

國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

奈米結構增強之有機電激發光二極體材料及元



Nano-Structure Enhanced Organic Light Emitting

Materials and Devices

研究生：陳奎百

指導教授：許千樹 教授

中華民國九十四年九月

奈米結構增強之有機電激發光二極體材料及元件研究

**Nano-Structure Enhanced Organic Light Emitting Materials
and Devices**

研究生：陳奎百

Student : Kuei-Bai Chen

指導教授：許千樹 教授

Advisor : Prof. Chain-Shu Hsu



博士論文

A Thesis
Submitted to Insitute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Ph.D.
in
Applied Chemistry
September 2005
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年九月

奈米結構增強之有機電激發光二極體材料及元件 研究

研究生：陳奎百

指導教授：許千樹 教授

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本研究主要目的在於探討導入不同之奈米粒子於發光分子中，在有機發光二極體元件中之表現。藉由化學鍵結之方式與奈米粒子結合，並利用奈米粒子之特性來增進元件之效率。本研究依不同之奈米粒子分成三部份加以探討，第一部份為導入多面體矽氧烷之奈米粒子，第二部份則導入金奈米粒子，第三部份則導入硒化鎘/硫化鋅奈米晶粒。

第一部份合成出八種發光基單體，其中兩種為 OPV 衍生物的螢光分子 (C-1 ~ C-2)；一種為銻錯合物的磷光分子(C-3)；五種為高分子(P1~P5)。相較於發光基單體，以 POSS 為中心核的星狀發光結構可以改善材料之熱性質，使熱穩定性增加，並降低分子鏈的移動。星狀發光材料的 UV-PL 光譜及電化學性質皆與發光基單體相似，並不會因 POSS 引入的影響而造成光色的偏移，且於不同媒介下，星狀材料之光色穩定度較發光單體佳。此外，由室溫~200°C 的溫度下進行迴火(annealing)實驗，其研究結果顯示，星狀發光材料 POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 之吸收及放射光譜皆明顯較發光單體 C-1~C-3 及 P1~P5 穩定。WAXD 的結果顯示，中心核 POSS 之晶格結構因發光單體的引入而有些許改變(d -spacing 變大)，不過星狀發光材料仍因含有 POSS 而具有奈米尺寸的晶格結構。

POSS1~POSS3 屬於藍綠~黃綠的發光材料。由於其具有一定的成膜性，故可直接以旋轉塗佈的方式製成元件。將此星狀發光材料製成單層的

有機電激發光元件，POSS 1、POSS 2 混入 PVK:PBD 的元件亮度分別為 1102 cd/m^2 及 1468 cd/m^2 ，效率接近 1 cd/A ；POSS 3 以 CPB 為主體，LiF 做為陰極修飾層，亮度可達 1458 cd/m^2 。將 POSS 3 元件加入 TPBI 做為電洞阻擋層後，效率可增加至 3.99 cd/A 。此外，星狀發光材料之元件於不同電壓下皆仍維持穩定的 EL 光譜。而 POSSP1~POSSP5 亦由於含有 POSS 中心核，其亮度及效率皆有所提升。

第二部份則合成一含硫醇之發光單體(S-1)，並利用金奈米粒子含量之不同合成出 Au-1 及 Au-2。利用 FT-IR，NMR 及 TGA 可確定發光單體已成功的鍵結於金奈米粒子上。實驗結果顯示其溶液狀態下最大吸收波長為 431nm，最大放射波長為 497nm，和發光單體相同。其螢光發光效率由 0.32 提升至 0.47 在 Au-1 及 0.53 在 Au-2。

在元件之製作上，其元件架構為 ITO/PEDOT/Au-n/Ca/Al，並分別製作發光分子摻混金奈米粒子及發光分子鍵結金奈米粒子兩種元件，在摻混元件中，發光基團選用不含硫醇基團但具有相同發光基團之 C-2，避免不必要之化學反應，實驗中最好之摻混比例為 1:0.0625(C-2: Au)，其亮度可到達 1071 cd/m^2 ，效率可到達 0.67 cd/A 。隨著摻混比例之增加，其效率反而降低。Au-1 之最大亮度可提升至 2010 cd/m^2 ，最大效率可提升至 1.4 cd/A ，同樣隨著金奈米粒子導入量之增加，Au-2 效率反而下降至 0.39 cd/A 。而比較兩種元件，可發現發光分子鍵結金奈米粒子有較好之元件表現。

第三部份則合成三種含 sulfide 基團之發光高分子(S1PPV~S3PPV)，並利用 ligand exchange 來包覆 CdSe/ZnS 奈米晶粒。並利用 FT-IR，GPC，TEM 及 TGA 來確定發光分子已成功的包覆於 CdSe/ZnS 上。這些發光高分子之放射波長大約介於 540~555nm 間，且包覆上奈米晶粒後，其光色並沒有改變。測量其循環伏安計量，發現其能階亦同樣並不因奈米晶粒的導入而有所改變。

在元件之製作上，分別製作單純發光分子，發光分子摻混 CdSe/ZnS 奈米晶粒及發光分子包覆 CdSe/ZnS 奈米晶粒三種。在 S1PPV 之系列中，其最大亮度約為 8285 cd/m^2 ，最大效率為 0.79 cd/A ，在摻混 CdSe/ZnS 之元件

中為 8158 cd/m^2 ，最大效率為 0.86 cd/A 。當包覆 CdSe 後，其最大亮度可增加為 15960 cd/m^2 ，最大效率為 1.47 cd/A 。在 S2PPV 中，經由包覆 CdSe/ZnS，亮度可由 3225 cd/m^2 到達 14470 cd/m^2 ，效率可由 0.95 cd/A 到達 1.85 cd/A 。在 S3PPV 中亮度可由 6073 cd/m^2 到達 13390 cd/m^2 ，效率可由 0.82 cd/A 到達 2.25 cd/A 。而比較三種元件，可發現利用包覆 CdSe/ZnS 之發光材料，可得到最好之元件表現。



Nano-Structure Enhanced Organic Light Emitting Materials and Devices

Student : Kuei-Bai Chen

Advisor : Prof. Chain-Shu Hsu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

The goal of this research is to study the performance of organic light emitting diodes via incorporating different kinds of nanoparticles. We incorporate the nanoparticles by using chemical bonding and enhance the device performance via the character of nanoparticles. Three kinds of nanoparticles are chosen for this study. The first part of this study was focused on the synthesis of light emitting materials using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS) as a core. The second part of this study was focused on chromophore bonding with gold nanoparticle. The third part of this study was focused on PPV type polymers incorporating with CdSe/ZnS nanocrystals.

In the first part of this study, we have synthesized eight novel light emitting materials (POSS1~POSS3, POSSP1~POSSP5), which utilize polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as the core to link the chromophore, where the chromophores can be fluorescence (C-1,C-2), phosphorescence (C-3) dyes and polymer (P1~P5). Compared with the corresponding chromophores, the incorporation of the silsesquioxane core could enhance the thermal stability and reduce the chain mobility. POSS1~POSS3 and POSSP1~POSSP5 have similar absorption and photoluminescent spectra. The silsesquioxane core does not

affect the energy gap of light emitting materials. The annealing experiments show that the PL spectral stabilities of star-like light emitting materials are better than those of chromophores. These results show that the incorporation of the silsesquioxane core could enhance the thermal and luminescent stabilities. WAXD results show that although the crystal structure of the silsesquioxane core is affected by the chromophores, POSS1~POSS3 and POSSP1~POSSP5 still keep nanoscale crystal structures.

POSS1~POSS3 emit blue-green to yellow-green light. The star-like light emitting materials show good film forming property. Therefore they can be used to fabricate devices by a spin coating process. The single-layer LED devices (ITO/PEDOT/POSS_n:PVK:PBD/Ca/Al) of POSS 1, POSS 2 show maximum brightness of 1102 cd/m² and 1468 cd/m² respectively; maximum quantum efficiency is 1 cd/A. The maximum brightness of the device (ITO/PEDOT/POSS3:CBP/LiF/ Ca/Al) is 1458 cd/m². After blending TPBI as the hole blocking material, the maximum quantum efficiency can be increased up to 3.99 cd/A. In addition, the EL spectra are stable even at high voltages. POSSP1~POSSP5 also show higher luminance and quantum efficiency because they contain POSS as cores.

In the second part of this study, a thiol containing chromophore (S-1) was synthesized. The chromophore S1 was linked with different amounts of gold nanoparticles via thiol group to form the gold nanoparticle containing chromophore Au-1 and Au-2. Both Au-1 and Au-2 were measured by FT-IR, NMR, and TGA to make sure that chromophore S1 was linked with the gold nanoparticles. The Au-1 and Au-2 show an UV absorption peak at 431 nm and a PL emission peak at 497 nm. Both values are the same with those of chromophore S-1. However, the PL quantum efficiencies of Au-1 and Au-2 are enhanced to reach 0.47 and 0.53 respectively.

Both Au-1 and Au-2 were fabricated with the devices configuration of ITO/

PEDOT/Au-n/Ca/Al. The Au-1 devices shows the maximum luminance of 2010 cd/m^2 and maximum EL quantum efficiency of 1.4 cd/A while Au-2 device exhibits the maximum luminance of 896 cd/m^2 and EL quantum efficiency of 0.39 cd/A . For comparison, we also fabricate the devices using C-2 blending with gold nanoparticle as the emitting layer. The reason we choused C-2 is it contains the same chromophore and no thiol group to prevent any chemical reaction. The best device shows the luminance of 1071 cd/m^2 and maximum quantum efficiency of 0.67 cd/A . In this device, the weight ratio of C-2 and gold nanoparticles is 1:0.0625. The results demonstrate that the chromophore linked with the gold nanoparticles has much better EL device performance than the chromophore blending with gold nanoparticles.

In the third part of this study, three sulfide group-containing light emitting polymers (S1PPV-S3PPV) were synthesized. The sulfide group-containing polymers were used to tether the CdSe/ZnS nanocrystals via ligand exchange reaction. The obtained CdSe/ZnS nanocrystal and SnPPV composites were characterized by FT-IR, NMR, GPC, TGA and TEM. The results demonstrate that CdSe/ZnS nanocrystals are uniformly dispensed in the SnPPV matrix. The PL emissions of these composites reveal in the range from 540~550 nm which is similar to those of the original SnPPV. The cyclic voltametry measurements also show that the energy band gaps of the composites are the same with those of their corresponding SnPPV polymers.

Three kinds of devices based on the original SnPPV, SnPPV-CdSe composite and blending of CdSe/ZnS and SnPPV have been fabricated. The S1PPV device show the maximum luminance of 8285 cd/m^2 and maximum yield of 0.79 cd/A . For the blending device, its maximum luminance and yield are 8185 cd/m^2 and 0.86 cd/A respectively. For S1PPV-CdSe composite device, both maximum luminance and yield increase dramatically to reach 15960 cd/m^2 and 1.47 cd/A . Similar results are also obtained for the S2PPV and S3PPV

systems. The maximum luminance and yield of S2PPV and S3PPV are 3225 cd/m^2 and 0.95 cd/A , and 6073 cd/m^2 and 0.82 cd/A respectively. However, the S2PPV-CdSe and S3PPV-CdSe composite devices exhibit the maximum luminance and yield of 14470 cd/m^2 and 1.85 cd/A and 13390 cd/m^2 and 2.25 cd/A . All these results demonstrated that the device based on the SnPPV-CdSe composite have much better EL performance than those of the original SnPPV and blending of SnPPV with CdSe/ZnS nanocrystals.



