


國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

發光高分子材料的合成與性質研究及其在有機發光

二極體的應用



Synthesis and Characterization of
Light-Emitting Polymers and Applications in
Organic Light-Emitting Diode

研究生：劉漢康

指導教授：許慶豐 博士

中華民國 九三年 七月

發光高分子材料的合成與性質研究及其在有機發光二極體的應用

Synthesis and Characterization of Light-Emitting Polymers
and Applications in Organic Light-Emitting Diode

研究生：劉漢康

Student: Han Kang Liu

指導教授：許慶豐 博士

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao-Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master
in
Applied Chemistry
July 2004
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年七月

發光高分子材料的合成與性質研究及其在有機發 光二極體的應用

研究生：劉 漢 康 指導教授：許 慶 豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘 要

本論文分為兩個部分，A 部分為 fluorene 及 phenylene vinylene 的衍生物之共聚合物；B 部分為聚萘高分子的衍生物，分別對其合成、性質與元件作討論。

在 A 部分中，我們合成出含有 polyfluorene 及 phenylene vinylene 的衍生物，以 Wittig-Horner reaction 的合成途徑，合成出具有 Mullen type 樹枝狀側鏈取代基的高分子 **P1** 及 **P2**，以及做為比較的高分子 **P3**。**P1** 及 **P2** 可溶於一般有機溶液中，導入 Mullen type 的巨大側鏈取代基後，除了具有較高的玻璃轉移溫度和較佳的熱穩定性之外，亦因為側鏈取代基所造成的立體障礙使分子鏈不易堆疊，在薄膜熱處理後，可以維持發光效率及光色的純度。此外其電激發光亦不隨電壓增加而改變。

在 B 部分中，我們將具有電洞傳輸及電子傳輸能力的片段 triphenylamine (TPA) 及 1,8-naphthalimide (Naph) 以化學鍵結導入 polyfluorene (PF) 高分子側鏈上，合成出高分子 **PF-TPANi**。而 TPA 和 Naph 兩個巨大側鏈取代基的導入，使得高分子鏈較不容易擾動，因此增加高分子的熱穩定性且提升玻璃轉移溫度至 185 °C；此高分子在光激發下，溶液態為 polyfluorene 主鏈的放光，而薄膜態以側鏈取代基 TPA 和 Naph 之間激態錯合物(exciplex)之放光為主。以此高分子製成元件後，其電激放光在 9~13 V 的電壓下均坐落於白光的範圍內。



Synthesis and Characterization of Light-Emitting Polymers for Applications of Light-Emitting Diode

Student: Han Kang Liu

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

This thesis is divided into two parts. In part A, we report the synthesis and characterization of three poly(flourenevinylene-co-phenylenevinylene) copolymers, **P1–P3**. In Part B, a polyfluorene derivative has been synthesized. We also report the fabrication and the performance of the devices based on these materials.

In part A, **P1** and **P2**, which contain Mullen type dendric pendants were synthesized via Wittig-Honer Reaction, while **P3**, without dendritic side chains was also synthesized for comparison purpose. **P1** and **P2** are readily soluble in common organic solvents. Attributed to the introduction of bulk Mullen type pendants, **P1** and **P2** exhibit improved thermal properties and the formation of aggregate in solid state is significantly reduced. After isothermally heating of the polymer thin films (150°C for 10h), **P1** and **P2** show no significant aggregates or excimers emission. In addition, devices based on **P1** and **P2** exhibit stable EL spectra which are independent of applied voltages.

In part B, the triphenylamine (TPA) and 1,8-naphthalimide (Naph)

derivatives with hole- and electron-transporting properties, respectively, were introduced to polymerfluorene as side chains. Incorporation of these two rigid bulk groups increases the glass transition temperature to 185°C. The photoluminescence spectrum in solution state mainly contributes from polyfluorene backbone, but the emission of exciplex between TPAs and Naphs dominates in solid state. The device made from this polymer emits white light at voltages between 9 – 11 V.



誌謝

當兵和唸碩士班的不同處在於當兵是義務役，而碩士班是志願役，當兵如果沒有意外的話應該是兩年退伍，但是碩士班則不一定，當兵訓練的是體力，而碩士班訓練的是腦力，不過相同的地方是在這兩個地方我都遇到了很好的老闆及一些很好的夥伴。這邊要對我的指導老師 許慶豐博士致上最高的敬意及感謝，除了在實驗上的指導之外，老師對我們做人做事的教導及生活上的照顧都很讓人感動，另外老師鍥而不捨的態度及活力都很值得我們學習；感謝吳芳奕學長在實驗的指導及元件的製作，每當心情遇到低潮時聽聽學長的建議總是會有很好的效果。

本論文的完成並不是單打獨鬥就可以的，以下幾位是我在碩士班期間的好夥伴及支援：The discussions with postdoctoral fellows Dr. Dodda and Dr. Dixit helped me so much in experiment skills and make my English better. They also widen my view towards the world.

張耀德、吳昇璋、周嘉宏、黃豐賢、吳昶慶、陳靜馨幾位學長姐對當初我們這群不懂事的碩一新生多所包容教導，使我們可以順利適應環境，蘇惠真、曾翔暘、葉桂如同學對我的加油打氣及討論實驗，使我覺得求學的路上並不孤單，施炳彝、曾雅嫻、陳冠宇、簡辰翰、魏菱均這幾位學弟妹除了容忍我這只聽孫燕姿的怪人之外，在實驗上也對我有很多的幫助。這邊建立起來的情感不亞於當兵朝夕相處的情感。感謝李蘊明小姐，張秋景小姐在 Mass 及 NMR 上的幫助。

最後要感謝的是我的父親 劉增彩先生和母親 李喜美女士及胞弟劉漢鈞的鼓勵及物質上的幫助，讓我能很幸福的專心在學業上。

再次的謝謝大家並將本論文獻給各位。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	vi
目錄	vi
圖目錄	ix
表目錄	xi
A 部分	1
第一章 序論	1
1-1. 前言	1
1-2. 高分子發光二極體(PLED)之簡介	1
1-2-1. 有機發光二極體發光原理及元件介紹	1
1-2-2. 有機發光二極體材料簡介	3
1-3. 研究動機	11
第二章 實驗	13
2-1. 藥品	13
2-2. 使用儀器	14
2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)	14
2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀 (Elemental Analysis)	14
2-2-3. 薄層色層分析法 (TLC)	14
2-2-4. 管柱層析法	14
2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)	14
2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)	14
2-2-7. 凝膠滲透層析儀 (GPC)	14
2-2-8. 吸收光譜儀 (UV/vis)	15
2-2-9. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)	15
2-2-10. 循環伏特安培計 (CV)	15
2-2-11. 真空薄膜蒸度機 (Vacuum Coater)	15
2-3. 合成部份	15
第三章 結果與討論	32
3-1. 合成部份	32
3-2. 物理性質	38
3-2-1. GPC 量測	38
3-2-2. DSC 和 TGA 測量	38
3-2-3. 溶解度測試	43
3-3. 光學性質	43

3-3-1. UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜	43
3-3-2. 量子效率的測量	46
3-3-3. 薄膜熱穩定性測量	48
3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量	51
3-5. 元件電激發光性質	54
3-5-1. 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測	54
3-5-2. 元件電激發光性質	57
第四章 結論	64
B 部分	65
第一章 前言	65
1.1 白光高分子發光二極體的製備	65
1.2 激態複合體 (exciplex) 簡介	67
1.3 研究動機	67
第二章 實驗部分	69
2-1. 藥品	69
2-2. 使用儀器	69
2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)	69
2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀 (Elemental Analysis)	70
2-2-3. 薄層色層分析法 (TLC)	70
2-2-4. 管柱層析法	70
2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)	70
2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)	70
2-2-7. 凝膠滲透層析儀 (GPC)	70
2-2-8. 吸收光譜儀 (UV/vis)	70
2-2-9. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)	71
2-2-10. 循環伏特安培計 (CV)	71
2-2-11. 真空薄膜蒸度機 (Vacuum Coater)	71
2-3. 合成部分	71
第三章 結果與討論	76
3-1. 合成部份	76
3-1-1. 化合物 B1 的合成	76
3-1-2. 化合物 B2 的合成	76
3-1-3. PF-TPANi 的聚合反應	76
3-2. 物理性質	78
3-2-1. GPC 量測	78
3-2-2. DSC 和 TGA 測量	78
3-3. 光學性質	81
3-3-1. PF-TPANi 之 UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜	81

3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量	88
3-5. 元件電激發光性質	93
3-5-1. 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測	93
3-5-2. PF-TPANi 元件電激發光性質	94
第四章 結論	100
參考文獻	101



圖目錄

圖 1. 光激發光原理示意圖	2
圖 2. 單層發光二極體元件結構	2
圖 3. 電激發光原理示意圖	3
圖 4. PPV 衍生物的化學結構	7
圖 5. Dow Chemical 公司所合成的 polyfluorene 系列高分子	8
圖 6. Polyfluorene 的共聚物	9
圖 7. PPV 衍生物	10
圖 8. Mullen type 的樹枝狀側鏈取代基	12
圖 9. P1 之 DSC 圖	40
圖 10. P1 之 TGA 圖	40
圖 11. P2 之 DSC 圖	41
圖 12. P2 之 TGA 圖	41
圖 13. P3 之 DSC 圖	42
圖 14. P3 之 TGA 圖	42
圖 15. P1 的 THF 溶液/固態 UV-vis 吸收光譜、光激發光譜	45
圖 16. P2 的 THF 溶液/固態 UV-vis 吸收光譜、光激發光譜	45
圖 17. P3 的 THF 溶液/固態 UV-vis 吸收光譜、光激發光譜	46
圖 18. P1 的固態光激發光譜(film PL)在 150°C 下經過十小時的變化	49
圖 19. P2 的固態光激發光譜(film PL)在 150°C 下經過十小時的變化	50
圖 20. P3 的固態光激發光譜(film PL)在 150°C 下經過十小時的變化	50
圖 21. P1 之 CV 圖	53
圖 22. P2 之 CV 圖	53
圖 23. P3 之 CV 圖	54
圖 24. ITO 清洗流程	57
圖 25. DeviceI 和 DeviceIII 的電流—電壓—亮度比較圖	59
圖 26 DeviceII 和 DeviceIV 的電流—電壓—亮度比較圖	60
圖 27 元件 I 在不同電壓下之 EL	60
圖 28 元件 II 在不同電壓下之 EL	61
圖 29 元件 III 在不同電壓下之 EL	61
圖 30 元件 IV 在不同電壓下之 EL	62
圖 31 元件效率(power efficiency)比較圖	62
圖 32. 白光有機發光二極體元件分析	66
圖 33. PF-TPANi 之 DSC 圖	80
圖 34. PF-TPANi 之 TGA 圖	80
圖 35. PF-TPANi 的甲苯溶液/固態 UV-vis 吸收光譜/放射光譜(film PL)	82
圖 36 TPA、Naph 及 polyfluorene 之結構	83

圖 37. (TPA:Naph)/PMMA 固態溶液和固態 PF-TPANi 的放射光譜	84
圖 38. Naph 的 PMMA 固態溶液吸收/放射光譜	84
圖 39. PF-TPANi、側鏈取代基及主鏈溶液 UV-vis 吸收光譜和加成的 UV-vis 吸收光譜	86
圖 40. PF-TPANi film UV-vis 吸收光譜、excitation 光譜	86
圖 41. PF-TPANi 和 polyfluorene 混合的固態放射光譜(film PL).....	87
圖 42. PFTPANi film 和 PMMA 固態溶液放射光譜.....	88
圖 43. PF-TPANi 及側鏈取代基(TPA, Naph)、主鏈(PF)能階相對位置示意圖.	91
圖 44. PF-TPANi 放光機制示意圖	92
圖 45. PF-TPANi 之 solution-CV 圖	92
圖 46. PF-TPANi、TPA、Naph 及 polyfluorene 之 solution-CV 圖	93
圖 47. Device BI 之電流密度-電壓-亮度 圖	95
圖 48. Device BI 在不同電壓下 EL.....	96
圖 49. Device BII 之電流密度-電壓-亮度 圖	98
圖 50. Device BII 在不同電壓下 EL.....	98



表目錄

表 1. P1~P3 的分子量量測.....	38
表 3. P1~P3 之 DSC 與 TGA 的數據分析表.....	39
表 4. PPV 衍生物之溶解度測試.....	43
表 5. P1~P3 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表	44
表 6. P1~P3 之相對量子效率.....	48
表 7. P1~P3 的氧化還原電位及 HOMO、LUMO.....	52
表 8. Device I~IV 在電流密度 20 mA (100 mA) /cm ² 的元件效率	63
表 9. PF-TPANi 的分子量量測	78
表 10. PF-TPANi 之 DSC 與 TGA 的數據分析表	79
表 11. PF-TPANi 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表	82
表 12. PF-TPANi 及側鏈的氧化還原電位及 HOMO、LUMO	90
表 13. ITO/PEDOT/PF-TPANi/TPBI/Mg:Ag 在電流密度 20 mA/cm ² and 100 mA/cm ² 的元件效率	96
表 14. ITO/PEDOT/PF:PF-TPANi=4:96/TPBI/Mg:Ag 在電流密度 20 mA/cm ² 及 100 mA/cm ² 的元件效率	99





A 部分

第一章 序論

1-1. 前言

人們不斷追求影音效果以及資訊的即時性，因此對顯示器的需求日益增加，有機發光二極體(Organic light emitting diode, OLED)所製成的顯示器具有(1)無視角限制，(2)低製造成本，(3)高應答速度，(4)省電，(5)可使用的溫度範圍大，(6)重量輕、厚度薄等優點，因此在平面顯示器的系統中具有極大的發展潛力，成為頗受重視的科技。

有機發光二極體顯示器以材料的不同可分為小分子型(OLED)¹及共軛高分子型(PLED)^{2,3}兩種，小分子材料的優點是合成及純化較高分子容易，發光顏色也比高分子純(發光波寬較窄)；高分子材料具有較高的熱穩定性且成膜容易，可以用旋轉塗佈(spin coating)製成元件，使元件製程簡化，且可製作大面積的顯示器。

1-2. 高分子發光二極體(PLED)之簡介

1-2-1. 有機發光二極體發光原理及元件介紹

有機發光二極體的發光可分為光激發光(photoluminescence, PL)和電激發光(electroluminescence, EL) 兩種形式。光激發光的發光原理如圖 1 所示，分子經過照光吸收能量之後，位於最高填滿軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)的電子躍遷至最低未填滿軌域(Lowest unoccupied

molecular orbital, LUMO)形成單態激子(singlet exciton)，電子以放光的形式從 LUMO 回到 HOMO 釋放出能量，稱為光激發光；單層的有機發光二極體元件如圖 2 所示，當外加電壓於元件時，陰極和陽極分別注入電子和電洞進入發光層，電子、電洞受到電場的作用移動，當在同一條高分子鏈相遇時，電子以放光的形式從 LUMO 回到 HOMO 釋放出能量，稱為電激發光，如圖 3 所示。

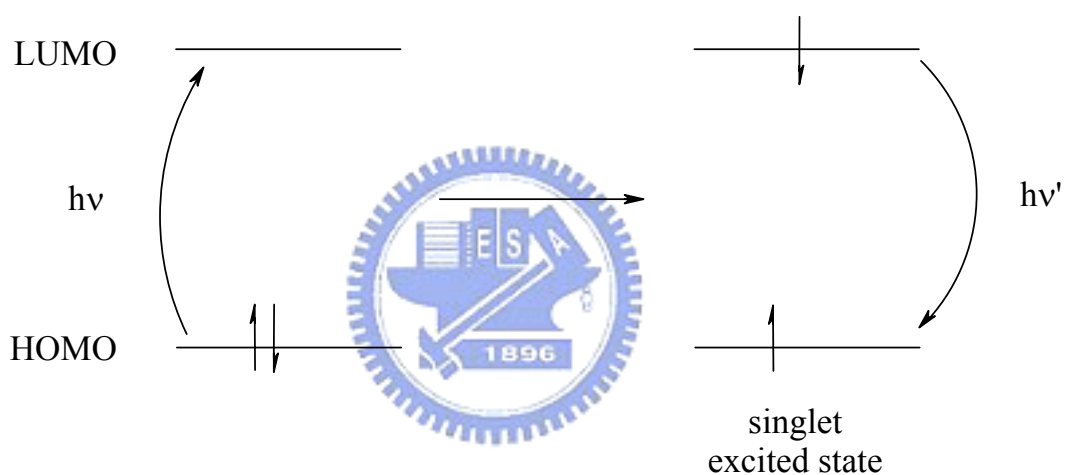


圖 1 光激發光原理示意圖

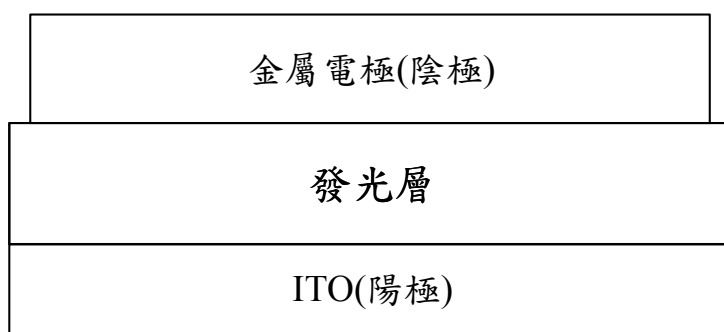


圖 2. 單層發光二極體元件結構

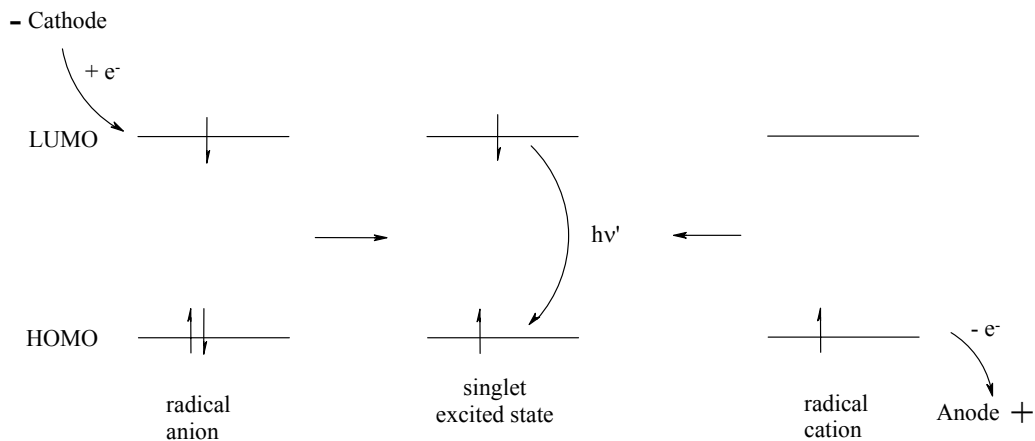


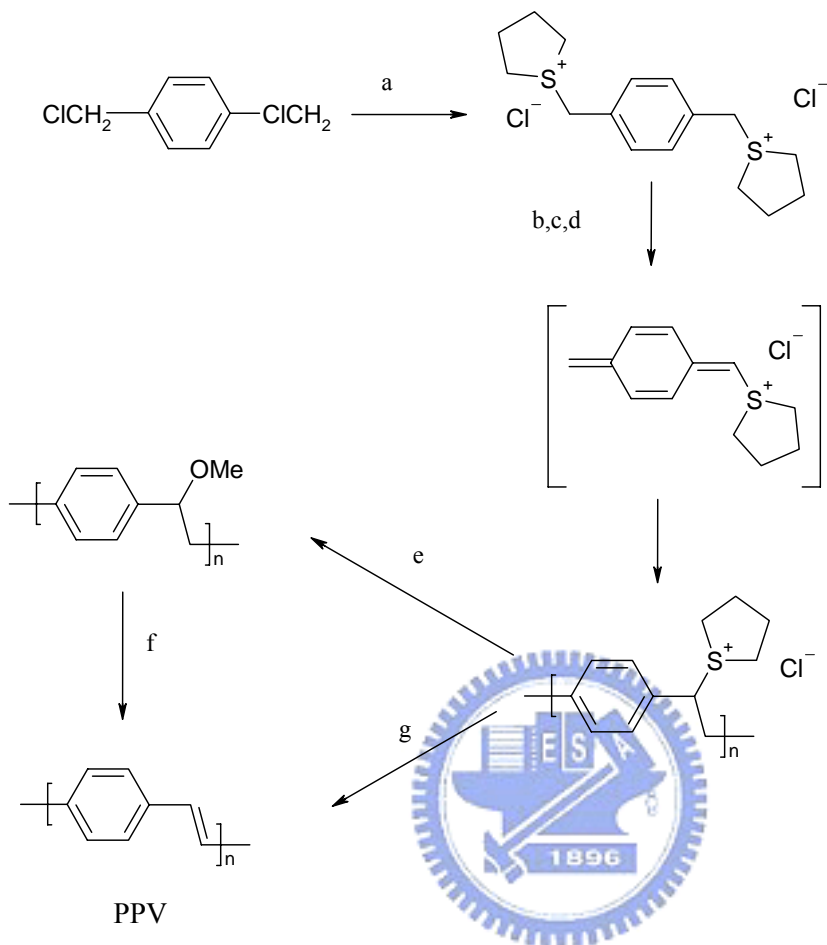
圖 3. 電激發光原理示意圖

1-2-2. 有機發光二極體材料簡介

在 1990 年，英國劍橋大學研究群 D. D. C. Bradley 等人首先成功的以聚對苯乙烯 (poly (p-phenylene- vinylene) ; PPV)³ 為發光材料，製成 ITO/PPV/Ca 單層高分子發光二極體元件，而開啟了共軛高分子在有機發光二極體領域的研究。PPV 的放射波長為 551 nm (2.25 eV)和 520 nm (2.4 eV)，為黃綠色光；但是此元件的 EL 效率並不好，僅 0.1% photon/electron，且由於高分子材料結構有缺陷，其發光效率仍不及小分子材料。

為了要製成 PLED 元件，一般傾向於使用旋轉塗佈來製備具有良好穿透率的薄膜，但是 PPV 不溶於一般有機溶劑，因此不容易處理；而使用 Wessling 和 Zimmerman 發展出的 sulfonium 前趨物合成途徑⁴(Scheme 1)則可以解決這個困難，先將可溶性的前趨物塗佈在元件表面，再經過加熱及真空下，形成 PPV 高分子薄膜。

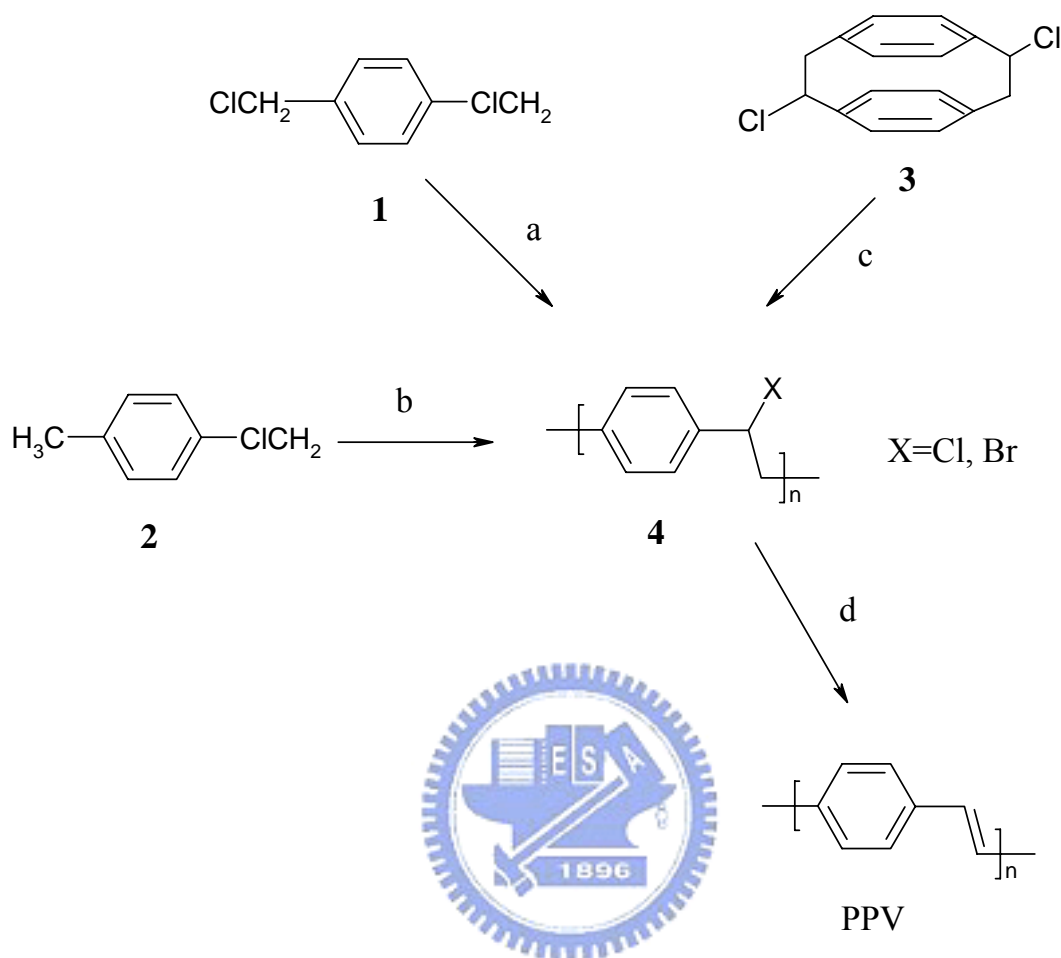
Scheme 1. PPV 合成途徑



a. Tetrahydrothiophene, MeOH, 65°C; b. NaOH, MeOH/H₂O or Bu₄NOH, MeOH, 0°C;
 c. Neutralization (HCl); d. dialysis (water); e. MeOH, 50°C; f. 220°C, HCl(g)/Ar. 22 h;
 g. 180-300°C, vacuum, 12 h

PPV 薄膜亦可將前趨物以氣相沉積(chemical vapor deposition)蒸鍍於元件表面再加熱轉換成高分子得到，如 **Scheme 2** 所示；將化合物 **1**⁵、**2** 或 **3**⁶ 蒸鍍在元件表面，加熱產生中間物 **4**，再以 200°C、真空下轉換為 PPV 高分子。但是經由此種合成途徑製成的元件效率並不好，僅有 0.002%。

Scheme 2. 經由蒸鍍前趨物合成 PPV 高分子的合成途徑



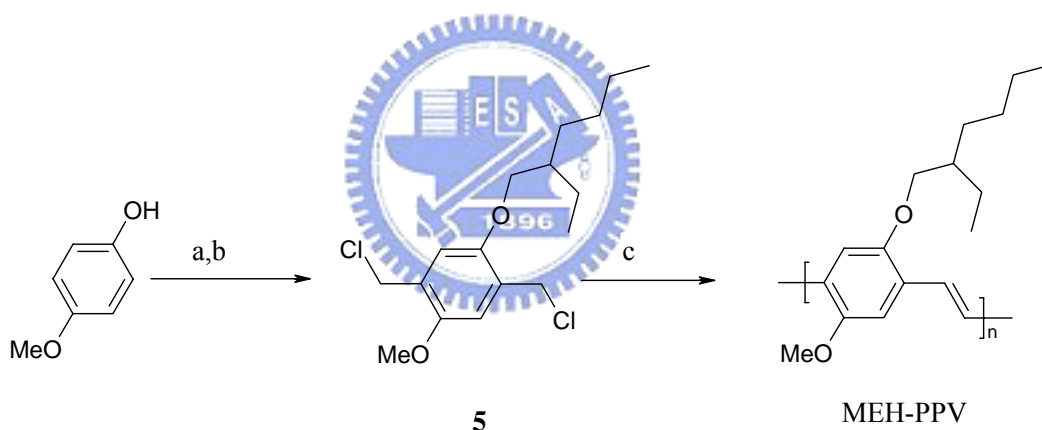
a. 500-700°C, 0.01 mbar; b. 580°C, 10 Pa;
 c. 800-900°C, 0.01 mbar, 60 °C, 0.1 mbar
 d. 200°C, vacuum

由前趨物轉換為 PPV 的熱處理過程中，若有氧氣的存在會使甲氧基被氧化產生羰基，羰基會淬熄(quench)發光而使得所製成的 PPV 量子效率變差^{7,8}；為了改善此一缺點，因此發展出可溶性的 PPV 衍生物，1991 年美國加州大學的 Heeger 等人發表了 MEH-PPV：
 (poly[(2-ethylhexyloxy-5-methoxy-1,4-phenylene)vinylene])²，此衍生物具有兩個烷氧基(alkoxy group)而使其光色較 PPV 紅位移，為紅橘色的光(放射波長

為 610 nm)。這一類的 PPV 衍生物可於有機溶劑中合成，且可溶於一般有機溶劑中，簡化了 PLED 的製程，而側鏈的存在可以阻隔共軛高分子鏈彼此之間的作用，使得發光效率提高，量子效率提高到 1%²。但是也因為導入了烷氧基，使得玻璃轉移溫度較低。

MEH-PPV 聚合反應如 **Scheme 3** 所示，是由 Gilch 等人所發展出的去鹵化氫縮合聚合反應^{2,9}，化合物 **5** 在 THF 溶液中使用十倍過量的 KO^tBu 行聚合反應。

Scheme 3. MEH-PPV 的製備(Gilch route)



- a. 3-(Bromomethyl)heptane, KOH, EtOH, reflux 16 h
- b. HCHO, concd. HCl, dioxane, 20°C, 18 h, reflux 4 h
- c. KO^tBu, THF, 20°C, 24 h

另外一些 PPV 的衍生物及其光色如圖 4 所示，一般說來具有樹枝狀的側鏈取代基較直鏈的取代基有較好的溶解度。而取代基的大小也會影響發光效率，隨著取代基由小到大，發光效率先是增加接著又變小¹⁰；化合物 **8**¹¹ 即是因為取代基太大，所以使得高分子共軛性質被稀釋，而發光效率不佳，

