

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

探討藉由混摻具互補性氫鍵有機可溶多面體矽氧烷寡聚體

提升尿嘧啶-芘之光電特性

**The study of enhancing electroluminescence performance of
Uracil-Pyrene light emitting device via blending with
complementary hydrogen bonding organosoluble POSS**

研究生：陳雅萍

指導教授：張豐志 教授

中華民國九十九年六月

藉由混摻具互補性氫鍵有機可溶多面體矽氧烷寡聚體
提升尿嘧啶-芘光發光元件電致發光性質與熱穩定性

學生：陳雅萍

指導教授：張豐志

國立交通大學應用化學研究所 碩士班

摘要

我們製備了 DAP-POSS 與 UPy 藉由三點式氫鍵作用力所產生的自組裝系統，經由 FT-IR 與 $^1\text{H-NMR}$ 確認了氫鍵的形成，並計算出在 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 溶劑中的結合常數為 36.8M^{-1} 。所有 DAP-POSS 混摻 UPy 的錯合物組成其熱穩定性皆優於純 UPy，因 UPy/DAP-POSS 產生的超分子錯合物而使兩者有良好的相容性，在 DSC 上僅觀測到一個 T_g ，XRD 則可看到隨著 DAP-POSS 量的增加，芘所產生的 π - π 堆疊下降，此乃因為 DAP-POSS 破壞了 UPy 的堆疊，螢光放射光譜上可看到在 400 nm 芘單體的放射峰出現，在高溫下顏色穩定度與放射波長強度上升。

電激放光元件結構為 ITO/PEDOT:PSS(50 nm)/LEM(50

nm)/LiF(15 nm)/Al(100 nm)，電致放光光譜相較於UPy的放射光譜，DAP-POSS/UPy放射光譜藍移了23nm，因為DAP-POSS破壞了UPy的堆疊，電致放光光譜上可看到在400 nm的芘單體放射峰出現。混摻DAP-POSS的元件因為減低了漏電流的產生，故放光強度(202 cd/m² at 8 V for 80/20, 93 cd/m² at 8 V for 70/30)較未混摻DAP-POSS的元件(59 cd/m² at 9.5 V for 100/0)來的高，放光效率摻了DAP-POSS元件放光效率(0.13 lm/W at 150 mA/cm² for 80/20, 0.08 lm/W at 80 mA/cm² for 70/30)較未混摻DAP-POSS的元件(0.015lm/W at 140 mA/cm² for for 100/0)來的高。CIE座標圖隨著摻入DAP-POSS量上升，UPy/AP-POSS比例由100/0(0.18, 0.27)移動到80/20(0.16, 0.23)，最後到70/30(0.15, 0.20)。

Enhancing electroluminescence performance and thermal stability of Uracil-Pyrene light emitting device via blending with complementary hydrogen bonding organosoluble Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes

Student : Ya-Ping Chen

Advisors : Dr. Feng-Chih Chang

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

A new self-assembly system between DAP-POSS and UPy through three-point hydrogen-bonding interaction was prepared. The formation of hydrogen bonding was confirmed by FT-IR spectroscopy and ^1H NMR in solution. Calculated association constant is 36.8M^{-1} in 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 . All DAP-POSS blend UPy complexes have show an increase thermal stability over the UPy. From the DSC, we only see one T_g , excellent compatibility due to formation of the complementary UPy/DAP-POSS hierarchical supramolecular complexes. The data of XRD can see that the pyrene π - π stacking decrease with increasing DAP-POSS content, the aggregation of UPy can be prevented by the DAP-POSS, 400 nm which is the monomer emission of pyrene was observed in PL spectroscopy. The stability of both color and emission at high temperature was increase with increasing DAP-POSS

content.

A single-layered electroluminescence (EL) device with the configuration of ITO/PEDOT:PSS(50 nm)/LEM(50 nm)/LiF(15 nm)/Al(100 nm) was fabricated. The maximum EL peak of UPy/DAP-POSS composite film was blue-shift for 23 nm compare with UPy emission, and the aggregation of UPy can be prevented by the DAP-POSS, 400 nm which is the monomer emission of pyrene was observed in EL spectroscopy. The luminescence of the UPy/DAP-POSS device (202 cd/m^2 at 8 V for 80/20, 93 cd/m^2 at 8 V for 70/30) was found to be higher than that of UPy device (59 cd/m^2 at 9.5 V for 100/0) in EL device because of reducing current leakage. The luminescence efficiency of the UPy/DAP-POSS device (202 cd/m^2 at 8 V for 80/20, 93 cd/m^2 at 8 V for 70/30) was found to be higher than that of UPy device (59 cd/m^2 at 9.5 V for 100/0) in EL device. Electroluminescence (EL) spectra In CIE coordination was (0.17, 0.22)for 80/20 (0.16, 0.23) and 70/30 (0.15, 0.20).

謝誌

還記得當時還是個剛進實驗室的準研究生，一轉眼便到了畢業的季節，這段日子有許多人的陪伴讓我一點也不無聊，在這裡兩年多的日子裡，我學到了很多事。

首先我要感謝指導教授張豐志老師，當初找老師的時候遇到了許多的意外，感謝您當初幫我解決了難題可以順利開始我的研究生涯，而老師強調自動自發更讓我學會如何將時間進行有效分配，對將來的工作規劃有許多的幫助。其次我要感謝三位口試委員，撥空前來並給予本論文建議與指導，讓我的論文更臻完善。接著我要感謝小朱學長，這兩年來多虧您教我操作許多儀器，有問題時又很適時的給予幫助，讓我論文可以順利的完成。接著我要感謝芳銘學長以及政豪學長，教導了我許多關於光電材料方面的知識，還幫我做了元件，真的很謝謝兩位。

在此更要感謝實驗室個各位學長姊，小杜、佳樺、宜弘、狗弟、阿發、業昇、智嘉、Nikon、嚴博等人，謝謝你們給予我在實驗上的幫助，還有同學們耀正、嘉蔚、佳佑、郁娟、昶禎，讓實驗室充滿了歡笑，最後我要感謝我爸媽、好朋友們，小7、小吉、熊、雅容、秀佩、胖胖以及英傑，在我心情低落時還陪我到處去晃，大吐苦水，有你們在讓我的碩士生涯更加豐富。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XII
附圖目錄.....	XIII
第一章 序論.....	1
1.1 有機發光材料 (Organic light emitting material)	1
1.1.1 光放光理論 (Photoluminescence)	2
1.1.2 量子產率 (Quantum yield)	5
1.1.3 電機發光原理 (Electroluminescence)	5
1.1.4 芘 (pyrene)	10
1.2 超分子化學 (Supramolecular chemistry)	15
1.2.1 分子識別 (molecular recognition)	18
1.2.2 氫鍵 (Hydrogen bond).....	20
1.3 有機無機奈米複合材料.....	25
1.3.1 多面體矽氧烷寡聚物 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes ,	

POSS) 材料發展的起源.....	25
1.3.2 多面體矽氧烷寡聚物在光電材料應用.....	28
1.4 文獻回顧.....	31
1.4.1 單取代POSS在共軛系統中文獻回顧.....	31
1.4.2 多取代 POSS 在共軛樹枝狀大分子 (conjugated dendrimers) 之 文獻回顧.....	32
1.5 研究動機.....	35
第二章 實驗部份.....	37
2.1 溶媒及處理過程.....	37
2.2 藥品.....	37
2.3 實驗器材與光譜儀器.....	37
2.3.1 元件測量(Measurement of device).....	37
2.3.2 薄膜色層分析 (Thin Layer Chromatography, TLC).....	38
2.3.3 管柱色層分析 (column chromatography).....	38
2.3.4 核磁共振光譜 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR).....	38
2.3.5 微差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)...	39
2.3.6 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA).....	40
2.3.7 傅立葉轉換紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR).....	40

2.3.8 X 光粉末射線繞射儀 (X-Ray Diffraction)	40
2.3.9 紫外線與可見光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	41
2.3.10 PL 螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)	42
2.4 實驗步驟.....	42
第三章 結果與討論.....	48
3.1 各骨架合成探討.....	48
3.2 分子識別作用力測量.....	52
3.3 熱性質測量.....	57
3.4 微差掃描熱卡計分析.....	59
3.5 X 光粉末射線繞射分析.....	63
3.6 光學性質探討.....	67
3.7 老化實驗.....	73
3.8 有機發光二極體元件製作與光電性質量測.....	77
第四章 結論.....	82
第五章 參考文獻.....	84
附圖.....	93



圖目錄

圖 1.1 鄧青雲博士所發表利用 Alq ₃ 為發光層製成之高效率元件結構	1
圖 1.2 第一個共軛高分子 PPV 應用在 OLED 上	2
圖 1.3 光放光系統的部份能階圖	3
圖 1.4 OLED 元件基本結構	6
圖 1.5 電激發光原理圖	7
圖 1.6 三芳香胺結構及其衍伸物	8
圖 1.7 芘結構示意圖	11
圖 1.8 芘的吸收躍遷矩	11
圖 1.9 芘的吸收與放射光譜	12
圖 1.10 激發雙聚體與單體所形成之放射光譜	12
圖 1.11 在不同濃度 (A: 10 ⁻² mol L ⁻¹ ; B: 7.75×10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; C: 5.5×10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; D: 3.25×10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; E: 10 ⁻³ mol L ⁻¹ ; G: 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) 芘的放射光譜	13
圖 1.12 能量簡單示意圖	14
圖 1.13 兩分子利用共價鍵與非共價鍵結合之卡通示意圖	15
圖 1.14 懸掛核甘酸分子識別組成之奈米級螺旋堆疊示意圖	16
圖 1.15 利用氫鍵作用力進行分子自組裝所構成規律結構	18
圖 1.16 三點式 G-C 鹼基對與兩點式 A-T 鹼基對作用示意圖	22

圖 1.17	多點式氫鍵作用力.....	23
圖 1.18	氫鍵錯合物受光激發後產生電子轉移動作.....	24
圖 1.19	氫鍵自組裝並利用能量轉移混出白光.....	24
圖 1.20	矽氧烷化合物 (RSiO _{1.5}) _n 製備與結構.....	26
圖 1.21	POSS 的立體結構與特性.....	27
圖 1.22	高分子懸掛不同比率 POSS 之 TEM 圖(a) PFE-POSS-5 and (b) PFEPOSS-10, 可明顯看到 POSS 聚集粒子大小不同.....	27
圖 3.1	苾單體合成路徑.....	48
圖 3.2	DAP-POSS 合成路徑.....	49
圖 3.3	DAP-POSS 的 500Hz ¹ H-NMR.....	50
圖 3.4	DAP-POSS 的 MALDI-TOF 圖, 偵測條件與標準品為 10 ⁻⁴ M Sample (in MeOH) + 30000 ppm 2,5-DHB (in ACN:DI=2:1)	51
圖 3.5	三點式互補性氫鍵錯合物.....	52
圖 3.6	UPy、DAP-POSS 與 50/50 混合物在 2700 cm ⁻¹ 到 3700 cm ⁻¹ 間的 FT-IR 圖譜.....	53
圖 3.7	不同比例 UPy/DAP-POSS 在 1,1,2,2-tetrachloroethane- <i>d</i> ₂ 溶劑之 ¹ H NMR 光譜圖.....	54
圖 3.8	UPy 跟 DAP-POSS 在 1,1,2,2-tetrachloroethane- <i>d</i> ₂ 溶劑下結合常數的 Benesi-Hildebrand 作圖.....	55

圖 3.9	UPy 與 DAP-POSS 在理想狀態下氫鍵識別作用力示意圖...	56
圖 3.10	利用 TGA 所觀測到熱裂解溫度.....	58
圖 3.11	UPy/DAP-POSS 不同比例摻混之 DSC 曲線圖.....	59
圖 3.12	Uracil 雙聚體以及 DAP 多點氫鍵作用力被破壞，產生 U/DAP 氫鍵識別錯合物.....	60
圖 3.13	UPy/DAP-POSS 在不同混摻比下狀態推測圖示(a)0/100 (b) 50/50 (c)70/30 (d)90/10.....	61
圖 3.14	純 DAP-POSS 與 UPy/DAP-POSS 在不同混摻比例下 XRD 圖.....	63
圖 3.15	純 UPy 與 UPy/DAP-POSS 在不同混摻比例下的 XRD 圖...	64
圖 3.16	氫鍵識別距離示意圖.....	65
圖 3.17	由 XRD 觀測到 π - π 堆疊的破壞.....	65
圖 3.18	不同混摻比例在 1,1,2,2-tetrachloroethane 溶液下 UV-Vis 光譜.....	67
圖 3.19	不同混摻比例在 1,1,2,2-tetrachloroethane 溶液下 PL 光譜...	68
圖 3.20	不同混摻比率 UPy/DAP-POSS 的固態薄膜 UV-Vis 光譜...	69
圖 3.21	將所有比率固態薄膜放射光譜對吸收度進行 Normalize...	70
圖 3.22	所有混摻比率的放射光譜對強度做 Normalize.....	71
圖 3.23	150°C 熱處理前後之放射強度變化圖（—熱處理前，-熱處理後）UPy/DAP-POSS (a)100/0 (b)90/10 (c)80/20 (d)70/30 (e)60/40	

(f)50/50.....	74
圖 3.24 UPy、Py 分別與 DAP-POSS 以重量比 50/50 混摻，150°C 熱處理前後放射光譜變化圖（—熱處理前，-熱處理後）.....	75
圖 3.25 電流密度對電壓作圖.....	78
圖 3.26 亮度對電壓作圖.....	79
圖 3.27 放光效率對電流密度作圖.....	80
圖 3.28 電激光譜圖.....	80
圖 3.29 CIE 座標圖.....	81



表目錄

表 1.1	超分子化學常用非共價鍵作用力之能量值以及示意圖.....	20
表 3.1	材料的熱性質 T_g 及 T_d	62
表 3.2	以 1,1,2,2-tetrachloroethane 為溶劑，激發波長為 351nm，濃度 1wt%.....	72
表 3.3	氫鍵識別作用力對熱性質的影響.....	76



附圖目錄

附圖一	化合物 1 的 ^1H NMR(300MHz, CDCl_3)	93
附圖二	化合物 1 的 ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3).....	93
附圖三	化合物 2 的 ^1H NMR(300MHz, CDCl_3).....	94
附圖四	化合物 2 的 ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3).....	94
附圖五	化合物 3 的 ^1H NMR(300MHz, CDCl_3).....	95
附圖六	化合物 3 的 ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3).....	95
附圖七	化合物 4 的 ^1H NMR(500MHz, CDCl_3).....	96
附圖八	化合物 4 的 ^{13}C NMR(500MHz, CDCl_3).....	96
附圖九	化合物 5 的 ^1H NMR(500MHz, CDCl_3).....	97
附圖十	化合物 5 的 ^{13}C NMR(500MHz, CDCl_3).....	97

第一章 序論

1.1 有機發光材料 (Organic light emitting material)

從 60 年代至今，商品化的發光二極體材料大部份以無機材料為主，近幾年高亮度無機藍光和白光 LED 技術更使得發光二極體產業繼續擴大。有機材料的一直到 1987 年才由美國柯達公司鄧青雲等人將有機螢光染料以真空蒸鍍方式製作成雙層元件^[1]，在小於 10 V 的電壓下，外部量子效率可達到 1%，使得有機發光材料與元件更具有實用性的可能，也激起有機材料應用在此領域的熱潮。1990 年，英國劍橋研究群發表了第一個利用共軛高分子 PPV 所製作的 PLED 元件^[2]，使得高分子材料繼導電高分子之後又向顯示的領域邁進。

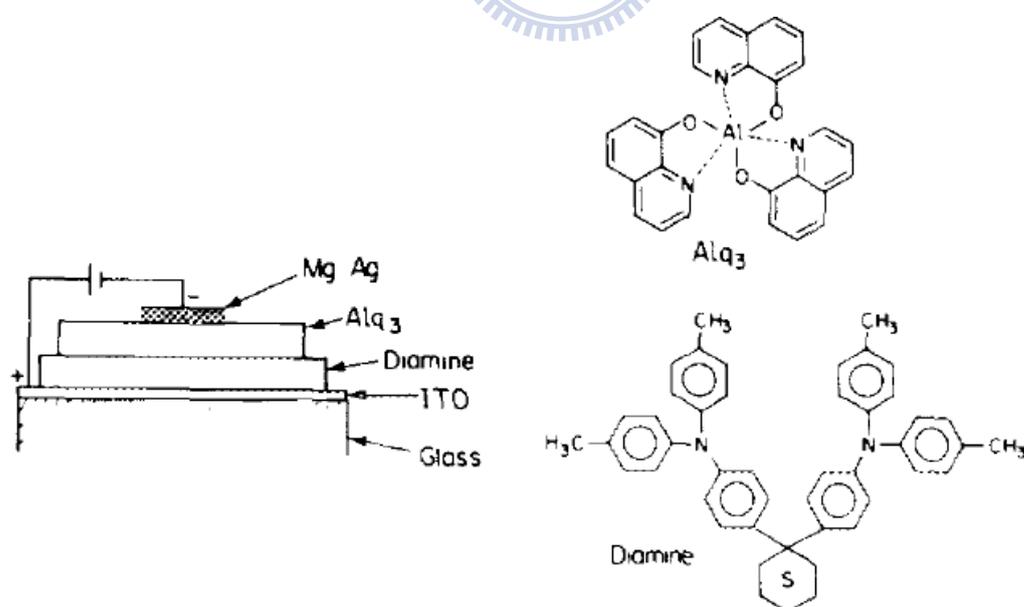


圖 1.1 鄧青雲博士所發表利用 Alq₃ 為發光層製成之高效率元件結構

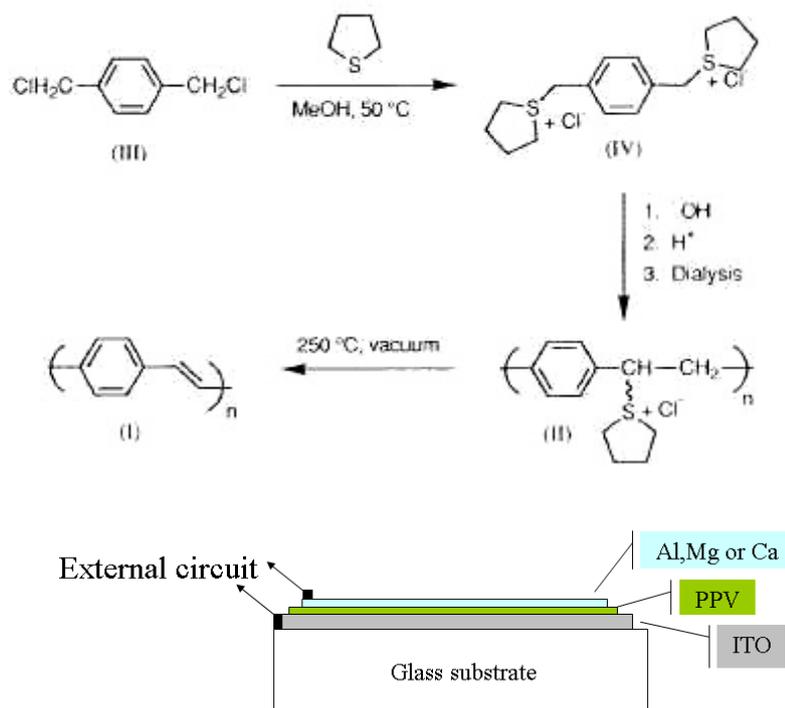


圖 1.2 第一個共軛高分子 PPV 應用在 OLED 上

無機發光二極體以不同發光層材料配合不同磊晶生產技術，如液相磊晶法 (LPE)、有機金屬化學氣相沉積法 (MOCVD) 及分子束磊晶法 (MBE) 等方式，這些技術無法製造高解析度顯示器，反觀有機分子加工性好，並可在任何基板上成膜，另一方面有機材料分子結構具多樣性與可塑性，可經由化學結構的設計調變有機材料的熱性質、機械性質、發光性質與導電性質，材料有很大的改進空間。發光二極體的應用遍及電子、光電及民生等各項產品，未來更有可能取代傳統光源，成為消耗能源低且新光源。

1.1.1 光放光理論 (Photoluminescence)

螢光方法與磷光方法相似之處在於都是藉由吸收光子後而發生激發反應，通常會以光放光（Photoluminescence）來稱呼此二方法。螢光方法與磷光方法不同之處在於，在放射螢光的過程所涵蓋之電子能階躍遷行為中並不包括有電子自旋性的變化現象，其生命期很短，約 $<10^{-5}$ 秒。相對地，磷光放射過程包括有電子自旋性的變化現象，即發生系統間跨越現象而轉換到三重態，相對於放射現象，激發三重態的平均生命期約在 10^{-4} 到10秒或者更久的時間範圍，亦即在停止照光之後，磷光放射現象仍可維持一段時間長度。

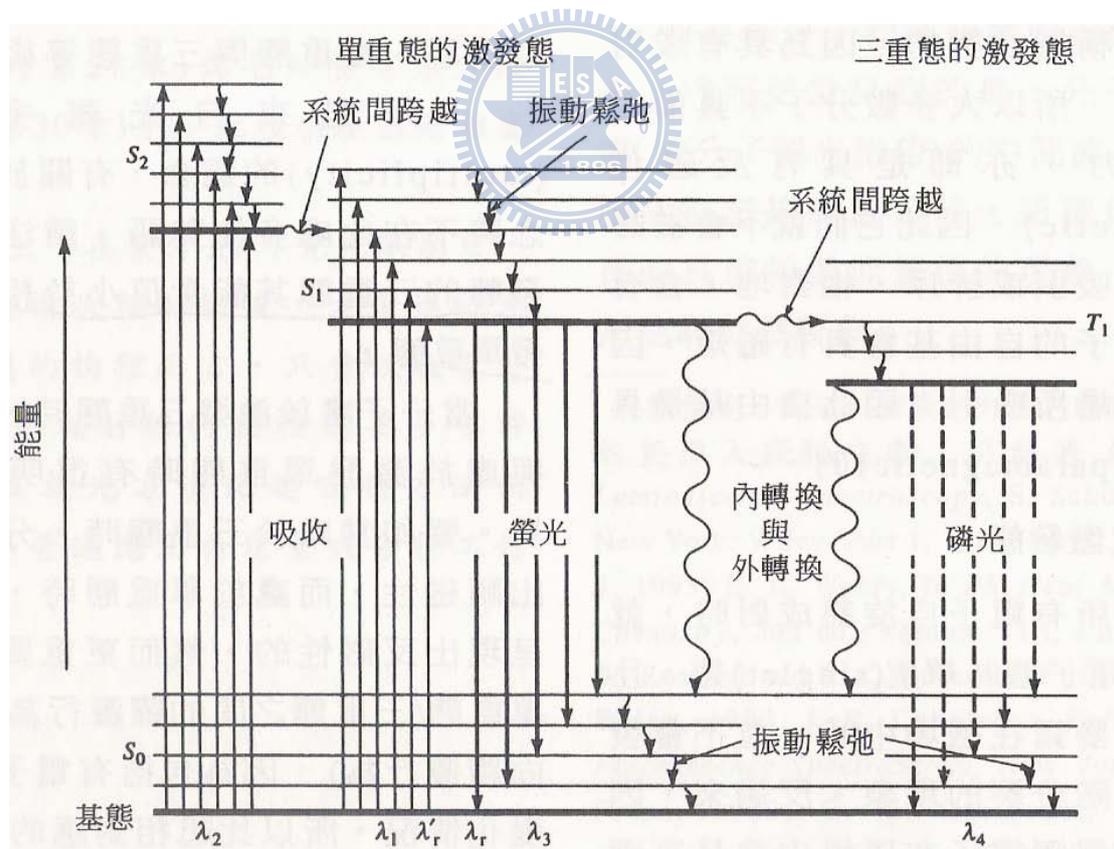


圖 1.3 光放光系統的部分能階圖示^[3]

圖 1.3 為典型光放光分子的部分能階圖示。最低的粗水平線代表分子的基態能階，通常為單重態，而標記為 S_0 。在室溫中，該能階幾乎代表在溶液中所有分子的能量。較上層的粗黑線代表三個電子激發態能階的振動基態能階。其中左邊兩條粗黑線代表第一電子單重態 (S_1) 與第二電子單重態 (S_2)。在右邊的粗黑線代表第一電子三重態 (T_1) 的能量。就像在一般情況中，第一激發三重態的能量會小於相對應的單重態能階之能量值。

在這四個電子能階中的每一個，都存在眾多相關震動能階，而以較淡的水平線表示之。如圖 1.3 所示，當吸收兩幅射線譜代之後，其中一只譜帶之中間波長值約為 λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$)，第二只之中間波長值則在較短的波長處 λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$)。激發反應會導致分子被轉換至數個震動激發態的其中任一個，因為直接激發至三重態的過程包括了多重性的變化，其發生機率值是很低的，所以這種躍遷過程的發生可能性是很微小的，因而這種直接激發過程就不表示出來了，此種低發生機率的躍遷現象稱為不允許 (forbidden) 的躍遷現象。

通常電子激發態分子可藉由無輻射線放射現象的一系列快速振動鬆弛與內轉換步驟，而鬆弛到回到最低激發能階，因此常會因為由第一電子激發態的最低振動能階鬆弛回到電子基態之任何一個振動

能階的躍遷行為，而產生螢光放射現象。

1.1.2 量子產率 (Quantum yield)

量子產率 (quantum yield) 或者量子效率 (quantum efficiency) 就是指發生放光之分子數目與所有被激發之分子數目的比值。一個受激發的分子會經由幾種途徑鈍化 (deactivate) 回到基態 (ground state)，這些途徑互相競爭，最後選擇途徑受動力學控制。螢光量子產率 (Φ_f) 決定於最低激發態單重態所進行之去活化過程的相對速率常數 k_x —螢光放射 (k_f)、系統間跨越 (k_i)、外轉換 (k_{ec})、內轉換 (k_{ic})、預解離 (k_{pd})、解離 (k_d) 等各項過程的速率常數。這時可以下列式子表示出其關係式：


$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_d}$$

如果非輻射過程 (如系統間跨越、內轉換、外轉換) 的速率常數較大時，量子效率會很低，此化合物就不適合當作發光材料，只有從單重激發態直接以輻射方式鈍化回到基態才可得到螢光發射，而發光波長取決於發光的能量，即是基態和激發態的能量差，也就是能隙 (bandgap, $E_g = |E_{\text{HOMO}}| - |E_{\text{LUMO}}|$)。

1.1.3 電機發光原理 (Electroluminescence)

電激發光（Electroluminescence，EL）是一種電能轉換為光能的現象，但因其在運轉的過程中不會發熱，所以一般俗稱”冷光”。

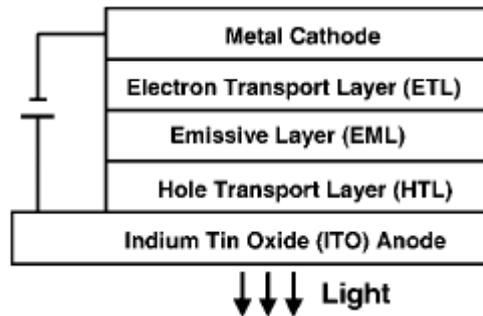


圖 1.4 OLED 元件基本結構^[4]

OLED 的基本結構是由一薄而透明半導體性質的銦錫氧化物（ITO）為陽極，與金屬陰極如同三明治般將有機材料層包夾其中，有機材料層包括電洞傳輸層（HTL）、發光層（EL）、與電子傳輸層（ETL）。如圖 1.5 所示，當施加一正向外加偏壓，元件內會形成一個電場，在電場作用下，電洞會由 ITO 陽極注入電洞傳輸層（HTL）的 HOMO 能階，電子則由陰極注入電子傳輸層（ETL）的 LUMO 能階，當電洞電子分別通過電洞傳輸層與電子傳輸層進入發光層後結合形成激發子（Exciton），此激發態在一般環境下不穩定，能量會以輻射形式釋放出光能量回到基態完成電激發光過程，因此電激發光是一個電流驅動的現象。