謝誌

首先，最應該感謝的，就是我的指導教授許千樹教授，老師於五年多來的研究其間孜孜不倦的給予我指導與教誨，尤其是對於我人生方向的指引更是讓我受益良多。

特別感謝周卓輝教授、陳文章教授、韋光華教授、孟心飛教授對於我論文的不吝指教，使得這篇論文更趨完整。

在這個充滿溫馨的實驗室，感謝勝雄學長在各方面的一路扶持，如果沒有他的幫助，我也沒有這些實驗的成果。感謝亮仁學長在有機合成方面知識的協助，感謝智文、阿慶及君豪於博愛蒸鍍實驗的幫忙，不過也希望阿慶不要再碎碎唸了。感謝助理小燕在實驗室生活中的幫助，感謝羅比、大楠及軍浩總是帶動實驗室歡樂的氣氛，讓我的研究生活不感到苦悶。不過軍浩，下次講故事，還是講重點比較好，以免大家都聽不懂。銘慧(大 pay)、佩萱(小 pay)及又加學妹幸虧有了妳們，在這個以男生居多的實驗室裡增添了溫柔的氣氛。尤其是銘慧這位”美女”，感謝你在實驗上的幫忙。感謝永鑫、敏碩、晉彥、永明、韋伯、建宏、chetan 在研究期間給予的協助，實驗室的新成員迪迪、小毛、怡碩看你們認真的投入研究中，感覺到實驗室充滿了希望。可是小毛，在牙套還沒拿下來前，還是不要用正臉和人說話，以免口水又噴到別人了。至於已經畢業的阿太、志偉、鐘毅、敏華、興銓、育南、月萍、建呈、建凱、弘益、湘盈、杰修、信嵐，感謝你們在我研究上的幫助，祝你們在事業上都有優秀的發展，尤其感謝月萍和弘益，論文中有一部份也是和你們一起努力的成果。當然，最應該感謝的，是每天幫我買飯的欣怡，要不是她，我大概早就餓死了吧。

最後感謝一路對我不離不棄支持我、陪伴我的家人，謹以此論文獻給我所敬愛的父母親。

目 錄

	頁次	
審定書		
授權書		
中文摘要	i	
英文摘要	iv	
謝誌	viii	
目錄	ix	
Scheme 目錄	xiii	
表目錄	xiv	
圖目錄	xv	
第一章	緒論	1
1.1	有機電激發光元件之基本原理簡介	1
1.2	有機電激發光機制	5
1.3	對苯二乙烯衍生物於光化學上的應用	7
1.4	磷光元件之發展	8
1.5	聚對苯乙烯(poly(p-phenylene vinylene))於發光元件上之應用	10
1.6	聚芴(polyfluorene)於發光元件上之應用	12
1.7	奈米粒子之簡介	14
1.8	奈米材料在有機發光二極體元件上的應用	18
1.9	多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料的發展	19
1.10	金奈米粒子的發展及特性	21
1.11	硒化鎘奈米粒子的發展及特性	23
第二章	研究動機	28
第三章	實驗部份	29
3.1	試藥	29
3.2	測試儀器	29
3.2.1	核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance , NMR)	29
3.2.2	微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter , DSC)	29
3.2.3	熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer , TGA)	29
3.2.4	傅立業紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy , FTIR)	30
3.2.5	凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography , GPC)	30

3.2.6	紫外線與可見光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)	30
3.2.7	螢光光譜儀(Luminescence Spectrophotometer)	30
3.2.8	循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry , CV)	31
3.2.9	OLED 元件性質的量測	31
3.2.10	掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy , SEM)	31
3.2.11	廣角 X 光繞射儀(Wide Angle X-ray Diffraction , WAXD)	31
3.2.12	薄膜測厚儀(surface profile , α -step)	31
3.3	合成部分	32
3.3.1	發光單體 C-1 ~ C-3 的合成	32
3.3.2	星狀分子 POSS1~POSS3 , POSSP1~POSSP5 的合成	40
第四章	結果與討論	57
4.1	單體合成部份	57
4.1.1	螢光單體 C-1 和 C-2	57
4.1.2	磷光單體 C-3	57
4.2	星狀分子合成部份	58
4.3	星狀分子的結構鑑定	59
4.3.1	傅立業紅外光光譜儀鑑定	59
4.3.2	$^1\text{H-NMR}$ 鑑定	63
4.3.3	GPC 量測	64
4.4	熱性質分析	65
4.4.1	熱重分析儀 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)	65
4.4.2	微差熱分析儀 DSC(Differential Scanning Calorimeter)	65
4.5	光學性質	67
4.5.1	溶劑及薄膜的影響	67
4.5.2	PL 量子效率的量測	79
4.5.3	濃度的影響	79
4.5.4	迴火(annealing)的影響	82
4.6	電化學性質	95
4.6.1	循環伏安計量(Cyclic voltammetry)	95
4.7	有機發光二極體元件製作與光電性質量測	106
4.7.1	ITO pattern 的製作	106
4.7.2	發光元件的結構	107
4.7.3	螢光星狀分子發光元件的結構與光電性質(POSS1 及 POSS2)	108
4.7.4	磷光星狀分子發光元件的結構與光電性質(POSS3)	115
4.7.5	高分子星狀分子發光元件的結構與光電性質	

	(POSSP1~POSSP5).....	123
4.8	星狀分子之奈米結構探討.....	133
4.8.1	廣角 X 光繞射儀.....	134
4.9	星狀分子之元件壽命測試.....	137
第五章	結論.....	140
第六章	研究動機.....	142
第七章	實驗部份.....	143
7.1	試藥.....	143
7.2	測試儀器.....	143
7.3	合成部分.....	143
7.3.1	發光單體 S-1 的合成.....	143
7.3.2	發光金奈米粒子 Au-1 及 Au-2 的合成.....	147
第八章	結果與討論.....	150
8.1	單體合成部份.....	150
8.1.1	螢光單體 S-1.....	150
8.1.2	發光金奈米粒子合成部份.....	150
8.2	金奈米粒子之結構鑑定.....	150
8.2.1	傅立業紅外光光譜儀鑑定.....	150
8.2.2	¹ H-NMR 鑑定.....	151
8.3	熱性質分析.....	151
8.3.1	熱重分析儀 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer).....	151
8.4	光學性質.....	154
8.4.1	紫外可見光譜與螢光光譜分析.....	154
8.5	電化學性質.....	157
8.5.1	循環伏安計量(Cyclic voltammetry)	157
8.6	金奈米粒子之奈米結構探討.....	161
8.6.1	掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy , SEM)	161
8.7	有機發光二極體元件製作與光電性質量測.....	162
8.7.1	ITO pattern 的製作及發光元件的結構.....	162
8.7.2	光電性質.....	162
第九章	結論.....	169
第十章	研究動機.....	171
第十一章	實驗部份.....	172
11.1	試藥.....	172
11.2	測試儀器.....	172
11.3	合成部分.....	172
11.3.1	發光單體 M-1 之合成.....	172

11.3.2	發光高分子 S1PPV~S3PPV，S1PPV-CdSe ~S3PPV-CdSe 之合成	174
第十二章	結果與討論	179
12.1	發光高分子合成部份	179
12.1.1	發光高分子 S1PPV~S3PPV 的合成	179
12.1.2	發光高分子 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 的合成	179
12.2	發光高分子之結構鑑定	181
12.2.1	¹ H-NMR 鑑定	181
12.2.2	傅立業紅外光光譜儀鑑定	182
12.2.3	GPC 量測	184
12.2.4	穿透式電子顯微鏡(TEM)分析	186
12.3	熱性質分析	188
12.3.1	熱重分析儀 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)	188
12.3.2	微差熱分析儀 DSC(Differential Scanning Calorimeter)	191
12.4	光學性質	191
12.4.1	紫外可見光譜與螢光光譜分析	191
12.5	電化學性質	196
12.5.1	循環伏安計量(Cyclic voltammetry)	196
12.6	有機發光二極體元件製作與光電性質量測	201
12.6.1	ITO pattern 的製作及發光元件的結構	201
12.6.2	光電性質	201
12.6.3	Hole only 及 electron only 元件的製作及結構	209
12.6.4	Hole only 及 electron only 元件之結果與討論	209
第十三章	結論	212
第十四章	參考文獻	214
著作表		221

Schemes 目 録

Scheme 3.1	Synthesis of C-1	45
Scheme 3.2	Synthesis of C-2	46
Scheme 3.3	Synthesis of C-3	47
Scheme 3.4	Syntheses of POSS1~POSS3	48
Scheme 3.5	Synthesis of POSSCHCl	49
Scheme 3.6	Synthesis of POSSBr	50
Scheme 3.7	Syntheses of P1 and P2	51
Scheme 3.8	Synthesis of P3	52
Scheme 3.9	Synthesis of P4	53
Scheme 3.10	Synthesis of P5	54
Scheme 3.11	Syntheses of POSSP1 and POSSP2	55
Scheme 3.12	Syntheses of POSSP3~POSSP5	56
Scheme 7.1	Synthesis of S-1	148
Scheme 7.2	Syntheses of Au-1 and Au-2	149
Scheme 11.1	Synthesis of M-1	177
Scheme 11.2	Syntheses of S1PPV~S3PPV	178
Scheme 11.3	Syntheses of S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe	178



表 目 錄

Table 1.1	奈米粒子中所含的原子數以及表面原子所佔的比例(%).....	18
Table 4.1	POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 之分子量及分子量分佈.....	64
Table 4.2	POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 之 TGA 及 DSC 數據.....	66
Table 4.3	發光單體 C-1~C-3 及星狀發光分子 POSS1~POSS3 之光學性質.....	67
Table 4.4	發光分子 P1~P5 及星狀發光分子 POSSP1~POSSP5 之光學性質.....	68
Table 4.5	發光單體 P1~P5 及星狀發光分子 POSSP1~POSSP5 之能階數據.....	96
Table 4.6	POSS1~POSS2 於 Device I 的元件性質.....	109
Table 4.7	POSS1~POSS2, C-1~C-2 於 Device II 的元件性質.....	109
Table 4.8	POSS3 於不同濃度及比例下的元件性質比較.....	116
Table 4.9	POSS3 與 C-3 於 Device I 結構的元件性質比較.....	116
Table 4.10	POSS3:CBP 於不同陰極結構的元件性質比較.....	117
Table 4.11	POSS3 : CBP 於不同 TPBI%下之元件性質比較.....	118
Table 4.12	POSSP1 ~ POSSP5, P1~P5 之元件性質.....	124
Table 4.13	POSS 之六方體系結晶體.....	134
Table 4.14	星狀分子與 POSS 之 <i>d</i> -spacing 比較.....	135
Table 8.1	發光金奈米分子 S-1, Au-1, Au-2 之熱重分析結果.....	152
Table 8.2	發光單體 S-1 及發光金奈米分子 Au-1, Au-2 之光學性質.....	155
Table 8.3	發光基團 S-1, Au-1 及 Au-2 之能階數據.....	158
Table 8.4	C-2 摻混不同比例之金奈米粒子之元件性質.....	164
Table 8.5	C-2, Au-1 及 Au-2 之元件性質.....	164
Table 12.1	S1PPV~S3PPV, S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之分子量及分子量分佈.....	186
Table 12.2	發光高分子 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之熱重分析及微熱分析結果.....	190
Table 12.3	S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之光學性質...	192
Table 12.4	S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之能階數據...	197
Table 12.5	S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之元件數據...	203

