

國立交通大學

光電系統研究所

碩士論文

以四氯駢苯二醯亞胺做為架橋之聚芴高分子之
合成，光學性質及電化學性質研究

Synthesis, Optical and Electrochemical Properties
of Polyfluorenes Containing Tetrochloroperylene
Bisimide as Bridging Moiety

研究生：王永俊

指導教授：楊勝雄 博士

中華民國一百年十月

以四氯駢苯二醯亞胺做為架橋之聚芴高分子之合成，

光學性質及電化學性質研究

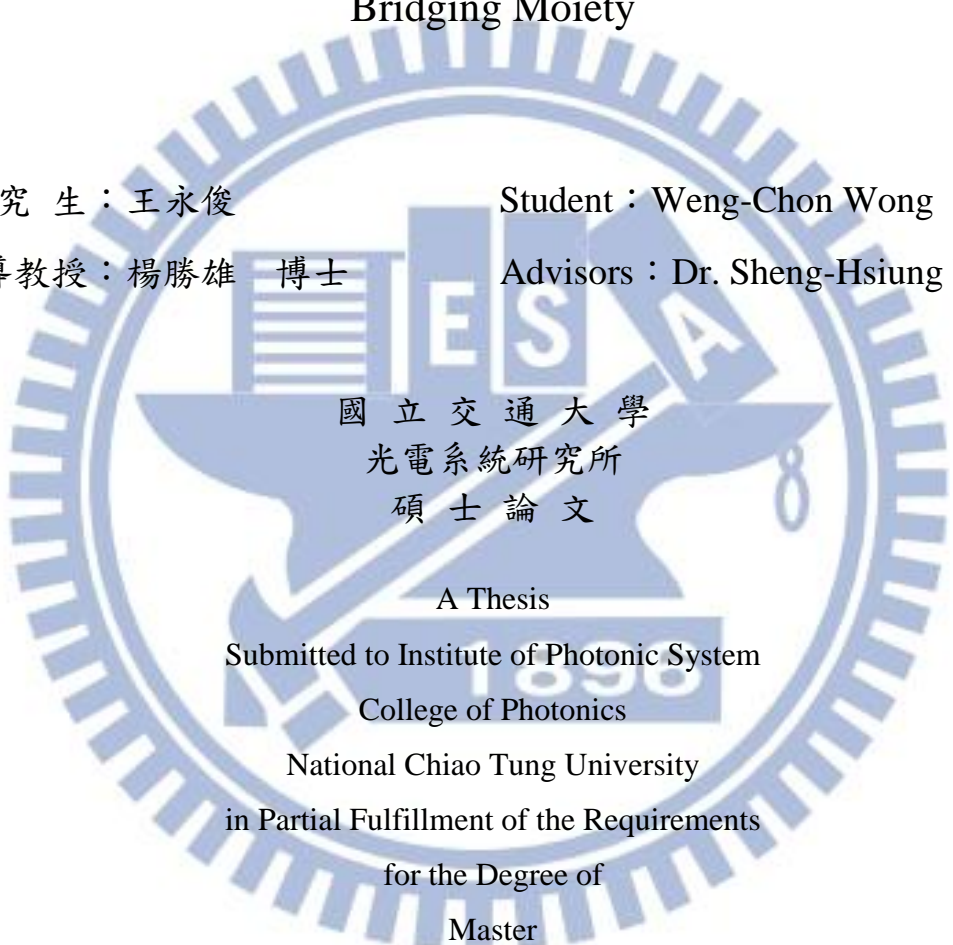
Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of
Polyfluorenes Containing Tetrochloroperylene Bisimide as
Bridging Moiety

研究生：王永俊

Student : Weng-Chon Wong

指導教授：楊勝雄 博士

Advisors : Dr. Sheng-Hsiung Yang



國立交通大學
光電系統研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Photonic System

College of Photonics

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Photonic System

October 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年十月

以四氯駢苯二醯亞胺做為架橋之聚芴高分子之合成，

光學性質及電化學性質研究

學生：王永俊

指導教授：楊勝雄 博士

國立交通大學光電系統研究所碩士班

摘要

本研究之目的在合成出以四氯駢苯二醯亞胺做為架橋之聚芴超分枝高分子，並探討其高分子分子量、光學性質及電化學性質。凝膠滲透層析的量測結果顯示，引入含四氯駢苯二醯亞胺做為架橋之後，高分子之 \overline{M}_n 及 \overline{M}_w 分別增加 83% 及 1.5 倍，然而分子量分佈也變大；而引入含長碳鏈做為架橋之後，其分子量成長幅度較小。TGA 及 DSC 的結果顯示超分枝高分子結構使其熱穩定性提升。紫外光—可見光吸收光譜產生藍位移現象乃由於引入架橋，使聚芴的平面性降低。然而螢光光譜沒有明顯的差別，薄膜態的最大放射峰位於 438 nm 附近。HOMO 能階主要由聚芴所決定，因此三者非常接近；此外四氯駢苯二醯亞胺的引入，會使電洞與電子的傳輸特性較相近，增加元件效率。

Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of
Polyfluorenes Containing Tetrachloroperylene Bisimide as
Bridging Moiety

Student: Weng-Chon Wong

Advisors: Dr. Sheng-Hsiung Yang

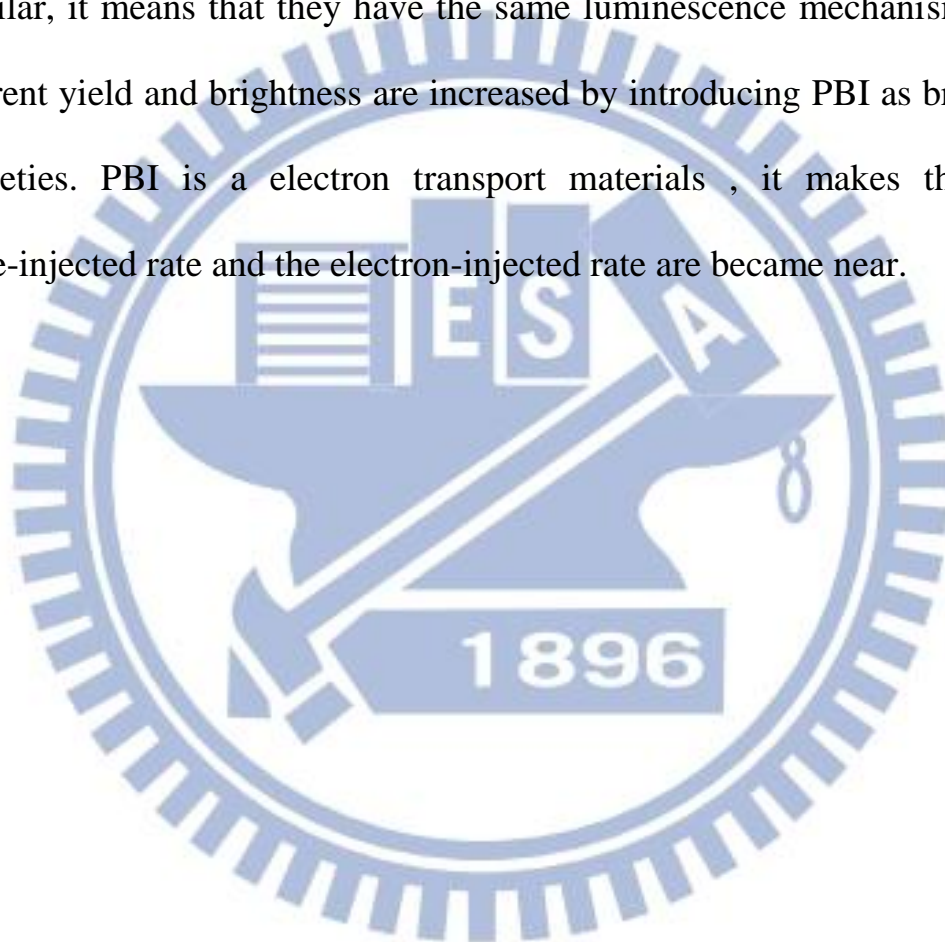


Institute of Photonic System
National Chiao Tung University
ABSTRACT

The goal of this research is aimed to synthesize hyperbranched polyfluorenes containing tetrachloroperylene bisimide as bridging moiety, and to investigate their molecular weights, optical properties, and electrochemical properties.

The GPC results show that M_n and M_w increase about 83% and 150% after incorporating tetrachloroperylene bisimide as bridging moieties; however, the PDI values also increase. On the other hand, the growth of molecular weights is smaller by introduction of bridging moieties containing alkyl spacers. The TGA and DSC data reveal that hyperbranched structure improves the thermal stabilities of synthesized polymers. The UV-vis absorption spectra are blue-shifted in thin film due

to the decrease of planarity of polyfluorene by introducing bridging moieties. However, the difference in PL spectra of three polymers is insignificant, showing emission maxima at 438 nm in thin film. The HOMO level of three polymers is very close since it is mainly determined by polyfluorene main chains. Besides, PL spectra and EL spectra are similar, it means that they have the same luminescence mechanism. The current yield and brightness are increased by introducing PBI as bridging moieties. PBI is a electron transport materials , it makes that the hole-injected rate and the electron-injected rate are became near.



誌謝

本論文的完成，首先要感謝指導教授楊勝雄老師的教導，不論在平常報告上的方法、研究方向上的指引以及實驗的技巧等都提出了不少的意見，使我獲益良多。

論文口試期間，承蒙張書文老師及蘇海清老師之撥冗指正，並提供不少的指導，使論文更趨完整。

在此也感謝實驗室中同屆的譚憲及建弘於實驗過程中不時討論，因此實驗能更順利地進行。也感謝學弟予強、國志及家昇的幫忙。

感謝最摯愛的家人，你們的支持和關心，而使我在學習的過程中更順利並完成學業。



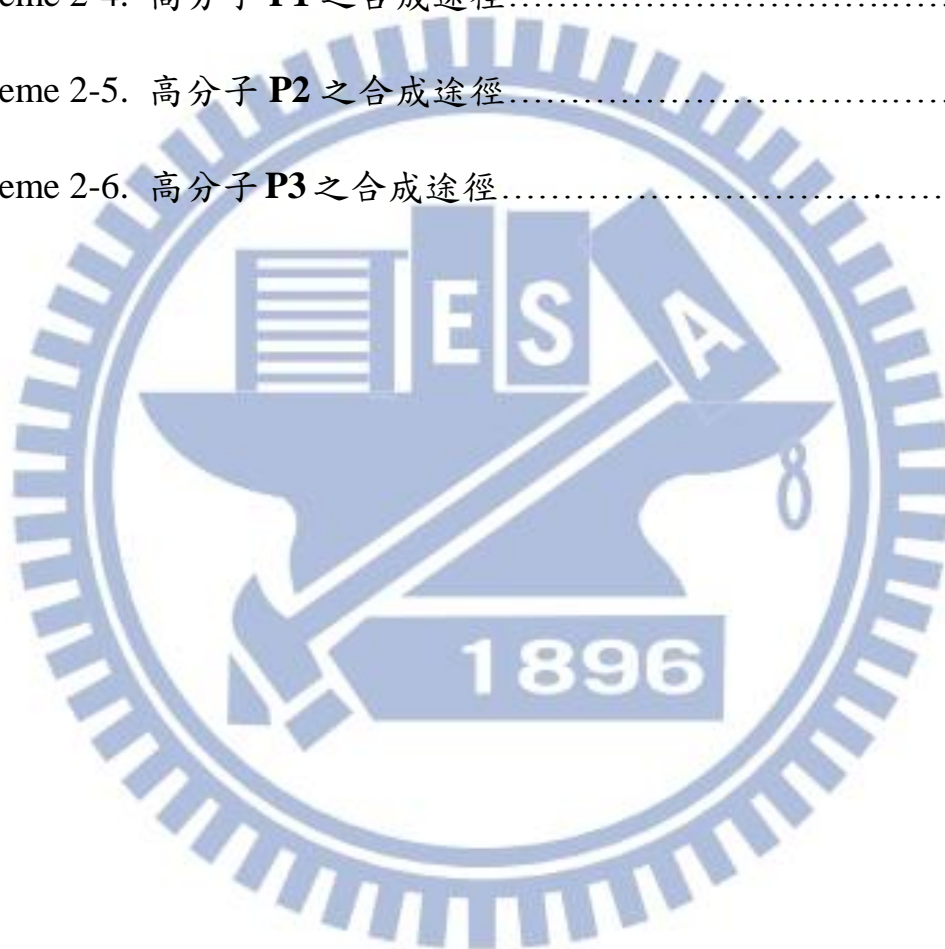
目錄

摘要 (中文)	I
摘要 (英文)	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
流程目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 有機發光二極體的歷史及簡介.....	1
1-3 OLED 元件結構.....	4
1-4 能階理論.....	7
1-5 高分子的堆疊現象.....	9
1-6 聚芴 (Polyfluorene, PF) 高分子.....	10
1-7 駢苯二醯亞胺.....	11
1-8 超分枝高分子簡介.....	13
1-9 鈴木偶合法 (Suzuki Coupling) 反應機制.....	19

1-10 研究動機.....	22
第二章 實驗內容.....	23
2-1 試藥.....	23
2-2 物性及光學特性測量儀器.....	23
2-3 元件製作.....	25
2-4 單體與高分子之合成.....	26
第三章 實驗結果與討論.....	39
3-1 單體及高分子結構鑑定.....	39
3-2 高分子的分子量測定.....	41
3-3 熱性質分析.....	42
3-4 光學性質.....	45
3-4-1 吸收光譜分析.....	45
3-4-2 螢光光譜分析.....	48
3-5 相對量子效率.....	52
3-6 電化學性質分析.....	54
3-7 元件量測及 EL 光譜.....	58
第四章 結論.....	62
參考文獻.....	63
補充資料.....	68

流程目錄

Scheme 2-1. 單體 M1 及 M2 之合成途徑.....	36
Scheme 2-2. 單體 M3 之合成途徑.....	36
Scheme 2-3. 單體 M4 之合成途徑.....	37
Scheme 2-4. 高分子 P1 之合成途徑.....	37
Scheme 2-5. 高分子 P2 之合成途徑.....	38
Scheme 2-6. 高分子 P3 之合成途徑.....	38



圖目錄

Figure 1-1. Anthracene 之化學結構.....	2
Figure 1-2. Alq ₃ 、Diamine 及其元件結構示意圖.....	2
Figure 1-3. PPV 之化學結構及元件示意圖.....	3
Figure 1-4. OLED 元件結構.....	4
Figure 1-5. 電激發光過程示意圖.....	5
Figure 1-6. TPD 及 NPB 之化學結構.....	6
Figure 1-7. 能階躍遷示意圖.....	8
Figure 1-8. 芴酮結構形成機制示意圖.....	11
Figure 1-9. PBI 之化學結構.....	12
Figure 1-10. 含 PBI-PF 之主鏈共聚物結構.....	12
Figure 1-11. 含 PBI 側鏈之 PVK 高分子其化學結構.....	13
Figure 1-12. 具分枝結構高分子之六種類型.....	14
Figure 1-13. 含 1,2,4-Triazole 之 PF 超分枝高分子.....	15
Figure 1-14. 含 Truxene 之梯形 Poly(<i>p</i> -phenylene)超分枝高分子.....	16
Figure 1-15. 含 Triphenylamine 之超分枝高分子.....	17
Figure 1-16. 含 Crown ether 的 Oligo(fluorenevinylene)超分枝高分子.....	17
Figure 1-17. 單一單體聚合法的示意圖.....	18
Figure 1-18. 雙單體聚合法的示意圖.....	19

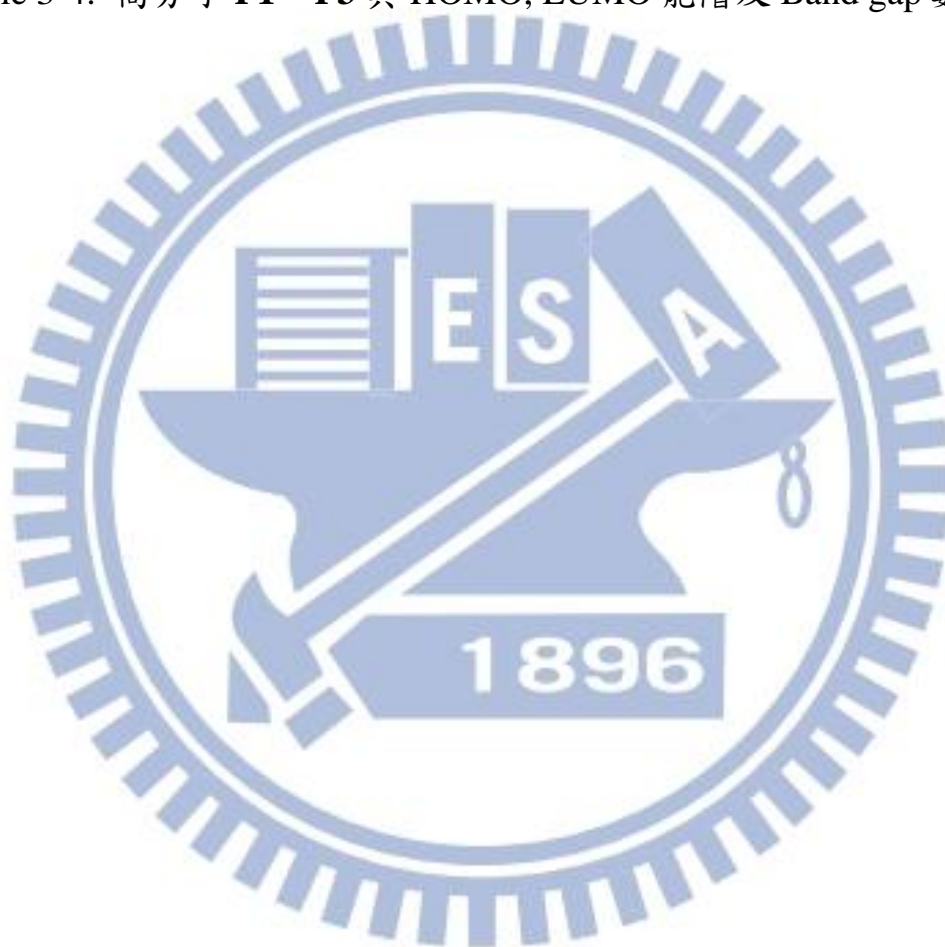
Figure 1-19. 最早發表的 Suzuki Coupling 反應.....	19
Figure 1-20. Suzuki Reaction 之反應機制.....	21
Figure 1-21. 擬合成之超分枝高分子結構示意圖.....	22
Figure 2-1. 雙層 PLED 元件結構.....	25
Figure 3-1. 單體及高分子在長碳鏈區上的 NMR 圖.....	40
Figure 3-2. 單體及高分子在苯環區上的 NMR 圖.....	40
Figure 3-3. 三種高分子的 TGA 曲線圖.....	43
Figure 3-4. 高分子 P1 的 DSC 曲線圖.....	43
Figure 3-5. 高分子 P2 的 DSC 曲線圖.....	44
Figure 3-6. 高分子 P3 的 DSC 曲線圖.....	44
Figure 3-7. 高分子 P1 於溶液及薄膜態時的吸收光譜.....	46
Figure 3-8. 高分子 P2 於溶液及薄膜態時的吸收光譜.....	47
Figure 3-9. 高分子 P3 於溶液及薄膜態時的吸收光譜.....	47
Figure 3-10. 高分子 P1 ~ P3 在薄膜態時的吸收光譜.....	48
Figure 3-11. 高分子 P1 於溶液及薄膜態時的放射光譜.....	49
Figure 3-12. 高分子 P2 於溶液及薄膜態時的放射光譜.....	50
Figure 3-13. 高分子 P3 於溶液及薄膜態時的放射光譜.....	50
Figure 3-14. 高分子 P1 ~ P3 在薄膜態時的吸收光譜.....	51
Figure 3-15. 高分子 P1 ~ P3 於 200°C 下加熱 2 小時後的放射光譜..	51

