

第三章 結果與討論

3.1 單體 M1~M7 的結構鑑定

本實驗所合成之單體M1~M7 的流程圖見Scheme 1~7，其結構鑑定主要以FT-IR(Fig. 3-1~Fig.3-8)，¹H-NMR光譜圖(附錄:圖 1~7)與¹³C-NMR光譜圖(附錄:圖 8~14)，質譜圖(附錄:圖 15~20)結果為依據來確認單體M1~M7 的結構無誤。

3.2 聚合物 P1~P3 及 POSS-P1~POSS-P3 的合成與鑑定

在聚合物 P1~P3 及 POSS-P1~POSS-P3 的鑑定上，本實驗主要利用 FT-IR 光譜圖(Fig.3-1~Fig.3-8)及 X 射線(X-ray)繞射(Fig.3-9)來確認其結構無誤並以 GPC 來量測其分子量大小(Table 3-1)。

3.2.1 聚合物 P1~P3 及 POSS-P1~POSS-P3 的 FT-IR 光譜鑑定

Fig.3-1~Fig.3-4 為POSS, M3, P1 和 POSS-P1 之FT-IR光譜圖，從POSS上可看到三根主要的peak，2250 cm⁻¹ (Si-H stretching)，1120 cm⁻¹ (Si-O-Si stretching) 和 1256 cm⁻¹ (Si-CH₃ stretching)。在M3的光譜上看不到 2250 cm⁻¹，且¹H-NMR光譜圖上Si-H bond (δ=4.23ppm)也消失了，證實 4-bromostyrene和POSS完全接上。在POSS-P1 的光譜上，比P1 多出 1120 cm⁻¹的peak(Si-CH₃ stretching)和 1256 cm⁻¹ (Si-CH₃ stretching)的peak，確定成功地將P1 接在M3 上，形成以POSS為中心核的星狀(star-like)結構。在POSS-P2 和POSS-P3 的FT-IR光譜圖中(Fig.3-6, Fig.3-8)，分別也都具有 1120 cm⁻¹ (Si-O-Si stretching) 和 1256 cm⁻¹ (Si-CH₃ stretching)的peak，證實POSS-P2,POSS-P3 也都是以POSS為中心核的星狀結構。