圖 目 錄

Fig. 1.1	Small molecular OEL device prepared by Tang et.al.....	2
Fig. 1.2	Structures of some common small molecules.....	3
Fig. 1.3	Structures of some common polymer materials.....	4
Fig. 1.4	Structure of a multilayer device.....	5
Fig. 1.5	激發分子的釋能機制.....	7
Fig. 1.6	The structure of Iridium complex materials.....	9
Fig. 1.7	The synthetic route of precursor approach in PPV.....	11
Fig. 1.8	The structure of PPV derivates.....	11
Fig. 1.9	Polymer structures (a)unsubstituted PPP(b)substituted PPP(c)C9 position substituted Polyfluorene.....	12
Fig. 1.10	The fluorene based copolymers.....	13
Fig. 1.11	材料的維度(dimension)：(a)零維、(b)一維、(c)二維 奈米材料.....	15
Fig. 1.12	電子與電洞在奈米材料內形成自組的穩定態.....	16
Fig. 1.13	金屬與半導體之塊材及奈米材料的能帶結構圖.....	17
Fig. 1.14	Structures of sisesquioxanes.....	20
Fig. 1.15	The structure of T ₈	21
Fig. 1.16	半導體奈米材料的尺寸與發光波長變化圖。由左而右分別代表 InAs、InP、CdSe 奈米晶粒，尺寸愈小發光波長愈短。.....	27
Fig. 4.1	Synthesis of dimmer.....	57
Fig. 4.2	The mechanism of hydrosilylation(Chalk-Harrod's)	58
Fig. 4.3	FT-IR spectra of POSS-SiH , C-1 and POSS1.....	59
Fig. 4.4	FT-IR spectra of POSS-SiH , C-2 and POSS2.....	60
Fig. 4.5	FT-IR spectra of POSS-SiH , C-3 and POSS3.....	60
Fig. 4.6	FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSCHCl , P1 and POSSP1.....	61
Fig. 4.7	FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSCHCl , P2 and POSSP2.....	61
Fig. 4.8	FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSBr , P3 and POSSP3.....	62
Fig. 4.9	FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSBr , P4 and POSSP4.....	62
Fig. 4.10	FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSBr , P5 and POSSP5.....	63
Fig. 4.11	UV and PL of C-1 in different solution and film states.....	69
Fig. 4.12	UV and PL of POSS1 in different solution and film states.....	70
Fig. 4.13	UV and PL of C-2 in different solution and film states.....	70
Fig. 4.14	UV and PL of POSS2 in different solution and film states.....	71
Fig. 4.15	UV and PL of C-3 in different solution and film states.....	71
Fig. 4.16	UV and PL of POSS3 in different solution and film states.....	72

Fig. 4.17	UV and PL of P1 in different solution and film states·····	72
Fig. 4.18	UV and PL of POSSP1 in different solution and film states···	73
Fig. 4.19	UV and PL of P2 in different solution and film states·····	73
Fig. 4.20	UV and PL of POSSP2 in different solution and film states···	74
Fig. 4.21	UV and PL of P3 in different solution and film states·····	74
Fig. 4.22	UV and PL of POSSP3 in different solution and film states···	75
Fig. 4.23	UV and PL of P4 in different solution and film states·····	75
Fig. 4.24	UV and PL of POSSP4 in different solution and film states···	76
Fig. 4.25	UV and PL of P5 in different solution and film states·····	76
Fig. 4.26	UV and PL of POSSP5 in different solution and film states···	77
Fig. 4.27	SEM figure of POSS 1·····	77
Fig. 4.28	SEM figure of POSS 2·····	78
Fig. 4.29	SEM figure of POSS 3·····	78
Fig. 4.30	PL spectra of P1 and POSSP1 under different concentration···	80
Fig. 4.31	PL spectra of P2 and POSSP2 under different concentration···	80
Fig. 4.32	PL spectra of P3 and POSSP3 under different concentration···	81
Fig. 4.33	PL spectra of P4 and POSSP4 under different concentration···	81
Fig. 4.34	PL spectra of P1 and POSSP5 under different concentration···	82
Fig. 4.35	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of C1 and POSS1 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each·····	85
Fig. 4.36	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of C2 and POSS2 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each·····	86
Fig. 4.37	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of C3 and POSS3 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each·····	87
Fig. 4.38	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P1 and POSSP1 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each·····	88
Fig. 4.39	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P2 and POSSP2 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each·····	89

Fig. 4.40	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P3 and POSSP3 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each.....	90
Fig. 4.41	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P4 and POSSP4 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each.....	91
Fig. 4.42	Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P5 and POSSP5 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each.....	92
Fig. 4.43	FT-IR spectra of P3 and POSSP3 film after baking at 100 , 150 , 200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified C=O stretching mode at 1721cm ⁻¹	93
Fig. 4.44	FT-IR spectra of P4 and POSSP4 film after baking at 100 , 150 , 200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified C=O stretching mode at 1721cm ⁻¹	93
Fig. 4.45	FT-IR spectra of P5 and POSSP5 film after baking at 100 , 150 , 200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified C=O stretching mode at 1721cm ⁻¹	94
Fig. 4.46	Energy level of POSS1~POSS3.....	97
Fig. 4.47	Energy level of POSSP1~POSSP5.....	97
Fig. 4.48	Cyclic voltammetry curve of C-1.....	98
Fig. 4.49	Cyclic voltammetry curve of POSS1.....	98
Fig. 4.50	Cyclic voltammetry curve of C-2.....	99
Fig. 4.51	Cyclic voltammetry curve of POSS2.....	99
Fig. 4.52	Cyclic voltammetry curve of C-3.....	100
Fig. 4.53	Cyclic voltammetry curve of POSS3.....	100
Fig. 4.54	Cyclic voltammetry curve of P1.....	101
Fig. 4.55	Cyclic voltammetry curve of POSSP1.....	101
Fig. 4.56	Cyclic voltammetry curve of P2.....	102
Fig. 4.57	Cyclic voltammetry curve of POSSP2.....	102
Fig. 4.58	Cyclic voltammetry curve of P3.....	103
Fig. 4.59	Cyclic voltammetry curve of POSSP3.....	103
Fig. 4.60	Cyclic voltammetry curve of P4.....	104
Fig. 4.61	Cyclic voltammetry curve of POSSP4.....	104
Fig. 4.62	Cyclic voltammetry curve of P5.....	105
Fig. 4.63	Cyclic voltammetry curve of POSSP5.....	105

Fig. 4.64	L-V-Yield curve for the device ITO/PEDOT/POSS1/Ca/Al...	109
Fig. 4.65	L-V-Yield curve for the device ITO/PEDOT/POSS2/Ca/Al...	110
Fig. 4.66	L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS1:PVK:PBD/ Ca/Al with different contents of PBD.....	110
Fig. 4.67	Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS1:PVK:PBD/ Ca/Al with different contents of PBD.....	111
Fig. 4.68	L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS2:PVK:PBD/ Ca/Al with different contents of PBD.....	111
Fig. 4.69	Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS2:PVK:PBD/ Ca/Al with different contents of PBD.....	112
Fig. 4.70	L-V curve for the device C-1 and POSS 1.....	112
Fig. 4.71	Yield-V curve for the device C-1 and POSS 1.....	113
Fig. 4.72	EL curve of C-1 and POSS1.....	113
Fig. 4.73	L-V curve for the device C-2 and POSS 2.....	114
Fig. 4.74	Yield-V curve for the device C-2 and POSS 2.....	114
Fig. 4.75	EL curve of C-2 and POSS2.....	115
Fig. 4.76	L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS3:CBP/Ca/Al with different concentration and wt%.....	118
Fig. 4.77	Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS3:CBP/Ca/Al with different concentration and wt%.....	119
Fig. 4.78	L-V curve for the device C-3 and POSS3.....	119
Fig. 4.79	Yield-V curve for the device C-3 and POSS3.....	120
Fig. 4.80	EL curves of C-3 and POSS3.....	120
Fig. 4.81	L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS3:CBP:TPBI/ Cathode with different cathodes.....	121
Fig. 4.82	Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS3:CBP:TPBI/ Cathode with different cathodes.....	121
Fig. 4.83	L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/ Cathode with different TPBI wt%.....	122
Fig. 4.84	Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/ Cathode with different TPBI wt%.....	122
Fig. 4.85	L-V curve for the devices of POSSP1 and P1.....	125
Fig. 4.86	Yield-V curve for the devices of POSSP1 and P1.....	125
Fig. 4.87	EL curves of POSSP1 and P1.....	126
Fig. 4.88	L-V curve for the devices of POSSP2 and P2.....	126
Fig. 4.89	Yield-V curve for the devices of POSSP2 and P2.....	127
Fig. 4.90	EL curves of POSSP2 and P2.....	127
Fig. 4.91	L-V curve for the devices of POSSP3 and P3.....	128
Fig. 4.92	Yield-V curve for the devices of POSSP3 and P3.....	128

Fig. 4.93	EL curves of POSSP3 and P3.....	129
Fig. 4.94	L-V curve for the devices of POSSP4 and P4.....	129
Fig. 4.95	Yield-V curve for the devices of POSSP4 and P4.....	130
Fig. 4.96	EL curves of POSSP4 and P4.....	130
Fig. 4.97	L-V curve for the devices of POSSP5 and P5.....	131
Fig. 4.98	Yield-V curve for the devices of POSSP5 and P5.....	131
Fig. 4.99	EL curves of POSSP5 and P5.....	132
Fig. 4.100	Schematic of hexagonally packed POSS molecules.....	133
Fig. 4.101	WAXD of POSS and POSS1~POSS3.....	136
Fig. 4.102	WAXD from 5 deg to 15 deg of POSS and POSS1~POSS3...	136
Fig. 4.103	WAXD of POSS and POSSP1~POSSP5.....	137
Fig. 4.104	Life time curve of POSS1 and C1.....	138
Fig. 4.105	Life time curve of POSS2 and C2.....	138
Fig. 4.106	Life time curve of POSS3 and C3.....	139
Fig. 8.1	FT-IR spectra of S-1 , Au-1 and Au-2.....	151
Fig. 8.2	TGA curve of S-1.....	152
Fig. 8.3	TGA curve of Au-1.....	153
Fig. 8.4	TGA curve of Au-2.....	153
Fig. 8.5	UV and PL spectra of S-1 in solution and film states.....	155
Fig. 8.6	UV and PL spectra of Au-1 in solution and film states.....	156
Fig. 8.7	UV and PL spectra of Au-2 in solution and film states.....	156
Fig. 8.8	Luminance decay curve of S-1, Au-1 and Au-2.....	157
Fig. 8.9	Energy level of S-1 , Au-1 and Au-2.....	158
Fig. 8.10	Cyclic voltammetry curve of Au-1.....	159
Fig. 8.11	Cyclic voltammetry curve of Au-1 and S-1.....	159
Fig. 8.12	Cyclic voltammetry curve of Au-2.....	160
Fig. 8.13	Cyclic voltammetry curve of Au-2 and S-1.....	160
Fig. 8.14	SEM figure of Au-2.....	161
Fig. 8.15	L-V curve for the devices C-2 , C-2: Au(1:0.0625) , C-2: Au(1:0.11) , C-2: Au(1:0.5)	165
Fig. 8.16	C-V curve for the devices C-2 , C-2: Au(1:0.0625) , C-2: Au(1:0.11) , C-2: Au(1:0.5)	165
Fig. 8.17	L-V curve for the devices of C-2 , Au-1 and Au-2.....	166
Fig. 8.18	C-V curve for the devices of C-2 , Au-1 and Au-2.....	166
Fig. 8.19	EL figure for the device of C-2.....	167
Fig. 8.20	EL figure for the device of Au-1.....	167
Fig. 8.21	EL figure for the device of Au-2.....	168

