

B 部份

PLED 之藍光發光材料

第一章 序論

1-1. 前言

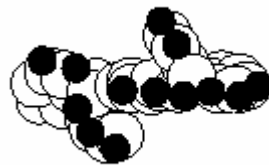
近年來，在眾多有機發光材料當中，distyryarylene (簡稱 DSA)的衍生物在藍光材料中相當受到注意^{1,2,3,4}，主要是因為 DSA 衍生物具有下列三項優點¹：

<1>固態薄膜在藍光或藍綠光具有很好的螢光量子效率。

<2>具有很好的成膜性。

<3>可在電洞傳輸層/發光層間形成不具激發複合體(exciplex)的介面。

DSA 在分子的兩端接上了兩個苯環，立體結構過於擁擠的結果(steric over-crowding)，使得其中的某一個苯環突出於分子表面，變成了非平面分子，如圖 B-1 所示。這樣的改變，反而降低了元件中與 HTM 形成 exciplex 的機會。



DPVB

圖 B-1.DSA 分子模型圖

而其中又以 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi)的結構 (如圖

B-2 所示)最為大家所注意，是研究的重點之一。

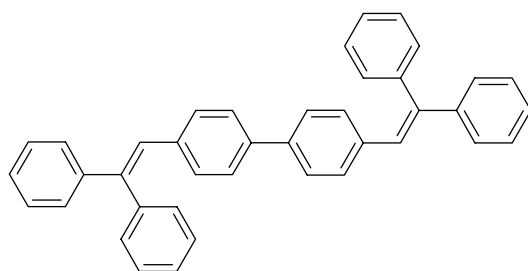


圖 B-2. DPVBi 之結構

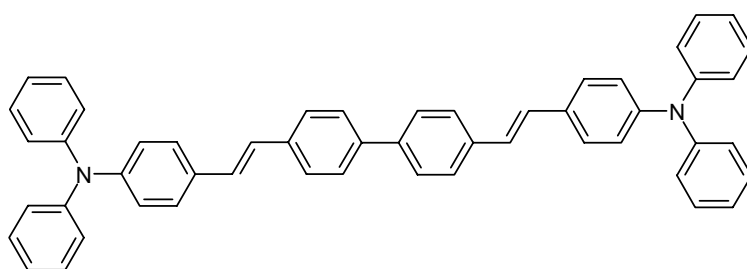


圖 B-3. DPAVBi 之結構

DPVBi(圖 B-2.)和 DPAVBi(圖 B-3.)擁有上面 DSA 的各項優點。較特別的是它們的非平面分子結構(nonplanar molecular structure)，這是因為立體障礙(steric hindrance)，而使得分子的末端會有扭曲(twist)的情形發生。這樣的結構，可以避免在電洞傳輸層與發光層之間產生 exciplexes 和 charge transfer complexes³。雖然 DPVBi 有上述的許多優點，但是其熱穩定性是一大缺憾，因為 DPVBi 的玻璃轉移溫度(Tg)只有 64 °C，而 Tc 是 106 °C⁵，不甚高的玻璃轉移溫度，使得在元件在操作上，容易發生因溫度升高而導致材料再結晶的現象，大大的降低材料於元件製作上的適用性。

Polyfluorenes 具有熱穩定性佳、抗氧化能力強、溶解度好及優越的螢光量子效率，因此在高分子藍光材料上相當受到注意。由於 fluorene 具有一剛

性且共平面的雙苯環結構，因此表現出特殊的物理和化學性質，再加上在 fluorene 碳九的位置可接上不同的取代基不但不會對高分子的主鏈產生影響，還可降低高分子鏈間的作用，並加入其他物理的特性。例如，在 fluorene 碳九位置接上長碳鏈烷基取代，可增加溶解度；若將 oxadiazole 取代基導入，則可使得 polyfluorene 不但是發光體，同時亦擁有傳輸電子的特性。但是 polyfluorenes 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。

1-2. 研究動機

在藍光高分子材料當中，目前最常被拿來使用的主要是聚芴 (polyfluorene)。polyfluorene 具有高化學穩定性及優越的螢光量子效率，但是其有放光顏色偏藍紫，以及 Tg 只有 75°C 的缺點⁶。而在文獻上，目前還沒有人將 polyfluorene 與 DSA 衍生物相結合，所以我們嘗試將 DSA 衍生物 (DPVBi 和 DPAVBi) (如圖 B-2、B-3.所示)以 spiro-linkage 的形式導入聚芴高分子的側鏈上，藉此將光色由主鏈的藍紫光透過能量轉移機制傳輸到側鏈，最後由側鏈放光，將光色微調至人眼較敏感的藍光範圍¹²。另一方面，由於 spiro-bifluorene 中心剛硬的 sp³ 正交結構，有效的提升 Tg，阻止分子的堆積，降低激發雙體產生的趨勢。

第二章 實驗

2-1. 藥品

Paraformaldehyde	購自 SHOWA
HBr/Acetic acid	購自 ACROS
Triethyl phosphate	購自 Lancaster
Benzophenone	購自 Aldrich
Potassium tert-butoxid	購自 Lancaster
Potassium carbonate	購自 SHOWA
Aliquat® 336	購自 Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自 Lancaster
Benzeneboronic acid	購自 Lancaster
Bromobenzene	購自 JANSSEN

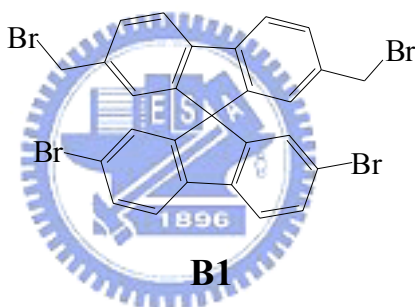


上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑中 THF 經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾，Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 經過 EA 再結晶，並在 60 °C 的真空下烘乾。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

2-2. 合成部份

1. 2,7- Dibromo -2',7'- bis(bromomethyl) -9,9'-spirobifluorene 化合物 B1.

冰浴下，將 paraformaldehyde(216 mg, 7.06 mmol)和 30 wt% HBr/冰醋酸 (8 mL)加入中壓反應瓶中，攪拌置 paraformaldehyde 完全溶解，再加入 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene(378 mg, 0.80 mmol)，升溫至 120 °C，反應 24 小時。反應結束後，降至室溫，將反應液慢慢滴入 100 mL 蒸餾水中，過濾得到白色固體。抽乾後，以二氯甲烷與正己烷體積比為 1：5 進行管柱層析分離，得白色粉狀產物 214 mg，產率 41 %。



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.35(s, 4 H), 6.68(s, 2 H), 6.81(d, 2 H, $J = 1.6$ Hz), 7.45(dd, 2 H, $J = 7.9, 1.5$ Hz), 7.51(dd, 2 H, $J = 8.1, 1.8$ Hz), 7.67(d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 7.79(d, 2 H, $J = 7.9$ Hz) (附圖 21)

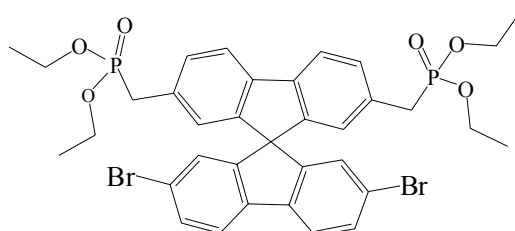
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 33.4, 65.3, 120.8, 121.5, 122.1, 124.5, 127.3, 129.7, 131.5, 138.0, 139.6, 141.2, 147.9, 149.6 (附圖 22)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{17}^{79}\text{Br}_4$ 656.8064, found 656.8062.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{Br}_4$: C, 49.13; H, 2.44. Found: C, 49.22; H, 2.66.

2. 2,7-Dibromo-2',7'-bis(diethoxyphosphorylmethyl)-9,9'-spirobifluorene 化合物 B2.

將化合物 **B1**(310 mg, 0.47 mmol) 加入雙頸瓶中，再慢慢將 triethyl phosphite(0.18 mL, 1.03 mmol)加入，升溫至 150 °C，反應 15 小時。反應結束，降至室溫，將反應產物滴入 25 mL 正己烷中進行再沉澱，過濾，烘乾，得到白色粉狀產物 352 mg，產率 97.0 %。



B2

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.04(t, 12 H, $J = 7.0$ Hz), 3.00(d, 4 H, $J = 21.6$ Hz), 3.74–3.89(m, 8 H), 6.57(s, 2 H), 6.77(d, 2 H, $J = 1.6$ Hz), 7.34(d, 2 H, $J = 7.7$ Hz), 7.46(dd, 2 H, $J = 8.1, 1.7$ Hz), 7.65(d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 7.75(d, 2 H, $J = 7.8$ Hz) (附圖 23)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 16.2(d, $J = 6.0$ Hz), 33.8(d, $J = 137.1$ Hz), 62.2(d, $J = 6.8$ Hz), 65.2, 120.4(d, $J = 2.6$ Hz), 121.5, 121.8, 125.2(d, $J = 6.4$ Hz), 127.1, 130.1(d, $J = 6.3$ Hz), 131.2, 131.6(d, $J = 9.3$ Hz), 139.6, 140.1(d, $J = 1.9$ Hz), 147.2(d, $J = 2.8$ Hz), 150.2(附圖 24)

HRMS [M^+] calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{36}^{79}\text{Br}_2\text{P}_2\text{O}_6$ 772.0353, found 772.0352.

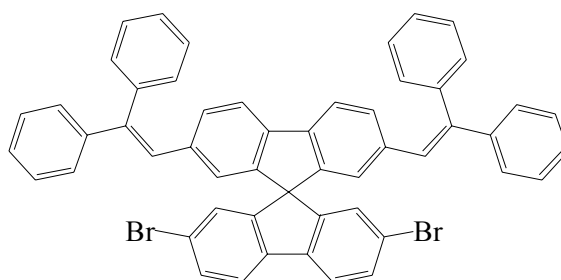
Anal. Calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{P}_2\text{O}_6$: C, 54.40; H, 4.70. Found: C, 54.25; H, 4.87.

3. 2,7-Dibromo-2',7'-bis(2,2-diphenylvinyl)- 9,9'-spirobifluorene 化合物

B3.

將化合物 **B2**(700 mg, 900 μmol)、benzophenone(494 mg, 2.71 mmol)和無水 THF(7 mL)加入雙頸瓶中，攪拌至完全溶解，再加入 potassium

tert-butoxid(343 mg, 2.71 mmol)，加熱迴流 9 小時。反應結束，降至室溫，將反應液慢慢滴入 100 mL 蒸餾水中，過濾並以正己烷清洗，得到黃色固體。烘乾後，以乙酸乙酯與正己烷體積比為 1：5 進行管柱層析分離，得到淡黃色粉狀產物 459 mg，產率 61.4 %。



B3

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 5.98(s, 2 H), 6.62(d, 2 H, $J = 1.5$ Hz), 6.82(s, 2 H), 6.90–6.93(m, 4 H), 6.97–7.02(m, 6 H), 7.14(dd, 2 H, $J = 8.0, 1.4$ Hz), 7.21–7.24(m, 10 H), 7.42(dd, 2 H, $J = 8.0, 2.0$ Hz), 7.47(d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 7.56(d, 2 H, $J = 8.0$ Hz) (附圖 25, 26)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 64.9, 119.7, 121.0, 121.7, 124.8, 127.1, 127.3, 127.4, 127.7, 128.11, 128.14, 129.8, 130.2, 130.7, 137.4, 139.2, 139.7, 139.8, 142.9, 146.8, 149.8 (附圖 27)

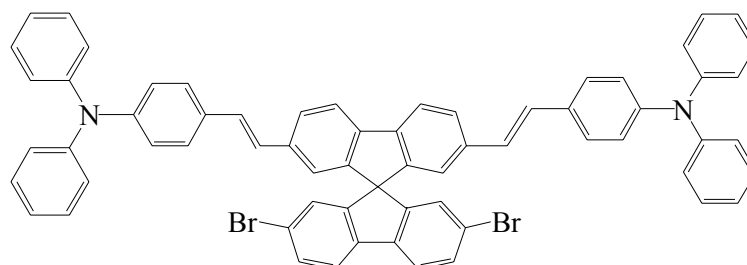
HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{35}^{79}\text{Br}_2$ 829.1106, found 829.1104.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{53}\text{H}_{34}\text{Br}_2$: C, 76.64; H, 4.13. Found: C, 76.75; H, 4.47.

4. 2,7-Dibromo-2',7'- bis[4'-(diphenylamino)styryl]- 9,9'-spirobifluorene 化合物B4.

將 **B2**(300 mg, 390 μmol)、4-diphenylamino-benzaldehyde (265 mg, 970 μmol)和無水 THF(3 mL)加入雙頸瓶中，攪拌至完全溶解，再加入

potassium tert-butoxid(147 mg, 1.16 mmol), 升溫至 90 °C, 反應 2 小時。反應結束, 降至室溫, 將反應液慢慢滴入 100 mL 蒸餾水中, 過濾, 得到黃色固體。烘乾後, 三氯甲烷再結晶, 得到黃色粉狀產物 315 mg, 產率 79.7 %。



B4

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 6.78(s, 2 H), 6.84(AB, 2 H, $J = 16.0$ Hz), 6.87(AB, 2 H, $J = 16.0$ Hz), 6.89(d, 2 H, $J = 1.5$ Hz), 6.95–7.01(m, 8 H), 7.06(d, 8 H, $J = 8.0$ Hz), 7.21(d, 6 H, $J = 8.0$ Hz), 7.25(d, 4 H, $J = 8.5$ Hz), 7.51(d, 4 H, $J = 8.0$ Hz), 7.70(d, 2 H, $J = 8.5$ Hz), 7.77(s, 2 H, $J = 8.0$ Hz) (附圖 28, 29)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 65.4, 120.4, 121.4, 121.5, 122.0, 123.0, 123.3, 124.5, 126.5, 126.9, 127.2, 127.5, 128.2, 129.2, 131.2, 131.2, 137.6, 139.6, 140.6, 147.3, 147.4, 147.9, 150.5 (附圖 30)

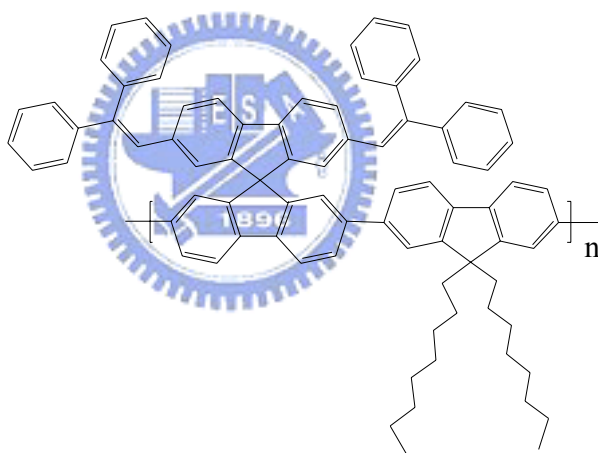
HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{65}\text{H}_{45}\text{N}_2^{79}\text{Br}_2$ 1011.1949; found 1011.1951.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{65}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Br}_2$: C, 77.08; H, 4.38; N, 2.77. Found: C, 76.92; H, 4.42; N, 2.70.

5. 高分子 SFD(1/2).

