

國立交通大學  
影像與生醫光電研究所  
碩士論文

以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之聚(1,4-仲苯乙烯)超分枝高  
分子之合成及光電性質研究

Synthesis and Opto-electrical Investigation of Poly(1,4-phenylene  
vinylene)-based Hyperbranched Polymers Containing  
Tetrachloroperylene Bisimide as Bridging Moiety

研究生：楊譔憲 Chuan-Hsien Yang

指導教授：楊勝雄 博士 Dr. Sheng-Hsiung Yang

中華民國一百年十月

以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之聚(1,4-仲苯乙烯)超分枝高分子之合成及  
光電性質研究

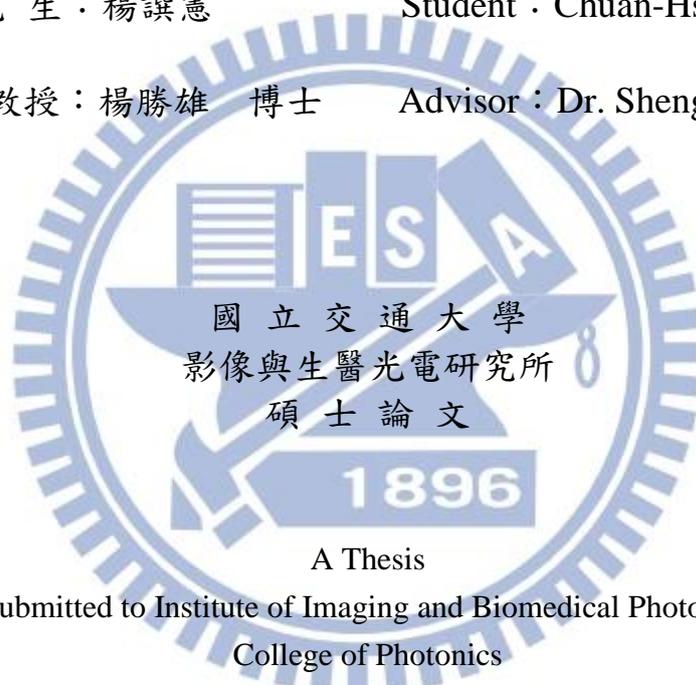
Synthesis and Opto-electrical Investigation of Poly(1,4-phenylene  
vinylene)-based Hyperbranched Polymers Containing Tetrachloroperylene  
Bisimide as Bridging Moiety

研究生：楊譔憲

Student : Chuan-Hsien Yang

指導教授：楊勝雄 博士

Advisor : Dr. Sheng-Hsiung Yang



A Thesis

Submitted to Institute of Imaging and Biomedical Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Imaging and Biomedical Photonics

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作為架橋之聚(1,4-仲苯乙烯)衍生物之  
合成及光電性質研究

研究生：楊譔憲

指導教授：楊勝雄 博士

國立交通大學影像與生醫光電研究所

摘要

本研究之目的在合成出以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之聚(1,4-仲苯乙烯)超分枝共軛高分子，並探討其光學、電性及電化學性質。

本研究另製備以柔軟碳鏈為架橋之超分支高分子，以做為對照之用。

所有高分子之數量平均分子量經測定為  $1.0-2.65 \times 10^5$  g/mol，重量平均分子量則為  $2.1-4.7 \times 10^5$  g/mol，經引入雙頭單體所得之高分子分子量增加幾乎到達兩倍，而 DP6-PPV 衍生物其分子量則因剛硬苯環團基造成之立體阻礙，分子量僅略增兩成。CV 結果顯示四氯駢苯二醯亞胺的引入，導致其還原電位明顯下降；DP6-PPV 衍生物引入超分支結構後，其氧化電位亦明顯下降。

所有超分枝高分子其玻璃轉移溫度及裂解溫度在引入四氯駢苯二醯亞胺支架橋後有顯著上升。DP6-PPV 超分枝高分子於薄膜態之 UV-vis 吸收及 PL 放射光譜均較純 DP6-PPV 藍位移，顯示其優異之抗堆疊特性

。MEH-PPV 超分枝高分子其 PL 放射其最大峰值無顯著差異，但其肩峰的放射相較於 MEH-PPV 極不明顯，顯示超分枝結構可以打亂 MEH-PPV 之有序排列，但無法防止堆疊。

將所有高分子做成雙層元件並測量其性質後，發現 HDD 因較低之注入能障使其驅動電壓降低，亮度與效率分別達到  $282 \text{ cd/m}^2$  與  $0.008 \text{ cd/A}$ 。而 HPM 因 perylene 引入使其傾向於電子注入，進而增加電子電洞對再結合而放光之機率，其亮度與效率分別達到  $342 \text{ cd/m}^2$  與  $0.035 \text{ cd/A}$ ，以上結果說明了這些高分子材料具有應用在發光元件之潛力。



**Synthesis and Opto-electrical Investigation of Poly(1,4-phenylene vinylene)-based Hyperbranched Polymers Containing Tetrachloroperylene Bisimide as Bridging Moiety**

Student: Chuan-Hsien Yang    Advisor: Dr. Sheng-Hsiung Yang

Institute of Imaging and Biomedical Photonics

National Chiao Tung University

Abstract

The goal of this research is to synthesize the hyperbranched poly(1,4-phenylene vinylene) derivatives containing tetrachloroperylene bisimide as bridging moiety. The optical, electrical, and electrochemical properties were investigated. The polymers containing soft alkyl spacer as bridging moiety were also synthesized for comparison.

The number-average molecular weights of the hyperbranched polymers are in the range of  $1.0\text{-}2.65\times 10^5$  g/mol, while

weight-average molecular weights are in the range of  $2.1-4.7 \times 10^5$  g/mol. The molecular weight of the hyperbranched polymers doubles compared to the corresponding homopolymer, while DP6-PPV derivatives show only 20% increase in molecular weight. This can be attributed to the steric hindrance brought by rigid substituents. The CV results indicate that introducing tetrachloroperylene bisimide lowers the reduction potential. The oxidation potential is also lowered by introduction of hyperbranched architecture.

The glass transition and decomposition temperatures of the polymers are raised after incorporating rigid tetrachloroperylene bisimide. The UV-vis absorption and PL emission of DP6-PPV-based hyperbranched polymers show blue-shifted characteristic compared to DP6-PPV homopolymer in film state, indicative of prohibiting aggregation of hyperbranched polymers. The max PL emission band of MEH-PPV-based hyperbranched polymers are located at the same wavelength compared to MEH-PPV, yet the shoulder emission band is much less significant, implying disturbance of ordered alignment of

MEH-PPV chains after introducing hyperbranched structure.

Double-layer PLED devices with the configuration of ITO/PEDOT/polymer/Al were fabricated and evaluated. The device based on HDD showed a lower turn-on voltage because of smaller injection barrier, and it reached the highest brightness and current yield of  $282 \text{ cd/m}^2$  and  $0.008 \text{ cd/A}$ , respectively. The tendency of electron injection leads to a higher probability of the carrier recombination in HPM-based device, and it reached the highest brightness and current yield of  $342 \text{ cd/m}^2$  and  $0.035 \text{ cd/A}$ , respectively. The above results indicate that these materials are potential candidates for the application in light-emitting devices.

## 誌謝

首先要感謝我的指導老師楊勝雄教授在我碩士生涯中給我許多實驗上的指導。如果沒有老師的諄諄教誨，我沒有辦法寫下誌謝，也不會開始我的網球生涯。也謝謝蘇海清老師及張書文老師對碩士論文的指教。

感謝一路互相扶持的第一屆同學永俊、建弘，中途脫隊的冠達，希望你能走出自己的一片天空。感謝實驗室可愛的學弟國志、佳昇，常常麻煩你們幫我收尾，真不好意思。還有回到新竹的小強以及堅持理想的柯柯，要加油喔～感謝實驗室小碩一子軒、維勝、國兼、宇聖、彥廷、徐雍，雖然認識你們不久，但是你們讓實驗室更歡樂。

謝謝蘇海清老師實驗室提供元件製程及量測設備，讓我能無憂無慮的做完元件，尤其是志騰學長指導我許多實驗技巧，使我獲益匪淺，謝謝。

謝謝我可愛的爸媽弟，讓我衣食無虞的完成碩士學業。

最後感謝我的女友上萍，無怨無悔的支持我，包容我的忙碌、健忘。

要謝的太多，那就謝天吧。

# 目 錄

|                               | 頁次  |
|-------------------------------|-----|
| 中文摘要 .....                    | i   |
| 英文摘要 .....                    | iii |
| 誌謝 .....                      | vi  |
| 目錄 .....                      | vii |
| Scheme 目錄.....                | x   |
| 表目錄 .....                     | xi  |
| 圖目錄 .....                     | xii |
| 第一章 緒論.....                   | 1   |
| 1-1 前言.....                   | 1   |
| 1-2 有機共軛高分子的導電原理.....         | 3   |
| 1-2-1 共軛(conjugation).....    | 3   |
| 1-2-2 有機半導體分子的電荷傳輸機制.....     | 3   |
| 1-3 有機共軛高分子的發光原理.....         | 4   |
| 1-4 PLEDs 簡介.....             | 6   |
| 1-4-1 PLEDs 元件結構與發光原理.....    | 6   |
| 1-4-2 PLEDs 共軛高分子主動層材料介紹..... | 7   |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1-4-3 | 超分枝高分子(Hyperbranched Polymer).....                      | 10 |
| 1-4-4 | 超分枝高分子在光電材料上的應用.....                                    | 10 |
| 1-4-5 | Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide (PDI)... | 15 |
| 1-5   | 研究動機.....   | 18 |
| <br>  |   |    |
| 第二章   | 實驗方法與步驟   |    |
| 2-1   | 試藥.....   | 20 |
| 2-2   | 鑑定儀器.....   | 20 |
| 2-3   | PLEDs 元件製作.....   | 22 |
| 2-3-1 | ITO 基板清洗步驟.....   | 22 |
| 2-3-2 | 元件製作流程.....   | 22 |
| 2-4   | 聚合物單體之合成.....   | 23 |
| 2-5   | 聚合物之合成.....   | 31 |
| <br>  |   |    |
| 第三章   | 結果與討論   |    |
| 3-1   | 聚合.....   | 37 |
| 3-2   | 電化學.....  | 42 |
| 3-3   | 高分子之光電性質.....   | 47 |
| 3-4   | 高分子之熱穩定性及相轉移探討.....                                     | 54 |
| 3-5   | PLED 元件表現.....  | 57 |

第四章 結論..... 66

第五章 參考文獻..... 68



## Scheme 目錄

|          |                 |    |
|----------|-----------------|----|
| Scheme 1 | M1 單體之合成途徑..... | 23 |
| Scheme 2 | M2 單體之合成途徑..... | 24 |
| Scheme 3 | M3 單體之合成途徑..... | 24 |
| Scheme 4 | HPD 高分子之聚合..... | 32 |
| Scheme 5 | HPM 高分子之聚合..... | 32 |
| Scheme 6 | HDD 高分子之聚合..... | 33 |
| Scheme 7 | HDM 高分子之聚合..... | 33 |
| Scheme 8 | HMM 高分子之聚合..... | 34 |



## 表 目 錄

|         |  |    |
|---------|--|----|
| Table 1 | HPD、HPM、HDD、HDM 及 HMM 超分枝高分子<br>之聚合..... | 35 |
| Table 2 | HMM 高分子之分子量及其分子量分佈.....                  | 38 |
| Table 3 | HDD 高分子之分子量及其分子量分佈.....                  | 39 |
| Table 4 | HPD、HPM 及 HDM 之聚合結果.....                 | 40 |
| Table 5 | 各高分子之氧化及還原電位、HOMO、LUMO 及<br>Bandgap..... | 42 |
| Table 6 | 各高分子之 UV-vis 吸收與 PL 放射最大峰值.....          | 53 |
| Table 7 | 各高分子之 $T_d$ 與 $T_g$ 之詳細數據.....           | 56 |
| Table 8 | 所有高分子材料之元件性質.....                        | 64 |

## 圖 目 錄

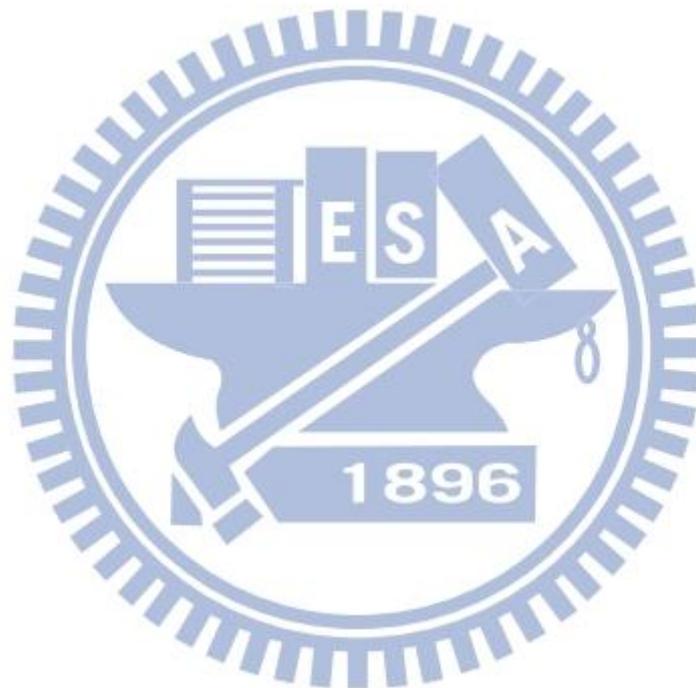
|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figure 1  | 有機半導體分子能階圖。(A)是單一分子態，(B)是理想分子晶格，(C)是在不同極化能量分布下的分子晶格，(D)是指含有電子陷阱(trap)能階的分子晶格…… | 3  |
| Figure 2  | (A)單重態與三重態激發態與基態間的電子自旋及螢光與磷光的能階示意圖；(B)螢光與磷光的能階示意圖……                            | 5  |
| Figure 3  | 電子從基態被激發到單重激發態伴隨之效應示意圖   | 5  |
| Figure 4  | 單層 PLEDs 結構示意圖……   | 7  |
| Figure 5  | PLEDs 發光原理示意圖……  | 7  |
| Figure 6  | PPV 之化學結構……  | 7  |
| Figure 7  | PPV 系列之衍生物左到右分別為 DP <sub>n</sub> -PPV、MEH-PPV、CN-PPV 及 F-PPV……                 | 8  |
| Figure 8  | MEH-PPV 於溶液態之 PL 放射及 UV-vis 吸收光譜。右邊為 PL 放射光譜，左邊為 UV-vis 吸收光譜……                 | 9  |
| Figure 9  | DP6-PPV 於薄膜態之 PL 放射及 UV-vis 吸收光譜。虛線為 PL 放射光譜，實線為 UV-vis 吸收光譜……                 | 9  |
| Figure 10 | 樹枝狀高分子的六種構型……  | 10 |
| Figure 11 | (A) 含 carbazole 之超分枝高分子結構；(B) PTD-BC   |    |

|   |    |
|---|----|
| 高分子結構.....  | 11 |
| Figure 12 Poly(3,5-bisvinylbenzene)之聚合途徑.....   | 12 |
| Figure 13 2,7-(9,9-dialkyl)fluorene 之超分枝高分子聚合途徑...  | 13 |
| Figure 14 含 carbazole 與 fluorene 結構之超分枝高分子.....   | 14 |
| Figure 15 Iridium complex 作為分支核心之超分枝高分子結構   | 15 |
| Figure 16 PDI 之化學結構.....  | 15 |
| Figure 17 含 PDI 側取代及末端取代之 PF 衍生物.....   | 16 |
| Figure 18 Dithienothiophene- PDI 共聚物結構.....   | 17 |
| Figure 19 含 PDI 側取代之 rr-P3HT 高分子結構.....   | 17 |
| Figure 20 本研究之單體結構.....   | 18 |
| Figure 21 超分枝高分子之結構示意圖.....   | 19 |
| Figure 22 本研究合成之高分子.....  | 36 |
| Figure 23 GPC 結果示意圖。其中空心圓表示雙頭單體 1 wt%<br>、實心三角形表示 5 wt%、空心方塊為雙頭單體 5<br>wt%與強鹼同時加入之情形..... | 38 |
| Figure 24 GPC 結果示意圖。空心方塊為雙頭單體 1 wt%，實<br>心圓為雙頭單體 5 wt% .....                              | 39 |
| Figure 25 空間阻礙結構假想圖.....  | 40 |
| Figure 26 空間阻礙之示意圖.....   | 41 |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figure 27 | 單體 M1 及 HPM 高分子之 $^1\text{H-NMR}$ .....                          | 42 |
| Figure 28 | HDD、HPD 及 DP6-PPV 之 CV 曲線圖。其中實心方塊為 HDD，實心圓為 HPD，空心方塊為 DP6-PPV... | 43 |
| Figure 29 | HDM 與 HPM 之 CV 曲線圖。實心圓為 HPM 實心方塊為 HDM.....                       | 44 |
| Figure 30 | HDM 與 HPM 之 CV 曲線圖。實心圓為 HPM，實心方塊為 HDM.....                       | 45 |
| Figure 31 | HPD 與 HDD 之 CV 曲線圖。其中實心方塊代表 HPD，實心圓代表 HDD。右圖為還原曲線之放大圖.....       | 45 |
| Figure 32 | HDD、HPD 及 DP6-PPV 薄膜態之 UV-vis 吸收光譜.....                          | 47 |
| Figure 33 | (A) HDD 與 (B) DP6-PPV 於溶液與薄膜態之 UV-vis 吸收光譜.....                  | 48 |
| Figure 34 | HPD 於溶液及薄膜態之 UV-vis 吸收光譜.....                                    | 49 |
| Figure 35 | HMM、HDM、HPM 及 MEH-PPV 於薄膜態之 UV-vis 吸收光譜.....                     | 49 |
| Figure 36 | HDD、HPD 及 DP6-PPV 於薄膜態下的 PL 光譜.....                              | 50 |
| Figure 37 | (A) HDD 與(B) HPD 於溶液及薄膜態之 PL 光譜.....                             | 51 |
| Figure 38 | HMM、HDM、HPM 及 MEH-PPV 於薄膜態下之 PL                                  |    |

|  |    |
|--|----|
| 光譜.....  | 52 |
| Figure 39 MEH-PPV 之有序排列示意圖.....  | 52 |
| Figure 40 HPM 於溶液與薄膜態之 PL 光譜.....  | 53 |
| Figure 41 HDD、HDM、HPD、HMM 及 HPM 高分子之 TGA<br>曲線圖.....                     | 55 |
| Figure 42 HPM 之 DSC 曲線圖.....   | 55 |
| Figure 43 HPD 之 DSC 曲線圖.....   | 56 |
| Figure 44 HDD 之(A)亮度-伏特-電流密度曲線圖、(B)電流效<br>率-電流密度曲線圖、(C)電激發光光譜圖.....      | 57 |
| Figure 45 HPD 之(A) 亮度-伏特-電流密度曲線圖、(B)電流效<br>率-電流密度曲線圖、(C)電激發光光譜圖.....     | 58 |
| Figure 46 (A) DP6-PPV 之亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)<br>電流效率-電流密度曲線圖、(C)電激發光光譜圖...   | 59 |
| Figure 47 (A) HPM 之亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)電流效<br>率-電流密度曲線圖、(C)電激發光光譜圖.....     | 60 |
| Figure 48 (A) HDM 之亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)電流效<br>率-電流密度曲線圖、(C) HDM 之電激發光光譜圖... | 61 |
| Figure 49 (A) MEH-PPV 之亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)電<br>流效率-電流密度曲線圖、(C)電激發光光譜圖..... | 62 |

Figure 50 (A) HMM 之亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)電流效率-電流密度曲線圖、(C)電激發光光譜圖…………… 63



## 第一章 緒論

### 1-1 前言

近年來有機半導體材料因為其可撓性、價格便宜及可運用溶液製程製造大面積元件等特性，受到廣泛重視及研究，並應用於各種有機光電元件上，諸如有機太陽能電池(OSCs, Organic Solar Cells)、有機場效電晶體(OFETs, Organic Field-Effect Transistors)及有機發光二極體(OLEDs, Organic Light Emitting Diodes)等。

其中，有機發光二極體在照明及顯示器上的應用已漸趨成熟，甚至被譽為繼 LCD (Liquid Crystal Display) 後的下一代顯示器技術。傳統 LCD 電視的運作原理是液晶分子受到電場的影響而改變光穿透時的偏振方向，光穿過彩色濾光片後即成為色光，在濾光片外加一偏振片則可控制畫素亮暗，藉由改變電場即可控制光三原色的比例，進而產生色彩。但是傳統液晶電視卻有視角窄，反應速度慢，色彩不夠飽和、耗電等缺點。相較之下有機發光顯示器具有自發光、顏色飽和、反應速度快、視角廣、可撓性、更輕薄等優點。因此，國際大廠趨之若鶩，爭相投入研發。

有機發光二極體運作的基本原理是有機物的電激發光(EL, Electroluminescence)現象，係指將材料通電，因而激發出冷光。最早的有機電激發光現象是 1963 年由 Pope、Kallmann 所發現<sup>[1]</sup>。他們將

電流通入膜厚為 10-20 微米的單晶蔥(Anthracence)中，當電壓達到 400 伏特時，發現到有電激發光產生，但因單晶薄膜成長不易及操作電壓太高等因素，使得有機電激發光無法被應用。

直到 1987 年 Kodak 的 C. W. Tang 與 S. A. VanSlyke 發展出具有電洞傳輸層及電子傳輸層之雙層 OLEDs 結構，並且利用真空蒸鍍法蒸鍍出有機薄膜<sup>[2]</sup>，其膜厚約為數十奈米。此元件的亮度超過 1000 cd/m<sup>2</sup>，並且操作電壓低於 10 伏特；以往令人詬病的高操作電壓、單晶薄膜不易形成、亮度過低等缺點都獲得很大的改善。至此，OLEDs 的應用潛力才真正被人們所重視。

1990 年 J.H. Burroughes 等人發展出以有機共軛高分子作為發光主動層之元件<sup>[3]</sup>。其結構為 ITO/Polymer/Al。其發光主動層使用有機共軛高分子材料 poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV)，利用旋轉塗佈法製備前驅物高分子薄膜並施以熱脫去製程，此法有別於小分子的蒸鍍。於是，有機高分子發光二極體為與 OLEDs 名稱區別，便稱之為 Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs)。PLEDs 的發明，代表有機發光元件能以溶液製程來製作，更有利於製造出大面積、便宜、可撓的發光元件。



如 Figure 1 所示，單一分子具有單一的能階，並不會形成能帶。但在理想分子晶格中，因為分子互相靠近形成鍵結，能階互相重疊導致能帶的發生。在一個真正的分子晶體裡面，因為原子位置的不同，其極化能量也不相同，所以實際存在的能階位置也不同。在統計學上，我們通常使用高斯分佈來決定能階分佈的情形。在有機半導體中，電子在未受激發的狀態下，通常會佔據在價帶中。價帶能量最高的能階稱為最高已填滿分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)。在電子受到激發後，會往上跳到導帶，形成激子(Exciton)。導帶能量最低的能階稱為最低未填滿分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)。在電子被激發到導帶以後，就可以進行電荷的傳輸。

### 1-3 有機共軛高分子的發光原理

當處於基態的電子被施以外在的能量且其能量大於能隙(Bandgap)時，此電子會被激發到激發態。當電子從激發態回到基態時，其能量通常會以光或熱的形式放射出來。如果以光的形式放射出來可分為螢光(Fluorescent)與磷光(Phosphorescence)。