Fig. 8.22	Luminance decay curve of S-1, C2 blending with Au nanoparticle.....	168
Fig. 12.1	Gilch route 之反應機制.....	179
Fig. 12.2	直接式 ligand exchange.....	180
Fig. 12.3	間接式 ligand exchange.....	180
Fig. 12.4	Mechanism of Gilch polymerization, and potential side reaction resulting in TBB.....	181
Fig. 12.5	FT-IR spectra of S1PPV and S1PPV-CdSe.....	182
Fig. 12.6	FT-IR spectra of S2PPV and S2PPV-CdSe.....	183
Fig. 12.7	FT-IR spectra of S3PPV and S3PPV-CdSe.....	183
Fig. 12.8	Polymer distribution curve of S1PPV and S1PPV-CdSe.....	184
Fig. 12.9	Polymer distribution curve of S2PPV and S2PPV-CdSe.....	185
Fig. 12.10	Polymer distribution curve of S3PPV and S3PPV-CdSe.....	185
Fig. 12.11	TEM image of CdSe/ZnS.....	186
Fig. 12.12	TEM image of S1PPV-CdSe.....	187
Fig. 12.13	TEM image of S2PPV-CdSe.....	187
Fig. 12.14	TEM image of S3PPV-CdSe.....	188
Fig. 12.15	TGA curve of S1PPV and S1PPV-CdSe.....	189
Fig. 12.16	TGA curve of S2PPV and S2PPV-CdSe.....	189
Fig. 12.17	TGA curve of S3PPV and S3PPV-CdSe.....	190
Fig. 12.18	UV and PL of S1PPV in different solution and film states.....	193
Fig. 12.19	UV and PL of S1PPV-CdSe in different solution and film states.....	193
Fig. 12.20	UV and PL of S2PPV in different solution and film states.....	194
Fig. 12.21	UV and PL of S2PPV-CdSe in different solution and film states.....	194
Fig. 12.22	UV and PL of S3PPV in different solution and film states.....	195
Fig. 12.23	UV and PL of S3PPV-CdSe in different solution and film states.....	195
Fig. 12.24	UV and PL spectra of S3PPV-CdSe in solution.....	196
Fig. 12.25	Energy level of S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe.....	197
Fig. 12.26	Cyclic voltammetry curve of S1PPV.....	198
Fig. 12.27	Cyclic voltammetry curve of S1PPV-CdSe.....	198
Fig. 12.28	Cyclic voltammetry curve of S2PPV.....	199
Fig. 12.29	Cyclic voltammetry curve of S2PPV-CdSe.....	199
Fig. 12.30	Cyclic voltammetry curve of S3PPV.....	200
Fig. 12.31	Cyclic voltammetry curve of S3PPV-CdSe.....	200
Fig. 12.32	C-V curve for the devices of S1PPV , S1PPV/CdSe and S1PPV-CdSe.....	203

Fig. 12.33	L-V curve for the devices of S1PPV , S1PPV/CdSe and S1PPV-CdSe.....	204
Fig. 12.34	Yield-V curve for the devices of S1PPV , S1PPV/CdSe and S1PPV-CdSe.....	204
Fig. 12.35	EL curve for the devices of S1PPV-CdSe.....	205
Fig. 12.36	C-V curve for the devices of S2PPV , S2PPV/CdSe and S2PPV-CdSe.....	205
Fig. 12.37	L-V curve for the devices of S2PPV , S2PPV/CdSe and S2PPV-CdSe.....	206
Fig. 12.38	Yield-V curve for the devices of S2PPV , S2PPV/CdSe and S2PPV-CdSe.....	206
Fig. 12.39	EL curve for the devices of S2PPV-CdSe.....	207
Fig. 12.40	C-V curve for the devices of S3PPV , S3PPV/CdSe and S3PPV-CdSe.....	207
Fig. 12.41	L-V curve for the devices of S3PPV , S3PPV/CdSe and S3PPV-CdSe.....	208
Fig. 12.42	Yield-V curve for the devices of S3PPV , S3PPV/CdSe and S3PPV-CdSe.....	208
Fig. 12.43	EL curve for the devices of S3PPV-CdSe.....	209
Fig. 12.44	$\log\mu$ -E curve for the hole only devices of S1PPV~S3PPV and S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe.....	210
Fig. 12.45	$\log\mu$ -E curve for the electron only devices of S1PPV~S3PPV and S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe.....	211
Fig. 12.46	$\log\mu$ -E curve for the hole only and electron only devices of S3PPV and S3PPV-CdSe.....	211

第一章 緒論

1.1 有機電激發光元件與基本原理簡介

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期，Bernanose 等人於 1953 年對分佈於高分子中的有機染料 (Acridine 或 Quinacrin) 施以交流電壓觀察到了發光現象^[1]，當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (thin-film electroluminescence panel, TFEL)，如 ZnS。其後於 1963 年 Pope 等人於 Anthracene 晶體兩端跨接 400 伏以上之高電壓，觀察到發光現象，不過其發光強度仍低^[2]；至 1965 年，Helfrich 和 Schneider 利用含有 AlCl₃-anthracene (陰極) 和 Na-anthracene (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的 EL 元件^[3,4]，並成為第一篇有機電激發光的專利文獻。但事實上單晶體的有機材料是無法用來製作優良的 EL 元件，所以其後的二十年間雖然有人陸續利用 Anthracene 單晶製作元件，並繼續從事相關發光機制、電荷轉移、注入電流及量子效率 (Quantum Efficiency) 的研究，但距離實用階段仍有很大的差距。直至 1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 Tang 和 Van Slyke 等人利用真空蒸鍍非晶系 (amorphous) 有機薄膜的技術以及創新的異質介面 (heterojunction) 多層有機薄膜之元件結構^[5]，如 Fig.1.1 所示。Indium-tin oxide (ITO) 及鎂銀合金 (Mg-Ag alloy) 分別當作陽極及陰極，Aromatic diamine 作為電洞傳輸層 (Hole Transport Layer)，Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq₃) 當作發光層 (Emission Layer)，發表了第一個高亮度的薄膜有機 EL 元件，他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性 (<10V 的操作電壓，> 1% 的量子效率) 及穩定性，成為第一個接近實用的小分子真空蒸鍍 OEL 元件，也因此激起了世人對 OEL 的興趣，並廣泛積極地投入研究。該元件的特徵是採用具有孤電子對 (Electron lone pair) 的芳香烷胺類 (Aromatic diamine) 做為電洞傳輸層，增加電洞的傳輸效果，另採用能吸引電子的鋁錯體 (Alq₃) 做為電子傳輸層 (Electron Transport Layer) 兼發光層，使得載子被封閉在有機層中，使再結合 (Recombination) 效率大

幅提昇，而且有機層膜厚只有 1000Å，才得以實現以 10V 低電壓驅動，得到 1000 cd/m² 以上的劃時代亮度。

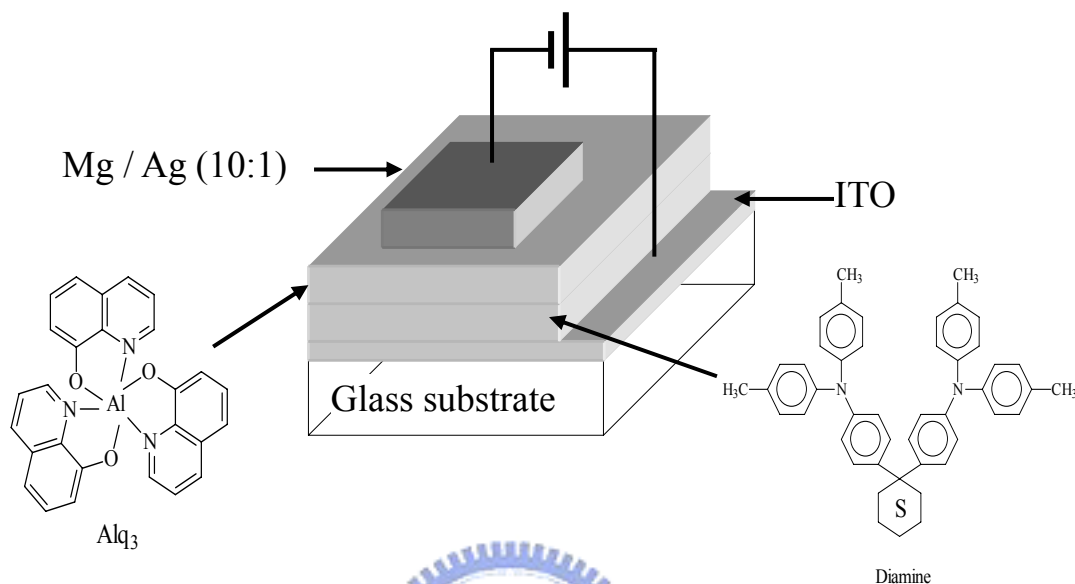
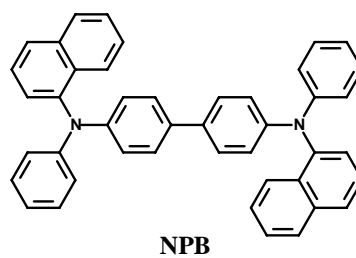
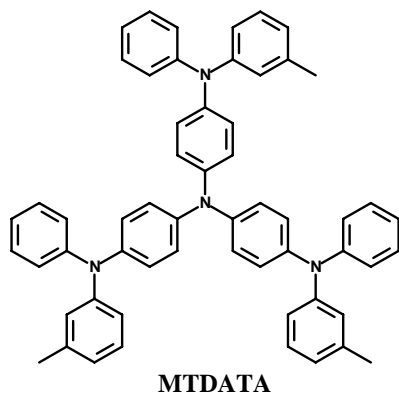


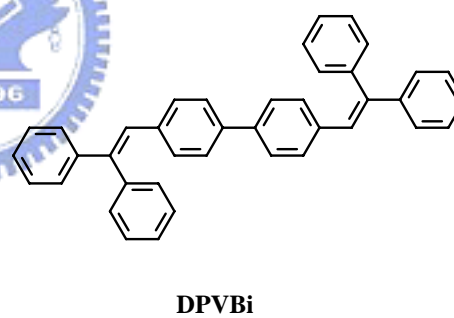
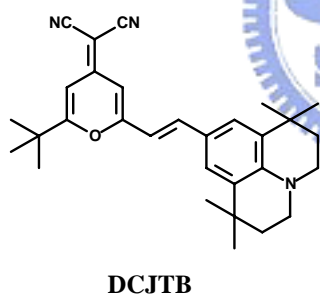
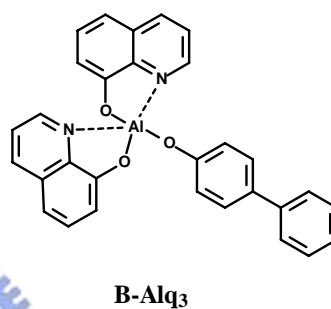
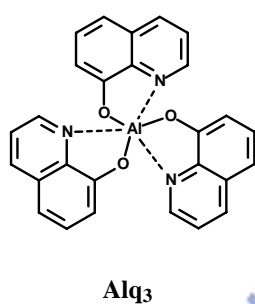
Fig. 1.1 Small molecular OEL device prepared by Tang et.al.

