

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

發藍光高分子材料的合成與性質研究及其在有機  
發光二極體的應用

Synthesis and Characterization of  
Blue-Light-Emitting Polymers and their  
Applications in Organic Light-Emitting Diodes

研究生：陳冠宇

指導教授：許慶豐 博士

中華民國 九十四 年 六 月

發藍光高分子材料的合成與性質研究及其在有機發光  
二極體的應用

Synthesis and Characterization of Blue-Light-Emitting  
Polymers and their Applications in Organic  
Light-Emitting Diodes

研究生：陳冠宇

Student: Guan Yu Chen

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

A Thesis



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

# 發藍光高分子材料的合成與性質研究及其在有機發光二極體的應用

研究生：陳 冠 宇

指導教授：許 慶 豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

本論文分為兩部分，分別針對兩種不同的聚茀高分子發光材料之合成、性質與元件做討論。

在A部分中，我們合成出一具有螺結結構之poly(terfluorene), PTF.。在螺結雙茀結構中，相互垂直的雙茀共軛部分藉由一個四級碳原子連接，因此可有效地控制高分子的共軛長度。螺結結構的導入，使PTF具有良好的熱穩定性，且有效抑制分子堆疊與激發複合體的產生。此處利用化合物B5摻混入PTF中來調整元件光色，其元件之EL光譜圖在不同電壓下具有良好的穩定性。

在B部分中，我們利用Suzuki coupling聚合反應，將含triphenylamine之單體(化合物B3)、2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-9,9-dioctyl-fluorene(化合物B4)與2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene以不同比例合成出一系列的高分支狀聚茀高分子衍生物。此處所合成出的高分支狀聚茀高分子衍生物，對於一般有機溶劑具有良好的溶解度且易成膜。隨著化合物B3導入的比例越高時，玻璃轉移溫度( $T_g$ )由 $114^\circ\text{C}$ 提升至 $248^\circ\text{C}$ ，其 $T_g$ 皆明顯較POF( $T_g = 75^\circ\text{C}$ )高。此處所合成的高分支狀高分子，無論在光激發光或電激發光皆具有良好的光色穩定性。

**Synthesis and Characterization of Polymers for Organic  
Blue-Light-Emitting Polymers and their Application in Organic  
Light-Emitting Diodes**

Student : Guan-Yu Chen

Advisor : Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry  
National Chiao-Tung University

**Abstract**

In part A, we have synthesized a spiro-linked poly(terfluorene), PTF. In the spiro-fused bifluorene segment, the two mutually perpendicular fluorene rings were connected via a common tetracoordinated carbon atom, which served as a conjugation interrupt to effectively control the conjugation length of the polymer. Attributed to the spiro structure, the polymer exhibited a very good thermal stability and suppress the formation of aggregating/excimers. B5 was doped into PTF to tune device color and the device exhibits stable EL spectra which are independent of applied voltages.

In part B, a series of hyperbranched polyfluorene derivatives were prepared by Suzuki coupling copolymerization of a rigid triphenylamine-containing B3 monomer, 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-9,9-dioctyl-fluorene , or with 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene. These hyperbranched polymers exhibited good solubility in common organic solvents as well as facile film forming properties. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the hyperbranched polymer increases as the content of B3 monomer is increased, increased from 114 °C to 248 °C, which are significantly higher than  $T_g$  of

polyfluorene homopolymer. The emissions of these hyperbranched polymers show good spectral stability upon either optical or electrical excitation.



## 謝誌

時間過得很快，碩士班兩年的時間一轉眼就結束了，這些日子酸甜苦澀，有歡笑也有淚水，如今一切都過去了，回想起來這兩年也出現了許多對我來說很重要的人。首先，是我的指導教授許慶豐老師，雖然老師看起來很嚴肅，但這兩年來他教導我許多事情，不管是實驗或是處事上，我都獲益良多。兩年過去了，在此要跟老師說聲：老師謝謝您。同時，也感謝口試委員陳錦地教授與徐秀福教授在百忙之中費心審查此論文，也給了我很多建議與指導。

在實驗室方面，感謝芳奕、惠真、弓箭手(桂如)、康哥等學長姐的幫助，每次遇到問題請教學長姐，你們都熱心地給予指導與建議。也感謝我的同學大餅，每次我心情不好的時候或遇到挫折，都能不斷鼓勵、安慰我，雖然大部分的時間，你好像都是在吐槽我，我沒說錯吧！哈！雅嫻同學也謝謝妳這兩年的幫助與扶持。接著是本實驗室最可愛的學弟學妹們，不時提醒我要小心變胖而且會和我共鳴的冷翰、愛搞笑的川哥、貼心的阿嚕咪，謝謝你們這些日子對我要白痴舉動的包容，有你們真好。

除了實驗室的夥伴外，也謝謝樓上與隔壁實驗室的周小棟和月杏，感謝你們的包容與不斷的鼓勵，和你們認識真的是一件很快樂的事，當然還有劍子仙竹(俊竹)、俊宏哥、可愛的Tamama吳大、不愛參與團體活動所以實驗做不出來的老人、JC、跟我同鄉的淑嫲、自稱是張柏芝的淑慧學姐，每次都帶香噴噴牛角麵包來的立民。因為有你們讓我的研究生活更加多彩多姿。

最後要感謝我的家人給予我的支持，不斷地給我鼓勵，讓我更有信心繼續走下去。當然還有我的超強加油團隊，阿桂、玉容、鏗鏘、芬蕙師姑、穎駿師伯、慈青全體夥伴們，在我最低潮的時候，謝謝你們陪我走過難過的時光，在此我要大聲的跟你們說，”我愛你們”~~~~在此僅以此論文獻給各位。

# 目 錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
謝誌 .....	iv
目錄 .....	v
圖目錄 .....	viii
表目錄 .....	x
附圖目錄 .....	xi

## A 部份

第一章 序論 .....	1
1-1. 前言 .....	1
1-2. 有機發光二極體的發光原理及元件結構 .....	1
1-3. 高分子有機發光二極體的發展 .....	3
1-3-1. 有機發光二極體的起源與發展 .....	4
1-3-2. 高分子發光材料簡介 .....	5
1-4. 研究動機 .....	10
第二章 實驗 .....	11
2-1. 藥品 .....	11
2-2. 使用儀器 .....	13
2-3. 合成部份 .....	15
第三章 結果與討論 .....	25
3-1. 合成部份 .....	25
3-2. 物理性質 .....	27
3-2-1. GPC測量 .....	27
3-2-2. DSC和TGA測量 .....	27

3-2-3. 溶解度測試.....	29
3-3. 光學性質 .....	31
3-3-1. PTF之UV-vis吸收光譜與PL放射光譜 .....	31
3-3-2. 量子效率測量.....	32
3-4. 電化學性質-氧化還原電位量測.....	33
3-5. 薄膜熱穩定性測量 .....	36
3-6. 元件電激發光性質 .....	37
3-6-1. PTF元件電激發光性質 .....	37
3-6-2. B5摻混在PTF中(5wt.%)元件電激發光性質 .....	39
第四章 結論 .....	44

## B 部份

第一章 序論 .....	45
1-1. 前言 .....	45
1-2. 高分支狀高分子之簡介.....	45
1-2-1. 高分支狀高分子於高分子發光材料之應用 .....	47
1-3. 研究動機.....	48
第二章 實驗 .....	50
2-1. 藥品.....	50
2-2. 合成部份.....	51
第三章 結果與討論 .....	58
3-1. 合成部份 .....	58
3-2. 物理性質 .....	60
3-2-1. GPC測量 .....	60
3-2-2. DSC和TGA測量.....	60
3-2-3. 溶解度測試.....	65
3-3. 光學性質 .....	66
3-3-1. Hy-10、Hy-20與Hy-50之UV-vis吸收光譜與PL放射光譜 .....	64
3-3-2. 量子效率測量 .....	69

3-4. 電化學性質-氧化還原電位量測 .....	70
3-5. 薄膜熱穩定性測量 .....	74
3-6. 元件電激發光性質 .....	77
第四章 結論 .....	82
參考文獻 .....	83



## 圖 目 錄

圖 A-1. 光激發光原理示意圖 .....	2
圖 A-2. 有機光二極體元件結構 .....	3
圖 A-3. 電激發光原理示意圖 .....	3
圖 A-4. PPV衍生物及其發光範圍 .....	6
圖 A-5. PTs衍生物及其發光範圍 .....	7
圖 A-6. PPP之結構圖 .....	7
圖 A-7. PF之結構圖 .....	8
圖 A-8. PF之共聚物及其發光範圍 .....	9
圖 A-9. 含螺結結構之聚茀高分子衍生物 .....	10
圖 A-10. PTF之DSC圖 .....	28
圖 A-11. PTF之TGA圖 .....	29
圖 A-12. PTF其薄膜與溶劑狀態之吸收及放射光譜 .....	31
圖 A-13. PTF溶液態之CV圖 .....	35
圖 A-14. PTF薄膜熱穩定性比較 .....	36
圖 A-15. PT製成元件之L-V-I圖，內插：電壓為7V下之EL圖 .....	38
圖 A-16. B5、PF與PTF的吸收/放射光譜 .....	40
圖 A-17. B5以5wt.%摻雜在PTF與PF中之EL光譜圖 .....	41
圖 A-18. 不同電壓下之EL圖 .....	42
圖 A-19. 分別以PTF及PF當作主發光體所製成元件的效率與亮度對電流密度 作圖 .....	43
圖 B-1. 三次元結構的高支鏈聚合物其分子型態 .....	46
圖 B-2. Hyperbranch polymer之反應流程圖 .....	48
圖 B-3. 薄膜熱穩定性測試 .....	48
圖 B-4. Hy-10之DSC圖 .....	62
圖 B-5. Hy-20之DSC圖 .....	62
圖 B-6. Hy-50之DSC圖 .....	63
圖 B-7. Hy-10之TGA圖 .....	63

圖 B-8. Hy-20之TGA圖 .....	64
圖 B-9. Hy-50之TGA圖 .....	64
圖 B-10. Hy-10其薄膜與溶液狀態之吸收及放射光譜 .....	67
圖 B-11. Hy-20其薄膜與溶液狀態之吸收及放射光譜 .....	68
圖 B-12. Hy-50其薄膜與溶液狀態之吸收及放射光譜 .....	68
圖 B-13. Hy-10之CV圖 .....	72
圖 B-14. Hy-20之CV圖 .....	72
圖 B-15. Hy-50之CV圖 .....	73
圖 B-16. POF薄膜熱穩定性比較 .....	75
圖 B-17. Hy-10薄膜熱穩定性比較 .....	75
圖 B-18. Hy-20薄膜熱穩定性比較 .....	76
圖 B-19. Hy-50薄膜熱穩定性比較 .....	76
圖 B-20. Device I在不同電壓下之EL圖 .....	78
圖 B-21. Device II在不同電壓下之EL圖 .....	79
圖 B-22. Device III在不同電壓下之EL圖 .....	79
圖 B-23. Device I之L-V-I圖 .....	80
圖 B-24. Device II之L-V-I圖 .....	80
圖 B-25. Device III之L-V-I圖 .....	81



## 表 目 錄

表 A-1. PTF之分子量 .....	27
表 A-2. PTF之DSC與TGA的數據分析表 .....	28
表 A-3. PTF之溶解度測試 .....	30
表 A-4. PTF之量子效率 .....	32
表 A-5. PTF的氧化還原電位及HOMO、LUMO .....	34
表 A-6. ITO/PEDOT/PTF(50~70nm)/TPBI/Mg:Ag(1：10)/Ag 在電流密度 20mA/cm <sup>2</sup> 與100mA/cm <sup>2</sup> 的元件效率 .....	38
表 B-1. Hy-10、Hy-20與Hy-50之分子量 .....	60
表 B-2. Hy-10、Hy-20與Hy-50之DSC與TGA的數據分析表.....	61
表 B-3. Hy-10、Hy-20與Hy-50之溶解度測試.....	65
表 B-4. Hy-10、Hy-20與Hy-50之UV-vis吸收與PL放射量測表 .....	67
表 B-5. Hy-10、Hy-20與Hy-50之量子效率 .....	69
表 B-6. Hy-10、Hy-20與Hy-50薄膜態的氧化還原電位及HOMO、LUMO.....	71
表 B-7. Device I、Device II與Device III之元件特性 .....	81

## 附圖目錄

附圖 1. 2-Iodobiphenyl，化合物1的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	87
附圖 2. 2-Iodobiphenyl，化合物1的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	88
附圖 3. 2-Iodobiphenyl，化合物1的Mass圖 .....	89
附圖 4. 9,9'-Spirobifluorene，化合物2的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	90
附圖 5. 9,9'-Spirobifluorene，化合物2的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	91
附圖 6. 9,9'-Spirobifluorene，化合物2的HRMS圖 .....	92
附圖 7. 2,2-di(2-ethylhexanoyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物3的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	93
附圖 8. 2,2-di(2-ethylhexanoyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物3的 <sup>13</sup> C -NMR光譜圖 .....	94
附圖 9. 2,2-di(2-ethylhexanoyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物3的HRMS光譜圖 .....	95
附圖 10. 2,2-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物4的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	96
附圖 11. 2,2-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物4的 <sup>13</sup> C -NMR光譜圖 .....	97
附圖 12. 2,2-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物4的HRMS光譜圖 .....	98
附圖 13. 2,2'-dibromo-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物5 的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	99
附圖 14. 2,2'-dibromo-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物5 的 <sup>13</sup> C -NMR光譜圖 .....	100
附圖 15. 2,2'-dibromo-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物5 的HRMS光譜圖 .....	101

附圖 16. 2,2'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7,7-di(2-ethyl-hexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物6的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	102
附圖 17. 2,2'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7,7-di(2-ethyl-hexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物6的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	103
附圖 18. 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene，化合物7的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	104
附圖 19. 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene，化合物7的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	105
附圖 20. 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene，化合物7的Mass光譜圖 .....	106
附圖 21. PTF的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖.....	107
附圖 22. PTF的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	108
附圖 23. 2-bromofluorenone，化合物B1的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	109
附圖 24. 2-bromofluorenone，化合物B1的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	110
附圖 25. 2-bromofluorenone，化合物B1的Mass圖 .....	111
附圖 26. 2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol，化合物B2的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖.....	112
附圖 27. 2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol，化合物B2的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	113
附圖 28. 2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol，化合物B2的Mass圖 .....	114
附圖 29. Tris-[4-(2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-phenyl]-amine，化合物B3 的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	115
附圖 30. Tris-[4-(2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-phenyl]-amine，化合物B3 的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	116
附圖 31. Hy-10的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	117
附圖 32. Hy-10的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	118
附圖 33. Hy-20的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	119
附圖 34. Hy-20的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	120
附圖 35. Hy-50的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	121
附圖 36. Hy-50的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	122

## A 部分

### 含 9,9'-螺結雙苶結構的高分子發光材料之合成

### 與元件性質的研究

## 第一章 序論

### 1-1. 前言

隨著人類生活水準的不斷提升，許多的高科技產品例如：手機、電腦、電視等幾乎是我們日常生活中不可或缺的物品。市場的需求量也因此相對地提高，而許多電子產品都需透過顯示器來做為操作這些物件的界面，消費者對於顯示器的要求也隨著時代的進步而更加嚴苛。為此，許多的科技公司或學術研究人員也積極地在做相關的研究與開發，尤其是近年來相當熱門的有機電激發光二極體(Organic Light Emitting Diodes；簡稱 OLED)。

有機電激發光二極體發展十分迅速，主要是因為有許多大廠商投入研究開發，另一個原因則是有機電激發光二極體具有高應答速度、省電、無視角限制、可全彩化及廣泛的使用溫度等優點。

### 1-2. 有機發光二極體的發光原理及元件結構

分子經由照光而吸收能量後，位於最高填滿軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)的電子躍遷至最低未填滿軌域(Lowest

unoccupied molecular orbital, LUMO)形成單態激子。當電子從 LUMO 回到 HOMO 以光之形式釋放出能量，此稱為光激發光(Photoluminescence, PL)。

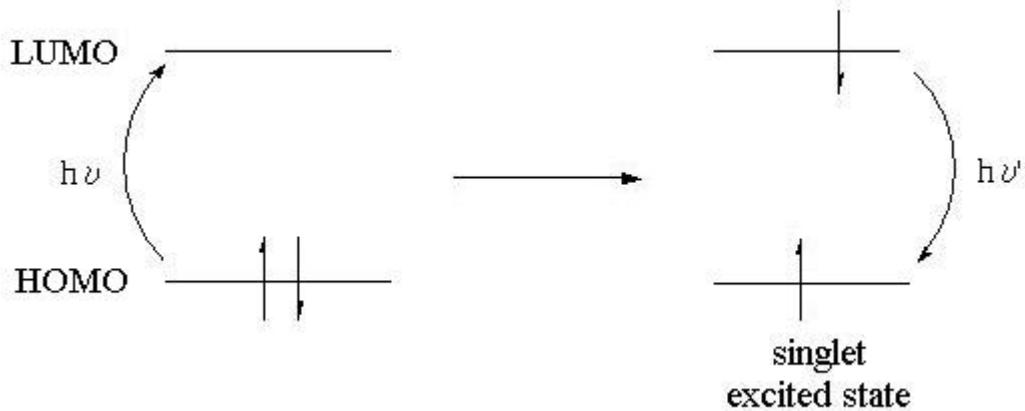


圖 A-1. 光激發光原理示意圖

常見的有機電激發光二極體的結構為一類似三明治之型態，如圖 A-1. 所示，正負極間夾有一層或是多層的有機發光材料，在操作電壓的驅動下，從正極(一般使用具高功函數的 ITO，即 Indium Tin Oxide 或導電玻璃)注入電洞到有機發光材料之 HOMO 能階中，而負極(一般為具低功函數的金屬，如：Al、Mg、Ca)則注入電子到有機發光材料之 LUMO 能階中，電子、電洞在發光層中相向移動，當 LUMO 能階上的電子遇上 HOMO 能階上的電洞時，電子與電洞在發光層中再結合，其能量以光的形式釋放出來，且此能差大小正好在可見光範圍內，人眼即可透過透明的 ITO 玻璃看到此有機發光材料的螢光放射行為，此即稱為電激發光(Electroluminescence, EL)。

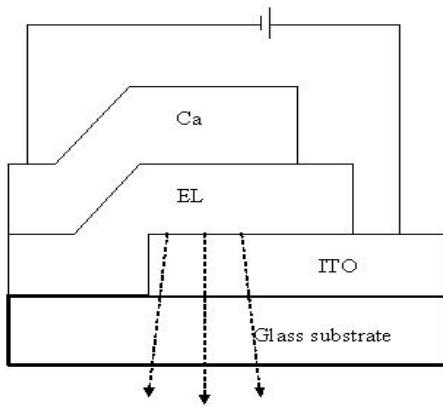


圖 A-2. 有機發光二極體元件結構

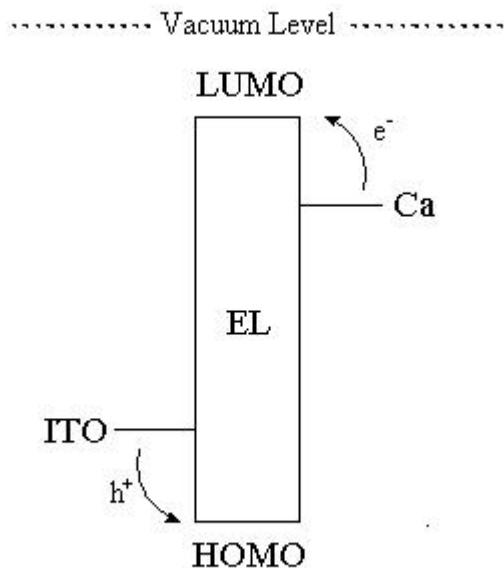


圖 A-3. 電激發光原理示意圖

### 1-3. 高分子有機發光二極體的發展

發光二極體(LED)的研究主要分為兩種，以小分子為主的稱為 OLED (Organic Light-Emitting Diode)<sup>1-4</sup>；而以共軛高分子為主則稱為 PLED (Polymer Light-Emitting Diode)<sup>5-8</sup>，兩者各有其優缺點。有機小分子易純化、易製備，其螢光效率也較高，但由於小分子導電性較差，

因此需使用較高的操作電壓，且部分具結晶性的小分子容易因為高操作電壓而產生結晶，加速元件衰敗。共軛高分子具良好的成膜性，高熱穩定性、可大面積化及可撓曲特性等優點，且元件所發之光色可透過化學方法改質高分子材料之結構及取代基之選擇來調整，可涵蓋整個可見光範圍。小分子的成膜方式主要以熱蒸鍍的方式形成薄膜，但對於部分熱穩定性較差之材料是相當不利的，而共軛高分子主要是以旋轉塗佈(spin coating)或浸塗法(dip coating)來製作高分子薄膜，與小分子的成膜方式相較之下，高分子的成膜製程較簡易、快速且成本也較低。



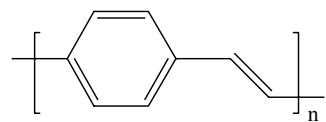
### 1-3-1.有機發光二極體的起源與發展

1963 年<sup>9</sup>：有機發光二極體的研究主要是源自於 1963 年 Pope 等人以 anthracence 為發光材料製成半導體，但因它所需的驅動電壓太高，因此當時發表時並未受到重視。

1987 年<sup>10</sup>：Tang 和 Van Slyke 發表了利用 tri(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{AlQ}_3$ ) 真空蒸鍍並製成結構為 ITO/diamine/ $\text{AlQ}_3/\text{Mg : Ag}$  之元件，其在低於 10 V 的電壓下操作可達  $1000 \text{ cd/cm}^2$  的亮度，且元件效能有大幅的改進，因此有機發光二極體從此開始才逐漸受到重視。

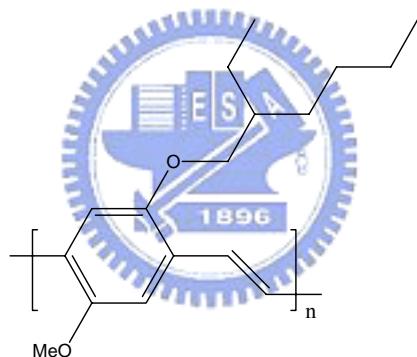
1990 年<sup>11</sup>：英國劍橋大學發表了其 PLED 的研究，利用 PPV 作為發

光材料，並製成結構為 ITO/PPV/Ca 的元件，外部量子效率為 0.05%，此研究也帶動了 PLED 的研究熱潮。



**PPV**

1991 年<sup>5</sup>：Heeger 等人合成出 MEH-PPV，主要是在高分子側鏈上增加立體阻礙而解決原本 PPV 溶解度不佳的問題，也使得其在元件製程上獲得改善，進而提升應用性。



**MEH-PPV**

### 1-3-2. 高分子發光材料簡介

由於 PLED 可應用在較大面積的平面顯示器上，因此它的發展與研究相當受矚目。要發展一個全彩的平面顯示器，勢必需要使用紅、藍、綠三種發光材料，目前紅光與綠光高分子材料製成元件後都有不錯的效率，而藍光高分子材料由於其能階差較大，需要較高的驅動電壓，所以要得到一個高穩定度、高亮度及量子效率佳的藍光高分子仍

是一個挑戰。以下就幾種較常見的高分子發光材料來作簡單的介紹：

### 1-3-2-1. Poly(p-phenylene vinylenes) ; PPV

PPV 是第一個被應用在電激發光的高分子材料<sup>11</sup>，但沒取代基的 PPV 溶解度差，造成在製程上的不便，因此利用側鏈的導入來改善其溶解度不佳的問題。此外，導入的側鏈基團也可用來改變其有效共軛長度，進而得到不同光色的 PPV 衍生物<sup>12-20</sup>。

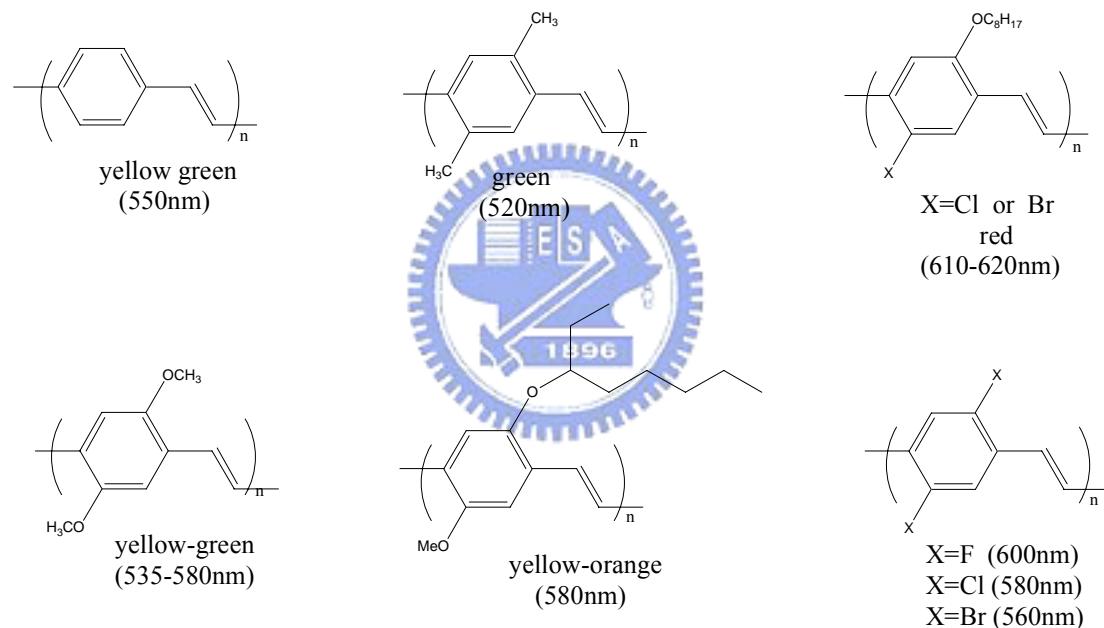


圖 A-4. PPV 衍生物及其發光範圍

### 1-3-2-2. Polythiophenes ; PTs

PTs 之衍生物其光色範圍比 PPV 還要寬，可由藍光到紅光，但由於它的螢光效率不佳，因此限制了其應用性。其相關衍生物及其光色表現如圖 A-5 所示<sup>21-26</sup>。

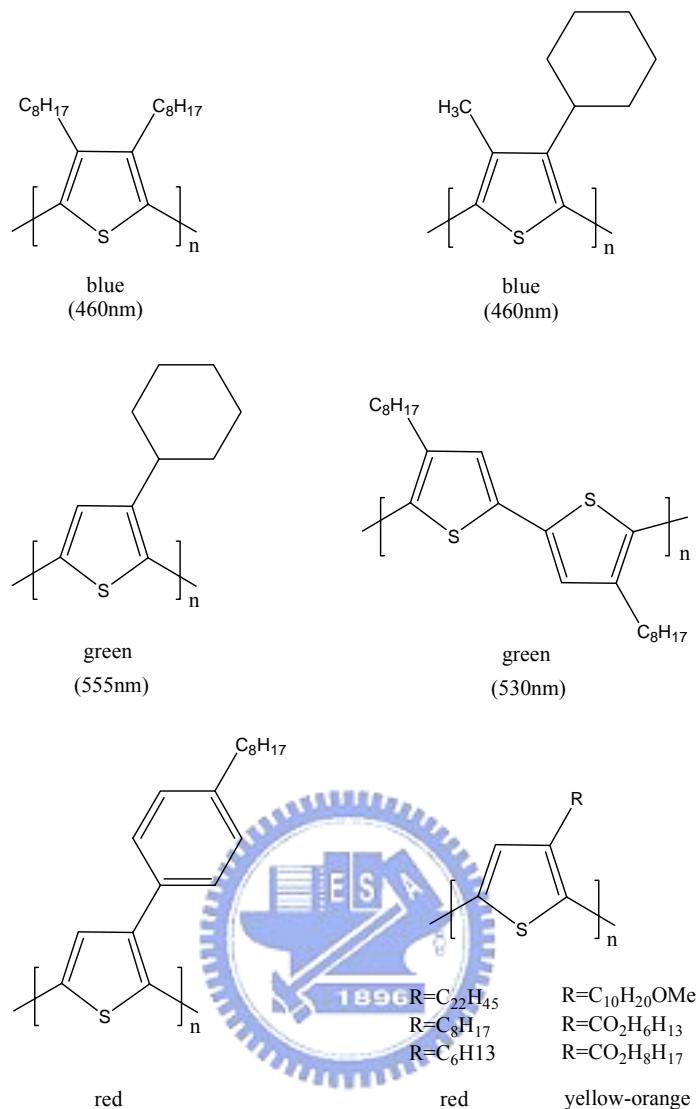


圖 A-5. PTS 衍生物及其發光範圍

### 1-3-2-3. Poly(p-phenylene) ; PPP

PPP 擁有較大的能階差，因此早期被用來作為一藍光高分子材料，其結構主要以苯環為重複單位所構成的高分子如圖 A-6. 所示。

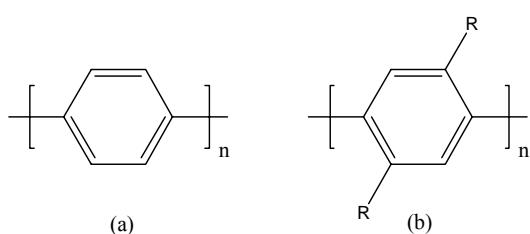


圖 A-6. PPP 之結構圖

但是它的溶解度不佳，因此為了能增進溶解度，便在苯環上導入側鏈基，確實也改善其溶解度不佳的問題，但是部分 PPP 高分子之衍生物也因側鏈基團的導入，使得其共軛主鏈產生嚴重扭曲，造成共軌度降低而使發光效率不佳<sup>27</sup>。

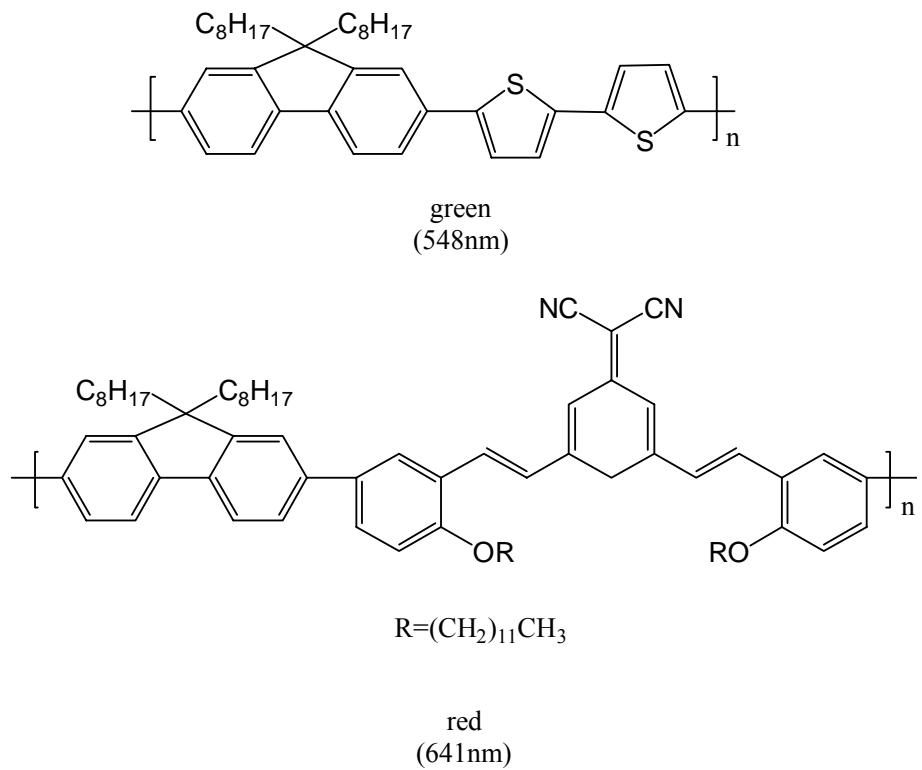
#### 1-3-2-4. Polyfluorene ; PF

PF 的結構如圖 A-7. 所示，由於其擁有較大的能階差，因此可用於藍光發光材料之應用。



圖 A-7. PF 之結構圖

Polyfluorene 屬於一種堅硬棒狀(rigid-rod)的高分子。其重覆單位的結構是由共平面的雙苯環(biphenyl)所構成，且經由碳-9 的位置連接此雙苯環結構，確保雙苯環間之高度共軌<sup>28</sup>。PF 具有良好的溶解度、熱穩定性且量子效率佳等優點，也可與其他的高分子形成共聚物，發展出不同光色的高分子材料，其衍生物<sup>29</sup>如圖 A-8. 所示



**圖 A-8. PF 之共聚物及其發光範圍**

雖然 PF 具有許多優點，但是當它在高電壓或高溫下操作，會產生一較長波長之放射，此現象主要是因為分子在高壓或高溫時，易發生分子堆疊或形成激發複合體。為解決此缺點，許多學者開始投入相關之研究，而主要則是對於茀的碳-9 位置上進行修飾。

文獻中已發表許多利用螺結結構來對高分子進行修飾<sup>30-31</sup>。如圖 A-9 所示，為 Heeger 所發表之文獻<sup>31</sup>，主要是利用含雙茀螺結結構之單體與茀進行共聚反應。其結果顯示螺結結構之導入確實可抑制在較長波長之放光產生，且由於螺結結構導入，使高分子材料之結構較為剛硬，並有效提升其熱穩定性。

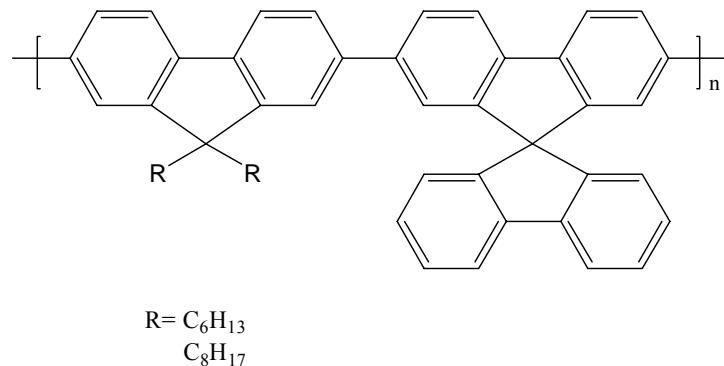


圖 A-9. 含螺結結構之聚茀高分子衍生物

#### 1-4. 研究動機

雖然 polyfluorene 具高螢光量子效率，也有不錯的化學穩定性，但當它在高電壓或是高溫下操作，會產生一較長波長之放射，主要是因為分子在高電壓或高溫時，發生分子堆疊(aggregate)或形成激發複合體(excimer)的現象，因而影響光色純度。在本篇論文研究中，我們在 fluorene 碳-9 位置引入一 9,9'-螺結雙茀結構；在此螺結結構中，雙茀共軛的部分被一個四級碳以  $\sigma$  鍵連結而相互垂直。此種分子構造，可以降低分子鏈間的交互作用，而高分子的共軛也因此四級碳的  $\sigma$  鍵中斷，使得分子的共軛長度可有效被控制<sup>32</sup>。此外，也可加強其分子鏈的剛硬度，提升高分子的熱穩定性。而這種相互垂直的結構，亦可抑制分子鏈的堆疊，減少激發複合體的形成。為了使高分子具良好的溶解度，我們則在碳-7 的位置導入 2-ethylhexyl 的長碳鏈，以提升高分子之溶解度。

## 第二章 實驗

### 2-1. 藥品

2-Aminobiphenyl	購自	TCI
Sodium nitrite	購自	SHOWA
Sodium iodide	購自	SHOWA
Sodium thiosulfate	購自	SHOWA
Magnesium	購自	Aldrich
9-fluorenone	購自	Across
Aluminium chloride	購自	Merk
Hydrazine hydrate	購自	Lancaster
Diethylene glycol	購自	Across
Iron chloride	購自	Lancaster
Aliquat®336	購自	Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自	Lancaster
Benzeneboronic acid	購自	Lancaster
Bromobenzene	購自	Lancaster



上述所列藥品，不純化直接使用。THF 及乙醚經過鈉、鉀合金及

benzophenone 的除水蒸餾，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-300 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。以及清大貴儀中心的 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 Du Pont TA 2000 及 Computer/Thermal Analyzer。測試方式為：量取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣為 50 mL/min 下，做數階段式升溫 DSC 測試。

### 2-2-6. 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器，測試方法為取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 60 mL/min 下，由 30 °C 至 900 °C 以每分鐘 10 °C 升溫速率，來分析裂解之情形。

#### 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，樣品濃度為 2 mg/1 mL THF，流速為 1 mL/min，column 溫度設定為 45 °C。

#### 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 (Fluroescence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4599 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。

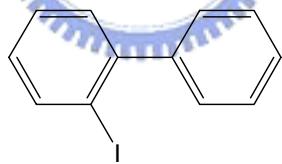
#### 2-2-11. 真空薄膜蒸鍍機 (Vacuum Coater)

TRC 18 吋旋轉式 coater，含六個機板，兩個機動光罩，八個電熱坩鍋，五個震盪感應器，IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump。

## 2-3 合成部分

### 1. 2-Iodobiphenyl，化合物 A1

在冰浴下，將鹽酸(48 mL)、蒸餾水(240 mL)、與 2-aminobiphenyl (30.0 g, 177 mmol)加入燒杯中攪拌溶解。將亞硝酸鈉(13.5 g, 193 mmol)溶於蒸餾水(240 mL)中，並置入加液漏斗中，使其緩緩滴入反應燒杯，在室溫下攪拌反應 1 小時。將碘化鉀(58.8 g, 354 mmol)溶解在蒸餾水(600 mL)中，置入加液漏斗後，使其緩緩滴入反應燒杯，攪拌反應 24 小時。以乙酸乙酯(200 mL x 3)萃取反應液，取有機層，以硫代硫酸鈉水溶液清洗，萃取，再收集有機層。加入硫酸鎂除水、過濾、濃縮。以減壓蒸餾的方式純化，得 29.3 g，產率 59%。



A1

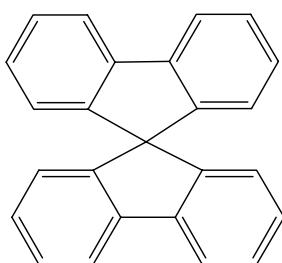
$^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.94 (dd, 1H,  $J = 8.0, 1.4$  Hz), 7.28~7.44 (m, 7H), 7.0 2(td, 1H,  $J = 7.3, 1.8$  Hz) (附圖 1)

$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  140.6, 144.1, 139.4, 130.0, 129.2, 128.7, 128.1, 127.9, 127.6, 98.6 (附圖 2)

GC-MS( $m/e$ ) : 280( $\text{M}^+$ ) (附圖 3)

## 2. 9,9'-Spirobifluorene，化合物 A2

取鎂片(2.87 g, 118 mmol)置入三頸瓶，在氮氣系統下，加入無水乙醚(75 mL)。將化合物 A1 (31.5 g, 113 mmol)以無水乙醚(50 mL)稀釋後置入加液漏斗中，並使其緩緩滴入反應，在室溫下攪拌反應 1 小時。將 9-fluorenone (19.3 g, 107 mmol)置入固態加料漏斗，並緩緩加入反應中，待完全加入後，再加入無水乙醚(180 mL)。將反應溫度升至 50°C，攪拌反應 12 小時後，加入氯化氨基水溶液中和，以乙醚(50 ml x 3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂除水、過濾、濃縮。以正己烷清洗固體，過濾得白色固體。將形成之產物及醋酸(100 mL)置入三頸瓶中，加熱至 135°C 使固體完全溶解，攪拌 10 分鐘後移去熱源，滴入 2~3 滴濃鹽酸於反應瓶後，再將反應繼續加熱至沸騰，攪拌反應 30 分鐘。移去熱源，使反應靜置並將反應溫度回至室溫後，會有白色固體析出，過濾得固體，以正己烷沖洗，抽乾，得產物 18.9 g，產率 97%。



A2

$^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 7.84 (dd, 4H,  $J = 7.7, 1.1 \text{ Hz}$ ), 7.35 (td, 4H,  $J = 7.6, 1.0 \text{ Hz}$ ), 7.09 (td, 4H,  $J = 7.4, 1.0 \text{ Hz}$ ), 6.72 (dt, 4H,  $J = 7.6,$

0.9 Hz) (附圖 4)

$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  148.7, 141.7, 127.8, 127.7, 124.01, 120.0,

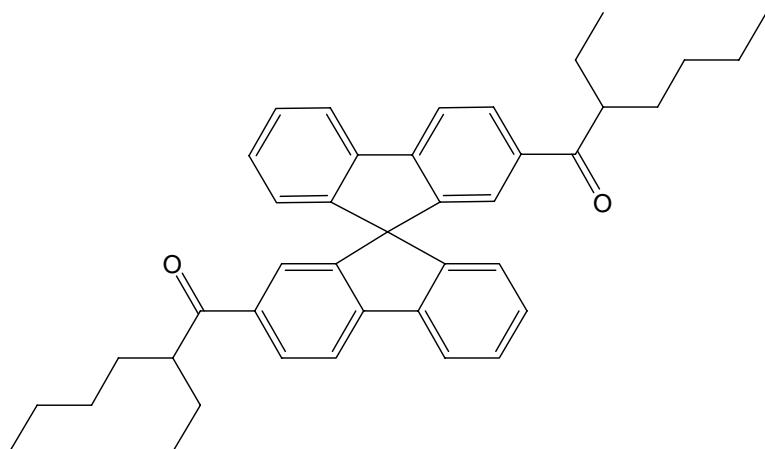
65.9 (附圖 5)

HRMS[ $\text{M}^++\text{H}$ ] calcd. for  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}$  316.1252 ; found 316.1250. (附圖 6)

Anal. Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}$ : C, 94.90; H, 5.10. Found: C, 94.70; H, 5.27.