在氮氣下, 將 化合物 **B3**(230 mg, 277 μmol)、化合物 **C8**(178 mg, 277 μmol)、甲苯(3.5 mL)、碳酸鉀_(aq)(2.00 M, 2.38 ml), Aliquat® 336(~34

mg), 升溫至 60 °C, 快速攪拌 5 分鐘, 並以氮氣排出反應瓶內氣體。冷卻後, 快速加入 Pd(PPh₃)₄(8 mg, 2.5 mol%)並將反應升溫至 110 °C, 攪拌 14 小時。冷卻至室溫, 加入 benzenboronic acid(70.9 mg, 582 μmol), 反應 12 小時後, 再加入 bromobenzene(91 mg, 582 μmol), 反應 12 小時。將反應降至室溫, 用 100 mL 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, 以甲醇進行 2 次再沉澱, 再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 48 小時, 烘乾, 得產物 279 mg, 產率 95.1 %。



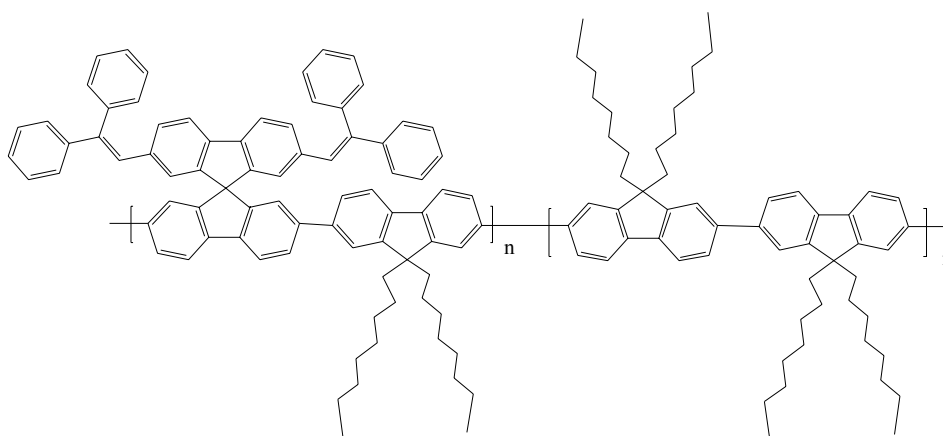
SFD(1/2)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.69–0.77(m, 10 H), 0.98–1.08(m, 20 H), 2.02(br, 4 H), 6.23(s, 2 H), 6.83(d, 4 H, *J* = 7.5 Hz), 6.85–6.94(m, 10 H), 7.11(d, 2 H, *J* = 7.7 Hz), 7.17–7.20(m, 10 H), 7.41–7.43(m, 2 H), 7.50–7.53(m, 2 H), 7.57–7.66(m, 6 H), 7.77(d, 2 H, *J* = 7.7 Hz) (附圖 31)

Anal. Calcd. for (C₈₂H₇₄)_n: C, 92.96; H, 7.04. Found: C, 92.34; H, 7.61.

6. 高分子 SFD(1/4).

在氮氣下，將 化合物 **B3**(150 mg, 181 μmol)，2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene(99.0 mg, 181 μmol)、化合物 **C8**(231 mg, 361 μmol)、甲苯(5 mL)、碳酸鉀_(aq)(2.00 M, 3.1 ml)，Aliquat® 336(~15 mg)，升溫至 60 °C，快速攪拌 5 分鐘，並以氮氣排出反應瓶內氣體。冷卻後，快速加入 Pd(PPh₃)₄(10 mg, 2.5 mol%)並將反應升溫至 110 °C，攪拌 14 小時。冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid(92.7 mg, 0.76 mmol)，反應 12 小時後，再加入 bromobenzene(119 mg, 0.76 mmol)，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，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，得產物 259 mg，產率 78.1 %。



SFD(1/4)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.70–0.79(m, 30 H), 1.05–1.11(m, 60 H), 2.06(br, 12 H), 6.24(s, 2 H), 6.84–6.94(m, 14 H), 7.14–7.18(m, 12 H), 7.45–

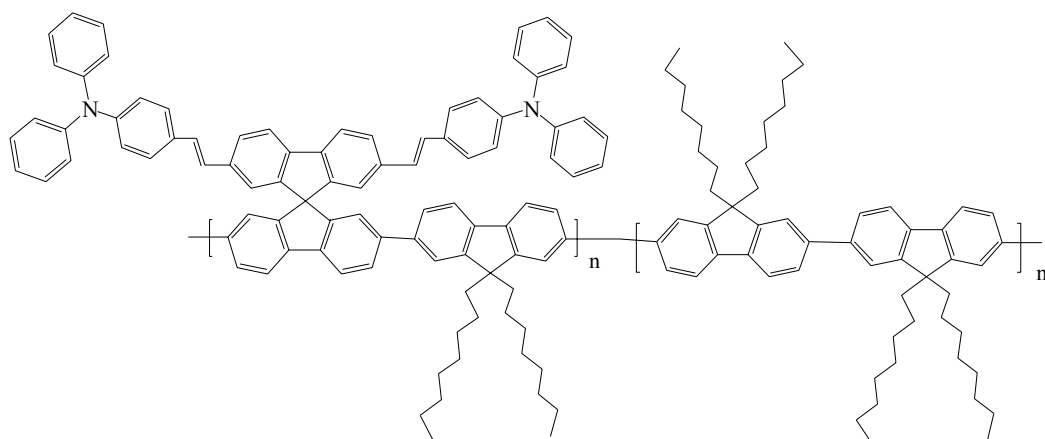
7.81(m, 24 H) (附圖 32)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 22.52, 22.56, 22.59, 23.9, 29.2, 30.0, 31.6, 31.7, 31.8, 40.4, 55.3, 65.6, 119.5, 120.0, 121.1, 121.5, 122.2, 125.2, 126.1, 126.7, 127.2, 127.4, 128.0, 128.2, 128.8, 129.8, 137.2, 139.7, 140.0, 140.3, 140.5, 140.9, 142.6, 143.1, 148.7, 149.2, 151.7, 151.8 (附圖 33)

Anal. Calcd. for $(\text{C}_{140}\text{H}_{154})_n$: C, 91.55; H, 8.45. Found: C, 91.08; H, 8.38.

7. 高分子 SFA(1/4).

在氮氣下，將 化合物 B4(150 mg, 148 μmol)，2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene(81.2 mg, 148 μmol)、化合物 C8(191 mg, 296 μmol)、甲苯(4 mL)、碳酸鉀_(aq)(2.00 M, 2.53 mL)，Aliquat® 336(9 mg, 2.6 mol%)，升溫至 60 °C，快速攪拌 5 分鐘，並以氮氣排出反應瓶內氣體。冷卻後，快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~4 mg)並將反應升溫至 110 °C，攪拌 7 小時。冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid(75.8 mg, 0.62 mmol)，反應 12 小時後，再加入 bromobenzene(97.7 mg, 0.62 mmol)，反應 12 小時。將反應降至室溫，將粗產物溶於三氯甲烷(~5 mL)後，過濾，並以甲醇進行再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，得產物 283 mg，產率 94.8 %。



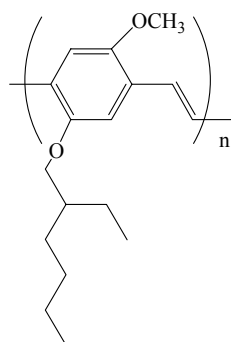
SFA(1/4)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.75–0.78(m, 30 H), 1.04–1.11(m, 60 H), 2.07(br, 12 H), 6.89–7.09(m, 26 H), 7.18–7.20(m, 10 H), 7.33–7.65(m, 20 H), 7.80–7.83(m, 4 H), 7.98(s, 2 H) (附圖 34)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 22.49, 22.54, 22.58, 23.9, 29.0, 29.1, 29.2, 29.9, 30.0, 31.6, 31.7, 31.8, 40.3, 55.3, 66.1, 119.8, 119.9, 120.2, 121.5, 121.9, 122.7, 123.0, 123.3, 124.5, 126.1, 126.8, 127.2, 128.0, 128.7, 128.8, 129.2, 131.3, 137.4, 139.7, 140.0, 140.4, 140.9, 141.5, 147.2, 147.4, 149.6, 149.8, 151.6, 151.8 (附圖 35)

8. poly(2-ethylhexloxy-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene) MEH-PPV.

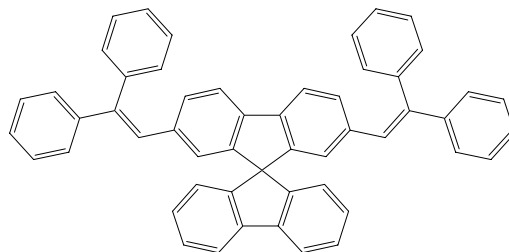
由交通大學應用化學研究所許千樹老師實驗室提供。



MEH-PPV

9. 化合物 sp-DPVBi.

由本實驗室吳芳奕學長提供。



sp-DPVBi



第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 單體部分

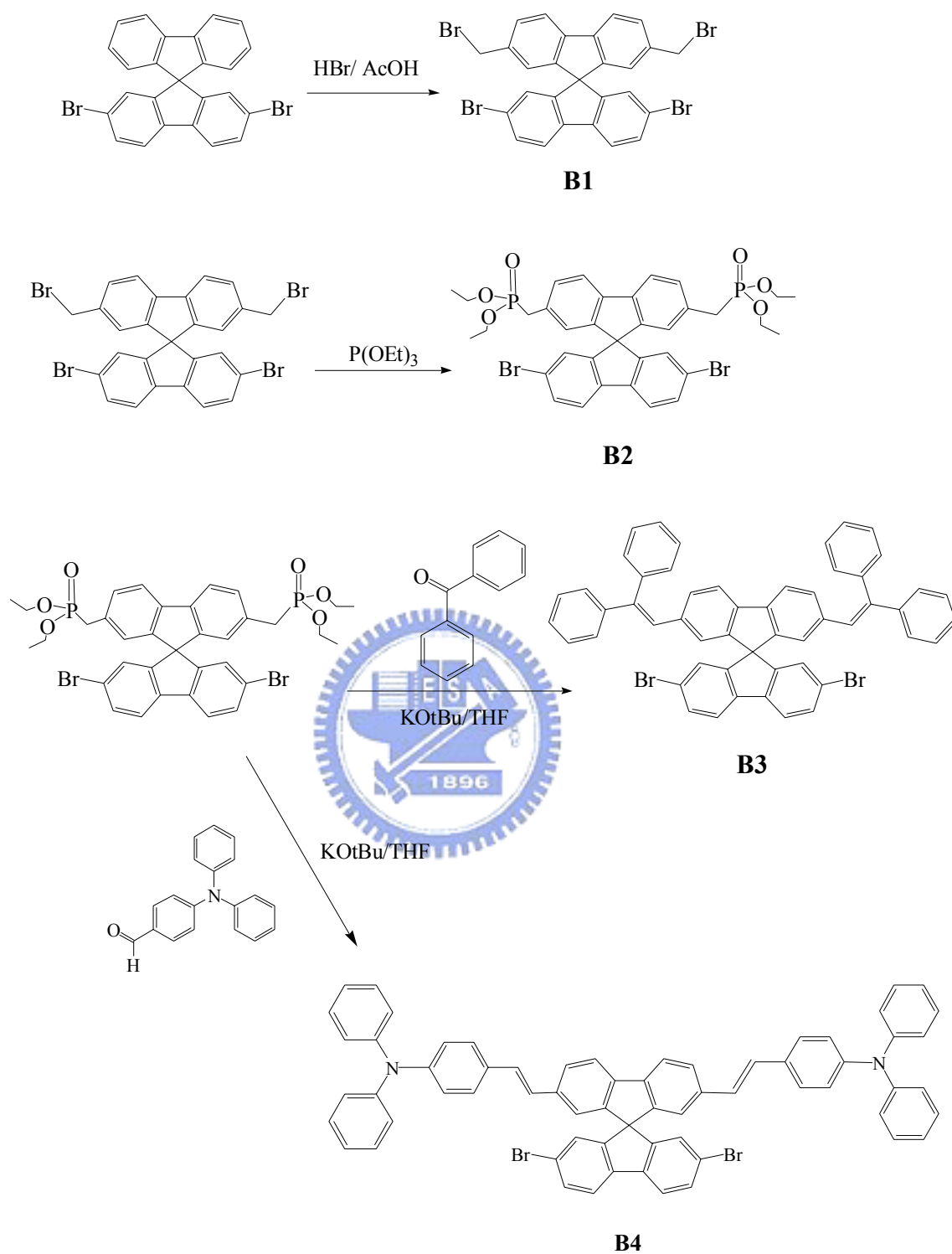
反應流程如 **Scheme 1** 所示，以本實驗室所合成之 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene 為起始物，經由 bromomethylation⁷ 形成化合物 B1。再將化合物 B1 與過量的 triethylphosphite 進行 Arbuzov reaction，形成化合物 B2，以正己烷再沉澱，過濾後即可得到白色固體，產率為 97.0 %。接著進行 Wittig-Horner reaction，化合物 B2 再分別與 benzophenone 和 4-diphenylaminobenzaldehyde 形成單體 B3 和單體 B4。單體 B3 與單體 B4 以氫譜、碳譜、二維 NMR、高解析質譜與元素分析來鑑定其結構正確性。其中在單體 B3 的氫譜中，透過二維 NMR 光譜可分析出位於 vinyl 上的氫之化學位移在 6.82 ppm，而從碳譜上則可觀察到 spirobifluorene 上碳-9 上的化學位移為 64.9 ppm。在單體 B4 的氫譜中，在化學位移為 6.84 和 6.87 ppm 處可觀察到位於 vinyl 上的兩個 trans 結構的氫所造成的 AB 系統四重峰分裂，偶合常數均為 16.0 Hz，而從碳譜上則可觀察到 spirobifluorene 上碳-9 上的化學位移為 65.4 ppm。

