

## A 部份

# PLED 之高熱穩定性藍光發光材料

## 第一章 序論

### 1-1. 前言

自從 1990 年，Cavendish 實驗室<sup>1</sup> 首先成功的以聚對苯乙烯 (poly(*p*-phenylene vinylene); PPV) 為發光材料，製程元件結構為 ITO / PPV / Ca 的黃綠光單層式高分子發光二極體後，高分子發光二極體的研究開始成為目前導電高分子的重要應用之一。

在三原色當中，綠光與紅光高分子發光材料在元件效率表現上已有不錯的表現，相較之下，藍光高分子材料仍然有相當大的改善空間，這是因為藍光需要具有較大的能階差 (band gap)，需要較高的驅動電壓，因此藍光材料必須具有更佳的热穩定性與抗氧化能力。雖然已經有許多藍光高分子材料已被研究過，例如：poly(*p*-phenylene)s<sup>2</sup>，poly(vinylcarbazole)s<sup>2</sup>，poly(oxadiazole)s<sup>2</sup>，及 polyfluorenes<sup>2</sup> 等。其中又以 polyfluorenes 系列為最佳藍光材料。

### 1-2. 聚萘(Polyfluorene)的歷史回顧

Polyfluorene 其實早在 PLED 開始發展之前就已經被合成出來<sup>3</sup>，但是其真正開始用於 PLED 則是在 1990 年代，其優異的分子特性一直被注意，因

此陸陸續續有其相關的研究被發表，在此將 polyfluorene 在 PLED 中的發展整理如下：

1989 年<sup>3</sup>：Fukuda 實驗室利用  $\text{FeCl}_3$  為催化劑，合成出第一個 polyfluorene，對其分子特性(溶解度、吸收/放射光譜、導電度等)有基本的研究。

1991 年<sup>4</sup>：polyfluorene 首次被製成單層藍光元件(ITO/DHF/Mg:In)。

1996 年<sup>5</sup>：對於 polyfluorenes 製成元件後的特性有較深入的研究。

1998 年<sup>6</sup>：Dow 化學公司以 polyTPD 為電洞傳輸層，製成雙層結構，試圖要提升元件效率及穩定性，但是沒有成功。

隨後 polyfluorene 開始被大量的研究與改良，包括在碳 9 位置上進行修飾，共聚物的導入，高分子鏈末端基團的修改等。直到目前為止，polyfluorene 的元件效率已從一開始的 0.3 %<sup>5</sup> 提升到 1.21 %<sup>7</sup> 以上。

### 1-3. 研究動機

聚芴高分子(polyfluorene)具有熱穩定性佳、高化學穩定性及優越的螢光量子效率，但是 polyfluorene 在加熱或高電壓下，在光譜上會因為分子堆疊效應或激發雙體(excimer)而出現拖尾的現象，因而影響光純度和光色穩定度。在本篇研究中，我們選擇在 fluorene 碳-9 位置接上剛硬的奎琳基團，構成一個 3D-cardo 結構，再共聚成 PF-Q 系列高分子。此大型取代基不但有機會減少鏈與鏈間的作用力，使得堆疊效應和激發複合體的放光減弱，對於熱性質也有很大的提升。一般有機物質傳導電洞的能力比傳導電子的

能力強很多，polyfluorene 的電洞傳導能力(hole mobility)<sup>8</sup> 高達  $3 \times 10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，因此具有電子傳輸特性的奎琳基團(2,4-diphenylquinoline)的導入，對於電子/電洞的再結合率應該會有很大的幫助。雖然文獻上有許多關於聚萘高分子的研究文章，但是具有電子傳輸特性的 polyfluorene 明顯不夠，而他們皆將電子傳輸基團直接導入主鏈上，擾亂了主鏈的光電性質。在此 cardo 結構則阻隔了側鏈和主鏈間的共軛，除去了側鏈基對主鏈的干擾因素，保留了 polyfluorene 本身的特性。

最後我們更進一步將具有電洞傳輸能力的 triphenylamine 側鏈基也導入 polyfluorene 中，合成出同時具有電子和電洞傳輸能力的 PF-QA 共聚高分子，期盼在電荷注入與熱性質方面都能有所提升。



## 第二章 實驗

### 2-1. 藥品

4-Fluoroacetophenone	購自 TCI
4-Fluoronitrobenzene	購自 TCI
18-Crown-6 ether	購自 TCI
Benzyl cyanide	購自 Aldrich
Iron (鐵粉)	購自 Lancaster
Diphenyl phosphate	購自 Lancaster
N, N-Dimethyl foramide	購自 Aldrich
Potassium carbonate	購自 SHOWA
Sodium hydroxide	購自 Lancaster
Celite	購自 SHOWA
Triethylamine	購自 Tedia
2-Aminobenzophenone	購自 Lancaster
Acetophenone	購自 Lancaster
Aliquat® 336	購自 Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自 Lancaster



Benzeneboronic acid

購自 Lancaster

Bromobenzene

購自 JANSSEN

上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑中 THF 經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾，溶劑中間-甲酚經過減壓蒸餾，Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) 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 ( Part A、B、C )

### 2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity Ynavo 500 MHz 核磁共振光譜儀、Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀與。

### 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。以清華大學及成功大學貴儀中心的 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 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

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

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器。

### 2-2-7. 凝膠滲透層析儀(GPC) (於本論文 Part A、B 中使用)

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。

### 2-2-8. 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

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

使用 Hitachi F-4599 的螢光儀。

### 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. 生命期(lifetime)測量設備(於本論文 Part C 中使用)

交通大學應用化學所王念夏老師實驗室 home-building transient emission system，以 Nd:YAG 雷射系統(355 nm 脈衝輸出/10ns)激發。所有樣品數據均以 double-exponential decay 進行分析得到生命期(lifetime)。

### 2-2-12. 昇華設備(於本論文 Part C 中使用)

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

### 2-2-13. X-光單晶繞射儀

使用台灣大學 *Siemens* SMART CCD XRD；圖為單晶晶體經 X 光單晶繞射儀收集繞射數據後，經由電腦結構分析軟體所繪製之分子結構圖。

### 2-2-14. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七賢股份有限公司。

### 2-2-15. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

### 2-2-16. 元件測量

使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon

photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

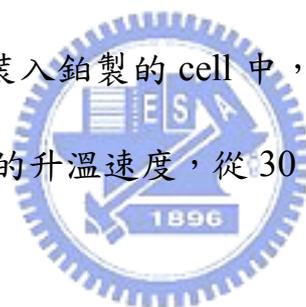
## 2-3. 性質測量

### 2-3-1. GPC 量測

以 polystyrene 為標準品，衝堤液為 THF，樣品濃度為 2 mg/mL THF，流速為 1 mL/min，Column 溫度設定為 45 °C。由樣品的訊號峰內插於標準品可得到一相對於標準品的分子量，進而換算出實際分子量。

### 2-3-2. TGA 測量

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 的條件下，以 10 °C/min 的升溫速度，從 30 °C 升溫至 900 °C 來觀察裂解情形。



### 2-3-3. DSC 測量

取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 50 mL/min 的條件下，做四階段式升溫 DSC 測試：

1. 升溫速率 20 °C/min，範圍為 30~300 °C，固定 5min
2. 升溫速率 -40 °C/min，範圍為 300~0 °C，固定 5min
3. 升溫速率 20 °C/min，範圍為 0~300 °C，固定 5min
4. 升溫速率 -40 °C/min，範圍為 300~0 °C，固定 5min。

### 2-3-4. 溶解度測試

取 0.5 mg 的樣品於試管中，加入 100 mg 溶劑。

### 2-3-5. 光學性質測量

Solution：利用逐步稀釋法配置樣品濃度在個別溶液中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 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：配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 0.5% (w/w)，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。

### 2-3-6. 螢光相對量子效率的測量

<溶液態>利用逐步稀釋法配置樣品濃度在 toluene 中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 0.05 左右。激發波長為 365 nm，Ex. slit 為 2.5 nm，Em. slit 為 5 nm，PMT voltage 為 700 V，螢光波長範圍為 385 ~ 600 nm。

<薄膜態>配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 0.5% (w/w)，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$  的石英玻璃當作基質，以轉速 2700 rpm / 99 sec\*2，旋轉塗佈於石英玻璃。激發波長為 375 nm，Ex. slit 為 5 nm，Em. slit 為 5 nm，PMT voltage 為 400 V，螢光波長範圍為 385 ~ 600 nm。

### 2-3-7. 電化學性質--氧化還原電位測量

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，此時電流即衰減下來。

<薄膜態>

配置 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF<sub>6</sub>) 的 Acetonitrile 為電解液 10 mL，通入氮氣 10 分鐘，將待測樣品配置為 1 mg/100 mg 的甲苯溶液，以 2000 rpm/10 sec 旋轉塗佈於工作電極上，Ag/Ag<sup>+</sup>為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>)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 ~ -2500 mV。



<溶液態>

在氧化電位的測量中，在定量瓶中配置 10<sup>-3</sup> M 的樣品及 0.1 M 的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) 之 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 為電解液 10 mL，通入氮氣 10 分鐘，而在還原電位的測量中，以無水的 THF 配製同樣濃度的樣品與電解質。以 Ag/Ag<sup>+</sup>為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>)為內參考電位，白金絲為導電電極，氧化時以白金電極為工作電極，還原時以鍍在金(Au)上的汞電極為工作電極，掃瞄速率為 50 mV/S，範圍 0 ~ 2000 mV 與 0 ~ -2500 mV。

### 2-3-8. 薄膜熱穩定性測量

以 2-3-5.節方式製備薄膜，測量加熱前吸收/放射光譜。然後於氮氣下在

150 °C 加熱 20 小時，測量加熱後吸收/放射光譜。

### 2-3-9. 生命期(lifetime)測量(Part C 使用)

由交通大學應用化學所王念夏老師實驗室駱立洋學長代為測量。

### 2-3-10. 磷光量子效率的測量

將 sample 溶於 THF 中，利用逐步稀釋使其 UV-Vis 吸收值在 0.05 左右，以 freeze-pump-thaw cycle 方式進行除氧(三次)，激發波長為 360 nm，Ex. slit 為 2.5 nm，Em. slit 為 5 nm，PMT voltage 為 700 V，波長範圍為 500~700 nm。標準參考品：quinine sulfate 溶於 1 N 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，以 360 nm 波長激發的量子效率為 0.564。<sup>16</sup>

### 2-3-11. OLED 元件製作

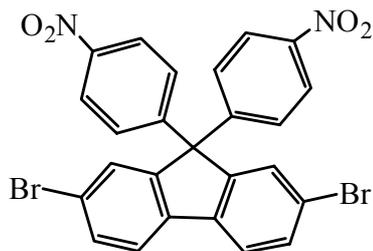
委託中研院陶雨臺博士實驗室製作成元件。



## 2-4. 合成部份

### 1. 2,7-Dibromo-9,9-di(4-nitrophenyl)fluorene 化合物 A1.

在氮氣下，將 2,7-dibromofluorene(3.00 g, 9.26 mmol)，4-fluoronitrobenzene (2.74 g, 19.4 mmol)，DMF(15 mL)，碳酸鉀<sub>(s)</sub>(3.83 g, 27.8 mmol)，加入雙頸瓶中，昇溫至 160 °C，迴流 8 小時。反應結束，將反應液滴入蒸餾水中，過濾，烘乾。以乙酸乙酯：正己烷為 1：3 進行管柱層析分離，得黃色固體產物 3.58 g，產率 68.4 %。



**A1**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.28(d, 4 H,  $J = 8.8$  Hz), 7.41(d, 2 H,  $J = 1.2$  Hz), 7.56(dd, 2 H,  $J = 8.2, 1.4$  Hz), 7.65(d, 2 H,  $J = 8.1$  Hz), 8.14(d, 4 H,  $J = 8.8$  Hz)(附圖 1)

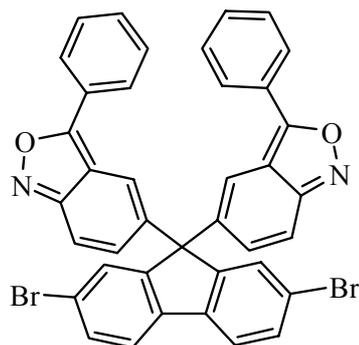
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  65.2, 122.3, 122.6, 124.2, 128.7, 129.0, 132.3, 138.1, 147.4, 150.3, 150.5(附圖 2)

HRMS [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] calcd. for  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$  564.9398, found 564.9400.

Anal. Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ : C, 53.03; H, 2.49; N, 4.95. Found: C, 53.32; H, 2.87; N, 4.97.

## 2. 2,7-Dibromo-9,9-bis[5-(3-phenyl-2,1-benzisoxazolyl)]fluorene 化合物 A2.

在氮氣下，將氫氧化鈉(1.77 g, 44.2 mmol)和甲醇(25 mL)加入雙頸瓶中，攪拌至完全溶解，接著加入 THF(15 mL)。在冰浴下，慢慢加入 benzyl cyanide(1.02 mL, 8.83 mmol)，攪拌 5 分鐘，持續冰浴，接著加入化合物 A1 (2.50 g, 4.42 mmol)，繼續攪拌 5 分鐘，升溫至 80 °C，反應 2 小時。反應結束，在冰浴下，加入約 5 mL 的甲醇，過濾，用蒸餾水：甲醇(體積比)為 4：1 沖洗，烘乾。用甲苯進行管柱層析分離，得淡黃色固體產物 1.79 g，產率 57.1 %。



**A2**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.21(dd, 2 H,  $J = 9.5, 1.6$  Hz), 7.43–7.49(m, 6 H), 7.53(s, 2 H), 7.56–7.61(m, 6 H), 7.67(d, 2 H,  $J = 8.4$  Hz), 7.79 (dd, 4 H,  $J = 8.0, 1.8$  Hz) (附圖 3)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  65.1, 114.1, 116.6, 118.6, 122.1, 122.2, 126.5, 128.0, 129.0, 129.4, 130.5, 131.78, 131.85, 138.3, 138.9, 151.0, 157.0, 165.0 (附圖 4)

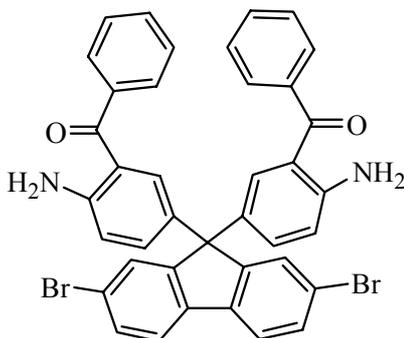
HRMS [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] calad. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{23}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$  709.0127, found 709.0127.

