

國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

合成含芴衍生物之超分枝聚合物與合成含芴之新穎
發光材料及其光電性質之研究與應用

Synthesis and Electro-Optical Properties of Hyperbranched
Fluorene Derivatives and A New Fluorene-Based
Conjugated Polymer

研究生：吳仁棋 Ren-Chi Wu

指導教授：許千樹 博士 Dr. Chain-Shu Hsu

中華民國九十七年十月

合成含芴衍生物之超分枝聚合物與合成含芴之新穎發光材料及其
電性質之研究與應用

Synthesis and Electro-Optical Properties of Hyperbranched
Fluorene Derivatives and A New Fluorene-Based
Conjugated Polymer

研究生：吳仁棋

Student : Ren-Chi Wu

指導教授：許千樹 博士

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu



A Thesis Submitted to Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

October 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年十月

合成含芴衍生物之超分枝聚合物與合成含芴之新穎發光材料 及其光電性質之研究與應用

學生：吳仁棋

指導教授：許千樹 博士



本研究分為兩部分，第一部分主要利用超枝化聚合法 (Hyperbranch Polymerization) 合成得到超分枝高分子聚合物，探討特殊結構對其熱穩定性及發光特性的影響。採用氯化鉭(TaCl_5) 催化的超枝化聚合反應，單體設計簡單，且配合適當濃度之催化劑及單一溶劑，即可聚合。所有的高分子則透過傅立葉紅外光光譜儀、凝膠滲透層析儀、熱重分析儀、微差掃描卡計、螢光光譜儀及電激發光實驗作為其定性上的分析。

本系列高分子單體採用常見之藍、綠、紅光材料，藉以探討高分子特殊網狀結構對於發光及其他光電性質；此外也拿紅光材料應用於有機太陽能電池之中，其最佳轉換太陽效率為 0.29%。在熱性質方

面因為特殊枝網狀結構，所以其 T_g 皆可達到 50°C 以上，而 hb-TF 具有最高的 T_g 值，推斷是 hb-TF 的結構較剛硬。而 hb-BTF 因為結構愈不平整的緣故，呈現出較低的 T_g 值；但 hb-BTDTF 因有 thiophene 分子的導入，使 T_g 較 hb-BTF 高。在光學性質方面，hb-BTF 與 hb-BTDTF 在 UV-vis 吸收光譜中有兩個吸收峰，但在 PL 光譜中，只有一放射峰，推測在分子內能量傳遞良好。

元件部分採用 ITO/PEDOT/Polymer/CsF/Al (單層元件)。在電激發光的光色表現上，hb-TF 因堆疊較為嚴重，光色為藍偏綠色，元件效率最大亮度在 12V 為 50 cd/m^2 ，EL 最大在 520 nm 與單一芴單體超分枝聚合物一致，hb-BTF 最大亮度在 13V 為 42 cd/m^2 ；EL 約在綠光位置 hb-BTDTF 最大亮度在 9V 為 29 cd/m^2 ，EL 約在紅光位置。

本研究第二部分主要目的在於以 Anthracene 與 fluorene 共聚的新穎共軛高分子及其在分子電激發光二極體之應用。成功以 Sonogashira 耦合法可合成出高分子量之聚合物($MW > 220,000$)，合成出來的高分子熱穩定性佳，其熱裂解溫度高於 390°C ，而玻璃轉移溫度則約在 50°C ，並且對一般常用的溶劑，如 THF 及 Toluene 皆有不錯的溶解度，有利於使用旋轉塗佈法在元件的製作。這些高分子在光學性質部分，其溶液態與薄膜態之螢光光譜的主峰相差有約 80nm，為藍色偏綠，推測有嚴重之堆疊情況發生，應為共聚之 ter-fluorene 增加 π -

π stacking 之緣故。

在元件的表現上，**F3-T** 在 7 V 達最大亮度 100 cd/m^2 ，最大效率為 0.02 cd/A 。



Synthesis and Electro-Optical Properties of Hyperbranched Fluorene Derivatives and A New Fluorene-Based Conjugated Polymer

Student : Ren-Chi Wu

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu



Abstract

This study is focused on the synthesis of hyperbranched fluorene derivatives and their applications in polymer light-emitting diodes (PLEDs) and solar cells. Three polymers, hb-TF, hb-BTF and hb-BTDTF, were synthesized by [2+2+2] trimerization of the corresponding oligo-arene diacetylene monomers using TaCl_5 as the catalyst. All the polymers were fully characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analyzer (TGA), differential scanning calorimeter

(DSC), photoluminescence spectrophotometer (PL), and electroluminescent (EL) spectroscopy. The effect of the hyperbranched structure on the thermal and luminescent properties is discussed.

All the synthesized polymers showed good thermal stability ($T_d > 380$ °C) with glass transition temperatures higher than 50 °C. The hb-TF polymer has the highest T_g due to its more rigid structure. When the central fluorene is replaced by a benzothiadiazole group, the T_g of hb-BTF decreased. However, the T_g of hb-BTDTF increased again when two additional thiophene groups are introduced. hb-BTF and hb-BTDTF exhibit two peaks in the UV-vis spectra but only one peak with lower energy in the PL spectra, implying that the energy transfer occurs efficiently in these polymers.

Single-layer devices were fabricated by using the device configuration of ITO/PEDOT/Polymer/CsF/Al. The electroluminescence of a device based on hb-TF showed a bluefish-green light with a maximum brightness of 50 cd/m² at 12V. hb-BTF-based device emits a green light with a maximum brightness of 42 cd/m² at 13V and hb-TF-based device displayed a red emission with a maximum brightness of 29 cd/m² at 9V.

On the other hand, a bulk heterojunction solar cell device was fabricated using the composite of hb-BTDTF and PCBM (1:2 in wt%) as the active layer, showing a power conversion efficiency of 0.29%.

We also synthesized a polymer F3-T with high molecular weight ($M_w > 220,000$) by using Sonogashira coupling of ter-fluorene monomer M1 and anthracene monomer M4. This polymer showed good thermal stability ($T_d > 390$ °C) and the glass transition temperature is higher than

50 °C. The polymer has good solubility in common organic solvents, such as toluene or THF, which facilitates the solution processing of devices.

Due to the π - π stacking aggregation, the polymer F3-T exhibited a maximum emission at 508 nm in solid state, which is about 80 nm red-shifted as compared to 426 nm in the solution state.

Based on the device ITO/PEDOT/F3-T/CsF/Al configuration, the maximum brightness was 100 cd/m² at 7 V, and maximum luminance efficiency was 0.02 cd/A.



謝 誌

本論文在師長們的關懷教導、摯友與同學們的相互砥礪、家人的鼓勵支持，以及自我的堅持期許之下得以順利完成。這段日子的所有苦樂與經驗都將繼續陪伴著我，前往下一個旅程，相信這些點滴都會成為我未來生活的美好回憶。

首先要感謝指導教授許千樹老師，對於我這一年半的教誨與指導，在碩士班的這段時間之內，給予我充沛的實驗資源。同時也要感謝口試委員林宏洲教授，對於論文內容的提問和指正，使得本論文得以更充實完整。特別要感謝鄭彥如教授，亦師亦友的陪伴以及幫助，都能在我最艱困的時候伸出援手，真是大感謝，great.... 希望您能夠在虎穴中成長茁壯了起來 XD.....

再者，要感謝實驗室的學長姐、同儕及學弟妹們的陪伴，感謝勝雄學長雖然您是我的直屬學長，但是要不是您的諄諄教誨，我看我也會死得更慘吧(雖然那段被您教導的日子也不怎麼好過...)，感謝大楠學長的藥品，雖然您不在我的身邊教導我，但是您合成出的藥品也指引了我非常多條的明路，而您對實驗室了解的點點滴滴，也讓我能夠戰戰兢兢小心翼翼的生存下來，最後希望您能夠 PK 成功 XD 屠殺惡龍....。感謝小可學姐的超枝化聚合法，雖然接下去做的效果可能不盡理想，但是對我而言可是一個非常大的救命丹壓!!感謝小毛，許多日子過去也ㄍ一ㄠㄩ了許多的人，但是實驗室裡，假如沒有你的陪伴以及嘴砲，我看我絕對會悶到爆，也感謝你在對於實驗室的犧牲以及奉獻 XD，你根本就是一個爛好人(這是我從碩一就一直說的)，希望你能夠多為自己著想啦!!感謝我的bra家，吳彧群學長，對於之後沒能夠持之以恆的去健身房運動的我，真是感到非常的抱歉，假如碩一沒有你在跑步的時候，一起喇賽的話我看我的壓力也不知道要怎麼宣洩吧!!不過對於未來，大家加油啦 XD 感謝小百，感謝你和我在路

上也是會喇賽個幾句話，你也是個喇賽天王壓!!感謝小濕，抱歉一直跟你說濕哥濕了沒這句話，不過就是因為你太過於認真了，所以才會好笑，看到這...你濕了嗎 XDXD 感謝敏碩學長，您的做實驗態度真是讓人值得學習壓!! 我看我一生也達不到這種境界呢!! 感謝小明哥，要不是您能夠源源不絕的提供物資的話，我後期我看也做不出來吧，也希望您能夠找到你的幸福，變成把妹達人 XD 感謝晉彥學長，每次有合成困難，問您就對啦，真是感謝萬分，而您的合成技術，真的是大材小用壓...。感謝同儕的每個人，感謝天心，謝謝你能夠在我無聊的時候能夠讓我嘴砲幾句，也因為你的大喇喇的個性，所以能夠讓我們聊天的很愉快，也感謝你在最後能夠幫我收拾 hood(真是千萬分的感謝呢!!)，感謝秋翔，雖然你嘴被哥哥了點，但是在粗曠的外表下，還是有著柔情的一面~感謝你的藥 XD 而你也不虧是許千樹實驗室的合成一哥壓!! 也希望你的畢業的計策可以萬無一失的進行!! 感謝阿輝和承叡，感謝阿輝一直有著活動的熱忱，讓我在實驗室都不會覺得無趣；感謝承叡跟我一起去應徵公司，之後可是要靠你打下基礎呢 XD 感謝亭芝學妹，對於你的許多的問題，希望都能夠回答正確，假如還有什麼問題還可以再打來問我 XD 對了也希望你能找到幸福 XD 感謝林韋呈，雖然你是個垃圾，但是也是希望你能夠好好的維持幸福(你這驕鬼)。感謝 Bitch 鴻，我看實驗室假如沒有你的話，就感覺會太正經了，就是要有你這種不正常的人，實驗室才會開心 XD 不過也感謝你在實驗室裡的陪伴，也讓我度過了白爛的碩二生活，希望你在你的碩二生活裡，可以安穩的畢業，不用在熬夜啦!! 感謝吳宗憲學的啦，我看你已經離一哥的位置不遠了，希望你能夠再加把勁啦 XD 感謝洪隆昌學弟的啦，你這垃圾，沒什麼好說的了，不過還是感謝你最後的藥也拯救了我，誰說垃圾裡沒黃金的壓!!!感謝土榮，對於你豐富的電腦知識以及資源，能夠讓我在實驗室裡的心靈層面不虞匱乏 XD 希望你能夠好好的對待我的小吉壓!!感謝佩蓉學

妹，對於你的貼心的關懷，我也備感窩心，希望你能夠找到自己的一條明路，撐過去就是你的啦!!感謝 Martin，雖然你可能看不懂我在打什麼，但是謝謝你讓我有練習英文的機會，我英文敢開口講就是要感謝你啦!! 也感謝你讓我有可以大喝酒的機會!!感謝各位不應該認識的新進的學弟妹們的陪伴，感謝 Peggy、曾丞鉸，希望你們能夠.....加油 XD（時間還早）。感謝 fuck 撰與勳，有你們的陪伴也讓我非常的開心；尤其是佑勳，凡是不要看得太認真，也不要學太奸詐，不然最後可是會畫虎不成反類犬壓!!感謝育如學妹，希望你的實驗之後能夠順順利利的，也不要給自己太大的壓力啦 XD，也感謝所有幫助過我以及關心過我的人，雖然沒列出名字出來，但是這兩年，沒有各位的幫助也不會有現在的我，感謝各位(原本是可以打更多的，太趕了 XD)。

謹以此論文獻給所有我愛的以及關愛我的人 ~



目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
謝誌.....	VII
目錄.....	X
合成目錄.....	X
表目錄.....	X
圖目錄.....	X
附圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 有機電激發光簡介.....	1
1.1.1 有機電激發光的起源.....	1
1.1.2 電激發光原理與高分子發光二極體.....	3
1.1.2.1 電激發光原理.....	3
1.1.2.2 電極的選擇.....	6
1.1.2.2.1 陽極 (Anode).....	6
1.1.2.2.2 陰極 (Cathode).....	6
1.1.2.3 發光層 (Emitting layer, EML).....	8

1.1.2.3.1 小分子系統(OLED)元件要件介紹.....	9
1.1.2.4 能階理論.....	13
1.1.2.5 雙層與多層結構之元件介紹.....	14
1.1.2.6 高分子發光二極體材料簡介.....	16
1.2 高分子材料及合成方式.....	17
1.2.1 聚芴的發展及性質介紹.....	17
1.2.2 效率最佳的藍、綠、紅聚芴材料.....	19
1.2.3 Anthracene(蒽)衍生物的發展與性質介紹.....	21
1.2.4 聚蒽藍光材料回顧.....	23
1.2.5 超枝化聚合法 (Hyperbranch Polymerization).....	24
1.2.6 Sonogashira 耦合法.....	27
1.3 研究動機.....	29
第二章 實驗部份.....	35
2.1 試藥.....	35
2.2 儀器.....	35
2.3 合成部分.....	38
2.3.1 單體M1 ~ M4的合成.....	38
2.3.2 超分枝高分子聚合物的合成.....	51

2.3.3 新穎高分子聚合物(F3-T)的合成.....	52
第三章 結果與討論.....	59
3.1 單體 M1~M4 之合成與結構鑑定.....	59
3.2 高分子聚合物之合成與結構討論.....	61
3.3 高分子熱性質分析.....	65
3.4 電化學性質.....	67
3.5 光學性質.....	69
3.6 有機電激發光二極體件製作與光電性質量測.....	76
3.7 有機太陽能電池元件製作與光電性質量測.....	85
第四章 結論.....	91
第五章 附圖.....	93
第六章 參考文獻.....	139

合 成 目 錄

Scheme 1.	單體 M1 的合成途徑.....	53
Scheme 2.	單體 M2 的合成途徑.....	53
Scheme 3.	單體 M3 的合成途徑.....	55
Scheme 4.	超分枝高分子聚合物聚合示意圖.....	49
Scheme 5.	超分枝高分子聚合物(hb-TF)的聚合途徑.....	56
Scheme 6.	超分枝高分子聚合物(hb-BTF)的聚合途徑.....	56
Scheme 7.	超分枝高分子聚合物(hb-BTDTF)的聚合途徑.....	57
Scheme 8.	單體 M3 的合成途徑.....	57
Scheme 9.	含蔥聚芴高分子 F3-T 的聚合途徑.....	58

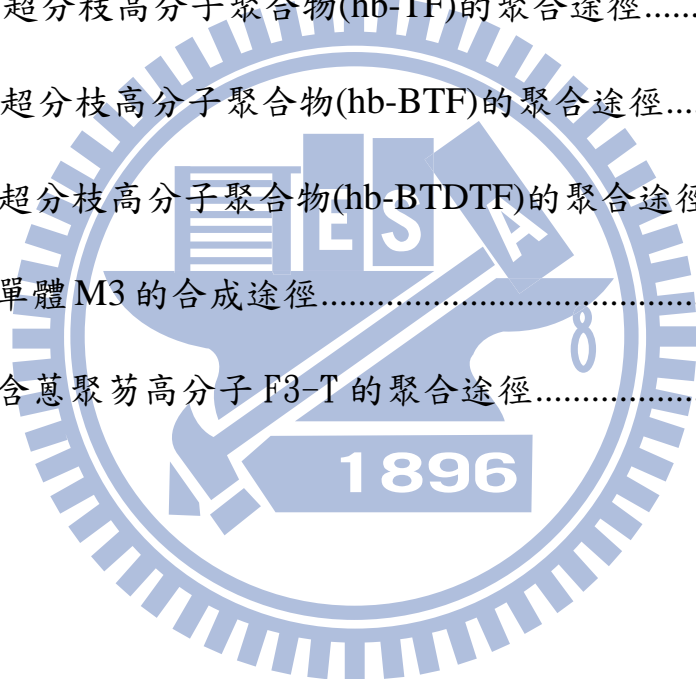


表 目 錄

表 1-1	陰極金屬及 ITO 的功函數值.....	7
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..	8
表 1-3	ADN 衍生物的液態螢光光譜及其熱性質比較.....	22
表 1-4	新穎高分子 F-T50 基本性質.....	34
表 2-1	超分枝高分子聚合物的聚合條件一覽表.....	52
表 3-1	超分枝高分子聚合物的聚合條件一覽表.....	61
表 3-2	超分枝高分子聚合物的分子量分佈和熱性質.....	66
表 3-3	新穎高分子聚合物的分子量分佈和熱性質.....	66
表 3-4	超分枝高分子聚合物的電化學性質.....	68
表 3-5	新穎高分子聚合物的電化學性質.....	69
表 3-6	超分枝高分子聚合物的 UV 吸收及 PL 放射光譜值.....	72
表 3-7	新穎高分子聚合物的 UV 吸收及 PL 放射光譜值.....	75
表 3-8	超分枝高分子聚合物的電激發光特性.....	79
表 3-9	新穎高分子聚合物的電激發光特性.....	84
表 3-10	hb-BTDTF 的元件製作條件一覽表.....	87
表 3-11	在 AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm ²)下 hb-BTDTF 的 元件結構表現.....	89

圖目錄

圖 1-1	電激發光元件示意圖.....	2
圖 1-2	PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖.....	3
圖 1-3	能量轉移示意圖.....	5
圖 1-4	單層電激發光元件示意圖.....	5
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.....	6
圖 1-6	OLED 元件中常見主發光體化學結構.....	9
圖 1-7	OLED 元件中常見客發光體化學結構.....	10
圖 1-8	混摻系統的主體-客體之能量傳遞示意圖.....	10
圖 1-9	Förster 及 Dexter 能量轉移機制.....	11
圖 1-10	OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構.....	12
圖 1-11	OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構.....	12
圖 1-12	雙層結構的 OLED 發光元件.....	15
圖 1-13	三層結構的 OLED 發光元件.....	15
圖 1-14	PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖.....	16
圖 1-15	芴(flourene)分子示意圖.....	18
圖 1-16	Yamamoto 耦合法.....	19
圖 1-17	Suzuki 耦合法.....	19

圖 1-18	藍光發光體.....	20
圖 1-19	藍光發光體.....	20
圖 1-20	綠光發光體.....	21
圖 1-21	紅光發光體.....	21
圖 1-22	ADN 衍生物分子結構圖.....	22
圖 1-23	XPa.....	23
圖 1-24	P2.....	23
圖 1-25	A.....	24
圖 1-26	15.....	24
圖 1-27	Alkyne 環三聚合法(cyclotrimerization)的反應機制.....	25
圖 1-28	[2+2+2]環化加成(cycloaddition)的反應機制.....	26
圖 1-29	雙炔烴(diyne)環化加成(cycloaddition)的反應機制.....	26
圖 1-30	Aryl ethynyl ketone 進行 1,3,5-cyclotrimerization 的反應機制.....	27
圖 1-31	Sonogashira 耦合法的反應機制.....	28
圖 1-32	Arylene 進行 diyne polycyclotrimerization 的反應機制.....	30
圖 1-33	單一芴單體超分枝高分子聚合物.....	30
圖 1-34	hb-F 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖.....	31
圖 1-35	三芴單體.....	31
圖 1-36	BTF 單體.....	32

圖 1-37	BTDTF 單體.....	32
圖 1-38	新穎高分子 F-T50.....	33
圖 3-1	hb-TF 單體與聚合物 ^1H 對照圖.....	62
圖 3-2	hb-BTF 單體與聚合物 ^1H 對照圖.....	63
圖 3-3	hb-BTDTF 單體與聚合物 ^1H 對照圖.....	63
圖 3-4	F3-T 單體 M1 與聚合物 ^1H 對照圖.....	64
圖 3-5	超分枝高分子聚合物的能帶關係圖.....	69
圖 3-6	hb-TF 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖.....	74
圖 3-7	hb-BTF 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖.....	74
圖 3-8	hb-BTDTF 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖.....	75
圖 3-9	F3-T 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖.....	76
圖 3-10	元件結構以及 PEDOT 分子結構圖.....	78
圖 3-11	hb-TF 之 J-V-B 關係圖.....	80
圖 3-12	hb-TF 之 EL 光譜圖.....	80
圖 3-13	hb-BTF 之 J-V-B 關係圖.....	81
圖 3-14	hb-BTF 之 EL 光譜圖.....	81
圖 3-15	hb-BTDTF 之 J-V-B 關係圖.....	82
圖 3-16	hb-BTDTF 之 EL 光譜圖.....	82
圖 3-17	F3-T 之 J-V-B 光譜圖.....	84

圖 3-18 F3-T 之 EL 光譜圖.....85

圖 3-19 有機太陽能電池之元件結構.....86

圖 3-20 hb-BTDTF 之 I-V 曲線圖.....88

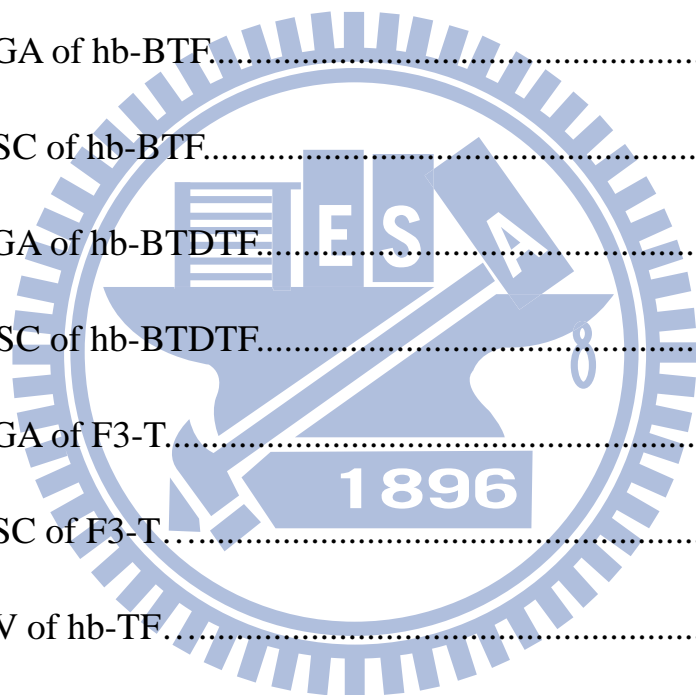


附圖目錄

附圖 1.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (1).....	93
附圖 2.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (2).....	94
附圖 3.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (3).....	95
附圖 4.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (4).....	96
附圖 5.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (5).....	97
附圖 6.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (6).....	98
附圖 7.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (7).....	99
附圖 8.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (8).....	100
附圖 9.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of (9).....	101
附圖 10.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of M1.....	102
附圖 11.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of M2.....	103
附圖 12.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of M3.....	104
附圖 13.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of hb-TF.....	105
附圖 14.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of hb-BTF.....	106
附圖 15.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of hb-BTDTF.....	107
附圖 16.	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of F3-T.....	108
附圖 17.	$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of (1).....	109

附圖 18.	^{13}C -NMR spectrum of (2).....	110
附圖 19.	^{13}C -NMR spectrum of (3).....	111
附圖 20.	^{13}C -NMR spectrum of (4).....	112
附圖 21.	^{13}C -NMR spectrum of (5).....	113
附圖 22.	^{13}C -NMR spectrum of (6).....	114
附圖 23.	^{13}C -NMR spectrum of (7).....	115
附圖 24.	^{13}C -NMR spectrum of (8).....	116
附圖 25.	^{13}C -NMR spectrum of M1.....	117
附圖 26.	^{13}C -NMR spectrum of M2.....	118
附圖 27.	^{13}C -NMR spectrum of P1.....	119
附圖 28.	^{13}C -NMR spectrum of P3.....	120
附圖 29.	Mass spectrum of (1).....	121
附圖 30.	Mass spectrum of (2).....	122
附圖 31.	Mass spectrum of (3).....	123
附圖 32.	Mass spectrum of (4).....	124
附圖 33.	Mass spectrum of (5).....	125
附圖 34.	Mass spectrum of (6).....	126
附圖 35.	Mass spectrum of (7).....	127
附圖 36.	Mass spectrum of (8).....	128

附圖 37.	Mass spectrum of (9).....	129
附圖 38.	Mass spectrum of M1.....	130
附圖 39.	Mass spectrum of M2.....	131
附圖 40.	Mass spectrum of M3.....	132
附圖 41.	TGA of hb-TF.....	133
附圖 42.	DSC of hb-TF.....	133
附圖 43.	TGA of hb-BTF.....	134
附圖 44.	DSC of hb-BTF.....	134
附圖 45.	TGA of hb-BTDTF.....	135
附圖 46.	DSC of hb-BTDTF.....	135
附圖 47.	TGA of F3-T.....	136
附圖 48.	DSC of F3-T.....	136
附圖 49.	CV of hb-TF.....	137
附圖 50.	CV of hb-BTF.....	137
附圖 51.	CV of BTDTF.....	138
附圖 52.	CV of F3-T.....	138



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)的發現最早可回溯到 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 AlCl₃-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介面(hetero-junction)多層有機薄膜之元件結構製作出高效率的 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軛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。

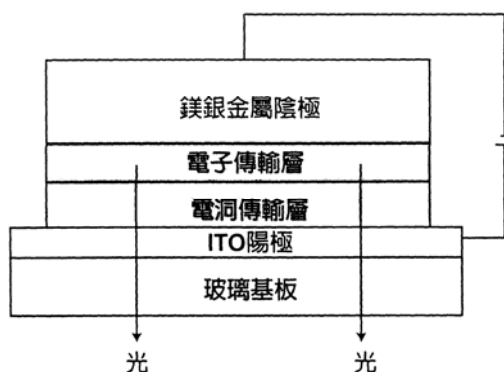


圖 1-1 電激發光元件示意圖。

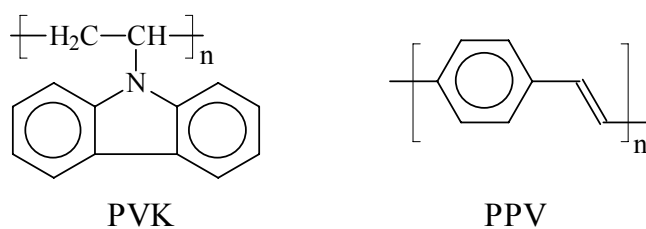


圖 1-2 PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖。

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)和傳導帶(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%。

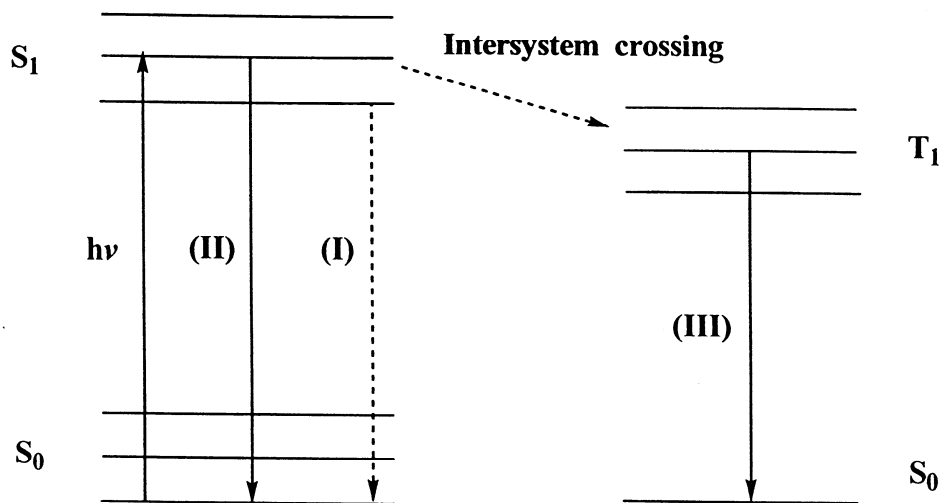


圖 1-3 能量轉移示意圖。

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)。

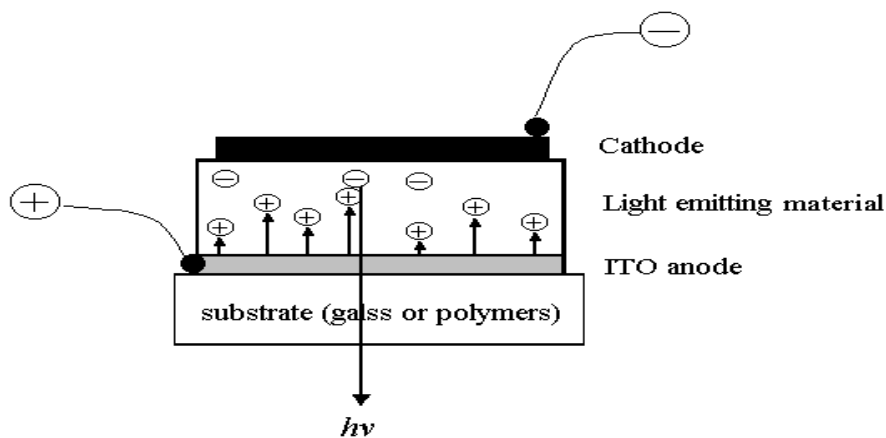


圖 1-4 單層電激發光元件示意圖。

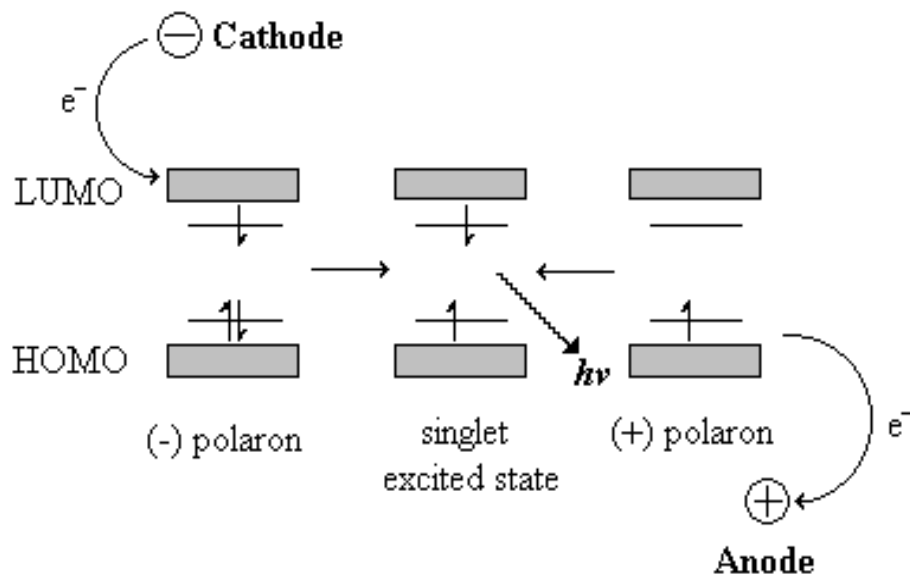


圖 1-5 電子由陰極注入，電洞由陽極注入，兩者於發光層再結合而放光。

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)的銦錫氧化物(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：

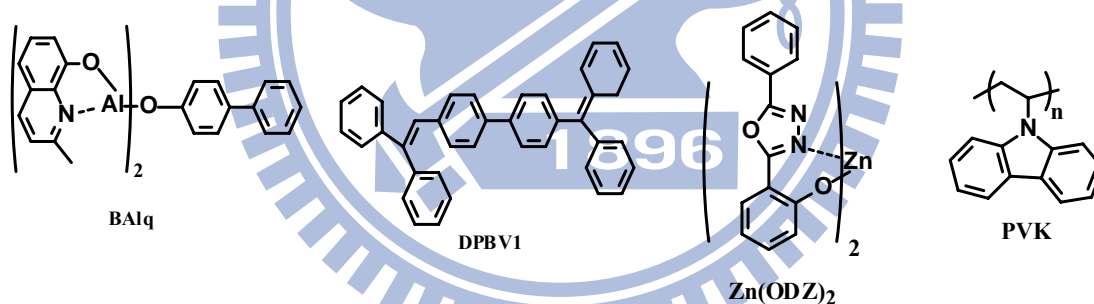


圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構。

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：

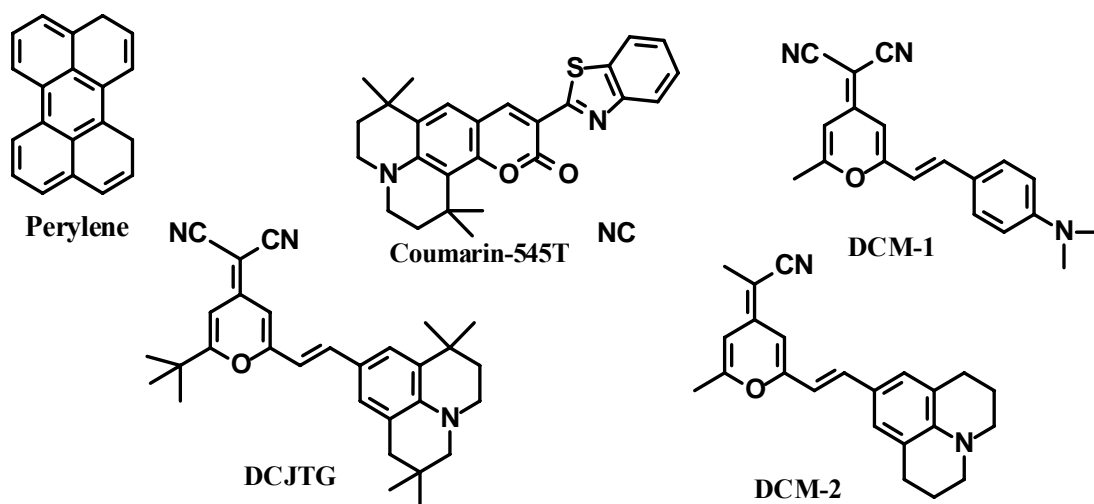


圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構。

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 dopant 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至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。

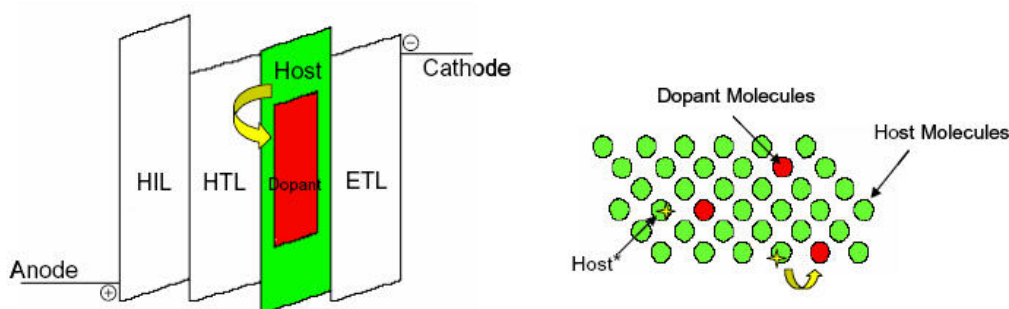
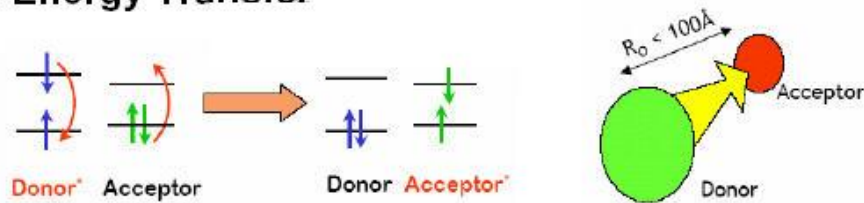


圖 1-8 混摻系統的主體-客體之能量傳遞示意圖。

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。

Förster Energy Transfer



Dexter Energy Transfer

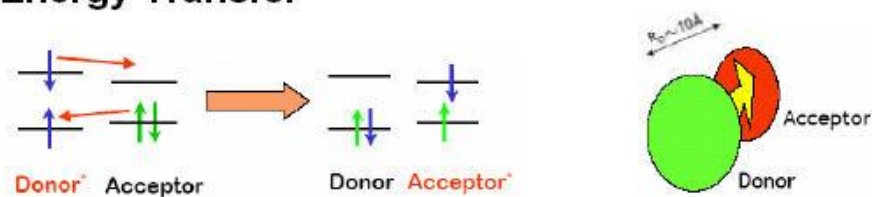


圖 1-9 Förster 及 Dexter 能量轉移機制。

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。

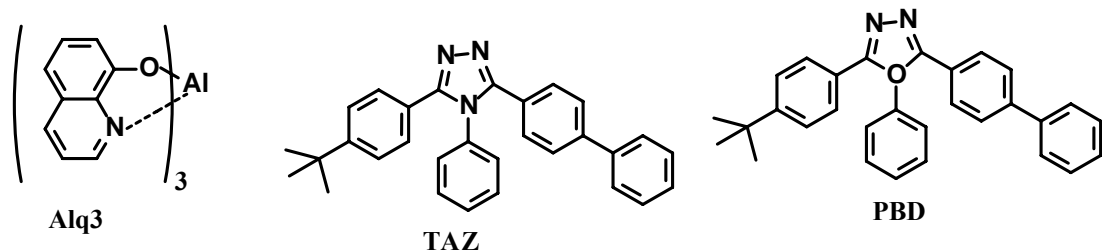


圖 1-10 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構。

電洞傳輸層 (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。

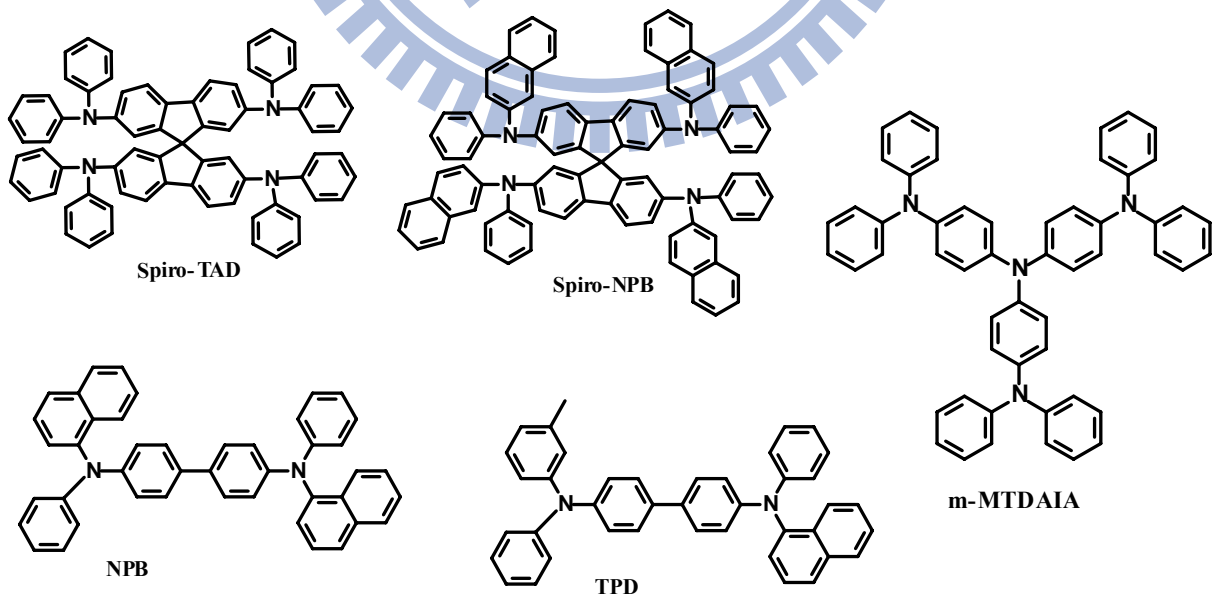


圖 1-11 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構。

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傳導帶，此軌域之下降表示電子填入傳導帶更為容易。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 Alq₃。

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]。

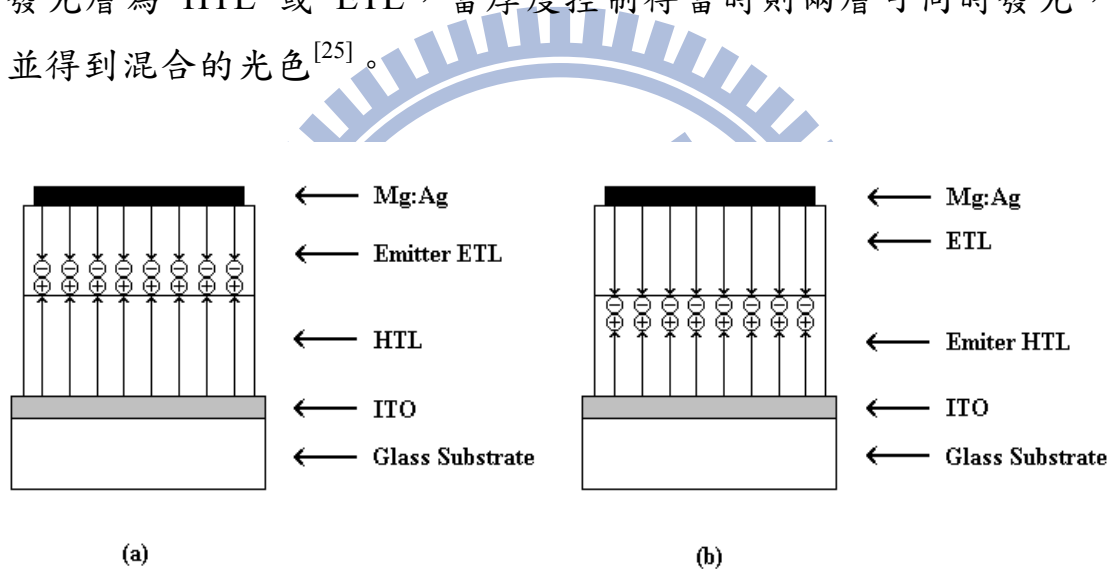


圖 1-12 雙層結構的 OLED 發光元件。

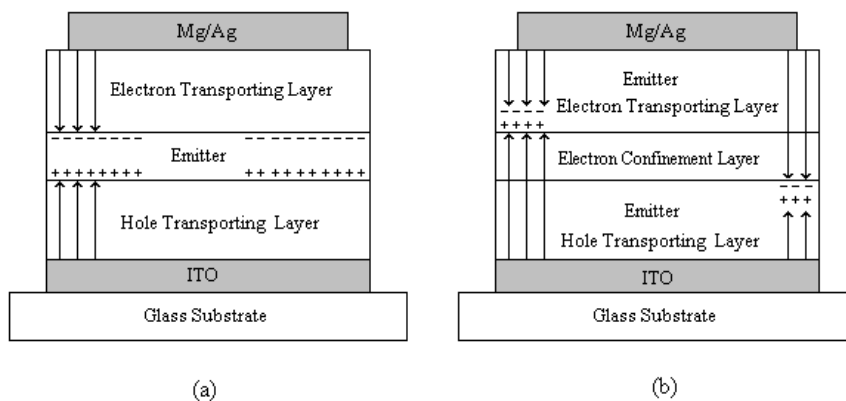


圖 1-13 三層結構的 OLED 發光元件。

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聚合物電激發光元件(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]。

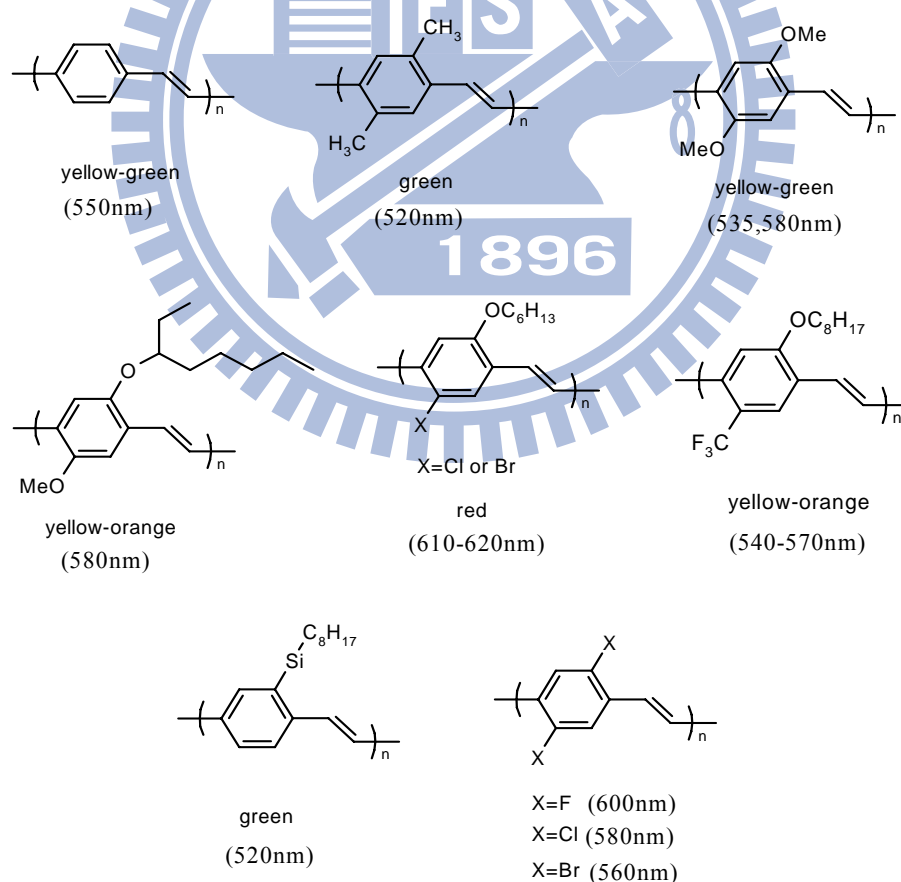


圖 1-14 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖。

1.2 高分子材料及合成方式

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現皆較為成熟，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(flourene)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。

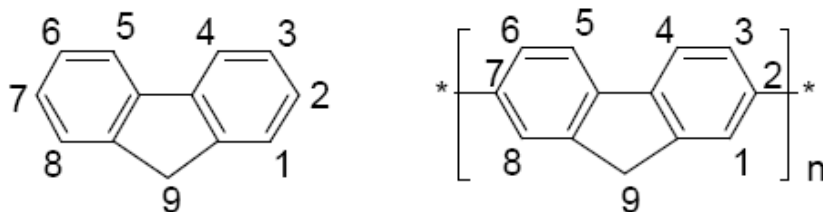


圖 1-15 芴(flourene)分子示意圖。

合成聚芴高分子的方法，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，($\overline{Mn} \sim 14,000-60,000$)，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(toluene-DMF)的溶劑中進行，可將poly(9,9-dihexylfluorene)的分子量進一步的提高到 $\overline{Mn} \sim 250,000$ ，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芴高分子多是以此法合成，且有相當多的專利問世^[39-40]。

將Suzuki聚合法應用於聚芴最早由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， $\overline{Mn} \sim 5,000 - 40,000$ 。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，當然芴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。

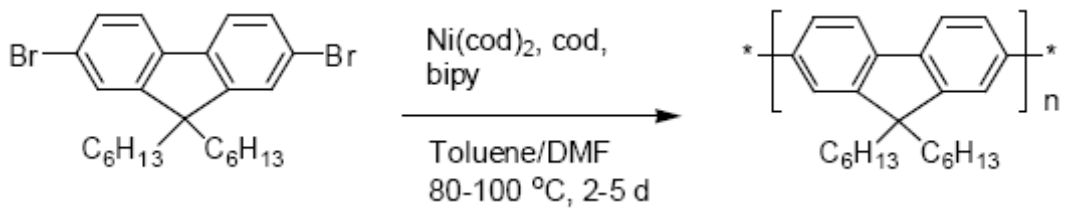


圖 1-16 Yamamoto 耦合法。

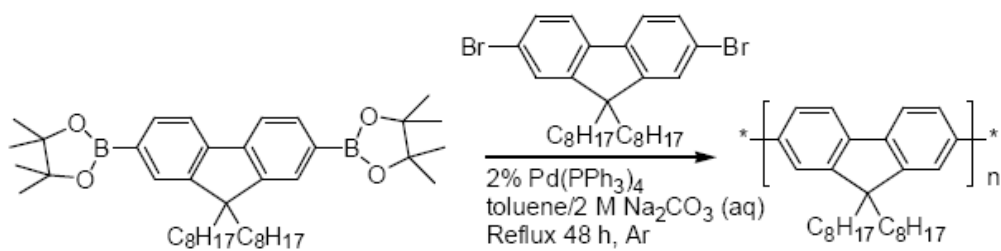


圖 1-17 Suzuki 耦合法。

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

此處主要收錄 2000 年以後效率較佳的聚芴藍光共軛高分子。(見圖 1-18 ~圖 1-21)。

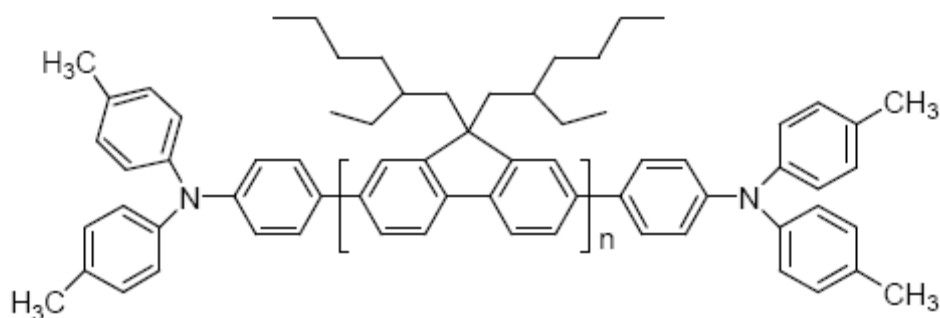


圖 1-18 藍光發光體，單層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ca，驅動電壓 3.5 V，CIE 座標($x = 0.150$, $y = 0.080$)，最大效率 1.1 cd/A，最大亮度 $1,600 \text{ cd/m}^2$ 。多層元件結構，以三苯基胺類化合物做為電洞傳輸層，效率可達 2.7 cd/A，最大亮度超過 $5,000 \text{ cd/m}^2$ 。[46]

