

國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

有機發光二極體高分子發光材料的合成與性質研究

Synthesis and Characterization of Light-Emitting Polymers
for Organic Light-Emitting Diodes

研究生：曾雅嫻

指導教授：許慶豐 博士

中華民國九十四年六月

有機發光二極體高分子發光材料的合成與性質研究

Synthesis and Characterization of Light-Emitting
Polymers for Organic Light-Emitting Diodes

研究生：曾雅嫻

Student: Ya Hsien Tseng

指導教授：許慶豐 博士

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

國立交通大學

應用化學所

碩士論文



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十四 年 六 月

謝誌

兩年的研究生活轉眼間就要落幕了，突然有種驚嘆時間飛逝的錯愕，這其中的滋味有充實、快樂、壓力以及成長，不過，一切都要感謝在我週遭每一個人對我的幫助。首先，得感謝我的指導教授許慶豐老師，因為有了老師嚴謹的指導及教誨，我才能不斷的成長與超越，此外，也因為投入老師門下後，才能享受頂級的大新竹美食，所以，老師，有您真好。同時，也感謝口試委員季昀教授、徐秀福教授和陳錦地教授百忙之中費心審查這份論文，並在口試當天給我很多的指導與建議，我永遠也忘不了那天大家討論專業領域時所散發出來的熱情與光芒，謝謝。

在實驗方面，首先感謝實驗室一哥芳奕學長的幫助，總是在我有疑惑時，熱心的給予指導。而冷汗，不論在生活或實驗上總是帶給我很大的啟發跟幫助，也因為有你，我們現在幾乎已經快全省走透透了。另外，也感謝我的兩位同學大餅及冠宇，在這期間給我的幫助、扶持，而很有 man power 的川哥和阿嚕咪學弟妹，也因為有了你們，實驗室才能繼續的延續跟傳承。

最後，要感謝我的家人，由於有你們的無比支持，才有現在的我。當然還有很多很多在這段日子幫助過我的人，雖然不能一一詳述，但是我仍然由衷感謝你們，真的，謝謝!!

有機發光二極體高分子發光材料的合成與性質研究

研究生：曾雅嫻

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘 要

本論文分為三部分，分別針對 PPV 衍生物、聚萘高分子衍生物與金屬橘紅色磷光高分子材料之合成、性質與元件做探討。

在 A 部分中，我們以 PPV 為主鏈，在 2,5-位置導入 Müllen type 的 Dendron 取代基，此龐大的側鏈基除了提升高分子的熱穩定性，亦減少主鏈因堆疊而降低發光效率、影響光色純度。因此，在薄膜熱處理後，仍維持發光效率及光色的純度，其電激發光亦不隨電壓增加而改變。

在 B 部分中，我們在 fluorene 碳九位置導入 xanthene，成 spiroxanthene-fluorene 中心剛硬的 sp^3 正交結構，此高分子除了修飾聚萘因平面結構所造成的物理缺陷、提升 T_g ，亦避免因熱、光激發或電場操作下產生化學缺陷而影響材料的色純度及穩定性。此外，也將具有電洞傳輸能力的 carbazole 側鏈基導入 Spiroxanthene-fluorene 中，對於驅動電壓的降低及效率的提升有明顯的助益。

在 C 部分中，以高效率藍光高分子材料 PF-TPA-OXD 當作骨架，將橘

紅光的磷光材料 $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{cdp}$ 以化學性摻混方式，導入聚萘側鏈，並藉由 Förster 能量轉移及電荷捕捉機制將能量傳輸到磷光側鏈上，得到高效率的橘紅色磷光。此外，我們也製成物理混摻之元件，來模擬化學混摻的比例，發現以化學混摻之磷光高分子由於分散性佳，可避免相分離，因此較物理混摻時有更佳的元件表現。



Synthesis and Characterization of Light-Emitting Polymers for Organic Light-Emitting Diodes

Student : Ya-Hsien Tseng

Advisor : Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

This thesis is divided into three parts regarding the synthesis and characterization of poly(phenylenevinylene) derivatives, poly[spiro(fluorene-9,9'-xanthene)] and polyfluorene derivatives grafted with cyclometalated iridium complexes. We also report the fabrication and performance of electroluminescence devices based on these materials.

In part A, we have synthesized a dendronized polymer, PPV-PP, that consists of a conjugated poly(*p*-phenylenevinylene) backbone upon which are appended pentaphenylene dendritic wedges. As a result of incorporating the dendritic pentaphenylene pendent groups, which reduce the strength of interchain interactions and suppress the formation of excimers, PPV-PP is soluble in common organic solvents and exhibits high photoluminescence efficiency in the solid state. Even after thermal annealing at 150 °C for 20 hours, a long wavelength emission band by the excimer formation was not observed. In addition, devices based on this polymer exhibit stable EL spectra which are independent of applied voltages.

In part B, we have synthesis a polyfluorene containing spiroxanthene

pendant groups, where the planes of the xanthene and fluorene lie perpendicular to each other and are connected by a tetrahedrally bonded carbon atom. The incorporation of xanthene into the polyfluorene not only prevents the formation of aggregates and excimers in the solid state, but also inhibits the formation of a chemical defect induced by thermo-, photo-, or electro-oxidative degradations. We also introduced the two carbazole side groups into the spiro-polymer to lower the turn on voltage and enhance the quantum efficiency EL devices.

In part C, two orange-light-emitting copolymers (TOFR series) grafted with Ir(piq)₂cdp have synthesized. These two copolymers emit organic light through Förster energy transfer and charge trapping mechanisms. Devices based on TOFR series show better stability and external quantum efficiency in comparison with devices based on PF-TPA-OXD blended with iridium complex.



目 錄

謝誌.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iv
圖目錄	ix
表目錄	xi
附圖目錄.....	xii
A 部分	
第一章 序論.....	1
1-1. 前言	1
1-2. PPV 及其衍生物的研究.....	2
1-3. 研究動機	6
第二章 實驗.....	8
2-1. 藥品	8
2-2. 使用儀器	9
2-3. 合成部份	11
第三章 結果與討論.....	20
3-1. 合成部份	20
3-2. 物理性質	25
3-2-1. GPC 量測	25
3-2-2. DSC 和 TGA 測量.....	25
3-2-3. 溶解度測試.....	28
3-3. 光學性質	28
3-3-1. PPV-PP 高分子-UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜.....	28
3-3-2. PPV-PP 高分子-主鏈與側鏈之能量轉移.....	29
3-3-3. 量子效率的量測.....	31
3-4. IR 吸收光譜	32
3-5. 電化學性質--氧化還原電位測量.....	34
3-6. 薄膜熱穩定性測量	37
3-7. 元件電激發光性質	38
第四章 結論.....	40
參考文獻.....	42

B 部分

第一章 序論.....	44
1-1. 前言	44
1-2. 聚萘(Polyfluorene)的歷史回顧.....	45
1-3. 研究動機	46
第二章 實驗.....	47
2-1. 藥品	47
2-2. 使用儀器	48
2-3. 合成部份	49
第三章 結果與討論.....	58
3-1. 合成部份	58
3-2. 物理性質	63
3-2-1. GPC 量測	63
3-2-2. DSC 和 TGA 測量.....	63
3-2-3. 溶解度測試.....	67
3-3. 光學性質	67
3-3-1. PF-S、PF-SC 聚萘高分子-UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜.....	68
3-3-2. PF-SC 聚萘高分子-主鏈與側鏈之能量轉移.....	68
3-3-3. 量子效率的量測.....	71
3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量.....	72
3-5. 薄膜熱穩定性測量	76
3-6. 元件電激發光性質	79
3-6-1. PF-S 元件電激發性質	79
3-6-2. PF-SC 元件電激發性質	79
第四章 結論.....	83
參考文獻.....	84
C 部分	
第一章 序論.....	86
1-1. 前言	86
1-2. 磷光材料之原理	86

1-3. 高分子磷光材料的簡介	87
1-4. 研究動機	91
第二章 實驗.....	93
2-1. 藥品	93
2-2. 使用儀器	93
2-3. 合成部份	95
第三章 結果與討論.....	103
3-1. 合成部份	103
3-2. 物理性質	107
3-2-1. GPC 量測	107
3-2-2. DSC 和 TGA 測量	107
3-2-3. 溶解度測試.....	110
3-3. 光學性質	111
3-3-1. TOFR 系列-UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜	111
3-3-2. TOFR 系列-主鏈與側鏈之能量轉移	112
3-3-3. 量子效率的量測.....	117
3-4. ICP-MS 感應耦合電漿質譜分析量測.....	118
3-4-1. ICP-MS 量測原理.....	118
3-4-2. ICP-MS 量測結果.....	119
3-5. 元件電激發光性質	120
3-5-1. TOFR 系列元件電激發性質	120
3-5-2. 以 Ir(piq) ₂ pic 物理性摻混在分子之元件電激發性質	125
第四章 結論.....	128
參考文獻.....	130

圖目錄

圖 A-1 劍橋大學於 1990 年發表的元結構圖	1
圖 A-2 具長碳鏈醚基或脂肪族長碳鏈取代的可溶性 PPV 衍生物	4
圖 A-3 Hsieh 發表含苯環取代基之可溶性 PPV 衍生物	5
圖 A-4 Peng 發表含雙苯環取代基之可溶性 PPV 衍生物	5
圖 A-5 Mikroyannidis 發表含巨大苯環基團之可溶性 PPV 衍生物	6
圖 A-6 Mullen type 的 Dendron 側鏈取代基	7
圖 A-7 PPV-PP 之 TGA 圖	27
圖 A-8 P2 之結構圖	27
圖 A-9 PPV-PP 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)	30
圖 A-10 PPV-PP(in THF, excited by 280 nm) , A6(in THF, excited by 280 nm)之吸收/放射光 譜	30
圖 A-11 PPV-PP 的 IR 光譜圖	33
圖 A-12 PPV-PP 薄膜態之 CV 圖	36
圖 A-13 PPV-PP 薄膜態熱穩定性比較圖	37
圖 A-14 PPV-PP 之 PL(in thin film)及在不同電壓下之 EL 疊圖	39
圖 A-15 PPV-PP 之 Luminance efficiency 及亮度對電流密度圖	39
圖 B-1 ITO /PEDOT /PPV /Ca 之 PLED 元件	44
圖 B-2 Polyfluorene 結構	45
圖 B-3 xanthene 結構	46
圖 B-4 PF-S 之 DSC 圖	65
圖 B-5 PF-SC 之 DSC 圖	65
圖 B-6 PF-S 之 TGA 圖	66
圖 B-7 PF-SC 之 TGA 圖	66
圖 B-8 PF-S 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)	69
圖 B-9 PF-SC 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)	70
圖 B-10 POF、PF-S、PF-SC(in CHCl ₃)之吸收/放射光譜	70
圖 B-11 B5(in CHCl ₃)&PF-SC(in CHCl ₃ , excited by 296 nm; $\lambda_{em} = 418$ nm)之溶液態吸收/ 放射/激發光譜	71
圖 B-12 PF-S 薄膜態之 CV 圖	75
圖 B-13 PF-SC 薄膜態之 CV 圖	75
圖 B-14 POF 薄膜態之 CV 圖	76
圖 B-15 POF 薄膜態熱穩定性比較	77
圖 B-16 PF-S 薄膜態熱穩定性比較	78
圖 B-17 PF-SC 薄膜態熱穩定性比較	78

圖 B-18 PF-S 之 PL(in thin film)及 EL 光譜	81
圖 B-19 Device I I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖	81
圖 B-20 PF-SC 之 PL(in thin film)及 EL 光譜.....	82
圖 B-21 Device II I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖	82
圖 C-1 磷光材料發光原理.....	87
圖 C-2 Tokito 發表之高分子磷光材料結構	90
圖 C-3 陳壽安教授發表之高分子磷光材料結構.....	90
圖 C-4 曹鏞教授發表之高分子磷光材料結構.....	91
圖 C-5 TOFR1、TOFR2 之高分子磷光材料結構	92
圖 C-6 銻金屬雙體錯合物(dimer)及單體(monomer)的結構.....	105
圖 C-7 TOFR1 之 DSC 圖	108
圖 C-8 TOFR2 之 DSC 圖	109
圖 C-9 TOFR1 之 TGA 圖	109
圖 C-10 TOFR2 之 TGA 圖	110
圖 C-11 PF-TPA-OXD 之結構圖	110
圖 C-12 TOFR1 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL).....	114
圖 C-13 TOFR2 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL).....	115
圖 C-14 Ir(piq) ₂ cdp 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)及 PF-TPA-OXD 的 THF 溶液放 射光譜(sol. PL).....	115
圖 C-15 TOFR1(in thin film, excited by 300 nm; $\lambda_{em} = 608$ nm)之吸收/放射/激發光譜	116
圖 C-16 TOFR2(in thin film, excited by 300 nm; $\lambda_{em} = 614$ nm)之吸收/放射/激發光譜	116
圖 C-17 TOFR1 之 PL(in thin film)及 EL 光譜	122
圖 C-18 TOFR2 之 PL(in thin film)及 EL 光譜	123
圖 C-19 Device I I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖	123
圖 C-20 Device II I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖	124
圖 C-21 Device I、Device II 之電流密度-外部量子效率 圖.....	124
圖 C-22 Device III、Device IV 之 EL，內插：Device II 之 EL.....	126
圖 C-23 Device III、Device IV 之電流密度-外部量子效率 圖	127

表目錄

表 A-1	PPV-PP 之分子量.....	25
表 A-2	PPV-PP 之 DSC 與 TGA 的數據分析表.....	26
表 A-3	PPV-PP 之溶解度測試.....	28
表 A-4	PPV-PP、A6 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表.....	29
表 A-5	PPV-PP 之相對量子效率.....	31
表 A-6	PPV-PP 的氧化還原電位及 HOMO、LUMO.....	35
表 B-1	PF-S 與 PF-SC 之分子量.....	63
表 B-2	PF-S 與 PF-SC 之數據分析表.....	64
表 B-3	PF-S 與 PF-SC 之溶解度測試.....	67
表 B-4	PF-S、PF-SC、B5 與 POF 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表.....	69
表 B-5	PF-S、PF-SC 之相對量子效率.....	72
表 B-6	PF-S、PF-SC 與 POF 薄膜態的氧化還原電位及 HOMO、LUMO.....	74
表 B-7	Device I、Device II 之元件特性.....	80
表 C-1	TOFR 系列之分子量.....	107
表 C-2	TOFR 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析表.....	108
表 C-3	TOFR 系列之溶解度測試.....	111
表 C-4	TOFR 系列、PF-TPA-OXD 與 Ir(piq) ₂ pic、Ir(piq) ₂ cdp 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表.....	114
表 C-5	TOFR 系列之相對量子效率.....	117
表 C-6	TOFR 系列之 Ir 含量百分比.....	119
表 C-7	Device I、Device II 之元件特性.....	122

附圖目錄

附圖 1. 1,4-Dimethyl-2,5-bis-trimethylsilanylethynyl-benzene 化合物 A1 的 ^1H NMR 圖	131
附圖 2. 1,4-Dimethyl-2,5-bis-trimethylsilanylethynyl-benzene 化合物 A1 的 ^{13}C NMR 圖	132
附圖 3. 1,4-Diethynyl-2,5-dimethylbenzene 化合物 A2 的 ^1H NMR 圖	133
附圖 4. 1,4-Diethynyl-2,5-dimethylbenzene 化合物 A2 的 ^{13}C NMR 圖	134
附圖 5. 1,2-di(4-hydroxyphenyl)-1,2-ethanedione 化合物 A3 的 ^1H NMR 圖	135
附圖 6. 1,2-di(4-hydroxyphenyl)-1,2-ethanedione 化合物 A3 的 ^{13}C NMR 圖	136
附圖 7. 1,2-di{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-1,2-ethanedione 化合物 A4 的 ^1H NMR 圖	137
附圖 8. 1,2-di{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-1,2-ethanedione 化合物 A4 的 ^{13}C NMR 圖	138
附圖 9. 3,4-di{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienone 化合物 A5 的 ^1H NMR 圖	139
附圖 10. 3,4-di{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienone 化合物 A5 的 ^{13}C NMR 圖	140
附圖 11. 1,4-Dimethyl-2,5-di-{3,4-di[4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-benzene 化合物 A6 的 ^1H NMR 圖	141
附圖 12. 1,4-Dimethyl-2,5-di-{3,4-di[4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-benzene 化合物 A6 的 ^{13}C NMR 圖	142
附圖 13. 1,4-Dibromomethyl-{3,4-di[4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-benzene 化合物 A7 的 ^1H NMR 圖	143
附圖 14. 1,4-Dibromomethyl-{3,4-di[4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-benzene 化合物 A7 的 ^{13}C NMR 圖	144
附圖 15. PPV-PP 的 ^1H NMR 圖	145
附圖 16. 2,7-Dibromo-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dihydroxyxanthene)] 化合物 B1 的 ^1H NMR 圖	146
附圖 17. 2,7-Dibromo-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dihydroxyxanthene)] 化合物 B1 的 ^{13}C NMR 圖	147
附圖 18. 2,7-Dibromo-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)] 化合物 B2 的 ^1H NMR 圖	148
附圖 19. 2,7-Dibromo-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)] 化合物 B2 的 ^{13}C NMR 圖	149
附圖 20. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)] 化合物 B4 的 ^1H NMR 圖	150
附圖 21. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)] 化合物 B4 的 ^{13}C NMR 圖	151
附圖 22. 9-(6-Bromo-hexyl)-9 <i>H</i> -carbazole 化合物 B5 的 ^1H NMR 圖	152
附圖 23. 9-(6-Bromo-hexyl)-9 <i>H</i> -carbazole 化合物 B5 的 ^{13}C NMR 圖	153
附圖 24. 2,7-Dibromo-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-bis{[9'-6'-(hexyloxy)-9' <i>H</i> -carbazole}]	

	xanthene)]化合物 B6 的 ^1H NMR 圖	154
附圖 25.	2,7-Dibromo-9 <i>H</i> -spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-bis{[9'-6'-(hexyloxy)-9' <i>H</i> -carbazole]} xanthene)]化合物 B6 的 ^1H NMR 圖	155
附圖 26.	PF-S 的 ^1H NMR 圖	156
附圖 27.	PF-S 的 ^{13}C NMR 圖	157
附圖 28.	PF-SC 的 ^1H NMR 圖	158
附圖 29.	PF-SC 的 ^{13}C NMR 圖	159
附圖 30.	1-(Phenyl)isoquinoline 化合物 C1 的 ^1H NMR 圖	160
附圖 31.	1-(Phenyl)isoquinoline 化合物 C1 的 ^{13}C NMR 圖	161
附圖 32.	Ir(piq) ₂ pic 化合物 C3 的 ^1H NMR 圖	162
附圖 33.	Ir(piq) ₂ pic 化合物 C3 的 ^{13}C NMR 圖	163
附圖 34.	Ir(piq) ₂ cdp 化合物 C4 的 ^1H NMR 圖	164
附圖 35.	Ir(piq) ₂ cdp 化合物 C4 的 ^{13}C NMR 圖	165



A 部份

PPV 衍生物發光材料在 PLED 上之應用

第一章 序論

1-1. 前言

自從 1990 年，由 Cavendish 實驗室¹ 首先成功以聚對苯乙烯 (poly(*p*-phenylene vinylene)；PPV) 為發光材料，並將其製作成以 ITO / PPV / Ca (如圖 A-1.) 的黃綠光單層式高分子發光二極體結構，發光位置約位於 550 nm，其量子效率為 0.05 %。自此，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。

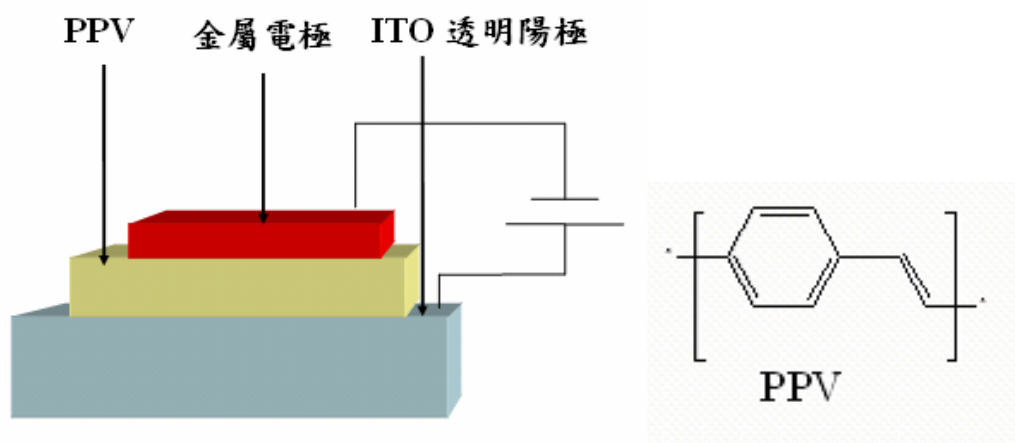
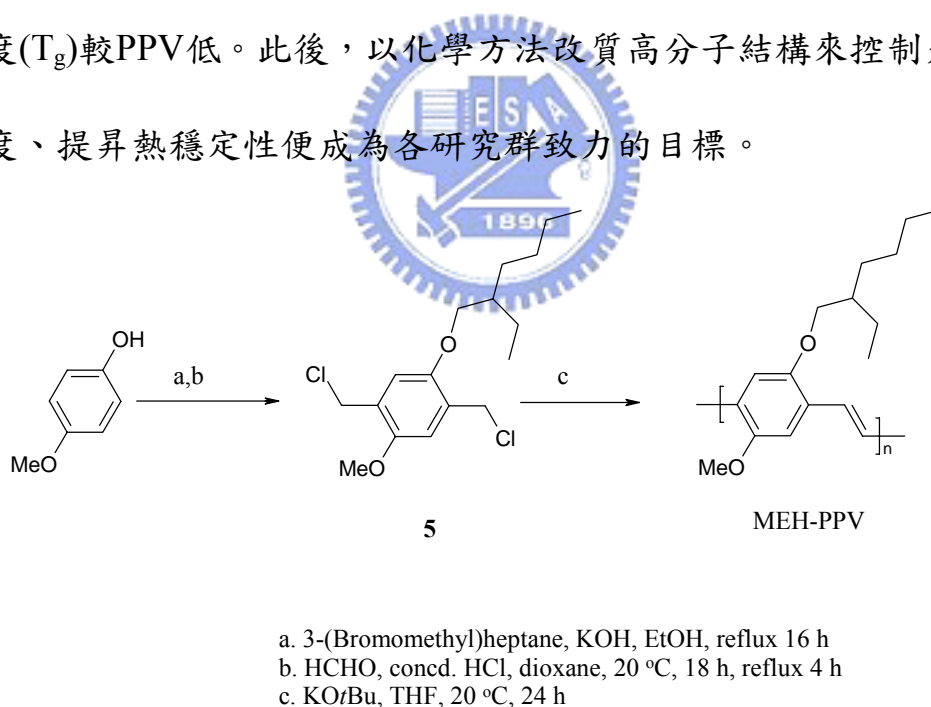


圖 A-1. 劍橋大學於 1990 年發表的元件結構圖

由於 PPV 不溶於有機溶劑，所以在製作上須先利用 Wessling method² 合成前驅聚合物 (precursor polymer)，成膜後經熱處理得到 PPV 共軛高分子，其製程繁雜，諸多物性也因溶解度而不易量測。

為了解決溶解度及製作上的困難，便在PPV主鏈上導入含有直鏈烷鏈或直鏈烷氧鏈的側鏈，此類高分子同時被發現具有熱相形液晶(thermotropic liquid crystals)的特性^{3,4}，但因會產生集聚現象(aggregation)，使得光學性質及製成元件後的量子效率較低⁵。

為了改善此問題，1991年，美國加州大學的Heeger等人⁶發表了PPV衍生物MEH-PPV(poly[(2-ethylhexyloxy-5-methoxy-1,4-phenylene)vinylene]) (Scheme 1)，將直鏈改為分支側鏈，為 $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$ 的紅橘光高分子，較PPV紅位移，量子效率可提高到1%。然而也因柔軟碳鏈的導入，使得玻璃轉移溫度(T_g)較PPV低。此後，以化學方法改質高分子結構來控制光色、改善溶解度、提昇熱穩定性便成為各研究群致力的目標。



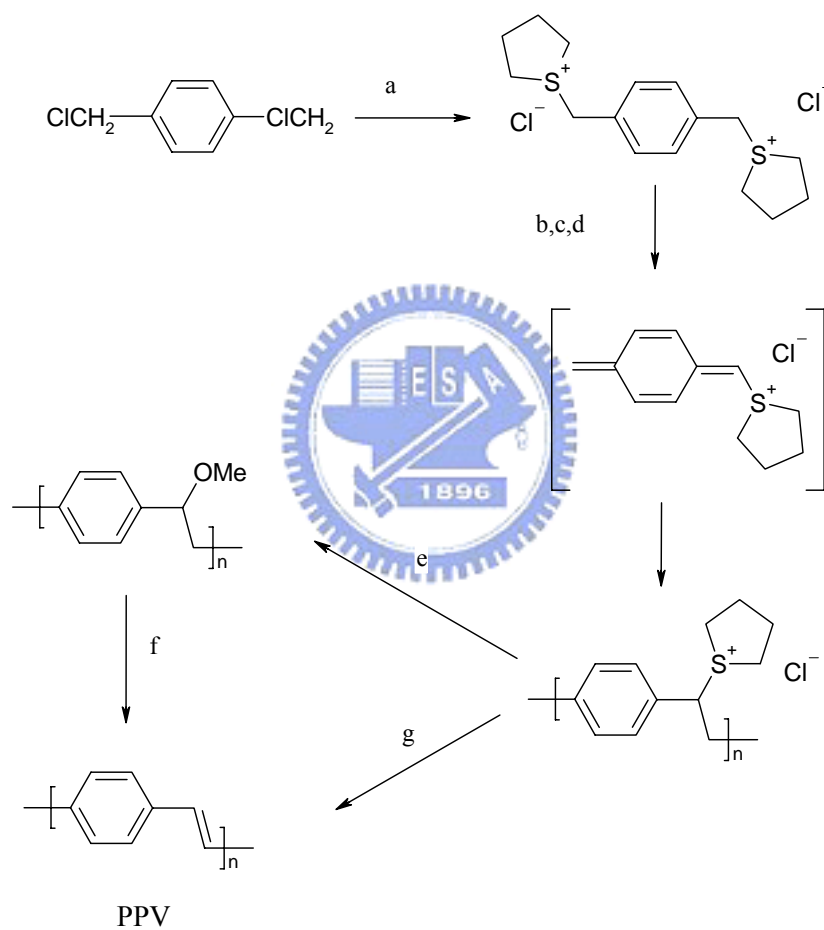
Scheme 1. MEH-PPV的合成途徑

1-2. PPV 及其衍生物的研究

由於PPV不溶於一般的有機溶劑，不容易處理，無法如同一般製作PLED元件時，使用旋轉塗佈來製備具良好穿透率的薄膜，須採用Wessling

發展的sulfonium前趨物合成途徑²(Scheme 2.)，為先將可溶性的前趨物塗佈在元件表面上，再經過加熱及真空狀態下，形成PPV高分子薄膜。由前趨物轉換為PPV的熱處理過程中，若有氧氣的存在，則會產生化學缺陷，使甲氧基氧化為羰基，羰基會淬熄(quench)發光而使PPV的發光效率變差⁷。

為了增加溶解度，使PPV能適用旋轉塗佈來製備具良好穿透率的

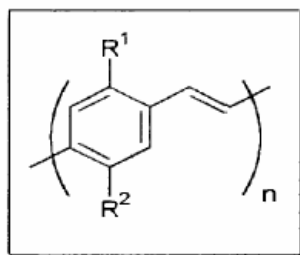


a. Tetrahydrothiophene, MeOH, 65 °C; b. NaOH, MeOH/H₂O or Bu₄NOH, MeOH, 0 °C;
 c. Neutralization (HCl); d. dialysis (water); e. MeOH, 50 °C; f. 220 °C, HCl_(g)/Ar. 22 h;
 g. 180-300 °C, vacuum, 12 h

Scheme 2. PPV的合成途徑

薄膜，Ohnishi⁸及 Braun、Heeger⁶兩團隊隨後發表以 PPV 為主幹的可溶性高分子，這些可溶性高分子不再需要以前趨物在高溫下製備元件，可避免

化學缺陷發生。在側鏈中引進長碳鏈醚基或脂肪族長碳鏈(如圖 A-2.)，可避免共軛主鏈間堆疊，提升發光效率，然長碳鏈的導入也導致玻璃轉移溫度(T_g)降低。



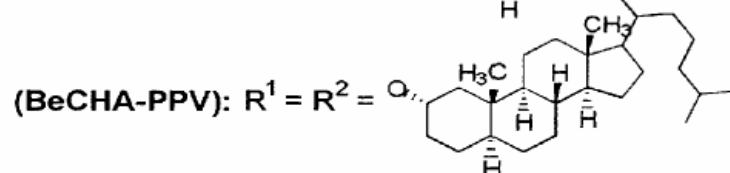
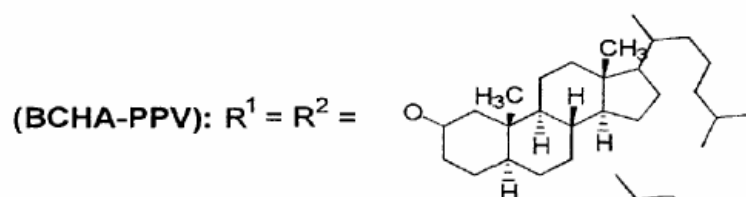
(MEH-PPV): $R^1 = OCH_3$

$R^2 = O-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

(BEH-PPV): $R^1 = R^2 = O-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

(BuEH-PPV): $R^1 = C_4H_9$

$R^2 = O-CH_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

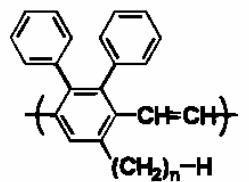


(DEO-PPV): $R^1 = R^2 = O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$

圖 A-2. 具長碳鏈醚基或脂肪族長碳鏈取代的可溶性 PPV 衍生物

另外，以芳香族取代基為側鏈導入 PPV，不僅可降低共軛長度，具可溶性，同樣也避免主鏈間堆疊而降低發光效率。Hsieh⁹ 於 1998 年發表以 2,3-diphenyl 為側鏈的 PPV 衍生物(見圖 A-3.)，此高分子在製成薄膜後的光化學量子效率高達 65%。Peng¹⁰ 於隔年發表以 2-biphenyl 為側鏈的 PPV 衍生物(見圖 A-4.)，其高分子在溶液態及薄膜態的量子效率皆高於 50%，最

高達到 77%。這顯示芳香族的立體效應(steric effect)使得主鏈 PPV 及側鏈兩者之間相互交錯，這樣的三維結構不僅避免 PPV 主鏈間的堆疊，也降低因堆疊而產生的 self-quenching process。另外，Mikroyannidis^{11,12}(見圖 A-5.) 及 Bao⁴ 則都導入巨大的苯環基團側鏈於主鏈上，龐大的側鏈基團能有效阻斷主鏈和側鏈間的共軛，產生藍位移，使得螢光光譜的最大波長皆坐落在藍光區，為發藍光的 PPV 衍生物。



- a) $n = 6$, DP6-PPV
- b) $n = 8$, DP8-PPV
- c) $n = 10$, DP10-PPV

圖 A-3. Hsieh 發表含苯環取代基之可溶性 PPV 衍生物

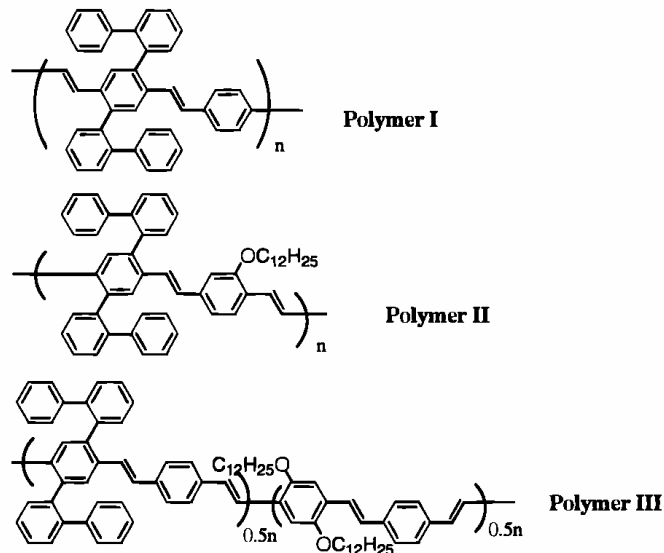


圖 A-4. Peng 發表含雙苯環取代基之可溶性 PPV 衍生物

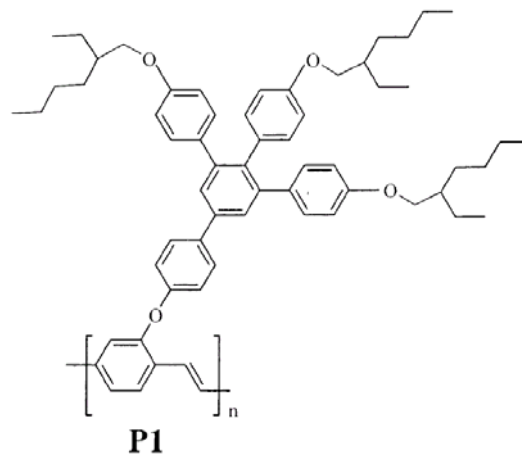


圖 A-5. Mikroyannidis 發表含巨大苯環基團之可溶性 PPV 衍生物

可溶性的PPV 型高分子，其聚合方法除了Wessling聚合外，還可利用 Gilch 等人¹³改良的去鹵化氫縮合聚合反應或Wittig反應¹⁴等，他們的反應溫度均不高，而且可使得分子量提高，又因為溶解度好所以加工也更容易。

1-3. 研究動機

對一全彩顯色器而言，必須具備紅、藍、綠三原色，現今，綠光及紅光高分子發光材料在元件表現上已達到高亮度、高效率及超過一萬小時的壽命；相較之下，目前藍光高分子材料並無法成功的運用在商業上¹⁵，這是因為藍光需要較大的能階差(band gap)、較高的驅動電壓，因此藍光材料必須具有更佳的热穩定性、高效率與抗氧化能力。PPV本身具有良好的機械性質，但其溶解度及光色仍需要修飾，因此本研究以PPV為主鏈，在2,5-位置導入Müllen type的dendron取代基^{16, 17}(見圖 A-6.)，除了在熱性質方面提高玻璃轉移溫度和增加熱穩定性外，亦可減少高分子因堆疊而降低發光效率，及影響光色的純度。此外，dendron的導入亦希望可以造成立體障礙，

讓分子鏈產生扭曲角度，阻斷高分子主鏈和側鏈間的共軛，產生藍位移，以達到調節光色的效果。而為了使元件的製程簡化，我們希望合成出可溶於一般溶劑的高分子，以便使用旋轉塗佈的方法來製作元件，因此我們在Müllen type的dendron取代基上導入烷氧鏈增加溶解度，期使能合成出一高效率的可溶性PPV藍光發光材料。

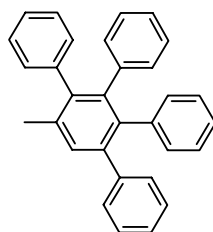
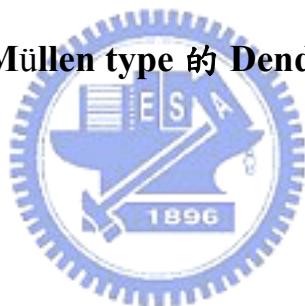


圖 A-6. Müllen type 的 Dendron 側鏈取代基



第二章 實驗

2-1. 藥品

<i>p</i> -Anisil	購自 TCI
Hydrobromic acid (HBr)	購自 聯工
<i>N, N</i> -Dimethyl formamide	購自 Aldrich
2-Ethylhexyl bromide	購自 ACROS
Potassium carbonate	購自 SHOWA
Magnesium sulfate	購自 SHOWA
1,3-Diphenylacetone	購自 Lancaster
1,4-Dioxane	購自 Tedia
Tetrabutyl ammonium hydroxide (Bu ₄ NOH)	購自 Lancaster
<i>N</i> -Bromosuccinimide	購自 Aldrich
2,2'-Azobis(isobutyronitrile) AIBN	購自 TCI
Carbon tetrachloride	購自 SHOWA
Potassium <i>tert</i> -butoxide (<i>t</i> -BuOK)	購自 Lancaster
Benzyl bromide	購自 Lancaster



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) 經過乙酸乙酯再結晶，並在 60 °C 的真空下烘乾。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

2-2. 使用儀器

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

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

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

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。以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 Perkin Elmer TGA Pyris 1 儀器。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀(GPC)

使用 Waters 410 Differential Refractometer，Waters 600 Controller，和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 Polystyrene 當標準品，THF 為沖提液。

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-4500 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. 紅外光光譜儀 FT-IR

使用 Perkin Elmer spectrum one FTIR spectrometer。

2-2-12. 曝光機

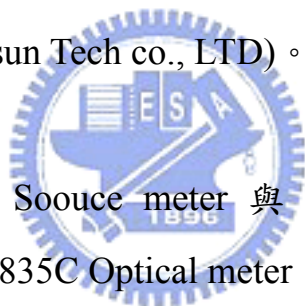
型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七貿股份有限公司。

2-2-13. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

2-2-14. 元件測量

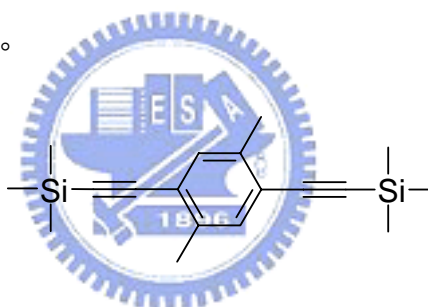
使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。



2-3. 合成部分

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

將 2,5-dibromo-*p*-xylene (2.00 g, 7.57 mmol), trimethylsilyl-ethyne (3.21 ml, 22.73 mmol), piperidine (35 mL), 三乙胺 (95 mL), 甲苯 (25 mL) 加入三頸瓶, 加熱至 50 °C, 快速攪拌 10 分鐘, 並以氮氣置換反應瓶內氣體。降溫後加入 PPh₃ (70 mg), CuI (135 mg), Pd(PPh₃)₄ (350 mg), 110 °C 下攪拌 24 小時。降溫後, 將反應液滴入 200 mL 水中, 以乙酸乙酯 (50 mL × 3) 萃取, 取有機層, 加入硫酸鎂_(s) 除水, 濃縮, 以正己烷進行管柱層析分離得 0.90 g, 產率 39.8 %。



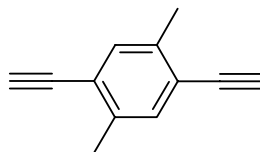
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.26 (s, 18 H), 2.35 (s, 6 H), 7.27 (s, 2 H). (附圖 1)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 0.1, 19.9, 99.6, 103.9, 123.0, 132.9, 137.6. (附圖 2)

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

將化合物 A1 (0.90 g, 3.02 mmol), 碳酸鉀 (1.00 g, 7.25 mmol), 加入甲醇 (9 mL), THF (15 mL), 室溫下攪拌 24 小時。反應溶液滴入 50 mL 水中, 以乙酸乙酯 (25 mL × 3) 萃取, 取有機層, 加入硫酸鎂_(s) 除水, 濃縮, 烘乾

得 0.42 g，產率 90.1 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 2.36 (s, 6 H), 3.30 (s, 2H), 7.28 (s, 2 H). (附圖

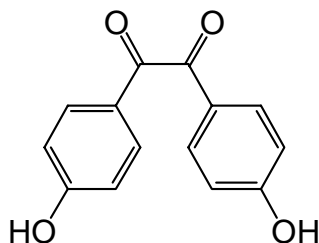
3)

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

4)

1,2-di(4-hydroxyphenyl)-1,2-ethanedione，化合物 A3

將 *p*-anisil (10.00 g, 36.99 mmol)，溶於 HBr 水溶液(40 mL)，HBr/醋酸溶液(33%，60 mL)，加熱至 110 °C，反應 8 小時。反應結束，冷卻至室溫，將反應液倒入蒸餾水(300 mL)中，過濾收集沉澱，得白色固體產物 6.53 g，產率 72.9 %。

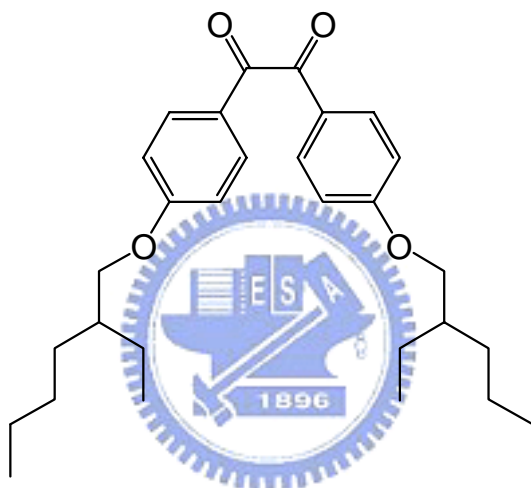


^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 6.92 (dt, 4H, $J = 9.3, 2.3$ Hz), 7.73 (dt, 4H, $J = 9.3, 2.3$ Hz), 10.82 (s, 2H). (附圖 5)

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 116.1, 124.2, 132.3, 163.9, 193.7. (附圖 6)

1,2-di{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-1,2-ethanedione，化合物 A4

在氮氣下，將化合物 1,2-di(4-hydroxyphenyl)-1,4-ethanedione (6.50 g, 26.83 mmol)，DMF (65 mL)，2-ethylhexyl bromide (13.68 g, 69.77 mmol)，碳酸鉀_(s) (9.62 g, 69.76 mmol)，分別置入雙頸瓶中，升溫至 120 °C，反應 48 小時。反應結束，冷卻至室溫，將反應液倒入蒸餾水(250 mL)中，再用乙酸乙酯萃取，取有機層，加入硫酸鎂_(s)除水，以乙酸乙酯：正己烷為 1：100 進行管柱層析分離，得黃色液體產物 9.42 g，產率 75.3 %。



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.85-0.92 (m, 12H), 1.23-1.50 (m, 16H), 1.67-1.76 (m, 2H), 3.89 (d, 4H, *J* = 5.7 Hz), 6.93 (dt, 4H, *J* = 9.5, 2.4 Hz), 7.90 (dt, 4H, *J* = 9.5, 2.4 Hz). (附圖 7)

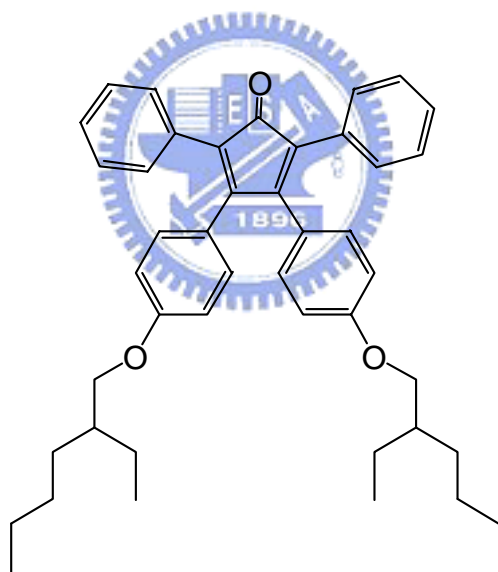
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11.0, 14.0, 23.0, 23.7, 29.0, 30.4, 39.2, 70.8, 114.7, 126.0, 132.3, 164.7, 193.6. (附圖 8)

HREI-MS (*m/z*): [M+H]⁺ calcd for C₃₀H₄₃O₄, 467.3161; found 467.3161.

Anal. Calcd (%) for (C₃₀H₄₂O₄): C, 77.21; H, 9.07. Found: C, 77.04; H, 9.11.