從 Pope 等人至柯達公司所用的材料仍以有機小分子為主，利用分子上的設計，於適當位置導入推電子基或拉電子基，藉此調整其共軛長度，使光色可達到紅、綠、藍之三原色光，並利用陣列化之技術，可製作出全彩化之顯示器，見 Fig. 1.2。如 Alq₃ 為常用之綠光材料，B-Alq₃ 為藍光材料，而 DCJTb 則為紅光材料。而在電洞傳輸層上，則以發展具有高玻璃轉移溫度(T_g)之芳香烴胺類為主。利用其星狀結構，增加其熱穩定性及避免結晶的產生。並且在某些元件上，由於發光層本身傳輸電子效率並不良好，為平衡電洞及電子，增加其結合效率，會於發光層上蒸鍍一層電子傳輸層，以增進其元件之表現。

Hole transport materials



Light emitting material



Electron transport materials

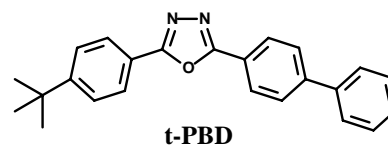
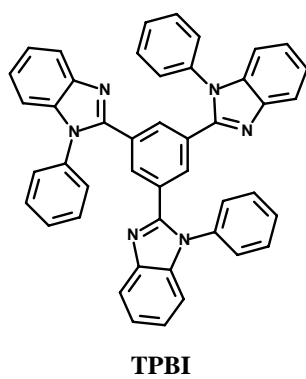


Fig. 1.2 Structures of some common small molecules. [6-9]

在有機高分子 OEL 元件的發展方面，1982 年 Patridge 等人利用旋轉塗佈方式 (Spin-coating) 製作出第一個高分子的 OEL 元件^[10]，當時所利用的材料是 poly(vinylcarbazole) (PVK)。但真正讓有機高分子用於 OEL 受到重視的則是 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室 (Calvendish Lab.) 所發表，利用 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件^[11]。他們利用前驅物法 (Precursor route) 將高分子前驅物塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了共軛聚合物，並鍍上鋁金屬做為陰極，製做出第一個以共軛高分子為發光材料的 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。劍橋大學更於 1992 年成立 Cambridge Display Technology (CDT) 公司，致力於發展高分子 OEL 材料與元件技術。自此 Kodak 與 CDT 各自成為發展小分子與高分子 OEL 研究的兩大巨擘。常見的 OEL 高分子材料結構如 Fig.1.3 所示。

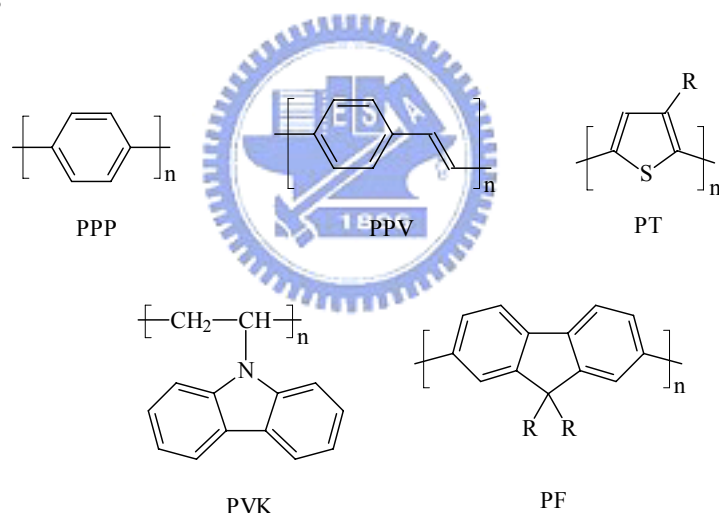


Fig. 1.3 Structures of some common polymer materials.

OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的材料是有機半導體而非傳統的無機半導體。傳統發光二極體是利用無機材料 III-V A 族或 II-VI A 族化合物半導體所製成，以原子為基本單位；而大部分的有機半導體則是由所謂的“共軛分子”或“共軛高分子”所構成，由於分子間의 交互作用遠較原子間之交互作用為弱，因此有機半導體通常帶著強烈的分子本身

的色彩。共軛高分子在聚合物主鏈上含有大量的 π 電子，在主鏈中形成不定形位移 (Delocalization)，此不定形位移被認為是影響共軛高分子能階差 (Band-gap) 之主要因素，也進而影響其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV，見於 Fig.1.3。系統最常做為有機發光二極體的發光材料，將 PPV 薄膜夾於上金屬陰極和下金屬陽極之間，整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET (塑膠基板) [12] 上，透明陽極通常是由 ITO (摻雜錫 (Tin) 之氧化銦 (Indium Oxide)) 所構成，陰極則選用功函數 (Work function) 較小的金屬如鈣或鋁，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電洞和電子分別自陽極和陰極注入有機半導體，二者在有機薄膜中傳導而相遇，經由載子的再結合 (Recombination) 伴隨輻射性衰變 (Radiative decay) 的方式而產生光子 (photon)，透過透明基板而發光。為了增加電荷注入與傳輸以增進發光效率，亦可以於發光層和陽極間加入電洞傳輸層，於發光層和陰極間加入電子傳輸層，成形成多層結構的有機發光元件，如 Fig.1.4 所示。

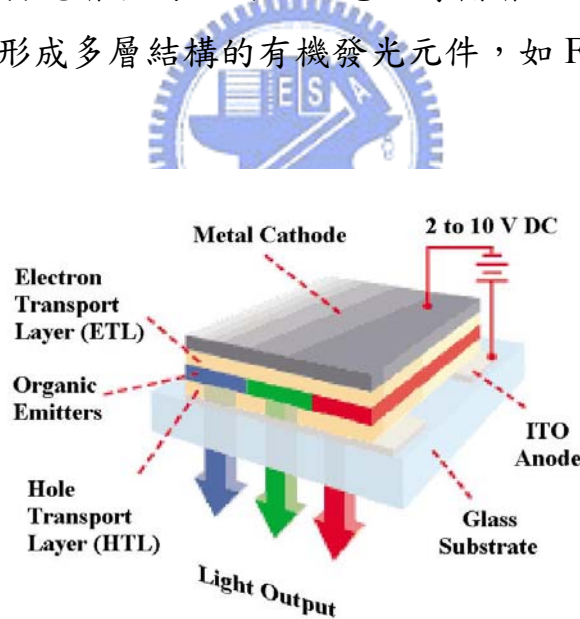


Fig. 1.4 Structure of a multilayer device

1.2 有機電激發光機制

當分子受到外來能量的激發後，其位於基態 (ground state) 能階的電子被

激發至激發態(excited state)的能階，此時位於激發態的電子即稱為激子(exciton)。激子隨即會以不同的能量方式(光或熱)衰退返回基態，其間的能量差值，將視材料分子的化學結構。一般的非共軛性材料大部份是以熱的形式放出；而共軛性結構之材料，則會有若干比例以光的形式釋出。

當電子被激發後，由基態躍遷至激發態，受到激發的電子將依不同的途徑釋出能量回到基態，其過程說明如下^[13]：

(1) 振動鬆弛(vibrational energy relaxation):

分子被激發至電子激發能(S_1)的某一振動激發態上，緊接著由於分子間或與溶劑分子的相互碰撞而以熱的方式耗散其部份能量，從振動激發態鬆弛到 S_1 的最低振動態上，此一過程即為振動鬆弛。振動鬆弛發生的時間大約在 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ s 的量級，小於螢光輻射躍遷的壽命(10^{-8})，所以螢光輻射躍遷的始態幾乎都是 S_1 的最低振動態。

(2) 內轉換(internal conversion, IC)

激發態分子經過非輻射躍遷耗散能量而落回相同自旋度低能態的過程稱之為內轉換。與振動鬆弛不同的是，其為一種“能態間”的過程。內轉換發生的速率為 10^{-12} s 左右，由於它的存在，我們很難觀察到由 S_2 以上的激發單重態至基態的螢光輻射躍遷，絕大多數的螢光躍遷是 $S_1 \rightarrow S_0$ 。此外，螢光和內轉換是相互競爭的，一個分子的螢光性能好壞，不但決定於螢光發射速率常數(k_f)，還受到內轉換速率常數(k_{ic})所控制。

(3) 外轉換(external conversion)

指激發分子會因與未激發分子或溶劑分子等其它分子間相互作用而進行能量轉移，此時能量轉移以熱或其他型式釋出。

(4) 系統間跨越(intersystem crossing, ISC)

若 S_1 與 T_1 能階交疊或有很好的耦合，電子則可能改變其自旋方向進入 T_1 ，此過程即為系統間跨越。於 T_1 的電子以輻射方式回到基態的過程即為磷光(phosphorescence)。如果兩能階的耦合較小，則大部份激發分子仍將在 S_1 態內鬆弛，最終以螢光(fluorescence)或內轉換的方式回至基態。

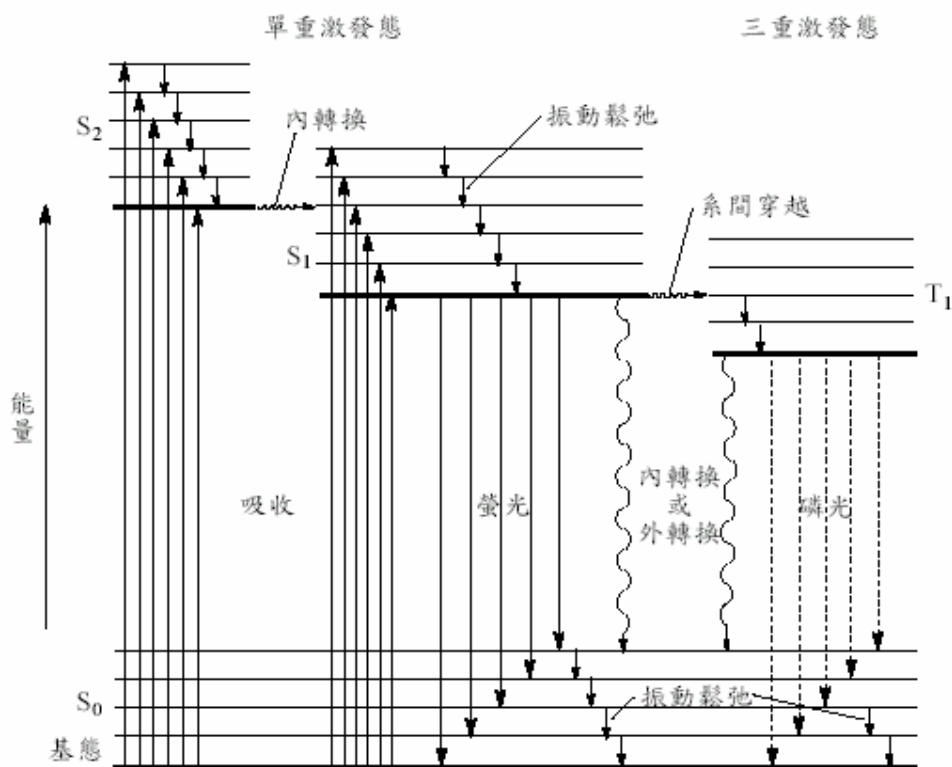


Fig. 1.5 激發分子的釋能機制

1.3 對苯二乙烯衍生物於光化學上的應用^[14]

開發合成新的 OPV(oligo(phenylenevinylene))衍生物一直以來都受到相當大的注意^[15]，因為其具有廣泛的應用性，如電激發光二極體、化學感應器、非線性光學材料和有機電磁性材料等。由於 HOMO 和 LUMO 能階差的不同，而決定了這些材料的不同應用性。

增加苯乙烯鏈的長度可以減少 HOMO 和 LUMO 的能階差，可以藉此調整光色。然而苯乙烯鏈到了一定長度後^[16](10 單位的苯基和九個雙鍵)，由於電子分散程度達到一定飽和極限，使得螢光光譜不會持續地紅移而只能到 536nm。

共軛雙鍵系統下的分子中，D-A-D 的分子會比 D- π -D 分子有更強的紅

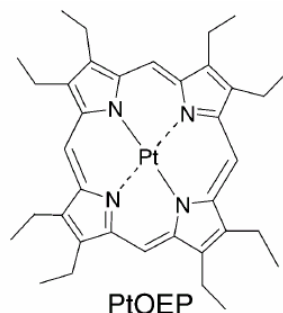
位移現象，這是因為電荷轉移(charge transfer)的運動中，外部的推電子基在中間有拉電子基時，其共振運動更容易產生。

此外，OPV 的架構上，可以於外圍兩端接上不同基團以改變其共軛長度及光電性質。最常見的是引入苯胺基團，除了做為電洞傳輸的成份外，也可以加強螢光的延緩(fluorescence decay)^[17]。