Anal. Calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 65.94; H, 3.12; N, 3.94. Found: C, 66.18; H, 3.47; N, 3.83.

### 3. 2,7-Dibromo-9,9-bis(4-amino-3-benzoylphenyl)fluorene 化合物 A3.

在氮氣下，將冰醋酸(10 mL)和化合物 A2(1.00 g, 1.41 mmol)置入雙頸瓶中，攪拌至完全溶解後，昇溫至 95~100 °C 之間，加入鐵粉(0.58 g, 10.4 mmol)及蒸餾水(2~3 mL)，反應 2 小時。反應結束，降至室溫，以飽和碳酸氫鈉(aq)中和至中性後，再用乙酸乙酯萃取，取有機層，加入硫酸鎂(s)除水，用矽藻土(Celite)過濾，濃縮，烘乾。以乙酸乙酯再結晶，得黃色固體產物 700 mg，

產率 69.5 %。



**A3**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.63(d, 2 H,  $J = 8.6$  Hz), 7.09(dd, 2 H,  $J = 8.6$ , 2.1 Hz), 7.15 (d, 2 H,  $J = 2.0$  Hz), 7.34(s, 2 H), 7.37(s, 2 H), 7.40(s, 2 H), 7.42–7.47(m, 10 H)(附圖 5)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  63.5, 117.5, 117.8, 121.6, 121.7, 128.1, 128.6, 129.1, 130.80, 130.84, 131.4, 133.4, 133.7, 137.7, 139.2, 149.6, 153.0, 198.4 (附圖 6)

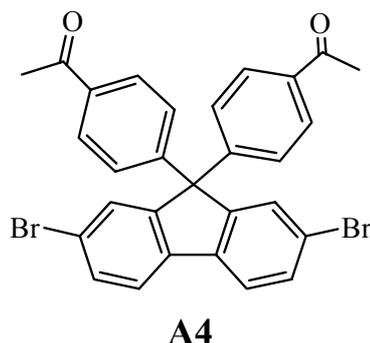
HRMS( $m/z$ ) : [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] calad. For  $\text{C}_{39}\text{H}_{27}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$  713.0439, found 713.0438.

Anal. Calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ : C, 65.56; H, 3.67; N, 3.92. Found: C, 65.45; H, 4.14; N, 3.81.

#### 4. 2,7-Dibromo-9,9-bis(4-acetylphenyl)fluorene 化合物 A4.

在氮氣下，將 2,7-dibromofluorene(3.47 g, 10.7 mmol)，4-fluoroacetophenone (3.40 g, 24.6 mmol)，DMF(18 mL)，碳酸鉀<sub>(s)</sub> (4.43 g, 32.1 mmol)，加入雙頸瓶中，昇溫至 160 °C，迴流 27 小時。反應結束，冷卻至室溫，將反應液滴入蒸餾水中，過濾，烘乾。以乙酸乙酯：正己烷為 1：

6 進行管柱層析分離，得黃色固體產物 3.94 g，產率 65.8 %。



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.55(s, 6 H), 7.20(dd, 4 H,  $J = 6.7, 1.8$  Hz), 7.43(d, 2 H,  $J = 1.6$  Hz), 7.52(dd, 2 H,  $J = 8.1, 1.8$  Hz), 7.61(d, 2 H,  $J = 8.1$  Hz), 7.85(dd, 4 H,  $J = 6.8, 1.8$  Hz).(附圖 7)

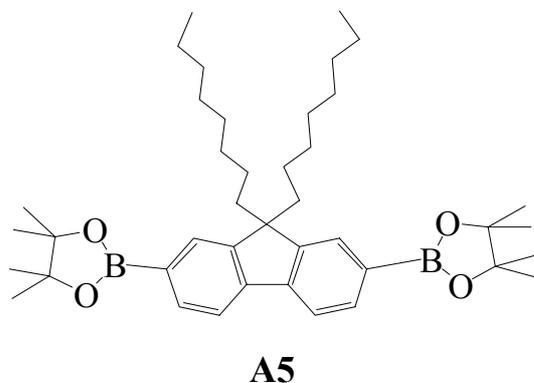
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  26.6, 65.5, 121.9, 122.1, 128.0, 128.8, 129.1, 131.6, 136.2, 138.1, 149.0, 151.4, 197.4. (附圖 8)

HRMS [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] calcd. for  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}^{79}\text{Br}_2\text{O}_2$  558.9908, found 558.9908.

Anal. Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$ : C, 62.17; H, 3.60. Found: C, 62.30; H, 3.89.

### 5. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-9,9-dioctylfluorene 單體 A5.

由本實驗室根據文獻<sup>11</sup>合成所得。





H,  $J = 8.2, 1.4$  Hz), 8.20(d, 2 H,  $J = 8.8$  Hz). (附圖 9)

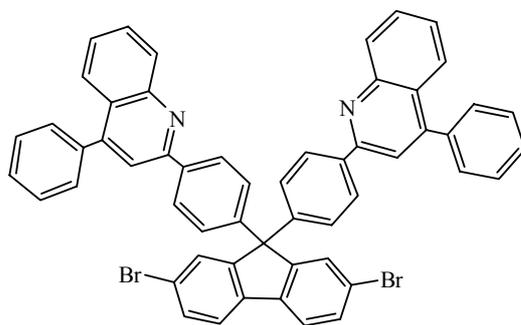
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  65.4, 119.6, 121.8, 121.9, 124.1, 125.0, 127.5, 128.4, 128.5, 128.8, 129.0, 129.4, 130.7, 131.0, 137.5, 138.0, 139.5, 141.5, 148.1, 148.9, 152.1, 157.3. (附圖 10)

HRMS [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] calcd. for  $\text{C}_{55}\text{H}_{35}\text{N}_2^{79}\text{Br}_2$  881.1167, found 881.1165.

Anal. Calcd for  $\text{C}_{55}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Br}_2$ : C, 74.84; H, 3.88; N, 3.17. Found: C, 74.65; H, 4.19; N, 3.25.

## 8. 單體 Q2.

將化合物 A4(1.00 g, 1.79 mmol), 2-aminobenzophenone(739 mg, 3.75 mmol), diphenyl phosphate(2.23 g, 8.93 mmol)加入雙頸瓶中。在 50 °C 下, 抽真空 1 小時。冷卻至室溫, 加入間-甲酚(1.00 mL), 在 65 °C 下攪拌至完全溶解, 升溫至 140 °C, 反應 3 小時。反應結束, 降至室溫, 用三乙胺: 甲醇(體積比)為 1:10 的混合溶液進行再沉澱, 過濾, 烘乾, 用乙酸乙酯: 甲苯為 1:50 進行管柱層析分離, 得白色粉狀產物 530 mg, 產率 67.3%。



**Q2**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.35(d, 4 H,  $J = 8.4$  Hz), 7.43–7.54(m, 14 H), 7.58(d, 2 H,  $J = 1.6$  Hz), 7.61(d, 2 H,  $J = 8.1$  Hz), 7.71(ddd, 2 H,  $J = 8.4, 7.0,$

1.3 Hz), 7.76(s, 2 H), 7.90(d, 2 H,  $J = 7.6$  Hz), 8.07(d, 4 H,  $J = 8.4$  Hz), 8.23(d, 2 H,  $J = 8.4$  Hz)(附圖 11)

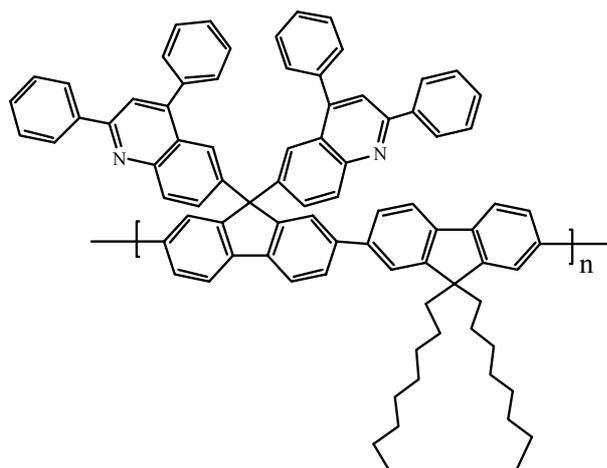
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  65.4, 119.3, 121.7, 122.0, 125.6, 125.7, 126.4, 127.9, 128.5, 128.6, 129.45, 129.53, 131.2, 138.1, 138.2, 138.8, 145.4, 148.7, 149.3, 152.5, 156.4. (附圖 12)

HRMS [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] calcd. for  $\text{C}_{55}\text{H}_{35}\text{N}_2^{79}\text{Br}_2$  881.1167, found 881.1163.

Anal. Calcd for  $\text{C}_{55}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Br}_2$ : C, 74.84; H, 3.88; N, 3.17. Found: C, 74.67; H, 4.02; N, 3.09.

## 9. 高分子 PF-Q1.

將單體 Q1(200 mg, 227  $\mu\text{mol}$ )，單體 A5(146 mg, 227  $\mu\text{mol}$ )，dry toluene(3.5 mL)，碳酸鉀<sub>(aq)</sub>(2.0 M, 1.98 mL)，Aliquat® 336 (~28 mg)加入雙頭瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6 mg, 2.5 mol%)並將反應升溫至 100~110 °C，劇烈攪拌 72 小時。冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid(58.9 mg, 480  $\mu\text{mol}$ )，反應 12 小時。降至室溫，加入 bromobenzene(75.8 mg, 480  $\mu\text{mol}$ )，反應 12 小時。將反應降至室溫，用甲醇(100 mL)進行再沉澱，隨後立即快速加入等量的蒸餾水，攪拌 20 分鐘，過濾，烘乾。將粗產物溶於三氯甲烷(~5 mL)後，過濾，以甲醇(100 mL)進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 48 小時，烘乾，稱重，得產物 179 mg，產率 72.8 %。



**PF-Q1**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.65–0.69(m, 10 H), 0.97(br, 20 H), 2.02(br, 4 H), 7.14–7.20(m, 6 H), 7.35–7.53(m, 15 H), 7.64(d, 2 H,  $J = 6.3$  Hz), 7.77–7.84(m, 9 H), 7.93(d, 2 H,  $J = 8.3$  Hz), 8.14(d, 4 H,  $J = 6.8$  Hz), 8.26(br, 2 H)(附圖 13)

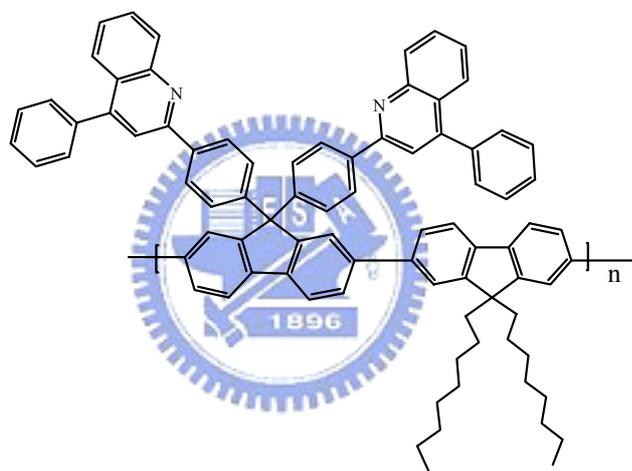
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.0, 22.4, 23.9, 29.1, 29.2, 29.9, 31.6, 40.4, 55.4, 65.6, 119.6, 120.1, 120.5, 120.8, 124.1, 125.1, 125.3, 126.2, 127.0, 127.6, 128.2, 128.3, 128.8, 129.0, 129.3, 130.3, 130.8, 137.6, 138.8, 139.5, 139.9, 140.1, 141.2, 143.2, 148.0, 149.1, 151.3, 151.7, 157.0 (附圖 14)

Anal. Calcd for  $(\text{C}_{84}\text{H}_{74}\text{N}_2)_n$ : C, 90.76; H, 6.72; N, 2.52. Found: C, 90.79; H, 6.76; N, 2.55.