3,4-di{4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienone，化合物 A5

將化合物 A4 (8.00 g, 17.14 mmol)，1,3-diphenylacetone (3.96 g, 18.85 mmol)和 1,4-dioxane (36 mL)加入雙頸瓶中，攪拌至完全溶解。升溫至 80 °C，並加入 Bu₄NOH (35 mL)，在此溫度下持續攪拌一小時。反應結束，冷卻至室溫，將反應液倒入蒸餾水(300 mL)中，再用乙酸乙酯萃取，取有機層，加入硫酸鎂_(s)除水，以乙酸乙酯：正己烷為 1：100 進行管柱層析分離，得黑色固體產物 6.08 g，產率 55.3 %。



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.90-0.97 (m, 12H), 1.30-1.49 (m, 16H), 1.58-1.72 (m, 2H), 3.82 (d, 4H, *J* = 5.8 Hz), 6.72 (dt, 4H, *J* = 9.2, 2.3 Hz), 6.86 (dt, 4H, *J* = 9.2, 2.3 Hz), 7.22-7.27 (m, 10H). (附圖 9)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11.2, 14.2, 23.1, 23.9, 29.2, 30.6, 39.4, 70.6, 114.0, 124.7, 125.0, 127.2, 128.1, 130.2, 131.2, 131.4, 154.2, 159.7, 200.4. (附

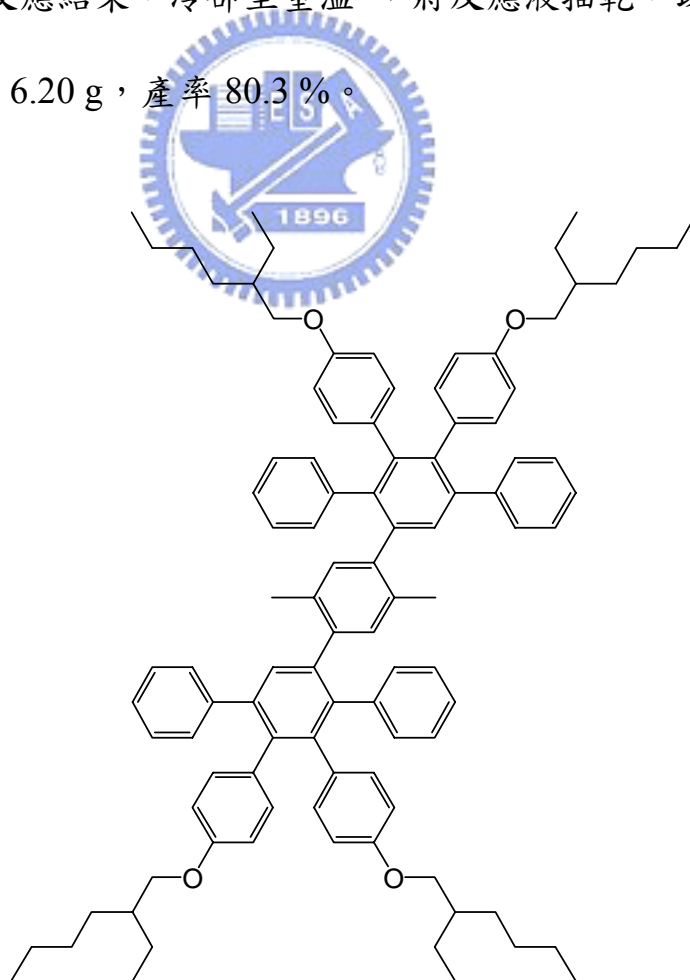
圖 10)

HREI-MS (m/z): $[M+H]^+$ calcd for $C_{45}H_{53}O_3$, 641.3995; found 641.3994.

Anal. Calcd (%) for $(C_{45}H_{52}O_3)$: C, 84.33; H, 8.18. Found: C, 84.38; H, 8.42.

1,4-Dimethyl-2,5-di-{3,4-di[4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-benzene，化合物 A6

將化合物 A5 (10.30 g, 16.07 mmol)，*o*-xylene (80 mL)和化合物 A2 (0.86 g, 5.60 mmol)置入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣三次。升溫至 160 °C，持續攪拌 12 小時。反應結束，冷卻至室溫，將反應液抽乾，以丙酮再結晶，得白色固體產物 6.20 g，產率 80.3%。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.85 (t, 12H, $J = 7.1$ Hz), 0.86 (t, 12H, $J = 7.4$ Hz), 1.26-1.45 (m, 32H), 1.55-1.63 (m, 4H), 1.90 (s, 6H), 3.63 (d, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.66 (d, 4H, $J = 6.1$ Hz), 6.38-6.48 (m, 8H), 6.57-6.89 (m, 20H), 7.11-7.20 (m, 10H), 7.33 (s, 2H). (附圖 11)

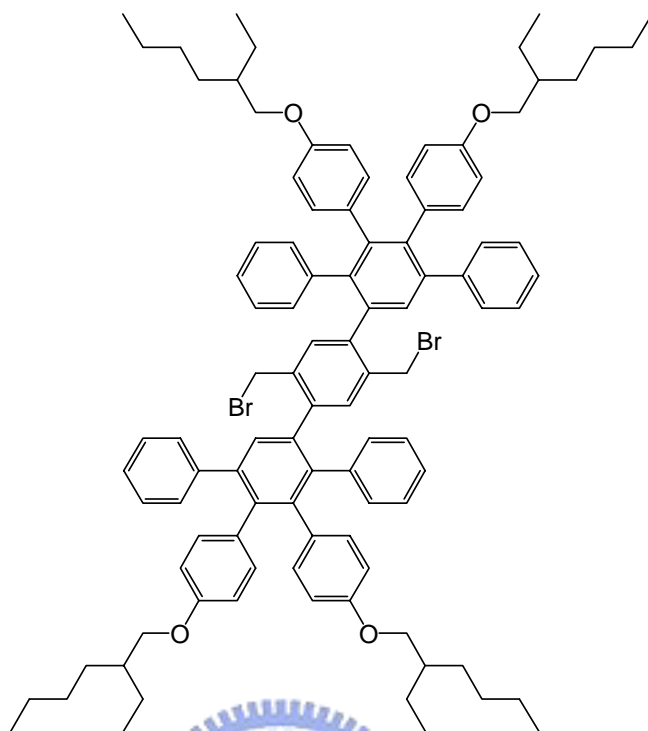
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 11.1, 14.1, 19.8, 23.0, 23.8, 29.1, 30.5, 39.27, 39.3, 70.5, 113.0, 113.2, 125.1, 125.2, 125.9, 126.6, 127.5, 130.0, 130.8, 131.2, 131.4, 131.7, 131.9, 132.1, 132.37, 132.44, 132.6, 132.8, 138.7, 139.7, 139.9, 140.1, 140.2, 140.3, 140.4, 141.1, 142.2, 142.3, 156.8, 157.1. (附圖 12)

HRFAB-MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{115}\text{O}_4$, 1379.8796; found 1379.8793.

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

1,4-Dibromomethyl-{3,4-di[4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-benzene, 化合物 A7

在氮氣下將化合物 A6 (0.70g, 0.51 mmol), *N*-bromosuccinimide (0.18 g, 1.02 mmol), AIBN (10 mg), CCl_4 (20 mL)分別置入雙頸瓶中，加熱迴流 8 小時。反應結束，將反應液冷卻至室溫，過濾，取濾液，濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷為 1：200 進行管柱層析分離，得白色固體產物 0.20 g，產率 25.5 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.84 (t, 12H, $J = 7.6$ Hz), 0.85 (t, 12H, $J = 7.6$ Hz), 1.23-1.44 (m, 32H), 1.55-1.63 (m, 4H), 3.62 (d, 4H, $J = 5.7$ Hz), 3.66 (d, 4H, $J = 6.0$ Hz), 4.11 (d, 1H, $J = 10.4$ Hz), 4.17 (d, 1H, $J = 10.2$ Hz), 4.21 (d, 1H, $J = 10.3$ Hz), 4.27 (d, 1H, $J = 10.1$ Hz), 6.39 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 6.47 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 6.59-6.89 (m, 18H), 7.08-7.17 (m, 10H), 7.30 (s, 2H), 7.39 (s, 2H). (附圖 13)

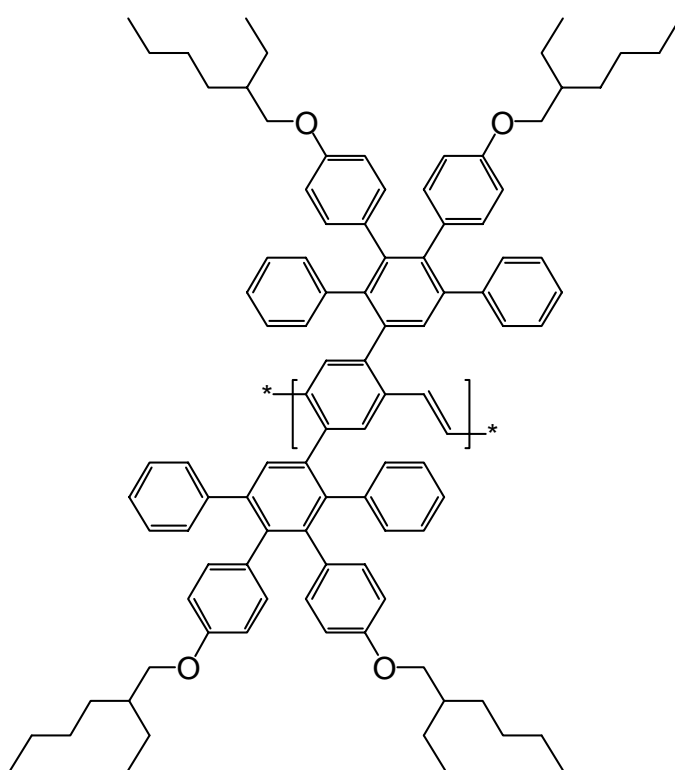
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 11.8, 14.8, 23.7, 24.5, 29.8, 31.1, 31.2, 32.5, 32.6, 39.96, 40.0, 71.2, 113.7, 114.0, 126.2, 126.3, 126.8, 127.6, 128.2, 130.7, 131.2, 131.4, 132.0, 132.3, 132.7, 133.05, 133.1, 133.2, 134.1, 134.3, 135.3, 138.1, 138.3, 140.1, 140.4, 140.5, 140.87, 140.93, 141.1, 142.1, 142.3, 142.5, 142.7, 157.6, 157.9. (附圖 14)

HRFAB-MS (m/z): $[M+H]^+$ calcd for $C_{100}H_{113}^{79}Br_2O_4$, 1535.7005; found 1535.7008.

Anal. Calcd (%) for $(C_{100}H_{112}Br_2O_4)$: C, 78.19; H, 7.35. Found: C, 78.40; H, 7.51.

高分子 PPV-PP

在氮氣下加入化合物 A7 (100mg, 65 μ mol), dry THF (1 ml)加入雙頸瓶中，攪拌至完全溶解。升溫至 55 $^{\circ}C$ ，此時將溶在 THF (1.6 ml) 的 *t*-BuOK(86 mg, 78 μ mol)慢慢滴入雙頸瓶內，持續攪拌 12 小時後，加入 benzyl bromide (11 mg, 60 μ mol)，反應兩小時。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 $CHCl_3$ (~3 mL)後，以甲醇(100 mL)進行再沉澱，過濾，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 48 小時，烘乾，得產物 70 mg，產率 77.0 %。



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (br, 24H), 1.26 (br, 32H), 1.57 (br, 4H), 3.61 (br, 8H), 6.60-7.45 (m, 42H). (附圖 15)

Anal. Calcd (%) for $(\text{C}_{100}\text{H}_{110}\text{O}_4)$: C, 87.28; H, 8.06. Found: C, 84.89; H, 7.85.

第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 化合物 A2 的合成

反應流程如 **Scheme 3** 所示，在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下，將 2,5-dibromo-*p*-xylene 和 trimethylsilyl ethyne 進行 Hagihara-Sonogashira coupling 反應，使兩端的溴置換為具有 $-\text{SiMe}_3$ 保護基的炔基，接著去保護基得到化合物 **A2**。

3-1-2. 化合物 A5 的合成

反應流程如 **Scheme 4** 所示，將 *p*-anisil 和 HBr 反應，反應後形成酚 (phenol)**A3**，接著在 K_2CO_3 鹼性條件下，進行 Williamson ether synthesis，將酚取代為烷基以增加溶解度，而形成化合物 **A4**。最後將化合物 **A4** 和 1,3-diphenyl-propan-2-one 在 1,4-dioxane 下先升溫至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，於此溫度下加入 Bu_4NOH 反應得到化合物 **A5**。

3-1-3. 化合物 A7 的合成

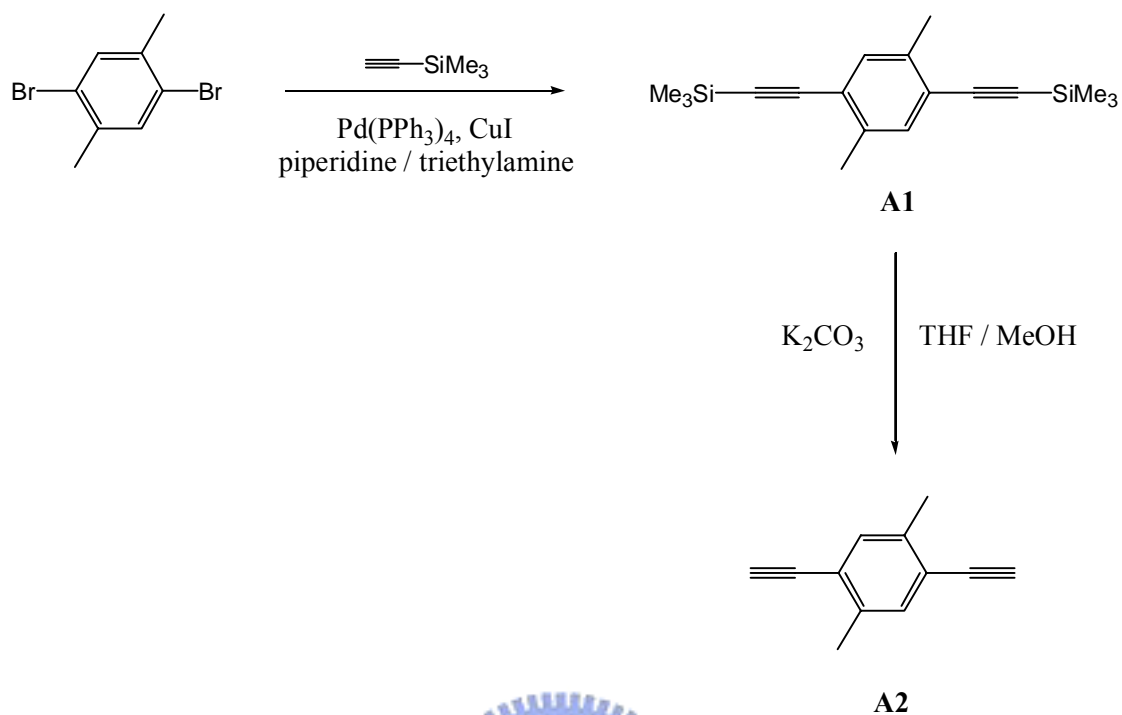
反應流程如 **Scheme 5** 所示，將化合物 **A2** 和 **A5** 溶於 *o*-xylene 中，進行 Diels-Alder 反應得到 **A6**。此種 cyclopentadienone 和 alkyne 的 Diels-Alder 反應是合成苯環很有效的方法。接著將 **A6** 和 *N*-bromosuccinimide (NBS) 反應得到 **A7**，所用的溶劑為 CCl_4 ，其密度較 NBS 小且對 NBS 溶解度不好，在反應之初可以看到 NBS 沉澱在瓶底，反應後之 NBS 變成 succinimide，

密度較 CCl_4 小，因此當觀察到 NBS 消失只剩下 succinimide 懸浮時，即表示反應已完成，之後將 succinimide 過濾，再進一步以管柱分離純化。

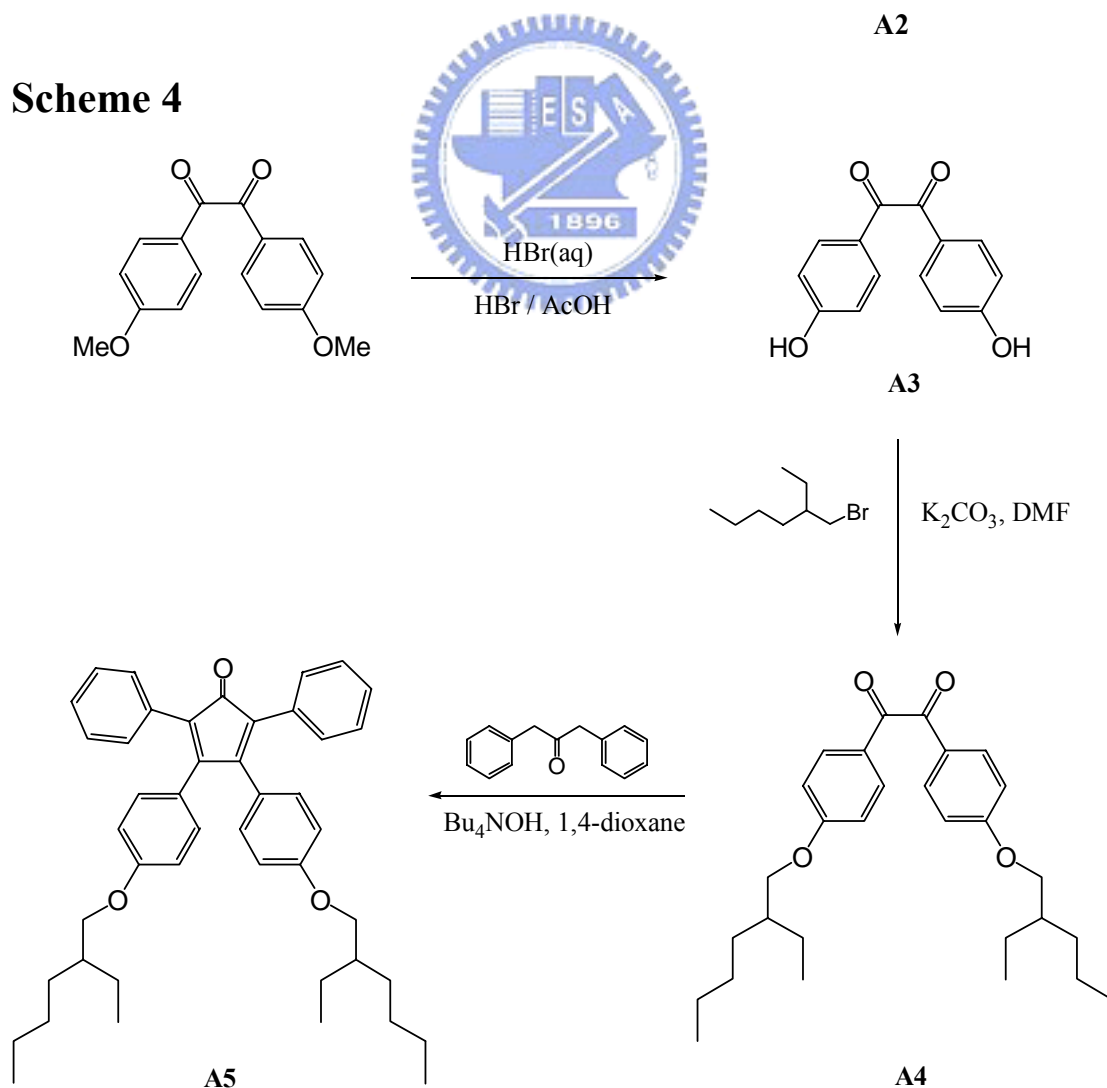
3-1-4. 聚合反應

反應流程如 **Scheme 6** 所示，在強鹼 *t*-BuOK 的催化下進行 Gilch 反應，此聚合方法需要過量的強鹼來確保縮合結構的生成，所以，鹼在此處不僅扮演縮合試劑也是去鹵化氫試劑。值得注意的是單體 **A7** 具有高度的立體障礙，所以必須在加熱的條件下反應。先將 **A7** 於氮氣下溶在 THF 中，於 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 時將過量的鹼快速打入反應液中，反應液於幾分鐘後轉為帶強烈綠色螢光的混濁液體，並且在反應結束前加入 benzyl bromide 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。

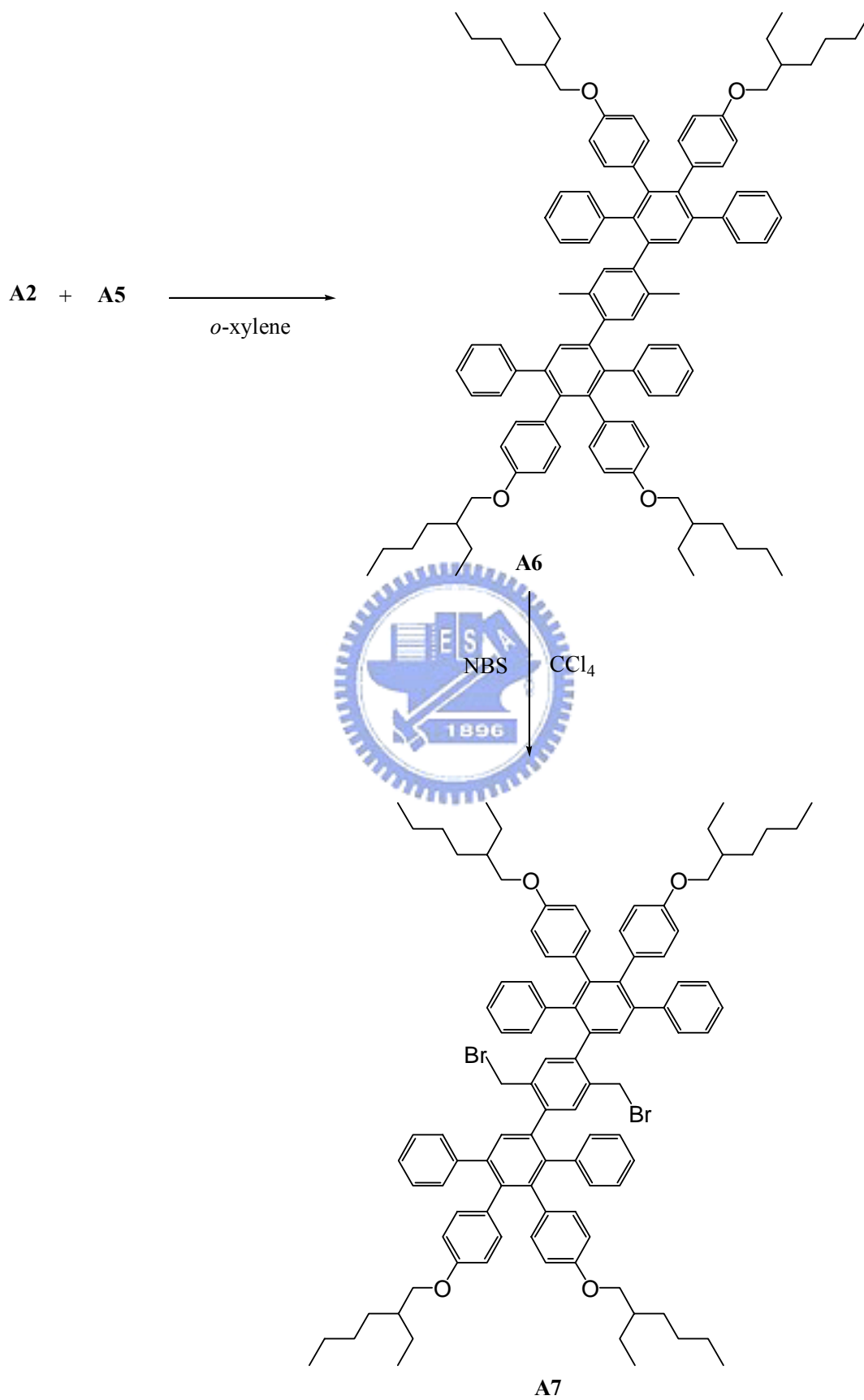
Scheme 3



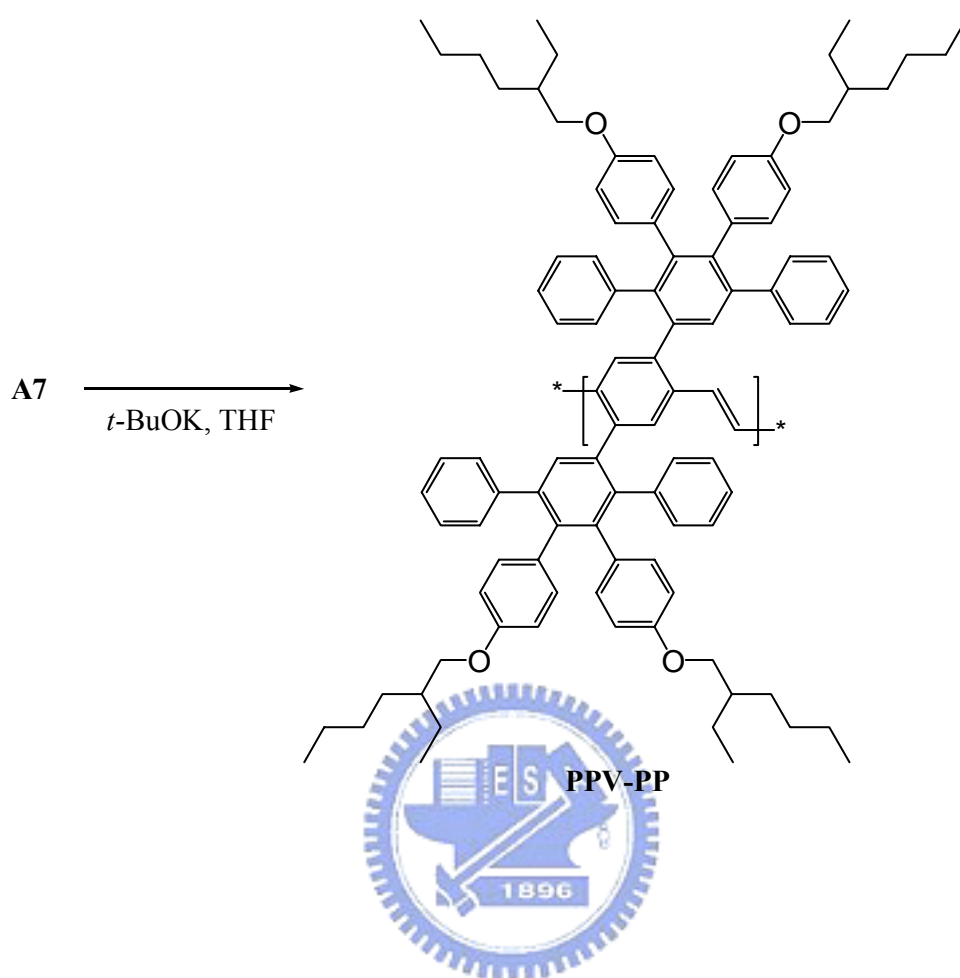
Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6



3-2. 物理性質

3-2-1.DSC 量測

高分子的物理性質和分子量大小有關，故藉由 GPC 的測量可以得到一個相對於標準樣品(PS)的相對分子量。在此，以 polystyrene 為標準品，THF 為沖提液，流速為 1 mL/min，分子量訊號為標準品內插而得到相對值。

由 GPC 所量測的數目平均分子量為 150052，展現高分子量，顯示 PPV-PP 雖含有剛性、巨大的 dendron 側鏈基，但於外側另導入四條柔軟的烷氧碳鏈，使得聚分子的結構雖然剛硬，仍維持良好的溶解度，其聚合過程不因溶解度不佳而受限¹⁸。

GPC 測量結果如表 A-1.所示：

表 A-1. PPV-PP 之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	M_w/M_n
PPV-PP	15.0	35.8	2.38

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

我們可由 TGA 和 DSC 得知此聚合物之熱性質，結果如表 A-2.和圖 A-7.所示。從 TGA 測量得知，PPV-PP 在 5 %與 10 %的重量損失溫度分別在 327 °C 及 346 °C，具不錯的熱穩定性，由此結果推測四條柔軟烷氧鏈的導入對 PPV-PP 的熱穩定性並未造成明顯的破壞。在 DSC 量測中，升溫至 300 °C 仍未觀察到 T_g ，推測可能是側鏈兩個巨大、剛硬的 dendron 基團，導致主鏈太剛硬，造成分子因吸熱而擾動的行為不明顯，因此由 DSC 無法明顯判讀出 T_g 的溫度範圍。此外，根據 Mikroyannidis, J. A. 在 2003 年 *Chem. Mater.* 所發表的論文¹²，文中 P2(結構見圖 A-8.)的 T_g 為 176 °C，因其結構和 PPV-PP 相似，推測 PPV-PP 的玻璃轉移溫度(T_g)，應較只接一邊 dendron 側鏈的 P2 高。

表 A-2. PPV-PP 之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	T_g	$T_{d(-5\%)}$	$T_{d(-10\%)}$
PPV-PP	----	327 °C	346 °C

T_g ：玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

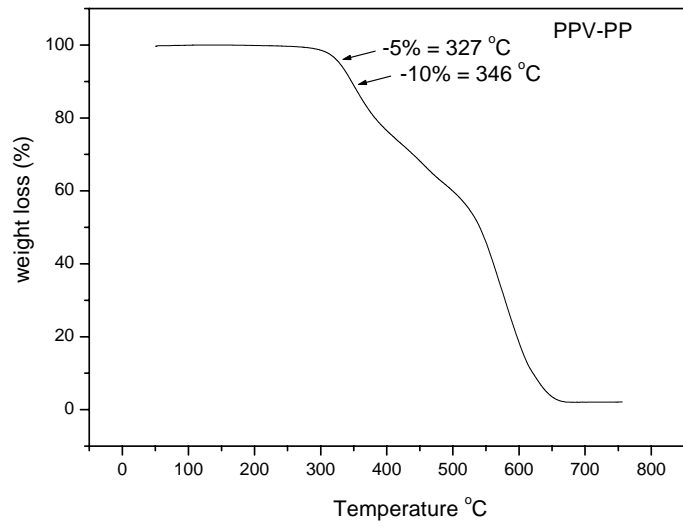


圖 A-7. PPV-PP 之 TGA 圖

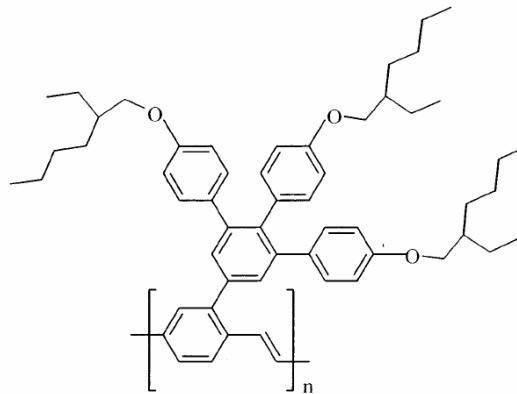


圖 A-8. P2 之結構圖

3-2-3. 溶解度測試

PPV-PP 對於有機溶劑的溶解度如表 A-3 所示，在常溫下，對於大部分的有機溶劑均具有不錯的溶解度，如 THF、CHCl₃、toluene、chlorobenzene，應是 PPV-PP 於側鏈中導入巨大、剛硬的 dendron，使得主鏈之間減少作用力，及末端四條柔軟的氧烷鏈，使得 PPV-PP 可全溶於一般常見的溶劑中。

表 A-3. PPV-PP 之溶解度測試

Polymer	CHCl ₃	Toluene	THF	Chlorobenzene
PPV-PP	++	++	++	++

++:溶解， +:加熱溶解， -+:加熱部分溶解， --:不溶。

3-3. 光學性質

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 1.0 % (w/w)，以 2.5×2.5×0.15 cm³ 的石英玻璃當作基質，以轉速 2700 rpm / 25 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

3-3-1. PPV-PP 高分子 – UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖 A-9.為此化合物的吸收及放射光譜，其光譜的性質總結於表 A-4。由圖 A-9.可知，在 THF 溶液狀態下，在大約 280 nm 左右的 UV-vis 吸收峰主要來自側鏈 dendron 基團的吸收，而共軛 PPV 主鏈上 $\pi-\pi^*$ 電子躍遷所

造成的吸收則坐落在 444 nm。在溶液狀態下，光激發光在 503 nm、532 nm 均具有明顯的放射峰，分別代表的是 0-0，0-1，分子鏈間單重態的轉移¹⁹。薄膜態的吸收光譜與溶液態的吸收光譜幾乎相同，而放射光譜在 510 nm、545 nm 均具有明顯的放射峰，從溶液態及薄膜態之最大放射波長只相差 7 nm，顯示我們所導入的巨大側鏈基團可以有效的阻止主鏈間的堆疊，避免紅位移現象。另外，將 PPV-PP、MEH-PPV²⁰ 在薄膜態的放射光譜相比較，發現 PPV-PP 的放光較 MEH-PPV 藍位移 85 nm，顯示 dendron 側鏈基能阻斷主鏈和側鏈間的共軛，產生藍位移現象。

3-3-2. PPV-PP 高分子-主鏈與側鏈之能量轉移

如圖 A-10.所示，化合物 A6 在 366 nm 有明顯的放射峰，與 PPV-PP 的吸收光譜有相當程度的重疊性，表示激發側鏈也許能夠將能量轉移到 PPV 共軛主鏈上。另外，從實驗發現，PPV-PP 的激發光譜與吸收光譜有很好的重疊性，證明主鏈與側鏈間的確存在有效的能量轉移機制²¹。當我們以側鏈 280 nm 去激發 PPV-PP 溶液時，得到和圖 A-9.相同的螢光光譜，並未發現側鏈的放射，顯示側鏈的能量能有效的傳遞到主鏈，並藉由主鏈放光，使能量能完整的被使用到。

表 A-4. PPV-PP、A6 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	THF	film	THF	film
PPV-PP	280, 444	285, 450	503, 532(sh)	510, 545 (sh)
A6	260		366	

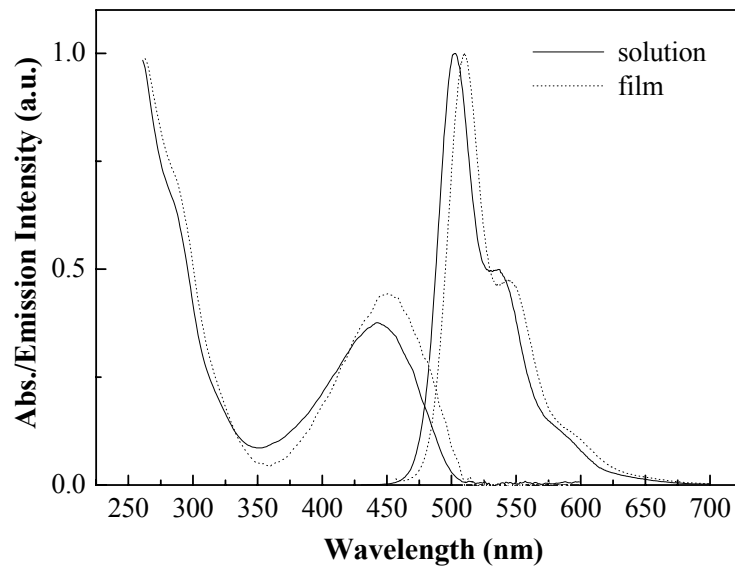


圖 A-9. PPV-PP 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film. UV)、THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

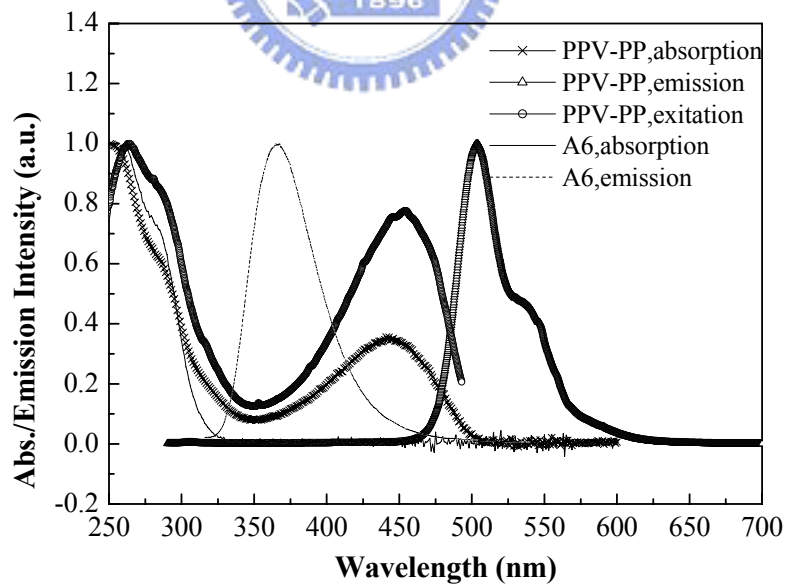


圖 A-10. PPV-PP(in THF, excited by 280 nm) , A6(in THF, excited by 280 nm) 之吸收/放射光譜

3-3-3. 量子效率的量測

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²²，即可求知未知物的絕對量子效率。

$$\Phi_s / \Phi_r = (A_r / A_s) \times (I_s / I_r) \times (Q_r / Q_s)$$

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，量子效率換算結果如下表：

表 A-5. PPV-PP 之相對量子效率

polymer	Φ (solution) ^a	Φ (solution) ^b	Φ (thin film) ^c
PPV-PP	0.51	0.48	0.46

a : 溶液態之量子效率，以 quinine sulfate ($\Phi_f = 0.53$ in 0.1 N sulfuric acid) 為標準所得之相對值²²

b : 溶液態之量子效率，以 coumarin 6 ($\Phi_f = 0.78$ in ethanol) 為標準所得之相對值²³

c：固態之量子效率，標準品為 9,10-diphenyl anthracene (DPA) / PMMA
=1/300，以 CHCl_3 為溶劑配成重量百分比為 15 % 之溶液，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15$
 cm^3 的石英玻璃當作基值、轉速 3000 rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石英玻璃。
取兩者在 365 nm 為激發波長的 PL 積分值/365 nm 之吸收度所得值比
較，定 DPA 薄膜之量子效率為 0.83²⁴ 所得相對值

由上表可知 PPV-PP 在 THF 溶液中所量測的量子效率(Φ_F)約為
0.5，較 Mikroyannidis et al.¹² 的 P2 ($\Phi_F = 0.10$)高，在薄膜態所量測的量子
效率(Φ_F)為 0.46，也較 PPV ($\Phi_F = 0.15$)及 MEH-PPV ($\Phi_F = 0.27$)高²⁵，
由於側鏈 dendron 的立體效應，使得主鏈 PPV 及兩邊側鏈兩者之間相互
交錯，這樣的三維結構不僅避免 PPV 主鏈間的堆疊效應，進而降低因
堆疊而產生的 self-quenching process^{9,10}，使得量子效率較文獻上優異。

3-4. IR 吸收光譜

將高分子: KBr = 1:10，經混合研磨後，加壓製成薄片，以紅外光從 500
~ 4000 cm^{-1} ，掃描十次，經傅利葉轉換所得之光譜。

藉由 IR 吸收光譜的測量，可得到分子中官能基的吸收波長，由光譜的
分析，即可得知分子中是否含有特定之官能基。為了判斷含共軛雙鍵的 PPV
衍生物 PPV-PP 為順式(cis-CH=CH ~873 cm^{-1})或反式(trans-CH=CH ~970
 cm^{-1})構形²⁶，所以我們對 PPV-PP 進行了 IR 之吸收光譜測量，所測得圖譜
如圖 A-11.所示。

由圖 A-11. 中可發現，在 $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ 有一微弱但明顯的吸收出現，在 $\sim 873\text{ cm}^{-1}$ 則無訊號出現，這證明經由 Gilch reaction 所聚合而成的高分子 PPV-PP 具有反式結構，而由文獻我們也可觀察到經 Wittig reaction 所合成之 PPV 共聚物通常含有順式及反式兩種構形^{26,27}。因此，由上述結果可知 Gilch reaction 較適於發展規則的分子構形。

另外，對於化合物 A6 也做了 IR 吸收光譜的測試，如圖 A-11. 所示，由此圖可發現，在 $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ 並無發現任何訊號，此結果說明反式結構的生成是經由 Gilch reaction。

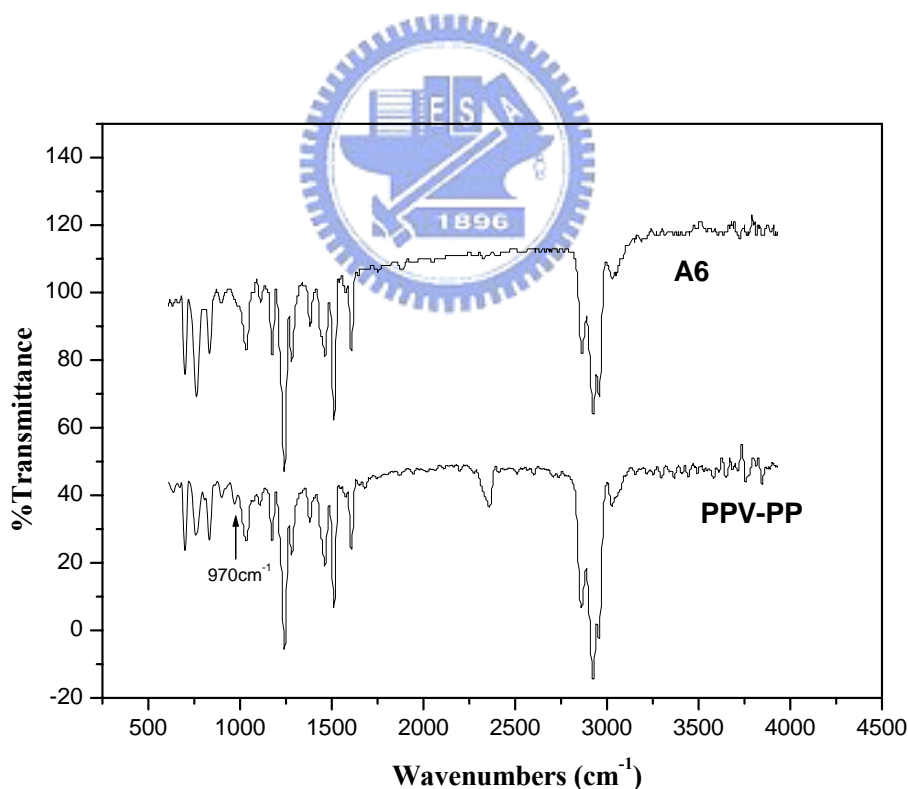


圖 A-11. PPV-PP 的 IR 光譜圖

3-5. 電化學性質--氧化還原電位測量

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

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

配置 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF₆) 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 CHCl₃ 溶液，以 2000 rpm/10 sec 旋轉塗佈於工作電極上，Ag/Ag⁺為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺)為內參考電位，以碳電極為工作電極，白金絲為導電電極，掃瞄速率為 50 mV/s，掃描範圍介於-300 ~ 1800 mV 與-300 ~ -3000 mV。

由所測得的 CV 圖來讀取氧化起始電位(E_{onset}^{ox})、還原起始電位(E_{onset}^{red})，並利用下列公式來計算 HOMO/LUMO 值^{21a}，其中氧化起始電位(E_{onset}^{ox})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc⁺)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階。

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

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

以 PPV-PP 為例，經過 ferrocene 標準品校正後所得的 E_{onset}^{ox} 為 0.78 V， E_{onset}^{red} 為 -2.38 V，以上述公式求得 HOMO = -5.58 eV，LUMO = -2.42 eV，表 A-6。

由圖 A-12. 中及數據分析可見，PPV-PP 在陰極部分是不可逆的 (irreversible)，其還原起始電位為 -2.38 V，而氧化電位亦是不可逆，氧化起始電位為 0.78 V。由比較得知，含 dendron 側鏈基團的 PPV-PP，其 HOMO 及 LUMO 值皆高於 MEH-PPV⁴。

表 A-6. PPV-PP 薄膜態的氧化還原電位及 HOMO、LUMO

	UV(on set)		E_{onset}^{red} , (V) ^a	E_{onset}^{ox} , (V) ^a	HOMO, (eV) ^b	LUMO, (eV) ^c	E_g^{el} , (eV) ^d
	λ_{onset} , (nm)	E_g^{opt} , (eV)					
PPV-PP	524	2.36	-2.38	0.78	- 5.58	-2.42	3.16

^aPotential values are versus Fc/Fc⁺.

