

## 第三章 結果與討論

### 3.1 單體 G1-DPM~G3-DPM 的結構鑑定

單體 G1-DPM~G3-DPM 的合成步驟詳見 Schemes 1 及 2。由於合成步驟眾多，為提升整體產率，故先分別合成 dendrimer 與 DP-OH 後，再進行醚化反應，得到 G1-DPM~G3-DPM。

結構鑑定方式如下說明：

附圖 1 為 G1-DPM 的  $^1\text{H-NMR}$  圖譜，結構特徵為  $\delta = 6.8\sim 7.6\text{ppm}$  間之分裂情形， $\delta = 5.8$  之多重峰訊號為 dendrimer 上長碳鏈末端之雙鍵官能基的氫訊號， $\delta = 5.2$  為 DP-OH 與 dendrimer 相連接之碳上的氫訊號， $\delta = 4.8\sim 5$  為 dendrimer 中長碳鏈與雙鍵相連接之碳上氫訊號， $\delta = 4.2$  為 DP 上  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  之氫訊號， $\delta = 3.9$  為 dendrimer 中長碳鏈與苯環相連接之碳上氫訊號， $\delta = 1\sim 2$  為長碳鏈上之氫訊號。單體 G2-DPM 與 G3-DPM 分裂情形與 G1-DPM 相似（見附圖 2、3）。

附圖 4 為 G1-DPM 的  $^{13}\text{C-NMR}$  圖譜，特徵為在  $\delta = 100\sim 160$  為苯環之碳訊號。 $\delta = 70$  為連接苯環與 dendrimer 之碳訊號， $\delta = 68$  為連接長碳鏈與 dendrimer 之碳訊號，而末端雙鍵之碳訊號分別位於  $\delta = 114$  與  $139$ ，混雜於苯環之碳訊號中。而 G2-DPM 與 G3-DPM 分裂情形與 G1-DPM 相似（見附圖 5、6）。

附圖 7 為 G1-DPM 的 MALDI-TOF 圖譜，分子峰為 858，其中 706、554 為 dendrimer 末端長碳鏈斷裂之訊號，而 432 為 dendrimer 苯環斷裂之訊號，353、247 為 Br 斷裂之訊號，確認符合結構。而 G2-DPM 與 G3-DPM 情形與 G1-DPM 相似（見附圖 8、9）。

## 3.2 聚合物的合成與鑑定

### 3.2.1 聚合物的合成

本實驗中採用 Gilch route 的聚合方式，若所有單體為 1 當量，則加入 12 倍當量鹼 *t*-BuOK 在氬氣下進行聚合反應，利用調整單體的反應濃度來控制分子量的大小。而在鹼的用量方面，為了使單體能更完全的反應，故加入多量的鹼，以期能合成出有足夠分子量且 Cl 或 Br 脫去完全的聚合物。聚合完畢後，加入 end-cap 終止聚合，再逐滴滴入甲醇中以洗去反應時所加入之過量 *t*-BuOK，而後利用半透膜進行透析純化之。

有關於 Gilch route 的反應機制，在文獻上有認為是 radical polymerization，也有認為是進行 anionic polymerization，但是目前並沒有確切的解釋，其反應可能機制如下圖所示：

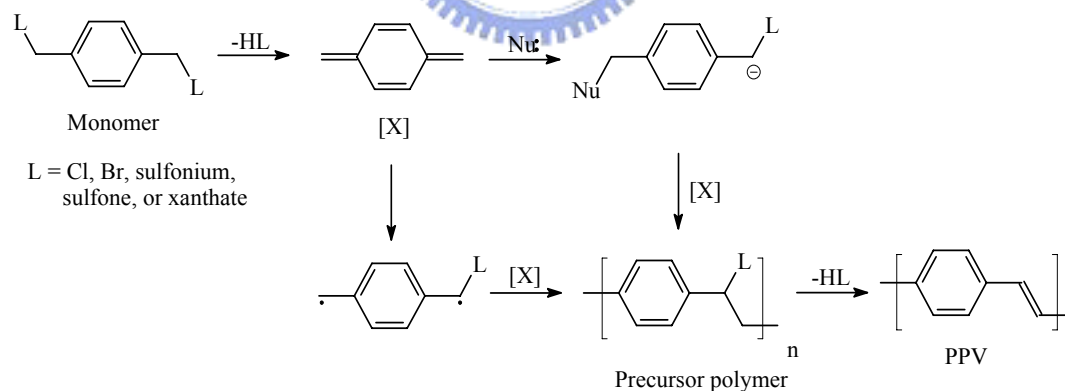


Figure 3-1. Gilch route polymerization

由於側鏈所含 dendrimer 立體障礙之影響，故無法得到較大分子量之 homopolymers 進行性質探討，故本研究中以 copolymers 形式進

行討論。

### 3.2.2 聚合物的鑑定

由聚合物  $^1\text{H-NMR}$  圖譜(如附圖 10~21)中可看出,所有之 polymers 中均有 Gn-DPM 之存在,特徵峰  $\delta = 6.4$ 、 $6.5$  為 dendrimer 上苯環氫之訊號, $\delta = 5.8$  為末端長碳鏈雙鍵訊號, $\delta = 4.8\sim 5.2$  為連結氧與苯環碳上之氫訊號, $\delta = 4.9$  為連結長碳鏈與 dendrimer 之碳上氫訊號。藉由這些特徵峰,可以確認 Gn-DPM 之存在。表示雖然含有 dendrimer 側鏈之 DP-PPV 系列分子存在著較大的立體障礙,但在聚合時仍能以一定比例參與聚合,而不會有太大的選擇性發生,造成 polymer 中只含有少量 Gn-DPM 而對整體性質影響不明顯。在 P1~P6 系列中,藉由幾個特徵峰之積分值比例,可看出 dendrimer 側鏈含量在 polymer 中呈現漸減的趨勢,與聚合時所加入之單體世代以及單體總量呈現相同的趨勢,故之後的討論將以聚合時所加入之單體量,代表 polymer 中所含 dendrimer 側鏈比例進行討論與比較。

而 P7~P12 系列中,亦具有如上之 dendrimer 之特徵峰存在,而由於其所共聚之不同單體差別僅止於碳鏈部分,故  $^1\text{H-NMR}$  圖譜上未見有明顯差異。

### 3.3 GPC 量測

由於高分子的各項性質和分子量大小有密切的關係,故藉由 GPC 的量測,可得到一個相對於標準品的相對分子量。在此所用之標準品為 polystyrene, THF 為沖提液,流速為  $1\text{mL}/\text{min}$ ,樣品注入量為  $100\mu\text{L}$ 。樣品配製濃度為  $2\text{mg}/1\text{mL}$ ,超音波震盪使其完全溶解後,再以  $0.22\ \mu\text{m}$  的 Teflon 分子過濾板進行過濾。P1~P12 測量結果如下 Table

3-1.所示:

Polymer	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (PDI)
P1 (G3-DP-PPV-40%)	293,300	150,200	1.95
P2 (G3-DP-PPV-20%)	384,900	197,500	1.94
P3 (G2-DP-PPV-40%)	408,700	246,800	1.65
P4 (G2-DP-PPV-20%)	450,200	216,500	2.07
P5 (G1-DP-PPV-40%)	438,400	259,600	1.68
P6 (G1-DP-PPV-20%)	338,500	251,600	1.34
P7 [G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)]	184,100	174,200	1.05
P8 [G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]	170,700	147,100	1.16
P9 [G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]	227,900	157,300	1.44
P10 [G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]	136,400	104,500	1.36
P11 [G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]	158,300	116,500	1.35
P12 [G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]	169,300	103,600	1.63

**Table 3-1. Molecular weights and molecular weight distributions of polymers P1~P12**

其中  $\overline{M}_w$  為重量平均分子量， $\overline{M}_n$  為數目平均分子量， $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  (polydispersity; PDI) 用以表示分子量分布的寬度。

在 P1~P6 中，可發現隨著 dendrimer 之世代以及含量增加， $\overline{M}_n$  呈現遞減的狀態 (251600 → 150200)，乃由於 dendrimer 側鏈之立體障礙增加所造成之聚合較為不易之情形。

由於 P7~P12 中選擇了 G3-DPM 為聚合之主體，搭配不同單體與比例所進行之聚合，dendrimer 之含量較 P1~P6 為多，立體障礙增加，故分子量有減少之情形 (100,000~170,000)。其中

[G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]由於 DMe 單體長碳鏈溶解基較少之緣故，故溶解度不佳，造成分子量較小之情形。而 [G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]、[G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]中選用了 MEH 單體，聚合出之分子量也偏小。

整體而言，本實驗所合成出之 12 個 polymers 分子量均較本實驗室之前所合成出來的系列（500,000~1,000,000）小，但分子量也有一定的程度以上（100,000~250,000），用於元件製作上，已有足夠的成膜性，同時其他性質也達適用基準以上，故為可以接受之範圍。而經過透析純化後 PDI 值也有不錯之結果（1.05~2.07），表示利用半透膜透析可以達到好的高分子純化的效果，而純化之後的高分子，其元件特性皆有相當大的改善。

### 3.4 熱性質分析



一個良好的發光材料除了色彩飽和度要足夠外，材料本身的結構穩定性也要有一定程度以上，而穩定性可細分為化學穩定性及物理穩定性。所謂化學穩定性即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂，通常發光元件在外加電壓操作下，溫度會不斷上升，若材料在低溫就發生化學鍵的斷裂，材料本質便會發生改變，進而造成元件壽命縮短；而所謂物理穩定性即材料本身是否易有規則的排列情形，而在發光元件中，材料規則的排列情形，會有局部結晶現象產生造成缺陷（defect）。高分子 P1~P12 的 TGA 及 DSC 圖譜，見附圖 22~45，而  $T_d$  及  $T_g$  值列於 Table 3-2. 中。

Polymer	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
P1 (G3-DP-PPV-40%)	339.2	115.1
P2 (G3-DP-PPV-20%)	358.5	148.0
P3 (G2-DP-PPV-40%)	363.5	145.2
P4 (G2-DP-PPV-20%)	370.3	140.0
P5 (G1-DP-PPV-40%)	377.2	147.4
P6 (G1-DP-PPV-20%)	415.5	136.7
P7 [G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)]	377.9	119.3
P8 [G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]	377.4	120.8
P9 [G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]	406.6	130.8
P10 [G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]	405.7	136.5
P11 [G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]	384.1	97.8
P12 [G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]	379.3	108.6

**Table3-2. Thermal transition and thermal degradation temperature of polymers P1~P12**

在熱穩定度方面，由 TGA 測量之。量測方式為秤取 2~10 mg 樣品，先升溫至 100°C 維持 30 分鐘，以除去樣品中可能含有之水氣，而後降溫至 50°C，再以加熱速率 10°C/min 加熱至 750°C 後。所得之時間與重量百分比之關係圖，如附圖所示。以產物 5 % 重量損失時之溫度為 T<sub>d</sub> 點。在 P1~P6 中，T<sub>d</sub> 值逐漸上升 (339~415°C)，恰好與聚合物中長碳鏈含量呈現相反趨勢。故可知末端含長碳鏈 dendrimer 導入量越多，T<sub>d</sub> 值越低。而 P7~P12 中，P9[G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]、P10 [G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)] 出現了較高的 T<sub>d</sub> 值 (406°C)，乃因 DMe 缺少長碳鏈，屬於較剛硬之結構，使得熱穩定性提高。整體而言之 T<sub>d</sub> 值約在 340°C~380°C 間，部分更達到 400°C 以

上，可說有相當的熱穩定性。

玻璃轉移溫度由 DSC 量測之，測量方式為秤取 5~10mg 樣品，先降溫至 0°C 平衡後，以加熱速率為 20°C/min 加熱至 210°C 後，以 40°C/min 降回 0°C 後，再以加熱速率為 10°C/min 加熱至 210°C 後，以 30°C/min 降回 0°C。觀察第二段加熱曲線，即可得明顯的  $T_g$  點，如附圖所示。其中 P3 (G2-DP-PPV-40%)、P4 (G2-DP-PPV-20%)、P5 (G1-DP-PPV-40%)、P6 (G1-DP-PPV-20%) 由於所含之 dendrimer 世代較低，末端長碳鏈含量較少，使得自由體積 (Free Volume) 教小，故  $T_g$  點較高 (約 140°C)；P9 [G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]、P10 [G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)] 由於含有 DMe，屬剛性結構，故  $T_g$  點較高；P11 [G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]、P12 [G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)] 由於分子量較小，故呈現出較低之  $T_g$  點 (98~109°C)。整體而言  $T_g$  點位於 98~148°C 間，符合元件使用上之需求。



### 3.5 紫外可見光譜與螢光光譜之分析

本論文所合成的聚合物 **P1~P12**，均為具有高螢光性的高分子，故以螢光儀來量測各材料的螢光性質。實驗時以個別材料之 UV-Visible 吸收光譜中的最長吸收波峰波長為激發波長，量測各材料之薄膜及其分別溶在 THF 及 Toluene 中的螢光放射光譜 (Photoluminescence, PL)，其詳細的 UV-Vis 吸收，與 PL 放射最大位置如 Table 3-3 所示，薄膜皆是以 Toluene 為溶劑，以 0.5% (w/v) 為濃度 1000 rpm/s 的速度 spin coating 在石英玻璃上，而溶液態吸收放射亦是以 Toluene 做溶劑。

Polymer	UV (nm)		PL (nm)	
	Solution	Film	Solution	Film
P1 (G3-DP-PPV-40%)	449	449	516	538
P2 (G3-DP-PPV-20%)	449	449	516	539
P3 (G2-DP-PPV-40%)	447	453	517	540
P4 (G2-DP-PPV-20%)	447	454	518	541
P5 (G1-DP-PPV-40%)	443	454	519	545
P6 (G1-DP-PPV-20%)	443	453	521	548
P7 [G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)]	454	453	533	552
P8 [G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]	466	474	545	568
P9 [G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]	460	465	536	551
P10 [G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]	465	471	545	566
P11 [G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]	446	443	528	549
P12 [G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]	476	480	549	565

**Table 3-3. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of polymer P1~P12**

P1~P6 系列為探討不同世代 dendrimer 之影響，可看出其 UV、PL 之吸收或放射波長並未有明顯差異，乃因導入之末端含長碳鏈 dendrimer 基團並未參與主鏈共振，其上又未帶有特殊推拉電子基團，故不改變 polymer 能階位置而影響放射或吸收波長。在 UV 吸收光譜中，可發現 P1 (G3-DP-PPV-40%)、P2 (G3-DP-PPV-20%) 無論在溶液狀態或是薄膜態時之吸收波長均為 449 nm，顯示高分子鏈在加入 G3-DPM 單體時，在溶液或是薄膜態之主鏈扭曲情形相近，故 UV 吸收波長相同，而 P3 (G2-DP-PPV-40%)、P4 (G2-DP-PPV-20



%) 中，加入 G2-DPM 單體時，溶液與薄膜態之主鏈扭曲情形略為不同，造成了 7 nm 之位移情形，而在 P5 (G1-DP-PPV-40%)、P6 (G1-DP-PPV-20%) 中，位移情形較為明顯，達到 10 nm，顯示含有 G1-DPM 高分子鏈之扭曲情形差異更為嚴重，由以上比較可知 G3-DPM 的導入，可以有效的控制高分子鏈在薄膜態之扭曲情形，使之較接近溶液態之構形。一般而言，在製成薄膜後，由於高分子在薄膜狀態時，鏈與鏈間距離較溶液態接近，堆疊情形較為緊密，造成高分子鏈能階形成簡併態 (degeneracy) 故會有紅位移的情形發生。而實驗所得之 PL 數據中，發現 P5 (G1-DP-PPV-40%)、P6 (G1-DP-PPV-20%) 中，形成薄膜態之紅位移情形分別為 27 nm 與 26 nm，而 P3 (G2-DP-PPV-40%)、P4 (G2-DP-PPV-20%) 中，紅位移情形為 23 nm，P1 (G3-DP-PPV-40%)、P2 (G3-DP-PPV-20%) 中，紅位移情形分別為 23 nm 與 22 nm。乃因導入 dendrimer 後，立體障礙增加，減少高分子鏈間堆疊情形而使得紅位移情形減小。而 P5 (G1-DP-PPV-40%)、P6 (G1-DP-PPV-20%) 之差異性較 P1 (G3-DP-PPV-40%) ~ P4 (G2-DP-PPV-20%) 為大，可見導入之 dendrimer 世代為 G1 時，還不能完全減少堆疊情形的發生，而導入世代 G2 之後，便能有效減少堆疊情形至一定程度以上，故 G2 之後差異較小。