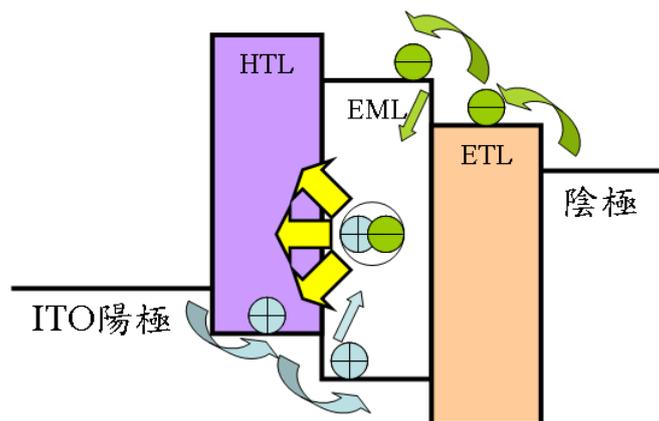


圖 1.5 電激發光原理圖

為了將電子或電洞有效注入有機材料，降低注入能障是第一要務，大多數應用在電機發光之有機材料LUMO能階落在2.5-3.5 eV，HOMO落在5-6 eV^[5]，故陰極必須是一個低功函數金屬，陽極則需要用高功函數材料去做搭配方可得到最低注入能障。陰極除了使用低功函數金屬，例如鎂與鈣，然大多數金屬在大氣中穩定性差，抗腐蝕力也不好，為克服低功率函數金屬的高度化學活性問題，所以利用各種低功函數金屬與抗腐蝕金屬的合金來最為陰極材料，此類合金具有較好的成膜性與穩定性。亦可在在陰極和有機層之間加入一層極薄的氟化鋰(LiF)，而LiF可以有效地降低電子從陰極注入到有機層的能障。

陽極選擇必要條件則有高導電度、高化學穩定性以及功函數須與電洞注入材料HOMO能階可匹配，若當做透明元件陽極則在可見光區透明度要高。金屬及透明導電氧化物為常用的陽極材料，金屬因為透光度不高，膜厚需小於15 nm才在可見光區有足夠穿透度，銦錫氧化

物 (Indium Tin Oxide, ITO) 是常被用做陽極導電體的導電氧化物。ITO的功函數在4.5-4.8 eV，且相當穩定、導電度高且透光性佳，他的可見光穿透度接近90%且電阻率也很低，非常適合用來作為陽極導電材料，故在OLED研發上被廣泛使用。

電洞傳輸材料需將電洞自陽極引入有機層以及傳輸電洞，材料本身具有較易氧化的特性。三芳香胺這一類有機化合物的電洞移動率都很高 (10^{-3} - 10^{-4} cm/Vs)，故常用在電洞傳輸材料改質上。現在設計電洞傳輸材的重點放在高耐熱穩定性上，在電洞傳輸層與陽極界面中要減少能障並可自然形成良好的薄膜。

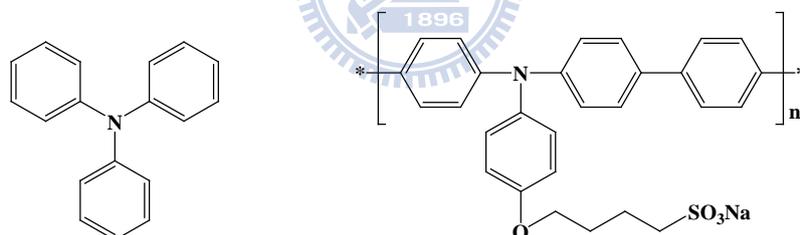


圖1.6 三芳香胺結構及其衍生物^[6]

電子傳輸材料在有機薄膜中傳導過程為一連串氧化還原作用，故需具有可逆電化學還原和夠高的還原電位，LUMO能階須與發光層匹配，電子移動理想上要與電洞移動率相同，然實際上卻是遠小於電洞傳導速率，故電子移動速率要夠高才能將電荷再結合區域移到遠離陰極的地方並增加激發子產生速率，薄膜須具非結晶性方可避免光散射

或結晶所產生的衰變。

發光層材料可分為螢光發光材料與磷光發光材料，有機導電分子通常為平面高共軛電子分佈系統，分子間的堆疊可使載子的傳輸與遷移速率發揮到最好，但分子間的堆疊卻會導致量轉換與高濃度下的螢光淬熄造成放光效率下降，研究上常將具有剛性且高立體阻礙性的分子導入分子結構或者利用摻雜方式、混摻方法等破壞堆疊以減低螢光淬熄。相較於紅光與綠光材料，藍光材料的發展是相對的慢的。許多穩定的藍色發光材料已在公開文獻中報導，粗略可歸類成以下幾類：二芳香基蒽（diarylanthracene）^[7]、二苯乙烯芳香族（distyrylarylene）^[8]、芴（fluorene）^[9]以及芘（pyrene）^[10]

由於 OLED 發光是屬於電流驅動（電子電動注入後再結合），因此量子效率比較能描述 OLED 內的發光機制好壞，量子效率定義為放出光子數目與注入電子數目的比率，可分為外部量子效率與內部量子效率，外部量子效率只在觀測方向射出元件表面的光子數與注入電子數的比率，對螢光材料而言理論上最大外部量子效率為 5%，磷光材料則為 15%。計算公式如下：

$$\eta_{\text{EXT}} = \gamma \times \eta_r \times \eta_f \quad (\text{or } \eta_p) \times \eta_c$$

γ ：電子與電洞注入平衡因子或稱為再結合分率

η_r ：再結合後形成激發子的比率，螢光為 25 %，磷光為 75 %

$\eta_f(\eta_p)$ ：激發子採螢光(磷光)形式回到基態的比率

η_c ：光放射出元件外部的比率

如果應用在顯示技術上，發光效率又稱電流效率，和發光功率是較常被使用的，前者注重發光材料特性的考量，後者則注重面板耗電和能量系統設計的考量。

1.1.4 芘 (pyrene)

芘為一多環芳香族碳氫化合物(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)，其結構為四個苯環混合組成之平面芳香族系統。芘及其衍生物通常應用在染料或者染料的前驅物上^[11]，也常用在測量金屬離子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等)、芳香族硝基化合物、氧氣以及生物分子上^[12-16]。芘可以形成激發二聚體，並可以自許多染料以非輻射性能量轉移當作能量接收者，放射的震動光譜對於環境十分的敏感，高量子效率 (Ethanol 在 273K 的量子效率為 0.65、Cyclohexane 在 273K 的量子效率為 0.65)、長生命週期 (Ethanol 在 273K 下可達 410 ns，Cyclohexane 在 273K 下可達 450 ns)^[17]、良好的電荷傳輸效率^[18,19] 以及與分析物的強親和力^[20] 等優點，一直以來廣受注目與應用。

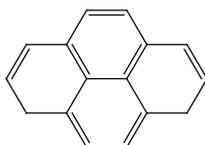


圖 1.7 芘結構示意圖

對於芳香碳氫化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 而言，吸收躍遷矩 (absorption transition moments) 通常在分子平面上，分子軸的方向與激發電子態相關，以芘為例子，其躍遷矩沿著長軸為 S_0-S_2 ，短軸為 S_0-S_1 。

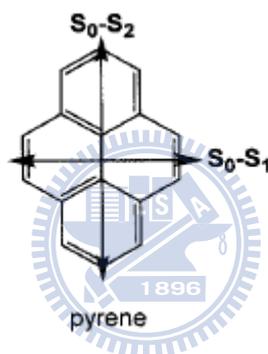


圖 1.8 芘的吸收躍遷矩^[17(d)]

許多芳香碳氫化合物常會形成激發二聚體 (excimer)，例如芘以及萘，其放射波長比起單體 (monomer) 的放射波長而言會坐落在較長波長位置，且看不到振動光譜 (vibration band)。芘的 UV-Vis 吸收光譜約在 335 nm，螢光放射光譜大約在 370 到 450 nm 之間，而激發二聚體的放射光譜約在 480 nm，比起單體的放射光譜相差了 50 nm 以上^[22,23,17(a)]，如圖 1.9 所示^[21]，根據 Birks 的解釋，芘在激發狀態

下除了可以直接放出光子回到基態以外，還可以藉由擴散方式短暫與基態芘分子結合形成激發二聚體錯合物回到基態^[24]。

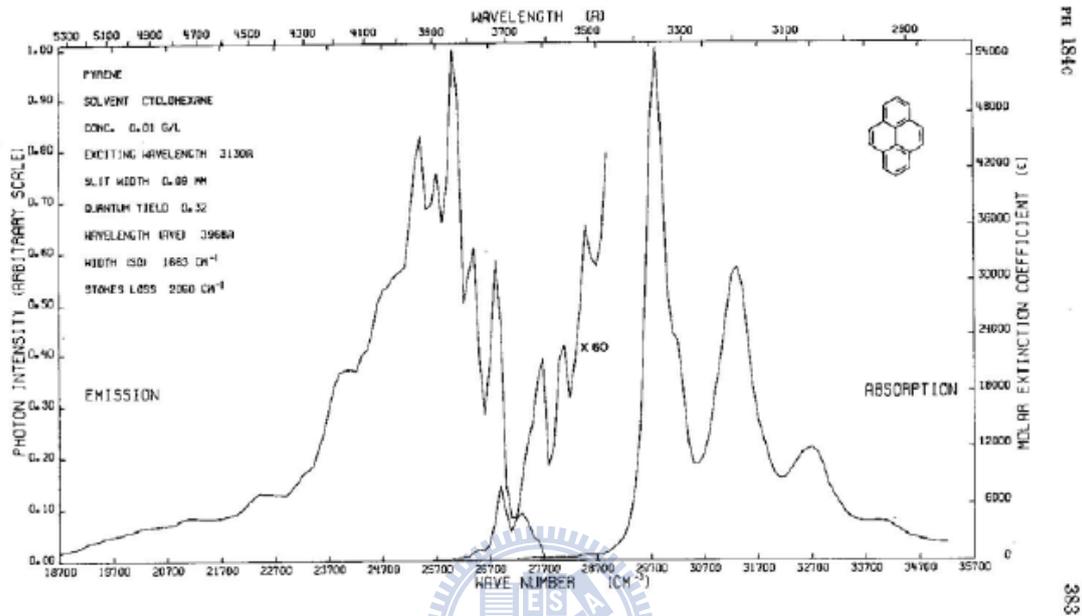


圖 1.9 芘的吸收與放射光譜^[21]

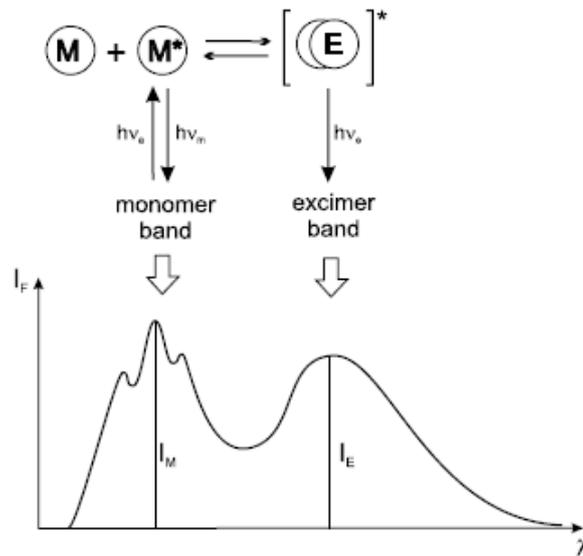


圖 1.10 激發雙聚體與單體所形成之放射光譜

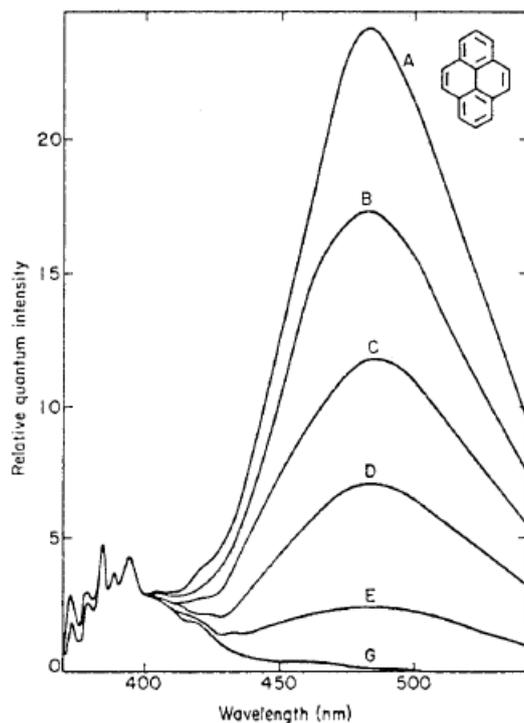


圖1.11 在不同濃度 (A: 10^{-2} mol L $^{-1}$; B: 7.75×10^{-3} mol L $^{-1}$; C: 5.5×10^{-3} mol L $^{-1}$; D: 3.25×10^{-3} mol L $^{-1}$; E: 10^{-3} mol L $^{-1}$; G: 10^{-4} mol L $^{-1}$) 芘的放射



利用能量圖 (圖 1.12) 來做說明，較下方的曲線代表兩分子在基態時的排斥能，較上面的曲線表示兩分子 (其中一個分子在基態) 在芳香環間在最小距離 3~4 Å 下可形成激發雙聚體，對芘來說此距離約為 3.37 Å，激發雙聚體穩定能 (ΔH) 的實驗值為 170 kJ/mol。相較於單體的譜帶而言，激發雙聚體的放射光譜與結構是無關的，因為最低能態分裂故可以考慮為一連續譜帶。^[17(d)]

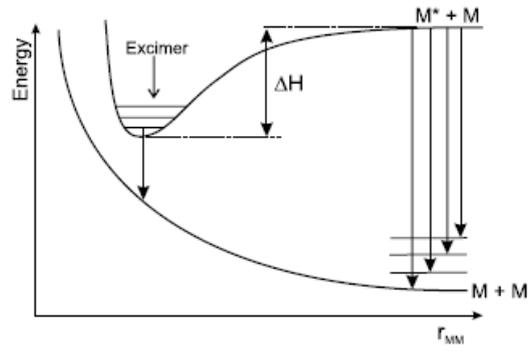


圖1.12 能量簡單示意圖



1.2 超分子化學 (Supramolecular chemistry)

超分子化學是化學的一門分支，如果分子化學是研究共價鍵的化學，那超分子化學則是研究分子間以非共價鍵相互作用的化學。超分子化學的研究對象是一些較弱且較具可恢復性的分子間作用，例如氫鍵、凡得瓦爾力、金屬配位、 π - π 堆疊、分子極性、化學結構的立體障礙、光學活性中心以及親疏水性等，而超分子化學從這些研究中闡明瞭一些新概念，例如分子的自組裝 (self-organization)、摺疊 (replication)、分子識別 (molecular recognition)、合作現象 (cooperativity) 以及主-客體化學 (host-guest chemistry)。

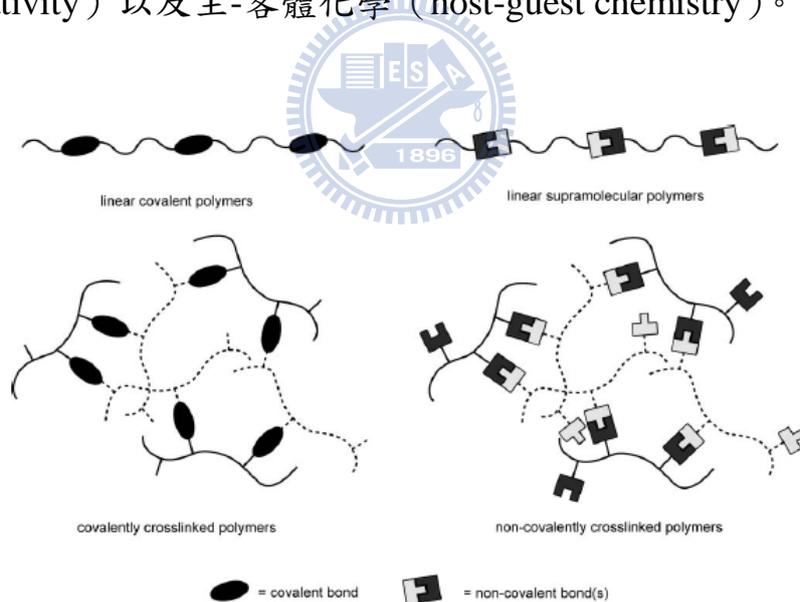


圖1.13 兩分子利用共價鍵與非共價鍵結合之卡通示意圖^[25]

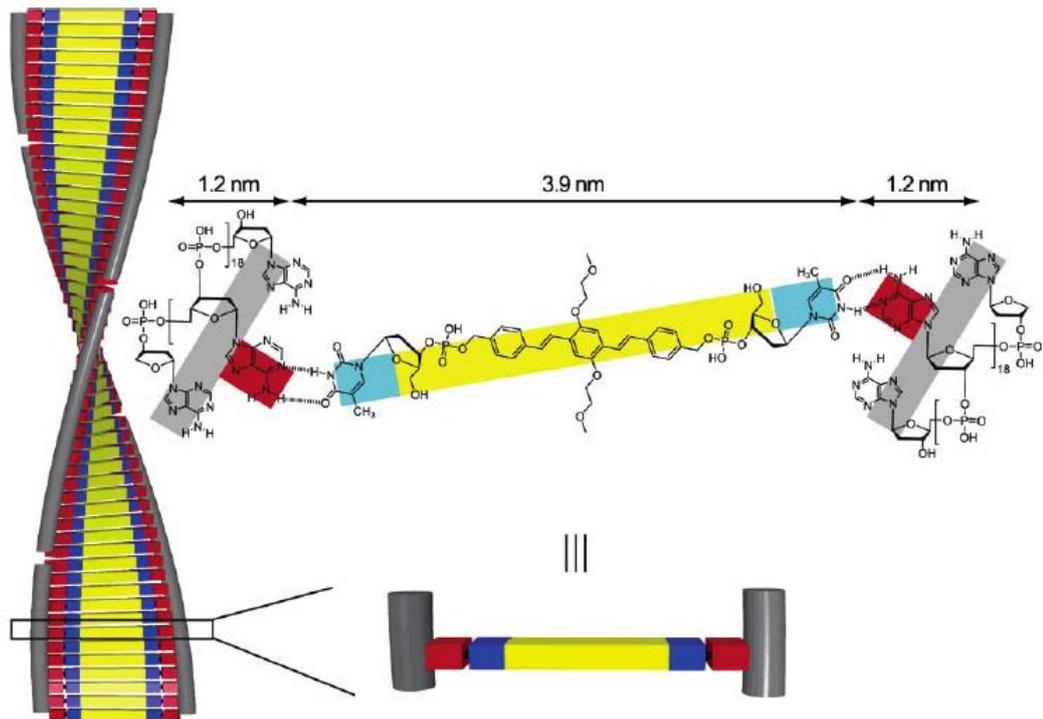


圖1.14 懸掛核苷酸分子識別組成之奈米級螺旋堆疊示意圖^[26]

自從Dalton的原子論得到完善之後，長期以來，分子就成為了化學最主要的研究物件。自20世紀以來，在生命體系和某些複雜體系中陸續發現了一些傳統分子理論難以有效地處理或者表述的現象，例如DNA大分子有序結構的形成。1967年，C. J. Pederson發表了關於冠醚選擇性錯合金屬離子的重要工作，暗示了分子聚集體的形態對化學反應的選擇性所起到的重要作用，這可以說是第一個在人工合成中的自組裝作用。而D. J. Cram等受到和核酸的晶體結構以及免疫系統專一性的啟發，從1950年代起就想設計和合成較簡單的有機化合物來模仿自然界存在的一些化合物的功能，而高度結構化的配合物是中心，當Pederson的工作一發表，他就意識到這是一個入口，首次提出了主

客體的概念以及主客體化學，開展了系列的主客體化學的研究。主客體也就是生物學中常採用的受體與基質，它們間的作用是典型的自組裝作用。而J. M. Lehn等在Pederson 工作發表後，意識到這種物質可以將大環抗菌素的配價能力與醚的化學穩定性結合起來，進一步考慮到具有三維球形空腔的物質，能夠整體包圍離子，將形成比平面大環更強的配合物，由此設計了大雙環配體、多重識別配體等，研究了它們的結構、催化性能、傳遞性能，並進一步進行分子元件的設計，在分子水準上構造了具有一定結構的分子聚集體。Lehn還提出了超分子的概念，按照Lehn的定義，超分子化學為高於分子層次的化學，其研究物件為兩種或者兩種以上化學物種依靠各種分子間力結合在一起，具有高度複雜性組織的實體。超分子化學為化學學科提供了新的觀念，方法和道路，設計和製造自組裝構建元件，開拓分子自組裝途徑，使具有特定結構和集團的分子自發地按照一定方式組裝成所需要的超分子，並進一步聚集成宏觀的聚集體。

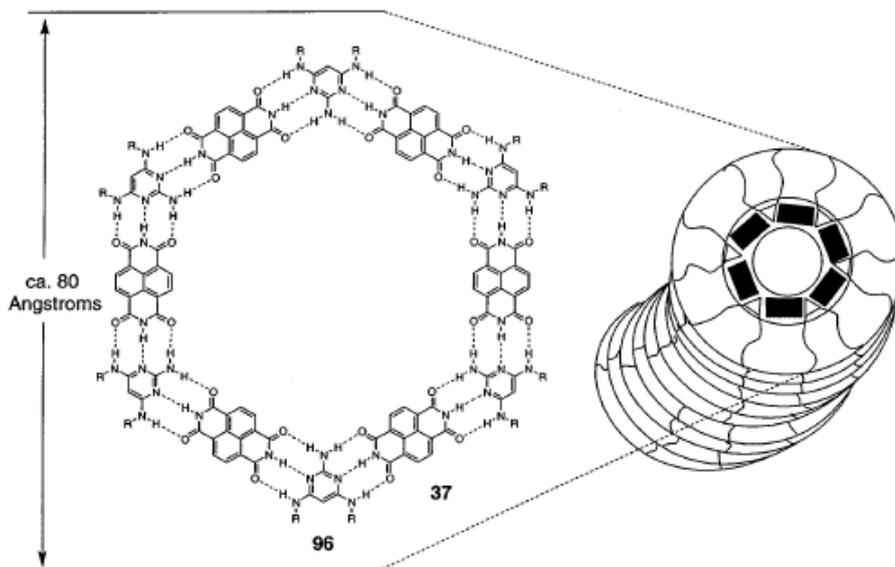


圖1.15 利用氫鍵作用力進行分子自組裝所構成規律結構^[27]

超分子化學作為化學的一個獨立的分支，已經得到普遍認同，他是一個交叉學科，涉及無機與配位化學、有機化學、高分子化學、生物化學和物理化學，而通過非共價鍵的相互作用，分子可進行自組裝而實現不同尺度上的規則結構，形成分子元件，因此它也構成了奈米技術、材料科學和生命科學的重要組成部分^[28,29]。分子自組裝科學不僅在材料科學和資訊科學等領域已著極其廣闊的應用前景，對於生物、醫藥技術的進一步發展以及揭示生命過程中的各種機制都有著重要的理論意義及應用價值^[30]。

1.2.1 分子識別 (molecular recognition)

所謂分子識別是指主體對客體選擇性結合並產生某種特定功能的過程，是組裝高級結構的必要途徑和研究組裝體功能的基礎。主體

分子通過氫鍵、凡得瓦爾力、金屬配位、 π - π 堆疊等非共價鍵弱作用力與客體分子相互識別，作為超分子化學的核心，超分子的設計需要對分子間鍵的本質、強度和空間的特徵有清楚的認識。將分子識別作用引入到奈米材料體系中，可以實現奈米材料的組裝，並且在某種條件下可以實現組裝的智慧化。組裝所得到的材料體系具有獨特的光、電、催化等功能，在分子元件、分子調控等領域有著巨大的應用價值。

在無機體系中，金屬原子常常起到連接配位體的作用，因此中心原子—配位原子之間的配位鍵也應包含在內。對於有機化合物而言，主要含有以下兩類分子間相互作用：其中之一各向同性且為一般為中程的作用力。這些力一般限定了分子的形狀以及密堆積模式；另一類為各向異性且一般為長程的作用力，這類力包含靜電力和涉及雜原子（C，N，O，F，Cl，Br，I，P，S，Se等）之間或雜原子與C、H原子之間的相互作用，主要包括包括離子間力，強定向的氫鍵（O-H \cdots O，N-H \cdots O），弱定向的氫鍵（C-H \cdots O，C-H \cdots N，C-H \cdots X，X為鹵素）及其他弱作用力。如X \cdots X，N \cdots N，S \cdots X等。其中，氫鍵是超分子識別和自組裝中最重要的一種分子間相互作用，在超分子化學，分子識別，晶體工程等各個領域中，氫鍵都是設計分子的聚集體的不可缺少的手段，而多點式氫鍵作用力因作用力較強、具有方向性以及明確性，在超分子組裝結構應用更是普遍。

表1.1 超分子化學常用非共價鍵作用力之能量值以及示意圖^[31]

Interaction	Energy (kcal/mol)	Illustration
Ion-Ion	10-90	
Ion-Dipole	10-50	
Hydrogen Bond	1-15	
Dipole-Dipole	1-10	
π - π stacking	1-5	
Dispersion	1-5	
Solvent Effect	1-10	

1.2.2 氫鍵 (Hydrogen bond)

氫鍵依IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)中的定義為，具強電負度 (electronegativity) 原子和氫原子之間的鍵結。另一種定義是由Pauling所提出。在特殊環境下，一個氫原子會受到其他兩個原子的吸引，造成此兩個原子之間好像有鍵結形成，這種作用即稱為氫鍵。氫鍵可以是分子間或分子內的，分子間的氫鍵可用下面這形式來表示：



…代表氫鍵；X和Y是電負度較大的原子。通常X與Y屬於F、O及N原子中的一員時，即具明顯氫鍵結。為了使X和Y原子中電子雲之間斥力最小，在 $R_1-X-H\cdots Y-R_2$ 中，X和Y應儘量遠離，故 $R_1-X-H\cdots Y-R_2$ 必須在同一直線上。這表明氫鍵具有方向性。

氫鍵在原子X及Y之間建立一個作用力，其中Y電負度大於氫原子，而XH基團通常作為質子提供者（proton donor, D），而Y則為質子接受者（proton acceptor, A）。氫鍵強度隨著XH鍵結的偶極矩（dipole moment）及Y原子上的孤對電子（electron lone pair）的增強而增強。由於氫鍵的作用較強，涉及面較廣，在生命超分子體系以及新型材料分子中都極為重要



在分子識別的許多實例中，例如蛋白質—DNA絡合物的組裝，基因密碼的讀取酶—底物中間物的形成中都涉及到氫鍵的作用。自從1953年由James Watson等人於Nature期刊上發表DNA雙股螺旋構造的核心結構為腺嘌呤（A）-胸腺嘧啶（T）以及胞嘧啶（C）-鳥嘌呤（G）所組成之核酸鹼基對後，啟發了大眾對於生命藍圖的認知，更引起了生化與製藥等巨大的變革。核酸鹼基通過多點氫鍵配對具有高度嚴密的選擇性和識別性，核酸鹼基對的概念可以被引入生物化學、超分子化學以及新穎材料製造等。自然界中已有相當多氫鍵作用力為主的小

分子被人所發現並且精確的合成出來。核酸鹼基在氫鍵作用力的自組裝上尤其具有廣大的適用性，此外並可形成穩定的Watson-Crick型氫鍵，包含三點式G-C鹼基對 (K_a 為 $10^3 \sim 10^5 \text{ M}^{-1}$ in CDCl_3) 以及兩點式A-T鹼基對 (K_a 為 10^2 M^{-1} in CDCl_3)，亦有其他不同的氫鍵組合可供選擇，包括Hoogsteen及wobble鹼基對^[32]，還有一些兩點式同型二聚體及三點式鹼基對以及鳥嘌呤組成之四點式氫鍵^[25]。

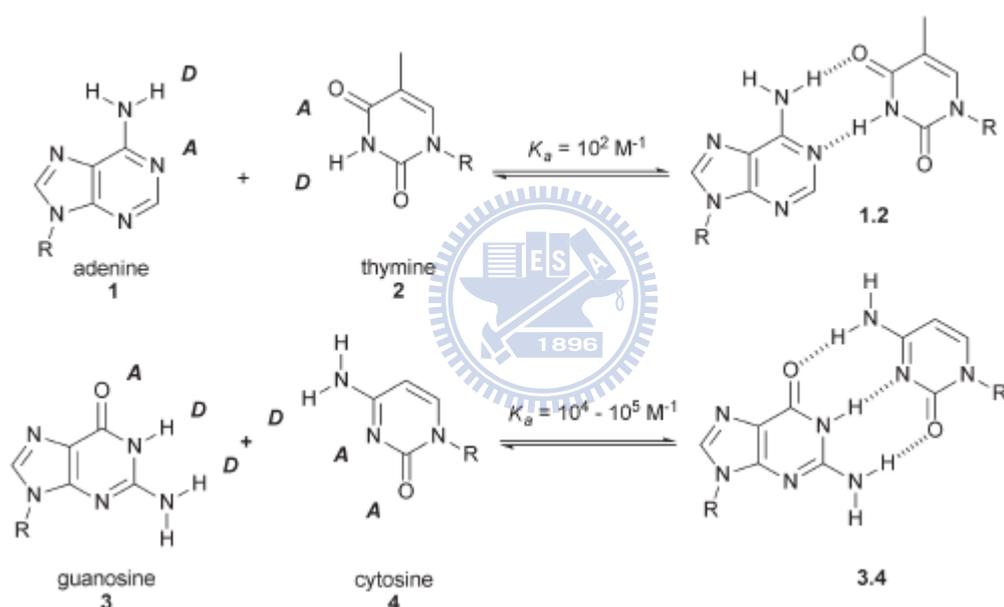


圖1.16 三點式G-C鹼基對與兩點式A-T鹼基對作用示意圖^[25]

