

第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司，不經純化直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 dichloromethane 以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 toluene 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣下蒸出並立即使用。

2.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：



2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance , NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為 $\delta = 0.00$ ppm 為內部基準，碳譜則以 77.24 ppm 內部基準，若以 d-methanol 為溶劑，氫譜以 3.33 ppm 為內部基準，碳譜以 47.82 ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：s 表示單峰 singlet, d 表示二重峰 doublet, t 表示三重峰 triplet, m 表示多重峰 multiplet, br 表示寬闊峰。

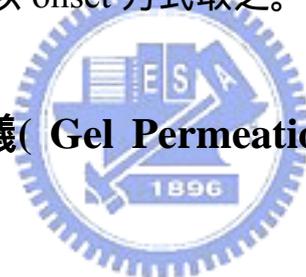
2.2.2 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter , DSC)

使用 Perkin Elmer Pyris Diamond DSC 及冷卻系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時稱取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻掃描分別速率為 10 /min 及 100 /min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，而玻璃轉移溫度則取其反曲點。

2.2.3 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer , TGA)

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時稱取樣品 2 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10 /min，並在氮氣流量 100 ml/min 下測量其熱裂解情形，熱裂解溫度以 onset 方式取之。

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



使用 Viscotek VE2001 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differential viscometer 及 Viscotek LR125 Laser refractometer。儀器使用三支一組之 American Polymer column，所填充之 gel 尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 Å，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製做分子量校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL tetrahydrofuran 中，以 0.2 μ m 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.2.5 紫外線與可見光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英

玻璃表面量測。

2.2.6 螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據為光激發光 (photoluminescence, PL)光譜。

2.2.7 循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry , CV)

係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt)當對應電極(counter electrode)，以 0.1M 的 TBAHFP / acetonitrile 為電解質液，以 50mV/sec 的速度進行掃描。



2.2.8 紫外光反應器(photochemical reactors)

Rayonet photochemical chamber reactor Model RPR-100，最大燈數為 12，波長 350nm，紫外光發射頻譜之高波長範圍為 40nm，每根燈管有效照絲強度:9.2mW/cm²。本實驗皆使用 4 根燈管，其總強度應為 36.8 mW/cm²。

2.2.9 LED 元件性質的量測

在元件加以電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。

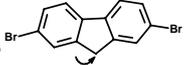
2.3 合成部分

單體 M1~M7 及高分子 P1~P7 之合成流程圖見 Scheme 1 ~ Scheme 6。

2.3.1 單體 M1~M7 的合成

2.3.1.1 2,7-Dibromofluorene (1)

取一 250 ml 三頸瓶置入 fluorene (10 g , 60.16 mmol) 及 FeCl₃(0.49 g , 3.01 mmol) 後再加入 100 ml chloroform 溶解並攪拌之，之後另外取 bromine (20.11 g , 126.35 mmol) 以 20 ml chloroform 稀釋之，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，並持續攪拌，在室溫下反應 12 小時，待反應結束，先加入 30 ml Na₂S₂O₃ 水溶液攪拌 30 分鐘，再分別用水及 chloroform 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 做再結晶，得一白色固體產物 15.71 g，產率 80.6 %，熔點：165~166 。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 3.84(s, 2H, ) , 7.47 (d, 2H, aromatic protons), 7.51(s, 2H, aromatic protons), 7.64(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.2 3-(((6-Bromohexyl)oxy)methyl)-3-methyloxetane (2)

取一 500 ml 雙頸瓶置入 120 ml 50 % NaOH 水溶液後，再加入 100 ml hexane、TBACl (tert-butyl ammonium chloride)(0.5 g)、dibromohexane(60.25 ml , 391.6 mmole) 及 3-methyl-3-oxetanemethanol(10 g , 97.91 mmole)，在室溫下攪拌反應一天後加熱至 75 迴流 4 hr，待反應回至室溫，分別用水和 hexane 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以減壓蒸餾純化(2 mmHg , 90)，得一淡黃色油狀物 18.2 g，產率 70.32%。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 0.97(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.26~1.76 (m, 6H, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2$), 3.26~3.36 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{Br}$), 4.19~4.38 (m, 4H, ring protons)。

2.3.1.3 2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene⁽⁵¹⁾ (M2)

取一 100 ml 三頸瓶置入 35 ml 50 % NaOH 水溶液後，再加入 TBACl (tert-butyl ammonium chloride) (0.1 g) 及 1-bromohexane (3.36 g, 20.36 mmol) 攪拌，之後取 2,7-dibromofluorene (3 g, 9.26 mmol) 先用 15 ml THF 使其溶解後，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，加熱至 70 ~80 並通以氮氣反應一天，待反應結束，分別用水及乙醚萃取，收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 4.07 g, 產率 88.96 % , 熔點：64~65 。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 0.75(t, 6H, $-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$), 1.01~1.14 (m, 16H, $-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 1.88 (t, 4H, $(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), 7.41 (s, 2H, aromatic protons), 7.44(d, 2H, aromatic protons), 7.51(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.4 3-({[6-(2,7-Dibromo-9-{6-[(3-methyl-3-oxetanyl)methoxy]hexyl}-9H-9-fluorenyl)hexyl]oxy}methyl)-3-methyloxetane (M1)

取一 100 ml 三頸瓶置入 35 ml 50 % NaOH 水溶液後，再加入 TBACl (tert-butyl ammonium chloride) (0.1 g) 及(2) (3.36 g, 20.36 mmol) 攪拌，之後取 2,7-dibromofluorene (3 g, 9.26 mmol) 先用 15 ml THF 使其溶解後，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，加

