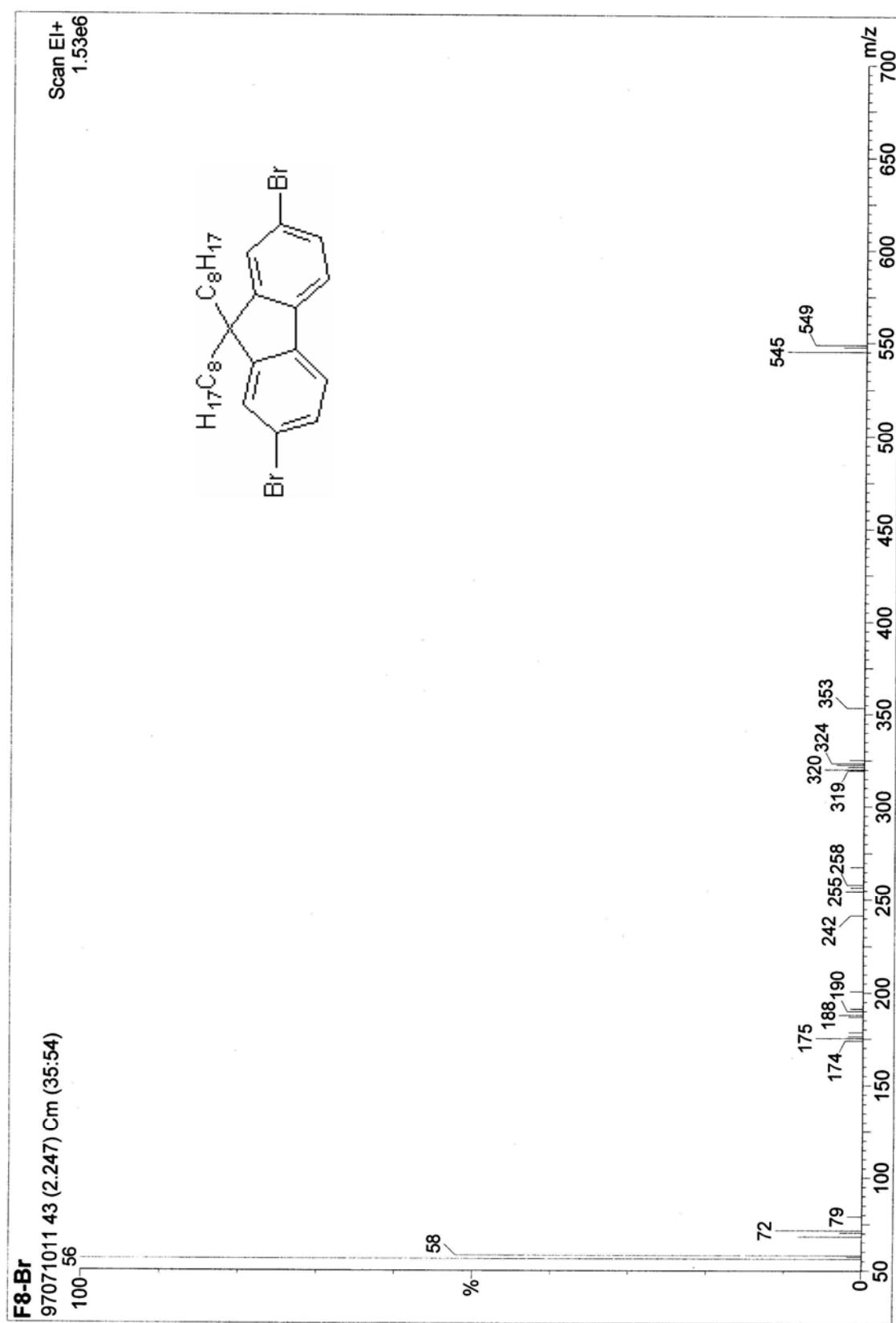
附圖 25. ^{13}C -NMR spectrum of M3



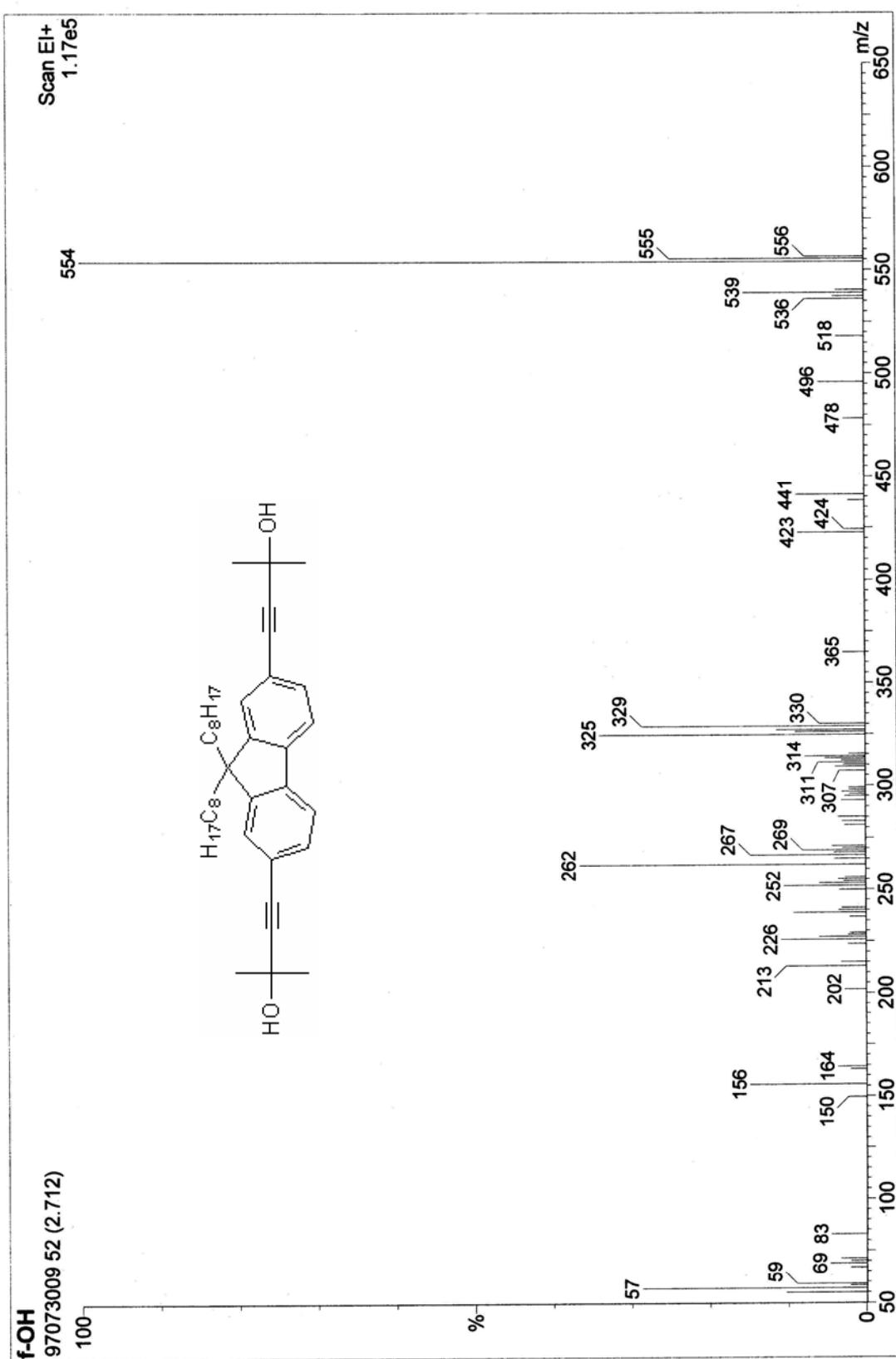
附圖 26. ¹³C-NMR spectrum of M4



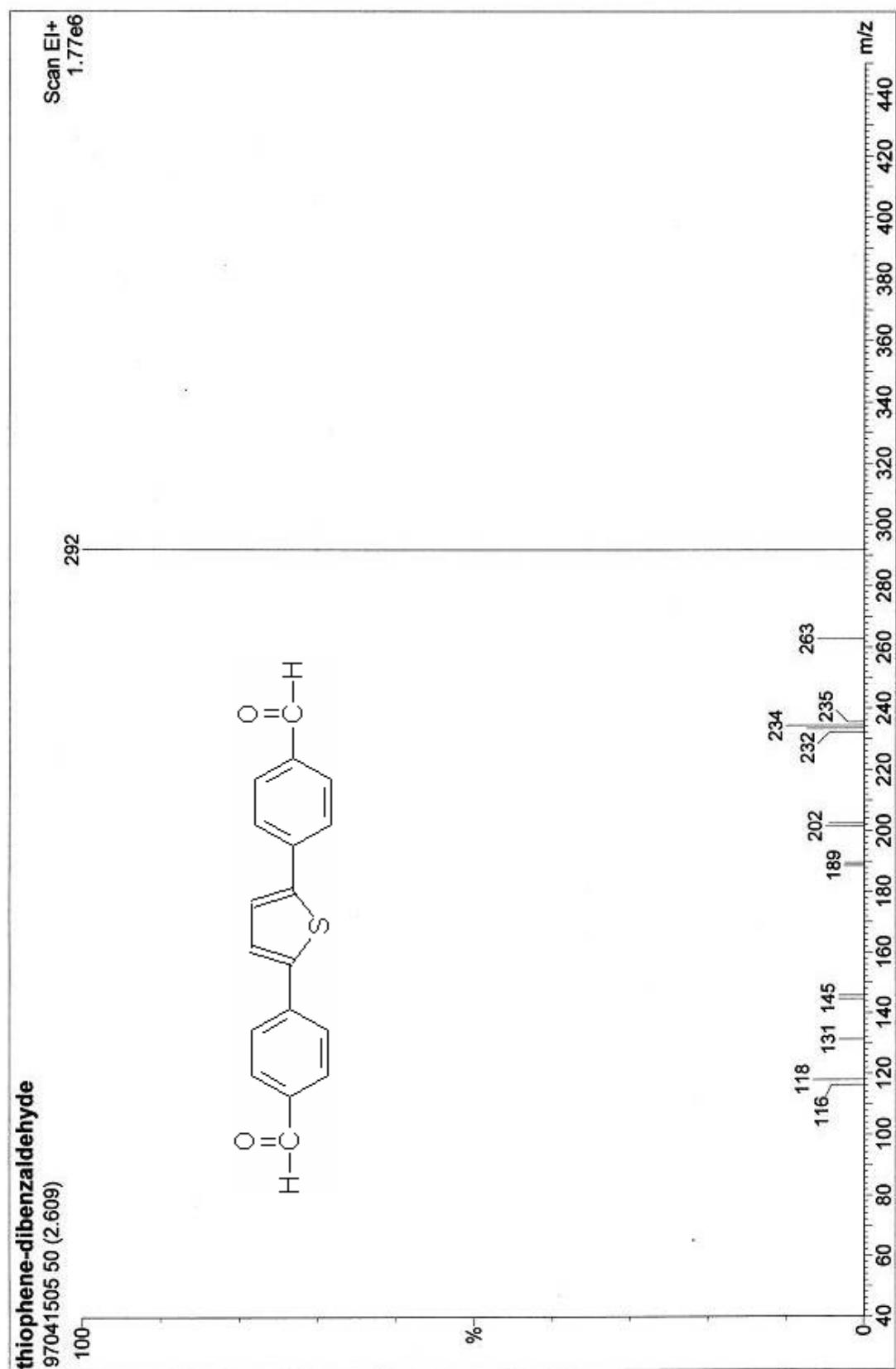
附圖 27. Mass spectrum of (1)



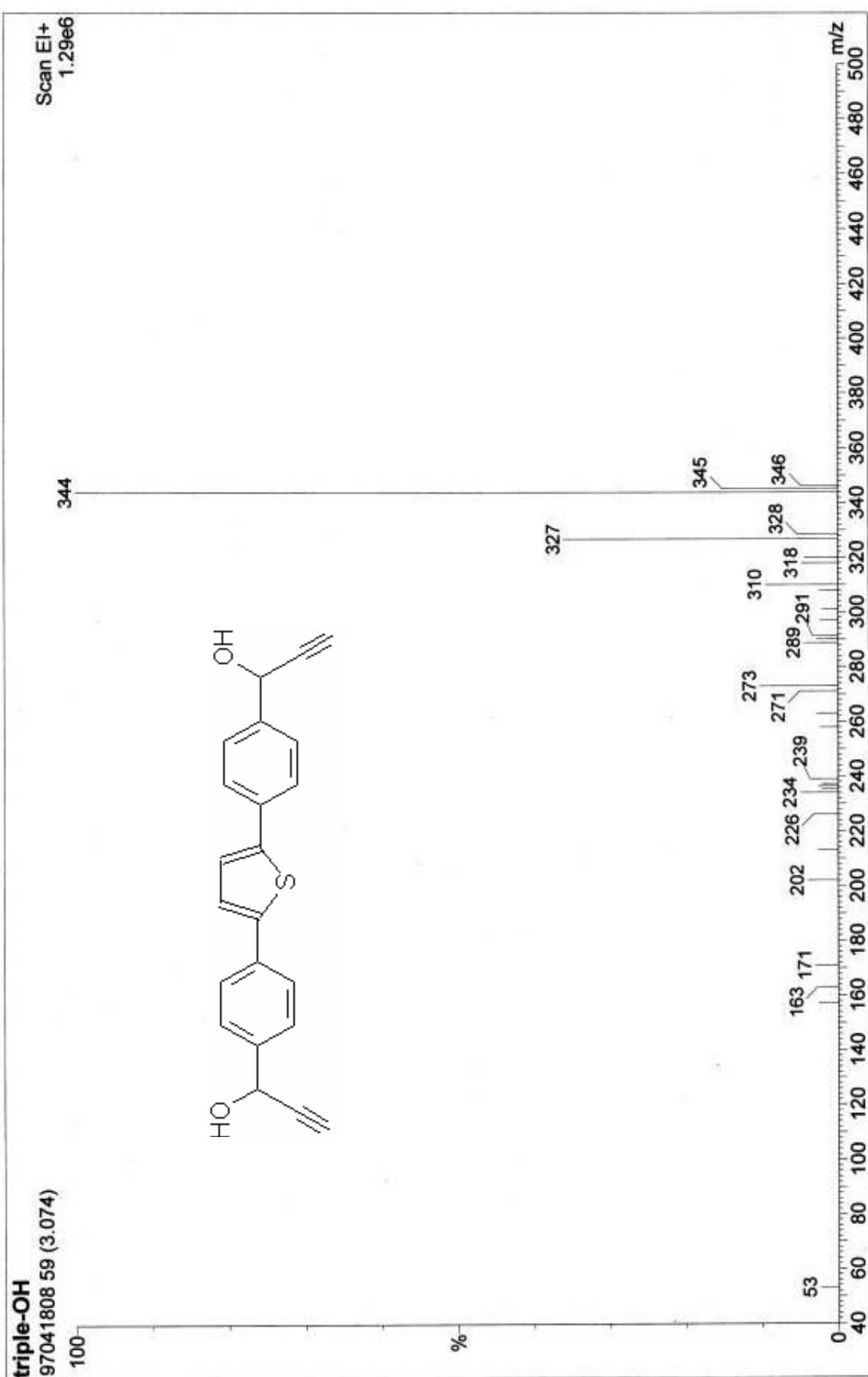
附圖 28. Mass spectrum of (2)