Figure 3-16. 三種高分子溶液在積分球中的光譜.....	53
Figure 3-17. 三種高分子薄膜在積分球中的光譜.....	54
Figure 3-18. 高分子 P1 的 CV 曲線圖.....	56
Figure 3-19. 高分子 P2 的 CV 曲線圖.....	57
Figure 3-20. 高分子 P3 的 CV 曲線圖.....	57
Figure 3-21. 高分子 P1 的 J-V-B 曲線圖.....	59
Figure 3-22. 高分子 P2 的 J-V-B 曲線圖.....	59
Figure 3-23. 高分子 P3 的 J-V-B 曲線圖.....	60
Figure 3-24. 高分子 P1 ~ P3 的 E-J 曲線圖.....	60
Figure 3-25. 高分子 P1 ~ P3 的 EL 放射光譜圖.....	61



表目錄

Table 3-1. 高分子其分子量及 PDI 數據.....	42
Table 3-2. 高分子 P1 ~ P3 之 UV-vis(λ_{\max})及 PL(λ_{\max}).....	52
Table 3-3. 三種高分子在溶液及薄膜態下的螢光量子效率.....	54
Table 3-4. 高分子 P1 ~ P3 其 HOMO, LUMO 能階及 Band gap 數據	58



第一章 緒論

1-1 前言

隨著科技的進步，平面顯示器（Flat Panel Display）逐漸朝向省電、輕薄及高性能化發展，其中又以液晶顯示器（Liquid Crystal Display）最被廣泛使用而成為主流。然而液晶分子受電場驅動其偏轉不夠快速，導致液晶顯示器之應答速率落於毫秒等級；再者液晶分子本身不發光，而是透過背光模組和彩色濾光片來達到全彩的效果，因此會有耗電量大、不夠輕薄及成本高等缺點。另一極具發展潛力的顯示技術為有機發光二極體（Organic Light Emitting Diode, OLED），其具有自發光、重量輕、厚度薄、對比度高、廣視角、應答速率快、可撓曲及製程相對簡單等優點，因此被廣泛研發，市面上已推出相關產品，被譽為下一代的顯示器。

1-2 有機發光二極體的歷史及簡介

有機發光二極體的研究起源於 1963 年，Pope M.、Kallmann H. 等人以 Anthracene 之單晶通以 400 V 的電壓而發光⁽¹⁾。但因為單晶成長不易、大面積化困難及操作電壓高等因素，限制了商業的發展，所以初期並沒有受到廣泛的重視。Anthracene 之化學結構如 Figure 1-1 所示。

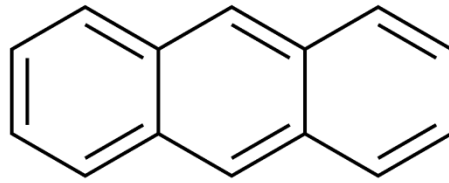


Figure 1-1. Anthracene 之化學結構。

直到 1987 年美國柯達公司的 Tang C. W. 和 VanSlyke S. 利用 Tri(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3) 作為發光層兼電子傳輸層⁽²⁾，以 Diamine 結構作為電洞傳輸層，並利用真空蒸鍍方式製備雙層發光元件，結構為 ITO/Diamine/ Alq_3 /Mg:Ag，其能夠侷限電子與電洞在雙層有機材料界面結合，於 10 V 的操作電壓下，量子效率 (Quantum Efficiency) 和亮度可達 1% 和 1000 cd/cm^2 ，大幅提升有機發光元件的效率。其材料及元件結構如 Figure 1-2 所示。

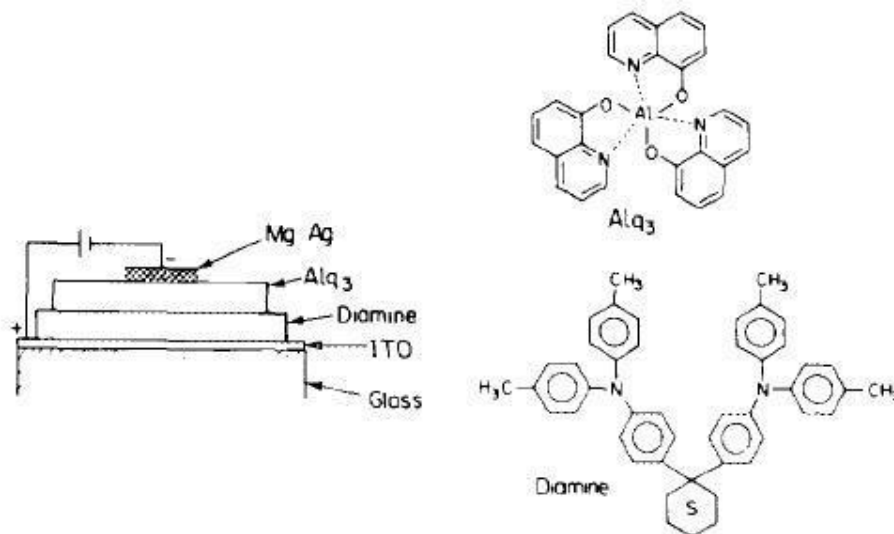


Figure 1-2. Alq_3 、Diamine 及其元件結構示意圖。

1990 年英國劍橋大學 Bradley D. D. C. 等人利用 Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 作為主動層⁽³⁾，利用旋轉塗佈 (Spin-coating) 輔以熱脫去製程製備 ITO/PPV/Al 元件，其外部效率達 0.05%；至此共軛高分子材料應用於發光元件也因此引起研究熱潮。PPV 的化學結構及元件示意圖如 Figure 1-3 所示。

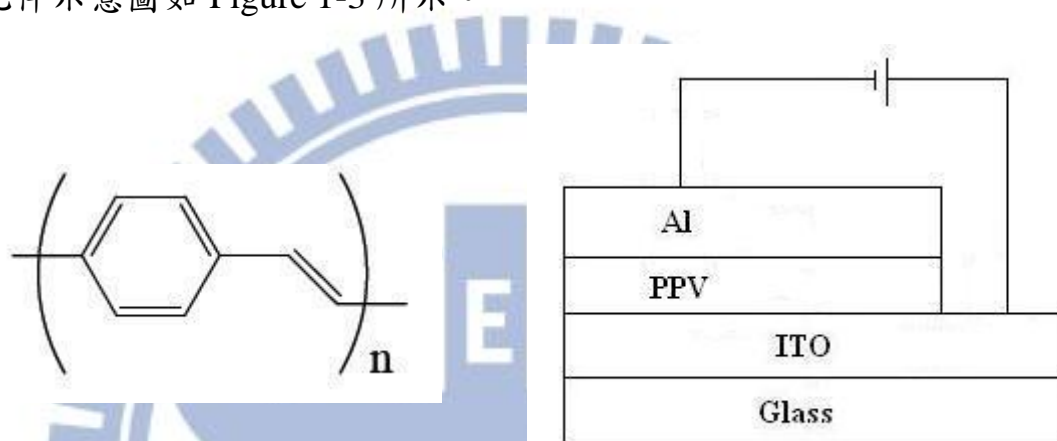


Figure 1-3. PPV 之化學結構及元件示意圖。

OLED 的發光材料主要分為兩類，一類是有機染料或小分子材料為主，其元件稱為 OLED，並使用熱蒸鍍製程製備薄膜。另一類以共軛高分子為主發光材料，其元件稱為高分子發光二極體 (Polymer Light Emitting Diode, PLED)，以旋轉塗佈或噴墨塗佈 (Ink-jet Printing) 製備成膜。此兩類材料各有優缺點：小分子具有易純化、光色較純、螢光效率高等優點，但其材料利用率頗低。高分子具有良好的成膜性、價格便宜及易於大面積塗佈等優點，但同時也存在著分子量分佈不均、色純度較低、不易畫素定域化等缺點。

1-3 OLED 元件結構

常見 OLED 元件結構如 Figure 1-4 所示，通常為多層結構。電激發光過程如 Figure 1-5 所示，當施加正向偏壓時，電洞從陽極產生，經過電洞注入層與電洞傳輸層（Hole Transporting Layer, HTL）；而電子從陰極產生，經過電子傳輸層（Electron Transporting Layer, ETL），兩者在中間的主發光層再結合而產生發光的現象。

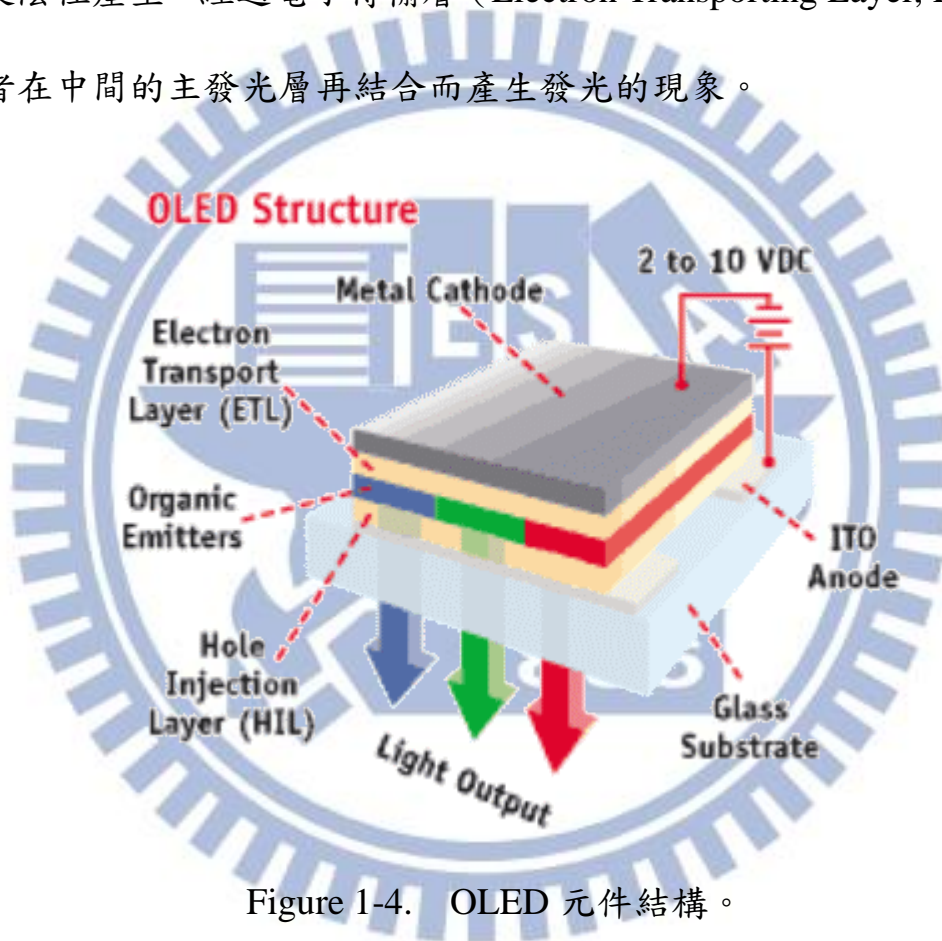


Figure 1-4. OLED 元件結構。

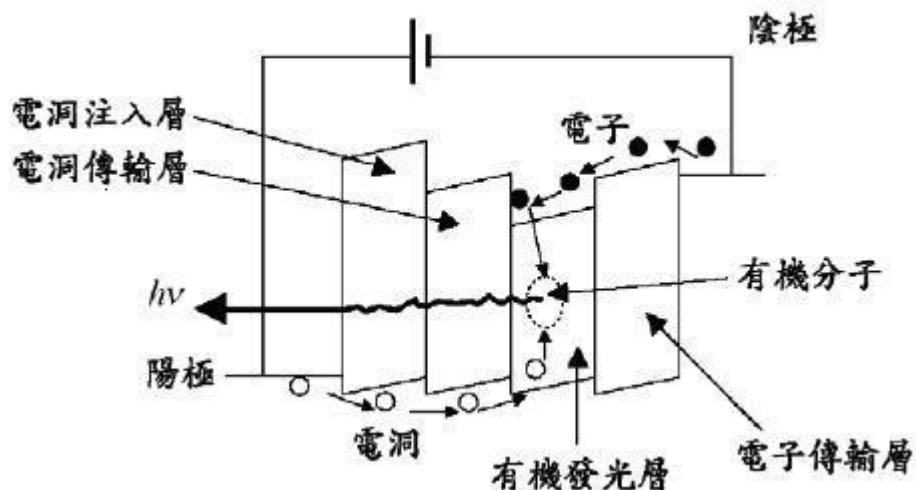


Figure 1-5. 電激發光過程示意圖。

有機發光二極體一般可分為以下數層：

(一) 陽極：

選用陽極之材料其條件為：1. 具有良好的熱穩定性；2. 具有良好的導電度；3. 其功函數與電洞注入材料的最高填滿分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 相近。ITO 因其具有熱穩定性高、透明 (光穿透度接近 90%) 及高導電性 (電阻率 $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右) 等優點，因此在研發的過程中被廣泛地選為陽極材料。

(二) 電洞傳輸層：

此類材料通常具有容易失去電子及高的電洞遷移率 (Hole Mobility) 特性。其中以聯苯 (Biphenyl) 為核心的三芳香胺被發現並用來作為電洞傳輸層，大幅改善元件效率及操作穩定度，因此現今的材料研發大部份都以此類型的化合物為主，例如 *N,N'*-Diphenyl-

N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD)和 4,4'-Bis [*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl (NPB) ^(4,5)，其化學結構如

Figure 1-6 所示。

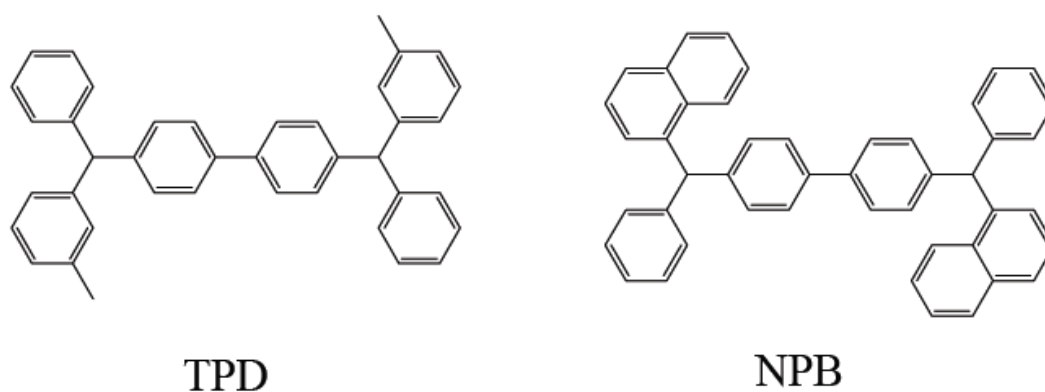


Figure 1-6. TPD 及 NPB 之化學結構。

(三) 發光層：

作為發光材料需符合兩個因素：1. 選用的材料具有良好的熱穩定性，因為元件在操作的時候，會因為內部溫度的上升而影響其發光效率；2. 適合加工成為元件並具有良好成膜性。

(四) 電子傳輸層：

在電子傳輸材料的選用上，一般具備的性質為：1. 需要有適當 HOMO 與最低未填滿分子軌域 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)，使電子的注入能障減少；2. 需要有高的電子遷移率 (Electron Mobility)，如此一來載子再結合的區域能夠遠離陰極；3. 需具有高

的熱穩定性；4. 具備電洞阻擋能力尤佳。

(五) 陰極：

一般來說，用在電激發光上之有機材料其 LUMO 能階約在 $-2.5 \sim 3.5$ eV，為了降低電子注入能障，所以陰極材料會選用低功函數的金屬（如 Ca 或 Mg）或合金（Mg:Ag）。

1-4 能階理論

化學分子受到外來能量的激發，如光能、電能或化學能等，電子將從基態躍遷至激發態。處於激發態時電子自旋方向與基態相反，此為單重激發態(Singlet Excited State, S_n)；而電子自旋方向與基態相同時，則稱為三重激發態(Triplet Excited State, T_n)。分子處於激發態時為高能量狀態，相對上較不穩定，必須從激發態落回基態並釋放多餘能量。而激發態的分子可以經由不同的途徑返回基態，分為非輻射形式及輻射形式，如 Figure 1-7 所示：

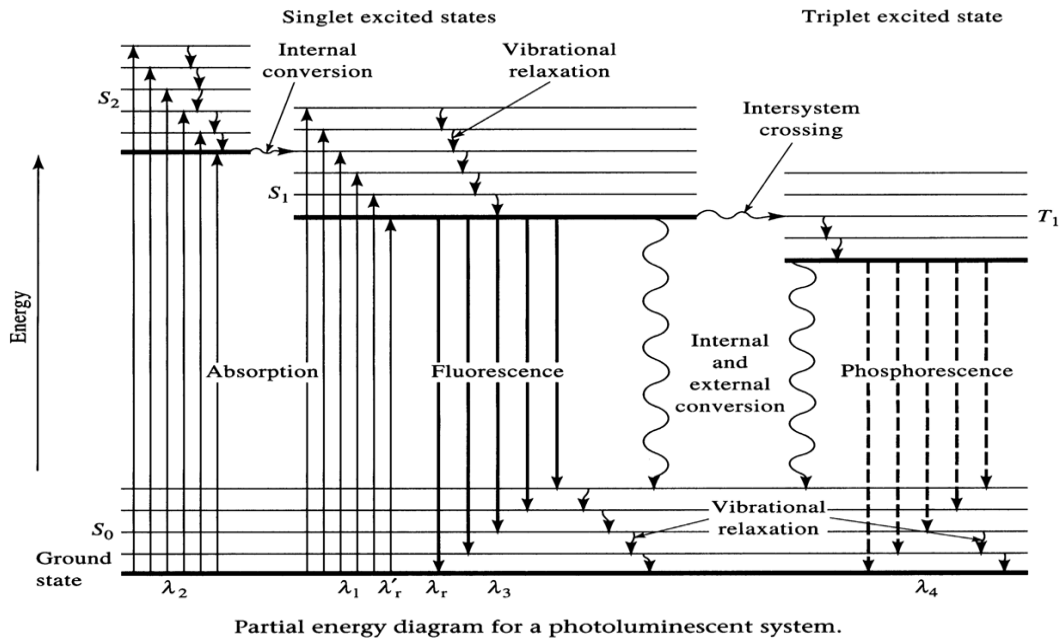


Figure 1-7. 能階躍遷示意圖。

(一) 非幅射形式：

1. 振動緩解 (Vibrational Relaxation)：

電子躍遷到激發態時，因為分子間的碰撞或與晶格的作用，由激發態的較高振動能階回到同一激發態較低振動能階，並以熱能的方式散失能量。

2. 外轉換 (External Conversion)：

處於激發態的分子與溶劑分子或其他分子相互作用及能量轉移，並以非幅射方式釋放能量，使螢光或磷光強度減弱或消失。

3. 內轉換 (Internal Conversion)：

具有高能電子狀態之分子內產生電子躍遷時，分子會由能量較高的激發態回到能量較低的激發態或基態，再透過熱散失能量。

4. 系統間跨越 (Intersystem Crossing) :

電子處於激發態其自旋方向發生改變，而使電子從 S_n 能階轉換到 T_n 能階。

(二) 幅射形式：

1. 螢光放射：

位於 S_n 能階的電子會透過幅射的方式回到基態，其生命週期在 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ sec 之間，並放出螢光。

2. 磷光放射：

電子從 S_n 能階經由系統間跨越落到較低的 T_n 能階，並通過幅射的方式回到基態而放出磷光，其生命週期約在 10^{-4} sec 至數秒間。

1-5 高分子的堆疊現象

作為發光材料的高分子多是較剛硬且平面結構，所以在薄膜時會產生鏈與鏈之間相互堆疊，而使共軛的 π 電子雲相互重疊。分子間的激發態是指在薄膜時因為互相堆疊，其激發態由數條分子鏈共同分享，此時電子非定域化 (Delocalization) 增加，使激發態能階降低，而產生紅位移現象。分子間的激發態可分為三種：激發雙體 (Excimer)、激發複合體 (Exciplex) 及聚集 (Aggregation)。Excimer 和 Exciplex 兩者原理相似，處於基態的分子和處於激發態的分子彼此