熱至 70 ~80 並通以氮氣反應一天，待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得一無色固體產物 4.07 g，產率 88.96 %，熔點：62~65 。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 1.03(s, 6H, -CH₃), 1.24~1.91 (m, 6H, CH₂-(CH₂)₃-CH₂), 3.28~3.44(m, 6H, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-Br), 4.26~4.46(m, 4H, ring protons), 7.40~7.50(m, 6H, aromatic protons)。

2.3.1.5 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluorene⁽⁵¹⁾ (M3)

取一 50ml 雙頸瓶置入 2,7-dibromo-9,9-dihexylfluorene (1) (5 g , 10.16 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶中，在 -78 下攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (15.87 ml , 25.39 mmol) 在 -78 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 2 小時，此時澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6.22 ml, 30.48 mmol) 在 -78 的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分別用水及 ether 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用 hexane 做再結晶兩次，得到白色結晶 3.81 g，產率 63.86 %，熔點：185~186 。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 0.72(t, 6H, -(CH₂)₅-CH₃), 0.98~1.11(m, 16H, -(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 1.36(s, 24H, -CH₃), 1.98(t, 4H, (CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.68 (s, 2H, aromatic protons), 7.71(d, 2H, aromatic protons), 7.78(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.6 N,N-Di(4-bromophenyl)-N-(4-pentylphenyl)amine (M4)

取一 250ml 圓底瓶置入 1-bromo-4-iodobenzene (3.5 g , 21.4 mmol)、 4-pentylaniline (13.32 g , 47 mmole)、 1,10-phenanthroline (0.385 g , 2.14 mmole)、 CuCl (0.212 g , 2.14 mmol)和 KOH (12g , 214 mmol) , 加入 toluene 120 ml , 加熱迴流 12hr 後以 EA/Hex=1/10 為沖提液做管柱層析以純化 , 得一無色固體產物 7.3 g , 產率 72% , 熔點 57~60 。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 0.88(t, 3H, $-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{CH}_3}$), 1.23~1.59(m, 6H, $-\text{CH}_2-(\underline{\text{CH}_2})_3-\text{CH}_3$), 2.54(t, 2H, $-\underline{\text{CH}_2}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$), 6.86~7.32 (m, 12H, aromatic protons)。

2.3.1.7 4,7-Dibromo-1,2,3-benzothiadiazole (M5)

取一 150ml 三頸瓶置入 diazothiophene (6.8g,mmol)及 HBr(30ml, mmol)並加熱至 125°C , 將 bromine(8.3ml,mmol)置入加液漏斗後緩慢滴入反應 , 迴流 24 小時後將反應降回室溫 , 加入 50ml 飽和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液去除多餘 bromine , 將紅色固體過濾後以 EA 和甲醇再結晶 , 得產物淡黃色針狀結晶 13g , 產率 98% , 熔點:187~189 。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 7.86(s, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.8 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-thienyl)-1,3,2-dioxaborolane (3)

取一 50ml 雙頸瓶置入 2-bromothiophene (6 ml , 61 mmol) , 在真

空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶中，在-78 下攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (57.5 ml , 91.5 mmol)在 -78 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 2 小時，此時澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (16.3 ml, 30.48 mmol) 在-78 的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分別用水及 ether 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用 hexane 做再結晶兩次，得到白色結晶 9.8 g，產率 78 %，熔點：59~62 。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 1.31 (s , 12H , -CH₃) , 7.16~7.66 (m, 3H, aromatic protons)。

2.3.1.9 4,7-Di(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (4)

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響反應)，在手套箱中量取(3) (3.2 g , 15.23 mmol)、M5 (2 g , 6.8 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.0 g , 0.0688 mmol)、K₂CO₃ (4 g , 28.94 mmol)及界面活性劑 Aliquat 336 (0.8 g , 2 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85 迴流反應 1 天後，用 EA/水萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 EA/Hex=1/10 為沖提液做管柱層析以純化得單雙邊混合物橘色固體 1.65g。

2.3.1.10 4,7-Di(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (M6)

取一 100ml 三頸瓶置入(4) (1g , 3.33 mmol)及 N,N-dimethyl-

acetamide 10ml，將反應裝置置於冰浴，接著把 NBS (1.48 g , 8.31 mmol) 溶於 N,N-dimethylacetamide 後，置入加液漏斗中緩慢滴入反應，並將裝置回溫至室溫進行反應，約 2hr 沉澱產生後將反應滴入冷水中，將其過濾後得混合物黃褐色固體 1.4g，經昇華純化後可得紅色固體產物 0.4g。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 7.12(d, 2H, ring protons), 7.70(s, 2H, aromatic protons), 7.78(d, 2H, ring protons)。

2.3.1.11 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene

(M7)

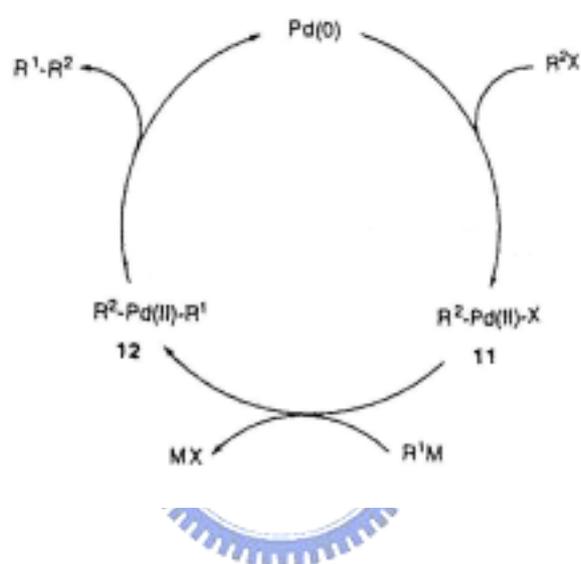
取一 50ml 雙頸瓶置入 bromobenzene (5 g , 31.85 mmol)，用針筒抽取 30 ml dry THF 打入反應瓶中在 -78°C 下攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (24.89 ml , 39.81 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中攪拌 2 小時，此時澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy- 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (9.75 ml , 47.78 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分別用水及 ether 萃取，收集有機層用 MgSO_4 乾燥後濃縮，得到黃色油狀物，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得到無色油狀產物(放置於冰箱可得白色固體產物) 2.38 g，產率 36.58 %，熔點 $136\sim 138^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (300M Hz, CDCl_3 , δppm) : 1.31(s, 12H, $-\text{CH}_3$), 1.32 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$), 7.38~7.76 (m, 4H, aromatic protons)。

