

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

離子性聚芴衍生物之合成及其在有機發光元件之應用

Synthesis of Ionic Polyfluorene Derivatives and Their Applications in
Organic Light-Emitting Devices

研究生：蔡佳昇 Chia-Sheng Tsai

指導教授：楊勝雄 博士 Dr. Sheng-Hsiung Yang

中華民國一百零一年七月

離子性聚芴衍生物之合成及其在有機發光元件之應用

Synthesis of Ionic Polyfluorene Derivatives and Their Applications in
Organic Light-Emitting Devices

研究生：蔡佳昇

Student : Chia-Sheng Tsai

指導教授：楊勝雄 博士

Advisor : Dr. Sheng-Hsiung Yang

國立交通大學
照明與能源光電研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Lighting and Energy Photonics

July 2012

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

離子性聚芴衍生物之合成及其在有機發光元件之應用

研究生：蔡佳昇

指導教授：楊勝雄 博士

國立交通大學照明與能源光電研究所碩士班

摘要

本研究之目的在於合成出含溴烷側鏈之同聚芴高分子 **P1** 及共聚芴高分子 **P2**，再進行離子交換反應以得到離子性聚芴材料 **P1-Br**、**P1-BF₄**、**P1-PF₆**、**P2-Br**、**P2-BF₄** 及 **P2-PF₆**，探討不同陰離子團基在熱分析、光學及電化學性質之影響，並作為電子傳輸材料以製作多層高分子發光元件。此外亦摻入橘光單體苯并噻二唑合成白光高分子 **P3**，同樣進行離子交換反應，得到離子性聚芴材料 **P3-Br**、**P3-BF₄**、**P3-PF₆** 以製備白光電化學元件。

含 Br 離子性聚芴 **P1-Br**、**P2-Br** 由於產生霍夫曼脫去反應，致使熱穩定性降低，置換成 **BF₄** 及 **PF₆** 離子後，可提升高分子之熱穩定性。吸收及放射光譜顯示含有 Br 之離子性高分子在甲醇會產生藍位移，而含有 **BF₄** 及 **PF₆** 離子性高分子在乙腈中會產生藍位移，乃由於高分子在該溶劑之溶解度較高造成高分子鏈之間距離較遠，分子間作用力降低所致；白光高分子 **P3** 系列於薄膜態可得到位於 430 及 560 nm 之雙放射峰。電化學分析結果顯示含

BF₄ 及 PF₆ 之離子性高分子其氧化電位明顯下降，因而造成材料 HOMO 以及 LUMO 提升。

本研究利用離子性聚芴作為電子傳輸層製作多層高分子發光元件，以 MEH-PPV、HMM、HDM、HPM 為發光層，證明離子性聚芴的引入，尤其是 P1-BF₄，確實大幅提升發光元件之亮度及效率。以離子性聚芴製作之藍光及白光 LEC 元件，亦得到低操作電壓、高亮度及高效率的特點，且不需額外加入鹽類或聚氧乙烯。以上實驗結果說明這些離子性聚芴材料具有高度應用於發光元件之潛力。



Synthesis of Ionic Polyfluorene Derivatives and Their Applications in Organic Light-Emitting Devices

Student: Chia-Sheng Tsai

Advisor: Dr. Sheng-Hsiung Yang

Institute of Lighting and Energy Photonics
National Chiao Tung University

Abstract

The goal of this research is to synthesize homopolyfluorene **P1** and copolyfluorene **P2** containing bromoalkyl side chains, followed by ionic exchange reaction to obtain ionic polyfluorene materials including **P1-Br**, **P1-BF₄**, **P1-PF₆**, **P2-Br**, **P2-BF₄**, and **P2-PF₆**, and to study the influence of different anionic groups on thermal, optical, and electrochemical properties. Those materials were used as electron transporting layer to fabricate multilayer polymer light emitting devices. Besides, orange emitting monomer 2,1,3-benzoselenadiazole was introduced to synthesis white light polymer **P3**, and ionic exchange reaction was carried out to obtain ionic polyfluorene materials **P3-Br**, **P3-BF₄**, and **P3-PF₆** for the fabrication of white light electrochemical cells.

The thermal stability of Br-containing ionic polyfluorenes was decreased because of Hofmann elimination. By replacing Br with BF₄ and PF₆ ions, the

thermal stability of polymers was raised. UV-visible absorption and photoluminescence spectra show that Br-containing ionic polymers generate blue shift in methanol, and BF_4 and PF_6 ionic polymers generate blue shift in acetonitrile. This is because higher solubility of polymer was found in the solvent, resulting in longer distance to decrease molecular interaction between polymer chains. Two emission peaks were found for the white light polymer **P3** series located at 430 and 560 nm. Electrochemical analysis shows that oxidation potential of BF_4 and PF_6 -containing ionic polymers was significantly decreased, resulting in increase in HOMO and LUMO of materials.

Multilayer polymer light emitting devices were fabricated by using ionic polyfluorenes as electron transporting layer in this research. MEH-PPV, HMM, HDM, and HPM were used as emission layer. Experimental results demonstrated that introduction of ionic polyfluorenes indeed enhanced brightness and efficiency of light emitting devices significantly, especially for **P1-BF₄**. Characters of low operation voltage, high brightness and high efficiency were obtained for blue and white light electrochemical cells by using ionic polyfluorenes, without additional add of salts or poly(ethylene oxide). The above experimental results indicate that these ionic polyfluorene materials have highly potential application in light-emitting devices.

誌謝

首先要感謝指導教授楊勝雄老師，在兩年的碩士求學生涯裡給了我很多論文上指導與方向，讓我可以順利完成本論文。於此很感謝口試期間蘇海清老師及趙宇強老師對於此碩士論文的指教，讓這本論文更加完善。

在實驗室裡先要感謝學長憲哥提供高分子材料以及實驗上的指導，及同學國志這兩年來對於實驗上的研究討論，還有生活上的幫助，一路走來路途艱辛，幸虧有以上兩位的幫助，讓我的碩士生涯更加充實，回新竹本部的小強，希望你未來在業界闖出一片天地，另外先行脫隊的柯柯，希望你你可以達到你的目標，再來很感謝學弟們的幫忙，謝謝于聖幫忙製作了 LiF 的 PLED 元件，維勝、子軒、國兼、彥廷、徐雍與在職專班的胖威及建璋讓整間實驗室充滿歡樂的氣息。感謝蘇老師實驗室廖學長在元件量測上的指導，劉柏村學弟幫忙製作 LEC 元件，有以上學長、學弟幫助下，本人才得以完成此論文，在此致上萬分感謝。新進來的學弟們也期許你們在未來研究路上，可以做出亮眼的研究成果，在此共勉之。

謝謝我的爸媽、外婆對於我這二十多年來的培養及照顧，沒有你們就沒有今天的我，以及謝謝一路上支持我的親友、長輩們對我的鼓勵，感謝我的女友珈旻多年對我的支持以及打氣，讓我得以度過每個關卡。

最後將本篇論文獻給天上最和藹的外公。

目錄

頁次

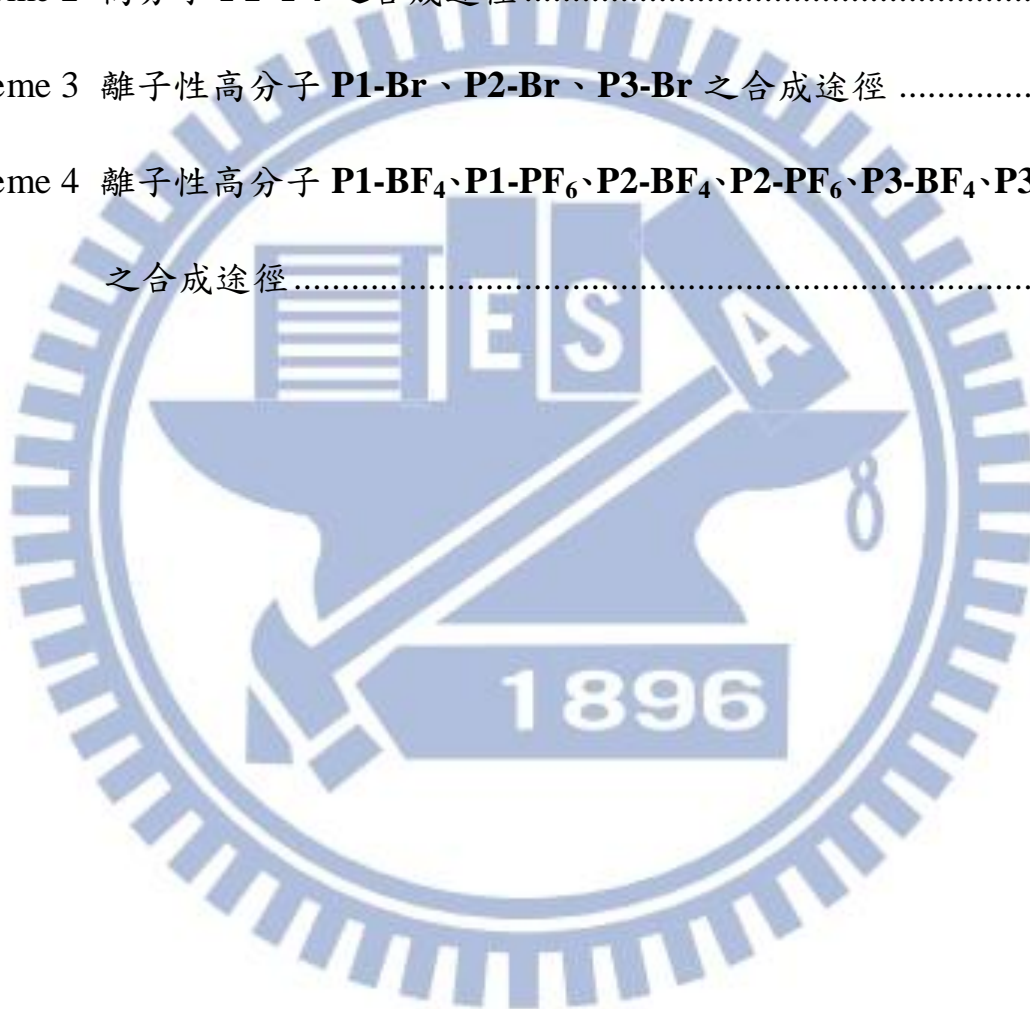
摘要(中文).....	i
摘要(英文).....	iii
誌謝	v
目錄	vi
流程目錄	ix
表目錄	x
圖目錄	xi
第一章 緒論.....	1
1-1 前言	1
1-2 有機發光元件簡介	1
1-3 有機共軛高分子發光理論	4
1-3-1 共軛高分子(Conjugated Polymer)	4
1-3-2 發光機制.....	4
1-3-2-1 非輻射形式釋放	6
1-3-2-2 輻射形式	7
1-3-3 光激發光及電激發光	7

1-4 發光電化學電池(Light-emitting Electrochemical Cells, LEC)	8
1-4-1 LEC 的起源	8
1-4-2 LEC 的發展	10
1-5 離子性共軛高分子材料簡介	14
1-6 研究動機.....	17
第二章 實驗方法與步驟	19
2-1 試藥	19
2-2 鑑定儀器.....	19
2-3 元件製作.....	22
2-3-1 ITO 基板清洗步驟	22
2-3-2 發光二極體製作流程	22
2-4 材料合成.....	23
2-4-1 單體合成.....	23
2-4-2 高分子聚合.....	29
2-4-3 高分子離子化.....	30
2-4-4 離子置換.....	31
第三章 實驗結果與討論	37
3-1 單體及高分子結構鑑定	37
3-1-1 NMR 光譜分析.....	37

3-1-2 ESCA 光譜分析	39
3-1-3 FTIR 分析	41
3-2 高分子分子量測定	43
3-3 高分子熱性質分析	44
3-4 高分子光學性質分析	47
3-4-1 吸收光譜分析	47
3-4-2 螢光放射光譜分析	49
3-4-3 螢光量子效率(PL Quantum Yield, PLQY)	53
3-5 高分子電化學性質分析	54
3-6 高分子之溶解度測試	57
3-7 PLED 元件表現	58
3-7-1 比較離子材料增加元件特性之探討	59
3-7-2 以離子材料 P1-BF ₄ 增進 HMM、HDM、HPM 元件特性	64
3-8 LEC 元件表現	68
第四章 結論	78
第五章 參考文獻	80
附錄	85

流程目錄

	頁次
Scheme 1 單體 M1~M5 之合成途徑	33
Scheme 2 高分子 P1~P4 之合成途徑	34
Scheme 3 離子性高分子 P1-Br 、 P2-Br 、 P3-Br 之合成途徑	35
Scheme 4 離子性高分子 P1-BF₄ 、 P1-PF₆ 、 P2-BF₄ 、 P2-PF₆ 、 P3-BF₄ 、 P3-PF₆ 之合成途徑	36



表目錄

	頁次
Table 3-1 高分子 P1~P3 之 FTIR 訊號.....	42
Table 3-2 高分子 P1~P3 之分子量及分子量分佈.....	44
Table 3-3 高分子 P1~P3 系列 T_d 值.....	45
Table 3-4 高分子 P1~P3 之 T_g 及 T_c 值.....	46
Table 3-5 高分子 P1~P3 之吸收與螢光放射最大峰值.....	52
Table 3-6 離子高分子 P1-Br~P3-Br 之吸收與螢光放射最大峰值.....	52
Table 3-7 離子高分子 P1-BF₄~P3-BF₄ 吸收與螢光放射最大峰值.....	53
Table 3-8 離子高分子 P1-PF₆~P3-PF₆ 吸收與螢光放射最大峰值.....	53
Table 3-9 高分子於薄膜下的螢光量子效率.....	54
Table 3-10 各高分子之氧化及還原電位、HOMO、LUMO 及 Bandgap.....	56
Table 3-11 高分子之溶解度比較表.....	57
Table 3-12 MEH-PPV、HMM、HDM、HPM 之分子量及其分佈.....	59
Table 3-13 MEH-PPV 元件特性一覽表.....	64
Table 3-14 HMM、HDM 及 HPM 元件特性一覽表.....	68
Table 3-15 LEC 元件特性一覽表.....	77

圖目錄

	頁次
Figure 1-1 多層結構之有機發光元件	4
Figure 1-2 基態以及激發態之電子自旋方向示意圖	5
Figure 1-3 電子躍遷示意圖	6
Figure 1-4 有機材料的(a)光激發光，(b)電激發光示意圖	8
Figure 1-5 (a) MEH-PPV，(b) Lithium trifluoromethanesulfonate，(c) PEO 之化學結構	9
Figure 1-6 LEC 的操作機制	9
Figure 1-7 能帶示意圖：(a) p-i-n 接面形成前，(b) p-i-n 接面形成後能帶彎 曲	10
Figure 1-8 離子性液體(a) ATOAAS，(b) MATS	11
Figure 1-9 離子性金屬錯合物(a) Ru 離子錯合物，(b) Cu 離子錯合物	12
Figure 1-10 Sulfonated poly(<i>p</i> -phenylene)化學結構	13
Figure 1-11 (a)未加偏壓前離子分佈情形，(b)加入偏壓後離子分佈改變 ...	13
Figure 1-12 離子性高分子(a) PFNBr-BTDZ，(b) MPS-PPV，(c) CO-MPS-PPV	13
Figure 1-13 (a)施加電場初期能帶尚未均勻分佈，(b)電洞累積在 EML 與 ETL 界面，(c)離子分佈在 ETL 的兩側界面造成能帶彎曲	15

Figure 1-14 界面偶極產生內建電場誘使載子注入有機層示意圖	15
Figure 1-15 PF(NSO ₃) ₂ 及 F8BT 化學結構	16
Figure 1-16 (a) PFN ⁺ X ⁻ 結構，(b)元件結構以及能階圖	16
Figure 1-17 WPF-oxy-F, WPmXF, WPXF 之化學結構	16
Figure 1-18 離子性聚芴或聚噻吩衍生物	17
Figure 1-19 本研究擬合成之離子性聚芴衍生物	18
Figure 3-1 單體 M3 及高分子 P2 、 P2-Br 在苯環區上的 NMR 光譜圖	38
Figure 3-2 單體 M3 及高分子 P2 、 P2-Br 在長碳鏈區上的 NMR 光譜圖 ..	38
Figure 3-3 高分子 P3-Br 之 ESCA 光譜	40
Figure 3-4 高分子 P3-BF₄ 之 ESCA 光譜	40
Figure 3-5 高分子 P3-PF₆ 之 ESCA 光譜	41
Figure 3-6 高分子(a) P1 及 (b) P3 之 FTIR 光譜	42
Figure 3-7 高分子 P1 系列之 TGA 曲線圖	45
Figure 3-8 Hofmann elimination 反應機制示意圖	45
Figure 3-9 高分子 P1 之 DSC 曲線圖	46
Figure 3-10 高分子 P2 系列溶液及薄膜態之吸收光譜(a) P2 ，(b) P2-Br ， (c) P2-BF₄ ，(d) P2-PF₆	48
Figure 3-11 高分子 P1~P3 於薄膜態之吸收光譜	49

Figure 3-12 高分子 P2 系列溶液及薄膜態之螢光放射光譜(a) P2 , (b) P2-Br , (c) P2-BF₄ , (d) P2-PF₆	50
Figure 3-13 高分子 P3 系列溶液及薄膜態之螢光放射光譜(a) P3 , (b) P3-Br , (c) P3-BF₄ , (d) P3-PF₆	51
Figure 3-14 高分子 P3 系列於薄膜態之螢光放射光譜	52
Figure 3-15 高分子 P1 薄膜在積分球中光譜.....	54
Figure 3-16 高分子 P1 系列之氧化曲線圖.....	56
Figure 3-17 MEH-PPV、HMM、HDM 及 HPM 之化學結構	58
Figure 3-18 雙層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al 之 EL 光譜.....	59
Figure 3-19 雙層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖	60
Figure 3-20 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/ P1-Br /Al 之 EL 光譜.....	60
Figure 3-21 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/ P1-Br /Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖.....	61
Figure 3-22 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/ P1-BF₄ /Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖	61
Figure 3-23 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/ P1-PF₆ /Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖	62
Figure 3-24 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/ P1-BF₄ /LiF/Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖	63

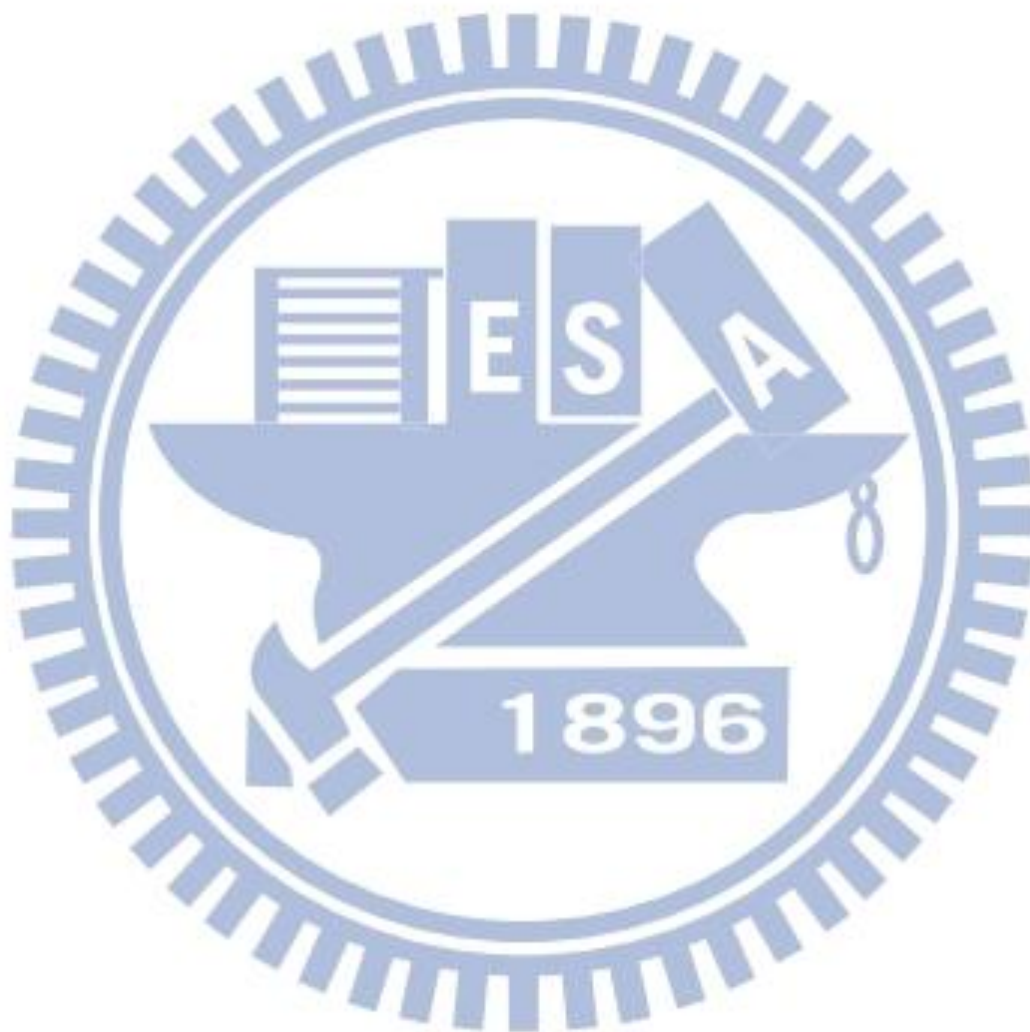
Figure 3-25 三層元件 ITO/PEDOT/HMM/ P1-BF₄ /Al 之(a) EL 光譜 (b) J-V-B (c) E-J 曲線圖	65
Figure 3-26 三層元件 ITO/PEDOT/HDM/ P1-BF₄ /Al 之(a) EL 光譜 (b) J-V-B (c) E-J 曲線圖	66
Figure 3-27 三層元件 ITO/PEDOT/HPM/ P1-BF₄ /Al 之(a) EL 光譜 (b) J-V-B (c) E-J 曲線圖	67
Figure 3-28 以 P1-BF₄ 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖	69
Figure 3-29 以 P1-PF₆ 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖	70
Figure 3-30 以 P2-BF₄ 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖	71
Figure 3-31 以 P2-PF₆ 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖	72
Figure 3-32 以 P3-BF₄ (0.5 %) 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖	73
Figure 3-33 以 P3-PF₆ (0.5 %) 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖	74

Figure 3-34 以 **P3-BF₄** (0.25 %) 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a)

EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖 75

Figure 3-35 以 **P3-PF₆** (0.25 %) 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a)

EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖 76



第一章 緒論

1-1 前言

有機半導體材料與元件近年來的研究如雨後春筍般發展，主要優勢為低成本、可撓性、可採大面積製程，主要應用於有機太陽能電池(Organic Solar Cells, OSCs)、有機場效電晶體(Organic Field-effect Transistors, OFETs)、有機發光二極體(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)等，其中 OLED 的發展最引人注目，因目前市面上平面顯示器以液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)為主，其存在許多缺點，例如：反應時間慢(液晶分子受電場轉動導致應答時間落在毫秒)、耗電量大(額外採用背光模組與彩色濾光片來產生色彩效果)，在此情況下有機發光顯示器就因應而生，其具備自發光、廣視角、反應時間快、高發光效率、較輕薄、高對比度、可撓性、製程較簡單等優點，也被期待可以取代液晶顯示器成為下一代顯示器的主流。

1-2 有機發光元件簡介

有機發光元件運作的基本原理是利用有機物通電後產生電激發光(Electroluminescence, EL)現象，其研究肇始於 1963 年，Pope、Kallmann 等人製作膜厚 10~20 微米的單晶蔥 (anthracence)通以 400 伏特電壓產生發光現象^[1]，但由於單晶膜厚度及大小難以控制，且所需驅動電壓太高，故當時

並不受到重視；直到 1987 年 Kodak 的 C. W. Tang 與 S. A. VanSlyke 等人採用了 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum (Alq_3) 做為發光層與電子傳輸層^[2]，Diamine 做為電洞傳輸層，採用鎂銀合金當作電極，並使用真空蒸鍍法來製作元件，此結構增加電子電洞在有機層中再結合的比率，在操作電壓 10 V 下，外部量子效率(External Quantum Efficiency)達到 1%，亮度為 1000 cd/m^2 ，自此有機發光元件獲得極大的進展，也引起了研究的熱潮。

在發光高分子的研究方面，最早於 1982 年 Patridge 使用 Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) 利用溶液旋轉塗佈 (spin coating) 的方式製作第一個高分子電激發光元件^[3]；之後 1990 年英國劍橋大學 J. H. Burroughes 等人利用 Poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV) 做為發光層^[4]，製作出 ITO/PPV/Al 的元件結構，量子效率為 0.05%。此後有機發光元件也就分成兩類，其一為有機染料小分子作為主動層，稱為 OLED，製作方式採用真空蒸鍍；其二為有機共軛高分子，稱為高分子發光二極體(Polymer Light Emitting Diode, PLED)，製作方式採用溶液製程。比較兩種材料的優缺點，小分子材料合成較為簡單且純度較高，但真空蒸鍍設備的成本頗高；高分子材料合成較繁雜且分子量大小分佈不均，但成膜性佳且可大面積製作，成本較為便宜。

有機發光元件經過演進後形成多層結構，如 Figure 1-1 所示：

1. 陽極(Anode)：

通常選用透明導電度高的材料、具有良好的熱穩定性、功函數(Work

Function)須與電洞傳輸層(Hole Transporting Layer, HTL)或是電洞注入層(Hole Injection Layer, HIL)的最高填滿分子軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)匹配，一般元件製作選用氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)為陽極。

2. 電洞注入層(HIL)：

主要目的為幫助電洞注入至 HTL 或是發光層(Emission Layer, EML)，所以材料選擇主要為 HOMO 與陽極功函數相匹配。

3. 電洞傳輸層(HTL)：

用途為幫助電洞傳輸並且阻擋電子，選取高電洞遷移率以及最低未填滿分子軌域(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)高於發光層之 LUMO。

4. 發光層(EML)：

優良的發光材料需具備良好的熱穩定性、高螢光強度、良好的成膜性。

5. 電子傳輸層(Electron Transporting Layer, ETL)：

ETL 幫助元件中電子傳輸，必須有良好的電子遷移率，也需兼具阻擋電洞能力，所以其 HOMO 必須低於發光層之 HOMO。

6. 電子注入層(Electron Injection Layer, EIL)：

其 LUMO 需與陰極功函數匹配，幫助電子從陰極注入。

7. 陰極(Cathode)：

一般來說要有良好的熱穩定性以及附著性，為了減低電子注入能障，其功函數須與 EIL 或是 ETL 相匹配，可選擇低功函數的金屬如鈣、鎂，但低功函數金屬的活性較大，容易與氧及水氣反應，故須具備良好的封裝技術克服此一缺點。

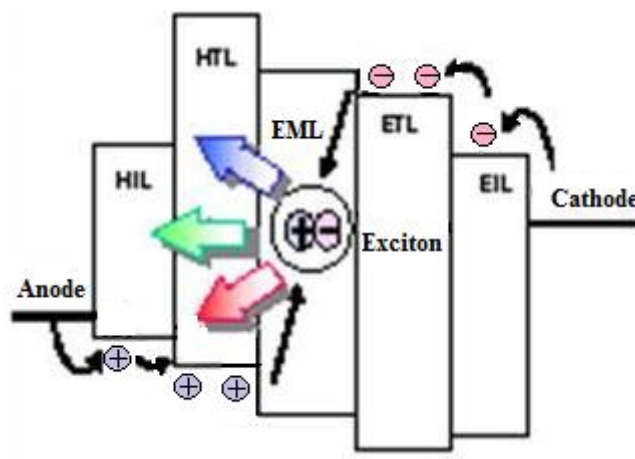


Figure 1-1 多層結構之有機發光元件

1-3 有機共軛高分子發光理論

1-3-1 共軛高分子(Conjugated Polymer)

共軛高分子利用化學結構上的單鍵—雙鍵交替， p 軌域上的電子可沿著分子軌域形成非定域化(Delocalized) π 電子雲，相鄰原子之電子雲互相接觸，使得電子可以沿著主鏈移動。

1-3-2 發光機制

有機分子受到外在能量激發，當能量大於能隙(Energy Gap)時使得電

子從基態(Ground State, S_0)躍遷至激發態(Excited State, S_1)。在激發態時電子自旋方向相反於基態，此稱為單重激發態(Singlet Excited State, S_n)，而電子自旋方面與基態相同時，稱為三重激發態(Triplet Excited State, T_n)，如 Figure 1-2 所示。電子從激發態落回基態會釋放出能量，釋放的方式分為非輻射形式以及輻射形式，如 Figure 1-3 所示，單重激發態降回基態所發的光稱為螢光(Fluorescence)，三重激發態降回基態所發的光則稱為磷光(Phosphorescence)，其產生的比例為 1:3，所以理論上螢光最高內部量子效率(Internal Quantum Efficiency)為 25%。