發光效率最好的 PPV 衍生物為化合物 **6**，其外部量子效率可達到 2.1%¹²。

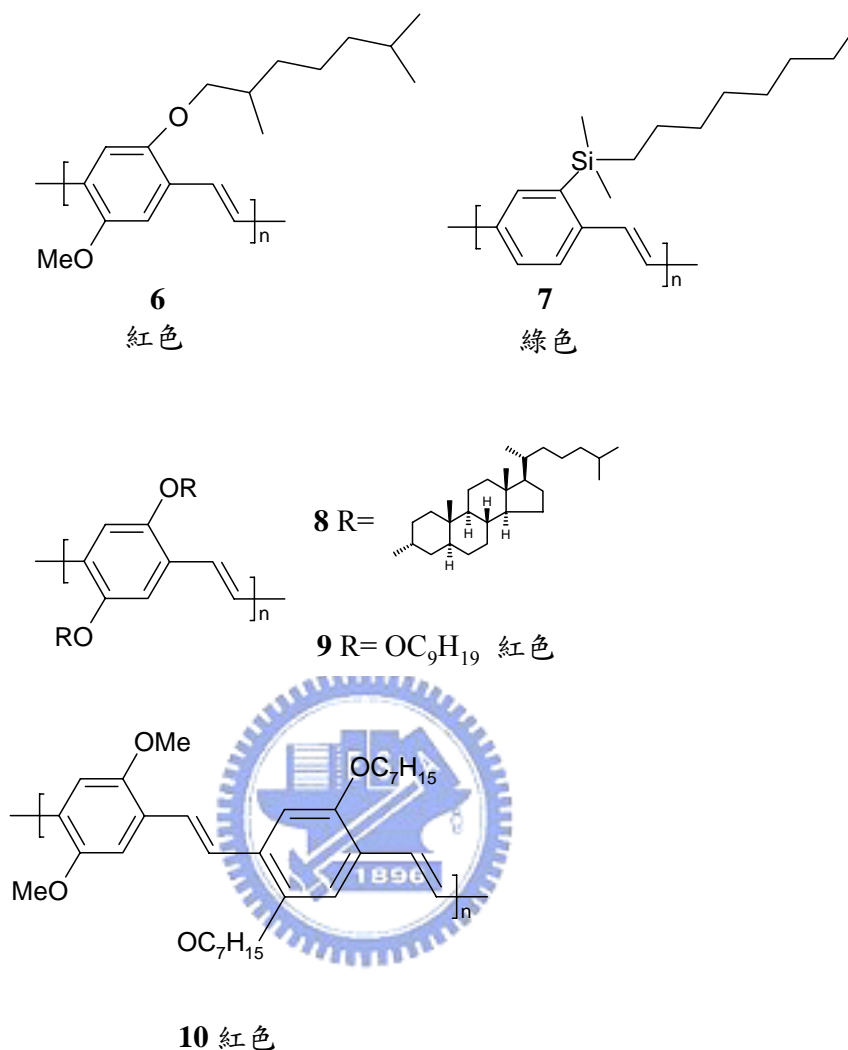


圖 4. PPV 衍生物的化學結構

除了 PPV 之外，另一類受到重視的高分子材料為 polyfluorene 系列的高分子。在 1989 年 Yoshino 等人首先以 ferric chloride 氧化聚合出在九號碳位置為烷基取代的可溶性 polyfluorene^{13,14}；其後 Dow chemical 的研究人員以 Suzuki coupling¹⁵ 合成許多具有高分子量的 polyfluorene 共聚物(copolymer) 及 homopolymer^{16,17}，如圖 5 所示。Polyfluorene 是藍光的高分子，PL 和

EL 發光效率很好，具有不錯的熱穩定性，其九號碳位置很容易做不同的化學取代，且因為是 sp^3 混成，所以使高分子為非平面性，因而增加了溶解度並且可以防止分子鏈之間的堆疊。

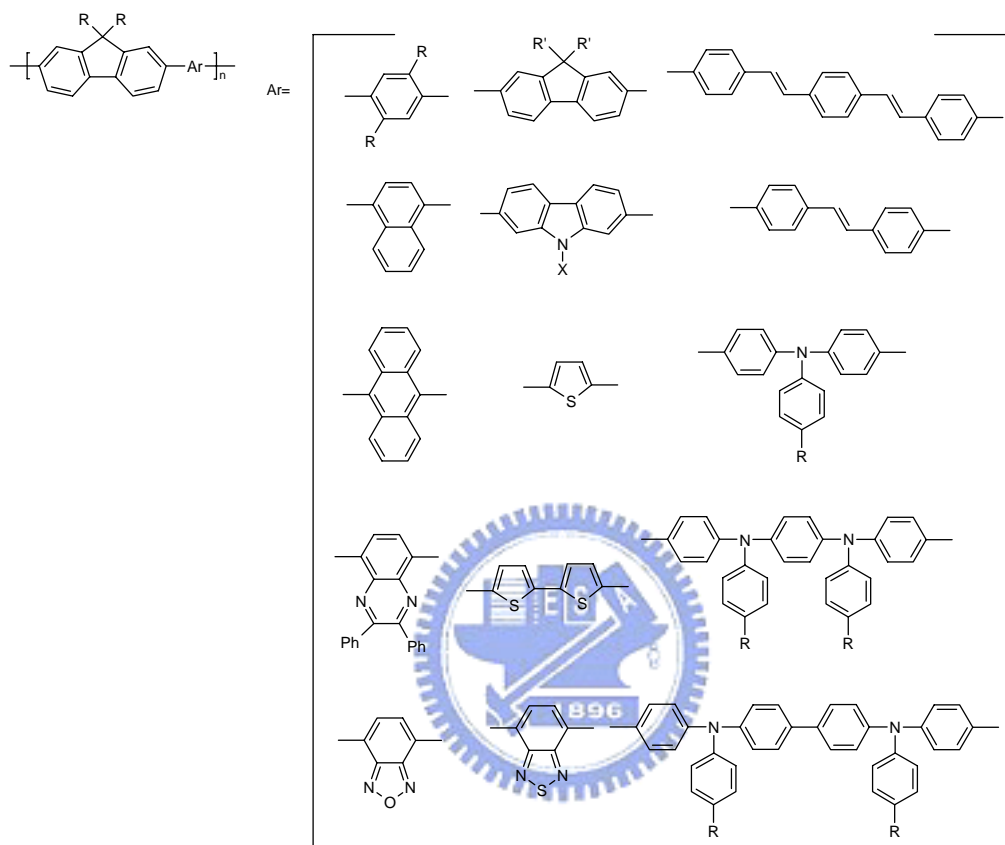


圖 5. Dow Chemical 公司所合成的 polyfluorene 系列高分子

高分子發光材料可以經由不同的單體形成不同的共聚物，或是導入不同的側鏈取代基以改變其光色、溶解度、熱性質、發光效率及電荷傳輸能力，之前的研究有許多以 polyfluorene 為主的共聚物，希望可以得到較佳的光色及元件效率，如圖 6 所示。化合物 **11**^{18,19} 的放射波長為 410 及 420 nm，比起 polyfluorene 較藍位移，且此化合物有較好的溶解度、excimer 放射減少，顯示所導入的苯環使得 fluorene 的平面性變得較差，分子不易堆疊、有

效共軛長度較短；化合物 **13**¹⁸ 和 **11** 的不同是導入了雙鍵的結構，其放射波長為 465 和 475 nm，顯示雙鍵結構可以比苯環提供更好的平面性，使得有效共軛長度較化合物 **11** 長；化合物 **14**²⁰ 的放射波長為 477 nm，導入烷氧基後(**15**)，放射波長紅位移至 495 nm¹⁸；化合物 **16**¹⁸ 的放射波長為 422 nm，這是因為間位取代的有效共軛長度變短；而以不同比例的 **14** 和 **16** 所合成的化合物 **18**²¹，其放射波長和 **14** 相近(475 nm)，**16** 的能量轉移至 **14**，其中以 **14:16** 為 7:3 所得到的共聚物發光效率是化合物 **14** 的七倍。

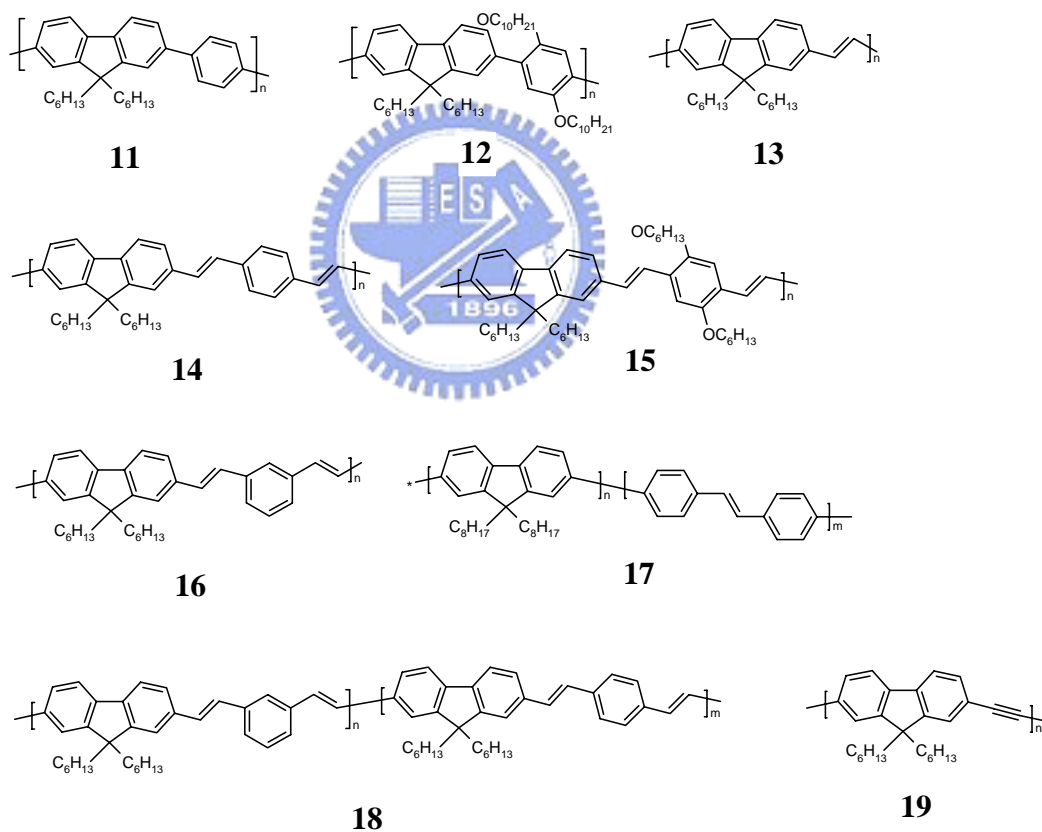


圖 6. Polyfluorene 的共聚物

另外一類的共聚物是以 PPV 為主，導入不同取代基，以改變其光色及電荷傳輸能力(圖 7)，化合物 **21** 為紅色的高分子(590 nm)²²，其顏色主要

是因為受到烷氧基的影響，而 cyano group 則是使得其電子親合力變好，對光色不產生影響。化合物 **23**²³ 因為有異丙基取代，使得分子鏈產生扭轉，使得有效共軛長度變短，放射波長為 510 nm，成為綠色的放光；進一步將苯環改為間位取代(**24**)，使得共軛長度更短，放光變為藍色²³。除了可以用 cyano group 來改善高分子的電子親合力之外，化合物 **25-27**²⁴ 導入鹵素亦可以增加電子親合力，其中又以化合物 **27** 效果最好，**25** 和 **26** 的放射為 620-630 nm，**27** 放射波長為 540-570 nm，但是製成元件後發光效率不好，因此較適合做為電子傳輸、電洞阻擋層。

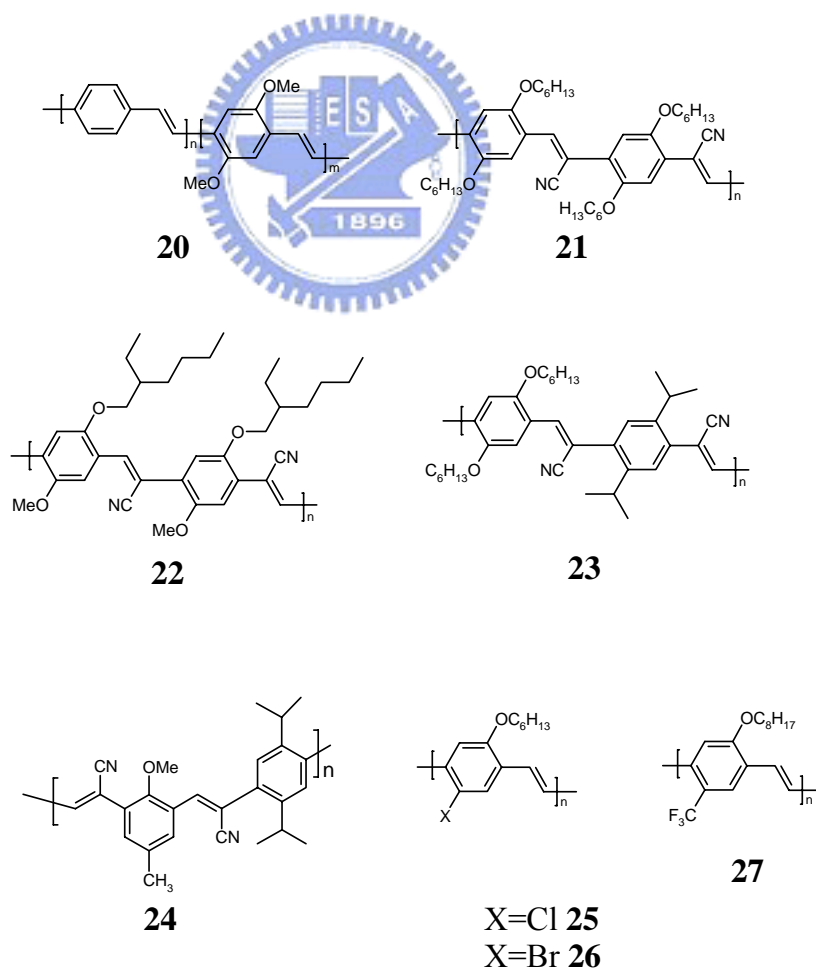


圖 7. PPV 衍生物

1-3. 研究動機

顯示器需要紅、綠、藍三原色以達到全彩的效果，目前綠光與紅光高分子發光材料在元件效率有不錯的表現，而藍光高分子材料仍有相當大的改善空間，這是因為藍光材料需要有較大的能階差，驅動電壓較大，因此要有更好的熱穩定性及抗氧化能力，目前已經有的藍光高分子材料有 poly(*p*-phenylene)²⁵，poly(vinylcarbazole)^{26,27}，polyfluorene；其中又以 polyfluorene 系列的高分子為最有潛力的材料。

Polyfluorene 具有良好的化學穩定性、熱穩定性及優越的螢光量子效率，且在其九號碳位置很容易進行化學修飾做不同的取代，但是其機械性質較差，且元件需要較高的操作電壓；而 PPV 本身具有很好的機械性質，但是其溶解度及光色仍需要加以修飾；因此本研究是以 PPV 和九號碳上有不同取代的 fluorene 單元共聚合，希望合成出具有 PPV 和 polyfluorene 優點的藍光高分子材料。

PLED 元件在操作及製程中均會產生熱，為了增加材料的穩定性，我們導入了 Mullen type 的樹枝狀側鏈取代基^{28,29} (圖 8)，除了在熱性質方面可以提高玻璃轉移溫度和增加熱穩定性之外，亦可以減少高分子鏈的堆疊，避免因為堆疊的產生而降低發光效率，並且影響光色的純度。

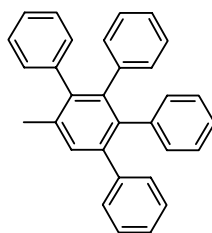


圖 8. Mullen type 的樹枝狀側鏈取代基

而為了使元件的製程簡化，我們希望可以合成出可溶於一般有機溶劑的高分子，以便使用旋轉塗佈的方法來製作元件，因此我們在 Mullen type 的樹枝狀側鏈取代基上導入了烷氧基以增加其溶解度，而在 fluorene 單元方面，**P2** 導入了八個碳的長碳鏈取代、而 **P1** 則是使用 9,9-spirobifluorene，以其 sp^3 的立體結構減少高分子鏈之間的作用，以增加溶解度。

我們導入 Mullen type 巨大側鏈取代基亦希望可以造成立體障礙，讓分子鏈產生扭曲角度(torsion angle)，而阻斷高分子的有效共軛長度，使放射波長變短，以達到調節光色的效果。

第二章 實驗

2-1. 藥品

2,5-Dibromo- <i>p</i> -xylene	購自 Lancaster
Trimethylsilylethyne	購自 ACROS
Piperidine	購自 Lancaster
Trimethylamine	購自 Tedia
Triphenylphosphine	購自 Lancaster
Copper Iodide	購自 Riedel-de Haen
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium	購自 Aldrich
2-Ethylhexyl bromide	購自 ACROS
1,3-Diphenyl propan-2-one	購自 Lancaster
Tetrabutyl ammoniumhydroxide/1M sol. In MeOH	購自 Lancaster
<i>N</i> -Bromosuccinimide (NBS)	購自 Aldrich
2,2'-azobis(2-methyl propionitrile) (AIBN)	購自 TCI
<i>N,N</i> -Dimethyl foramide	購自 Aldrich
Potassium carbonate	購自 SHOWA
triethyl phosphite	購自 Sterm

上述所列藥品，不純化直接使用。THF 經過鈉、鉀合金及 benzophenone

的除水蒸餾，Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 經過乙酸乙酯再結晶，並在 60 °C 的真空下烘乾。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工.....等公司。

2-2. 使用儀器

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity-300 MHz 核磁共振光譜儀、Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。

2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀 (Elemental Analysis)

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。以及清大貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer (高效能質譜儀)。元素分析儀 (EA) 為交大的 HERAEUS CHN-OS RAPID。

2-2-3. 薄層色層分析法 (TLC)

使用 Merck 製造的 5554 DC Silica Gel 60 F254 型鋁製薄片。

2-2-4. 管柱層析法

使用 Merck 製造的 7734 Kieselgel 60 (60~230 mesh ASTM) 型矽膠。

2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

使用 Du Pont TA 2000 及 Computer/Thermal Analyzer。測試方式為：量取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣為 60 mL/min 下，做數階段式升溫 DSC 測試。

2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器，測試方法為取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 60 mL/min 下，由 30 °C 至 900 °C 以每分鐘 10 °C 升溫速率，來分析裂解之情形。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀 (GPC)

使用 waters 410 Differential Refractometer, Waters 600 Controller 和 Waters 610 Fluid Unit, 管柱為 Waters Styragel Column, 以 Polystyrene 當標準品, THF 為沖提液, 樣品濃度為 2mg/1ml THF, 流速為 1ml/min, 管柱溫度設定為 45°C。

2-2-8. 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀, 配製液體樣品置於 10 mm 的石英樣品槽, 測量範圍為 200~800 nm。

2-2-9. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)

使用 Acton Research 的螢光儀, 型號為 Spectra Pro-150。

2-2-10. 循環伏特安培計 (CV)

使用美國 Bioanalytical Systems Inc. 電化學分析儀, 型號 100B, 序號 930。

2-2-11. 真空薄膜蒸度機 (Vacuum Coater)

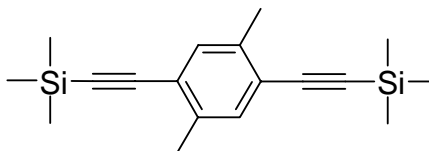
TRC 18 吋旋轉式 coater, 含六個基板, 兩個機動光罩, 八個電熱坩鍋, 五個震盪感應器, IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump。

2-3. 合成部份

1. 1,4-Dimethyl-2,5-bis-trimethylsilyl-ethynyl-benzene³⁰ 化合物 A1.

將 2,5-dibromo-*p*-xylene (2.00 g, 7.57 mmol), trimethylsilylethyne (3.21 ml, 22.73 mmol), piperidine (35 ml), 三乙胺 (95 ml), 甲苯 (25 ml) 加入三頸瓶, 加熱至 50 °C, 快速攪拌 10 分鐘, 並以氮氣置換反應瓶內氣體。降溫後加入 PPh₃, CuI, Pd(PPh₃)₄, 110°C 下攪拌 24 小時。降溫後, 將反應液

滴入 200 ml 水中，以乙酸乙酯(50ml×3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂_(s)除水，濃縮，以正己烷進行管柱層析分離得 0.9g，產率 40 %。



A1

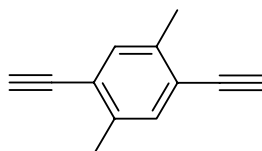
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.27 (s, 2 H), 2.35 (s, 6 H), 0.26 (s, 18 H) (附圖 1)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 137.6, 132.9, 123.0, 103.9, 99.6, 19.9, 0.07. (附圖 2)

GC-MS (m/e): 298 (M⁺). (附圖 3)

2. 1,4-Diethynyl-2,5-dimethylbenzene³⁰ 化合物 A2.

將化合物 A1 (0.9 g, 3.02 mmol)，碳酸鉀 (1.00 g, 7.25 mmol)，加入甲醇 (9 ml)，THF (14.6 ml)，室溫下攪拌 24 小時。反應溶液滴入 50ml 水中，以乙酸乙酯(25ml×3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂_(s)除水，濃縮，烘乾得 0.42g，產率 91 %。



A2

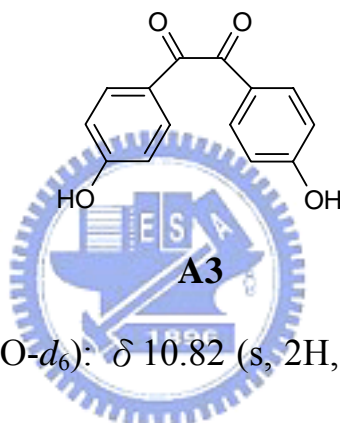
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.28 (s, 2 H), 3.30 (s, 2H), 2.36 (s, 6 H). (附圖 4)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 137.9, 133.3, 122.4, 82.23, 82.17, 19.9. (附圖 5)

GC-MS (m/e): 154 (M^+). (附圖 6)

3. 1,2-Bis-(4-hydroxy-phenyl)-ethane-1,2-dione³¹ 化合物 A3.

將 *p*-anisil (10.00 g, 37.0 mmol), 溶於 HBr 水溶液 (40 ml), HBr/醋酸溶液 (33%, 60 ml), 加熱至 110°C, 攪拌 8 小時。待降至室溫後, 反應液倒入水中 (300 ml), 過濾收集沉澱。得產物 6.54 g, 產率 73%。



^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 10.82 (s, 2H, -OH), 7.73 (dt, 4H, $J=9.3, 2.3$ Hz), 6.92 (dt, 4H, $J=9.3, 2.3$ Hz). (附圖 7)

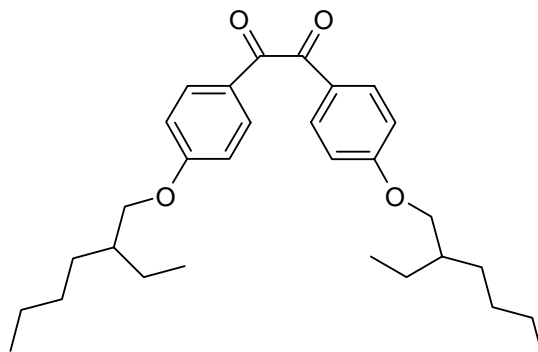
^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 193.7, 163.9, 132.3, 124.2, 116.1. (附圖 8)

GC-MS (m/e): 242 (M^+). (附圖 9)

4. 1,2-Bis-[4-(2-ethyl-hexyloxy)-phenyl]-ethane-1,2-dione 化合物 A4.

將化合物 A3 (4.00 g, 16.5 mmol), 碳酸鉀 (5.92 g, 42.9 mmol), 2-ethyl-hexyl bromide (7.67 ml, 42.9 mmol), 置於雙頸瓶中, 加入 *N,N*-二甲基甲醯胺 (DMF), 加熱至 120°C 攪拌 12 小時。降溫後, 反應溶液滴入 200ml 水中,

以乙酸乙酯(100ml×3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂(s)除水，濃縮，以乙酸乙酯：正己烷為 1：4 進行管柱層析分離，得 7.3g，產率 94 %。



A4

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.90 (dt, 4H, $J = 9.5, 2.4$ Hz), 6.93 (dt, 4H, $J = 9.5, 2.4$ Hz), 3.89 (d, 4H, $J = 5.7$ Hz), 1.76~1.68 (m, 2H), 1.51~1.21 (m, 16H), 0.90 (t, 12H, $J=8.0$ Hz). (附圖 10)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 193.7, 164.8, 132.4, 126.1, 114.8, 71.0, 39.3, 30.5, 29.1, 23.8, 23.1, 14.1, 11.1. (附圖 11)

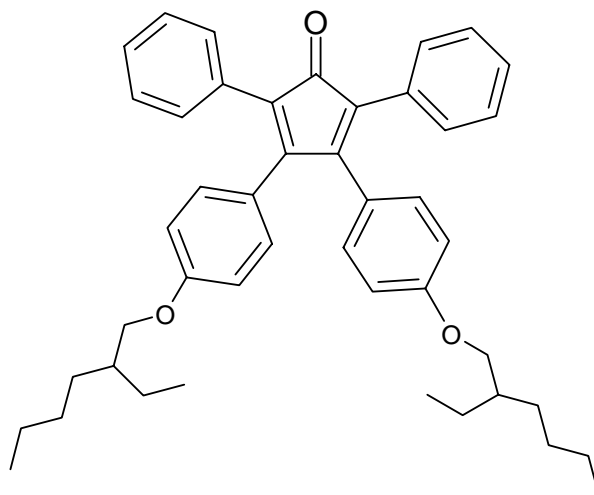
HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{O}_4$ 467.3161, found 467.3161.

Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_4$: C, 77.21; H, 9.07. Found: C, 77.04; H, 9.11.

5. 3,4-Bis-[4-(2-ethyl-hexyloxy)-phenyl]-2,5-diphenyl-furan 化合物 A5.

架設冷凝管，加液漏斗，將化合物 A4 (7.00 g, 15.0 mmol)，1,3-diphenylpropan-2-one (3.47 g, 16.5 mmol)，溶於 1,4-二氧陸園(30 ml)，加熱至 80°C ，在此溫度下加入 tetrabutylammoniumhydroxide，攪拌 1 小時。降溫後，反應溶液滴入 250 ml 水中，以乙酸乙酯(75 ml×3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂

除水，濃縮，以乙酸乙酯：正己烷為 1：4 進行管柱層析分離，得產物 7.3g，
產率 94 %。



A5

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.22~7.27 (m, 10H), 6.86 (dt, 4H, $J = 9.2, 2.3$ Hz), 6.72 (dt, 4H, $J = 9.2, 2.3$ Hz), 3.82 (d, 4H, $J = 5.8$ Hz), 1.65~1.75 (m, 2H), 1.26~1.55 (m, 16H), 0.92 (t, 6H, $J=7.4\text{Hz}$), 0.88 (t, 6H, $J=6.9\text{Hz}$). (附圖 12)

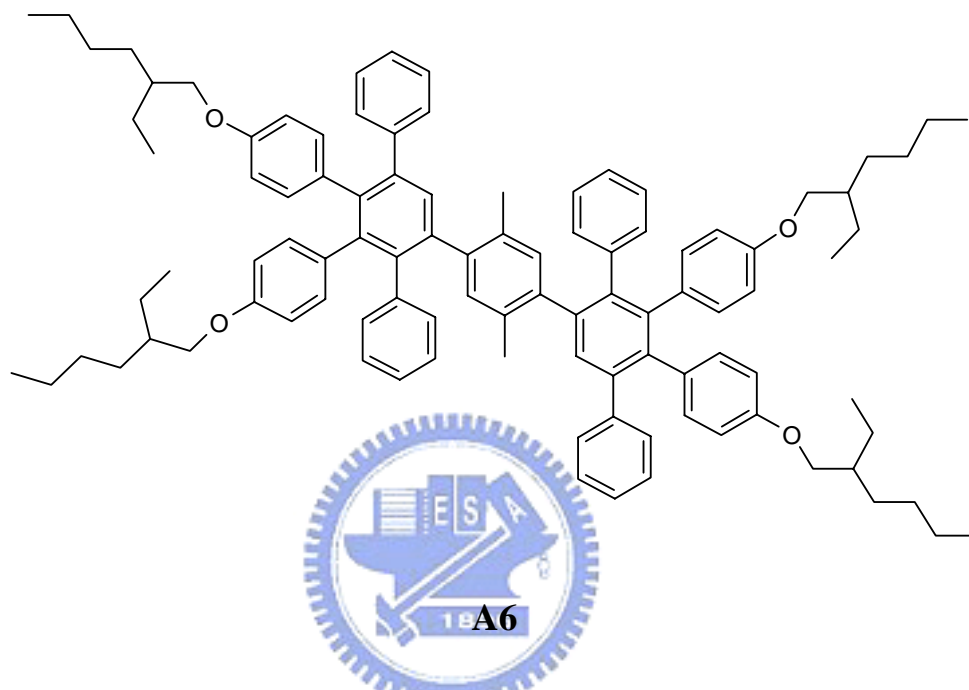
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 200.4, 159.7, 154.2, 131.4, 131.2, 130.2, 128.1, 127.2, 125.0, 124.7, 114.0, 70.6, 39.4, 30.6, 29.2, 23.9, 23.1, 14.2, 11.2. (附圖 13)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calad. for $\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{O}_3$ 641.3995, found 641.3994.

Anal. Calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{O}_3$: C, 84.33; H, 8.18. Found: C, 84.38; H, 8.42.

6. 1,4-Bis-[[3,4-bis-[4-(2ethyl-hexyloxy)]-phenyl]-2,5-diphenylphenyl]-2,5-dimethyl benzene 化合物 A6.

取化合物 **A2** (0.52 g, 3.37 mmol), 化合物 **A5** (6.70 g, 10.46 mmol), 溶於鄰二甲苯(*o*-xylene)(50 ml), 加熱至 160°C , 攪拌 12 小時。降溫後, 以迴旋濃縮儀抽去鄰二甲苯, 以丙酮再結晶兩次, 過濾得白色固體, 產率 80 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.33 (s, 2H), 7.10~7.24 (m, 10H), 6.56~6.88 (m, 20H), 6.38~6.47 (m, 8H), 3.66 (d, 4H, $J = 6.1\text{Hz}$), 3.63 (d, 4H, $J = 6.1\text{Hz}$), 1.88~1.90 (m, 6H), 1.58~1.64 (m, 4H), 1.27~1.47 (m, 32H), 0.85 (t, 12H, $J = 7.4\text{Hz}$), 0.84 (t, 12H, $J = 7.1\text{Hz}$). (附圖 14)

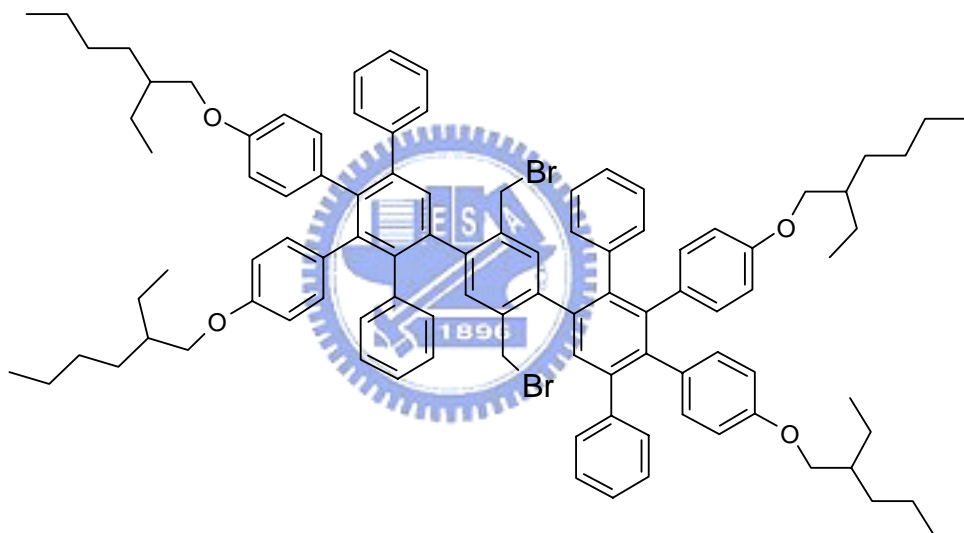
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.1, 156.8, 142.2, 141.1, 140.3, 140.2, 140.1, 139.9, 139.7, 138.7, 132.8, 132.6, 132.44, 132.37, 132.1, 131.9, 131.7, 131.4, 131.2, 130.8, 130.0, 127.5, 126.6, 125.9, 125.2, 125.1, 131.2, 123.0, 70.5, 39.31, 39.26, 30.5, 29.1, 23.8, 23.0, 19.8, 14.1, 11.1 (附圖 15)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calad. for $\text{C}_{100}\text{H}_{115}\text{O}_4$ 1379.8796, found 1379.8793.