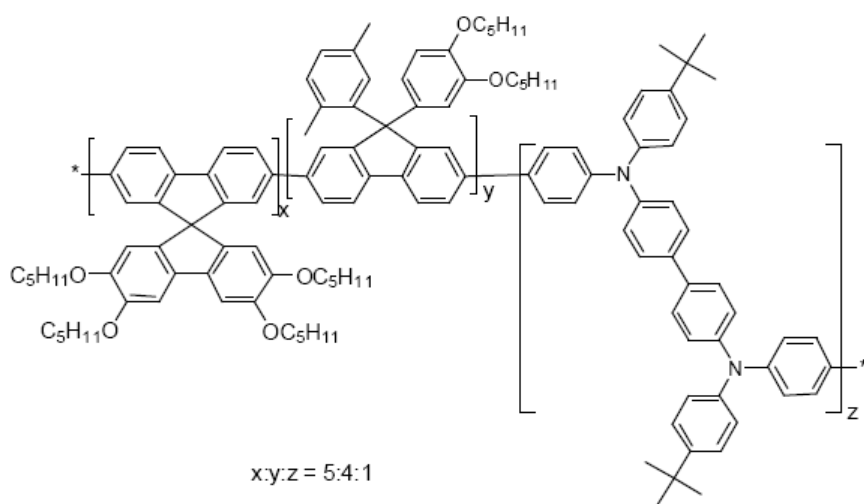


圖 1-19 藍光發光體，單層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ca，CIE 座標($x = 0.150$, $y = 0.160$)，於 100 cd/m^2 下可顯現效率 3.0 cd/A，驅動電壓 4.6 V。[47]

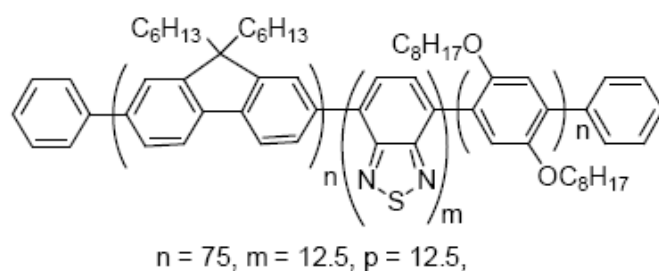


圖 1-20 綠光發光體，單層元件結構 ITO/BTPD-PFCB/發光體/Ca/Ag，驅動電壓 3.6 V，外部量子效率可達 6%，18.9 cd/A，最大亮度達 59,400 cd/m²。^[48]

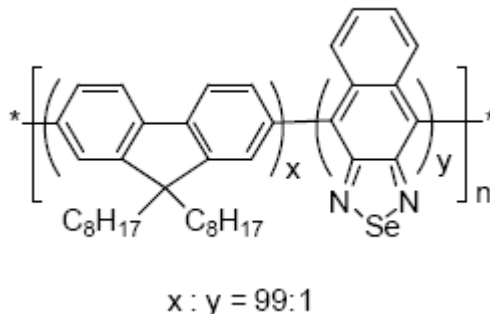


圖 1-21 紅光發光體，單層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ba，操作電壓 8.9 V 時，CIE 座標(CIE：x = 0.67, y = 0.33)，外部量子效率可達 3.1%，最大亮度超過 2,000 cd/m²。^[49]

1.2.3 Anthracene(蒽)衍生物的發展與性質介紹^[85]

美國柯達的 OLED 研究團隊於美國專利中首次發表了以 ADN 為主體的衍生物，ADN 在液態和固態均有相當好的螢光效率，目前已成為 OLED 元件中被廣泛應用的藍光主發光體材料之一。2002 年石建民及鄧青雲博士首度將柯達公司使用的藍光主發光體材料 ADN 發表於期刊上，在此論文中將不同濃度的 tetra(*t*-butyl)perylene (TBP) 摻雜於 ADN 中，在元件結構為 ITO (35 nm)/ CuPc (25 nm)/ NPB (50 nm) /ADN:TBP(30 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(200 nm) 中，可得到藍光元件。未摻雜 TBP 的元件 CIE_{x,y} 座標為(0.20, 0.26)，摻雜 TBP 後元件 EL 圖就呈現 TBP 的波形。顯見兩者間可以有很好的能量轉移，由於半波寬變窄，元件光色變為 CIE_{x,y}(0.15, 0.23)，發光效率更提升為 3.5 cd/A。未摻雜元件壽命在起始亮度為 384 cd/m² 下可達 2000h，摻雜 TBP 後元件壽命在起始亮度為 636 cd/m² 下可達 4000h，在當時公開發表的期刊中可算是最穩定的藍光發光體。

在長時間電場操作下或升溫(95 °C)迴火(annealing)程序中，ADN 藍光主發光體材料之薄膜型態相當不穩且易結晶，而其光色亦略顯偏綠(CIE_{x,y}=0.20, 0.26)。所以 Kodak 團隊在歐洲專利提出含 *tert*-butyl 取代基的衍生物，2-(*t*-butyl)-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (TBADN) 來改善這些問題，在文獻中利用相同摻雜物及元件架構，TBADN 可以發出深藍光，其 CIE_{x,y} 為(0.13, 0.19)。不同取代基的 ADN 衍生物的液態螢光光譜(在甲苯溶液下)及其熱性質比較列在表 1-3^[46]，ADN 衍生物分子結構圖見圖 1-22^[85]。



圖 1-22 ADN 衍生物分子結構圖

表 1-3 ADN 衍生物的液態螢光光譜及其熱性質比較。

Compound	Peak(nm)	T _d (°C)	T _m (°C)	T _g (°C)
ADN	427	396	388	-
TBADN	430	408	291	128
MADN	430	397	255	120

1.2.4 聚蔥藍光材料回顧

此處主要收錄 2000 年以後效率較佳的含蔥藍光共軛高分子。

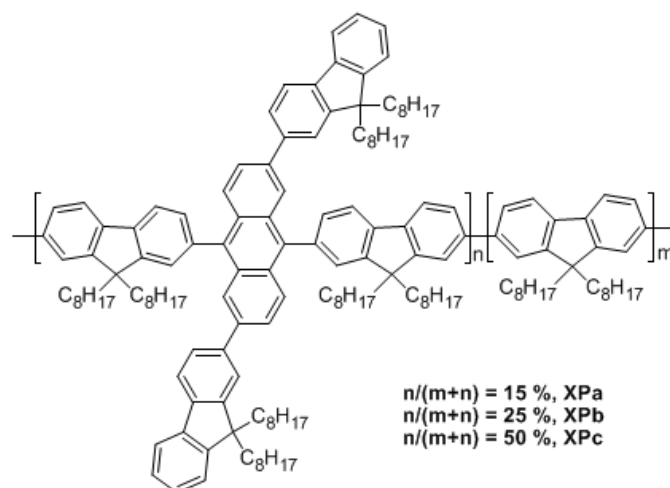


圖 1-23 XPa，雙層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/發光體/LiF/Ca/Al，EL 光譜放射峰約在 468 nm，最大亮度為 587 cd/m²，當驅動電壓為 13 V 時，效率可達 0.26 cd/A^[86]

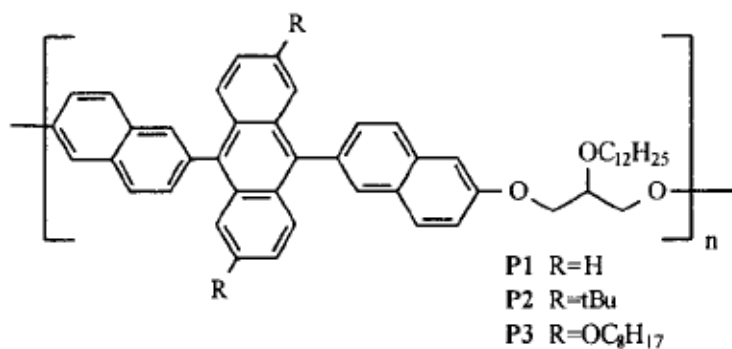


圖 1-24 P2，雙層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/發光體/Mg:Ag，EL 光譜放射峰約在 468 nm，在電流密度為 20 mA/cm² 下可達最大效率 0.4 cd/A^[87]。

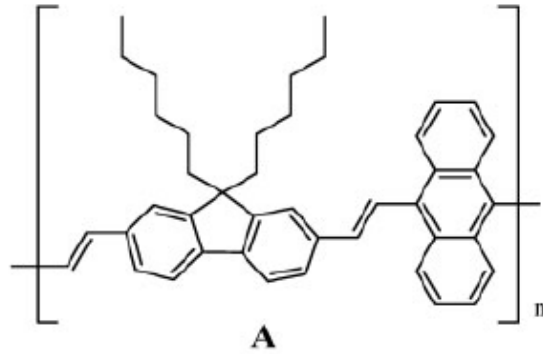


圖 1-25 A，多層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/polymer/BCP/Alq₃/Mg:Ag，EL 光譜放射峰為 538 nm，在電流密度為 0.1 A/cm² 下可達最大效率 0.19 cd/A^[88]。

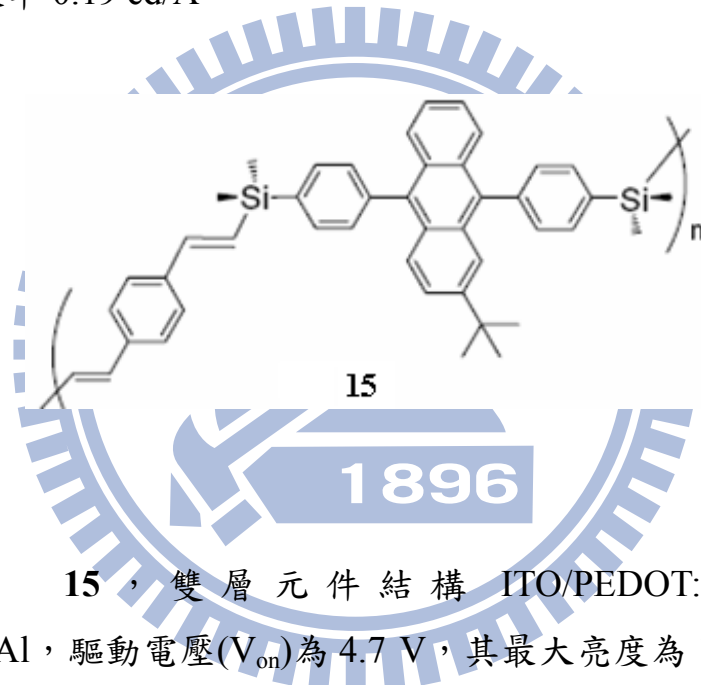


圖 1-26 15，雙層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/polymer/BaF₂/Ca/Al，驅動電壓(V_{on})為 4.7 V，其最大亮度為 1000 cd/m²，當驅動電壓為 6.4 V 時有最大效率 0.7 cd/A^[89]。

1.2.5 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 1-27)。

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 1-28,1-29)。

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聚合方式。

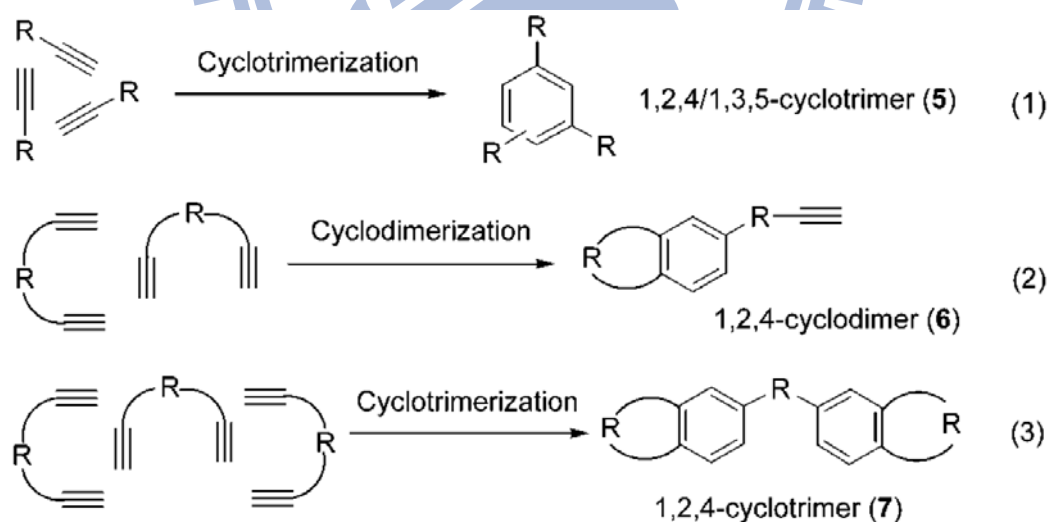


圖 1-27 Alkyne 環三聚合法(cyclotrimerization)的反應機制。

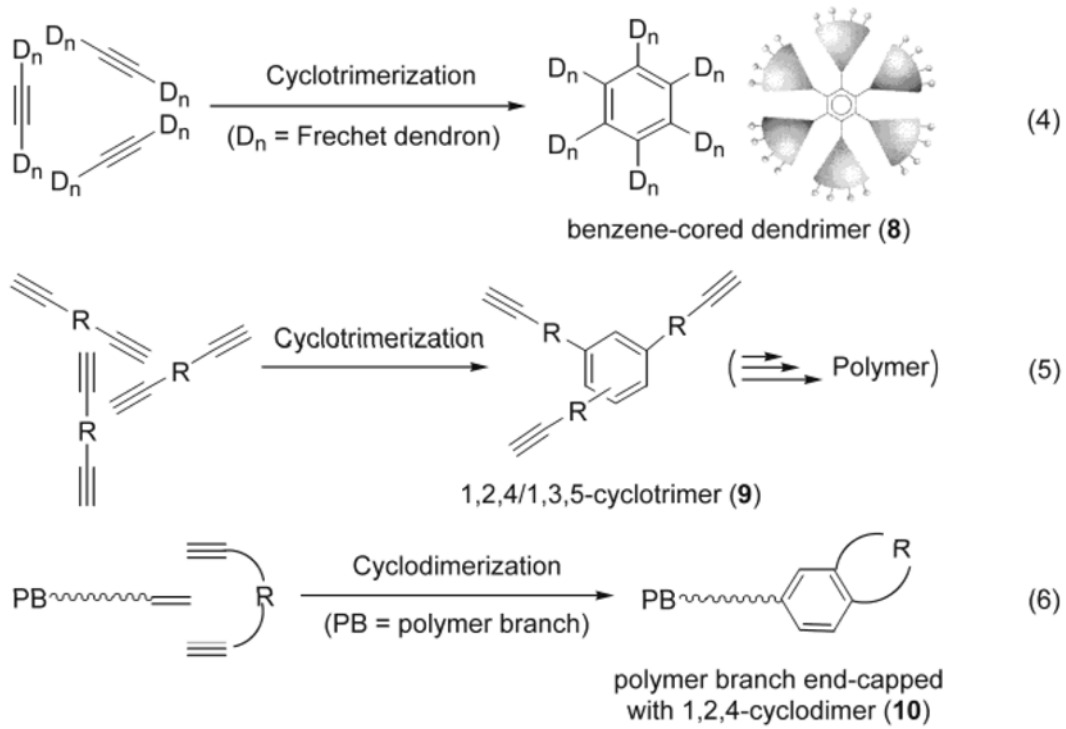
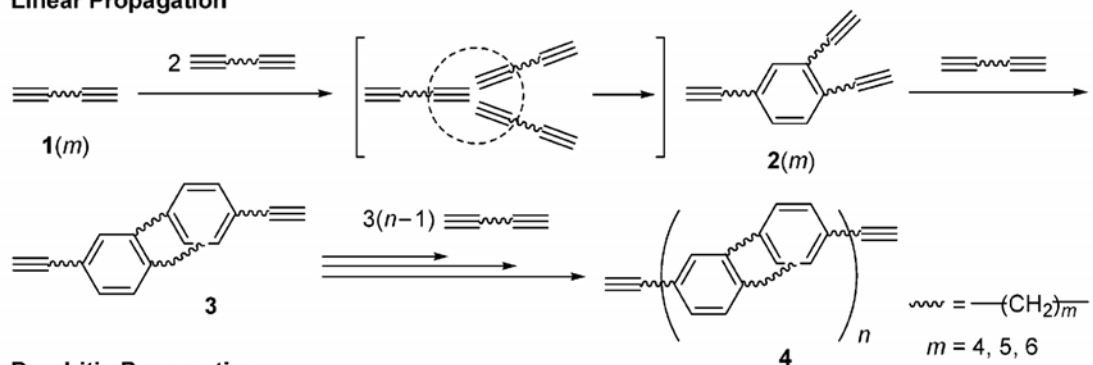


圖 1-28 [2+2+2]環化加成(cycloaddition)的反應機制。

Linear Propagation



Dendritic Propagation

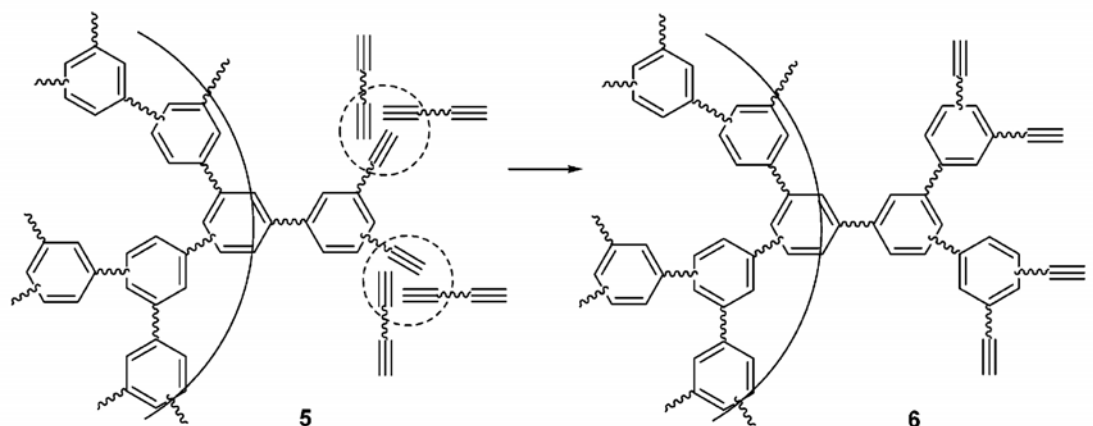


圖 1-29 雙炔烴(diyne)環化加成(cycloaddition)的反應機制。

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 1-30 所示。

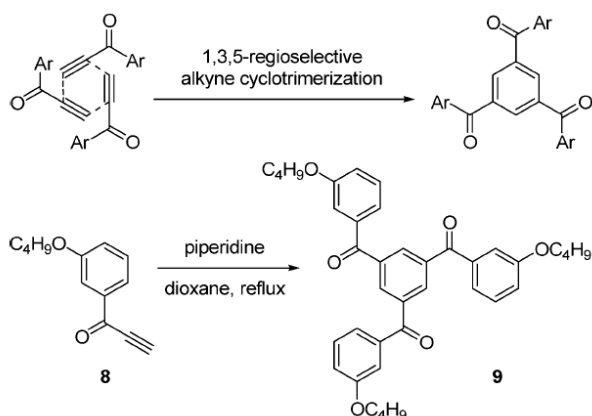
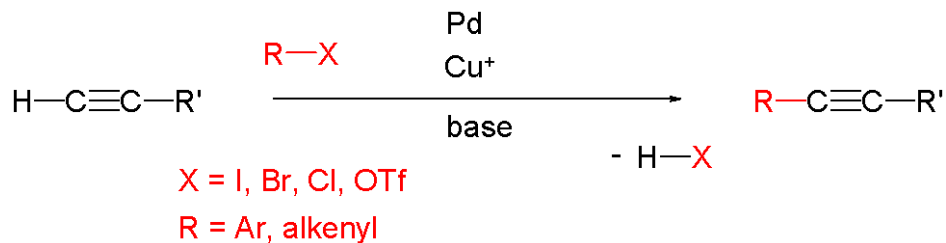


圖 1-30 Aryl ethynyl ketone 進行 1,3,5-cyclotrimerization 的反應機制。

1.2.6 Sonogashira 耦合法

Sonogashira 耦合法是一藉由擁有末端炔與鹵素的基團在有 Pd、Cu(I)催化劑的鹼性環境催化下所進行的耦合反應。其反應由 Sonogashira 團隊在 1975 發表^[78]。



Sonogashira 耦合法的反應機制還未被完全的了解，但圖 1-31 可以解釋 Pd 與 Cu 催化劑在反應中的循環。

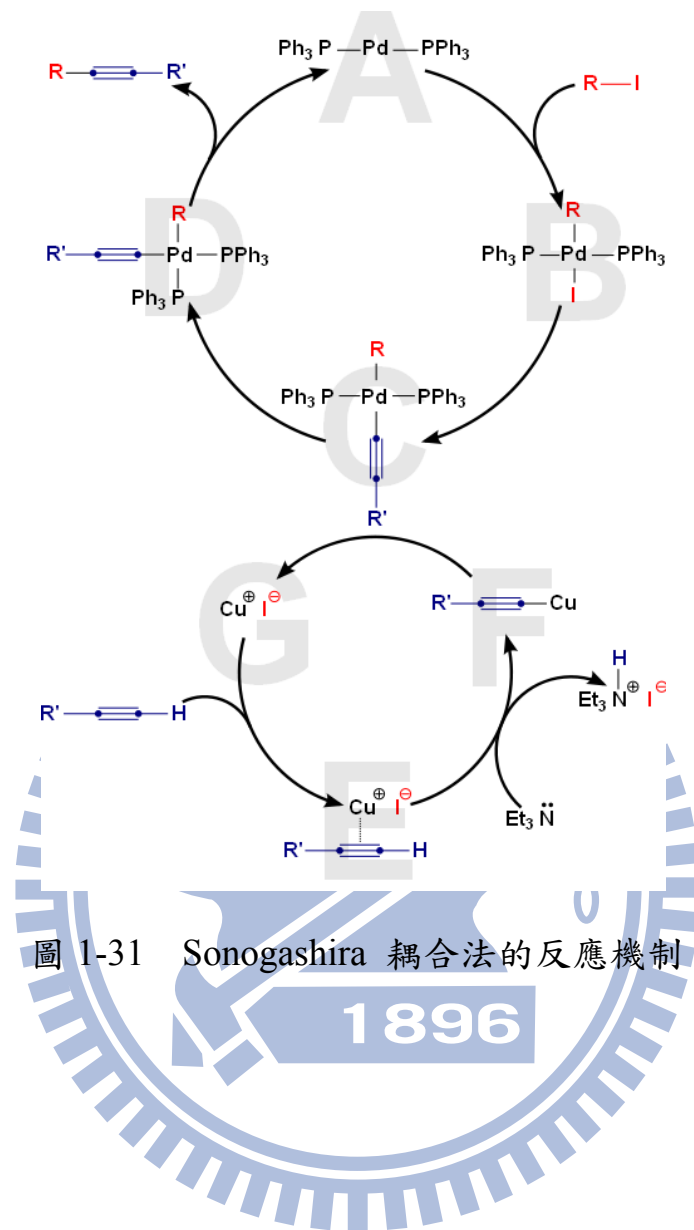


圖 1-31 Sonogashira 耦合法的反應機制

1.3 研究動機

有機電激發光二極體近年來廣為學術界、工業界所廣泛研究。電激發光元件的壽命、亮度、效率等性質為評定一發光元件好壞以及是否適合商業化的首要指標。目前小分子有機電激發光元件在穩定性、色純度及效率上都優於高分子元件，但以高分子材料為主的有機電激發光元件仍受重視，主要原因即為高分子材料可採用如旋轉塗佈 (spin coating) 或噴墨印刷 (inkjet printing) 等成膜技術，這些薄膜製作程序具有快速、簡易和低成本的優點。而高分子發光二極體由於在大面積的平面顯示器應用方面亦有不錯的潛力而日益受到重視。為達到全彩化顯示的目的，必須擁有同時兼具高效率、色澤穩定且高色純度的紅、綠、藍發光材料。本論文研究主要分為兩部分。

第一部分：

最近幾年星狀或分支聚合物的優異的性質，吸引了非常多的團隊投入研究，因其高分子具有：簡單的分子單體設計、良好的溶解度、極高的螢光效率、高非晶相組成特性以及良好的熱穩定性；此外，這些分支聚合物的特殊的分子結構可以將電激子侷限在發光層中，不會漏失，且可減少分子與分子間的作用力，因此可以提高電激發光的效率。本部份研究主要欲合成出較傳統直鏈高分子為不同的超分枝高分子聚合物且探討其特殊性質與應用。聚合方式則利用了超枝化聚合法^[68-75]。根據現有文獻上，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 為芴環) 之超枝化聚合物 (見圖 1-32)。分子選擇上選用 Fluorene (芴) 的衍生物做為建構此藍光高分子的另一部份，其理由不外乎是 Fluorene 衍生物容易藉由不同取代基的導入達到改善溶解度、增加電

子或電洞傳輸的能力，而在作為光電材料的表現上亦擁有不錯的光激發光與電激發光效率，並且具有極佳的熱穩定性。

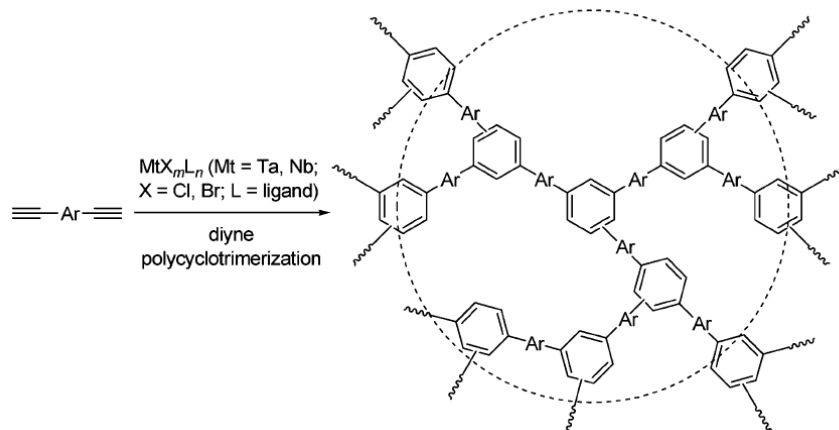


圖 1-32 Arylene 進行 diyne polycyclotrimerization 的反應機制。

回顧本實驗室之前的文獻，已有合成出聚芴超分枝高分子聚合物 (見圖 1-33)，結果發現其聚合法可輕易達到超高分子量($M_w = 62,000 \sim 346,000$)，但其高分子薄膜態時的最大放射波長分佈很廣，可能是因為各高分子之間的 $\pi-\pi$ 堆疊情形嚴重，分子之間的作用力導致的紅位移現象，因而出現比較大範圍的放光(見圖 1-34)。

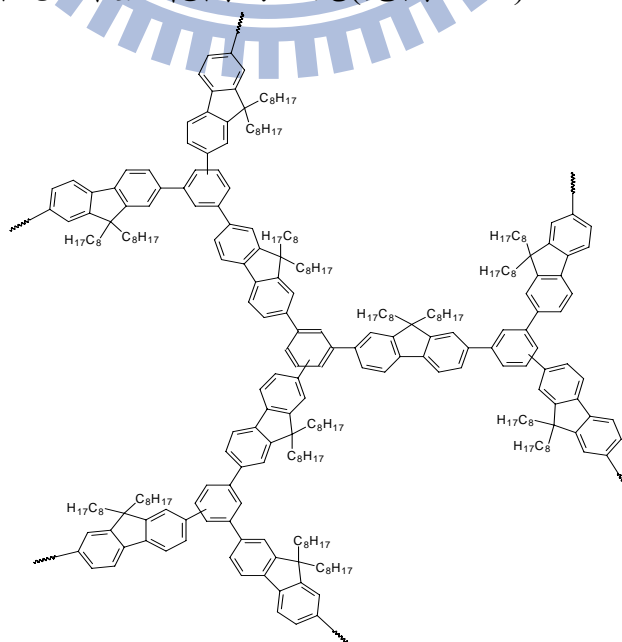


圖 1-33 單一芴單體超分枝高分子聚合物

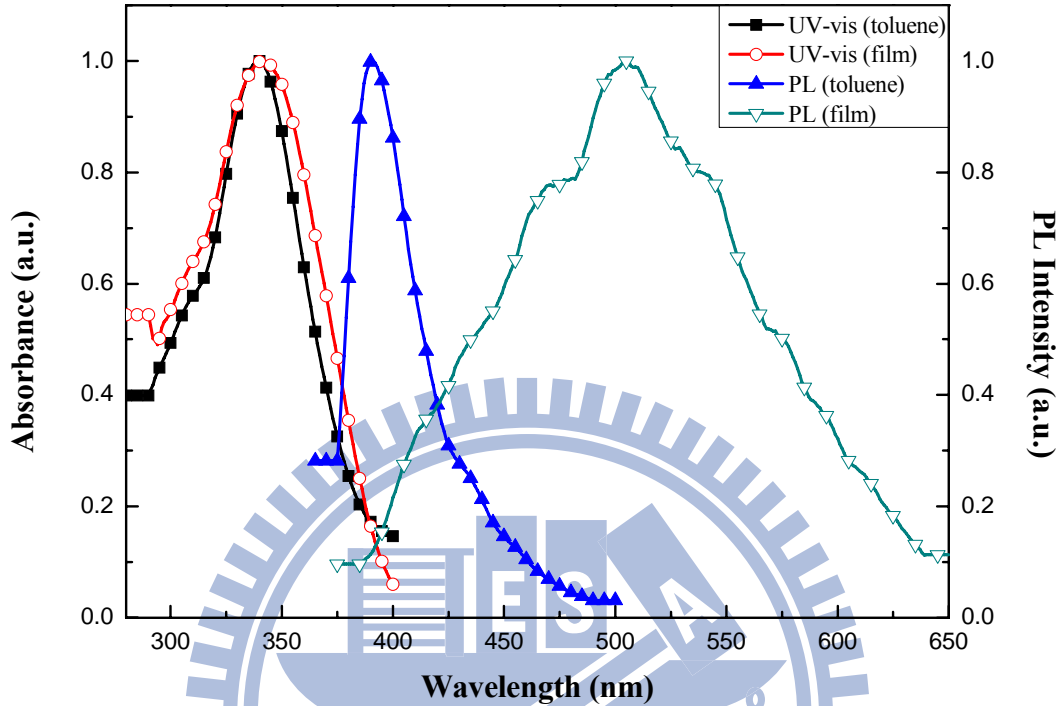


圖 1-34 hb-F 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

在芴材料系統中，單一芴其共軛長度不足、能隙過大，其光激發光光色在 UV 位置，若以單一芴分子用超分支聚合法聚合，在溶液狀態放光區並未達到文獻上的穩定光色，因此分子設計中將以三個芴系統為主(圖 1-35)，以期可達文獻上之穩定光色且期許可改進單體因單一分子單位所造成高分子聚合物堆疊嚴重之結果，而後再探討超分支聚合法對於發光的影響。

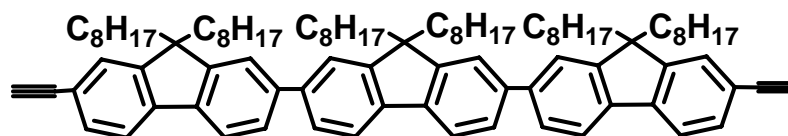


圖 1-35 三芴單體

本部份研究中另選擇另一發光效率極佳的單體，其已在文獻中的有機小分子發光二極體元件中有著極佳的發光效率。將此結構再進行可行超分支聚合法的官能基修飾，而聚合後再行探討超分支聚合法對於發光之影響(圖 1-35)。

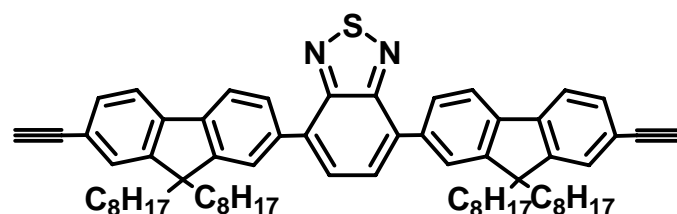


圖 1-36 BTF 單體

對於有機太陽能電池(Organic Solar Cell)系統中，因其元件設計上有著 Donor-Acceptor Heterojunctions 的特殊結構，必須將可吸收太陽光後容易產生電子、電洞對之材料與碳六十(C₆₀)之衍生物混摻，但其結構設計上，因其為兩種不同的材料，所以在電性的傳導上將會有差別，如何增加兩者的接觸的面積，使的電子與電洞傳導的機會增加，將會是個重大的課題。

本研究中超分支高分子聚合物的結構上，其特殊的網狀聚合方式，在分子內將會有著巨大的孔洞，因此希冀運用此特殊的結構，將碳六十衍生物導入其中，增加兩者材料之接觸面積，進而改善電性與效率。本部分研究中，挑選另一已知分子結構 BTDTF，其分子擁有良好之熱穩定性、低能障且相似分子設計的元件效率良好，而將此結構再進行可行超分支聚合法的官能基修飾(圖 1-36)，聚合後再行探討超分支聚合法對於有機太陽能電池與發光效率之影響。

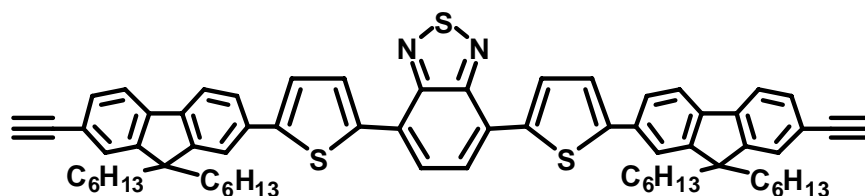


圖 1-37 BTDTF 單體

第二部份：

目前在主要發光材料中，最急需突破的就是研發出高效率的藍光材料。擁有一個好的藍光材料，其本身除了可以發藍光外，還能在材料本身摻雜其他較低能隙的材料，如綠光或是紅光材料，利用快速且有效率的能量轉換(Energy conversion)與調控摻雜物(dopant)的比例等方式，發出其他顏色甚至是白色的光。至於身為一個好的藍光材料首要條件，就是材料本身的能隙(Energy gap)要夠大；而當能隙夠大時，其 HOMO 與 LUMO 能階也必要須能夠配合其他像是電洞或電子傳輸層的相對應之能階，才能達到高發光效率元件的門檻。

我們選用 Anthracene(蒽)的衍生物 - TBADN，做為藍光高分子材料的基礎，其原因包括 Anthracene 衍生物無論在液態或是固態都具有不錯的螢光量子效率，並且在 Anthracene 分子上有 2, 6 與 9, 10 四個位置可以作官能基的修飾，而在這四個位置上若接有立體障礙較大的取代基，如苯環衍生物，會與環繞在 Anthracene 分子上的氫原子產生排斥力，造成分子結構的扭曲，破壞共軛高分子的平面性，利用這個特點，我們可以有效的控制共軛長度。另外還選用 Fluorene(芴)的衍生物做為建構此藍光高分子的另一部份，其理由是在作為光電材料的表現上亦擁有不錯的光激發光與電激發光效率，並且具有極佳的熱穩定性。

回顧本實驗室之前的文獻，已有合成以單一芴分子與單一蒽分子做共聚之新穎高分子(圖 1-37)。性質見表 1-4

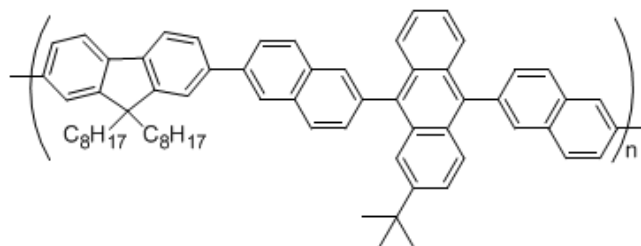
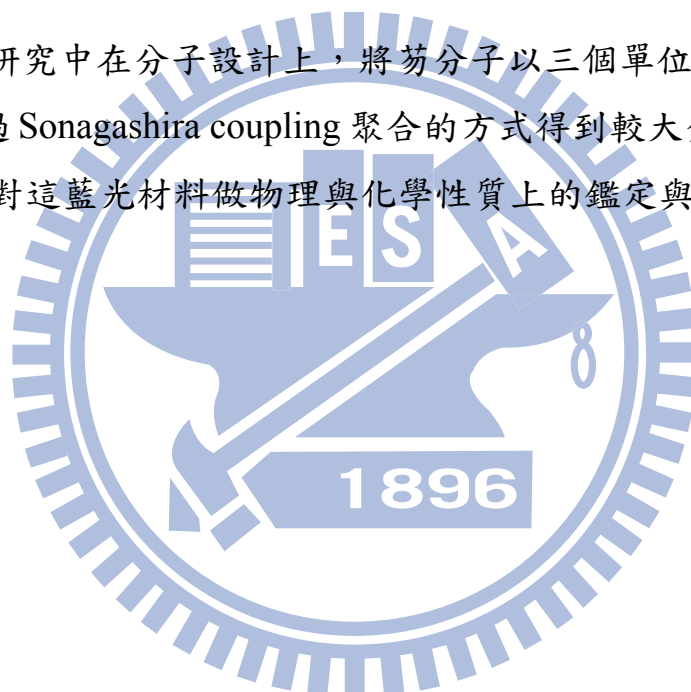


圖 1-38 新穎高分子 F-T50

表 1-4 新穎高分子 F-T50 基本性質

Polymer	UV Absorption $\lambda_{\max}(\text{nm})$		PL $\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\Phi_{\text{PL}}(\%)$		Max. Brightness (cd/m^2)	Max.LE (cd/A)	EL λ_{\max} (nm)
	THF	Film	THF	Film	THF	Film			
	F-T50	347, 378, 396	345, 381	444	466	61	14	403	0.11

本部份研究中在分子設計上，將芴分子以三個單位為一組與 TBADN 透過 Sonagashira coupling 聚合的方式得到較大分子量之新穎高分子，並對這藍光材料做物理與化學性質上的鑑定與探討。



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(CaH_2)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($n\text{-BuLi}$)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 ~ 5 mg，加熱及冷卻的掃描速率分別為 20 °C /min 及 40 °C /min，以溫度對熱焓量作圖，取圖形的最大反曲點 (inflection point) 為玻璃轉移溫度 (glass transition temperature, T_g)。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗所需樣品 2 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C /min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量為 100 mL/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 波數 (cm^{-1})，範圍 400 ~ 4000 波數 (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 Å，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 ~ M3 的合成流程見 Scheme 1、2、3。超分枝高分子聚合物(hb-PF)的合成途徑見 Scheme 4。

2.3.1 單體 M1 ~ M4 的合成

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

取一 250 mL 三頸瓶置入 1 (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 hexane 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, 2H, aromatic H), 7.56 (s, 2H, aromatic H), 7.61 (d, $J = 15.30$ Hz, 2H, aromatic H)。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 (3)^[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 ether 萃取收集有機層，用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 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 °C。MS (EI-MS) m/z ：548。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)：0.58 (t, J = 3.60 Hz, 6H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.79~1.54 (m, 24H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 1.89 (t, J = 3.90 Hz, 4H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.43 (d, 2H, aromatic H), 7.48 (s, 2H, aromatic H), 7.50 (d, 2H, aromatic H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 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。

9,9-Octyl-2-bromofluorene (5)

取一 250 mL 三頸瓶置入 120 mL 50% NaOH 水溶液後，再加入 TBABr (0.5g) 及 1-bromooctane (40 g, 163.18 mmol) 攪拌，之後取 4 (25 g, 224.68 mmol) 先用 50 mL THF 使其溶解後，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，加熱至 70 ~ 80 °C 並通以氮氣反應一天，待反應結束，分別用水及 ether 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得一微黃色油狀產物 37.5 g，產率 78 %。

MS (EI-MS) m/z ：468。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)：0.75 (t, 6H, -(CH₂)₇-CH₃), 1.01~1.20 (m, 24H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 1.93 (t, 4H, (CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.29~7.32 (m, 3H, aromatic H), 7.41~7.44 (d, 1H, aromatic H), 7.52~7.55 (d, 1H, aromatic H), 7.63~7.66 (m, 2H, aromatic H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)：150.92, 142.18, 139.01, 127.21, 126.80, 123.07, 119.89, 119.58, 55.17, 40.69, 36.28, 34.31, 32.17, 30.33, 30.03, 29.60, 22.95, 22.60, 14.27。

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene

(6)

取一 50mL 雙頸瓶置入 **5** (7 g, 14.92 mmol), 在真空中加熱乾燥後, 用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶中, 在 -78°C 下攪拌 5 分鐘, 然後抽取 2.5 M n-butyllithium (7.7 mL, 19.25 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中, 攪拌 2 小時, 此時澄清的溶液會變成白色混濁, 之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (9.13 mL, 44.71 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中, 然後緩慢回至室溫反應 overnight, 待反應完成, 用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium, 再分別用水及 ether 萃取, 收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮, 再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化, 得一微黃色油狀產物 6 g, 產率 78%。

熔點: $22\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。 MS (EI-MS) m/z : 468。 $^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm): 0.72(t, 6H, $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$), 0.98~1.11(m, 24H, $-(\text{CH}_2)\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 1.39(s, 12H, $-\text{CH}_3$), 1.98(t, 4H, $(\text{CH}_2)\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 7.25~7.35 (m, 3H, aromatic H), 7.70 ~7.80(m, 4H, aromatic H)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 151.54, 150.09, 144.36, 141.14, 133.93, 129.05, 127.71, 126.88, 123.15, 120.31, 119.18, 83.92, 55.30, 40.49, 32.02, 30.23, 29.43, 25.17, 23.89, 22.82, 14.31。

9,9,9',9',9'',9''-Hexaocetylterfluorene(7)

取一 100 mL 雙頸瓶, 在手套箱中量取 **3** (2.53 g, 4.9 mmol)、**6** (5 g, 9.68 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.011 g, 0.0098 mmol)、 K_2CO_3 (4.95 g, 36 mmol) 及 Aliquat 336 (0.6 g, 1.25 mmol), 在裡面將迴流裝置架設好後取出手套箱外, 用針筒注入 60 mL dry toluene 及 17 mL degas 去離

子水，在氮氣下加熱至 110 °C 迴流反應 1 天。以 EA 和水進行萃取，收集有機層後用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶固體 5 g，產率 92%。

熔點：52~53 °C。MS (EI-MS) *m/z*: 1168。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.72~0.85(m, 18H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.98~1.11(m, 72H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 2.00~2.01(m, 12H, (CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.25~7.35 (m, 6H, aromatic H), 7.72 ~7.90 (m, 14H, aromatic H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 152.01, 151.70, 151.24, 141.03, 140.72, 127.02, 126.35, 123.18, 121.72, 120.17, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29。

7,7''-Dibromo-9,9,9',9'',9''-hexaocetylterfluorene(8)

取一 100 mL 三頸瓶置入 7 (7.5g, 6.43 mmol)、氯化鐵(FeCl₃) (0.036 g, 0.221 mmol)，隨後再加入 60 mL 氯仿溶解並攪拌之，之後另取溴水 (2.24 g, 14.15 mmol)，以 10 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 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，可得一白色固體產物 7.2g，產率 85%。

熔點：45~50 °C。MS (EI-MS) *m/z*: 1322。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.72~0.85(m, 18H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.98~1.11(m, 72H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 2.00~2.01(m, 12H, (CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.33~7.35 (m, 2H, aromatic H), 7.49 (d, 2H, aromatic H), 7.58~7.66 (m, 10H, aromatic H), 7.73~7.83 (m, 4H, aromatic H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 153.47, 151.99, 151.70, 151.22, 141.01, 140.69, 140.53, 139.43,

127.20, 127.00, 126.38, 126.25, 123.16, 121.62, 121.30, 120.01, 119.94, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29。

7,7''-Bis(trimethylsilylethynyl)-9,9,9',9',9'',9''-hexaocetylterfluorene(9)

取一 250 mL 雙頸瓶置入 **8** (7 g, 5.29 mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ (0.075 g, 0.105 mmol) 及三苯基磷 (PPh₃) (0.11 g, 0.42 mmol)，加入三乙基胺 (Et₃N) (150 mL) 作為溶劑，將反應溫度控制在 85°C 後，加入碘化亞銅 (CuI) (0.08 g, 0.42 mmol)，加熱反應 10 分鐘之後，逐滴加入 **trimethylsilylacetylene** (2.1 g, 21.18 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 MgSO₄ 乾燥後濃縮後，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，即可得到白色結晶固體 3 g，產率 42%。

熔點：40~42 °C。MS (EI-MS) m/z：1359。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm)：0.305(s, 18H, -CH₃), 0.68~0.85(m, 18H, -(CH₂)₇-CH₃), 1.08~1.19(m, 72H, -(CH₂)₆-CH₃), 2.00~2.06(m, 12H, (CH₂)₆-CH₃), 7.47~7.50 (m, 4H, aromatic H), 7.61~7.68 (m, 10H, aromatic H), 7.75~7.83 (m, 4H, aromatic H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm)：152.04, 151.12, 141.22, 140.56, 139.80, 126.42, 121.60, 120.51, 106.52, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29

7,7''-Diethynyl-9,9,9',9',9'',9''-hexaocetylterfluorene(M1)

取一 100 mL 雙頸瓶置入碳酸鉀 (K₂CO₃) (0.5 g, 27.08 mmol) 及 MeOH/THF (1.5/4.5 mL)，再將反應物 **9** (1.5 g, 5.42 mmol) 以少量 THF 溶解後，加入反應瓶中，在室溫下持續攪拌 12 小時。以 EA 和鹽水進行萃取，收集有機層後用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提

液做管柱層析以純化，得一黏稠黃色液體 1.1 g，產率 82%。

熔點：30~31 °C。MS (EI-MS) m/z ：1214。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：0.68~0.85(m, 18H, $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 1.08~1.19(m, 72H, $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 2.00~2.06(m, 12H, $(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 3.17 (s, 2H, $\equiv\text{C-H}$), 7.51~7.54 (m, 4H, aromatic H), 7.64~7.70 (m, 10H, aromatic H), 7.78~7.85 (m, 4H, aromatic H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：152.06, 151.12, 141.22, 140.56, 139.80, 126.42, 121.60, 120.51, 106.52, **84.5**, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29。 FT-IR： $\equiv\text{C-H}$ stretching, 3311 cm^{-1} ； $-\text{C-H}$ stretching, 2926, 2852 cm^{-1} ； $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching, 2105 cm^{-1} ；aromatic $\text{C}=\text{C}$ stretching, 1459 cm^{-1} ； C-C stretching, 815 cm^{-1} 。元素分析(EA), $\text{C}_{33}\text{H}_{42}$ ，理論值：C, 89.9%；H, 10.1%。實際值：C, 85.50%；H, 9.75%。

4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (11)

取一 250 mL 雙頸瓶置入 10 (10 g, 73.4 mmol) 及 45% HBr (15 mL)，裝置血清塞、加液漏斗及迴流管，加熱至 95 °C，從加液漏斗加入 Br_2 (11.3 mL, 220 mmol)，迴流 24 小時。加入硫代硫酸鈉水溶液終止反應，使用蒸餾水沖洗固體三次，用 EA 和 MeOH 做再結晶，得到白色針狀固體 **11** (10.76g)，產率：50%。

MS (EI-MS) m/z ：293。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：7.73 (s, 2H, aromatic H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)：152.9, 132.3, 113.9。

4,7-Bis(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (12)

取一 100 mL 雙頸瓶，在手套箱中量取 **11** (1 g, 3.4 mmol)、**6** (3.86 g, 7.48 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0078 g, 0.0034 mmol)、 K_2CO_3 (3.75 g,

27 mmol)及 Aliquat 336(0.215 g, 0.85 mmol), 在裡面將迴流裝置架設好後取出手套箱外, 用針筒注入 39 mL dry toluene 及 13.5 mL degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 110 °C 迴流反應 1 天。以 EA 和水進行萃取, 收集有機層後用 MgSO₄ 乾燥後濃縮, 再以 hexane : EA = 50 : 1 為沖提液做管柱層析以純化, 得一黏稠黃色液體 3 g, 產率 96% 。

MS (EI-MS) m/z : 913。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm): 0.72(m, 12H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.98~1.11(m, 48H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 2.00~2.05(m, 8H, (CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.31~7.41 (m, 6H, aromatic H), 7.76~8.05 (m, 10H, aromatic H)。 ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 154.58, 151.54, 151.35, 141.55, 140.88, 136.40, 133.82, 128.36, 128.12, 127.48, 127.06, 124.10, 123.18, 120.17, 119.92, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29。

4,7-Bis(7-bromo-9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (13)

取一 100 mL 三頸瓶置入 12 (3.4g, 3.72 mmol)、氯化鐵(FeCl₃) (0.0302 g, 0.186 mmol), 隨後再加入 40 mL 氯仿溶解並攪拌之, 之後另取溴水 (1.3 g, 8.22 mmol), 以 10 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 20 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 THF : MeOH=1 : 3 的溶劑做再結晶, 而後過濾, 可得一綠色固體產物 2.9g, 產率 73% 。

熔點 : 38~40 °C。MS (EI-MS) m/z : 1071。 ¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm) : 0.72(m, 12H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.98~1.11(m, 48H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 2.00~2.05(m, 8H, (CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 7.47~7.51 (d, 4H, aromatic H), 7.61~7.65 (d, 2H, aromatic H), 7.82~8.04 (m, 8H, aromatic H)。 ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 154.51, 153.77, 151.36,