靠近時， π 電子雲便相互重疊，產生一個新的分子間激發態，其較單分子的激發態穩定，因此會成為新的發光中心。它們的分別在於 Excimer 發生在相同的分子間，而 Exciplex 則發生在不同的分子間。Excimer 或 Exciplex 回到基態時，因為分子間的排斥力而分開，所以沒有 Excimer 或 Exciplex 的基態，在 UV 吸收光譜無法測出它們的吸收峰。而 Aggregation 通常包含兩個以上的分子鏈，但它們有較穩定的基態，因此在 UV 吸收光譜可以測出它們的吸收峰。

1-6 聚芴 (Polyfluorene, PF) 高分子

1989 年 Fukuda M. 等人以 FeCl_3 為催化劑，首先合成出 PF 並研究其光學性質⁽⁶⁾。1991 年，Ohmori Y. 等人製備出以 PF 為主動層之電激發光元件，元件結構為 ITO/PDHF/Mg:In⁽⁷⁾。

PF 的螢光放射波長在 400 ~ 460 nm⁽⁸⁻¹⁰⁾，在溶液態及固態時都具有不錯的螢光量子效率，非常適合作為藍光材料⁽¹¹⁻¹²⁾。另因其具有較大的能隙 (Band Gap)，也常用來作為主體材料⁽⁸⁾。PF 也被發現具有液晶的性質，含有辛基取代之 PF 衍生物加熱至 170 °C 時會產生向列型液晶相，而在 270 ~ 280 °C 會成為等方性液體⁽¹³⁾。

在元件操作時，PF 在 540 nm 常產生新的放射峰，導致其光色由藍光轉變為藍綠光⁽¹⁴⁾。關於此現象發生原因，有文獻認為是分子鏈之間產生 Aggregation 或 Excimer 而造成⁽¹⁵⁻¹⁸⁾。2002 年 List E. J. W. 和

Scherf U.等人提出新的構想⁽¹⁹⁾，其主張 PF 的 9 號碳位置因為氧化而產生酮基的缺陷，形成芴酮 (Fluorenone) 團基，此稱為 Keto Effect，如 Figure 1-8 所示。

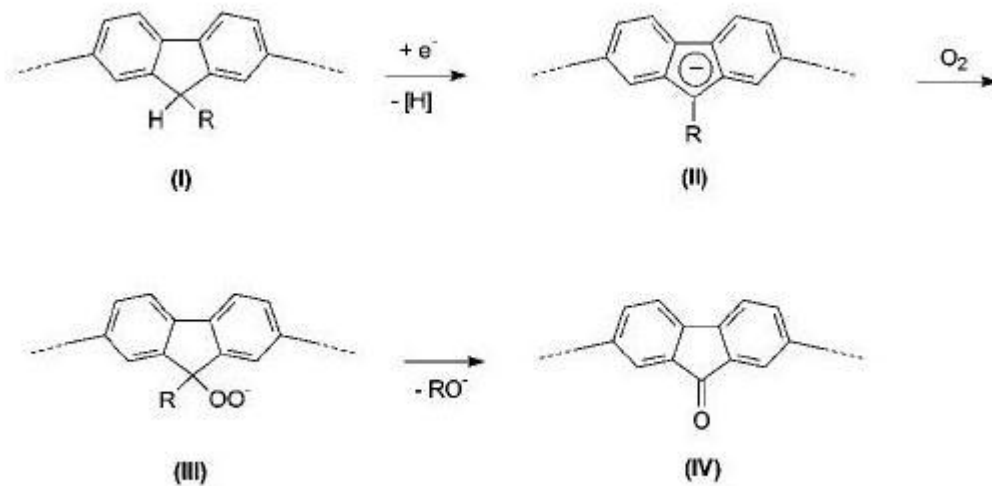
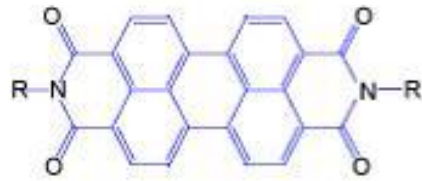


Figure 1-8. 芴酮結構形成機制示意圖。

1-7 駢苯二醯亞胺：

駢苯二醯亞胺(Perylene Bisimide, PBI)之化學結構如 Figure 1-9 所示，由五個六元環所組成的平面結構，兩端各有一個醯亞胺團基。由於其溶解度不佳，因此常導入長碳鏈或其它官能基以增加溶解度，並降低材料之熔點。



R = alkyl chains or functional groups

Figure 1-9. PBI 之化學結構。

PBI 的螢光放射波長位於紅光範圍 ($\lambda_{\text{emission}} > 600 \text{ nm}$)，然而因為結構過於對稱與平坦，所以分子間的堆疊程度很嚴重，產生螢光自我淬滅 (Fluorescent Self-quenching)，而降低其量子效率。

含 PBI 結構的高分子設計方向如下：

(一) 含 PBI 之主鏈型高分子：

將駢苯二醯亞胺與其它單體共聚形成高分子，可以降低其平面堆疊，增加螢光量子效率，並應用於 PLED 研究。Figure 1-10 為含 PBI-PF 之主鏈共聚物結構⁽²⁰⁻²¹⁾。

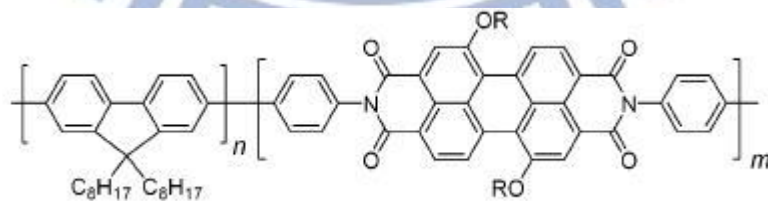


Figure 1-10. 含 PBI-PF 之主鏈共聚物結構。

(二) 含 PBI 側取代之高分子：

文獻上曾報導含 PBI 側鏈之 Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) 高分

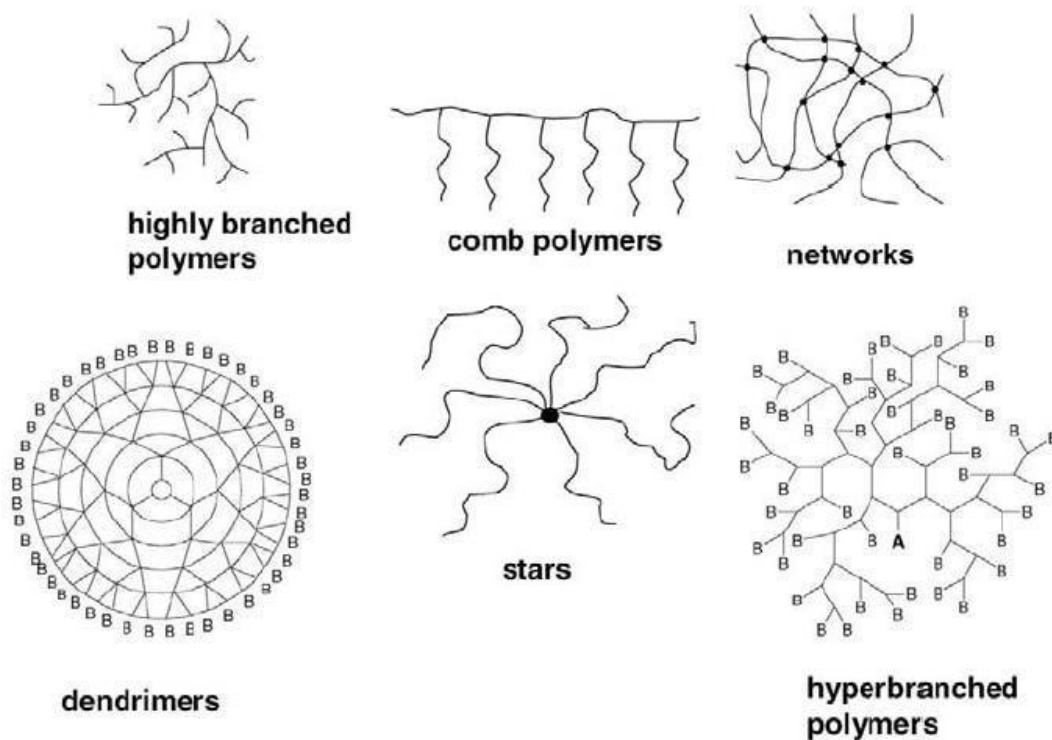


Figure 1-12. 具分枝結構高分子之六種類型。

近年來，超分枝高分子開始應用至 OLED 上，主要有：

- (一) 將 1,2,4-Triazole 引入 PF 中合成超分枝高分子，其在高溫退火下，能有效抑制 Aggregation 和 Excimer 的發生，使聚芴能發出穩定的藍光⁽²⁴⁾。其化學結構如 Figure 1-13 所示。

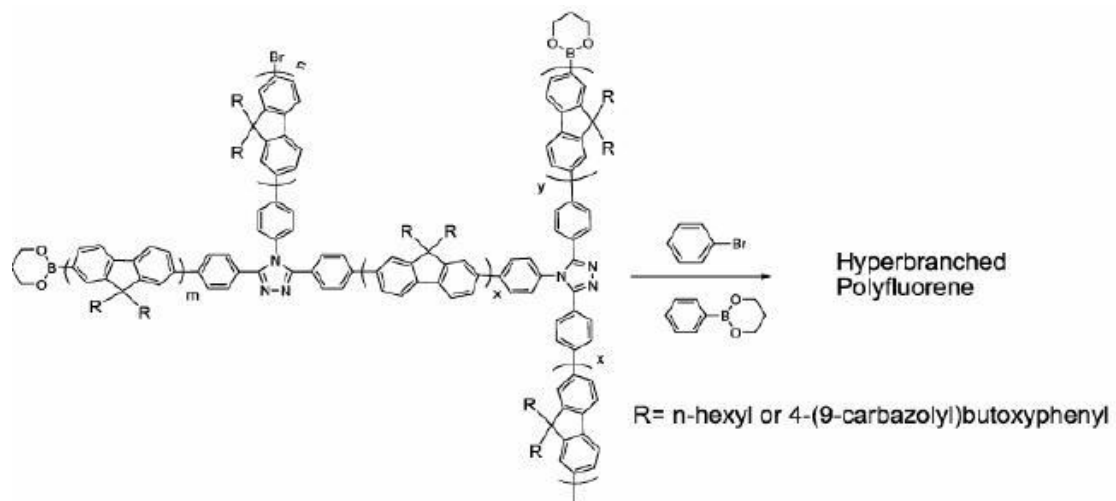


Figure 1-13. 含 1,2,4-Triazole 之 PF 超分枝高分子。

(二) 在梯形 Poly(*p*-phenylene)衍生物中引入 Truxene 團基所生成的超分枝高分子，其為發藍光材料。而分枝高分子的三維結構可使溶解度增加，還能改善 PLED 的穩定度及效率⁽²⁵⁾。其化學結構如 Figure 1-14 所示。

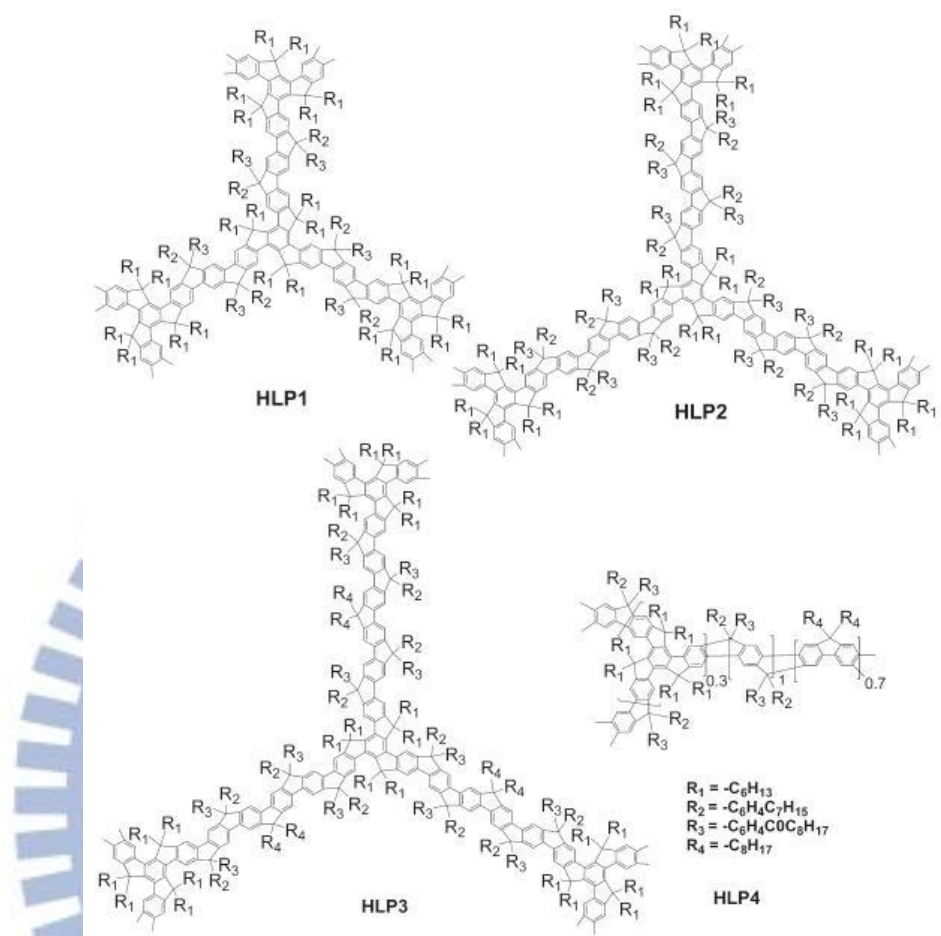


Figure 1-14. 含 Truxene 之梯形 Poly(*p*-phenylene)超分枝高分子。

(三) 合成含 Triphenylamine 之超分枝高分子，因其具有良好的電洞傳輸能力，在 PLED 元件中可作為電洞傳輸層，效果與 PEDOT 相近⁽²⁶⁾。其化學結構如 Figure 1-15 所示。

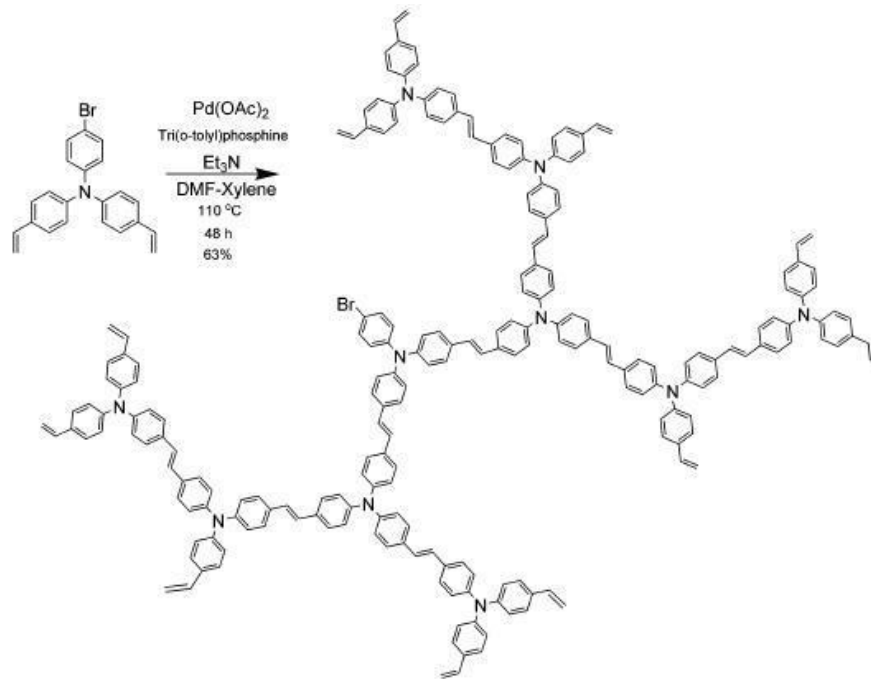


Figure 1-15. 含 Triphenylamine 之超分枝高分子。

(四) 加入 Crown ether 到 Oligo(fluorenyl vinylene) 合成超分枝高分子，不但比線性高分子具有更好的元件性質，更可以作為化學檢測材料，偵測金屬離子 Ru³⁺ 及 Fe³⁺⁽²⁷⁾。其化學結構如 Figure 1-16 所示。

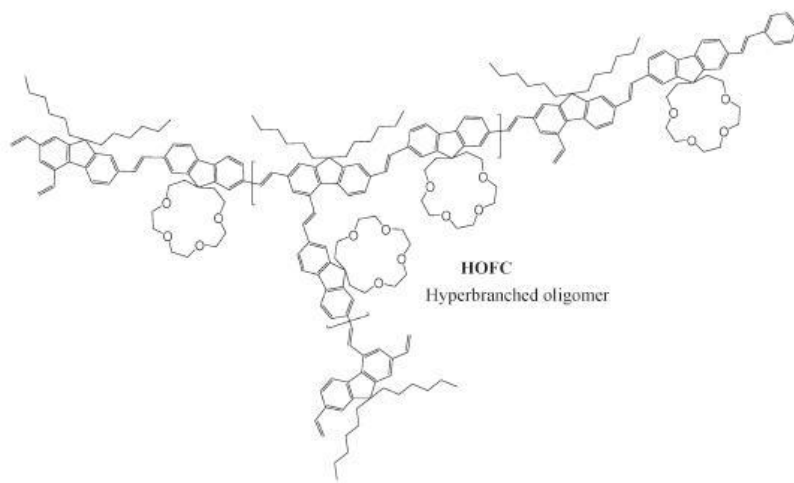


Figure 1-16. 含 Crown ether 的 Oligo(fluorenyl vinylene) 超分枝高分子。

超分枝高分子的合成方法可以分為兩種：(一) 單一單體聚合法 (Single-monomer Methodology, SMM)^(23, 28)，其方法如 Figure 1-17 所示，由一種單體進行聚合生成超分枝高分子。(二) 雙單體聚合法 (Double-monomer Methodology, DMM)，此一方法最先由 Kakimoto M.和 Fréchet J. M. J.提出^(29~30)。其方法如 Figure 1-18 所示，由兩種單體進行聚合生成超分枝高分子。然而此一聚合方法常會因為分子量迅速成長，而產生凝膠化現象，致使高分子溶解度下降而無法再應用。