人們大量的在小分子體系裡設計了依靠氫鍵實現的分子識別，例如巴比妥酸 (Barbituric acid) 與含氮分子 (例如2,6-二氨基吡啶衍生物) 之間的組裝^[33,34]，多點式氫鍵因強度較單點式氫鍵來的強，此方面的研究更在學界更如雨後春筍般迅速增加。近年來，高分子材料在分子識別一塊更是急速竄升，其中包括了高分子與高分子之間、高分

子與小分子之間、高分子與奈米粒子之間等相互作用，並通過非共價鍵結合而實踐不同尺度上的規則結構。目前有許多文獻報導即是將 DAN 片段稼接在 高分子材料上，結合核酸鹼基的高分子形成了接收者 (acceptor) 或提供者 (donor)，並產生特殊選擇性，而氫鍵的強度會進一步影響到高分子的性質。

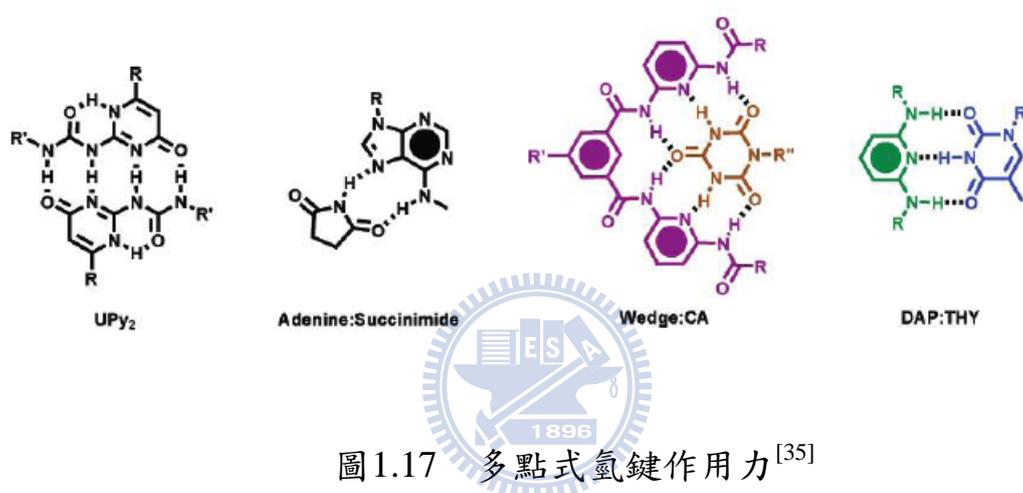


圖 1.17 多點式氫鍵作用力^[35]

氫鍵作用力在光轉換分子元件 (light-conversion molecular devices) 的應用上越來越廣泛，除了可以利用氫鍵作用力將發光分子與抑制劑做混摻，探討氫鍵作用力對發光效應的影響^[36]；另外在光電材料利用能量轉移或電荷轉移概念，形成激發子 (exciton) 後，電荷會在接收者與供給者之間做轉移動作^[37]。而將氫鍵應用在能量轉移應用上，更有機會調出白色發光元件，例如利用將紅綠藍三色發光材料以氫鍵作組裝，以光激發藍色發光材料，部份會將能量轉移至紅光材料與綠光材料上放光上^[38]。

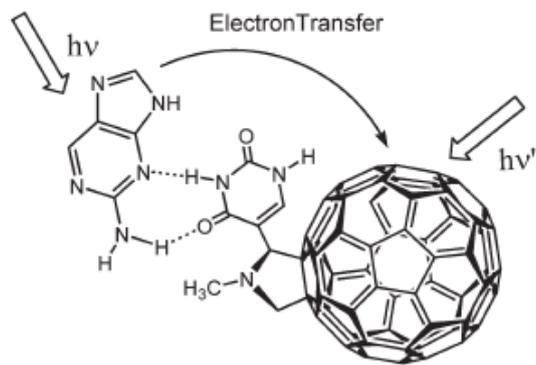


圖 1.18 氫鍵錯合物受光激發後產生電子轉移動作^[37]

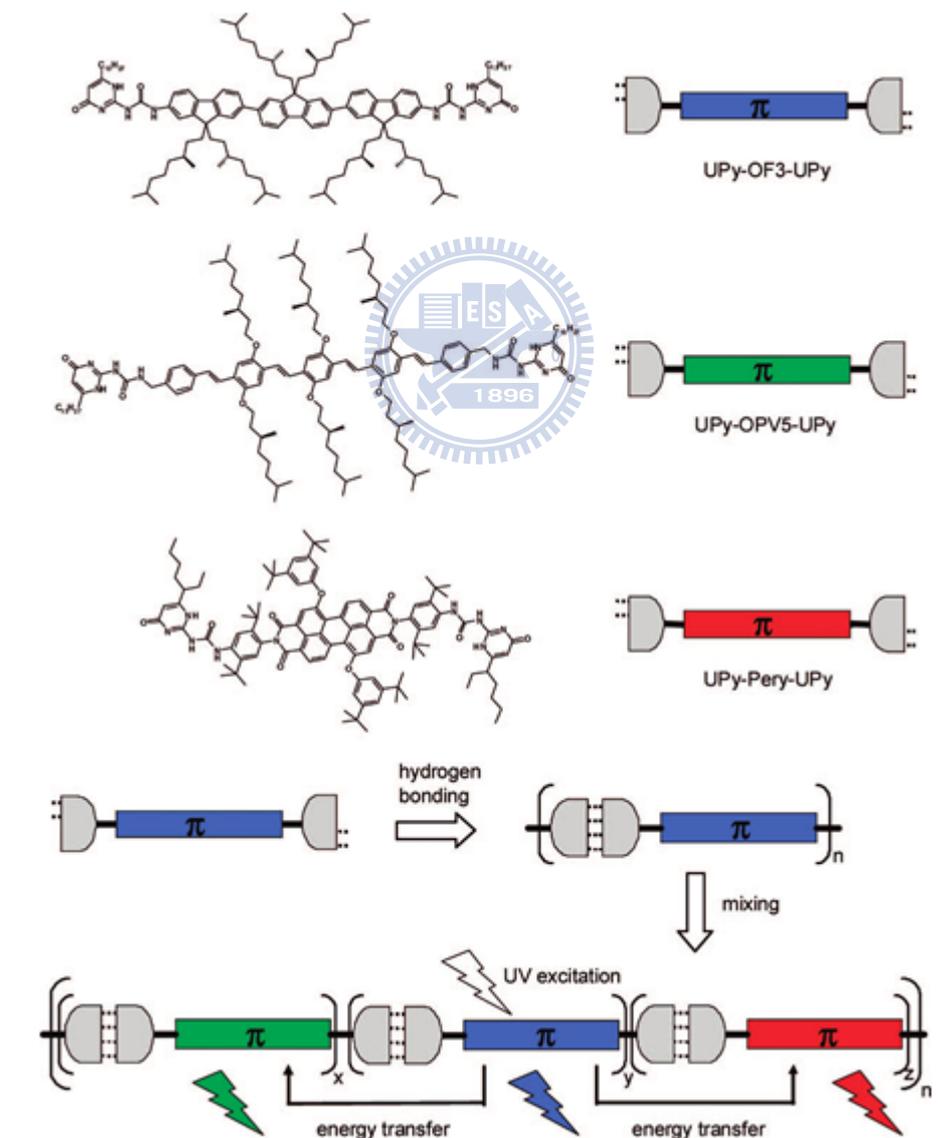


圖 1.19 氫鍵自組裝並利用能量轉移混出白光^[38]

1.3 有機無機奈米複合材料

有機-無機混成 (hybrid) 材料是一具有高性能的材料，是目前學術界及產業界熱門的研究新領域。因為無機材料與有機分子材料具有互補的性質，無機材料擁有非常高的強度及耐熱性質，有機分子材料擁有良好的加工特性，因此，有許多人研究如何結合此兩種物質的特性製成新材料，早期是以研究複合材料為主，近年來則是以混成材料為主。

1.3.1 多面體矽氧烷寡聚物 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS) 材料發展的起源

含有Si-O鍵的化合物在礦物、矽土 (分子式為 SiO_2) 以及矽氧烷 (R_2SiO) 的化學研究中佔有極大的地位。最早在1900年，由Kipping利用水解矽氧烷化合物縮聚合而得到聚矽氧烷 (Silsesquioxanes) ^[39]，直到1994年才又被Brown和Voge重新建立更完整的合成方法^[40,41]。因為每個Si原子上面都有三個O，所以矽氧烷又叫作T樹脂，其主要分子式為 $\text{RSiO}_{1.5}$ ，又分成梯狀 (Ladder) 與多面體結構 (Polyhedron)，多面體有可因為水解縮合不同的條件可有不同的多面體矽氧烷寡聚物 (POSS)，通常有T6 (化學式 $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$)、T8 (化學式 $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$) 與T10 (化學式 $\text{R}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{15}$) 等，而目前主要是以T8為主要研究對象。混合材料除了具有無機陶瓷材料Si-O-Si片段的化學惰性與熱穩定性

外，亦結合了有機R-Si片段的反應性。已有許多關於小分子或高分子利用鍵結在無機材料上得到理想特性的文獻被發表出來。

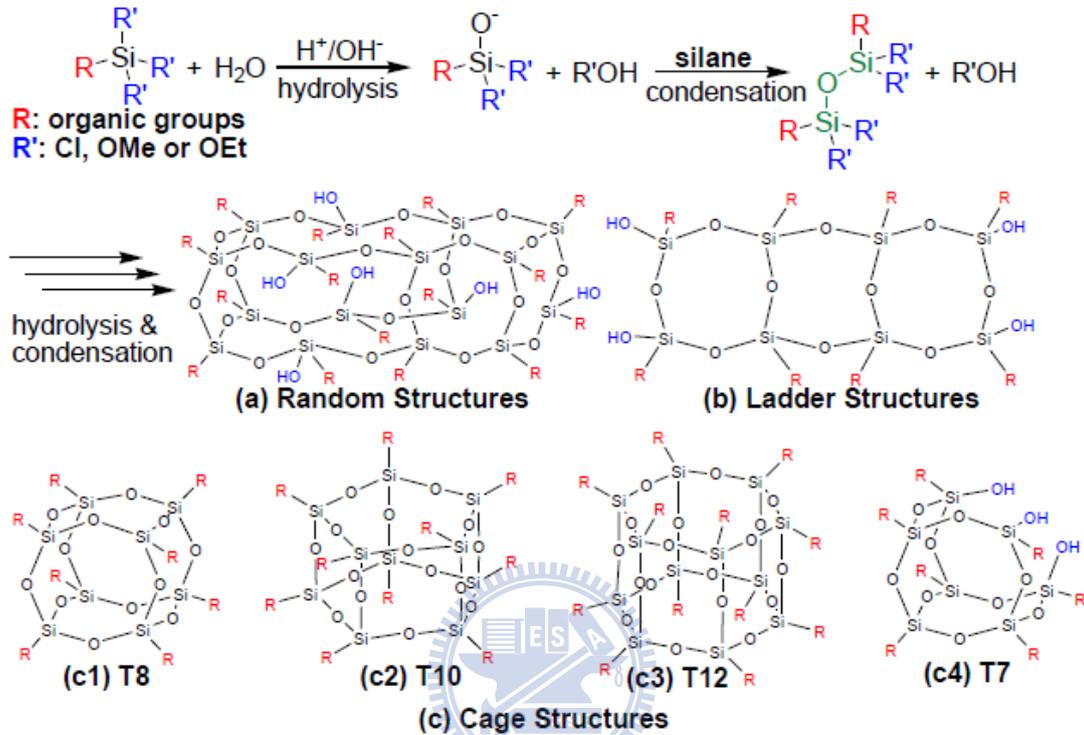


圖 1.20 矽氧烷化合物 (RSiO_{1.5})_n 製備與結構^[42]

如圖 1.21 所示，POSS 具有堅固的似二氧化矽 (silica-like) 無機中心部份，直徑大約 0.53nm^[43]，外圍環繞有機基團形成奈米等級結構，依照外圍的有機基團及 Si 原子的數目不同，直徑範圍從 1 到 3 nm 皆有可能^[42,44]，POSS 類的化學物質可以是融合了有機物質與無機物質，達到真正的複合材料。

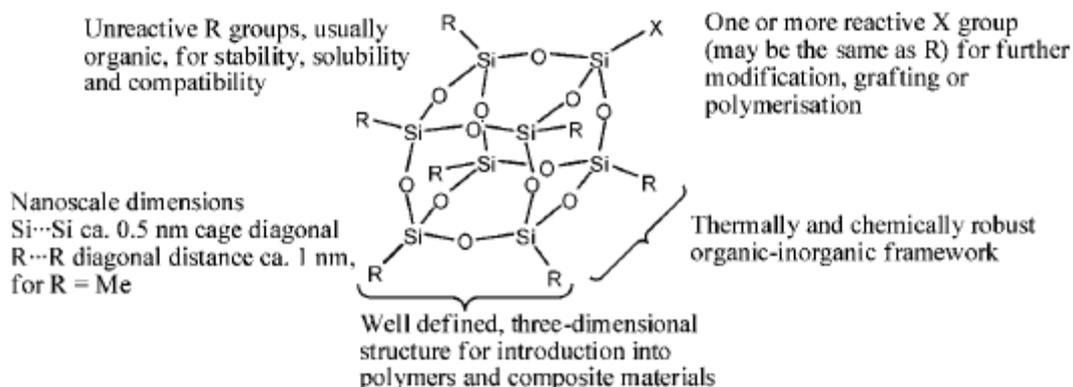


圖 1.21 POSS 的立體結構與特性

過去幾年POSS利用共聚法 (copolymer) 或者接枝聚合法 (graft) 被廣泛運用在高分子材料上，而POSS在分子基質的結晶與聚集會影響高分子的許多特性^[45,46]，而POSS結晶或聚集的範圍則與POSS外圍的有機片段、POSS的莫爾分數以及分子主鏈間的作用力有關^[45d]。Coughlin et al.^[45c,d]證明藉由控制成型條件可以改變POSS結晶程度，換句話說，在高分子上懸掛的POSS單元的型態會受到POSS間的作用力產生結晶與高分子骨架限制結晶性兩相競爭，所得到的結果^[47]。

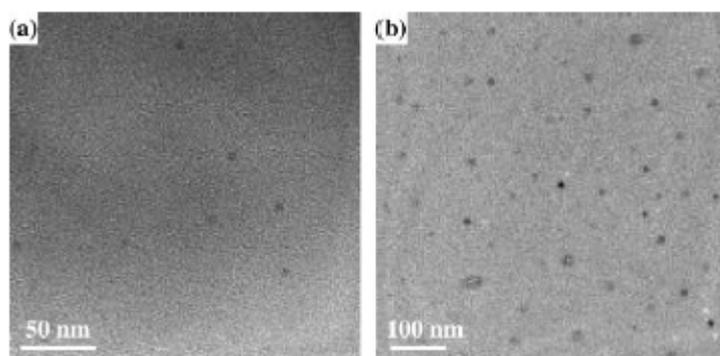


圖1.22 高分子懸掛不同比率POSS之TEM圖(a) PFE-POSS-5 and (b)

PFEPOSS-10，可明顯看到POSS聚集粒子大小不同^[47]

1.3.2 多面體矽氧烷寡聚物在光電材料應用

利用OLED顯示技術已被用在手機、MP3甚至電視等商業化產品上，其中又以平面顯示器以及照明設備為主要搶攻市場。以POSS為結構的材料具有許多適合OLED材料的優點。POSS可以和許多材料進行合併，達到提升材料特性的目的，例如光電材料熱性質提高，對基材附着力上升、高度抗氧化性以及抗UV幅射光衰退能力提昇^[48]，機械韌性良好、高光穿透度等特性更使材料應用性增加。POSS巨大的空間體積特性在共軛分子上可避免分子間的堆疊與聚集，因而可以提高材料放光效率，另一方面也可以提高色純度。近幾年，許多研究將POSS拿來當作星狀結構核心、末端封端物或者是懸掛物導入光發光材料生成發光混合材料。

樹枝狀大分子及樹枝狀高分子常被應用在OLED的研究上，只需要使用簡單的製備過程即可達到高效率，事實證明導入巨大基團可以有效壓制共軛分子間會導致分子間作用力導致的聚集^[49-52]，這種聚集會對發光分子產生發光淬熄效應，含有巨大分子POSS的光發光材料因為它的空間結構特殊可以促進許多特性，例如電荷傳輸、光學吸收與放射等^[53]，應用在電致放光元件上，過去研究發現其熱穩定性會上升，亮度會明顯上升，並且避免聚集的形成以提升量子效率，產生純色發光^[54]。POSS具有八支有機取代物直接呈現放射狀方式接在八個

轉角的Si原子上，因此當光活性或電活性 π 電子發光團(chromophore)被導入以POSS為核心的八個角落，因為POSS上矽氧烷(siloxane)鍵並不參予共軛，且POSS的堅固且巨大的體積，導致產生立體障礙及電子效應，發色團會被獨立在各個方位上而不影響彼此，獨立的 π 電子發色團預期可能解決在固態膜下由 π - π 作用力所產生的聚集現象，像是結晶以及雙聚體的形成。

2003年Canon率先將POSS與電動傳輸材料製成混成材料，利用solution process製程應用在OLED元件上，相較於傳統所用的電洞傳輸材料，亮度與效率皆有所提升。同年，Heeger et. al.發表在MEH-PPV以及PFO末端繫上POSS，做成元件後亮度與外部量子效率皆明顯提升，此後POSS在有機電子材料應用上開始受到注目。

合併POSS到有機光致發光材料上可以提升OLED的效率，有許多方法可以將POSS導入發光材料上，例如將POSS懸掛在共軛高分子側鏈上其熱性質、光色穩定度可以提升，比起沒有導入POSS的共軛高分子可得到較高的亮度與量子效率。另外若將POSS當作樹枝狀分子的核心來使用，它可以使共軛分子由核心成放射狀向外獨立放射而出，得到理想的光學結構，純度相對高且較無缺陷，玻璃轉換溫度(T_g)上升且固態時為一非晶形化合物^[55]。這些因素限制了OLED材料產生

聚集並延長了元件的生命週期。若將POSS與許多不同的共軛序列合併，POSS當作連結點除了避免相分離的產生，還可以確保不同序列間均勻分散在彼此之間。



1.4 文獻回顧

過去幾年有機無機混合材料被合併在許多不同的材料上，可以達到提升材料熱性質、機械穩定性、機械強度、光學性質、介電常數以及溶解度上，而這些性質對於有機電子材料應用上也十分重要。

1.4.1 單取代POSS在共軛系統中文獻回顧

2003年Xiao et al.^[56]首先合成了以POSS為基礎的光發光高分子，POSS接在MEH-PPV與PFO的末端，將兩具有POSS為末端的化合物做成元件，可發現MEH-PPV-POSS亮度（3.5 V 下為1320 cd/m²）與外部量子效率(EQE)($\eta_{\text{ext}}=2.2\%$)高於沒有接上POSS的共軛高分子(3.5 V 下為230 cd/m²， $\eta_{\text{ext}}=1.5\%$)來的高，而MEH-PPV-POSS顯示較高的電流密度與亮度，此意味著其電荷注入與轉移程度較高，此應是因為POSS的巨大體積造成聚集的降低，使得與ITO玻璃的附著度提高，其熱性質及溶解度也高於沒有POSS的高分子。

2005年Chou et al.^[57]合成共聚物PFO-POSS，在PFO側鏈接上POSS之結構，因為POSS的巨大體積所以聚合成高分子時分子量會較低，XRD上可以看到POSS的結晶產生意味著POSS在聚合物中產生聚集現象，並妨礙高分子鏈的移動性，所以得到的T_g會比沒有接上POSS的聚合物來的高。放光量子效率因為POSS降低聚集度所以提高了，

而POSS提供立體屏障導致芴上C-9位置不易受氧氣的攻擊，且增加了主鏈之間的距離降低激發子移動至缺陷位置導致長波放光的發生。

2006年Shim et al.^[58]在聚芴高分子懸掛不同比例的POSS，EL光譜可以看到顏色由藍綠色變成高純度的藍色，量子效率隨著高分子上POSS的含量不同，分別為0.83、0.73與0.65，皆高於沒有接上POSS的高分子 $\Phi=0.55$ ，EL光譜隨著POSS比率上升而有藍移的現象。

2008年Miyake與Chujo^[59]發表將Poly(p-phenylene)s側鏈接上POSS，隨著POSS含量的增加，熱處理前後的PL光譜差異變小，而100POSS-PPP在150 °C於空氣下維持6小時的PL光譜甚至沒有差異。

1.4.2 多取代POSS在共軛樹枝狀大分子（conjugated dendrimers）之文獻回顧

共軛分子間的 π - π 堆疊作用力引發分子間的堆疊以及淬熄作用，導致有機發光材料的量子效率減弱，在POSS八個角落直接接上發光基團可確定發光基團皆從POSS的核心往外分散開來，剛硬且巨大的POSS核心因為立體障礙緣故可以減低相互鄰近的發光基團間堆疊作用。

Sellinger et al.^[60]在2005年報導將octavinyl POSS利用Heck

coupling方式取代上電動傳輸基團，同年Brick et al.^[61]報導分別利用 Heck, Sonogashira, Suzuki以及Buchwald-Hartwig coupling將溴化的 OctaPhenyl POSS與芳香族結構進行反應，隔年Xiao et al.^[62]利用 Grignard機制合成oligophenylene取代基POSS。上述幾個含POSS系統在元件效率及熱穩定性上皆明顯優於沒有含POSS的結構。然而Heck與Grignard方法都因為反應的基本機制，會產生副反應物，單分布的POSS化合物難以分離出來，直到Imae跟Kawakami^[63]發表利用 hydrosilylation反應機制將9-vinylcarbazole完全取代在 Octakis(dimethylsilyloxy)-POSS上，得到單一分布的POSS材料。

Cho et al.^[64]在2006年利用hydrosilylation將POSS接上Terfluorene發色基團，在SEM下觀測可看到10-20 nm粒子，這是分子間聚集所導致，利用它的放射波長與poly(dihexylfluorene)吸收波長重疊特性，將兩者做混摻動作，可以使元件效率比起傳統poly(dihexylfluorene)高出4到8倍。同年Chen et al.^[65]報導將Ir錯合物接在POSS上，亮度可以達到1008 cd/m²，電流密度可達1.04 cd/A，與電洞阻擋材料混摻亮度與電流更提升至1173 cd/m²與3.99 cd/A。

2007年Froehlich^[53]將POSS同時接上藍、橘跟黃色發光染料，並可用管柱層析法分離出單分布的分子。兩不同的發光基團共價鍵結

在相同核心上，能量會因為發光體之間距離短，能量會從較高能量的藍光發光體移轉至能量較低的鄰近發光基團（橘色或黃色）。將此樹枝狀大分子與 PVK 以及 PBD 進行混摻製成電激發光元件中的發光層，比起未摻有樹枝狀大分子的效率跟亮度皆有所上升。藉由選擇更適當的發光體與比例，更有機會朝向白光邁進。

2009年高效率白光OLED由Yang et al.^[66]所發表，他同時混合了藍光、綠光與紅光，EQEs可達8.0%，power efficiency達到8.1 lm/W，CIE座標在(0.36, 0.39)且可以solution process應用在白光發光材料上



1.5 研究動機

由材料觀點來看，有機發光半導體元件的使用上可分為小分子或高分子所製作。小分子優點在於純度高，且真空蒸鍍製程可用在多層元件製作上，這在顯示器的壽命及效率上具有重大影響，但蒸鍍製程昂貴且大面積化有困難，而光罩技術(masking technology)的限制更限制了全彩顯示器^[77]的組裝；反之，高分子雖然純度不似小分子來的高，高分子合成再現性也差^[55]，但卻用可利用 solution process，製作價格便宜且可以應用在大面積的顯示器上。有鑒於過去文獻報導 POSS 應用在樹枝狀共軛分子上可以同時擁有小分子與高分子的優點，即高純度且製程容易，故 POSS 在光電領域的崛起不可小覷。

樹枝狀 POSS 共軛分子因為 POSS 核心球體產生立體阻礙，各共軛分子獨立分佈，達到降低分子間的 π - π 堆疊作用，減低放光淬熄達到提升放光效率，對許多有機溶劑溶解度佳，結晶性下降甚至變為非結晶相，成膜性提高有利於 solution process^[55]，熱性質更因 POSS 的存在而明顯上升，因而廣泛被應用在發光分子上面。

Sellinger et al. 在 2007 年報導在 POSS 上以 Heck reaction 取代芘分子作為發光材料，相對於小分子結晶性芘來說，POSS 外圍分別具有 8 與 14 單位 pyrene 共價鍵結在 POSS 材料，兩樹枝狀大分子 P8-OVS

與 P14-OVS 為非晶相化合物，為一步反應且產率高於 80 %， T_g 高、PDI 分佈狹窄、溶解度提升並可利用管柱層析法得到高純度化合物。但做成元件後 P14-OVS 的 EQEs 卻反而小於 P8-OVS，主要是因為單位體積內 pyrene 密度過高，導致固態狀況下放光淬熄。

過去文獻上多為將 POSS 與共軛分子以共價鍵結方式合併，未曾有人使用氫鍵識別作用力來提升光學性質，加上實驗室對於超分子一領域的發展，本研究內容期望利用氫鍵識別作用力在混摻少量 POSS 的情況下即可破壞 pyrene 的堆疊，減低放光淬熄產生以提升放光效率，並增進材料熱性質。



第二章 實驗部份

2.1 溶媒及處理過程

進行無水反應的溶媒都經過除水乾燥過程：四氫呋喃 (THF) 是利用氫化鈣 (CaH / calcium hydride) 於氮氣下加熱迴流後使用，二甲基甲醯胺(DMF)是利用氫化鈣 (CaH / calcium hydride) 在真空下加熱迴流後使用。

2.2 藥品

所有使用之試藥均購自Aldrich、Lancaster、TCI、Acros公司試藥級產品，一般皆未經純化直接使用。所有使用之溶劑均購自景明化工、友合以及聯工化學公司，其中以工業級溶劑（正己烷，乙酸乙酯）作為沖提液。

2.3 實驗器材與光譜儀器

2.3.1 元件測量(Measurement of device)

使用 Keithley 2004 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其測量之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

2.3.2 薄膜色層分析 (Thin Layer Chromatography, TLC)

純化所使用的矽膠採用 Merck aluminum-backed 0.2mm silica gel 60 F254 plates，在跑完 TLC 片後以紙吸乾沖提液後方可，點直接於 UV 燈下發光，再計算樣品成分的移動比值 (ratio of flow, Rf 值) 結果分析混合物之成分，若在相同沖提液下跑出相同 Rf 值，則此物質便有可能是同一物質，可藉此判斷出反應起始物是否反應完全。Rf 值計算如下：

$$Rf = \text{某成份移動距離} \div \text{展開液移動距離}$$

2.3.3 管柱色層分析 (Column chromatography)

純化所使用的矽膠採用 Merck silica gel 60 (230~400 mesh)

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

氫核磁共振光譜 (^1H NMR) 與碳核磁共振光譜 (^{13}C NMR) 乃 Varian Unityinova 300 以及 Varian Unityinova 500 來進行測定，取待測物 5 mg 溶於 0.5 mL 氘溶劑 (d-solvent) 後滴入 NMR tube，藉由所測得的光譜來判斷待測物的結構及純度。化學位移單位：ppm，偶合常數單位：Hz。實驗室多以 CDCl_3 作為標準，氫譜上化學位移 $\delta=7.24$ ，乃單峰 (s)，亦有利用 $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ 做標準，氫譜上化學位移 $\delta=2.50$ ，乃

多重峰 (m)，還有 $C_2D_2Cl_4$ 作為標準，氫譜上化學位移 $\delta=6.0$ ，其他分列型態尚有：s，單峰 (singlet)；d，二重峰 (doublet)；t，三重峰 (triplet)；m，多重峰 (multiplet)；br，寬峰 (broad)。碳譜化學位移亦多以 $CDCl_3$ 作為標準， $\delta=77.0$ ppm，亦有利用 C_2D_6SO 做標準， $\delta=39.51$ ppm，利用 C_2D_6SO 做標準，氫譜上化學位移 $\delta=74$ ppm。