140.85, 140.48, 139.89, 136.83, 136.33, 134.02, 133.75, 130.31, 128.57, 128.20, 126.50, 124.15, 123.20, 121.53, 120.05, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29。

4,7-Bis(7-(3-hydroxy-3-methylbut-1-ynyl)-9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole(14)

取一 100 mL 雙頸瓶置入 **13** (2.4 g, 2.24 mmol)·PdCl₂(PPh₃)₂ (0.22 g, 0.313 mmol) 及三苯基磷 (PPh₃) (0.12 g, 0.458 mmol)，加入三乙基胺 (Et₃N) (50 mL) 作為溶劑，將反應溫度控制在 85°C 後，加入碘化亞銅 (CuI) (0.051 g, 0.267 mmol)，加熱反應 10 分鐘之後，逐滴加入 **2-methylbut-3-yn-2-ol** (1.13 g, 13.43 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 MgSO₄ 乾燥後濃縮後，再以 hexane : EA = 5 : 1 為沖提液做管柱層析以純化，即可得到黃色結晶固體 2.21 g，產率 91 %。

熔點：70°C。MS (EI-MS) *m/z* : 1077。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 0.72(m, 12H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.98~1.11(m, 48H, -(CH₂)-(CH₂)₆-CH₃), 1.67(s, 12H, -C-(OH)-(CH₃)₂), 2.00~2.05(m, 10H, (CH₂)-(CH₂)₆-CH₃, -OH), 7.43~7.46 (d, 4H, aromatic H), 7.69~7.72 (d, 2H, aromatic H), 7.83~7.87 (d, 2H, aromatic H), 7.88 (s, 2H, aromatic H), 7.94 (s, 2H, aromatic H), 8.02~8.04 (d, 2H, aromatic H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 154.52, 151.56, 141.14, 140.82, 136.84, 133.75, 131.00, 128.52, 128.16, 126.35, 124.12, 121.36, 120.25, 120.04, 94.00, 83.36, 66.02, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29。

4,7-Bis(7-ethynyl-9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole(M2)

取一 100 mL 雙頸瓶置入氫氧化鉀 (KOH) (2.08 g, 27.08 mmol) 及 toluene (40 mL)，再將反應物 14 (2 g, 5.42 mmol) 以少量 toluene 溶解後，加入已架設迴流系統的反應瓶中加熱反應 12 小時。待完全反應之後，將溫度降至室溫，以 EA 和鹽水進行萃取，收集有機層後用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane : EA = 6 : 1 為沖提液做管柱層析以純化，即可得到黃色黏稠液體，產物 1.8 g，產率 95.2 %。

MS (EI-MS) m/z : 962。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm) : 0.72~0.90(m, 12H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.98~1.11(m, 48H, -(CH₂)₆-CH₃), 2.00~2.05(m, 8H, (CH₂)₆-CH₃, -OH), 3.17(s, 2H, ≡C-H), 7.51~7.54 (d, 4H, aromatic H), 7.71~7.74 (d, 2H, aromatic H), 7.75~7.89 (m, 4H, aromatic H), 7.95 (s, 2H, aromatic H), 8.02~8.03 (d, 2H, aromatic H)。 ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 154.28, 151.33, 141.42, 140.46, 139.28, 136.75, 133.52, 131.26, 128.31, 127.95, 126.61, 123.92, 120.43, 120.12, 119.85, 114.06, 84.70, 55.40, 40.60, 32.01, 30.26, 26.42, 24.04, 22.82, 14.29。

4,7-bis(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole(15)

取一架設好迴流裝置的 100 mL 雙頸瓶置入 **11** (2.5 g, 8.5 mmol)，而後在真空下除氧、除水，然後在充入 N₂，用針筒取 2-(tributylsilynyl)-thiophene (12.69 g, 34 mmol) 及 30 mL THF 置入雙頸瓶中，加熱至 80°C，在 N₂ 下攪拌 15min 後快速加入 PdCl₂(PPh₃)₂ (0.06 g, 0.085 mmol)，在氮氣下加熱 80°C 迴流反應 1 天。減壓濃縮除去 THF 後，再以 THF 為沖提液過短 column 將催化劑除去，再以 ethanol 當作溶劑做再結晶，可得紅色針狀固體 1.5 g，產率 59%。

熔點 : °C。 ¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δ ppm) : 0.72(t, 6H,

$-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 0.98~1.11(m, 24H, $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 1.36(s, 12H, $-\text{CH}_3$), 1.98(t, 4H, $(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 7.25~7.35 (m, 3H, aromatic 5、6、7H), 7.60~7.82(m, 4H, aromatic 1、3、4、8H)

4,7-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiazole(16)

取一 100 mL 單頸瓶置入 15 (0.85 g, 73.4 mmol)、NBS (1.46 g, 73.4 mmol)及 50 mL dry THF, 裝置 Tygon 管接 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 先在 -78°C 下攪拌三小時, 而後回到室溫下攪拌四小時。直接將溶液倒入冰水中會有紅色固體析出, 重力過濾後收集固體, 用熱水清洗完固體後乾燥, 可得到紅色固體 1.17g, 產率: 90%。

熔點: 。MS (EI-MS) m/z : 438。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.73 (s, 2H, Ph-H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 152.9, 132.3, 113.9。

2-bromo-7-(triisopropylsilylethynyl)-9,9-dihexylfluorene (18)

取一 250 mL 雙頸瓶置入 17 (4 g, 7.43 mmol)及 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.52 g, 0.743 mmol), 加入 Piperidine (50 mL)作為溶劑, 將反應溫度控制在 40°C 後, 加入碘化亞銅(CuI) (0.028 g, 0.148 mmol), 加熱反應 10 分鐘之後, 逐滴加入 ethynyltriisopropylsilane (1.5 g, 8.2 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, 再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化, 即可得到黃色結晶固體 3.5 g, 產率 92%。

MS (EI-MS) m/z : 592。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.80 (t, $J = 6.90$ Hz, 6H, $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$), 1.01~1.23 (m, 24H, $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 1.64 (s, 12H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$), 1.90 (t, $J = 3.75$ Hz,

4H, $-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\text{C}\text{H}_2)_6-\text{C}\text{H}_3$), 2.11 (s, 2H, $-\text{C}(\text{C}\text{H}_3)_2-\underline{\text{O}}\text{H}$), 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)。¹³C-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-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-(triisopropylsilyl ethynyl)-9,9-dihexylfluorene (19)

取一 50mL 雙頸瓶置入 **18** (3.5 g, 5.9 mmol), 在真空中加熱乾燥後, 用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶中, 在 -78°C 下攪拌 5 分鐘, 然後抽取 2.5 M n-butyllithium (5.4 mL, 10.64 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中, 攪拌 2 小時, 此時澄清的溶液會變成白色混濁, 之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3.8 mL, 14.75 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中, 然後緩慢回至室溫反應 overnight, 待反應完成, 用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium, 再分別用水及 ether 萃取, 收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮, 再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化, 得一白色固體產物 2.7 g, 產率 52%。

熔點 : $22\sim 25^\circ\text{C}$ 。MS (EI-MS) m/z : 640。¹H-NMR (300M Hz, CDCl_3 , δ ppm) : 0.72(t, 6H, $-(\text{C}\text{H}_2)_7-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.98~1.11(m, 24H, $-(\text{C}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_6-\text{C}\text{H}_3$), 1.39(s, 12H, $-\text{C}\text{H}_3$), 1.98(t, 4H, $(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\text{C}\text{H}_2)_6-\text{C}\text{H}_3$), 7.25~7.35 (m, 3H, aromatic H), 7.70 ~7.80(m, 4H, aromatic H)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 151.54, 150.09, 144.36, 141.14, 133.93, 129.05, 127.71, 126.88, 123.15, 120.31, 119.18, 83.92, 55.30, 40.49, 32.02, 30.23, 29.43, 25.17, 23.89, 22.82, 14.31。

4,7-bis(5-(7-(triisopropylsilylethynyl)-9,9-dioctylfluoren-2-yl)-thien-2-yl)-2,1,3-benzothiazole(20)

取一 100 mL 雙頸瓶，在手套箱中量取 **16** (0.77 g , 1.7mmol)、**18** (2.7g , 4.2 mmol)、Pd₂(dba)₃(0.05 g , 0.05 mmol)、Cs₂CO₃(1.91 g , 5.8 mmol)及 Aliquat 336(0.16 g , 0.63mmol)，在裡面將迴流裝置架設好後取出手套箱外，用針筒注入 40 mL dry toluene 及 15 mL degas 去離子水，在氮氣下加熱至 110 °C 迴流反應 1 天。以 EA 和水進行萃取，收集有機層後用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 Hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得一黏稠紅色液體 0.6 g，產率 25%。

MS (EI-MS) *m/z*: 1324。¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm): 0.72(t, 6H, -(CH₂)₇-CH₃), 0.98~1.11(m, 24H, -(CH₂)₆-CH₃), 1.36(s, 12H, -CH₃), 1.98(t, 4H, (CH₂)₆-CH₃), 7.25~7.35 (m, 3H, aromatic 5、6、7H), 7.60 ~7.82(m, 4H, aromatic 1、3、4、8H)

4,7-bis(5-(7-diethynyl-9,9-dioctylfluoren-2-yl)-thien-2-yl)-2,1,3-benzothiazole(M3)

取一 100 mL 雙頸瓶置入 **20** (0.6 g, 0.45 mmol) 及 THF (20 mL)，再將 n-Bu₄NF (1.3 ml, 1.3 mmol)加入，以 EA 和鹽水進行萃取，收集有機層後用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane : EA = 6 : 1 為沖提液做管柱層析以純化，即可得到紅色黏稠液體，產物 0.45 g，產率 90%。MS (EI-MS) *m/z*: 1012。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)₆-CH₃), 1.91 (t, *J* = 3.90 Hz, 4H, -(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: $\equiv\text{C-H}$ stretching, 3282 cm^{-1} ; aromatic $=\text{C-H}$ stretching, 3065 cm^{-1} ; $-\text{C-H}$ stretching, $2952, 2927, 2852\text{ cm}^{-1}$; $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching, 2103 cm^{-1} ; aromatic $\text{C}=\text{C}$ stretching, 1464 cm^{-1} ; C-C stretching, 822 cm^{-1} 。元素分析(EA), $\text{C}_{33}\text{H}_{42}$, 理論值: C, 90.41 %; H, 9.59 %。實際值: C, 90.11 %; H, 9.50 %。

9,10-Bis(6-bromonaphthalen-2-yl)-2-tert-butyl-9,10-dihydroanthracene-9,10-diol (21)

將 2,6-dibromonaphthalene (6.49 g, 22.7 mmol) 放入 250 ml 三頸瓶, 2-tert-butylanthraquinone (3 g, 11.4 mmol) 放入固體加料瓶, 在真空下以火焰除水後, 於氮氣環境下用針筒注入 dry THF (約 150 mL) 將 2,6-dibromonaphthalene 溶解, 在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用針筒緩慢注入 1.6 M n-BuLi (10.64 mL, 17.1 mmol) 並維持在低溫攪拌 1 小時後, 於 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加入 2-tert-butylanthraquinone, 使反應逐漸回溫並繼續攪拌 12 hr。加入適量 H_2O 除掉尚未反應掉的 n-BuLi, 上 rota vapor 除去 THF 後, 再用 ethyl acetate(EA) 與 H_2O 萃取, 收集有機層, 以無水 MgSO_4 除水後濃縮, 最後用管柱層析(EA: Hexane = 1:4) 純化, 得白色固體約 5.94 g, 產率: 77%。

MS (FAB-MS) m/z : 678。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 1.32 (s, 9H, CH_3), 2.93 (s, 1H, $-\text{OH}$), 2.98 (s, 1H, $-\text{OH}$), 6.98 (s, 1H, aromatic protons), 7.02 (d, $J = 5.1\text{ Hz}$, 3H, aromatic protons), 7.23 (dd, $J = 1.5\text{ Hz}$, $J = 8.7\text{ Hz}$, 2H, aromatic protons), 7.29 (d, $J = 2.1\text{ Hz}$, 1H, aromatic protons), 7.31 (d, $J = 1.8\text{ Hz}$, 1H, aromatic protons), 7.35 (d, $J = 8.7\text{ Hz}$, 2H, aromatic protons), 7.41~7.48 (m, 2H, aromatic protons), 7.66 (s, 2H, aromatic protons), 7.71 (d, $J = 8.1\text{ Hz}$, 2H, aromatic protons), 7.75~7.83 (m, 3H, aromatic protons)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 31.3, 34.8,

75.1, 75.4, 120.1, 123.6, 125.4, 126.1, 126.3, 126.4, 126.4, 126.5, 126.5, 126.7, 126.8, 128.2, 128.9, 129.4, 130.5, 133.0, 138.1, 140.3, 141.1, 141.2, 141.6, 141.7, 151.4。

9,10-Bis(6-bromonaphthalen-2-yl)-2-tert-butylanthracene (M4)

將 1 (7.08 g, 10.4 mmol)、KI (6.24 g, 37.6 mmol)、NaH₂PO₂ (7.52 g, 70.9 mmol) 置入 250 mL 雙頸瓶中，加入適量醋酸(約 100 mL)，在 110 °C 下加熱迴流 2 hr，反應回溫後，會有淡黃色固體析出，將整鍋溶液滴入約 1 L 的水中劇烈攪拌 6 hr 後，抽氣過濾，並用大量清水清洗固體後上真空抽乾，不再作進一步的純化，可得淡黃色固體 6.05 g，產率: 90 %。

MS (FAB-MS) m/z : 644。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.22 (s, 9H, CH₃), 7.28~7.33(m, 2H, aromatic protons), 7.44 (dd, $J = 2.1$ Hz, $J = 9.3$ Hz, 1H, aromatic protons), 7.62~7.70 (m, 8H, aromatic protons), 7.78~7.83 (m, 2H, aromatic protons), 7.97~8.03 (m, 4H, aromatic protons), 8.20~8.21 (m, 2H, aromatic protons)。 ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 30.7, 34.9, 120.2, 121, 124.8, 124.9, 125.1, 126.1, 126.8, 127.1, 128.6, 129.8, 129.9, 130.2, 130.6, 131.8, 133.8, 136.2, 136.4, 137.2, 147.7。 Anal. Calcd. for C₃₈H₃₀Br₂: C, 70.60 ; H, 4.68. Found: C, 70.47 ; H, 4.78。

2.3.2 超分枝高分子聚合物的合成

M1~M2 最佳聚合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)表示，以下僅以 hb-TF 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 (7,7''-diethynyl-9,9,9',9'',9''',9''''-hexaocetylterfluorene)

(0.6 g, 0.49 mmol), 先以 5 mL 無水甲苯溶解之後, 再慢慢滴入氯化鉬 (TaCl_5) (42 mg, 0.118 mmol) 的無水甲苯溶液(11 mL), 於室溫及氮氣條件之下反應 8 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 0.52 g, 產率為 86%。

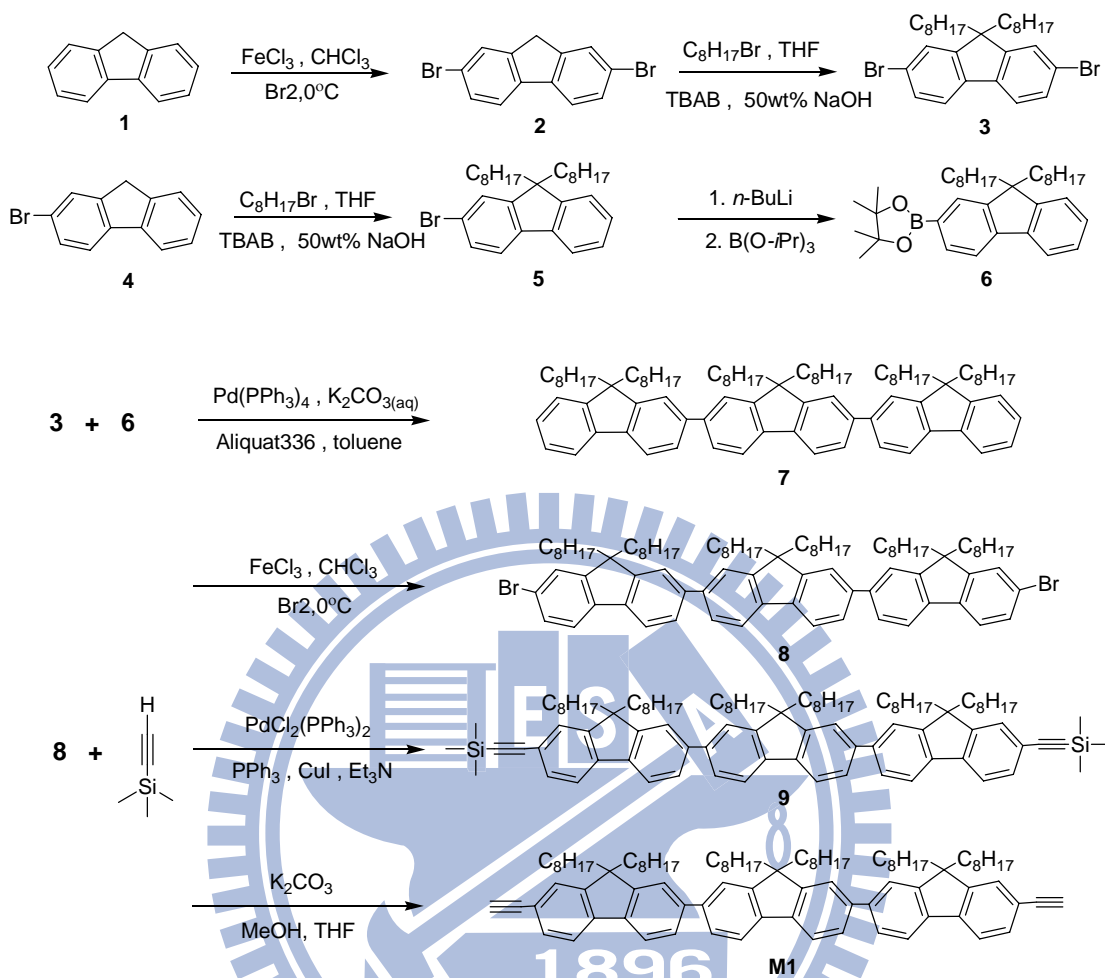
超分枝聚芴高分子的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 FT-IR 光譜圖見第五章附圖

表 2-1 超分枝高分子聚合物的聚合條件一覽表

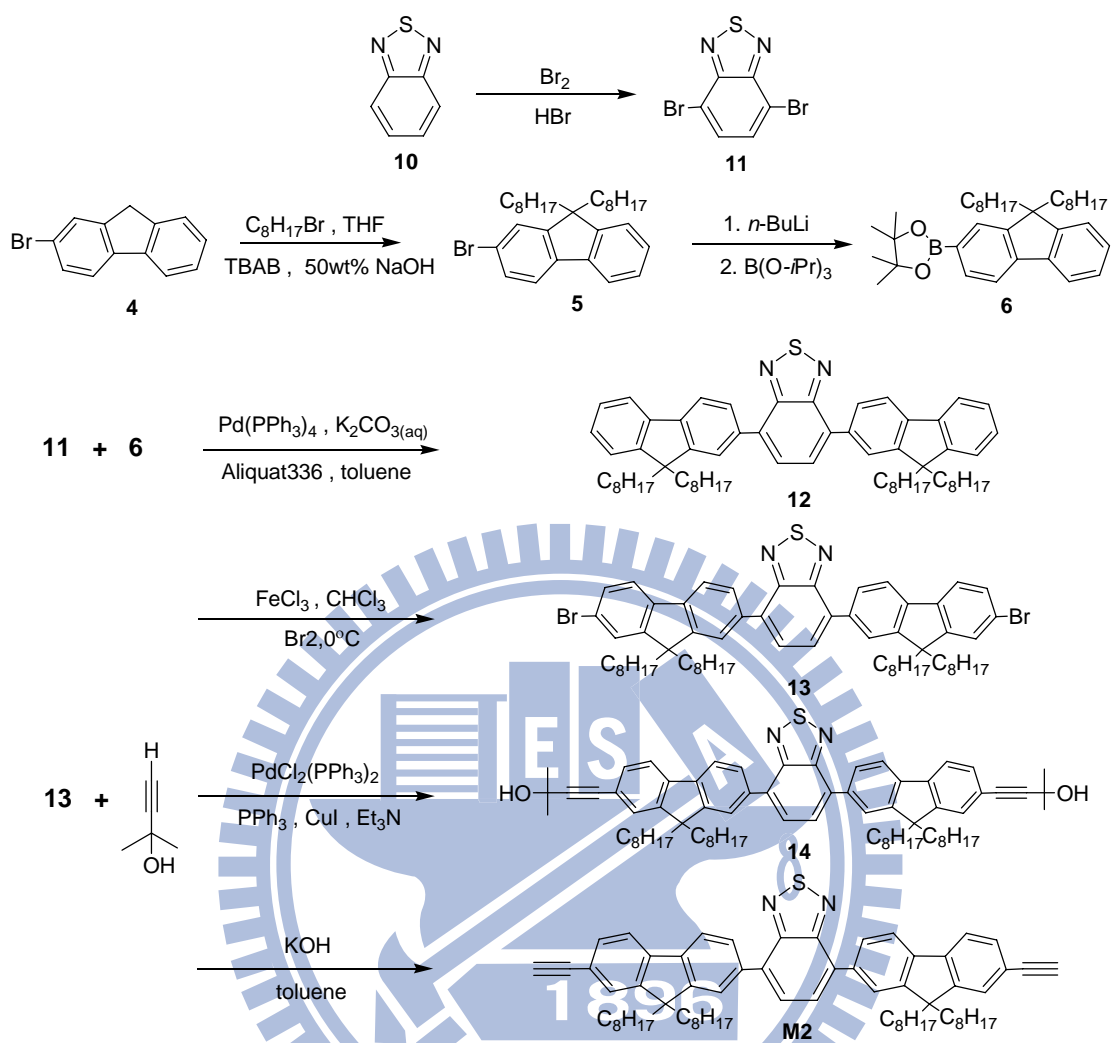
Polymer	單體濃度	催化劑濃度	反應時間
	$[\text{M}_0] / (\text{mM})$	$[\text{Cat}] / (\text{mM})$	Time / (hour)
hb-TF	30	7.5	8
hb-BTF	30	7.5	8
Hb-BTDTF	30	7.5	8

2.3.3 新穎高分子聚合物(F3-T)的合成

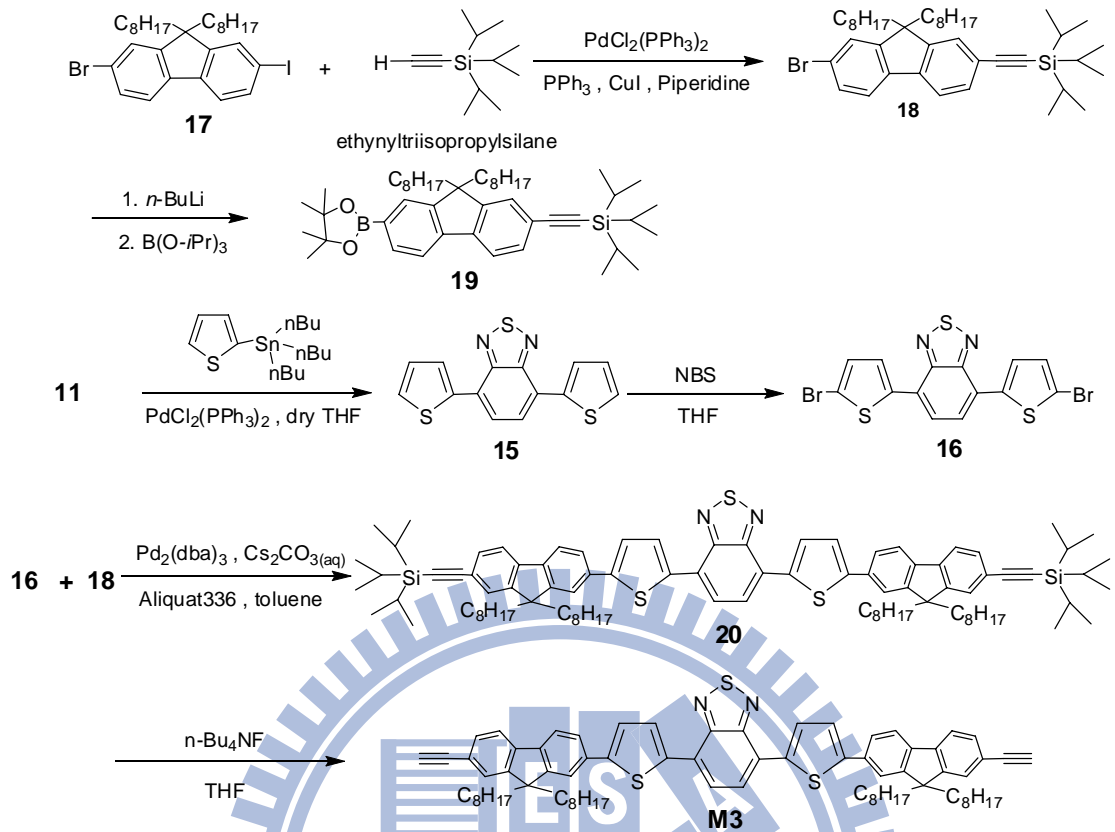
取一 100 mL 雙頸瓶在手套箱中置入 **M1** (0.25 g, 2.24 mmol)、**M2** (0.1327 g, 13.43 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0237 g, 0.0034 mmol) 及碘化亞銅(CuI) (0.0039 g, 0.267 mmol), 在裡面將迴流裝置架設好後取出手套箱外, 用針筒注入 11.705 mL dry toluene 及 7.98 mL Et_3N 作為溶劑, 將反應溫度控制在 60°C , 反應 12 小時之後。將反應溶液緩緩滴入甲醇中攪拌 30 分鐘做第一次再沉澱, 過濾並收集固體產物, 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 0.3 g, 產率為 87%。



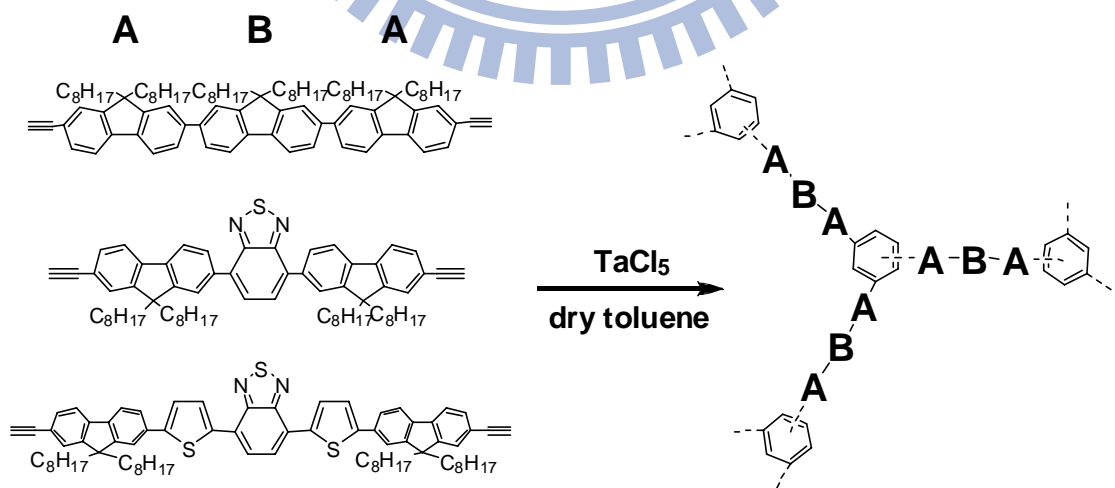
Scheme 1. 單體 M1 的合成途徑



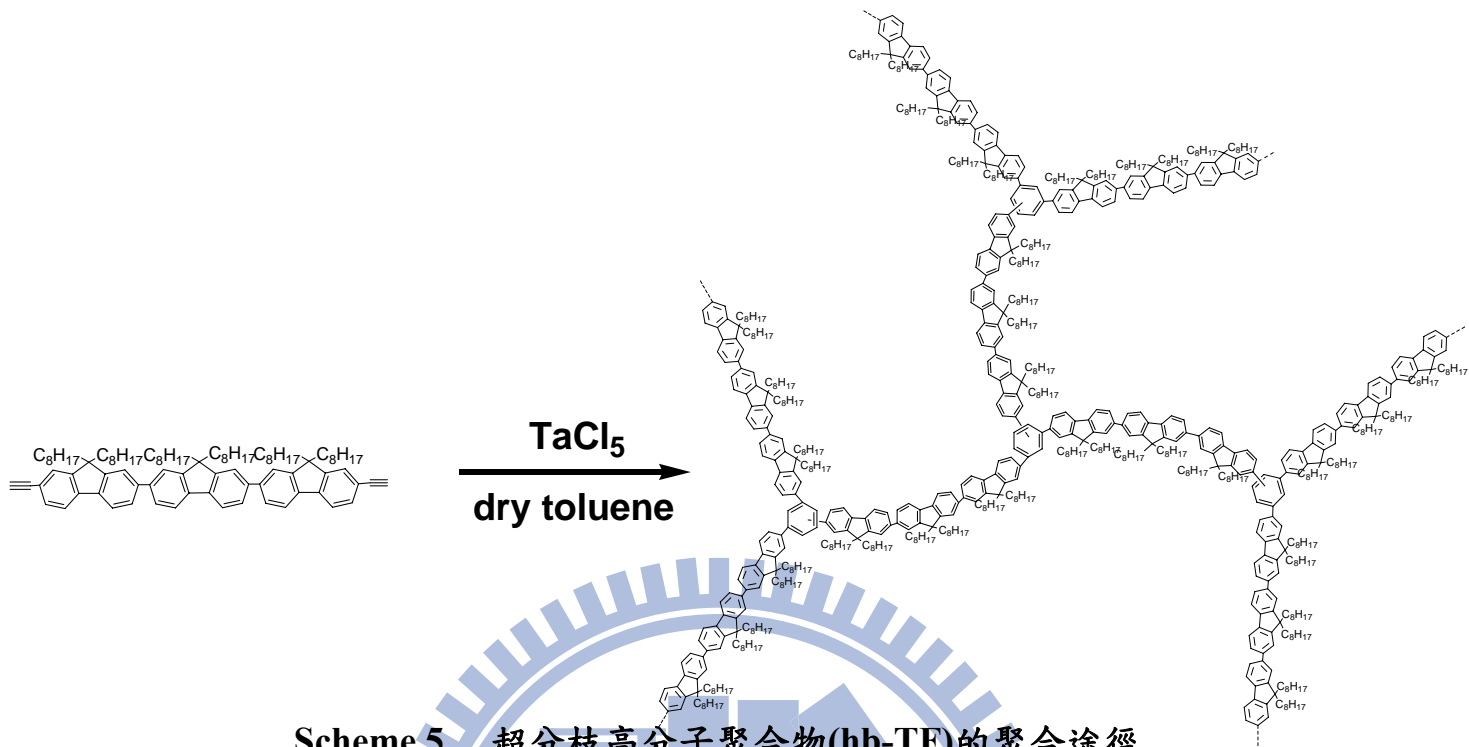
Scheme 2. 單體 M2 的合成途徑



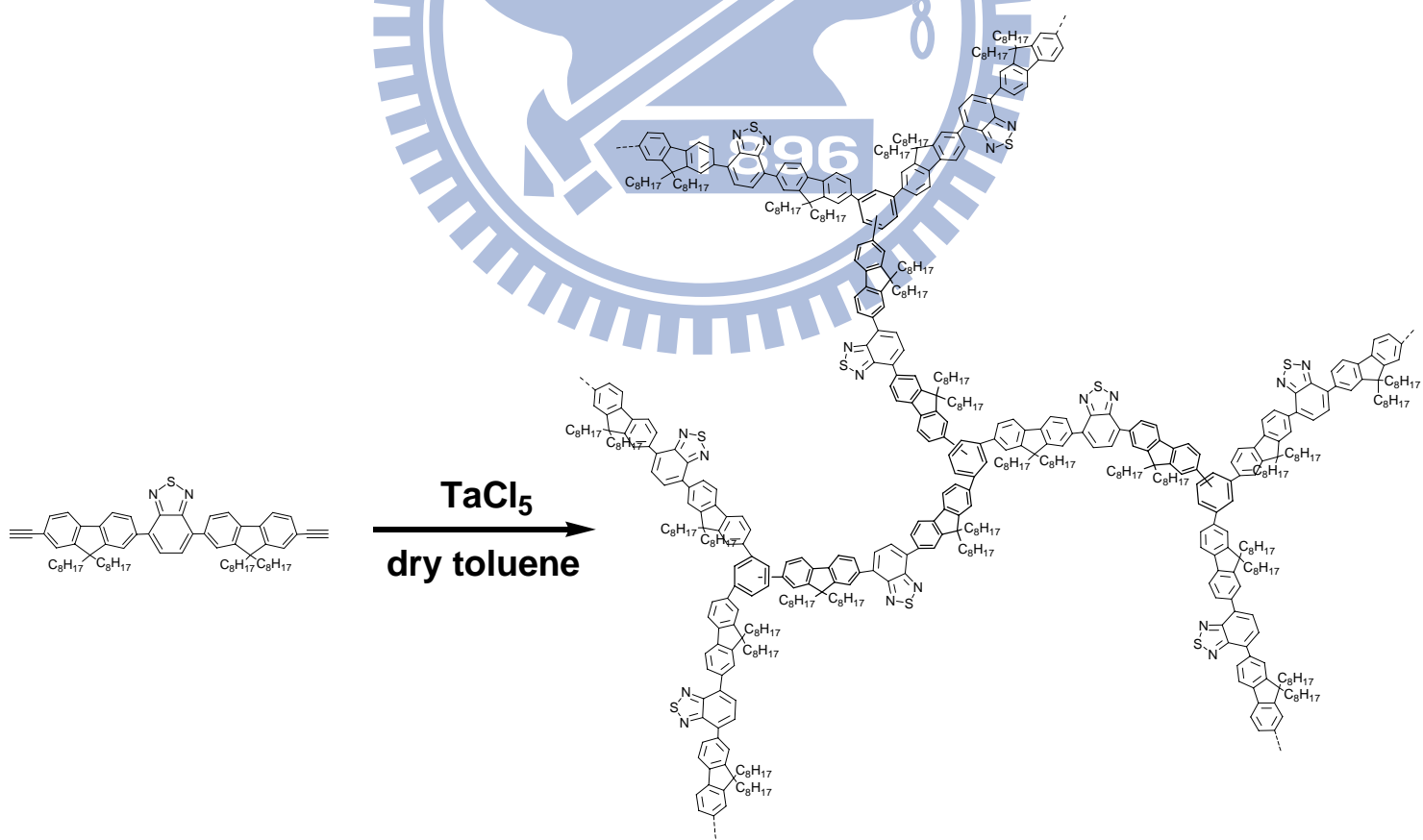
Scheme 3. 單體 M3 的合成途徑



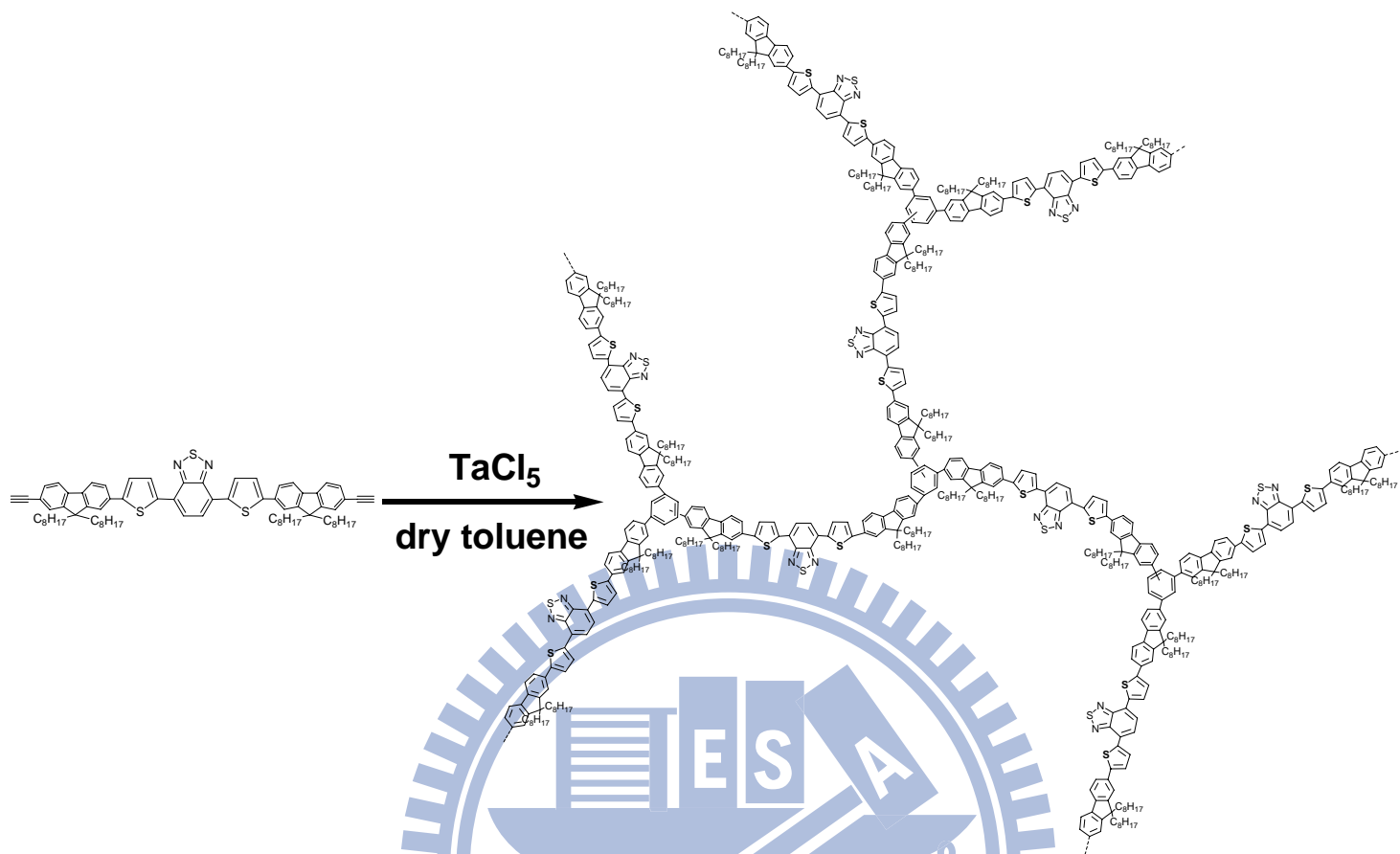
Scheme 4. 超分枝高分子聚合物聚合示意圖



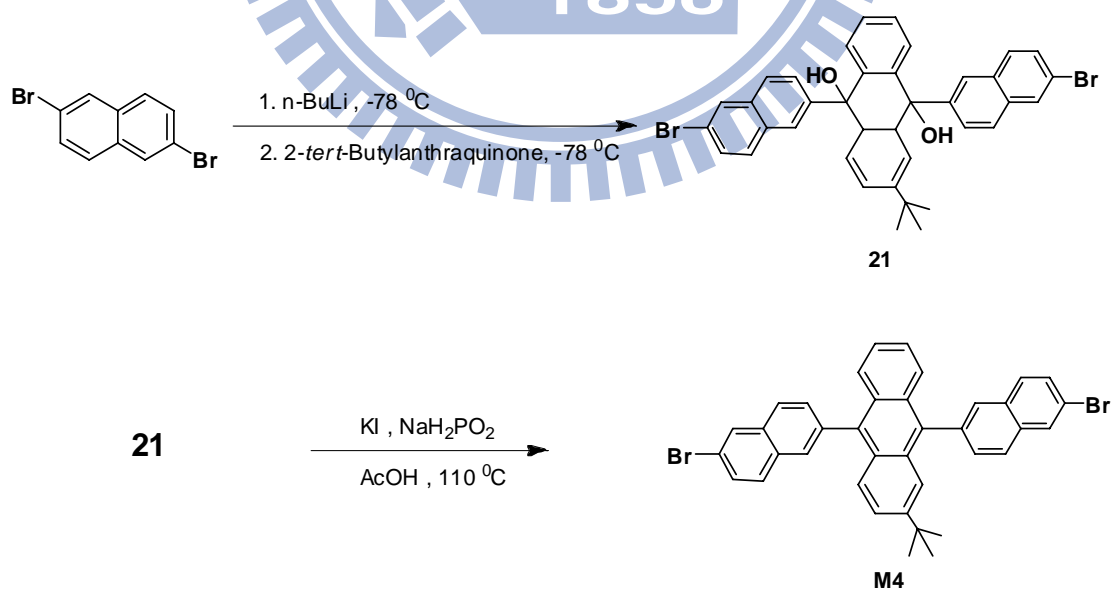
Scheme 5. 超分枝高分子聚合物(hb-TF)的聚合途径



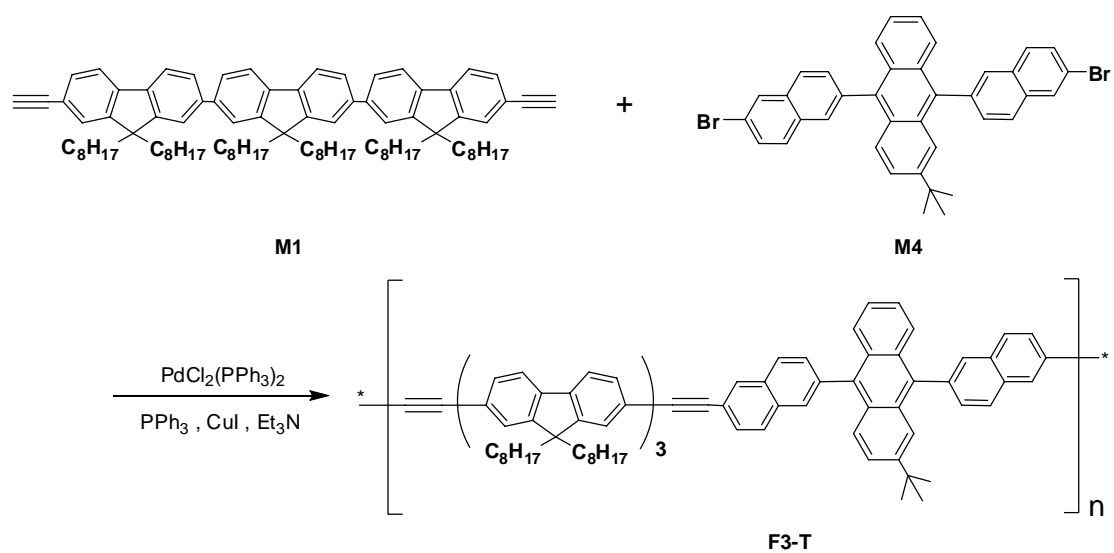
Scheme 6. 超分枝高分子聚合物(hb-BTF)的聚合途径



Scheme 7. 超分枝高分子聚合物(hb-BTDTF)的聚合途徑



Scheme 8. 單體 M3 的合成途徑



Scheme 9. 含蔥聚芳高分子 F3-T 的聚合途徑



第三章 結果與討論

3.1 單體 M1~M4 之合成與結構鑑定

單體 **M1** 的合成步驟列於 Scheme 1 中，以芴 (fluorene) 為起始物，首先以溴化反應在芴環的 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芴環 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。將得到的(2)與已單邊硼酯化的芴(6)進行 Suzuki coupling 反應，會得到芴之衍生物(7)，之後進行溴化可得(8)，然後再利用末端炔烴的反應物(trimethylsilylacetylene)，在鈀(Pd)錯合物的催化之下，與雙邊含溴的三芴分子(8)進行耦合反應，再脫去兩邊的溴原子即可得到(9)。接著(9)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) 的三芴單體 **M1**。**M1** 的結構鑑定說明：¹H-NMR 圖譜中，其特徵為芴上末端有三鍵，所以在化學位移的附近應有單重峰在 3~4 ppm (s)，而在 2 ppm 的位置附近應有一組四重峰 (m)-此為在芴的 9 號位置上最靠近芴的在烷基上的氫，因此在所量測的圖譜中得到氫訊號位置與積分確實符合；對照碳譜，在化學位移上 80~100 ppm 之間應有三鍵的碳訊號，而在 84.5 ppm 確實有出現；對照質譜，所得之分子量 1214 亦與理論分子量 1214 相同；對照 FT-IR 圖譜，因為芴上末端有三鍵的結構，所以在 2100、3300 cm⁻¹ 應有峰出現，而在 2105、3311 cm⁻¹ 確實有出現，由此可知 **M1** 已合出。

單體 **M2** 是中心為 benzothiadiazole 且兩邊各連接芴的雙邊含乙炔基團的衍生物，合成步驟則列於 Scheme 2 中。以 benzothiadiazole 為起始物，首先以溴化反應在 4 號及 7 號的位置接上溴原子即可得到(11)。將得到的(11)與已單邊硼酯化的芴(6)進行 Suzuki coupling 反應，會得到芴之衍生物(12)，之後進行溴化可得(13)，然後再利用末端炔烴的反應物(2-methyl-3-butyn-2-ol)，在鈀(Pd)錯合物的催化之下，與雙邊含溴的衍生物(13)進行耦合反應，再脫去兩邊的溴原子即

可得到(14)。接著(14)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)的單體 M2。¹H-NMR 圖譜中，其特徵為芴末端有三鍵，所以在化學位移的附近應有單重峰在 3~4 ppm (s)，而在 2 ppm 的位置附近應有一四重峰 (m)-此為在芴的 9 號位置上最靠近芴的在烷基上的氫，因此在所量測的圖譜中得到氫訊號位置與積分確實符合；對照碳譜，在化學位移上 80~100 ppm 之間應有三鍵的碳訊號，而在 84.7 ppm 確實有出現；對照質譜，所得之分子量 962 亦與理論分子量 962 相同，由此可知 M3 已合出。

單體M3是中心為Bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadazole且兩邊各連接芴的雙邊含乙炔基團的衍生物，合成步驟則列於 Scheme 3中。以 benzothiadiazole 為起始物，首先以溴化反應在4號及7號的位置接上溴原子即可得到(16)。將得到的(16)與已單邊硼酯化的芴的衍生物(19)進行Suzuki coupling反應，會得到芴之衍生物(20)，接著(20)在鹼的環境下，脫去兩末端的保護基，即可得到雙邊含乙炔基團 (diyne)的單體M3。¹H-NMR圖譜中，其特徵為芴末端有三鍵，所以在化學位移的附近應有單重峰在3~4 ppm (s)，而在2 ppm的位置附近應有一四重峰 (m)-此為在芴的9號位置上最靠近芴的在烷基上的氫，因此在所量測的圖譜中得到氫訊號位置與積分確實符合；對照碳譜，在化學位移上 80~100 ppm之間應有三鍵的碳訊號，而在84.7 ppm確實有出現；對照質譜，所得之分子量1012亦與理論分子量1012相同，由此可知M2已合出。

單體M4的合成是先利用正丁基鋰與苯環上的溴原子，在低溫下作金屬與鹵素的交換(metal-halogen exchange)所產生的苯基鋰(phenyl-lithium)衍生物，再與2-tert-butylanthraquinone反應之後，加入KI與NaH₂PO₄於醋酸作為溶劑的高溫環境下進行還原反應脫去兩個氫氧基(-OH group)而得]。

在結構的鑑定上，主要有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 高分子聚合物之合成與結構討論

3.2.1 聚合物之合成探討

聚合物 **hb-TF**、**hb-BTF**、**hb-BTDTF** 是利用金屬催化劑氯化鉬 (TaCl₅)當催化劑進行的聚合反應。由於氯化鉬在含有氧氣的情況下就會失去活性，因此整個反應條件須在完全無氧的情況下，因此整個反應皆在手套箱中進行。當氯化鉬溶於無水甲苯後，呈現淡黃色，當滴加至含有單體的溶液後，會瞬間變成黑色，反應即開始進行。待反應 8 小時後，從手套箱取出，乙甲醇作再沉澱，即可得到聚合物。

表 3-1 超分枝高分子聚合物的聚合條件一覽表

Polymer	[M ₀]/(mM)	[Cat]/(mM)	Time/(hour)	M _n	M _w	PDI
hb-TF	30	7.5	8	136,845	255,418	1.86
hb-BTF	30	7.5	8	6,984	10,528	1.5
Hb-BTDTF	30	7.5	8	7,853	11,254	1.43

表 3-1 所使用的條件皆為最佳反應條件，在 **hb-BTF**、**hb-BTDTF** 中，聚合條件非常難掌控，常常會有 Gelation 的現象發生，所以分子量在一萬上下為最佳反應控制條件。

聚合物 **F3-T** 是利用 Sonogashira 耦合法所進行的聚合反應，是一藉由擁有末端炔與鹵素的基團在有 Pd、Cu(I)催化劑的鹼性環境催化下所進行的耦合反應。在手套箱中置入 **M4**、Pd(PPh₃)₄ 及碘化亞銅

(CuI)，在裡面將迴流裝置架設好後取出手套箱外，用針筒注入 dry toluene 及 Et₃N 作為溶劑，將反應溫度控制在 60°C，反應 12 小時之後。將溶液滴入甲醇中，即可得到聚合物。

3.2.2 聚合物之結構鑑定

從超分枝高分子聚合物的結構鑑定，主要是從 ¹H-NMR 光譜圖中可發現，≡C-H 的 proton 訊號較單體的訊號減弱，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 hb-BTF 仍殘留末端炔氫的訊號。