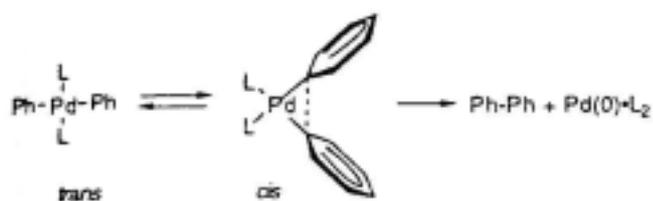
2.3.2 高分子 P1~P7 的合成⁽⁶⁶⁾

2.3.2.1 高分子 P1 P7 的合成

高分子 P1 P6 的聚合方式皆採用 Suzuki coupling⁽⁵⁰⁾，其反應機制見 Fig. 3-17。



(a)



(b)

Fig. 3-17 The mechanism of Suzuki coupling⁽⁵⁰⁾

此種反應主要是利用含 Pd 金屬的錯合物如 Pd(PPh₃)₄ 為最常用的催化劑, Pd 本身為參與催化時為 Pd(0), 一旦參與催化時便成為 Pd()

的形式，此類反應主要是使 arylhalide 與含有 boron ester 取代的苯環化合物中的兩個苯環互相連接，在這兩個 aryl group 與 Pd 剛形成錯合物時為反式結構如 Fig. 3-17(b)所示，但之後便化轉化成順式結構而使這兩個 aryl group 相互靠近而產生化學鍵脫離 Pd，而 Pd 此時又回復 Pd(0)的形式。

2.3.2.1 高分子 P1 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶（用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應），在手套箱中量取 **M1** (0.295 g , 0.426 mmol)、**M3** (0.5 g , 0.85 mmol)、**M4** (0.2g , 0.422 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol)及界面活性劑 Aliquat 336(0.08 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85 迴流反應 5 天後，加入一 End cap reagent: 4,4,5,5-tetra- methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol)在 85 迴流反應 1 天，再加入另一 End cap reagent : 1-bromo 4-tert-butyl benzene(0.175 ml , 1.02 mmol)在 70 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.43 g，產率 70.11%，固體顏色為淺綠色。

2.3.2.2 高分子 P2 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應), 在手套箱中量取 **M2** (0.21 g, 0.425 mmol)、**M3** (0.5 g, 0.85 mmol)、**M4** (0.2g, 0.422 mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.01 g, 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g, 3.98 mmol)及 Aliquat 336(0.08 g, 0.20 mmol), 反應架設好後, 用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 85 迴流反應 5 天後, 加入一 End cap reagent: 4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g, 0.85 mmol)在 85 迴流反應 1 天, 再加入另一 End cap reagent: 1-bromo 4-tert-butyl benzene(0.175 ml, 1.02 mmol)在 70 下反應 1 天, 待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱, 然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之, 再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱, 之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後, 再以甲醇做沈澱, 將過濾所得的固體乾燥後得 0.39 g, 產率 73.83%, 固體顏色為淺綠色。



2.3.2.3 高分子 P3 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應), 在手套箱中量取 **M1** (0.41 g, 0.592 mmol)、**M3** (0.5 g, 0.85 mmol)、**M5**(0.075g, 0.255 mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.01 g, 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g, 3.98 mmol)及 Aliquat 336(0.08 g, 0.20 mmol), 反應架設好後, 用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 85 迴流反應 5 天後, 加入一 End cap reagent: 4,4,5,5- tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g, 0.85 mmol)在 85 迴流反應 1 天, 再加入另一 End cap reagent: 1-bromo 4-tert-butyl benzene(0.175 ml, 1.02 mmol)在 70 下反應 1 天, 待溫度再將反應

溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.47 g，產率 73.75%，固體顏色為亮黃色。

2.3.2.4 高分子 P4 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶（用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應），在手套箱中量取 **M1** (0.295 g , 0.426 mmol)、**M3** (0.5 g , 0.85 mmol)、**M4** (0.08g , 0.167 mmol)、**M5** (0.075g , 0.255 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol)及 Aliquat 336(0.08 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85 迴流反應 5 天後，加入一 End cap reagent: 4,4,5,5- tetra- methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol)在 85 迴流反應 1 天，再加入另一 End cap reagent : 1-bromo 4-tert-butyl benzene(0.175 ml , 1.02 mmol)在 70 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.40 g，產率 68.14%，固體顏色為黃色。

2.3.2.5 高分子 P5 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶（用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應），在

手套箱中量取 **M1** (0.295 g , 0.426 mmol)、**M2**(0.147g , 0.297 mmole)、**M3** (0.5 g , 0.85 mmol)、**M6** (0.058 g , 0.127 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.01 g , 0.0086 mmol)、 K_2CO_3 (0.55 g , 3.98 mmol)及 Aliquat 336(0.08 g , 0.20 mmol) , 反應架設好後 , 用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水 , 在氮氣下加熱至 85 迴流反應 5 天後 , 加入一 End cap reagent : 4,4,5,5- tetra- methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol)在 85 迴流反應 1 天 , 再加入另一 End cap reagent : 1-bromo 4-tert-butyl benzene(0.175 ml , 1.02 mmol)在 70 下反應 1 天 , 待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱 , 然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之 , 再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱 , 之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後 , 再以甲醇做沈澱 , 將過濾所得的固體乾燥後得 0.41 g , 產率 63.13% , 固體顏色為紫紅色。