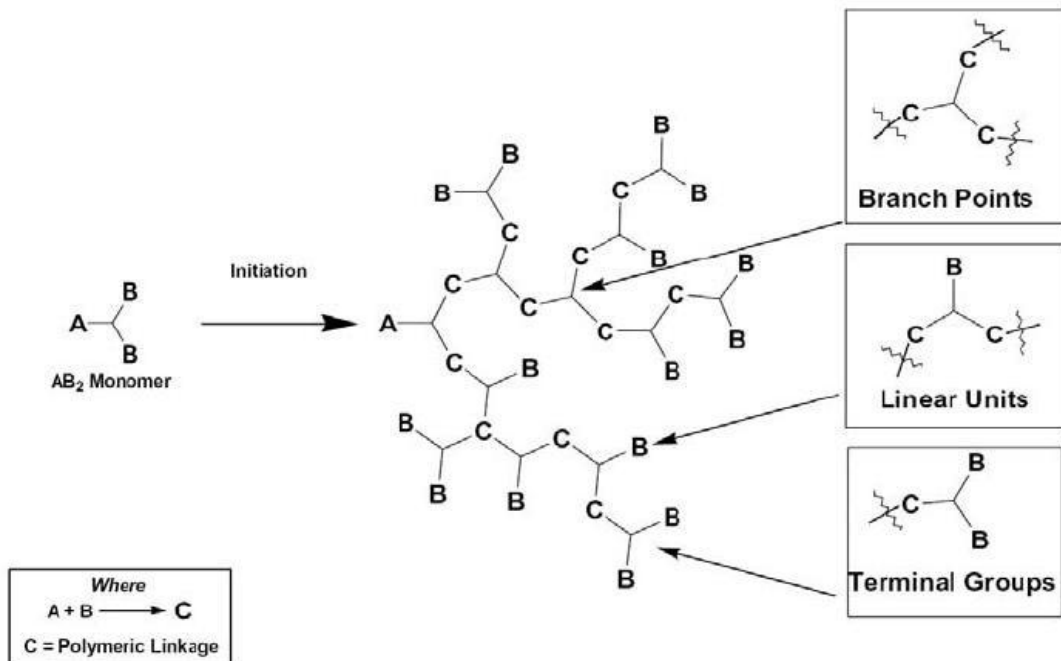


Figure 1-17. 單一單體聚合法的示意圖。

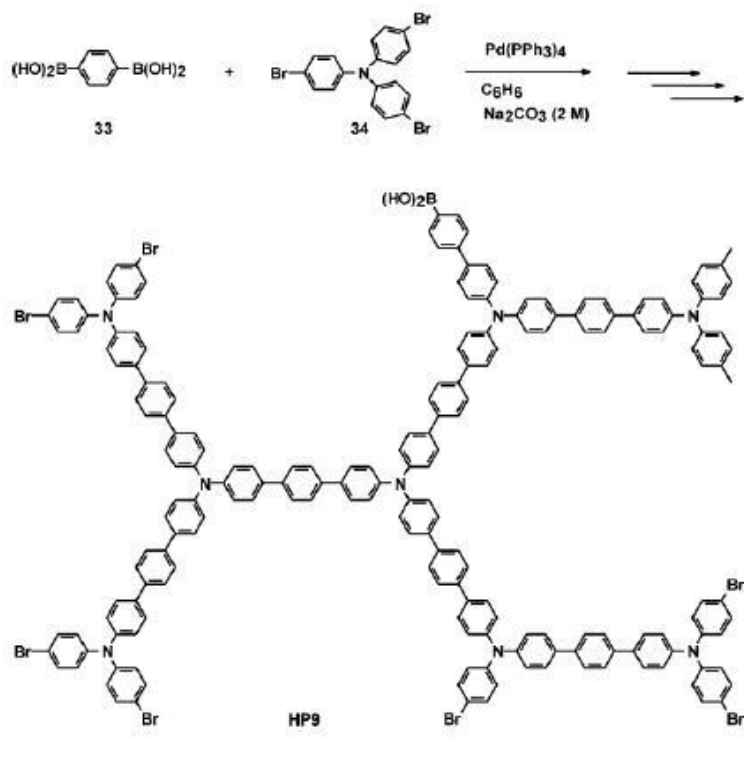


Figure 1-18. 雙單體聚合法的示意圖。

1-8 鈴木偶合法 (Suzuki Coupling) 反應機制：

1981 年 Suzuki N. 與 Miyaura A. 提出此聚合方法⁽³¹⁾，其反應條件如 Figure 1-19 所示。

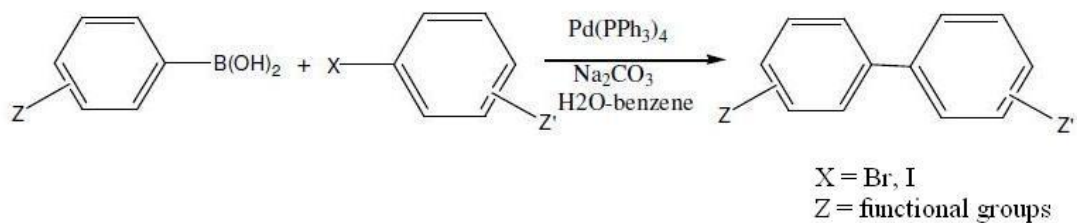


Figure 1-19. 最早發表的 Suzuki Coupling 反應。

反應在鹼性的環境中，以鈀為觸媒進行催化，使芳香鹵化物 (aryl halides) 與有機硼酯 (Boronic Ester) 化合物進行偶合反應，具有高反應性和高產率的特點。由於硼酯官能基容易與芳香族鹵化合物進行反應，用途相當廣泛。

Suzuki Coupling 的反應機制如 Figure 1-20 所示，主要有四個步驟^(32~34)：

- (一) 鹵化物透過零價鈀金屬的活化，形成含兩價鈀金屬中間體。
- (二) 在反應中的鹼會帶走鹵素離子，活化中間體中的鹵素離子由氫氧根取代。
- (三) 硼酯先和鹼反應，再和中間體反應，硼酯根被移走，兩價鈀金屬與 Ar 及 Ar' 形成中間體。
- (四) 中間體中的鈀金屬脫離，此時鈀金屬又再回復至零價，進行下一次的反應。

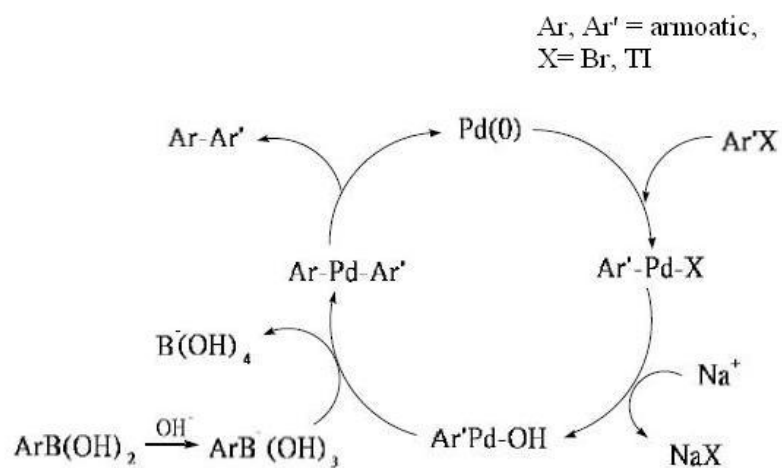


Figure 1-20. Suzuki Coupling 之反應機制。



1-9 研究動機

本研究旨在合成含 PBI 或柔軟長碳鏈為架橋之超分枝 PF 衍生物，並探討其光學、電化學性質及發光元件應用。為了改善 PBI 溶解度不佳的缺點，本研究擬在其海灣位上導入四個氯原子，以扭曲中心核的平坦性，增加溶解度及螢光效率。PBI 作為架橋單體與芴進行共聚，希望能合成出超分枝 PF 材料，增加其分子量及熱穩定性；本研究另合成含柔軟長碳鏈為架橋之聚合單體，以作為對照組。所合成之超分枝高分子結構示意圖如 Figure 1-21 所示。

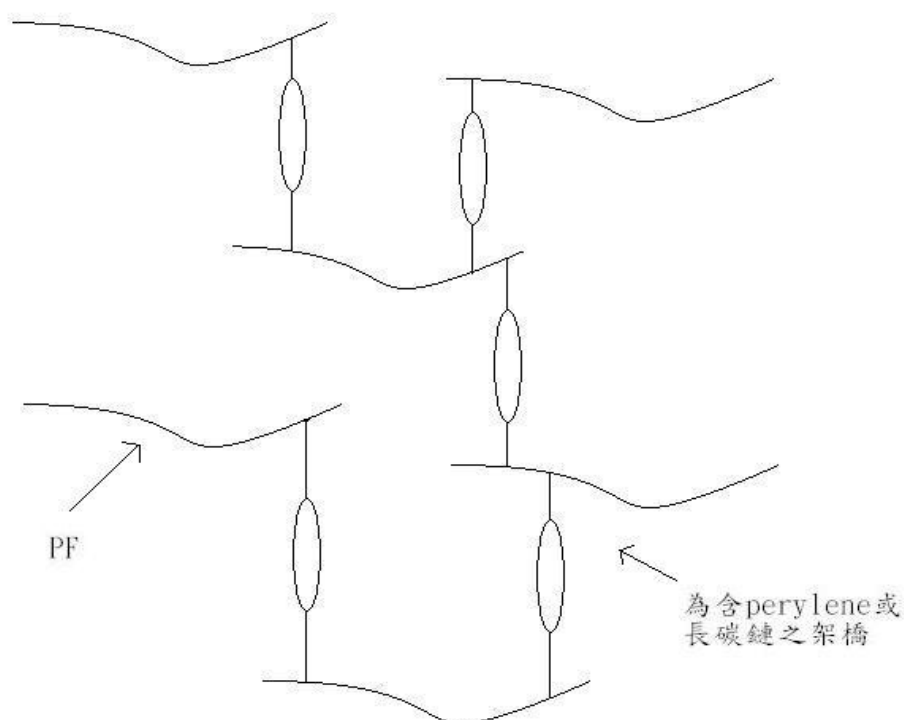


Figure 1-21. 擬合成之超分枝高分子結構示意圖。

第二章 實驗內容

2-1 試藥

本研究所使用之試藥及溶劑皆購自聯工、Merck、Aldrich、Alfa Aesar，不經純化直接使用。反應使用之無水四氫呋喃（THF）於氮氣環境中加入鈉除水，並以 Benzophenone 作為指示劑，經除水 2 天後蒸出使用。反應使用之無水甲苯（Toluene）於氮氣環境中加入氫化鈣除水，經除水 2 天後蒸出使用。

2-2 物性及光電特性測量儀器

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

係使用 BRUKER AVANCE 600 MHz NMR，以 d-Chloroform 為溶劑，Tetramethylsilane（TMS）為標定基準點。在光譜中 s 代表單重峰（Singlet），d 代表雙重峰（Doublet），t 代表三重峰（Triplet）及 m 代表多重峰（Multiplet）。

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

係使用 TA Q200 DSC 及液態氮冷卻系統。溫度以 Indium 及 Tin 作校正，取樣品 5 ~ 10 mg，加熱及冷卻速率皆為 10 °C/min。樣品之熔點（Melting Point, T_m ）取其極值，玻璃轉移溫度（Glass Transition Temperature, T_g ）取其反曲點。

(三) 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) :

係使用 Perkin-Elmer Diamond 1 TGA。取樣品 5 ~ 10 mg，加熱速率為 10 °C/min，在氮氣流量 20 mL/min 中測量其熱裂解情形。熱裂解溫度 (Decomposition Temperature, T_d) 定義為熱重損失 5% 之溫度。

(四) 凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) :

係使用 Viscotek VE3580 GPC。以 Polystyrene (PS) 標準品製作分子量檢量線，THF 為沖提液，管柱保持在 32 °C 的恆溫箱中。所配置之樣品溶液濃度為 2 mg/mL。

(五) 紫外光—可見光吸收光譜儀及螢光光譜儀 (UV-vis Absorption/Photoluminescence Spectrophotometer) :

係使用 Princeton Instruments Acton 2150 機型。光譜單位為 nm。固態薄膜樣品製備方法如下：樣品溶於 Chlorobenzene，濃度為 5 mg/mL，再使用旋轉塗佈法成膜於玻璃基板上。液態溶液樣品製備方法如下：樣品分別溶於 Dichloromethane (DCM)、THF 及 Chlorobenzene，濃度均為 0.1 mg/mL，再置入石英槽中量測。

(六) 循環伏安計 (Cyclic Voltammetry, CV) :

係使用 AUTOLAB PFATAT30 機型。電極分別為：1. 工作電極：將待測樣品以滴乾成膜法 (Drop Casting) 塗佈於 ITO 玻璃基板上；2. 對應電極：ITO 玻璃基板；3. 參考電極：銀/氯化銀電極。測量範

圍由 3 V ~ -3 V。使用的電解質為 Tetrabutylammonium tetrafluoroborate 溶於乙腈中，濃度為 0.1 M。

2-3 元件製作：

為探討所合成的材料其元件性質及電激發光光譜 (EL)，需製備雙層 PLED 元件，結構如 Figure 2-1 所示。

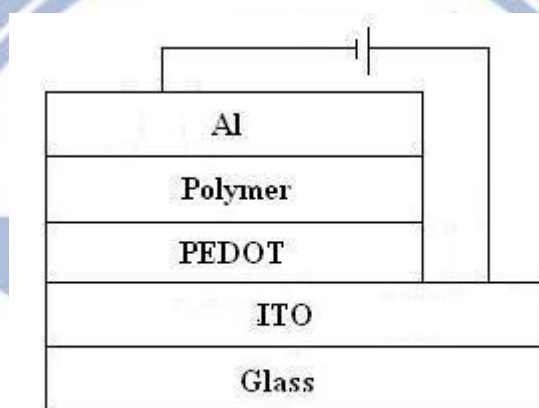


Figure 2-1. 雙層 PLED 元件結構。

(一) ITO 基板清洗：

其目的為清除 ITO 基板表面的微粒及殘留有機物，使電洞傳輸層及高分子在成膜時不會產生缺陷，影響元件的效率。詳細步驟如下：

1. 配製中性清潔劑與去離子水（體積比為 1：5）的溶液。
2. 將 ITO 基板切割為 1.9 cm×1.9 cm，以牙刷沾上述溶液擦拭，並使用去離子水清洗。之後置於中性清潔劑溶液中，使用超音波震盪

二十分鐘。

3. 將 ITO 基板置於去離子水中，使用超音波震盪二十分鐘。
4. 將 ITO 基板置於丙酮中，使用超音波震盪二十分鐘。
5. 將 ITO 基板置於異丙醇中，使用超音波震盪二十分鐘。
6. 將 ITO 基板置於真空烘箱中，以溫度 90°C 烘烤三十分鐘。
7. 利用 UV-Ozone 照射 ITO 基板三十分鐘。

(二) 塗佈 PEDOT 層：

將 PEDOT 以旋轉塗佈法塗佈於 ITO 基板上，參數為 30 s 及 2000 rpm，以 90 °C 烘烤三十分鐘。

(三) 塗佈高分子層：

將高分子溶於 Chlorobenzene，濃度為 10 mg/mL，再塗佈於 PEDOT 上。參數為 30 s 及 2000 rpm，以 60 °C 烘烤三十分鐘。

(四) 陰極蒸鍍：

係使用真空蒸鍍系統蒸鍍鋁作為陰極，將玻璃腔體抽真空至 6×10^{-6} torr 左右，便可施加適當的電流使鋁熔化並進行蒸鍍。

2-4 單體與高分子之合成

單體 **M1** ~ **M4** 之詳細合成途徑如 Schemes 2-1 ~ 2-3 所示。高分子 **P1**~**P3** 之合成途徑如 Schemes 2-4 ~ 2-6 所示。

2,7-Dibromofluorene (1)

將 Fluorene (5.0 g, 30.11 mmol)、*N*-Bromosuccinimide (21.0 g, 118.68 mmol)、Hydrobromic acid (3 mL)及 Acetic acid (120 mL)置於雙頸瓶中，於室溫下攪拌反應 overnight。反應完成後加入大量的水，過濾後得到固體，再以乙醇做再結晶純化，得白色固體 9.67 g (產率 50%)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.79 (s, 2H, -CH₂), 7.47 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 7.53 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 7.62 (s, 2H, Ar-H).¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 36.49, 120.89, 121.09, 128.20, 130.06, 139.60, 144.72. MASS (EI): *m/z* 324

2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene (M1)

將化合物(1) (5.0 g, 15.43 mmol)、*n*-Bromooctane (9.0 g, 46.60 mmol)、Tetrabutylammonium bromide (0.5 g, 1.55 mmol)、Toluene (60 mL)及 Sodium hydroxide (50 wt%, 160 mL)置於雙頸瓶中，於 60°C 下反應 overnight。反應完成後用乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮去除溶劑，粗產物以乙醇做再結晶純化，得白色固體 5.37 g (產率 63%)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.57 (t, 4H, *J* = 8 Hz, -CH₂-), 0.82 (t, 6H, *J* = 7 Hz, -CH₃), 1.05~1.16 (m, 16H, -CH₂-), 1.19~1.26 (m, 4H, -CH₂-), 1.89~1.92 (m, 4H, -C-CH₂-), 7.44(d, 4H, *J* = 9 Hz, Ar-H), 7.51 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-H).¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ

ppm): 14.05, 22.58, 23.61, 29.16, 29.85, 31.75, 40.13, 55.68, 121.11, 121.46, 126.17, 130.13, 139.06, 152.56. MASS (EI): m/z 548

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctyl fluorene(M2)

將化合物 M1 (3.0 g, 5.47 mmol) 置於乾燥雙頸瓶中，以針筒抽取無水 THF (45 mL) 滴入，於 -78°C 下攪拌 5 分鐘，之後以針筒抽取 1.6 M *n*-Butyllithium (6.5 mL, 10.4 mmol) 慢慢滴入，於 -78°C 下繼續攪拌 1 小時。再以針筒抽取 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6 mL, 29.40 mmol) 滴入，使反應慢慢回復至室溫並攪拌反應 overnight。反應完成後先用旋轉濃縮除去 THF，之後用乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮去除溶劑，粗產物以正己烷做再結晶純化，得白色固體 1.83 g (產率 52%)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 0.55 (t, 4H, $J = 7$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 0.79 (t, 6H, $J = 7$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.00~1.13 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 1.16~1.20 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.39 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 1.98~2.00 (m, 4H, $-\text{C}-\text{CH}_2-$), 7.44 (d, 4H, $J = 9$ Hz, Ar-H), 7.74 (s, 2H, Ar-H), 7.80 (d, 2H, $J = 8$ Hz, Ar-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 14.05, 22.58, 23.59, 24.93, 29.13, 29.19, 29.70, 29.92, 31.77, 40.07, 55.17, 83.70, 119.35, 128.90, 133.63, 143.91, 150.47.