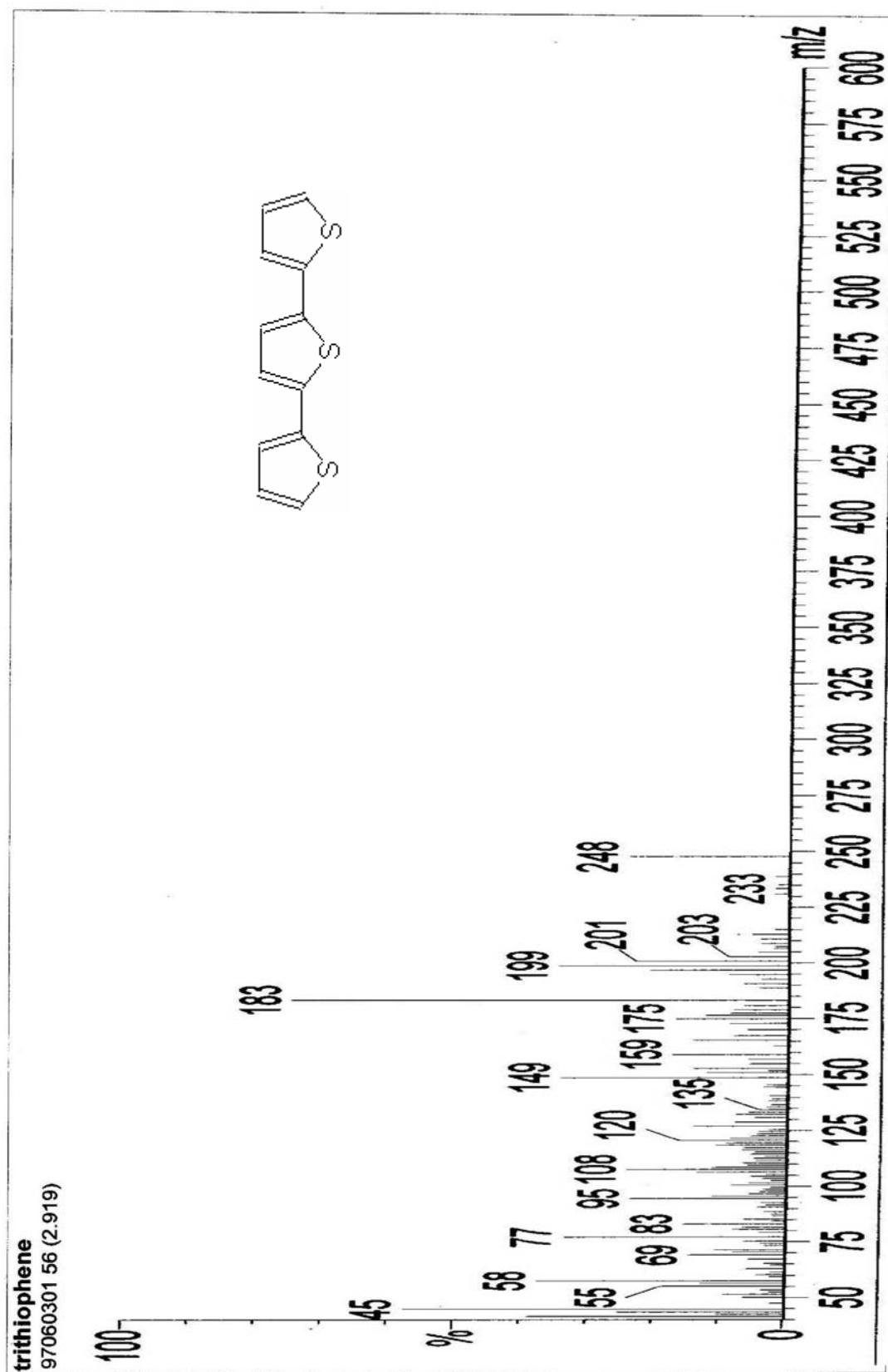
附圖 29. Mass spectrum of (3)



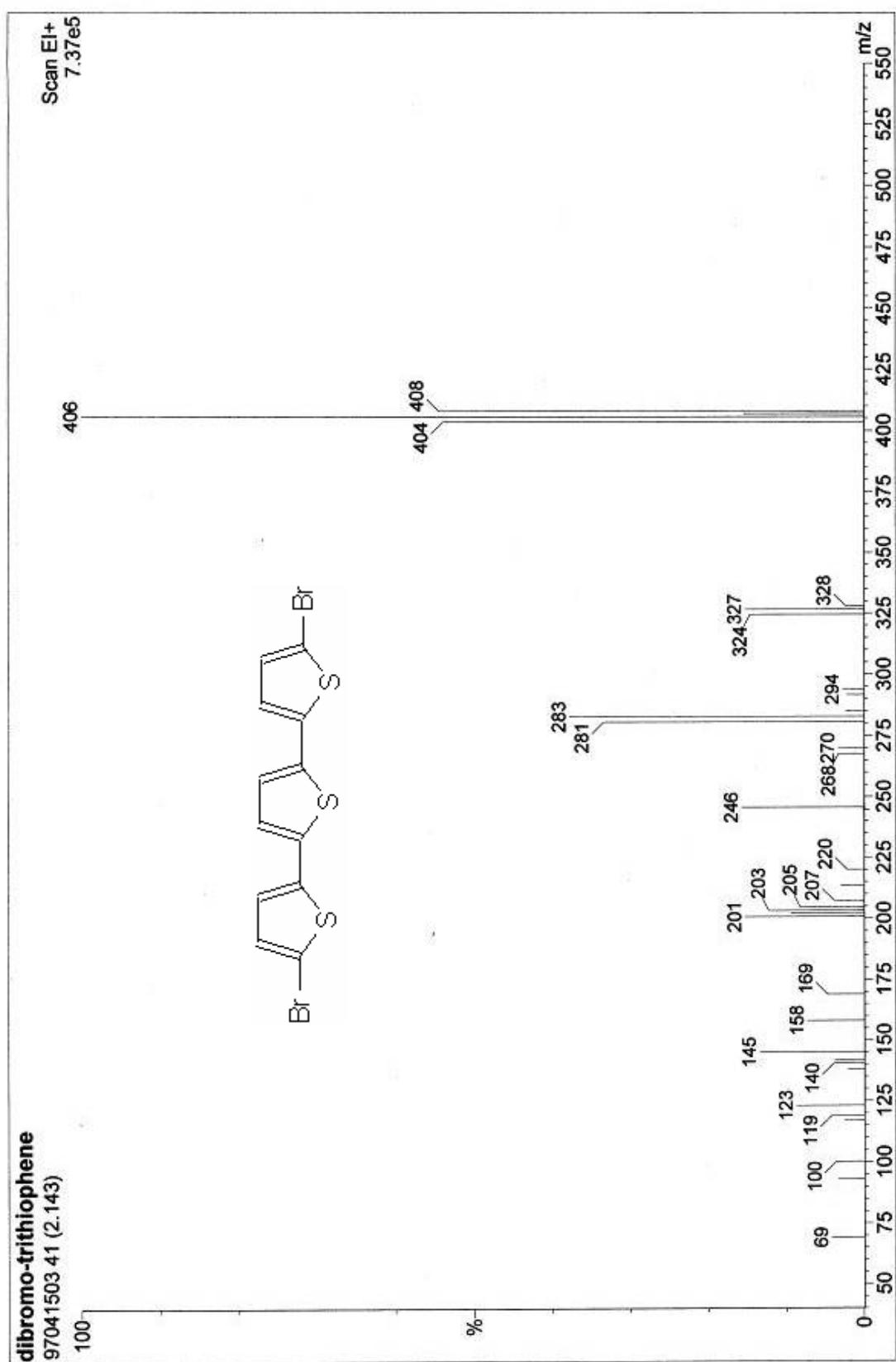
附圖 30. Mass spectrum of (4)



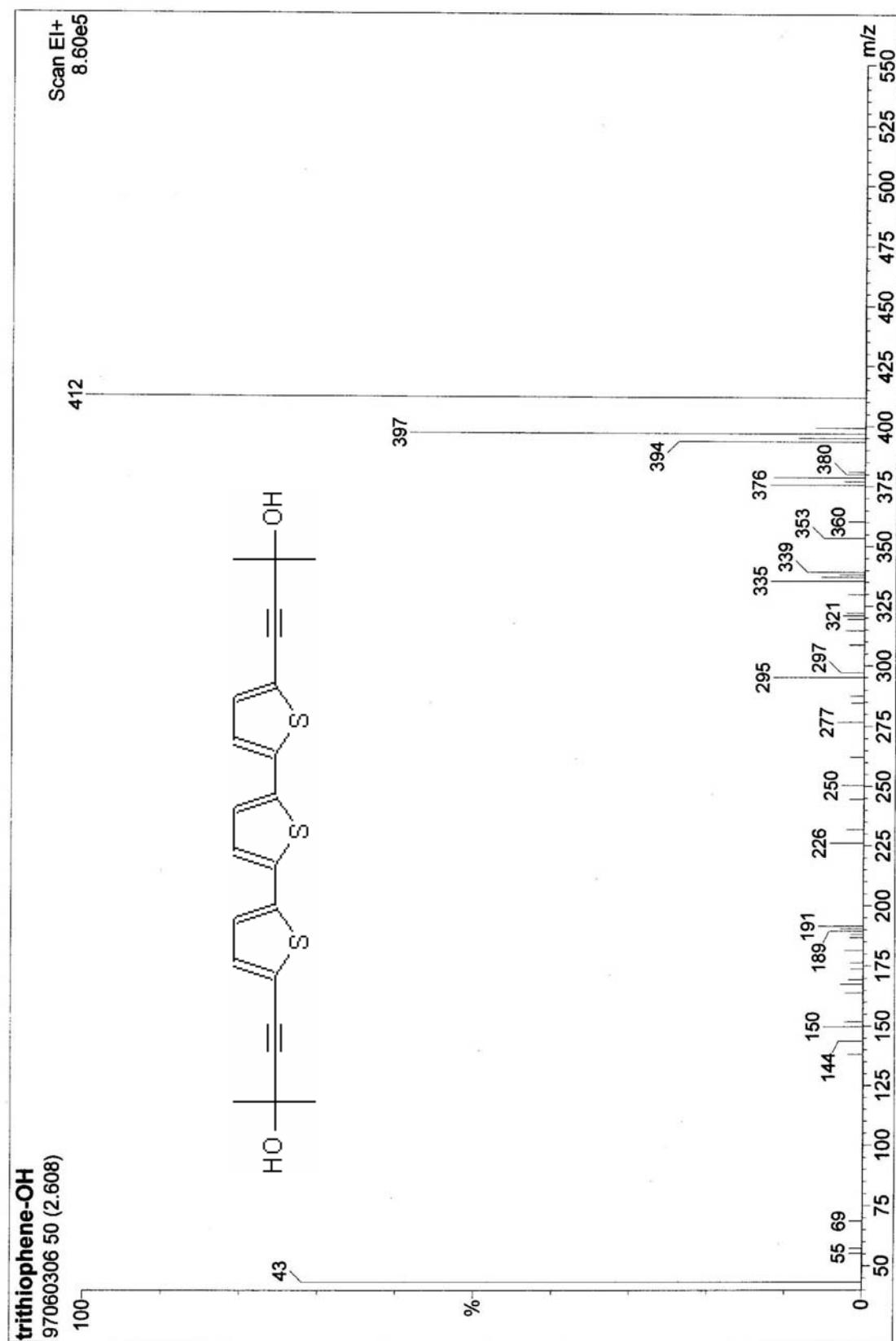
附圖 31. Mass spectrum of (5)



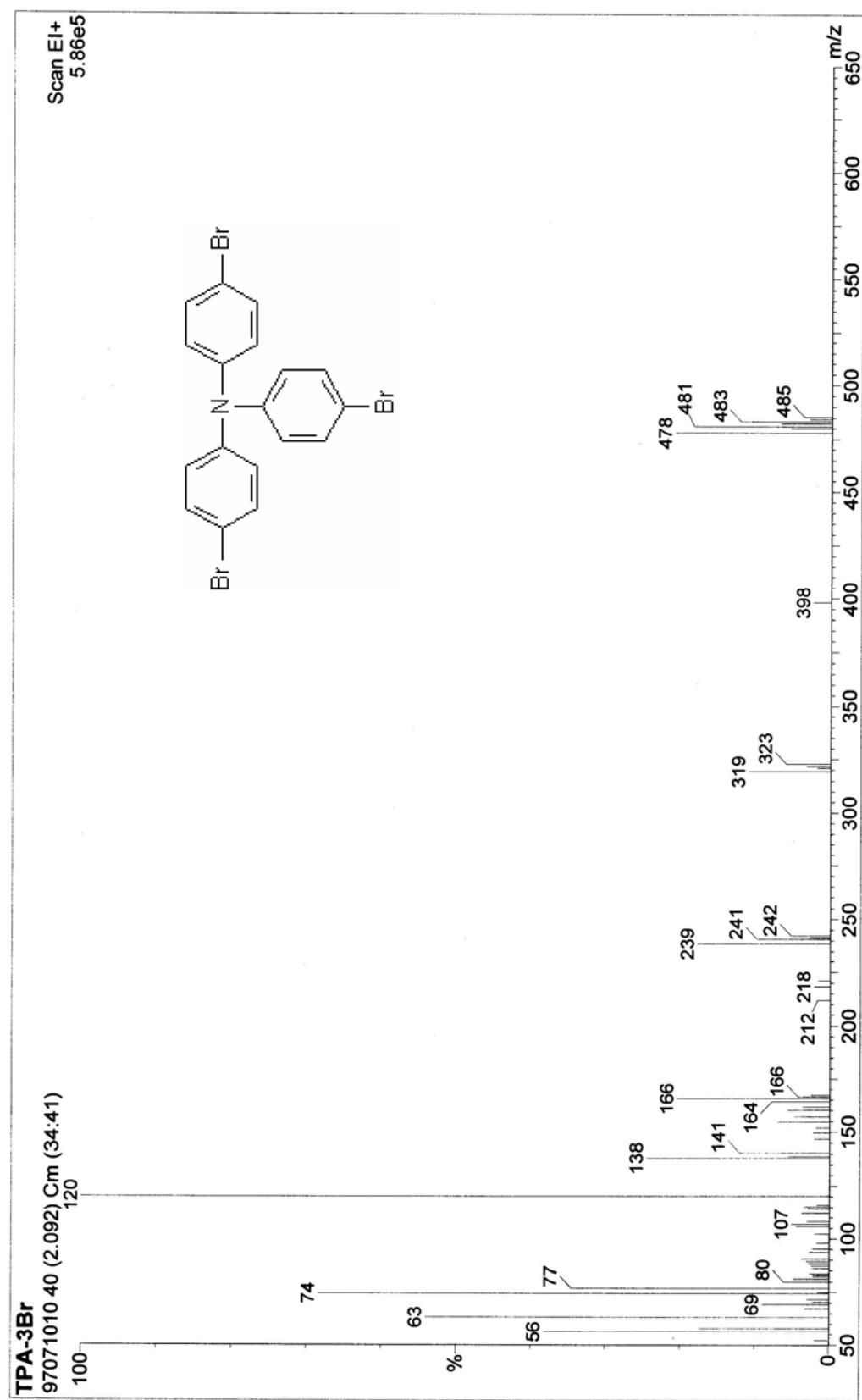
附圖 32. Mass spectrum of (6)