1.4 磷光元件之發展

由於自旋禁阻(spin forbidden)的限制，螢光電激發光元件的激發三重態都以非輻射的方式表現，所以元件的內部量子效率理論上最大值為 25%^[18]。相較之下，有機磷光發光材料理論上可使內部量子效率提高至接近 100%^[19]。但由於有機磷光材料在室溫下發射效率不高，三重態生命期過長，限制了元件的使用性，且高濃度時會有濃度驟熄(concentration quenching)的現象。

在 1998 年，美國普林斯頓大學(Princeton) Forrest 小組於「Nature」^[20]所發表的成果指出，將高效率的磷光材料(PtOEP)摻雜在主體材料中，能量從主體傳遞到磷光材料中發光，可以將外部量子效率提高到 4%，從此開啟了磷光發光材料的熱潮。具有高效率的磷光摻雜物(dopant)多是含重原子的材料，這是由於重原子可使得電子自旋-軌道耦合(spin-orbital coupling)作用增強，有效地混合單重態與三重態，增加 $S_1 \rightarrow T_1$ 系統間穿越的機率，此現象即為”重原子效應(heavy atom effect)”。除此之外，重原子的加入也可以減低三重態的放光生命期。



1994 年 Forrest and Thompson^[20]發表利用 Ir(ppy)₃ 做出綠色的磷光材

料。由於其較 PtOEP 具有更短的重態生命期，可以減少在高電流密度下的磷光飽和(saturation)，避免三重態-三重態的驟熄(T-T annihilation)，因此可提高元件於高電流密度下的外部量子效率。並且利用選則不同之芽基(ligand)，可發射出紅、綠、藍三原色光^[21~23]，如 Fig. 1.6 中所示。

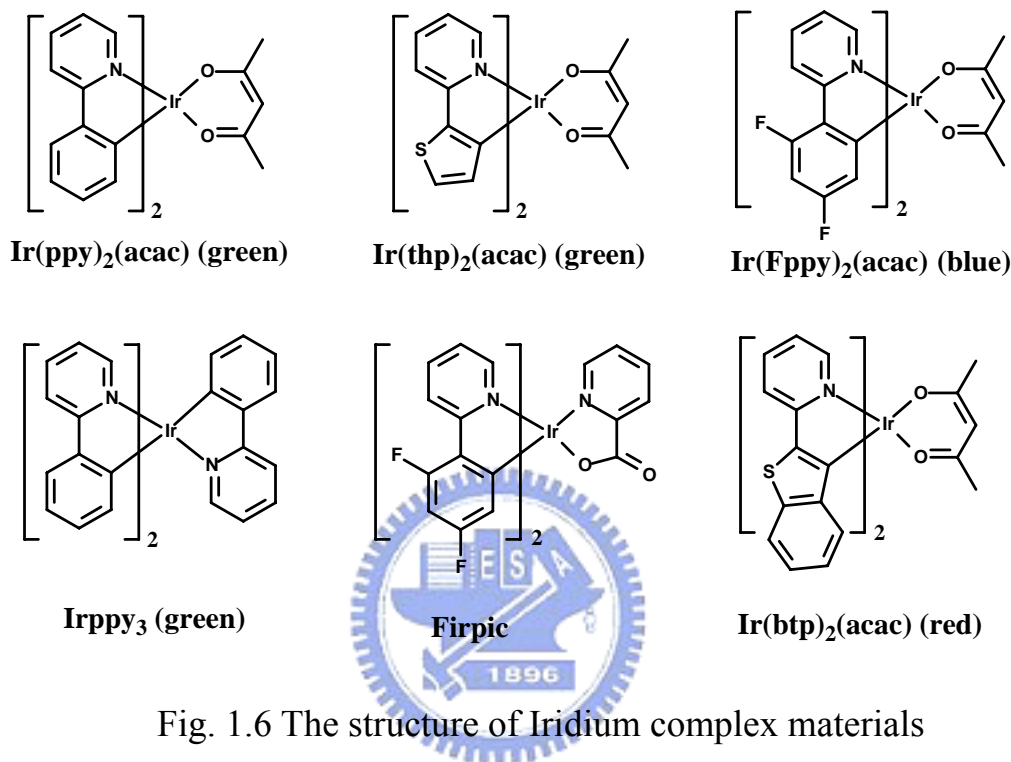


Fig. 1.6 The structure of Iridium complex materials

磷光有機電激發光元件的結構包括電洞傳輸層、摻雜磷光材料的發光層、抑止激發子擴散的電洞阻擋層和電子傳輸層(HTL/EML/HBL/ETL)。由於磷光的三重激發態生命期很長，三重態激子的擴散範圍較單重態電子大上許多，為了提高元件效率，必須將三重態激子限制在發光層中，如此才能有效地將能量從主體傳遞到客體，因此需要有電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)的存在^[24]。作為 HBL 的材料具有極大的游離能，可以阻擋激子的擴散，尤其當主體與客體軌道重疊弱時，此層的功用更是重要。

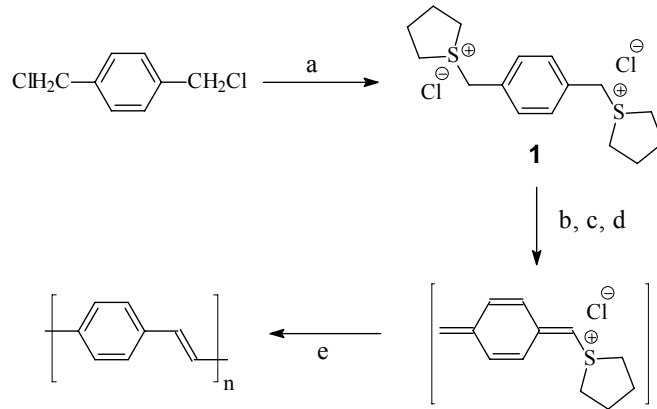
磷光材料結構大多由過渡金屬及配位基組成，此類過渡金屬錯合物常見的有三價銻錯合物和二價鉑錯合物。之所以選用此類過渡金屬錯合物是因為這些金屬擁有 d⁶ 電子組態、具較強的鍵結、long-lived 激發態和較高發光效率等特性^[25]，得以加強發光強度和減少非輻射衰退。對於原子序

Z=75~77 的重金屬離子而言，因為擁有較強的自旋軌域耦合(spin-orbit coupling)，增加系統間跨越能力，使得單重態激發態跳躍至三重態激發態的機率增高，進而增加磷光放光效率。

有機磷光材料由於可以善用激發三重態的能量，使得有機電激發光元件的外部量子效率得以有效提升，但是仍有幾點需要特別留意的。首先，室溫下的磷光材料較少，所以材料的選擇範圍較螢光材料少；再者，磷光材料由於激發態的生命期長，於高電流密度下易有三重態-三重態的驟熄(T-T annihilation)的現象產生，使得元件效率下降；最後，值得注意的是環境中氧對三重態有驟熄的影響，這是因為基態氧也是三重態，它對激發三重態有強烈的驟熄能力，不加以保護就會影響元件的發光強度及壽命。

1.5 聚對苯乙烯(poly(*p*-phenylene vinylene))於發光元件上之應用

近十年來，高分子有機發光二極體在材料的研發上有相當多的研究，其中PPV由於成膜性佳及具有高螢光的特性，因此目前有相當多以PPV作為發光層的文獻報導。PPV 能階差(bandgap)大約是2.5 eV，最大放射波長為551 nm和520 nm，是屬於一個黃綠光的螢光材料。由於其為一不可溶之材料，故一般製備方法為使用前驅物法^[26]。其方式為先將可溶性的前驅物高分子(precursor polymer) 旋轉塗佈於基材上，再進行加熱脫去反應而形成所需的共軛高分子，如Fig. 1.7所示。為增加其應用性，Wudl等人首先以Gilch route^[27]合成雙邊烷氧基團取代之MEH-PPV^[28]，此類聚合物可溶於一般有機溶劑，大量的簡化其製程步驟。其電激發光最長波長為 610nm，為橘紅光，能隙為2.1eV，量子效率可達2%。原因是因為MEH-PPV 側鏈烷氧基上的氧原子上孤對電子具推電子效應，可以使其主鏈上共軛性增加，導致PPV 高分子共軛主鏈上的電子密度增加，即可增加PPV高分子主鏈上共軛系統之電子共軛性，而降低PPV之最高階填滿分子軌域(HOMO)與最低階未填滿分子軌域(LUMO)之間能隙，使發光波長紅位移至橘紅光到紅光波長範圍^[29]。



- a) tetrahydrothiophene , MeOH, 65°C
 b) NaOH, MeOH/H₂O or Bu₄NOH, NaOH, 0° C
 c) neutralization(HCl)
 d) dialysis(water)
 e) 180 - 300 °C , vacuum, 12 Hr

Fig. 1.7 The synthetic route of precursor approach in PPV

在之後之十幾年，大量的研究利用取代基之改變或共聚合之方式來改變光色，可使PPV高分子之光色由藍到紅^[30-32]。亦有研究利用導入傳導電洞或電子之基團，來得到高效率之有機發光元件^[33,34]。如Fig. 1.8所示。

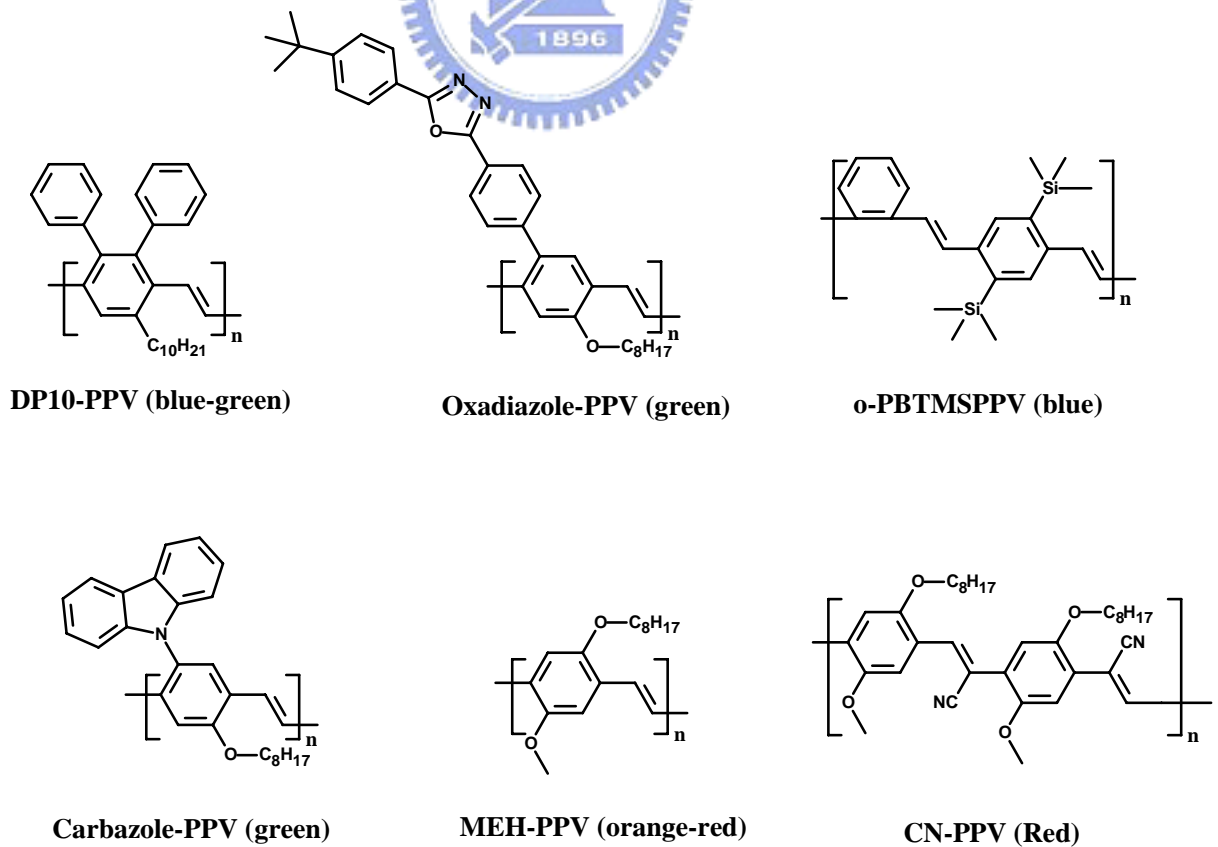


Fig. 1.8 The structure of PPV derivatives

1.6 聚芴(polyfluorene)於發光元件上之應用

早期 Poly(p-phenylene) (PPP)如 Fig. 1.9(a)所示，因為它有較大的能階差符合產生藍光的需求而被發展，PPP 是以苯環為重複單位(repeating unit)所構成的高分子，然而一旦形成高分子後則無法溶解於有機溶劑裡，故在加工處理上極其不便，之後為了使 PPP 能溶在有機溶劑裡，便在苯環上導入取代基團以增加聚合之後的溶解度，如 Fig. 1.9(b)所示，取代基團的導入確實大大提高其在有機溶劑中的溶解度，但也因為取代基團的介入使的 PPP 的共軛主鏈受到嚴重的扭曲，而使得在苯環間的共軛程度大大的降低致使發光效率不佳，爾後，便有 Polyfluorene 的發光材料被發展出來。