3-1-2. 聚合反應

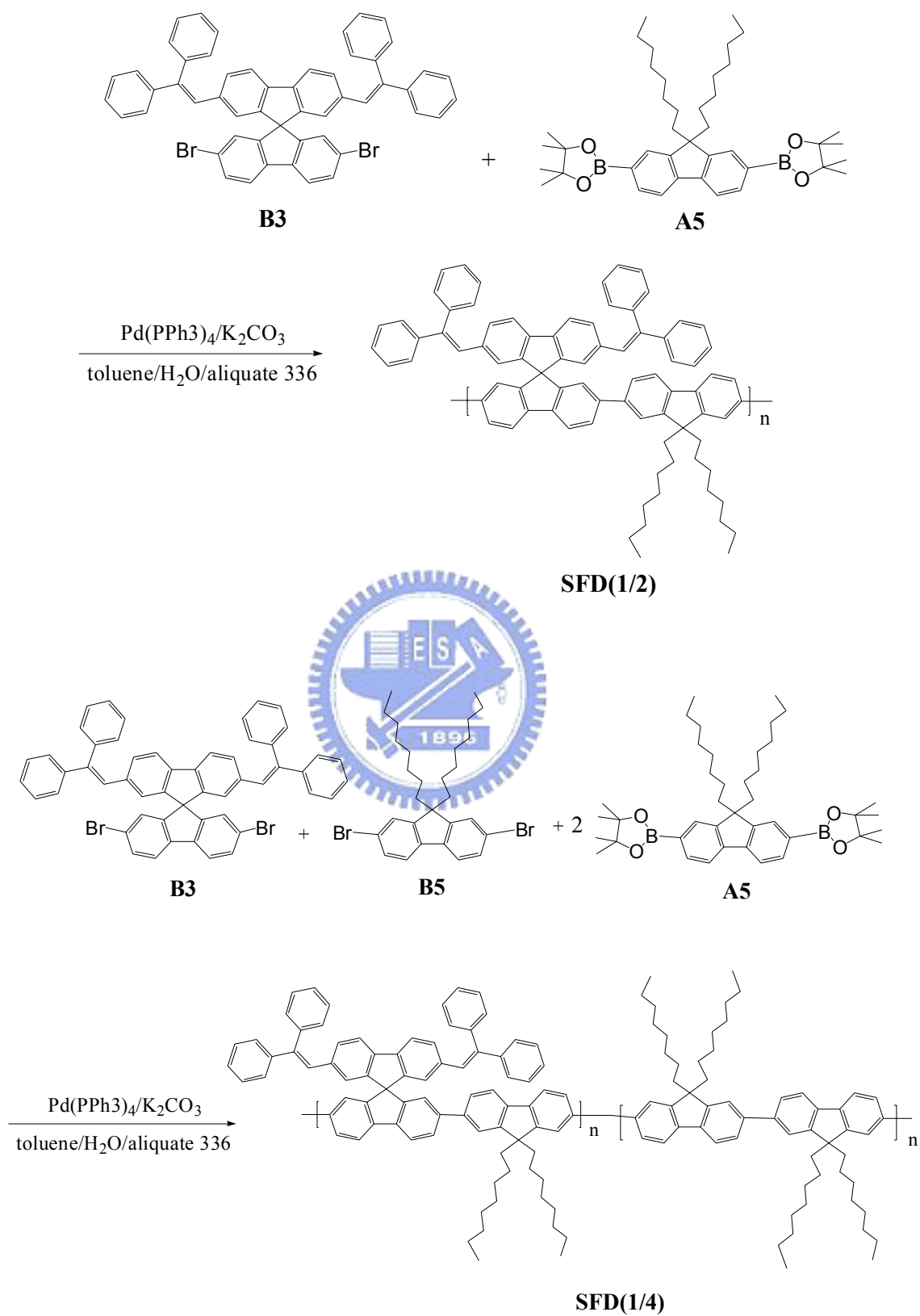
SFD(1/2)、SFD(1/4)、SFA(1/4) 高分子的合成，如 **Scheme 2**、**Scheme 3**

所示，在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 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，並以熱丙酮連續萃取 SFD(1/4)、SFA(1/4)，以除去寡聚物(oligomer)與其他雜質。其中，由於 SFD(1/2)在反應結束時，即呈現混濁狀，顯現其溶解度非常的差，因此在合成 SFD(1/4)時，我們除了提昇化合物 C8 在聚合物中的比例外，同時也注意到聚合時間的掌控，以 GPC 追蹤聚合的分子量，當分子量不再有變動時，即加入 end-capping 試劑，終止聚合反應的進行。從 SFD(1/2)與 SFD(1/4)的氫譜中可觀察到相對於化合物 B3 上 spirobifluorene 的氫之化學位移分別為 6.23 與 6.24 ppm，而相對於化合物 C8 之碳-9 旁 α -氫的化學位移為 2.02 與 2.06 ppm。比較個別氫譜中位於 6.2 與 2.0 ppm 左右的訊號峰之積分值可以發現，在 SFD(1/2)與 SFD(1/4)中，兩者的比例分別為 1 : 1.9 與 1 : 5.8，證明明確成功合成出 SFD(1/4)與 SFD(1/4)。從 SFD(1/4)的碳譜則可觀察到相對於化合物 B3 和化合物 C8 之 fluorene 碳-9 的化學位移分別在 55.3 及 65.6 ppm，證明確實聚合出 SFD(1/4)。而 SFA(1/4)的碳譜則可觀察到相對於化合物 B4 和化合物 C8 之 fluorene 碳-9 的化學位移分別在 55.3 及 66.1 ppm，證明確實聚合出 SFA(1/4)。

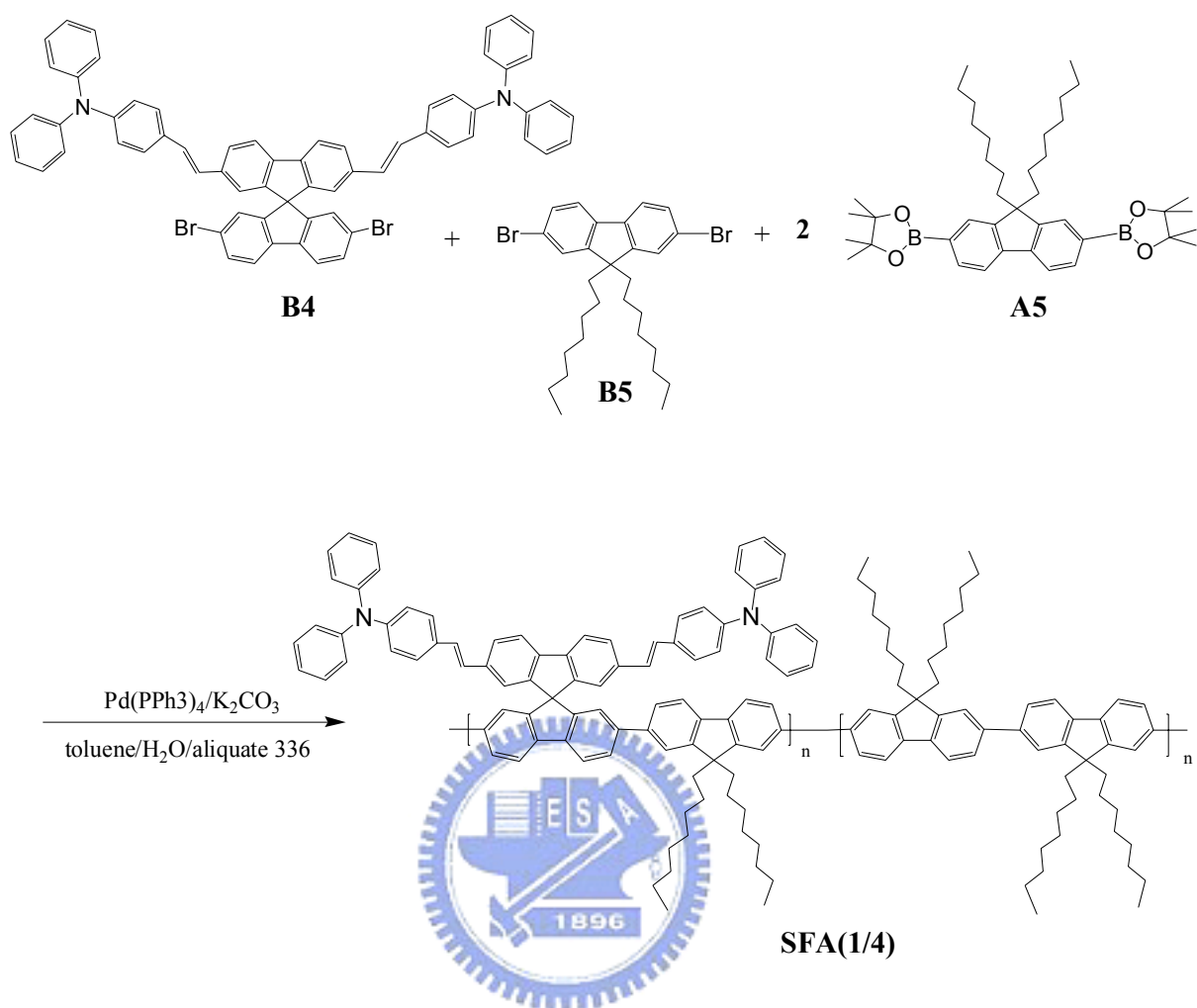
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



3-2. 物理性質

3-2-1. GPC 量測

由 GPC 所量測的重量平均分子量約在 33000~36000 間，由於 SFD(1/2) 對於 THF 的溶解度並不是很好，無法由 GPC 量測到完整的分子量，因此由 GPC 測量到的分子量為 SFD(1/2)可溶解於 THF 的部分，實際上 SFD(1/2) 的分子量應該高於測量所得之值，SFD(1/2)、SFD(1/4) 和 SFA(1/4)的 GPC 測量結果如表 B-1.所示：

表 B-1. SFD 系列與 SFA(1/4)的分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	M_w/M_n
SFD(1/2)	0.86	2.5	2.90
SFD(1/4)	1.5	3.6	2.40
SFA(1/4)	1.1	3.3	3.00

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。

我們可由TGA和DSC得知此系列聚萸之熱性質，結果如表 B-2.和圖 B-4.~B-8.所示。從TGA測量可知，此類高分子在5 % 與10 % 的重量損失溫度分別介於410~440 °C、420~440 °C和421~439 °C之間。在DSC的量測

中，無法明顯觀察到SFD(1/2)的 T_g ，而SFD(1/4)與SFA(1/4)的 T_g 則分別為107與145 °C，均高於POF($T_g \sim 75$ °C)，表示9,9'-螺結雙芴結構的引入提升了分子的剛硬程度，並限制分子鏈的擾動，因此對於高分子熱穩定性有很大的幫助⁶。

表 B-2. SFD 系列、SFA(1/4)之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	T_g (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
SFD(1/2)	a	410	437
SFD(1/4)	107	423	440
SFA(1/4)	145	421	439
POF	75 ⁶		