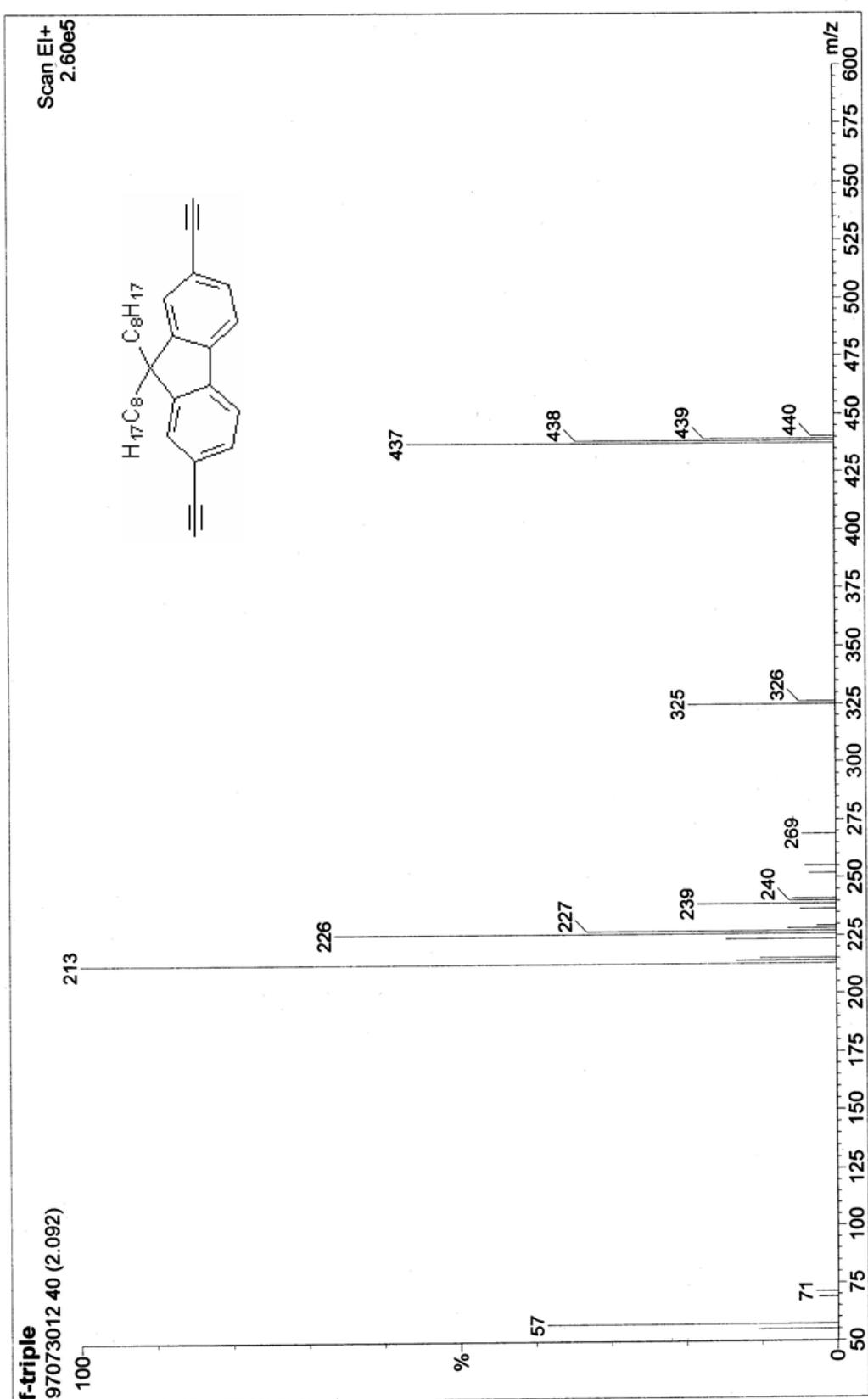
附圖 33. Mass spectrum of (7)



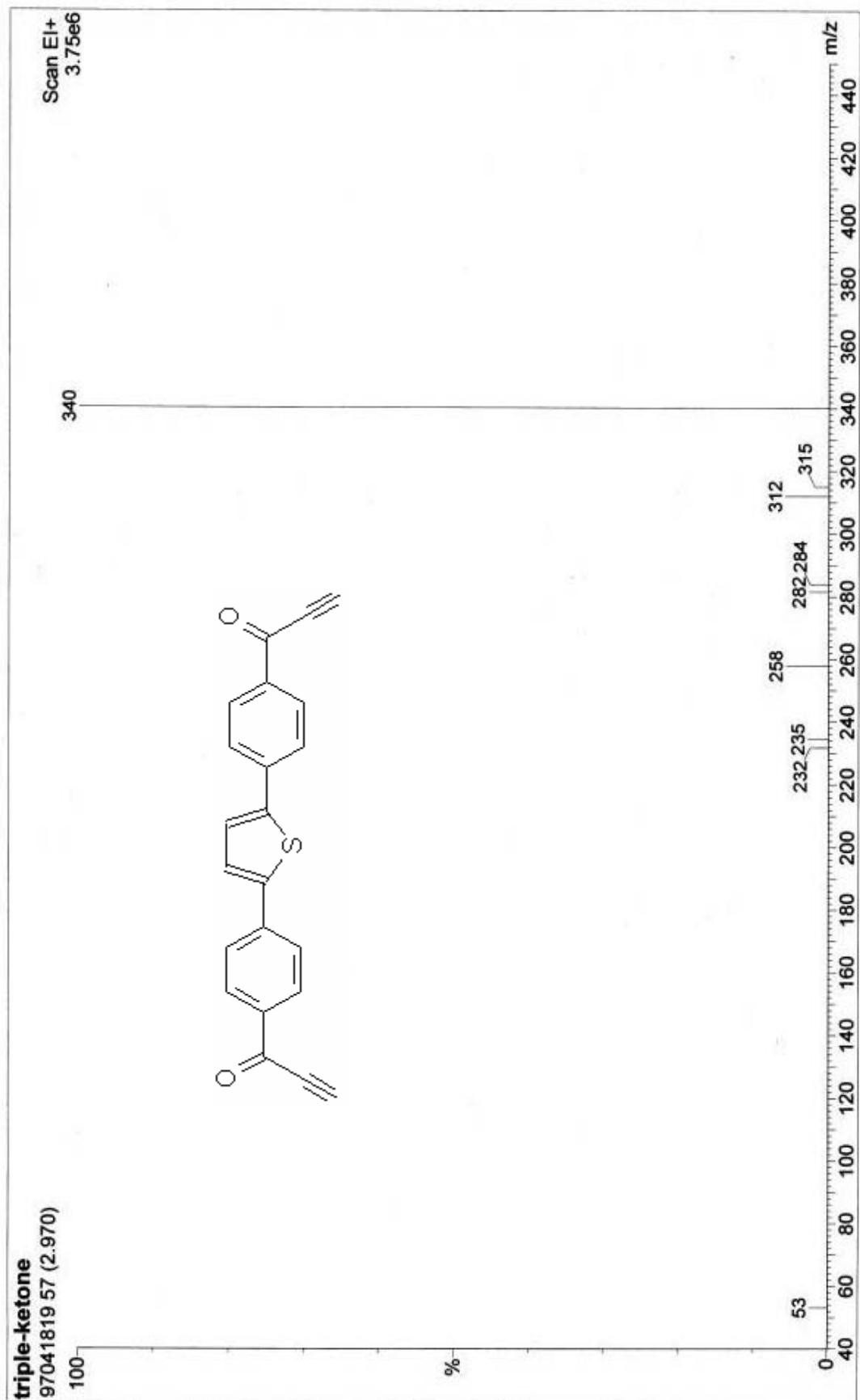
附圖 34. Mass spectrum of (8)



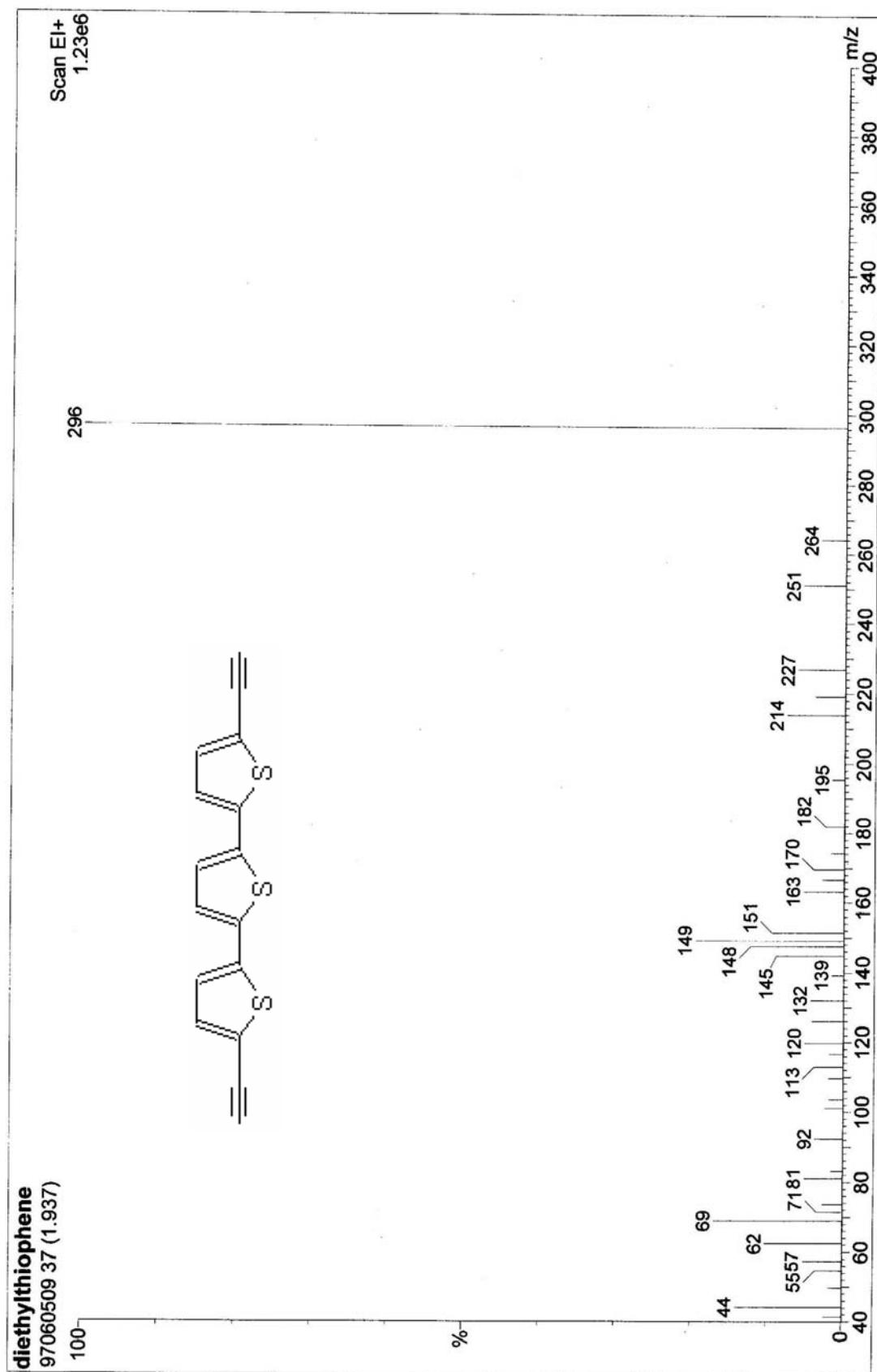
附圖 35. Mass spectrum of (9)