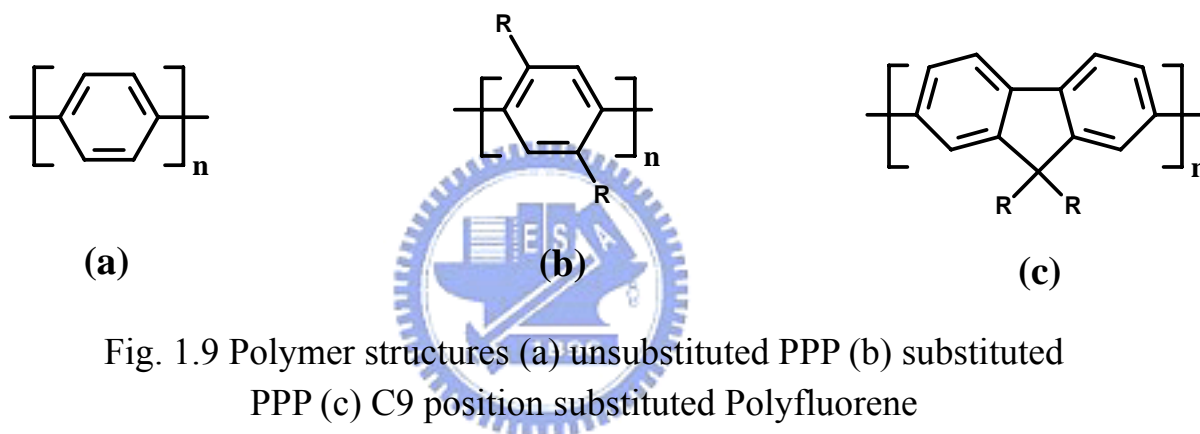


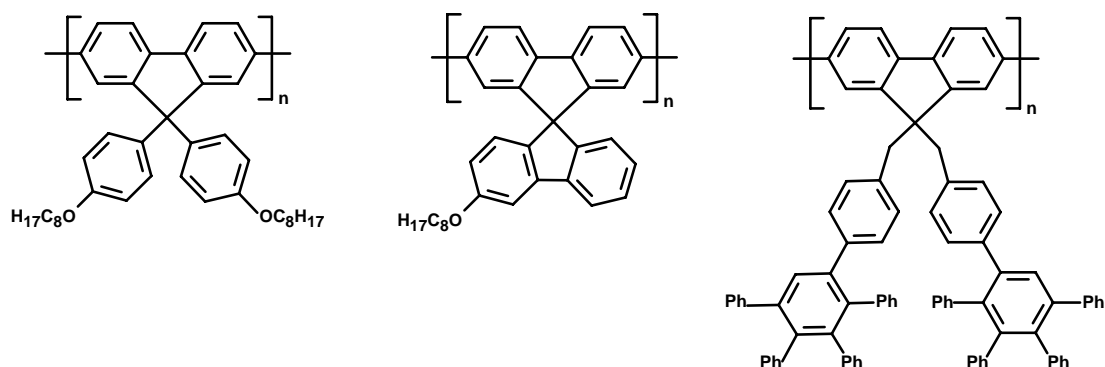
Fig. 1.9 Polymer structures (a) unsubstituted PPP (b) substituted PPP (c) C9 position substituted Polyfluorene

Polyfluorene 的結構類似 PPP，其結構包含了剛硬的雙苯環(biphenyl)單位，它導致了一個較大的能階差而可有效率發出藍光，而且在遠離共軛主鏈的 C9 碳上接上柔軟的取代基團，則可提供改進高分子的溶解度及加工性的機會，但卻不會使共軛主鏈產生明顯扭曲而導致共軛程度不佳的缺點^[35]。

poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene))雖然此材料的能階差夠大，足以形成藍光且效率上也較一般藍光材料佳，但其熱穩定度(thermal stability)卻較差，主要原因為其玻璃轉移溫度(T_g)並不高，故當元件通電後致使溫度不斷升高，最後超越其玻璃轉移溫度時，其高分子鏈結構便往具備最低能量的構形(conformation)轉換，使共軛面與共軛面平行排列，這時便易產生 excimer emission^[36]，致使元件所發出的光色產生改變。

為了改善這個問題專家學者便開始設計出具有較高玻璃轉移溫度的分子

結構出來^[37~39]，其結構如下所示：



以上高分子本身結構已具備高玻璃轉移溫度的特質，故能減緩因元件溫度上升所造成的堆疊效應(aggregation)。

以 fluorene 為單體的高分子，其元件的效率表現佳，藉由共聚合的方式，可改變其光色由藍變紅，亦可導入傳導電洞或電子之基團，來得到高效率之有機發光元件^[40~45]。如 Fig. 1.10 所示。

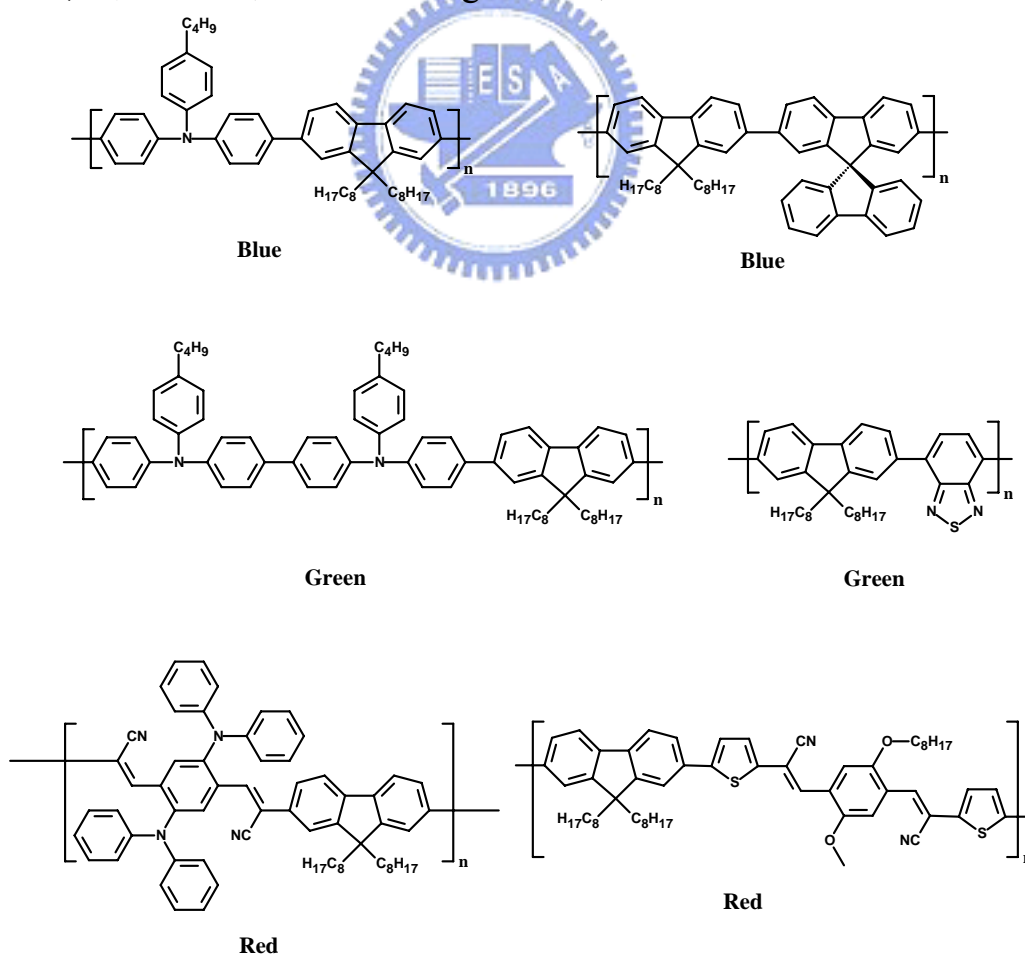


Fig. 1.10 The fluorene based copolymers

1.7 奈米材料之簡介

由於近年來高科技產業對微小化材料之需求日漸增加，使得奈米材料之發展成為全球高科技國家之重點項目，舉凡光、電、磁^[46]、機械、催化^[47]等領域都需要材料之奈米化以得到更大的提升。所謂的奈米(Nanometer)，所表示的為億分之一米，為介於原子、分子與巨觀尺度之間，一般定義為直徑小於 100nm 的粒子。而所謂的奈米科技，就是將各式元件之基本構造縮小至奈米的程度。事實上，奈米不過是一很小的尺寸單位，為何會受到大家如此之重視呢？其主要原因是由於當物質小於奈米尺度時，相對於塊材而言，由於量子效應、物質之局限性以及巨大的表面和界面效應，可使得其物理特性及化學特性產生奇特之變化。包括高延展性、高硬度、低熔點以及不同於塊材之導熱性、導電性、催化性^[48]、磁性及光學性質^[49,50]等都會產生質的變化^[51,52]。而奈米技術即利用這些特性，廣泛的應用於光電^[53,54]、資訊、生醫^[55~58]等產業上。

奈米材料可以簡單的由其外觀的幾何結構分為下列三種，如 Fig. 1.11 所示：

一、零維(zero-dimensional)的奈米結構：

零維的奈米結構稱為奈米粒子(nanoparticles)或是量子點(quantum dots)，其結構是在三維空間中之 X 軸、Y 軸與 Z 軸均極微小(小於 100nm)，如 Fig. 1.11 (a) 所示。

二、一維(one-dimensional)的奈米結構：

一維的奈米結構若縱深比(aspect ratio)較大者稱為奈米線(nanowires)，較小者稱為奈米棒(nanorods)，其結構是在三維空間中的 X 軸可以無限延伸，但是 Y 軸與 Z 軸均極微小(小於 100nm)，如 Fig. 1.11 (b) 所示。

三、二維(two-dimensional)的奈米結構：

二維的奈米結構稱為奈米薄膜(nanofilm)或量子井(quantum well)，其結構是在三維空間中的 X 軸與 Y 軸可以無限延伸，但是 Z 軸極微小(小於 100nm)，如 Fig. 1.11 (c) 所示。

