

第六章 實驗部份

6.1 試藥

二氧化矽 (SiO_2) 奈米顆粒係取自 SPCI S.A.公司，平均粒徑為 20 nm 及 100 nm，分散在乙二醇 (EG) 中。二氧化鈦 (TiO_2) 奈米顆粒係取自德國 Degussa 公司，平均粒徑為 20 nm，為固體粉末狀態。PPV 前驅高分子溶液係由專人合成。

6.2 儀器

為了鑑定所得的奈米複合薄膜特性，採用下列測試儀器：

(1)紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer) :

係使用 CARY 5G 型吸收光譜儀。樣品薄膜係成膜於潔淨的玻璃基板上。

光譜單位為 nm，量測範圍為 300 nm 至 800 nm。

(2)紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer ; IR) :

係使用 BRUKER IFS- 28 型紅外線光譜儀。固體樣品與溴化鉀粉末混合壓

片。光譜單位為 cm^{-1} ，量測範圍為 4000 cm^{-1} 至 400 cm^{-1} 。

(3)拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer) :

係使用 BRUKER RFS 100 型拉曼光譜儀。樣品薄膜係成膜於潔淨的玻璃

基板上。光譜單位為 cm^{-1} ，量測範圍為 100 cm^{-1} 至 3500 cm^{-1} 。

(4)掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM) :

係使用 JSM 6400-F 型掃描式電子顯微鏡。樣品薄膜係成膜於潔淨的玻璃基板，再將樣品基板以銀膠固定於黃銅樣品盤上。觀察倍率為 1000 至 65000 倍。

6.3 樣品配製

6.3.1 PPV/氧化物奈米複合材料之配製

二氧化矽奈米顆粒已分散在 EG 中，不須純化而直接取用。二氧化鈦分散溶液係將二氧化鈦奈米粉置於蒸餾水中，並以超音波震盪八小時。所有奈米分散溶液均過濾處理後（孔徑 10 μm ）再進行高分子混合溶液配製。

在 PPV 混合溶液配製方面，將 SiO_2 (100 nm) / EG 溶液與 PPV 前驅高分子溶液混合，重量百分濃度為 1% , 2% , 4% 及 8% （相對於高分子之用量），分別標示為 PPV / SiO_2 (A) ~ (D)，並以超音波震盪一小時。 SiO_2 (20 nm) / EG 與 PPV 前驅高分子溶液亦以相同比例混合，分別標示為 PPV/ SiO_2 (E) ~ (H)，並以超音波震盪一小時。另將 TiO_2 (20 nm) / H_2O 與 PPV 前驅高分子溶液混合，重量百分濃度亦為 1% , 2% , 4% 及 8% ，分別標示為 PPV/ TiO_2 (A) ~ (D)，並以超音波震盪一小時。

薄膜製作依成膜方式的不同，可分為旋轉塗佈 (Spin-coating) 與直接塗佈 (Casting) 兩種。旋轉塗佈方式係於潔淨的玻璃基板上佈滿高分子溶液，靜待 60 秒後執行旋轉塗佈，轉速 2000 rpm，時間 30 秒，適用於紫外-

可見光譜、螢光光譜量測、薄膜表面分析及發光二極體元件製作。直接塗佈方式係將 50 μm 的高分子溶液佈滿整片玻璃基板或是溴化鉀 (KBr) 錠上，於氮氣下使其自然乾燥成膜，適用於紅外線光譜、拉曼光譜、螢光光譜量測及發光二極體元件製作。

熱轉化程序 (Thermal conversion) 係將 PPV 前驅物複合高分子薄膜於真空狀態下，以 100 加熱一小時、200 加熱一小時、300 加熱一小時執行熱轉化程序。

6.3.2 MEH-PPV/氧化物奈米複合材料之配製

我們選用對二甲苯 (*p*-Xylene) 做為此系列研究之溶劑，因其具有溶解度佳，沸點高之優點。另外由於分散 SiO_2 之溶劑 EG 和 *p*-Xylene 並不互溶，必須先量取所需之 SiO_2 /EG 溶液，將其置於真空下加熱除去溶劑乙二醇，接著秤取所需之 MEH-PPV 及溶劑 *p*-Xylene 加入其中，再以超音波震盪八小時。所有的高分子濃度均為 8 mg / mL，奈米顆粒之比例為 1%，2%，4% 及 8% (相對於高分子之用量)，分別標示為 MEH / SiO_2 (20nm) (A) ~ (D)，MEH / SiO_2 (100 nm) (E) ~ (H)，及 MEH / TiO_2 (20 nm) (A) ~ (D)。

薄膜製作方式和 6.3.1 節相同，針對紫外-可見光譜，薄膜表面分析，採用旋轉塗佈方式；對於紅外光譜、拉曼光譜、螢光光譜及二極體元件製作，採用直接塗佈方式。MEH-PPV 的合成步驟如下 (流程見下頁 Scheme 3)：

1-Methoxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzene (8)