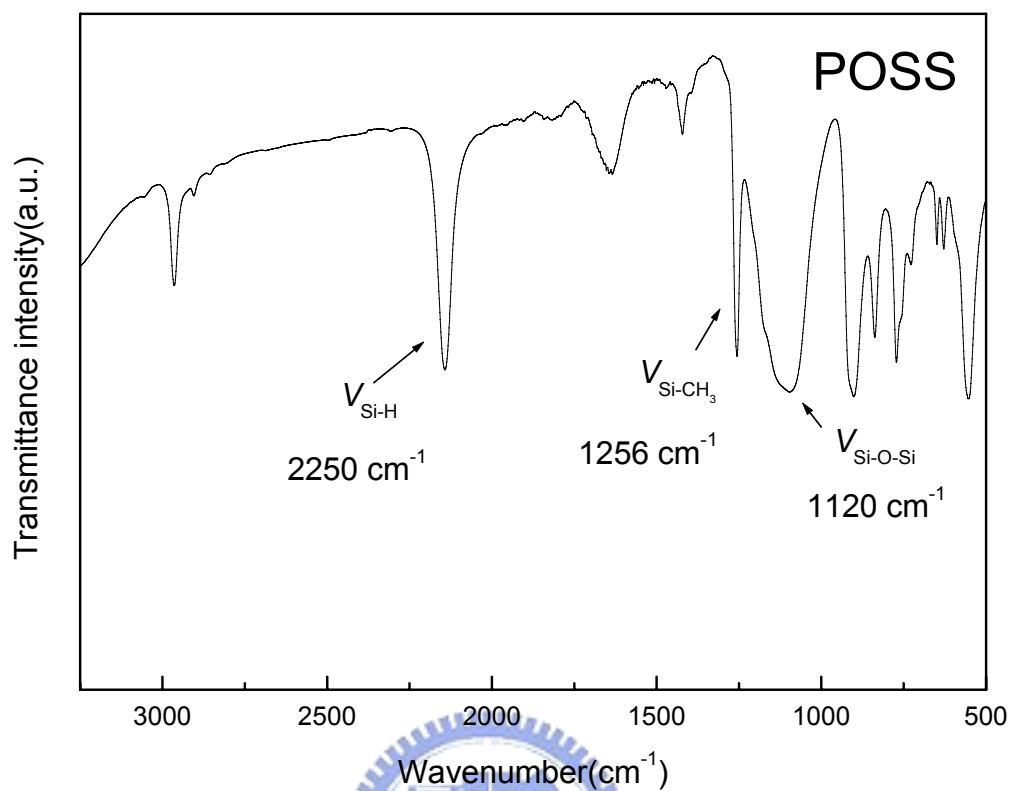


Fig.3-1 The FT-IR spectra of POSS

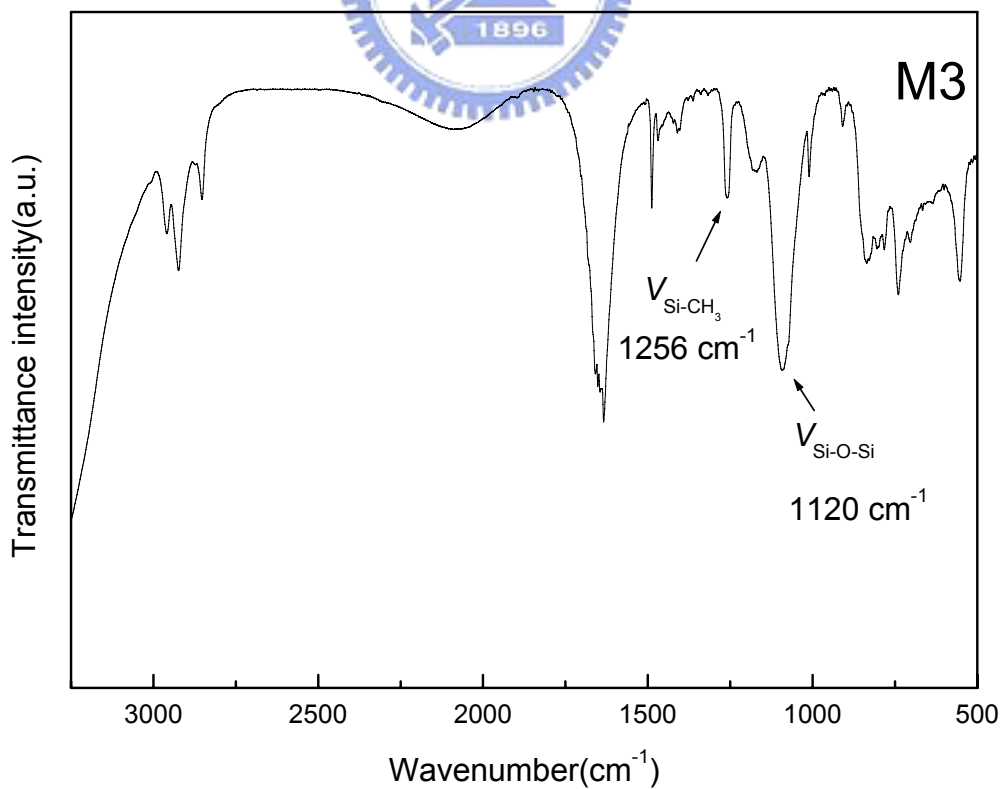


Fig.3-2 The FT-IR spectra of M3

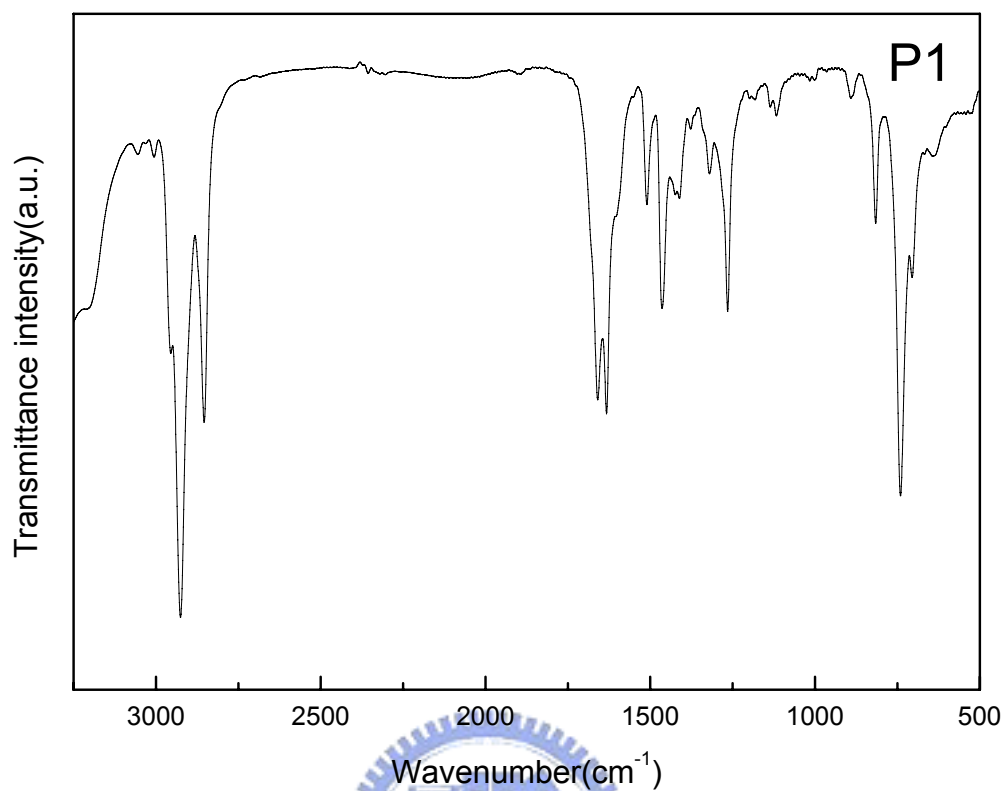


Fig.3-3 The FT-IR spectra of P1

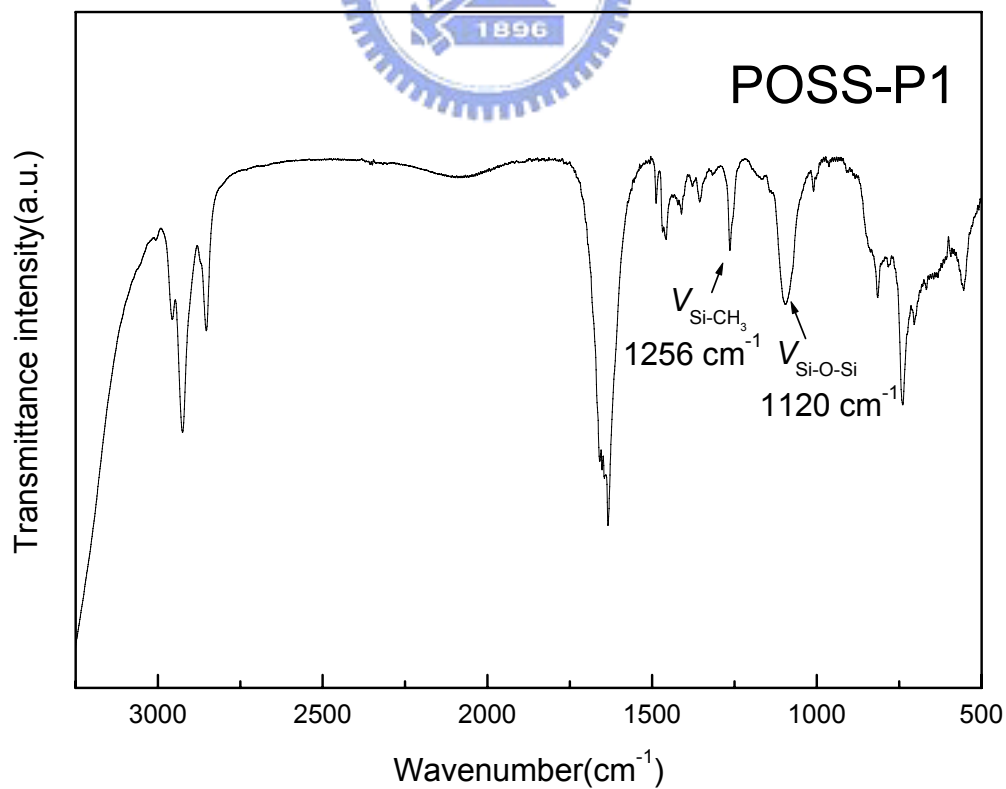


Fig.3-4 The FT-IR spectra of POSS-P1

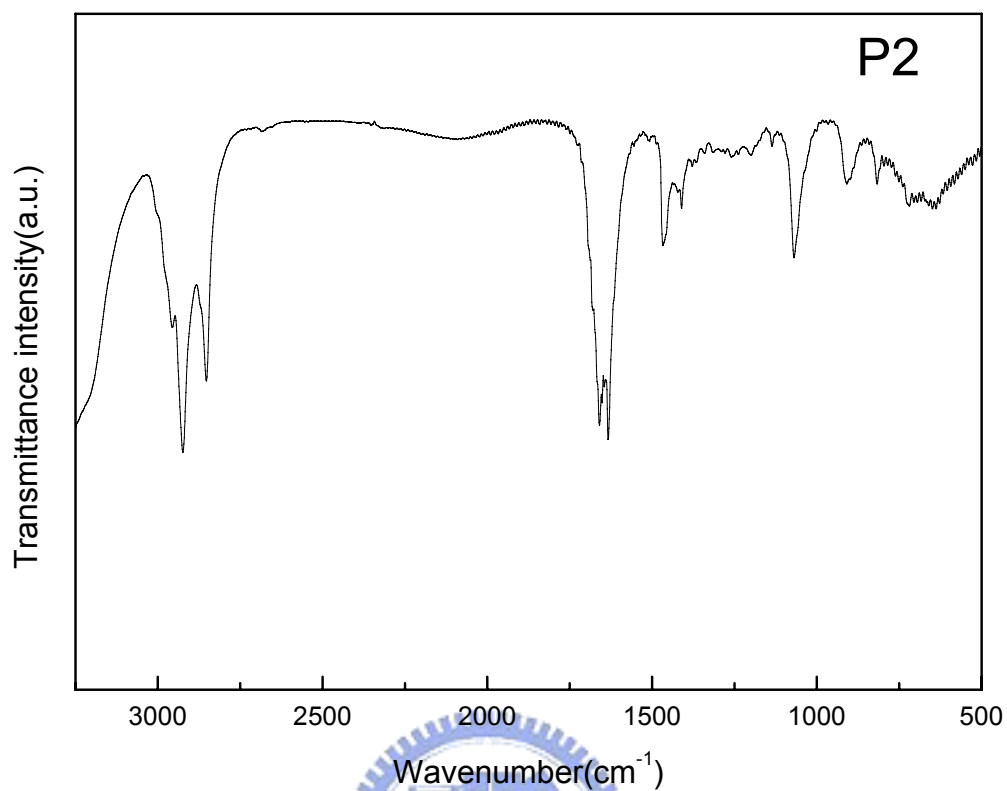


Fig.3-5 The FT-IR spectra of P2

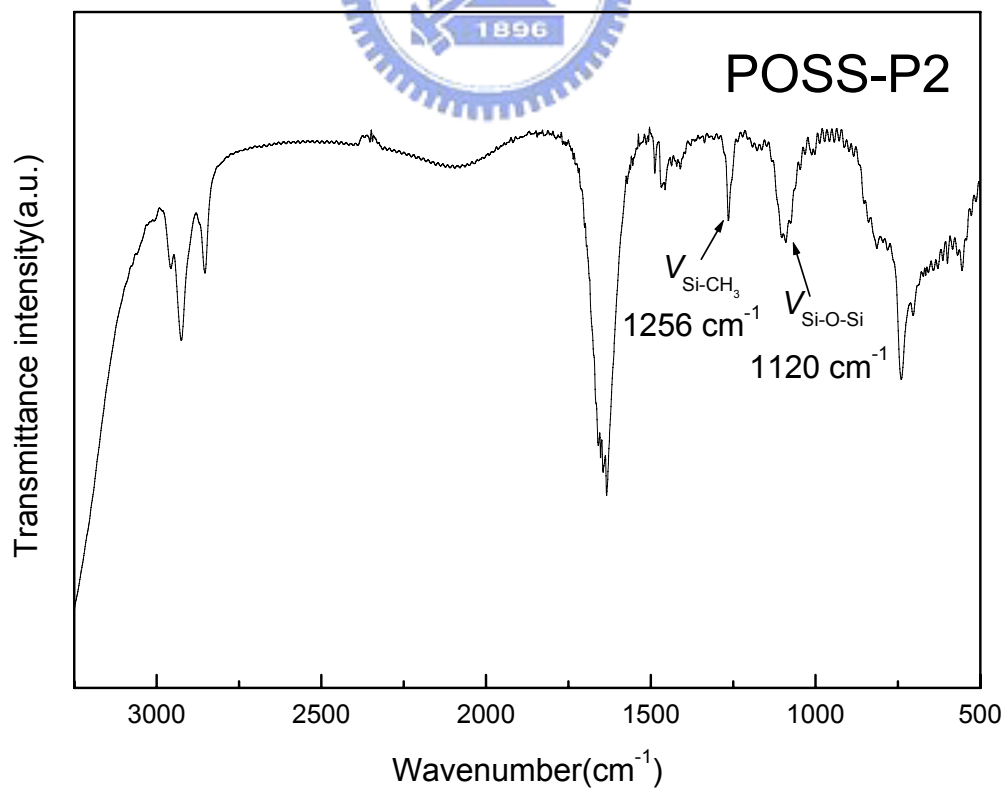


Fig.3-6 The FT-IR spectra of POSS-P2

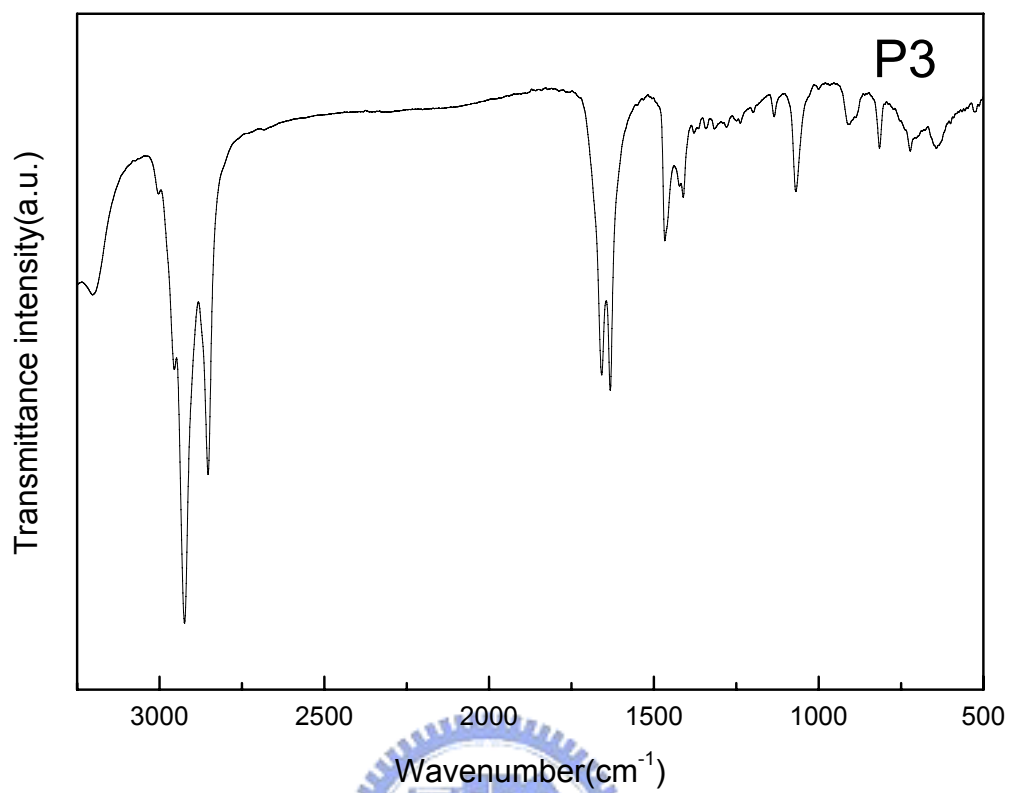


Fig.3-7 The FT-IR spectra of P3

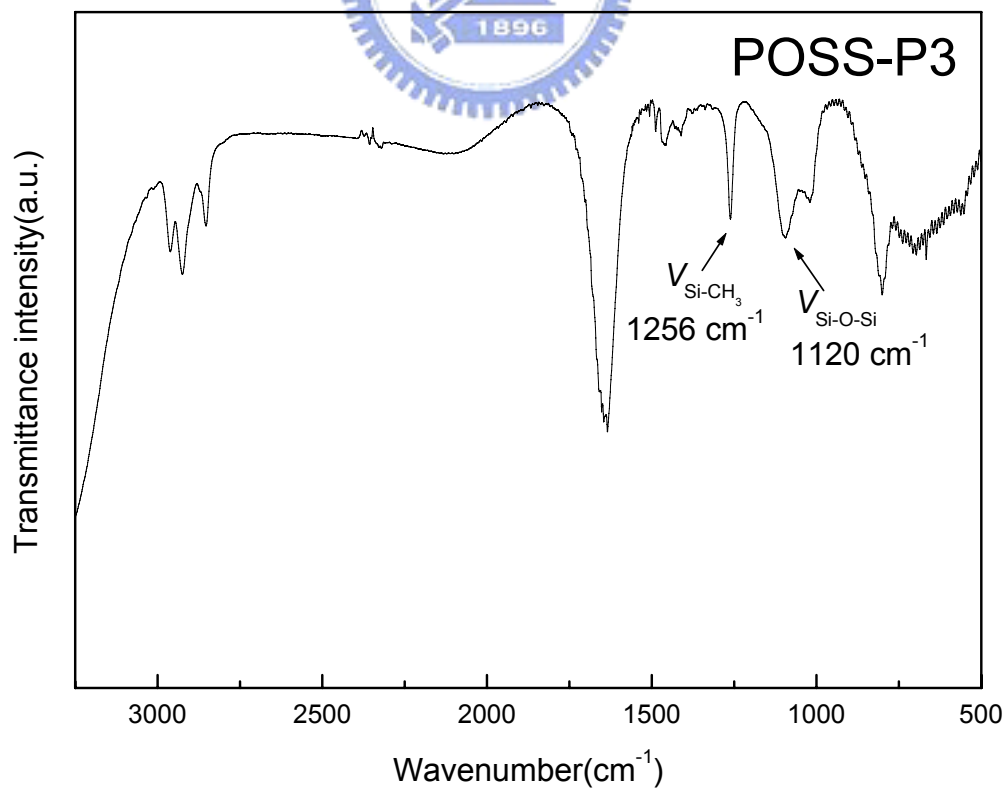
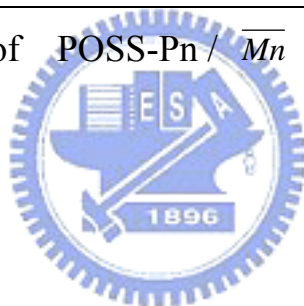


Fig.3-8 The FT-IR spectra of POSS-P3

Table 3-1. Molecular weight and polydispersity of polymers P1~P3 and POSS-P1~POSS-P3

polymer	\overline{Mn}	\overline{Mw}	PDI ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)	Average arm number (a)
P1	4540	7210	1.58	
POSS-P1	2.59×10^4	9.57×10^4	3.69	5.7
P2	7970	1.4×10^4	1.87	
POSS-P2	2.86×10^4	8.49×10^4	2.96	3.5
P3	9870	2.09×10^4	2.12	