而 P7~P12 為固定 G3-DPM 單體，搭配另外三種不同單體 (MDMO-M、DMe-M、MEH-M) 所聚合之共聚物。由於所選擇之共聚單體均為單苯環對位碳鏈之結構，故放射波長落在 540~570 nm 附近，此處改變共聚單體種類及含量對放射波長之影響較為顯著 (可達 20 nm)，不似 P1~P6 中只有 10 nm 之差異，故可知在不影響光色之前提下，欲減少高分子鏈間堆疊效應之產生，導入合適世代的 dendrimer 是不錯的選擇。P1~P12 之 UV-PL 光譜如 Figure 3-2.~Figure 3-13. 所示：

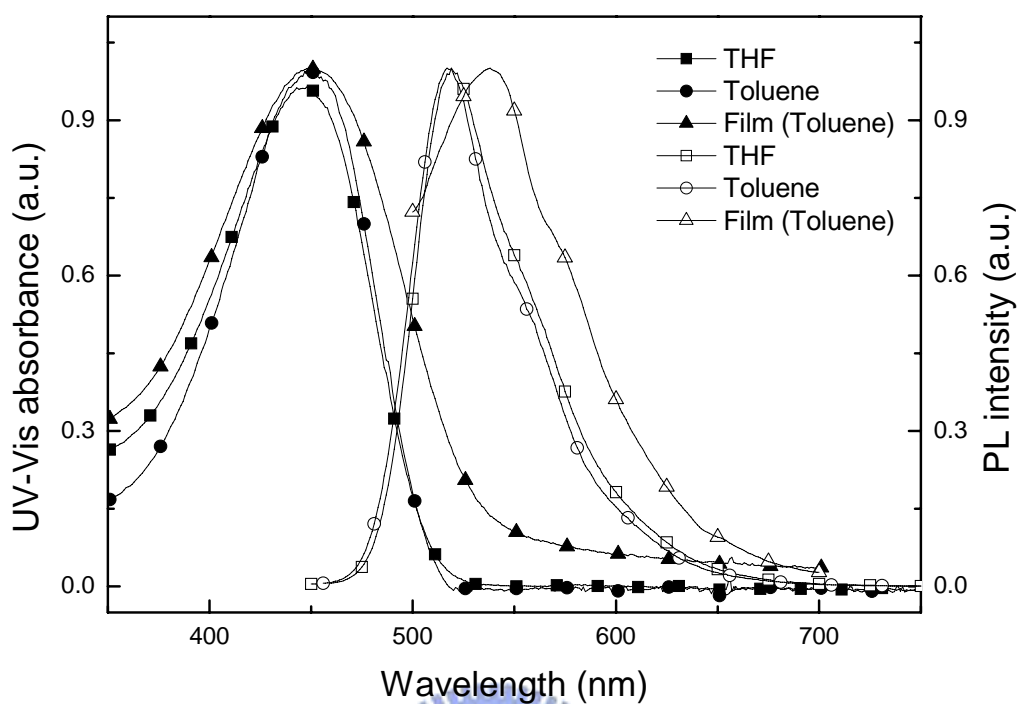


Figure 3-2. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P1 ( G3-DP-PPV-40% )

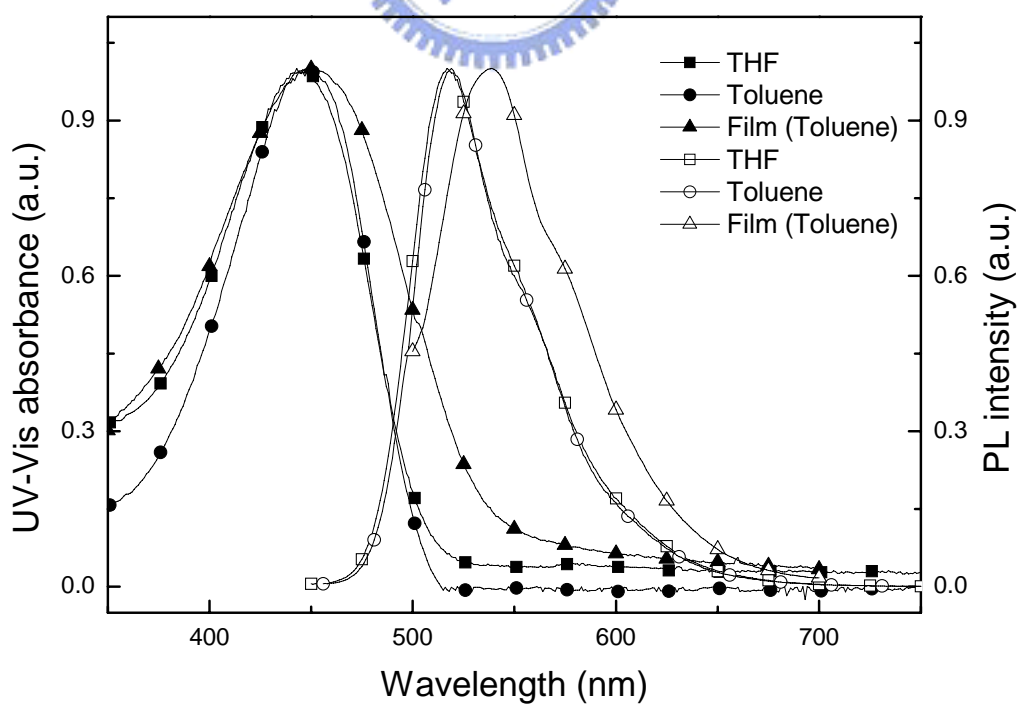


Figure 3-3. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P2 ( G3-DP-PPV-20% )

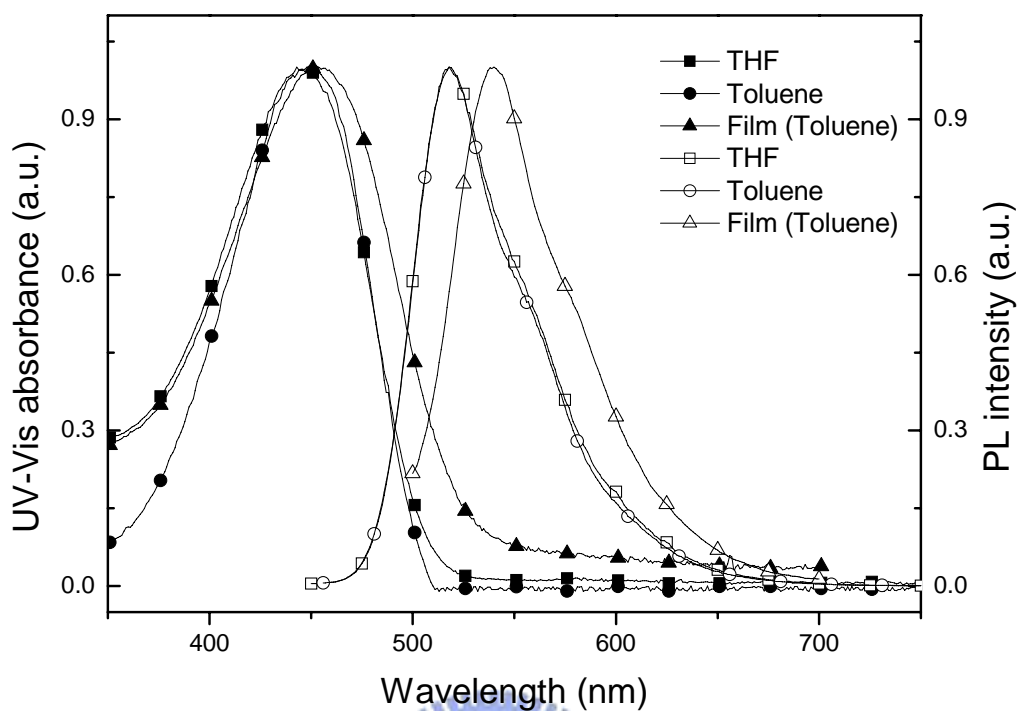


Figure 3-4. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P3 ( G2-DP-PPV-40% )

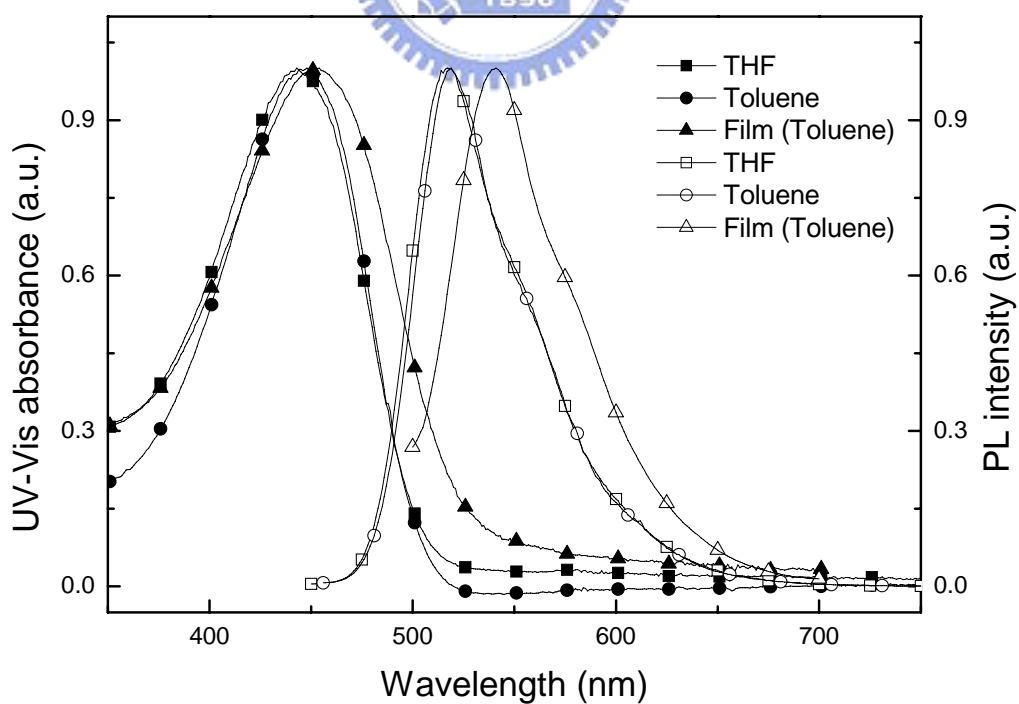


Figure 3-5. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P4 ( G2-DP-PPV-20% )

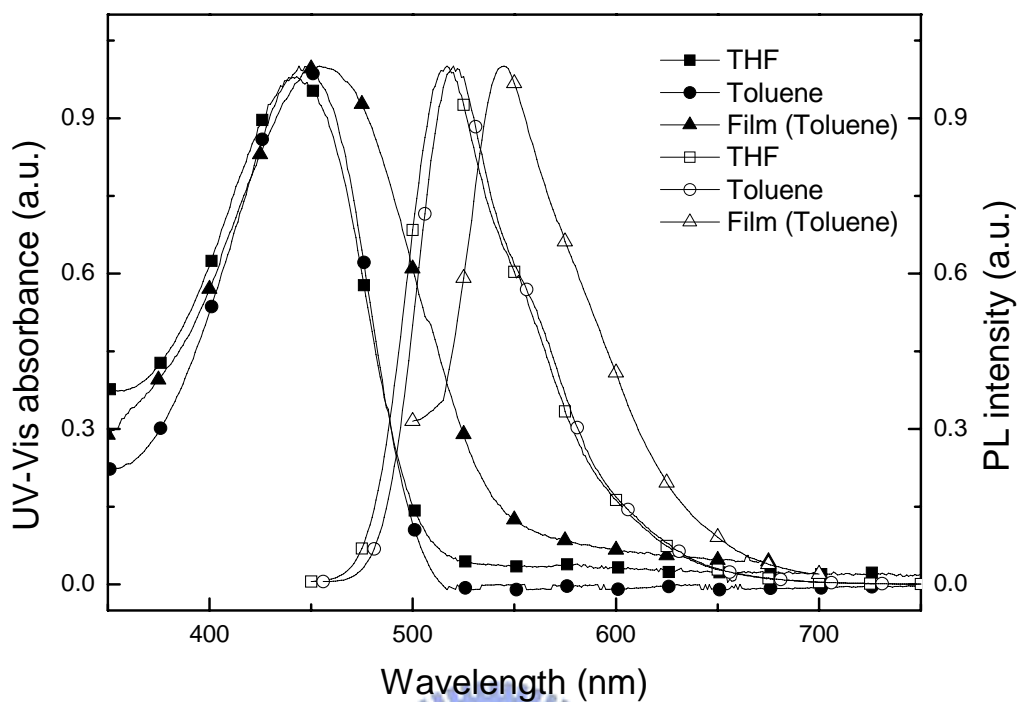


Figure 3-6. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P5 ( G1-DP-PPV-40% )

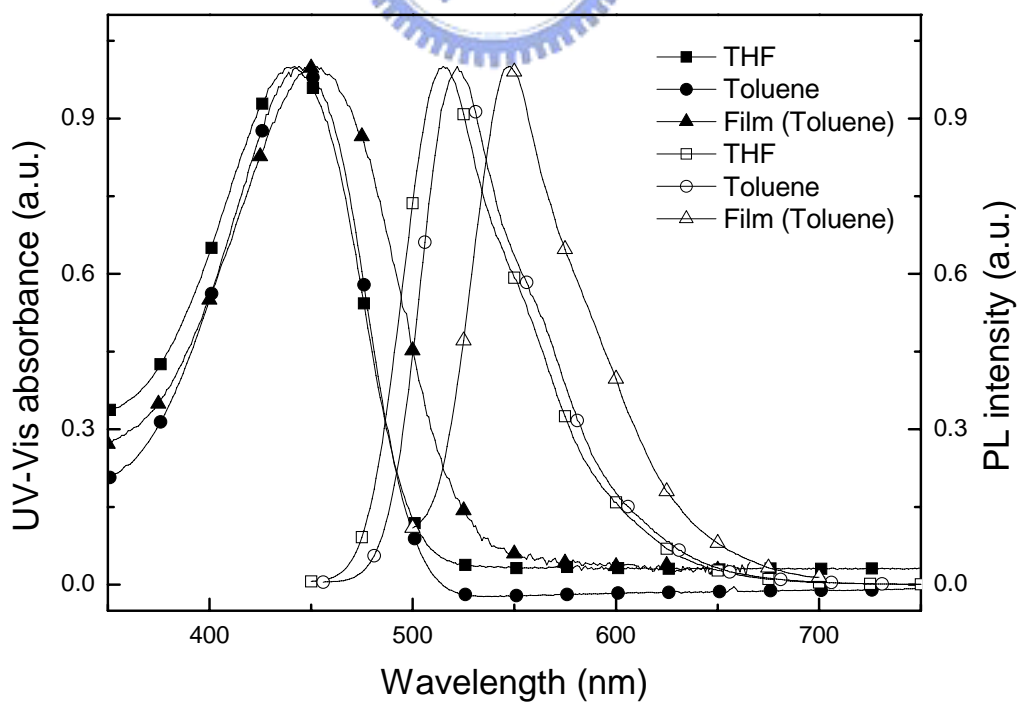


Figure 3-7. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P6 ( G1-DP-PPV-20% )

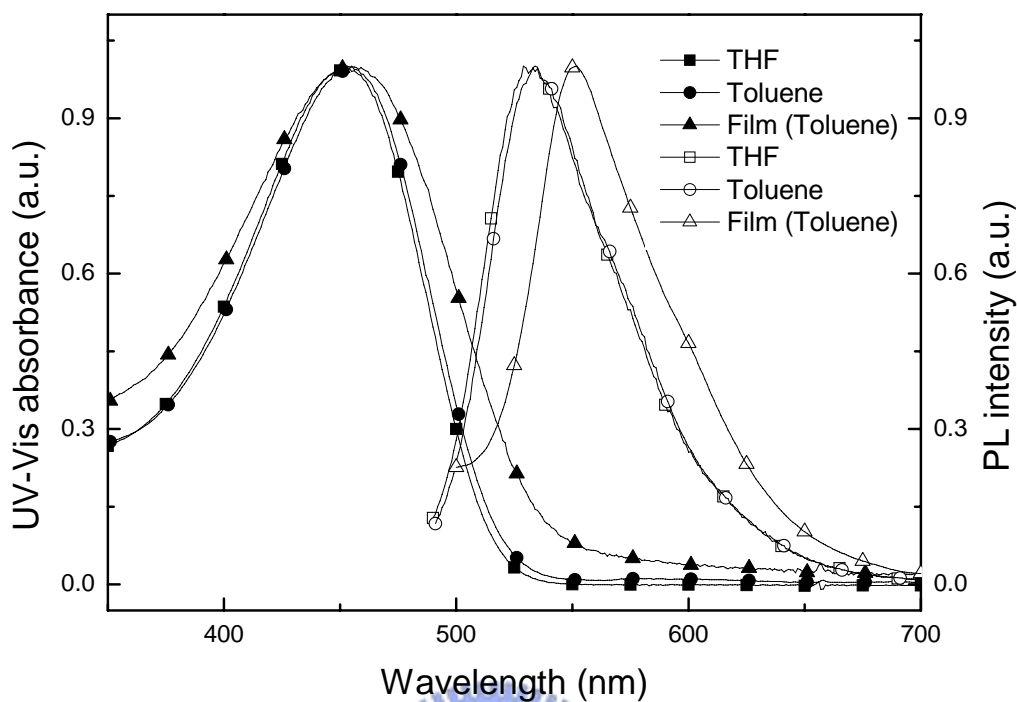


Figure 3-8. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P7 [G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)]