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

a：由 DSC 無法明顯判斷 T_g 。

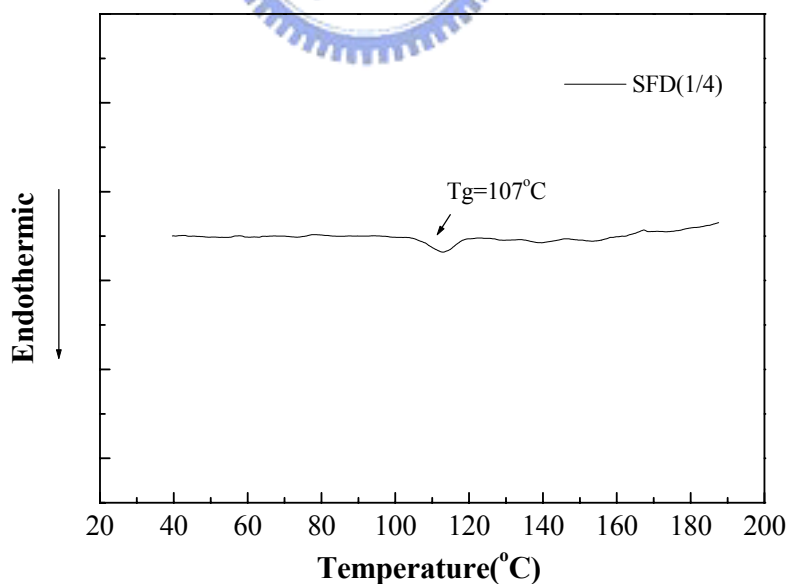


圖 B-4. SFD(1/4)之 DSC 圖

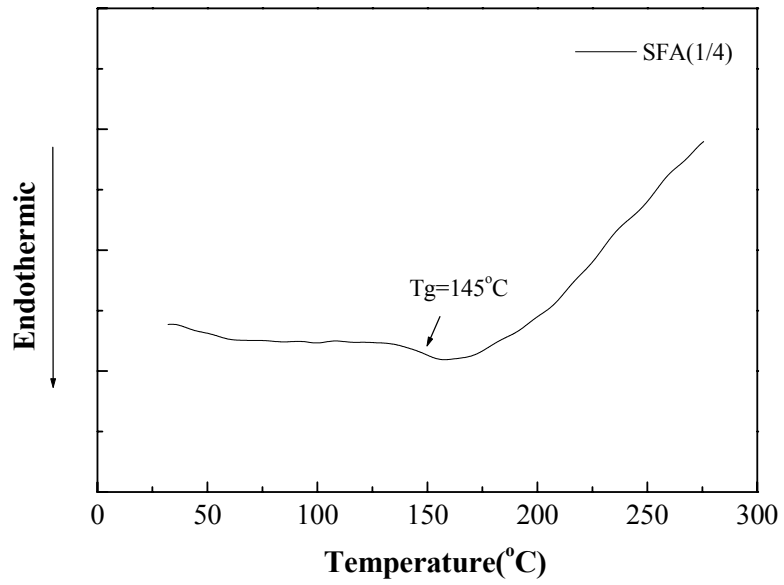


圖 B-5. SFA(1/4)之 DSC 圖

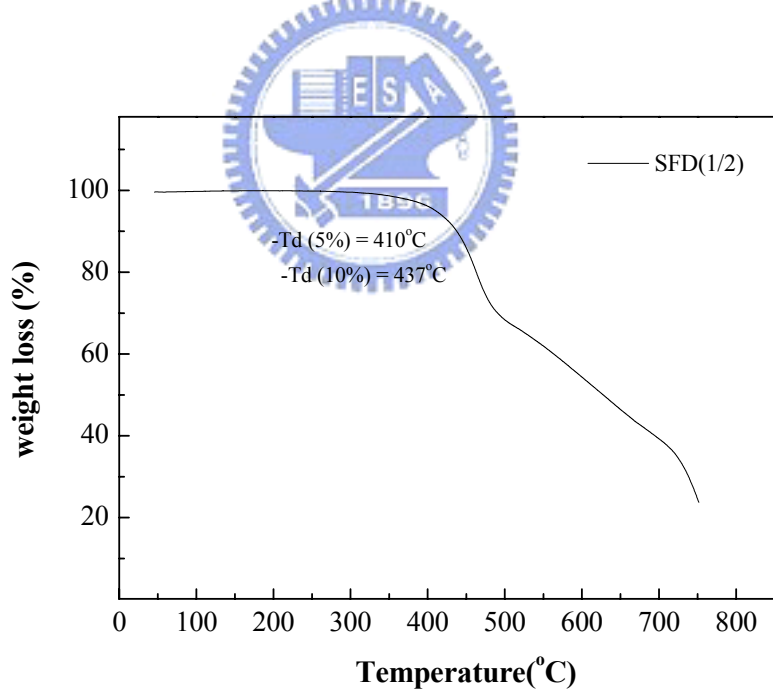


圖 B-6. SFD(1/2)之 TGA 圖

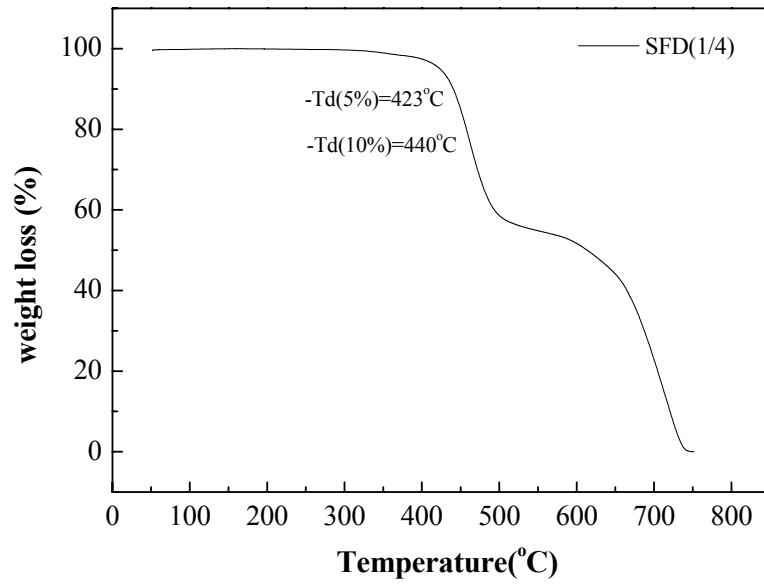


圖 B-7. SFD(1/4)之 TGA 圖

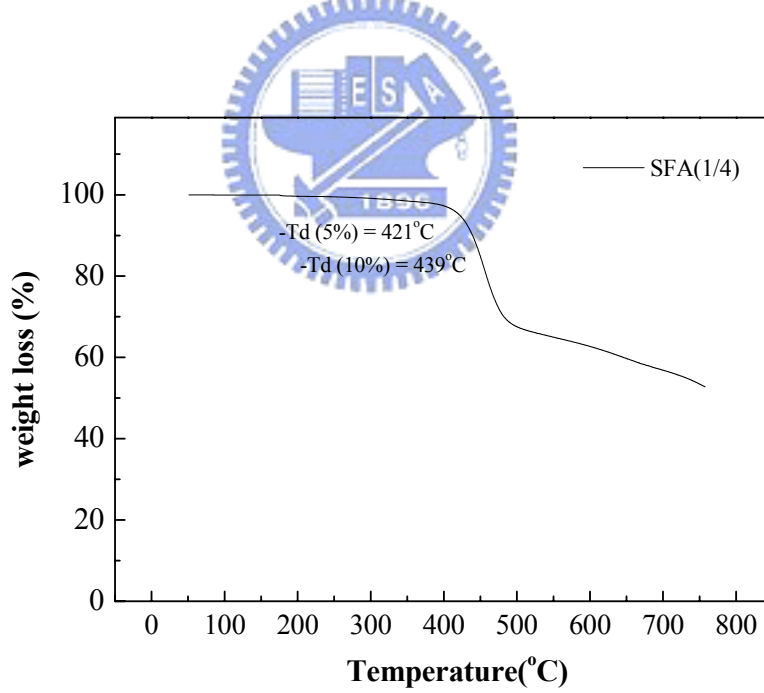


圖 B-8. SFA(1/4)之 TGA 圖

3-2-3. 溶解度測試

由於單體 B3 對大部分有機溶劑的溶解度並沒有很好，所以在合成高分子時藉由導入含有 2 個 octyl 基團的 fluorene 來提升高分子聚萸的溶解度，但是由 SFD(1/2)溶解度測試可以得知，以化合物 B3:化合物 C8 莫耳比為 1:1 的比例所形成的高分子溶解度相當的差，主要是因為在 SFD(1/2)中含有 50%剛硬 spiro 雙萸結構，所以更進一步合成出化合物 B3:化合物 C8 莫耳比為 1:4 的 SFD(1/4)來提升溶解度，由溶解度的測試我們可以明顯看到溶解度的提升，對於在元件製程上溶劑的使用提供了更多的選擇性。

由於化合物 B4 在有機溶劑的溶解度比化合物 B3 更差，再加上聚合物 SFD(1/2)的溶解度測試經驗，推測若以化合物 B4:化合物 C8 莫耳比為 1:1 的條件進行聚合反應所得的高分子之溶解度應該也會很不好，所以直接合成化合物 B4:化合物 C8 莫耳比為 1:3 的 SFA(1/4)，而經過溶解度測試後得知，SFA(1/4)具有跟 SFD(1/4)一樣好的溶解度。

表 B-3. SFD(1/2)、SFD(1/4)、SFA(1/4)之溶解度測試

Solvent	Toluene	Chlorobenzene	CHCl ₃	1,2-Dichloroethane	THF
SFD(1/2)	—+	—+	—+	—+	—+
SFD(1/4)	++	++	++	+-	++
SFA(1/4)	++	++	++	+-	++

++:溶解， +-:加熱溶解， -+:加熱部分溶解， --:不溶。

3-3. 光學性質

3-3-1. SFD 系列聚萘之 UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖B-12.~圖B-13.分別為SFD(1/2)和SFD(1/4)的吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表B-4.。在CHCl₃溶液狀態下，最大UV-vis吸收峰主要來自於主鏈聚萘(388 nm)和側鏈 sp-DPVBi (375 nm)吸收的加乘，SFD(1/2)和SFD(1/4)的最大的吸收峰 λ_{\max} 分別在381 nm、387 nm。而在溶液狀態下SFD(1/2)光激發光的最大放射波長為444 nm (在424 nm處有shoulder)，SFD(1/4)的最大放射波長為447 nm(在424 nm處有shoulder)，在447 nm左右的放射峰主要是來自於側鏈基，在大約424 nm處的波肩(shoulder)則是聚萘主鏈的放射光。SFD(1/2)與SFD(1/4)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，分子間的距離較近，會有分子間的作用力，而產生了堆疊和激發雙體(excimer)，或是在薄膜的固體狀態下，分子的構形會因此有所改變。不管是在SFD(1/2)與SFD(1/4)的薄膜放射光譜中，由POF所貢獻的放射峰強度均比溶液態小，主要是在薄膜態中分子鏈間的距離較短，分子間交互作用的機會增加，使得能量轉移的效率提升。

表 B-4. SFD 系列、sp-DPVBi、SFA(1/4)、DPAVBi 與 POF 之

UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	CHCl ₃	Film ^b	CHCl ₃	Film ^b
SFD(1/2)	381	386	424(sh), 444	436(sh), 457
SFD(1/4)	387	388	424(sh), 447	426(sh), 450
sp-DPVBi	375	378	450	456
SFA(1/4)	393, 434(sh) ^a	393, 438(sh)	467, 489(sh)	467, 497(sh)
B4	416, 435(sh)	422, 439(sh)	459, 487(sh)	485(sh), 506
POF	389	387	418, 442(sh)	424, 448(sh)

^a sh 表示波肩。

^b 以甲苯為溶劑製備成膜。

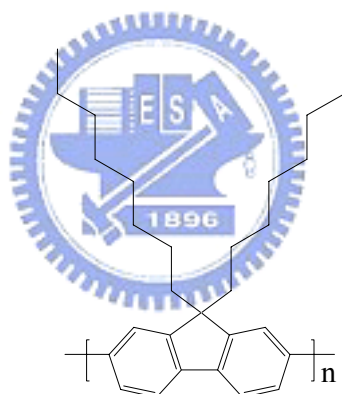


圖 B-9. POF 之化學結構

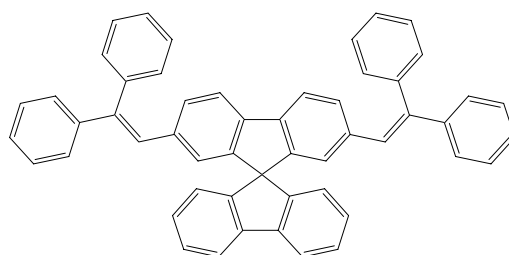


圖 B-10. sp-DPVBi 之化學結構

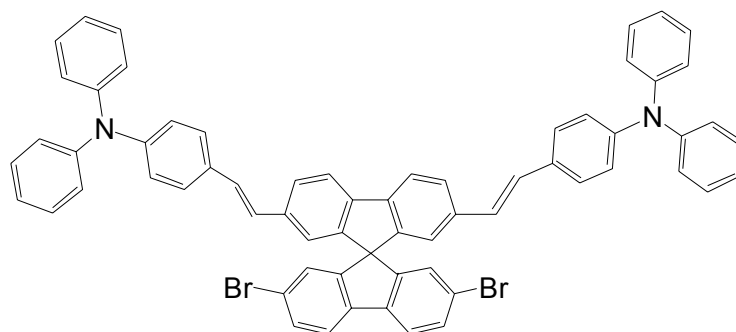


圖 B-11. B4 之化學結構

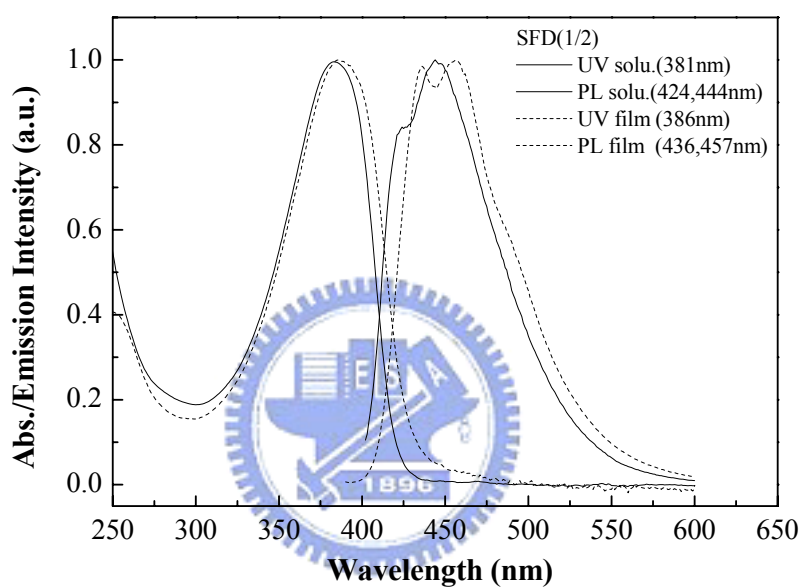


圖 B-12. SFD(1/2)的 CHCl_3 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 CHCl_3 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

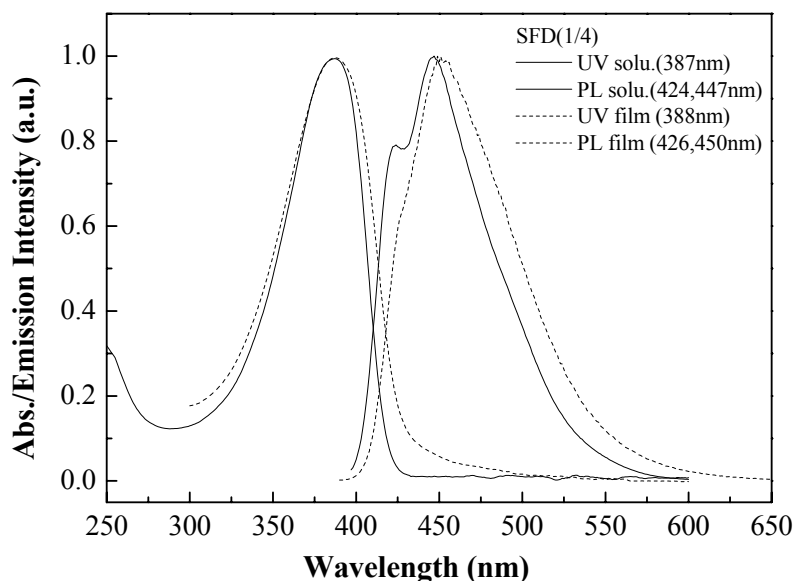


圖 B-13. SFD(1/4)的 CHCl_3 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 CHCl_3 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

3-3-2. SFD(1/4)－主鏈與側鏈間能量的轉移

由於 POF 的放射光譜與 sp-DPVBi 的吸收光譜並沒有具有很好的重疊性 (圖 B-14.~B-15.)，因此推測主鏈的能量轉移無法完整的轉移到側鏈上。利用計算的方式，我們分別將 4 莫耳 POF 的吸收/放射光譜(以 380 nm 激發)與 1 莫耳 sp-DPVBi 的吸收/放射光譜(以 380 nm 激發)進行加乘，得到一新的吸收/放射光譜。當 SFD(1/4)在 380 nm 之吸收與前述加乘所得之吸收相同時，將兩者放射光譜作疊圖(圖 B-16.)後可發現，若是在沒有能量轉移的條件下，放射光主要是來自於 POF，sp-DPVBi 所貢獻的放光並不明顯。實際上，在 SFD(1/4)的放射光譜中，431 nm 處雖然具有來自於聚萘主鏈的放射