### 3. 2,2-di(2-ethylhexanoyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物 A3

取  $\text{AlCl}_3$ (5.60 g, 42.0 mmol)、化合物 A2(2.00 g, 6.32 mmol)、 $\text{CS}_2$ (30 mL)置入三頸瓶中，在氮氣系統下攪拌 10 分鐘。再取 2-ethylhexanoyl chloride(2.40 ml, 13.9 mmol)置入加液漏斗，以  $\text{CS}_2$ (12 mL)稀釋後緩緩滴加入反應中。攪拌反應 2 小時後，以冰浴將反應溫度降至 0°C 並加入水(40 mL)與 6N 鹽酸水溶液(10 mL)攪拌 5 分鐘。以二氯甲烷(50 mL x 3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂除水，過濾，濃縮，以三氯甲烷及正己烷進行再結晶，得白色固體 2.10 g，產率 58%。



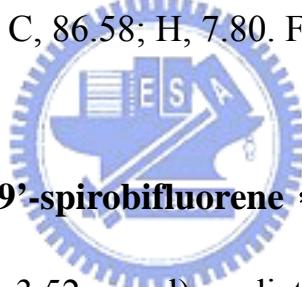
A3

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 8.00 (dd, 2H, J = 6.8, 1.2 Hz), 7.90 (dd, 4H, J = 8.0, 3.2 Hz), 7.39 (tt, 2H, J = 7.5, 0.9 Hz), 7.30 (s, 2H), 7.15 (tt, 2H, J = 7.5, 0.9 Hz), 6.71 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 3.14~3.18 (m, 2H), 1.59~1.66 (m, 4H), 1.31~1.46 (m, 4H), 1.07~1.94 (m, 8H), 0.71~0.66 (m, 6H) (附圖 7)

<sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 203.7, 149.2, 148.5, 146.4, 140.5, 137.1, 129.1, 128.8, 128.2, 124.1, 123.9, 121.0, 120.0, 65.9, 47.4, 31.7, 29.6, 25.2, 22.8, 13.8, 11.8 (附圖 8)

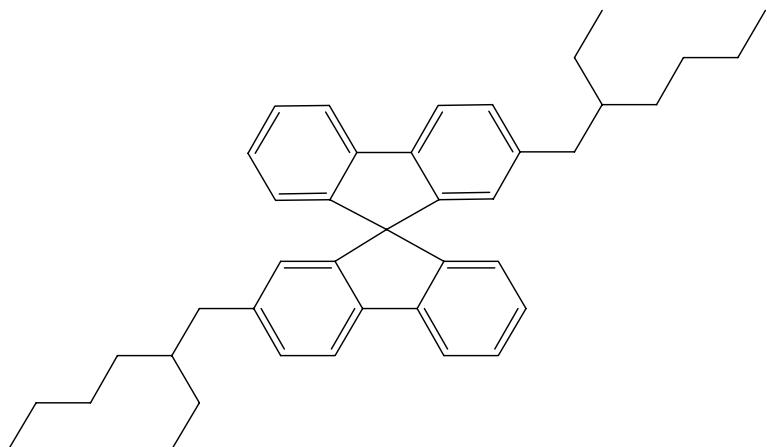
HRMS[M<sup>+</sup>+H] calcd. for C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> 568.3341 ; found 568.3342 (附圖 9)

Anal. Calcd for C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>: C, 86.58; H, 7.80. Found: C, 86.97; H, 7.84.



#### 4. 2,2-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物 A4

取化合物 A3(2.00 g, 3.52 mmol)，diethylene glycol (80 mL)，氫氧化鉀(4.74 g, 84.5 mmol)，N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (4.28 mL, 137 mmol)。在氮氣系統下，加熱至 190°C，攪拌反應 36 小時。降溫後，加入蒸餾水(50 ml)並以二氯甲烷(50 mL x 4)萃取，取有機層，加入硫酸鎂除水，過濾，濃縮。以正己烷進行管柱層析，得 1.64 g，產率 86%。



**A4**

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.78 (d, 2H, J = 7.8Hz), 7.72 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.31 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 7.13 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.03 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 6.67 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 6.49 (s, 2H), 2.29~2.39 (m, 4H), 1.36~1.38 (m, 2H), 1.07~1.17 (m, 16H), 0.69~0.75 (m, 12H) (附圖 10)

<sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 149.4, 149.2, 142.1, 142.0, 139.6, 128.9, 127.7, 127.5, 125.0, 124.2, 119.8, 119.7, 66.0, 41.3, 40.4, 32.3, 28.9, 25.8, 23.1, 14.3, 11.0 (附圖 11)

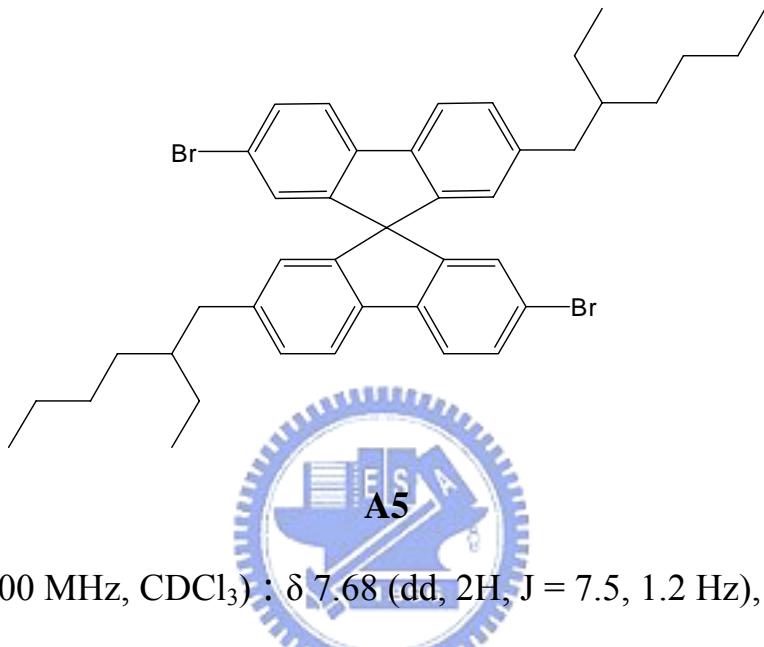
HRMS[M<sup>+</sup>+H] calcd. for C<sub>41</sub>H<sub>48</sub> 540.3756 ; found 540.3759 (附圖 12)

Anal. Calcd for C<sub>41</sub>H<sub>48</sub>: C, 91.05; H, 8.95. Found: C, 91.29; H, 8.95.

## 5. 2,2'-dibromo-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物 A5

取化合物 A4(1.20 g, 2.22 mmol)置入三頸瓶中，並加入二氯甲烷(30 mL)與氯化鐵(37 mg)。將反應瓶置入冰浴中，另抽取溴水(0.23 mL, 4.55 mmol)以二氯甲烷(20 mL)稀釋置入加液漏斗中，使其緩緩滴

加入反應，待完全滴入後，移去冰浴。攪拌反應 4 小時後，加入硫代硫酸鈉水溶液(50 mL)，攪拌反應 30 分鐘。以乙酸乙酯(50 mL x 3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂除水，過濾，濃縮。以正己烷進行管柱層析，得 1.12 g，產率 72%。



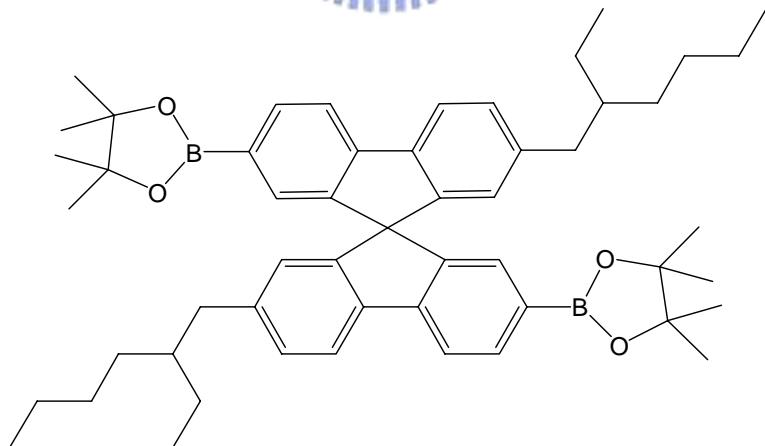
$^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.68 (dd, 2H,  $J = 7.5, 1.2$  Hz), 7.63(d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 7.45 (dd, 2H,  $J = 8.3, 2.0$  Hz), 7.15 (dt, 2H,  $J = 7.8, 1.4$  Hz), 6.77 (d, 2H,  $J = 1.8$  Hz), 6.46 (s, 2H), 2.90~3.43 (m, 4H), 1.37 (s, 2H), 1.08~1.18 (m, 16H), 0.70~0.75 (m, 6H) (附圖 13)

$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  150.3, 147.9, 142.7, 140.8, 138.2, 130.9, 129.2, 127.1, 124.8, 121.0, 120.8, 119.7, 65.4, 41.0, 40.1, 32.1, 28.6, 25.6, 22.9, 14.0, 10.8 (附圖 14)

HRMS[M<sup>+</sup>+H] calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{Br}_2$  696.1966 ; found 696.1973 (附圖 15)

## 6. 2,2'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene，化合物 A6

將化合物 A5(370 mg, 0.53 mmol)置入三頸瓶中，以氮氣系統與真空系統抽灌三次，加入無水 THF(10 mL)，另取 n-BuLi(0.82 mL, 2.45 mmol)置入加液漏斗中。將反應溫度降至-78°C 後，將 n-BuLi 緩緩滴入反應，待完全滴入後使反應自然回溫，攪拌反應 30 分鐘。再將反應溫度降至-78°C，取 B(OBu)<sub>3</sub>(0.33 mL, 1.22 mmol)快速加入反應中，自然回溫下攪拌反應 12 小時。將反應液倒入 2M 鹽酸水溶液(30 mL)，於室溫下攪拌 4 小時。以乙醚(50 mL x 3)萃取，加入硫酸鎂除水，過濾，濃縮。將所得之混合物置入 50 mL 三頸瓶中，並加入 pinacol(188 mg, 1.59 mmol)與苯(17 mL)以 Dean-stark trap 裝置加熱迴流 12 小時。將反應液以減壓濃縮機移除溶劑，以正己烷進行再結晶，得 226 mg，產率 54%。



**A6**

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.81 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.77 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 7.73 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.09~7.11 (m, 4H), 6.40 (s, 2H), 2.33 (d, 4H, J = 6.3 Hz), 1.28~1.33 (m, 26H), 1.12~1.05 (m, 16H), 0.66~0.71 (m,

12H) (附圖 16)

$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  149.8, 147.8, 145.2, 142.4, 139.0, 134.5, 130.3, 130.3, 128.5, 124.8, 119.9, 118.9, 83.5, 65.7, 40.9, 40.1, 32.0, 28.5, 25.5, 24.8, 22.9, 14.0, 10.8, 10.7 (附圖 17)

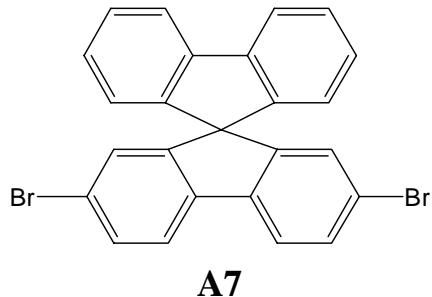
Anal. Calcd for  $\text{C}_{53}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{O}_4$ : C, 80.30; H, 8.90. Found: C, 80.27; H, 8.79.

HRMS[ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] calcd. for  $\text{C}_{53}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{O}_4$  792.5460 ; found 792.5474

## 7. 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene，化合物 A7

取鎂片(1.98 g, 82.5 mmol)置入三頸瓶，在氮氣系統下，加入無水乙醚(75 mL)。將化合物 A1(18.2 g, 65.1 mmol)以無水乙醚(50 mL)稀釋後置入加液漏斗中，使其緩緩滴入反應，在室溫下攪拌反應 1 小時。將 2,7-dibromofluorenone(20.0 g, 590 mmol)置入固態加料漏斗中，並緩緩加入反應中，待完全加入後，再加入無水乙醚(100 mL)。將反應溫度升至 50°C，攪拌反應 12 小時後，使反應溫度回至室溫，加入氯化氨水溶液中和，以乙醚(50 mL x 3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂除水、過濾、濃縮。以正己烷清洗固體，過濾得白色固體。將所得產物及醋酸(300 mL)置入三頸瓶中，加熱至 135°C 使固體完全溶解，攪拌 10 分鐘後移去熱源，滴入 2~3 滴濃鹽酸於反應瓶後，將反應繼續加熱至沸騰，攪拌反應 30 分鐘。移去熱源，使反應靜置並使反應溫度回至室溫候有白色固體析出，過濾得固體，以正己烷沖洗，抽乾，得

產物 17.0 g，產率 65%。



**A7**

$^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.83 (d, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 7.65 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 7.47 (dd, 2H,  $J = 8.1, 1.8$  Hz), 7.58 (td, 2H,  $J = 7.8, 1.1$  Hz), 7.13 (td, 2H,  $J = 7.6, 1.1$  Hz), 6.82 (d, 2H,  $J = 1.8$  Hz), 6.71 (dd, 2H,  $J = 7.5, 1.8$  Hz) (附圖 18)

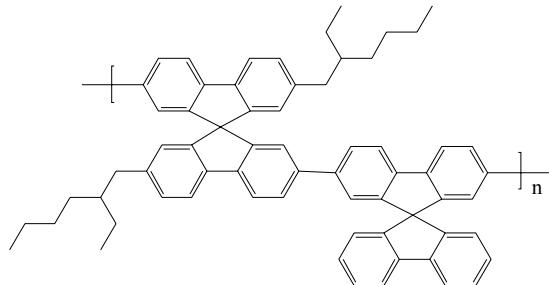
$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  150.5, 147.0, 141.7, 139.6, 131.1, 128.3, 128.1, 127.3, 124.0, 121.9, 121.4, 120.3, 65.6 (附圖 19)

GC-MS( $m/e$ ) : 474 ( $\text{M}^+$ ) (附圖 20)

## 8. PTF

將化合物 **A6**(150 mg, 0.19 mmol)、化合物 **A7**(90.0 mg, 0.19 mmol)、Aliquat®336(15.0 mg)、甲苯(1.84 mL)及 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液(0.24 mL)，升溫至 60°C攪拌 10 分鐘，並以氮氣排出反應瓶內的氣體。冷卻後加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~4 mg)，並將反應升溫至 110°C。攪拌 72 小時後，加入 benzeneboronic acid(48.0 mg, 0.39 mmol)攪拌反應 12 小時後，再加入 bromobenzene(62.0 mg, 0.39 mmol)，持續攪拌 12 小時。

將反應降至室溫，滴入甲醇中再沉澱，過濾，烘乾。將粗產物溶於三氯甲烷後，過濾，並以甲醇(100 mL)進行2次再沉澱，最後用連續萃取裝置，以熱丙酮清洗72小時，烘乾，得產物92.0 mg，產率52%。



**PTF**

$^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.75~7.79 (m, 2H), 7.56~7.63 (m, 5H), 7.22~7.31 (m, 8H), 6.98~7.31 (m, 4H), 6.62~6.74 (m, 5H), 6.36 (s, 2H), 2.29 (s, 4H), 1.23~1.59 (m, 2H), 1.01 (m, 16H), 0.62~0.64 (m, 12H) (附圖 21)

$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  149.4, 149.3, 141.8, 141.7, 141.0, 140.8, 140.3, 140.1, 138.7, 128.5, 127.8, 127.6, 124.7, 124.2, 122.5, 122.2, 120.0, 119.5, 65.9, 65.7, 40.9, 40.7, 40.0, 32.0, 31.8, 28.5, 28.1, 25.5, 25.2, 22.8, 22.7, 13.9, 10.8, 10.6 (附圖 22)

Anal. Calcd for  $\text{C}_{66}\text{H}_{60}$ : C, 92.91; H, 7.09. Found: C, 91.26; H, 7.19.

## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部分

#### 3-1-1 化合物 A6 的合成

反應流程如 Scheme1 所示，由 2-iodobiphenyl(化合物 A1)與鎂片作用形成 Grignard reagent，再和 9-fluorenone 進行 Grignard reaction，生成之產物再經環化後形成 9,9'-spirobifluorene，即化合物 A2。

化合物 A2 在氯化鋁的催化下，與 2-ethylhexanoyl chloride 反應形成化合物 A3，接著在鹼性條件下，與 hydrazine hydrate 進行還原反應形成化合物 A4。再利用氯化鐵為催化劑，使化合物 A4 與溴水反應產生化合物 A5。將化合物 A5 在無水的狀態下先後與 n-BuLi 及 B(OBu)<sub>3</sub> 反應最後再和 pinacol 在 Dean-stark trap 裝置中加熱迴流反應形成化合物 A6。

#### 3-1-2 化合物 A7 的合成

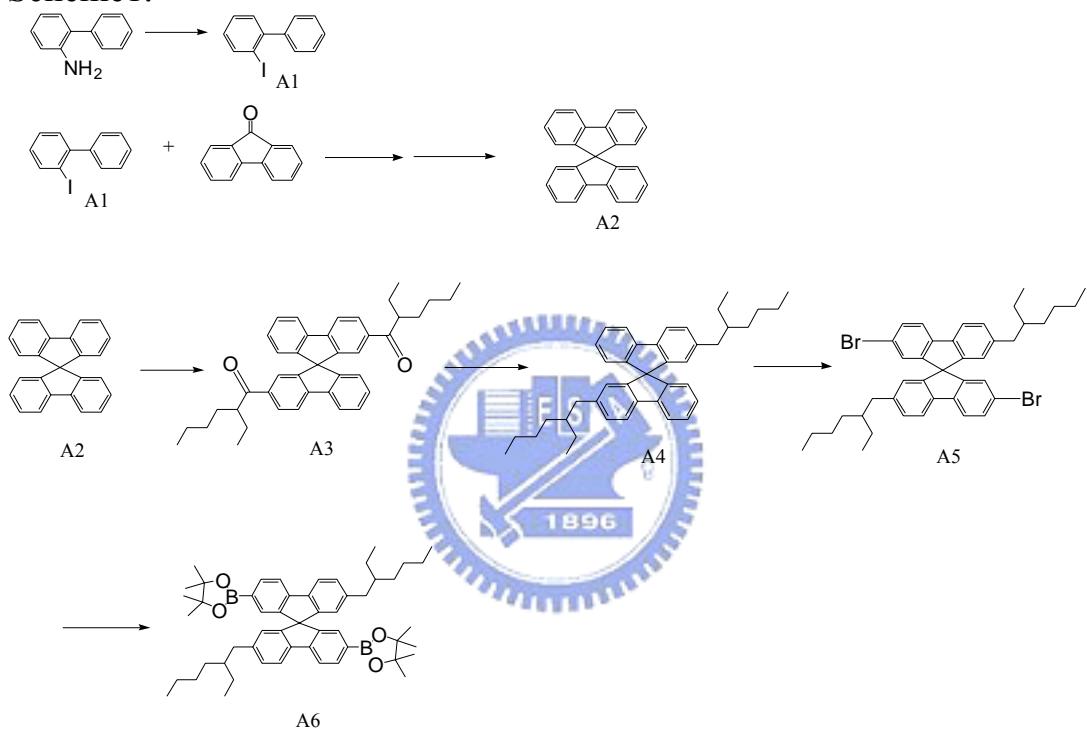
反應流程如 Scheme2 所示，由 2-iodobiphenyl(化合物 A1)與鎂片作用形成 Grignard reagent，再和 2,7-dibromofluorenone 進行 Grignard reaction，生成之產物經環化後形成 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene，即化合物 A7。

#### 3-1-3 聚合反應

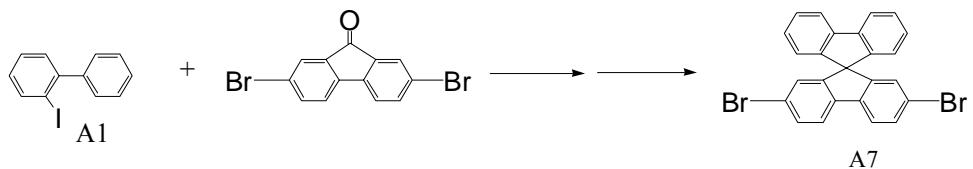
高分子 PTF 的合成如 Scheme3 所示，在 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 催化下進行

Suzuki Coupling 反應。並於反應結束前，分別加入 Benzeneboronic acid 與 bromobenzene 以消去末端尚未反應之官能基。再沉澱純化後，放入 Soxhlet extraction 裝置，以熱丙酮連續萃取 PTF 三天，除去寡聚物 (oligomer) 及其他不純物。

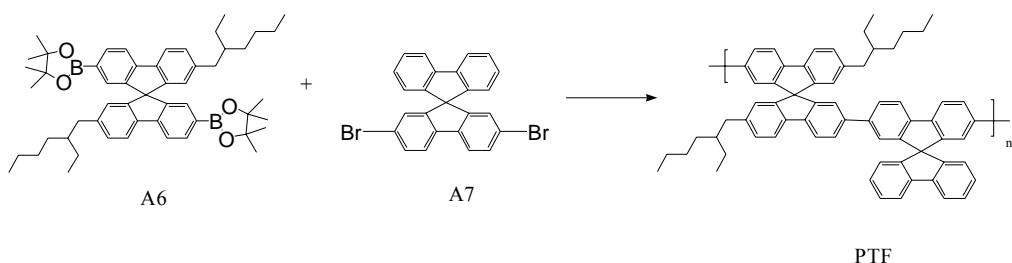
Scheme1.



Scheme2.



Scheme3.



## 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，因此透過 GPC 的測量可以得到一個相對於標準品的相對分子量。此處所使用之標準品為 polystyrene，沖堤液為 THF，流速為 1mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，測試的結果如表 A-1 所示。

表 A-1. PTF 之分子量

	Mn(Daltons)	Mw(Daltons)	Mw/Mn
PTF	11415	18892	1.65

Mn：數目平均分子量



Mw：重量平均分子量

Mw/Mn(polydispersity)：用以表示分子量分佈的寬度。

### 3-2-2. DSC 和 TGA 測量

DSC 和 TGA 主要用來觀察化合物的熱性質，DSC 可測量玻璃轉移溫度；TGA 可測量重量隨溫度變化和裂解溫度，由其重量損失百分率可觀察高分子的熱穩定性。

我們可藉由 Differential Scanning Calorimetry(DSC) 和 Thermogravimetric Analysis(TGA)，來觀察此高分子的熱性質，結果如表 A-2.及圖 A-10.、圖 A-11.所示。DSC 的升溫速率為  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，

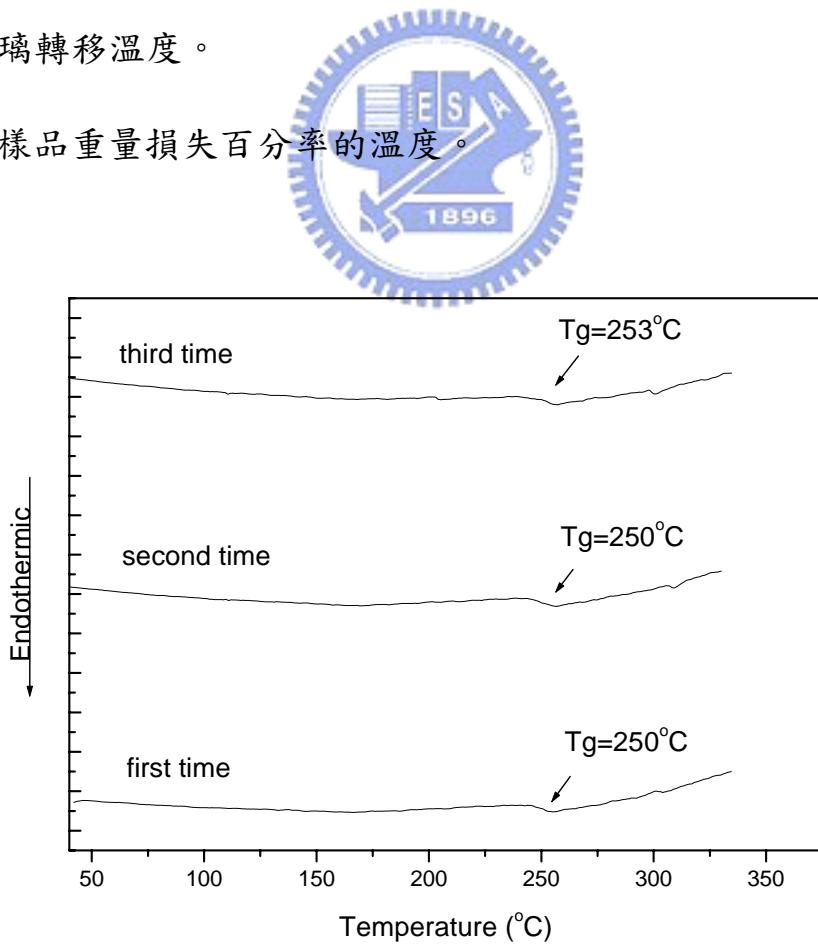
範圍為 30~300 °C，降溫速率為 40 °C/min。在重覆的升溫過程中，可以觀察到 PTF 在 250°C 的位置有明顯的玻璃轉移現象，PTF 的  $T_g$  高於 POF ( $T_g \sim 75$  °C)，表示 9,9'-螺結雙茀結構的導入提升了高分子的剛硬度，並限制分子鏈的擾動，因此對於高分子熱穩定性有很大的幫助。

**表 A-2. PTF 之 DSC 與 TGA 的數據分析表**

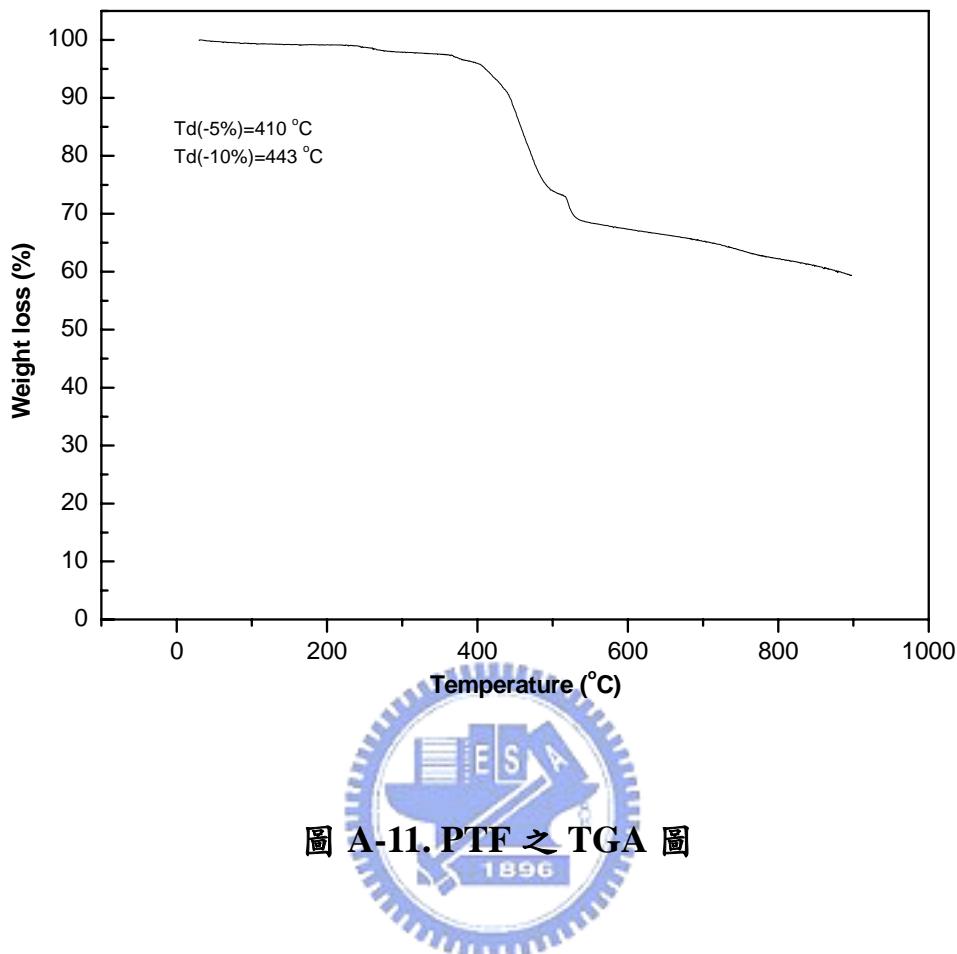
	$T_g$ (°C)	$T_{d(-5\%)}(°C)$	$T_{d(-10\%)}(°C)$
PTF	250	410	443

$T_g$ ：玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。



**圖 A-10. PTF 之 DSC 圖**



### 3-2-3.溶解度測試

在高分子有機發光二極體的元件製程中，高分子發光材料一般都利用旋轉塗佈的方式來製備高分子薄膜，因此高分子的溶解度優劣也是影響製程的一大要素，在此我們對於本論文中所合成出的 PTF 進行溶解度測試。PTF 對於一般有機溶劑之溶解度測試結果如表 A-3. 所示，PTF 對於大部分的溶劑都有相當不錯的溶解度，主要是因為在碳-7 的位置上導入了 2-ethylhexyl 的長碳鏈，使得所合成出的 PTF 擁有相當良好的溶解度。

表 A-3. PTF 之溶解度測試

Solvent	Toluene	Chlorobenzene	CHCl <sub>3</sub>	1,2-Dichloroethane	THF
PTF	++	++	++	++	++

++ : 溶解



### 3-3. 光學性質

#### 3-3-1. PTF 之 UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

PTF 的吸收和放射光譜如圖 A-12. 所示。在 THF 溶液狀態下，最大 UV-vis 吸收峰主要來自  $\pi-\pi^*$  電子躍遷，PTF 的最大吸收峰  $\lambda_{\max}$  在 352 nm，PTF 之薄膜態其吸收峰位置與溶液態的吸收峰相同。

在 THF 溶液狀態下，PTF 的最大放射峰為 398 nm(在 418 nm 處有 shoulder)，在薄膜狀態最大放射峰在 408 nm(在 428 nm 處有 shoulder)，薄膜態較溶液態紅位移了 10 nm，主要原因是由於形成薄膜態之 PTF，其分子間的距離較近，會有分子間作用力，而產生堆疊和激發複合體(excimer)的現象，分子間的交互作用力較溶液態時大，所以其放射波長會有些許紅位移的現象。

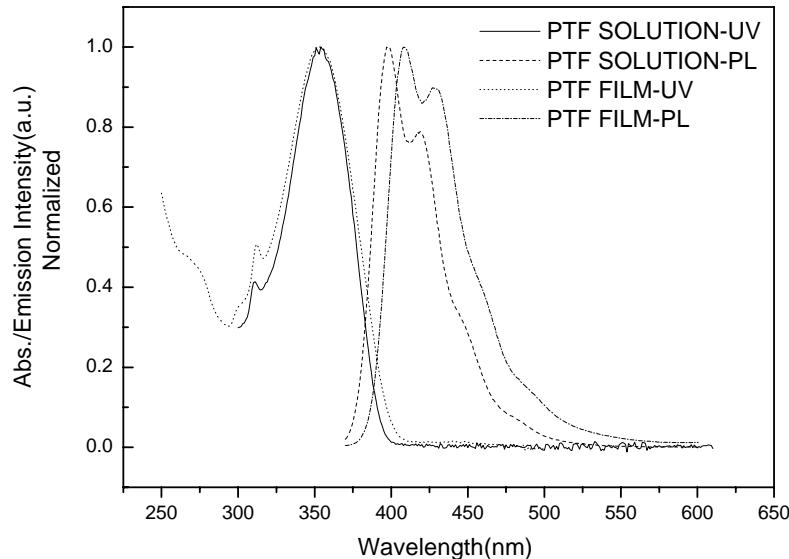


圖 A-12. PTF 其薄膜與溶液狀態之吸收及放射光譜

### 3-3-2. 量子效率的量測

量子效率(quantum yield,  $\Phi$ )為物質放出光子數與吸收光子數之比，可表示為：  
$$\Phi = (\text{number of emitting photon}) / (\text{number of absorbed photon})$$
為了得知化合物的量子效率，在此取用一已知且光色相近的化合物做為標準品，在儀器各參數皆相同的情況下，測量待測物與標準品的螢光光譜，並將測得的放射光譜之積分面積及激發波長的吸收度代入下列公式中，即可求出待測物的相對量子效率。

$$\Phi_s / \Phi_r = (A_r / A_s) \times (I_s / I_r) \times (Q_r / Q_s) \quad (\text{式一})$$

s : 待測樣品 (sample)

r : 標準參考品 (standard)

$\Phi$  : 量子效率

A : 激發波長處的吸收度

I : 螢光放光強度的積分面積

Q : 融光激發光源所提供之量子。

表 A-4. PTF 之量子效率

Quantum Yield		
	Solution (in cyclohexane) <sup>a</sup>	Film
PTF	0.73	0.37

<sup>a</sup> 9,10-diphenylanthracene(DPA)在 cyclohexane 中的量子效率為 0.9。

<sup>b</sup> 以 poly(9, 9'-dioctyfluorene)(POF)為標準品，POF 的薄膜態量子效率為 0.55。

### 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，且電極表面的反應已趨完全時，此時電流即衰減下來。

在測量氧化還原電位之中，須先配置  $10^{-3}$  M 樣品及 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAHF<sub>6</sub>)的二氯甲烷為電解液 10 mL，通入氮氣 10 分鐘，而在還原電位的測量中，以無水的 THF 為電解液，配製相同濃度的樣品及電解質。以 Ag/Ag<sup>+</sup>為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>)為內參考電極，白金絲為導電電極，測量氧化電位時，以白金電極作為工作電極，測量還原電位時，則改以表面覆蓋著汞之金電極為工作電極，掃瞄速度為 50mV/S，範圍 0~2000mV 與 0~-2000mV。

從 CV 圖中可讀取氧化起始電位( $E_{onset}^{ox}$ )、還原起始電位( $E_{onset}^{red}$ )，藉此來建立元件分子電子能階圖。

我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值，其中氧化起始電

位( $E_{onset}^{ox}$ )採用伏特為單位(vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ )，常數為 4.8 為 ferrocene 相對於真空狀態時之能階。

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

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

化合物 PTF，經過 ferrocene 標準品校正後所得  $E_{onset}^{ox}$  為 0.73 eV、 $E_{onset}^{red}$  為 -2.56 eV 利用公式求得 HOMO = -5.53 eV、LUMO = -2.24 eV

**表 A-5. PTF 的氧化還原電位及 HOMO、LUMO**

	$E_g^{opt}$ , (eV)	$E_{onset}^{red}$ , (V) <sup>a</sup>	$E_{onset}^{ox}$ , (V) <sup>a</sup>	HOMO, (eV) <sup>b</sup>	LUMO, (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{el}$ , (eV) <sup>d</sup>
PTF	3.17	-2.56	0.73	-5.53	-2.24	3.29

<sup>a</sup>Potential values are versus  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

<sup>b</sup>HOMO determined from onset oxidation.

<sup>c</sup>LUMO determined from onset reduction.