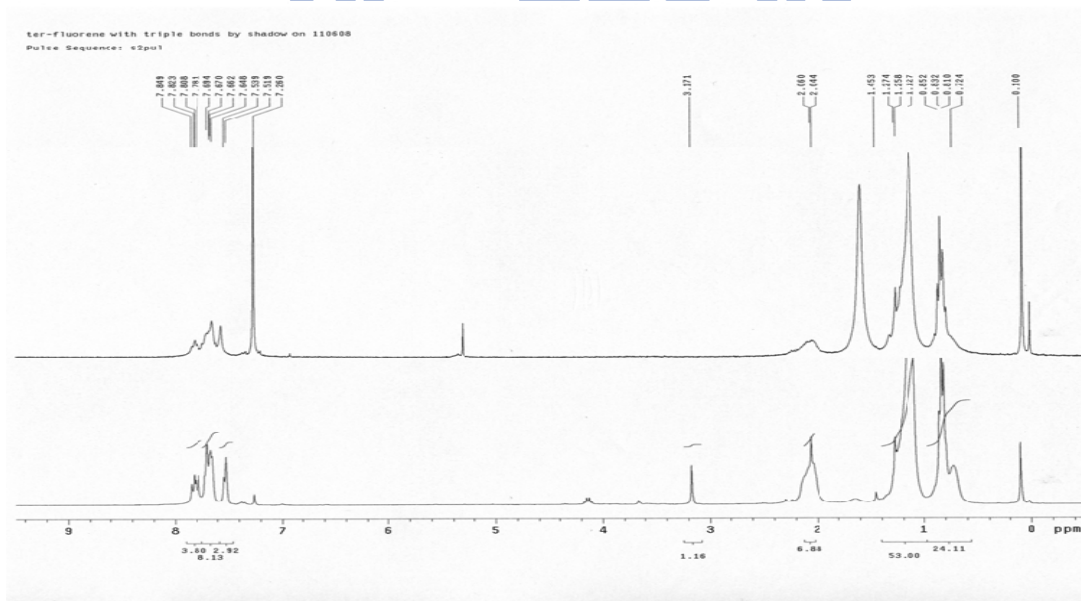


圖 3-1 hb-TF 單體與聚合物 ¹H 對照圖

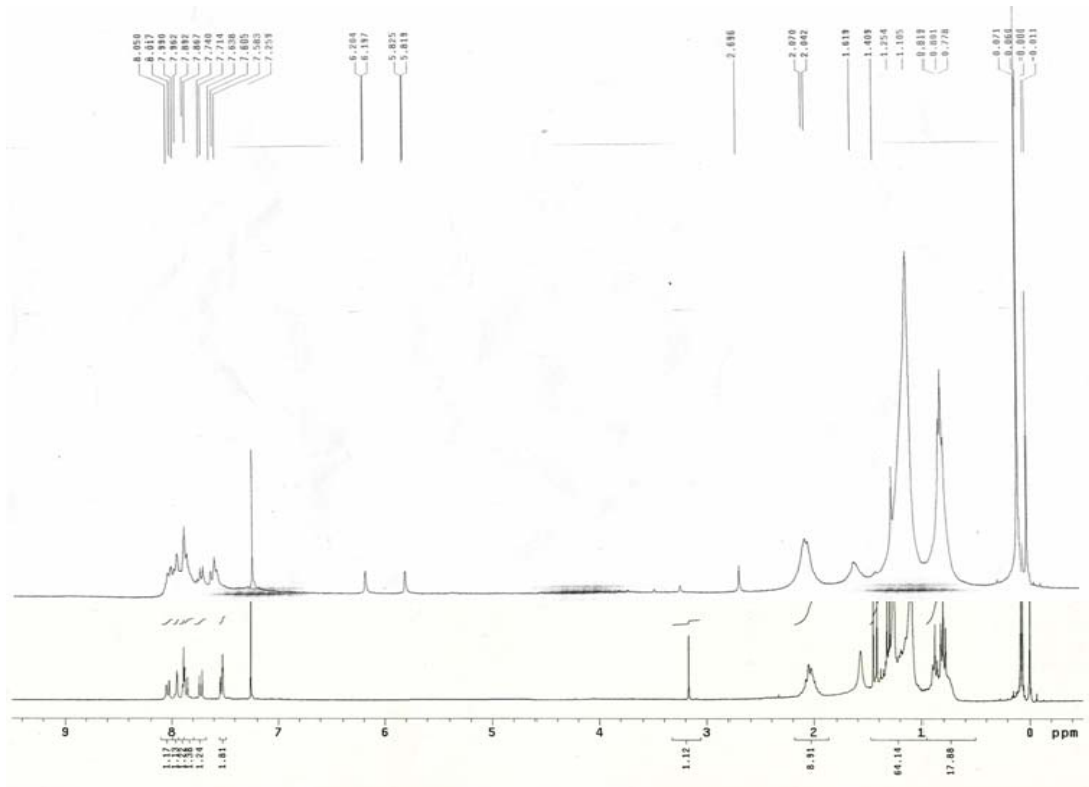


圖 3-2 hb-BTF 單體與聚合物 ^1H 對照圖

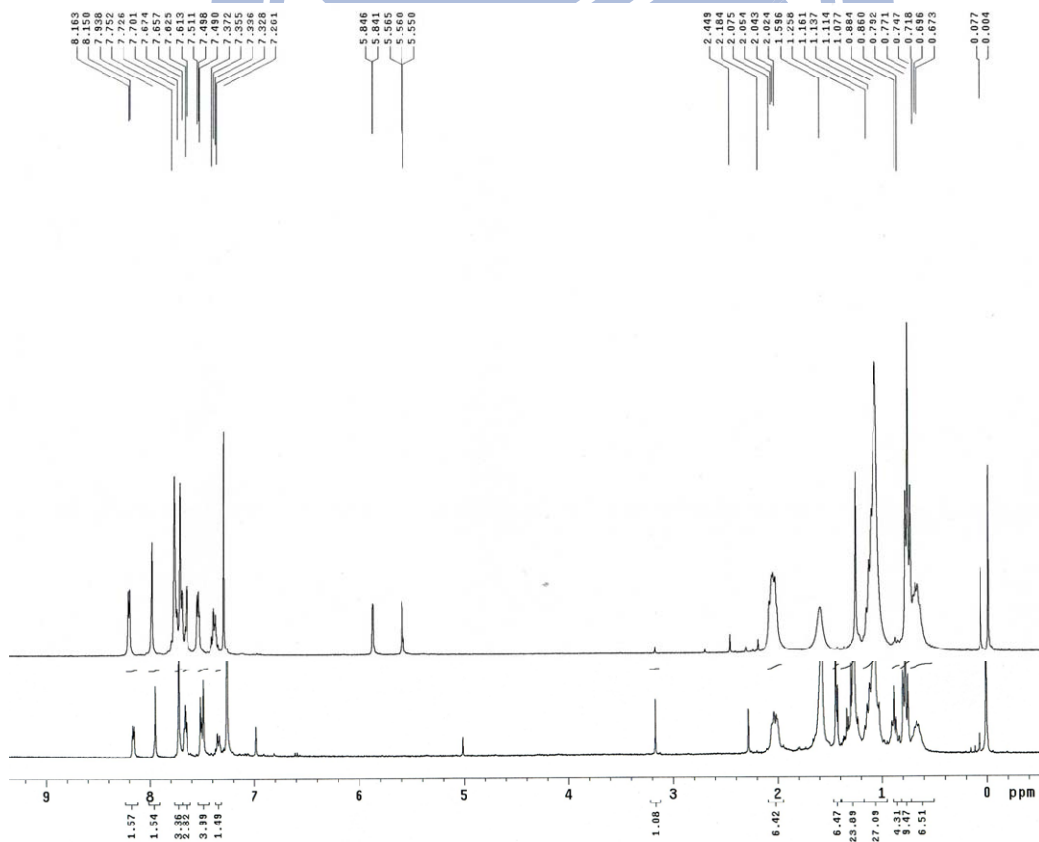


圖 3-2 hb-BTDTF 單體與聚合物 ^1H 對照圖

從 F3-T 的結構鑑定，主要是從 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖中可發現， $\equiv\text{C-H}$ 的 proton 訊號較單體的訊號減弱，可說明聚合反應之後，高分子末端的炔氫進行反應，proton 訊號因而減弱，由於聚合最終並未加入終止試劑(terminator)，故 F3-T 仍殘留末端炔氫的訊號。

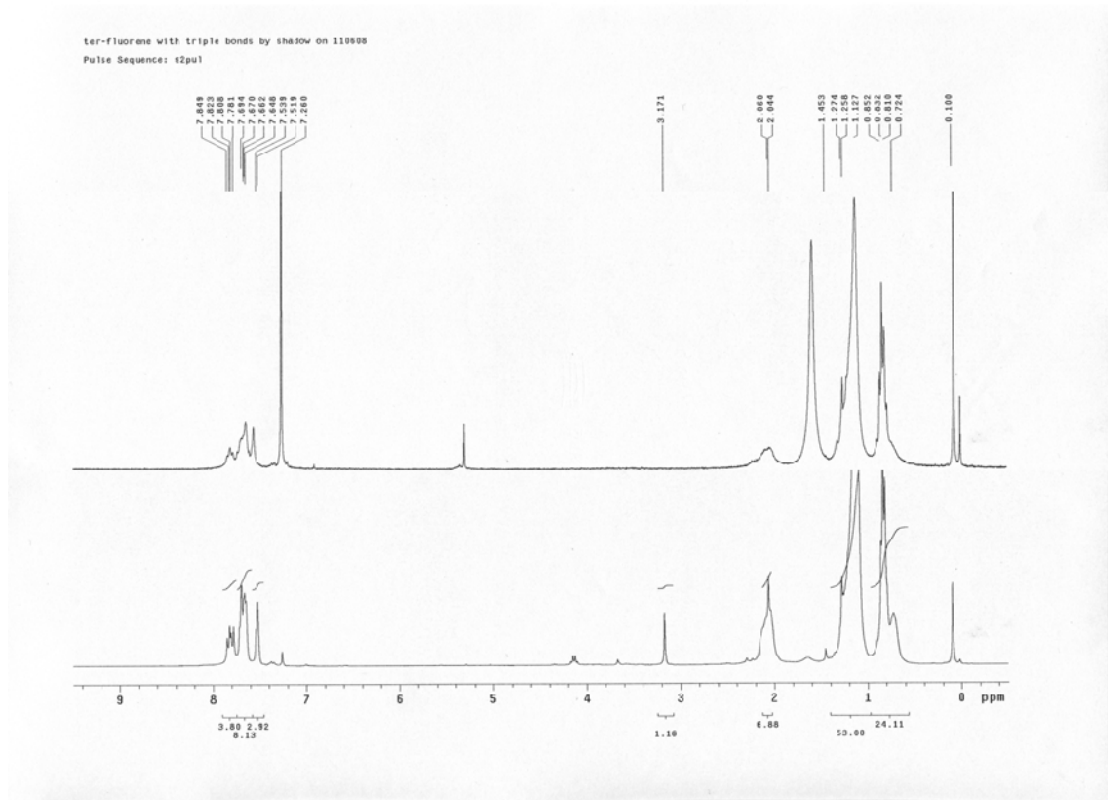


圖 3-4 F3-T 單體 M1 與聚合物 ^1H 對照圖

3.2.3 高分子分子量鑑定

超分枝高分子聚合物 hb-TF、hb-BTF、hb-BTTF、F3-T 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 3-1 列出了超分枝高分子聚合物 hb-TF、hb-BTF 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)。

hb-TF 的數量平均分子量(\overline{M}_n)的大小在 136,845，重量平均分子量(\overline{M}_w)的大小在 255,418，PDI 值($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)為 1.86；hb-BTF 的數量平均分子量(\overline{M}_n)的大小在 6,984，重量平均分子量(\overline{M}_w)的大小在 10,528，PDI 值($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)為 1.5；hb-BTDTF 的數量平均分子量(\overline{M}_n)的大小在 7,854，重量平均分子量(\overline{M}_w)的大小在 11,254，PDI 值($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)為 1.43；F3-T 的數量平均分子量(\overline{M}_n)的大小在 122,856，重量平均分子量(\overline{M}_w)的大小在 231,582，PDI 值($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)為 1.88。

3.3 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，超分枝高分子聚合物(hb-TF、hb-BTF、hb-BTDTF)的熱裂解溫度及玻璃轉移溫度可見表 3-1；新穎高分子聚合物(F3-T)的熱裂解溫度及玻璃轉移溫度可見表 3-2。各別的高分子聚合物(hb-TF、hb-BTF、hb-BTDTF、F3-T)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-TF 為例，以樣品重量損失 5% 時之溫度定義為 T_d 點。hb-TF 屬於比較剛硬的結構，故具有較佳的熱穩定性。整體而言，超分枝高

分子聚合物的熱裂解溫度約在 355~ 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 3-2 超分枝高分子聚合物的分子量分佈和熱性質

Polymer	\overline{Mn} ($\times 10^3$)	\overline{Mw} ($\times 10^3$)	PDI ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)	T_d (°C)	T_g (°C)
hb-TF	136.8	255.4	1.86	401	110
hb-BTF	6.984	10.528	1.5	355	51
hb-BTDTF	7.853	11.254	1.43	387	89

玻璃轉移溫度由 DSC 測量之。量測方式為秤取 2 ~ 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。

在超分支高分子聚合物當中，hb-TF 具有最高的 T_g 值，推斷是因為 hb-TF 的結構較剛硬，使得自由體積(free volume)較小，故 T_g 值較高。而 hb-BTF 因為結構愈不平整的緣故，呈現出較低的 T_g 值；但 hb-BTDTF 因有 thiophene 分子的導入，所以增加其共平面的機會，進而使堆疊程度增加，使 T_g 較 hb-BTF 高。

表 3-3 新穎高分子聚合物的分子量分佈和熱性質

Polymer	\overline{Mn} ($\times 10^3$)	\overline{Mw} ($\times 10^3$)	PDI ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)	T_d (°C)	T_g (°C)
F3-T	231,5	122,8	1.88	392	48

新穎高分子聚合物 F3-T 具的 T_g 值較低，推斷是因為 ter-fluorene 的結構，使得自由體積(free volume)較大，故 T_g 值較低。

3.4 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，分別將各個高分子聚合物透過 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 3-3、表 3-4，其綜合的能帶圖以及個別的 CV 圖見第 5 章附圖 11~16。

相較於超分枝聚芴高分子(hb-F)的聚合物來說，hb-TF 因為其三個芴分子所組成的單體擁有比 hb-F 的單一芴分子較好之共軛性，所以 E_g 值較 hb-F 小。hb-BTF 與 hb-BTF 隨著導入的 Benzothiadiazole 與 Thiophene 分子的增加，其 E_g 值也隨著減少。

hb-BTF 因 benzothiadiazole 的導入，大幅度的降低了 LUMO 能階，使得 E_g 大幅度的下降與 hb-TF 有 1.59 eV 的差距；而 hb-BTDTF 因 thiophene 的導入雖然沒降低 LUMO 能階，但卻大幅度提升 HOMO 的能階，也使得導入後 E_g 也減少約有 0.5 eV 的值。

表 3-4 超分枝高分子聚合物的電化學性質

Polymer	E_g (eV)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
hb-TF	3.04	1.42	-1.62	-5.82	-2.78
hb-BTF	2.45	1.44	-1.01	-5.84	-3.39
hb-BTDTF	1.97	0.87	-1.10	-5.27	-3.30

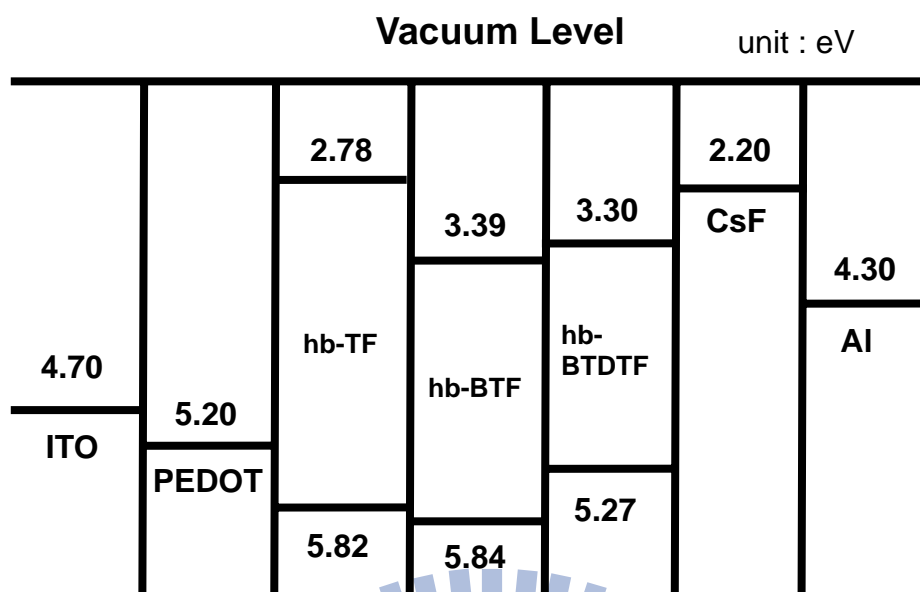


圖 3-5 超分枝高分子聚合物的能帶關係圖。

表 3-5 新穎高分子聚合物的電化學性質

Polymer	E_g (eV)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
F3-T	2.85	1.57	-1.28	-5.97	-3.12

3.5 光學性質

紫外可見光譜與螢光光譜分析

3.5.1 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。

3.5.2 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。

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

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 3-5 可明顯觀察出高分子聚合物於薄膜態時，其量子效率比在溶液態中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。

表 3-6 超分枝高分子聚合物的 UV 吸收及 PL 放射光譜值

Polymer	UV Absorption		PL λ_{\max} (nm)		PL eff (%)	
	λ_{\max} (nm)					
	Toluene	Film	Toluene	Film	Toluene	Film
hb-TF	365	366	410	438,490,544	37	7.8
hb-BTF	335,423	340,437	522	545	50	30
hb-BTDTF	373,511	376,527	612	655	17.8	7

本研究利用超枝化聚合法所得的高分子聚合物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 3-5 所示。個別的光譜圖則列於圖 3-6~3-8。

從圖 3-6~3-8 中可得知，在 UV-vis 吸收光譜中高分子在溶液態及薄膜態有大約 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。

在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。

高分子聚合物 hb-TF 在薄膜態時的 PL 放光範圍幾乎涵蓋了整個可見光區，推斷是因為高分子之間的 $\pi-\pi$ 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。

hb-BTF 在 UV-vis 吸收光譜中有兩個吸收峰，在較短波長的位置

應為 fluorene 所造成，而長波吸收則由 benzothiadiazole 分子所造成；且在 PL 光譜中，只有一放射峰，推測應為在分子狀態時，分子內能量傳遞良好的關係；比較以 fluorene 為主的 hb-TF，PL 光譜中薄膜態並沒有放光範圍擴大的跡象，可推測為分子並無堆疊太嚴重的情形發生，由於 hb-BTF 中 benzothiadiazole 取代一個芴分子，破壞 ter-fluorene 共平面的結構，所以減緩了超分枝高分子結構之薄膜態的堆疊程度。

hb-BTDTF 在 UV-vis 吸收光譜中有兩個吸收峰，在較短波長的位置應為 fluorene 所造成，而長波吸收則由 Bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole 分子所造成；且在 PL 光譜中，也只會有一放射峰，推測應為在分子狀態時，分子內能量傳遞良好的關係；比較以 fluorene 為主的 hb-TF，PL 光譜中薄膜態並沒有放光範圍擴大的跡象，可推測為分子並無堆疊太嚴重的情形發生，由於 hb-BTF 中 Bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole 取代一個芴分子，破壞 ter-fluorene 共平面的結構，所以減緩了超分枝高分子結構之薄膜態的堆疊程度；比較中心以 benzothiadiazole 為主的 hb-BTF，hb-BTDTF 在 PL 薄膜態中 red-shift 較 hb-BTF 嚴重，推測應該為 thiophene 的導入，增加了高分子聚合物堆疊的程度，同樣的 red-shift 的情形也可以在 UV-vis 的薄膜態中觀察到。

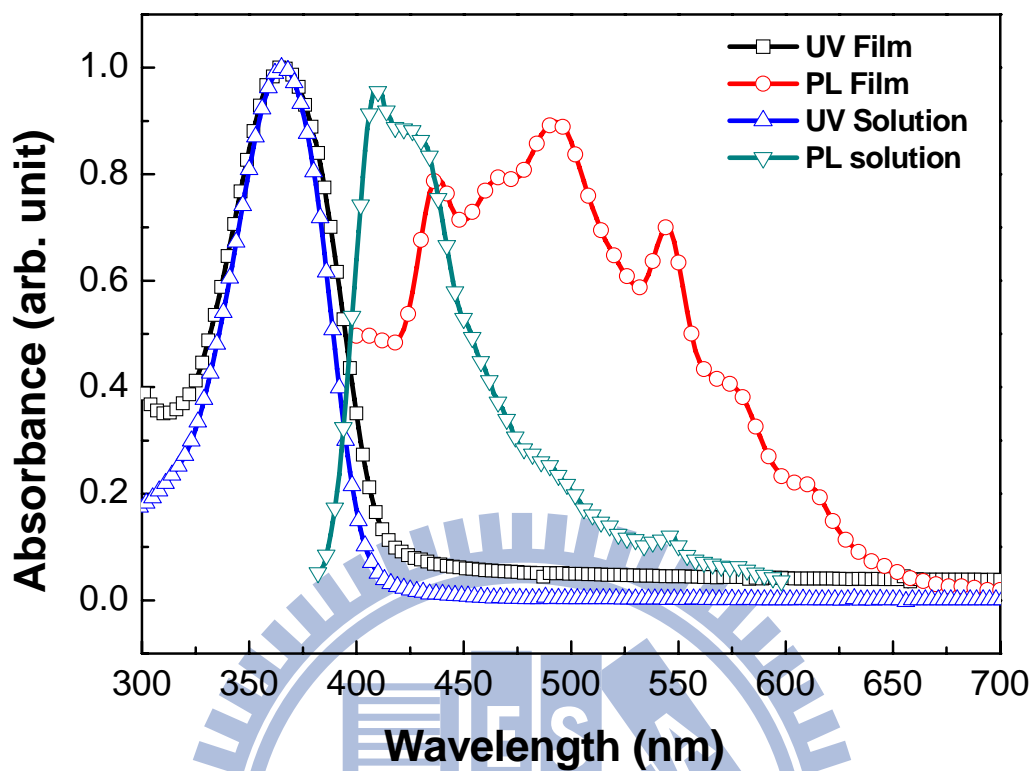


圖 3-6 hb-TF 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

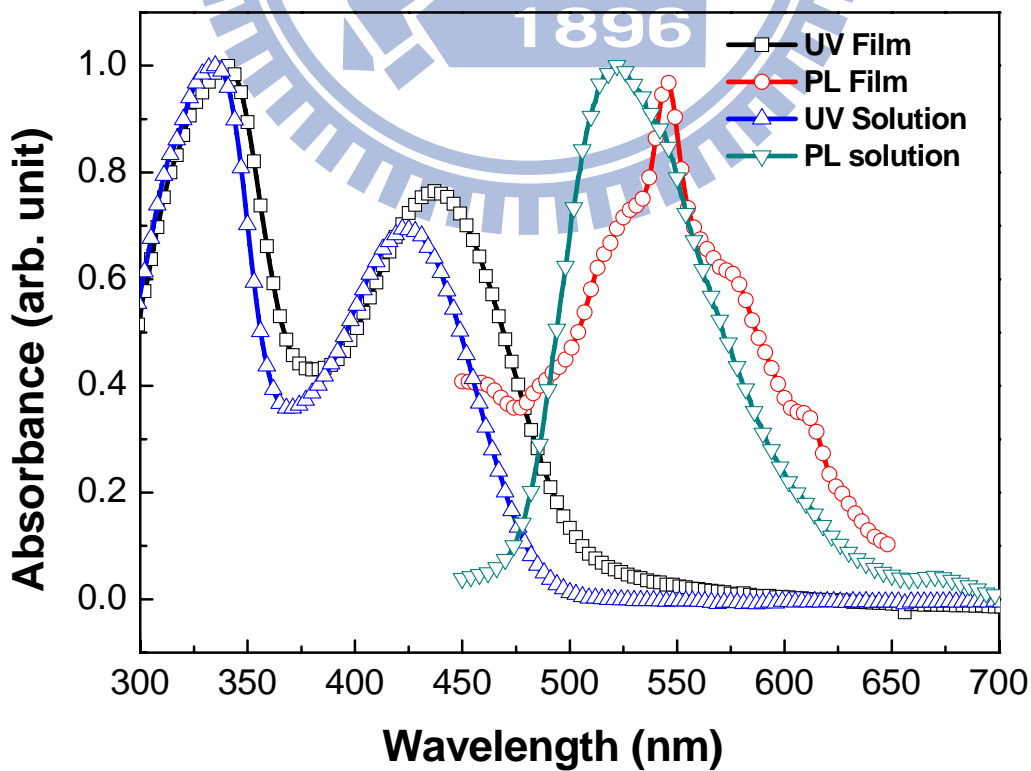


圖 3-7 hb-BTF 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

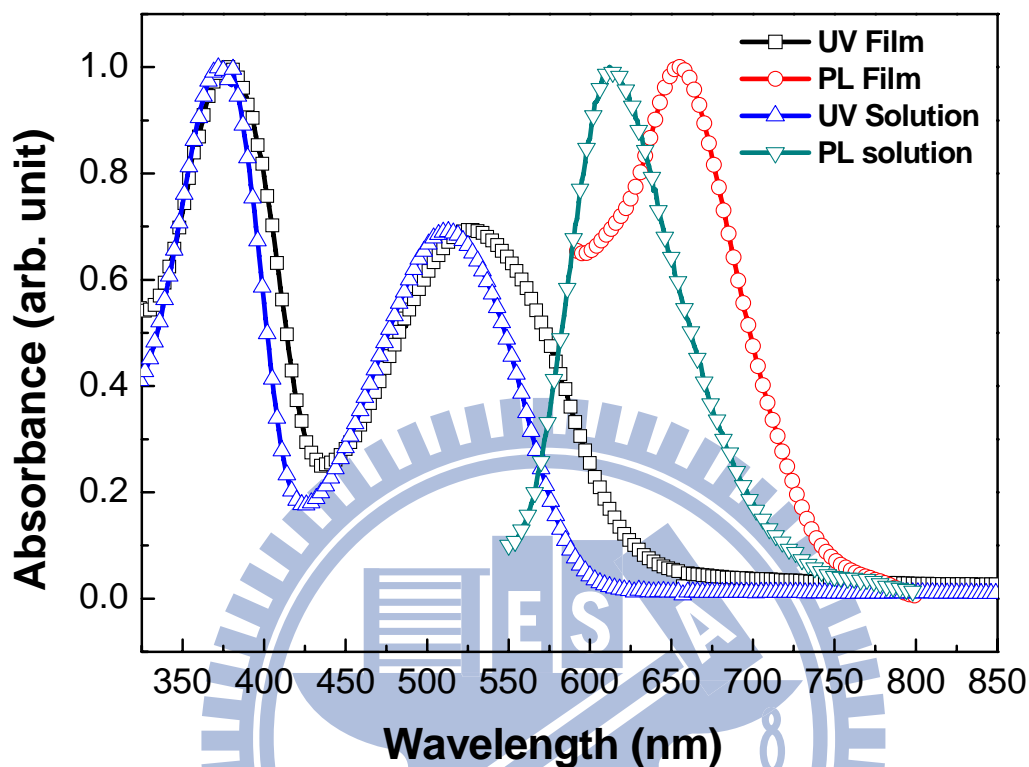


圖 3-8 hb-BTDTF 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖

表 3-7 新穎高分子聚合物的 UV 吸收及 PL 放射光譜值

Polymer	UV Absorption		PL λ_{\max} (nm)		PL eff (%)	
	λ_{\max} (nm)		Toluene	Film	Toluene	Film
	Toluene	Film	Toluene	Film	Toluene	Film
F3-T	387,406	391,433	426	508	40	12

由表 3-6 可明顯觀察出高分子於溶液態中，其量子效率為 40%；而薄膜態時的量子效率降低至約 12%，此乃因高分子鏈堆疊較緊密，高分子主鏈間的交互作用力(interchain or

intrachain interaction)變強造成消光所導致。因本身立體結構較為平面的關係，所以高分子鏈與鏈間堆疊的情形也較嚴重，亦是造成量子效率降低的原因之一。

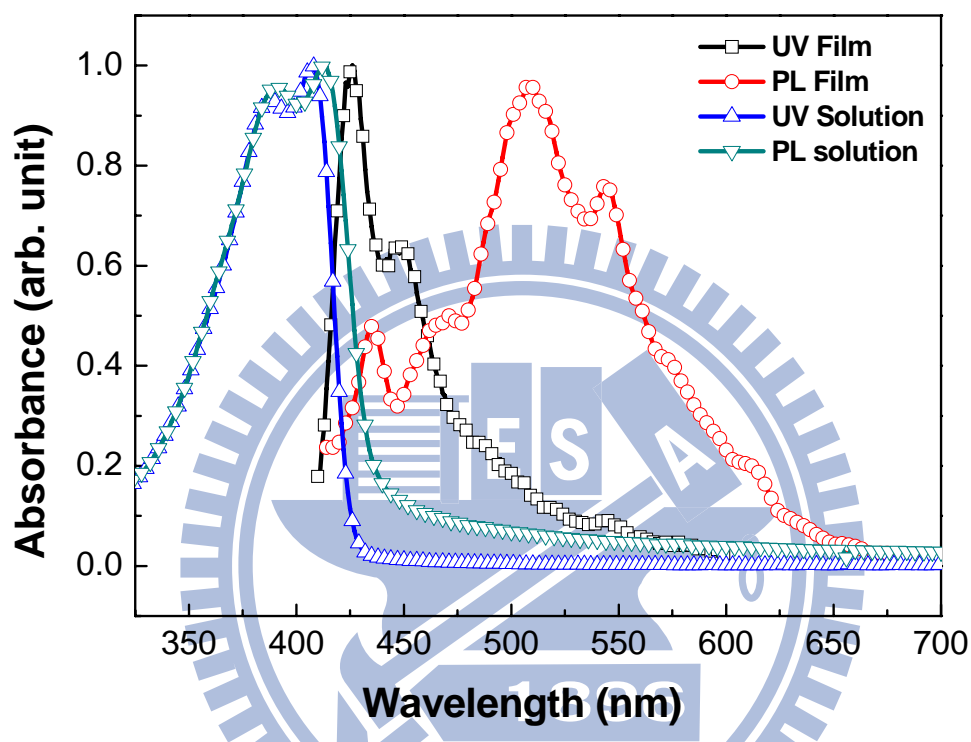


圖 3-9 F3-T 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 及 PL 光譜圖。

3.6 有機電激發光二極體件製作與光電性質量測

3.6.1 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 ~ 400 nm 波長的紫外光下曝光 30 秒。
- (3) 顯 影：以 1 ~ 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 ~ 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 ₂ O	10 min
NaOH _(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150 °C	12 hour

3.6.2 發光元件的結構

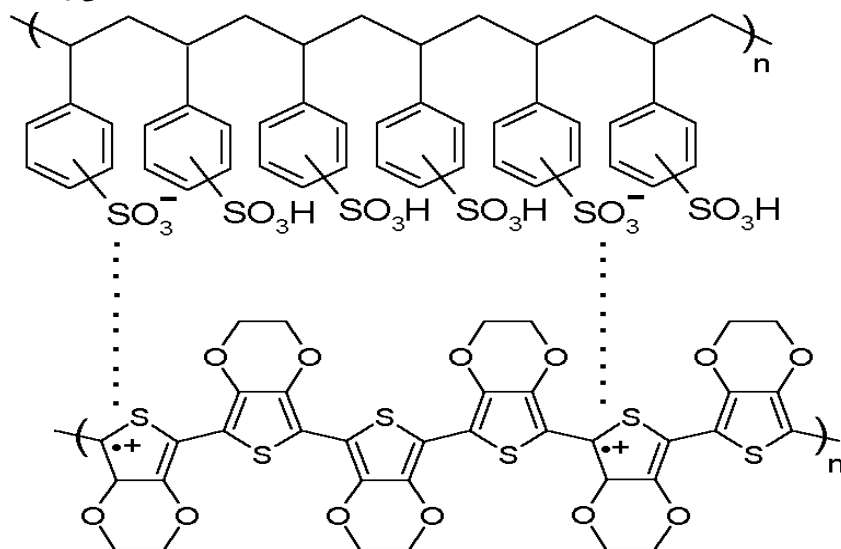
高分子電激發光二極體元件(PLED)採用兩種不同的結構，分別為 ITO/PEDOT/polymer/cathode 的單層元件，以 PEDOT 作為電洞注入層，Ca/Al 作為陰極；另外是 ITO/PEDOT/polymer/TPBI/cathode 的雙層元件。

Poly(3,4-dioxyethylene thiophene) (PEDOT) 的結構如圖 3-10，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。

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 100 °C 下烘烤 24 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 1.2 % (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 60 °C 烘烤 3 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。



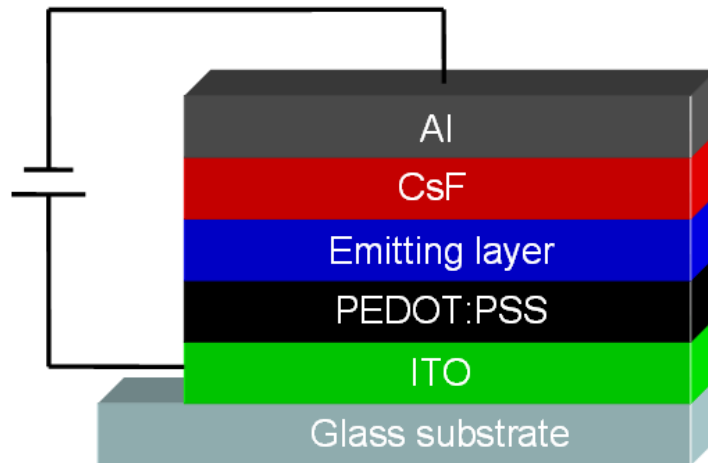


圖 3-10 元件結構以及 PEDOT 分子結構圖。

3.6.3 元件光電性質討論

本系列超分枝高分子聚合物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。所有單層元件之光電性質如表 3-7 所述。而所製作出的有機發光二極體元件，我們也分別做了電激發光光譜(EL spectra)、電流密度及亮度對電壓關係圖(J-V-B curve)，其結果如圖 3-11 ~圖 3-18 所示。

表 3-8 超分枝高分子聚合物的電激發光特性

Polymer	L_{\max} (cd/m ²)	$Yield_{\max}$	$EL \lambda_{\max}$	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
	Voltage (V)	(cd/A)	(nm)	
Hb-TF	50 @ 12 V	0.01	520	0.304, 0.397
Hb-BTF	42 @ 13 V	0.016	560	0.432, 0.536
Hb-BTDTF	29.16 @ 9 V	0.005	664	0.670, 0.324

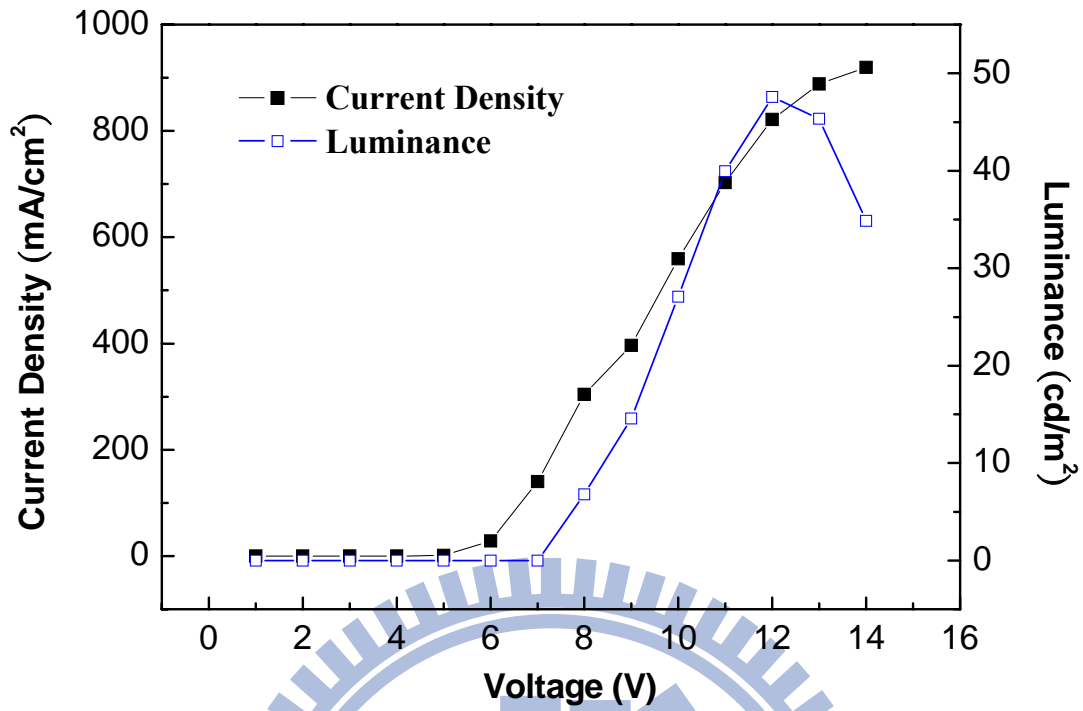


圖 3-11 hb-TF 之 J-V-B 關係圖

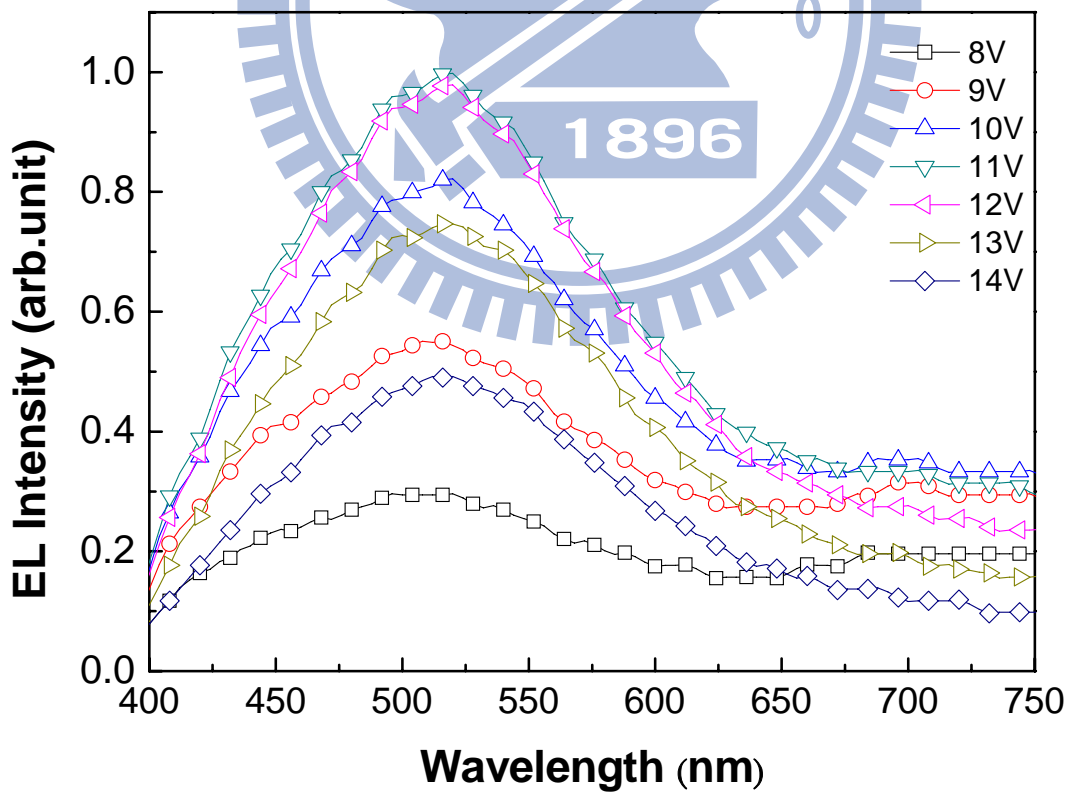


圖 3-12 hb-TF 之 EL 光譜圖

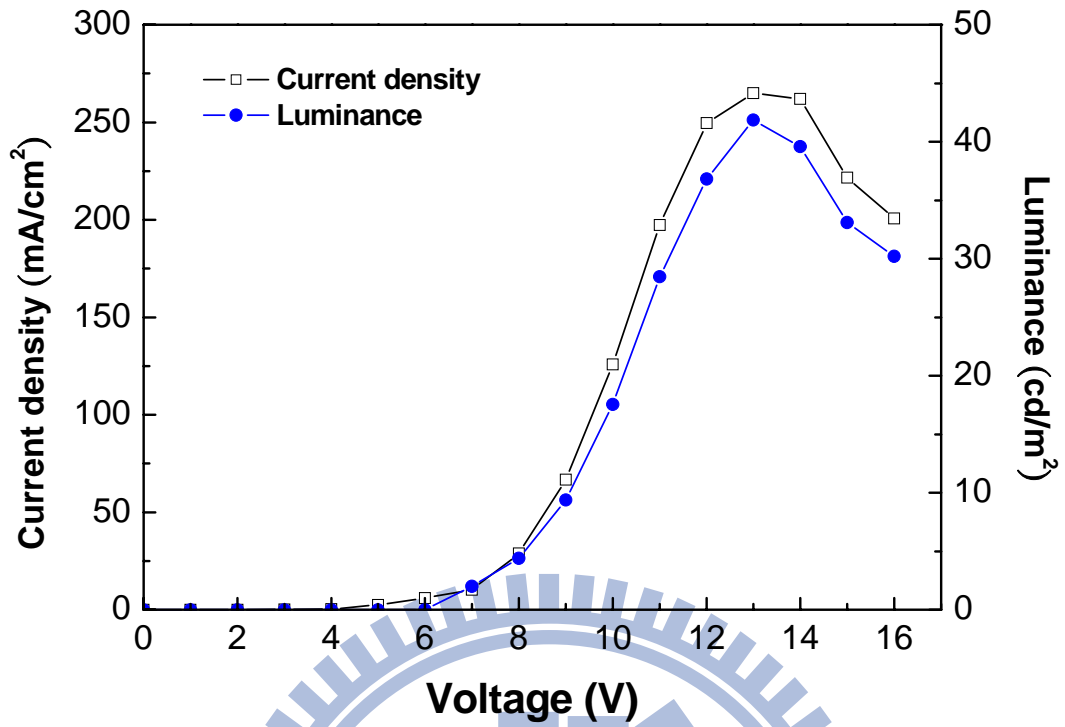


圖 3-13 hb-BTF 之 J-V-B 關係圖

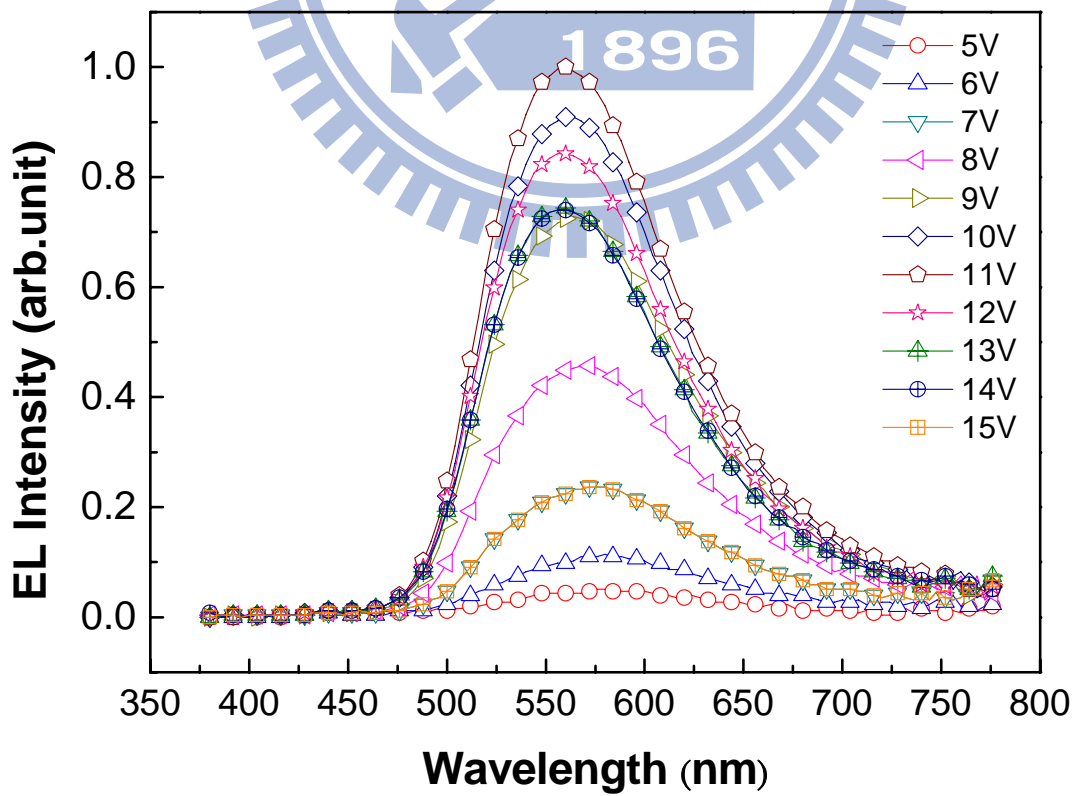


圖 3-14 hb-BTF 之 EL 光譜圖

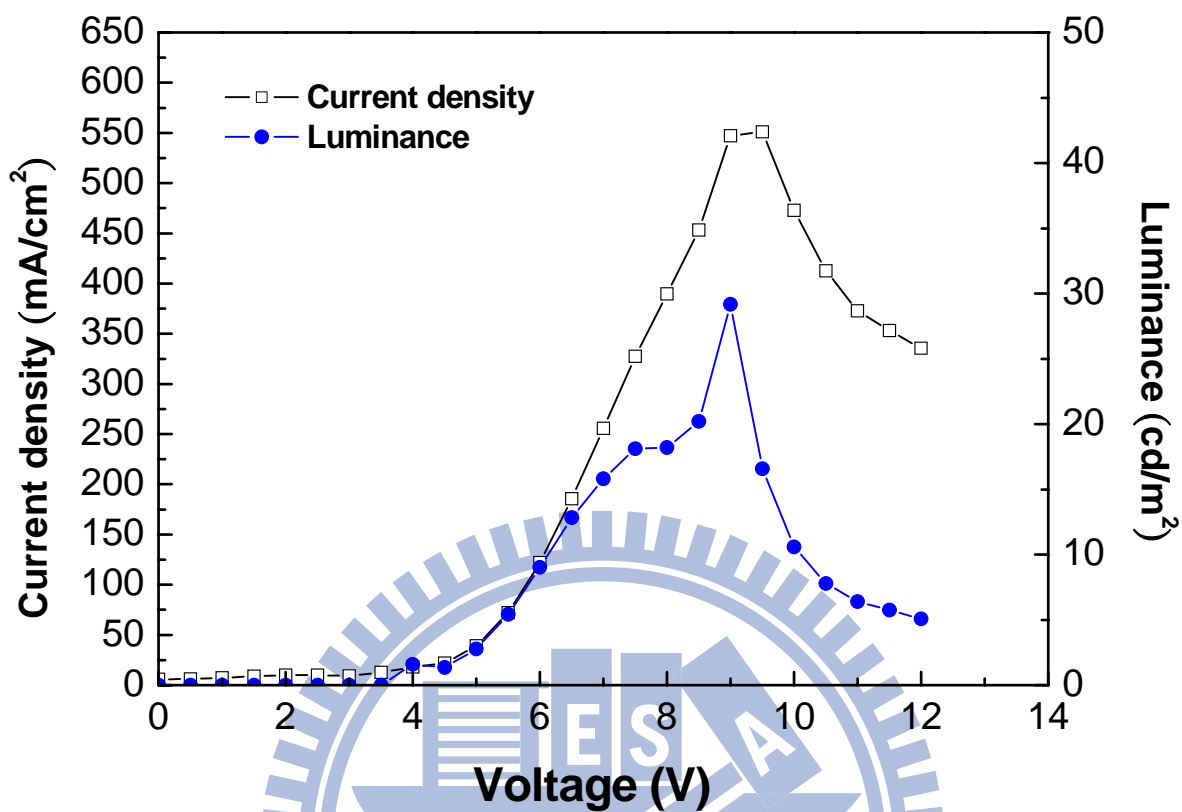


圖 3-15 hb-BTDTF 之 J-V-B 關係圖

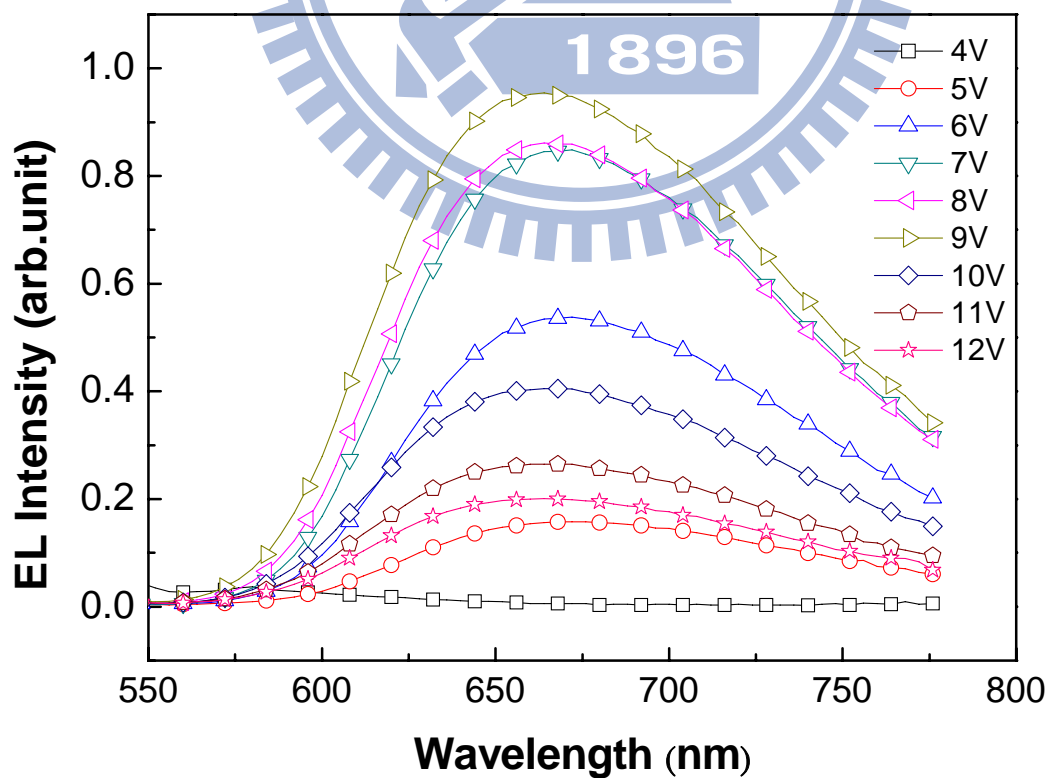


圖 3-16 hb-BTDTF 之 EL 光譜圖

hb-TF 最大亮度在 12V 為 50 cd/m^2 ，EL 最大在 520 nm 與單一芴單體超分枝聚合物一致，偏綠光；hb-BTF 最大亮度在 13V 為 42 cd/m^2 ；EL 約在綠光位置 hb-BTDTF 最大亮度在 9V 為 29 cd/m^2 ，為發紅光。從此結果可知，高分子的 HOMO 值，對於高分子在元件操作下的最高亮度、效率以及光色造成的影響非常大，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。

hb-TF 的 EL 光譜圖基本上與 PL 光譜圖相當的類似，但在電壓增加電壓的過程中，反而偏紅光的峰卻慢慢變小，其原因需在研究；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，因為高分子之間的 $\pi-\pi$ 堆疊，分子之間的作用力導致相當大程度的紅位移現象，因而出現比較大範圍的放光；在元件上 PEDOT 的能階層與 hb-TF 的 HOMO 有 0.62 eV 的差距，將會導致電洞注入的困難度，如何挑選適當之電洞注入或傳輸層與電子傳輸層，將是以後重要的課題。

hb-BTF 的 EL 光譜圖基本上與 PL 光譜圖相當的類似，其 EL 的圖隨著電壓的增加並無產生 shift 的影響，所以光色上相對穩定，而因導入 benzothiadiazole 分子，破壞原本共平面之 ter-fluorene，所以減緩高分子之間的 $\pi-\pi$ 堆疊，分子之間的作用力減弱的緣故，出現與 PL 大致一樣的結果；在元件上 PEDOT 的能階層與 hb-BTF 的 HOMO 有 0.64 eV 的差距，將會導致電洞注入的困難度，如何挑選適當之電洞注入或傳輸層，將是以後重要的課題。

hb-BTDTF 的 EL 光譜圖基本上與 PL 光譜圖相當的類似，其 EL 的圖隨著電壓的增加並無產生 shift 的影響，所以光色上相對穩定，而因導入 Bis(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole 分子，破壞原本共平面之 ter-fluorene，所以減緩高分子之間的 $\pi-\pi$ 堆疊，分子之間的作用力減弱的緣故，出現與 PL 大致一樣的結果，在元件上 PEDOT 的能