如 Figure 2 所示，電子從基態會被激發到總角動量為零的單重態(Singlet State)及總角動量為 1 的三重態(Triplet State)。單重態與三重態的簡併態(Degeneracy)數量比為 1:3。從單重態躍遷回基態所發出的

光，稱為螢光。而從三重態躍遷回基態所發出的光，則稱為磷光。根據量子力學的计算，通常單重態的電子只能躍遷到單重激發態，躍遷到三重激發態的機率很小。因此，螢光的發光效率在理論上的極限值為 25%

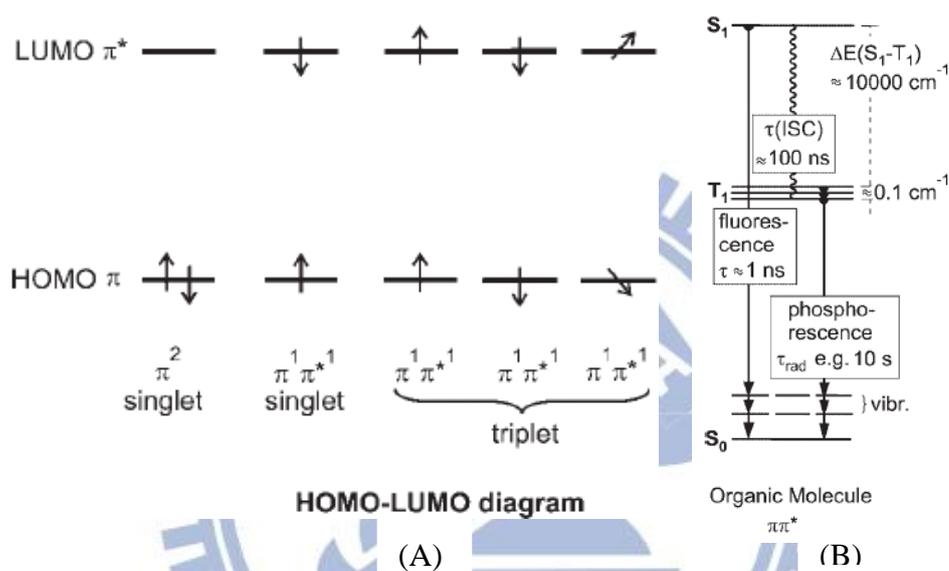


Figure 2. (A)單重態與三重態激發態與基態間的電子自旋示意圖；(B) 螢光與磷光的能階示意圖。

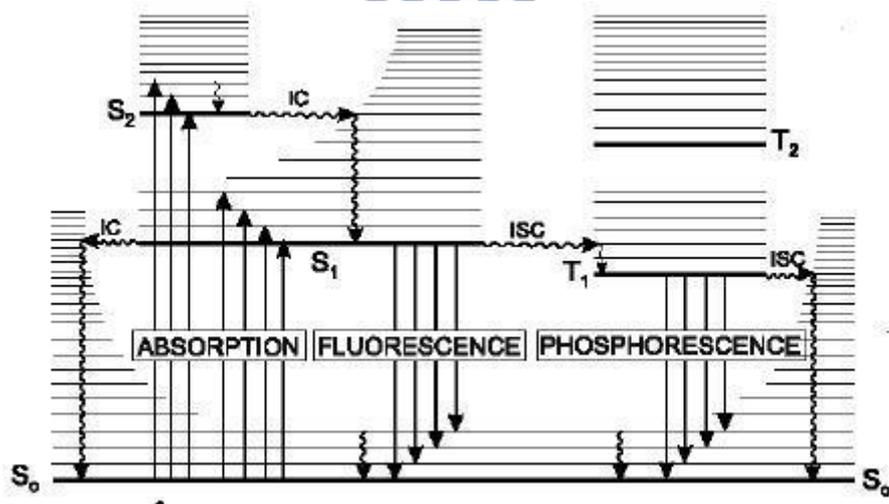


Figure 3. 電子從基態被激發到單重激發態伴隨之效應示意圖。

電子從基態被激發到單重激發態後，通常會伴隨著以下數種效應：

(1)該電子迅速地從單重激發態落回基態，其能量由光的形式放射出來，其生命週期約為  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  秒之間，也就是螢光。

(2)該電子經由系統間跨越(Intersystem Crossing)由單重激發態轉換到最低能量的三重激發態。

(3)電子從三重激發態經由輻射的方式放出能量而回到基態所發出的光稱為磷光，因為量子力學上的限制，此種形式的躍遷機率相當低，因此其生命週期長，大約為  $10^{-3}$  至數秒之間。

(4)該電子經由振動緩解(Vibrational Relaxation)從較高的振動能階跳到較低的振動能階。振動緩解是指當電子被激發到較高能階的單重激發態時，其振動能階通常都比較高，此時分子間的碰撞會將振動能轉換成熱能使得振動能階降低，導致電子回到振動能較低的能階。

## 1-4 PLEDs 簡介

### 1-4-1 PLEDs 元件結構與發光原理：

一般單層 PLEDs 元件結構可以分為金屬電極、高分子主動層、ITO 電極等三大部分，其結構如 Figure 4 所示<sup>[4]</sup>。PLEDs 元件的發光原理主要是有機共軛高分子的電激發光。正電荷載子經由 ITO 注入高分子主動層的 HOMO 能階，而負電荷載子則經由金屬電極注入高

分子主動層的 LUMO 能階。當負載子從 LUMO 能階躍遷回 HOMO 與正載子發生再結合(Recombination)時，就會發出螢光。其發光的波長取決於此共軛高分子的 bandgap，也就是 HOMO 與 LUMO 能階的差值。其發光原理示意圖如 Figure 5 所示。

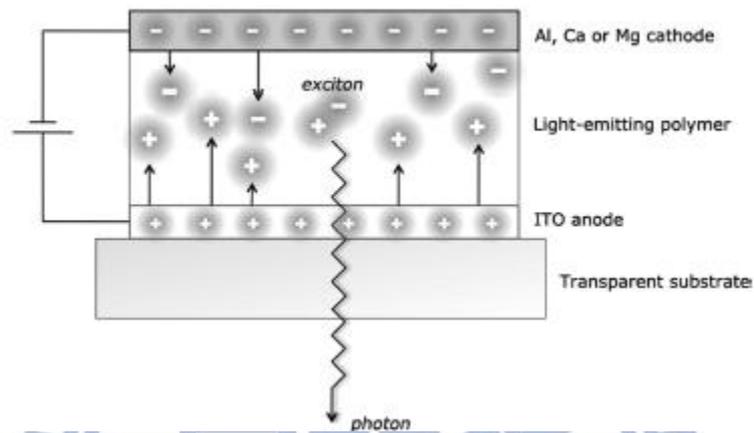


Figure 4. 單層 PLEDs 結構示意圖。

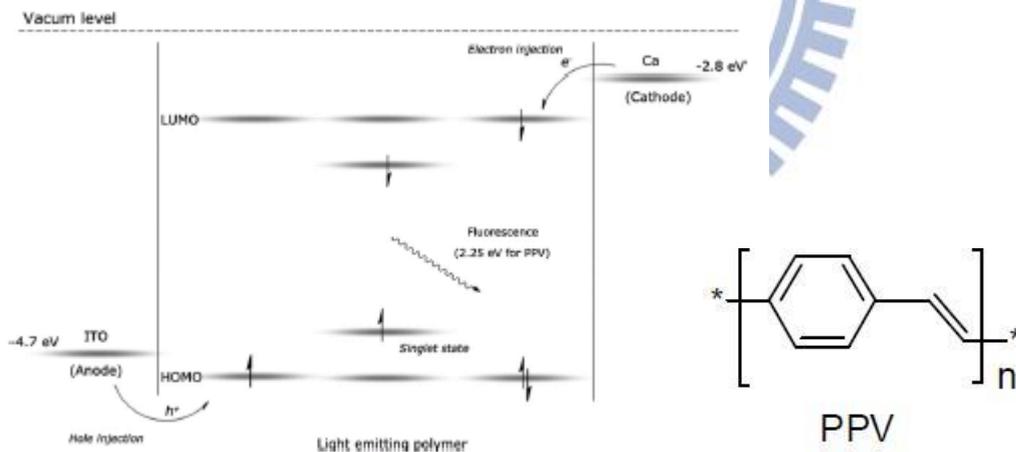


Figure 5. PLEDs 發光原理示意圖。

Figure 6. PPV 之化學結構。

1-4-2 PLEDs 共軛高分子主動層材料介紹：

PPV 的化學結構如 Figure 6 所示，為一黃色固體，且為傳電洞材料。其紫外-可見吸收(UV-vis absorption)峰值約在 400-420 nm，能隙

約為 2.5 eV，光激發光(PL)之波長峰值約在 520 與 551 nm<sup>[5]</sup>。在固態中，PPV 只需要 8-10 個單體連接而成的寡聚物(oligomers)即達到有效共軛長度<sup>[6]</sup>，並發出黃綠色螢光。然而聚合出來的 PPV 不具溶解度，無法應用在溶液製程中。於是，具有側取代基之 PPV 衍生物便應運而生。Figure 7 為一些含有側取代基的 PPV 衍生物結構。

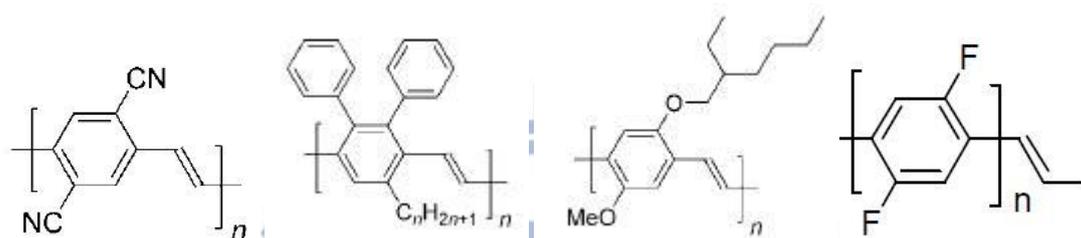


Figure 7. PPV 系列之衍生物由左到右分別為 DCN-PPV、DPn-PPV、MEH-PPV 及 F-PPV。

1991 年 A.J. Heeger 發表 poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)<sup>[7]</sup>，其為一暗紅色固體，最大吸收波長約為 490 nm，PL 放射波長約在 590 nm，並且在 600 nm 以上有明顯側峰。Figure 8 為 MEH-PPV 之 UV-vis 吸收及 PL 光譜。MEH-PPV 在苯環對位引入了烷氧基，一方面分岔的長碳鏈增加了溶解度，另一方面烷氧基強大的推電子能力使得主鏈共軛變長，造成發光頻譜紅位移。A.J. Heeger 使用 THF 以及 xylene 將高分子溶解，並利用旋轉塗佈的方式將有機高分子塗佈在基板上。此外，MEH-PPV 也被運用在有機薄膜太陽能電池(OPV)以及電致發光電池(LEC)上<sup>[8,9]</sup>。

1998 年 Poly(2,3-diphenyl-5-hexyl-1,4-phenylenevinylene) (DP6-PPV) 首先由 B.R. Hsieh 所發表<sup>[10]</sup>。本材料為一螢光綠固體。其 UV-Vis 吸收約在 370 nm，而其 PL 放射約在 490 nm，接近藍綠光的位置。Figure 9 為 DP6-PPV 之 UV-vis 吸收及放射 PL 光譜<sup>[10]</sup>。因為 DP6-PPV 擁有雙剛硬苯環之取代基，強烈的立體阻礙除了導致高分子主鏈的共平面性降低，也阻擋了高分子鏈之間的堆疊，使得發光與吸收峰都偏向藍位移。也因為如此，導致其能量不易因為堆疊而散失<sup>[11]</sup>。DP6-PPV 在固態時光激發光量子效率達到 65%。DP6-PPV 的高量子效率以及發藍綠光的優勢，有潛力成為出色的 PLEDs 發光材料。然而其高還原電位導致與陰極的功函數差值過高，電子注入不易，加上過大的立體阻礙，導致元件表現不如預期。

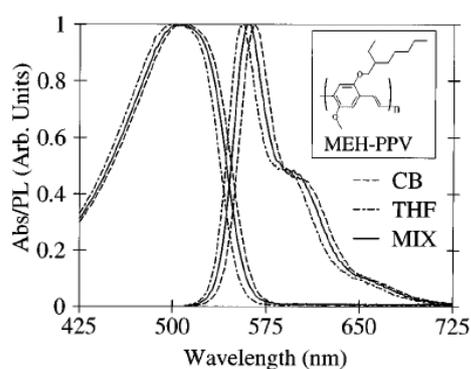


Figure 8. MEH-PPV 於溶液態之 PL 放射及 UV-vis 吸收光譜。右邊為 PL 放射光譜，左邊為 UV-vis 吸收光譜。

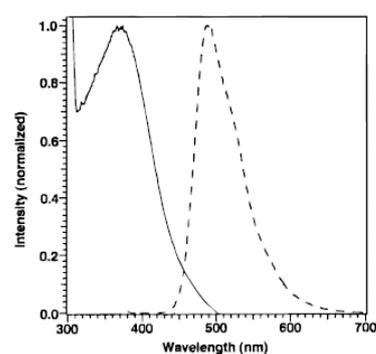


Figure 9. DP6-PPV 於薄膜態之 PL 放射及 UV-vis 吸收光譜。虛線為 PL 放射光譜，實線為 UV-vis 吸收光譜。

### 1-4-3 超分枝高分子(Hyperbranched Polymer)

超分枝高分子是一具有高度分岔且具有三維結構的高分子構型。傳統的高分子構型有線性(Linear)、交聯(Cross Linked)、分岔(Branched)、樹枝狀(Dendritic)。樹枝狀高分子又分為六種結構，分別為：(1) 樹枝狀(Dendrimer)、(2) 線性樹枝混合型(Linear-dendritic)、(3) 梳狀樹枝側鏈型(Dendrigrafted)、(4)超分枝型(Hyperbranched)、(5)星型(Multi-arms Star)、(6)梳狀超分枝側鏈型(Hypergrafted)。其構型如 Figure 10 所示 [12]。

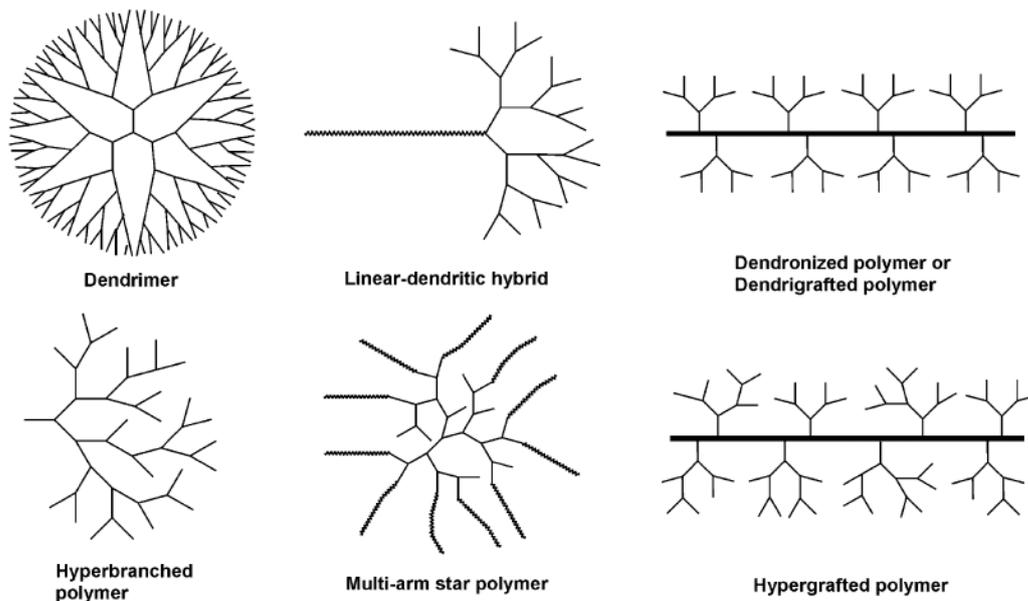


Figure 10. 樹枝狀高分子的六種構型。

### 1-4-4 超分枝高分子在光電材料上的應用：

隨著超分枝高分子聚合方法的成熟，近年來關於超分枝高分子在光電材料上的研究如雨後春筍般的發展。相較於線性高分子，超分枝

高分子具有以下數個優點：(1) 可溶性：超分枝高分子相較於線性高分子有更多的側鏈，更容易溶在有機溶劑中<sup>[13]</sup>；(2) 可調整的光電性質：超分枝高分子可以引入不同的單體，以調整其光電特性<sup>[14]</sup>；(3) 比起規則的樹枝狀高分子更容易合成<sup>[15,16]</sup>；(4) 超分枝高分子的三維結構可以防止分子間堆疊，並擾亂分子間的電荷及能量的傳輸，同時也增益了高分子材料的成膜性<sup>[17,18]</sup>。基於以上總總理由，超分枝高分子在有機光電材料上的應用前景十分看好。

1996 年 Sasabe 等人製備含 carbazole 之超分枝高分子，使用在非線性光學材料上<sup>[19]</sup>。在 1998 年 Miyata 等人利用此材料當作電子傳輸層 (Electron Transport Layer, ETL)<sup>[20]</sup>，再引入另一種 carbazole 衍生之主鏈高分子 PTD-BC (poly(9-tetradecanyl-3,6-(dibutadiynyl)carbazole)) 作為電洞傳輸層 (Hole Transport Layer, HTL)，並將此兩種材料做成雙層元件 PLEDs 元件。

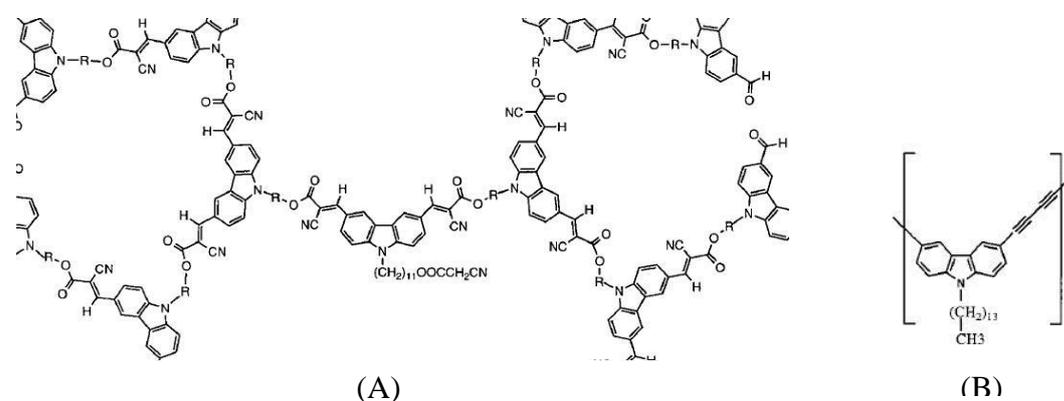


Figure 11. (A) 含 carbazole 之超分枝高分子結構；(B) PTD-BC 高分子結構。

2000 年 Lin 等人分別使用 Gilch Route 以及 Wittig Reaction 兩種方法聚合出 poly(3,5-bisvinylbenzene)<sup>[21]</sup>，其結構如 Figure 12 所示。其薄膜態 UV-vis 吸收與 PL 放射分別為 289 nm 與 446 nm，相較於 PPV 有很明顯的藍位移，可歸因於超分枝高分子的結構三維結構增加了分子間的扭曲度，因此減少了共軛高分子的共平面現象，使其共軛度下降，導致吸收及放射光譜藍位移。

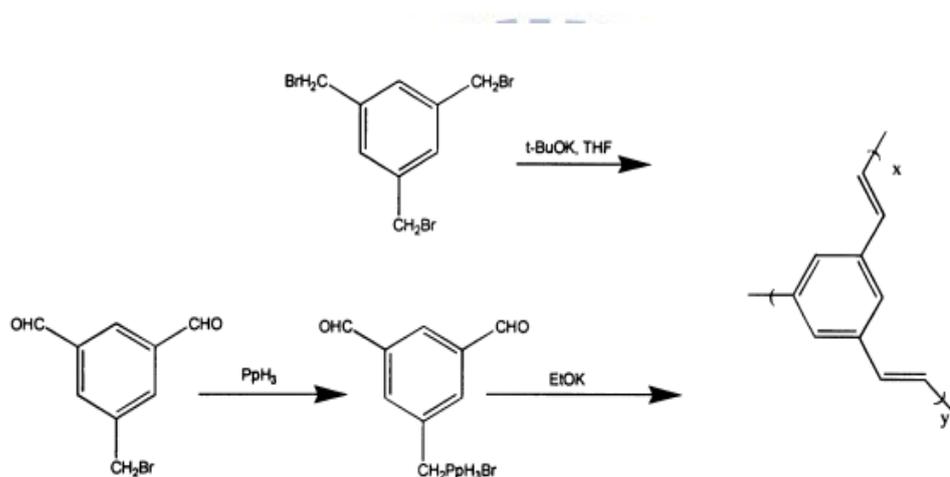


Figure 12. Poly(3,5-bisvinylbenzene)之聚合途徑。

2003 年 He 等人將烷氧基引入 PPV 中<sup>[22]</sup>，並使用 Wittig Reaction 進行聚合反應。2004 年 Li 等人將 poly(2,7-(9,9-dialkyl)fluorene)以 Suzuki coupling 法將其聚合成超分枝高分子<sup>[23]</sup>。其反應流程圖如 Figure 13 所示。

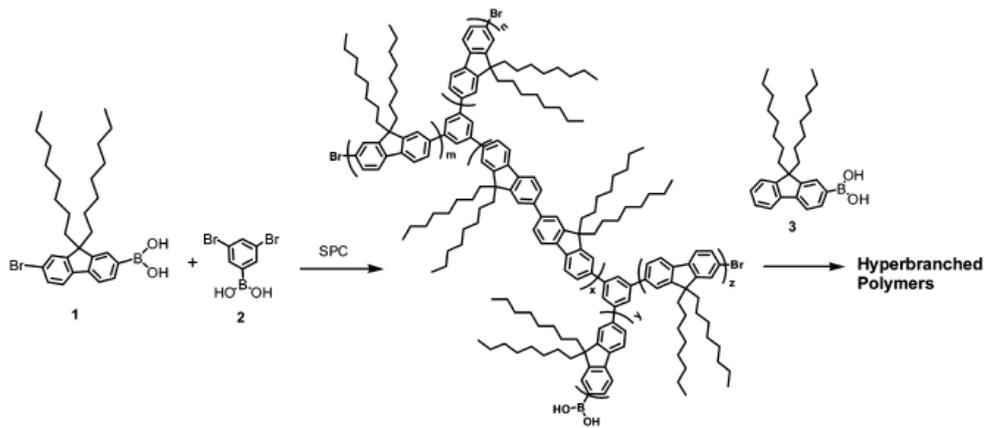


Figure 13. 2,7-(9,9-dialkyl)fluorene 之超分枝高分子聚合途徑。

實驗結果顯示，超分枝高分子的 UV-vis 吸收與 PL 光譜相較於原本的 poly(2,7-(9,9-dialkyl)fluorene) 略偏藍位移。研究者更將此超分枝高分子的薄膜做熱退火，發現越高度分枝之高分子其結晶的程度越差。顯示超分枝高分子結構的確能有效防止堆疊。