2.3.5 微差掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 Du-Pont DSC-9000 機型。測量進入樣品和參比物熱流的差異，以樣品之溫度最為函數。而樣品與參比物的溫度則以溫控程式操作。當樣品吸熱或放熱時，就會產生一尖峰即焓發生變化。但如特定的溫度 T_g 則沒有尖峰的產生而有一轉折現象，這代表焓沒有變化而僅比熱改變。差式溫度紀錄圖中的尖峰面積是依樣品的質量， m ，化學或物理步驟的熱焓， ΔH ，及某些幾何的導熱性的因素而定。透過 DSC 可得知高分子的結晶狀況及其熔融溫度或測得玻璃轉移溫度。

操作程序：取 5~10 毫克之樣品放入鋁盤中，利用壓盤機密封。起始溫度為 $30^\circ C$ ，第一次掃描先每分鐘升溫 $20^\circ C$ 升溫至 $150^\circ C$ ，再用液氮降回 $-50^\circ C$ ，第二次掃描每分鐘 $20^\circ C$ 升溫至 $150^\circ C$ ，並紀錄熱焓變化與溫度的關係。

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

操作程序：使用 Seiko TG/DTA 200 機型。樣品 5~10 毫克放入 196 白金盤中，在通氮氣的環境下，先燒至 200°C 除掉溶劑，降回室溫在以每分鐘 20°C 升溫速率至 800°C，並記錄熱重損失與溫度的關係。

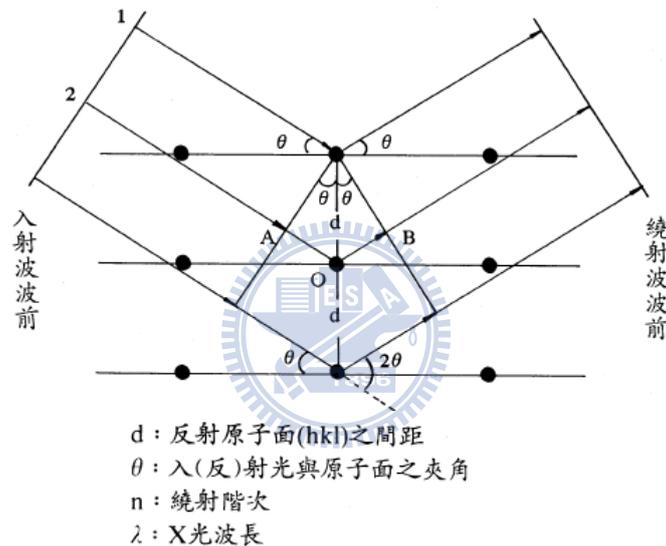
2.3.7 傅立葉轉換紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

使用機型為 Nicolet Avatar 320 機型。利用紅外光和分子作用所產生的分子振動的原理分子內的電子被激發後，由於電子雲分布改變，產生分子偶極距 (dipole moment) 的改變，因此牽動了分子內原子和原子間距離 (化學鍵鍵長) 以及原子和原子間相對位置 (鍵角) 的改變，來記錄分子吸收紅外光後所呈的振動模式 (vibrational modes)。將樣品 10 毫克溶於 1mL 溶劑中，把溶液滴到溴化鉀 (KBr) 鹽片上，再烘乾溶劑即可掃描光譜。在通入氮氣的環境下，掃描次數 32 次，解析度 1，波數 (cm^{-1})，範圍 400~4000 波數。

2.3.8 X 光粉末射線繞射儀 (X-Ray Diffraction, XRD)

藉由 X-Ray Diffractometer (Rigaku D/max-2500, Japan) 來分析結晶相變化，X-ray 波長是使用 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$)，數據收集 2 θ

在 3° 到 45° 。將物質研磨成細粉，測定此細粉的X-射線繞射情形，鑑定物質結晶型態的簡便方法，稱為粉末繞射。根據粉末繞射光譜，可以鑑定結晶性物質。由光譜上之各繞射角，根據Bragg diffraction law 算出結晶中所有組面的垂直距離。再者，結晶上各面原子密度不同，則各面繞射時的強度也就不同，因此由一粉末繞射光譜中，各光譜線的強弱和位置，就可以鑑定某一結晶物質的存在。



$$\text{布拉格定率：} 2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

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

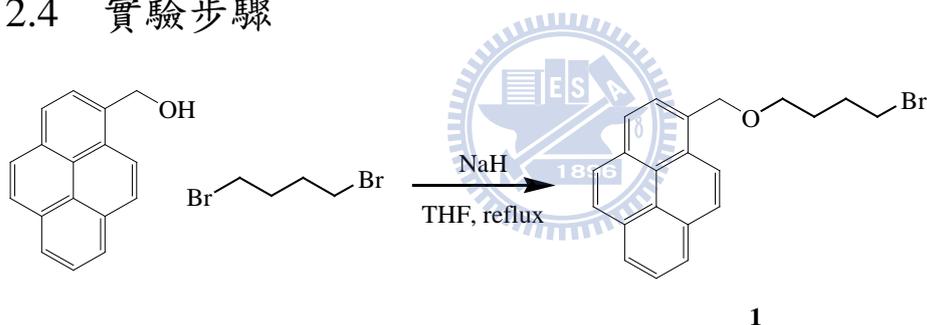
使用HP 8453型UV-Visible光譜儀。當輻射通過某種物質時，物質中之原子、分子或離子將吸收與其能階相對應之光子，而由低能態或基態躍遷至高能態，因物質對輻射之選擇性吸收而得到的原子或分子光譜，稱為吸收光譜。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶

劑溶解後置於石英盒內，濃度以最大吸收值小於1為之，或直接旋轉塗佈於石英玻璃表面量測，濃度為10 mg配1 mL溶劑。

2.3.10 PL螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)

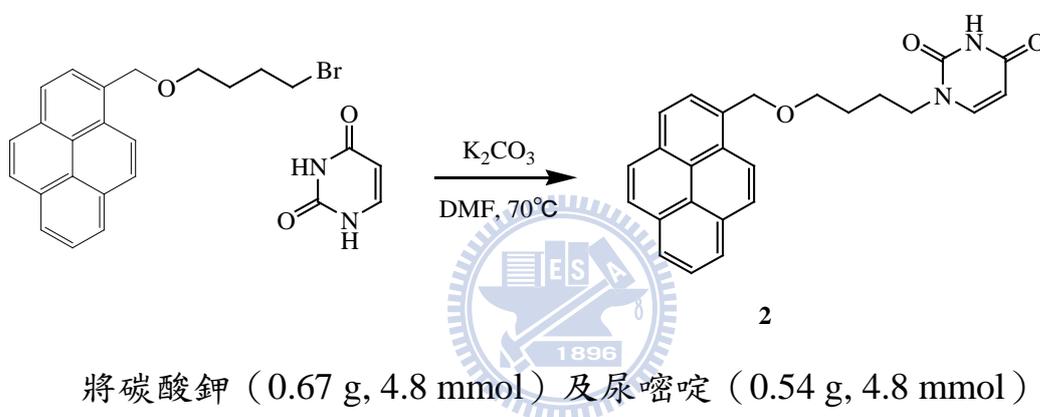
使用Hitachi F-4500 PL螢光光譜儀。原子、分子或離子在輻射或其他能量之作用下，由低能態或基態躍遷至高能態，其返回低能態或基態時，能量一般以輻射形式發出，產生之光譜謂之發射光譜。

2.4 實驗步驟



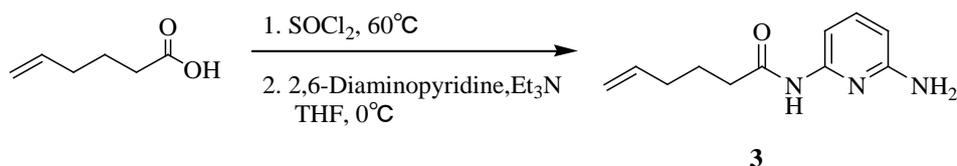
將氫化鈉 (2.08g, 86mmol) 溶在蒸餾的四氫呋喃 40mL，通入氮氣，此為懸浮液 1，另將 1-芘甲醇 (1g, 4.3mmol) 以及 1,4-二溴丁烷 (5.14mL, 43mmol) 於 80mL 四氫呋喃配成溶液 2。將溶液 2 以大於 1 小時的速度緩慢滴入懸浮液 1，此混合液迴流攪拌 20 小時後，回到室溫，旋轉濃縮，除去四氫呋喃，加入 35mL 二氯甲烷，以水 (15mL×2) 萃取有機層，以無水硫酸鎂除水，旋轉濃縮，利用管柱層析法純化 (SiO₂:EA/Hexane=1:10 R_f=0.57)，得化合物 BPy (1.185g,

3.2mol)，為白色固體，產率 75%。¹H NMR (300Hz, CDCl₃,δ) :
 1.765~1.833 (m, 2H) , 1.917~1.989 (m, 2H) , 3.389 (t, 2H) , 3.619
 (t, 2H) , 5.197 (s, 2H) , 7.986~8.044 (m, 4H) , 8.121~8.203 (m, 4H) ,
 8.325~8.356 (m, 1H) ; ¹³C NMR (300Hz, CDCl₃,δ) : 28.394, 29.686,
 33.803, 69.295, 71.570, 123.377, 124.466, 125.213, 125.931, 126.897,
 127.395, 127.690, 131.223, 131.266



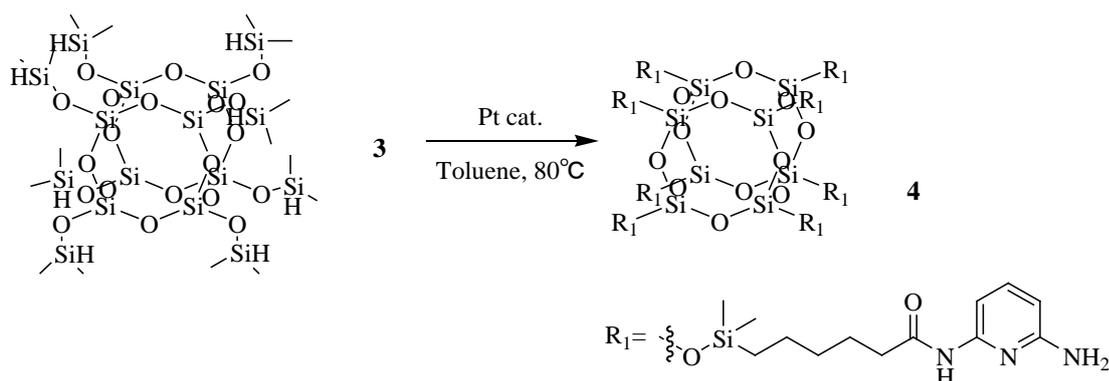
將碳酸鉀 (0.67 g, 4.8 mmol) 及尿嘧啶 (0.54 g, 4.8 mmol) 溶在蒸餾過二甲基甲醯胺 (20 mL)，此混合溶液在常溫下攪拌 30 分鐘，然後加入化合物 BPy (1.18 g, 3.2 mmol) 後在 70 °C 下攪拌 48 小時。回到室溫，過濾固體，減壓蒸餾除掉二甲基甲醯胺，利用管柱層析法純化 (SiO₂: EtOAc/Hexane=3:1, R_f=0.37)，得化合物 UPy (0.48 g, 1.21 mmol)，為白色固體，產率 37%。¹H NMR (300 Hz, CDCl₃, δ) :
 1.599~1.723(m, 4H) , 3.515~3.627(m, 4H) , 5.176(s, 2H) , 5.300~5.333
 (d, 1H) , 6.675~6.701 (d, 1H) , 7.953~8.039 (m, 4H) , 8.111~8.201
 (m, 4H) , 8.329~8.360 (m, 1H) , 8.791 (br, 1H) ; ¹³C NMR (300 Hz,

CDCl_3, δ) : 25.952, 26.356, 48.338, 69.416, 71.669, 101.647, 123.383,
124.409, 124.571, 124.857, 125.249, 125.310, 126.031, 127.129, 127.319,
127.463, 127.693, 129.289, 130.638, 131.130, 144.354, 150.757, 163.808



5-己烯酸(1 g, 8.67 mmol)及亞硫醯氯(3 mL, 41 mmol)在10 mL圓底瓶於60 °C下迴流1小時，旋轉濃縮除去過量的亞硫醯氯後溶在蒸餾過四氫呋喃(4 mL)，此為溶液1。2,6-二氨基吡啶(4.78 g, 43.8 mmol)溶於四氫呋喃(10 mL)，室溫下加入三乙基胺(3.6 mL, 26.3 mmol)，此為溶液2。冰浴下將溶液1緩慢滴入溶液2。在0 °C下攪拌一整晚。此反應混合物回到室溫，旋轉濃縮除去四氫呋喃，加入二氯甲烷(30mL)，以水(10mL)萃取有機層，再用飽和氯化鈉水溶液(10mL)洗有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾掉固體，旋轉濃縮，利用管柱層析法純化(SiO₂: EtOAc/Hexane = 2:3, R_f=2.8)，得化合物NAP(1.2 g, 5.9 mmol)，為黃色黏稠液體，產率68%。¹H NMR (300 Hz, CDCl₃, δ) : 1.742~1.816 (m, 2H) , 2.014~2.118 (m, 2H) , 2.276~2.326(t, 2H) , 4.322(br, 2H) , 4.938~5.030(m, 2H) , 5.676~5.810 (m, 1H) , 6.197~6.223 (m, 1H) , 7.384~7.436 (m, 1H) , 7.495~7.521

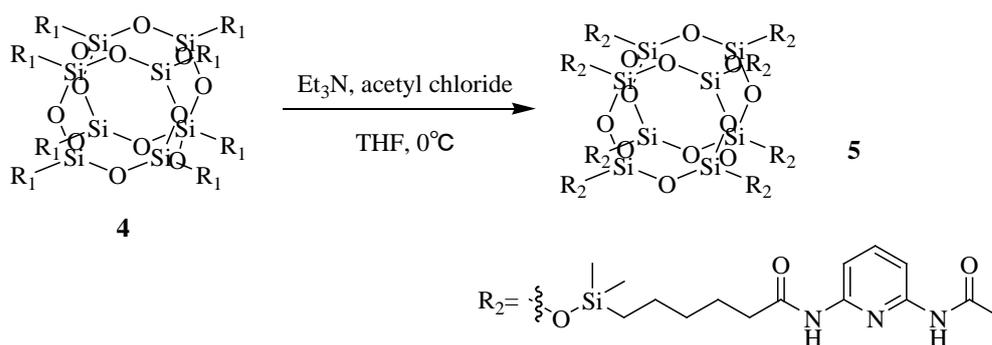
(m, 1H), 7.831 (br, 1H); ^{13}C NMR (300 Hz, CDCl_3 , δ): 24.321, 32.962, 36.790, 103.234, 104.145, 115.442, 137.627, 140.116, 149.774, 157.004, 171.280



將化合物 OctaSilane POSS (0.5 g, 0.49 mmol) 及化合物 NAP (1.2 g, 5.85 mmol) 溶在蒸餾過甲苯 (14 mL)，此反應混合物升溫至 80 °C 攪拌，加入 0.1 mL 铂催化劑铂(0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷錯合物溶液，每小時加入 0.1 mL 铂催化劑，並利用 IR 監測 Si-H 峰 (2140 cm^{-1}) 至完全消失，約 4 小時。回到室溫，旋轉濃縮除去甲苯，加入四氫呋喃 20 mL，並以活性炭除去催化劑，過濾固體，濾液旋轉濃縮，利用管柱層析法純化(SiO_2 : MeOH, $R_f = 0.85$)，得到化合物 NAPPOSS(0.73 g, 0.27 mmol)，為淡黃色固體，產率 56%。 ^1H NMR(500 Hz, CDCl_3 , δ): 0.057~0.099 (m, 6H), 0.491~0.545 (m, 2H), 1.298~1.391 (m, 4H), 1.615~1.639 (m, 2H), 2.272~2.325 (m, 2H), 4.408~4.468 (m, 1H), 6.185~6.209 (m, 2H), 7.378~7.524 (m, 1H), 8.303 (br, 0.5H), 8.962

(br, 0.5H); ^{13}C NMR (500 Hz, CDCl_3 , δ): -0.357, 0.998, 17.472, 22.685, 25.162, 32.882, 37.578, 49.172, 104.056, 140.104, 150.129, 157.115,

172.015



器具除水通氮氣，將化合物 **NAPPOSS** (654 mg, 0.25 mmol) 溶於 5.5 mL 蒸餾過四氫呋喃，加入三乙基胺 (0.343 mL, 2.46 mmol) 於室溫下攪拌 10 分鐘，冰浴下加入丙烯醯氯 (0.175 mL, 2.46 mmol) 後， 0°C 下攪拌 1.5 小時，旋轉濃縮除掉四氫呋喃，加入乙酸乙酯 (40 mL) 以水 (30 mLx2) 萃取，並以飽和碳酸氫鈉水溶液 (30 mL) 洗有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾掉固體，有機層旋轉濃縮，利用管柱層析法純化 (純 MOH, $R_f=0.8$)，得化合物 **DAPPOSS** (0.58 g, 0.19 mmol)，白色固體，產率 79 %。

^1H NMR (500 Hz, CDCl_3 , δ): 0.038~0.062 (m, 6H), 0.518 (m, 2H), 1.296 (m, 4H), 1.623 (m, 2H), 2.094 (s, 3H), 2.285 (m, 2H), 7.572~7.604 (m, 1H), 7.827 (m, 2H), 8.227 (m, 2H); ^{13}C NMR (500 Hz, CDCl_3 ,

**δ) : -0.341, 0.959, 17.318, 22.547, 24.465, 24.865, 32.638, 37.467, 109.528,
140.629, 149.632, 168.921, 172.022**



第三章 結果與討論

3.1 各骨架合成探討

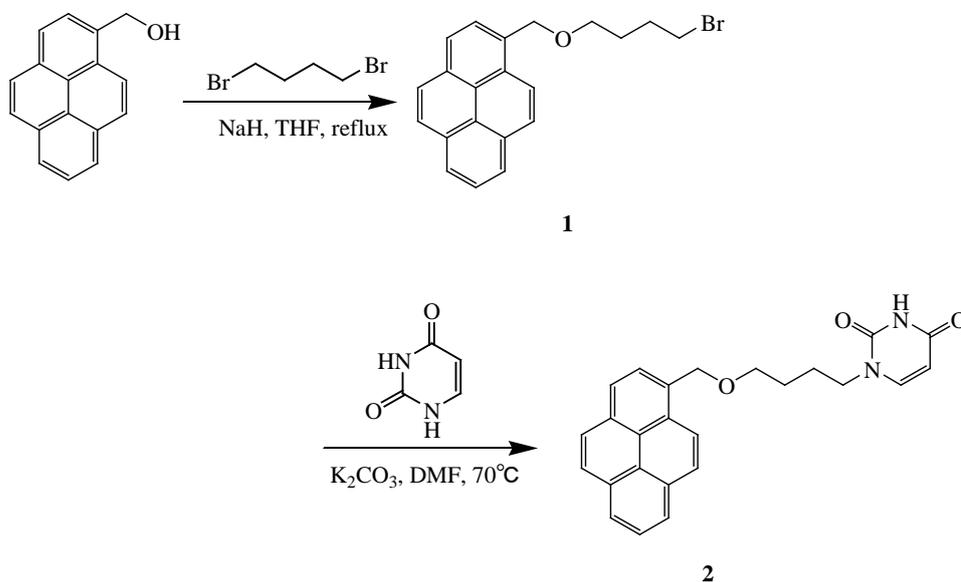


圖 3.1 苾單體合成路徑

有鑑於實驗室先前曾報導利用 DNA 官能基與氨基嘧啶 (Diaminopyridine, DAP) 進行識別作用之文獻，在設計互補性多點式別作用力時我們選用在高發光效率的 Pyrene 上鍵結 Uracil (U)，並在 OctaSilane POSS 八個角落接上與 U 互補的 DAP。首先將 1-苾甲醇與 1,4-二溴丁烷在鹼作用下進行烷化作用，純化可得到產物 **1**，產率 85%，再將所得化合物 **1** 與尿嘧啶進行親核取代反應，得到苾單體 **2** (UPy)，產率為 37%。

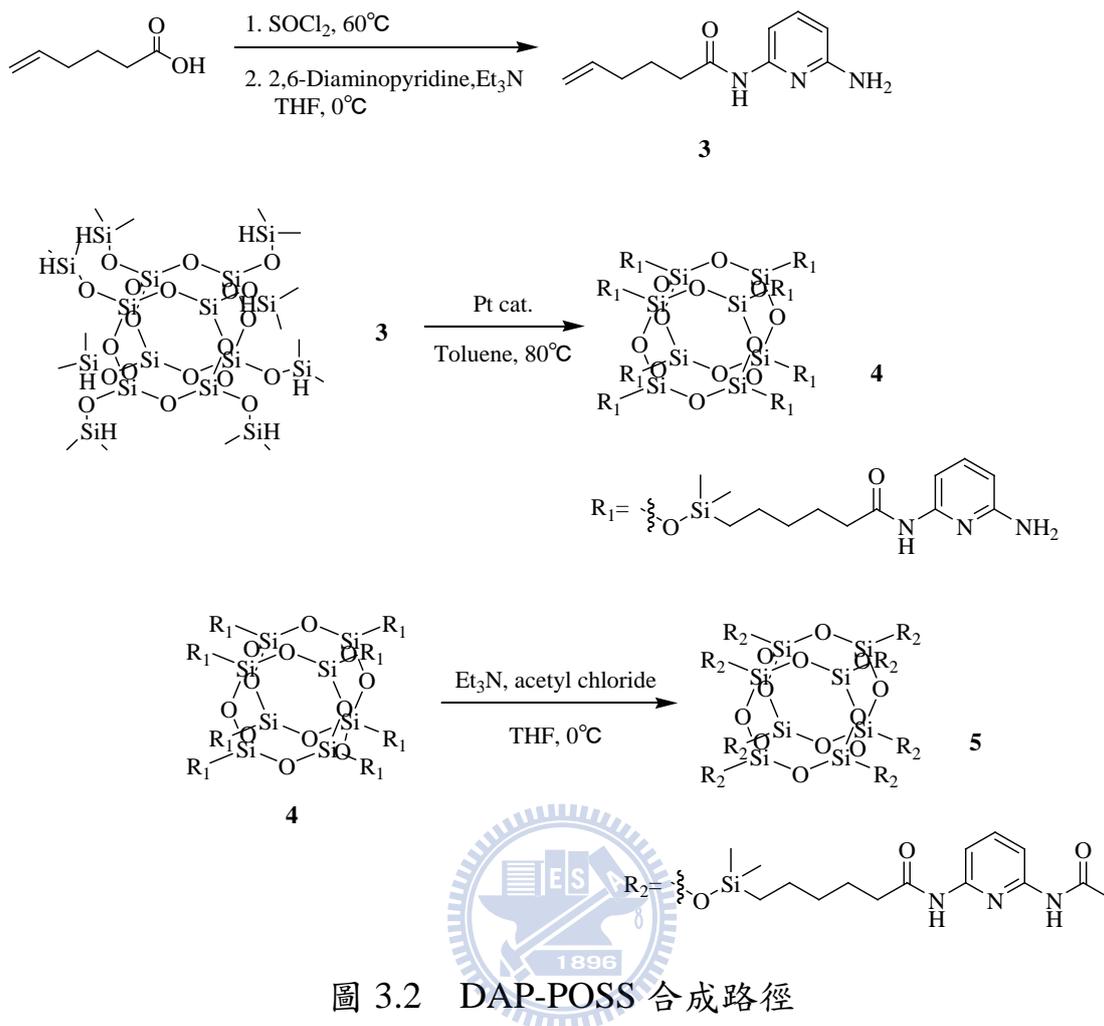


圖 3.2 DAP-POSS 合成路徑

將 5-己烯酸進行醯氯反應形成 5-己烯醯氯，再與 2,6-二氨基吡啶親核取代產生化合物 3，產率 68 %。利用鉑催化劑在無水甲苯溶液下與 OctaSilane POSS 進行 hydrosilylation 反應，得到化合物 4，利用 FT-IR 監控 OctaSilane POSS 外圍的 Si-H 位於 2140 cm^{-1} 訊號峰消失或 $^1\text{H NMR}$ 觀測位在 4.7 ppm 的 Si-H 峰值消失，得知反應完全，最後再將化合物 4 與乙醯氯反應，形成具有雙醯胺鍵的化合物 5，此結構常用在多點式氫鑑識別上。以 $^1\text{H NMR}$ 做結構鑑定，可以看到位在 2.09 ppm 跟 0.06 ppm 氫數積分面積比為 1:2，與所預估的結構氫數積分面

積比相同。接著以 MALDI-TOF 進行分子量鑑定，在分子量為 2995.166 處可明顯看到訊號，與理論值 2993.1239 接近，證明我們所合出來的 POSS 八個角落都取代上氫鍵識別用吡啶，而在 2689.990 處的訊號則來自於量測時 POSS 外圍部份有一取代的長碳鏈由 Si-O 斷裂，與 2995.166 分子量相差 305.176，接近理論值分子量 306.1638 ($C_{13}H_{24}N_3O_2Si$) 將近，在更低分子量處亦有斷裂更多取代長碳鏈訊號，但因為機率微小，故所測得強度低。綜合以上數據，我們推測所合成之 DAP-POSS 應在 POSS 的八個角落皆取代上長碳鏈結構。

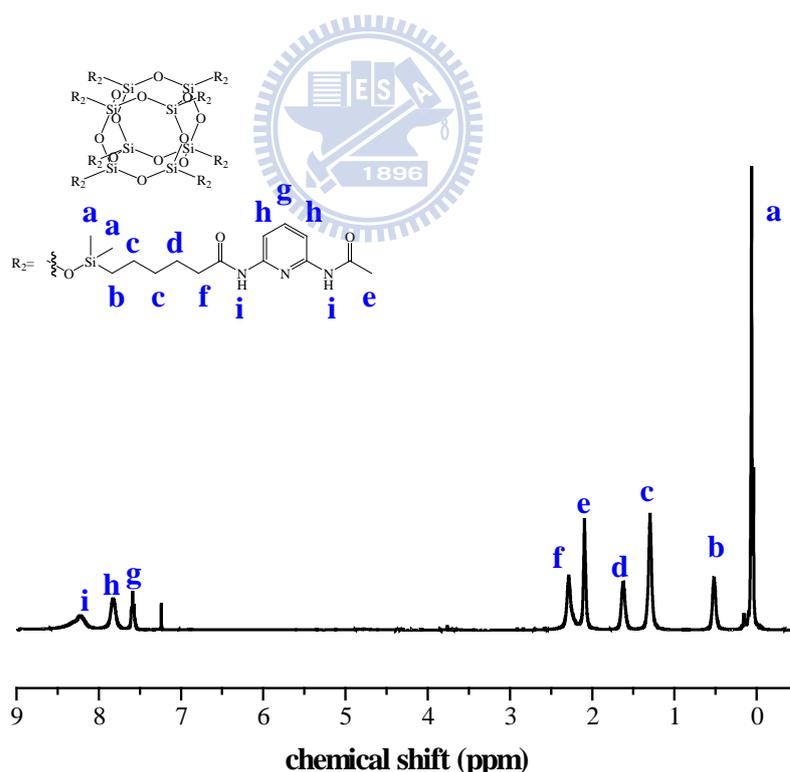


圖 3.3 DAP-POSS 的 500Hz 1H -NMR

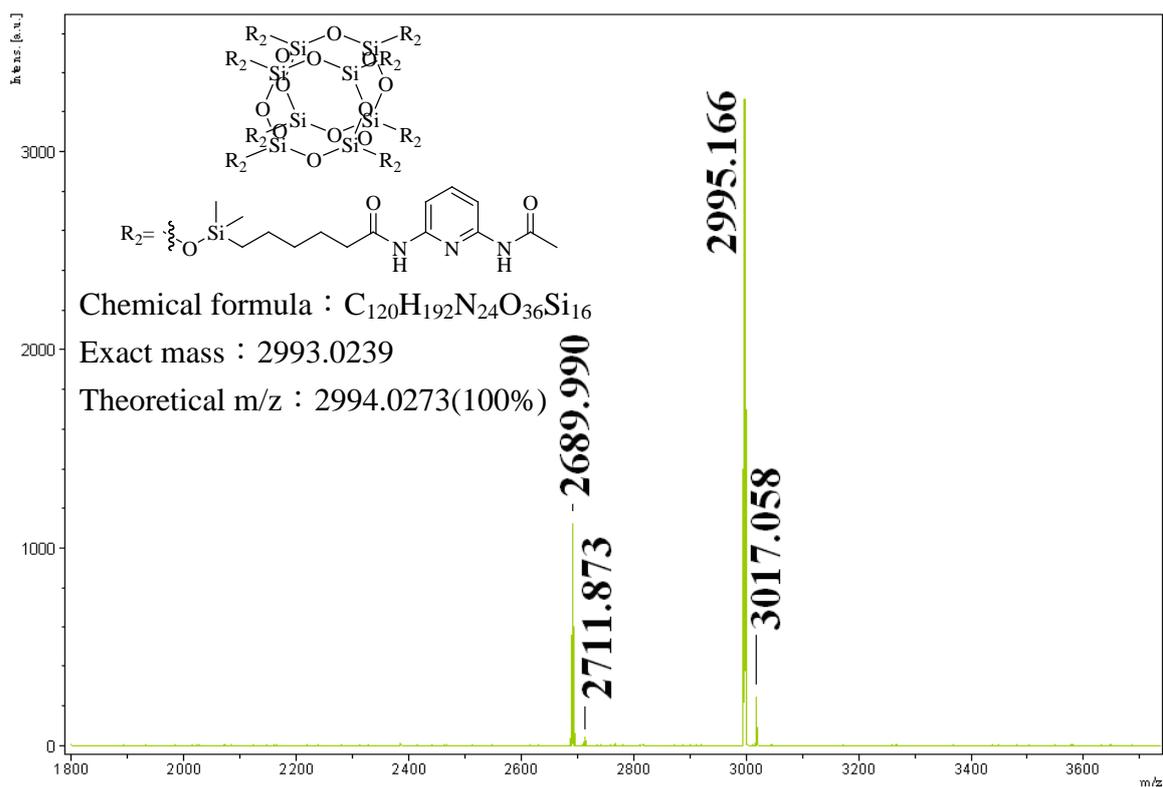


圖 3.4 DAP-POSS 的 MALDI-TOF 圖，偵測條件與標準品為 10^{-4}M

Sample (in MeOH) + 30000 ppm 2,5-DHB (in ACN:DI=2:1)