階層與 hb-BTDTF 的 HOMO 相差只有 0.07 eV，所以較為容易注入電洞，元件上也反映出最高亮度出現在 9V，比 hb-TF、hb-BTF 的操作電壓小。

對於這些高分子來說，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高分子聚合物的 PL 與 EL 之放光機制應該是相當類似的。

新穎高分子聚合物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。而所製作出的有機發光二極體元件，我們也分別做了電激發光光譜(EL spectra)、電流密度及亮度對電壓關係圖(J-V-B curve)，其結果如圖 3-17~圖 3-18、表 3-8 所示。

表 3-9 新穎高分子聚合物的電激發光特性

Polymer	L_{\max} (cd/m ²) Voltage (V)	Yield _{max} (cd/A)	EL λ_{\max} (nm)	CIE Coordinate 1931 (X,Y)
F3-T	100 @ 7 V	0.02	504	0.256, 0.377

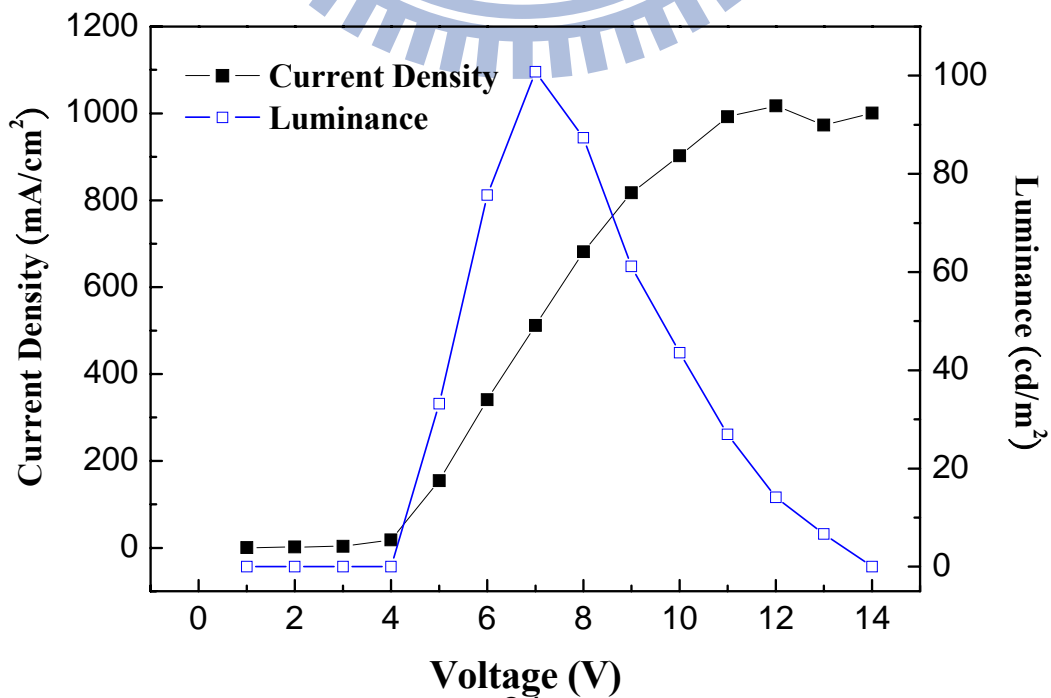


圖 3-17 F3-T 之 J-V-B 光譜圖

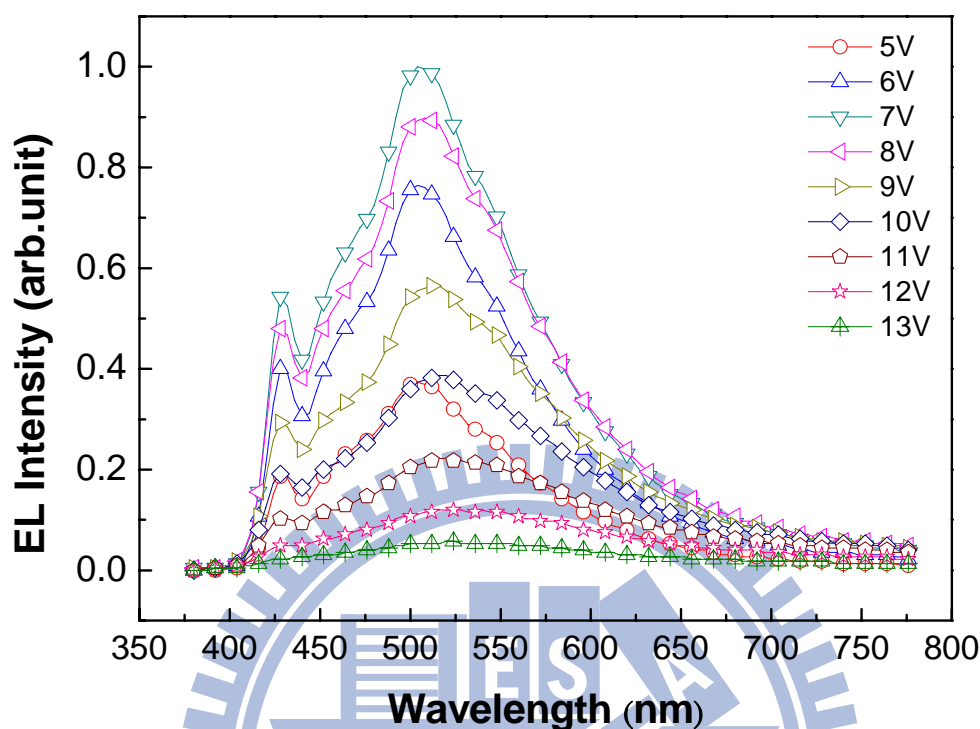


圖 3-18 F3-T 之 EL 光譜圖

從此結果可知，高分子的 HOMO 值，對於高分子在元件操作下的最高亮度、效率以及光色造成的影響非常大，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。

3.7 有機太陽能電池元件製作與光電性質量測

3.7.1 有機太陽能電池元件製作：

本研究所使用之元件結構參下圖 3-19，由下而上分別為玻璃 (Glass) 做為基材，銦錫氧化物 (ITO) 作為陽極，PEDOT/PSS 作

為電洞傳輸層，**hb-BTDTF** 作為電子施體，**PC₇₀BM** 作為電子受體，以及鈣、鋁金屬作為陰極。

Al
Ca
Copolymer : PCBM
PEDOT
ITO
Glass

圖 3-19 有機太陽能電池之元件結構

Glass/ITO/PEDOT:PSS/Copolymer:PCBM/Ca/Al

詳細過程如下：

1. **ITO 玻璃基板清洗**：依序浸泡於中性清潔劑、去離子水、丙酮和異丙醇超音波震盪十分鐘。
2. **旋轉塗佈電洞傳輸層**：旋轉塗佈 PEDOT : PSS (Baytron PVP AI-4083) 40 nm 於圖樣化之 ITO 玻璃，大氣下以攝氏 150 度軟烤 1 小時後退火(Annealing)，厚度約 30 nm。
3. **旋轉塗佈主動層**：Copolymer : PC₇₀BM (1 : 1、1 : 2 及 1 : 3) 1.7 wt % 溶於鄰二氯苯，加熱攪拌過夜，以 450 or 1000 rpm 旋轉塗佈於 PEDOT 上，並除去主動層以外之區域。
4. **溶劑迴火和高溫迴火**：以培養皿覆蓋約 1 小時等溶劑慢慢揮發，待溶劑全揮發乾後置於攝氏 140 度之加熱板加熱 15 分鐘。
5. **真空蒸鍍陰極**：通常選擇低功函數的金屬，有利於電子注入，可以增加元件之效率。通常的方式為主動層上先蒸鍍一層功函數低的鈣金屬(Ca)，厚度約 35 nm，但因鈣金屬活性高，我們再蒸鍍一層鋁金屬(Al)作為保護，厚度約 100 nm。
6. **封裝**：蒸鍍完畢後，手套箱內以塗上 UV 交聯膠之玻璃封裝，曝

罩於 UV 光源下一分鐘確保塗膠交聯，以達到隔絕水、氧的效果。
hb-BTDTF 的元件製作條件列於表 3-9 。

表3-10 hb-BTDTF的元件製作條件一覽表

Device number	The wt% ratio of Copolymer and PC ₆₀ BM	Spin coating (rpm)	Thermal annealing temp.(C°)	Thermal annealing time (min.)
1A	1 : 1	1000	Non	Non
1A	1:2	1000	Non	Non
1A	1:3	1000	Non	Non

3.7.2 有機太陽能電池元件量測：

量測設備：

1. 日光模擬光源 (solar simulator)：採用 1000W Xenon light source，波長範圍 350~1100 nm，波長分布符合 class A 分佈。
2. 電源電表：採用 Keithley 2440 及 USB GPIB 介面卡。
3. 測量項目：IV curve, Jsc, IV max, Voc, F.F. 和 Power conversion efficiency。
4. IPCE (太陽能電池量子轉換效率量測系統)：300 W 研究及氬燈作為系統主光源，單光儀可光範圍涵蓋 200~1600 nm，以鎖相放大器(lock-in amplifier)將高頻部份雜訊濾除。先量測參考太陽能電池(reference cell)之頻譜響應(Spectral Response)，接著量測樣品之頻

譜響應。經由與參考太陽能電池量子轉換效率比較，求得各樣品電池於特定波長下的量子轉換效率。

3.7.3 hb-BTDTF 之元件表現及討論：

hb-BTDTF 其元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.46， J_{sc} 值為 -2.25 mA/cm^2 ，FF 值為 26%，經由計算得其 PCE 值為 0.28%，與 PC₇₀BM 的比例為 1：1。**hb-BTDTF** 的優點為其因特殊聚合結構，所以讓其熱性質達到不錯的穩定效果 $T_g = 89^\circ\text{C}$ ；其 LUMO (-3.3 eV) 與 PC₇₀BM (-3.7 eV) 約高 0.4 eV，可以增加激子的分離效果(一般須大於 0.3 eV)，且吸收光譜也涵蓋整個可見光區域(350~700 nm)，有助於電子與電洞分離，進而產生載子。但是，在元件的表現上來看， J_{sc} 值還是非常小，我們推測主要原因是因為在形成超分枝聚合物結構時，其獨特的聚合方式將導致形成的苯環擁有 meta 位置的鍵結產生，此因素將造成電子共軛被阻斷，因此有可能使電荷的流動性(charges mobility)太低，無法得到良好之 J_{sc} 。而其元件之 FF 值也不高，所以元件效率不好，其 I-V 曲線圖如圖 3-20 所示。

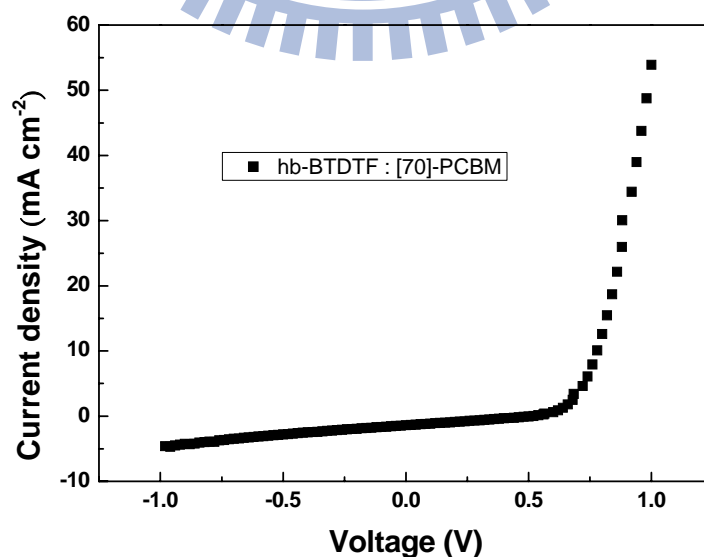


圖 3-20 hb-BTDTF 之 I-V 曲線圖

元件量測經由 AM 1.5 的測量結果詳細如表 3-10 所示。

表 3-11 在 AM 1.5G illumination spectra(100 mW/cm²)下
hb-BTDTF的元件結構表現

Device ratio	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1:1	520	1.4	26	0.19
1:2	460	2.24	0.28	0.29
1:3	440	2.25	0.28	0.28

3.7.4 改善 hb-BTDTF 效率之討論：

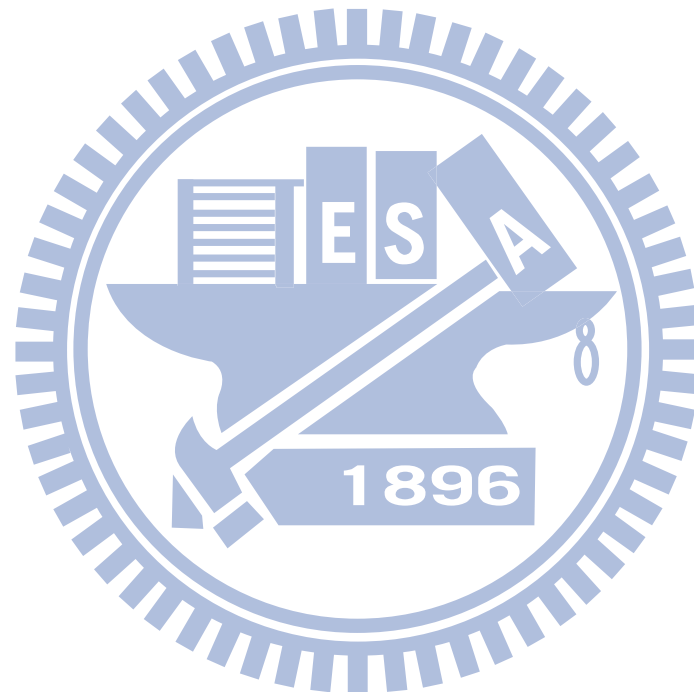
造成效率不高最主要的原因也是光電流(J_{sc})太小，因為其電荷的流動性(charge mobility)太差，導致電子與電洞無法分離或電子與電洞再結合。因此，未來我們會藉由其他方法來增加其電荷流動性，如：選用其他聚合法使得各軛效果更好，來提高 J_{sc}，進而增加 PCE。

此外，我們也可會利用 AFM、SEM 及 TEM 去觀察主動層 film 的 morphology，進而去改善溶劑迴火及高溫迴火的條件；而主動層的 thickness、roughness 及 phase segregation 也都是影響元件效率好壞的原因之一。

另外，hb-BTDTF 的遷移率(mobility)的大小及是否與 PC₇₀BM(or

PC₇₀BM)的遷移率 balance，都是影響元件效率的一環，因此找出適合的方法去測量 copolymer 的遷移率是很重要的。

最後，**hb-BTDTF** 與 PC₇₀BM 混摻的比例也要經過多次的試驗，進而達到最佳化；而 copolymer 本身的電子施體及電子受體的比例也可以經由元件的表現結果，去調整比例至最佳化。



第四章 結論

本研究成功的利用超分枝聚合法聚合出成出含藍光、綠光及紅光單體之 Fluorene 衍生物的網狀高分子，並經由各種化學及物理性質的量測與探討，其結果皆顯示這些材料於元件的性質上是值得研究的。

所合成出的材料 hb-TF、hb-BTF、hb-BTDTF，皆具有不錯的熱穩定性，其 T_d 高於 $350\text{ }^\circ\text{C}$ ，而 T_g 則高於 $48\text{ }^\circ\text{C}$ ，並且已足以承受 PLED 元件需加熱烘烤的製程。

本實驗所合成出的材料，在單層元件的量測上其性質雖然還有值得努力之空間，但在各種性質上皆有特別之處。且將 hb-BTDTF 材料作為有機太陽能電池，雖然效率轉換只有 0.29%，但在此領域中，網狀結構之高分子還尚屬剛萌芽階段，若能找到最佳化條件，將可使效率及分子設計最佳化。

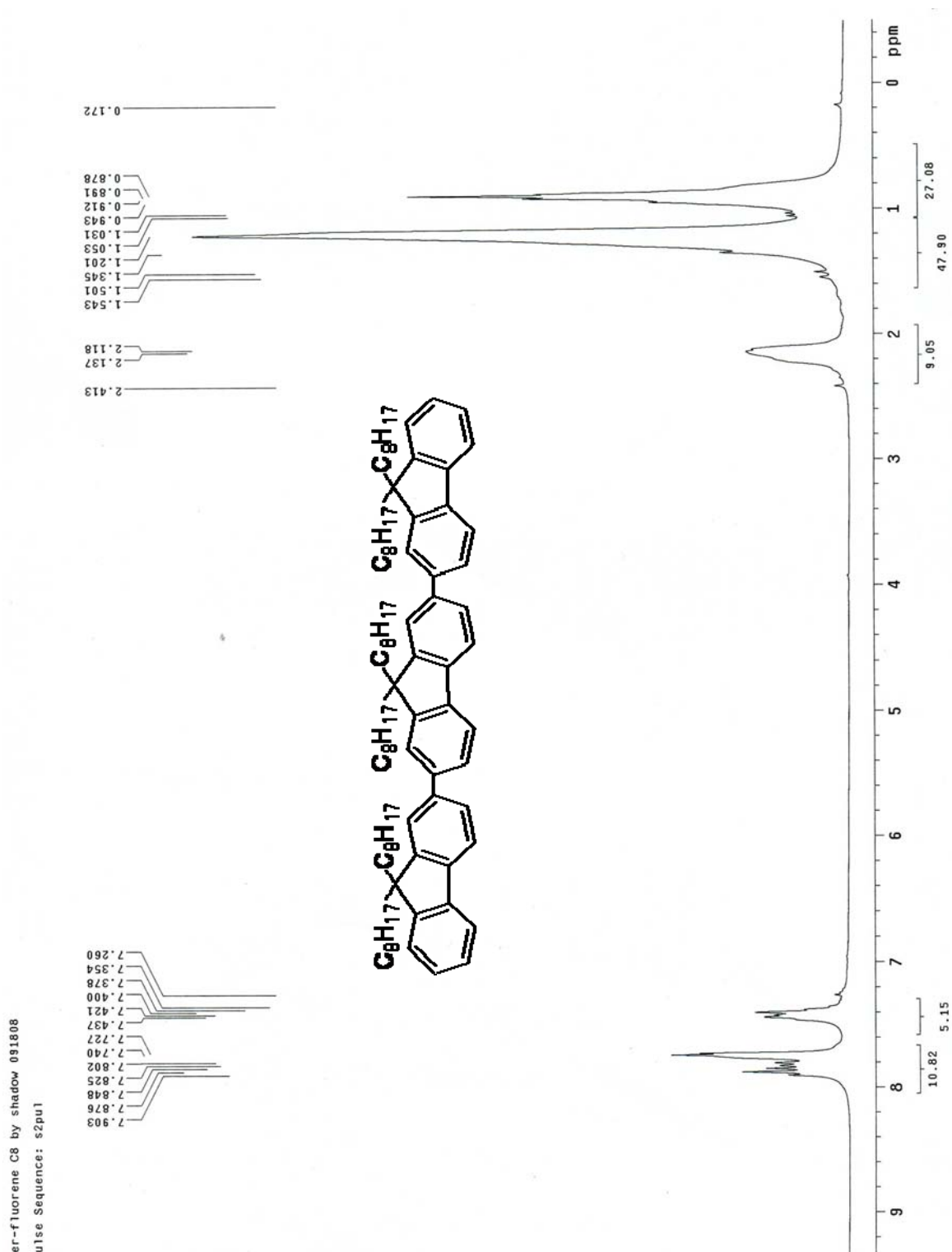
Hb-TF 在驅動電壓為 12 V 下可達最大亮度 50 cd/m^2 ，此時 CIE 色度座標值位於(0.30, 0.40)，最大發光效率為 0.01 cd/A。Hb-BTF 在驅動電壓為 13 V 下可達最大亮度 42 cd/m^2 ，此時 CIE 色度座標值位於(0.43, 0.53)，最大發光效率為 0.016 cd/A。Hb-BTDTF 在驅動電壓為 9 V 下可達最大亮度 29.16 cd/m^2 ，此時 CIE 色度座標值位於(0.67, 0.32)，最大發光效率為 0.005 cd/A。hb-BTDTF 其太陽能電池元件最佳表現之 V_{oc} 值為 0.46， J_{sc} 值為 -2.24 mA/cm^2 ，FF 值為 28%，經由計算得其

PCE 值為 0.29 %，

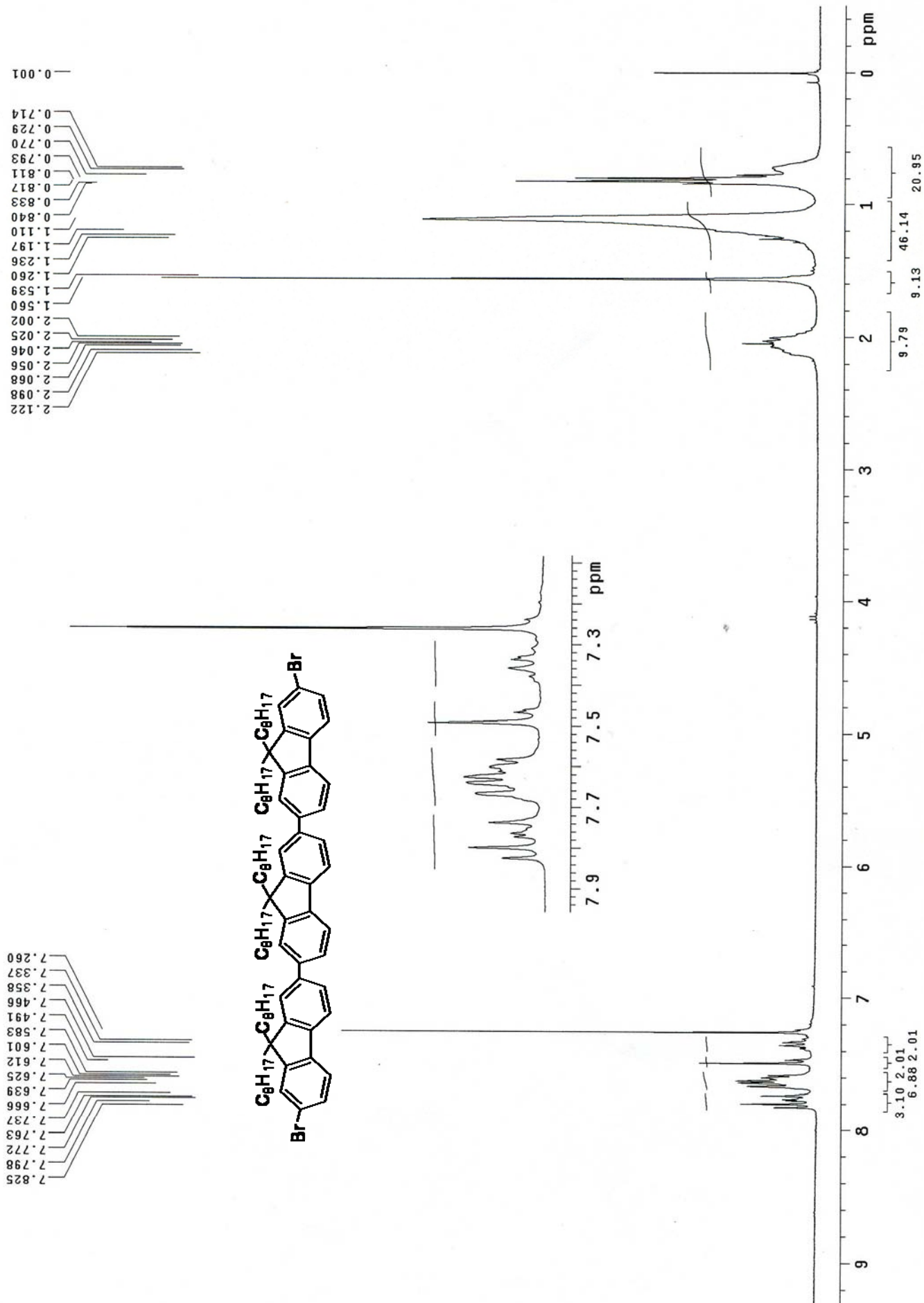
另外本研究第二部分主要目的在於以 Anthracene 與 fluorene 共聚的新穎共軛高分子及其在聚合物電激發光二極體之應用。成功以 Sonogashira 耦合法可合成出高分子量之聚合物(MW>220,000)。且合成出來的高分子熱穩定性佳，其熱裂解溫度高於 390 °C，而玻璃轉移溫度則約在 50 °C，並且對一般常用的溶劑，如 THF 及 Toluene 皆有不錯的溶解度，有利於使用旋轉塗佈法在元件的製作。在元件的表現上，F3-T 在 7 V 達最大亮度 100 cd/m²，最大效率為 0.02 cd/A。



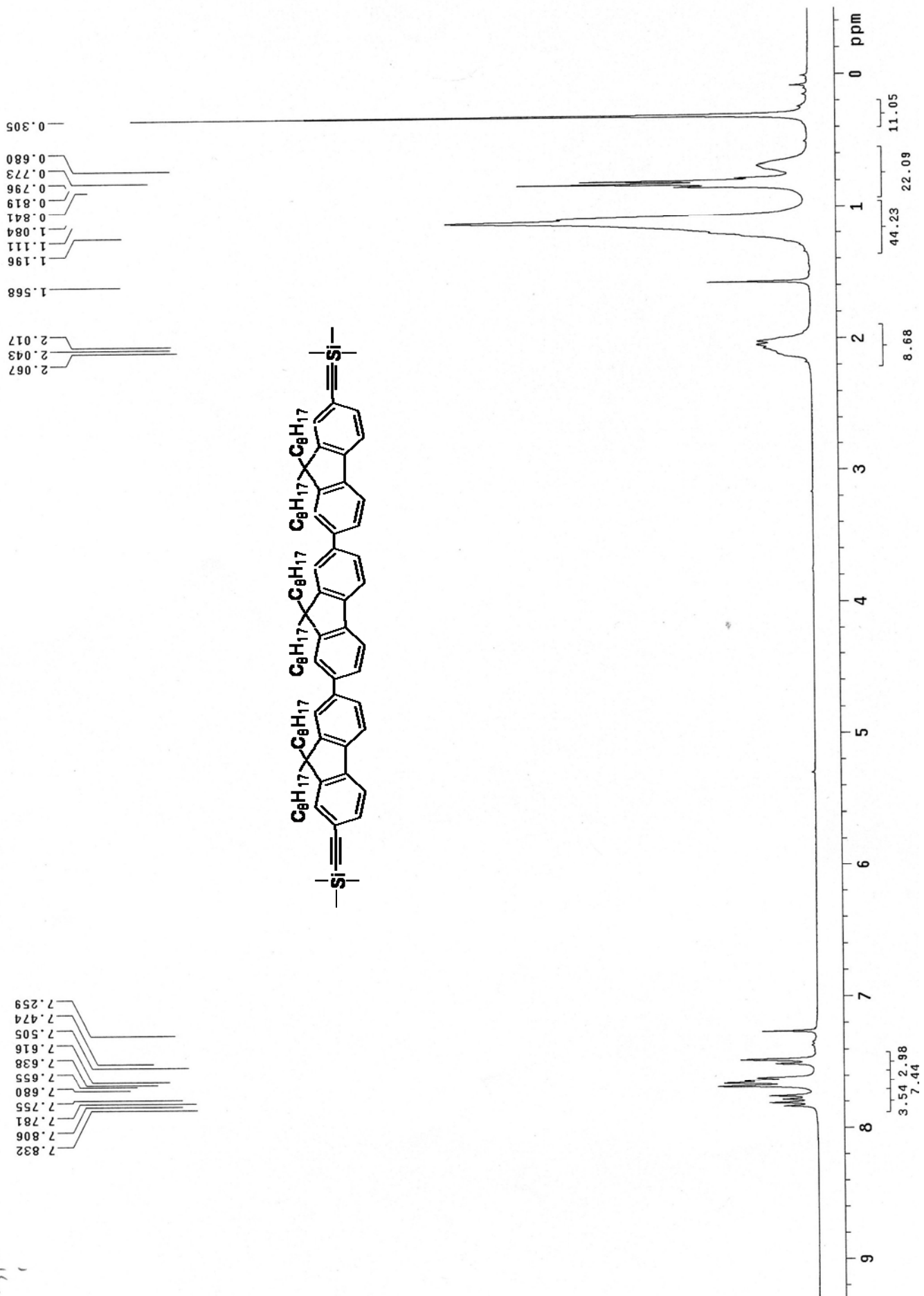
第五章 附圖



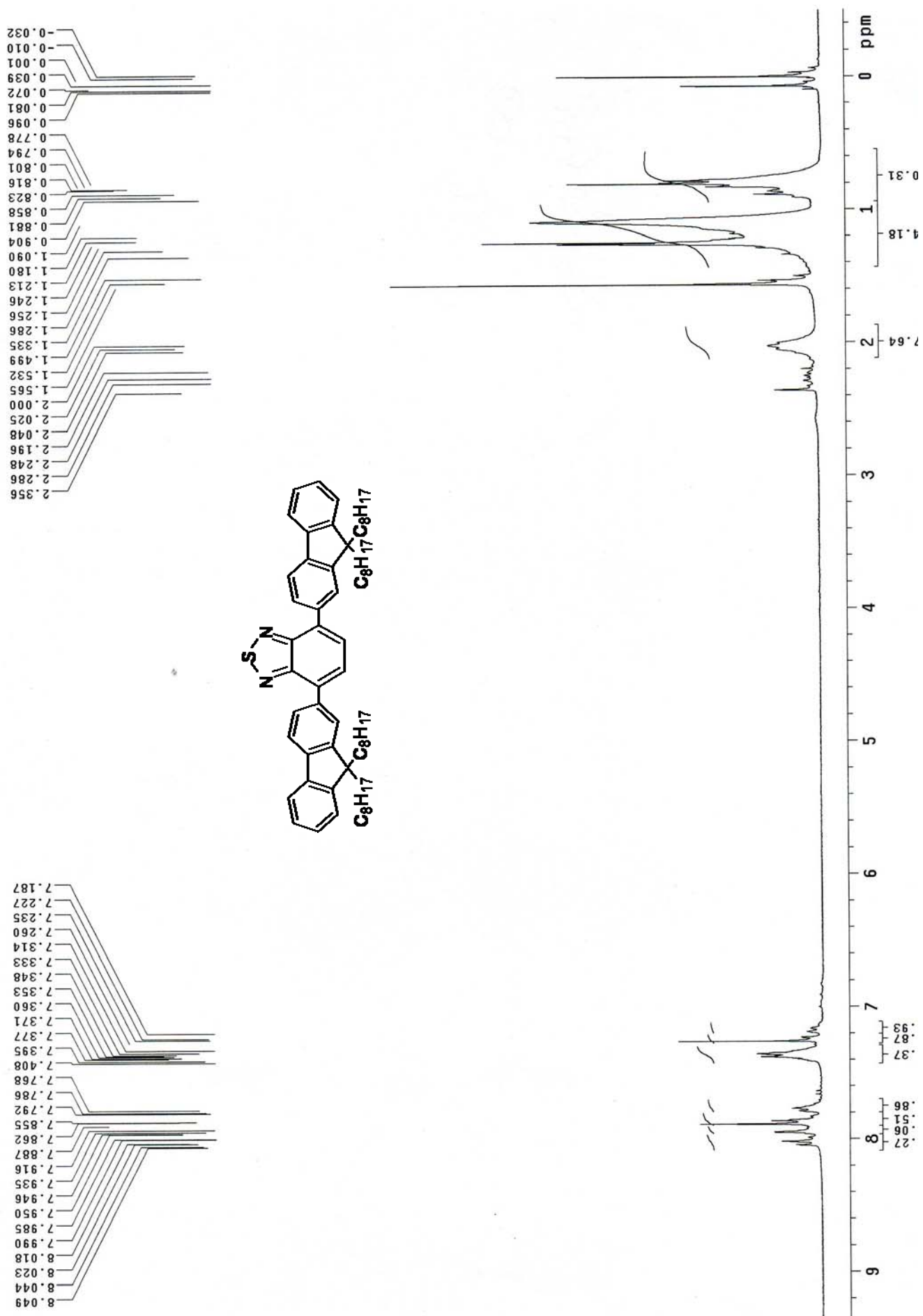
附圖 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (1)



附圖 2. ¹H-NMR spectrum of (2)



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

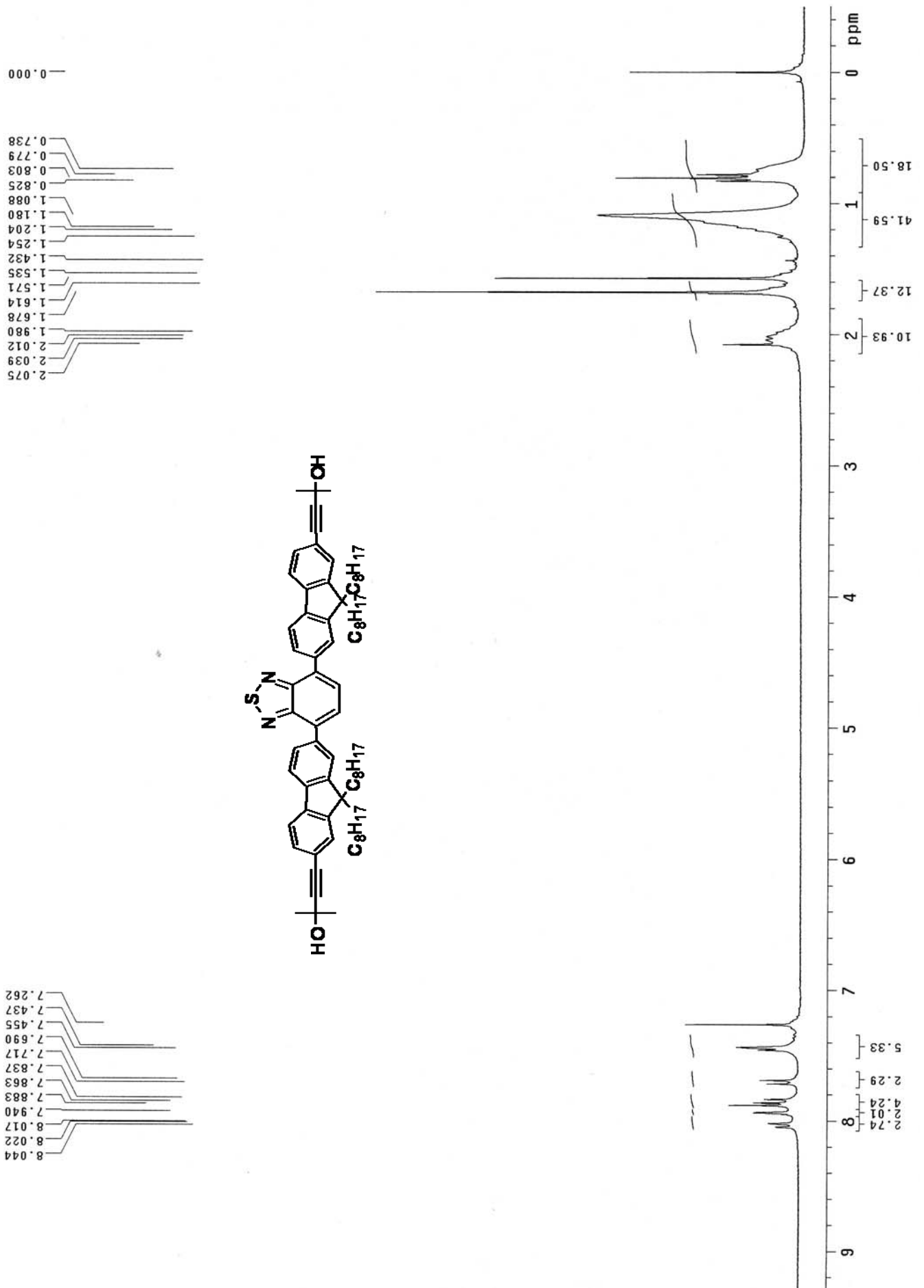


附圖 4. ¹H-NMR spectrum of (4)

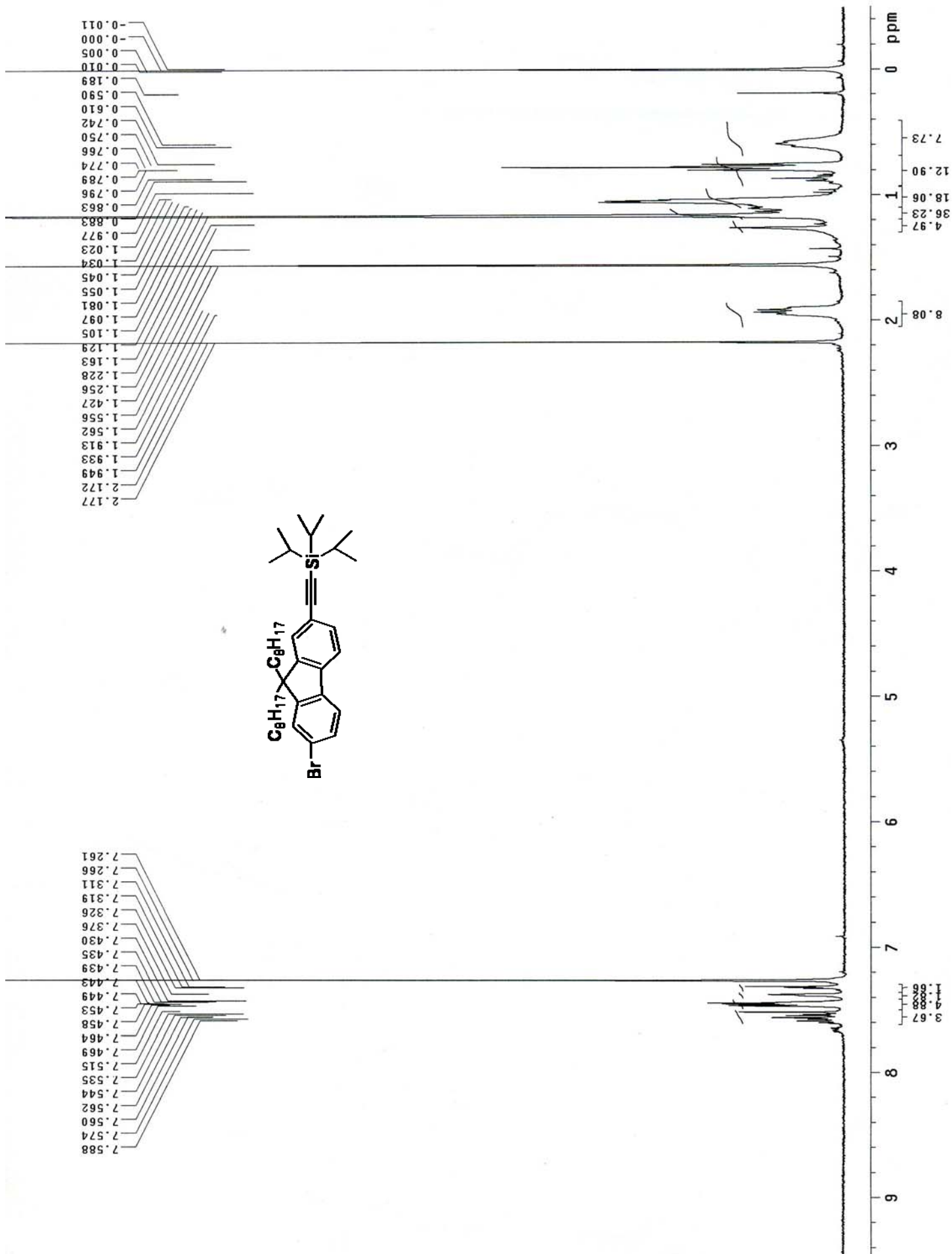
Pulse Sequence: s2pu1



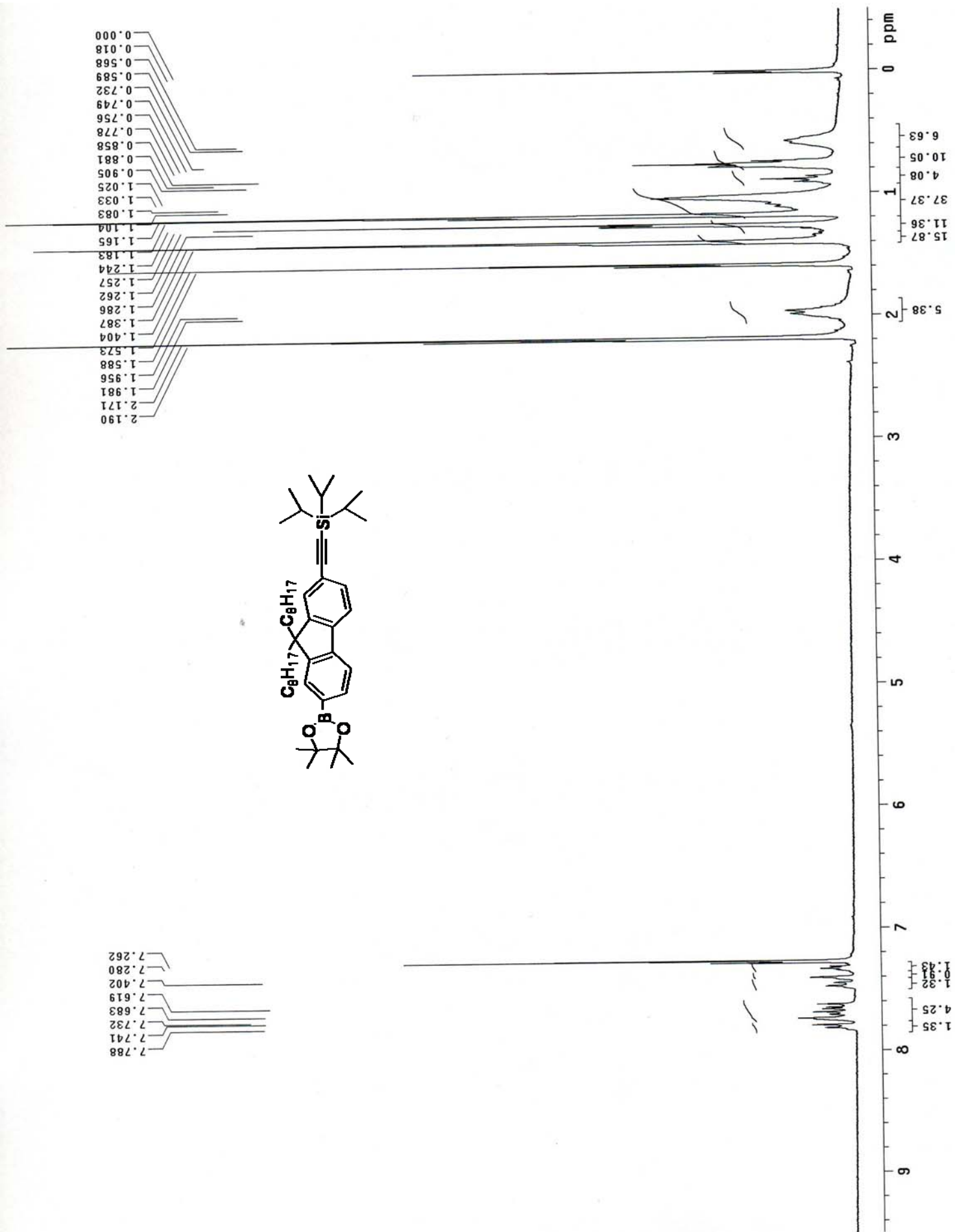
附圖 5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (5)



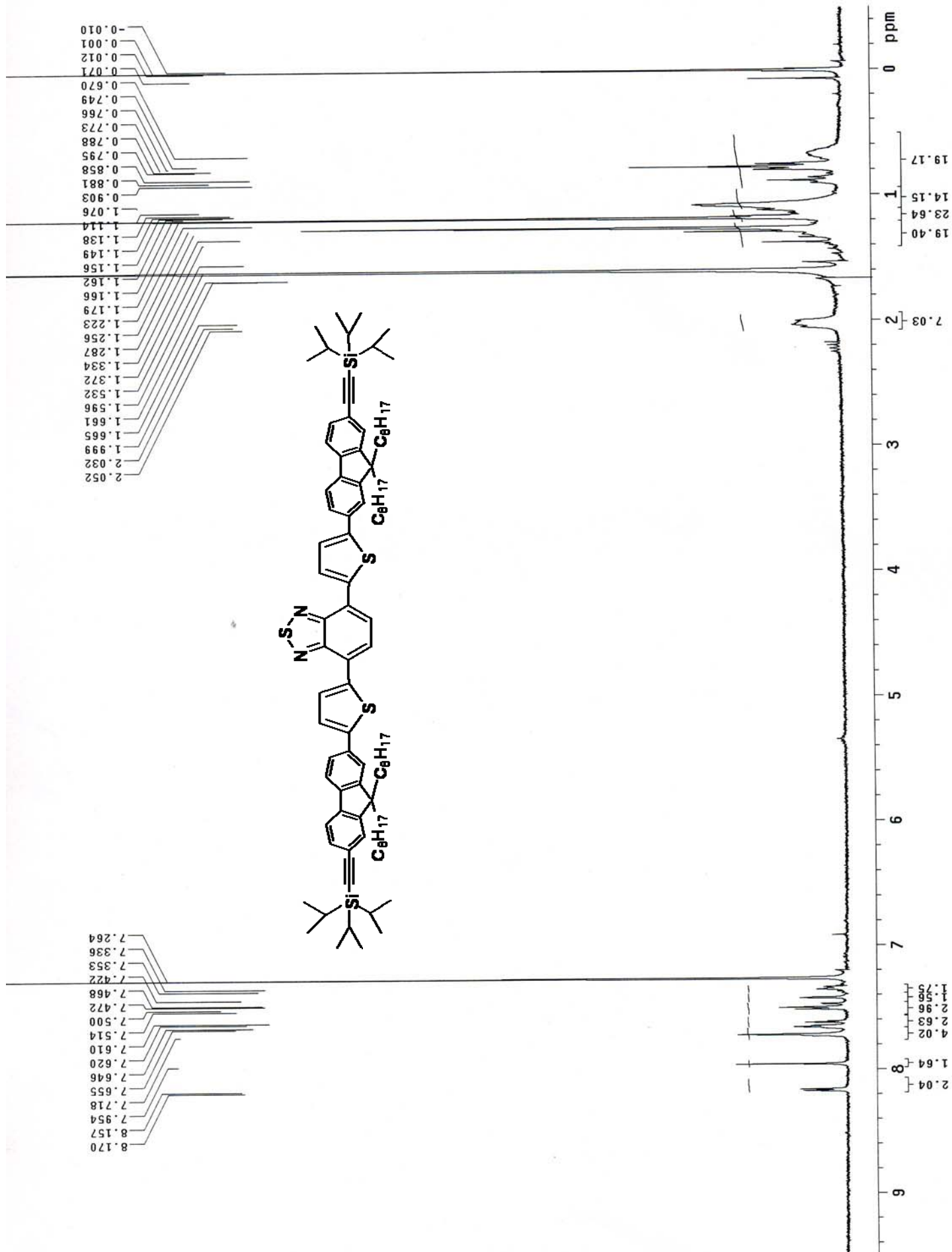
附圖 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (6)