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

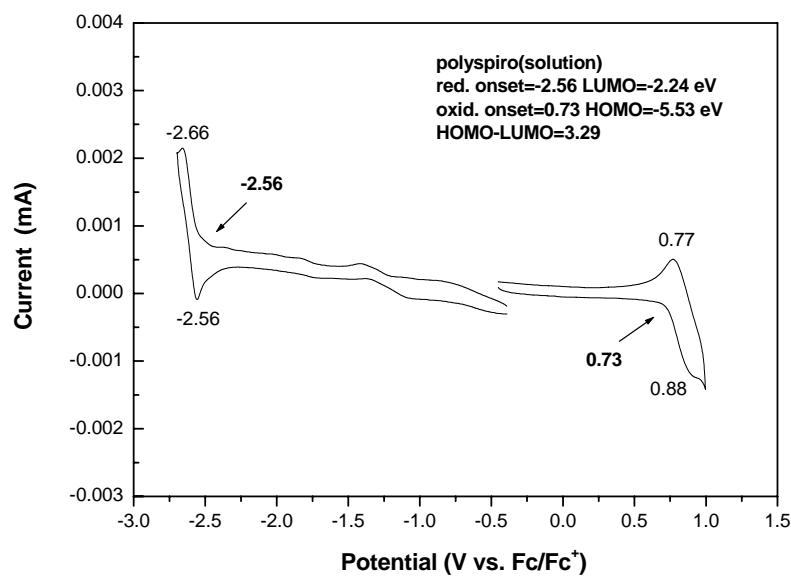


圖 A-13. PTF 溶液態之 CV 圖

由 CV 圖及可得知，PTF 在陰極部份呈現可逆性(reversible)還原，而陽極部份亦為可逆性(reversible)氧化。



### 3-5 薄膜熱穩定性測量

為了探討 PTF 的薄膜熱穩定性，可透過不同溫度條件下，觀察高分子在吸收/放射光譜上的變化。

測量方式：

(1) 配置樣品濃度在甲苯溶液中的濃度為 1.0%(w/w)，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$  的石英玻璃作為基質，以轉速 3000rpm 旋轉 40sec，旋轉塗佈於石英玻璃上。

(2) 將所製成之薄膜至於灌滿氮氣之烘箱內，將溫度設定為  $150^\circ\text{C}$ ，持續加熱 12 小時，測量其加熱前後的吸收/放射光譜，並觀察其變化。

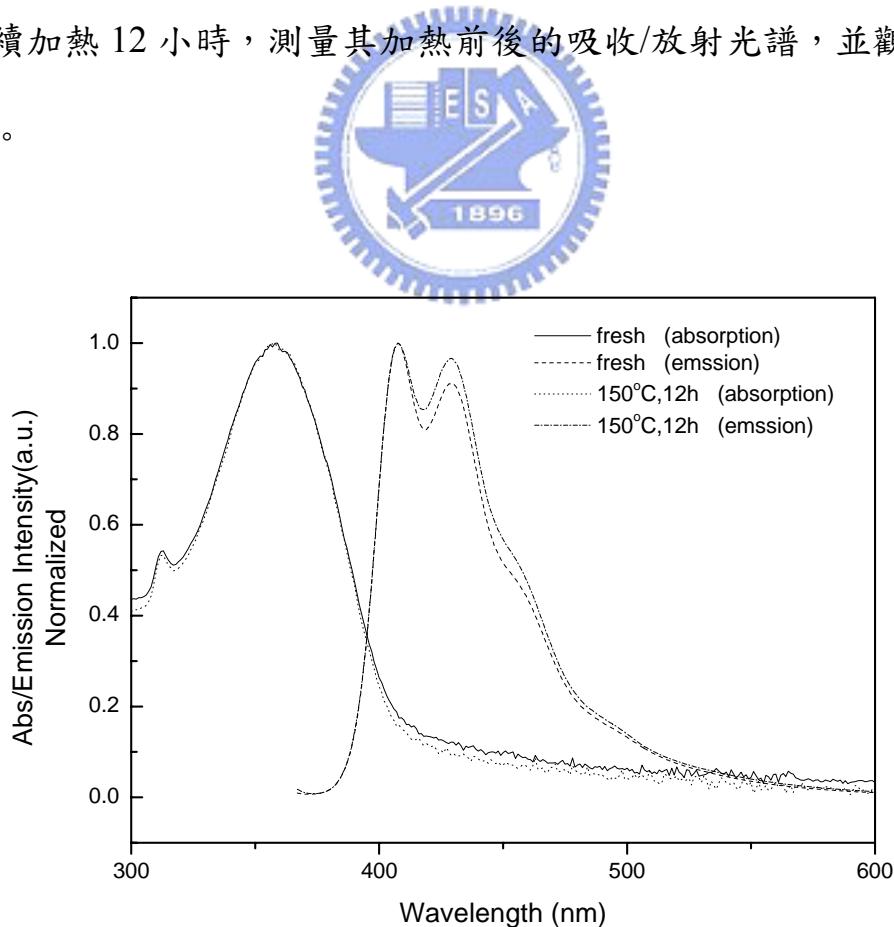


圖 A-14. PTF 薄膜熱穩定性比較

由圖 A-14. 觀察熱處理前後之吸收與放射光譜可發現，在加熱前後吸收/放射光譜波型並沒有明顯的改變，由此可知具有較高  $T_g$  的 PTF，其分子鏈較不易擾動，也證明 9,9'-螺結雙茀結構的導入有助於熱穩定性的提升，同時抑制了堆疊效應與激發複合體的放光產生。

## 3-6. 元件電激發光性質

### 3-6-1. PTF 元件電激發光性質

為了研究 PTF 的電激發光性質，我們以 PTF 作為發光層製成元件，其元件結構如下：

ITO/PEDOT/PTF(50~70nm)/TPBI/Mg:Ag(1:10)/Ag

為了修飾 ITO 玻璃的平整度並降低電洞注入的能障，因此在 ITO 上旋轉塗佈一層 PEDOT，作為電洞注入層，將 PTF 溶於 chlorobenzene 後旋轉塗佈於 PEDOT，在真空下除去溶劑，再鍍上 TPBI 與鎂銀合金，此元件驅動電壓為 7V ( $1 \text{ cd}/\text{m}^2$ )，最大外部量子效率為 0.91%。其 EL 的最大放射波長在 407 nm，與薄膜狀態下之 PL 光譜幾乎一樣，表示 PL 與 EL 都是透過單重態激子的輻射性緩解過程發光。在操作電壓為 7 V 時，CIE 座標為(0.18, 0.12)。

此元件能達到的最大外部量子效率與最大亮度分別為 0.91% 及  $600 \text{ cd}/\text{m}^2$ 。在電流密度為  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  時的亮度為  $128 \text{ cd}/\text{m}^2$ ，luminance efficiency 為  $0.21 \text{ cd}/\text{A}$ ，外部量子效率為 0.72%；在電流密度為 100

$\text{mA}/\text{cm}^2$  時的亮度為  $493 \text{ cd}/\text{m}^2$ ，luminance efficiency 為  $0.21 \text{ cd}/\text{A}$ ，外部量子效率為  $0.63\%$ 。

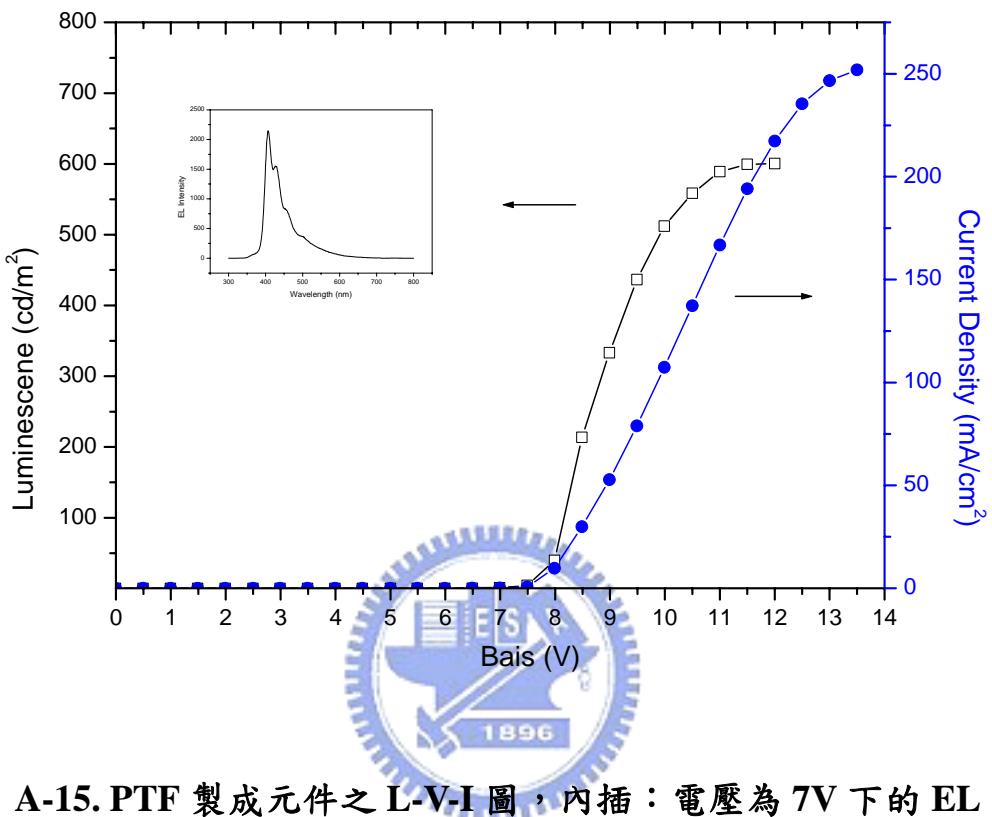


圖 A-15. PTF 製成元件之 L-V-I 圖，內插：電壓為 7V 下的 EL 圖

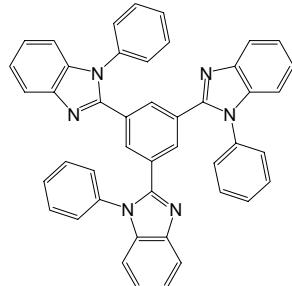
表 A-6. ITO/PEDOT/PTF(50~70nm)/TPBI/Mg:Ag(1:10)/Ag 在電流密度  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  與  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的元件效率

	$20 \text{ mA}/\text{cm}^2$	$100 \text{ mA}/\text{cm}^2$
Voltage (V)	8.24	9.86
Brightness ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	128	493
Luminance efficiency ( $\text{cd}/\text{A}$ )	0.56	0.50
External quantum efficiency (%)	0.72	0.63
Max power efficiency (lm/W)	0.21	0.16
CIE coordinates, x and y	$x=0.18, y=0.12$	

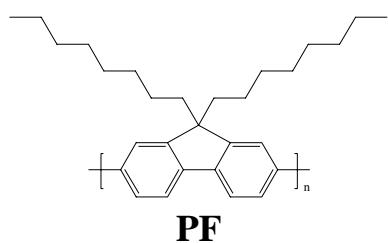
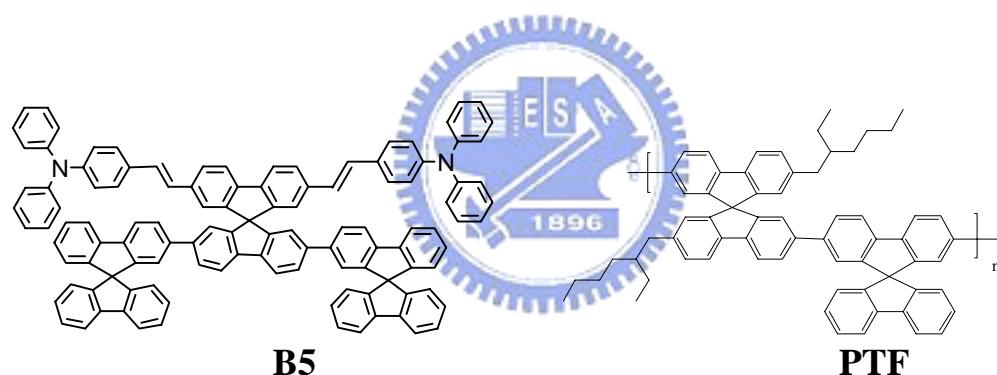
### 3-6-2. B5 摻混在 PTF 中(5wt.%)元件電激發光性質

我們將本實驗室施秉彝同學所合成出的藍光小分子(B5)摻雜在  
PTF 與 PF 中，來研究以 PTF 做為主發光體的電激發光性質，元件結  
構下：

### ITO/PEDOT/B5:Polymeric Host /TPBI/Mg:Ag



**TPBI**



化合物 B5 主要的吸收位置在 355 及 415nm，355nm 之吸收主要

來自其結構中 terfluorene 部份之吸收，415nm 則是來自 bis[4-(diphenylamino)styryl]fluorene 部份之吸收。此處我們所合成出的主發光體 PTF 其放射位置在 408 nm，而 PF 其放光位置則是在 424nm。

由圖 A-16.我們分別比較 B5、PF 與 PTF 薄膜態的吸收/放射光譜後發現，PF 和 PTF 的放射光譜與 B5 的吸收光譜有所重疊，尤其是 PTF 與 B5 的光譜重疊性更佳，根據 Förster 能量轉移機制，以 B5 當作客發光體摻雜在 PTF 中應該會有較佳的能量轉移效率。

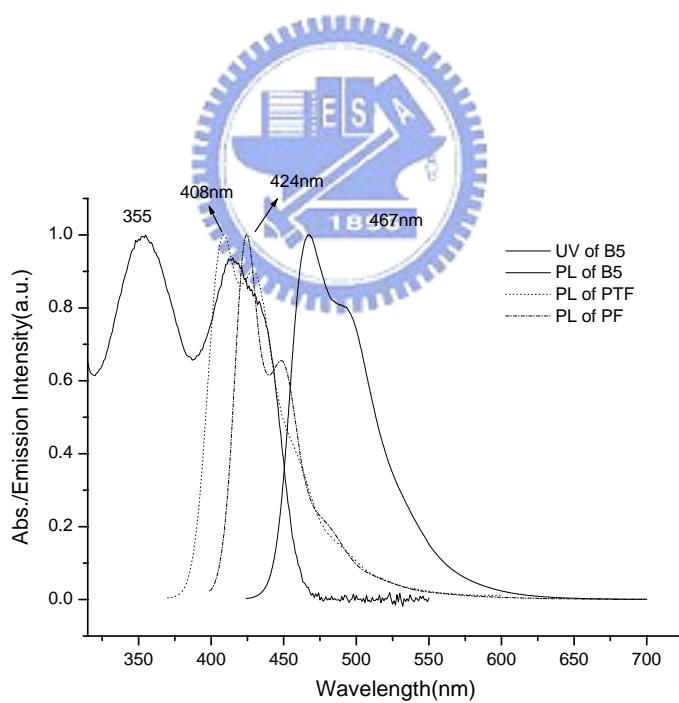


圖 A-16. B5、PF 與 PTF 薄膜態之吸收/放射光譜

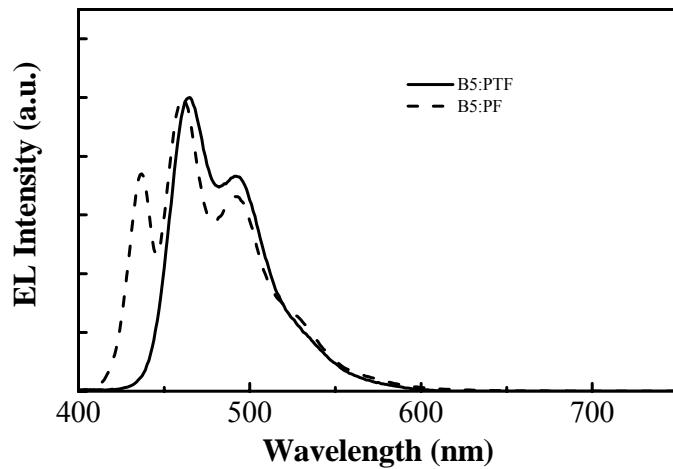


圖 A-17. B5 以 5wt.% 摻雜在 PTF 與 PF 中之 EL 光譜圖

我們選擇以 5wt.% 的 B5 分別摻雜在 PTF 和 PF 中製成元件，並比較元件性能之差異。如圖 A-17. 所示，其摻雜在 PTF 之 EL 光譜幾乎沒有 PTF 的放光出現，反觀摻雜於 PF 之 EL 光譜，仍可觀察到 PF 的放光存在，主要是因為 PTF 之放射光譜與 B5 的吸收光譜與 PF 相較之下有較佳的重疊性，因此在前者中有相當不錯的能量轉移，且由圖 A-18. 可以發現其 EL 光譜圖幾乎不會隨著電壓上升而改變，為一光色穩定的藍光元件，其 CIE 座標為 (0.13, 0.22)。

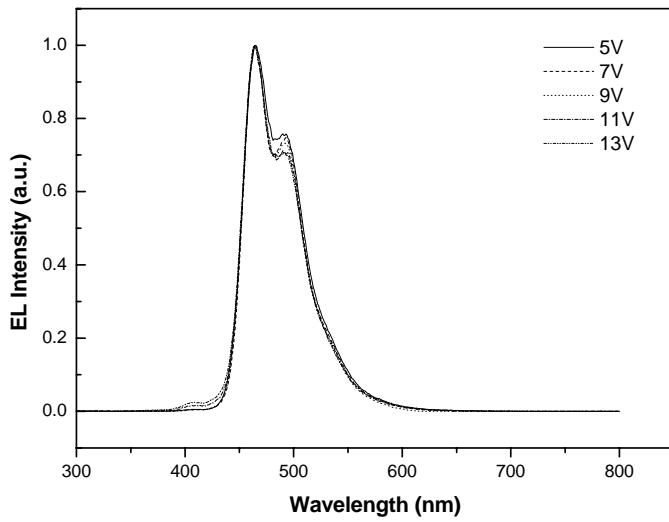


圖 A-18. 不同電壓下之 EL 圖

此外，比較元件的效率可發現，以 PTF 作為主發光體時可得到較佳的元件效率，如圖 A-19. 所示，最大 luminance efficiency 可達到 2.63 cd/A (1.66%)，亮度為  $1928 \text{ cd/m}^2$  (@12.5V)，在電流密度為  $100 \text{ mA/cm}^2$  時，其亮度為  $1911 \text{ cd/m}^2$ ；反觀以 PF 為主發光體時，其最大 luminance efficiency 僅有 1.93 cd/A，在相同電流密度時，其亮度也較前者小。由元件結果得知，藉由主客發光體間有效的能量轉移機制，使得 B5 摻雜到 PTF 時，能得到較佳的元件效率。

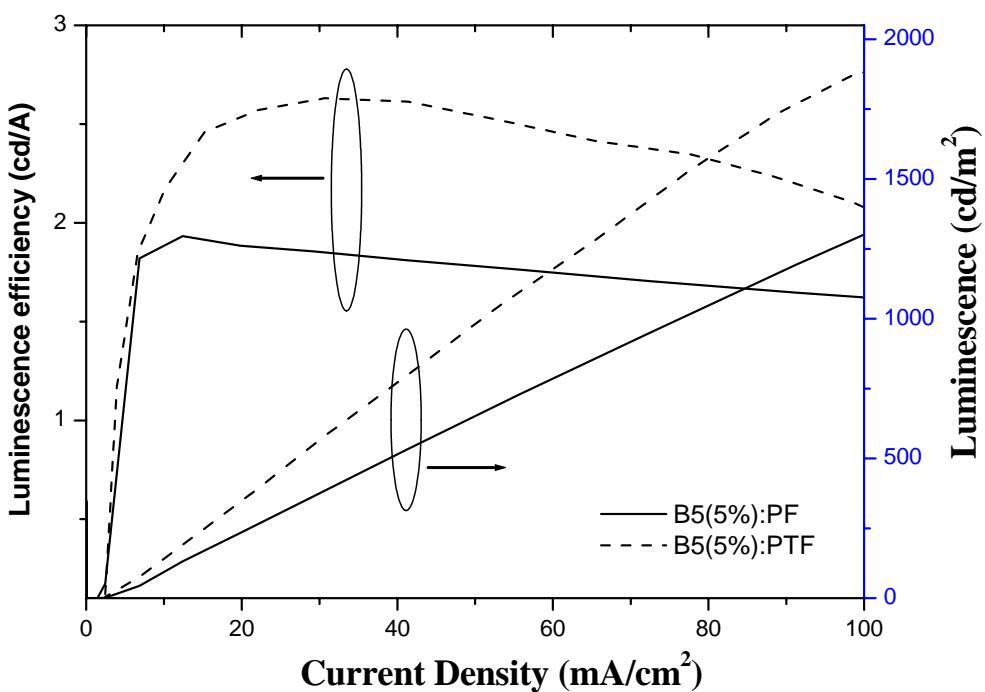


圖 A-19. 分別以 PTF 及 PF 當作主發光體所製成元件的效率與亮度  
對電流密度作圖



## 第四章 結論

我們成功合成出一具良好熱穩定性的藍光高分子，PTF；藉由導入螺結結構，來抑制高分子的結晶現象，亦可提升其玻璃轉移溫度至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由薄膜熱穩定性之量測，其薄膜在加熱 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 經12小時後的螢光光譜無明顯變化，證明螺結結構的引入，確實抑制了堆疊效應與激發複合體的放光產生。以 PTF 為發光層製成 PLED 元件，其驅動電壓為 $7\text{V}$ ，最大外部量子效率為 $0.91\%$ ，最大亮度可達 $600\text{ cd/m}^2$ 。我們進一步以 PTF 為主發光體摻雜入藍光客發光體 B5(5wt.%)製成 PLED 元件，成功得到一高效率且光色穩定的藍光元件，藉由主客發光體間有效的能量轉移機制，外部量子效率由 $0.91\%$ 提升至 $1.66\%$ ，而 Luminance efficiency 由 $0.62\text{ cd/A}$ 提升至 $2.63\text{ cd/A}$ ，光色由藍紫光位移至人眼較敏感的藍光區域，因此 PTF 可作為一個不錯的藍光主發光體材料。

## B 部分

### 高分支狀藍光高分子材料之合成與研究

## 第一章 序論

### 1-1. 前言

藍光高分子發光材料中，目前仍以聚茀高分子(polyfluorene)之研究最為廣泛，主要是因為其具有熱穩定性佳、高化學穩定性及優越的螢光量子效率，但由於 polyfluorene 在高溫或高壓下，會因分子堆疊或激發複合體而影響光色穩定度。為改善此缺點，許多學者進行相關之研究例如在碳 9 的位置上進行修飾、共聚物的導入等方法，但大部分所合成出的皆為線性的高分子材料。近年來，也開始有學者將非線性的高分支狀高分子應用在發光材料上來進行相關研究。

### 1-2. 高分支狀高分子之簡介

具有高分支成長特性的三次元結構的高分子，在近來受到相當廣泛的研究。三次結構的高分子型態可分為梳狀、星狀及樹枝狀結構，如圖 B-1. 所示。而樹枝型態之高分子則可分為兩類：樹枝狀(dendritic)<sup>33-36</sup> 高分子及高分支狀(hyperbranch)<sup>37-41</sup> 高分子。此二者的差別主要在於其分支次序，樹枝狀高分子具較高的規則性及較完美的

結構，每一個單體單位含一個分支點，而高分支狀高分子的分支結構較不規則，除分支結構外並包含線性的部分。

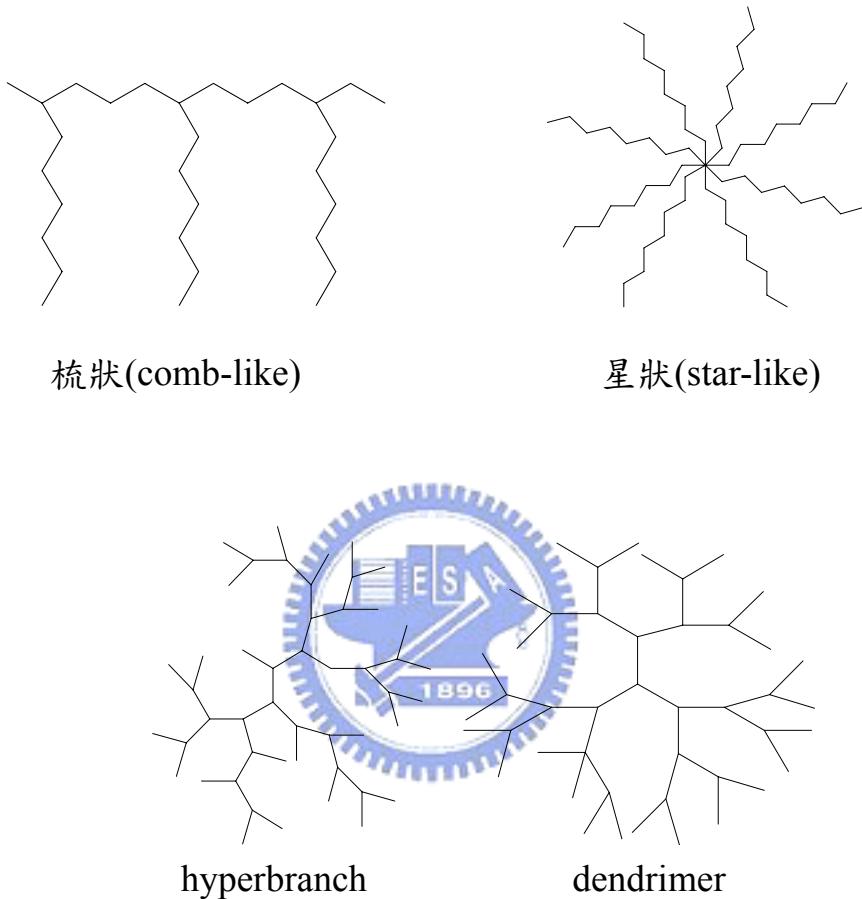


圖 B-1. 三次元結構的高支鏈聚合物其分子型態

三次元高分子其分子結構和一般線性高分子有所不同。一般線性高分子每條高分子鏈僅含兩個末端官能基，因此主幹上的重複結構及高分子鏈彼此之間較易互相糾結纏繞，進而影響其物理及化學性質。三次元高分子具有大量末端的高支鏈結構及大量的末端基延伸至分子表面。此外，因其三次元的固定分支結構，使得鏈與鏈之間不易糾

纏。

在 1952 年，Flory<sup>42</sup> 提出一具有一個官能基 A 及兩個或兩個以上的官能基 B 的單體，進行分子間的縮合反應，以得到高分支狀高分子，但當時並未受到注意，直到 1990 年，Kim 和 Webster<sup>43</sup> 以  $\text{AB}_2$  型式的單體合成出高分支狀的 polyphenylene 後，才使得高分支狀高分子受到重視。

### 1-2-1. 高分支狀高分子於高分子發光材料之應用

近年來，高分支狀高分子亦在高分子有機發光材料上有相關之研究<sup>44-45</sup>。在此列舉一簡單的例子。

此文獻<sup>46</sup> 將化合物 1 與化合物 2 進行共聚，形成高分支狀的聚茀高分子，並以化合物 2 作為此高分支狀聚茀高分子的分支點，分別以化合物 1：化合物 2 為 100：5、100、15 及 100：40 三種不同莫耳比例進行聚合形成 P5、P15 與 P40，其反應流程如圖 B-2 所示。

由其薄膜熱穩定性之測試可得知，當導入的化合物 2 比例越高時，高分子薄膜抑制分子堆疊與激發複合體之發光的效果也隨之提升，主要是因為高分支狀高分子，其分支點增加時，其結構也變得更剛硬，且不易擾動與堆疊，故當分支點的比例提升，能有助於高分支狀高分子之薄膜熱穩定性(圖 B-3.)，由此可知將高分支狀高分子之結構特性應用在有機發光材料上，確實能增加其熱穩定性等效能。

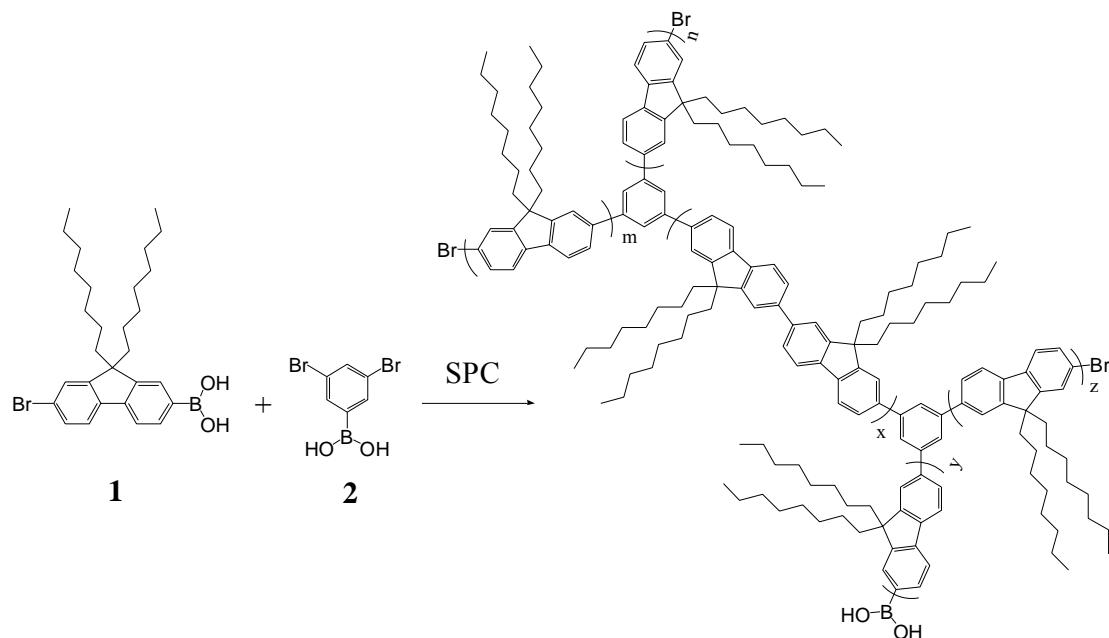


圖 B-2. Hyperbranch polymer 之反應流程圖<sup>46</sup>

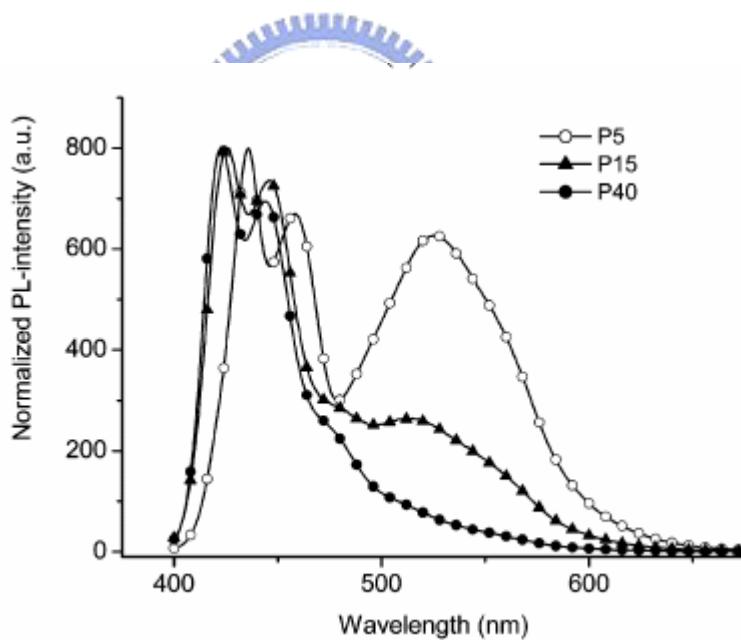


圖 B-3. 薄膜熱穩定性測試<sup>46</sup>

### 1-3. 研究動機

在藍光高分子材料中，目前最常被使用的主要是聚茀 (polyfluorene)。Polyfluorene 具有高化學穩定度及優越的螢光量子效

率，但其  $T_g$  只有  $75^{\circ}\text{C}$ ，且在高電壓或高溫操作下，在光譜上會因為產生分子堆疊效應(aggregation)或形成激發複合體(excimer)而出現拖尾的現象，因而影響光純度和光色穩定度。在本篇論文中，我們選擇在本身具有三次元結構之 triphenylamine (TPA)為核心分子，主要是因為 TPA 具有非平面性的三次元結構，故導入高分子中，能使高分子鏈較不易擾動，且亦能增加高分子的立體阻礙性，希望藉此來提升高分子的熱穩定性，而導入 TPA 也有助於電洞之注入。此外，在核心分子 TPA 的碳-4 位置接上剛硬的茀基團，並構成一個 3D-cardo 結構，再共聚形成高分支狀(hyperbranch)的高分子。高分支狀之高分子具有三次元的立體組態再透過 cardo 結構的導入進而增加其立體阻礙效應，此結構有機會減少鏈與鏈之間的作用力，使得堆疊效應和激發複合體的放光減弱，且對於熱性質也有很大的提升。

## 第二章 實驗

### 2-1. 藥品

Chromium(6+) oxide	購自 Riedel-deHaën
Magnesium	購自 Aldrich
Triphenylamine	購自 Lancaster
Trifluoromethanesulphonic acid	購自 Lancaster
Ammonium chloride	購自 SHOWA
Sodium hydrogen carbonate	購自 SHOWA
Aliquat®336	購自 Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自 Lancaster
Benzeneboronic acid	購自 Lancaster
Bromobenzene	購自 Lancaster

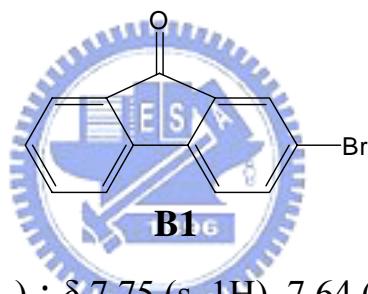


上述所列藥品，不純化直接使用。乙醚經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾，其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Malickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

## 2-2. 合成部分

### 1. 2-bromofluorenone，化合物 B1

將 2-bromofluorene (6.00 g, 24.5 mmol) 置入一單頸瓶中，並加入醋酸酐(110 mL)攪拌溶解。使用冰浴將反應溫度降至 0°C，將 CrO<sub>3</sub>(4.90 g, 49.0 mol) 分多次緩緩加入反應中，待完全加入後，使反應在室溫下攪拌反應 12 小時。將反應液倒入蒸餾水(200 mL)中，並緩緩滴入數滴濃鹽酸使其產生沉澱，過濾後，再以大量蒸餾水清洗所得固體。烘乾後以 THF 進行再結晶，得 3.41 g。產率為 54%。



<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.75 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.59 (dd, 1H, J = 8.0, 1.8 Hz), 7.48~7.50 (m, 2H), 7.38 (d, 1H, J=8.1 Hz), 7.28~7.33 (m, 1H)(附圖 23)

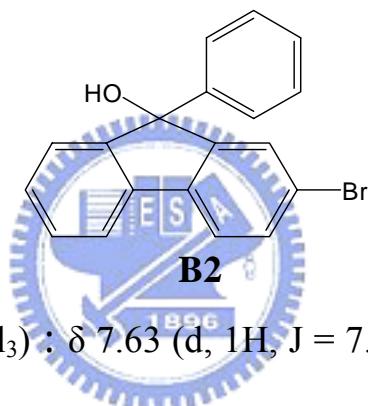
<sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 192.3, 143.6, 142.9, 137.0, 135.7, 135.0, 133.6, 129.4, 127.5, 124.5, 122.9, 121.7, 120.4(附圖 24)

GC-MS(m/e) : 260 (M<sup>+</sup>)(附圖 25)

### 2. 2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol，化合物 B2

取鎂片(56.3 mg, 2.32 mmole)置入三頸瓶，在氮氣系統下，加入

無水乙醚(5 mL)。將 bromobenzene (0.28 mL, 2.90 mmole)以無水乙醚(15 mL)稀釋後置入加液漏斗中，使其緩緩滴入反應中，在室溫下攪拌反應 1 小時。將化合物 **B1** (500 mg, 1.93 mmole)置入固態加料漏斗中，並緩緩加入反應中，待完全加入後攪拌反應 10 分鐘。將反應溫度升至 50°C，攪拌反應 12 小時。加入氯化氫水溶液中和，以乙醚(50 mL x 3)萃取，取有機層，加入硫酸鎂除水、過濾、濃縮。以乙酸乙酯：正己烷為 1 : 9 進行管柱層析，得 448 mg，產率 68%



<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.63 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.52 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 7.47 (dd, 1H, J = 8.1, 1.8 Hz), 7.44 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 7.31~7.41 (m, 3H), 7.25~7.30 (m, 4H), 7.22~7.23 (m, 1H) (附圖 26)

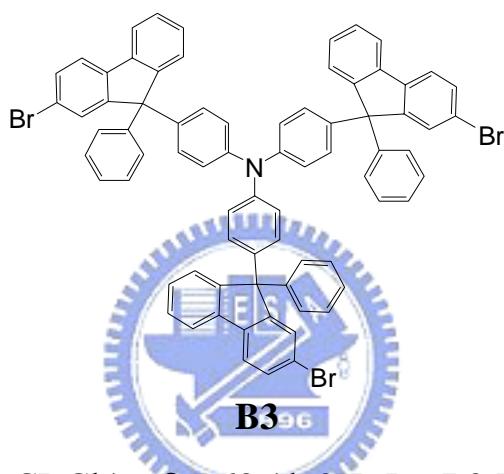
<sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 152.4, 150.0, 142.3, 138.6, 132.1, 129.3, 128.8, 128.3, 128.2, 128.1, 127.4, 126.9, 125.8, 125.2, 124.8, 122.1, 121.5, 120.1, 83.41(附圖 27)

GC-MS(m/e) : 337 (M<sup>+</sup>)(附圖 28)

### 3. Tris-[4-(2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-phenyl]-amine，化合物 **B3**

將 triphenylamine(180mg, 0.73 mmol)與化合物 **B2**(816mg, 2.42

mmol)置入雙頸瓶中，並加入 1,4-dioxane(10mL)攪拌溶解。在室溫下快速加入 trifluoromethanesulphonic acid(0.29mL, 3.30 mmol)攪拌反應 1 小時。將反應溫度升至 80°C 持續攪拌 4 小時。使反應冷卻至室溫後倒入蒸餾水(100mL)中，並加入碳酸氫鈉水溶液調整其至弱鹼性，過濾收集固體，並以二氯甲烷：正己烷為 2：3 進行管柱層析，得白色固體 603mg，產率 68%



<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.68 (d, 3H, J = 7.2 Hz), 7.58 (d, 3H, J = 7.8 Hz), 7.42~7.49 (m, 6H), 7.27~7.35 (m, 7H), 7.11~7.24 (m, 17H), 6.97 (d, 6H, J = 9.0Hz), 6.86 (d, 6H, J = 9.0 Hz) (附圖 29)

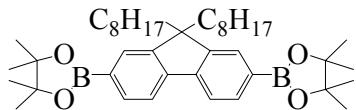
<sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 153.4, 151.1, 146.0, 145.1, 139.1, 139.0, 138.9, 130.6, 129.3, 128.8, 128.3, 128.1, 128.0, 127.6, 126.8, 126.2, 123.7, 121.4, 121.3, 120.1, 65.1(附圖 30)

Anal. Calcd for C<sub>75</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>3</sub>N: C, 74.89; H, 4.02; N, 1.16 Found: C, 74.53; H, 3.92; N, 0.84.

