

# 第一章 序論

## 1-1. 前言

有機發光二極體由材料的使用上可分為兩大系統，包含以有機染料小分子為主的小分子有機發光二極體(OLED)<sup>1-4</sup>，及以共軛螢光高分子為主的高分子有機發光二極體(PLED)<sup>5-8</sup>。

PLED 與 OLED 的材料，都具有共軛之化學結構，在實際應用上各有優劣勢。就材料特性而言，小分子的合成及純化較高分子容易，發光顏色也比高分子純(發光波寬較窄)，但小分子熱穩定性較差，且蒸鍍成膜法較高分子的旋轉塗佈法複雜，其中控制蒸鍍時基板的溫度、蒸鍍環境的真空度、速率等，皆會影響有機發光薄膜的性質，且小分子導電性差，需使用高操作電壓，成膜易有結晶現象，加速元件老化；PLED 則具有高分子成膜性，熱穩定性佳，可大面積化，視角廣，需使用的驅動電壓低等優點。

在1990年，由劍橋大學Cavendish實驗室<sup>7</sup>群Bradley等人首先成功的以聚對苯乙烯 (poly(*p*-phenylene vinylene)；PPV)為發光材料，製成元件結構為ITO /PPV /Ca單層式高分子發光二極體。當施予電壓，電子電洞注入PPV層，在相同的電子鏈相遇，形成激發子，以螢光的方式釋出能量回到基態。由於PPV之最高填滿分子軌域(highest occupied molecular orbital；HOMO)與最低未填滿分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital；LUMO)的能階差約2.3 eV~2.5 eV，所以放出來的是黃綠光，發光位置約位於550 nm，其量

子效率為0.05%。自此，高分子發光二極體的研究開始成為目前導電高分子的重要應用之一。

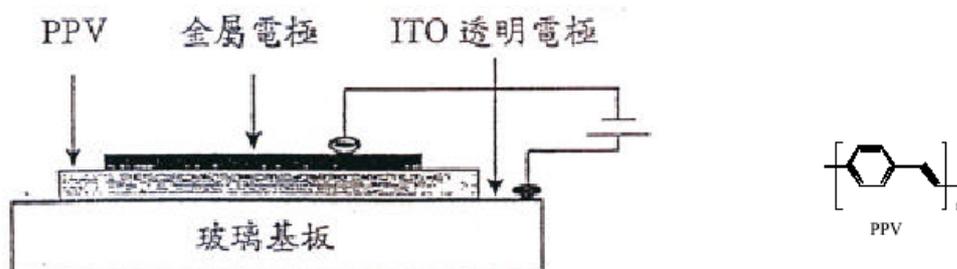


圖1. 劍橋大學於1990年發表的單層高分子發光二極體元件結構圖

Bradley等人開啟了共軛高分子在發光二極(light-emitting diodes, LED)領域的研究熱潮，然而PPV之EL效率相當低，且由於高分子材料結構缺陷多，其發光效率仍不及小分子LED，因此為了改善EL效率和增加穩定性，常見的方法有：

1. 在PPV主鏈上導入側基<sup>9,10</sup>。
2. 與其他單體進行共聚<sup>11,12</sup>。
3. 摻合PPV和其他共軛、非共軛高分子
4. 製備多層元件。

由於PPV溶解度不好，在製作上須先利用Wessling method<sup>13</sup>合成前驅物(precursor polymer)，成膜後再經熱處理才得到PPV共軛高分子，在製程上較複雜，而諸多物性，如分子量等，也較不易量測。

1992年，美國加州大學的Heeger等人<sup>5</sup>發表了PPV衍生物

MEH-PPV(poly[(2-ethylhexyloxy-5-methoxy-1,4-phenylene)vinylene])，因為有兩個alkoxy chains是一個可溶的PPV衍生物，簡化了高分子發光二極體的製作程序。且因為alkoxy chains使得和沒有取代基的PPV比較是紅位移發光的顏色，放射光譜為 $\lambda_{\max}$ 610 nm，是紅橘光，量子效率可以提高到1%。在有取代的PPV中有效的紅光及綠光已經發展出很多例子，有好的元件發光的效率及壽命<sup>14</sup>，

此後，以化學方法改質高分子結構來控制光色、改善溶解度、提昇熱穩定性便成為各研究群致力的目標。

## 1-2. PPV 及其衍生物的研究



如圖2.所示，為一般合成PPV的方法，由於PPV不溶於一般溶劑，須先利用Wessling<sup>15, 16</sup>方法，由其預聚物(Precursor)溶於一般性溶劑成膜後，加高溫進行1,6-離去反應(離去基一般為直鏈或環鏈烴硫化物)，預聚物成膜時是使用水為溶劑，但水對塗佈高品質的膜來說是不好的溶劑，而且反應必須加高溫進行，所以元件製作的方法，往往是將其前軀體塗佈成膜於基材後，在抽真空加高溫下合成PPV，此時反應對氧氣十分敏感，因為氧氣會參與反應使得甲氧基被氧化而產生羰基，因而限制發光<sup>17</sup>。

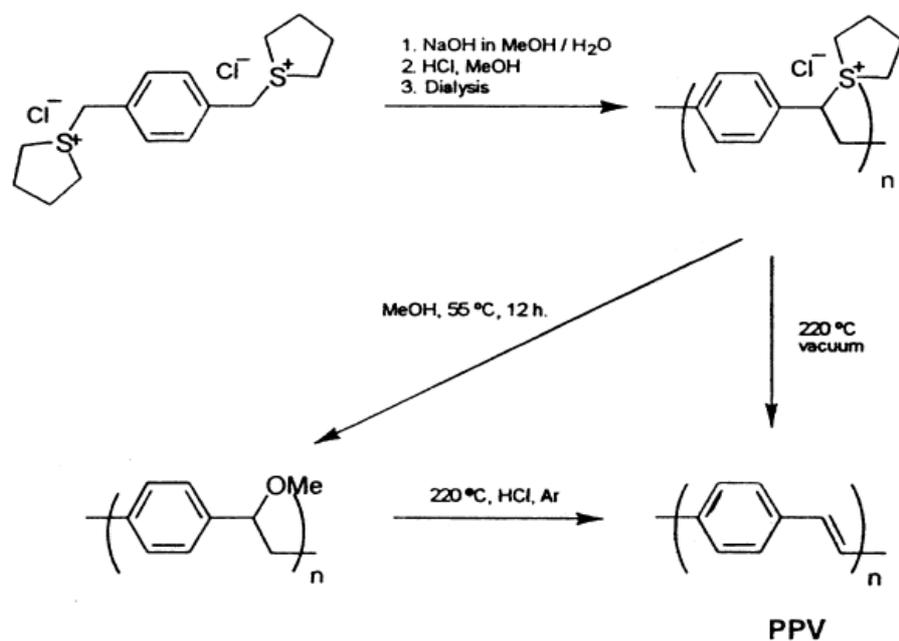
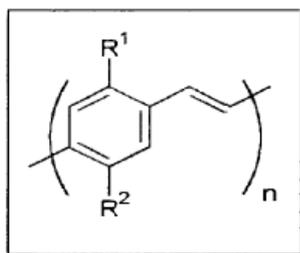


圖2. Wessling合成PPV 的方法

所以如果PPV 系列高分子可溶於一般溶劑，則可在溶劑中聚合以及避免高溫下反應。故自PPV 的發光特性被發現以後，Ohnishi<sup>18</sup>和Braun<sup>5</sup>等人即發表可溶於有機溶劑，主幹為PPV 的高分子。其使高分子增加溶解度的方法，是在PPV 的側鏈導入脂肪族長碳鏈醚基或脂肪族長碳鏈（如圖3.），但在苯環上的脂肪族醚基取代基往往會減少高分子的能帶間隙(Band gap)，而導致發光波峰的紅位移。Karasz 等人<sup>19</sup>則是將脂肪族長碳鏈導入高分子主鏈中，一樣可以使得高分子有較好之溶解度，另外將芳香族取代基(如苯環)導入PPV 的苯環側鏈或C=C 側鏈，發現亦可增加高分子的溶解度<sup>20</sup>。可溶性的PPV 型高分子，其聚合方法除了Wessling聚合外，還可以利用Gilch 等人<sup>21</sup>改良的去鹵化氫縮合聚合反應或Wittig反應<sup>19</sup>等，他們的反應溫度均不

高，而且可使得分子量提高，又因為溶解度好所以加工也更容易。



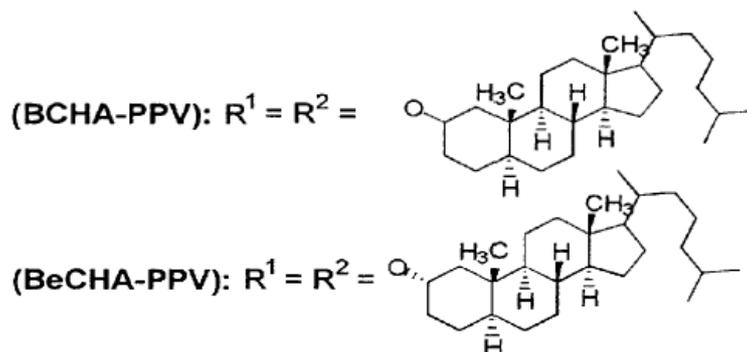
(MEH-PPV):  $R^1 = \text{OCH}_3$

$R^2 = \text{O-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

(BEH-PPV):  $R^1 = R^2 = \text{O-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

(BuEH-PPV):  $R^1 = \text{C}_4\text{H}_9$

$R^2 = \text{O-CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



(DEO-PPV):  $R^1 = R^2 = \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$

圖3. 有長碳鏈醚基或脂肪族長碳鏈取代的可溶性PPV衍生物

### 1-3. 研究動機

在三原色當中，綠光與紅光高分子發光材料在元件效率表現上已有不錯的表現，相較之下，藍光高分子材料仍然有相當大的改善空間，這是因為藍光需要具有較大的能階差(band gap)，需要較高的驅動電壓，因此藍光材

料必須具有更佳的热穩定性與抗氧化能力。雖然已經有許多藍光高分子材料已被研究過，例如：poly(*p*-phenylene)s，poly(vinylcarbazole)s，poly(oxadiazole)s，及 polyfluorenes 等。其中又以 polyfluorenes 系列為最佳藍光材料。

PLED的優點就是可經由結構的修飾，改變HOMO與LUMO之間的能隙，發出不同波長的光。PPV是第一個被應用在LED的高分子，隨後許多化學家針對PPV的結構進行修飾，發展出各種具不同取代基的PPV衍生物，其光色由原來的PPV的黃綠色變為紅色或綠色<sup>22</sup>(圖 4.)

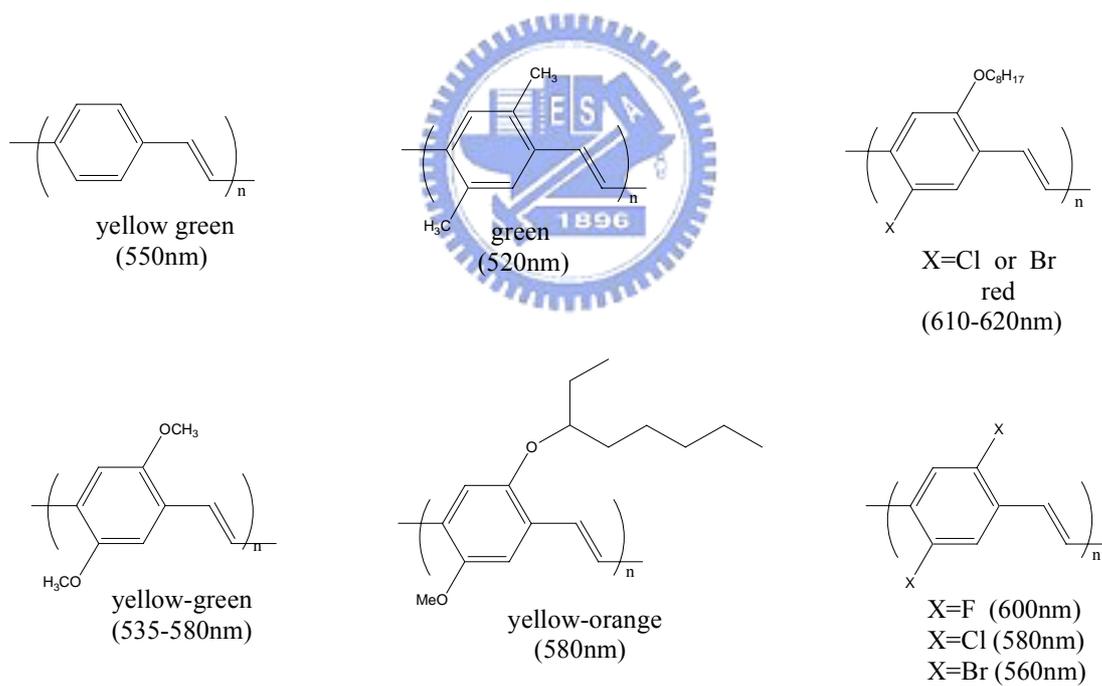


圖 4. PPV 衍生物及其發光範圍

於是本研究希望拿 PPV 與其他單體進行共聚合，對 PPV 的結構進行修飾，希望光色由原來的黃綠色變為藍色，來調和出藍光高分子材料，其中 polyfluorenes 具有熱穩定性佳、良好的化學穩定性及優越的螢光量子效率特別引起研究熱潮，所以我們選取 fluorene 和 phenylenevinylene 來做共聚合，以期望能調和出藍光的發光材料。