## 10. 高分子 PF-Q2.

將單體 **Q2**(200 mg, 227  $\mu\text{mol}$ )，單體 **A5**(146 mg, 227  $\mu\text{mol}$ )，dry toluene(3.5 mL)，碳酸鉀<sub>(aq)</sub> (2.00 M, 1.98 mL)，Aliquat® 336 (28.0 mg, 0.07 mmol)加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。

開大氮氣，快速加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (6 mg, 2.5 mol%) 並將反應升溫至 100~110 °C，劇烈攪拌 72 小時。冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid (58.9 mg, 0.48 mmol)，反應 12 小時。降至室溫，加入 bromobenzene (75.8 mg, 0.48 mmol)，反應 12 小時。將反應降至室溫，用甲醇進行再沉澱，隨後立即快速加入等量的蒸餾水，攪拌 20 分鐘，過濾，烘乾。將粗產物溶於三氯甲烷 (~ 5 mL) 後，過濾，並以甲醇 (100 mL) 進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置 (丙酮) 清洗 48 小時，烘乾，稱重，得產物 194 mg，產率 78.9 %。



**PF-Q2**

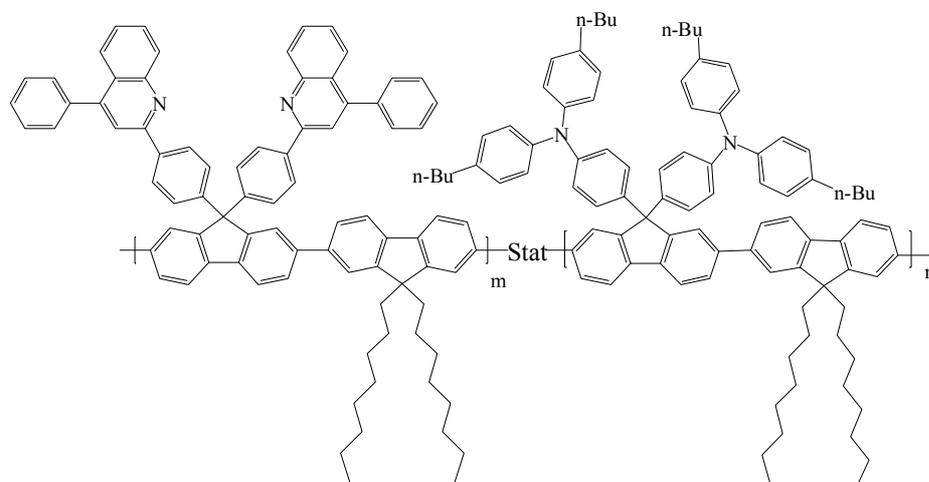
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.64–0.74(m, 10 H), 1.03(br, 20 H), 2.03(br, 4 H), 7.42–7.58(m, 20 H), 7.67–7.76(m, 10 H), 7.86–7.94(m, 4 H), 8.09(d, 4 H,  $J = 8.0$  Hz), 8.20(d, 2 H,  $J = 8.0$  Hz) (附圖 15)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.4, 22.5, 23.8, 29.1, 30.0, 31.6, 40.3, 55.3, 65.6, 119.4, 120.0, 120.6, 120.9, 121.3, 124.9, 125.0, 125.6, 125.7, 126.3, 127.2, 127.4, 127.8, 128.4, 128.5, 128.9, 129.5, 130.1, 138.3, 138.5, 139.0, 140.1, 141.5, 147.1, 148.8, 149.1, 151.5, 151.8, 156.8 (附圖 16)

Anal. Calcd for  $(C_{84}H_{74}N_2)_n$ : C, 90.76; H, 6.72; N, 2.52. Found: C, 87.57; H, 6.80; N, 2.43

## 11. 高分子 PF-QA.

將單體 **Q2**(128 mg, 145  $\mu$ mol) , 單體 **A6** (150 mg, 145  $\mu$ mol) , 單體 **A5** (186 mg, 290  $\mu$ mol) , dry toluene(4.00 mL) , 碳酸鉀<sub>(aq)</sub> (2.00 M, 2.49 mL) , Aliquat® 336 (35.0 mg, 0.09 mmol)加入雙頸瓶中, 進行除氧充氮氣。60 °C下, 攪拌至完全溶解。開大氮氣, 快速加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(~5 mg)並將反應升溫至 100~110 °C, 劇烈攪拌 72 小時。冷卻至室溫, 加入 benzenboronic acid(37.1 mg, 0.31 mmol) , 反應 12 小時。降至室溫, 加入 bromobenzene (47.9 mg, 0.31 mmol) , 反應 12 小時。將反應降至室溫, 用甲醇進行再沉澱, 隨後立即快速加入等量的蒸餾水, 攪拌 20 分鐘, 過濾, 烘乾。將粗產物溶於三氯甲烷(~5 mL)後, 過濾, 並以甲醇(100 mL)進行 2 次再沉澱, 再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時, 烘乾, 稱重, 得產物 283 mg, 產率 76.4 %。



**PF-QA**

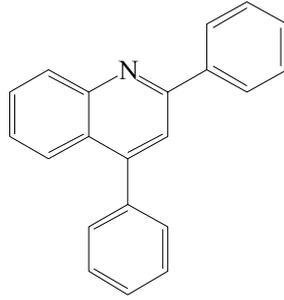
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.63–0.75(m, 16 H), 0.85–0.90(m, 12 H), 1.04(m, 40 H), 1.23–1.35(m, 12 H), 1.53(m, 8 H), 2.03(br, 8 H), 2.50(m, 8 H), 6.88–6.98(m, 20 H), 7.15(d, 4 H,  $J = 6.8$  Hz), 7.50–7.89(m, 46 H), 8.08–8.18(m, 6 H) (附圖 17)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.0, 14.0, 22.4, 22.5, 23.9, 29.2, 30.0, 31.7, 33.6, 35.0, 40.3, 55.3, 64.7, 65.6, 119.4, 120.0, 120.2, 120.6, 121.4, 121.5, 121.8, 124.6, 125.7, 126.2, 126.7, 127.2, 127.8, 128.6, 128.8, 129.1, 129.5, 130.1, 137.5, 138.3, 138.5, 138.8, 139.0, 140.0, 141.0, 141.5, 145.3, 146.7, 147.0, 148.8, 149.1, 151.8, 152.8, 156.7 (附圖 18)

Anal. Calcd for  $(\text{C}_{178}\text{H}_{180}\text{N}_4)_n$ : C, 90.00; H, 7.64; N, 2.36. Found: C, 88.97; H, 7.45; N, 2.46.

## 12. 2,4-Diphenylquinoline 化合物 dpq.<sup>9</sup>

在氮氣下，將 2-aminobenzophenone(1.00 g, 5.07 mmol), acetophenone(0.97 g, 8.08 mmol), diphenyl phosphate(6.30 g, 25.2 mmol), 間-甲酚(3.88 mL)置入雙頸瓶中。充氮氣 20 分鐘後，將溫度升至 90 °C。1 小時後，將溫度升至 140 °C，反應 4 小時。冷卻後，將 100 mL 的二氯甲烷和 100 mL 的 10 %  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  加到反應混合物中，取有機層，以蒸餾水洗至中性，再用硫酸鎂<sub>(s)</sub>除水，過濾，減壓濃縮除去溶劑。以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 50 進行管柱層析分離，得白色結晶狀產物 1.16 g，產率 82.1 %。



**dpq**

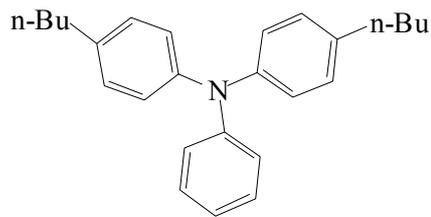
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.43–7.55(m, 9 H), 7.73(td, 1 H,  $J = 1.2, 7.0$  Hz), 7.82(s, 1 H), 7.91(d, 1 H,  $J = 8.3$  Hz), 8.19(dd, 2 H,  $J = 1.2, 7.0$  Hz), 8.28(d, 1 H,  $J = 8.4$  Hz) (附圖 19)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  119.4, 125.6, 125.7, 126.4, 127.6, 128.4, 128.6, 128.8, 129.4, 129.5, 129.6, 129.9, 138.3, 139.4, 148.6, 149.4, 156.8 (附圖 20)

GC-MS(m/e): 280( $\text{M}^+ - 1$ ), 281( $\text{M}^+$ )

### 13. 化合物 tpa.

由本實驗室曾雅嫻學妹所提供。



**tpa**

## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部份

#### 3-1-1. 化合物 A1、A4 的合成

反應流程如 **Scheme 1** 所示，以本實驗室所合成之 2,7-dibromofluorene 為起始物，由於 fluorene 九號碳上的 methylene group 為酸性，所以我們利用  $K_2CO_3$  來剝離 fluorene 九號碳上面的氫，使之成為親核基團，讓 4-fluoroarenes 能與 fluorenyl anion 進行  $S_N2$  親核取代反應。

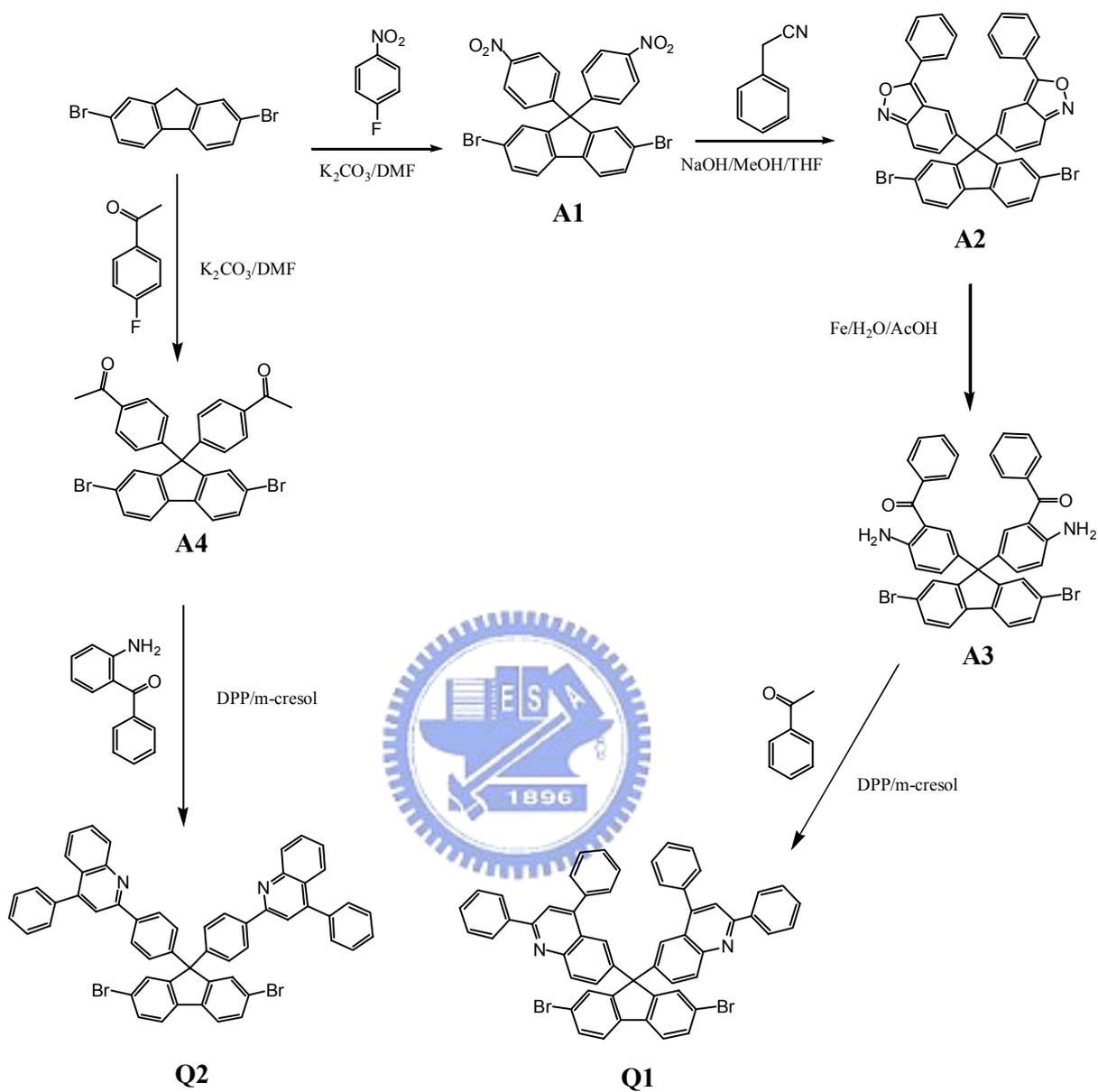
#### 3-1-2. 單體 Q1、單體 Q2、化合物 dpq 的合成

反應流程如 **Scheme 1**、**Scheme 4** 所示，在強脫水試劑 DPP (diphenyl phosphate) 和 *m*-cresol 的酸性催化下，進行 **Friedländer condensation** 反應<sup>10</sup>。此反應所使用的 *m*-cresol 須經過減壓蒸餾的純化。其中 **Scheme 1** 反應結束後將反應液滴入含 10 % triethylamine 的甲醇溶液中是因為單體 Q1 和單體 Q2 不溶於甲醇，並且 triethylamine 可中和殘留的 DPP。