^bHOMO determined from onset oxidation.

^cLUMO determined from onset reduction.

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

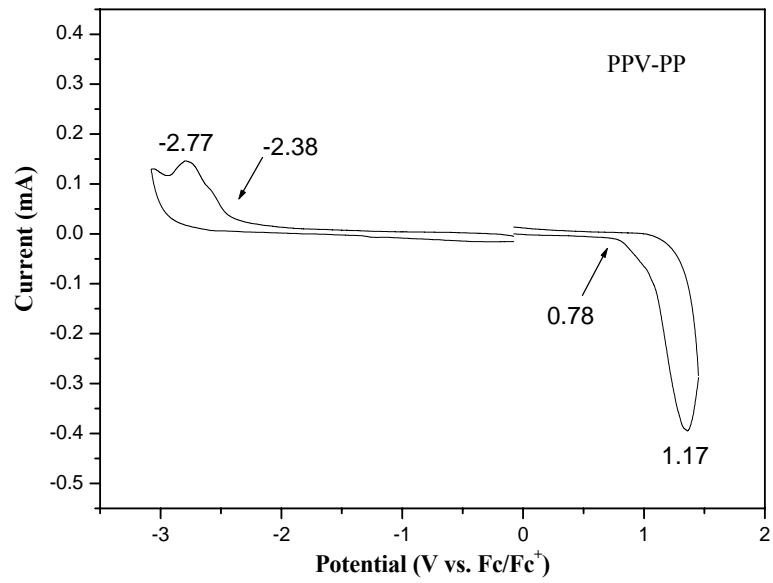


圖 A-12. PPV-PP 薄膜態之 CV 圖



3-6. 薄膜熱穩定性測量

為了解 PPV-PP 薄膜之熱穩定性，以 3-3 節方式製備薄膜，測量加熱前後放射光譜，然後於氮氣下在 150 °C 加熱 20 小時，並比較加熱前後放射光譜之變化。

一般來說，複合激子會提供一非輻射緩解的途徑，使得製成元件時，降低放射效率，是由一個受激發的發光體和鄰近未被激發的發光體互相作用形成激發複合體而得，可經由薄膜態加熱一段時間後，於較長波的放射光譜中觀察到此一現象¹⁸。

由圖 A-13. 中可發現，PPV-PP 在 150 °C 加熱 20 小時後放射波形均無明顯改變，證明剛硬側鏈的導入不僅有助於熱穩定性的提升，也阻止了堆疊效應與激發複合體的放光產生。

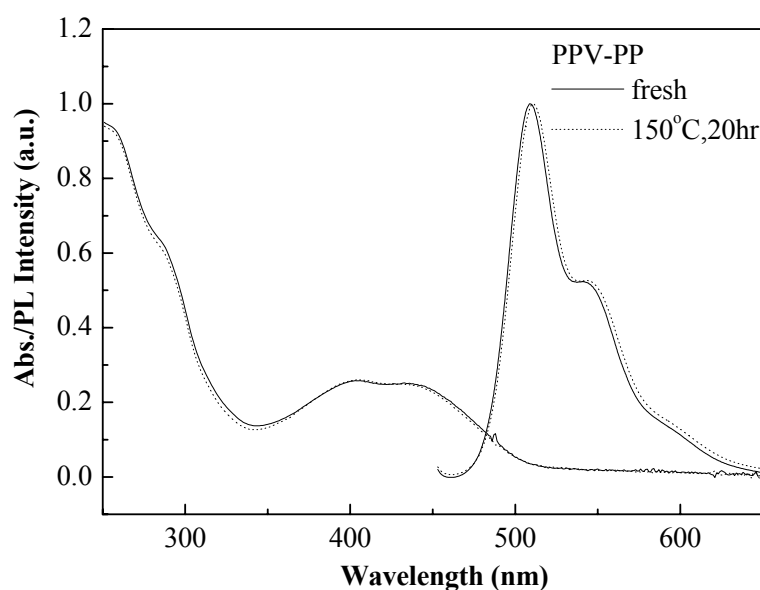


圖 A-13. PPV-PP 薄膜態熱穩定性比較圖

3-7. 元件電激發光性質

我們將 PPV-PP 製成元件，並探討其結果性質，結構如下所示：

ITO/PEDOT (35 nm)/PPV-PP (160 nm)/Mg:Ag(10:1, 100 nm)/Ag (100 nm)

其中，PEDOT 為電洞注入層(hole injection layer)，幫助電洞從陽極注入。

Ag 為保護層(protection layer)。

元件 EL 光譜如圖 A-14.所示，最大放射波長為 513 nm，549 nm 處有一披肩(shoulder)，其 CIE 座標(0.30, 0.62)，為一發綠光的元件材料，波形和 PL 幾乎重疊，此結果顯示 EL 和 PL 的輻射緩解過程(radiative decay process)皆來自單態光激子(singlet exciton)的放射²⁸。另外，在外加電壓操作下，元件會產生熱，當超過材料的 T_g 點則會產生不可逆的破壞，使得元件壽命和光色受到影響；而 PPV-PP 元件隨著電壓增加，其 EL 並沒有太大改變，這和我們在熱薄膜性質的觀察相同，顯示所導入的側鏈取代基不僅有助於熱穩定性的提升，並且阻隔主鏈間的堆疊，維持元件光色的穩定。

此外，元件的 Luminance efficiency、亮度對電流密度的特徵圖譜見圖 A-15.，當電流密度為 89.3 mA/cm^2 時，其亮度達到 1562 cd/m^2 ，元件效率為 1.75 cd/A 。在電流密度 42.6 mA/cm^2 時，達到最大元件效率為 1.93 cd/A ，此時亮度為 824 cd/m^2

雖然，由實驗結果我們並未得到一高效率發藍光的 PPV 材料元件，但其良好的元件穩定性對於應用於光電上，實有助益，未來，我們將嘗試調整側鏈結構來達到最佳的元件結果。

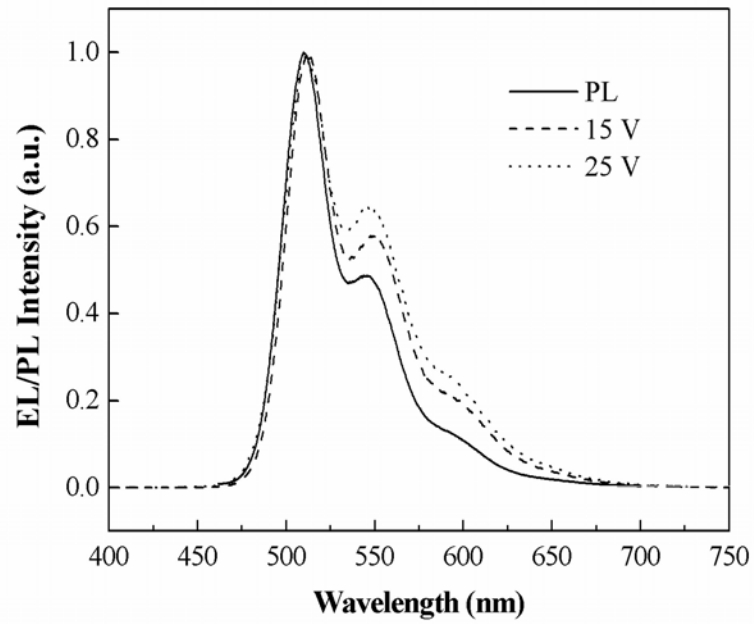


圖 A-14. PPV-PP 之 PL(in thin film)及在不同電壓下之 EL 疊圖

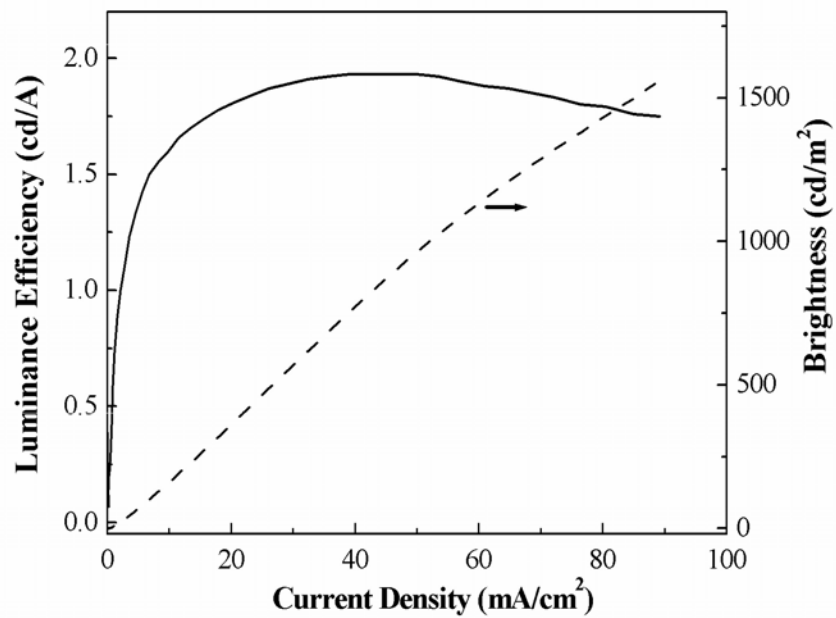


圖 A-15. PPV-PP 之 Luminance efficiency 及亮度對電流密度圖

第四章 結論

我們成功藉由 Gilch reaction 合成出一高分子量的 PPV 衍生物 PPV-PP，其結構除了主鏈聚對苯乙烯，並於側鏈導入巨大的 dendron 取代基及四條烷氧鏈。巨大側鏈基的導入不僅可降低主鏈間的作用力，並有助於熱穩定性的提升，而烷氧鏈的加入則可增加溶解度。

在光物理方面，其溶液態和薄膜態的放射光譜兩者最大放射波長只相差 7 nm，顯示我們所導入的側鏈基團可有效的阻止高分子鏈間的堆疊，而其薄膜態的放射光譜又較 MEH-PPV 藍位移 85 nm，顯示 dendron 側鏈基能有效阻斷主鏈和側鏈間的共軛。另外，由激發側鏈的實驗中，發現側鏈的能量能有效的傳遞到主鏈，並藉由主鏈放光，使能量能完整的被使用到。

從 IR 吸收光譜中，發現在 $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ 有一微弱但明顯的吸收出現，為反式結構，在 $\sim 873\text{ cm}^{-1}$ (順式結構)則無訊號出現，證明經由 Gilch reaction 所聚合而成的高分子 PPV-PP 不僅具有反式結構，也較適於發展規則的分子構形。

元件方面，將 PPV-PP 製程 ITO/PEDOT (35 nm)/PPV-PP (160nm)/Mg:Ag (10:1, 100 nm)/Ag (100 nm)元件，在電流密度 42.6 mA/cm^2 時，達到最大元件效率為 1.93 cd/A ，此時亮度為 824 cd/m^2 。將之在不同電壓的 EL 中量測，發現即使電壓增至 25 V，EL 幾乎沒有改變，表現出不錯的元件

穩定性。由結果得知 PPV-PP 雖然無法將光色調整至預期的藍光區，未來，我們可嘗試導入其他大型的側鏈基團來解決光色問題，並仍維持其 PPV 材料優異的光學性質和熱穩定性。



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. Wessling, R.A. *J. Polym. Sci. polym. Symp.* **1985**, 72, 55.
3. Cimrova, V.; Remmers, M.; Neber, D.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 146.
4. Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L. *Macromolecules* **1993**, 26, 5281-5286.
5. Yan, M.; Rothberg, L. J.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Miller, T. M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 744.
6. Braun, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1991**, 58, 1982.
7. Papadimitrakopoulos, F.; Konstadinidis, K.; Miller, T. M.; Opila, R.; Chandross, E. A.; Galvin, M. E. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1563.
8. Doi, S.; Kuwabara, M.; Noguchi, T.; Ohnishi, T. *Synth. Met.* **1993**, 57, 4174.
9. Hsieh, B. R.; Yu, Y.; Forsythe, E. W.; Schaaf, G. M.; Feld, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 231.
10. Peng, Z.; Zhang, J.; Xu, B. *Macromolecules* **1999**, 32, 5162.
11. Mikroyannidis, J. A. *Macromolecules.* **2002**, 35, 9289.
12. Mikroyannidis, J. A. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1865.
13. Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. *J. Polym. Sci.:A-1* **1996**, 4, 1337.
14. Yang, Z.; Sokolik, I.; Karasz, F. E. *Macromolecules.* **1993**, 26, 1188.
15. Jiang, X. Z.; Liu, S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1813.
16. Berresheim, A. J.; Muller, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747.
17. Morgenroth, F.; Reuter, E.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 631.
18. Shin, D.-C.; Kim, Y.-H.; You, H.; Kwon, S.-K. *Macromolecules* **2003**, 36, 3222.
19. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1365.
20. Sohn, B.-H.; Kim, K.; Choi, D. S.; Kim, Y. K.; Jeoung, S. C.; Jin, J.-I.

Macromolecules **2002**, *35*, 2876

- 21.(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.
- 22.Demas, J. N.; Grosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- 23.Fery-Forgues, S.; Lavabre, D. *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260.
- 24.Kim, Y.; Zhu, Z.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 452.
- 25.(a) Hwang, D.-H.; Kim, S. T.; Li, X.-C.; Chuah, B. S.; DeMello, J. C.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Polym. Prepr.* **1997**, *38* (1), 319.
(b) Samuel, I. D. W.; Rumbles, G.; Collison, C. J.; Crystall, B.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1996**, *76*, 15-18. (c) Gettinger, C. L.; Heeger, A. J.; Drake, J. M.; Pine, D. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1673-1678. (d) deMello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230.
- 26.Fan, Q.-L.; Lu, S.; Lai, Y.-H.; Hou, Y.-X.; Huang, W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6976.
- 27.Peng, Y.; Liao, L.; Ding, L.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6756.
- 28.Baigent, D. R.; Friend, R. H.; Lee, J. K.; Schrock, R. R. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2171.

B 部份

PLED 之高熱穩定性藍光發光材料

第一章 序論

1-2. 前言

自從 1990 年，由 Cavendish 實驗室¹ 首先成功以聚對苯乙烯 (poly(*p*-phenylene vinylene); PPV) 為發光材料，並將其製作成以 ITO /PPV /Ca 的黃綠光單層式高分子發光二極體結構。自此，以共軛高分子為主的發光材料便受到廣大的注意，並成為目前導電高分子的重要應用之一。而較後期的改良元件為插入電洞傳輸層 PEDOT-PSS 的 ITO /PEDOT/ PPV /Ca 雙層式元件結構，如圖 B-1. 所示。

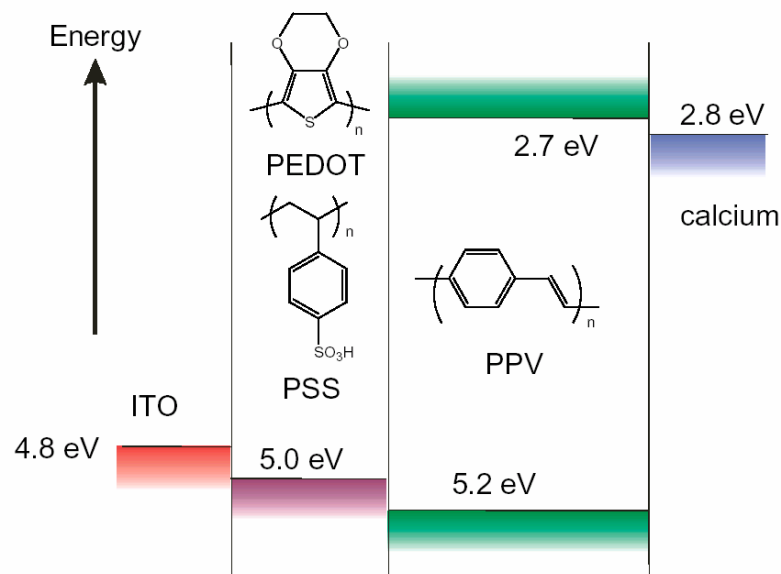


圖 B-1. ITO /PEDOT/ PPV / Ca 之 PLED 元件

對一全彩顯色器而言，必須具備紅、藍、綠三原色，現今，綠光及紅光高分子發光材料在元件表現上已達到高亮度、高效率及超過一萬小時的壽命；相較之下，目前藍光高分子材料並無法成功的運用在商業上²，這是因為藍光需要具備較大的能階差(band gap)，較高的驅動電壓，因此，藍光材料必須具有更佳的热穩定性、高效率與抗氧化能力。目前已有許多藍光高分子材料已廣泛被研究過，例如：poly(*p*-phenylene)s³，poly(vinylcarbazole)s³，poly(oxadiazole)s³，及 polyfluorenes³ 等。其中又以 polyfluorenes 系列為最佳藍光材料。

1-3. 聚芴(Polyfluorene)的歷史回顧

Polyfluorene (如圖 B-2.)可視為 PPP (poly(*p*-phenylene)s)的一種形式，為利用一個碳原子(C-9)連接相鄰的兩苯環，並將之鎖在一個共平面上。此藍光高分子由於具備優異的量子效率及熱穩定性，所以倍受矚目。

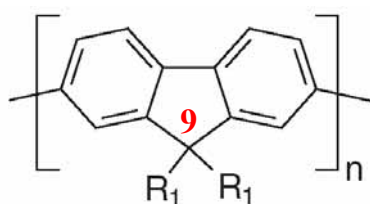


圖 B-2. Polyfluorene 結構

Polyfluorene 其實早在 1989 年，在 Fukuda 實驗室利用 FeCl₃ 為催化劑的條件下合成出來⁴，並在 1991 年首次被製成單層藍光元件⁵，接著 1998 年 Dow 化學公司以 polyTPD 為電洞傳輸層，製成雙層結構，試圖提升元件效率及穩定性⁶。隨後 Polyfluorene 開始被大量的研究與改良，包括在九號碳位置

導入取代基⁷，物理性摻混⁸，導入共聚物⁹，及導入 crosslinking 基團¹⁰ 等。直到目前為止，元件效率已有明顯的提升，從 0.3 %到現今的 1.21 %以上。

1-4. 研究動機

聚芴(Polyfluorene)具有熱穩定性佳，高化學穩定性及優異的量子效率，但是聚芴在加熱、UV 照射或操作電壓下，會因分子堆疊、激發複合體(excimer)的出現或化學缺陷，在光譜 530~540 nm 位置產生額外的放射，影響光純度和光色穩定。因此，本篇研究中，我們在 fluorene 碳九位置導入 xanthene(圖 B-3.)，使成 spiroxanthenefluorene 結構，而中心的九號碳以四面體鍵結向外延伸，使得 fluorene 和 xanthene 互呈 90° 垂直，並以此單體聚合成 PF-S 高分子。Spiroxanthenefluorene 的合成始於 1923¹¹，但不曾應用在 PLED 上，這樣的結構不僅修飾聚芴因平面結構所造成的物理缺陷，增加量子效率，同時九號碳的 spiro-鍵結也避免聚分子因熱、UV 照射或操作電壓下產生化學缺陷而影響材料的色純度及穩定性。另外，2',7'-位置烷氧鏈的導入，也可降低 spiro-結構所造成的溶解度問題。

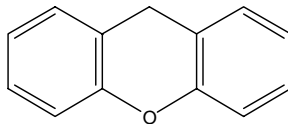


圖 B-3. xanthene 結構

最後，我們更進一步將具有電洞傳輸能力的 carbazole 側鏈基導入 Spiroxanthenefluorene 中，合成出具有電洞傳輸能力的 PF-SC，期盼在電洞注入及熱性質方面都能有所提升。

第二章 實驗

2-1. 藥品

Resorcinol	購自 TCI
Zinc chloride	購自 Merck
1-Bromooctane	購自 Lancaster
Potassium carbonate	購自 SHOWA
<i>N, N</i> -Dimethyl formamide	購自 Aldrich
<i>n</i> -BuLi	購自 ACROS
Magnesium sulfate	購自 SHOWA
Pinacol	購自 Lancaster
Benzene	購自 Tedia
Carbazole	購自 Lancaster
1,6-Dibromohexane	購自 Lancaster
Sodium hydroxide	購自 Lancaster
Aliquat 336	購自 Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自 Lancaster
Benzeneboronic acid	購自 Lancaster



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) 經過乙酸乙酯再結晶，並在 60 °C 的真空下烘乾。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

2-2. 使用儀器

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity 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 Perkin Elmer TGA Pyris 1 儀器。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀(GPC)

使用 Waters 410 Differential Refractometer，Waters 600 Controller，和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 Polystyrene 當標

準品，THF 為沖提液。

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-4500 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. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七貿股份有限公司。

2-2-12. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

2-2-13. 元件測量

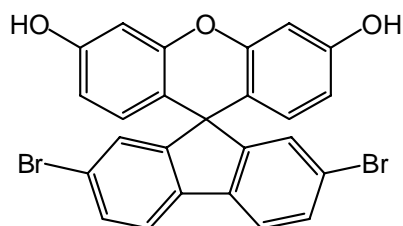
使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

2-3. 合成部分

2,7-Dibromo-9H-spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dihydroxyxanthene)], 化合物 B1

在氮氣下，將化合物 2,7-dibromo-9H-9-fluorenone (6.00 g, 17.71 mmol)，resorcinol (6.82 g, 62.00 mmol)，ZnCl₂ (555 mg, 4.07 mmol)，分別置入雙頸瓶中，升溫至 140 °C，攪拌 2 小時後溶液變成凝固狀，於此溫度下加入濃鹽酸 (20 mL)，繼續反應 1 小時。反應結束，冷卻至室溫，將反應液倒入蒸餾水 (300 mL) 中，過濾收集沉澱，以乙酸乙酯：正己烷為 1：3

進行管柱層析分離，得白色固體產物 5.69 g，產率 61.8 %。



^1H NMR (300 MHz, Acetone- d_6): δ 6.20 (d, 2 H, $J = 8.6$ Hz), 6.39 (dd, 2 H, $J = 8.6, 2.5$ Hz), 6.71 (d, 2 H, $J = 2.5$ Hz), 7.25 (d, 2 H, $J = 1.8$ Hz), 7.58 (dd, 2 H, $J = 8.1, 1.8$ Hz), 7.90 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 8.69 (br, 2H, ArOH). (附圖 16)

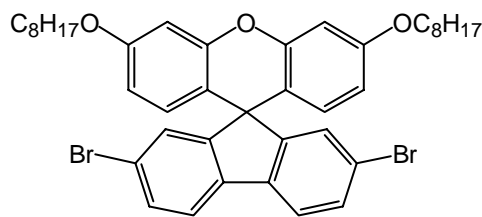
^{13}C NMR (75 MHz, Acetone- d_6) : δ 61.2, 104.5, 113.3, 115.4, 123.4, 123.7, 130.0, 130.1, 132.7, 139.3, 153.4, 159.1, 159.3. (附圖 17)

HREI-MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}_2\text{O}_3$, 519.9310; found 519.9310.

Anal. Calcd (%) for ($\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_3$): C, 57.50; H, 2.70. Found: C, 57.34; H, 3.28.

2,7-Dibromo-9H-spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)], 化合物 B2

在氮氣下，將化合物 **B1** (7.80 g, 14.99 mmol)，1-bromooctane (10.42 g, 53.98 mmol)，potassium carbonate (5.38 g, 38.98 mmol)，DMF (132 mL)，分別置入雙頸瓶中，升溫至 120 °C，攪拌 12 小時。反應結束降至室溫，將反應液倒入 200 mL 水中，用乙酸乙酯萃取，取有機層，加入硫酸鎂_(s)除水，過濾，濃縮。用正己烷：乙酸乙酯為 200：1 進行管柱層析分離，得白色固體產物 7.50 g，產率 67.5 %。



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, 6 H, *J* = 6.1 Hz), 1.27-1.43 (m, 20 H), 1.71-1.80 (m, 4 H), 3.92 (t, 4 H, *J* = 6.5 Hz), 6.23 (d, 2 H, *J* = 8.7 Hz), 6.38 (dd, 2 H, *J* = 8.7 Hz, 2.5 Hz), 6.71 (d, 2 H, *J* = 2.4 Hz), 7.21 (d, 2 H, *J* = 1.5 Hz), 7.45 (dd, 2 H, *J* = 8.1 Hz, 1.7 Hz), 7.58 (d, 2 H, *J* = 8.1 Hz). (附圖 18)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.1, 22.6, 26.0, 29.15, 29.21, 29.3, 31.8, 53.5, 68.2, 101.8, 111.3, 114.7, 121.3, 122.3, 128.6, 129.0, 131.1, 137.4, 151.9, 157.1, 159.3. (附圖 19)

HREI-MS (*m/z*): [M+H]⁺ calcd for C₄₁H₄₇⁷⁹Br₂O₃, 745.1891; found 745.1891.

Anal. Calcd (%) for (C₄₁H₄₆Br₂O₃): C, 65.96; H, 6.21. Found: C, 66.00; H, 6.17.

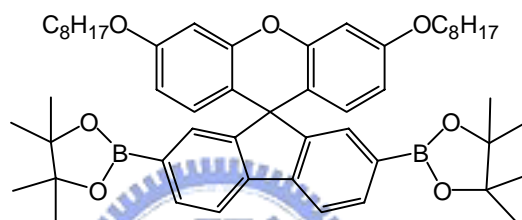
2,7-Diboronic acid-9*H*-spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)] ，化合物 B3

在氮氣下，將化合物 **B2** (4.00 g, 5.35 mmol)及 anhydrous THF (40 mL) 置入 50 ml 三頸瓶中，在-78 °C，用加料漏斗將 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 8.3 mL, 20.75 mmol)慢慢加到攪拌中的反應液中，自然回溫反應 2 小時。再降至-78 °C，用加料漏斗將 B(OBu)₃ (3.33 mL, 12.32 mmol)快速加到攪拌中的反應液，自然回溫下攪拌 12 小時。將反應液倒入 2M HCl_(aq) (120 mL)，於

室溫下攪拌 5 小時。用乙醚萃取，以 MgSO_4 除水、過濾、濃縮。

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)], 化合物 B4

架好 25 mL 二頸瓶、Dean-stark trap、冷凝管及磁石。在氮氣系統下，加入未純化之化合物 **B3**、pinacol (1.36 g, 11.50 mmol) 及 benzene (12 mL) 加熱迴流 2 小時。抽乾後以正己烷做再結晶得白色固體產物 2.19 g，產率 48.6 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (t, 6 H, $J = 6.4$ Hz), 1.25-1.49 (m, 44 H), 1.69-1.78 (m, 4 H), 3.90 (t, 4 H, $J = 6.5$ Hz), 6.17 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 6.29 (dd, 2 H, $J = 8.7, 2.4$ Hz), 6.67 (d, 2 H, $J = 2.4$ Hz), 7.48 (s, 2 H), 7.77 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 7.80 (d, 2 H, $J = 7.6$ Hz). (附圖 20)

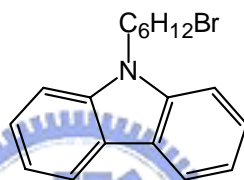
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1, 22.6, 24.8, 26.0, 29.19, 29.2, 29.3, 31.8, 53.1, 68.1, 83.7, 101.5, 111.0, 115.8, 119.4, 129.3, 131.9, 134.4, 142.2, 151.8, 155.9, 158.7. (附圖 21)

HRFAB-MS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{53}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{O}_7$, 841.5386; found 841.5387.

Anal. Calcd (%) for ($\text{C}_{53}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{O}_7$): C, 75.72; H, 8.39. Found: C, 75.51; H, 8.40.

9-(6-Bromo-hexyl)-9H-carbazole，化合物 B5

將 carbazole (3.00 g, 17.94 mmol)，1,6-dibromohexane (13.13 g, 53.82 mmol)，TBAB (231 mg, 717 μ mol)，aqueous 50% sodium hydroxide (9 mL)，benzene (9 mL) 加入雙頸瓶中，於室溫下攪拌 12 小時。反應結束，將反應液倒入蒸餾水(100 mL)中，用二氯甲烷萃取，以 $MgSO_4$ 除水、過濾、濃縮。以乙酸乙酯：正己烷為 1：5 進行管柱層析分離，得白色固體產物 3.78 g，產率 50.8 %。



1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.35-1.47 (m, 4 H), 1.73-1.89 (m, 4 H), 3.33 (t, 2 H, $J = 6.7$ Hz), 4.28 (t, 2 H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (td, 2 H, $J = 7.9, 1.2$ Hz), 7.38 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 7.45 (td, 2 H, $J = 7.6, 1.1$ Hz), 8.09 (d, 2 H, $J = 7.7$ Hz).

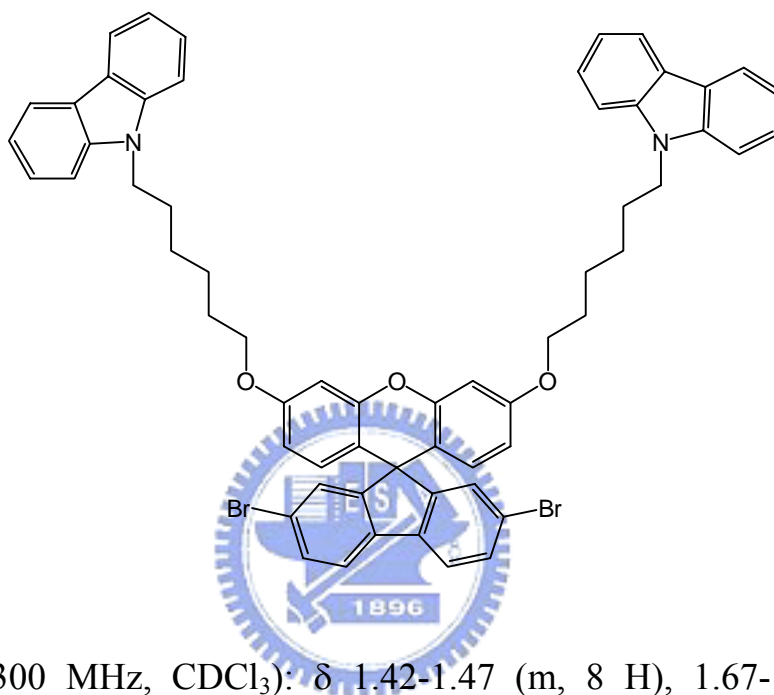
(附圖 22)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 26.4, 27.9, 28.8, 32.5, 33.8, 42.8, 108.6, 118.7, 120.3, 122.8, 125.6, 140.3. (附圖 23)

2,7-Dibromo-9H-spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-bis{[9'-6'-(hexyloxy)-9'H-carbazole]}xanthene)], 化合物 B6

在氮氣下，將化合物 B1 (1.00 g, 1.92 mmol)，化合物 B5 (1.51 g, 3.65 mmol)，potassium carbonate (0.69 g, 4.99 mmol)，DMF (19 mL)，分別置

入雙頸瓶中，升溫至 120 °C，攪拌 3 小時。反應結束降至室溫，將反應液倒入 100 mL 水中，用乙酸乙酯萃取，取有機層，加入硫酸鎂_(s)除水，過濾，濃縮。用正己烷：乙酸乙酯為 4:1 進行管柱層析分離，得白色固體產物 0.97 g，產率 49.4 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.42-1.47 (m, 8 H), 1.67-1.74 (m, 4 H), 1.85-1.94 (m, 4 H), 3.87 (t, 4 H, $J = 6.5$ Hz), 4.30 (t, 4 H, $J = 7.1$ Hz), 6.22 (d, 2 H, $J = 9.0$ Hz), 6.34 (dd, 2 H, $J = 8.6, 2.6$ Hz), 6.67 (d, 2 H, $J = 2.7$ Hz), 7.19 (dd, 2H, $J = 7.8, 1.5$ Hz), 7.21 (dd, 4H, $J = 7.8, 1.2$ Hz), 7.38 (d, 4 H, $J = 7.8$ Hz), 7.42 (dd, 2H, $J = 6.8, 1.1$ Hz), 7.45 (dd, 4H, $J = 7.8, 1.8$ Hz), 7.58 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 8.08 (dt, 4 H, $J = 7.8, 0.9$ Hz). (附圖 24)

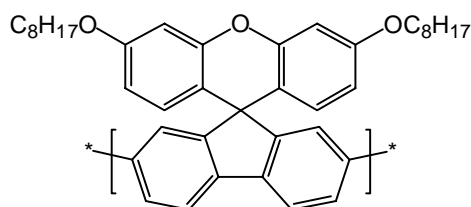
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 25.9, 27.0, 28.9, 29.0, 42.9, 53.4, 67.8, 101.8, 108.6, 111.2, 114.8, 118.7, 120.3, 121.3, 122.3, 122.8, 125.6, 128.6, 128.9, 131.1, 137.4, 140.4, 151.8, 157.0, 159.2. (附圖 25)

HRFAB-MS (m/z): $[M+H]^+$ calcd for $C_{61}H_{53}^{79}Br_2N_2O_3$, 1019.2423; found 1019.2424.

Anal. Calcd (%) for $(C_{61}H_{52}Br_2N_2O_3)$: N, 2.75; C, 71.89; H, 5.15. Found: N, 2.84; C, 71.95; H, 5.43.

高分子 PF-S

將單體 **B2** (88mg, 118 μ mol), 單體 **B3** (100mg, 118 μ mol), dry toluene (2.2 ml), 碳酸鉀_(aq) (2.00 M, 1.1 mL), Aliquat 336 (27 mg, 0.07 mmol) 加入雙頸瓶中, 進行除氧充氮氣。60 $^{\circ}$ C 下, 攪拌至完全溶解。開大氮氣, 快速加入 Pd(PPh₃)₄ (~5mg) 並將反應升溫至 100-110 $^{\circ}$ C, 劇烈攪拌 72 小時。冷卻至室溫, 加入 benzenboronic acid (28 mg, 237 μ mol), 再升溫至 100-110 $^{\circ}$ C 反應 12 小時。降至室溫, 加入 bromobenzene (37 mg, 237 μ mol), 再升溫至 100-110 $^{\circ}$ C 反應 12 小時。反應結束, 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 THF (~4 mL) 後, 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 120 mg, 產率 95.1%。



1H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.88 (br, 6 H), 1.29-1.43 (m, 24 H), 1.75 (br, 4 H), 3.92 (br, 4 H), 6.23-6.34 (m, 4 H), 6.64-6.71 (m, 2 H), 7.24-7.36 (m, 2 H),

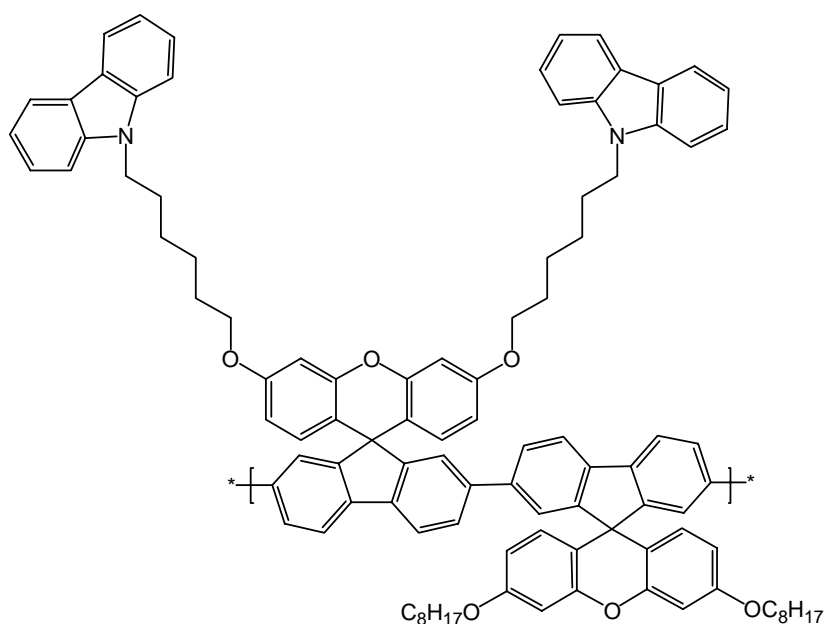
7.40-7.56 (m, 2 H), 7.66-7.80 (m, 2 H). (附圖 26)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.0, 22.6, 26.1, 29.2, 29.3, 29.4, 31.8, 53.8, 68.3, 102.0, 111.1, 116.7, 120.0, 124.1, 127.0, 128.9, 138.4, 141.2, 152.2, 156.5, 159.1. (附圖 27)

Anal. Calcd (%) for ($\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{O}_3$): C, 83.92; H, 7.90. Found: C, 83.04; H, 7.62.

高分子 PF-SC

將單體 **B4** (120 mg, 142 μmol), 單體 **B6** (145 mg, 142 μmol), dry toluene (2.6 ml), 碳酸鉀_(aq) (2.00 M, 1.3 ml), Aliquat 336 (19 mg, 0.05 mmol) 加入雙頸瓶中, 進行除氧充氮氣。60 $^\circ\text{C}$ 下, 攪拌至完全溶解。開大氮氣, 快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~5mg) 並將反應升溫至 100-110 $^\circ\text{C}$, 劇烈攪拌 72 小時。冷卻至室溫, 加入 benzenboronic acid (34 mg, 285 μmol), 再升溫至 100-110 $^\circ\text{C}$ 反應 12 小時。降至室溫, 加入 bromobenzene (44 mg, 285 μmol), 再升溫至 100-110 $^\circ\text{C}$ 反應 12 小時。反應結束, 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。將粗產物溶於四氫呋喃 (~4 mL) 後, 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 151 mg, 產率 92.2 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.83 (br, 6 H), 1.23-1.42 (m, 26 H), 1.55-1.68 (m, 10 H), 1.86 (br, 4 H), 3.84 (br, 8 H), 4.27 (t, 4 H, $J = 6.8$ Hz), 6.26 (br, 8 H), 6.66 (br, 4 H), 7.16-7.20 (m, 8 H), 7.28-7.44 (m, 12 H), 7.64 (br, 4 H), 8.06 (d, 4 H, $J = 7.7$ Hz). (附圖 28)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 22.6, 25.9, 26.0, 27.0, 28.9, 29.1, 29.2, 29.24, 29.3, 30.7, 31.8, 42.9, 53.7, 67.9, 68.2, 102.0, 108.6, 111.1, 116.8, 118.8, 119.9, 120.3, 123.0, 124.0, 125.6, 127.0, 128.8, 138.4, 140.5, 141.2. (附圖 29)

Anal. Calcd (%) for $(\text{C}_{102}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{O}_6)$: N, 1.93; C, 84.61; H, 6.82. Found: N, 2.35; C, 83.95; H, 6.65 .