光，但是主要放光卻是來自於側鏈(sp-DPVBi)，表示能量由主鏈轉移到側鏈上的效果比預期中還要好。

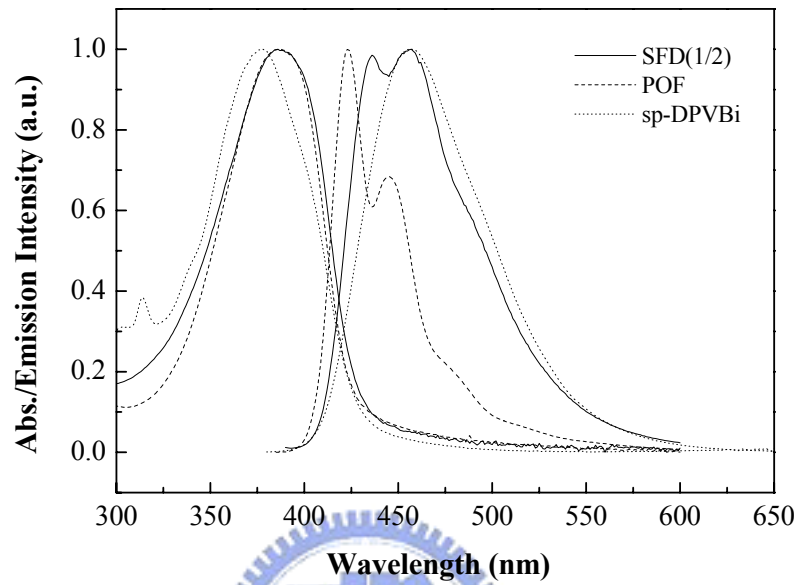


圖 B-14. SFD(1/2), POF & sp-DPVBi 之薄膜吸收/放射光譜

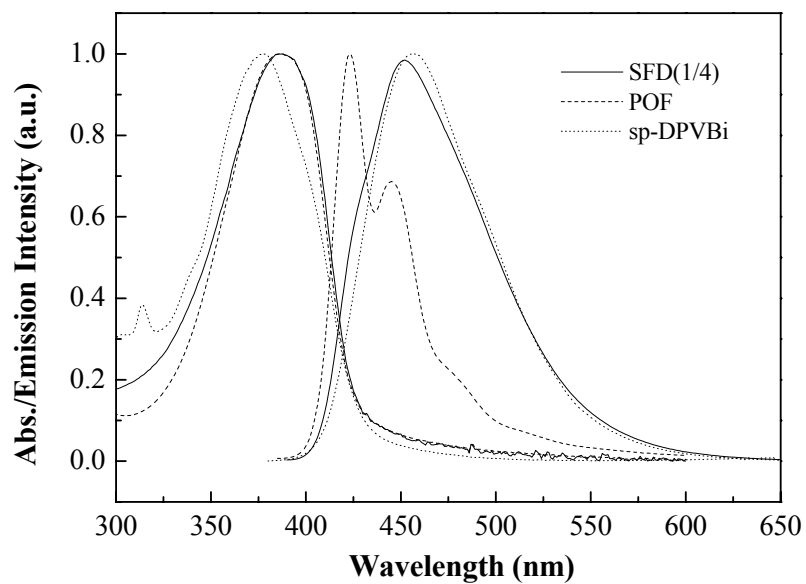


圖 B-15. SFD(1/4), POF & sp-DPVBi 之薄膜吸收/放射光譜

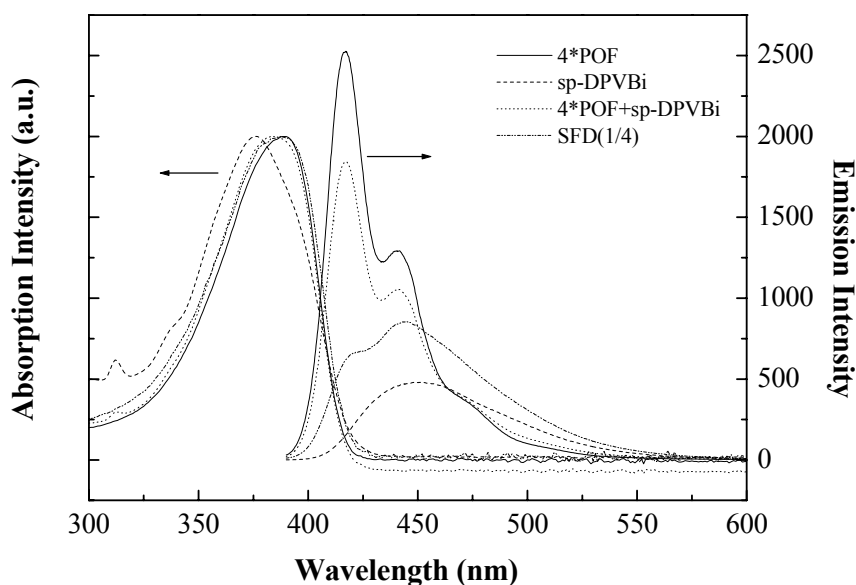


圖 B-16. 相同吸收(@ 380nm)的條件下，4*POF、sp-DPVBi、
4*POF+sp-DPVBi 與 SFD(1/4)的溶液態放射強度比較

3-3-3. SFA 聚萘之 UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖 B-17. 為 SFA(1/4)的吸收/放射光譜，其光譜的性質總結於表 B-4.。在 CHCl_3 溶液狀態下，最大 UV-vis 吸收峰主要來自於主鏈聚萘和側鏈 (sp-DPAVBi) 吸收的加乘，SFA(1/4) 的最大吸收峰 λ_{max} 在 393 nm，此放射峰是來自於聚萘共軛主鏈上 $\pi-\pi^*$ 電子的躍遷所造成的吸收；在 434 nm 處有一個波肩，主要是來自於側鏈 (sp-DPAVBi) 的吸收。在溶液狀態下 SFA(1/4) 光激發光的最大放射波長為 467 nm (在 489 nm 處有 shoulder)，和化合物 B4 的放射光譜相當相似。比較 SFA(1/4) 溶液態與薄膜態的放射光譜(圖

B-17.)可以發現，薄膜態的半高寬較大，在 497 nm 的放射波峰強度增加，並且有紅位移的現象，主要是因為薄膜狀態時，分子間的距離較近，會有分子間的作用力，而產生了堆疊和激發雙體(excimer)所造成。值得注意的是不管是在溶液態或薄膜態的放射光譜中，都是來自於側鏈的貢獻，幾乎沒有觀察到巨萸主鏈的放射。如圖 B-18.所示，化合物 POF ($\lambda_{\max}=418$ nm)的放射光譜與化合物 B4 之吸收光譜有很好的重疊性，表示激發 POF 主鏈也許能夠將能量轉移到 sp-DPAVBi 側鏈上。當以 393 nm 去激發 SFA(1/4)薄膜時，得到的是與激發側鏈一樣的放射光譜，而且在 418 nm 附近並沒有出現主鏈的放射峰。進一步觀察發現，SFA(1/4)的激發光譜和吸收光譜有很好的重疊性，表示側鏈能夠完全的接收來自於主鏈所吸收的能量。

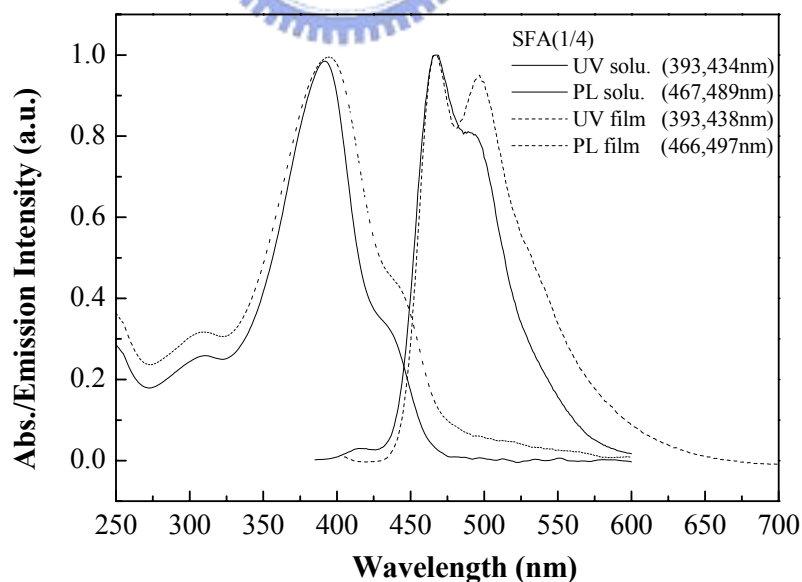


圖 B-17. SFA(1/4)的 CHCl_3 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 CHCl_3 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

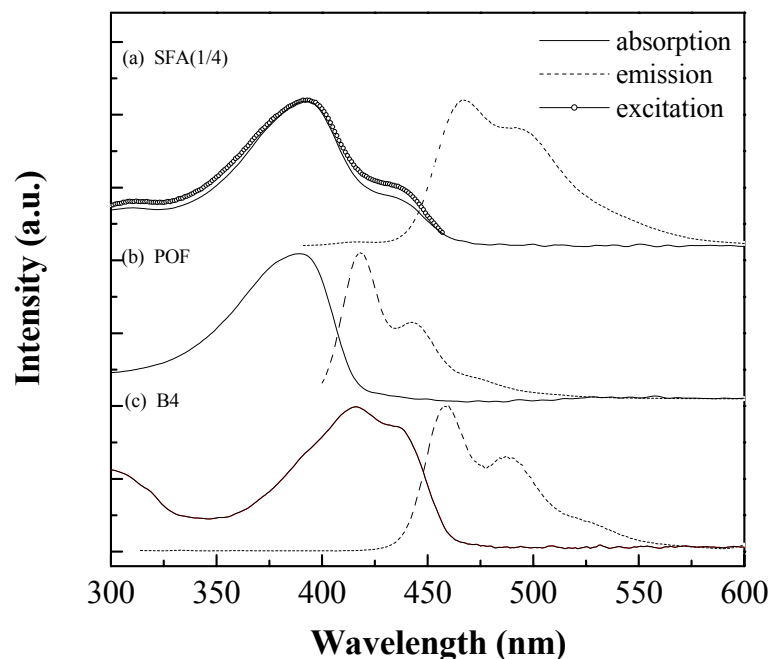


圖 B-18. SFA(1/4) (in CHCl_3 , excited by 380 nm; $\lambda_{\text{em}}=467$ nm), POF & B4 之
 溶液態(in CHCl_3)吸收/放射光譜/激發光譜

3-3-4. SFA(1/4)摻雜(blend)在 PF-TPA-OXD 中的光學性質研究

在本研究中，設計 SFA(1/4)主要是為了得到光色為人眼較敏感的藍光範圍之高分子發光材料，但是由實驗結果發現 SFA(1/4)在溶液態的光色才是理想的藍光，薄膜態的放光顏色則有些偏綠，而且放光效率不佳，因此我們利用將 SFA(1/4)摻雜(blend)到高分子 PF-TPA-OXD 中，進行固態稀釋，將光色調整至較理想的藍光範圍，同時提升放光效率。在此我們選用 PF-TPA-OXD 主要是因為其 polyfluorene 側鏈上同時具有電子傳輸能力的 triphenylamine(TPA)與電洞傳輸能力的 oxadiazole(OXD)之大型基團，能夠防

止堆疊現象與提升電荷傳輸能力。由圖 B-19.可知，隨著 SFA(1/4)在 PF-TPA-OXD 中比例的減少，放射波長逐漸藍位移(從 467 nm 藍位移到 462 nm)。除此之外，由於 SFA(1/4)的放光基團(sp-DPAVBi)具有很強的放光能力，因此我們必須考慮到濃度效應對放光強度的影響。由圖 B-20.可知，隨著 SFA(1/4)在 PF-TPA-OXD 中比例的減少，SFA(1/4)的放光強度不但沒有下降反而逐漸提升，表示 SFA(1/4)的放光基團(DPAVBi)在整個高分子中的含量太高，因而產生濃度驟熄效應，造成放光效率的下降，因此我們利用將 SFA(1/4) 摻雜(blend)到 PF-TPA-OXD 中，進行固態稀釋，降低濃度效應，提升放光效率。實驗結果顯示，當 SFA(1/4)在 PF-TPA-OXD 中比例為 1：20 時，可得到最佳放光效率，是 SFA(1/4)的 4.15 倍。

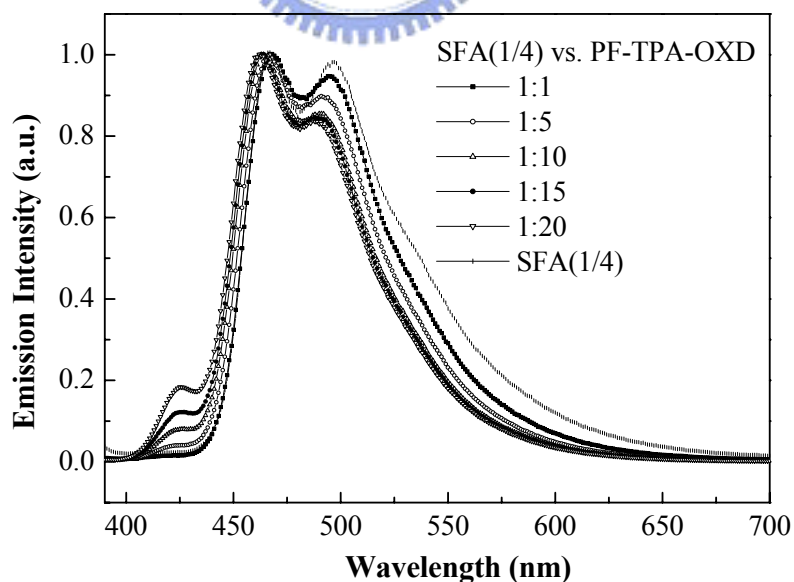


圖 B-19. SFA(1/4)摻雜在 PF-TPA-OXD 中(重量比)，最大放射波長的變化

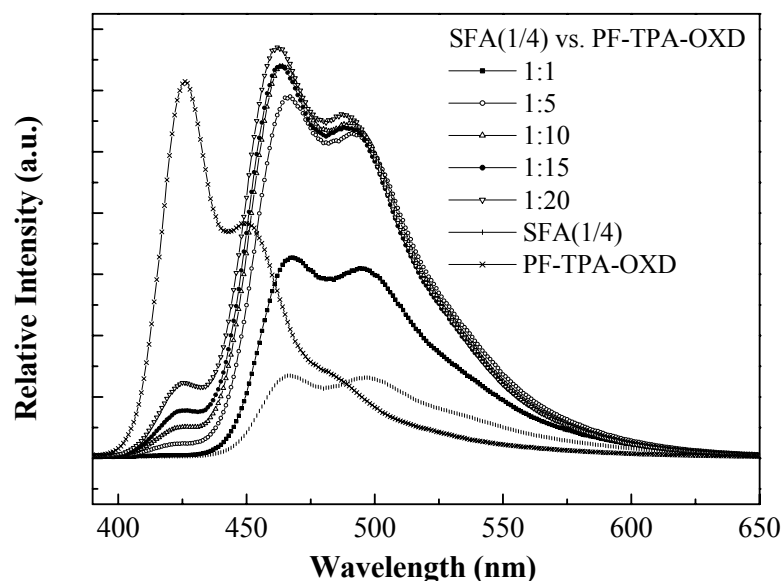


圖 B-20. SFA(1/4)摻雜在 PF-TPA-OXD(重量比)中放射強度的變化

3-3-5. 量子效率的測量.

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⁸，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

Φ : 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，相對量子效率換算結果如下表：

表 B-5. SFD(1/4)和 SFA(1/4) 之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution (in toluene Vs.DPA in cyclohexane) ^a	Flm (vs. POF) ^b
SFD(1/4)	0.75	0.59
SFA(1/4)	0.75	0.19
POF	0.85	0.55

^a : 9,10-diphenylanthracene(DPA)在 cyclohexane 中的量子效率為 0.9。⁹

^b : poly(9, 9'-dioctylfluorene)(POF)薄膜態的量子效率為 0.55。¹⁰



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¹¹，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。

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

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

以 SFD(1/4) 為例，經過 ferrocene 標準品校正後所得的 E_{onset}^{ox} 為 0.64 V， E_{onset}^{red} 為 -2.47 V，以上述公式求得 HOMO = -5.44 eV，LUMO = -2.33 eV，其餘氧化還原電位及 HOMO、LUMO 計算如表 B-6。

由 CV 圖和數據分析可知，SFD(1/4) 的 HOMO、LUMO 分別為 -5.44、-2.33 V，而 sp-DPVBi 的 HOMO、LUMO 分別為 -5.46、-2.40 V。就 LUMO 而言，SFD(1/4) 和 sp-DPVBi 很接近，所以我們可以推測 SFD(1/4) 的還原電位起始值是由側鏈(sp-DPVBi) 所貢獻。由表 B-6，SFA(1/4) 和化合物 B4 的 HOMO 幾乎是一樣的，所以可知 SFA(1/4) 的氧化電位起始值是由側鏈(sp-DPAVBi) 所貢獻。更進一步，我們利用表 B-6 建立 sp-DPVBi、POF、化合物 B4 的能階圖(圖 B-21)。藉由能階圖可知，sp-DPVBi 和化合物 B4 的 HOMO、LUMO 是被包夾在 POF 的 HOMO、LUMO 中，表示在 SFD(1/4) 和 SFA(1/4)

的發光過程中，主鏈 polyfluorene 的能量有機會轉移到側鏈(sp-DPVBi、sp-DPAVBi)上，最後由側鏈放光。

表 B-6. SFD(1/4)、sp-DPVBi、POF、SFA(1/4)、化合物 B4

溶液態的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO

sample	E_{onset}^{red} , (V) ^a	E_{onset}^{ox} , (V) ^a	HOMO, (eV) ^b	LUMO, (eV) ^c	E_g^{el} , (eV) ^d
SFD(1/4)	-2.47	0.64	-5.44	-2.33	3.11
sp-DPVBi	-2.40	0.66	-5.46	-2.40	3.06
POF	-2.58	0.63	-5.43	-2.22	3.21
SFA(1/4)	-2.46	0.27	-5.07	-2.34	2.73
B4	-2.27	0.28	-5.08	-2.53	2.55

^a 相對於 Fc/Fc⁺ 的電位。

^b HOMO = -4.8 - E_{onset}^{ox} .

^c LUMO = -4.8 - E_{onset}^{red} .

^d 電化學能隙(Electrochemical bandgap) : $E_g^{el} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$.