3.2 分子識別作用力測量

氫鍵作用力會使互補性結構產生型態學上的變化。本論文中設計的 DAP-POSS 上具有 Diaminopyridine 可與 UPy 上 Uracil 官能基形成三點式互補性氫鍵錯合物，首先利用 FT-IR 初步觀測是否真有形成識別。

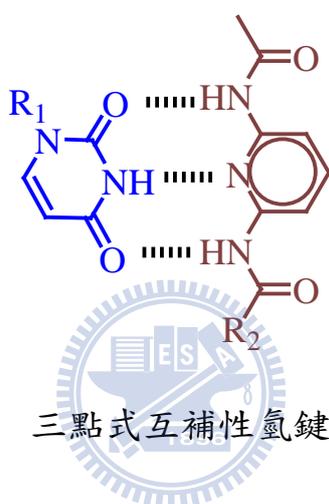


圖 3.5 三點式互補性氫鍵錯合物

過去研究得知 amide 上 Free N-H 的 stretch vibration 位在 3400 cm^{-1} 到 3600 cm^{-1} 的位置，Bound 的 N-H 約在 3200 cm^{-1} 左右，而 Uracil 衍生物和 Diaminopyridine 鍵結後的 NH 位置分別落在 3275 cm^{-1} 與 3215 cm^{-1} 的位置^[67]。由圖 3.4 的 FT-IR 圖可明顯看到，將 UPy 與 DAP-POSS 以重量比 50/50 混摻，可看到 DAP-POSS 在 3407 cm^{-1} amide 上的 Free N-H 消失，取而代之的是在 3273 cm^{-1} 與 3211 cm^{-1} 的 Bound N-H 峰值出現。故可得知 UPy 與 DAP-POSS 形成互補性氫鍵識別作用力。

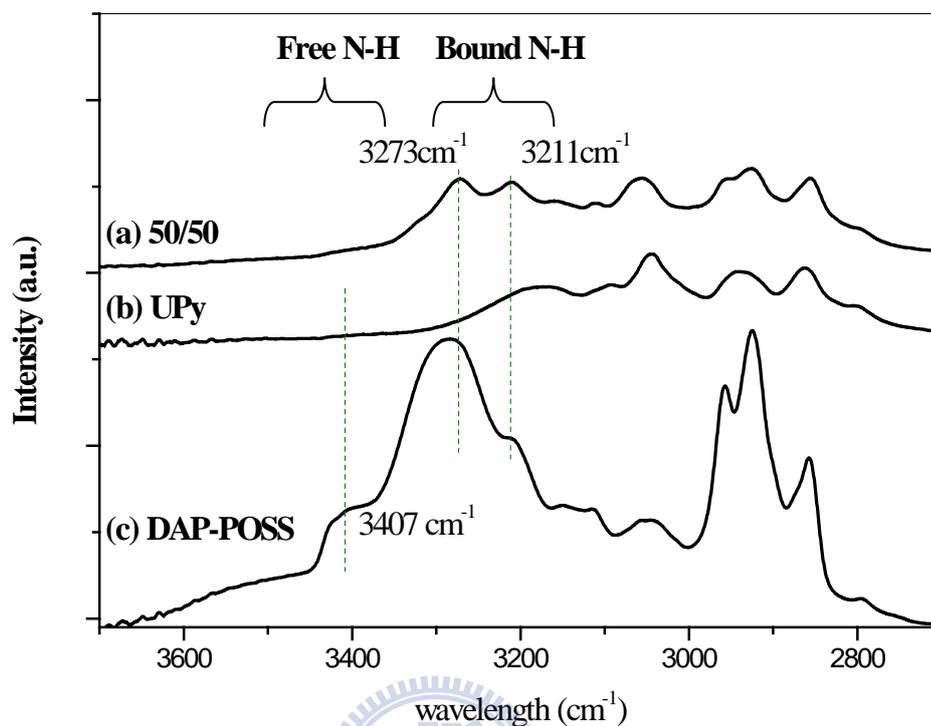


圖 3.6 UPy、DAP-POSS 與 50/50 混合物在 2700 cm^{-1} 到 3700 cm^{-1} 間的 FT-IR 圖譜

接著利用 ^1H NMR spectroscopic titration 求得此錯合物的結合常數值(K_a)。因為 UPy 在 $d\text{-CDCl}_3$ 的溶解度不高，故選用溶解度較高 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 作為氘化溶劑來進行實驗，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下將 10 毫克 UPy 溶在 0.5 毫升的 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 中，增加摻入的 DAP-POSS 量，觀察 UPy 上 amide proton 在 ^1H NMR 上的化學位移變化；測量結果，隨著 DAP-POSS 摻入量的增加，UPy 上的 N-H 會逐漸往 downfield 移動。

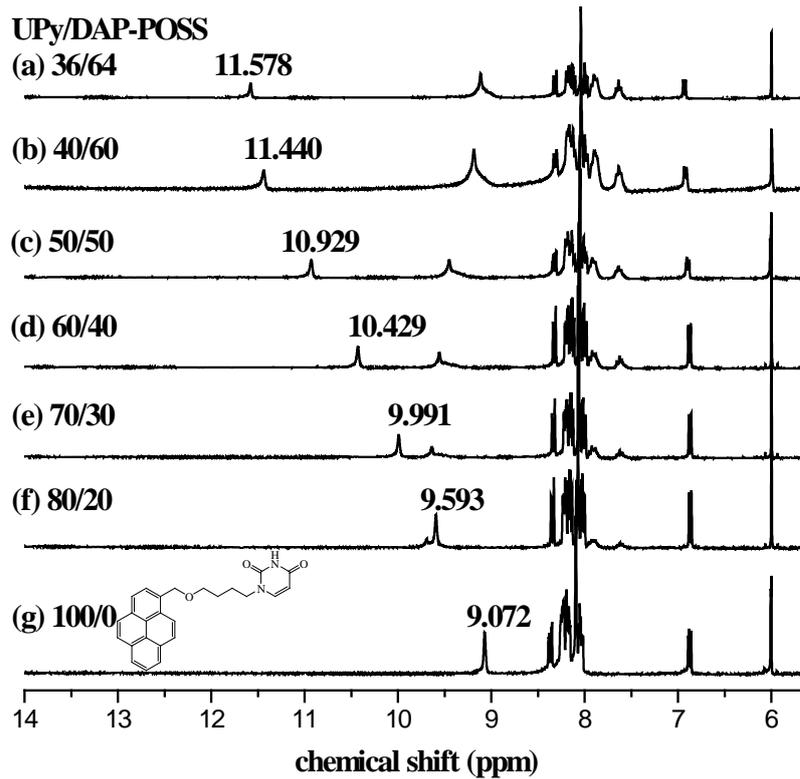


圖 3.7 不同比例 UPy/DAP-POSS 在 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 溶劑之 ^1H NMR 光譜圖

接著利用 Benesi-Hildebrand model 計算^[68]氫鍵識別作用力在 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 溶劑下的 K_a 值為 36.8 M^{-1} ，計算方程式為

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{K_a \Delta\delta_{\max} [\text{DAP-POSS}]} + \frac{1}{\Delta\delta_{\max}}$$

$\Delta\delta_{\max}$: Uracil 上 NH proton 形成錯合物之最大化學位移

$\frac{1}{K_a \Delta\delta_{\max}}$: 斜率

$\frac{1}{\Delta\delta_{\max}}$: 截距

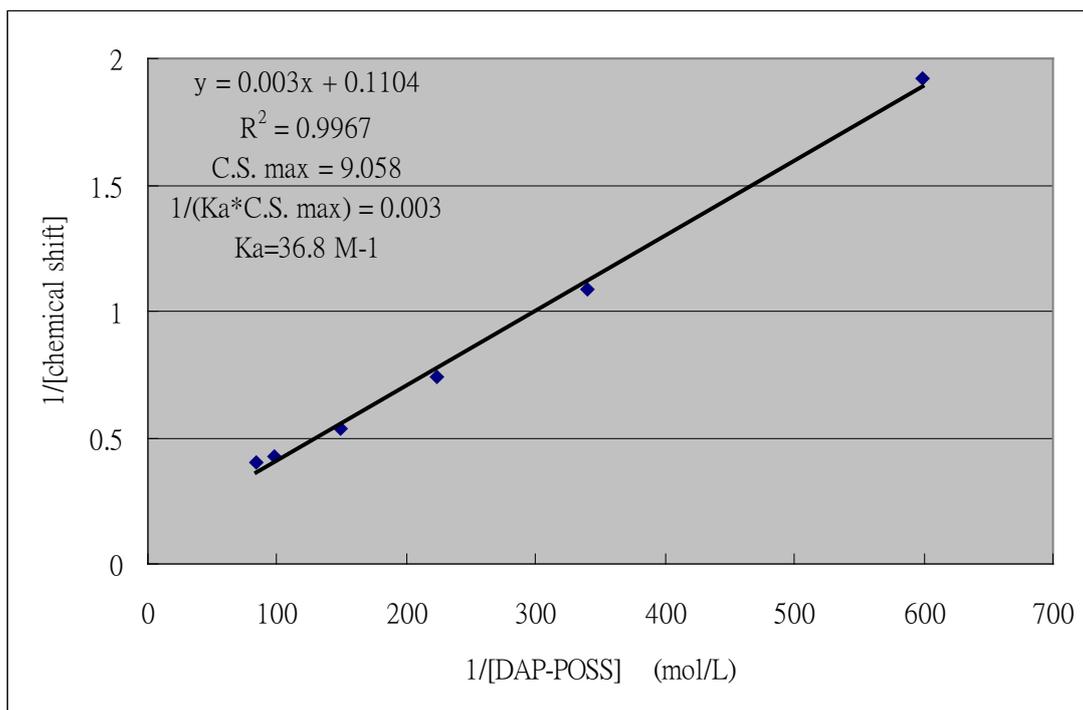


圖 3.8 UPy 跟 DAP-POSS 在 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 溶劑下結合

常數的 Benesi-Hildebrand 作圖



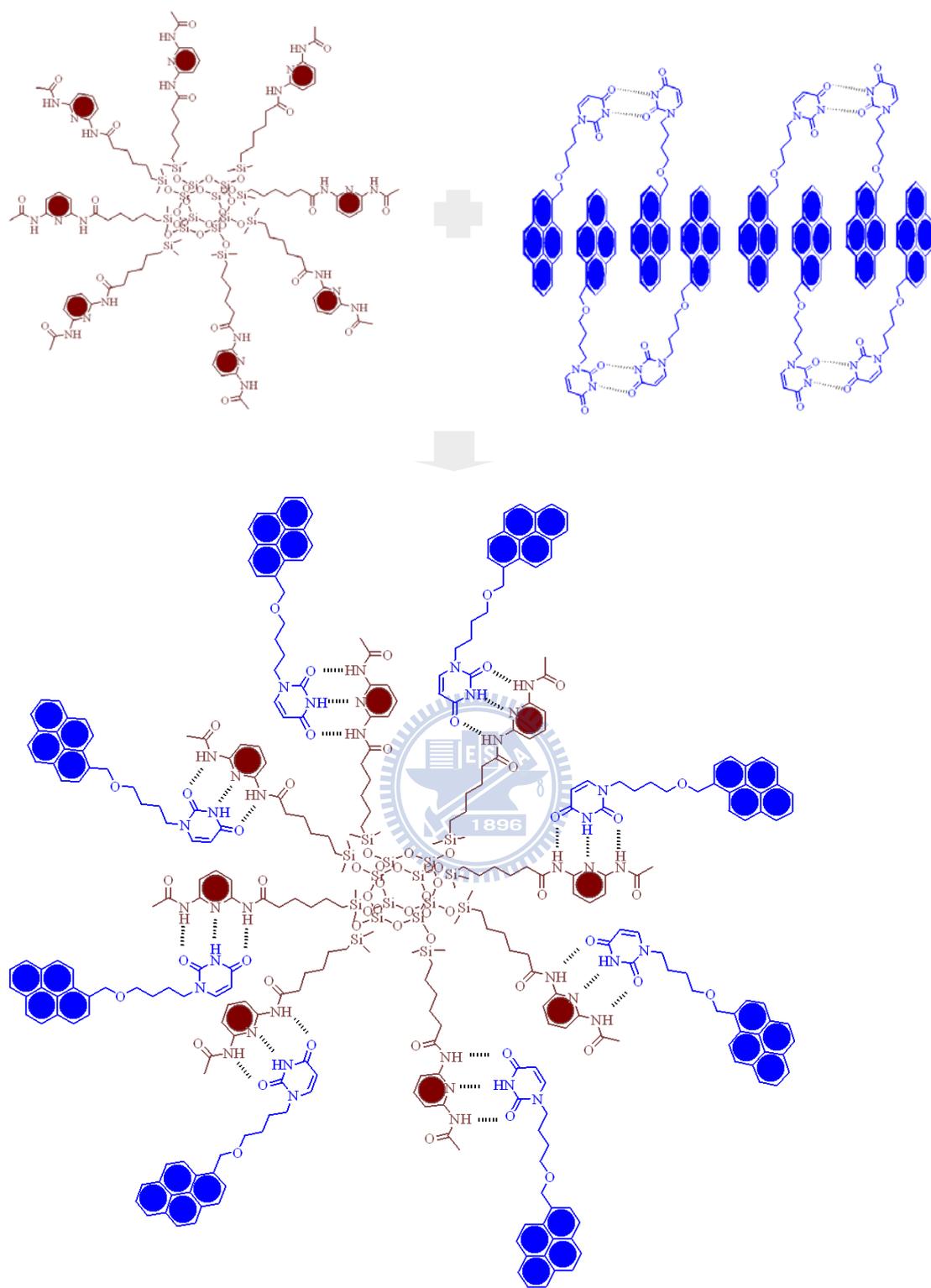


圖 3.9 UPy 與 DAP-POSS 在理想狀態下氫鍵識別作用力示意圖

3.3 熱性質測量

一個好的發光材料除了色彩飽和度要夠之外，材料本身的結構也要有相當的穩定程度，而此穩定性基本上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（可達 86 °C 以上）^[69]，若材料在未達此溫度之前就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本身便產生結構上先天性的缺陷，進而造成元件壽命減短，並不適合應用在商業化的產品之中。另一方面，所謂物理性的穩定即材料是否易呈現規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則愈會有局部結晶現象產生而造成缺陷（defect），與我們所期望的現象有所抵觸。為了要獲得材料這兩個熱穩定性指標，我們使用熱重分析儀

（Thermal Gravimetric Analyzer, TGA）及微差掃描卡計（Differential Scanning Calorimeter, DSC）來獲得這方面的資訊。混摻物的熱裂解溫度（ T_d , thermal decompose temperature）及玻璃轉移溫度（ T_g , glass transition temperature）分別記錄在表中。

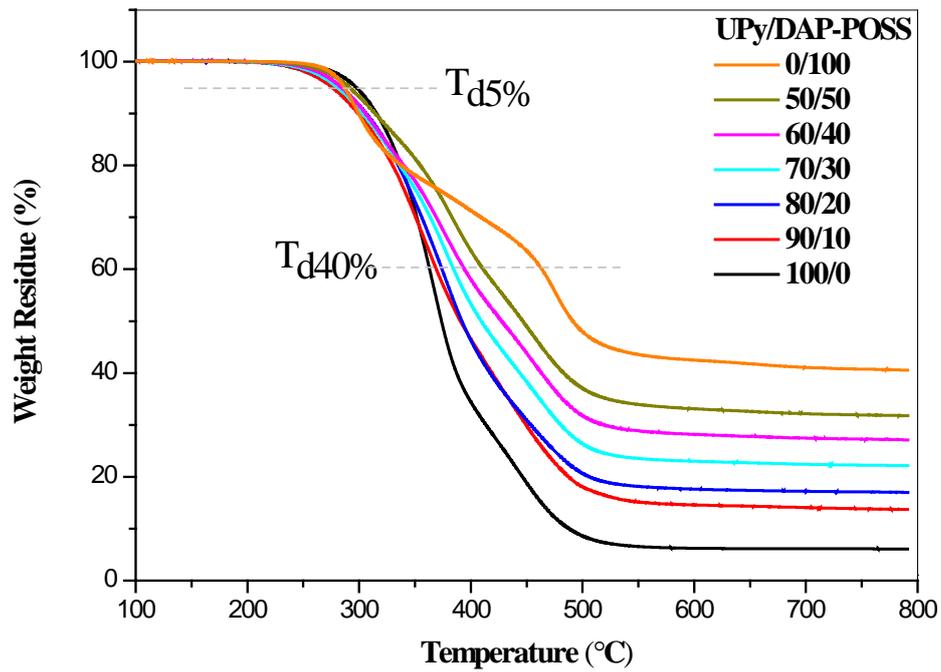


圖 3.10 利用 TGA 所觀測到熱裂解溫度

圖3.8得知所有組成 $T_{d5\%}$ 溫度皆高於 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而混摻DAP-POSS組成的殘碳率（char yield）相對於純UPy明顯提升， $T_{d40\%}$ 在混摻了DAP-POSS最多可增加 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.4 微差掃描熱卡計分析

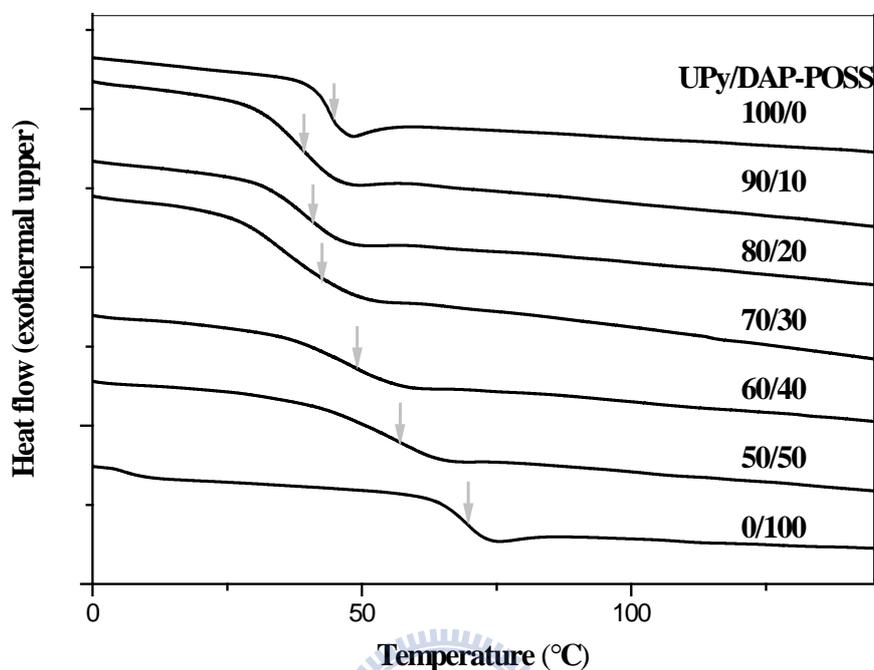


圖 3.11 UPy/DAP-POSS 不同比例摻混之 DSC 曲線圖

接著我們利用微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 追蹤 UPy/DAP-POSS 氫鍵識別錯合物，在過去文獻上我們知道 DSC 可以分析到 20-40 nm 的解析度^[70]。由 first run 回到低溫狀態時並沒有看到因為化學反應而產生的鋒值，故得知熱處理過程中僅產生物理性相變化，無化學鍵的破壞與生成。DAP-POSS 因為每個分子間會藉由末端的 Diaminopyridine 基團彼此形成多點式氫鍵作用力，產生物理性交聯 (圖 3.11(a)) 狀態^[75]，玻璃轉移溫度相對 UPy 是比較高的。過去文獻提到，Uracil 衍生物形成雙聚物的 K_{dimer} 約 68 M^{-1}

[67(a),(c)]，Diaminopyridine 的 K_{dimer} 約 170 M^{-1} [25]，但兩者形成錯合物的 K_a 約 $440\sim 900 \text{ M}^{-1}$ [67(a),25]，故 Uracil 和 Diaminopyridine 雙聚體會傾向形成 U/DAP 錯合物，如圖 3.10 所示，U/U 雙聚體（圖 3.10(a)）以及 DAP-POSS 上 DAP 自身多點式氫鍵作用力（3.10(b)）被破壞，取代的是 UPy/DAP-POSS 識別錯合物產生（圖 3.10(c)），我們推測這時 UPy 嵌入 DAP-POSS 之間破壞了二氨基吡啶多點式氫鍵。

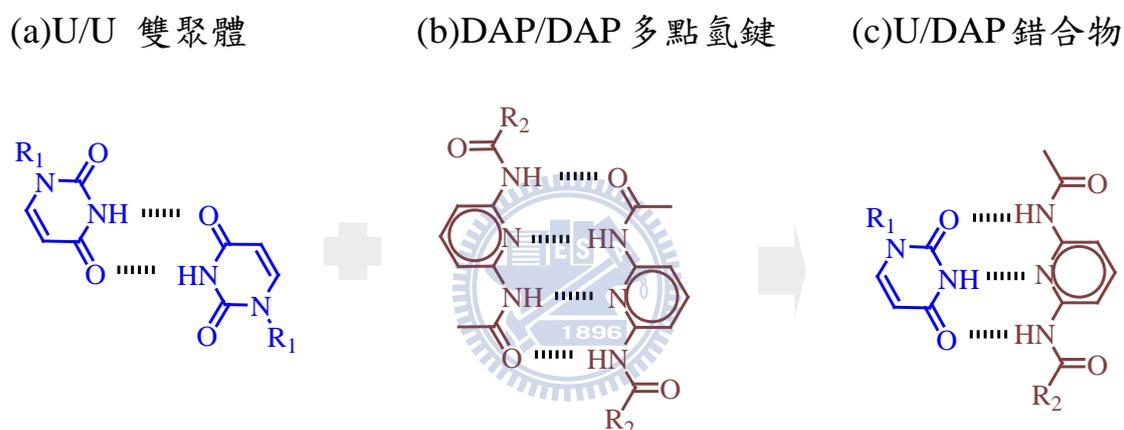


圖 3.12 Uracil 雙聚體以及 DAP 多點氫鍵作用力被破壞，產生 U/DAP 氫鍵識別錯合物

在重量比 50/50 時的 Uracil 與 Diaminopyridine 莫耳比為 8:1，此時 DAP-POSS 等當量配位上了 UPy，UPy/DAP-POSS 外部的 pyrene 與其他 pyrene 產生 π - π 堆疊作用（如圖 3.11(b)）， π - π 作用力（1-5 kcal/mol）小於氫鍵作用力（1-15 kcal/mol）^[31]，故相對於純 DAP-POSS 所成物理性交聯來說是下降的，故 T_g 點較低，隨著加入更多的 UPy，

儘管增加到了 (80/20) 80%、(90/10) 90% 的 UPy，在 DSC 上所有組成都只看到一個 T_g 存在 (圖 3.9)，表示在任何比例下都有很好的相容性。隨著摻入 UPy 量的增加，UPy 不斷堆疊排列成一放射結構 (如圖 3-11(c)及(d))，形成如圖 3.7 示意圖，pyrene 成為 end chain，自由體積增加， T_g 逐漸降低。UPy 摻入少量 DAP-POSS 後因為 pyrene 的堆疊被破壞，所以 T_g 與純 UPy 相比較為下降。

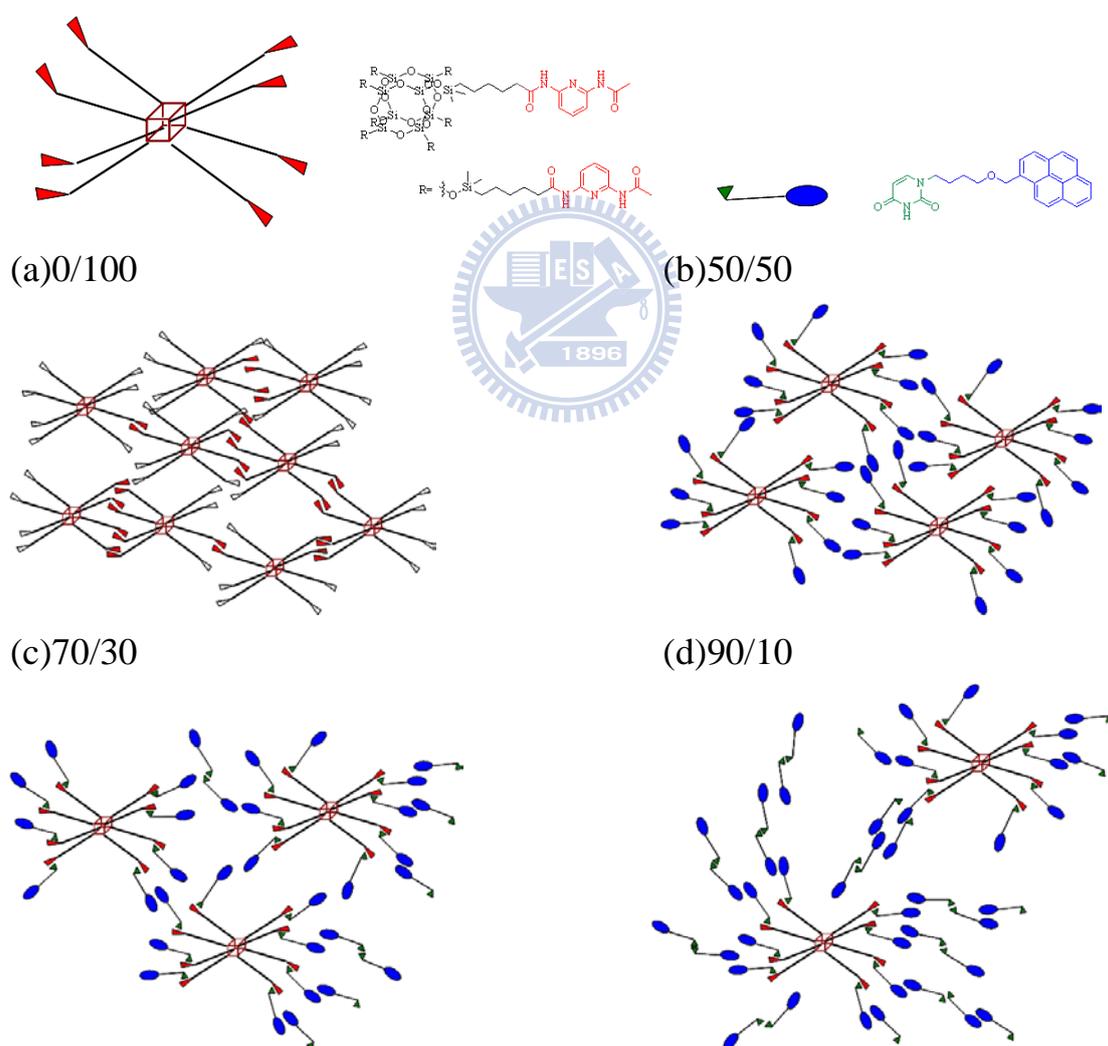


圖 3.13 UPy/DAP-POSS 在不同混摻比下狀態推測圖示(a) 0/100 (b) 50/50 (c)70/30 (d)90/10

表 3.1 材料的熱性質 T_g 及 T_d

Blend UPy/DAP-POSS	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d40\%}$ (°C)	Char yield (%)	T_g (°C)
100/0	297	363	6	43
90/10	276	369	14	38
80/20	282	374	17	39
70/30	281	385	22	40
60/40	284	394	27	48
50/50	291	411	32	56
0/100	286	463	41	71