附圖 36. Mass spectrum of M1



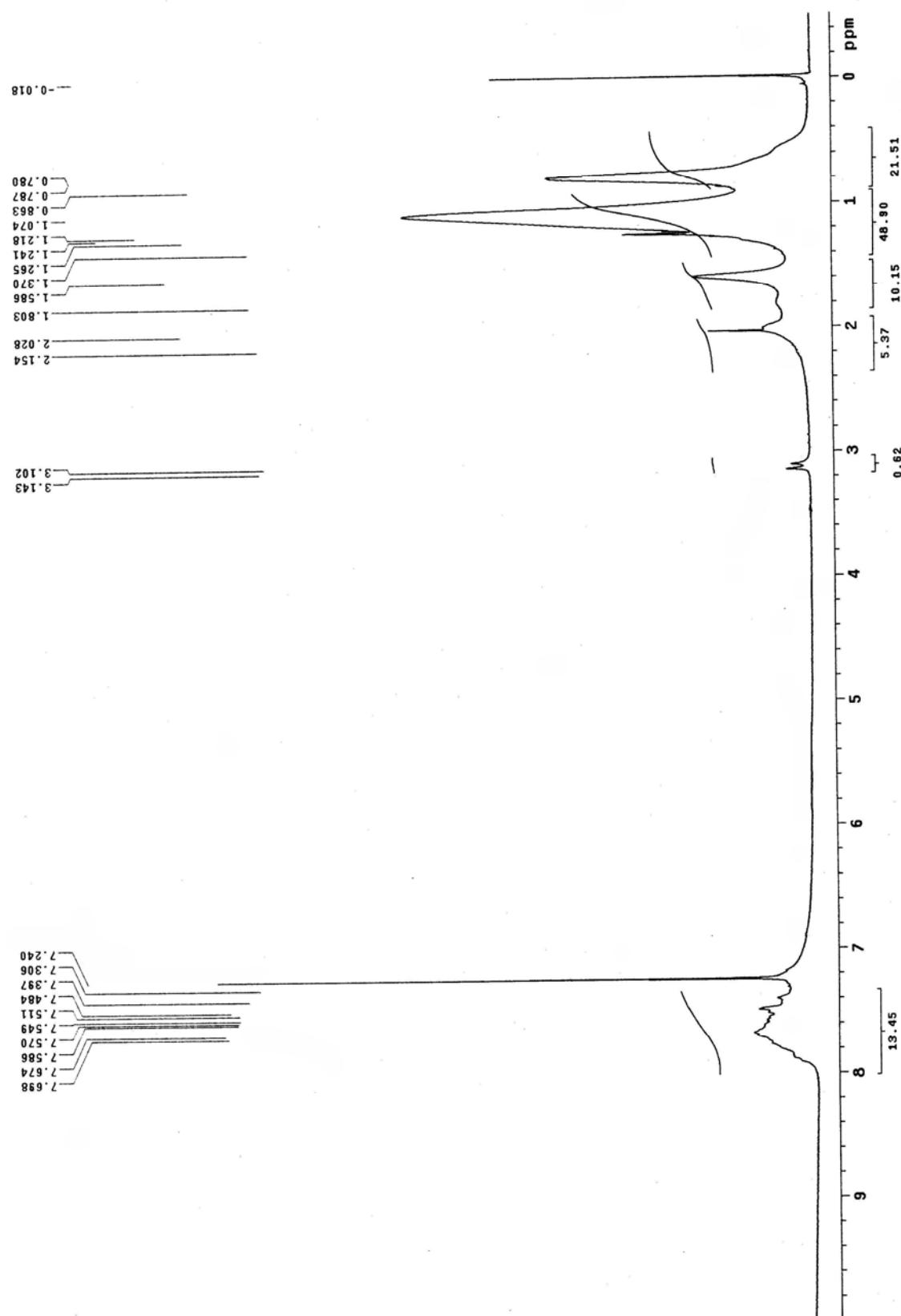
附圖 37. Mass spectrum of M2



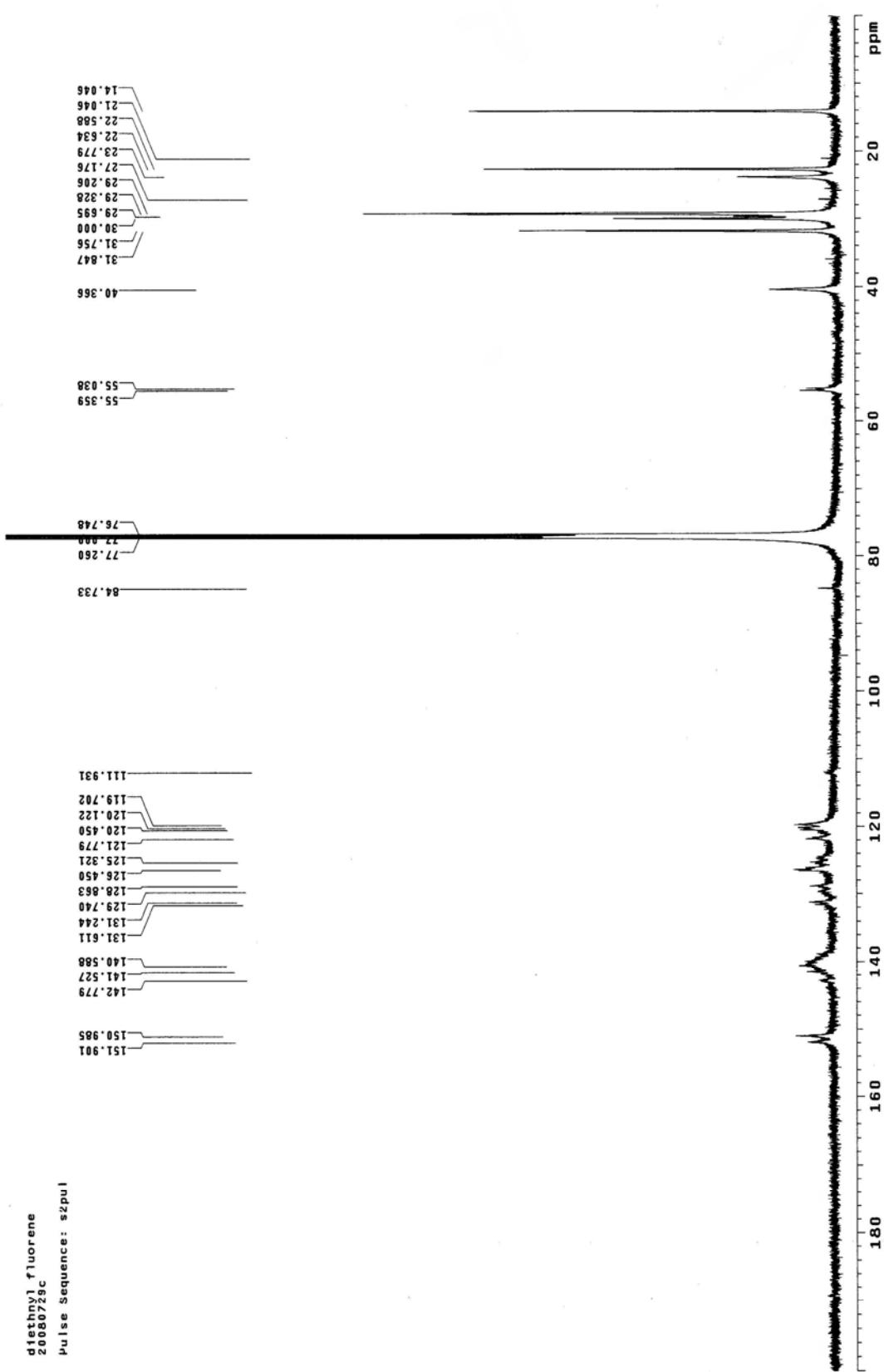
附圖 38. Mass spectrum of M3



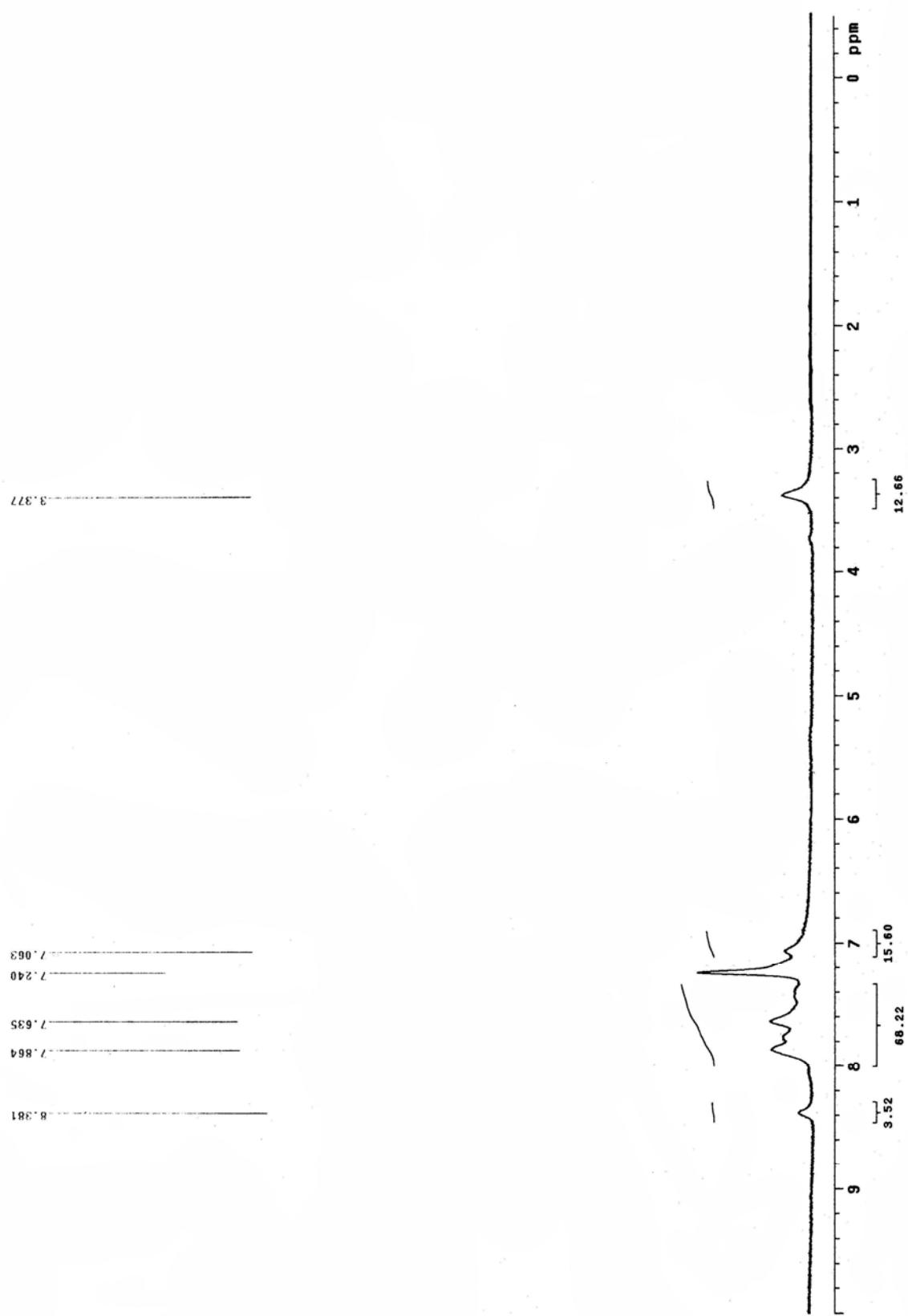
附圖 39. Mass spectrum of M4



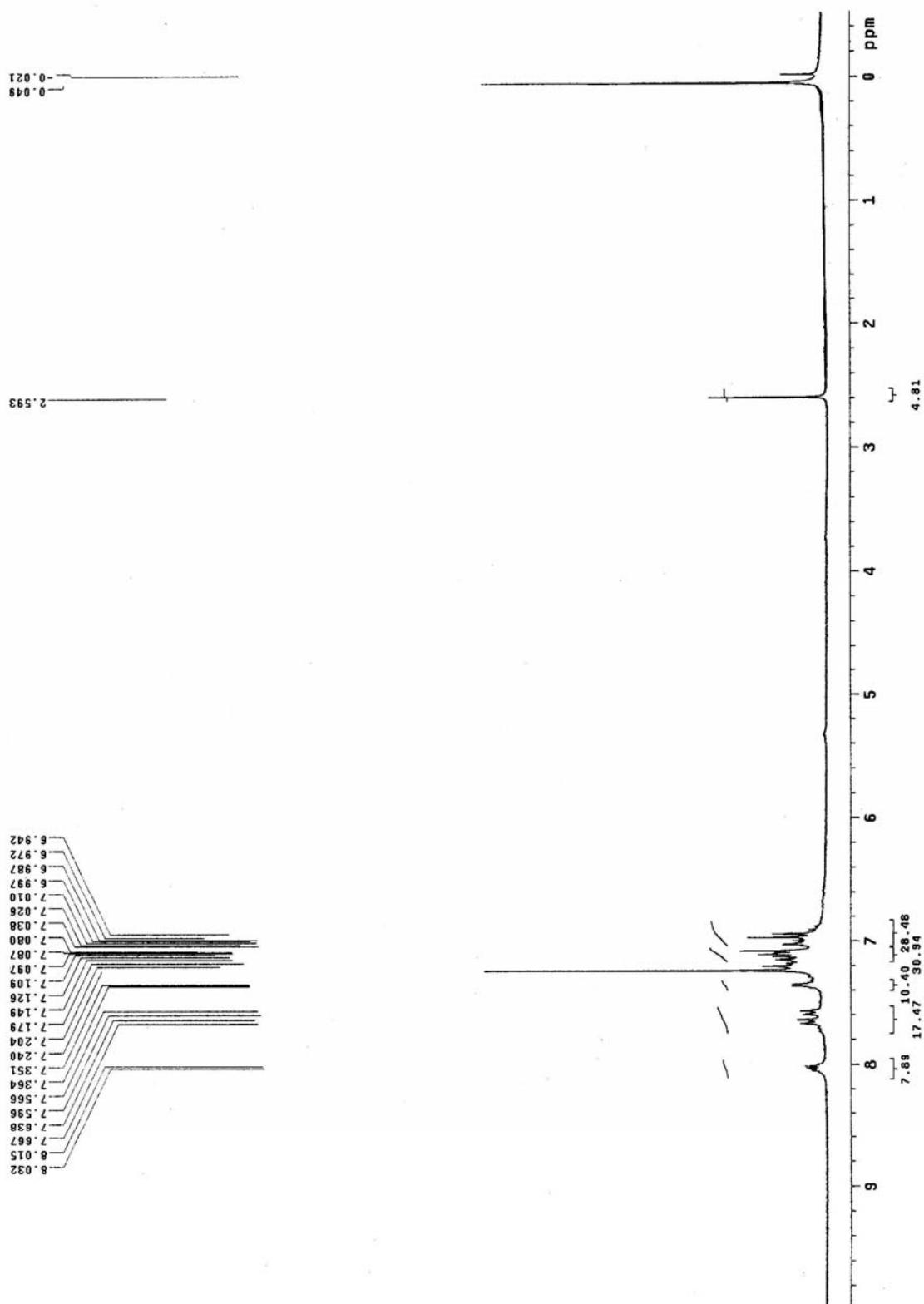
附圖 40. ^1H -NMR spectrum of hb-PF



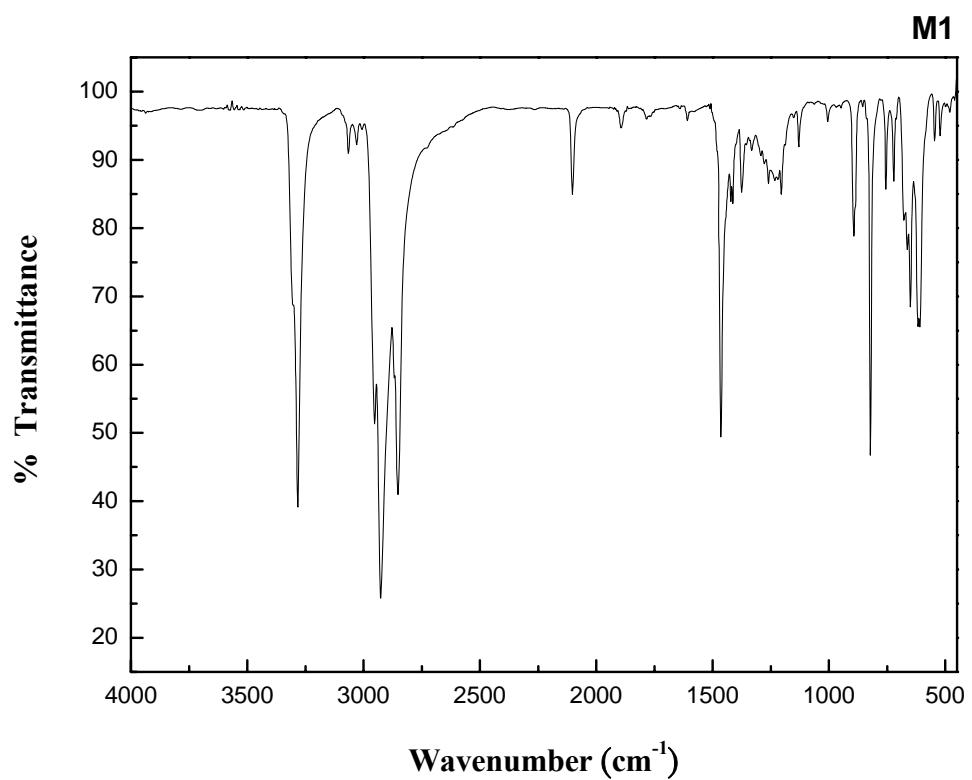
附圖 41. ^{13}C -NMR spectrum of hb-PF



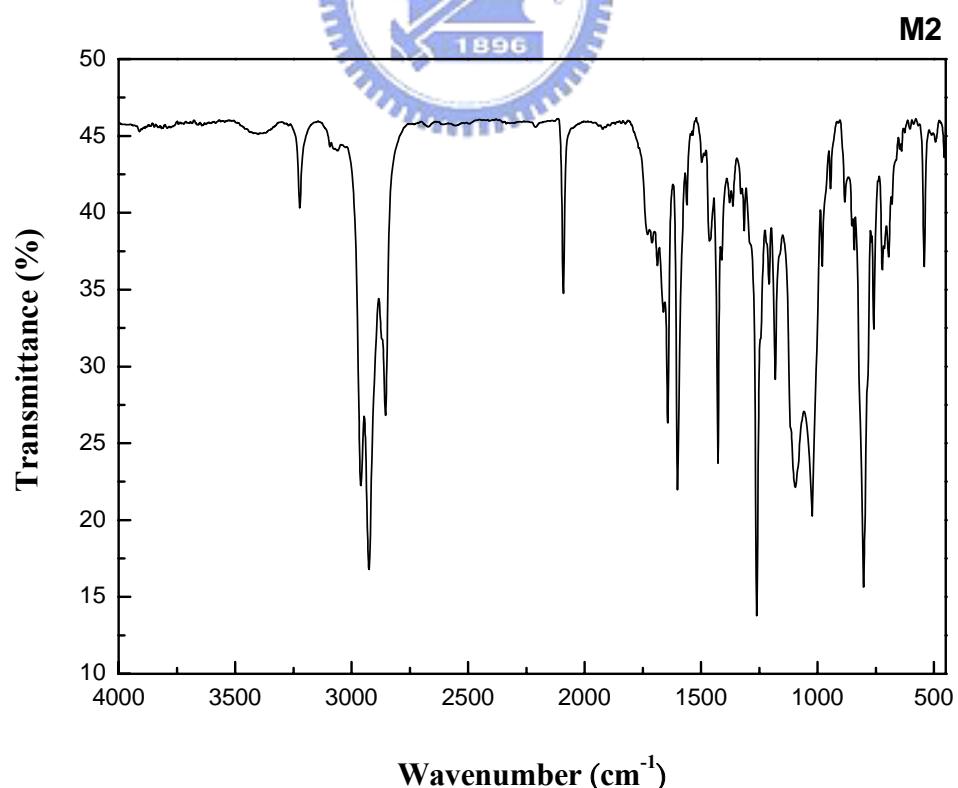
附圖 42. ^1H -NMR spectrum of hb-PT-1



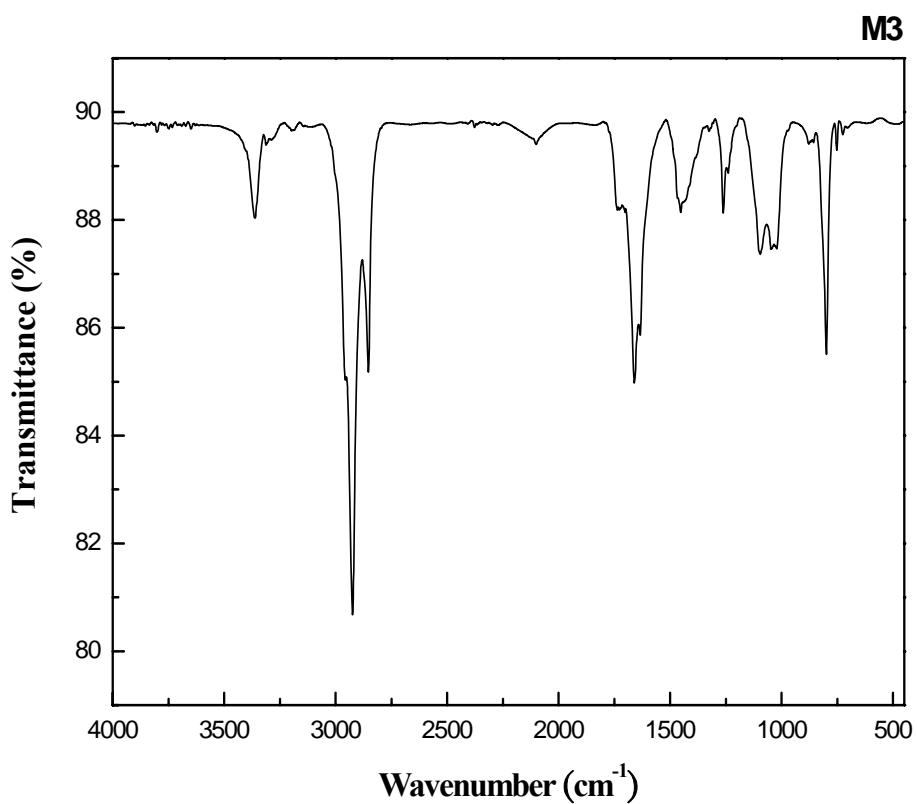
附圖 43. ^1H -NMR spectrum of hb-PT-2



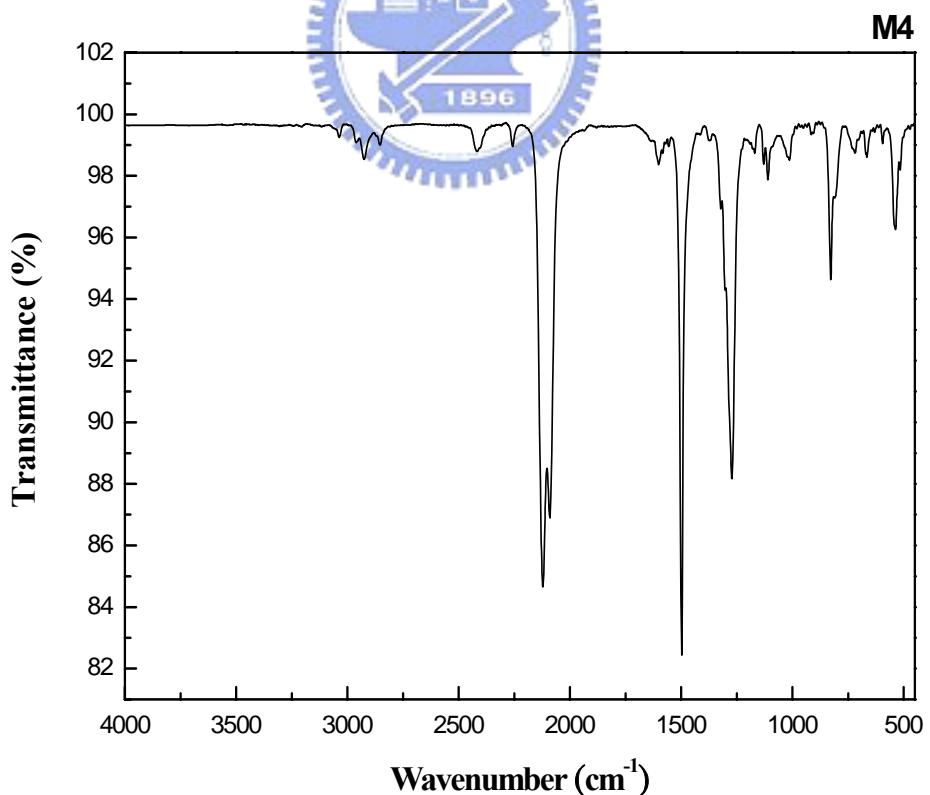
附圖 44. FT-IR spectrum of M1



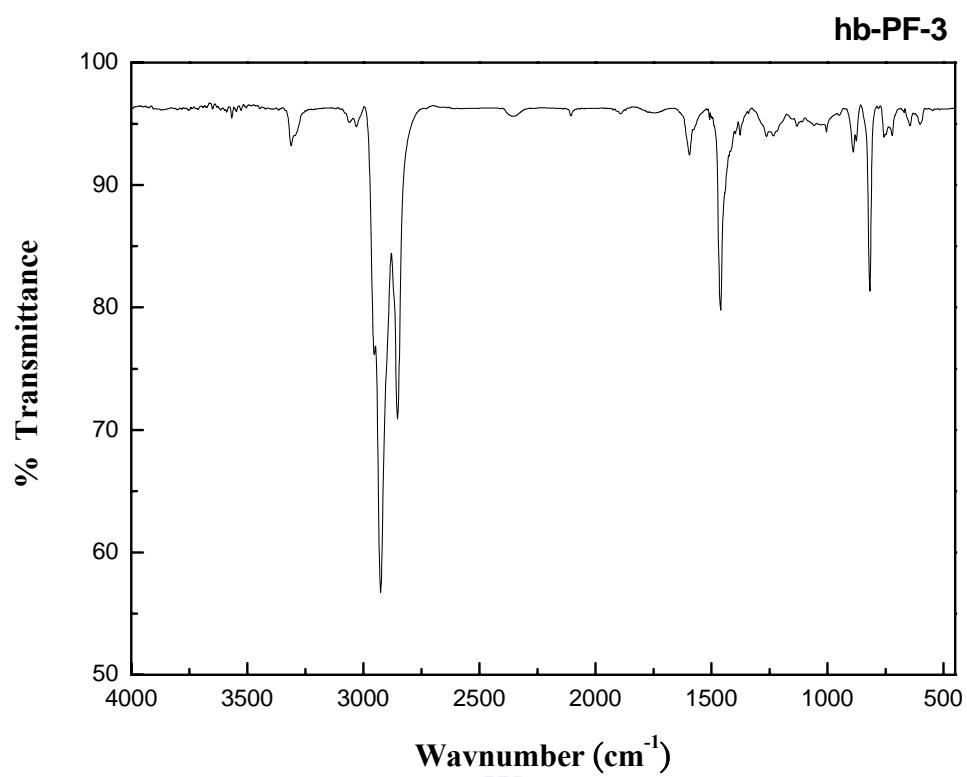
附圖 45. FT-IR spectrum of M2



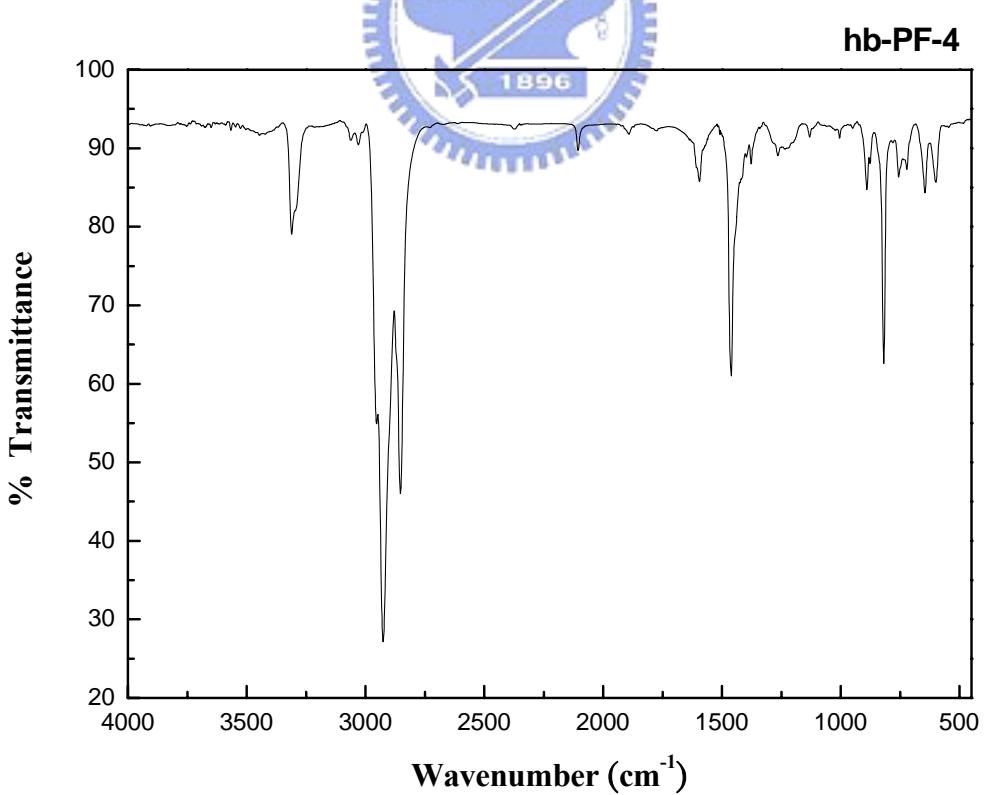
附圖 46. FT-IR spectrum of M3



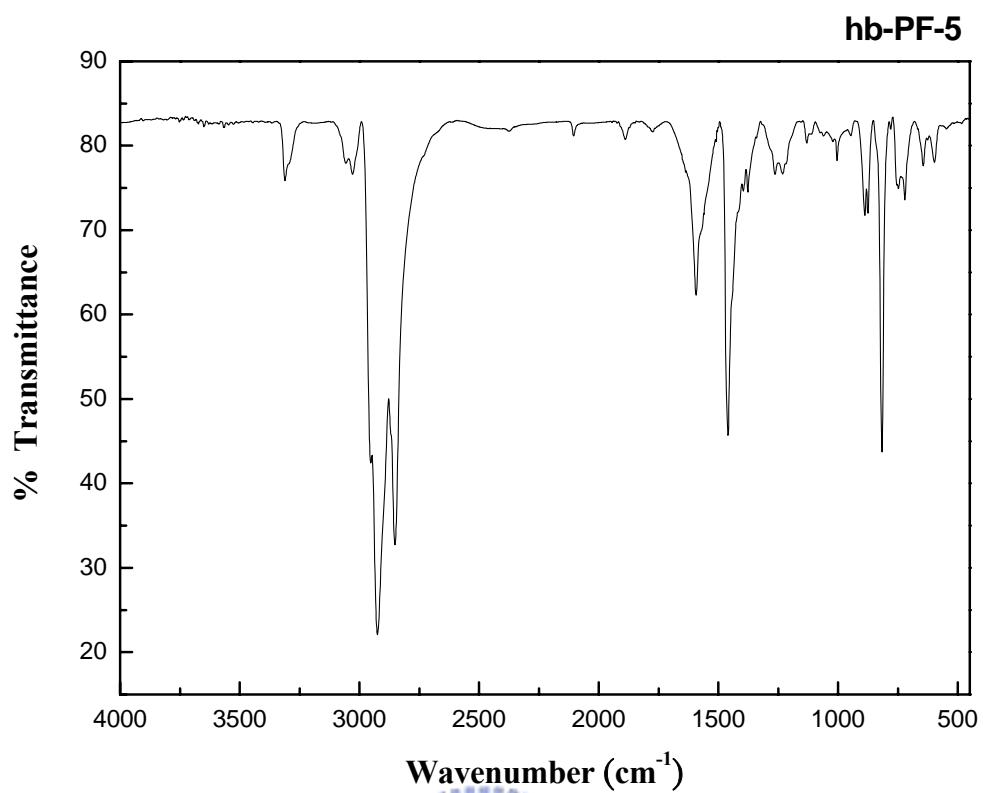
附圖 47. FT-IR spectrum of M4



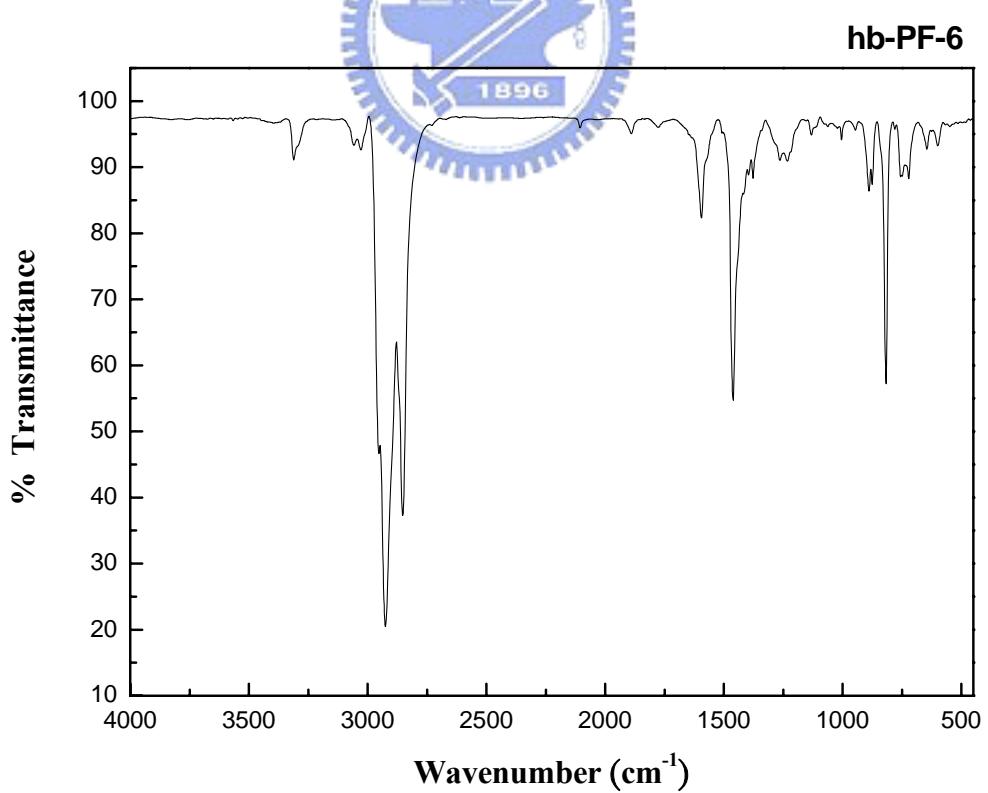
附圖 48. FT-IR spectrum of hb-PF-3



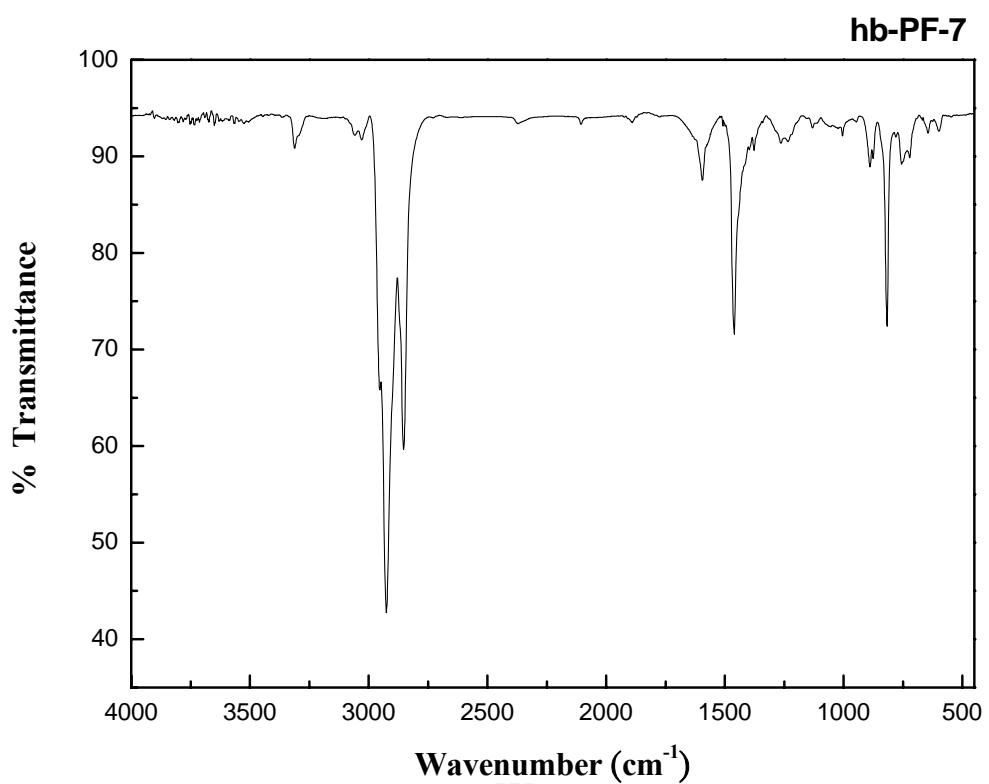
附圖 49. FT-IR spectrum of hb-PF-4



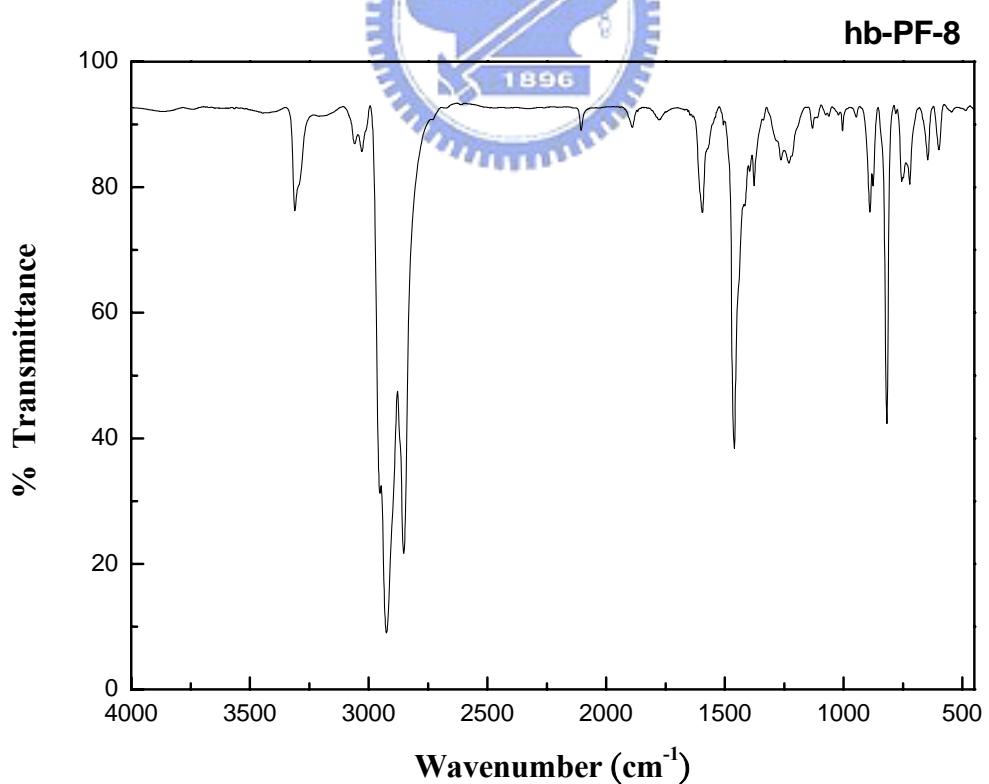
附圖 50. FT-IR spectrum of hb-PF-5



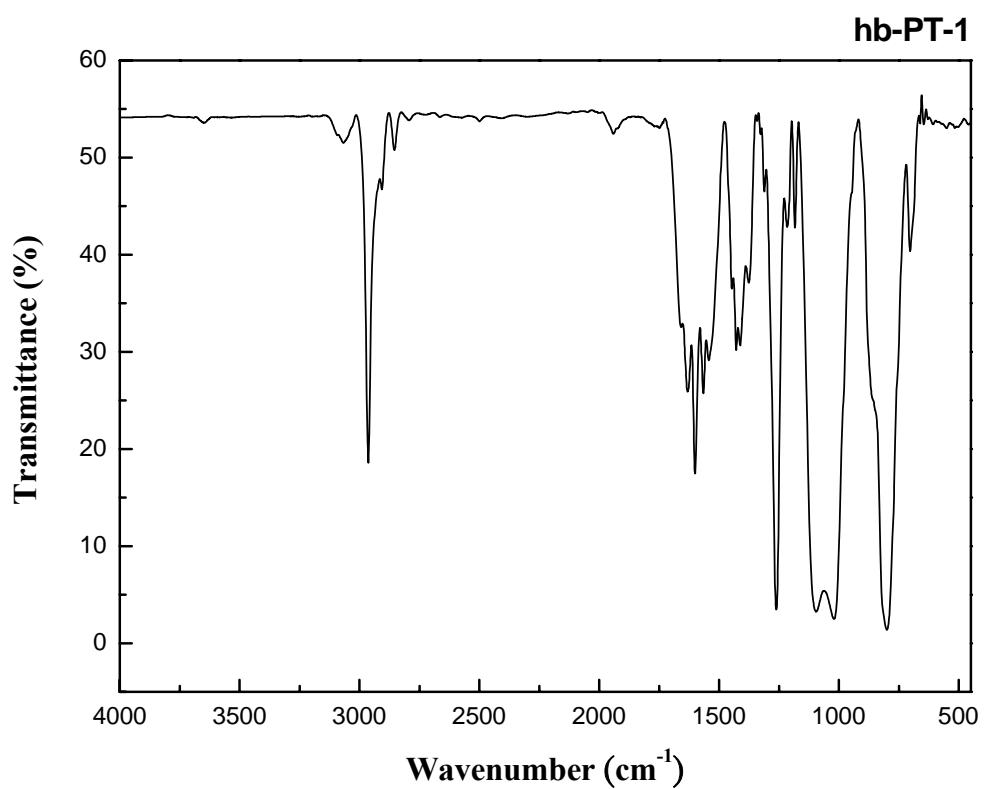
附圖 51. FT-IR spectrum of hb-PF-6



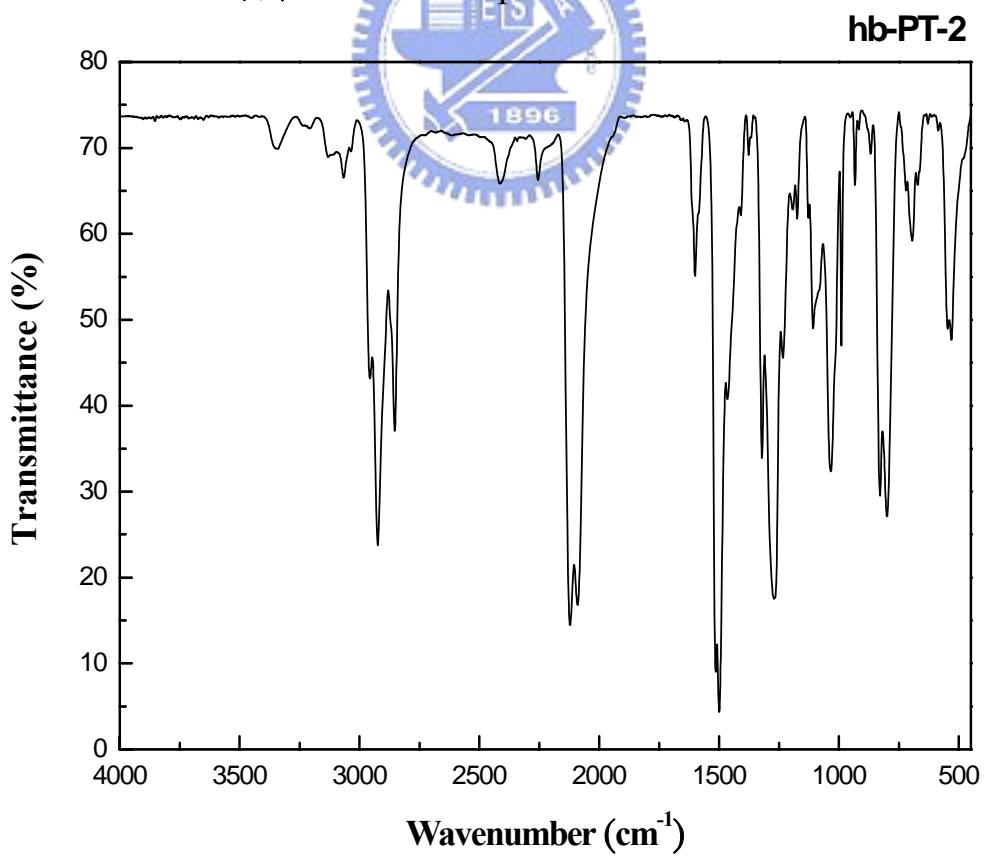
附圖 52. FT-IR spectrum of hb-PF-7



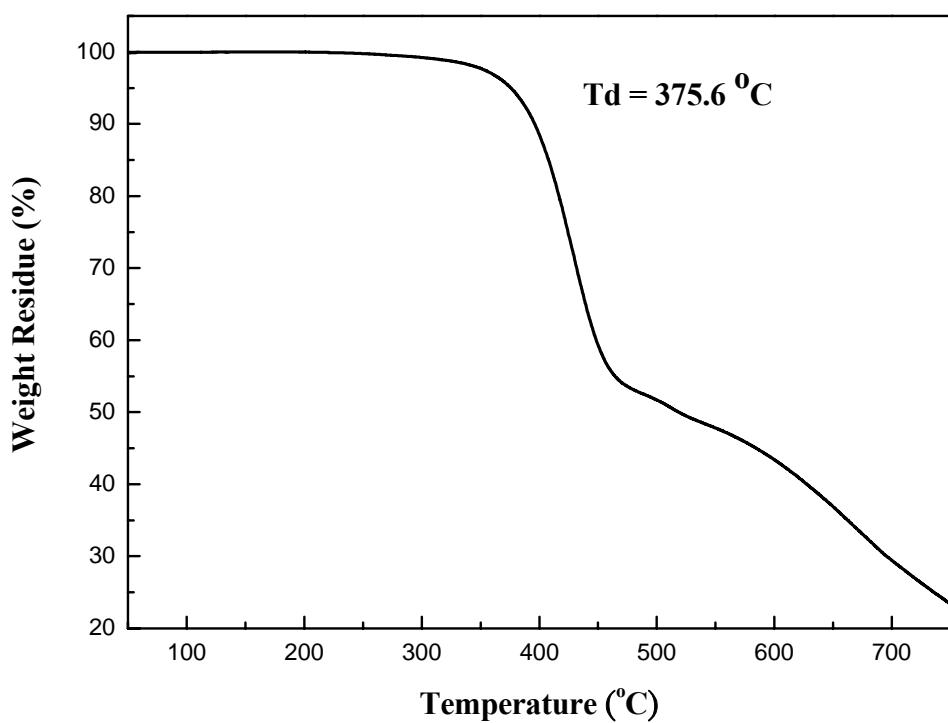
附圖 53. FT-IR spectrum of hb-PF-8



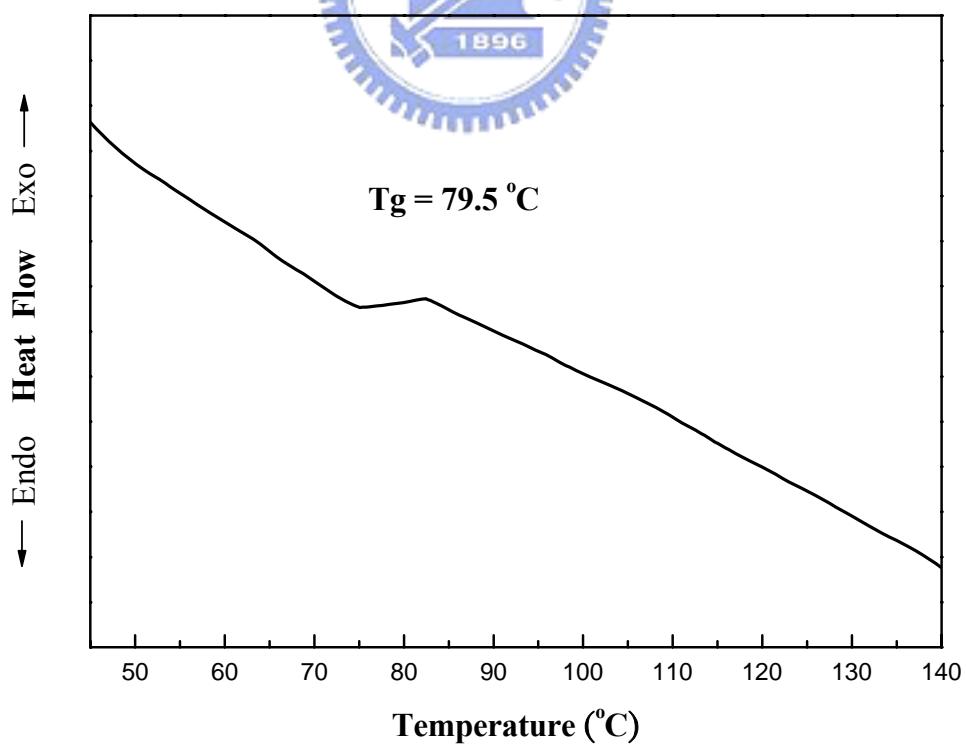
附圖 54. FT-IR spectrum of hb-PT-1



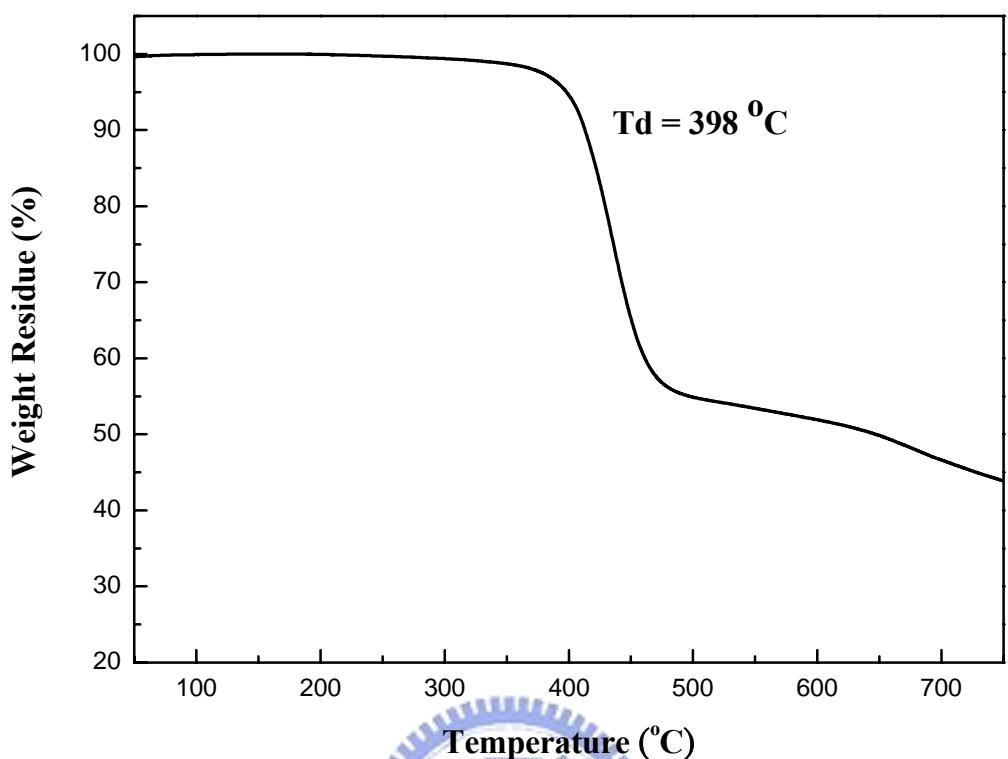
附圖 55. FT-IR spectrum of hb-PT-2



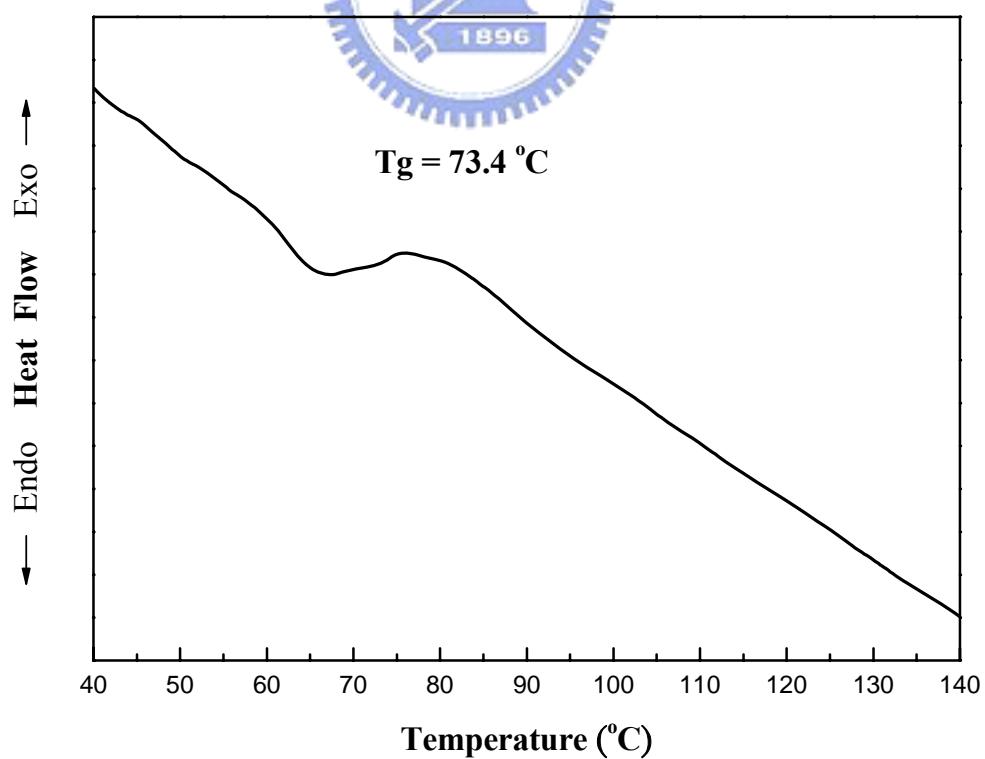
附圖 56. TGA of hb-PF-3



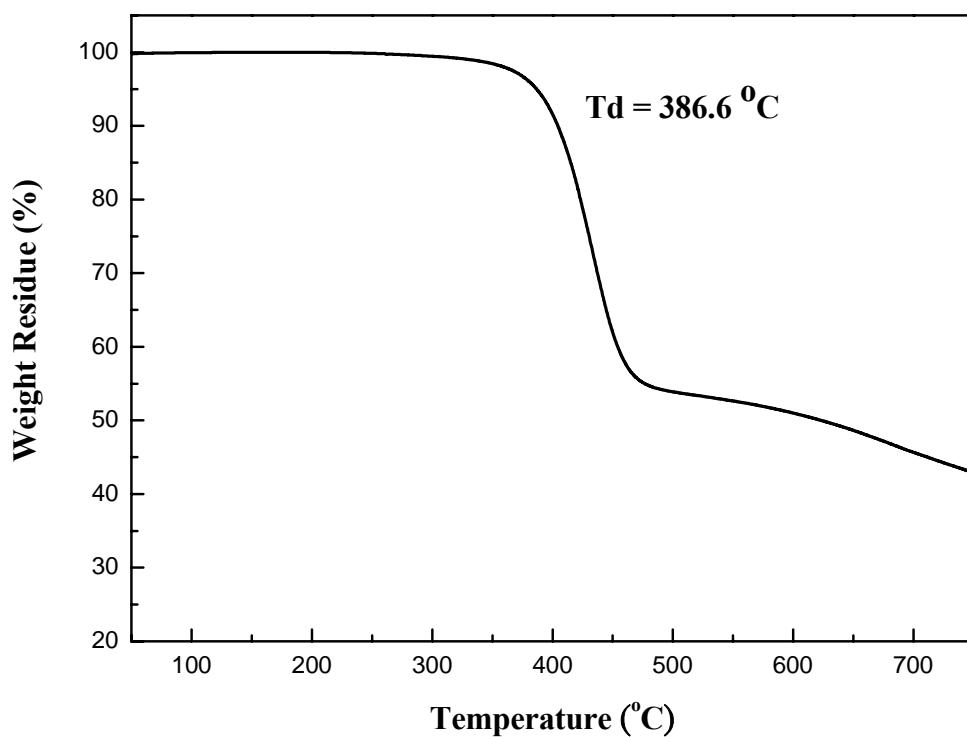
附圖 57. DSC of hb-PF-3



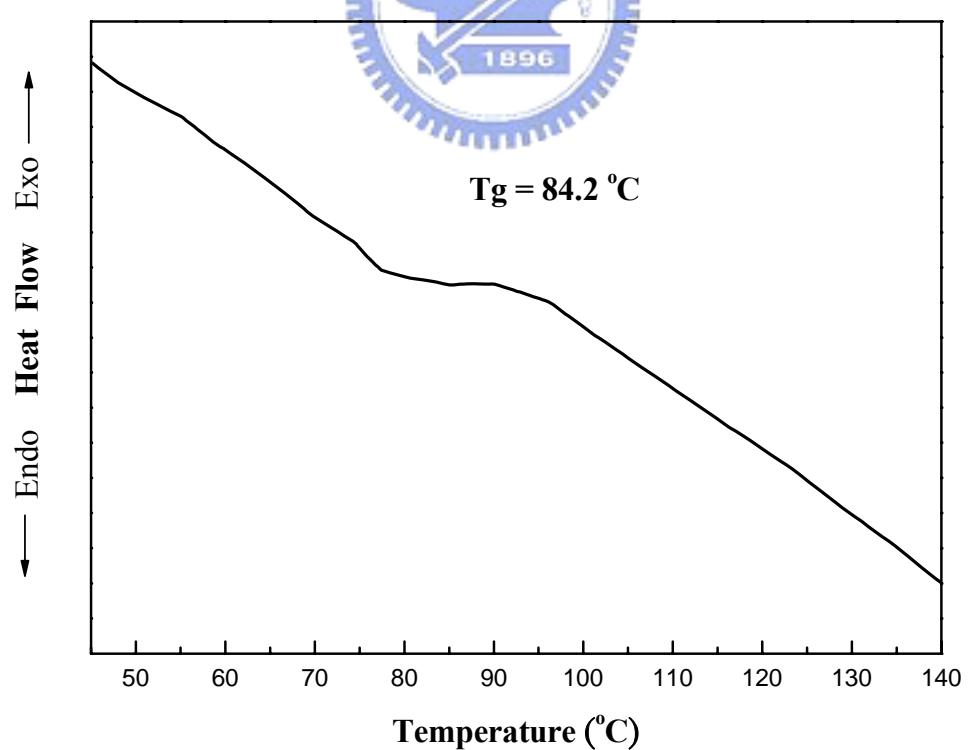
附圖 58. TGA of hb-PF-4



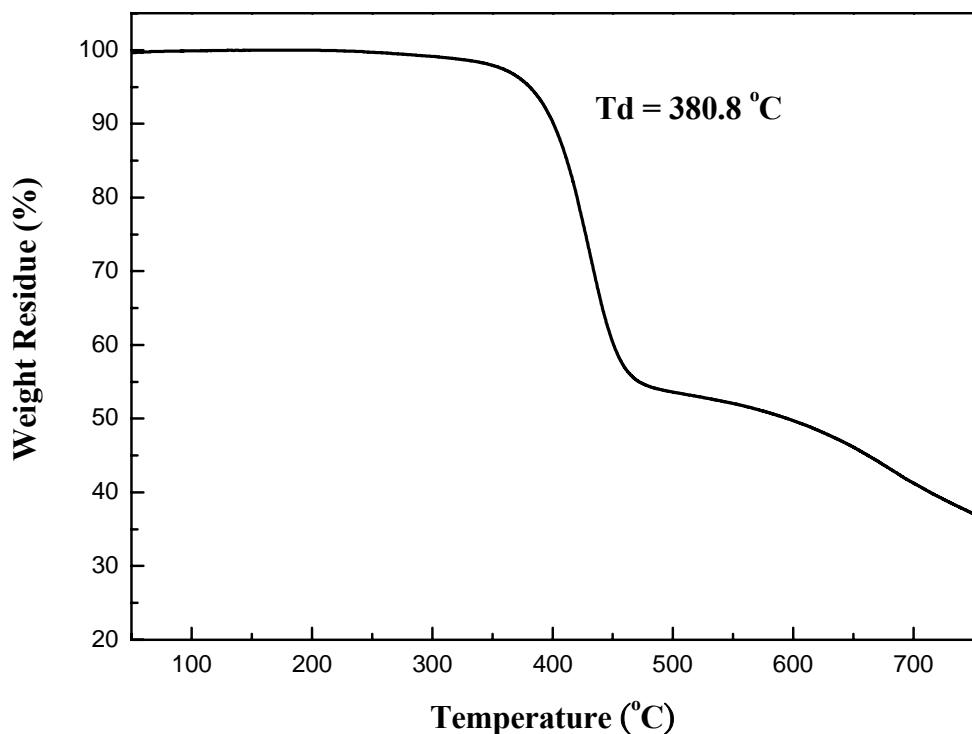
附圖 59. DSC of hb-PF-4



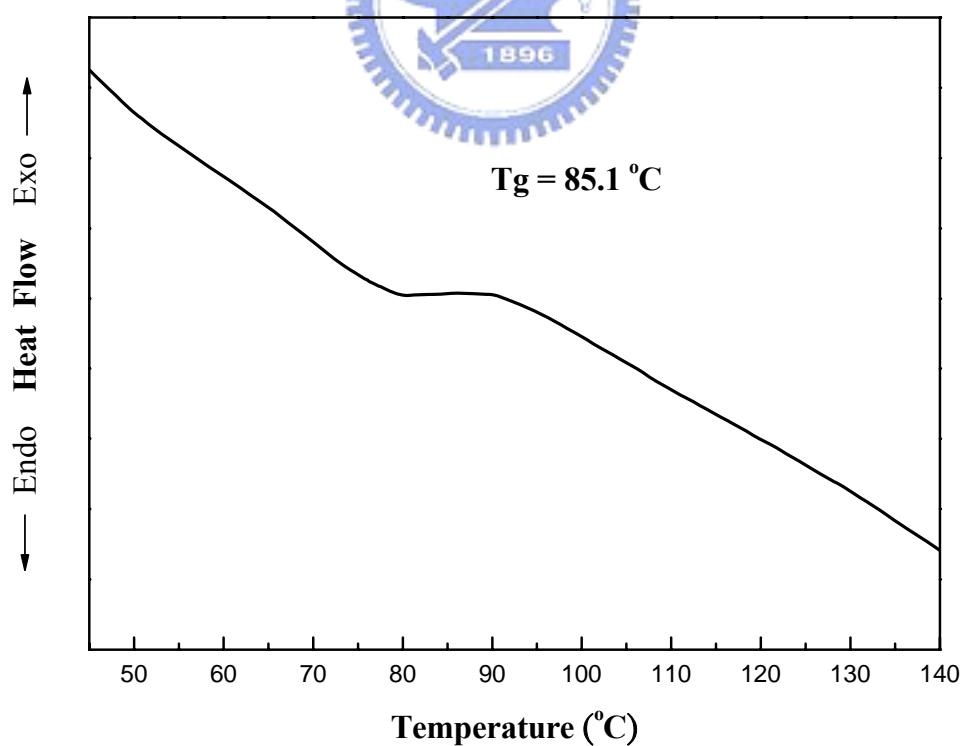
附圖 60. TGA of hb-PF-5



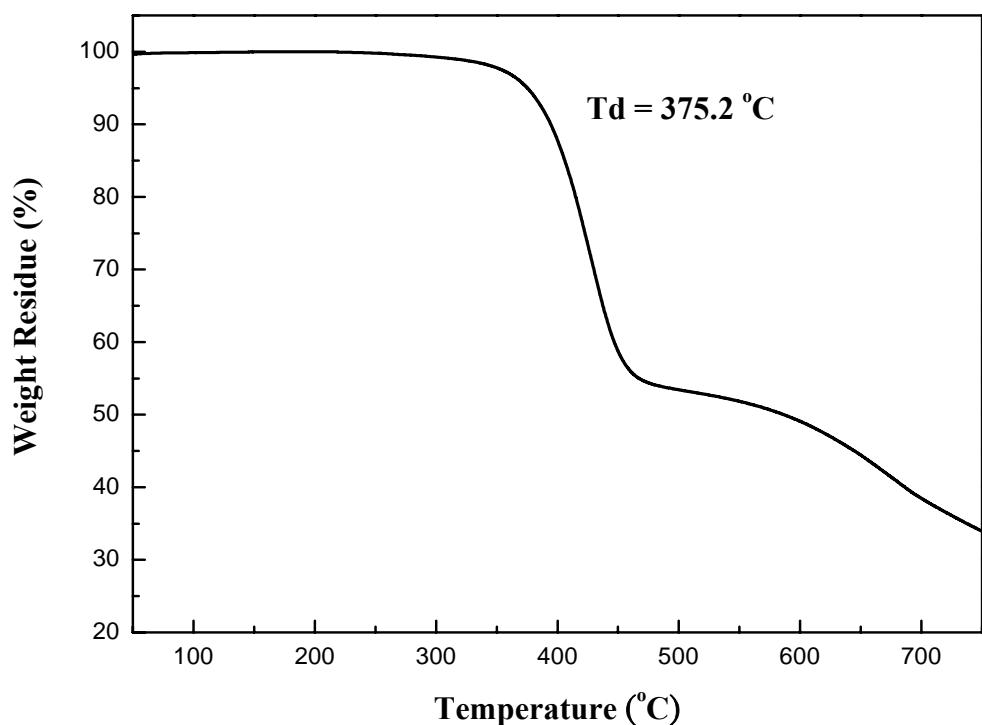
附圖 61. DSC of hb-PF-5



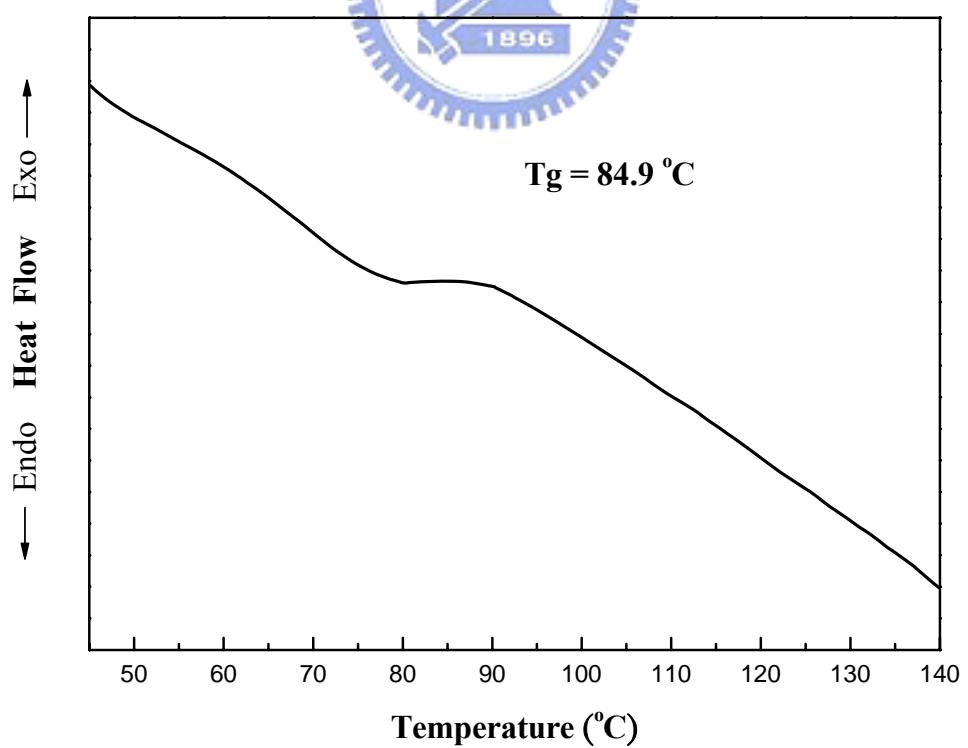
附圖 62. TGA of hb-PF-6



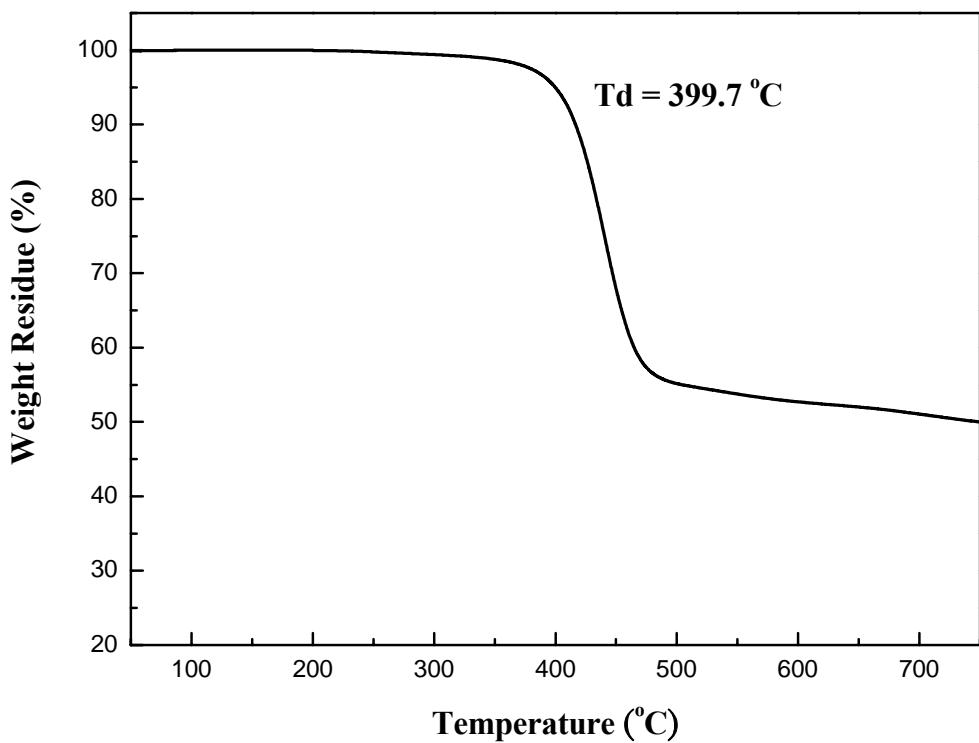
附圖 63. DSC of hb-PF-6



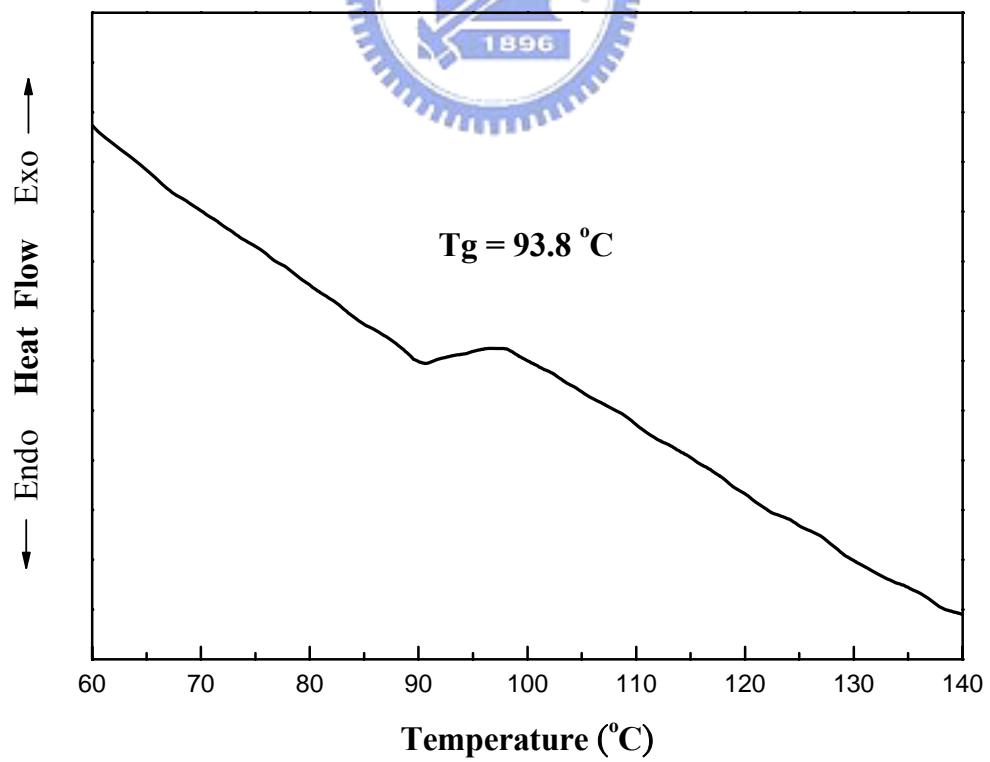
附圖 64. TGA of hb-PF-7



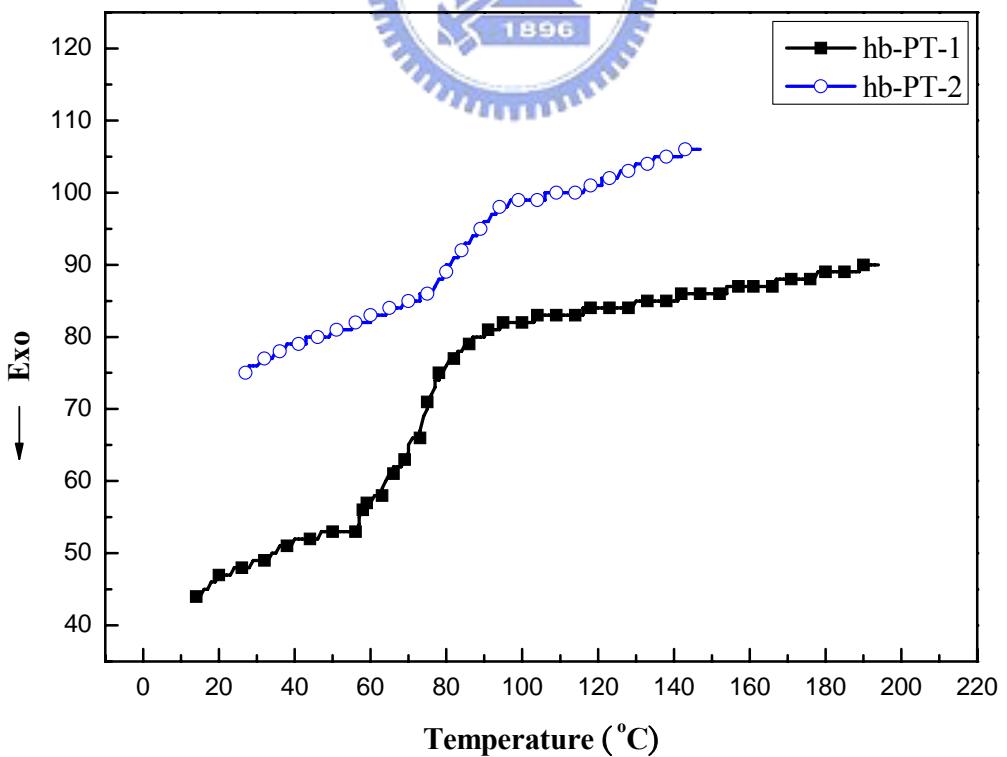
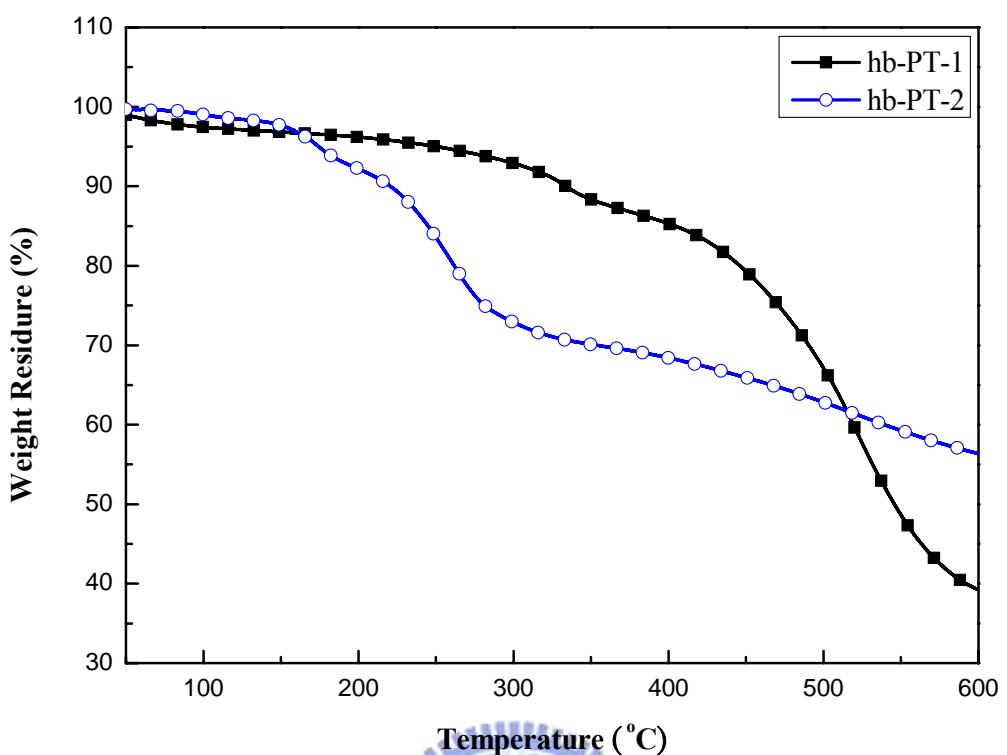
附圖 65. DSC of hb-PF-7



附圖 66. TGA of hb-PF-8



附圖 67. DSC of hb-PF-8



第六章 參考文獻

- [1] Bernanose, E.; Comte, M.; Vouaux, P. *J. Chem. Phys.* **1953**, *50*, 64.