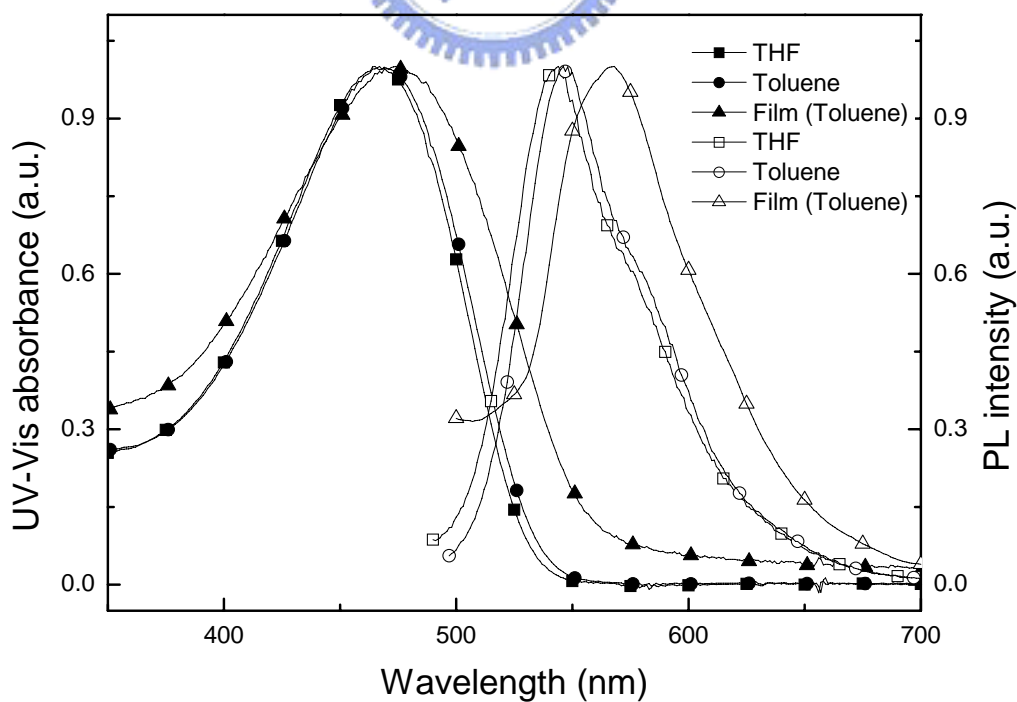


Figure 3-9. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P8 [G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]

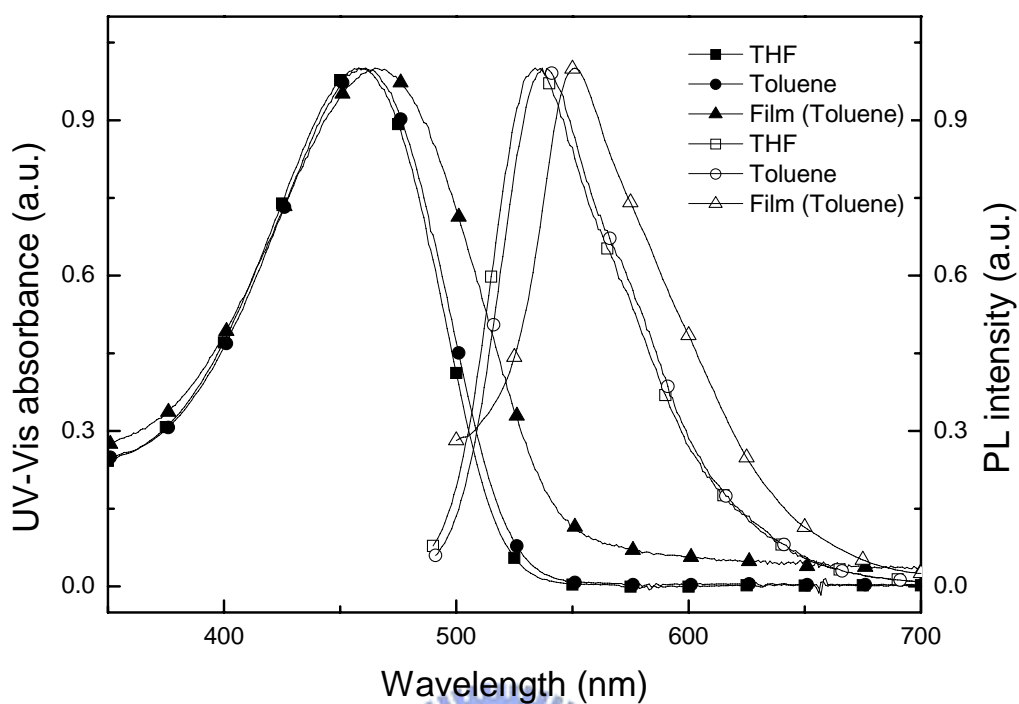


Figure 3-10. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P9[G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]

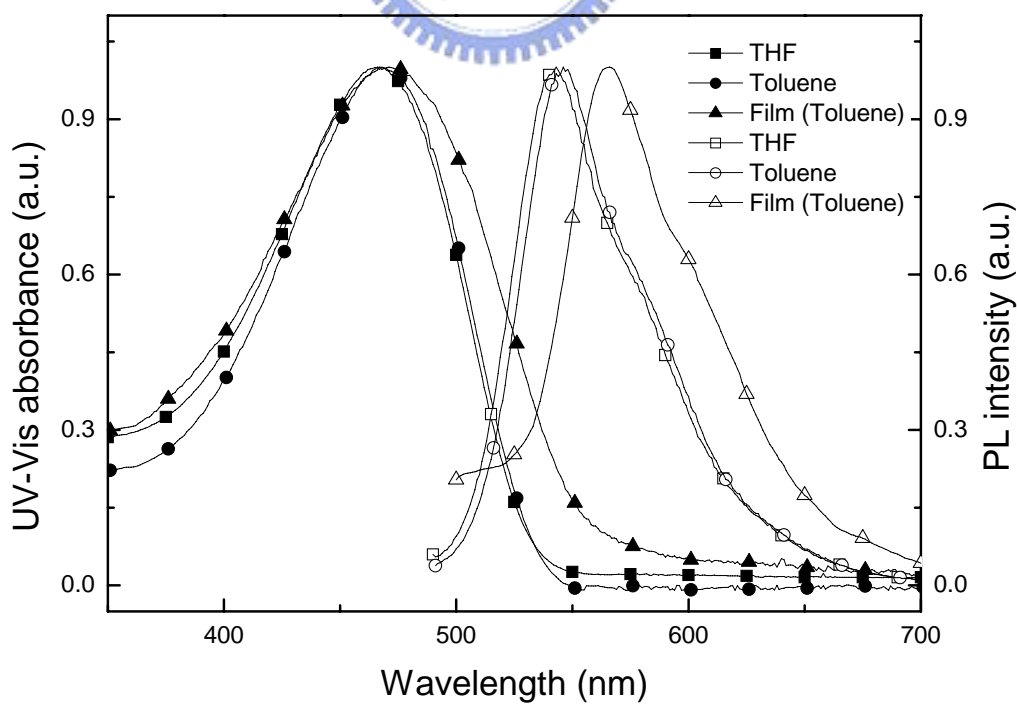


Figure 3-11. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P10[G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]

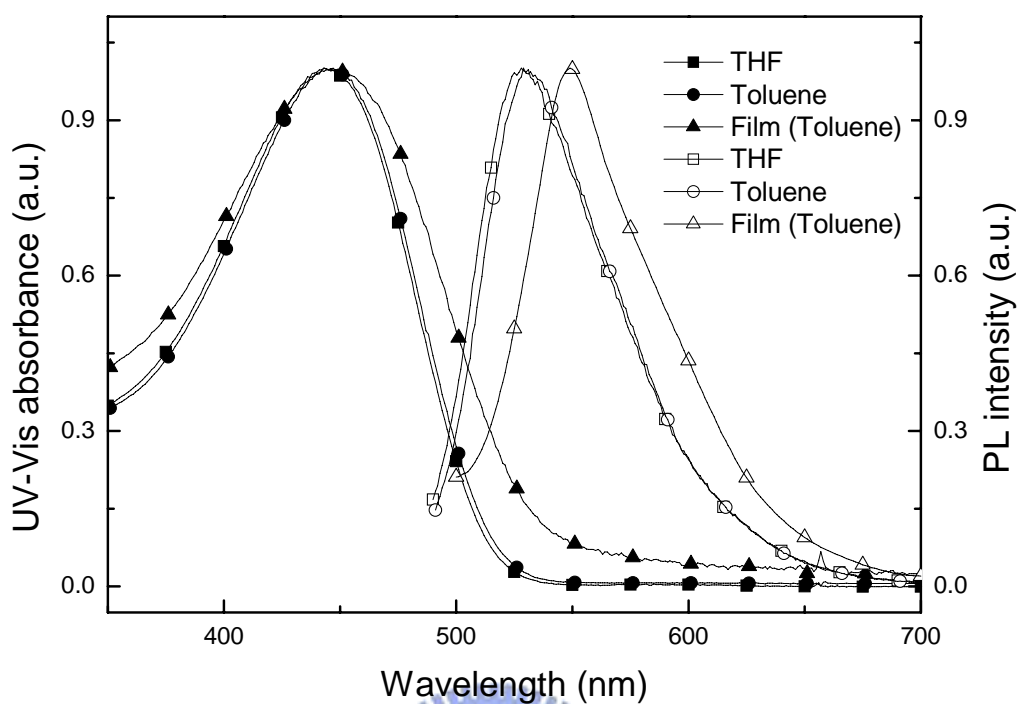


Figure 3-12. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P11[G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]

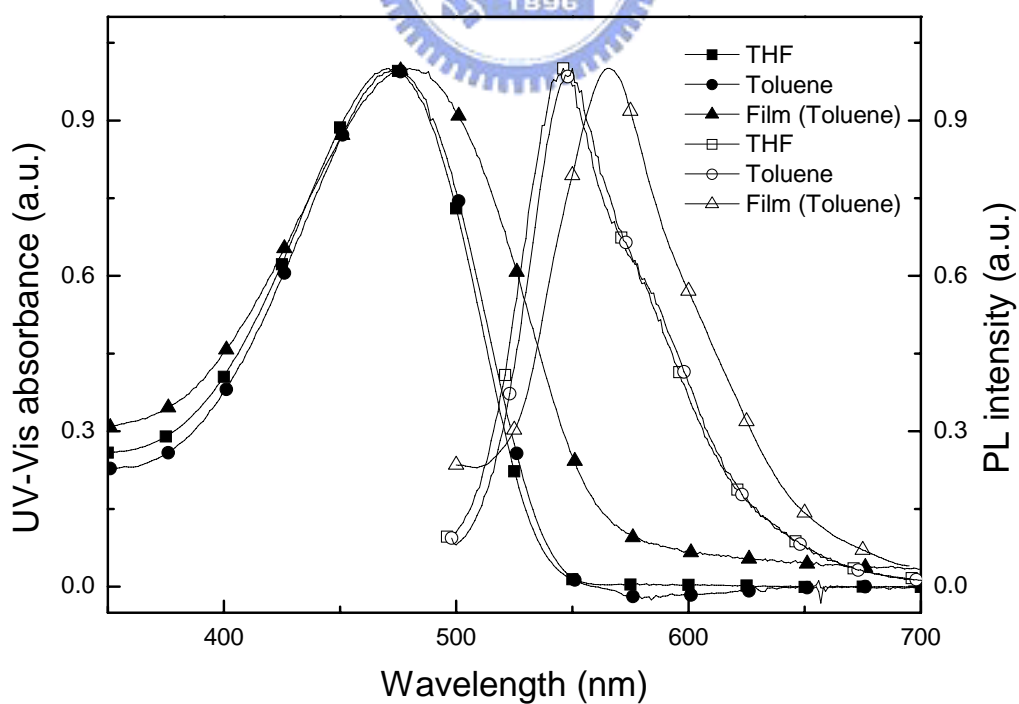


Figure 3-13. UV-visible absorption spectrum and Photoluminescence spectrum of P12[G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]

### 3.6 量子效率之分析

所謂的量子效率 (quantum yield,  $\Phi$ ) 為物質放出光子數與吸收光子數之比，一般表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitting photon}) / (\text{number of absorbed photon})$$

量子效率的量測法大約分為兩種，一種是絕對量子效率 (absolute quantum yield)，就是物質真正的量子效率，方式為利用儀器之精密量測；另一為相對量子效率 (relative quantum yield)，方式為選定已知其量子效率值之參考標準品後，選擇待測物及參考標準品的光學密度 (optical density)、儀器各參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積值及激發波長戴入公式如下，即可求出未知物之相對量子效率。

$$\Phi_{\text{un}} = (I_{\text{sta}}/I_{\text{un}})(A_{\text{un}}/A_{\text{sta}})(\eta_{\text{un}}/\eta_{\text{sta}})^2 \Phi_{\text{sta}}$$

$\Phi_{\text{un}}$  = quantum yield of sample

$\Phi_{\text{sta}}$  = quantum yield of standard

$I_{\text{sta}}$  = the absorbance of standard

$I_{\text{un}}$  = the absorbance of sample

$A_{\text{un}}$  = the PL area of sample

$A_{\text{sta}}$  = the PL area of standard

$\eta$  = the refractive index of the solvent



本實驗中採用積分球量測絕對量子效率，量測方式為：溶液態時，調整溶液之 UV 吸收值為 0.95~1.05 後，先以該 UV 吸收波長量測純溶劑時之 PL 激發光面積 ( $A_1$ )，而後以相同激發波長量測樣品之激發光面積 ( $A_2$ ) 與放射光面積 ( $A_3$ )，計算如下：

$$\text{量子效率} (\Phi) = A_3 / (A_1 - A_2)$$

而薄膜態時，樣品配置方式為以 Toluene 為溶劑，以 0.5 % (w/v) 為濃度 1000 rpm/s 的速度 spin coating 在石英玻璃上進行量測。同樣以該薄膜之 UV 吸收波長先進行激發乾淨石英玻璃得激發光面積

( $A_1$ )，而後以相同激發波長量測樣品之激發光面積 ( $A_2$ ) 與放射光面積 ( $A_3$ )，計算得量子效率。

P1~P12 之量子效率如 Table 3-4. 所示：

Polymer	$\Phi$ (Toluene)(%)	$\Phi$ (Film)(%)
P1 (G3-DP-PPV-40%)	81.20%	50.38%
P2 (G3-DP-PPV-20%)	70.14%	39.59%
P3 (G2-DP-PPV-40%)	68.30%	37.48%
P4 (G2-DP-PPV-20%)	56.05%	37.74%
P5 (G1-DP-PPV-40%)	59.92%	24.91%
P6 (G1-DP-PPV-20%)	29.44%	14.93%

P7	[G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)]	75.48%	45.55%
P8	[G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]	39.54%	28.19%
P9	[G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]	52.41%	22.83%
P10	[G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]	16.22%	10.83%
P11	[G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]	39.26%	22.64%
P12	[G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]	26.11%	17.85%

**Table 3-4. Quantum yield of polymer P1~P12**

由量子效率的量測可知在薄膜態時，由於共軛主鏈發生堆疊現象 (aggregation)，產生自我淬熄 (self-quenching) 現象，衰減了原本會產生的發光現象，故量子效率相對溶液態為低<sup>[58]</sup>，而加入了 dendrimer 側鏈後，由於其巨大的立體障礙使得堆疊狀態減小，故量子效率得以提升。

### 3.7 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析

為了瞭解發光材料於光激發光或電激發光過程中 HOMO 及 LUMO 等能帶的高低關係，故以循環伏安計量 (CV) 分析之，實驗方式如下：

以 0.1M 之 Tetra-n-butylammonium (  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}.\text{PF}_6$  )

acetonitrile 溶液為電解質，Ag/Ag<sup>+</sup>為參考電極，鉑棒為對應電極，樣品溶於 THF 後均勻塗佈於鉑片上作為工作電極，而以 ferrocene/ferrocenium (Fe/Fe<sup>+</sup>) 為內參考電位。量測時以 50 mV/sec 之掃描速率掃描並紀錄其氧化還原曲線。