POSS-P3	3.06×10^4	9.79×10^4	3.2	3.1

a: 以 \overline{Mn} of POSS-Pn / \overline{Mn} of Pn 計算



3.2.2 POSS-P1~POSS-P3 的 X 射線(X-ray)繞射鑑定

如果射至晶體表面的入射波能量不大，則晶體表面對此波為完全的反射面，入射波會被反射。但是當入射波為能量很大的 X 射線時，只有波長適合布拉格定律的才能被反射，這就是布拉格反射。對於 X 射線的繞射，布拉格角為入射線或反射線與晶體表面(布拉格平面)所形成的夾角；假設布拉格角為 θ ，原子平面(布拉格平面)間的距離為 d ， λ 是 X 射線的波長，則布拉格反射定律為：

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Fig.3-9 為 POSS、POSS-P1、POSS-P2 和 POSS-P3 的 X 射線(X-ray)繞射圖，當 POSS 還沒接上高分子 P1~P3 之前，其為一個六邊形的規則結構(hexagonal)，具有很好的結晶態，所測得的 X-ray peak 會較 sharp，而當 POSS 接上高分子 P1~P3 形成 POSS-P1、POSS-P2 和 POSS-P3 後，原本角度 $2\theta = 8.032$ 的 peak 均向小角度的方向位移，且其 peak 均較 broad 尤其是角度 $2\theta = 10$ 以後的 peak 都不是很明顯，為一個很 broad 的繞射峰。從布拉格反射定律 $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta = \text{常數}$ 可知，當布拉格角 θ 變小，原子平面間的距離 d 會變大，此結果主要是因為高分子 P1~P3 為一非結晶態(amorphous)，當具結晶態的 POSS 接上非結晶態的高分子 P1~P3 後改變了原本 POSS 的晶格排列，使 POSS 的層與層距離變大，且使其非結晶態區域變大。其布拉格角 θ 和原子平面(布拉格平面)間的距離 d 之關係如下表所示：

	2θ	d-spacing(Å)
POSS	8.02	11.04
POSS-P1	7.34	12.03
POSS-P2	7.56	11.68
POSS-P3	7.34	12.03