2.3.2.6 高分子 P6 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應) , 在手套箱中量取 **M1** (0.295 g , 0.426 mmol)、**M3** (0.5 g , 0.85 mmol)、**M4** (0.141g , 0.298 mmol)、**M6** (0.058 g , 0.127 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.01 g , 0.0086 mmol)、 K_2CO_3 (0.55 g , 3.98 mmol)及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol) , 反應架設好後 , 用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水 , 在氮氣下加熱至 85 迴流反應 5 天後 , 加入一 End cap reagent : 4,4,5,5- tetra- methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol)在 85 迴流反應 1 天 , 再加入另一 End cap reagent : 1-bromo 4-tert-butyl benzene(0.175 ml , 1.02 mmol)在 70 下反應 1 天 , 待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一

次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.38 g, 產率 61.18%, 固體顏色為紫紅色。

2.3.2.7 高分子 P7 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應), 在手套箱中量取 **M1** (0.295 g, 0.426 mmol)、**M3** (0.5 g, 0.85 mmol)、**M4** (0.08 g, 0.17 mmol)、**M5** (0.05g, 0.17mmol)、**M6** (0.039 g, 0.085 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g, 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g, 3.98 mmol) 及 Aliquat 336 (0.08 g, 0.20 mmol), 反應架設好後, 用針筒注入 8 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 85 °C 迴流反應 5 天後, 加入一 End cap reagent: 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g, 0.85 mmol) 在 85 °C 迴流反應 1 天, 再加入另一 End cap reagent: 1-bromo 4-tert-butyl benzene (0.175 ml, 1.02 mmol) 在 70 °C 下反應 1 天, 待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱, 然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之, 再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱, 之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後, 再以甲醇做沈澱, 將過濾所得的固體乾燥後得 0.41 g, 產率 68.22%, 固體顏色為紅色。

2.4 元件的製作

2.4.1 ITO pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Tecnology 公司之電阻值為 $10\Omega/\square$ 的 indium-tin oxide (ITO)玻璃,使用時並切割為 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化(pattern), 故必須有以下之步驟：

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝 光：依照所需 pattern 在 $300 \sim 400\text{ nm}$ 波長紫外光曝光 60 秒。
- (3) 顯 影：以 $1\% \sim 2\%$ 重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕 刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50% 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 60 秒。
- (5) 去光阻：以 $1\% \sim 3\%$ 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

2.4.2 ITO 玻璃的清洗流程



2.4.3 元件的製備

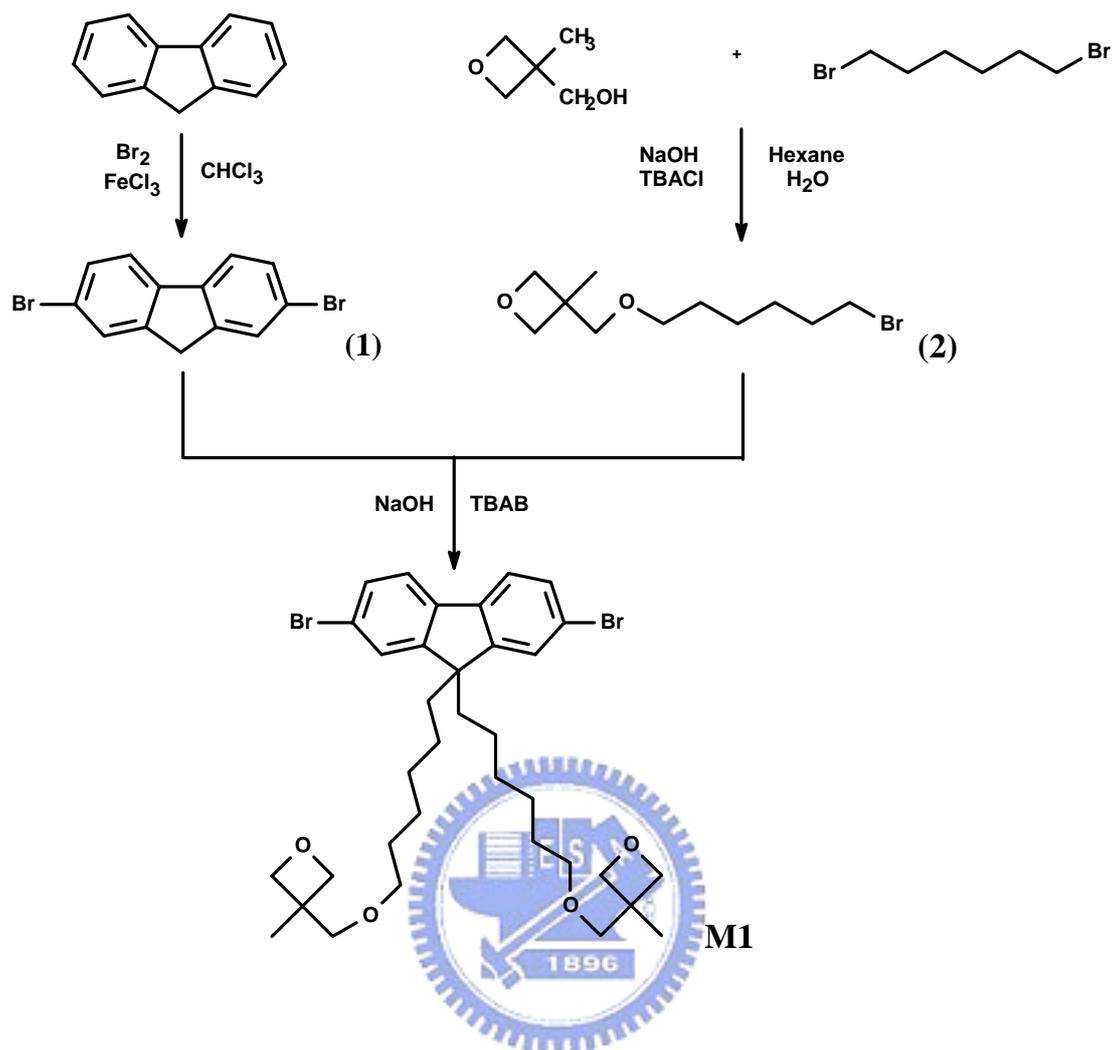
發光材料溶液的配製為 1 % ~ 2 % (10 ~ 20 mg/ml) 溶於 Toluene 中，再加入光起始劑 Diphenyliodonium Hexafluoroarsenate 5 ~ 7% 相對於發光材料。