Anal. Calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{114}\text{O}_4$: C, 87.04; H, 8.33. Found: C, 87.13; H, 8.50.

7. 1,4-Bis-[[3,4-bis-[4-(2ethyl-hexyloxy)]-phenyl]-2,5-diphenylphenyl]-2,5-bis-bromomethyl benzene 化合物 A7.

取化合物 **A6** (0.70 g, 0.51 mmol) , N-bromosuccinimide (NBS) (0.18 g, 1.02 mmol) , 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) (10 mg, 0.13 mmol) , 溶於四氯化碳(20 ml) , 加熱至 90°C , 攪拌 4 小時。降溫後, 以迴旋濃縮儀抽去四氯化碳, 加入正己烷(10 ml) , 過濾除去 succinimide , 濃縮, 以 Hexane 進行管柱層析分離, 得白色固體 0.2 g , 產率 26 % 。



A7

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.39 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.08~7.16 (m, 12H), 6.59~6.89 (m, 18H), 6.47 (d, 4H, $J=8.6$ Hz), 6.40 (d, 4H, $J=8.6$ Hz), 4.09~4.25 (m, 4H), 3.66 (d, 4H, $J=5.9$ Hz), 3.62 (d, 4H, $J=5.9$ Hz), 1.56~1.62 (m, 4H), 1.25~1.42 (m, 32H), 0.90 (t, 12H, $J=7.6$ Hz), 0.88 (t, 12H, $J=7.2$ Hz). (附圖 16)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 157.9, 157.6, 142.7, 142.5, 142.3, 142.1, 141.14, 141.08, 140.94, 140.88, 140.5, 140.4, 140.1, 138.3, 138.1, 135.3, 134.3, 134.1,

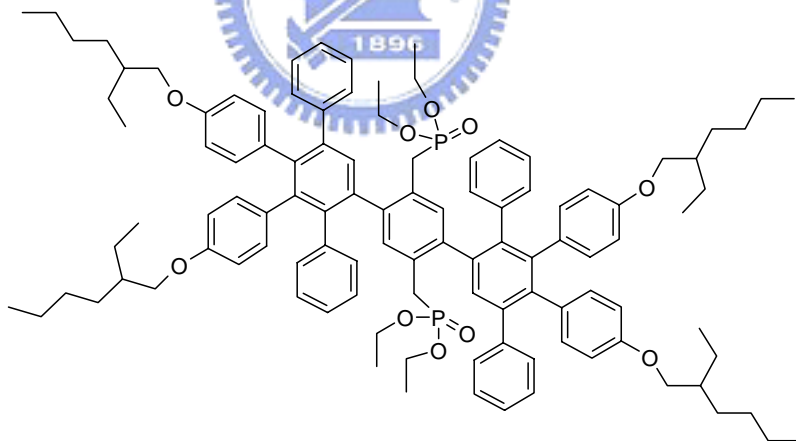
133.2, 133.14, 133.06, 132.7, 132.3, 132.0, 131.4, 131.2, 130.7, 128.2, 127.6, 126.8, 126.3, 126.2, 114.0, 113.7, 71.2, 40.00, 39.96, 32.6, 32.5, 31.2, 31.1, 29.8, 24.5, 23.7, 14.8, 11.8. (附圖 17)

GC-MS (m/e): 1537 (M^+) (附圖 18)

Anal. Calcd for $C_{100}H_{112}Br_2O_4$: C, 78.19; H, 7.34. Found: C, 78.40; H, 7.51.

8. 1,4-Bis-{{3,4-bis-[4-(2ethyl-hexyloxy)]-phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-2,5-bis-(diethyl methylphosphonate) benzene 化合物 A8.

取化合物 A7 (1.60 g, 1.04 mmol) , triethyl phosphite (3ml) , 加熱至 110 °C , 攪拌 14 小時 , 待冷卻後 , 減壓濃縮除去 triethyl phosphite , 以正己烷再結晶 , 得白色固體 0.64 g , 產率 37.4% 。



A8

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.07~7.19 (m, 12H), 6.64~6.86 (m, 16H), 6.33~6.54 (m, 10H), 3.83~3.93 (m, 8H), 3.66 (d, 4H, $J=5.9$ Hz), 3.62 (d, 4H, $J=5.6$ Hz), 3.00~3.08 (m, 2H), 2.50~2.62 (m, 2H), 1.57 (s, 4H), 1.16~1.46 (m, 38H), 1.09 (t, 2H, $J=7.0$ Hz), 1.00 (t, 2H,

$J=7.0\text{ Hz}$), 0.83~0.87 (m, 24H). (附圖 19)

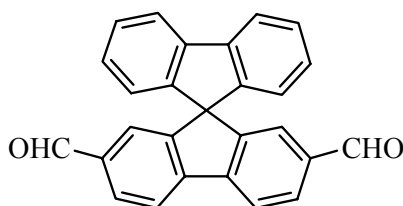
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 157.0, 156.7, 142.2, 142.0, 141.2, 141.1, 140.6, 139.8, 139.7, 139.4, 138.6, 132.4, 132.1, 131.4, 130.8, 129.8, 127.8, 127.4, 127.0, 126.6, 125.9, 125.3, 113.2, 112.9, 70.3, 61.8, 39.21, 39.17, 30.9, 30.4, 29.0, 23.7, 22.9, 16.4, 16.2, 16.0, 14.0, 11.0. (附圖 20)

GC-MS (m/e): 1652 (M^+) (附圖 21)

Anal. Calcd for $\text{C}_{108}\text{H}_{132}\text{O}_{10}\text{P}_2$: C, 78.51; H, 8.05. Found: C 77.62; H 8.08.

9. 9,9-spirobifluorene-2,7-dicarbaldehyde 化合物 A9.

取 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene (1.50 g, 3.16 mmol), 溶於無水 THF(50 ml)中, -78°C 下以加液漏斗慢慢加入 $n\text{-BuLi}$ (3.48 ml, 2.5 M Hexane solution, 8.70 mmol), 自然回溫下攪拌 90 分鐘後, 再降溫至 -78°C , 快速加入 $\text{N,N-dimethyl formamide}$ (DMF) (0.97 ml, 12.60 mmol), 自然回溫到室溫, 攪拌 12 小時。在冰浴下, 將反應液倒入 $2\text{M HCl}_{(\text{aq})}$ (30 ml), 攪拌 30 分鐘, 以乙酸乙酯(30 ml \times 3)萃取, 取有機層, 加入硫酸鎂_(s) 除水, 濃縮, 以以乙酸乙酯: 正己烷為 1:9 再結晶, 得淡黃色固體 1.02 g, 產率 86%。



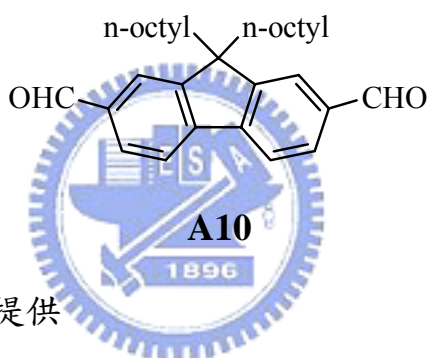
A9

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.83 (s, 2H), 8.06 (d, 2H, $J= 7.5$ Hz), 7.95 (d, 2H, $J= 8.1$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J= 7.8$ Hz), 7.40 (t, 2H, $J= 7.4$ Hz), 7.29 (s, 2H), 7.11 (t, 2H, $J= 7.5$ Hz), 6.67 (d, 2H, $J=7.5$ Hz). (附圖 22)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 191.8, 151.3, 146.6, 146.3, 142.3, 137.3, 130.5, 128.8, 128.4, 125.8, 124.0, 121.9, 120.8, 65.9. (附圖 23)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calad. for $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 372.1149, found 372.1145. (附圖 24)

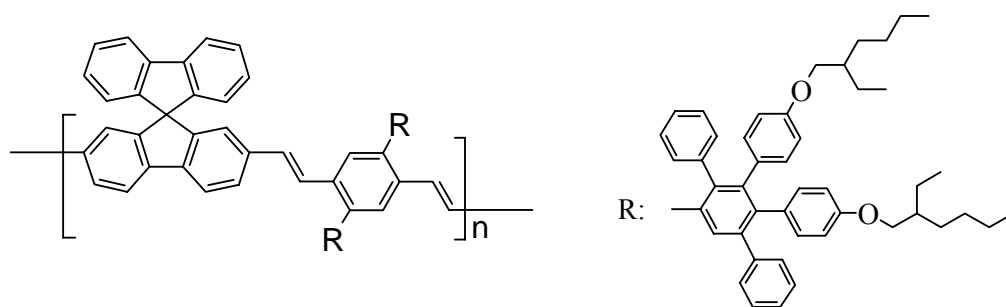
10. 9,9-dioctyl-fluorene-2,7-dicarbaldehyde 化合物 A10



由本實驗室葉桂如同學提供

11. P1

取化合物 **A9** (45.1 mg, 121.2 μmol), **A8** (200.0 mg, 121.2 μmol), 溶於無水 THF (6.4 ml) 中 , 冰浴下慢慢加入 1M *t*-BuOK (0.97 ml, 0.97 mmol) , 加完後 , 升溫至 60°C , 攪拌 24 小時 , 之後加入 benzaldehyde (0.1 ml) , 攪拌兩小時 , 再加入 diethyl benzylphosphonate (0.1 ml) , 攪拌兩小時。降至室溫後 , 反應液濃縮至大約 3 ml , 滴入 40 ml 甲醇中再沉澱 , 再以 THF 溶解 , 滴入甲醇中再沉澱兩次 , 最後用連續萃取裝置 , 以熱丙酮清洗 48 小時。得產物 135 mg , 產率 65% 。



P1

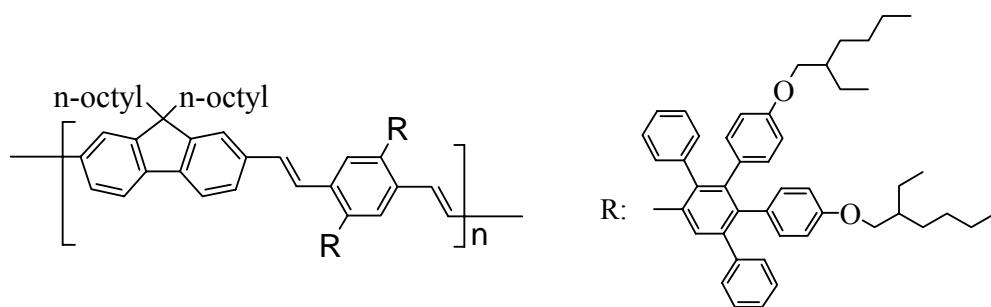
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.66~7.79 (m, 4H), 7.04~7.27 (m, 20H), 6.37~6.67 (m, 34H), 3.67 (d, 8H, $J=13.2$ Hz), 1.29~1.62 (m, 36H), 0.86~0.89 (m, 24H) (附圖 25)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 157.1, 156.8, 149.4, 148.6, 141.9, 141.6, 141.0, 140.4, 139.5, 137.5, 132.6, 130.0, 127.4, 126.0, 125.2, 124.0., 122.3, 119.9, 113.1, 112.8, 70.4, 65.6, 39.3, 30.5, 29.1, 23.8, 23.0, 14.1, 11.1. (附圖 26)

Anal. Calcd for $\text{C}_{127}\text{H}_{126}\text{O}_4$: C, 88.87; H, 7.40. Found: C, 86.94; H, 7.64.

12. P2

取化合物 **A10** (40.5 mg, 90.9 μmol)，**A8** (150.0 mg, 90.9 μmol)，溶於無水 THF (4.8 ml) 中，冰浴下慢慢加入 1M *t*-BuOK (0.72 ml, 0.72 mmol)，加完後，升溫至 60°C，攪拌 24 小時，之後加入 benzaldehyde (0.1 ml)，攪拌兩小時，再加入 diethyl benzylphosphonate (0.1 ml)，攪拌兩小時。降至室溫後，反應液濃縮至大約 3 ml，滴入 40 ml 甲醇中再沉澱，再以 THF 溶解，滴入甲醇中再沉澱兩次，最後用連續萃取裝置，以熱丙酮清洗 48 小時。得產物 70 mg，產率 43%。



P2

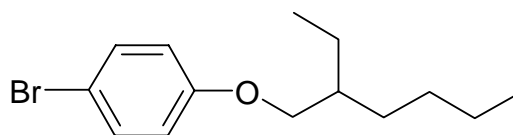
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.42~7.52 (m, 10H), 6.43~7.16 (m, 40H), 3.65 (d, 8H, $J=13.5$ Hz), 0.78~1.61 (m, 102H) (附圖 27)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.1, 156.9, 156.7, 151.2, 149.4, 142.1, 141.3, 140.6, 140.4, 139.8, 139.5, 136.8, 134.1, 132.6, 132.3, 130.0, 127.6, 126.6, 126.0, 125.3, 124.0, 121.5, 119.9, 113.1, 70.4, 54.7, 39.3, 39.3, 31.7, 30.5, 30.2, 29.3, 23.7, 23.0, 22.6, 14.1, 11.1. (附圖 28)

Anal. Calcd for $\text{C}_{131}\text{H}_{152}\text{O}_4$: C, 87.87; H, 8.56. Found: C, 87.02; H, 8.43.

13. 1-Bromo-4-(2-ethyl-1-hexyloxy) benzene³²化合物 A11.

將 4-bromophenol (5.00 g, 28.9 mmol), 碳酸鉀 (3.98 g, 28.9 mmol), 2-ethyl-hexyl bromide (4.63 ml, 26.01 mmol), 置於雙頸瓶中, 加入 *N,N*-二甲基甲醯胺(DMF) (50 ml), 加熱至 120°C 攪拌 20 小時。降溫後, 反應溶液滴入 50ml 水中, 以乙酸乙酯(50ml \times 3)萃取, 取有機層, 加入硫酸鎂_(s)除水, 濃縮, 以乙酸乙酯: 正己烷為 1:10 進行管柱層析分離, 得無色液體 6.3g, 產率 76%。



A11

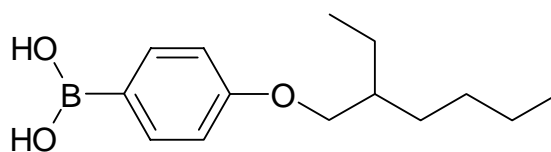
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.36 (d, 2H, $J=9.0$ Hz), 6.78 (d, 2H, $J=9.0$ Hz), 3.79~3.82 (m, 2H), 1.68~1.74 (m, 1H), 1.30~1.57 (m, 8H), 0.90~0.96 (m, 6H). (附圖 29)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 158.5, 132.1, 116.3, 112.4, 70.7, 39.3, 30.4, 29.0, 23.8, 23.0, 14.1, 11.1. (附圖 30)

GC-MS (m/e): 284 (M^+), 286($[\text{M}+2]^+$). (附圖 31)

14. 4-(2-Ethyl-1-hexyloxy) benzene boronic acid 化合物 A12.

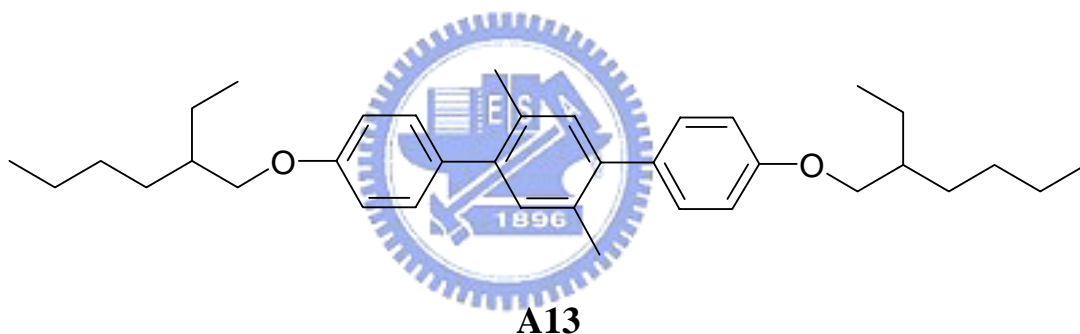
取化合物 **A11** (3.00 g, 10.52 mmol), 溶於無水 THF (40 ml) 中, -78°C 下以加液漏斗慢慢加入 $n\text{-BuLi}$ (6.31 ml, 2.5 M Hexane solution, 15.78 mmol), 自然回溫下攪拌 50 分鐘後, 再降溫至 -78°C , 快速加入 $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ (2.80 ml, 21.05 mmol), 自然回溫到室溫, 攪拌 12 小時。將反應液倒入 2M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (40 ml), 攪拌 4 小時, 以乙酸乙酯(40ml \times 3)萃取, 取有機層, 加入硫酸鎂除水, 濃縮, 得粗產物 2.2 g, 產率 76%, 直接進行下一步反應。



A12

15. 4,4''-Bis-(2-Ethyl-hexyloxy)-2',5'-dimethyl-[1,1',4',1'']terphenyl 化合物 A13.

將化合物 **A12** (2.00 g, 8.00 mmol) , 2,5-dibromo-*p*-xylene (1.00 g, 3.78 mmol) , aliquat 336 (382 mg, 940 μ mol) , 加入甲苯 (90 ml) 、碳酸鉀水溶液 (2M, 12 ml) , 加熱至 60 $^{\circ}$ C , 快速攪拌 10 分鐘 , 並以氮氣置換反應瓶內氣體。冷卻後加入 Pd(PPh₃)₄ (109 mg, 94 μ mol) , 升溫至 110 $^{\circ}$ C , 攪拌 24 小時後 , 將反應降至室溫 , 濃縮除去甲苯和水 , 以正己烷進行管柱層析分離 , 得無色液體 2.00 g , 產率 48 % 。



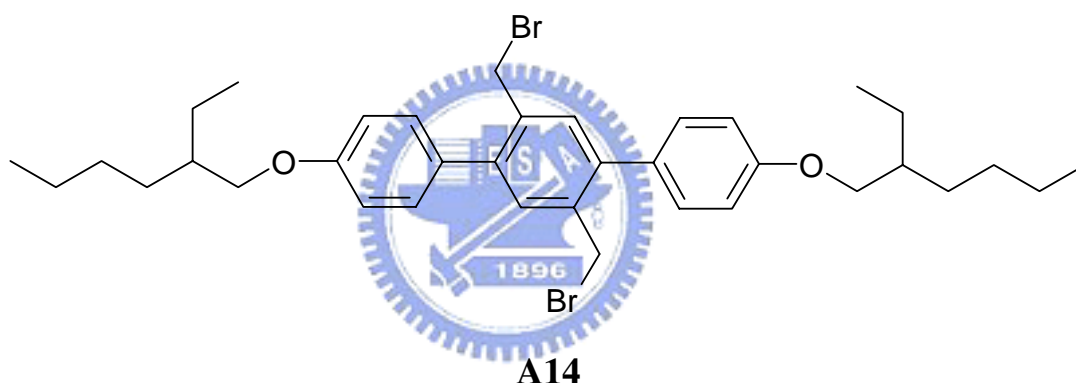
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.27 (d, 4H, $J=8.4$ Hz), 7.11 (s, 2H), 6.94 (d, 4H, $J= 8.4$ Hz), 3.87 (d, 4H, $J=5.4$ Hz), 2.62 (s, 6H), 1.70~1.78 (m, 2H), 1.24~1.54 (m, 16H), 0.84~0.96 (m, 12H). (附圖 32)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 158.3, 140.2, 133.8, 132.6, 131.9, 130.2, 114.0, 70.5, 39.4, 30.6, 29.1, 23.9, 23.1, 20.0, 14.1, 11.1. (附圖 33)

HRMS [M⁺] calad. for C₃₆H₅₀O₂ 514.3810, found 514.3810. (附圖 34)

**16. 2',5'-Bis-bromomethyl-4,4''-bis-(2-ethyl-hexyloxy)- [1,1',4',1'']
terphenyl 化合物 A14.**

取化合物 A13 (1.00 g, 1.95 mmol) , *N*-bromosuccinimide (NBS) (0.69 g, 3.89 mmol) , 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) (38.3 mg, 233 μ mol) , 溶於四氯化碳(28 ml) , 加熱至 90°C , 攪拌 4 小時。降溫後 , 過濾除去 succinimide , 濃縮 , 以正己烷進行管柱層析分離得白色固體 1.00 g , 產率 76 % 。



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.40 (d, 4H, $J=7.7$ Hz), 7.39 (s, 2H), 6.99 (d, 4H, $J= 8.7$ Hz), 4.46 (s, 4H), 3.90 (d, 4H, $J=5.7$ Hz), 1.72~1.78 (m, 2H), 1.25~1.58 (m, 16H), 0.85~0.97 (m, 12H). (附圖 35)

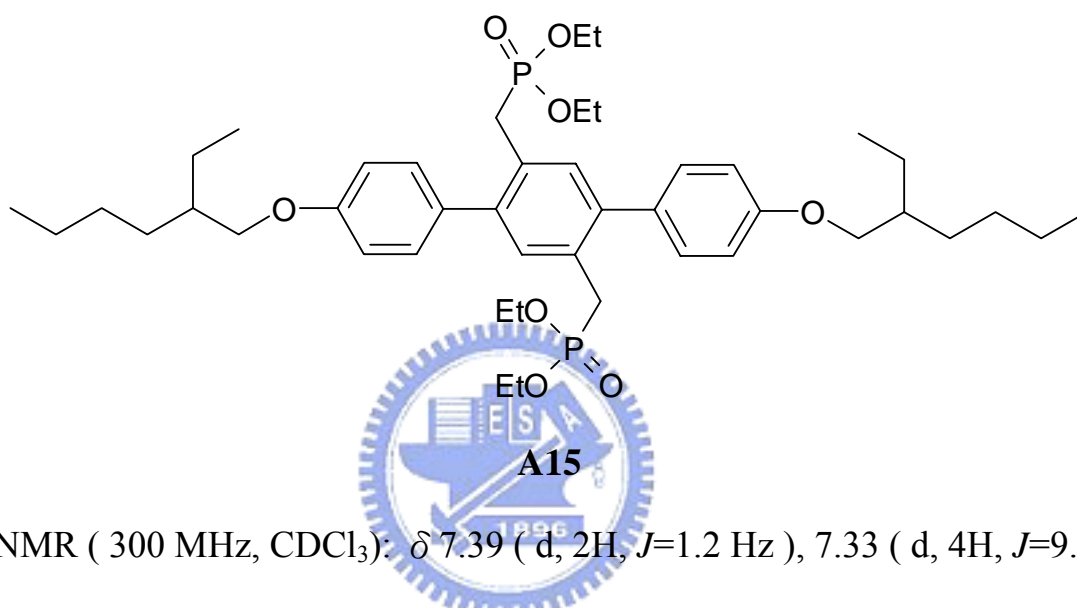
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 159.7, 154.2, 131.2, 130.2, 128.1, 127.2, 125.0, 114.0, 70.6, 39.4, 30.6, 29.2, 23.9, 23.1, 14.2, 11.2. (附圖 36)

HRMS [M^+] calad. for $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_2^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ 672.2000, found 672.2007. (附圖 37)

Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Br}_2$: C, 64.29; H, 7.19. Found: C, 64.26; H, 7.32.

17. [5'-(Diethyl-phosphorylmethyl)-4,4''-bis-(2-ethyl-hexyloxy)-[1,1',4',1'']terphenyl-2'-ylmethyl]-phosphonic acid diethyl ester 化合物 A15.

取化合物 **A14** (1.00 g, 1.49 mmol), triethyl phosphite (3ml), 加熱至 110 °C, 攪拌 12 小時, 待冷卻後, 減壓濃縮除去 triethyl phosphite, 以乙酸乙酯: 正己烷=4:1 為沖提液進行管柱層析分離, 得白色固體 400 mg, 產率 35%。



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.39 (d, 2H, $J=1.2$ Hz), 7.33 (d, 4H, $J=9.0$ Hz), 6.93 (d, 4H, $J=8.7$ Hz), 3.89~4.01 (m, 8H), 3.86 (d, 4H, $J=5.7$ Hz), 3.17 (d, 4H, $J=21$ Hz), 1.67~1.75 (m, 8H), 1.23~1.57 (m, 24 H), 1.19 (t, 12H, $J=6.9$ Hz), 0.84~0.95 (m, 12H). (附圖 38)

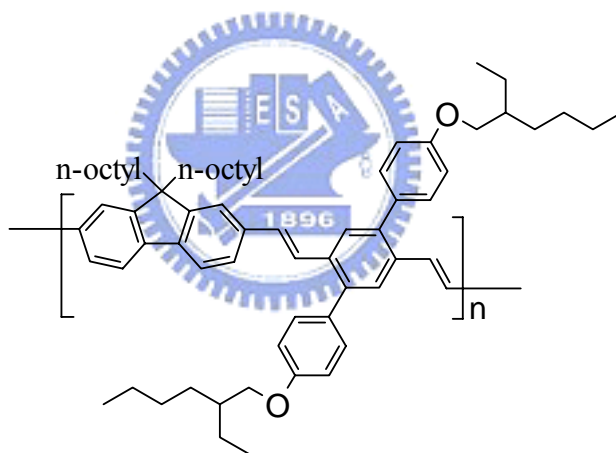
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 158.6, 141.0, 132.7, 130.6, 127.7, 114.2, 70.5, 61.9 (d, $J=6$ Hz), 39.4, 30.8, 30.5, 29.1, 23.8, 23.0, 16.4, 16.3, 14.1, 11.1. (附圖 39)

HRMS [M^+] calad. for $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{O}_8\text{P}_2$ 786.4383, found 786.4386. (附圖 40)

Anal. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{71}\text{O}_8\text{P}_2$: C, 66.90; H, 9.06. Found: C, 66.60; H, 8.58.

18. P3

取化合物 **A10** (58.8 mg, 131.9 μmol), **A15** (100.0 mg, 131.9 μmol), 溶於無水 THF (3.8 ml) 中, 冰浴下慢慢加入 1M *t*-BuOK (1.06 ml, 1.06 mmol), 升溫至 60°C, 攪拌 24 小時, 之後加入 benzaldehyde (0.1 ml), 攪拌兩小時, 再加入 diethyl benzylphosphonate (0.1 ml), 攪拌兩小時。降至室溫後, 反應液濃縮至大約 2 ml, 滴入 10 ml 甲醇中再沉澱, 再以 THF 溶解, 滴入甲醇中再沉澱兩次, 最後用連續萃取裝置, 以熱丙酮清洗 48 小時。得產物 90 mg, 產率 74%。



P3

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.77~7.76 (m, 20H), 3.74~3.94 (m, 4H), 0.80~1.80 (m, 64H). (附圖 41)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 158.8, 153.8, 151.6, 139.8, 136.5, 134.7, 132.8, 131.0, 127.5, 124.8, 121.8, 119.9, 114.2, 70.6, 54.8, 39.4, 31.8, 30.6, 30.1, 29.2, 29.1, 23.9, 23.1, 22.6, 14.1, 14.0, 11.1. (附圖 42)

Anal. Calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{88}\text{O}_2$: C, 86.96; H, 9.58. Found: C, 84.19; H, 9.11.