- [2] Bernanose, E.; Vouaux, P. *J. Chem. Phys.* **1953**, *50*, 261.
- [3] Bernanose, E. *J. Chem. Phys.* **1955**, *52*, 396.
- [4] Bernanose, E.; Vouaux, P.; *J. Chem. Phys.* **1955**, *52*, 509.
- [5] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- [6] Helfrich, W.; Schneider, W. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2902.
- [7] Roberts, G. G.; McGinnity, M. M.; Barlow, W. A.; Vincett, P. S. *Solid State Commun.* **1979**, *32*, 683.
- [8] Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171.
- [9] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [10] Patridge, R. H. *Polymer* **1983**, *24*, 733.
- [11] Burrouhited, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Mackay, R. N.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Homes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [12] Braun, D.; Heeger, A. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- [13] Chen, C. H.; Shi, J.; Tang, C. W. *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 1.
- [14] Dresner, J. *RCA Rev.* **1969**, *30*, 332.
- [15] Brutting, W.; Buchwald, E.; Rgerer, G.; Meier, M.; Zuleeg, K.; Schwoerer, M. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 677.
- [16] Jabbour, G. E. et al. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185.
- [17] Helfrich, W.; Schneider, W. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2902.
- [18] Roberts, G. G.; McGinnity, M. M.; Barlow, W. A.; Vincett, P. S. *Solid State Commun.* **1979**, *32*, 683.
- [19] Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Film* **1982**, *94*, 171.

- [20] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [21] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *55*, 1489.
- [22] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L269.
- [23] Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L713.
- [24] Kido, J. *Bull. Electrochem.* **1994**, *10*, 1.
- [25] Kido, J.; Kimura, M.; Nagi, K. *Science* **1995**, *267*, 1332.
- [26] Cao, G. Y.; Treacy G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1993**, *357*, 111.
- [27] Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- [28] Hwang, D. H.; Kim, S. T.; Li, X. C.; Chuah, B. S.; DeMello, J. C.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **1997**, *213*, 319.