Swager 等人合成出含有 triptycene 結構的高分子<sup>23a,b,c</sup> (圖 5)，做進一步性質上的探討。通常引進 triptycene 結構的共聚合，其固態的放射光譜和液態的放射光譜圖並無太大差別，也無嚴重的紅位移現象，顯示出 triptycene 的結構在固態中可減少分子間的作用力，進而也可提升其溶解度和 quantum yield；且和沒有引進 triptycene 結構的高分子比較，其吸收和放射光譜都有藍位移的現象，可用來調節其光色；藉由 triptycene 結構的剛硬度，可提高其熱穩定性。所以我們引進 triptycene 的結構合成出共聚合的高分子，希望可以提高熱穩定度，溶解度其調節光色。

目前 PPV 等發光材料，若無法溶於一般有機溶劑，均利用前驅物法或是氣相沉積等方式來進行高分子成膜，在製程上將會較為麻煩，因此本研究希望能夠合成出具可溶性的 PPV 高分子，期望能將發光高分子溶於溶劑後直接旋轉塗佈於基材上，再進行元件的製作，可因此簡化元件製作的過程。

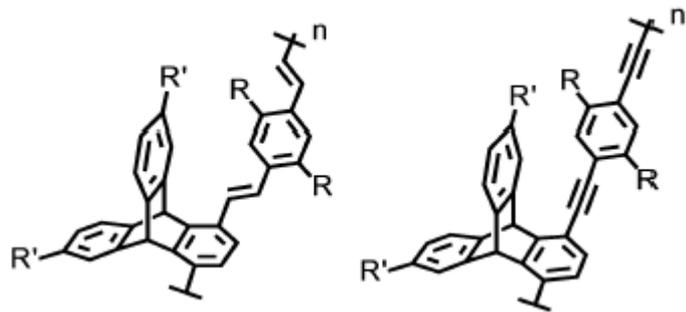
為了合成出具可溶性的 PPV 高分子，我們將 fluorene 的碳 9 位置引進

兩條柔軟且自由度大的長碳鏈，和含有 triptycene 的巨大側鏈基團來阻礙高分子鏈間的堆疊以減少分子間的作用力，及在基團上加掛兩條八個碳的長碳鏈醚基，來增加 PPV 衍生物的溶解度。

我們引進含有 triptycene 的巨大側鏈基團，希望受到立體障礙的影響，分子鏈會存在一個扭曲角度(torsion angle)可以阻斷高分子鏈的有效共軛長度。如此一來，放射波長則會有藍位移的現象，以進而調節放光範圍。且藉由此巨大的側鏈，來防止分子間的堆疊，減少分子間的作用力，以防止激發複合體的生成。

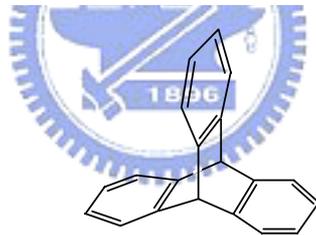
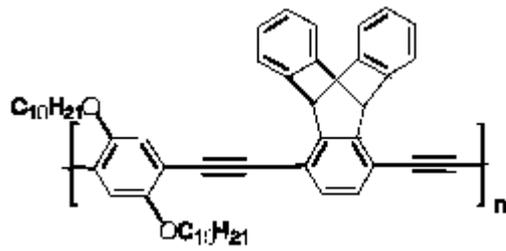
在熱性質方面，我們希望多了剛硬的 triptycene 基團，則會進一步的提升了骨幹的剛硬度，來提升 Tg 的溫度。





$R = O(CH_2)_{12}H$   $R' = H$   
 $R = O(CH_2)_{12}H$   $R' = t-Bu$   
 $R = EtH$   $R' = H$   
 $R = EtH$   $R' = t-Bu$

$R = EtH$   $R' = H$   
 $R = EtH$   $R' = t-Bu$



tritycene

圖 5. triptycene 的結構及含 triptycene 結構的高分子

## 第二章 實驗

### 2-1. 藥品

Phthalic anhydride	購自 Aldrich
Aluminium chloride	購自 Merck
Sodium borohydride	購自 STREM
Benzoquinone	購自 ACROS
Hydrobromic acid (48 % in acetic acid)	購自 Riedel-deHaën
Sodium hydride	購自 Lancaster
2-Ethylhexyl bromide	購自 ACROS
N-Bromosuccimide	購自 Aldrich
AIBN	購自 TCI
Triethyl phosphite	購自 STREM
pottasium <i>tert</i> -butoxide solution (1.0 M in THF)	購自 Aldrich
Benzaldehyde	購自 Aldrich
<i>p</i> -xylene dibromide	購自 Aldrich



上述所列藥品，不純化直接使用。THF 經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾，*p*-xylene 經過鈉的除水蒸餾，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 100 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 (Fluorescence 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。

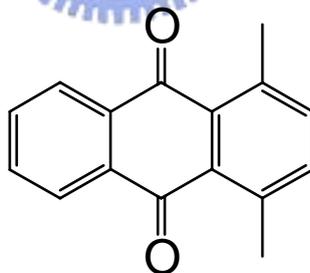
#### **2-2-11. 真空薄膜蒸鍍機 ( Vacuum Coater )**

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. 1,4-Dimethylantraquinone<sup>25</sup>，化合物 1

在氮氣系統下，將phthalic anhydride (18.0 g, 0.12 mol) 置入三頸瓶中溶解於對二甲苯 (125 mL)，於室溫下將AlCl<sub>3</sub> (36.0 g, 0.33 mol) 慢慢加到反應瓶中攪拌 1 小時，加熱迴流到隔夜。降至室溫，將深棕色反應液緩緩倒入 1 kg 碎冰包含 50 mL 濃鹽酸中，攪拌 40 分鐘後，過濾反應液，得到黃色固體，用蒸餾水洗數次後，放入真空烘箱烘乾。將黃色固體溶解於 150 mL 濃硫酸中，加熱至 55 °C 攪拌 1 小時，降至室溫，將深黑色反應液緩緩倒入 1.5 kg 碎冰中攪拌 45 分鐘後，過濾反應液，用蒸餾水洗數次，得到固體，將粗產物放入真空烘箱烘乾，以正己烷進行管柱層析分離，得淡黃色固體，產物 10.0 g，產率 35.3 %。



1

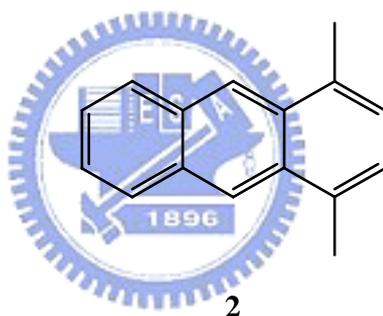
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.17 (dd, 2 H, *J* = 5.9, 3.2 Hz), 7.72 (dd, 2 H, *J* = 5.7, 3.3 Hz), 7.41 (s, 2 H), 2.78 (s, 6 H) (附圖 1)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 185.8, 140.1, 137.3, 134.0, 133.3, 132.6, 126.4, 23.7 (附圖 2)

HRMS (*m/z*): [M<sup>+</sup>] calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> 236.0838; found 236.0838 (附圖 3)

## 2. 1,4-Dimethylantracene<sup>26</sup>，化合物 2

在氮氣系統下，將 1,4-dimethylantraquinone (10.0 g, 42.4 mmol) 置入三頸瓶中溶解於異丙醇 (400 mL)，於室溫下將 NaBH<sub>4</sub> (16.0 g, 424 mmol) 慢慢加到反應瓶中攪拌 1 小時，加熱迴流 9 小時。降至室溫，將 5% HCl 水溶液慢慢滴入反應液中終止反應，在室溫下攪拌 1 小時。過濾反應液，得到黃色固體，以乙酸乙酯溶解、萃取，收集有機層，用硫酸鎂除水、過濾、濃縮，以正己烷進行管柱層析分離，得淡黃色固體，產物 5.50 g，產率 63.2 %。



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.54 (s, 2 H), 8.03 (dd, 2 H, *J* = 6.2, 3.2 Hz), 7.47 (dd, 2 H, *J* = 6.3, 2.7 Hz), 7.19 (s, 2 H), 2.78 (s, 6H) (附圖 4)

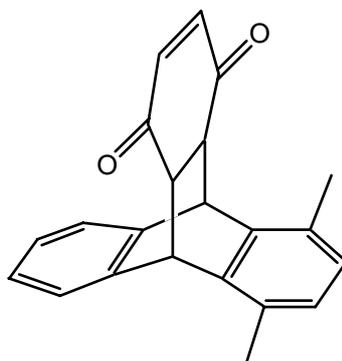
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 132.4, 131.5, 131.1, 128.3, 125.4, 125.3, 123.3, 19.75 (附圖 5)

HRMS (*m/z*): [M<sup>+</sup>] calcd. for C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> 206.1090; found 206.1093 (附圖 6)

## 3. Benzenoanthracene-1,4-dione<sup>27</sup>，化合物 3

在氮氣下，將 1,4-dimethylantracene (5.40 g, 26.2 mmol)、benzoquinone (8.50 g, 78.6 mmol) 加入雙頸瓶中，溶解於甲苯 (60 mL)，加熱至 120 °C

迴流攪拌 24 小時。降溫冷卻後，將瓶中土黃色固體抽氣過濾，將土黃色固體倒入燒杯中溶解於 50 mL 甲苯，加熱攪拌至沸騰，冷卻後過濾濾液，將產物放入真空烘箱烘乾，得土綠色固體，產物 5.84 g，產率 70.9 %。



3

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.37 (dd, 2 H,  $J = 5.4, 3.3$  Hz), 7.18-7.14 (m, 2 H), 6.89 (s, 2 H), 6.78 (s, 2 H), 6.31 (s, 2 H), 5.14 (s, 2 H), 3.10 (s, 2 H), 2.27 (s, 6 H) (附圖 7)

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.18-7.14 (m, 2 H), 7.05 (dd, 2 H,  $J = 5.4, 3.3$  Hz), 6.77 (s, 2 H), 6.77 (s, 2 H), 6.30 (s, 2 H), 5.04 (s, 2 H), 3.04 (s, 2 H), 2.45 (s, 6 H) (附圖 7)

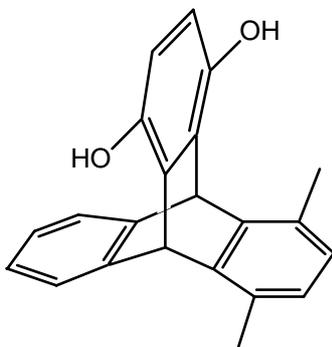
$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 198.9, 198.8, 142.0, 140.8, 140.7, 140.1, 139.8, 138.2, 136.8, 130.5, 130.0, 128.0, 127.9, 126.9, 126.7, 125.0, 124.1, 116.4, 48.7, 48.6, 45.6, 45.2, 18.6, 18.4 (附圖 8)

HRMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}^+]$  calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$  314.1305; found 314.1306 (附圖 9)

#### 4. 5,8-Dimethy-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene-1,4-diol<sup>27</sup>, 化合物 4

在氮氣下，將 benzenoanthracene-1,4-dione (3.00 g, 9.55 mmol)、醋酸(90.0 mL) 置入雙頸瓶中，加熱至 130 °C 醋酸沸騰，將反應物溶解後，滴入 3

滴 HBr(48%)，迴流 0.5 小時。冷卻後，將反應液抽乾，加入水，將沈澱過濾、烘乾，得產物 2.91 g，產率 96.7%。



4

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, d-DMSO):  $\delta$  8.81(s, 2 OH), 7.41 (dd, 2 H,  $J = 5.4, 3.3$  Hz), 6.96 (dd, 2 H,  $J = 5.3, 2.9$  Hz), 6.68 (s, 2 H), 6.29 (s, 2 H), 6.02 (s, 2 H), 2.40 (s, 6 H) (附圖 10)

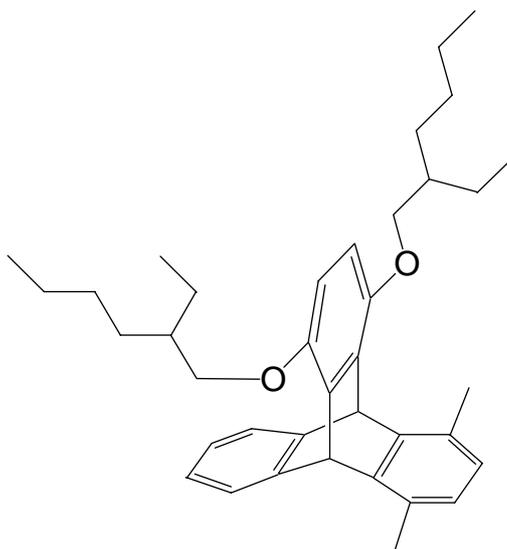
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, d-DMSO):  $\delta$  145.9, 144.9, 144.0, 132.1, 128.9, 125.6, 124.6, 123.6, 112.7, 43.2, 18.1(附圖 11)

HRMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}^+]$  calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$  314.1303; found 314.1305 (附圖 12)

### 5.1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-Dimethyl-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoant hracene<sup>24</sup>，化合物5

在氮氣系統下，將化合物 4 (3.00 g, 9.55 mmol) 置入三頸瓶中溶解於 DMF (10 mL)，於室溫下將 NaH (60% 懸浮於礦物油中，1.50 g, 39.7 mmol) 慢慢加到反應瓶中攪拌 1 小時，以針筒注入 2-ethylhexyl bromide (6.40 mL, 33.2 mmol) 於雙頸瓶中。加熱至 160 °C，反應 14 小時。降至室溫，將反應液抽乾加入水，以乙酸乙酯萃取，收集有機層，以硫酸鎂除水，過濾、