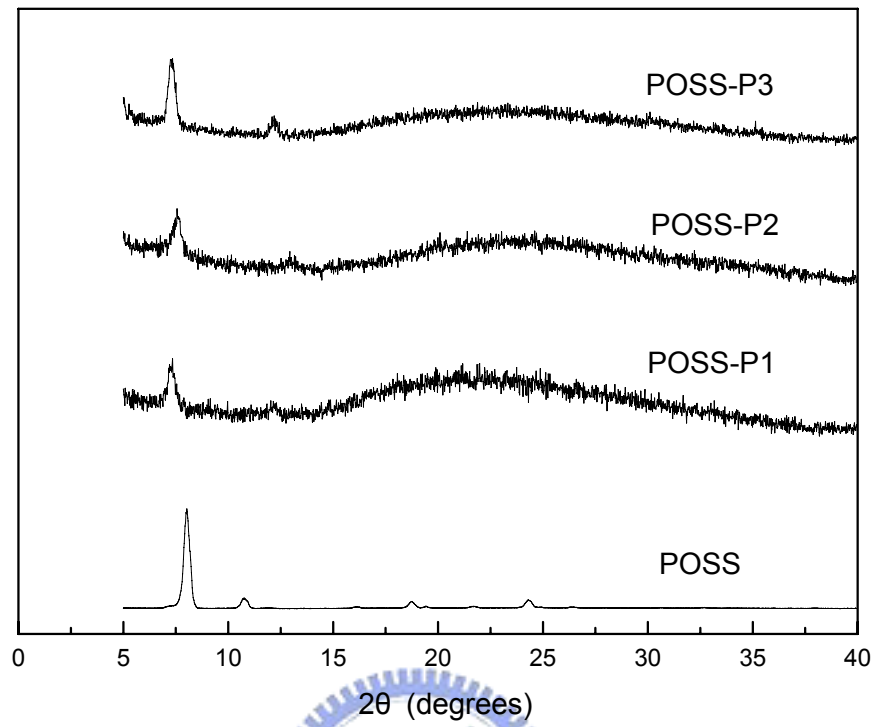


Fig.3-9 The X-ray powder diffraction profile of POSS,POSS-P1, POSS-P2,and POSS-P3

3.3.1 熱性質分析

一個好的發光材料除了色彩飽和度要夠外，材料本身的結構穩定性也要夠，這個穩定性可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂，通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升，若材料在低溫就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本質便發生改變進而造成元件壽命減短，而所謂物理性的穩定即材料是否易有規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則會有局部結晶現象產生造成缺陷(defect)，就高分子材料而言，其玻璃轉移溫度(T_g , glass transition temperature)是指在 T_g 點以下時，高分子被凍結無法再運動而變成硬固體(rigid)。當溫度升高至 T_g 點以上時，其高分子鏈主鏈便開始蠕動，也就是由玻璃態(Glass State)轉變到橡膠態(Rubbery State)，如此一來，高分子鏈便有機會做規則排列，所以為了要得到發光材料這兩個穩定性指標，我們測量TGA及DSC來獲得這方面的資訊，高分子P1~P3 及POSS-P1~POSS-P3的TGA及DSC圖譜見於附錄:圖 21~26，而 T_d 及 T_g 值見於Table 3-2。

Table 3-2. Thermal transitions and thermal degradation temperatures of polymers P1~P3 and POSS-P1~POS-P3

Polymer	$T_d(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
P1	372	81.57
POSS-P1	413	110.36
P2	410	107.54
POSS-P2	427	120.78
P3	414	106.04
POSS-P3	428	127.86

如Table 3-2.所，P2，P3 和POSS-P1~POSS-P3 其熱裂解溫度都在 400°C 以上，顯示其熱穩定度都不錯。唯獨P1，其熱裂解溫度為 372 °C，其原因可能是分子量比較小所致。且以POSS為中心核的POSS-P1 ($T_d=413^\circ\text{C}$)，其熱裂解溫度高於P1($T_d=372^\circ\text{C}$)，顯示出含有POSS之星狀高分子可增加高分子的熱穩定性。就玻璃轉移溫度 T_g 而言，文獻中曾報導具有 spiro-linked⁽⁶⁷⁾ 或 cross-linked⁽⁶⁸⁾ 結構可提高 T_g 點溫度。如Table 3-2.所示POSS-P1 的玻璃轉移溫度($T_g=110.36^\circ\text{C}$)比P1 的玻璃轉移溫度($T_g=81.57^\circ\text{C}$)還高，顯示出中心核的POSS可抑制 polymer chain 的 mobility，且具有三維立體空間結構的POSS-P1，其P1接在POSS上，並以放射狀往向四面八方連接，故也可降低高分子的堆疊。相同現象也於綠光高分子材料的P2，POSS-P2，和紅光高分子材料的P3，POSS-P3 中表現出來。

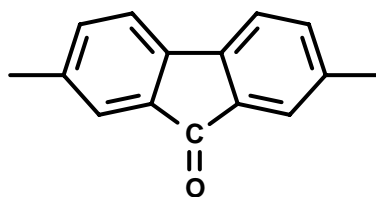


3.3.2 熱穩定性分析

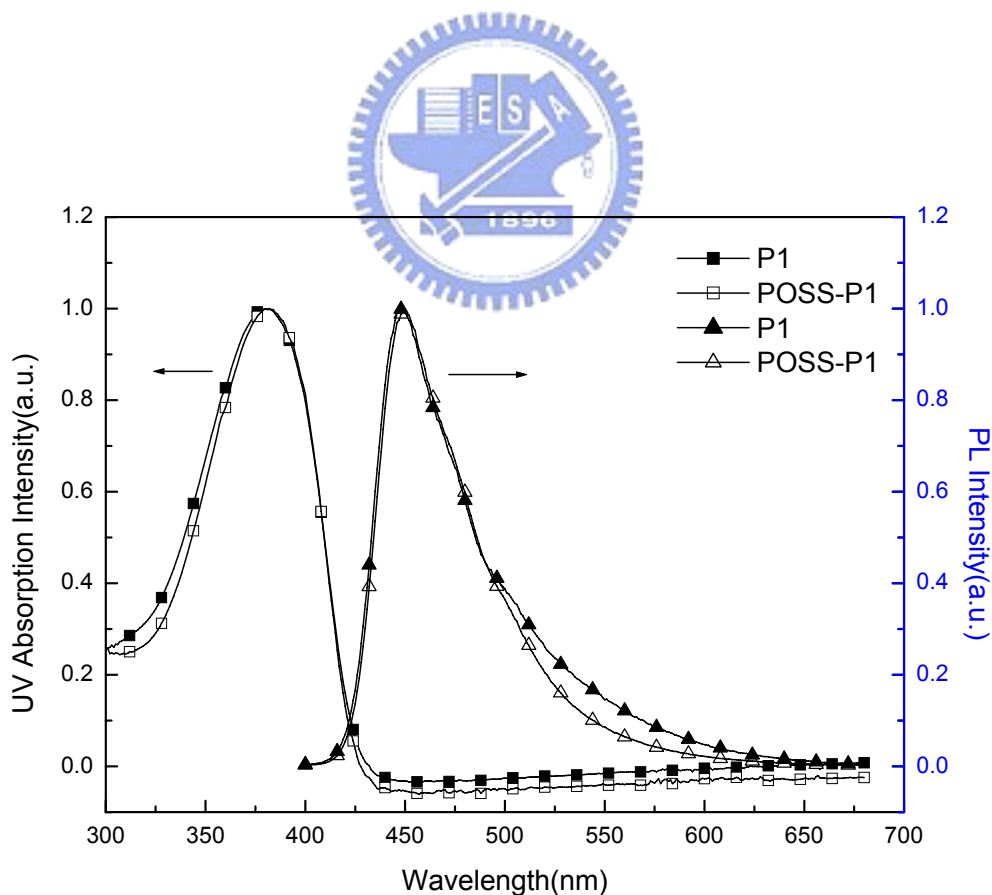
一般元件在加高電壓後，溫度會不斷上升，所以高分子在不同溫度下所表現出的色彩和亮度的穩定性是很重要的。本實驗將不含 POSS 基團的高分子材料 P1~P3 和以 POSS 基團為中心的星狀高分子 POSS-P1~POSS-P3 做薄膜(film)時的迴火(annealing)實驗。Fig.3-10 ~ Fig.3-12 分別為藍光的高分子材料 P1 和 POSS-P1，綠光的高分子材料 P2 和 POSS-P2，及紅光的高分子材料 P3 和 POSS-P3 在室溫、100°C、150°C、200°C 下的迴火實驗。在 Fig.3-10 中發現，P1 和 POSS-P1 的最大 UV 吸收在加熱前和加熱後沒有明顯改變，表示在加熱後高分子鏈本身的共軛並沒有改變。當加熱到 200°C 時，P1 的 PL 螢光放射光譜在 540nm 開始出現綠光的放射峰，然而 POSS-P1 在 540nm 放射峰的強度比 P1 小，這個結果證明星狀結構的 POSS-P1 可降低堆疊(aggregation)/激子(excimer)或酮化缺陷(keto defect)的產生。

從文獻上可知，以 fluorene 為主體的共軛高分子材料，其在高溫下所產生的綠色發光是由堆疊/excimer 或 keto defect 所造成的⁽⁶⁶⁾。對於 Fluorene 所產生的 keto defect 最直接證據為其會在 FT-IR 的 1721 cm^{-1} 有酮基(C=O)的 peak 出現。Fig.3-13~Fig.3-15 分別為 P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 經迴火後所測得的 FT-IR，當溫度達 200°C 以後，P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 便開始產生 keto defect，但 POSS-P1~POSS-P3 其酮基的 peak 分別均比 P1~P3 小，證明星狀結構的 POSS-P1~POSS-P3 除了可以降低高分子的堆疊外，也可抑制部份 keto defect 的產生，增加高分子材料的熱穩定性。