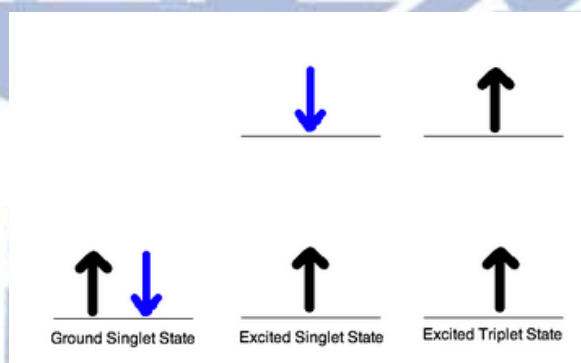


Figure 1-2 基態以及激發態之電子自旋方向示意圖

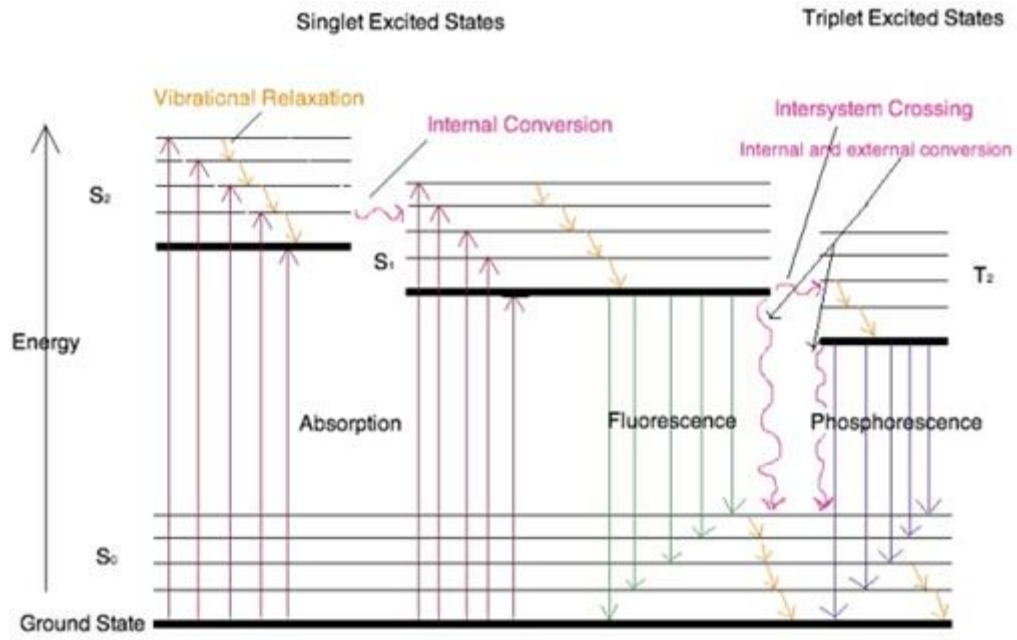


Figure 1-3 電子躍遷示意圖

1-3-2-1 非輻射形式釋放

1. 振動鬆弛(Vibrational Relaxation)

受激發的電子由於分子間的碰撞，從較高的振動能階降至較低的振動能階，並以熱的方式釋放能量；生命週期(Life Time)在 10^{-12} 秒內。

2. 內轉換(Internal Conversion)

屬於分子內非輻射轉換過程，當激發態的電子能階非常接近，致使振動能階相互重疊，此時電子可以在 S₂ 與 S₁ 之間躍遷。

3. 外轉換(External Conversion)

激發態分子與溶劑分子或其他物質相互作用，產生能量轉移並降低發光強度；低溫或是高黏度可以降低外轉換導致的能量散失。

4. 系統間跨越(Intersystem Crossing)

從單重激發態轉換到三重激發態($S_1 \rightarrow T_1$)，材料本身常含有重原子如碘或溴原子。

1-3-2-2 輻射形式

1. 螢光：激發電子從單重激發態回到基態的放光形式，生命週期在 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ 秒之間。
2. 磷光：電子從三重激發態降至基態的放光過程，生命週期在 10^{-4} 至數秒，甚至數小時。由於衰退時間太長，常導致非輻射方式釋放能量。

1-3-3 光激發光及電激發光

有機共軛高分子會受到兩種激發形式而放光，其一為光激發光 (Photoluminescence, PL)，係使用光為激發源，有機分子吸收光使得電子由基態躍遷至激發態，而形成激子(Exciton)；由於此高能狀態不穩定，其落回基態過程以光的形式釋放，如 Figure 1-4 (a)所示。其二為電激發光(EL)，使用電為激發源，於有機薄膜兩端加上電極，當施以順偏壓時電子從陰極注入發光層的 LUMO，而電洞從陽極注入發光層的 HOMO，此時電子與電洞分別跨越能障(Energy Barrier)，在發光層中相遇並再結合(Recombination)形成激子，再由高能狀態降至基態並以光的形式釋放，如 Figure 1-4 (b)所示。

元件發出的光色由發光層的能隙決定，針對不同材料可發出紫外光、可見光或是紅外光。

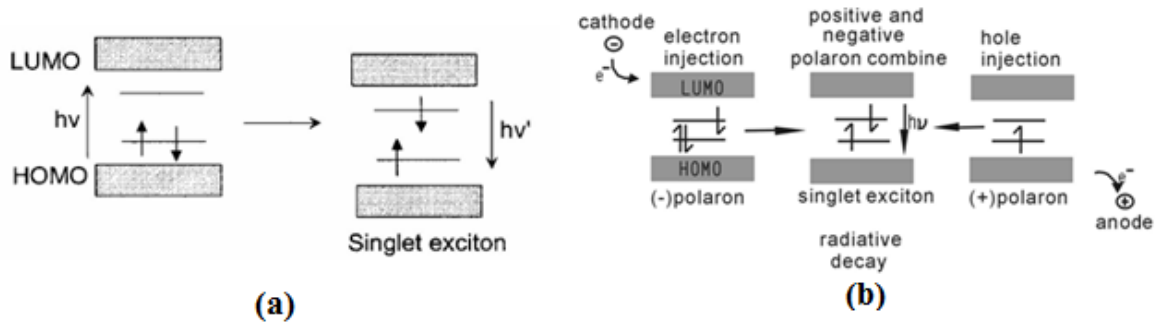


Figure 1-4 有機材料的(a)光激發光，(b)電激發光示意圖

1-4 發光電化學電池(Light-emitting Electrochemical Cells, LEC)

1-4-1 LEC 的起源

OLED 在陰極的選擇上常使用低功函數金屬，但此類金屬容易氧化造成元件壽命過短，且多層結構使得元件厚度增加，造成驅動電壓上升。1995 年 Q. Pei 等人製作了第一個 LEC 元件^[5]，採用單層元件結構 Anode/EML/Cathode，發光層使用 Poly[2-methoxy-5-(ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)，摻混離子性鹽類 Lithium trifluoromethane sulfonate 以提供離子，並加入聚氧乙烯(Polyethylene Oxide, PEO)幫助離子傳導，化學結構如 Figure 1-5 所示。施以偏壓後在電極附近產生氧化還原反應，並使得陽離子往陰極移動，而陰離子往陽極移動，在陽極形成 p 型摻雜，而陰極形成 n 型摻雜，最終形成 p-i-n 接面，如 Figure 1-6 所示，造成能帶

的彎曲並降低能障，如 Figure 1-7 所示。LEC 的製作可選擇銀、金等活性較低的金屬當作電極，其驅動電壓甚低，約等於材料的能隙；最後發光區域則被侷限於本質區 (Intrinsic Region)，此種機制也被認為是一種自組裝 (self-assembled) p-i-n 高分子界面^[6]。

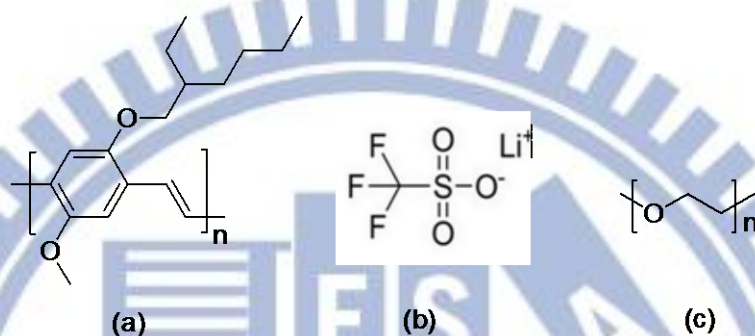


Figure 1-5 (a) MEH-PPV，(b) Lithium trifluoromethanesulfonate，(c) PEO 之化學結構

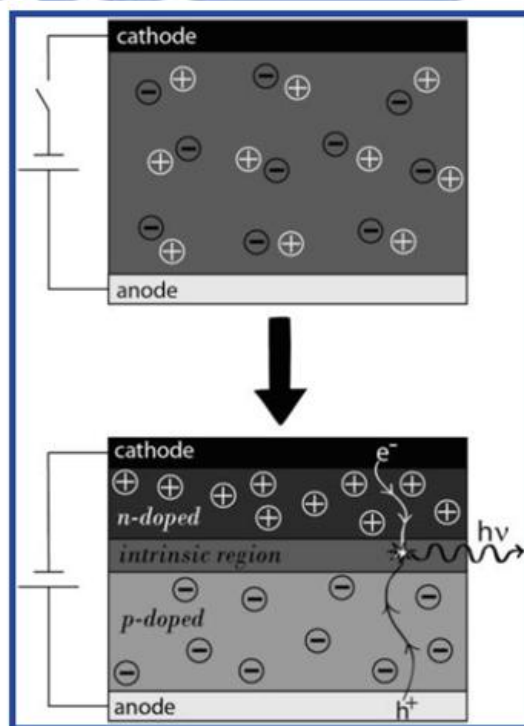


Figure 1-6 LEC 的操作機制

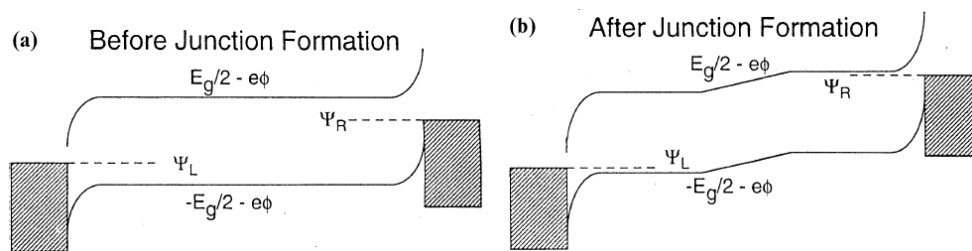


Figure 1-7 能帶示意圖：(a) p-i-n 接面形成前，(b) p-i-n 接面形成後能帶彎曲

1-4-2 LEC 的發展

目前 LEC 的發展主要分為三類，第一類是以共軛高分子加入離子性鹽類與 PEO^[7-13]。高分子與離子性鹽類有時會產生相分離(Phase Separation)而減少元件壽命，後續研究針對離子性鹽類加以改良，採用離子性的液體材料如 allyltriocetylammmonium allylsulfonate (ATOAAS)^[14]、methyltriocetylammmonium trifluoromethanesulfonate (MATS)等^[15-17]，結構如 Figure 1-8 所示，減少了相分離且不須再加入 PEO，惟仍存在離子移動造成反應時間過慢的問題。為改善上述缺點，選用可聚合離子團基通電排列後，再進行自由基聚合將 p-i-n 接面固定住，可以增快反應時間^[18-19]。

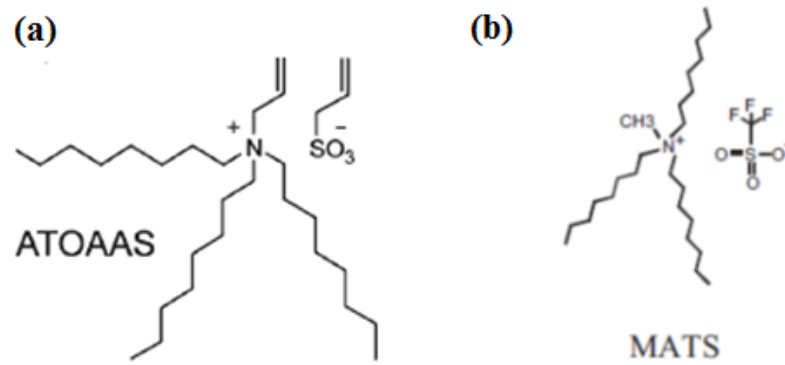


Figure 1-8 離子性液體(a) ATOAAS，(b) MATS

第二類是採用離子性過渡金屬錯合物(Ionic Transition Metal Complex, ITMC)。1996年Handy、Lee、Rubner使用Ruthenium的錯合物^[20]，結構如Figure 1-9 (a)所示，其本身具有離子團基，不需要加入離子性鹽類，同時引入磷光，整體的發光效率有大幅提升^[21-22]。2006年Zhang等人使用[Cu(2,9-di-*n*-octyl-1,10-phenanthroline)(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether)]⁺X⁻ (X = BF₄, ClO₄, PF₆)製作單層LEC^[23]，結構如Figure 1-9 (b)所示，以鋁做為電極並施以4 V電壓，LEC之量子效率達16%，電流效率為56 cd/A；以鈣做為電極時，最高亮度達4100 cd/m²(以25 V電壓驅動)。

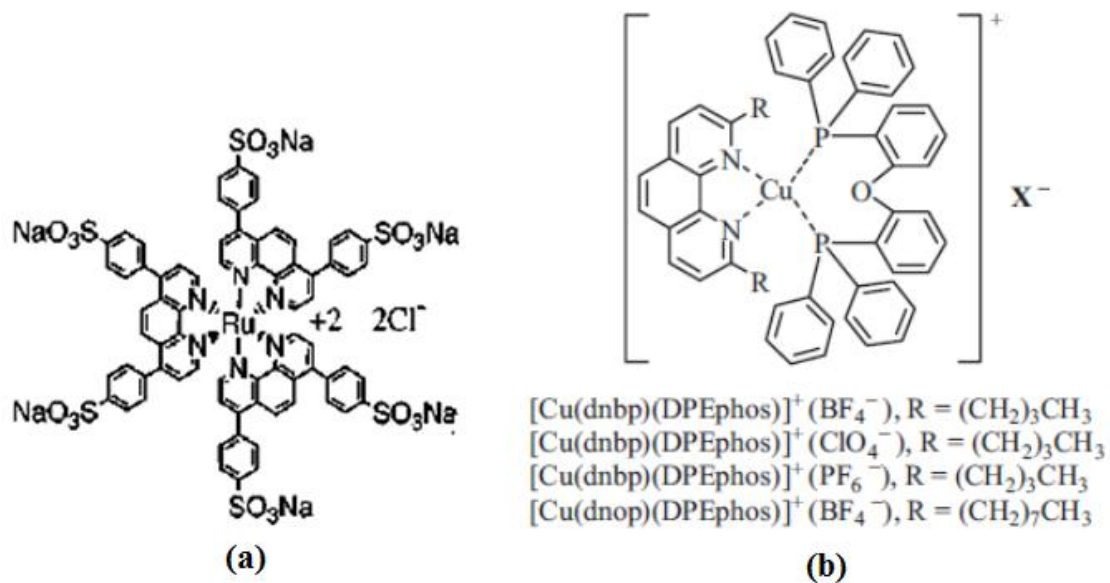


Figure 1-9 離子性金屬錯合物(a) Ru 離子錯合物，(b) Cu 離子錯合物

第三類主要是將共軛高分子之取代基末端接上離子，形成共軛高分子電解質(Conjugated Polyelectrolytes, CPE)。CPE本身就帶有離子，不須額外加入離子性鹽類，自然也不會產生相分離；高分子成膜性佳，可採取旋轉塗佈方式成膜。1996年Neher等人首先使用Sulfonated poly(*p*-phenylene)應用於LEC^[24]，結構如Figure 1-10所示，其為藍光材料，驅動電壓為3.3 V，外部量子效率最高到達0.8 %。CPE材料應用於LEC之操作機制如Figure 1-11所示，捲曲粗線條代表高分子鏈，陰、陽離子均掛在鏈上，當施以外加電壓後陽離子會往陰極堆積，而陰離子依然掛在高分子鏈上。文獻上已發表Polyfluorene (PF)^[25-32]，以及Poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) 離子性衍生物^[33-34]，如Figure 1-12 (a)~(c)所示。雖然目前CPE應用於LEC其元件效率無法與ITMC相比，然而在調整光色方面較具優勢，只需要在聚合時調整單體比

例，或是更換不同光色之單體即可達成。

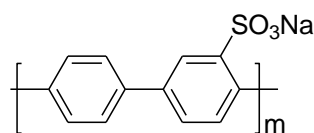


Figure 1-10 Sulfonated poly(*p*-phenylene)化學結構

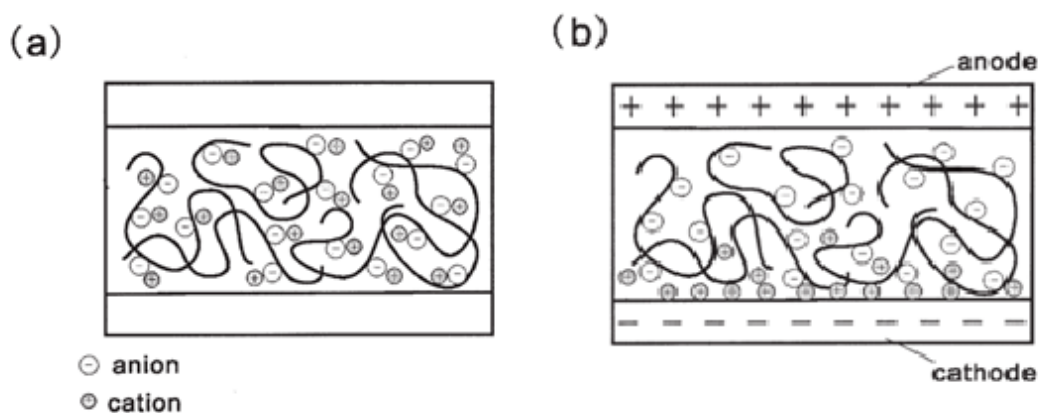


Figure 1-11 (a)未加偏壓前離子分佈情形，(b)加入偏壓後離子分佈改變

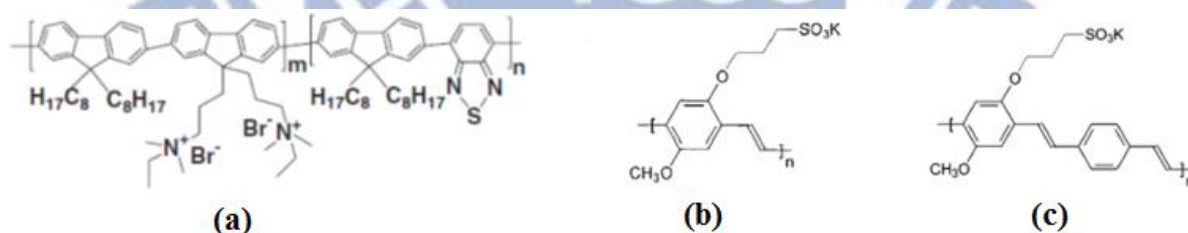


Figure 1-12 離子性高分子(a) PFNBr-BTDZ，(b) MPS-PPV，(c) CO-MPS-PPV

近年來LEC的發展除了以上三類外，還可在LEC中摻入量子點(Quantum Dot, QD)材料^[6]，利用p-i-n結構造成發光區侷限於本質區的特性，減少元件發光對電壓相依性(voltage-dependent)；又由於純的QD光色獲得通常需要製

作多層元件結構，但此處依靠LEC的單層結構，即可得到接近純的QD光色。LEC的結構也可以運用在主客體的發光機制^[35-36]，也都得到不錯的量子效率。

1-5 離子性共軛高分子材料簡介

CPE除了用於製作LEC元件外，還有多種光電及生醫方面應用，例如用於探測RNA-Protein^[37-39]、Biosensors^[40-41]，此外還可利用CPE溶於高極性溶劑之特性以製作多層元件。一般有機發光層通常溶於極性較低的苯環類溶劑如：甲苯(Toluene)、氯苯(Chlorobenzene, CB)等，而CPE可溶於甲醇(Methanol)、乙腈(Acetonitrile, CH₃CN)等極性較高之溶劑，故可直接塗佈於主動層上，並應用於各式有機光電元件。

在PLED的應用方面^[42-49]，CPE可以作為ETL或是EIL，降低能障並提升電子的注入及傳輸，以及利用能階的匹配阻擋電洞，對於元件效果有明顯的提升。究其原因主要有以下兩點：其一著重於離子移動，造成能帶的彎曲^[50-51]，如Figure 1-13所示；其二乃形成界面偶極(Interface Dipole)，內建電場誘使載子容易注入^[52-53]，如Figure 1-14所示。這兩種機制的劃分點在於ETL的膜厚，Nguyen等人指出膜厚大於8 nm應採用離子的移動論^[54]，小於8 nm則採用界面偶極來解釋。以聚芴的離子性衍生物PF(NSO₃)₂為例^[42]，其化學結構如Figure 1-15所示，製作三層元件ITO/PEDOT/F8BT/PF(NSO₃)₂/Al，

於6 V電壓驅動時亮度可達80,000 cd/m²，電流效率達到10 cd/A。Nguyen等人曾探討鹵素陰離子對於ETL的影響^[48]，其化學結構及能階圖如Figure 1-16所示，歸納出元件亮度與效率順序為氟離子>氯離子>溴離子>碘離子。

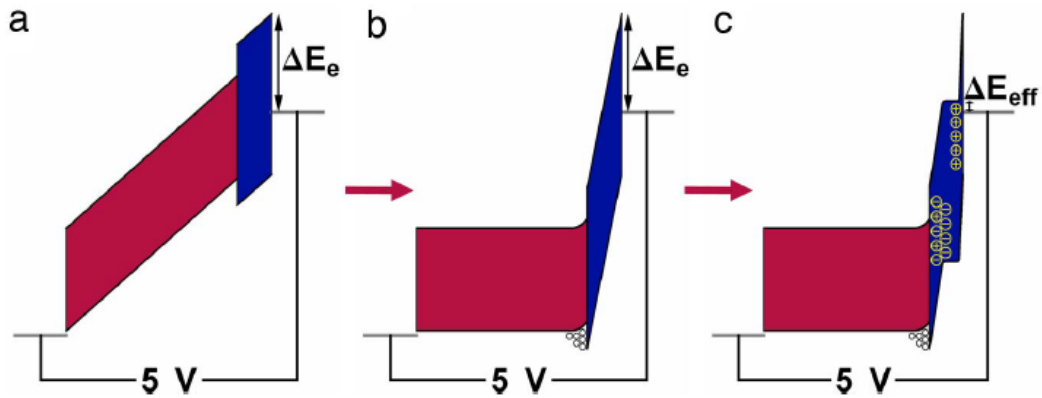


Figure 1-13 (a)施加電場初期能帶尚未均勻分佈，(b)電洞累積在 EML 與 ETL 界面，(c)離子分佈在 ETL 的兩側界面造成能帶彎曲

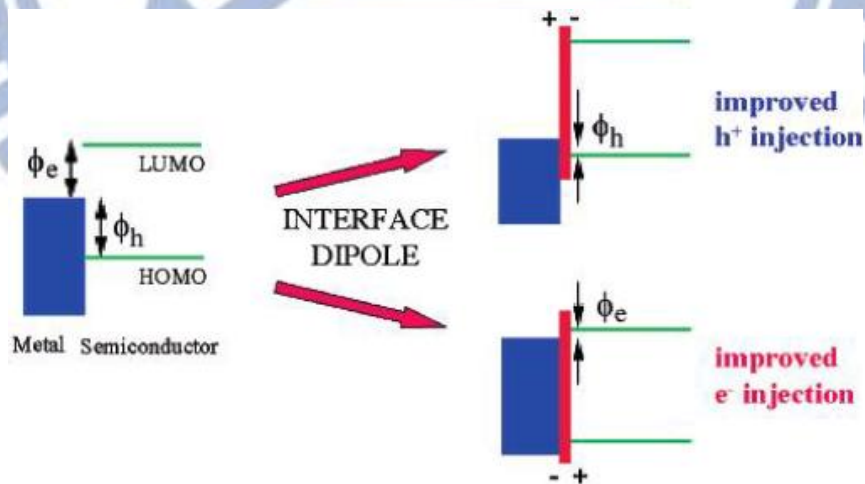


Figure 1-14 界面偶極產生內建電場誘使載子注入有機層示意圖

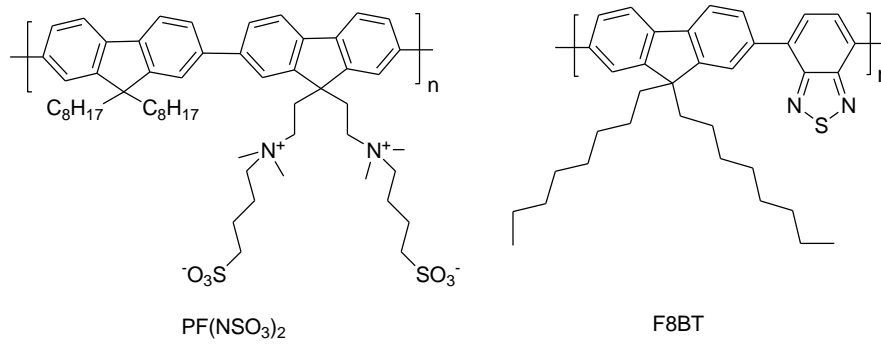


Figure 1-15 PF(NSO₃)₂ 及 F8BT 化學結構

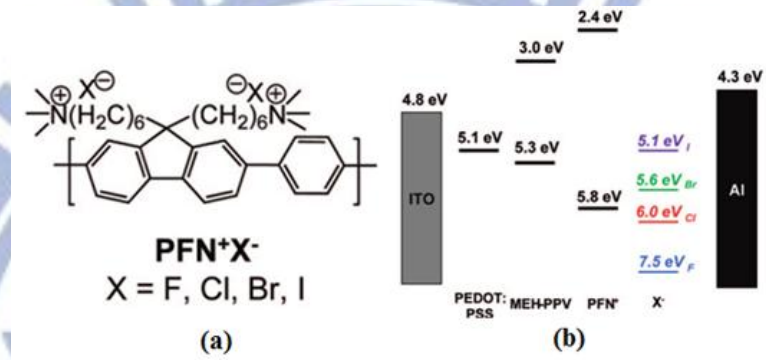


Figure 1-16 (a) PFN⁺X⁻ 結構，(b) 元件結構以及能階圖

引入含乙烯氧團基(Ethylene Oxide Group)之單體共聚，所得之離子性聚芴衍生物結構如 Figure 1-17 所示^[43]，製作三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/WPF-oxy-F/Ag 其最大亮度為 1768 cd/m²，相較於 WPmXF 或 WPXF 提升三至四倍，說明乙烯氧團基提升離子的傳導並增加元件效率。

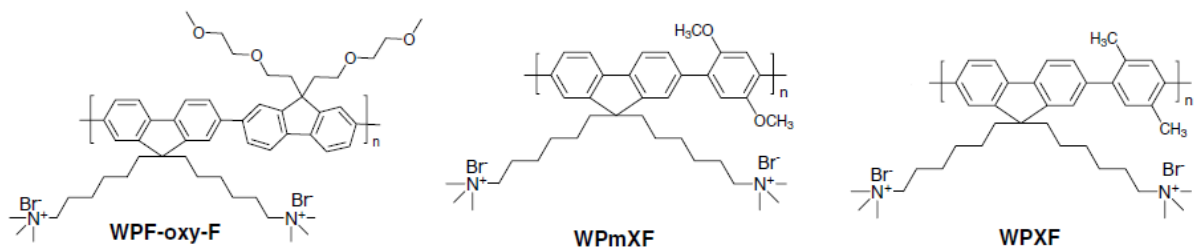


Figure 1-17 WPF-oxy-F, WPmXF, WPXF 之化學結構

在 OSC 應用方面^[55-57]，CPE 導入有助於提升開路電壓 (Open-circuit Voltage) 以及元件之光電轉換效率 (Power Conversion Efficiency)；在 OTFT 應用方面^[58-59]，加入 CPE 可提升遷移率 (mobility) 並降低驅動電壓 (Threshold Voltage, V_{th})，還可以提升元件之開關電流比 (On/Off Ratio)。相關離子性聚芴或是聚噻吩衍生物如 Figure 1-18 所示。

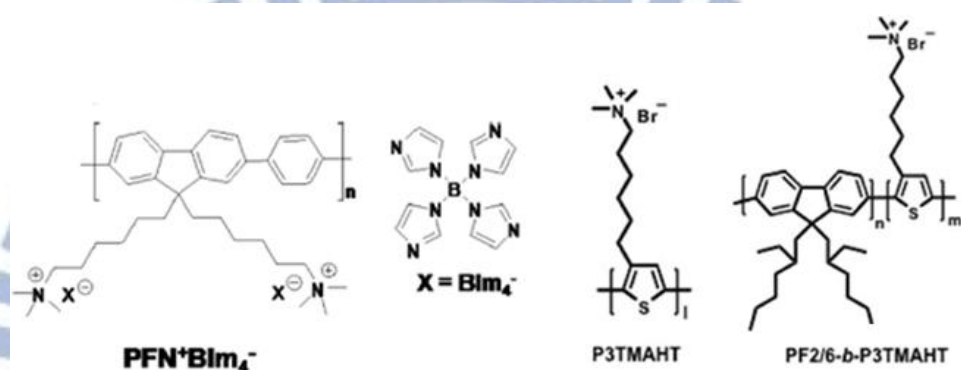


Figure 1-18 離子性聚芴或聚噻吩衍生物

1-6 研究動機

聚芴衍生物之合成及其作為發光層的研究相當廣泛，而離子性聚芴之開發相對上較為稀少，多侷限於鹵素類離子；其置換為它種離子以應用於有機光電元件 (例如 LEC)，文獻上則尚未被報導過。本研究擬合成三種不同聚芴高分子，並置換三種離子包括 Br^- 、 BF_4^- 及 PF_6^- ，探討其做為 ETL 以評估元件性質增強效益；本研究合成之離子性聚芴衍生物亦將應用於 LEC 製作，不需額外加入離子性鹽類，預期能提升 LEC 元件特性。

