

聚苯硫胺衍生物之合成 及其在高分子電激發光元件上之應用

研究生：謝杰修

指導教授：許千樹 教授

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本研究成功合成出四種含有苯硫胺結構的單體，並利用強酸誘導縮合聚合方法，以 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 提供強酸環境，合成出四種共軛聚苯硫胺衍生物 poly(phenylenesulfidephenyleneamine), poly(phenylenesulfide-*alt*-phenyleneaminephenyleneamine), poly(phenylenesulfide-*alt*-*N*-(4-phenoxybutylphosphonic acid)phenyleneamine), 以及 poly(phenylenesulfide-*alt*-*N*-(*n*-butylphosphonic acid)phenyleneamine) (P1~P4)。P1 的分子量達到 1.7×10^5 ，而 P2 的分子量僅有 8×10^3 ，可能是由於單體 M2 具有兩個苯胺分子，在縮合聚合過程中導致親核芳香基集團上的電子雲密度較低，減少攻擊帶正電硫原子發生聚合反應的機會。所有高分子都能溶解於一般溶劑如 THF、DMF 以及 DMSO 中。高分子 P1-P4 的玻璃轉移溫度(T_g)約在 83 到 140°C 之間，而熱裂解溫度(T_d)約介於 240 到 400°C。而 P3 與 P4 由於在主鏈上加入了側鏈基導致熱裂解溫度及玻璃轉移溫度都較 P1 與 P2 低。

在電化學實驗中利用循環伏安計量儀(CV)得到這四種高分子的最高填滿分子軌域能階位於 -4.82 到 -5.07 eV 之間，可以利用作為電洞傳輸層(HTL)材料。雙層高分子發光元件結構為 銦錫氧化物(ITO)/電洞傳輸層/發光層/鈣/鋁。發光層選用 DP-PPV 或聚芴高分子衍生物。藉由在電洞傳輸材料中添加 CSA (camphor sulfonic acid)作為

摻雜物，元件的電流密度、亮度與效率都有明顯地改善。利用不同的電洞傳輸層製成三種不同的元件結構：(a)聚苯硫胺衍生物(P1-P4)；(b)PEDOT；(c)聚苯硫胺衍生物加 PEDOT。結果顯示利用聚苯硫胺衍生物讓 ITO 注入電洞，PEDOT 輔助電洞傳輸的元件結構(c)系列具有最佳的元件表現。以 PPSA 衍生物與 PEDOT 作為 HTL 層、DP-PPV 衍生物為發光層的綠光元件得到最大亮度(在電壓 10V 達到 3542 cd/m^2)，而以 PPSA 衍生物與 PEDOT 作為 HTL 層、聚芴衍生物為發光層的藍光元件具有最佳效率為 0.95 cd/A 。



Synthesis of Poly(phenylenesulfidephenyleneamine) Derivatives for the Applications of PLED Devices

Student : Chieh-Hsiu Hsieh

Advisor : Prof. Chain-Shu Hsu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

In this study, four kinds of novel nitrogen- and sulfur-containing conjugated polymers, i.e., poly(phenylenesulfidephenyleneamine), poly(phenylenesulfide-*alt*-phenyleneaminephenyleneamine), poly(phenylenesulfide-*alt*-*N*-(4-phenoxybutylphosphonic acid) phenyleneamine), and poly(phenylenesulfide-*alt*-*N*-(*n*-butylphosphonic acid) phenyleneamine) (P1~P4), were synthesized via a CF₃SO₃H-induced polycondensation. The polymer P1 shows the highest molecular weight. Its number-average molecular weight is as high as 1.7×10^5 . The polymer P2 shows the lowest molecular weight. Its number-average molecular weight is only 8×10^3 . The reason could be due to the monomer M2 containing two phenylamine units which result in decreasing the electron density of the nucleophile and lowering the nucleophilicity to attack the sulfur cation during polymerization. All four polymers are soluble in common solvents, such as THF, DMF, and DMSO. Polymers P1-P4 show glass transition temperatures (T_g) ranging from 83 to 140°C and thermal decomposition temperatures (T_d) ranging from 240 to 400°C. Both P3 and P4 exhibit

much lower T_d and T_g than those of P1 and P2. The reason could be due to the incorporation of the long alkyl side groups in the main chains.