首先取有蝕刻過且有清洗乾淨的 ITO，先將 PEDOT 以旋轉塗覆法方式在 ITO 表面上覆一層膜，第一階段轉速為 500 rpm 5 秒，第二階段轉速以材料不同為 1000 ~ 2000 rpm 間 35 秒，然後放入紫外光反應器中曝光 20 秒，接著放入 130 °C 烘箱 60 分鐘，最後再以真空蒸鍍

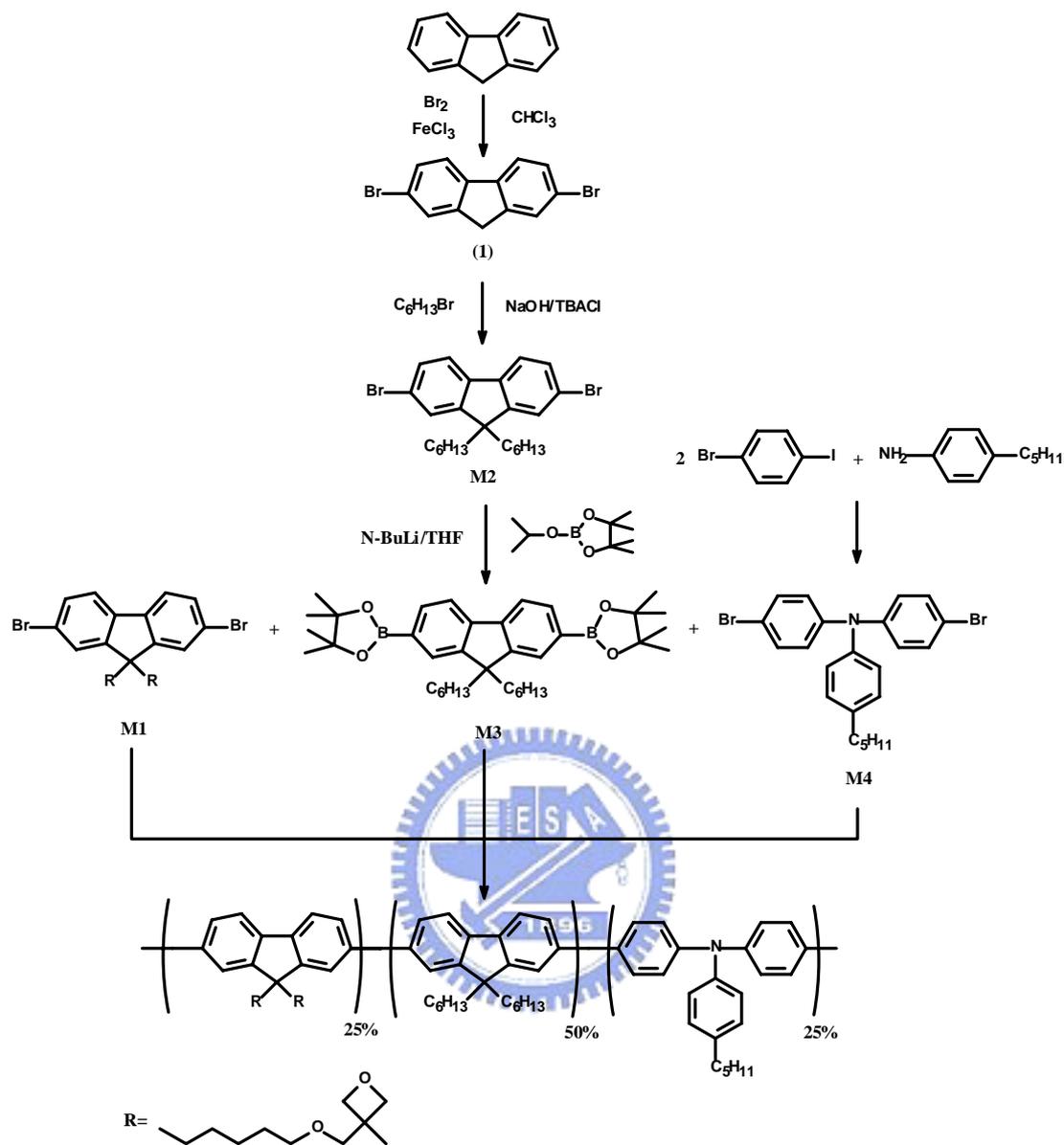
的方式覆上一層金屬(如 Al、Ca 等)，然後以環氧樹脂進行封裝。

為了証實發光材料在經由此一過程後擁有交聯的情形出現，實驗中將同樣製程下的膜加以浸泡 THF、Toluene 5~10 秒，或用 THF、Toluene 滴洗膜表面，可發現膜表面仍舊保持原狀。