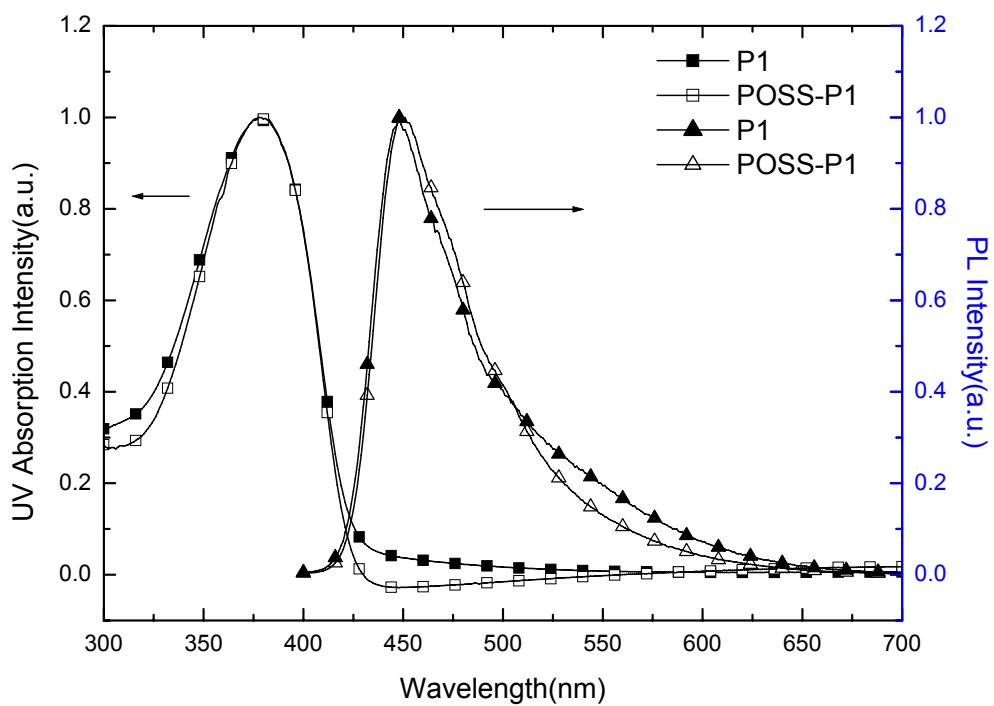
文獻上曾報導，在 fluorene 上所產生的 keto defect 又稱 fluorenone defect，此 keto defect 結構稱為 fluorenone，其結構如下所示：



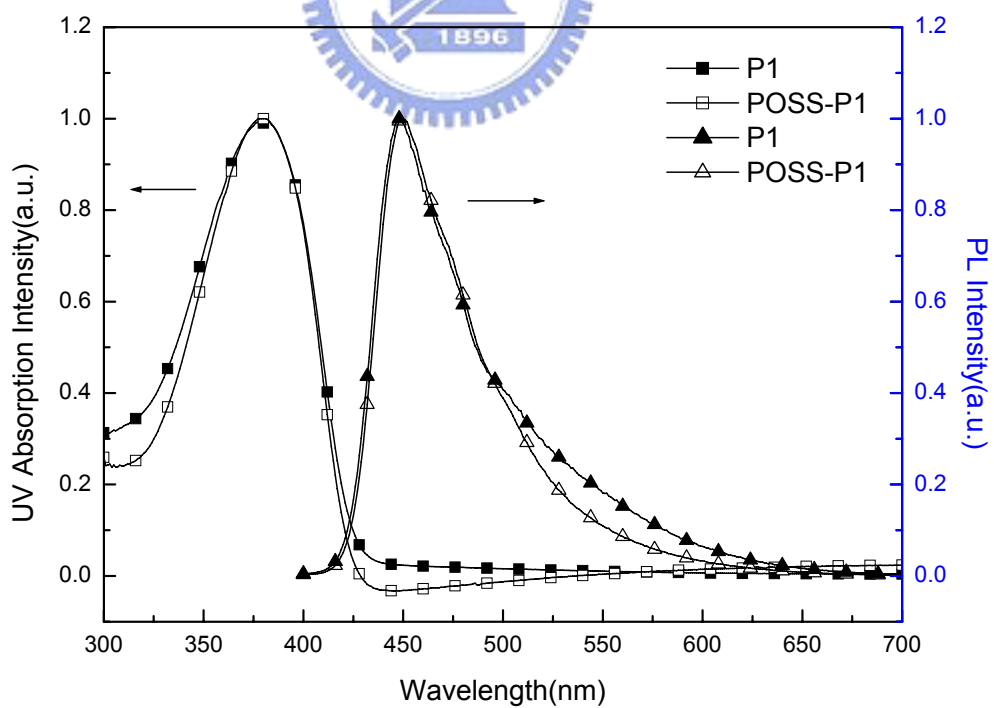
fluorenone 為低能量(low-energy) 的電子電洞 trapping，其HOMO為 -5.67eV ，LUMO為 -3.14eV ，其能階(energy level)為一綠光材料，會使藍光高分子材料的polyfluorene產生能量轉移(energy transfer)，使polyfluorene在綠光的波長範圍出現放射峰，當fluorenone越多，所產生的綠光放射峰也就越明顯，且會造成元件效率的降低⁽⁷⁵⁾。因此，雖然綠光高分子材料的P2 和 POSS-P2 及紅光的高分子材料P3 和 POSS-P3 在 200°C 時有keto defect的產生，但其所產生的fluorenone會產生能量轉移使綠光高分子材料在PL螢光放射光譜所呈現出來的光色仍為綠光，紅色高分子材料所呈現出來的仍為紅光，但其元件效率會降低。



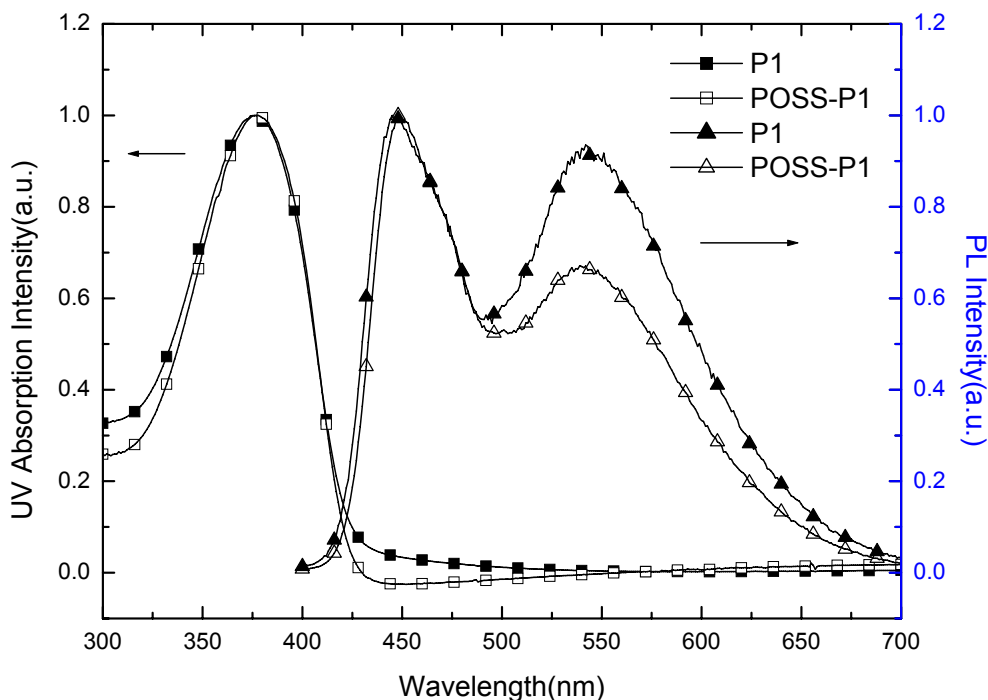
(a) Fresh films



(b) Annealed Films (100°C, 1h)