2006 年 Reynolds 等人將傳電洞材料三苯基胺引入超分枝高分子中<sup>[24]</sup>。他們先合成 4-bromo-*N,N*-bis(4-vinylphenyl)aniline 作為單體，並使用 Heck polycondensation 聚合成超分枝高分子。將此高分子做為電洞傳輸材料，搭配 MEH-PPV 製備 PLEDs 元件，顯示其電洞遷移率達到  $8.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。與常用 PEDOT 相比，前者元件亮度可大幅提升至  $10^4 \text{ cd/m}^2$ 。

2006 年 H.C. Lin 等人將 carbazole 與 fluorene 利用 Suzuki coupling 進行共聚<sup>[25]</sup>，一般 polyfluorene 在 500-600 nm 因堆疊產生之 EL 波峰

在此高分子中並無出現，顯示其優異的抗堆疊特性，高分子結構如 Figure 14 所示。

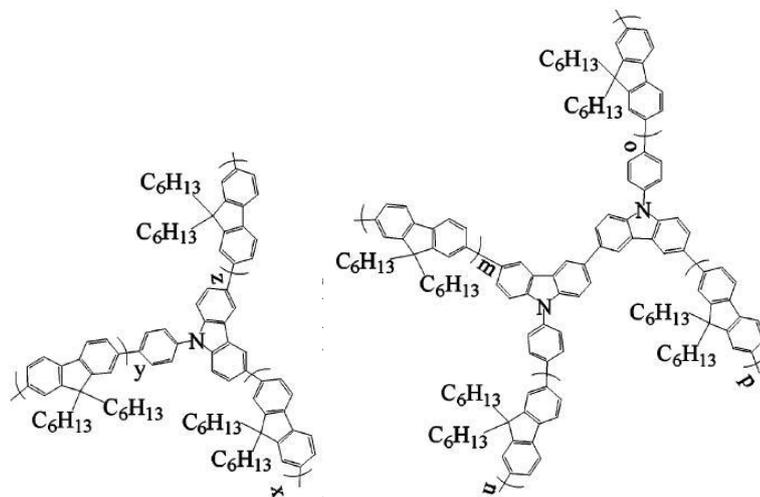


Figure 14. 含 carbazole 與 fluorene 結構之超分枝高分子。

2007 年 Reynolds 等人將超分枝高分子與共軛電解質做結合<sup>[26]</sup>，並將其引入雙層有機染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs)結構中作為染料及固態電解質，其效率達到 0.62%。

2011 年 W. Yang 等人把 Iridium complex 作為超分枝高分子的分枝核心並將其引入高分子中<sup>[27]</sup>，其高分子結構如 Figure 15 所示。此材料在氯仿(Chloroform)溶液中之 PL 光譜為藍光，在薄膜態多發出紅光的部份，隨著 Iridium complex 當量的增加，藍光的能量逐漸轉移到紅光區。製成元件的 EL 藍光發光消失，只剩下紅光放射。

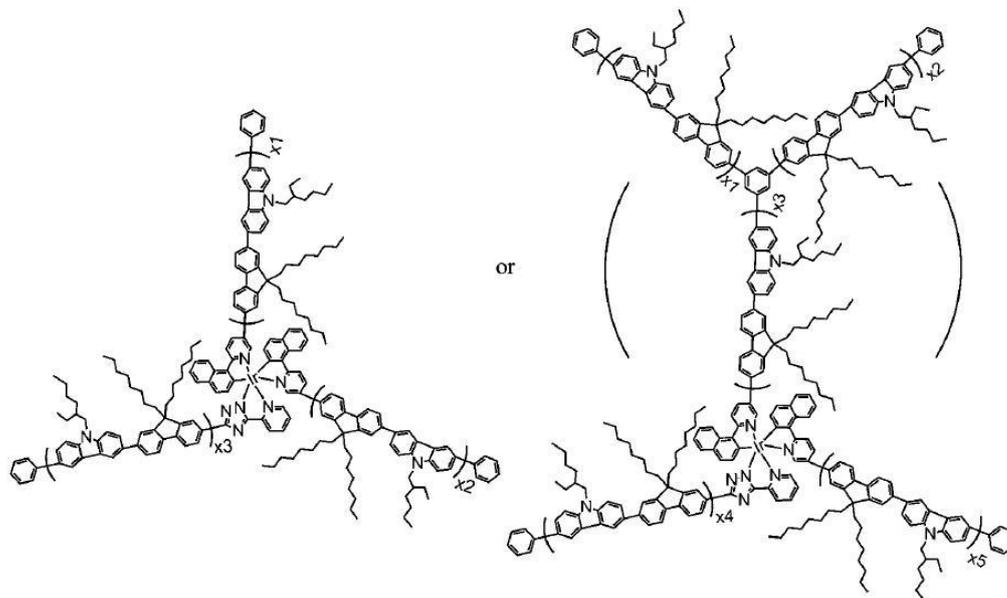


Figure 15. Iridium complex 作為分枝核心之超分枝高分子結構。

#### 1-4-5 Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide (PDI)

PDI 因為其高度熱穩定性、強烈的吸收以及 *n*-type 傳電子特性而被廣泛的研究。其化學結構如 Figure 16 所示：

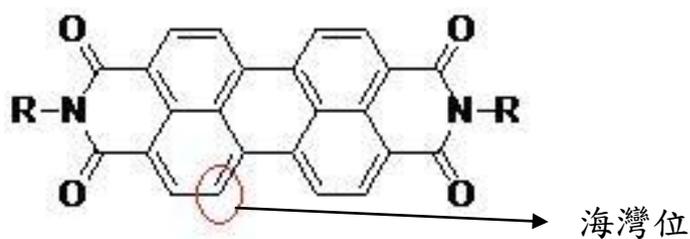


Figure 16. PDI 之化學結構。

其本身為一暗紅色固體，但是因為結構過於對稱、平坦，容易造成堆疊，造成自我淬滅，導致其螢光效率降低。PDI 的活性位置在其

海灣位(Bay position)以及其 diimide 位置。如果將氯原子引入海灣位，則其螢光效率以及溶解度將會大大增加<sup>[28]</sup>。另外 carboxylic dianhydride 位置十分容易與胺類反應。PDI 廣泛的被引入許多有機半導體材料之研究中，例如高速分子開關<sup>[29]</sup>、有機染料敏化太陽能電池<sup>[30]</sup>、雷射染料(Laser Dyes)<sup>[31]</sup>、OSC<sup>[32]</sup>、PLED<sup>[33]</sup>、OTFT<sup>[34]</sup>等。另外，因為其擁有平坦的  $\pi$  共軛結構，容易造成  $\pi$ - $\pi$  stacking，使 PDI 有強烈的自組裝(Self-assembly)傾向<sup>[35]</sup>。

2003 年 R.H. Friend 等人將 PDI 引入 polyfluorene (PF) 高分子的主鏈、側鏈以及主鏈的末端<sup>[33]</sup>，發現將 PDI 引入 PF 高分子主鏈中會造成 EL 與 PL 發出明顯的紅光，顯示 PDI 具有優異的調變光色的能力，

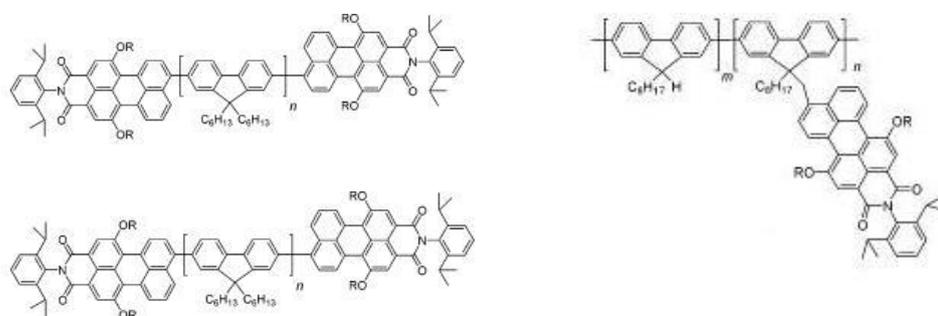


Figure 17. 含 PDI 側取代及末端取代之 PF 衍生物。

2007 年 S.R. Marder 等人將 dithienothiophene 與 PDI 共聚<sup>[36]</sup>，以作為傳電子材料應用在 OFETs 及 OSCs 中。其電子遷移率為  $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，操作電壓為 4.4 V。其高分子結構如 Figure 18 所示。

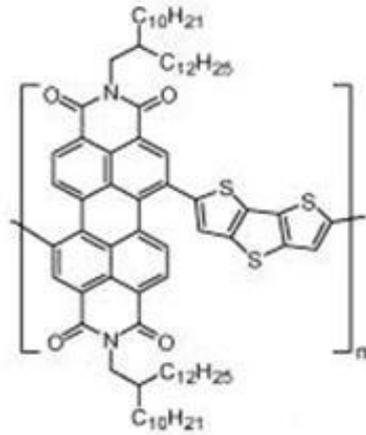


Figure 18. Dithienothiophene- PDI 共聚物結構。

2009 年 T. Emrick 等人將 PDI 引入 regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT) 的側鏈<sup>[32]</sup>，發現其 PL 發光效率下降，表示高分子的堆疊程度增加。將此高分子作成有機高分子太陽能電池元件後，得到光電轉換效率為 0.49%。其高分子結構如 Figure 19 所示。

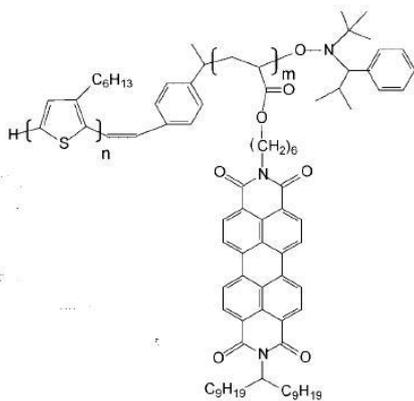


Figure 19. 含 PDI 側取代之 rr-P3HT 高分子結構。

## 1-5 研究動機：

雖然超分枝高分子具有上述優異的高分子物理與光電性質，但其聚合的分子量始終不夠大，且單體的合成依舊稍嫌麻煩，為其致命的缺點。

本研究之目的旨在設計出單體合成容易、聚合分子量大的高分子，同時又具有超分枝高分子的種種優異特性。本研究擬將 PDI 引入作為超分枝高分子架橋，並探討其光色調變、能量轉移與電荷傳導性質。各單體結構如 Figure 20 所示，其中 M1-M3 為超分枝高分子聚合用單體，M4 及 M5 分別為 DP6-PPV 及 MEH-PPV 之單體。

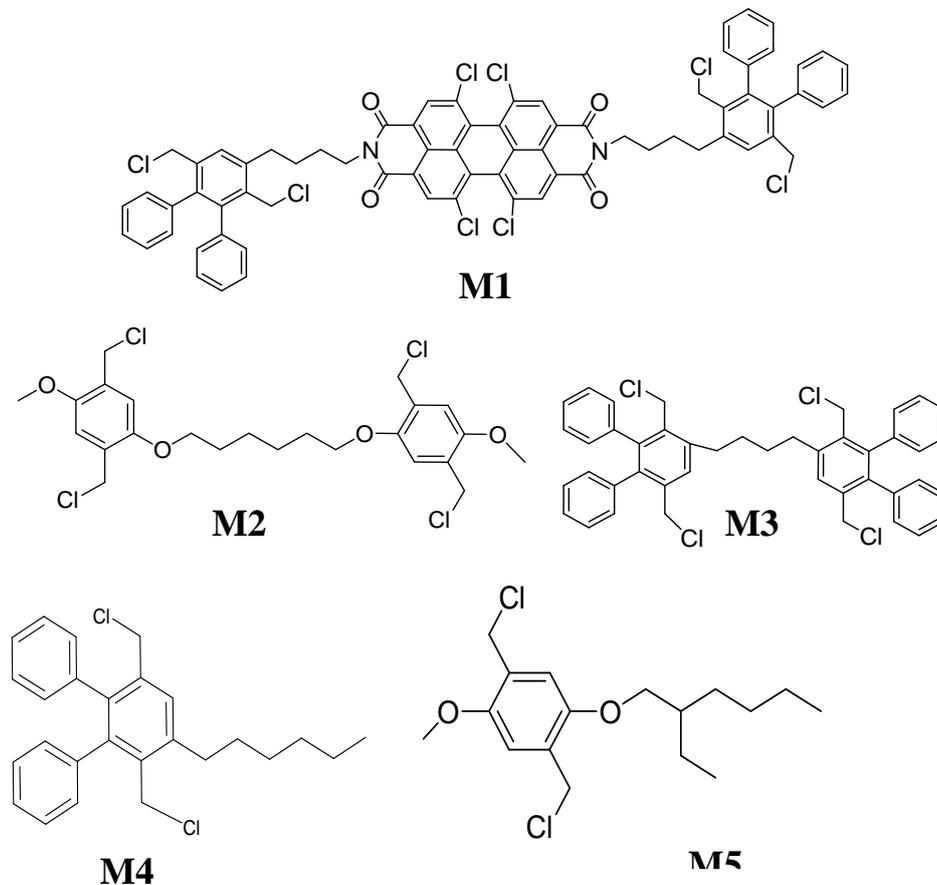


Figure 20. 本研究之單體結構。

一般的超分枝共軛高分子其結構主要為堅硬的苯環與雙鍵相接，也因為如此堅硬的結構，造成嚴重的立體阻礙及三維分枝結構。雖然此效應可以有效減緩分子間的能量與電荷交互作用及增加溶解度，但也因此增加聚合的困難度，並使其聚合分子量下降。本研究在單體結構中引入柔軟的長碳鏈，希望能保留一般超分枝高分子的優點，又可以減低剛硬團基的影響，進而有效地增加分子量，並藉以提升其成膜性及熱穩定性。Figure 21 為超分枝高分子之示意圖。

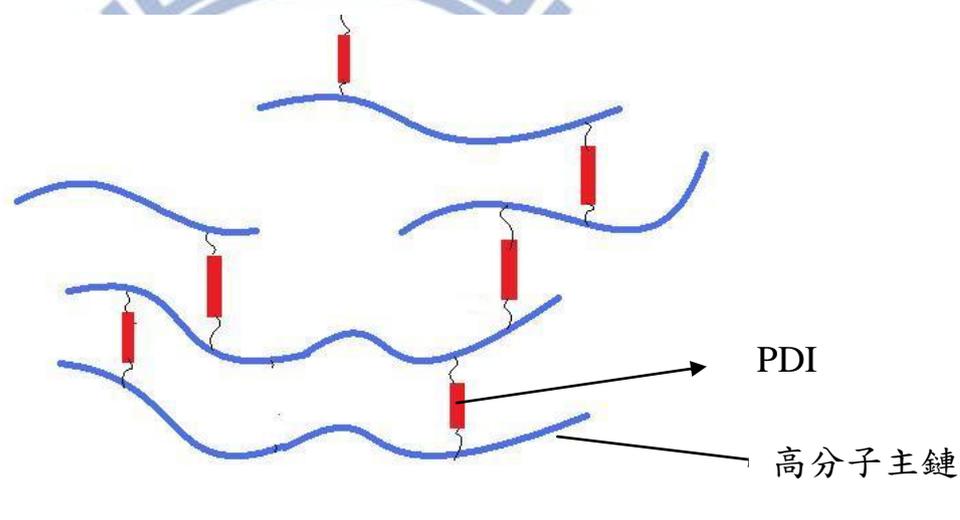


Figure 21. 超分枝高分子之結構示意圖。

## 第二章 實驗方法與步驟

### 2-1 試藥

本實驗試藥及溶劑皆自聯工、Merck、Aldrich 與 Alfa Aesar 購入，不經純化直接使用。反應用之無水四氫呋喃(THF)是在氮氣環境下加入鈉除水，並加入 Benzophenone 作為指示劑，經除水 2 天後蒸出使用。

### 2-2 鑑定儀器

#### 1. 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)

係使用 BRUKER AVANCE 600 MHz NMR，並使用 d-DMSO 與 d-Chloroform 當作溶劑，Tetramethylsilane (TMS)作為標定基準點。在光譜中 s 代表單峰(singlet)，d 代表雙重峰(doublet)，t 代表三重峰(triplet)，q 代表四重峰(quartet)，m 代表多重峰(multiplet)，

#### 2. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

係使用 TA Q200 DSC 及液態氮冷卻系統，測量樣品之相轉移溫度及其焓熱值，熔點取其極值，玻璃轉移溫度( $T_g$ )則取其反曲點。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。

### 3.熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)

係使用 Perkin-Elmer Diamond 1 TGA。實驗時秤樣品 5-10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，在氮氣流量 20 ml/min 下測量其熱裂解溫度( $T_d$ )。

### 4.凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)

係使用 Viscotek VE3580 GPC。並使用 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 之恆溫槽內。樣品溶液配置濃度為 4 mg/2 ml。

### 5.紫外-可見光譜儀(Ultraviolet-visible Spectrophotometer)與光激發光譜儀(Photoluminescence Spectrophotometer)

此兩種光譜儀皆採用 Princeton Instruments Acton 2150 機型。薄膜樣品的製備步驟：將高分子以 0.5 wt% 配製溶液，以旋轉塗佈法成膜於已清洗之玻璃基板上。溶液樣品的製備：將高分子以 1 mg/20 ml 之濃度分別溶在 Toluene、DCM 及 THF 中，並將溶液滴入石英槽中量測。

### 6.循環伏安計量法(Cyclic Voltammetry, CV)

係使用 AUTOLAB PGATAT30 機型。配製 0.1 M Tetrabutylammonium tetrafluoroborate/乙腈之電解液，另準備兩片面積相同之 ITO 玻璃基板作為工作電極與對應電極。將待測高分子溶液

以滴乾成膜法(drop casting)塗佈於 ITO 工作電極上，測量範圍從 3 V 到 -3 V。

## 7. 橢圓偏光儀(Ellipseometer)

係使用 J. A. Woollam 公司製造的  $\alpha$ -SE<sup>TM</sup> 機型。薄膜樣品之製備步驟：將高分子溶液，以旋轉塗佈法成膜於已清洗之 ITO 玻璃基板上，置入真空烘箱以 50 °C 烘烤半小時。

## 2-3 PLEDs 元件製作

### 2-3-1 ITO 基板清洗步驟

1. 將 ITO 基板切割為 1.9 cm×1.9 cm。
2. 配製 Detergent 與去離子水(體積比 1:5)的溶液。
3. 以牙刷沾上述溶液清潔 ITO 玻璃基板。
4. 將 ITO 基板置入 Detergent 溶液中施以超音波震洗 20 分鐘。
5. 取出 ITO 基板置入去離子水以超音波震洗 20 分鐘
6. 依此類推，將溶液依序換為丙酮與異丙醇震洗之。
7. 取出 ITO 基板置入真空烘箱以 90 °C 烘烤半小時。
8. 待其冷卻後施以 UV-ozone 照射半小時。

### 2-3-2 元件製作流程

1. 將 PEDOT 溶液以 6000 rpm/30 sec 之參數設定塗佈於 ITO 基板上，再放入真空烘箱中以 120 °C 烘烤半小時。

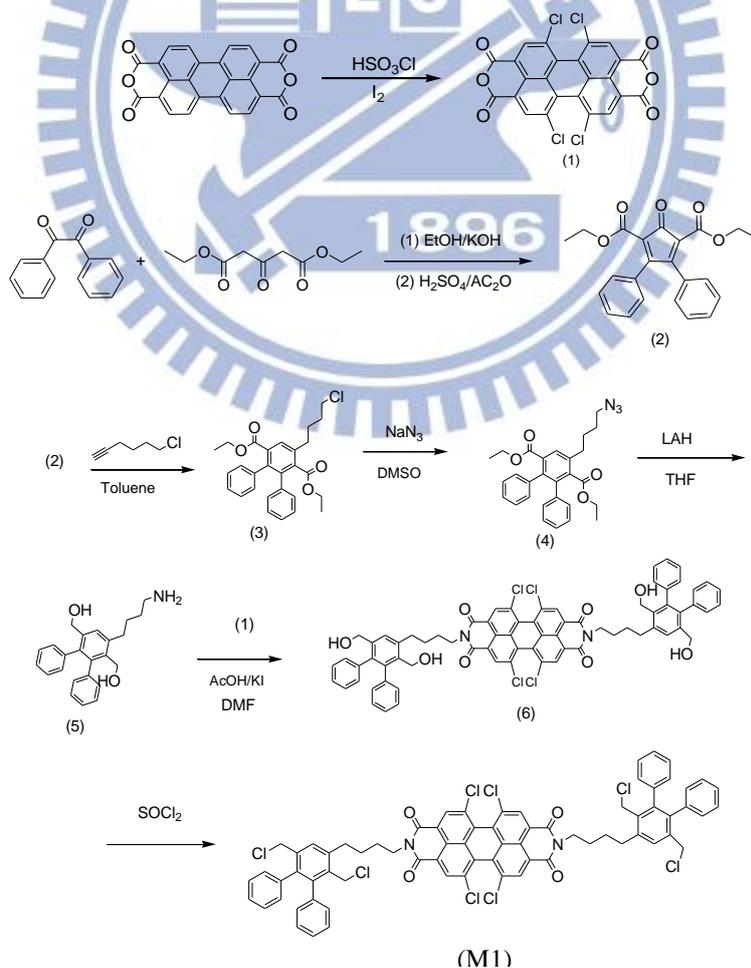
2.將發光材料溶液(濃度為 0.5 wt%)以 2000 rpm/30 sec 的參數設定

塗佈於 PEDOT/ITO 上,再放入真空烘箱中以 50°C 烘烤半小時。

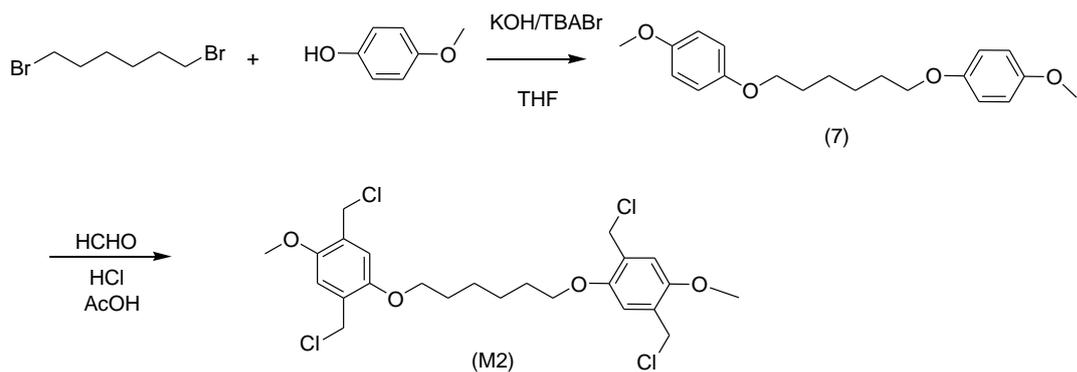
3.以熱蒸鍍方式蒸鍍鋁電極 (腔體壓力在  $8 \times 10^{-6}$  torr 以下)。