除做為發光元件應用外，本研究亦將探討離子種類對於聚芴本身之光

學、電化學及熱性質所造成之變化。本研究擬使用紫外-可見光吸收光譜儀及螢光光譜儀探測不同離子材料之吸收及螢光放射光譜，以循環電位儀分析其能階，並以熱重量分析儀及示差掃描卡計檢驗離子種類是否會造成熱性質或相行為的改變。

有鑑於白光在照明以及顯示器應用的重要性，本研究同時將合成出發白光之離子性聚芴衍生物，並將其應用於雙層LEC元件，設計策略乃在聚合過程中引入少量2,1,3-Benzoselenadiazole橘光材料，以達到調整光色^[60]之目的。其屬於單一發白光材料，不會有傳統摻混引起相分離之問題，亦由於主鏈上已掛著離子團基，製作LEC過程中不需再加入鹽類，故能簡化製程並獲得低電壓驅動之白光LEC元件。

本研究所合成之離子性聚芴衍生物結構如Figure 1-19所示。

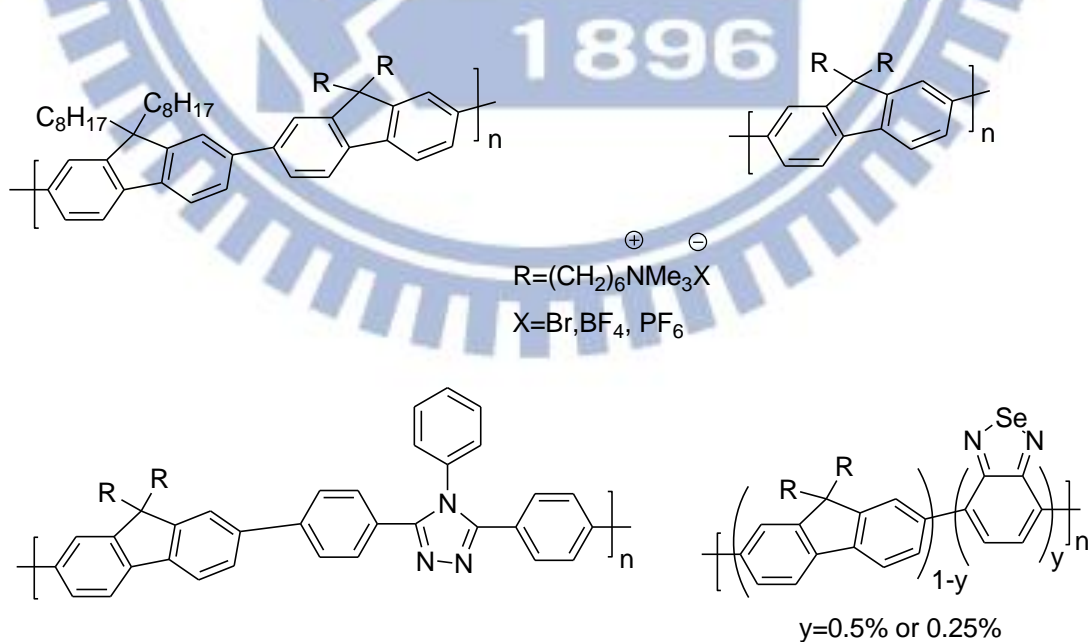


Figure 1-19 本研究擬合成之離子性聚芴衍生物

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、Matrix Scientific、SHOWA 與 Alfa Aesar 購入，不經純化直接使用。發光層高分子 MEH-PPV、HMM、HPM、HDM 由實驗室楊譔憲學長提供。反應用之無水四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, 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。反應使用之無水甲苯 (Toluene) 及二氧陸園 (Dioxane) 於氮氣環境中加入氫化鈣，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)，m 代表多重峰 (multiplet)。

2. 化學分析電子光譜儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

係使用 PHI 5000 VersaProbe 型。將待測物溶於 Methanol 或 CH₃CN，再旋轉塗佈於乾淨之玻璃基板上，基板尺寸為 1 cm × 1 cm。

3. 示差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

係使用 SII DSC 6200 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(Melting Point, T_m)取其極值，玻璃轉移溫度(Glass Transition Temperature, T_g)則取其反曲點。溫度以 Indium 及 Tin 作校正，取樣品 5-10 mg，於氮氣流量 100 mL/min 升溫量測，加熱速率為 10 °C/min。

4. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)

係使用 SII TG/DTA 7200 型。實驗時取樣品 5-10 mg，在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解溫度(Decomposition Temperature, T_d)，加熱速率為 10 °C/min。

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

係使用 Viscotek VE3580 GPC 型。使用 Polystyrene (PS)標準品製作分子量檢量線，THF 為沖提液，流速為 1 mL/min，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。

6. 紫外-可見吸收光譜儀(Ultraviolet-visible Absorption Spectrophotometer)與螢光光譜儀(Fluorescence 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：將高分子以濃度 1.0 wt% 分別溶於 Toluene、Methanol、Acetonitrile，再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：將高分子以濃度 0.1 mg/20 ml 分別溶於 Toluene、CB、THF、Methanol、

N,N-Dimethylformamide (DMF) 、 *N,N*-Dimethylsulfoxide (DMSO) 及 Acetonitrile 中，並將溶液滴入石英槽中量測。

7. 循環伏安計量法(Cyclic Voltammetry, CV)

係使用 AUTOLAB PGSTAT30 機型。配製 0.1 M Tetrabutylammonium tetrafluoroborate 溶於 Acetonitrile 或 Methanol 之電解液，參考電極為 Ag/AgCl 之玻璃電極，另準備兩片面積相同之 ITO 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。

8. 橢圓偏光儀(Ellipseometer)

係使用 J. A. Woollam 公司製造的 α -SE™ 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 基板上，置入真空烘箱以 50 °C 烘烤三十分鐘。

9. 氣相層析質譜儀(Gas Chromatography-Mass Spectrophotometer, GC-MS)

係使用 Micromass TRIO-2000 GC-MS。氣相層析質譜儀經由氣相層析之高分離效果與質譜之高辨別性的機器，氣相層析分離之成分蒸氣進入質譜儀分析獲得分子結構之資訊。

10. 傅立葉紅外光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

係使用 Perkin Elmer instruments Spectrum One 光譜儀。利用干涉波照射至樣品後，將干涉光譜作富利葉轉換可得材料之紅外線光譜，使用於有機

材料中可用來鑑定化學鍵。將待測高分子使用滴乾成膜法均於分佈在 KBr 壓片上，並使用氮氣緩緩吹乾 KBr 樣品形成薄膜量測。

2-3 元件製作

2-3-1 ITO 基板清洗步驟

1. 將 ITO 基板切割為 $1.7\text{ cm} \times 1.7\text{ cm}$ 。
2. 配製 Detergent 與去離子水(體積比 1:10)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 120°C 烘烤半小時。
8. 待其冷卻後施以 UV-ozone 照射半小時。

2-3-2 發光二極體製作流程

1. 將 PEDOT(Clevios CH8000)溶液配置(重量比為異丙醇：Detergent：去離子水：PEDOT=1：1：1：3)以 6500 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. 將電子傳輸層材料溶液 (濃度為 0.05 wt%) 以 2000 rpm/30 sec 的參數設定塗佈於發光層上，再放入真空烘箱中以 50 °C 烘烤半小時。

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

2-4 材料合成

2-4-1 單體合成

各中間物及單體 M1~M5 之詳細合成途徑如 Scheme 1 所示。

2,7-Dibromofluorene (1)

取 Fluorene (20.0 g, 120.48 mmole) 及 *N*-Bromosuccinimide (42.0 g, 235.96 mmole) 置入雙頸瓶中，依序加入 Glacial acetic acid (240 mL) 及 48 % Hydrobromic acid (4 mL)，於室溫下攪拌 16 小時。反應完成後加入大量純水使固體析出，減壓抽濾收集米白色粗產物，再使用乙醇進行再結晶純化，得白色固體 26.5 g，產率 68%。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 3.79 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 7.47-7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.53-7.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.62 (s, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 36.49, 120.89, 121.09, 128.20, 130.06, 139.60, 144.72. MASS (EI): m/z 324. $T_m = 164$ °C.

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

取化合物(1) (2.0 g, 6.17 mmole)、*n*-Bromooctane (9.0 g, 46.6 mmole)與 Toluene (35 ml)置入雙頸瓶中，再加入 50 wt% 氫氧化鈉水溶液(160 mL)及 Tetrabutylammonium bromide (0.5 g, 1.55 mmole)，於 60 °C 氮氣環境下反應 12 小時。反應完成後加入乙酸乙酯及純水萃取，有機層以無水硫酸鎂除水，並利用旋轉濃縮儀除去溶劑，粗產物利用乙醇進行再結晶純化，得白色固體 1.4 g，產率 41%。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): 0.61-0.62 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, -(CH₂)₆CH₂CH₃), 0.83-0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -(CH₂)₇CH₃), 1.06-1.18 (m, 16H, -CH₂CH₂(CH₂)₄CH₂CH₃), 1.20-1.28 (m, 4H, -CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 1.91-1.94 (m, 4H, Fluorene-CH₂), 7.45-7.46 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, aromatic protons), 7.51-7.53 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, aromatic protons). ¹³C-NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): 14.46, 22.57, 23.61, 29.70, 29.84, 31.74, 40.13, 55.67, 121.08, 121.47, 126.17, 130.13, 139.05, 152.54. MASS (EI): *m/z* 548. *T*_m = 53 °C.

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene (M1)

取化合物(2) (3.3 g, 6 mmole)置入乾燥雙頸瓶中，以針筒抽取無水 THF (50 ml)打入雙頸瓶中，待(2)溶解後置於-78 °C 下持續攪拌 10 分鐘，之後以針筒抽取 1.6M *n*-Butyllithium (9.5 mL, 15.2 mmole)緩慢滴入雙頸瓶中，於-78 °C 下持續攪拌 1 小時；再以針筒抽取 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (8.25ml, 40.4 mmole)滴入上述溶液，之後緩慢回升至室溫並攪

拌反應 12 小時。反應完成後使用旋轉濃縮儀除去溶劑，再加入乙酸乙酯與純水萃取，有機層以無水硫酸鎂除水，濃縮後之粗產物使用正己烷進行再結晶純化，得白色固體 2.3 g，產率 60%。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.55-0.56 (d, $J = 6.6$ Hz, 4H, $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.80-0.82 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$), 1.00-1.13 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.16-1.20 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.39 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 1.98-2.01 (m, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.71-7.72 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.75 (s, 2H, aromatic protons), 7.80-7.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 14.05, 22.58, 23.59, 24.93, 29.18, 29.92, 31.77, 40.08, 55.17, 83.70, 119.36, 128.91, 133.64, 143.91, 150.47. MASS (EI): m/z 642. $T_m = 128^\circ\text{C}$.

9,9-Bis(bromohexyl)-2,7-dibromofluorene (M2)

取化合物(1) (4.0 g, 12.3 mmole)、1,6-Dibromohexane (30 g, 123 mmole)、Tetrabutylammonium bromide (0.8 g, 2.48 mmole)與 50% 氫氧化鈉水溶液(100 mL)置入雙頸瓶中，於 75°C 氮氣環境下攪拌 30 分鐘。反應完成後加入乙酸乙酯與純水萃取，濃縮後得到黃色黏稠液體，再利用減壓蒸餾去除未反應之 1,6-Dibromohexane，粗產物以凝膠管柱層析法純化(沖提液為二氯甲烷：正己烷=1：20)，得白色固體 4.9 g，產率 61%。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.52-0.62 (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{Br}$), 1.06-1.11 (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Br}$), 1.18-1.23 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{Br}$), 1.65-1.69 (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.91-1.94 (m, 4H, Fluorene- CH_2 -), 3.28-3.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 7.43-7.44 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H, aromatic

protons), 7.46-7.47 (dd, $J_1 = 8.2$ Hz, $J_2 = 1.7$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.52-7.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 23.44, 27.74, 28.93, 32.59, 33.83, 40.02, 55.54, 121.21, 121.55, 126.07, 130.32, 139.06, 152.15. MASS (EI): m/z 650. $T_m = 66$ °C.

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(6-bromohexyl) fluorene (M3)

取化合物(M2) (4.0 g, 6.1 mmole)、Bis(pinacolato)diboron (4.0 g, 15.7 mmole)、Potassium acetate (4.6 g, 46.9 mmole)、[1,1'-Bis(diphenylphosphino) ferrocene]palladium(II) chloride, complex with dichloromethane (0.32 g, 0.39 mmole)及無水 Dioxane (60 mL)置入乾燥雙頸瓶中，進行除氣3次後，於氮氣環境下加熱至 85°C 攪拌 24 小時。反應結束後使用旋轉濃縮儀去除溶劑，再加入二氯甲烷與純水萃取，有機層以無水硫酸鎂除水，濃縮後再以凝膠管柱層析法純化(沖提液為二氯甲烷：正己烷=1：1)，得白色固體 2.7 g，產率 59 %。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 0.52-0.58 (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{Br}$), 1.01-1.06 (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Br}$), 1.13-1.18 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{Br}$), 1.39 (s, 24H, $-\text{CH}_3$), 1.61-1.64 (m, 4H, $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2.00-2.02 (m, 4H, Fluorene- CH_2-), 3.24-3.26 (t, 4H, $J = 6.8$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 7.716-7.729 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.733 (s, 2H, aromatic protons), 7.807-7.819 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 23.37, 27.72, 28.95, 32.65, 33.93, 39.91, 83.77, 119.46, 128.77, 133.80, 143.90, 150.08. MASS (EI): m/z 744. $T_m = 123$ °C.

2,1,3-Benzoselenadiazole (3)

取 1,2-Phenylenediamine (5.0 g, 46.2 mmole)、Selenium dioxide (5.6 g, 50.4 mmole)於常溫下研磨 30 分鐘，之後加入大量純水，過濾收集淡褐色固體，再使用乙醇進行再結晶純化，得淡褐色針狀晶體 5.6 g，產率 66 %。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.44-7.46 (dd, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.82-7.83 (dd, $J_1 = 7.0$ Hz, $J_2 = 3.2$ Hz, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 123.45, 129.42, 160.53. MASS (EI): m/z 184. $T_m = 75$ °C.

4,7-Dibromo-2,1,3-benzoselenadiazole (M4)

取化合物(3) (0.5 g, 2.7 mmole)、Silver sulfate (0.86 g, 2.7 mmole)、濃硫酸(6 mL)置入雙頸瓶中並攪拌均勻，再緩慢加入 Bromine (0.97 g, 6 mmole) 並攪拌 1 小時。反應完成後使用 G4 漏斗進行減壓抽濾，收集濾液並滴入冰水中，收集固體再使用乙酸乙酯進行再結晶純化，得黃色針狀晶體 0.3 g，產率 32%。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.64 (s, 2H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 132.14. MASS (EI): m/z 341. $T_m = 282$ °C

1,2-Bis(4-bromobenzoyl)hydrazine (4)

取 4-Bromobenzoyl chloride (2.0 g, 9.1 mmole)、Hydrazine monohydrate (0.25 g, 5 mmole)與 1-Methyl-2-pyrrolidone (15 mL)置入雙頸瓶中，於室溫下攪拌 5 小時。反應結束後加入純水(50 mL)，收集固體並以乙酸乙酯清洗，得

白色固體1.5 g，產率82%。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, *d*-DMSO, ppm): 10.611 (s, 2H, $-\text{NHCO-Ph-Br}$), 7.73~7.74 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.84-7.85 (d, $J = 8.34$ Hz, 4H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, *d*-DMSO, ppm): 125.93, 129.75, 131.78, 131.83, 165.20. MASS (EI): m/z 397. $T_m = 76$ °C.

1,2-Bis[chloro(4-bromophenyl)methynyl]hydrazine (5)

取化合物(4) (2.0 g, 5 mmole)、Phosphorus pentachloride (2.4 g, 11.5 mmole)與Toluene (30 mL)置入雙頸瓶中，於氮氣下加熱至120°C迴流3小時。反應結束後降溫，於冰浴下緩慢加入純水去掉多餘的Phosphorus pentachloride，濃縮去除溶劑後，粗產物以乙醇進行再結晶純化，得銀白色固體1.66 g，產率76%。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, *d*-DMSO, ppm): 7.80-7.81 (d, $J = 8.64$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.98-8.0 (d, $J = 8.58$ Hz, 4H, aromatic protons). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, *d*-DMSO, ppm): 126.76, 130.23, 131.87, 132.36, 143.44. MASS (EI): m/z 435. $T_m = 144$ °C.

3,5-Bis(4-bromophenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazole (M5)

取化合物(5) (1.0 g, 2.3 mmole)、Aniline (0.22 g, 2.3 mmole)與*N,N*-Dimethylaniline (20 mL)置入雙頸瓶中，於氮氣下加熱至135 °C迴流12小時。反應結束後加入2 M鹽酸水溶液並攪拌30分鐘，收集固體以正己烷清

洗，再使用乙醇進行再結晶純化，得白色固體0.71 g，產率68 %。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.17-7.19 (d, $J = 7.32$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.29-7.3 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.44-7.45 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.47-7.50 (t, $J = 7.26$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.52-7.55 (t, $J = 7.38$ Hz, 1H, aromatic proton). $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 124.87, 124.99, 127.70, 130.25, 130.31, 130.41, 131.88, 153.88. MASS (EI): m/z 454. $T_m = 66$ °C.

2-4-2 高分子聚合

高分子P1~P4之合成途徑如Scheme 2所示。詳細合成步驟以P1為例，說明如下：

Poly[9,9-dioctylfluorene-alt- 9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene] (P1)

將化合物 **M1** (0.644 g, 1 mmole)、**M2** (0.650 g, 1 mmole) 及 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.04 g, 0.034 mmole) 置入乾燥雙頸瓶中(瓶壁以鋁箔紙包覆避免光線照射)，於氮氣環境下依序打入無水 Toluene (10 mL) 與 2M K_2CO_3 (aq) (10 mL)，再升溫至 90 °C 反應 72 小時。反應完成後把溶液滴入 Methanol 中，收集之固體以 THF 溶解，再滴入 THF 與 Methanol (體積比為 2:1) 的混合溶液進行再沉澱，重複上述步驟二至三次，得黃綠色固體 0.6 g，產率 60 %。

Poly[9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene] (P2) : 取 **M2** (0.325 g, 0.5 mmole) 、**M3** (0.372 g, 0.5 mmole) 及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.02 g, 0.017 mmole) , 並參照 **P1** 之合成步驟, 得黃綠色固體 0.34 g , 產率 69 % 。

Poly[9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene-co-2,1,3-benzoselenadiazole] (P3) : 取 **M2** (0.3218 g, 0.495 mmole) 、**M3** (0.372 g, 0.5 mmole) 、**M4** (0.0017 g, 0.005 mmole) 及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.02 g, 0.017 mmole) , 並參照 **P1** 之合成步驟, 得黃綠色固體 0.35 g , 產率 72 % 。

Poly[9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene-alt-3,4,5-triphenyl-1,2,4-triazole] (P4) : 取 **M3** (0.372 g, 0.5 mmole) 、**M5** (0.2275 g, 0.5 mmole) 及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.02 g, 0.017 mmole) , 並參照 **P1** 之合成步驟。惟反應結束後所得之黃色固體, 無法溶解於 THF、DMF、Chlorobenzene、Dichloromethane, 故無法進行後續離子交換及化學分析。

2-4-3 高分子離子化

離子性高分子 **P1-Br**、**P2-Br** 及 **P3-Br** 之合成途徑如 Scheme 3 所示。

詳細合成步驟以 **P1-Br** 為例, 說明如下:

P1-Br

取 100 mg 之 **P1** 溶於 THF (10 mL) 中，於 -78 °C 氮氣環境下緩慢加入 30 % Trimethylamine (aq) (5 mL)，再回升至室溫反應 24 小時(如有沉澱物析出可重複上述步驟一次)。反應完成後濃縮去除溶劑，粗產物以純水溶解後再滴入丙酮進行再沉澱，得綠色固體 90 mg，產率 79 %。

P2-Br：取 100 mg 之 **P2** 及 30 % Trimethylamine (aq) (10 mL)，並參照 **P1-Br** 之合成步驟，得綠色固體 96 mg，產率 77 %。

P3-Br：取 100 mg 之 **P2** 及 30 % Trimethylamine (aq) (10 mL)，並參照 **P1-Br** 之合成步驟，得土黃色固體 92 mg，產率 74 %。

2-4-4 離子置換

離子性高分子 **P1-BF₄**、**P1-PF₆**、**P2-BF₄**、**P2-PF₆**、**P3-BF₄**、**P3-PF₆** 之合成途徑如 Scheme 4 所示。詳細合成步驟以 **P1-BF₄** 及 **P1-PF₆** 為例，說明如下：

P1-BF₄

取 100 mg 之 **P1-Br** 溶於 Methanol (20 mL)，另取 Sodium tetrafluoroborate (**NaBF₄**) (0.264 g, 2.4 mmole) 溶於純水(20 mL)，將上述水溶液緩慢加入

P1-Br/Methanol 溶液中，於室溫下反應 48 小時。反應完成後濃縮去除溶劑，再重複上述步驟四至五次以達到理想的離子交換率。最後加入去離子水並攪拌 8 小時，過濾得黃色固體 80 mg，產率 79%。

P1-PF₆

取 100 mg 之 **P1-Br** 溶於 Methanol (20 mL)，另取 Ammonium hexafluorophosphate (NH₄PF₆) (0.2 g, 2.4 mmole) 溶於 Methanol 20 mL，將上述溶液緩慢加入 **P1-Br**/Methanol 溶液中，於室溫下反應 48 小時。反應完成後濃縮去除溶劑，再重複上述步驟四至五次以達到理想的離子交換率。最後加入去離子水並攪拌 8 小時，過濾得到黃色固體 90 mg，產率 87%。

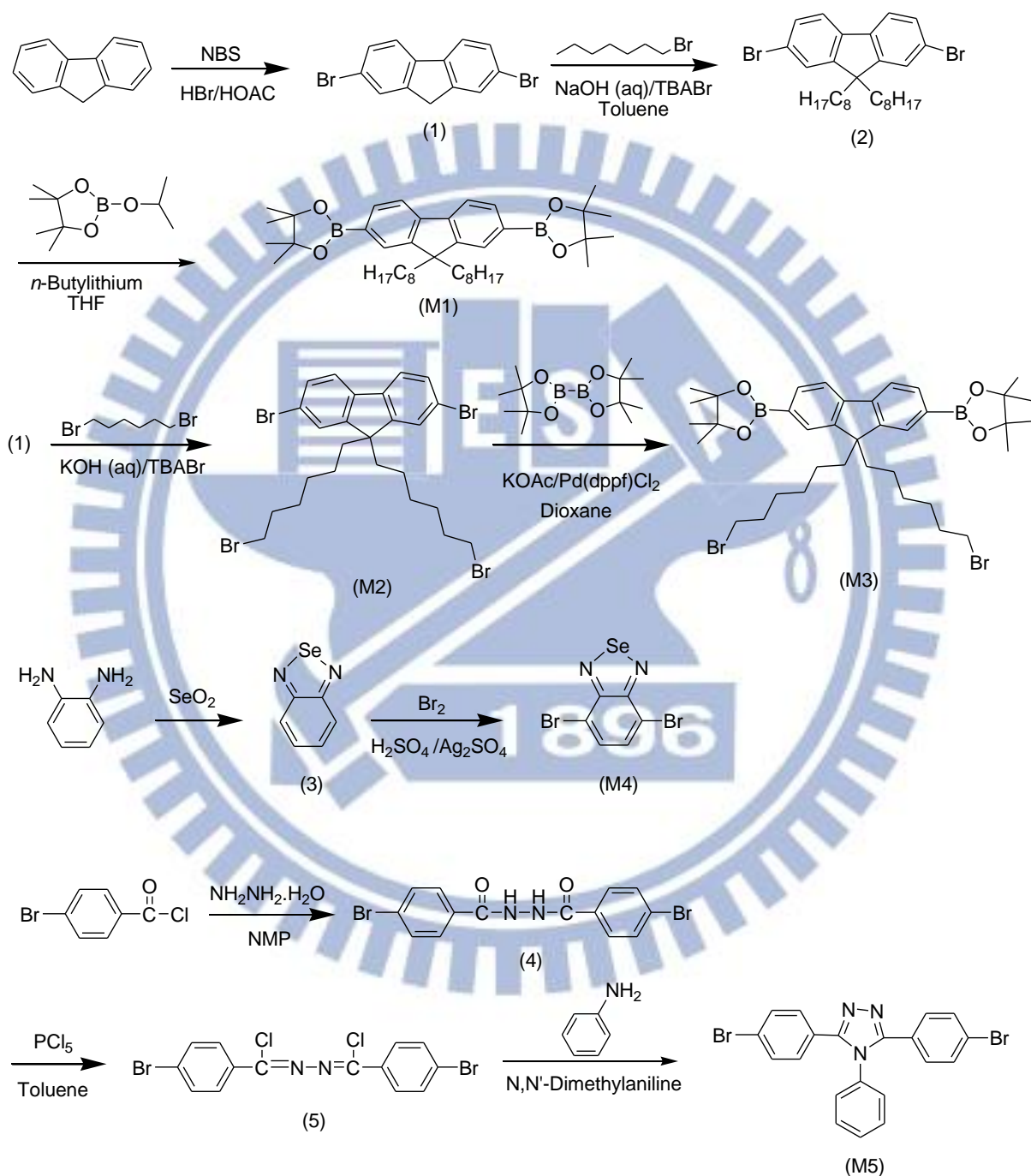
P2-BF₄：取 100 mg 之 **P2-Br** 及 NaBF₄ (0.528 g, 4.8 mmole)，並參照 **P1-BF₄** 之合成步驟，得黃色固體 85 mg，產率 83%。

P2-PF₆：取 100 mg 之 **P2-Br** 及 NH₄PF₆ (0.4 g, 4.8 mmole)，並參照 **P1-PF₆** 之合成步驟，得黃色固體 90 mg，產率 75%。

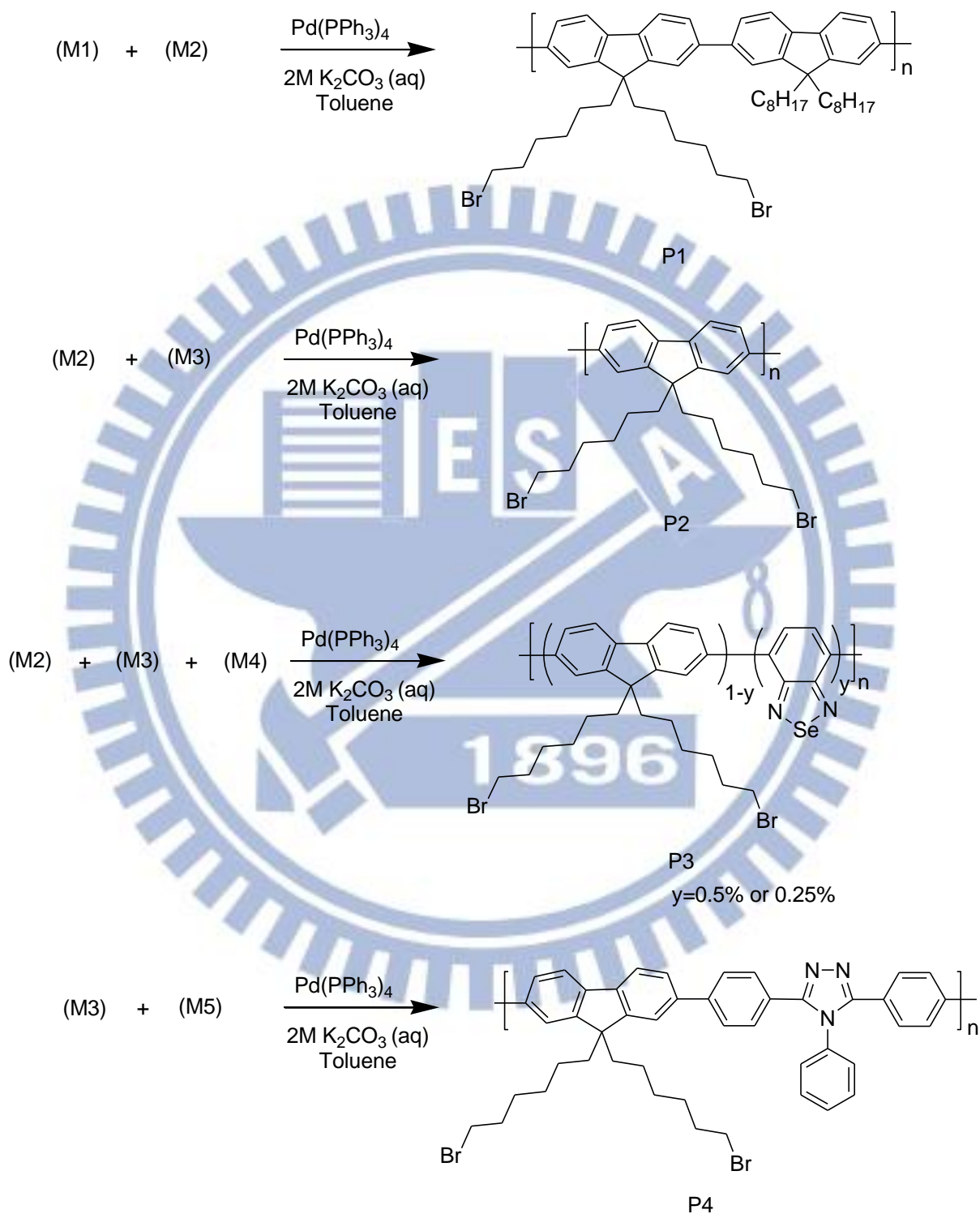
P3-BF₄：取 100 mg 之 **P3-Br** 及 NaBF₄ (0.528 g, 4.8 mmole)，並參照 **P1-BF₄** 之合成步驟，得黃色固體 80 mg，產率 78%。