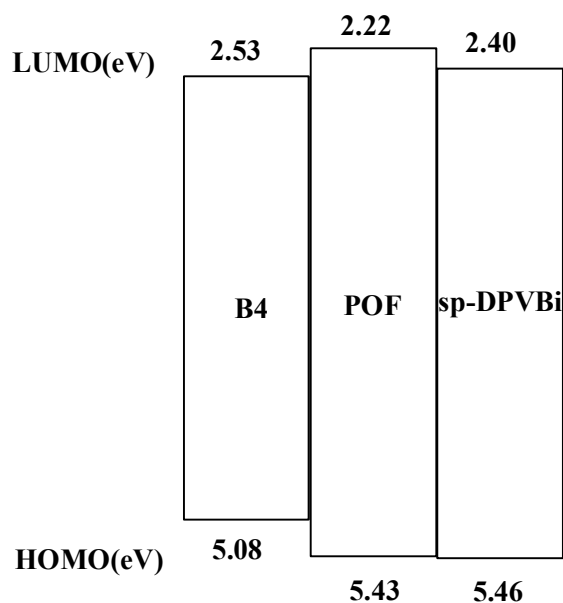


圖 B-21. sp-DPVBi、POF 和化合物 B4 能階圖

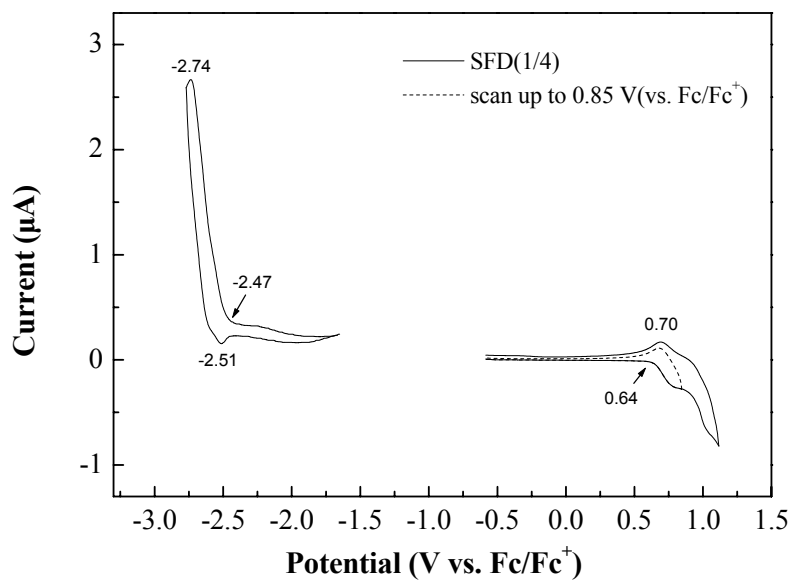


圖 B-22. SFD(1/4)溶液態之CV圖

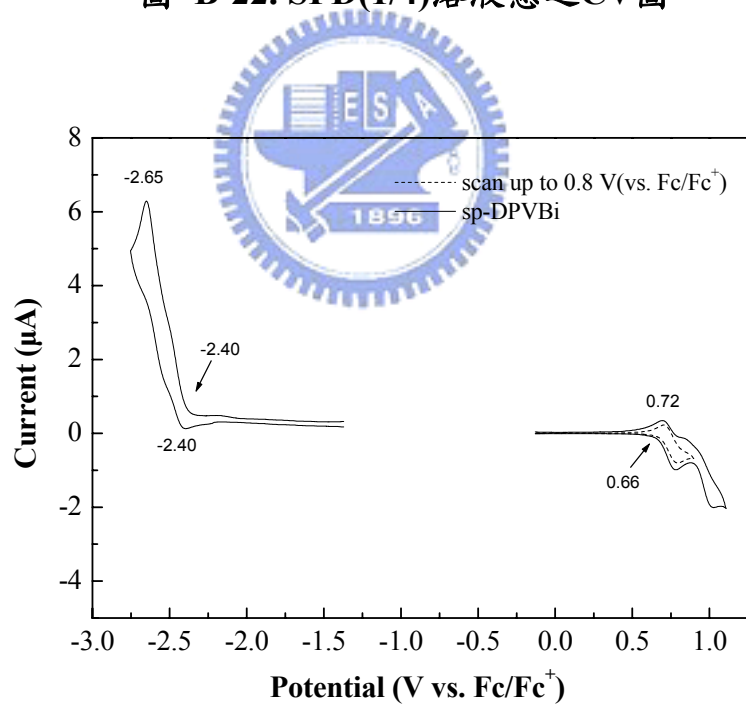


圖 B-23. sp-DPVBi溶液態之CV圖

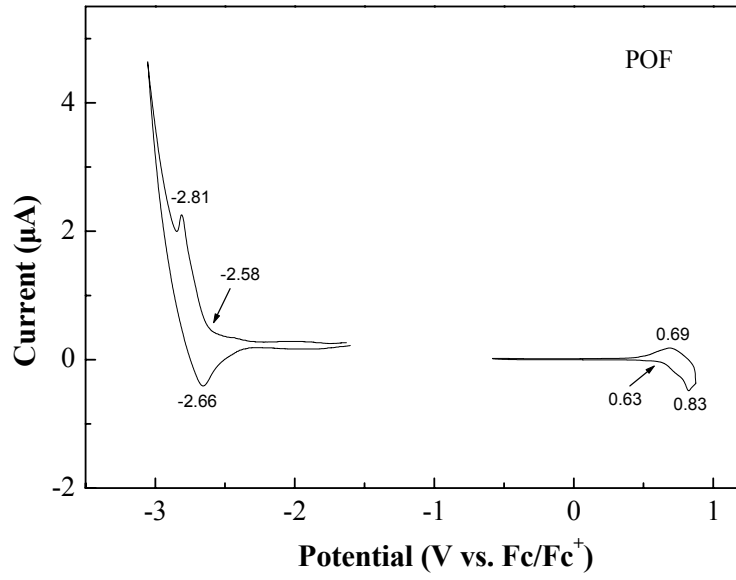


圖 B-24. POF溶液態之CV圖

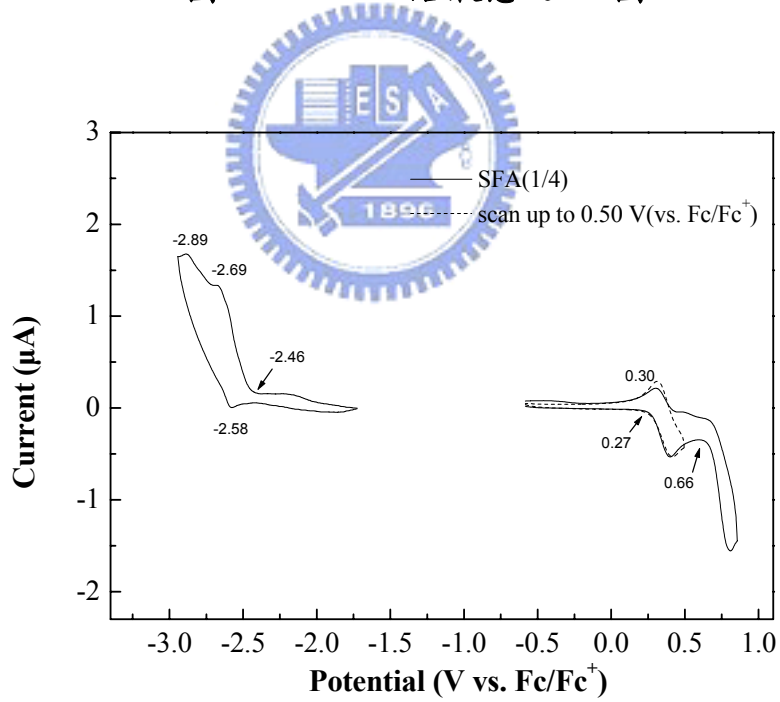


圖 B-25. SFA(1/4)溶液態之CV圖

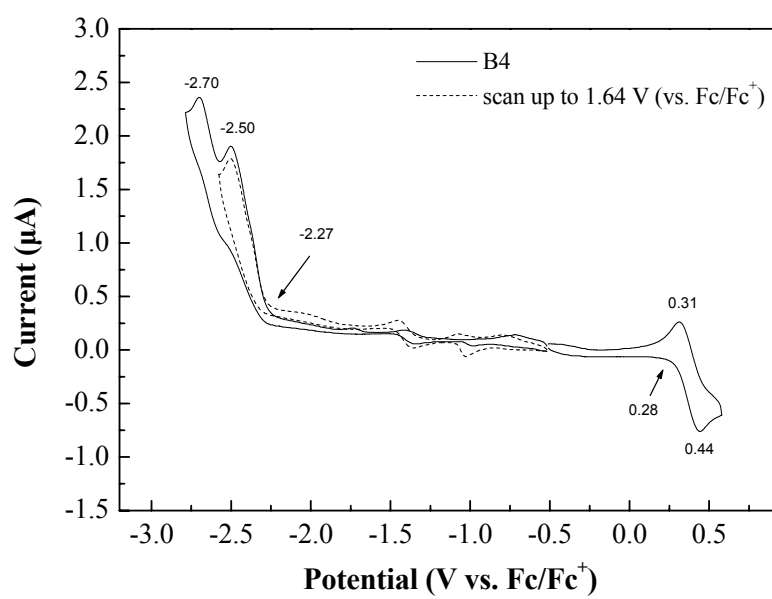


圖 B-26. 化合物B4溶液態之CV圖



3-5. 薄膜熱穩定性測量

為比較 POF、SFD(1/4)及 SFA(1/4)薄膜之熱穩定性，以節 2-3-8.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，並比較加熱前後吸收/放射光譜之變化。

加熱後，POF 薄膜在吸收光譜(圖 B-27.)中的吸收分布變的更為廣泛，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，SFD(1/4)及 SFA(1/4)則具有較高的 Tg，分子鏈較不易擾動，雖然 SFD(1/4)在加熱後放射光譜(圖 B-28.)有所改變，但是仍然是在藍光區域，而 SFA(1/4)在加熱前後吸收/放射光譜(圖 B-29.)無明顯的變化，證明 9,9'-螺結雙苈結構的導入能幫助熱穩定性的提升，同時阻止了堆疊效應與激發複合體的放光產生。

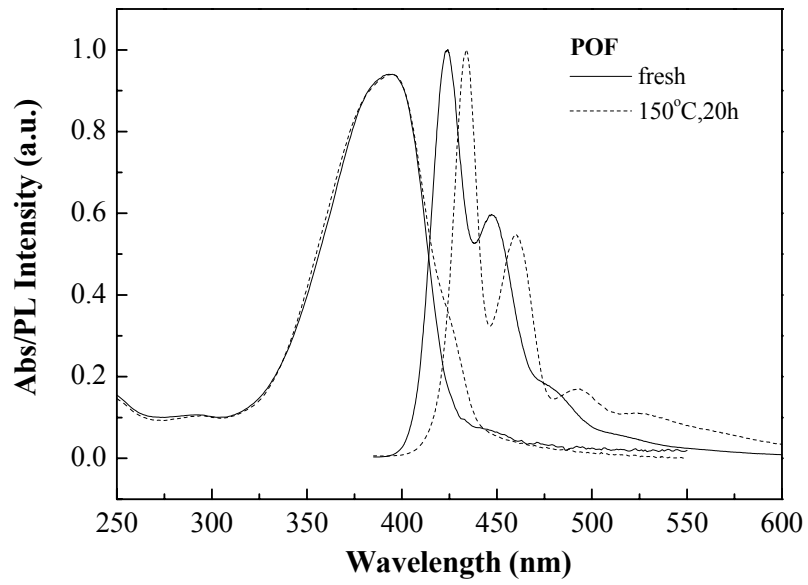


圖 B-27. POE 薄膜熱穩定性比較

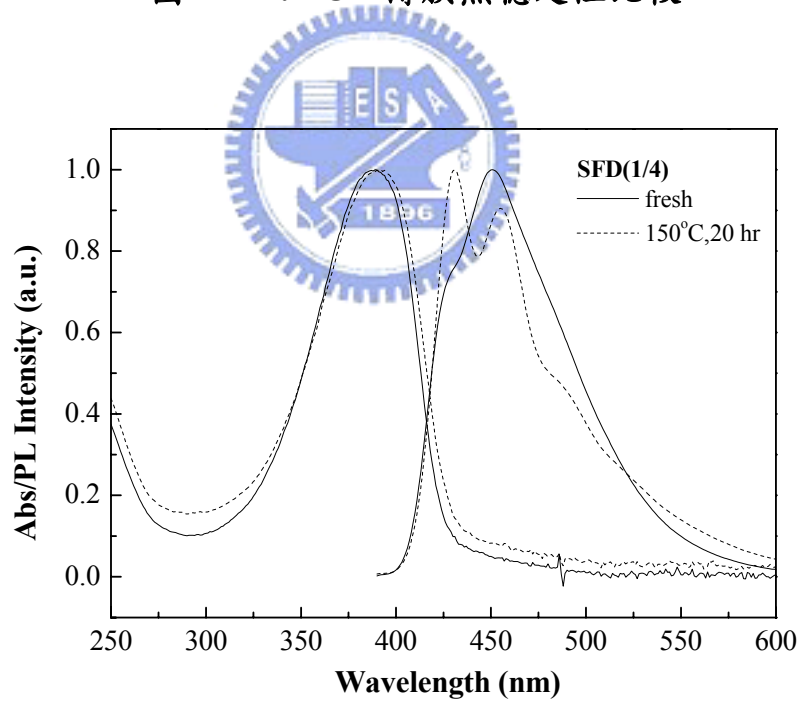


圖 B-28. SFD(1/4) 薄膜熱穩定性比較

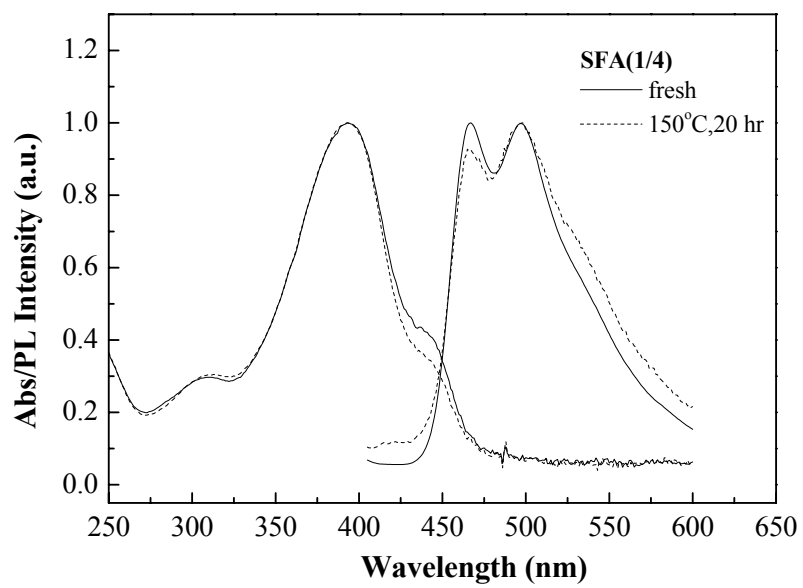


圖 B-29. SFA(1/4) 薄膜熱穩定性比較



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

參照 A 部分節 3-6-1. 方式製作成元件，其中本部分發光層所使用的溶劑為甲苯。

3-6-2. SFD(1/4) 元件電激發光性質

為了研究 SFD(1/4) 的電激發光性質，我們以 SFD(1/4) 為發光層製成

Device I、**Device II**，元件結構如下：

Device I：ITO/PEDOT：PSS/ SFD(1/4)(50–70 nm)/ Mg：Ag(1:10)/ Ag

Device II：ITO/PEDOT：PSS/ SFD(1/4)(50–70 nm)/ TPBI(30nm)/ Mg：Ag(1:10)/ Ag

由於 SFD(1/4) 具有 DSA 的側鏈，所以擁有很好的電洞傳輸特性，因此我們加入 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，元件結果如表 B-7. 所示。