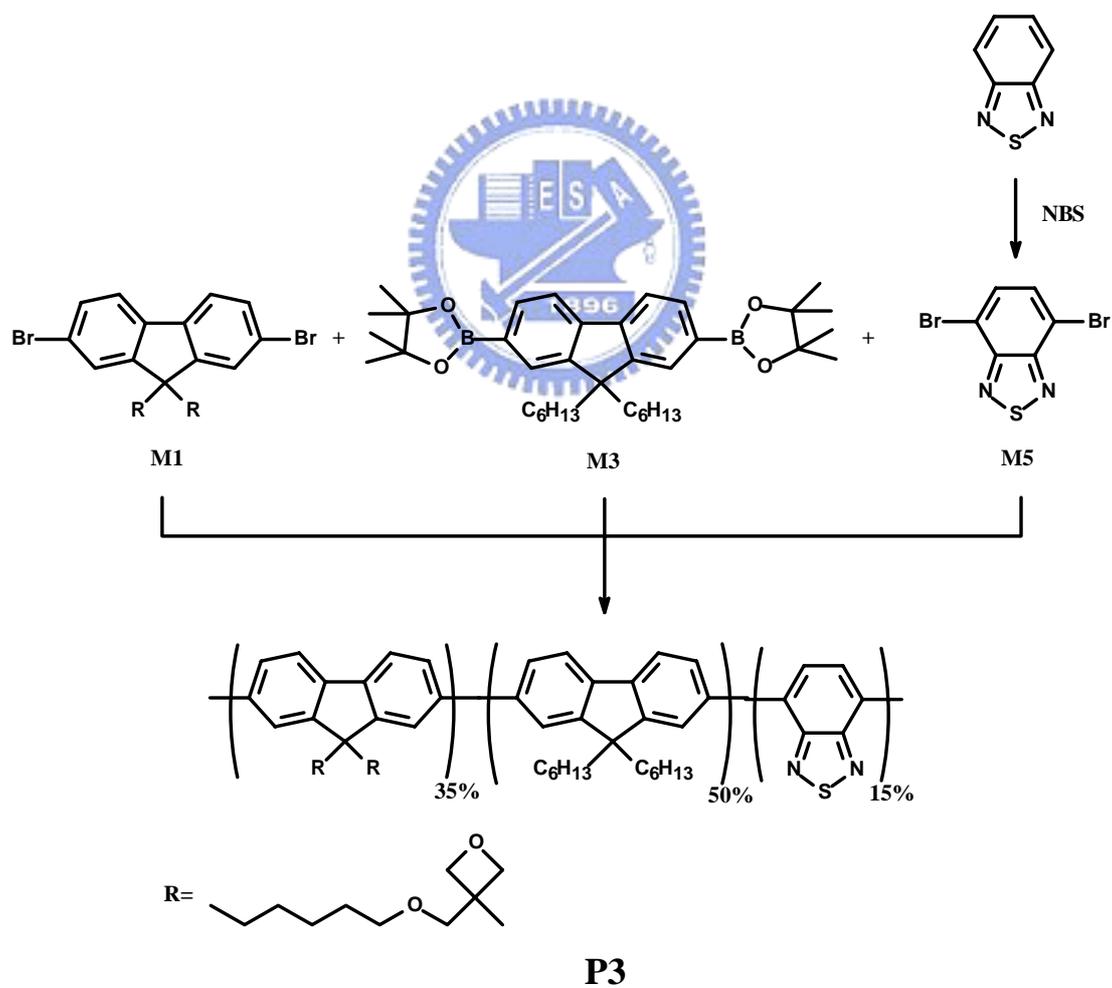
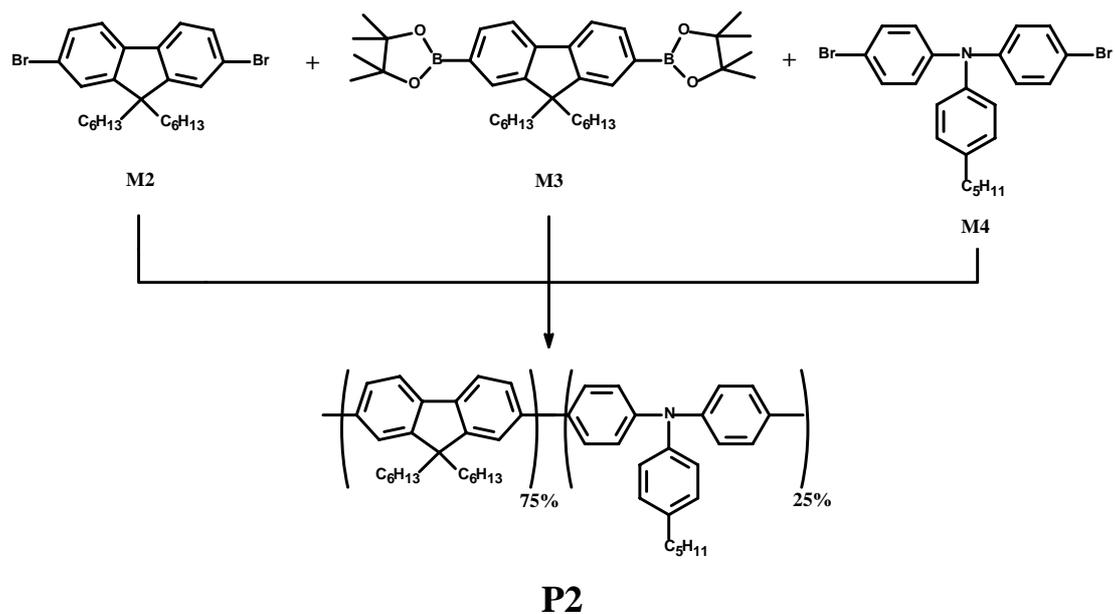


