

聚-(2,3-雙苯基-1,4-仲苯基乙烯)黃光共聚物之合成 及其在高分子電激發光元件上之應用

研究生：許光輝

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘 要

本研究主要目的在合成新穎發光高分子材料並探討其在有機發光二極體上之應用。論文中總共合成了一種均聚合物及七種共聚物 (SY1 ~ SY7)，主要設計為改良從前 DP-PPV 衍生物的長碳鏈造成高分子鏈螺旋的缺點，將碳鏈轉移到側鏈的苯環上而合成出 DP(OC6)-PPV 單體，將本單體以 t-BuOK 進行聚合，形成均聚合物 DP(OC6)-PPV，並將本單體與 DMeO-PPV、meta-Phenyl PPV 與 MEH-PPV 之單體導入進行共聚反應，合成出七種共聚物，所合成八個聚合高分子分子量均大於 190000，且熱分解溫度高於 400 °C，玻璃轉換溫度最高可達 143 °C，導入了 DMeO-PPV 和 meta-Phenyl PPV 做共聚，有助於提升電子傳輸速度，並改善元件之效率，其中

SY3 的亮度為 11500 cd/m^2 且最大效率 4.36 cd/A ，最大亮度為 **SY5** 甚至可達 13400 cd/m^2 。

SY6 和 **SY7** 成功的導入了 MEH-PPV 不但溶解度問題得到解決，並且依舊有具有改善電洞傳輸速度的能力，特別在 40 mol % 導入的 **SY7**，可以得到亮度為 12000 cd/m^2 且最大效率 2.22 cd/A ，CIE 色度座標值為(0.49,0.50)，光色可達黃光，相較於文獻，元件結果也有不錯的表現。



Synthesis of Yellow Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene) Copolymers for the Applications in Polymer Light Emitting Diodes

Student : Kuang-Hui Hsu

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University



Abstract

The goal of this study is aimed to synthesize some new poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene) (DP-PPV) derivatives for the application in polymer light-emitting diodes.

Our previous synthesized DPn-PPV containing hexyl alkyl chain on the PPV backbone, has the tendency to form order helical structure. This is a major drawback for high efficiency PLED device. In this study, we introduce an ethyl-hexyl group on the phenyl substituent of DP-PPV monomer of DP(OEH)-PPV. Besides the homopolymer of DP(OEH)-PPV, this monomer will copolymerize with monomers of DMeO-PPV, m-Ph-PPV and MEH-PPV to form seven kinds of copolymers **SY1 ~ SY7**. The molecular weight of all polymers are higher than 190000. Their degradation temperatures (T_d) are higher than 400 °C.

Their glass transition temperatures are in the range from 53 to 143 °C. According to literatures, introducing the DMeO-PPV and m-Ph-PPV moieties into the polymer main chain will increase the electron mobility of the obtained polymers. This will also increase their PLED efficiency.

Among eight polymers, **SY3** shows a brightness of 11500 cd/m² and an efficiency of 4.36 cd/A. The highest brightness of 13400 cd/m² is achieved by copolymer **SY5**.

For **SY6** and **SY7** containing MEH-PPV moiety, show much higher solubility. Copolymer **SY7** shows a brightness of 12000 cd/m² and an efficiency of 2.22 cd/A. Its CIE coordinate is (0.49, 0.50). It emits the yellow light. In comparison with literatures results, this yellow emitter has relatively good device performance.



致謝

轉眼間，兩年碩士生活就要謝幕，伴隨我的是無數的指導和鼓勵，心中總有許多說不出的感動。

特別感謝是我的指導教授許千樹老師，幸運的，我慶幸來到一個師資與實驗資源充沛的環境，這段日子，耳聞與親身歷經你對學術的執著跟熱愛，期待我們可以在實驗路上不斷付出努力。其次鄭彥如老師，雖然相處時光不長，但我深深感受到你對實驗的細膩感，和對疑問追根究柢之精神，讓我更清楚去了解自己所做的東西。

同時間也感謝口試過程中，黃華宗教授、孟心飛教授給予我的觀念剖析與寶貴意見，提升論文書寫的完整度。

剛進實驗室，對一切都都很陌生，在勝雄學長的督促下，學習去收詢相關資訊與閱讀期刊的習慣，和面對人群報告的經驗累積，更專精於自己的本業上。奎百學長風趣的個性，少了一個學長架子，多了一點朋友間的熟悉，在實驗中主動給予建議，於討論中不斷進步。晉彥學長於談吐過程中，不難發現嚴肅的表面下，還有另一個談諧的他，且本身有合成的硬底子，抽風廚玻璃上反應機構的筆跡，是你送我的珍貴禮物。敏碩學長是實驗室拼命三郎的代表，總保持積極的心「Come on~」，跟他一起做實驗時很有幹勁，實驗的同時，也很重視環境的營造，打造一個輕鬆的實驗氛圍。小明學長是我剛進實驗室就

認識的學長，他親切的臉龐，增添實驗室的和氣，總非常大方的提供玻璃器材跟環境給我們衝進度。大楠學長豐富的實驗經驗，總能在我們最需要時提供相關資訊，直接了斷的個性，給我很多生活的激勵~

小施學長是協助我實驗達完整性的關鍵人物，PLED 的耀眼非你莫屬，個性上的你比較壓抑，可以多多分享你的實驗經驗或生活心情。小毛學長親切又陽光的氛圍感染我進實驗室的熱忱意願，且精湛的報告天賦和勇於發問的積極態度，都是我學習的榜樣。Martin 給予我的是不同國度的幽默，外向積極參與實驗室討論和娛樂，期待你把這段熱情傳遞下去喔。還記得碩一一直在我身邊閒晃的昀錚學長，每次你面對實驗或比賽，那眼神的專注和投入，令人欽佩。最重要就是彧群學長啦！實驗內容的方向有最相似，每遇到其奇怪怪的難題，你總耐心地教我，表情中很少看到疲倦，個性溫和的你，對大家的關心已深植人心，實驗室的和諧氣氛就靠你了。

讓我感受到最幸運的，是認識到同屆的你們，一種說不出的默契和熟悉感。秋祥對實驗的掌握和熱忱，且直接的談吐，給人一種親切的感覺。認識承叡很多年，令我印象深刻的是他對生活或實驗上的堅持，有著一板一眼的表現，愛開玩笑的個性是他的另一個人格。天真的天心，愜意地實驗步調是你的特色，對週遭的細膩與關心，是個貼心的好夥伴。開朗外放的大炮，讓我生活充滿歡笑，可以踏著輕鬆的

實驗步伐前進。

陪伴我一年的碩一們，也讓我兩年生活注入好多好多歡樂。越來越有學長風範的憲哥，渾身充滿做實驗的幹勁，實驗室的未來就靠你啦。實驗室多功能達人首推龍哥，總是在大家需要時，用最大的熱忱去給予協助，總覺你有著屬於自己的步伐，要好好堅持下去。昌哥，很珍惜跟你拌嘴的時光，實驗中的你有著不同平日的執著，相信不久你就會發光發熱。整天嘻皮笑臉的小誠，要升碩二啦，相信你心中隱藏的潛力，實驗跟生活都衝一個吧。連同周末總還看著你認真的身影，一直以來都默默實驗，要繼續堅持下去喔。感覺容易緊張的亭芝，不論報進度或考試前，一直到深夜總看的到你，肯定你的努力，多給自己一點信心和鼓勵！熱愛美食的佩蓉，善於讚美和鼓勵大家是你的優點，要多多陪伴新生成長進步喔。一進實驗室就展現拼勁的逸芃，積極發問是你的特色，開朗的你，要把這股熱情延續下去，去感染更多新生。

還要感謝小燕姐跟欣怡，兩年下來受惠你們幫忙很多，不管是實驗上支援或者適應實驗室的經驗，讓我可以更快融入，也讓我生活加了一點悠閒，實驗室有你們真好。還有莊士卿老師實驗室的寶哥、自蔚、俊偉、狸貓、阿龍、阿國、佳玲和大賴，最後當然包含這群可愛的98級新生們，因為妳們讓我生活更多點意義，認識妳們真好！

目次

中文摘要	I
中文摘要	III
致謝	V
目次	VIII
合成目錄	XI
圖目錄	XII
表目錄	XV
附圖目錄	XVI
第 1 章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 共軛高分子的電激發光	5
1.2.1 發光原理	5
1.3 高分子發光二極體材料與合成	10
1.4 研究動機	15
第 2 章 實驗部份	17
2.1 試藥	17
2.2 測試儀器	17
2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance ; NMR)	

.....	17
2.2.2 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter ; DSC)	
.....	18
2.2.3 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis ; TGA) ..	18
2.2.4 光譜掃描色度計 (Spectroscan Colorimeter ; PR-650)	
.....	18
2.2.5 薄層色層分析 (Thin Layer Chromatography ; TLC)	
.....	19
2.2.6 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography ; GPC)	19
2.2.7 紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	
.....	19
2.2.8 螢光光譜儀 (Spectrofluorophotometer ; PL)	20
2.2.9 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry ; CV)	20
2.3 合成部份	22
2.3.1 單體 M1~M3 的合成	22
Scheme 1 Synthesis of monomer M1	33
Scheme 2 Synthesis of monomer M2	34
Scheme 3 Synthesis of monomer M3	35
2.3.2 聚合物 DP-PPV 和 SY1~SY7 的合成	35
Scheme 4 Synthesis of the homopolymer and copolymers SY1 ~ SY5	37

Scheme 5 Synthesis of SY6 and SY7	38
第 3 章 結果與討論	39
3.1 單體 M1~M3 之合成與鑑定	39
3.2 聚合反應之探討	41
3.3 分子量鑑定	43
3.4 熱性質分析	48
3.5 紫外可見光譜與螢光光譜之分析	51
3.6 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析	60
3.7 有機電激發光二極體元件製作與光電性質的量測	67
3.7.1 ITO 圖形化製作	67
3.7.2 發光元件的結構	68
3.7.3 元件光電性質討論	69
第 4 章 結論	85
第 5 章 參考文獻	87
第 6 章 附圖	91

合成目錄

Scheme 1 Synthesis of monomer M1	33
Scheme 2 Synthesis of monomer M2	34
Scheme 3 Synthesis of monomer M3	35
Scheme 4 Synthesis of the homopolymer and copolymers SY1 ~ SY5 ..	37
Scheme 5 Synthesis of SY6 and SY7	38



圖目錄

Figure 1-1 Small molecular OEL device prepared by Tang et al.	2
Figure 1-2 Structures of some common small molecules	3
Figure 1-3 Structures of some common polymer materials	5
Figure 1-4 Structure of a single layer OLED device	6
Figure 1-5 Electroluminescence mechanism	7
Figure 1-6 Energy diagram of exciton formation	8
Figure 1-7 Schematic energy level diagram for an ITO/PPV/Al device....	9
Figure 1-8 Structure of a multilayer OLED device	9
Figure 1-9 Structure of MEH-PPV	11
Figure 1-10 Scheme of SPR method	12
Figure 1-11 Scheme of XPR method.....	12
Figure 1-12 Structures of some DP-PPVs	13
Figure 1-13 Scheme of ring-opening polymerization	14
Figure 1-14 本研究所設計之黃光 DP-PPV 共聚合物之化學結構	16
Figure 3.2.1 Mechanism of the Gilch route.....	41
Figure 3.3.1 Structures of some DP-PPVs with different substituents	44
Figure 3.3.2 Hexagonal packing of DPn-PPV.....	45
Figure 3.5.1 UV and PL spectra of homopolymer	54
Figure 3.5.2 UV and PL spectra of SY1	55
Figure 3.5.3 UV and PL spectra of SY2	55
Figure 3.5.4 UV and PL spectra of SY3	56
Figure 3.5.5 UV and PL spectra of SY4	56
Figure 3.5.6 UV and PL spectra of SY5	57
Figure 3.5.7 UV and PL spectra of SY6	57

Figure 3.5.8 UV and PL spectra of SY7	58
Figure 3.6.1 Energy-level diagram for Polymers	61
Figure 3.6.2 CV of homopolymer	62
Figure 3.6.3 CV of SY1	63
Figure 3.6.4 CV of SY2	63
Figure 3.6.5 CV of SY3	64
Figure 3.6.6 CV of SY4	64
Figure 3.6.7 CV of SY5	65
Figure 3.6.8 CV of SY6	65
Figure 3.6.9 CV of SY7	66
Figure 3.7.3.1 元件結構示意圖	69
Figure 3.7.3.2 黃光材料	74
Figure 3.7.3.3 P14	75
Figure 3.7.3.4 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ homopolymer /CsF/Al	77
Figure 3.7.3.5 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY1 /CsF/Al	77
Figure 3.7.3.6 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY2 /CsF/Al	78
Figure 3.7.3.7 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY3 /CsF/Al	78
Figure 3.7.3.9 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY4 /CsF/Al	79
Figure 3.7.3.9 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY5 /CsF/Al	79

Figure 3.7.3.10 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY6 /CsF/Al	80
Figure 3.7.3.11 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY7 /CsF/Al	80
Figure 3.7.3.12 The performance of SY1 device. (a) Current density (b) Luminance	81
Figure 3.7.3.13 The performance of SY1 device. (a) Current efficiency (b) EL spectrum	82
Figure 3.7.3.14 The performance of SY2 device. (a) Current density (b) Luminance	83
Figure 3.7.3.15 The performance of SY2 device. (a) Current efficiency (b) EL spectrum	84



表目錄

Table 1 Synthesis of the homopolymer and copolymers.....	37
Table 2 Synthesis of SY6 and SY7	38
Table 3 改變 t-BuOK 用量對聚合結果鑑定表	42
Table 4 Molecular weight of the homopolymer and copolymers.....	43
Table 5 Thermal analysis of the homopolymer and copolymers.....	49
Table 6 UV and PL of the homopolymer and copolymers	51
Table 7 PLQYs of polymers (%)	59
Table 8 Cyclic voltammetry of polymers	60
Table 9 Glass-cleaning process.....	69
Table 10 EL analysis of the homopolymer and copolymers	70
Table 11 EL performance of SY7 and 代號 e	74
Table 12 EL performance of SY6 、 SY7 and P14	76

附圖目錄

附圖 1. ^1H -NMR spectrum of (1).....	91
附圖 2. ^1H -NMR spectrum of (2).....	92
附圖 3. Mass spectrum of (2)	93
附圖 4. ^1H -NMR spectrum of (3).....	94
附圖 5. Mass spectrum of (3)	95
附圖 6. ^1H -NMR spectrum of (5).....	96
附圖 7. Mass spectrum of (5)	97
附圖 8. ^1H -NMR spectrum of (6).....	98
附圖 9. Mass spectrum of (6)	99
附圖 10. ^1H -NMR spectrum of M1.....	100
附圖 11. ^{13}C -NMR spectrum of M1.....	101
附圖 12. Mass spectrum of M1	102
附圖 13. ^1H -NMR spectrum of (7).....	103
附圖 14. Mass spectrum of (7)	104
附圖 15. ^1H -NMR spectrum of (8).....	105
附圖 16. Mass spectrum of (8)	106
附圖 17. ^1H -NMR spectrum of (9).....	107
附圖 18. Mass spectrum of (9)	108

附圖 19. ^1H -NMR spectrum of M2.....	109
附圖 20. ^{13}C -NMR spectrum of M2.....	110
附圖 21. Mass spectrum of M2	111
附圖 22. ^1H -NMR spectrum of M3.....	112
附圖 23. ^1H -NMR spectrum of homopolymer.....	113
附圖 24. ^1H -NMR spectrum of SY1	114
附圖 25. ^1H -NMR spectrum of SY2	115
附圖 26. ^1H -NMR spectrum of SY3	116
附圖 27. ^1H -NMR spectrum of SY4	117
附圖 28. ^1H -NMR spectrum of SY5	118
附圖 29. ^1H -NMR spectrum of SY6	119
附圖 30. ^1H -NMR spectrum of SY7	120
附圖 31. TGA of homopolymer.....	121
附圖 32. TGA of SY1	121
附圖 33. TGA of SY2	122
附圖 34. TGA of SY3	122
附圖 35. TGA of SY4	123
附圖 36. TGA of SY5	123
附圖 37. TGA of SY6	124

附圖 38. TGA of SY7	124
附圖 39. DSC of homopolymer	125
附圖 40. DSC of SY1	125
附圖 41. DSC of SY2	126
附圖 42. DSC of SY3	126
附圖 43. DSC of SY4	127
附圖 44. DSC of SY5	127
附圖 45. DSC of SY6	128
附圖 46. DSC of SY7	128



第1章 緒論

1.1 前言

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期，1953 年 Bernanose 等人對分佈於高分子中的有機染料 (Acridine 或 Quinacrin) 施以交流電壓觀察到了發光現象^[1]，當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 或 II-VI 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (Thin film electroluminescence panel)，例如硫化鋅 (ZnS)。其後於 1963 年 Pope 等人於 Anthracene 晶體兩端跨接 400 伏特以上之高電壓，觀察到發光現象，不過其發光強度仍低^[2]。至 1965 年，Helfrich 和 Schneider 利用含有 AlCl_3 -Anthracene (陰極) 和 Na-Anthracene (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的發光元件^[3-4]，並成為第一篇有機電激發光的專利文獻。但受限於當時的設備與製作方法，製備出來的單晶層厚度較厚，一般仍需要超過 100 伏特的電壓才能將其驅動發光，無法成為優良的 EL 元件，所以其後十數年間雖然有人陸續利用 Anthracene 單晶製作元件，並繼續從事相關發光機制、電荷轉移、注入電流及量子效率 (Quantum Efficiency) 的研究，但距離實用階段仍有很大的差距。直到 1979 年 Roberts 等人以

Langmuir- Blodgett 技術製造 Anthracene 衍生物的元件^[5]，利用重複多次的單層分子成膜，大幅降低有機發光層的厚度，連帶地使驅動電壓下降，才使得有機電激發光研究開始步入實用化的階段。

1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 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^[6]（如 Figure 1-1 所示），以銦錫氧化物（Indium-tin oxide, ITO）及鎂銀合金（Mg-Ag alloy）分別當作陽極及陰極，芳香烷胺類（Aromatic diamine）作為電洞傳輸層（Hole transport layer），8-Hydroxyquinoline aluminum（Alq₃）當作發光層（Emission layer），發表了第一個高亮度的有機薄膜發光元件。他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性（操作電壓<10 V，量子效率>1 %）及穩定性，成為第一個接近實用的小分子真空蒸鍍 OEL 元件，也因此激起了世人對 OEL 的興趣，並廣泛積極地投入研究。

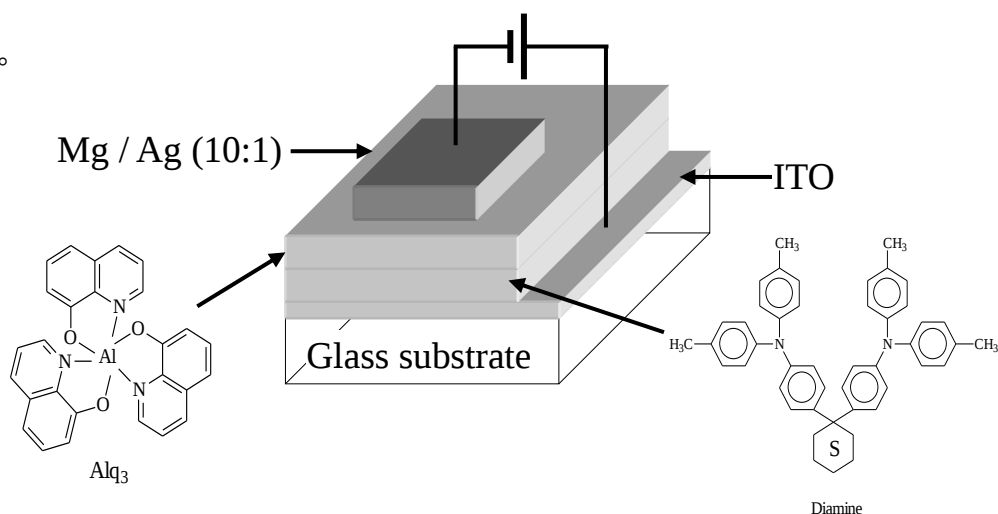


Figure 1-1 Small molecular OEL device prepared by Tang et al.

該元件的特徵是採用具有孤電子對（Lone electron pair）的芳香胺類做為電洞傳輸層，增加電洞的傳輸效果，另採用能吸引電子的鋁錯合物 Alq₃ 做為電子傳輸層（Electron transport layer）兼發光層，將載子封閉在有機層中，使再結合（Recombination）效率大幅提昇，而且有機層膜厚只有 1000 Å，才得以實現以 10 V 低電壓驅動，得到 1000 cd/m² 以上的劃時代亮度。從 Pope 等人至柯達公司所用的材料以有機小分子為主（見 Figure 1-2）。

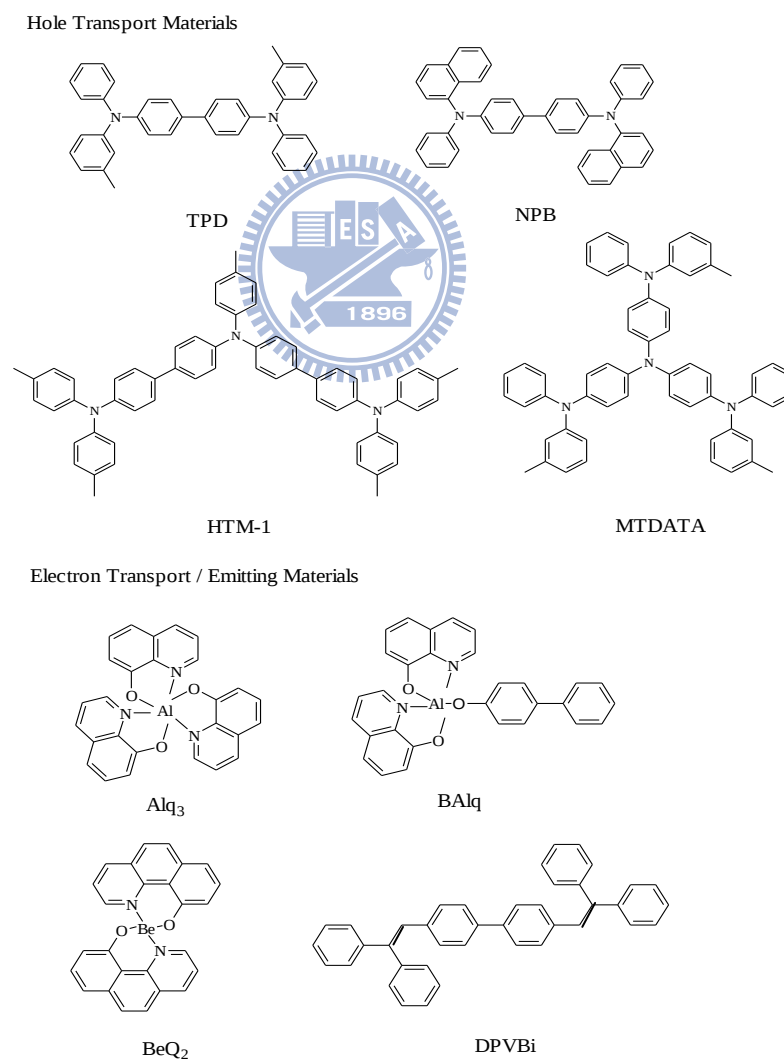


Figure 1-2 Structures of some common small molecules

在有機高分子 OLED 的發展方面，1982 年 Patridge 等人已利用旋轉塗佈方式（Spin-coating）製作出第一個高分子的 OLED^[7]，當時所利用的材料是 Poly(vinylcarbazole) (PVK)。但真正讓有機高分子用於 OEL 受到重視的則是 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室（Calvendish Lab.）所發表，利用 Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件^[8]。他們利用前驅物法（Precursor route）將高分子前驅物塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了共軛聚合物，並鍍上鋁金屬做為陰極，製作出第一個以共軛高分子為發光材料的 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。該元件之驅動電壓為 14 V，量子效率為 0.05 %。劍橋大學更於 1992 年成立 Cambridge Display Technology (CDT) 公司，致力於發展高分子發光材料與元件技術。自此 Kodak 與 CDT 各自成為發展小分子與高分子 OEL 研究的兩大巨擘。常見的 OEL 高分子材料結構如 Figure 1-3 所示。

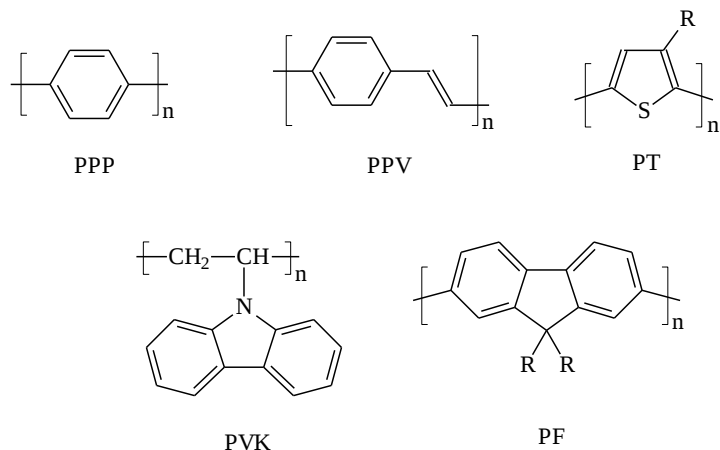


Figure 1-3 Structures of some common polymer materials

1.2 共軛高分子的電激發光

1.2.1 發光原理



OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的材料是有機半導體而非傳統的無機半導體。傳統的發光二極體是利用無機材料 III-V A 族或 II-VI A 族化合物半導體所製成，以原子為基本單位；而大部分的有機半導體則是由所謂的“共軛分子”或“共軛高分子”所構成，由於分子間的交互作用遠較原子間之交互作用為弱，因此有機半導體通常帶著強烈的分子本身的色彩。共軛高分子在聚合物主鏈上含有大量的 π 電子，在主鏈中形成不定形位移 (Delocalization)，此不定形位移被認為是影響共軛高分子能階差 (Band-gap) 之主要因素，

也進而影響其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV（見 Figure 1-3）系統最常做為有機發光二極體的發光材料，將 PPV 薄膜夾於金屬陰極和陽極之間（見下頁 Figure 1-4），整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET（塑膠基板）上^[9]，透明陽極通常是由 ITO（銦錫氧化物）所構成，陰極則選用功函數（Work function）較小的金屬如鈣或鋁，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電洞和電子分別自陽極和陰極注入有機半導體之最高填滿分子軌域（Highest occupied molecular orbital, HOMO）與最低未填滿分子軌域（Lowest un-occupied molecular orbital, LUMO），二者在有機薄膜中傳導而相遇，經由再結合形成高能態的激子（Exciton）。當激子由激發態降回基態時，伴隨輻射性衰變（Radiative decay）的方式而產生光子（Photon），透過透明基板而發光（見下頁 Figure 1-5）。

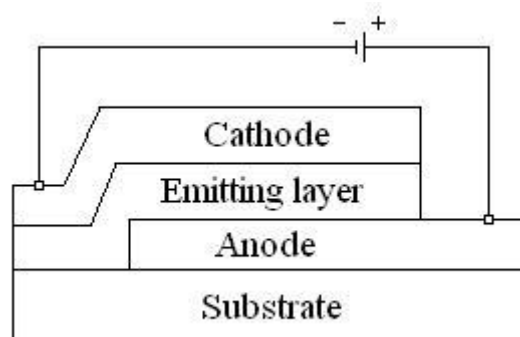


Figure 1-4 Structure of a single layer OLED device

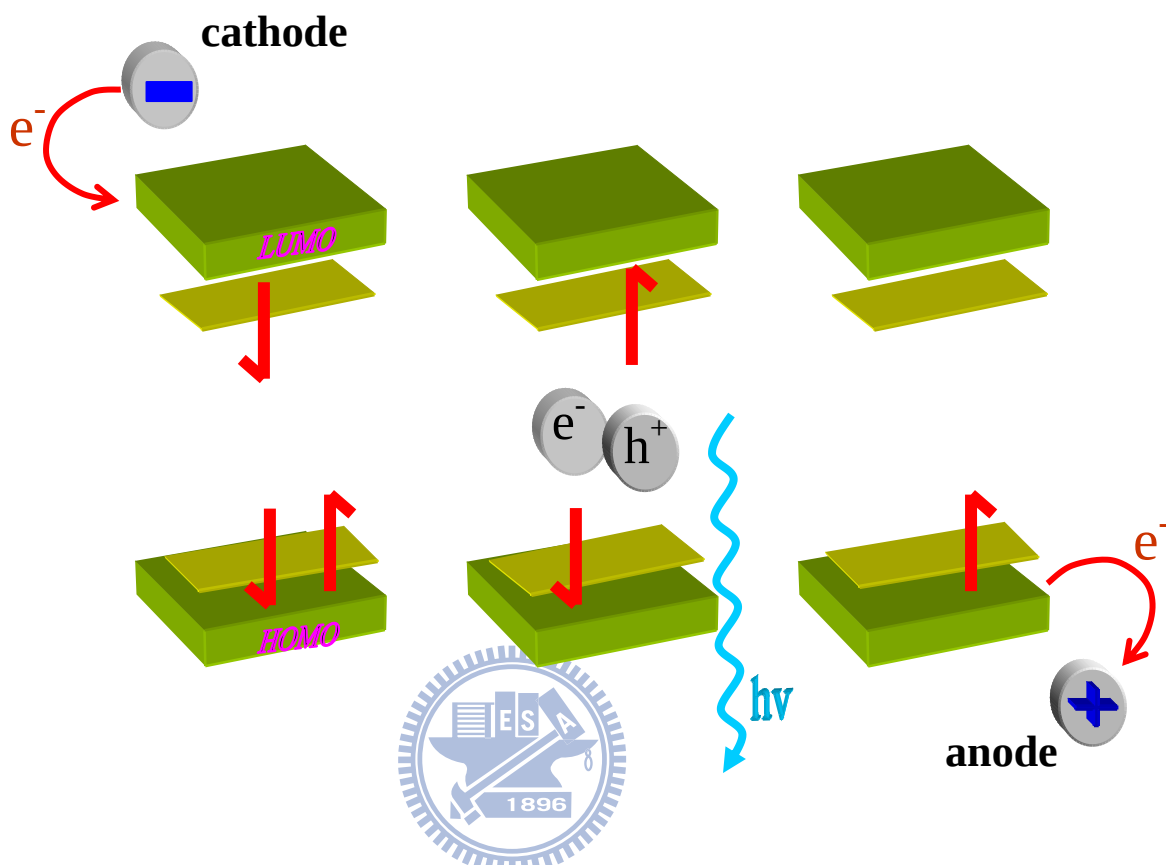


Figure 1-5 Electroluminescence mechanism

激子緩解 (Relaxation) 的過程如 Figure 1-6 所示，單線態激子經輻射性衰變回到基態而放出螢光，三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，不會放出螢光。然而形成單線態激子的機率為四分之一，形成三重態激子的機率為四分之三，因此理論上 OEL 的內部量子效率 (Internal quantum efficiency) 最大值為 25 %。

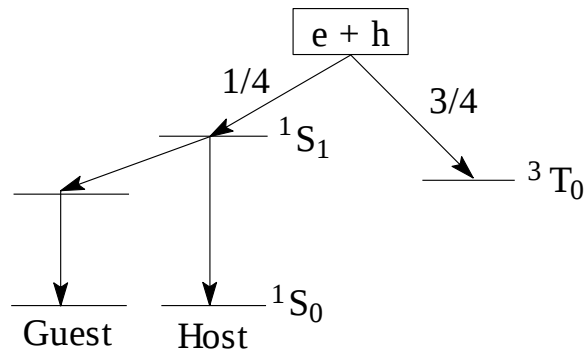


Figure 1-6 Energy diagram of exciton formation

典型單層 ITO/PPV/Al 元件的能階圖如下頁 Figure 1-7 所示。IP (Ionization potential) 是 PPV 的游離能，代表由 HOMO 能階移除一個電子到無窮遠處所需的能量。EA (Electron affinity) 為 PPV 的電子親和力，即由無窮遠處加入一個電子到 LUMO 能階所需的能量。 Φ_{ITO} 與 Φ_{Al} 分別為 ITO 和鋁的工作函數。 ΔE_e 和 ΔE_h 分別為由電極注入電子或電洞的能障。由圖可知，由 ITO 注入電洞到 PPV 價帶的能障很小，而由鋁注入電子到傳導帶則有相當大的能障。故選擇功函數較低的金屬（如鈣、鎂、鋇）有利於電子注入，可提升量子產率^[10]。

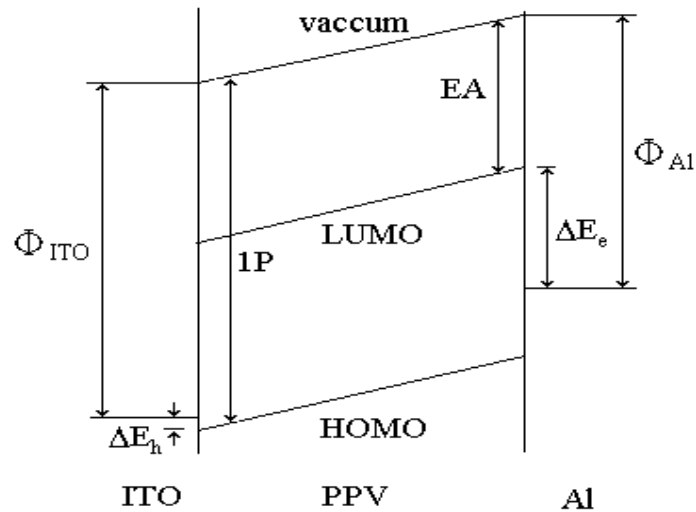


Figure 1-7 Schematic energy level diagram for an ITO/PPV/Al device

為了增加電荷注入與傳輸程度以增進發光效率，亦可以於發光層和陽極間加入電洞傳輸層，於發光層和陰極間加入電子傳輸層，形成多層結構的有機發光元件，如 Figure 1-8 所示。

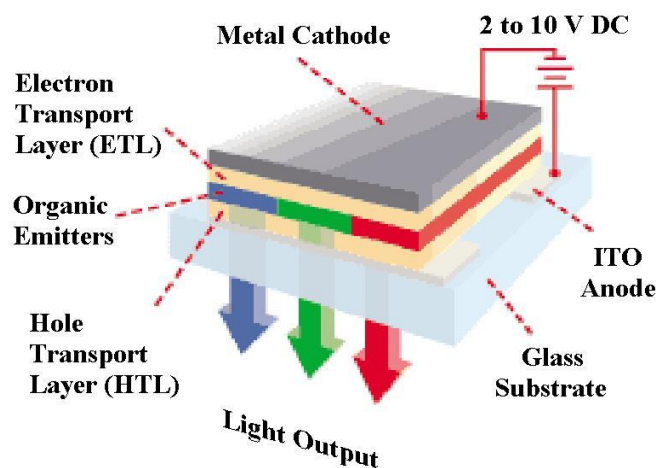


Figure 1-8 Structure of a multilayer OLED device

1.3 高分子發光二極體材料與合成

PPV 是一種最簡單也最便宜的 OEL 用共軛高分子材料，其能階差大約是 2.5 eV，最大放射波長位於 551 nm (2.25 eV)，左右各一個肩峰 (Shoulder peak)，分別位於 515 nm (2.4 eV) 和 596 nm (2.08 eV)，在可見光譜中是屬於黃綠色光。由於其結構具不溶性 (Insoluble)、難處理 (Intractable) 和難熔性 (Infusible) 等特點，因此直接經由單體聚合出的 PPV 在製備元件上有很大的困難，無法利用傳統高分子塗佈方式製作元件所需之薄膜。為解決這種加工上的困難，最常用的方法可歸為以下三類：

- (1) 側取代法 (Side chain derivatization)
- (2) 前驅物法 (Precursor approach)
- (3) In- situ polymerization

其共通目的就是為解決 PPV 難溶性的問題。第 (1)(2) 項通常是伴隨著使用。側取代法主要是在 PPV 芳香環或側鏈加上一些較大之側取代基或是長碳鏈 (Alkyl spacer)，造成高分子主鏈因不易堆積而增加溶解度，便於製備成高分子溶液進行塗佈。然而這些側取代通常為

電子之施體 (Donor) 或受體 (Acceptor)，也因此間接改變了共軛分子的能階差，進而影響元件之光電性質。著名的例子如 A. J. Heeger 於 1991 年提出之 Poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) 材料^[11]，採用具分支碳鏈的側取代氧烷基增加溶解度，但因為具推電子能力的氧烷基導入，使得該 PPV 衍生物能階差減小為 2.2 eV，發光的光色紅位移至 590 nm，為橘紅光材料。其結構如 Figure 1-9 所示。

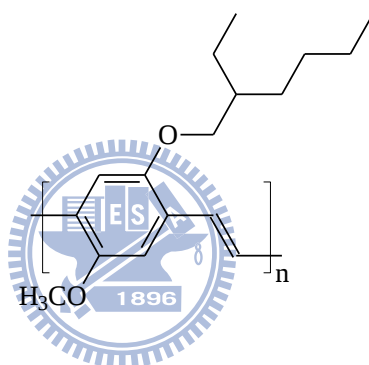


Figure 1-9 Structure of MEH-PPV

前驅物法則是先將單體製成可溶性前驅物高分子 (Precursor polymer)，經由塗佈在基板上形成薄膜後，再經由熱脫去反應得到共軛高分子材料。1990 年劍橋大學 Burroughes 等人所製成的第一個 OEL 元件，即是利用 Wessling 和 Zimmerman 於 1963 所發表的 SPR (Sulfonium precursor route) 方法^[12]，反應流程如 Figure 1-10 所示：

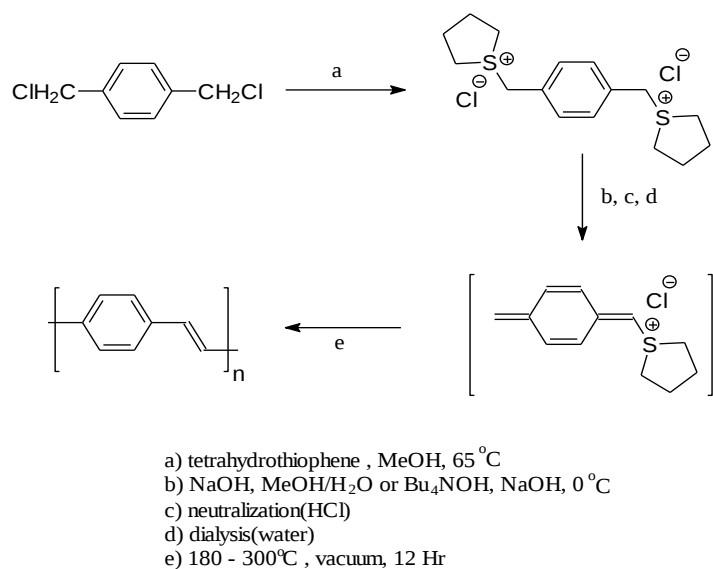


Figure 1-10 Scheme of SPR method

其它類似的前驅物方法也不斷發展出來，如 Vanderzande 和 Galvin 等人利用所謂的黃原酸酯前驅物法 (Xanthate precursor route, XPR) 製作出了較高發光效率的 PPV 薄膜^[13]，反應流程如 Figure 1-11

所示：

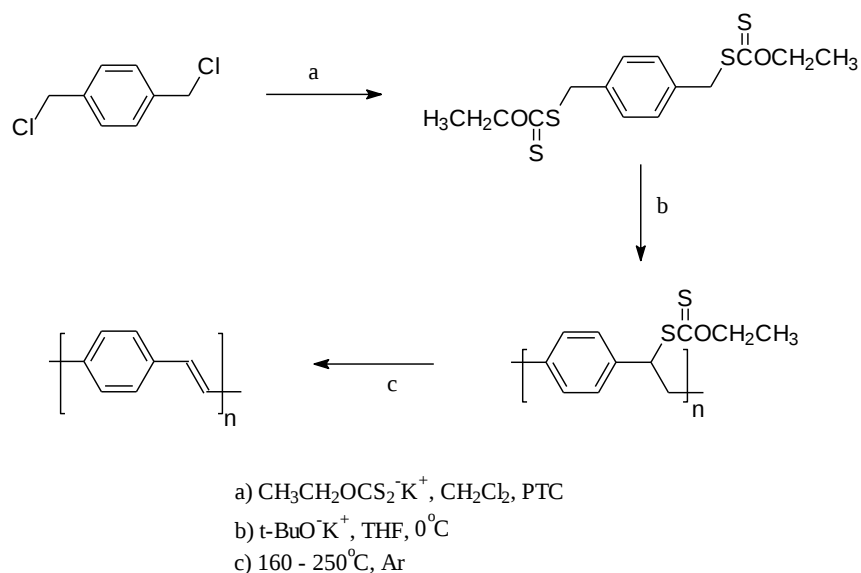


Figure 1-11 Scheme of XPR method

但由於黃原酸酯基團過於龐大，因此這種前驅物法只適用於一些較小側取代基（甲基或甲氧基）之 PPV 系統上。1997 年 Xerox 公司 B. R. Hsieh 等人利用 CPR（Chlorine precursor route）^[14-16] 方法成功地製備出一系列具有較大取代基團的 PPV 衍生物，結構如下頁 Figure 1-12 所示：

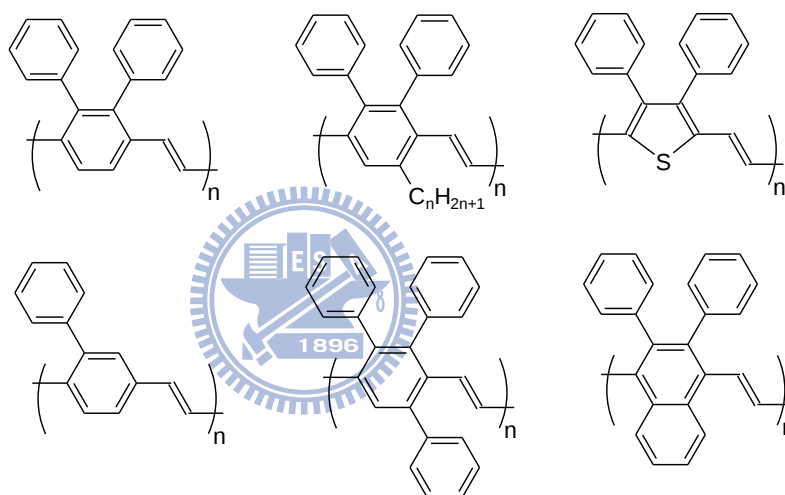


Figure 1-12 Structures of some DP-PPVs

其他製備 PPV 薄膜的方法也相繼發展出來，如用電化學聚合（Electropolymerization）^[17]、開環聚合（Ring opening polymerization）^[18-19] 等方法（如 Figure 1-13 所示），但都尚未到達應用階段。