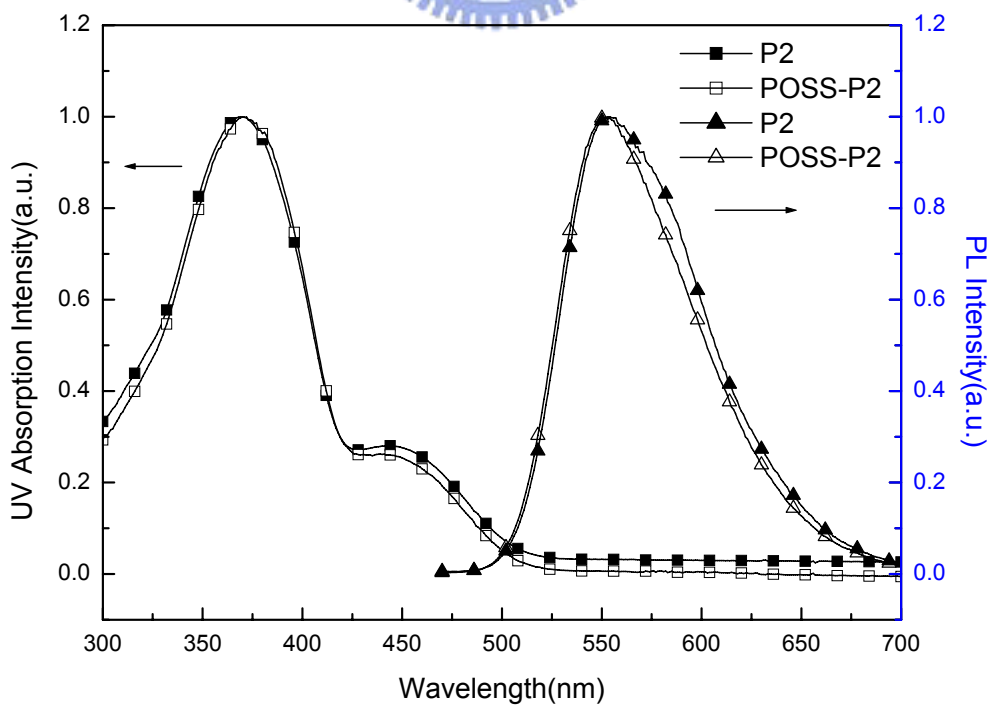


(c) Annealed Films (150°C, 1h)

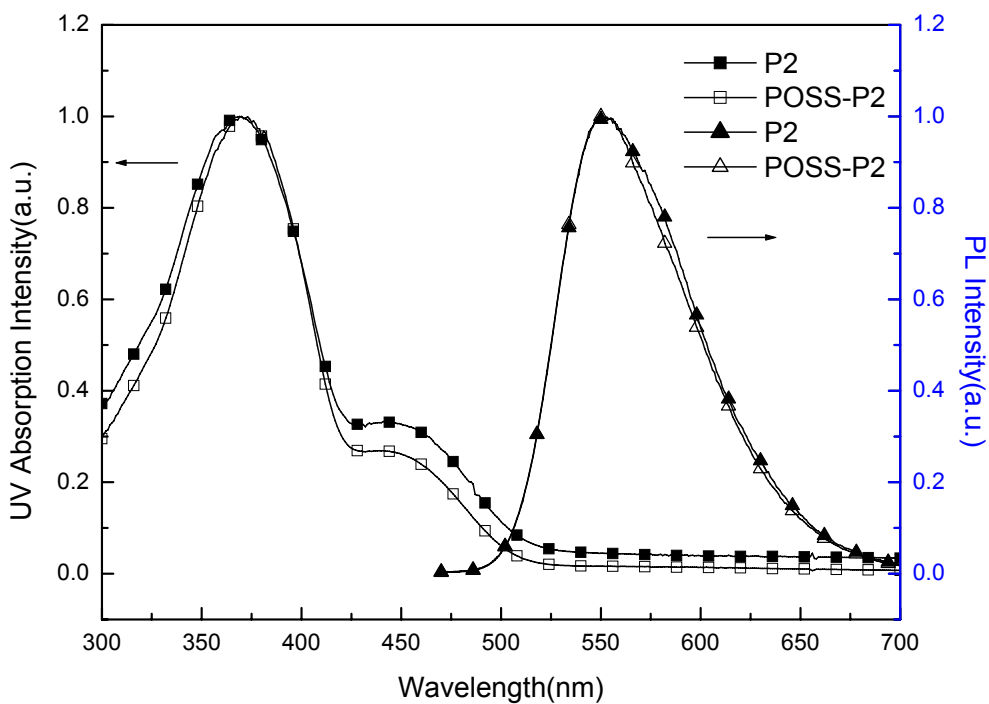


(d) Annealed Films (200°C, 1h)

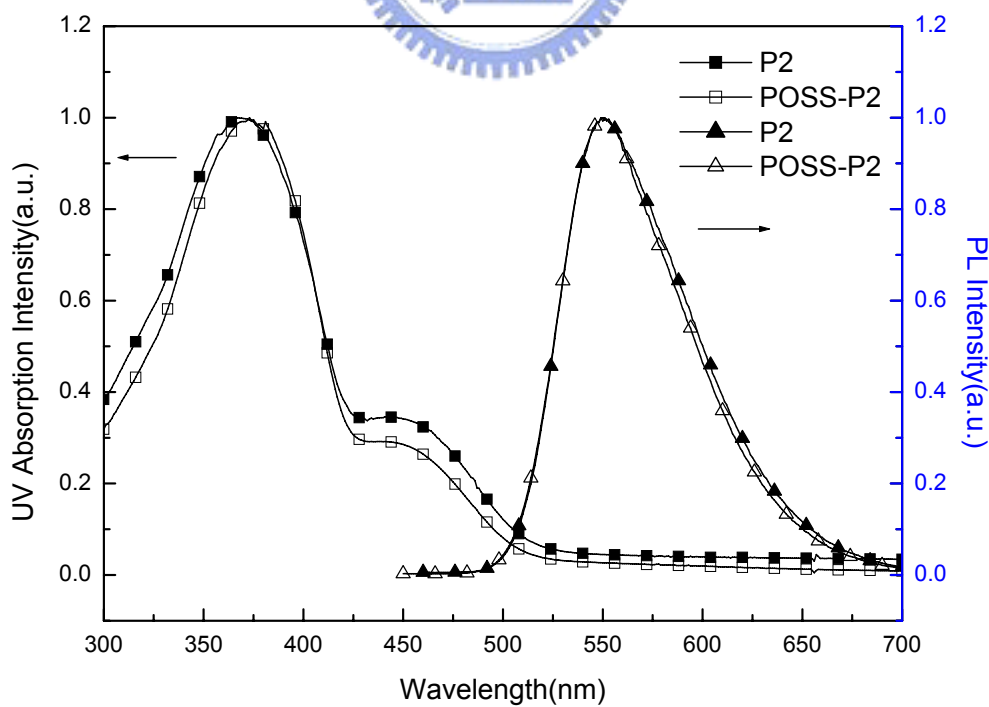
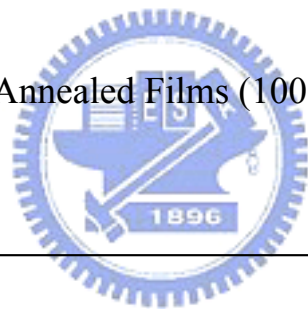
Fig.3-10 Normalized UV-vs absorption and photoluminescence(PL) spectra of P1(solid line) and poss-P1 (dotted line) spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film, annealed at (b)100 (c)150 (d)200°C For 1h each .



(a) Fresh films



(b) Annealed Films (100°C, 1h)



(c) Annealed Films (150°C, 1h)