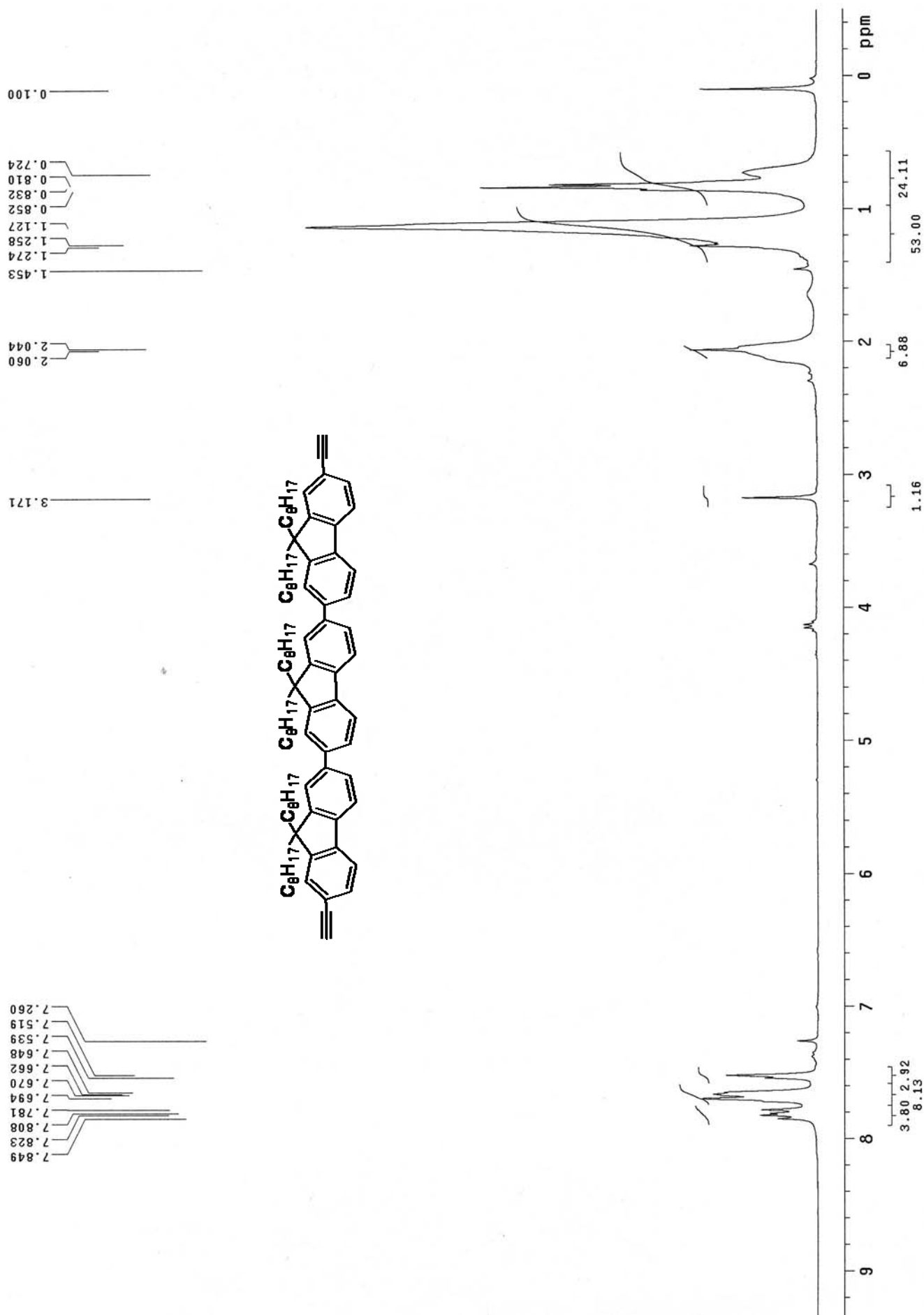
附圖 7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (7)



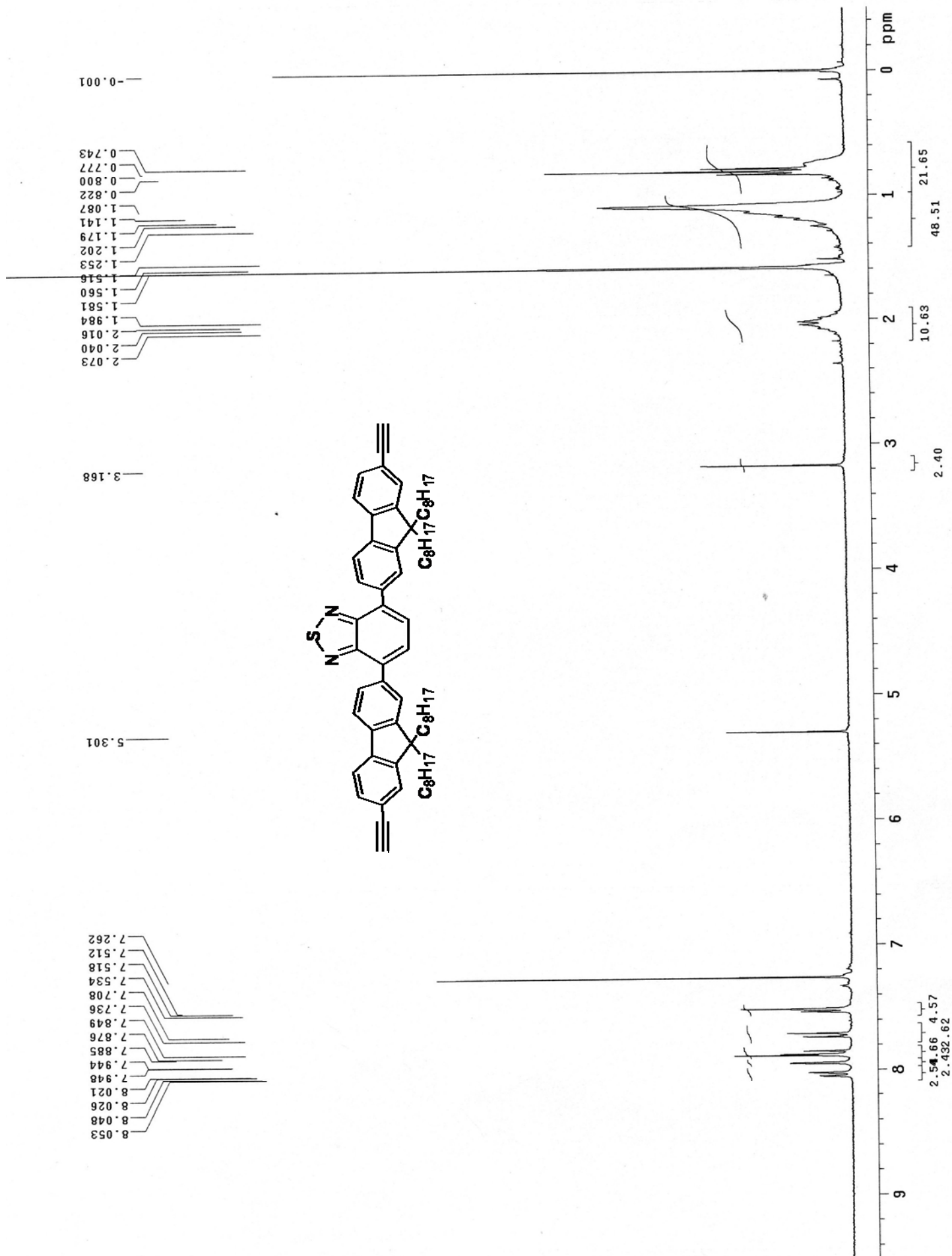
附圖 8. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (8)



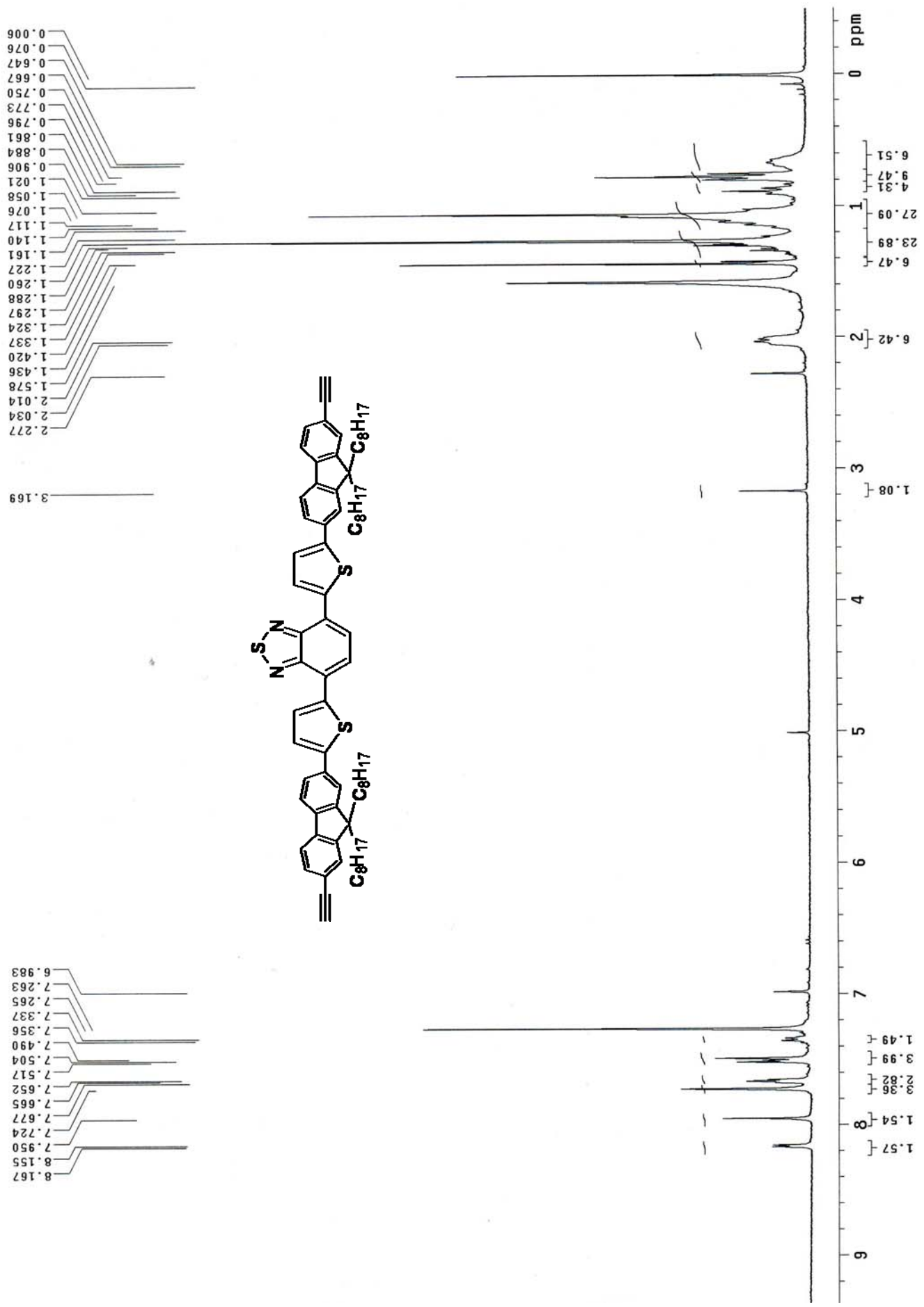
附圖 9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (9)



附圖 10. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of M1

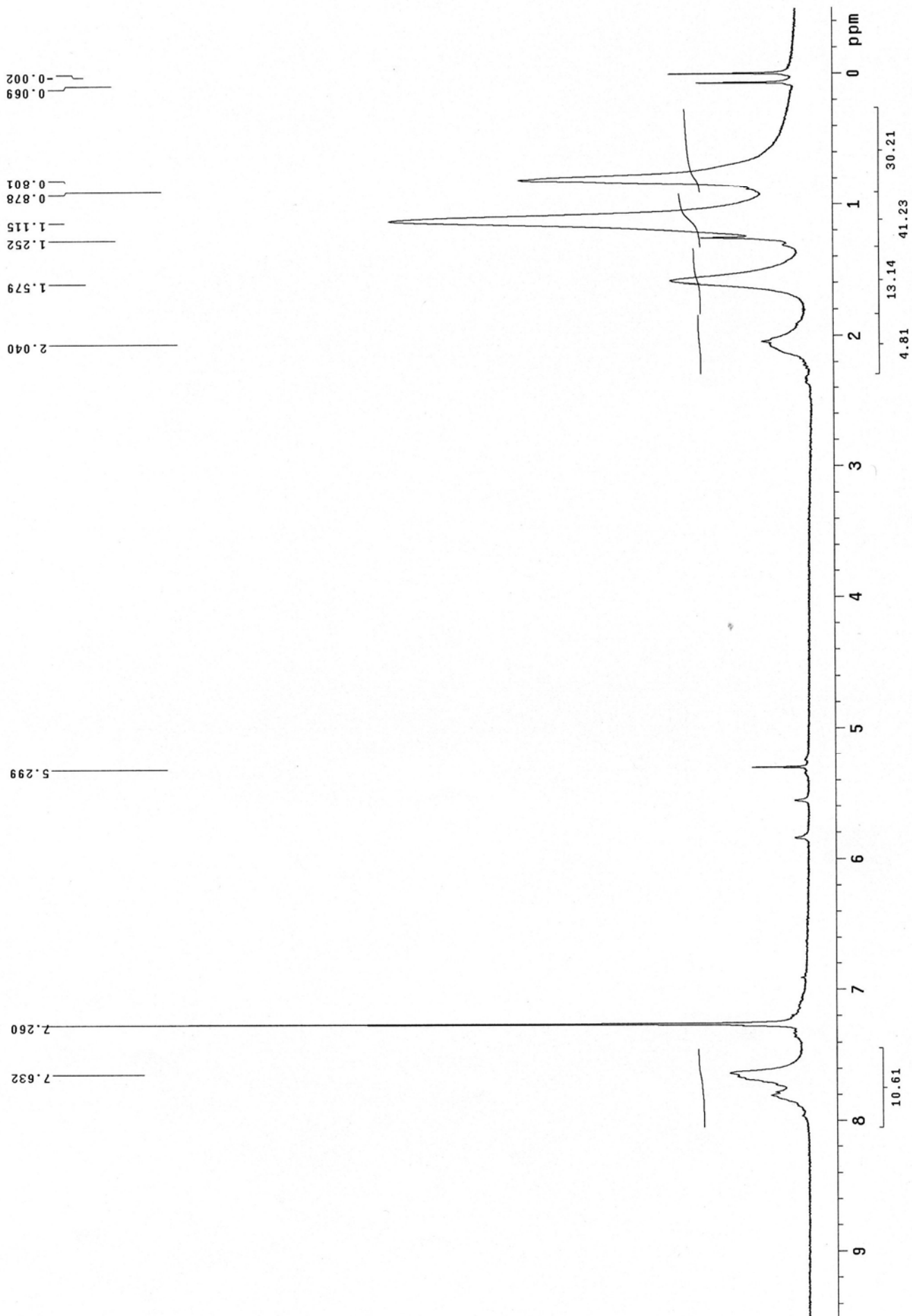


附圖 11 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of M2

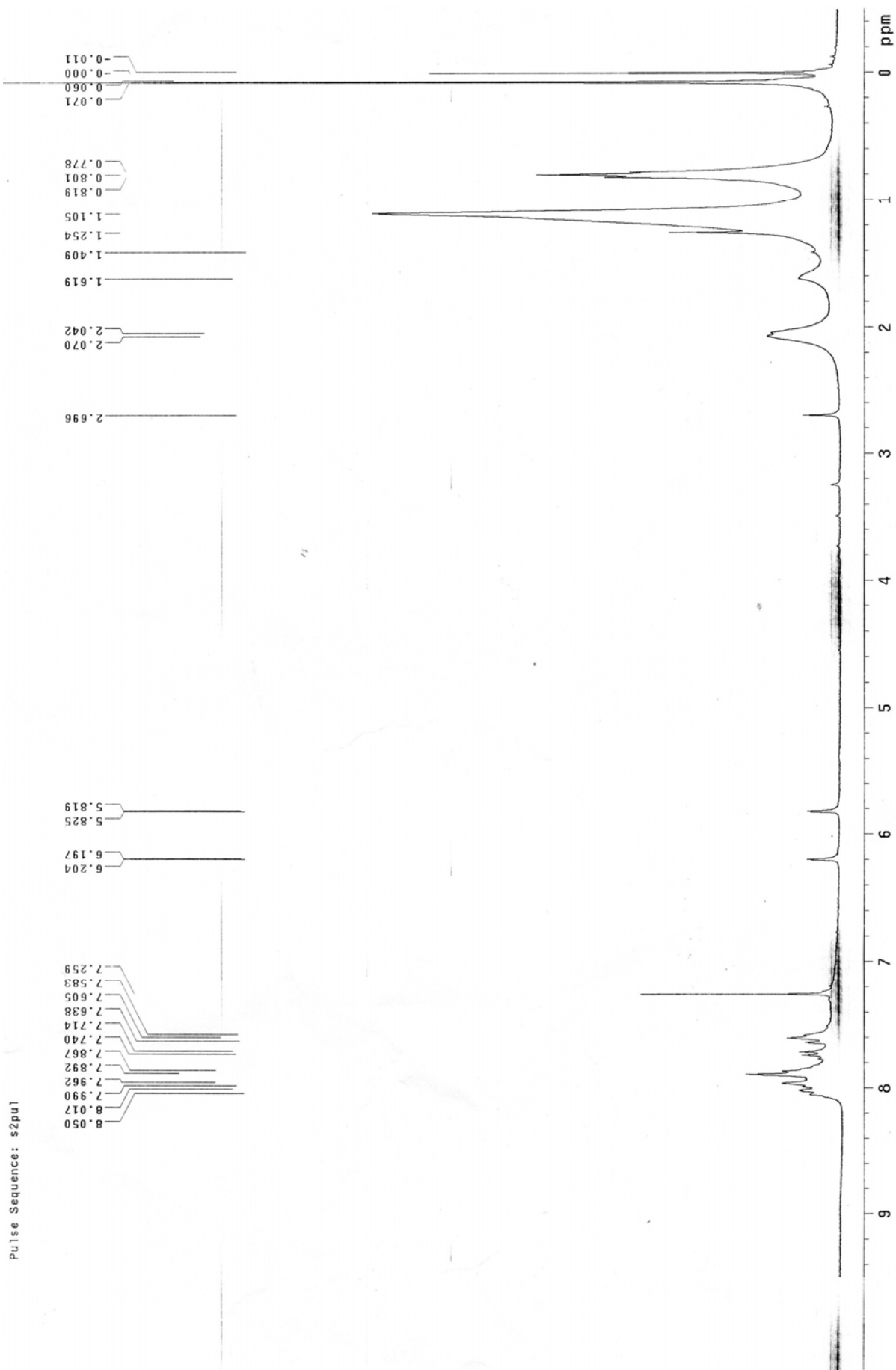


附圖 12 ¹H-NMR spectrum of M3

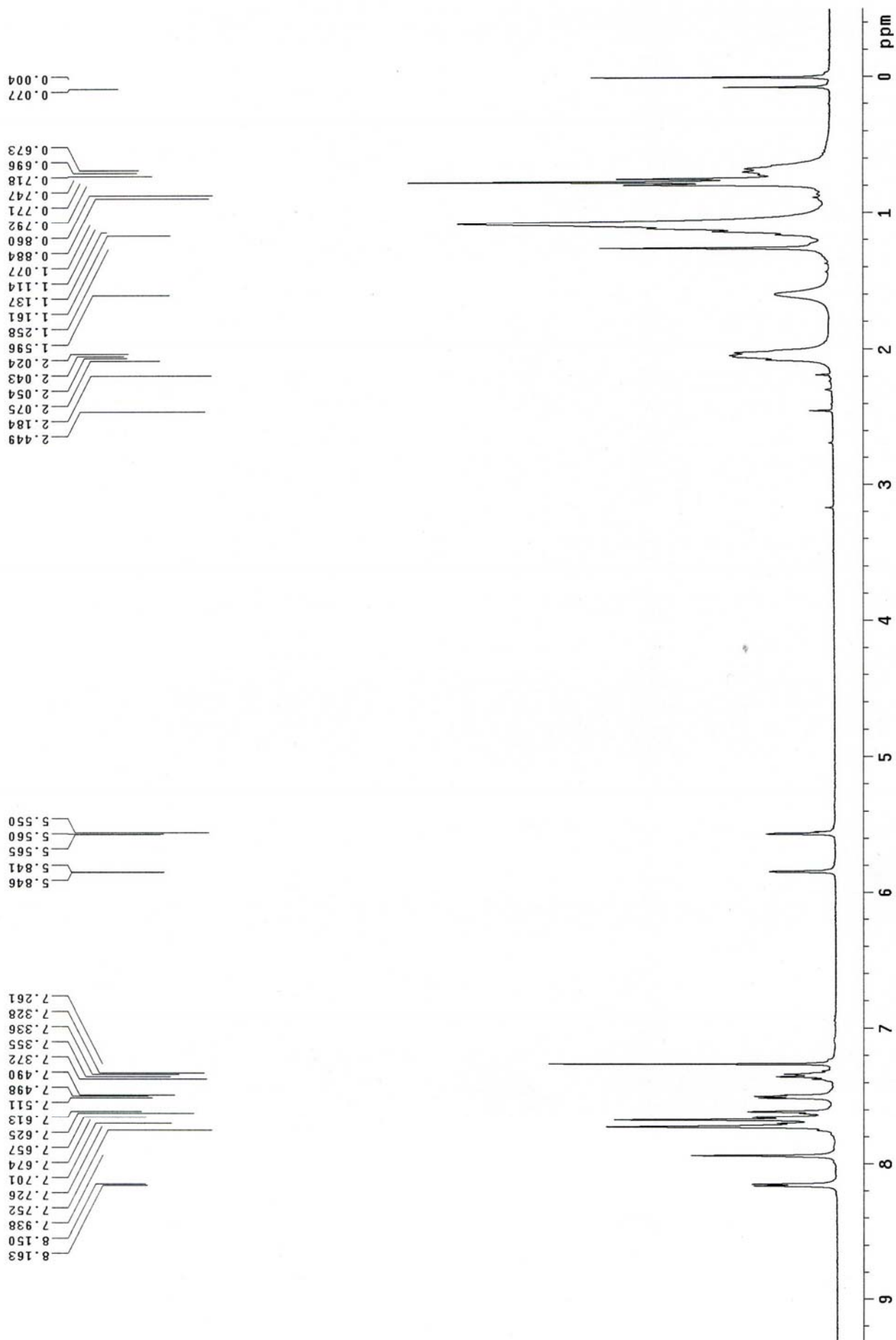
hb-FFF by shadow on 110408
Pulse Sequence: s2pu1



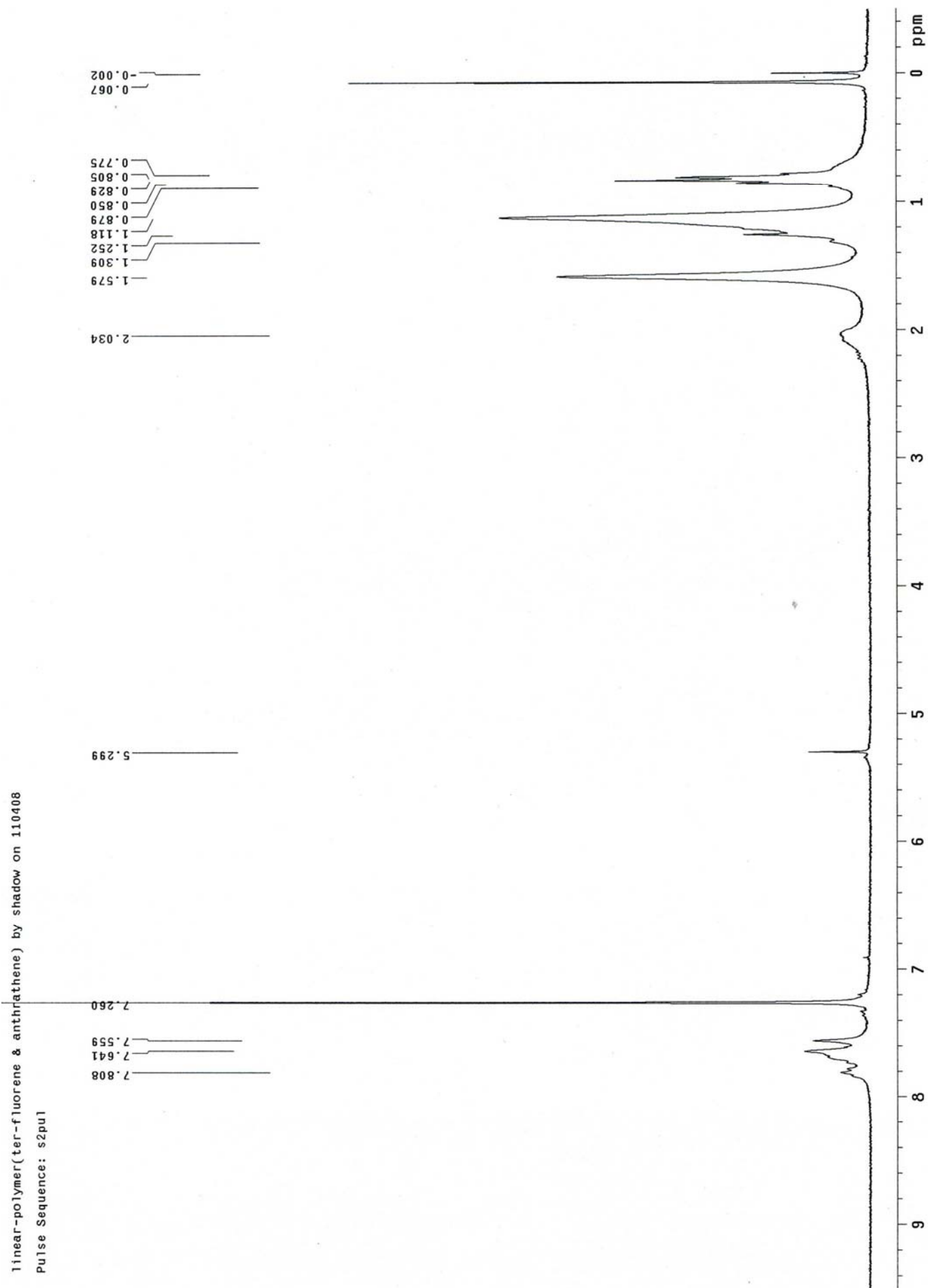
附圖 13 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of hb-TF



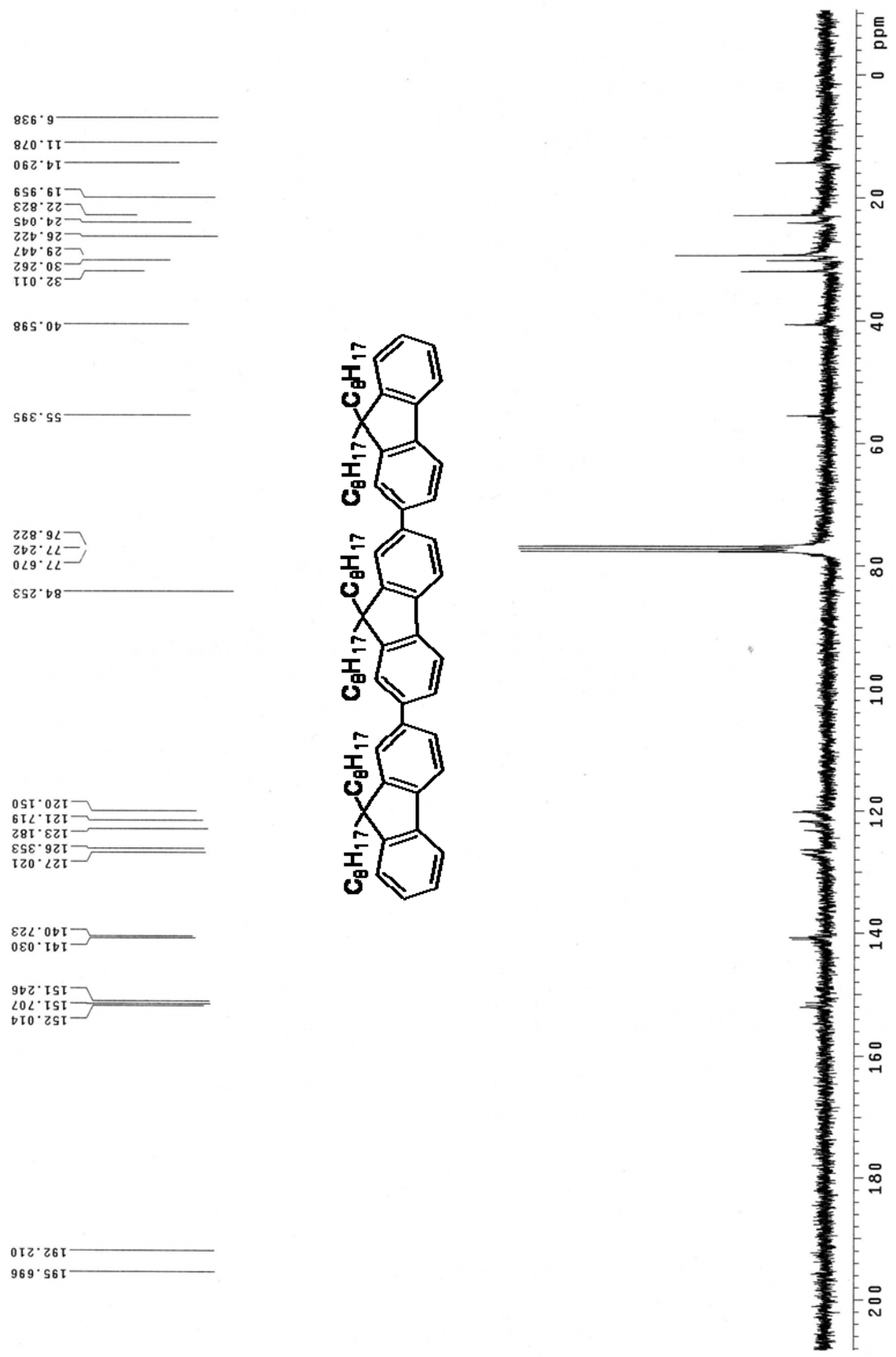
附圖 14 ^1H -NMR spectrum of hb-BTF



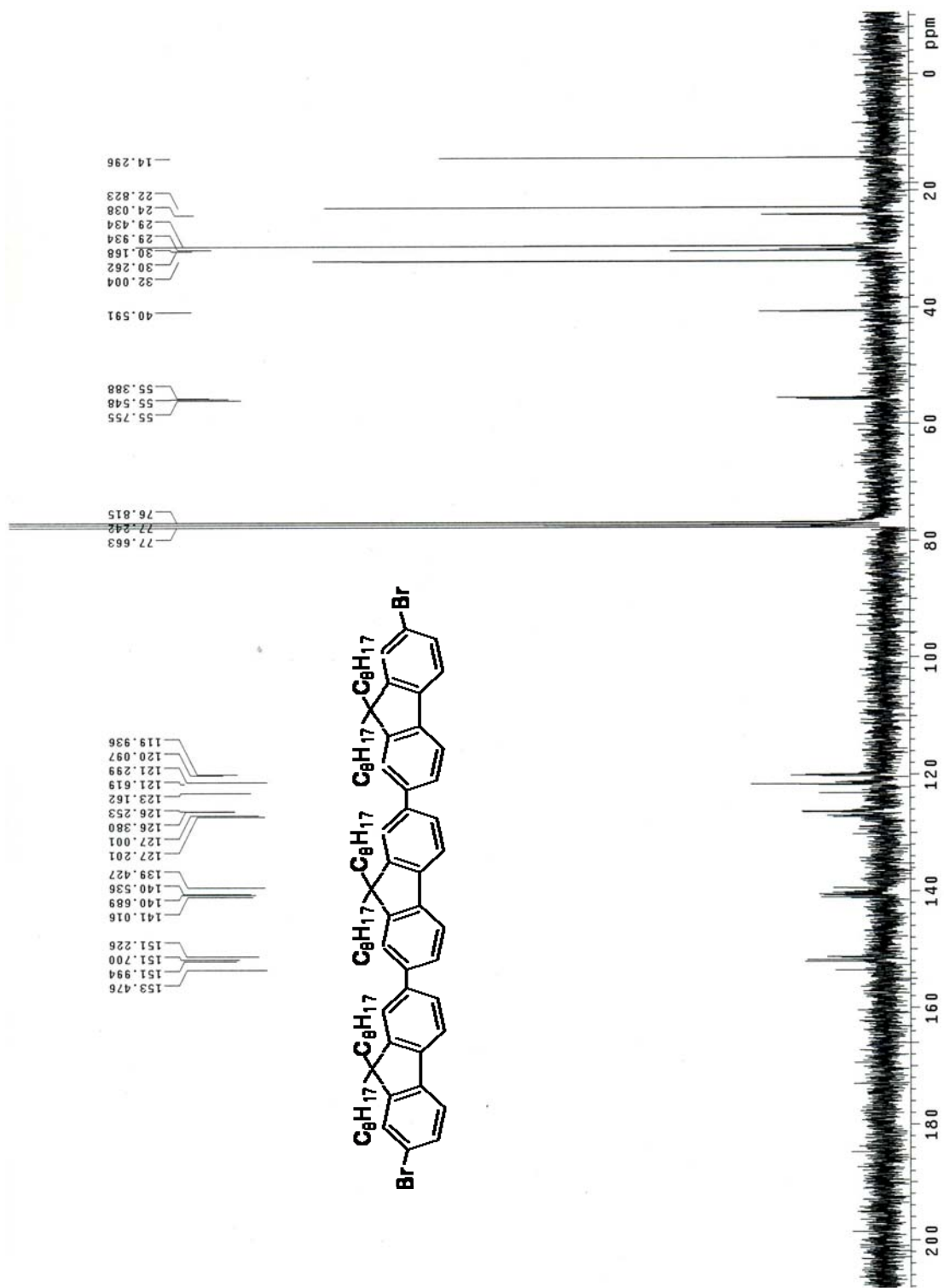
附圖 15 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of hb-BTDTF



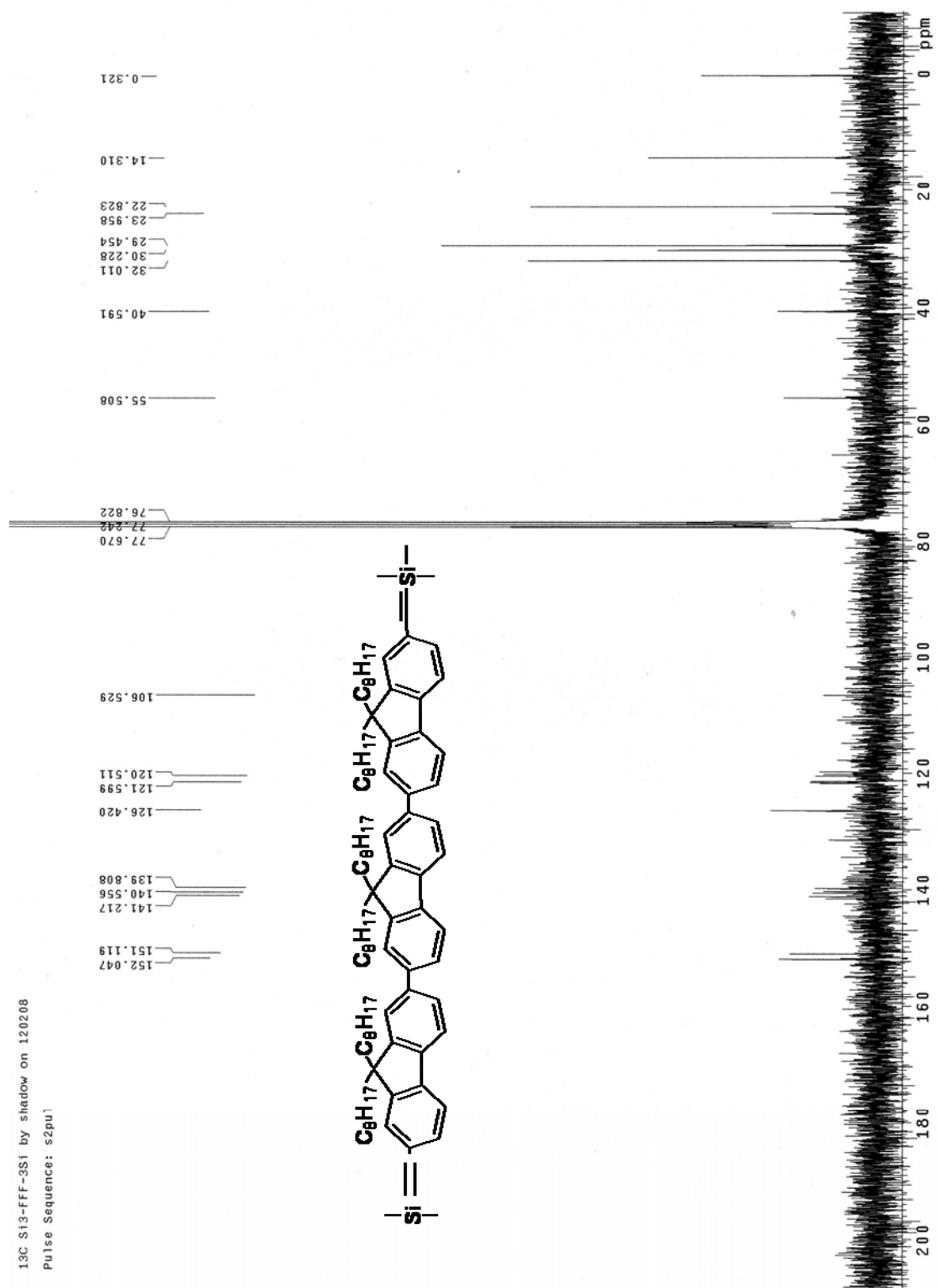
附圖 16 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of F3-T



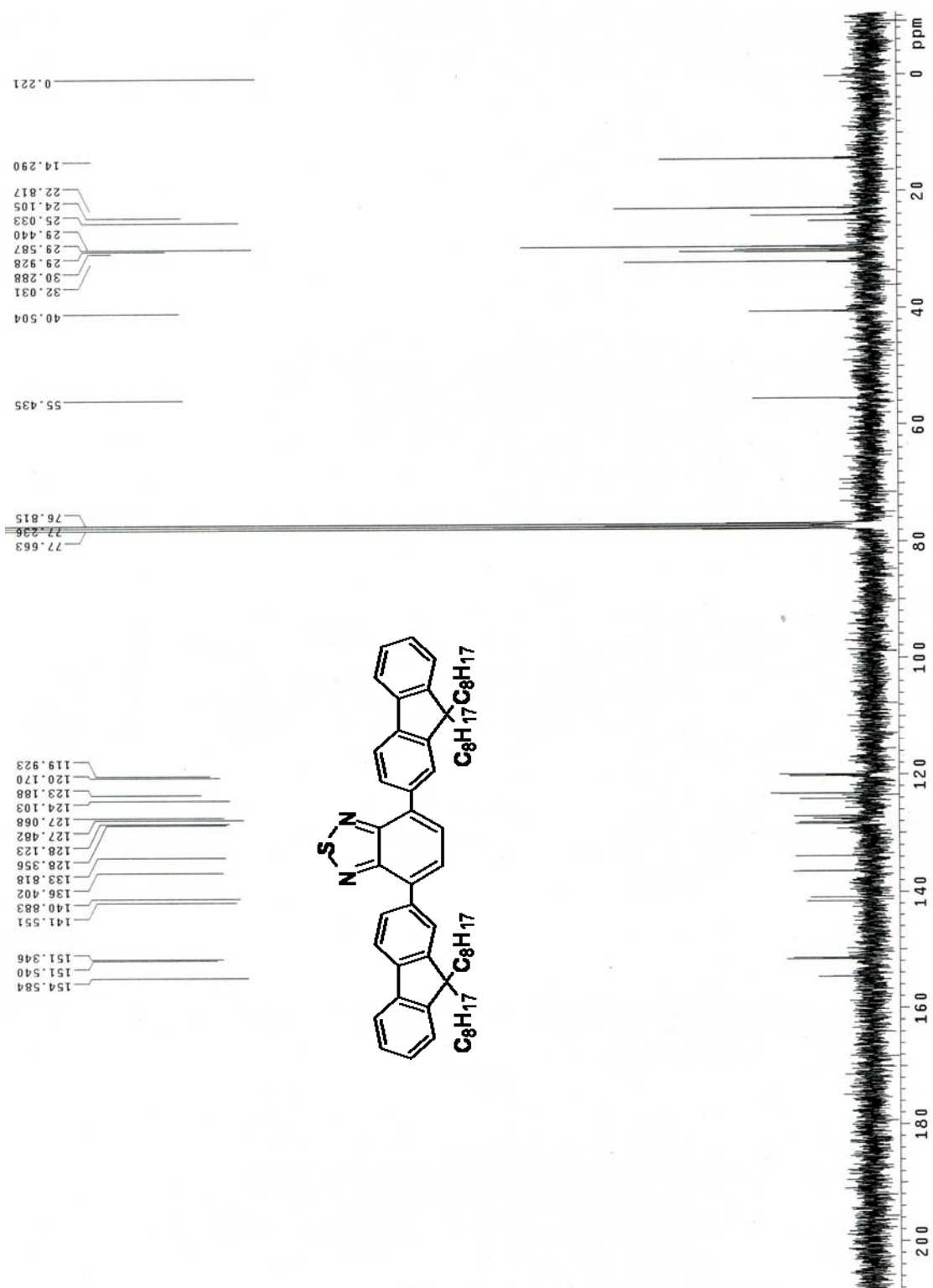
附圖 17. ^{13}C -NMR spectrum of (1)



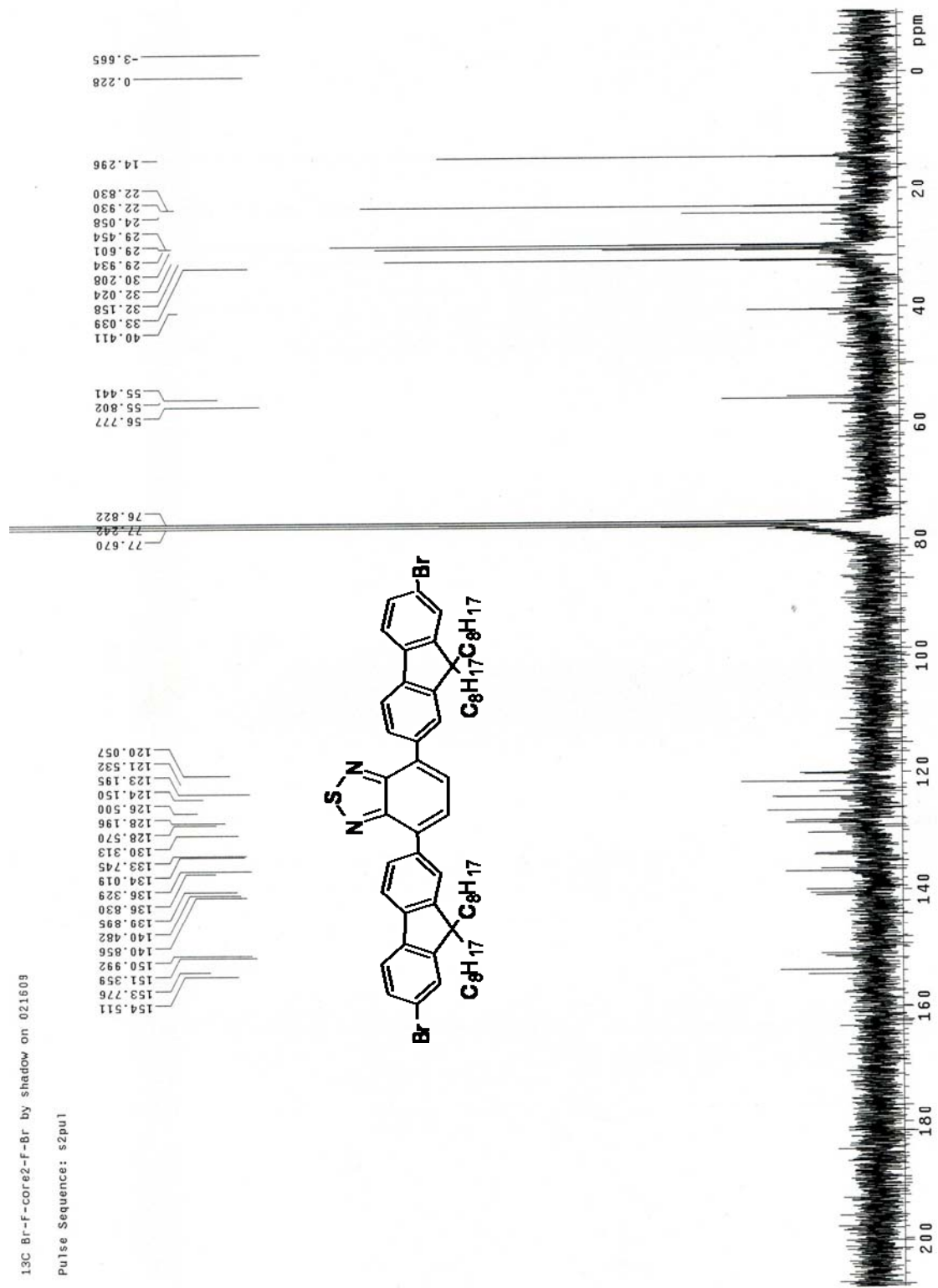
附圖 18. ^{13}C -NMR spectrum of (2)



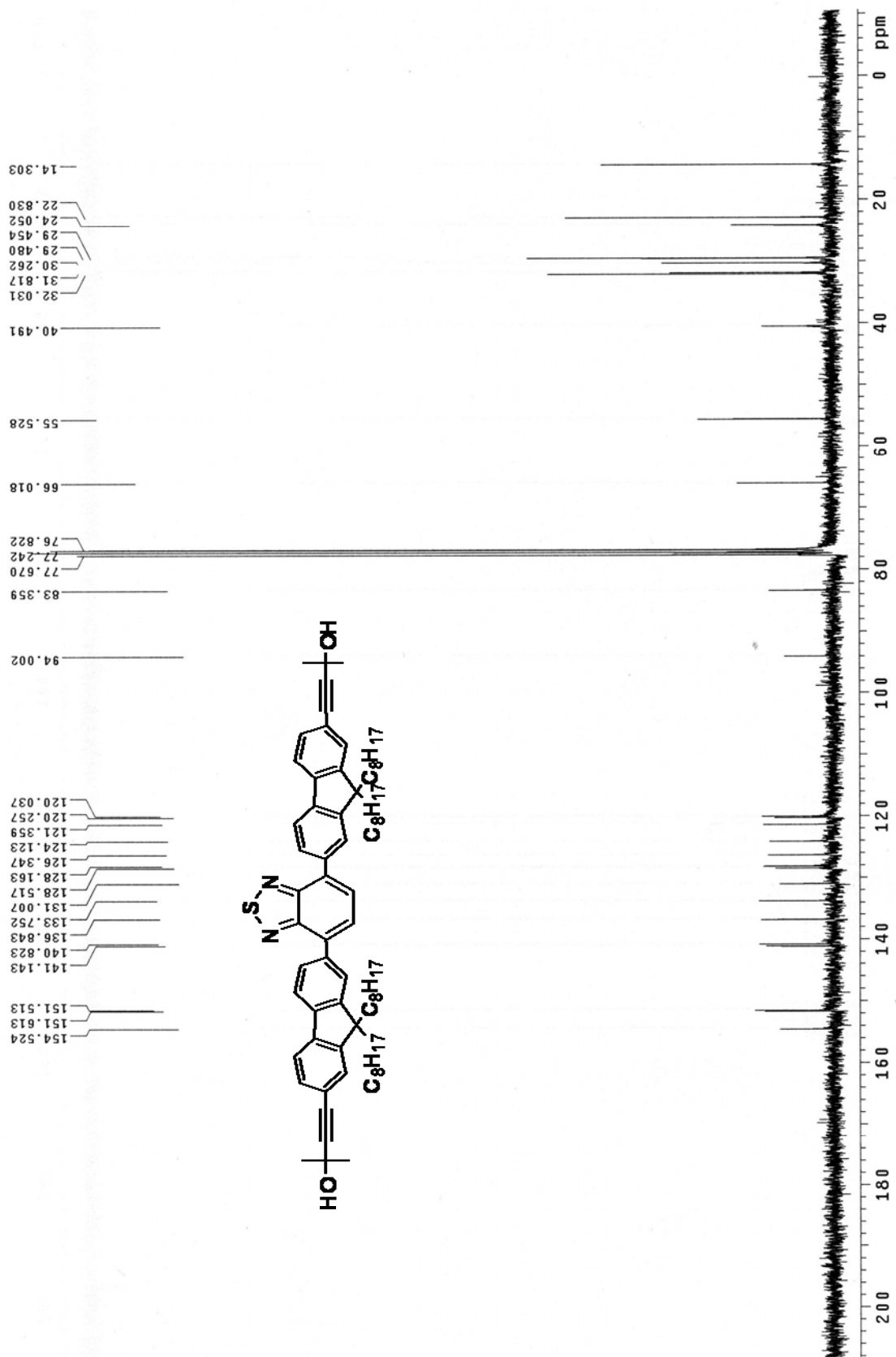
附圖 19. ^{13}C -NMR spectrum of (3)