第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 化合物 B4 的合成

反應流程如 **Scheme 1** 所示，以本實驗室所合成之 2,7-dibromofluorenone 為起始物，在 ZnCl_2 催化下先在九號碳位置接上兩個 resorcinol，並利用濃鹽酸行縮合反應得到化合物 **B1**。再將 **B1** 進行烷化反應形成化合物 **B2**。接著在極乾燥條件下利用 $n\text{-BuLi}$ 移除 2,7-位置兩邊的溴，再和 $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ 反應得到化合物 **B3**，最後將化合物 **B3** 與 pinacol 於苯溶劑中加熱迴流得到化合物 **B4**。

3-1-2. 化合物 B6 的合成

反應流程如 **Scheme 2** 所示，以 carbazole 為起始物，以 Bu_4NBr (TBAB) 當作相轉移催化劑(PTC)，在室溫下和 1,6-dibromohexane 反應得到化合物 **B5**。接著將化合物 **B5** 和化合物 **B1** 在 K_2CO_3 催化下進行烷化反應得到化合物 **B6**。

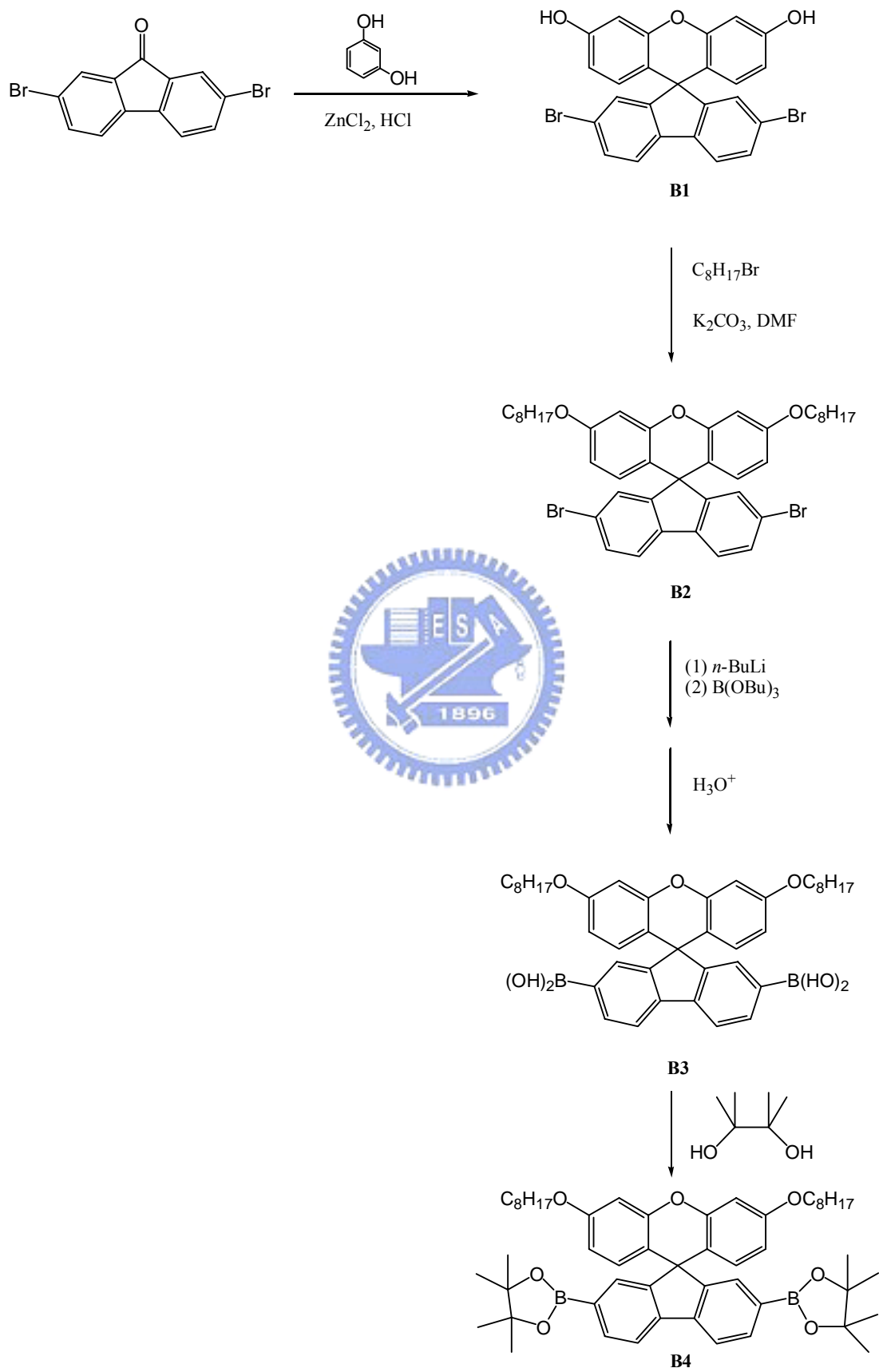
3-1-3. 聚合反應

PF-S、PF-SC 高分子的合成，如 **Scheme 3**、**Scheme 4** 所示，在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的催化下進行 Suzuki coupling 反應，並且在反應結束前加入 benzenboronic 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，以熱丙酮連續萃取 PF-S、PF-SC，

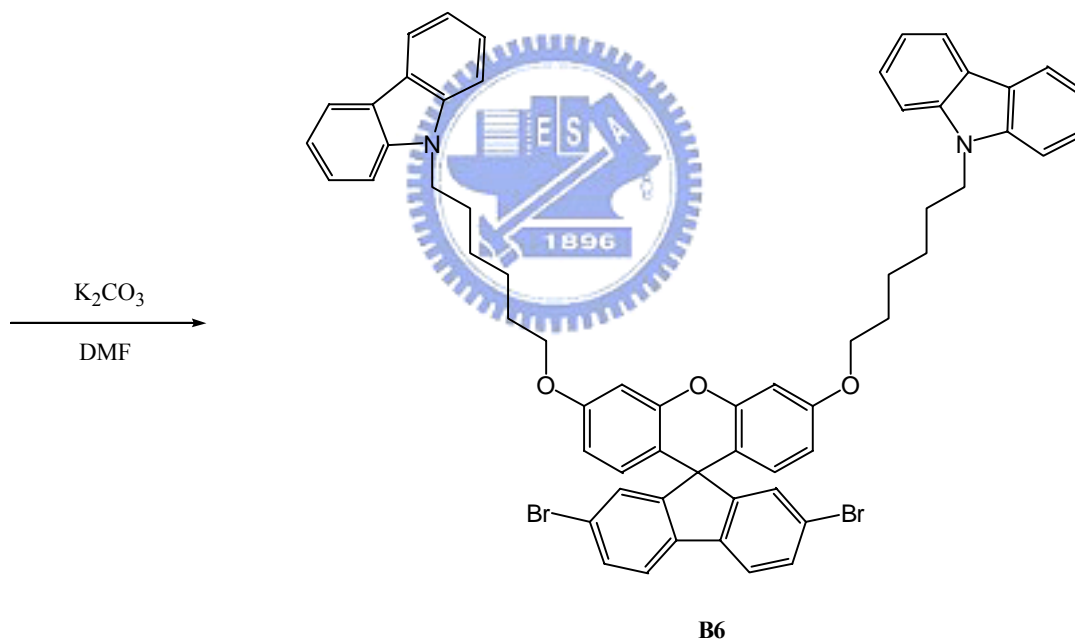
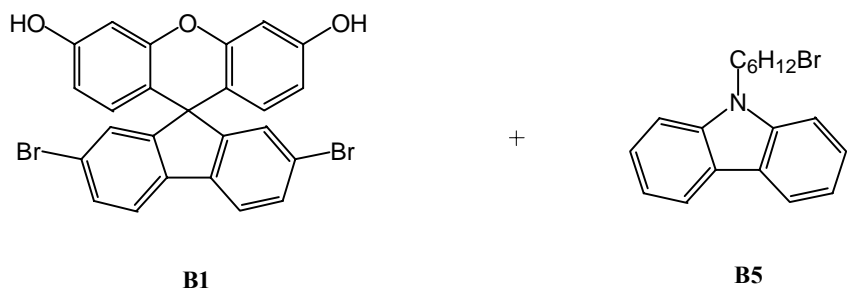
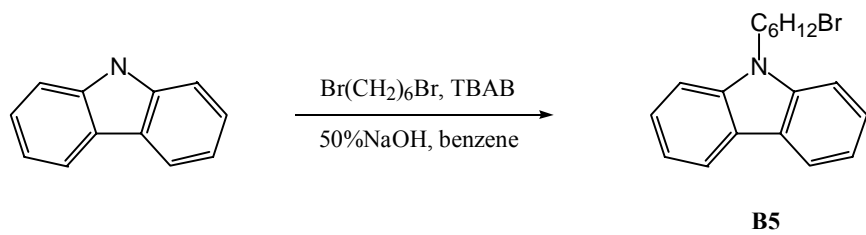
以除去寡聚體(oligomer)及其他不純物。在 PF-S、PF-SC 聚合過程中，發現當聚合時間超過 24 小時後，玻璃管壁上會有沉澱物微量析出，顯示其溶解度不佳，並以 GPC 來追蹤聚合分子量，發現沉澱析出後分子量就不會有太大改變。



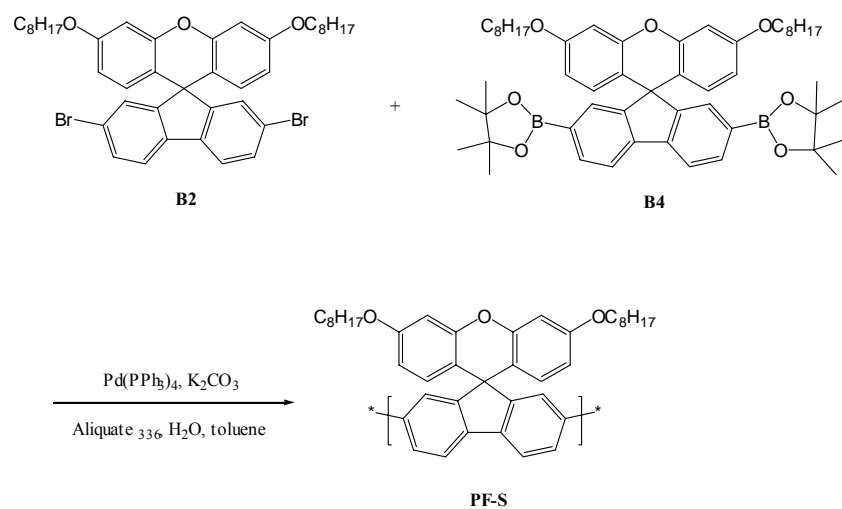
Scheme 1



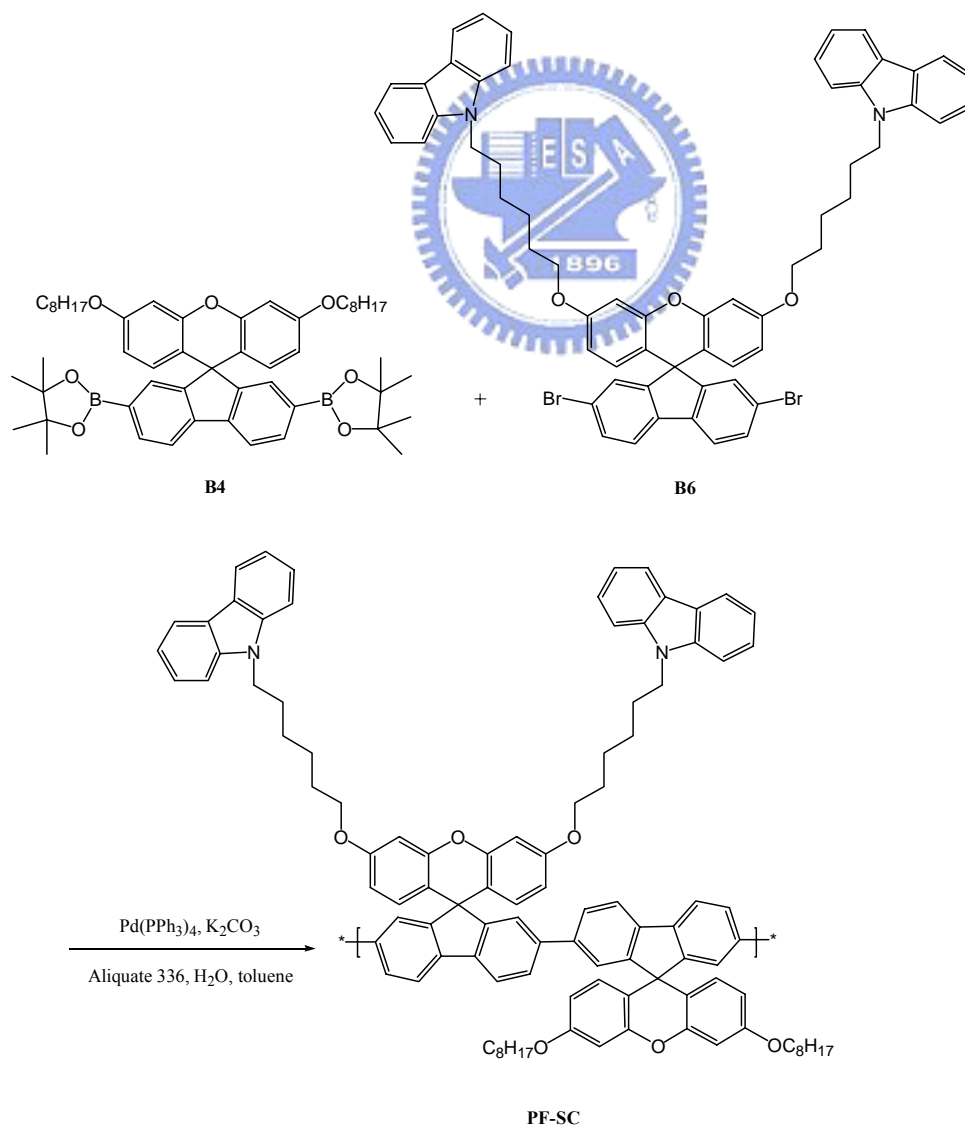
Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4



3-2. 物理性質

3-2-1. GPC 量測

高分子的物理性質和分子量大小有關，故藉由 GPC 的測量可以得到一個相對於標準樣品(PS)的相對分子量。在此，以 polystyrene 為標準品，THF 為沖提液，流速為 1 mL/min，分子量訊號為標準品內插而得到相對值。

由 GPC 所量測的數目平均分子量約在 11000~12000 Daltons，由於此部份聚合物溶解度並不佳，仍有部份未溶於 THF，因此無法測得完整的平均分子量，而實際上的分子量應高於測量值。

GPC 測量結果如表 B-1.所示：

表 B-1. PF-S 與 PF-SC 之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	M_w/M_n
PF-S	1.11	1.60	1.45
PF-SC	1.19	2.03	1.70

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。我們藉由 DSC 及 TGA 的測量可得知此部份聚萘之熱性質。

測量結果如表 B-2.和圖 B-4.~B-7.所示。從 TGA 測量可知，此類高分子在 5 %與 10 %的重量損失溫度皆介於 410~430 °C之間。在 DSC 量測下，PF-S 與 PF-SC 的 T_g 分別為 149.1 與 140.5 °C，皆為 POF($T_g \sim 75$ °C) 的兩倍，因此在 fluorene 碳九位置導入 spiroxanthene 結構，使得分子的剛硬程度增加，並降低分子鏈的擾動，對於熱穩定的提升有明顯的幫助，此外，十號位置的氧也並未對分子的熱穩定性造成破壞。另外，比較 PF-S、PF-SC，發現將 carbazole 導入 PF-SC 中，雖然對熱性質無提升作用，但依然維持極佳的熱穩定性。

表 B-2. PF-S 與 PF-SC 之數據分析表

	T_g ()	$T_{d(-5\%)}$ ()	$T_{d(-10\%)}$ ()
PF-S	149.1	411	433
PF-SC	140.5	412	432

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。

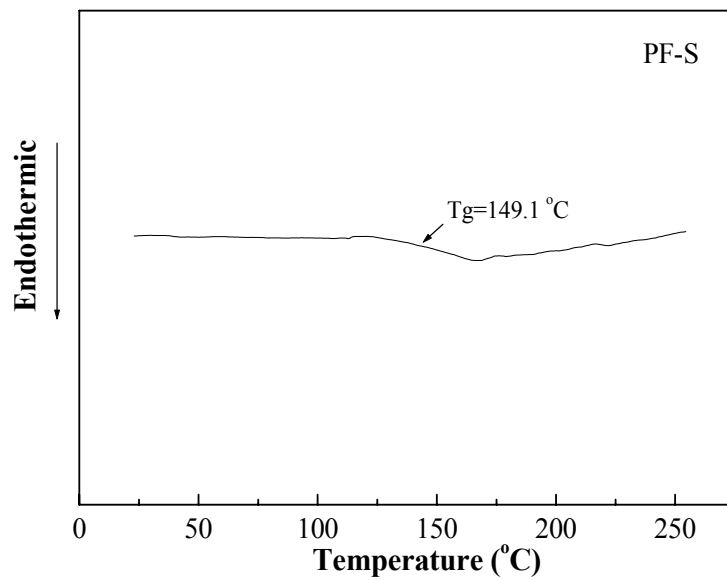


圖 B-4. PF-S 之 DSC 圖

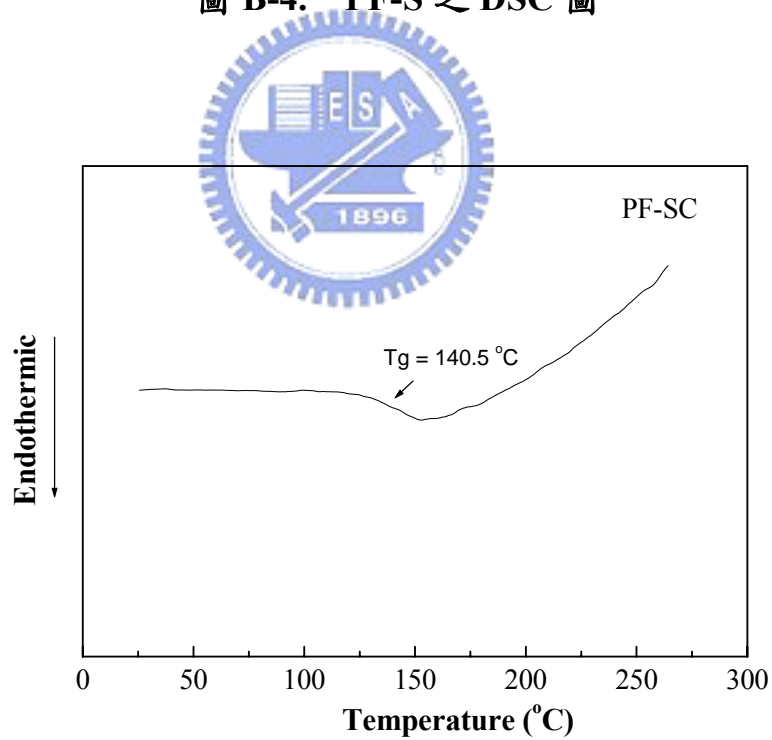


圖 B-5. PF-SC 之 DSC 圖

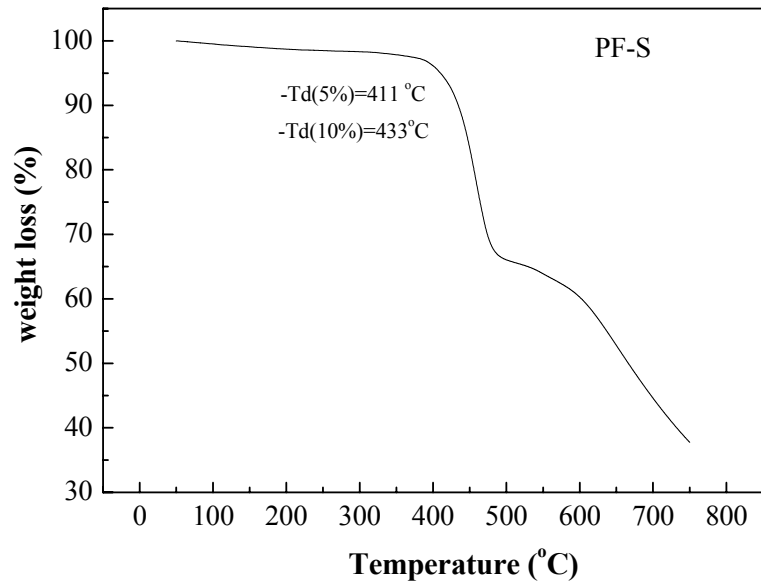


圖 B-6. PF-S 之 TGA 圖

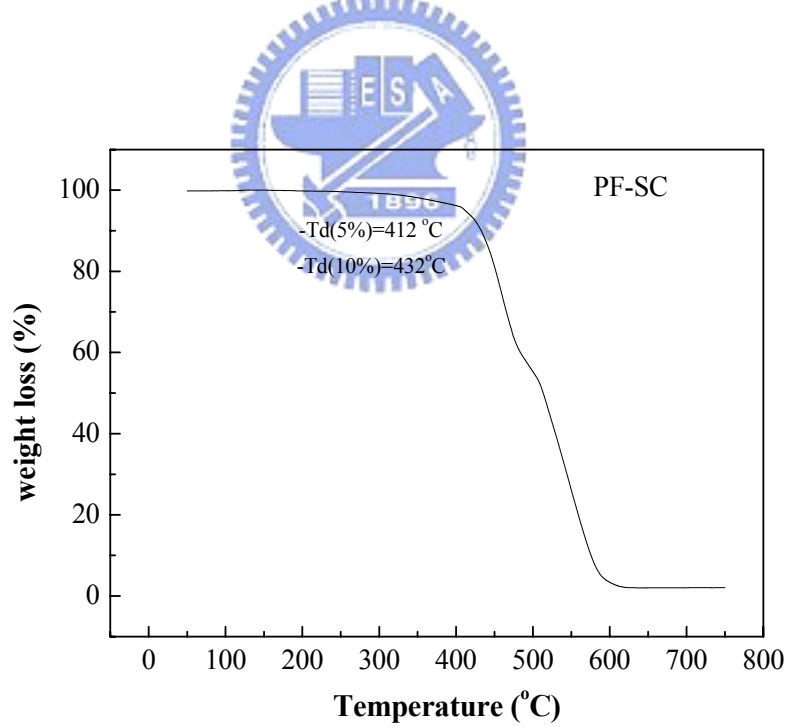


圖 B-7. PF-SC 之 TGA 圖

3-2-3. 溶解度測試

PF-S、PF-SC 高分子對於有機溶劑的溶解度如表 B-3.所示，在常溫下 PF-S 只溶於 chlorobenzene，加熱後才可溶於 CHCl_3 、toluene。PF-SC 在常溫中可溶於 chlorobenzene、 CHCl_3 ，對於 toluene 則需要在加熱情況下才能完全溶解。

此外，從下表溶解度測試可推測 PF-S、PF-SC 雖然含有剛硬的 spiro-結構，但在 spiro 兩旁的 2',7'-位置分別接上具有八個碳的烷氧直鏈，致使溶解度不至於太差。另外，由下表也可發現兩者的溶解度差異不大，顯示將電洞傳輸材料 carbazole 導入聚萘，對於高分子整體的溶解度而言，並無太大差別。

表 B-3. PF-S 與 PF-SC 之溶解度測試

Polymer	CH_2Cl_2	CHCl_3	Chlorobenzene	toluene	THF
PF-S	-+	+	++	+	-+
PF-SC	-+	++	++	+	-+

++:溶解，+:加熱溶解，-+:加熱部分溶解，--:不溶。

3-3. 光學性質

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 1.0 % (w/w)，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15$

cm³ 的石英玻璃當作基質，以轉速 2700 rpm / 25 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

3-3-1. PF-S、PF-SC 聚萘高分子 - UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖 B-8.~ 圖 B-9. 為 PF-S、PF-SC 的吸收與放射光譜，其光譜的總結於表 B-4。由圖 B-8.~ 圖 B-9. 可知，在 CHCl₃ 溶液狀態下，PF-S、PF-SC 聚萘共軛主鏈上， $\pi-\pi^*$ 電子的躍遷所造成的吸收分別坐落在 390 nm、392 nm，由此可知，將 fluorene 碳九位置的兩條烷鏈置換成 xanthene 結構並不會影響主鏈的電子結構，而 PF-SC 側鏈 carbazole 的 UV-vis 吸收峰則分別位在 266、296、349 nm。在 CHCl₃ 溶液狀態下，PF-S 在 418 nm、443 nm、472 nm，PF-SC 在 417 nm、442 nm、473 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¹²，和 POF 的放射光譜幾乎一樣(圖 B-10.)，顯示導入 spiroxanthene 結構不會擾亂苯環基團的共軛¹³，另外，carbazole 側鏈的加入亦不會對 PF-SC 主鏈的放光產生影響。將 PF-S 與 PF-SC 之薄膜狀態的吸收光譜及放射光譜和溶液狀態相比，有些許紅位移現象，顯示薄膜狀態時，分子鏈間的距離較近，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-SC 聚萘高分子 - 主鏈與側鏈間之能量轉移

如圖 B-11. 所示，化合物 B5 在 354、369 nm 有明顯的放射峰，與 PF-SC 的吸收光譜有相當程度的重疊性，為主鏈與側鏈間能量傳輸提供良好的條

件。另外，從光譜發現，PF-SC 的激發光譜與吸收光譜有很好的重疊性，證明主鏈與側鏈間的確存在有效的能量轉移機制¹⁴。進一步，我們以 296 nm 來激發 PF-SC，得到和圖 B-9.相同的螢光光譜，並未發現側鏈的放射，由此可知，側鏈的能量能有效的傳遞到主鏈，並由主鏈放光，使能量能完整的被使用到。

表 B-4. PF-S、PF-SC、B5 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	CHCl ₃	Film
PF-S	390	393	418, 443(sh),472	426, 450(sh),485
PF-SC	266,296,349,392	349, 395	418, 442(sh),473	431, 456(sh),490
POF	389	390	418, 442(sh),474	424, 448(sh)
B5	266,295,332,347		354, 369	

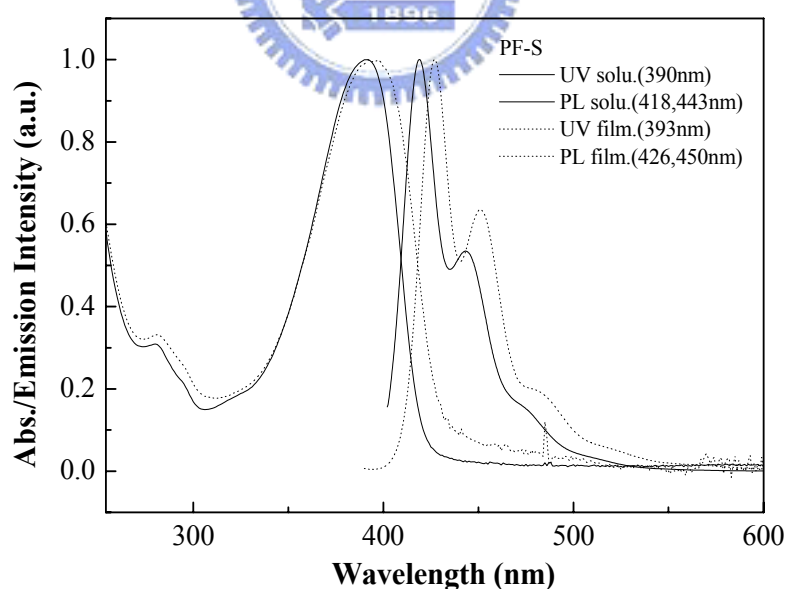


圖 B-8. PF-S 的 CHCl₃ 溶液 UV-Vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜 (film UV)、CHCl₃ 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

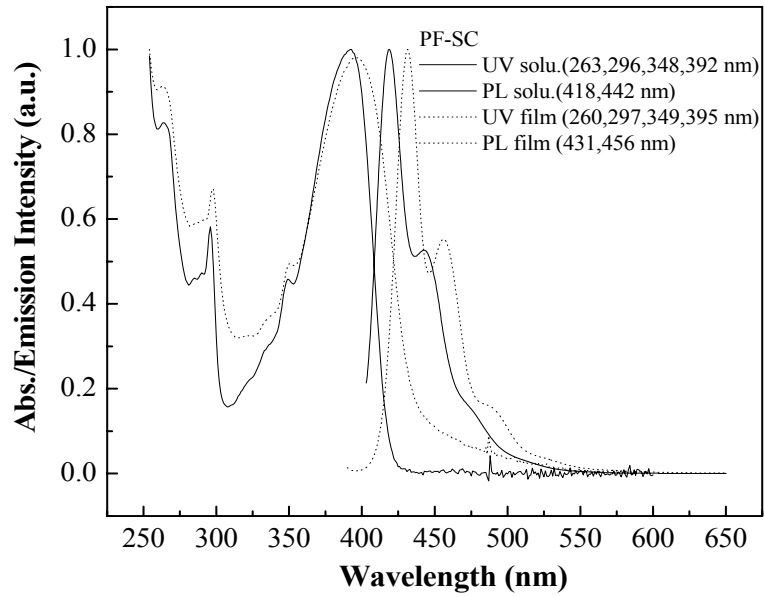


圖 B-9. PF-SC 的 CHCl_3 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、 CHCl_3 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

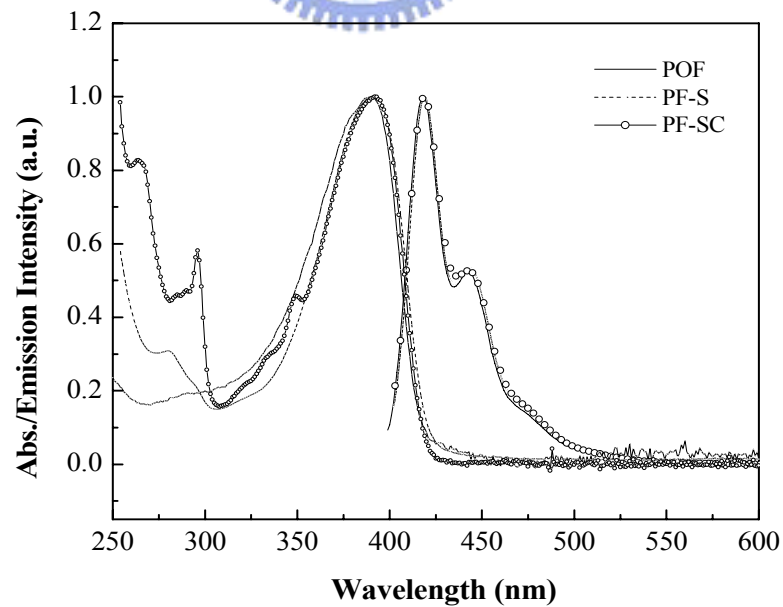


圖 B-10. POF、PF-S、PF-SC (in CHCl_3) 之吸收/放射光譜

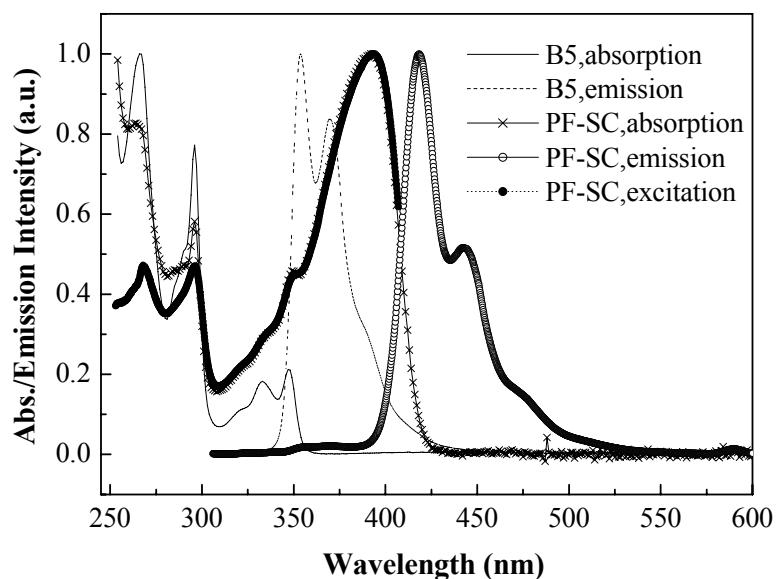


圖 B-11. B5(in CHCl₃)&PF-SC(in CHCl₃, excited by 296 nm; λ_{em}=418 nm)

之溶液態吸收/放射/激發光譜

3-3-4. 量子效率的測量(Quantum yield)

為了得知化合物的量子效率，我們取用一已知且光色相近的化合物作標準品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¹⁵，即可求知未知物的絕對量子效率。

$$\Phi_s / \Phi_r = (A_r / A_s) \times (I_s / I_r) \times (Q_r / Q_s)$$

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，量子效率換算結果如下表：

表 B-5. PF-S、PF-SC 之相對量子效率

	Φ_F (Quantum yield)	
	Solution ^a	Film ^b
PF-S	1.01	0.92
PF-SC	1.25	0.88
POF	0.83	0.55

^a 將 PF-S、PF-SC 溶於 toluene，9,10-diphenylanthracene(DPA)在 cyclohexane 中($\Phi_F = 0.9^{16}$)視作標準品，來換算量子效率。

^b 以 poly(9, 9'-dioctylfluorene)(POF)為標準品，POF 的薄膜態量子效率為 0.55¹⁷。

3-4. 電化學性質—氧化還原電位測量

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

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

配置 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF₆) 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 CHCl_3 溶液，以 2000 rpm/10 sec 旋轉塗佈於工作電極上， Ag/Ag^+ 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) 為內參考電位，以石墨電極為工作電極，白金絲為導電電極，掃瞄速率為 100 mV/S，介於 -300 ~ 1800 mV 與 -300 ~ -3000 mV。

由所測得的 CV 圖來讀取氧化起始電位($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$)、還原起始電位($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$)，並利用下列公式來計算 HOMO/LUMO 值¹⁸，其中氧化起始電位($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$)採用伏特為單位(vs. Fc/Fc^+)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階¹⁹。

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

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

以 PF-S 為例，經過 ferrocene 標準品校正後所得的 $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ 為 0.99 V， $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ 為 -2.50 V，以上述公式求得 $\text{HOMO} = -5.79 \text{ eV}$ ， $\text{LUMO} = -2.30 \text{ eV}$ ，其餘氧化還原電位及 HOMO、LUMO 計算如表 B-6。

從圖 B-12、B-13 中可發現，導入 xanthene 於 fluorene 後，將 polyfluorene(POF) 的還原電位起始值($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) 由 -2.62 eV (V vs. Fc/Fc^+) 降至 -2.50 eV (PF-S)、-2.54 eV (PF-SC)，顯示 PF-S 與 PF-SC 具有較強的電子親和力。在氧化電位方面，PF-S 的氧化電位起始值($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$) 為 0.99 eV，其值和 POF 很接近，所以此處的氧化電位起始值應該是來自於 polyfluorene 主鏈。而 PF-SC 在 1.26 eV 處的氧化電位和 POF 接近，顯示此電位應是來自主鏈

polyfluorene，而氧化電位起始值(E_{onset}^{ox})為 0.85 eV，此電位則是來自側鏈 carbazole 的氧化。因此，比較 PF-S 及 PF-SC，由於 PF-SC 導入多電子的側鏈 carbazole，故可提升 HOMO，使得 PF-SC 具有較強的電洞親和力，這對於電洞的注入與傳輸，提供了更順暢的路徑。另外，從電化學的測量顯示，側鏈 carbazole 在此高分子(PF-SC)中仍然保有原本的電子特性，未來我們可再導入缺電子的側鏈於其中，並觀察其電化學的變化。

表 B-6. PF-S、PF-SC 與 POF 薄膜態的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO

	UV(on set)		E_{onset}^{red} , (V) ^a	E_{onset}^{ox} , (V) ^a	HOMO, (eV) ^b	LUMO, (eV) ^c	E_g^{el} , (eV) ^d
	λ_{onset} , (nm)	E_g^{opt} , (eV)					
PF-S	448	2.77	-2.50	0.99	-5.79	-2.30	3.49
PF-SC	437	2.84	-2.54	0.85	-5.65	-2.26	3.39
POF			-2.62	1.00	-5.80	-2.18	3.62

^a Potential values are versus Fc/Fc⁺.

^b HOMO determined from onset oxidation.

^c LUMO determined from onset reduction.

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

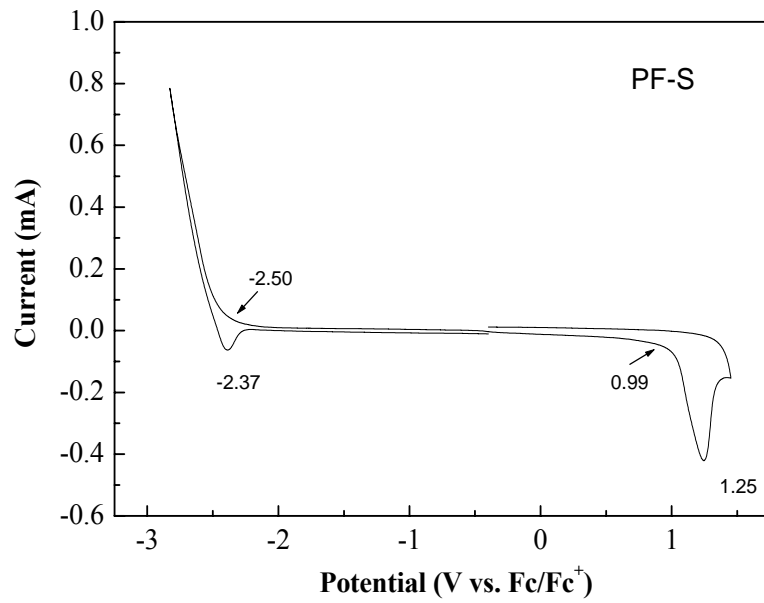


圖 B-12. PF-S 薄膜態之 CV 圖

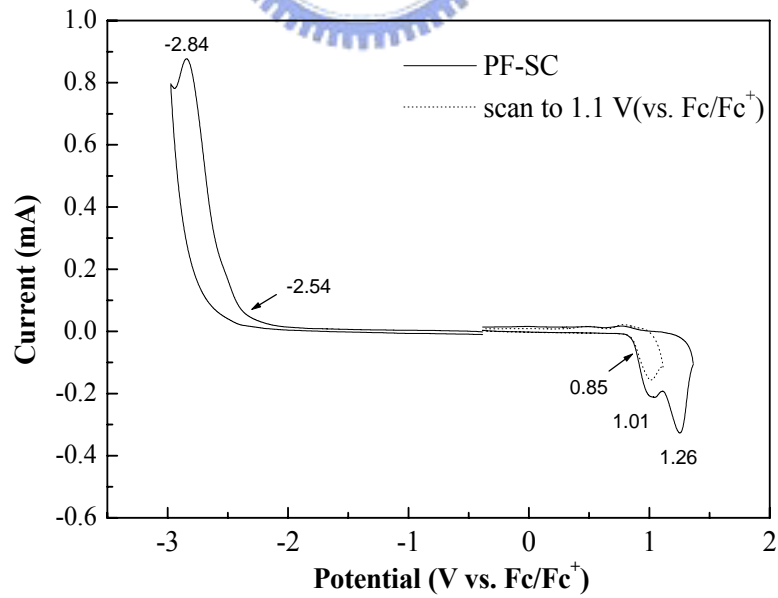


圖 B-13. PF-SC 薄膜態之 CV 圖

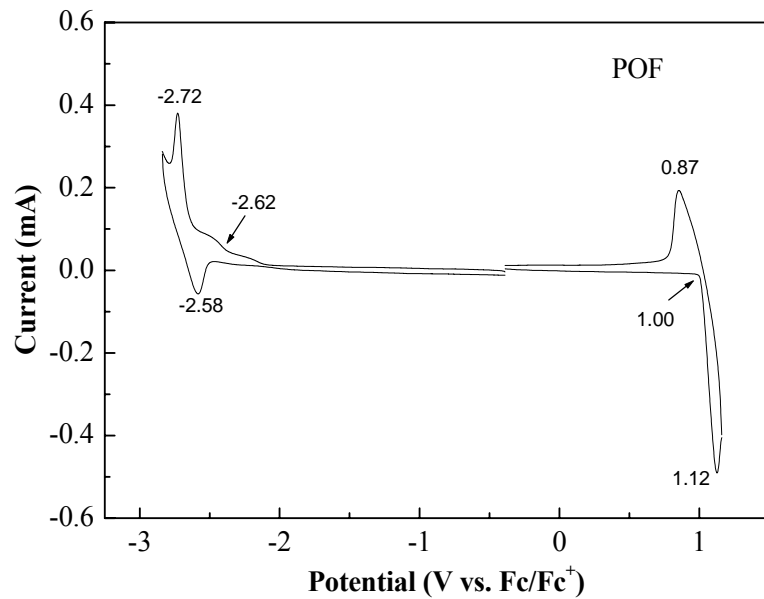


圖 B-14. POF 薄膜態之 CV 圖

3-5. 熱膜穩定性測量

為比較 POF、PF-S、PF-SC 薄膜之熱穩定性，以 3-3 節方式製備薄膜，測量加熱前吸收/放射光譜，然後於氮氣下 150 °C 加熱 20 小時，測量加熱後吸收/放射光譜，並比較熱處理前後，高分子在上之變化。

加熱後，POF(圖 B-15.)薄膜在吸收光譜中分布的更為均勻，表示加熱使分子鏈產生了運動，增加堆疊效應。放射光譜中放射峰不但產生了紅位移現象，在 530~550 nm 處也有因為堆疊效應及激發複合體之物理缺陷所造成的放光²⁰，或是化學性缺陷(keto defect)的放光²¹。所謂化學性缺陷，是碳九位置的 fluorene 經加熱後，在共軛主鏈的某些片段產生缺陷而氧化變成 fluorenone，由於此部分能階較低，使得能量累積在此釋放。相較於 POF，

PF-S、PF-SC 在加熱前後吸收/放射光譜波形均無明顯變化，證明在 polyfluorene 主鏈上導入 spiroxanthene 結構，不僅增加熱穩定性，降低主鏈之間的堆疊和集聚，也可避免 keto defect 的產生¹³。

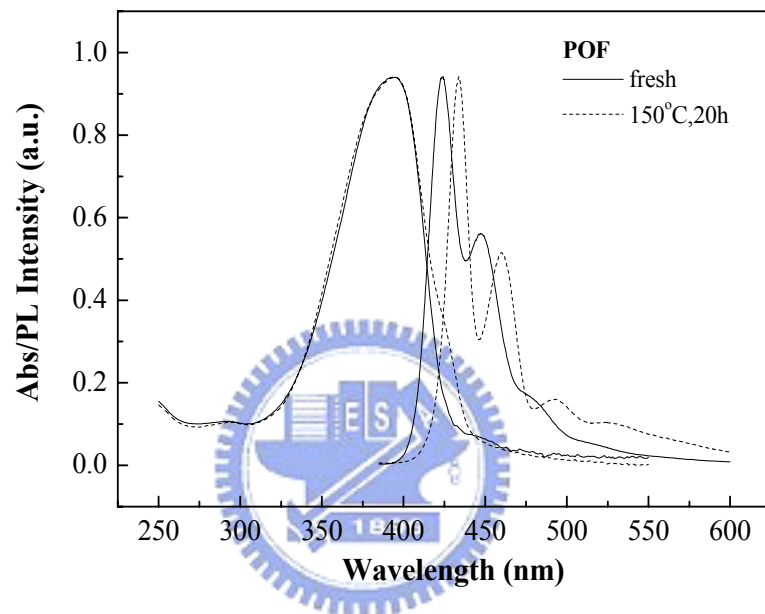


圖 B-15. POE 薄膜熱穩定性比較

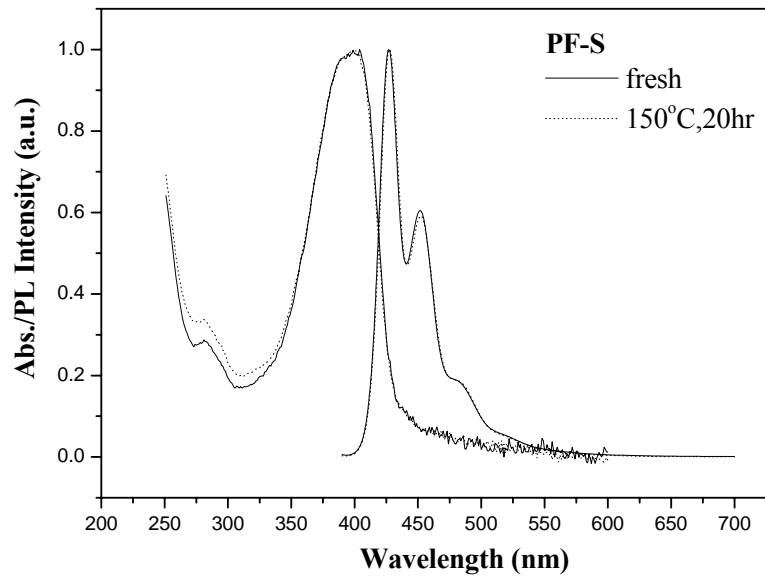


圖 B-16. PF-S 薄膜熱穩定性比較

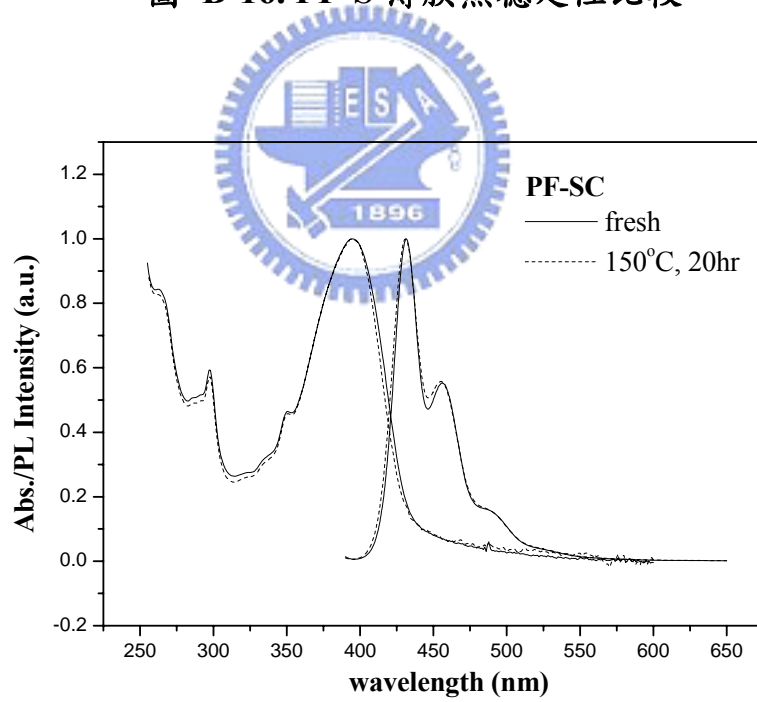


圖 B-17. PF-SC 薄膜熱穩定性比較

3-6. 元件電激發光性質

3-6-1. PF-S 元件電激發性質

我們將 PF-S 製成元件 Device I，並探討其結果性質，結構如下所示：

Device I：

ITO/PEDOT (35 nm)/PF-S (50~70 nm)/TPBI (30 nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

其中，PEDOT 為電洞注入層，幫助電洞從陽極注入。TPBI 為電洞阻擋及電子傳輸層，可將電激子(exciton)侷限在發光層區域，提升元件效率。

元件 EL 光譜如圖 B-18.所示，由圖可發現元件 EL 和 PL 幾乎重疊，此結果顯示 EL 和 PL 的輻射緩解過程(radiative decay process)皆來自單態光激子(singlet exciton)的放射²²。此外，元件結果如表 B-7.所示，*I-V-L* 的元件特徵圖譜見圖 B-19.，由下表可得此元件驅動電壓約為 5.99 V，在 14V 時達到最大亮度 1623 cd/m²，其最大外部量子效率為 1.74 %。進一步，我們將不同電壓所測得的 EL 和 POF 相比，發現 Device I 的元件穩定度較 POF 優異，由上述結果顯示導入 spiroxanthene，如我們預期不僅增加量子效率，並提高聚分子的穩定性。

3-6-2. PF-SC 元件電激發性質

我們將 PF-SC 製成元件 Device II，並探討其結果性質，結構如下所示：

Device II：

ITO/PEDOT (35 nm)/PF-SC (50~70 nm)/TPBI (30 nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

其中，PEDOT 為電洞注入層，幫助電洞從陽極注入。TPBI 為電洞阻擋及

電子傳輸層，可將電激子(exciton)侷限在發光層區域，提升元件效率。

元件 EL 光譜如圖 B-20.所示，由圖可發現元件 EL 和 PL 幾乎重疊，此結果顯示 EL 和 PL 的輻射緩解過程(radiative decay process)皆來自單態光激子(singlet exciton)的放射²²。元件結果如表 B-7.所示，*I-V-L* 的元件特徵圖譜見圖 B-21.，由下表可得此元件驅動電壓約為 5.87 V，在 12V 時達到最大亮度 1156 cd/m²，其最大外部量子效率為 1.77 %，將 Device I 和 Device II 相比較，發現導入具有電洞傳輸特性的 Carbazole，可得較低的驅動電壓，這是因為 Carbazole 能在聚萘和陽極的能階差中提供一階梯式的跳躍，降低電洞注入之能障；另外，比較兩組數據也可得知，在側鏈中加入 Carbazole 對於效率的改進，有明顯的提升²⁴。