第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 化合物 A1 的合成

化合物 A1 反應流程如 Scheme 4 所示，在 Pd(PPh₃)₄ 的催化下，2,5-dibromo-*p*-xylene 和 trimethylsilylethyne 進行 Hagihara-Sonogashira coupling³³ 反應，在一邊取代之後，反應性變得較差，經過長時間之後 (48 小時) 仍有單邊取代的產物，因此反應 24 小時之後即收反應，以管柱分離純化，並回收單取代的產物。

3-1-2. 化合物 A2 的合成

化合物 A2 是由化合物 A1 在甲醇和 THF 中，以碳酸鉀進行去保護基的反應，反應相當完全，產率亦相當高。

3-1-3. 化合物 A3 的合成

化合物 A3 是由 *p*-anisil 和 HBr 反應，反應後形成酚 (phenol)，因為苯環上的碳為 sp² 混成，不會進行 S_N2 反應形成鹵化物，所以反應停留在 phenol。

3-1-4. 化合物 A4 的合成

化合物 A4 是由化合物 A3 在 K₂CO₃ 鹼性條件下和 2-ethyl-hexyl bromide 進行 Williamson ether synthesis，因為反應位置為 phenol，其 hydroxy group 較一般烷基取代的 hydroxy group 酸性為強，因此在 K₂CO₃ 溫和的條件下即

可進行反應。導入此分支的烷氧基可以增加高分子之溶解度。

3-1-5. 化合物 A5 的合成³⁴

化合物 A5 反應流程如 **Scheme 5** 所示，化合物 A4 和 1,3-diphenylpropan-2-one 在 1,4-dioxane 中，先升溫至 80 °C，在此溫度下，以加液漏斗加入 tetrabutylammoniumhydroxide，反應液立刻由黃色變成紅棕色。純化後得黏稠狀的固體。

3-1-6. 化合物 A6 的合成

化合物 A2 和化合物 A5 溶於 *o*-xylene 中，進行 Diels-Alder 反應可得到 A6，選用 *o*-xylene 是因為需要較高的反應溫度，在高溫下，Diels-Alder 反應的產物會脫去 CO，形成較穩定的芳香環結構；此種 cyclopentadienone 和 alkyne 的 Diels-Alder 反應是合成苯環很有效的方法。

3-1-7. 化合物 A7 的合成

化合物 A7 由 A6 和 *N*-bromosuccinimide (NBS) 的溴化反應得到，所用的溶劑為 CCl₄，其密度較 NBS 小且對 NBS 溶解度不好，在反應之初可以看到 NBS 沉澱在瓶底，反應後之 NBS 變成 succinimide，其密度較 CCl₄ 小，因此當觀察到 NBS 消失只剩下 succinimide 懸浮時，即表示反應已完成，之後將 succinimide 過濾，再進一步以管柱分離純化。

3-1-8. 化合物 A8 的合成

化合物 A8 的反應途徑如 **Scheme 6** 所示，經 Arbuzov 反應得到，反應

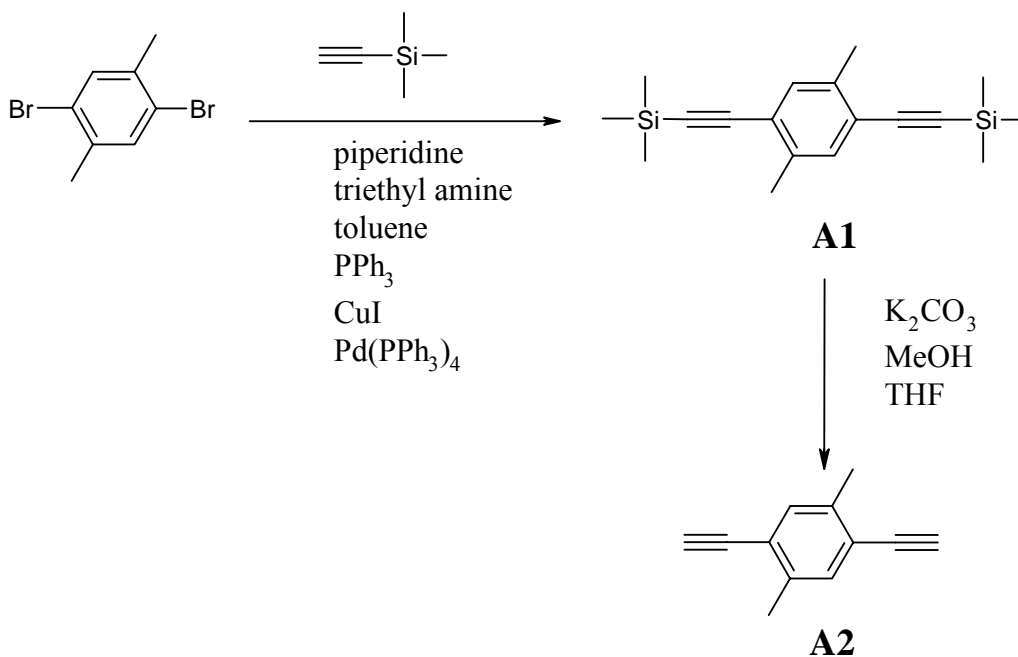
完畢以減壓蒸餾除去 triethyl phosphite 及 C_2H_5Br 後，得黏稠狀的固體，經由正己烷再結晶可得到白色固體，但是因為此化合物的溶解度很好，所以以再結晶純化回收的產率並不高。

3-1-9. 高分子聚合反應³⁵

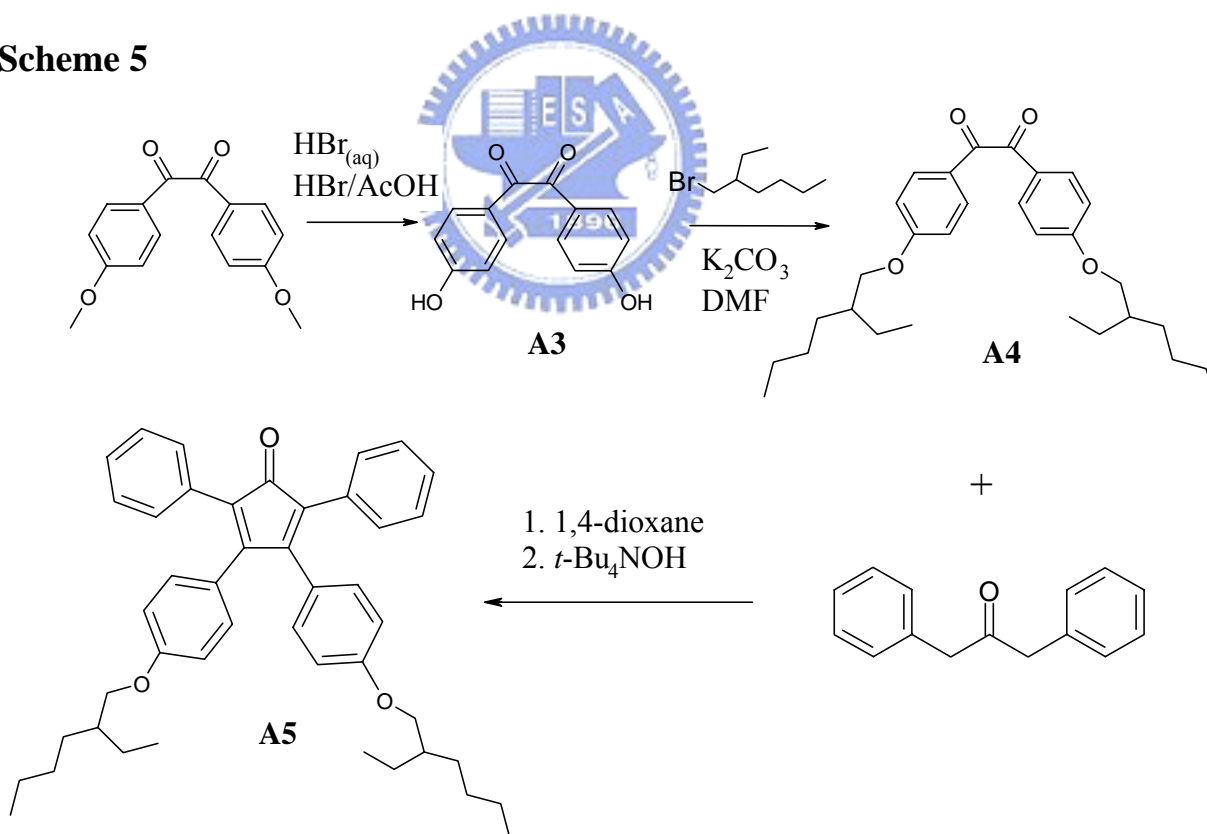
此系列高分子聚合反應流程如 **Scheme 6** 所示，取相同莫耳數之 aldehyde 及 phosphonate，溶於無水的 THF 中，在冰浴下慢慢加入 1M 的 *t*-BuOK/THF 溶液，若水氣含量過高則 *t*-BuOK 會水解，使聚合反應失敗。若滴加速度過快，或是反應溫度過高，則會在局部形成分子量過高的產物，造成分子量分布不平均，因此在反應時要注意滴加的速度及磁石的攪拌效率。另外為了增加元件及高分子的化學穩定性，在聚合反應結束之後加入 end cap 取代較不穩定的醛基。



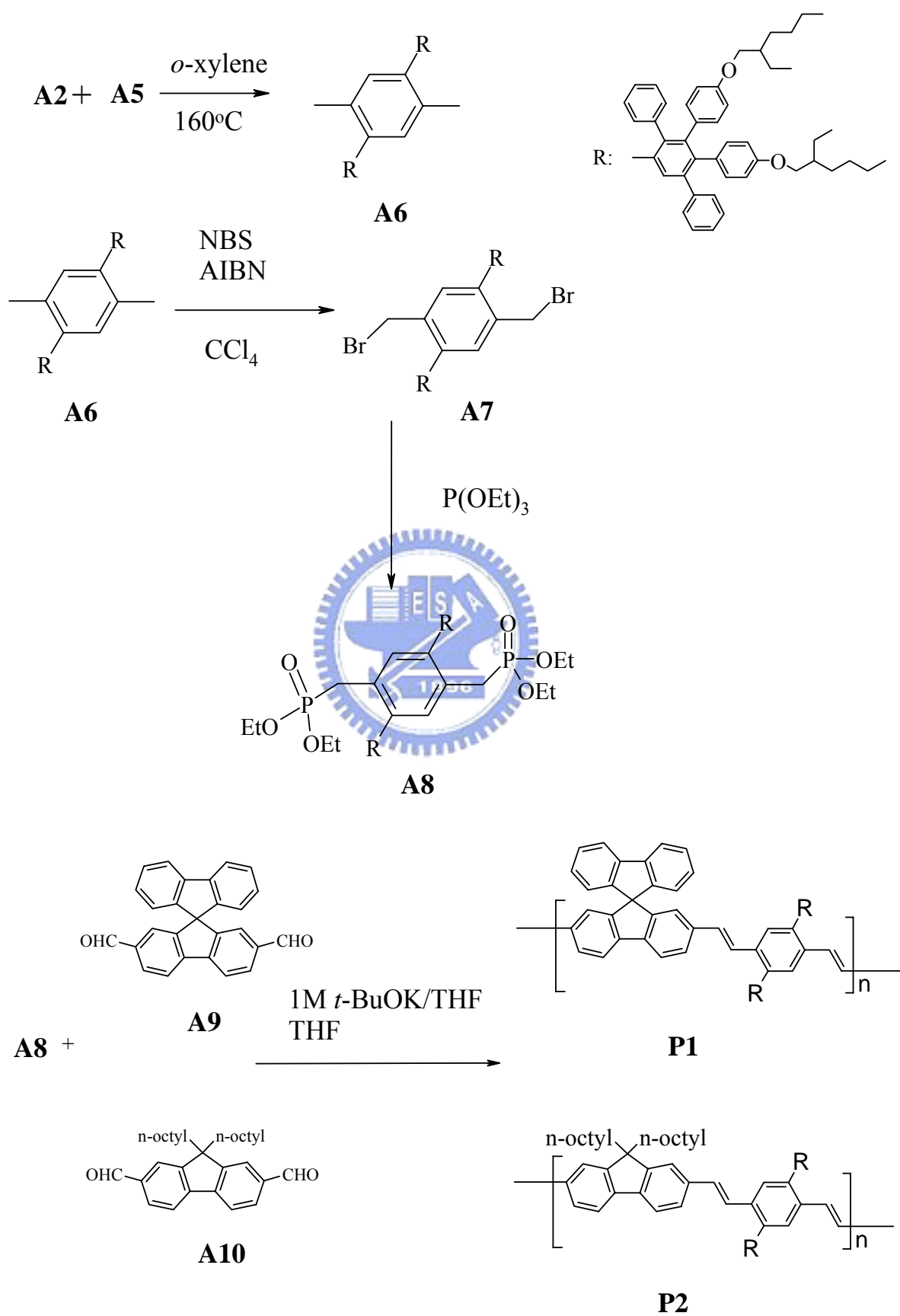
Scheme 4



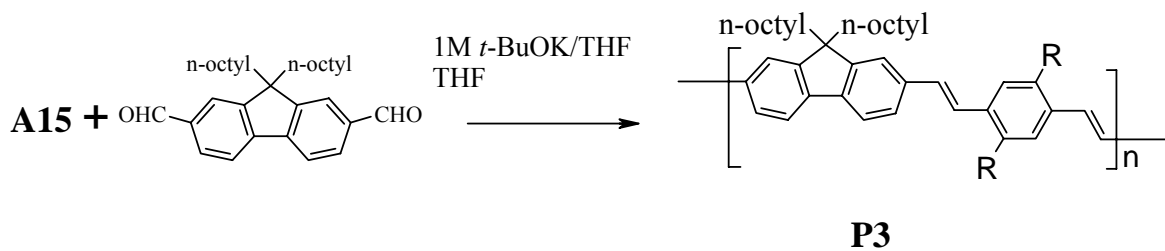
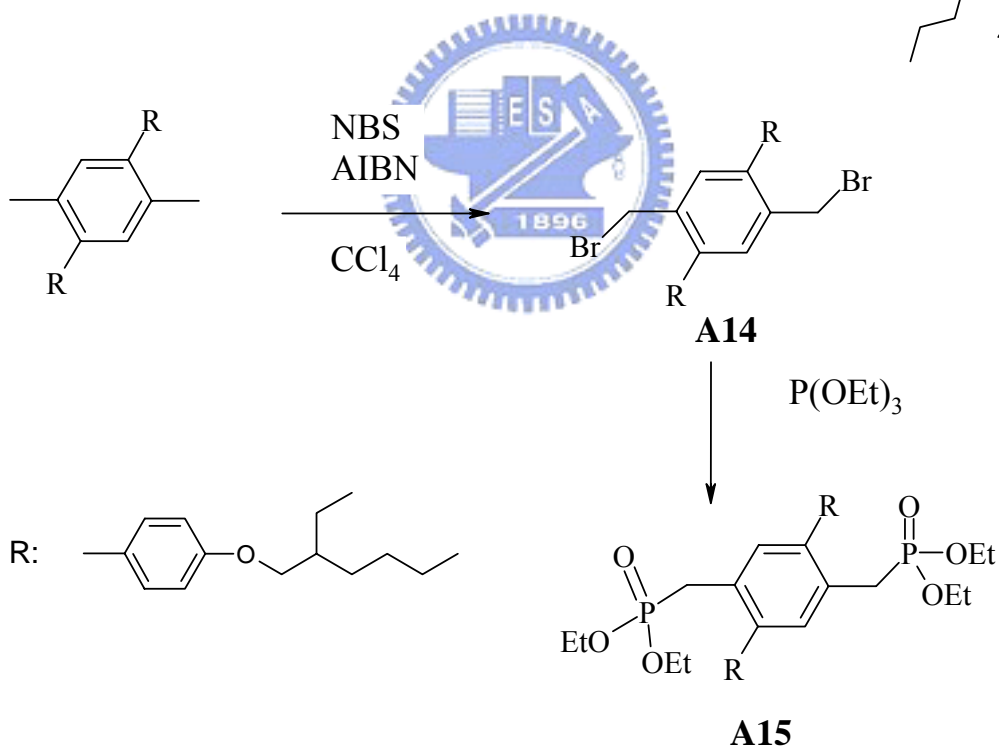
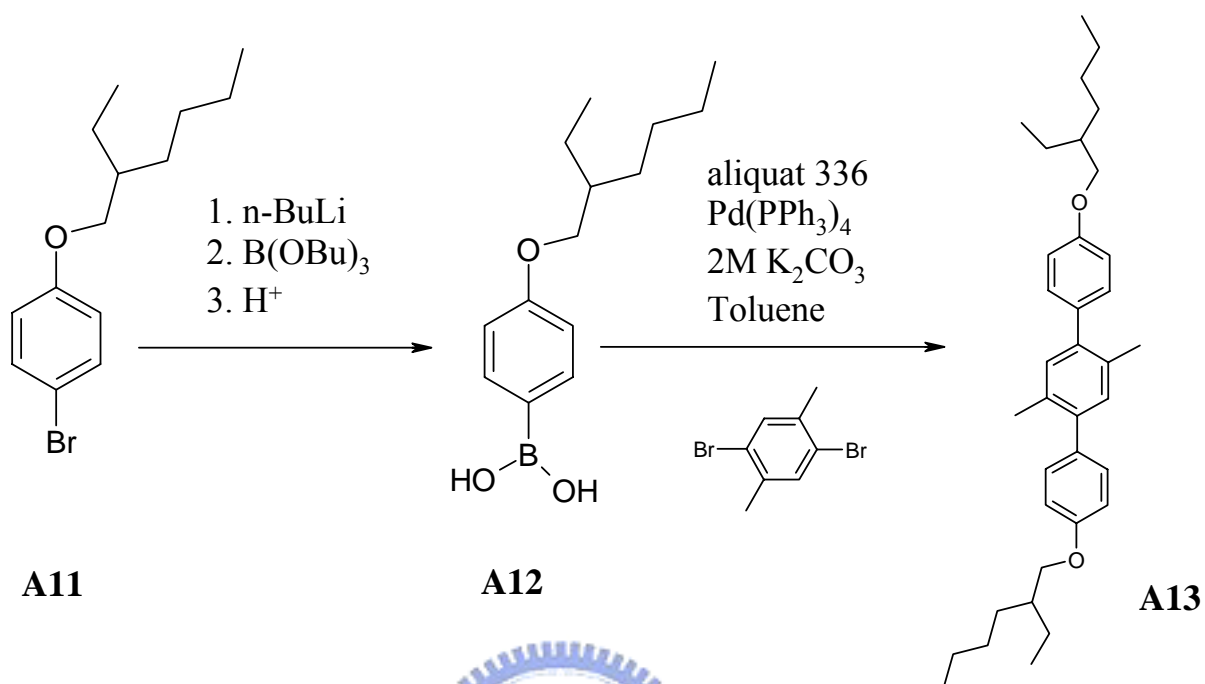
Scheme 5



Scheme 6



Scheme 7



3-2. 物理性質

3-2-1. GPC 量測

高分子的物理性質和分子量的大小有關，由 GPC 的測量可以得到一個相對於標準品的分子量。在此所用的標準品是 polystyrene，沖提液為 THF，流速為 1mL/min，分子量訊號由標準品內插而得相對值，所測試的結果如表 1 所示。

表 1. P1~P3 的分子量量測

	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
P1	27218	12531	2.17
P2	44343	20025	2.21
P3	60921	24417	2.50

\overline{M}_w ：重量平均分子量。

\overline{M}_n ：數目平均分子量。

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (polydispersity)：用以指示分子量分佈的寬度。

因為 P1、P2 的側鏈取代基團比起 P3 較為巨大，產生的立體阻礙使得聚合反應較不容易進行，因此 P1 及 P2 的分子量均比 P3 來得低。

3-2-2. DSC 和 TGA 測量

DSC 和 TGA 主要是用來觀察高分子的熱性質，DSC 可測量到玻璃轉移溫度(T_g)；TGA 可測量出重量隨溫度的變化和裂解溫度，由其重量損失百分率可觀察高分子的熱穩定性。

我們可由 DSC 和 TGA 觀察此系列高分子的熱性質，結果如表 2 與圖 9~圖 14 所示。DSC 的升溫速率為 20 °C/min，範圍為 20~280 °C，降溫速率為 50 °C/min。

此系列高分子導入了 Mullen-type 的樹枝狀側鏈結構，使得玻璃轉移溫度比 P3 高 25°C 以上。而 P1 因為有 9,9'-spirobifluorene 這個更為剛硬的基團，所以其 T_g 又比 9 號碳位置為烷基取代的 P2 高了 15°C。

由 TGA 的證據顯示，P1、P2 有著出色的熱穩定性，在氮氣環境下，5% 與 10% 的重量損失溫度分別介於 433~439 °C 和 448~456 °C 之間，甚至在 900°C 都還有 50 % 以上的重量存在。而 P3 因為側鏈取代基較小，因此雖然分子量較高，其熱穩定性表現仍不如 P1 及 P2。

表 2. P1~P3 之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	T_g	$T_{d(-5\%)}$	$T_{d(-10\%)}$
P1	157 °C	439 °C	456 °C
P2	142 °C	433 °C	448 °C
P3	117 °C	382 °C	410 °C

T_g ：玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

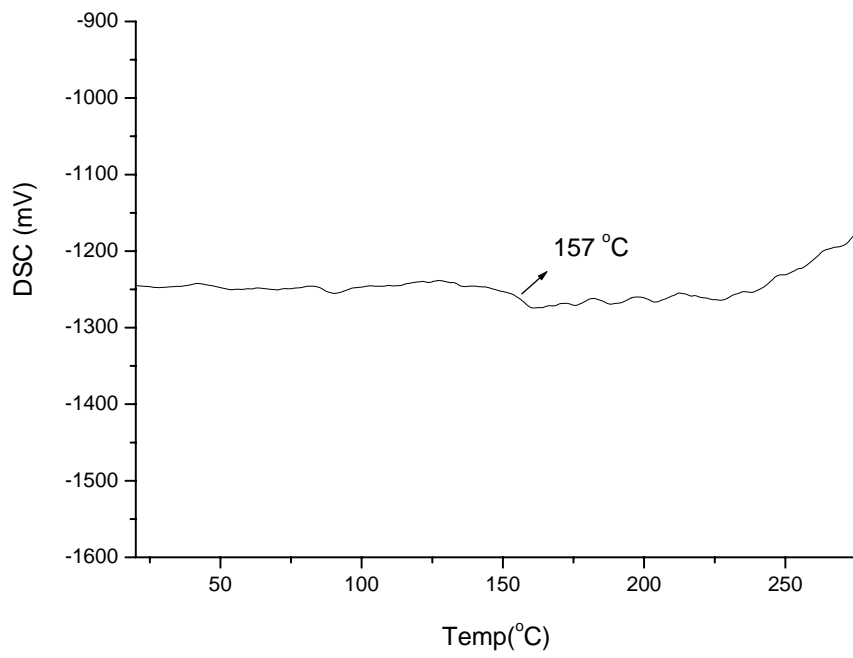


圖 9. P1 之 DSC 圖

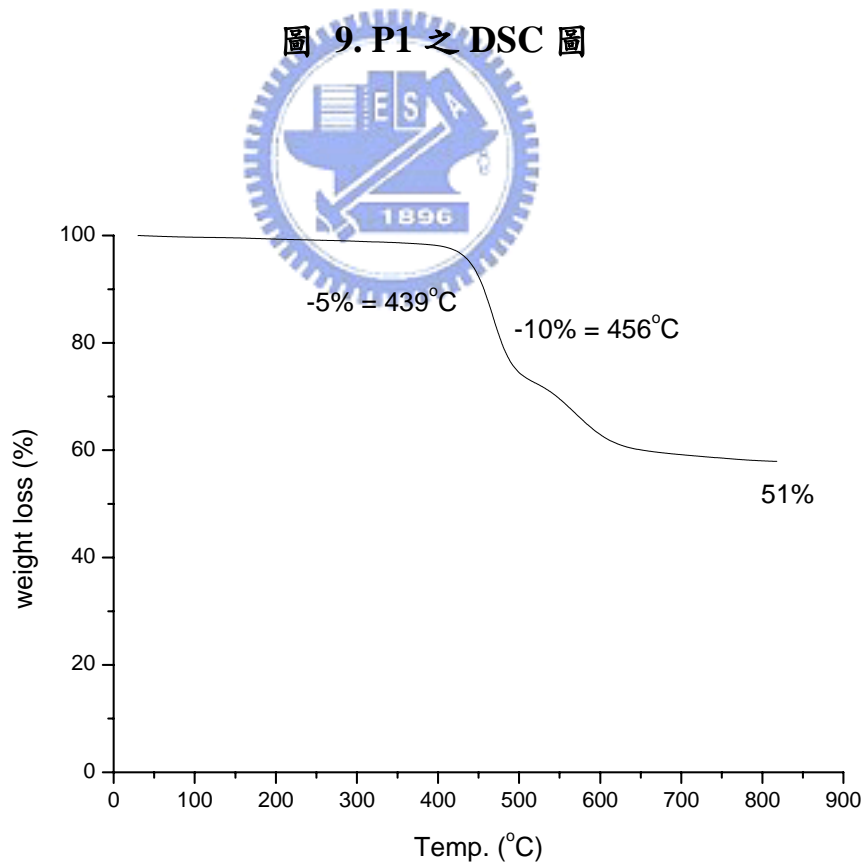


圖 10. P1 之 TGA 圖

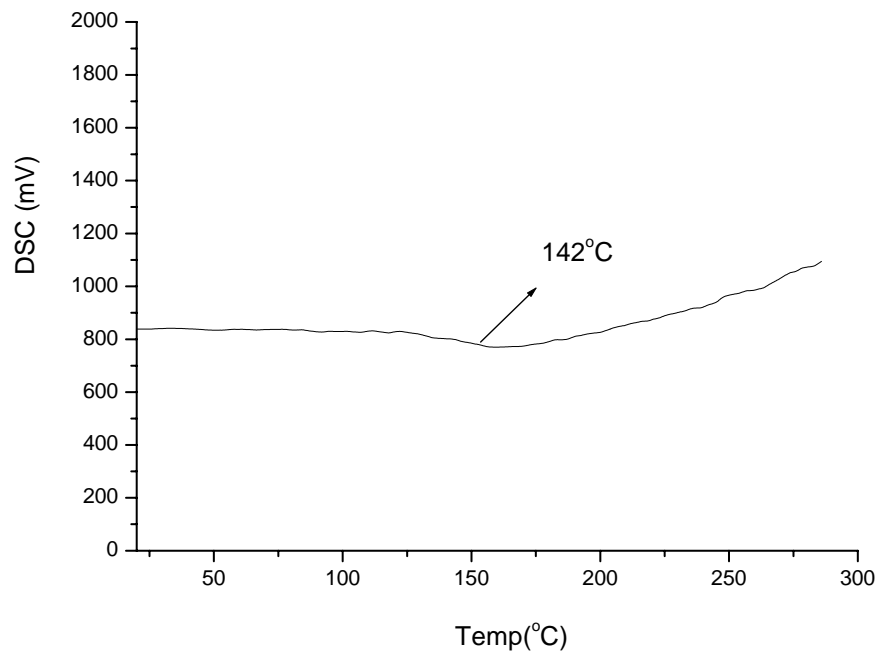


圖 11. P2 之 DSC 圖

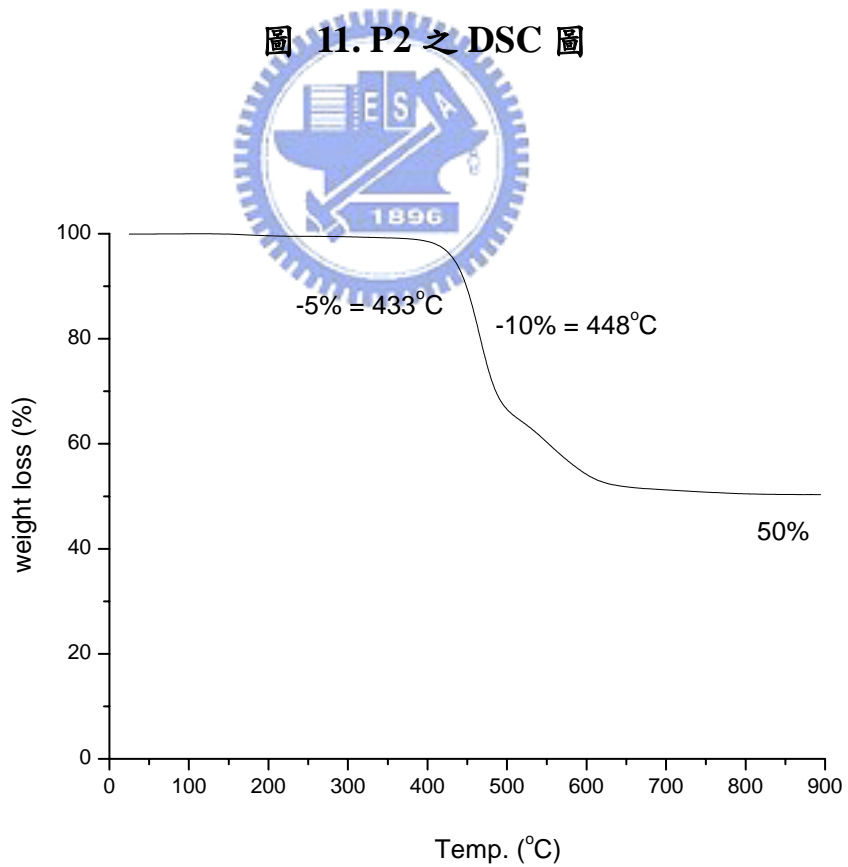


圖 12. P2 之 TGA 圖

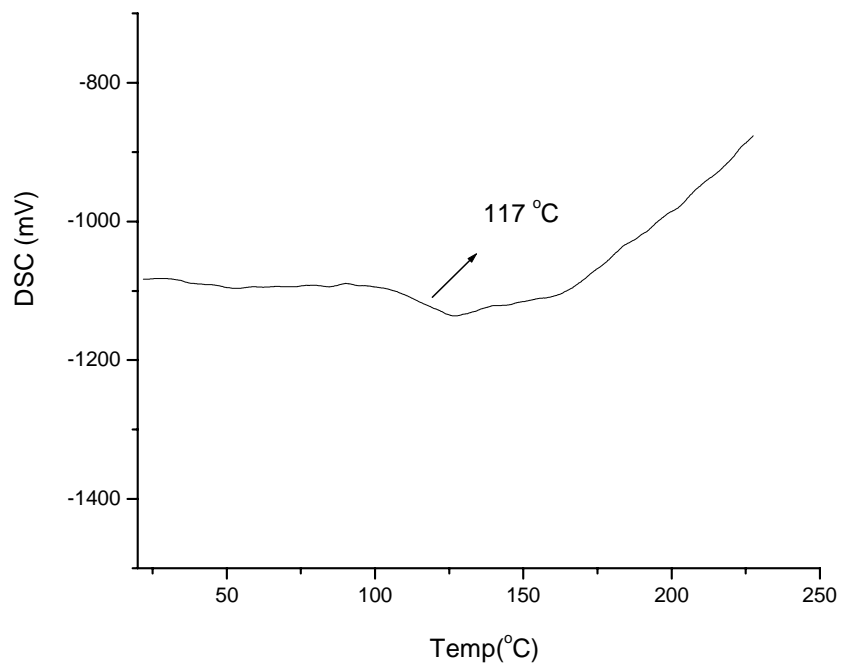


圖 13. P3 之 DSC 圖

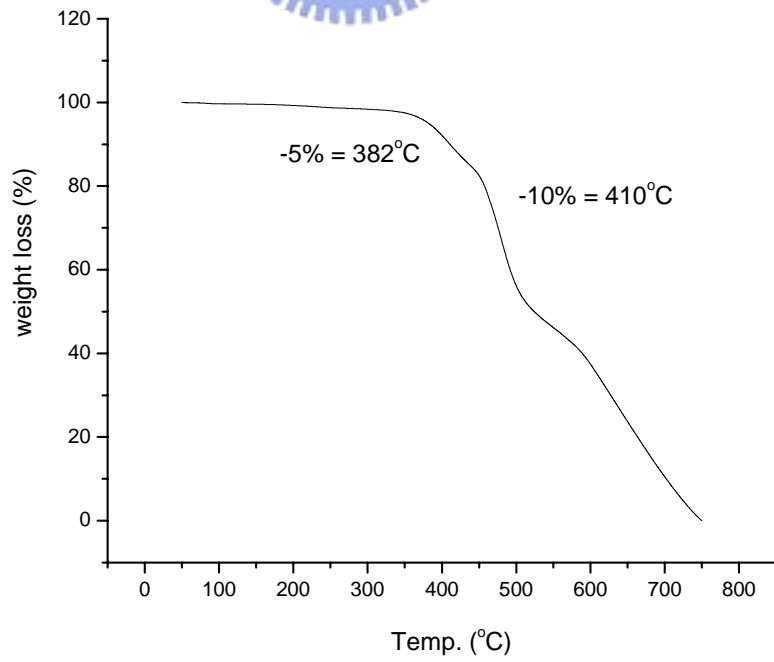


圖 14. P3 之 TGA 圖

3-2-3. 溶解度測試

取 0.5 mg 之樣品，加入 100 mg 的溶劑，觀察在不同溶劑中的溶解度，其結果如表 3 所示。化合物 **P1~P3** 因為均有烷氧基的存在，**P2**、**P3** 在 fluorene 單元上導入了八個碳的長碳鏈取代、而 **P1** 則是使用 9,9-spirobi-fluorene，具有 sp^3 的立體結構可以減少高分子鏈之間的作用，以增加溶解度，因此在一般的有機溶劑均有不錯的溶解度；**P1**、**P2** 的巨大側鏈取代基可以減少高分子鏈之間的作用力，因此其溶解度又比 **P3** 稍好。

表 3. PPV 衍生物之溶解度測試

Polymer	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Toluene	THF	Chlorobenzene	DMF	DMSO
P1	++	++	++	++	++	+-	--
P2	++	++	++	++	++	+-	--
P3	++	++	++	++	++	-+	--

++:溶解， +-:加熱溶解， -+:加熱部分溶解， --:不溶。

3-3. 光學性質

3-3-1. UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

Solution: 利用逐步稀釋法配置樣品濃度在 THF 溶液中的濃度為 0.4 mg/L，

其 UV-vis 的最大吸收值介在 0.05 左右。溶液的螢光放射光譜使用最大吸收峰的波長為激發光源。

Film: 以氯苯(chlorobenzene) 配置樣品溶液，濃度為 0.5 wt%，以 2.5×2.5×0.15

cm³ 的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石英玻璃。

圖 15~圖 17 為 P1~P3 的吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表 4。

P1 和 P2 的最大的吸收峰 λ_{\max} 分別在 438 nm、440 nm。而在 THF 溶液狀態下 P1 光激發光的最大放射波長為 479 nm (在 510 nm 處有 shoulder)，P2 的最大放射波長為 482 nm (在 514 nm 處有 shoulder)。P1 和 P2 之薄膜狀態的放射光譜與溶液狀態的光譜有 4 nm 的紅位移，和 P3 的 10 nm 位移比較起來，顯示我們所導入的側鏈基團可以較有效的阻止高分子鏈之間的堆疊產生。

表 4. P1~P3 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	THF	Film	THF	film
P1	438, 456	435	479, 510 (sh)	483, 513 (sh)
P2	440, 460	440	482, 514 (sh)	486, 518 (sh)
P3	433	437	476, 509 (sh)	486, 516 (sh)