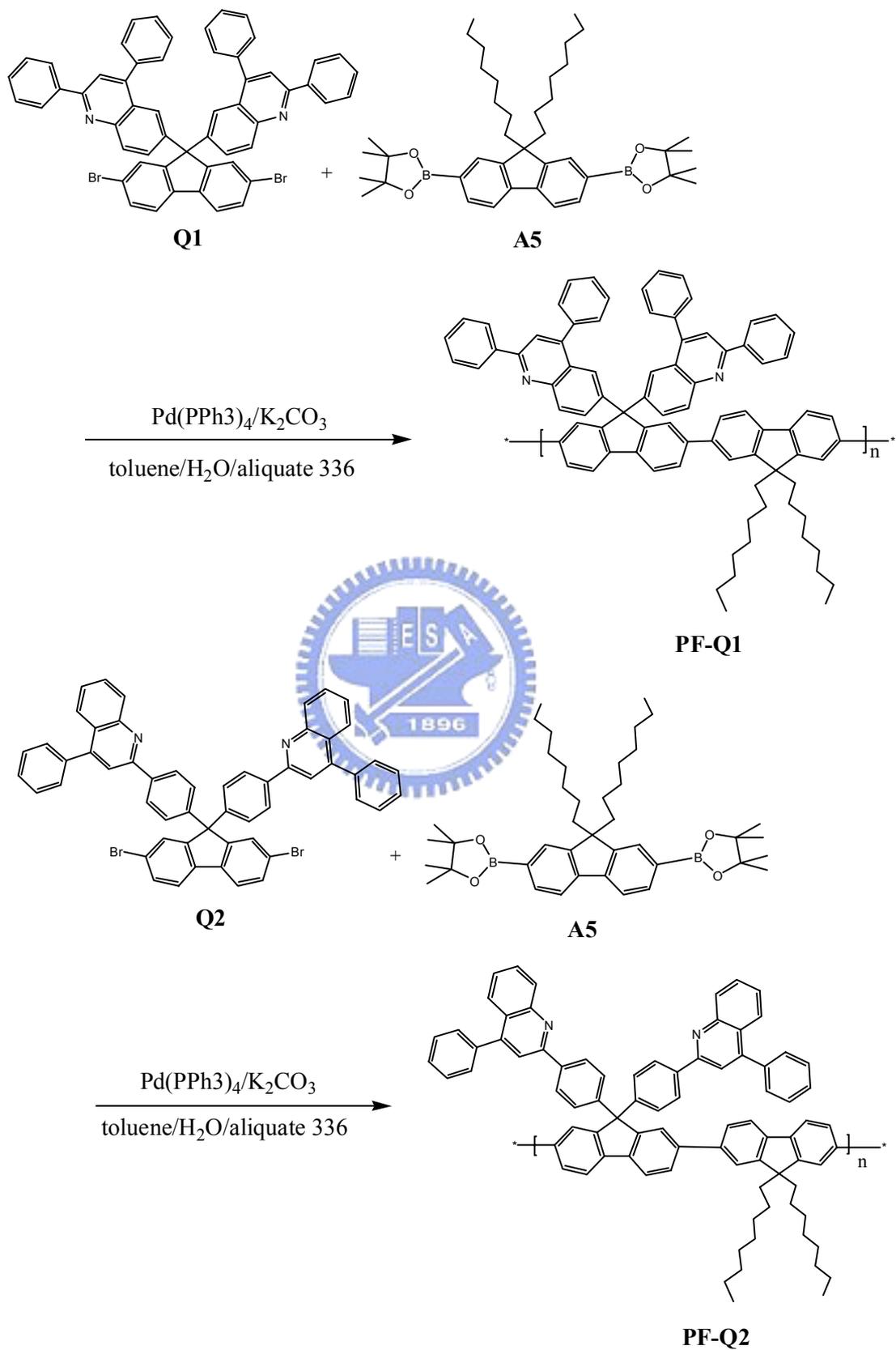
#### 3-1-3. 聚合反應

PF-Q1、PF-Q2、PF-QA 高分子的合成，如 **Scheme 2**、**Scheme 3** 所示，在  $Pd(PPh_3)_4$  的催化下進行 **Suzuki Coupling** 反應，並且在反應結束之前分別加入 benzene boronic acid 和 bromobenzene 來消除高分子鏈末端未反應的官能基。經過再沉澱純化後，再放入 Soxhlet extraction 裝置中，並以熱丙酮進行連續萃取，以除去寡聚物(oligomer)與其他雜質。

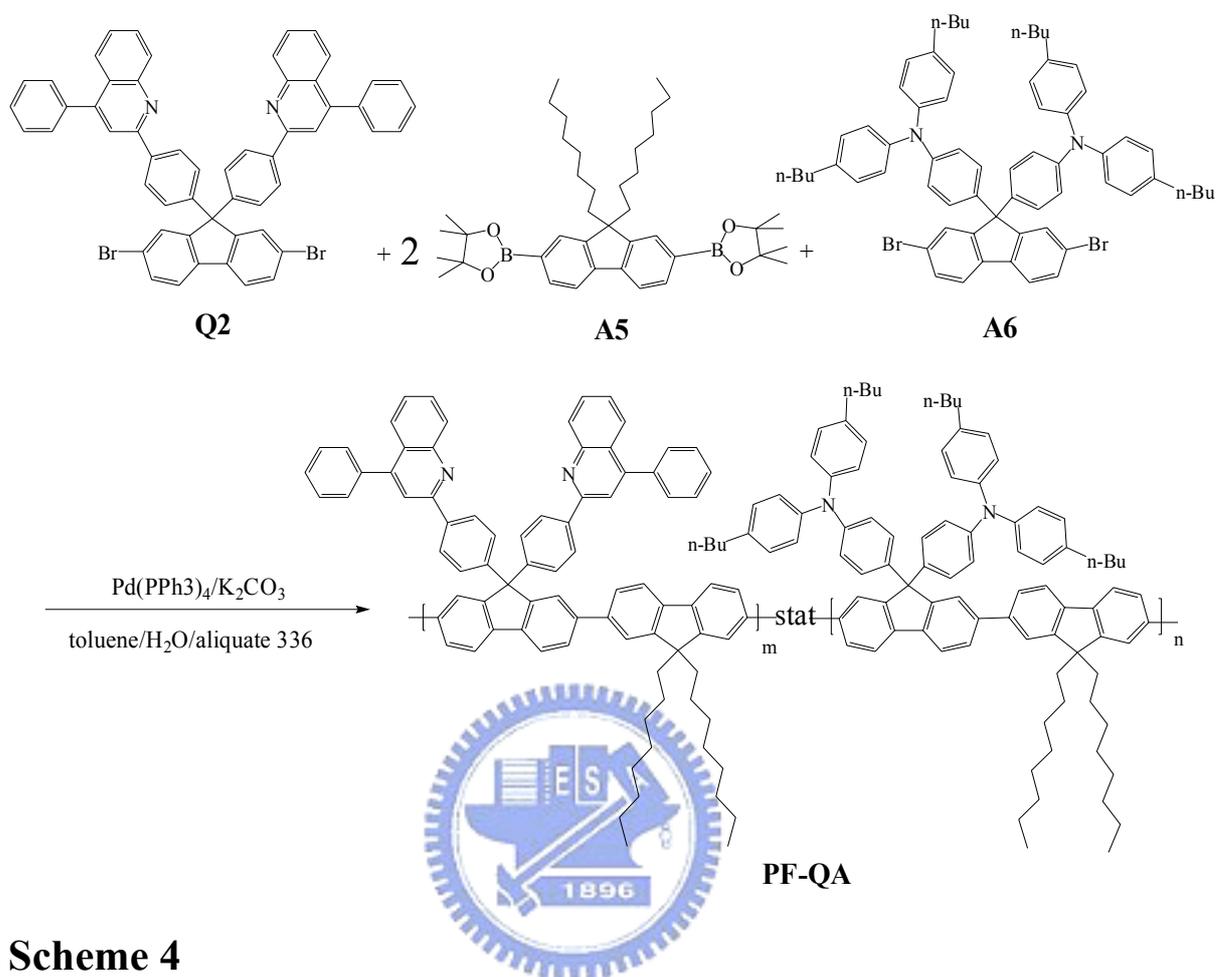
# Scheme 1



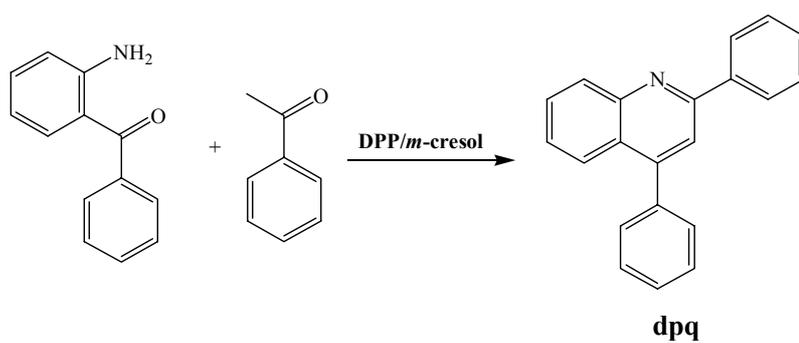
## Scheme 2



### Scheme 3



### Scheme 4



## 3-2. 物理性質

### 3-2-1. GPC 量測

GPC 測量結果如表 A-1.所示：

表 A-1. PF-Q 系列之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	$M_w/M_n$
PF-Q1	2.3	6.7	2.91
PF-Q2	4.0	21.0	5.25
PF-QA	2.7	12.0	4.44

$M_n$ ：數目平均分子量

$M_w$ ：重量平均分子量

$M_w / M_n$  (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以判斷高分子的熱穩定性。

在萸的碳-9位置上導入剛性、巨大的奎琳側鏈基，形成cardo結構，使得 PF-Q1和PF-Q2的玻璃轉移溫度( $T_g$ ) 分別提升到191 °C和 207 °C(表A-2、圖A-1.~A-2.)，均比 POF (75 °C)<sup>12</sup>高許多。由此可知，剛性奎琳側鏈基團的導入可降低分子鏈的運動，進而提升玻璃轉移溫度。此外，具有平面性結構的奎琳基團亦擁有很好的熱穩定性，由TGA的測量結果可知，在氮氣環境下，5% 與10% 的重量損失溫度分別介於459~477 °C、和460~476 °C之間(表A-2、圖A-5.~A-6.)，證明PF-Q1和PF-Q2具有很好的熱穩定性。相較於PF-Q1

和PF-Q2，由於在PF-QA中含有較多比例的柔軟長碳鏈，所以T<sub>g</sub>較低，但是其仍具較POF(75°C) 高的T<sub>g</sub>，而在氮氣環境下，5% 與10% 的重量損失溫度則介於446~470 °C之間，顯示其優於POF的熱穩定性。

表 A-2. PF-Q 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d(-5%)</sub> (°C)	T <sub>d(-10%)</sub> (°C)
PF-Q1	191	459	477
PF-Q2	207	460	476
PF-QA	177	446	470
POF <sup>12</sup>	75		