#### 4. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)- 9,9-dioctyl-

## fluorene，化合物 B4

由本實驗室根據文獻<sup>41</sup> 合成所得。



B4

## 5. Hy-10

將化合物 **B3**(37.4 mg, 0.03 mmol)、2,7-dibromo-9,9- dioctyl-fluorene (59.7 mg, 0.11 mmol)、化合物 **B4**(100 mg, 0.16 mmol)、Aliquate®336(15.0 mg)、甲苯(1.50 mL)及 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液(0.75 mL)，升溫至 60°C攪拌 10 分鐘，並以氮氣排出反應瓶內的氣體。冷卻後加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(~ 4 mg)，並將反應升溫至 110°C。攪拌 72 小時後，加入 benzeneboronic acid(85.3 mg, 0.70 mmol)攪拌反應 12 小時後，再加入 bromobenzene(48.9 mg, 0.31 mmol)，持續攪拌 12 小時。將反應降至室溫，滴入甲醇：蒸餾水為 7:3 之溶液中再沉澱，過濾，烘乾。將粗產物溶於三氯甲烷後，過濾，並以甲醇(50 mL)進行 2 次再沉澱，最後用連續萃取裝置，以熱丙酮清洗 72 小時，烘乾，得產物 86.0 mg，產率 65%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.59~7.82 (m, 7H), 7.38~7.51 (m, 3H), 7.10 (s, 2H), 6.94 (s, 1H), 2.10 (s, 4H), 1.06~1.13 (m, 20H), 0.79~0.81 (m, 10H) (附圖 31)

$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  152.0, 151.8, 151.7, 145.9, 141.1, 140.5, 140.0, 139.8, 139.3, 132.2, 132.1, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 127.5, 127.2, 126.6, 126.1, 123.6, 121.5, 120.0, 77.2, 65.2, 55.4, 55.3, 40.4, 31.8, 31.7, 30.0, 29.2, 29.1, 23.9, 22.6, 14.0 (附圖 32)

## 6. Hy-20

將化合物 **B3**(74.9 mg, 0.06 mmol)、2,7-dibromo-9,9-dioctyl-fluorene(34.1 mg, 0.06 mmol)、化合物 **B4**(100 mg, 0.16 mmol)、Aliquate®336(15.0 mg)、甲苯(1.60 mL)及 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液(0.80 mL)，升溫至 60°C攪拌 10 分鐘，並以氮氣排出反應瓶內的氣體。冷卻後加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~4 mg)，並將反應升溫至 110°C。攪拌 72 小時後，加入 benzeneboronic acid(75.8 mg, 0.62 mmol)攪拌反應 12 小時後，再加入 bromobenzene(48.9 mg, 0.31 mmol)，持續攪拌 12 小時。將反應降至室溫，滴入甲醇：蒸餾水為 7:3 之溶液中再沉澱，過濾，烘乾。將粗產物溶於三氯甲烷後，過濾，並以甲醇(50 mL)進行 2 次再沉澱，最後用連續萃取裝置，以熱丙酮清洗 72 小時，烘乾，得產物 105 mg，產率 73%。

$^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  7.67~7.81 (m, 8H), 7.50~7.58 (m, 3H), 7.36 (s, 3H), 7.09 (s, 4H), 6.93 (s, 2H), 1.98~2.10 (m, 4H), 1.05~1.12 (m, 20H), 0.75~0.80 (m, 10H) (附圖 33)

$^{13}\text{C}$  NMR(75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  152.0, 151.8, 151.7, 145.9, 141.1, 140.5,

140.0, 139.7, 139.3, 128.9, 128.8, 128.2, 127.6, 127.5, 127.2, 126.6, 126.1, 124.7, 123.6, 121.4, 120.4, 120.3, 120.0, 77.2, 65.1, 55.3, 55.2, 40.4, 31.8, 31.7, 30.0, 29.9, 29.2, 29.1, 23.8, 22.6, 14.0 (附圖 34)

## 7. Hy-50

將化合物 **B3**(50 mg, 0.04 mmol)、化合物 **B4**(26.7 mg, 0.04 mmol)、Aliquate®336(15.0 mg)、甲苯(0.80 mL)及 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液(0.40 mL)，升溫至 60°C攪拌 10 分鐘，並以氮氣排出反應瓶內的氣體。冷卻後加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(~4 mg)，並將反應升溫至 110°C。攪拌 72 小時後，加入 benzeneboronic acid(50.0 mg, 0.12 mmol)攪拌反應 12 小時後，再加入 bromobenzene(13 mg, 0.08 mmol)，持續攪拌 12 小時。將反應降至室溫，滴入甲醇：蒸餾水為 7 : 3 之溶液中再沉澱，過濾，烘乾。將粗產物溶於三氯甲烷後，過濾，並以甲醇(50 mL)進行 2 次再沉澱，最後用連續萃取裝置，以熱丙酮清洗 72 小時，烘乾，得產物 31 mg，產率 55%。

<sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 7.67~7.74 (m, 11H), 7.48~7.58 (m, 6H), 7.35 (s, 9H), 6.99~7.20 (m, 15H), 6.88 (s, 6H), 1.89 (s, 4H), 1.26 (s, 2H), 0.99 (s, 18H), 0.70 (s, 10H) (附圖 35)

<sup>13</sup>C NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 152.0, 151.7, 151.3, 145.9, 141.1, 140.6, 140.0, 139.9, 139.7, 139.2, 136.1, 132.1, 131.9, 128.9, 128.7, 128.4, 128.2, 128.1, 127.6, 127.4, 127.1, 126.6, 126.1, 124.7, 123.4, 121.4,

120.3, 120.1, 119.9, 77.2, 65.1, 65.0, 55.2, 40.1, 31.6, 29.8, 29.1, 23.8,  
22.7, 22.5, 14.0 (附圖 36)



## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部份

#### 3-1-1. 化合物 B3 之合成

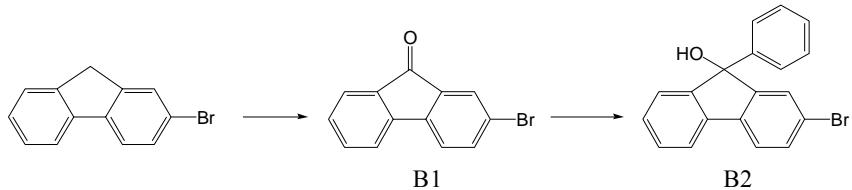
反應流程如 Scheme 1、Scheme 2 所示，以本實驗室所合成出的 2-bromofluorene 為起始物，利用過氧化物  $\text{CrO}_3$  將 Fluorene 之 9 號碳進行氧化形成化合物 **B1**。化合物 **B1** 與鎂片作用形成 Grignard reagent，再和 Bromobenzene 進行 Grignard reaction，生成化合物 **B2**。最後以 Trifluoromethanesulphonic acid 為催化劑，使化合物 **B2** 與 Triphenylamine 反應生成化合物 **B3**。

#### 3-1-2. 聚合反應

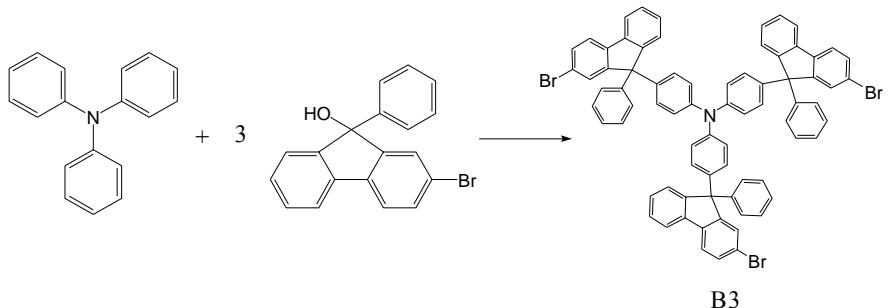


以化合物 **B3**、化合物 **B4** 及 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene 為單體，以三種不同莫耳比例，在  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  催化下進行 Suzuki Coupling 反應，並於反應結束前，分別加入 benzeneboronic acid 與 bromobenzene 以消去末端尚未反應之官能基。再沉澱純化後，放入 Soxhlet extraction 裝置，以熱丙酮連續萃取 PTF 三天，除去寡聚物(oligomer)及其他不純物，得高分子 **Hy-10**、**Hy-20** 與 **Hy-50**，如 Scheme 3 所示。

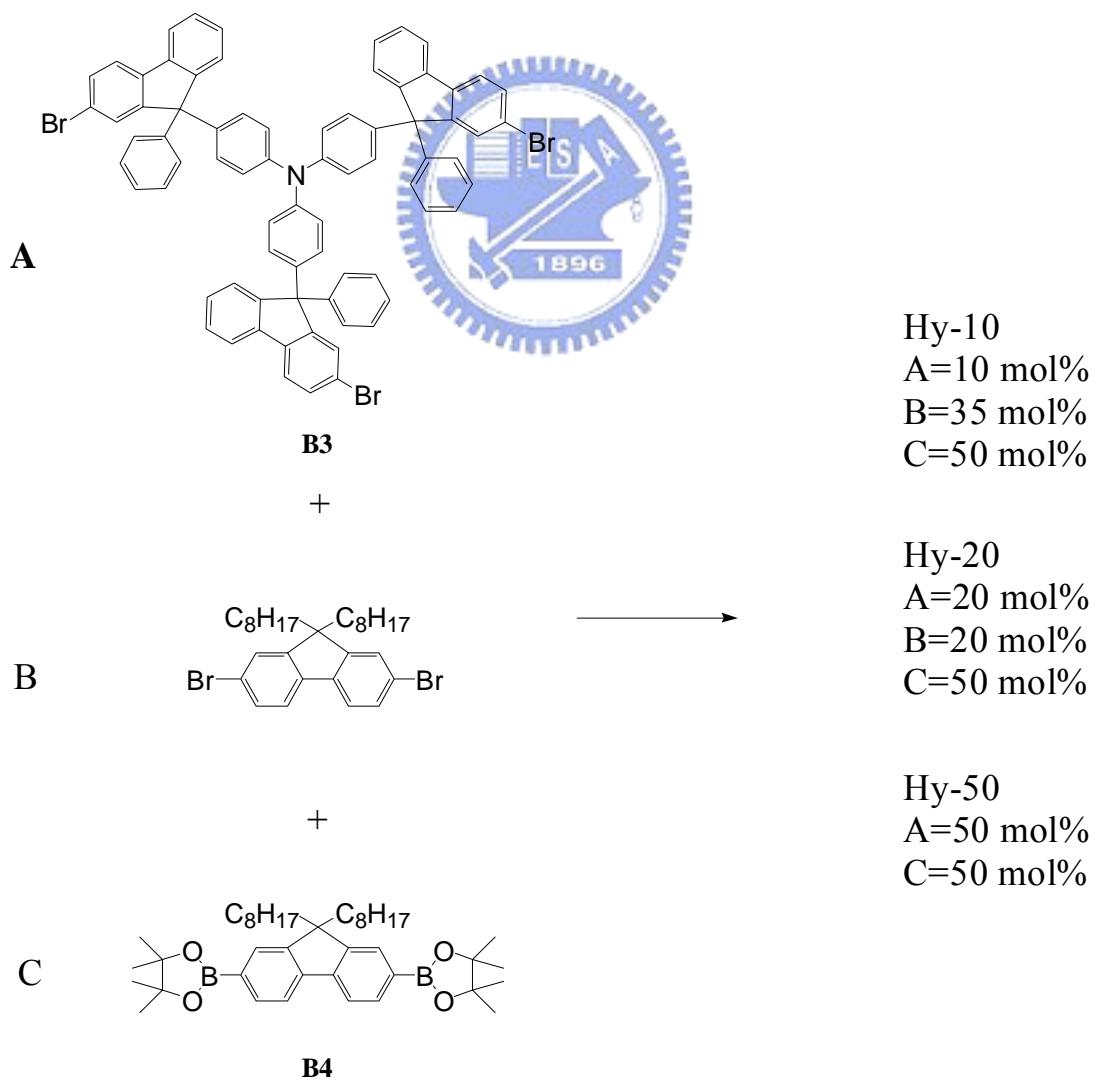
**Scheme 1**



**Scheme 2**



**Scheme 3**



## 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，因此透過 GPC 的測量可以得到一個相對於標準品的相對分子量。此處所使用之標準品為 polystyrene，沖提液為 THF，流速為 1mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，所測試的結果如表 B-1. 所示。

表 B-1. Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 之分子量

	Mn(Daltons)	Mw(Daltons)	Mw/Mn
Hy-10	14531	35432	2.44
Hy-20	12831	38593	3.01
Hy-50	13491	42551	3.15

Mn：數目平均分子量

Mw：重量平均分子量

Mw/Mn(polydispersity)：用以表示分子量分佈的寬度。

### 3-2-2. DSC 和 TGA 測量

DSC 和 TGA 主要用來觀察化合物的熱性質，DSC 可測量玻璃轉移溫度；TGA 可測量重量隨溫度變化和裂解溫度，由其重量損失百分率可觀察高分子的熱穩定性。

我們可藉由 Differential Scanning Calorimetry(DSC) 和 Thermogravimetric Analysis(TGA)，來觀察此高分子的熱性質，結果

如表 B-2. 所示。DSC 的升溫速率為  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，範圍為  $30\text{~}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，降溫速率為  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

由 DSC 的量測可得知，此處所合成出的高分支狀高分子 Hy-10、Hy-20 及 Hy-50 之玻璃轉移溫度( $T_g$ )分別為  $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $184\text{ }^{\circ}\text{C}$  及  $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，均比 POF( $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ )高許多。由此可知高分支狀高分子由於其三次元的固定結構，且非平面性的核心分子(Triphenylamine，TPA)亦具有三次元結構，使得高分子鏈不易擾動。此外，在核心分子(TPA)碳-4 位置上導入 cardo 結構與茀相連結更進一步增加高分子的立體阻礙性，確實也提升了其熱穩定性。

表 B-2. Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	$T_g(\text{ }^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-5\%)}(\text{ }^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-10\%)}(\text{ }^{\circ}\text{C})$
Hy-10	114	424	439
Hy-20	184	425	448
Hy-50	248	424	439

$T_g$ ：玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

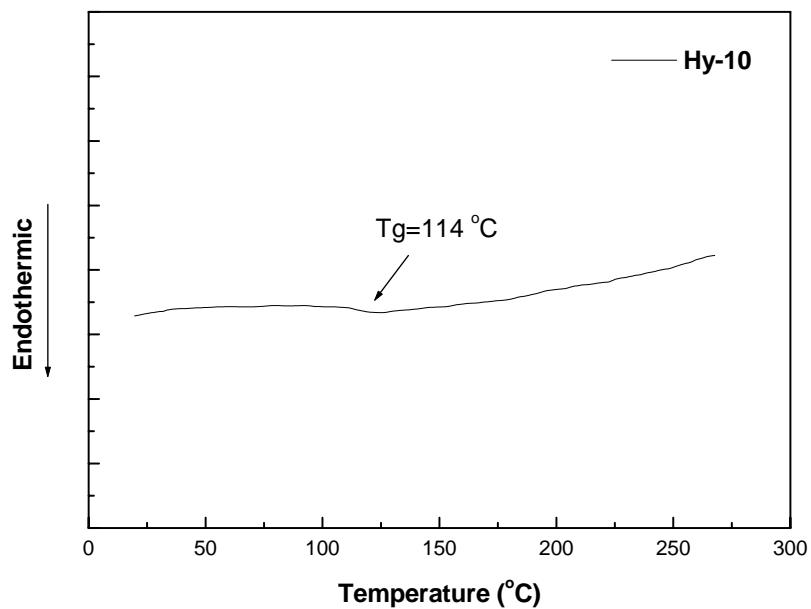


圖 B-4. Hy-10 之 DSC 圖

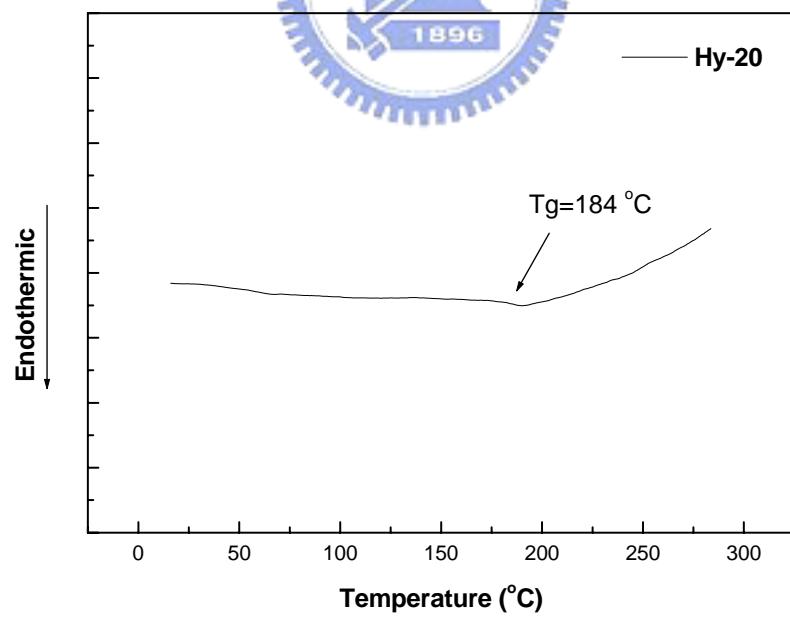


圖 B-5. Hy-20 之 DSC 圖

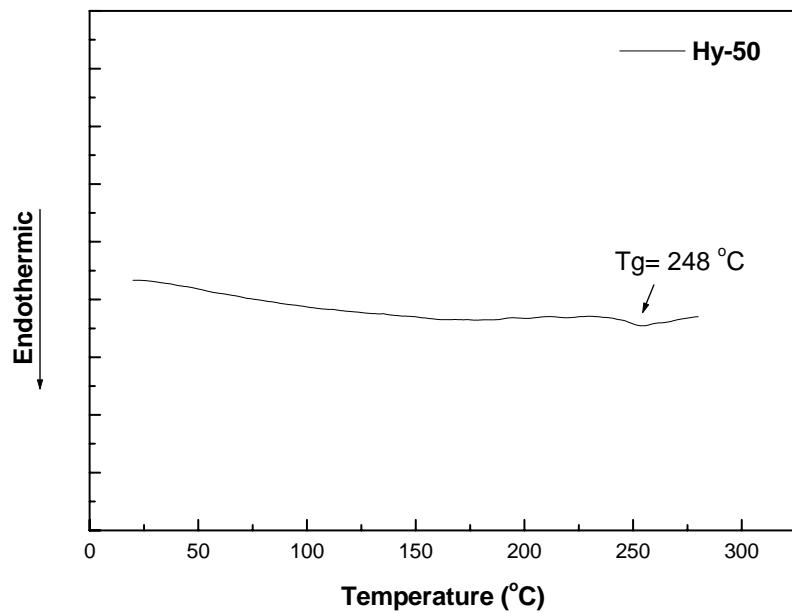


圖 B-6. Hy-50 之 DSC 圖

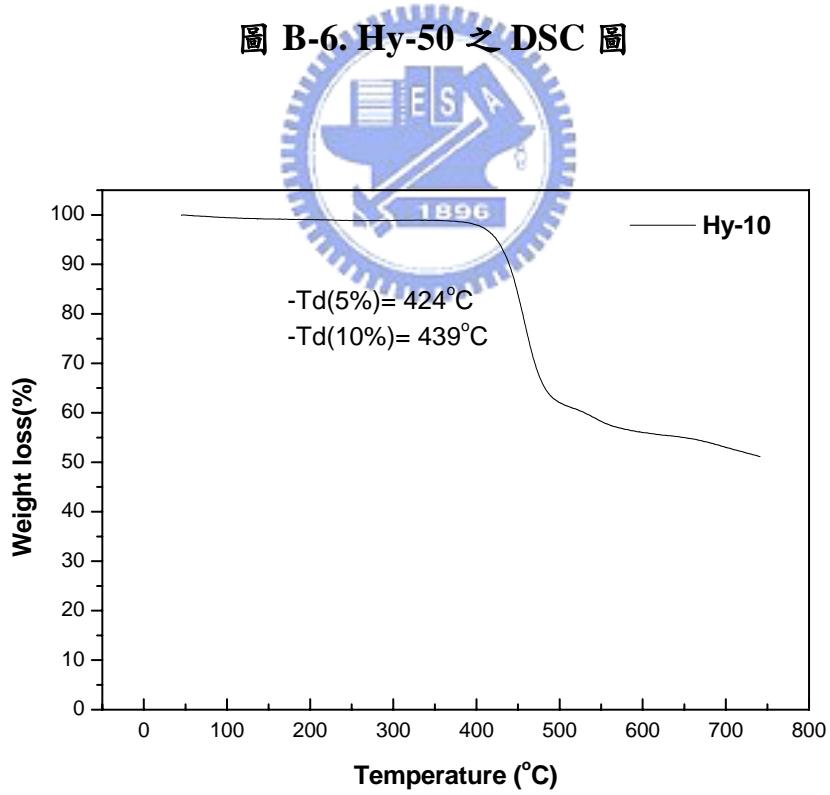


圖 B-7. Hy-10 之 TGA 圖

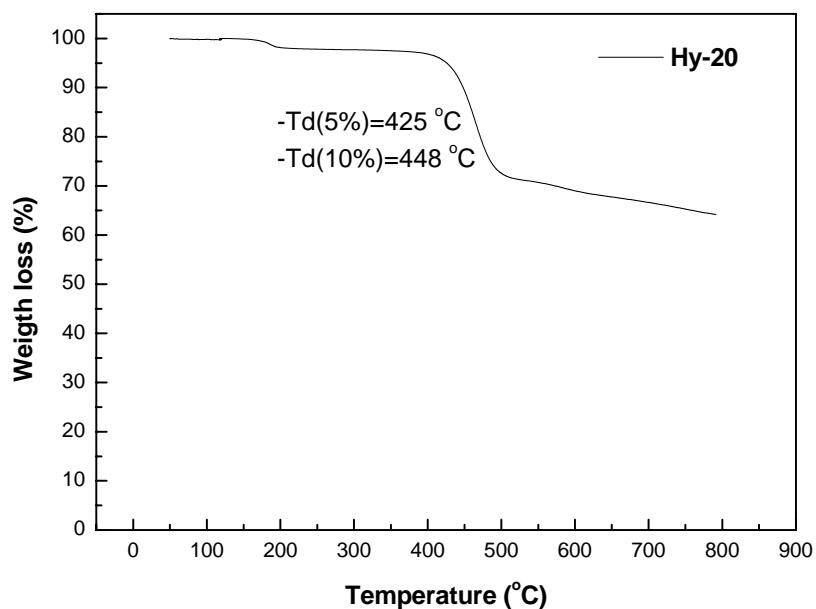


圖 B-8. Hy-20 之 TGA 圖

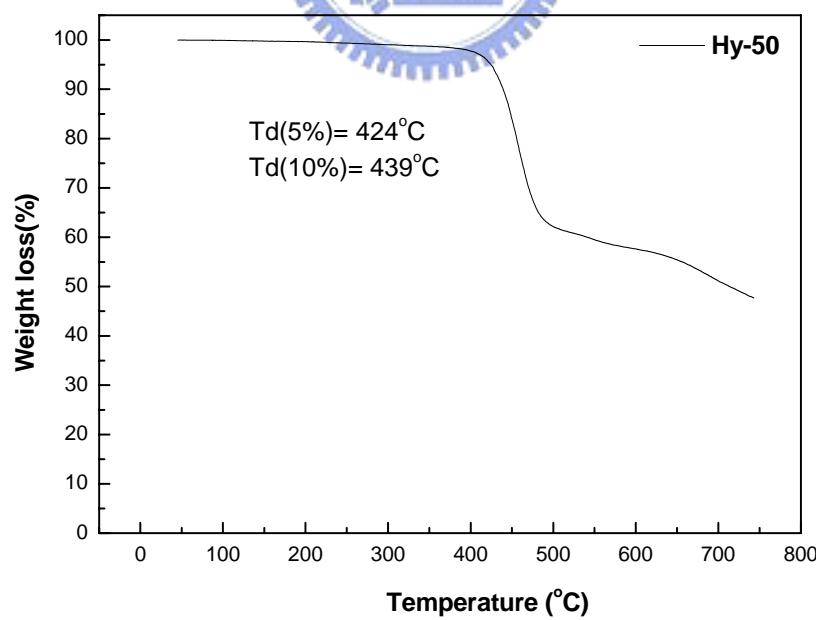


圖 B-9. Hy-50 之 TGA 圖

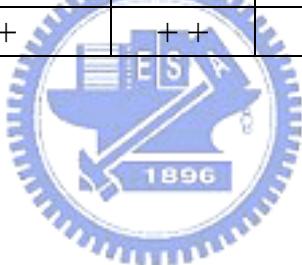
### 3-2-3. 溶解度測試

在高分子有機發光二極體的元件製程中，高分子發光材料一般是利用旋轉塗佈的方式來製備高分子薄膜，因此高分子的溶解度優劣也是影響製程的一大要素，在此我們對於本論文中所合成出的三個高子進行溶解度測試，其結果如表 B-3. 所示。由表 B-3. 可得知，此處所合成出的高分支狀高分子對於一般的有機溶劑皆有良好的溶解度。

表 B-3. Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 溶解度測試

Solvent	Toluene	Chlorobenzene	CHCl <sub>3</sub>	1,2-Dichloroethane	THF
Hy-10	++	++	++	++	++
Hy-20	++	++	++	++	++
Hy-50	++	++	++	++	++

++：溶解



### 3-3. 光學性質

#### 3-3-1. Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 之 UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖 B-10.~B-12 為此系列高分支狀高分子的吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表 B-4.。在 THF 溶液狀態下，Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 之吸收約落在 377nm、364nm 及 350nm，由此可知當 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene 之單體導入的比例越高時，其高分子共軛長度也因此增大，故有紅位移的現象產生，其放射光譜同樣亦有紅位移之現象，且 Hy-10 與 Hy-20 之放射波與 POF 之放射相近。

觀察 Hy-10 及 Hy-20 薄膜態之放射光譜相較於溶液態光譜，可發現有些許紅位移的現象，因為薄膜狀態時，分子間的距離較接近，使得分子之間作用力較強，因此發生紅位移的現象。接著觀察 Hy-50 之放射光譜(圖 B-12.)，其光譜並沒有明顯的紅位移現象，是因為其立體阻礙性大，分子間不易交互作用，但是原本在 400nm 的放射消減下去，此部分的放射主要來自高分子中共軛較短的部份，然而在薄膜態時與溶液態相較之下，其分子間距離較近，所以產生能量轉移，故在此處僅觀察到 418nm 之放射峰。

表 B-4. Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis $\lambda_{\max}$ (nm)			PL $\lambda_{\max}$ (nm)	
	THF	$\lambda_{\text{UV.onset}}^{\text{a}}$	Film	THF	Film
Hy-10	377	412	374	418, 441(sh)	422, 447(sh)
Hy-20	364	410	364	416, 440(sh)	421, 445(sh)
Hy-50	350	390	350	400(sh), 418	418

<sup>a</sup> 在 THF 中之  $\lambda_{\text{UV.onset}}$

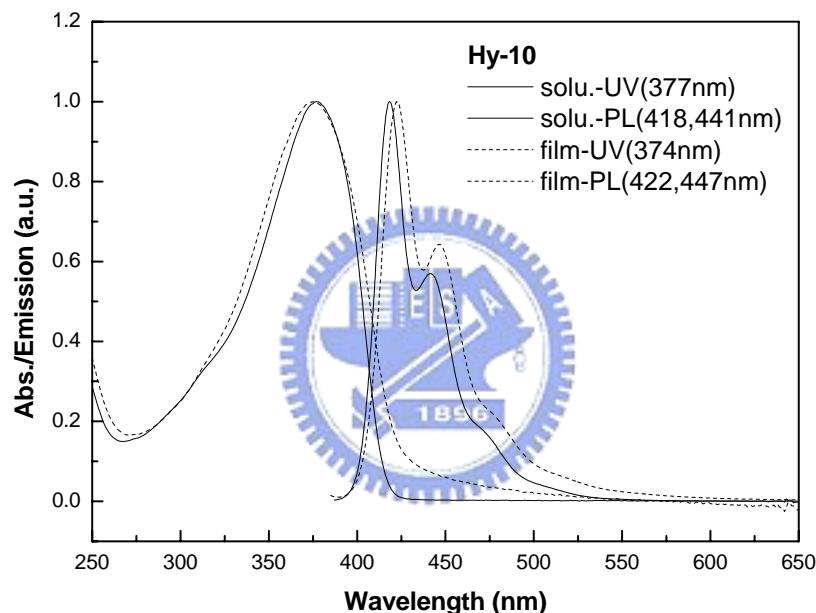


圖 B-10. Hy-10 其薄膜與溶液狀態之吸收及放射光譜

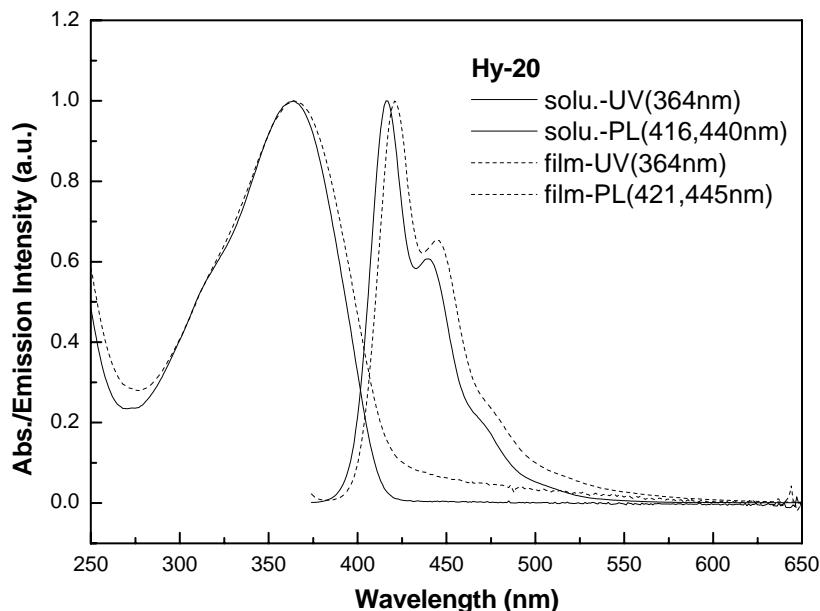


圖 B-11. Hy-20 其薄膜與溶液狀態之吸收及放射光譜

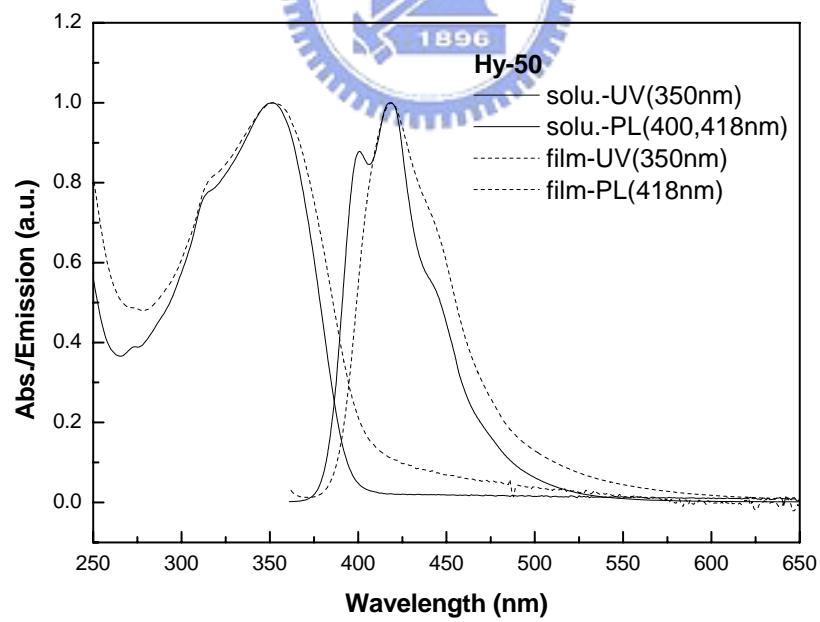


圖 B-12. Hy-50 其薄膜與溶液狀態之吸收及放射光譜

### 3-3-2. 量子效率的量測

量子效率(quantum yield,  $\Phi$ )為物質放出光子數與吸收光子數之比，可表示為：  
$$\Phi = (\text{number of emitting photon}) / (\text{number of absorbed photon})$$
為了得知化合物的量子效率，在此取用一已知且光色相近的化合物做為標準品，在儀器各參數皆相同的情況下，測量待測物與標準品的螢光光譜，並將測得的放射光譜之積分面積及激發波長的吸收度代入下列公式中，即可求出待測物的相對量子效率。

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

s : 待測樣品 (sample)

r : 標準參考品 (standard)

$\Phi$  : 量子效率

A : 激發波長處的吸收度

I : 螢光放光強度的積分面積

Q : 螢光激發光源所提供之量子。

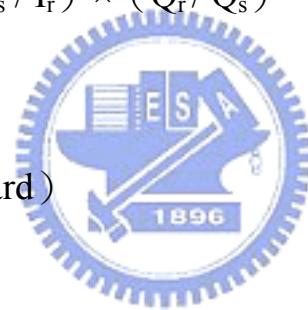


表 B-5. Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution (in toluene vs. DPA in cyclohexane) <sup>a</sup>	Film (vs. POF) <sup>b</sup>
Hy-10	0.90	0.51
Hy-20	0.85	0.59
Hy-50	0.70	0.51

<sup>a</sup> 9,10-diphenylanthracene(DPA)在 cyclohexane 中的量子效率為 0.9。

<sup>b</sup> 以 poly(9, 9'-dioctylfluorene)(POF)為標準品，POF 的薄膜態量子效率為 0.55。

### 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。測量方法如下：

配置 0.1M tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF<sub>6</sub>) 的 Acetonitrile 為電解液 5mL，通入氮氣 3 分鐘，將待測的樣品配製為 1wt.%的甲苯溶液，以 2000 rpm/10sec 旋轉塗佈於工作電極上，Ag/Ag<sup>+</sup> 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium(Fc/Fc<sup>+</sup>)為內參考電極，以碳電極為工作電極，白金絲為導電電極，掃瞄速率為 100mV/S，範圍 0~2000 mV 與 0~-3000mV。

我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值，其中氧化起始電位( $E_{onset}^{ox}$ )採用伏特為單位(vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)，常數為 4.8 為 ferrocene 相對於真空狀態時之能階，所得之結果列於表 B-6. 中。

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

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

**表 B-6. Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 薄膜態的氧化還原電位**

**起始值及 HOMO、LUMO**

	$E_g^{opt}$ , (eV)	$E_{onset}^{red}$ , (V) <sup>a</sup>	$E_{onset}^{ox}$ , (V) <sup>a</sup>	HOMO, (eV) <sup>b</sup>	LUMO, (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{el}$ , (eV) <sup>d</sup>
Hy-10	3.01	-2.52	0.87	-5.67	-2.28	3.39
Hy-20	3.02	-2.43	0.55	-5.35	-2.37	2.98
Hy-50	3.17	-2.47	0.54	-5.34	-2.33	3.01

<sup>a</sup>Potential values are versus Fe/Fe<sup>+</sup>.

<sup>b</sup>HOMO determined from onset oxidation.

<sup>c</sup>LUMO determined from onset reduction.

<sup>d</sup>Electrochemical bandgap  $E_g^{el}$  = LUMO - HOMO.

觀察 Hy-20 及 Hy-50 之 CV 圖(圖 B-14.、圖 B-15.)可發現，其氧化電位起始值分別為 0.55eV 與 0.54eV，此氧化電位起始值主為 TPA 所貢獻，但在 Hy-10 之 CV 圖(圖 B-13.)中，並無觀察到此電位，主要是因為在 Hy-10 中，所導入的 TPA 比例較少，因此無法觀察到 TPA 所貢獻的氧化起始值。

由所測得的 CV 圖(圖 B-13.~圖 B-15.)可知，Hy-10、Hy-20 及 Hy-50 三者的還原電位為不可逆的(irreversible)，但其氧化電位皆為可逆性的(reversible)。

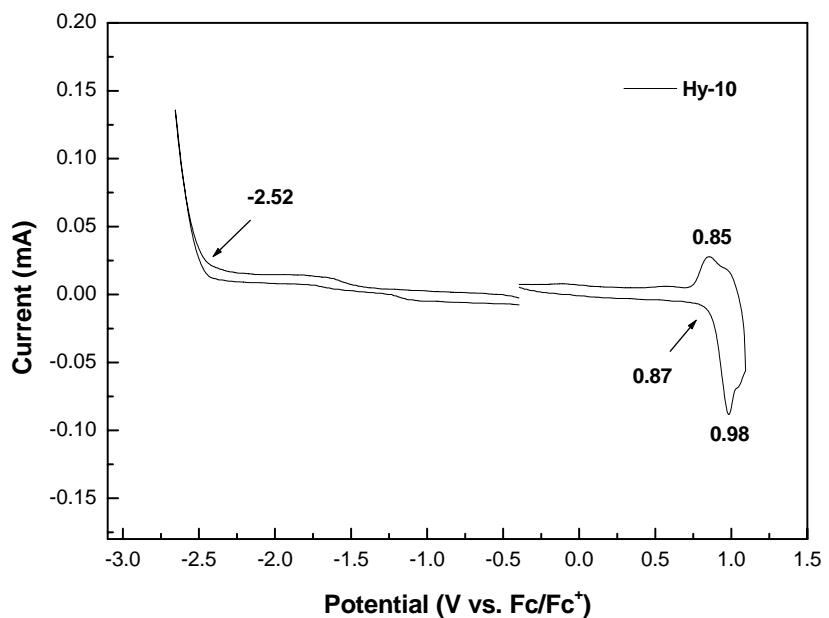


圖 B-13. Hy-10 之 CV 圖

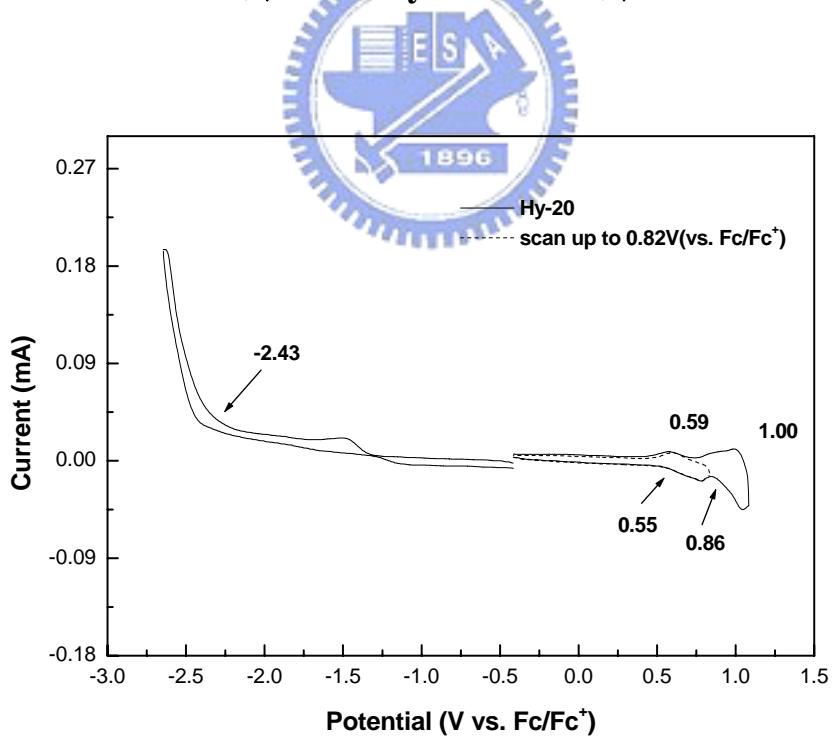


圖 B-14. Hy-20 之 CV 圖

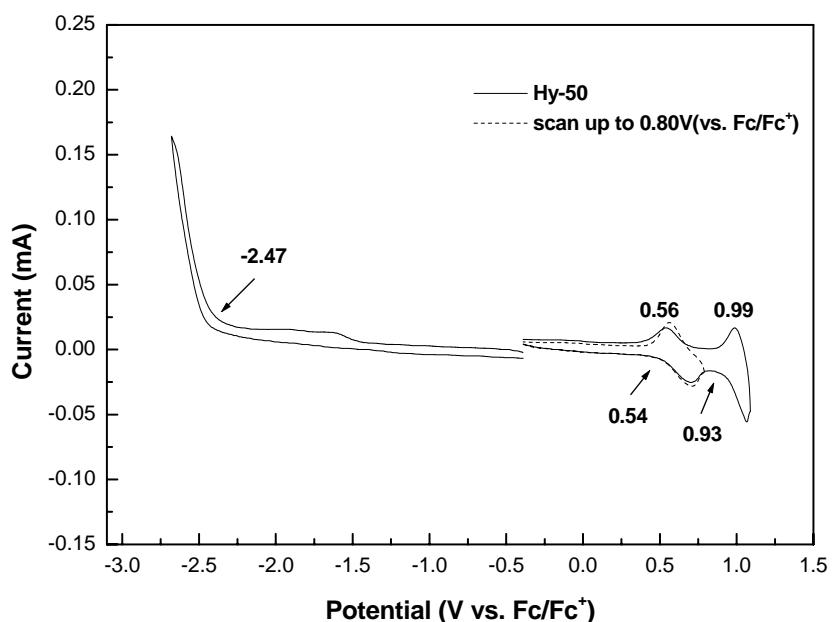


圖 B-15. Hy-50 之 CV 圖



### 3-5. 薄膜熱穩定性測量

為觀察 POF 與 Hy-10、Hy-20 及 Hy-50 薄膜之熱穩定性，在此比較其熱處理前後，高分子在吸收/放射光譜上的變化。

測量方式：

(1) 配置樣品濃度在甲苯溶液中的濃度為 1.0%(w/w)，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$  的石英玻璃作為基質，以轉速 3000rpm/40sec，旋轉塗佈於石英玻璃上。

(2) 將所製成之薄膜至於灌滿氮氣之烘箱內，將溫度設定為  $200^\circ\text{C}$ ，持續加熱 2 小時，測量其加熱前後的吸收/放射光譜，並觀察其變化。

由圖 B-16. 可知，POF 之薄膜在經熱處理後，其吸收光譜中分布變得更為廣泛，表示加熱使得 POF 之高分子鏈產生了擾動，因而增加分子堆疊效應。在 POF 之放射光譜中，放射峰不但產生紅位移現象，在 500~600nm 處也有因堆疊效應及激發複合體所造成的放光出現。相較於 POF，Hy-10、Hy-20 及 Hy-50 則具有較高的  $T_g$ ，且分子鏈較不易擾動。由圖 B-17.~圖 B-19. 可發現，其吸收與放射光譜在熱處理前後並無明顯的改變，證明此處所合成出的高分支狀高分子，其分子立體組態及在核心分子所導入的 cardo 結構，不但能幫助熱穩定性的提升，同時也阻止了堆疊效應與激發複合體的放光產生。