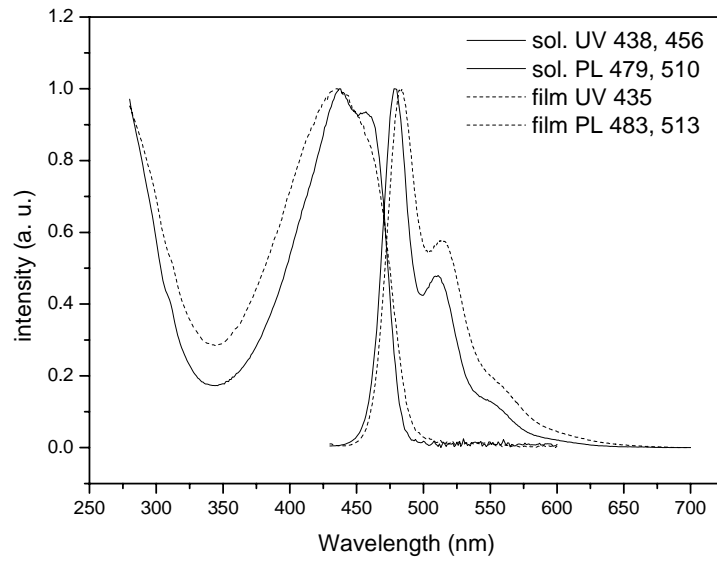


圖 15. P1 的 THF 溶液/固態 UV-vis 吸收光譜、光激發光譜

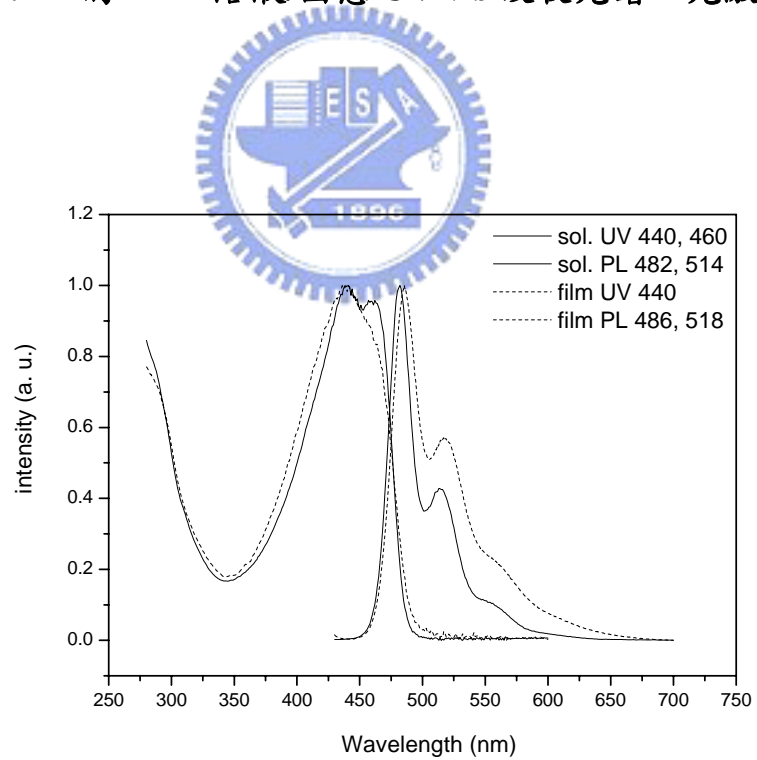


圖 16. P2 的 THF 溶液/固態 UV-vis 吸收光譜、光激發光譜

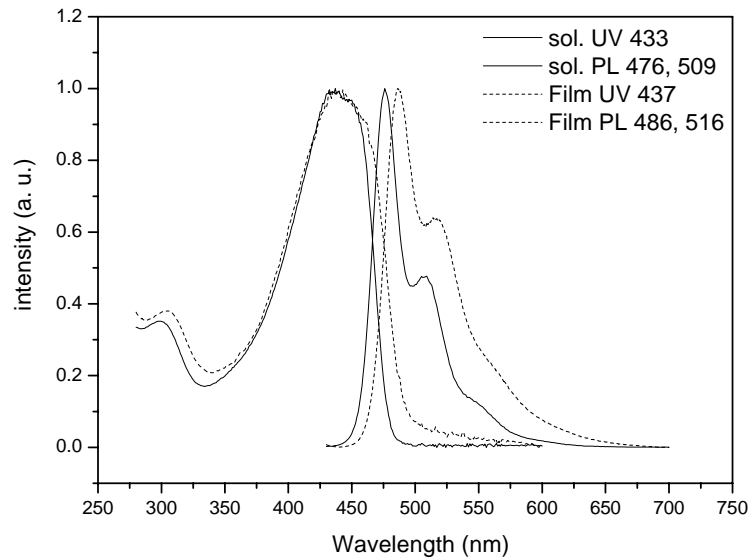


圖 17. P3 的 THF 溶液/固態 UV-vis 吸收光譜、光激發光譜

3-3-2. 量子效率的測量

量子效率(quantum yield, Φ)為物質放出光子數與吸收光子數之比，可

表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitting photon}) / (\text{number of absorbed photons})$$

我們測量的量子效率為相對量子效率(relative quantum yield)，選定已知量子效率值的參考標準品後，在待測物及參考標準品的光學密度 (optical density)、儀器各參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得的積分面積值及激發波長的吸收度代入(式一)，即可求出未知物的相對量子效率³⁶。

$$\Phi_s / \Phi_r = (A_r / A_s) \times (I_s / I_r) \times (Q_r / Q_s) \quad (式一)^{37,38}$$

s：待測樣品 (sample)

r：標準參考品 (standard)

Φ ：量子效率

A：激發波長的吸收度

I：螢光放光強度的積分面積

Q：螢光激發光源所提供光的量子。

參考標準品³⁹的選擇需具有下列特點：

- (1) 已知且正確的量子效率
- (2) 沒有自身吸收(self-absorption)的現象
- (3) 對待測溶劑的溶解度高
- (4) 純度高且具光安定性
- (5) 吸收及放射波長範圍和待測物相近



此處我們分別選擇 Coumarin 6 及 9,10-diphenyl anthracene (DPA) 為溶液及固態量子效率測量的標準品。

溶液態之量子效率：將高分子溶於 THF 中，Coumarin 6 溶於乙醇中，取

兩者在 420 nm 為激發波長的 PL 之積分值/420 nm 之吸收度所得值

作比較，定 Coumarin 6 之量子效率為 0.78⁴⁰所得相對值。

固態量子效率：將高分子樣品配成重量百分比為 0.5 % 之氯苯溶液，標準

品為 9,10-Diphenyl anthracene (DPA) / PMMA = 1/300，以 CHCl_3 為溶劑配成重量百分比為 15 % 之溶液，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當作基質、轉速 3000 rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石英玻璃。取兩者在 365 nm 為激發波長的 PL 之積分值/365 nm 之吸收度所得值比較，定 DPA 薄膜之量子效率為 0.83⁴¹ 所得相對值。

所測得結果總結於表 5，在溶液態中此三個高分子的量子效率頗為相近，但是在固態時，P3 之量子效率則較另外兩者下降較多，這是因為 P3 的側鏈取代基無法有效的阻止堆疊產生，因此使得其固態的量子效率下降。

表 5. P1~P3 之相對量子效率

	THF ^a	Film ^b	Film ^c
P1	0.81	0.25	1.78
P2	0.75	0.21	1.50
P3	0.76	0.14	1

a: 溶液態之量子效率，以 Coumarin 6 為標準比較所得之相對值

b: 固態之量子效率，以 DPA/PMMA 之薄膜為標準比較所得之相對值

c: 固態之量子效率，以 P3 為標準所得之相對值

3-3-3. 薄膜熱穩定性測量

以前述方式製備薄膜，測量加熱前吸收及放射光譜。於氮氣下在 150 °C 加熱 10 小時，測量加熱後的吸收及放射光譜。圖 18~圖 20 為 normalized

的光譜圖，**P1** 及 **P2** 在加熱後沒有多餘的放射峰產生，而 **P3** 除了 520 nm shoulder 高度較加熱前增加外，557 nm 以後因堆疊所產生的長波長範圍強度亦增加；另外加熱前後 **P1** 及 **P2** 的放射強度僅有些微的下降，**P3** 則有大幅的下降，(如圖 18~圖 20 之插圖所示)，在加熱時高分子鏈會擾動而重新排列得較為緊密，而 **P1**、**P2** 因為有較大的側鏈取代基團可以有效的阻止高分子鏈之間的堆疊，因此可以避免量子效率下降，另外 **P3** 因為 T_g 點遠低於 150 °C，因此在此溫度下其擾動及堆疊的程度更嚴重，因此發光效率變得較差，且有更多 excimer 形成。

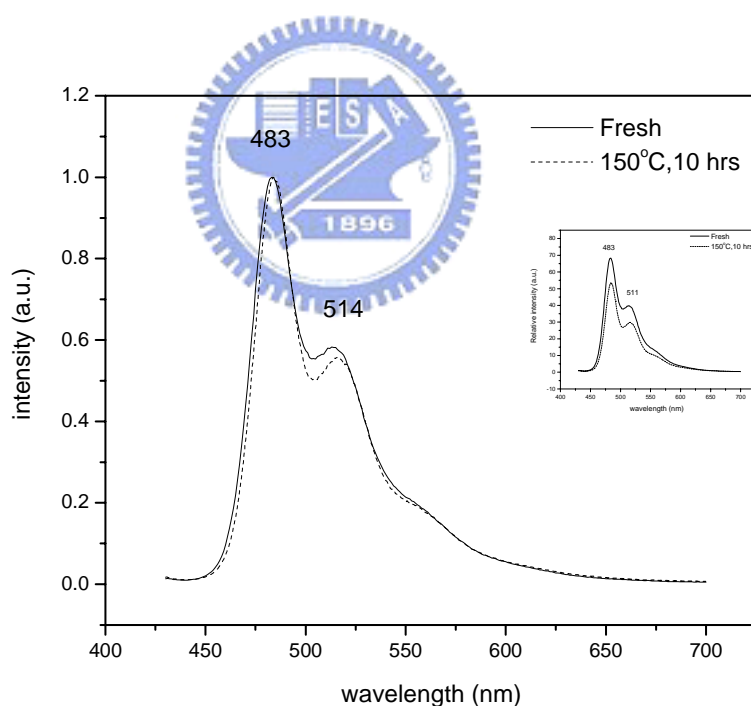


圖 18. P1 的固態光激發光譜(film PL)在 150°C 下經過十小時的變化

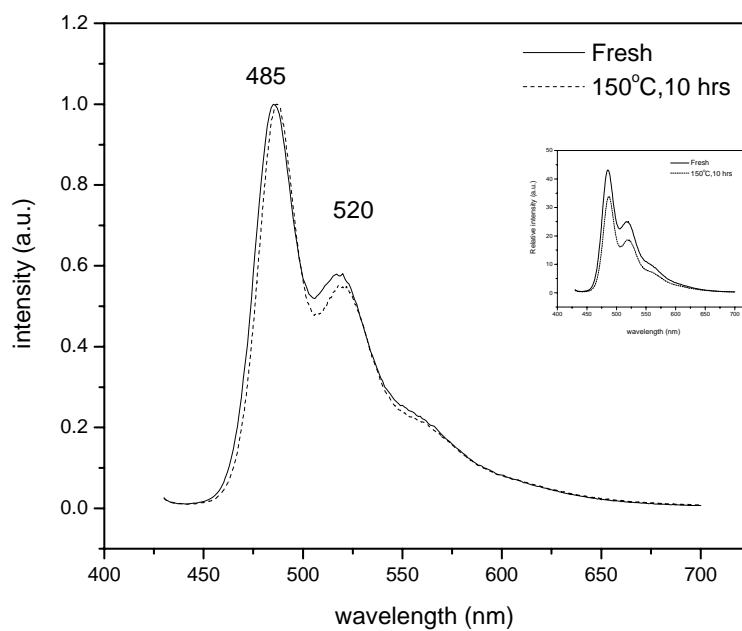


圖 19. P2 的固態光激發光譜(film PL)在 150°C 下經過十小時的變化

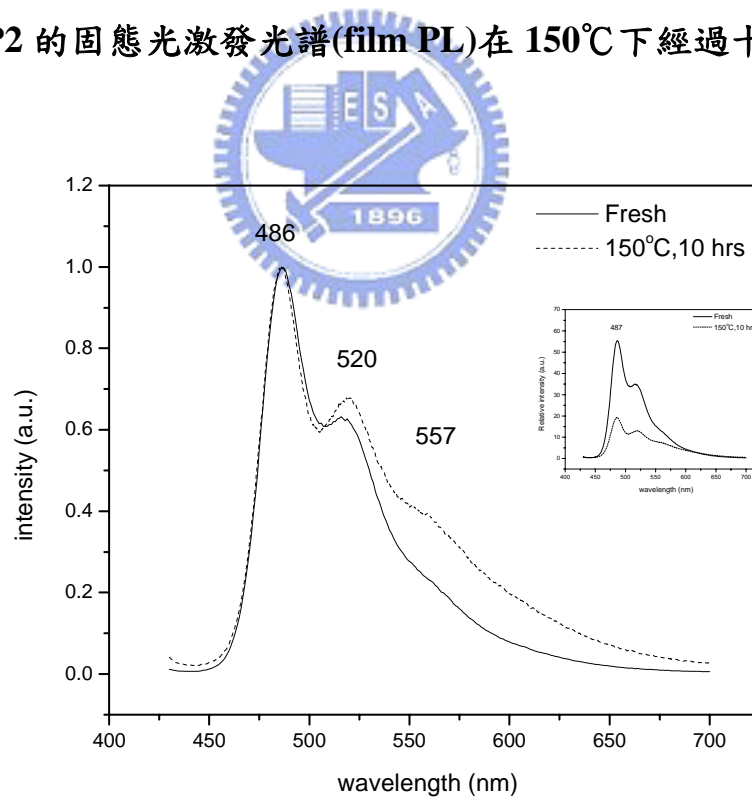


圖 20. P3 的固態光激發光譜(film PL)在 150°C 下經過十小時的變化

3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量

為了探討用於元件的有機材料，我們先建立能階圖，來得知我們選用的材料特性，預測電子與電洞結合的位置及能量轉移的效果。

在此我們使用循環伏安法(cyclic voltammetry，簡稱 CV)，當外加電位達到待測物的反應電位時，氧化或還原反應隨即發生，此時電流將隨著電位的變化而改變。而電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率，當電極表面的反應已趨完全時，電流即衰減下來。

首先配置 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 的 Acetonitrile 溶液 10 mL 為電解液，通入氮氣 10 分鐘，將待測樣品配置為 1 mg/100 mg 的 CHCl₃ 溶液，以 3000 rpm/10 sec 旋轉塗佈於工作電極上，Ag/Ag⁺ 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) 為內參考電位，以碳電極為工作電極，白金絲為導電電極，掃瞄速率為 50 mV/S，範圍 0 ~ 2000 mV 與 0 ~ -2000 mV。

從 CV 圖中可讀取氧化起始電位(E_{onset}^{ox})、還原起始電位(E_{onset}^{red})，再配合 UV-vis 的吸收光譜圖來建立元件分子電子能階圖。

我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO⁴² 值，其中氧化起始電位(E_{onset}^{ox}) 採用伏特為單位(vs. Fc/Fc⁺)，常數為 4.8，為 ferrocene 相對於真空能階， E_g^{opt} 為 UV-vis 光譜開始吸收位置的能隙值。

$$\text{HOMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$$

$$\text{LUMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$$

以化合物 **P1** 為例，經過 ferrocene 標準品校正後所得 $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ 為 0.60V、 $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ 為 -2.13 V，利用公式求得 HOMO = -5.40 eV、LUMO = -2.67 eV，其餘氧化還原電位及 HOMO、LUMO 計算如表 6。

由 CV 圖(圖 21~圖 23) 及數據分析可見，此系列高分子在陰極部份是不可逆的(irreversible)，其還原起始電位分別為 -2.13、-2.09 V，而氧化過程電位亦是不可逆的，氧化起始電位為 0.60，0.64 V。

P1 和 **P2** 的氧化還原電位很相近，顯示在 fluorene 碳 9 位置做不同的化學修飾對於電位的影響不大。



表 6. P1~P3 的氧化還原電位及 HOMO、LUMO

	UV(on set)		$E_{\text{onset}}^{\text{red}}, (\text{V})^{\text{a}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}, (\text{V})^{\text{a}}$	HOMO, (eV) ^b	LUMO, (eV) ^c	$E_g^{\text{el}}, (\text{eV})^{\text{d}}$
	$\lambda_{\text{onset}}, (\text{nm})$	$E_g^{\text{opt}}, (\text{eV})$					
P1	495	2.51	-2.13	0.60	- 5.40	-2.67	2.73
P2	501	2.47	-2.09	0.64	- 5.44	-2.71	2.73
P3	490	2.53	-2.32	0.71	-5.51	-2.48	3.03

^aPotential values are versus Fc/Fc⁺.

^bHOMO determined from onset oxidation.

^cLUMO determined from onset reduction.

^dElectrochemical bandgap $E_g^{\text{el}} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$.

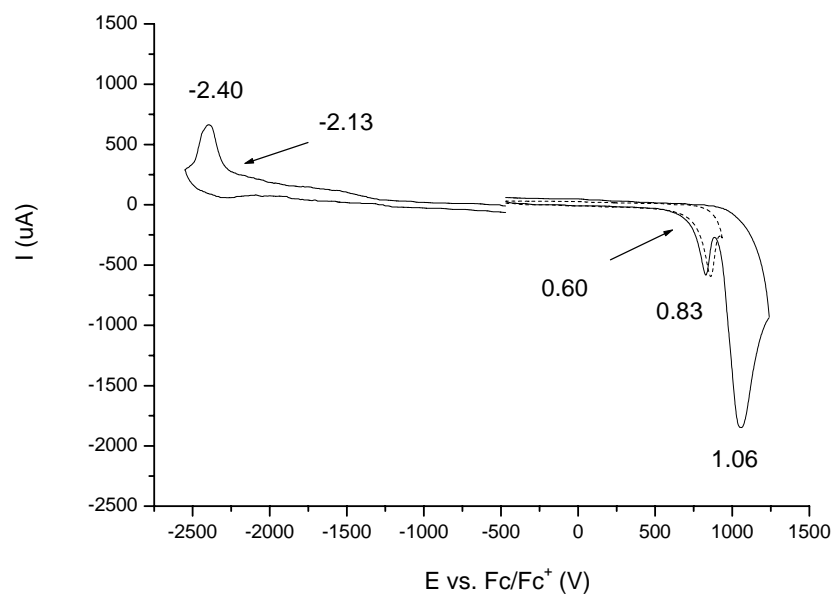


圖 21. P1 之CV圖

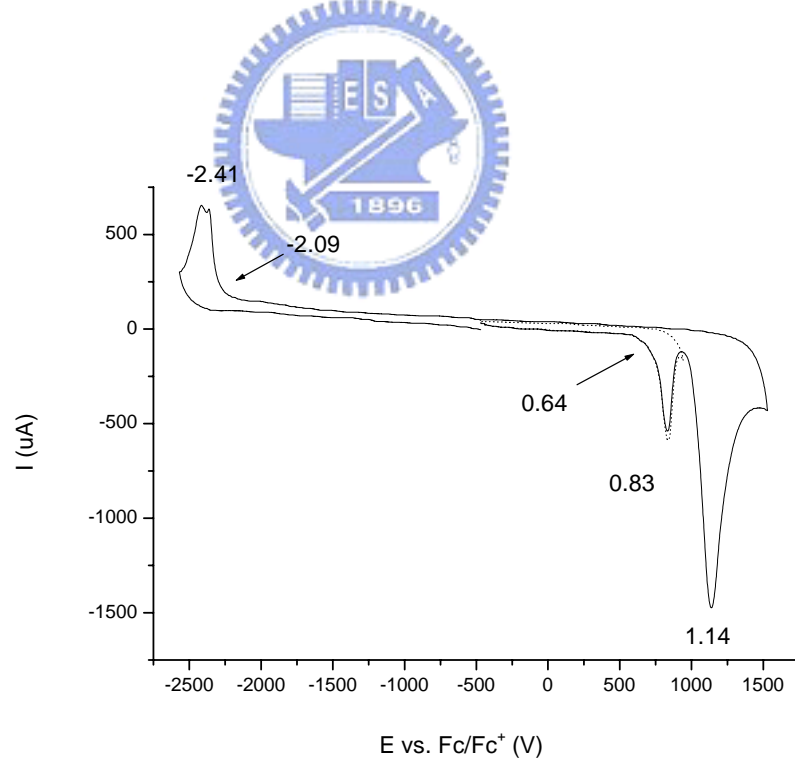


圖 22. P2 之CV圖

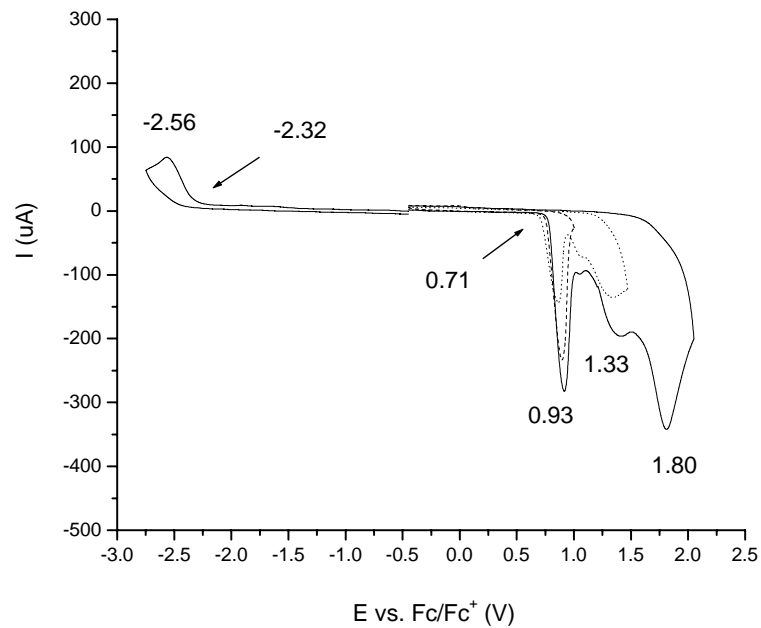


圖 23. P3 之 CV 圖

3-5. 元件電激發光性質

3-5-1. 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測

3-5-1-1. ITO 玻璃之線路製備(pattern)

3-5-1-1-1. ITO 玻璃之線路形成前之清潔

裁取尺寸為 3.9×3.9 cm 的 ITO 玻璃，置於中性清潔劑：去離子 = 1 : 50 的溶劑中，置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘，依序於去離子水、丙酮中震盪 5 分鐘，最後以氮氣吹乾。

3-5-1-1-2. 光阻劑(photoresist, PR)之旋轉塗佈(spin coating)

取清潔後之 ITO 玻璃，置於旋轉塗佈機上，先滴上 1 mL 之光阻劑，啟動開關使之旋轉，轉速為 2000 rpm，時間為 20 秒，旋轉期間再滴入光阻劑

3 mL，接著將已塗佈上光阻劑的玻璃置於 90 °C 的烘箱中 1.5 小時，以除去光阻劑中的溶劑。

3-5-1-1-3. 曝光顯影(exposure and development)

將節 3-5-1-1-2. 之 ITO 玻璃置於曝光機中，以製備好的光罩圖形覆蓋在 ITO 玻璃上，曝光能量及時間為半光 15 秒；顯影液=3：1，將曝光完成的 ITO 玻璃浸泡於顯影液中 30 秒，取出玻璃以去離子水沖乾淨。

3-5-1-1-4. ITO 玻璃之蝕刻(etching)

配製去離子水：濃鹽酸：硝酸=50：45：5 (V/V/V)之溶液，將節 3-5-1-1-3. 之 ITO 玻璃浸泡於上述溶液中，14 分鐘後取出 ITO 玻璃並以去離子水將酸液去除，接著以丙酮將光阻劑洗去，再以氮氣吹乾。

3-5-1-2. 高分子發光元件之製作

為了探討本研究所合成出之高分子聚合物電激發光性質，我們製作了高分子發光二極體元件，其結構為 ITO/PEDOT/polymer/Mg:Ag/Ag 及 ITO/PEDOT/polymer/TPBI/Mg:Ag/Ag。其中 ITO 基材與 Mg:Ag 分別為陽極和陰極，Ag 為保護層；TPBI 為電子傳輸及電洞阻隔層，平衡電子電洞傳輸速度，並限制電子、電洞再結合區域，以提升元件效能。為了改善 ITO 表面平整度並增加電洞注入效率，所以在 ITO 表面塗佈上一層具有高導電度及良好熱穩定性的 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 為電洞注入層。

在元件製作上，首先是 ITO 玻璃的選擇，我們採用 $25 \Omega/\square$ 的 ITO 玻璃，經過裁切為 $3.9 \times 3.9 \text{ cm}$ 大小，並經過適當的清洗程序(圖 24)。將 PEDOT 與乙醇以體積比 2:1 混合，以 2500 (20 秒)/4000 (20 秒)的轉速變化將 PEDOT 旋轉塗佈於 ITO 玻璃上，塗佈完成後，於 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空下烘烤 12 小時。在分子溶液的配製方面，溶劑為 chlorobenzene，高分子以超音波震盪溶解後，再以 $4.5 \mu\text{m}$ 的 Telfon 分子過濾板進行過濾，並以 1500 (20 秒)/4000 (20 秒)的轉速變化將過濾所得濾液旋轉塗佈於 PEDOT 層上，塗佈完成後，於 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空下烘烤 3 小時。最後將上述 ITO 玻璃放入蒸鍍機中抽真空，直到腔體的真空度達到 $3 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 才可進行蒸鍍薄膜之動作。蒸鍍薄膜之條件為有機物鍍膜速率控制在 $2 \sim 3 \text{ \AA/s}$ 之間，將我們所期望的有機膜依序蒸鍍，而金屬鍍膜之速率鎂為 3 \AA/s ，銀為 0.3 \AA/s ，鎂：銀=10：1，鎂、銀共蒸鍍之金屬膜厚為 100 nm ，最後再鍍上一層 100 nm 的銀為保護層。於鍍膜期間，元件之旋轉速率為 20 rpm ，蒸鍍結束後需等待 15 分鐘讓金屬電極降溫，才可將腔體回充氮氣使之回復常壓。打開腔體後，取出元件時需要戴橡膠手套、口罩進行，以免影響元件性質。

使元件效率增加。

加入了 TPBI 的元件可得到較大的亮度，我們可以從 圖 25 及圖 26 中看出，圖 25 及圖 26 分別是以 P2 為發光層的元件(Device I 和 Device III) 及以 P1 為發光層的元件(DeviceII 和 DeviceIV) 的亮度—電壓—電流比較。

元件 I 的 EL 最大放射波長在 492 nm (521 nm 處有 shoulder)，元件 II 之 EL 最大放射波長在 490 nm (512 nm 處有 shoulder)，元件 III 之 EL 最大放射波長在 488 nm (511 nm 處有 shoulder)，元件 IV 之 EL 最大放射波長在 491 nm (518 nm 處有 shoulder)，在外加電壓下操作時，元件會產生熱，當超過材料的 T_g 點則會產生不可逆的破壞，而使得元件壽命和光色會受到影響；此系列元件隨著電壓增加，其 EL 並沒有很大的改變，如圖 27~圖 30 所示，這和我們在薄膜熱性質的觀察相同，顯示所導入的側鏈取代基使得玻璃轉移溫度升高，並且可以阻隔分子鏈之間的堆疊，維持元件光色的穩定。

此系列元件在 20 mA/cm^2 及 100 mA/cm^2 的元件效率及最大亮度、最大效率及驅動電壓總結於表 7；元件 I~IV 的驅動電壓為(1 cd/m^2)分別為 3.72 V、4.64 V、5.03 V 及 6.03 V，因為 TPBI 具有電洞阻擋層的效果，使得元件 III、IV 的驅動電壓較高。由圖 31 可看出加了 TPBI 之後的元件(Device III、IV)其效率較元件 I、II 好；而以 P2 為發光層的元件 III 效率較以 P1 為發光層的元件 IV 為好，可能是因為 P2 在 fluorene 的 9 號碳上為長碳鏈烷