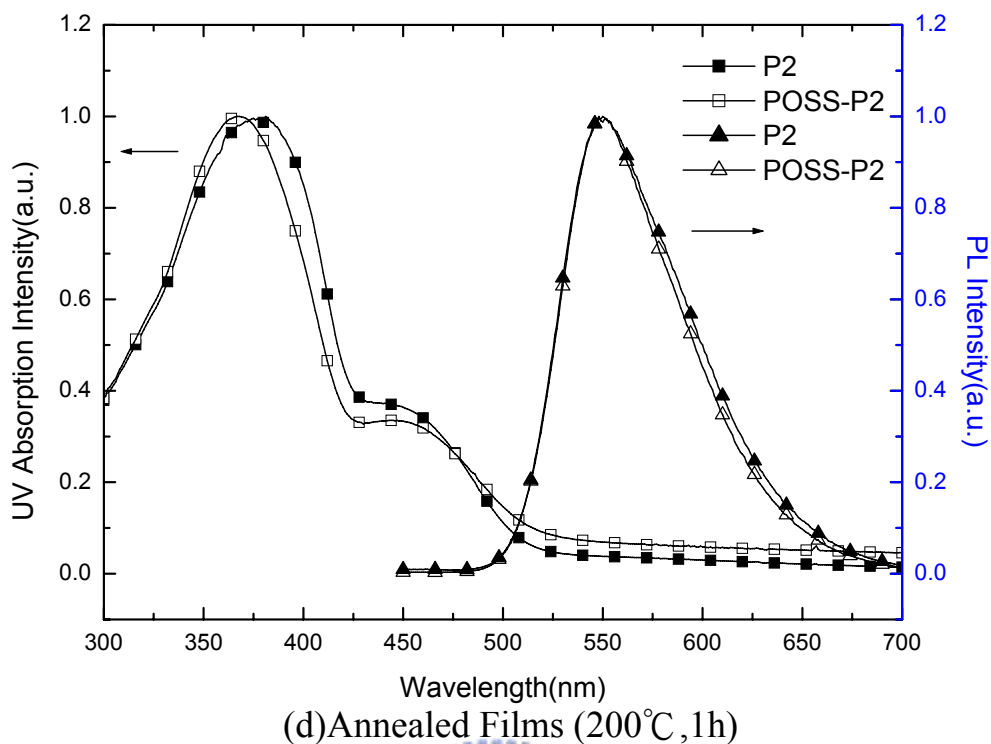
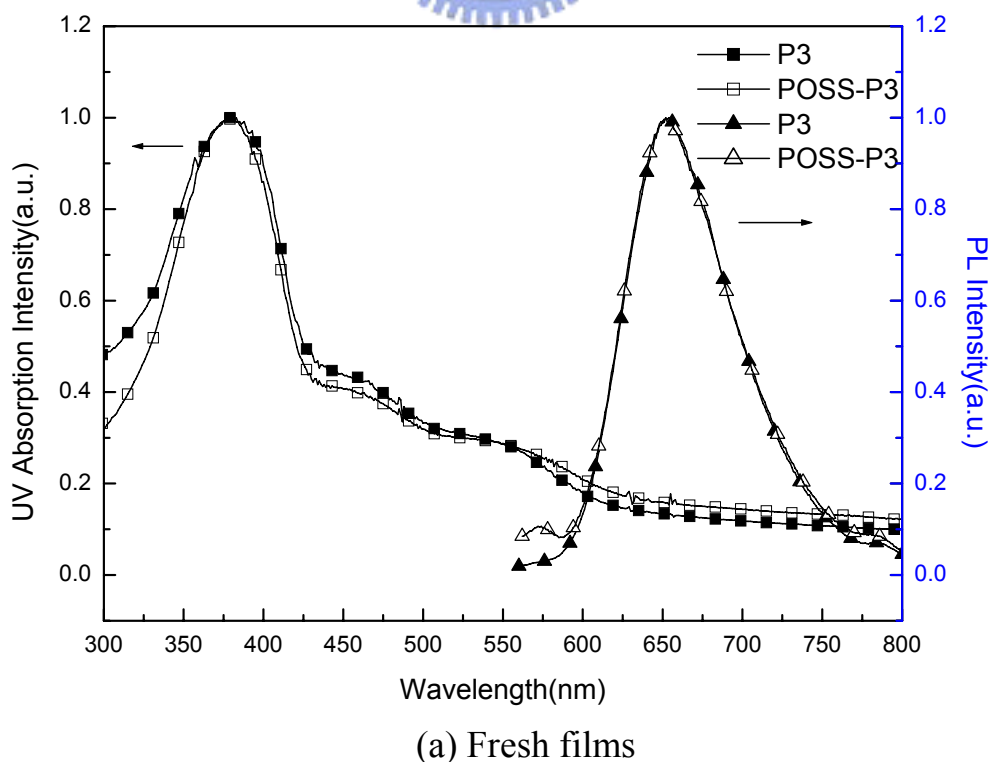
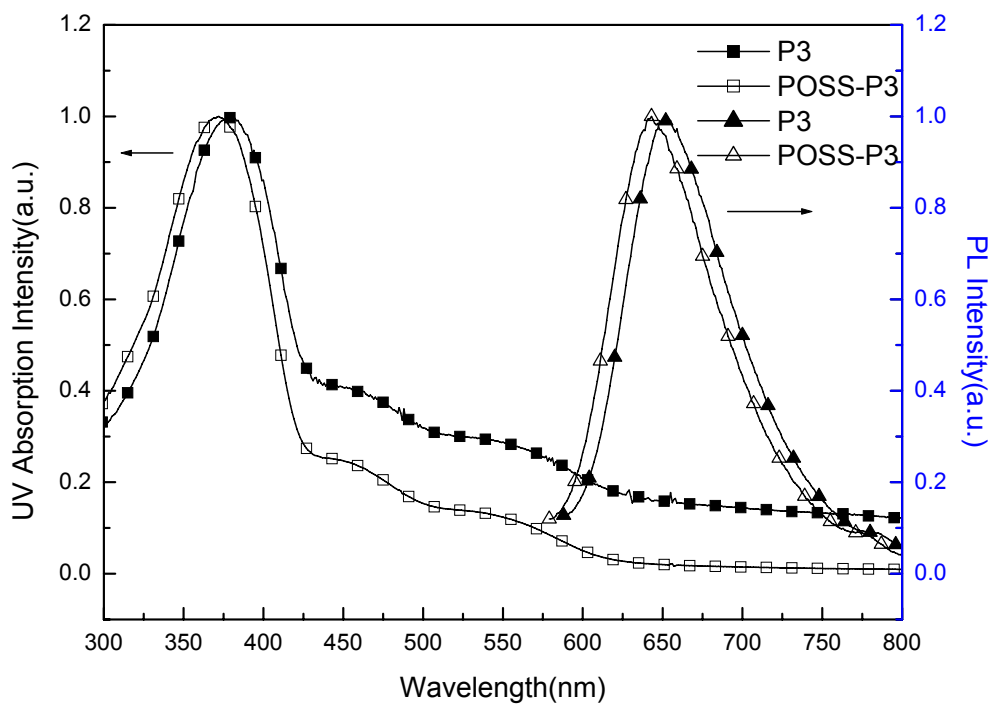
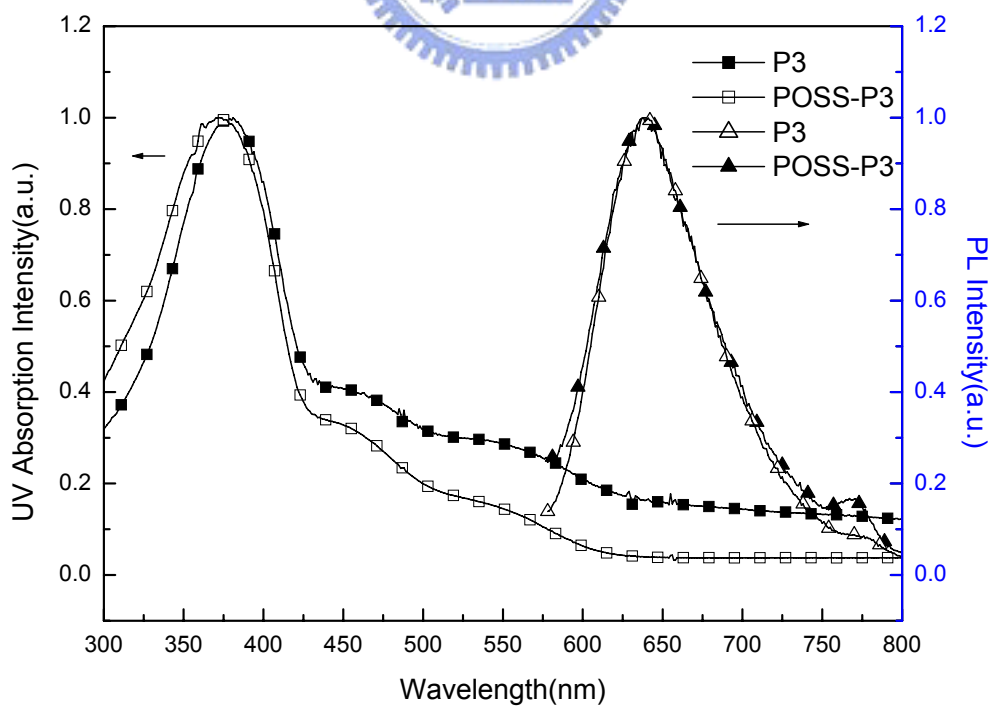


Fig.3-11 Normalized UV-vs absorption and photoluminescence(PL) spectra of P2(solid line) and poss-P2 (dotted line) spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film, annealed at (b)100 (c)150 (d)200°C For 1h each .

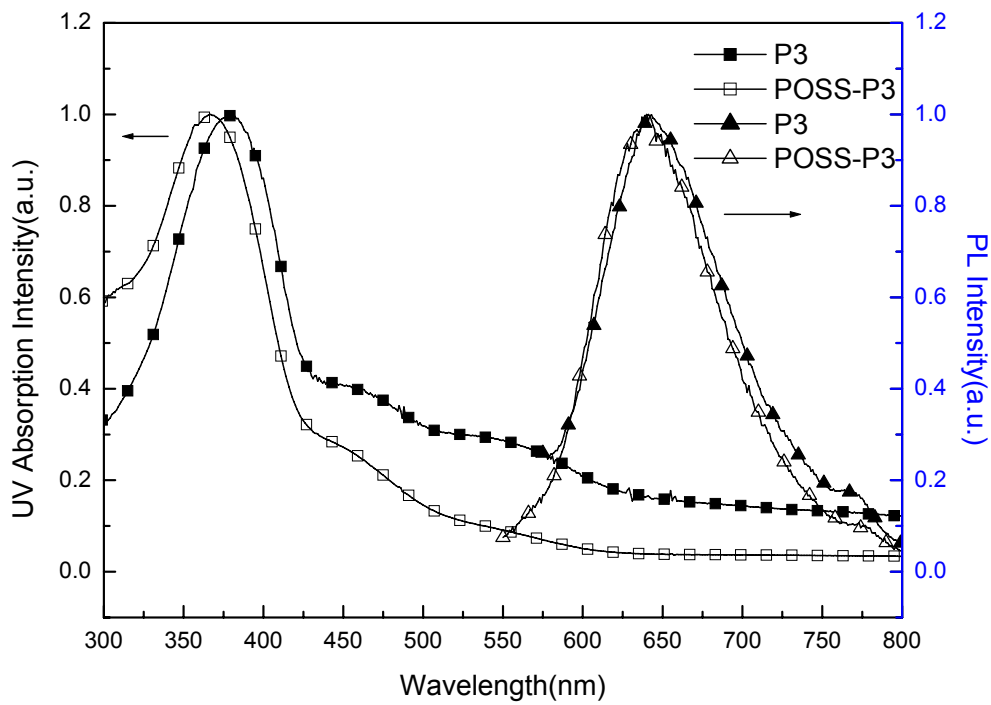




(b) Annealed Films (100°C, 1h)



(c) Annealed Films (150°C, 1h)



(d) Annealed Films (200°C, 1h)

Fig.3-12 Normalized UV-vs absorption and photoluminescence(PL) spectra of P3(solid line) and poss-P3 (dotted line) spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film, annealed at (b)100 (c)150 (d)200°C For 1h each .