MASS (EI): m/z 642

4,4'-Dibromo-2-nitrobiphenyl (2)

將 4,4'-Dibromobiphenyl (5.0 g, 16.03 mmol)、Nitric acid (30 mL) 及 Acetic acid (75 mL) 置於雙頸瓶中，於 100°C 下攪拌反應 overnight。反應完成後加入大量的水，收集之固體用乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，之後利用旋轉濃縮去除溶劑，再使用凝膠管柱層析純化(乙酸乙酯：正己烷 = 1:10 為沖提液)，得淡黃色固體產物 5.03 g (產率 88%)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.14 (d, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 7.27 (d, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 7.55 (d, 1H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 7.74 (dd, 1H, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, Ar-H), 8.02 (d, 1H, *J* = 2 Hz, Ar-H). ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 121.78, 123.01, 127.21, 128.43, 128.46, 129.37, 131.97, 132.98, 134.08, 135.25, 135.52, 149.20. MASS (EI): m/z 357

2,7-Dibromocarbazole (3)

將化合物(2) (4.0 g, 11.21 mmol)、Triphenylphosphine (7.2 g, 27.45 mmol) 及 Chlorobenzene (45 mL) 置於雙頸瓶中，於 120°C 下反應 overnight。反應完成後用乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，之後利用旋轉濃縮去除溶劑，再使用凝膠管柱層析純化(二氯甲烷：正己烷 = 1:2 為沖提液)，得白色固體產物 1.86 g (產率 51%)。¹H-NMR

(600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 7.35 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 7.58 (s, 2H, Ar-H), 7.87 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 8.10 (s, 1H, -N-H). ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 113.83, 119.73, 121.45, 121.79, 132.29, 140.29. MASS (EI): *m/z* 324

***N*-(6-Bromohexyl)-2,7-dibromocarbazole (4)**

將化合物(3) (2.0 g, 6.16 mmol)、1,6-Dibromohexane (3.0 g, 12.30 mmol)、Potassium hydroxide (0.4 g, 7.13 mmol)及 *N,N*-Dimethylformamide (40 mL)置於雙頸瓶中，於室溫下反應 24 小時。反應完成後先以減壓蒸餾去除多餘 1,6-Dibromohexane，加入乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮去除溶劑，之後使用凝膠管柱層析純化(二氯甲烷：正己烷 = 1:5 為沖提液)，得白色固體產物 0.93 g (產率 30%)。 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.36~1.41 (m, 2H, -CH₂-), 1.47~1.52 (m, 2H, -CH₂-), 1.81~1.88 (m, 4H, -CH₂-), 3.37 (t, 2H, *J* = 7 Hz, -CH₂-Br), 4.17 (t, 2H, *J* = 7 Hz, -N-CH₂-), 7.33 (d, 2H, *J* = 8 Hz), 7.51 (s, 2H), 7.86 (t, 2H, *J* = 8 Hz). ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 26.34, 27.84, 28.61, 32.50, 33.56, 43.12, 111.92, 119.72, 121.28, 121.49, 122.60, 141.29. MASS (EI): *m/z* 486

***N*-[6-(2,7-Dibromocarbazolyl)hexyl]phthalimide (5)**

將化合物(4) (0.1 g, 0.21 mmol)、Potassium phthalimide (0.042

g, 0.23 mmol)及 *N,N*-Dimethylformamide (5 mL)置於雙頸瓶中，於 70 °C 下反應 overnight。反應完成後用乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮去除溶劑，得白色固體 0.08 g (產率 71%)。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.37~1.45 (m, 4H, -CH₂-), 1.65~1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.82~1.87 (m, 2H, -CH₂-), 3.66 (t, 2H, *J* = 7 Hz, -CH₂-Br), 4.18 (t, 2H, *J* = 7 Hz, -N-CH₂-), 7.32 (dd, 2H, *J* = 8 Hz, *J* = 1 Hz, Ar-H), 7.51 (d, 2H, *J* = 1 Hz), 7.69 (dd, 2H, *J* = 6 Hz, *J* = 3 Hz, Ar-H), 7.83 (dd, 2H, *J* = 6 Hz, *J* = 3 Hz, Ar-H), 7.87 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-H). ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 26.75, 28.43, 28.70, 29.69, 37.75, 43.26, 111.97, 119.72, 121.30, 121.48, 122.58, 123.19, 132.13, 133.87, 141.32, 168.41. MASS (EI): *m/z* 553

***N*-(6-Aminohexyl)-2,7-dibromocarbazole (6)**

將化合物(5) (0.1 g, 0.18 mmol)、Hydrazine (0.01 g, 0.56 mmol)及 Ethanol (5 mL)置於雙頸瓶中，於 70 °C 下反應 4 小時。反應完成後用乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮去除溶劑，之後使用凝膠管柱層析純化(甲醇為沖提液)，得棕色黏稠狀液體 0.02 g (產率 27%)。 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.37 (m, 6H, -CH₂-), 1.84 (m, 2H, -CH₂-), 1.95 (m, 2H, -CH₂-), 2.71 (s, 2H, -NH₂-), 4.17 (t, 2H, *J* = 7 Hz, -N-CH₂-), 7.32 (d, 2H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 7.51 (s, 2H,

Ar-H), 7.87 (d, 2H, $J = 8$ Hz, Ar-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 26.55, 26.96, 28.73, 29.67, 43.22, 111.95, 119.68, 121.26, 121.48, 122.54, 141.32. MASS (EI): m/z 424

***N*-[6-(2,7-Dibromocarbazoyl)hexyl]-2,7-dibromocarbazole (M3)**

將化合物(3) (0.1 g, 0.31 mmol)、1,6-Dibromohexane (0.05 g, 0.20 mmol)、Potassium hydroxide (0.08 g, 1.43 mmol)及 Dimethyl Sulfoxide (2 mL)於雙頸瓶中，在室溫下反應 24 小時。反應完成後用乙酸乙酯及水萃取，並以無水硫酸鎂除水，再利用旋轉濃縮去除溶劑，餘下固體用正己烷清洗，得白色固體 0.056 g (產率 48%)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.38 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.82 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.16~4.18 (t, 4H, $J = 7$ Hz, $-\text{C}-\text{CH}_2-$), 7.32~7.33 (d, 4H, $J = 8$ Hz, Ar-H), 7.48 (s, 4H, Ar-H), 7.86~7.88 (d, 4H, $J = 8$ Hz, Ar-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 27.05, 28.76, 30.89, 43.16, 111.92, 119.73, 121.29, 121.51, 122.64, 141.30. MASS (EI): m/z 730

***N,N'*-Bis[6-(2,7-dibromocarbazol)hexyl]-1,6,7,12-tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisimide (M4)**

將化合物 **1,6,7,12-Tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride** (0.1 g, 0.19 mmol, 由實驗室楊譔憲同學提供)、化合物**(4)** (0.32 g, 0.75 mmol)、Acetic acid (1 mL)及 *N,N*-Dimethylformamide (10 mL)置於雙頸瓶中，於 80°C 下反應 overnight。反應完成後把溶液滴入水中，收集固體並使用凝膠管柱層析純化(二氯甲烷：正己烷 = 1 : 2 為沖提液)得紫紅色固體，再使用二氯甲烷及正己烷進行再沉澱，得紅色固體 0.015 g (產率 6%)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.49 (m, 8H, -CH₂-), 1.75 (m, 4H, -CH₂-), 1.88~1.89 (m, 4H, -CH₂-), 4.19~4.24 (m, 8H, -C-CH₂-), 7.32~7.33 (m, 4H, Ar-H), 7.54 (d, 4H, Ar-H), 7.87~7.88 (d, 4H, *J* = 8 Hz, Ar-H), 8.67 (s, 4H, Ar-H). ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 26.61, 26.79, 27.80, 28.57, 29.70, 43.42, 112.00, 114.23, 119.72, 121.31, 121.49, 122.58, 123.18, 123.28, 128.62, 132.99, 135.39, 141.34, 162.23.

Poly(9,9-dioctylfluorene) (P1)

將化合物 **M1** (0.2742 g, 0.50 mmol)、**M2** (0.3213 g, 0.50 mmol) 及 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.02 g, 0.017 mmol)置於乾燥雙頸瓶中（瓶身以鋁箔紙緊密包覆以防止光線照射），利用針筒分別打入無水 Toluene (6 mL)及 K₂CO₃ (aq) (2 M, 4 mL)，於 90°C 下反應 72 小時。反應完成後把溶液滴入甲醇與水(50 : 1)的混合溶液中

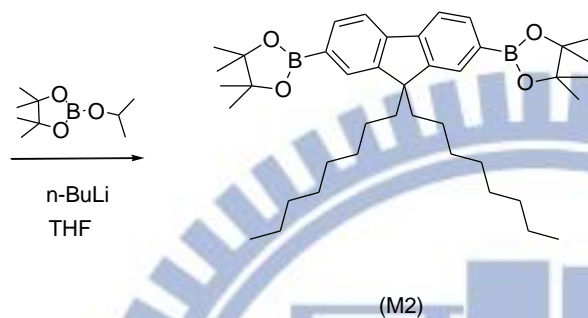
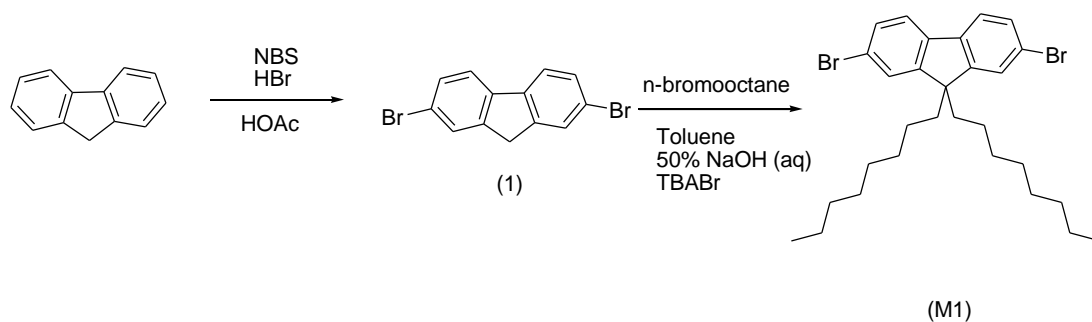
再沉澱，收集固體再以 THF 溶解，之後滴入 THF 和甲醇(2:1)的混合溶液中進行再沉澱兩次，得黃綠色固體 0.25 g (產率 65%)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.79~0.89 (-CH₃), 1.14 (-CH₂-), 2.12 (fluorene C₉-CH₂-), 7.68~7.70 (Ar-H), 7.83~7.85 (Ar-H).

Copolymer P2

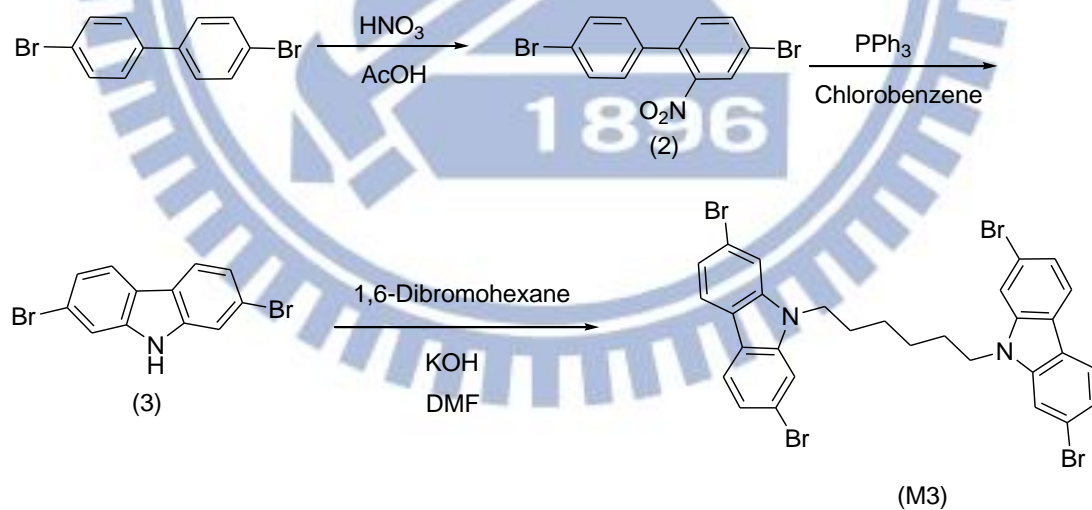
將化合物 **M1** (0.2742 g, 0.50 mmol), **M2** (0.3213, 0.50 mmol) 及 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.02 g, 0.017 mmol) 置於乾燥雙頸瓶中 (瓶身以鋁箔紙緊密包覆以防止光線照射)，利用針筒分別打入無水 Toluene (6 mL) 及 K₂CO₃ (aq) (2 M, 4 mL)，於 90°C 下反應 72 小時。之後將 **M3** (0.0037 g, 0.005 mmol) 溶解於無水 Toluene (1 mL) 中，再使用針筒把溶液滴入雙頸瓶中，於 90°C 繼續反應 48 小時。反應完成後把溶液滴入甲醇與水(50:1)的混合溶液中再沉澱，收集固體再以 THF 溶解，之後滴入 THF 和甲醇(2:1)的混合溶液中進行再沉澱兩次，得淺綠色固體 0.22 g (產率 56%)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ ppm): 0.81~0.83 (-CH₃), 1.14 (-CH₂-), 2.10~2.12 (fluorene C₉-CH₂-), 4.85 (carbazole C₉-CH₂-), 7.68~7.70 (Ar-H), 7.84~7.85 (Ar-H).

Copolymer P3

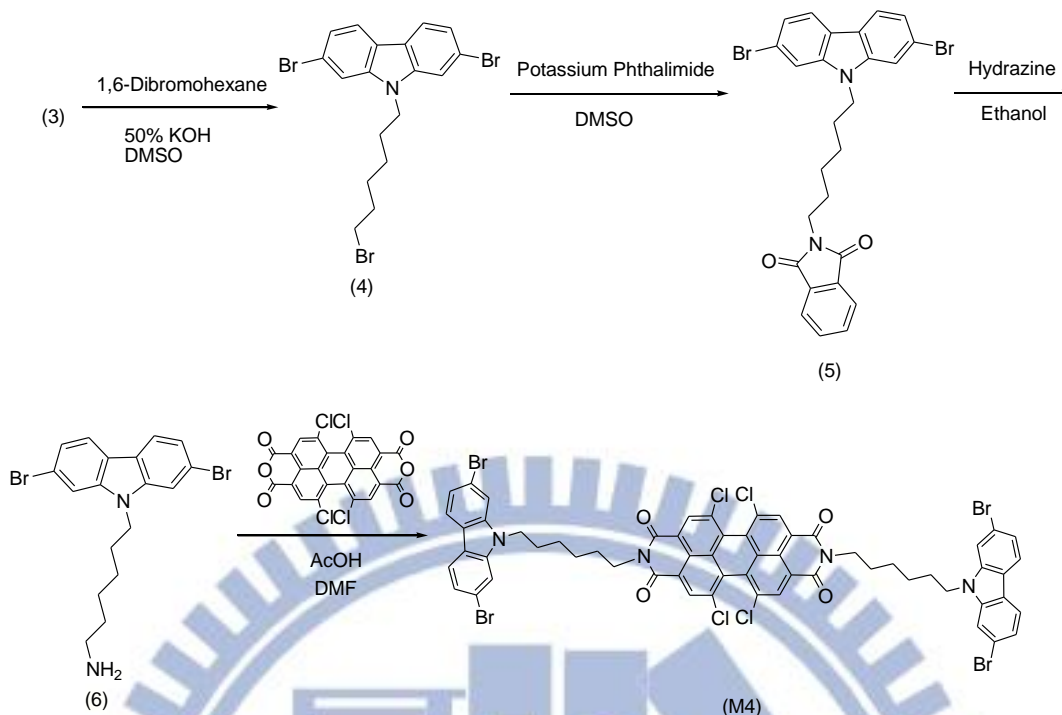
將化合物 **M1** (0.2742 g, 0.50 mmol), **M2** (0.3213, 0.50 mmol) 及 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.02 g, 0.017 mmol) 置於乾燥雙頸瓶中 (瓶身以鋁箔紙緊密包覆以防止光線照射), 利用針筒分別打入無水 Toluene (6 mL) 及 K_2CO_3 (aq) (2 M, 4 mL), 於 $90^\circ C$ 下反應 72 小時。之後將 **M4** (0.0067 g, 0.005 mmol) 溶解於無水 Toluene (1 mL) 中, 再使用針筒把溶液滴入雙頸瓶中, 於 $90^\circ C$ 繼續反應 48 小時。反應完成後把溶液滴入甲醇與水(50:1)的混合溶液中再沉澱, 收集固體再以 THF 溶解, 之後滴入 THF 和甲醇(2:1)的混合溶液中進行再沉澱兩次, 得淺棕色固體 0.2 g (產率 51%)。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, δ ppm): 0.81~0.89 ($-CH_3$), 1.14 ($-CH_2-$), 2.12 (fluorene C_9-CH_2-), 4.97 (carbazole C_9-CH_2-), 7.68~7.70 (Ar-H), 7.83~7.85 (Ar-H).



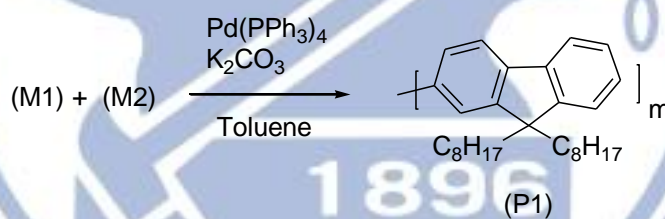
Scheme 2-1. 單體 M1 及 M2 之合成途徑。



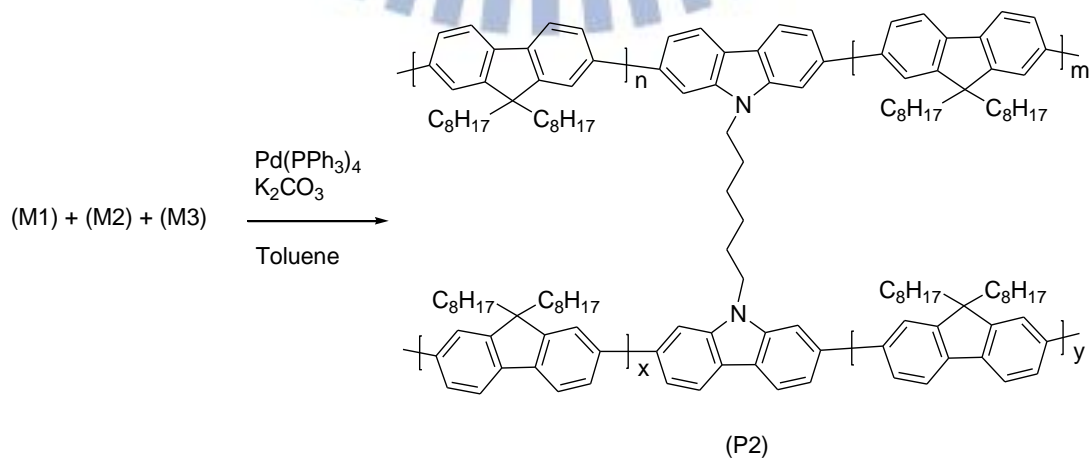
Scheme 2-2. 單體 M3 之合成途徑。



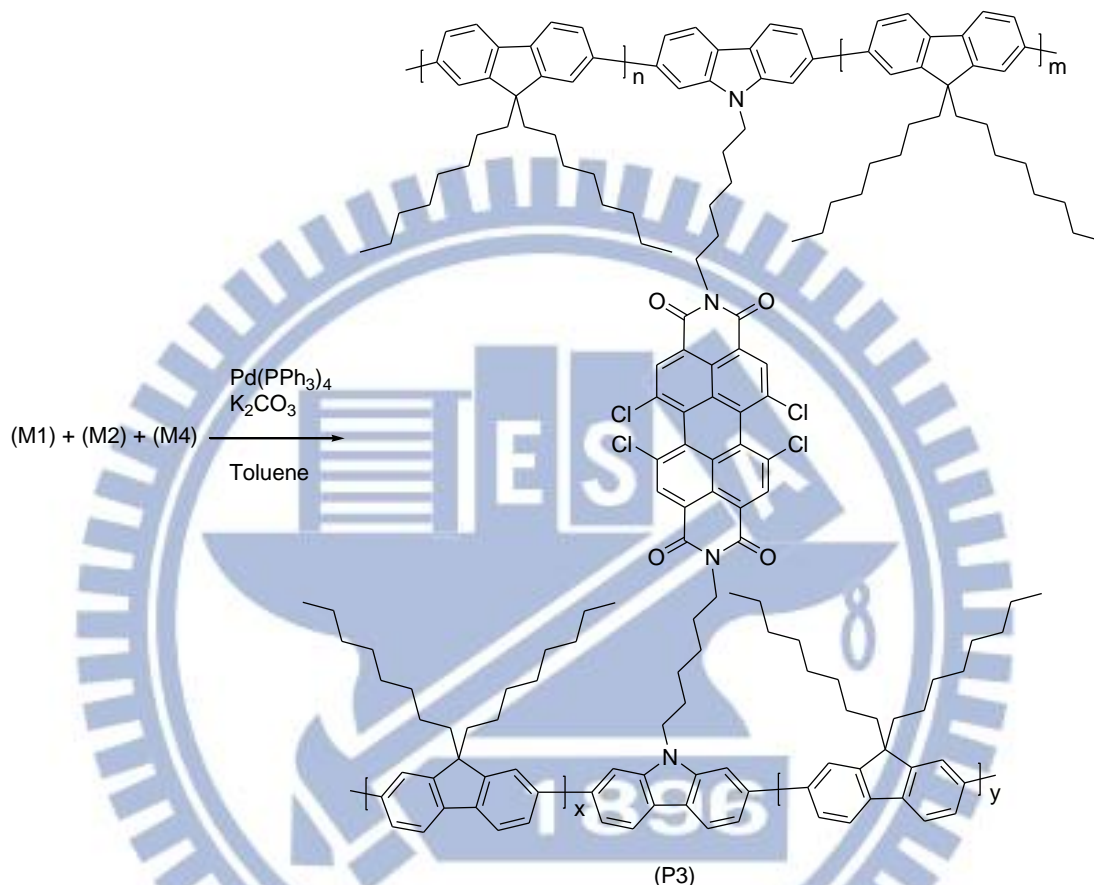
Scheme 2-3. 單體 M4 之合成途徑。



Scheme 2-4. 高分子 P1 之合成途徑。



Scheme 2-5. 高分子 P2 之合成途徑。



Scheme 2-6. 高分子 P3 之合成途徑。

第三章 實驗結果與討論

本研究之目的是合成含四氯駢苯二醯亞胺的分子做為架橋，與芴進行共聚合成超分枝高分子，研究方法如下：

- (一) 使用 Suzuki Reaction 進行聚合反應，以四氯駢苯二醯亞胺或長碳鏈之咪唑雙頭單體參與共聚，並與線形聚芴高分子比較。

- (二) 合成之單體及高分子以 NMR 鑑定其結構。並利用 GPC、DSC 及 TGA 對高分子的分子量及熱性質進行分析。
- (三) 透過 CV 測量高分子的氧化及還原電位，並計算出 HOMO、LUMO 及能階差。
- (四) 利用 UV-vis 吸收光譜及 PL 放射光譜測量高分子在薄膜及溶液態中的光學性質。最後製作成發光二極體元件，從而探討其元件特性及電激發光行為。