3.5 X 光粉末射線繞射分析

共軛分子間會因為 π - π 作用力造成堆疊現象，因而發生放光淬熄 (Quench) 現象，結果效率下降並有紅移現象，為了確認非共價性作用力是否破壞 π - π 堆疊現象，我們利用 X 光粉末射線繞射儀 (X-Ray Diffraction, XRD) 進行觀測。

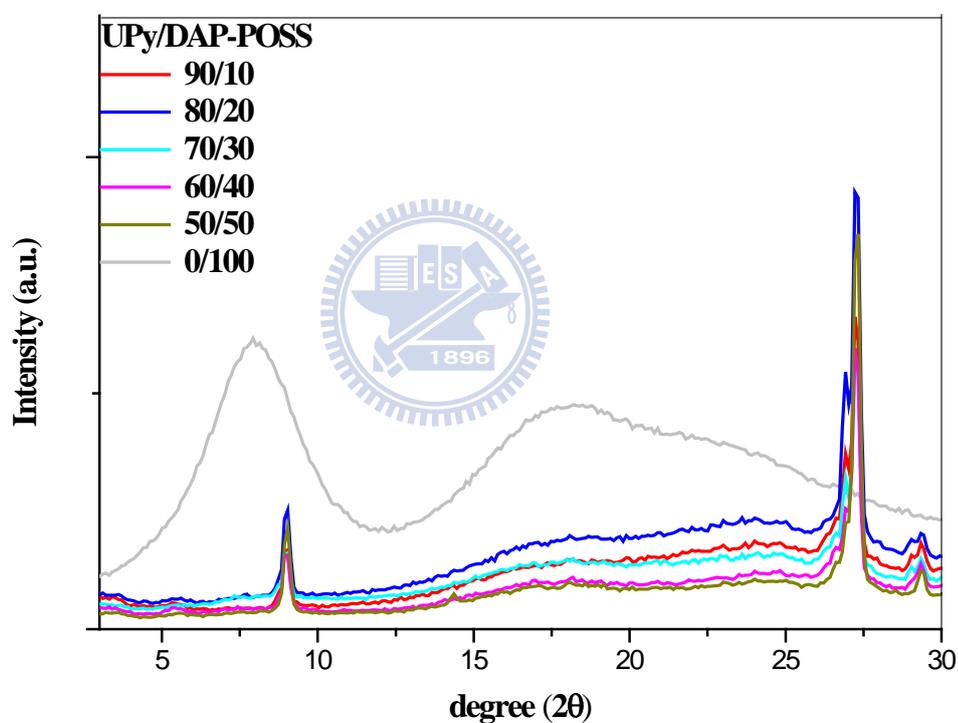


圖 3.14 純 DAP-POSS 與 UPy/DAP-POSS 在不同混摻比例下 XRD 圖

比較 DAP-POSS 與不同混摻比例 UPy/DAP-POSS，純 DAP-POSS 在 7.86° (1.12nm) 處與 18.1° (非結晶相) 有 broad band。 7.86° (1.12nm) 處為 DAP/DAP 自身作用力而產生 POSS 與 POSS 面與面之間的距離，

此為 DAP-POSS 聚集所造成，而當 摻入UPy 進行識別後，聚集消失，故推斷 DAP-POSS 均勻分散在 UPy 中。

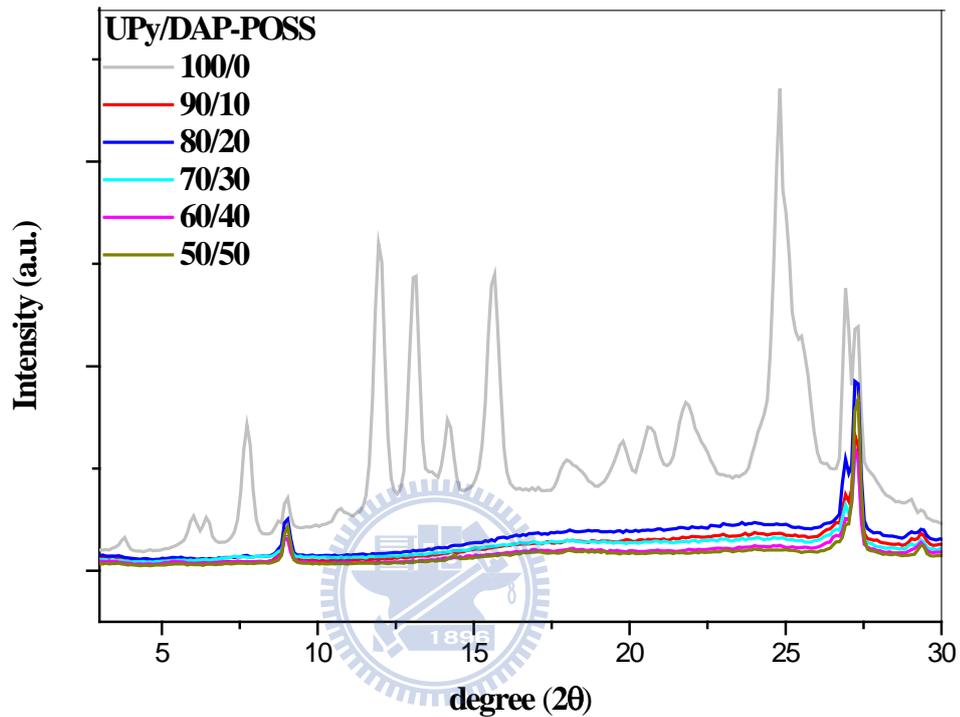


圖 3.15 純 UPy 與 UPy/DAP-POSS 在不同混摻比例下的 XRD 圖

接著探討 UPy，當摻入 DAP-POSS 明顯觀察到結晶峰消失了，僅剩下 9.0° 、 26.9° 與 27.3° 有 peak 存在， 9.0° ($d = 0.98\text{nm}$) 由文獻可知來自於氫鍵識別的雜環間的距離 (如圖 3-14) ^[70, 71]， 26.9° 與 27.3° 則分別來自於芳香雜環與 pyrene 的 π - π 堆疊所產生之訊號 ^[72, 73]。

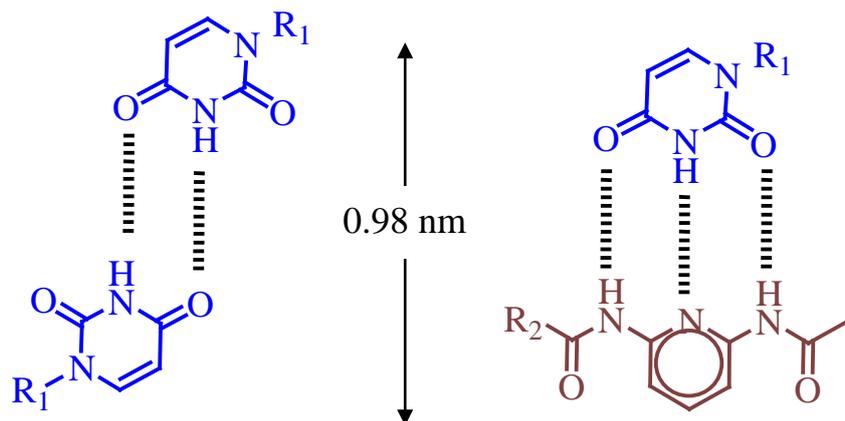


圖 3.16 氫鍵識別距離示意圖

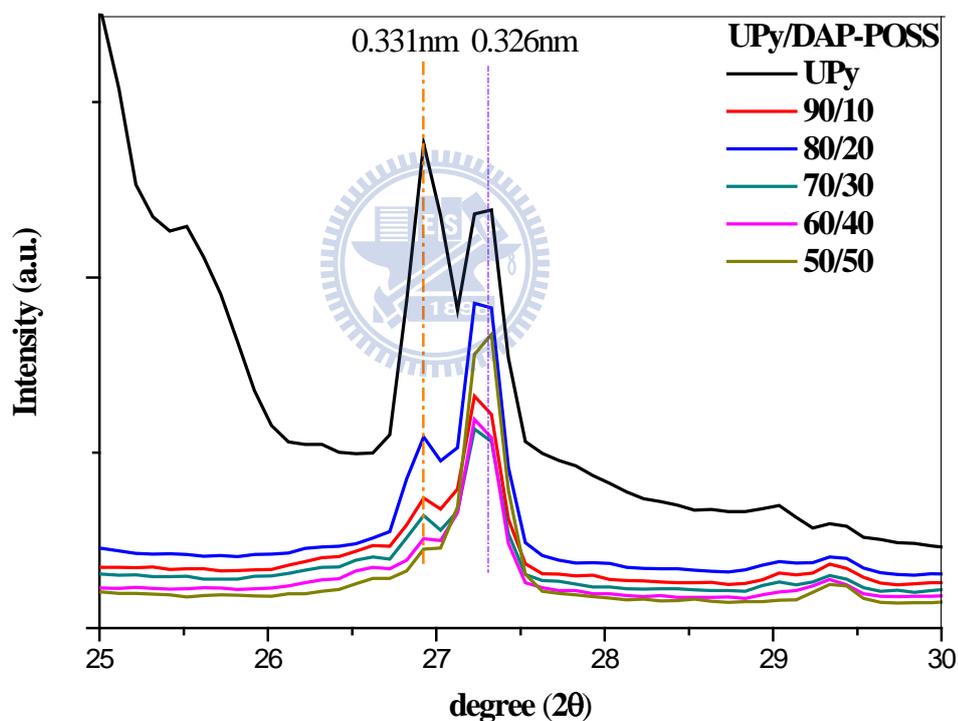


圖 3.17 由 XRD 觀測的 π - π 堆疊的破壞

由過去文獻得知，Uracil 及其衍生物堆疊距離約為 3.4 \AA ^[72]，Pyrene 的堆疊為 3.5 \AA ^[73]，圖 3.15 上 27.3° 的 d-spacing 為 0.326 nm ， 26.9° 的 d-spacing 為 0.331 nm ，故推斷 27.3° 為 Uracil 與 Uracil (U/U) 或者

Uracil 與 Diaminopyridine (U/DAP) 的堆疊， 26.9° 為 pyrene 的 π - π 堆疊。圖 3.15 得知，隨 DAP-POSS 摻入量增加，Uracil 跟 pyrene 的堆疊強度皆下降，通過氫鍵非共價鍵作用力確實可以減低分子間的堆疊，降低堆疊則可防止因堆疊所造成之淬熄作用，有助於使 pyrene 的發光效率上升。



3.6 光學性質探討

發光材料吸收一適當的能量之後，其螢光的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，而振動能階通常有相當多種組態，這些高低不同的能階差耦合之後便造成了共軛分子的 UV-Vis 吸收光譜及光放光 (PL) 光譜。

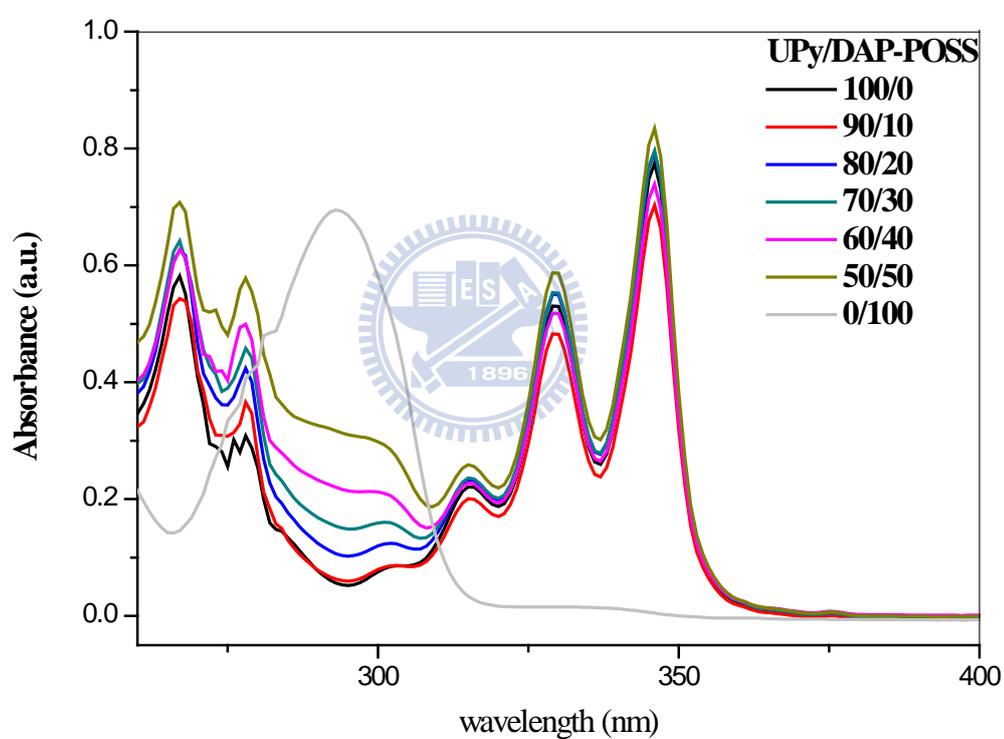


圖 3.18 不同混摻比例在 1,1,2,2-tetrachloroethane 溶液下 UV-Vis 光譜

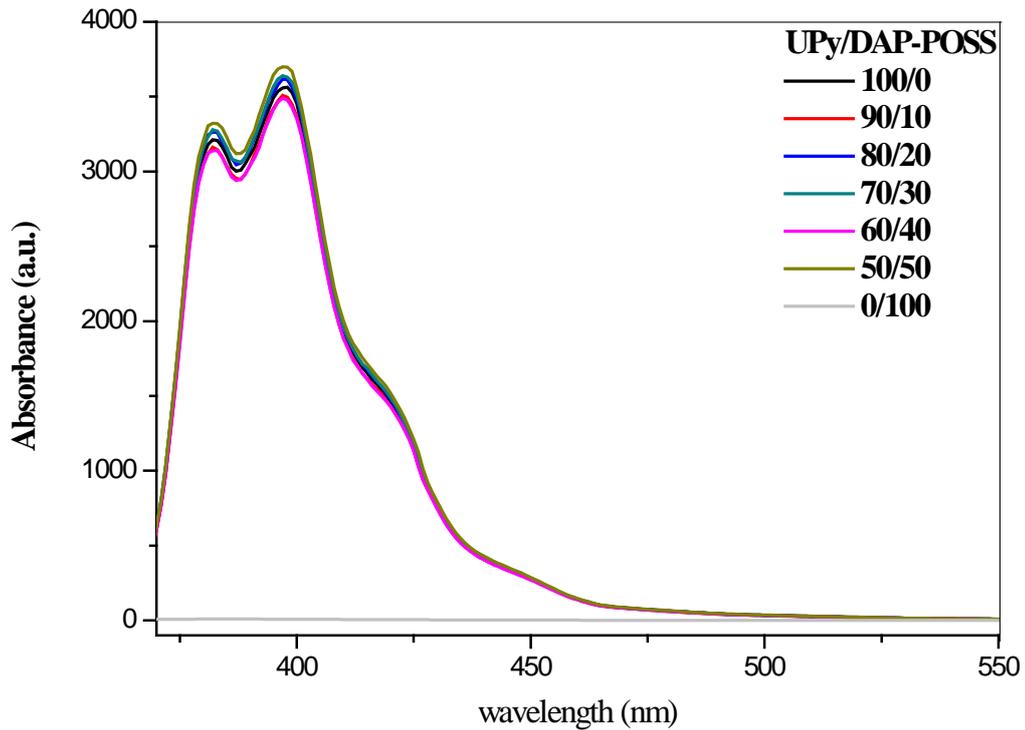


圖 3.19 不同混摻比例在 1,1,2,2-tetrachloroethane 溶液下 PL 光譜

在 1,1,2,2-tetrachloroethane 溶液下，UPy 在 267 nm，278 nm，315 nm，329 nm 與 346 nm 有吸收峰值，315 nm、329 nm 與 346 nm 吸收來自於 pyrene 的振動 1L_a 到 1A 電子轉移的譜帶^[74]，DAP-POSS 只在 293 nm 有吸收值，以 346 nm 進行激發，UPy 在 382 nm 與 397 nm 有放射峰，DAP-POSS 本身不具有放光結構故無放射光譜。在稀薄溶液中因為 UPy 彼此間距離遠，故僅在 380-400 nm 形成 monomer 的放射波長。

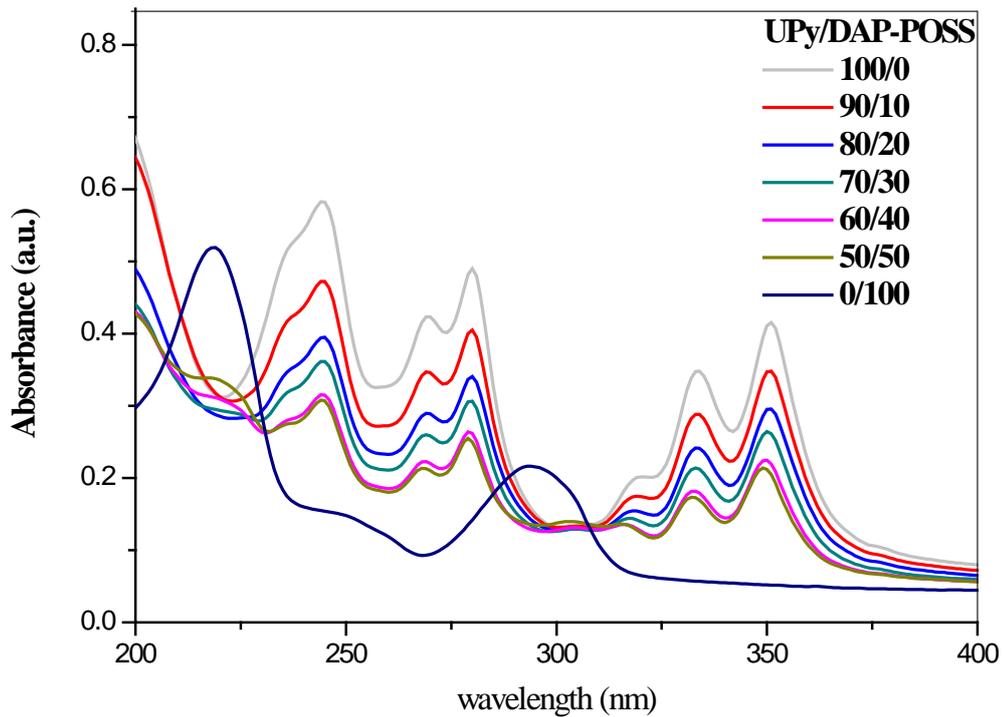


圖 3.20 不同混摻比率 UPy/DAP-POSS 的固態薄膜 UV-Vis 光譜

現今許多有機光電應用中，分子乃存在於固態薄膜之形式，其中分子間密集之堆疊或聚集，易造成發光基團間較強之交互作用，衍生放光淬熄，造成分子在薄膜態之發光量子產率大幅下降，不利於實際應用。將混摻物配成 1 wt % 的 1,1,2,2-tetrachloroethane 溶液，然後以轉速 1100 rms 旋轉塗佈 30 秒，測量 UV-Vis 吸收光譜。在固態狀態下其最大吸收值在 333nm 與 351nm。DAP-POSS 混摻 UPy 的吸收光譜在各種比例下並無變化產生。

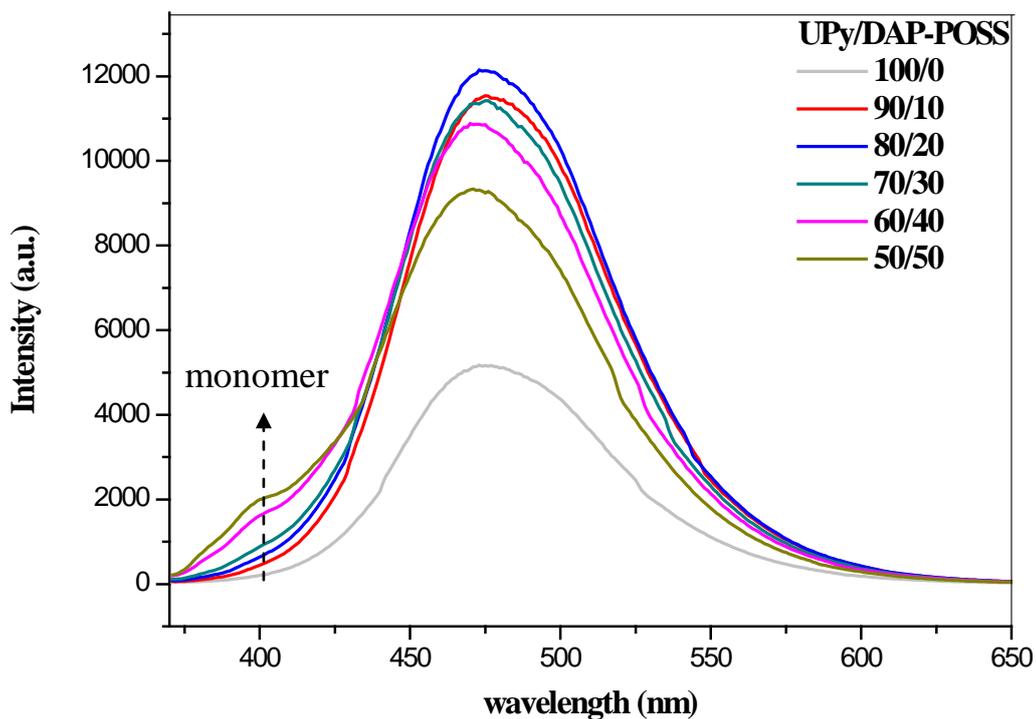


圖 3.21 將所有比率固態薄膜放射光譜對吸收度進行 Normalize

測量吸收光譜後選用 351nm 作為放射光譜激發的波長。我們利用放射光譜積分面積值求得相對的 PLQY (PL quantum yield)，相較於單純 UPy 的薄膜而言，Py 之間的堆疊被破壞故 PLQY 摻入 DAP-POSS 的放光量子效率相較於未混摻的 UPy 有明顯提升^[76]，由其以 80/20 與 70/30 兩組成性質最為突出。60/40 與 50/50 雖然有 monomer 的出現，但因為 UPy 濃度較低，固態薄膜狀態的 PLQY 略低於 80/20。

當摻入愈多 DAP-POSS，因為識別作用將 Pyrene 進行分散動作，故在 400nm 會慢慢出現 monomer 的放射波峰，再次應證了非共價鍵

作用力可以用在分散降低堆疊效應上。而對吸收度進行 Normalize，放射強度皆比純的 UPy 來的高，且有輕微的藍移現象（4 nm），此原因為 POSS 破壞了堆疊所造成。

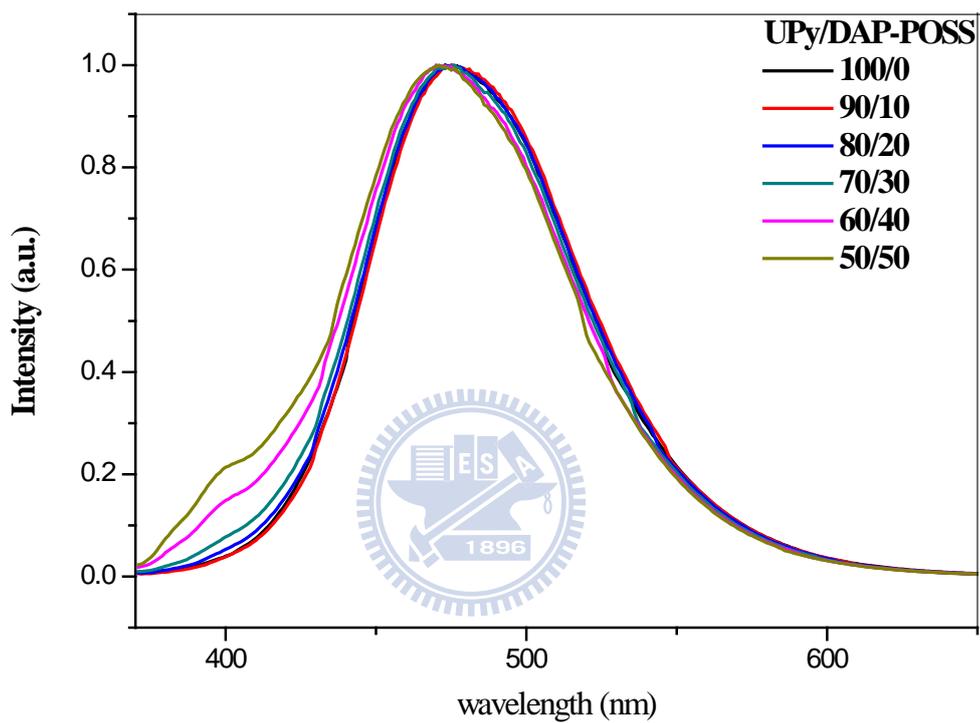


圖 3.22 所有混摻比率的放射光譜對強度做 Normalize 圖

表 3.2 以 1,1,2,2-tetrachloroethane 為溶劑，激發波長為 351nm，濃度

Blend	Solution		Solid thin film		
	$A_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$A_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	PLQY
100/0	329, 346	382, 397	333, 351	477	1
90/10	329, 346	382, 397	333, 350	476	2.24
80/20	329, 346	382, 397	333, 350	474	2.38
70/30	329, 346	382, 397	332, 349	474	2.25
60/40	329, 346	382, 397	332, 349	474, 400	2.22
50/50	329, 346	382, 397	332, 349	472, 400	1.96



3.7 老化實驗

由於元件在驅動的狀態下，內部溫度有可能高 86°C 以上^[59]，在如此高溫的狀態下，元件老化會加速，此時顏色與放光性質的穩定性將會成為元件的限制因素，直接影響使用壽命。

將不同混摻比例的 UPy/DAP-POSS 旋轉塗佈在石英玻璃上，測量在熱處理前與 150°C 真空熱處理後的 PL 光譜變化，可以看到的純 UPy 熱處理後放光強度明顯下降約一半，隨著 DAP-POSS 混摻比例愈來愈多，熱處理後的放光強度會逐漸穩定，到 70/30 以後之熱處理前後強度幾乎沒有差異，此乃因為 DAP-POSS 提升了整體的螢光穩定性。