P3-PF₆：取 100 mg 之 **P2-Br** 及 NH₄PF₆ (0.4 g, 4.8 mmole)，並參照 **P1-PF₆**

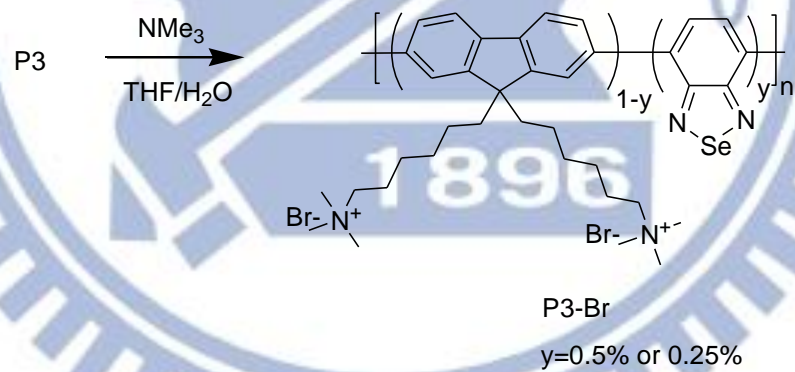
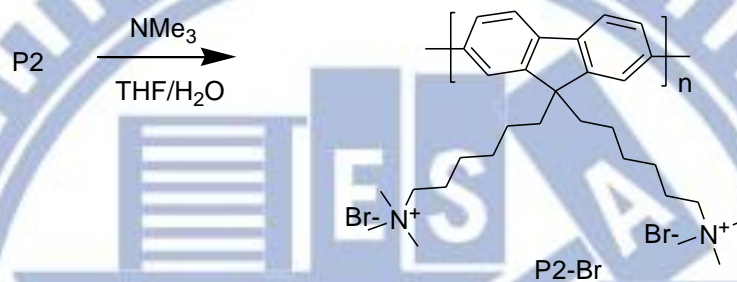
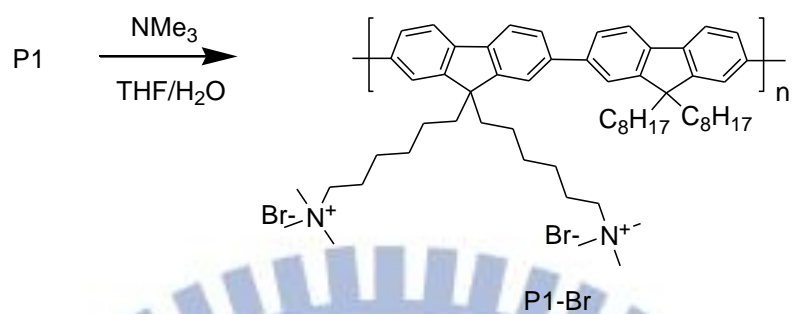
之合成步驟，得黃色固體 79 mg，產率 77 %。



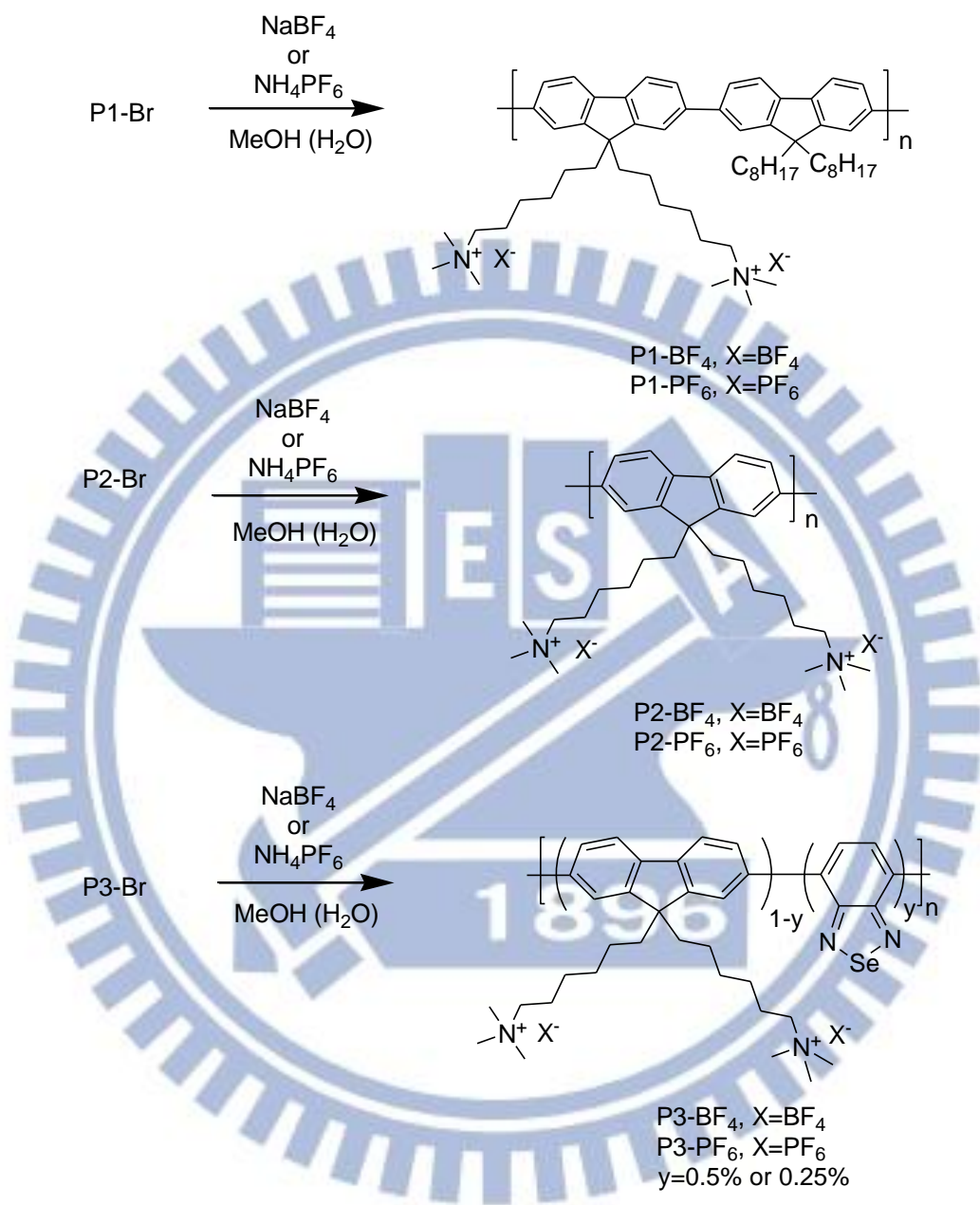
Scheme 1 單體 **M1**~**M5** 之合成途徑



Scheme 2 高分子 **P1~P4** 之合成途徑



Scheme 3 離子性高分子 P1-Br、P2-Br、P3-Br 之合成途徑



Scheme 4 離子性高分子 P1-BF₄、P1-PF₆、P2-BF₄、P2-PF₆、P3-BF₄、P3-PF₆

之合成途徑

第三章 實驗結果與討論

3-1 單體及高分子結構鑑定

3-1-1 NMR 光譜分析

本研究首先利用 NMR 光譜分析材料結構及聚合結果。Figure 3-1 為單體 **M3** 及高分子 **P2**、**P2-Br** 在苯環區上的 NMR 光譜圖，所有訊號皆為芴環上之氫訊號，而高分子 **P2**、**P2-Br** 之氫訊號相較於單體 **M3** 顯得更寬，為高分子氫譜特色。三者長碳鏈區上的 NMR 光譜圖如 Figure 3-2 所示，單體 **M3** 硼酯上之甲基訊號位於 δ 1.39 ppm，而在高分子 **P2** 中該訊號消失，其餘氫訊號顯得更寬，可得知硼酯已脫去並聚合成高分子鏈。此外，離子性高分子 **P2-Br** 在 δ 2.91 ppm 觀察到明顯的單重峰訊號，此為四級銨鹽團基上甲基的氫訊號，且其積分值為 18，代表共有 18 個氫原子(芴環 9 號位上接有兩條長鏈)，與預測結構吻合，表示 **P2** 已成功離子化。其餘 **P1-Br** 及 **P3-Br** 之 NMR 光譜亦觀察到相同結果。

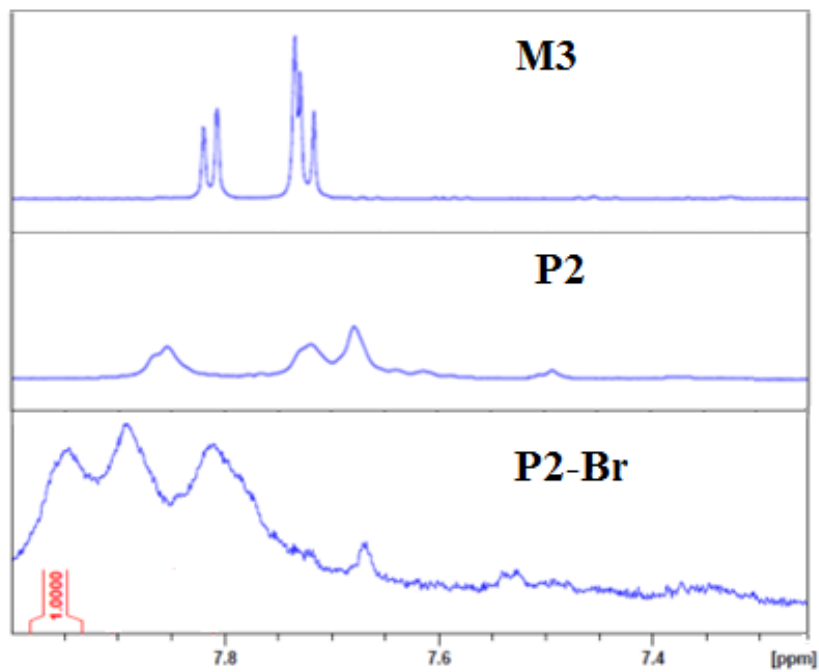


Figure 3-1 單體 M3 及高分子 P2、P2-Br 在苯環區上的 NMR 光譜圖

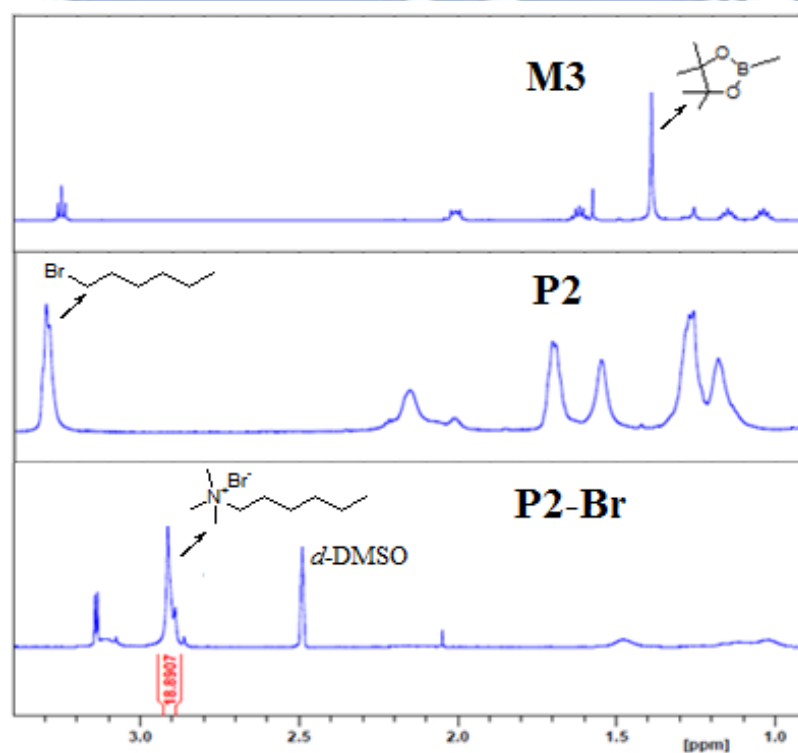


Figure 3-2 單體 M3 及高分子 P2、P2-Br 在長碳鏈區上的 NMR 光譜圖

3-1-2 ESCA 光譜分析

本研究同時藉由 ESCA 光譜分析離子化及離子置換結果。ESCA 之原理為利用 X-Ray 照射材料，使材料內層電子(可稱為光電子)受激發而脫離，再收集光電子以得到其束縛能(Binding Energy)；由於不同原子之內層電子其束縛能皆不相同，可藉此得知材料的原子種類，並進一步推測化學結構。

Figure 3-3 為離子化高分子 **P3-Br** 之 ESCA 光譜，於 400 eV 上有 N *1s* 訊號，於 80、180、260 eV 分別為 Br *3d*、*3p* 及 *3s* 訊號，顯示可得溴與氮離子已經接在高分子上。Figure 3-4 為離子置換後高分子 **P3-BF₄** 之 ESCA 光譜，N *1s* 訊號依然存在，另於 20、700 eV 觀察到 F *2s*、*1s* 訊號，於 190 eV 觀察到 B *1s* 訊號，而 Br 之訊號則消失，表示 BF₄ 團基已成功置換 Br 原子。Figure 3-5 為離子置換後高分子 **P3-PF₆** 之 ESCA 光譜，N *1s* 訊號依然存在，同時於 20、700 eV 觀察到 F *2s*、*1s* 訊號，另於 150、195 eV 觀察到 P *2p*、*2s* 訊號，而 Br 之訊號則消失，再度顯示離子交換已完成，PF₆ 團基成功接在高分子上。其餘離子化高分子之 ESCA 光譜亦觀察到相同現象。

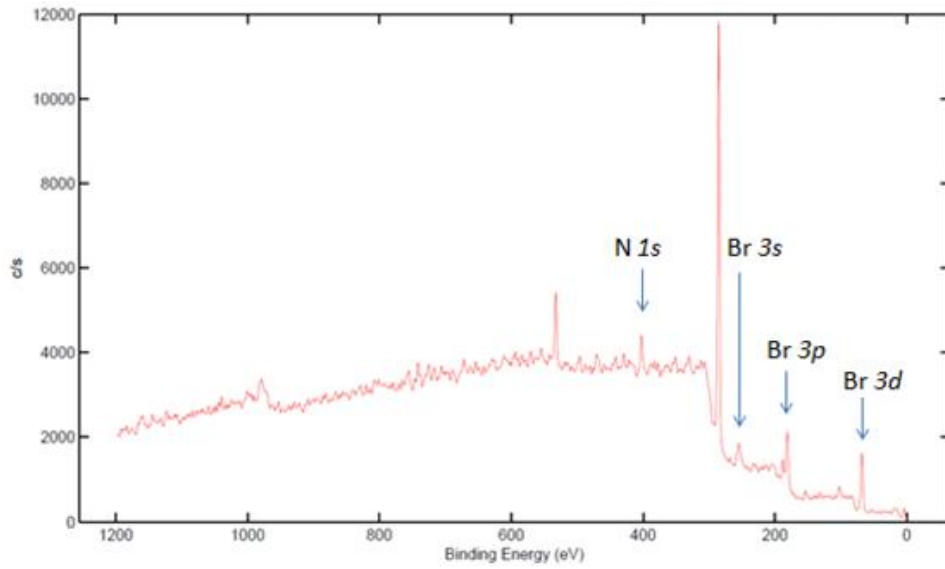


Figure 3-3 高分子 P3-Br 之 ESCA 光譜

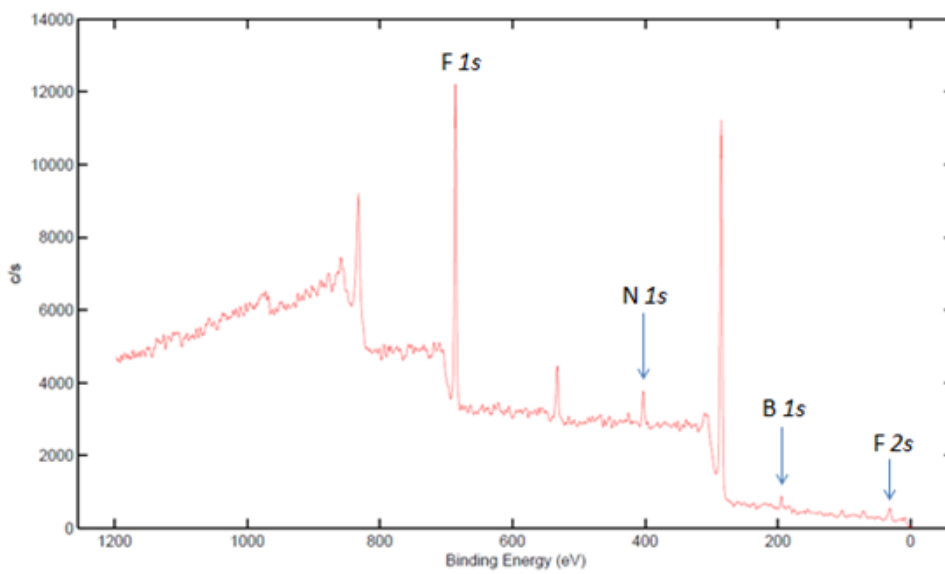


Figure 3-4 高分子 P3-BF₄ 之 ESCA 光譜

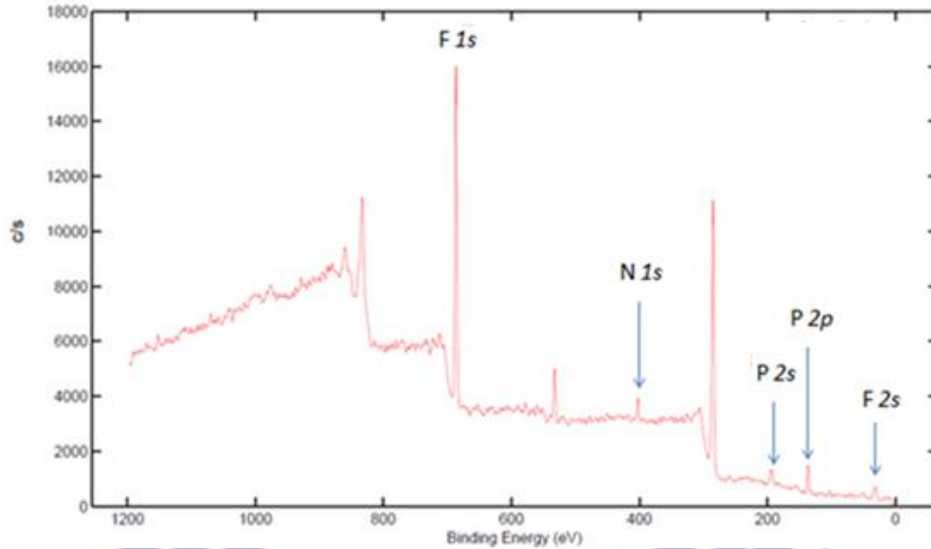


Figure 3-5 高分子 **P3-PF₆** 之 ESCA 光譜

3-1-3 FTIR 分析

本研究利用 FTIR 光譜分析所合成之高分子結構，以高分子 **P1** 以及 **P3** 為例，其 FTIR 光譜如 Figure 3-6 所示，芳香環上 C-H 吸收峰位於 3049 cm^{-1} ，長碳鏈上 C-H 吸收峰則位於 2926 、 2851 cm^{-1} ，芳香環上 C=C 吸收峰位於 1636 、 1458 cm^{-1} ；另外 **P3** 於 1610 cm^{-1} 觀察到 2,1,3-Benzoselenadiazole 之 C=N 吸收峰，於 1130 cm^{-1} 觀察到 N-Se 吸收峰，顯示該單體的確引入高分子主鏈中。高分子 **P1~P3** 之 FTIR 吸收波峰值列表於 Table 3-1 中。

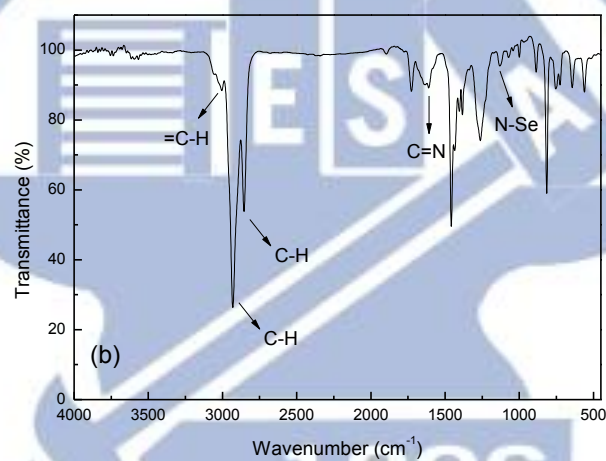
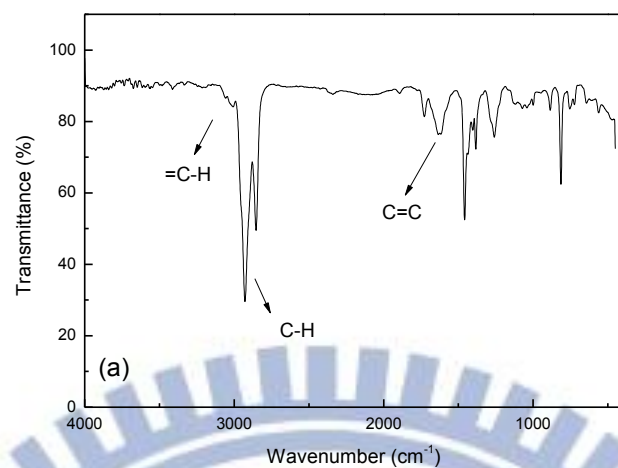


Figure 3-6 高分子(a) **P1** 及 (b) **P3** 之 FTIR 光譜

Table 3-1 高分子 **P1~P3** 之 FTIR 訊號

Polymer	Ar C-H	Aliphatic C-H	Ar C=C	C=N	-CH ₃	N-Se
P1	3032	2926, 2851	1636, 1458	N/A	1380	N/A
P2	3039	2929, 2852	1638, 1458	N/A	N/A	N/A
P3	3034	2929, 2854	1640, 1459	1610	N/A	1133

3-2 高分子分子量測定

本研究藉由 GPC 測定高分子 **P1~P3** 之分子量及分子量分佈。離子化高分子因僅涉及到離子置換，高分子主鏈不受影響，再加上離子化後高分子難溶於 THF，無法進行 GPC 量測，在此不做離子性高分子之報導。GPC 結果顯示，高分子 **P1~P3** 之數量平均分子量(Number-average Molecular Weight, \overline{M}_n)分別為 3.41×10^4 、 8.0×10^3 、 7.1×10^3 g/mol，而重量平均分子量(Weight-average Molecular Weight, \overline{M}_w)分別為 1.06×10^5 、 2.99×10^4 、 2.8×10^4 g/mol，分子量分佈 (Polydispersity Index, PDI)分別為 3.1、3.7、3.9。高分子 **P1** 之分子量相較於 **P2** 為高，乃因 9 號取代長碳鏈尾端帶有溴原子時，溶解度會變差，造成分子量降低；吾人在合成過程中，亦觀察到含溴原子單體 **M2** 之溶解度相較於一般碳鏈中間物(**2**)為低，此特性即影響了聚合反應。高分子 **P3** 聚合使用不具可溶性側鏈之 2,1,3-Benzoselenadiazole 單體 **M4**，其分子量相較於 **P1** 為低。高分子 **P4** 的聚合引入 Triazole 單體 **M5**，反應結束收集的產物亦無法溶於 THF 或其它溶劑，無法進行後續探討，文獻上亦報導過類似結構無法得到可溶性高分子產物^[61]。所有高分子之 GPC 數據整理於 Table 3-2 中。

Table 3-2 高分子 **P1~P3** 之分子量及分子量分佈

Polymer	$\overline{Mn} \times 10^3$ (g/mol)	$\overline{Mw} \times 10^4$ (g/mol)	PDI
P1	34.1	10.60	3.1
P2	8.0	2.99	3.7
P3	7.1	2.80	3.9
P4	N/A	N/A	N/A

3-3 高分子熱性質分析

本研究利用 TGA 及 DSC 測定高分子之熱性質。在 TGA 量測方面，定義 T_d 為重量損失 5 % 之溫度。Figure 3-7 為高分子 **P1** 及其離子性高分子之 TGA 曲線圖，**P1**、**P1-Br**、**P1-BF₄** 及 **P1-PF₆** 之 T_d 分別為 334、209、274、224 °C，離子性高分子其 T_d 相較於原本高分子下降 60~135 °C，顯示這類材料在加熱過程中會提早裂解，熱穩定性下降，此現象與文獻記載結果一致 [43,62]。究其原因，2010 年 Nguyen 等人提出解釋^[54]，離子性高分子加熱超過 180 °C 後會產生 Hofmann elimination，四級銨鹽團基會先行斷裂，產生三甲胺與氫氟酸等小分子，而長碳鏈末端則形成雙鍵，其反應機制如 Figure 3-8 所示。比較三種離子團基熱穩定性，C-Br 最先斷裂，依序則為 C-PF₆ 與 C-BF₄，推測後兩者較能抑制 Hofmann elimination 的產生，故將陰離子置換為 BF₄ 與 PF₆，對於熱穩定性的提升很有幫助。**P2** 與 **P3** 系列高分子亦呈現相同熱穩定性傾向。至於來源高分子 **P1~P3** 之熱穩定性比較，以 **P1** 的 T_d 最高，

因其分子量最大。所有高分子材料之 T_d 整理於 Table 3-3 中。

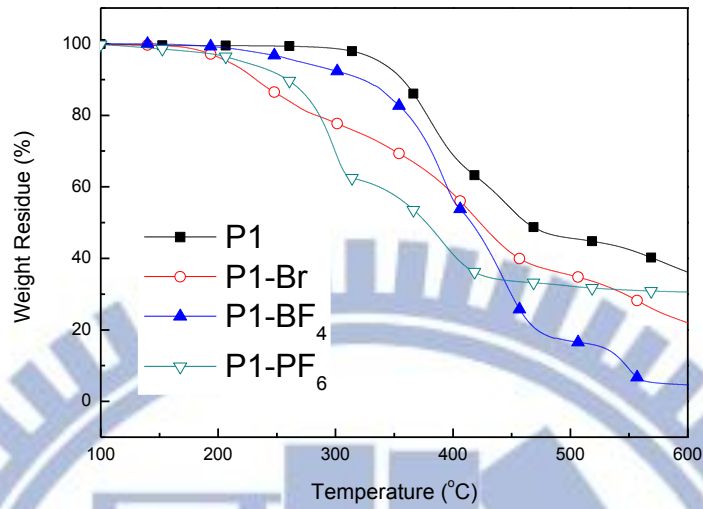


Figure 3-7 高分子 P1 系列之 TGA 曲線圖

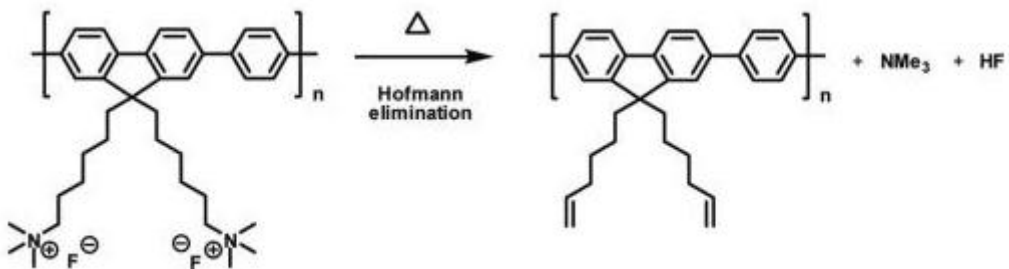


Figure 3-8 Hofmann elimination 反應機制示意圖

Table 3-3 高分子 P1~P3 系列 T_d 值

Polymer Series	T_d (°C)
P1, P1-Br, P1-BF₄, P1-PF₆	334, 209, 274, 224
P2, P2-Br, P2-BF₄, P2-PF₆	297, 239, 303, 292
P3, P3-Br, P3-BF₄, P3-PF₆	298, 211, 289, 274