由於發光材料之能帶結構會直接影響其 PL 及 EL 的光色，故這一方面的數據亦是評估發光材料的一項重要指標。對於發光材料之電子游離能( Ionization potential, IP )與電子親和力( Electronic affinity, EA )數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料 IP、EA 及能隙( Energy gap, E<sub>g</sub>)的標準表示法如下：

$$| \text{HOMO} | = 4.4 + E_{\text{ox,onset}} = \text{IP}$$

$$| \text{LUMO} | = 4.4 + E_{\text{red,onset}} = \text{EA}$$

$$E_g = \text{IP} - \text{EA}$$

其中常數 4.4 為以 ferrocene 進行校正後，相對於真空的數值。

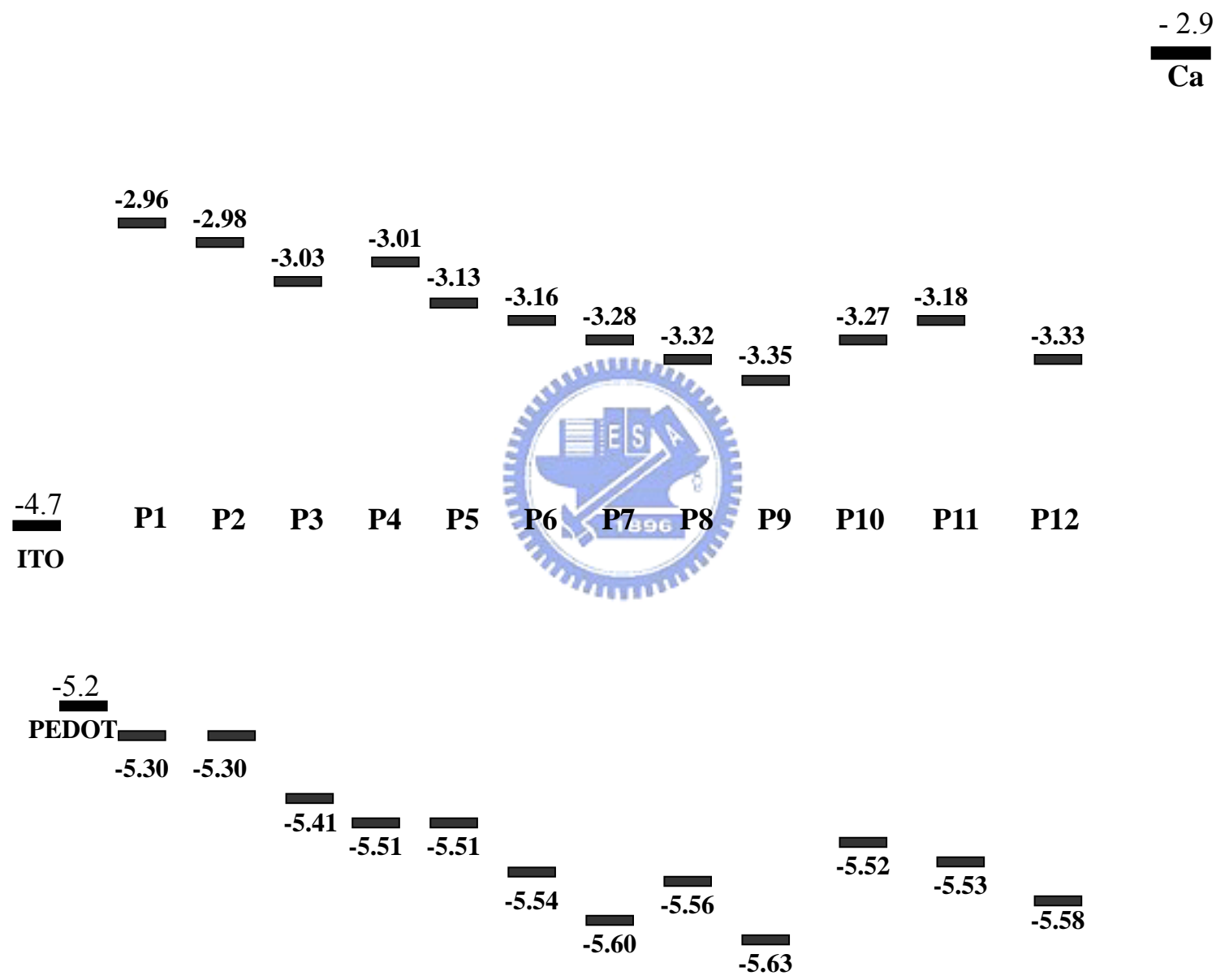
由於高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線會因為有水或其他物質的出現而變得非常雜亂，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到 EA 值，故對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-Visible 光譜中的最長波長吸收峰的起始波長(λ<sub>onset</sub>)來間接計算：

$$E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$$

其中 λ<sub>onset</sub> 單位為 nm，而所得 E<sub>g</sub> 的單位為 eV

Figure 3-14 ~ 3-26 列出 P1~P12 計算後的能帶圖（未按比例尺繪製）及 CV 圖。

-----Vacuum Level-----



**Figure 3-14. Energy-level diagram for Polymer P1~P12**

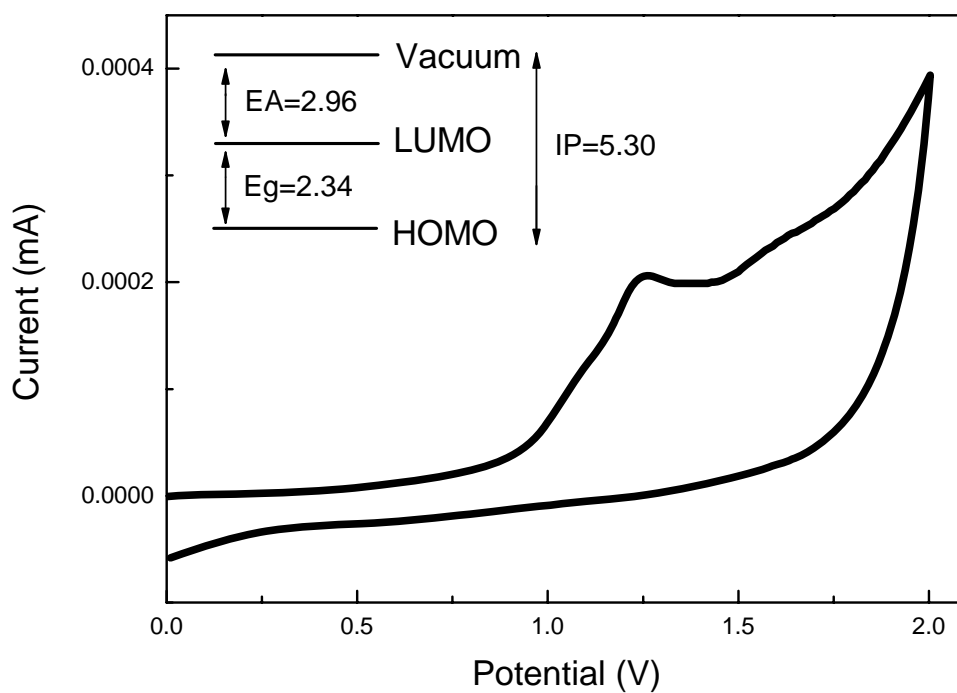


Figure 3-15. Cyclic voltammogram of P1 in film state.

Inset : Energy band diagram of P1 ( G3-DP-PPV-40% )

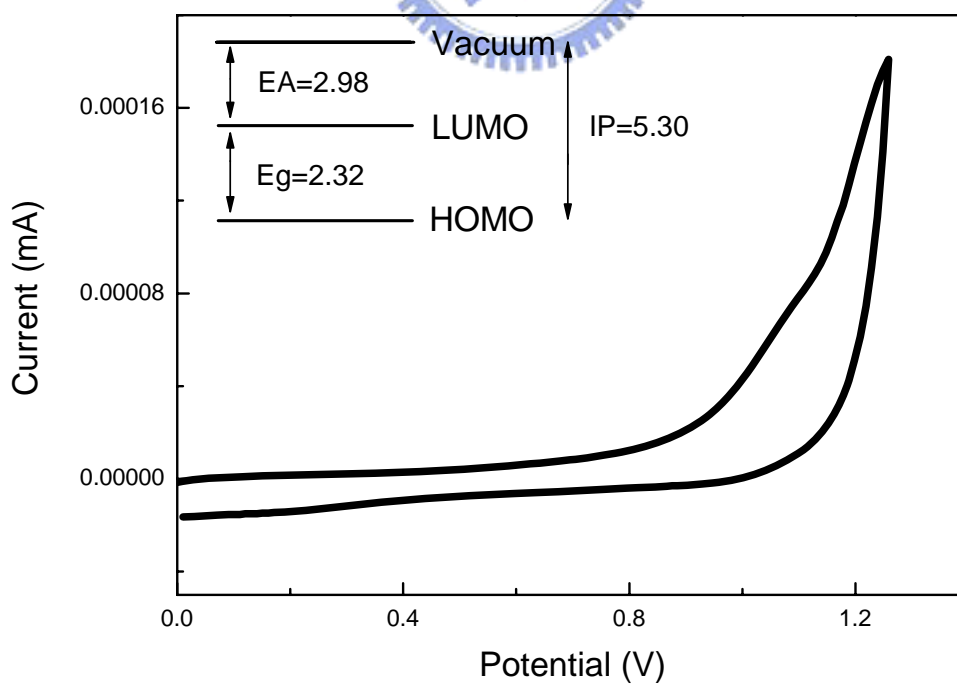


Figure 3-16. Cyclic voltammogram of P2 in film state.

Inset : Energy band diagram of P2 ( G3-DP-PPV-20% )

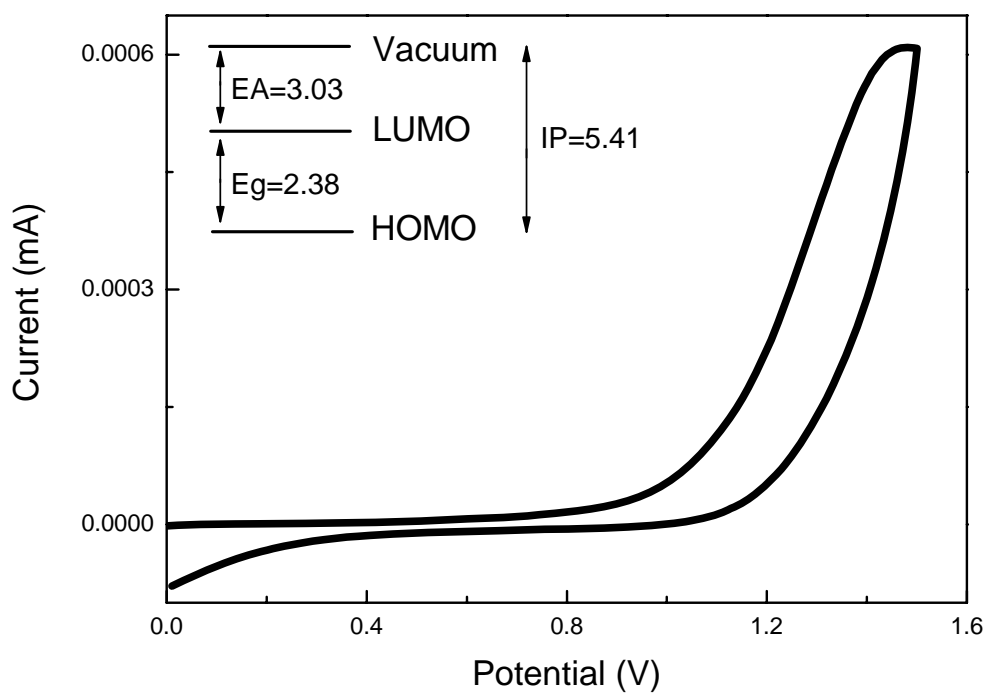


Figure 3-17. Cyclic voltammogram of P3 in film state.

Inset : Energy band diagram of P3 ( G2-DP-PPV-40% )

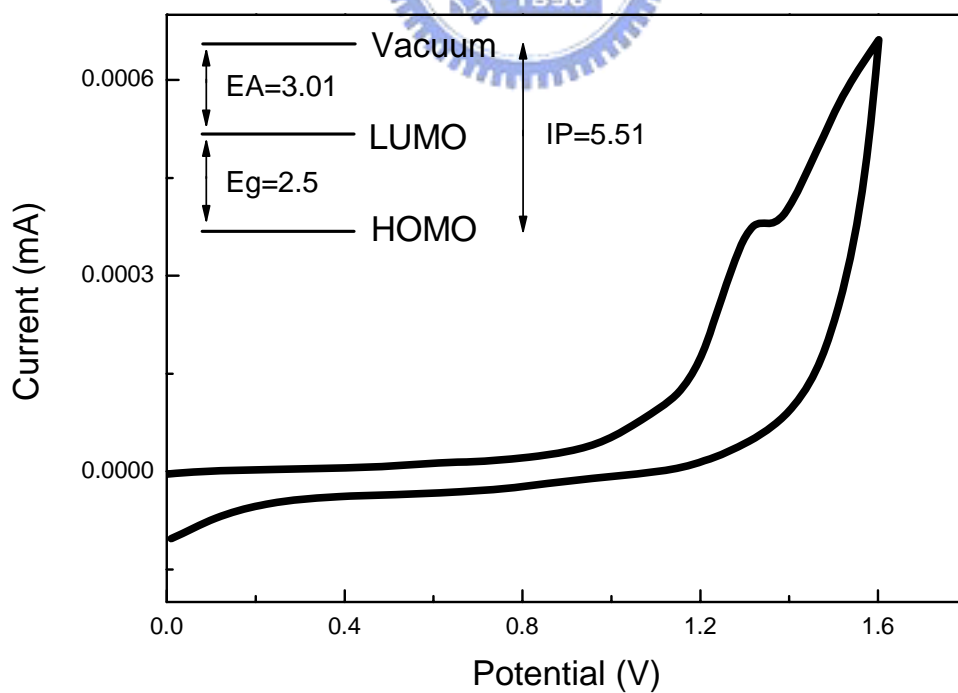


Figure 3-18. Cyclic voltammogram of P4 in film state.

Inset : Energy band diagram of P4 ( G2-DP-PPV-20% )

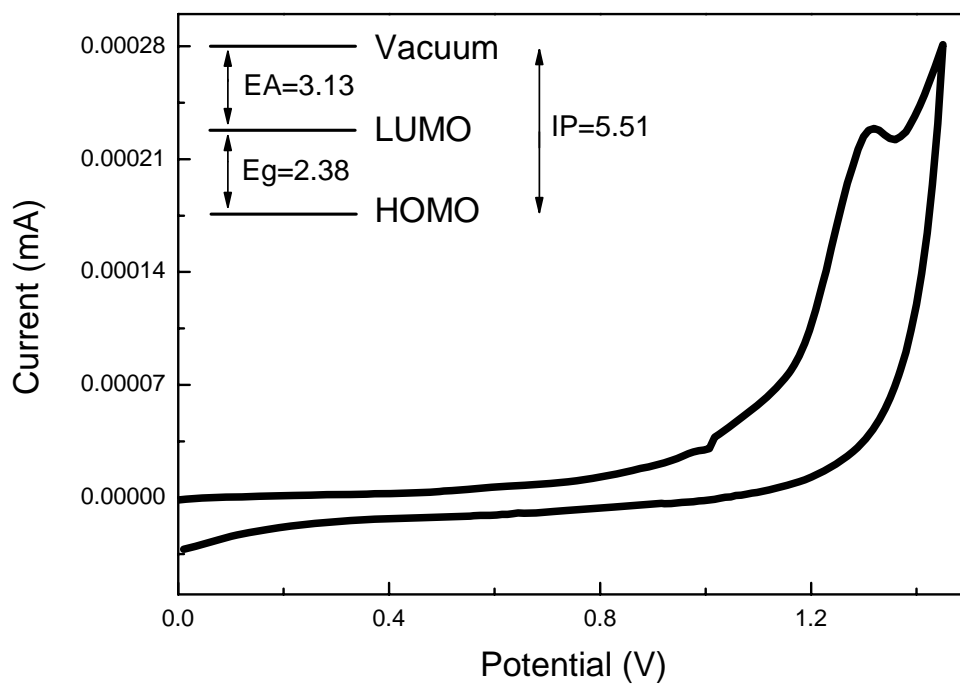


Figure 3-19. Cyclic voltammogram of P5 in film state.