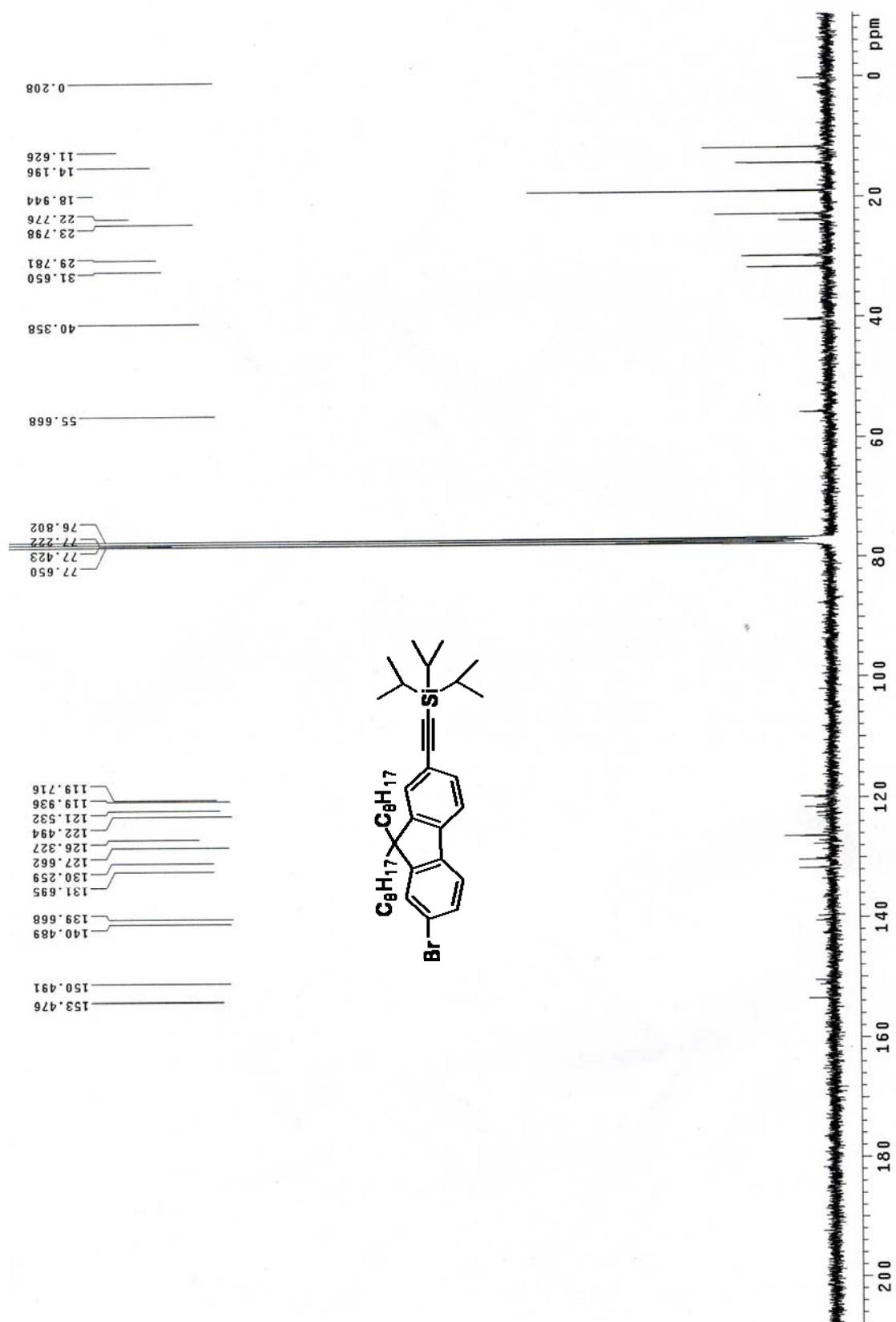
附圖 20. ^{13}C -NMR spectrum of (4)



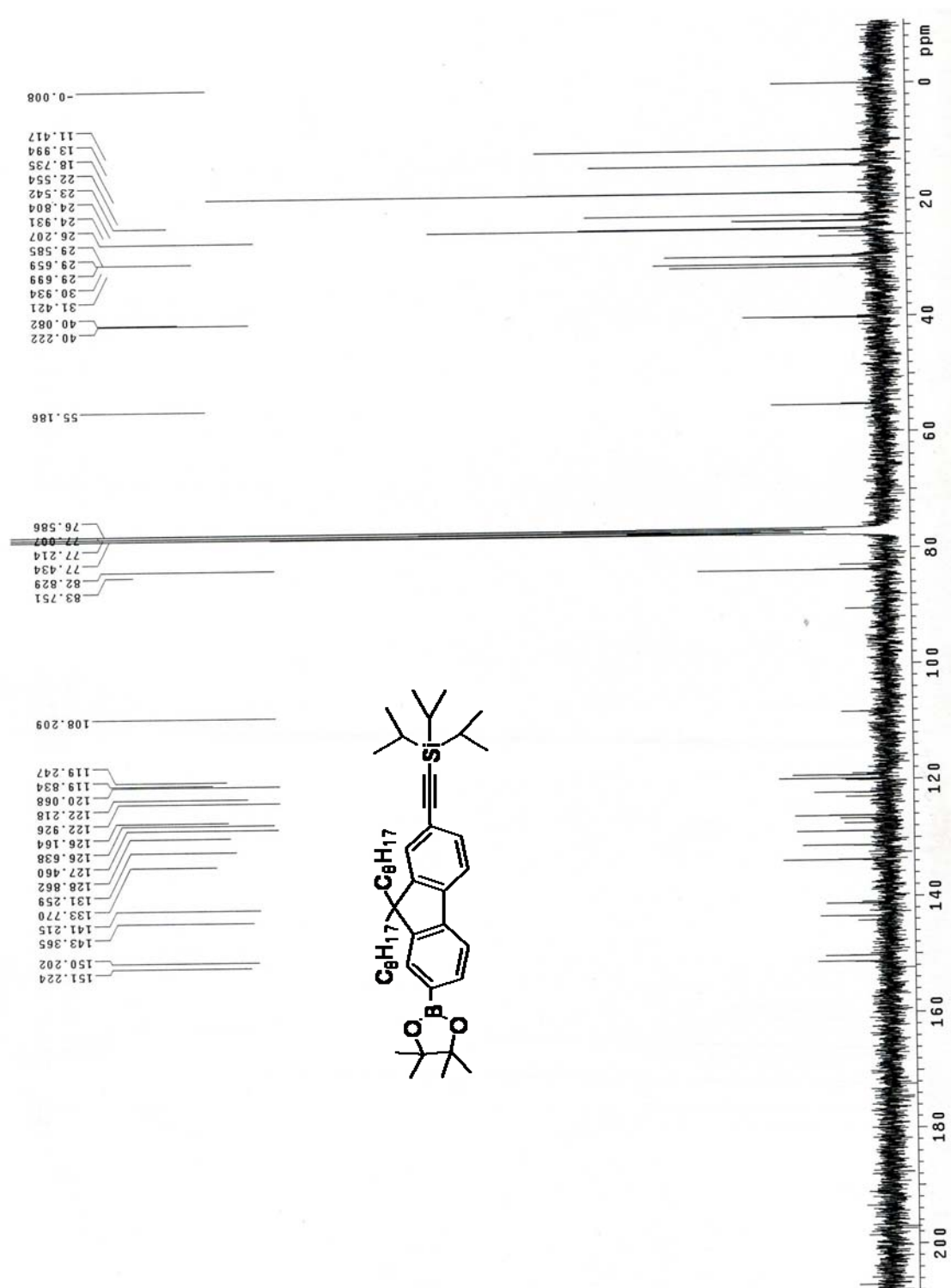
附圖 21. ^{13}C -NMR spectrum of (5)



附圖 22. ^{13}C -NMR spectrum of (6)

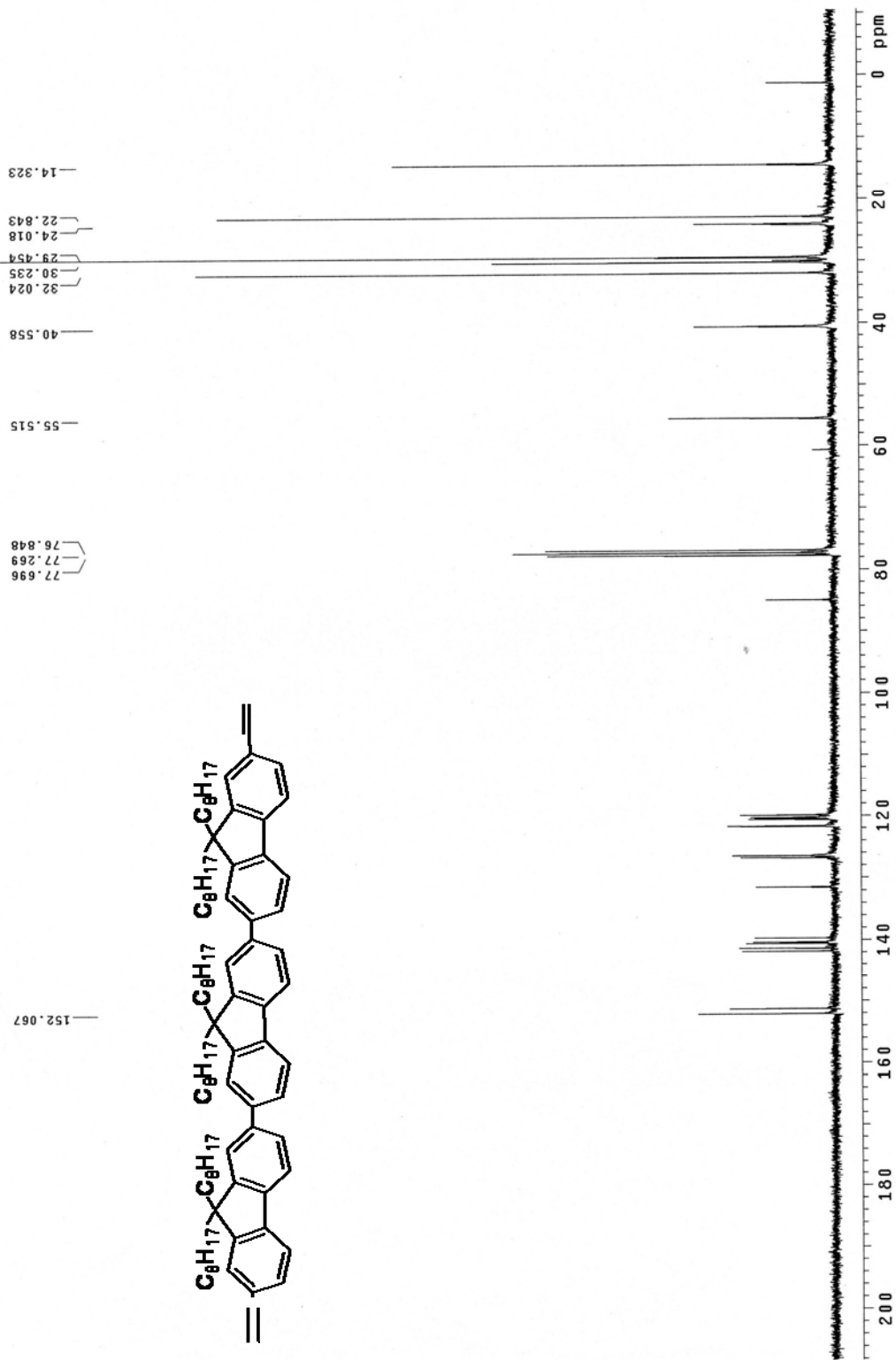


附圖 23. ^{13}C -NMR spectrum of (7)

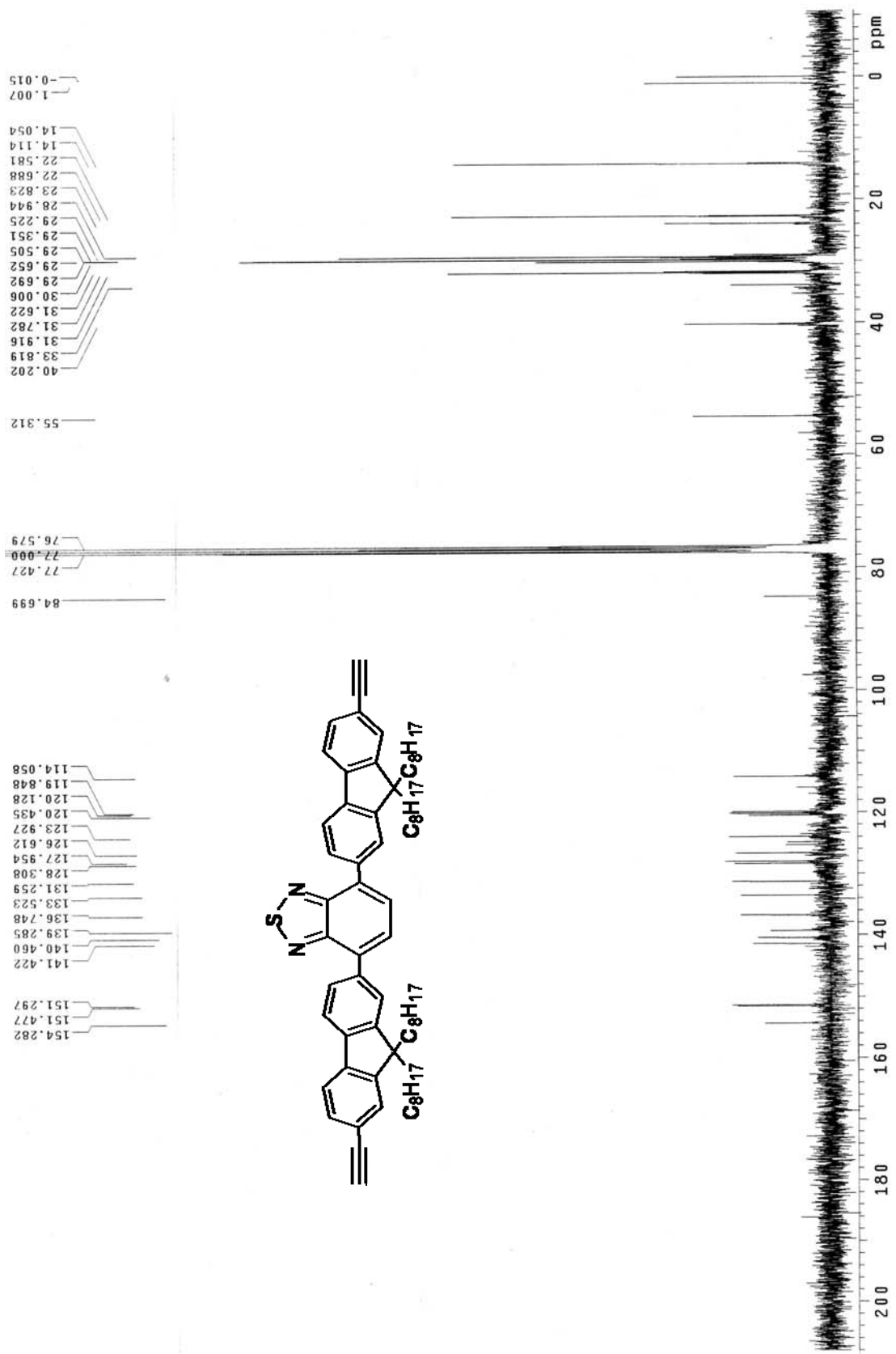


附圖 24. ^{13}C -NMR spectrum of (8)

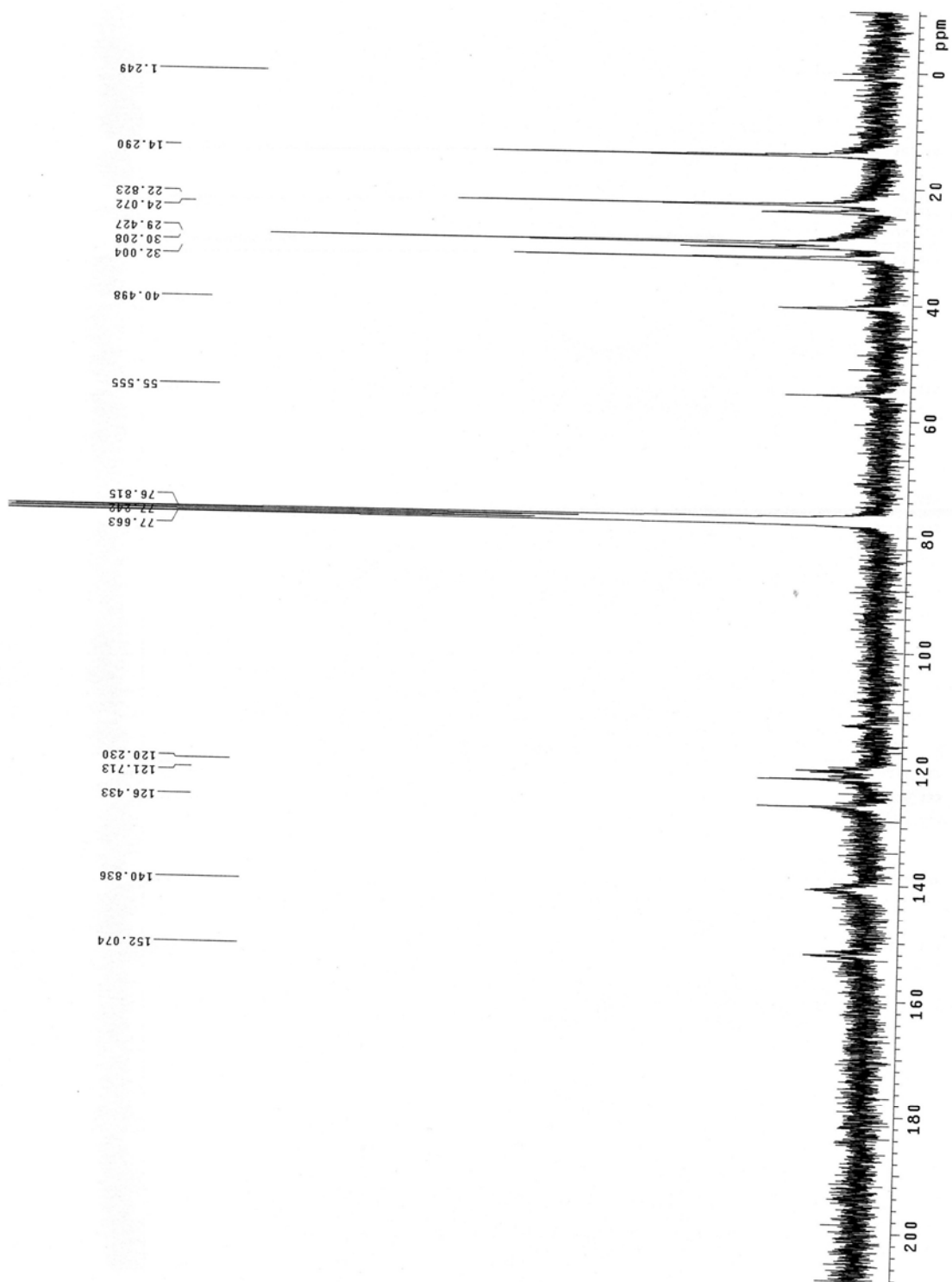
3FF3 C13 by shadow on 110608
Pulse Sequence: s2pu1



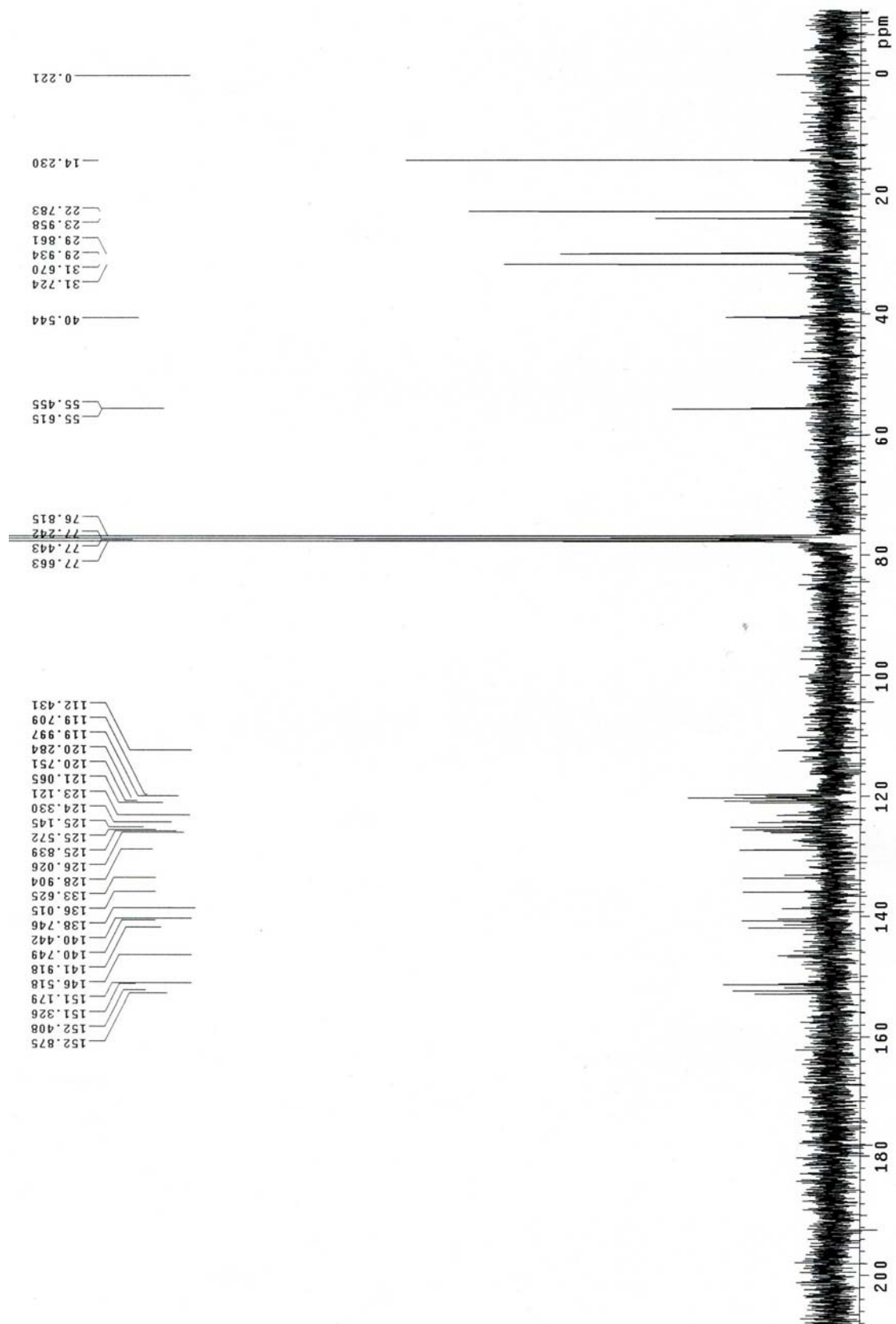
附圖 25. ^{13}C -NMR spectrum of M1



附圖 26. ^{13}C -NMR spectrum of M2

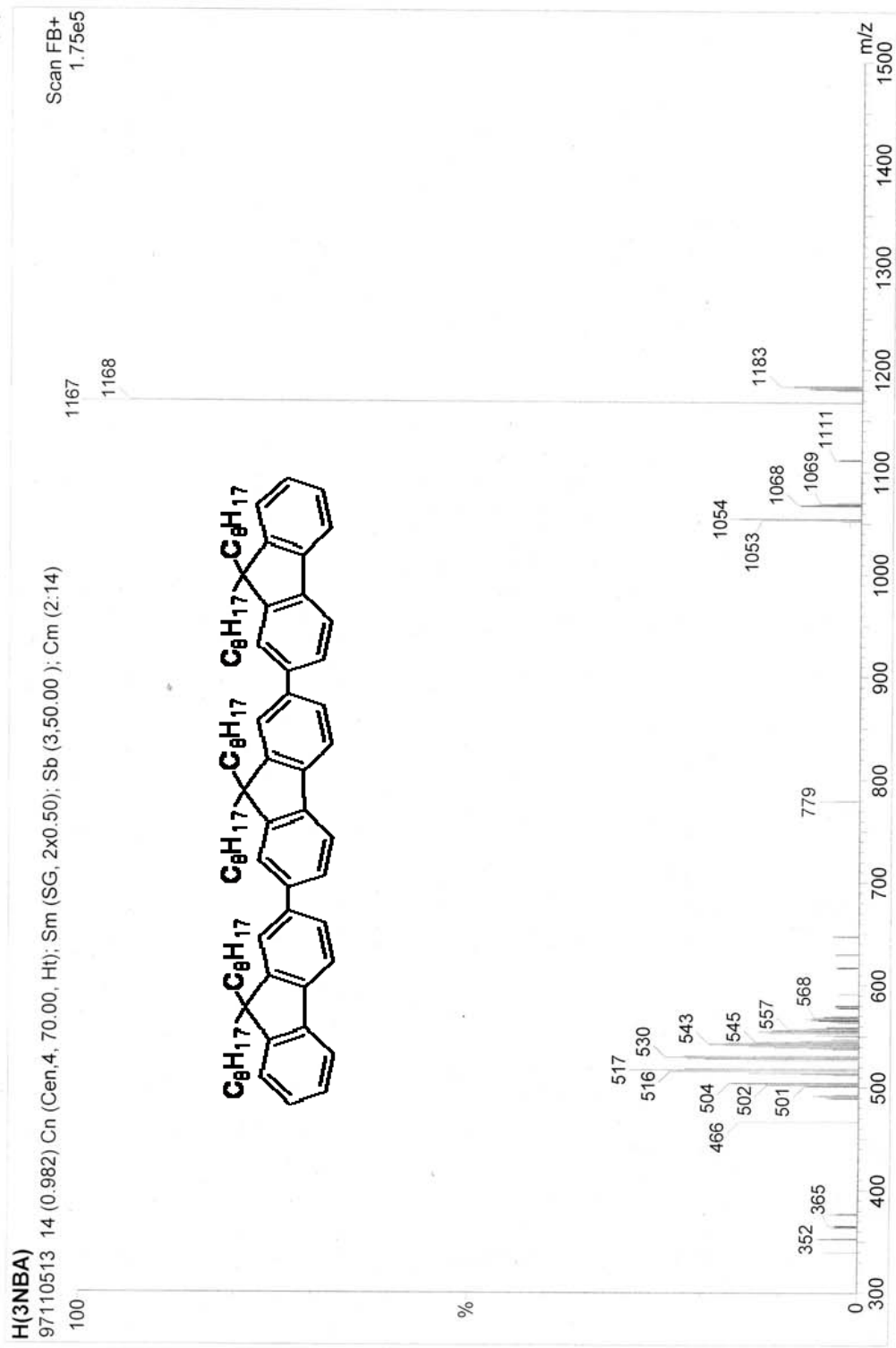


附圖 27. ^{13}C -NMR spectrum of P1

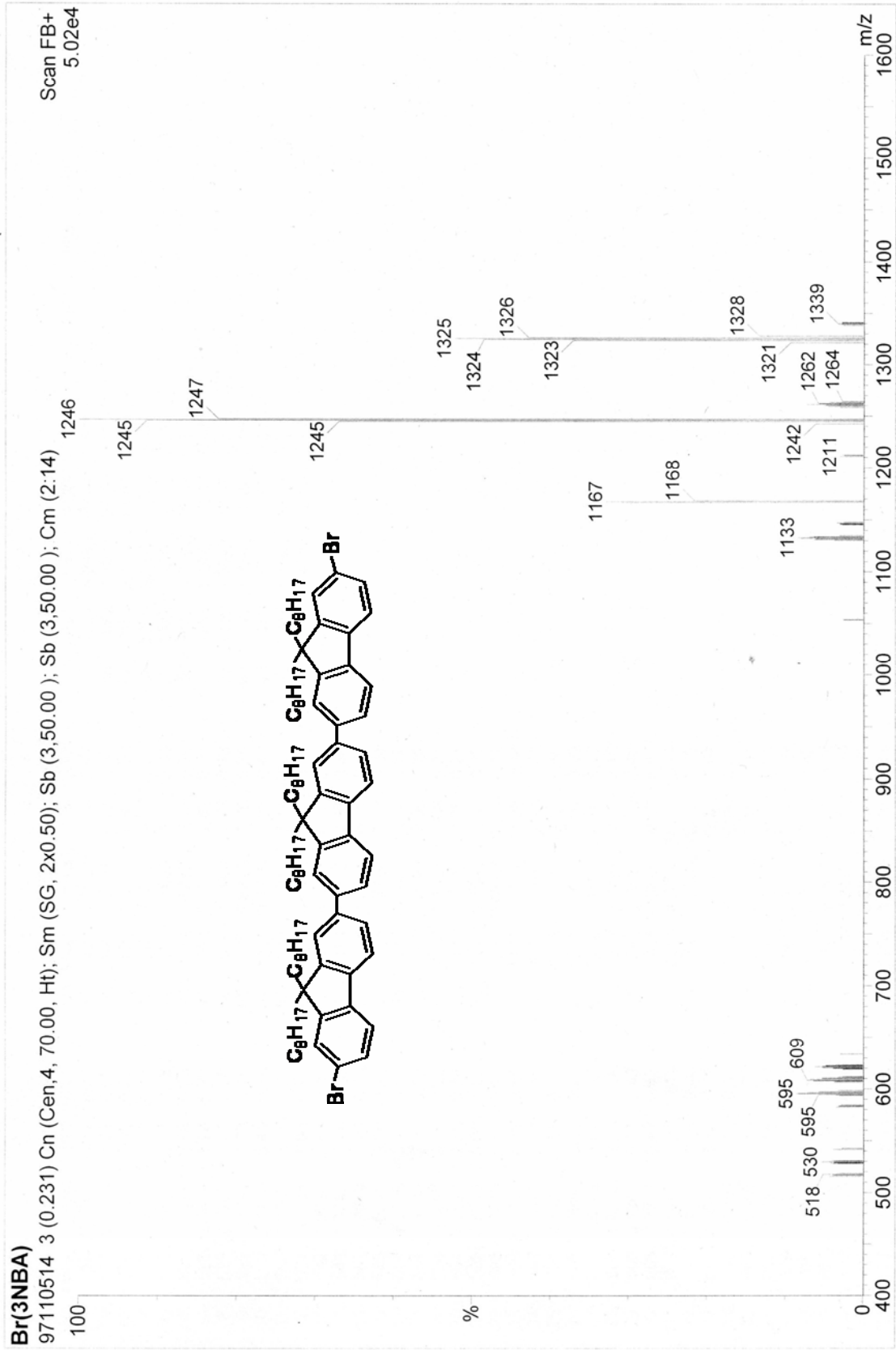


附圖 28. ^{13}C -NMR spectrum of P3

吳仁政

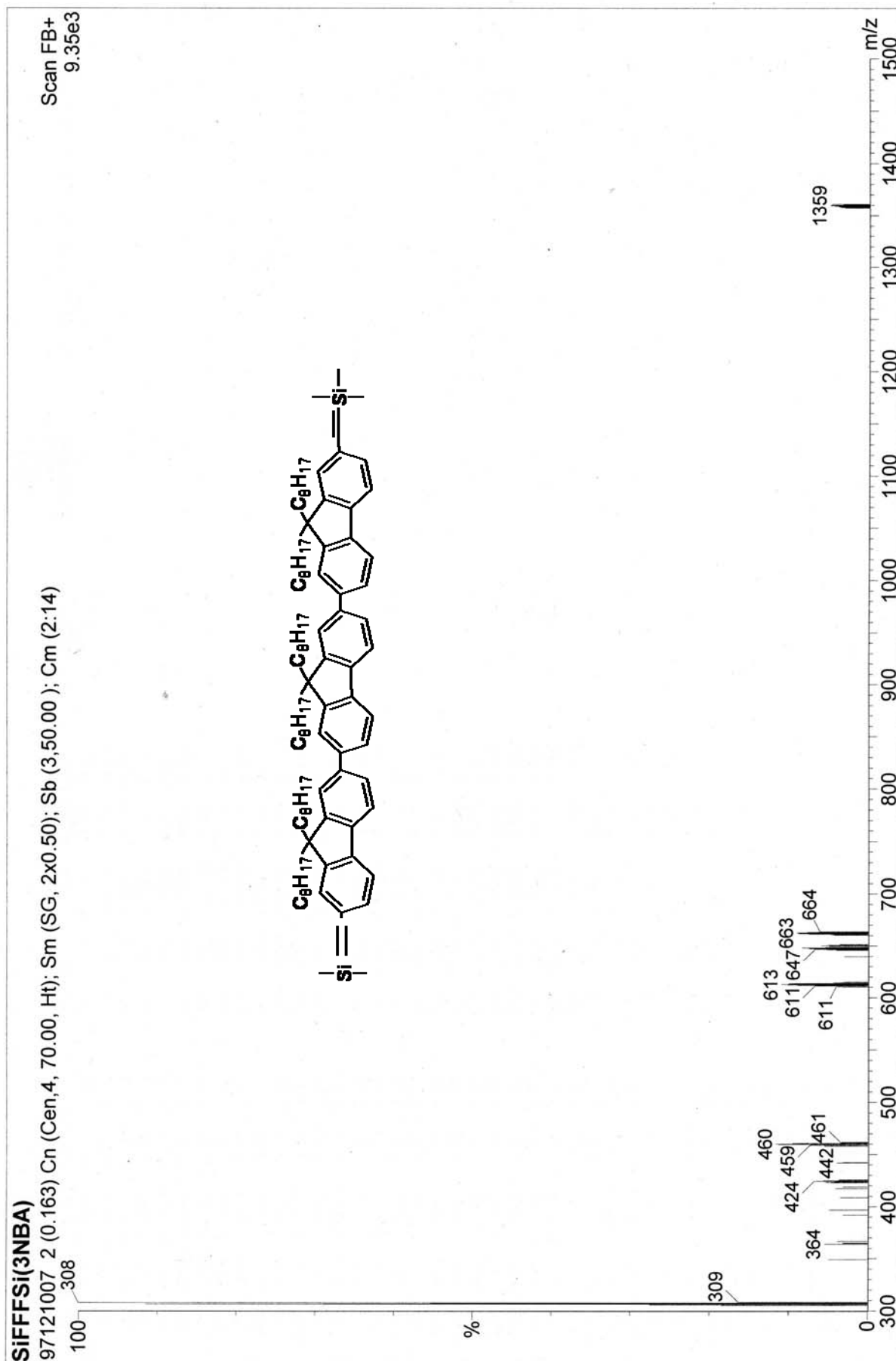


附圖 29. Mass spectrum of (1)

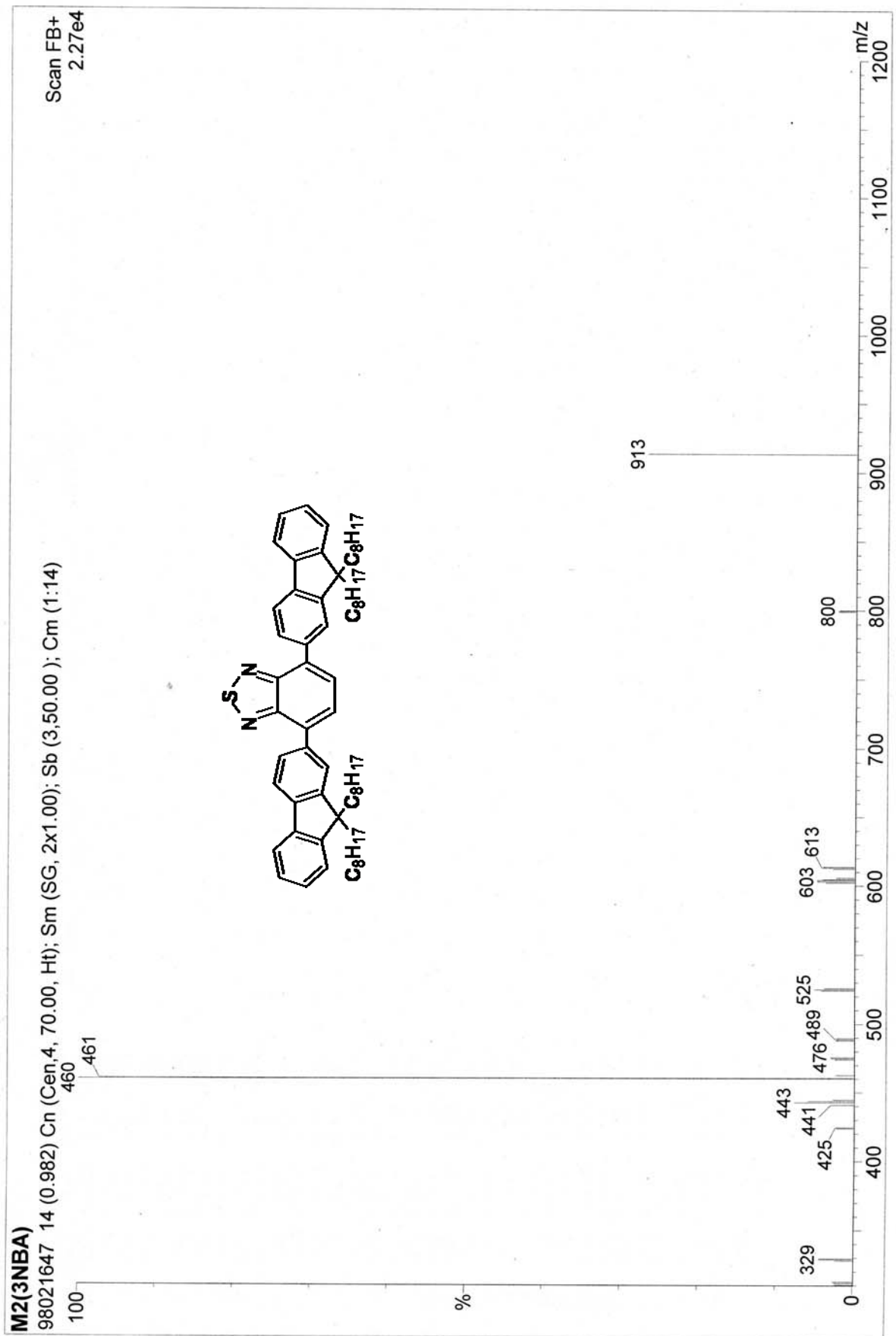


附圖 30. Mass spectrum of (2)

宋仁林

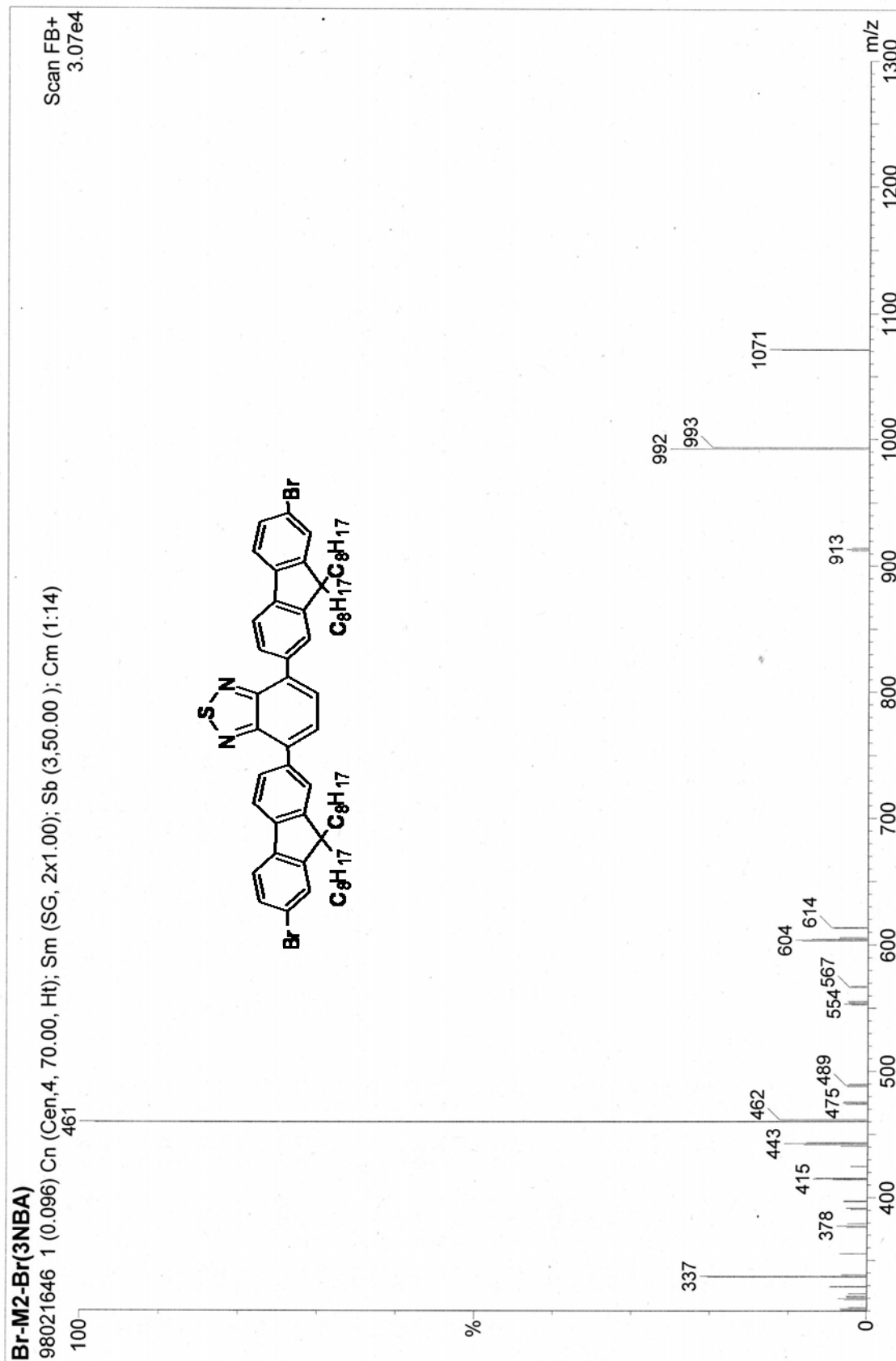


附圖 31. Mass spectrum of (3)

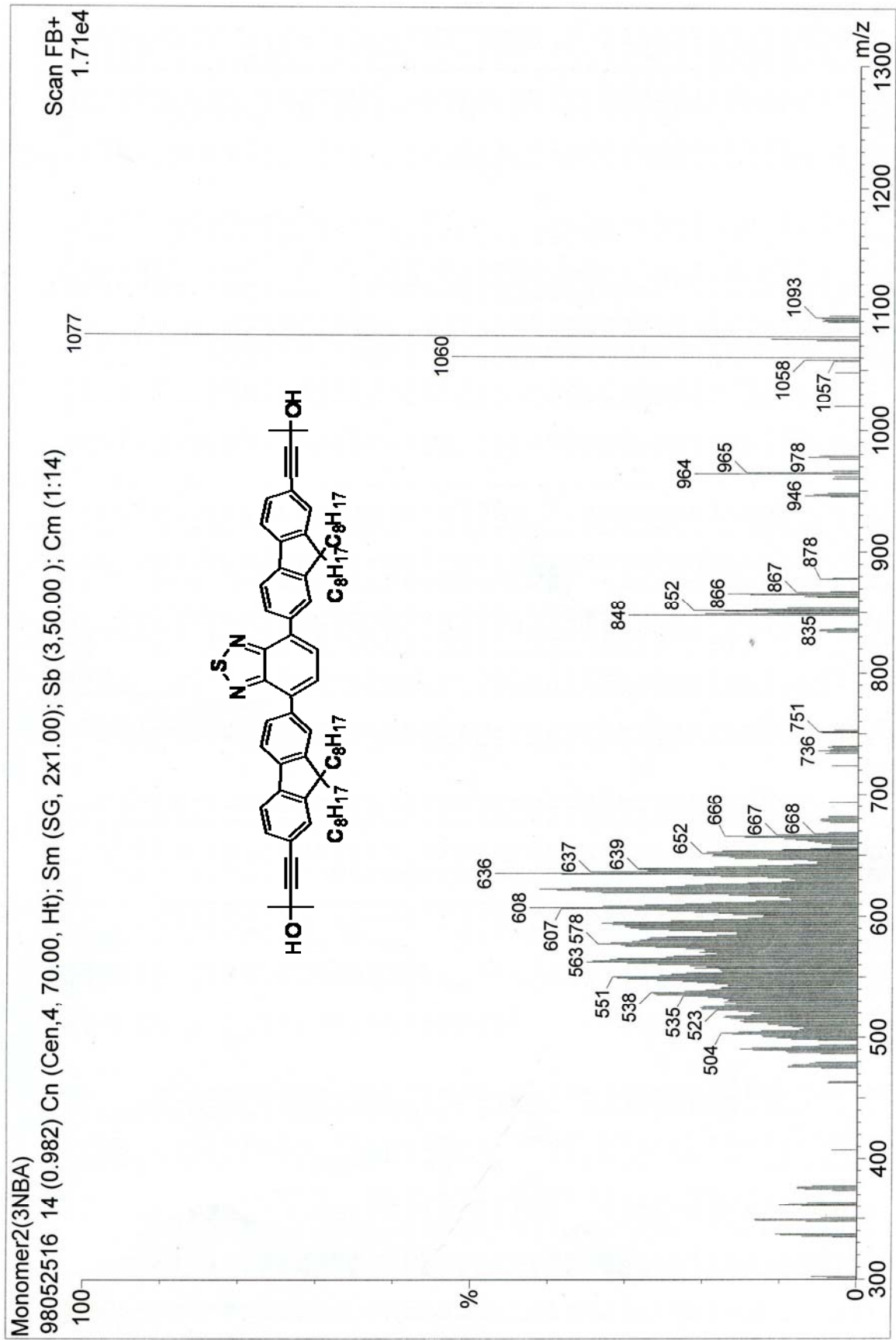


附圖 32. Mass spectrum of (4)
 124

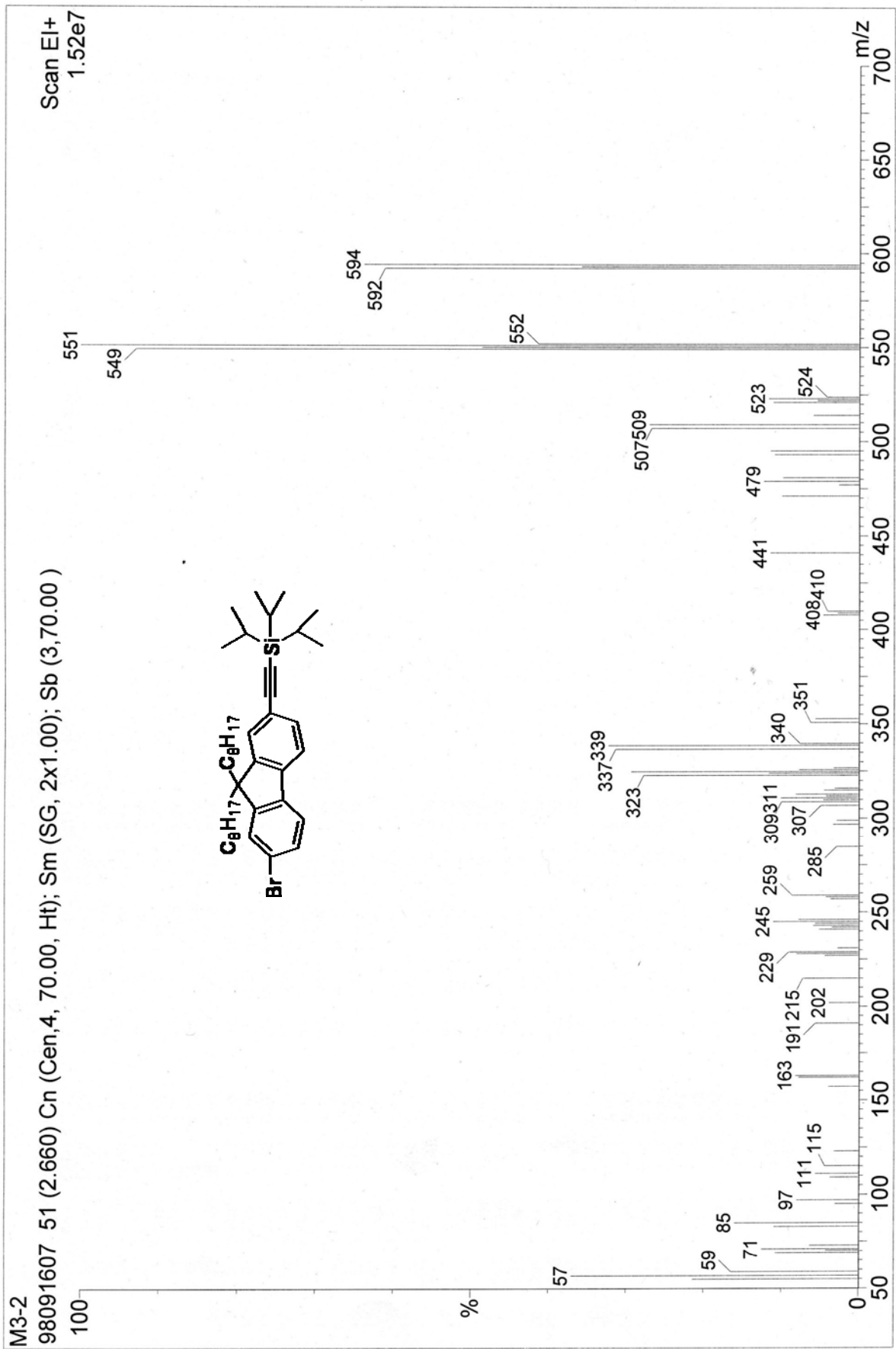
吳仁毅



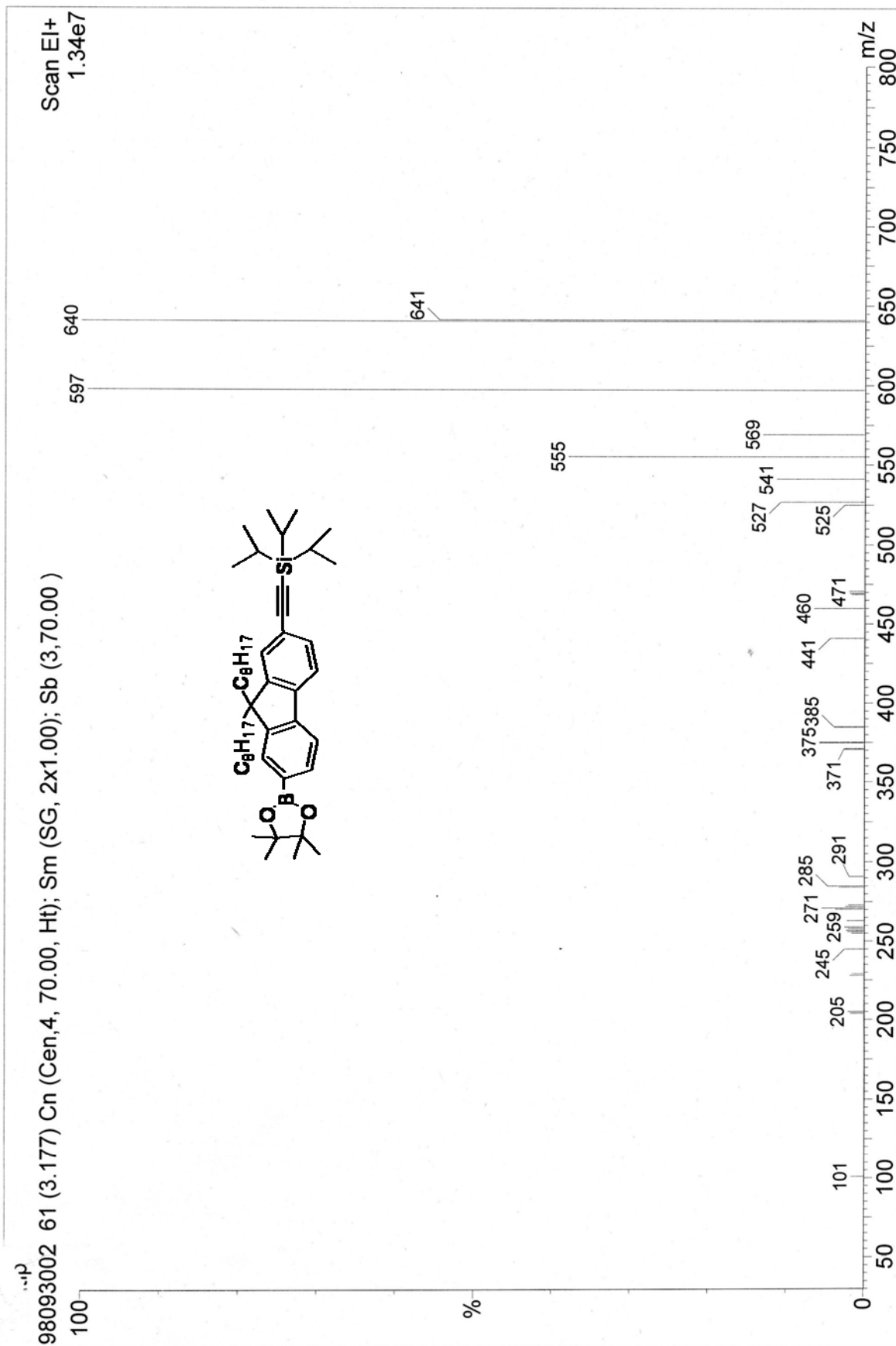
附圖 33. Mass spectrum of (5)