Scheme 1. Synthesis of photo-crosslinkable monomer M1

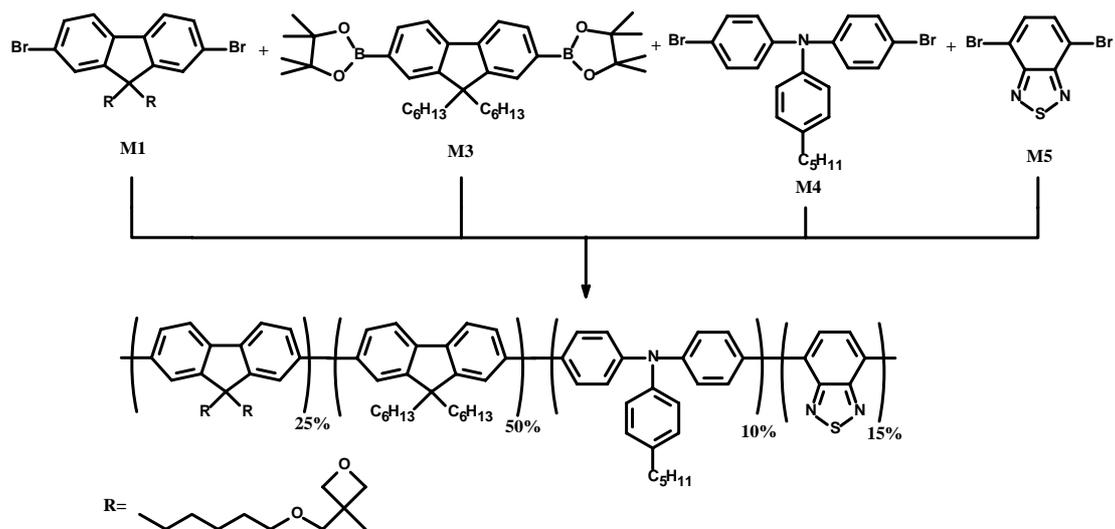


P1

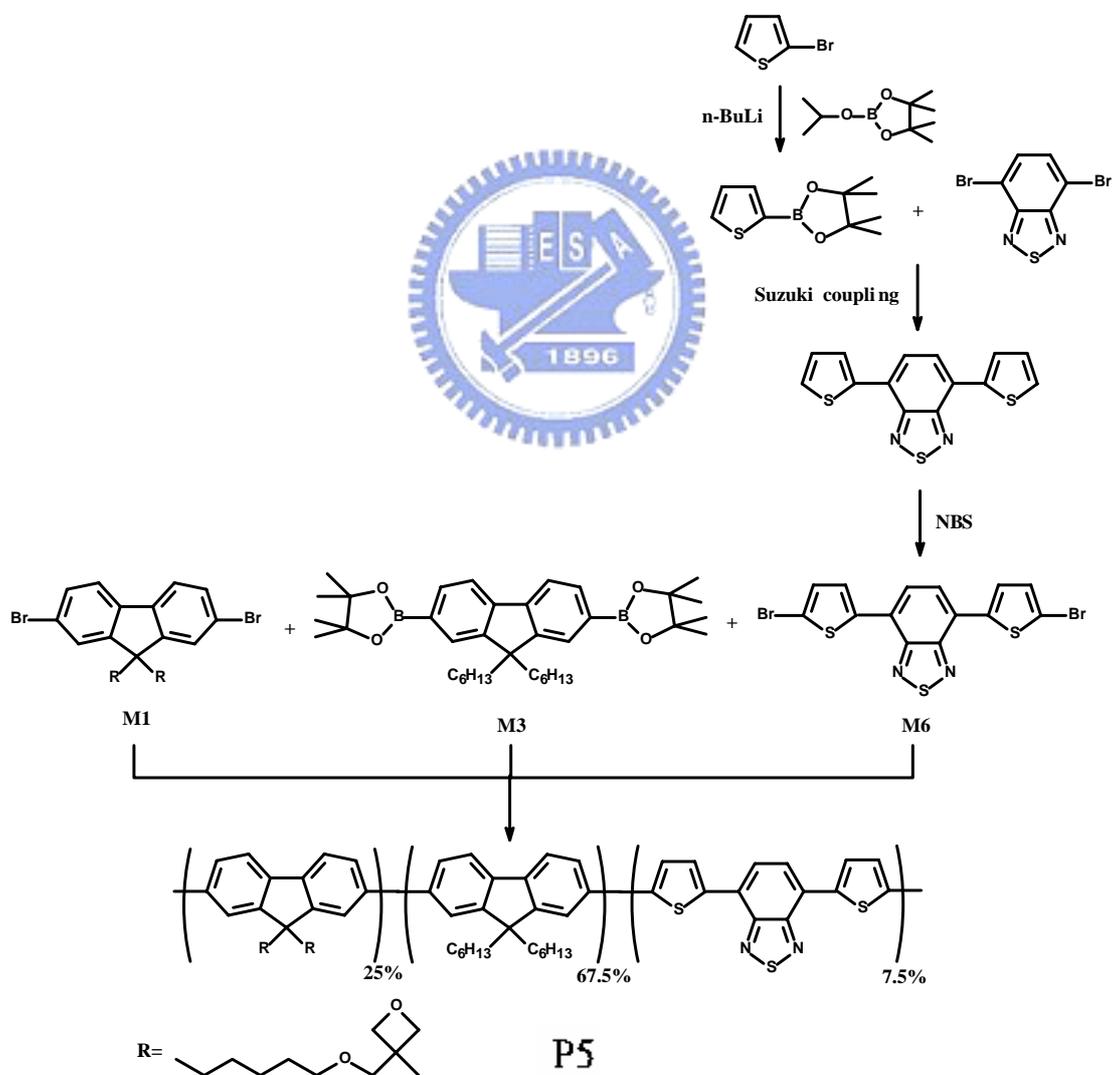
Scheme 2. Synthesis of photo-crosslinkable monomers M3 and M4 and polymer P1