#### 2-4 聚合物單體之合成：

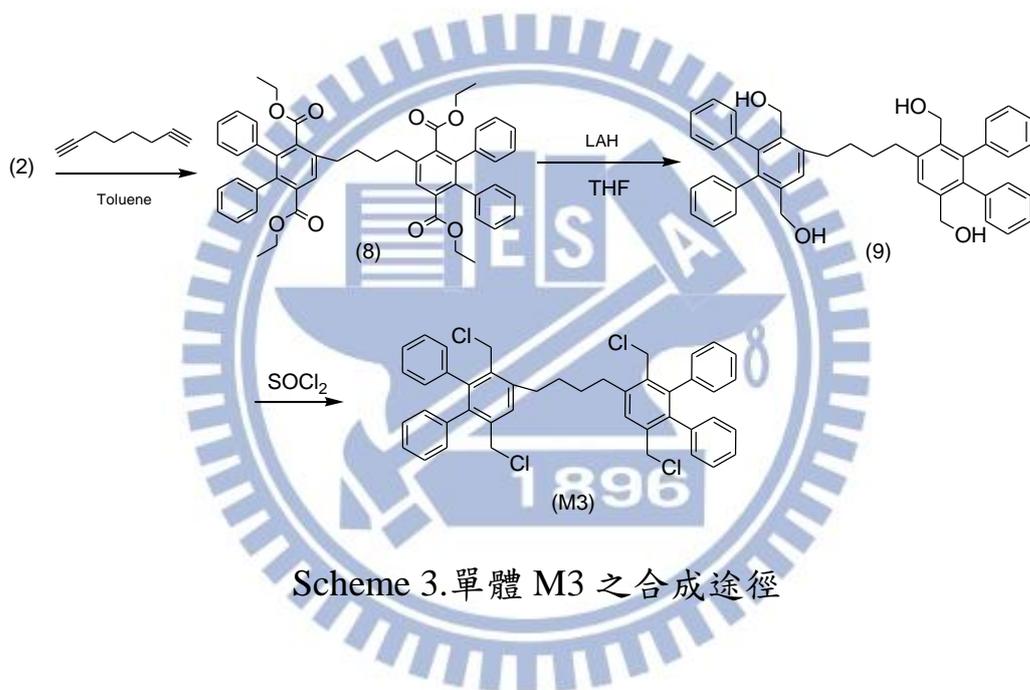
單體合成之詳細流程如 Schemes 1、2、3 所示。2,3-Diphenyl-5-hexyl-1,4-bis(chloromethyl)benzene (M4)及 1,4-Bis(chloromethyl)-2-(2-ethyl-hexyloxy)-5-methoxybenzene (M5)其合成方法參考文獻<sup>[10, 37]</sup>, 此處不再贅述。



Scheme 1. 單體 M1 之合成途徑



Scheme 2. 單體 M2 之合成途徑



Scheme 3. 單體 M3 之合成途徑

### **1,6,7,12-Tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (1)**

取化合物 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (3.3 g, 8.41 mmol) 及 Chlorosulfonic acid (20 ml, 300 mmol) 加入 100 ml 雙頸瓶中並攪拌之。再加入 Iodine (0.56 g, 2.2 mmol) 並加熱至 65 °C 攪拌反應 30 小時。降溫後將生成物緩慢滴入 500 ml 冰塊與水混合溶液並攪拌。過濾所得之固體烘乾，得到紅色粉末狀固體 4.37 g，產率 97%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, d-DMSO, ppm): 8.746 (s, 4H, Aromatic proton)。  
<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, d-DMSO, ppm): 168.53, 158.16, 136.22, 134.88, 129.5, 125.29, 119.75。Mass (EI): m/z 530。

### **2,5-Dicarbethoxy-3,4-diphenylcyclopentadienone (2)**

取 Benzil (10.0 g, 50.8 mmol) 與 Diethyl acetone-1,3-dicarboxylate (9.61 g, 47.5 mmol) 溶於 80 毫升之乙醇。另取 KOH (2.66 g, 47.5 mmol) 溶於 10 ml 乙醇中，緩慢倒入上述溶液中，於室溫下攪拌 12 小時。過濾得一黃色固體，溶於 30 ml 醋酸酐中並攪拌之，再緩慢滴入硫酸，直到溶液變為透明暗紅色，加入碎冰後再緩慢倒入 500 ml RO 水，過濾得一橘色固體 5.0 g，產率 28%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.364-7.339 (t, 2H, *J*=7.2 Hz, aromatic proton), 7.267-7.524 (d, 4H, *J*=3.6 Hz, aromatic proton), 7.036-7.023 (d, 4H, *J*=7.8 Hz, aromatic proton), 4.211-4.175 (q, 4H, *J*=6.6 Hz, Ph-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.178-1.155 (t, 6H, *J*=6.6 Hz, Ph-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 190.96, 162.09, 130.98, 130.12, 128.9, 127.7, 119.79, 61.21, 13.9。Mass (EI): m/z 376。

### Diethyl 2,3-diphenyl-5-chlorobutyl terephthalate (3)

取化合物(2) (2.5 g, 6.65 mmol)、6-Chloro-1-hexyne (0.85 g, 7.29 mmol)及甲苯(Toluene) (5 ml)，於 100 °C 進行迴流反應 24 小時。以旋轉濃縮去除溶劑後得一棕色黏稠液體，再以管柱層析法純化(沖提液為乙酸乙酯(Ethyl acetate, EA)：正己烷(Hexane)=1:6)，得透明黏稠液體 2.24 g，產率 73%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.657 (s, 1H, aromatic proton), 7.104-7.084 (m, 6H, aromatic proton), 6.995-6.976 (m, 2H, aromatic proton), 6.961-6.939 (m, 2H, aromatic proton), 3.991-3.909 (m, 4H, Ph-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.586-3.554 (t, 2H, *J*=6 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 2.72-2.75 (t, 2H, *J*=7.2 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 1.85-1.91 (m, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl), 0.88-0.85 (t, 6H, *J*=6 Hz Ph-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 168.67, 168.47, 139.78, 138.84, 138.79, 138.12, 137.74, 137.12, 133.7, 130.09, 129.76, 128.83, 127.2, 127.17, 61.05, 61.02, 44.64, 32.6, 32.25, 28.3, 13.51, 13.46。 Mass (EI): *m/z* 464。

### Diethyl 2,3-diphenyl-5-azidobutyl terephthalate (4)

取化合物(3) (4.8 g, 10.7 mmol)、Sodium azide (1.0 g, 1.53 mmol)及 DMSO (50 ml)於 70 °C 攪拌 24 小時。將生成物以大量純水與 EA 萃取，有機層以硫酸鎂除水並濃縮之，再以管柱層析法純化(沖提液 EA：Hexane=1:6)，得白色固體 4.2 g，產率 86%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.649 (s, 1H, aromatic proton), 7.106-7.089 (m, 6H, aromatic proton), 6.992-6.976 (m, 2H, aromatic proton), 6.976-6.936 (m, 2H, aromatic proton), 3.991-3.907 (m, 4H, Ph-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.333-3.310 (t, 2H, *J*=6.96 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

$\text{CH}_2\text{-N}_3$ ), 2.749-2.743 (t, 2H,  $J=7.92$  Hz,  $\text{Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$ ), 1.82-1.67 (m, 4H,  $\text{Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-N}_3$ ), 0.881-0.852 (t, 6H,  $J=7.2$  Hz,  $\text{Ph-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 168.66, 168.462, 139.81, 138.82, 138.12, 137.72, 137.1, 133.69, 130.09, 129.76, 127.21, 127.18, 126.83, 126.49, 61.03, 51.19, 32.86, 28.62, 28.18, 13.49。 Mass (EI):  $m/z$  471。

### 1-Aminobutyl-2,5-bis(hydroxymethyl)-3,4-diphenylbenzene (5)

取  $\text{LiAlH}_4$  (0.5 g, 12.8 mmol) 置入 100 ml 雙頸瓶中，於氮氣環境下以針筒打入 50 ml 無水 THF。另取化合物(4) (0.6 g, 12.7 mmol) 以 20 ml 無水 THF 並溶解之，再以針筒將上述溶液緩慢注入  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$  溶液中，加熱到  $70^\circ\text{C}$  進行迴流反應 12 小時。待反應結束後於冰浴下緩慢滴入飽和硫酸鈉水溶液與 EA，其濾液以大量水萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥並濃縮，再以管柱層析法純化(沖提液為甲醇)，得白色固體 0.17 g，產率 43%。

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.48 (s, 1H, aromatic proton), 7.082-7.045 (m, 6H, aromatic proton), 6.994-6.983 (m, 2H, aromatic proton), 6.912-6.902 (m, 2H, aromatic proton), 4.39 (s, 2H,  $\text{Ph-CH}_2\text{-OH}$ ), 4.34 (s, 2H,  $\text{Ph-CH}_2\text{-OH}$ ), 2.84 (t, 2H,  $J=6.3$  Hz,  $\text{Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ), 2.706 (m, 4H,  $J=6.72$  Hz,  $\text{Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ), 1.75-1.57 (m, 4H,  $\text{Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 142.31, 141.35, 139.74, 139.06, 138.64, 137.94, 135.24, 130.2, 129.96, 127.61, 127.36, 127.18, 126.15, 62.74, 59.09, 41.16, 32.44, 32.34, 28.72。 Mass (EI):  $m/z$  361。

***N,N'*-Bis[4-(3,4-diphenyl-2,5-bis(hydroxymethyl)phenyl)butyl]-1,6,7,12-tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid diimide (6)**

取化合物(5) (0.38 g, 1.05 mmol)、化合物(2) (0.14 g, 0.26 mmol) 及 DMF (10 ml) 加熱到 80 °C, 待上述反應物溶解後再加入醋酸(1 ml), 並持續反應 12 小時。將其緩慢滴入氫氧化鉀水溶液, 加熱到 40 °C 攪拌 30 分鐘, 過濾並收集固體, 再以管柱層析法純化(沖提液為 EA: 二氯甲烷(DCM)=1:2), 得一紅色固體 0.2 g, 產率 62%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.69 (s, 4H, aromatic proton), 7.51 (s, 2H, aromatic proton), 7.136-7.09 (m, 12H, aromatic proton), 7.022-7.011 (m, 4H, aromatic proton), 6.964-6.953 (m, 4H, aromatic proton), 4.47 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-OH), 4.429 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-OH), 4.27-4.25 (t, 4H, *J*=6.24 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-perylene), 2.99-2.98 (t, 4H, *J*=7.2 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-perylene), 1.92 (m, 8H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-perylene)。<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 165.77, 162.37, 143.47, 138.92, 135.44, 133.02, 132.76, 132.2, 131.43, 130.11, 129.98, 129.03, 128.67, 128.43, 128.21, 127.58, 127.5, 126.47, 123.29, 123.19, 122.25, 116.28, 63.6, 59.6, 32.57, 29.69, 28.99, 27.87。

***N,N'*-Bis[4-(3,4-diphenyl-2,5-bis(chloromethyl)phenyl)butyl]-1,6,7,12-tetrachloro-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid diimide (M1)**

取化合物(6) (0.2 g, 0.16 mmol)與 5 ml Thionyl chloride, 於室溫下攪拌 12 小時。待反應完成後加入大量 EA 與水萃取, 有機層以無水硫酸鎂除水並濃縮, 再以管柱層析法純化(沖提液為 DCM:Hexane=3:2), 得暗紅色固體 0.11 g, 產率 51%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.709 (s, 4H, aromatic proton), 7.492 (s, 2H, aromatic proton), 7.15-7.096 (m, 2H, aromatic proton), 7.047-7.034 (m, 4H, aromatic proton), 7.00-6.987 (m, 4H, aromatic proton),

4.401 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-Cl), 4.334 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-Cl), 4.38-4.33 (t, 4H,  $J=7.0$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-perylene), 2.98-2.96 (t, 4H,  $J=7.98$  Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-perylene), 1.99-1.90 (m, 8H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-perylene)。<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 162.35, 143.24, 140.65, 139.88, 138.88, 138.69, 138.2, 136.04, 135.44, 133.79, 133.03, 131.45, 130.35, 130.12, 128.68, 127.47, 127.37, 126.75, 123.21, 114.63, 44.61, 41.72, 40.62, 32.28, 29.69, 28.58。

### 1-[6-(4-Methoxyphenoxy)hexyloxy]-4-methoxybenzene (7)

取 4-Methoxyphenol (2.0 g, 16.1 mmol)、1,6-Dibromohexane (1.0 g, 8.23 mmol)、KOH (1.15 g, 20.5 mmol)、少量 Tetrabutylammonium bromide 及 THF (30ml)，於 70 °C 進行迴流反應 12 小時。過濾所得之粗產物以 EA 及 Hexane 沖洗，得一白色鱗片狀固體 0.2 g，產率 15%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 6.831 (s, 8H, aromatic proton), 3.93-3.91 (t, 4H,  $J=6.0$  Hz, Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph), 3.769 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O-Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.88-1.84 (m, 4H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph), 1.59-1.58 (m, 4H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph)。<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 153.71, 153.27, 115.45, 114.63, 68.51, 55.74, 29.33, 25.88。Mass (EI): m/z 330。

### 1-{6-[2,5-Bis(chloromethyl)-4-methoxyphenoxy]hexyloxy}-2,5-bis(chloromethyl)-4-methoxybenzene (M2)

取化合物(7) (0.5 g, 1.51 mmol)、Paraformaldehyde (1.0 g, 35.7 mmol)、醋酸(30 ml)及鹽酸(2 ml)於 70 °C 下進行迴流反應 12 小時。待反應完成後將上述溶液倒入大量水中，過濾得一白色固體 0.71 g，產率 88%。

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 6.919 (s, 4H, aromatic proton), 4.63-4.62 (d, 8H,  $J=6.84$  Hz,  $\text{Ph-CH}_2\text{-Cl}$ ), 4.02-4.00 (t, 4H,  $J=6.36$  Hz,  $\text{Ph-O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-O-Ph}$ ), 3.856 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-O-Ph-O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{}$ ), 1.88-1.84 (m, 4H,  $\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ph}$ ), 1.59-1.58 (m, 4H,  $\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ph}$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 151.08, 150.66, 127.13, 126.89, 114.47, 113.36, 68.92, 56.27, 41.34, 41.26, 29.24, 25.75。 Mass (EI):  $m/z$  527。

### Intermediate (8)

取化合物(2) (3.0 g, 8.02 mmol)、1,7-Octadiyne (0.45 g, 4.24 mmol) 及 Toluene (5 ml) 加熱至  $100^\circ\text{C}$  進行迴流反應 24 小時。以旋轉濃縮去除溶劑後得一棕色黏稠液體，再以管柱層析法純化(沖提液 EA : Hexane=1:6)，得一白色晶體 1.65 g，產率 48%。

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.67 (s, 2H, aromatic proton), 7.1-7.09 (m, 12H, aromatic proton), 7.0-6.98 (m, 2H, aromatic proton), 6.957-6.941 (m, 2H, aromatic proton), 3.99-3.91 (m, 8H,  $J=7.14$  Hz,  $\text{Ph-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2.765-2.754 (t, 4H,  $J=6.6$  Hz,  $\text{Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$ ), 1.83-1.81 (m, 4H,  $\text{Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$ ), 0.88-0.85 (m, 12H,  $\text{Ph-COO-CH}_2\text{-CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 168.71, 168.54, 139.7, 138.97, 138.23, 137.15, 133.64, 130.16, 129.82, 128.9, 127.21, 127.18, 126.82, 126.48, 61.01, 33.3, 31.1, 13.58, 13.52。 Mass (EI):  $m/z$  803。

### 1-{4-[2,5-Bis(hydroxymethyl)-3,4-diphenyl]phenyl}butyl-2,5-bis(hydroxymethyl)-3,4-diphenylbenzene (9)

取  $\text{LiAlH}_4$  (1.1 g, 28.9 mmol) 置入 100 ml 雙頸瓶中，於氮氣環境下以針筒打入 50 ml 無水 THF。另取化合物(8) (0.92g 1.14 mmol) 以 20 ml 無水 THF 並溶解之，再以針筒將上述溶液緩慢注入  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$

溶液中，加熱至 50 °C 反應 8 小時。待反應結束後於冰浴下緩慢滴入飽和硫酸鈉水溶液與 EA，其濾液以大量水萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥並濃縮，得一白色固體 0.58 g 產率 68%。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.524 (s, 2H, aromatic proton), 7.15-7.106 (m, 12H, aromatic proton), 7.098-7.062 (m, 2H, aromatic proton), 6.954-6.643 (m, 2H, aromatic proton), 4.47 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-OH), 4.412 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-OH), 3.01-2.98 (t, 4H, *J*=7.2 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph), 1.97-1.94 (m, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph)。<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 141.56, 141.34, 140.1, 139.46, 138.95, 136.84, 135.13, 130.51, 130.07, 127.42, 127.01, 126.75, 126.13, 126.01, 61.3, 58.15, 32.62, 32.05。Mass (EI): *m/z* 634。

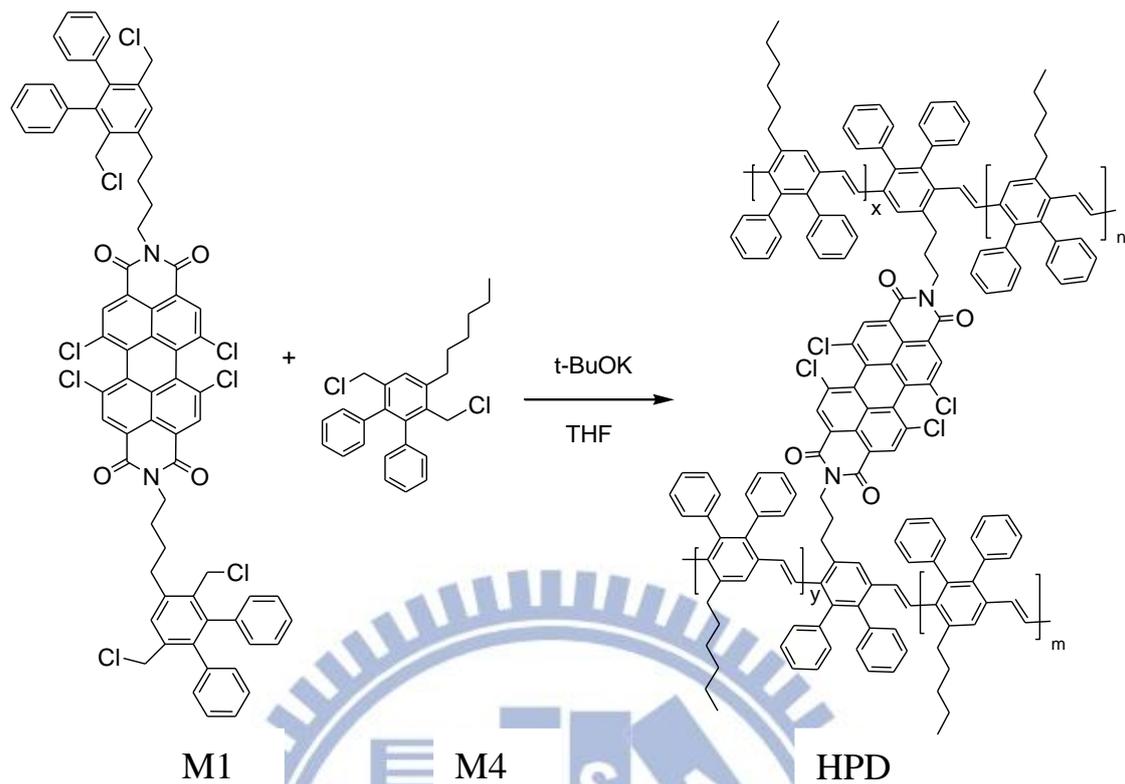
### **1-{4-[2,5-Bis(chloromethyl)-3,4-diphenyl]phenyl}butyl-2,5-bis(chloromethyl)-3,4-diphenylbenzene (M3)**

取化合物(9) (0.5 g, 0.788 mmol)與 Thionyl chloride (5 ml)於室溫下攪拌 12 小時。待反應完成後加入大量 EA 與水萃取，有機層以無水硫酸鎂除水並濃縮，得白色固體 0.45 g，產率 80%。

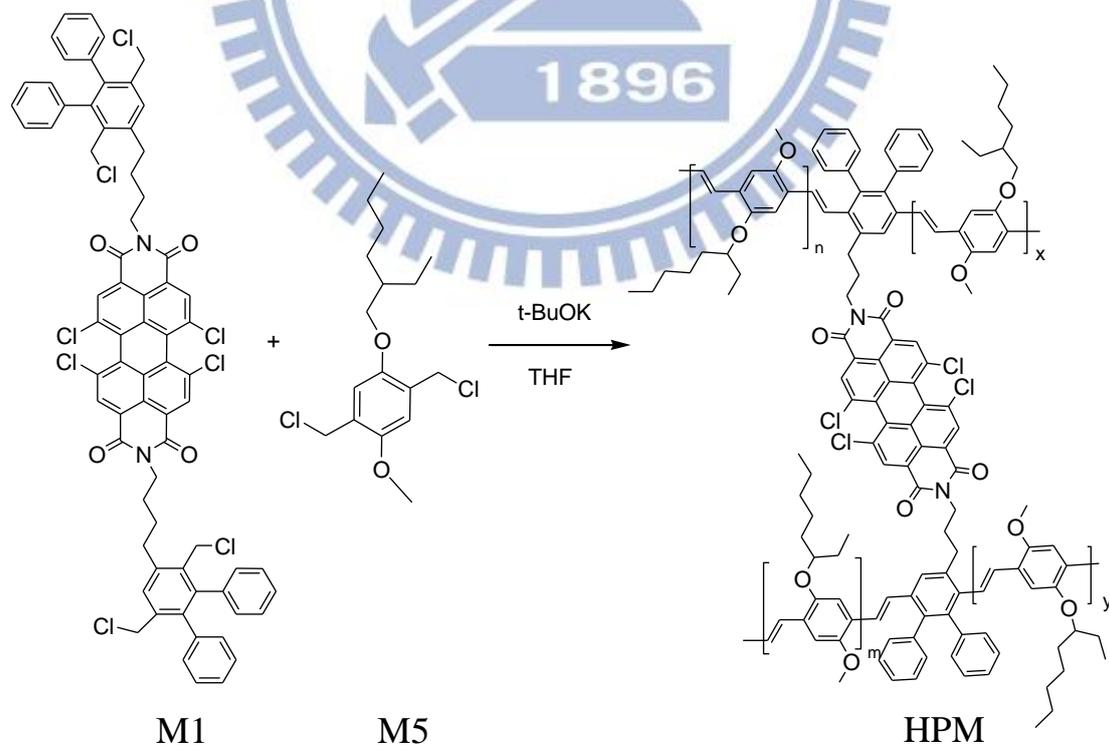
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.518 (s, 2H, aromatic proton), 7.16-7.093 (m, 12H, aromatic proton), 7.068-7.054 (m, 4H, aromatic proton), 7.017-7.004 (m, 4H, aromatic proton), 4.42 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-Cl), 4.35 (s, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-Cl), 3.00-2.99 (t, 4H, *J*=6.6 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph), 2.02-1.99 (m, 4H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph)。<sup>13</sup>C-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 143.25, 141.71, 139.81, 138.72, 138.21, 136.05, 133.78, 130.14, 127.47, 127.38, 127.23, 126.16, 126.7, 44.65, 41.77, 32.37, 32.02, 30.89。Mass (EI): *m/z* 708。