The electrochemical properties of these four polymers were measured by cyclic voltammetry. The energy values of highest occupied molecular orbital (HOMO) are in the range from -4.82 to -5.07 eV. It means these polymers can be used as hole-transport layers (HTL) in two-layer polymer light-emitting devices (PLEDs) with the configuration of ITO/HTL/light emitting polymers/Ca/Al. The light emitting polymers are DP-PPV or polyfluorene derivatives. By adding camphor sulfonic acid (CSA) into the HTL as dopant, the current density, brightness and efficiency of the PLED devices can be extremely enhanced. Three kinds of devices are fabricated with different HTLs: (a) PPSA derivatives (P1~P4); (b) PEDOT; (c) PPSA derivatives and PEDOT. The results demonstrate that the (c) series of devices which use both PPSA derivatives and PEDOT layers show much better performance than the others. The maximum brightness of a green device using PPSA derivatives and PEDOT as HTL and DP-PPV derivatives as emitting layer is 3542 cd/m² at 10 V. The best efficiency (0.95 cd/A) is shown by a blue device using PPSA derivatives and PEDOT as HTL and polyfluorene as emitting layer.

謝誌

本研究得以順利完成，最要感謝指導教授許千樹老師的殷切教誨，同時對於待人處事上的身教更是學生一生學習的榜樣，謹此致以最衷心之敬意與感激。此外，亦感謝口試委員林木獅教授、陳文章教授及黃華宗教授對於此論文之指導，使學生在研究的方向及態度上更臻成熟。

這兩年的研究生生活，無論在學術上或生活上都有豐碩的收穫。首先要感謝勝雄學長，從大二有機實驗的大助教開始，勝雄學長是我對有機領域的啟蒙者，這五年來對我有任何問題都很熱心的幫助我，很謝謝學長對我的照顧。百哥兒也是我認識很久的學長，兩個應化老男人在實驗室聊著應化老人的往事真是相當有趣，謝謝百哥兒對我的幫助與照顧。已解散”Iridium-Brothers”的羅比對我照顧有加，希望你未來研究都順利完成。博愛管理員阿文哥在元件方面對我幫助相當大，從你身上我學到許多，希望你身體健康，小心肝～。運動男孩大楠哥總是很有衝勁，也祝你實驗順利，衝！衝！衝！感謝已婚的永鑫哥對我實驗上的幫忙，希望你生活上一切如意。好久不見的浩爺，希望你未來的日子美滿順利，好耶～。新任博愛管理員吉姆哥，別在 murmur 了，認真拼實驗吧。Chetan 祝他新婚愉快囉。

合成超強且英文很好的亮仁學長，謝謝對我合成方面的指導，祝你實驗順利。晉彥學長、永明學長與建宏大哥平常都很照顧人，謝謝你們。實驗室 two pay 小啞大啞，我們是大學時候就很熟了，感謝你們對我的幫助，應化以後就交給你們了。韋伯也升上碩二了，要好好帶學弟妹們做實驗。碩一的小毛、怡碩、迪迪及又加，相信你們未來的研究生生活也會有非常多的收穫，加油吧。

同屆的敏碩哥已經攻讀博士了，依你的認真與努力，實驗一定會有成果的，敏碩加油！感謝信嵐哥跟湘盈姐與我這兩年來的互相扶持，很高興也很幸運能跟你們成為同窗，祝你們今後一切順利。

感謝實驗室的助理小燕姐與欣怡學姐對我們生活上的幫忙，安排我們謝師宴及平時生活的一切大小事，多謝你們的細心與耐心，辛苦了。

謝謝君豪在元件製作上的幫忙，物理所玄菱同學與世昌同學在儀器上的幫助，讓我的論文更加完整。

也要感謝六年來一直陪著我的大學同學們，逸婷、小圓、小何、小劉、play、嘉銘、茂峰、小 k、古 tree 隆、慧融、小吳、嚕嚕、烏蛋哥、月萍、弘益、美津濃、Laura、隆哥、小呆、安老大、Vicky 等等，要感謝的人太多了，謝謝你們給我的鼓勵與支持，有你們相陪的我是最幸福的。

最後最感謝我的爸爸、媽媽、妹妹及爺爺、奶奶，你們在背後支持我的力量是我努力的原動力，謹以此論文獻給我最愛的你們。