基取代，是較為柔軟的取代基，比起 **P1** 在製成元件時薄膜可以有較好平整度，因此效率較佳。

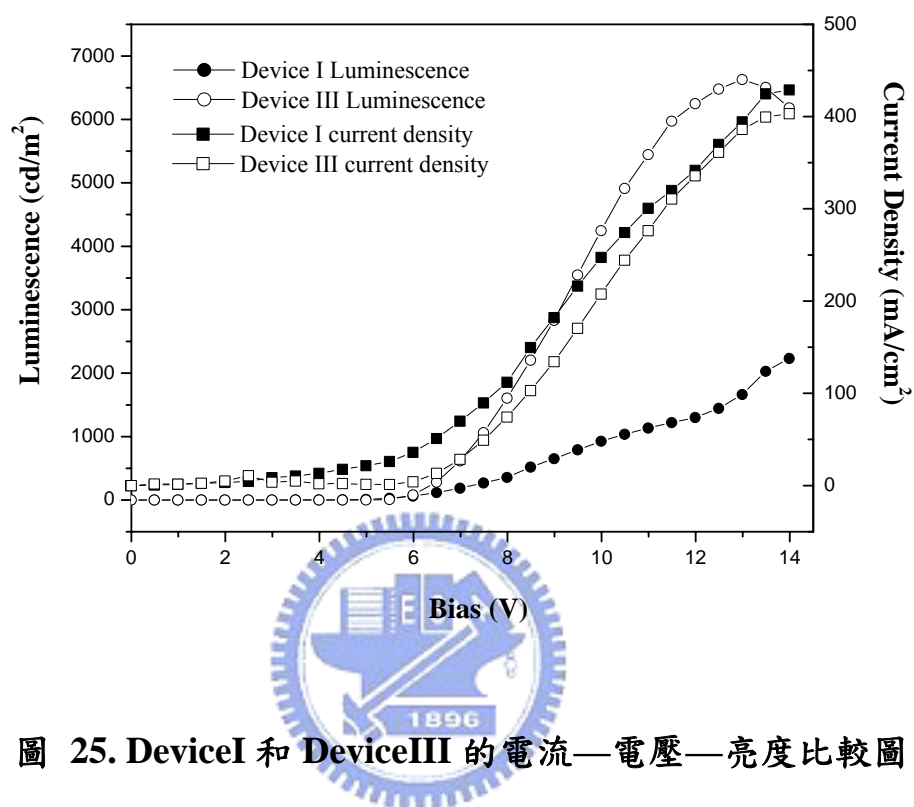


圖 25. Device I 和 Device III 的電流—電壓—亮度比較圖

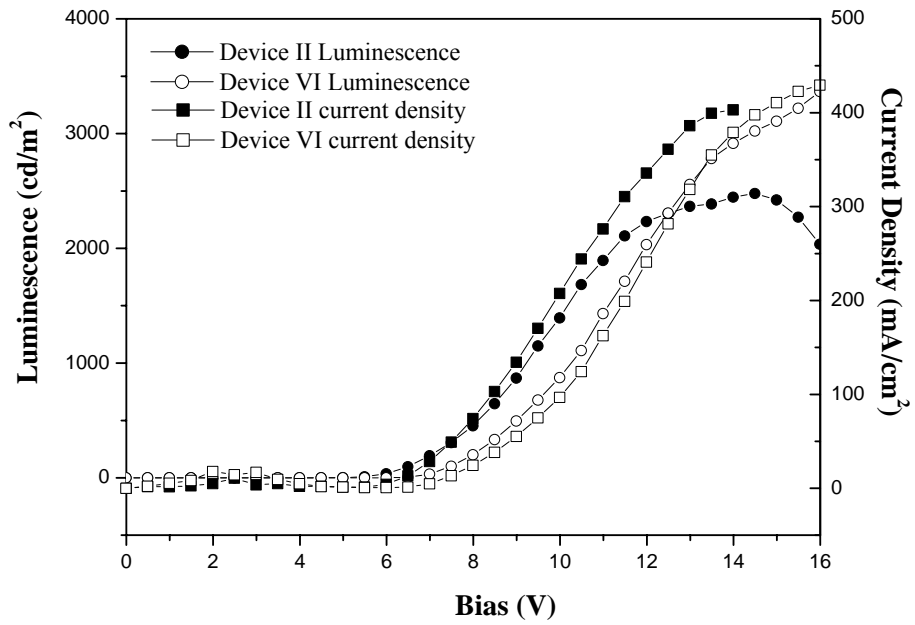


圖 26 DeviceII 和 DeviceIV 的電流—電壓—亮度比較圖

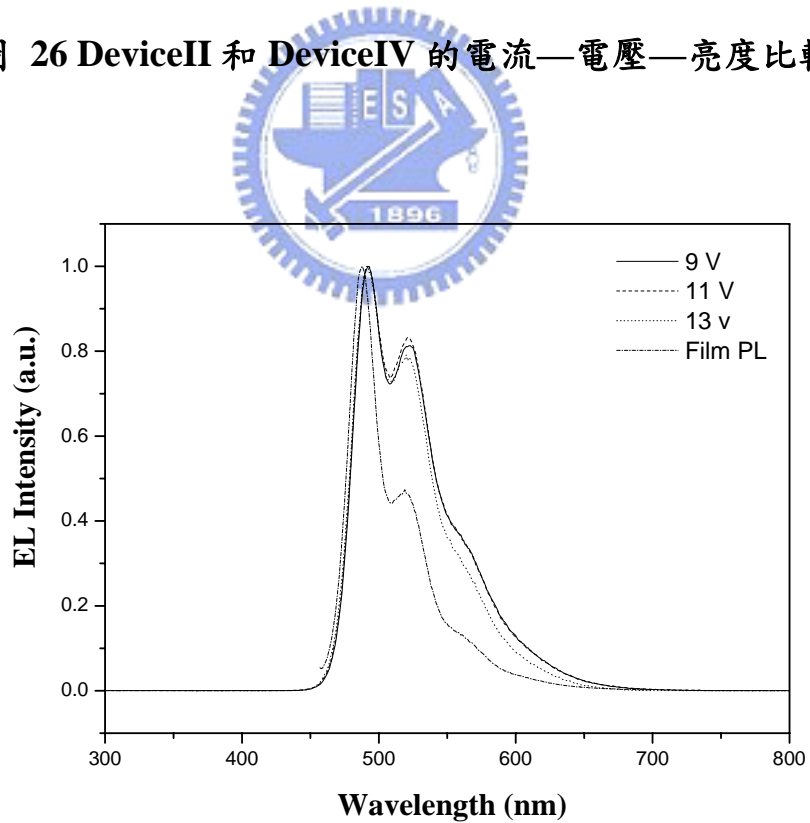


圖 27 元件 I 在不同電壓下之 EL

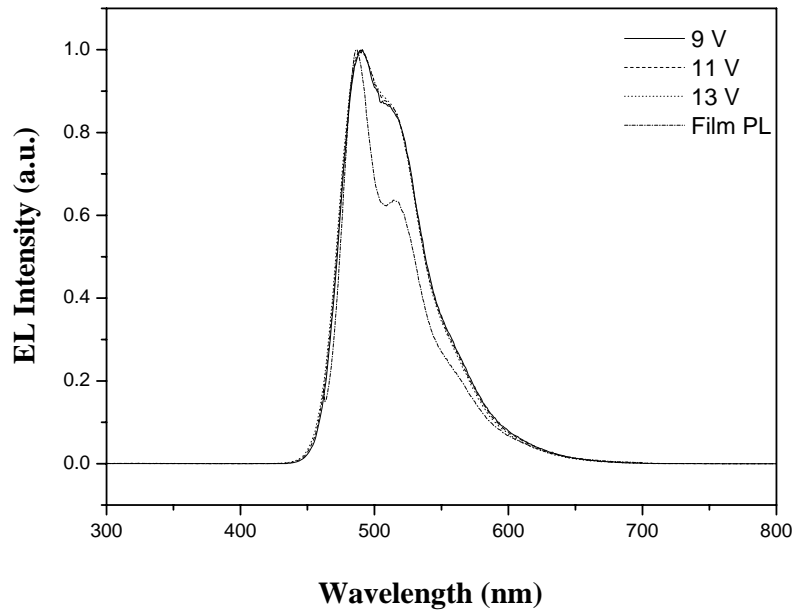


圖 28 元件 II 在不同電壓下之 EL

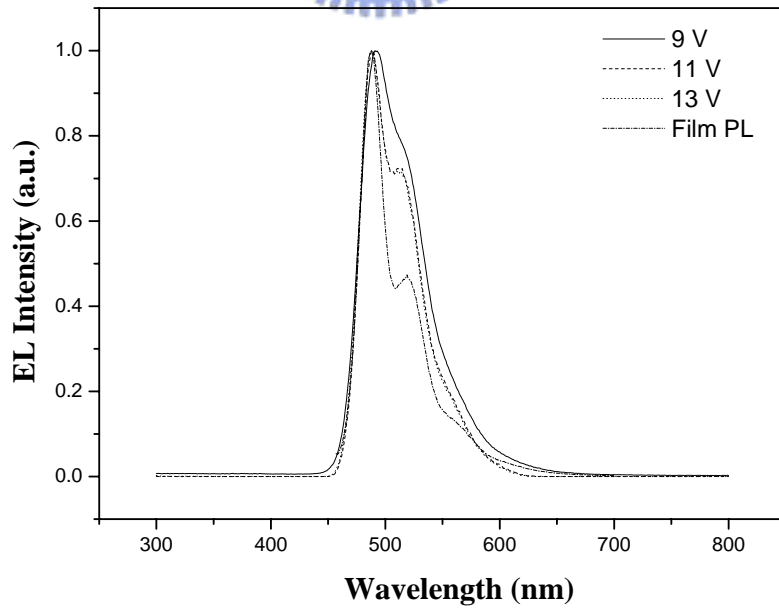


圖 29 元件 III 在不同電壓下之 EL

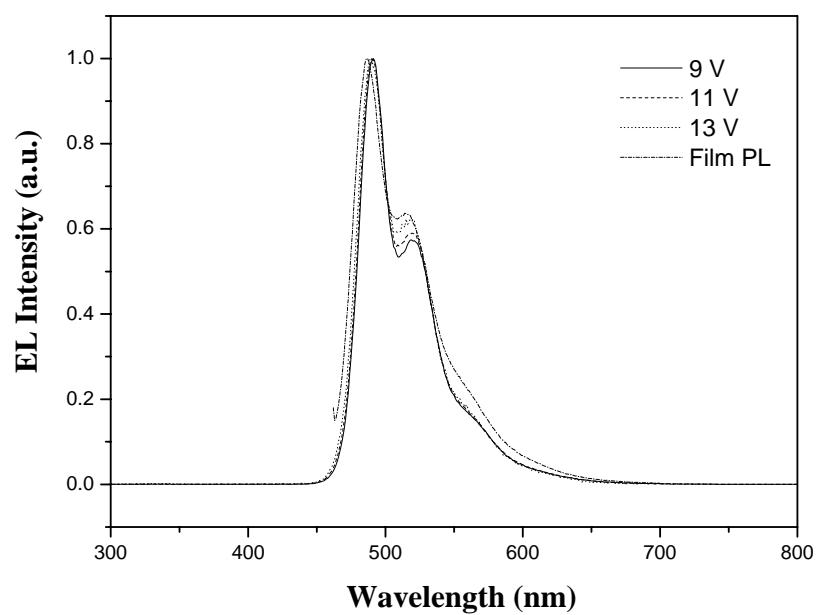


圖 30 元件 IV 在不同電壓下之 EL

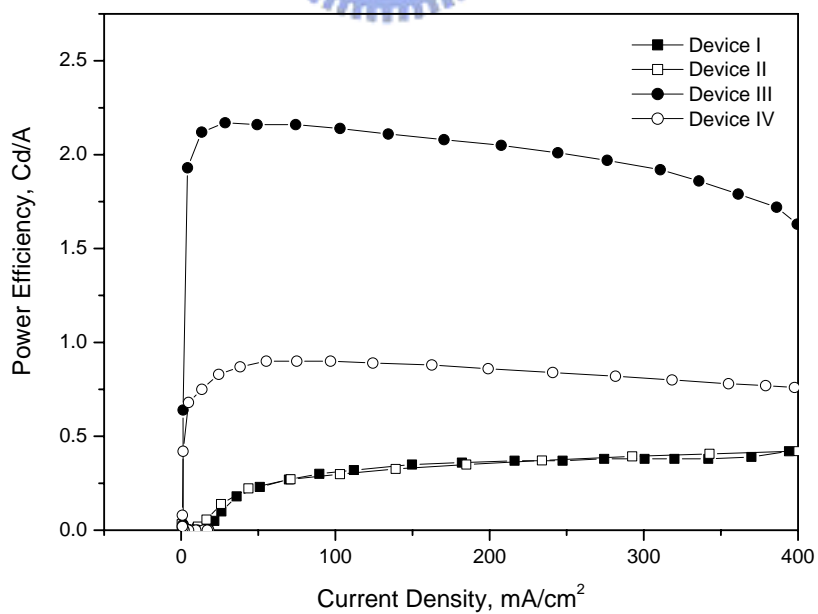


圖 31 元件效率(power efficiency)比較圖

表 7. Device I~IV 在電流密度 20 mA (100 mA) /cm² 的元件效率

	Device I	Device II	Device III	Device IV
Turn-on Voltage (V) ^a	3.72	4.64	5.03	6.03
Voltage (V)	4.81 (7.72)	5.69 (7.45)	6.08 (8.45)	7.80 (10.06)
Brightness (cd/m ²)	8 (309)	20 (297)	430 (2142)	161 (900)
Luminance efficiency (cd/A)	0.04 (0.31)	0.09 (0.30)	2.14 (2.14)	0.80 (0.90)
External quantum efficiency (%)	0.01 (0.10)	0.03 (0.11)	0.81 (0.81)	0.30 (0.34)
Max power efficiency (cd/A)	0.53 (14.5V)	0.46 (14V)	2.17 (7V)	0.90 (9V)
Max brightness (cd/m ²)	2232 (14V)	2478 (14.5V)	6629 (13V)	3391 (16.5V)
CIE coordinates, (x ,y) ^b	(0.24, 0.55)	(0.19, 0.50)	(0.18, 0.51)	(0.18, 0.52)

^a at 1.0cd/m²

^b at 11V



第四章 結論

我們將具有 Mullen type 樹枝狀側鏈取代基的 2,5-bis-bromomethyl benzene 和 9,9-spirobifluorene 及 9,9-dioctylfluorene 單體以 Wittig-Horner 反應共聚合，合成出 PPV 和 PF 的共聚物。這一系列的高分子有良好的溶解度，可以溶於一般的有機溶液中。我們並合成了 **P3** 以做性質的比較。

P1、**P2** 因為導入了 Mullen type 巨大的樹枝狀側鏈取代基，使得這系列的高分子具有良好的熱穩定性及玻璃轉移溫度；並且在薄膜熱性質的測試中發現此種結構可以有效的阻止高分子鏈之間的堆疊，在加熱後光色及效率均可維持穩定，且具有較好的薄膜量子效率。

我們以 **P1** 及 **P2** 為發光層製作 PLED 元件，元件結構為 Device III: ITO/PEDOT/**P2** (50~70 nm)/ TPBI(30 nm)/Mg : Ag(1:10) /Ag 和 Device IV: ITO/PEDOT/**P1** (50~70 nm)/ TPBI(30 nm)/Mg : Ag(1:10) /Ag，元件 III 之 EL 最大放射波長在 488 nm (511 nm 處有 shoulder)，元件 IV 之 EL 最大放射波長在 491 nm (518 nm 處有 shoulder)，CIE 座標分別為(0.18, 0.51)，(0.18, 0.52)，EL 最大放射波長和 PL 光譜幾乎一樣，顯示都是經由單重態激子的輻射性緩解過程放光；且 EL 不會隨著電壓的改變而有不同，與薄膜熱性質結果相同，顯示具有高熱穩定性的 **P1**、**P2** 可以阻隔分子鏈之間的堆疊，增加元件的穩定性。

B 部分

第一章 前言

1.1 白光高分子發光二極體的製備

高分子發光二極體(PLED)的優點是可以用旋轉塗佈的方法製成大面積的顯示器，或是可撓曲式的顯示器，因為製程的簡化，可以大幅減少成本。白光 PLED 可以做為液晶螢幕的背光光源，或是經過濾光做為全彩螢幕的光源，甚至單純的照明設備。

一般而言，要得到白光必須要使高能量(藍光) 和低能量 (綠光或黃光) 的光同時放出，下列幾種方法可得到白光：

第一種方法是在單一的發光主體(host)中混摻入發射波長和主發光體不同的發光體^{43,44}，第二種方法使用 microcavity 結構從單一有機層元件中同時發出兩到三種波長的光以達到白光⁴⁵，第三種方法使用多層的結構^{46,47}，同時由不同層發出不同波長的光，或第四種方法是雙層結構的元件^{48,49}，除了其中一層的發光之外，加上其介面發出激態複合體(exciplex)的光均可得到白光。

然而以上幾種方法均有其缺點，在第一種方法中常會面臨的問題是主發光體的發射波長和客發光體的吸收波長重疊，以致於產生 Förster energy transfer，而只發出低能量的光。另一個缺點是在混摻後，可能會產生相分離(phase separation)的現象，使元件的效率變差。多層元件的缺點則是使元

件的製作變得複雜，小分子多層元件除了發光層之外，亦需要在介面鍍上適當的阻擋層以控制電子的流動；多層的 PLED 則需要找到適合的溶劑，以避免在塗佈第二層時，對第一層產生影響。

因此單一個物質若可以同時發出高能量(藍光)和低能量(綠光或黃光)的光，即可以得到白光，並避免上述的問題，使得元件製作簡化⁵⁰。

關於白光有機發光二極體的元件結構、發光層材料使用、發光機制及優缺點統整於下(圖 32)。

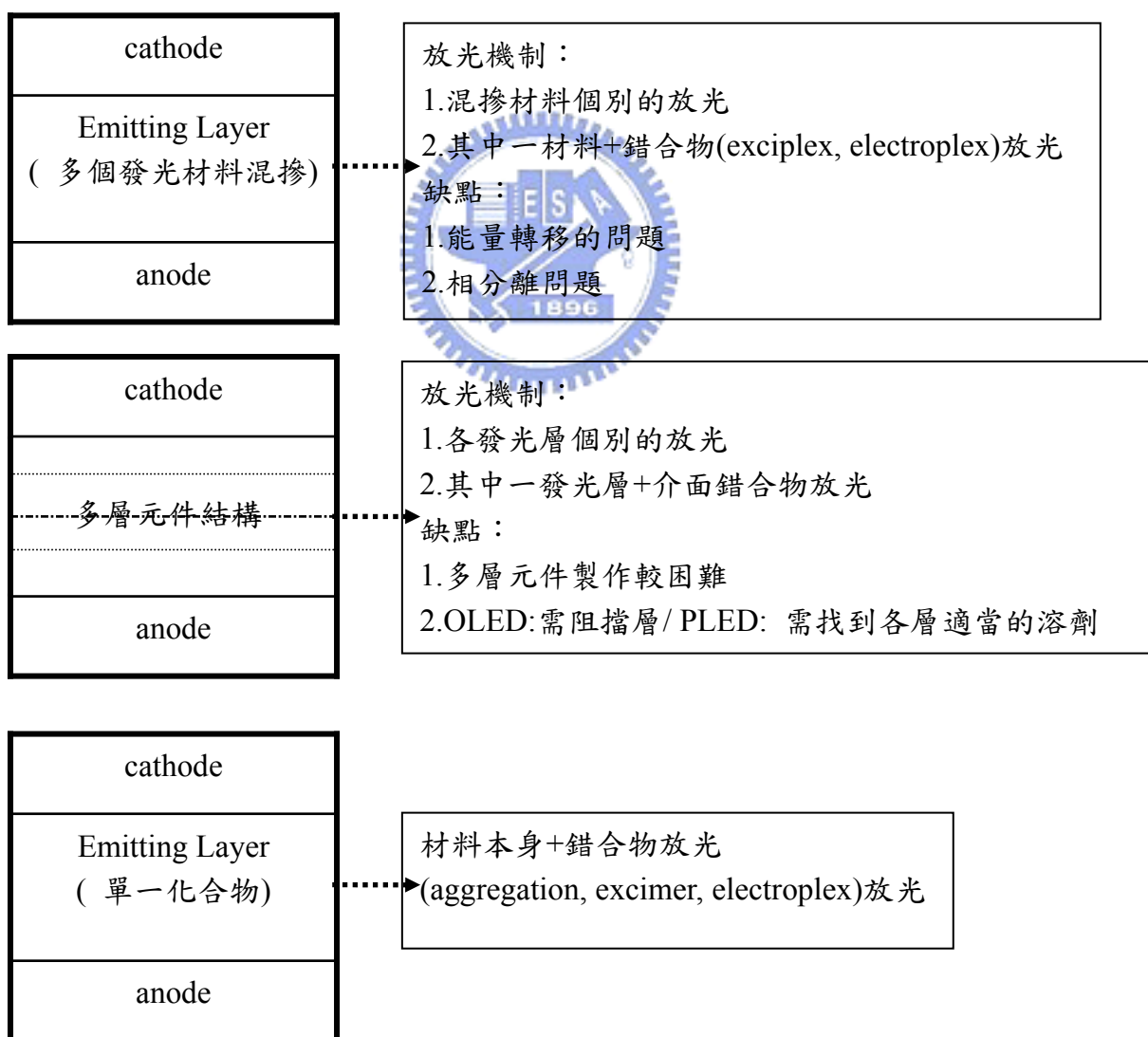
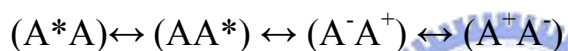


圖 32. 白光有機發光二極體元件分析

1.2 激態複合體 (exciplex) 簡介^{51,52}

Aggregate, electroplex, excimer 和 exciplex 這幾種結構會使得個別物質發出其原本發射波長之外的光。Aggregate 是在基態時，因為分子堆疊 (aggregation) 而產生。Electroplex 是元件在高電壓下，acceptor 的電子和 donor 的電洞之間的再結合產生，在光激發 (photoexcitation) 下並不會產生。

Excimer 的產生是受激發的分子 A^* 和未激發(基態)的分子 A 相互作用而產生： $A^* + A \rightleftharpoons (AA)^*$ ，excimer 因為激子(exciton)和電荷轉移(charge-transfer)之間的共振(resonance)轉換而形成穩定的物質：



Exciplex 和 excimer 相似，但是是兩個不同分子 A (acceptor) 和 D (donor) 之間的作用而產生，即 $A^* + D$ 或 $D^* + A \rightleftharpoons (A^*D)^*$ ，經由下列的共振式達到穩定： $(A^*D) \leftrightarrow (AD^*) \leftrightarrow (A^+D^-)$ 。

小分子 excimer 和 exciplex 的研究顯示其基本的巨分子(supramolecular) 為 cofacial sandwich-type 結構，平面間的距離為 3~4Å。共軛高分子因為擁有剛硬的平面高分子鏈結構及很強的分子間作用力，使得固態時會產生 cofacial 堆積，由 X-ray 及理論計算顯示其平面間的距離約為 3.3 到 3.6 Å；因此高分子中很適合且容易有 excimer/exciplex 產生。

1.3 研究動機

Polyfluorene 是藍光的高分子，具有很好的 PL 和 EL 發光效率和不錯的

熱穩定性，而且其 9 號碳位置很容易做不同的化學取代，但是缺點是機械性質較差，且元件需要較高的操作電壓，因此我們設計將 triphenylamine (TPA)，電洞傳輸的片段，及 1,8-naphthalimide (Naph)，電子傳輸片段以化學鍵結導入 polyfluorene (PF) 高分子鏈中，以平衡高分子電洞和電子傳輸的能力；而且 TPA 和 Naph 兩個大的側鏈取代基導入 fluorene 碳九位置，使得高分子鏈較不容易擾動，因此可以增加高分子的熱穩定性；另外利用 TPA 和 Naph 之間產生的激態錯合物(exciplex)之放光加上 PF 之放光，達到單一高分子即可形成白光的目的，使白光元件的製作可以簡化，並且經過光學性質和電化學性質的研究，增加對於此類 exciplex 放光機制的了解。



第二章 實驗部分

2-1. 藥品

1,8-Naphthalic anhydride	購自 TCI
Imidazole	購自 Aldrich
Aliquat 336	購自 ACROS
Celite	購自 SHOWA
Potassium carbonate	購自 SHOWA
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium	購自 Aldrich
Benzeneboronic acid	購自 Lancaster
Bromobenzene	購自 JANSSEN



上述所列藥品，不純化直接使用。THF 經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾，Aniline 經蒸餾後使用，Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 經過乙酸乙酯再結晶，並在 60 °C 的真空下烘乾。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工…… 等公司。

2-2. 使用儀器

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity-300 MHz 核磁共振光譜儀、Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。

2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀 (Elemental Analysis)

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。以及清大貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer (高效能質譜儀)。元素分析儀 (EA) 為交大的 HERAEUS CHN-OS RAPID。

2-2-3. 薄層色層分析法 (TLC)

使用 Merck 製造的 5554 DC Silica Gel 60 F254 型鋁製薄片。

2-2-4. 管柱層析法

使用 Merck 製造的 7734 Kieselgel 60 (60~230 mesh ASTM) 型矽膠。

2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

使用 Du Pont TA 2000 及 Computer/Thermal Analyzer。測試方式為：量取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣為 60 mL/min 下，做數階段式升溫 DSC 測試。

2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器，測試方法為取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 60 mL/min 下，由 30 °C 至 900 °C 以每分鐘 10 °C 升溫速率，來分析裂解之情形。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀 (GPC)

使用 waters 410 Differential Refractometer，Waters 600 Controller 和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 Polystyrene 當標準品，THF 為沖提液，樣品濃度為 2mg/1ml THF，流速為 1ml/min，管柱溫度設定為 45°C。

2-2-8. 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀，配製液體樣品置於 10 mm 的石英樣品槽，測量範圍為 200~800 nm。

2-2-9. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)

使用 Acton Research 的螢光儀，型號為 Spectra Pro-150。

2-2-10. 循環伏特安培計 (CV)

使用美國 Bioanalytical Systems Inc. 電化學分析儀，型號 100B，序號 930。

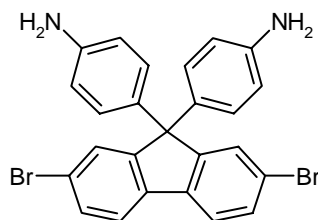
2-2-11. 真空薄膜蒸度機 (Vacuum Coater)

TRC 18 吋旋轉式 coater，含六個基板，兩個機動光罩，八個電熱坩鍋，五個震盪感應器，IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump。

2-3. 合成部分

1. 2,7-Dibromo-9,9-bis-(4-amino-phenyl)- fluorene 化合物 B1

取 2,7-dibromofluorenone (1.00 g, 2.96 mmol)，aniline (1.1 ml, 12.1 mmol)，aniline hydrochloride (0.39 g, 3.00 mmol)，加熱至 190°C 迴流 3 小時，以減壓蒸餾除去 aniline，以乙酸乙酯/正己烷(1:5)經由中性氧化鋁管柱分離純化，得產物 730 mg，產率 48.7 %。



B1

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 7.85 (d, 2 H, $J = 7.8$ Hz), 7.53 (dd, 2H, $J = 7.8, 1.8$ Hz), 7.41 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz), 6.72 (d, 4H, $J=8.7$ Hz), 6.43 (d, 4H, $J=8.7$ Hz), 5.03 (s, 4H, -NH₂). (附圖 43)

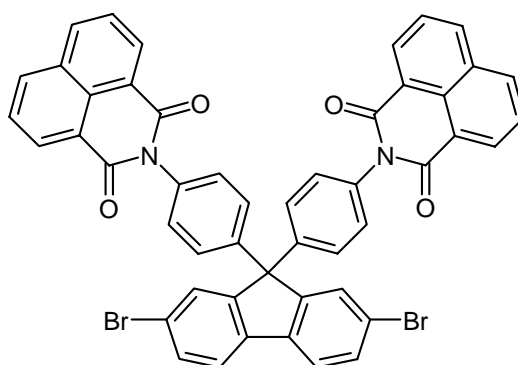
^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ 153.0, 142.5, 138.4, 134.3, 132.0, 129.4, 129.3, 123.8, 122.9, 122.2, 65.1. (附圖 44)

HRMS [M^+] calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2$ 505.9815, found 505.9838. (附圖 45)

Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 59.32; H, 3.58; N, 5.53. Found: C, 59.42; H, 4.00; N, 5.19.

2. 2,7-Dibromo-9,9-bis-[4-(N-naphthalimido)-phenyl]-fluorene 化合物 B2

取化合物 **B1** (0.5 g, 0.99 mmol) , 1,8-萘二甲酸酐(1,8-naphthalic acid anhydride)(0.59 g, 2.96 mmol) , 咪唑(imidazole) (3.75 g, 55.1 mmol) , 加熱至 190 °C 攪拌 24 小時。待冷卻至室溫, 以鹽酸/乙醇溶液(1 / 7 , 30 ml) 攪拌反應混合物 30 分鐘, 過濾收集固體, 再以碳酸鉀水溶液 (10 % , 20 ml) 加熱至 100 °C 攪拌 30 分鐘, 清洗兩次, 過濾得黑色固體。將此固體溶於 THF (10 ml) , 加入活性碳 (0.7 g) , 迴流 15 分鐘, 以矽藻土過濾除去活性碳, 濃縮得淡黃色固體 0.41 g , 產率 47 % 。



B2

^1H NMR (CDCl_3) δ 8.62 (dd, 4 H, $J = 7.2, 0.9$ Hz), 8.25 (dd, 4 H, $J = 8.4, 0.9$

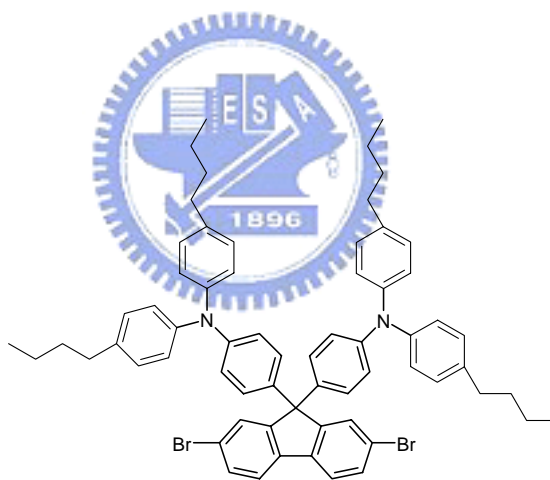
Hz), 7.78 (t, 4H, $J = 7.8$ Hz), 7.62 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz), 7.61 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz), 7.52 (dd, 2H, $J = 8.3, 1.7$ Hz), 7.39 (dt, 4H, $J = 8.7, 2.1$ Hz), 7.24 (dd, 4H, $J = 6.6, 1.8$ Hz) (附圖 46)

^{13}C NMR (CDCl_3) δ 164.3, 152.2, 144.6, 138.1, 134.5, 134.3, 131.6, 131.3, 129.6, 129.1, 128.8, 128.5, 127.0, 122.7, 122.1, 121.6, 65.2. (附圖 47)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calad. for $\text{C}_{49}\text{H}_{27}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_4$ 867.0318, found 867.0316. (附圖 48)

3. 9,9-bis(4-di(4-butylphenyl)aminophenyl)-2,7-dibromofluorene 化合物

B3

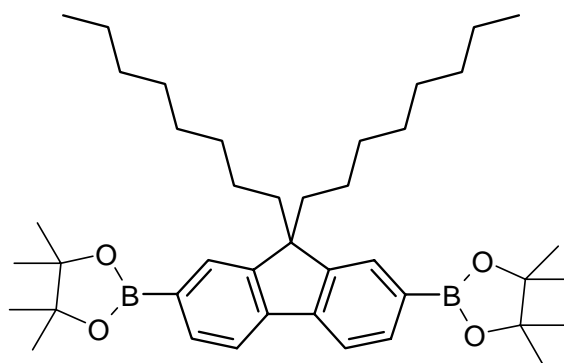


B3

由本實驗室曾雅嫻同學提供

4. 2,7- bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene

化合物 **B4**

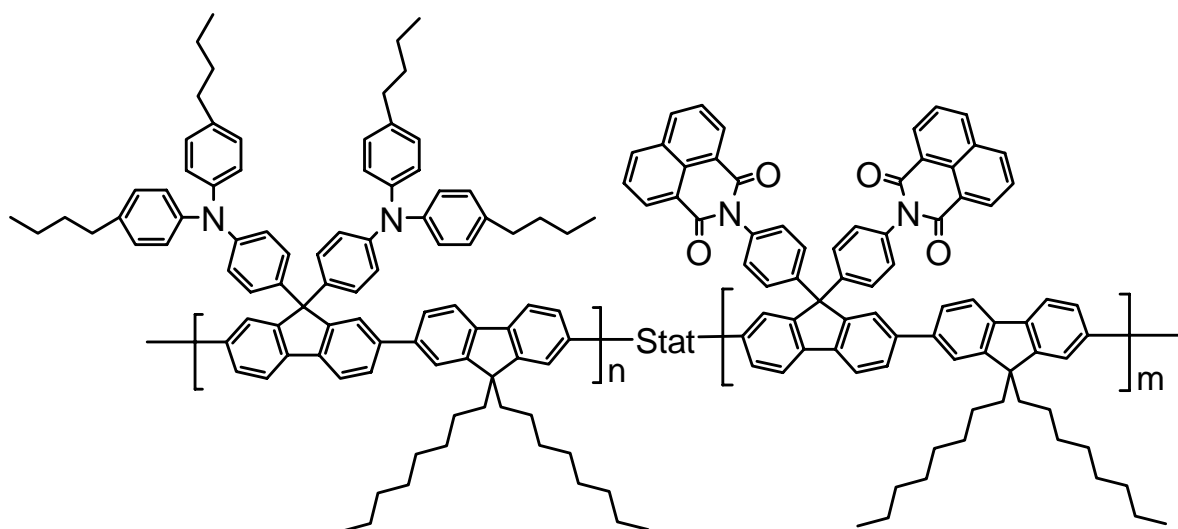


B4

由本實驗室蘇惠真同學提供

5. PF-TPANi

將化合物 **B2** (125 mg, 145 μmol)，化合物 **B3** (150 mg, 145 μmol)，化合物 **B4** (186 mg, 290 μmol)及 aliquat 336 (23.4 mg, 57.9 μmol)，加入甲苯 (4 ml)、碳酸鉀水溶液 (2M, 0.4 ml)，加熱至 50 $^{\circ}\text{C}$ ，快速攪拌 10 分鐘，並以氮氣置換反應瓶內氣體。冷卻後加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~ 9 mg)，升溫至 110 $^{\circ}\text{C}$ ，攪拌 72 小時後，加入溴苯 (47.8 mg, 304 μmol) 反應 24 小時，再加入 benzenetricarboxylic acid (37.1 mg, 304 μmol)，反應 24 小時。將反應降至室溫，滴入甲醇/水(1/1, 20 ml)溶液中做再沉澱，再以三氯甲烷(4 ml)溶解，滴入甲醇/水(1/1, 20 ml) 溶液再沉澱兩次，最後用連續萃取裝置，以熱丙酮清洗 48 小時。得產物 296 mg，產率 86%。



PF-TPANI

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 8.60 (d, 4H, $J=7.5$ Hz), 8.23 (d, 4H, $J=8.4$ Hz), 7.57~7.84 (m, 34 H), 7.27 (d, 4H, $J=9.0$ Hz), 7.17 (d, 4H, $J=8.7$ Hz), 6.88~7.00 (m, 18H), 2.51 (t, 8H, $J=7.7$ Hz), 2.03 (br. s, 8H), 1.51~1.57 (m, 8H), 1.25~1.35 (m, 10H), 1.07 (br. s, 36H), 0.89 (t, 14H, $J=7.2$ Hz), 0.69~0.76 (m, 20H). (附圖 49)

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 164.3, 152.8, 151.8, 151.5, 146.7, 146.1, 145.3, 141.7, 141.0, 140.0, 138.9, 138.5, 137.5, 137.4, 134.0, 131.6, 131.6, 129.4, 129.0, 128.8, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 127.7, 127.2, 127.0, 126.6, 126.2, 124.6, 122.8, 121.8, 121.4, 120.3, 120.0, 65.5, 64.7, 55.3, 40.4, 35.0, 33.6, 31.7, 30.1, 29.23, 29.17, 23.9, 22.5, 22.3, 14.0, 13.9(附圖 50)

Anal. Calcd for $\text{C}_{172}\text{H}_{172}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 87.56; H, 7.35; N, 2.37. Found: C, 85.40; H, 7.04; N, 2.08.