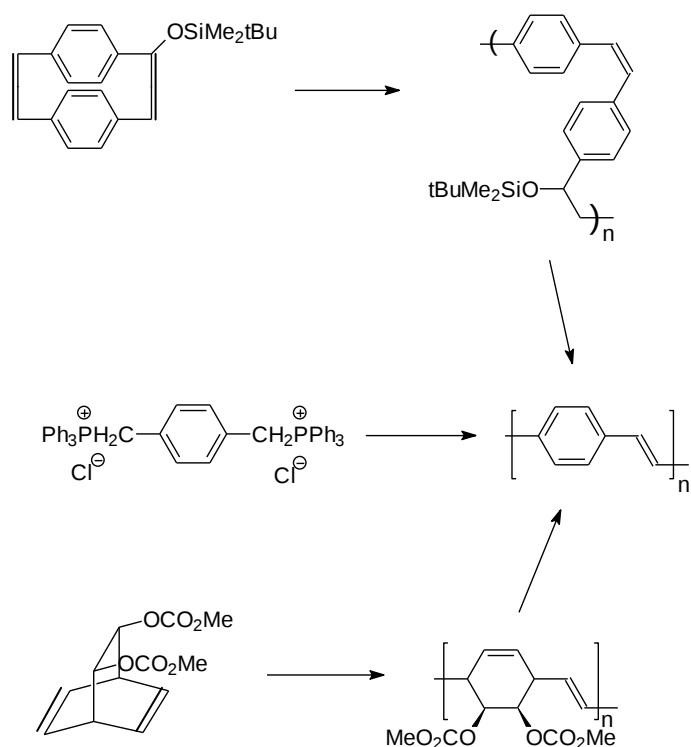


Figure 1-13 Scheme of ring-opening polymerization

所謂的 In-situ polymerization 即包含上段所述之電化學聚合、開環聚合及有機合成化學史上常用的瞬間真空熱解法 (Flash vacuum pyrolysis, FVP)^[20]，伴隨著在半導體產業已相當成熟的化學氣相沉積技術 (Chemical vapor deposition technology) — 氣相沈積聚合反應 (Vapor deposition polymerization, VDP)^[21-22]，製備共軛高分子薄膜。

1.4 研究動機

元件製作最重要的一環就是使高分子成膜於玻璃基板上，而這個步驟要達成需製備可溶性高分子材料，不同的材料即會產生不同顏色的光，本研究以合成 DP-PPV (diphenyl p-phenylene vinylene) 衍生物之單體，與其他單體聚合成純黃光材料為初衷。

含雙苯環取代之 PPV 衍生物，其固有螢光效率極高，可達 65-85%，遠高於一般無取代之 PPV 或 MEH-PPV，是具有高度潛力的有機發光材料。

本實驗室曾經合成出發光效率極高之 DP-PPV 衍生物，其光色呈藍綠光^[39]，本研究希望將其調成黃色光，根據德國 Merck 公司所生產之 super yellow 之經驗，本研究設計 Dimethoxy PPV 及 meta-Phenyl PPV 兩種單體與所合成之 DP-PPV 單體進行共聚合反應，合成出七種共聚物(SY1 ~ SY7)。

Dimethoxy 之 PPV 本身為橘紅光，有助於改變 DP-PPV 衍生物往黃光位移，另外導入 meta-Phenyl PPV 本身有不錯的 PLQY = 3.1 % (7.6 cd/A)^[23]，利於 EL performance 的提升。因此這次預計摻混一系列比例聚合物對其光色跟發光效率，期望能達到高亮度黃光高分子做為 PLED 元件上的材料。

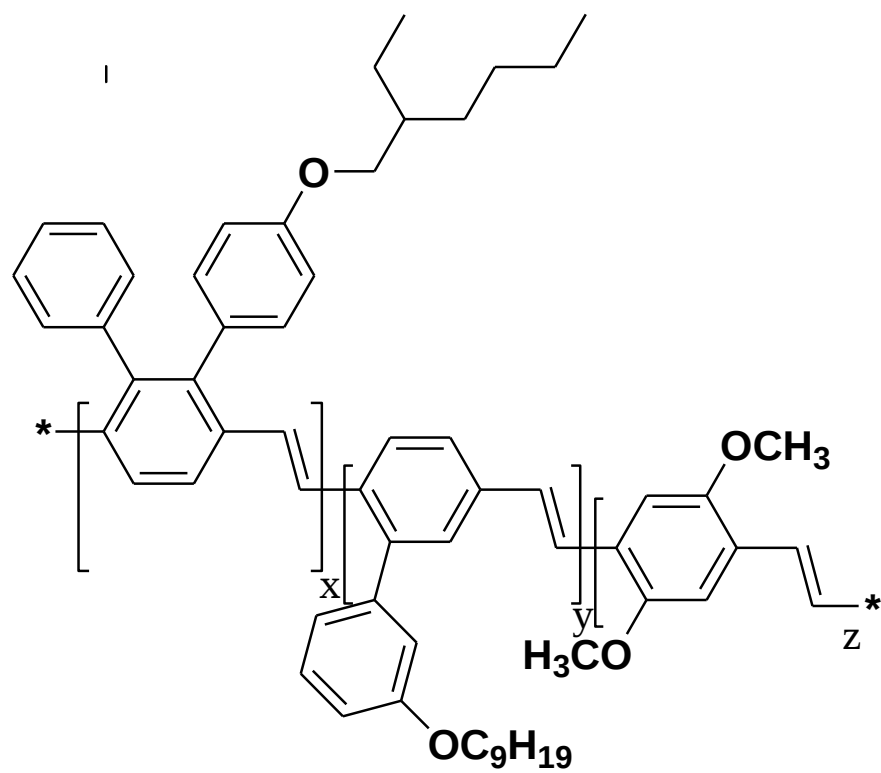


Figure 1-14 本研究所設計之黃光 DP-PPV 共聚合物之化學結構

第2章 實驗部份

2.1 試藥

所有藥品均採購自 Merck、Aldrich、Lancaster 或東京化成公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水四氫呋喃（THF）以金屬鈉乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑。

2.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體和聚合物特性，採用下列測試儀器：



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

係使用 Varian 300 MHz 核磁共振光譜儀。使用 CDCl_3 為溶劑，化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以四甲基矽烷（TMS）做為內部基準（ $\delta=0.00$ ppm）。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 表示多重峰（multiplet）。

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

使用 TA Instruments Unpacking the Q Series DSC 及 RCS 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 10 °C/min，以溫度對熱流作圖，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 (Thermogravimetric Analysis ; TGA)

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗所需樣品 2 ~ 5 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，將樣品重量損失 5 wt % 處定義為熱裂解溫度 (thermal decomposition temperature, T_d)。

2.2.4 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後，再以此光譜色度計量測發光強度與光色。

2.2.5 薄層色層分析 (Thin Layer Chromatography ; TLC)

係使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型鋁背薄片，並以 UV 燈 (UVGL-25 型) 檢定。

2.2.6 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography ; GPC)

係使用 Series III Pump 型高效能管柱層析幫浦。偵測器為 Viscotek T50A Differential Viscometer 和 Viscotek LR125 Laser Refractometer，管柱係 American Polymer Standards Corporation 所生產。樣品濃度取 1.0 mg/mL，以聚苯乙烯 (polystyrene) 當基準，沖提液為 THF，流速為 1.0 mL/min。

2.2.7 紫外-可見光吸收光譜儀 (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槽內，或將溶液滴在 ITO 玻璃上直接旋轉塗佈成膜後量測。光譜單位為 nm。

2.2.8 螢光光譜儀 (Spectrofluorophotometer ; PL)

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 450W 之 Xenon 燈，量測時機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。

2.2.9 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry ; CV)

使用 Bioanalytical Systems Inc. 電化學分析儀記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈成膜於 Pt 上當作工作電極，以 Ag/Ag^+ 當作參考電極，鉑(Pt)作為對應電極，0.1 M 的 TBAPF_6 (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) / acetonitrile 則做為電解液，掃描速率為 50 mV/sec。為了探討高分子有機發光二極體材料的能隙與能階分布情形，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 TBAPF_6 (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 80 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原

曲線。對於吸光材料之 HOMO 與 LUMO 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。一般吸光材料 HOMO、LUMO 及能隙 (energy gap, E_g) 的標準表示法如下所示：

$$\text{HOMO} = 4.8 + E_{\text{ox, onset}}$$

$$\text{LUMO} = 4.8 + E_{\text{red}}$$

$$E_g = | \text{HOMO} - \text{LUMO} |$$

其中常數 4.8 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測量時，會因高分子本身經還原後，無法再回到原本穩定之狀態，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 光譜中的吸收峰的能量最低起始波長(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

2.3 合成部份

2.3.1 單體 M1~M3 的合成

1-(2-Ethylhexyloxy)-4-iodobenzene (1)

秤取 4-iodophenol (20 g, 90.9 mmol)、 K_2CO_3 (17.9 mL, 91.0 mmol) 與 KI (1.5 g, 9 mmol) 於 250 mL 雙頸瓶中，在氮氣環境之下加入 150 mL 丙酮。攪拌 30 分鐘後緩緩加入 2-ethylhexyl bromide，加熱至迴流溫度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使其反應 24 小時。將鹽類過濾，以乙酸乙酯(EA)沖洗，得澄清黃褐色液體，以減壓濃縮將溶劑丙酮移除。用乙酸乙酯溶解與 H_2O 萃取，再將有機層加入 $MgSO_4$ 乾燥，過濾後除去乙酸乙酯得黃棕色液體。最後純化利用管柱層析以 EA : Hexane = 1 : 20 得透明無色液體 38.3 g，產率為 85 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ ppm) : 0.88-0.94 (t, 6H, $-OCH_2$ - $CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$), 1.31-1.47 (m, 8H, $-OCH_2-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$), 1.53-1.57 (m, 1H, $-OCH_2-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$), 3.79-3.81(d, 2H, $-OCH_2-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$), 6.67-6.70 (d, 2H, aromatic protons), 7.53-7.56 (d, 2H, aromatic protons)。MS (EI, observed by m/z) = 332.06。

1-(2-Ethylhexyloxy)-4-(2-phenylethynyl)benzene (2)

秤取化合物 1 (5 g, 15 mmol)、催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.1 g, 0.1 mmol) 與 150 mL 的 isopropylamine 放入 250 mL 雙頸瓶中，於氮氣環境下攪拌 30 分鐘後，加入 CuI (0.1 g, 0.3 mmol)，繼續攪拌 30 分鐘後，在側頸緩緩加入 phenylacetylene (1.6 mL, 14 mmol)，於室溫下攪拌 24 小時，得黃褐色澄清液，以減壓濃縮將 isopropylamine 抽乾，用乙酸乙酯溶解與 H_2O 萃取，再將有機層加入 MgSO_4 乾燥，過濾後除去乙酸乙酯得紅棕色液體。最後純化利用管柱層析以 EA : Hexane = 1 : 20 沖提液得棕黃色液體 21.2 g，產率為 56 %。

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 0.83-0.98 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.26-1.55 (m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.69-2.05 (m, 1H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 3.85-3.87 (d, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 6.86-6.89 (d, 2H, aromatic protons), 7.26-7.44 (t, 3H, aromatic protons), 7.47-7.52 (m, 4H, aromatic protons)。MS (EI, observed by m/z) = 306.20。

1-(4-(2-Ethylhexyloxy)phenyl)-2-phenylethane-1,2-dione (3)

秤取化合物 2 (3 g, 9.8 mmol) 於 500 mL 錐形瓶中，加入各 200 mL 之丙酮與 H_2O 攪拌均勻，加入 KMnO_4 (12.4 g, 78.3 mmol)，攪拌 24

小時後點 TLC 片檢驗反應是否完全，若仍有起始物則加入同樣當量的 KMnO_4 繼續反應直至完全反應。以抽氣過濾將黑色 MnO_2 固體濾掉，再利用減壓濃縮將丙酮除去，用乙酸乙酯溶解與 H_2O 萃取，再將有機層加入 MgSO_4 乾燥，過濾後除去乙酸乙酯得黃色液體。最後純化利用管柱層析以 $\text{EA}:\text{Hexane} = 1:20$ 沖提液得金黃色液體 2.0 g，產率為 61 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 0.88-0.94 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.31-1.47 (m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.53-1.57 (m, 1H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 3.85-3.87 (d, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 6.86-6.89 (d, 2H, aromatic protons), 7.26-7.40 (t, 3H, aromatic protons), 7.4-7.48 (d, 2H, aromatic protons), 7.50-7.52 (d, 2H, aromatic protons)。MS (EI, observed by m/z) = 338.19。

Diethyl 4- (4-(2-ethylhexyloxy)phenyl) -2-oxo-5- phenyl cyclopenta-3,5-diene-1,3-dicarboxylate (4)

於 100 mL 圓底瓶中秤取化合物 3 (3 g, 8.9 mmol)、1,5-bis (ethyl peroxy) pentan-3-one (3.1 g, 15.3 mmol)與 9 mL 的乙醇，攪拌溶解至澄清。同時另取 9 mL 的乙醇加入 KOH (1.5 g, 27.3 mmol)攪拌溶解後加

入圓底瓶中與起始物攪拌約 24 小時，呈橙黃色黏稠狀液體。以減壓濃縮將乙醇除去得橙紅色黏稠液體。加入醋酸酐(22 mL)溶解後，於冰浴狀態下緩慢加入 6 mL 的濃硫酸脫水約 2 小時。再將紅色液體倒入裝有 50 mL 冰塊的 250 mL 燒杯中攪拌至冰塊溶解。最後以乙酸乙酯與水萃取，所得有機層濃縮後得深紅色液體 2.01 g，產率為 45 %。

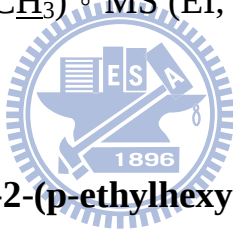
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 0.88-0.94 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.31-1.47 (m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.53-1.57 (m, 1H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 3.85-3.87 (d, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 6.86-6.89 (d, 2H, aromatic protons), 7.26-7.40 (t, 3H, aromatic protons), 7.44-7.48 (d, 2H, aromatic protons), 7.50-7.52 (d, 2H, aromatic protons), 4.17-4.24 (q, 4H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.13-0.25 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。MS (EI, observed by m/z) = 504.25。

Diethyl-2-(p-ethylhexyl phenyl)-3-phenyl terephthalate (5)

以 250 mL 單頸瓶秤取化合 4 (4 g, 7.9 mmol)，加入 norbornadiene (3.0 g, 31.7 mmol) 與 150 mL 的甲苯於圓底瓶後攪拌加熱至迴流溫度 122 °C 反應 24 小時。以減壓濃縮除去甲苯及 norbornadiene，最後純化利用管柱層析以 EA : Hexane = 1 : 4 沖提液得淡紅色液體 2.9 g，

產率為 73 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 0.88-0.94 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.31-1.47 (m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.53-1.57 (m, 1H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 3.85-3.87 (d, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 6.86-6.89 (d, 2H, aromatic protons), 7.26-7.40 (t, 3H, aromatic protons), 7.44-7.48 (d, 2H, aromatic protons), 7.50-7.52 (d, 2H, aromatic protons), 7.74 (s, 2H, aromatic protons), 4.17-4.24 (q, 4H, $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.13-0.25 (t, 6H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)。MS (EI, observed by m/z) = 502.27。



1,4-Bis(hydroxymethyl)-2-(p-ethylhexyl phenyl)-3-phenyl benzene (6)

以 250 mL 雙頸瓶秤取 LiAlH_4 (1.0 g, 26.3 mmol) 烤瓶。以針筒取 20 mL 的 dry THF 20 mL 加入雙頸瓶中。同時將 27.5 mL 乾燥過的 THF 以針筒加入封口圓底瓶中溶解化合物 5 (1.7 g, 3.3 mmol)。將溶解後的化合物 5 以針筒加入雙頸瓶中加熱至迴流攪拌 45°C 反應 24 小時。反應完全後降溫，於冰浴環境下緩慢加入 25 mL 的飽和 NaHSO_4 (aq) 與多餘的 LiAlH_4 反應。以抽氣過濾得淡粉色液體，減壓旋濃除去 THF，用乙酸乙酯溶解與 H_2O 萃取，再將有機層加入 MgSO_4 乾燥，過濾後除去乙酸乙酯得黃色液體。最後純化利用管柱層析以 EA：

Hexane = 1 : 2 沖提液得白色黏稠產物 0.7 g，產率為 80 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 0.88-0.94 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.31-1.47 (m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.53-1.57 (m, 1H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 3.85-3.87 (d, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 6.86-6.89 (d, 2H, aromatic protons), 7.26-7.40 (t, 3H, aromatic protons), 7.44-7.48 (d, 2H, aromatic protons), 7.50-7.52 (d, 2H, aromatic protons), 7.74 (s, 2H, aromatic protons), 4.79-4.80 (d, 4H, $-\text{CH}_2\text{OH}$)。MS (EI, observed by m/z) = 418.25。



1,4-Bis(chloromethyl)-2-(p-ethylhexyl phenyl)-3-phenyl benzene (M1)

將化合物 **6** (0.8 g, 1.8 mmol) 置入 100 mL 三頸瓶中，加入 20 mL 的 氯仿溶解，於氮氣下加入 3 mL 的 thionyl chloride，攪拌反應 1 小時。加入 10 mL 的蒸餾水終止反應，再以蒸餾水及氯仿萃取，所得有機層再加入 MgSO_4 乾燥，過濾後除去氯仿得黃棕色液體。最後純化利用管柱層析以 EA : Hexane = 1 : 20 沖提液得淡黃色單體 **M1** (0.5 g)，產率為 61.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 0.88-0.94 (t, 6H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.31-1.47 (m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$),

(CH₂)₃-CH₃), 1.53-1.57 (m, 1H, -OCH₂-CH(C₂H₅)-(CH₂)₃-CH₃), 3.85-3.87 (d, 2H, -OCH₂-CH(C₂H₅)-(CH₂)₃-CH₃), 6.86-6.89 (d, 2H, aromatic protons), 7.26-7.40 (t, 3H, aromatic protons), 7.44-7.48 (d, 2H, aromatic protons), 7.50-7.52 (d, 2H, aromatic protons), 7.74 (s, 2H, aromatic protons), 4.34-4.37 (d, 4H, -CH₂Cl). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ ppm): 158.26, 142.38, 141.89, 138.32, 136.61, 136.13, 131.16, 130.16, 130.02, 129.58, 129.40, 127.74, 126.95, 113.78, 70.60, 44.88, 44.80, 39.49, 30.63, 29.22, 23.94, 23.18, 14.24, 11.26. MS (EI, observed by m/z) = 454.18.

1-Bromo-3-(nonyloxy)benzene (7)

250 mL 雙頸瓶內秤量加入 3-bromophenol (17.0 g, 100 mmol)和 K₂CO₃ (27.2 g, 200 mmol)以 150 mL 的丙酮作為溶劑，於滴加漏斗內先放入 1-bromononane (20.4 g, 98 mmol)，於氮氣條件下反應，剛開始先讓 3-bromophenol 和 K₂CO₃ 在溫度為 60 °C 下反應攪拌 30 分鐘，再將原本於滴加漏斗內的 1-bromononane 緩緩的滴入於雙頸瓶內，升溫至迴流溫度 70 °C 使反應進行 12 小時，待反應降至室溫，抽氣過濾除去 K₂CO₃，濾液減壓濃縮去除丙酮，再以乙酸乙酯和飽和食鹽水萃取三次，所得有機層再加入 MgSO₄ 乾燥，過濾後得透明微黃色液體，最後純化利用管柱層析以 Hexane 沖提液得透明無色液體 20.2

g，產率為 69 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 0.96 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.29-1.44(m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.77(m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3.93 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 6.80-7.20 (m, 4H, aromatic protons) 。 MS (EI, observed by m/z) = 298.09 。

4,4,5,5-Tetramethyl-2- (3-(nonyloxy)phenyl)- 1,3,2- dioxaborolane (8)

先架好三頸瓶，進行烤瓶和通氮氣三次，裝置下面放杜耳瓶，將 1-bromo-3-(nonyloxy)benzene (20.2 g, 68 mmol)溶於 100 mL 的 dry THF 中後，用針打入反應瓶內，低型液態氮筒內放乙酸乙酯和液態氮，不時攪拌，待溫度至 -78°C ，將 2.5 M 的 $n\text{-BuLi}$ (43.2 mL, 108 mmol) 打入，反應攪拌一個小時，再將硼酯 2-Isopropoxy-4,4,5,5 -tetramethyl -1,3,2-dioxaborolane (17.9 mL, 88 mmol)加入，室溫下反應 12 小時，將稀釋 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 緩緩的滴入反應瓶內，直到有明顯的分層，以乙醚及飽和食鹽水萃取三次，所得有機層再加入 MgSO_4 乾燥，最後純化利用管柱層析以 $\text{EA} : \text{Hexane} = 1 : 20$ 沖提液得黃色透明黏稠液體 9.4 g，產率為 40 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.26 (s, 12H, $-\text{CH}_3$), 1.22-1.43(m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.77(m, 2H,

-OCH₂CH₂-), 3.96 (t, 2H, -OCH₂-), 6.96-7.37 (m, 4H, aromatic protons)。

MS (EI, observed by m/z) = 346.27。

m-p-Xylenyl-(nonyloxy)benzene (9)

秤量化合物 **8** (3 g, 8.7 mmol)、2-bromo-1,4-dimethyl benzene (1.6 g, 8.7 mmol) 和 Na₂CO₃ (1.8 g, 17.3 mmol)，置入 25 mL 三頸瓶內，再加入界面活性劑(Aliquante 336) 0.5 mL，接上迴流管和 Cork，左右頸分別套上血清塞，以 parafilm 封住各頸口，於手套箱內加入 Pd(PPh₃)₄ (0.3 g, 0.3 mmol) 後打入 7 mL 的 degassed H₂O 和 15 mL 的 dry toluene，加熱至迴流溫度 80 °C，反應攪拌 2 天，待反應降至室溫，抽氣過濾收集濾液，以乙醚及飽和食鹽水萃取三次，所得有機層再加入 MgSO₄ 乾燥，最後純化利用管柱層析以純 Hexane 沖提液得黃色透明黏稠液體 1.8 g，產率為 64 %。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 0.88 (t, 3H, -CH₃), 1.20-1.48(m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.77(m, 2H, -OCH₂CH₂-), 2.32 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.36 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.99 (t, 2H, -OCH₂-), 6.87-7.34 (m, 7H, aromatic protons)。MS (EI, observed by m/z) = 324.25。

m-1,4-Bis(bromomethyl)benzene-1-(nonyloxy)benzene (M2)

秤量化合物 **9** (1 g, 3 mmol)、N-bromosuccinimide (1.1 g, 6 mmol) , 加入 0.1 g 的 initiator [Azobis(isobutyronitrile)]於雙頸瓶內, 以 CCl_4 (180 mL) 為 solvent, 架上迴流管和 cork, 在氮氣條件下加熱至迴流溫度 75°C , 攪拌反應 4 小時, 待反應降至室溫, 抽氣過濾收集濾液, 減壓濃縮將 CCl_4 抽掉, 用乙酸乙酯和飽和食鹽水萃取三次, 收集有機層以 MgSO_4 乾燥, 最後純化利用管柱層析以 EA : Hexane = 1 : 100 為沖提液得黃色透明黏稠液體單體 **M2** (0.3 g), 產率為 20%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.24-1.47(m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.77(m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 3.99 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.43 (s, 3H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 4.47 (s, 3H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 6.91- 7.50 (m, 7H, aromatic protons) 。 MS (EI, observed by m/z) = 482.06 。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 159.27, 142.69, 141.06, 138.24, 135.64, 131.92, 131.73, 131.06, 129.64, 128.80, 128.32, 121.33, 115.02, 114.52, 68.38, 32.90, 32.11, 31.85, 29.77, 29.63, 29.49, 26.29, 22.90, 14.34 。

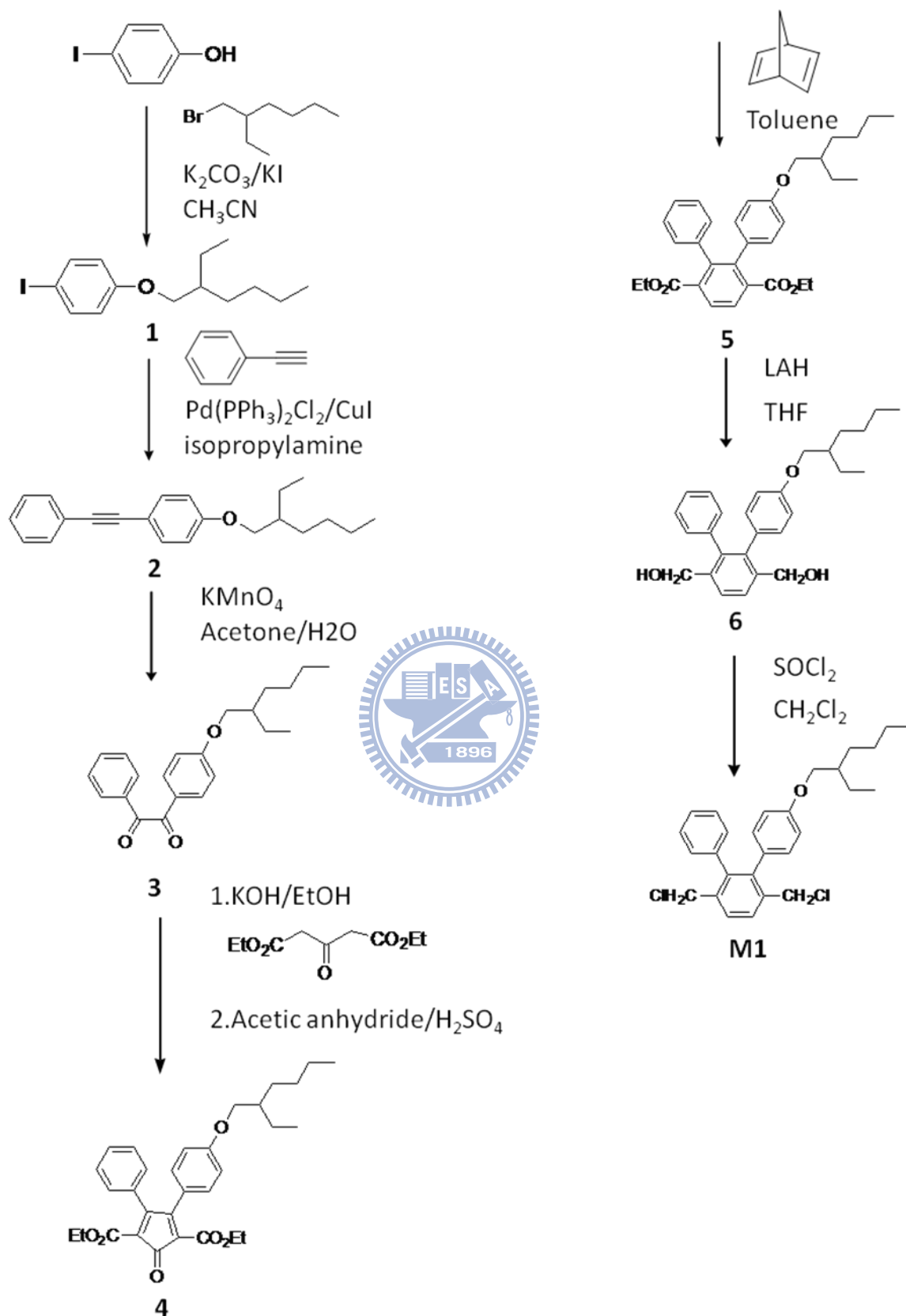
1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzene (**M3**)

秤量將 1,4-dimethoxybenzene (3 g, 21.7 mmol) 和 para - formaldehyde (2.0 g, 65.1 mmol) 置入 25 mL 雙頸瓶, 加入 50 mL 的 acetic acid 作為溶劑, 再加入 48 % 的 $\text{HBr}_{(\text{aq})}$ (15 mL), 通入氮氣,

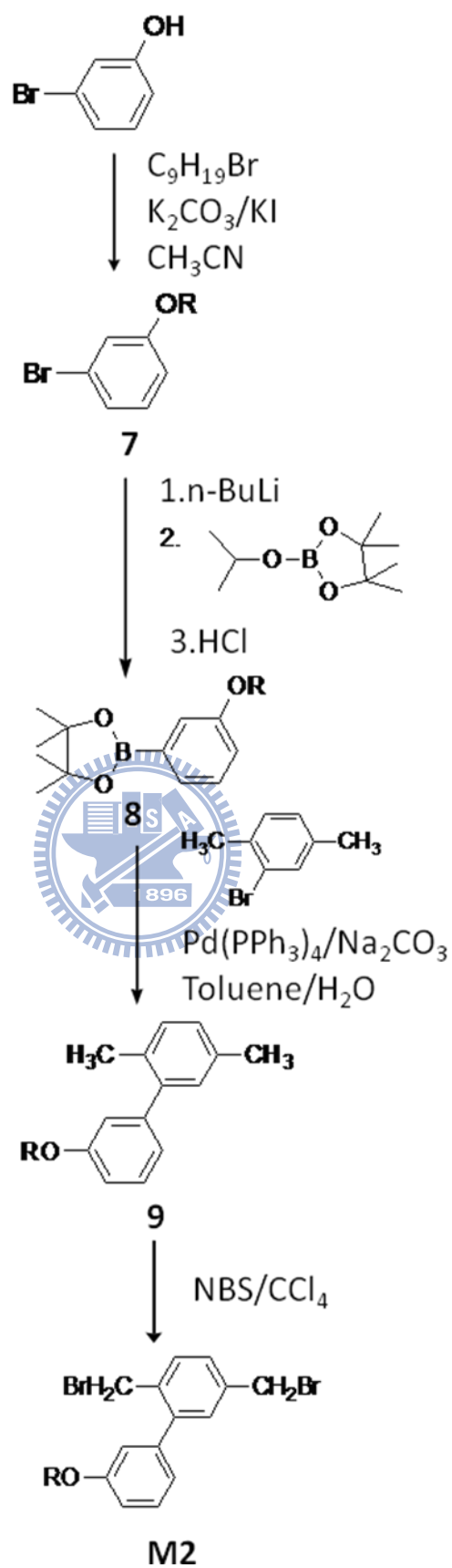
加熱至迴流溫度 70°C 7 小時。待反應冷卻，加入蒸餾水稀釋酸，另取 50 mL 二氯甲烷萃取。收集有機層以 MgSO_4 乾燥，旋濃除去溶劑得土黃色固體粗產物。利用昇華得白色粉末單體 **M3** (2.4 g)，產率為 67 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 3.87 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 4.53 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 6.87 (s, 2H, aromatic protons)。 MS (EI, observed by m/z) = 323.92。



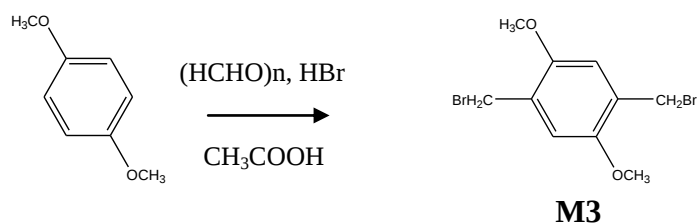


Scheme 1 Synthesis of monomer **M1**



R = Nonyl -

Scheme 2 Synthesis of monomer **M2**



Scheme 3 Synthesis of monomer **M3**

2.3.2 聚合物 DP-PPV 和 SY1~SY7 的合成

聚合物之合成路徑如 scheme 4 所示，本實驗的聚合皆採用 1966 年，Gilch 及 Wheelwright 發明的 Gilch route，以無水 THF 為溶劑，加入過量的強鹼 *t*-BuOK，於室溫下反應 24 小時，並藉著改變反應物的濃度來調整分子量大小，待反應時間終止。

DP-PPV 之合成

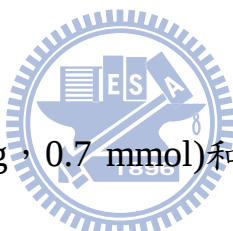
將 **M1** (0.3 g, 0.7 mmol) 置入 100 mL 的雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 20 mL 的無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (1.2 g, 10.7 mmol) 溶於 46 mL 無水四氫呋喃中，將此溶液以針筒緩慢打入反應瓶中，於室溫下攪拌反應 14 小時。之後將溶液慢慢滴入 600 mL 的甲醇中進行再沉澱，快速攪拌 2 小時。過濾抽乾，最後使用甲醇以連續萃取進行透析純化。得橘紅色片狀固體 0.2 g，產率為 61 %。

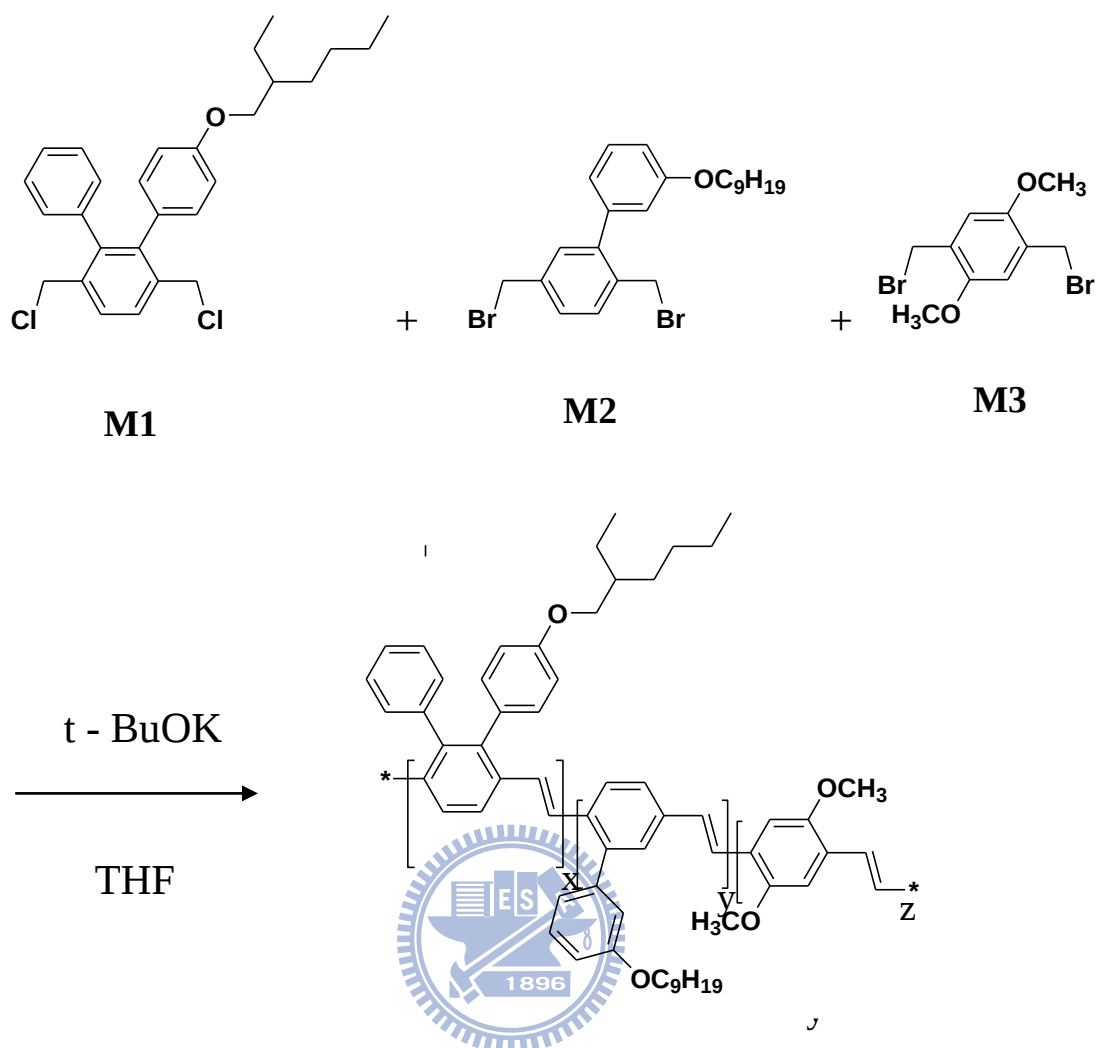
Polymer SY1 之合成

將化合物 **M1** (0.3 g, 0.6 mmol) 及化合物 **M3** (0.02 g, 0.1 mmol) 置入 100 mL 的雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 20 mL 的無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (1.0 g, 8.8 mmol)，分別以 35 mL 的無水四氫呋喃溶解，將此溶液以針筒緩慢打入反應瓶中，於室溫下攪拌反應 14 小時。之後將溶液慢慢滴入 550 mL 的甲醇中進行再沉澱，快速攪拌 2 小時。過濾抽乾，最後使用甲醇以連續萃取進行透析純化。得橘紅色片狀固體 0.2 g，產率為 56 %。

Polymer SY3 之合成

將化合物 **M1** (0.3 g, 0.7 mmol) 和化合物 **M2** (0.1 g, 0.2 mmol) 及化合物 **M3** (0.03 g, 0.1 mmol) 置入 100 mL 的雙頸瓶中，於氮氣下以針筒打入 20 mL 的無水四氫呋喃溶解之。另取 potassium *t*-butoxide (1.2 g, 10.6 mmol)，分別以 46 mL 的無水四氫呋喃溶解，將此溶液以針筒緩慢打入反應瓶中，於室溫下攪拌反應 14 小時。之後將溶液慢慢滴入 600 mL 的甲醇中進行再沉澱，快速攪拌 2 小時。過濾抽乾，最後使用甲醇以連續萃取進行透析純化。得橘紅色片狀固體 0.5 g，產率為 51 %。

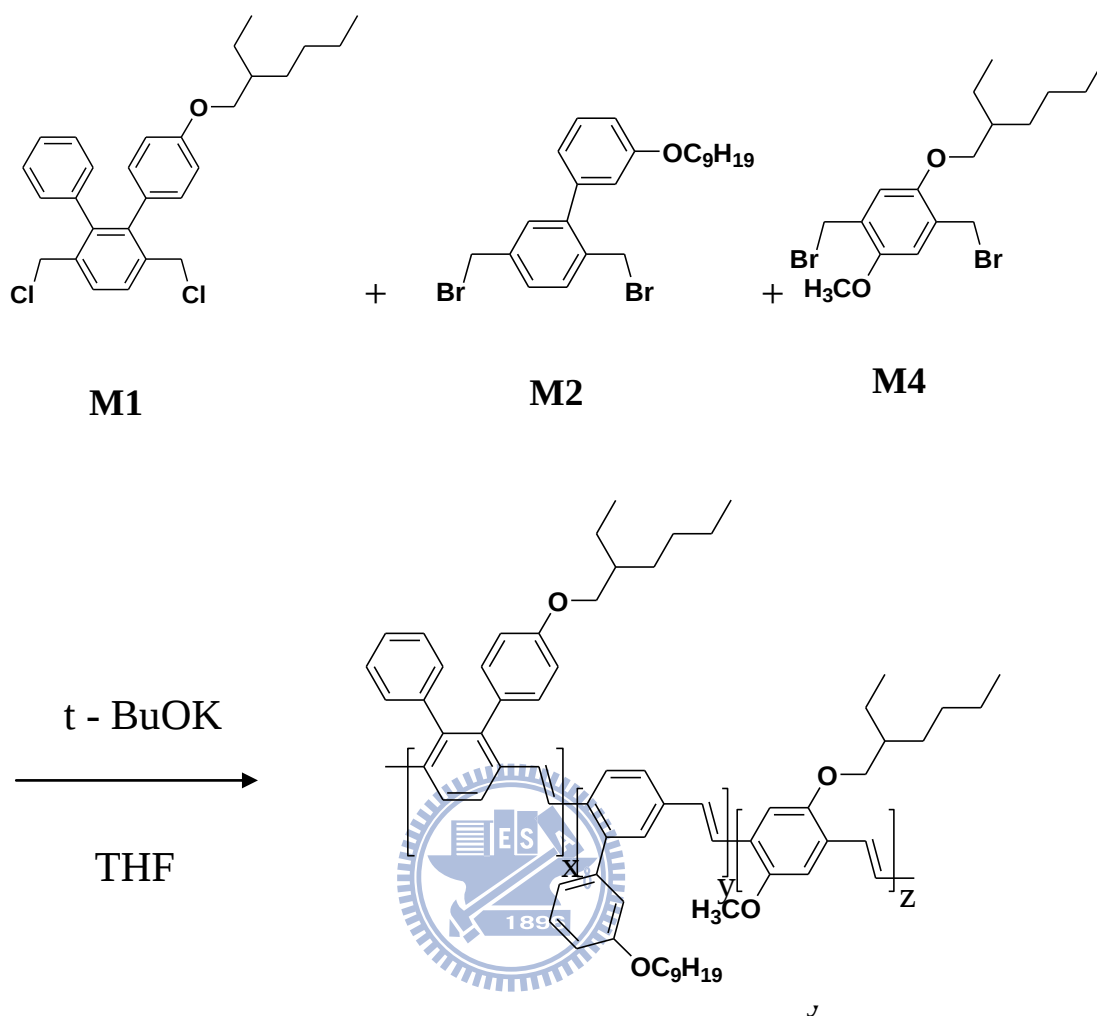




Scheme 4 Synthesis of the homopolymer and copolymers **SY1** ~ **SY5**

Table 1 Synthesis of the homopolymer and copolymers

Polymer	x (mol %)	y (mol %)	z (mol%)	Yield (%)
Homopolymer	100	0	0	54
SY1	90	0	10	56
SY2	85	5	10	57
SY3	70	20	10	51
SY4	50	40	10	48
SY5	70	5	25	50



Scheme 5 Synthesis of **SY6** and **SY7**

Table 2 Synthesis of **SY6** and **SY7**

Polymer	x (mol %)	y (mol %)	z (mol%)	Yield (%)
SY6	70	5	25	46
SY7	55	5	40	48

第3章 結果與討論

3.1 單體 M1~M3 之合成與鑑定

本研究為合成含雙苯環聚苯乙烯 poly(*p*-phenyl vinylene)之同聚物及共聚物，其單體合成流程圖詳列於 Scheme 1、2 和 3 中。利用化合物 4-iodophenol 與 2-ethylhexyl bromide 在 K_2CO_3/KI 作用下進行 Williamson Reaction，得到化合物 1-(2-ethylhexyloxy)-4-iodobenzene (1)。接著將化合物 1 以 isopropylamine 溶解，陸續加入 CuI 和 phenylacetylene 進行 Sonogashira coupling，得 1-(2-ethylhexyloxy) -4-(2-phenylethynyl) benzene (2)。接著將化合物 2 溶於丙酮和蒸餾水中，加入過錳酸鉀進行氧化反應，得 1-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)-2-phenylethane -1,2-dione (3)。利用化合物 3 與 diethyl 1,3-acetonedicarboxylate 在 KOH 的作用下進行 Aldol Condensation，之後在濃硫酸與醋酸酐的作用下進行脫水反應得到化合物 Diethyl 4-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl) -2-oxo-5-phenylcyclopenta -3,5-diene-1,3-dicarboxylate (4)。之後將化合物 4 與 norbornadiene 在甲苯下作用進行 Diels-Alder Reaction，得到化合物 diethyl-2-(*p*-ethylhexyl phenyl) -3-phenyl terephthalate (5)。接著將化合物 5 以 $LiAlH_4$ 將酯基還原形成醇基，得到化合物 1,4-bis(hydroxymethyl)-2-(*p*-ethylhexyl phenyl)