Inset : Energy band diagram of P5 ( G1-DP-PPV-40% )

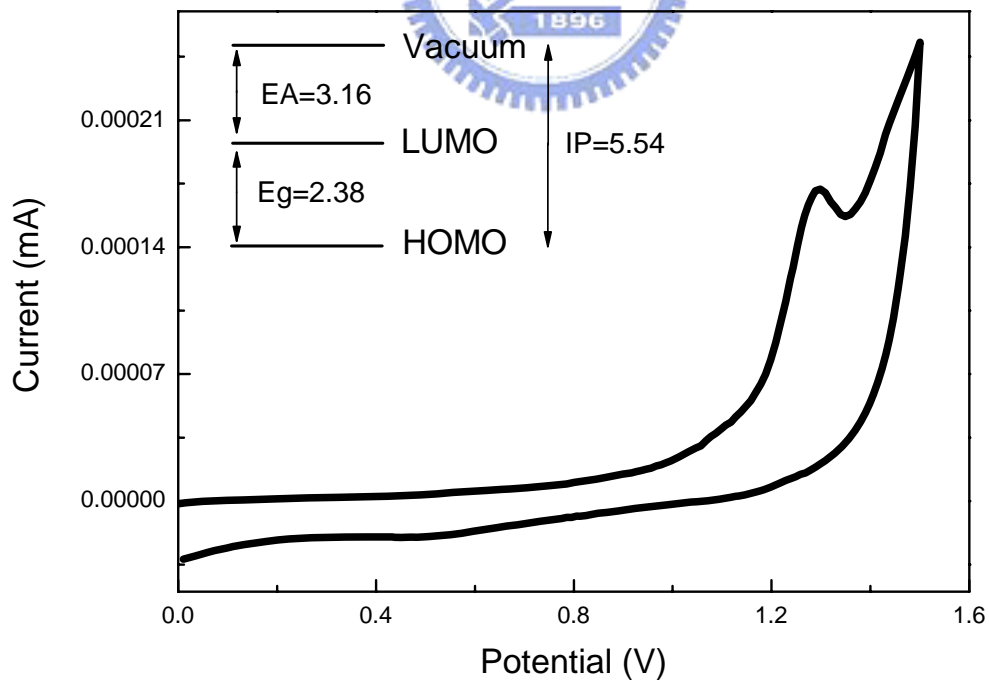


Figure 3-20. Cyclic voltammogram of P6 in film state.

Inset : Energy band diagram of P6 ( G1-DP-PPV-20% )

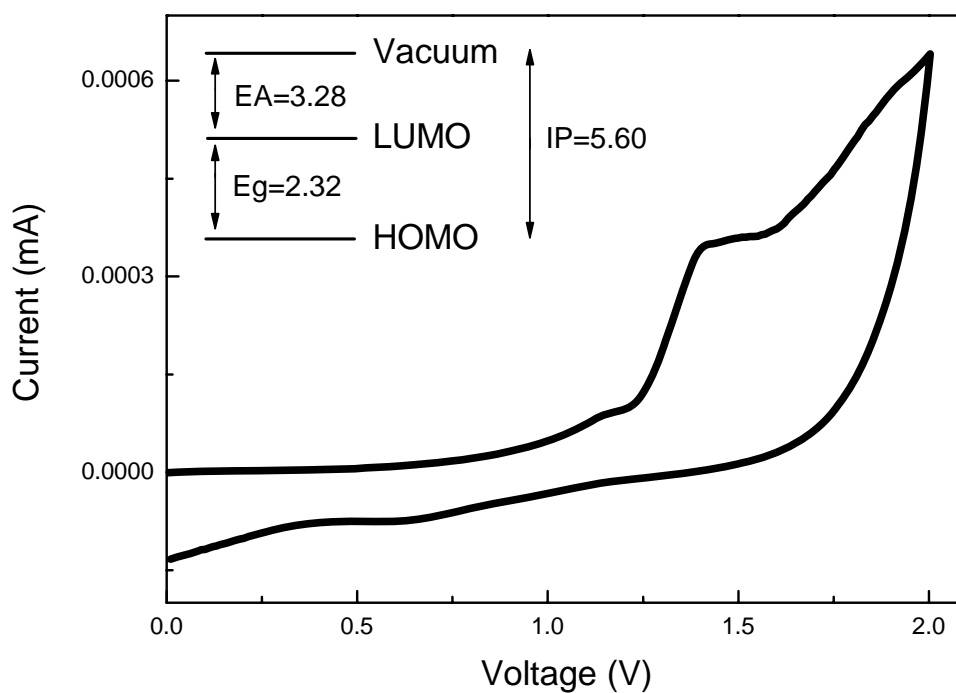


Figure 3-21. Cyclic voltammogram of P7 in film state.

Inset : Energy band diagram of P7 [G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)]

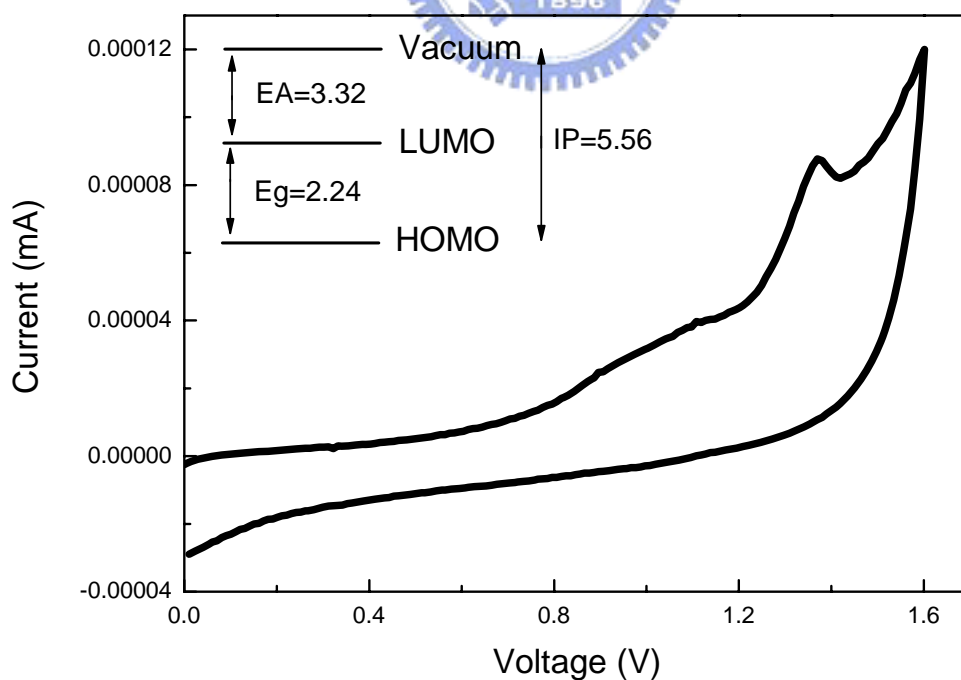


Figure 3-22. Cyclic voltammogram of P8 in film state.

Inset : Energy band diagram of P8 [G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]



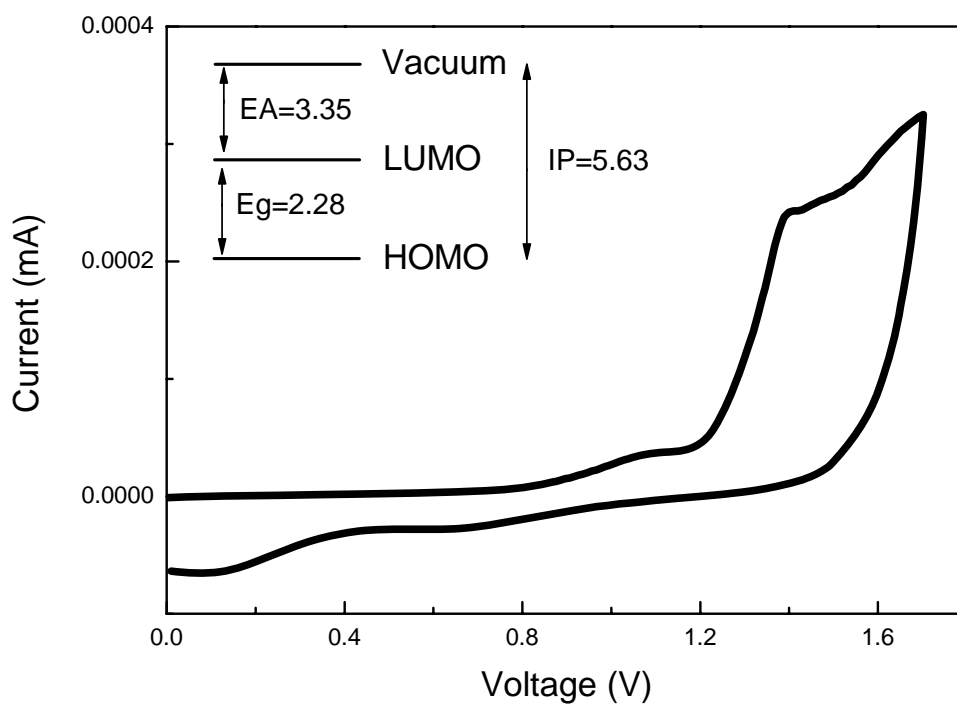


Figure 3-23. Cyclic voltammogram of P9 in film state.

Inset : Energy band diagram of P9[G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(75)]

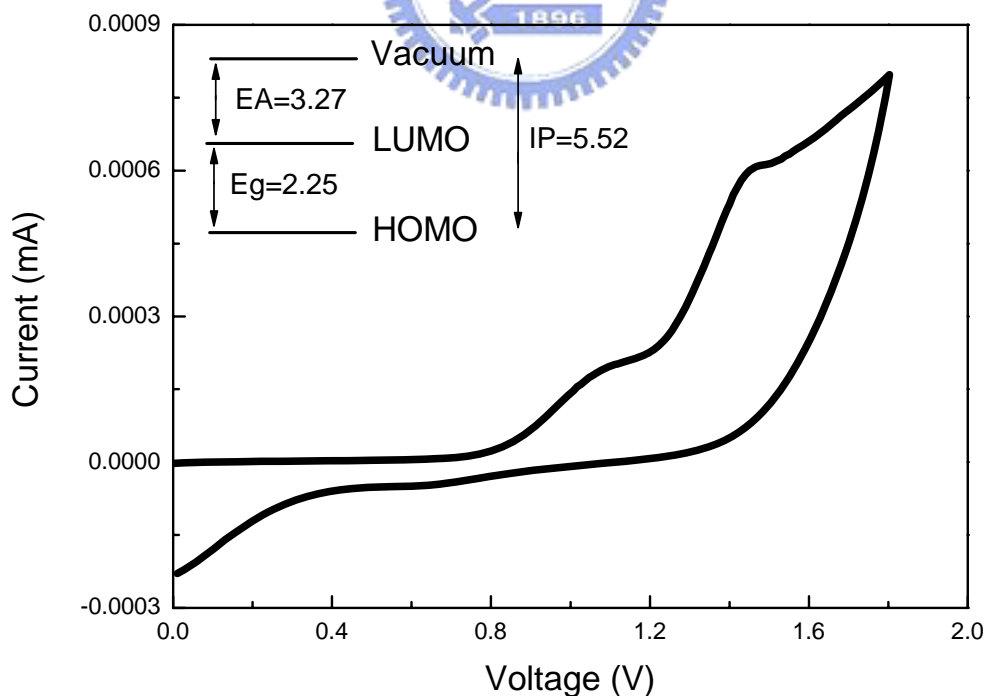


Figure 3-24. Cyclic voltammogram of P10 in film state.

Inset : Energy band diagram of P10[G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]

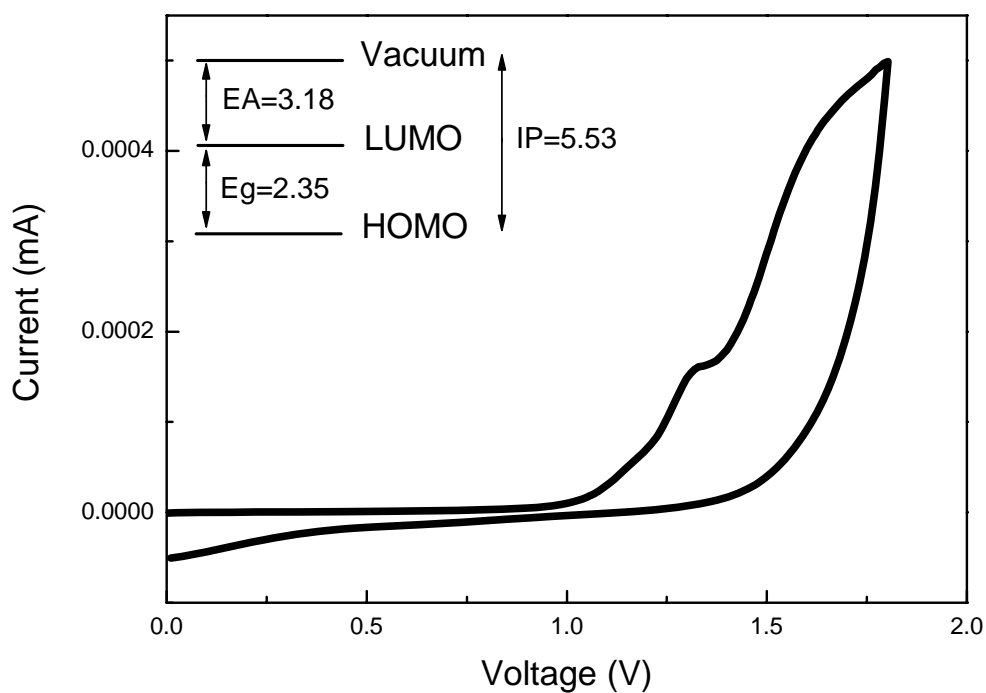


Figure 3-25. Cyclic voltammogram of P11 in film state.

Inset : Energy band diagram of P11[G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(75)]

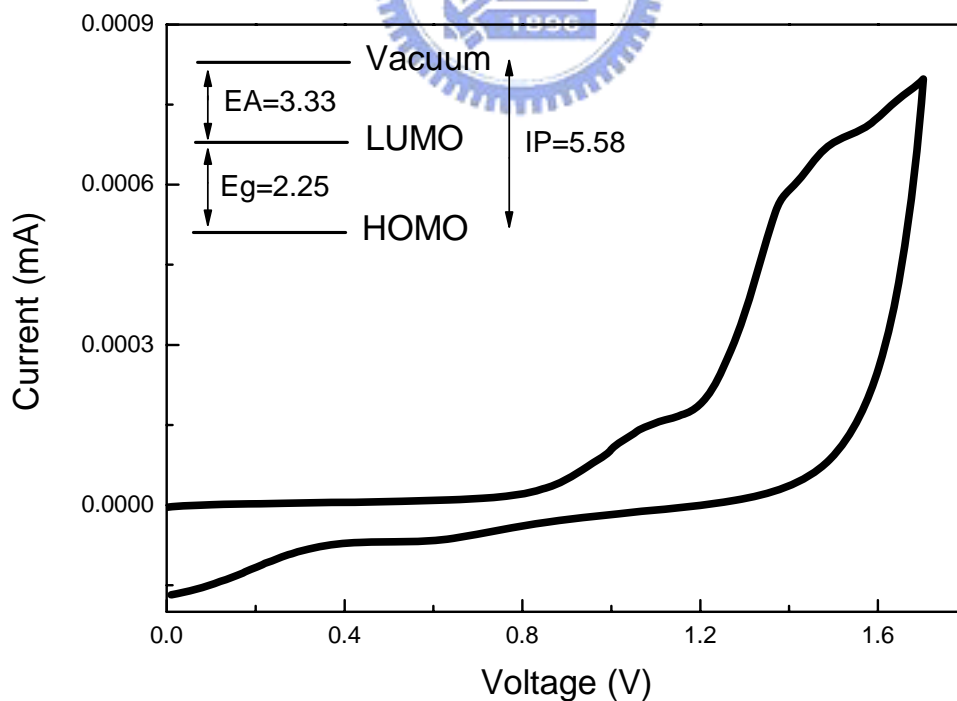


Figure 3-26. Cyclic voltammogram of P12 in film state.