- [29] Koch, F.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531.
- [30] Pfeiffer, S.; Horhold, H. H. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *200*, 1870.
- [31] Sarnecki, G. J.; Brun, P. L.; Kraft, A.; Reiend, R. H.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 91.
- [32] Hoger, F. W. S.; Zhang, C.; Pakbz, K.; Heeger, A. J. *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 197.
- [33] Gurge, R. M.; Sarker, A.; Lathti, P. M.; Hu, B.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4287.
- [34] Gowri, R.; Mandal, D.; Shivkumar, B.; RamaKrishnan, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1819.
- [35] Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.

- [36] Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798.
- [37] (a) Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, 1433. (b) Fukuda, M.; Sawada, K.; Morita, S.; Yoshino, K. *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 855.
- [38] (a) Kreyenschmidt, M.; Klärner, G.; Fuhrer, T.; Ashenhurst, J.; Karg, S.; Chen, W. D.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099. (b) Klärner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007.
- [39] (a) Pei, Q.; Yu, G.; Yang, Y. PCT Patent WO 97/33323, 1997. (b) Pei, Q.; Yu, G.; Yang, Y. US Patent 5,900,327, 1999.
- [40] (a) Woo, E. P. ; Shiang, W. R. ; Inbasekaran, M. ; Roof, G. R. US Patent 5,962,631, 1999. (b) Woo, E. P. ; Shiang, W. R. ; Inbasekaran, M. ; Roof, G. R.; Bernius, M. T.; Wu, W. US Patent 6,169,163 B1, 2001. (c) Woo, E. P. ; Shiang, W. R. ; Inbasekaran, M. ; Roof, G. R.; Bernius, M. T.; Wu, W. US Patent 6,512,083, 2003. (d) Woo, E. P. ; Shiang, W. R. ; Inbasekaran, M. ; Roof, G. R.; Bernius, M. T.; Wu, W. US Patent 6,514,632, 2003.
- [41] (a) Ranger, M.; Leclerc, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1597. (b) Ranger, M.; Rondeau, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686.
- [42] Neher, D. *Macro. Rapid Commun.* **2001**, 1365.
- [43] (a) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439. (b) Schartel, B.; Wachtendorf, V.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Hennecke, M. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 277.