-3-phenylbenzene (**6**)。最後將化合物 **6** 與 SOCl_2 反應，將醇基轉變為氯亞甲基，即得最後單體 **M1**。

單體 **M2** 為 m-1,4-bis(bromomethyl) benzene-1-(nonyloxy) benzene。利用化合物 3-bromophenol 與 nonyl bromide 在 K_2CO_3 作用下進行 Williamson Reaction，得到化合物 1-bromo-3-(nonyloxy) benzene (**7**)。接著以化合物 **7** 溶於 dry THF，打入 n-BuLi 攪拌，再加入硼酯進行硼酯化，得 4,4,5,5-tetramethyl- 2-(3-(nonyloxy) phenyl)-1,3,2-dioxaborolane (**8**)。再取化合物 **8** 和 Na_2CO_3 ，搭配加入界面活性劑(Aliquante 336) 和催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 進行 Suzuki Coupling，得 m-p-xylenyl-(nonyloxy)benzene (**9**)。最後將化合物 **9** 用 NBS 進行 Wohl-Ziegler Reaction，得 m-1,4-bis(bromomethyl) benzene-1-(nonyloxy) benzene (**M2**)。

單體 **M3** 為 1,4-bis(bromomethyl) - 2,5-dimethoxybenzene。秤量 1,4-dimethoxybenzene 和 para- formaldehyde 置入 25 mL 雙頸瓶，以 acetic acid 溶解之，再加入 48 % HBr，進行 Halomethylation Reaction，得 1,4-bis(bromomethyl) - 2,5-dimethoxybenzene (**M3**)。

各產物經 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 及 EI-MASS 確認結構無誤，光譜資訊及產率詳列於第二章實驗部份。

3.2 聚合反應之探討

本實驗單體的聚合方法是利用溶液聚合，所使用的聚合試劑為 potassium *t*-butoxide (*t*-BuOK)。我們預測聚合出來的高分子應具有可溶性，因此不採取先聚合成非共軛前驅物高分子，再經由加熱脫去 HCl 形成共軛高分子的途徑；而是採用改良過的 Gilch route，利用絕對大量的 *t*-BuOK 直接脫去 HCl 形成共軛高分子。

有關於 Gilch route 的反應機制，在文獻上有認為是自由基聚合 (Radical polymerization) ^[24]，也有認為是進行陰離子聚合 (Anionic polymerization) ^[25]，但是目前並沒有確切的解釋，其可能反應機制如 Figure 3.2.1 所示 ^[26]：

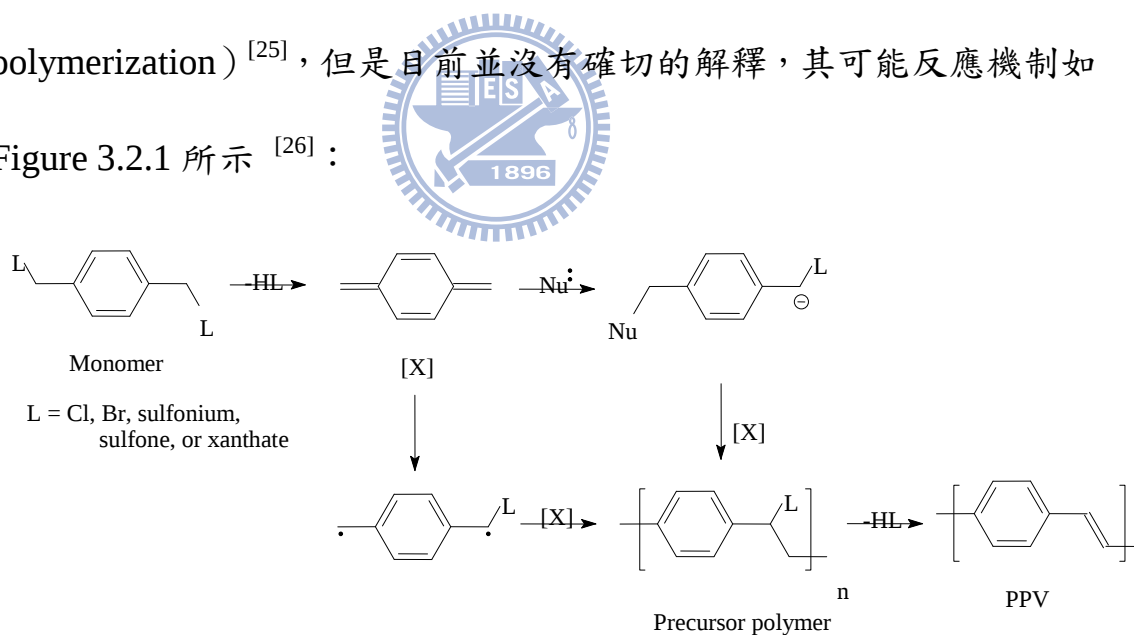


Figure 3.2.1 Mechanism of the Gilch route

參考 Table 3 所示，具有 *t*-BuOK 的用量越大，分子量及分子量分佈（Molecular weight distribution）越小的趨勢^[27]。根據此結果，我們推測聚合反應機制傾向為陰離子聚合反應。最後選定以 16 倍的 *t*-BuOK 來聚合，再以此聚合之高分子產物進行性質測試。

Table 3 改變 *t*-BuOK 用量對聚合結果鑑定表

Run	1	2	3
<i>t</i> -BuO ⁻ K 相對於單體莫耳數比	8	12	16
¹ H-NMR	few Cl	few Cl	no Cl
	trans C=C-H δ6.46ppm	trans C=C-H δ6.46ppm	X (註一)
	cis C=C-H δ6.06ppm	cis C=C-H δ6.04ppm	cis C=C-H δ6.06ppm

(註一)：和苯環的吸收重疊，無法分辨

3.3 分子量鑑定

Table 4 Molecular weight of the homopolymer and copolymers

Polymer	Mw	Mn	Mw / Mn
Homopolymer	724,714	622,594	1.164
SY1 (9 : : 1)	405,968	310,882	1.306
SY2 (8.5 : 0.5 : 1)	713,191	562,328	1.268
SY3 (7 : 2 : 1)	357,049	282,562	1.26
SY4 (5 : 4 : 1)	425,212	346,146	1.23
SY5 (7 : 0.5 : 2.5)	239,894	193,567	1.239
SY6 (7 : 0.5 : 2.5)(註)	638,643	554,262	1.152
SY7 (5.5 : 0.5 : 4)(註)	453,089	383,937	1.18

(註)：將 MEH-PPV 單體(**M4**)取代 DMeO-PPV 單體(**M3**)

The homopolymer and copolymers 的聚合結果討論

本實驗室過去曾合成出許多含第三取代基之 DP-PPV 衍生物，包含不同長度碳鏈 (DPn-PPV，n 為取代基之碳原子數目)，含苯基環己烷液晶基及 Imidazole 基團，其結構如 Figure 3.3.1 所示：

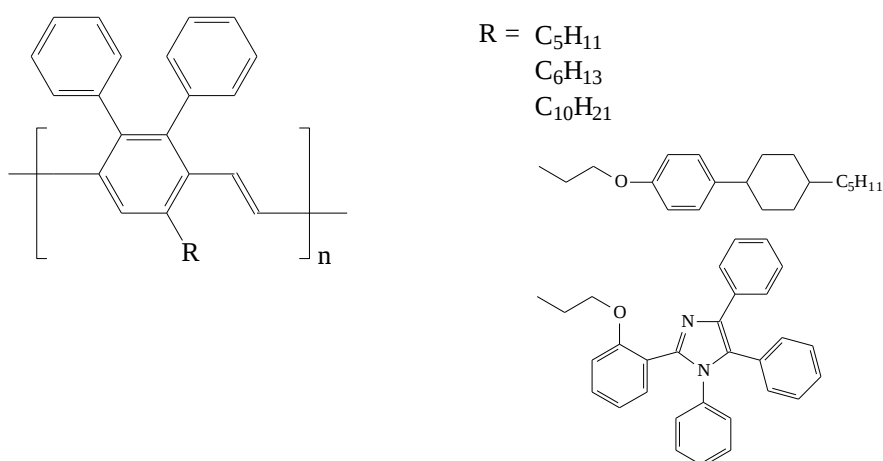


Figure 3.3.1 Structures of some DP-PPVs with different substituents

無第三取代之 DP-PPV 之固有螢光效率已達 65 %，相較於 DMeO-PPV (15 %) 或 MEH-PPV (27 %) 高出甚多^[26]。原本預期因為第三取代基的加入，能更加破壞主鏈堆疊，提高發光效率，然而實際上元件效果並不佳，最大亮度均未超過 100 cd/m^2 。詳究其原因如下：根據清華大學蘇安仲教授實驗室以 X-ray 量測結果顯示^[27]，DPn-PPV 系列其主鏈會形成螺旋狀，高分子鏈形成規則的六角柱堆積 (Hexagonal packing)，主鏈彼此靠近的結果反而造成分子鏈間作用力增加 (Interchain interaction)，降低發光效率 (見 Figure 3.3.2)^[39]。

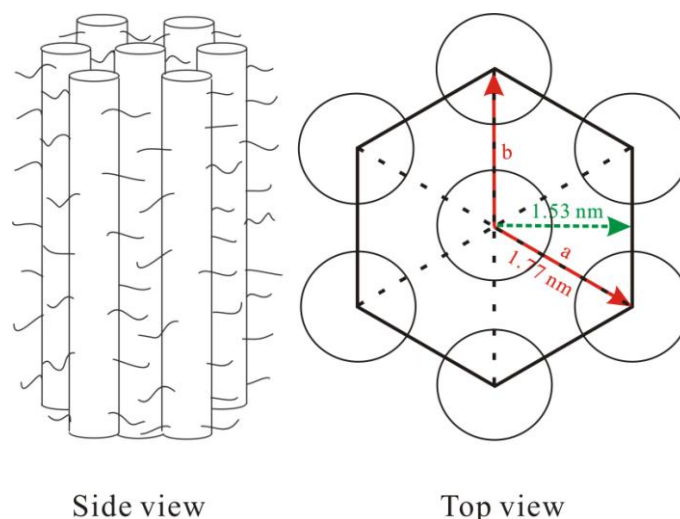


Figure 3.3.2 Hexagonal packing of DPn-PPV

含 Imidazole 基團之 DP-PPV 衍生物因該取代基團太大，隔開主鏈間的距離，載子在主鏈間進行躍遷遊移的程度被抑制，導致載子結合率變小，發光效率降低^[28]。含苯基環己烷取代之衍生物和本研究所合成的目標物最接近，然而發光效率也不佳，推測是取代基效應，苯基環己烷的 π 電子密度不若雙苯環液晶基，電子電洞在該有機層的移動也受到些限制。另外過去在合成時也不易得到分子量分佈窄的高分子材料，也是元件表現不佳的原因之一。這系列研究合成出來的同聚物 P1 最大亮度達 433 cd/m^2 ，是表現最佳的含第三取代 DP-PPV 衍生物，同時具備高溶解度，可發偏極化光之特點。然而和現今元件動輒數千，甚至上萬亮度單位的表現，仍有一大段差距。

因次在本次的研究我們做了一些改進，我們合成出了單體 **M1**，把增加溶解度的長碳鏈，以烷氧基的形式掛在苯環取代基上，希望能

破壞 DPn-PPV 的規則排列，以提高元件效率。

Homopolymer (DP-OC6-PPV) (^1H NMR 見附圖 38) 為單體 **M1** 經 Gilch route 所聚合出來的，相較於接於主鏈上烷氧基形式的 DP-PPV 結構，側鏈形式的 DP-PPV 衍生物有較小的立體阻礙以得分子量在相同聚合條件下，遠大於 DPn-PPV 系列，不但擁有良好的溶解度與成膜性，可以達到分子量 $M_w = 724,714$ ， $M_n = 622,594$ ，PDI (M_w/M_n) = 1.164，不過由於單體 **M1** 本身相較於學長的側鏈結構^[39]，離去基為 Cl 而非離去效果較好的 Br，所以反應性推測相較差一點，但結果差不多。

SY1 ~ SY5 是以單體 **M1** 為主體，與不同比例的 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzene (**M3**) 和 m-1,4-bis(bromomethyl)benzene-1-(nonyloxy)benzene (**M2**) 進行共聚反應，我們期望 DMeO-PPV 單體的導入能成功的提高元件性質，幫助電洞的傳輸；且希望引入 meta-Phenyl PPV 單體，其本身有不錯的 PLQY 3.1 % (7.9 cd/A)，期待提升元件的表現，因此我們試了幾種比例，**SY1** 得 $M_w = 405,968$ ， $M_n = 310,882$ ，PDI (M_w/M_n) = 1.306，**SY2** 得 $M_w = 713,191$ ， $M_n = 562,328$ ，PDI (M_w/M_n) = 1.268，**SY3** 得 $M_w = 357,049$ ， $M_n = 282,562$ ，PDI (M_w/M_n) = 1.26，**SY4** 得 $M_w = 425,212$ ， $M_n = 346,146$ ，PDI (M_w/M_n) = 1.23，**SY5** 得 $M_w = 239,894$ ， $M_n = 193,567$ ，

PDI (M_w/M_n) = 1.239，加入單體 **M2** 的比例，減少 homopolymer 巨大側鏈的結構阻礙，助於 PPV 主鏈的延伸聚合，幫助分子量的提升，以 5 mol % 添加量可聚到分子量 $M_n = 562,328$ ，隨其添加量增加，大概還可以控制在三、四十萬左右水平。但另一方面，分子量下降的趨勢隨著單體 **M3** 的添加量增加至 25 mol% 而更明顯 $M_n = 193,567$ 。

SY6 和 **SY7** 是以單體 **M1** 為主體，類似 **SY1** ~ **SY5**，差異在以 MEH-PPV 單體(**M4**)取代 DMeO-PPV 單體(**M3**)做共聚合反應，同樣可幫助電洞傳輸 (EL : 590 nm , 2.7 cd/A v.s. EL : 583 nm , 2.0 cd/A)^{[29~33][40]}，又帶有分支碳鏈作為幫助溶解的基團，我們也可以把握它的良好溶解度而來做更多比例的共聚研究。因此我們試了兩種比例，**SY6** 為 **M1** : **M2** : **M3** = 70 : 5 : 25，**SY7** 為 **M1** : **M2** : **M3** = 55 : 5 : 40，聚合結果：**SY6** 為 $M_w = 638,643$ ， $M_n = 554,262$ ，PDI (M_w/M_n) = 1.152；**SY7** 為 $M_w = 453,089$ ， $M_n = 383,937$ ，PDI (M_w/M_n) = 1.18 與預期的結果相當，相較於 **SY5**，好的溶解度有效改善反應性，分子量提升不少；不過隨著單體 **M4** 的比例增加，而單體 **M1** 的比例下降，分子量開始部分下降，總體結果比接 DMeO-PPV 單體 **M3** 優異許多，且 PDI 值降了一些，聚合反應不錯，大致上，共聚物系列都在可接受的範圍之內。

3.4 熱性質分析

一個好的發光材料除了色彩飽和度要足夠，材料本身的結構穩定性也要夠，這個穩定性可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂，通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升，若材料在低溫就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本質便發生改變進而造成元件壽命減短，而所謂物理性的穩定即材料是否易有規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則會有局部結晶現象產生造成 defect^[28]，就高分子材料而言，當溫度超過玻璃轉移溫度(glass transition temperature, Tg)時，其高分子鏈主鏈便開始運動，如此一來，高分子鏈便有機會做規則排列，所以為了要得到發光材料這兩個穩定性指標，我們測量 TGA 及 DSC 來獲得這方面的資訊，高分子的 TGA 及 DSC 圖譜見附圖 30~57，而 Td 及 Tg 值列於 Table 5 中。

Table 5 Thermal analysis of the homopolymer and copolymers

Polymer	TGA	DSC
	Td (°C)	Tg (°C)
Homopolymer	453.93	133.36
SY1 (9 : : 1)	446.13	143.2
SY2 (8.5 : 0.5 : 1)	451	135
SY3 (7 : 2 : 1)	414	119.78
SY4 (5 : 4 : 1)	419	71.72
SY5 (7 : 0.5 : 2.5)	406.18	137.9
SY6 (7 : 0.5 : 2.5)(註)	434.3	54.62
SY7 (5.5 : 0.5 : 4)(註)	430.69	53.48

(註)：將 MEH-PPV 單體(**M4**)取代 DMeO-PPV 單體(**M3**)

在熱穩定度方面，由 TGA 測量產物 5 %重量損失的結果可知，因 copolymers 本身以 DP-OC6-PPV 單體(**M1**)為主，其自身結構剛硬，故整體表現平均的 Td 在 410 °C 上下，熱穩定性算是不錯。特別是 **SY1**，添加少量 5 mol% meta-Phenyl PPV 單體(**M2**)或 10 mol% 小分子的 DMeO-PPV 單體(**M3**)有助於減少 DP-PPV 衍生物本身巨大側鏈對聚合上的阻礙，使其主鏈聚合更方便，得到較大的分子量，同樣在熱穩定上有突出的表現，相較於 Homopolymer 的 Td 為 453.93 °C，**SY1** 的 Td 可達到 446.13 °C，**SY2** 的 Td 是不錯的 451 °C。但陸續隨著單體 **M1** 含量減少，Td 相較降低，所以要得到一定程度的熱穩定

性，DP-PPV 結構本身佔有很大的因素，SY5 因單體 M3 含量 加至 25 mol%，結構剛硬度下降，SY3~SY5 依序為 414、419 和 406 °C。相較於 SY5，因 MEH-PPV 單體(M4)具有長碳鏈，使溶解度上升，聚合反應有效表現相對提升，結構更穩定，從分子量結果也可以看出來，添加量從 25 mol%至 40 mol%的 Td 表現差不多，SY6 和 SY7 依序為 434 °C 和 430.69 °C。

至於玻璃轉緩溫度需考慮其溫度高低對其分子鏈的擾動性的程度，結構越規律或具有長碳鏈者，結果發現會有比較低的 Tg 表現，一般來說，DP-PPV 同聚合物的 Tg 大概 135 °C 上下，本系列量測先至 0 °C 平衡兩分鐘，隨後以每分鐘 10 °C 速度上升至 200 °C，與分子量跟 Td 有類似趨勢，越穩定的結構，所需提供其分子間開始有簡單自由排列的溫度自然提升，結果來看，homopolymer 的 Tg 為 133.36 °C，結構穩定性提升使 SY1 的 Tg 提升到 143.2 °C，SY2 添加僅 5 mol% 的 meta-Phenyl PPV 單體(M2)有類似 DP-PPV 的多苯環剛硬結構，但同時擁有長碳鏈，使 Tg 降至 135 °C，隨著單體 M2 添加量增加到 20 和 40 mol%，SY3 和 SY4 依序為 119.78 °C 和 71.72 °C，然後 SY5 本身結構主要為單體 M1 和 DMeO-PPV 單體(M3)，單體 M3 本身完全不具備長碳鏈，整體結構比較穩定，所以保持 Tg 在 137.9 °C。然而將 DMeO-PPV 單體(M3)改為 MEH-PPV 單體(M4)，隨其添加比例

增至 25 mol%和 40 mol%，**SY6** 和 **SY7** 依序降至 54.62 °C 和 53.48 °C。

3.5 紫外可見光譜與螢光光譜之分析

本研究所合成的同聚合物 homopolymer，與共聚合物 **SY1** ~ **SY7**，均為具有高螢光性的高分子，其詳細的 UV-Vis 吸收，與 PL 放射最大位置如 Table 6 所示，薄膜態是以 THF 為溶劑，以 0.8 % (w/v) 為濃度，1500 rpm 的速度 spin coating 在乾淨玻璃上，而溶液態吸收放射同是以 THF 做溶劑。

Table 6 UV and PL of the homopolymer and copolymers

Polymer	UV-vis (nm)		PL (nm)	
	Film	THF	Film	THF
Homopolymer	449	438	512	490
SY1 (9 : : 1)	434	442	544	520
SY2 (8.5 : 0.5 : 1)	440	444	547	518
SY3 (7 : 2 : 1)	450	439	545	516
SY4 (5 : 4 : 1)	452	437	545	524
SY5 (7 : 0.5 : 2.5)	448	440	544	514
SY6 (7 : 0.5 : 2.5)(註)	453	450	554	538
SY7 (5.5 : 0.5 : 4)(註)	465	466	572	552

(註)：將 MEH-PPV 單體(M4)取代 DMeO-PPV 單體(M3)

Homopolymer (UV 及 PL 光譜見 Fig. 3.5.1)是由 DP- OC6-PPV 單體(M1)所聚合而成，分子量 $M_n = 622,954$ 於附近，擁有足夠的共軛長度，吸收放射位置並不會在受分子量變化而有太大改變，在 THF 溶液中 438 nm 附近有最大吸收，而最大放射位置出現在綠光區 490 nm，由溶液態的濃度 0.4 % (w/v) 至形成薄膜態的濃度 0.8 % (w/v) 後，高分子鏈和鏈堆疊更緊密，有效共軛長度提升，最大吸收和最大放射位置出現明顯的紅位移至 449 nm 和 512 nm，一般來說，DP-PPV 衍生物的苯環側取代基在 540 nm 還有一個放光 shoulder。接著 SY1 (UV 及 PL 圖譜見 Fig. 3.5.2)是我們將 DMeO-PPV 單體(M3)導入做共聚合反應，因為單體 M3 本身立體阻礙小，少量的導入之後，使主鏈有比較好堆疊，結果可以發現，明顯紅位移出現在薄膜與溶液態的 PL 最大放射位置。此紅位移的現象出現在薄膜狀態又比溶液態下更明顯，是因為當分子在薄膜狀態時，其分子鏈與鏈之間的距離較溶液態來的更靠近，紅位移主要由於其堆疊(aggregation)造成高分子鏈的能階形成簡併態(degeneracy)。又由於 DMeO-PPV 單體(M3)本身是橘紅光 (EL = 583 nm) 的材料，因此我們所得 SY1 的最大放射峰都會較 homopolymer 的 512 nm 來的往長波長區移動許多，特別的是，在薄膜下因共軛長度減少影響相較於溶液下明顯，從 449 nm 藍位移

到 434 nm，SY1 最大吸收位置薄膜約在 434 nm、溶液 442 nm，而最大放射位置則是薄膜 544 nm，溶液 520 nm，PL 移動了大約 30 nm 不等。

SY2 ~ SY5(UV 及 PL 光譜見 Fig. 3.5.3~3.5.6)是以 DP-OC6-PPV 單體(M1)為主體，與少量的 meta-Phenyl PPV 單體(M2)以及 DMeO-PPV 單體(M3)做共聚合反應，首先將單體 M2 控制在 10 mol%，試著聚合了 SY2、SY3、SY4 和 SY5。SY2 ~ SY4 的單體 M3 比例相同，故其 PL 薄膜態與溶液態之間有紅位移，PL 大致都落在 545 nm，比較需注意的是 UV 趨勢，溶液態下隨著單體 M2 添加量提升，試著將烷氧基改在苯環 meta 位置上，反而破壞其主鏈共軛延伸，使 UV 最大吸收位置些微藍位移依添加量增加，排序為 444 nm、439 nm 和 437 nm。不過在薄膜態下，還須考慮到主鏈間更靠近後考慮堆疊所造成紅位移，當單體 M1 添加量減量，反而減少側鏈阻礙，有助於堆疊，排序為 SY2 的 440 nm、SY3 的 450 nm 和 SY4 的 452 nm，另外 SY5 和 SY3 的單體 M1 保持 70 mol%，單體 M2 和單體 M3 本身給予主鏈有類似影響力，所以結果差不多，其溶液態 440 nm，薄膜態 448 nm，但 SY2 ~ SY5 的 PL 大致在薄膜下都落在 545 nm 左右，PL 於溶液態下 SY2、SY3 和 SY5 以表現 meta- Phenyl PPV 為主，有藍位移現象，依序為 518 nm、516 nm 和 514 nm，SY4 的單體 M2 有 40 mol%

添加量，過多反而使主鏈有利堆疊現象，在溶液態有滿明顯的紅位移，大約在 524 nm。

SY6 為單體 **M1** : **M2** : **M3** = 70 : 5 : 25, SY7 為單體 **M1** : **M2** : **M3** = 55 : 5 : 40 的比例聚合(UV 及 PL 光譜見 Fig. 3.5.7~3.5.8)，如我們推測，MEH-PPV 單體(**M4**)具有長碳鏈增加溶解度的取代，有效增加主鏈的聚合，有助其主鏈上的表現特別明顯，明顯的可以看出，單體 **M4** 的烷氧基其推電子效應產生的薄膜紅位移現象，與 homopolymer 相比，無論 UV 最大吸收位置還是 PL 最大放射位置紅位移的情況也增加不少，依序 UV 溶液態為 450 nm 和 466 nm，薄膜態為 453 nm 和 465 nm；PL 溶液態為 538 nm 和 552 nm，薄膜態為 554 nm 和 572 nm。

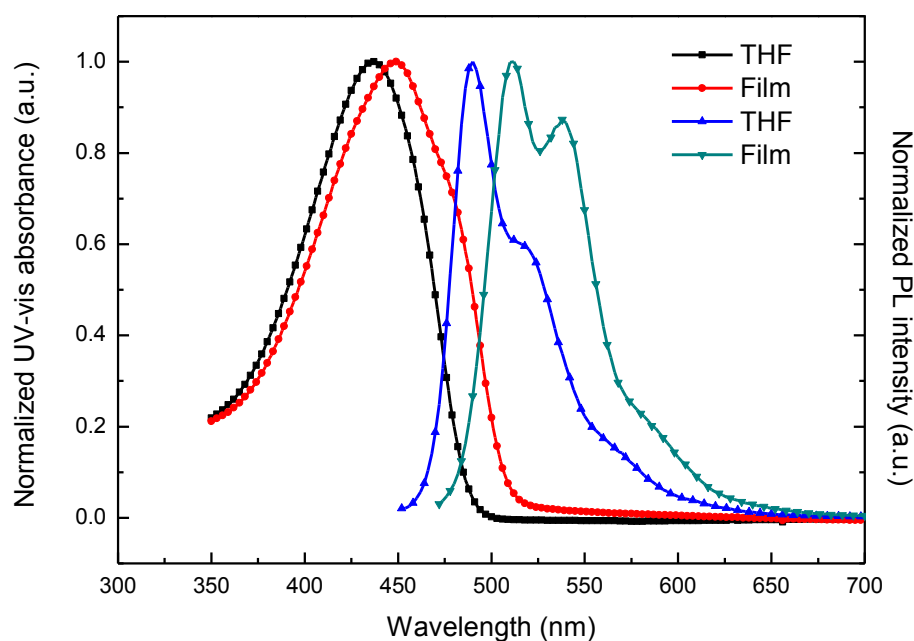


Figure 3.5.1 UV and PL spectra of homopolymer

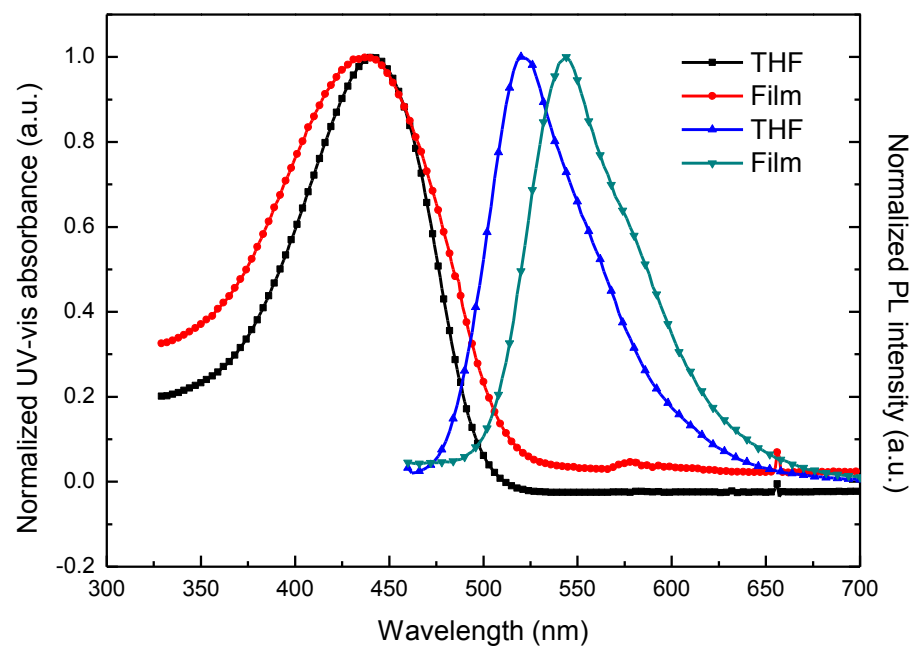


Figure 3.5.2 UV and PL spectra of **SY1**

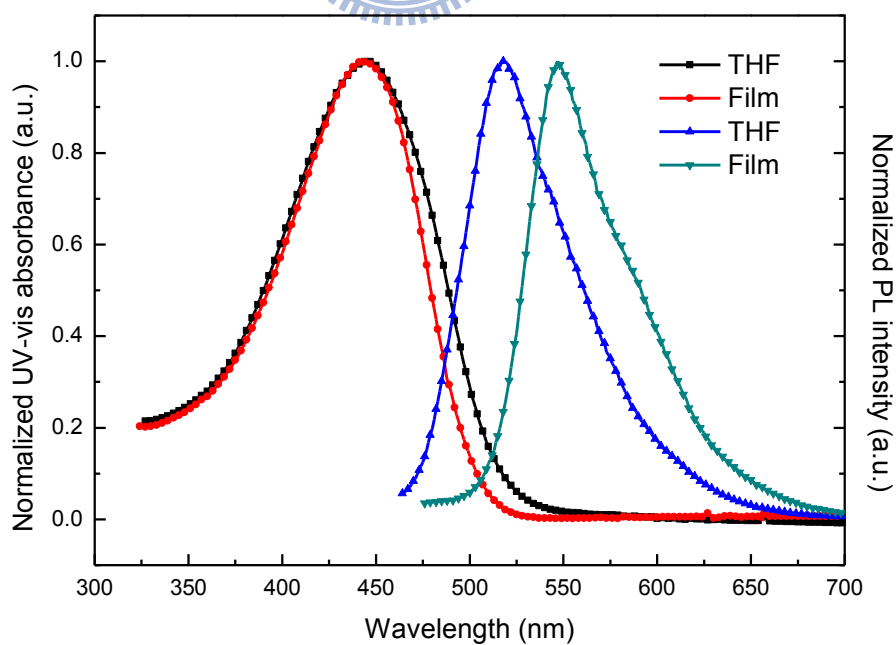


Figure 3.5.3 UV and PL spectra of **SY2**

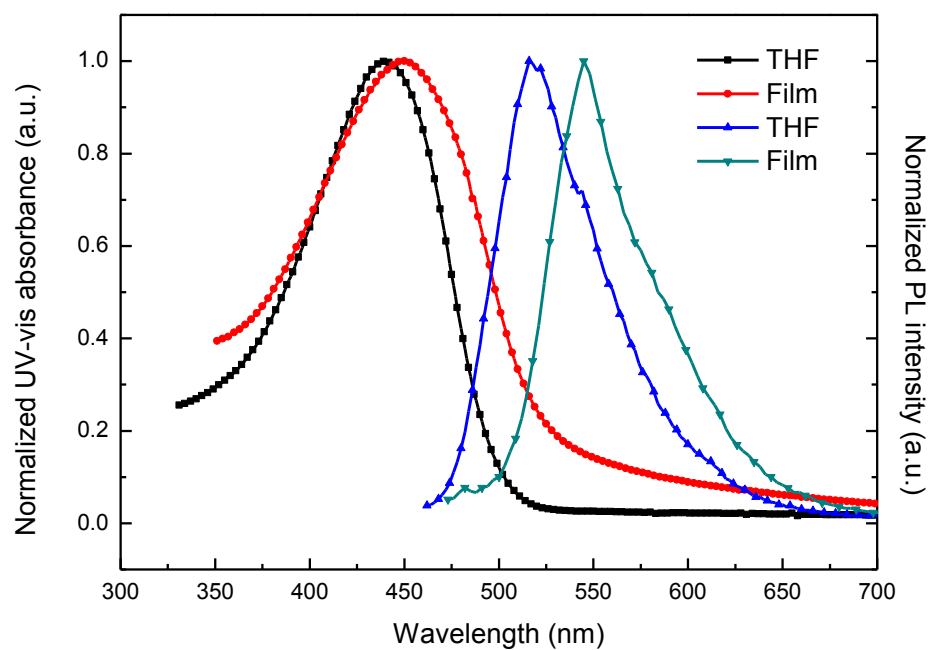


Figure 3.5.4 UV and PL spectra of SY3

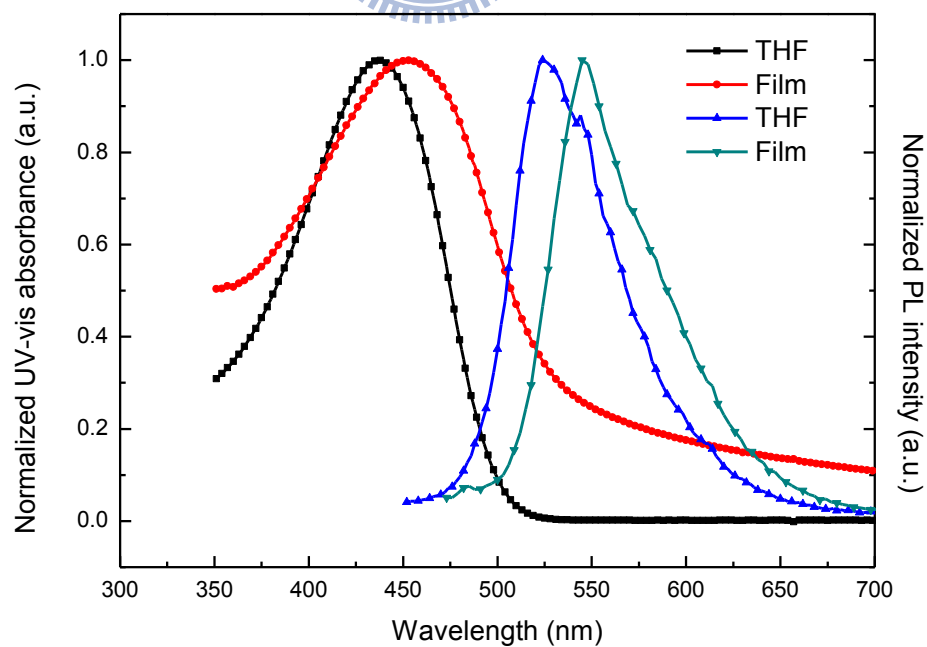


Figure 3.5.5 UV and PL spectra of SY4

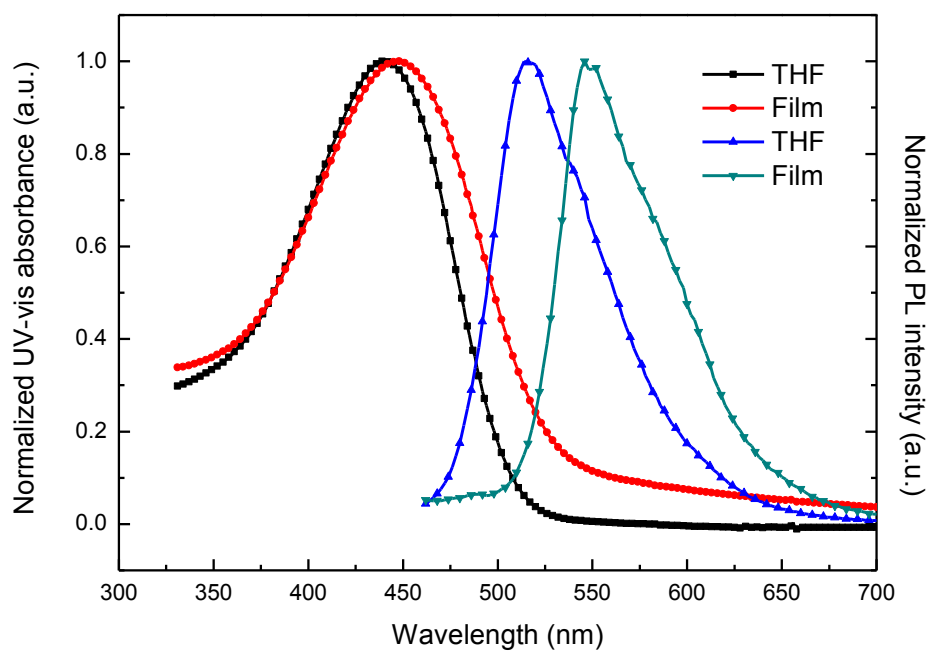


Figure 3.5.6 UV and PL spectra of SY5

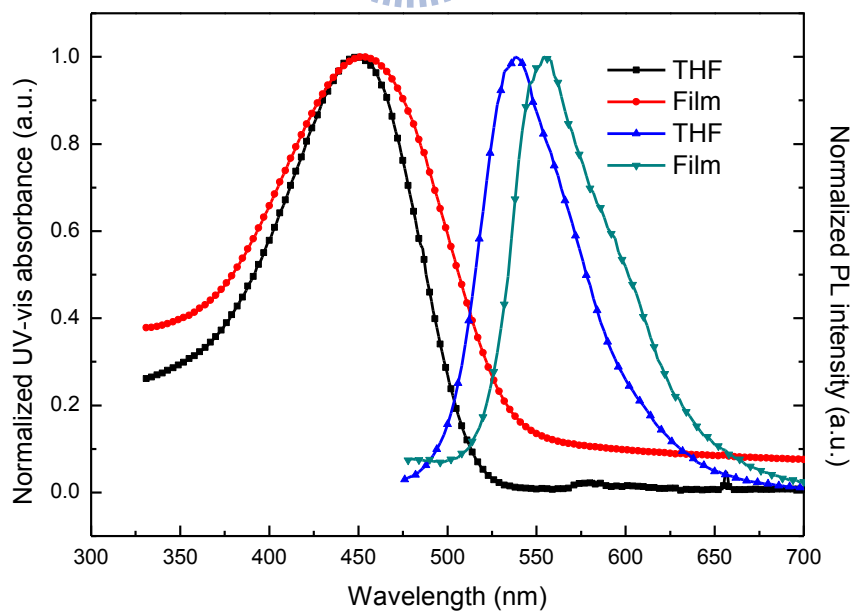


Figure 3.5.7 UV and PL spectra of SY6

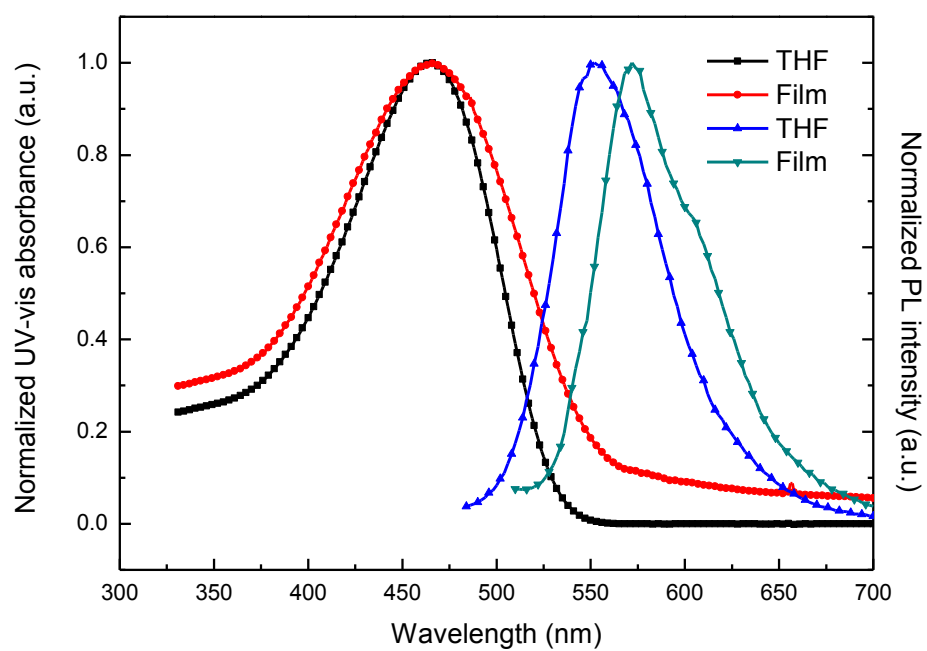


Figure 3.5.8 UV and PL spectra of SY7

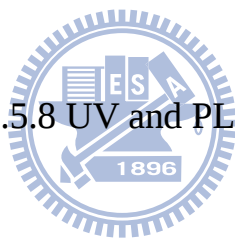


Table 7 PLQYs of polymers (%)

Homo-polymer		SY1		SY2		SY3		SY4		SY5		SY6		SY7	
(S)	(F)	(S)	(F)	(S)	(F)	(S)	(F)	(S)	(F)	(S)	(F)	(S)	(F)	(S)	(F)
57	35	57	28	58	23	43	28	38	30	37	14	32	16	21	10

(註) (S) : Solution

(F) : Film

相較於一般共軛系統的 PPV 結構，DP-PPV 衍生物的特色在於立體阻礙大的側鏈取代物，其扭轉的高分子主鏈有效防止分子鏈間堆疊，使光色藍位移到 490 nm，PLQY 甚至達到非常高 65 %^[39]。共聚物隨著單體 **M1** 添加比例減少，PLQY 有相對減少的趨勢。且 DMeO-PPV 單體(**M3**)結構引入，使光色紅移，有效堆疊提升，PLQY 大幅下降。

3.6 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析

分別將八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 Table 8。

Table 8 Cyclic voltammetry of polymers

	LUMO ^(a)	HOMO ^(b)	E_g ^(c)	E_{ox} ^(d)	E_{red} ^(e)
Homopolymer	-3.13	-5.58	2.45	0.78	-1.67
SY1 (9 : : 1)	-3.11	-5.52	2.42	0.72	-1.69
SY2 (8.5 : 0.5 : 1)	-3.15	-5.63	2.47	0.83	-1.65
SY3 (7 : 2 : 1)	-3.23	-5.60	2.37	0.80	-1.57
SY4 (5 : 4 : 1)	-3.35	-5.69	2.34	0.89	-1.45
SY5 (7 : 0.5 : 2.5)	-3.13	-5.48	2.35	0.68	-1.67
SY6 (7 : 0.5 : 2.5)(註)	-3.06	-5.39	2.33	0.59	-1.74
SY7 (5.5 : 0.5 : 4)(註)	-3.16	-5.41	2.25	0.61	-1.64

(註)：將 MEH-PPV 單體(**M4**)取代 DMeO-PPV 單體(**M3**)