在 DSC 量測方面，Figure 3-9 為高分子 **P1** 的 DSC 曲線圖，於 70 °C 觀察到明顯 T_g ，另於 116 °C 發現一個放熱峰，表示 **P1** 於加熱過程中產生再結晶之相行為。高分子 **P2** 及 **P3** 的 T_g 經測定分別為 92 及 82°C，其中 **P2** 為同聚物(Homopolymer)，主鏈結構規則易產生堆疊，而 **P3** 僅引入極少量平面性 2,1,3-Benzoselenadiazole 單體，主鏈大致仍呈現規則結構，兩者的 T_g 均較 **P1** 為高。此外，**P2** 與 **P3** 並未發現其它吸、放熱峰，是為非晶態高分子。高分子 **P1~P3** 的 T_g 及 T_c 列表在 Table 3-4。

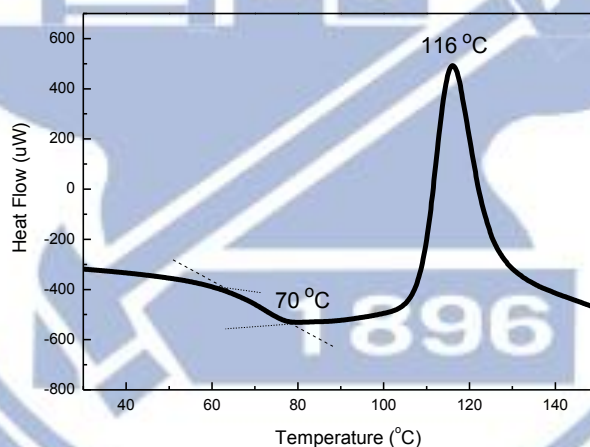


Figure 3-9 高分子 **P1** 之 DSC 曲線圖

Table 3-4 高分子 **P1~P3** 之 T_g 及 T_c 值

Polymer	T_g (°C)	T_c (°C)
P1	70	116
P2	92	N/A
P3	82	N/A

3-4 高分子光學性質分析

3-4-1 吸收光譜分析

由於離子團基掛於 9 號取代長鏈末端且不影響主鏈之吸收，預期各類離子高分子之光學性質差異不大。以 **P2** 系列高分子為例，其溶液及薄膜態之吸收光譜整理於 Figure 3-10 (a)~(d) 中。**P2** 在三種溶劑 Toluene、CB、THF 及薄膜態下差異不大，如 Figure 3-10 (a) 所示，最大吸收峰位於 383~388 nm，屬於主鏈之 π - π^* transition，僅薄膜態之吸收範圍增加約 12 nm。**P2-Br** 在三種溶劑 Methanol、DMF、DMSO 及薄膜態下之最大吸收峰位於 388~402 nm，如 Figure 3-10 (b) 所示，其在 Methanol 中有明顯的藍位移(約 10 nm)，推測原因為 Methanol 分子介入 **P2-Br** 高分子鏈之間，造成高分子彼此間隔較遠，不致使堆疊產生，吾人在實驗過程中亦發現 Methanol 對其溶解力最高；另外值得注意的是，**P2-Br** 薄膜態吸收曲線出現強度接近的雙峰，分別位於 396 與 411 nm，此現象與文獻記載有相似結果^[49]。**P2-BF₄** 之最大吸收峰位於 389~396 nm，**P2-PF₆** 之最大吸收峰位於 392~402 nm，如 Figure 3-10 (c)、(d) 所示，兩者在 CH₃CN 中有明顯的藍位移(約 7~10 nm)，此現象與 **P2-Br** 溶於 Methanol 的情況相似；而薄膜態吸收曲線並未出現雙峰。至於 **P1** 及 **P3** 系列高分子之吸收特性更為接近，在此僅將最大吸收峰值整理於 Tables 3-5 ~ 3-8 中，不詳列所有吸收光譜。Figure 3-11 為高分子 **P1~P3** 於薄膜態

之吸收光譜比較圖，三者的最大吸收峰(384~385 nm)及波形差別並不明顯，乃因高分子主鏈以聚芴結構為主，即使 **P3** 引入少量 2,1,3-Benzoselenadiazole 結構，也不影響吸收光譜。

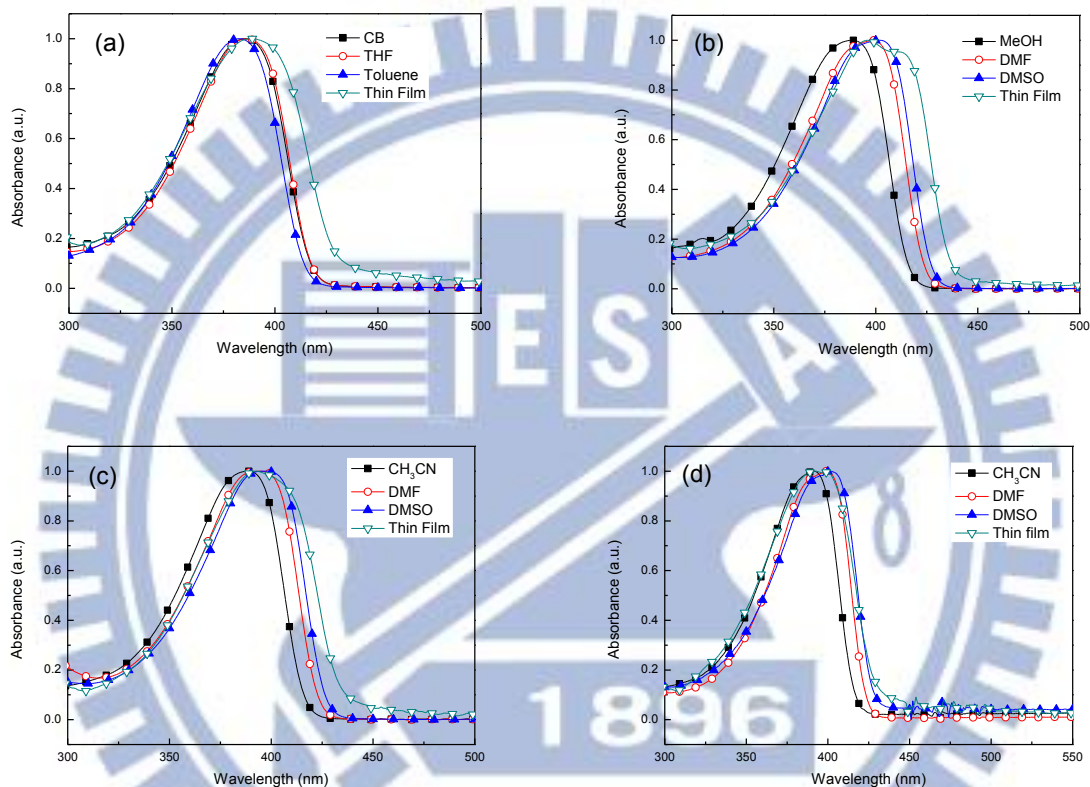


Figure 3-10 高分子 **P2** 系列溶液及薄膜態之吸收光譜(a) **P2** , (b) **P2-Br** , (c) **P2-BF₄** , (d) **P2-PF₆**

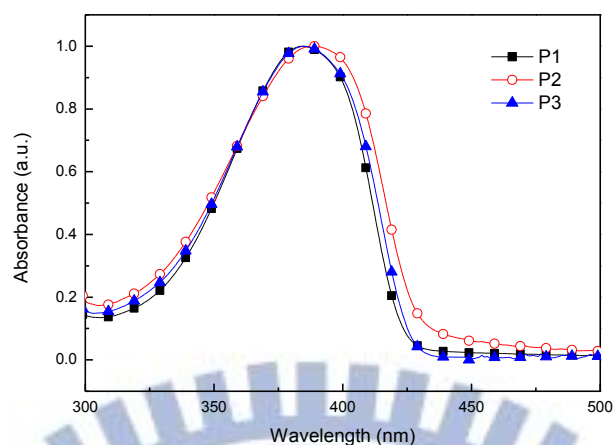


Figure 3-11 高分子 **P1~P3** 於薄膜態之吸收光譜

3-4-2 螢光放射光譜分析

高分子 **P2** 及其離子性衍生物於溶液及薄膜態之螢光放射光譜整理於 Figure 3-12 (a)~(d) 中。**P2** 在溶液態並無太大差別，如 Figure 3-12 (a) 所示，最大螢光放射波長位於 419~422 nm，薄膜態時紅位移至 430 nm，均為主鏈的 $S_{10} \rightarrow S_{00}$ 的放射峰；另於薄膜態時發現肩峰位於 457 nm，此為主鏈 $S_{10} \rightarrow S_{01}$ 躍遷^[63]。離子高分子 **P2-Br** 溶液態最大放射峰位於 423~429 nm，如 Figure 3-12 (b) 所示，最大螢光放射波長位於 428~437 nm，其在 Methanol 溶液中最為藍位移，而薄膜態時最為紅位移，與吸收光譜的傾向一致。**P2-BF₄** 之最大放射峰位於 428~435 nm，**P2-PF₆** 之最大吸收峰位於 420~428 nm，如 Figure 3-12 (c)、(d) 所示，兩者在 CH₃CN 中有明顯的藍位移(約 7~8 nm)，此現象與 **P2-Br** 溶於 Methanol 的情況相似；所有材料最大放射峰值整理於

Tables 3-5 ~ 3-8 中，不詳列所有螢光放射光譜。仔細比較表中數據，可看出離子化高分子(帶有團基 Br、BF₄ 者)的放光波長，相較於未離子化前有略微的紅位移。

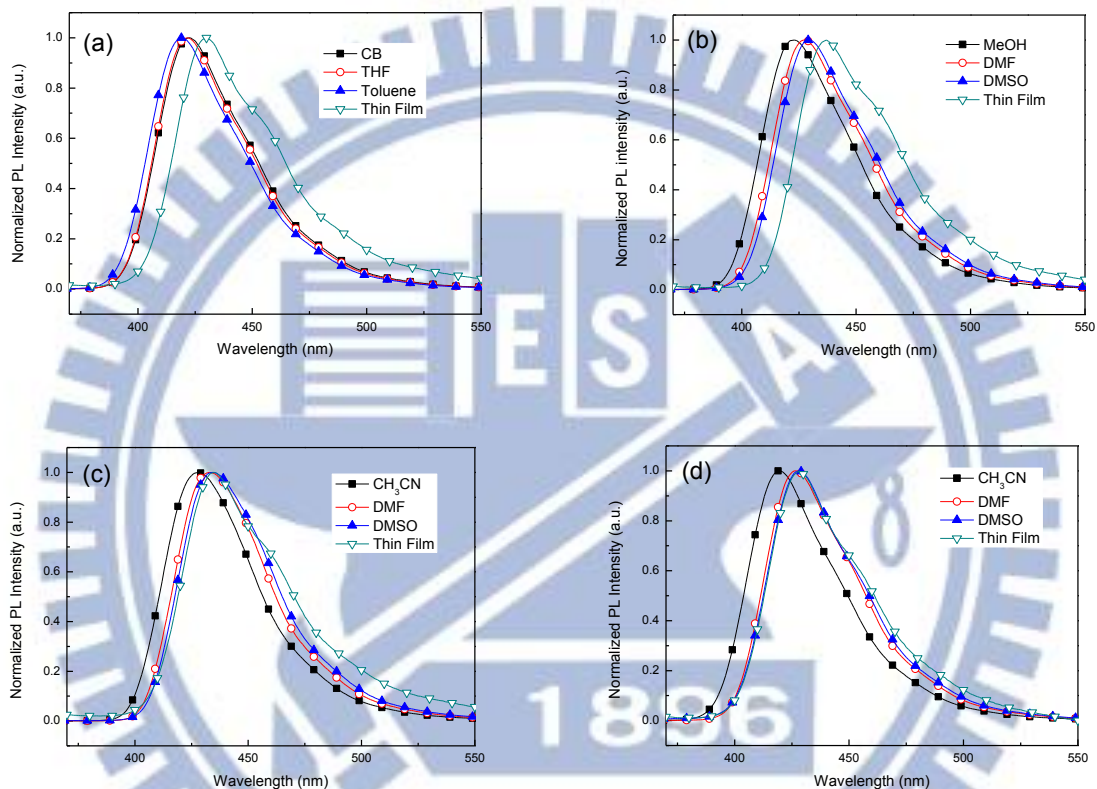


Figure 3-12 高分子 **P2** 系列溶液及薄膜態之螢光放射光譜(a) **P2**, (b) **P2-Br**, (c) **P2-BF₄**, (d) **P2-PF₆**

高分子 **P3** 及其離子性衍生物於溶液及薄膜態之螢光放射光譜整理於 Figure 3-13 (a)~(d)中。四者在溶液態時僅放出藍光，其最大放射波長介於 419~429 nm；而在薄膜態時可同時發出藍、黃橘光，形成單一發白光高分子，其最大放射波長分別位於 430、560 nm 左右。仔細觀察圖譜可發現，

其在 Methanol 或 CH_3CN 中最为藍位移，薄膜態時最為紅位移，且離子化高分子(帶有團基 Br 、 BF_4 者)的放光波長略微的紅位移，均與前段敘述類似。另外發現到當 P3 形成離子高分子後，其黃橘光的放射會被抑制，如 Figure 3-14 所示，推測原因如下：2,1,3-Benzoselenadiazole 為一傳輸電子材料，其光色為黃橘光，亦是高分子 P3 能發出白光的主要原因，而陰離子團基 Br 、 BF_4 、 PF_6 亦具有拉電子特性，將之引入後會與 2,1,3-Benzoselenadiazole 競爭，減少載子在該發光團的結合比率，因此抑制其放光強度。

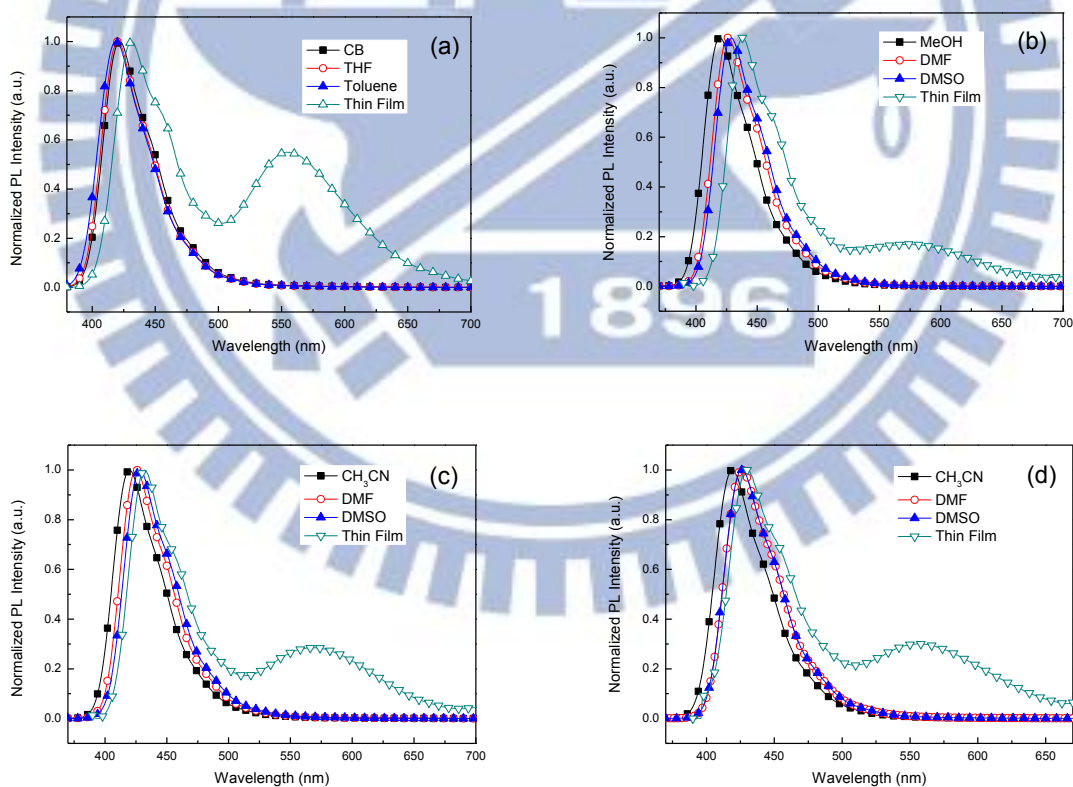


Figure 3-13 高分子 P3 系列溶液及薄膜態之螢光放射光譜(a) P3，(b) P3-Br，(c) P3- BF_4 ，(d) P3- PF_6

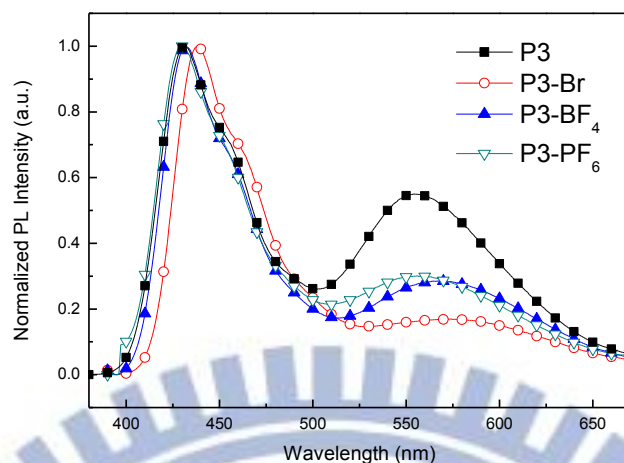


Figure 3-14 高分子 **P3** 系列於薄膜態之螢光放射光譜

Table 3-5 高分子 **P1~P3** 之吸收與螢光放射最大峰值

Polymer	UV-vis λ_{\max} (nm)				PL λ_{\max} (nm)			
	Film	CB	Toluene	THF	Film	CB	Toluene	THF
P1	384	390	387	392	429	423	419	422
P2	388	385	383	386	430	422	419	422
P3	385	383	383	383	431	422	419	420

Table 3-6 離子高分子 **P1-Br~P3-Br** 之吸收與螢光放射最大峰值

Polymer	UV-vis λ_{\max} (nm)				PL λ_{\max} (nm)			
	Film	MeOH	DMF	DMSO	Film	MeOH	DMF	DMSO
P1-Br	389	390	400	403	434	423	428	429
P2-Br	396	388	398	402	437	423	428	430
P3-Br	400	384	392	395	438	420	426	429

Table 3-7 離子高分子 **P1-BF₄**~**P3-BF₄** 吸收與螢光放射最大峰值

Polymer	UV-vis λ_{\max} (nm)				PL λ_{\max} (nm)			
	Film	CH ₃ CN	DMF	DMSO	Film	CH ₃ CN	DMF	DMSO
P1-BF ₄	388	392	402	401	432	427	431	436
P2-BF ₄	393	389	395	396	435	428	433	434
P3-BF ₄	388	385	392	395	432	420	425	428

Table 3-8 離子高分子 **P1-PF₆**~**P3-PF₆** 吸收與螢光放射最大峰值

Polymer	UV-vis λ_{\max} (nm)				PL λ_{\max} (nm)			
	Film	CH ₃ CN	DMF	DMSO	Film	CH ₃ CN	DMF	DMSO
P1-PF ₆	391	395	401	403	430	419	426	429
P2-PF ₆	393	392	399	402	428	420	426	428
P3-PF ₆	391	385	392	396	430	419	426	426

3-4-3 螢光量子效率(PL Quantum Yield, PLQY)

所有高分子激發波長設定為 360 nm，不採取最大吸收波長為激發波長，乃為了避免與放光範圍重疊。利用 PL 光譜儀搭配積分球，分別量測基板與樣品(以 **P1** 為例)之光譜，如 Figure 3-15 所示。PLQY 計算方式如下：

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

其中 A_1 為激發光於 320~400 nm 的積分面積， A_2 為激發光於 320~400 nm 被樣品吸收後的積分面積， A_3 為高分子 **P1**、**P2** 系列於 400~600 nm 的放光面積，或是高分子 **P3** 系列於 400~660 nm 的放光面積。所有高分子於薄膜下之 PLQY 整理於 Table 3-9 中，其數值在 7~16% 之間。

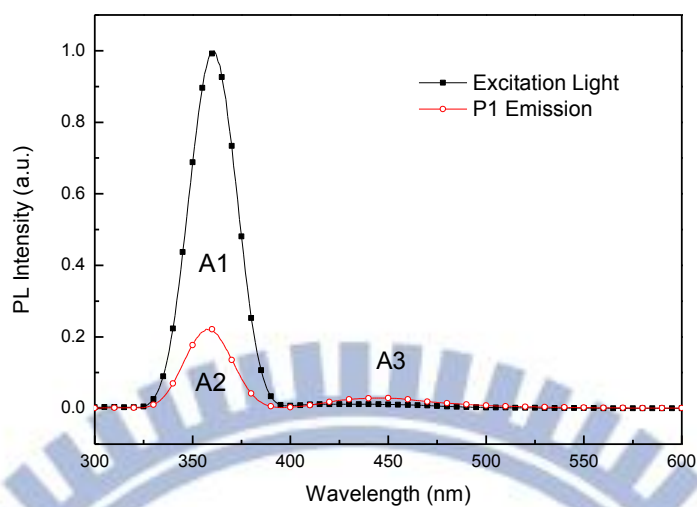


Figure 3-15 高分子 P1 薄膜在積分球中光譜

Table 3-9 高分子於薄膜下的螢光量子效率

Polymer	PLQY in film (%)	PLQY in solvent (%)
P1, P1-Br, P1-BF₄, P1-PF₆	9, 8, 7, 12	64, 67, 62, 61
P2, P2-Br, P2-BF₄, P2-PF₆	14, 8, 14, 13	58, 82, 65, 74
P3, P3-Br, P3-BF₄, P3-PF₆	13, 10, 13, 16	58, 80, 72, 85

3-5 高分子電化學性質分析

使用 CV 往正偏壓掃描可得氧化曲線，往負偏壓掃描可得還原曲線，但還原電位通常並不準確，所以只取氧化起始電位(E_{ox})所得之 HOMO，搭配高分子薄膜態吸收光譜推算出之 Bandgap，兩者相加求得 LUMO。其計算方式如下：

$$\text{HOMO (eV)} = - | E_{\text{ox}} (\text{V}) + 4.4 |$$

$$\text{Bandgap (eV)} = 1240 / \lambda_{\text{onset}} (\text{nm})$$

$$\text{LUMO (eV)} = - | \text{HOMO} + \text{Bandgap} |$$

Figure 3-16 為高分子 **P1** 系列之氧化曲線圖，**P1**、**P1-Br**、**P1-BF₄**、**P1-PF₆** 的 E_{ox} 分別為 1.66、1.50、1.09、1.10 V，計算四者的 HOMO 分別為 -6.06、-5.90、-5.49、-5.50 eV，顯示高分子離子化後氧化電位下降，亦即獲得電洞能力提升；由吸收光譜得到 Bandgap 分別為 2.93、2.89、2.88、2.88 eV，換算得 LUMO 為 -3.13、-3.01、-2.61、-2.62 eV，在能隙變動不大情況下(因為主鏈皆為相同聚芴結構)，顯示高分子離子化後 LUMO 值提升，獲得電子能力下降。上述結果乍看之下與 ETL 之設計原則相衝突，然而離子性材料的功用主要為離子傳導或界面偶極^[50-53]，且實際使用厚度極薄，在元件應用上不必單靠能階的匹配。文獻上尚未報導過含 BF₄、PF₆ 離子性高分子之 HOMO、LUMO 能階，亦無法以其解釋離子性材料在元件上的作用。本研究實際測得這些材料之能階，並推測其高 LUMO 位置，與發光層較低之 LUMO 之間形成一陷落能障，再加上前面推得離子材料易獲得電洞特性(意即容易丟掉電子)，將能使電子更快的注入發光層 LUMO，藉以提升元件效益。其它材料之氧化及還原電位、HOMO、LUMO 及 Bandgap 數據皆整理於 Table 3-10 中，能階及 Bandgap 皆具有相同趨勢。歸納上述實驗結果，導

入離子(尤其是 BF_4 及 PF_6)能導致整體高分子在氧化電位產生很顯著的下降，
在能隙變動不大的情形下，HOMO 與 LUMO 皆因此提升。

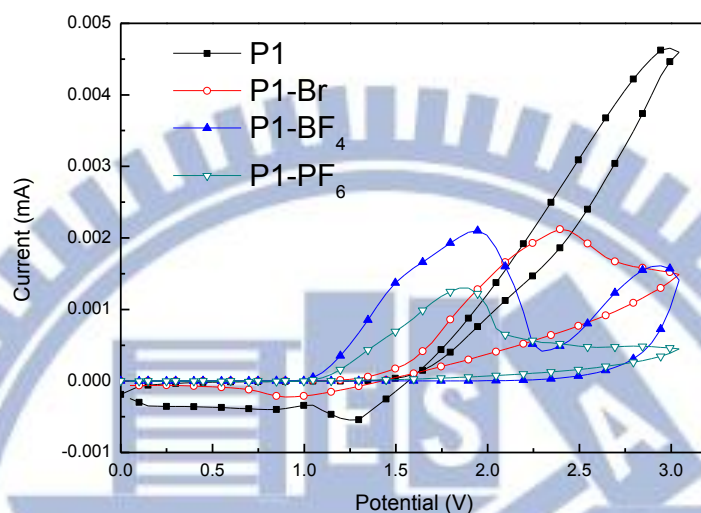


Figure 3-16 高分子 P1 系列之氧化曲線圖

Table 3-10 各高分子之氧化及還原電位、HOMO、LUMO 及 Bandgap

Polymer	E_{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Bandgap (eV)
P1	1.66	-6.06	-3.13	2.93
P1-Br	1.50	-5.90	-3.01	2.89
P1-BF_4	1.09	-5.49	-2.61	2.88
P1-PF_6	1.10	-5.50	-2.62	2.88
P2	1.62	-6.02	-3.14	2.88
P2-Br	1.45	-5.85	-3.02	2.83
P2-BF_4	1.10	-5.50	-2.65	2.85
P2-PF_6	1.14	-5.54	-2.65	2.89
P3	1.63	-6.03	-3.12	2.91
P3-Br	1.47	-5.87	-2.99	2.88
P3-BF_4	1.13	-5.53	-2.67	2.86
P3-PF_6	1.23	-5.63	-2.78	2.85

3-6 高分子之溶解度測試

離子性高分子通常溶於高極性的兩性溶劑，而一般有機高分子則溶於較低極性之有機溶劑。吾人可利用此特性製備三層、甚至是多層薄膜，以應用於高效率有機光電元件上。所有高分子之在不同溶劑中之溶解度比較整理於 Table 3-11 中。

Table 3-11 高分子之溶解度比較表

Polymer	Toluene	CB	DCM	THF	MeOH	CH ₃ CN	DMSO	DMF
P1								
P2	○	○	○	○	×	×	×	△
P3								
P1-Br								
P2-Br	×	×	×	△	○	△	○	○
P3-Br								
P1-BF₄								
P2-BF₄	×	×	×	△	△	○	○	○
P3-BF₄								
P1-PF₆								
P2-PF₆	×	×	×	△	△	○	○	○
P3-PF₆								

說明：○ 溶解度佳；△ 部分溶解；× 溶解度差

3-7 PLED 元件表現

本研究利用離子性高分子 **P1-Br**、**P1-BF₄**、**P1-PF₆** 及 **P2-Br**、**P2-BF₄**、**P2-PF₆** 作為 ETL，搭配主動層材料 MEH-PPV、HMM、HDM 及 HPM (由實驗室楊譔憲學長提供)，其結構如 Figure 3-17 所示，製作三層 PLED 元件，結構為 ITO/PEDOT/EML/ETL/Al。各主動層材料之分子量及其分子量分佈整理於 Table 3-12 中。