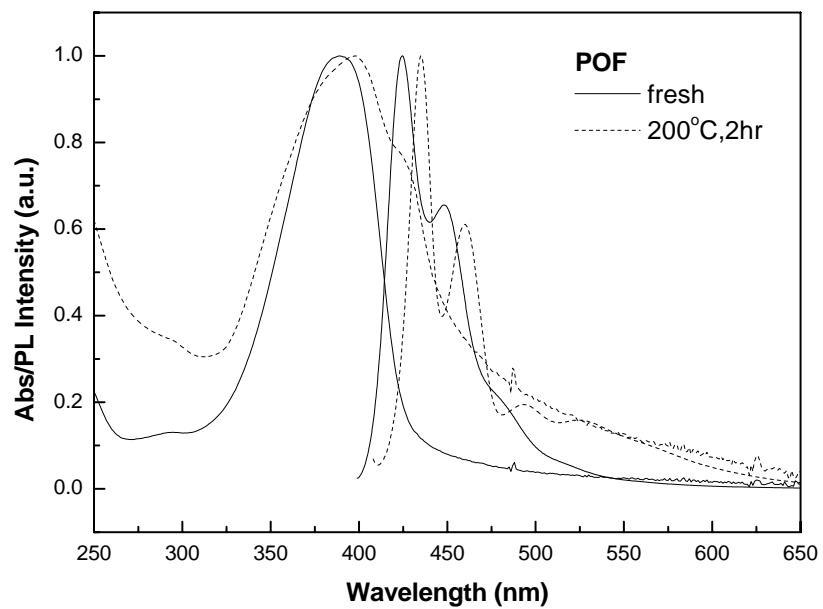


圖 B-16. POF 薄膜熱穩定性比較

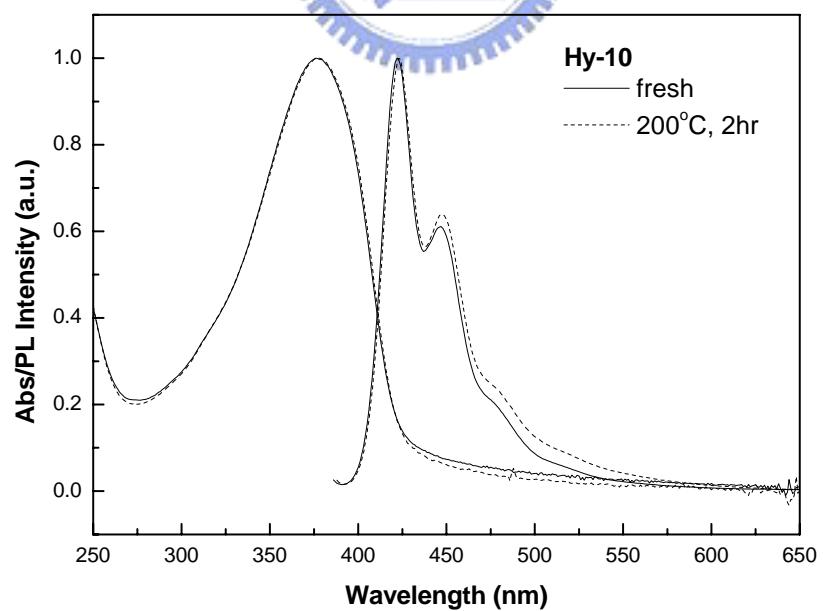


圖 B-17. Hy-10 薄膜熱穩定性比較

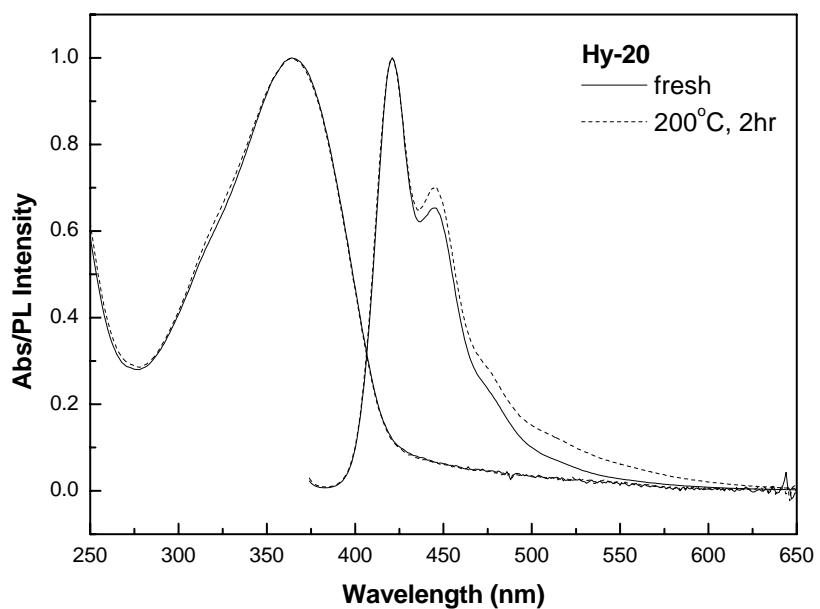


圖 B-18. Hy-20 薄膜熱穩定性比較

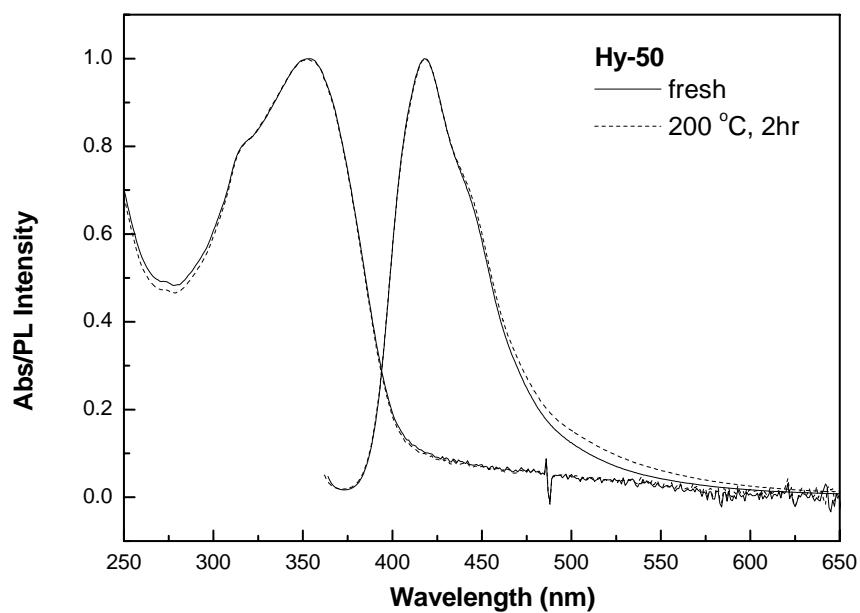


圖 B-19. Hy-50 薄膜熱穩定性比較

## 3-6. 元件電激發光性質

### 3-6-1. Hy-10、Hy-20 及 Hy-50 之元件電激發光性質

為了研究 Hy-10、Hy-20 及 Hy-50 的電激發光性質，以此三種高  
分支狀高分子製成元件，其元件結構如下：

Device I :

ITO/PEDOT/Hy-10 (50~70nm)/TPBI/Mg:Ag(1:10)/Ag

Device II :

ITO/PEDOT/Hy-20 (50~70nm)/TPBI/Mg:Ag(1:10)/Ag

Device III :

ITO/PEDOT/Hy-50 (50~70nm)/TPBI/Mg:Ag(1:10)/Ag

為了修飾 ITO 玻璃的平整度並降低電洞注入的能障，因此在 ITO  
上旋轉塗佈一層 PEDOT，作為電洞注入層，各別將 Hy-10、Hy-20  
與 Hy-50 溶於 chlorobenzene 後旋轉塗佈於 PEDOT，在真空下除去溶  
劑，再鍍上 TPBI 與鎂銀合金製成 Device I~III。

Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 三者之 EL 光譜與其 PL 放射光譜相似，  
此結果表示在 EL 與 PL 的輻射緩解的過程均是來自於單重態激子的  
放射。圖 B-20.~圖 B-22.為 Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 在不同電壓下之  
EL 放射光譜圖，從圖中可發現此處所合成出的高分支狀高分子，確  
實有抑制分子堆疊及激發複合體的現象，主要是因為在三次元結構的  
核心分子(TPA)上導入 3D- cardo 結構與高分支狀高分子的固定分支

結構，使所合成出的高分支狀高分子具有良好的立體阻礙性，故製成元件後其元件具有良好的光色穩定性，有效抑制分子堆疊及激發複合體的放光產生，且由此可以清楚觀察到，當導入的核心分子越多時，抑制的效果越好，同時由於 TPA 具有電洞傳輸特性，因此在高分子中導入 TPA 有助於電洞的注入。其中 Device II 的外部量子效率可達 1.02 %，其他元件性質如表 B-7. 所示。

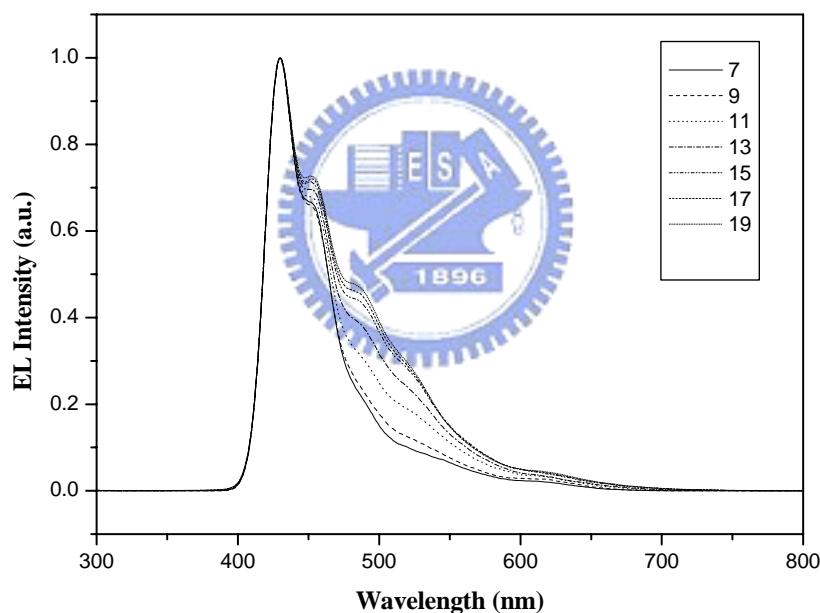


圖 B-20. Device I 在不同電壓下之 EL 圖

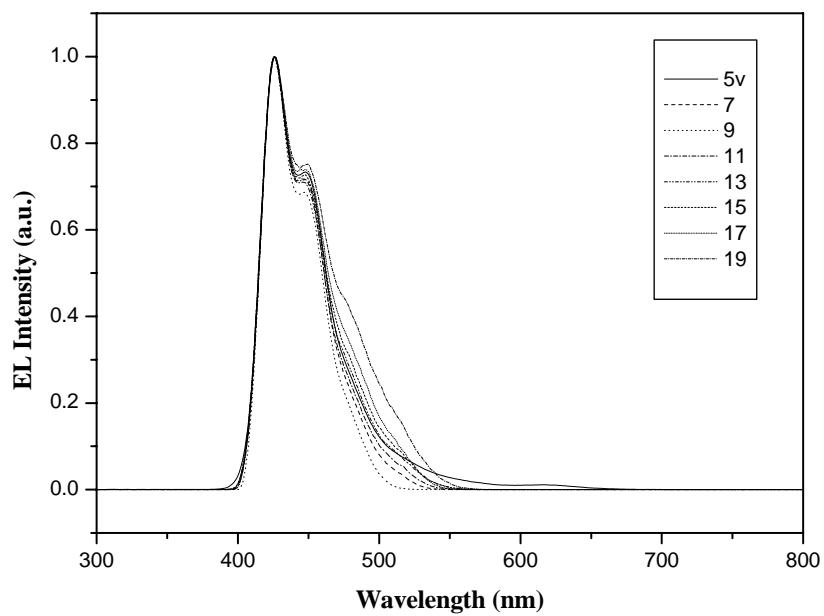


圖 B-21. Device II 在不同電壓下之 EL 圖

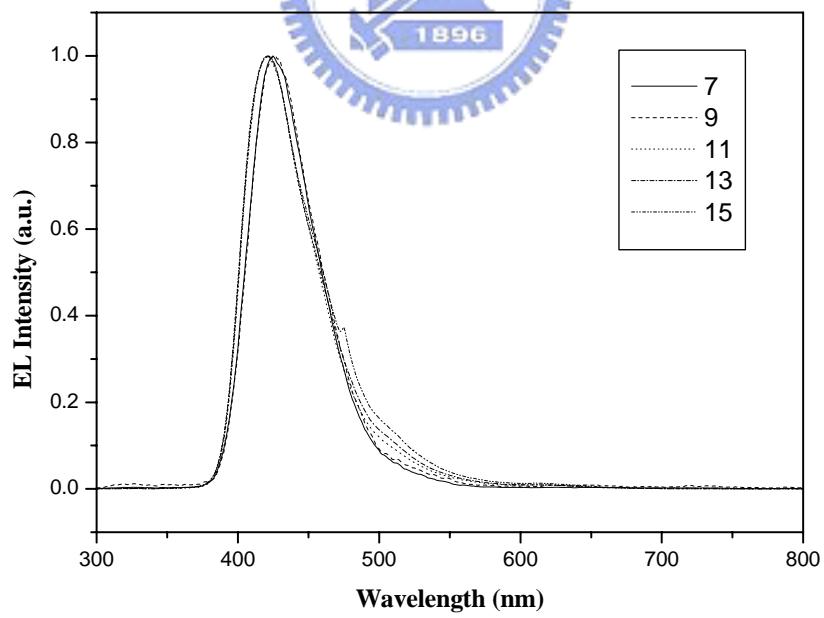


圖 B-22. Device III 在不同電壓下之 EL 圖

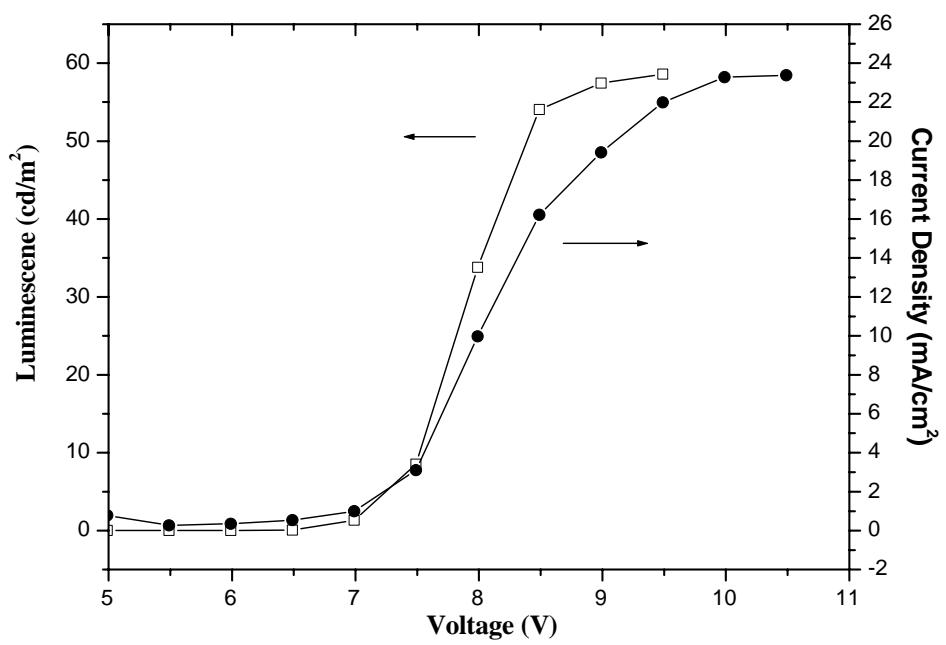


圖 B-23. Device I 之 L-V-I 圖

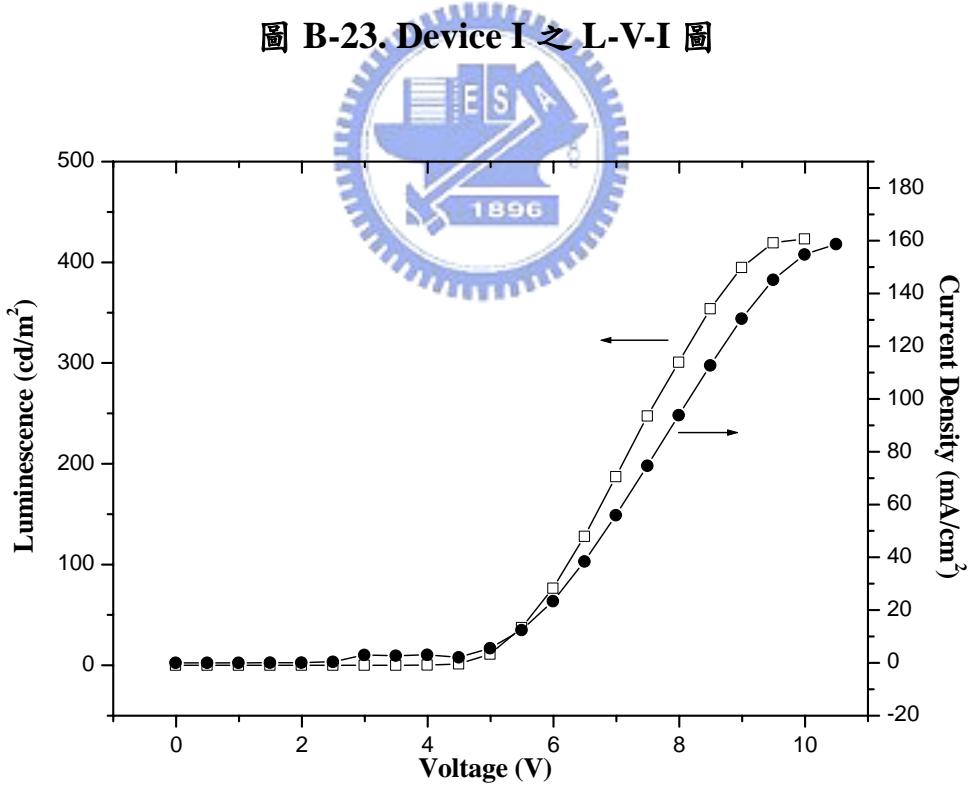


圖 B-24. Device II 之 L-V-I 圖

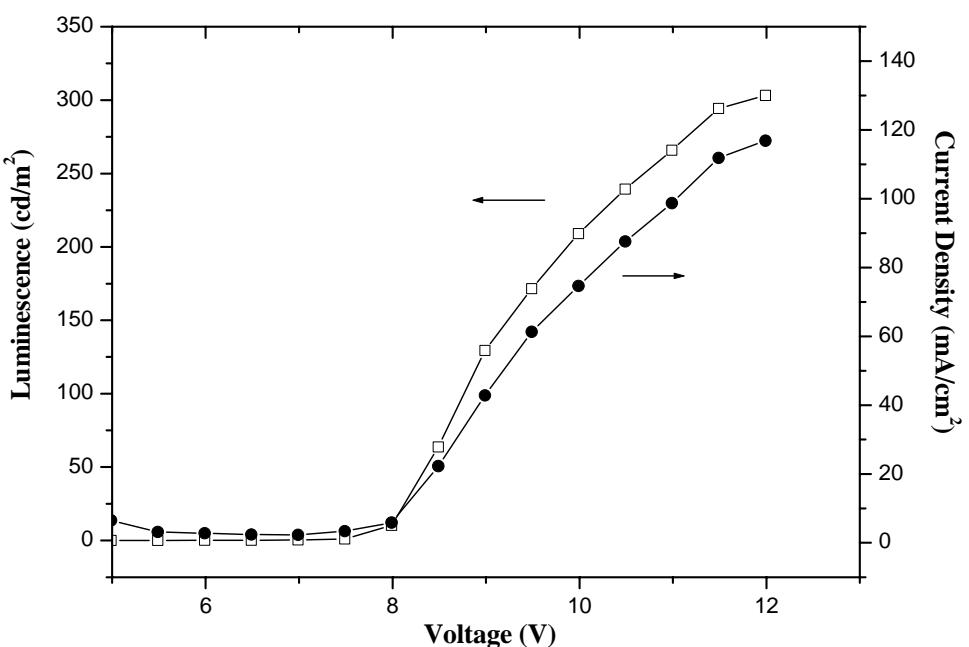


圖 B-25. Device III 之 L-V-I 圖

表 B-7. Device I、Device II 與 Device III 之元件特性

	Voltage @1 cd/m <sup>2</sup> (V)	$\eta_{max}^a$ (%)	L.E. <sub>max</sub> <sup>b</sup> (cd/A)	$L_{max}^c$ (cd/m <sup>2</sup> )	CIE (x,y)
Device I	7	0.36	0.34	72	(0.17,0.11)
Device II	4.5	1.02	0.33	423	(0.15,0.03)
Device III	7.5	0.37	0.30	321	(0.16,0.05)

<sup>a</sup>Maximum external quantum efficiency.

<sup>b</sup>Maximum luminance efficiency.

<sup>c</sup>Maximum brightness.

## 第四章 結論

我們成功合成出 Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 三個高分支狀高分子，藉由將剛硬的茀以 3D-cardo 的形式導入核心分子(TPA)碳-4 的位置上，來增加所合成出的高分支狀高分子之立體阻礙性，再加上高分支狀高分子本身三次元的固定分支結構，能有效防止分子之間產生堆疊，同時也提升高分子熱穩定性。

由熱性質的量測可發現，Hy-10、Hy-20 與 Hy-50 的 Tg 分別提升到 114、184 與 248°C，證明在核心分子導入 3D-cardo 形式的剛硬的茀能夠提升材料熱穩定性。由薄膜熱穩定性之量測，此處所合成出的三個高分支狀高分子，在加熱 200°C 經 2 小時後的螢光光譜皆無明顯變化，證明 3D-cardo 結構與高分支狀高分子其三次元的固定分支結構，確實有效抑制堆疊效應與激發複合體的放光產生。製成元件後，三個高分子材料在 EL 上皆具有良好的光色穩定度；而在元件的效率表現上，以 Hy-20 所製成的 Device II 具有最佳的效率，其最大外部量子效率可達 1.02%。

## 參考文獻

1. Tang, C. W.; Vanslyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610
2. Adachi, C.; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1489
3. Adachi, C.; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799
4. Adachi, C.; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 531
5. Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982
6. Brown, A. R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *46*, 200
7. Burn, P.L.; Holmesm, A. B; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Friend. R. H.; Gymer, R. W. *Nature* **1992**, *356*, 37
8. Gustafsson, G; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477
9. Pope, M.; Kallman, H. & Magnante, P. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042
10. Tang, C. W. & Van Slyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913
11. Burroughes, 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
12. Cao, G. Y.; Treacy G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1993**, *357*, 111.
13. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
14. Hwang, D. H.; Kim, S. T.; Li, X. C.; Chuah, B. S.; DeMello, J. C.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*

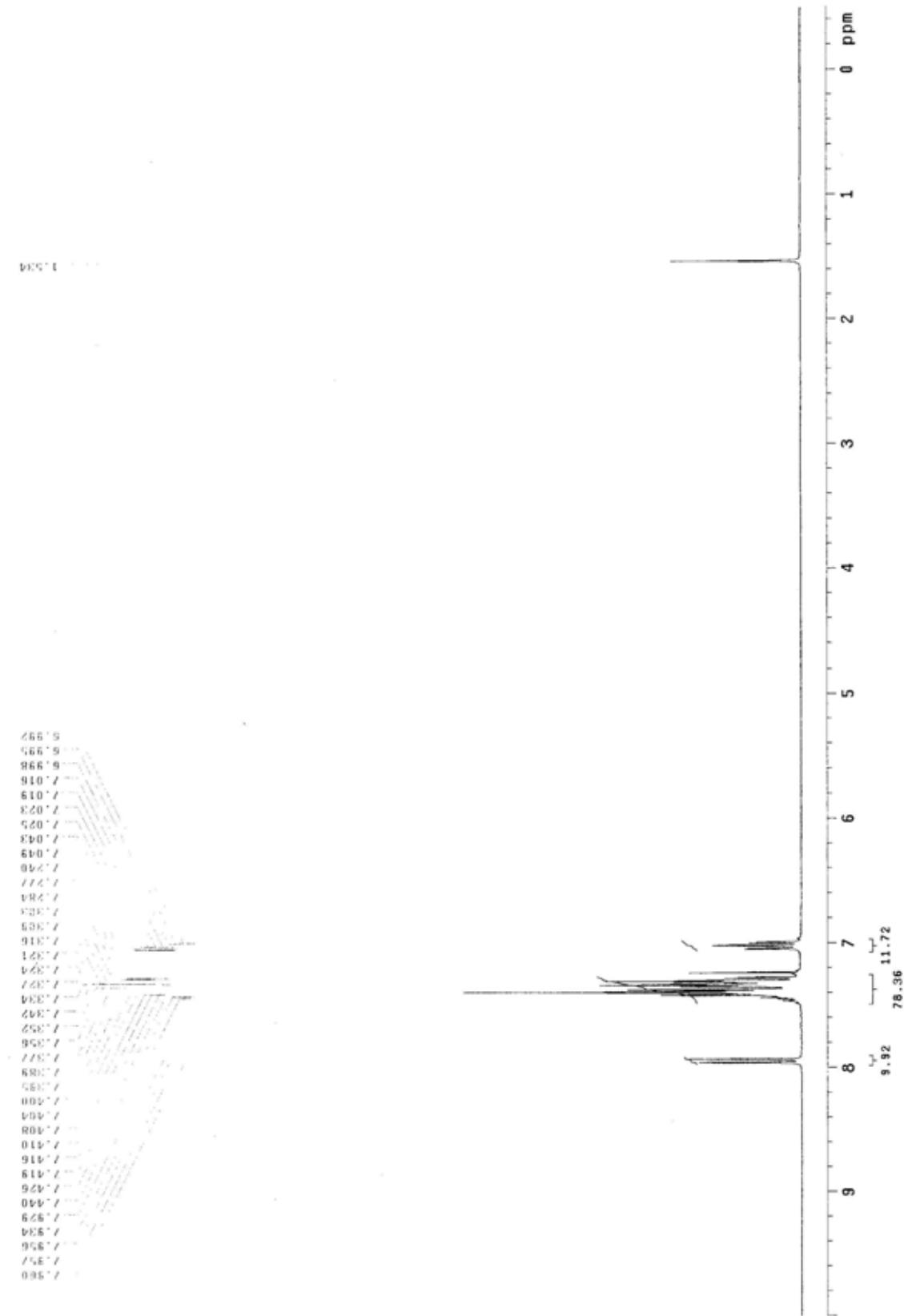
**1997**, 213, 319.

15. Koch, F.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1531.
16. Pfeiffer, S.; Horhold, H. H. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 200, 1870.
17. Sarnecki, G. J.; Brun, P. L.; Kraft, A.; Reiend, R. H.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1993**, 55, 91.
18. Hoger, F. W. S.; Zhang, C.; Pakbz, K.; Heeger, A. J. *Polym. Prepr.* **1993**, 34, 197.
19. Gurge, R. M.; Sarker, A.; Lathti, P. M.; Hu, B.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1996**, 29, 4287.
20. Gowri, R.; Mandal, D.; Shivkumar, B.; RamaKrishnan, S. *Macromolecules* **1998**, 31, 1819.
21. Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. *MaKromol. Chem.* **1989**, 190, 3105.
22. Mao, H.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1992**, 25, 554.
23. Gill, R. E.; Malliaras, G. G.; Wildeman, J.; Hadzioannou, G. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 132.
24. Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Andwersson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerstrom, O. *Nature* **1994**, 372, 444.
25. Andwersson, M. R.; Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson-Carlberg, J. C.; Selse, D.; Hjerberg, T.; Wennerstrom, O. *Macromolecules* **1995**, 28, 7525.
26. Berggren, M.; Gustafsson, G.; Inganas, O.; Andwersson, M. R.; Hjerberg, T.; Wennerstrom, O. *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 7530.
27. Leclerc, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 2867.

28. Neher D. *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1385
29. Peng, Q.; Lu, Z.-Y.; Huang, Y.; Xie, M.-G.; Han, S.-H.; Peng, J.-B.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 260
30. Wu, Fang-Iy; Dodda Rajasekhar; Reddy D. Sahadeva; Shu Ching-Fong *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2893.
31. Yu Wang-Lin; Pei Jian; Huang Wei; Heeger Alan J. *Adv. Mater.* **2002**, *12*, 828.
32. Wong, K. T.; Chien, Y. Y.; Chen, R. T.; Wang, C. F.; Lin, Y. T.; Chiang, H. H.; Hsieh, P. Y.; Wu, C. C.; Chou, C. H.; Su, Y. O.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *124*, 11576.
33. Frechet, J. M. J. *Science*, **1994**, *263*, 1710.
34. Tomalia, D. A. ; Naylor, A. M.; Goddard III, W. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 138.
35. Mekelburger, H. B.; Jaworek, W.; Vogtle, F. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1571.
36. Turro, N. J.; Bartonand, J. K.; Tomalia, D. A., *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 332.
37. Feast, J. W.; Stainton, N. M. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 405.
38. Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Lee, R.; Frechet, J. M. J. *polym. J.*, **1994**, *26*, 187.
39. Kim, Y. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4947.
40. Hawker, C. J.; Lee, R.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4583.
41. Wooley, K. L.; Frechet, J. M. J.; Hawker, C. J. *Polymer* **1994**, *35*, 4489.
42. Kim, Y. H.; Webster, O. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592.

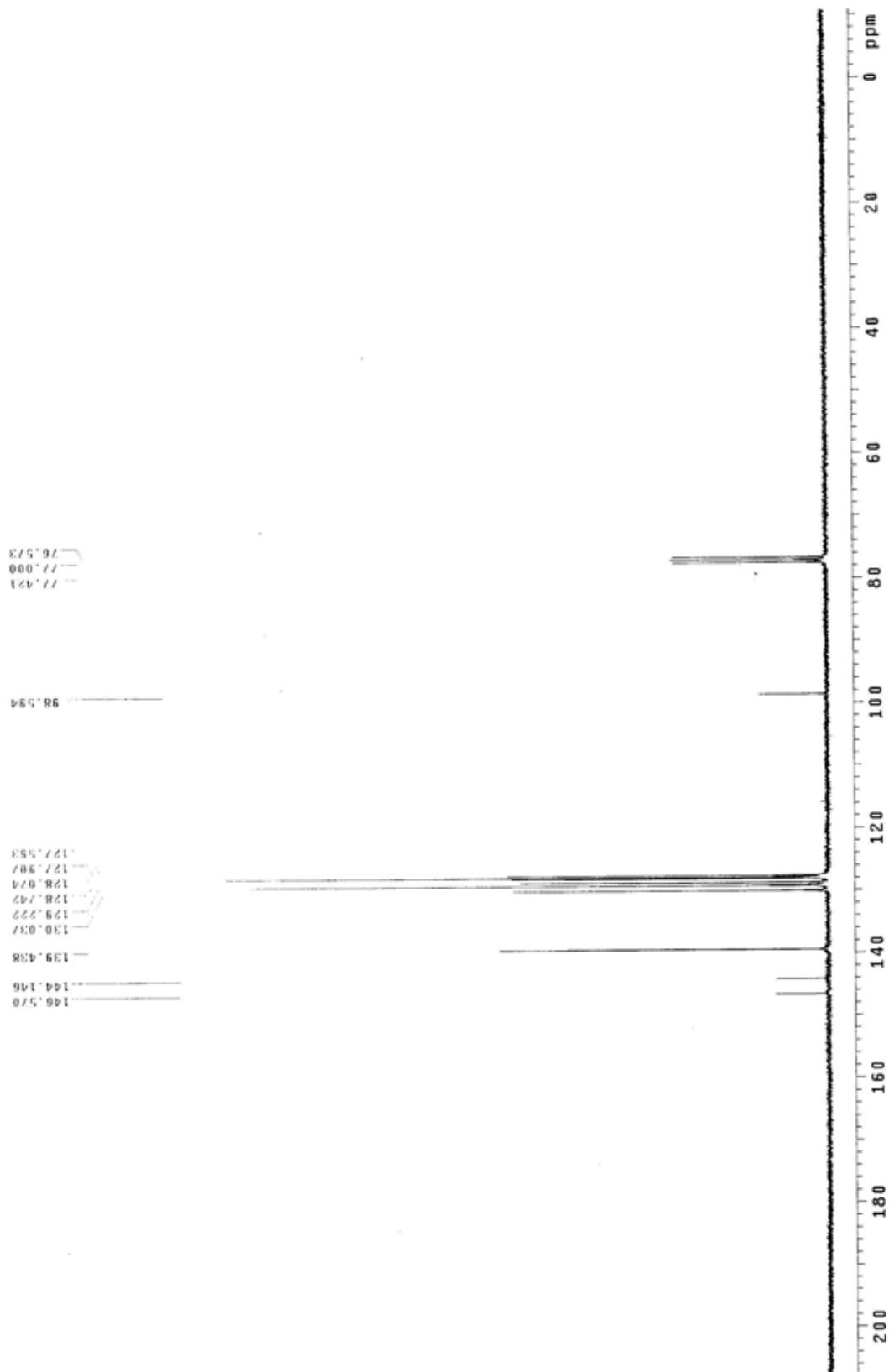
43. Ranger, M.; Rondeau, D.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686.
44. Cao, Xiao-Yu; Zhou, Xing-Hua; Zi Hong; Pei Jian *Macromolecules* **2004**, *37*, 8874.
45. Liu Xue-Ming; He Chaobin, Hao Xiao-Tao; Tan, Li-Wei, Li Yanqing, Ong, K. S. *Maceomolecules* **2004**, *37*, 5965.
46. Li Jing; Bo Zhishan *Macromolecules* **2004**, *37*, 2013.

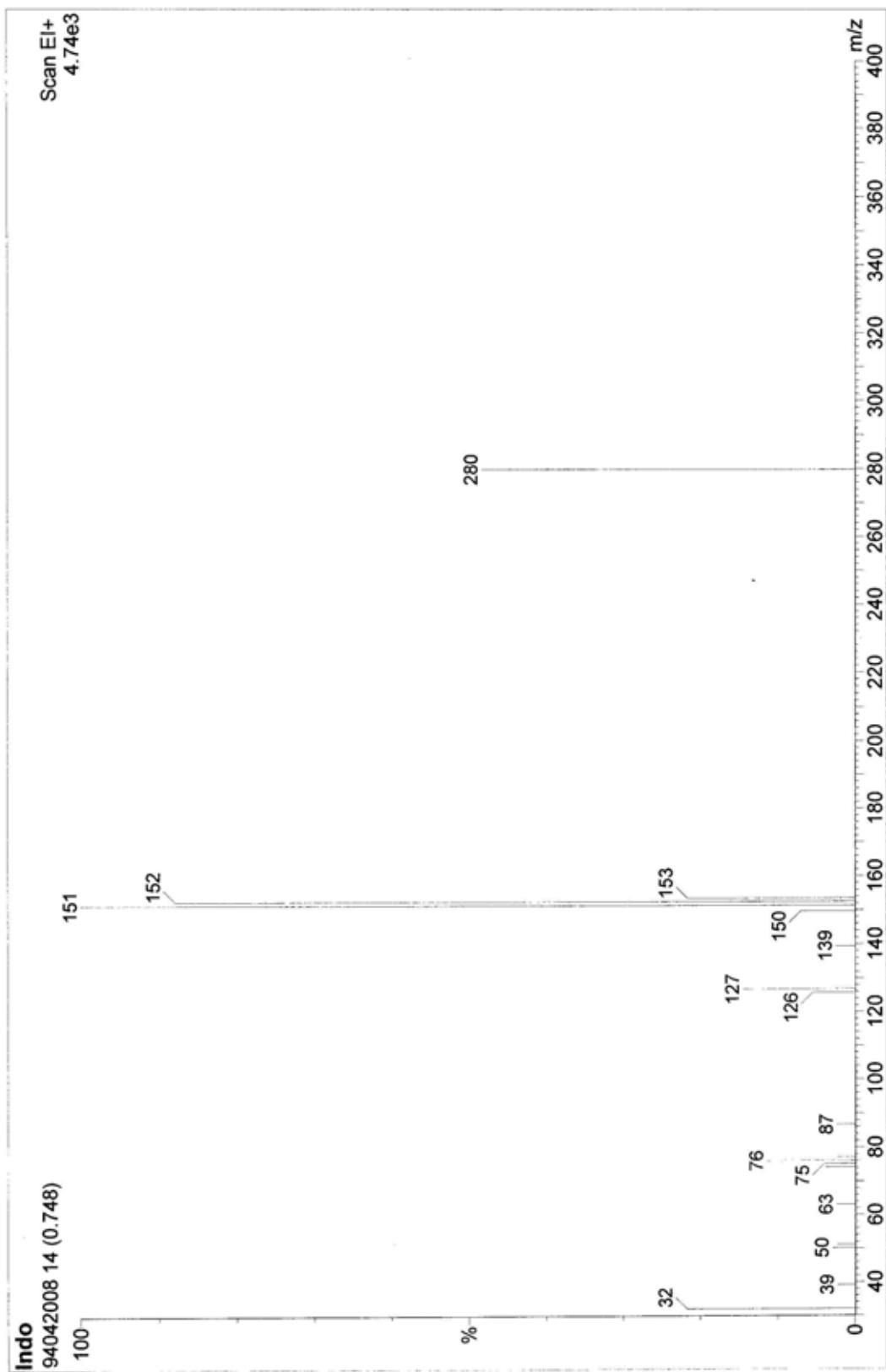




附圖 1.2-Iodobiphenyl，化合物 A1 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

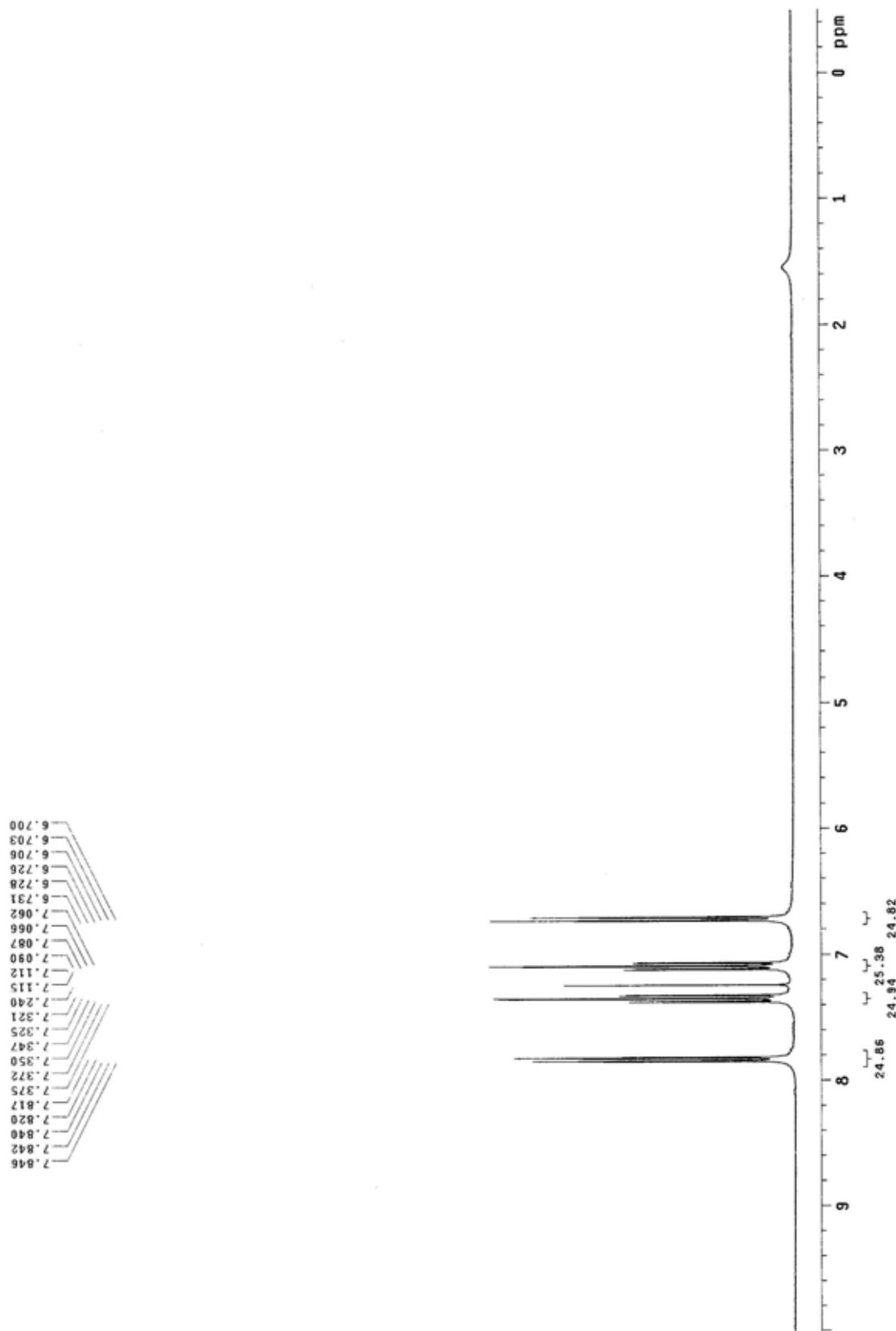
附圖 2. 2-Iodobiphenyl, 化合物 A1 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