進一步，我們發現 Device II 在施加電壓增加的改變下，EL 仍幾乎沒有改變，顯示具有高 T_g 的 PF-S 及 PF-SC 對於元件穩定性有很大的幫助。

表 B-7. Device I、Device II 之元件特性

Device performances ^a					
	V _{on} ^b (V)	η _{max} ^c (%)	L.E. _{max} ^d (cd/A)	B _{max} ^e (cd/m ²)	CIE (x,y)
Device I	5.99	1.74	1.07	1623 (@14V)	(0.16,0.07)
Device II	5.87	1.77	1.20	1156 (@12V)	(0.15,0.07)

^a Device structure: ITO/ PEDOT/ polymer/ TPBI/ Mg:Ag

^b Turn-on voltage (defined as the voltage required to give a luminance of 1cd/m²)

^c Maximum external quantum efficiency

^d Maximum luminance efficiency

^e Maximum brightness

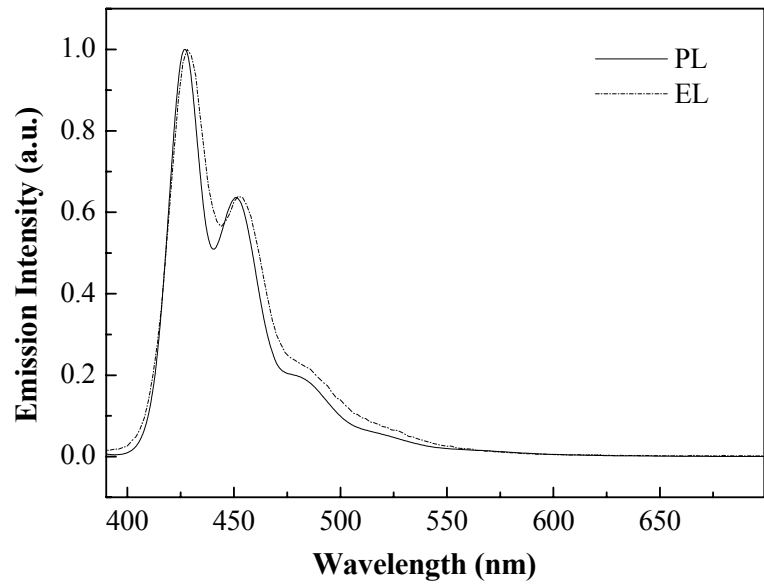


圖 B-18. PF-S 之 PL(in thin film)及 EL 光譜

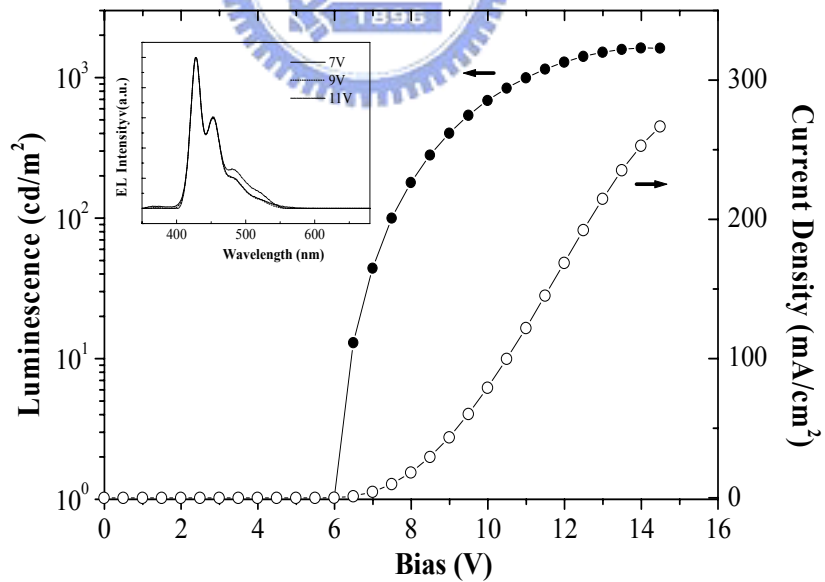


圖 B-19. Device I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖

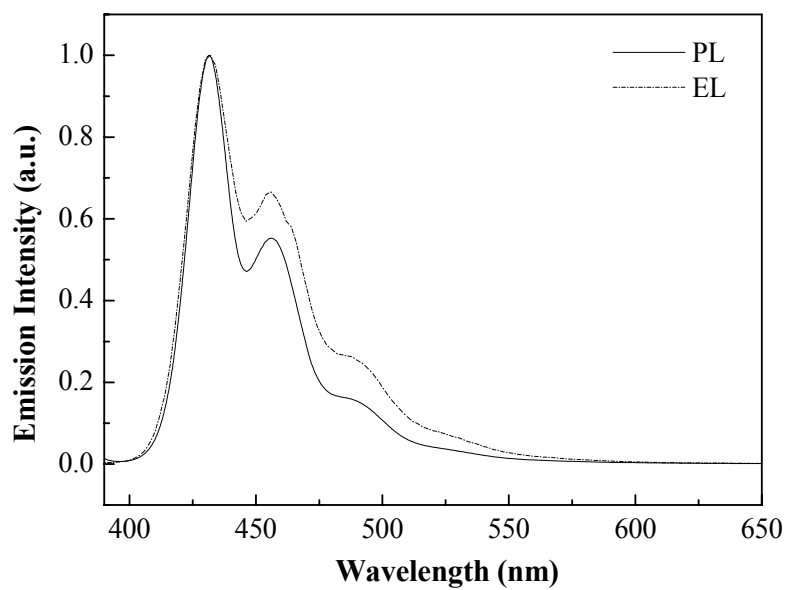


圖 B-20. PF-SC 之 PL(in thin film)及 EL 光譜

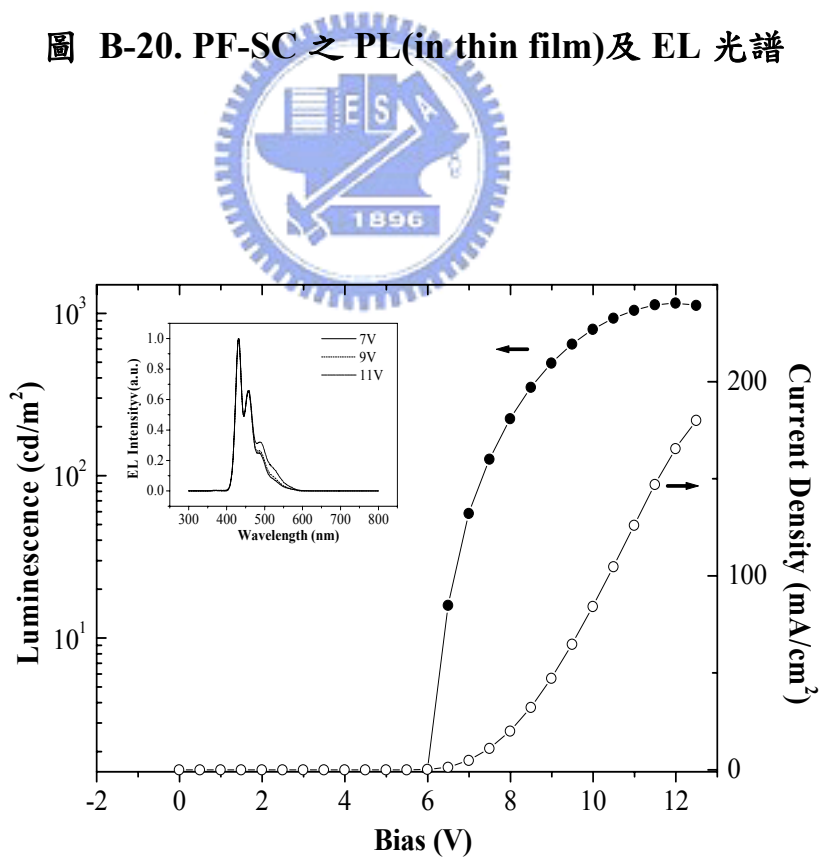


圖 B-21. Device II I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖

第四章 結論

我們成功的合成出具有 spiroxanthenefluorene 結構的聚萘高分子 PF-S，藉由 spiroxanthene 的導入，不僅提升聚萘的熱穩定性，對於色純度的改善也有明顯的提升。另外，將具有電洞傳輸特性的 carbazole 以側鏈導入 spiroxanthenefluorene 的聚萘高分子 PF-SC，對於元件的整體表現，較 PF-S 有加分作用。

由熱性質的量測中發現，PF-S、PF-SC 的 T_g 提升至 149.1、140.5 °C，證明 spiroxanthene 的導入，使得分子的剛硬程度增加，降低分子鏈的擾動，對於熱穩定的提升有明顯的幫助。在光化學方面，兩者放光均來自聚萘主鏈，PF-SC 中亦無側鏈的放光，顯示能量轉移非常完整。元件方面，將 PF-S 驅動電壓為 5.99 V，最大亮度 1623 cd/m^2 ，其最大外部量子效率為 1.74 %。在 PF-SC 中，驅動電壓為 5.87 V，最大亮度 1156 cd/m^2 ，其最大外部量子效率為 1.77 %，皆較 POF 優異，並由以上數據發現，Carbazole 不僅能降低電洞注入之能障，對於效率的改進，有提升作用。另外，將兩高分子在不同電壓的 EL 中量測，發現即使電壓增至 11V，EL 幾乎沒有改變，表現出不錯的元件穩定性，顯示導入 spiroxanthene，不僅保有聚萘原本優良的特性，更改善缺陷所帶來的缺點。

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. Jiang, X. Z.; Liu, S.; Ma, H.; Jen, A. K. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1813.
3. Organic Light-Emitting Device, Shinar, J. **2002**.
4. Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433.
5. Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1941.
6. Grice, A. W.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.
7. Marsitzky, D.; Vestberg, R.; Blainey, P.; Tang, B. T.; Hawker, C. J.; Carter, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
8. Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5285.
9. Wu, F.-I.; Dodda, R.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2893.
10. Marsitzky, D.; Murray, J.; Scott, J. C.; Carter, K. R. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4285.
11. Bischoff, F.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1030.
12. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
13. Doojin, V.; Chaemin, C.; Lyoul, L.; Jang-Joo, K.; Dong-Yu, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1342
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. (a) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2680. (b) Eaton, D. *F. Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107.

17. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
18. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
19. Koepp, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Z. *Electrochem.* **1960**, *64*, 483.
20. Yu, W.L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 828.
21. Scherf, U.; List, E.J.W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
22. Baigent, D. R.; Friend, R. H.; Lee, J. K.; Schrock, R. R. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2171.
23. Gong, X.; Iyer, P. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 325.
24. Chen, X.; Liao, J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H.-E.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636.



C 部份

紅色磷光的高分子材料

第一章 序論

1-5. 前言

近來，有機電激發光二極體(organic light-emitting diodes, OLED)在平面顯示器上的應用，因材料設計及元件製程的快速發展而受到各界廣泛的注意，其中，又以能達到高效率的有機磷光發光材料最具發展潛力，這是因為磷光材料重金屬結構上的強烈電子自旋軌域混合(strong spin-orbital coupling)，使得單態(singlet)及三重態(triplet)的能量能被完整的使用到，以達到 100%的內部量子效率¹。

1-6. 磷光材料之原理

有機電激發光是電子與電洞分別從陰極及陽極注入，經過再結合而形成單態或三重態激子(excitons)，最後以光的形式將能量釋放。其中，會有四分之一形成單態激子(S_1)，四分之三形成三重態激子(T_1)，若在單態經輻射緩解回到基態所放的光為螢光(fluorescent)，三重態經輻射緩解回到基態所放的光則為磷光(phosphorescent)。螢光材料由於只利用到單態的能量，因此能量使用率只達 25 %，磷光材料則高達 75 %，若在磷光材料中再引入重原子(4d, 5d)，可利用強烈的 spin-orbital coupling 造成單態及三重態能

階相疊，並藉由 intersystem crossing 將能量由單態轉移至三重態，再由三重態有效率的以光放射的形式釋出能量，如此磷光材料的內部能量使用率則可達 100%。但製成元件後，所形成的光子在元件內部經大量的折射或反射，最後能跑出元件外的僅剩 20%，所以螢光材料的最大外部量子效率僅達 5%，磷光材料的最大外部量子效率則有 20%，為螢光材料的四倍(見 圖 C-1.)¹，因此，近來工業界及學術界積極發展含有重原子的磷光材料，期望能在光電材料的發展上有所突破性的改良。

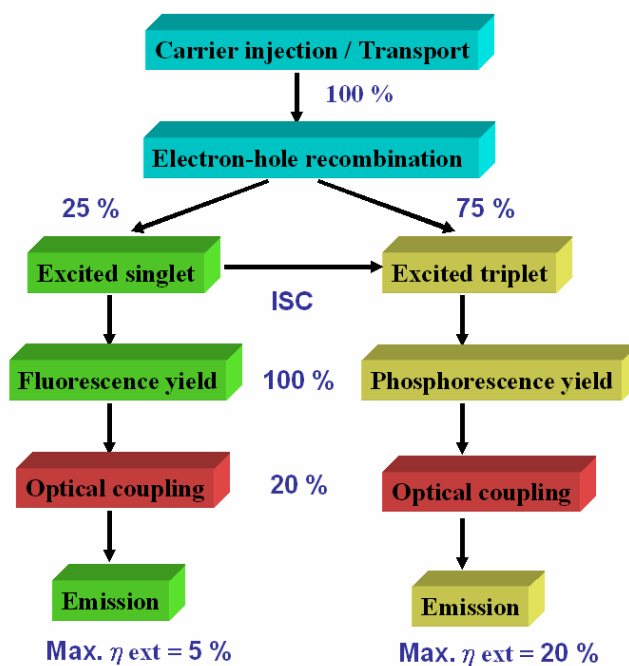


圖 C-1. 磷光材料發光原理

1-7. 高分子磷光材料的簡介

高分子磷光材料主要分成兩大類，第一種是將小分子磷光材料以物理性摻混方式摻雜在高分子材料當中，另一種則是將磷光基團直接接在高分子側鏈上，形成化學性摻混。高分子磷光材料的好處是可利用旋轉塗佈或

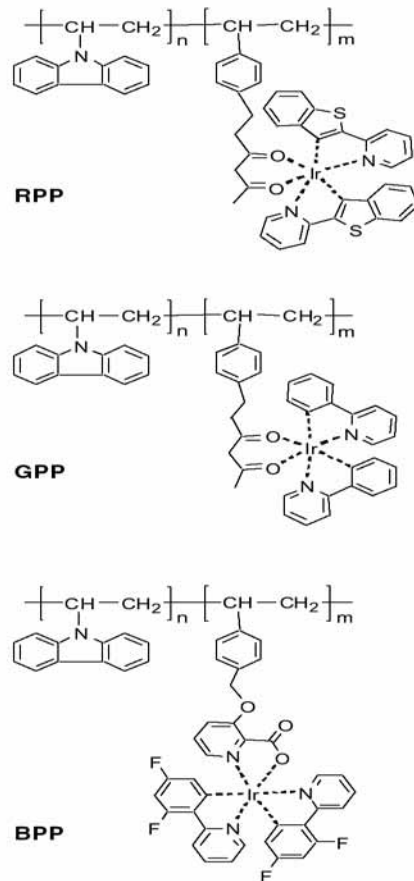
ink-jet printing 方式將磷光材料直接塗佈在元件上，毋需像小分子採用真鍍方式製程元件，可簡化元件製程、大面積化及降低成本。

就發展上，物理性摻混的起源較早，直至目前，在物理性摻混的高分子磷光材料中，以紅光的表現最好，外部量子效率可達到 12%²，Luminous efficiency 為 5.2 cd/A，為 Jiang, C. 在 2004 年所發表，是將 (piq)₂-Iracac (guest) 摻混到 PFO (host) 及 PBD 中，並藉能量傳遞機制將 PFO 的能量傳遞到 (piq)₂-Iracac，最後由 guest 來放光。

雖然，將小分子磷光材料以物理摻混方式摻雜在聚合物材料中，可得到不錯的元件表現，但仍有一些問題存在，例如相分離現象、加大電流後所造成的元件效率驟降等，這些因素皆顯示物理性摻混在元件操作下的不穩定性。為了解決這些問題，便將磷光基團以化學鍵連結在聚合物側鏈上，形成化學性摻混，來改善物理混摻的缺點。

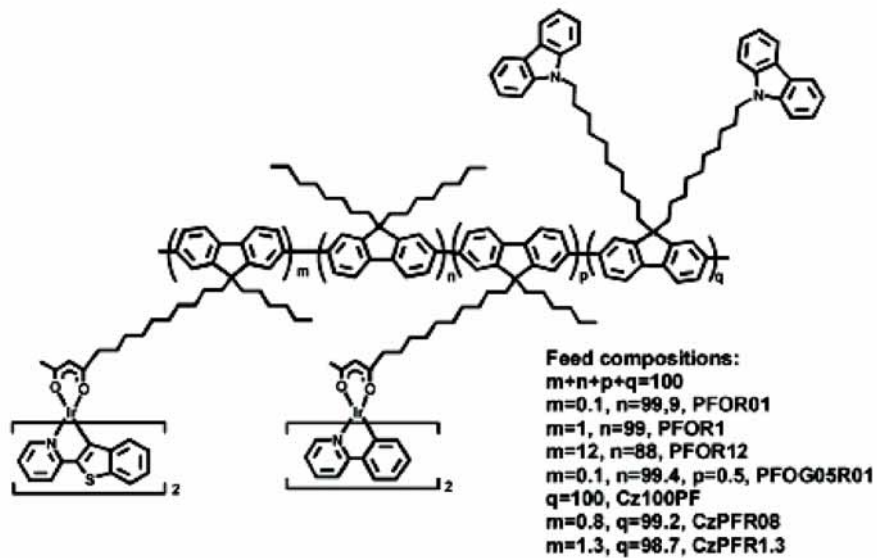
在化學性摻混方面，2003 年有 Tokito³ 與清華大學陳壽安老師⁴ 分別發表了兩組材料(圖 C-2、圖 C-3)。Tokito 將 Ir(ppy)₂acac、Ir(btp)₂acac、Firpic 分別以長碳鏈作為橋樑，連接在 PVK 的側鏈上，並分別將這三種發綠、紅、藍光的高分子和電子傳輸材料以一定配比溶於 toluene 中，再旋轉塗佈於元件上形成發光層，其外部量子效率分別為 9%、5.5% 及 3.5%。陳壽安教授則是以長碳鏈作為橋樑，將 Ir(ppy)₂acac、Ir(btp)₂acac、carbazole 以不同比例同時化學性摻混在 polyfluorene 中，其中以 1.3 mol % 的 Ir(ppy)₂acac 搭

配 carbazole 鍵結在 polyfluorene 側鏈中所得到的元件表現最為優異，其最大外部量子效率為 1.59%，電壓為 7V，power efficiency 為 2.8 cd/A，亮度為 65 cd/m²，最大放射波長為 610 nm。在 2005 年則有曹鏞⁵教授將 IrPiq、IrPhq、IrNapy 三種不同發紅光的磷光材料以長碳鏈作為橋樑，分別接在以 carbazole 及 fluorene 為共聚高分子的 carbazole 之 N 上(圖 C-4.)，其中以 0.5 mol % 的 IrPiq 之化學性鍵結元件最出色，PFCzIrPiq05 在 7.7 V 時達到最大外部量子效率 4.9%，此時 power efficiency 為 4.0 cd/A，luminous efficiency 為 240 cd/m²，最大放射波長為 610 nm。這些具化學性混摻的高分子磷光材料，成功的將磷光小分子以化學鍵方式分散在聚合物中，並利用摻混的多寡調配其中濃度以達到最佳的元件效率，另外，又導入具電洞傳輸片段的 carbazole 於其上，改善電洞的注入並降低驅動電壓。如此，化學混摻既能同時均勻的將小分子分散在聚合物片段，避免相分離，又可降低因相分離導致的元件效率驟降等優點，所以，未來在 PLED 的發展上，不容小覷。



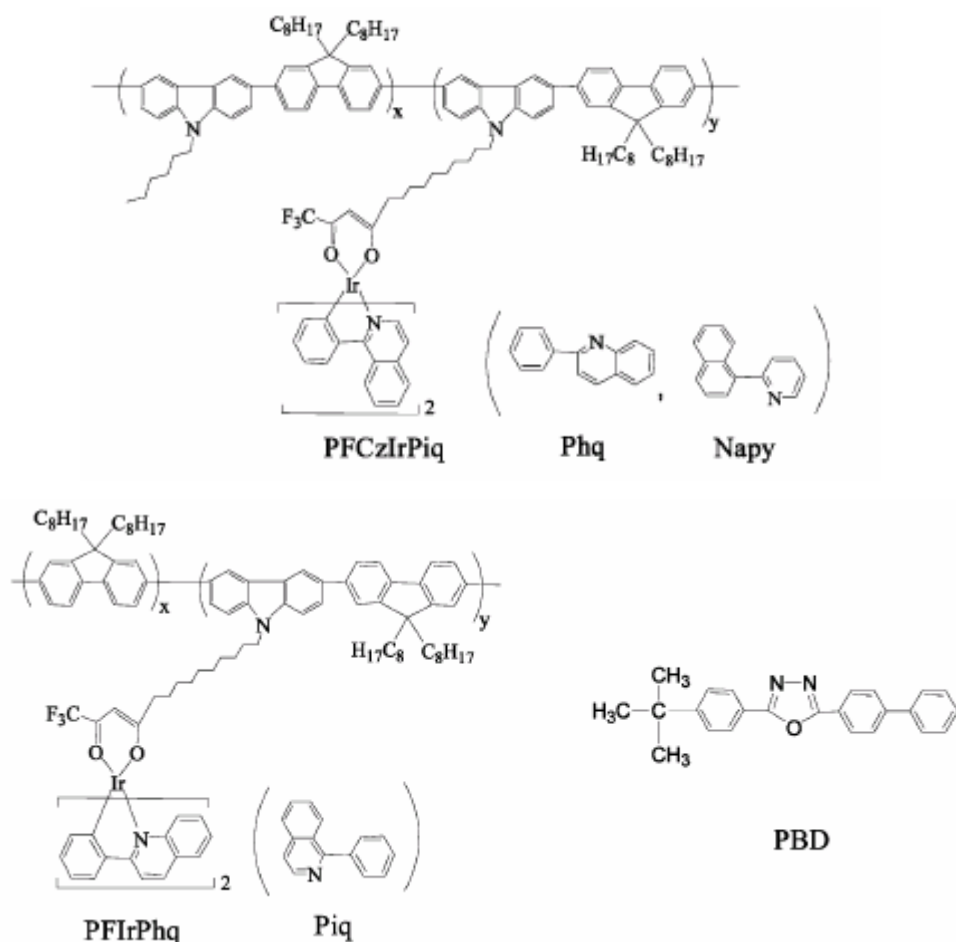
Org. Electron. **2003**, *4*, 105.

圖 C-2. Tokito³發表之高分子磷光材料結構



J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 636.

圖 C-3. 陳壽安教授⁴發表之高分子磷光材料結構



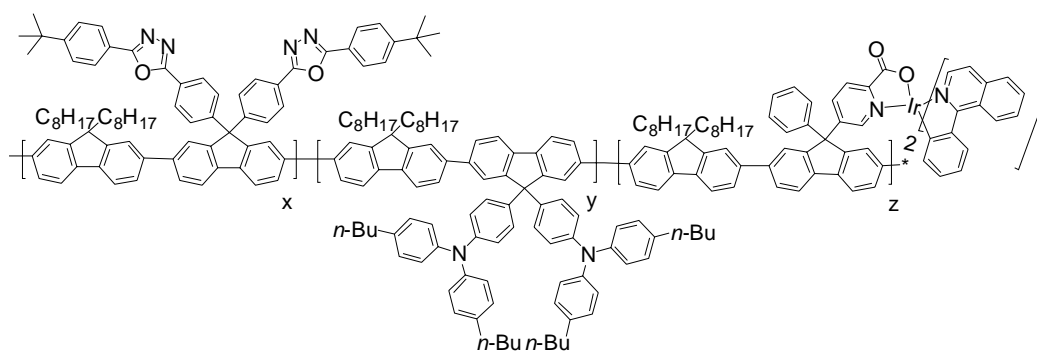
Macromolecules **2005**, *38*, 4072.

圖 C-4. 曹鏞教授⁵發表之高分子磷光材料結構

1-4. 研究動機

由於磷光材料可將能量使用率達到 100 %，所以我們將本實驗室所研發出的高效率藍光高分子材料 PF-TPA-OXD⁶ 當作骨架，再導入橘紅光的磷光材料於側鏈，使具有高效率的 PF-TPA-OXD 藍光高分子可利用能量轉移機制將能量傳遞到磷光材料上，並由磷光側鏈發光(圖 C-5.)，其高分子結構較優於之前所介紹的文獻，這是因為我們更導入具有電子傳輸特性的 OXD 於其上，由於一般聚萘高分子其電洞傳輸能力皆較佳，所以我們加入 OXD 後可使得此磷光高分子在製程元件後，電子與電洞的注入及傳輸可以

更加平衡，期望元件的表現能更佳優異。



TOFR1, $x = y = 22.2, z = 5.5$
 TOFR2, $x = y = 20, z = 10$

圖 C-5. TOFR1、TOFR2 之高分子磷光材料結構



第二章 實驗

2-1. 藥品

Isoquinoline	購自 Lancaster
Bromobenzene	購自 JANSSEN
2-Ethoxyethanol	購自 Lancaster
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	購自 PMO(Pty)Ltd
Picolinic acid	購自 Aldrich
Sodium carbonate	購自 Rieddel-de Haën
Aliquat 336	購自 Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自 Lancaster
Benzeneboronic acid	購自 Lancaster



上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑中 2-ethoxyethanol 以充氮氣除氧。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

2-2. 使用儀器

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

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

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

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。以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 Perkin Elmer TGA Pyris 1 儀器。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀(GPC)

使用 Waters 410 Differential Refractometer，Waters 600 Controller，和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 Polystyrene 當標準品，THF 為沖提液。

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-4500 的螢光儀。

2-2-10. 感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-MS)

使用 Perkin Elmer，SCIEX ELAN 5000 儀器。

2-2-11. 昇華設備

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

2-2-12. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七貿股份有限公司。

2-2-13. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

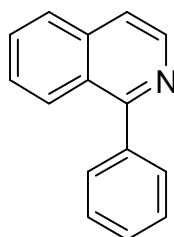
2-2-14. 元件測量

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. 合成部分

1-(Phenyl)isoquinoline，化合物 C1

取鎂 (0.63 g, 25.91 mmol) 放入三頸瓶中，在氮氣系統下加入無水乙醚 (6 ml)，於加液漏斗內注入 bromobenzene (2.92 mL, 27.83 mmol) 及無水乙醚 (10 ml)，在室溫下慢慢滴加，持續攪拌 90 分鐘。此時，於另一加液漏斗內注入 isoquinoline (2.73 mL, 23.22 mmol) 及無水乙醚 (44 mL)，並於室溫下慢慢滴入三頸瓶內，持續攪拌 36 小時。反應結束，加入氯化銨水溶液 (50 mL)，再用乙酸乙酯萃取，取有機層，加入硫酸鎂_(s) 除水，以乙酸乙酯：正己烷為 1：15 進行管柱層析分離，得白色固體產物 0.47 g，產率 10.0 %。



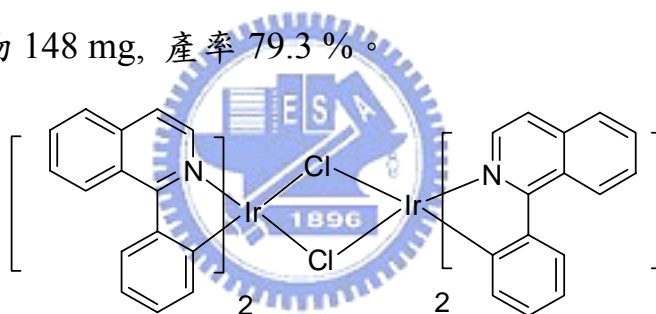
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.24-7.58 (m, 4H), 7.66-7.74 (m, 4H), 7.89 (d,

1H, $J = 8.4$ Hz), 8.11 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz), 8.61 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz). (附圖 30)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 120.1, 126.7, 127.0, 127.4, 127.7, 128.4, 128.8, 129.9, 130.3, 137.0, 138.9, 141.6, 160.5. (附圖 31)

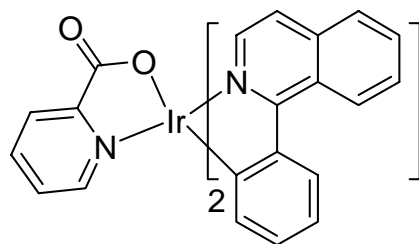
$[\text{Ir}(\text{piq})_2\text{Cl}]_2$ · 化合物 C2

在氮氣下，將化合物 C1 (150 mg, 0.73 mmol) 和 2-ethoxyethanol (1.5 mL) 加到雙頸瓶中，攪拌至完全溶解，再加入 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (93 mg, 0.29 mmol) 及蒸餾水 (0.5 mL)，升溫到 130 °C，反應 24 小時。反應結束，降至室溫，過濾，並用正己烷及乙醇清洗。烘乾後，以二氯甲烷：乙醇為 1:1 再結晶，得紅色固體產物 148 mg, 產率 79.3 %。



$\text{Ir}(\text{piq})_2\text{pic}$ · 化合物 C3

在氮氣下，將化合物 C2 (100 mg, 78 μmol)、picolinic acid (22 mg, 180 μmol)、2-ethoxyethanol (3 mL)、碳酸鈉 (83 mg, 782 μmol) 加入雙頸瓶中，升溫至 100 °C，反應 24 小時。反應結束，降至室溫，過濾，並用正己烷及乙醇清洗。烘乾後，以二氯甲烷：乙醇為 1:1 再結晶，得紅色固體產物 50 mg, 產率 44.4 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.19 (dd, 1H, $J = 7.7, 1.1$ Hz), 6.50 (dd, 1H, $J = 7.8, 1.2$ Hz), 6.68 (td, 1H, $J = 7.5, 1.2$ Hz), 6.77 (td, 1H, $J = 7.8, 1.2$ Hz), 6.91 (td, 1H, $J = 7.5, 1.2$ Hz), 6.99 (td, 1H, $J = 7.5, 1.2$ Hz), 7.22-7.30 (m, 2H), 7.38 (d, 1H, $J = 6.3$ Hz), 7.46 (d, 1H, $J = 6.3$ Hz), 7.58 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz), 7.67-7.73 (m, 3H), 7.81-7.91 (m, 4H), 8.16 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 8.24 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 8.31 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 8.72 (d, 1H, $J = 6.3$ Hz), 8.92-8.95 (m, 2H). (附圖 32)

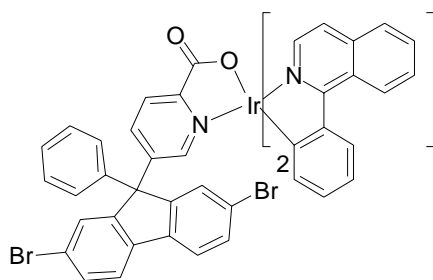
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 120.5, 120.67, 120.72, 121.3, 126.1, 126.3, 126.5, 127.0, 127.4, 127.5, 127.9, 128.0, 128.2, 129.5, 130.0, 130.1, 130.9, 131.0, 132.9, 133.1, 136.9, 137.0, 137.6, 140.2, 140.8, 145.8, 145.9, 148.4, 151.7, 152.1, 152.3, 168.3, 170.2, 172.9. (附圖 33)

HRFAB-MS (m/z): [M^+] calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir}$, 723.1498; found 723.1497.

Ir(piq)₂cdp，單體 C4

在氮氣下，將化合物 **C2** (147 mg, 115 μmol)、9-(2-carboxypyridin-5-yl)-2,7-dibromo-9-phenylfluorene (146 mg, 287 μmol)、2-ethoxyethanol (3 ml)、碳酸鈉 (122 mg, 1.15 mmol) 加入雙頸瓶中，升溫至 100 $^\circ\text{C}$ ，反應 24 小時。反應結束，降至室溫，過濾，並用正己烷及乙醇清洗。烘乾後，以

二氯甲烷：乙醇為 1：1 再結晶，得紅色固體產物 201 mg, 產率 78.1%。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.20 (dd, 1H, $J = 7.8, 0.9$ Hz), 6.31 (dd, 1H, $J = 7.8, 1.2$ Hz), 6.53 (td, 1H, $J = 7.4, 1.2$ Hz), 6.63 (td, 1H, $J = 7.6, 1.2$ Hz), 6.65-6.73 (m, 3H), 6.90 (td, 1H, $J = 7.7, 1.2$ Hz), 6.98 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz), 6.99-7.04 (m, 2H), 7.16-7.19 (m, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.27 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 7.39 (dd, 1H, $J = 8.4, 2.1$ Hz), 7.41 (dd, 1H, $J = 8.4, 1.8$ Hz), 7.48 (td, 2H, $J = 8.1, 1.8$ Hz), 7.51 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.52 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.66-7.78 (m, 5H), 7.83-7.95 (m, 3H), 8.09 (dd, 1H, $J = 8.1, 0.6$ Hz), 8.15 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 8.72 (d, 1H, $J = 6.3$ Hz), 8.84-8.94 (m, 2H). (附圖 34)

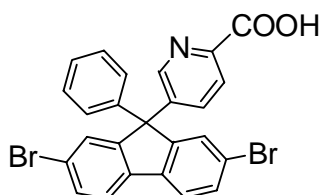
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 63.3, 120.6, 120.7, 120.8, 121.2, 121.97, 121.98, 122.1, 122.3, 126.0, 126.3, 126.8, 127.0, 127.2, 127.3, 127.5, 127.6, 127.9, 128.0, 128.68, 128.74, 128.8, 130.1, 130.2, 130.99, 131.03, 131.70, 131.74, 132.5, 133.1, 135.0, 136.8, 137.0, 137.8, 137.9, 139.7, 140.9, 142.3, 145.4, 146.0, 146.2, 149.2, 150.1, 150.3, 150.5, 151.2, 152.5, 168.2, 170.3, 172.4. (附圖 35)

HRFAB-MS (m/z): $[\text{M}^+\text{H}]$ calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{35}^{79}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir}$, 1120.0725; found

1120.0721.

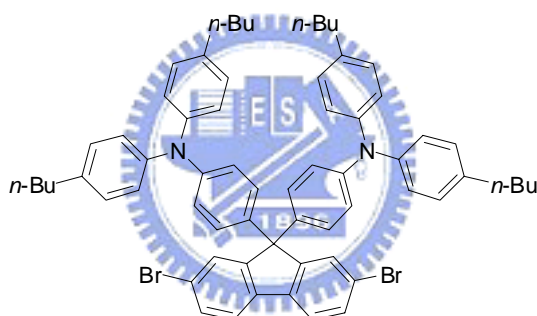
Anal. Calcd (%) for (C₅₅H₃₄Br₂N₃O₂Ir): N, 3.75; C, 58.93; H, 3.06. Found: N, 3.71; C, 58.59; H, 3.60.

9-(2-Carboxypyridin-5-yl)-2,7-dibromo-9-phenylfluorene，化合物 cdp



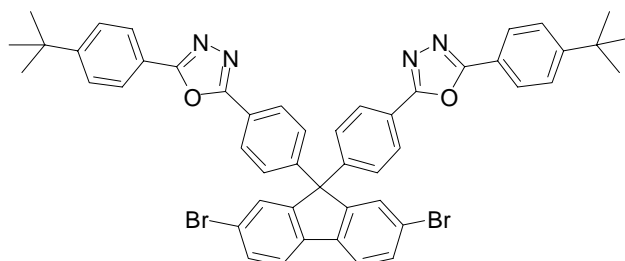
由本實驗室博士後研究 Dr. Dodda 提供。

9,9-Bis(4-di(4-butylphenyl)aminophenyl)2,7-dibromofluorene 單體 C5



根據本實驗室所發表之文獻⁶合成所得。

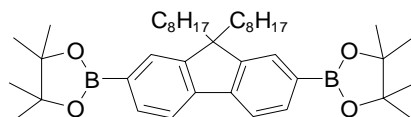
9,9-Bis(4-(5-(4-tert-butylphenyl)-2-oxadiazolyl)phenyl)-2,7-dibromofluorene 單體 C6



由本實驗室碩士班學弟簡辰翰提供。

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene 單

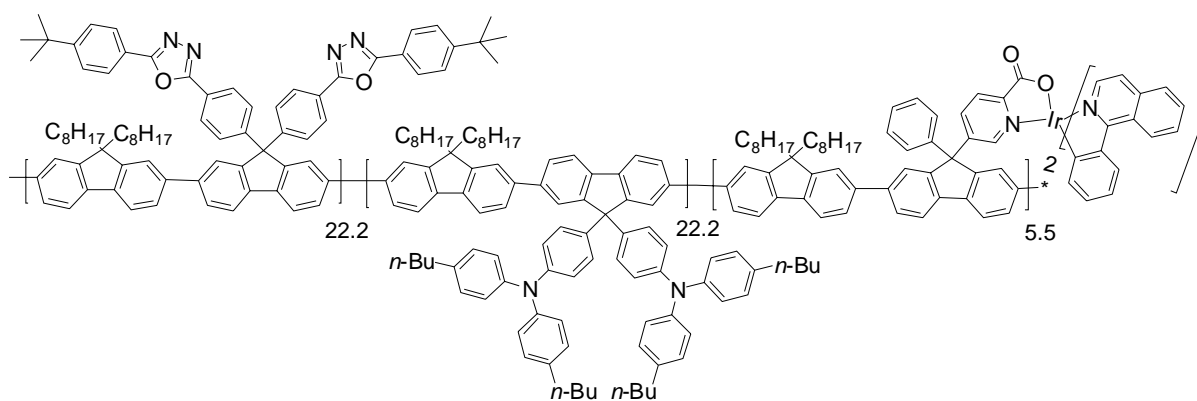
體 C7



由本實驗室碩士班同學陳冠宇提供。

高分子 TOFR1

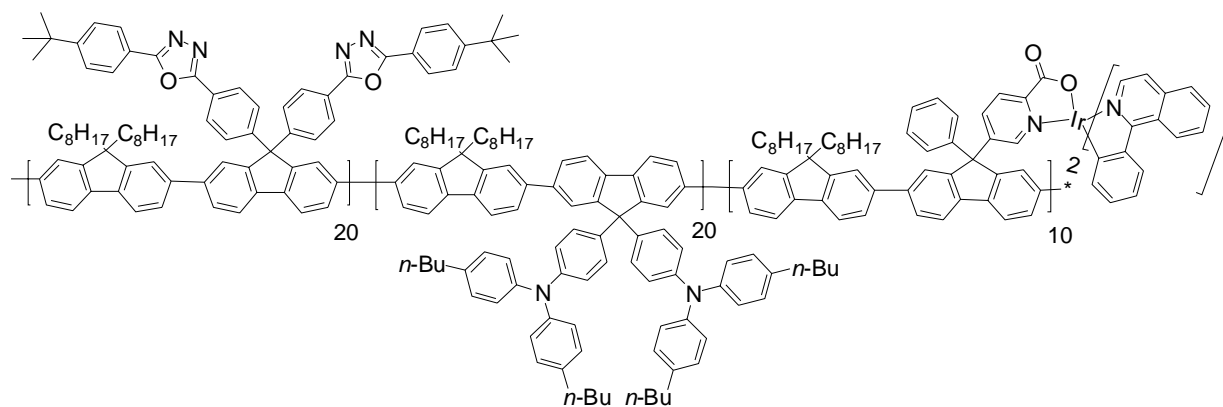
將單體 C4 (20 mg, 18 μmol)，單體 C5 (75 mg, 73 μmol)，單體 C6(64 mg, 73 μmol)，單體 C7 (105 mg, 164 μmol)，dry toluene (2 mL)，碳酸鉀_(aq) (2.00 M, 1 mL)，aliquat 336 (~20 mg)加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入 Pd(PPh₃)₄ (~5mg)並將反應升溫至 100-110 °C，劇烈攪拌 72 小時。冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid (41 mg, 0.34 mmol)，升溫至 100-110 °C，反應 12 小時。降至室溫，加入 bromobenzene (53 mg, 0.34 mmol)，升溫至 100-110 °C，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 THF (~4 mL)後，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 154 mg，產率 78.4 %。



Anal. Calcd (%): C, 85.58; H, 7.61; N, 3.44. Found: C, 84.04; H, 7.99; N, 4.13.

高分子 TOFR2

將單體 **C4** (41 mg, 36 μmol)，單體 **C5** (75 mg, 73 μmol)，單體 **C6** (64 mg, 73 μmol)，單體 **C7** (116 mg, 182 μmol)，dry toluene (2.3 mL)，碳酸鉀_(aq) (2.00 M, 1.2 mL)，aliquat 336 (~20 mg) 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(PPh₃)₄ (~5mg) 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 (44 mg, 0.36 mmol)，升溫至 100-110 °C，反應 12 小時。降至室溫，加入 bromobenzene (57 mg, 0.36 mmol)，升溫至 100-110 °C，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 THF (~4 mL) 後，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 126 mg，產率 57.0 %。



Anal. Calcd (%): C, 84.41; H, 7.38; N, 3.45. Found: C, 84.18; H, 7.35; N, 3.51.