3-1 單體及高分子結構鑑定

從 Figure 3-1 可知，**M2** 原具有 $\delta = 1.39$ ppm 的吸收峰，此為硼酯上的甲基訊號，而在 **P3** 中該訊號消失，顯示硼酯脫去並聚成高分子，且各氫訊號亦顯得較寬。再由 Figure 3-2 所示，**M1** 在苯環區 ($\delta = 7.4 \sim 7.6$ ppm) 的氫訊號均轉移至 $\delta = 7.65 \sim 7.85$ ppm 之間，乃由於苯環上的溴脫去所造成，推電子性減少而轉移至 down field，且各氫訊號亦顯得較寬，為高分子之氫譜特徵。

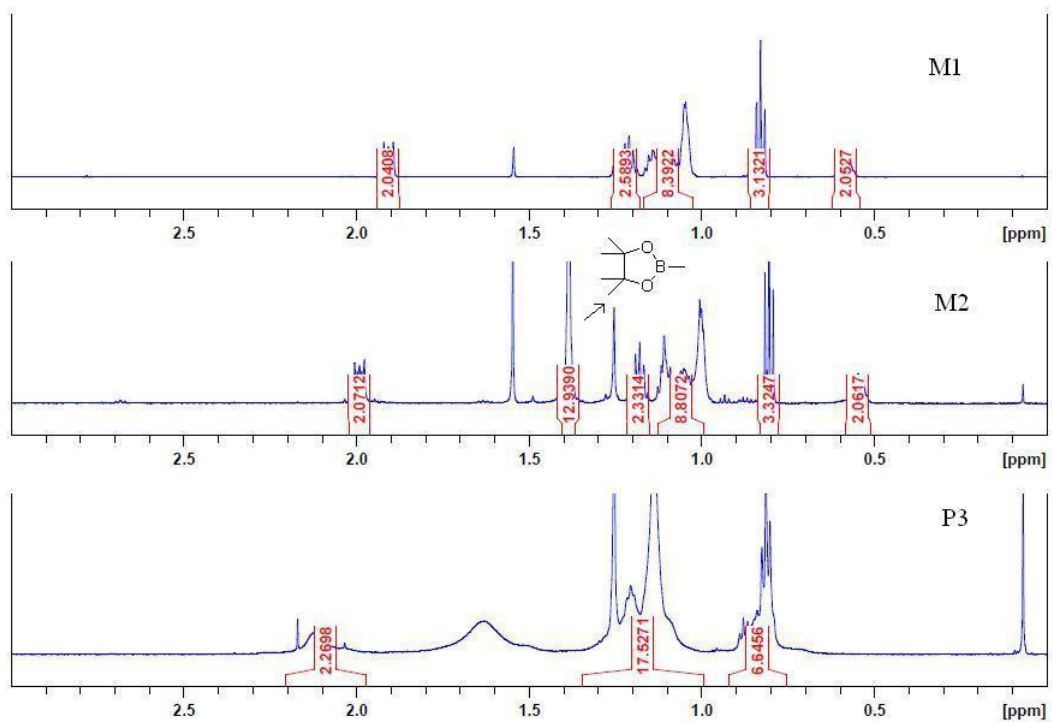


Figure 3-1. 單體及高分子在長碳鏈區上的 NMR 圖。

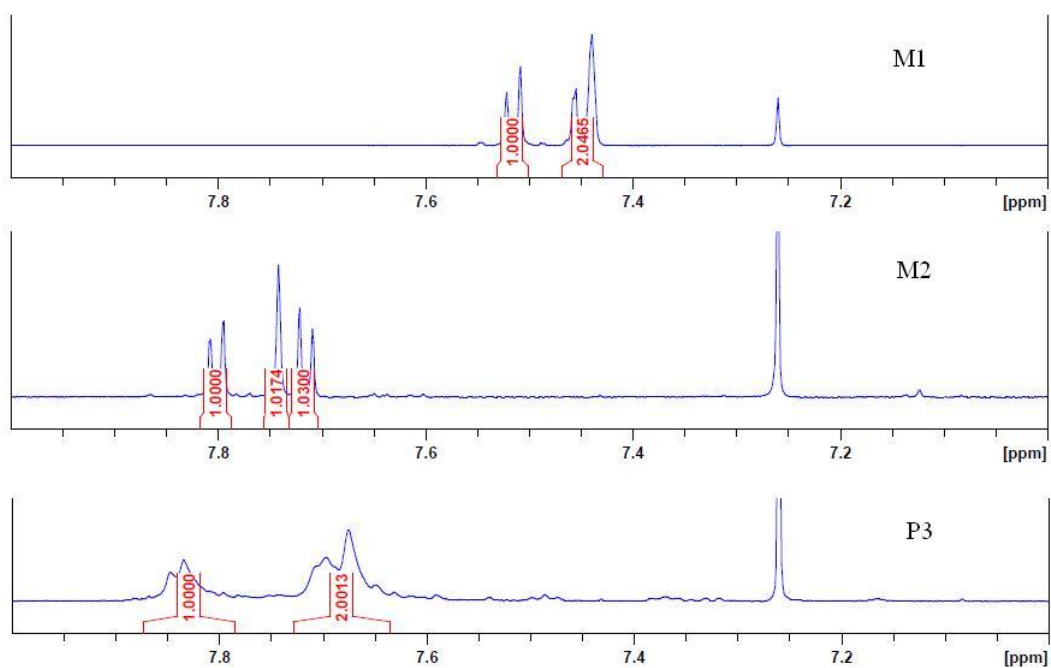


Figure 3-2. 單體及高分子在苯環區上的 NMR 圖。

3-2 高分子的分子量測定：

GPC 結果顯示 **P1**、**P2** 及 **P3** 的 \bar{M}_n 分別為 2.21×10^4 、 2.86×10^4 及 4.05×10^4 g/mol， \bar{M}_w 分別為 5.70×10^4 、 8.92×10^4 及 1.4×10^5 g/mol，分子量分佈 (Polydispersity, PDI) 分別為 2.6、3.1 及 3.5。以上數據顯示，引入含四氯駢苯二醯亞胺或長碳鏈之咪唑雙頭單體，形成 PF 超分枝高分子其分子量及 PDI 都有所增加，其中 **P3** 的 \bar{M}_n 成長將近一倍， \bar{M}_w 則成長 1.5 倍；惟其 PDI 增大為 3.5，此乃超分枝高分子聚合之缺點，聚合後通常分子量的分佈都會變寬。**P2** 之分子量僅略增三成，引入雙頭單體之聚合效果不甚明顯，可能與單體 **M3** 溶解度較差有關。在聚合過程中亦可觀察到 **M4** 之溶解度高於 **M3**，故 **M4** 所聚出之 **P3** 分子量較大，符合 GPC 量測結果。從化學結構上來看，**M4** 擁有兩條柔軟碳鏈，中心核四氯駢苯二醯亞胺在海灣位上又有四個氯原子取代，使其溶解度增加，有利於聚合反應進行。本研究亦曾嘗試於單體 **M1** 及 **M2** 聚合時同時加入 **M3** (或 **M4**)，惟所得之產物僅為寡聚物，分子量經測定不及 6000 g/mol，故 **M3** (或 **M4**) 仍於 **M1** 及 **M2** 聚合三天後再加入。所有 GPC 數據整理如 Table 3-1 所示。

Table 3-1. 高分子其分子量及 PDI 數據。

Polymer	$\bar{M}_n \times 10^4$ (g/mol)	$\bar{M}_w \times 10^4$ (g/mol)	PDI
P1	2.21	5.70	2.6
P2	2.86	8.92	3.1
P3	4.05	14.0	3.5

3-3 熱性質分析

從 Figure 3-3 可知，**P1** ~ **P3** 的 T_d 分別為 277、298 及 321 °C。引入剛硬的駢苯二醯亞胺中心核後，**P3** 的 T_d 的溫度提高了 50 °C，增加其熱穩定性。

Figure 3-4 ~ 3-6 為 **P1** ~ **P3** 的 DSC 曲線圖，可以看出 **P1** 的熔點為 125 °C，而 **P2** 及 **P3** 的熔點分別為 152 °C 及 175 °C，隨著分子量的增加及引入架橋分子後，都使分子鏈的撓動需要更高的能量，所以 **P2** 及 **P3** 的熔點分別提高了 25 °C 及 50 °C。由 TGA 及 DSC 結果可知，引入剛硬的四氯駢苯二醯亞胺做為架橋之後，可使熱穩定性增加。

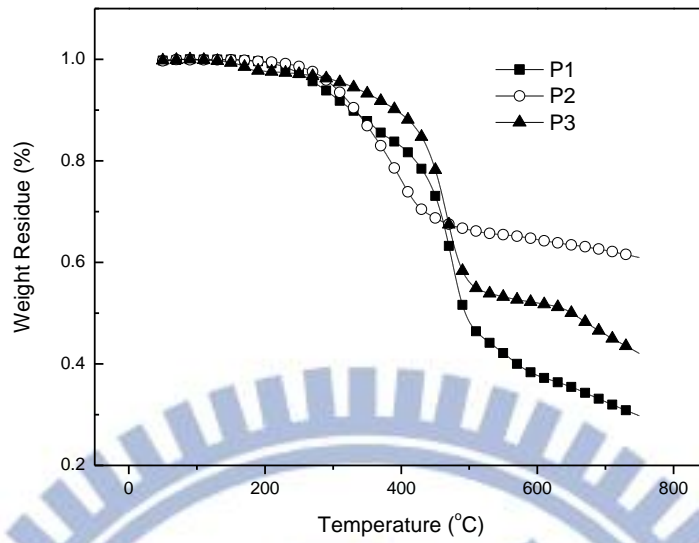


Figure 3-3. 三種高分子的 TGA 曲線圖。

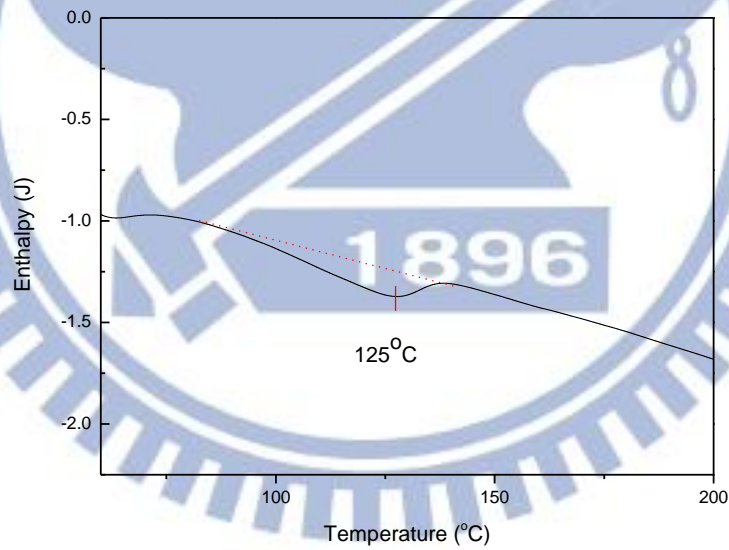


Figure 3-4. 高分子 P1 的 DSC 曲線圖。

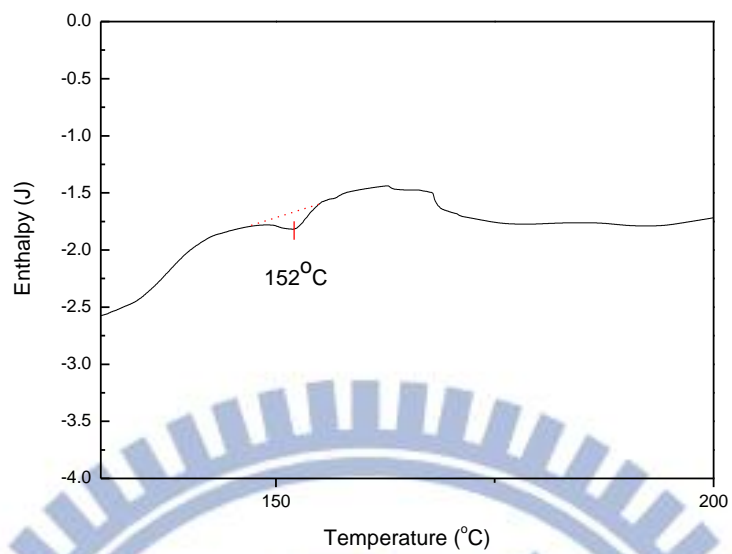


Figure 3-5. 高分子 P2 的 DSC 曲線圖。

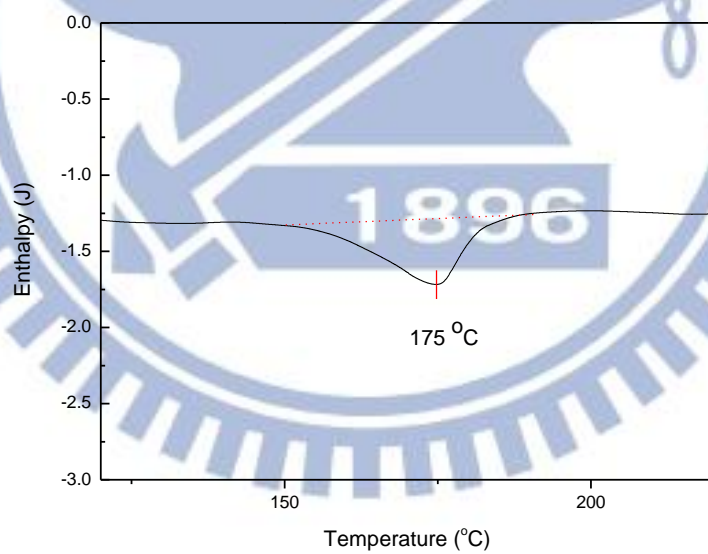


Figure 3-6. 高分子 P3 的 DSC 曲線圖。

3-4 光學性質

3-4-1 吸收光譜分析

高分子 **P1**、**P2** 及 **P3** 於溶液及薄膜態之吸收光譜分別如 Figure 3-7 ~ 3-9 所示。由 Figure 3-7 可看出 **P1** 在三種溶劑 Chlorobenzene、DCM 及 THF 其吸收光譜差別不明顯，最大吸收波長在 385 nm 附近^(35~36)，而在薄膜態下其吸收波長位於 394 nm，乃是高分子鏈上之 $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷所導致。在薄膜態中 **P1** 的峰值相對於在溶液中有明顯的紅位移(約 20 nm)，這是因為高分子在溶液中時，溶劑分子介入高分子鏈之間，使分子之間的距離變大，不易產生堆疊 (Aggregation)。但在薄膜態時，因為分子間的距離變小，這時便會產生堆疊而形成紅位移。

如 Figure 3-8 所示，**P2** 的最大吸收峰在三種溶液中幾乎相同，位於 382 ~ 383 nm。其薄膜態下紅位移程度變小 (僅約 5 nm)，推測雙頭單體的引入形成超分枝高分子，其結構較亂而限制高分子鏈之間的排列，保持著單條高分子鏈的自由狀態，使其在溶液或薄膜中光學吸收不易受影響。

從 Figure 3-9 可知，**P3** 在溶液及薄膜態中吸收光譜相對於另兩種高分子有明顯的藍位移 (約為 6 ~ 9 nm)。引入架橋後所形成之超分枝高分子能夠防止高分子鏈排列，同時 PBI 所帶來立體阻礙使 PF 的平面性降低，因而不易堆疊。另由於 Chlorobenzene 對 **P3** 的溶解性較

低，高分子鏈在該溶液中的狀態與固態薄膜下相近，吸收峰值位置因而相當接近。

三種高分子在薄膜態下之吸收光譜如 Figure 3-10 所示，**P2** 及 **P3** 的吸收峰值比 **P1** 顯得藍位移，其吸收波形也較窄，再次說明超分枝結構能有效降低其平面性，減少 aggregation 程度。