Device I 元件驅動電壓為 4.7 V(1cd/m^2)，在 7.5 V 得到最大亮度為 85 cd/m^2 ，其最大外部量子效率為 0.08 %。為了提升元件效率，我們進一步將具有電子傳輸能力與電洞阻隔作用的 TPBI 以真空蒸度的方式加入至發光層與 Mg：Ag 電極間，製成三層元件。如圖 B-30. 所示，**Device II** 在 9 V 時可得到最大亮度為 3137 cd/m^2 ，最大外部量子效率為 1.06 %，在 7 V 時的 CIE 為(0.15, 0.15)。比較 **Device I**、**Device II** 可以發現，TPBI 的加入使得元件效率提高了 13 倍。不管是 **Device I** 或 **Device II**，其 EL 的的最大放射波長均在 455 nm 左右(圖 B-30.)，與 PL 光譜幾乎一樣，表示 PL 與 EL 的都

是透過單重態激子的輻射性緩解過程放光。除此之外，**Device II** 元件外部量子效率沒有因為電流密度的增大而有驟降的現象(圖 B-31.)，EL 也不會隨著施加電壓的增加而有改變(圖 B-32.)，顯示具有高 T_g 的 SFD(1/4)對於元件穩定性上有很大的幫助。

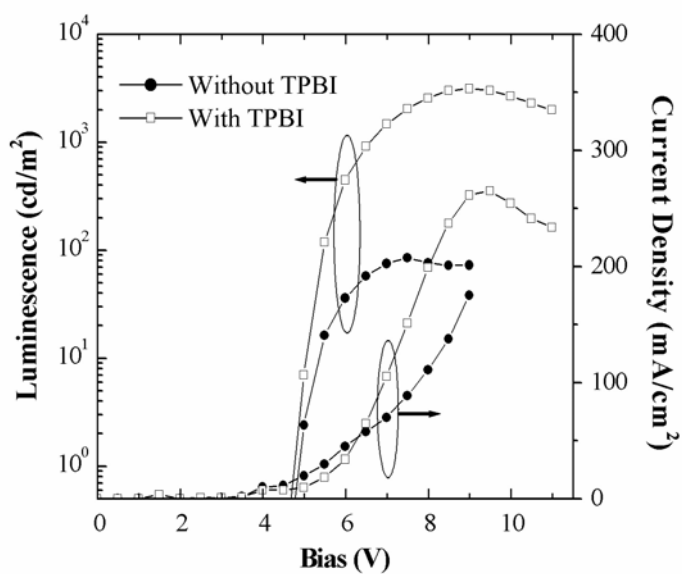


圖 B-30. Device I、Device II 之電流密度-電壓-亮度 圖

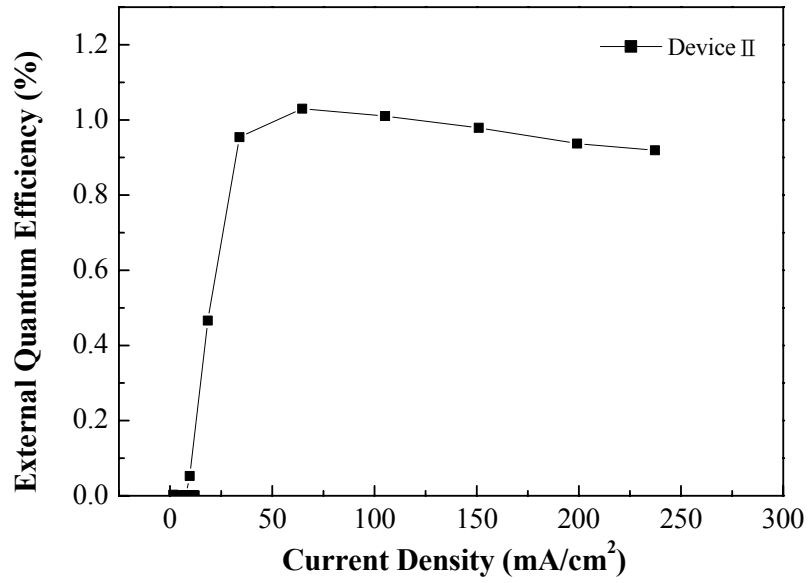


圖 B-31. Device II 電流密度-外部量子效率 圖

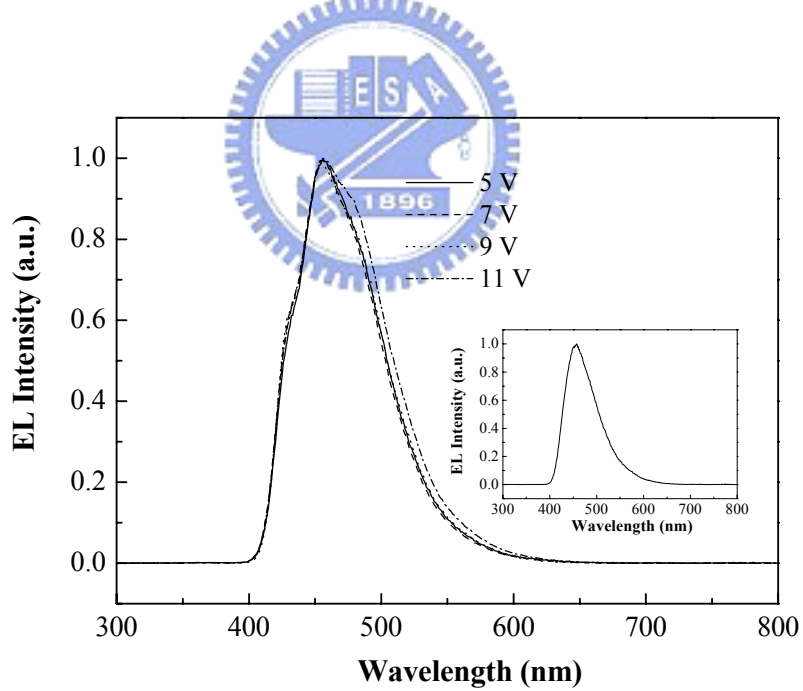


圖 B-32. Device II 在不同電壓下 EL，內插: Device I 在 7 V 時的 EL

3-6-3. 以 SFD(1/4)與 MEH-PPV 製成白光高分子發光二極體

在白光高分子發光二極體的發展中，多半是利用小分子螢光或磷光發光體與高分子發光體進行摻混¹³，或是利用單一或數種高分子發光材料在電壓的控制下而產生白光¹⁴。上述兩種方式分別會有相分離與不同操作電壓造成光色不穩定的缺點。在此，我們選取本論文所合成之藍光高分子 SFD(1/4)做為主發光體，將橘紅光高分子 MEH-PPV 摻混於其中，藉由兩個高分子相近的特性來降低相分離的情形，並且利用 SFD(1/4)不錯的熱穩定性克服電壓對於放光顏色所造成的影響，得到光色穩定的白光高分子發光二極體。

我們分別將 MEH-PPV 以 0.5 wt% 摻混到 SFD(1/4)中，製成元件Ⅲ，元件結果如表 B-8. 所示。



Device Ⅲ :

ITO/PEDOT : PSS/ MEH-PPV(0.5 wt%) : SFD(1/4) (50–70 nm) /TPBI(30nm)/Mg : Ag/Ag

由圖 B-33.(a)可知，SFD(1/4)的放射光譜與 MEH-PPV 的吸收光譜具有很不錯的重疊性，因此 SFD(1/4)的放射光能夠有效的轉移至 MEH-PPV。在 MEH-PPV 0.5 wt% 摻混的 PL 中，位於 450 nm 的放射峰是來自於 SFD(1/4)，560 nm 附近的放射則是來自於 MEH-PPV，而在此摻混條件下的 MEH-PPV 之放射峰與溶液態(in toluene)之 MEH-PPV 放射峰相似，但是與相較於薄膜態的 MEH-PPV(590 nm)則有 30 nm 的藍位移，表示透過摻混的方式，減低了 MEH-PPV 分子鏈間的交互作用。

由表 B-8. 可知，當 MEH-PPV 以 0.5 wt% 摻混在 SFD(1/4)中的時候(**Device**

III)放光顏色最接近白光，再 7 V 時的 CIE 為(0.27,0.30)，驅動電壓為 6.1 V，最大外部量子效率 1.31 %，最大亮度可達到 3258 cd/m²(11 V)。

從 **Device III** 在不同電壓下 EL 的光譜圖(圖 B-33.(b))我們可以看到在藍光區與紅光區的相對放光強度並沒有隨著電壓的加大而有大幅度的變化，顯示出 **Device III** 在不同電壓下能夠放出光色穩定的白光。除了光色穩定度，電流密度 vs. 外部量子效率圖(圖 B-34.)顯示 **Device III** 的效率不會隨著電流密度的加大而有大幅度的下降。由此可知，**Device III** 具有很好的元件穩定性。比較 **Device III** 的 PL 與 EL 發現，MEH-PPV 在 EL 中相對於 SFD(1/4) 的放射比例比 PL 中來的多，主要是因為在電激發光過程中電荷捕捉(charge trapping)的機制使得電子與電洞在 MEH-PPV 中在結合，因而造成 MEH-PPV 的放光增加。由圖電子能階圖(圖 B-35.)可知，SFD(1/4)的 HOMO 與 LUMO 分別為 5.7 與 2.2 eV，而 MEH-PPV 的 HOMO 與 LUMO 分別為 5.1 與 3.0 eV¹⁵，顯示電子與電洞有很大的機會被捕捉在 MEH-PPV 的能階當中，並從在 MEH-PPV 中在結合而放光。比較 **Device II** 與 **Device III** 的驅動電壓可發現，加入 MEH-PPV 後，元件的驅動電壓由原本的 4.6 V 增加至 6.0 V，顯示電荷捕捉(charge trapping)機制的存在。

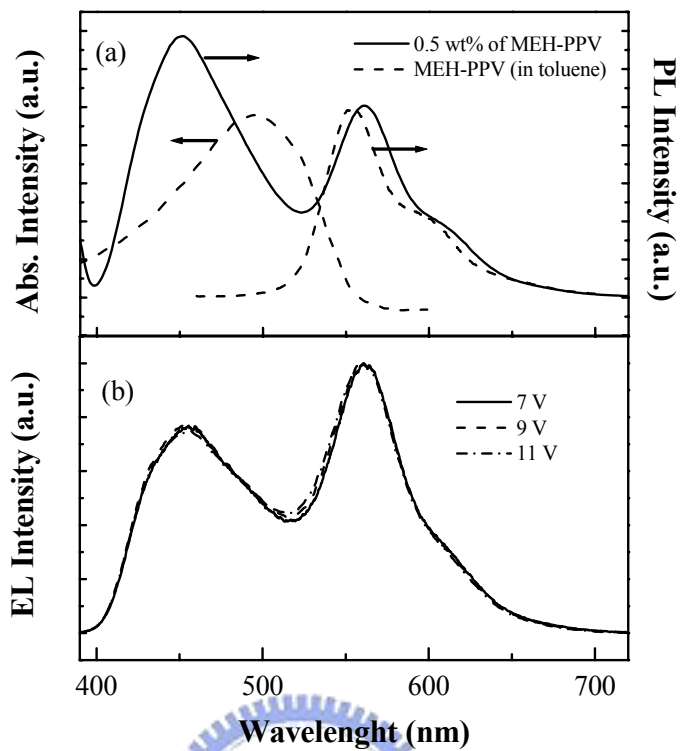


圖 B-33. (a) 0.5 wt% MEH-PPV 摻混在 SFD(1/4) 中的 PL 與 MEH-PPV 溶液態 (in toluene) 的吸收/放射光譜 (b) Device III 在不同電壓下 EL 圖

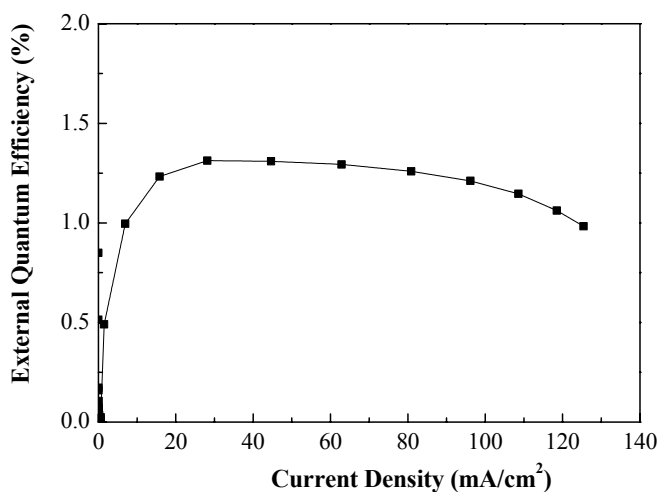


圖 B-34. Device III 電流密度 vs. 外部量子效率圖

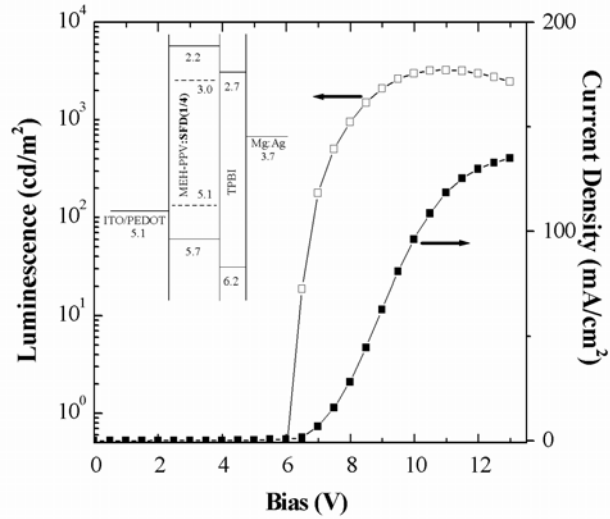


圖 B-35. Device III 亮度-電壓-電流密度圖

表 B-7. Device I、Device II、Device III 的元件效率

Device	Voltage @1 cd/m ² (V)	η_{\max}^a (%)	L.E. _{max} ^b (cd/A)	L_{\max}^c (cd/m ²)	CIE @7V (x,y)
Device I	4.7	0.08	0.11	85 (@ 7.5V)	(0.16,0.17)
Device II	4.6	1.06	1.42	3137 (@ 9V)	(0.15,0.15)
Device III	6.1	1.31	3.40	3258 (@ 11V)	(0.29,0.34)

^a Maximum external quantum efficiency.

^b Maximum luminance efficiency.

^c Maximum brightness.