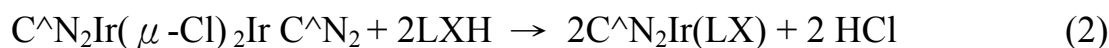
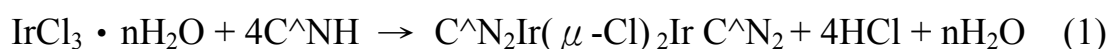


第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. Monomer 的合成

反應流程如 **Scheme 1** 所示，先合成出配位體 **C1**，然後將配位體和 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在 2-ethoxyethanol : water 體積比為 3 : 1 混合液中，於 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下加熱迴流 24 小時，溶液由原本的澄澈透明，經一段時間後逐漸有紅色沉澱析出而變得混濁，反應結束經純化得到銱金屬雙體錯合物 **C2** (dimer)，反應機制如 eq.(1)⁷ 所示。接著，於氮氣下，銱金屬雙體錯合物和化合物 pic 或化合物 cdp 先溶在 2-ethoxyethanol 中，接著加入碳酸鈉，於 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下反應 24 小時，反應結束經純化後得產物，反應機制如 eq.(2)⁷ 所示。反應過程中， $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{pic}$ 、 $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{cdp}$ 之反應液於一段時間後會轉為帶強烈橘紅色磷光的混濁液體，其 ligand 接上金屬錯合物後穩定，不會產生脫落現象。反應結束後，經過過濾、沖洗、再結晶純化產物。



3-1-2. 聚合反應

反應流程如 **Scheme 2** 所示，TOFR1、TOFR2 高分子的合成在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的催化下進行 Suzuki coupling 反應，並在反應結束前加入 benzenboronic 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，以熱丙酮連續萃取 TOFR1、TOFR2，
以除去寡聚體(oligomer)及其他不純物。



Scheme 1

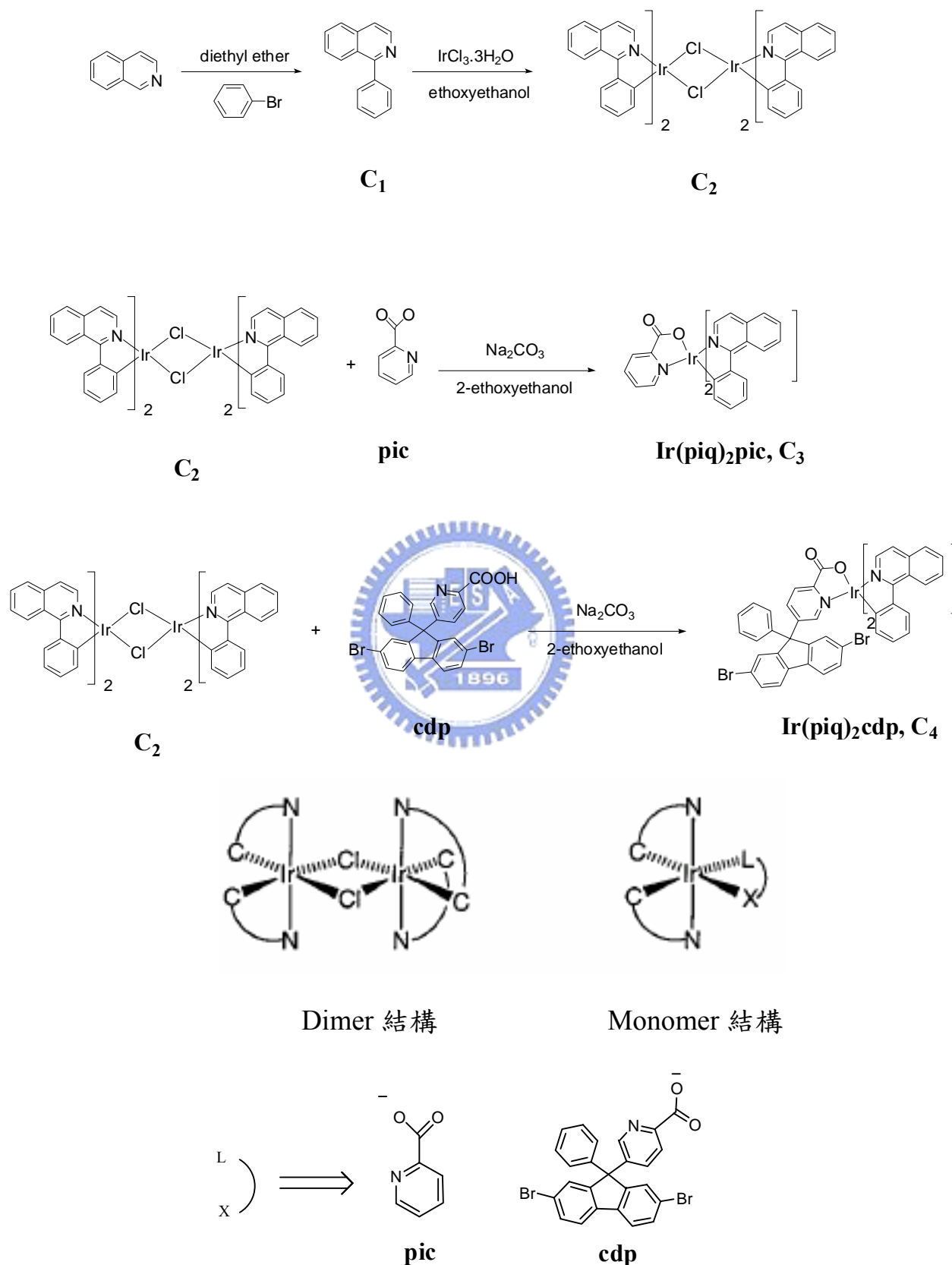
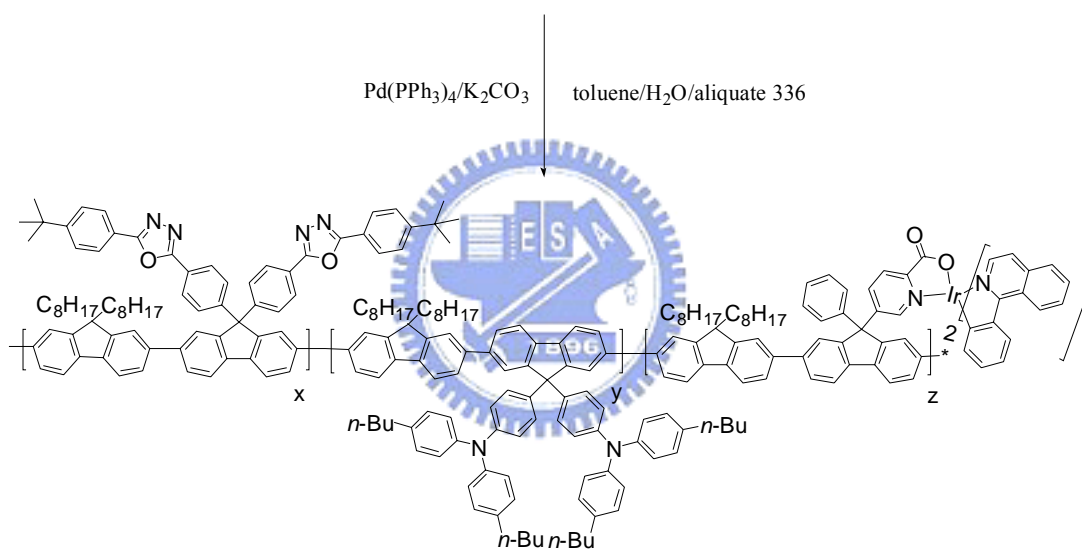
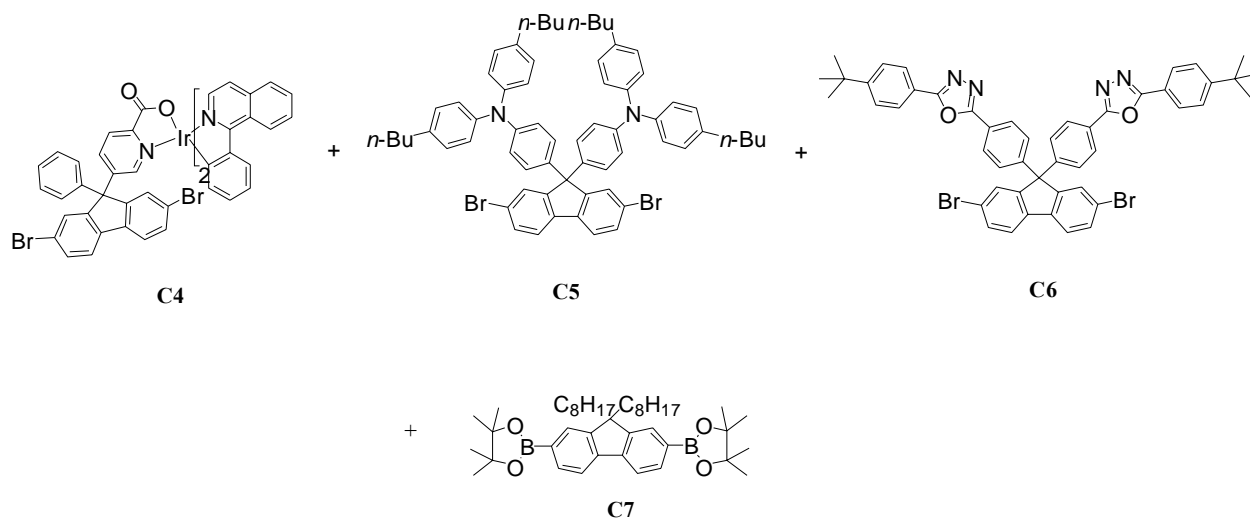


圖 C-6. 銥金屬雙體錯合物(dimer)及單體(monomer)的結構

Scheme 2



3-2. 物理性質

3-2-1. GPC 量測

GPC 的量測方法如 A 部分節 3-2-1. 所示，其測量結果如表 C-1.：

由表可知數目平均分子量約在 14000~16000 之間，PDI 值約為 2。

表 C-1. TOFR 系列之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	M_w/M_n
TOFR1	1.57	3.38	2.15
TOFR2	1.41	2.83	2.01

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。我們藉由 DSC 及 TGA 的測量可得知此部份聚萘之熱性質。

測量結果如表 C-2. 和圖 C-7~C-10 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 425~446 °C 及 401~443 °C 之間。在 DSC 量測下，TOFR1 與 TOFR2 的 T_g 分別為 191.4 與 194.8 °C，皆較 PF-TPA-OXD⁶ (見圖 C-11.) ($T_g \sim 166$ °C) 高，顯示 Ir(piq)₂cdp 磷光錯合物的導入，使得分子的剛硬程度增加，並降低分子鏈的擾動，對於熱穩定的

提升有明顯的幫助。將高分子做為發光層進而運用在光電應用上，良好的熱穩定性是不可或缺的元素，而 TOFR1、TOFR2 優異的熱性質，使得此系列高分子在光電應用上，能夠展現較優越的穩定性。

表 C-2. TOFR 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-5\%)}(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-10\%)}(^{\circ}\text{C})$
TOFR1	191.4	425	446
TOFR2	194.8	401	443

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。

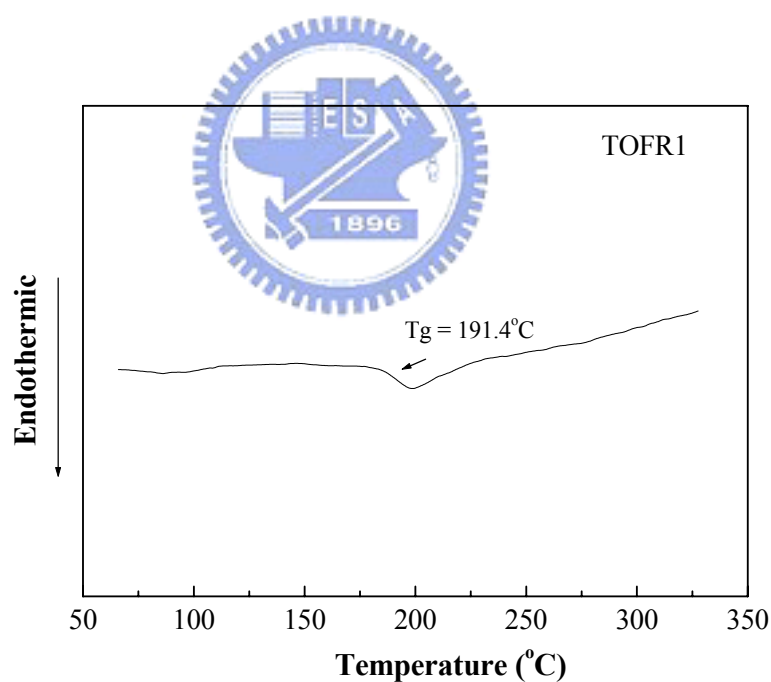


圖 C-7. TOFR1 之 DSC 圖

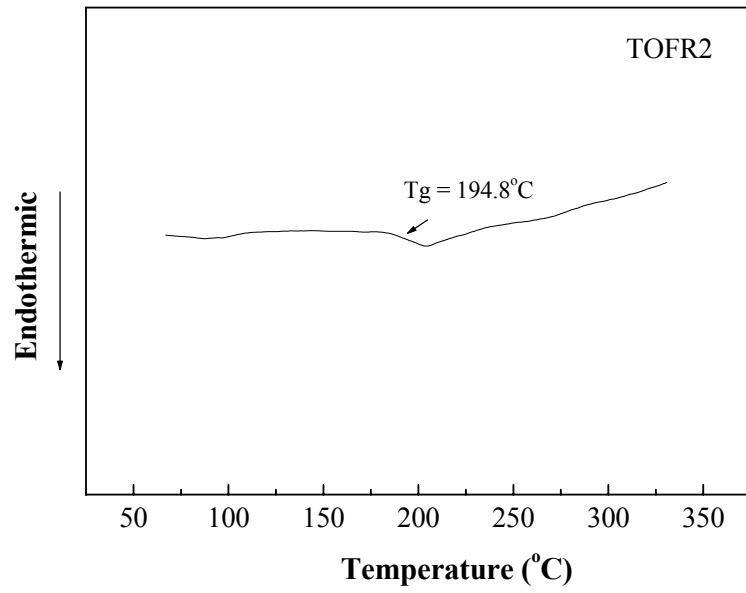


圖 C-8. TOFR2 之 DSC 圖

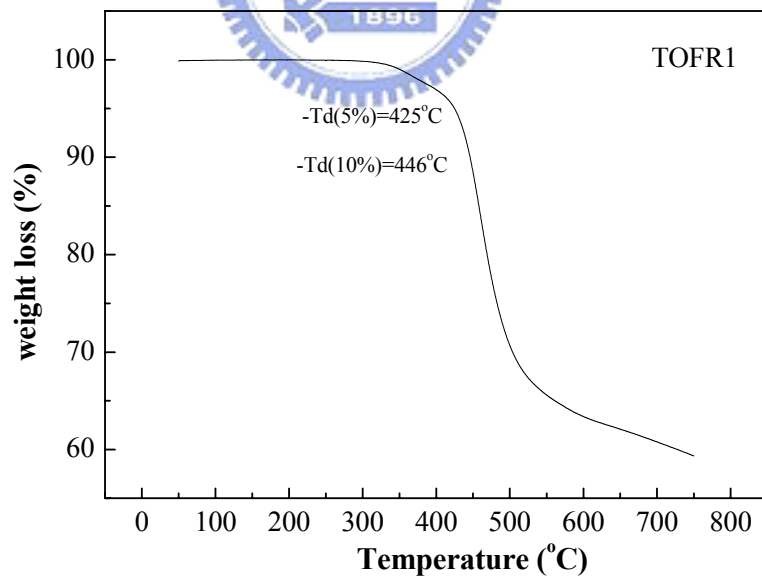


圖 C-9. TOFR1 之 TGA 圖

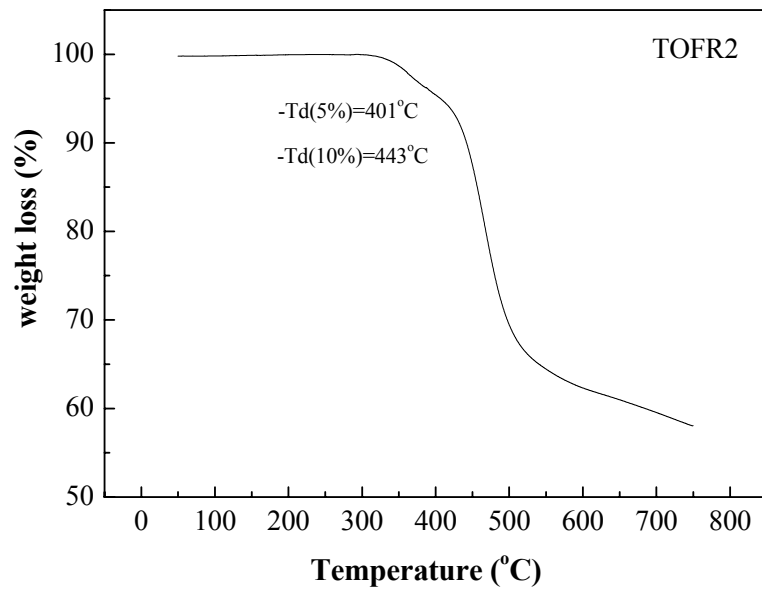


圖 C-10. TOFR2 之 TGA 圖

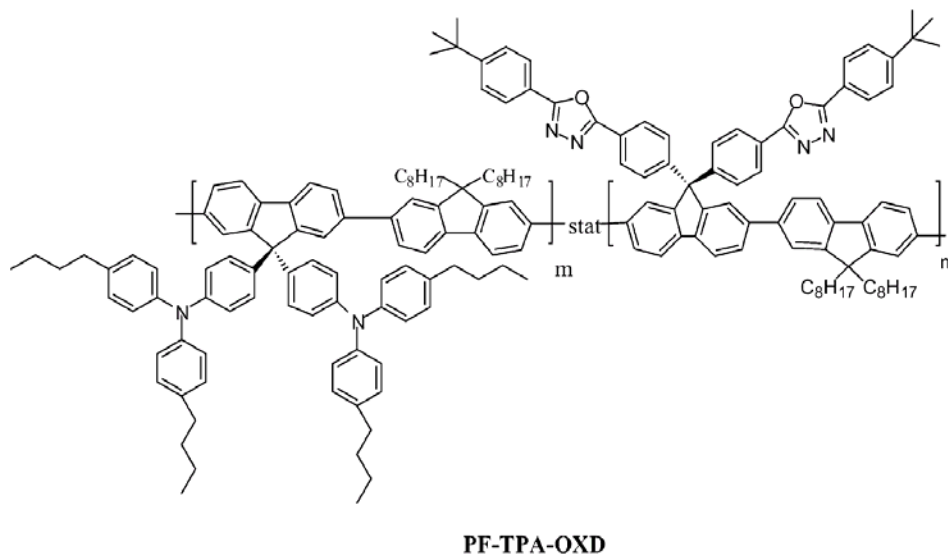


圖 C-11. PF-TPA-OXD 之結構圖

3-2-3. 溶解度測試

TOFR 系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 C-3 所示，在常溫下，對於大部分的有機溶劑均具有不錯的溶解度，如 THF、CHCl₃、toluene、chlorobenzene。由於單體 C4 在有機溶劑的溶解度不錯，另外，從文獻⁶得

知 PF-TPA-OXD 高分子皆可溶於一般的有機溶劑，推測若將少量單體 C4 導入 PF-TPA-OXD，所得高分子應具有不錯的溶解度。而經過溶解度測試後，發現 TOFR 系列高分子均可在室溫下溶於大部分的有機溶劑，顯示其良好的溶解度。

表 C-3. TOFR 系列之溶解度測試

Solvent	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	Chlorobenzene	toluene	THF
TOFR1	++	++	++	++	++
TOFR2	++	++	++	++	++

++:溶解， +:加熱溶解， -+:加熱部分溶解， --:不溶。

3-3. 光學性質

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 1.0 % (w/w)，以 2.5×2.5×0.15 cm³ 的石英玻璃當作基質，以轉速 2700 rpm / 25 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

3-3-1. TOFR 系列 – UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖 C-12.~圖 C-13. 為 TOFR1、TOFR2 的吸收與放射光譜，其光譜的總結於表 C-4。由圖 C-12.~圖 C-13. 可知，在 THF 溶液狀態下，TOFR1、TOFR2 聚萸共軛主鏈上 π - π^* 電子的躍遷所造成的吸收皆坐落在 390nm，而 300 nm 左右的 UV-vis 吸收峰則是來自側鏈 TPA、OXD 基團的加乘吸收。在

THF 溶液狀態下，TOFR1 光激發光的最大波長為 418 nm(在 442 nm 處有 shoulder)，為主鏈聚芴的放射，另外在紅光區 604 nm 處有一額外的微弱放射則是來自 Ir(piq)₂cdp。而 TOFR2 的最大放射波長為 419 nm(在 442 nm 處有 shoulder)，為來自聚芴的貢獻，607 nm 的放射則是來自 Ir(piq)₂cdp。在薄膜狀態下，TOFR1、TOFR2 的吸收光譜與溶液態的吸收光譜幾乎相同，而光激發光中，聚芴的放光則大部分經能量轉移機制傳至 Ir(piq)₂cdp，因此最大的放射波長坐落在紅光區，和溶液態相比明顯不同。顯示成膜後由於分子間的距離較近，能量的轉移除了分子內能量轉移外，又可行分子間的能量轉移，所以聚芴主鏈(Host)可較有效的將能量轉移到銜金屬錯合物(Guest, Ir(piq)₂cdp)。另外，比較 TOFR1、TOFR2 兩者在薄膜態的放射光譜，發現 TOFR2 的能量轉移較 TOFR1 完整，這是因為 Ir(piq)₂cdp 在 TOFR1 共聚物的含量濃度較低，高分子鏈到銜金屬錯合物的平均距離太遠，導致能量轉移較不完整⁸。

3-3-2. TOFR1、TOFR2 高分子 - 主鏈與側鏈間之能量轉移

圖 C-14. 為銜金屬錯合物 Ir(piq)₂cdp 的 UV-vis 吸收光譜及 PF-TPA-OXD 的 PL 光譜，由此圖可知 Ir(piq)₂cdp 在 350 nm 之前的吸收為 C^N 整合基的 ¹π-π* transition，而 402 nm、470 nm 的吸收則分別來自 ¹MLCT 及 ³MLCT 的貢獻⁹。spin-forbidden ³MLCT transition 的獲得是藉由銜金屬造成強烈的 spin-orbit coupling，混合單重激發態(¹MLCT)、三重激

發態(³MLCT)能階而得。由圖 C-14. 發現 Host 高分子(PF-TPA-OXD)的 PL 光譜和 Guest 銥金屬錯合物 Ir(piq)₂cdp 的吸收光譜有良好的重疊性，替主鏈和側鏈藉由 Förster energy transfer 的能量轉移機制提供了很好的條件。由文獻⁶可知 TPA(λ_{\max} =366 nm)、OXD(λ_{\max} =347, 361 nm)的放射光譜與 PF-TPA-OXD 之吸收光譜有很好的重疊性，而以 300 nm 去激發 PF-TPA-OXD 薄膜時，得到的是與激發主鏈一樣的放射光譜，在 347 nm 和 366 nm 附近並沒有出現 TPA 及 OXD 的放射峰，顯示 TPA、OXD 側鏈基團的能量可以很有效率的轉移到主鏈聚萸上面。綜合以上的結果，可推斷 TPA、OXD 的側鏈基團也許能有效的將能量轉移到 TOFR 系列之聚萸主鏈上，而主鏈再藉由 Förster energy transfer 的能量轉移機制將能量傳遞到銥金屬錯合物 Ir(piq)₂cdp，並由 Ir(piq)₂cdp 放光。

當我們以 TPA、OXD 側鏈 300 nm 去激發 TOFR1、TOFR2 薄膜，可得到與激發主鏈相同的光譜(圖 C-15、圖 C-16.)，在 347 nm 和 366 nm 附近並沒有出現側鏈的放射峰⁶，主鏈的放射峰隨著 Ir(piq)₂cdp 導入濃度的增加而淬熄，Ir(piq)₂cdp 的放光比例則隨之增加，且最大的放射波長皆坐落在紅光區，由此結果顯示我們上述所假設的能量轉移機制應是有效存在的。

表 C-4. TOFR 系列、PF-TPA-OXD 與 Ir(piq)₂pic、Ir(piq)₂cdp 之 UV-vis

吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	THF	Film	THF	Film
TOFR1	300, 390	302, 390	418, 442, 604	425, 447, 608
TOFR2	300, 390	302, 390	419, 442, 607	423, 446, 614
PF-TPA-OXD	300, 389	303, 392	420, 443(sh)	424, 448(sh)
Ir(piq)₂pic	298, 345, 405, 470		608	
Ir(piq)₂cdp	297, 348, 402, 470		607	

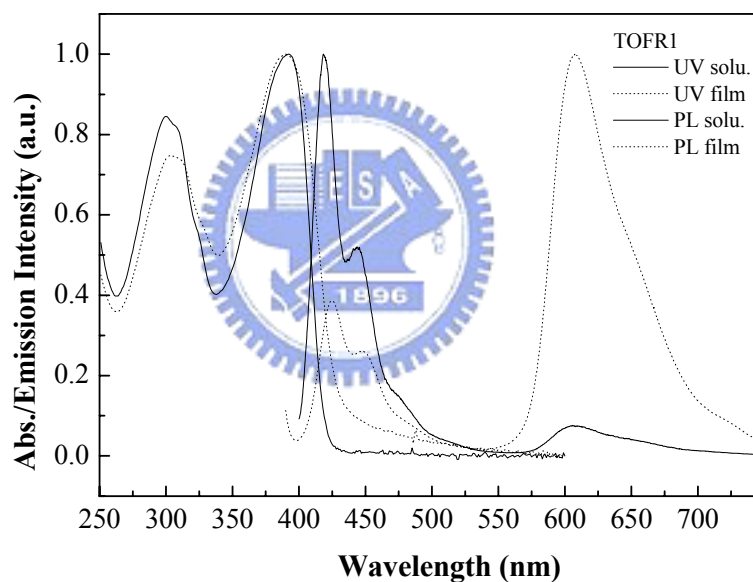


圖 C-12. TOFR1 的 THF 溶液 UV-Vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

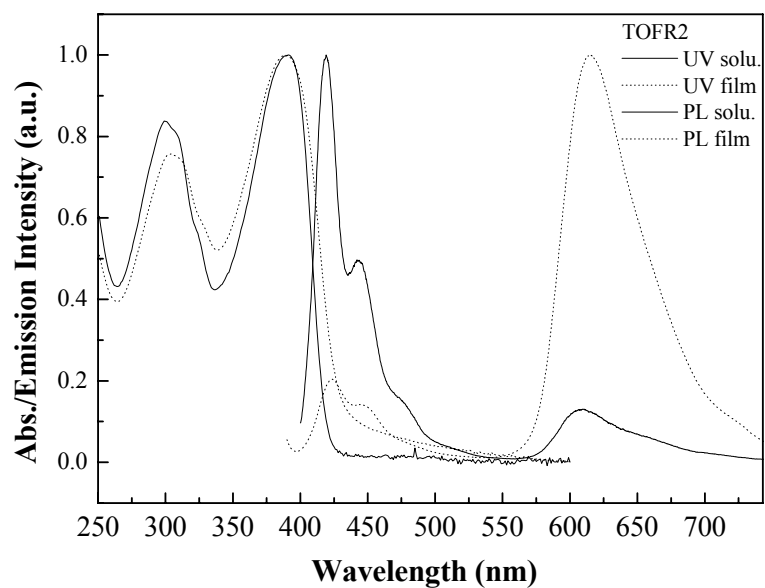


圖 C-13. TOFR2 的 THF 溶液 UV-Vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

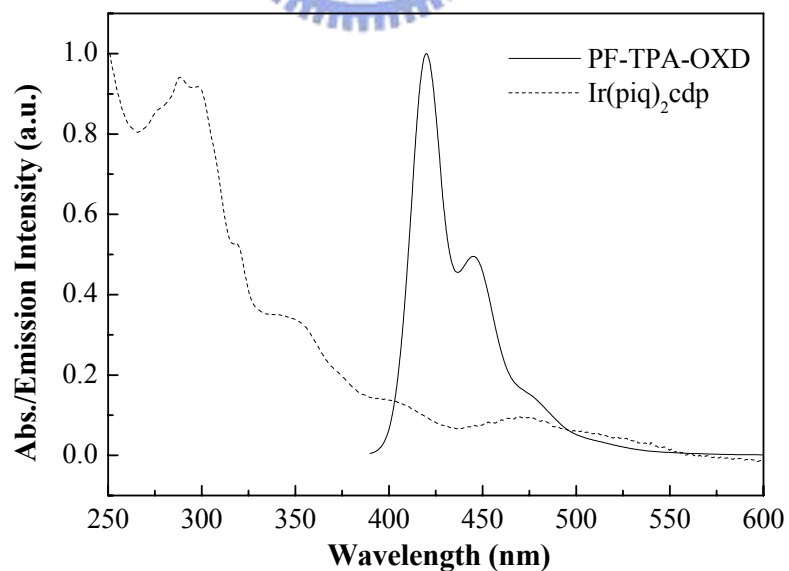


圖 C-14. Ir(piq)₂cdp 的 THF 溶液 UV-Vis 吸收光譜 (sol. UV)及 PF-TPA-OXD 的 THF 溶液放射光譜(sol. PL)

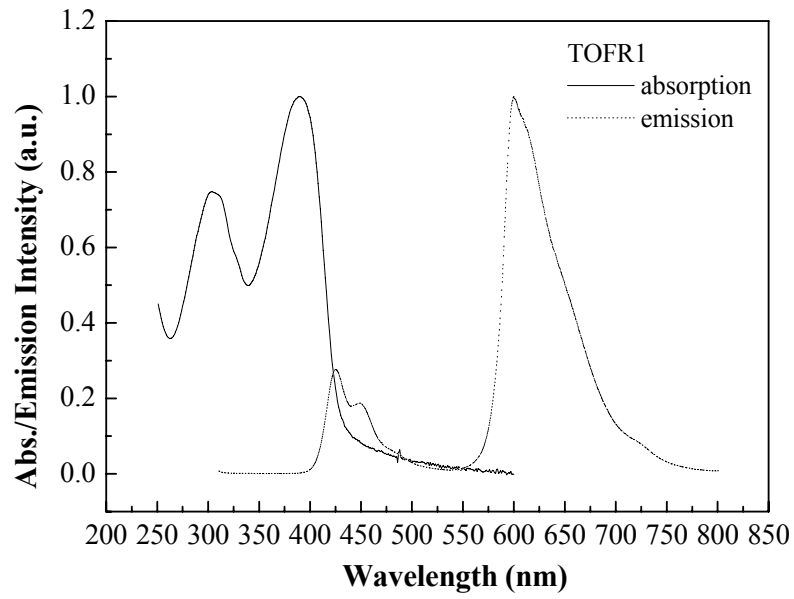


圖 C-15. TOFR1(in thin film, excited by 300 nm)之吸收/放射光譜

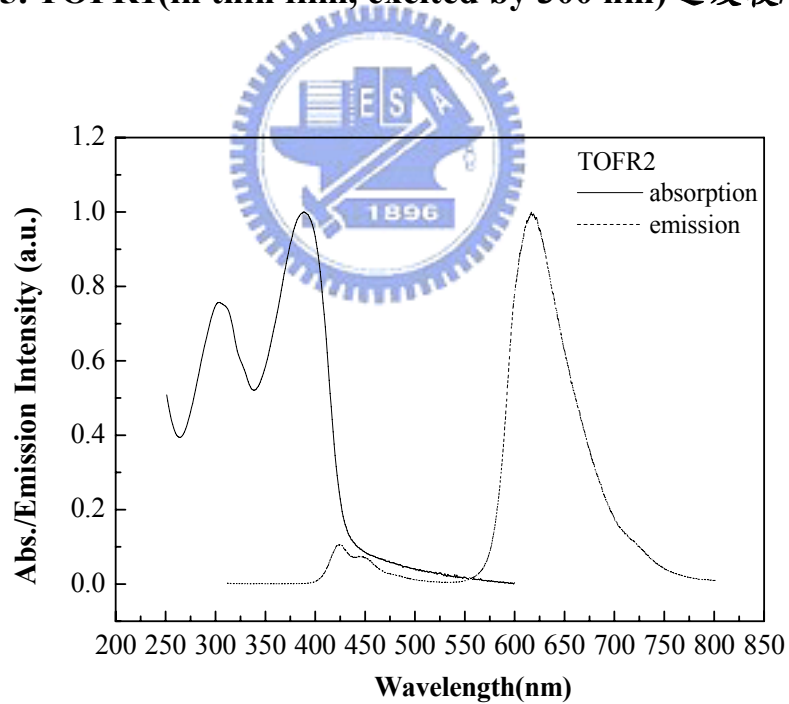


圖 C-16. TOFR2(in thin film, excited by 300 nm)之吸收/放射光譜

3-3-3. 量子效率的量測

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¹⁰，即可求知未知物的絕對量子效率。

$$\Phi_s / \Phi_r = (A_r / A_s) \times (I_s / I_r) \times (Q_r / Q_s)$$

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，量子效率換算結果如下表：

表 C-5. TOFR 系列之相對量子效率

polymer	Φ (THF) ^a	Φ (thin film) ^b
TOFR1	0.20	0.13
TOFR2	0.46	0.11

a: 溶液態之量子效率，以 PF-TPA-OXD 溶在 toluene 溶劑中量子效率為 0.95⁶ 所得相對值

b: 固態之量子效率，以 toluene 為溶劑配成重量百分比為 1% 之溶液，以 2.5×2.5×0.15 cm³ 的石英玻璃當作基值、轉速 2700rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石

英玻璃。取兩者在 380 nm 為激發波長的 PL 積分值/380nm 之吸收度所得值比較，PF-TPA-OXD 薄膜之量子效率為 0.42⁶ 所得相對值

由上表可知 TOFR1、TOFR2 在 THF 溶液中所量測的量子效率(Φ_F)分別為 0.20、0.46，顯示 Ir(piq)₂cdp 導入濃度的提升有助於量子效率的改善。TOFR1、TOFR2 在薄膜態所量測的量子效率(Φ_F)分別為 0.13、0.11，皆較 PF-TPA-OXD 低，應是能量從主鏈轉移至 Ir(piq)₂cdp 時，傳遞不完整導致⁵，此外，在薄膜狀態下，由於分子鏈間距離較近，Ir(piq)₂cdp 導入濃度的提升，反而造成濃度淬熄(concentration quenching)，使得量子效率並無明顯提升。

3-4. ICP-MS 感應耦合電漿質譜分析量測

3-4-1. ICP-MS 量測原理

感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) 是以感應耦合電漿 (Inductively coupled plasma) 為離子源的一種質譜分析儀，具有快速、靈敏及多元素同時測定的功能，能檢測樣品中微量元素。

將待測樣品先進行微波消化處理成水溶液方式，再配合載送氣流輸送，經一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，將位於電漿中待分析元素形成單價正離子，再透過真空介面傳輸進入質譜儀，繼而配合質量分析器將各特定荷質比之離子予以分析後，並以電子倍增器加以檢測，進行多元素之定性定量工作。

一般來說，樣品在分析前，需以適當的方法將固體或液體樣品轉變為水溶液，去除樣品的顆粒，所以必須進行微波消化，而硝酸、過氯酸、高熱濃硫酸等氧化性的酸類，是最常使用來破壞有機物質及分解金屬化合物的消化試劑，如無法直接以上述酸液溶解的，則需另再配合鹽酸、氫氟酸或過氧化氫來完全予以溶解。

3-4-2. ICP-MS 量測結果

本系列高分子 TOFR1 及 TOFR2 是以硝酸混合過氧化氫來進行微波消化，使 TOFR 系列高分子轉變為水溶液，去除樣品的顆粒，接著再以 ICP-MS 來偵測溶液中含 Ir 元素所佔高分子的百分比，實驗結果如下所示：

表 C-6. TOFR 系列之 Ir 含量百分比

polymer	Ir 理論含量百分比%	Ir 實際含量百分比%
TOFR1	1.78	1.64
TOFR2	3.17	2.79

由測量結果發現，理論值和實際值相差不大，顯示以化學性鍵結磷光高分子具有高度可行性，因為在聚合過程，高溫下劇烈反應 72 小時， $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{cdp}$ 和高分子形成化學鍵結後應是穩定的存在高分子中，致使脫落現象的情形不明顯。

3-5. 元件電激發性質

3-5-1. TOFR 系列元件電激發性質

我們將 TOFR1、TOFR2 製成元件 Device I、Device II，並探討其結果性質，結構如下所示：

Device I：

ITO/PEDOT (35 nm)/TOFR1 (50-70 nm)/TPBI (30 nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

Device II：

ITO/PEDOT (35 nm)/TOFR2 (50-70 nm)/TPBI (30 nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

其中，PEDOT 為電洞注入層，幫助電洞從陽極注入。TPBI 為電洞阻擋及電子傳輸層，可將電激子(exciton)侷限在發光層區域，提升元件效率。

Device I 元件 EL 光譜如圖 C-17.所示，由元件 EL 的光譜可發現共軛主鏈的放光絕大部分已被淬熄(quench)，其能量皆轉為由 Ir(piq)₂cdp 放光，此外，比較 PL 放射光譜和 EL 光譜，我們發現在 EL 中能量傳遞的效率較 PL 佳，這是因為兩者存在不同機制所致¹²。在光激發光中，主鏈藉由 Förster energy transfer 的能量轉移機制將能量傳遞到銥金屬錯合物 Ir(piq)₂cdp，而電激發光中，除了 Förster energy transfer 的能量轉移機制外，還有電荷捕捉(charge trapping)機制¹¹，使得能量的傳遞效率較光激發光佳。

另外，由圖 C-18.我們可觀察到 Device II 的元件 EL 光譜，由此圖可得知共軛主鏈的放光幾乎完全淬熄，並轉由 Ir complex 來放光，EL 光譜的能量傳遞也較 PL 完整。接著，我們比較 Device I、Device II 的 EL 光譜，

發現當 Ir complex 增加後，能量轉移效果變佳，顯示提升 Ir(piq)₂cdp 的含量不僅增加 Förster energy transfer 的能量傳遞效率，也增加了 Ir(piq)₂cdp 電荷捕捉的能力，使得能量轉移更趨完整。

元件數據如表 C-7.所示，在 Device I 中，驅動電壓為 5.49 V，在 13 V 時可達到最大亮度為 12695 cd/m²，最大外部量子效率為 7.02 %，在 7 V 時的 CIE 為(0.60, 0.33)。在 Device II 中，驅動電壓為 6.00 V，在 14 V 時可達到最大亮度為 6441 cd/m²，最大外部量子效率為 6.90 %，在 7 V 時的 CIE 為(0.64, 0.34)。由表 C-7.及圖 C-19.、圖 C-20.，比較 Device I、Device II 可以發現，TOFR1 的元件整體表現皆較 TOFR2 佳，這是因為 Ir(piq)₂cdp 導入濃度的提升，反而造成濃度淬熄(concentration quenching)現象，使得 TOFR2 的元件表現不如預期，最大亮度只有 TOFR1 的一半。另外，在 CIE 方面，由於 TOFR2 所含 Ir(piq)₂cdp 濃度較高，分子鏈到銻金屬錯合物的平均距離縮短，能量傳遞較為完整，因此較 TOFR1 更偏紅。

除此之外，由圖 C-19.、圖 C-20.也可觀察到隨著操作電壓的增加，EL 不會有所改變，另外，Device I、Device II 元件外部量子效率也沒有因為電流密度的增大而有驟降的現象(圖 C-21.)，顯示擁有高 T_g 的 TOFR1、TOFR2 在元件上展現了優異的穩定性。

表 C-7. Device I、Device II 之元件特性

Device performances ^a					
	V_{on}^b (V)	η_{max}^c (%)	$L.E._{max}^d$ (cd/A)	B_{max}^e (cd/m ²)	CIE @7V(x,y)
Device I	5.49	7.02	12.09	12695 (@13V)	(0.60,0.33)
Device II	6.00	6.90	9.88	6441(@14V)	(0.64,0.34)

^a Device structure: ITO/ PEDOT/ polymer/ TPBI/ Mg:Ag/Ag

^b Turn-on voltage (defined as the voltage required to give a luminance of 1cd/m²)

^c Maximum external quantum efficiency

^d Maximum luminance efficiency

^e Maximum brightness

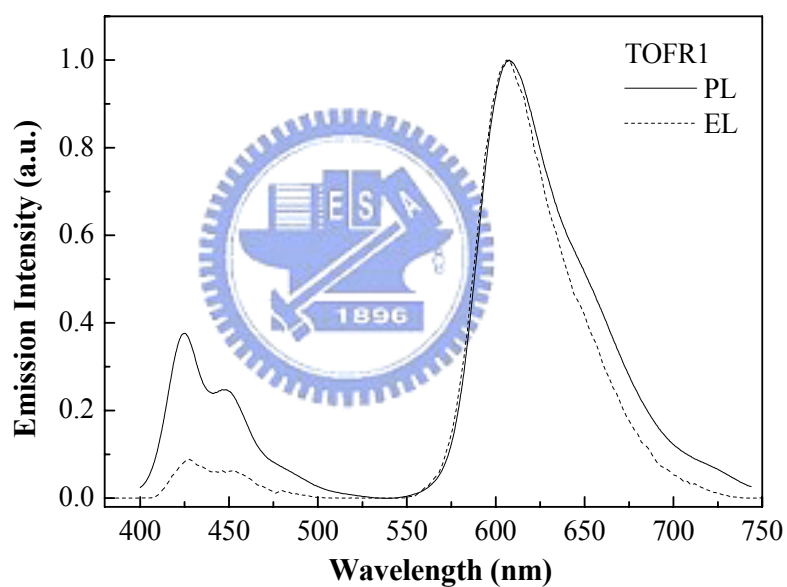


圖 C-17. TOFR1 之 PL(in thin film)及 EL 光譜

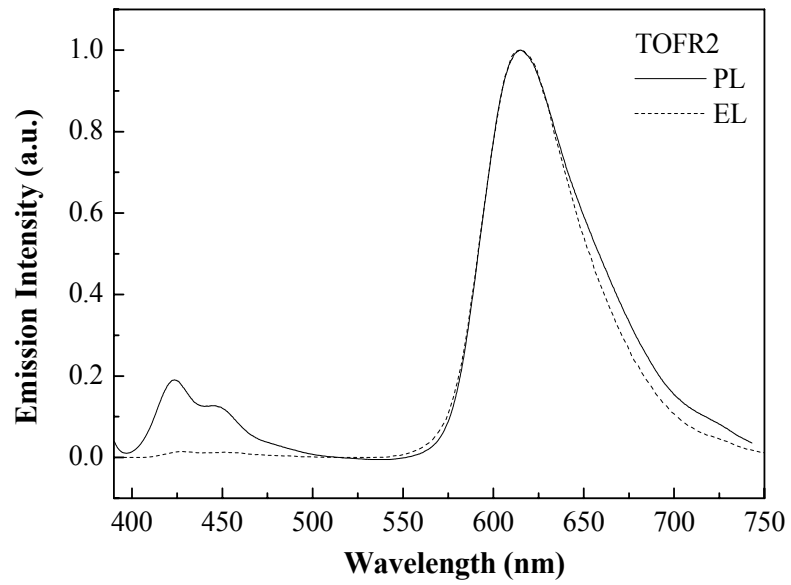


圖 C-18. TOFR2 之 PL(in thin film)及 EL 光譜

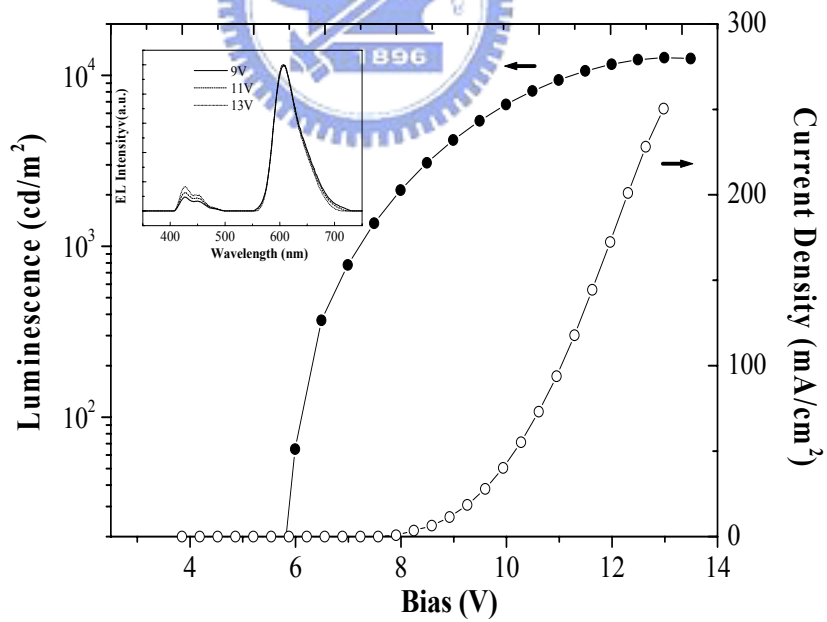


圖 C-19. Device I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖

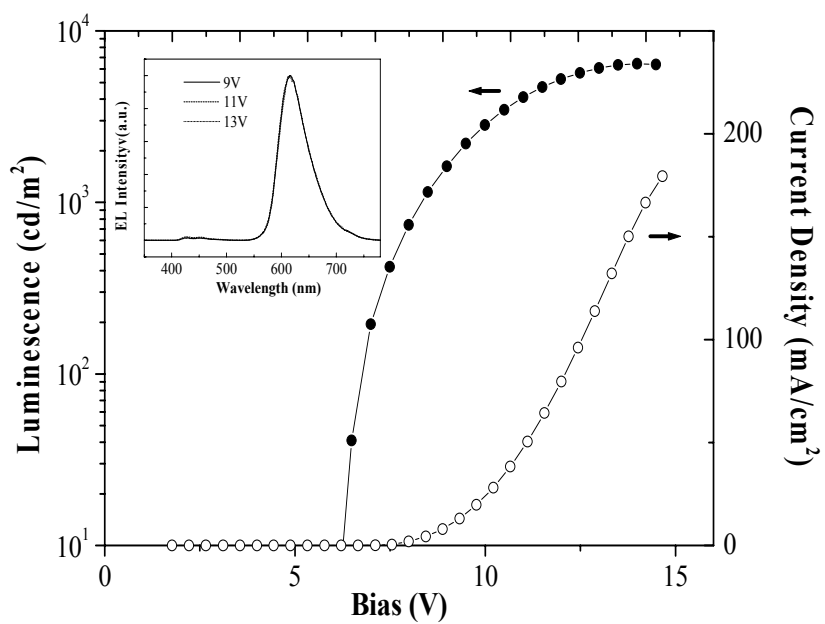


圖 C-20. Device II I-V-L 圖，內插：不同電壓下之 EL 疊圖

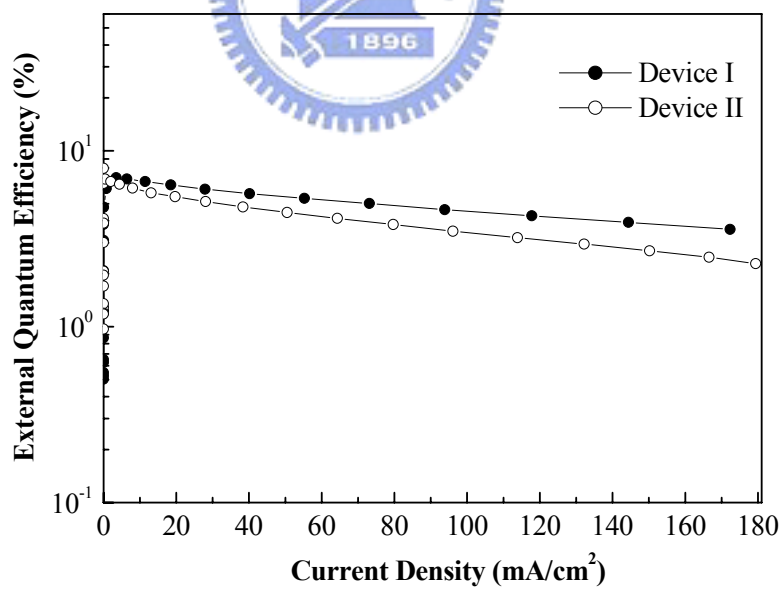


圖 C-21. Device I、Device II 之電流密度-外部量子效率 圖

3-5-2. 以 Ir(piq)₂pic 物理性摻混在聚合物之元件電激發性質

由於物理性混摻聚合物有相分離現象、加大電流後所造成的元件效率驟降等缺點，進而發展化學性鍵結來解決這些問題，但為了比較與物理混摻的差異性，我們以 Ir(piq)₂pic 為 model compound，摻混到 PF-TPA-OXD 及 POF 中，製成一物理混摻之元件，以模擬 Ir(piq)₂cdp 在 TOFR2 之含量比例，其重量比為 Ir(piq)₂pic : POF : PF-TPA-OXD = 1 : 1 : 6，並與 TOFR2 做比較，其元件結構如下：

Device III :

ITO/PEDOT(35 nm)/polymer (60-80 nm)/TPBI(30 nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

圖 C-22. 為元件的 EL 光譜，由圖譜我們發現 Device III 的能量轉移效果不佳，和 Device II 相比仍殘有大量的 Host 放光，從之我們可以推斷將晶相的 Ir complex 混摻到非晶相的聚合物中，由於相容性不佳，當施加電流後，產生相分離，能量無法有效的從 Host 轉移到 guest，因而得到一較差的元件光譜。因此，我們從圖 C-23. 也可觀察到 Device III 的外部量子效率同樣較 Device II 差。另外，我們嘗試再增大 Ir(piq)₂pic 的含量比例和 Device III 相比較，其重量比為 Ir(piq)₂pic : POF : PF-TPA-OXD = 2 : 1 : 6，元件結構如下：

Device IV :

ITO/PEDOT(35 nm)/polymer (60-80 nm)/TPBI(30 nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

由圖 C-22. 我們比較 Device IV 跟 Device III，發現 Host 的放光雖然有減少

的趨勢，仍然較 Device II 差，甚至較 Device I 差，顯示分子間傳遞能量的效果依舊不佳，雖然提高 Ir complex 在系統中的含量，然因小分子在高分子溶液中分散性差，使得物理性混摻的元件 EL 表現，即使在高濃度下，還是較低濃度的化學性混摻差。從圖 C-23，我們觀察到 Device IV 的外部量子效率，由於濃度淬熄(concentration quenching)現象使得效率較 Device III 略低，因此，整體而言，磷光高分子的化學性混摻由於採化學性鍵結，磷光小分子在高分子系統的分散性佳，除了避免集聚(aggregation)現象，也避免因能量傳遞不佳所造成的效率降低問題。

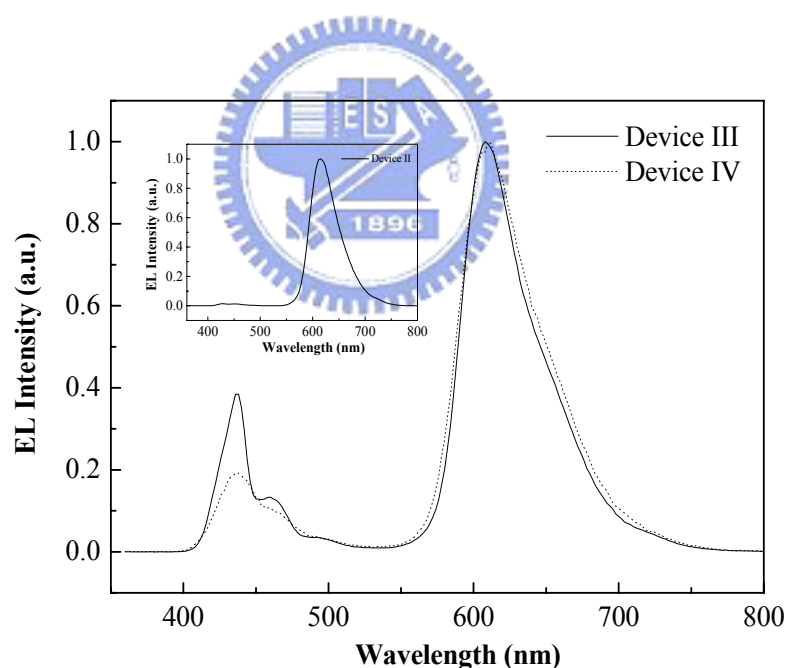


圖 C-22. Device III、Device IV 之 EL，內插：Device II 之 EL

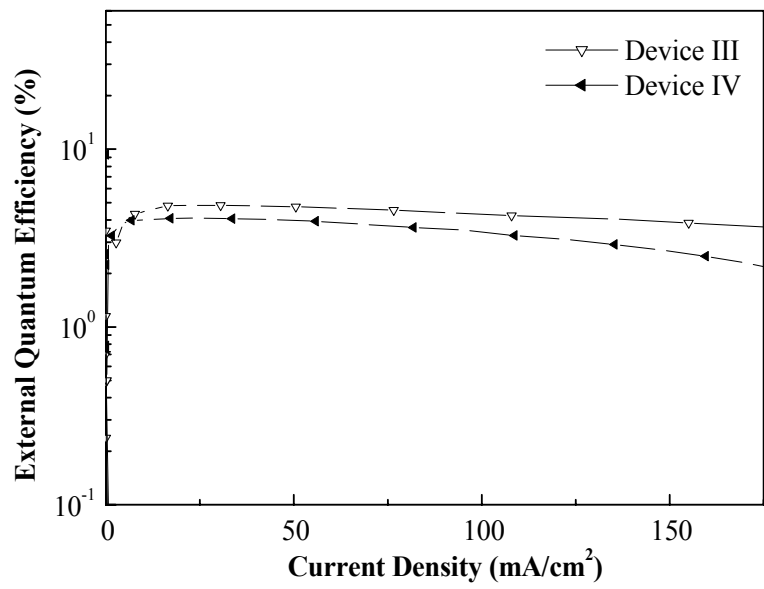


圖 C-23. Device III、Device IV 之電流密度-外部量子效率 圖



第四章 結論

我們成功將橘紅光磷光材料 Ir(piq)₂cdp 以化學性鍵結方式混摻在藍光高分子(PF-TPA-OXD)側鏈上，利用能量轉移機制將 Host 能量傳遞到磷光材料上，再由磷光側鏈放光。

由熱性質的量測中，發現 TOFR1、TOFR2 的 T_g 皆較 PF-TPA-OXD ($T_g=166\text{ }^\circ\text{C}$) 高，提升至 $191.4\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $194.8\text{ }^\circ\text{C}$ ，顯示磷光材料的導入能夠提升材料的熱穩定性，其優越的熱性質在光電應用上，便能夠展現較佳的元件表現。

在量子效率的量測中，我們發現在溶液狀態下 TOFR2 的量子效率高於 TOFR1，但在薄膜態中，反而略低於 TOFR1，顯示薄膜態中由於分子間距離近，磷光分子濃度的提升，造成了濃度驟熄效應，並進而降低量子效率。

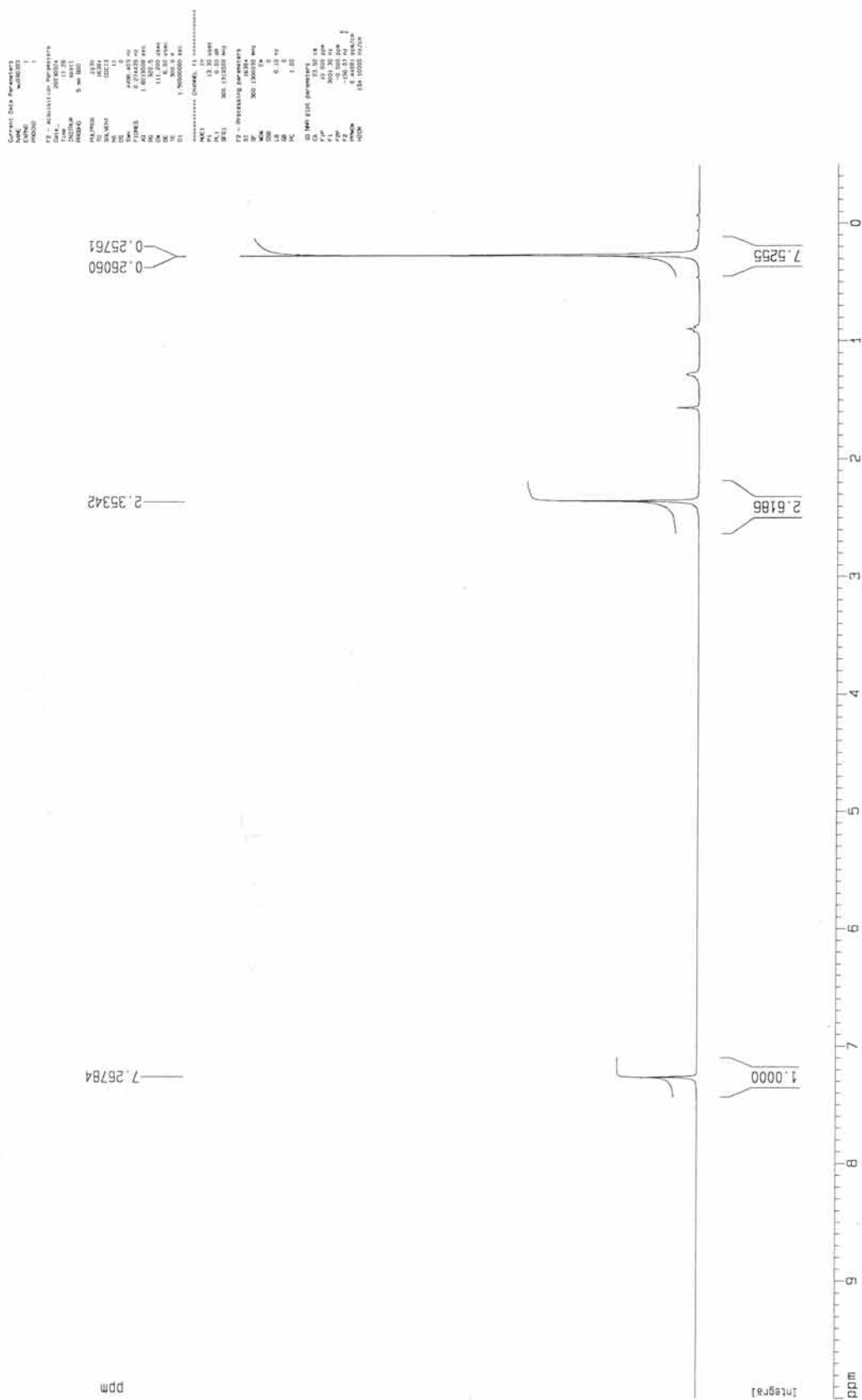
當製成元件後，TOFR1 最大外部量子效率為 7.02%，最大亮度為 12695 cd/m^2 (13 V)，TOFR2 最大外部量子效率為 6.90%，最大亮度為 6441 cd/m^2 (14 V)，均比文獻上以聚萘為共軛主鏈的磷光高分子來的優異，顯示磷光材料的摻混不僅有助於效率的提升，另外，TPA 及 OXD 片段的導入，更提升了電子與電洞的再結合效率，使得元件有較優異的表現。另外，我們比較 TOFR1、TOFR2 兩元件，由於濃度驟熄效應的產生，使得 dopant 含量較多的 TOFR2 其亮度及效率反而不及 TOFR1 優異。最後，我們也製成物理混摻之元件，來模擬化學混摻的比例，並比較其中差異，從中發現物理性混

摻由於分子間分散性不佳，使得能量轉移的效果較化學性混摻高分子差，外部量子效率也有明顯的下降趨勢，從此也突顯以化學性摻混的磷光高分子材料在元件操作下有較穩定及出色的表現。

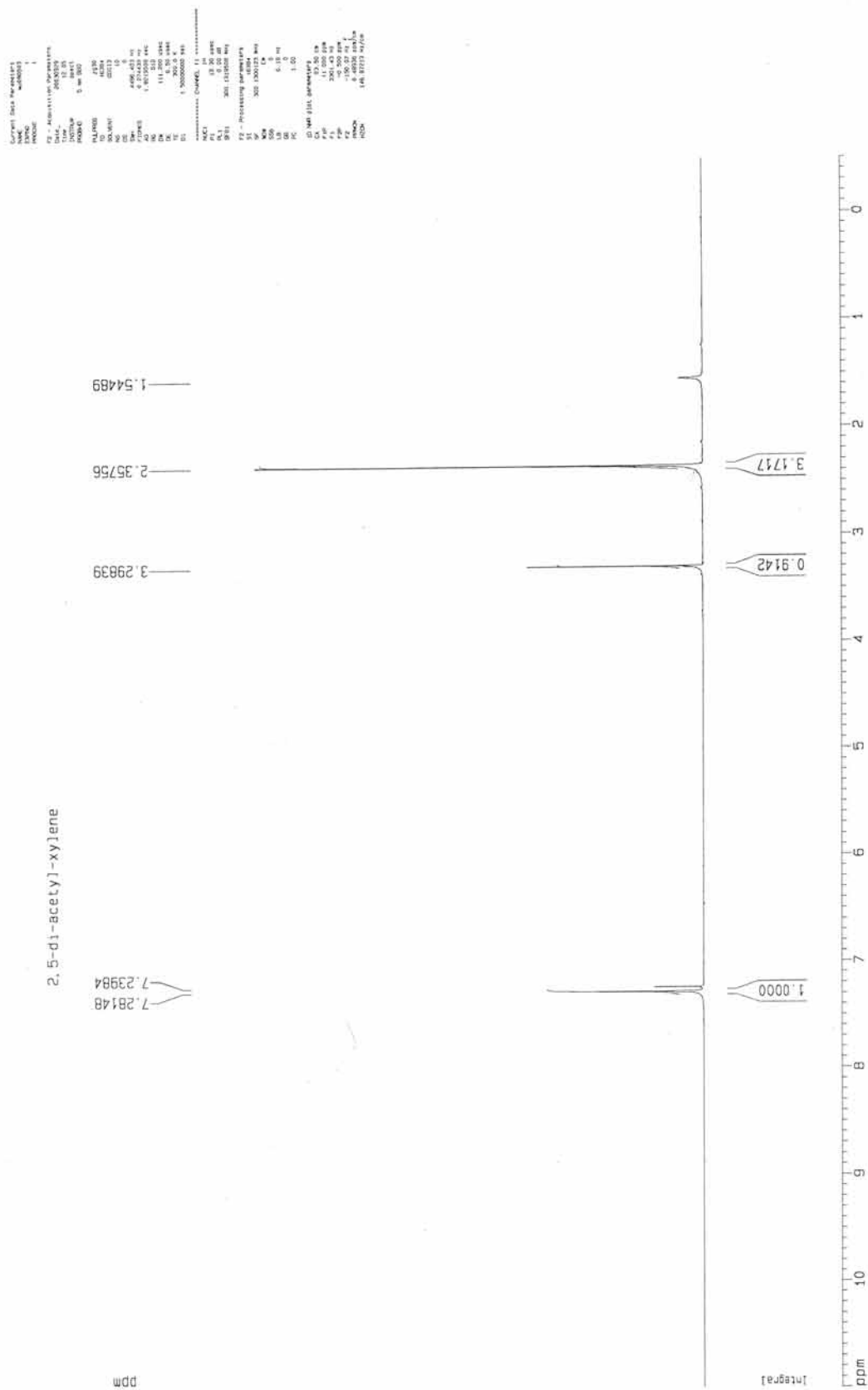


參考文獻

1. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
2. Jiang, C.; Yang, W.; Peng, J.; Xiao, S.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 537.
3. Tokito, S.; Suzuki, M.; Sato, F.; Kamachi, M.; Shirane, K. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 105.
4. Chen, X.; Liao, J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H.-E.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636.
5. Jiang, J.; Jiang, C.; Yang, W.; Zhen, H.; Huang, F.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, ASAP.
6. Shu, C.-F.; Dodda, R.; Wu, F.-I.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
7. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.
8. McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349.
9. 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.
10. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
11. Gong, X.; Ostrowski, J. C.; Bazan, G. C.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3711.
12. McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349.

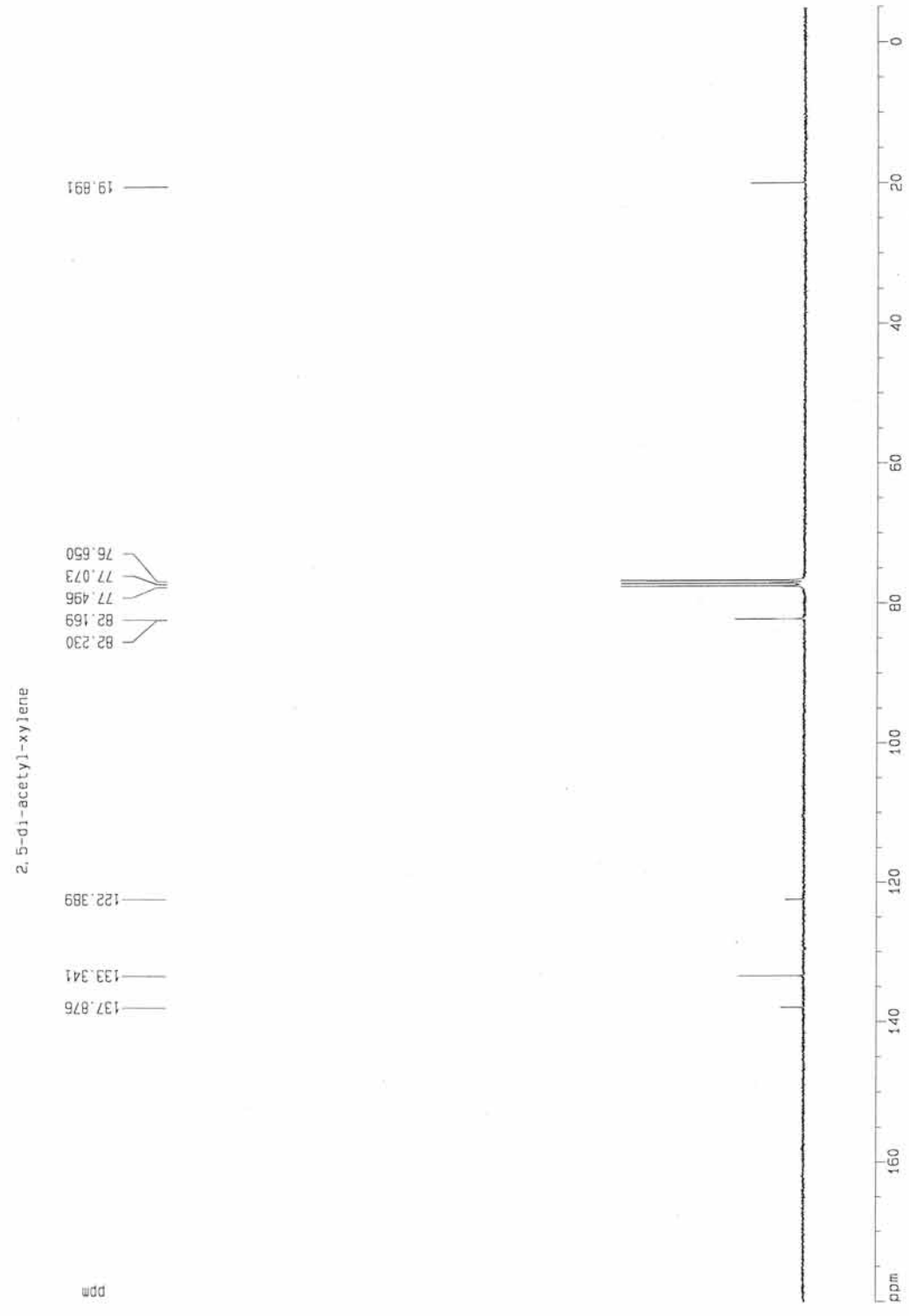


附圖 1. 1,4-Dimethyl-2,5-bis-trimethylsilyl-ethynyl-benzene 化合物 A1 的 ^1H NMR 圖

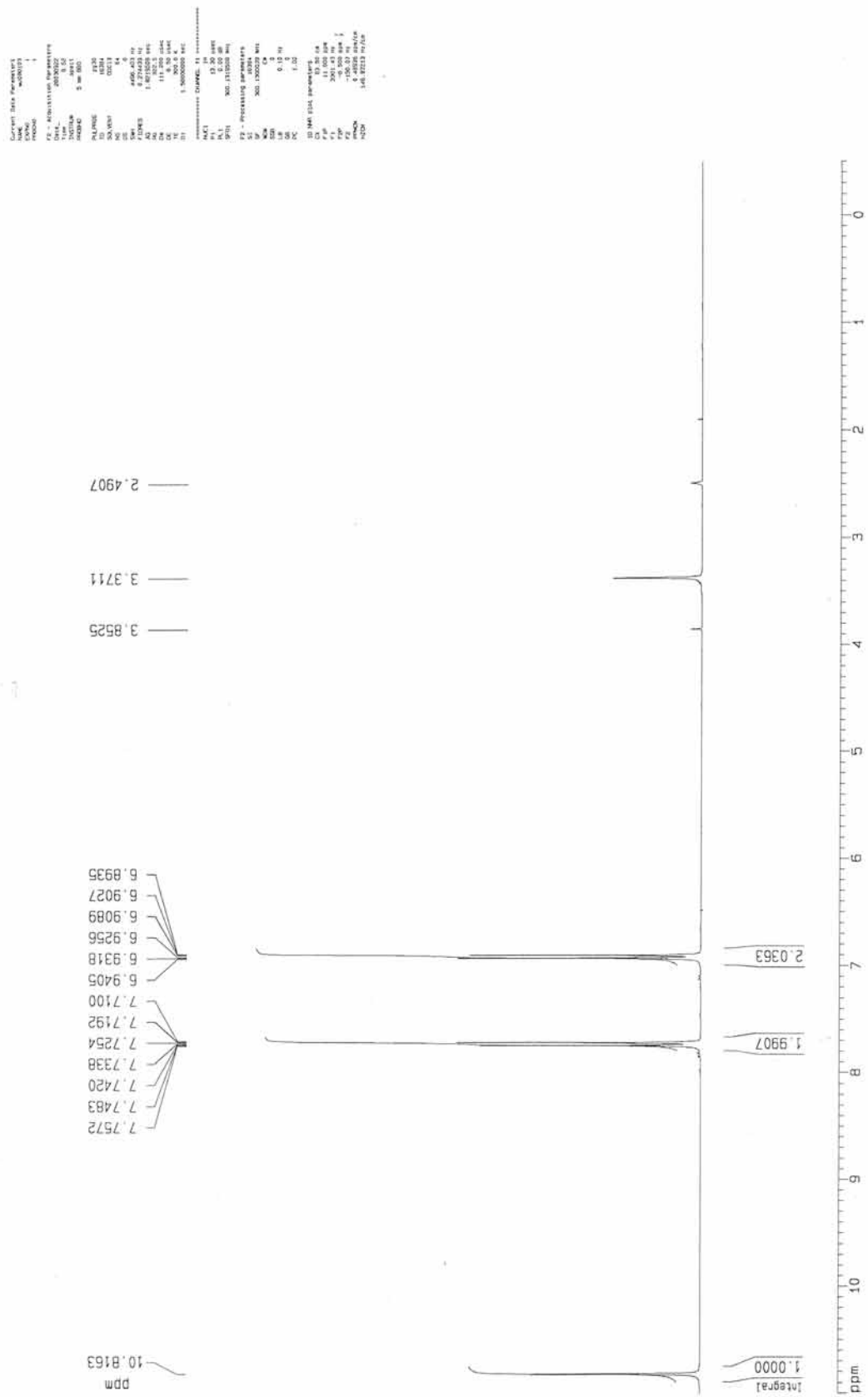


附圖 3 1,4-Diethynyl-2,5-dimethylbenzene 化合物 A2 的 ¹H NMR 圖

General Data Parameters
 EXPNO 2
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 13-12-11
 Time 13:25:00
 PROBD 5 IN 801
 PULPROG zgpg30
 NALPROG zgpg30
 SOLVENT CDCl3
 NS 1281
 DS 4
 SWH 6023.374
 FWHM 1.7400000 Hz
 AQ 0.0178
 EN 26.500 Hz
 TD 65536
 GB 0
 PC 1.0000000 Hz
 DT 0.0000000 Hz
 DDF 0.0000000 Hz
 SFO 201.426078 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 201.426078 MHz
 DS 4
 SWH 6023.374
 FWHM 1.7400000 Hz
 AQ 0.0178
 EN 26.500 Hz
 TD 65536
 GB 0
 PC 1.0000000 Hz
 DT 0.0000000 Hz
 DDF 0.0000000 Hz
 SFO 201.426078 MHz



附圖 4.1,4-Diethynyl-2,5-dimethylbenzene 化合物 A2 的 ¹³C NMR 圖

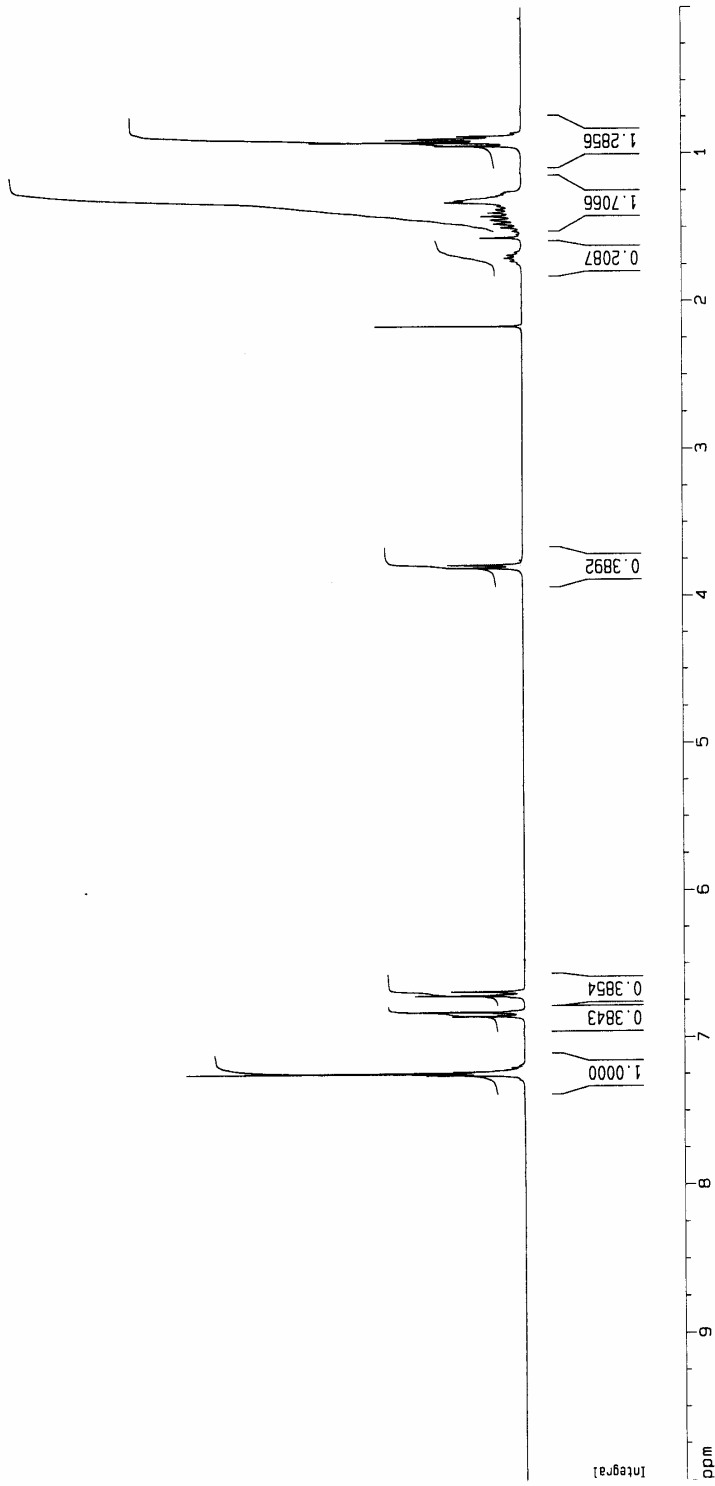


附圖 5. 1,2-di(4-hydroxyphenyl)-1,2-ethanedione 化合物 A3 的 ¹H NMR 圖

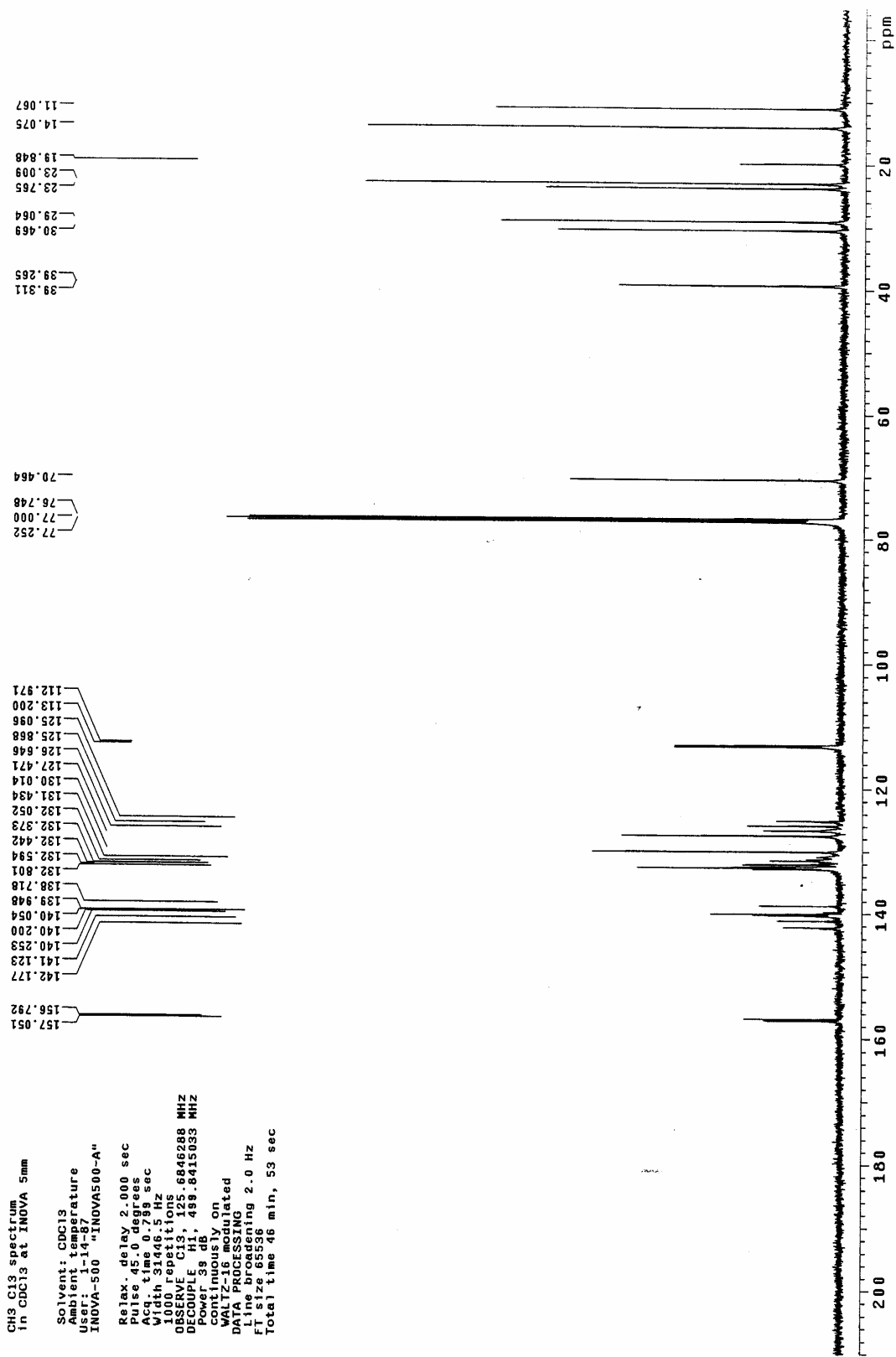
Current Data Parameters
 Name: 14513203
 PROCNO: 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_Time: 20080517 11:17
 File: 14513203.D
 F2 - Processing parameters
 Date_Time: 20080517 11:17
 File: 14513203.D
 F2 - Acquisition Parameters
 Name: 14513203
 PROCNO: 1
 F2 - Processing parameters
 Date_Time: 20080517 11:17
 File: 14513203.D
 F2 - Acquisition Parameters
 Name: 14513203
 PROCNO: 1
 F2 - Processing parameters
 Date_Time: 20080517 11:17
 File: 14513203.D

A5

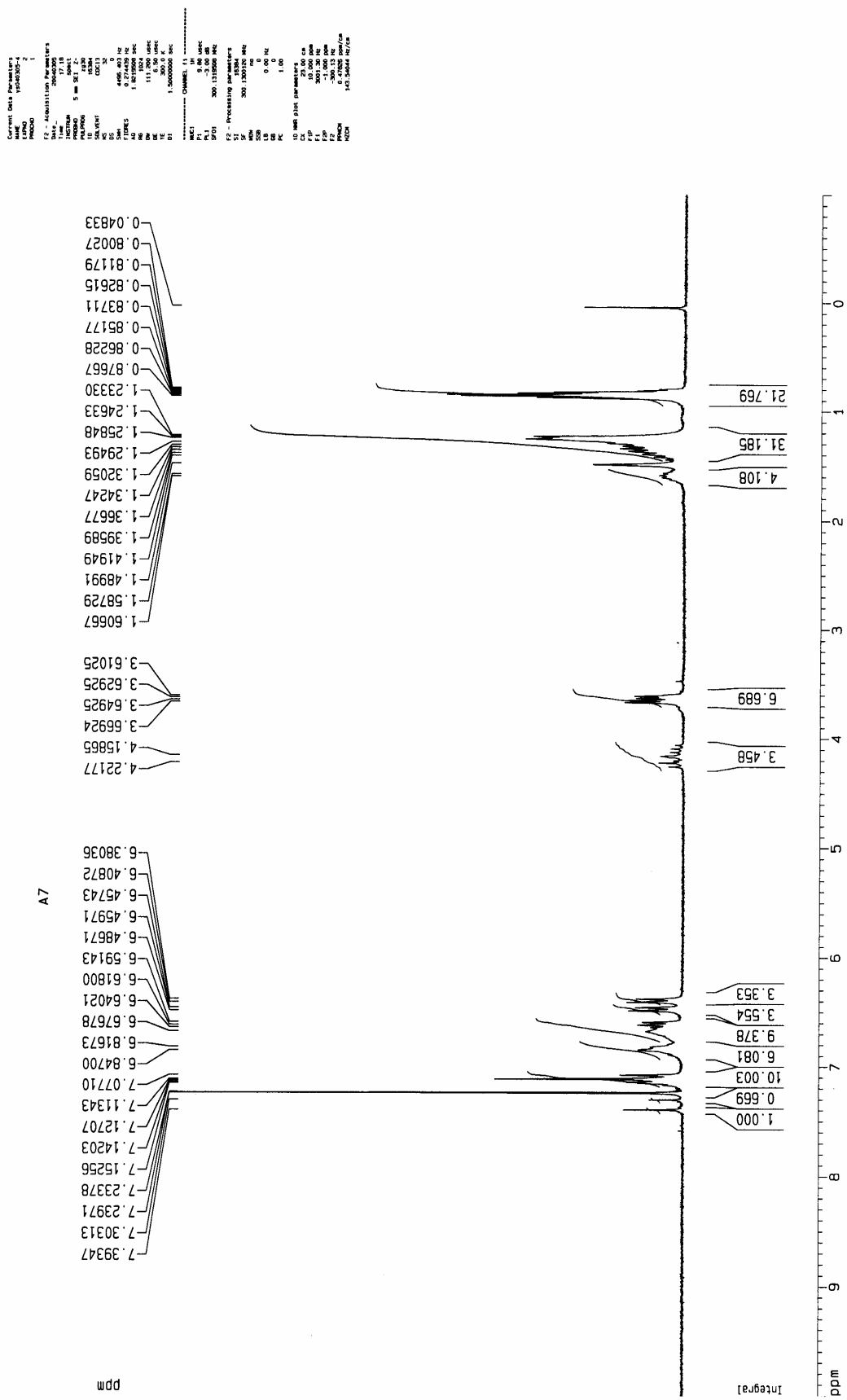
7.25349
7.24913
7.23962
7.23004
7.22487
7.22266
7.21532
7.20057
6.85458
6.84785
6.83197
6.82502
6.81646
6.72497
6.71626
6.70944
6.69343
6.68675
2.17390
2.16964
1.70687
1.57124
1.47547
1.44963
1.42474
1.40062
1.37670
1.35587
1.32946
1.31791
1.30938
1.28263
0.94813
0.92349
0.90534
0.89870
0.88244
3.80950
3.79009



附圖 9 3,4-di[4-(2-ethylhexyl)oxy]phenyl}-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dienone 化合物 A5 的 ¹H NMR 圖



附圖 12. 1,4-Dimethyl-2,5-di-{3,4-di[4-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-2,5-diphenylphenyl}-benzene 化合物 A6 的 ¹³C NMR 圖

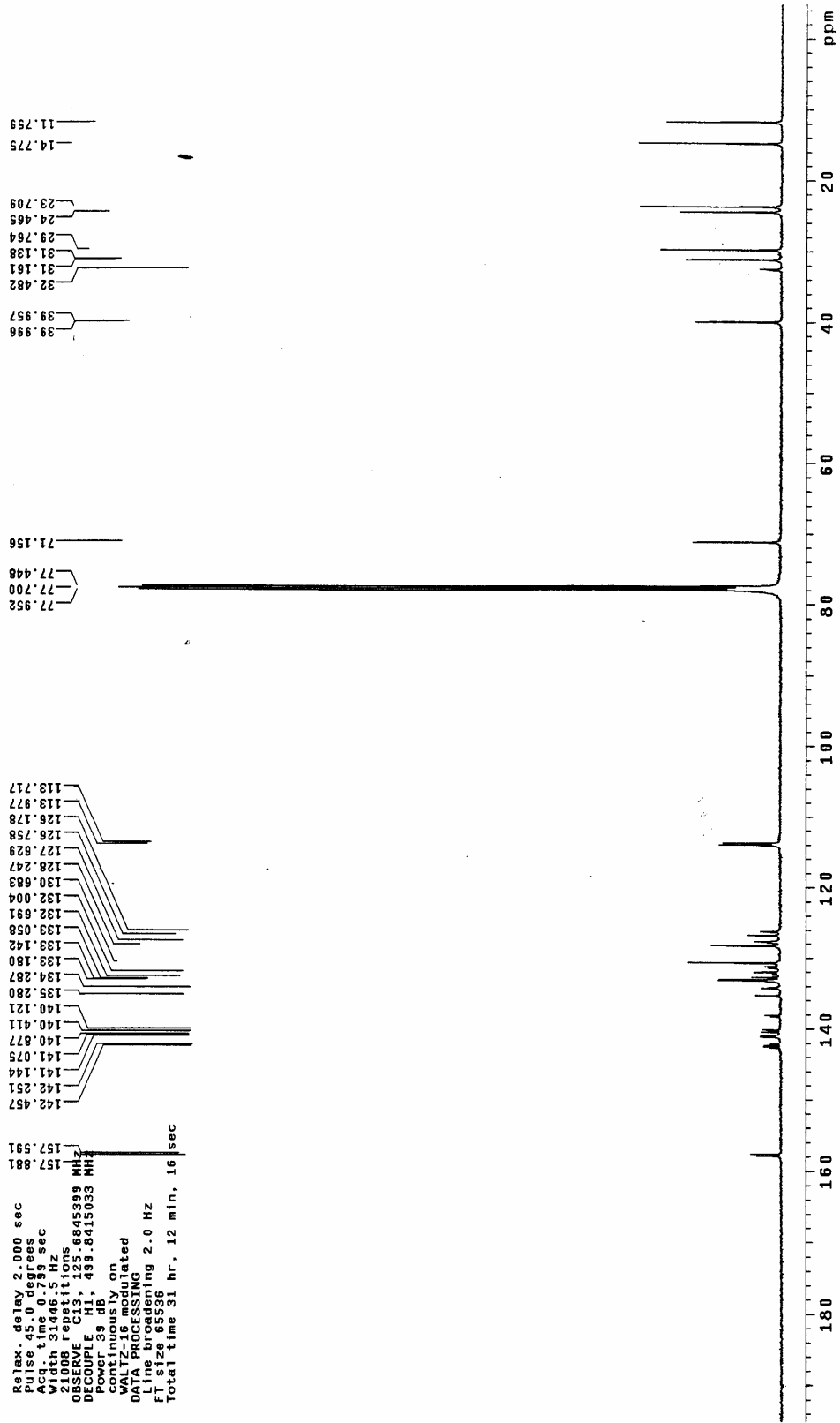


附圖 13. 1,4-Dibromomethyl-3,4-di[4-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-2,5-diphenylphenyl-benzene 化合物 A7 的 ¹H NMR 圖