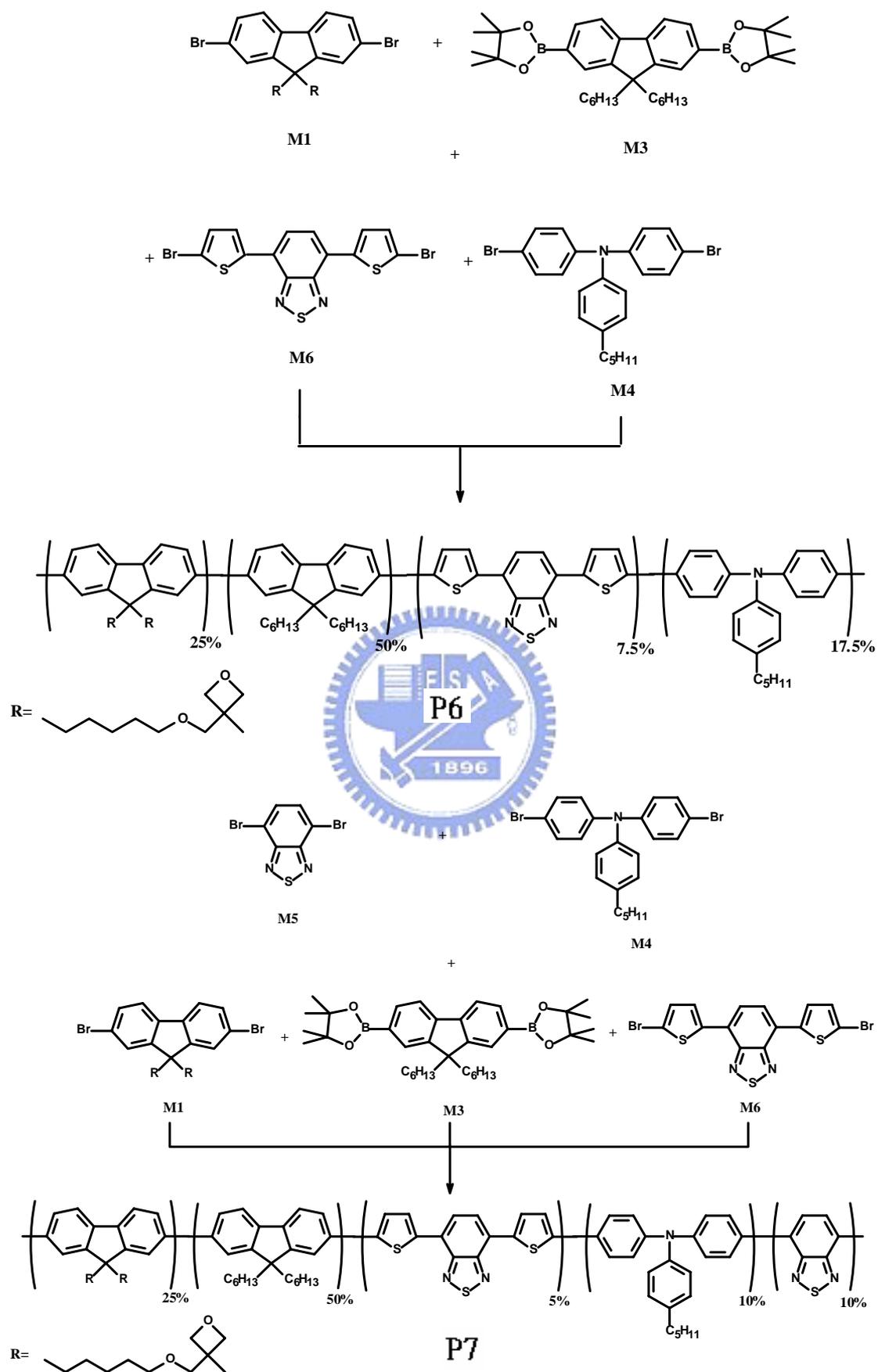
Scheme 3. Synthesis of photo-crosslinkable monomer M5 and polymers P2 and P3



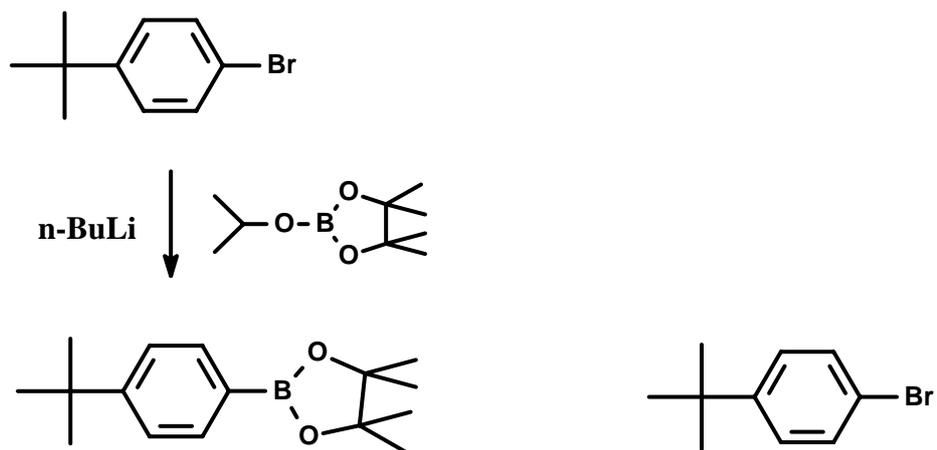
P4



Scheme 4. Synthesis of photo-crosslinkable monomer M6 and polymers P4 and P5



Scheme 5. Synthesis of polymers P6 and P7



M7

End Cap Reagent 1

End Cap Reagent 2



Scheme 6. Synthesis of End cap reagent