- [44] Grell, M.; Knoll, W.; Lupo, D.; Miesel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Yasuda, A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.

- [45] (a) Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 895. (b) Whitehead, K. S.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Jandke, M.; Strohriegl, P. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2946.
- [46] Miteva, T.; Meisel, A.; Knoll, W.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Müller, D. C.; Meerholz, K.; Yasuda, A.; Neher, D. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 565.
- [47] Müller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Widerhirn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. *Nature*, **2003**, *421*, 829.
- [48] Herguth, P.; Jiang, X.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6094.
- [49] Yang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Yang, R.; Yang, W.; Hou, Q.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1211.
- [50] Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. *Macromol. Chem.* **1989**, *190*, 3105.
- [51] Mao, H.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 554.
- [52] Gill, R. E.; Malliaras, G. G.; Wildeman, J.; Hadzioannou, G. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 132.
- [53] Berggren, M.; Inganäs, O.; Gustafsson, G.; Rasmussen, J.; Andwersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerstrom, O. *Nature* **1994**, *372*, 444.
- [54] Andwersson, M. R.; Berggren, M.; Inganäs, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson-Carlberg, J. C.; Selse, D.; Hjerberg, T.; Wennerstrom, O. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7525.
- [55] Berggren, M.; Gustafsson, G.; Inganäs, O.; Andwersson, M. R.; Hjerberg, T.; Wennerstrom, O. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 7530.
- [56] J. L. Bredas, G. B. Street, B. Themans, J. M. Andre, *J. Chem. Phys.*, **83**, *1985*, 1323.
- [57] Norio Miyaura, Akira Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

- [58] P. A. Chaloner, S. R. Gunatunga, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1997*, 2, 1597.
- [59] R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 250.
- [60] M. Jeffries-El, G. Sauve, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, 38, 10346.