Inset : Energy band diagram of P12[G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]

## 3.8 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質的量測

### 3.8.1 ITO pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Tecnology 公司之阻值為  $20\Omega/\text{square}$  的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃，使用時並切割為  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化 (patterning)，故必須有以下之步驟：

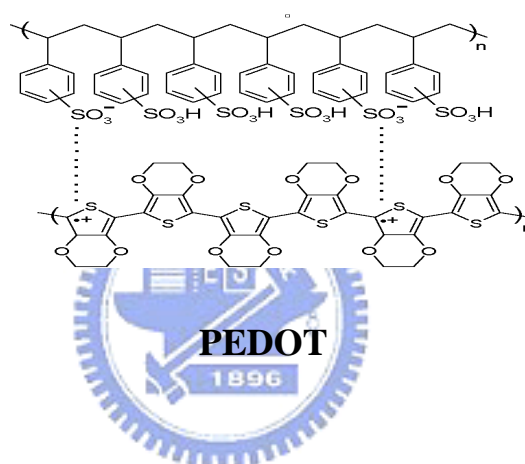
- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝光：依照所需 pattern 在  $300 \sim 400 \text{ nm}$  波長紫外光曝光 55 秒。
- (3) 顯影：以  $1\% \sim 2\%$  重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入  $50^\circ\text{C}$  的濃鹽酸水溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以  $1\% \sim 3\%$  重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H <sub>2</sub> O	10 min
NaOH(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven $150^\circ\text{C}$	12 hr

**Table 3-5. Glass-cleaning process**

### 3.8.2 高分子發光元件製作

為探討本研究所合成出聚合物的電激發光性質，因此我們製作了高分子發光二極體元件。使用元件為 ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al 之單層結構，作元件時多加一層 PEDOT 作為電洞傳輸層，poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 結構如下，具有高導電度及很好的熱穩定性，且由於其為水溶性，因此不會有與有機發光層互溶的問題，藉由此層之加入，能增加元件的發光效率。



至於陰極則是使用功函數較低的鈣，使電子更容易地注入發光材料的 LUMO 軌域。但因鈣陰極氧化的程度會嚴重影響元件的效率，為避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，於是另外蒸鍍了一層鋁金屬作為鈣陰極的保護層。

在元件的製作上，首先是 ITO 玻璃的選擇，我們採用 20Ω/square 的 ITO 玻璃，經過裁切為 3 cm x 3 cm 大小，再經適當的清洗程序(如 Table 3-5 所示)後使用。在聚合物溶液的配置方面，濃度為 5~10 mg/mL，溶劑為 Toluene，將高分子先以超音波震盪溶解後，再以 0.45 μm 的 Teflon 分子過濾板進行過濾。PEDOT 與高分子均是經由旋轉塗佈成膜於玻璃基板上。在 PEDOT 的旋轉塗佈方面，以 6500 轉/秒旋轉 30 秒，塗佈完成後於 120°C 下烘烤 1 小時。

在高分子的旋轉塗佈方面，為了求得適當的發光層膜厚，一般高分子發光層厚度約在 80-150 nm，因此以 1000~2000 轉/秒旋轉 30 秒，同時配合不同濃度的改變來找出較好的元件條件。將高分子溶液塗佈於 ITO 玻璃之後，在真空烘箱內抽真空並以 80°C 烘烤 1 小時，然後將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍。在陰極金屬的蒸鍍上面，先將塗佈高分子薄膜的基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，以高真空馬達抽真空使腔體內壓力達到  $9 \times 10^{-7}$  torr，即可進行金屬 Ca 與 Al 的蒸鍍，其厚度分別為 35/100 nm。

### 3.8.3 元件光電性質討論

P1~P12 皆有足夠的分子量來提供優良的成膜性，且也皆具有良好的熱穩定性，對於有機溶劑的溶解度也有一定的程度。其元件之光電性質如 Table 3-6.：



Polymer	Turn-on voltage (V)	Max brightness (cd/m <sup>2</sup> @V)	Current density at max brightness (mA/cm <sup>2</sup> )	Best performance (cd/A@V)	Best power efficiency (lm/W)	PL spectrum $\lambda_{\max}$ (nm)	EL spectrum $\lambda_{\max}$ (nm)	CIE 1931 (x, y)
P1 (G3-DP-PPV-40%)	6	2114 (12)	58.02	4.53 (10)	1.52 (9)	538	540	(0.431, 0.555)
P2 (G3-DP-PPV-20%)	5	2176 (11)	109.75	2.41 (9)	0.91 (8)	539	540	(0.403, 0.571)
P3 (G2-DP-PPV-40%)	5	1721 (10)	227.28	0.88 (8)	0.37 (7)	540	540	(0.392, 0.582)

P4 (G2-DP-PPV-20%)	5	1446 (10)	314.83	0.64 (7)	0.29 (6)	541	540	(0.387·0.582)
P5 (G1-DP-PPV-40%)	5	1190 (9)	227.32	0.68 (7)	0.35 (6)	545	540	(0.394·0.578)
P6 (G1-DP-PPV-20%)	5	849 (8)	501.8	0.20 (6)	0.11 (6)	548	540	(0.389·0.577)
P7 [G3-DP-PPV(75)-co- MDMO-PPV(25)]	5	5068 (10)	797.87	0.64 (10)	0.25 (8)	552	548	(0.434·0.550)
P8 [G3-DP-PPV(50)-co- MDMO-PPV(50)]	3	2983 (9)	1679.95	0.18 (9)	0.41 (3)	568	552	(0.457·0.532)
P9 [G3-DP-PPV(75)-co- DMe-PPV(25)]	4	2613 (10)	1090.69	0.24 (10)	0.08(10)	551	548	(0.433·0.553)
P10 [G3-DP-PPV(50)-co- DMe-PPV(50)]	6	756 (9)	551.12	0.14 (9)	0.06 (7)	566	556	(0.466·0.525)
P11 [G3-DP-PPV(75)-co- MEH-PPV(25)]	4	2337 (10)	1118.15	0.21 (10)	0.07(10)	549	548	(0.428·0.556)
P12 [G3-DP-PPV(50)-co- MEH-PPV(50)]	3	1239 (8)	1345.36	0.09 (8)	0.04 (8)	565	556	(0.471·0.520)

**Table 3-6. EL analysis of P1~P12**

P1~P6 主要為討論 dendrimer 不同世代與含量間的關係，在本系列中 P2 (G3-DP-PPV-20%) 之元件得到最大亮度為 2176 cd/m<sup>2</sup>，效率為 2.41 cd/A，CIE 座標是在 X = 0.403，Y = 0.571 的位置，屬於黃綠光範圍。而 P1(G3-DP-PPV-40%)元件，亮度近似於 P2(G3-DP-PPV-20%)，為 2114 cd/m<sup>2</sup>，且得到本系列之最大效率為 4.53 cd/A，CIE 座標位於 X = 0.431，Y = 0.555，亦屬於黃綠光範圍。驅動電壓部分，P1~P6 均落於 5~6V 間，故 dendrimer 側鏈導入並未對驅動電壓造成影響。亮度部分，可看出由 P6 (G1-DP-PPV-20%) 之 849 cd/m<sup>2</sup> 逐步上升至 P2 (G3-DP-PPV-20%) 之 2176 cd/m<sup>2</sup>，而 P1 (G3-DP-PPV-40%) 為 2114 cd/m<sup>2</sup>，約略與 P2 相當；效率部分由 P6 (G1-DP-PPV-20%) 之 0.2 cd/A 上升至 P1 (G3-DP-PPV-40%) 之 4.53 cd/A，可見導入較大世代之 dendrimer 側鏈時，可有效提升亮度及效率，P2 (G3-DP-PPV-20%) 為 G3-DPM 導入對亮度影響之極限值，故增加 G3-DPM，即 P1 (G3-DP-PPV-40%) 時，並未得到更好的亮度，但由於 dendrimer 側鏈的增加，仍有效的提高了效率部分。且由於導入之 dendrimer 側鏈本身並未參與主鏈共振，同時末端為長碳鏈而非特殊推拉電子基，故不影響 polymer 之光色表現，整個系列之 EL 波長均為 540 nm，光色落於黃綠光範圍中，CIE 座標也相當接近。綜合觀之，P1~P6 系列元件中，無論亮度或是效率之最大值，均出現在導入 G3-DPM 單體時，遂判定 G3-DPM 為效果較佳之結構，隨後以 G3-DPM 搭配不同單體合成 P7~P12 系列。

於 P7~P12 系列中，選用了 3 個不同單體搭配 G3-DPM 進行共聚。MDMO 之選用為欲增加電洞傳輸之能力<sup>[58]</sup>；DMe 之選用為欲改善電子傳導的 mobility，期望讓電子電洞傳導速率達平衡<sup>[59]</sup>，以增加元件的效率及亮度；MEH 選用目的為欲與 MDMO、DMe 比較之。

P7[G3-DP-PPV(75)-co-MDMO-PPV(25)] 中獲得了最大的亮度 5068 cd/m<sup>2</sup> 與效率 0.64 cd/A、P8[G3-DP-PPV(50)-co-MDMO-PPV(50)]

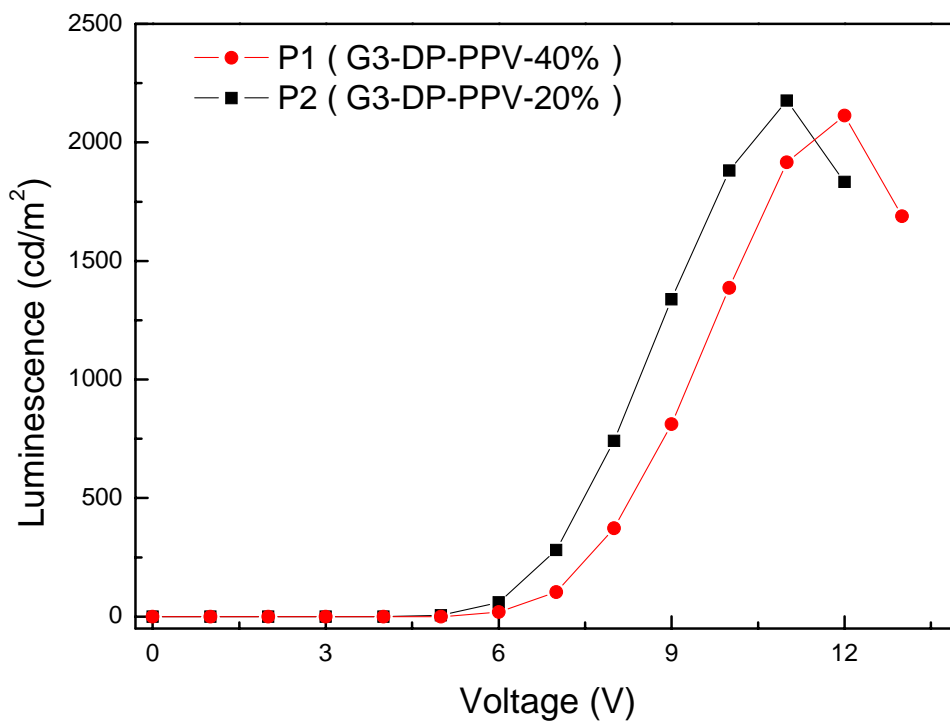
亦有不錯的亮度 ( $2983 \text{ cd/m}^2$ ) 與效率 ( $0.18 \text{ cd/A}$ )，顯示 MDMO 適當的導入，增加了電洞傳輸的能力，而提升 G3-DPM 之亮度。

P9[G3-DP-PPV(75)-co-DMe-PPV(25)]、P10[G3-DP-PPV(50)-co-DMe-PPV(50)]中，P9 之亮度為  $2613 \text{ cd/m}^2$  與效率  $0.24 \text{ cd/A}$ ，P10 之亮度為  $756 \text{ cd/m}^2$ ，而效率為  $0.14 \text{ cd/A}$ 。此處 P10 亮度不佳原因為導入過多之 DMe 造成溶解度不佳，同時分子量較小，以致於製作元件時無法得到足夠厚度之發光層而使得亮度降低，同時在較高電壓 ( $11\text{V}$ ) 時，發光層即破壞而無法發光。

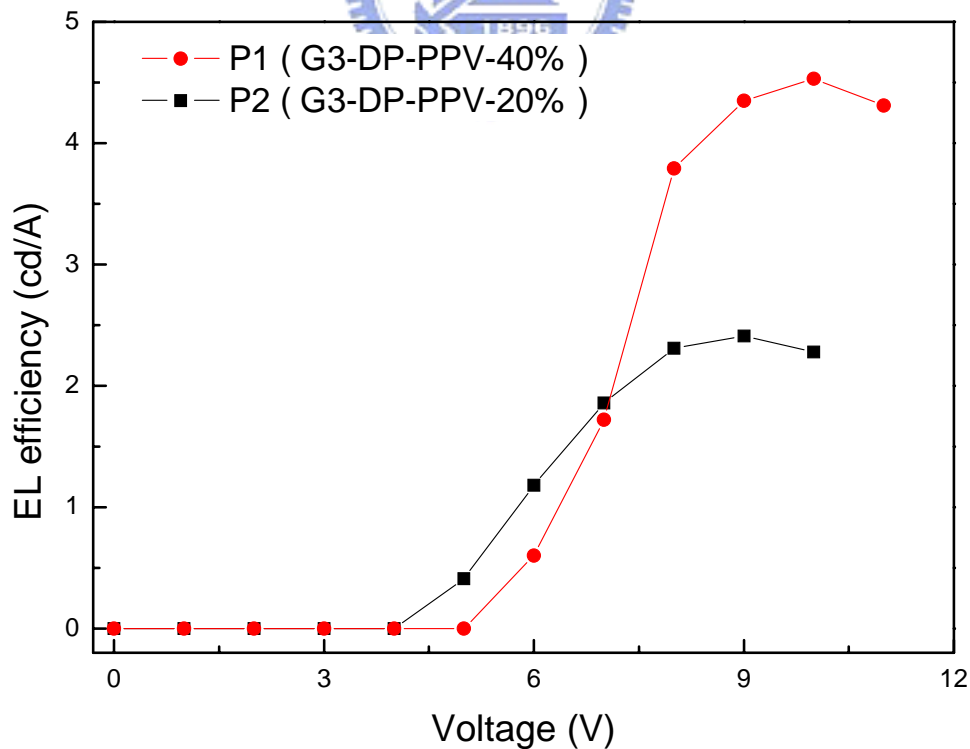
P11[G3-DP-PPV(75)-co-MEH-PPV(25)]、P12[G3-DP-PPV(50)-co-MEH-PPV(50)]中，P11 之亮度為  $2337 \text{ cd/m}^2$  與效率  $0.21 \text{ cd/A}$ ，P12 之亮度為  $1239 \text{ cd/m}^2$ ，而效率為  $0.09 \text{ cd/A}$ 。

在 P7~P12 系列中，可看出 G3-DPM 佔 75% 為一較佳之聚合比例，具有一定程度之發光亮度 (P7  $5068 \text{ cd/m}^2$ 、P9  $2613 \text{ cd/m}^2$ 、P11  $2337 \text{ cd/m}^2$ )，且 G3-DPM 與 MDMO 之共聚物都有不錯的亮度表現 (P7  $5068 \text{ cd/m}^2$ 、P8  $2983 \text{ cd/m}^2$ )。而雖然 G3-DPM 帶有大量的末端長碳鏈溶解基，但仍無法克服導入大量 DMe 時所造成之溶解度下降情形 (P10  $756 \text{ cd/m}^2$ )。文獻上紀錄 MDMO 可增加電洞傳輸之效果<sup>[59]</sup>，而 DMe 可改善電子傳導的 mobility<sup>[60]</sup>，在此處之導入發現 MDMO 之導入得到此系列最大之亮度 ( $5068 \text{ cd/m}^2$ ) 與效率 ( $0.64 \text{ cd/A}$ )，而 DMe 之導入並未得到明顯效果，故 G3-DPM 本身應為電子傳導能力較佳之材料，故導入電洞傳輸材料 (MDMO) 可得較佳之亮度與效率。Fig 3-29 ~ 3-52 列出 P1~P12 之元件光電性質表現。