2-5 聚合物之合成：

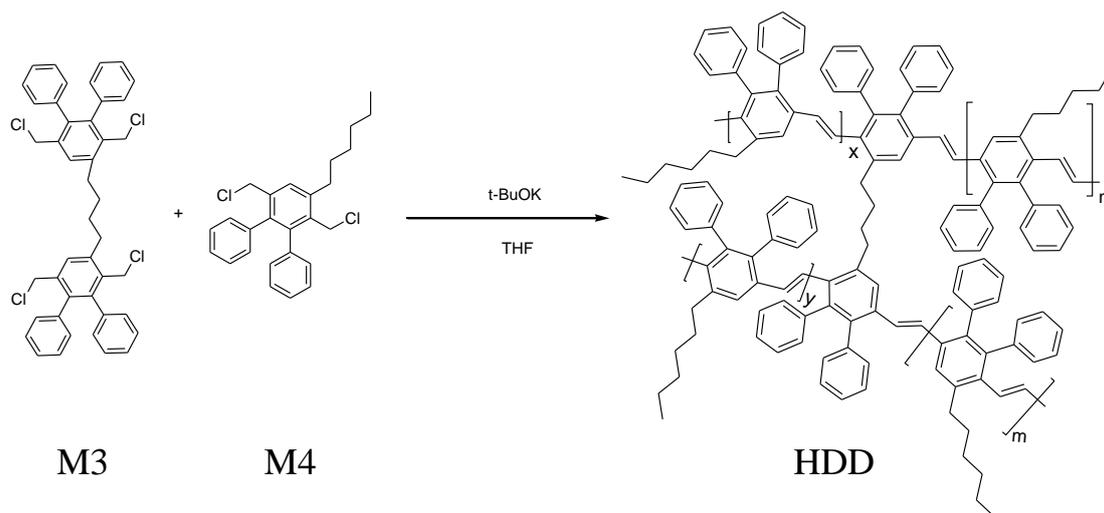
聚合物合成之詳細流程如 Schemes 4-8 所示。



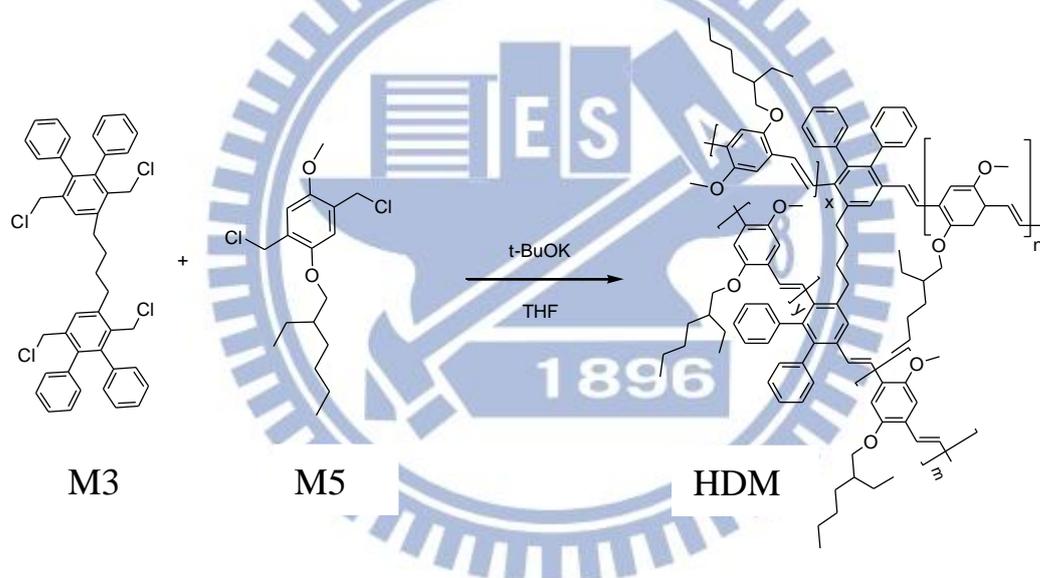
Scheme 4. HPD 高分子之聚合途徑。



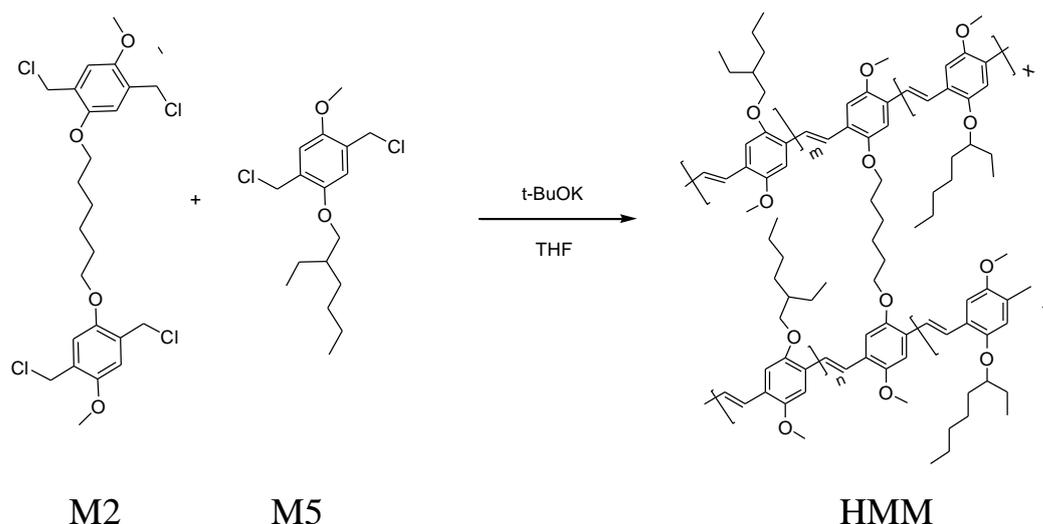
Scheme 5. HPM 高分子之聚合途徑。



Scheme 6. HDD 高分子之聚合途徑。



Scheme 7. HDM 高分子之聚合途徑。



Scheme 8. HMM 高分子之聚合途徑。

所有高分子皆使用 Gilch route 聚合途徑，固定取雙頭單體 1 wt%，叔丁醇鉀(Potassium *tert*-butoxide,  $t\text{-BuO}^+\text{K}$ )之當量為 4.78，所有高分子之產量及產率皆詳列於 Table 1。詳細聚合步驟以 **HPD** 高分子為例，說明如下：

### HPD

取化合物 M1 (5 mg,  $3.87 \times 10^{-3}$  mmol) 與 M4 (0.495 g, 1.2 mmol) 置入 250 ml 雙頸瓶中，於氮氣環境下注入無水 THF (90 ml)。另取 Potassium *tert*-butoxide (0.578 g, 5.16 mmol) 溶於 30 ml 無水 THF，再將上述溶液以針筒注入雙頸瓶中，注入速率為 60 ml/hr，室溫下攪拌 18 小時。將溶液緩慢滴入 250 ml 甲醇中攪拌 30 分鐘，過濾得一黃綠色固體 0.14 g，產率 28%。

Table 1. **HPD**、**HPM**、**HDD**、**HDM** 及 **HMM** 超分枝高分子之聚合結果。

|        | <b>HPD</b> | <b>HPM</b> | <b>HDD</b> | <b>HDM</b> | <b>HMM</b> |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 外觀     | 黃綠色        | 棗紅色        | 綠色         | 橘紅色        | 棗紅色        |
| 產量 (g) | 0.14       | 0.36       | 0.18       | 0.3        | 0.15       |
| 產率 (%) | 28         | 72         | 40         | 60         | 30         |



### 第三章 結果與討論

本研究旨在探討 PDI 作為架橋之超分枝共軛高分子之光電與電化學性質，並預期其分子量能夠遠大於 DP6-PPV 及 MEH-PPV 單聚合物之分子量。本研究所合成之高分子如 Figure 22 所示：

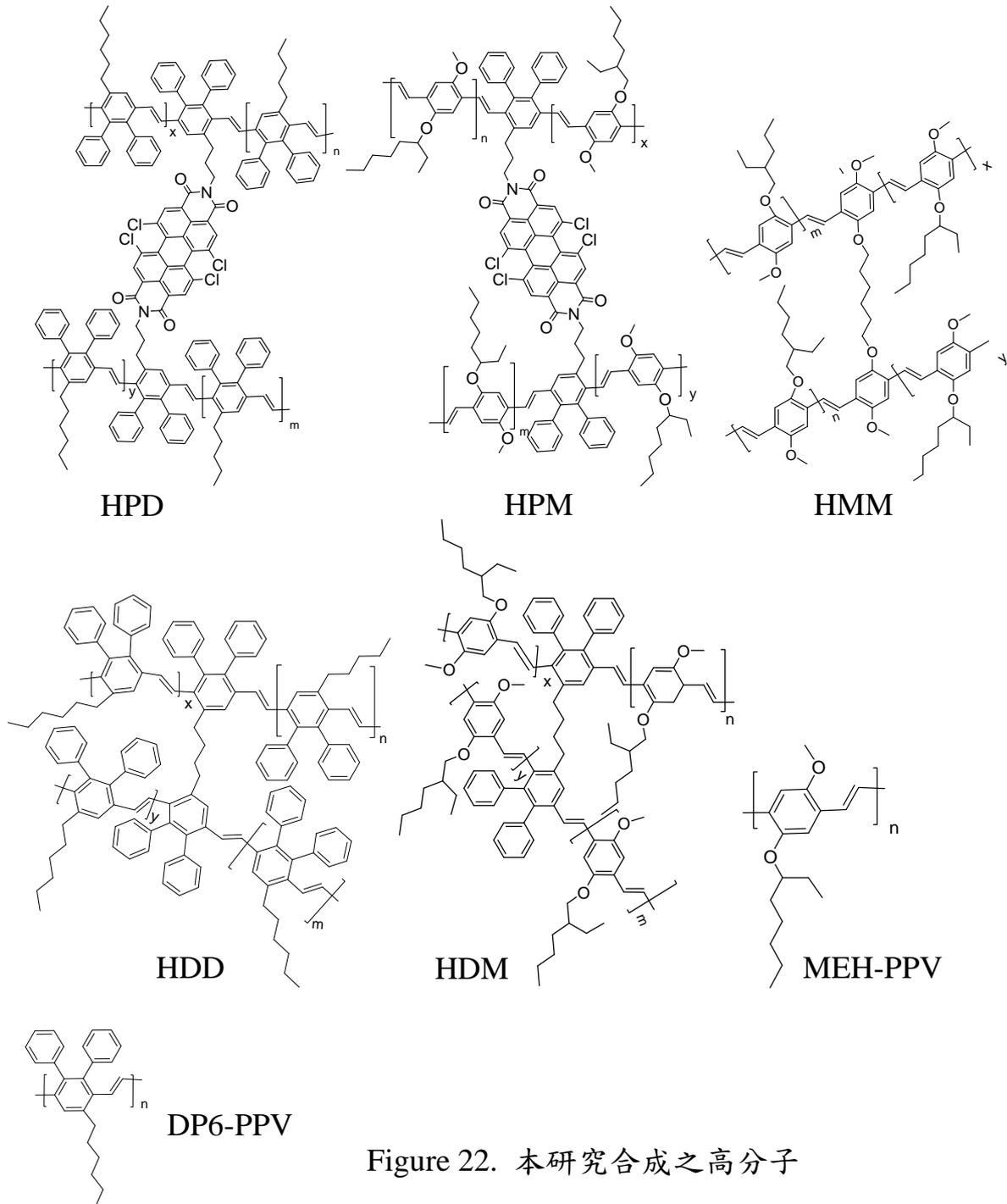


Figure 22. 本研究合成之高分子

其中 HDD、HDM 與 HMM 為柔軟長碳鏈架橋之超分枝高分子，HPM 與 HPD 則為引入 Perylene 架橋之超分枝高分子，兩者互為對照組，探討引入 Perylene 後對分子量、電化學及光電性質的影響。

### 3-1 聚合

本研究從 HMM 聚合著手，探討雙頭單體 **M2** 加入比例與高分子分子量之關係，再依此比例製備其餘超分枝高分子。

根據以往合成經驗，影響高分子聚合的因素如下：(1) 雙頭單體加入比例；(2) 雙頭單體導入聚合的時機；(3)  $t\text{-BuO}^+\text{K}$  強鹼加入速率及當量；(4) 再沉澱溶劑使用量。根據文獻將強鹼的當量控制在 4.78<sup>[37]</sup>，滴入速率定在 60 ml/hr 可產生較高的分子量。 $t\text{-BuO}^+\text{K}$  加入速率太快，將導致分子量降低，且分子量分佈(Polydispersity Index, PDI)較大。究其原因，乃因為短時間大量雙頭單體參與聚合，導致分子量快速上升而沉澱析出。

將雙頭單體比例控制在 1 wt% 及 5 wt%，GPC 結果顯示其峰值並無二致，惟加入 5 wt% 雙頭單體之高分子其分子量分佈明顯大於 1 wt%。將雙頭單體與  $t\text{-BuO}^+\text{K}$  親核基同時加入聚合的情況，聚合效果更差。結果如 Figure 23 及 Table 2 所示。

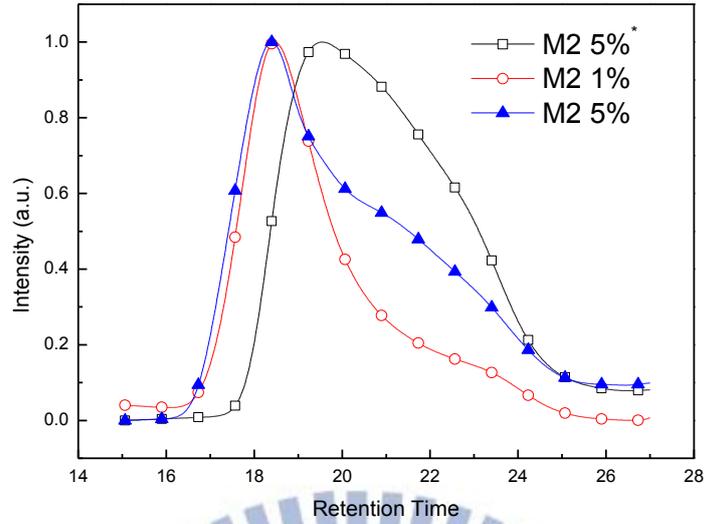


Figure 23. GPC 結果示意圖。其中空心圓表示雙頭單體 1 wt%、實心三角形表示 5 wt%、空心方塊為雙頭單體 5 wt% 與強鹼同時加入之情形。

Table 2. HMM 高分子之分子量及其分子量分佈。

| Sample  | $\bar{M}_n \times 10^4$ (g/mol) | $\bar{M}_w \times 10^4$ (g/mol) | PDI  |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|------|
| HMM-1%  | 6.2                             | 21.0                            | 3.5  |
| HMM-5%  | 4.1                             | 19.2                            | 4.62 |
| HMM-5%* | 2.6                             | 9.4                             | 3.3  |
| MEH-PPV | 6.2                             | 12.0                            | 1.9  |

\*：雙頭單體 5 wt% 與強鹼同時加入之情形。

接下來聚合 HDD 高分子，改變雙頭單體之比例，分別 1 wt% 與 5 wt%，其餘條件皆同。其聚合結果如 Figure 24 及 Table 3 所示。

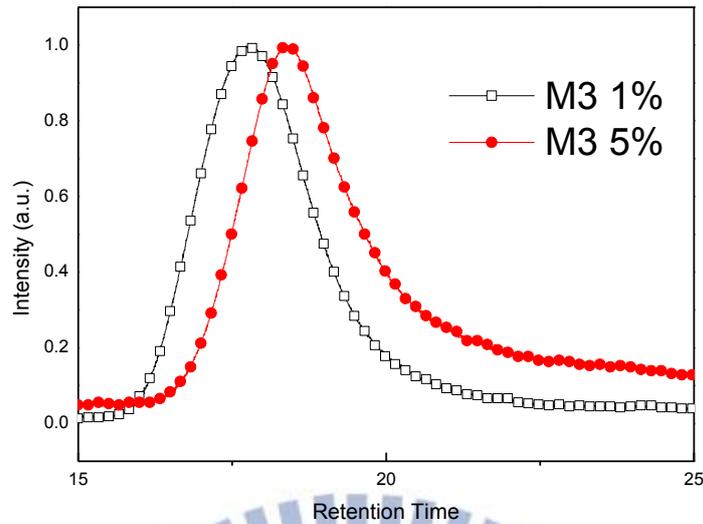


Figure 24. GPC 結果示意圖。空心方塊為雙頭單體 1 wt%，實心圓為雙頭單體 5 wt%。

Table 3. HDD 高分子之分子量及其分子量分佈。

| Sample  | $\bar{M}_n \times 10^5$ (g/mol) | $\bar{M}_w \times 10^5$ (g/mol) | PDI |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|-----|
| HDD-1%  | 2.65                            | 4.5                             | 1.7 |
| HDD-5%  | 1.3                             | 2.6                             | 2.0 |
| DP6-PPV | 1.93                            | 2.74                            | 1.4 |

由上圖結果可知，當雙頭單體比例太高時，無論是  $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 、分子量分佈表現均較差。另外在 HDD 之聚合中，較高比例的雙頭單體不但使得分子量分佈明顯上升外，還導致  $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$  明顯下降。推測可能是雙頭單體與主鏈結構皆有兩個剛硬的苯環，造成嚴重的空間阻礙，使得聚合不易。Figure 25 為其空間阻礙結構假想圖：

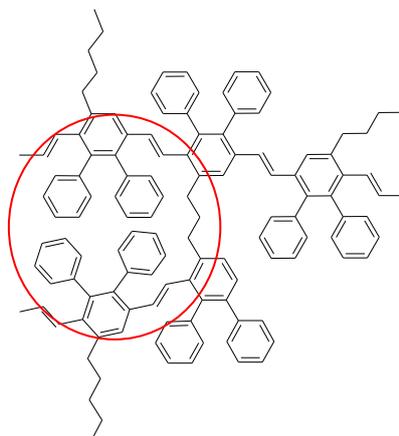


Figure 25. 空間阻礙結構假想圖

綜觀上述結果，當雙頭單體比例為 1 % 時，分子量能有效提升，且分子量分佈不致太高。因此本研究接下來之超分枝高分子聚合皆加入 1 wt % 雙頭單體。

將雙頭單體 **M1** 加入比例固定為 1 wt%，聚合結果顯示 HPD 及 HPM 之分子量皆小於其對照組 HDD 及 HDM，HPD 之分子量甚至小於 DP6-PPV。其聚合結果如 Table 4 所示：

Table 4. HPD、HPM 及 HDM 之聚合結果。

| Sample | $\bar{M}_n \times 10^5$ (g/mol) | $\bar{M}_w \times 10^5$ (g/mol) | PDI |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|-----|
| HPD    | 1.0                             | 3.1                             | 3.0 |
| HPM    | 0.9                             | 2.4                             | 2.7 |
| HDM    | 1.7                             | 4.7                             | 2.6 |

隨著雙頭單體 **M1** 的引入，分子量反而減少，乃因 Perylene 巨大基團的引入導致空間阻礙，影響其聚合。也有可能是因 Perylene 中心平坦面過大導致其溶解度較低。Figure 26 為空間阻礙的推測圖示。

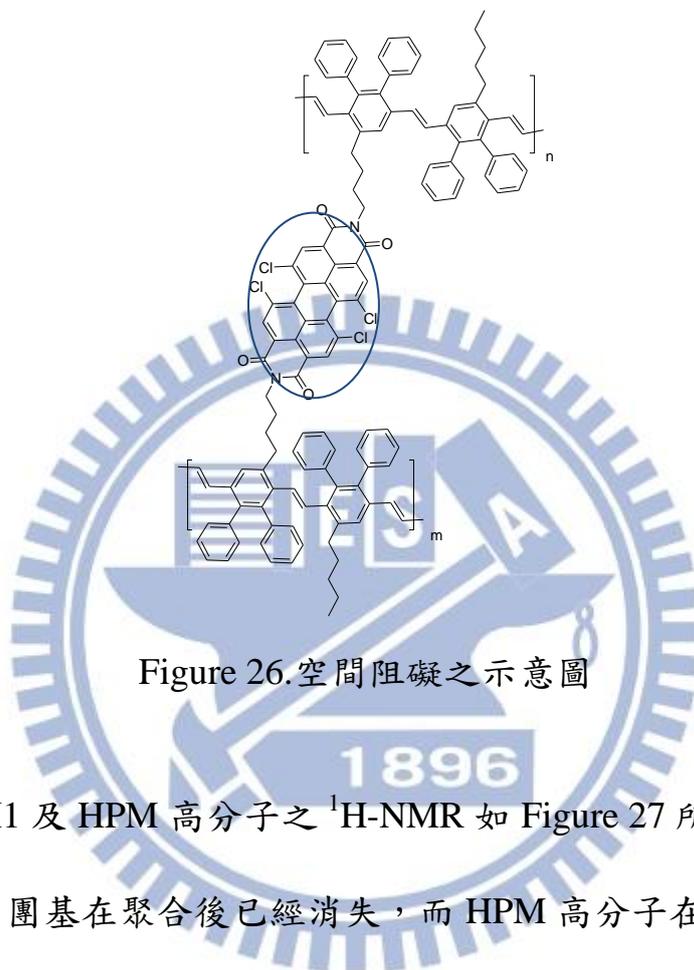


Figure 26. 空間阻礙之示意圖

單體 M1 及 HPM 高分子之  $^1\text{H-NMR}$  如 Figure 27 所示，單體 M1 中之  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  團基在聚合後已經消失，而 HPM 高分子在 6.6 ppm 生成一吸收峰，此為主鏈上反式雙鍵之氫訊號，表示已成功聚合得到共軛高分子主鏈。單體 Perylene 上的氫訊號位於 8.7 ppm，然而 HPM 高分子中卻無法觀察到此吸收峰，推測可能是因為 M1 單體比例太低，導致此吸收峰沒有顯現。

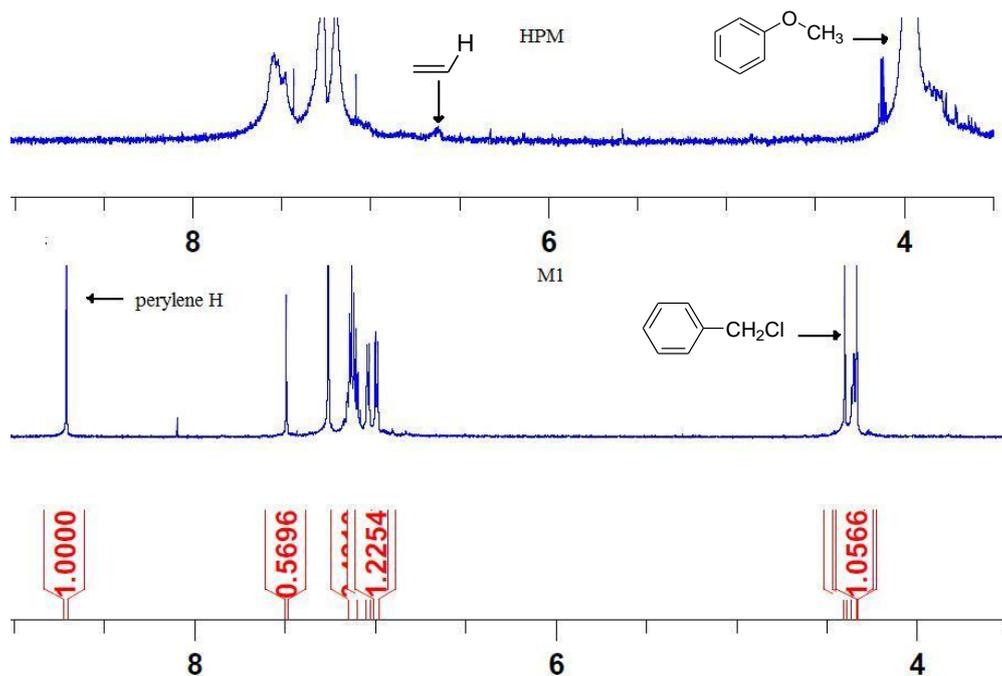


Figure 27. 單體 M1 及 HPM 高分子之  $^1\text{H-NMR}$ 。

### 3-2 電化學

各高分子之氧化及還原電位結果如 Table 5 所示。其中 MEH-PPV 之還原電位來自文獻<sup>[38]</sup>。

Table 5. 各高分子之氧化及還原電位、HOMO、LUMO 及 Bandgap

| Sample  | $E_{\text{ox}}$ (V) | $E_{\text{re}}$ (V) | HOMO <sup>a</sup><br>(eV) | LUMO <sup>b</sup><br>(eV) | Bandgap <sup>c</sup><br>(eV) |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| MEH-PPV | 0.67                | -1.5                | -5.07                     | -2.97                     | 2.1                          |
| DP6-PPV | 1.44                | -1.09               | -5.84                     | -3.08                     | 2.76                         |
| HDD     | 1.23                | -1.13               | -5.63                     | -2.85                     | 2.78                         |
| HMM     | 0.75                | -1.34               | -5.15                     | -3.02                     | 2.13                         |
| HDM     | 0.82                | -1.12               | -5.22                     | -3.07                     | 2.15                         |
| HPD     | 1.23                | -0.97               | -5.63                     | -2.77                     | 2.86                         |
| HPM     | 0.76                | -0.91               | -5.16                     | -3.01                     | 2.15                         |

<sup>a</sup> HOMO =  $-|E_{\text{ox}}+4.4|$  <sup>b</sup> LUMO =  $-|HOMO+Bandgap|$ . <sup>c</sup> Bandgap calculated from the edge of UV-vis spectrum.