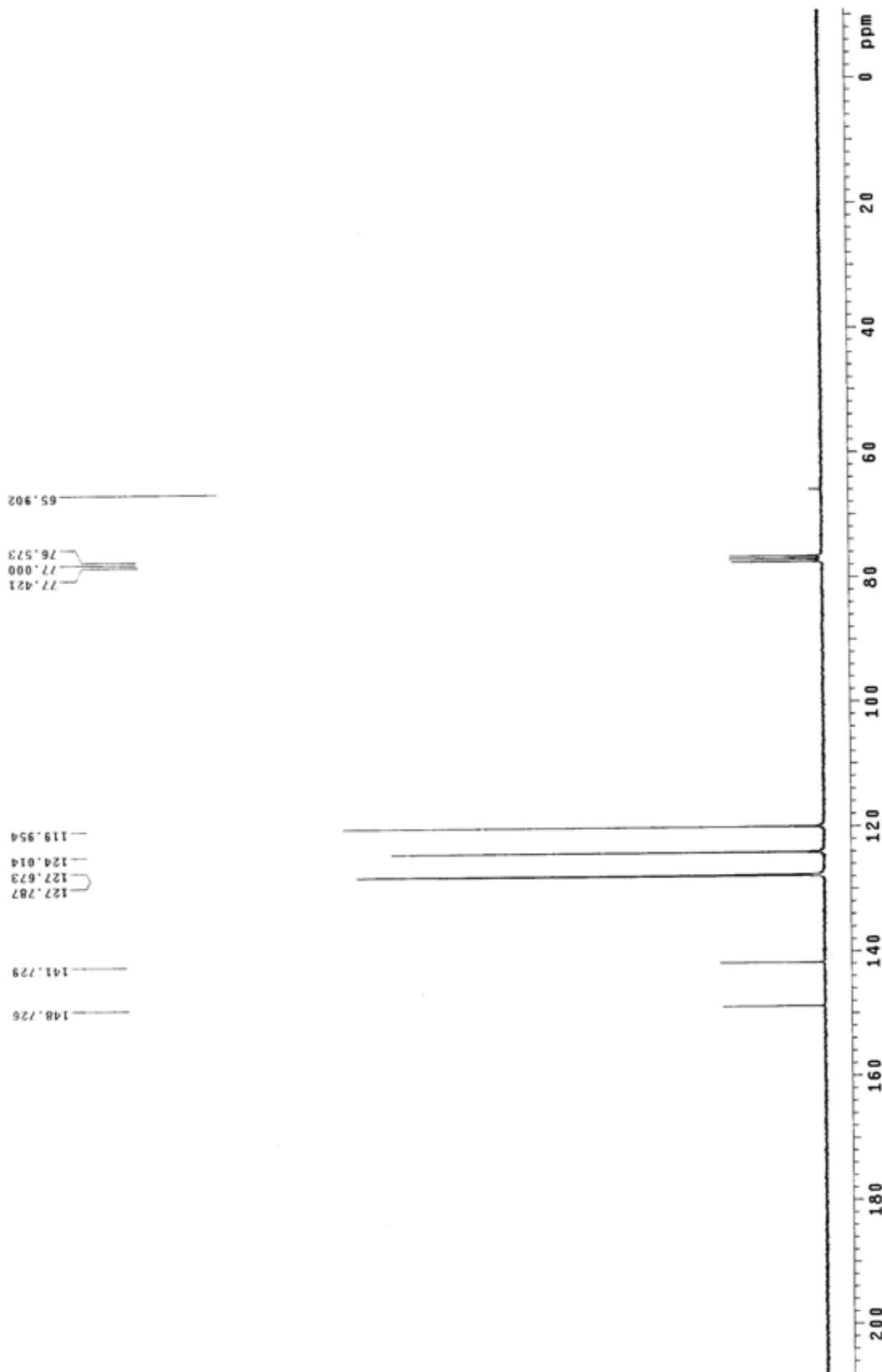


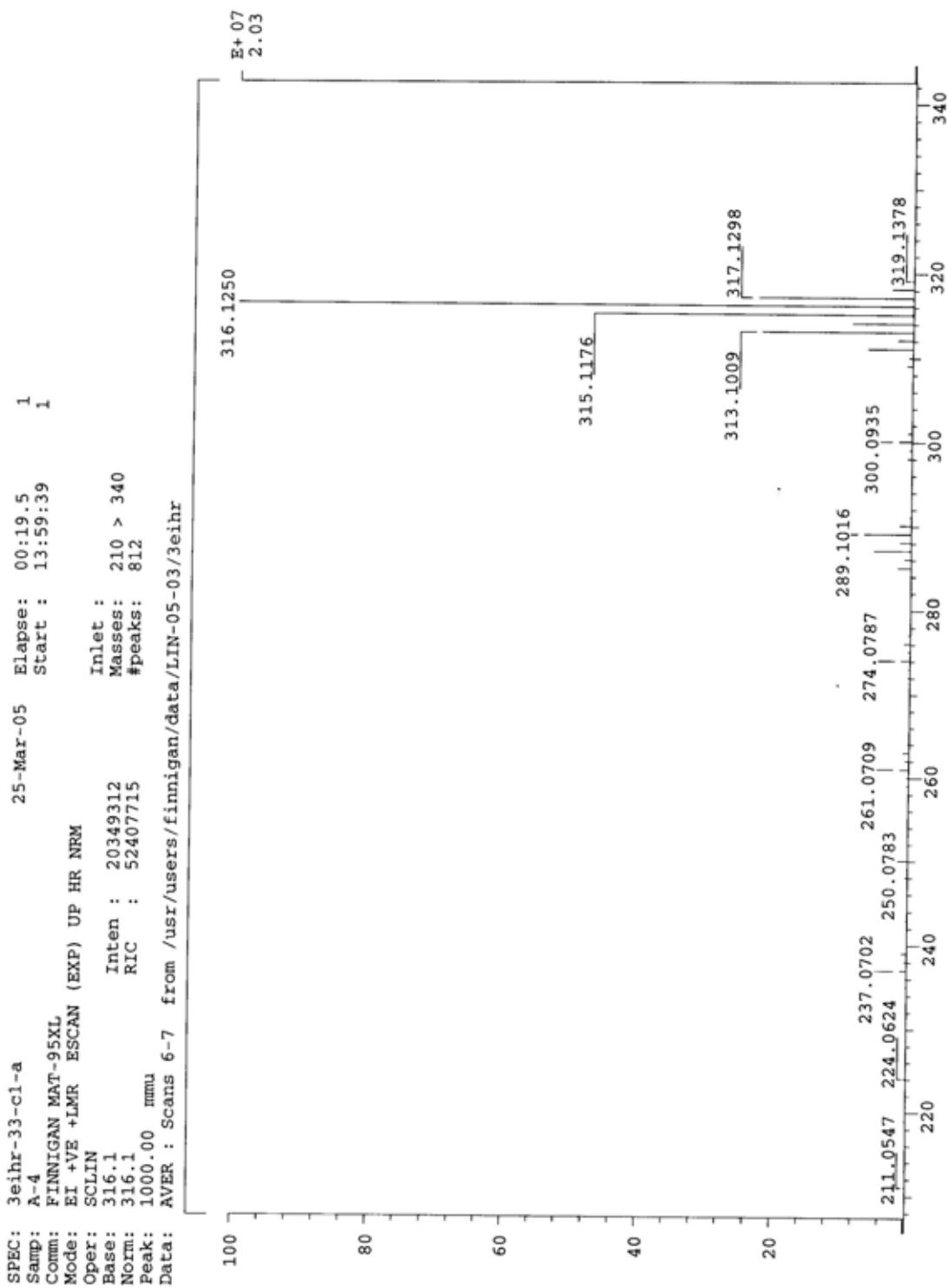
附圖 3. 2-Iodobiphenyl, 化合物 A1 的 Mass 圖

附圖 4.9'-Spirobifluorene , 化合物 A2 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

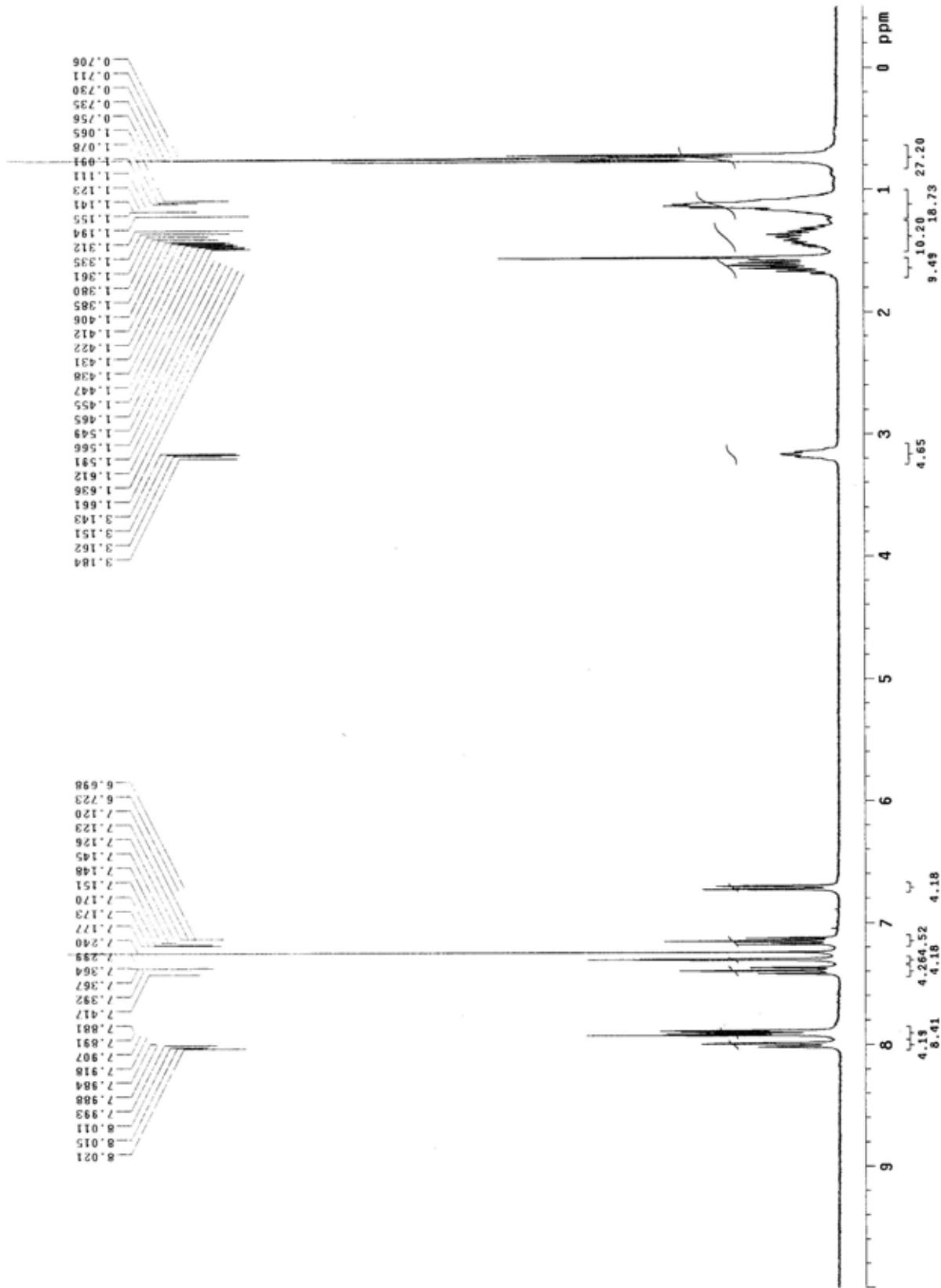


附圖 5. 9,9'-Spirobifluorene , 化合物 A2 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



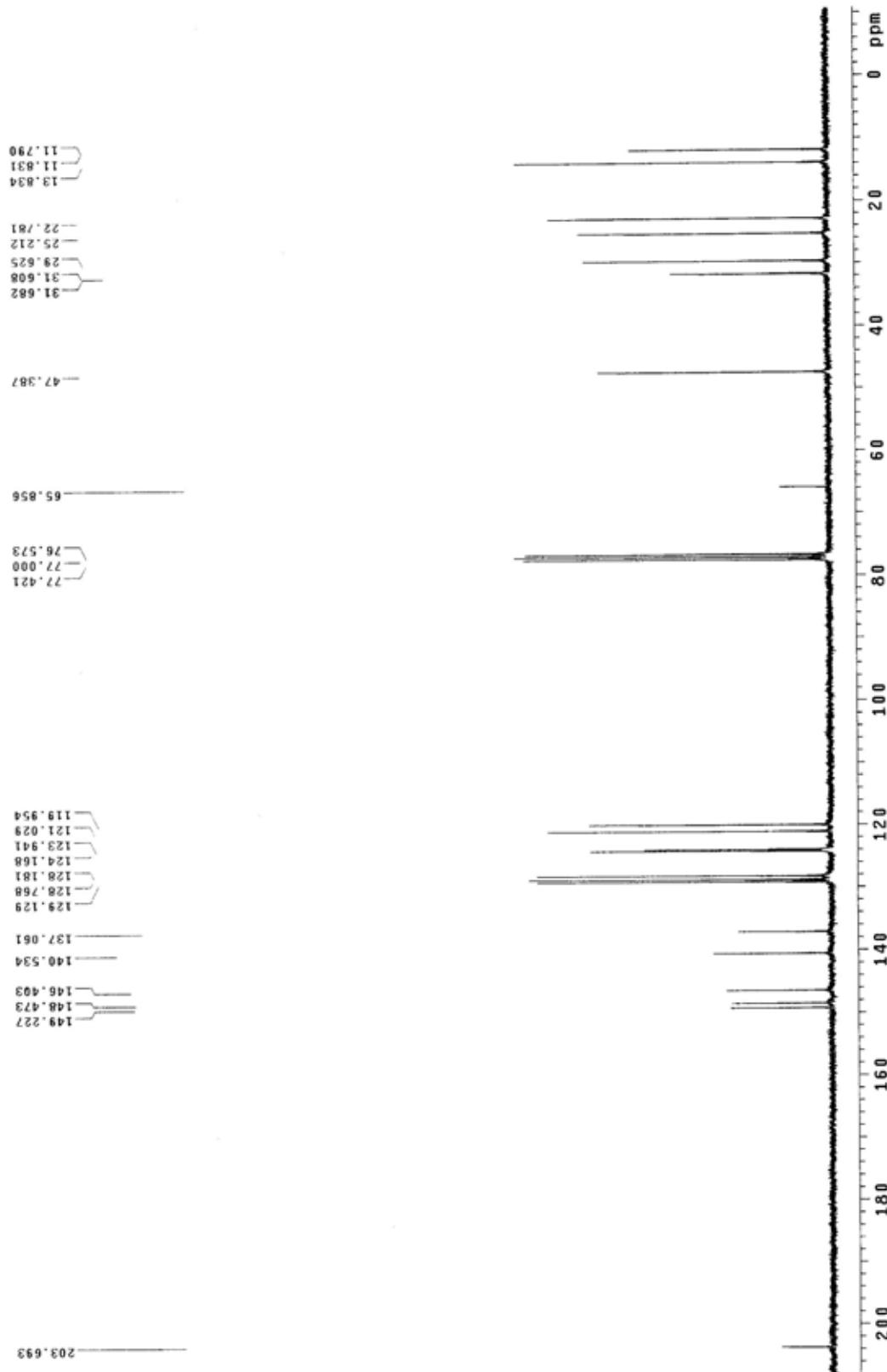


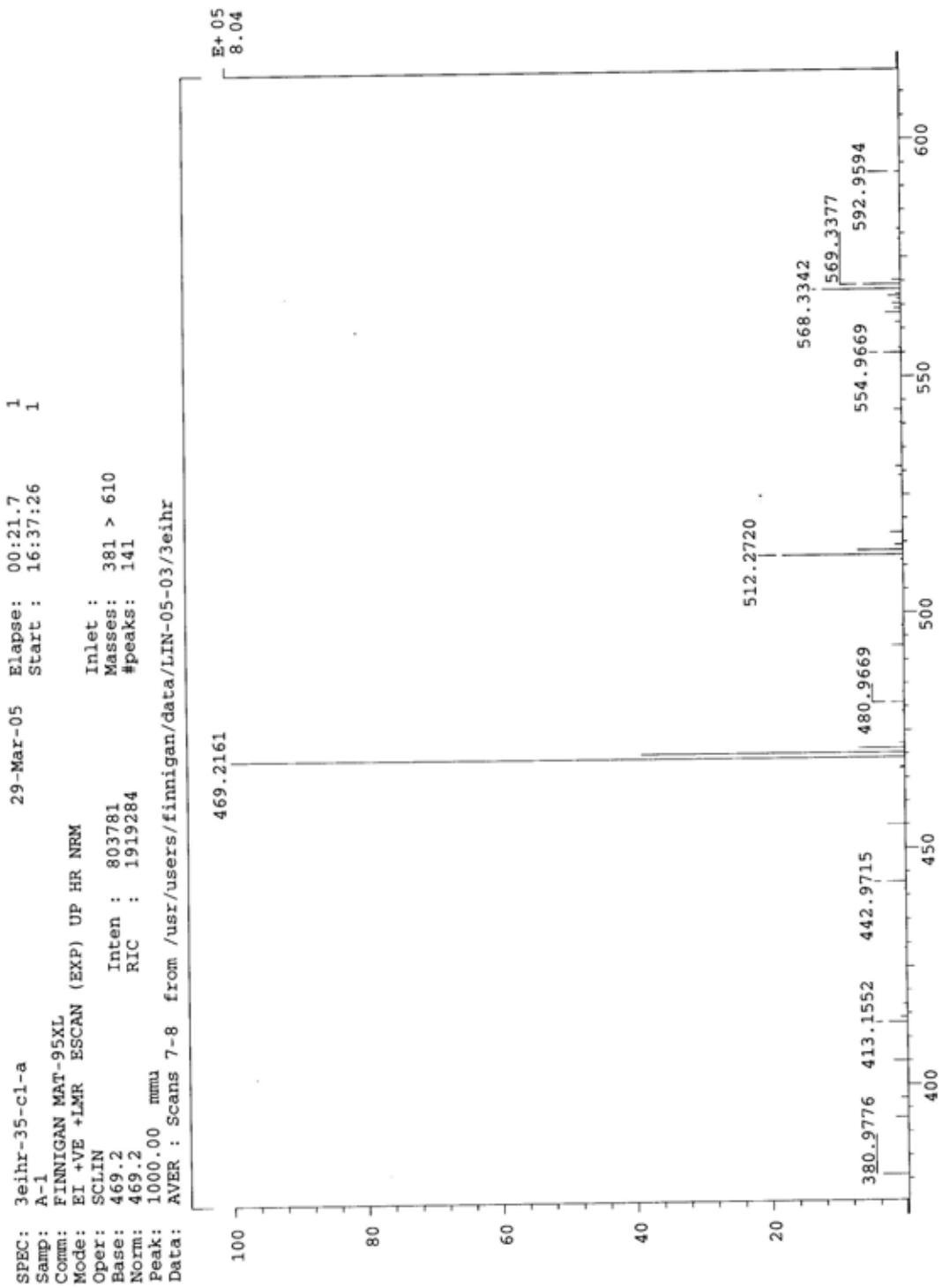
附圖 6. 9,9'-Spirobifluorene , 化合物 A2 的 H-RMS 圖



附圖 7.2,2-di(2-ethylhexanoyl)-9,9'-spirobifluorene, 化合物 A3 的<sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

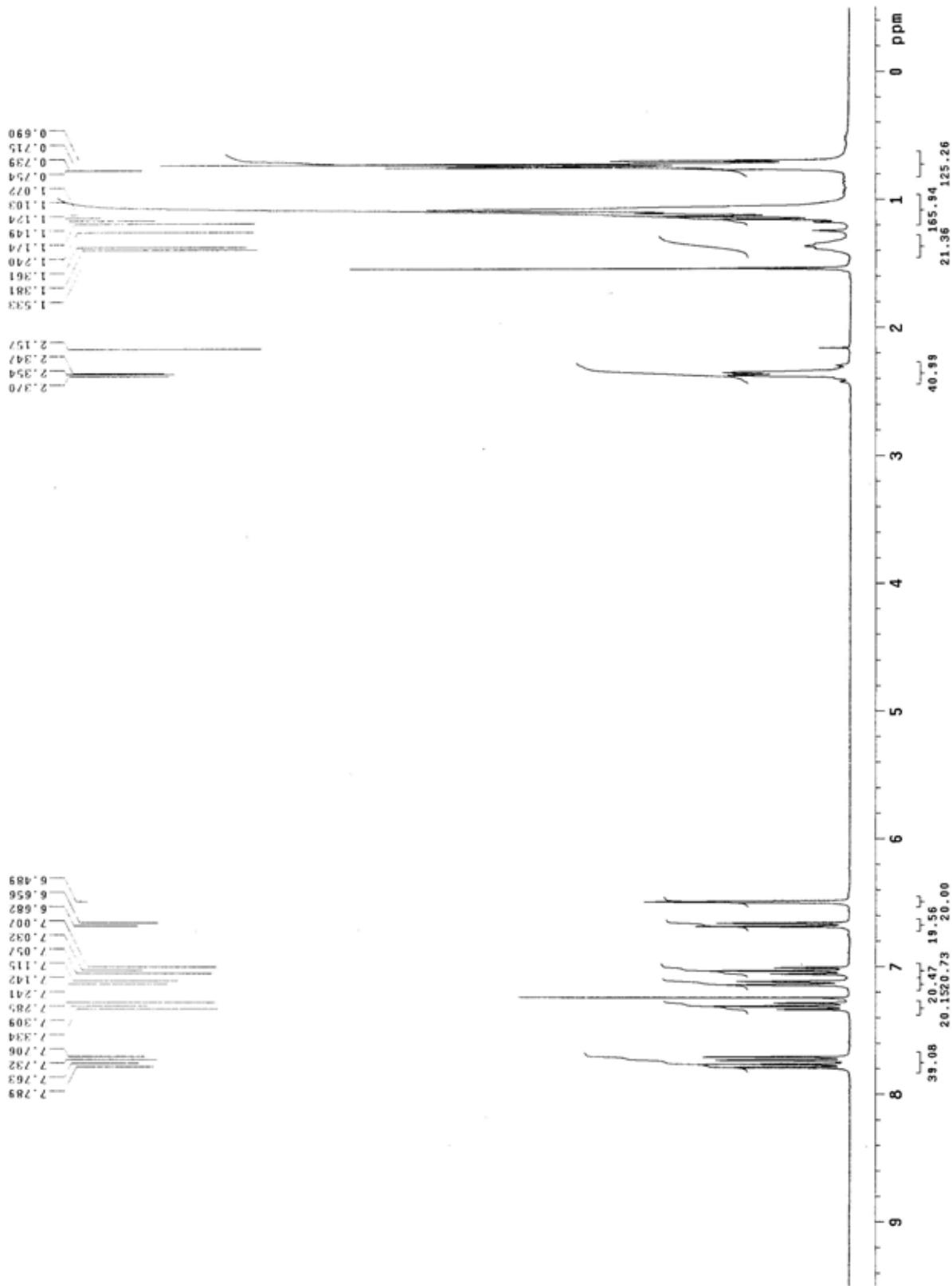
附圖 8. 2,2-di(2-ethylhexanoyl)-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A3 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



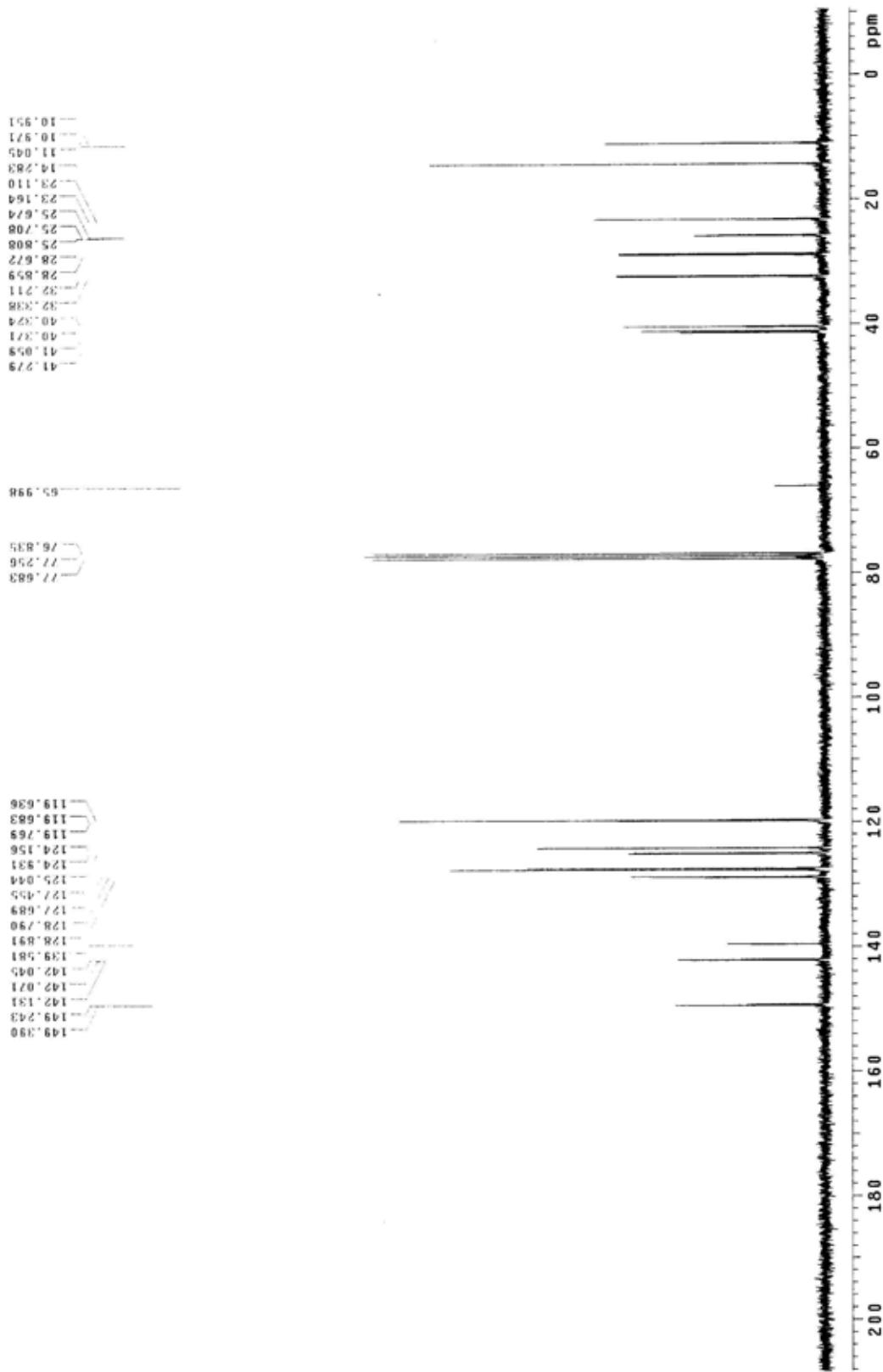


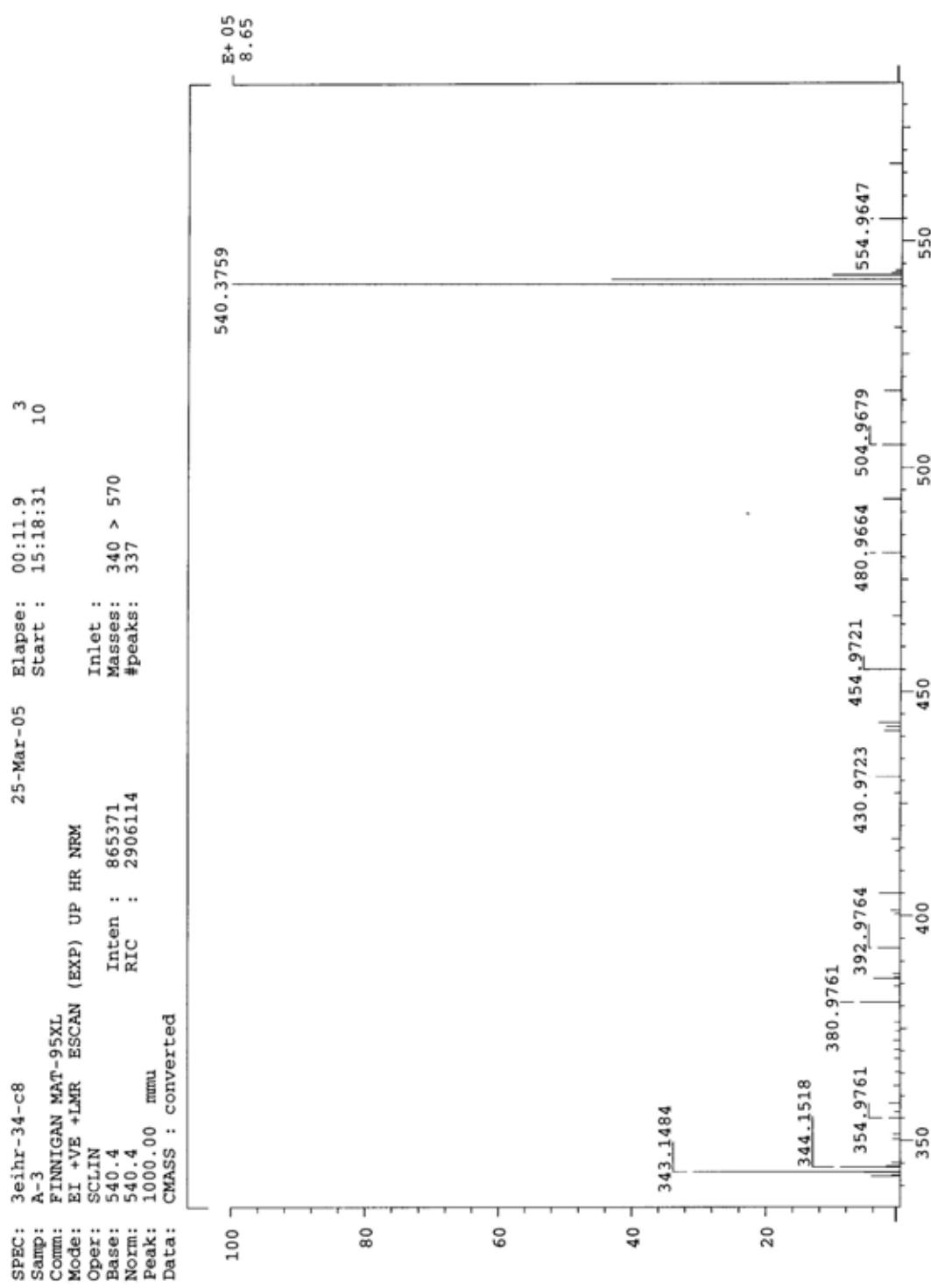
附圖 9. 2,2-di(2-ethylhexanoyl)-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A3 的 H-RMS 圖

附圖 10. 2,2-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A4 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



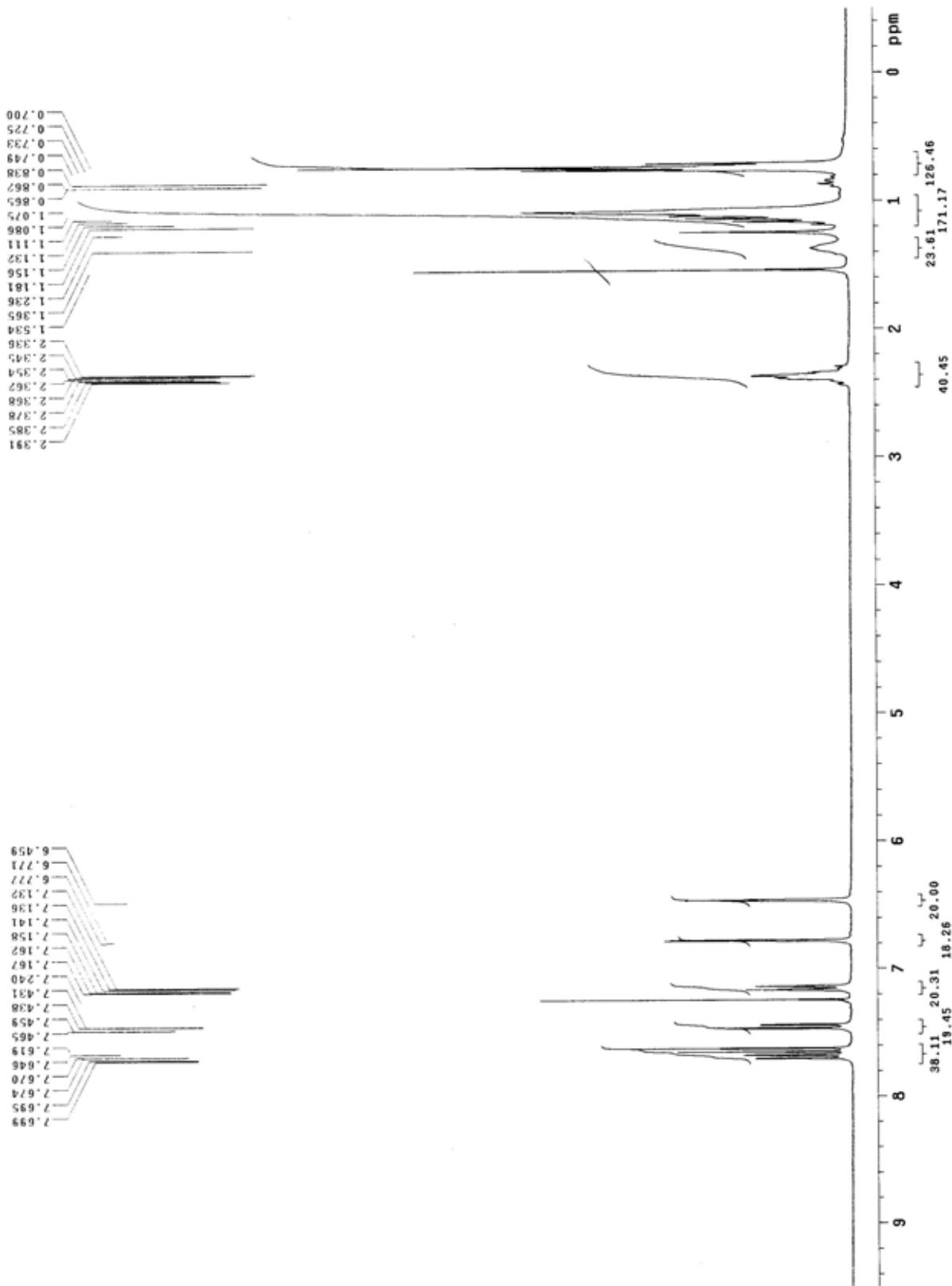
附圖 11. 2,2-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A4 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



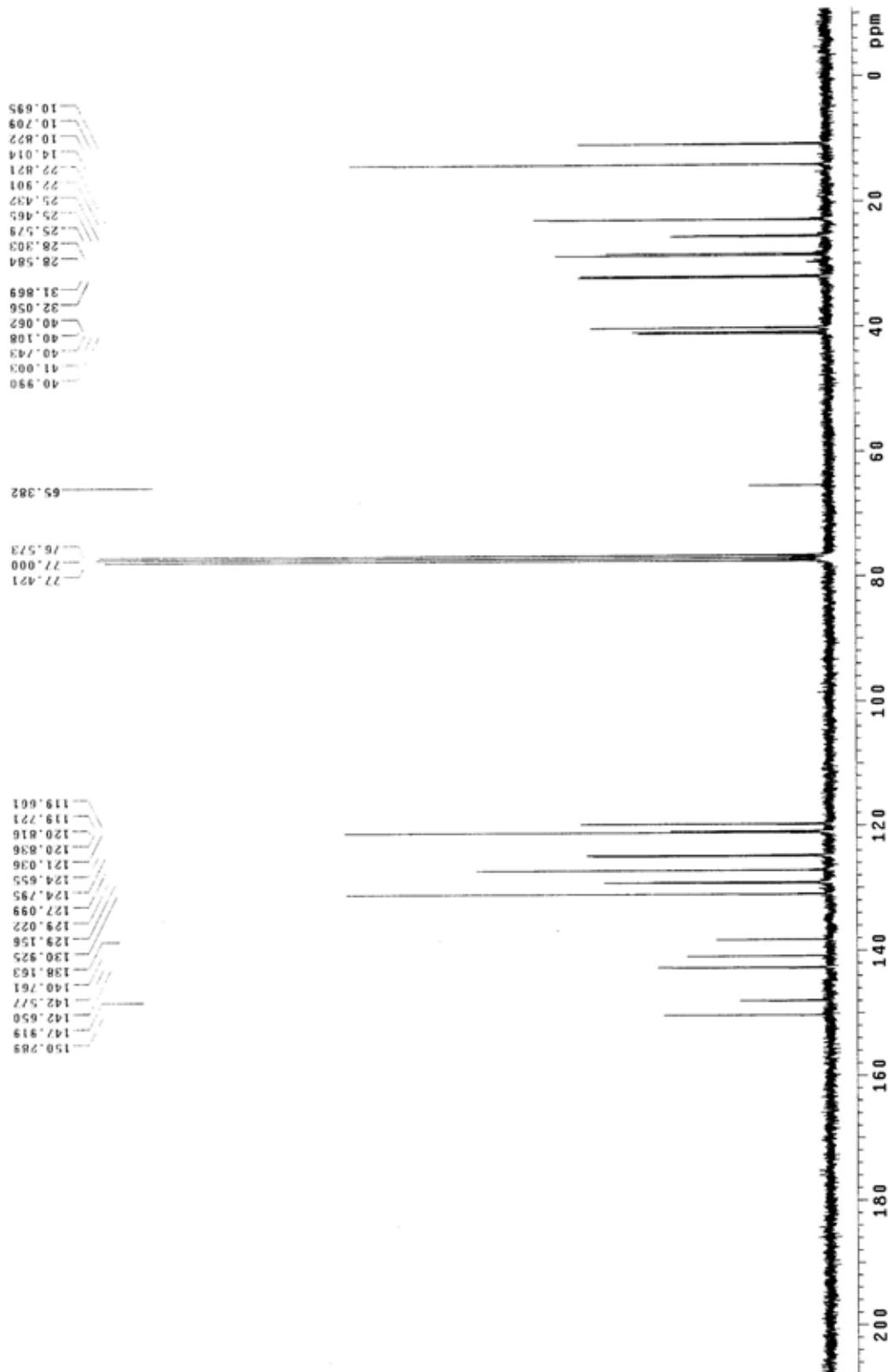


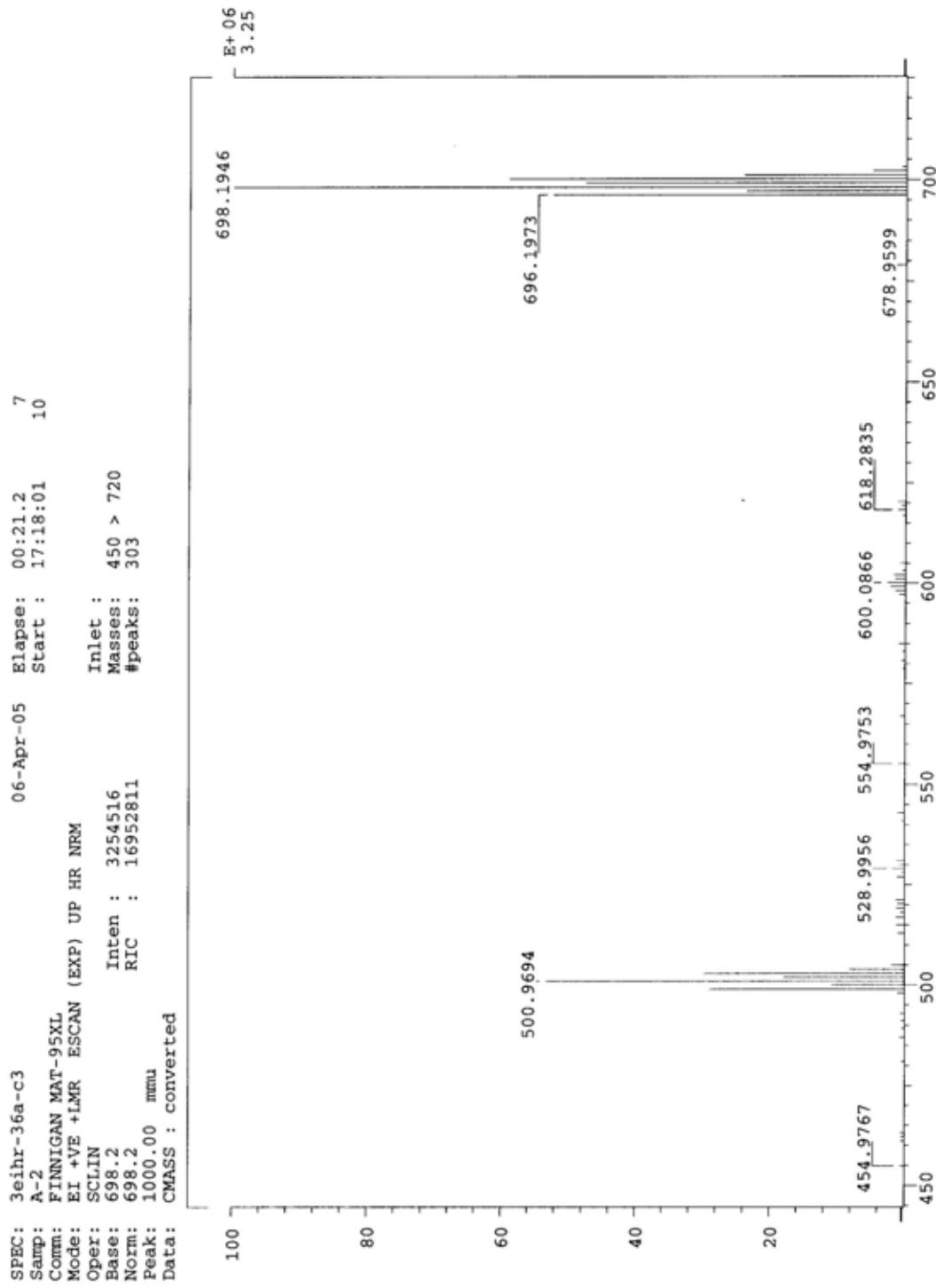
附圖 12. 2,2-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A4 的 H-RMS 圖