(a)From the equation $\text{LUMO} = -4.8 - E_{\text{red}}$

(b)From the equation $\text{HOMO} = -4.8 - E_{\text{ox,onset}}$

(c)From the edge of UV spectrum in thin film state

(d)From the onset of oxidation potential

(e) From the equation $E_{\text{red}} = E_{\text{ox}} - E_g$

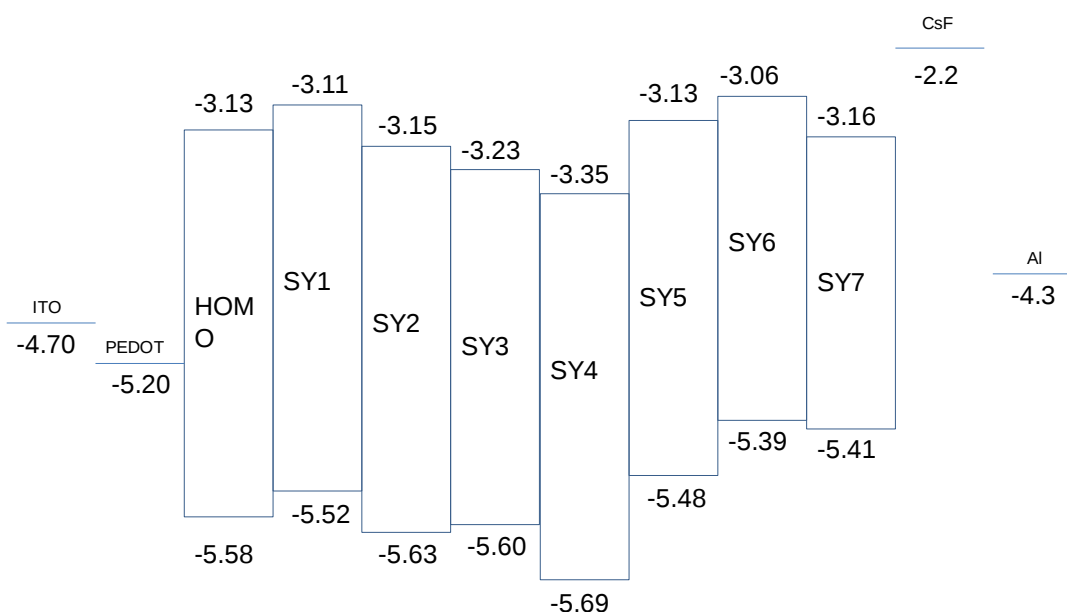


Figure 3.6.1 Energy-level diagram for Polymers

由表所示，DP-PPV 同聚合物本身 LUMO 的能階約為-3.13 eV，而 HOMO 的能階則為-5.58 eV。SY1 添加 10 mol% 的 DMeO-PP 單體(M3)期待幫助電洞傳輸，結果顯示 LUMO 的能階差不多保持-3.11 eV，而 HOMO 的能階則為提升-5.52 eV 有助電洞注入。比較 SY2 和 SY4 可得知，5 mol%和 40 mol%的 meta-Phenyl PPV 單體(M2)引入會使 LUMO 的能階下降有助電子注入，但同時 HOMO 的能階也同時下降而減少電洞注入，但 SY4 的 LUMO 的能階似乎降太低，可能造成注入電子過多，反而供需不一，所得相對電洞量減少，可由元件結果輔證，依序 LUMO 的能階為-3.15 eV 和-3.35 eV，而 HOMO 的能階則為 -5.63 eV 和 -5.69 eV。最合適的比例可由光電性質發現，電子跟電洞結合表現最好的是 SY3 和 SY5，Turn-on voltage 分別從 5.5 V

降到 3.7 V 和 2.9 V，低電壓時電流密度增加，依序 LUMO 的能階為 -3.23 eV 和 -3.13 eV，而 HOMO 的能階則為 -5.60 eV 和 -5.49 eV， E_g 為 2.37 eV 和 2.35 eV。MEH-PPV 單體(M4)的取代，可幫助電洞傳輸，LUMO 的能階表現以 SY7 對電子注入較優異為 -3.16 eV，而 SY6 的 LUMO 的能階則為高一點 -3.06 eV，光電性質跟亮度趨勢也是 SY7 比 SY6 優異許多，SY6 和 SY7 的 HOMO 能階提升到 -5.39 eV 和 -5.41 eV，利於電洞助入，優於 DMeO-PPV。

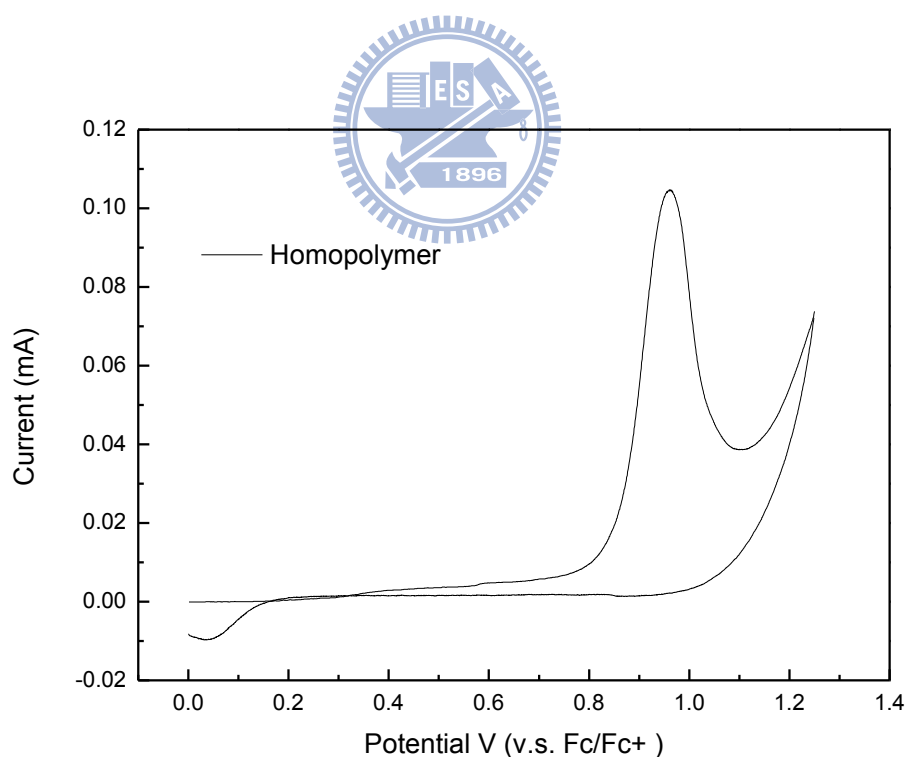


Figure 3.6.2 CV of homopolymer

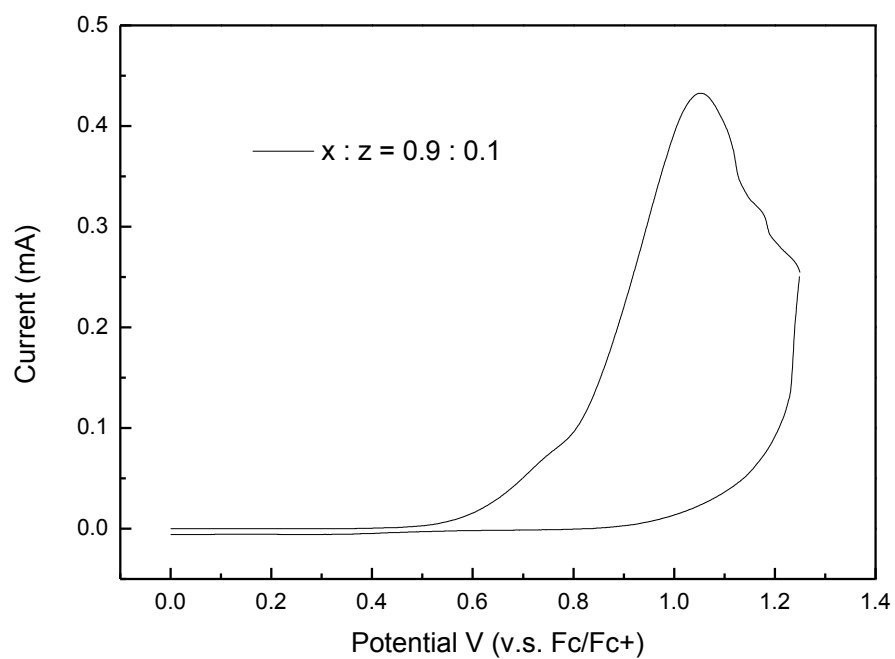


Figure 3.6.3 CV of SY1

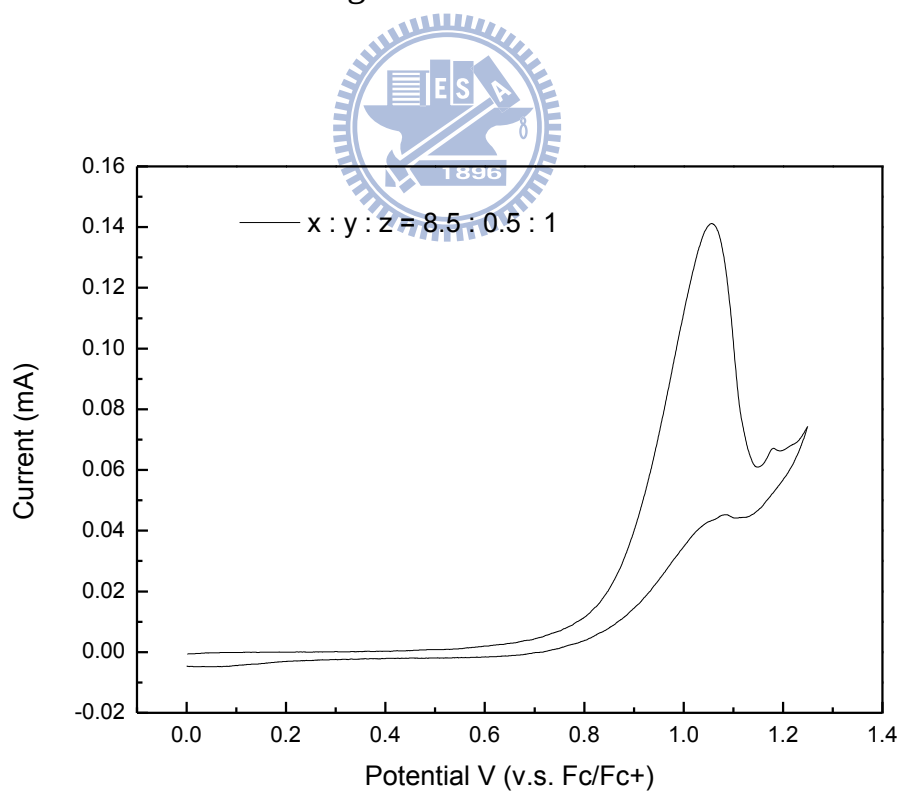


Figure 3.6.4 CV of SY2

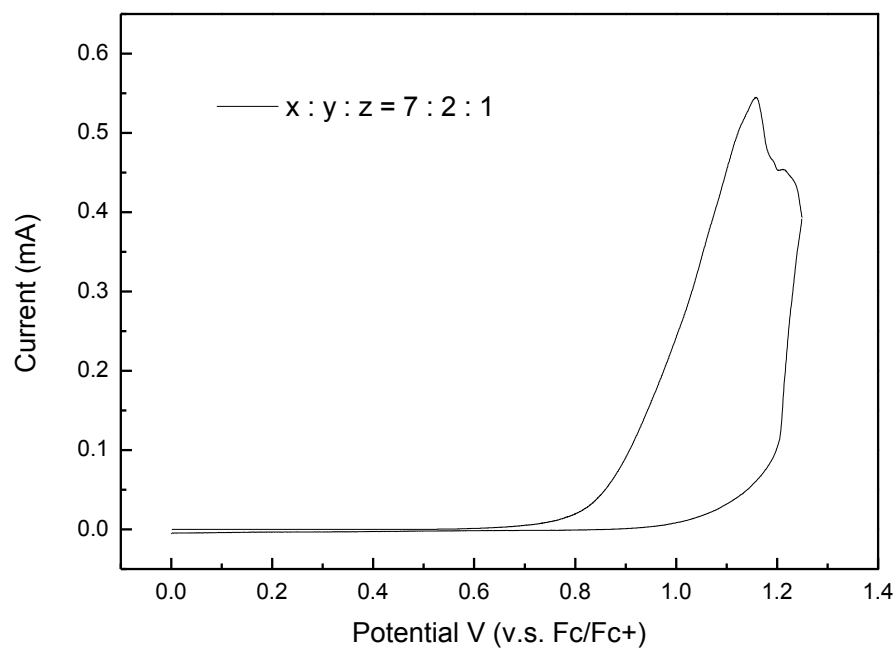


Figure 3.6.5 CV of SY3

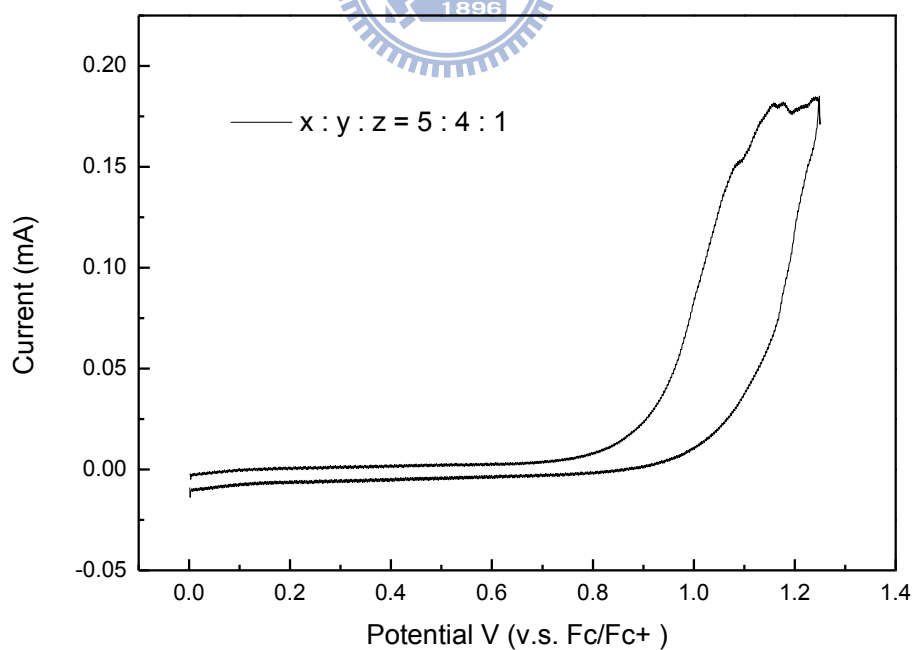


Figure 3.6.6 CV of SY4

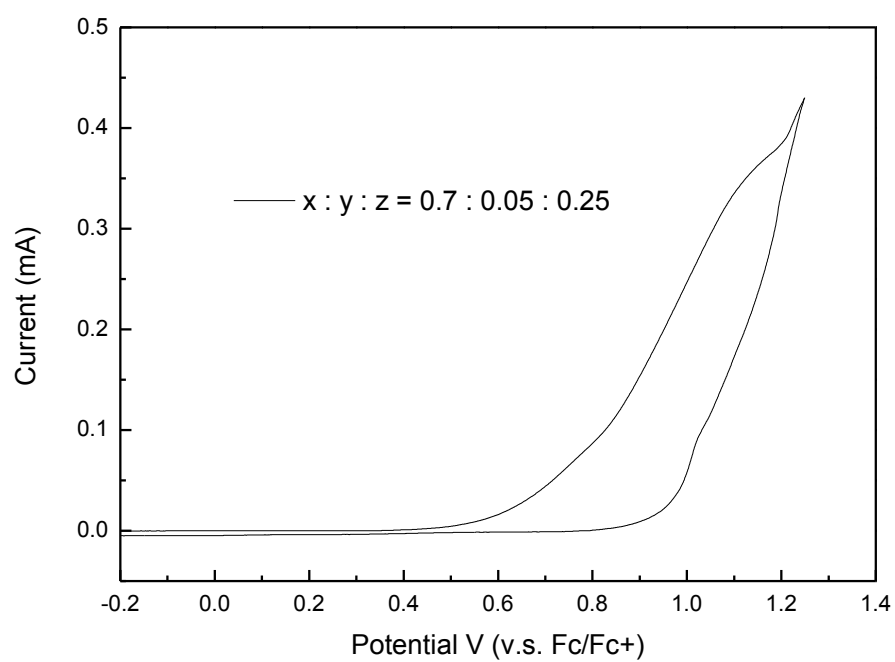


Figure 3.6.7 CV of SY5

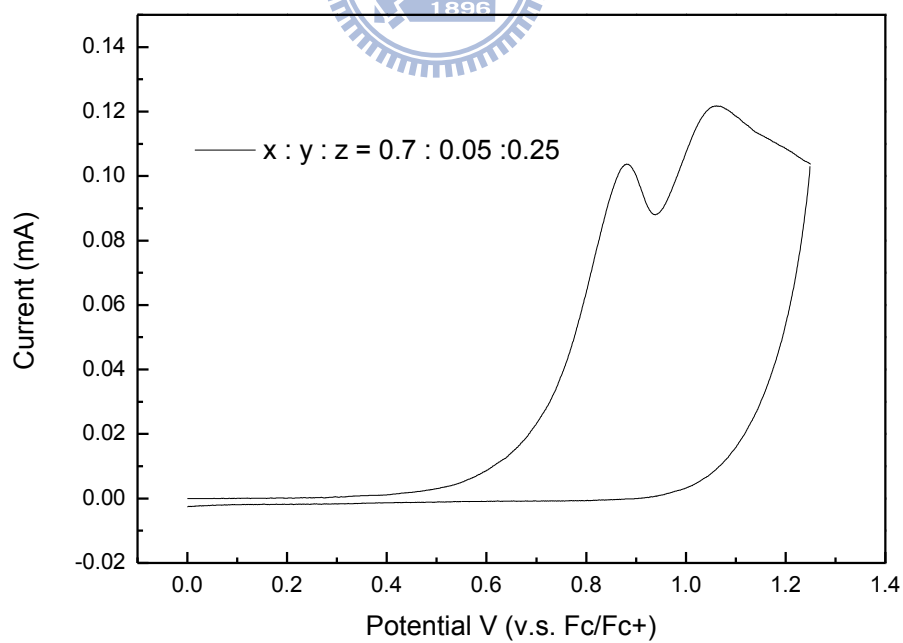


Figure 3.6.8 CV of SY6

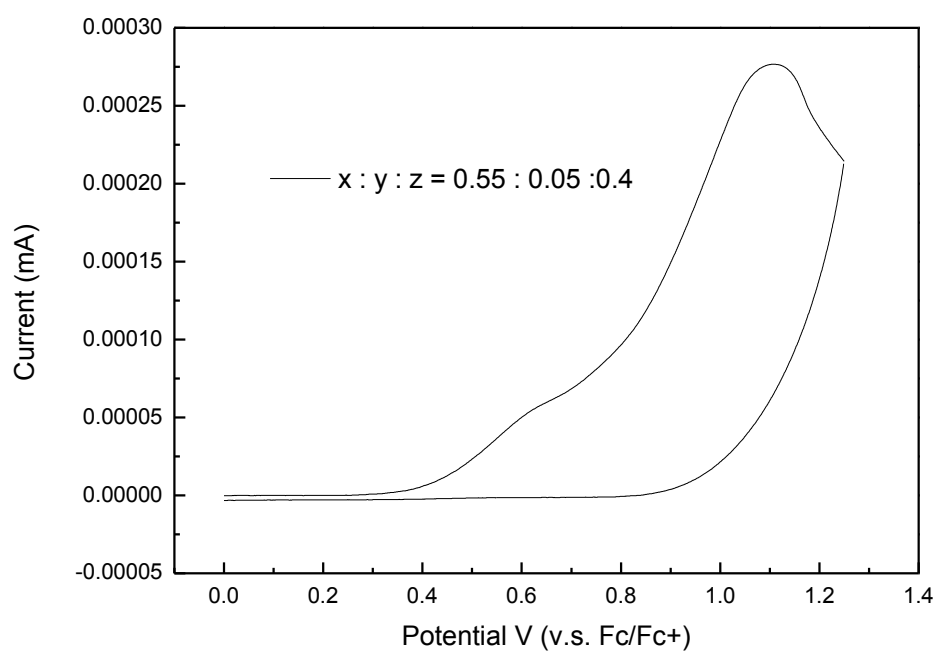
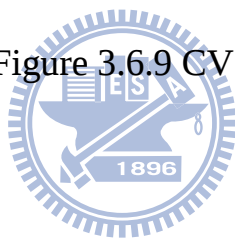


Figure 3.6.9 CV of SY7



3.7 有機電激發光二極體元件製作與光電性質的量測

3.7.1 ITO 圖形化製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Tecnology 公司之阻值為 $20\ \Omega/\text{square}$ 的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃，使用時並切割為 $3 \times 3\ \text{cm}^2$ 之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化(pattern)，故必須有以下之步驟：

- 
- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹酯股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
 - (2) 曝 光：依照所需 pattern 在 $300 \sim 400\ \text{nm}$ 波長紫外光曝光 55 秒。
 - (3) 顯 影：以 $1\% \sim 2\%$ 重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
 - (4) 蝕 刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 $50\ ^\circ\text{C}$ 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 30 秒。
 - (5) 去光阻：以 $1\% \sim 3\%$ 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

3.7.2 發光元件的結構

在預洗好的 ITO 玻璃上以旋轉塗佈的方式，將 Poly(3,4-ethylene dioxythiophene : polystyrene sulfonate) (PEDOT : PSS) 塗佈成膜其上，於 100 °C 下烘烤 24 小時。再將所合成的發光材料溶於甲苯中，配製成 1 wt % 的溶液，以旋轉塗佈方式將高分子塗佈成膜於 ITO 玻璃上。轉速及時間設定為：以轉速 3000 rpm，時間 30 秒，80 °C 真空下烘烤三小時。再以真空蒸鍍方式，在分子薄膜表面鍍上 CsF 及鋁做為電極。在真空度為 6×10^{-7} torr 下，鍍上的 CsF 及鋁電極厚度分別為 20 Å 及 100 Å。

為探討本研究所合成出聚合物的電激發光性質，因此我們製作了高分子發光二極體元件，在元件方面，其結構為 ITO /PEDOT:PSS/polymer/CsF/Al 的雙層元件，以 PEDOT^[41]作為電洞傳輸層^[41]，Poly(3,4-ethylene dioxythiophene : polystyrene sulfonate) (PEDOT : PSS) 具有高導電度及很好的熱穩定性，且由於其為水溶性，因此不會有與有機發光層互溶的問題，藉由此層之加入，能增加元件的發光效率。

Table 9 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 hr

3.7.3 元件光電性質討論

高分子電激發光二極體元件 (PLED) 採用以下結構：ITO/PEDOT:PSS/polymer/CsF/Al 的雙層元件，以 PEDOT 作為電洞注入層，CsF/Al 作為陰極。

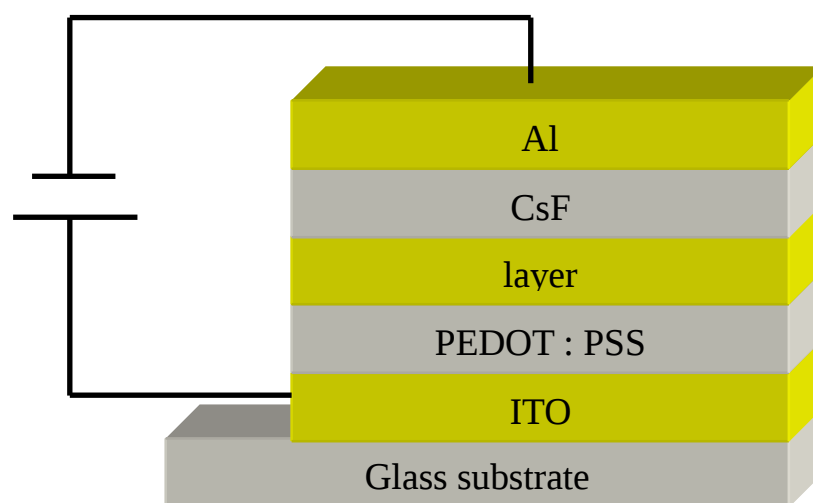


Figure 3.7.3.1 元件結構示意圖

此次聚合出的 polymers 擁有 20 ~ 50 萬的分子量，與良好的成膜性，故為本次元件製作的重點。

Table 10 EL analysis of the homopolymer and copolymers

Polymer	turn-on voltage (V)	max brightness (cd/m ²)	best performance (cd/A)	best Power Eff. (lm/W)	PL spectrum max (nm)	EL spectrum max (nm)	CIE 1931	
							x	y
Homo	5.0	3309	1.11	0.34	516	518	0.3	0.6
SY1	6.0	7827	2.06	0.38	544	548	0.45	0.54
SY2	5.5	7041	3.15	0.43	547	552	0.46	0.539
SY3	3.7	11500	4.36	0.91	545	540	0.41	0.57
SY4	4.1	7271	1.83	0.36	545	544	0.42	0.56
SY5	2.9	13400	2.48	0.41	544	548	0.43	0.55
SY6	2.7	7624	2.72	0.37	554	552	0.44	0.55
SY7	3	12000	2.2	0.45	572	564	0.49	0.50

Homopolymer 是 DP-OC6-PPV 單體(**M1**)的同聚合物，元件所得最大放射波長 518 nm 與 PL 最大放射位置 516 nm 相近，CIE 座標是在 $x = 0.3$ ， $y = 0.6$ 的位置，屬於綠光範圍，驅動電壓 5 V，最大效率為 1.11 Cd/A，最大亮度為 3309 cd/m²，相較於 DPn-PPV 的最大亮度及效率，皆有不少進步，本實驗室之前有類似結構的聚合物經由清華大學蘇安仲 教授實驗室 X-ray 結構鑑定結果，發現並無特定規則的排列情況，意指本聚合物為 amorphous 結構，證明把長碳鏈的位置移

到側鏈的苯環上，能夠避免 DPn-PPV 的螺旋狀 hexagonal packing，對元件的應用有很大的幫助。

在確定 homopolymer 為 amorphous 結構後，我們由參考文獻^[34]的報導，導入了 DMeO-PPV 單體(M3)作為共聚合物，用以改善電洞傳導的 mobility，期望讓電子電洞傳導速率達平衡，所以優先添加 10 mol%，聚合出 SY1 及其雙層元件。

SY1 由於導入了 10 mol% DMeO-PPV 的單體(M3)，最大放射光色由藍綠光 518 nm 轉移到了黃綠光 548 nm，CIE 座標值為 $x = 0.45$ ， $y = 0.54$ ，驅動電壓為 6V，最大亮度達 7872 cd/m^2 ，最大效率也達到 2.06 cd/A ，元件效果有相當大的進步。證明單體 M3 的導入，如文獻所示，提升電洞的傳輸能力，幫助電洞注入提升，當電子與電洞的傳輸速度接近時，元件的效率便會有極大的改善。

SY2 ~ SY4 是固定單體 M3 於 10 mol% 的條件下，加入文獻中提及有助光電性質提升的 meta-Phenyl PPV 單體(M2)，SY2 加 5 mol%，SY4 加 40 mol% 及 SY3 加 20 mol% 的共聚，本身有兩個苯環的剛硬度，但不像 DP-PPV 結構這麼巨大的側鏈，且 meta 位置有烷氧基破壞共軛長度，且增加溶解度，主鏈排列類似，結果發現即使導入量的增加對最大放射位置也沒有特別造成明顯的改變或趨勢，實驗所得依添加量順序，SY2 的 EL 最大放射位置約在 552 nm，CIE 座標在 $x =$

0.46, $y = 0.53$; **SY3** 為 540 nm, CIE 座標在 $x = 0.41$, $y = 0.57$; **SY4** 為 544 nm, CIE 座標在 $x = 0.42$, $y = 0.56$ 。光電性質發現, 搭配其他共聚單體結構, meta-Phenyl PPV 單體(**M2**)在固定單體 **M3** 於 10 mol% 的條件下, 相較於 **SY1**, 加入 5 mol% 的 **SY2** 和提升到 20 mol% 的 **SY3**, 表現隨之提升, 有效使最大亮度從 7041 cd/m^2 達 11500 cd/m^2 , 最大效率也從 3.15 cd/A 達到 4.36 cd/A , 而驅動電壓從 5.5 V 降至 3.7 V; 但提升的單體 **M2** 添加量提升到 40 mol% 表現下降, 其最大亮度為 7271 cd/m^2 , 最大效率為 1.83 cd/A , 而驅動電壓為 4.1 V, 改變最大是效率部分, 這部分解釋可能還要考慮單體 **M2** 和單體 **M3** 不同比例共聚對 LUMO 和 HOMO 的能階提升或下降趨勢一起作比較, 從 CV 圖示結果來作輔證。

相較於 **SY2**, **SY5** 隨著橘紅光 DMeO-PPV 單體(**M3**)的導入比例增為 25 mol%, EL 最大放射位置分別轉移到了在 548 nm 的位置, 原本期待 EL 表現可達 560 nm 表現, 可能因其本身溶解度不良使得聚合表現差, 也可能添加量還不夠, CIE 座標值為 $x = 0.43$, $y = 0.55$ 。但發現隨著導入比例的增加, 驅動電壓下降至 2.9 V, 但最大亮度可得 13400 cd/m^2 , 皆為 **SY1** ~ **SY5** 中表現最優異, 因導入單體 **M3** 可以有效增加電洞的傳輸速率, 拉近電子電洞 mobility 的差距可以讓元件性質有所提升, 不過因此單體本身效率就很差, 造成最大效

率降到了 2.48 cd/A。而且由於單體 **M3** 本身缺乏溶解基團，對於聚合物的溶解度亦有所影響。

由於單體 **M3** 的導入之後會有溶解度變差的因素要考量，因此我們試著改成導入結構類似，但是擁有良好溶解度的 MEH-PPV 單體 (**M4**)來作為共聚替代物，希望能得到較好的共同聚合發光材料。

SY6 和 **SY7** 是導入單體 **M4** 做共聚，導入的比例為 25 mol%與 40 mol%，從 PDI (M_w/M_n) 相較 **SY1** ~ **SY5** 依序只有 1.15 和 1.18，粗估分子鏈的分子量分佈比較均勻，驅動電壓皆只有 2.7 V 和 3V。**SY6** 最大效率 2.72 cd/A 優於 **SY7** 的 2.22 cd/A，過量的導入單體 **M4**，使得元件的效率表現受限，然而卻意外讓電子和電洞結合趨於平衡，得到 **SY7** 最大亮度 12000 cd/m² 優於 **SY6** 的 7624 cd/m²，能量效率也以 0.45 lm/W 高於 0.37 lm/W 值得討論。EL 的最大放射分別在 **SY6** = 552 nm, **SY7** = 564 nm，CIE 座標值分別為 $x = 0.44$, $y = 0.555$ 和 $x = 0.549$, $y = 0.50$ ，**SY7** 光色比照文獻可呈現黃光。

取 **SY7** 與文獻類似黃光材料的結構^[40]和光電性質做比較探討，

結構如下：

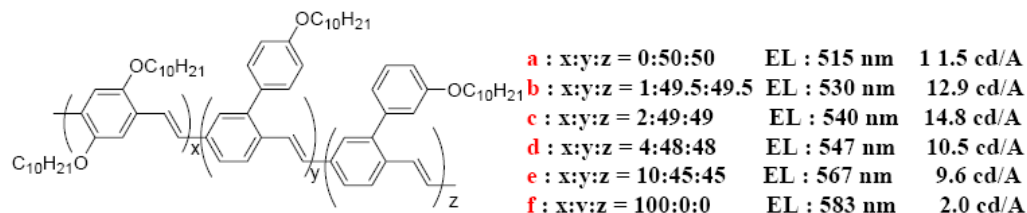


Figure 3.7.3.2 黃光材料

其共聚比例為代號 **e** 所示，相較於 **SY7** 結構差別於以 DP(OC6)-PPV 單體(**M1**)取代 **y**，希望保留 DP-PPV 衍生物的特色，加入 MEH-PPV 單體(**M4**)和 meta-Phenyl PPV 單體(**M2**)來改變光色且提升光電性質。結果以表格呈現：

Table 11 EL performance of **SY7** and 代號 **e**

	EL (nm)	Maximum brightness (cd/m ²)	Maximum luminance efficiency (cd/A)	Voltage (V)
SY7	564	12000	2.2	4.4
代號 e	567	10000	9.6	6 ~ 8

兩者亮度表現類似，比較大的差異在於效率部分，在第一系列和文獻 **a ~ b** 可知道，大量導入 meta-或 para-Phenyl PPV 結構可以維持

10 cd/A 以上的效率，但代號 **e** 和 **f** 顯示同時存在單體 **M2** 和單體 **M4** 彼此所造成效率或互相消長，特別在我們結構必須用到過量的單體 **M4** 改變光色，其特色也大大降低驅動電壓甚至降到 3 V，且實驗發現 DP(OC6)-PPV 單體(**M1**)本身效率只有 1.1 cd/A，使的 **SY7** 本身結構設計裡，單體 **M2** 貢獻有限，維持平盤；但加入一定量的單體 **M4**，其特色也大大降低驅動電壓甚至降到 3 V，有效改善材料穩定性，間接影響光色穩定表現。

以 **SY7** 相較於實驗室之前的成果 **P14** (EL 568 nm)，MEH-PPV 單體(**M4**)添加量為百分之二十五，結構如下：

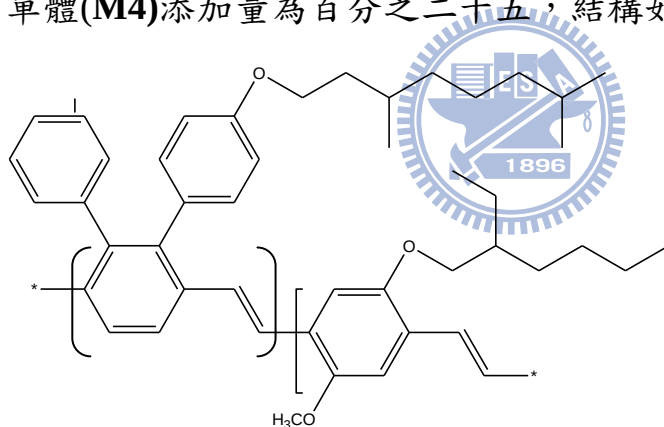


Figure 3.7.3.3 **P14**

Table 12 EL performance of **SY6**、**SY7** and **P14**

	Maximum brightness (cd/m ²)	Maximum luminance efficiency (cd/A)	Von (V)	Device configuration
SY6	7624	2.72	2.7	ITO/PEDOT/polymer/CsF/Al
SY7	12000	2.2	3	ITO/PEDOT/polymer/CsF/Al
P14	772	2	4.6	ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al

首先用 2-ethyl hexyl 側鏈取代 3, 7-dimethyl octyl 側鏈，保留本身好的溶解性，且分支的結構且非對稱性可以防止結晶性的成膜^[35~39]。

P14 的 DP-PPV 單體末端為-CH₂Br，聚合結果相較於同比例的 **SY6** 光色比較靠近黃光，不過加入 meta-Phenyl PPV 單體(**M2**)有效提升發光效率，亮度甚至大幅提升，且聚合時適度降低 DP-PPV 衍生物的巨大側鏈所造成的干擾，使得分子量增加，同時 PDI 從 2.01 降至 1.15、熱穩定性甚至光電性質表現更加優異。DP-PPV 衍生物在電子與電洞結合上，經驗可知以電洞為主，所以元件結構上試著以低功率的 CsF 取代高功率 Ca 有助電子注入，有效提升載子密度，改善材料的光電性質表現。MEH-PPV 單體(**M4**)的添加量越多，也可增加電洞傳輸速度，明顯降低驅動電壓，但同時也使發光效率下降。

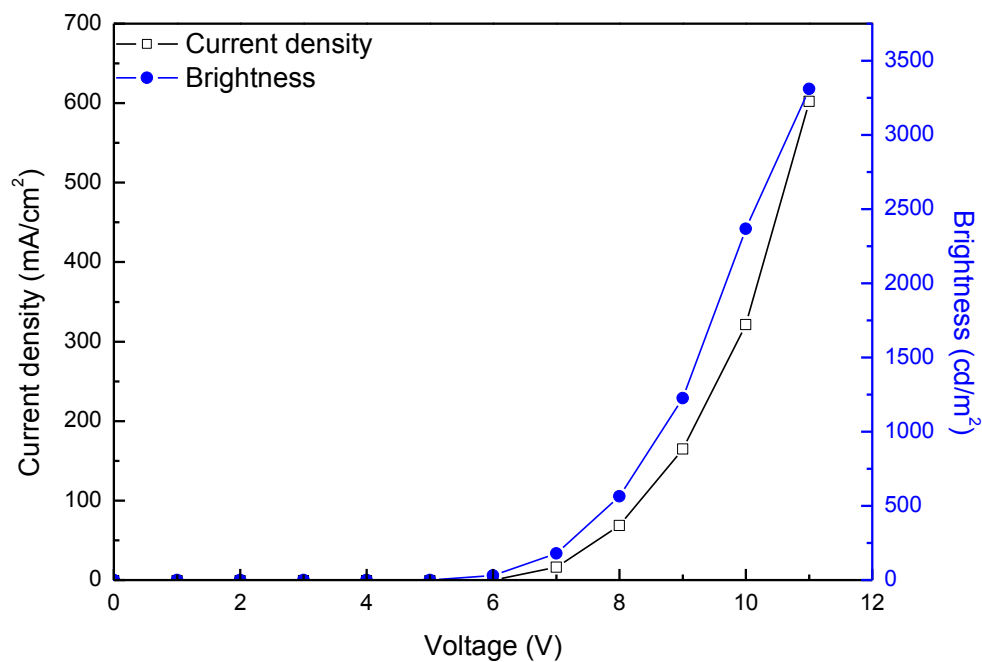


Figure 3.7.3.4 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ homopolymer /CsF/Al