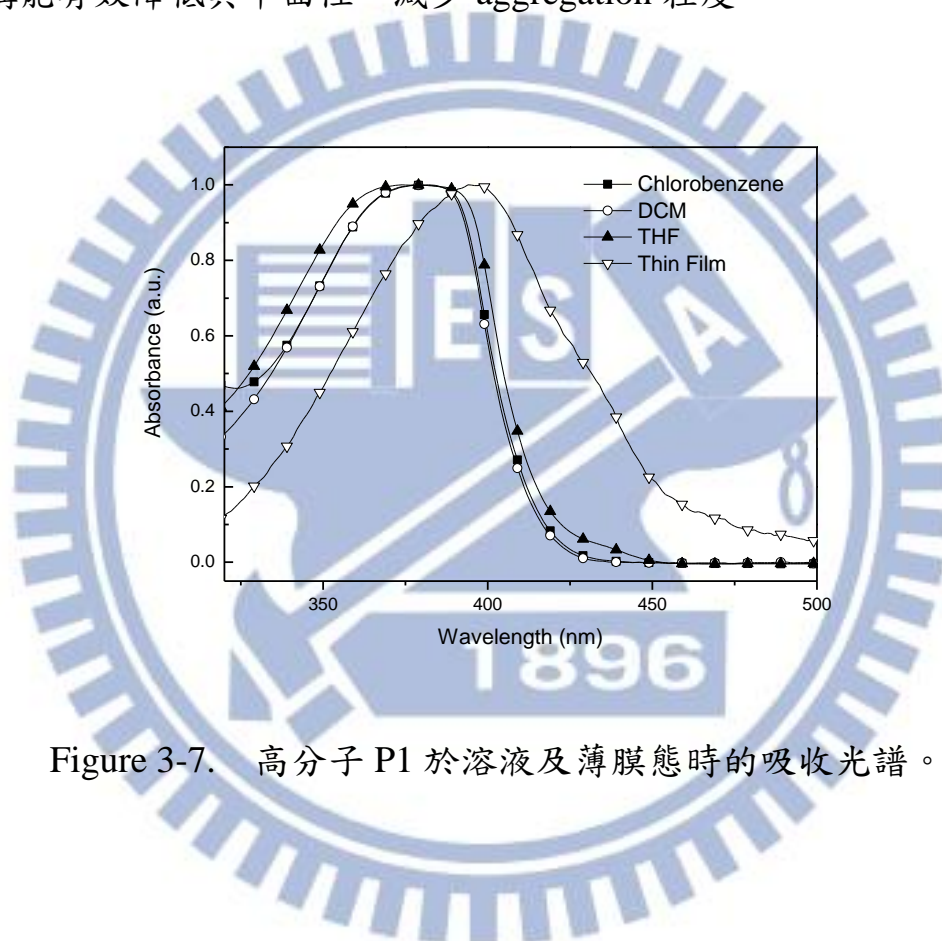


Figure 3-7. 高分子 P1 於溶液及薄膜態時的吸收光譜。

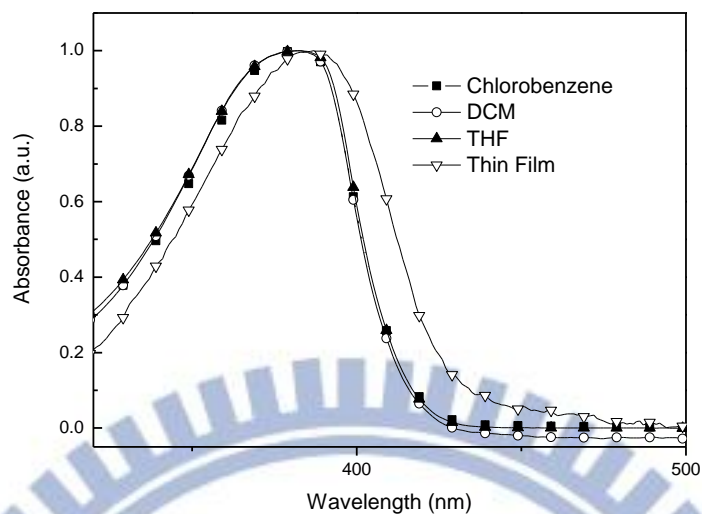


Figure 3-8. 高分子 P2 於溶液及薄膜態時的吸收光譜。

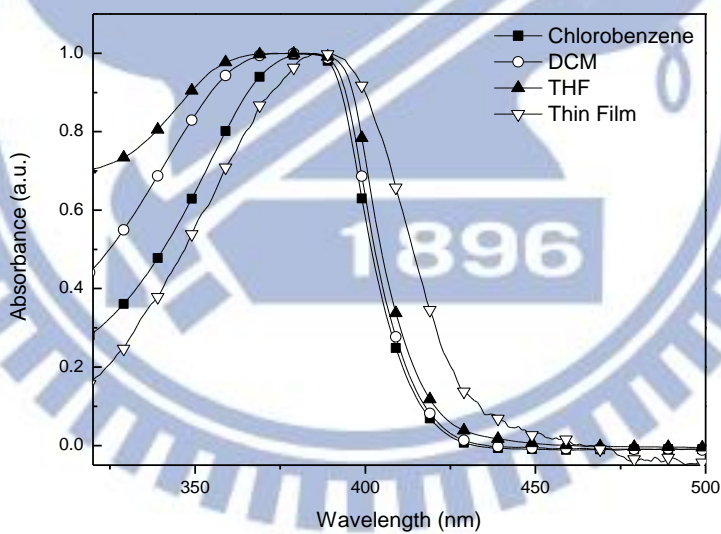


Figure 3-9. 高分子 P3 於溶液及薄膜態時的吸收光譜。

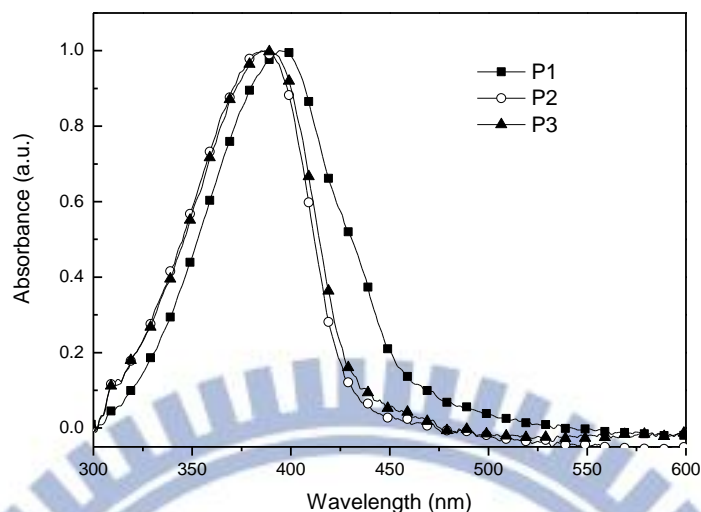


Figure 3-10. 高分子 P1 ~ P3 在薄膜態時的吸收光譜。

3-4-2 螢光光譜分析

高分子 **P1**、**P2** 及 **P3** 於溶液及薄膜態之 PL 放射光譜分別如 Figure 3-11 ~ 3-13 所示。**P1** 之螢光光譜如 Figure 3-11 所示，其在 Chlorobenzene 及 DCM 溶液的 PL 放射沒有明顯差別；在 THF 溶液中最大峰值在 425 nm，為主鏈之 $S_{10} \rightarrow S_{00}$ 的放射峰，在 441 nm 有一明顯肩峰，為主鏈之 $S_{10} \rightarrow S_{01}$ 的放射峰^(37~39)。從 Figure 3-12 及 3-13 可知，**P2** 及 **P3** 在溶液中的 PL 放射差別不明顯，而在薄膜態中出現紅位移（約 15 nm），其原因是在薄膜態中堆疊易於產生，使激發態能階降低而產生紅位移。

三種高分子在薄膜態下之螢光放射光譜如 Figure 3-14 所示，其在 500 nm 皆有一微弱而平緩的放射峰，應為 aggregation 的出現而產

生^(40~41)，放射強度與另兩個放射峰(423 及 467 nm)相比較弱得多。

三種高分子之光學性質數據如 Table 3-2 所示。

為了探討超分枝結構對 Keto defect 之影響，分別將三種高分子溶於 Chlorobenzene 並塗佈成膜，再置於烘箱 200 °C 下加熱 2 小時，測量加熱後其螢光光譜變化。由 Figure 3-15 可知，線性高分子 **P1** 在加熱後於 500 ~ 600 nm 產生明顯放射峰，其 Keto defect 十分明顯。而引入含長碳鏈或四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之超分枝高分子 **P2** 及 **P3**，在 500 ~ 600 nm 新的放射峰較不明顯，其中又以 **P3** 的最為不明顯，說明引入四氯駢苯二醯亞胺後，使立體阻礙增加，阻止堆疊並抑制 Keto defect^(42~43)。

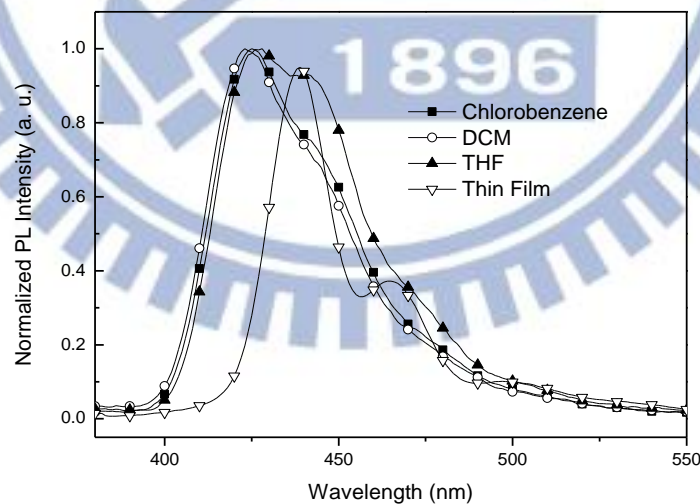


Figure 3-11. 高分子 P1 於溶液及薄膜態時的放射光譜。

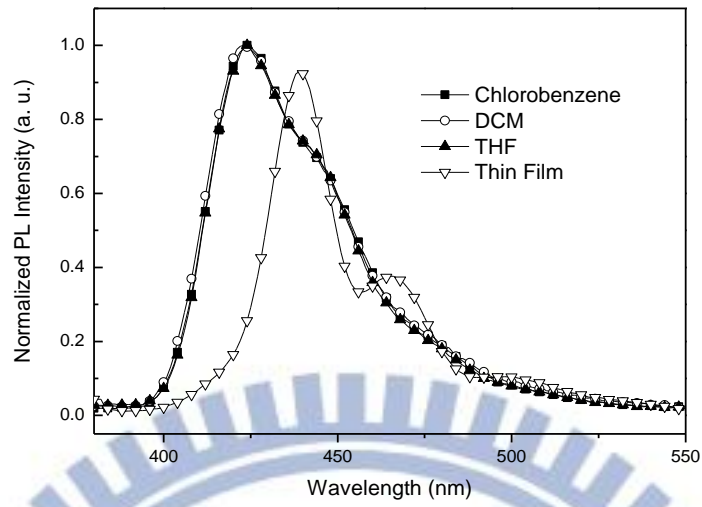


Figure 3-12. 高分子 P2 於溶液及薄膜態時的放射光譜。

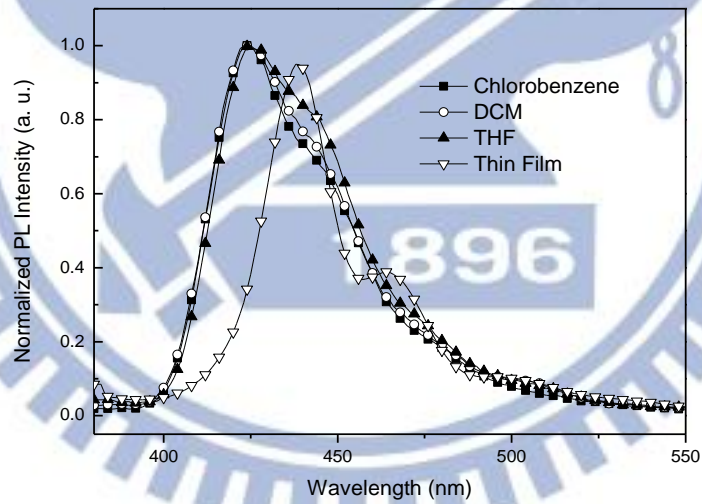


Figure 3-13. 高分子 P3 於溶液及薄膜態時的放射光譜。

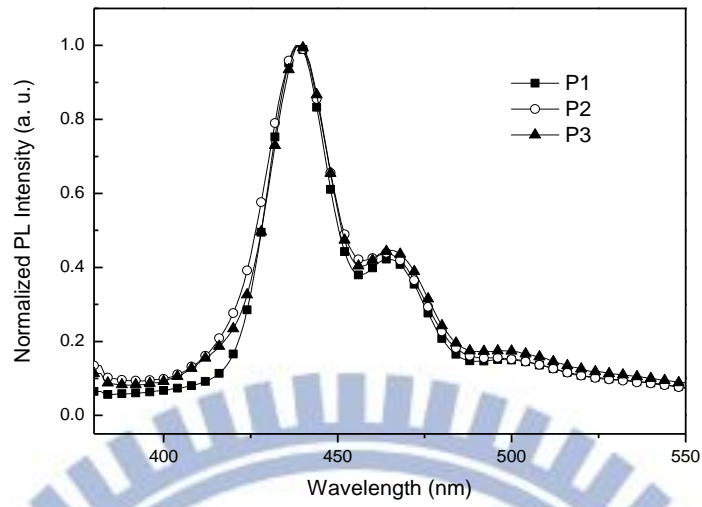


Figure 3-14. 高分子 P1 ~ P3 在薄膜態時的放射光譜。

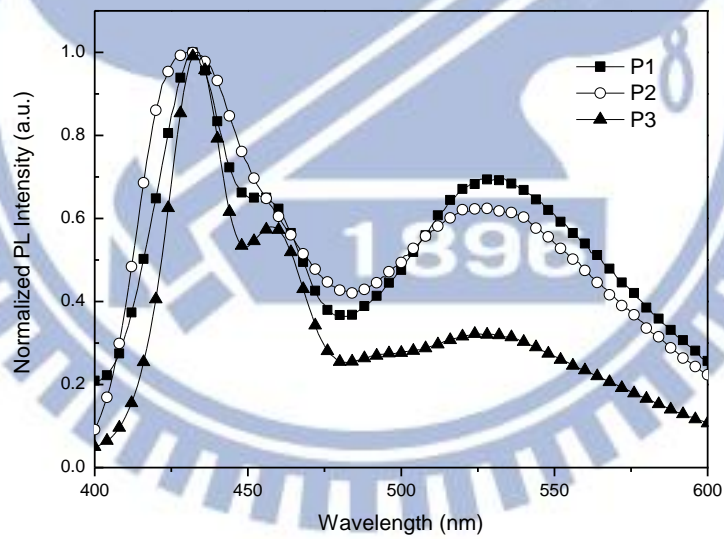


Figure 3-15. 高分子 P1 ~ P3 於 200°C 下加熱 2 小時後的放射光譜。

Table 3-2. 高分子 P1 ~ P3 之 UV-vis(λ_{\max})及 PL(λ_{\max})。

	(a) UV-vis(λ_{\max} , nm)			
	Chlorobenzene	DCM	THF	Thin Film
P1	382	378	374	394
P2	383	383	382	385
P3	383	377	373	385

	(b) PL(λ_{\max} , nm)			
	Chlorobenzene	DCM	THF	Thin Film
P1	425	423	428, 441	439
P2	424	424	425	438
P3	424	423	424	439

3-5 螢光量子效率 (PL Quantum Efficiency, PLQY)

在量測螢光量子效率時，三種高分子的激發波長均設定為 360 nm，以避免激發光與放射光兩者的譜線重疊。P1 ~ P3 在 400 nm ~ 600 nm 出現了放射峰。

PLQY 的計算原則如下：

$$\text{PLQY} = (A_3 / A_1 - A_2) \times 100\%$$

其中 A_1 為激發光在 320 nm ~ 400 nm 的面積

A_2 為激發光在 320 nm ~ 400 nm 被樣品吸收後的面積

A_3 為三種高分子在 400 nm ~ 600 nm 的放光面積

經計算後 P1、P2 及 P3 在溶液中的量子效率分別為 24.9%、12%

及 14.4%，而在薄膜態下的量子效率則分別為 66.5%、50.6% 及 57.6%，其數據整理如 Table 3-3 所示。不論在溶液或薄膜態下，**P1** 的量子效率都比 **P2** 及 **P3** 高，隨著 carbazole 基團的加入，使共軛長度變短⁽⁴⁴⁾，**P2** 及 **P3** 的最高放射峰相對於 **P1** 有藍位移現象，而且 **P1** 在 400 nm ~ 600 nm 的放光面積也較大，**P1** 的量子效率因而較高。**P3** 由於具有巨大的四氯駢苯二醯亞胺團基作為架構，能隔開高分子鏈，其平面性較 **P2** 為低，避免高分子因堆疊而產生螢光自我淬息，所以量子效率較高。

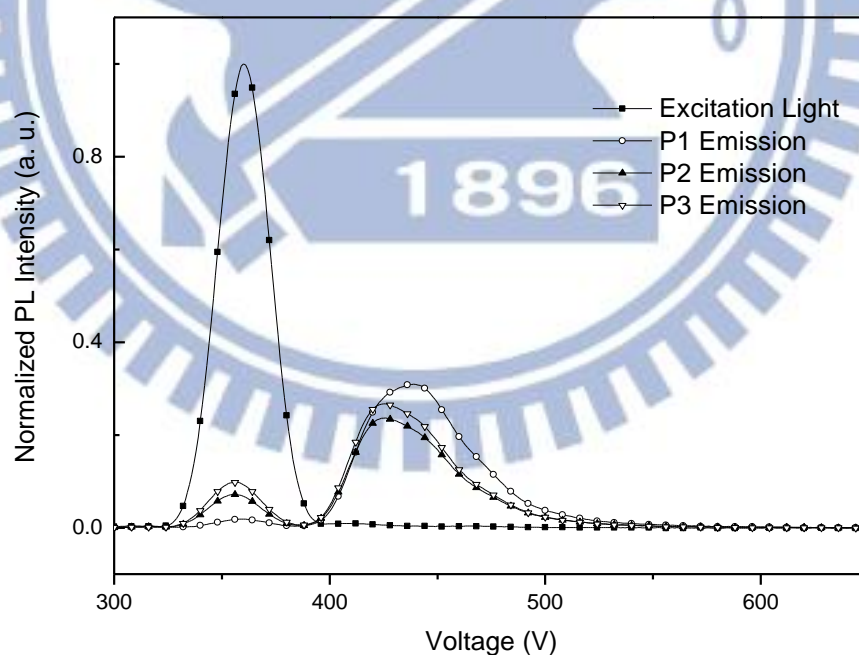


Figure 3-16. 三種高分子溶液在積分球中的光譜。

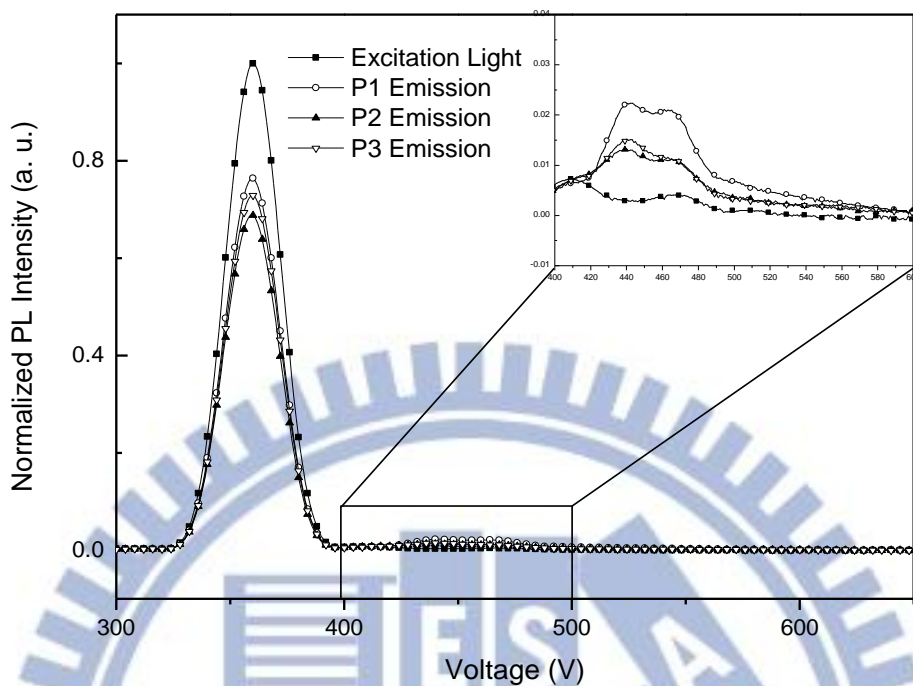


Figure 3-17. 三種高分子薄膜在積分球中的光譜。

Table 3-3. 三種高分子在溶液及薄膜態下的螢光量子效率。

Polymer	PLQY (in THF)	PLQY (Film)
P1	24.9%	66.5%
P2	12%	50.6%
P3	14.4%	57.6%

3-6 電化學性質分析：

循環伏安法往負偏壓掃描過程中，可得出還原峰；而往正偏壓掃描過程中，可得出氧化峰。由氧化電位及還原電位便可計算出 HOMO 與 LUMO 的能階，其公式如下：

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

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

一般來說，經由氧化電位所算出的 HOMO 能階較為準確，而由還原電位算出的 LUMO 能階較為不準確，因為高分子的還原峰很容易受其它物質出現而顯得非常雜亂，使還原峰值不明顯，因此所得的 LUMO 能階也較不準確。一般做法乃先由高分子在薄膜態下吸收光譜的起始吸收波長 (λ_{onset}) 推算出 Band gap，再由下列公式推導出 LUMO：

$$E_g (\text{eV}) = hc/\lambda_{\text{onset}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$$

$$\text{LUMO} = E_g + \text{HOMO}$$

高分子 **P1**、**P2** 及 **P3** 的 CV 曲線圖如 Figures 3-18 ~ 3-20 所示，其起始氧化電位分別為 1.45、1.43 及 1.50 V，因此可以計算出 HOMO 能階分別為 -5.85、-5.83 及 -5.90 V。PF 是以電洞傳輸為主的材料，在三種高分子中 PF 主鏈佔絕大多數，因此三者的 HOMO 能階皆由 PF 決定，差距僅在 0.1 eV 以下。

從 Figure 3-6 之薄膜態吸收光譜可知，**P1**、**P2** 及 **P3** 的起始吸收波長分別為 456、431 及 430 nm，因此可以計算出能隙分別為 2.72、2.88 及 2.88 eV，形成超分枝高分子會使分子主鏈的共軛程度減少，