濃縮，得到黑色油狀液體，以正己烷：二氯甲烷 = 10：1 進行管柱層析分離，得白色固體，產物 2.80 g，產率 54.9 %。



**5**  
 $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.37 (dd, 2 H,  $J = 5.3, 3.2$  Hz), 7.00-6.94 (m, 2 H), 6.72 (s, 2 H), 6.45 (s, 2 H), 6.12 (s, 2 H), 3.82 (d, 2 H,  $J = 5.1$  Hz), 3.82 (d, 2 H,  $J = 5.4$  Hz), 2.47 (s, 6 H), 1.80-1.77 (m, 2 H), 1.68-1.48 (m, 18 H), 0.99-0.92 (m, 12H)(附圖 13)

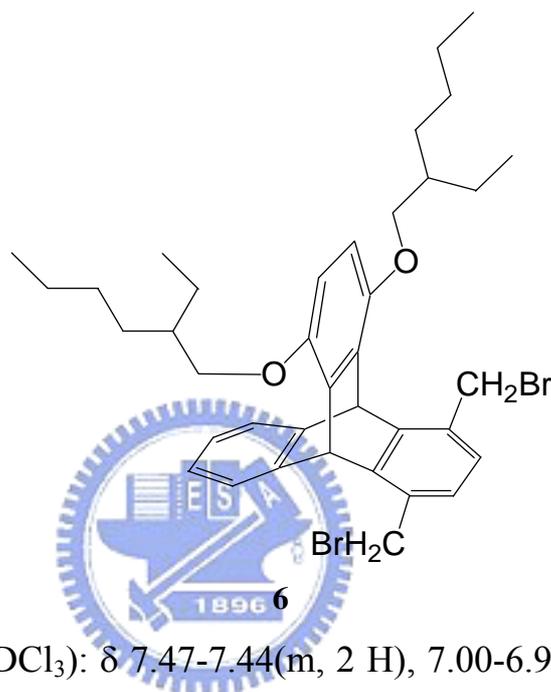
$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  148.4, 146.0, 143.9, 135.5, 129.5, 126.0, 124.8, 123.7, 109.2, 109.1, 70.9, 43.8, 39.7, 39.6, 30.9, 30.8, 29.3, 29.1, 24.2, 23.2, 23.1, 18.3, 14.1, 11.4, 11.2 (附圖 14)

HRMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}^+]$  calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_2$  538.3811; found 538.3813 (附圖 15)

**6.1,4-Bis(2-ethylhexyloxy)-5,8-bis(bromomethyl-9,10-dihydro-9,10[1',2']benzenoanthracene<sup>24</sup>**，化合物6

在氮氣下，將化合物 5 (2.26 g, 4.21 mmol)、N-bromosuccimide (2.05 g, 11.5 mmol)、AIBN (80 mg) 加入雙頸瓶中，溶解於苯 (150 mL)，加熱至

110 °C 攪拌 37 小時。降溫冷卻後，將苯抽乾，加入正己烷，過濾反應液，用正己烷洗數次，將濾液抽乾，以正己烷：二氯甲烷 = 4：1 進行管柱層析分離，得黃色油狀液體，以正己烷做再結晶，得到白色固體，產物 1.78 g，產率 61.0 %。



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47-7.44(m, 2 H), 7.00-6.97(m, 2 H), 6.89(s, 2 H), 6.48(s, 2 H), 6.28(s, 2 H), 4.81(d, 2 H,  $J = 10.2$  Hz), 4.49(d, 2 H,  $J = 9.9$  Hz), 3.86-3.75(m, 4H), 1.81-1.63(m, 2 H), 1.63-1.37(m, 18 H), 1.02-0.90(m, 12H)(附圖 16)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  148.4, 146.4, 144.7, 134.3, 132.2, 125.9, 125.2, 124.1, 109.7, 109.6, 71.2, 43.6, 39.7, 31.0, 30.2, 29.3, 29.2, 24.3, 23.2, 14.2, 11.4(附圖 17)

HRMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}^+]$  calcd. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Br}_2$  694.2027; found 694.2024 (附圖 18)



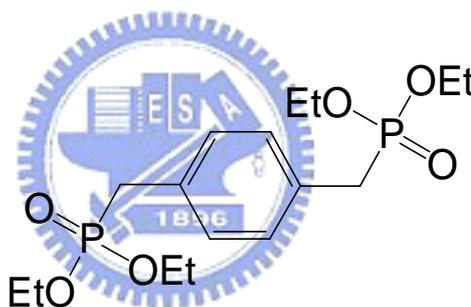
23.1, 16.2, 16.2, 14.1, 11.4, 11.2(附圖 20)

HRMS ( $m/z$ ) :  $[M^+]$  calcd. for  $C_{46}H_{68}O_8P_2$  810.4393; found 810.4391 (附圖 21)

Anal. Calcd. for  $C_{46}H_{68}O_8P_2$ : C, 68.11; H, 8.46. Found: C, 67.94; H, 7.97.

### 8. *p*-Xylylene-bis-phosphonic acid tetraethyl ester, 化合物 8

在氮氣下，將 *p*-xylene dibromide (2.00 g, 7.57 mmol)、triethyl phosphite (5.0 mL, 29.2 mmol) 加入雙頸瓶中，加熱至 160 °C，攪拌 14 小時。用真空幫浦將多餘的 triethyl phosphite 抽掉(在 100 °C 下，抽 24 小時)，得淡黃色固體 2.59 g，產率 90.55 %



8

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.26 (s, 4 H), 4.04-3.97 (m, 8 H), 3.12 (d, 4 H,  $J_{HP} = 20.4$  Hz), 1.23 (t, 12 H,  $J = 7.1$  Hz) (附圖 22)

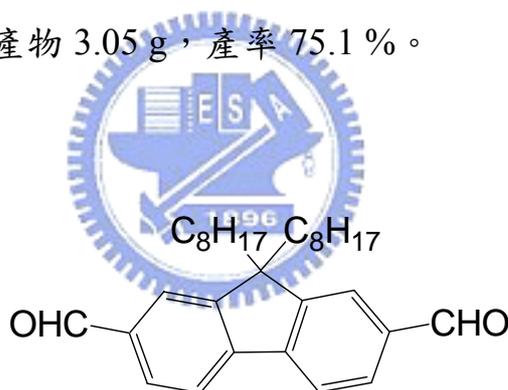
$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  130.1, 130.0, 129.91, 129.89, 129.87, 62.1 (d,  $J_{CP} = 3.5$  Hz), 62.0 (d,  $J_{CP} = 3.5$  Hz), 33.3 (d,  $J_{CP} = 138$  Hz), 16.33 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz), 16.29 (d,  $J_{CP} = 3$  Hz) (附圖 23)

HRMS ( $m/z$ ) :  $[M^+]$  calcd. for  $C_{16}H_{28}O_6P_2$  378.1359; found 378.1360(附圖 24)

Anal. Calcd. for  $C_{16}H_{28}O_6P_2$ : C, 50.79; H, 7.46. Found: C, 50.52; H, 7.51.

## 9. 9,9'-Dioctyl-9H-fluorene-2,7-dicarbaldehyde，化合物 9

在氮氣系統下，將 2,7-dibromo-9,9'-dioctylfluorene (5.00 g, 9.12 mmol) 置入雙頸瓶中溶解於無水 THF (80.0 mL)，於  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  下用加料漏斗將 *n*-BuLi (7.68 mL, 2.5 M solution, 19.2 mmol) 慢慢加到反應瓶中攪拌 30 分鐘，於  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下攪拌 2 小時。再降溫至  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，用加料漏斗將 DMF (1.50 mL, 19.2 mmol) 慢慢滴入反應液，自然回溫下攪拌 15 小時。加入鹽酸水溶液 (25.0 mL, 3.0 M) 讓反應終止，以乙酸乙酯稀釋、萃取，收集有機層，用硫酸鎂除水、過濾、濃縮，以正己烷：二氯甲烷 = 4：1 進行管柱層析分離，得淡黃色固體，產物 3.05 g，產率 75.1 %。



9

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.08 (s, 2 H), 7.93-7.87 (m, 6 H), 2.07-2.02 (m, 4 H), 1.17-0.99 (m, 20 H), 0.78 (t, 6 H,  $J = 6.9$  Hz), 0.55-0.51 (m, 4 H). (附圖 25)

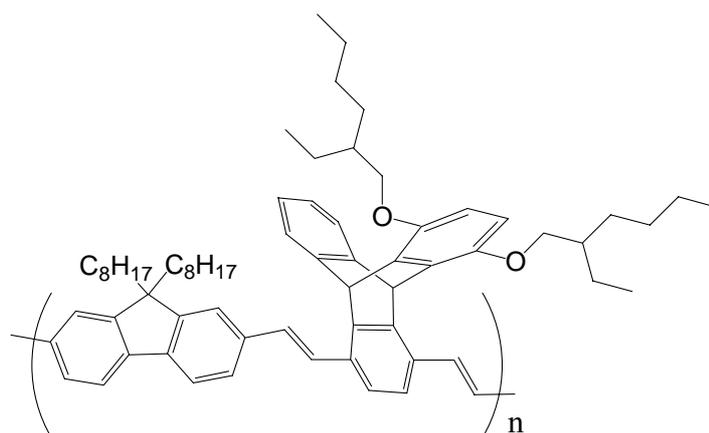
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  192.2, 152.8, 145.6, 136.4, 130.3, 123.4, 121.3, 55.6, 40.0, 31.7, 29.8, 29.1, 29.1, 23.7, 22.5, 14.0 (附圖 26)

HRMS ( $m/z$ ):  $[\text{M}^+]$  calcd. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_2$  446.3181; found 446.3183 (附圖 27)

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_2$ : C, 83.36; H, 9.48. Found: C, 83.00; H, 8.92.

## 10.P(FV-PV-triptycene)

取一 50 mL 三頸瓶，架設好加液漏斗、磁石。在氮氣下，將化合物 **7** (200 mg, 247  $\mu\text{mol}$ )、化合物 **9** (110.1 mg, 247  $\mu\text{mol}$ ) 加入三頸瓶中，溶解於 dry THF (12 mL)，在氮氣下將 potassium *tert*-butoxide solution (1.0 M in THF, 2.0 mL, 2.0 mmol)，稀釋於 6.0 mL THF 加入加液漏斗中，在 5 °C 下慢慢加入反應瓶中，攪拌半小時，回到室溫後攪拌 4 小時，再升溫至 50 °C 攪拌 30 小時，將 0.1 mL benzaldehyde 慢慢滴入反應液中終止反應，在 50 °C 下攪拌 3 小時，再加入 0.1 mL benzylphosphnate，在 50 °C 下攪拌 3 小時。降回室溫，慢慢滴入攪拌中的 MeOH (40 mL) 溶液，過濾並收集固體，烘乾得產物 219 mg。以 THF (5.0 mL) 溶解，使用 MeOH (50 mL) 溶液做再沈澱三次，並以連續萃取裝置 (200 mL 丙酮) 清洗 polymer 48 小時，得 138 mg 產物，產率 58.9%。



**P(FV-PV-triptycene)**

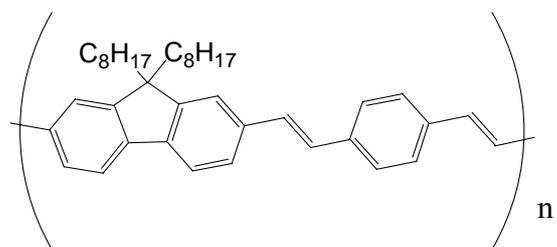
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.77 (br, 4 H), 7.47 (br, 2 H), 7.40 (br, 2 H), 7.18 (d, 2 H,  $J = 15.0$  Hz), 7.02 (br, 2 H), 6.50 (br, 4 H), 3.91 (br, 2 H), 3.84 (br, 2 H), 2.07-0.77 (m, 64 H) (附圖 28)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  151.6, 148.4, 145.6, 144.0, 140.7, 136.6, 135.1, 131.9, 131.1, 125.1, 124.8, 124.1, 122.0, 119.9, 109.6, 71.0, 70.7, 55.1, 40.7, 39.7, 31.8, 31.0, 30.2, 29.4, 29.2, 24.5, 24.3, 23.9, 23.2, 23.1, 22.6, 14.2, 14.1, 11.4, 11.1(附圖 29)

Anal. Calcd. for  $(\text{C}_{69}\text{H}_{88}\text{O}_2)_n$ : C, 87.29; H, 9.34. Found: C, 84.27; H, 9.04.

### 11.P(FV-PV)

取一 50 mL 三頸瓶，架設好加液漏斗、磁石。在氮氣下，將化合物 **8** (100 mg, 264  $\mu\text{mol}$ )、化合物 **9** (117.9 mg, 264  $\mu\text{mol}$ ) 加入三頸瓶中，溶解於 dry THF (13 mL)，在氮氣下將 potassium *tert*-butoxide solution (1.0 M in THF, 2.0 mL, 2.0 mmol)，稀釋於 6.0 mL THF 加入加液漏斗中，在 5  $^\circ\text{C}$  下慢慢加入反應瓶中，攪拌半小時，回到室溫後攪拌 4 小時，再升溫至 50  $^\circ\text{C}$  攪拌 30 小時，將 0.1 mL benzaldehyde 慢慢滴入反應液中終止反應，在 50  $^\circ\text{C}$  下攪拌 3 小時，再加入 0.1 mL benzylphosphate，在 50  $^\circ\text{C}$  下攪拌 3 小時。降回室溫，慢慢滴入攪拌中的 MeOH (40 mL) 溶液，過濾並收集固體，烘乾得產物 111 mg。以 THF (5.0 mL) 溶解，使用 MeOH (50 mL) 溶液做再沈澱三次，並以連續萃取裝置 (200 mL 丙酮) 清洗 polymer 48 小時，得 97.8 mg 產物，產率 71.68%。



**P(FV-PV)**

Anal. Calcd. For (C<sub>39</sub>H<sub>48</sub>)<sub>n</sub>: C, 90.63; H, 9.37. Found: C, 87.51; H, 8.94.



## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部份

#### 3-1-1. 化合物 7、8 之單體合成

反應流程如 **Scheme 1** 所示，其中由 1,4-xylene 與 phthalic anhydride 進行 **Friedel-Crafts acylation**，再以硫酸催化 cyclization 可得到化合物 **1**<sup>25</sup>。然後以 Zn/NH<sub>4</sub>OH<sup>25</sup> 或 NaBH<sub>4</sub><sup>26</sup> 為還原劑，將化合物 **1** 還原，再以鹽酸脫水芳香化，產生前驅物 1,4-dimethylantracene(**2**)。化合物 **2** 與 benzoquinone 在甲苯中進行 **Diels-Alder** 反應，可得到化合物 **3**<sup>27</sup>。化合物 **3** 再以 HBr/HOAc 催化進行芳香化，可將 keto tautomer(**3**) 快速反應為 (tautomerism) enol tautomer(**4**)<sup>27</sup>。用一般的傳統有機合成方法，在鹼性條件下，可將化合物 **4** 與 2-ethylhexylbromide 進行親核性反應，生成化合物 **5**。化合物 **5** 再與 NBS 進行溴化反應，其中以 AIBN 當作起始劑，得到化合物 **6**，溴化物 **6** 與過量的 triethyl phosphite 在高溫下加熱迴流，進行 **Arbuzov reaction**，最後得到單體 **7**。

另一 phosphonate 單體化合物 **8**，反應流程如 **Scheme 2** 所示，將 *p*-xylene dibromide 和過量的 triethyl phosphite 在高溫迴流下反應，可得到產物。

### 3-1-2. 單體 9 的合成

反應流程如Scheme 3 所示，將 2,7-dibromo-9,9'-dioctylfluorene在低溫下和*n*-BuLi反應後，再加入DMF反應，可得到化合物 9<sup>28</sup>之單體。

### 3-1-3. 聚合反應

在本論文中，為了聚合出含有 9,9'-dioctylfluorene和phenylenevinylene的衍生物之交聯共聚合體（alternating copolymers），我們使用的方法為Wittig-Horner reaction<sup>29</sup>，其反應流程見Scheme 4，而合成方法是先精確秤取兩種aldehyde 和 phosphonate的單體，使其具有相同的當量數，在dry THF溶液中，溫度在 0 °C ~ -5 °C的條件下以pottasium *tert*-butoxide催化進行反應。此反應需要在氮氣中、50 °C下進行 30 小時。在此，兩單體的當量數若有差異，將會大大的影響聚合物的分子量。

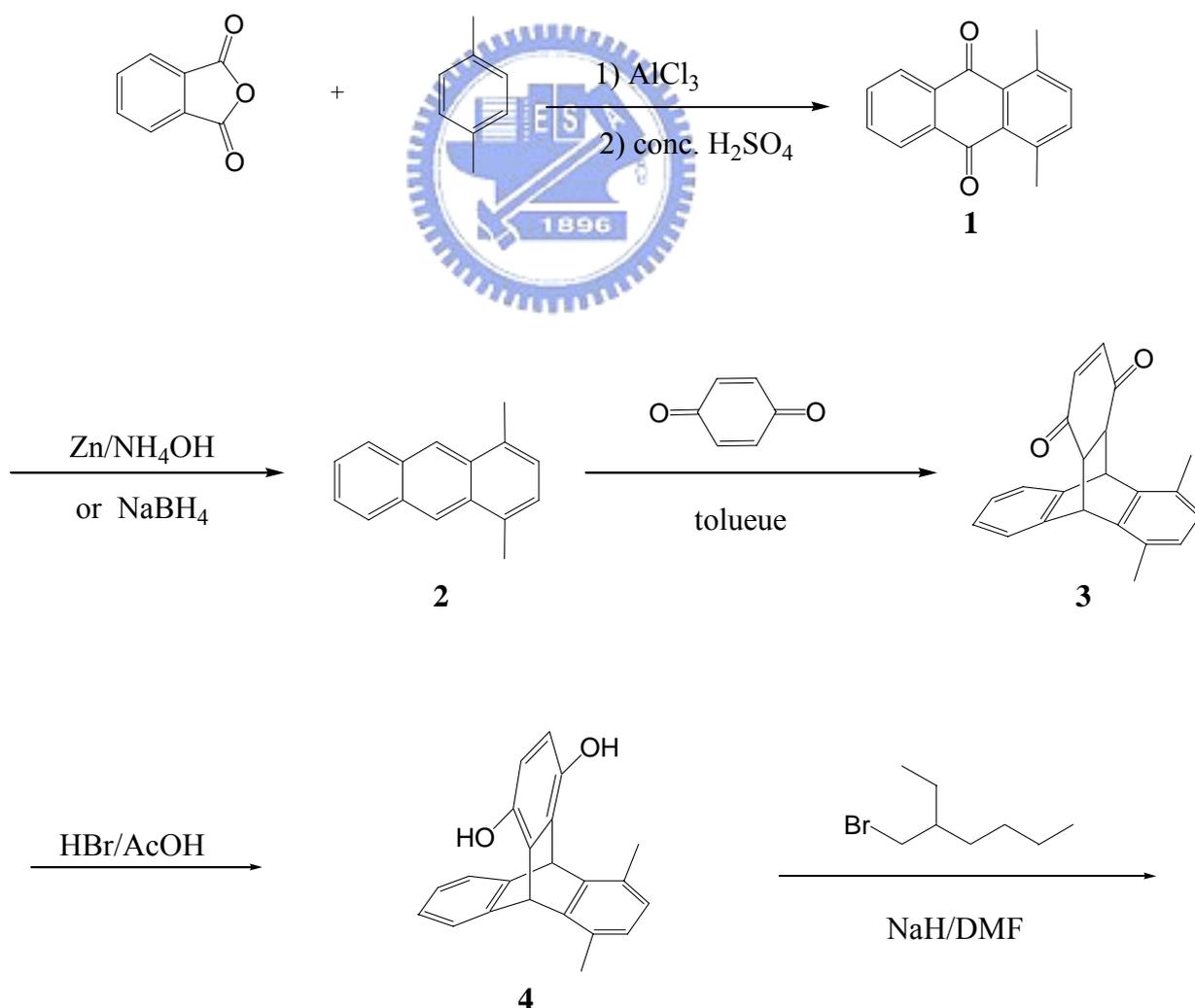
在反應結束前，分別加入 benzaldehyde 及 benzyl phosphonate 以消除末端尚未反應的官能基。反應結束後將粗產物滴入甲醇溶液中，過濾，烘乾。將粗產物溶於少量 THF 中，以甲醇溶液進行再沈澱二次以上，並使用索氏萃取法（Soxhlet extraction process）的連續萃取裝置，以丙酮為溶劑，清洗 polymer 48 小時，分別得到 P(FV-PV-triptycene)、P(FV-PV)兩高分子。

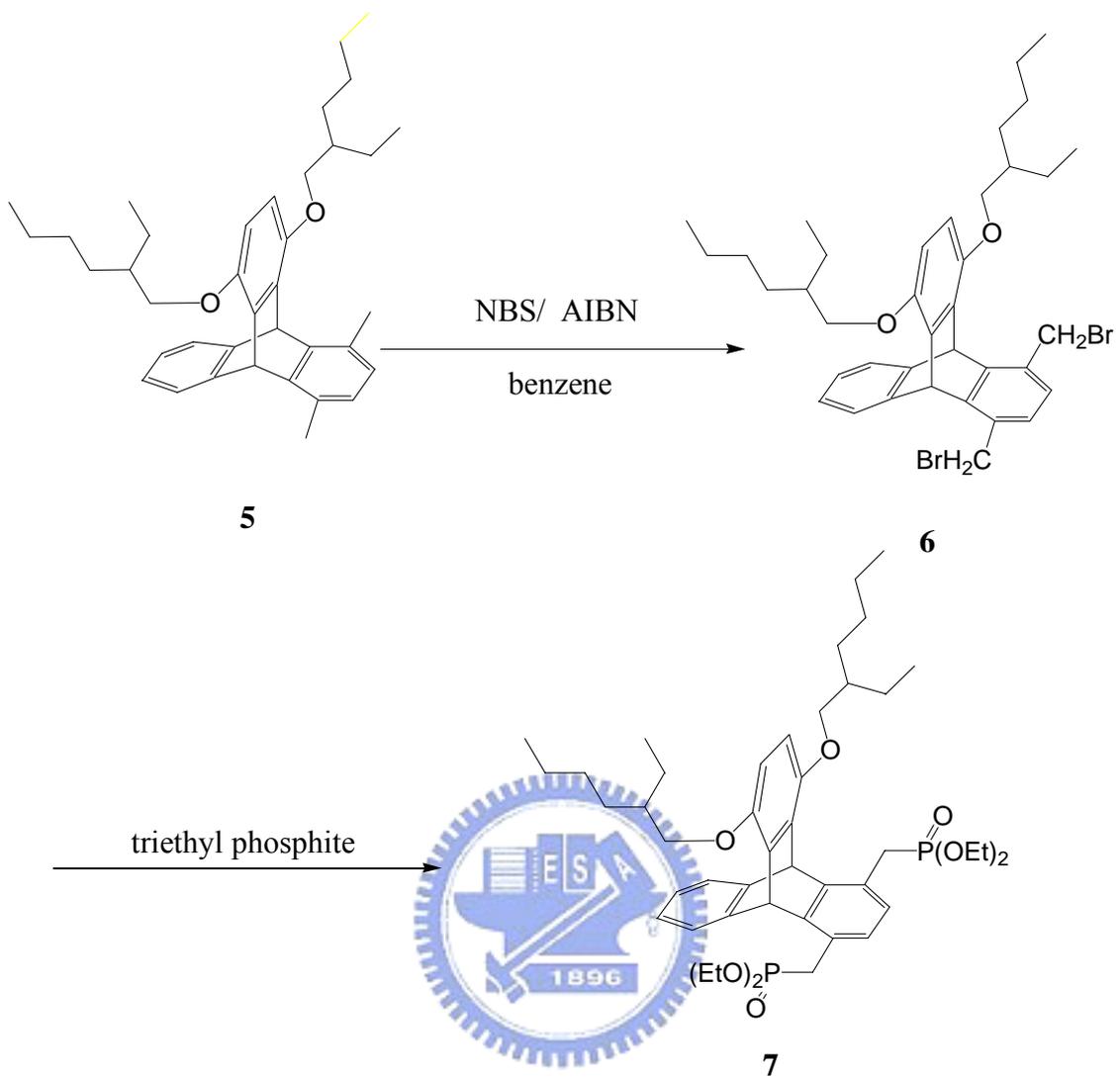
由IR光譜觀察，可發現P(FV-PV- triptycene)在 956 cm<sup>-1</sup>有一個吸收峰 (trans-CH=CH)，而P(FV-PV)在 959 cm<sup>-1</sup>也有一吸收峰，在 873 cm<sup>-1</sup>(cis-CH=CH)附近，並無明顯的吸收峰存在，可得知在這個條件下進行

**Wittig-Horner reaction**<sup>29</sup>，可得到 trans-CH=CH 的 P(FV-PV- triptycene) 和 P(FV-PV)。

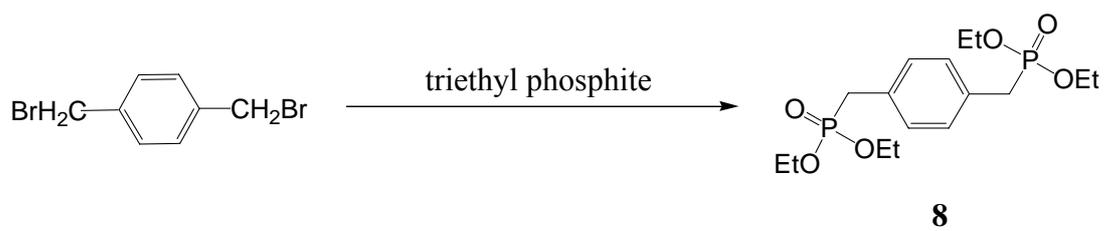
由 NMR 光譜觀察，可發現單體 phosphonate **7** 在位於苯環旁的 methylene protons 的 chemical shifts 為 3.60 ppm 和 3.15 ppm，當聚合反應發生時，3.60 ppm 和 3.15 ppm 的訊號峰完全消失，而新生成的 vinylic protons 訊號峰大約出現在 7.18 ppm。