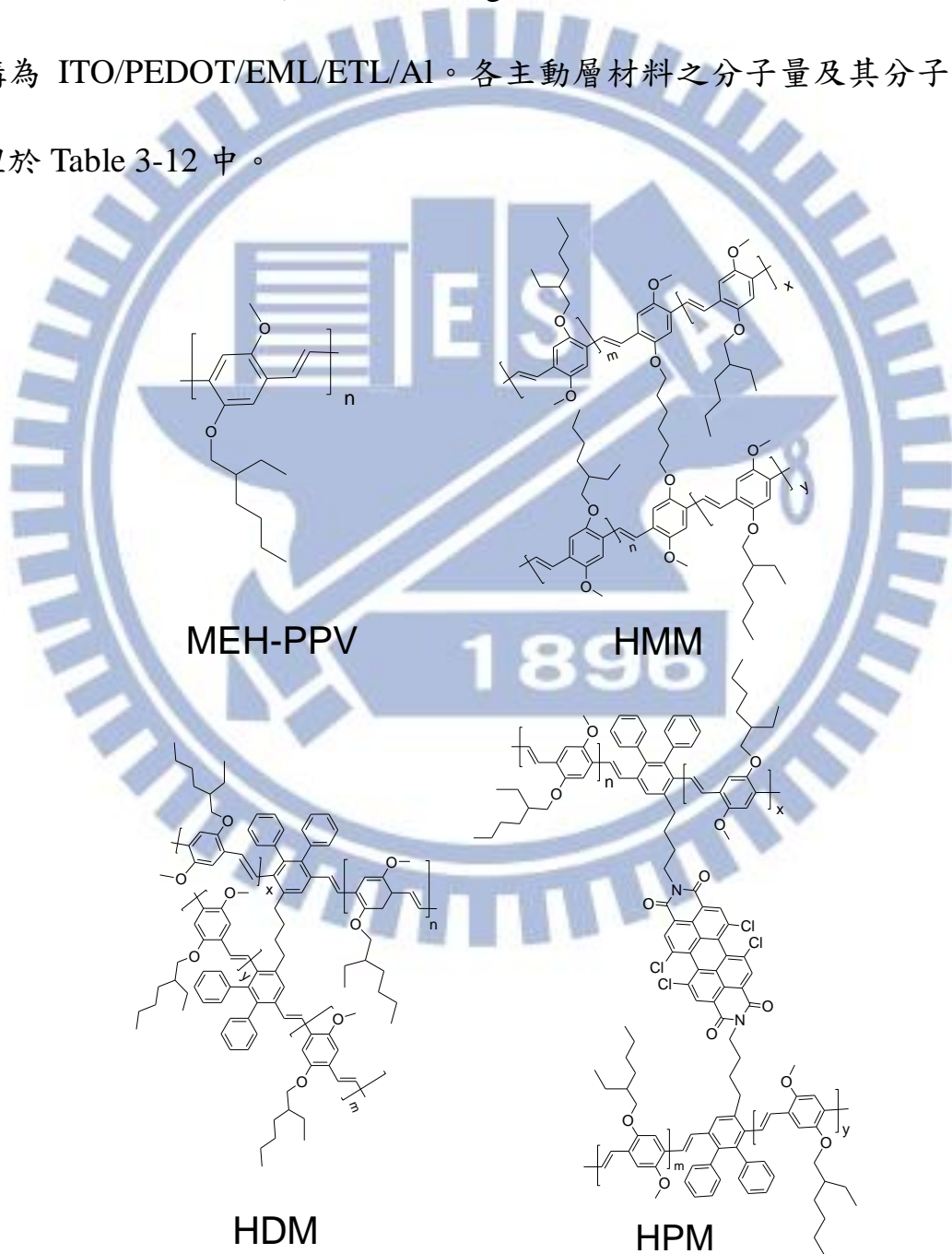


Figure 3-17 MEH-PPV、HMM、HDM 及 HPM 之化學結構

Table 3-12 MEH-PPV、HMM、HDM、HPM 之分子量及其分佈

Polymer	$\overline{M}_n \times 10^4$ (g/mol)	$\overline{M}_w \times 10^5$ (g/mol)	PDI
MEH-PPV	6.2	1.2	1.9
HMM	6.2	2.1	3.5
HDM	17.0	4.7	2.6
HPM	9.0	2.4	2.7

3-7-1 比較離子材料增加元件特性之探討

首先以 MEH-PPV 搭配 PEDOT 製作雙層元件，以作為後續比較之用，元件結構為 ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al。該元件之 EL 光譜如 Figure 3-18 所示，於 577 及 622 nm 出現 MEH-PPV 特有之 EL 放射峰；其電流密度-電壓-亮度 (Current Density-Voltage-Brightness, J-V-B) 及電流效率-電流密度 (Current Efficiency-Current Density, E-J) 曲線圖如 Figure 3-19 所示，驅動電壓 (Threshold Voltage, V_{th}) 為 6.8 V，最大亮度達到 9.3 cd/m^2 ，最大電流效率為 $5.6 \times 10^{-3} \text{ cd/A}$ 。

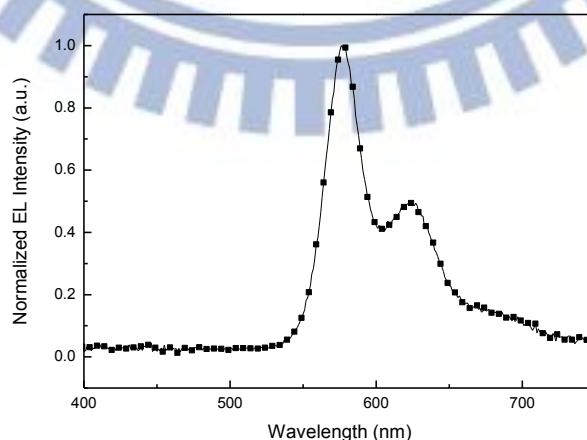


Figure 3-18 雙層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al 之 EL 光譜

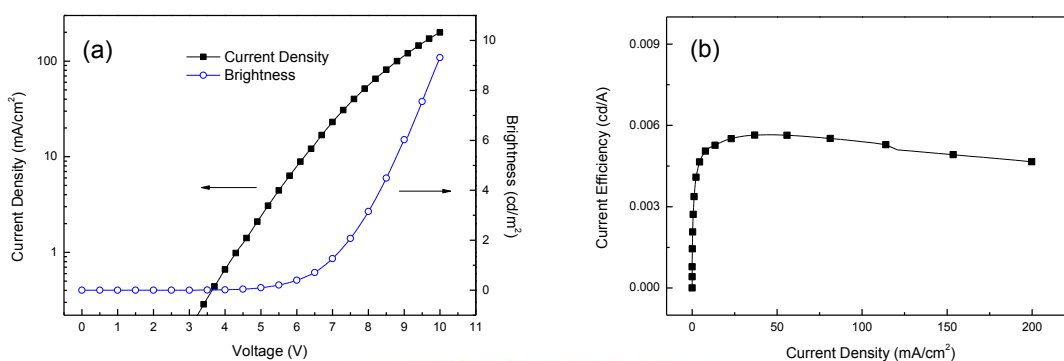


Figure 3-19 雙層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖

接著以 **P1-Br** 做為 ETL，製作三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-Br**/Al，該元件之 EL 光譜如 Figure 3-20 所示，於相同波長出現 MEH-PPV 之放射峰，且沒有發現 **P1-Br** 的放光；其 J-V-B 及 E-J 曲線圖如 Figure 3-21 所示， V_{th} 為 4.4 V，最大亮度為 1063 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.1 cd/A ，與原本雙層元件相比，亮度及效率大幅增加 110 及 18 倍。

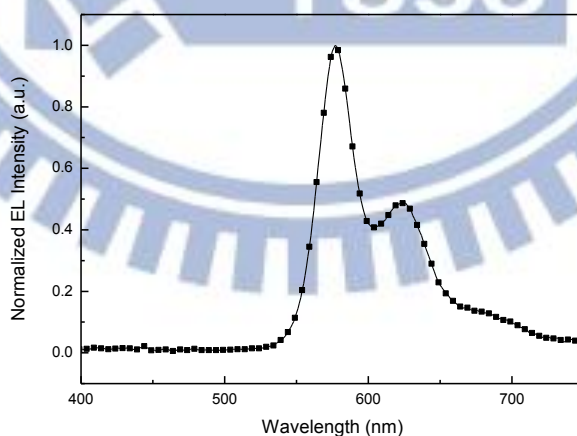


Figure 3-20 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-Br**/Al 之 EL 光譜

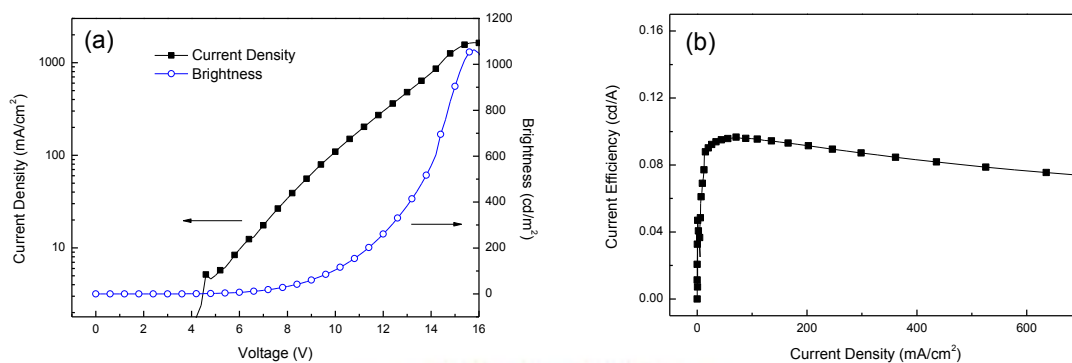


Figure 3-21 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-Br**/Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖

接著以 **P1-BF₄** 做為 ETL，製作三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-BF₄**/Al，該元件之 EL 光譜類似於 Figure 3-20，於相同波長出現 MEH-PPV 之放射峰，且沒有發現 **P1-BF₄** 的放光；其 J-V-B 及 E-J 曲線圖如 Figure 3-22 所示， V_{th} 為 4.2 V，最大亮度為 1861 cd/m²，最大電流效率為 0.15 cd/A，與原本雙層元件相比，亮度及效率大幅增加 192 及 26 倍。

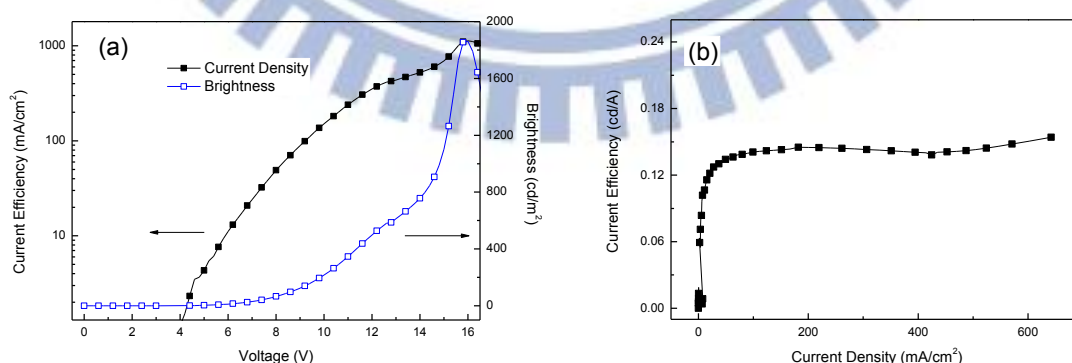


Figure 3-22 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-BF₄**/Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖

接著以 **P1-PF₆** 做為 ETL，製作三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-PF₆**/Al，該元件之 EL 光譜亦類似於 Figure 3-20，於相同波長出現 MEH-PPV 之放射峰，且沒有發現 **P1-PF₆** 的放光；其 J-V-B 及 E-J 曲線圖如 Figure 3-23 所示， V_{th} 為 4.2 V，最大亮度為 2080 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.06 cd/A ，與原本雙層元件相比，亮度及效率大幅增加 214 及 11 倍。

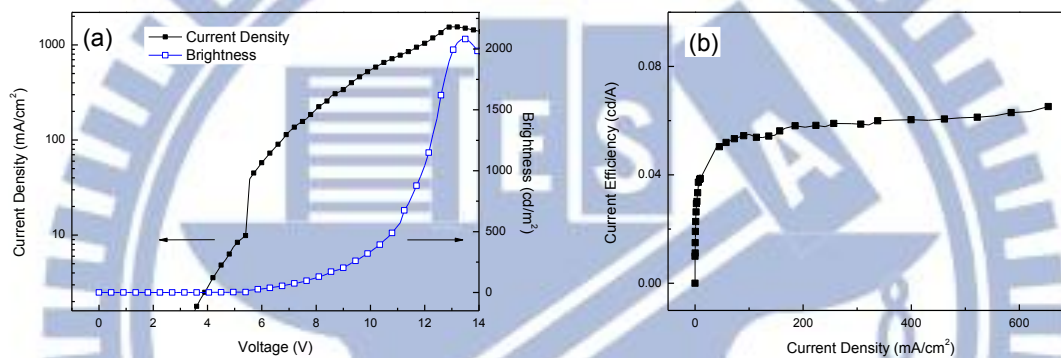


Figure 3-23 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-PF₆**/Al 之(a) J-V-B (b) E-J 曲線圖

其餘以 **P2-Br**、**P2-BF₄**、**P2-PF₆** 作為 ETL 之三層元件特性整理於 Table 3-13 中。其中 **P2-BF₄** 使元件最大亮度提升至 2308 cd/m^2 ，**P2-PF₆** 則使元件之最大電流效率增加至 0.14 cd/A 。

為進一步增加元件特性，委由孟心飛實驗室林于聖同學於 ETL 上蒸鍍一層極薄 LiF，作為 EIL 之用，厚度為 8 Å。元件特性亦整理於 Table 3-13 中，在不加入離子材料作為 ETL 之前，元件最大亮度為 249 cd/m^2 ，最大效

率為 0.13 cd/A，LiF 增加元件亮度之效果不若離子材料，增加效率之能力則與 **P1-BF₄** 相仿；加入離子材料作為 ETL 之後，元件最大亮度及效率均進一步向上提升。以 **P1-BF₄** 為例，元件結構為 ITO/PEDOT/MEH-PPV/ETL/LiF/Al，其 J-V-B 及 E-J 曲線圖如 Figure 3-24 所示， V_{th} 為 3.0 V，最大亮度為 1729 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.48 cd/A ，與最初雙層元件相比，亮度及效率大幅增加 185 及 86 倍，意即該元件同時引入離子材料以增加亮度、LiF 以增加效率之優點。

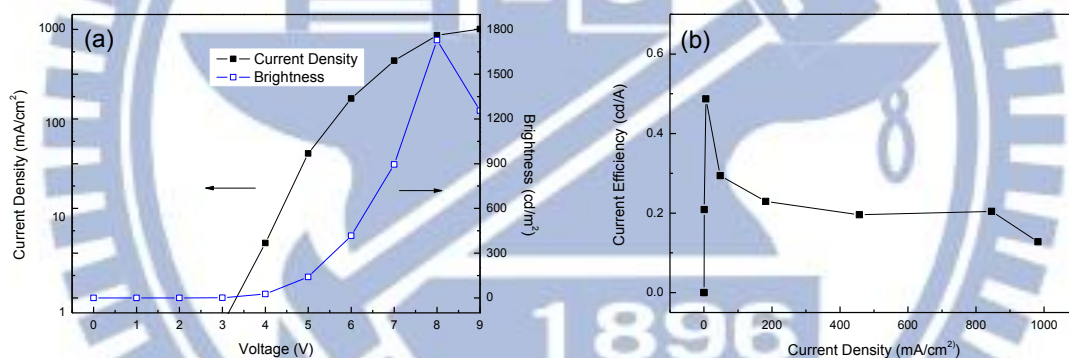


Figure 3-24 三層元件 ITO/PEDOT/MEH-PPV/**P1-BF₄**/LiF/Al 之(a) J-V-B (b)

E-J 曲線圖

Table 3-13 MEH-PPV 元件特性一覽表

Structure	V_{th} (V)	Max Brightness (cd/m ²)	Max Current Efficiency (cd/A)	CIE'1931 (x, y)
no ETL	6.8	9.3	0.0056	(0.54, 0.45)
P1-Br /Al	4.4	1063	0.1	
P1-BF₄ /Al	4.2	1861	0.15	
P1-PF₆ /Al	4.2	2080	0.06	
P2-Br /Al	4.4	999	0.06	
P2-BF₄ /Al	4.0	2308	0.05	
P2-PF₆ /Al	6.0	1219	0.14	
LiF/Al	3.0	249	0.13	
P1-Br /LiF/Al	3.0	1630	0.22	
P1-BF₄ /LiF/Al	3.0	1729	0.48	
P1-PF₆ /LiF/Al	3.0	1981	0.21	
P2-Br /LiF/Al	3.0	1054	0.17	
P2-BF₄ /LiF/Al	3.0	1630	0.22	
P2-PF₆ /LiF/Al	3.0	1297	0.33	

說明： V_{th} 定義為當元件亮度達到 1 cd/m² 之電壓值

3-7-2 以離子材料 P1-BF₄ 增進 HMM、HDM、HPM 元件特性

歸納上述實驗結果，吾人選擇 **P1-BF₄** 作為 ETL，探討其應用於其它發光元件之效果。回顧本實驗室楊譔憲學長撰寫之論文，其合成之材料 HMM 作為主動層之雙層元件特性如下： V_{th} 為 5.7 V，最大亮度為 13 cd/m²，最大電流效率為 0.0017 cd/A。本研究續以 **P1-BF₄** 製作三層元件，結構為 ITO/PEDOT/HMM/**P1-BF₄**/Al，其 EL 光譜、J-V-B 與 E-J 曲線如 Figure 3-25 所示， V_{th} 降為 4.6 V，最大亮度提升至 1033 cd/m²，最大電流效率增加為 0.056 cd/A，其 CIE'1931 座標為(0.57, 0.42)，證實加入作為 ETL 確實大幅提

升元件特性。

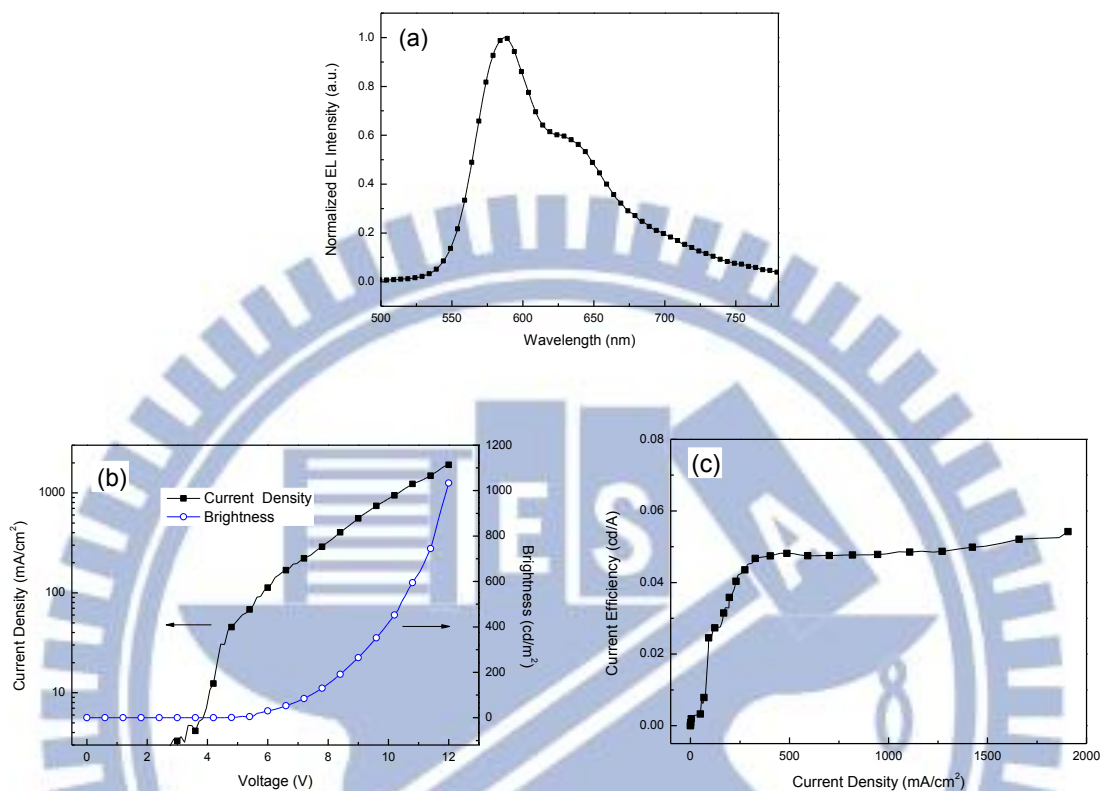


Figure 3-25 三層元件 ITO/PEDOT/HMM/**P1-BF₄**/Al 之(a) EL 光譜 (b) J-V-B (c) E-J 曲線圖

在楊譔憲學長撰寫之論文中，其合成之材料 HDM 作為主動層之雙層元件特性如下： V_{th} 為 3.7 V，最大亮度為 73 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.007 cd/A 。本研究以 **P1-BF₄** 作為 ETL 製作三層元件，結構為 ITO/PEDOT/HDM/**P1-BF₄**/Al，其 EL 光譜、J-V-B 與 E-J 曲線如 Figure 3-26 所示， V_{th} 降為 3.6 V，最大亮度提升至 1017 cd/m^2 ，最大電流效率增加為 0.071 cd/A ，其 CIE'1931 座標為(0.54, 0.44)，再次證實加入作為 ETL 能大幅

提升元件特性。

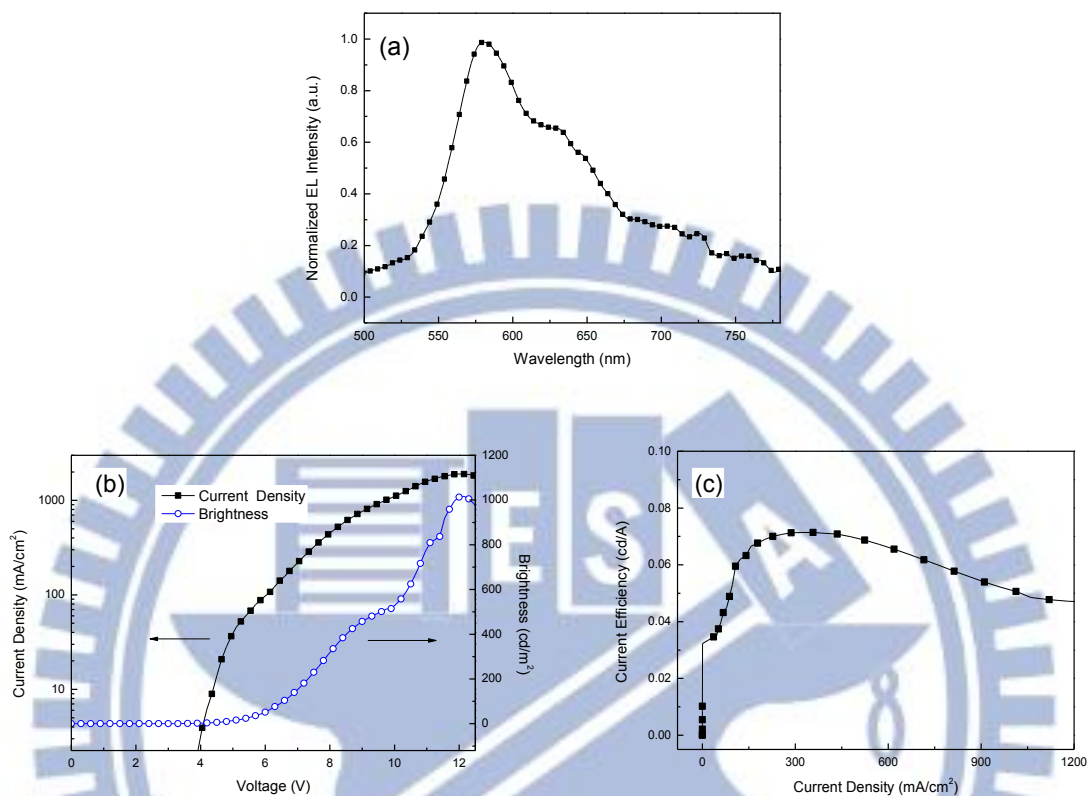


Figure 3-26 三層元件 ITO/PEDOT/HDM/**P1-BF₄**/Al 之(a) EL 光譜 (b) J-V-B (c) E-J 曲線圖

在楊譔憲學長撰寫之論文中，其合成之材料 HPM 作為主動層之雙層元件特性如下： V_{th} 為 7.8V，最大亮度為 342 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.035 cd/A 。本研究以 **P1-BF₄** 作為 ETL 製作三層元件，結構為 ITO/PEDOT/HPM/**P1-BF₄**/Al，其 EL 光譜、J-V-B 與 E-J 曲線如 Figure 3-27 所示， V_{th} 降為 5.8 V，最大亮度提升至 381 cd/m^2 ，最大電流效率增加為 0.146 cd/A ，其 CIE'1931 座標為(0.59, 0.39)，提升元件效果程度不若之前材料，

推測 HPM 結構中引入了傳輸電子團基 Perylene bisimide (PBI)，改變載子遷移特性，因此以 **P1-BF₄** 幫助注入電子的效果不明顯，元件亮度僅小幅提升，效率則提升 4 倍，應是 **P1-BF₄** 幫助阻擋電洞所致(HOMO_{HPM} = -5.16 eV，HOMO_{P1-BF₄} = -5.49 eV)。所有 HMM、HDM 及 HPM 之元件特性整理於 Table 3-14 中。

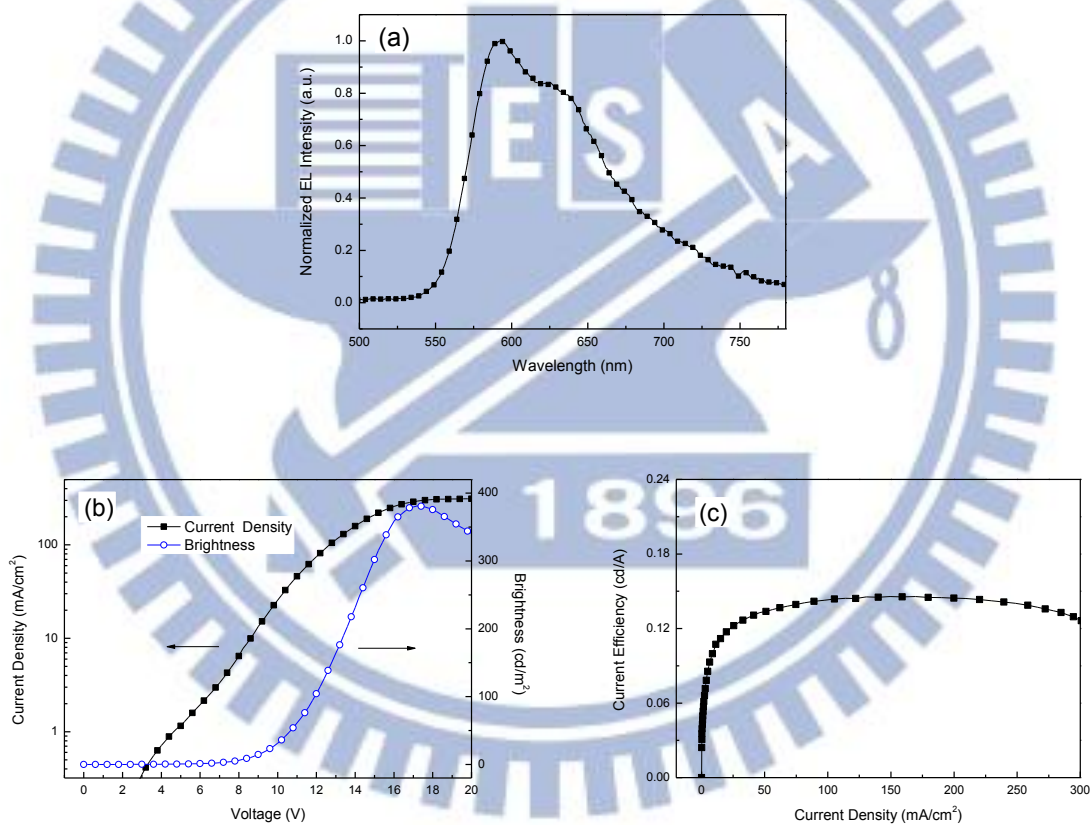


Figure 3-27 三層元件 ITO/PEDOT/HPM/P1-BF₄/Al 之(a) EL 光譜 (b) J-V-B (c) E-J 曲線圖

Table 3-14 HMM、HDM 及 HPM 元件特性一覽表

Structure	V_{th} (V)	Max Brightness (cd/m ²)	Max Current Efficiency (cd/A)	CIE'1931 (x, y)
HMM/Al	5.7	13	0.0017	(0.57, 0.42)
HMM/P1-BF ₄ /Al	4.6	1033	0.056	
HDM/Al	3.7	73	0.007	(0.54, 0.44)
HDM/P1-BF ₄ /Al	3.6	1017	0.071	
HPM/Al	7.8	342	0.035	(0.59, 0.39)
HPM/P1-BF ₄ /Al	5.8	381	0.146	

說明： V_{th} 定義為當元件亮度達到 1 cd/m² 之電壓值

3-8 LEC 元件表現

LEC 元件委由蘇海清老師實驗室劉柏村同學製作，離子性材料 **P1-Br**、**P2-Br**、**P3-Br** 之 LEC 元件效果不佳，在此不作討論。以 **P1-BF₄** 為發光層製作 LEC 元件結構為 ITO/PEDOT/EML/Ag 之 EL 光譜、Current Density-Time-Brightness (J-T-B) 及 Current Efficiency-Time (E-T) 曲線圖如 Figure 3-28 所示，以 3.3 V 驅動時最大亮度為 101 cd/m²，最大電流效率為 0.5 cd/A；以 3.5 V 驅動時最大亮度為 210 cd/m²，最大電流效率為 0.47 cd/A；以 3.7 V 驅動時最大亮度為 432 cd/m²，最大電流效率為 0.46 cd/A，其 CIE'1931 座標在 3.3 V、3.5 V 及 3.7 V 分別為 (0.19, 0.20)、(0.19, 0.21) 及 (0.19, 0.21)。由圖中亦可觀察到 LEC 所需驅動時間僅為 5~8 分鐘，相較於離子性 ITMC 元件(驅動時間長達 30~80 min 以上，最大亮度僅 20 cd/m²)^[35]，驅動時間及亮度特性均大幅改善。此外，本 LEC 元件不需額外添加 PEO 及離子