T<sub>g</sub>：樣品的玻璃轉移溫度。

T<sub>d(%)</sub>：樣品重量損失百分率的溫度。

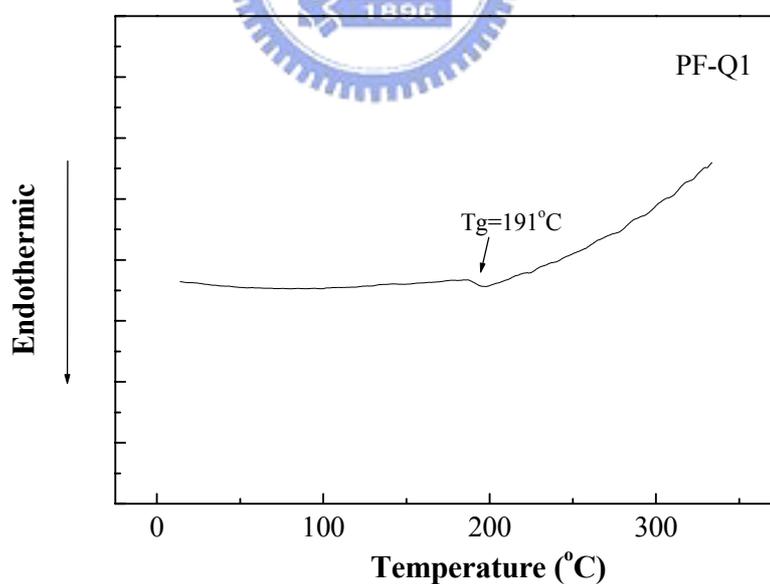


圖 A-1. PF-Q1 之 DSC 圖

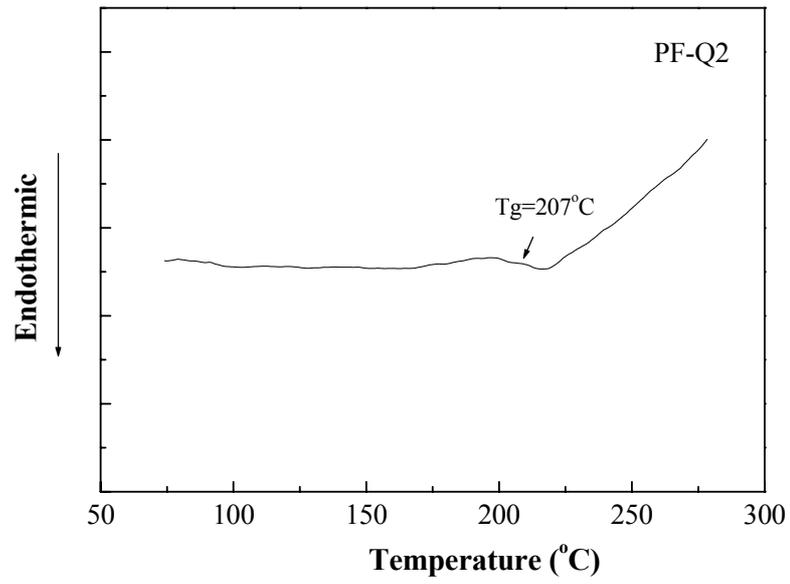


圖 A-2. PF-Q2 之 DSC 圖

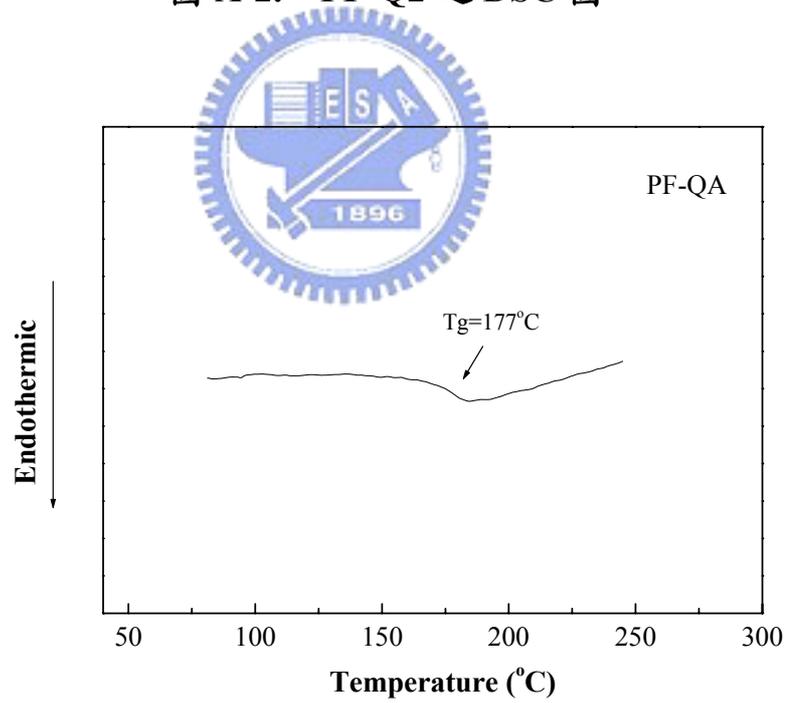


圖 A-3. PF-QA 之 DSC 圖

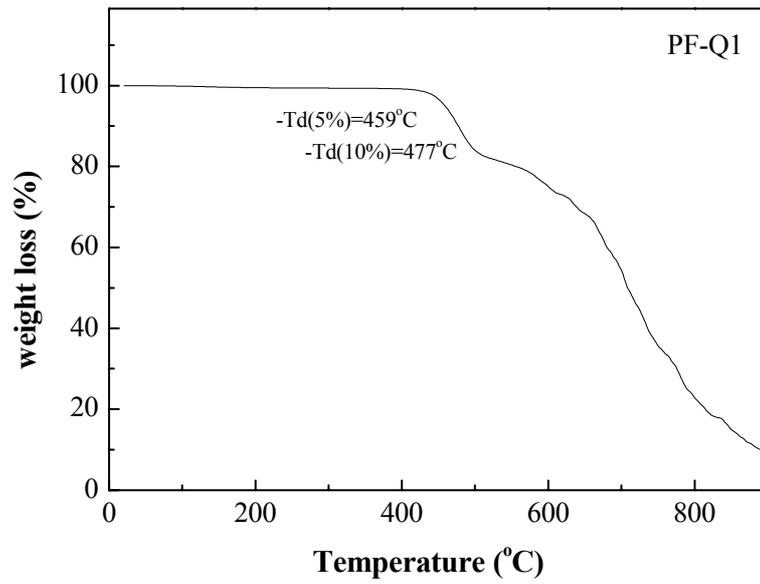


圖 A-4. PF-Q1 之 TGA 圖

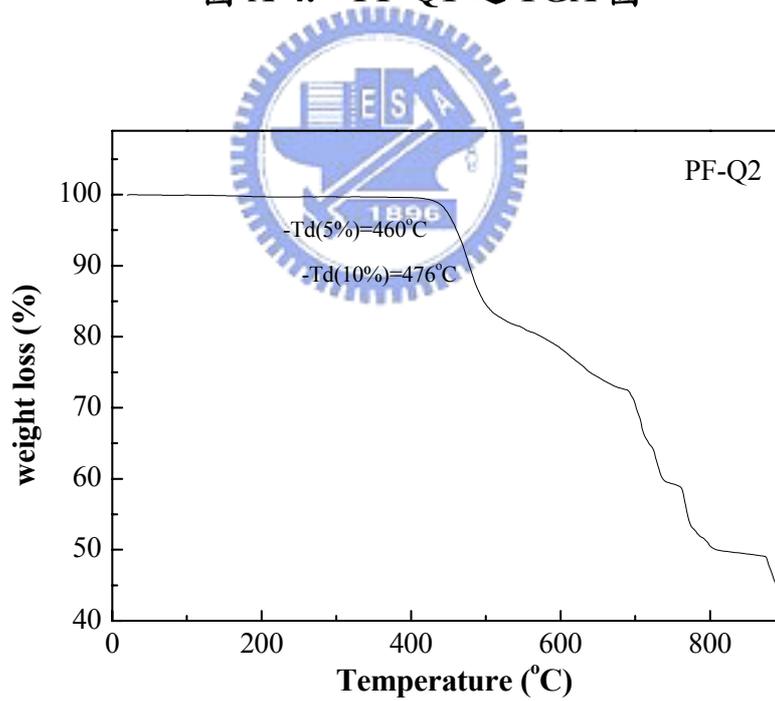


圖 A-5. PF-Q2 之 TGA 圖

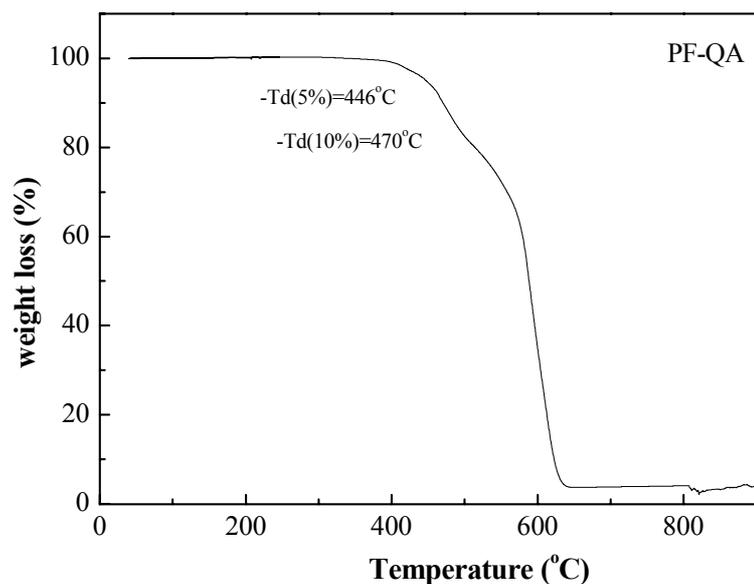


圖 A-6. PF-QA 之 TGA 圖

### 3-2-3. 溶解度測試

PF-Q 系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 A-3 所示，在常溫下，PF-Q1 只溶於  $\text{CHCl}_3$ ，而在 THF、1,2-dichlorobenzene、1,2-dichloroethane、chlorobenzene 中，則要在較高的溫度下才能有較好的溶解度。PF-Q2 則是對於  $\text{CHCl}_3$ 、chlorobenzene 具有較佳的溶解度，而在 1,2-dichlorobenzene、THF、toluene、1,2-dichloroethane 中，則要在較高的溫度下才能具有良好的溶解度。而 PF-QA 對於大部分的有機溶劑均具有不錯的溶解度，如 chlorobenzene、1,2-dichlorobenzene、1,2-dichloroethane、THF、toluene。比較三者的溶解度：PF-QA > PF-Q2 > PF-Q1。PF-Q2 的溶解度較 PF-Q1 佳，主要是因為 PF-Q1 的側鏈具有較大的立體障礙，PF-Q1 側鏈奎琳基團的自由度比 PF-Q2 差。而 PF-QA 因為分子鏈中具有自由度較佳的奎琳側鏈和具

長碳鏈的三苯胺(tpa)側鏈，所以溶解度為三者當中最好的。雖然具平面性結構的奎琳基團的導入對於溶解度而言是不利的，但是奎琳側鏈基在萘的碳-9位置上所形成 cardo 的結構可減低分子間的作用力，還有具長碳鏈萘分子和具長碳鏈三苯胺側鏈的導入，克服了奎琳側鏈基的影響，並提供了一個合理的溶解度。

表 A-3. PF-Q 系列之溶解度測試

Solvent	CHCl <sub>3</sub>	Chlorobenzene	1, 2-Dichlorobenzene	THF	1, 2-Dichloroethane
PF-Q1	++	+	+	+	+
PF-Q2	++	++	+	+	+
PF-QA	+	++	++	++	++

Solvent	Toluene	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NMP
PF-Q1	—	—	—
PF-Q2	+	—	—
PF-QA	++	+	+

++:溶解， +:加熱溶解， -:加熱部分溶解， ——:不溶。

### 3-3. 光學性質

#### 3-3-1. PF-Q 系列聚萘 - UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖A-7.~圖A-9.為此系列polyfluorene的吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表A-4。由圖A-7.~A-9.可知，在CHCl<sub>3</sub>溶液狀態下，在大約270 nm和350 nm左右的UV-vis吸收峰主要來自於側鏈奎琳基團的吸收，而PF-Q1、PF-Q2、PF-QA聚萘共軛主鏈上 $\pi$ - $\pi^*$  電子的躍遷所造成的吸收則分別落在391 nm、393 nm、388 nm。在CHCl<sub>3</sub>溶液狀態下，PF-Q1在420 nm、444 nm、476 nm，PF-Q2在418 nm、441 nm、472 nm，PF-QA在418 nm、441 nm、472 nm均具有明顯的放射峰，分別代表的是0-0，0-1，0-2分子鏈間單重態的轉移<sup>13</sup>，和POF的放射光譜幾乎一樣(圖A-10.)。由此可知，含有奎琳或三苯胺側鏈的加入並沒有對於主鏈的放光產生影響。PF-Q1、PF-Q2與PF-QA之薄膜狀態的吸收光譜與溶液狀態的吸收光譜幾乎相同，而放射光譜有些許紅位移的現象，是因為薄膜狀態時，分子鏈間的距離較接近，鏈與鏈間會有作用力，或是在薄膜的固體狀態下，分子的構形會因此有所改變。

#### 3-3-2. PF-Q1、PF-Q2 高分子 - 主鏈與側鏈間之能量轉移

當我們以側鏈340 nm去激發PF-Q1、PF-Q2薄膜，可得到與主鏈激發相同的(圖 A-11.、A-12.)光譜，側鏈dpq的最大放射波長為405 nm。由圖A-11.、A-12.可知，PF-Q1、PF-Q2的放射光譜中沒有出現化合物dpq的放射峰；除此之外，由於化合物dpq的放射光譜與PF-Q系列的吸收光譜有相當程

度的重疊，替側鏈和主鏈間的能量轉移提供了很好的條件。進一步觀察發現，PF-Q1、PF-Q2的激發光譜和吸收光譜之間有很好的重疊性，表示側鏈和主鏈間存在有效的能量轉移機制<sup>14</sup>，側鏈的奎琳基團的能量能夠很有效率的轉移到主鏈聚萘上面，使得能量能夠完整的被使用到。

### 3-3-3. PF-QA 高分子- 主鏈與側鏈間之能量轉移

如圖 A-13.所示，化合物dpq( $\lambda_{\max}=405$  nm)和tpa( $\lambda_{\max}=372$  nm)的放射光譜與PF-QA共軛主鏈之吸收光譜有很好的重疊性，表示激發dpq和tpa側鏈也許能夠將能量轉移到聚萘主鏈上。當以310 nm，340 nm去激發PF-QA薄膜時，得到的是與激發主鏈一樣的放射光譜，而且在372 nm和405 nm附近並沒有出現側鏈的放射峰。PF-QA的激發光譜與吸收光譜具有很好的重疊性，表示主鏈能夠有效的利用側鏈所吸收的能量，進而增加光放射強度。

表 A-4. PF-Q 系列、dpq、tpa 與 POF 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis $\lambda_{\max}$ (nm)		PL $\lambda_{\max}$ (nm)	
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film
PF-Q1	270, 351, 393	271, 351, 387	420, 444(sh)	430, 453(sh)
PF-Q2	273, 347, 391	277, 349, 390	418, 441(sh)	428, 449(sh)
PF-QA	311, 388	315, 390	418, 441(sh)	426, 450(sh)
dpq	262, 340		405	
tpa	306		372	
POF	389	387	418, 442(sh)	424, 448(sh)

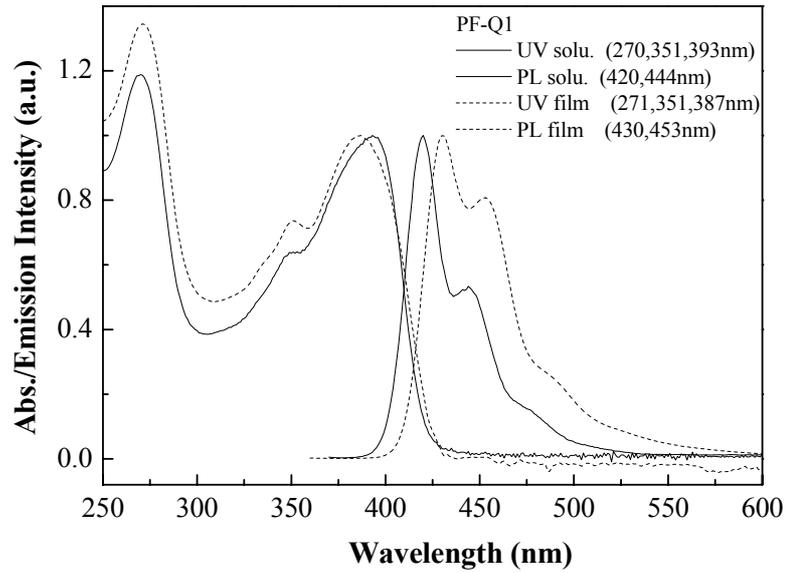


圖 A-7. PF-Q1 的  $\text{CHCl}_3$  溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 $\text{CHCl}_3$  溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

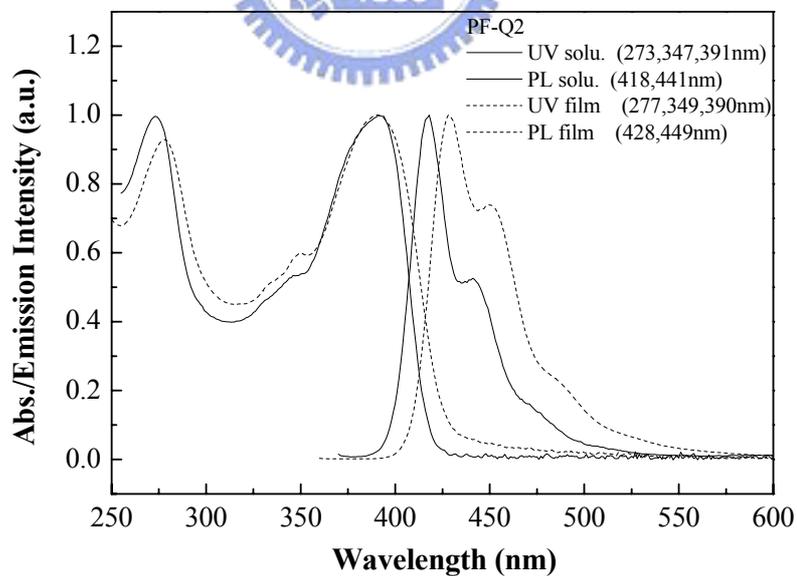


圖 A-8. PF-Q2 的  $\text{CHCl}_3$  溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 $\text{CHCl}_3$  溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