### Scheme 1

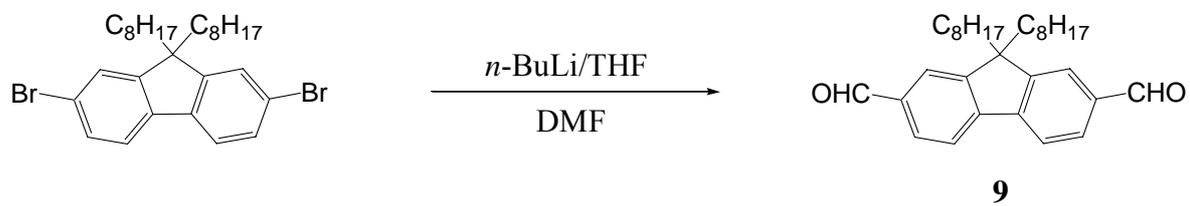




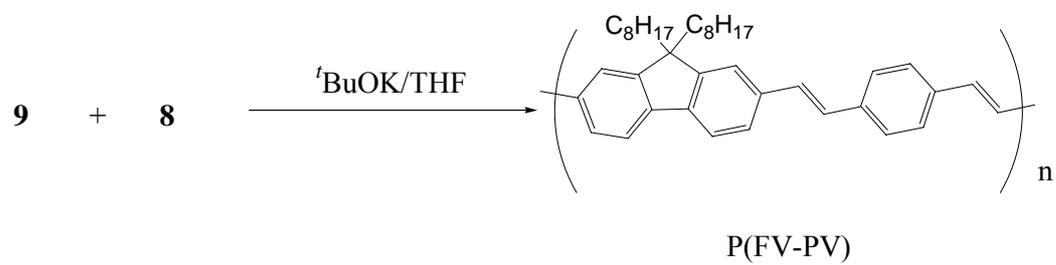
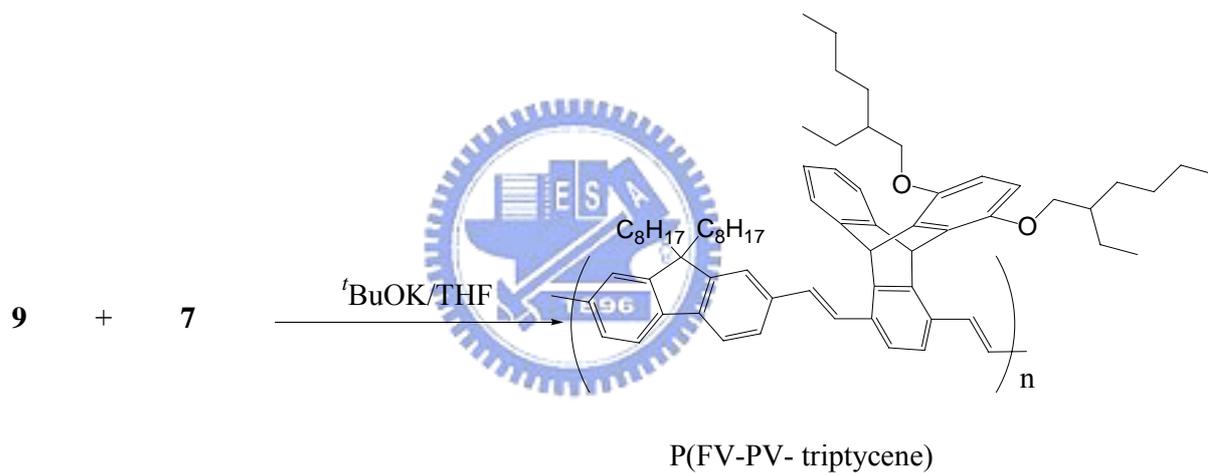
## Scheme 2



### Scheme 3



### Scheme 4



## 3-2. 物理性質

### 3-2-1. GPC 量測

高分子的物理性質和分子量的大小有關，故藉由 GPC 的測量可以得到一個相對於標準品的相對分子量。在此所用的標準品是 polystyrene，沖提液為 THF，流速為 1 mL/min，分子量訊號由標準品內插而得相對值，所測試的結果如表 1 所示。

表 1. 共聚物之分子量

	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	Mw/Mn
P(FV-PV)	51114	208015	4.07
P(FV-PV-triptycene)	37663	85326	2.26

Mn：數目平均分子量

Mw：重量平均分子量

Mw/Mn(polydispersity)：用以指示分子量分佈的寬度。

### 3-2-2. DSC 和 TGA 測量

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

我們可由 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 和 Thermogravimetric Analysis (TGA) 來觀察此系列 PPV 衍生物的熱性質，結果如表 2 所示。DSC 的升溫速率為 20°C/min，範圍為 30~250 °C，降溫速率為 50 °C/min。在重

覆三次的升溫過程中，我們可以看到P(FV-PV) 在 114 °C 的位置有明顯的玻璃轉移現象，而P(FV-PV-triptycene) 於第二次升溫時可於 155 °C 的位置判讀出 T<sub>g</sub>，但訊號非常微弱<sup>11</sup>，如圖 6、7 所示，由 T<sub>g</sub> 的溫度可發現 P(FV-PV-triptycene) 比 P(FV-PV) 高了 41 °C，可見 P(FV-PV-triptycene) 多了剛硬的 triptycene 基團，則會進一步的提升了骨幹的剛硬度，降低分子鏈擾動的程度，使得玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)大幅的增加。

由 TGA 量測可知，此系列 PPV 衍生物 5% 與 10% 的重量損失溫度分別為 334 °C~367 °C 與 351 °C~394 °C 如圖 8、9 所示。

表 2. PPV 衍生物之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d(-5%)(°C)</sub>	T <sub>d(-10%)(°C)</sub>
P(FV-PV)	114	367	394
P(FV-PV-triptycene)	155	334	351

T<sub>g</sub>：玻璃轉移溫度。

T<sub>d(%)</sub>：樣品重量損失百分率的溫度。

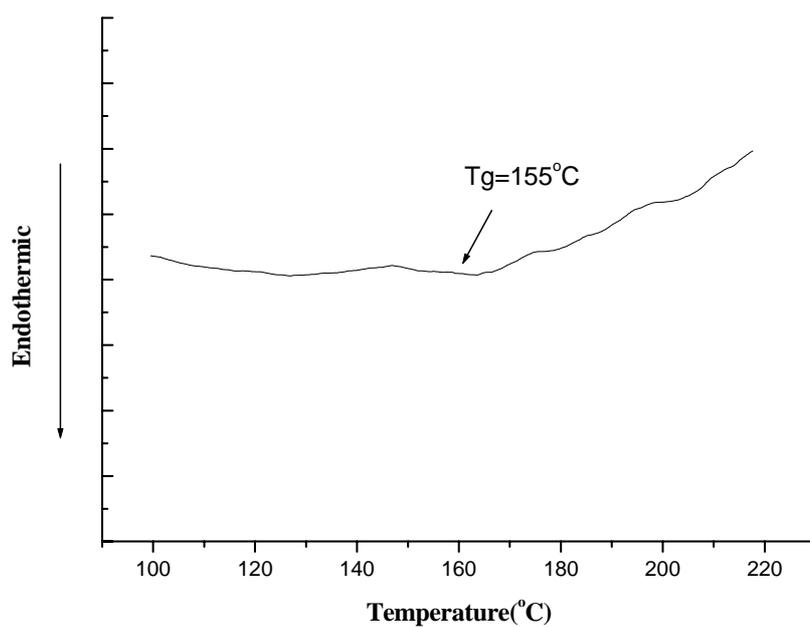


圖 6. P(FV-PV-triptycene)之 DSC 圖

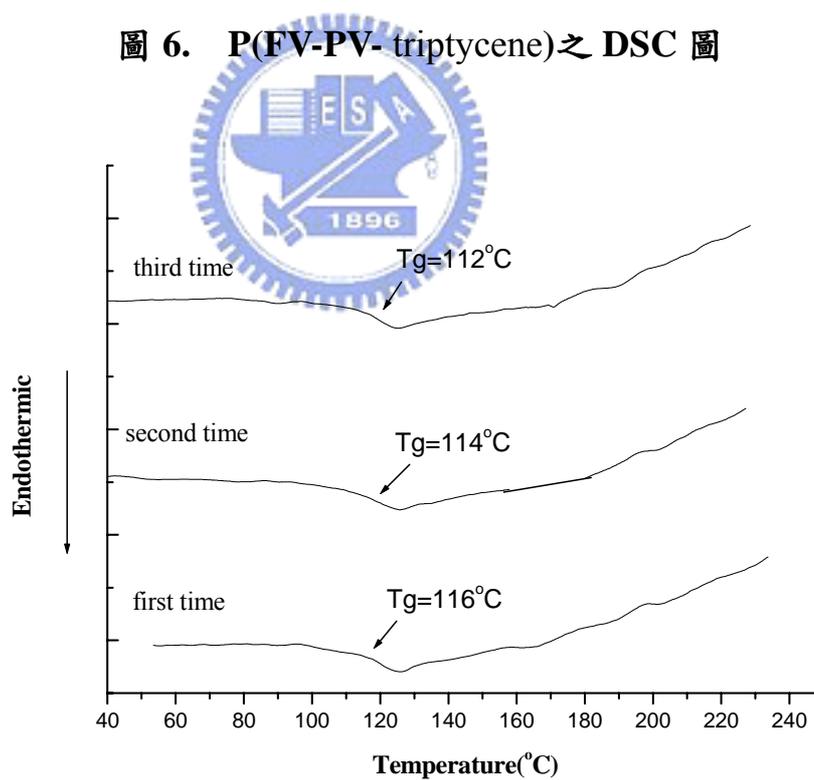


圖 7. P(FV-PV)之 DSC 圖

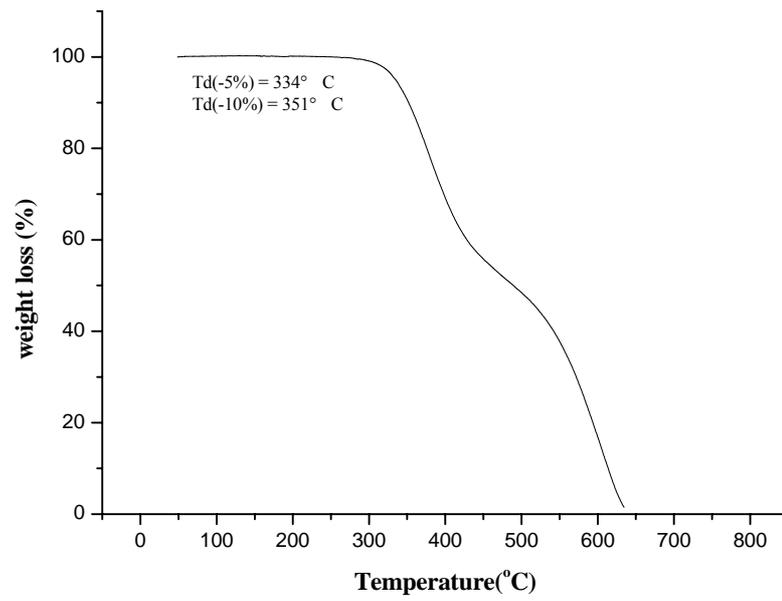


圖 8. P(FV-PV-triptycene)之 TGA 圖

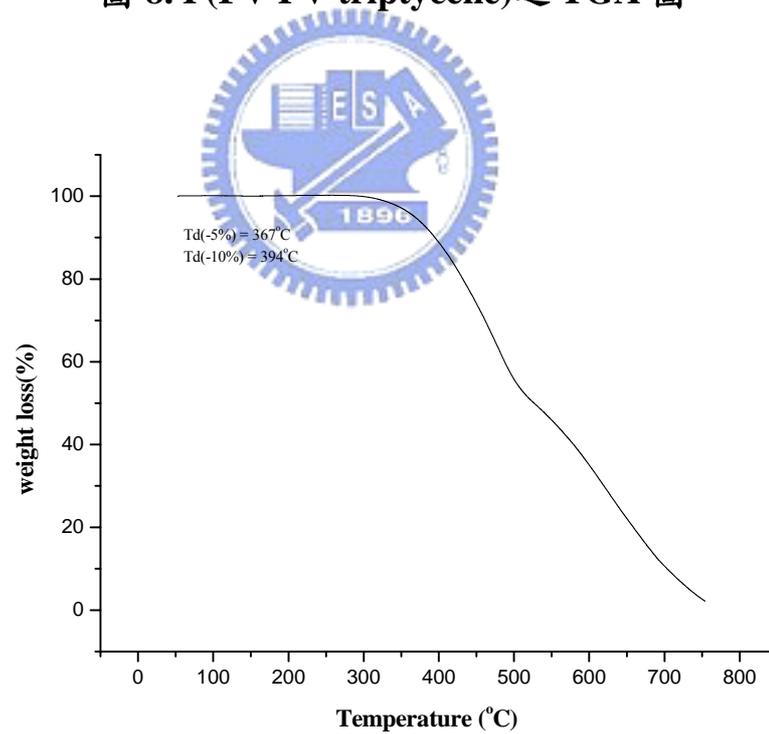


圖 9. P(FV-PV)之 TGA 圖

### 3-2-3. 溶解度測試

取 0.5 mg 的樣品於試管中，加入 100 mg 溶劑。

面對一般的有機溶劑之溶解度測試，P(FV-PV-triptycene)和P(FV-PV)的表現如表3 所示，P(FV-PV- triptycene)對於大部分的有機溶劑均具有不錯的溶解度，如CHCl<sub>2</sub>、chlorobenzene、toluene、THF。而P(FV-PV)在CHCl<sub>2</sub>、chlorobenzene、toluene、THF中則需要較高的溫度才能有部分的溶解，對於大部分的有機溶劑的溶解度並不是很好。

這兩個高分子溶解度有很大的差異，P(FV-PV- triptycene)優良的溶解度主要是來自於 bulky 的 triptycene 的立體結構來阻礙高分子鏈間的堆疊以減少分子間的作用力，及靠柔軟(flexible)的醚來連接(ether linkages)。而P(FV-PV)雖然 fluorene 在 C9 的位置有兩條長碳鏈，但並無像 P(FV-PV-triptycene)有如此大的結構來減少堆疊和作用力來提高溶解度，也無長的自由度大的 alkoxy group 來增加溶解度。因此證明我們在 P(FV-PV- triptycene)的結構上加入 bulky 的 triptycene 及自由度大的 alkoxy group，能夠提高了溶解度。

表 3. 共聚物之溶解度測試

Polymer	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Chlorobenzene	Toluene	THF	m-cresol	DMF	DMSO
<b>P(FV-PV)</b>	-+	-+	-+	-+	-+	--	--
<b>P(FV-PV-triptycene)</b>	++	++	++	++	++	-+	--

++:溶解， +-:加熱溶解， -+:加熱部分溶解， --:不溶。

### 3-3. 光學性質

#### 3-3-1. PPV 衍生物之 UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

Solution：利用逐步稀釋法配置樣品濃度在 THF 溶液中的，其 UV-vis 的最大吸收值界在 0.05 左右。溶液的螢光放射光譜使用最大吸收峰的波長為激發光源。

Film：配置樣品濃度在 THF 溶液中的濃度為 1 mg/mL，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$  的石英玻璃當作基質，以第一段為 3000 rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石英玻璃。

表 4. PPV 衍生物之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	UV-vis $\lambda_{\max}$ (nm)		PL $\lambda_{\max}$ (nm)	
	THF	film	THF <sup>a</sup>	Film
P(FV-PV-triptycene)	428	429	467,499(sh)	480,506(sh)
P(FV-PV)	428,456	441,479	467,499(sh)	488,514(sh)

<sup>a</sup>以 THF 溶液的 UV-vis  $\lambda_{\max}$  為激發光源

圖 10~圖 11 為 PPV 衍生物的吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表 4。在 THF 溶液狀態下，最大 UV-vis 吸收峰主要來自  $\pi$ - $\pi^*$  電子躍遷，P(FV-PV-triptycene) 的最大吸收峰  $\lambda_{\max}$  在 428 nm，而 P(FV-PV) 的最大吸收峰  $\lambda_{\max}$  在 428 nm、456 nm。P(FV-PV-triptycene) 之薄膜態有較寬的吸收峰，其位置與溶液狀態的吸收峰相同，而 P(FV-PV) 之薄膜狀態最大吸收峰  $\lambda_{\max}$  為 441 nm、479 nm，與溶液態相比薄膜態具有非常寬的吸收峰，並且有有強

烈的紅位移的現象，可能是因為薄膜狀態時分子間會有較強的交互作用力，使得高分子鏈在ground state時有堆疊(aggregate)的產生。

為了證明 P(FV-PV)在 ground state 時就產生了堆疊，且 P(FV-PV-triptycene)之 bulky 的 triptycene 有發揮其作用，我們分別將 P(FV-PV-triptycene)及 P(FV-PV)摻混在 PMMA 中，在薄膜狀態下，分別測其吸收光譜及放射光譜的變化，希望得到的光譜圖能和在溶液狀態中的光譜圖圖譜相似，且最大波長沒有紅位移的現象，以證明上述 PPV 薄膜態吸收的大幅度紅位移是因為 P(FV-PV)沒有大型的側鏈基團，使得分子鏈堆疊較嚴重，因而影響其吸收與放射光譜。我們所做的實驗方法為：

配置樣品濃度在THF溶液中的濃度為 1 wt % PPV及 1 wt % PMMA 以 5:95 的比率，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$  的石英玻璃當作基質，以第一段為 3000 rpm / 30 sec 旋轉塗佈於石英玻璃。

分別將含有 P(FV-PV-triptycene)及 P(FV-PV)的薄膜去做吸收及放射光譜，得圖 12。

我們分別將(a) P(FV-PV-triptycene)和 P(FV-PV)在溶液中的吸收放射光譜；(b)摻混在 PMMA 中的吸收放射光譜；(c)及在薄膜狀態下的吸收放射光譜疊在一起，可得到圖 13，由圖 13 可看出 P(FV-PV)原本在薄膜狀態下的吸收光譜半高寬非常大(166 nm)，放射光譜中波肩的強度也比較大，但當把 P(FV-PV)摻混在 PMMA 中時，我們把 PMMA 當作溶劑看待，其吸收光譜

半高寬變小且較藍位移，而放射光譜幾乎與溶液狀態一樣，證明其吸收與放射光譜的大幅紅位移是來自於堆疊的影響；而 P(FV-PV-triptycene)相對於 P(FV-PV)(圖 13)，並無像 P(FV-PV)有如此大的差別，可見其大型側鏈基團的導入有效的防止分子鏈間的堆疊。

在 THF 溶液狀態下 P(FV-PV-triptycene)放射光譜的最大放射峰為 467 nm (在 499 nm 處有 shoulder)，而在薄膜狀態的最大放射峰為 480 nm(在 506 nm 處有 shoulder)，薄膜態較溶液態紅位移了 13 nm，且 shoulder(0-1 的轉移)的強度也變大了。

在 THF 溶液狀態下 P(FV-PV)放射光譜的最大放射峰為 467 nm (在 499 nm 處有 shoulder)，而在薄膜狀態最大放射峰在 488 nm(在 514 nm 處有 shoulder)，薄膜態較溶液態紅位移了 21 nm。由以上述結果可知，P(FV-PV-triptycene)和 P(FV-PV)在溶液態的放射光譜幾乎完全相同，而在薄膜態時，P(FV-PV-triptycene)放射峰比 P(FV-PV)藍位移了 8nm，是因為 P(FV-PV-triptycene)堆疊的影響沒有 P(FV-PV)來得嚴重，分子間的交互作用力比較小，所以其放射波長較藍位移。

在結構設計中，P(FV-PV-triptycene)比 P(FV-PV)多了一個 bulky 的結構，受到立體障礙的影響，分子鏈會存在一個扭曲角度(torsion angle)可以阻斷高分子鏈的有效共軛長度。如此一來，便會影響其共軛穩定能，使得能量增加，放射波長則會有藍位移，以進而調節放光範圍，我們觀察圖 10、

圖 11 發現，P(FV-PV)和 P(FV-PV-triptycene)在溶液中的放射光譜並無太大變化，得知 bulky 的 triptycene 對於整個共軛長度的縮短，並無太大的影響。

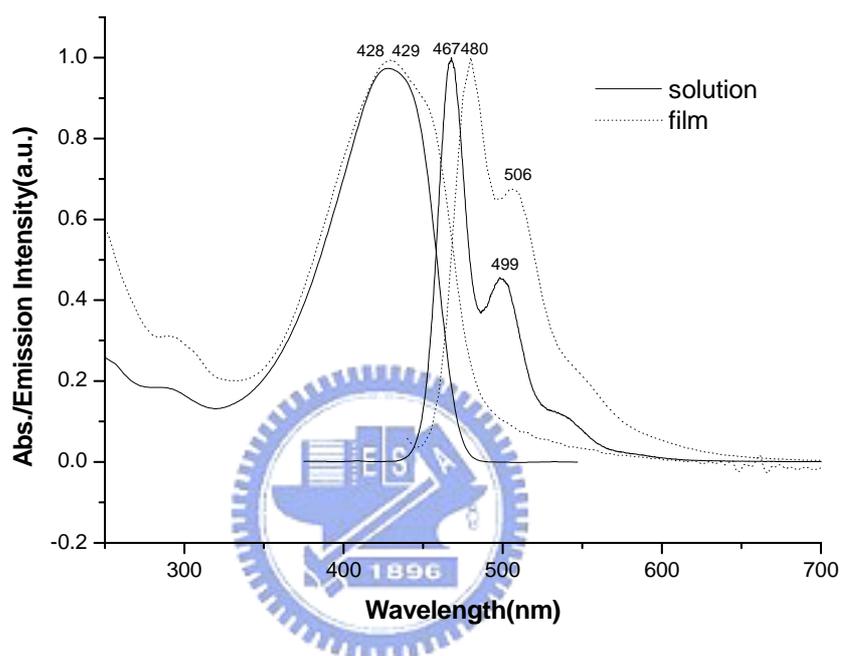


圖 10. P(FV-PV-triptycene)的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

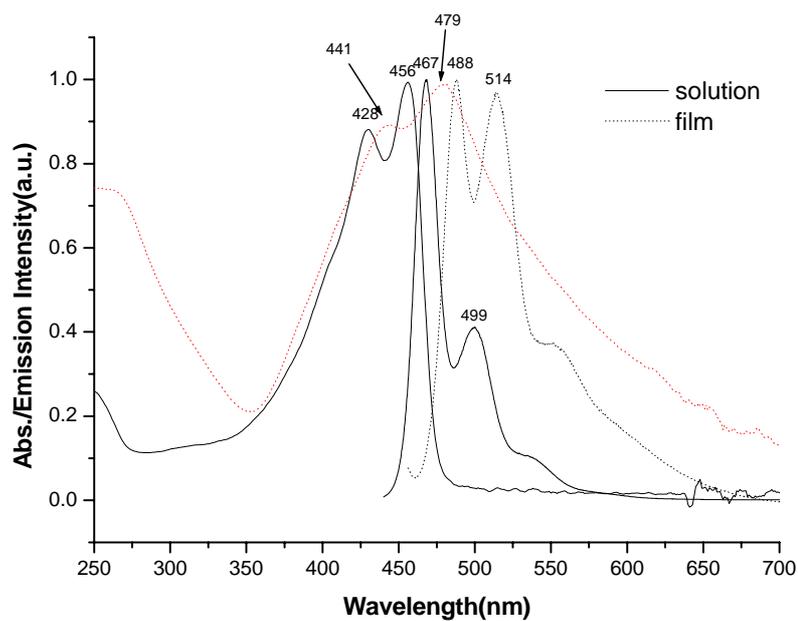


圖 11. P(FV-PV) 的 THF 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、THF 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)

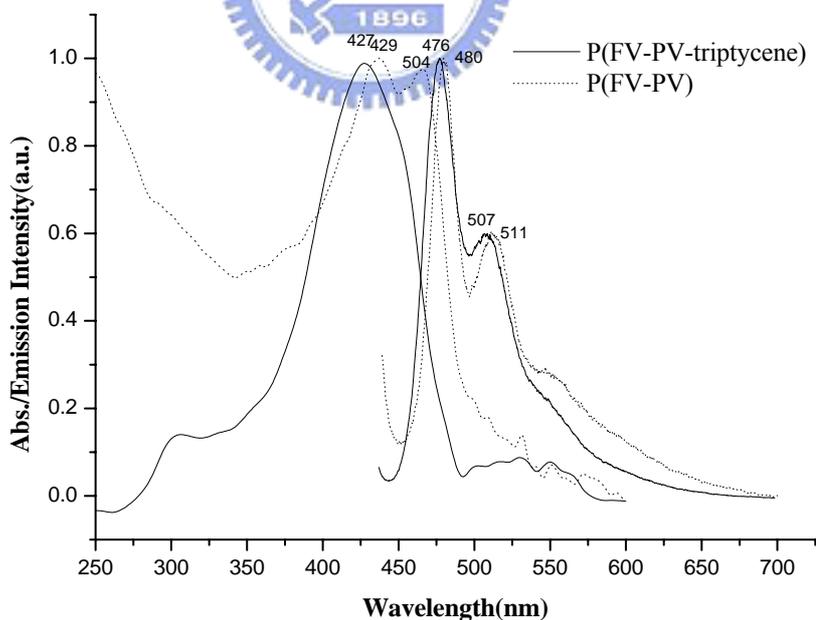


圖 12. PPV : PMMA = 5 : 95 在薄膜態的 UV-vis 吸收光譜(film UV)、固態放射光譜(film PL)

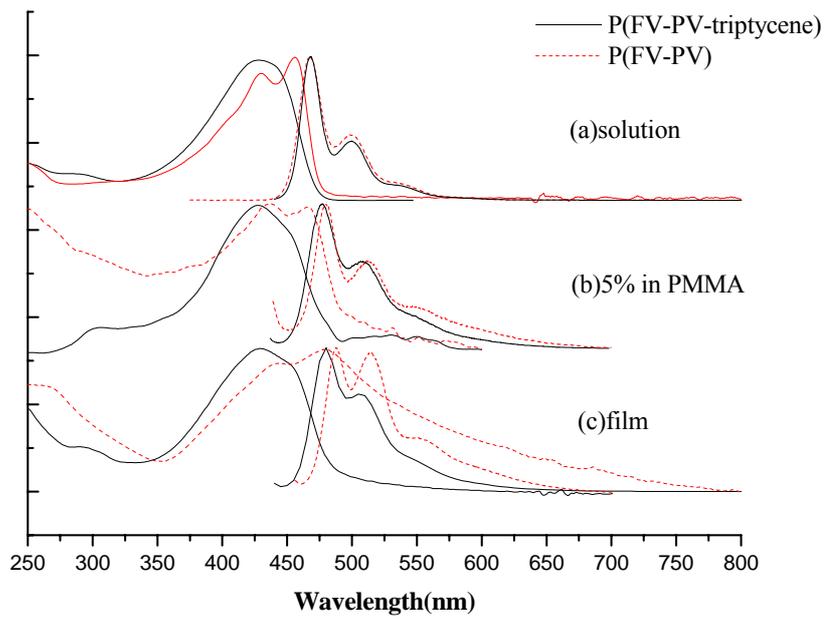


圖 13.(a) P(FV-PV-triptycene 和 P(FV-PV)在溶液中的吸收放射光譜；(b) 摻混在 PMMA 中的吸收放射光譜；(c)及在薄膜狀態下的吸收放射光譜

### 3-3-2. 量子效率的測量

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，可表示為:

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

我們測量的量子效率為，相對量子效率(relative quantum yield):

用選定以之量子效率值的參考標準品後，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，取用一已知且光色相近的化合物做標準品，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得的積分面積值及激發波長的吸收度代入(式一)，即可求出未知物的相對量子效率<sup>30</sup>。

$$\Phi_s / \Phi_r = (A_r / A_s) \times (I_s / I_r) \times (Q_r / Q_s)^{31,32} \text{ (式一)}$$

s: 待測樣品 (sample)

r: 標準參考品 (standard)

$\Phi$ : 量子效率

A: 是激發波長處的吸收度

I: 螢光放光強度的積分面積

Q 是螢光激發光源所提供光的量子。

參考標準品<sup>33</sup>的選擇需具有下列特點:

(1) 已知且正確的量子效率

(2) 沒有自身吸收(self-absorption)的現象

(3) 對待測溶劑的溶解度高

(4) 純度高且具光安定性

根據上述公式，相對量子效率換算結果表 5

表 5 相對量子效率

	PL Quantum yield	
	Solution(THF)	film
P(FV-PV-triptycene)	0.60	0.17
P(FV-PV)	0.57	0.12

在本論文中對於 P(FV-PV-triptycene)和 P(FV-PV)螢光的測量:

(1) 溶液態: 我們使用 coumarin 6 為標準品，其激發波長為 420 nm，在乙醇中量子效率為 0.78<sup>34</sup>。

(2) 薄膜態: 我們使用 0.01 mol % 9,10-diphenylanthracene in PMMA 為標準品，其激發波長為 375 nm，量子效率為 0.83<sup>24</sup>。

由溶液態及薄膜態所測得之量子效率可得知，P(FV-PV)之量子效率相對於 P(FV-PV-triptycene)來的低，可能因為沒有 triptycene 的 bulky 結構，共軛主鏈間產生堆疊現象，高分子間彼此如有堆疊現象產生時，就會在分子間產生自我淬熄，衰減了原本會發光的現象。

### 3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量

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

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

首先配置 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF<sub>6</sub>)的 Acetonitrile 為電解液 10 mL，通入氮氣 10 分鐘，將待測樣品配置為 1 mg/100 mg的CHCl<sub>3</sub>溶液，以 2000 rpm/10 sec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>)為內參考電位，以碳電極為工作電極，白金絲為導電電極，掃描速率為 100 mV/S，範圍 0 ~ 2000 mV 與 0 ~ -2000 mV。

從 CV 圖中可讀取氧化起始電位( $E_{onset}^{ox}$ )、還原起始電位( $E_{onset}^{red}$ )，再配合 UV-vis 的吸收光譜圖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<sup>20,21</sup>，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相對於真空能階， $E_g^{opt}$ 為UV-vis光譜開始吸收位置的能隙值。

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

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

化合物 P(FV-PV-triptycene)，經過 ferrocene 標準品校正後所得  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  為 0.76 eV、 $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$  為 -2.19 eV 利用公式求得 HOMO = -5.56 eV、LUMO = -2.61 eV，其餘氧化還原電位及 HOMO、LUMO 計算如表 6。

表 6. P(FV-PV-triptycene)的氧化還原電位及 HOMO、LUMO

	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ , (V) <sup>a</sup>	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ , (V) <sup>a</sup>	HOMO, (eV) <sup>b</sup>	LUMO, (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{\text{el}}$ , (eV) <sup>d</sup>
<b>P(FV-PV-triptycene)</b>	-2.19	0.76	- 5.56	-2.61	2.95

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

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

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

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

<sup>e</sup>Determined from  $\text{HOMO} = \text{LUMO} - E_g^{\text{opt}}$ .

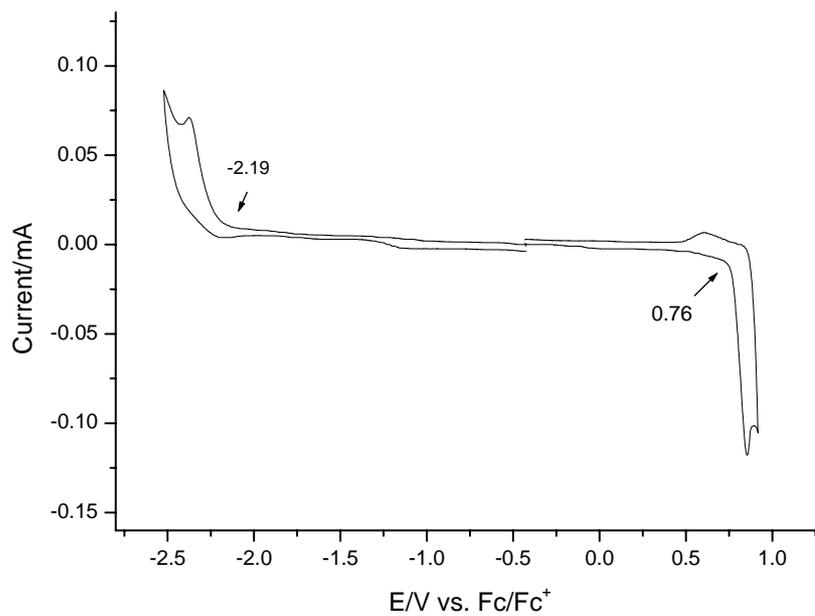


圖 14. P(FV-PV-triptycene) 之 CV 圖

由 CV 圖(圖 14)及數據分析可見，P(FV-PV-triptycene)在陰極部份呈現不可逆(irreversible) 的還原，而氧化過程電位也是不可逆的(irreversible) 。

### 3-5. 薄膜熱穩定性測量

為了測量高分子薄膜的熱穩定性，我們可以藉由不同溫度的條件下，觀察薄膜螢光光譜的變化。

測量方法：

- (1) 配置樣品濃度在THF溶液中的濃度為 1.0% (w/w)，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$  的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。
- (2) 將薄膜至於烘箱內，灌滿氮氣，並將溫度設為  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，持續加熱 10 小時，測量其薄膜加熱前吸收/放射光譜的變化。

由圖 15.和圖 16.可以得知，P(FV-PV)薄膜加熱前在室溫下可發現其 PL 在長波長區約 550 nm 處有一 shoulder，而這段放射峰的強度會隨著加熱處理而增強，顯示加熱處理使得高分子鏈產生了運動，因而增加分子堆疊的可能性，使得激發複合體更容易形成；反觀 P(FV-PV-triptycene)，在熱處理前後並沒有觀察到此現象，主要由於 P(FV-PV-triptycene)具有 triptycene 的大型側鏈基，控制了空間上的排列，可防止共軛主鏈分子間的堆疊效應，防止分子間碰撞所產生的激發複合體。

因此，我們可以藉由薄膜熱處理(thermal treatment)所測得的 PL 光譜，得知具有 triptycene 的大型側鏈基的共聚物 P(FV-PV-triptycene)在高溫時仍舊能維持其光色穩定性，符合了當初設計此結構所預期的結果。

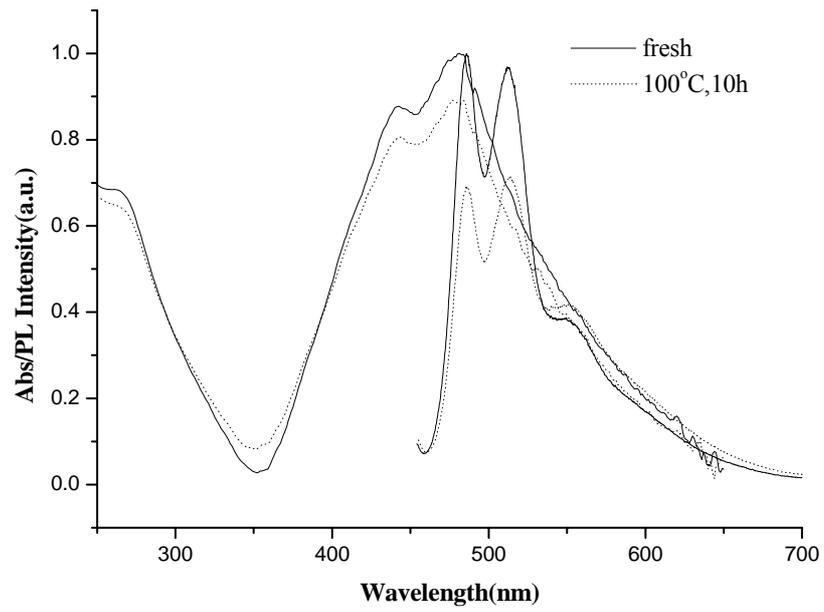


圖 15. P(FV-PV) 薄膜熱穩定性比較

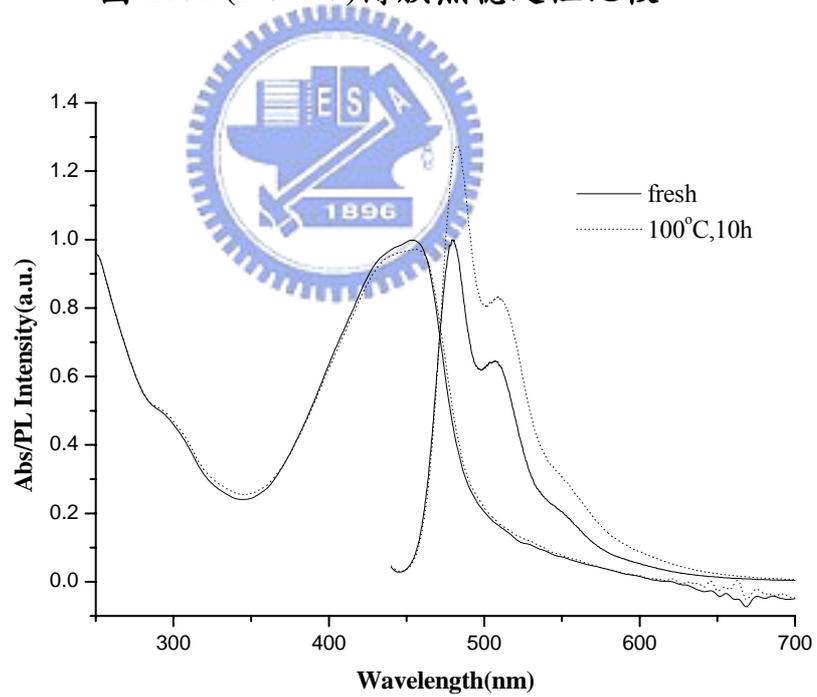


圖 16. P(FV-PV-triptycene) 薄膜熱穩定性比較

## 3-6. 元件電激發光性質

### 3-6-1. 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測

#### 3-6-1-1. ITO 玻璃之線路製備(pattern)

##### 3-6-1-1-1. ITO 玻璃之線路形成前之清潔

裁取尺寸為  $3.9 \times 3.9$  cm 的 ITO 玻璃，置於中性清潔劑：去離子=1：50 的溶劑中，置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘，在依序於去離子水、丙酮中震盪 5 分鐘，最後以氮氣吹乾。

##### 3-6-1-1-2. 光阻劑(photoresist,PR)之旋轉塗佈(spin coating)

取清潔後之 ITO 玻璃，置於旋轉塗佈機上，先滴上 1 mL 之光阻劑，啟動開關使之旋轉，轉速為 2000 rpm，時間為 20 秒，旋轉期間在滴入光阻劑 3 mL，接著將以塗佈上光阻劑的玻璃置於  $90^{\circ}\text{C}$  的烘箱中 1.5 小時，以除去光阻劑中的溶劑。

##### 3-6-1-1-3. 曝光顯影(exposure and development)

將節 3-6-1-1-2. 之 ITO 玻璃置於曝光機中，以製備好的光罩圖形覆蓋在 ITO 玻璃上，曝光能量及時間為半光 15 秒；顯影液=3：1，將曝光完成的 ITO 玻璃浸泡於顯影液中 30 秒，取出玻璃以去離子水沖乾淨。

##### 3-6-1-1-4. ITO 玻璃之蝕刻(etching)

配製去離子水：濃鹽酸：硝酸=50：45：5 (V/V/V)之溶液，將節 3-6-1-1-3. 之 ITO 玻璃浸泡於上述溶液中，14 分鐘後取出 ITO 玻璃並以去離子水將酸

液去除，接著以丙酮將光阻劑洗去，在以氮氣吹乾。

### 3-6-1-2. 高分子發光元件之製作

為了探討本研究所合成出之聚合物電激發光性質，因此我們製作了高分子發光二極體元件，在元件方面，其結構為 ITO/PEDOT/polymer/Mg:Ag/Ag。其中 ITO 基材與 Mg:Ag 分別為陽極和陰極，Ag 為保護層。為了改善 ITO 表面平整度並增加電洞注入效率，所以在 ITO 表面塗佈上一層具有高導電度及良好熱穩定性的 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) 為電洞注入層。

在元件製作上，首先是ITO玻璃的選擇，我們採用  $5 \Omega/\square$  的ITO玻璃，經過裁切為  $3.9 \times 3.9 \text{ cm}$  大小，並經過適當的清洗程序(圖 17.)。將PEDOT與乙醇以體積比 2 : 1 混合，以 2500(20 秒) /4000(20 秒)的轉速變化將PEDOT旋轉塗佈於ITO玻璃上，塗佈完成後，於  $80^\circ\text{C}$  真空下烘烤 12 小時。在分子溶液的配置方面，溶劑為chlorobenzene，高分子以超音波震盪溶解後，在以  $4.5 \mu\text{m}$  的Telfon分子過濾板進行過濾，並以 1500(20 秒)/4000(20 秒)的轉速變化將過濾所得濾液旋轉塗佈於PEDOT層上，塗佈完成後，於  $60^\circ\text{C}$  真空下烘烤 3 小時。最後將上述ITO玻璃放入蒸鍍機中抽真空，直到腔體的真空度達到  $3 \times 10^{-6} \text{ torr}$  才可進行蒸鍍薄膜之動作。蒸鍍薄膜之條件為有機物鍍膜速率控制在  $2 \sim 3 \text{ \AA/s}$  之間，將我們所期望的有機膜依序蒸鍍，而金屬鍍膜之速率鎂為  $3 \text{ \AA/s}$ ，銀為  $0.3 \text{ \AA/s}$ ，鎂：銀 = 10 : 1，鎂、銀共蒸鍍之金屬膜厚

為 100 nm，最後再鍍上一層 100 nm 的銀為保護層。於鍍膜期間，元件之旋轉速率為 20 rpm，蒸鍍結束後需等待 15 分鐘讓金屬電極降溫，才可將腔體回充氮氣使之回復常壓。打開腔體後，取出元件時需要帶橡膠手套、口罩進行，以免影響元件性質。

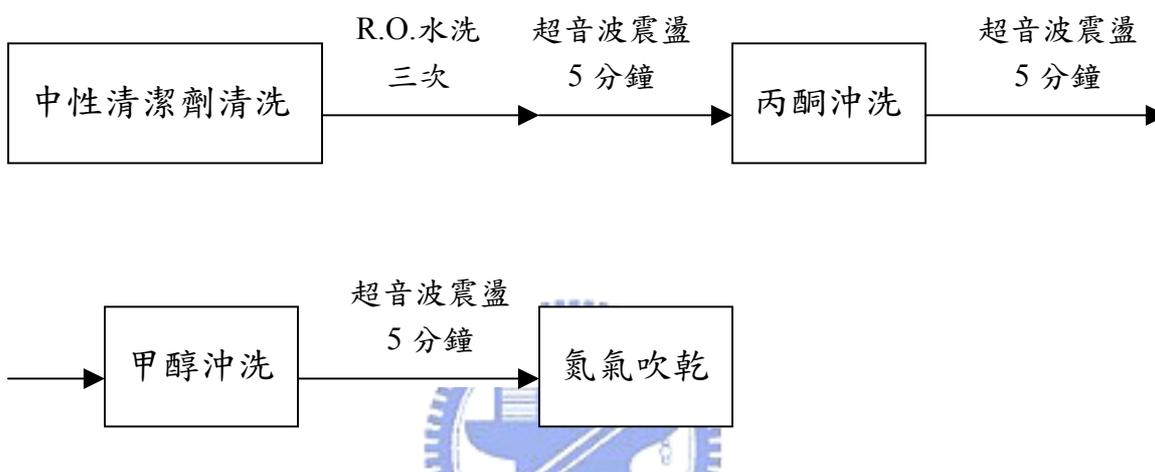
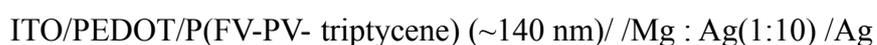


圖.17. ITO 清洗流程

### 3-6-2.P(FV-PV-triptycene)元件電激發光性質

為了研究 P(FV-PV-triptycene) 的電激發光性質，我們以 P(FV-PV-triptycene) 為發光層製成元件，元件結構如下：



為了修飾ITO玻璃的平整度並降低電洞注入發光層的能障，所以在ITO上旋轉塗佈一層PEDOT，做為電洞注入層，將P(FV-PV-triptycene)溶於chlorobenzene旋轉塗佈於PEDOT，在真空下除去溶劑，在鍍上鎂銀合金，

此元件驅動電壓為 7.49 V( $1\text{cd/m}^2$ )，最大外部量子效率為 0.17 %。其EL的的最大放射波長在 482 nm左右(圖 18.)，與PL光譜幾乎一樣，表示PL與EL的都是透過單重態激子的輻射性緩解過程放光。在操作電壓為 13V時CIE coordinates(0.21,0.43) ，除此之外EL也不會隨著施加電壓的增加而有改變(圖 19.)，與薄膜熱分析結果一樣，顯示具有高热穩定性的P(FV-PV-triptycene)對於元件穩定性上有很大的幫助。

在電流密度為  $20\text{mA/cm}^2$ 得到的亮度為  $49\text{cd/m}^2$ ，Luminance efficiency為  $0.25\text{cd/A}$ ，外部量子效率為 0.11 %；在電流密度為  $100\text{mA/cm}^2$ 得到的亮度為  $199\text{cd/m}^2$ ，Luminance efficiency為  $0.20\text{cd/A}$ ，外部量子效率為 0.08 %。(表 7)

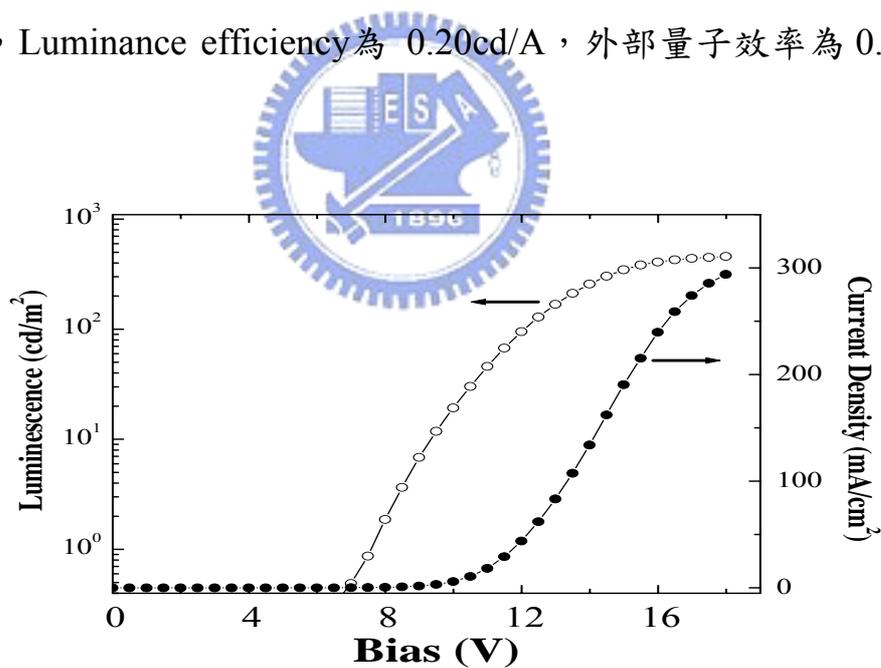


圖 18.元件之電流密度-電壓-亮度 圖

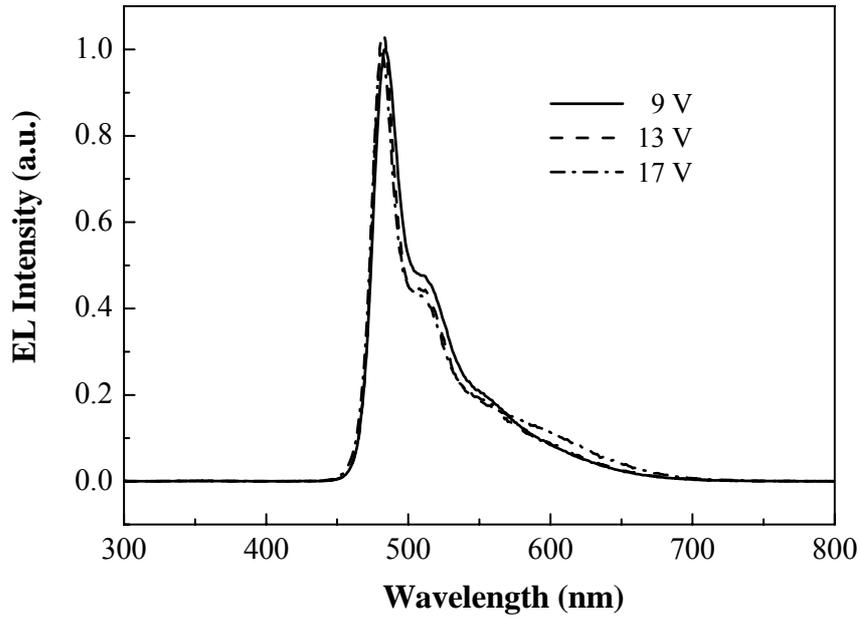


圖 19. Device II 在不同電壓下 EL

表 7. ITO/PEDOT/P(FV-PV-triptycene)/Mg:Ag 在電流密度  $20 \text{ mA/cm}^2$  and  $100 \text{ mA/cm}^2$  的元件效率

	$20 \text{ mA/cm}^2$	$100 \text{ mA/cm}^2$
Voltage (V)	11.1	13.3
Brightness ( $\text{cd/m}^2$ )	49	199
Luminance efficiency ( $\text{cd/A}$ )	0.25	0.20
External quantum efficiency (%)	0.11	0.08
EL maximum (nm) <sup>a</sup>	482	
CIE coordinates, x and y <sup>a</sup>	0.21 and 0.43	

<sup>c</sup> At 13 V.

## 第四章 結論

我們以含有 9,9'-dioctylfluorene 及 phenylenevinylene 的衍生物結構的單體進行聚合反應，並利用 **Wittig-Horner reaction** 合成出共聚合體 (alternating copolymers)

我們分別合成出兩個高分子，一個是含有巨大(bulky)的 triptycene 結構的 P(FV-PV-triptycene)，另一個則是其對照的高分子 P(FV-PV)，因為結構中巨大(bulky)的基團的影響，會導致高分子具有高度剛硬的骨幹。再加上 9,9'-dioctylfluorene 的結構，fluorene 在 C9 的位置有兩條長碳鏈。兩種分子結構均可降低分子鏈間的作用，有助於增加高分子的溶解度，且加強分子鏈的剛硬度，明顯提高高分子的熱穩定性。P(FV-PV-triptycene)比 P(FV-PV)多出兩條柔軟的(flexible) alkoxy chains，溶解度會來得比 P(FV-PV)好很多。

由光學性質的測試中發現，P(FV-PV)的 UV-vis 的吸收位置可看出，在基態分子間就有很嚴重的堆疊，及其固態放射波長比 P(FV-PV-triptycene)還要紅位移。

我們以 **P(FV-PV-triptycene)** 為發光層製成元件，元件結構為 ITO/PEDOT/P(FV-PV- triptycene) (~140 nm)/Mg : Ag(1:10) /Ag，其 EL 的的最大放射波長與 PL 光譜幾乎一樣，表示都是透過單重態激子的輻射性緩解過程放光。

除此之外 EL 也不會隨著施加電壓的增加而有改變，與薄膜熱分析結果

一樣，顯示具有高热穩定性的 P(FV-PV- triptycene)對於元件穩定性上有很大的幫助。



## 参考文献

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**, *65*, 3610
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.; Holmes, 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. Lee, S. H.; Jang, B.; Tsutsui, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1356
10. Shin, D. C.; Kim, Y. H.; You, H.; Kwon, S. K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3222
11. Ahn, T.; Song, S. Y.; Shim, H. K. *Macromolecules* **2002**, *33*, 6764
12. Lopez, L. C.; Strohriegl, P.; Stübinger, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1926
13. Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. *U. S. Patent* **1968**, 3401152
14. Spreitzer, H.; Becker, H.; Kluge, E.; Kreuder, W.; Schenk, H.; Demandt, R. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1340
15. Wessling, R. A. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1986**, *72*, 55
16. Sarnecki, G. J.; Burn, P. L.; Kraft, A.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 914
17. Son, S. *Science* **1995**, *269*, 376
18. Kuwabara, S. D.; Noguchi, T.; Ohnishi, T. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4174

19. Yang, Z.; Sokolik, I.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1188
20. Vestweber, H.; Greiner, A.; Lemmer, U.; Mahrt, R. F.; Richert, R.; Heitz, W.; Bassler, H. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 661  
*J. Polym. Sci.: A-1*, **4**, 1337 (1996).
21. Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. *J. Polym. Sci.: A-1* **1996**, *4*, 1337
22. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402
23. (a) Zhu, Z.; Swager, T.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9670 (b) Zhu, Z.; Swager, T.M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3471 (c) Williams, V. E.; Swager, T.M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4069
24. Kim, Y.; Zhu, Z.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 452
25. Iyengar, B. S.; Dorr, R. T.; Alberts, D. S.; Sólyom, A. M.; Kruttsch, M.; Remers, W. A. *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3734.
26. Marquardt, D. J.; McCormick, F. A. *Tetrahedron Letters*. **1994**, *35*, 1131
27. 國立中央大學化學系 楊吉水教授提供反應的配方與條件
28. Justin Thomas, K. R.; Lin, J. T.; Chang, C. P.; Chuen, C. H.; Cheng, C. C. *J. Chin. Chem. Soc.* **2002**, *49*, 833
29. Liao, L.; Pang, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7300
30. Pei, Q.; Yang, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416
31. King, B. S.; Kim, D. H.; Lim, S. M.; Kim, J.; Seo, M.-L.; Bark, K.-M.; Shin, S. C.; Nahm, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7196
32. Miller, J. N.; *Standard in Fluorescence Spectrometry*; Chapman and Hall: New York, 1982, pp68-78
33. Gardecki, J. A.; Maroncelli, M. *Applied Spectroscopy* **1998**, *52*, 1179
34. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D. *J. Chem. educ.* **1999**, *76*, 1260