附圖 13. 2,2'-dibormo-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene, 化合物 A5 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

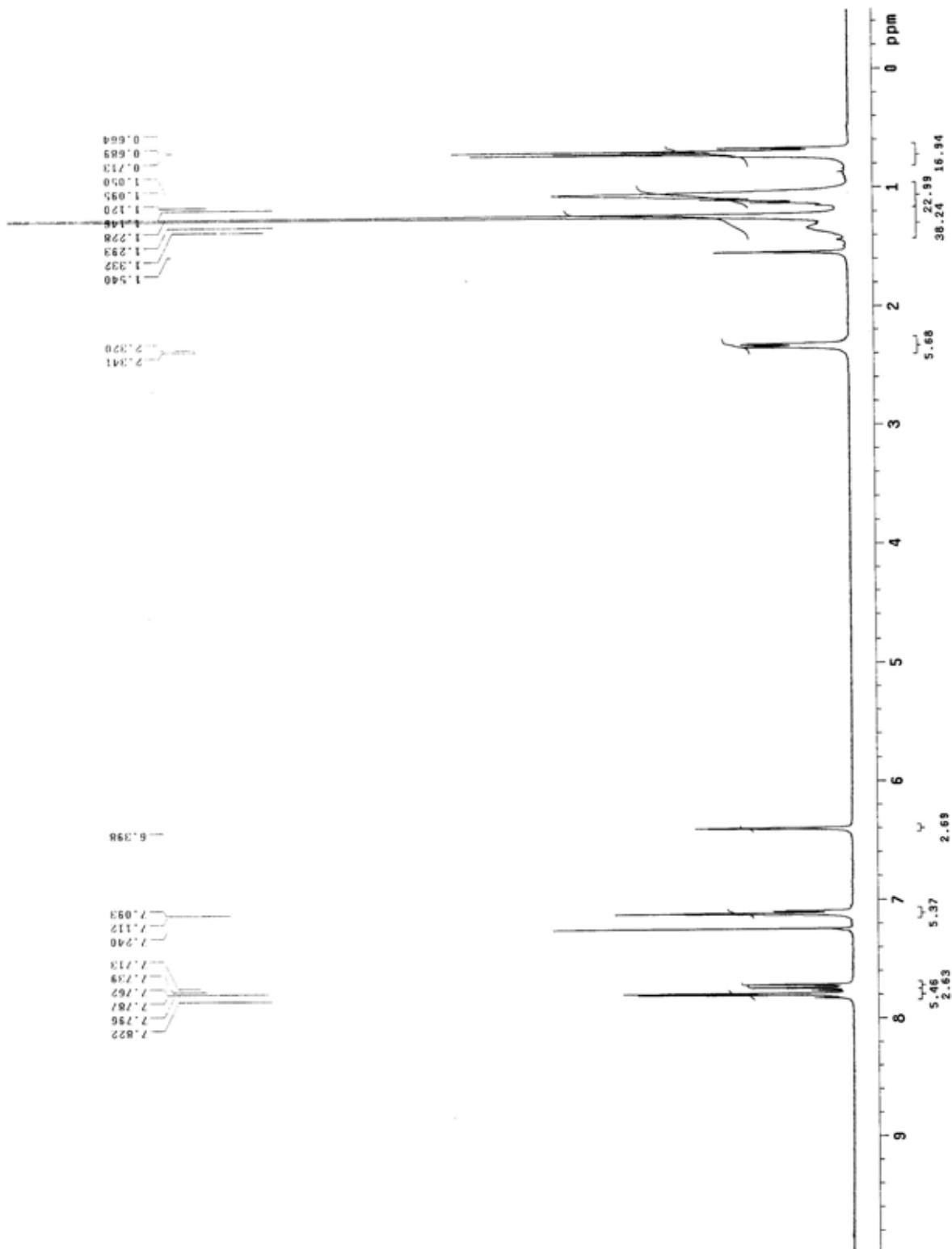


附圖 14. 2,2'-dibromo-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene, 化合物 A5 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



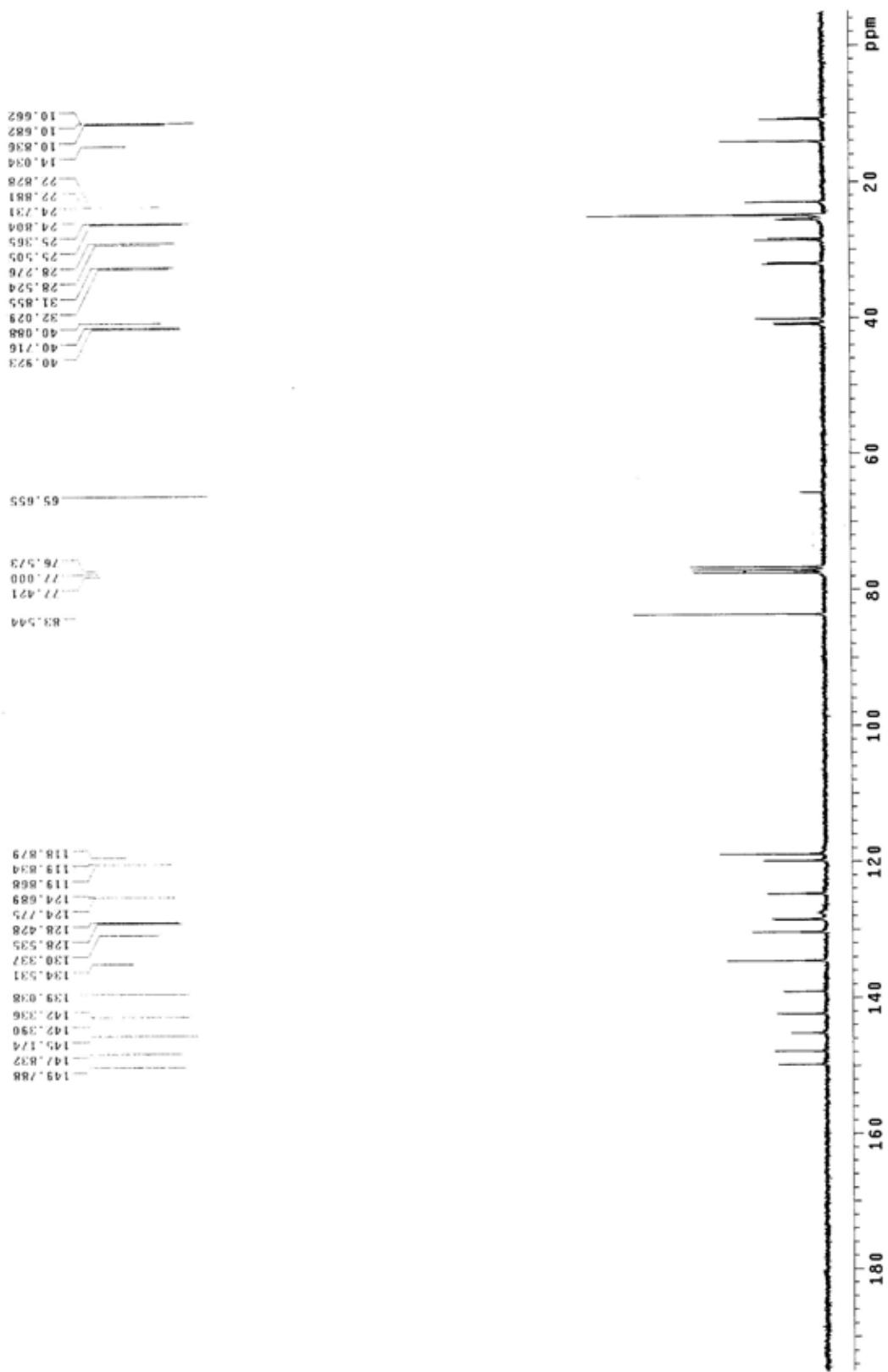


附圖 15. 2,2'-dibormo-7,7-di(2-ethylhexyl)-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A5 的 H-RMS 圖



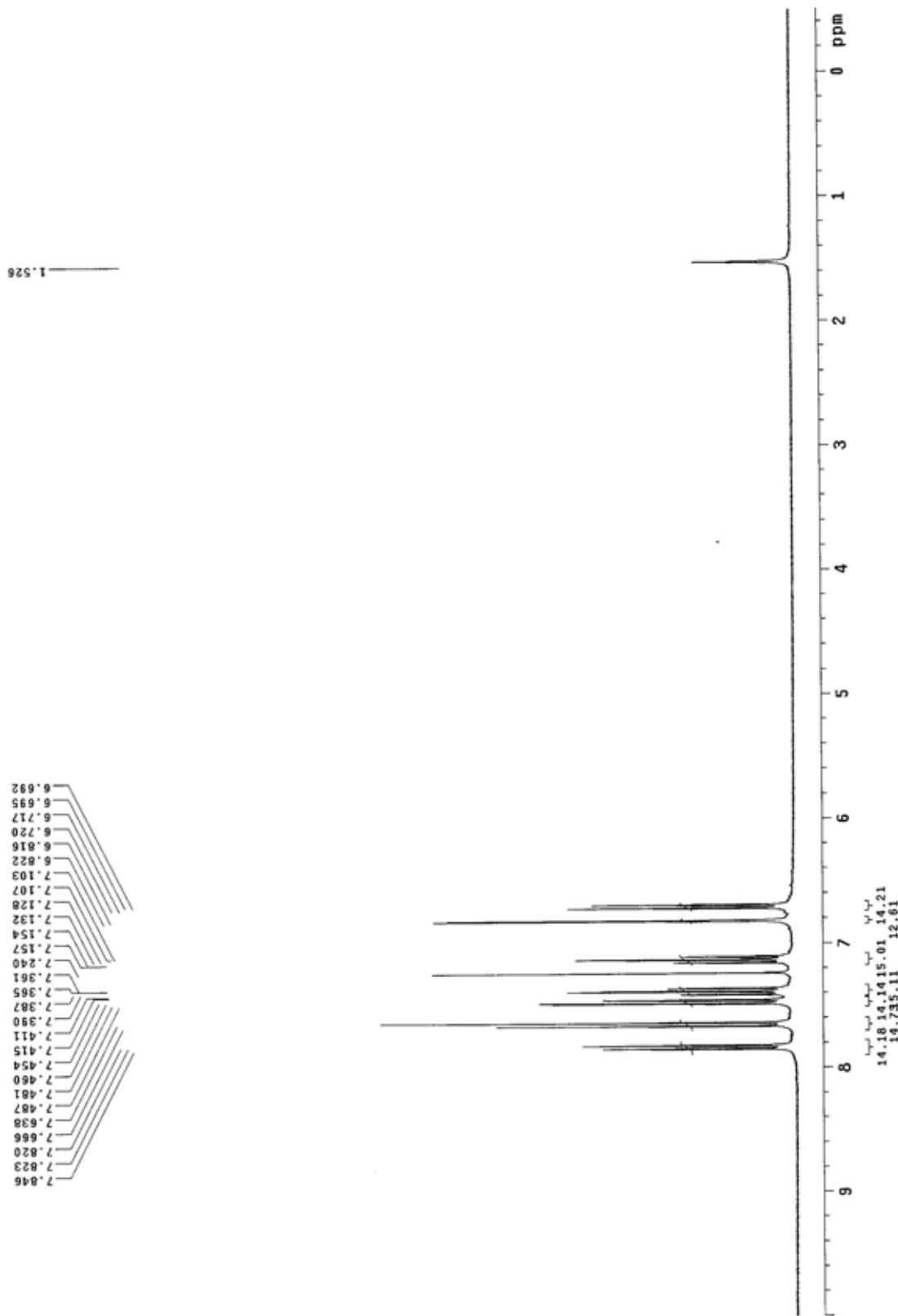
附圖 16. 2,2'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7,7-di(2-ethyl-hexyl)-9,9'-spirobifluorene ; 化合物 A6

### 的 $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖

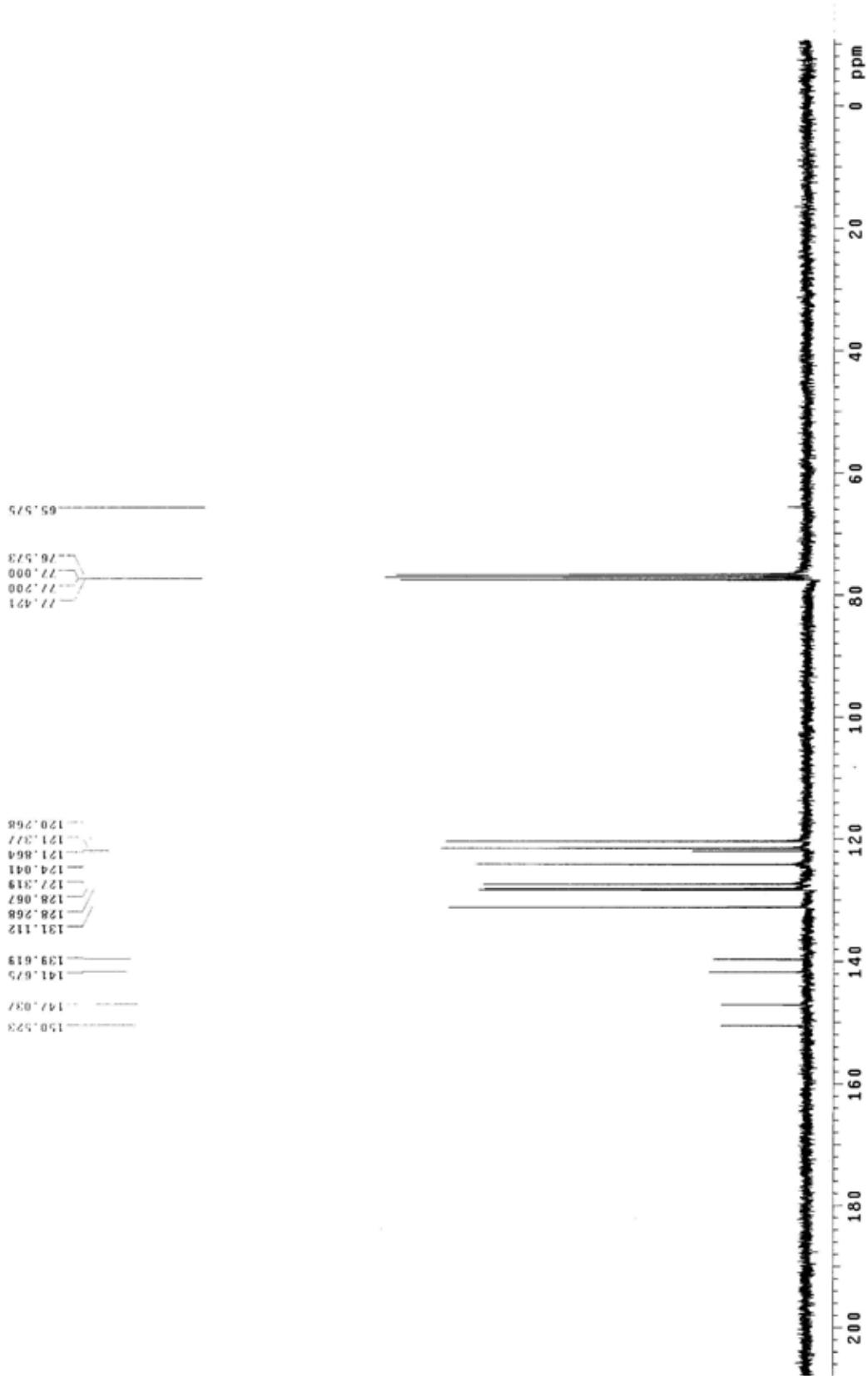


附圖 17. 2,2'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7,7-di(2-ethyl-hexyl)-9,9-spirobifluorene , 化合物 A6 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖

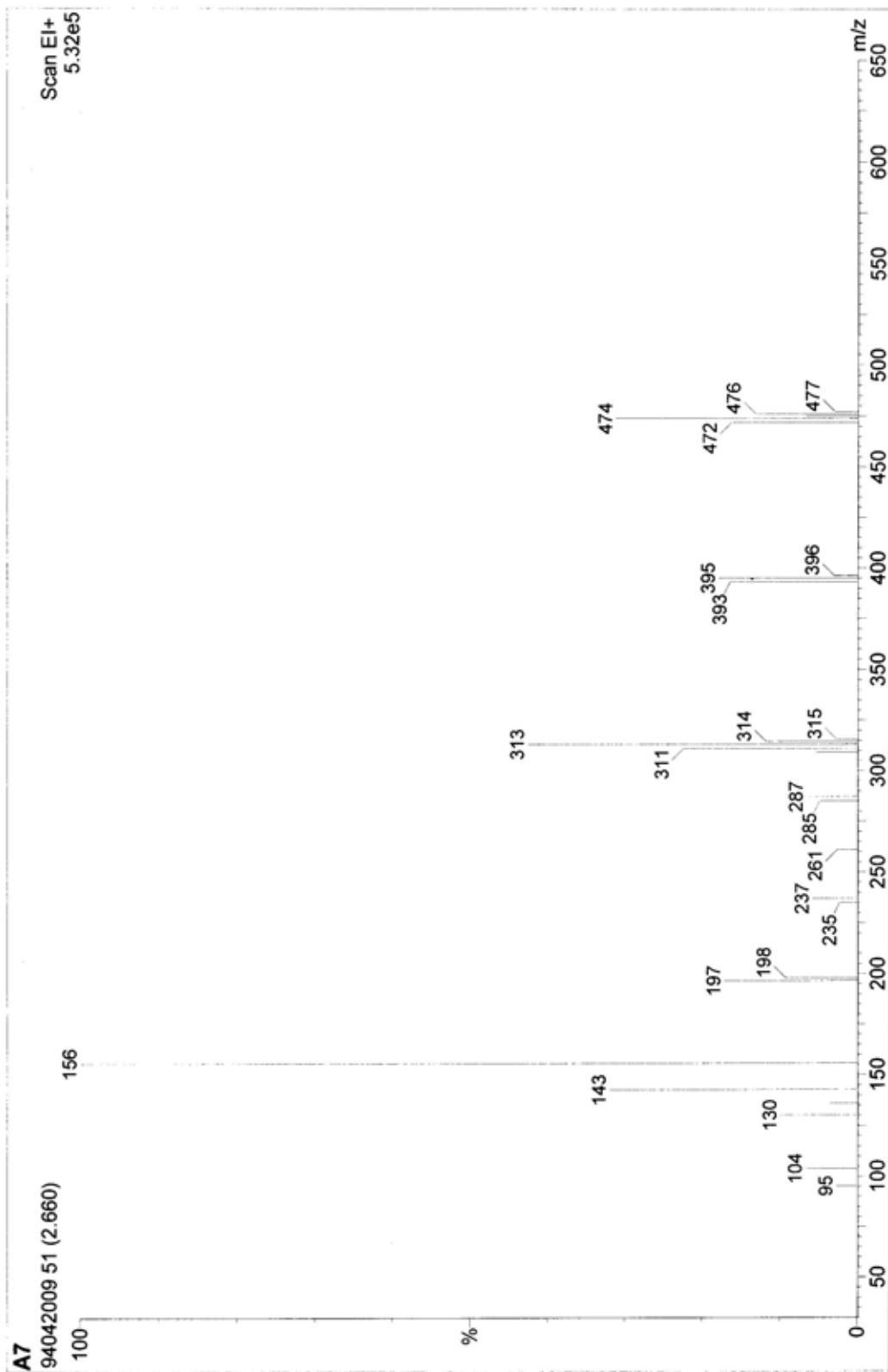
附圖 18. 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A7 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

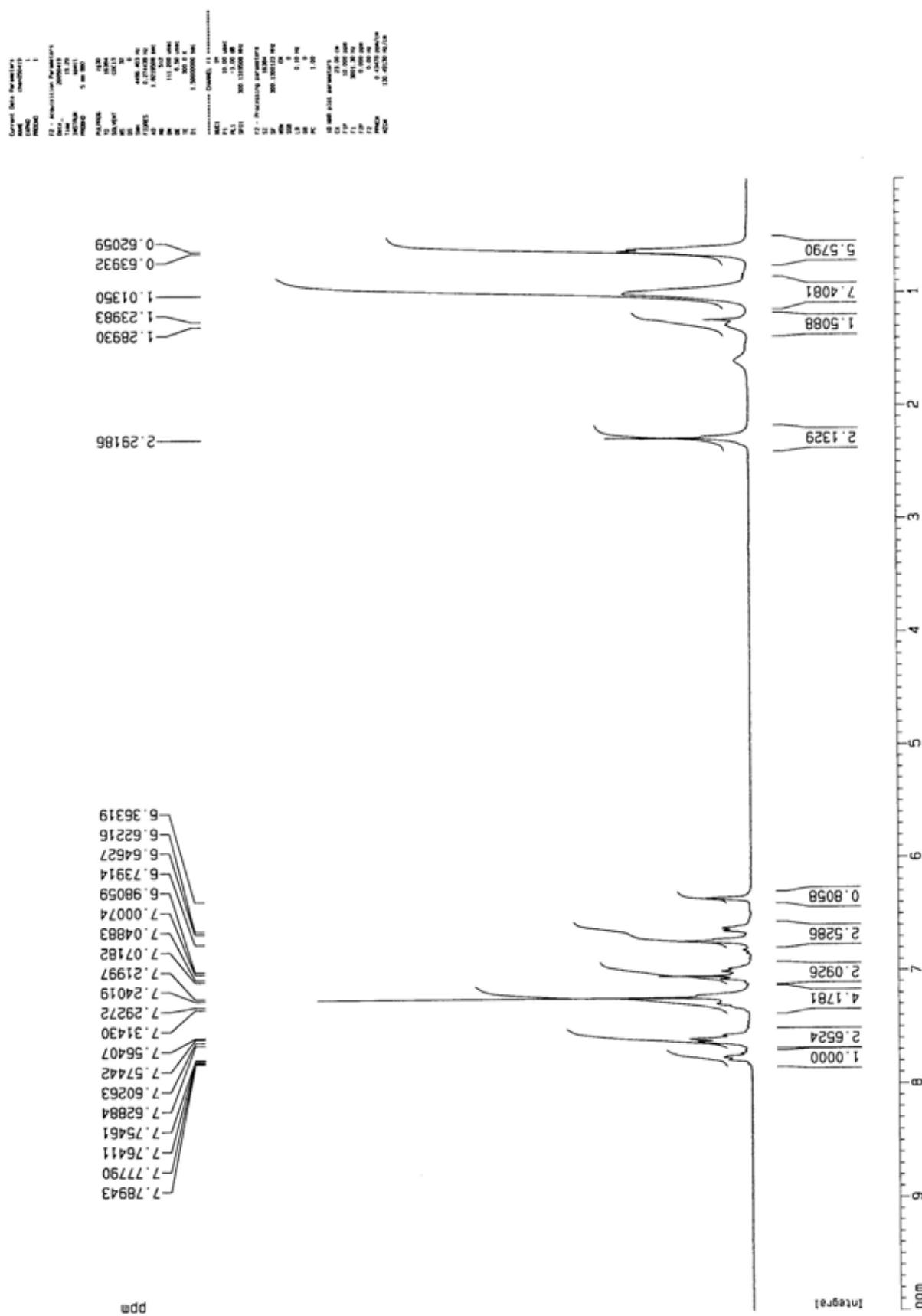


附圖 19. 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A7 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖

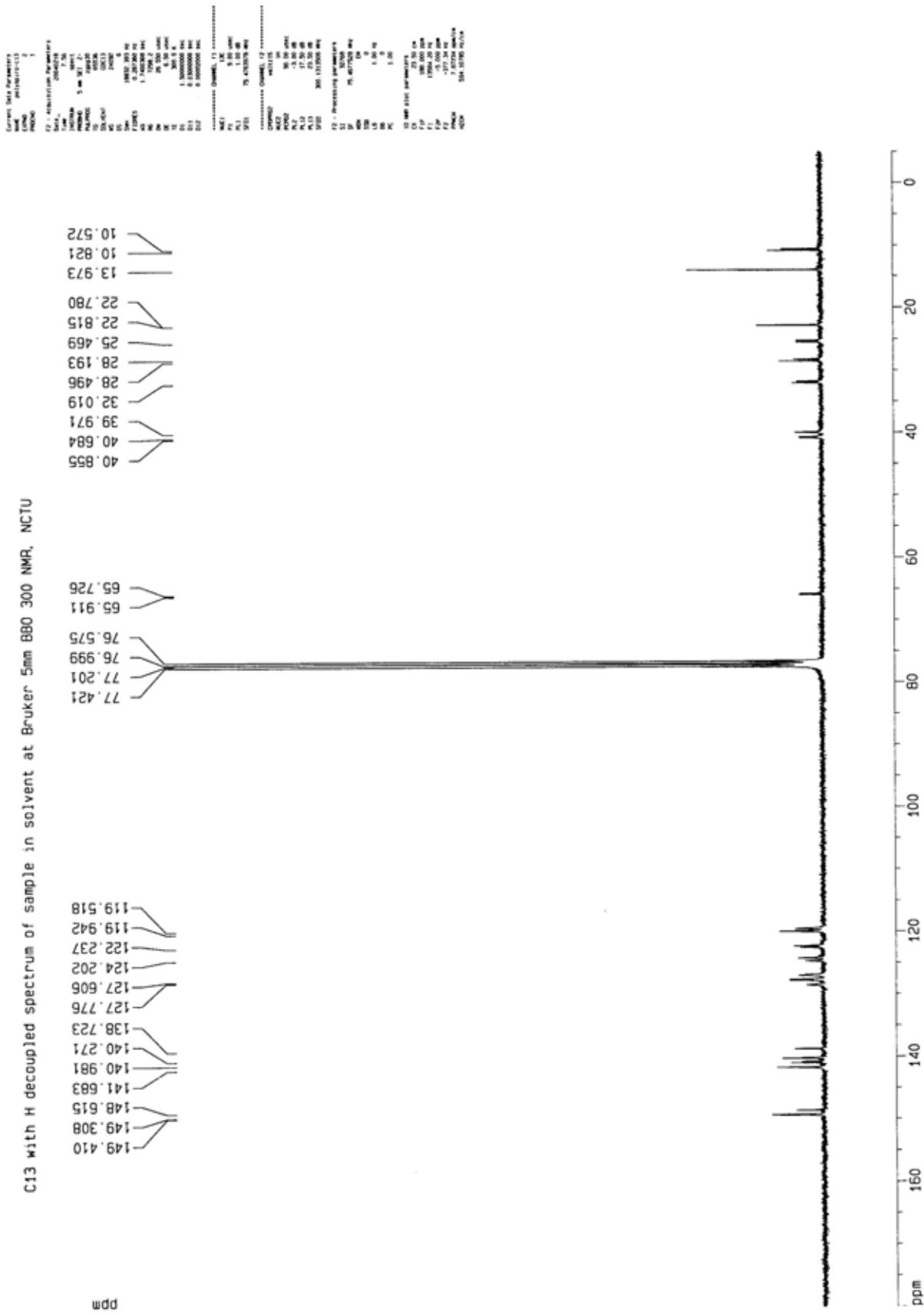


附圖 20. 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene , 化合物 A7 的 Mass 圖



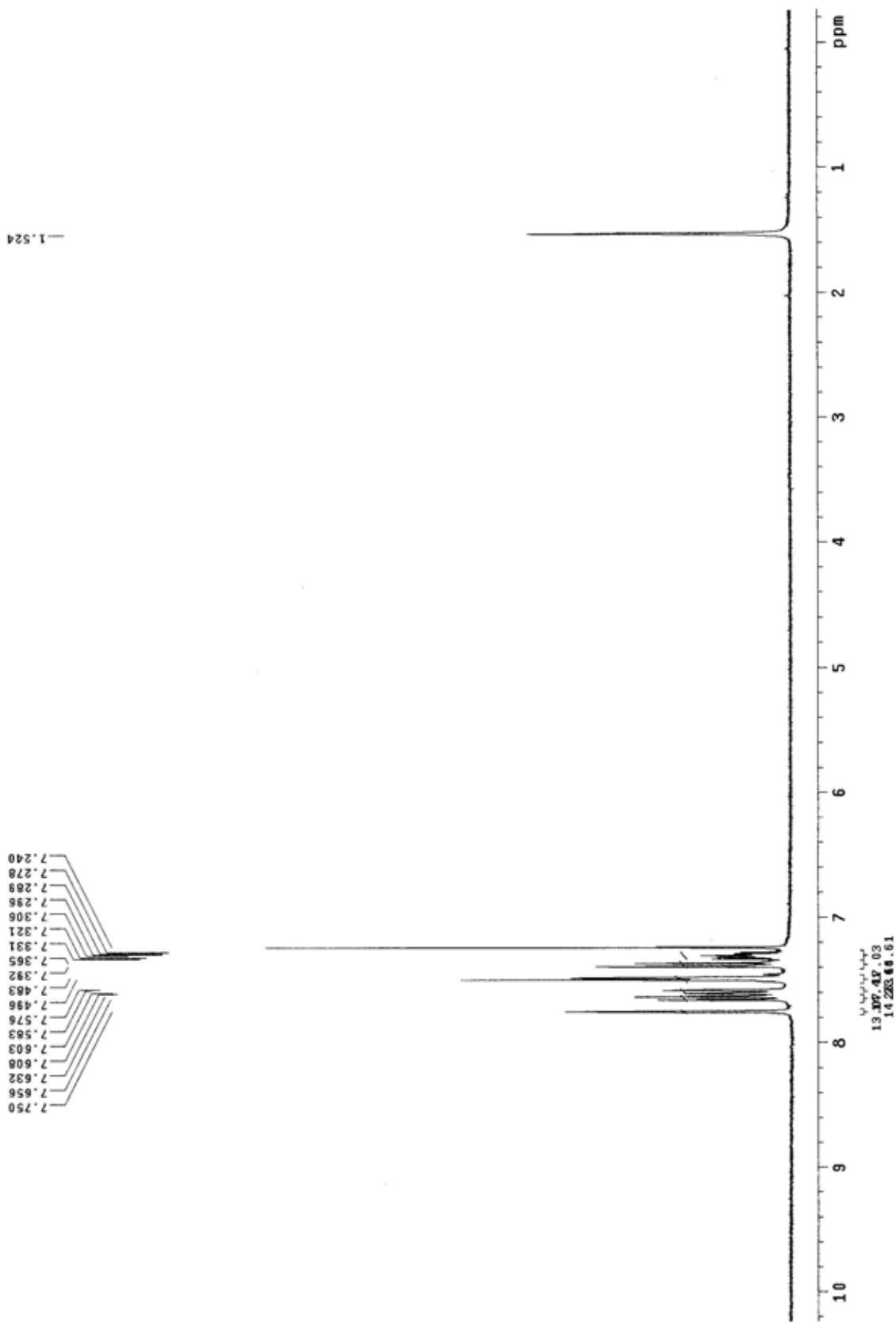


附圖 21. PTF 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

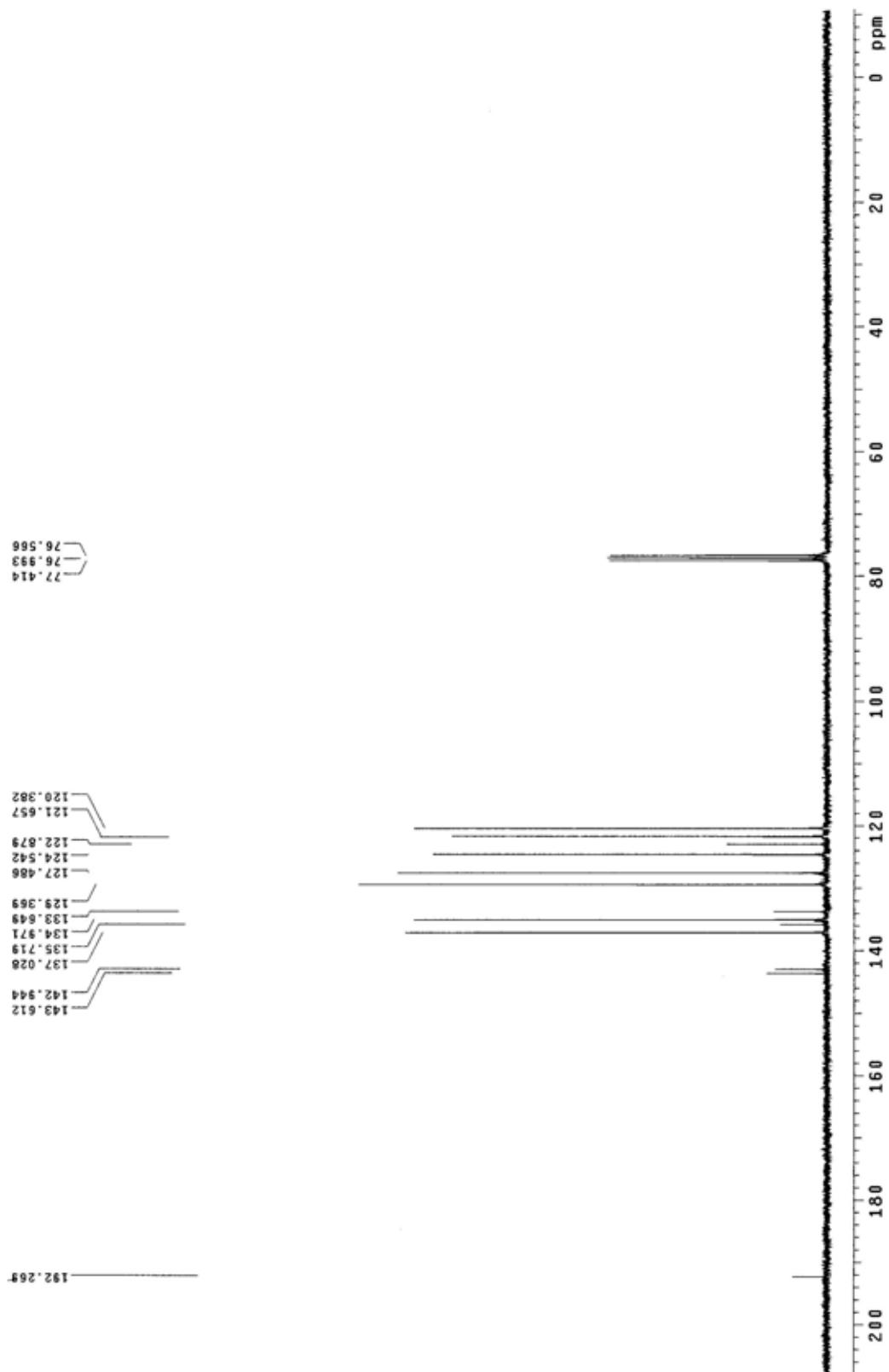


附圖 22. PTF 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖

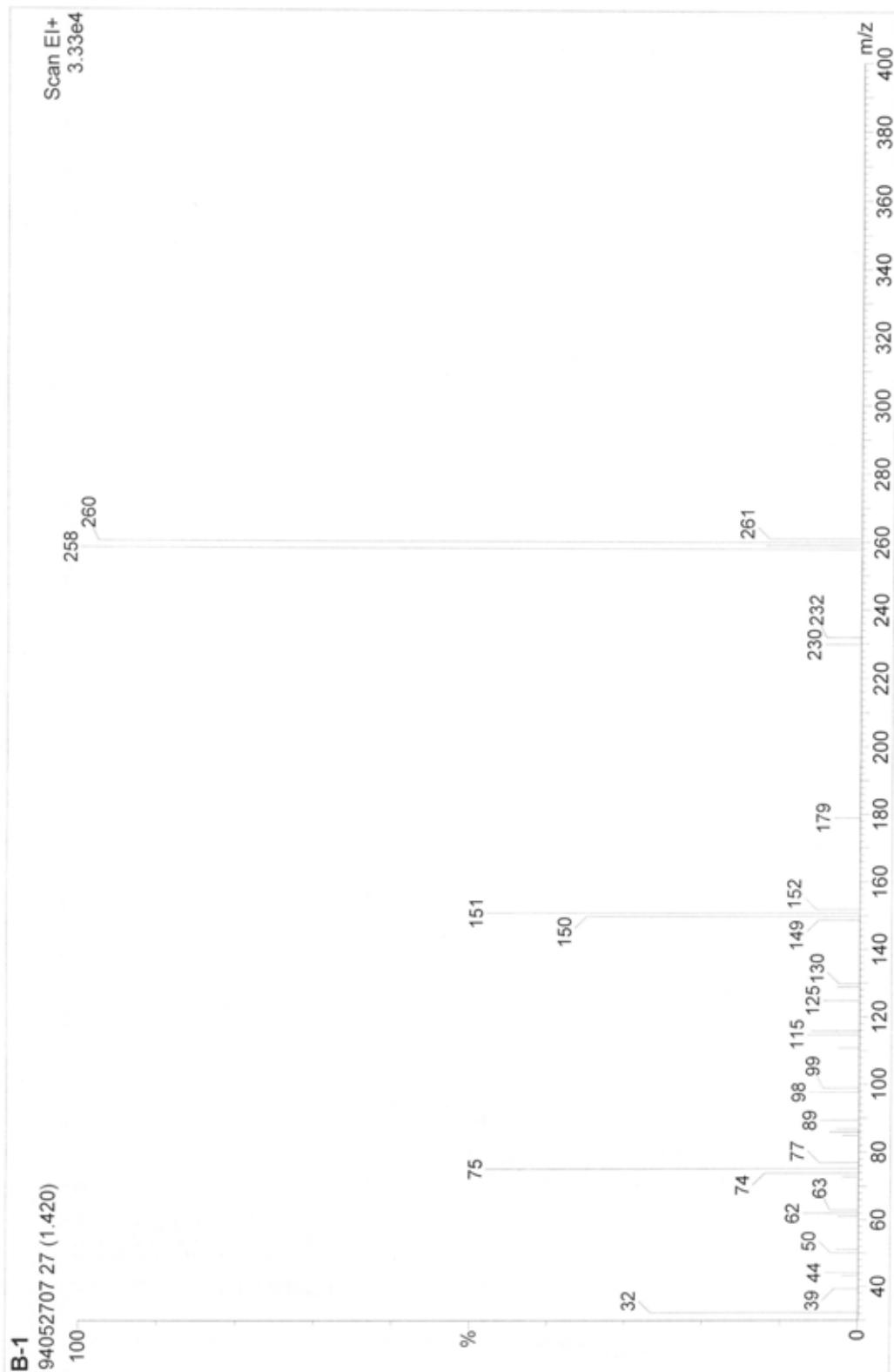
附圖 23. 2-bromofluorenone , 化合物 B1 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