對於 DP 系列的高分子而言，HDD 及 HPD 具有超分枝結構，其氧化電位皆為 1.23 V，但是線性 DP6-PPV 之氧化電位卻上升到 1.44 V，多了 0.21 V。另外 MEH 系列超分枝高分子，其氧化電位無太大影響，但其還原電位卻因為引入雙頭單體 **M3** 影響而變低。MEH-PPV 之還原電位為 -1.5 V，HMM 之還原電位明顯降低為 -1.34 V，而 HDM 其還原電位更降低為 -1.12 V，與 DP6-PPV 之還原電位 -1.09 V 相近。可見還原電位容易被外來引入結構所影響，尤其以雙頭單體 **M3** 更為明顯。其 CV 曲線圖如 Figure 28、29 所示

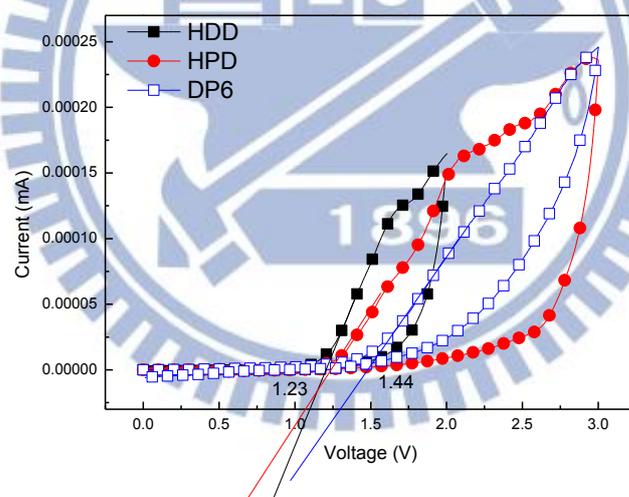


Figure 28. HDD、HPD 及 DP6-PPV 之 CV 曲線圖。其中實心方塊為 HDD，實心圓為 HPD，空心方塊為 DP6-PPV。

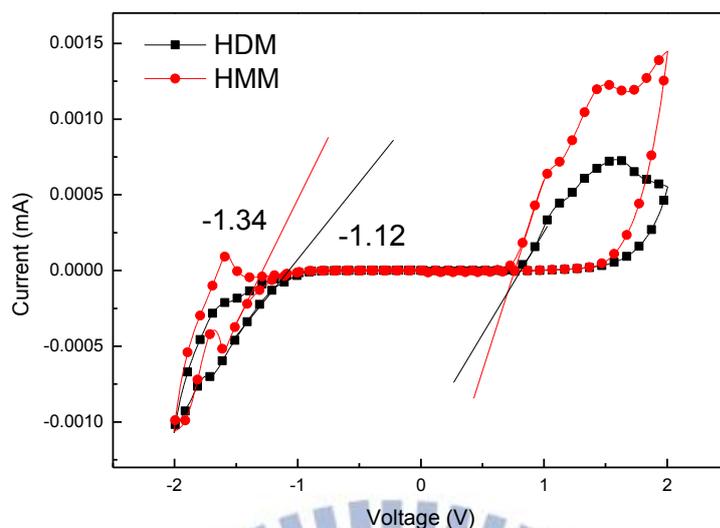


Figure 29 .HDM 及 HMM 之 CV 曲線圖。實心圓為 HMM，實心方塊為 HDM。

在引入雙頭單體 **M1** 後，幾乎所有的高分子之還原電位都比對照組下降了 0.1 V 至 0.2 V 不等，HPM 之還原電位相較於 HDM 少了 0.21 V，為 -0.91 V。而 HPD 其還原電位相較於 HDD 少了 0.16 V，下降到 -0.97 V，HPM 與 HPD 之還原電位數值皆接近 Perylene 之值(-0.93 V)<sup>[39]</sup>，顯示 Perylene 的引入明顯拉低其還原電位，如圖 Figure 30、31 所示。此現象在以往文獻中也有報導，例如 2009 年 Yuan 等人合出 Donor-Bridge-Acceptor 結構<sup>[40]</sup>，將 perylene 引入 Poly(*N*-vinylcarbazole) 之側鏈，發現其還原電位從 -2.3 V 上升到 -1.1 V。

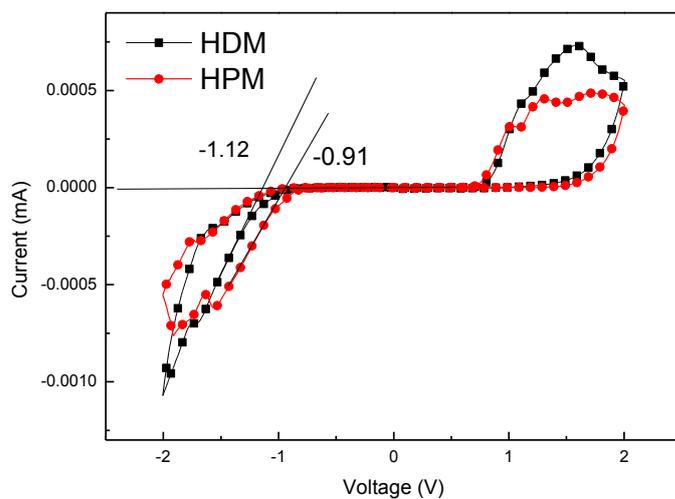


Figure 30. HDM 與 HPM 之 CV 曲線圖。實心圓為 HPM，實心方塊為 HDM。

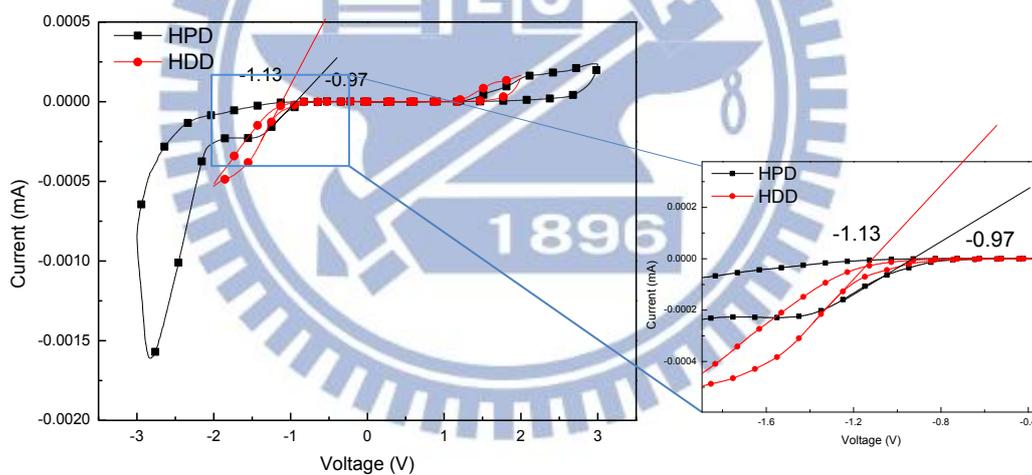


Figure 31. HPD 與 HDD 之 CV 曲線圖。其中實心方塊代表 HPD，實心圓代表 HDD。右圖為還原曲線之放大圖。

氧化還原電位除了提供高分子之 HOMO 及 LUMO 以外，還暗示了材料傳遞電洞或傳遞電子能力。還原峰的出現表示此材料為接受電子傾向，而氧化峰的出現表示此材料為接受電洞傾向，藉此可以了解到電子電洞注入的情形。

由 Table 5 可知，形成超分枝高分子結構對於 MEH-PPV 系列的還原電位有顯著的影響。由 CV 的結果推測，將還原電位更低的材料，例如將雙頭單體 M1 與 M3 引入 MEH-PPV 超分枝高分子結構中，能使 MEH-PPV 由原本的傳電洞材料，轉變為電子電洞注入較為平衡的材料。

另外，超分枝結構的引入可以明顯降低 DP6-PPV 系列的超分枝高分子之氧化電位，增加其電洞傳輸性質。也明顯降低 MEH-PPV based 的超分枝高分子之還原電位，此現象尚未被報導過，為全新之發現，其原因值得再深入研究。

### 3-3 高分子之光電性質

本部份針對 HDD、HDM、HPD、HPM、HMM、MEH-PPV 及 DP6-PPV 進行 UV 及 PL 的測量。

HDD、HPD 及 DP6-PPV 測量 UV-vis 光譜結果如 Figure 32 所示：

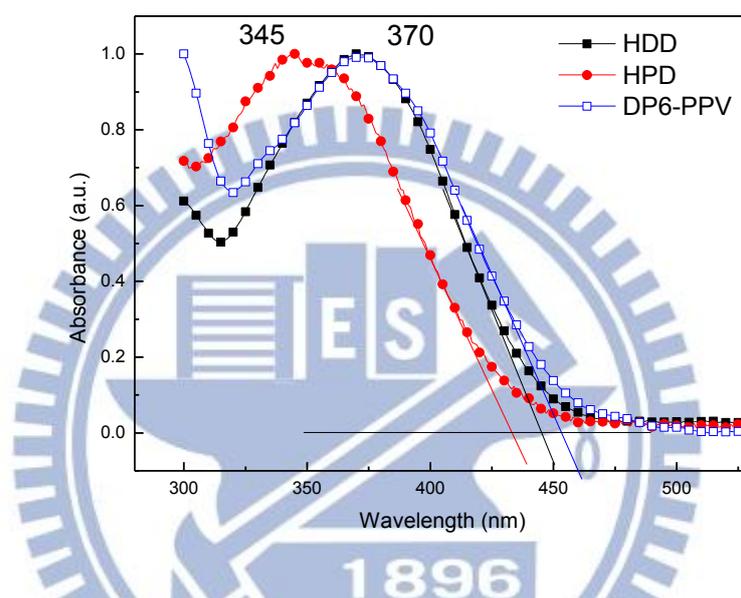


Figure 32. HDD、HPD 及 DP6-PPV 薄膜態之 UV-vis 吸收光譜。

由 Figure 32 顯示，具有超分枝結構之 HPD 其吸收峰明顯較 HDD 及 DP6-PPV 藍位移，乃因 Perylene 巨大團基的引入導致其堆疊變得更差。同時經計算得之，DP6-PPV 其能隙為 2.74 eV，HDD 為 2.78 eV，HPD 則為 2.86 eV，顯示堆疊降低能增加能隙。

由 Figure 33(A)中可看出 HDD 之 UV-vis 吸收光譜於溶液與薄膜態差異不大，最大吸收峰差值約為 11 nm，相較之下 DP6-PPV 於溶

液與薄膜態間之明顯差異，可推斷超分枝結構確實能有效防止堆疊。

薄膜態之 UV-vis 吸收因產生堆疊造成能量轉移，使其峰值略為紅位移，其波型亦略寬<sup>[41]</sup>。溶液態的最大吸收依波長由大到小，依序為 Toluene、THF、DCM 溶液，因為 Toluene 極性較小，高分子鏈較難在溶液中溶解展開，因而有堆疊傾向，導致其吸收呈現紅位移。THF 及 DCM 極性較大，能有效分散高分子鏈，使得其吸收偏向藍位移。

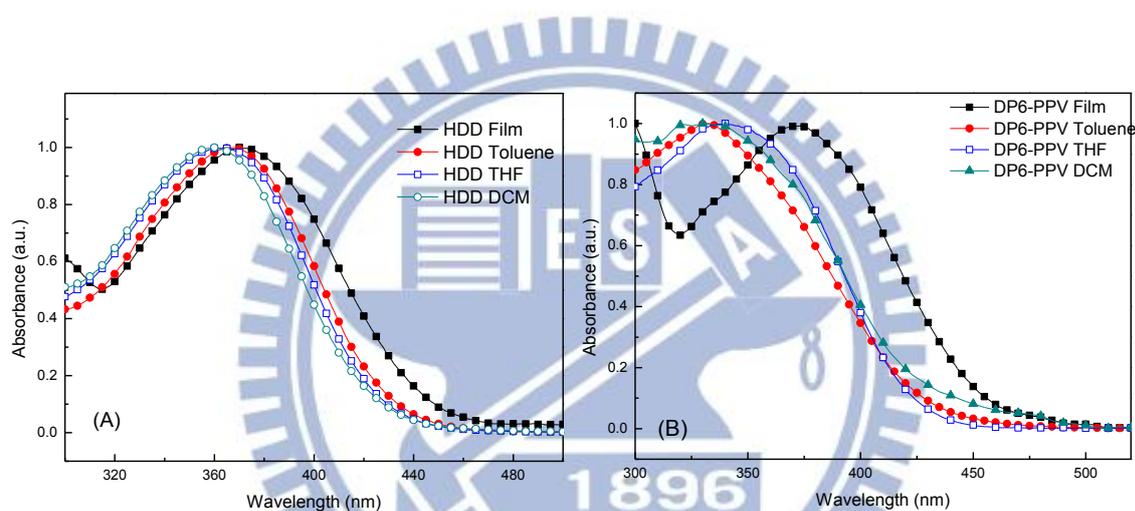


Figure 33. (A) HDD 與 (B) DP6-PPV 於溶液與薄膜態之 UV-vis 吸收光譜。

Figure 34 顯示 HPD 其薄膜與溶液態之最大吸收幾乎沒有差別，除了 DCM 溶液具有明顯的紅位移，可能是因為 Perylene 的引入導致 DCM 對高分子溶解度下降，因而造成 HPD 在 DCM 溶液中產生堆疊。而其餘溶液與薄膜態相似的吸收特性，再度證明了超分枝高分子特有的抗堆疊性質。

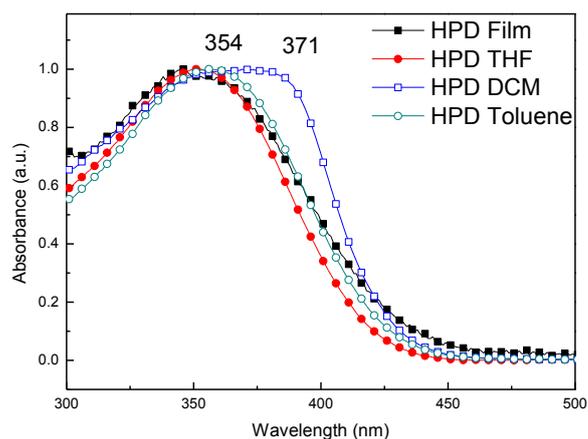


Figure 34. HPD 於溶液及薄膜態之 UV-vis 吸收光譜。

接下來針對 HMM、HDM、HPM 及 MEH-PPV 高分子作 UV-vis 吸收光譜測量，如 Figure 35 所示。

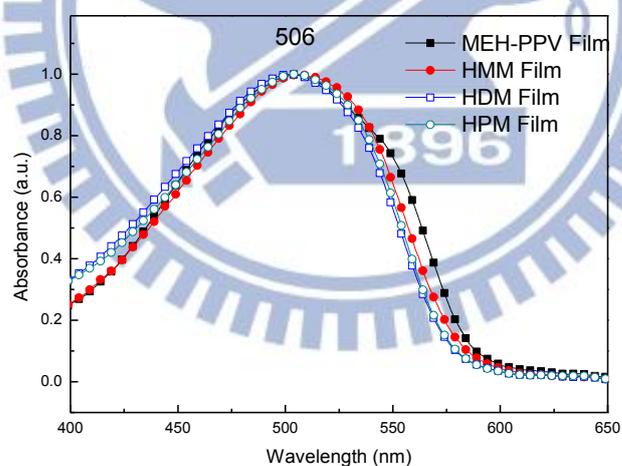


Figure 35. HMM、HDM、HPM 及 MEH-PPV 於薄膜態之 UV-vis 吸收光譜。

由 Figure 35 可知 HMM、HDM、HPM 及 MEH-PPV 此四種高分子，其最大吸收峰並無二致，約在 506 nm。經過計算，其能隙稍有

差異，分別為 2.1 eV (MEH-PPV)、2.13 eV (HMM)、2.15 eV (HDM 及 HPM)。由圖譜亦可觀察到，所有超分枝高分子 HMM、HDM 及 HPM 之波形都較線性 MEH-PPV 為窄，引入雙苯基取代之 **M3** 及 **M1** 的高分子也比只含有烷氧基取代結構的 HMM 還窄。這些現象都可以歸因於超分枝結構以及雙苯基導致的立體阻礙。

接下來進行 HDD、HPD 及 DP6-PPV 高分子的 PL 性質測量。Figure 36 顯示 HPD 之 PL 發光波長最短，約在 481 nm；HDD 與 DP6-PPV 次之，約為 493 nm，引入 perylene 之 HPD 其 PL 放射相較於 HDD、DP6 更偏藍位移。以上現象與 UV-vis 吸收結果相符，意即引入 perylene 造成更大立體阻礙，使得堆疊程度降低。

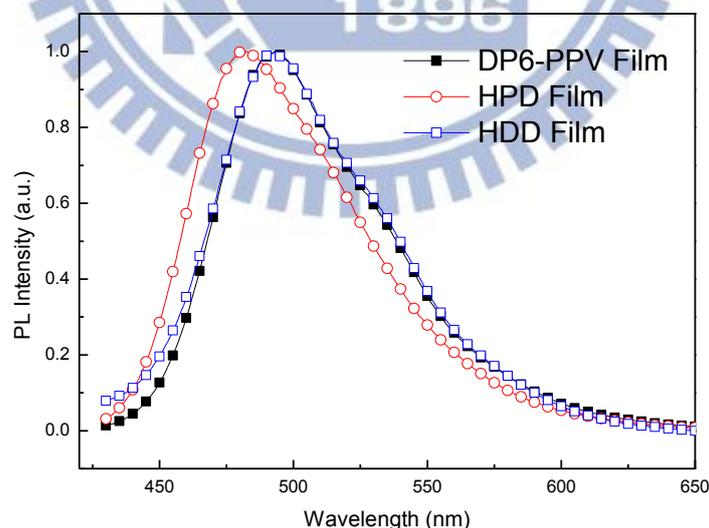


Figure 36. HDD、HPD 及 DP6-PPV 於薄膜態下的 PL 光譜。

Figure 37 顯示 HPD 於溶液及薄膜態之 PL 發光幾乎沒有差異，HDD 則有較明顯差異，在 THF 與薄膜態差異最大，約為 18 nm，引

入 perylene 團基增加立體阻礙使得放光藍位移。除此之外，固態薄膜有明顯肩峰，Toluene 溶液紅位移程度較小，THF 與 DCM 因極性關係較偏藍位移，以上現象皆與 UV-vis 光譜傾向相符。

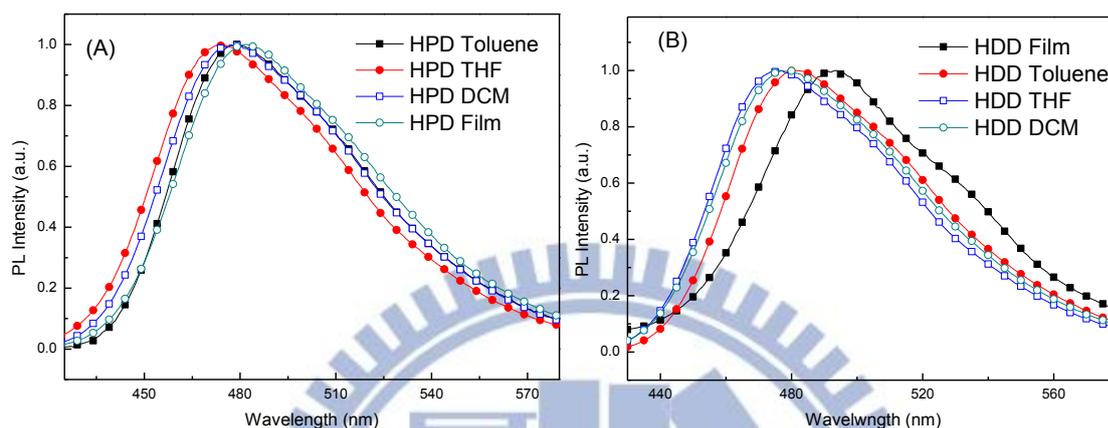


Figure 37. (A) HDD 與(B) HPD 於溶液及薄膜態之 PL 光譜。

接下來針對 HPM、HDM、HMM 與 MEH-PPV 高分子作 PL 放射測量。由 Figure 38 所示，其最大放射峰值約為 576-584 nm，差異不大。HMM 與 HPM 之最大放射峰值最為紅位移，約為 584 nm，波形並沒有出現肩峰，因為主鏈間的架橋結構，將高分子鏈間距縮短，導致其發光峰值紅位移，也阻礙了高分子鏈間有序排列，使其肩峰消失。根據文獻報導<sup>[42]</sup>，MEH-PPV 具有液晶相，其有序排列如 Figure 39 所示。此有序排列致使其 PL 放射出現明顯肩峰，約在 624 nm。故超分枝結構之引入，拉近主鏈距離，打亂主鏈之有序排列。