提高高分子的能隙，因此 **P2** 及 **P3** 的能隙較 **P1** 為大；再配合上述公式計算 LUMO 能階分別為 - 3.13、- 3.02 及 - 2.95 eV，推得 **P3** 的還原電位最高。雖然還原峰的量測不甚準確，從 Figures 3-18 及 3-20 仍可觀察到 **P3** 的起始還原電位高於 **P1**，顯示其電子注入較佳。**P1** ~ **P3** 之 HOMO、LUMO 能階及 Band gap 數據整理於 Table 3-4。

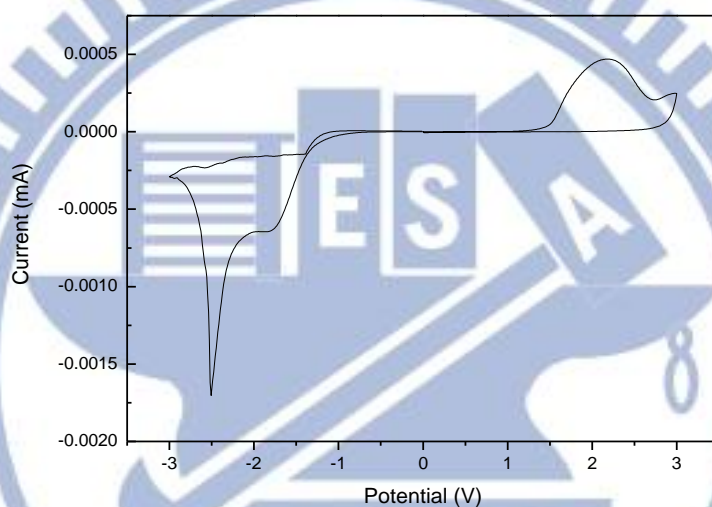


Figure 3-18. 高分子 P1 的 CV 曲線圖。

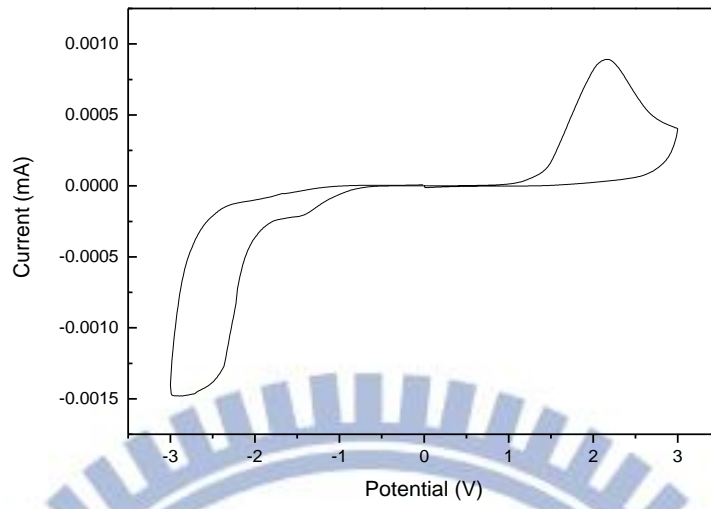


Figure 3-19. 高分子 P2 的 CV 曲線圖。

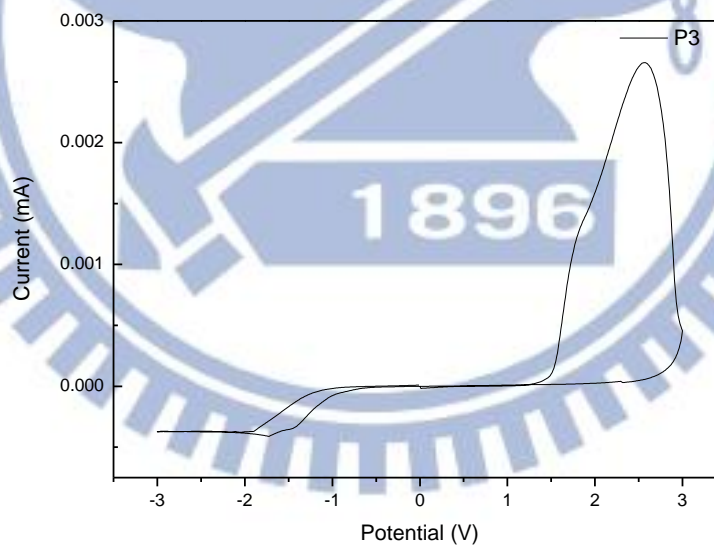


Figure 3-20. 高分子 P3 的 CV 曲線圖。

Table 3-4. 高分子 **P1** ~ **P3** 其 HOMO, LUMO 能階及 Band gap 數據。

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band gap (eV)
P1	- 5.85	- 3.13	2.72
P2	- 5.83	- 2.95	2.88
P3	- 5.90	- 3.02	2.88

3-7 元件量測及 EL 光譜

高分子 **P1** ~ **P3** 元件的 J-V-B 圖如 Figure 3-21 ~ 3-23 所示。從圖中可以看出 **P1** 的驅動電壓在 8 ~ 9 V，而 **P2** 及 **P3** 在 4 ~ 5 V。三者亮度以 **P3** 為最高，**P2** 次之，**P1** 最低^(45~46)。三種高分子元件的 E-J 圖如 Figure 3-24 所示，同樣以 **P3** 效率最高，**P2** 次之，**P1** 最低^(47~48)。因為四氯駢苯二醯亞胺是一電子傳輸材料，使高分子之電子傳輸能力提高，而主鏈 PF 是一傳電洞材料，使得 **P3** 電子與電洞的傳輸特性較相近，因此元件亮度及效率有效提升。三者電激發光光譜如 Figure 3-25 所示，三種高分子的 EL 放射光譜差別不大，其最大放射峰均位於 436 nm^(49~50)，其波形與 PL 的放射光譜非常相似，可以推測兩者的發光機制應是相同的。

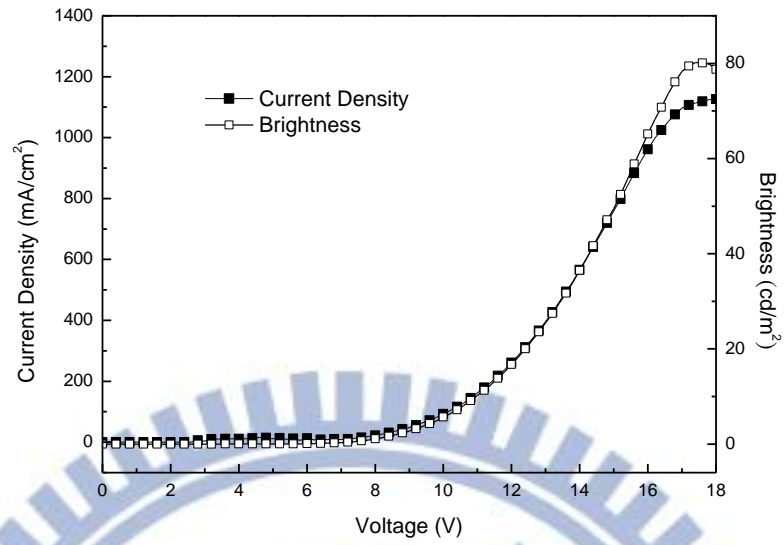


Figure 3-21. 高分子 P1 的 J-V-B 曲線圖。

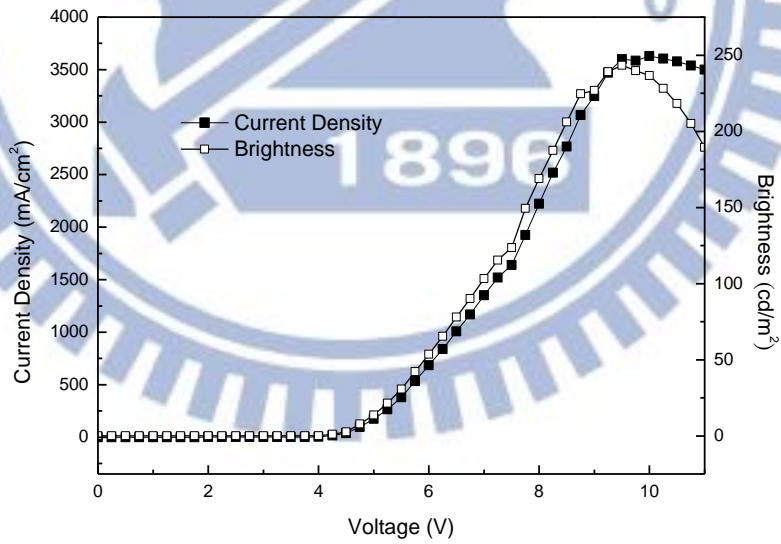


Figure 3-22. 高分子 P2 的 J-V-B 曲線圖。

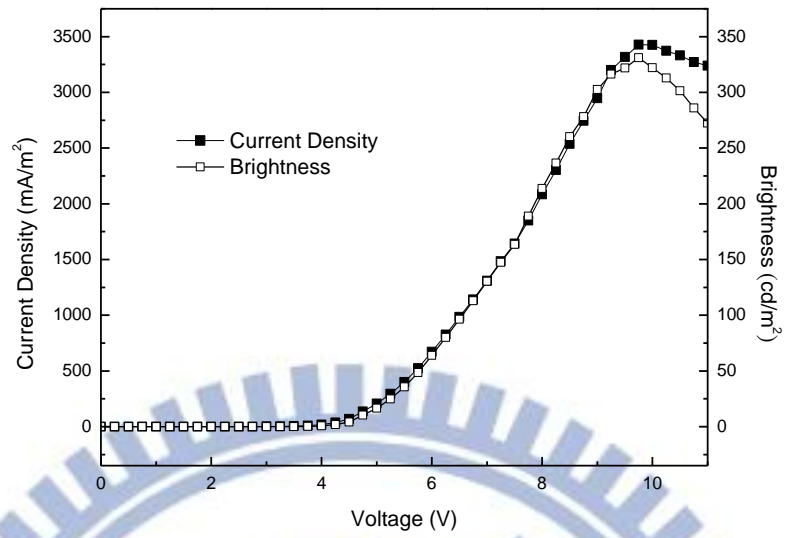


Figure 3-23. 高分子 P3 的 J-V-B 曲線圖。

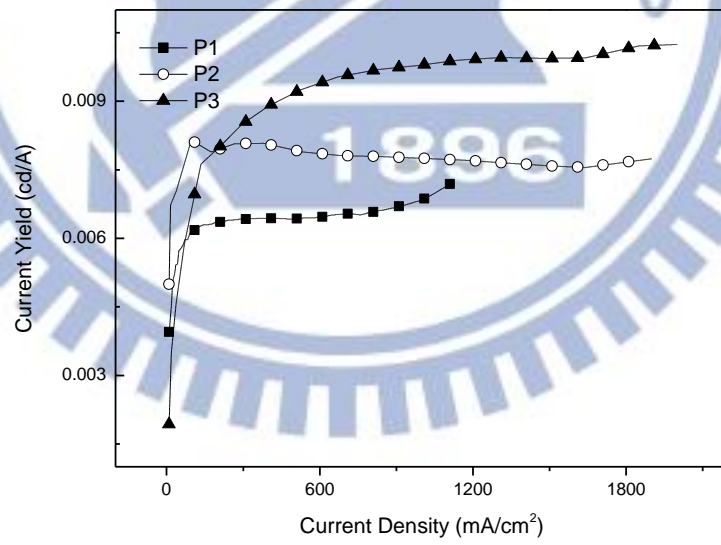


Figure 3-24. 高分子 P1 ~ P3 的 E-J 曲線圖。

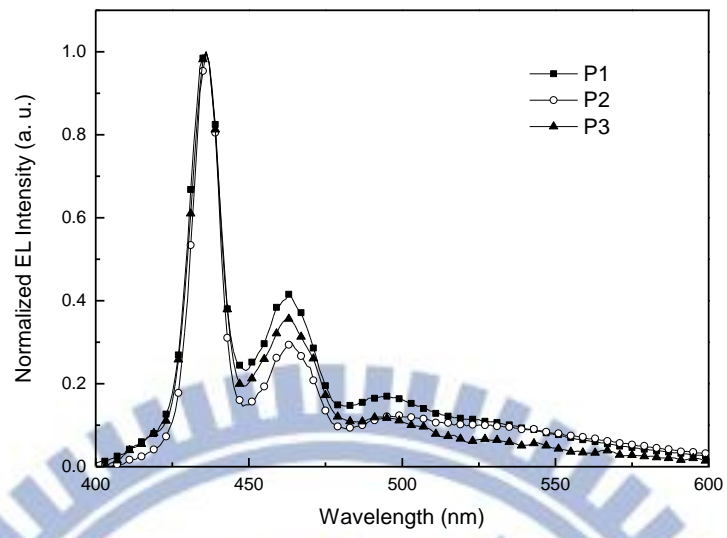
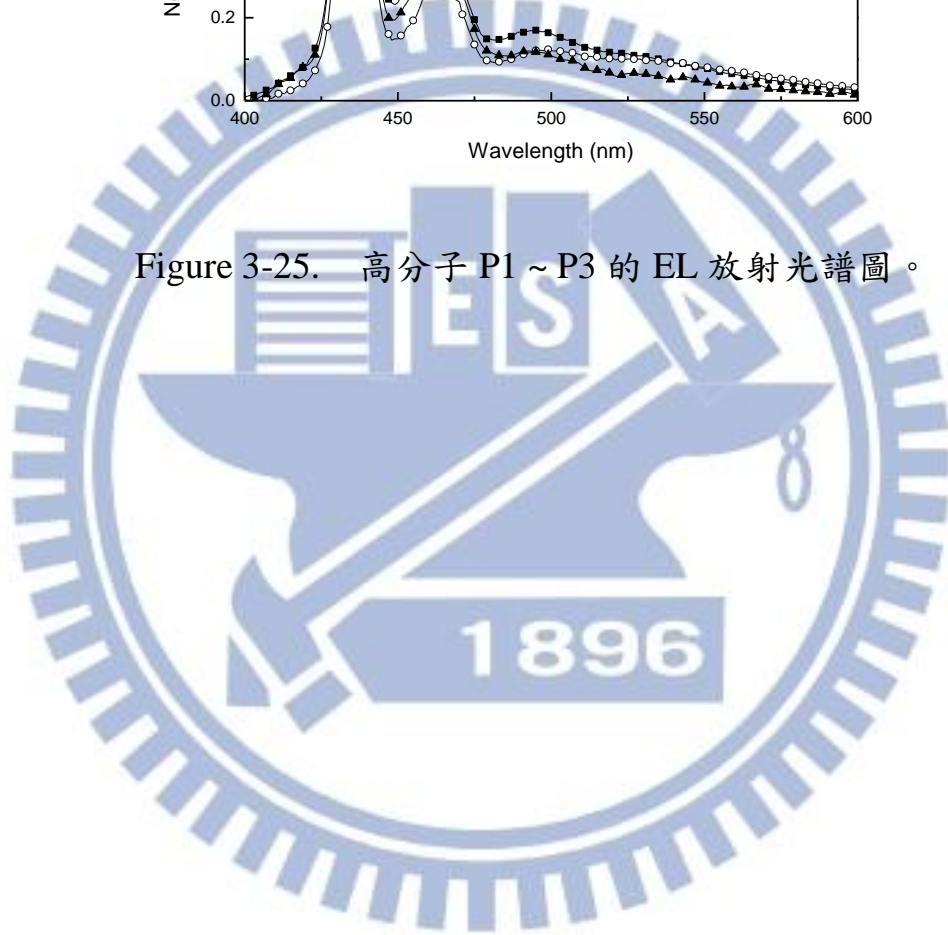


Figure 3-25. 高分子 P1 ~ P3 的 EL 放射光譜圖。



第四章 結論

本研究成功合成出以四氯駢苯二醯亞胺或長碳鏈作為架橋之聚芴超分枝高分子。引入含四氯駢苯二醯亞胺之咪唑雙頭單體進行聚合，所形成超分枝高分子其分子量及 PDI 都有所增加，而其熱穩定性也有所提升。含架橋之超分枝高分子由於平面性降低，其薄膜態的吸收峰值均較線性高分子顯得藍位移，其吸收光譜也較窄。螢光光譜則顯得相當接近，其最大放射峰值在 438 ~ 439 nm 附近。**P3** 由於四氯駢苯二醯亞胺的引入，因此提高高分子的還原電位，對電子注入有正向的幫助，如此一來電洞與電子的傳輸特性更為平衡，有效提高元件的表現。三者中以 P3 的亮度及元件效率為最高，分別達到 350 cd/m^2 及 0.01 cd/A ，具有發光元件應用之潛力。

參考文獻

1. Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2024.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
4. Stolka, M.; Janus, J. F.; Pai, D. M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4707.
5. O'Brien, D. F.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Koene, B. E.; Loy, D. E.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1108.
6. Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433.
7. Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1941.
8. Virgili, T.; Lidzey, D. G.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 58.
9. Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
10. Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553.
11. Grice, A. W.; Bradley, D. D. C.; Bernius, M. T.; Inbasekaran, M. W.; Wu, W.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.
12. Gross, M.; Muller, D. C.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Neher, D.;

- Brauchle, C.; Meerholz, K. *Nature* **2000**, *405*, 661.
13. Long, X.; Grell, M.; Malinovski, A.; Bradley, D. D. C. *Opt. Mat.* **1998**, *9*, 70.
14. Neher, D. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1365.
15. Lemmer, U.; Heun, S.; Mahrt, R. F.; Sgherf, U.; Hopmeier, M.; Siegner, U.; Gobel, E. O.; Mullen, K.; Bassler, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 373.
16. Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Klärner, G.; Miller, R. D.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 361.
17. Zeng, G.; Yu, W. L.; Chua, S. J.; Huang, W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6907.
18. Zojer, E.; List, E. J. W. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597.
19. List, E. J. W.; Guentner R.; Scanducci de Freitas P.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374.
20. Ego C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Mullen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
21. Wang, H. Y.; Peng, B.; Wei, W. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2008**, *46*, 1932.

22. Hua J.; Meng F.; Li J.; Zhao P.; Qu, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1778.
23. Kim, Y. H.; Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592.
24. Tsai, L. R.; Chen, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2984.
25. Wu, Y.; Hao, X.; Wu, J.; Jin, J.; Ba, X. *Macromolecules* **2010**, *43*, 731.
26. Paul, G. K.; Mwaura, J.; Argun, A. A.; Taranelar, P.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7789.
27. Yu, J. M.; Chen, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8052.
28. Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M.; Grubbs, R. B. *Science* **1995**, *269*, 1080.
29. Jikei, M.; Chon, S. H.; Kakimoto, M.; Kawauchi, S.; Imase, T.; Wantanabe, J. S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2061.
30. Emrick, T.; Chang, H. T.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6380.
31. Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
32. Stille, J. K.; Lau, K. S. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434.
33. Casado, A. L.; Espinet, P. *Organometallics* **1998**, *17*, 954.
34. Ridgway, B. H.; Woerpel, K. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 458.
35. Gong, X.; Iyer, P. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Xiao, S.

- S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 325.
36. Lin, W. J.; Chen, W. C.; Wu, W. C.; Niu, Y. H.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2335.
37. Ding, L.; Bo, Z.; Chu, Q.; Li, J.; Dai, L.; Pang, Y.; Karasz, F. E.; Durstock, M. F. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 870.
38. Craig, M. R.; Meijer, E. W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4489.
39. Xia, C.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854.
40. Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 739.
41. Harigaya, K. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 319.
42. Tang, D. F.; Wen, G. A.; Wei, W.; Huang, W. *Polym. Int.* **2008**, *57*, 1235.
43. Peng, Q.; Yan, L.; Chen, D.; Wang, F.; Wang, P.; Zou, D. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5296.
44. Lu, J.; Tao, Y.; D'iorio, M.; Li, Y.; Ding, J.; Day, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2442.
45. Wang, R.; Wang, W. Z.; Yang, G. Z.; Liu, T.; Yu, J.; Jiang, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 790.
46. Tsai, L. R.; Chen, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5541.
47. Tsai, L. R.; Chen, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4465.

48. Tsai, L. R.; Li, C. W.; Chen, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5945.

49. Jiang, X.; Liu, S.; Ma, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1813.

50. Chen, X.; Liao, J. L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H. E.; Chen, S. *A. J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636.