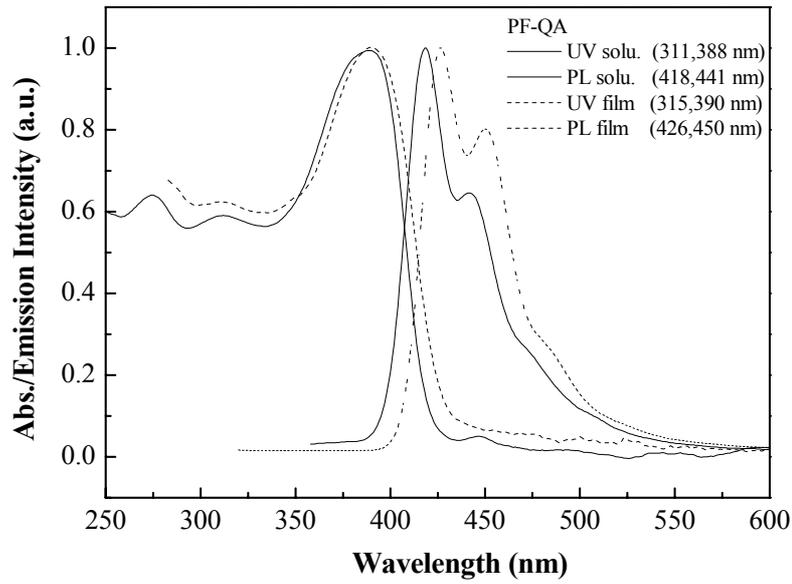


圖 A-9. PF-QA 的  $\text{CHCl}_3$  溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 $\text{CHCl}_3$  溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

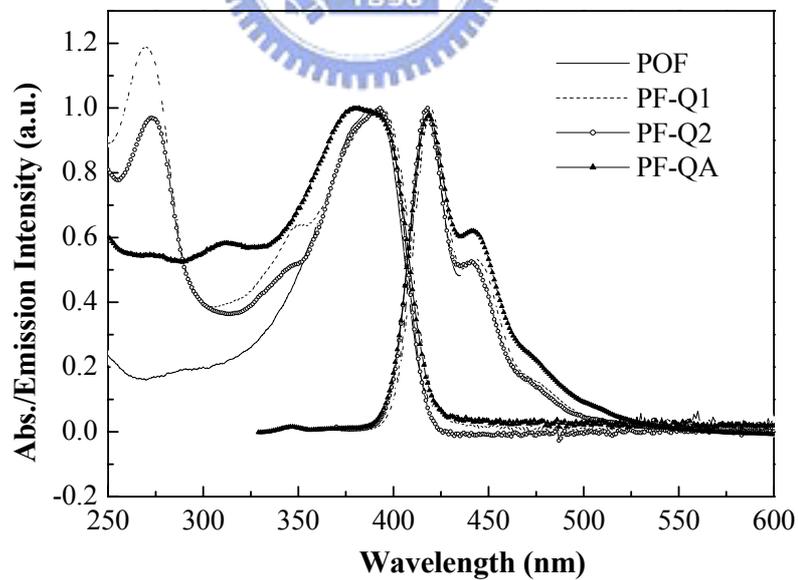


圖 A-10. POF、PF-Q1、PF-Q2、PF-QA(in  $\text{CHCl}_3$ )之吸收/放射光譜

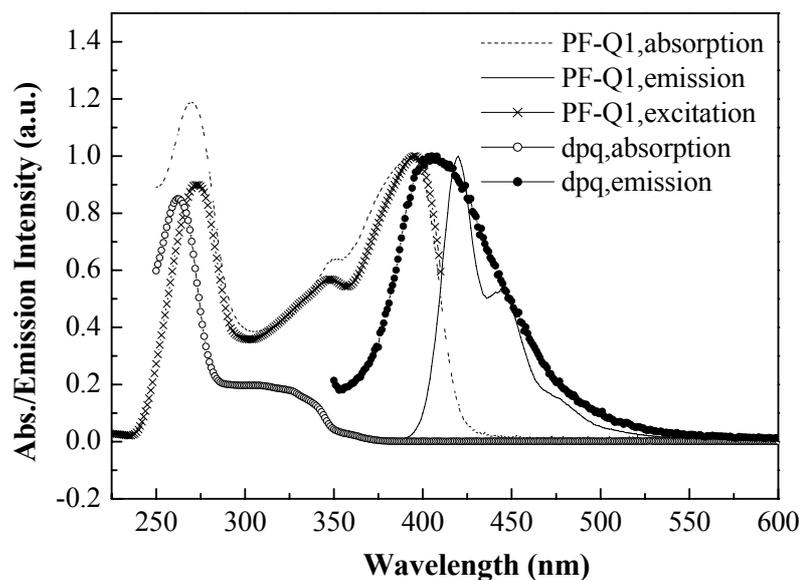


圖 A-11. PF-Q1(in  $\text{CHCl}_3$ , excited by 340 nm;  $\lambda_{\text{em}}=418$  nm)&

dpq(in  $\text{CHCl}_3$ )之溶液態吸收/放射/激發光譜

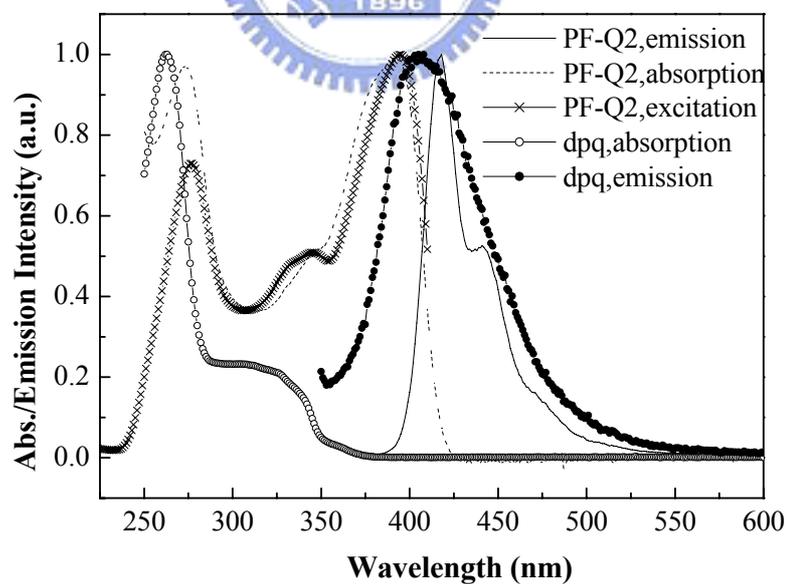


圖 A-12. PF-Q2(in  $\text{CHCl}_3$ , excited by 340 nm;  $\lambda_{\text{em}}=418$  nm)&

dpq(in  $\text{CHCl}_3$ )之溶液態吸收/放射/激發光譜

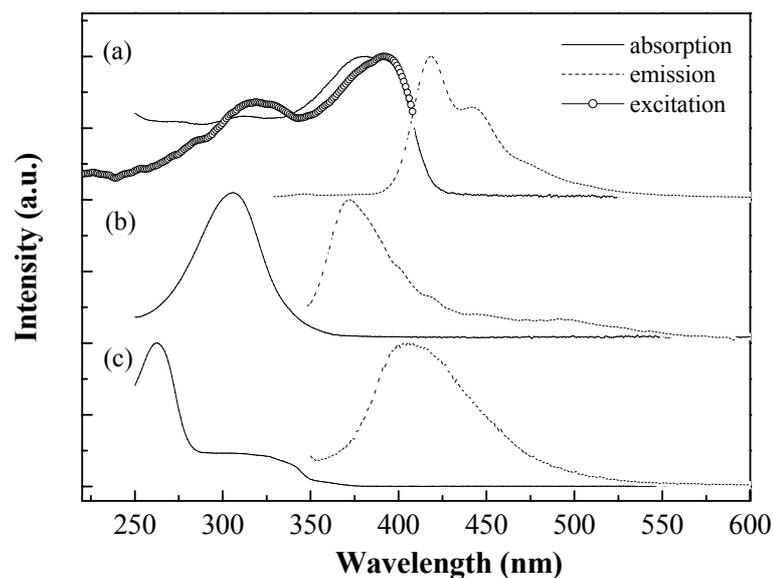


圖 A-13. (a)PF-QA(in  $\text{CHCl}_3$ , excited by 310 nm;  $\lambda_{\text{em}}=418$  nm), (b)tpa(in  $\text{CHCl}_3$ ), (c)dpq(in  $\text{CHCl}_3$ )之吸收/放射/激發光譜

### 3-3-4. 量子效率的測量(Quantum yield)

為了得知新化合物的量子效率，我們測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得的光譜積分面積值及激發波長的吸收度代入下列公式<sup>15</sup>，即可求知未知物的絕對量子效率。

$$\frac{\Phi_s}{\Phi_r} = \frac{A_r}{A_s} \times \frac{I_s}{I_r} \times \frac{Q_r}{Q_s}$$

r : Reference

s : sample

$\Phi$  : 量子效率

A : 激發波長的吸收度

I : 螢光放光的積分面積

Q：螢光激發光源所提供光的量子

根據上述公式，量子效率換算結果如下表：

表 A-5. PF-Q 系列之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution (in toluene Vs.DPA in cyclohexane) <sup>a</sup>	Film <sup>b</sup>
PF-Q1	0.98	0.48
PF-Q2	1.00	0.54
PF-QA	0.85	0.40
POF	0.85	0.55

<sup>a</sup>9,10-diphenylanthracene(DPA)在 cyclohexane 中的量子效率為 0.9。<sup>17</sup>

<sup>b</sup>以 poly(9, 9'-dioctylfluorene)(POF)為標準品，POF 的薄膜態量子效率為 0.55。<sup>13</sup>



### 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。

我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值<sup>14a</sup>，其中氧化起始電位 ( $E_{onset}^{ox}$ ) 採用伏特為單位(vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)，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。

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

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

以 PF-Q1 為例，經過 ferrocene 標準品校正後所得的  $E_{onset}^{ox}$  為 0.90 V， $E_{onset}^{red}$  為 -2.57 V，以上述公式求得 HOMO = -5.70 eV，LUMO = -2.28 eV，其餘氧化還原電位及 HOMO、LUMO 計算如表 A-6。

從圖 A-14、A-15. 中可發現，導入含有奎琳基團的側鏈基後，將 polyfluorene 的 LUMO 由 -2.06 eV(POF) 降低至 -2.23、-2.28 eV(PF-Q1、PF-Q2)，表示 PF-Q1 與 PF-Q2 具有較強的電子親和力。另一方面，由於側鏈 dpq 取代基的氧化電位很高，超出 CV 的掃描範圍，而且 PF-Q1、PF-Q2 所計算出來的 HOMO 值和 POF 很接近，所以此處的氧化電位起始值應該是來自於聚萘主鏈。

由圖 A-16.，PF-QA 還原電位起始值 ( $E_{onset}^{red}$ ) 為 -2.52(V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) 相當接近 PF-Q1 與 PF-Q2 的  $E_{onset}^{red}$  值，表示此還原電位起始值為側鏈 dpq 取代基所

貢獻，而主鏈的還原電位可能被混在側鏈 dpq 當中。在還原電位方面，PF-QA 具有來自側鏈 tpa 的可逆性氧化，其氧化電位起始值( $E_{onset}^{ox}$ )為 0.56 eV(V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)。在電位為 1.17 eV 處的半可逆氧化則是來自於聚萘主鏈。由表 A-6，PF-QA(-2.28 eV)的 LUMO 相較於 POF(-2.06 eV)低，而 HOMO(-5.36 eV)則較 POF(-5.76 eV)高，表示相對於 POF，PF-QA 具有較強的電子與電洞親和力。電化學的測量顯示，這兩個側鏈(tpa、dpq)在此共聚高分子仍然保有原本的電子特性。從 CV 的結果，我們可以知道同時導入具有多電子的 tpa 和缺電子的 dpq，對於電子和電洞的傳輸與注入有很大的幫助。



表 A-6. PF-Q 系列與 POF 薄膜態的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO

	$E_{onset}^{red}$ , (V) <sup>a</sup>	$E_{onset}^{ox}$ , (V) <sup>a</sup>	HOMO, (eV) <sup>b</sup>	LUMO, (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{el}$ , (eV) <sup>d</sup>
PF-Q1	-2.57	0.90	-5.70	-2.23	3.47
PF-Q2	-2.52	0.93	-5.73	-2.28	3.45
PF-QA	-2.52	0.56	-5.36	-2.28	3.08
POF	-2.74	0.96	-5.76	-2.06	3.70

<sup>a</sup> 相對於 Fc/Fc<sup>+</sup> 的電位.

<sup>b</sup> HOMO = -4.8 -  $E_{onset}^{ox}$ .

<sup>c</sup> LUMO = -4.8 -  $E_{onset}^{red}$ .

<sup>d</sup> Electrochemical bandgap  $E_g^{el} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$ .