- [61] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.
- [62] K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863.
- [63] K. Banert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 911.
- [64] R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 613.
- [65] R. Portmann, *Chem. Abstra.* **1998**, 18, 140707.
- [66] Dirk Jan V. C. Van Streenis, Olivier R. P. David, Gino P. F. Van Strijdonck, Jan H. Van Maarseveen, Joot N. H. Reek, *Chem. Commun.*, **2005**, 4333.
- [67] T.-H. Chuang, K. B. Sharpless, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1734.
- [68] Dong, H.; Zheng, R.; Jacky, W. Y. Lam,; Haussler, M.; Qin, A.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2005**, 38, 6382.
- [69] Zheng, R.; Dong, H.; Peng, H.; Jacky, W. Y. Lam,; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2004**, 37, 5196.
- [70] Xu, K.; Peng, H.; Sun, Q.; Dong, Y.; Salhi, F.; Luo, J.; Chen, J.; Huang, Y.; Zhang, D.; Xu, Z.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2002**, 35, 5821.
- [71] Young, H. K.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 1685.
- [72] Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 183.
- [73] Berthelot, M. *Ann. Chim. Phys.* **1866**, 9, 446.
- [74] Reppy, W. *Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen*, 2nd ed.: VCH: Weinheim. Germany, **1952**.
- [75] Hecht, S.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4084.

- [76] H. Dong, R. Zheng, Jacky W. Y. Lam, M. Haussler, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6382.
- [77] Woo, E. P.; Inbasekaran, M.; Shiang, W.; Roof, G. R. International Patent, WO 97/05184, 1997.
- [78] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [79] Schmidt-Radde, R. H.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9713.
- [80] Malkina, A. G.; Brandsma, L.; Vasilevsky, S. F.; Trofimov, B. A. *SYNTHESIS*, **1996**, 589.
- [81] Uchida, M.; Ohmori, Y.; Orishima, C. M.; Yoshino, K. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4168.
- [82] N. A. Bumagin, L. I. Sukhomlinova, E. V. Luzikova, T. P. Tolstaya, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 259.
- [83] Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- [84] Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebel, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453.