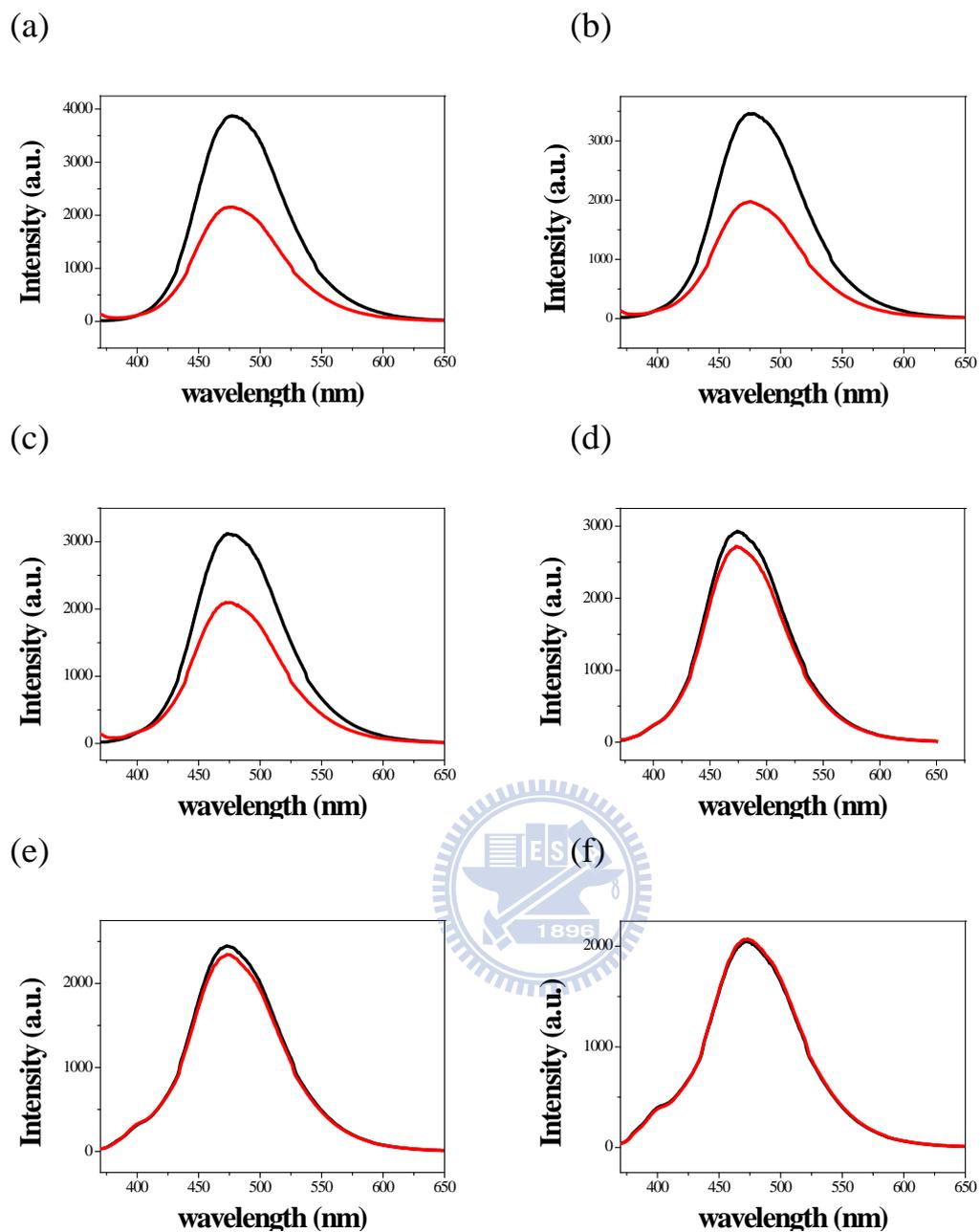
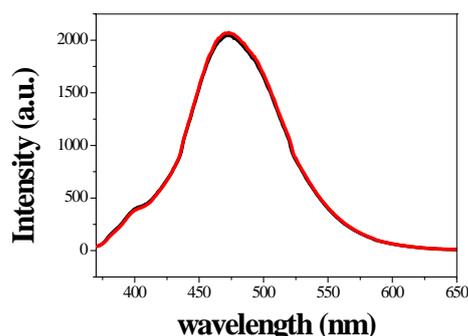


圖 3.23 150°C 熱處理前後之放射強度變化圖 (—熱處理前，—熱處理後) UPy/DAP-POSS (a)100/0 (b)90/10 (c)80/20 (d)70/30 (e)60/40 (f)50/50

(a) UPy/DAP-POSS



(b) Py/DAP-POSS

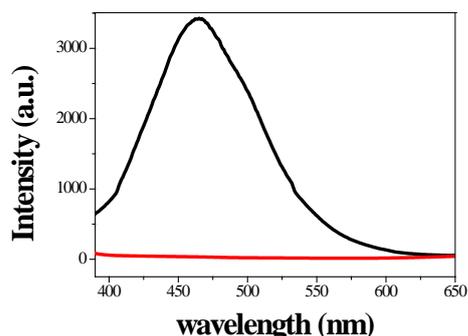


圖 3.24 UPy、Py 分別與 DAP-POSS 以重量比 50/50 混摻，150°C 熱處理前後放射光譜變化圖（—熱處理前，—熱處理後）

為了證實熱性質提升的原因是否與氫鍵導入有關，於是加以對照於非互補性的 Pyrene 分子與互補性的 DAP-POSS 進行混摻，可以看到同樣是重量比 50/50，可知 Pyrene 與 DAP-POSS 混摻的組成在熱處理後放光衰退達到 100%，推測原因為 Pyrene 得熱穩定性很低（閃點 210 °C），在真空 150 °C 下會昇華、裂解或者氧化掉，所以熱處理後的放射光譜嚴重衰退，相較之下，UPy/DAP-POSS 氫鍵作用力系統有效提升了 UPy 的熱性質及螢光穩定性，因為透過氫鍵作用力，UPy 被牢牢抓住，有效抑制了 Pyrene 裂解或昇華，所以在高溫下可以維持其放射強度。

表 3.3 氫鍵識別作用力對熱性質的影響

	Blend	熱處理前	熱處理後	PL decay (%)
		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	
UPy/DAP-POSS				
氫鍵識別 作用力	100/0	477	477	43.6 %
	90/10	476	475	42.7 %
	80/20	474	475	31.2 %
	70/30	474	473	6.8 %
	60/40	474, 400	473, 400	3.7 %
	50/50	472, 400	473, 400	0 %
	Py/DAP-POSS			
無氫鍵識 別作用力	50/50	463	x	100 %



3.8 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

本實驗所使用的玻璃基板購自機光科技之已圖形化ITO玻璃，將表面作清潔動作後以臭氧電漿做表面的處理15分鐘，而後塗佈電洞傳輸層PEDOT:SS材料，此層可以幫助電洞由陽極傳遞至發光層，提升元件效率，因為PEDOT為一水溶性高分子，所以不會被上層的發光層有機溶劑1,1,2,2-tetrachloroethane所溶解，接著塗佈上發光材料UPy/DAP-POSS層，再真空蒸鍍上LiF以有效地降低電子從陰極注入到有機層的能障，最後鍍上Al陰極，即完成原件組裝。

PEDOT:SS在4000 rpm旋轉塗佈20秒，然後在200 °C下烘烤15分鐘，得到厚度為50 nm的電洞傳輸層。在發光材料則配製上則以1 % (w/v) UPy/DAP-POSS的1,1,2,2-tetrachloroethane溶液，在4000 rpm旋轉塗佈35秒可得厚度為50 nm的發光層，100 °C下烘烤30分中除去溶劑，最後蒸鍍上LiF以及Al陰極，分別為15 Å以及100 nm，元件結構為ITO/PEDOT:PSS(50 nm)/LEM(50 nm)/LiF(15 nm)/Al(100 nm)。

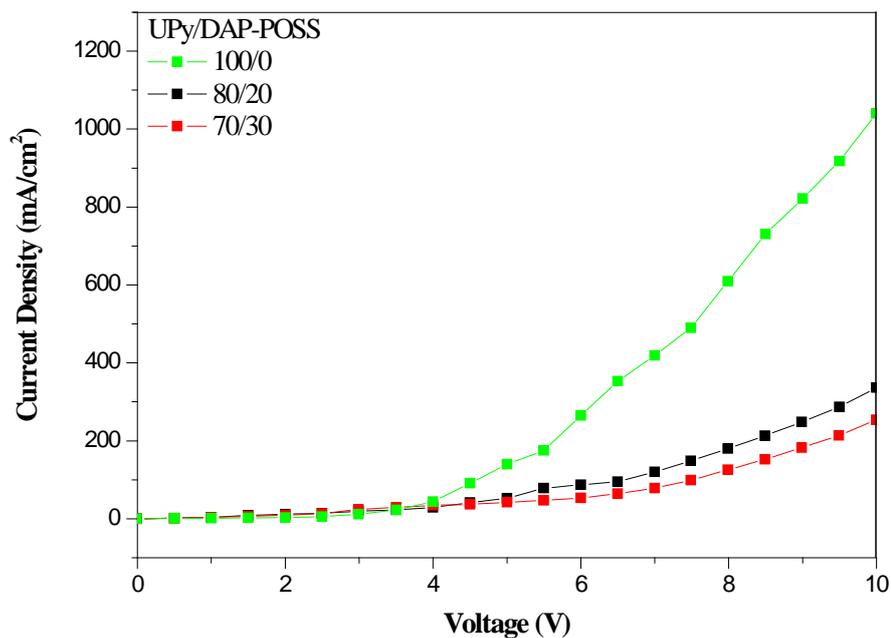


圖 3.25 電流密度對電壓作圖

由圖 3.25 與 3.26 可以看到，純 UPy 元件雖然相同電壓下的電流密度較大但卻無亮度，乃因為未混摻 DAP-POSS 的 UPy 元件在熱處理後，可觀察到元件表面霧掉（因為 UPy 聚集將光散色掉），測量 UPy 膜厚各資料點後度差異大，表面不平，當元件開啟時亦產生漏電流，而漏電流會使得電荷在元件發光區域周圍流失，造成電子電洞無法有效的在發光區域內結合，相對的元件發光效率也比較差。

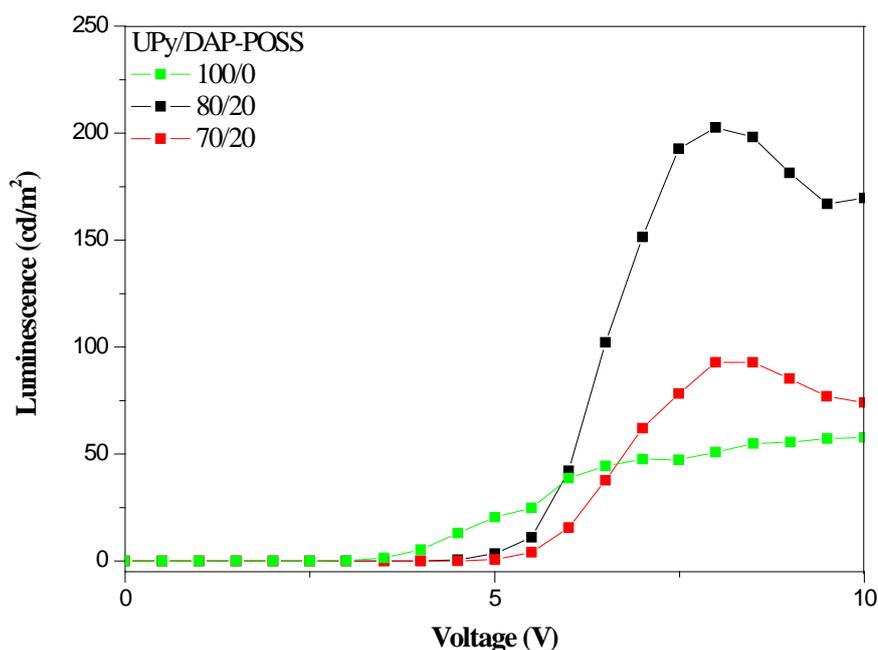


圖 3.26 亮度對電壓作圖

純 UPy 組裝的元件因為漏電現象嚴重導致電子電洞無法有效在發光層結合放光，所以發光效率差，摻入 DAP-POSS 後發光層電阻率上升，減低了漏電現象^[76]，在發光區域內有效結合的電子電洞對增加，故發光效率明顯改善，故混摻 DAP-POSS 的元件放光強度（202 cd/m^2 at 8 V for 80/20，93 cd/m^2 at 8 V for 70/30）較未混摻 DAP-POSS 的元件（59 cd/m^2 at 9.5 V for 100/0）來的高，放光效率摻了 DAP-POSS 元件放光效率（0.13 lm/W at 150 mA/cm^2 for 80/20，0.08 lm/W at 80 mA/cm^2 for 70/30）較未混摻 DAP-POSS 的元件（0.015 lm/W at 140 mA/cm^2 for 100/0）來的高。而因為 DAP-POSS 本身不導電也不放光，所以混摻過多的 DAP-POSS (70/30) 效率會比混摻量少 DAP-POSS

(80/20) 的來的差。

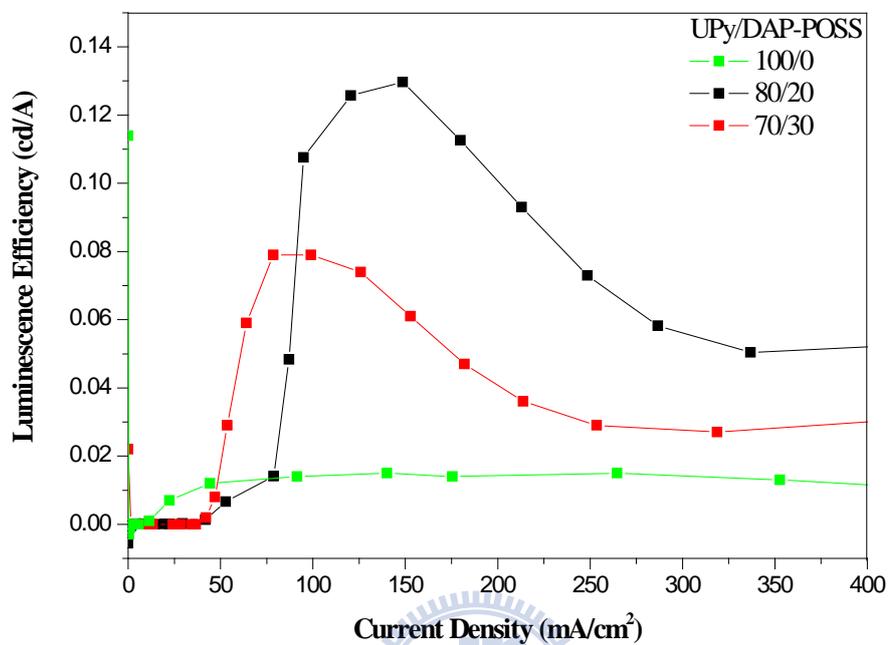


圖 3.27 放光效率對電流密度作圖

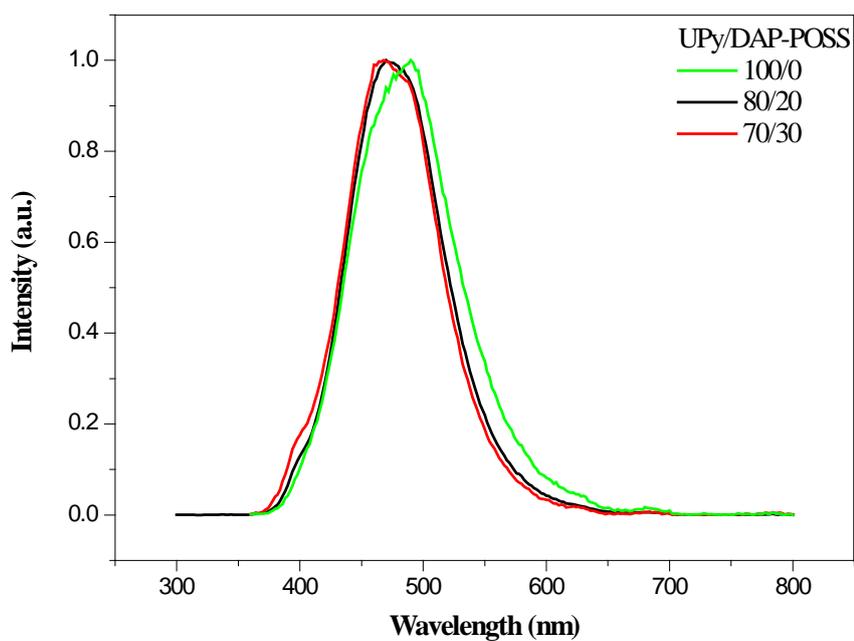


圖 3.28 電激光譜圖

電激光譜圖 (圖 3.28) 可以看到, DAP-POSS 的摻入, 因為破壞了 UPy 的堆疊, 故放射光譜藍移 (blue-shift) 了 21 nm, 在 400 nm 有 monomer 放光波長出現, 得知 DAP-POSS 藉由氫鍵作用力將 UPy 的 π - π 堆疊破壞, CIE 座標圖隨著摻入 DAP-POSS 量上升, UPy/AP-POSS 比例由 100/0 (0.18, 0.27) 移動到 80/20 (0.16, 0.23), 最後到 70/30 (0.15, 0.20)。

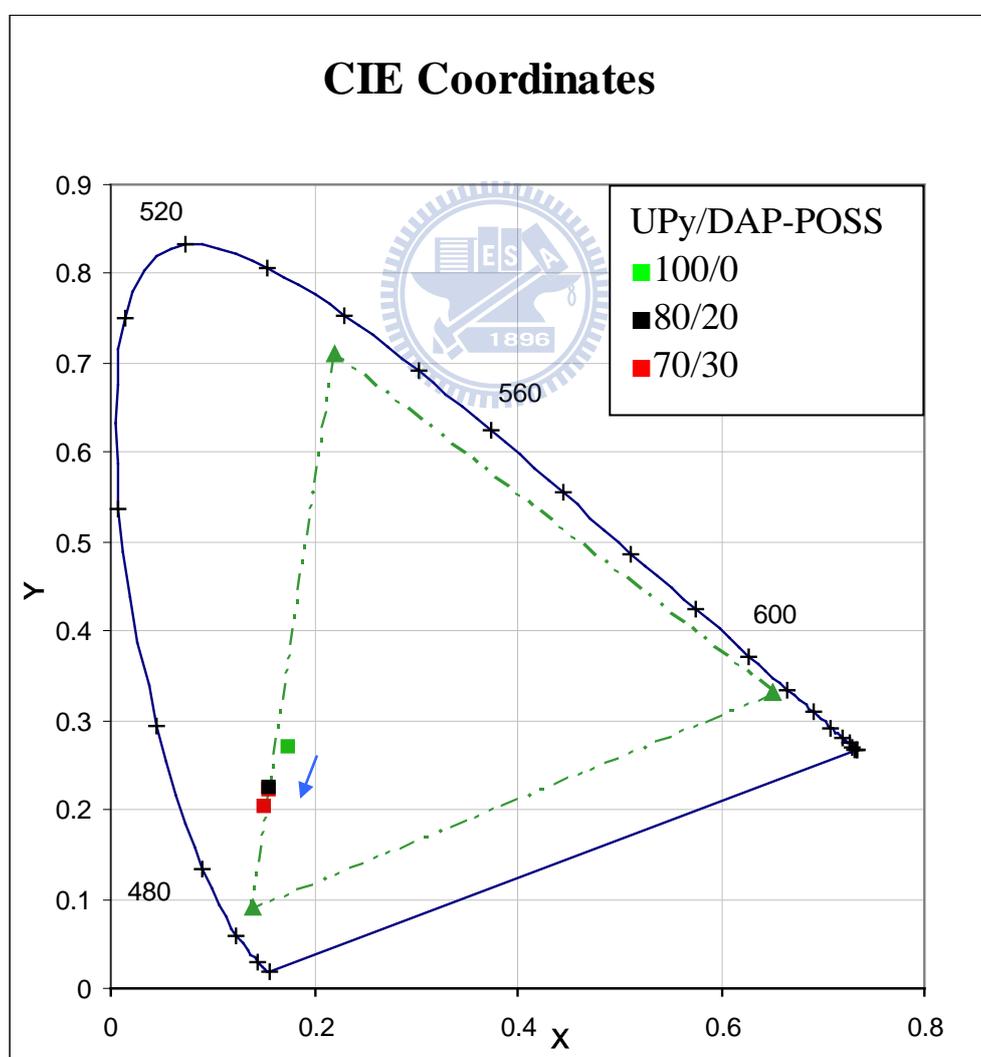


圖 3.29 CIE 座標圖

第四章 結論

本研究藉由導入氫鍵識別作用力，提升發光分子Uracil-Pyrene (UPy) 的成膜性、熱穩定性，使其光學性質與物理性質能夠在應用上有正面的改進。

1. 我們成功合出發光分子 UPy，並利用 hydrosilylation reaction 將 OctaSilane POSS 取代 8 支長碳鏈得到產物 DAP-POSS，兩化合物可藉由 UPy 的 Uracil 與 DAP-POSS 的 Diaminopyridine 形成氫鍵錯合物。
2. 分子識別實驗中，藉由 FT-IR 可以清楚觀測到氫鍵作用力的生成，利用 ^1H NMR spectroscopic titration 求得在 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 溶劑下 K_a 值為 36.8 M^{-1} 。
3. 熱性質與相行為的表現，所有混摻比例 UPy/DAP-POSS 氫鍵識別錯合物的 $T_{d5\%}$ 皆在 270°C 以上，在 DSC 觀測下為一均勻相，製成元件有利於電荷注入達到提高元件的效率的目的
4. 摻入 DAP-POSS 對 UPy 堆疊的破壞上，在 XRD 觀測到當摻入 DAP-POSS，Pyrene 的堆疊強度下降，PL 光譜在 400nm 的地方有 pyrene 的 monomer 放光波長出現，其放光強度隨摻入量增加而逐漸上升。

5. 光學性質上，UPy/DAP-POSS 錯合物相較於沒有氫鍵識別作用的 Pyrene 分子，除了成膜性明顯上升外，而混摻 DAP-POSS 的 UPy 其 PLQE 提升了一倍以上，證明藉由非共價鍵作用力可以達到破壞 Pyrene 堆疊，以提升 UPy 的放光效率。

6. 在相同混摻比例下進行熱處理，非氫鍵錯合物 Pyrene/DAP-POSS 混摻物熱處理過後放光衰退為 100 %，但氫鍵錯合物 UPy/DAP-POSS 熱處理前後波形與熱處理前一致且無放光衰退現象產生，証明了氫鍵識別作用力可以提升放光穩定性，有利於元件的延長壽命。

7. 測量元件的光電性質，因為摻入 DAP-POSS 減低了 UPy 元件在開路後所產生的漏電流，增加電子電洞對在發光層的結合率，亮度、電流密度與放光亮度皆明顯提升。從 EL 光譜則可看到，相較於純的 UPy 發光元件，混摻了 DAP-POSS 的組成放射光譜藍移了 23 nm，且在 400 nm 波長出現了 pyrene 的 monomer 放射波峰。CIE 座標圖隨著摻入 DAP-POSS 量上升，UPy/AP-POSS 比例由 100/0 (0.18, 0.27) 移動到 80/20 (0.16, 0.23)，最後到 70/30 (0.15, 0.20)。

第五章 參考文獻

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 913.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns & A. B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.
- [3] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman 方嘉德翻譯
儀器分析（上） 滄海書局 92 年 4 月
- [4] J. F. Li and T. J. Marks, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 4873.
- [5] 陳金鑫、黃孝文著 OLED 有機電激發光材料與元件 五南圖書出版
股份有限公司 2005 年 9 月
- [6] Wei Shi, Suqin Fan, Fei Huang, Wei Yang, Ransheng Liu and Yong Cao, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2387.
- [7] J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 3201.
- [8] C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, 3853
- [9] A. Saitoh, N. Uamada, M. Yashima, K. Okinaka, A. Senoo, K. Ueno, D. Tanaka, and R. Yashiro, proceedings of SID'04, p.150, May 23-28, 2004, Seattle, Washington, USA
- [10] C. C. Yeh, M.T.Lee, H. H. Chen, and C. H. Chen, Proceedings of DIS'04, p.788, May 23-28, 2004. Seattle, Washington, USA.
- [11] Wen-Li Jia, TheresaMcCormick, Qin-De Liu, Hiroshi Fukutani, Michael Motala, Rui-Yao Wang, Ye Tao and Suning Wang, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 3344.

[12](a) Eun Jin Jun,^a Han Na Won,^a Jong Seung Kim,^b Keun-Hyeung Leec and Juyoung Yoona, *Tetrahedron Letters*, 2006, 47, 4577.

(b) *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition*; Czarnik, A. W., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1993

(c) Czarnik, A. W., *Acc. Chem. Res.*, 1994, 27, 302.

(d) Fabbrizzi, L.; Poggi, A., *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 197.

(e) de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunlaugsson, T. A.; Huxley, T. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E., *Chem. Rev.*, 1997, 97, 1515.

(f) Callan, J. F.; de Silva, A. P.; Magri, D. C., *Tetrahedron Letters*, 2005, 61, 8551.

[13] W. Xu, R. Schmidt, M. Whaley, J. N. Demas, B. A. DeGraff, E. K. Karikari, B. A. Famer, *Anal. Chem.*, 1995, 67, 3172.

[14] S. J. Zhang, F. T. LR, L. N. Gao, L. P. Ding, Y. Fang, *Langmuir*, 2007, 23, 1584.

[15] Y. Fujiwara, I. Okura, T. Miyashita, Y. Amao, *Anal. Chim. Acta.*, 2002, 471, 25.

[16] H. Bai, C. Li, G. Q. Shi, *Sens. Actuators B*, 2008, 130, 777.

[17] (a) Winnik, F. M. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 587.

(b) Ringsdorf, H.; Venzmer, J.; Winnik, F. M. *Macromolecules*, 1991, 24, 1678.

(c) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.

(d) Birks, J. B. *Rep. Prog. Phys.* 1975, 38, 903.

[18](a) Feng Liu, Chao Tang, Qing-Quan Chen, Fei-Fei Shi, Hong-Bin Wu, Ling-Hai Xie, Bo Peng, Wei Wei, Yong Cao, and Wei Huang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 4641.

(b) Jia, W.-L.; Cormick, T. M.; Liu, Q.-D.; Fukutani, H.; Motala, M. Wang, R.-Y.; Tao, Y.; Wang, S.-J. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3344.

[19] Hua Bai, Chun Li, and Gaoquan Shi, *ChemPhysChem*, 2008, 9, 1908.

[20] Isadore B. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, second edition, New York and London

[21](a) Shazmann, B.; Alhashimy, N.; Diamond, D. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8607.

(b) Xiao, X.; Xu, W.; Zhang, D.; Xu, H.; Liu, L.; Zhu, D. *New J. Chem.* 2005, 29, 1291.



[22] V. D. Deepak and S. K. Asha, *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 11887.

[23] M. Klessinger, J. Michl, “*Excited State and Photochemistry of Organic Molecules*”, VHC Publishers, New York (1995)

[24] Taiho Park, Steven C. Zimmerman, and Shoji Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6520.

[25] Andrew J. Wilson, *Soft Matter*, 2007, 3, 409.

[26] Rika Iwaura, Freek J. M. Hoeben, Mitsutoshi Masuda, Albertus P. H. J. Schenning, E. W. Meijer and Toshimi Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 13298.

[27] Steven C. Zimmerman and Perry S. Corbin, *Struct. Bonding*, 2000, 96, 63.

[28] Lehn J. M., Atwood J. L., Davies L. E. D., MacNicol D. D., Vogtle F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 1~11. pergamon, 1996.

[29] Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1990, 29, 1304.

[30] 江明，“大分子自組裝”，科學出版社，北京，2006年

[31] Andrew J. Goshe, Ian M. Steele, Christopher Ceccarelli, Arnold L. Rheingold, and B. Bosnich, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2002, 99, 4823.

[32] Maher Fathalla, Candace M. Lawrence, Nan Zhang, Jonathan L. Sessler and Janarthanan Jayawickramarajah, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1608.

[33] Thomas M. Bohanon, Pier-Lorenzo Caruso, Steffen Denzinger, Ralf Fink, Dietmar Möbius, Wolfgang Paulus, Jon A. Preece, Helmut Ringsdorf, and Dieter Schollmeyer, *Langmuir*, 1999, 15, 174.

[34] Johann Schmidt, Ralf Schmidt, and Frank Würthner, *J. Org. Chem.* 2008, 73, 6355.

[35] CLINTON R. SOUTH, CAROLINE BURD, AND MARCUS WECK, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 63.

[36] Pik Kwan Lo and Hanadi F. Sleiman, *Macromolecules* 2008, 41, 5590.

[37] Francis D'Souza, Suresh Gadde, D.-M. Shafiqul Islam, Siew-Cheng Pang, Amy Lea Schumacher, Melvin E. Zandler, Rumiko Horie, Yasuyuki Araki and Osamu Ito, *Chem. Commun.*, 2007, 480.

[38] Robert Abbel, Christophe Grenier, Maarten J. Pouderoijen, Jan W. Stouwdam, Philippe E. L. G. Leclère, Rint P. Sijbesma, E. W. Meijer, and Albertus P. H. J. Schenning, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 833.

[39] Meade J. A. and Kipping F. S., *J. Chem. Soc.*, 1915, 107, 459.