第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 化合物 B1 的合成

化合物 **B1** 的合成如 **Scheme 8** 所示，2,7-dibromofluorenone 碳 9 位置的羰基在酸的作用下形成碳陽離子(carboncation)，接著和苯胺進行親電子取代反應形成 **B1**。在此反應中若選用過強的酸則會使苯胺形成銨鹽(ammonium salt)，而-NH₃⁺為 deactivating 取代基不利反應進行，因此選用 aniline hydrochloride 為所用的酸。

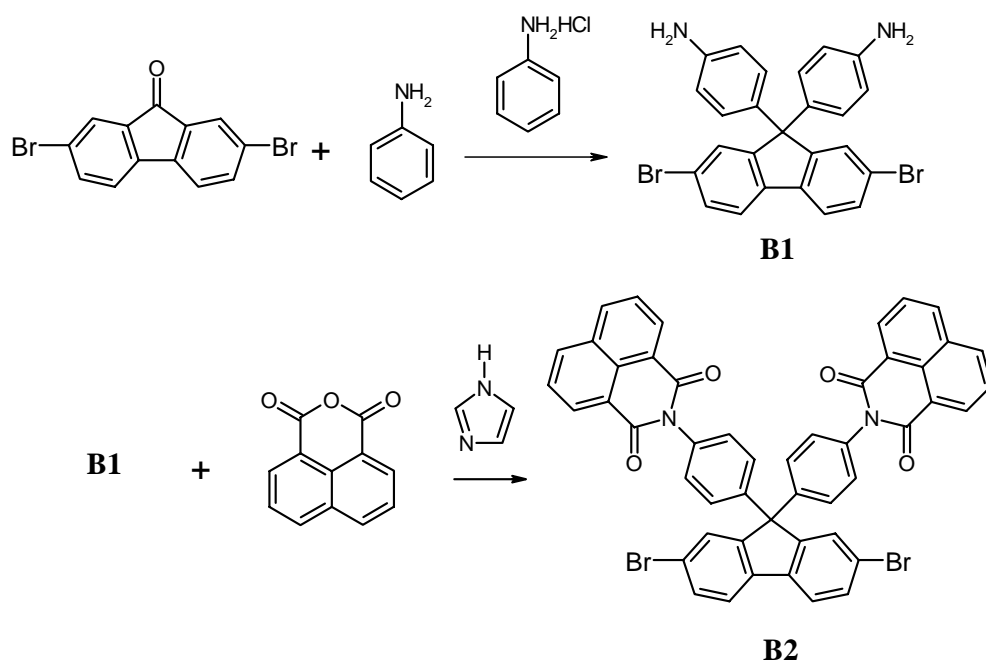
3-1-2. 化合物 B2 的合成⁵³

化合物 **B2** 的合成如 **Scheme 8** 所示，化合物 **B1** 和 1,8-萘二甲酸酐以 imidazole 為溶劑在 190°C 高溫下行脫水反應，反應結束以鹽酸可洗去多餘之 imidazole。反應產物很單純不須經過管柱分離，但在高溫下產生的色素須經過活性碳的吸附除去。

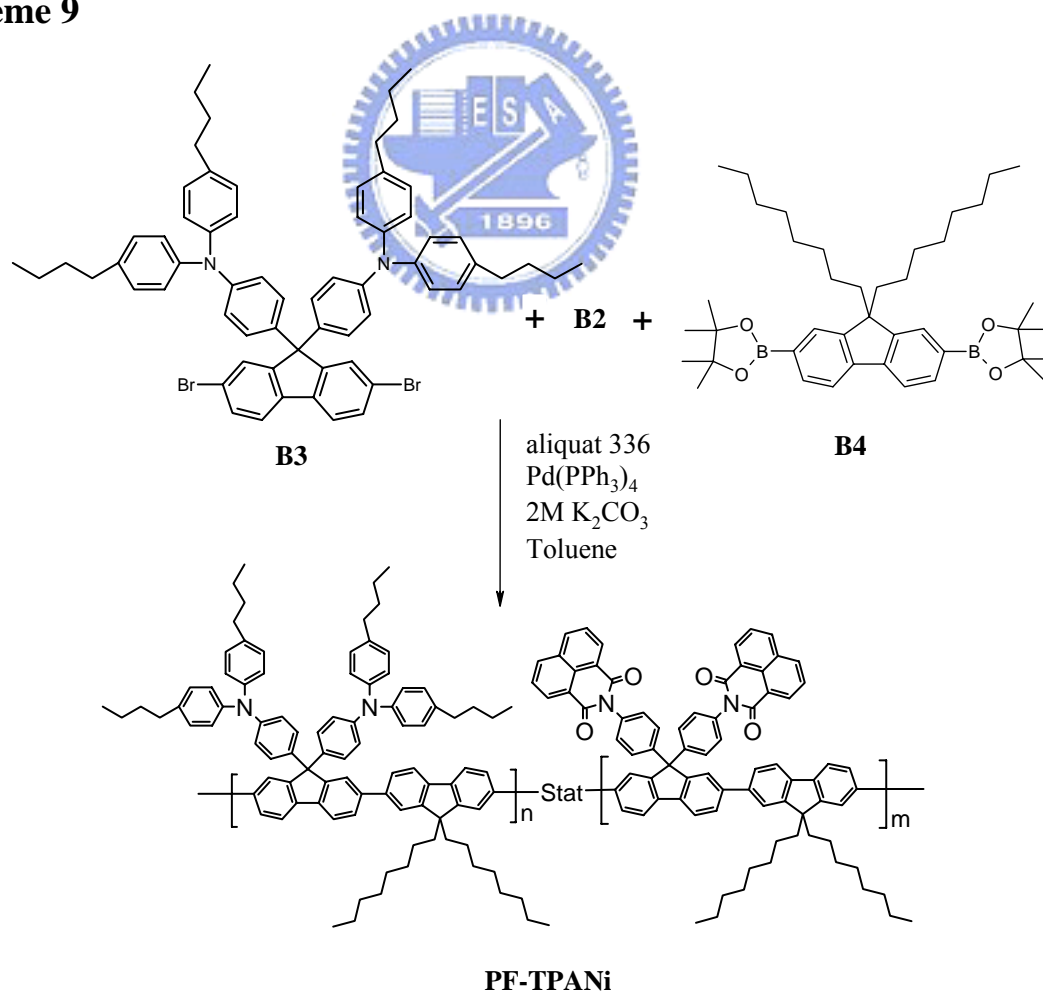
3-1-3. PF-TPANi 的聚合反應⁵⁴

PF-TPANi 的合成如 **Scheme 9** 所示，反應前須準確稱量相當莫爾數的單體，如此方能聚合得到較高的分子量，含有溴的 **B2**、**B3** 和含有硼酯的 **B4** 在 Pd(PPh₃)₄ 的催化下進行 **Suzuki Coupling** 反應。在如此的單體設計下，每個 **B2** (acceptor) 或 **B3** (donor) 之間會有一個 **B4** 含有烷基的單體間隔，導入 **B4** 可以使高分子的溶解度較好。

Scheme 8



Scheme 9



3-2. 物理性質

3-2-1. GPC 量測

高分子的物理性質和分子量的大小有關，由 GPC 的測量可以得到一個相對於標準品的分子量。在此所用的標準品是 polystyrene，沖提液為 THF，流速為 1mL/min，分子量訊號由標準品內插而得相對值，所測試的結果如表 8 所示。

表 8. PF-TPANi 的分子量量測

	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PF-TPANi	23902	13024	1.84

\overline{M}_w ：重量平均分子量。

\overline{M}_n ：數目平均分子量。

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ：(polydispersity)：用以指示分子量分佈的寬度。

3-2-2. DSC 和 TGA 測量

DSC 和 TGA 主要是用來觀察高分子的熱性質，DSC 可測量到玻璃轉移溫度；TGA 可測量出重量隨溫度的變化和裂解溫度，由其重量損失百分率可觀察高分子的熱穩定性。

表 9. PF-TPANi 之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	T_g	$T_{d(-5\%)}$	$T_{d(-10\%)}$
PF-TPANi	185 °C	445 °C	463 °C

T_g ：玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

我們可由 DSC 和 TGA 觀察此高分子的熱性質，結果如表 9 與圖 33、圖 34 所示。DSC 的升溫速率為 20 °C/min，範圍為 20~300 °C，降溫速率為 50 °C/min。

PF-TPANi 因為有 triphenylamine 及 naphthalimide 兩個剛硬的側鏈取代基，使得高分子主鏈不易旋轉，故有較高的 T_g 。

由 TGA 的證據顯示，PF-TPANi 有著出色的熱穩定性，在氮氣環境下，5% 與 10% 的重量損失溫度分別為 445 °C 和 463 °C，甚至在 900°C 都還有 67% 以上的重量存在。

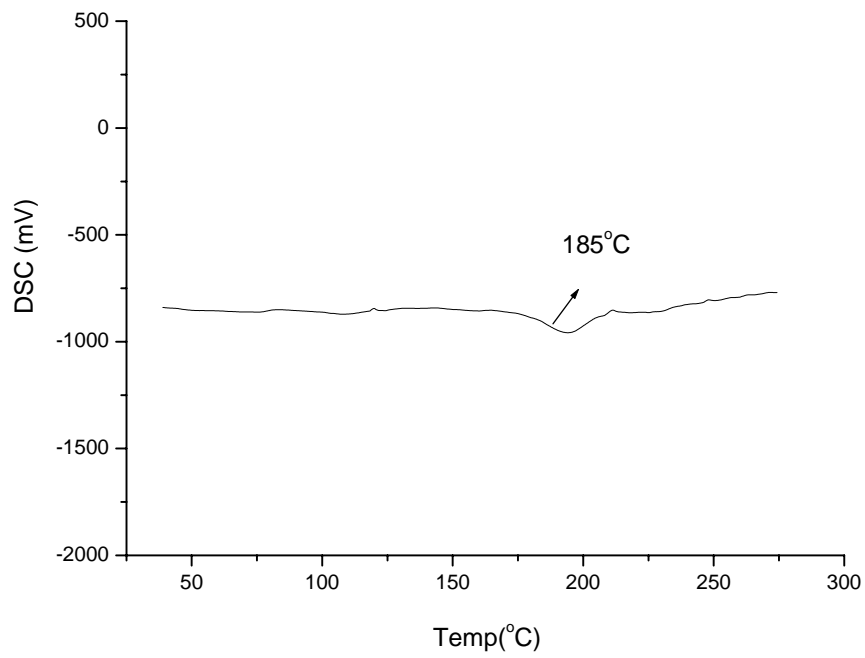


圖 33. PF-TPANi 之 DSC 圖

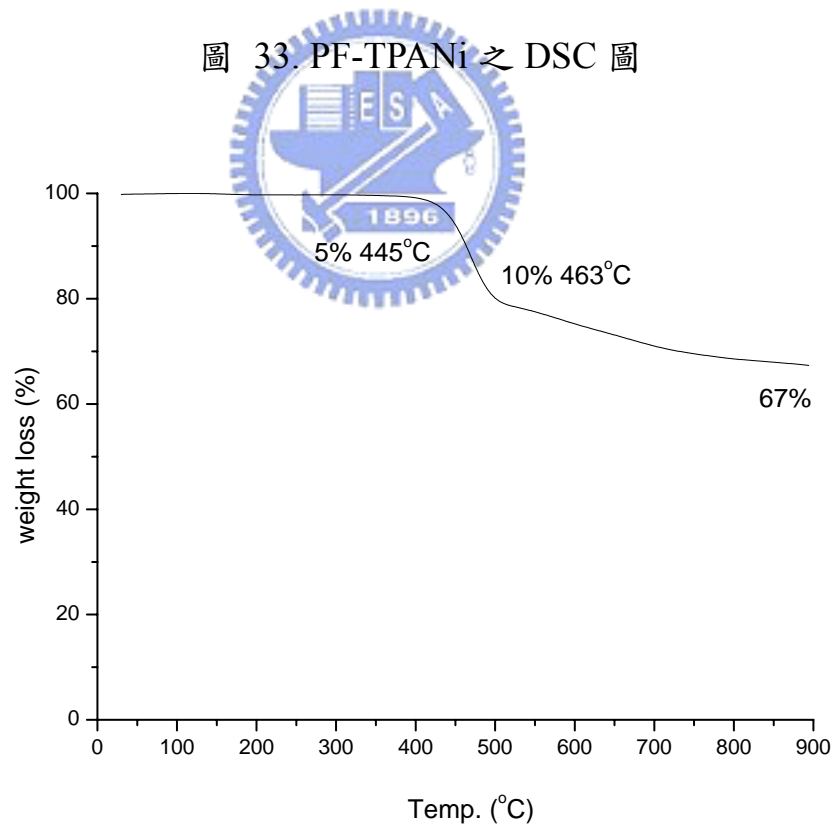


圖 34. PF-TPANi 之 TGA 圖

3-3. 光學性質

3-3-1. PF-TPANi 之 UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

Solution：利用逐步稀釋法配置樣品濃度在甲苯溶液中的濃度為 0.4 mg/L，

其 UV-vis 的最大吸收值介在 0.05 左右。溶液的螢光放射光譜使用最大吸收峰的波長為激發光源。

Film：配置樣品在甲苯溶液中的濃度為 1 wt%，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石英玻璃。

圖 35 為 PF-TPANi 在溶液態和固態中的吸收和放射光譜，光譜的性質總結於表 10。溶液狀態下最大的吸收峰 λ_{max} 在 386 nm，放射波長在 416 nm (在 442 nm 有 shoulder)。薄膜狀態下最大的吸收峰 λ_{max} 在 386 nm，放射波長主要為 558 nm 的放射，及小部分 422、442 nm 的放射。因為薄膜態和溶液態的 UV-vis 光譜沒有改變，顯示在基態並沒有新的化學物質或錯合物產生；因此 558 nm 應為 exciplex 的放射。另外，由於在溶液態中並沒有 558 nm 的放射峰，而在分子排列較緊密的固態時才觀察到此現象，因此，此 exciplex 是因為分子鏈與鏈之間 (interchain) 的作用所產生，而非鏈本身的 (intrachain) 作用。

表 10. PF-TPANi 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	Solution	film	solution	film
PF-TPANi	386	386	416, (440) ^a	(422,442) ^a , 558

a:()中為 shoulder

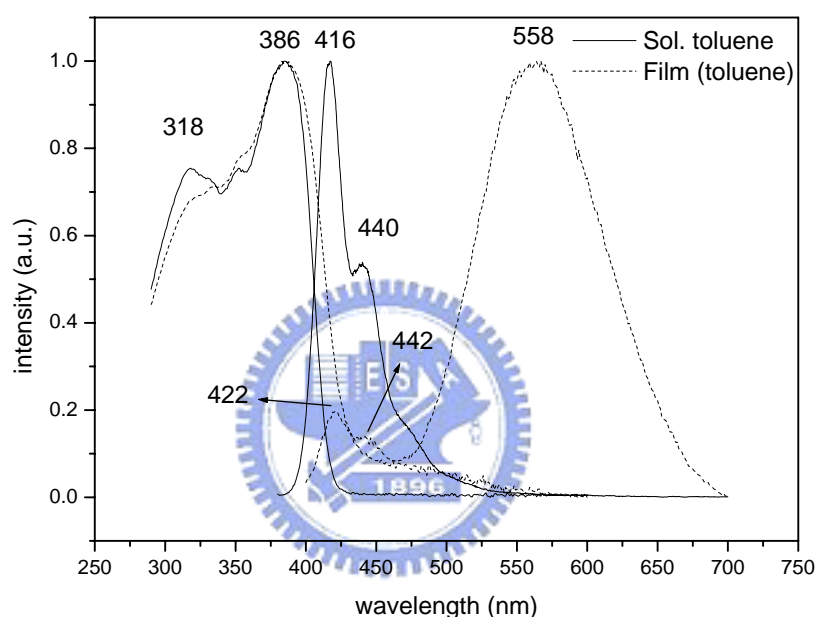


圖 35. PF-TPANi 的甲苯溶液/固態 UV-vis 吸收光譜/放射光譜(film PL)

為了釐清 558 nm 之放射波長為那些物質之貢獻，我們以物理性混摻的方式，製備 TPA 和 Naph 在 PMMA 中濃度為 50 % 的固態溶液(solid solution)，其分子結構式如圖 36 所示：取 TPA (3.6 mg, 10.1 mmol) 和 Naph (2.7 mg, 9.9 mmol)，混摻於 PMMA (6.6mg) 中，再以 CHCl_3 配成 10 wt% 的

溶液，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石英玻璃。測量其吸收和放射光譜，發現其發射光譜和 PF-TPANi 之發射光譜相近，如圖 37。顯示此 exciplex 是由 TPA (donor)和 Naph (acceptor)產生。其中 PMMA solid solution 之放射波長在 500 nm 附近比起 PF-TPANi 薄膜之光譜有較大的強度，可能是因為在小分子的狀態下 TPA 和 Naph 因為自由度較高，可形成較多不同幾何型態的 exciplex，因此能量分佈較廣⁵⁵，而 PF-TPANi 因為限制住 TPA 及 Naph 的自由度，因此 exciplex 能量分佈受到限制；另一個原因可能是由於 Naph 本身的堆疊所貢獻，圖 38 為 Naph 在 PMMA 中濃度為 50 % 的固態溶液，由此圖亦可以排除 PF-TPANi 的放射是因為 Naph 的堆疊所產生。

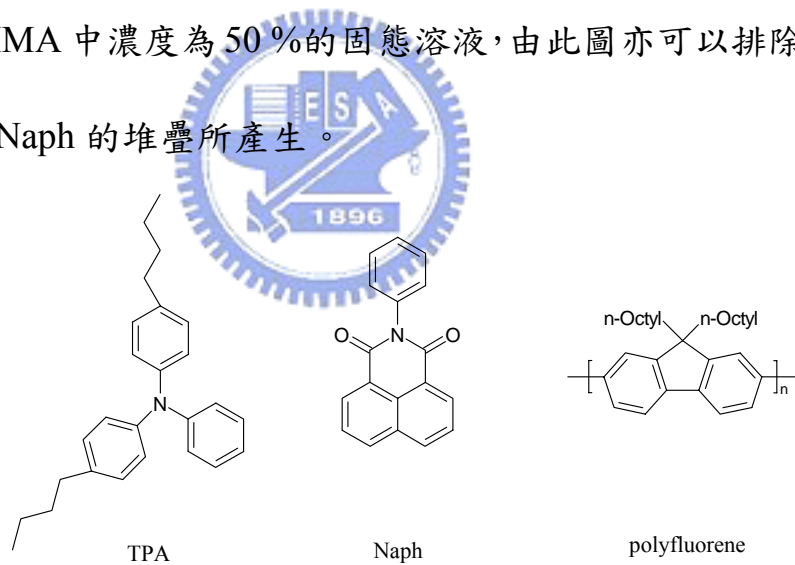


圖 36 TPA、Naph 及 polyfluorene 之結構

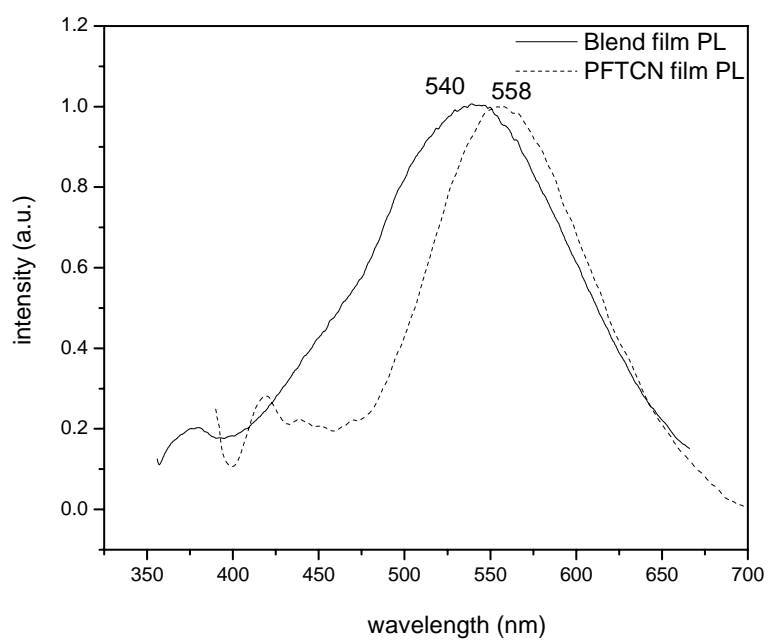


圖 37. (TPA:Naph)/PMMA 固態溶液和固態 PF-TPANi 的放射光譜

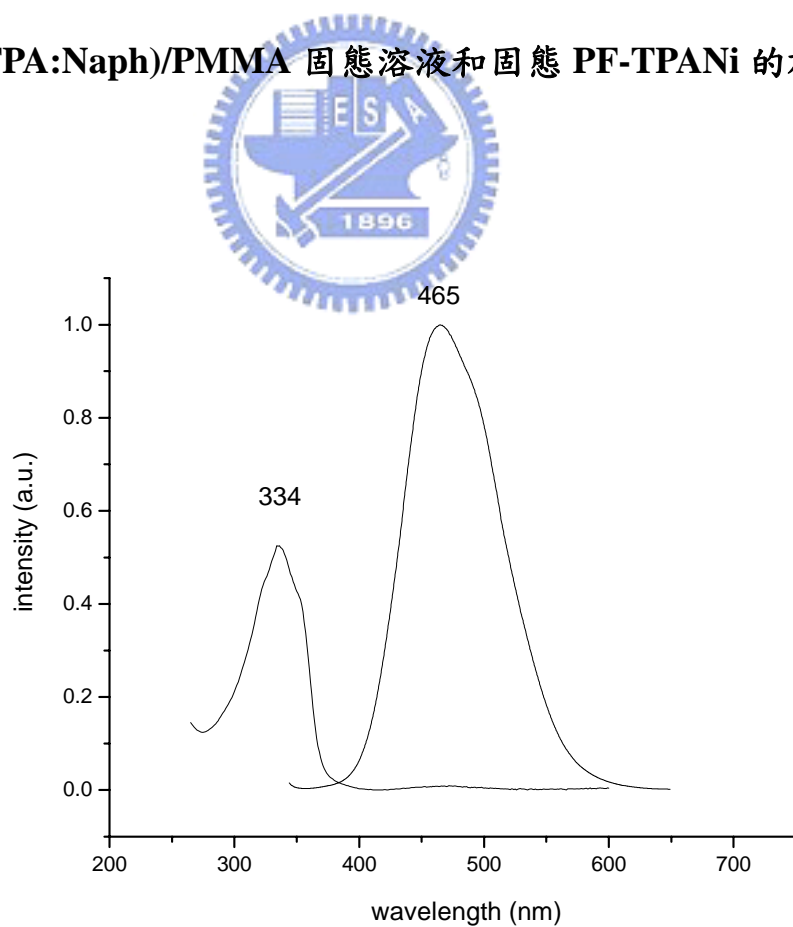


圖 38. Naph 的 PMMA 固態溶液吸收/放射光譜

圖 39 為 TPA、Naph 及 Polyfluorene 和 PF-TPANi 在甲苯溶液中各別之 UV-vis 光譜及 2 倍 PF 吸收光譜 + TPA 吸收光譜 + Naph 吸收光譜加成後的 UV-vis 光譜，由圖 39 可看出 PF-TPANi 的吸收光譜具有側鏈取代基(TPA 和 Naph)及主鏈 (PF) 的特徵，且 PF-TPANi 吸收光譜和加成所得光譜相近，顯示是由 TPA、Naph 及 PF 所構成；圖 40 為 PF-TPANi 在放射波長為 558 nm 之 excitation 光譜和 PF-TPANi 固態之 UV-vis 光譜比較，可看出 excitation 光譜和 PF-TPANi 之 UV-vis 光譜相近，表示 558 nm 之放射光為 TPA、Naph 及 Polyfluorene 之貢獻；故可以推測 PF-TPANi 中 exciplex 的放光機制為 TPA、Naph 或 Polyfluorene 的 HOMO 在光激發之後產生電洞，經過電荷轉移，電洞到達能量最穩定的位置，即 TPA (donor) 之 HOMO，而激發到 LUMO 之電子亦到達能量最穩定位置，Naph (acceptor) 之 LUMO 位置，當 Naph 位於 LUMO 之電子和 TPA 於 HOMO 之電洞結合時，即產生 exciplex 之放光⁵⁶。放光機制示意圖及能階圖於 3-4 電化學部分圖 43、圖 44 所示。

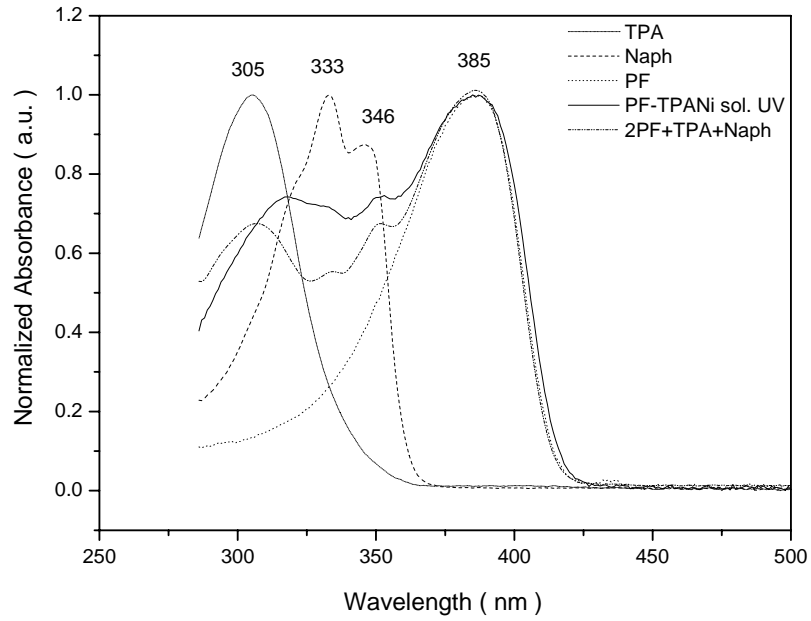


圖 39. PF-TPANi、側鏈取代基及主鏈溶液 UV-vis 吸收光譜和加成的 UV-vis

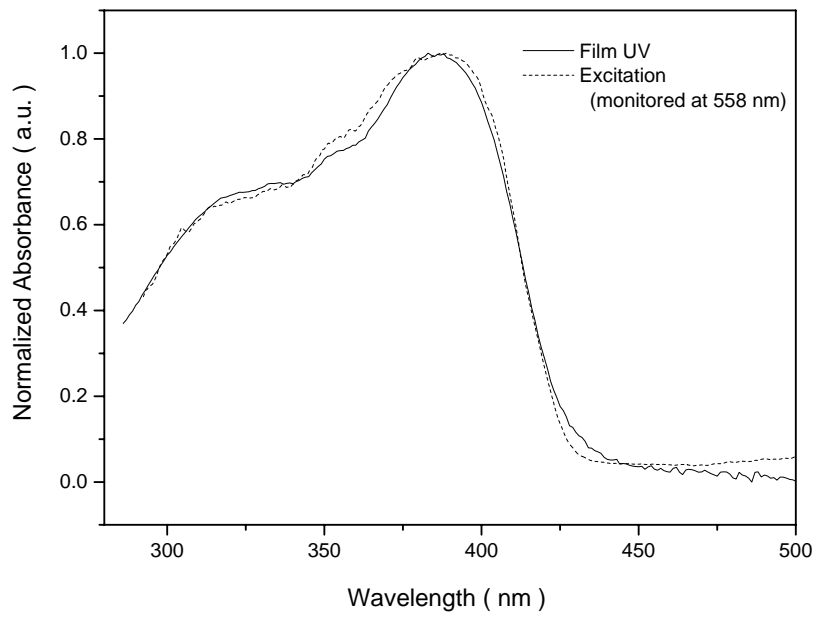


圖 40. PF-TPANi film UV-vis 吸收光譜、excitation 光譜

在薄膜狀態下 PF-TPANi 除了藍光區域有放射之外，在綠光區域亦有放射並延伸到紅光區，藍光區域的放射強度較弱，為了得到飽和的白光，我們將 polyfluorene (PF)和 PF-TPANi 以不同的重量比例混合，發現在比例為 PF : PF-TPANi = 4 : 96 時可使藍光放射強度和 exciplex 放射強度相當，得到飽和的白光，如圖 41 所示；另外我們製備不同濃度的 PMMA 固態溶液薄膜並測量放射光譜，如圖 42 所示，發現 558 nm exciplex 的放射變弱，顯示經由 PMMA 的稀釋作用使 PF-TPANi 的 exciplex 無法有效形成，此現象可為之前所述：PF-TPANi 之 exciplex 是因為分子鏈與鏈之間(interchain) 的 donor 和 acceptor 作用所產生，而非鏈本身的(intrachain)作用，提供另一個證據。

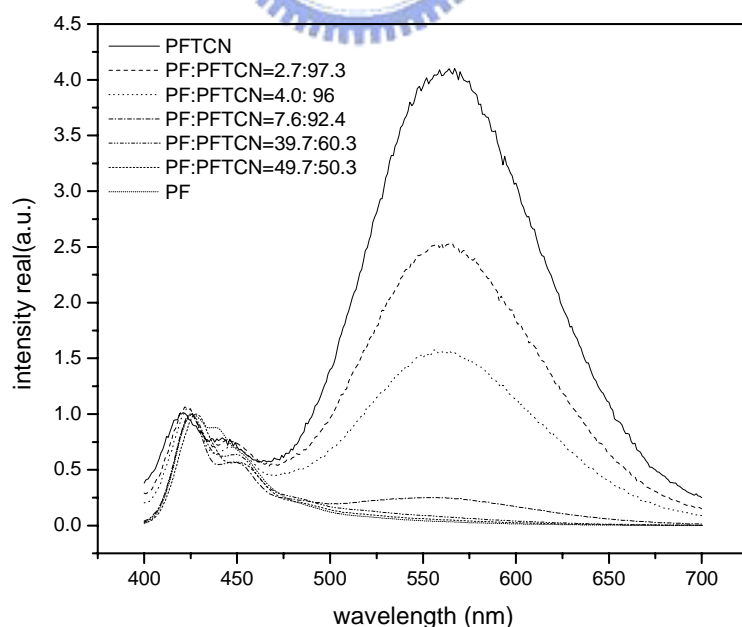


圖 41. PF-TPANi 和 polyfluorene 混合的固態放射光譜(film PL)