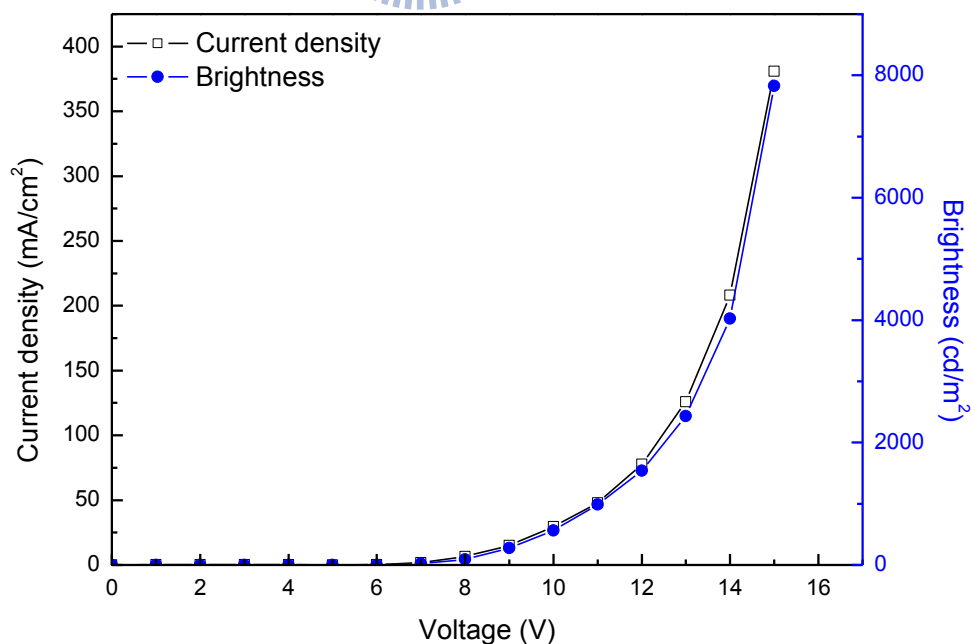


Figure 3.7.3.5 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY1 /CsF/Al

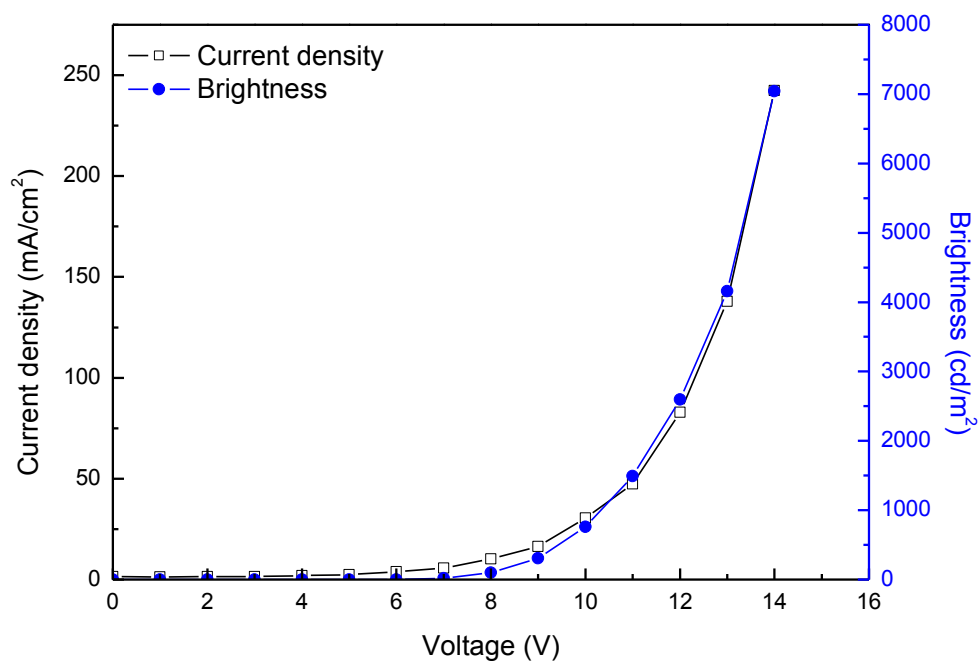


Figure 3.7.3.6 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY2 /CsF/Al

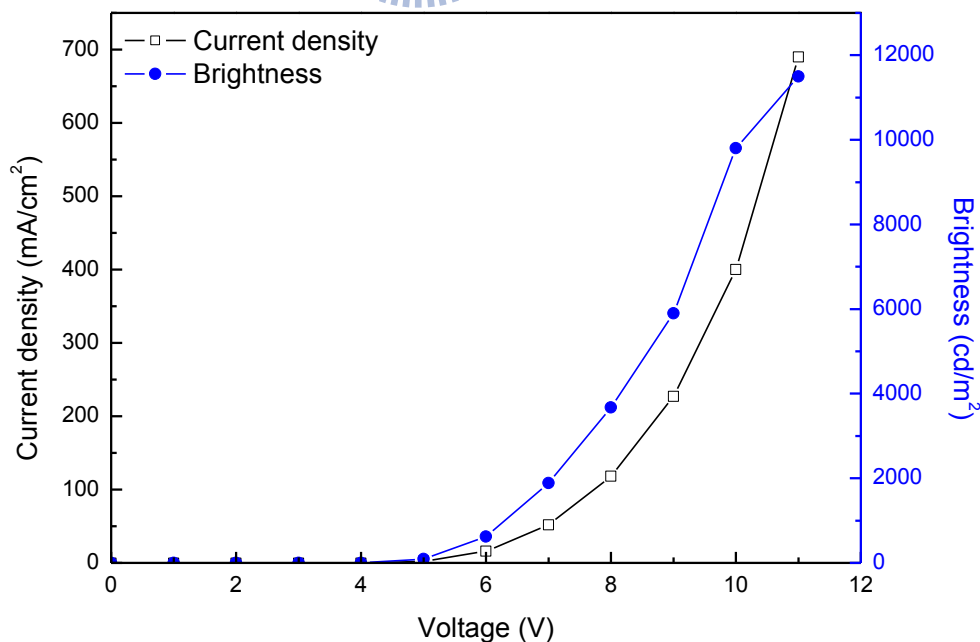


Figure 3.7.3.7 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY3 /CsF/Al

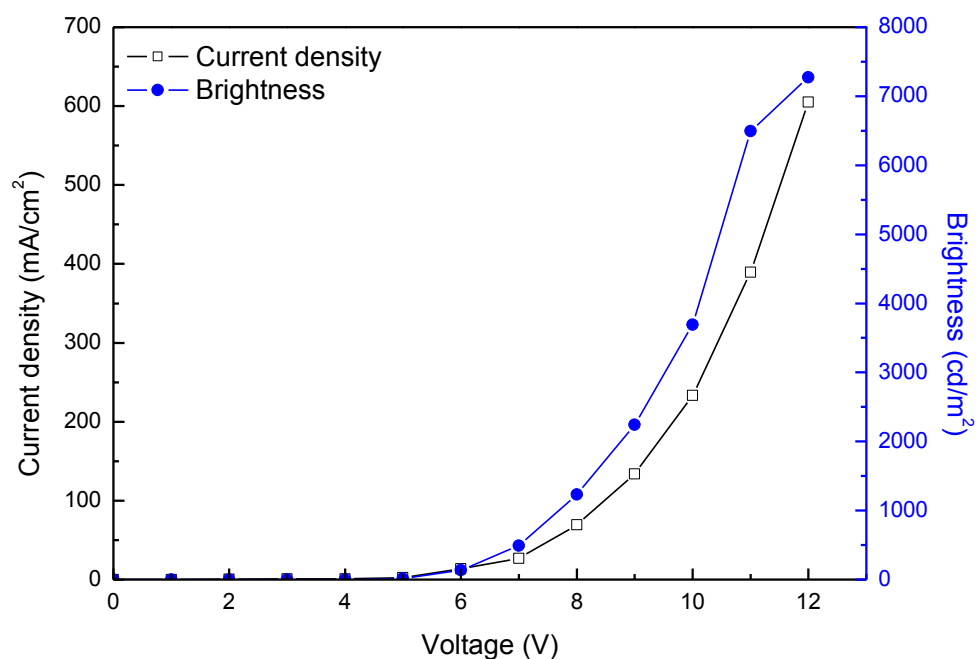


Figure 3.7.3.8 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY4 /CsF/Al

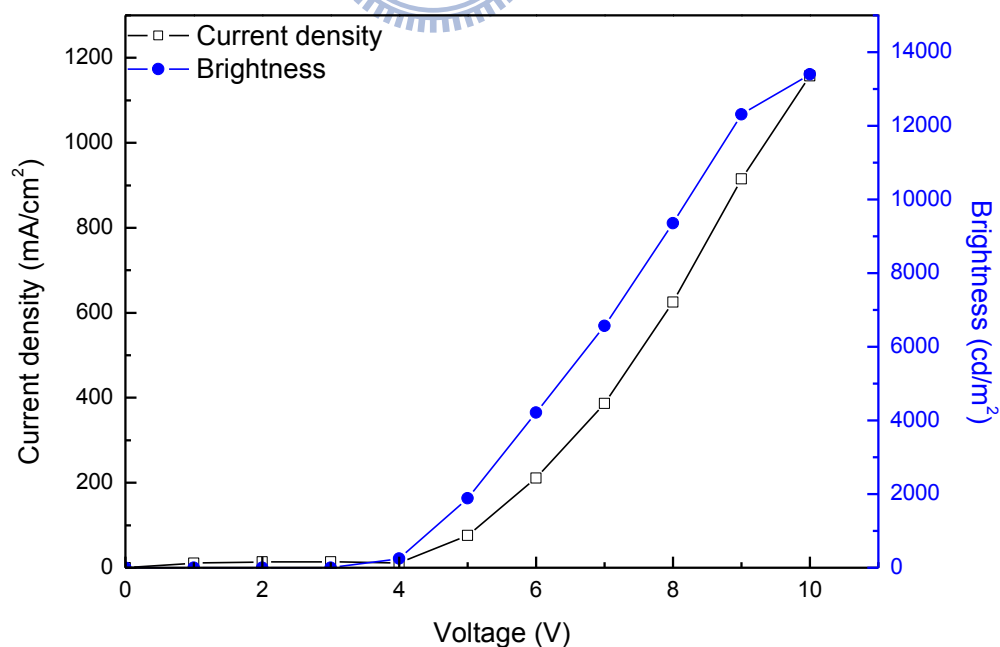


Figure 3.7.3.9 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ SY5 /CsF/Al

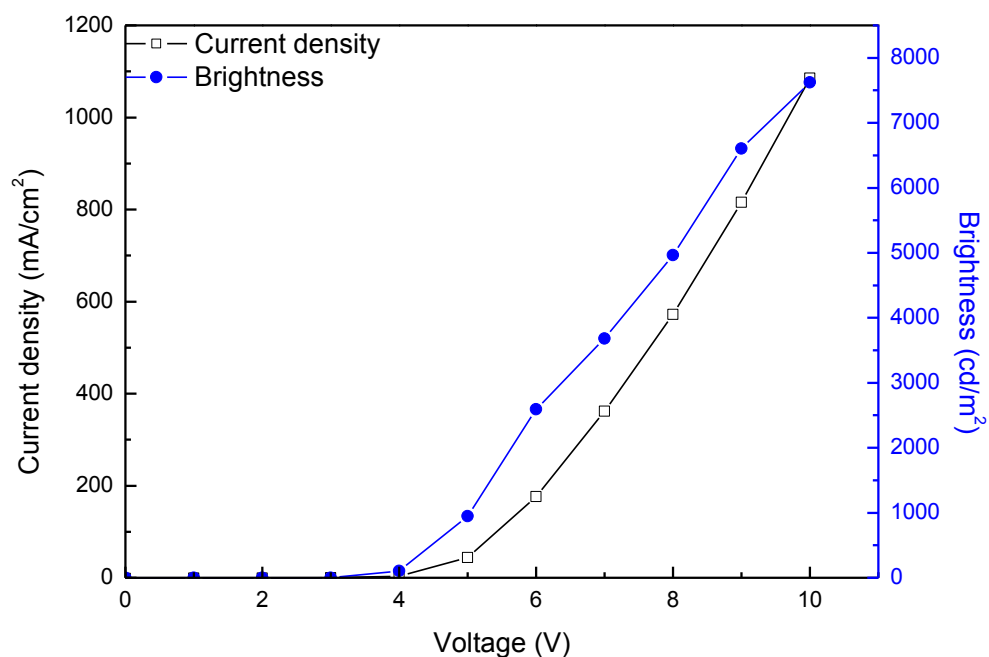


Figure 3.7.3.10 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ **SY6** /CsF/Al

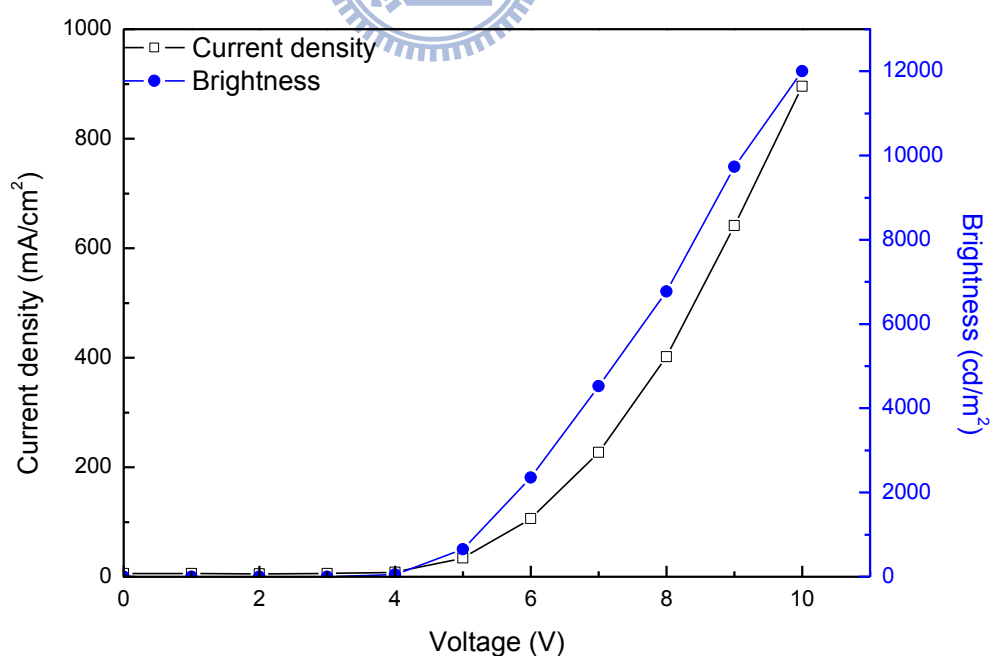


Figure 3.7.3.11 J-V-L curve for the device with configuration ITO/PEDOT : PSS/ **SY7** /CsF/Al

進階研究為與物理所孟心飛老師實驗室合作，將共聚合物 **SY1** 和 **SY2** 對其元件材料做改進。其元件結構為 ITO/PEDOT/TFB/DP-PPV/TPBi/LiF/Al。元件 **SY1** 具有最高亮度 20,000 cd/m²，最高發光效率 15 cd/A。而 **SY2** 的部分，我們製作了三種不同結構，元件 A 代表的結構是 ITO/PEDOT /P5 /CsF /Al，元件 B 代表的結構是 ITO/PEDOT/TFB/P5/CsF/Al，元件 C 代表的結構是 ITO/PEDOT/TFB/P5/TPBi/LiF/Al，元件 B 相較於元件 A 多加入 TFB 層，確實有幫助電洞注入，在 9.5 V 時達最大亮度 72,000 cd/m²；在效率表現方面，在 4 V 時元件 B 可到達 6.3 cd/A，元件 A 可到達 5 cd/A。

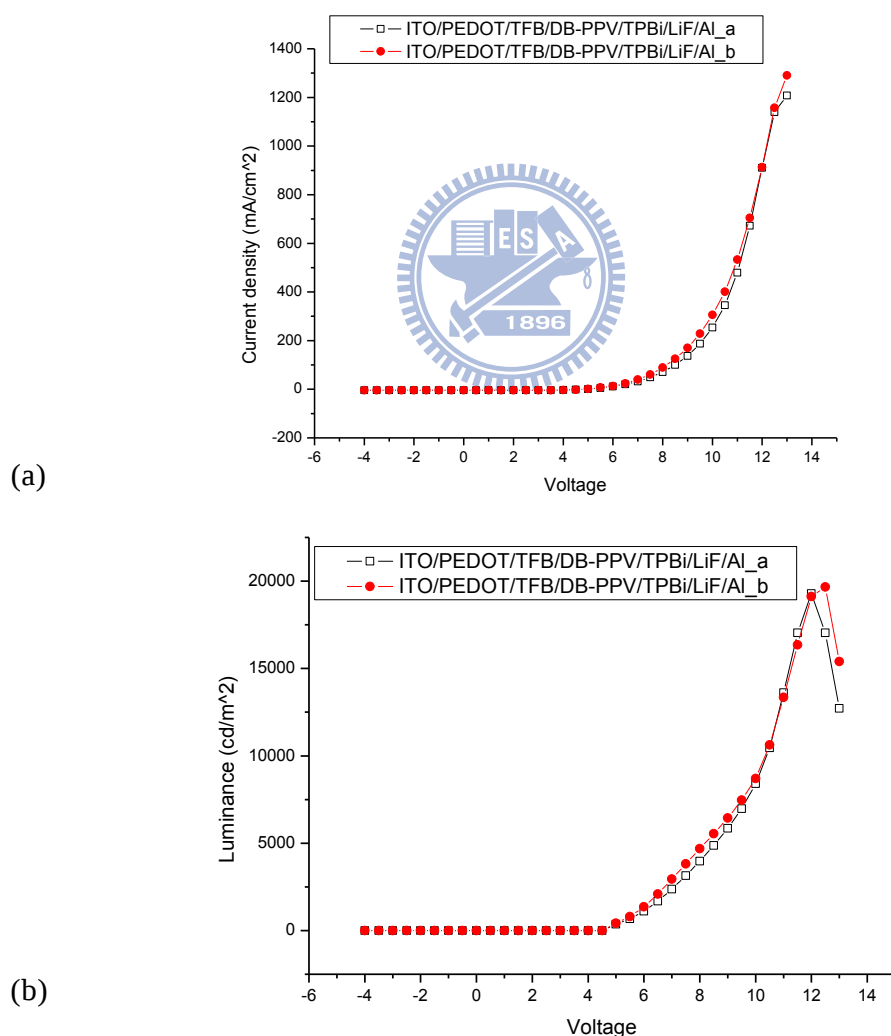
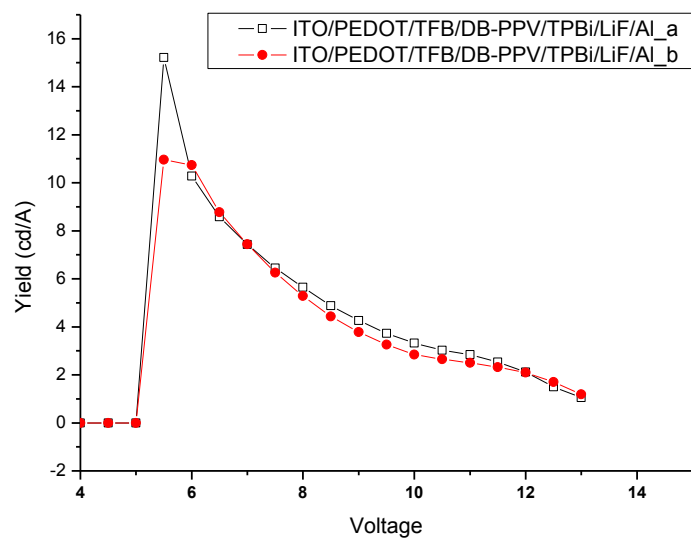
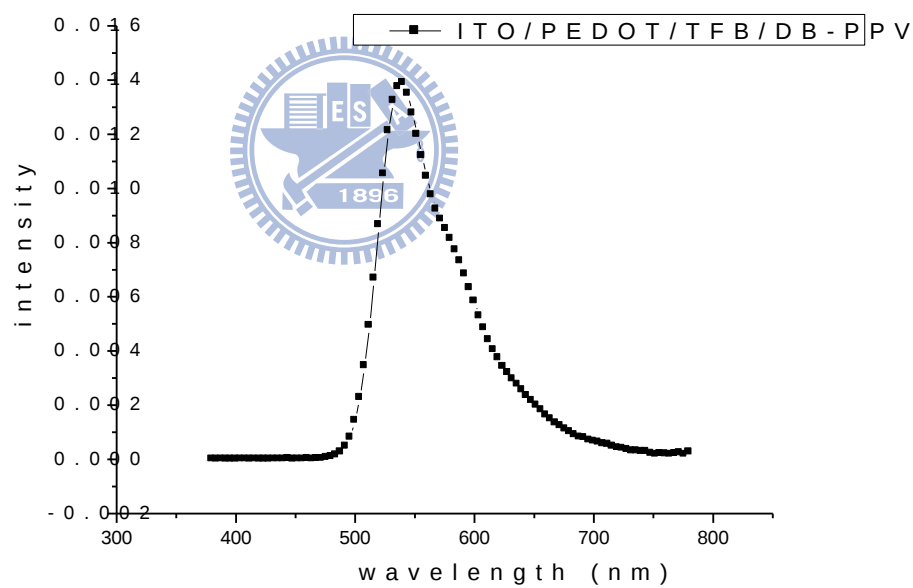


Figure 3.7.3.12 The performance of **SY1** device. (a) Current density (b) Luminance

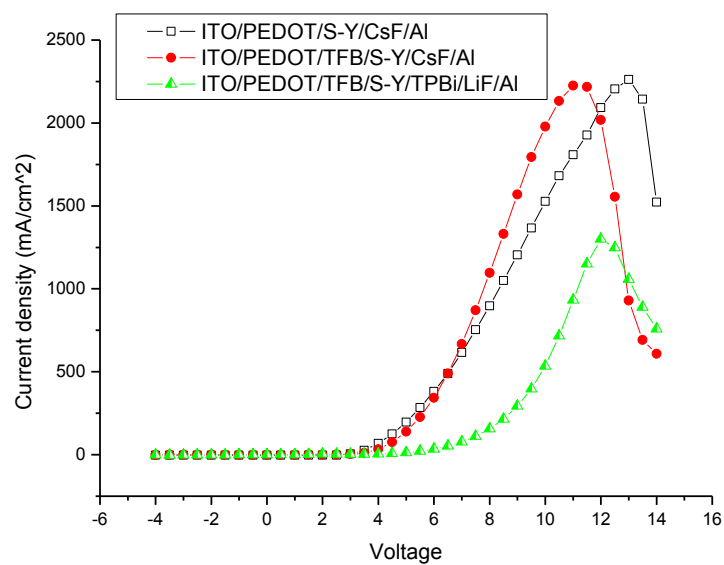


(a)

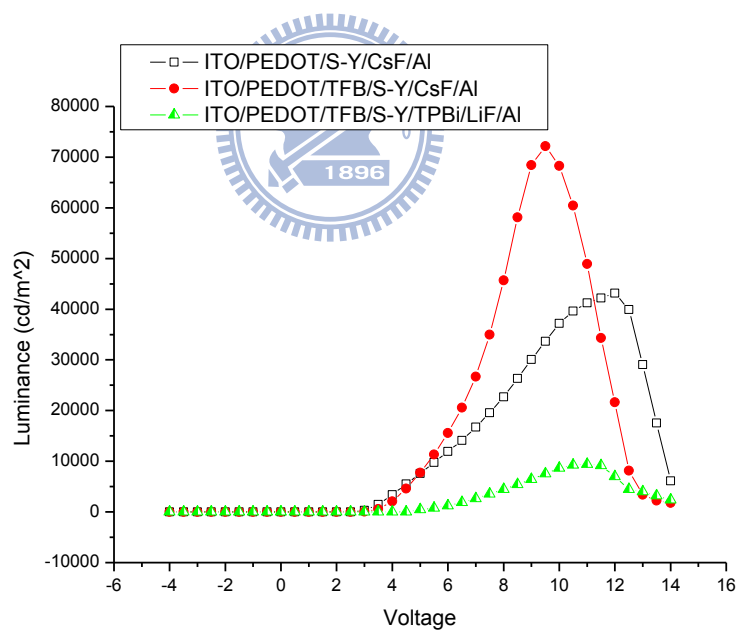


(b)

Figure 3.7.3.13 The performance of **SY1** device. (a) Current efficiency (b) EL spectrum

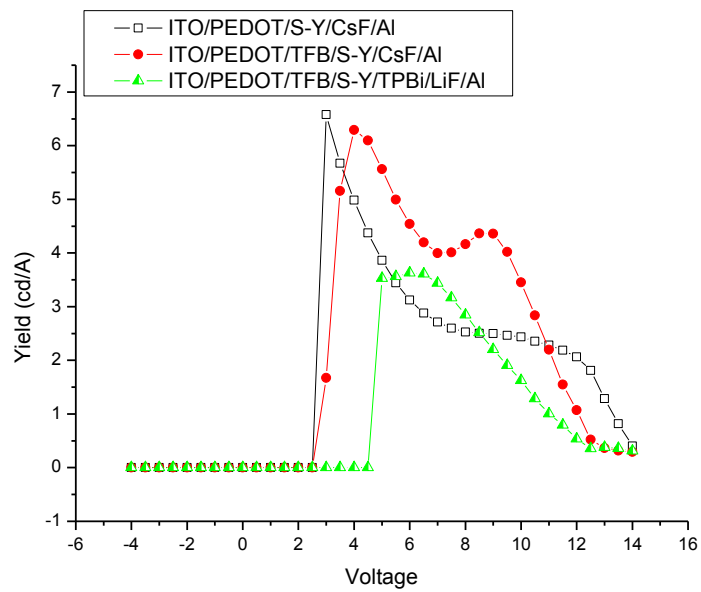


(a)

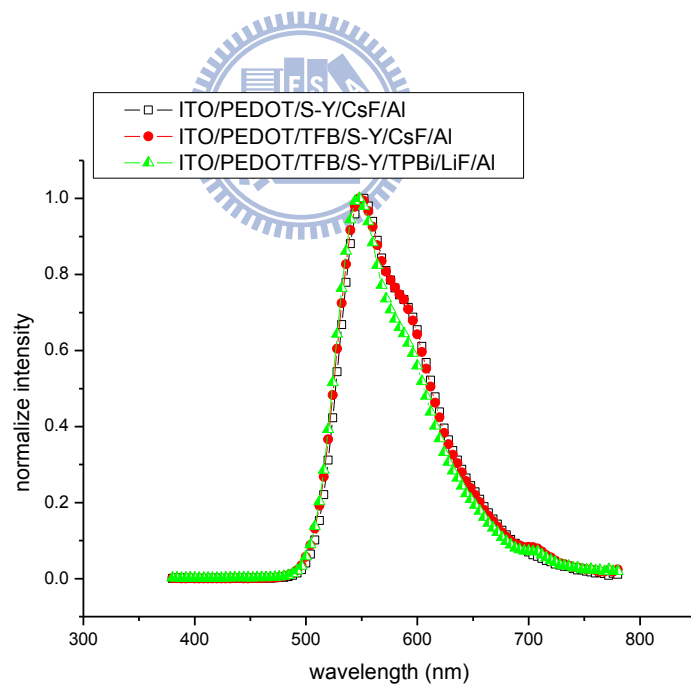


(b)

Figure 3.7.3.14 The performance of **SY2** device. (a) Current density (b) Luminance



(a)



(b)

Figure 3.7.3.15 The performance of **SY2** device. (a) Current efficiency (b) EL spectrum

第4章 結論

本研究為合成出多苯環取代基的 PPV 的單體(M1)作為主體，搭配元件性質不錯的 meta-Phenyl PPV 的單體(M2)及橘紅光給電子結構的 MEH-PPV 單體，使光色趨向黃光範圍，得到熱穩定性佳且亮度不錯的黃光材料。

利用 Gilch route 以大量強鹼做聚合出了八種比例的線性共聚，平均分子量三、四十萬，最大分子量是 SY2 的 $M_w = 713,191$ ， $M_n = 562,328$ ，且改加入 MEH-PPV 的單體使本身溶解度增加，有效聚合表現提升，SY7 添加 40 mol% 單體 MEH-PPV 的分子量也有三十八萬。

由於 DP-PPV 衍生物單體本身堅硬結構穩定，平均 Td 都於 400 °C 以上，特別加入少量 meta-Phenyl PPV 或者 DMeO-PPV，可以減少分子鏈的立體阻礙，對主鏈延伸結構更加穩固，SY2 的 Td 更達 450 °C。而玻璃轉移溫度 Tg 顯示的是溫度對其分子鏈擾動性影響，少量摻雜的 copolymer，推測主鏈跟主鏈之間有較好的緊密度，結構大部分都是溶解度差的苯環，自由度減少，SY2 的 Tg 可達 135 °C，而加入具長碳鏈的 MEH-PPV 單體，SY6 和 SY7 的 Tg 甚至只有 55 °C。

有效將長碳鏈轉移到側鏈而合成出 DP(OC6)-PPV 單體(M1)，其共聚合物的 SY3 最大效率隨添加 20 mol% 的 meta-Phenyl PPV 可達

4.36 cd/A，最大亮度為 **SY5** 達到了 13400 cd/m^2 ，為從前 DP-PPV 衍生物的數倍。

試著導入了 MEH-PPV 取代 DMeO-PPV 改善溶解度問題。提高 MEH-PPV 至 40 mol% 得到 **SY7**，最大 PL nm 為 572 nm，EL nm 為 564 nm，放光位置主要包含黃光範圍。最大發光效率為 2.22 cd/A，且最大亮度跟效率為 12000 cd/m^2 和 0.45 lm/W。



第5章 参考文献

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- [2] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, *Thin Solid Films* **1982**, 94, 171.
- [3] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347 539.
- [5] W. Brutting, E. Buchwald, G. Rgerer, M. Meier, K. Zuleeg, M. Schwoerer, *Synth. Met.* **1997**, 84, 677.
- [6] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 55, 1489.
- [7] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L269.
- [8] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, L713.
- [9] J. Kido, *Bul. Electrochem.* **1994**, 10, 1.
- [10] J. Kido, M. Kimura, K. Nagi, *Science* **1995**, 267, 1332.
- [11] T. Tsutsui, N. Takada, S. Saito, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2001.
- [12] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
- [13] D. H. Hwang, S. T. Kim, X. C. Li, B. S. Chuah, J. C. DeMello, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **1997**, 213, 319.

- [14] F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531.
- [15] S. Pfeiffer, H. H. Horhold, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *200*, 1870.
- [16] G. J. Sarnecki, P. L. Brun, A. Kraft, R. H. Reiend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 914.
- [17] F. Wudl, S. Hoyer, C. Zhang, K. Parbz, A. J. Heeger, *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 197.
- [18] R. M. Gurge, A. Sarker, P. M. Lathti, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4287.
- [19] R. Gowri, D. Mandal, B. Shivkumar, S. RamaKrishnan, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1819.
- [20] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Macromol. Chem.* **1989**, *190*, 3105.
- [21] H. Mao, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1992**, *25*, 554.
- [22] R. E. Gill, G. G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 132.
- [23] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, and Y. Cao, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 42.
- [24] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798.
- [25] F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1531.
- [26] G. J. Sarnecki, P. L. Brun, A. Kraft, R. H. Reiend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 914.
- [27] 楊勝雄, "聚-(2,3-雙苯基-1,4-仲苯基乙烯)之衍生物及聚-(1,4-仲苯基乙烯)/氧化物奈米顆粒之複合材料之合成與鑑定。以複合物

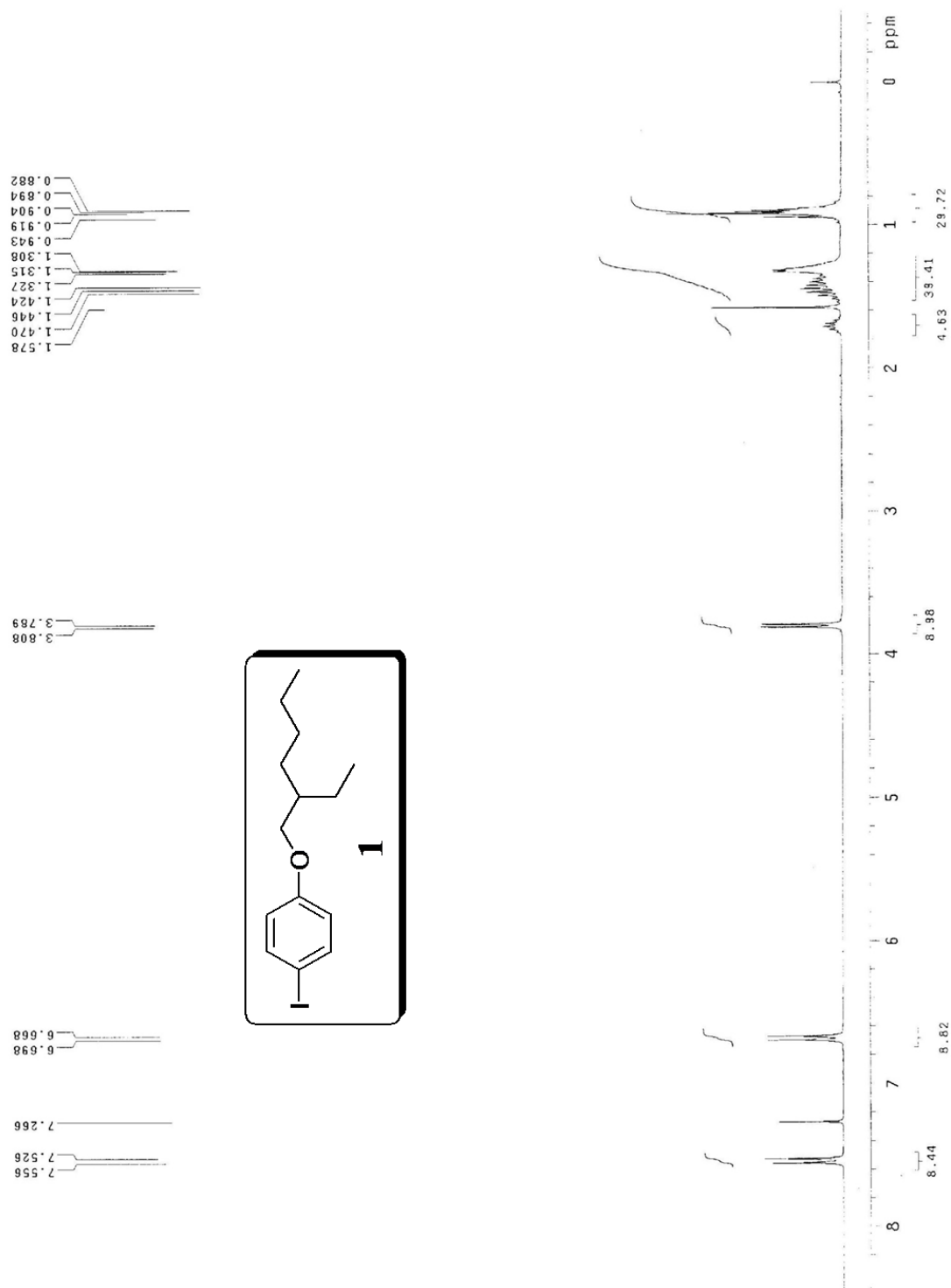
薄膜做為發光層之二極體光學及電性性質之研究“交大應用化學

所博士論文，民國九十三年八月

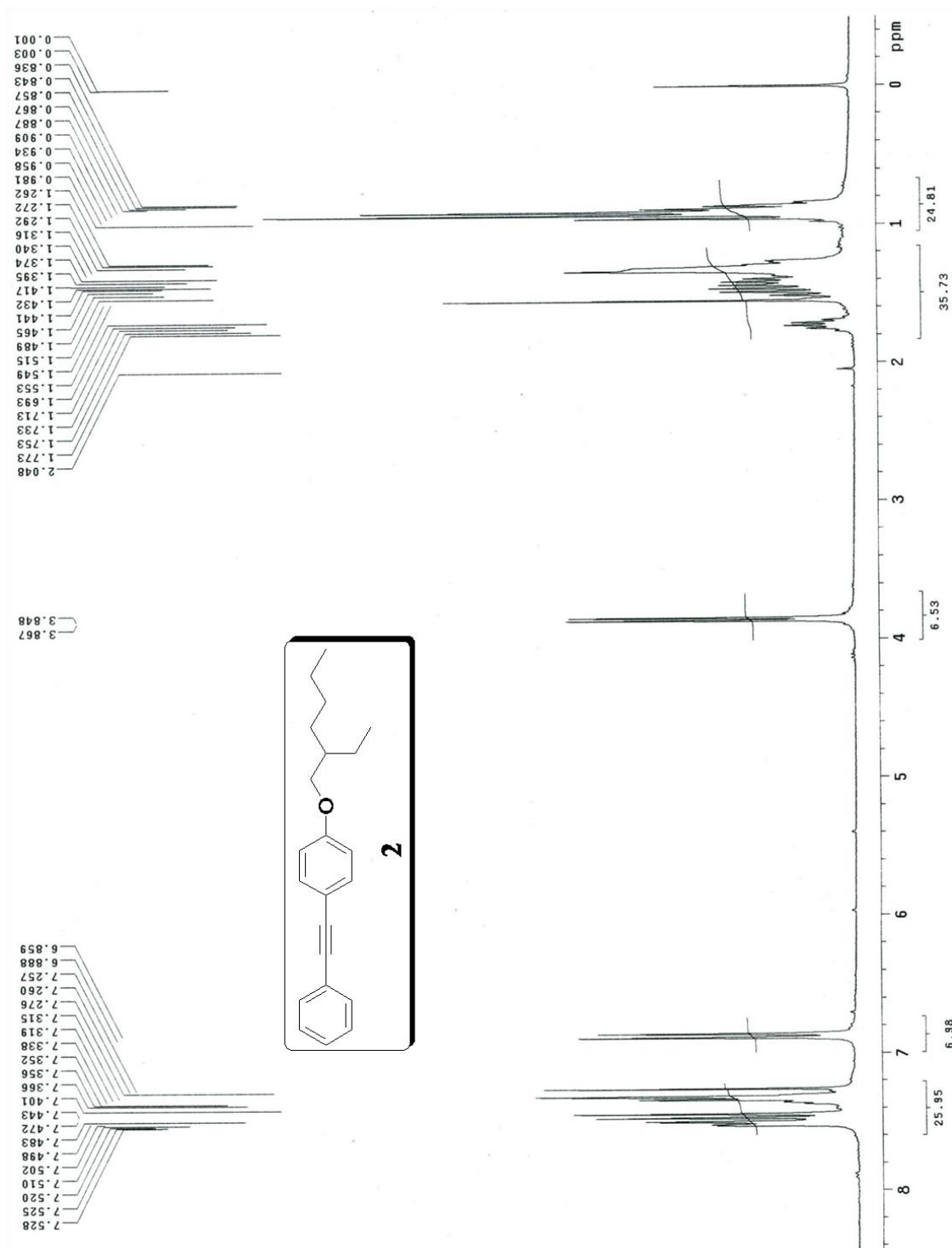
- [27] Z. Yang, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1995**, 28, 6151.
- [28] K.-Y. Peng, S.-A. Chen, W.-S. Fann, S.-H. Chen, and A.-C. Su, *J. Phys. Chem.B* **2005**, 109, 9368.
- [29] K.-Y. Jen, L. W. Shackletter, and R. Elsenbaumer, *Synth. Met.* **1987**, 22, 179.
- [30] I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, and M. Hirooka, *Synth. Met.* **1987**, 17, 639.
- [31] S. H. Askari, S. D. Rughooputh, and F. Wudl, *Synth. Met.* **1989**, 29, 129.
- [32] B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. VanLaeken, and H. Lee, *Macromolecules* **1997**, 30, 8094.
- [33] X. Y. Deng, W. M. Lau, K. Y. Wong, K. H. Low, H. F. Chow, and Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3522.
- [34] L.-S. Yu, S. A. Chen, *Synth. Met.* **2002**, 132, 81.
- [35] L. Lutsen, P. Adriaensens, H. Becker, A. J. Van Breemen, D. Vanderzande, and J. Gelan, *Macromolecules* **1999**, 32, 6517.
- [36] H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, and H. Schöo, *Adv.Mater.* **1998**, 10, 1340.

- [37] H. Frohne, D. C. Müller, and K. Meerholz, *Chemphyschem.* **2002**, 707.
- [38] I. D. Parker, Y. Cao, and C. Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 2441.
- [39] 李興銓, ”含多苯環取代之聚(1,4-仲苯基乙炔)及共聚物之合成及其在
高分子電激發光元件上之應用“交大應用化學所碩士論文,
民國九十二年七月
- [38] E. B. Namdas, P. Ledochowitsch, J. D. Yuen, D. Moses and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 183304.
- [39] B. R. Hsieh, Y. Yu, E. W. Forsythe, G. M. Schaaf, and W. A. Feld, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 231.
- [40] S. Jin, M. Jang, and H. Suh, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 643–650.
- [41] L. Groenendael, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 481.

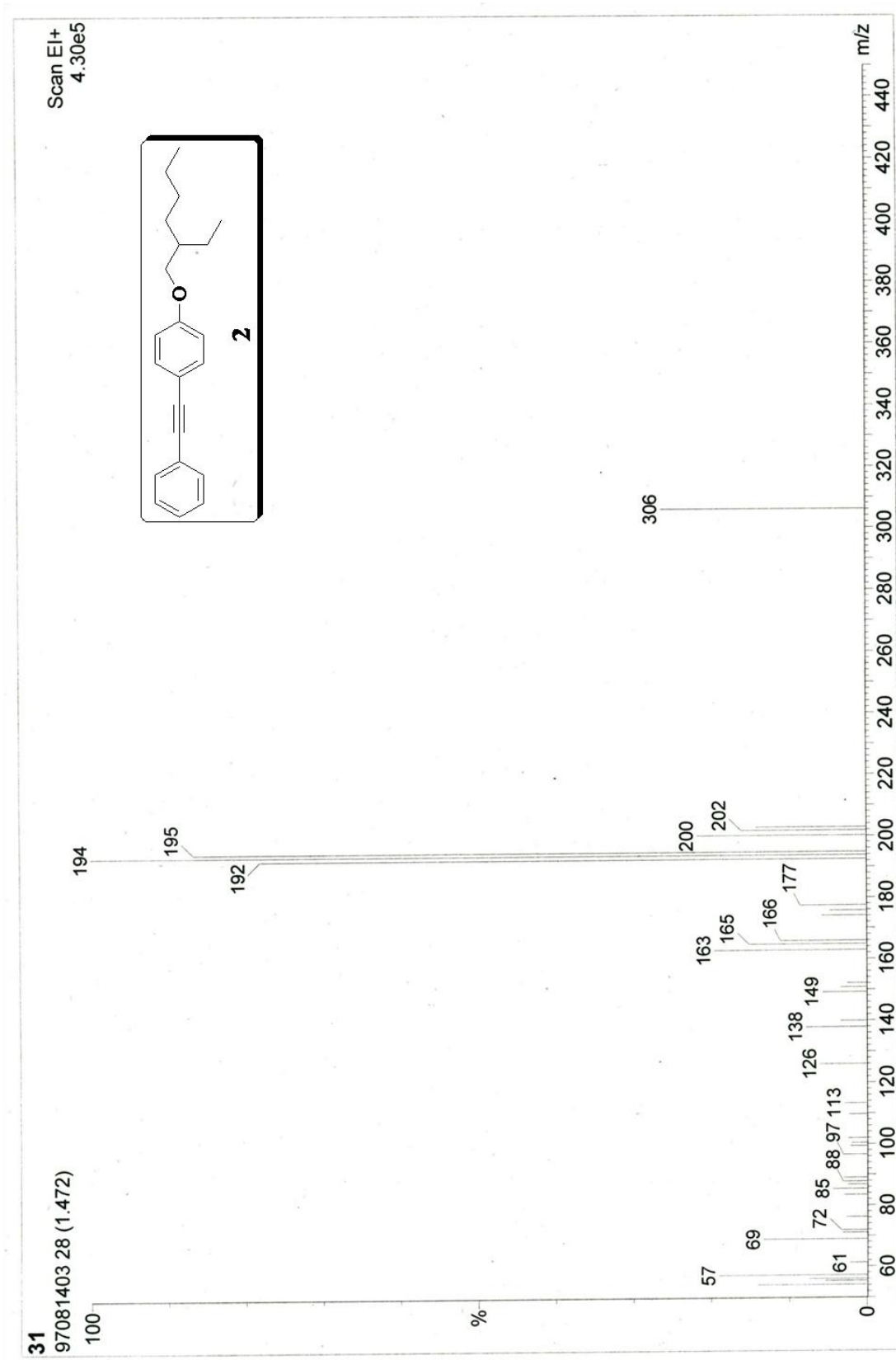
第6章 附圖



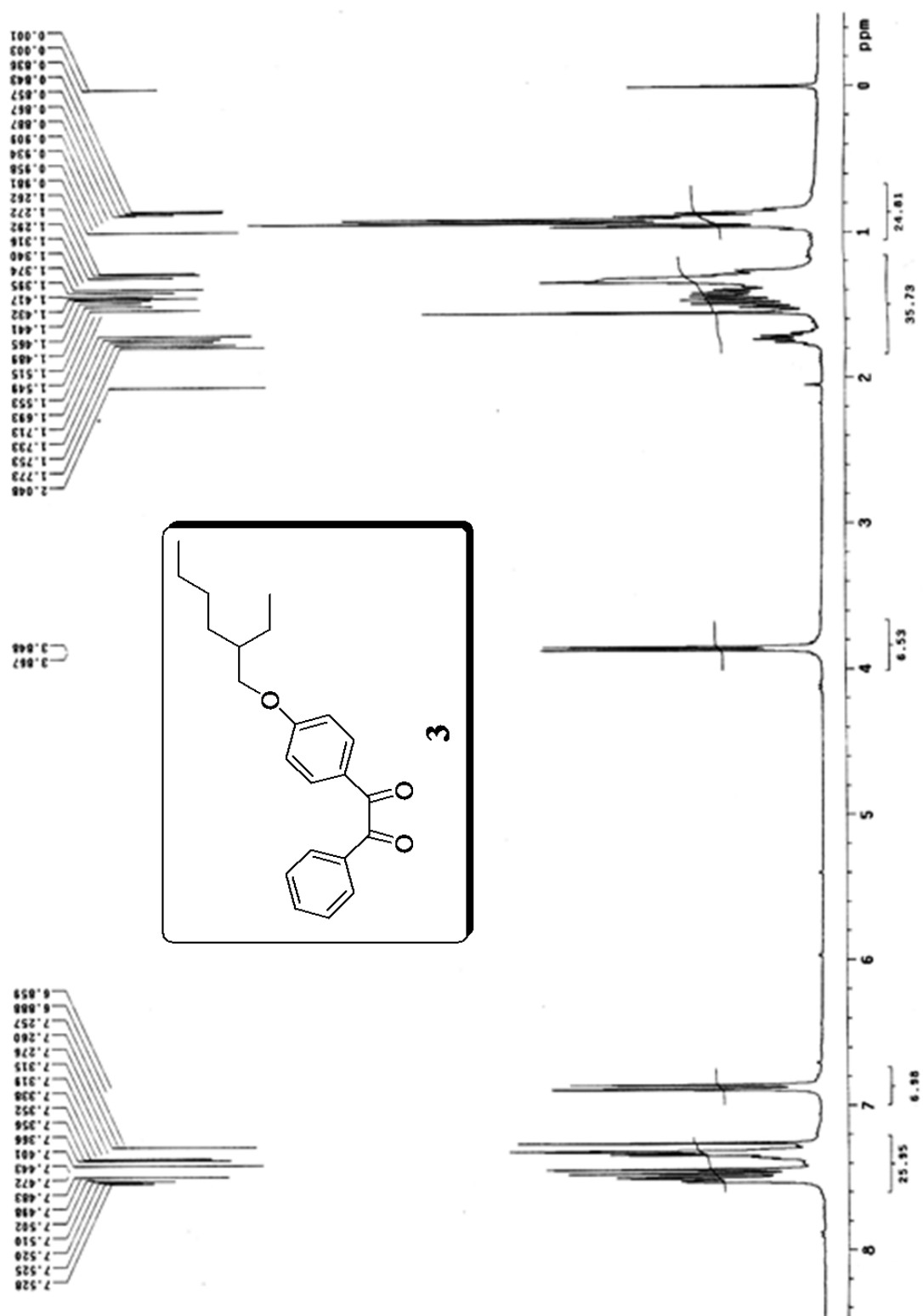
附圖 1. ^1H -NMR spectrum of (1)