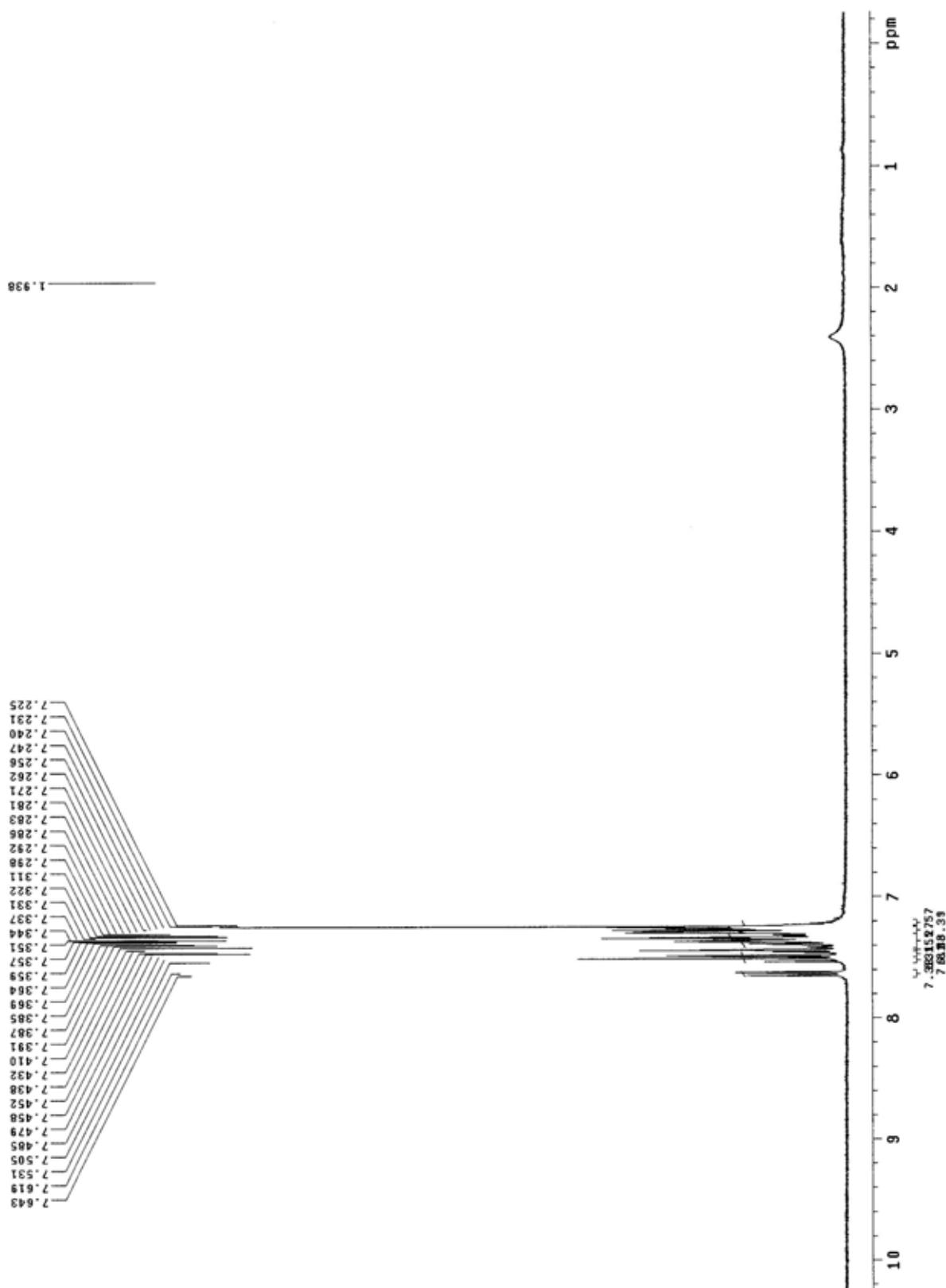
附圖 24. 2-bromofluorenone , 化合物 B1 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



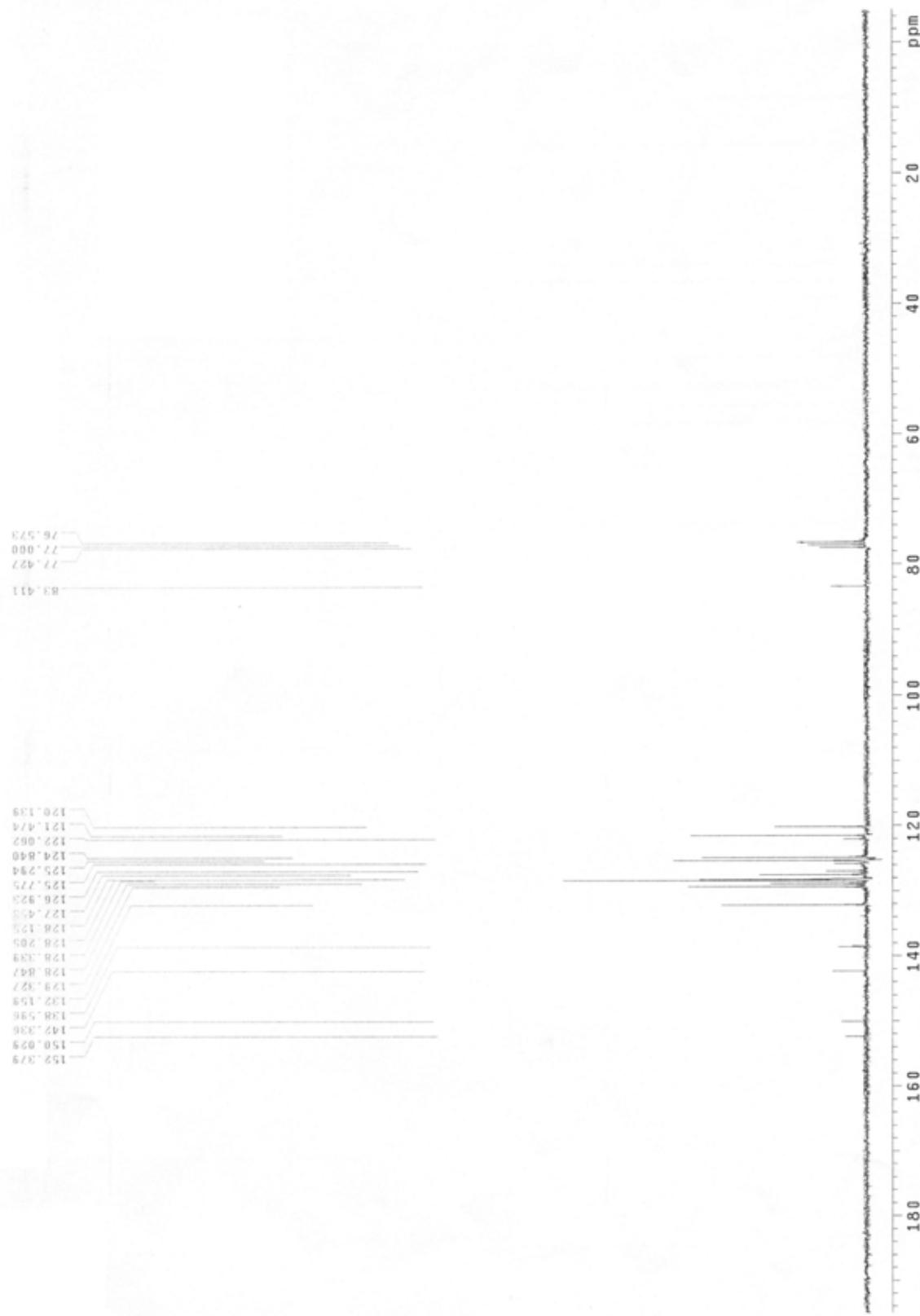
附圖 25. 2-bromofluorenone , 化合物 B1 的 Mass 光譜圖



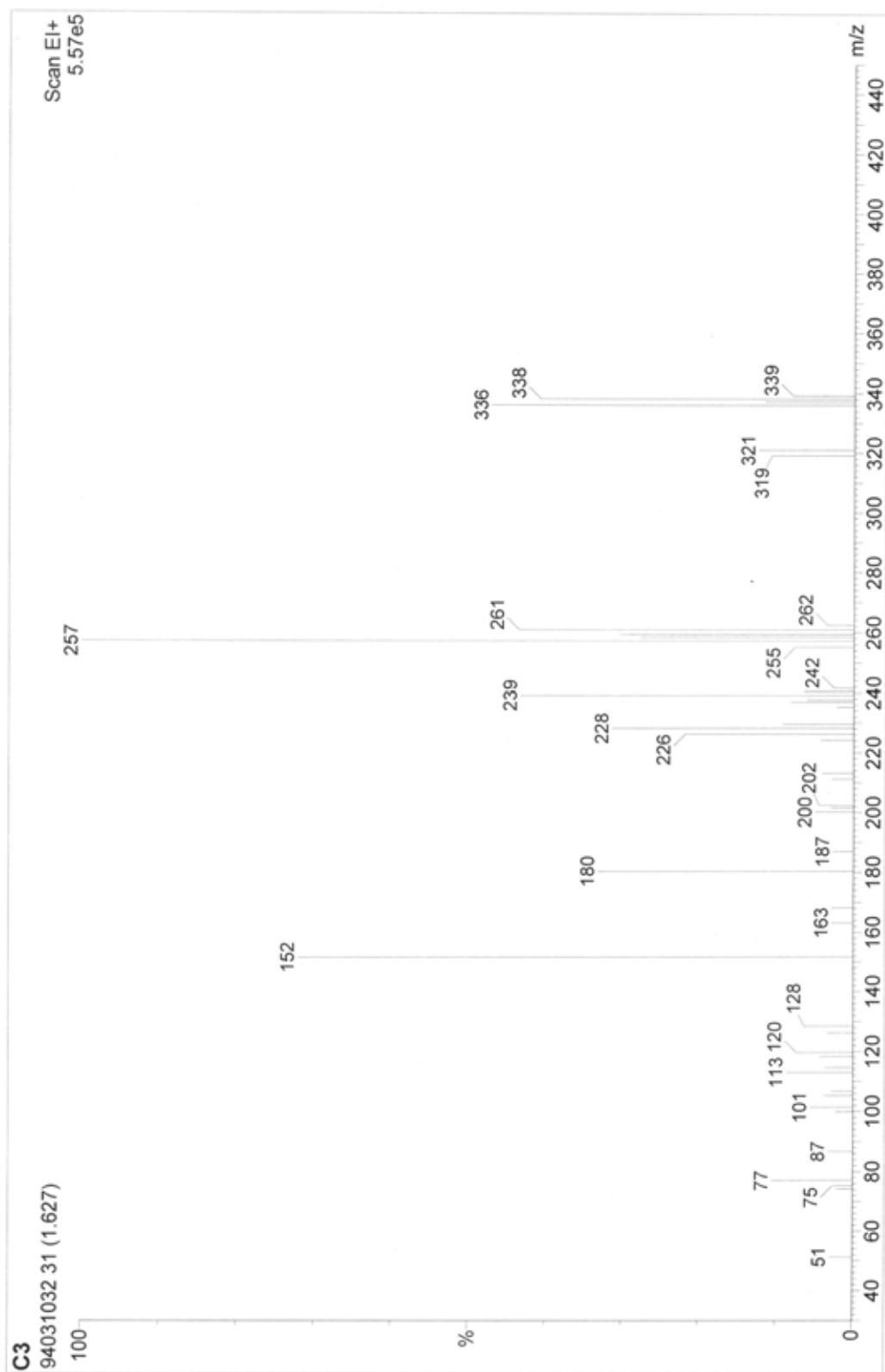
附圖 26. 2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol , 化合物 B2 的<sup>1</sup>H-NMR 光譜圖



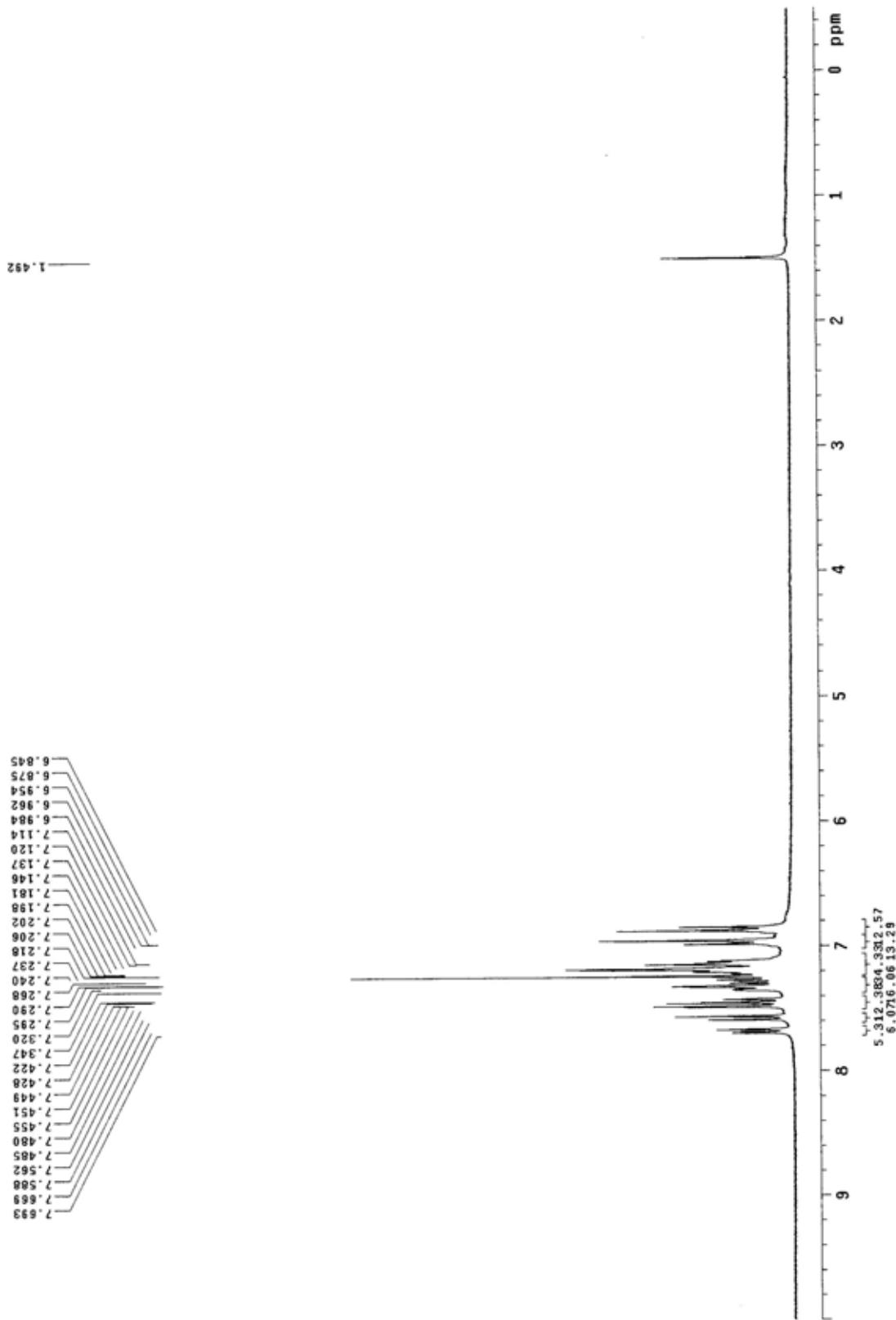
附圖 27. 2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol , 化合物 B2 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



附圖 28. 2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-ol , 化合物 B2 的 Mass 光譜圖



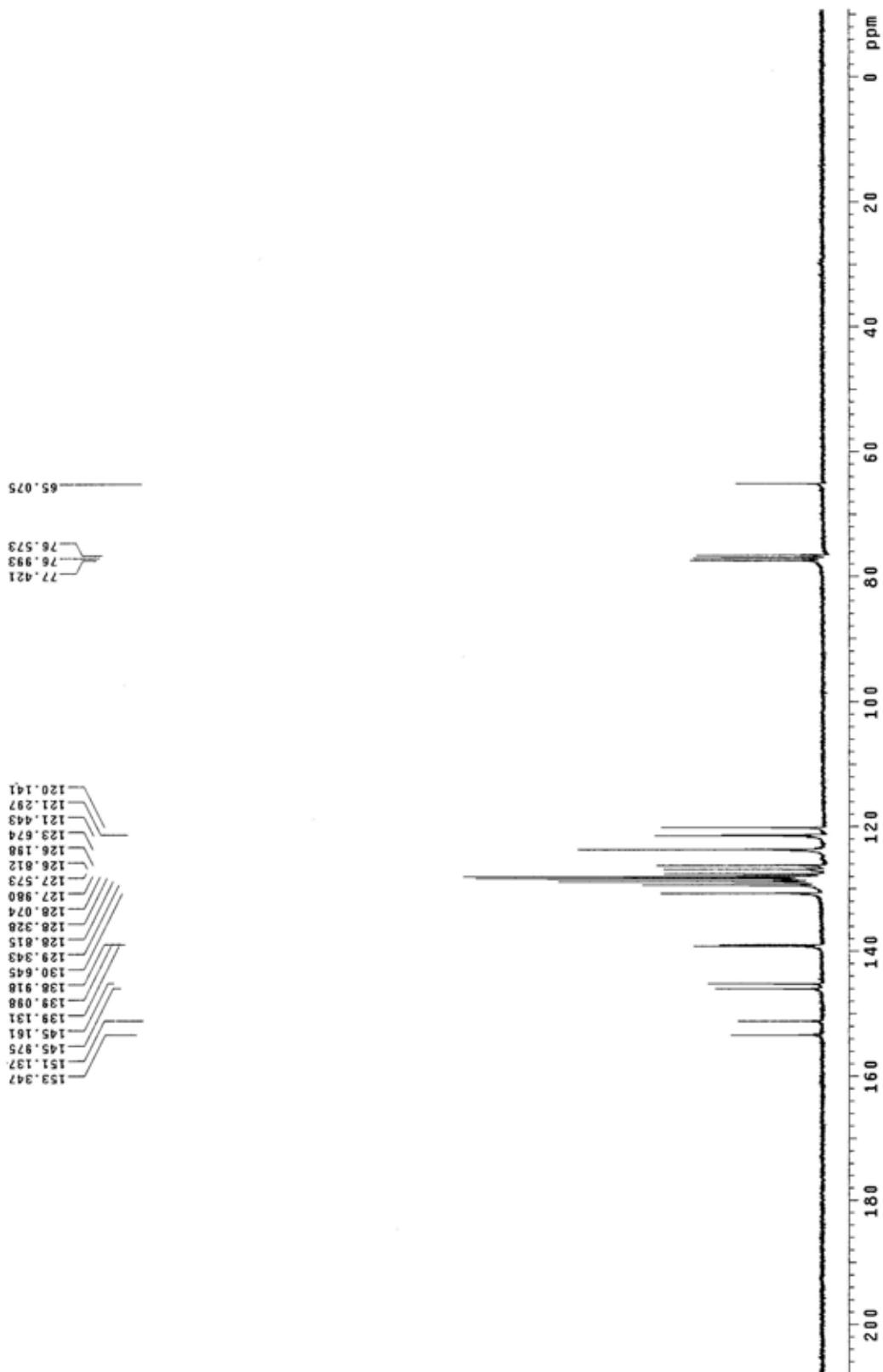
的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



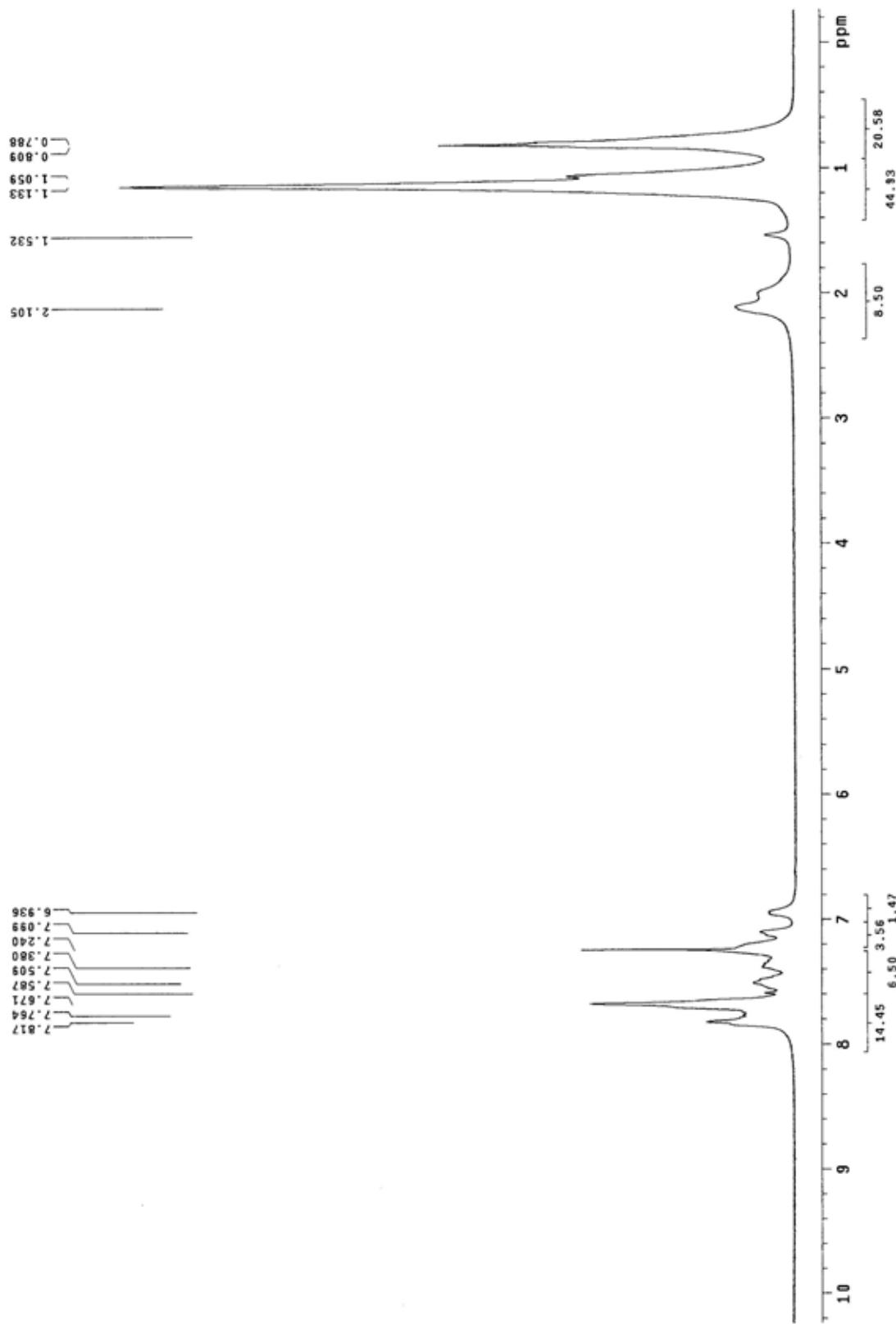
附圖 29. Tris[4-(2-bromo-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-phenyl]-amine, 化合物B3

的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖

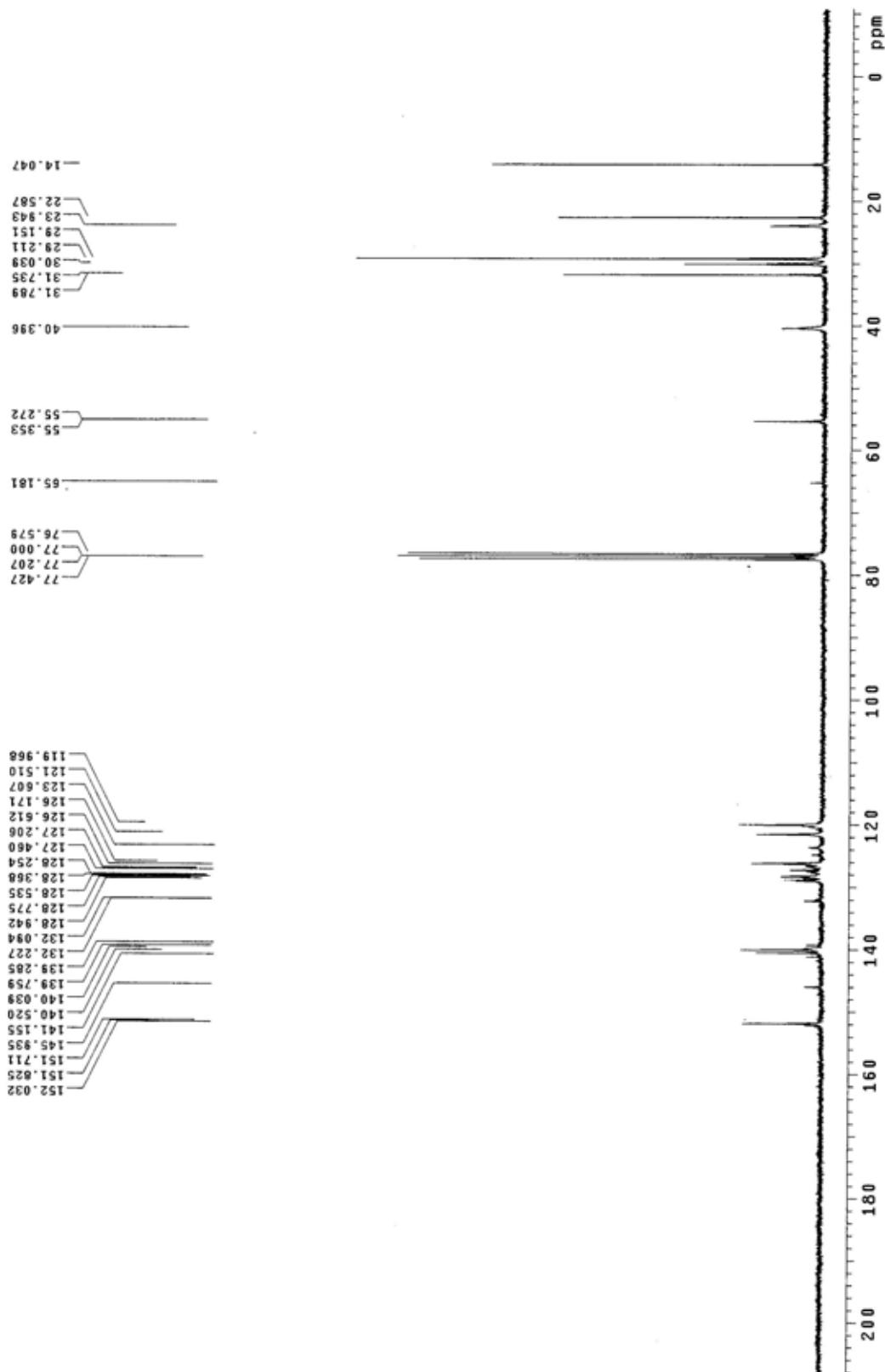
附圖 30. Tris-[4-(2-bromo-9-phenyl-9-y)-phenyl]-amine , 化合物 B3



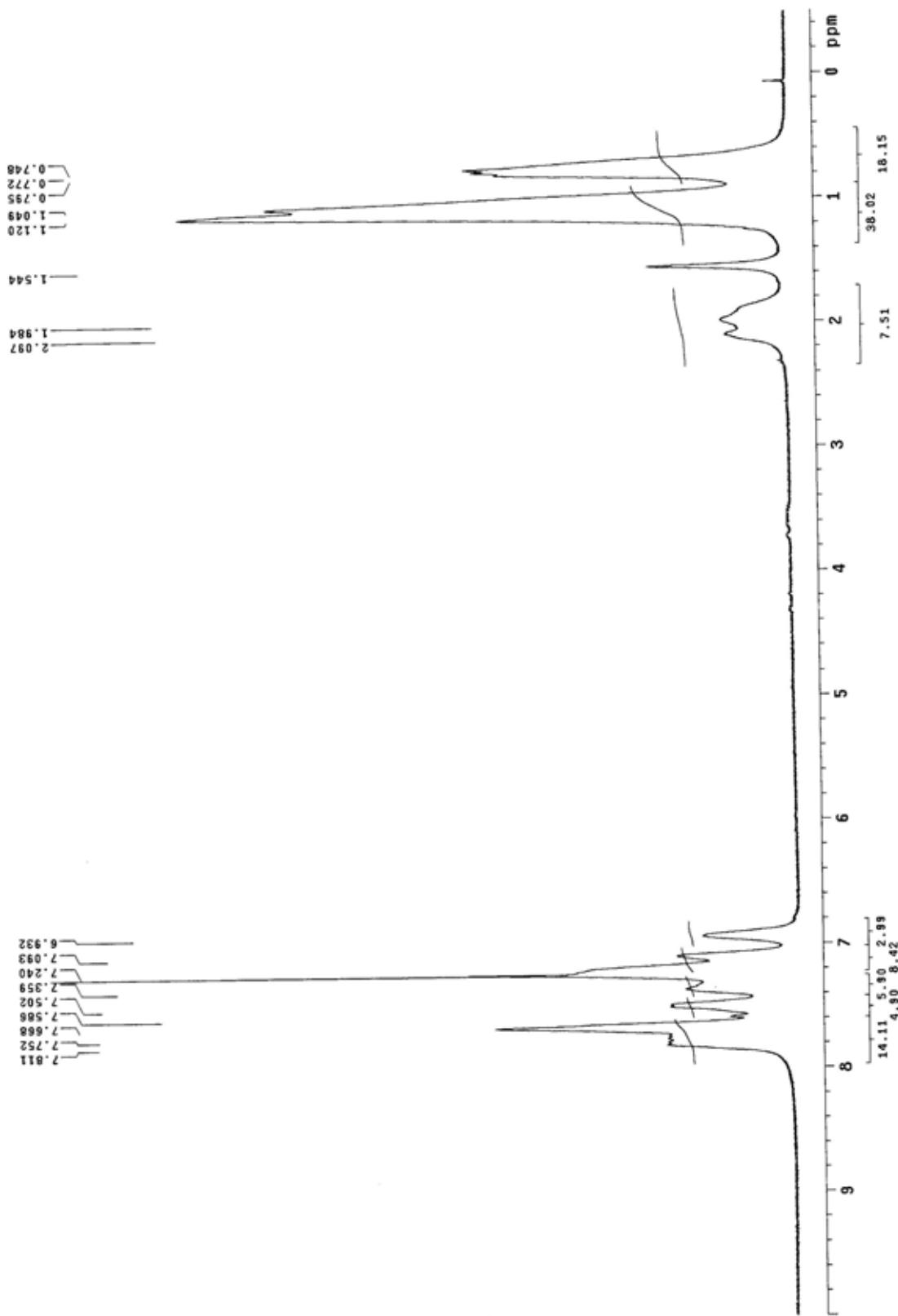
附圖 31. Hy-10 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



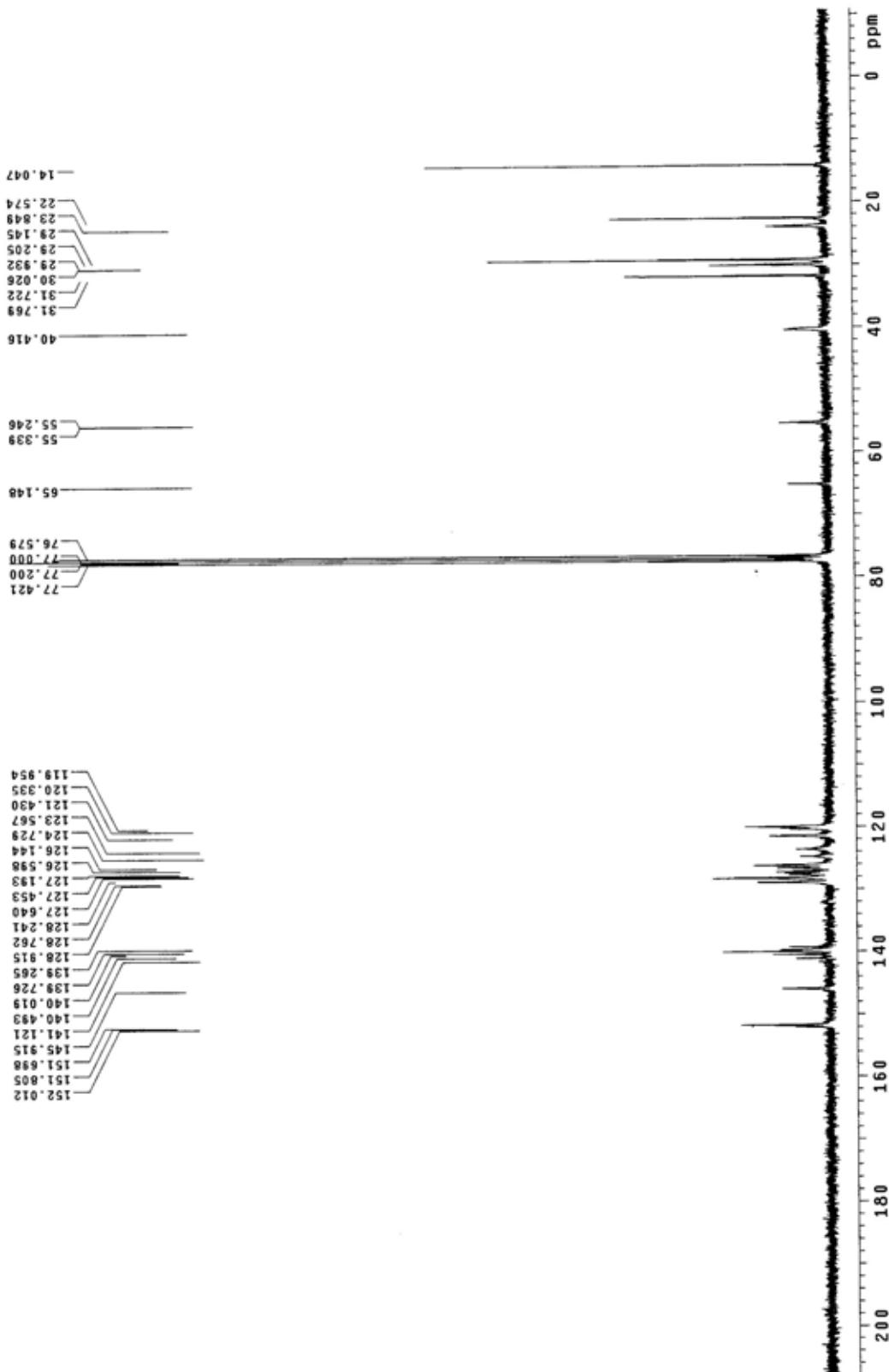
附圖 32. Hy-10 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



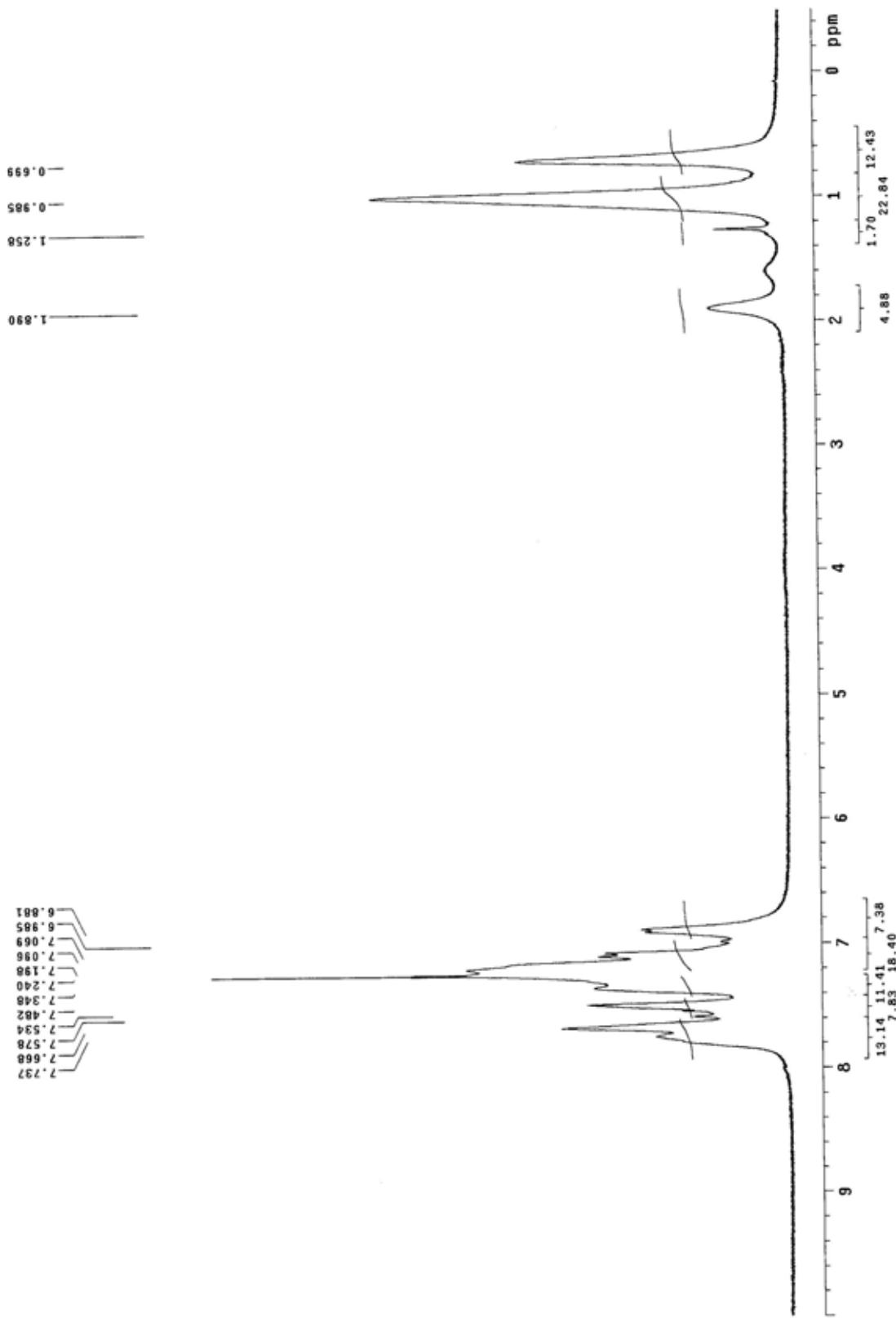
附圖 33. Hy-20 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



附圖 34. Hy-20 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



附圖 35. Hy-50 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



附圖 36. Hy-50 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖