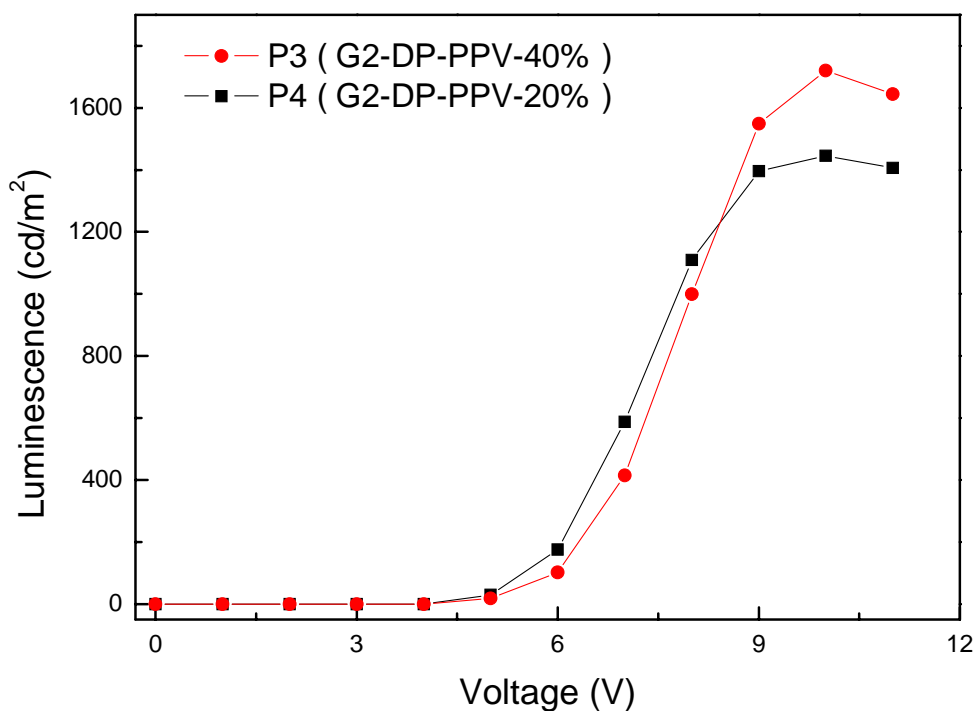




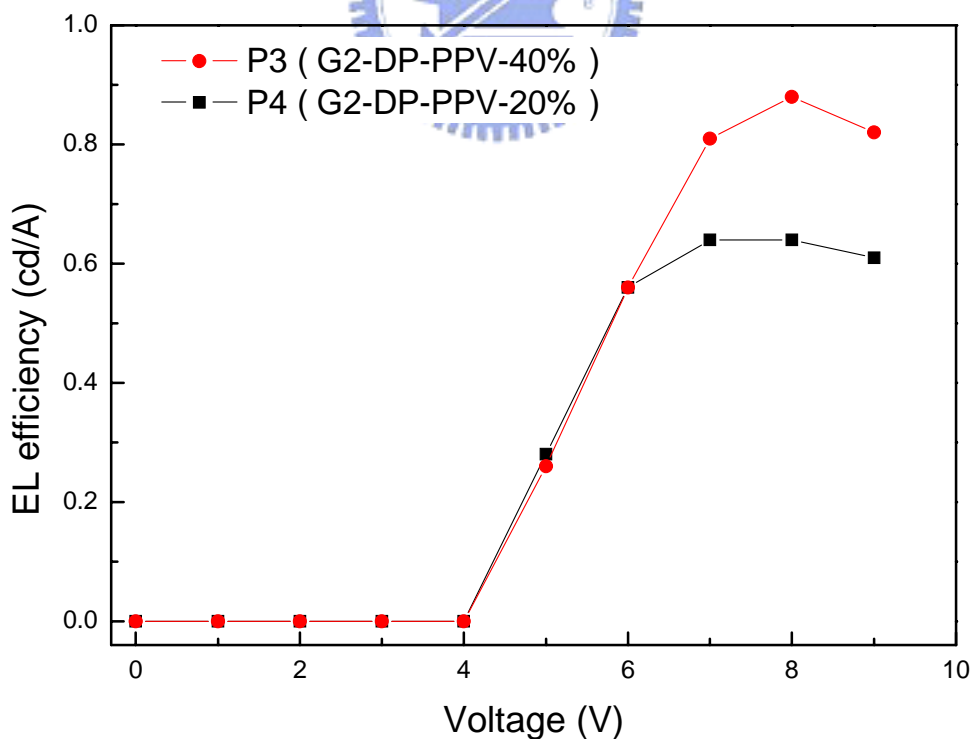
**Figure 3-27. Luminescence -Voltage curve for the device with configuration : ITO/PEDOT/P1 and P2/Ca(Al)**



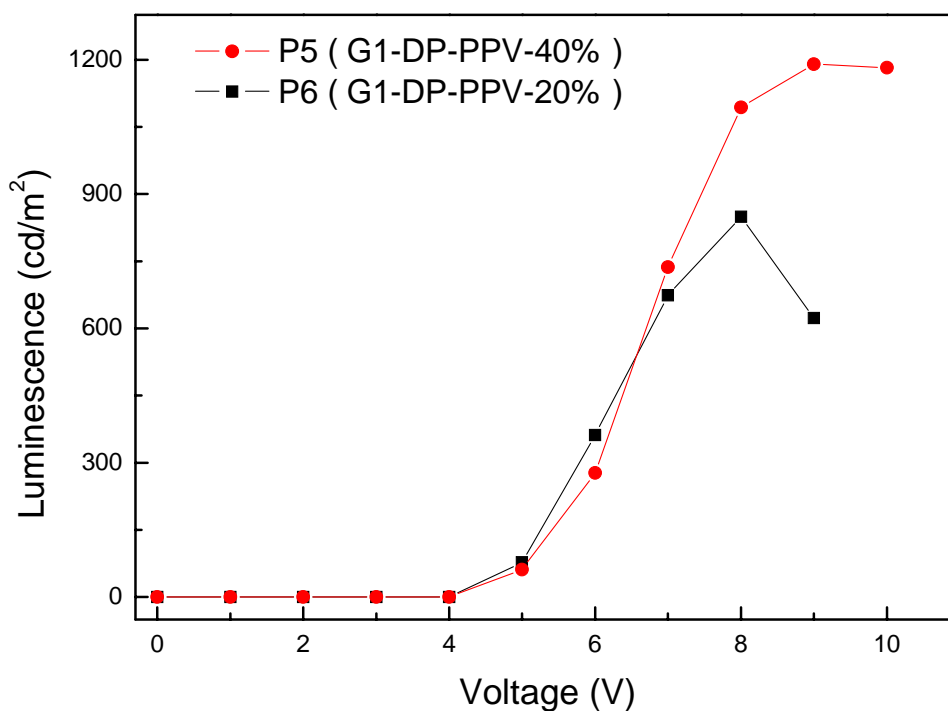
**Figure 3-28. EL efficiency for the device with configuration : ITO/PEDOT/P1 and P2/Ca(Al)**



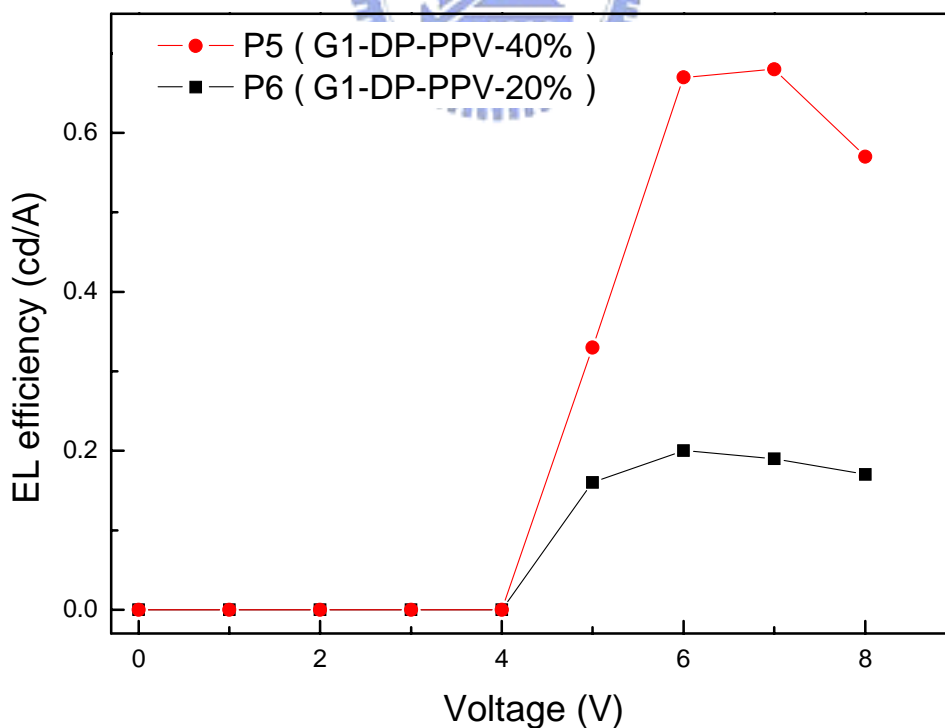
**Figure 3-29. Luminescence -Voltage curve for the device with configuration : ITO/PEDOT/P3 and P4/Ca(Al)**



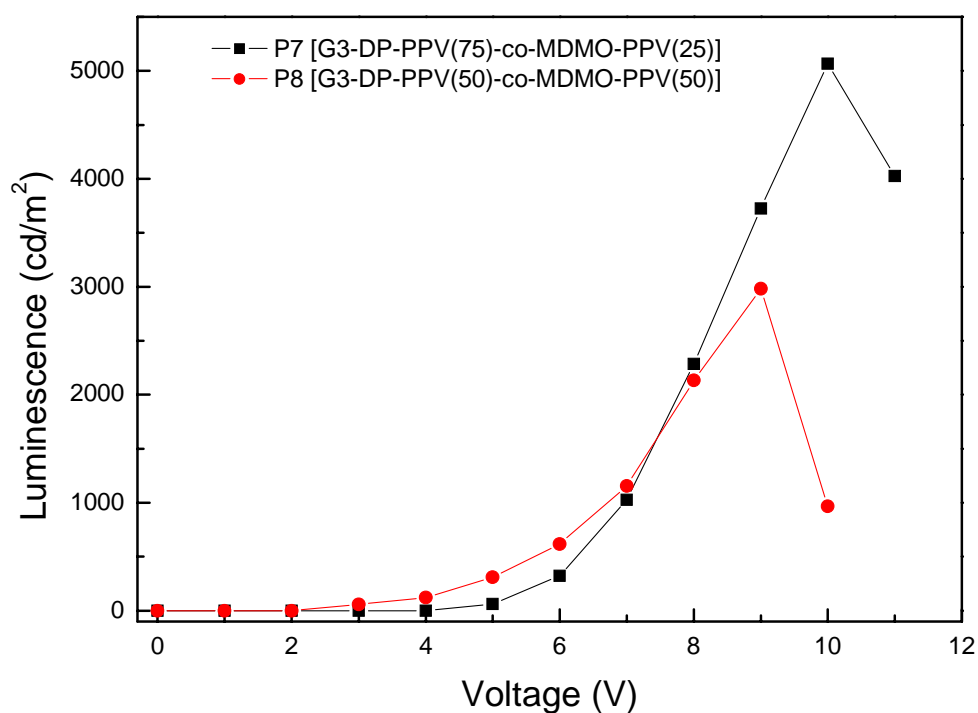
**Figure 3-30. EL efficiency for the device with configuration : ITO/PEDOT/P3 and P4/Ca(Al)**



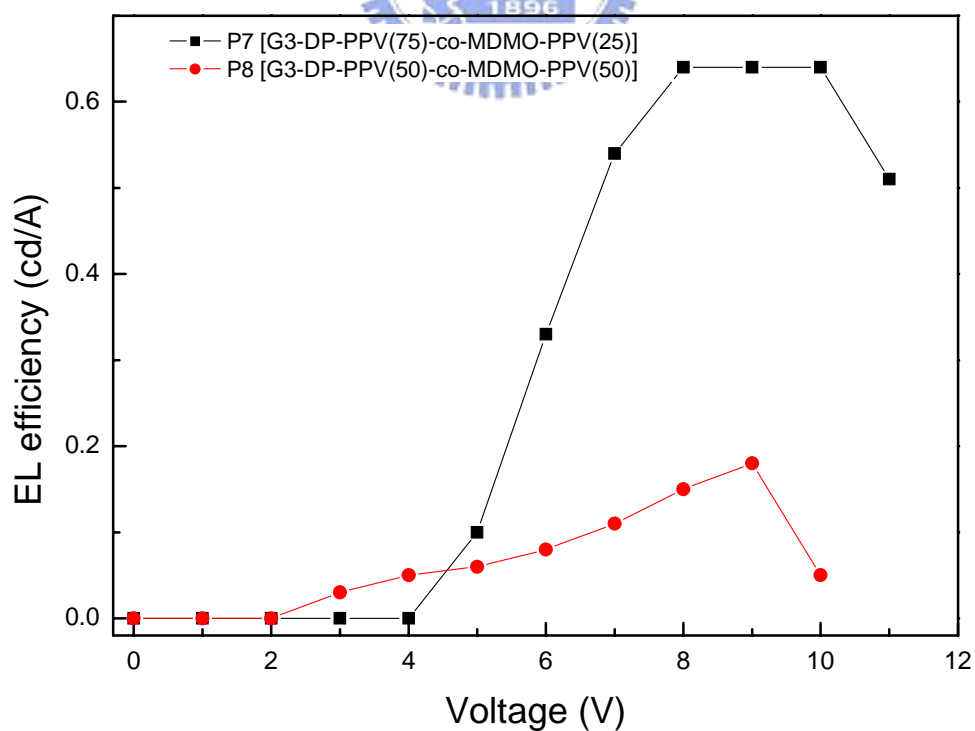
**Figure 3-31. Luminescence -Voltage curve for the device with configuration : ITO/PEDOT/P5 and P6/Ca(Al)**



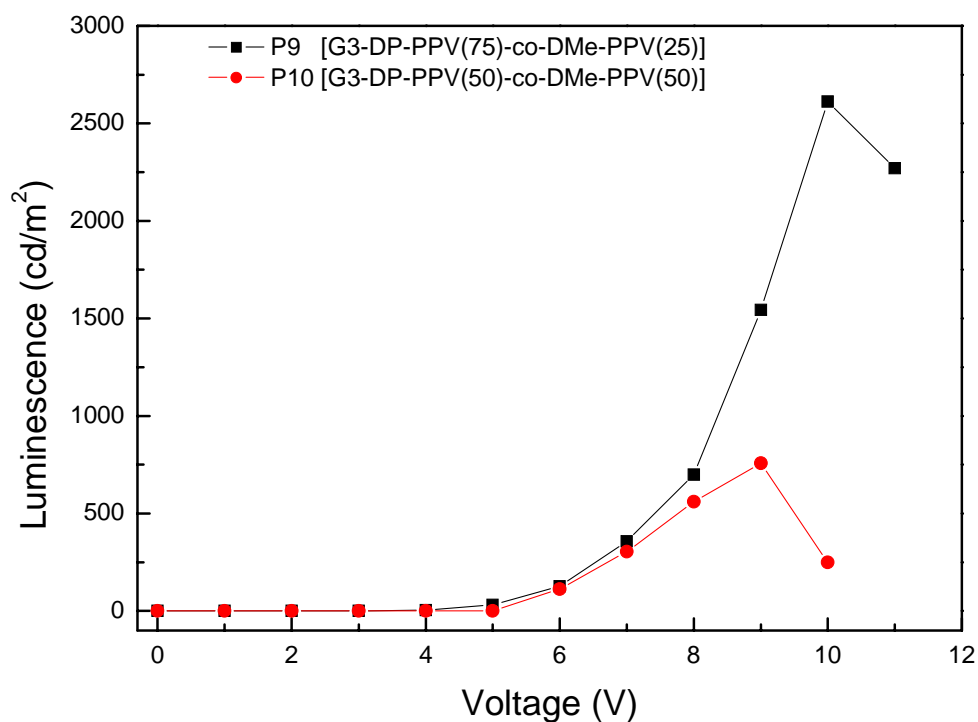
**Figure 3-32. EL efficiency for the device with configuration : ITO/PEDOT/P5 and P6/Ca(Al)**



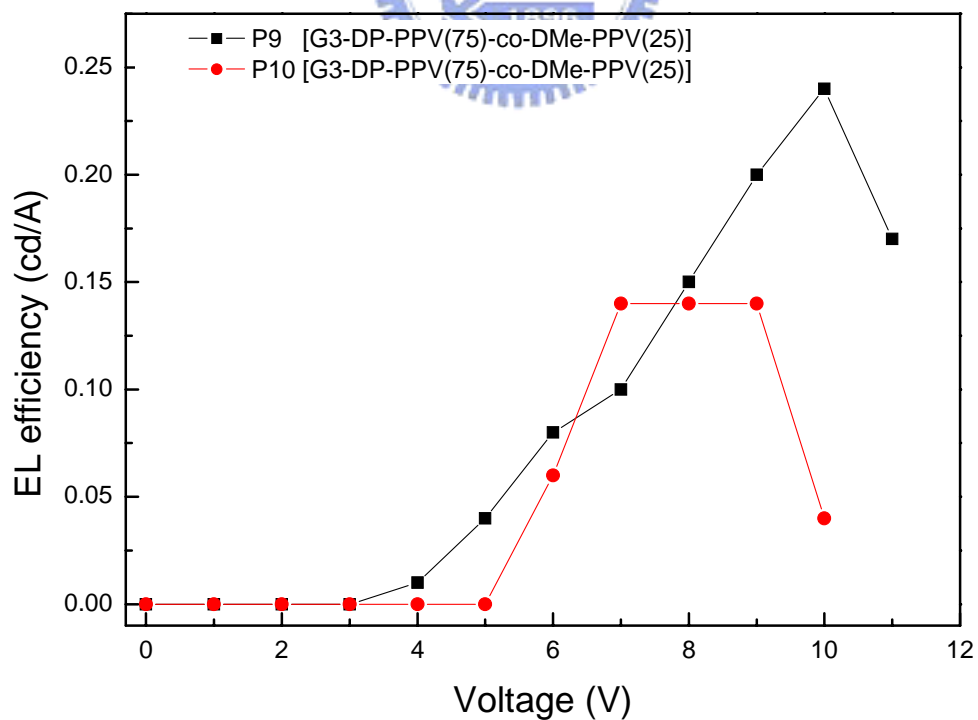
**Figure 3-33. Luminescence - Voltage curve for the device with configuration : ITO/PEDOT/P7 and P8/Ca(Al)**