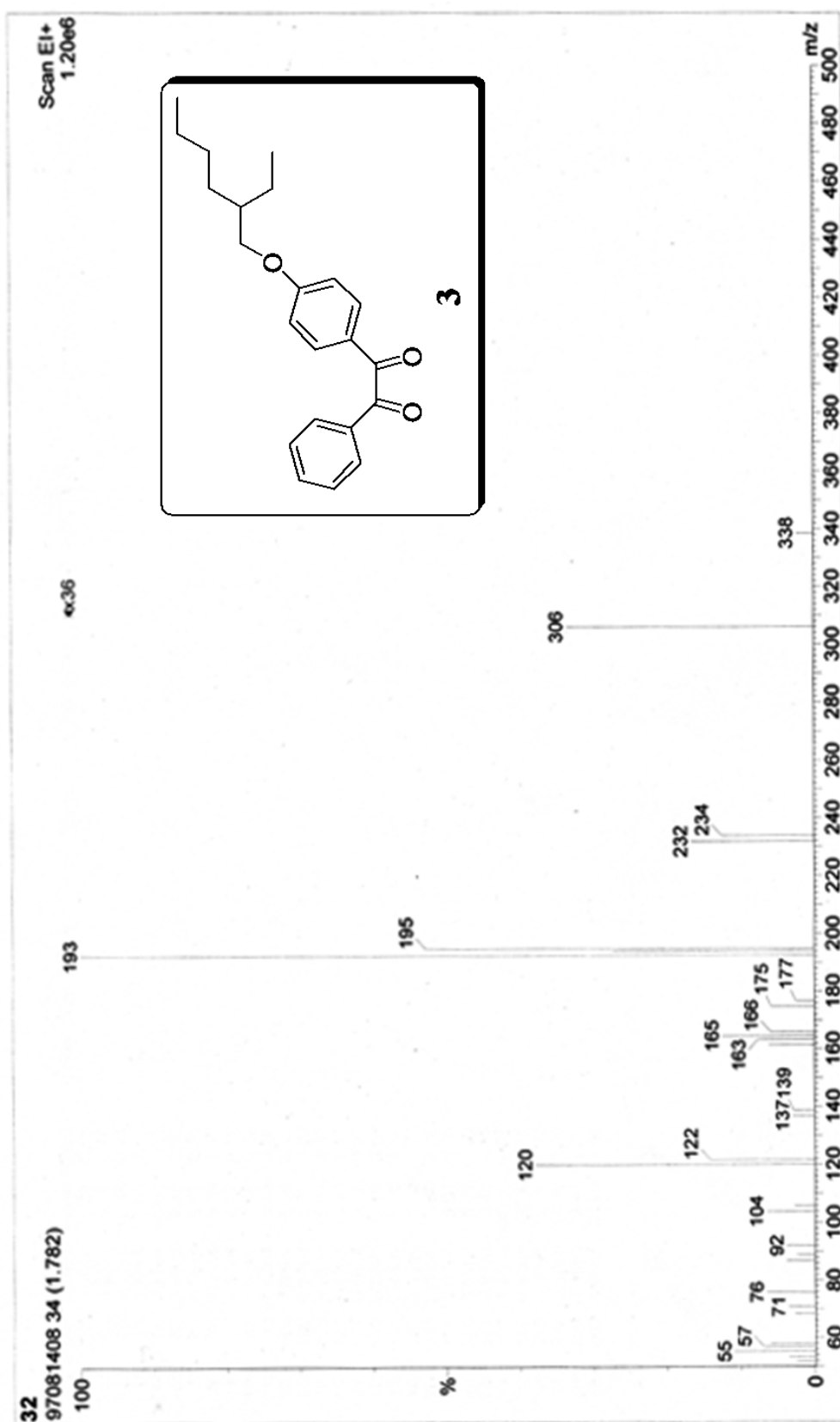
附圖 2. ^1H -NMR spectrum of (2)



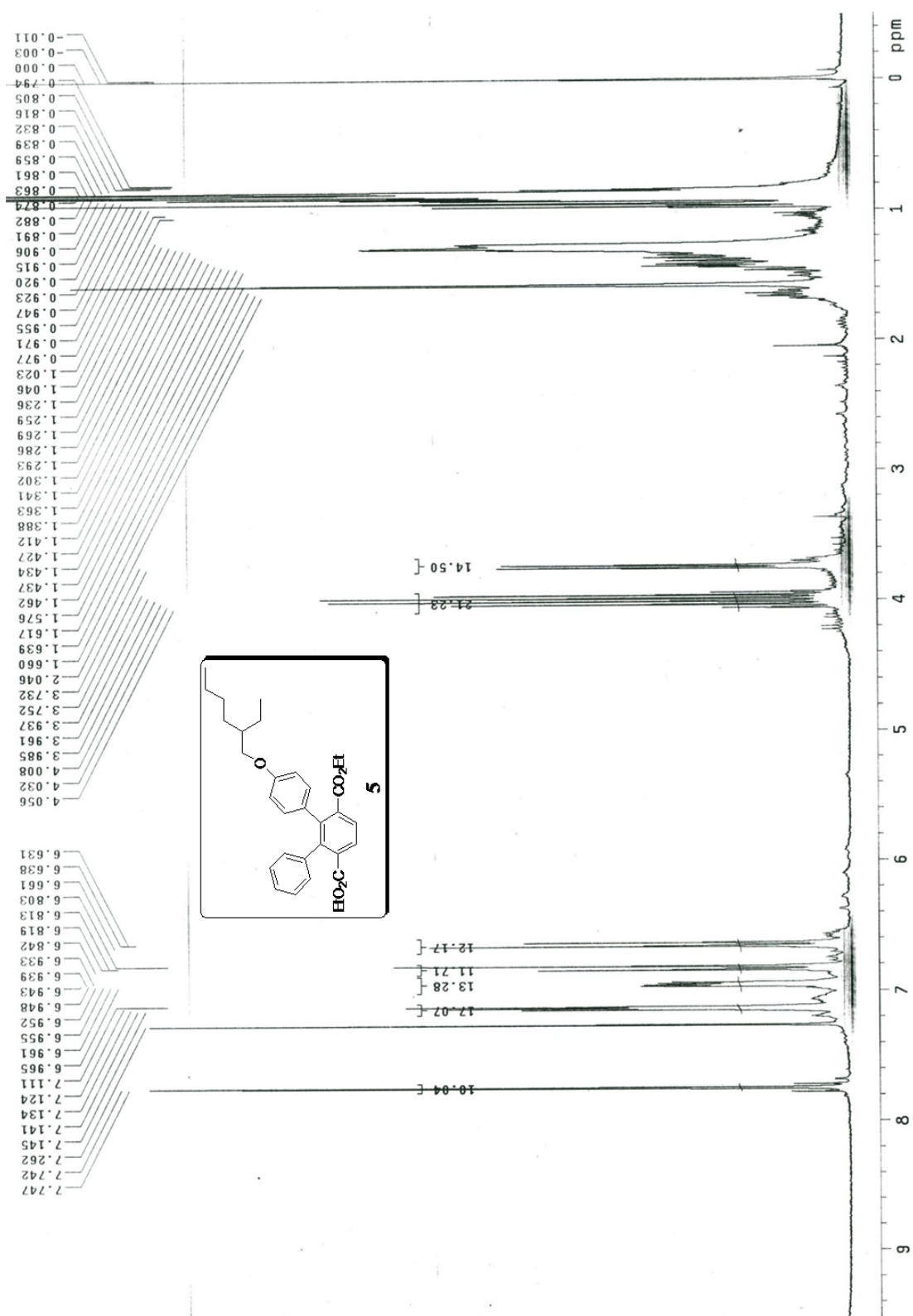
附圖 3. Mass spectrum of (2)



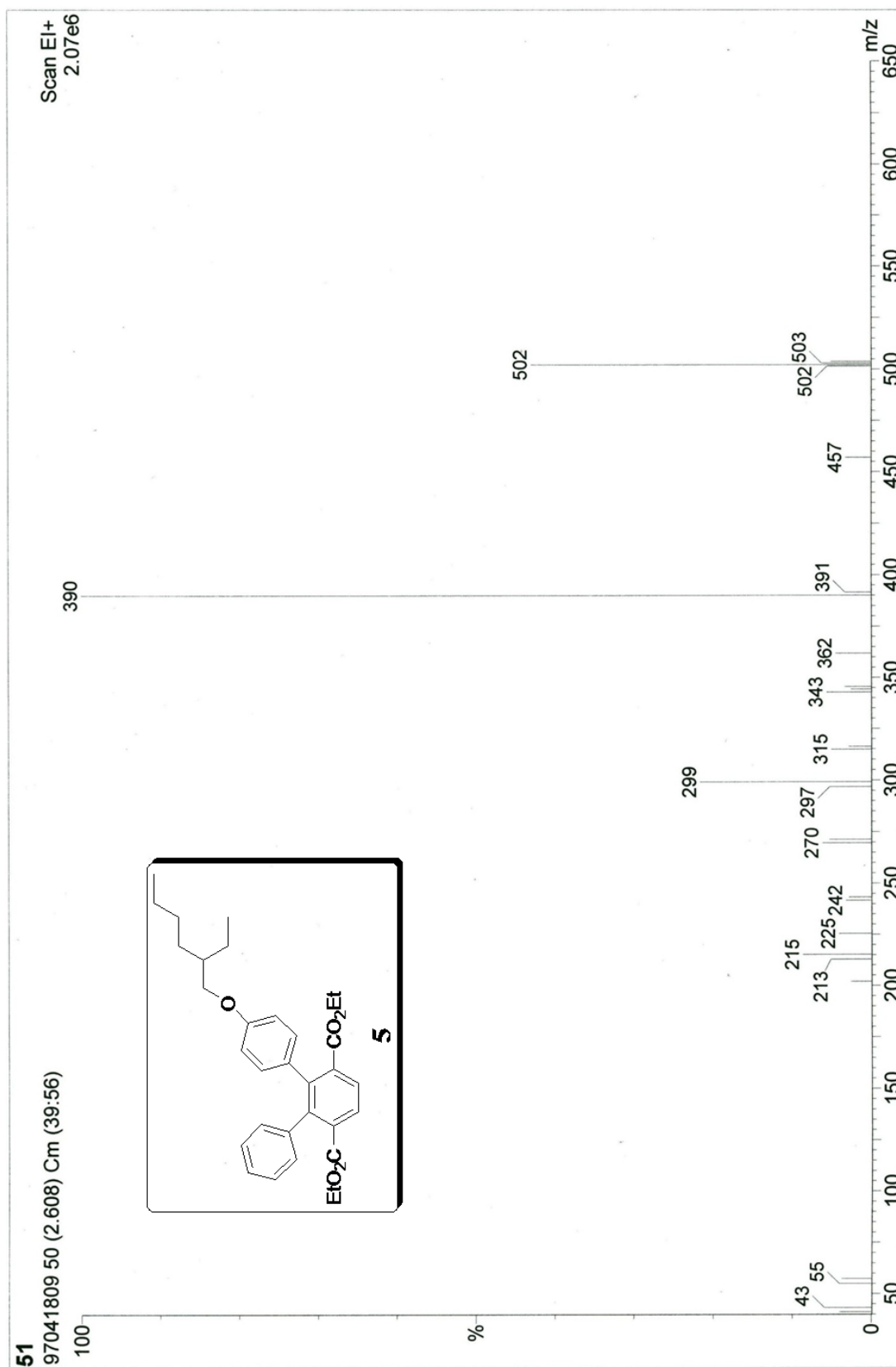
附圖 4. ^1H -NMR spectrum of (3)



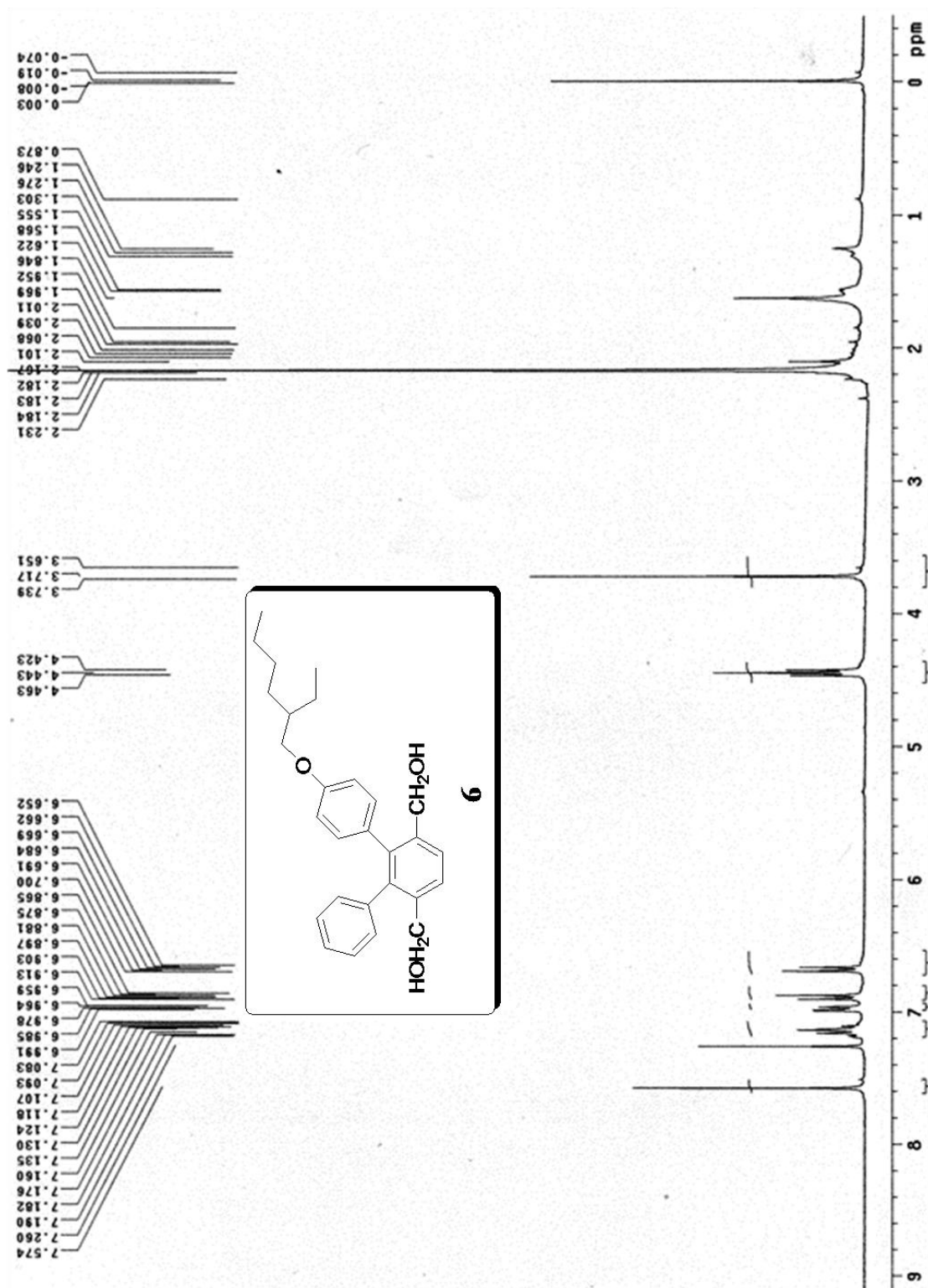
附圖 5. Mass spectrum of (3)



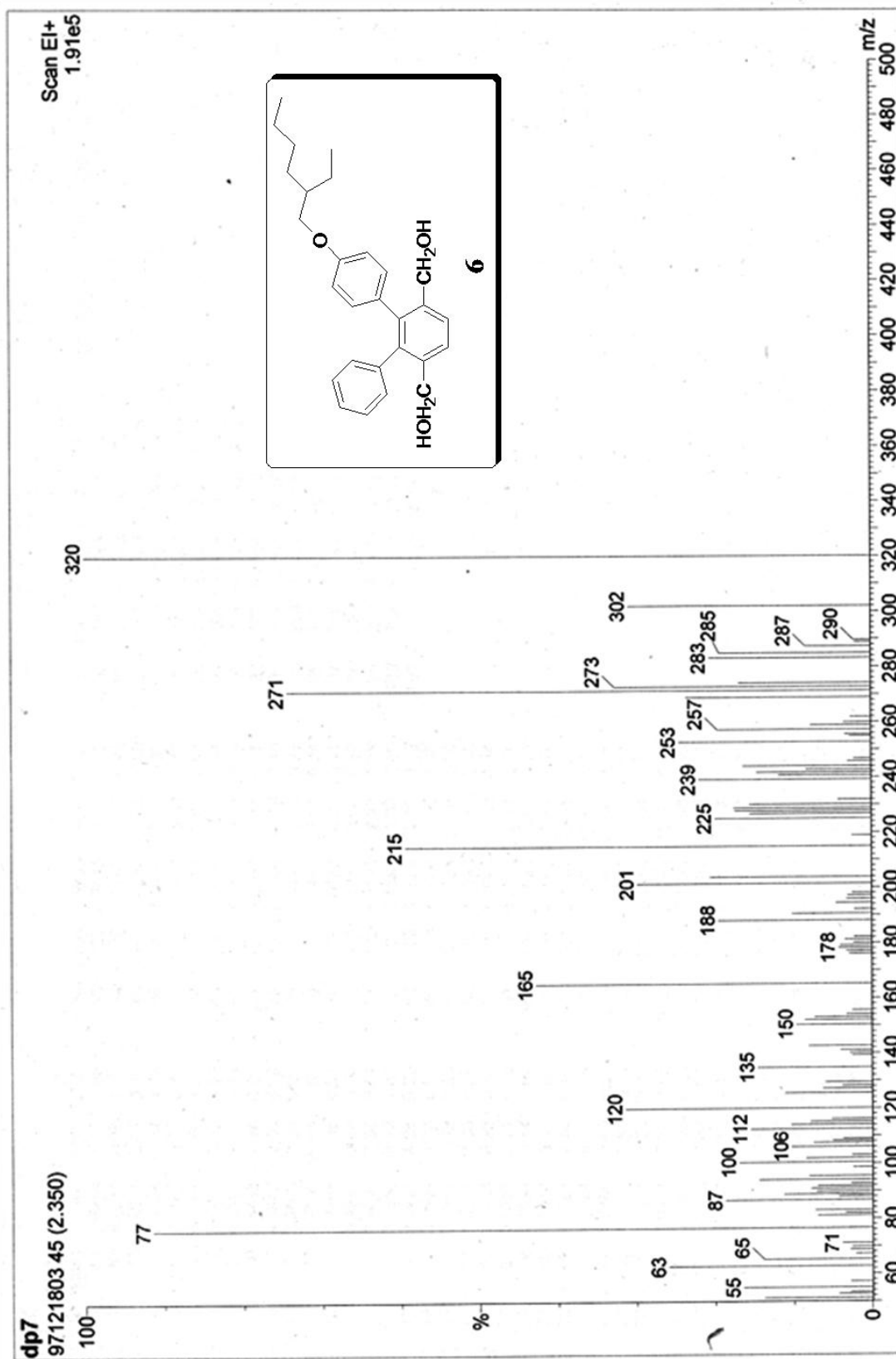
附圖 6. ^1H -NMR spectrum of (5)



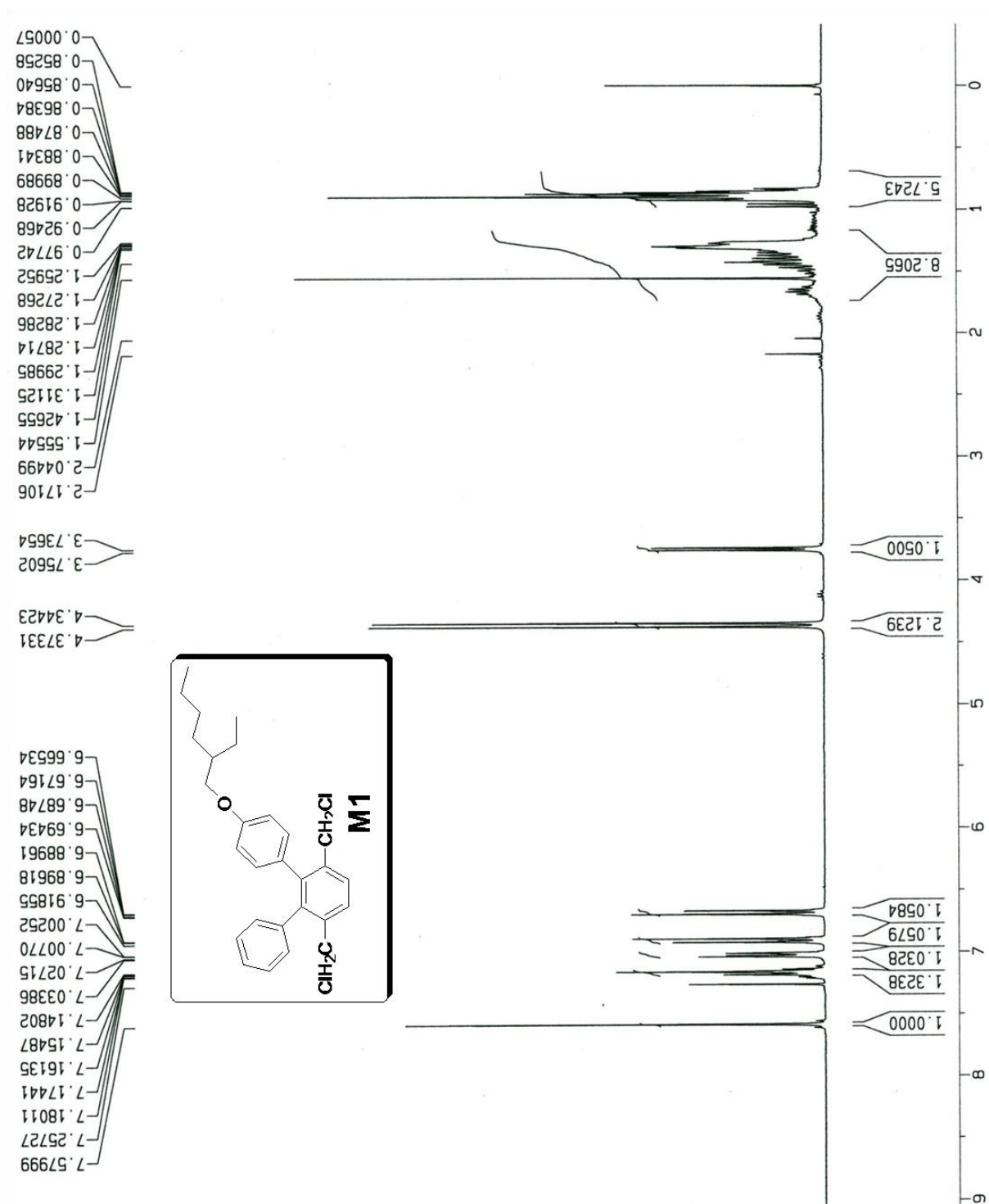
附圖 7. Mass spectrum of (5)



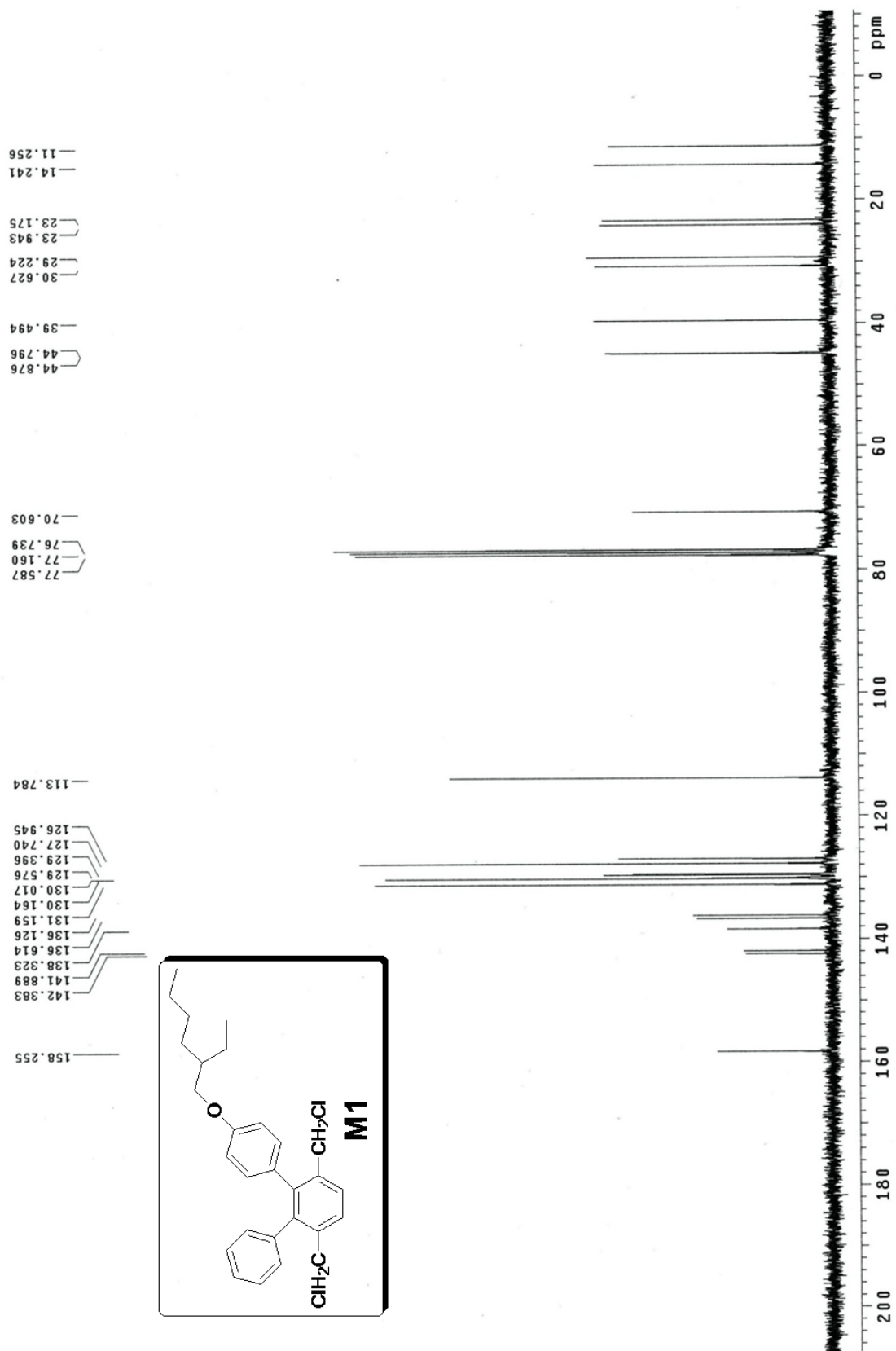
附圖 8. ^1H -NMR spectrum of (6)



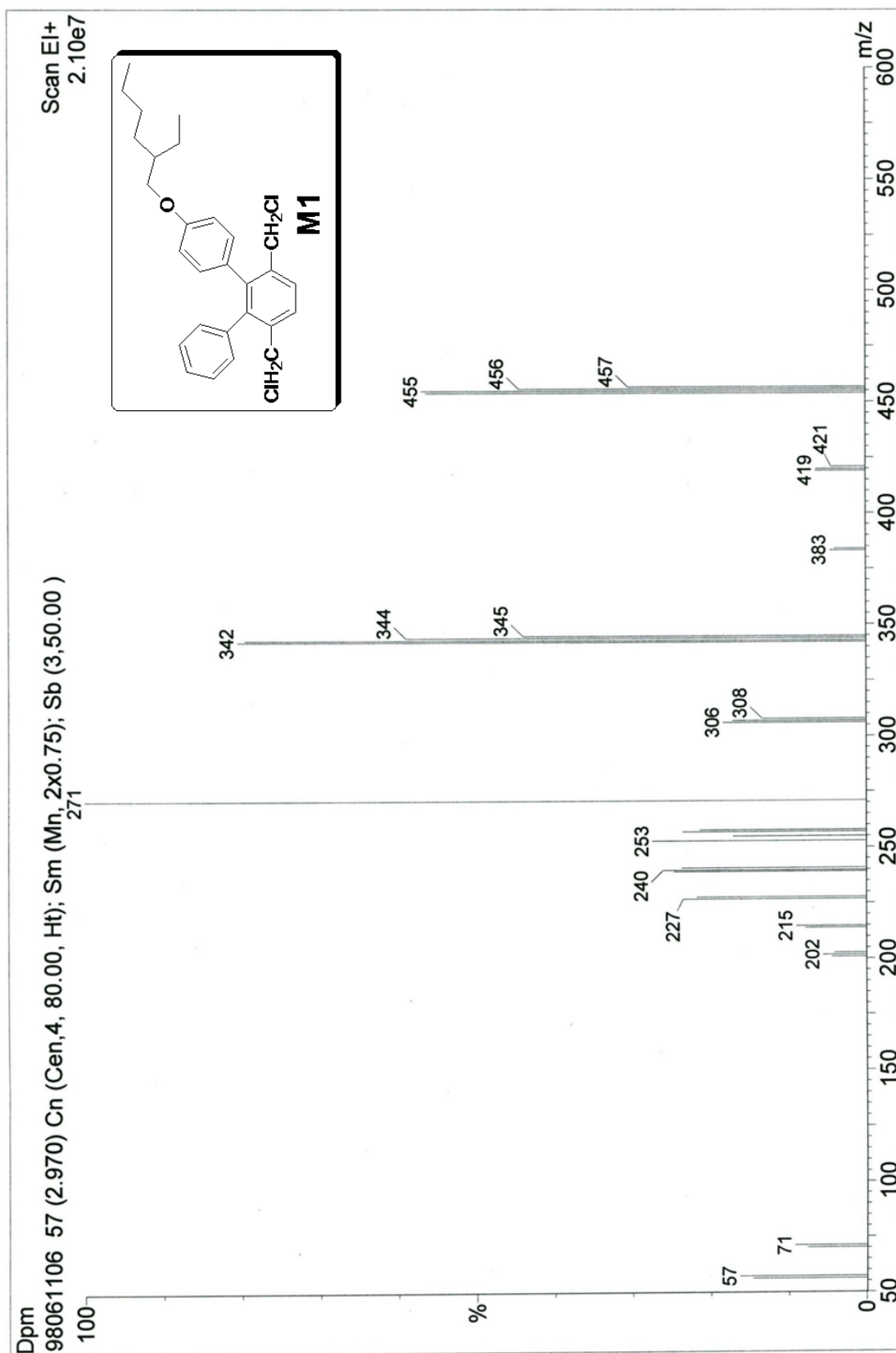
附圖 9. Mass spectrum of (6)



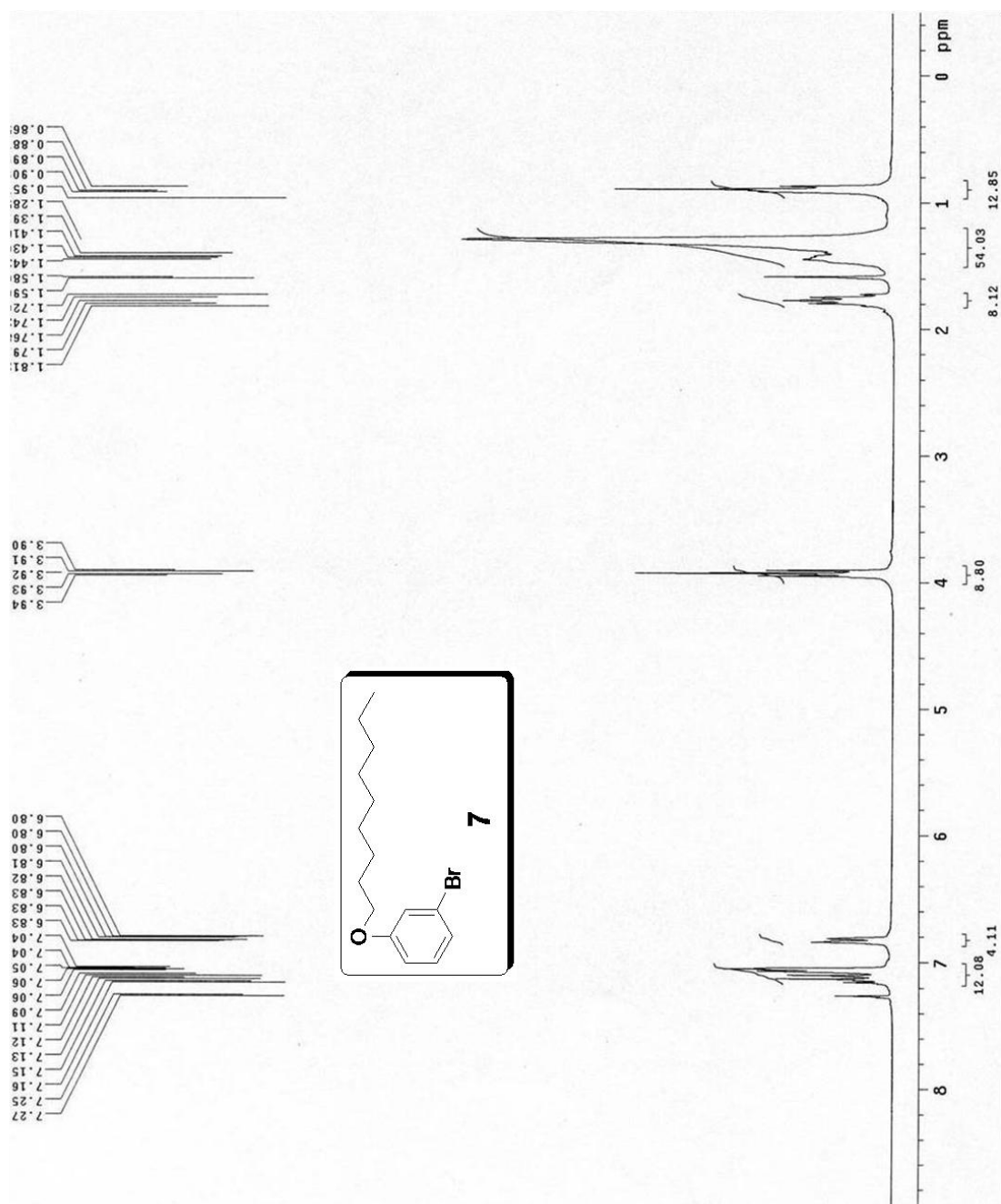
附圖 10. ¹H-NMR spectrum of M1



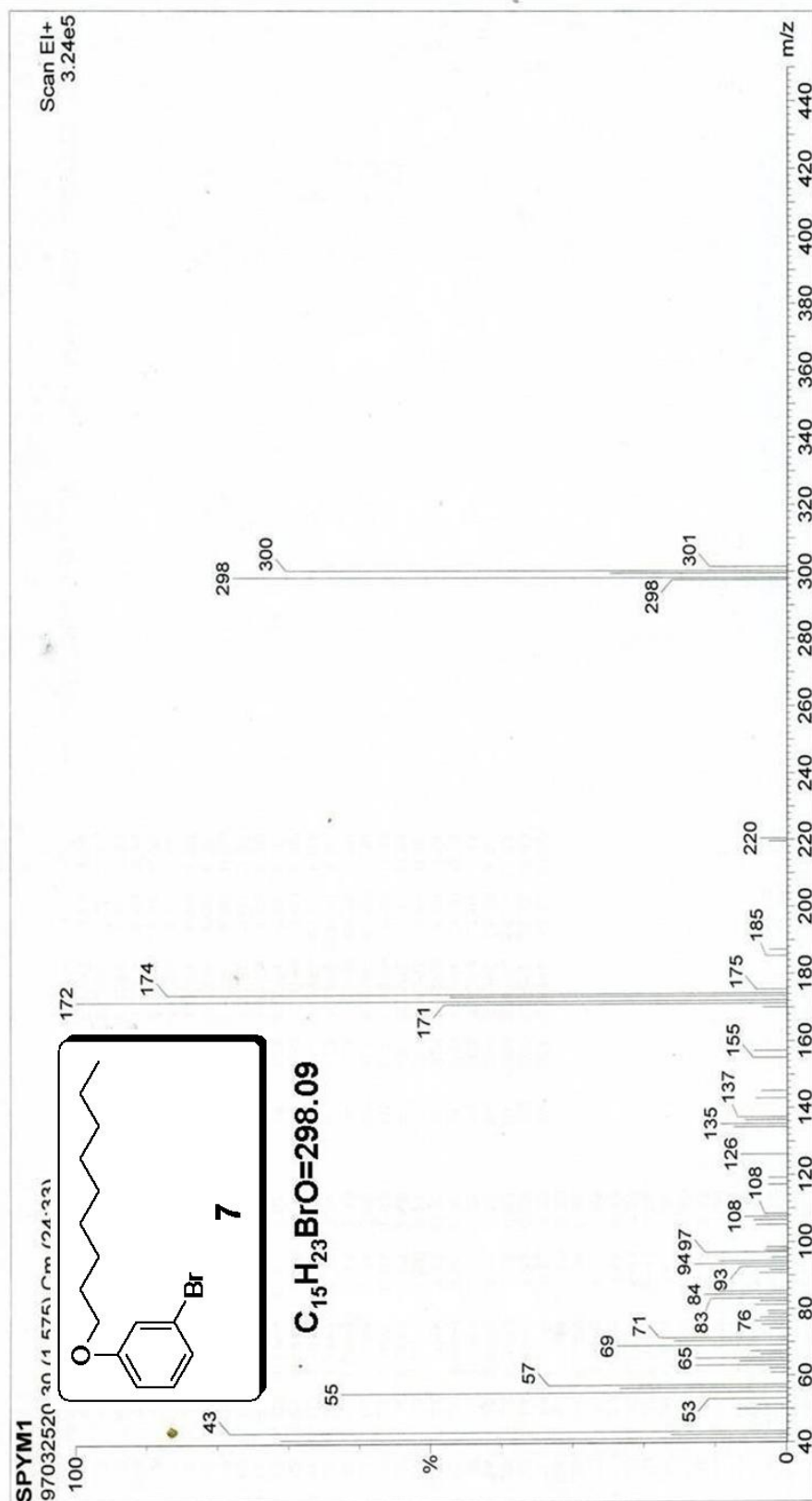
附圖 11. ^{13}C -NMR spectrum of M1



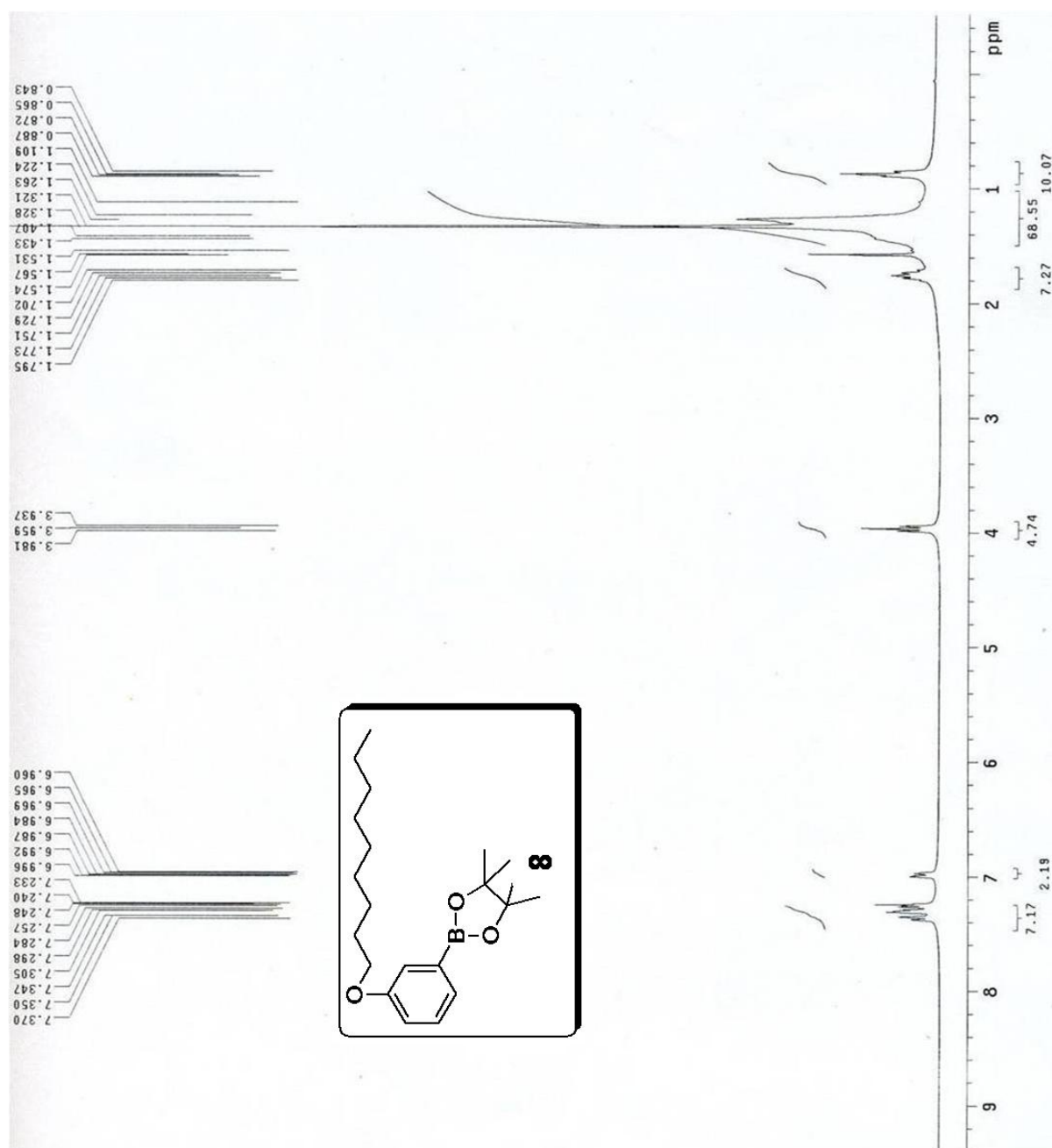
附圖 12. Mass spectrum of M1



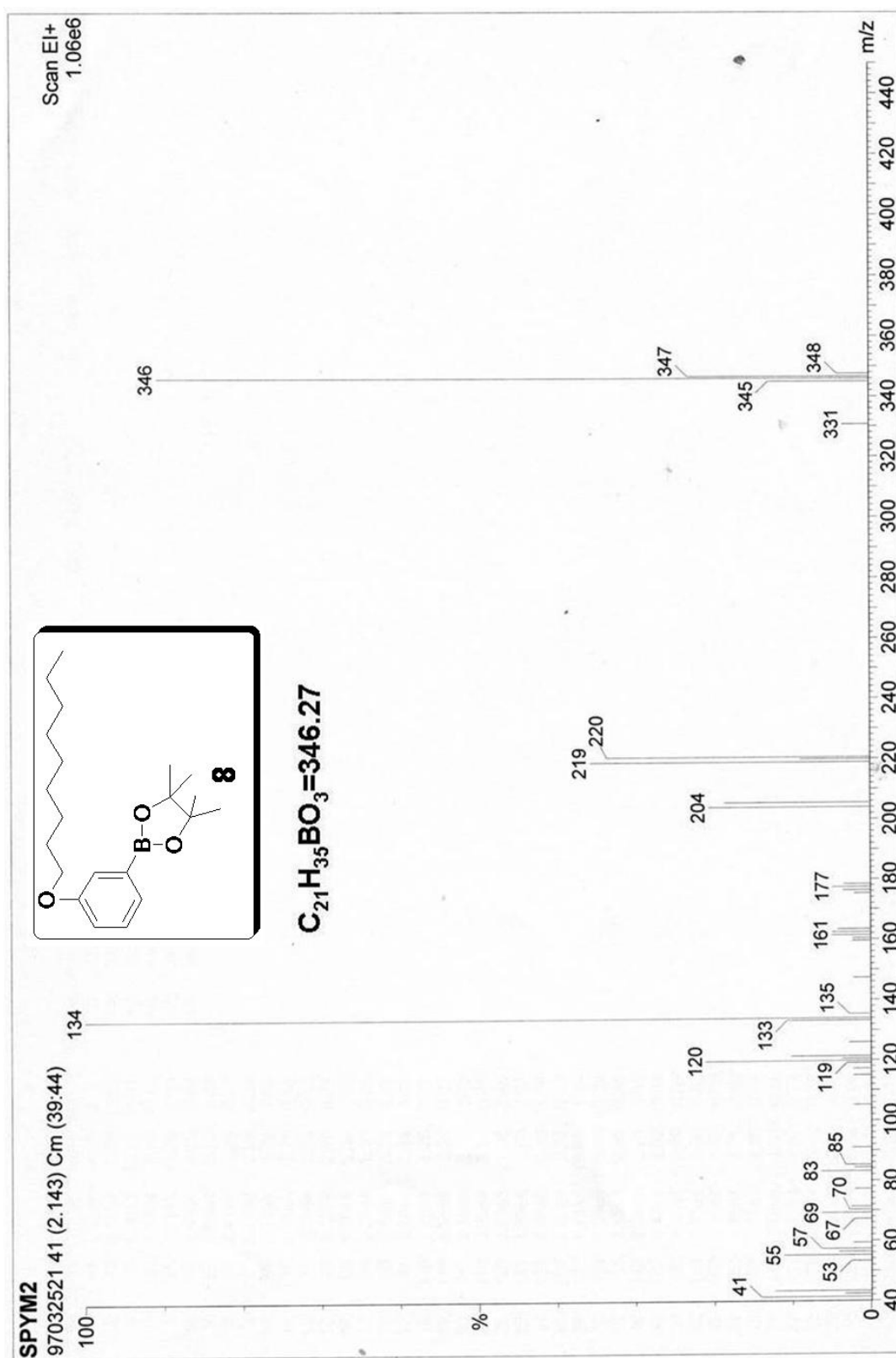
附圖 13. ^1H -NMR spectrum of (7)