H1 spectrum of CH2Br in CDCl3 at INOVA 5mm

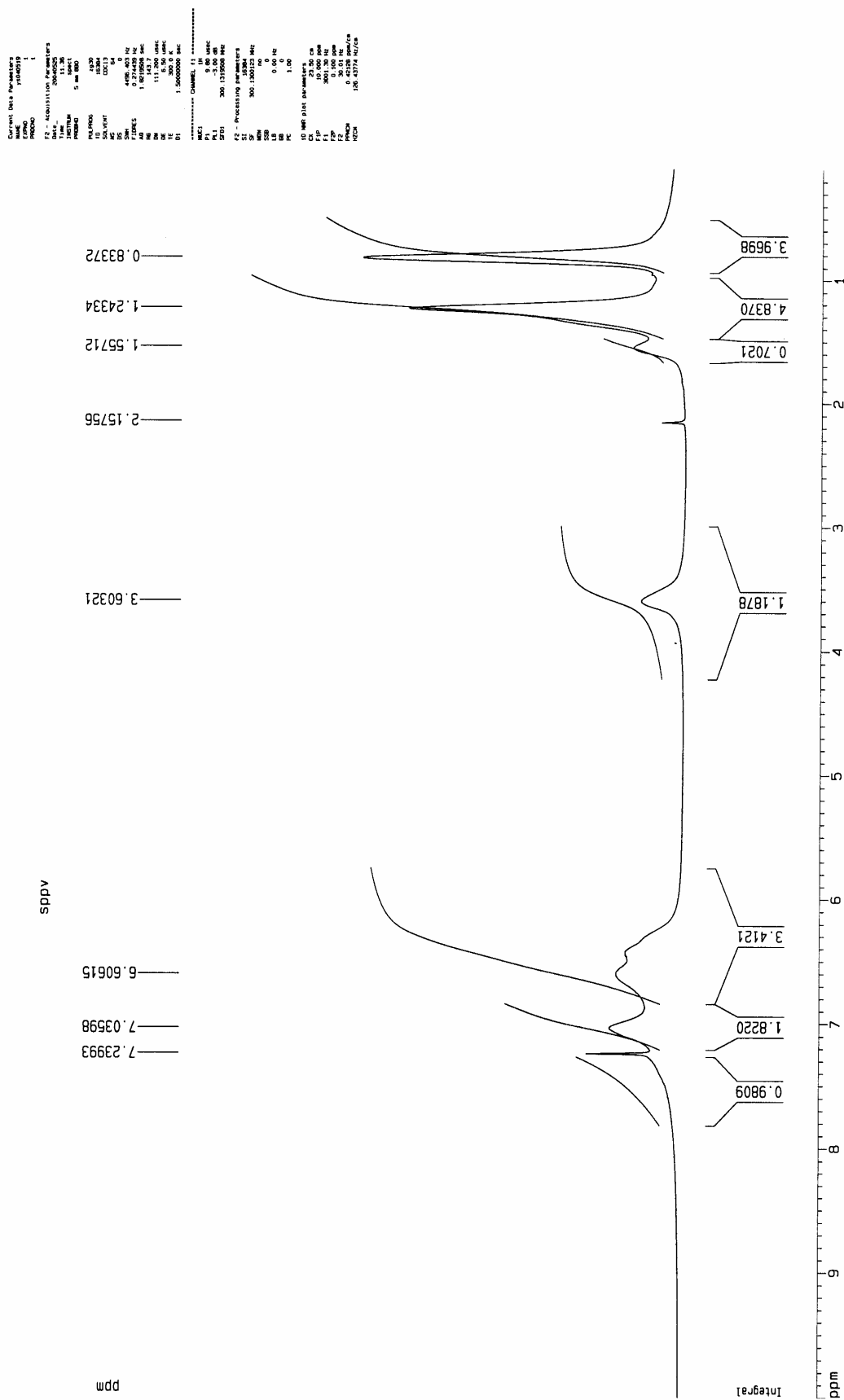
Solvent: CDCl3
Ambient temperature
User: 1-14-87
INOVA-500 "INOVA500-A"

Relax. delay 2.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 0.789 sec
Width 31446.5 Hz
Observer: pps:tlj
DECOUPLE CH2, 499.8415033 MHz
Power 39 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
FT size 65536
FT rate 65536
Total time 31 hr, 12 min, 16 sec



附圖 14. 1,4-Dibromomethyl-3,4-di[4-[(2-ethylhexyl)oxy]phenyl]-2,5-diphenylphenyl-benzene 化合物 A7 的 ¹³C NMR 圖

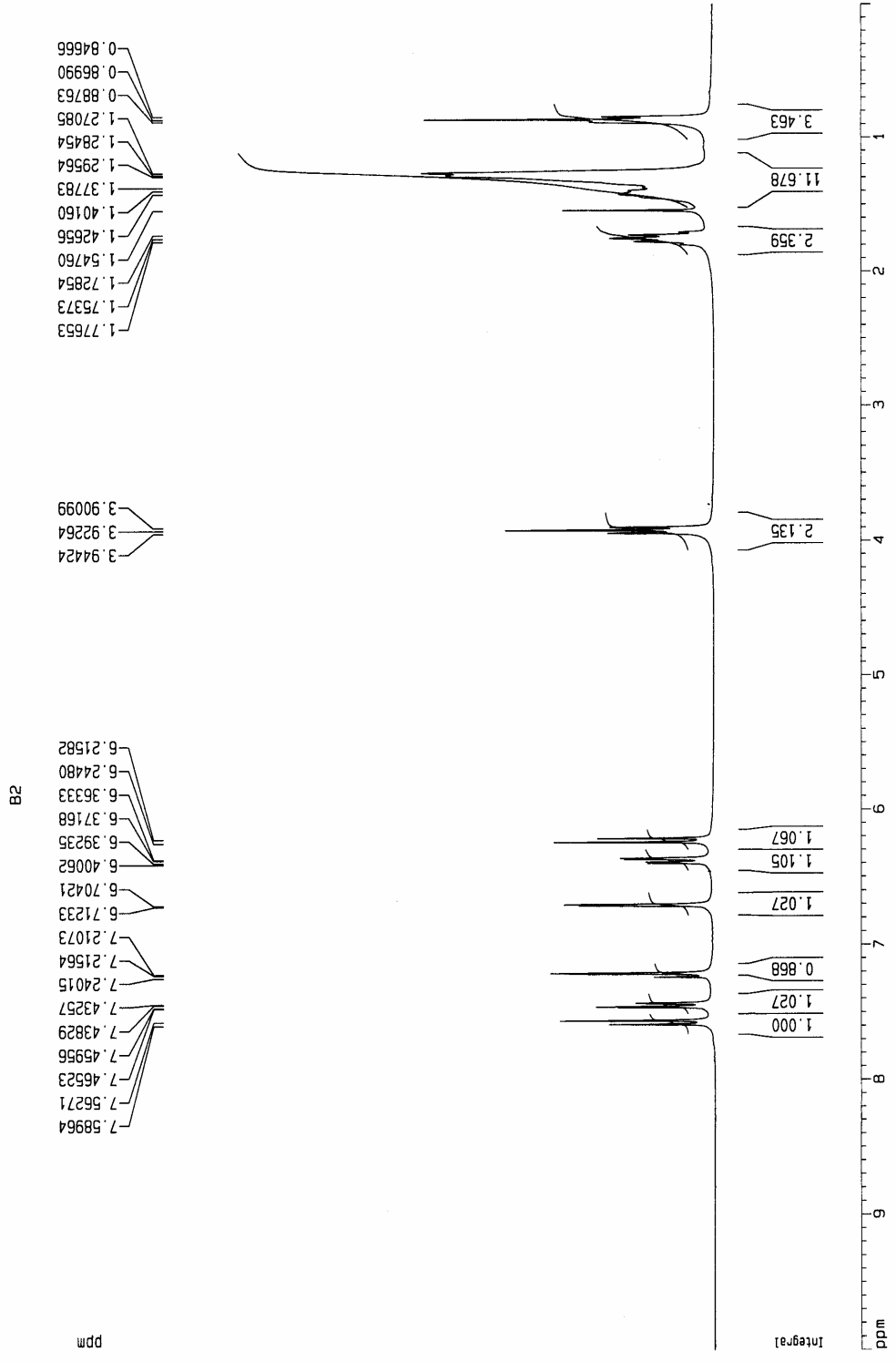
附圖 15. PPV-PP 的 ^1H NMR 圖




```

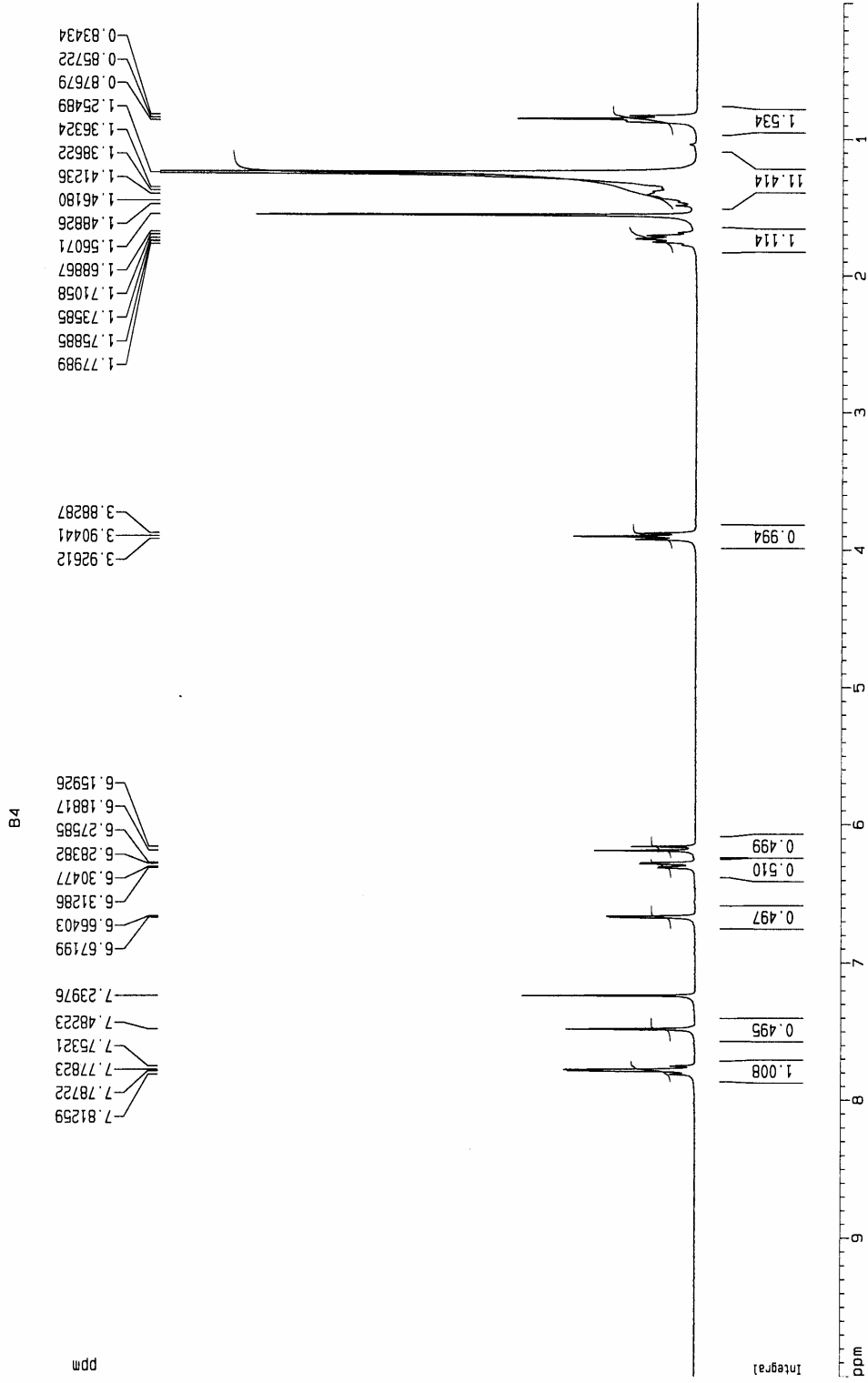
Current Date: 20160817
Date_Exp: 20160817
Time: 11:00:00
F2 - Acquisition Parameters
Date_Exp: 20160817
Time: 11:00:00
PROBHD: 5 mm BBO
PULPROG: zgpg30
D1: 1.00000000
D11: 0.05000000
D12: 0.05000000
D13: 0.05000000
D14: 0.05000000
D15: 0.05000000
D16: 0.05000000
D17: 0.05000000
D18: 0.05000000
D19: 0.05000000
D20: 0.05000000
D21: 0.05000000
D22: 0.05000000
D23: 0.05000000
D24: 0.05000000
D25: 0.05000000
D26: 0.05000000
D27: 0.05000000
D28: 0.05000000
D29: 0.05000000
D30: 0.05000000
D31: 0.05000000
D32: 0.05000000
D33: 0.05000000
D34: 0.05000000
D35: 0.05000000
D36: 0.05000000
D37: 0.05000000
D38: 0.05000000
D39: 0.05000000
D40: 0.05000000
D41: 0.05000000
D42: 0.05000000
D43: 0.05000000
D44: 0.05000000
D45: 0.05000000
D46: 0.05000000
D47: 0.05000000
D48: 0.05000000
D49: 0.05000000
D50: 0.05000000
D51: 0.05000000
D52: 0.05000000
D53: 0.05000000
D54: 0.05000000
D55: 0.05000000
D56: 0.05000000
D57: 0.05000000
D58: 0.05000000
D59: 0.05000000
D60: 0.05000000
D61: 0.05000000
D62: 0.05000000
D63: 0.05000000
D64: 0.05000000
D65: 0.05000000
D66: 0.05000000
D67: 0.05000000
D68: 0.05000000
D69: 0.05000000
D70: 0.05000000
D71: 0.05000000
D72: 0.05000000
D73: 0.05000000
D74: 0.05000000
D75: 0.05000000
D76: 0.05000000
D77: 0.05000000
D78: 0.05000000
D79: 0.05000000
D80: 0.05000000
D81: 0.05000000
D82: 0.05000000
D83: 0.05000000
D84: 0.05000000
D85: 0.05000000
D86: 0.05000000
D87: 0.05000000
D88: 0.05000000
D89: 0.05000000
D90: 0.05000000
D91: 0.05000000
D92: 0.05000000
D93: 0.05000000
D94: 0.05000000
D95: 0.05000000
D96: 0.05000000
D97: 0.05000000
D98: 0.05000000
D99: 0.05000000
D100: 0.05000000

```



附圖 18. 2,7-Dibromo-9H-spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxyxanthene)], 化合物 B2 的 ¹H NMR 圖

Current Data Parameters
 F1: 400 MHz
 F2: 100 MHz
 F3: 100 MHz
 F4: 100 MHz
 F5: 100 MHz
 F6: 100 MHz
 F7: 100 MHz
 F8: 100 MHz
 F9: 100 MHz
 F10: 100 MHz
 F11: 100 MHz
 F12: 100 MHz
 F13: 100 MHz
 F14: 100 MHz
 F15: 100 MHz
 F16: 100 MHz
 F17: 100 MHz
 F18: 100 MHz
 F19: 100 MHz
 F20: 100 MHz
 F21: 100 MHz
 F22: 100 MHz
 F23: 100 MHz
 F24: 100 MHz
 F25: 100 MHz
 F26: 100 MHz
 F27: 100 MHz
 F28: 100 MHz
 F29: 100 MHz
 F30: 100 MHz
 F31: 100 MHz
 F32: 100 MHz
 F33: 100 MHz
 F34: 100 MHz
 F35: 100 MHz
 F36: 100 MHz
 F37: 100 MHz
 F38: 100 MHz
 F39: 100 MHz
 F40: 100 MHz
 F41: 100 MHz
 F42: 100 MHz
 F43: 100 MHz
 F44: 100 MHz
 F45: 100 MHz
 F46: 100 MHz
 F47: 100 MHz
 F48: 100 MHz
 F49: 100 MHz
 F50: 100 MHz
 F51: 100 MHz
 F52: 100 MHz
 F53: 100 MHz
 F54: 100 MHz
 F55: 100 MHz
 F56: 100 MHz
 F57: 100 MHz
 F58: 100 MHz
 F59: 100 MHz
 F60: 100 MHz
 F61: 100 MHz
 F62: 100 MHz
 F63: 100 MHz
 F64: 100 MHz
 F65: 100 MHz
 F66: 100 MHz
 F67: 100 MHz
 F68: 100 MHz
 F69: 100 MHz
 F70: 100 MHz
 F71: 100 MHz
 F72: 100 MHz
 F73: 100 MHz
 F74: 100 MHz
 F75: 100 MHz
 F76: 100 MHz
 F77: 100 MHz
 F78: 100 MHz
 F79: 100 MHz
 F80: 100 MHz
 F81: 100 MHz
 F82: 100 MHz
 F83: 100 MHz
 F84: 100 MHz
 F85: 100 MHz
 F86: 100 MHz
 F87: 100 MHz
 F88: 100 MHz
 F89: 100 MHz
 F90: 100 MHz
 F91: 100 MHz
 F92: 100 MHz
 F93: 100 MHz
 F94: 100 MHz
 F95: 100 MHz
 F96: 100 MHz
 F97: 100 MHz
 F98: 100 MHz
 F99: 100 MHz
 F100: 100 MHz



附圖 20. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-spiro[fluorene-9,9'-(2',7'-dioctyloxanthene)], 化合物 B4 的

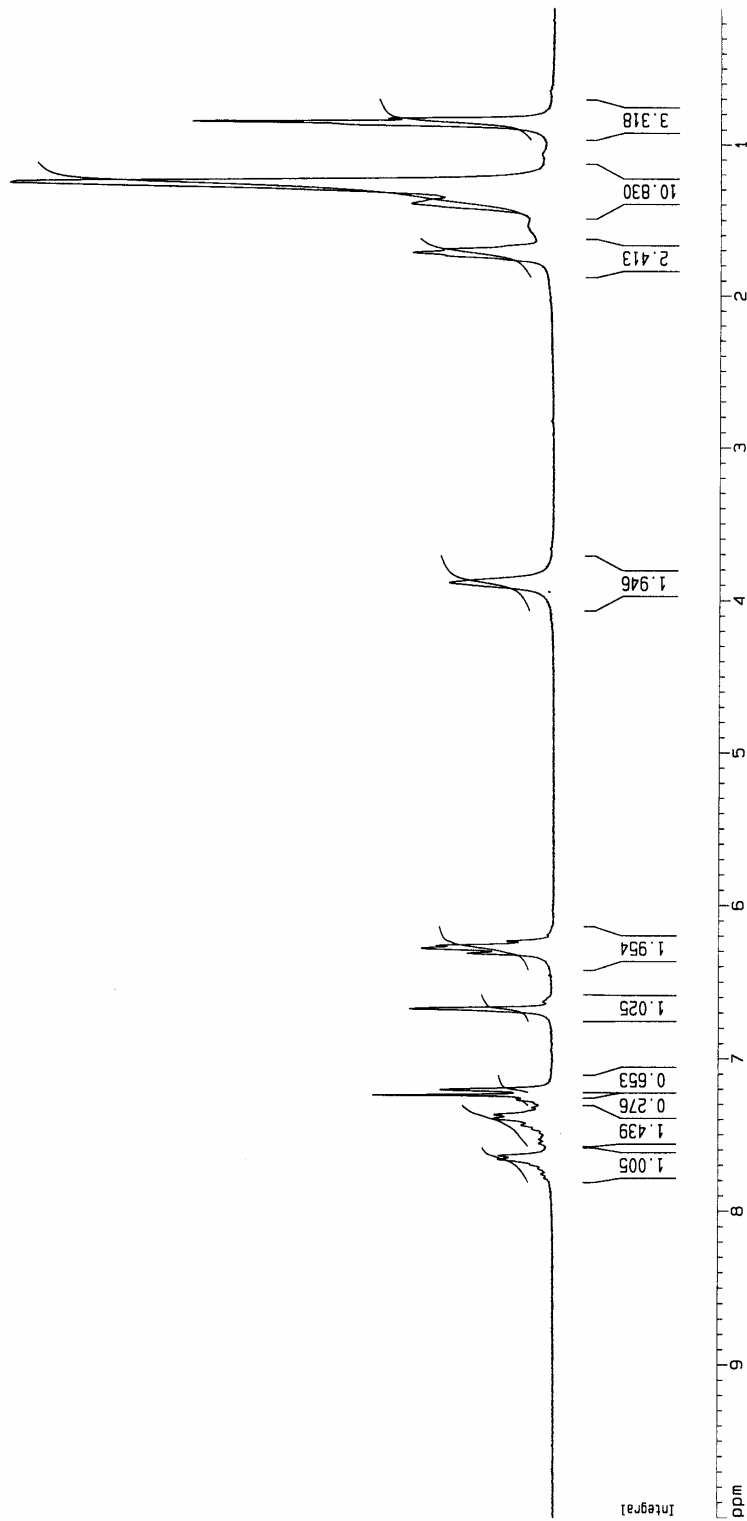
¹H NMR 圖

Current Data Parameters
 EXPNO 1
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 21.10
 Time 11:00
 PROBRD 5 mm BBO
 PULPROG zgpg30
 INSTRUM spect
 SOLVENT CDCl3
 NS 3
 DS 3
 FWHM 0.49040 Hz
 AQ 1.82150000 Sec
 RG 655
 DQ 111.20000000 Hz
 DE 3.00000000 Hz
 TE 300.2 K
 D1 1.50000000 Sec
 ===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 15.00 uSec
 SFO1 300.135000 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.135000 MHz
 DS 4
 LB 0.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00
 ID - NMR Data parameters
 F1 300.135000 MHz
 F2 300.135000 MHz
 F3 300.135000 MHz
 F4 300.135000 MHz
 PCPR 128.42174 MHz
 HZCN 128.42174 MHz

psdi-ocb

7.66314
 7.63780
 7.39622
 7.36967
 7.27117
 7.24026
 7.20449
 6.67638
 6.31472
 6.28191
 6.26355
 6.23401

1.72104
 1.39786
 1.26544
 0.85709
 0.83544

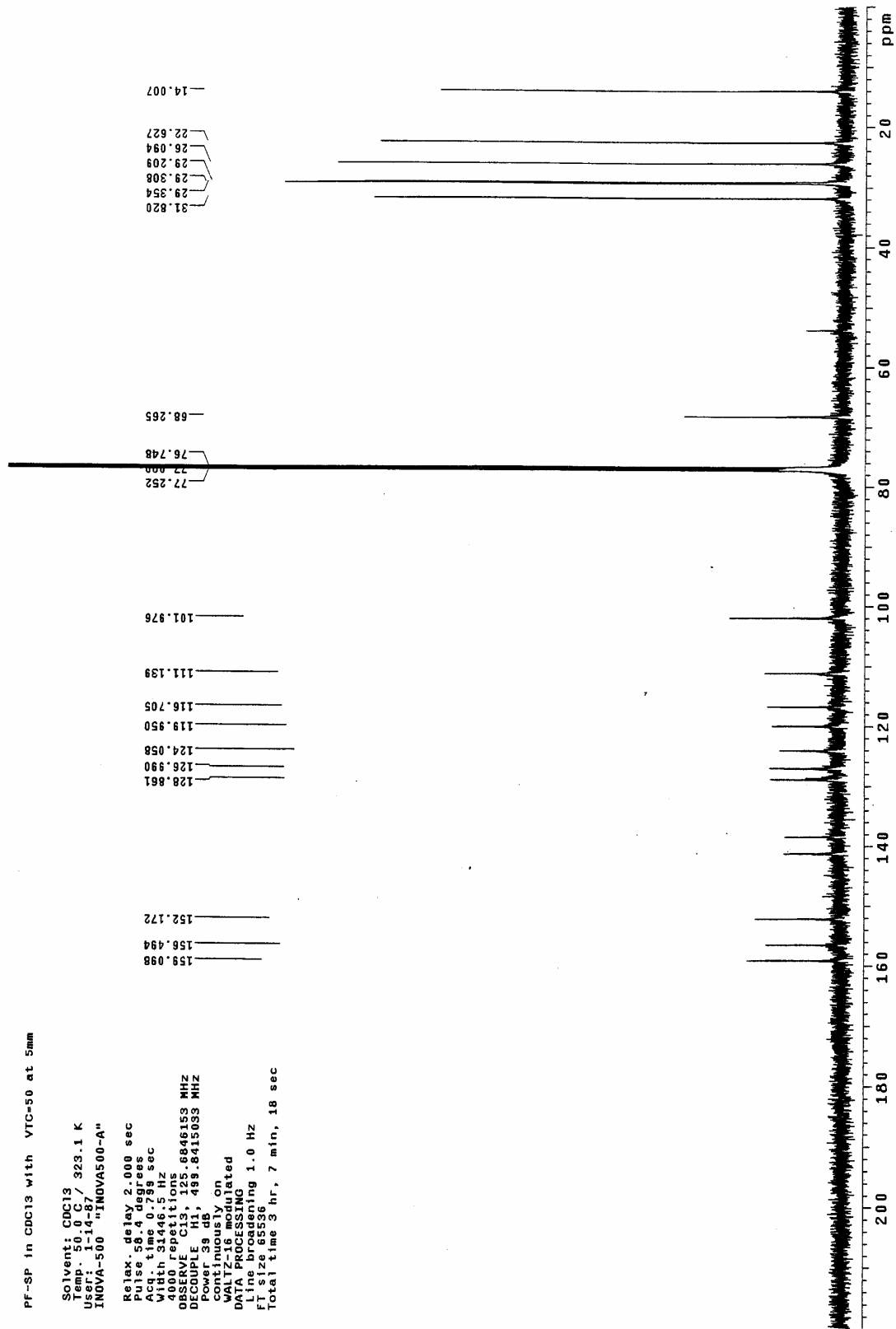


附圖 26. PF-S 的 ¹H NMR 圖

PF-SF in CDC13 with VTC-50 at 5mm

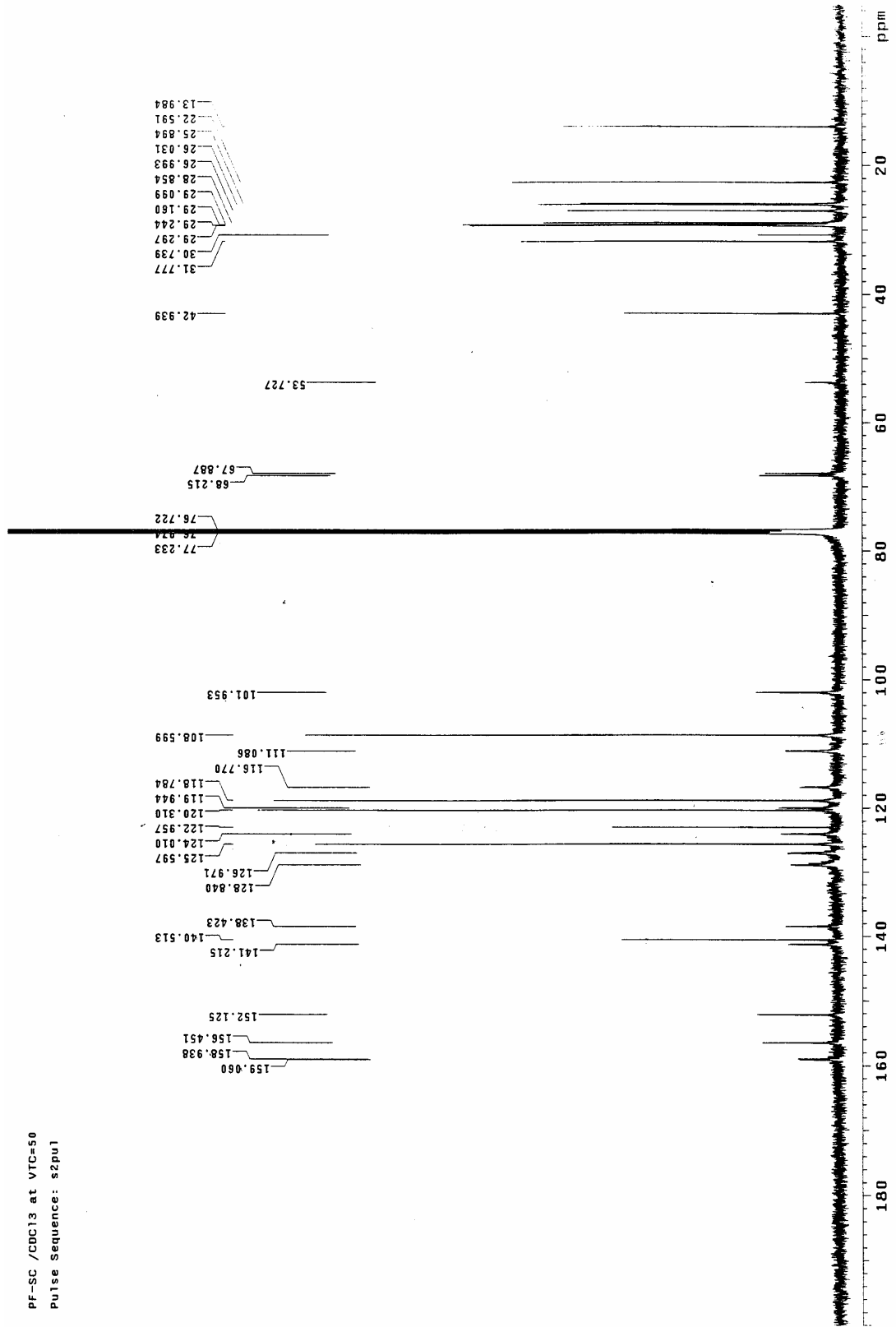
Solvent: CDC13
Temp: 50.0 C / 323.1 K
User: 1-14-87
INOVA-500 "INOVA500-A"

Relax. delay 2.000 sec
Pulse 58.4 degrees
Acq. time 0.799 sec
Width 3146.5 Hz
Observed repetitions
88896
DECOUPLE CH1, 453.8846153 MHz
Power 39 dB, 453.8415033 MHz
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Time processing 1.0 Hz
File processing 36
Total time 3 hr, 7 min, 18 sec

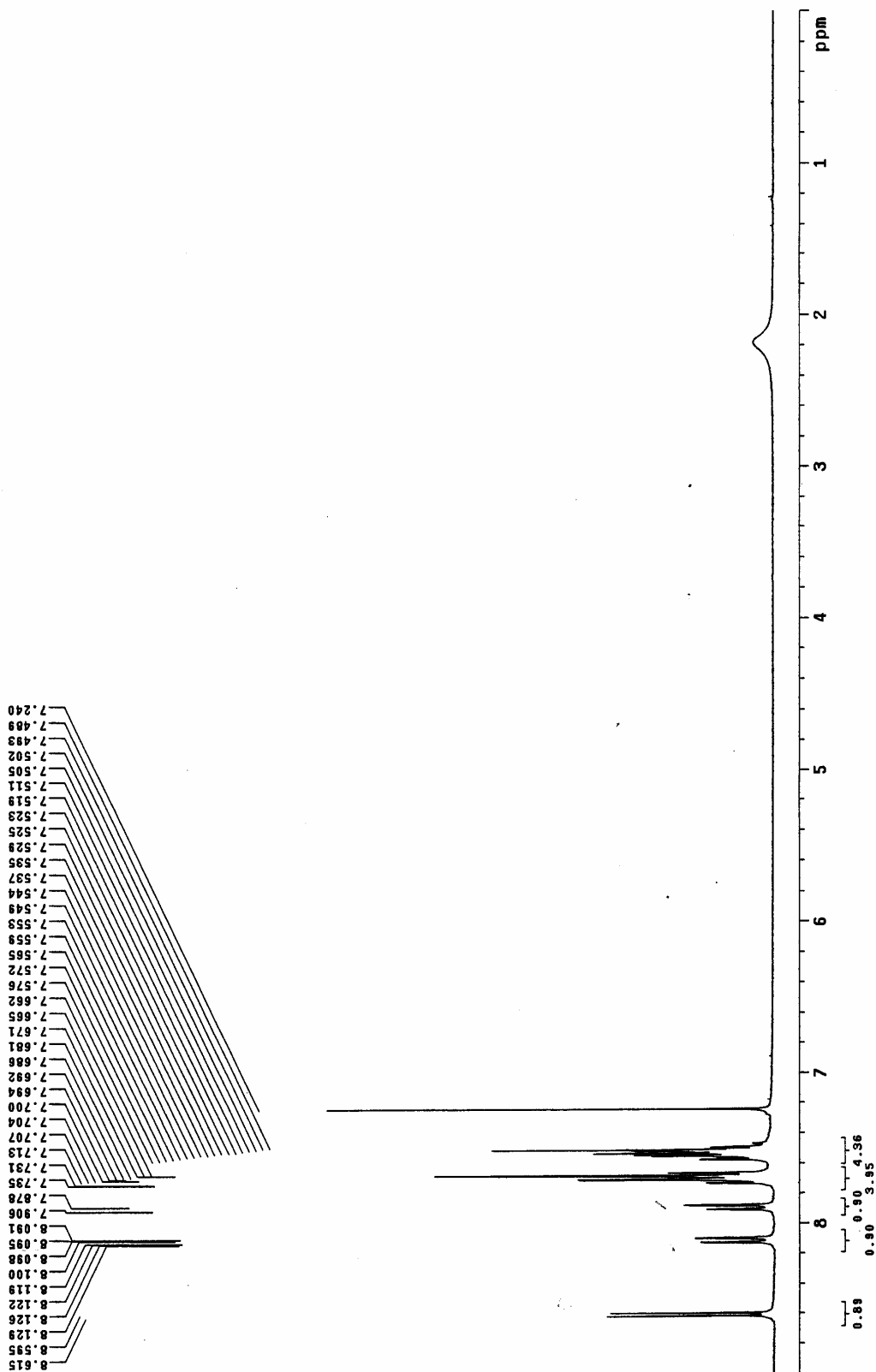


附圖 27. PF-S 的 ¹³C NMR 圖

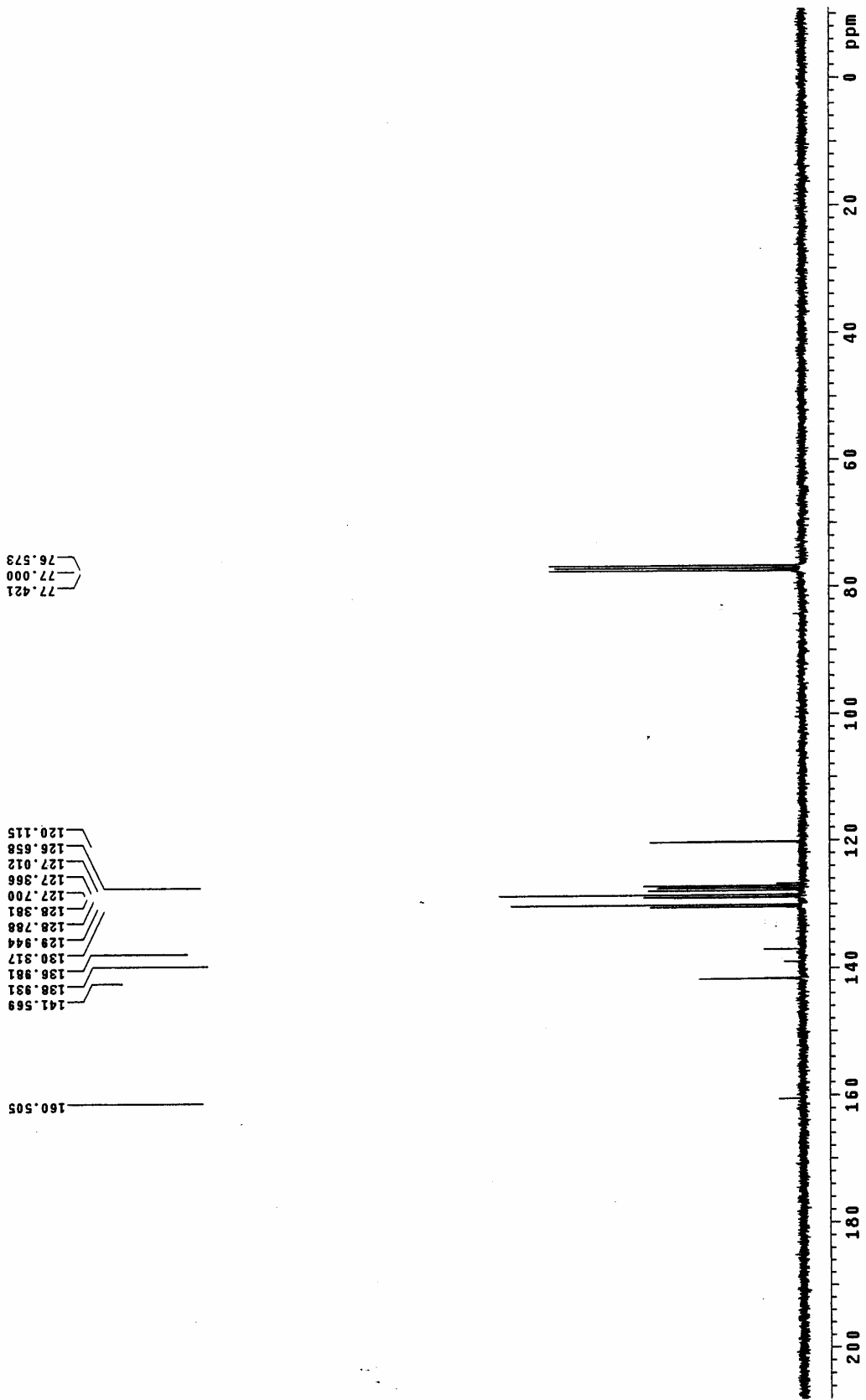
PF-SC /CDCl₃ at VTC=50
Pulse Sequence: s2pul



附圖 29. PF-SC 的 ¹³C NMR 圖

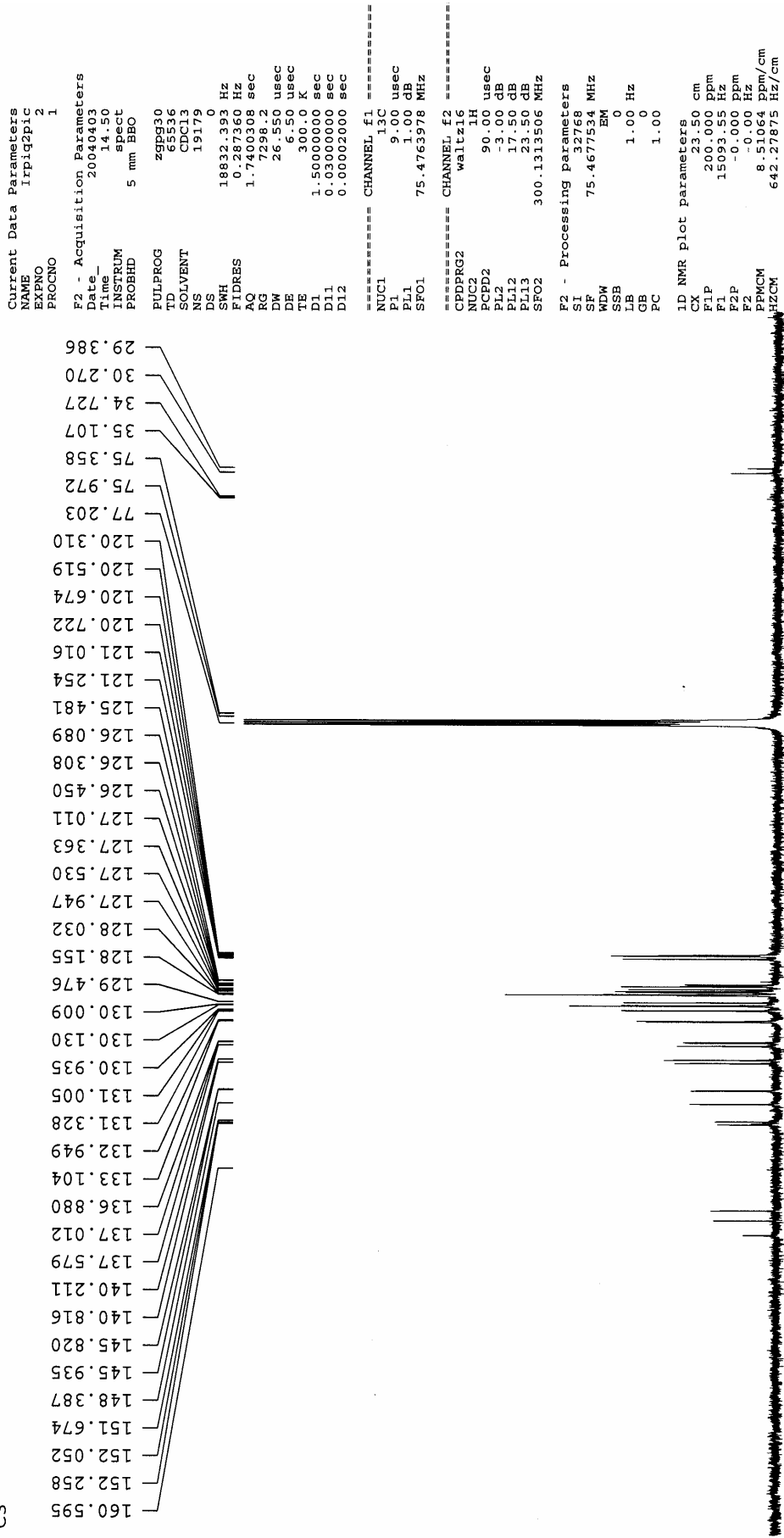


附圖 30. 1-(Phenyl)isoquinoline, 化合物 C1 的 ^1H NMR 圖



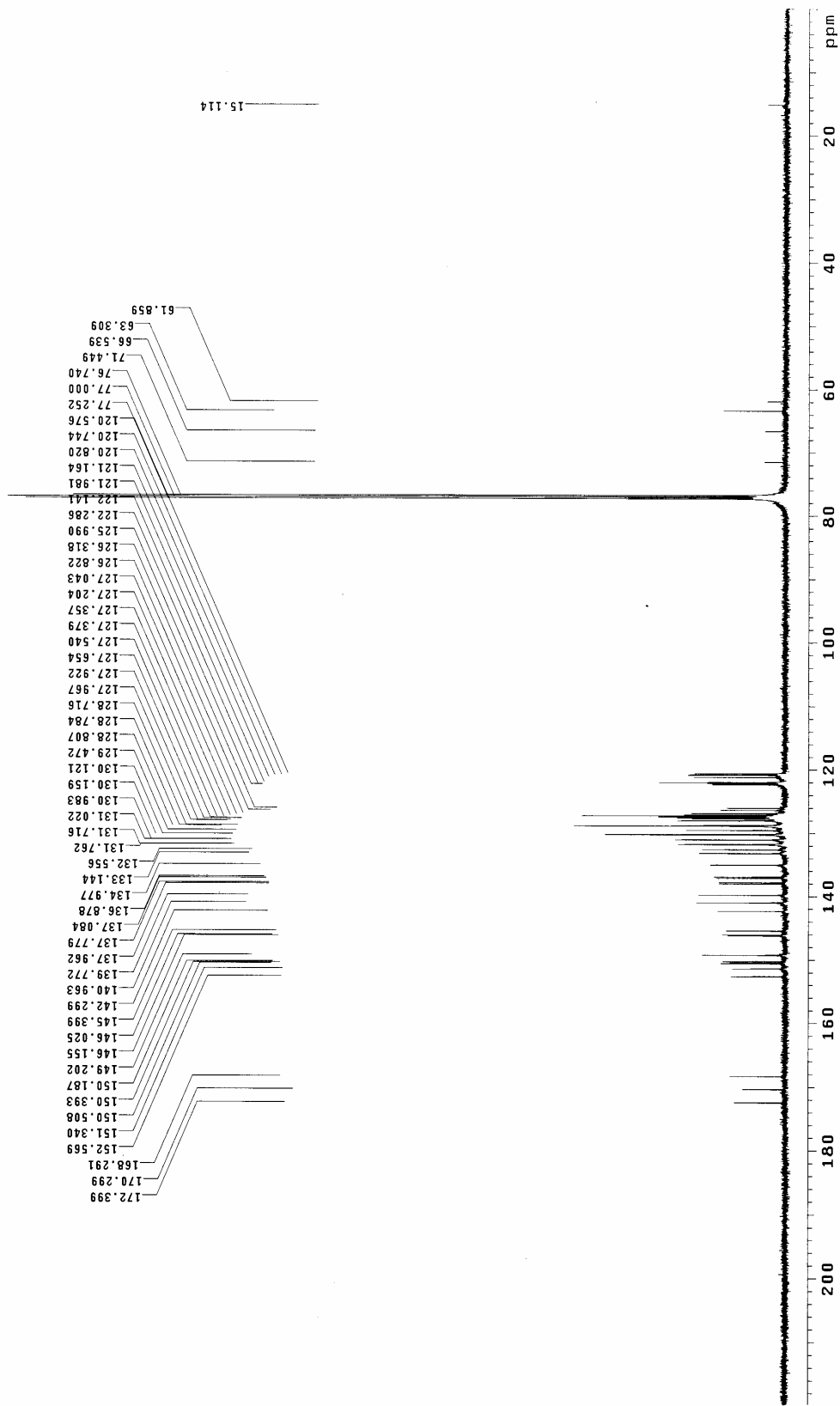
附圖 31. 1-(Phenyl)isoquinoline, 化合物 C1 的 ^{13}C NMR 圖

C3



附圖 33. Ir(piq)₂pic, 化合物 C3 的 ¹³C NMR 圖

20050608 C4
Pulse Sequence: s2pu1



附圖 35. $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{cdp}$ ，單體 C4 的 ^{13}C NMR 圖