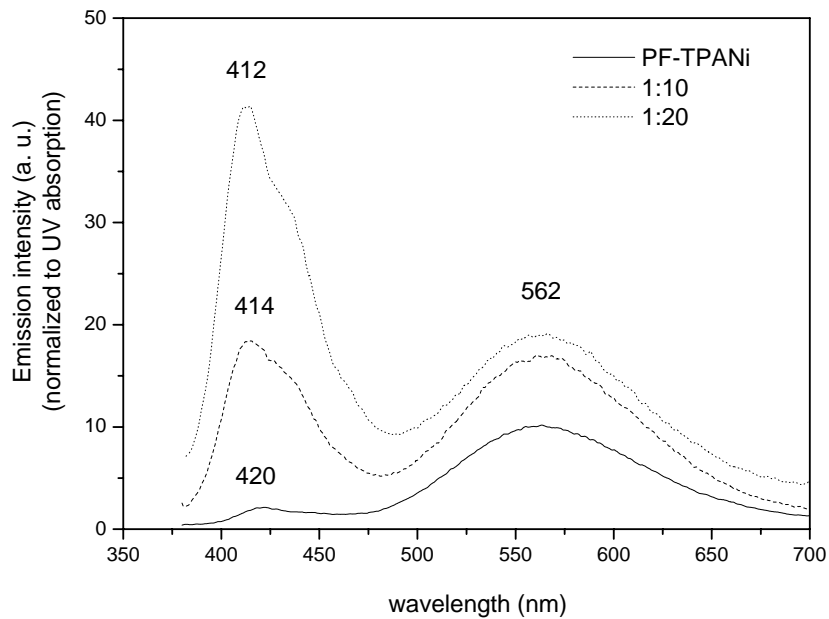


圖 42. PFTPANi film 和 PMMA 固態溶液放射光譜



3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量

為了探討用於元件的有機材料，我們先建立能階圖，來得知我們選用的材料特性，預測電子與電洞結合的位置及能量轉移的效果。

氧化電位：首先配置 10^{-3}M 的樣品及 0.1M 的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF_6) 之二氯甲烷溶液為電解液，通入氮氣 5 分鐘，以 Ag/Ag^+ 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) 為內參考電位，以白金絲為導電電極，白金電極為工作電極，掃描速度為 $50\text{mV}/\text{s}$ ，範圍為 $0\sim 2000\text{ mV}$ 。

還原電位：以無水的 THF 配置 10^{-3}M 的樣品及 0.1M 的 TBAPF_6 電解

液，通氮氣五分鐘，以 Ag/Ag^+ 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) 為內參考電位，以白金絲為導電電極，coating 在金(Au)上的汞電極為工作電極，掃描速度為 50mV/s ，範圍為 $0\sim-2000\text{ mV}$ 。

從 CV 圖中可讀取氧化起始電位($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$)、還原起始電位($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$)，再配合 UV-vis 的吸收光譜圖來建立元件分子電子能階圖。

我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值，其中氧化起始電位($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) 採用伏特為單位(vs. Fc/Fc^+)，常數為 4.8，為 ferrocene 相對於真空能階， E_g^{opt} 為 UV-vis 光譜開始吸收位置的能隙值。

$$\text{HOMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$$

$$\text{LUMO} = -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$$

為了了解高分子側鏈 (TPA 和 Naph)、高分子主鏈(即 polyfluorene) 和高分子本身(PF-TPANi)之電化學性質，我們分別由 CV 測量決定出這幾個單體或高分子的氧化、還原電位，結果統整於表 11 中，相對能階位置如圖 43 所示。

由 CV 圖(圖 45、圖 46)可見，PF-TPANi 在氧化、還原過程均呈現可逆(reversible) 的，側鏈取代基 TPA 和 Naph 分別只能測出氧化和還原電位，Naph 之 LUMO 3.03 V 及 HOMO 6.49 V 顯示其可作為電子傳輸材料或電洞阻擋材料。

由光學部分的實驗及電化學部分的資料，我們推測 PF-TPANi 的放光機

制如圖 44 所示 (以激發 polyfluorene 為例)。

表 11. PF-TPANi 及側鏈的氧化還原電位及 HOMO、LUMO

	UV(on set)		E_{onset}^{ox} , (V) ^a	E_{onset}^{red} , (V) ^a	HOMO, (eV) ^b	LUMO, (eV) ^c	E_g^{el} , (eV) ^d
	λ_{onset} , (nm)	E_g^{opt} , (eV)					
PF-TPANi	430	2.88	0.31	-1.72	5.11	3.08	2.03
TPA	330	3.64	0.30	na	5.10	1.46	3.64
Naph	363	3.41	na	-1.79	6.42	3.01	3.41
Polyfluorene	413	3.00	0.63	-2.58	5.43	2.22	3.21

^aPotential values are versus Fc/Fc⁺.

^bHOMO determined from onset oxidation.

^cLUMO determined from onset reduction.

^dElectrochemical bandgap $E_g^{el} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$.

^eDetermined from $\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g^{opt}$.

na : 無法從 CV 上測得

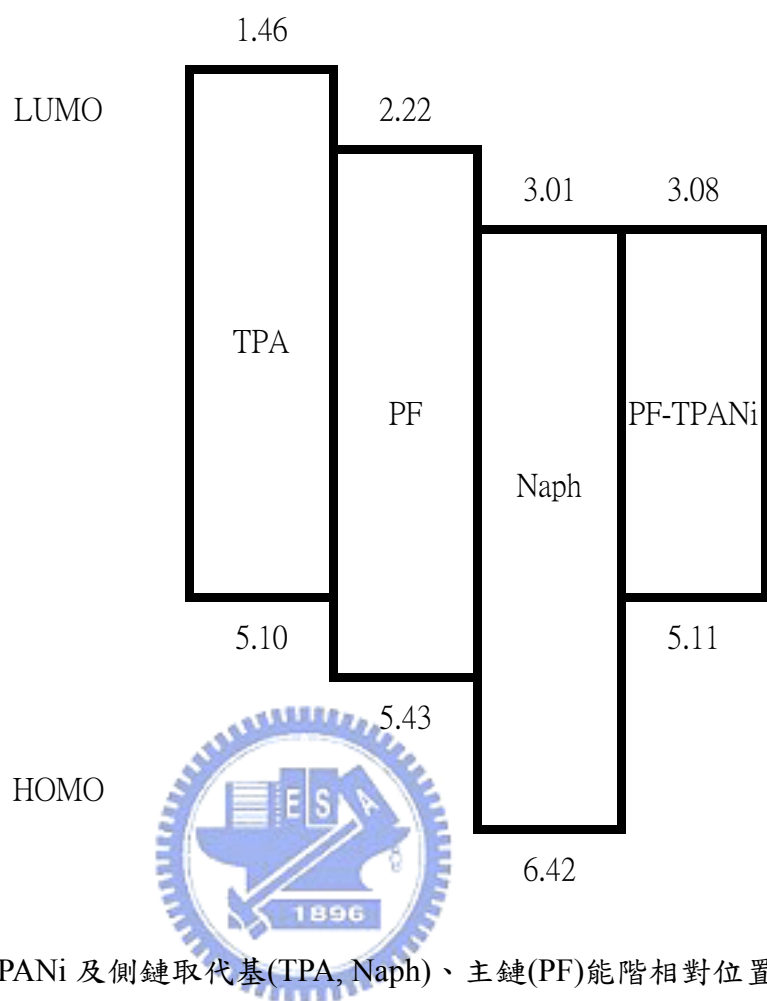


圖 43. PF-TPANi 及側鏈取代基(TPA, Naph)、主鏈(PF)能階相對位置示意圖

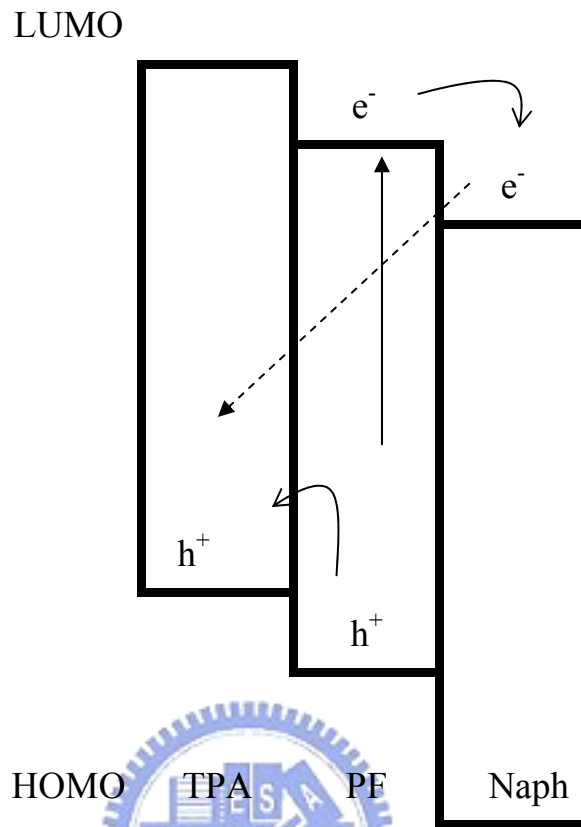


圖 44. PF-TPANi 放光機制示意圖

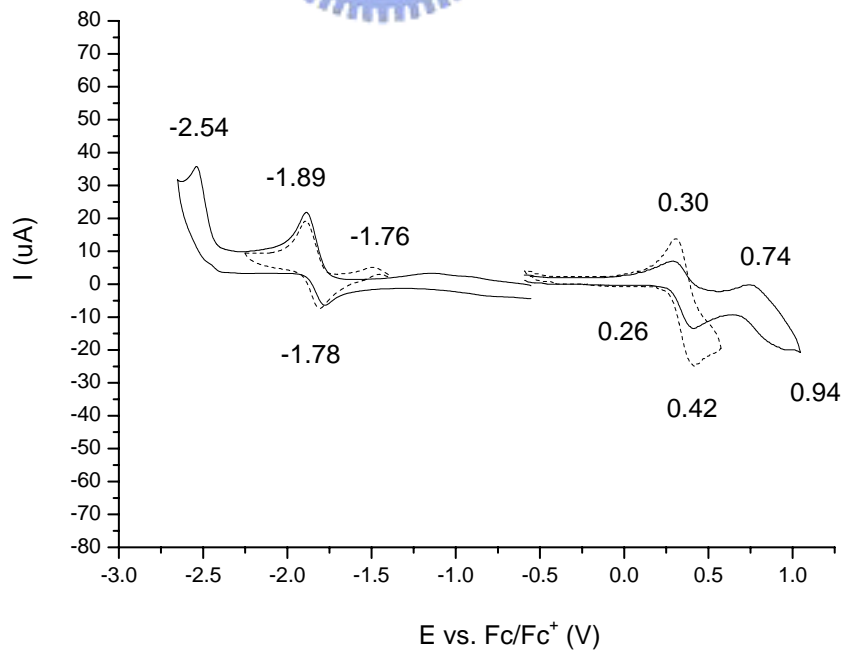


圖 45. PF-TPANi之solution-CV圖

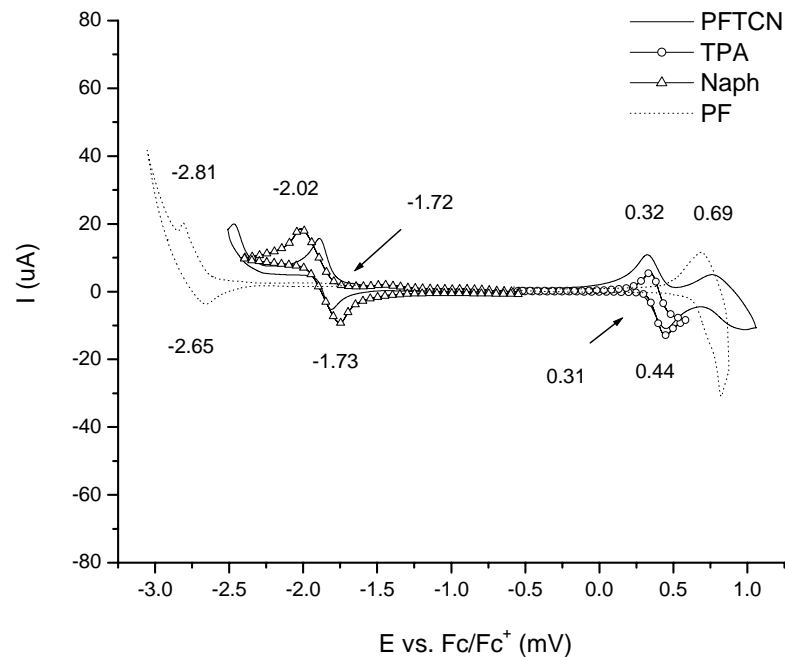


圖 46. PF-TPANi、TPA、Naph 及 polyfluorene 之 solution-CV 圖

3-5. 元件電激發光性質

3-5-1. 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測

3-5-1-1. ITO 玻璃之線路製備(pattern)

ITO 玻璃之線路製備(pattern)如 A 部分 3-5-1 節所述。

3-5-1-2. 高分子發光元件之製作

為了探討本研究所合成出之高分子聚合物的電激發光性質，我們製作了高分子發光二極體元件，元件方面結構為 ITO/PEDOT/polymer/TPBI/Mg:Ag/Ag。其中 ITO 基材與 Mg:Ag 分別為陽極和陰極，Ag 為保護層，TPBI 為電子傳輸及電洞阻隔層，平衡電子電洞傳輸速度，以提升元件

效能。為了改善 ITO 表面平整度並增加電洞注入效率，所以在 ITO 表面塗佈上一層具有高導電度及良好熱穩定性的 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 為電洞注入層。

元件製作如 A 部份 3-5-1-2. 高分子發光元件之製作所述。

元件 I 之發光層為 PF-TPANi，元件 II 之發光層為 polyfluorene 和 PF-TPANi 以重量比為 49.7 : 50.3 的比例混摻。

3-5-2. PF-TPANi 元件電激發光性質

為了研究 PF-TPANi 的電激發光性質，我們以 PF-TPANi 及 PF : PF-TPANi = 49.7 : 50.3 為發光層製成元件，元件結構如下：

Device I: ITO/PEDOT/PF-TPANi (50~70 nm)/ TPBI/Mg : Ag(1:10) /Ag

Device II: ITO/PEDOT/ PF:PF-TPANi=49.7:50.3 (50~70 nm)/ TPBI/Mg: Ag(1:10) /Ag

為了修飾 ITO 玻璃的平整度並降低電洞注入發光層的能障，所以在 ITO 上旋轉塗佈一層 PEDOT，做為電洞注入層，將高分子溶於 chlorobenzene 旋轉塗佈於 PEDOT，在真空下除去溶劑，再鍍上鎂銀合金。圖 47 為元件 BI 之電流密度-電壓-亮度圖；元件 BI 驅動電壓為 4.5 V (1.0cd/m²)，最大外部量子效率為 0.14 %。從元件 EL (圖 48) 可見，隨著電壓增加藍光部分 (430 nm) 的比例逐漸增強，其中可能的機制是 exciplex (558 nm) 的能量較低，所以在低電壓時，易被激發產生放光，相對的在電壓較高時，exciplex

的激發已經達到飽和，所以多餘的電荷激發使 PF 放光⁵⁷；此元件在操作電壓為 9V、11V 和 13V 時 CIE 座標分別為 (0.35, 0.41)、(0.32,0.39)和 (0.32,0.38)，均落於白光的範圍之內。

元件 BI 在電流密度為 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 得到的亮度為 $73\text{cd}/\text{m}^2$ ，Luminance efficiency 為 $0.37\text{cd}/\text{A}$ ，外部量子效率為 0.14% ；在電流密度為 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 得到的亮度為 $335\text{cd}/\text{m}^2$ ，Luminance efficiency 為 $0.34\text{cd}/\text{A}$ ，外部量子效率為 0.13% ，(表 12)。

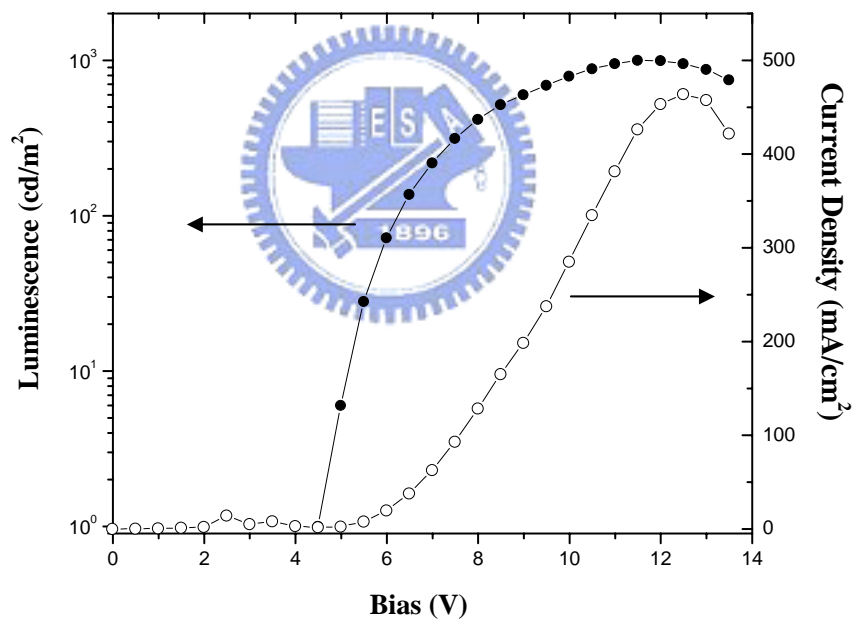


圖 47. Device BI 之電流密度-電壓-亮度 圖

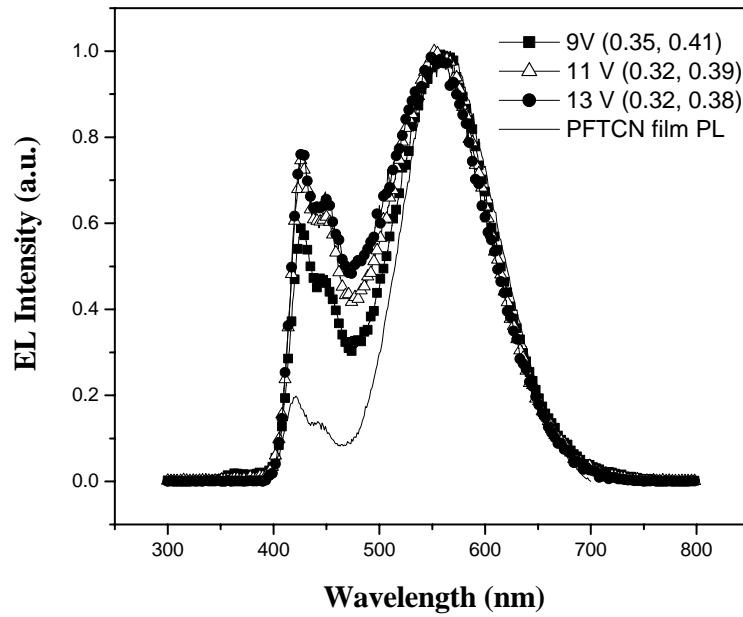


圖 48. Device BI 在不同電壓下 EL

表 12. ITO/PEDOT/PF-TPANi/TPBI/Mg:Ag 在電流密度 20 mA/cm² and 100 mA/cm² 的元件效率

	20 mA/cm ²	100 mA/cm ²
Voltage (V)	6.0	7.6
Brightness (cd/m ²)	73	335
Luminance efficiency (cd/A)	0.37	0.34
External quantum efficiency (%)	0.14	0.13
Max external quantum efficiency (%)		0.14
Max brightness (cd/m ²) ^a		999
CIE coordinates, (x ,y) ^b		0.32 ,0.38

^a At 11.5 V

^b At 13 V.

元件 BII 的驅動電壓為 5.5 V (1.0cd/m^2)，而元件 BI 的驅動電壓為 4.5V，可能的原因是在元件 BI 中，**PF-TPANi** 所佔的比例較多，所導入的電子、電洞傳輸片段使得元件電荷傳輸能力較好，而有較低的驅動電壓；元件 BII 最大外部量子效率為 0.79%，較元件 I 高出很多，這是因為在元件 BI 中，主要為 exciplex 的放光所以使得元件效率較差。

圖 49 為元件 BII 之電流密度-電壓-亮度圖，元件在操作電壓為 5V~13V 時的 EL 如圖 50 所示，其中 13V 時可看到 polyfluorene 因堆疊產生的放射，在電流密度為 20mA/cm^2 得到的亮度為 179cd/m^2 ，Luminance efficiency 為 0.90cd/A ，外部量子效率為 0.78%；在電流密度為 100mA/cm^2 得到的亮度為 855cd/m^2 ，Luminance efficiency 為 0.86cd/A ，外部量子效率為 0.75%，如表 13。



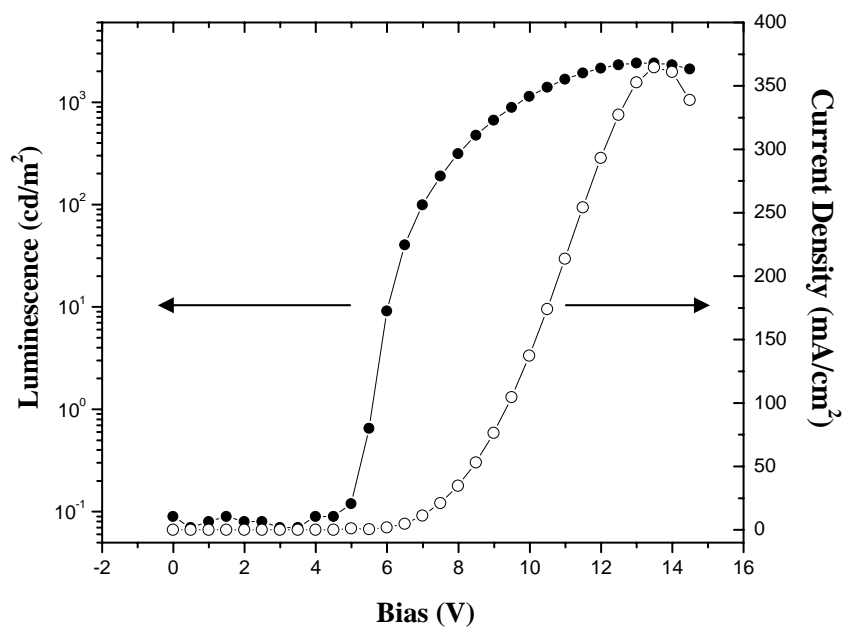


圖 49. Device BII 之電流密度-電壓-亮度 圖

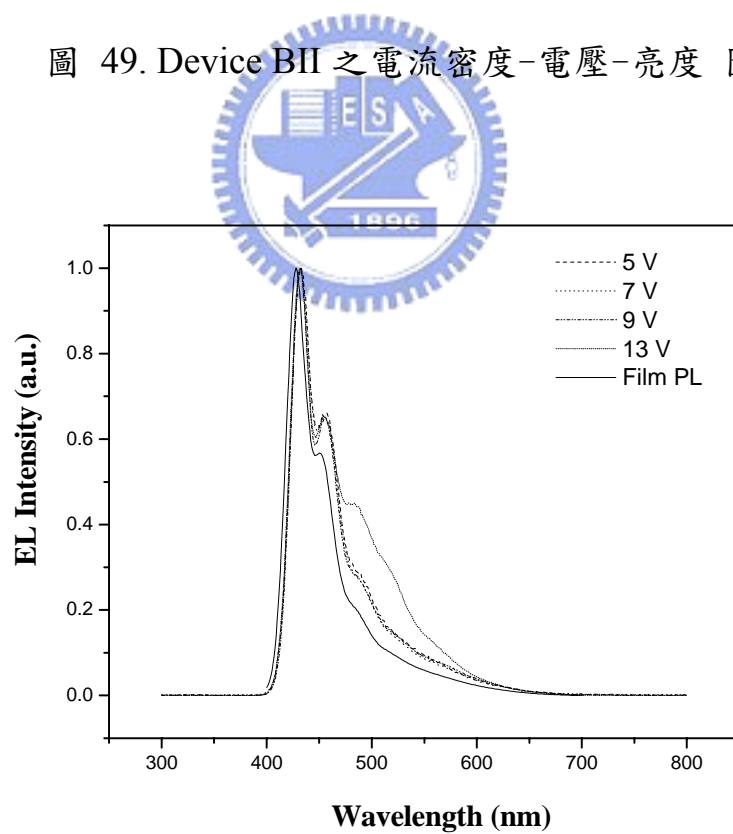


圖 50. Device BII 在不同電壓下 EL

表 13. ITO/PEDOT/PF:PF-TPANi=4:96/TPBI/Mg:Ag 在電流密度 20 mA/cm² 及 100 mA/cm² 的元件效率

	20 mA/cm ²	100 mA/cm ²
Voltage (V)	7.44	9.42
Brightness (cd/m ²)	179	855
Luminance efficiency (cd/A)	0.90	0.86
External quantum efficiency (%)	0.78	0.75
CIE coordinates, (x ,y) ^a	0.18,0.13	
Max brightness (cd/m ²) ^b	2406	

^a At 9 V.

^b At 13V



第四章 結論

我們以 polyfluorene 為主鏈，以化學鍵結方式導入具有電洞傳輸能力的 triphenylamine (TPA) 片段，及電子傳輸片段 1,8-naphthalimide (Naph)，以平衡 polyfluorene 高分子電洞和電子傳輸的能力，製成元件時所需的驅動電壓較低；在熱性質方面，因為 TPA 和 Naph 兩個大的側鏈取代基導入 fluorene 碳九位置，使得高分子鏈較不容易擾動，因此使高分子的玻璃轉移溫度增加。

另外以此高分子為發光材料製成元件時，側鏈取代基 TPA 和 Naph 之間會產生基態錯合物(exciplex)之長波長(558 nm)之放光，配合 PF 於藍光區域之放光，在 9~13 V 的電壓下均坐落於白光的範圍內，因此僅需要單層元件，不需要混摻其他小分子或高分子材料即可形成白光的目的，如此可以簡化白光 PLED 的製程。

參考文獻

1. Tnag, C.W.; Vanslyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610
2. Braun, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1991**, *58*, 1982
3. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Kraft, A.; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, *347*, 539
4. Wessling, R. A. *J. Polym. Sci. polym. Symp.* **1985**, *72*, 55
5. Staring, E. G. J.; Braun, D.; Rikken, G. L. J. A.; Demandt, R. J. C. E.; Kessener, Y. A. R. R.; Bouwmans, M.; Broer, D. *Synth. Met.* **1994**, *67*, 71
6. Iwatsuki, S.; Kubo, M.; Kumeuchi, T. *Chem. Lett.* **1991**, 1971
7. Papadimitrakopoulos, F.; Konstadinidis, K.; Miller, T. M.; Opila, R.; Chandross, E. A.; Galvin, M. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1563
8. Tran, V. H.; Massardier, V.; Nguyen, T. P.; Davenas, J. *Polymer* **1996**, *37*, 2061
9. Gilch, G. H.; Wheelwright, W. L. *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1337
10. Doi, S.; Kuwabara, M.; Noguchi, T.; Ohnishi, T. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4174
11. Wudl, F.; Höger, S.; Zhang, C.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. *Polym. Prep.* **1993**, *34*, 197
12. Salbeck, H. J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1666
13. Fukuda, M.; Sawada, K.; Morita, S.; Yoshino, K. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 855
14. Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30* L1941
15. Miyaura, N.; Yangi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513
16. Janietz, S.; Bradley, D.; Grell, M.; Inbasekaran, M.; Woo, E. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453
17. Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737

18. Cho, H. N.; Kim, D. Y.; Kim, J. K.; Kim, C. Y. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 293
19. Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Marcromolecules* **1997**, *30*, 7686
20. Cho, H. N.; Kim, D. Y.; Kim, Y. C.; Lee, J. Y.; Kim, C. Y. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 326
21. Cho, H. N.; Kim, J. K.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y. *Marcromolecules* **1999**, *32*, 1476
22. Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B.; *Nature* **1993**, *365*, 628
23. Moratti, S. C.; Cervini, R.; Holmes, A. B.; Baigent, D. R.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Grüner, J.; Hamer, P. J. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2117
24. Gurge, R. M.; Sarker, A.; Lahti, P. M.; Hu, B.; Karasz, F. E.; *Marcromolecules* **1996**, *29*, 4287
25. Grem, G.; Leditzky, G.; Ulrich, B.; Leising, G.; *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 36
26. Zhang, C.; von Seggern, H.; Pakbaz, K.; Kraabel, B.; Schmidt, H. W.; Heeger, A. J.; *Synth. Met.* **1994**, *62*, 35
27. Hu, B.; Yang, Z.; Karasz, F. E. *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 2419
28. Berresheim, A. J.; Muller, M.; Mullen, K. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747
29. Morgenroth, F.; Reuter, E.; Mullen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 631
30. Takahashi, S.; Kuroyama, Y.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Synthesis* **1980**, *8*, 627
31. Horie, H.; Takagi, A.; Hasebe, H.; Ozawa, T.; Ohta, K. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1063
32. Douglas, W. E.; Benfield, R. E.; Antipov, O. L.; Klapshina, L. G.; Kuzhelev, A. S.; Guy, D. M. H.; Jones, R. G.; Mustafa, A.; Domrachev, G. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3195
33. Stephens, E. B.; Tour, J. M. *Marcromolecules* **1993**, *26*, 2420
34. Wiesler, U. M.; Mullen, K. *Chem. Commun.* **1999**, *22*, 2293

35. Liao, L.; Pang, Y. *Marcromolecules* **2001**, *34*, 7300
36. Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416
37. King, B. S.; Kim, D. H.; Lim, S. M.; Kim, J.; Seo, M. L.; Bark, K. M.; Shin, S. C.; Nahm, K. *Marcromolecules* **1997**, *30*, 7196
38. Miller, J. N.; *Standard in Fluorescence Spectrometry*, Chapman and Hall: New York, 1982, pp 68-78
39. Gardeeki, J. A.; Maroncelli, M. *Applied Spectroscopy* **1998**, *52*, 1179
40. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D. *J. Chem. Edu.* **1999**, *76*, 1260
41. Kim, Y.; Zhu, Z.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 452
42. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296
43. Kido, J.; Shionoya, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2281
44. Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 815
45. Dodabalapur, A.; Rothberg, L. J.; Miller, T. M.. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2308
46. Deshpande, R. S.; Bulovic, V.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 888
47. Wang, Y. Z.; Sun, R. G.; Meghdadi, F.; Leising, G.; Epstein, A. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3613
48. Chao, C. I.; Chen, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 426
49. Wang, J. F.; Kawabe, Y.; Shaheen, S. E.; Morrell, M. M.; Jabbour, G. E.; Lee, P. A.; Anderson, J.; Armstrong, N. R.; Kippelen, B.; Mash, E. A.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *10*, 230
50. Tsai, M. L.; Liu, C. Y.; Hsu, M. A.; Chow, T. J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 550
51. Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Science* **1994**, *265*, 765
52. Lee, Y. Z.; chen, X.; Chen, M. C.; Chen, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 308

53. Langhals, H.; Jona, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 952
54. Shu, C. H.; Dodda, R.; Wu, F. I. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698
55. Mazzeo, M.; Pisignano, D.; Sala, F. D.; Thompson, J.; Blyth, R. I. R.; Gigli, G.; Sotgiu, G.; Barbarella, G. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 334
56. Thompson, J.; Blyth, R. I. R.; Mazzeo, M.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 560
57. Hu, B.; Karasz, F. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *93*, 1995