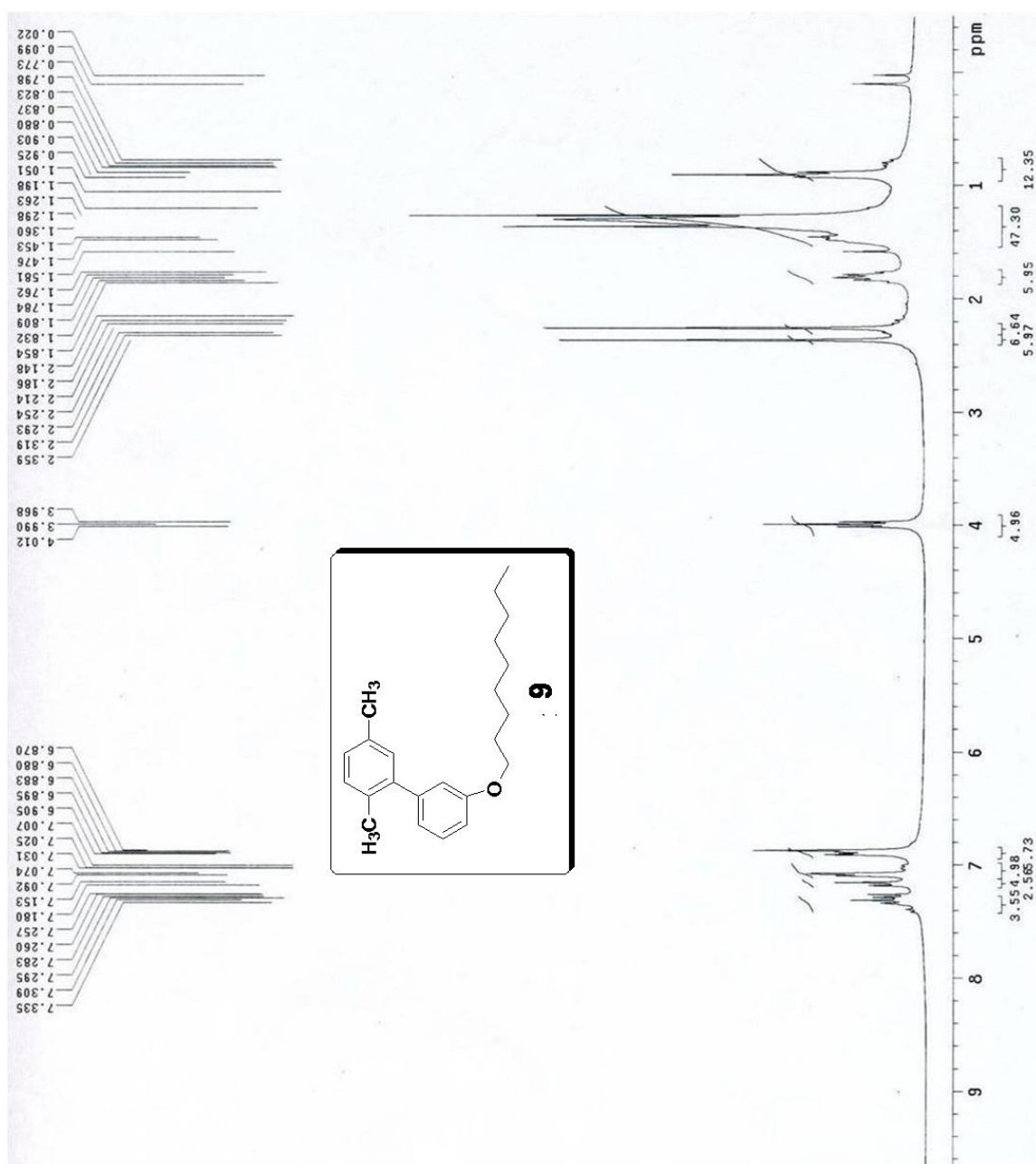
附圖 14. Mass spectrum of (7)



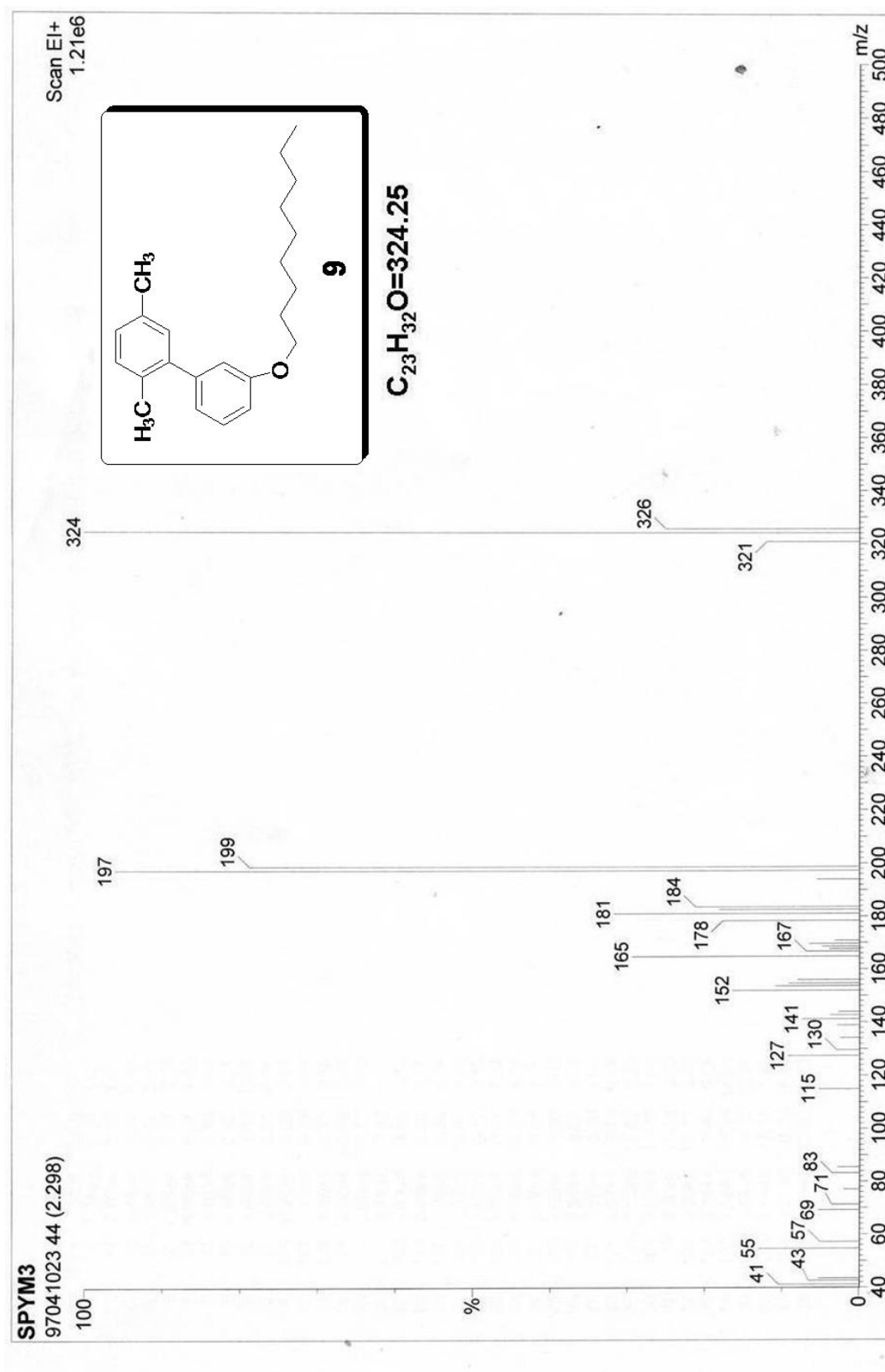
附圖 15. ^1H -NMR spectrum of (8)



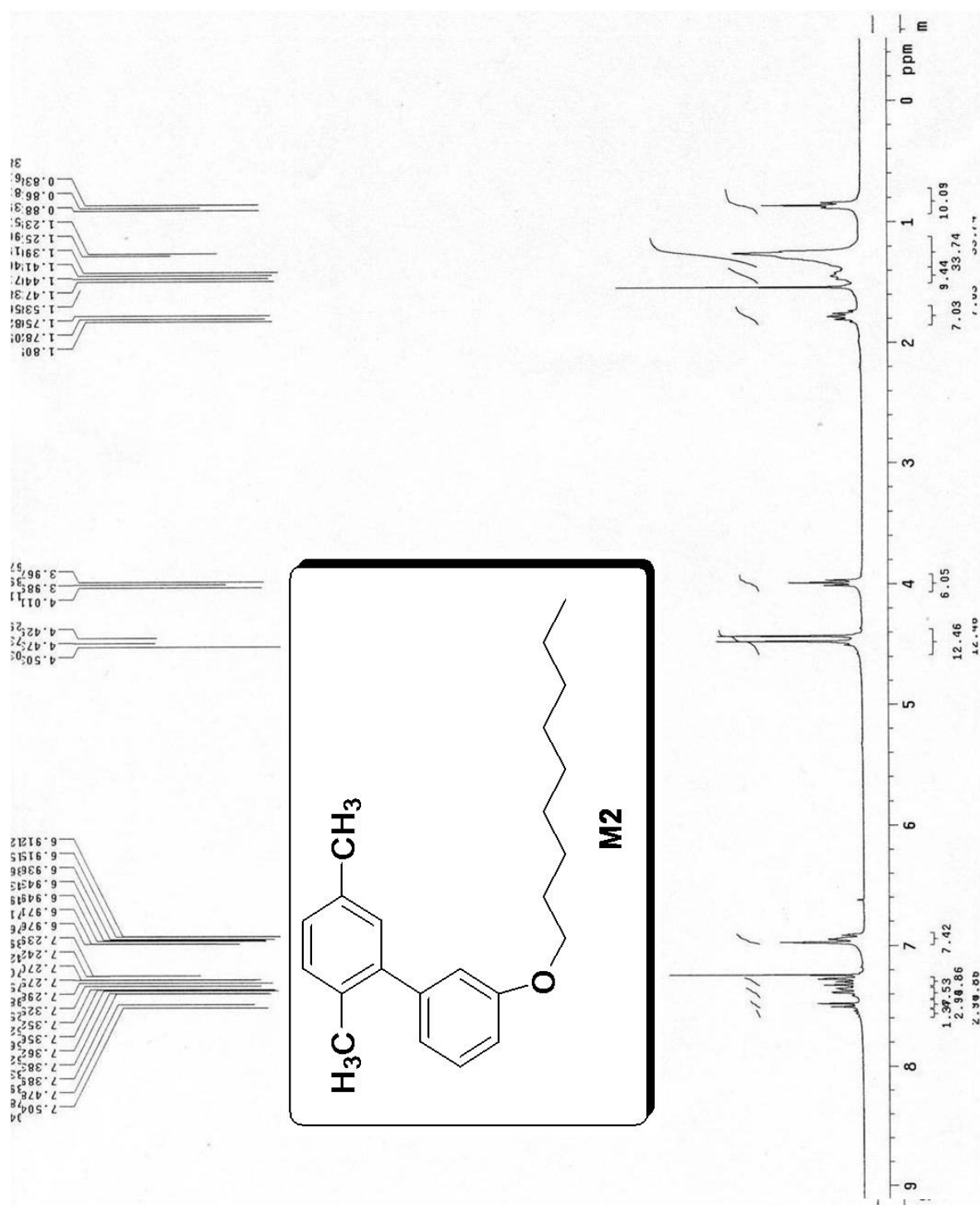
附圖 16. Mass spectrum of (8)



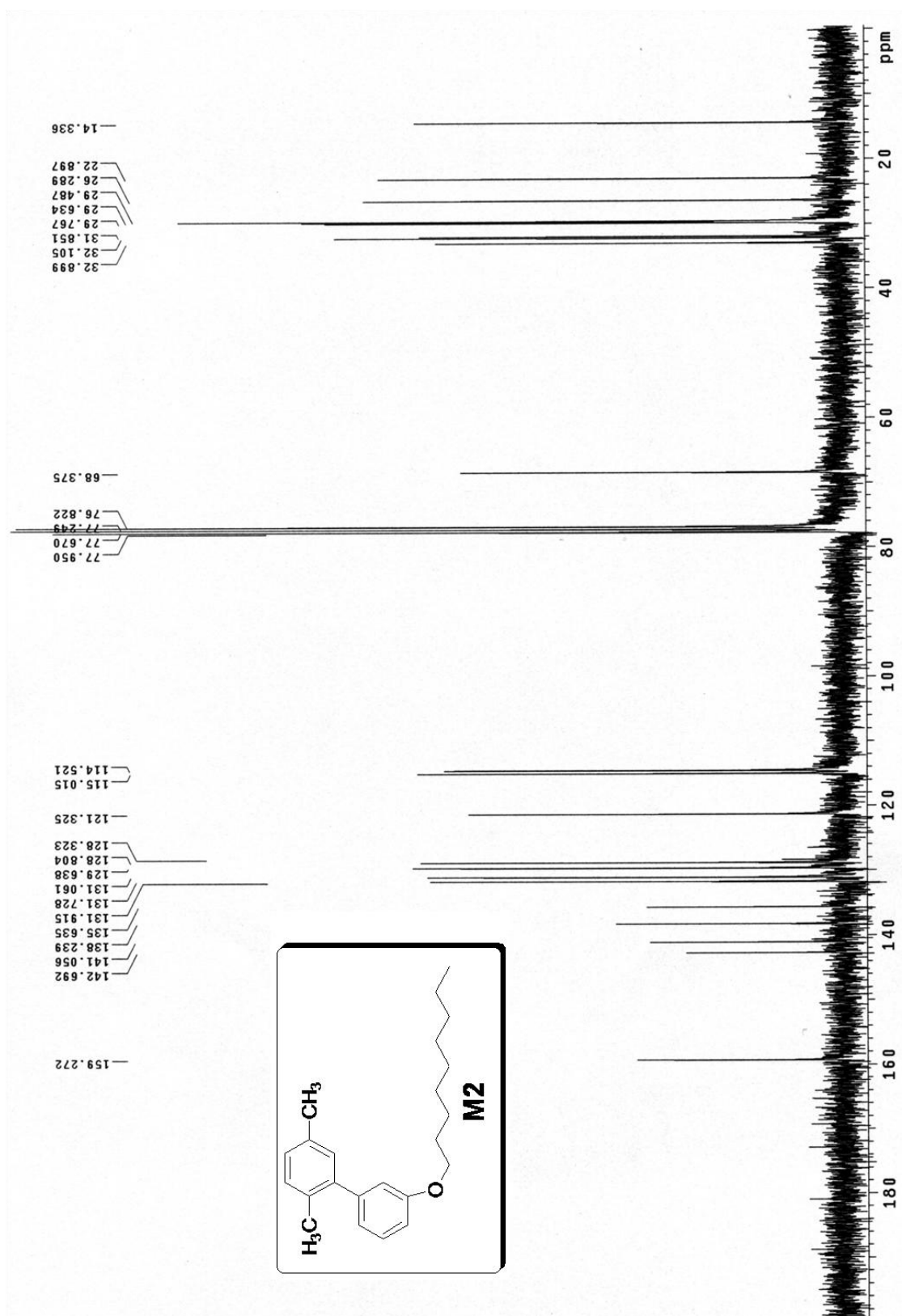
附圖 17. ^1H -NMR spectrum of (9)



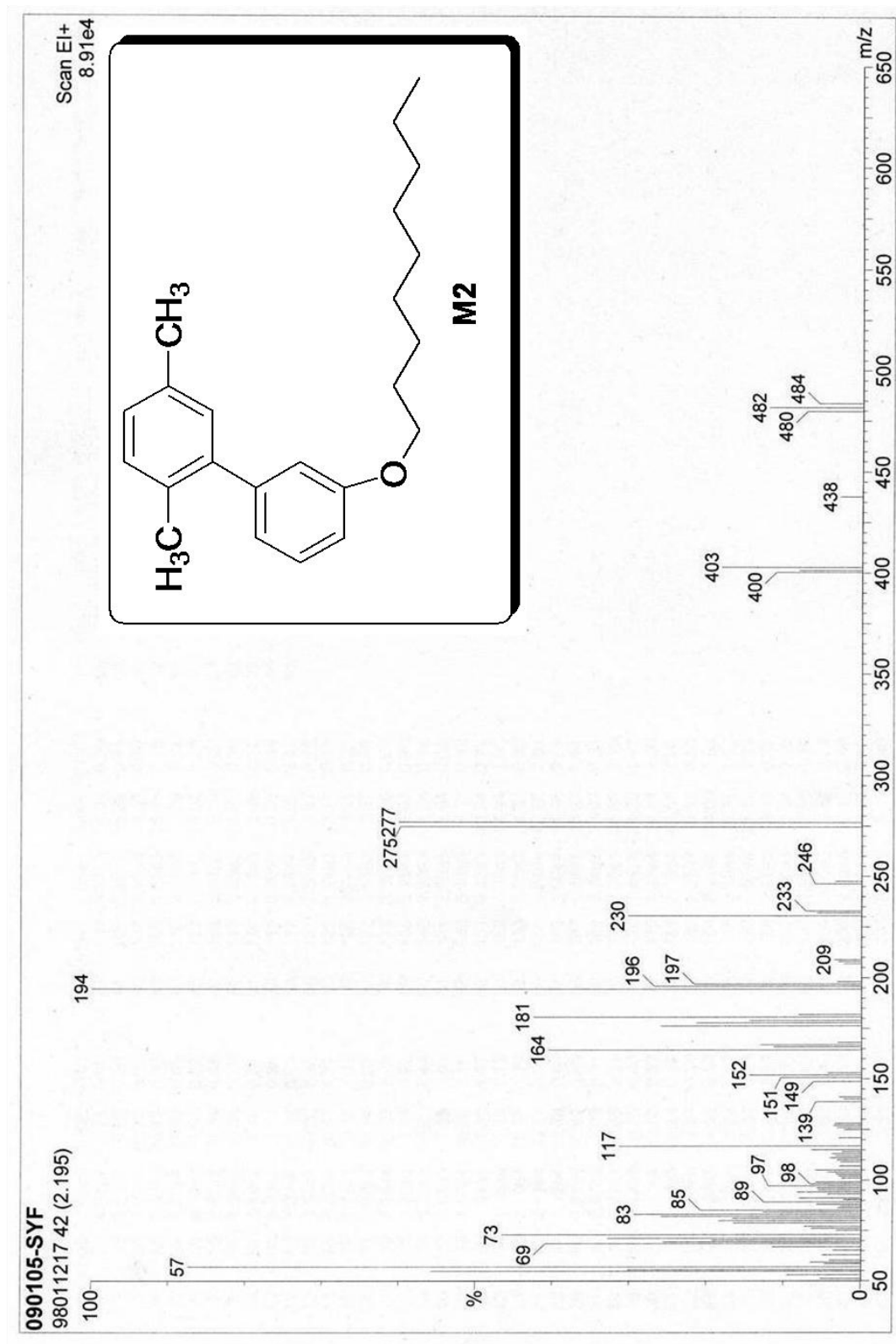
附圖 18. Mass spectrum of (9)



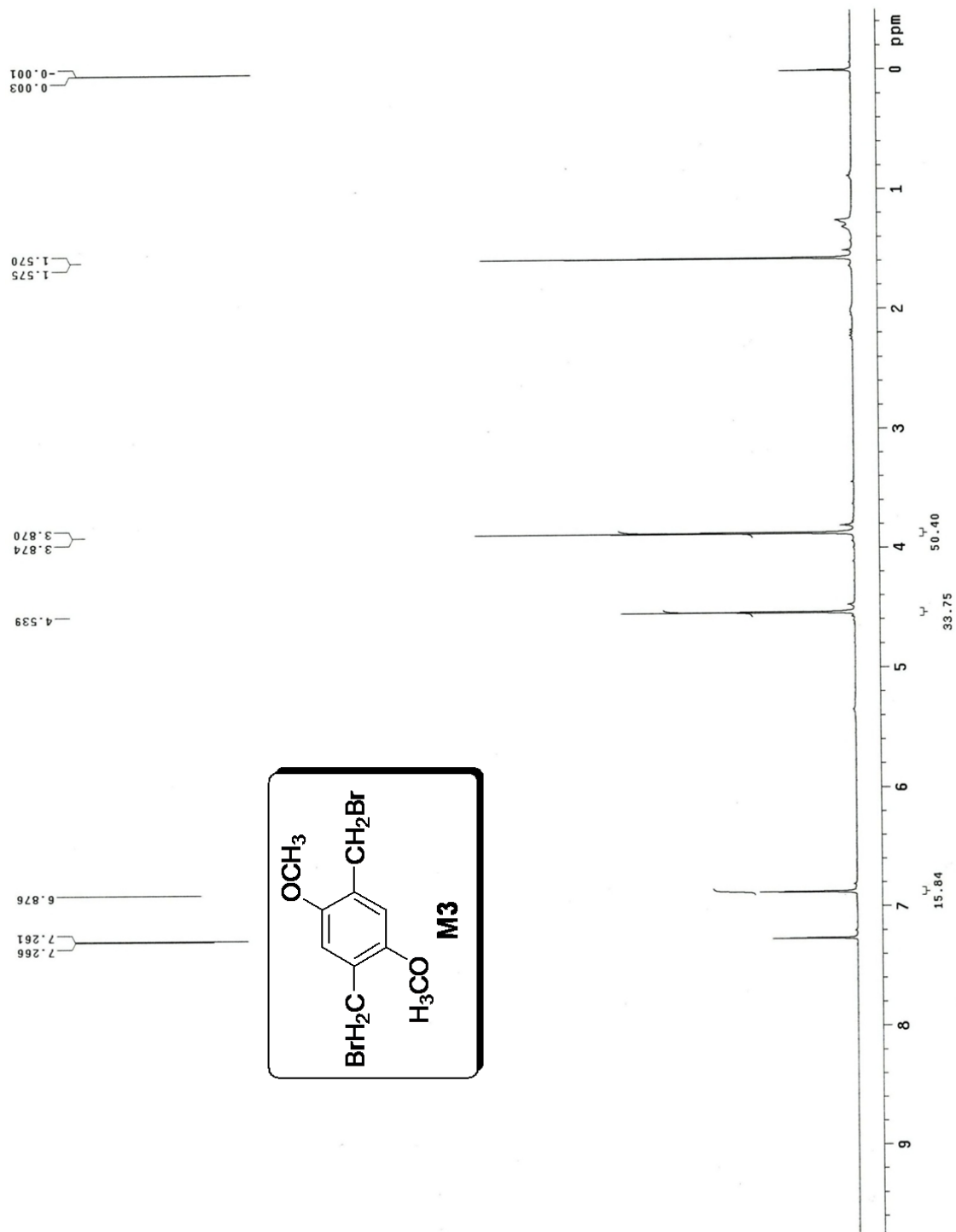
附圖 19. ¹H-NMR spectrum of M2



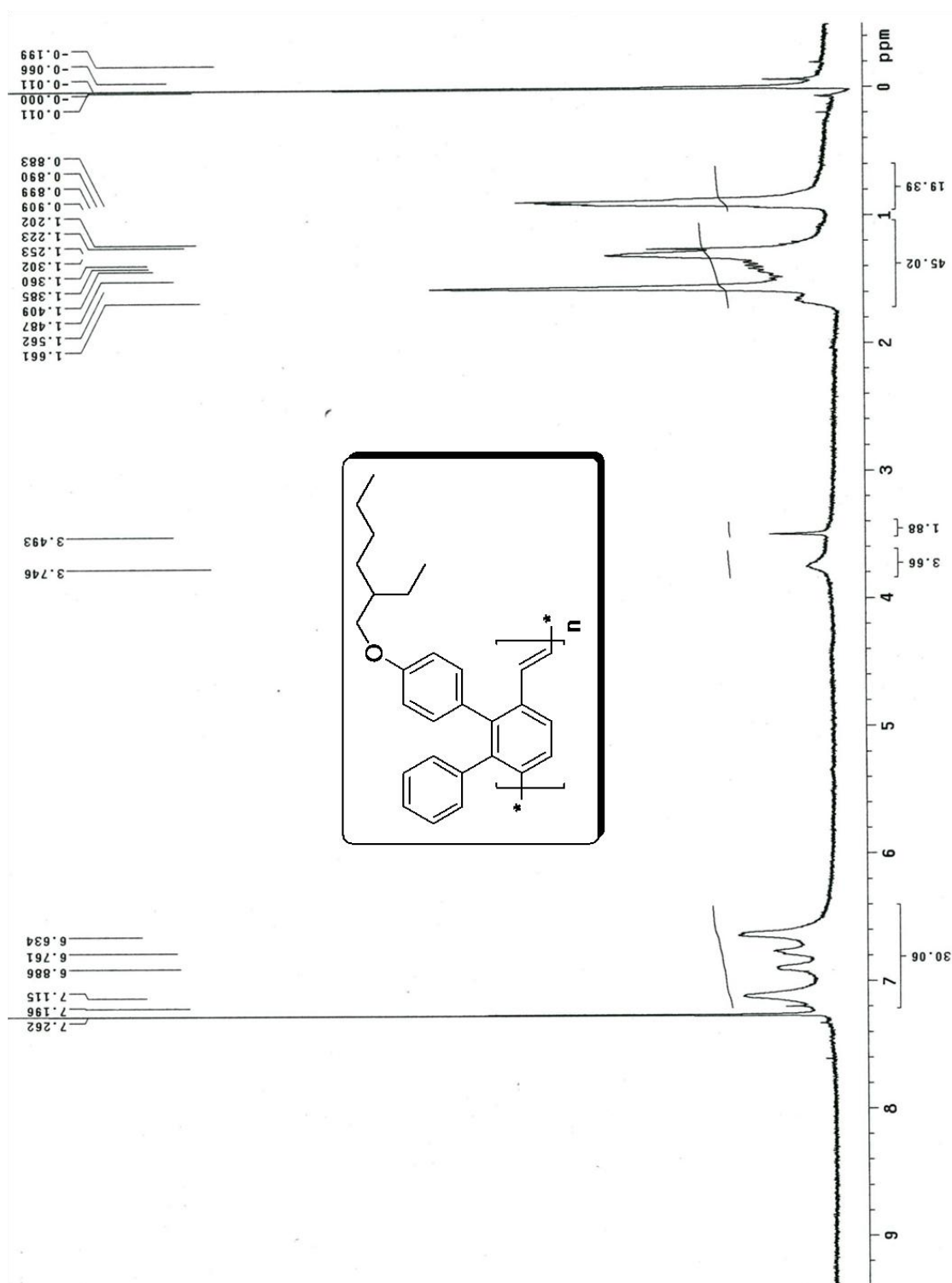
附圖 20. ¹³C-NMR spectrum of M2



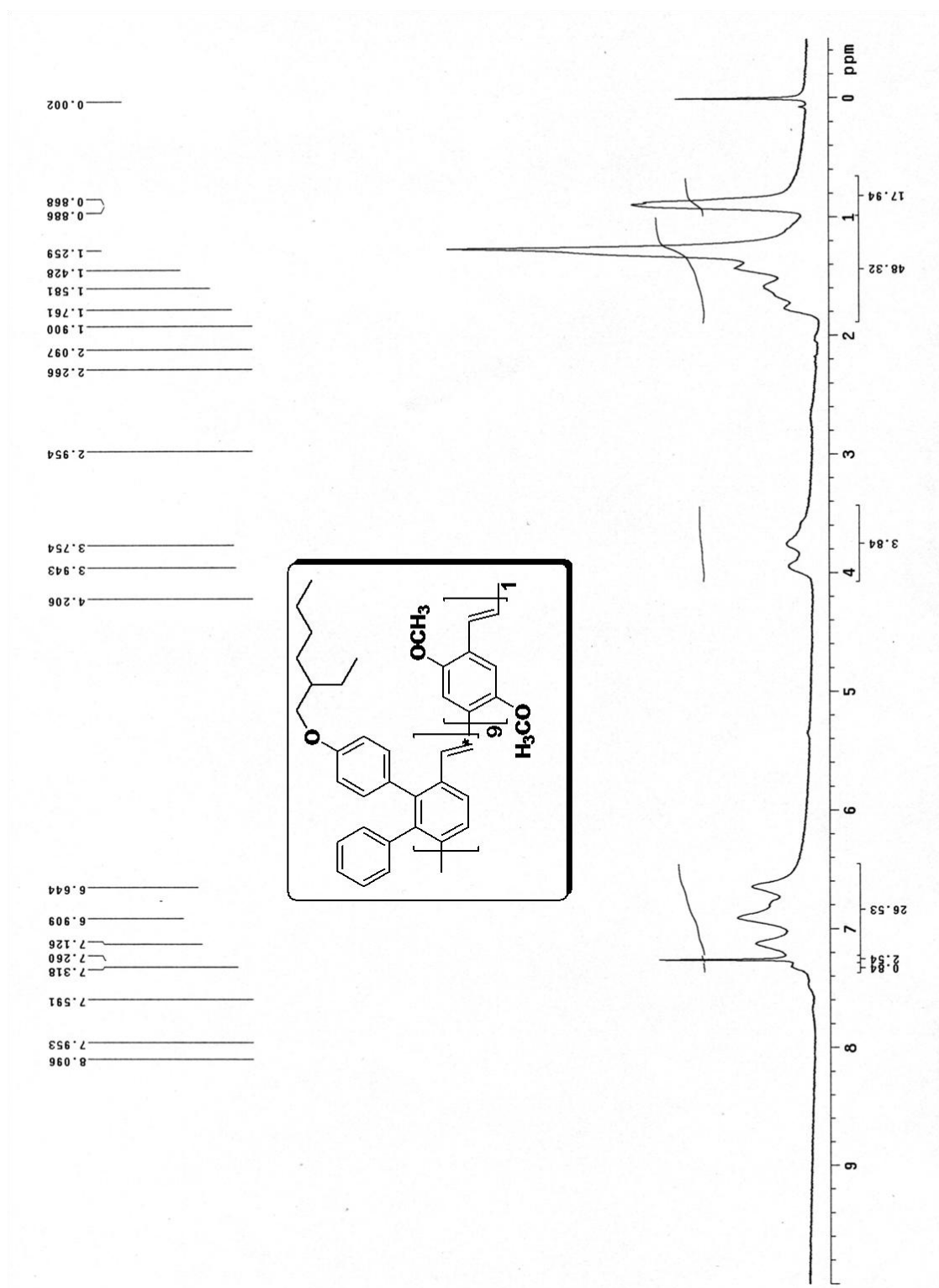
附圖 21. Mass spectrum of M2



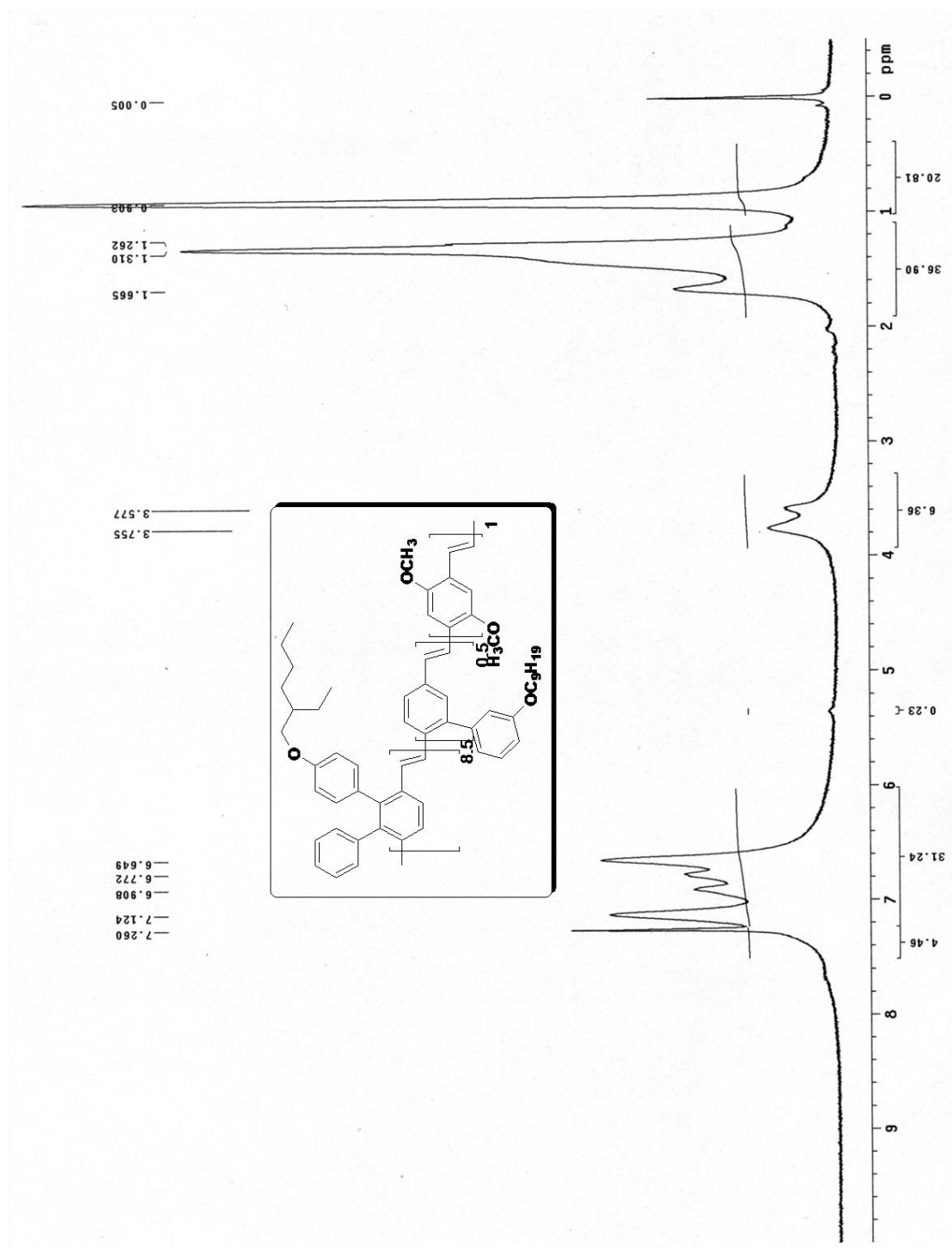
附圖 22. ¹H-NMR spectrum of M3



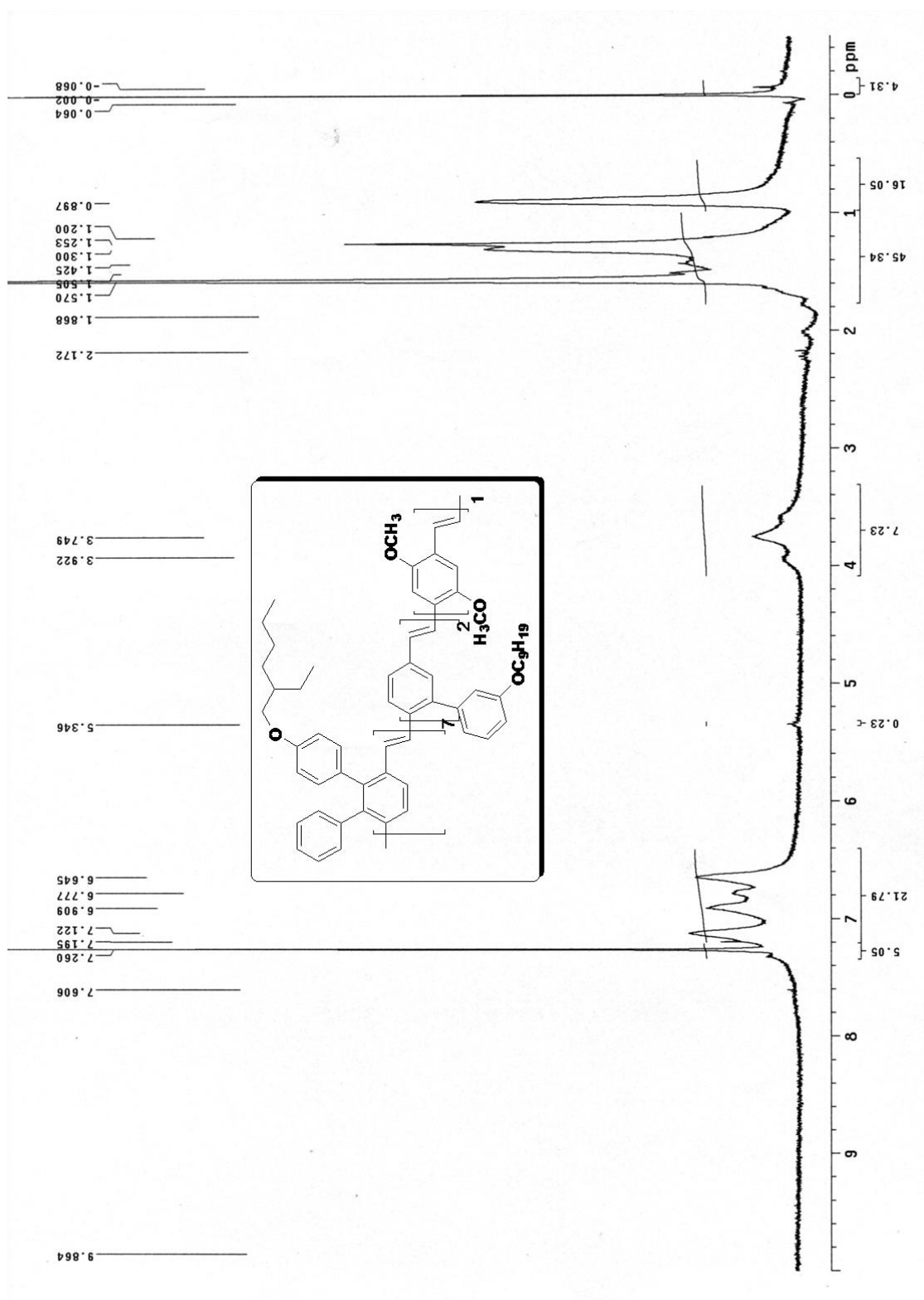
附圖 23. ^1H -NMR spectrum of homopolymer



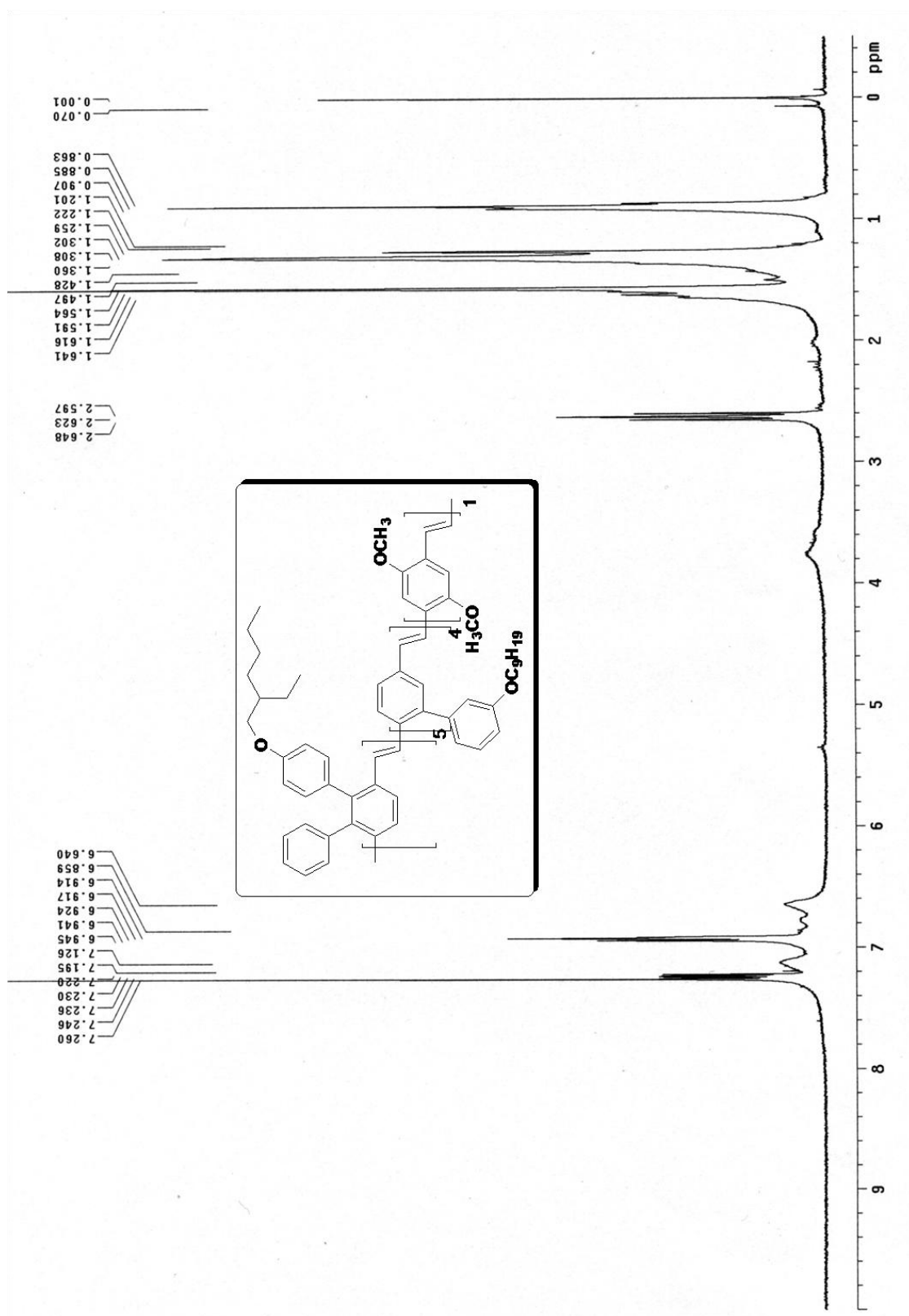
附圖 24. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of SY1