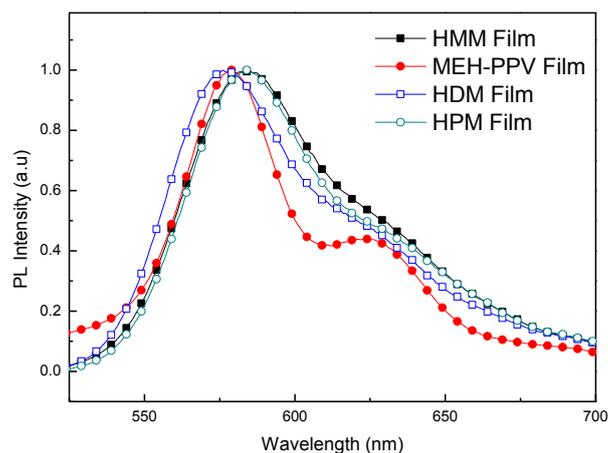


Figure 38. HMM、HDM、HPM 及 MEH-PPV 於薄膜態下之 PL 光譜。

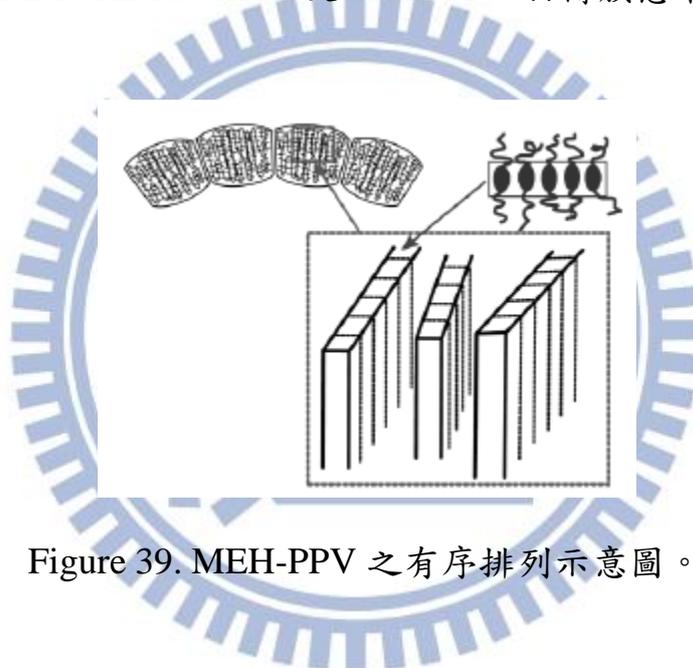


Figure 39. MEH-PPV 之有序排列示意圖。

由 Figure 40 可看出 HPM 在 Toluene 溶液中於 596 nm 有明顯的肩峰，顯示此結構在 Toluene 中排列較整齊，Perylene 平面團基容易造成堆疊。其形成原因可能是 Toluene 的苯環結構插入高分子鏈間，與 perylene 形成  $\pi-\pi$  interaction 使其堆疊更佳，排列更整齊。所有高分子材料之 UV-vis 吸收與 PL 放射之詳細數據，皆列於 Table 6。

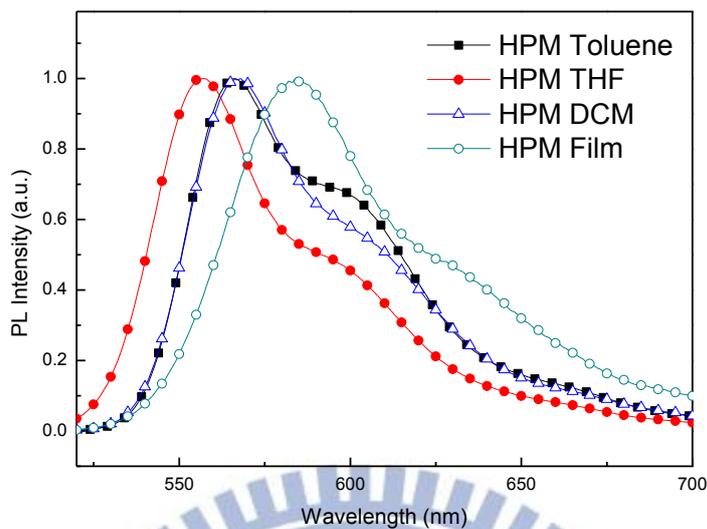


Figure 40. HPM 於溶液與薄膜態之 PL 光譜。

Table 6. 各高分子之 UV-vis 吸收與 PL 放射最大峰值。

| Polymer | UV-vis (nm) |         |     |     | PL (nm) |         |     |     |
|---------|-------------|---------|-----|-----|---------|---------|-----|-----|
|         | film        | Toluene | THF | DCM | film    | Toluene | THF | DCM |
| MEH-PPV | 503         | 498     | 500 | 498 | 579     | 558     | 558 | 569 |
| HMM     | 505         | 498     | 498 | 498 | 584     | 556     | 553 | 559 |
| HDM     | 504         | 495     | 492 | 488 | 576     | 557     | 553 | 560 |
| HPM     | 505         | 499     | 491 | 499 | 584     | 566     | 556 | 566 |
| DP6-PPV | 372         | 332     | 339 | 330 | 493     | 482     | 474 | 476 |
| HDD     | 371         | 367     | 363 | 359 | 493     | 482     | 476 | 479 |
| HPD     | 345         | 356     | 352 | 369 | 481     | 479     | 474 | 477 |

### 3-4 高分子之熱穩定性及相轉移探討

Figure 41 為所有超分枝高分子之 TGA 曲線圖， $T_d$  取 5% 重量損失之溫度。其中 HDD、HDM、HPD 之  $T_d$  皆超過  $400^\circ\text{C}$ ，展現出優良的熱穩定性；HDM 與 HMM 之  $T_d$  分別  $388^\circ\text{C}$  與  $298^\circ\text{C}$ ，熱穩定性稍差。從化學結構來看，HDD 與 HPD 高分子中，因其具有剛硬苯環結構及超分枝構形，使其擁有高度熱穩定性，其中引入 perylene 架橋之 HPD 高分子  $T_d$  更勝於以柔軟碳鏈為架橋之 HDD 高分子，高達  $454^\circ\text{C}$ 。

HMM、HPM 及 HDM 之  $T_d$  較低，因為 MEH-PPV 主鏈結構較柔軟。HMM 之  $T_d$  為  $298^\circ\text{C}$ ，與線性 MEH-PPV 之  $T_d$  相仿<sup>[43]</sup>，因只含 MEH-PPV 主鏈及柔軟碳鏈架橋。引入雙頭單體 **M3** 之超分枝高分子 HDM 其  $T_d$  明顯增加到  $388^\circ\text{C}$ ，而引入雙頭單體 **M1** 之超分枝高分子 HPM 其  $T_d$  更增加到  $427^\circ\text{C}$ ，皆因材料結構剛硬性增強所致。眾所皆知，高分子之分子量影響其熱穩定性甚鉅，但 HMM 及 HPM 其分子量相仿， $T_d$  卻相差超過  $100^\circ\text{C}$ ，足可證明材料結構剛硬性增強可大幅提升熱穩定性

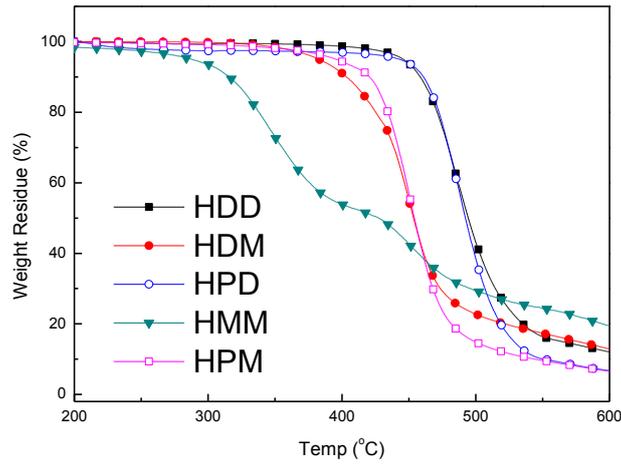


Figure 41. HDD、HDM、HPD、HMM 及 HPM 高分子之 TGA 曲線圖。

HPM 及 HPD 之 DSC 曲線圖如 Figure 42、43 所示，其  $T_g$  約為  $114^\circ\text{C}$ ，高於 MEH-PPV 之  $T_g$  ( $75^\circ\text{C}$ )；HPD 其  $T_g$  約為  $197^\circ\text{C}$ ，遠高於線性 DP6-PPV 之  $T_g$  ( $137^\circ\text{C}$ )<sup>[44]</sup>，其溫度之提升皆可歸因於超分枝結構與 perylene 剛硬團基阻礙高分子主鏈之蠕動。所有高分子材料之  $T_d$  與  $T_g$  之詳細數據，皆列於 Table 7。

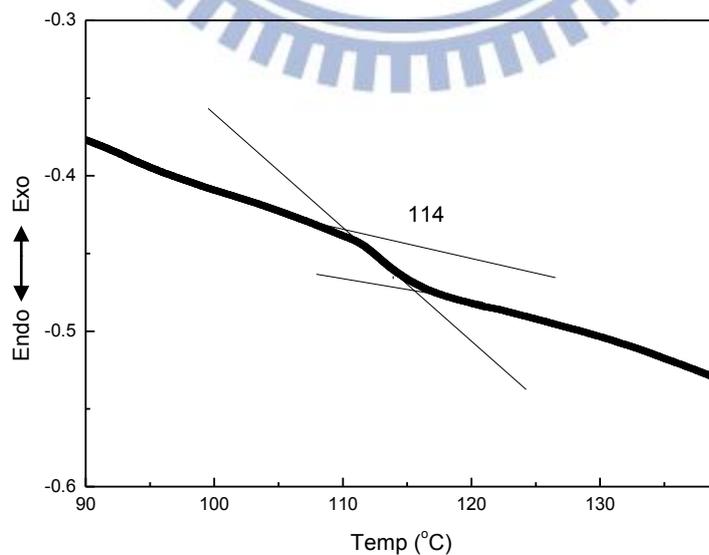


Figure 42. HPM 之 DSC 曲線圖。

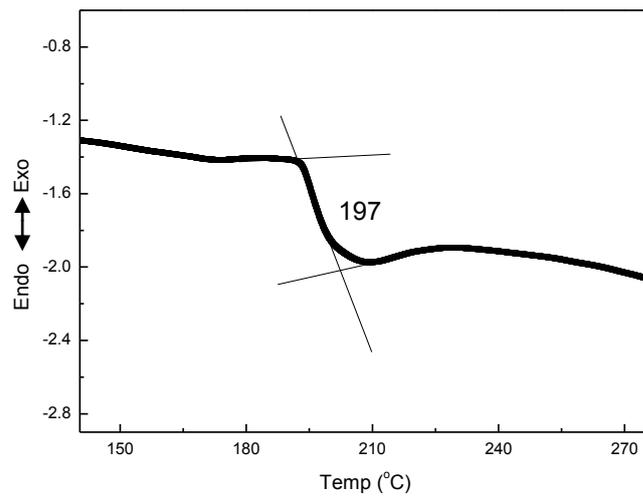


Figure 43. HPD 之 DSC 曲線圖。

Table 7. 各高分子之  $T_d$  與  $T_g$  之詳細數據。

|         | DP6-PPV | HDD | HPD | MEH-PPV | HMM | HDM | HPM |
|---------|---------|-----|-----|---------|-----|-----|-----|
| $T_d^a$ | 427     | 449 | 454 | 298     | 298 | 388 | 427 |
| $T_g^a$ | 137     | 186 | 197 | 75      | 118 | 119 | 114 |

<sup>a</sup> 單位為 °C。

### 3-5 PLED 元件表現

HDD 之亮度-伏特-電流密度曲線圖如 Figure 44(A)所示。其膜厚約為 39 nm，最大亮度為  $280 \text{ cd/m}^2$ ，驅動電壓約在 5.7 伏特左右；其電流效率對電流密度曲線圖如 Figure 44(B)所示，最高效率達到 0.009 cd/A；其電激發光(EL)光譜圖如 Figure 44(C)所示，最大放射波長約在 482 nm。

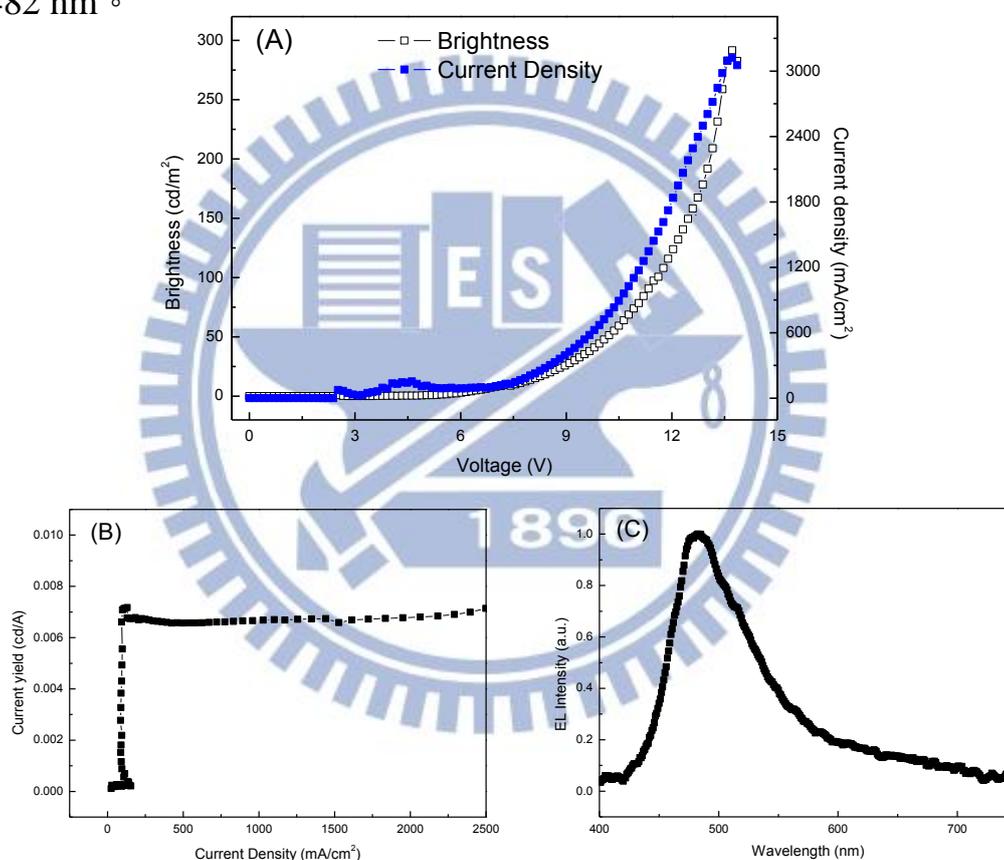


Figure 44. HDD 之(A)亮度-伏特-電流密度曲線圖、(B) 電流效率-電流密度曲線圖與(c) 電激發光光譜圖。

HPD 之亮度-伏特-電流密度曲線圖如 Figure 45(A)所示，其膜厚約為 20 nm，最大亮度為  $83 \text{ cd/m}^2$ ，驅動電壓約在 6.7 伏特左右；其電流效率-電流密度曲線圖如 Figure 45(B)所示，最大效率約為 0.003 cd/A；其電激發光光譜圖如 Figure 45(C)所示，最大放射波長約在 473 nm。

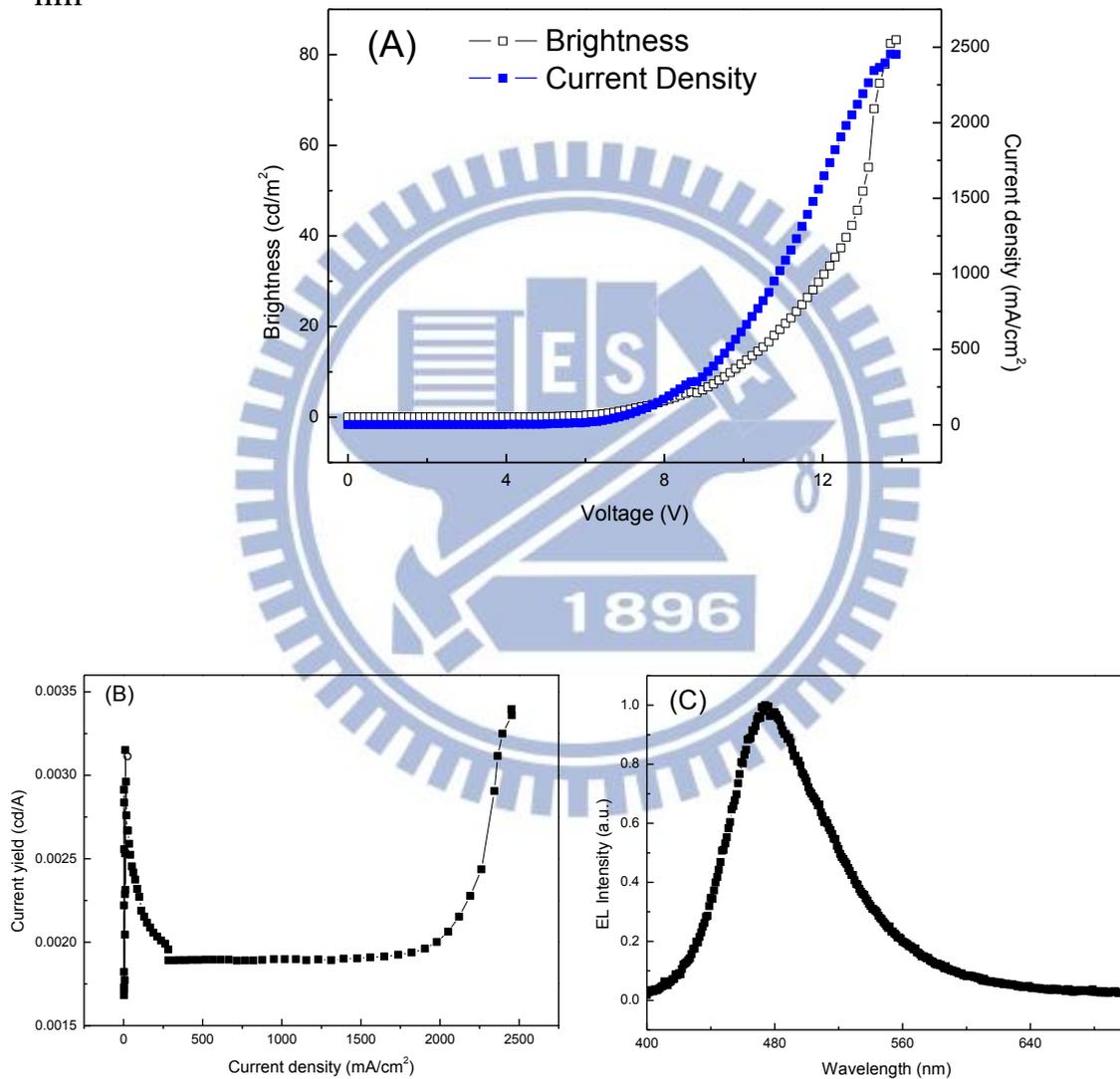


Figure 45. HPD 之(A) 亮度-伏特-電流密度曲線圖、(B) 電流效率-電流密度曲線圖與(C) 電激發光光譜圖。

DP6-PPV 之亮度-電壓-電流密度曲線圖如 Figure 46(A)所示，其膜厚約為 50 nm，最大亮度為  $97 \text{ cd/m}^2$ ，驅動電壓約在 15 伏特；其電流效率對電流密度曲線圖如 Figure 46(B)所示，最高效率約為  $0.008 \text{ cd/A}$ ；其電激發光光譜圖如 Figure 46(C)所示，最大放射為 475 nm。

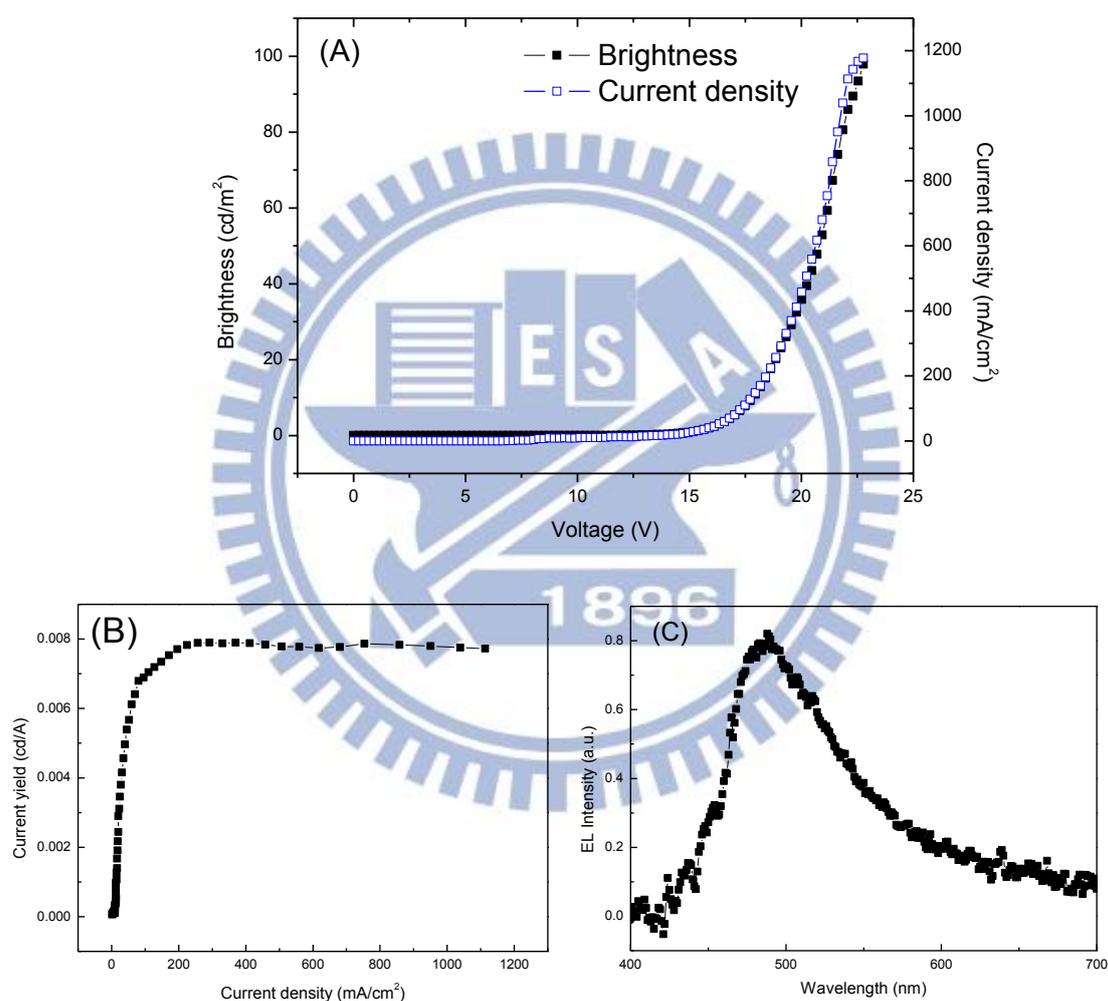


Figure 46. DP6-PPV 之(A)亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)電流效率對電流密度曲線圖與(C)電激發光光譜圖。

HPM 之亮度-電壓-電流密度曲線圖如 Figure 47(A)所示，其膜厚約為 130 nm，最大亮度為  $342 \text{ cd/m}^2$ ，驅動電壓約在 7.8 伏特；其電流效率-電流密度曲線圖如 Figure 47(B)所示，最高效率約為  $0.035 \text{ cd/A}$ ；其電激發光光譜圖如 Figure 47(C)所示，最大放射波長約在 561 nm。