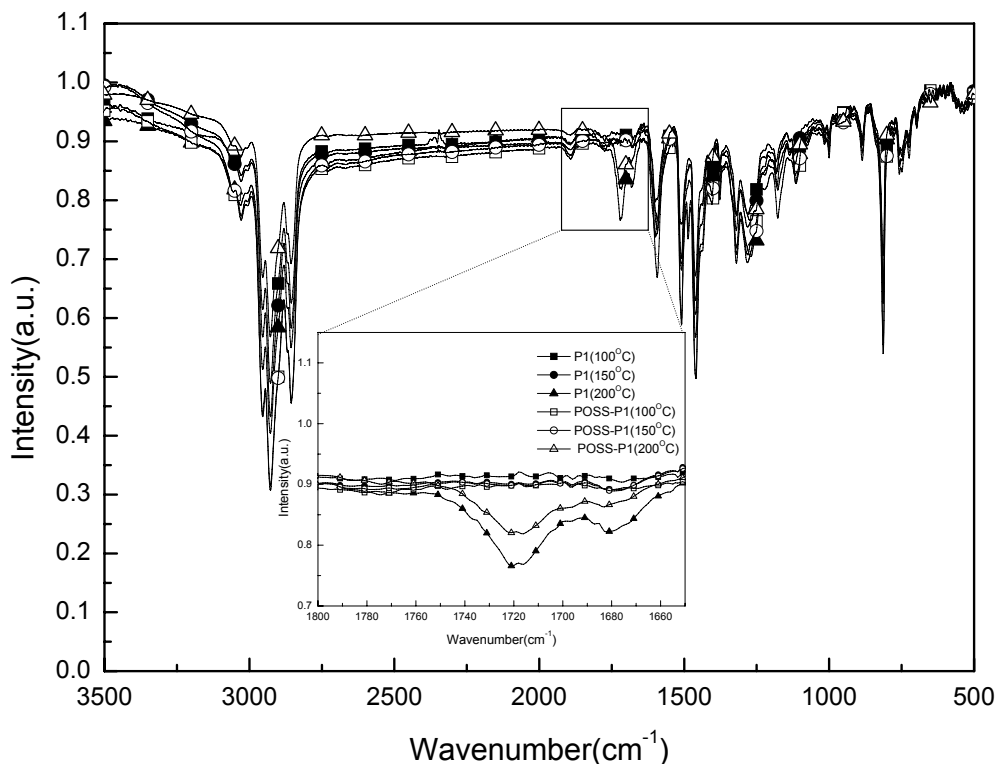


Fig.3-13 FT-IR spectra of P1 and POSS-P1 film after baking at 100 , 150, 200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified $>C=O$ stretching mode at 1721cm^{-1} .

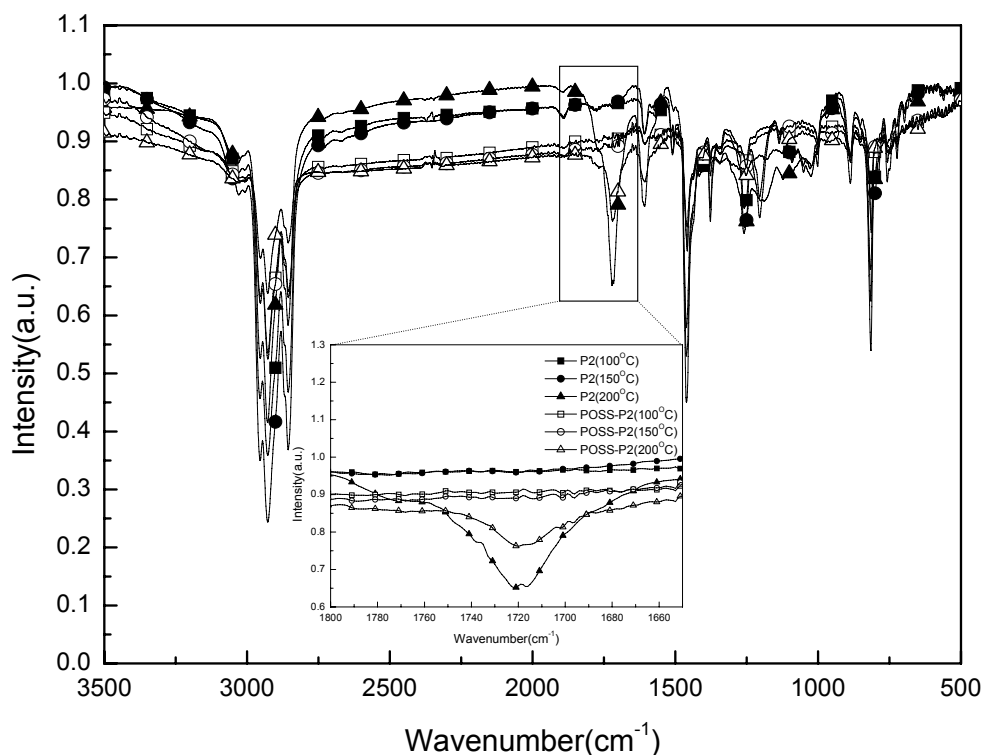


Fig.3-14 FT-IR spectra of P2 and POSS-P2 film after baking at 100,150,200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified $>C=O$ stretching mode at 1721cm^{-1} .

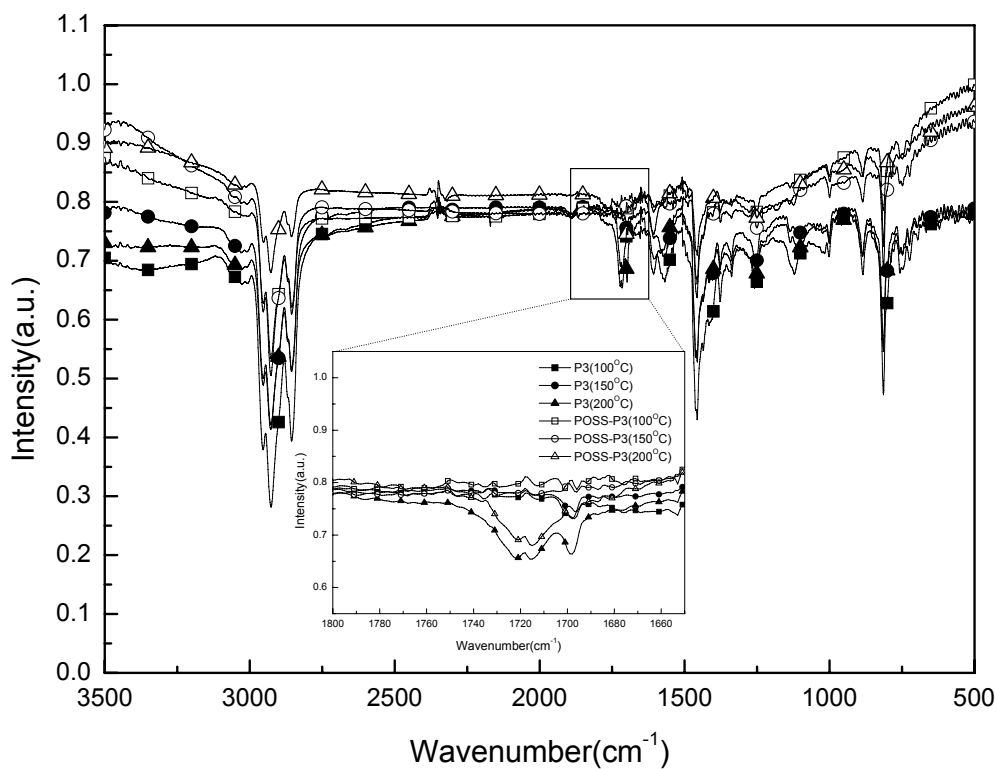


Fig.3-15 FT-IR spectra of P3 and POSS-P3 film after baking at 100,150,200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified >C=O stretching mode at 1721cm⁻¹.