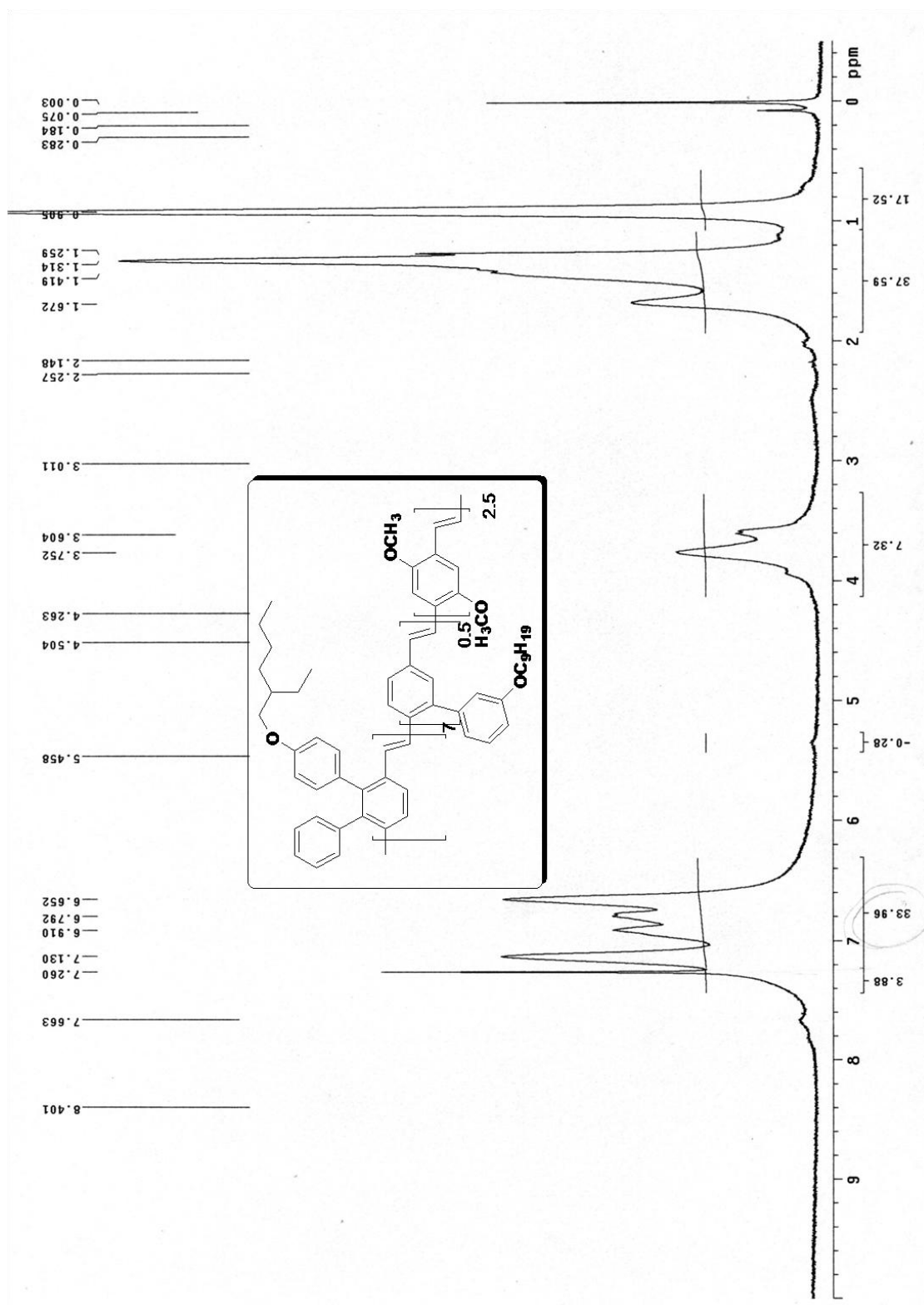
附圖 25. ^1H -NMR spectrum of SY2



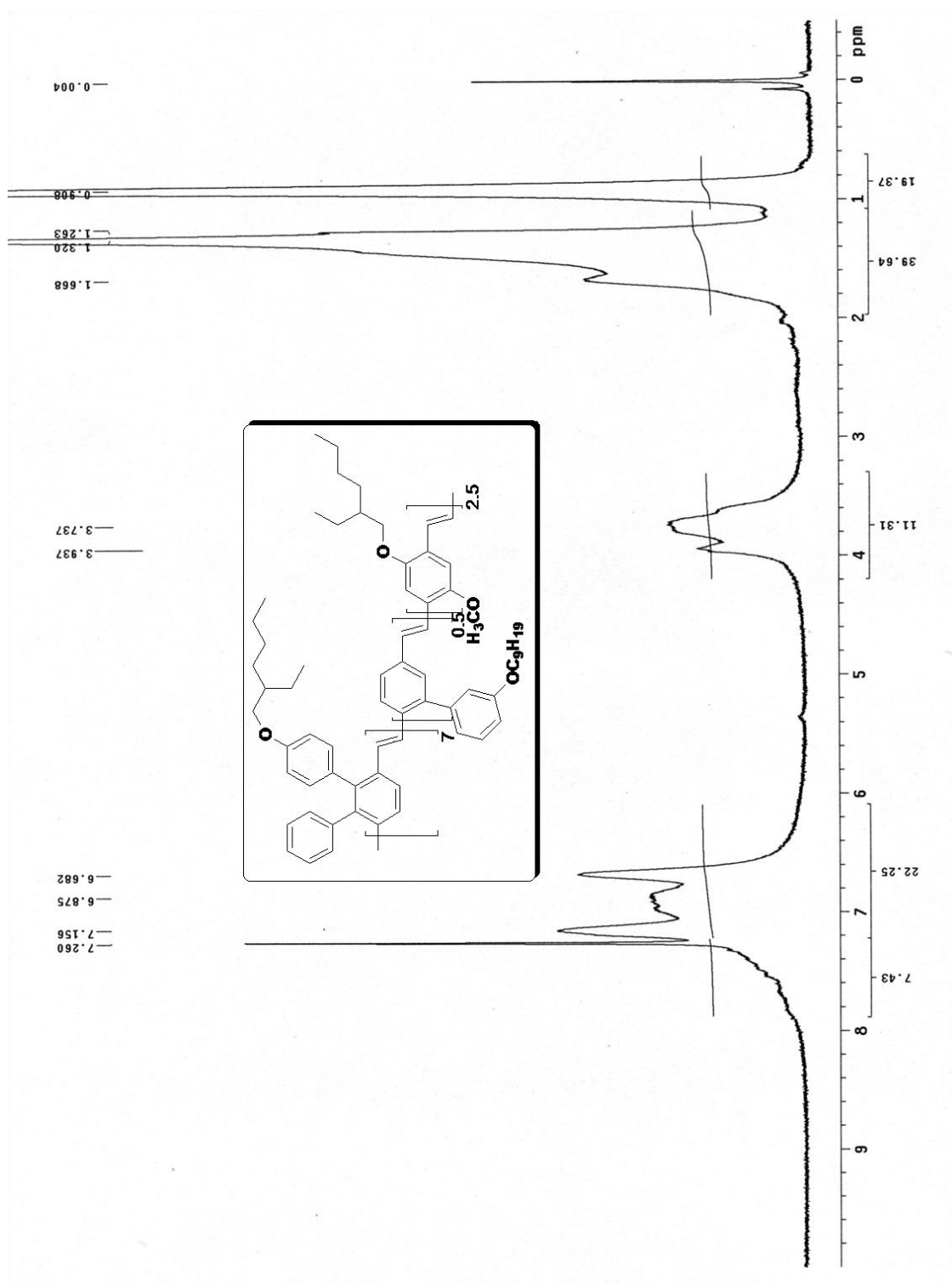
附圖 26. ^1H -NMR spectrum of SY3



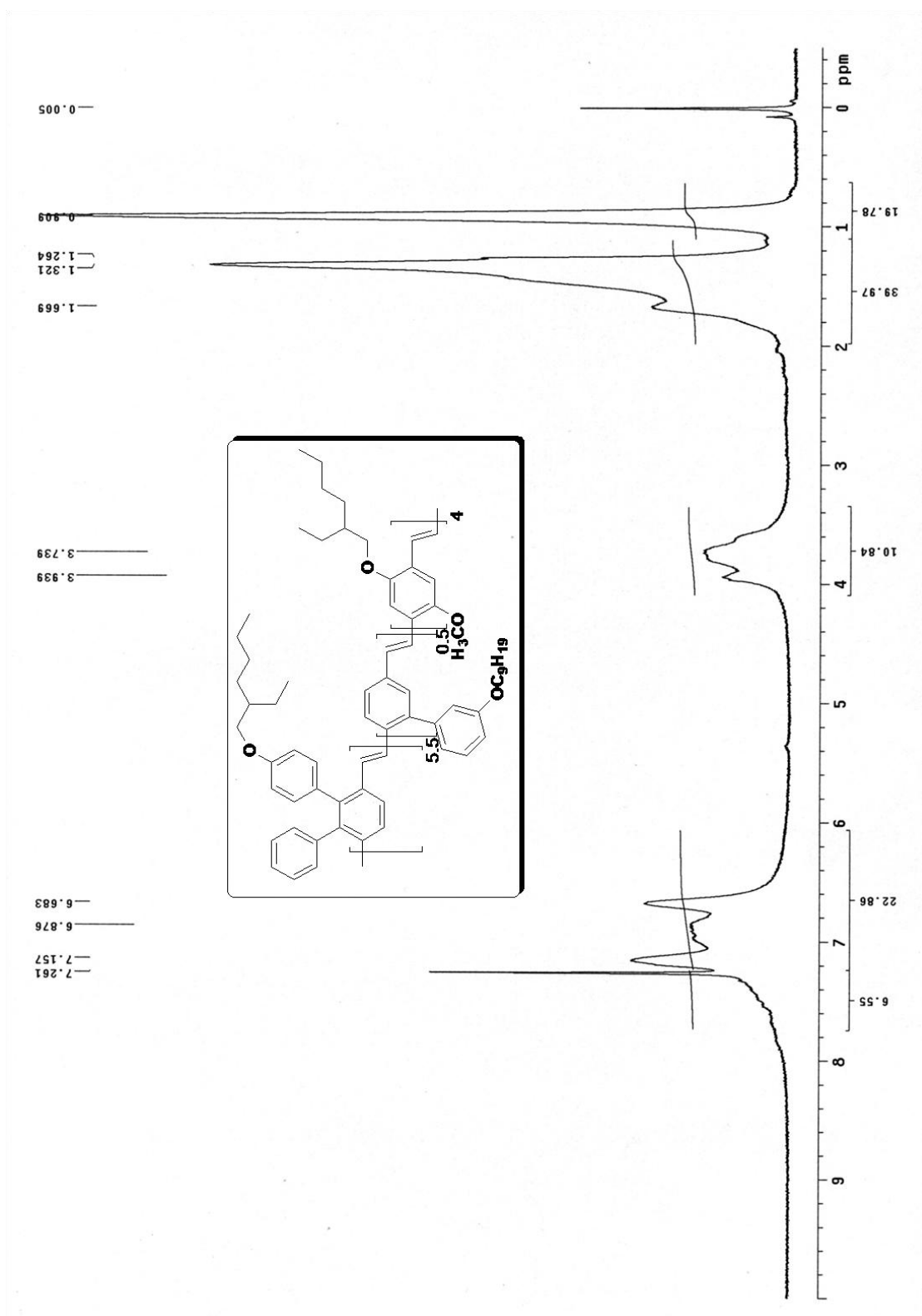
附圖 27. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of SY4



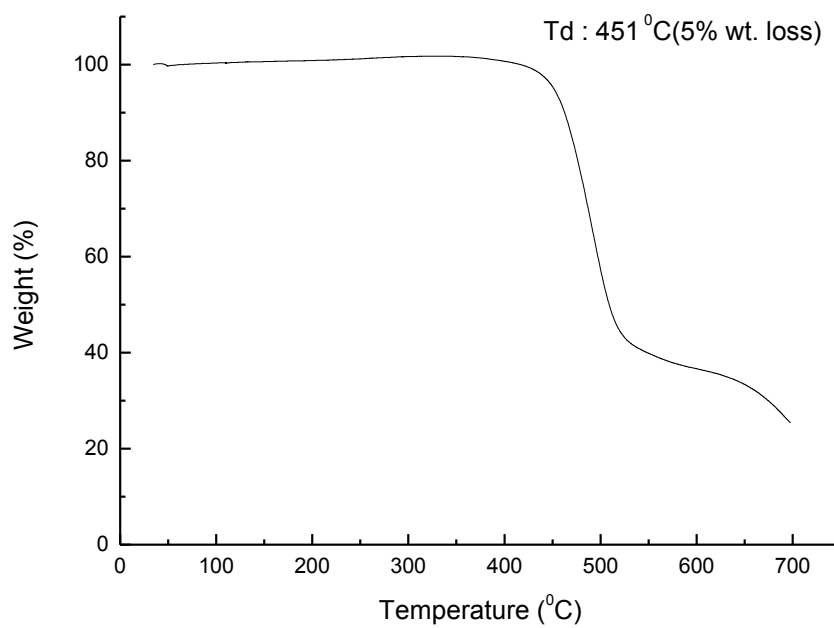
附圖 28. ¹H-NMR spectrum of SY5



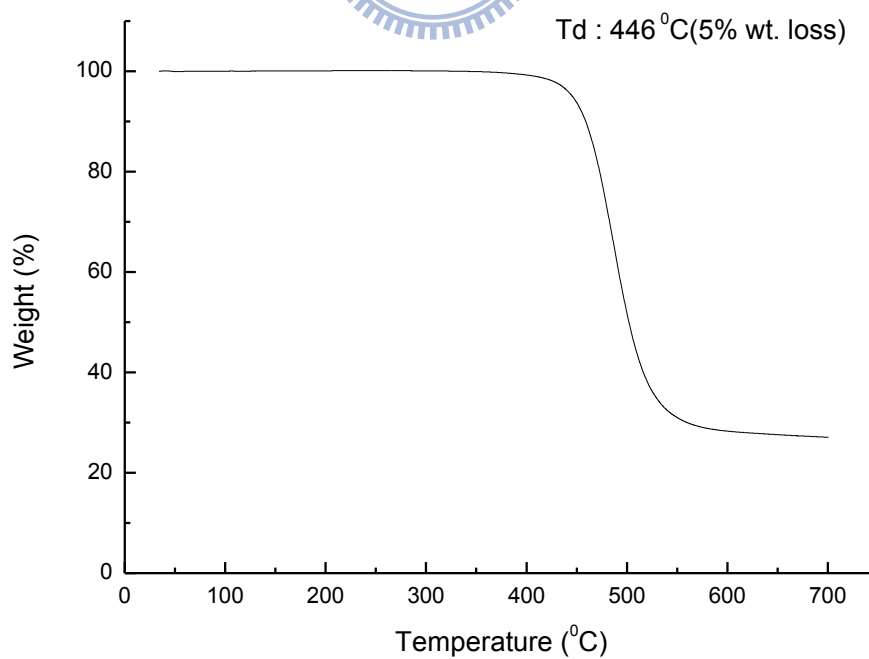
附圖 29. ^1H -NMR spectrum of SY6



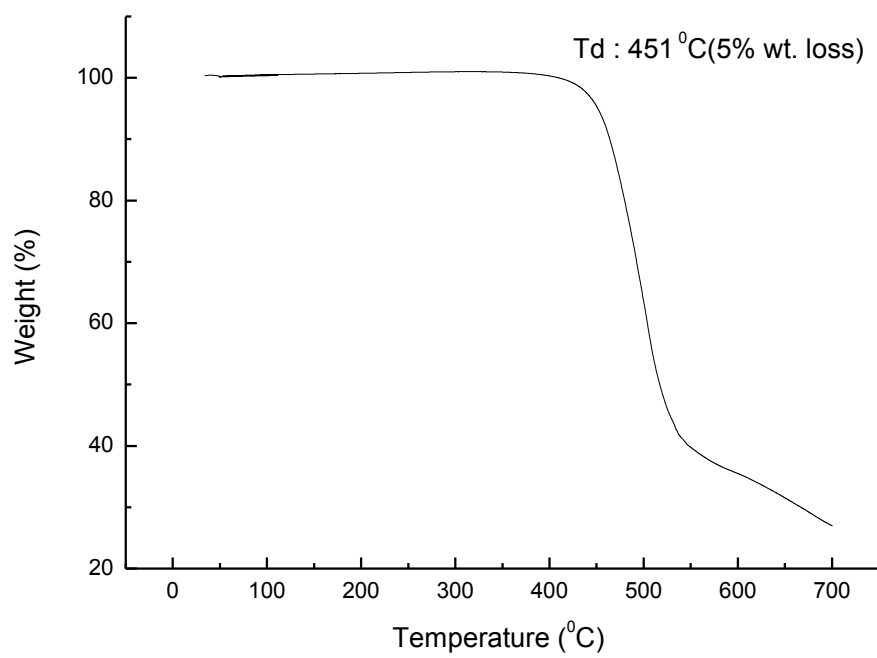
附圖 30. ^1H -NMR spectrum of SY7



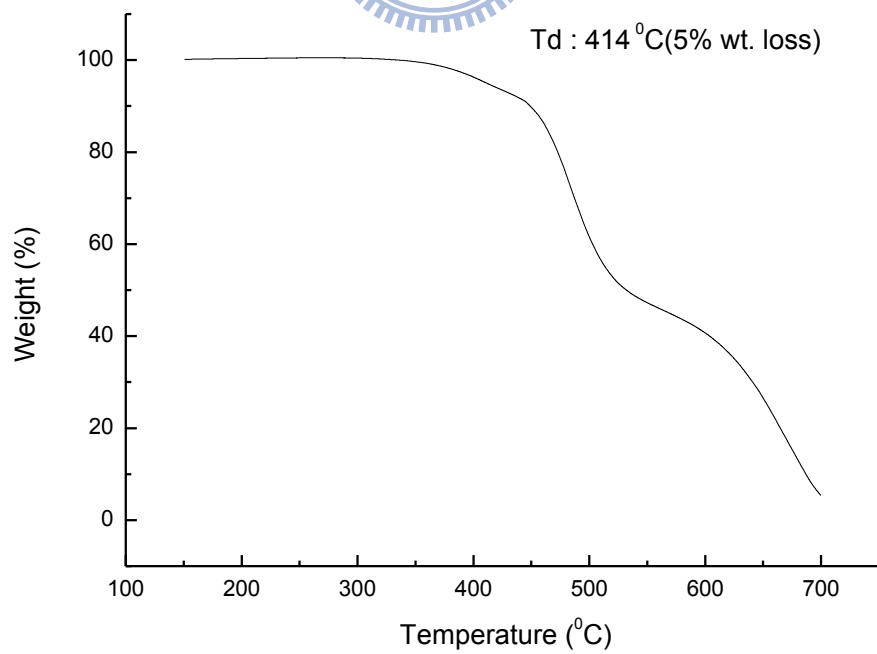
附圖 31. TGA of homopolymer



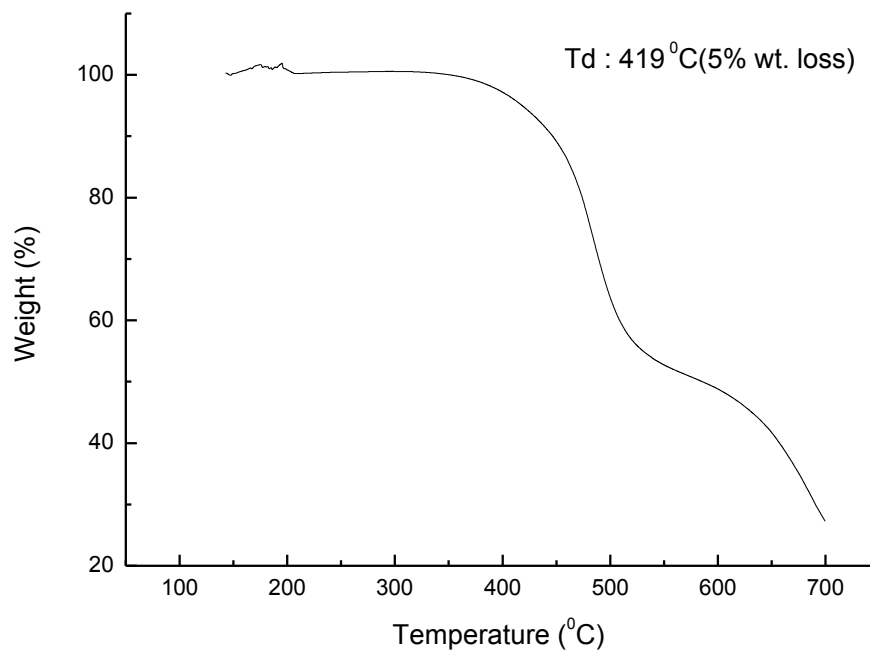
附圖 32. TGA of SY1



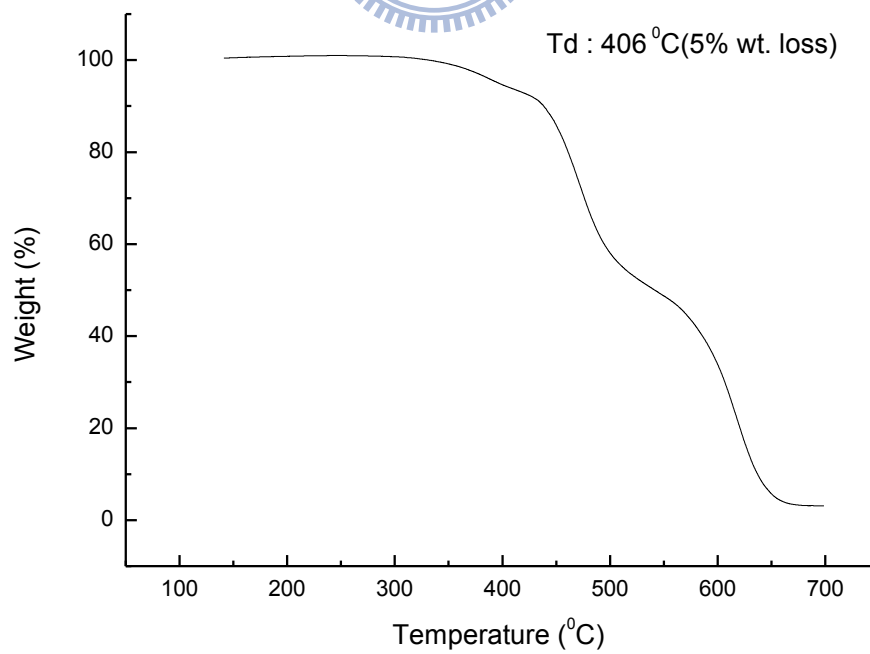
附圖 33. TGA of SY2



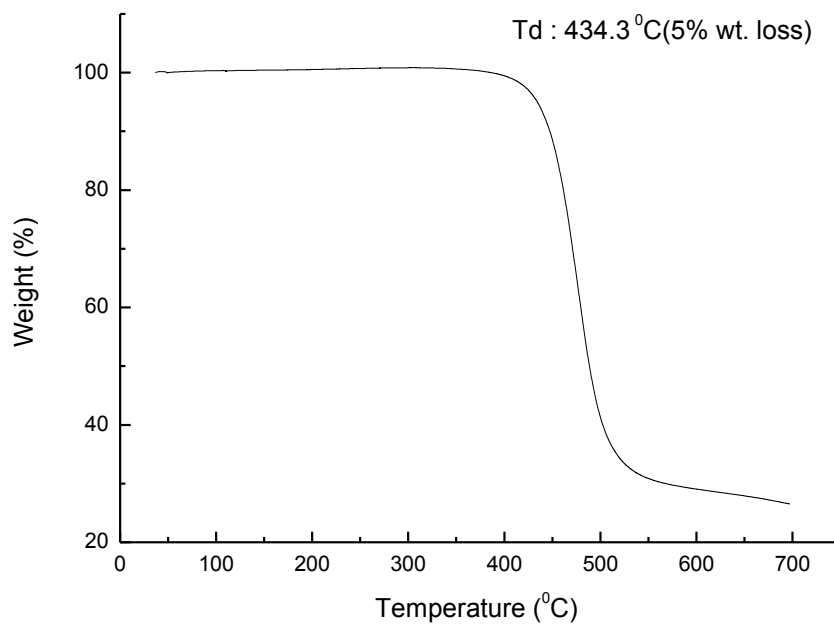
附圖 34. TGA of SY3



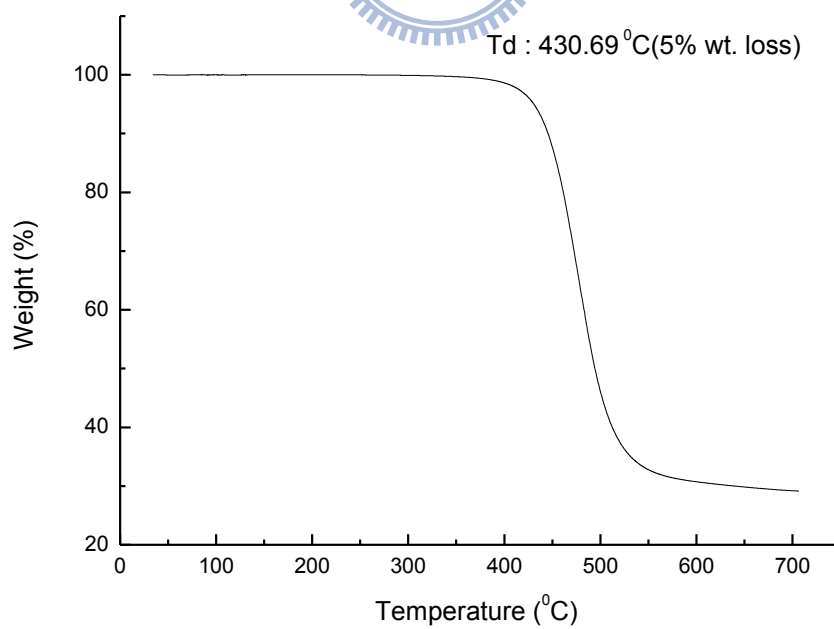
附圖 35. TGA of SY4



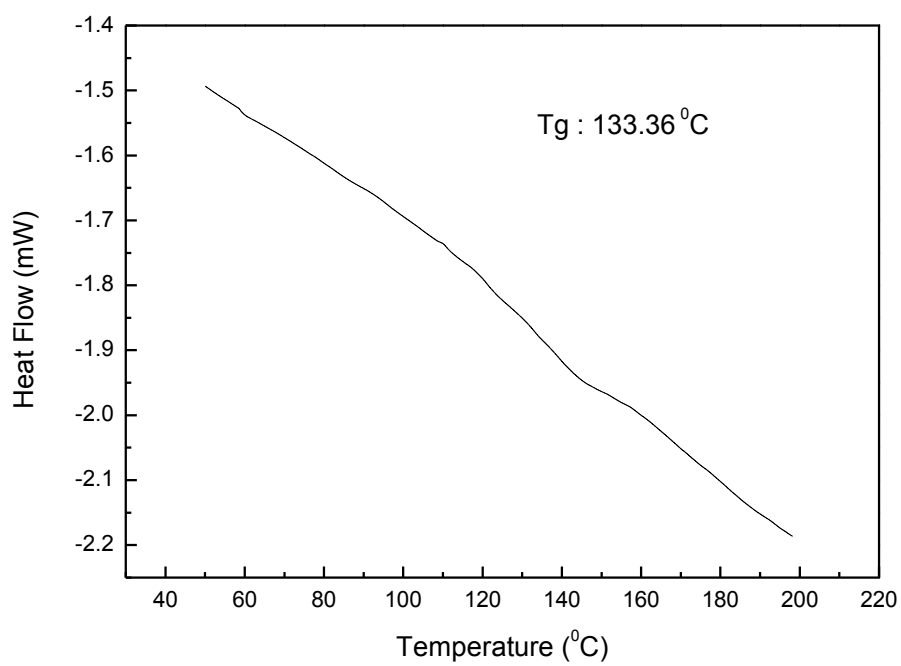
附圖 36. TGA of SY5



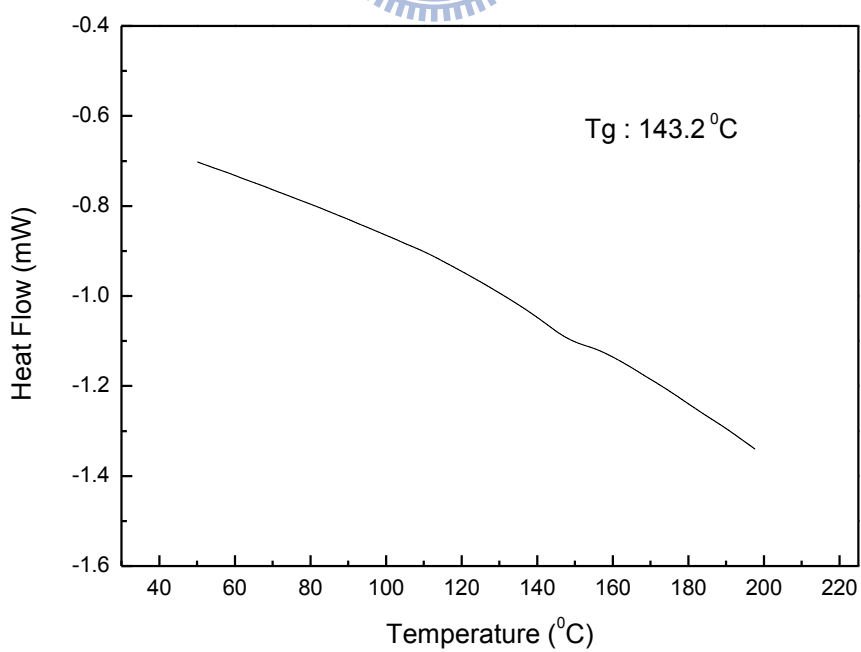
附圖 37. TGA of SY6



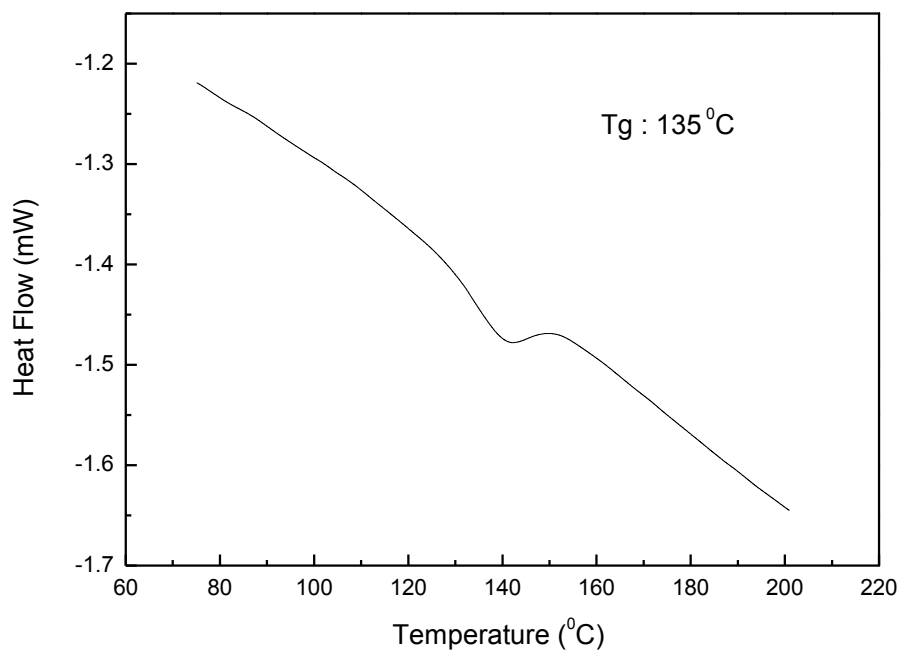
附圖 38. TGA of SY7



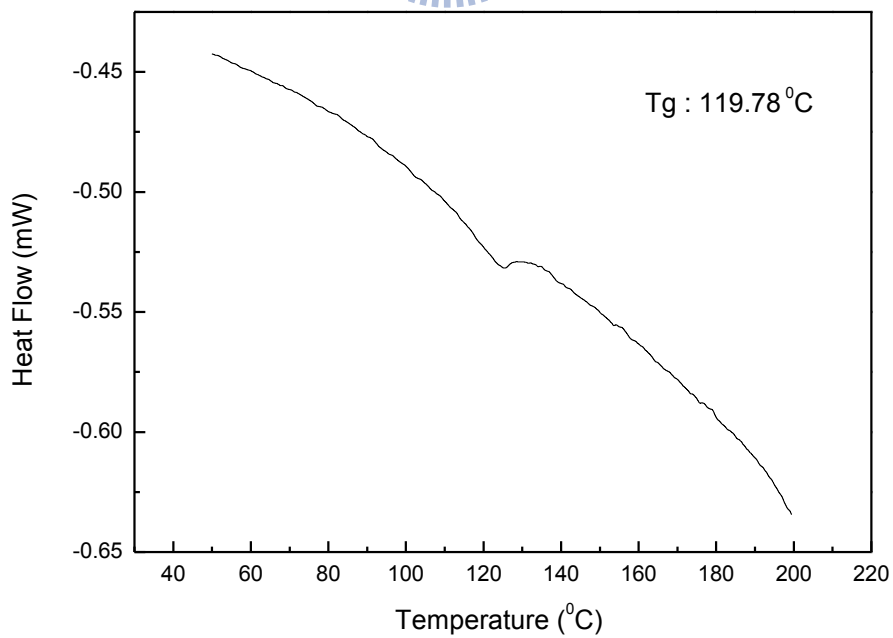
附圖 39. DSC of homopolymer



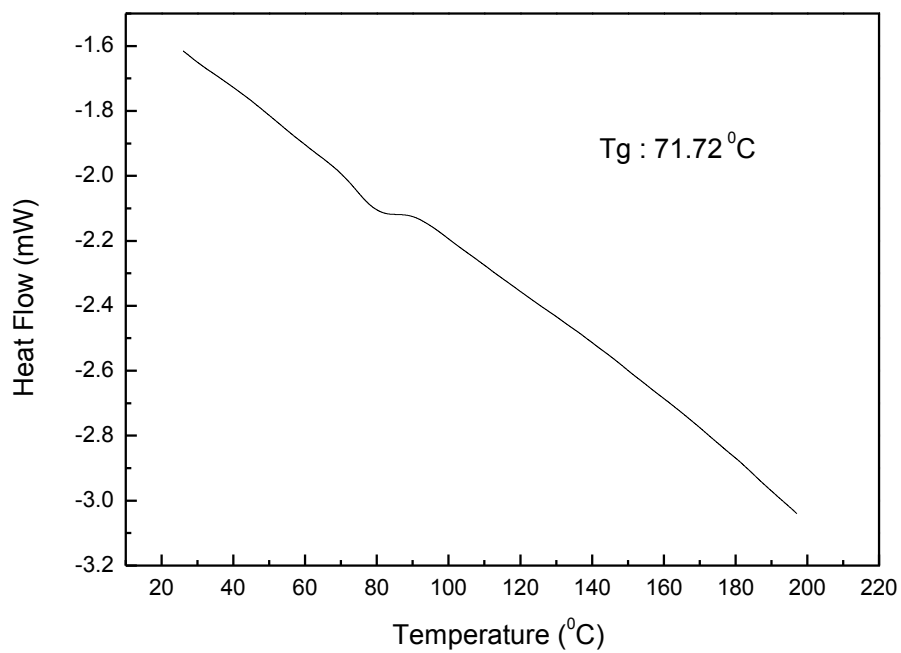
附圖 40. DSC of SY1



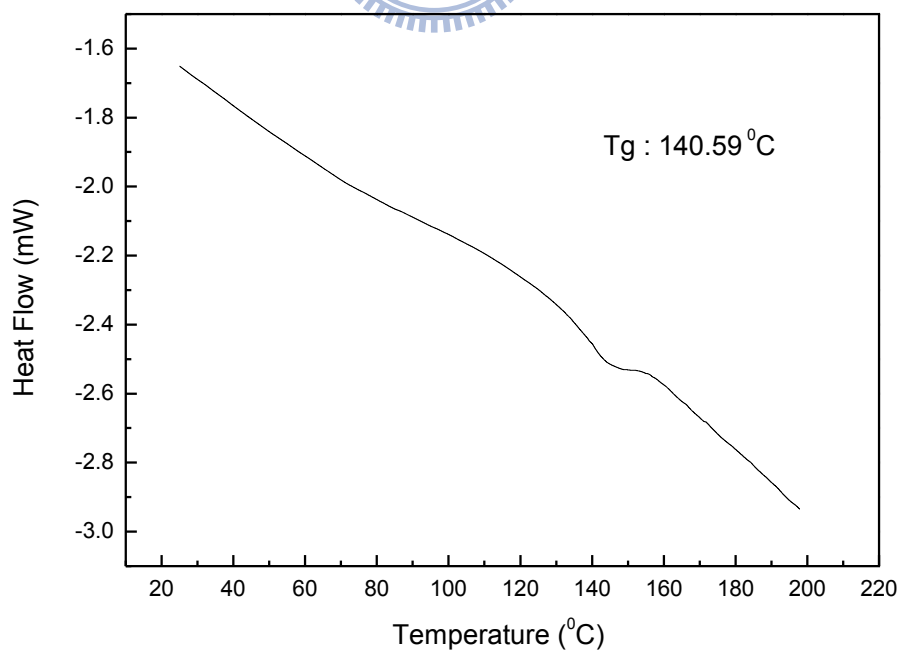
附圖 41. DSC of SY2



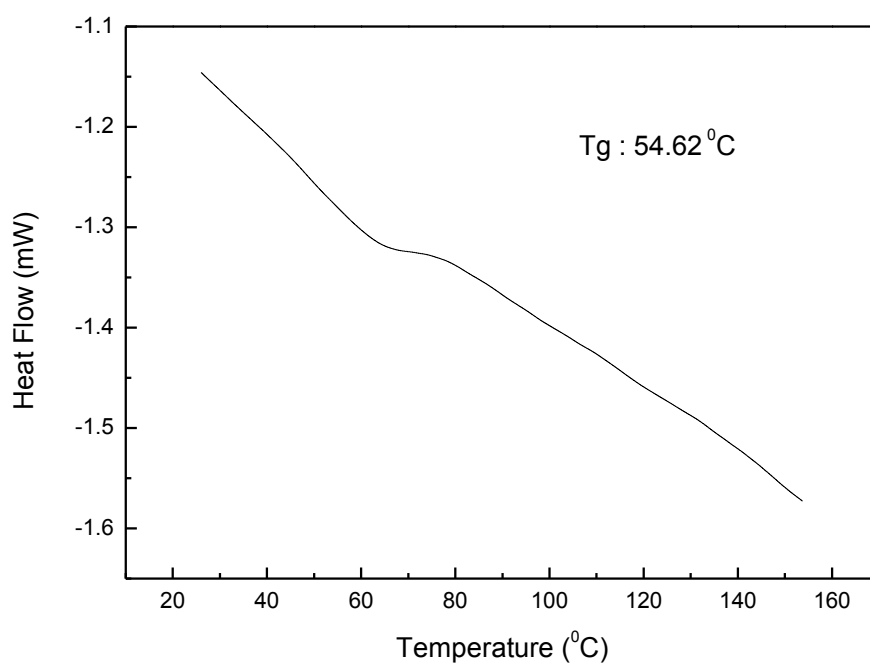
附圖 42. DSC of SY3



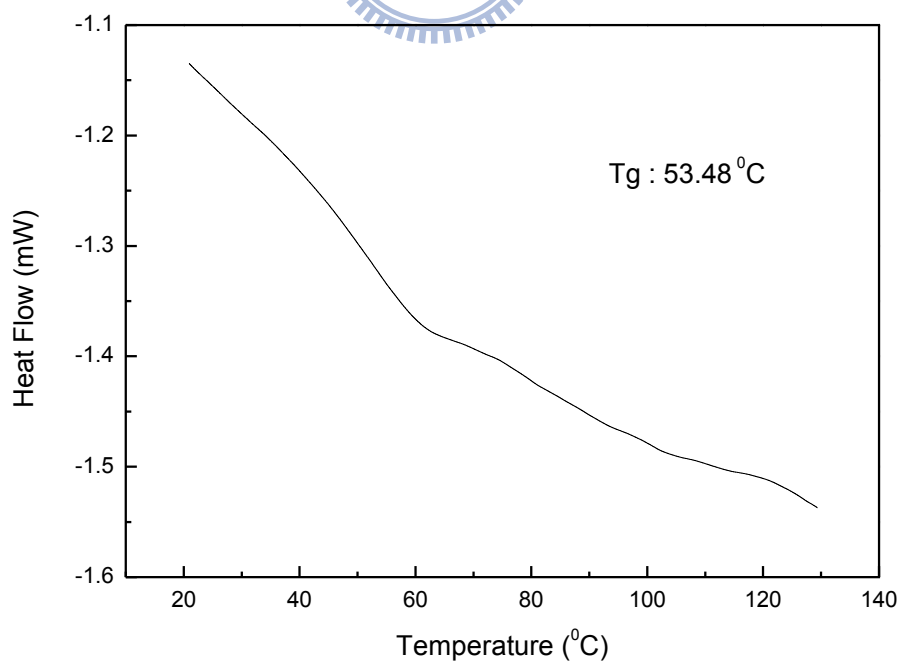
附圖 43. DSC of SY4



附圖 44. DSC of SY5



附圖 45. DSC of SY6



附圖 46. DSC of SY7