於 500 毫升雙頸瓶中置入 4-methoxyphenol (40 克, 0.323 莫耳)、氫氧化鉀 (18.2 克, 0.325 莫耳)、少量碘化鉀與 150 毫升氘甲烷, 加熱迴流一小時後, 由側頸加液漏斗慢慢滴入 2-ethylhexyl bromide (66 克, 0.342 莫耳), 加熱迴流 16 小時。之後將溶液過濾, 濾液濃縮除去氘甲烷, 加入 100 毫升醋酸乙酯, 並以 5% 氯化氫水溶液清洗兩次, 飽和食鹽水清洗一次。將有機層濃縮, 所得粗產物再以凝膠管柱層析 (正己烷/醋酸乙酯 = 6/1) 來純化, 得無色液體產物 55 克, 產率 72%。

2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-bisbromobenzene (9)

於 250 毫升雙頸瓶中置入化合物 **8** (6.4 克, 0.027 莫耳)、三聚甲醛 (4.06 克, 0.135 莫耳)、10 毫升 45% 之溴化氫溶液與 25 毫升醋酸, 於 70 °C 下加熱迴流 17 小時。之後將溶液冷卻, 收集析出之白色固體粗產物, 並以正己烷做再結晶純化, 得白色固體產物 5.24 克, 產率 46%。

Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)phenylene vinylene)

將化合物 **9** (3.0 克, 7×10^{-3} 莫耳) 置入 250 毫升雙頸瓶中, 於氮氣下以針筒打入 200 毫升無水四氫呋喃溶解之。另取 Potassium *t*-butoxide (9.55 克, 0.085 莫耳) 溶於 30 毫升無水四氫呋喃中, 將此溶液以針筒緩慢打入反應瓶中, 於室溫下攪拌反應 13 小時。之後將溶液滴入 800 毫升甲醇進行再沉澱兩次, 最後以半滲透膜進行透析純化, 所使用溶劑依序為蒸餾水、甲醇及丙酮, 透析時間各為 24 小時。得紅色固體產物 1.23 克, 產

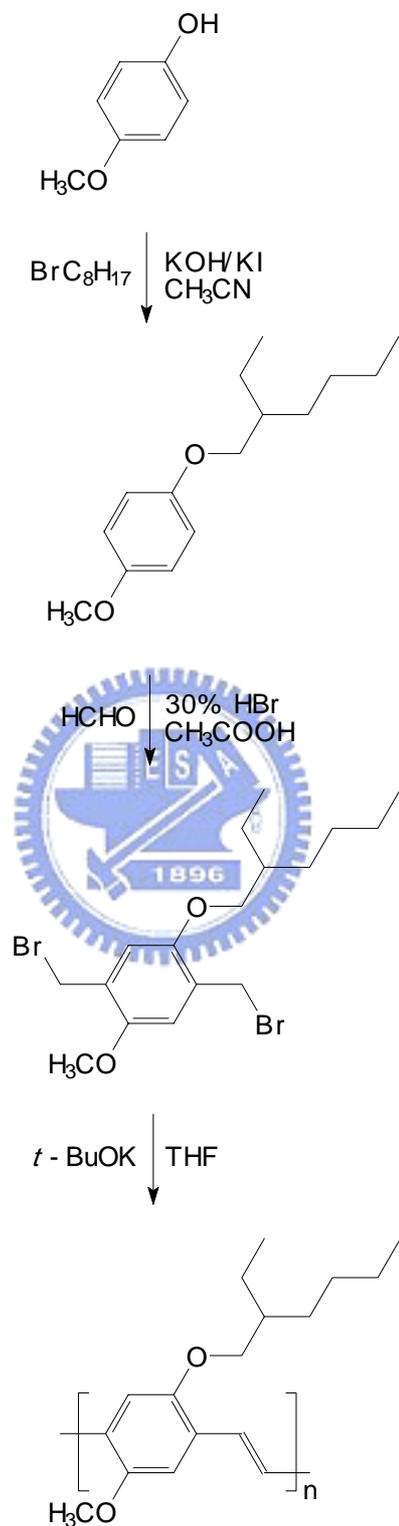
率 67%。

6.4 元件製作

在預洗好的 ITO 玻璃上以直接塗佈成膜的方式，將高分子溶液塗佈成膜其上。PPV 奈米複合溶液量取 50 μL ，成膜後依 6.3.1 節方式進行熱轉化程序；MEH-PPV 奈米複合溶液量取 11 μL 直接成膜。之後以真空蒸鍍方式，在高分子薄膜表面鍍上鎂銀合金做為電極，其厚度約為 500 nm。

6.5 MEH-PPV 塗佈於奈米孔洞之製作

製備三種不同的 MEH-PPV 溶液，溶劑選用氯仿 (Chloroform)、甲苯 (Toluene) 和 *p*-Xylene，溶液分別以 MEH/C、MEH/T 和 MEH/X 標示，濃度均為 8 mg / mL。成膜的方式為：先以相關溶液之溶劑潤溼具奈米孔洞之氧化鋁基板表面，靜待溶劑揮發。待基板表面乾燥後，再將高分子溶液佈滿基板表面，靜待 20 秒後執行旋轉塗佈，轉速 2000 rpm，時間 20 秒。具奈米孔洞之氧化鋁基板係由德國 Prof. H. Khan 實驗室提供。



Scheme 3 Synthesis of MEH-PPV