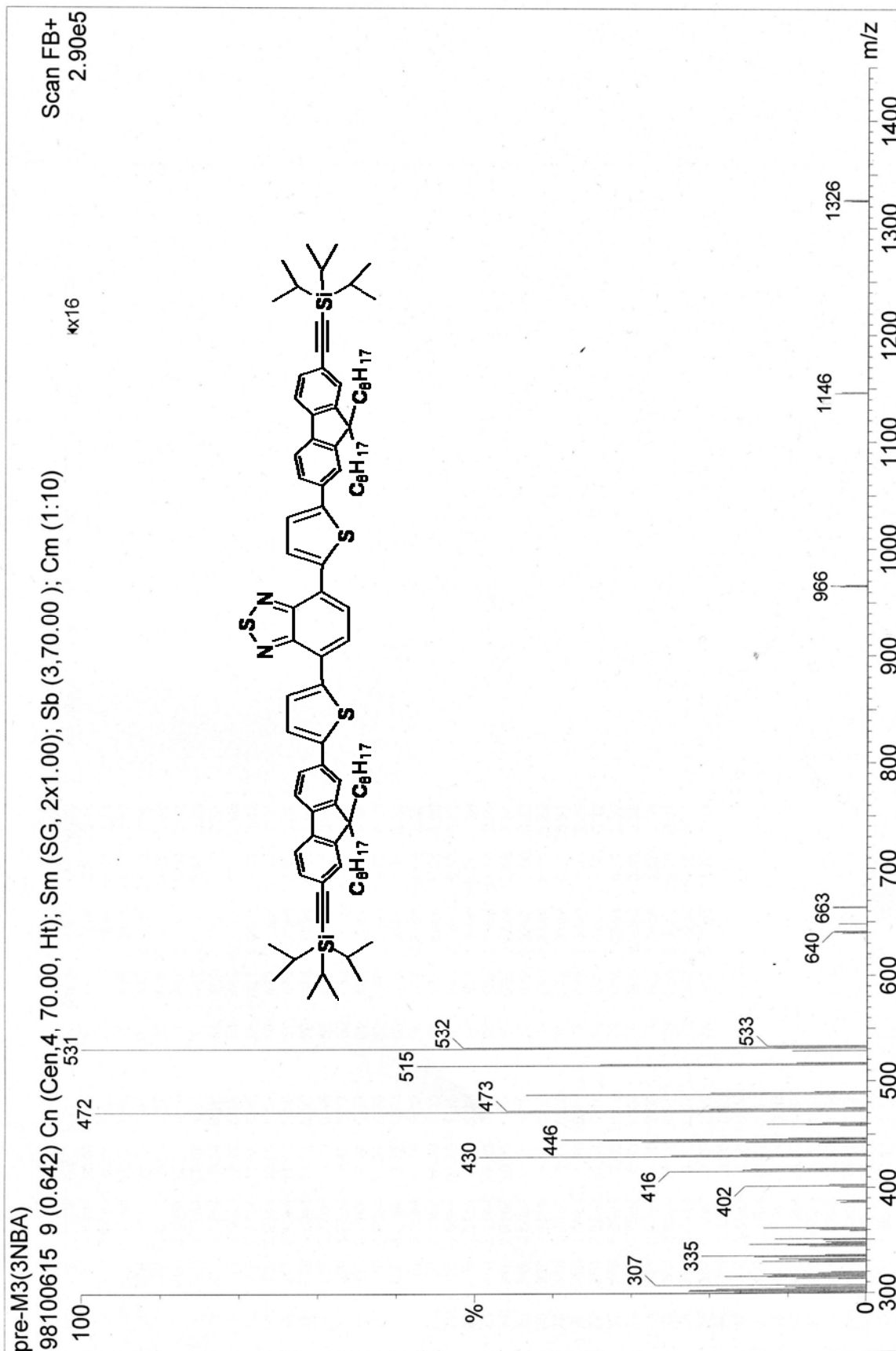
附圖 34. Mass spectrum of (6)



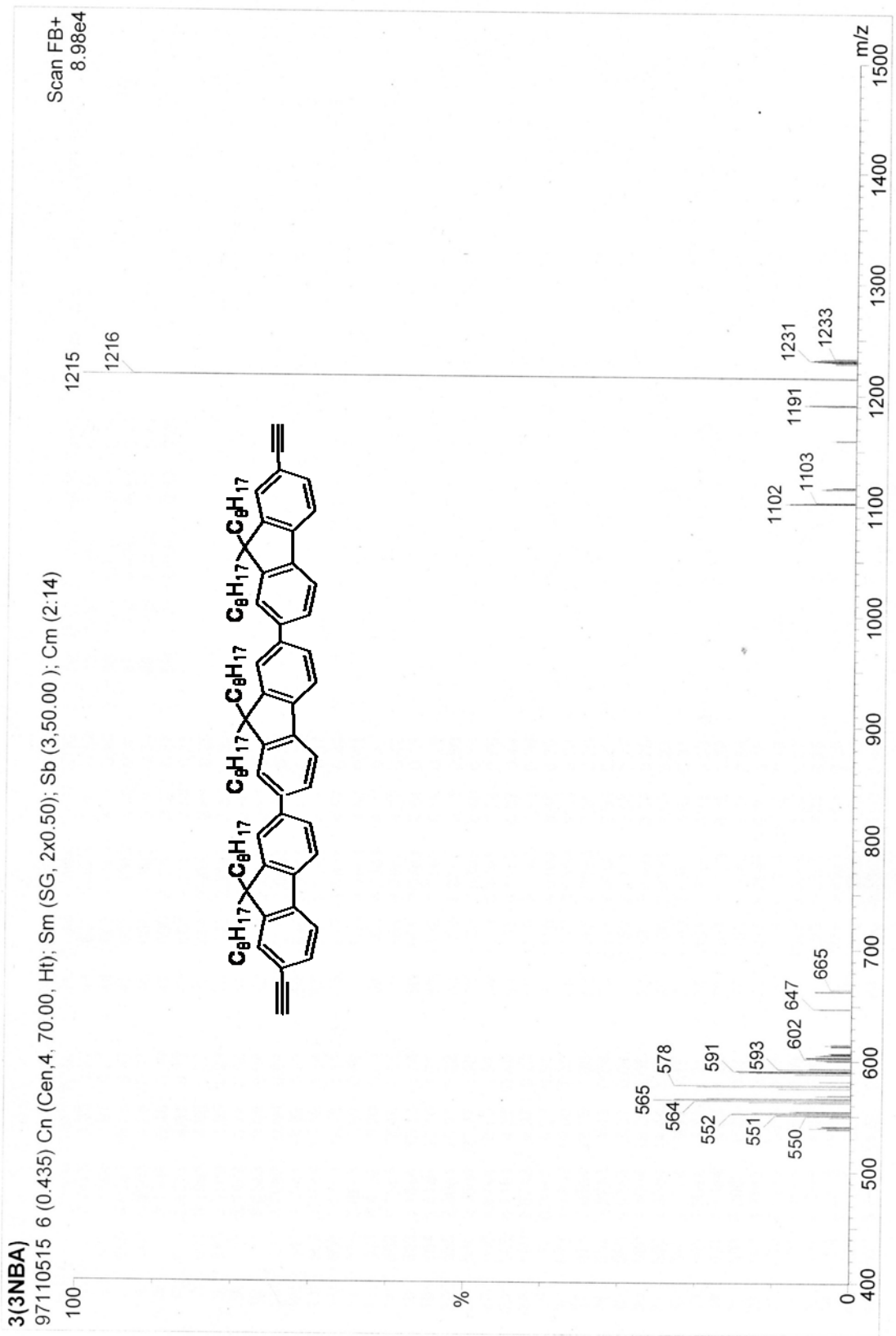
附圖 35. Mass spectrum of (7)
127



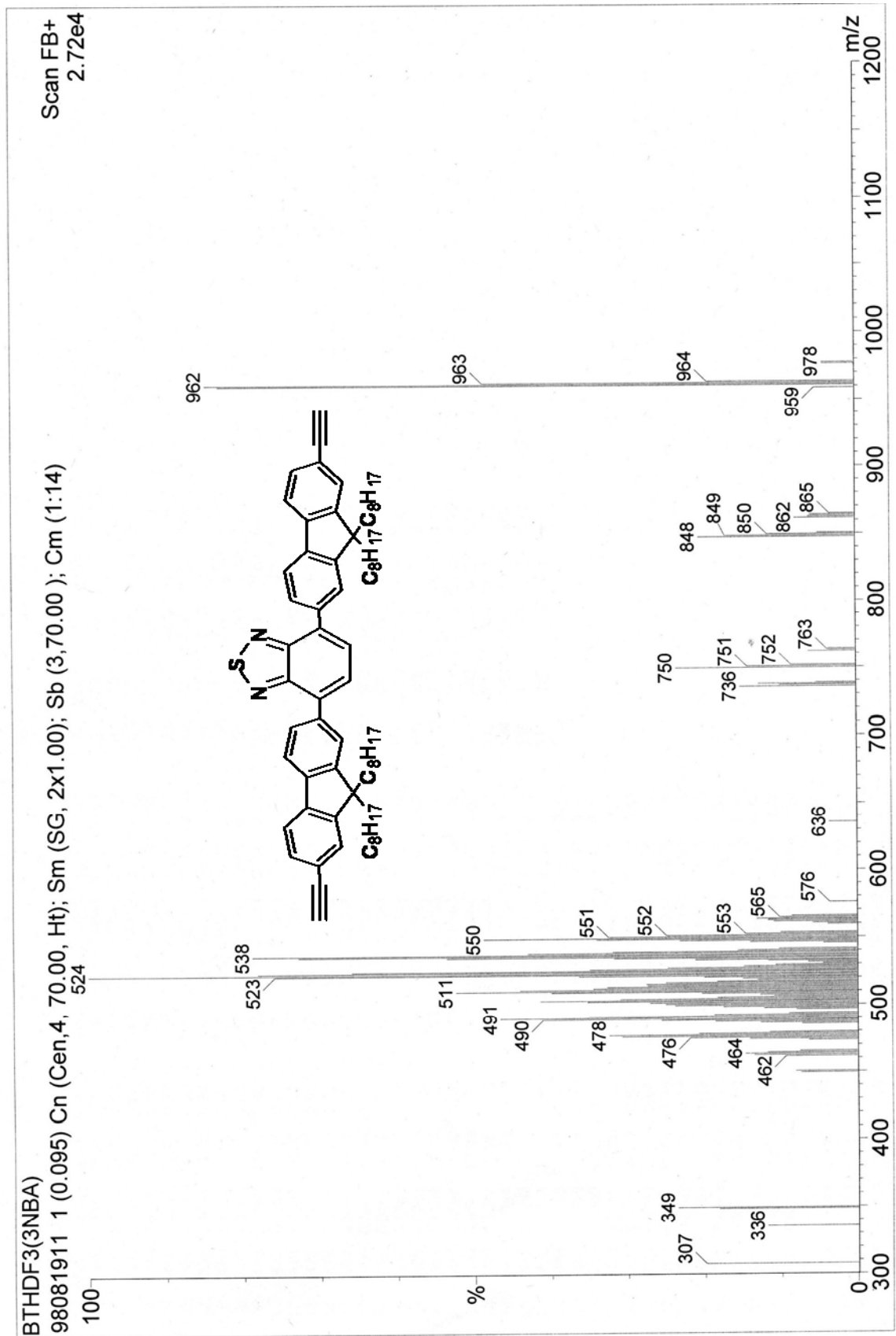
附圖 36. Mass spectrum of (8)



附圖 37. Mass spectrum of (9)

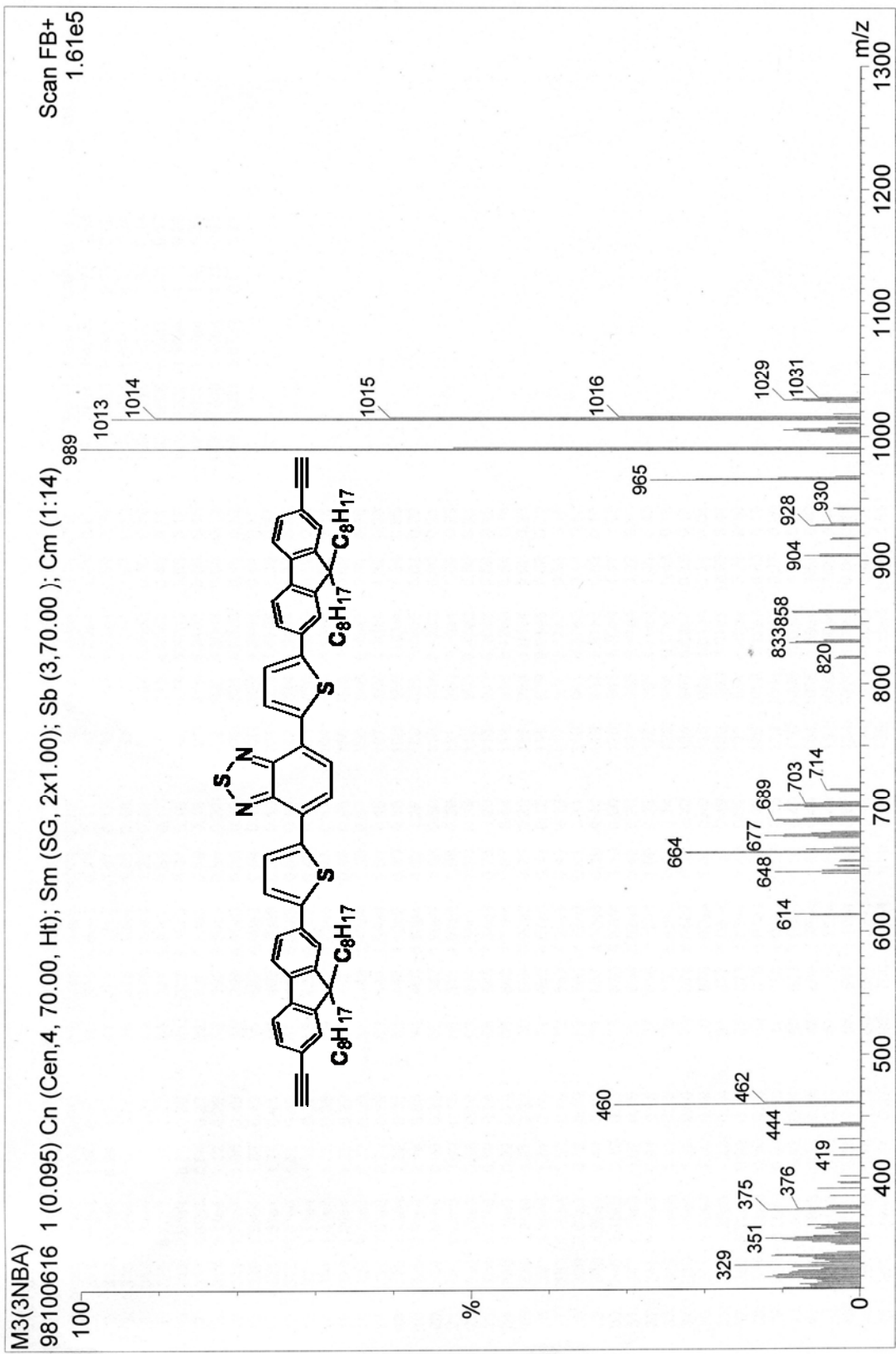


附圖 38. Mass spectrum of M1

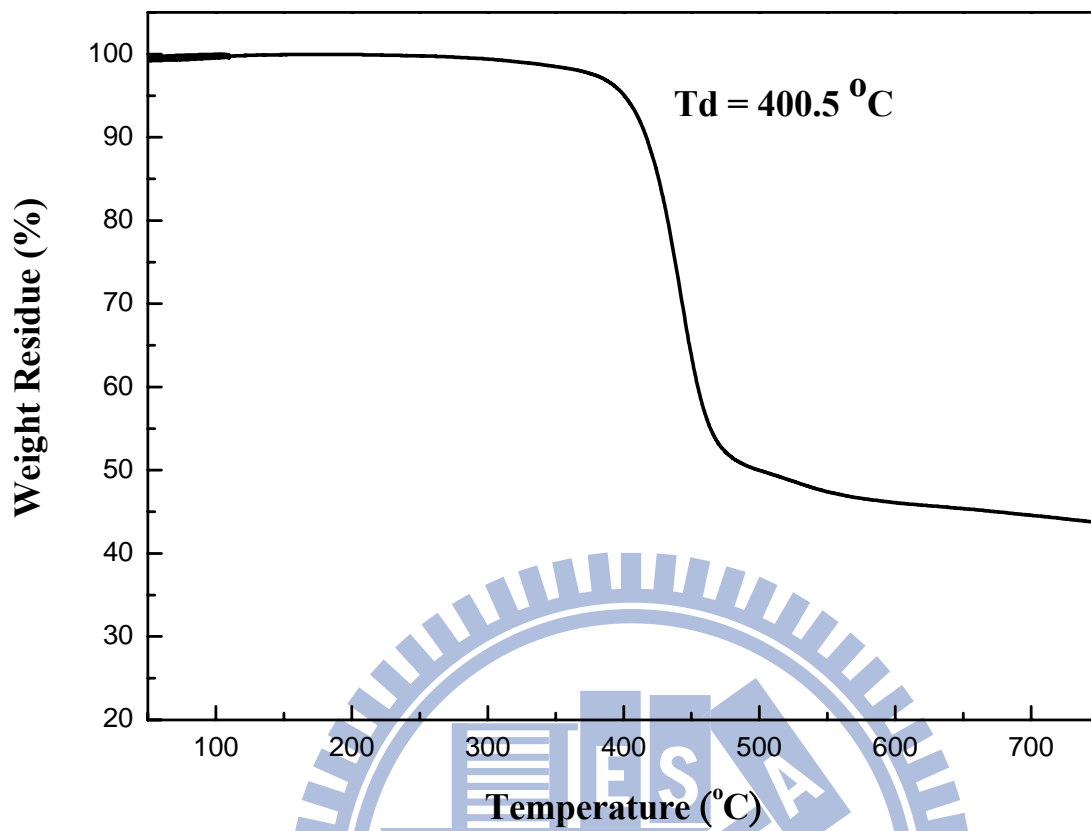


附圖 39. Mass spectrum of M2

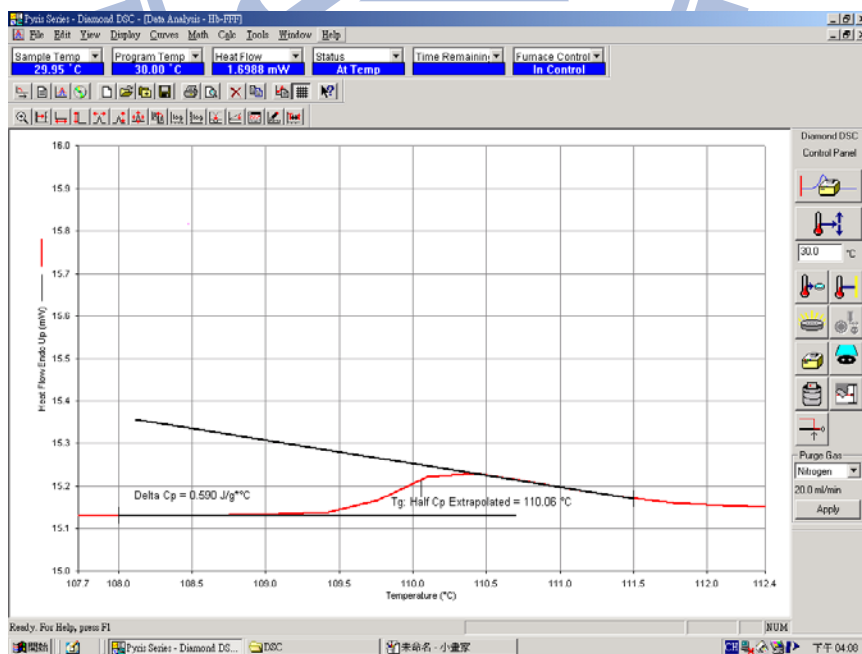
天仁本



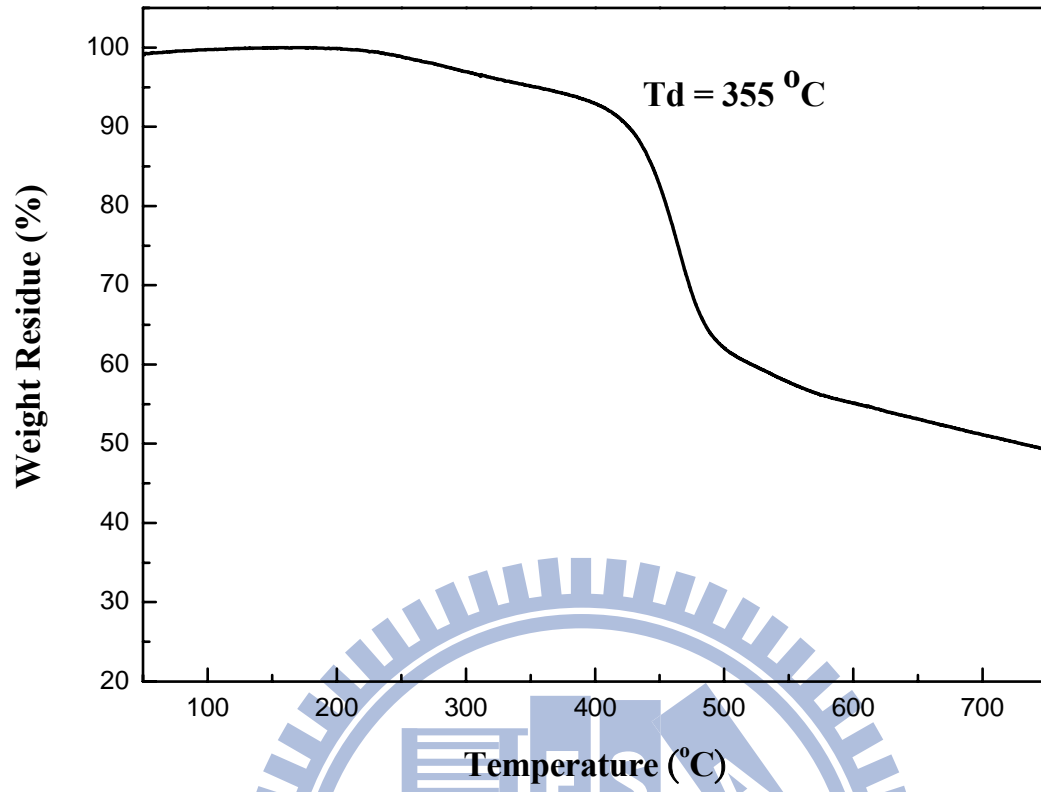
附圖 40. Mass spectrum of M3



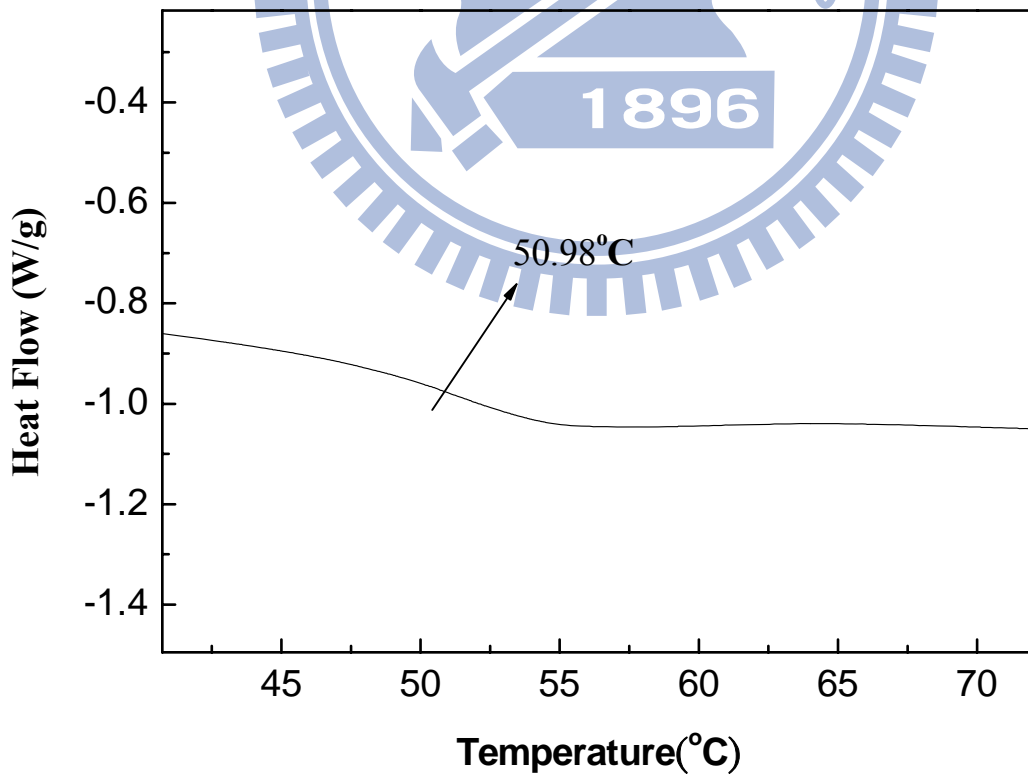
附圖 41. TGA of hb-TF



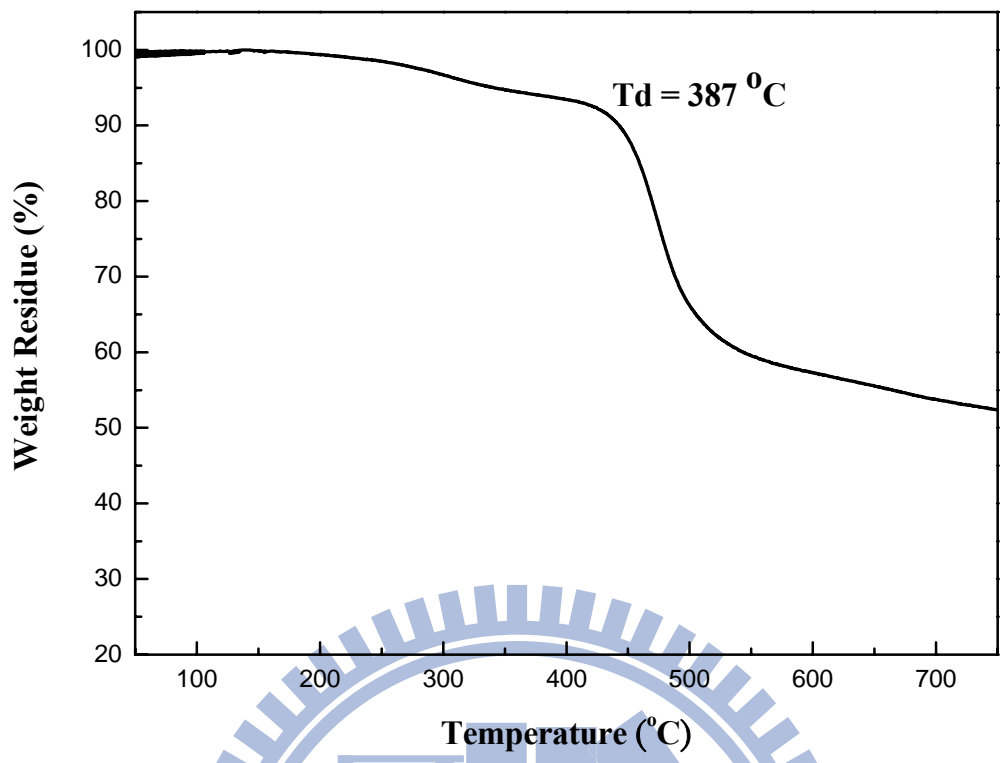
附圖 42. DSC of hb-TF



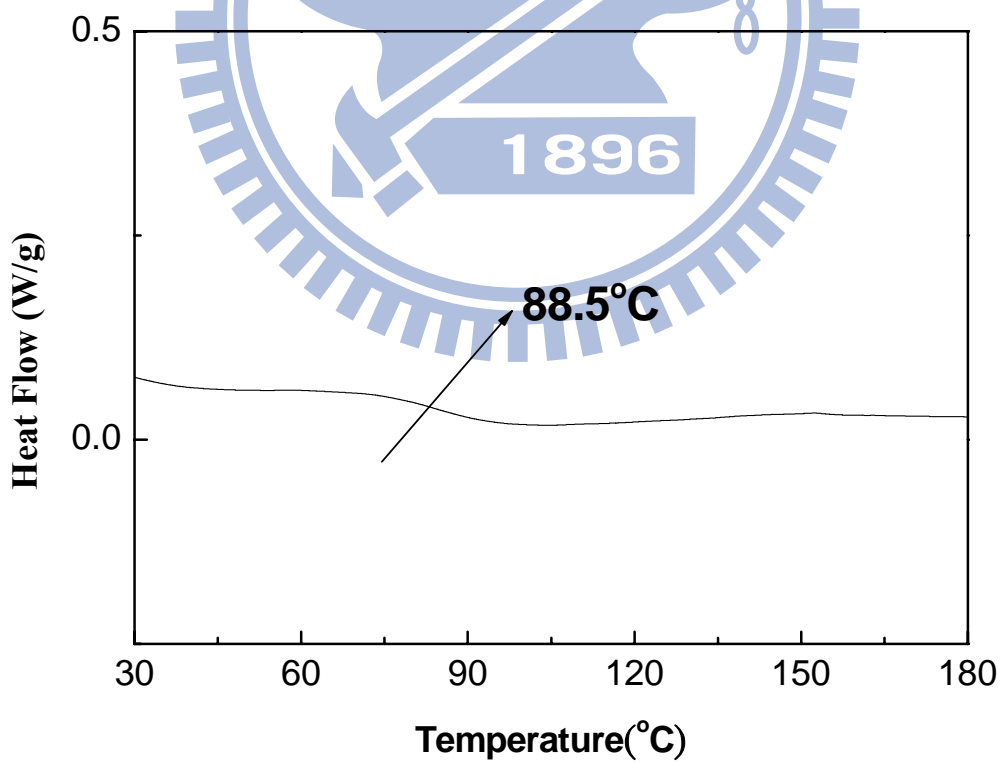
附圖 43. TGA of hb-BTF



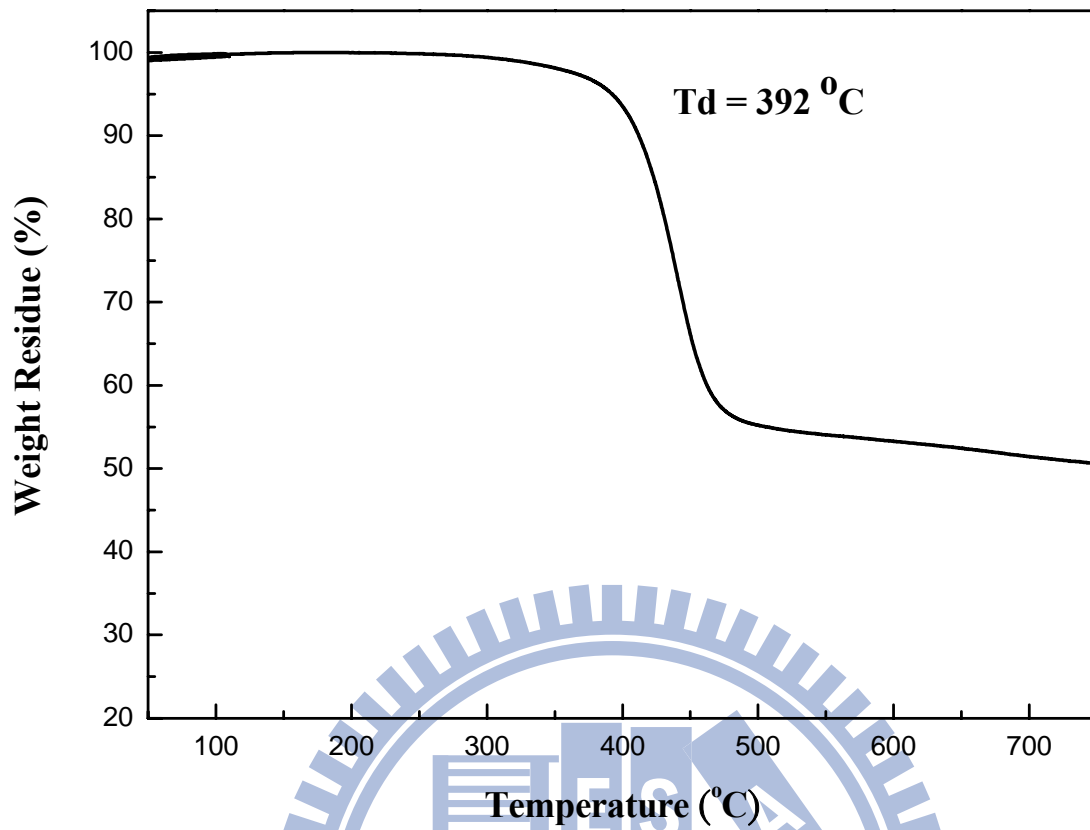
附圖 44. DSC of hb-BTF



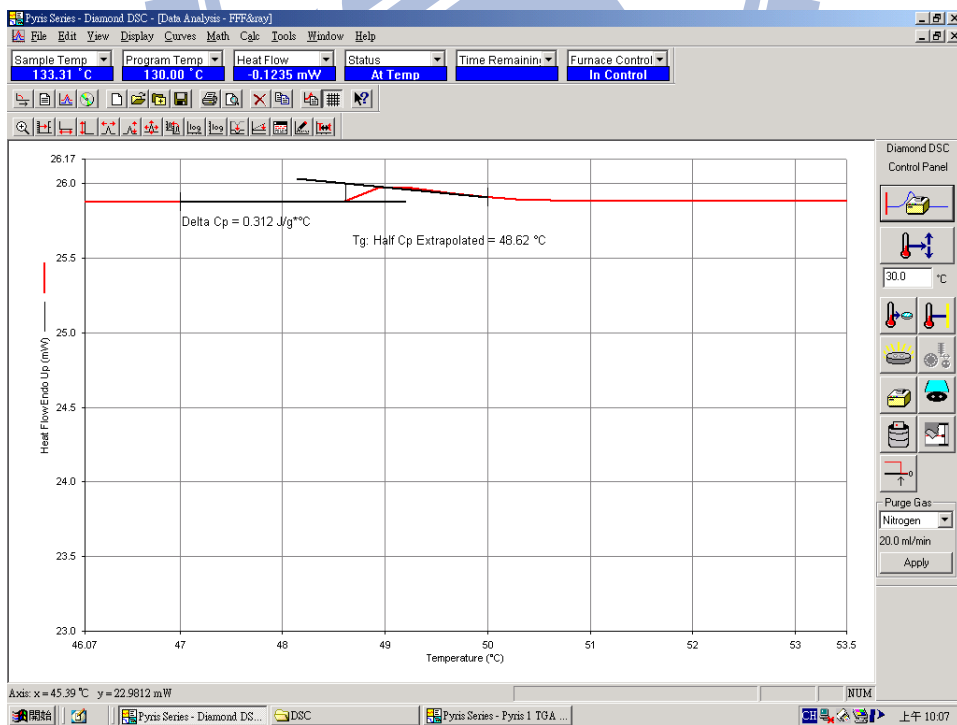
附圖 45. TGA of hb-BTDTF



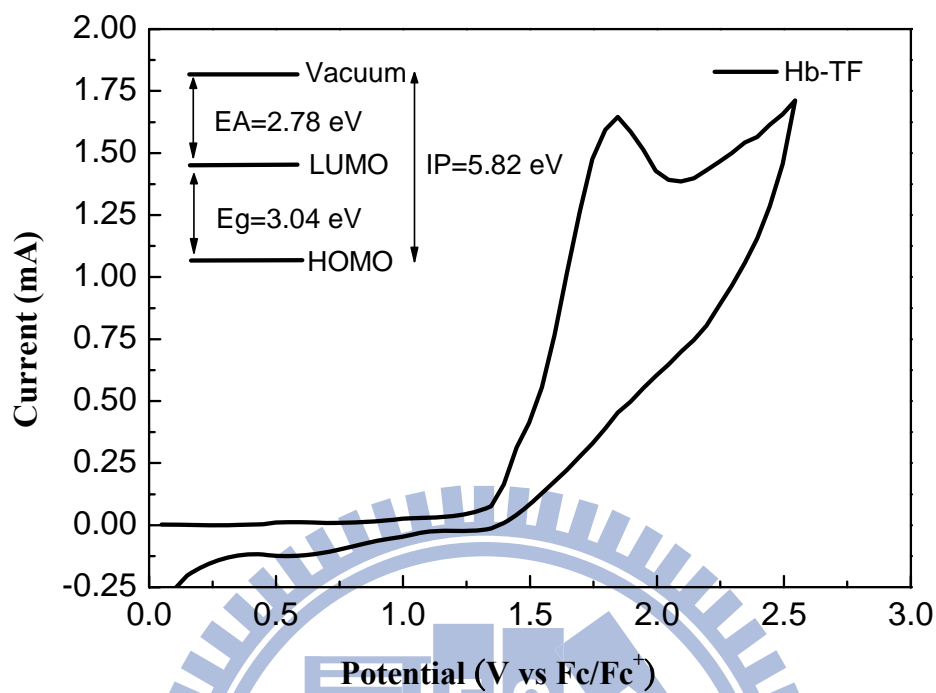
附圖 46. DSC of hb-BTDTF



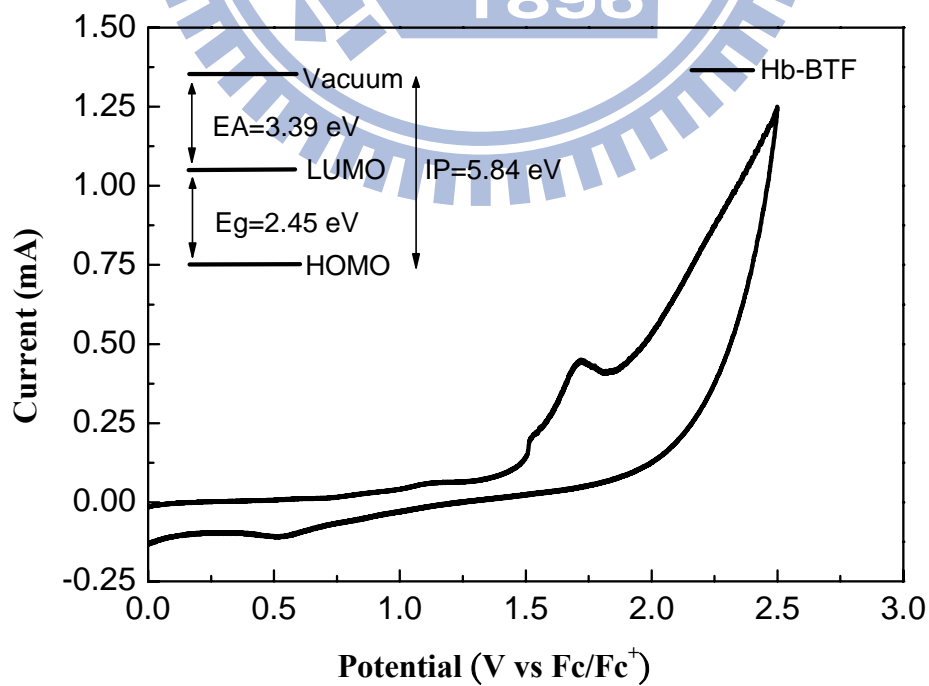
附圖 47. TGA of F3-T



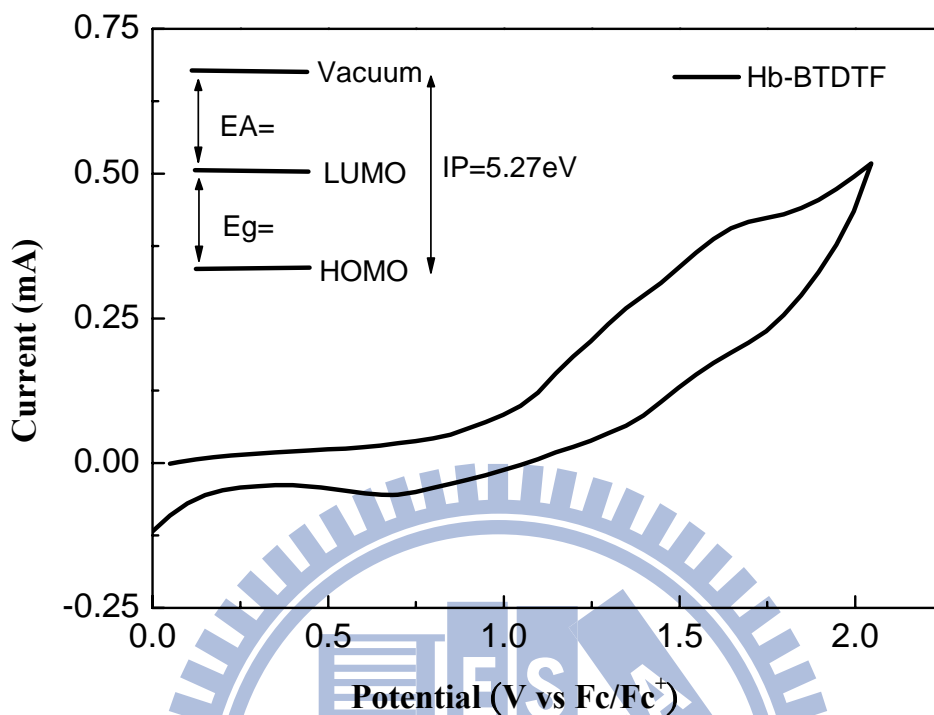
附圖 48. DSC of F3-T



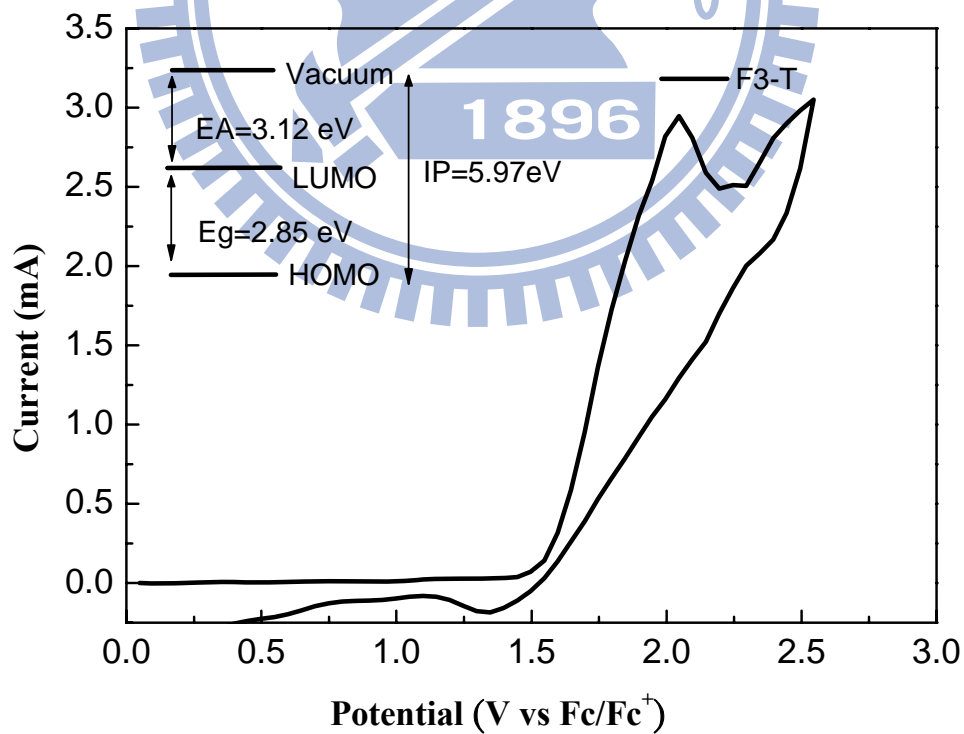
附圖 49. CV of hb-TF



附圖 50. CV of hb-BTF



附圖 51. CV of hb-BTDTF



附圖 52. CV of F3-T

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] Burrouhted, 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.; Reijnders, R. H.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 91.
- [32] Hoger, F. W. S.; Zhang, C.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 197.
- [33] Gurge, R. M.; Sarker, A.; Lathiti, 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.; Ashenurst, 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.; Strohrriegl, 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.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 132.
- [53] Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Andwersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerstorm, O. *Nature* **1994**, *372*, 444.
- [54] Andwersson, M. R.; Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson-Carlberg, J. C.; Selse, D.; Hjerberg, T.; Wennerstorm, O. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7525.
- [55] Berggren, M.; Gustafsson, G.; Inganas, O.; Andwersson, M. R.; Hjerberg, T.; Wennerstorm, 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.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453.
- [85] 陳金鑫、黃孝文(2007)。OLED – 夢幻顯示器。台北：五南。
- [86] Sun, J.; Cheng, J. G.; Zhu, W. Q.; Ren, S. J.; Zhong, H. L.; Zeng, D. L.; Xu, E. J.; Liu, Y. C.; Fang, Q. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **46**, 5616(2008).
- [87] Zheng, S.; Shi, J. *Chem. Mater.* **13**, 4405(2001).
- [88] Mikroyannidis, J. A.; Fenenko, L.; Yahiro, M.; Adachi, C. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **45**, 4661(2007).
- [89] Lee, T.; Song, K. H.; Jung, I.; Kang, Y.; Lee, S. H.; Kang, S. O.; Ko, J. J. *Organometallic Chemistry* **691**, 1887(2006).