3-6-4.SFA(1/4)元件電激發光性質

由節 3-3-3.可知，側鏈 DPAVBi 在 SFA(1/4)中的組成比例過高，所以必須藉由摻雜的方式來降低側鏈 DPAVBi 相對於主鏈 polyfluorene 的比例，減少濃度所造成的驟熄(quenching)效應，進而提升放光效率。在此，我們使用具有電子/電洞傳輸特性的 PF-TPA-OXD 作為稀釋用的高分子，並參照節 3-3-3. PL 實驗結果，製成 SFA(1/4)與 PF-TPA-OXD 重量比為 1：0、1：5、1：10、1：20、0：1 之元件，元件結構如下：

ITO/PEDOT：PSS/ polymer (50 – 70 nm)/TPBI(30nm)/Mg：Ag/Ag

由於 SFA(1/4)具有 triphenylamine 的側鏈，所以擁有很好的電洞傳輸特性，因此我們加入 TPBI 為電子傳輸層/電洞阻擋層，平衡電子電洞傳輸速度，以提升元件效能，元件結果如表 B-9.所示。

在 EL 中(圖 B-36.)，我們可以觀察到跟 PL 一樣的現象，隨著 PF-TPA-OXD 的比例增加，放光效率有大幅度的提升，主要是 SFA(1/4)發光體間因為濃度的稀釋使得濃度驟熄效應減輕，但是當 PF-TPA-OXD 的比例增加到一定程度之後，放光效率不再增加，反而開始下降，是因為 SFA(1/4)發光體濃度太稀所造成。同時，隨著 PF-TPA-OXD 的比例增加，EL 放射光譜之便高寬逐漸減小，當摻混比例為 1：20 時，EL 光譜之半高寬為 56 nm，比 SFA(1/4)之半高寬小 8 nm，而且 EL 最大放射波長為 461 nm，比 SFA(1/4)藍位移 10 nm，其 C.I.E.值為(0.15, 0.18)。而在所有不同比例摻混的 EL 光譜

中均可發現再 425 nm 處有一個小小的放射峰，主要是來自於 PF-TPA-OXD 能量轉移不完全的放光。

由表 B-9.可知，經過摻雜後的 SFA(1/4)在元件上的效率有了大幅度的提升，經過摻混後的元件最大外部量子效率可提升至 2.08 %左右，與 SFA(1/4)與 PF-TPA-OXD 相比，大約提升了 2 倍。其中以 1：5 比例摻混的元件最大亮度可達 9585 cd/m²，1：20 比例摻混的元件放光最接近藍光 [CIE(0.15,0.18)]。1：20 摻混比例的元件最大亮度(6916 cd/m²)雖然不是所有摻雜比例中亮度最大者，不過其效率與亮度幾乎為目前最好的高分子藍光材料 PF-TPA-OXD 的 2 倍，且光色也相當接近人眼較敏感的藍光範圍。

由圖 B-38.可知，經過摻混所得到的元件驅動電壓均比 SFA(1/4)來得高，但是與 PF-TPA-OXD 相近，主要是因為 PF-TPA-OXD 側鏈基上的 oxadiazole 基團具有電洞阻隔能力，使得驅動電壓變大。

在元件的穩定性方面，SFA(1/4)與 PF-TPA-OXD 重量比為 1：0、1：5、1：10、1：20 之元件 EL 均不會隨著電壓的增加而有很大的改變(圖 B-39.)，元件效率也不會隨著電流的加大而有很明顯的下降(圖 B-40.)，表示元件具有很好的穩定性。

由上述元件結果顯示，我們成功的將 DPAVBi 的光色導入 polyfluorene 中，並藉由高分子間的摻雜方式來提升元件效率，同時將光色調整至理想的位置。

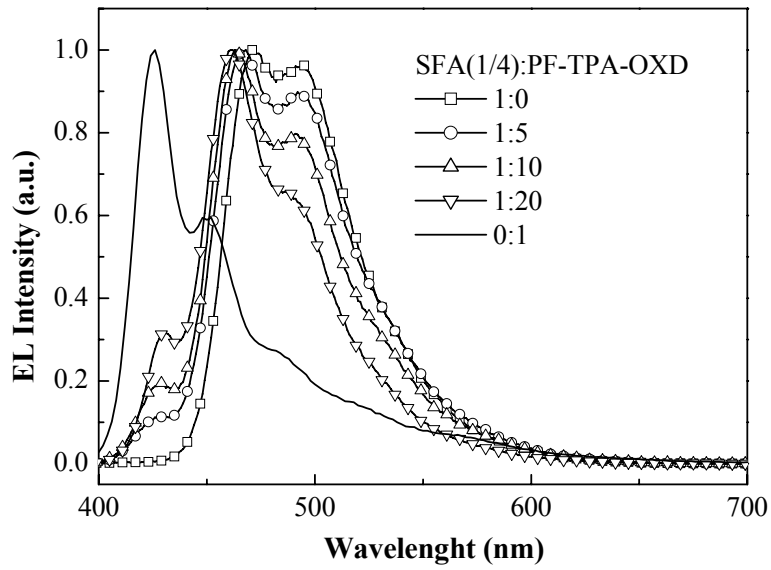


圖 B-36. SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在 PF-TPA-OXD 中的 EL

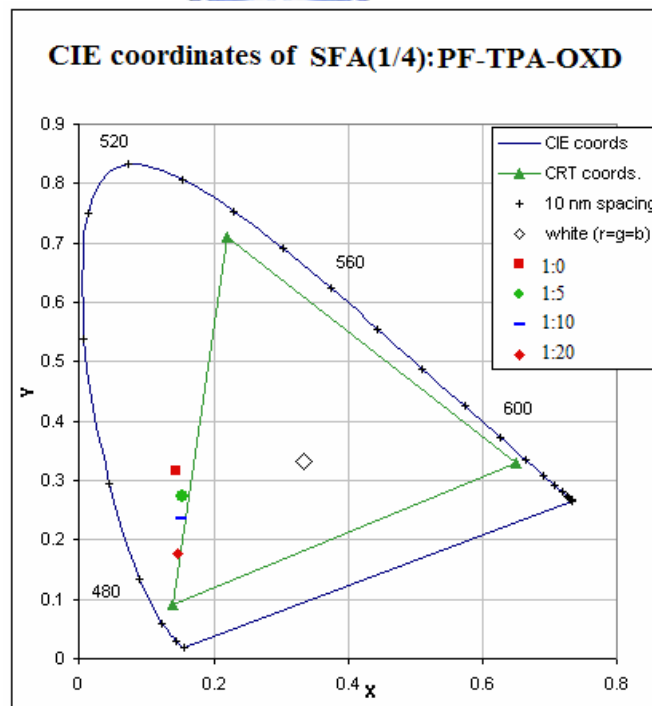


圖 B-37. SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在 PF-TPA-OXD 中的 C.I.E.

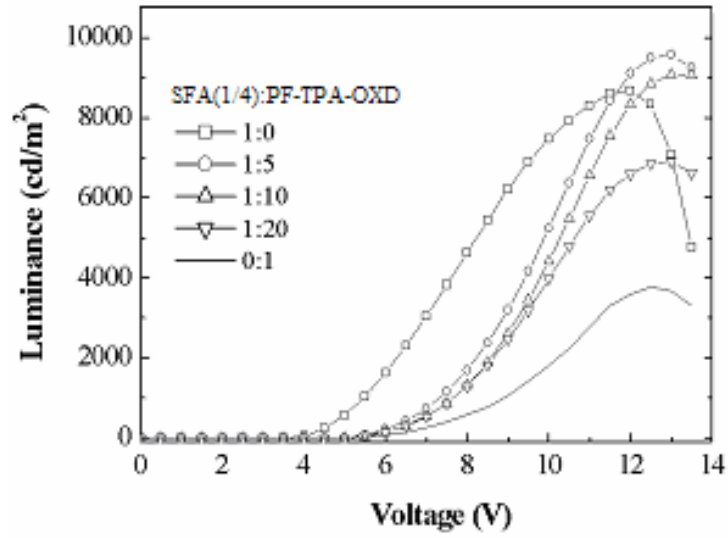


圖 B-38. SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在 PF-TPA-OXD 中的亮度-電壓

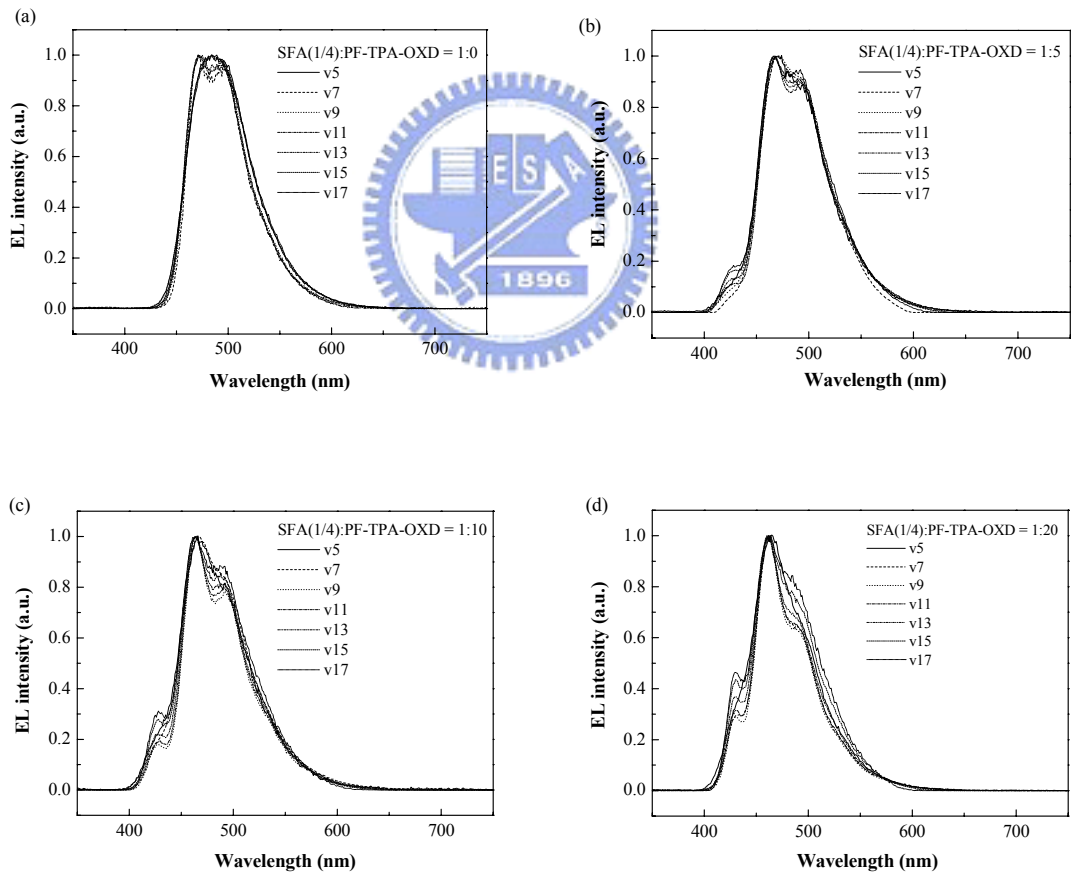


圖 B-39. SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在 PF-TPA-OXD 中不同電壓下

EL ; (a) 1:0,(b)1:5,(c)1:10,(d)1:20

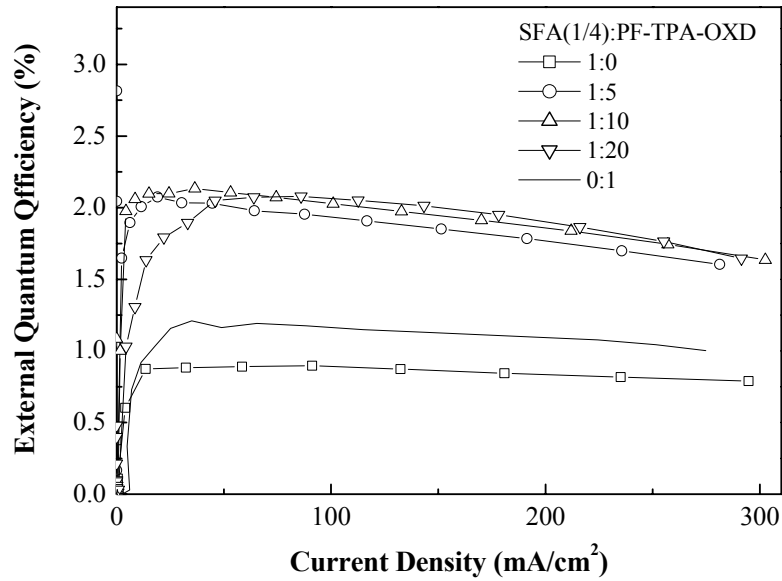


圖 B-40. SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在 PF-TPA-OXD 中

電流密度-外部量子效率 圖

表 B-8. ITO/PEDOT/EL/TPBI/Mg:Ag/Ag 的元件效率

SFA(1/4):PF-TPA-OXD [by weight]	λ_{EL} (nm)	Voltage @1 cd/m ² (V)	η_{max} (%)	L.E. _{max} (cd/A)	L_{max} (cd/m ²)	CIE @11V (x,y)
1:0	471	3.4	0.90	1.79	8697(@ 12V)	(0.14,0.32)
1:5	468	5.0	2.08	3.88	9585(@ 13V)	(0.15,0.27)
1:10	463	5.0	2.13	3.60	9090(@ 13V)	(0.15,0.24)
1:20	461	5.0	2.08	2.87	6916(@ 13V)	(0.15,0.18)
0:1	426	4.7	2.08	1.63	3769(@ 12.5V)	(0.18,0.12)

^a Maximum external quantum efficiency.

^b Maximum luminance efficiency.

^c Maximum brightness.

第四章 結論

我們成功的合成出 SFD(1/4)與 SFA(1/4)兩個聚萘高分子，藉由 DSA 衍生物(DPVBi、DPAVBi)以 spiro-linkage 的形式導入聚萘高分子的側鏈上，將光色微調至人眼較敏感的藍光範圍¹²，同時提升高分子熱穩定性。

由熱性質的量測中發現，SFD(1/4)與 SFA(1/4)的 T_g 分別提升至 107 與 145 °C，證明 9,9'-螺結雙萘的結構的導入能夠提升材料的熱穩定性。在光學性質的量測與元件結果中，SFD(1/4)與 SFA(1/4)的放射波長均落於人眼較敏感的藍光範圍內。利用 SFD(1/4)的理想藍光放光位置與不錯的放光效率之特性，進一步將 SFD(1/4)與放橘紅光之 MEH-PPV 搭配，製成光色穩定的白光元件。而在 SFA(1/4)方面，由於其側鏈基團之放光效率非常的好，因此會產生濃度驟熄的效應，所以在製成元件時，將之與具有電子/電洞傳輸特性的 PF-TPA-OXD 進行摻混，藉由固態稀釋的方式降低濃度驟席效應，同時利用 PF-TPA-OXD 來幫助元件中電荷的平衡。

參考文獻

1. Shi, J.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3201.
2. (a) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Journal of Chemical Education*, **1983**, *60*, 702.(b)Evan, D. H.; O'Connell, K. M.; Petersen, R. A.; Kelly, M. J. *Journal of Chemical Education*, **1983**, *60*, 290.
3. Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853.
4. Savvate'sev, V.; Friedl, J. H.; Zou, L.; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1501.
5. Wang, S.; Oldham Jr, W. J.; Hudack Jr., R. A.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *122*, 5695.
6. Yu, W. L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 828.
7. Ann, T.; Song,S.-Y.; Shim, H.-K. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 6764.
8. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
9. (a) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2680. (b) Eaton, D. *F. Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107.
10. (a)Grice, A. W.; Bradley, D. D. C.; Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *75*, 629.(b)Dieter, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
11. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
12. Setayesh, S.; Marsitzky, D.; Müllen, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016.
13. (a) Tanaka, I.; Suzuki , M.; Tokito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 2737.
14. Paik , K. L.; Baek, N. S.; Kim, H. K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6782.
15. Alam, M. M.; Tonzola, C. J.; Jenekhe S. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6577.