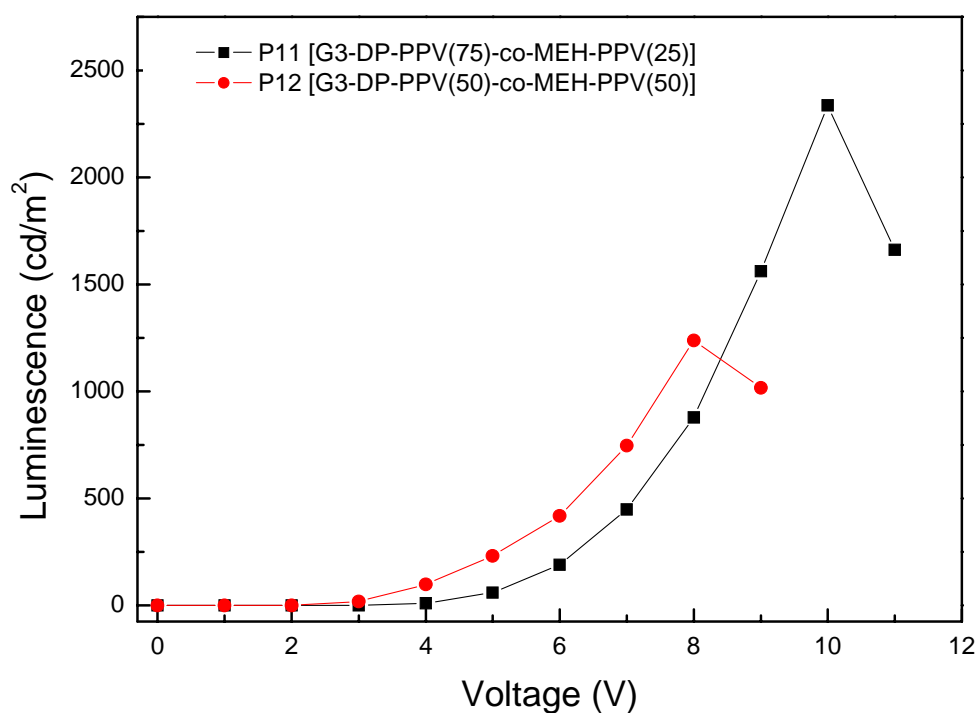
**Figure 3-34. EL efficiency for the device with configuration : ITO/PEDOT/P7 and P8/Ca(Al)**



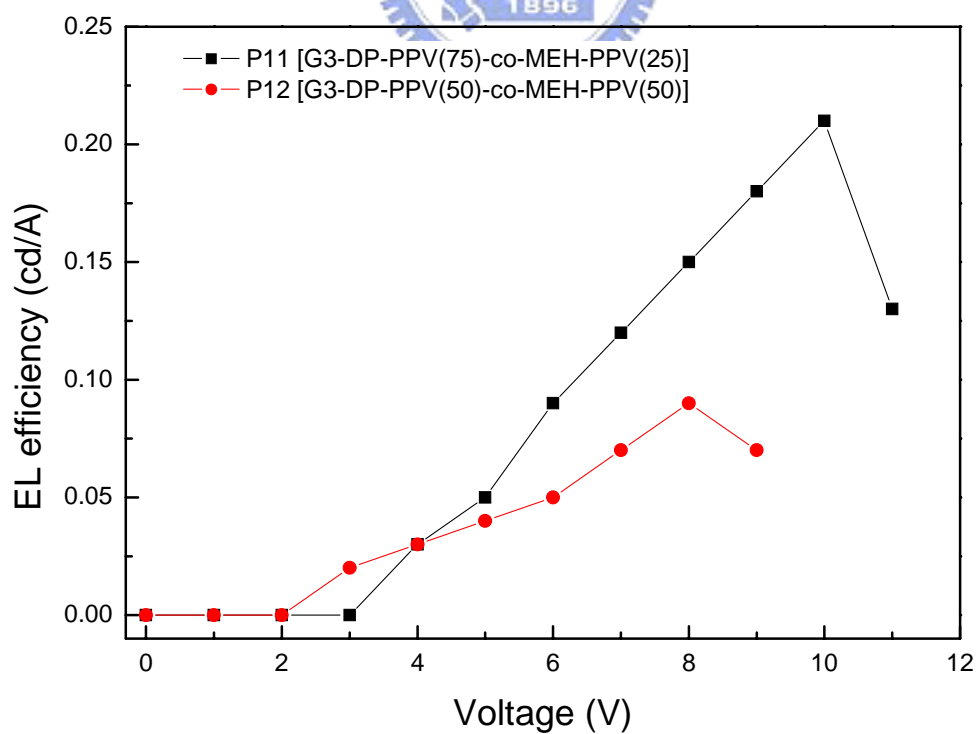
**Figure 3-35. Luminescence - Voltage curve for the device with configuration : ITO/PEDOT/P9 and P10/Ca(Al)**



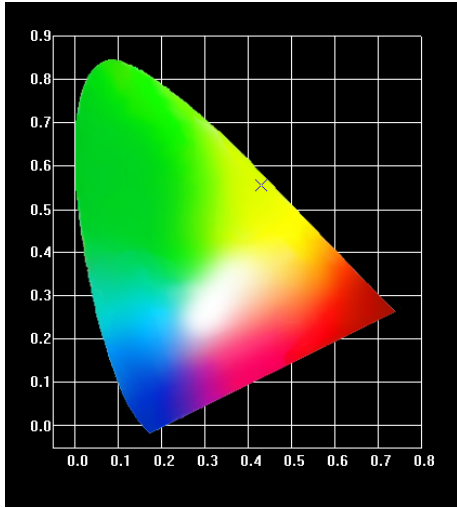
**Figure 3-36. EL efficiency for the device with configuration : ITO/PEDOT/P9 and P10/Ca(Al)**



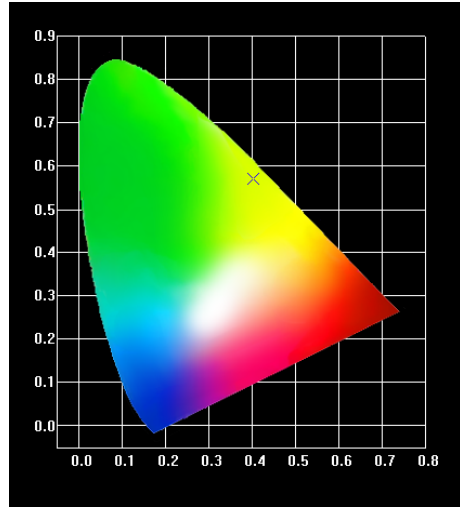
**Figure 3-37. Luminescence - Voltage curve for the device with configuration : ITO/PEDOT/P11 and P12/Ca(Al)**



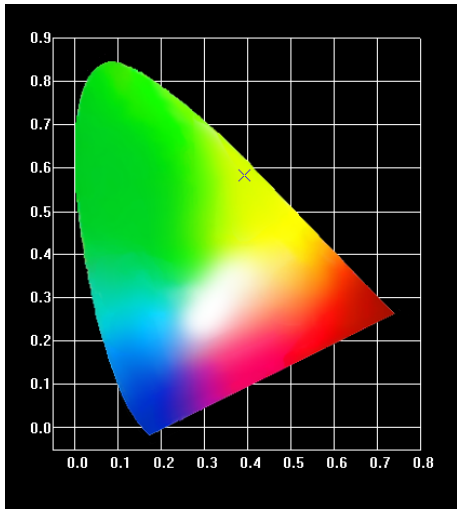
**Figure 3-38. EL efficiency for the device with configuration : ITO/PEDOT/P11 and P12/Ca(Al)**



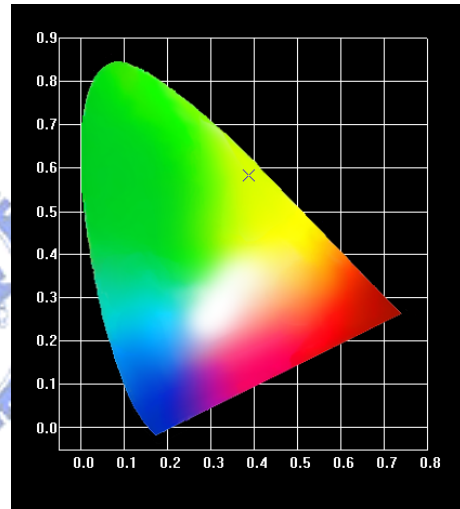
**Figure 3-39. CIE 1931 of P1  
(0.431 , 0.555)**



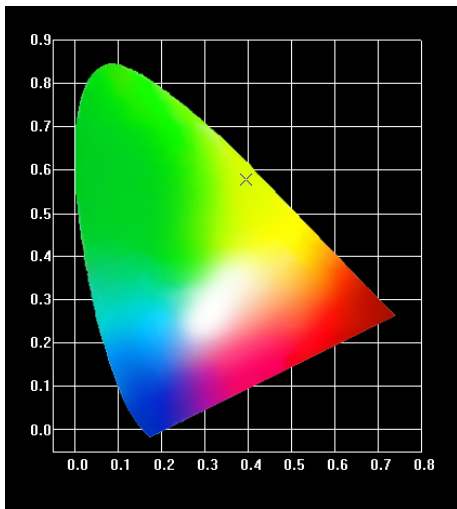
**Figure 3-40. CIE 1931 of P2  
(0.403 , 0.571)**



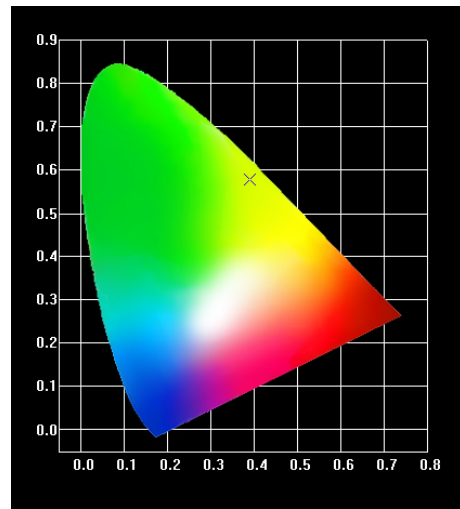
**Figure 3-41. CIE 1931 of P3  
(0.392 , 0.582)**



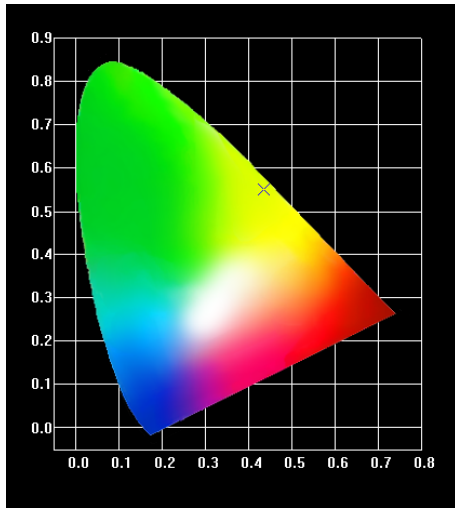
**Figure 3-42. CIE 1931 of P4  
(0.387 , 0.582)**



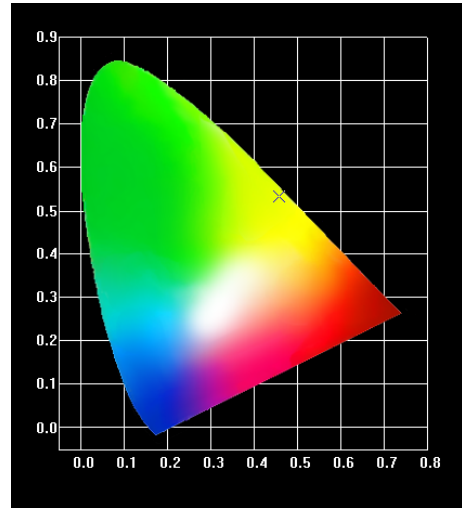
**Figure 3-43. CIE 1931 of P5  
(0.394 , 0.578)**



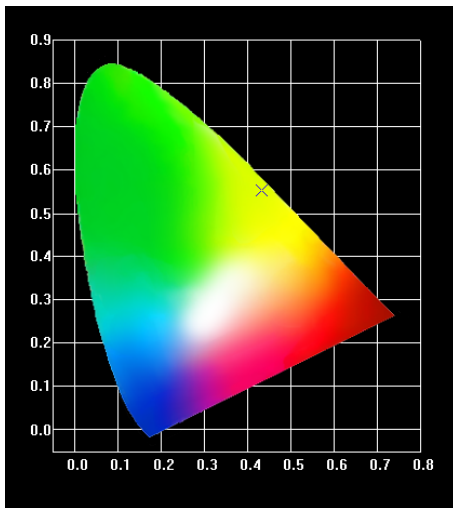
**Figure 3-44. CIE 1931 of P6  
(0.389 , 0.577)**



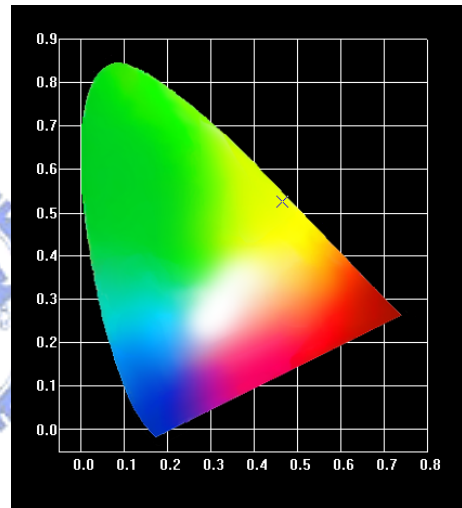
**Figure 3-45. CIE 1931 of P7  
(0.434 , 0.550)**



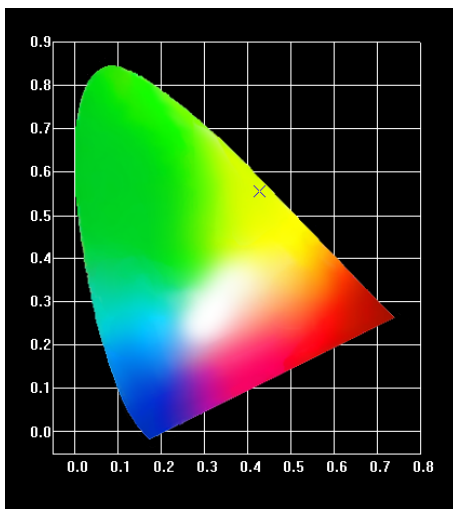
**Figure 3-46. CIE 1931 of P8  
(0.457 , 0.532)**



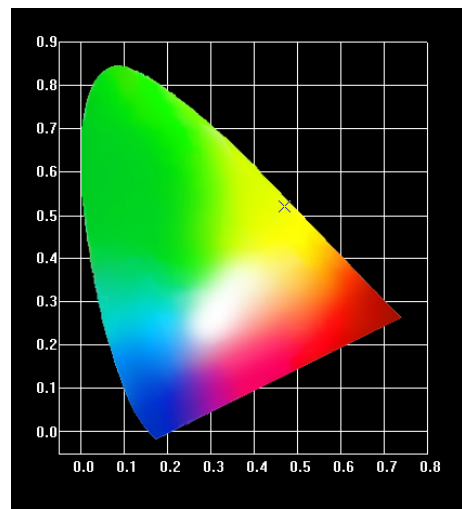
**Figure 3-47. CIE 1931 of P9  
(0.433 , 0.553)**



**Figure 3-48. CIE 1931 of P10  
(0.466 , 0.525)**



**Figure 3-49. CIE 1931 of P11  
(0.428 , 0.556)**



**Figure 3-50. CIE 1931 of P12  
(0.471 , 0.520)**