性鹽類，所得亮度及效率均較傳統高分子摻混鹽類之 LEC 高出甚多^[7]，顯示以 BF_4 作為離子團基之聚芳衍生物，極適合應用於 LEC 元件上。

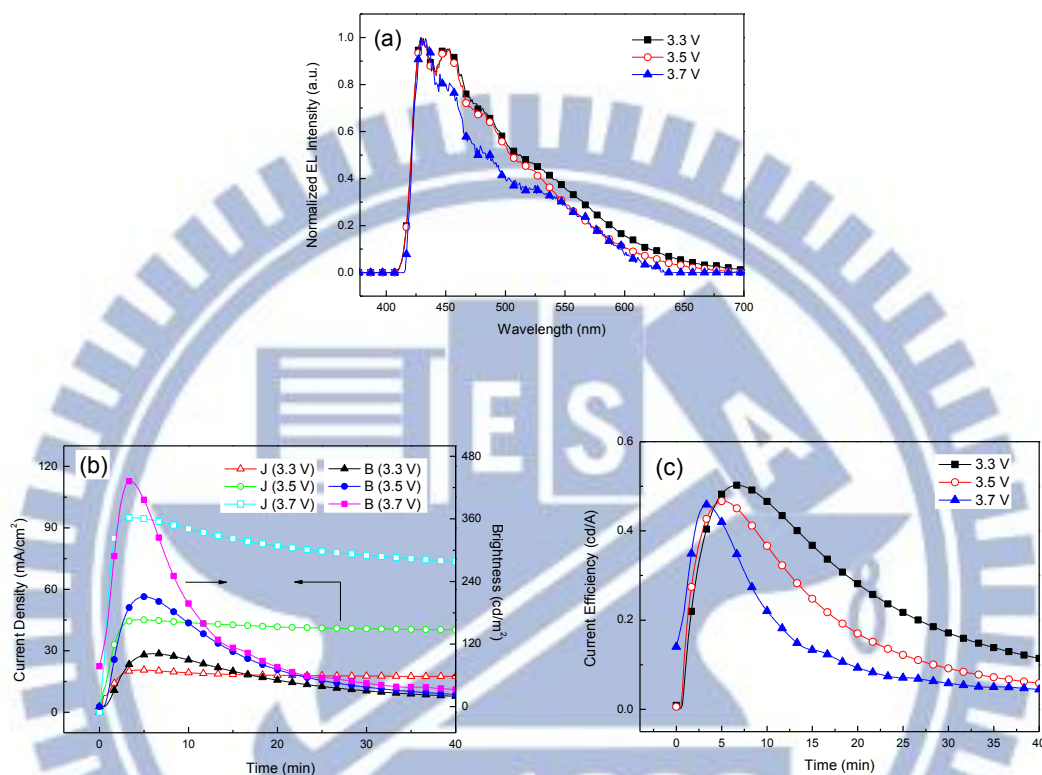


Figure 3-28 以 P1-BF_4 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖

以 P1-PF_6 為發光層之 LEC 元件 EL 光譜、J-T-B 及 E-T 曲線圖如 Figure 3-29 所示，以 4.0 V 驅動時最大亮度為 52 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.23 cd/A ；以 4.3 V 驅動時最大亮度為 76 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.19 cd/A ；以 4.5 V 驅動時最大亮度為 99 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.25 cd/A ，其 CIE'1931 座標在 4 V、4.3 V 及 4.5 V 分別為 (0.20, 0.25)、(0.20, 0.24)及(0.19, 0.23)。與

P1-BF₄ 相比較，各項數據皆下降，乃因 PF₆ 團基較大，其移動性較 BF₄ 為慢，故 LEC 元件效果較差。

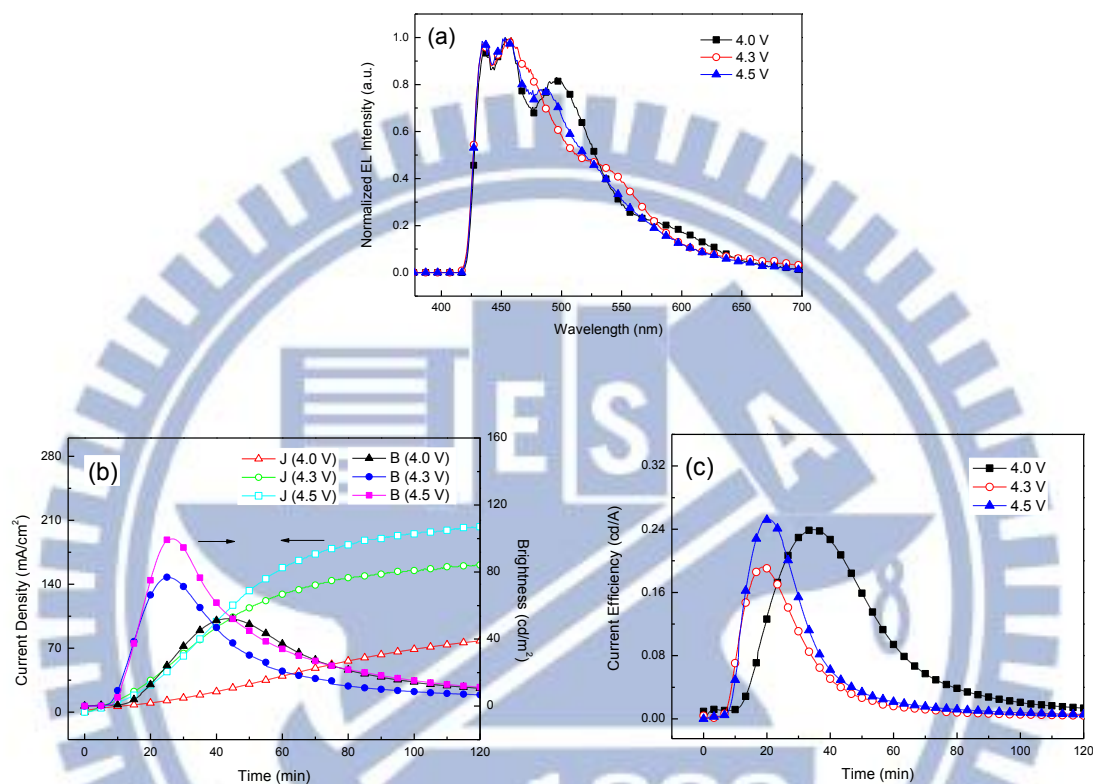


Figure 3-29 以 **P1-PF₆** 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之 (a) EL 光譜 (b) J-T-B (c) E-T 曲線圖

以 **P2-BF₄** 為發光層之 LEC 元件 EL 光譜、J-T-B 及 E-T 曲線圖如 Figure 3-30 所示，以 3.0 V 驅動時最大亮度為 21 cd/m²，最大電流效率為 0.51 cd/A；以 3.3 V 驅動時最大亮度為 127 cd/m²，最大電流效率為 0.37 cd/A；以 3.5 V 驅動時最大亮度為 217 cd/m²，最大電流效率為 0.32 cd/A，其 CIE'1931 座標在 3 V、3.3 V 及 3.5 V 分別為 (0.27, 0.35)、(0.24, 0.29) 及 (0.20, 0.23)。若改

以 **P2-PF₆** 為發光層，其 LEC 元件 EL 光譜、J-T-B 及 E-T 曲線圖如 Figure 3-31 所示，以 3.1 V 驅動時最大亮度為 6 cd/m²，最大電流效率為 0.032 cd/A；以 3.3 V 驅動時最大亮度為 21 cd/m²，最大電流效率為 0.05 cd/A；以 3.5 V 驅動時最大亮度為 47 cd/m²，最大電流效率為 0.06 cd/A，其 CIE'1931 座標在 3 V、3.3 V 及 3.5 V 分別為 (0.20, 0.21)、(0.19, 0.16)及(0.16, 0.14)，同樣地各項數據皆下降，原因如前所敘。

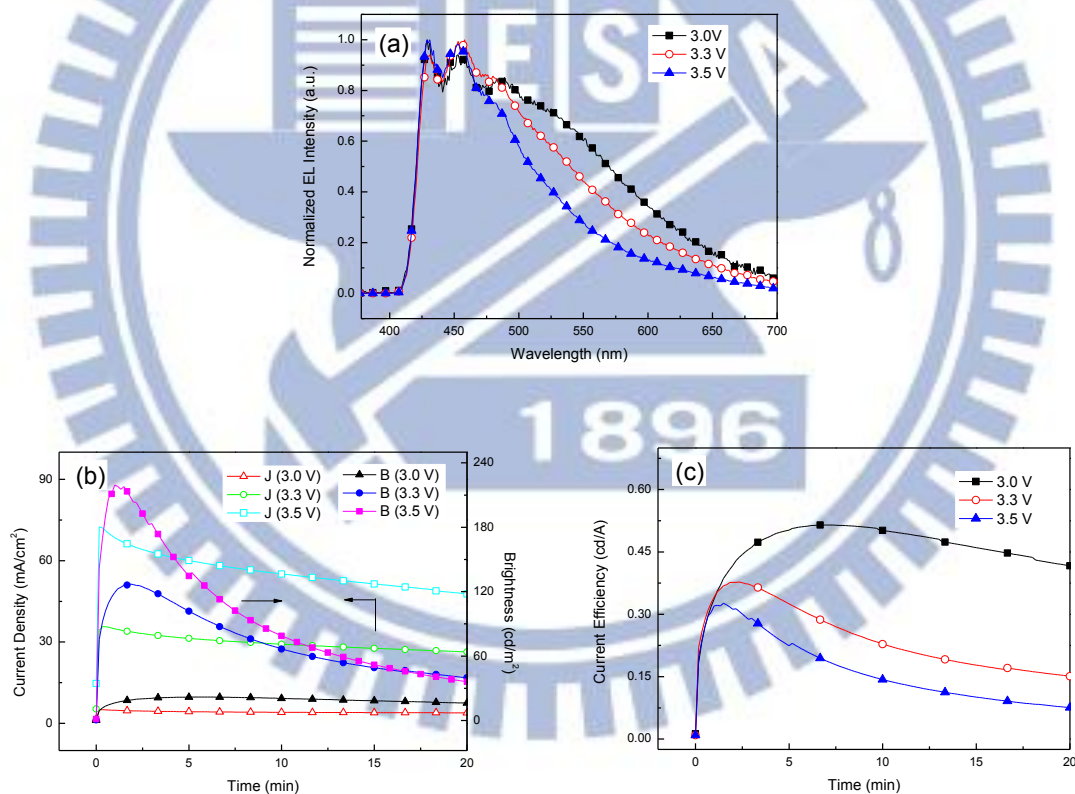


Figure 3-30 以 **P2-BF₄** 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖

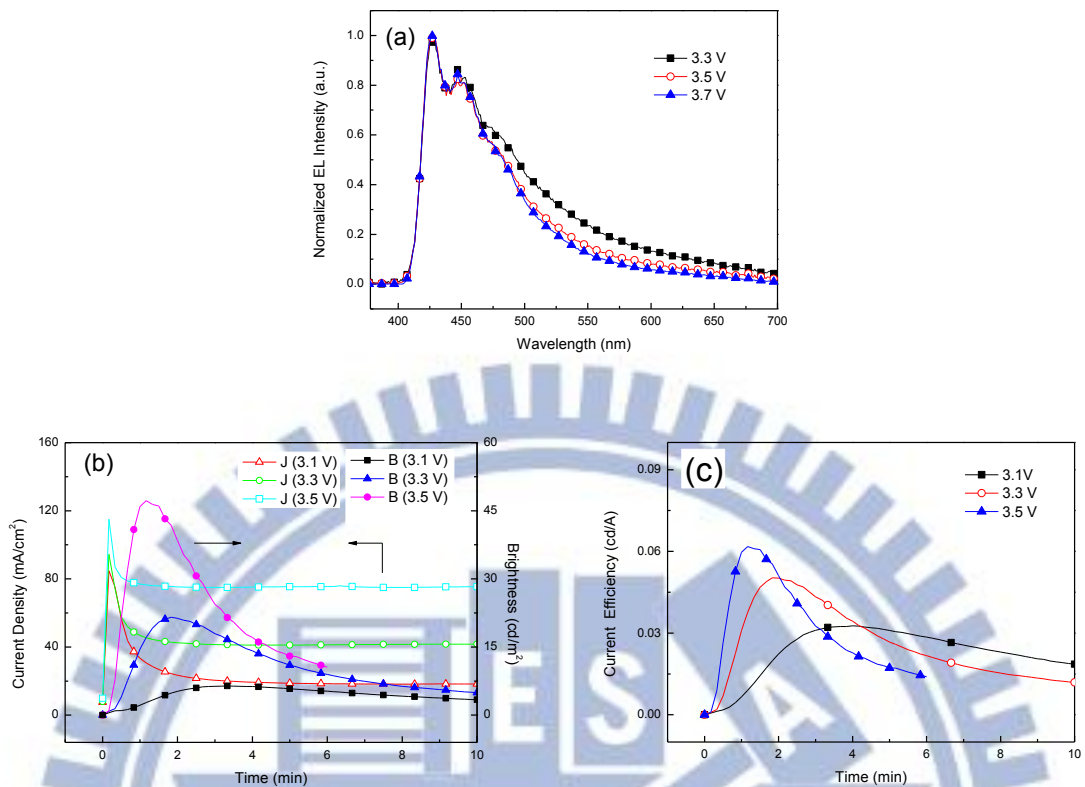


Figure 3-31 以 P2-PF_6 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之 (a) EL 光譜 (b) J-T-B (c) E-T 曲線圖

以 P3-BF_4 (0.5 %) 為發光層之 LEC 元件 EL 光譜、J-T-B 及 E-T 曲線圖如 Figure 3-32 所示，以 3.0 V 驅動時最大亮度為 12 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.36 cd/A ；以 3.3 V 驅動時最大亮度為 47 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.06 cd/A ；以 3.5 V 驅動時最大亮度為 186 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.25 cd/A 。當電壓往上提升時，藍光(來自聚芴主鏈)的強度將會增強，EL 放射可由黃白光轉為白光，其 CIE'1931 座標在 3 V、3.3 V 及 3.5 V 分別為 (0.35, 0.42)、(0.32, 0.41)及(0.29, 0.34)。若改以 P3-PF_6 (0.5 %) 為發光層，其 LEC 元件 EL 光譜、

J-T-B 及 E-T 曲線圖如 Figure 3-33 所示，以 3.0 V 驅動時最大亮度為 4 cd/m²，最大電流效率為 0.06 cd/A；以 3.3 V 驅動時最大亮度為 45 cd/m²，最大電流效率為 0.09 cd/A；以 3.5 V 驅動時最大亮度為 99 cd/m²，最大電流效率為 0.11 cd/A，其 CIE'1931 座標在 3 V、3.3 V 及 3.5 V 分別為 (0.31, 0.34)、(0.27, 0.32)及(0.23, 0.24)。本 LEC 元件亦不需額外添加 PEO 及離子性鹽類，所需驅動時間及亮度均較過去磷光 LEC 為佳^[9,36]。

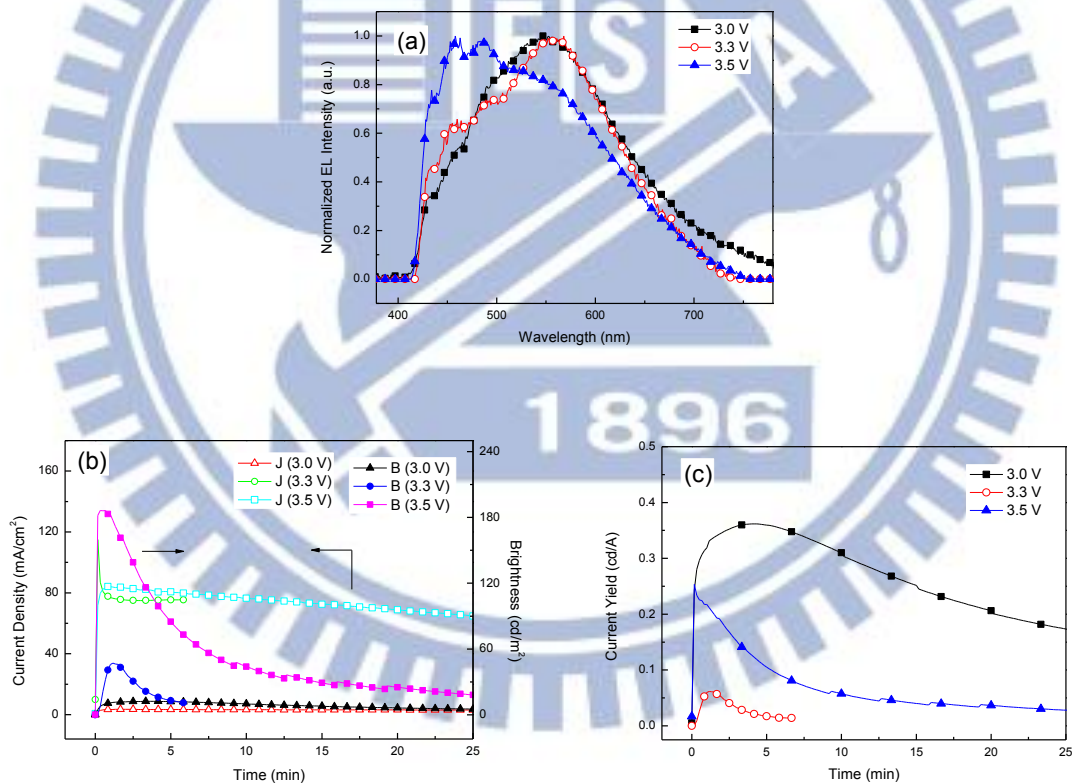


Figure 3-32 以 **P3-BF₄** (0.5 %) 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖

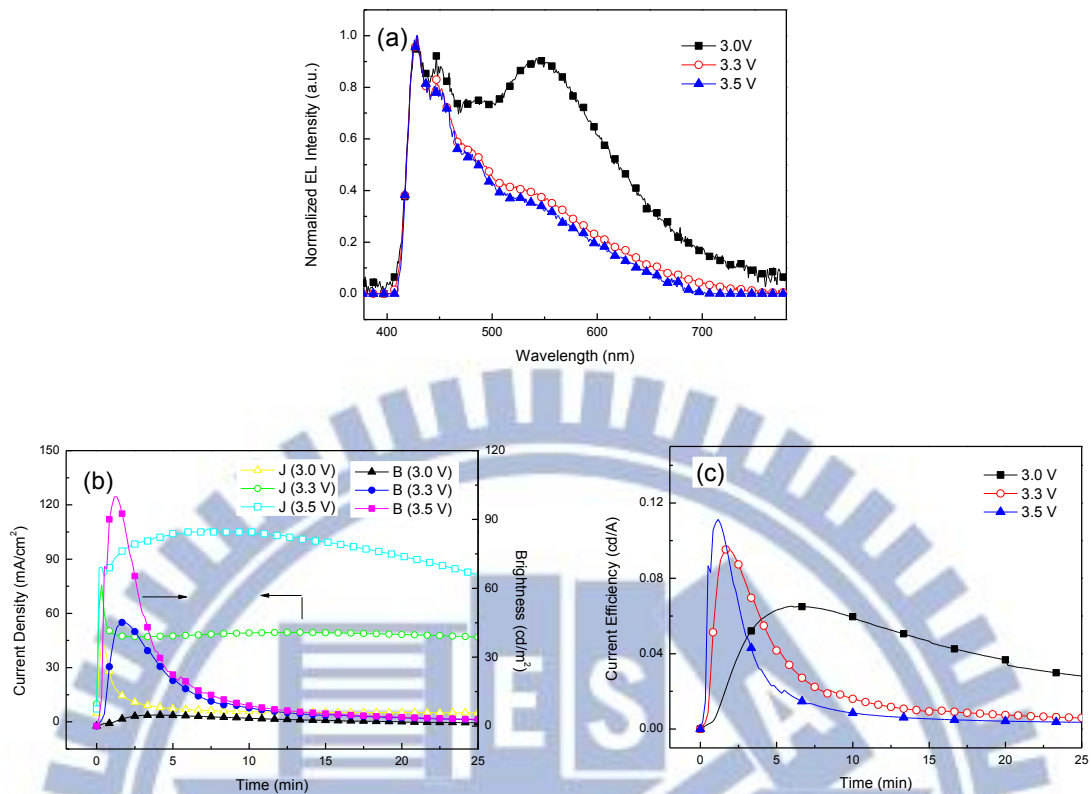


Figure 3-33 以 $\text{P3-PF}_6(0.5\%)$ 為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之 (a) EL 光譜 (b) J- T-B (c) E-T 曲線圖

以 $\text{P3-BF}_4(0.25\%)$ 為發光層之 LEC 元件 EL 光譜、J-T-B 及 E-T 曲線圖如 Figure 3-34 所示，以 3.0 V 驅動時最大亮度為 53 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.55 cd/A ；以 3.3 V 驅動時最大亮度為 297 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.42 cd/A ；以 3.5 V 驅動時最大亮度為 439 cd/m^2 ，最大電流效率為 0.34 cd/A 。和前者 $\text{P3-BF}_4(0.5\%)$ 不同的是，由於 2,1,3-benzoselenadiazole 量再降低，當電壓往上提升時，橘光的放射強度不若前者明顯，藍光快速增強導致 EL 放射由白光直接轉為藍白光，其 CIE'1931 座標在 3 V、3.3 V 及 3.5 V 分別為 (0.31,

0.30)、(0.25, 0.26)及(0.22, 0.22)。若改以 **P3-PF₆**(0.25 %)為發光層，其 LEC 元件 EL 光譜、J-T-B 及 E-T 曲線圖如 Figure 3-35 所示，以 3.0 V 驅動時最大亮度為 13 cd/m²，最大電流效率為 1.48 cd/A；以 3.3 V 驅動時最大亮度為 112 cd/m²，最大電流效率為 1.34 cd/A；以 3.5 V 驅動時最大亮度為 230 cd/m²，最大電流效率為 1.06 cd/A，其 CIE'1931 座標在 3 V、3.3 V 及 3.5 V 分別為 (0.29, 0.33)、(0.23, 0.29)及(0.22, 0.26)，本次實驗提高發光溶液濃度後，使得發光層厚度增加，進而使元件效率大幅提升，所有 LEC 元件數據整理至 Table 3-15。

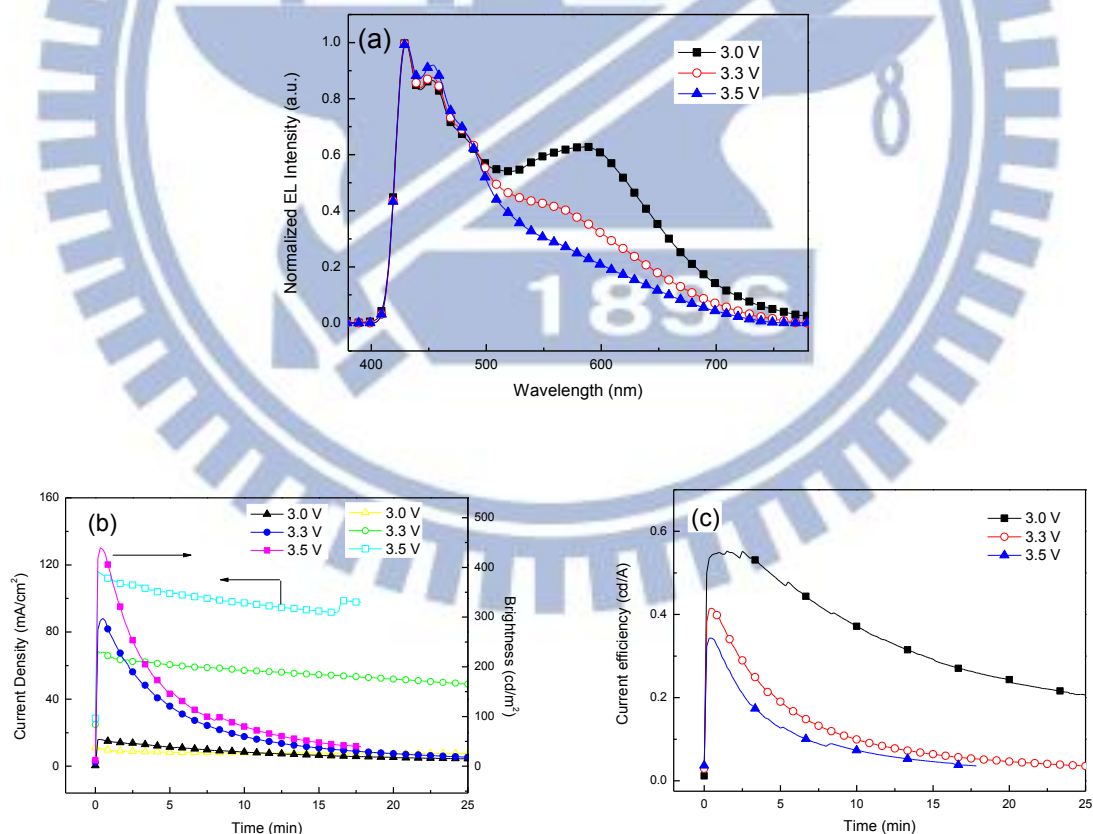


Figure 3-34 以 **P3-BF₄**(0.25 %)為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖

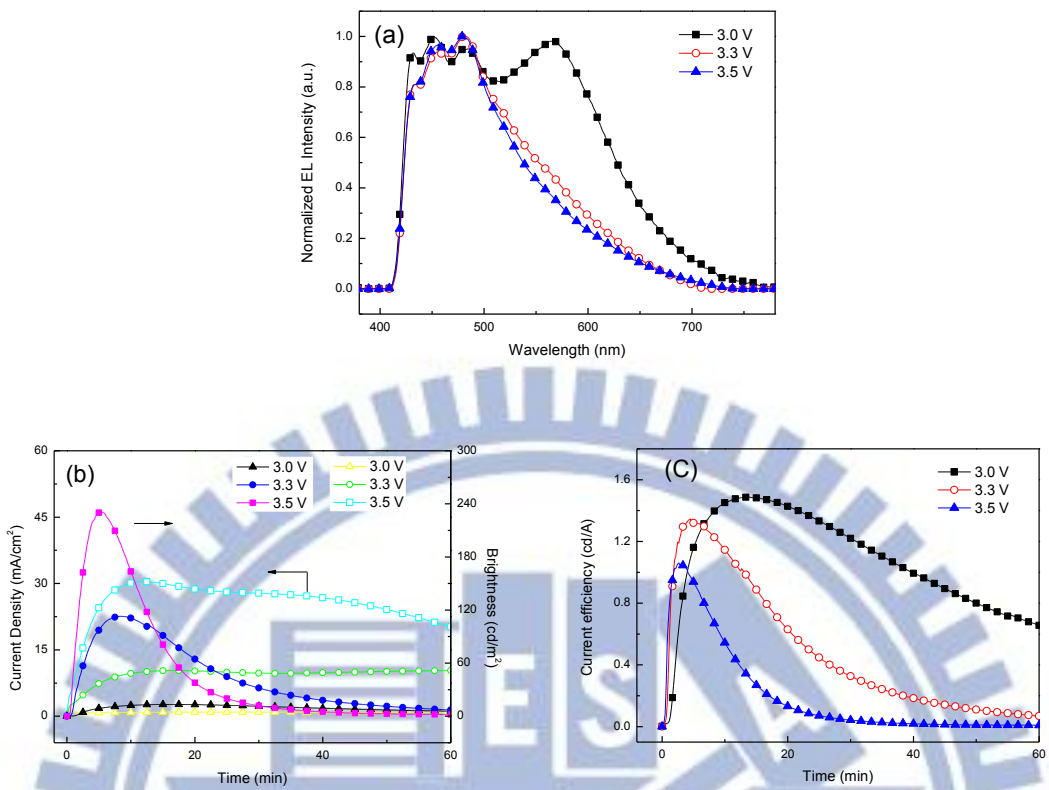


Figure 3-35 以 **P3-PF₆**(0.25 %)為發光層之 LEC 元件於不同電壓下之(a) EL 光譜(b) J- T-B (c) E-T 曲線圖

Table 3-15 LEC 元件特性一覽表

EML	Bias (V)	Max Brightness (cd/m ²)	Max Current Efficiency (cd/A)	CIE'1931 (x, y)
P1-BF₄	3.3	101	0.50	(0.19, 0.20)
	3.5	210	0.47	(0.19, 0.21)
	3.7	432	0.46	(0.19, 0.21)
P1-PF₆	4.0	52	0.23	(0.20, 0.25)
	4.3	76	0.19	(0.20, 0.24)
	4.5	99	0.25	(0.19, 0.23)
P2-BF₄	3.0	21	0.51	(0.27, 0.35)
	3.3	127	0.37	(0.24, 0.29)
	3.5	217	0.32	(0.20, 0.23)
P2-PF₆	3.1	6	0.03	(0.20, 0.21)
	3.3	21	0.05	(0.19, 0.16)
	3.5	47	0.06	(0.16, 0.14)
P3-BF₄ (0.5 %)	3	12	0.36	(0.35, 0.42)
	3.3	47	0.06	(0.32, 0.41)
	3.5	186	0.25	(0.29, 0.34)
P3-PF₆ (0.5 %)	3.0	4	0.06	(0.31, 0.34)
	3.3	45	0.09	(0.27, 0.32)
	3.5	99	0.11	(0.23, 0.24)
P3-BF₄ (0.25 %)	3.0	53	0.55	(0.31, 0.30)
	3.3	297	0.42	(0.25, 0.26)
	3.5	439	0.34	(0.22, 0.22)
P3-PF₆ (0.25 %)	3.0	13	1.48	(0.29, 0.33)
	3.3	112	1.34	(0.23, 0.29)
	3.5	230	1.06	(0.22, 0.26)