- [40] Brown J. F. Vogt L. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4313.
- [41] Brown J. F. *ibid*, 1965, 87, 4317.
- [42] Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T., *Chem. Rev.*, 1995, 95, 1409.
- [43](a) F. Gao, Y. H. Tong, S. R. Schricker and B. M. Culbertson, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, 12, 355.
- (b) Khai Leok Chan, Prashant Sonar and Alan Sellinger, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 9103.
- [44] (a) Kan-Yi Pu, Bing Zhang, Zhun Ma, Pei Wang, Xiao-Ying Qi, Run-Feng Chen, Lian-Hui Wang, Qu-Li Fan, Wei Huang, *Polymer*, 2006, 47, 1970.
- (b) Phillips SH, Haddad TM, Tomczak SJ., *Curr. Opin. Solid State Mater Sci*, 2004, 8, 21.
- [45] (a) Mather PT, Jeon HG, Romo-Uribe A, Haddad TS, Lichtenhan JD., *Macromolecules*, 1999, 32, 1194.
- (b) Zheng L, Farris RJ, Coughlin EB. *Macromolecules*, 2001, 34, 8034.
- (c) Waddon AJ, Zheng L, Farris RJ, Coughlin EB. *Nano. Lett.*, 2002, 2, 1149.
- (d) Zhang L, Waddon AJ, Farris RJ, Coughlin EB., *Macromolecules*, 2002, 35, 2375.
- (e) Zheng L, Hong S, Cardoen G, Burgaz E, Gido SP, Coughlin EB., *Macromolecules*, 2004, 37, 8606.
- [46] (a) Tamaki R, Tanaka Y, Asuncion MZ, Choi J, Lame RM., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 12416.
- (b) He C, Xiao Y, Huang J, Lin T, Mya KY, Zhang X., *J. Am. Chem. Soc.*,

2004, 126, 7792.

(c) Brick CM, Ouchi Y, Chujo Y, Lame RM., *Macromolecules*, 2005, 38, 4661.

(d) Brick CM, Tamaki R, Kim SG, Asuncion MZ, Roll M, Nemoto T, et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 4655.

(e) Sellinger A, Tamaki R, Laine RM, Ueno K, Tanabe H, William E, et al., *Chem. Commun.*, 2005, 3700.

[47] Kan-Yi Pu, Bing Zhang, Zhun Ma, Pei Wang, Xiao-Ying Qi, Run-Feng Chen, Lian-Hui Wang, Qu-Li Fan, Wei Huang, *Polymer*, 2006, 47, 1970.

[48] Larysa FENENKO, Yoichiro NAKANISHI, Shizuo TOKITO and Akinori KONNO, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, 45, 550.

[49] Ego, C.; Grimsdale, A. C.; Uckert, F.; Yu, G.; Srdanov, G.; Müllen, K. *Adv. Mater.*, 2002, 14, 809.

[50] Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E. J. W.; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 946.

[51] Marsitzky, D.; Vestberg, R.; Blainey, P.; Tang, B. T.; Hawker, C. J.; Carter, K. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6965.

[52] Pogantsch, A.; Wenzl, F. P.; List, E. J. W.; Leising, G., Grimsdale, A. C.; Müllen, K., *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1061.

[53] Jesse D. Froehlich, Robin Young, Toshitaka Nakamura, Yutaka Ohmori, Sheng Li, and Amane Mochizuki, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 4991.

[54] Jonghee Lee a, Hoon-Je Choa, Nam Sung Choa, Do-Hoon Hwang b, Hong-Ku Shima, *Synthetic Metals*, 2006, 156, 590.

[55] Yang Xiao, Lei Liu, Chaobin He, Wee Shong Chin, Tingting Lin,

Khine Y. Mya, Junchao Huang and Xuehong Lu, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 829.

[56] Xiao S, Nguyen M, Gong X, Cao Y, Wu H, Moses D, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 25.

[57] Chia-Hung Chou, So-Lin Hsu, K. Dinakaran, Mao-Yuan Chiu, and Kung-Hwa Wei, *Macromolecules*, 2005, 38, 745.

[58] Jonghee Lee, Hoon-Je Cho, Nam Sung Cho, Do-Hoon Hwang, Hong-Ku Shim, *Synth. Met.*, 2006, 156, 590.

[59] Junpei Miyake, Yoshiki Chujo, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, 29, 86.

[60] Sellinger, A.; Tamaki, R.; Laine, R. M.; Ueno, K.; Tanabe, H.; Williams, E.; Jabbour, G., *Chem. Commun.*, **2005**, 3700.

[61](a) C. M. Brick, R. Tamaki, S.-G. Kim, M. Z. Asuncion, M. Roll, T. Nemoto, Y. Ouchi, Y. Chujo, and R. M. Laine, *Macromolecules*, 2005, 38, 4655.

(b) Chad M. Brick, Yuko Ouchi, Yoshiki Chujo, and Richard M. Laine, *Macromolecules*, 2005, 38, 4661.

[62] Yang Xiao, Lei Liu, Chaobin He, Wee Shong Chin, Tingting Lin, Khine Y. Mya, Junchao Huang and Xuehong Lu, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 829.

[63] Imae, I.; Kawakami, Y., *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 4581.

[64] Hoon-Je Cho, Do-Hoon Hwang, Jeong-Ik Lee, Young-Kwan Jung, Jong-Hwa Park, Jonghee Lee, Sang-Kyu Lee, and Hong-Ku Shim, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 3780.

[65] Kuei-Bai Chen, Yueh-Ping Chang, Sheng-Hsiung Yang, Chain-Shu Hsu, *Thin Solid Films*, 2006, 514, 103.

[66] Xiaohui Yang, Jesse D. Froehlich, Hyun Sik Chae, Sheng Li, Amane Mochizuki, and Ghassan E. Jabbour, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2623.

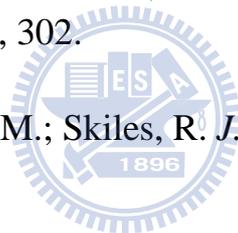
[67] (a) Felix H. Beijer, Rint P. Sijbesma, Jef A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, Juub Kooijman, and Anthony L. Spek, *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 6371.

(b) Chih Chia Cheng, Chih Feng Huang, Ying Chieh Yen, Feng Chih Chang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 6416.

(c) N. Iza, M. Gil, J. L. Montero and J. Morcillo, *Journal of Molecular Structure*, 1986, 143, 353.

[68] Afia S. Karikari, Brian D. Mather, and Timothy E. Long, *Biomacromolecules*, 2007, 8, 302.

[69] (a) Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. *J. Heterocycl. Chem.*, 1970, 7, 629.



(b) Chia-Hung Chou, So-Lin Hsu, K. Dinakaran, Mao-Yuan Chiu, and Kung-Hwa Wei, *Macromolecules*, 2005, 38, 745.

[70] Chih-Chia Cheng, Chih-Feng Huang, Ying-Chieh Yen, Feng-Chih Chang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 6416.

[71] (a) Mitchellm G. R., Windle, A. H., *Polymer*, 1984, 25, 906..

(b) Waddon, A. J., Coughlin, E. B., *Chem. Mater.*, 2003, 15, 4555.

(c) Wu J., Haddad T.S., Kim G-M, Mather P. T., *Macromolecules*, 2007, 40, 544.

[72] Jiande Gu, Jing Wang, Jerzy Leszczynski, Yaoming Xie, Henry F. Schaefer III, *Chemical Physics Letters*, 2008, 459, 164.

[73](a) Franpise M. Winnik, *chem. Rev.* 1993, 93, 587.

(b) Mutsumi Kimura, Noritoshi Miki, Daisuke Suzuki, Naoya Adachi, Yoko Tatewaki, and Hirofusa Shirai, *Langmuir*, **2009**, 25, 776.

(c) Jianjun Miao and Lei Zhu, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 197.

[74](a) V. D. Deepak and S. K. Asha, *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 11887.

(b) Winnik, F. M. *Chem. Rev.* 1993, 93, 587.

(c) Prado, E. A.; Yamaki, S. B.; Atvars, T. D. Z.; Zimmerman, O. E.; Weiss, R. G. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 5905.

(d) R. V. Todesco, and Prashant V. Kamat, *Macromolecules*, 1986, 19, 196.

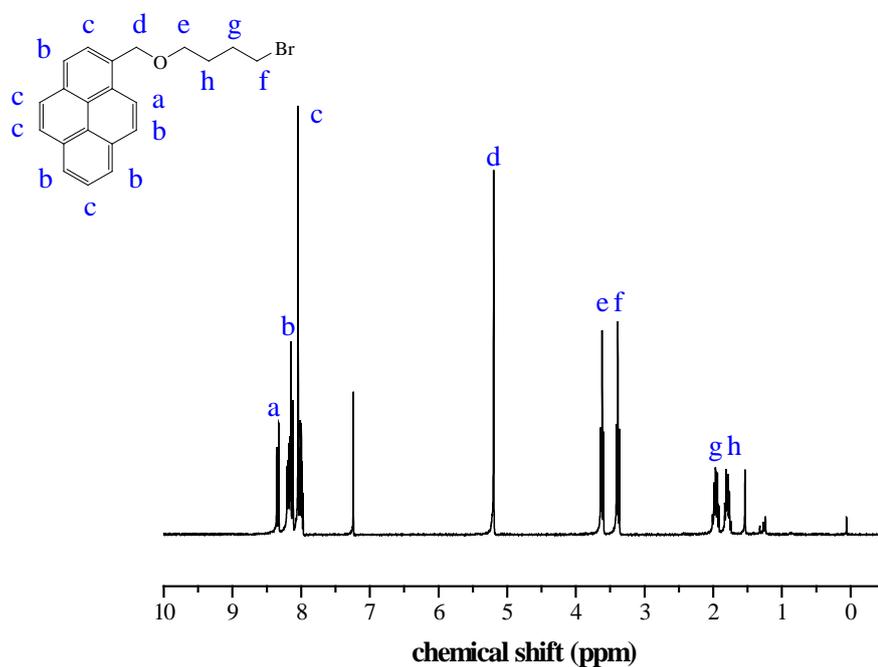
[75] Tom F. A. De Greef, Maarten M. J. Smulders, Martin Wolffs, Albert P. H. J. Schenning, Rint P. Sijbesma, and E. W. Meijer, *Chem. Rev.* 2009, 109, 5687.

[76] Rong-Ho Lee, Hung-Hsiang Lai, *European Polymer Journal*, 2007, 43, 715.

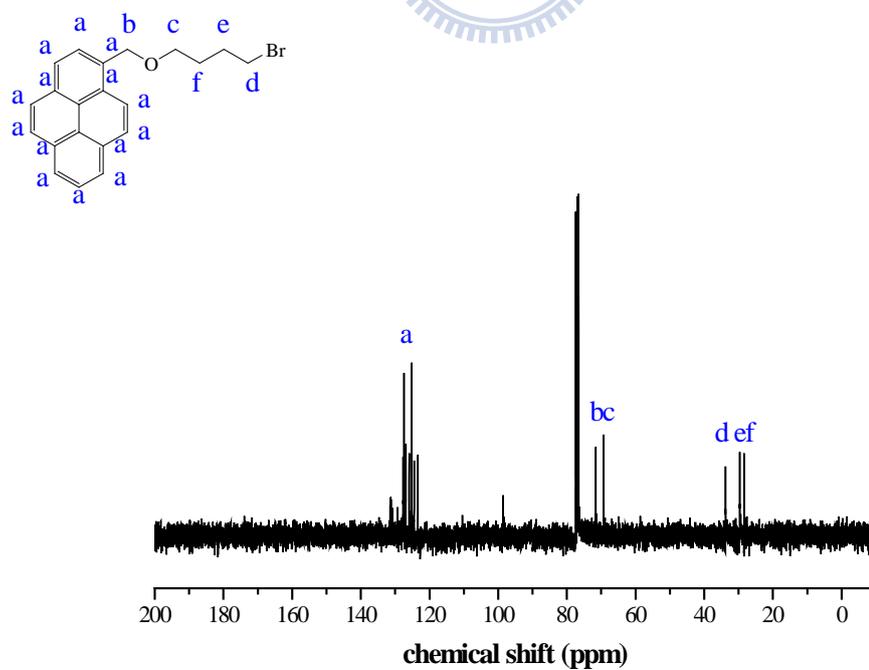
[77](a) Mee Yoon Lo, Changgua Zhen, Michael Lauters, Ghassan E. Jabbour, and Alan Sellinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 5808.

(b) Hatwar, T. K. In *The 5th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena (ICEL-5)*, Phoenix, AZ, January 17-21, 2005.

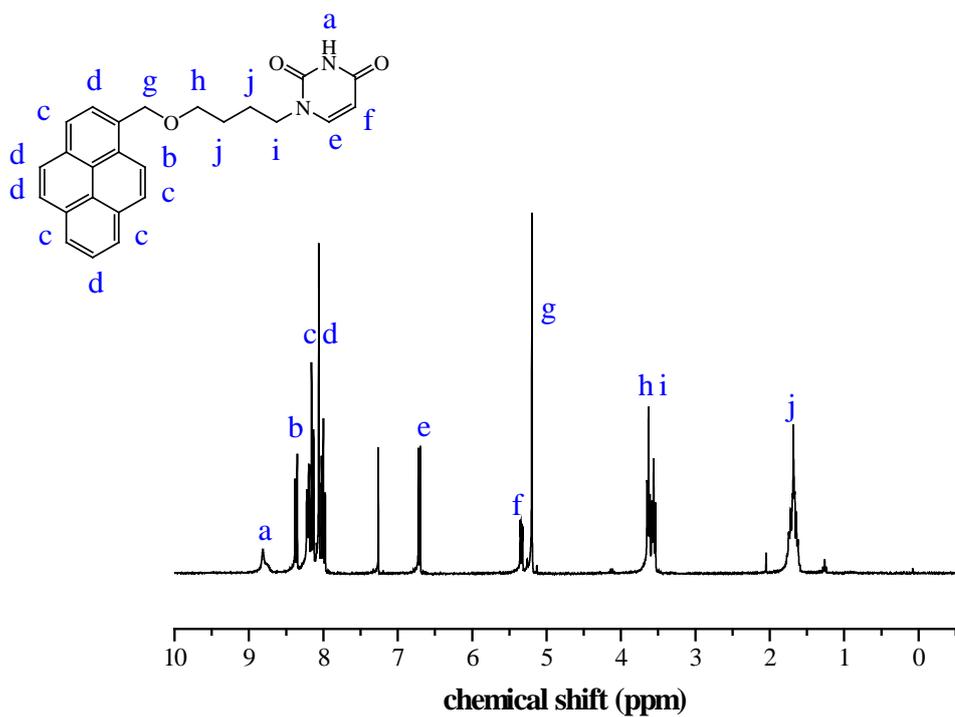
附圖



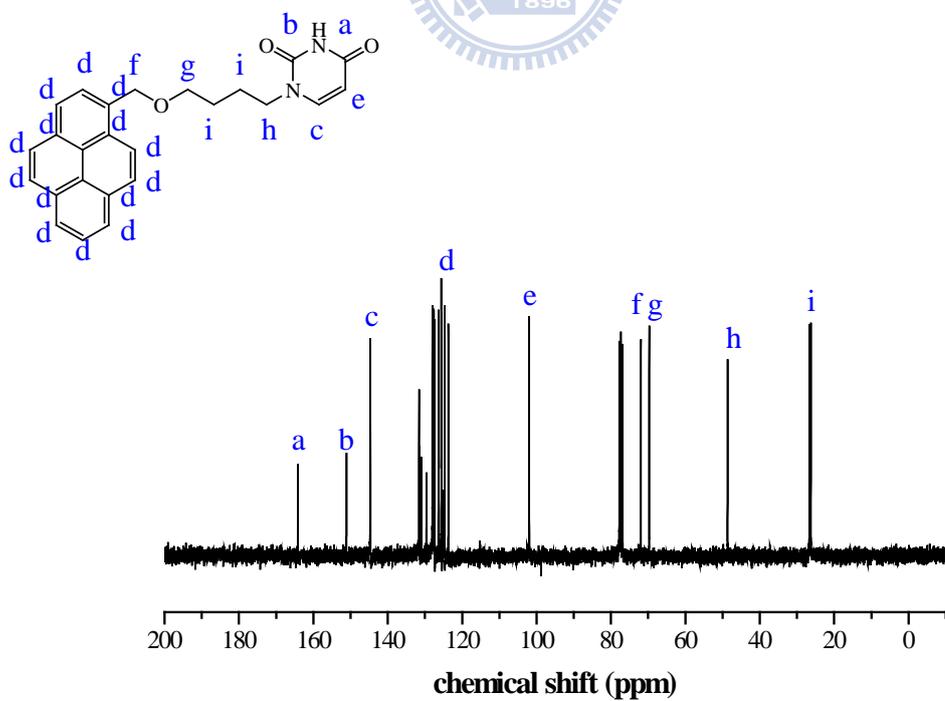
附圖一 化合物 1 的 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)



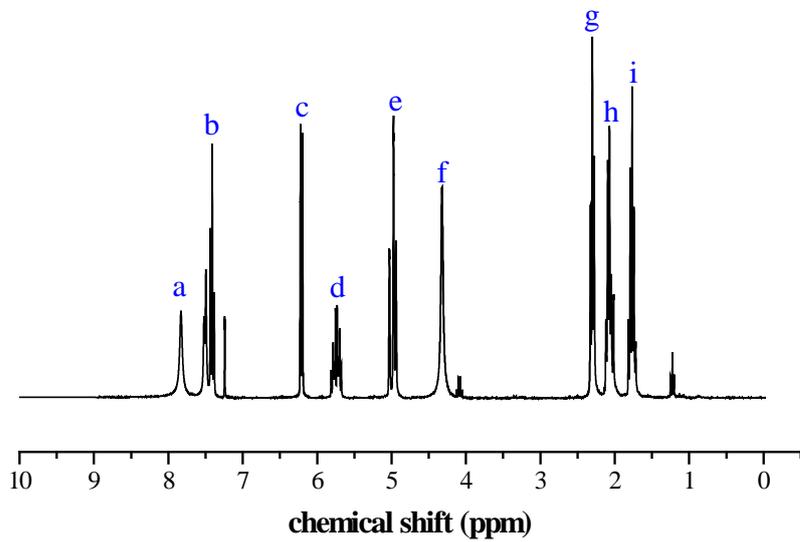
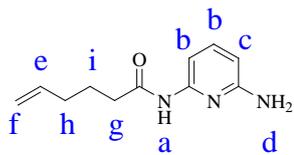
附圖二 化合物 1 的 ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃)



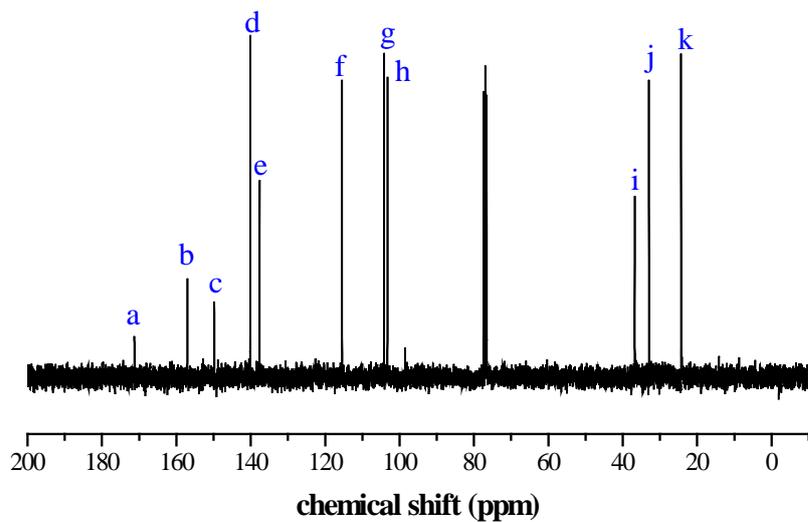
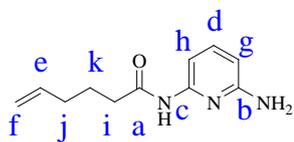
附圖三 化合物 2 的 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)



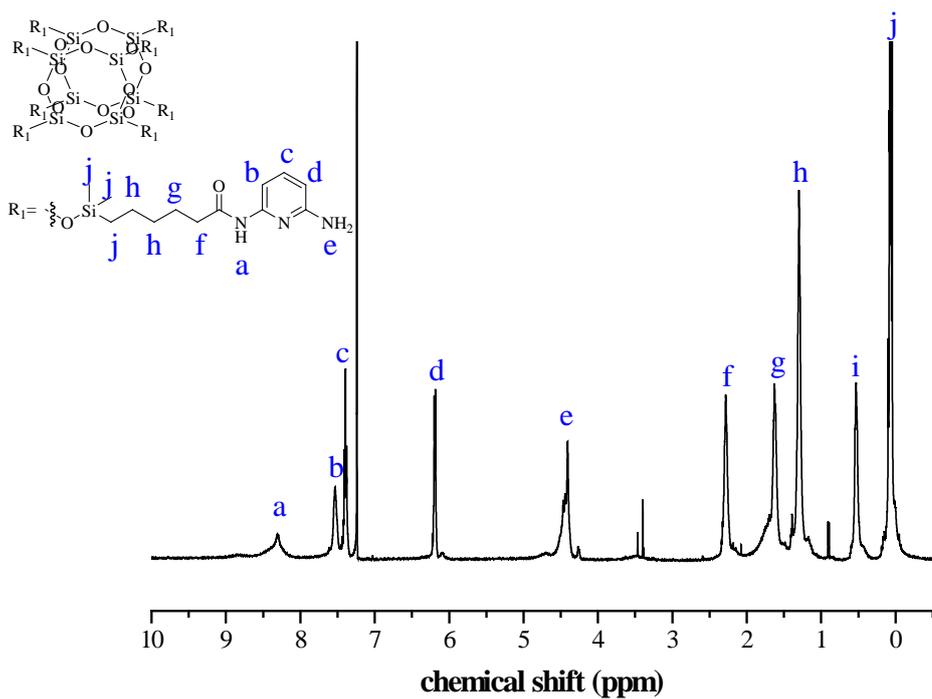
附圖四 化合物 2 的 ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃)



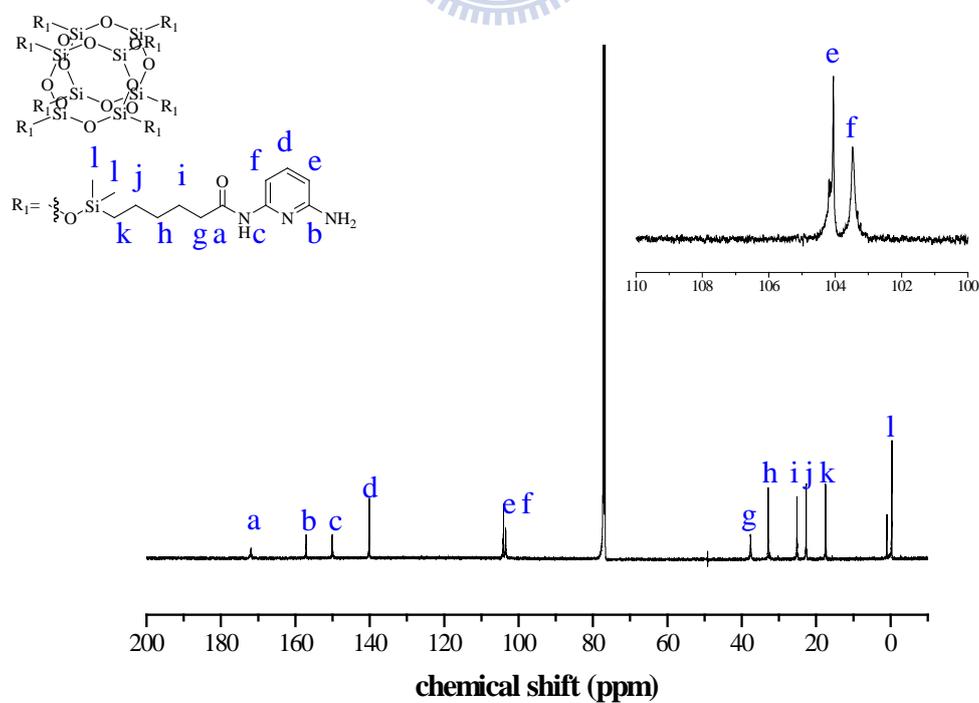
附圖五 化合物 3 的 ^1H NMR(300MHz, CDCl_3)



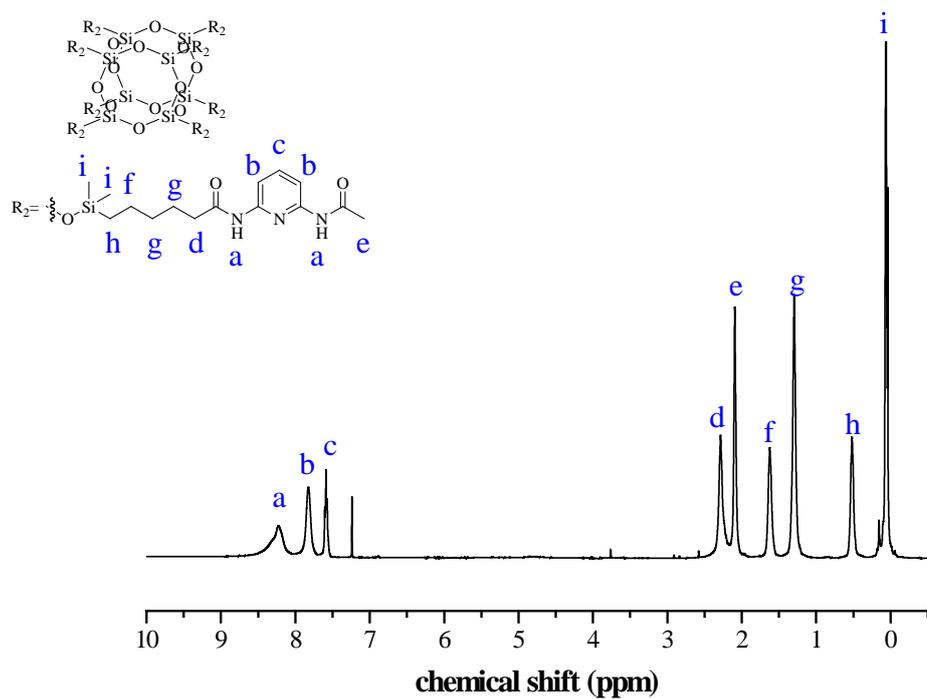
附圖六 化合物 3 的 ^{13}C NMR(300MHz, CDCl_3)



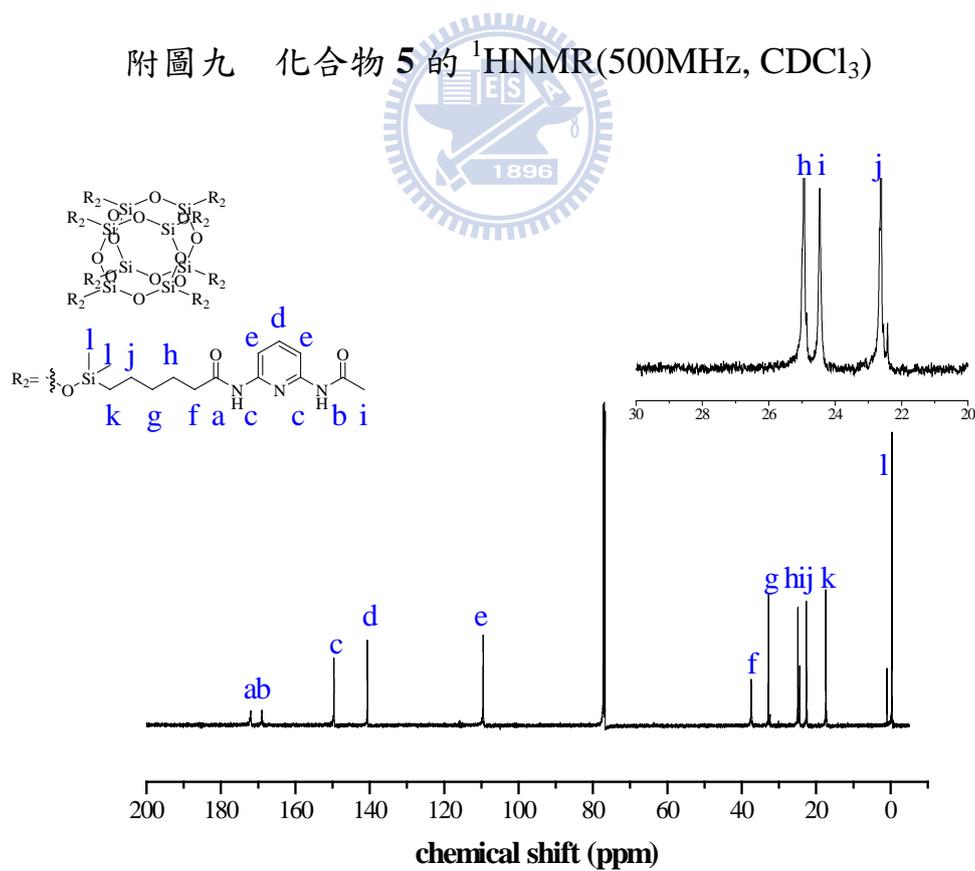
附圖七 化合物 4 的 ^1H NMR(500MHz, CDCl_3)



附圖八 化合物 4 的 ^{13}C NMR(500MHz, CDCl_3)



附圖九 化合物 5 的 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)



附圖十 化合物 5 的 $^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)