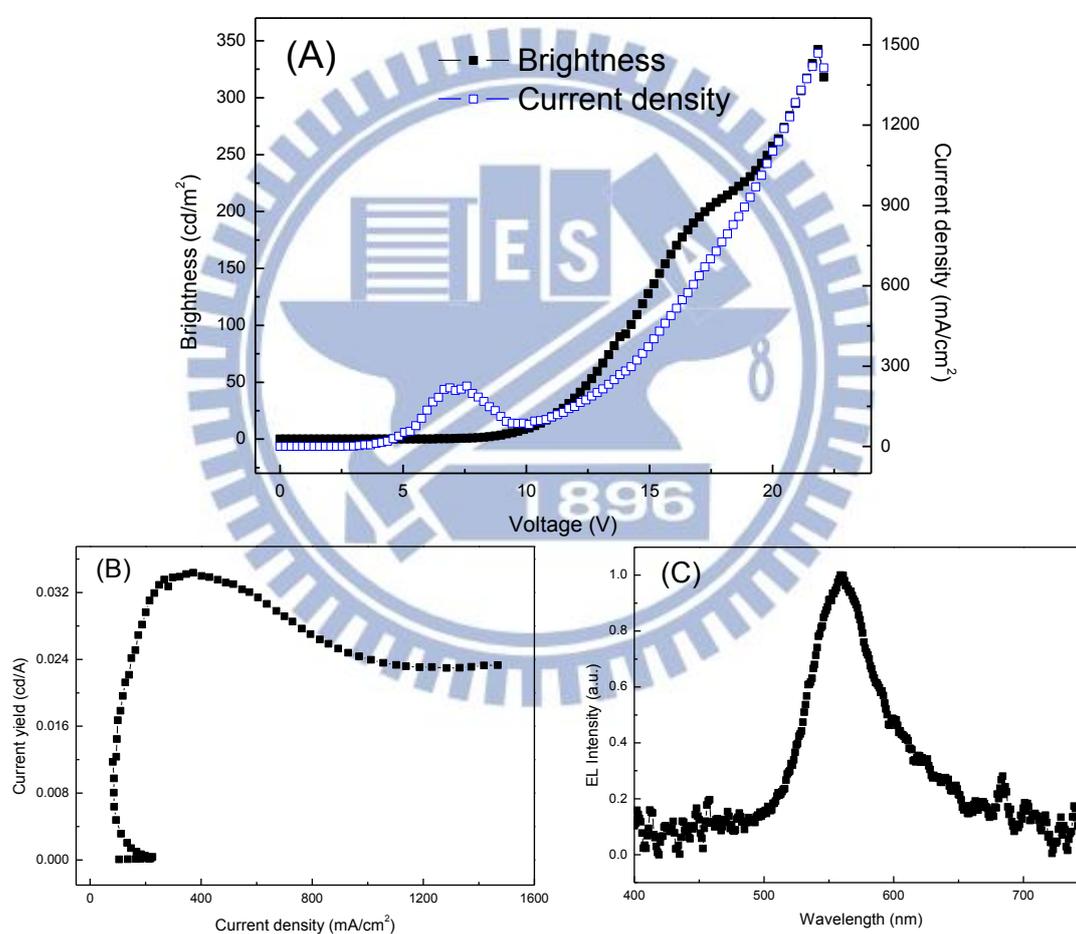


Figure 47.(A) HPM 之亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B) 電流效率-電流密度曲線圖與(C) 電激發光光譜圖。

HDM 之亮度-電壓-電流密度曲線圖如 Figure 48(A)所示。其驅動電壓約在 3.7 伏特，膜厚約在 130 nm，最大亮度為  $73 \text{ cd/m}^2$ ；其電流效率-電流密度曲線圖如 Figure 48(B)所示，最大效率約在  $0.007 \text{ cd/A}$ ；其電激發光光譜圖如 Figure 48(C)所示，最大放射波長約在  $571 \text{ nm}$ 。

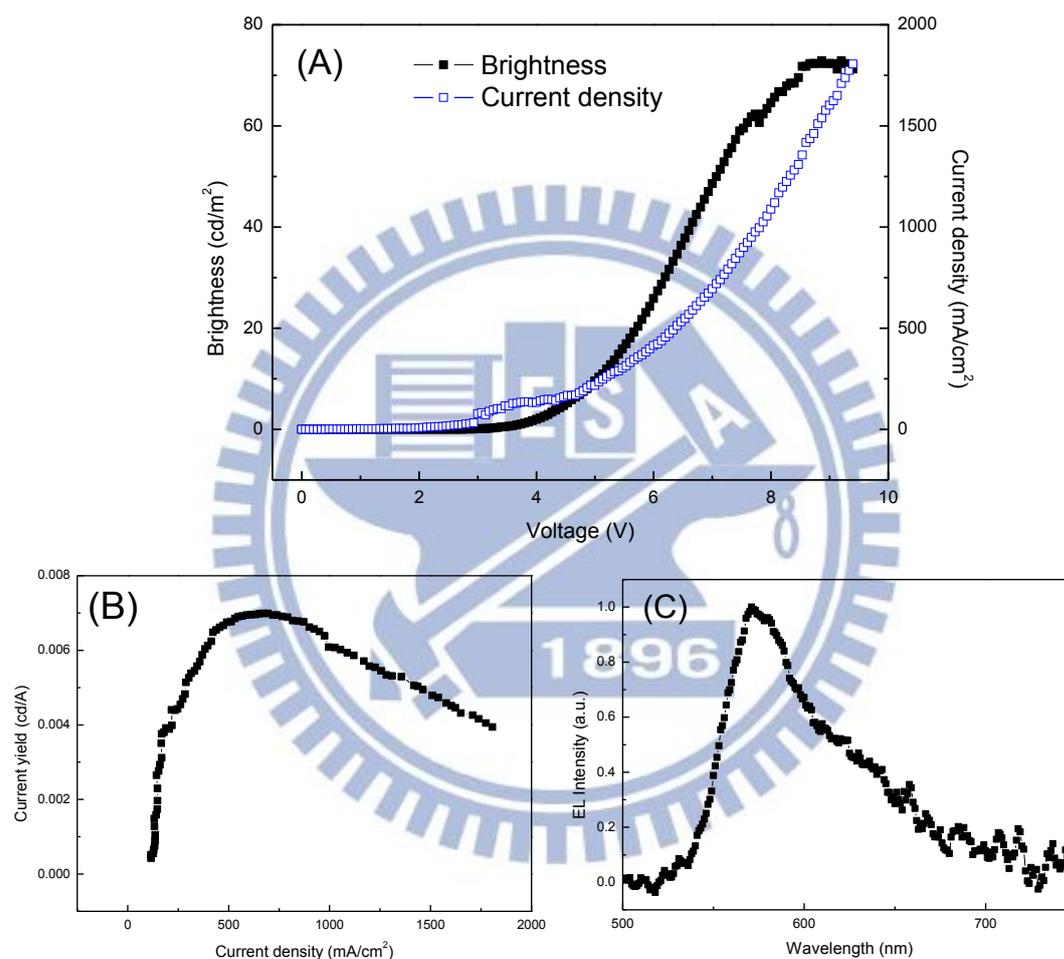


Figure 48. HDM 之(A)亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B) 電流效率-電流密度曲線圖與(C) 電激發光光譜圖。

MEH-PPV 之亮度-電壓-電流密度曲線圖如 Figure 49(A)所示，其驅動電壓約在 4.8 伏特，膜厚約為 138 nm，最大亮度約為 63  $\text{cd/m}^2$ ，低於 HPM 及 HDM；其電流效率對電流密度曲線圖如 Figure 49(B)所示，最高效率約為 0.0065  $\text{cd/A}$ ；其電激發光光譜圖如 Figure 49(C)所示，最大放射波長約為 574 nm，另有一明顯肩峰出現在 620 nm。

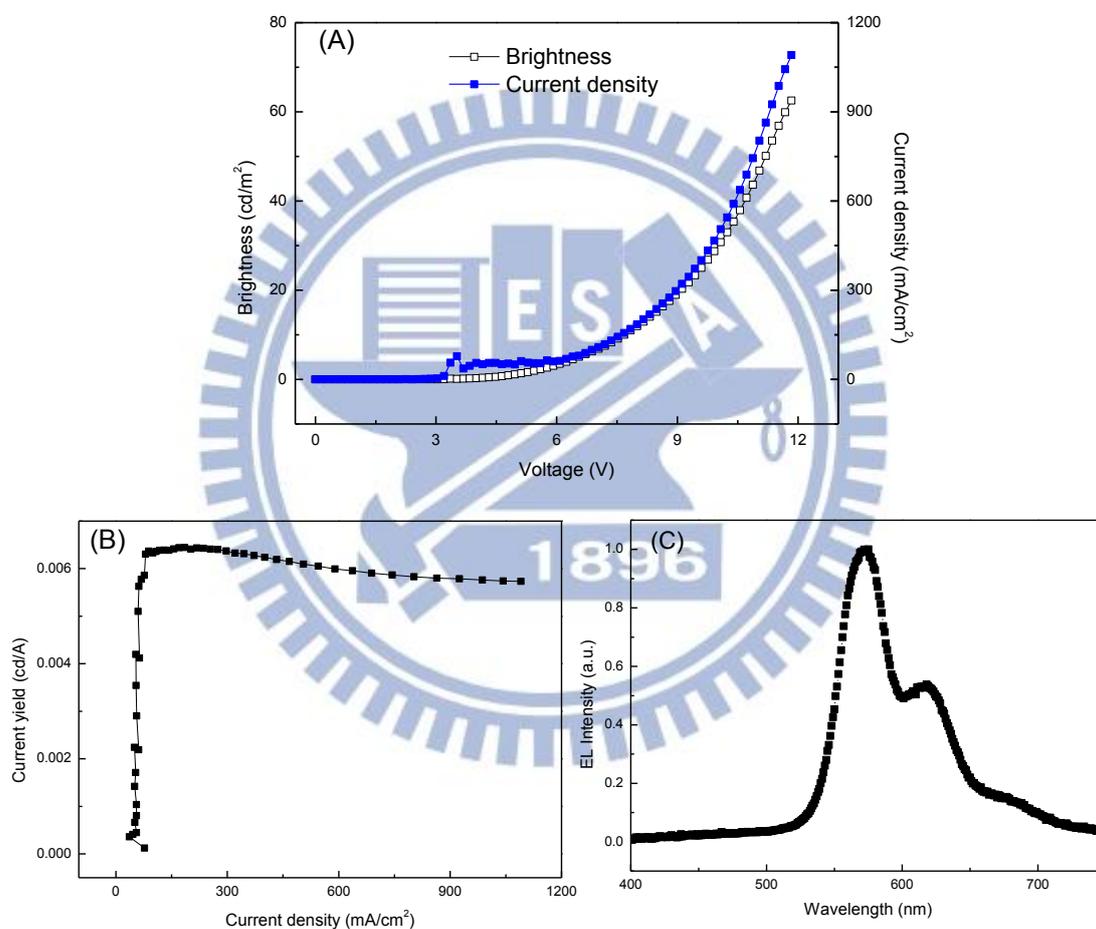


Figure 49. MEH-PPV 之(A)亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)電流效率-電流密度曲線圖與(C)電激發光光譜圖。

HMM 之亮度-電壓-電流密度曲線圖如 Figure 50(A)所示，驅動電壓約在 5.7 伏特，最大亮度為  $13 \text{ cd/m}^2$ ；其電流效率對電流密度曲線圖如 Figure 50(B)所示，最高效率約為  $0.0017 \text{ cd/A}$ ；其電激發光光譜圖如 Figure 50(C)所示，最大放射波長約為  $567 \text{ nm}$ 。

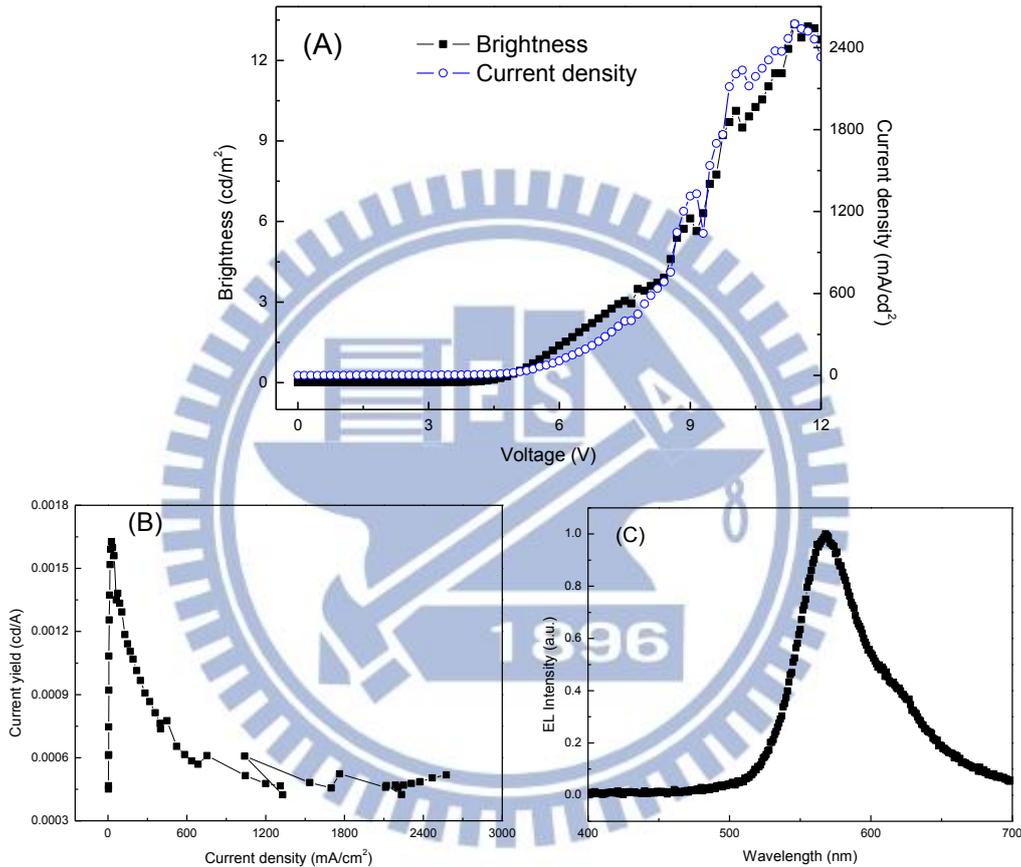


Figure 50. HMM 之(A)亮度-電壓-電流密度曲線圖、(B)電流效率-電流密度曲線圖與(C)電激發光光譜圖。

所有材料之元件數據皆整理於 Table 8。

Table 8. 所有高分子材料之元件性質。

|         | 驅動電壓 <sup>a, b</sup> | 最大亮度 <sup>c</sup> | 最高效率 <sup>d</sup> | EL 放射波長 <sup>e</sup> |
|---------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| HDD     | 5.7                  | 282               | 0.008             | 482                  |
| HPD     | 6.7                  | 83                | 0.003             | 473                  |
| DP6-PPV | 15                   | 97                | 0.008             | 488                  |
| HDM     | 3.7                  | 73                | 0.007             | 571                  |
| HPM     | 7.8                  | 342               | 0.035             | 561                  |
| MEH-PPV | 4.8                  | 63                | 0.0065            | 574, 620             |
| HMM     | 5.7                  | 13                | 0.0017            | 567                  |

<sup>a</sup>單位為 V。<sup>b</sup>驅動電壓定義為當元件亮度達到 1 cd/m<sup>2</sup> 之電壓。<sup>c</sup>單位為 cd/m<sup>2</sup>。<sup>d</sup>單位為 cd/A。<sup>e</sup>單位為 nm。

HDD 擁有最低驅動電壓、最高亮度及最高效率，歸因於其較低之能障，能使電子電洞較易注入。

MEH-PPV 系列中，引入 M1、M3 單體之超分枝系列高分子材料 HPM、HDM 其亮度大於 MEH-PPV，且 EL 並無出現肩峰。HPM 高分子之亮度與效率皆最佳，應是引入 perylene 團基使材料更傾向讓電子注入，進而增益其元件效率。

HPD、HPM、HDD 其 EL 峰值相較於 PL 藍位移約 10-20 nm，在過去文獻上亦曾發表過類似現象<sup>[45, 46, 47, 48, 49]</sup>，其發生原因並不清楚，但可從 PL 與 EL 之放光機制與能階改變來探討<sup>[45, 46]</sup>。PL 之放光與載子之遷移率關係很小，且易發生在遷移率較低的區域，因為遷移率高

的區域容易使載子發生非輻射性再結合(Nonradiative Recombination)；反之，EL 之放光需要電子電洞對有效的再結合，因此 EL 放光較易發生在遷移率高的區域。

關於 EL 藍位移的現象，在此我們提出假設：在載子注入的過程中，電洞沿著高分子主鏈傳輸，電子沿著 perylene 架橋結構傳輸，創造出新的再結合途徑，其能階差大於 PL，使得 EL 光譜藍位移。此假設符合觀察，此放光途徑及確切能階值尚待進一步驗證。



#### 第四章 結論

本研究成功合成出以四氯駢苯二醯亞胺作為架橋之聚(1,4-仲苯乙烯)超分枝共軛高分子。M3 單體以 1 wt% 之比例加入聚合時，HDD 之分子量成長 1.5 倍。HDM 之  $\bar{M}_n$  達到  $1.7 \times 10^5$  g/mol,  $\bar{M}_w$  達到  $4.7 \times 10^5$  g/mol, 其分子量成長 3 倍。當雙頭單體比例太高時，無論是  $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$  與分子量分佈表現均較差。超分枝結構的引入可以明顯降低 DP6-PPV 之氧化電位，進而增加其電洞傳輸性質，也明顯降低 MEH-PPV 系列超分枝高分子之還原電位。將雙頭單體 M1 與 M3 引入 MEH-PPV 超分枝高分子結構中，能使 MEH-PPV 由原本的傳電洞特性，轉變為電子電洞注入較為平衡的材料。

引入超分枝結構與 perylene 剛硬團基，使得 DP6-PPV 系列高分子之 UV-vis 吸收與 PL 放射產生藍位移；對 MEH-PPV 系列高分子而言，超分枝結構之 UV-vis 吸收圖譜相較於 MEH-PPV 較窄，以上現象皆顯示超分支高分子帶來明顯的抗堆疊性質。MEH-PPV 系列超分枝高分子之 PL 放射其肩峰相較於線性 MEH-PPV 顯得較不明顯，可歸因於超分枝結構拉近主鏈距離，打亂主鏈之有序排列。

所有的超分枝高分子皆顯示出優異的熱穩定性，在引入具有剛硬苯環結構後，其  $T_d$  皆達 377 °C 以上，乃因超分枝構形與剛硬苯環結構使其擁有高度熱穩定性。所有超分枝高分子在引入 perylene 架橋後，

$T_g$  皆明顯提升，可歸因於超分枝結構與 perylene 剛硬團基阻礙高分子主鏈之蠕動。

元件測量結果顯示，DP6-PPV 系列中表現最佳為 HDD，亮度達  $282 \text{ cd/m}^2$ ，效率達  $0.008 \text{ cd/A}$ ，歸因於其較低之載子注入位障。在 MEH-PPV 系列中，HPM 效率最高且亮度最大，分別達  $0.035 \text{ cd/A}$  及  $342 \text{ cd/m}^2$ ，可歸因於 perylene 團基使電子注入的傾向增大，進而增加電子電洞對再結合而放光之機率。



參考文獻：

- [1] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- [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.; Burns, P. L. ; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *37*, 539.
- [4] Grimsdale, A. C. ; Chan, K.L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897
- [5] Perepichka, D. F. ; Perepichka, I. F.; Meng, H. Wudl, F. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Chap. 2, (Taylor & Francis), 2007.
- [6] Schenk, R. ; Gregorius, H. ; Meerholz, K. ; Heinze, J.; Miillen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634.
- [7] Braun, D.; Heeger, A. *J. Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- [8] Yu, G.; Gao, J. ; Hummelen, J. C. ; Wudl, F. ; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789.
- [9] Pei, Q.; Yu, G.; Zhang, C. Yang, Y.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *269*, 1086.
- [10] Hsieh, B. R.; Yu, Y. ; Forsythe, E. W. Schaaf, G. M.; Feld, W. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 231.
- [11] Rothberg, L. J. ; Yan, M. ; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Kwock, E. W.; Miller, T. M. *Synth. Met.* **1996**, *80*, 41.
- [12] Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183.
- [13] Hawker, C. J.; Chu, F. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4370.
- [14] Peng, H. ; Cheng, L.; Luo, J. D.; Xu, K. T.; Sun, Q. H.; Dong, Y. P. ; Salhi, F.; Lee, P. P. S.; Chen, J. W.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5349.
- [15] Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583.
- [16] Voit, B. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2679.
- [17] Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.

- [18] Xin, Y.; Wen, G. A.; Zeng, W. J.; Zhao, L.; Zhu, X. R.; Fan, Q. L. Feng, J. C.; Wang, L. H.; Bo, W. W.; Cao, P. Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6755.
- [19] Zhang, Y. D.; Wang, L. M.; Wada, T.; Sasabe, H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1359.
- [20] Tao, X. T.; Zhang, Y. D.; Wada, T.; Sasabe, H.; Suzuki, H. Watanabe, T.; Miyata, S. *Adv. Mater.* **1996**, *34*, 226.
- [21] Lin, T.; Hea, Q.; Bai, F.; Dai, L. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 122.
- [22] He, Q.; Lin, T.; Yang, J.; Lin, H.; Bai, F. *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 196.
- [23] Li, J.; Bo, Z. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2013.
- [24] Paul, G. K.; Mwaure, J.; Argun, A. A.; Taranekar, P.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7789
- [25] Wu, C. W.; Lin, H. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7232
- [26] Taranekar, P.; Qiao, Q.; Jiang, H.; Ghiviriga, I.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8958.
- [27] Guo, T.; Guan, R.; Zou, J.; Liu, J.; Ying, L.; Yang, W.; Wu, H. Cao, Y. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2193.
- [28] Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y. S.; Deppisch, M.; Krause, A. M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Knemmann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215.
- [29] O'Neil, M. P.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Gosztola, D. G.; Gaines III, L. M.; Wasielewski, R. *Science* **1992**, *257*, 63.
- [30] Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490.
- [31] Silbri, M.; Saws, H. R. R.; Husain, S. Krogh-Jespenn, K. K. J.; Westbrook, J. D.; Bird, G. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7988.
- [32] Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russell, T. P.; Emrick, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1079.
- [33] Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C. Müllen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- [34] Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C. da Silva Filho, D. A.; Bre´das, J. L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281.
- [35] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *193*, 1119.

- [36] Zhan, X.; Tan, Z.; Domercq, B.; An, Z., Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y. Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246.
- [37] Neef, C. J.; Ferraris, J. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2311.
- [38] Li, Y.; Cao, Y.; Gao, J.; Wang, D.; Yu, G.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1999**, *99*, 243.
- [39] Chen, Z.; Debije, M. G.; Debaerdemaeker, T.; Osswald, P.; Würthner, F. *ChemPhysChem.* **2004**, *5*, 137.
- [40] Yuan, M. C.; Su, M. H.; Chiu, M. Y. Wei, K. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1298.
- [41] Nguyen, T. Q.; Doan, V. B.; Schwartz, J. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068.
- [42] Chen, S. H.; Su, A. C. Chou, H. L.; Peng, K. Y.; Chen, S. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 167.
- [43] Liu, Y.; Liu, M. S.; Li, X. C.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3301.
- [44] 陳俊太，“雙苯環取代之聚(1,4-仲苯基乙烯)之合成及其在發光二極體之應用”，國立交通大學應用化學所碩士論文，九十年六月。
- [45] Qu, J. Q.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Jaiser, F.; Yang, X. H.; Neher, D. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8297.
- [46] Zhang, C.; Braun, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 5177.
- [47] Grem, G.; Ledizky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 36.
- [48] Vestweber, H.; Greiner, A.; Lemmer, U.; Mahrt, R.F.; Richert, R.; Heitz, W.; Bässler, H. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 661.
- [49] Berggren, M.; Gustafsson, G.; Inganäs, O.; Andersson, M. R.; Wennerström, O.; Hjertberg, T. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 488.