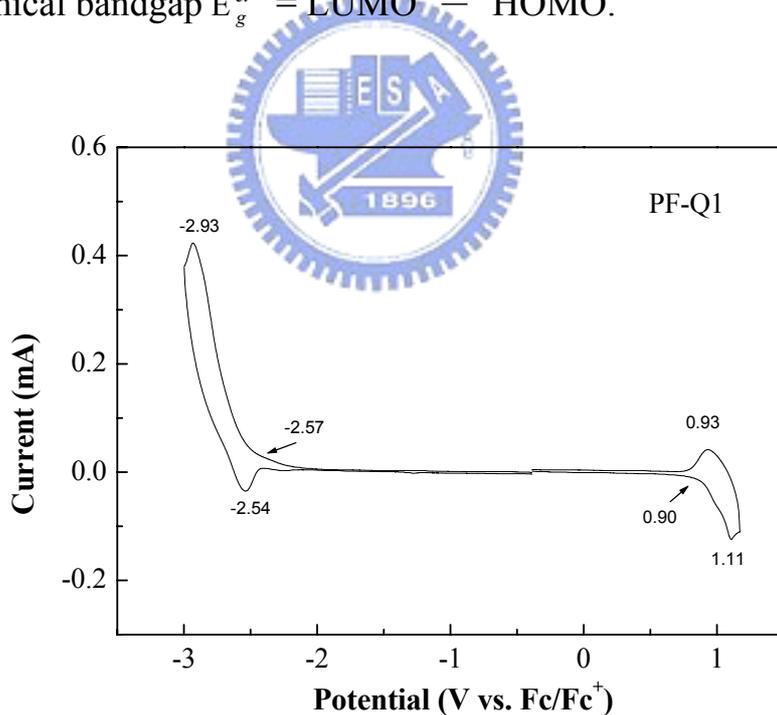


圖 A-14. PF-Q1 薄膜態之 CV 圖

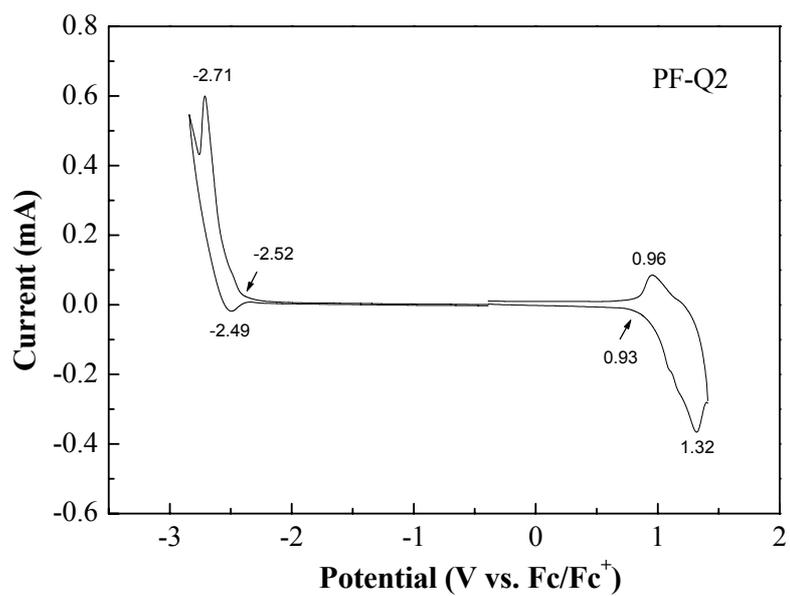


圖 A-15. PF-Q2 薄膜態之CV圖

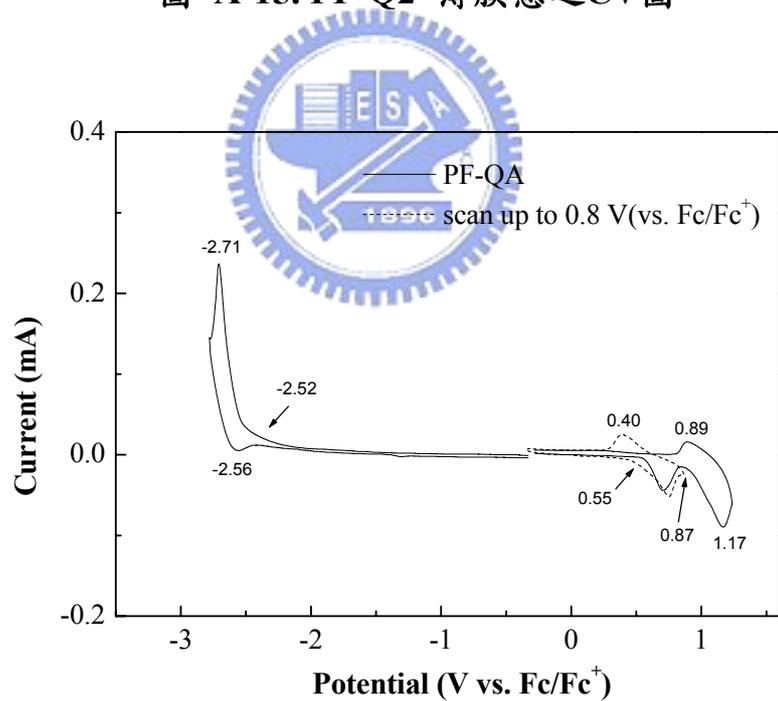


圖 A-16. PF-QA 薄膜態之CV圖

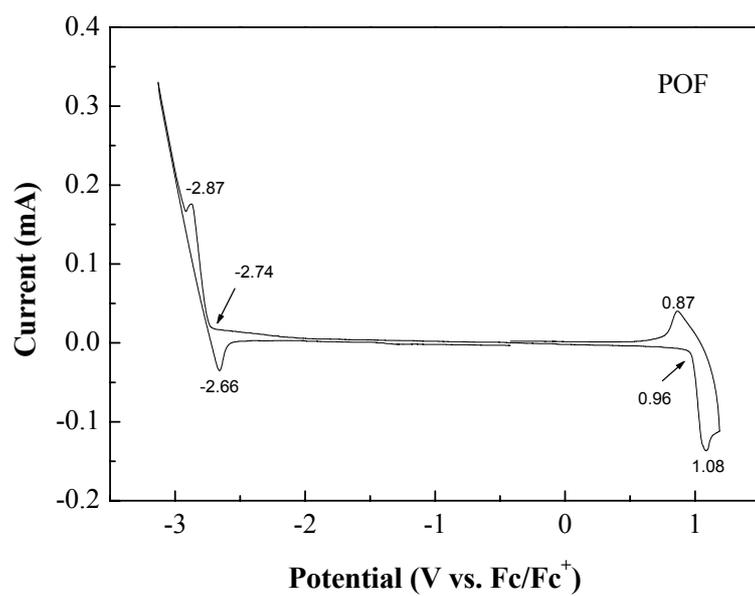


圖 A-17. POF 薄膜態之CV圖



### 3-5. 薄膜熱穩定性測量

為比較 POF、PF-Q1、PF-Q2 及 PF-QA 薄膜之熱穩定性，以節 2-3-8. 方式比較熱處理前後，高分子在吸收/放射光譜上的變化。

加熱後，POF 薄膜(圖 A-18.)在吸收光譜中分布變的更為廣泛，表示加熱使得高分子鏈產生了運動，因而增加分子堆疊效應。放射光譜中，放射峰不但產生了紅位移(red-shift)現象，在 500-600 nm 處也有因為堆疊效應及激發複合體所造成的放光出現。相較於 POF，PF-Q1、PF-Q2 及 PF-QA 則具有較高的 T<sub>g</sub>，分子鏈較不易擾動，使得 PF-Q1、PF-Q2 及 PF-QA 在加熱前後吸收/放射光譜波型均無明顯的變化，證明剛硬側鏈基的導入能幫助熱穩定性的提升，而 cardo 的結構阻止了堆疊效應與激發複合體的放光產生。

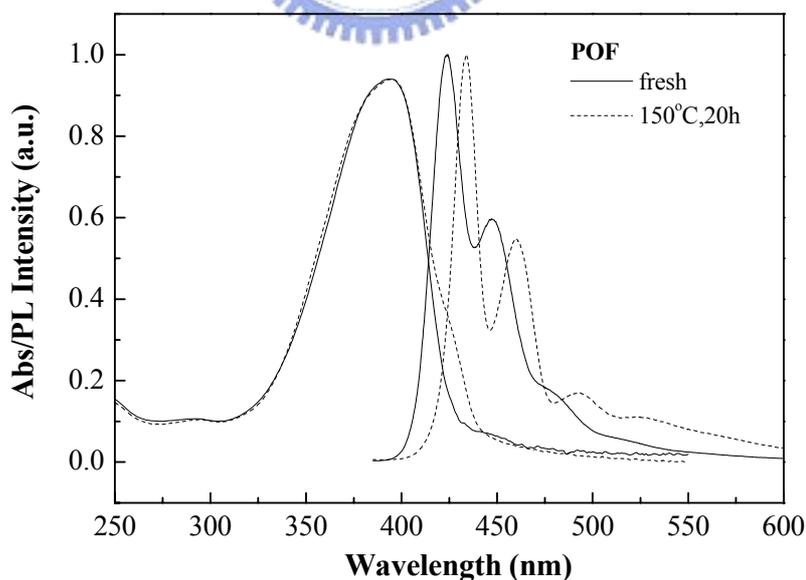


圖 A-18. POF 薄膜熱穩定性比較

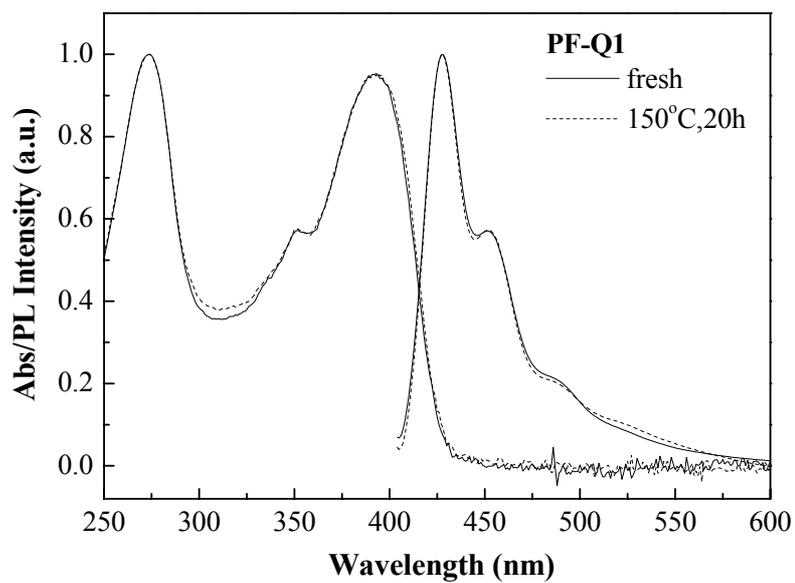


圖 A-19 PF-Q1 薄膜熱穩定性比較

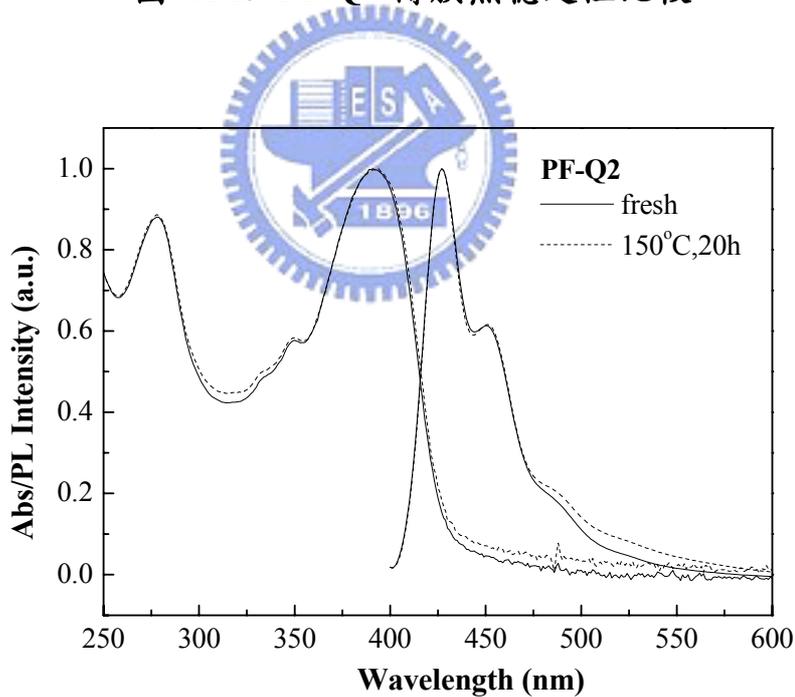


圖 A-20. PF-Q2 薄膜熱穩定性比較

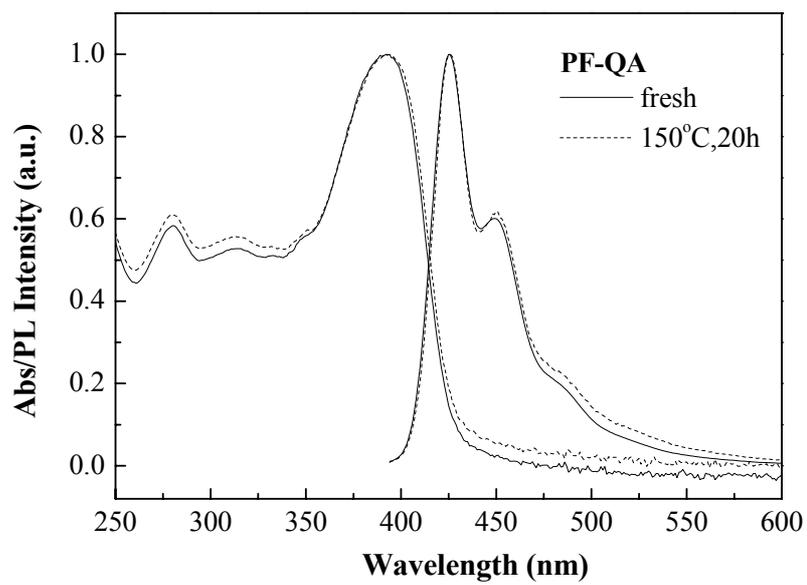


圖 A-21. PF-QA 薄膜熱穩定性比較



## 3-6. 元件電激發光性質

### 3-6-1. 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測

#### 3-6-1-1. ITO 玻璃之線路製備(pattern)

##### 3-6-1-1-1. ITO 玻璃之線路形成前之清潔

裁取尺寸為  $3.9 \times 3.9$  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，在依序於去離子水、丙酮中震盪 5 分鐘，最後以氮氣吹乾。