第四章 結論

本研究成功合成出九種離子性高分子，主鏈為聚芴或其於 2,1,3-benzoselenadiazole 共聚結構，其離子團基包含 Br、BF₄ 與 PF₆ 離子。TGA 結果顯示含 BF₄ 與 PF₆ 之離子高分子較能抑制 Hofmann elimination，具有較好的熱穩定性。DSC 結果顯示高分子 **P2** 具有最高之 T_g，次之為 **P3** 及 **P1**。所有高分子及其離子性衍生物之吸收光譜均相當類似，惟含 Br 離子高分子在 Methanol 中呈現藍位移，含 BF₄ 及 PF₆ 離子高分子在 CH₃CN 中呈現藍位移，乃由於溶劑對其溶解度高，隔開主鏈並防止堆疊。高分子 **P1** 及 **P2** 系列之螢光光譜類似，而高分子 **P3** 系列則在薄膜態時於 430 及 560 nm 呈現雙波段放射。CV 結果顯示導入離子(尤其是 BF₄ 及 PF₆)能導致整體高分子在氧化電位產生很顯著的下降，在能隙變動不大的情形下，HOMO 與 LUMO 皆因此提升。在 PLED 應用上，使用離子性高分子 **P1-BF₄** 作為 ETL 製作三層元件，能夠將主動層材料 MEH-PPV、HMM、HDM 及 HPM 之亮度及效率產生顯著提升。在 LEC 元件應用上，含 BF₄ 離子材料之亮度及效率較 PF₆ 離子為高，且不需額外添加 PEO 及離子性鹽類，可防止相分離並節省製作成本。藍光 **P1-BF₄** LEC 元件以 3.7 V 驅動時最大亮度為 432 cd/m²，最大電流效率為 0.46 cd/A，而白光 **P3-BF₄(0.25%)** LEC 元件以 3.5 V 驅動時最大亮度為 439 cd/m²，**P3-PF₆(0.25%)** LEC 元件以 3 V 驅動時得最大電流效

率為 1.48 cd/A。歸納上述結果，引入離子性聚芴高分子能大幅提升 PLED 元件特性，亦可製作具有低操作電壓、高亮度和高效率之 LEC 元件。

比較 **P1** 及 **P2** 離子性材料，僅側取代碳鏈比例不同，對於 PLED 及 LEC 元件的差異性不大，未來的結構設計將引入 Ethylene oxide 側鏈，預期對於元件提升會更有幫助；此外可以更換不同陰離子團基，拓展更多新材料結構。本研究未能成功得到 **P4** 高分子，可考慮在單體 **M5** 結構上引入長碳鏈以增加高分子產物之溶解度。



第五章 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] Patridge, R.H. *Polymer* **1983**, *24*, 733.
- [4] 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**, *347*, 539.
- [5] Pei, Q. *Science* **1995**, *269*, 1086.
- [6] Leger, J. M. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 461.
- [7] Sun, Q. J.; Wang H.Q.; Yanga C. H.; Wang, X. G.; Liu, D. S.; Li, Y. F. *Thin Solid Films* **2002**, *417*, 14.
- [8] Leger, J. M.; Carter, S. A.; Ruhstaller, B. J. *Appl. Phys.* **2005**, *98*, 124907.
- [9] Cao, Y.; Pei Q.; Andersson, M. R.; Yu, G.; Heeger, A. J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 317.
- [10] Habrard, F.; Ouisse, T.; Stephan, O. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *31*, 15051.
- [11] Edman, L. *Electrochimica Acta.* **2005**, *50*, 3878.
- [12] Neher, D.; GruÈner, J.; Cimrova, V.; Schmidt, W.; Rulkens, R.; Lauter, U. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 461.
- [13] Tang, Shi.; Pan, J.; Buchholz, H.; Edman, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3384.
- [14] Kosilkin, I. V.; Martens, M. S.; Murphy, M. P.; Leger, J. M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4838.
- [15] Shao, Y.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 365.
- [16] Yang, C.; Sun, Q.; Qiao, J.; Li, Y. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12981.
- [17] Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; Winroth G.; Brovelli, S.; Yebra, M. M. R.;

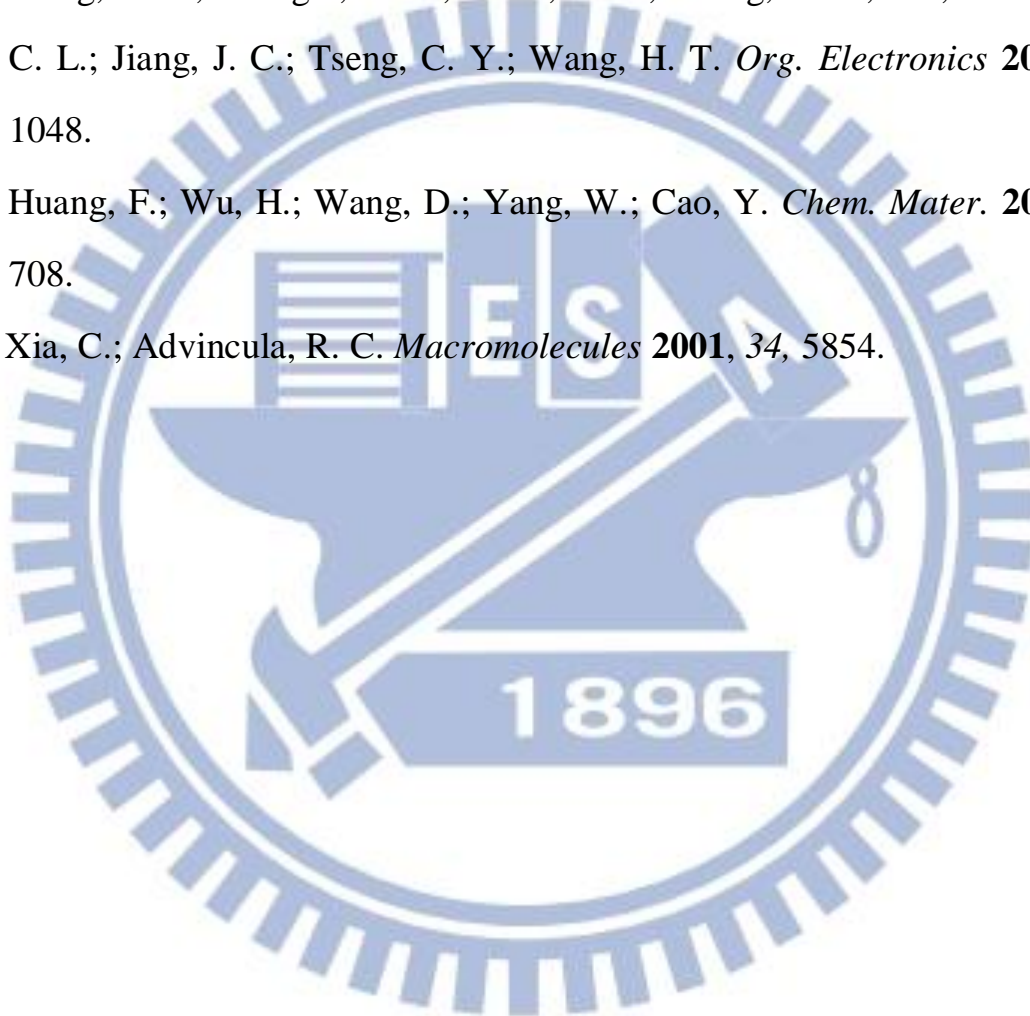
- Cacialli, F. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 043308.
- [18] Leger, J. M.; Rodovsky, D. B.; Bartholomew, G. P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3130.
- [19] Yu, G.; Cao, Y.; Andersson, M.; Gao, J.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 385.
- [20] Lee, J. S.; Yoo, D. S.; Handy, E. S.; Rubner, M. F. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1686.
- [21] Chen, H. F.; Wu, C.; Kuo, M. C.; Thompson, M. E.; Wong, K. T. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9556
- [22] Puodziukynaite, E.; Oberst, J. L.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 968
- [23] Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1203.
- [24] Cimrova, V.; Schmidt, W.; Rulkens, R.; Schulze, M.; Meyer, W.; Neher, D. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 585.
- [25] Hoven, C. V.; Garcia, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3793.
- [26] Edman, L.; Pauchard, M.; Liu, B.; Bazan, G.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 3961.
- [27] Vak, D.; Oh, S. H.; Kim, D. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 243305.
- [28] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 899.
- [29] Sax, S.; Mauthner, G.; Piok, T.; Pradhan, S.; Scherf, U.; List, E. J. W. *Org. Electronics* **2007**, *8*, 791.
- [30] Yang, R.; Garcia, A.; Korystov, D.; Mikhailovsky, A.; Bazan, G. C.;

- Nguyen, T. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16532.
- [31] Gutacker, A.; Adamczyk, S.; Helfer, A.; Garner, L. E.; Evans, R. C.; Fonseca, S. M.; Knaapila, M.; Bazan, G. C.; Burrows, H. D.; Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1423.
- [32] Hou, L.; Huang, F.; Peng, J.; Wu H.; Wen, S.; Mo Y.; Cao, Y. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 2632.
- [33] Gu, Z.; Shen, Q. D.; Zhang, J.; Yang, C. Z.; Bao, Y. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 2930.
- [34] Gu, Z.; Bao, Y. J.; Zhang, Y.; Wang, M.; Shen, Q. D. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3125.
- [35] Wua, H. B.; Chen, H. F.; Liao, C. T.; Su, H. C.; Wong, K. T. *Org. Electronics* **2012**, *13*, 483.
- [36] Liao, C. T.; Chen, H. F.; Su, H. C.; Wong, K. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1262.
- [37] Wang, S.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1425.
- [38] Liu, B.; Bazan, G. C. *PNAS* **2005**, *102*, 589.
- [39] Liu, B.; Dishari, S. K. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7366.
- [40] Liu, B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1942.
- [41] Liu, B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1188.
- [42] Fang, J.; Wallikewitz, B. H.; Feng, G.; Tu, G.; Muller, C.; Pace G.; Friend, R. H.; Huck, W. T. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 683.
- [43] Oh, S. H.; Na, S. I.; Nah, Y. C.; Vak, D.; Kim, S. S.; Kim, D. Y. *Org. Electronics* **2007**, *8*, 773.
- [44] Ma, W.; Iyer, P. K.; Gong, X.; Liu, B.; Moses, D.; Bazan G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 274.

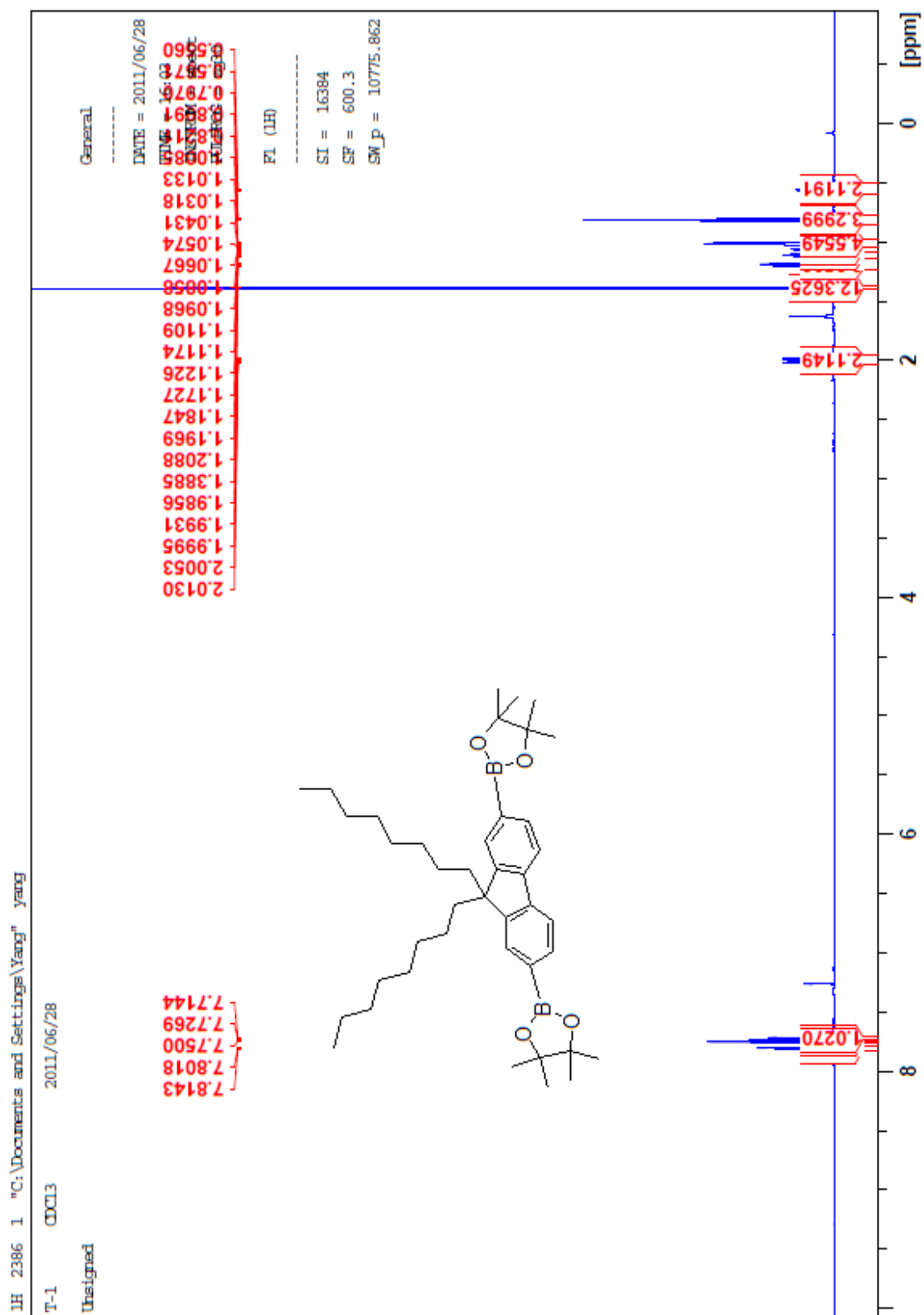
- [45] Wu, H.; Huang, F.; Mo, Y.; Yang, W.; Wang, D.; Peng, J.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1826.
- [46] Garcia, A.; Yang, R.; Jin, Y.; Walker, B.; Nguyen, T. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 153502.
- [47] Hoven, C.; Yang, R.; Garcia, A.; Heeger, A. J.; Nguyen, T. Q. ; Bazan, G. *C. J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10976.
- [48] Garcia, A.; Brzezinski, J. Z.; Nguyen, T. Q. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2950.
- [49] Yang, R.; Wu, H.; Cao, Y.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14422.
- [50] Hoven, C. V.; Yang, R.; Garcia, A.; Crockett, V.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q. *PNAS* **2008**, *105*, 12730.
- [51] Hoven, C. V.; Peet, J.; Mikhailovsky, A.; Nguyen, T. Q. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 033301.
- [52] Crispin, X.; Geskin, V.; Crispin, A.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Salaneck, W. R.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8131.
- [53] Seo, J. H.; Nguyen T. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10042.
- [54] Lin, C. Y.; Garcia A.; Zalar, P.; Brzezinski, J. Z.; Nguyen, T. Q. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15786.
- [55] He, Chao.; Zhong, C.; Wu, H.; Yang, R.; Yang, W.; Huang, F.; Bazan G. C.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2617.
- [56] Luo, J.; Wu, H.; He, C.; Li, A.; Yang, W.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043301.
- [57] Seo, J. H.; Gutacker, A.; Sun, Y.; Wu, H.; Huang, F.; Cao, Y.; Scherf, U.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8416.
- [58] Seo, J. H.; Namdas, E. B.; Gutacker, A.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Appl.*

Phys. Lett. **2010**, *97*, 043303.

- [59] Seo, J. H.; Gutacker, A.; Walker, B.; Cho, S.; Garcia, A.; Yang, R.; Nguyen, T. Q.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18220.
- [60] Guo, X.; Qin, C.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Geng, Y.; Jing, X.; Wang, F.; Wang, L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3682.
- [61] Wang, K. L.; Leung, M. k.; Hsieh, L. G.; Chang, C. C.; Lee, K. R.; Wud, C. L.; Jiang, J. C.; Tseng, C. Y.; Wang, H. T. *Org. Electronics* **2011**, *12*, 1048.
- [62] Huang, F.; Wu, H.; Wang, D.; Yang, W.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 708.
- [63] Xia, C.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854.



附錄



13C 740 1 "C:\Documents and Settings\Yang\ yang

T-1 CDCl3 13C 2011/06/28

Unsigned

General

DATE = 2011/06/28

TIME = 16:08

CONSUM = spect

FILEPROG = zgpg30

F1 (13C)

SI = 16384

SF = 150.946

SW_p = 42372.881

40.0585
31.7498
29.9009
29.1617
29.1149
23.5663
22.5569

55.1490

83.6824

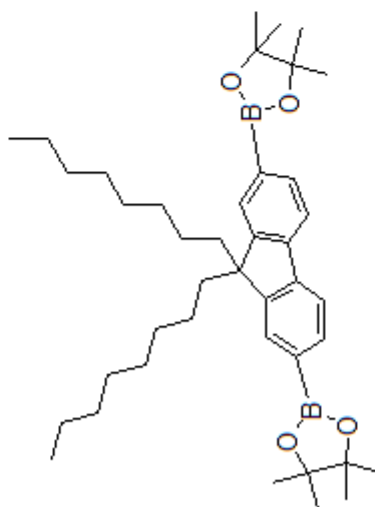
119.3386

128.8960

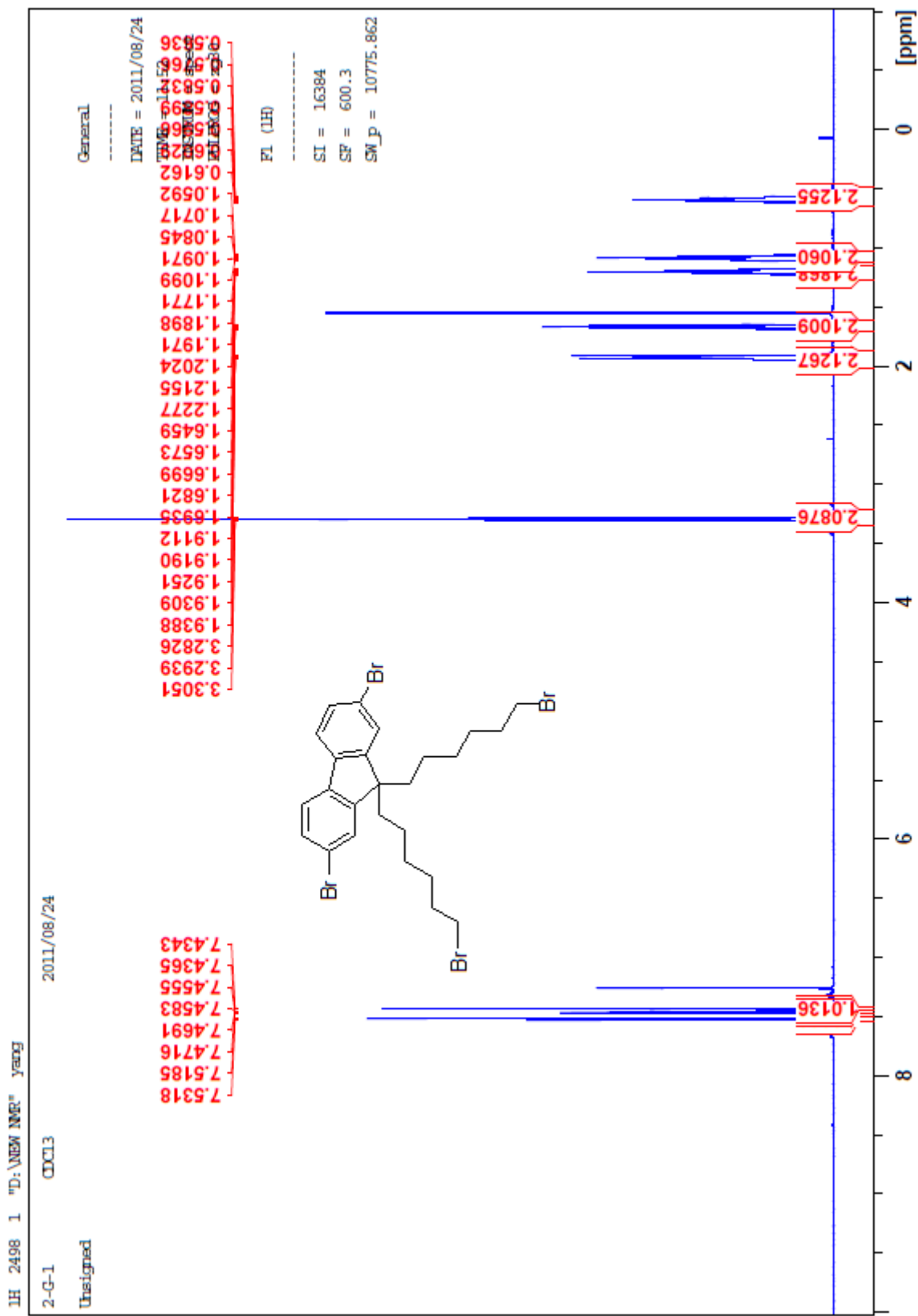
133.6256

143.8895

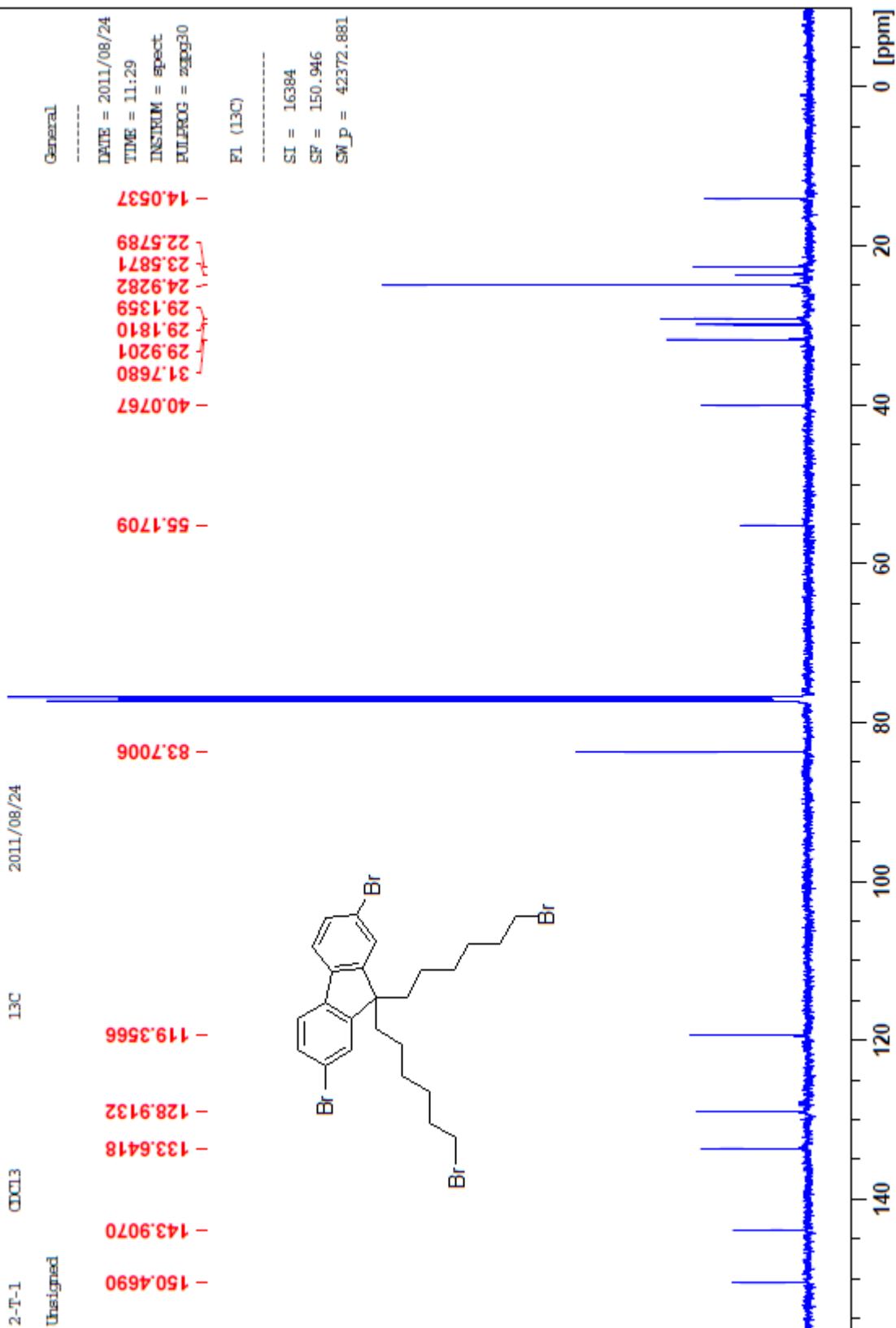
150.4510

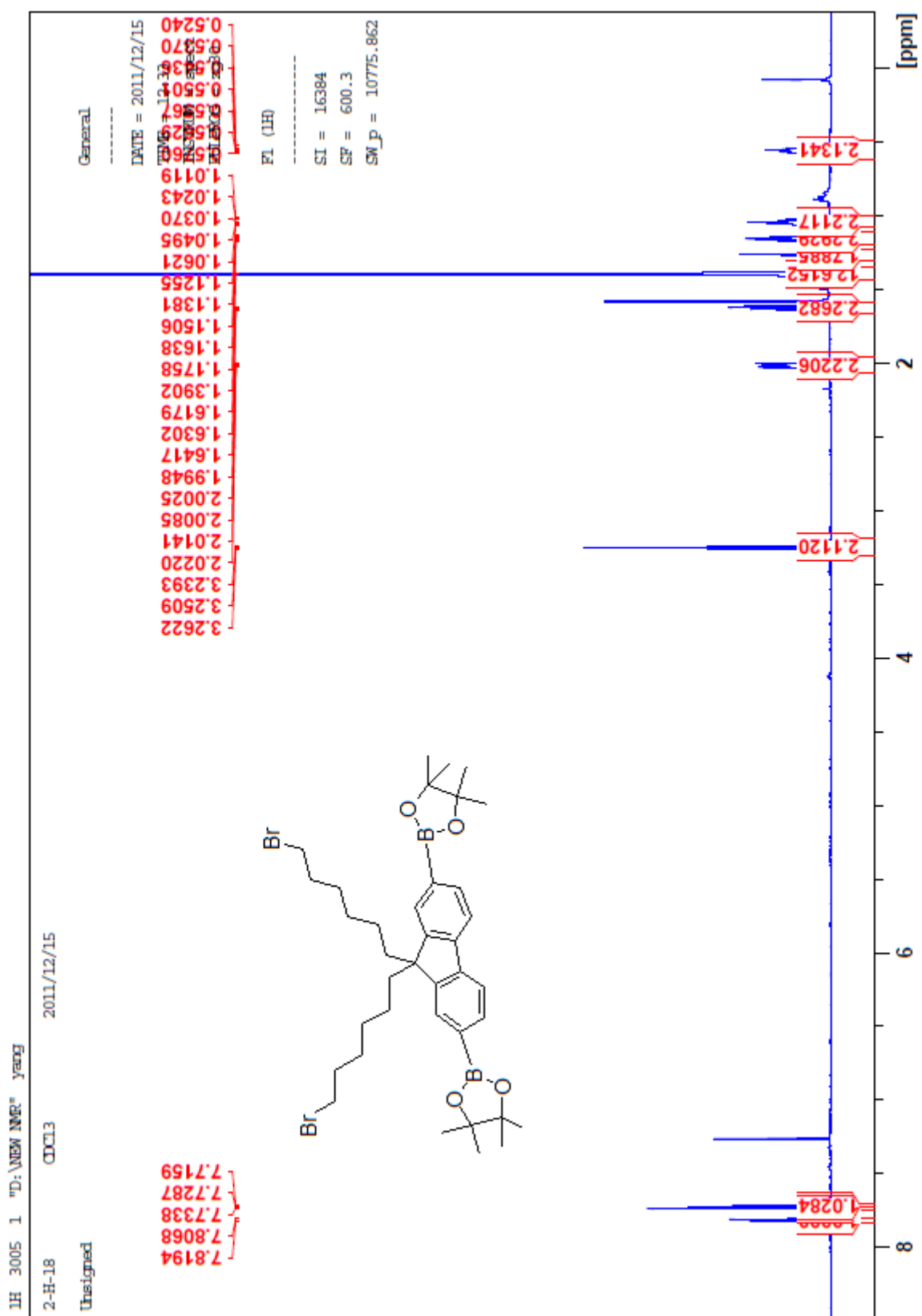


[ppm] 50 100 150



13C 799 1 "D:\NMR NMR" yang





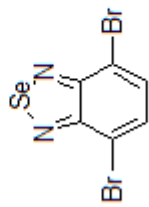
1H 3061 1 C:\Bruker\TOPSPIN guest

3-Z-9 CDCl3 2012/01/06

Unsigned

General

DATE = 2012/01/06
TIME = 07:46
INSTRUM = spect
PULPROG = zg30



- 7.6402

1.0000

8 6 4 2 0 [ppm]

13C 941 1 C:\Bruker\TOPSPIN guest

3-Z-9 CDCl3 13C 2012/01/06

Unsigned

General

DATE = 2012/01/06

TIME = 09:34

INSTRUM = spect

PULPROG = zgpg30

F1 (13C)

SI = 16384

SF = 150.946

SW_p = 42372.881

- 132.1378