##### 3-6-1-1-2. 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，接著將以塗佈上光阻劑的玻璃置於  $90^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 1.5 小時，以除去光阻劑中的溶劑。

##### 3-6-1-1-3. 曝光顯影(exposure and development)

將節 3-6-1-1-2. 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。

##### 3-6-1-1-4. 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 3-6-1-1-3. 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，在以氮氣吹乾。

### 3-6-1-2. 高分子發光元件之製作

為了探討本研究所合成出之聚合物電激發光性質，因此我們製作了高分子發光二極體元件，在元件方面，其結構為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。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A-22)。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 $80\ ^\circ\text{C}$ 真空下烘烤12小時。在高分子溶液的配置方面，溶劑為chlorobenzene，高分子以超音波震盪溶解後，在以 $4.5\ \mu\text{m}$ 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 $60\ ^\circ\text{C}$ 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 $2 \sim 3\ \text{\AA}/\text{s}$ 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 $3\ \text{\AA}/\text{s}$ ，銀為 $0.3\ \text{\AA}/\text{s}$ ，鎂：銀=10：1，鎂、銀共蒸鍍



如圖 A-23.所示，PF-Q2 在 EL 光譜中之最大放射波長為 428 nm，另外在 451 nm 處有一放射波肩，與 PL 放射光譜相似，此結果表示在 EL 與 PL 的輻射緩解的過程均是來自於單重態激子的放射。如圖 A-23.所示，元件最大亮度可達  $1121 \text{ cd/m}^2$ (@ 12 V)，最大外部量子效率為 0.8 %。相較於 POF<sup>13</sup>，PF-Q2 具有較佳的穩定性，PF-Q2 在電壓加大至 13 V 時，其 EL 幾乎沒有改變，表現出不錯的元件穩定性。

### 3-5-1.Ir(pfq)<sub>2</sub>acac 摻混在 PF-Q2 中的元件電激發光性質

根據文獻記載<sup>18</sup>，磷光高分子發光二極體中，經常使用 PVK 或 polyfluorenes 做為主發光體，再摻雜小分子磷光材料而得到其三重態放光。元件中往往需導入 PBD 或 TAZ 等電子傳輸材料，以達到電荷平衡與增加元件效率的目的，其中 polyfluorenes 由於三重態能階較低的關係，無法使用於藍光與綠光，但是可用於紅光當中，得到不錯的效率，更進一步，我們將本論文 C 部分所合成之 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac 摻混於 PF-Q2 中，製成 Device II，元件結構如下)：

#### Device II：

ITO/PEDOT：PSS(35nm)/ Ir(pfq)<sub>2</sub>acac(4 wt.): PF-Q2(50-70 nm)/TPBI(30nm)/Mg：Ag/Ag

如圖 A-23.所示，PF-Q2 的放射光譜與 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac 的吸收光譜有很好的重疊性，因此主發光體 PF-Q2 能夠很有效的透過 Förster energy transfer 機制將單重態能量傳給 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac。而在 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac 中，由於重原子(heavy atom)

的存在，使得單重態的能量能夠透過很有效率的 intersystem crossing 將能量轉移至三重態，使得 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac 具有高效率的磷光放光能力。將 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac 以 4 wt.% 摻混在 PF-Q2 中其 PL 放射光譜具有兩個主要的放射峰：在 450 nm 附近的放射是來自於主發光體 PF-Q2 的放光；另一位於 627 nm 處的放射則是來自於客發光體 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac。而在 EL 光譜中，只觀察到來自於三重態紅光的放射，主要是因為在電激發光的過程中，除了能量轉移的機制外，還有電荷捕捉效應(charge-trapping)可幫助放光。如圖 A-25.所示，Device II 的最大可達亮度為 7144 cd/m<sup>2</sup>(@ 17 V)，最大外部量子效率為 5.67%，電壓為 11 V 時的 C.I.E.座標為(0.67, 0.32)。同時當電壓增大時，EL 放光光譜幾乎沒有改變(圖 A-25.)，元件呈現相當良好的光色穩定性。由表 A-7.，比較 Device I 與 Device II 的驅動電壓可以發現，Device II 具有較大的驅動電壓，此現象正好與先前推論電荷捕捉機制的存在相互呼應。

表 A-7. ITO/PEDOT:PSS/Polymer/TPBI/Mg:Ag 之元件特性

	Voltage @1 cd/m <sup>2</sup> (V)	$\eta_{\max}^a$ (%)	$L.E.\max^b$ (cd/A)	$L_{\max}^c$ (cd/m <sup>2</sup> )	CIE @11V (x,y)
<b>Device I</b>	7.2	0.80	0.69	1121 (@ 12V)	(0.16,0.10)
<b>Device II</b>	9.9	5.67	6.45	7144 (@ 17V)	(0.67,0.32)

<sup>a</sup> Maximum external quantum efficiency.

<sup>b</sup> Maximum luminance efficiency.

<sup>c</sup> Maximum brightness.

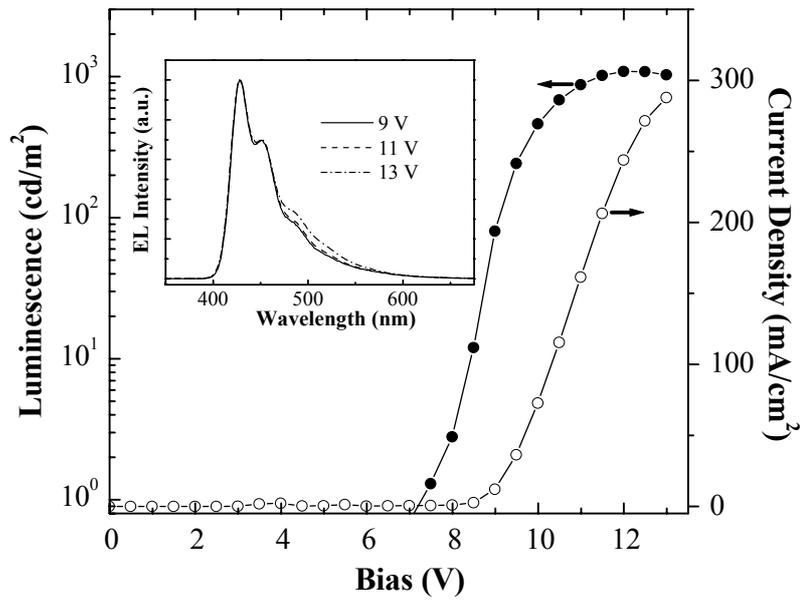


圖 A-23. Device I L-V-I 圖，內插:不同電壓下的 EL

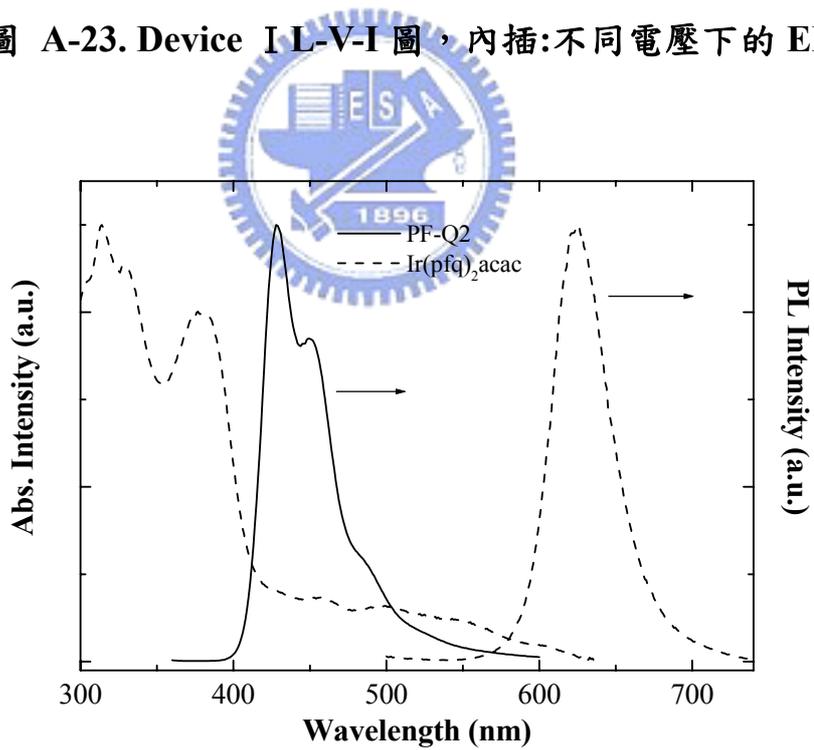


圖 A-24. PF-Q2 的放射光譜與 Ir(pfq)<sub>2</sub>acac 的吸收/放射光譜疊圖

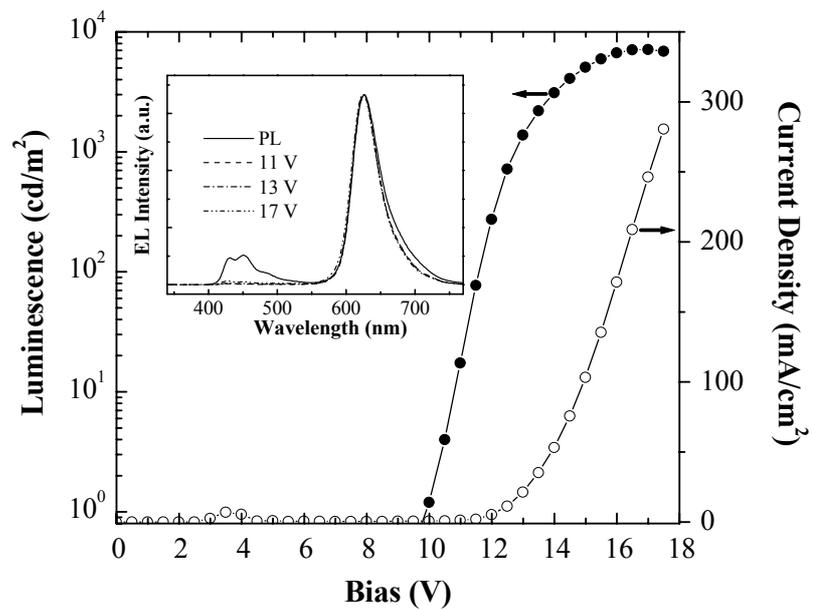


圖 A-25. Device II L-V-I 圖，內插:不同電壓下的 EL



## 第四章 結論

我們成功的合成出 PF-Q 系列聚萘高分子，藉由將剛硬的奎琳以 3D-cardo 的形式導入聚萘高分子的側鏈上，防止鏈與鏈間的堆疊，同時提高分子熱穩定性。

由熱性質的量測中發現，PF-Q1、PF-Q2 與 PF-QA 的  $T_g$  分別提升至 201、207 與 177 °C，證明 3D-cardo 形式的剛硬的奎琳導入能夠提升材料的熱穩定性。在光學性質的量測中，此系列 PF-Q 高分子之放光均來自於聚萘主鏈，沒有側鏈的放光，具有完整的能量轉移效果。在元件方面，我們將 PF-Q2 製成 ITO/PEDOT:PSS(35nm)/PF-Q2(50-70 nm)/TPBI(30nm)/Mg: Ag(10:1)/Ag 三層元件，元件最大亮度可達  $1121 \text{ cd/m}^2$  (@ 12 V)，最大外部量子效率為 0.8%，同時在電壓加大至 13 V 時，其 EL 幾乎沒有改變，表現出不錯的元件穩定性。更進一步，我們將本論文 C 部分所合成之  $\text{Ir}(\text{pfq})_2\text{acac}$  摻混於 PF-Q2 中製成元件 ITO/PEDOT:PSS(35nm)/~3 mol%  $\text{Ir}(\text{pfq})_2\text{acac}$ :PF-Q2(50-70 nm)/TPBI (30nm)/Mg:Ag/Ag，得到最大外部量子效率為 5.67%，最大可達亮度為  $7144 \text{ cd/m}^2$  (@ 17 V)，電壓為 11 V 時的 C.I.E. 座標為(0.67, 0.32)，同時當電壓增大時，EL 放光光譜幾乎沒有改變，元件呈現相當良好的光色穩定性。

## 參考文獻

1. Buroughes , J. H.; Bradley , D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Bums, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
2. Organic Light-Emitting Device, Shinar, J. **2002**.
3. Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L1433
4. Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, L1941.
5. Pei , Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7416.
6. Grice, A. W.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 629.
7. Shu, C. F.; Dodda, R.; Wu, F. I. *Macromolecules* **2003**, 36, 6698.
8. Redecker, M.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1565.
9. Lu, L.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2001**, 34, 6249.
10. Stille, J. K. *Macromolecules* **1981**, 14, 870.
11. Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 7686.
12. Yu, W. L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 828.
13. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1365.
14. (a) Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2296. (b) Sato, T.; Jiang, D. L.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10658. (c) Bao, Z.; Peng, Z.; Galvin, M. E.; Chandross, E. A. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1201. (d) Peng, Z. *J. Synth. Met.* **1999**, 105, 73.
15. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
16. Su, Y. J.; Huang, H. L.; Li, C. L.; Chien, C. H.; Tao, Y. T.; Chou, P. T.; Datta, S.; Liu, R. S. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 884.
17. (a) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 2680. (b) Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107.
18. Chen, F. C.; Chang, S. C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. *J. Poly. Sci. B: Polymer Physics* **2003**, 41, 2681.