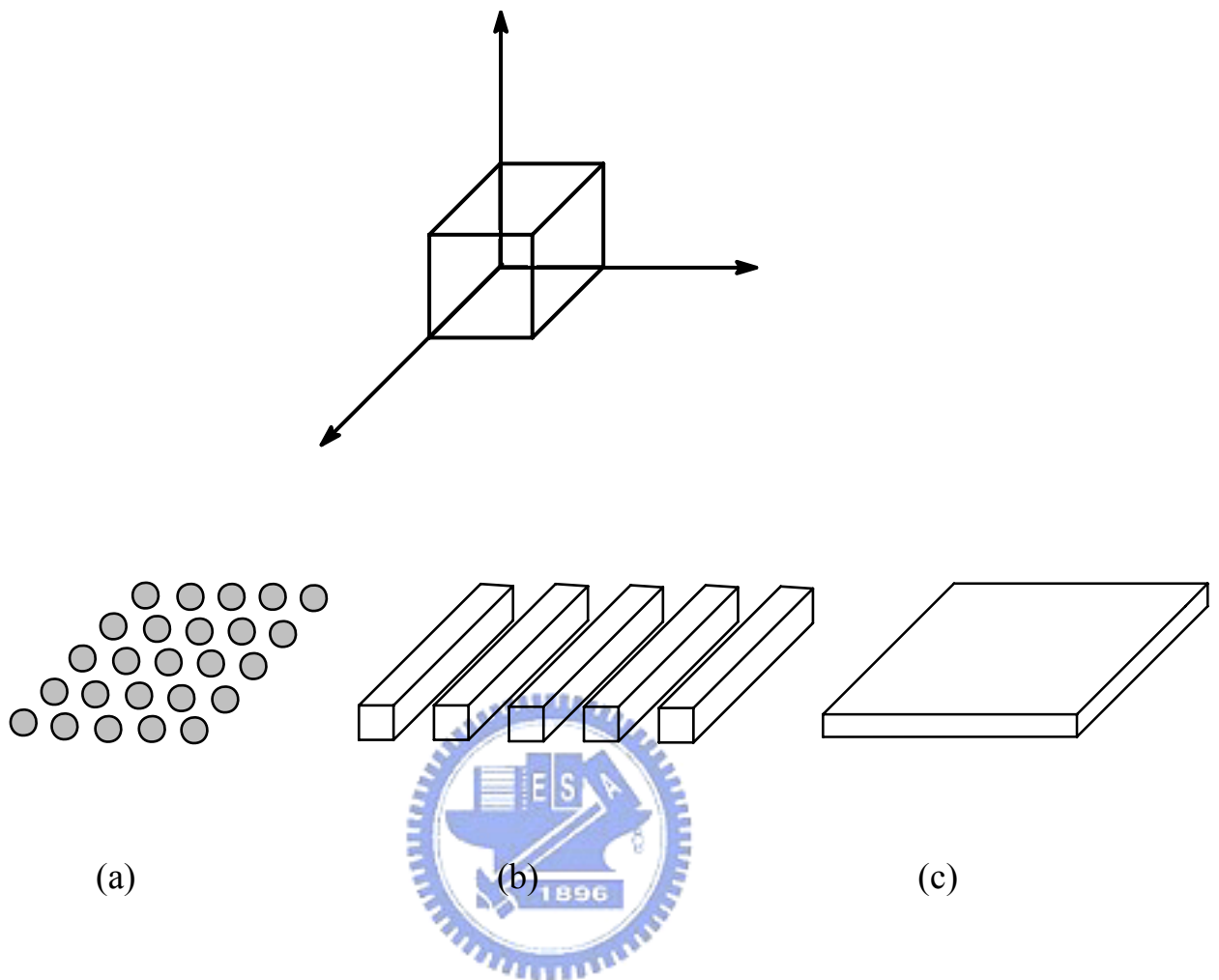


Fig. 1.11 材料的維度(dimension)：(a)零維、(b)一維、(c)二維奈米材料

而奈米材料所表現出之特性最主要有以下兩種，

一、量子局限效應(Quantum confinement effect)^[59]

材料的物理性質大部分是由電子與電洞所決定，例如Debye長度用來描述材料中電子與電子之間作用力的長度、de Broglie波長用來定義材料的粒子性質與波動性質^[60]，由於傳統三維空間的塊材(bulk)尺寸遠大於上述這些電子與電洞的物理特徵長度，因此其物理性質可以使用古典物理來解釋，但是當材料的尺寸小到100nm 以下時，與這些特徵長度相近，因此會產生許多特別的現象。當材料的尺寸小於電子或電洞的波包尺寸時會產生量子局限效應，此時電子與電洞被局限在奈米材料內形成自組的穩定態，如Fig. 1.12 所示^[61]，圖中電子的波函數受到奈米晶粒內與晶粒外的能階影響，使

得電子被局限在奈米晶粒之內，在這樣的情況下，傳統三維空間的塊材中連續的能帶消失，而產生離散的能階^[62]，如Fig. 1.13所示，圖中可以看出半導體塊材的價電帶與導電帶是連續的能帶，而奈米晶粒則會形成離散的能階，這種現象會造成發光性質的改變^[51]。以半導體粒子中所表現出之量子局限現象為例，半導體材料可以分為元素半導體以及化合物半導體 (compound semiconductor)，元素半導體主要以我們熟知的矽與鍺為主；化合物半導體有兩種主要的形式：III V 族半導體，如: GaN、GaAs、InP 和II VI 族半導體，如: CdSe、CdTe。研究發現當半導體粒子的粒徑減少時，價帶與傳導帶之間的能隙 (energy gap) 會跟著增加。當CdSe 奈米粒子的價電子經由照光的方式激發到傳導帶之後，會自發性的將能量釋放而回到價帶。相對地，若有不同大小的CdSe奈米粒子經由同樣的激發光源照光時，由於量子侷限效應，他們有著不同的能隙，所以減少粒子的粒徑會放出較短波長的光並會有藍位移的現象^[62~65]。

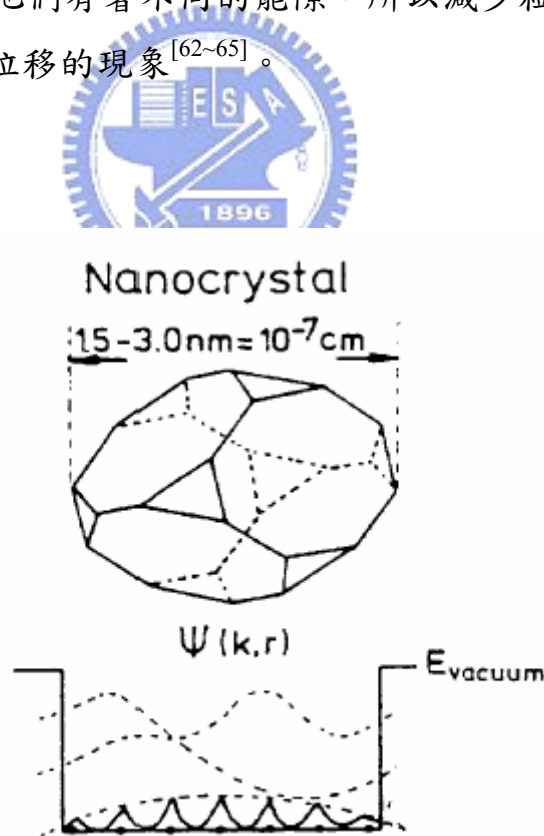


Fig. 1.12 電子與電洞在奈米材料內形成自組的穩定態

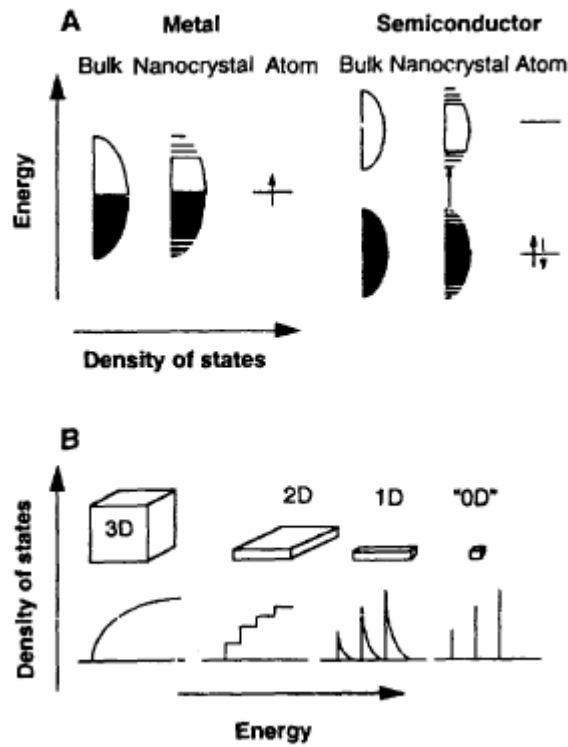


Fig. 1.13 金屬與半導體之塊材及奈米材料的能帶結構圖

二、表面與界面效應(Surface and interface effect)

隨著顆粒直徑的減少，比表面積將會顯著的增大，表面原子佔總原子數的百分比也將迅速增加。假如以球形的奈米粒子為例，若是其半徑為 r ，所含的原子總數為 n ，那麼不同大小的一個球形金粒子裡頭的總原子數與表面原子的比例如Table 1.1所示^[66]，其計算方式如下：

$S = 4\pi \cdot r_0^2 \cdot n^{2/3}$ ，其中 r_0 為其組成單元原子的半徑， S 代表奈米粒子的表面積 (nm)。

表面原子數可以表示為 $n_s = 4\pi n^{2/3}$

表面原子數佔總原子數的比例 (K) 為 $K = 4/n^{1/3}$

Table 1.1 奈米粒子中所含的原子數以及表面原子所佔的比例(%)

粒子粒徑大小(nm)	所含原子數	表面原子數比例(%)
1	30	99
2	240	80
5	4000	40
10	30000	20
20	250000	10

由此可見，當粒子直徑由10 nm 到5 nm 時，表面的原子數比例從20% 提高到40%；到1 nm 時，表面原子數比例更是提高到99%。因此，當顆粒的直徑減少時，會引起他的表面原子數、表面積和表面活性的大幅增加。同時，表面原子具有高的表面能，且不穩定，他很容易與外來的原子吸附鍵結，形成穩定的結構。因此，表面原子與內部原子相比，具有更大的化學活性和提供大面積的表面活性原子。對外界環境如溫度、光、濕度、氣體等十分敏感，對於環境些微的改變，能迅速引起材料表面離子的價電子態和電子傳輸明顯的變化。例如光的吸收明顯增加使得金奈米粒子呈現黑色，二氧化鈦奈米粒子(光觸媒)的表面光化學反應分解有機物質^[67]等。

1.8 奈米材料在有機發光二極體元件上的應用

奈米材料應用在有機發光二極體元件上的例子並不多見，最早見於 Colvin 於 1994 年將 CdSe 混入 PPV 中，可藉由能量轉移的方式得到發 CdSe 的光之元件^[68]。Onitsuka 亦將 CdSe 混入 PVK 中，製作出含奈米粒子之有機發光二極體元件，但驅動電壓過高及光色隨電壓改變為其缺點^[69]。Heegar 於 1995 年將 C₆₀ 混入 MEH-PPV 中，並隨著混入比例的增加，能提升其光伏打元件之效率^[70]。在同年中，Greenhan 將 CdSe 混入 MEH-PPV 中，也同

樣得到光伏打元件效率增加之結論^[71]。而在 1997 年，Carter 利用奈米化之 TiO₂ 及 SiO₂ 混入 MEH-PPV 中，成功的將奈米粒子和有機發光二極體結合在一起^[72]，並得到亮度及效率皆有所提升之結果，且其無驅動電壓變高及光色隨電壓改變之缺點。但奈米粒子在有機發光二極體元件中所扮演之角色及功能，至目前為止並無較明確之結論。有研究指出奈米粒子在元件中能增進其電子或電洞之注入^[72]，亦有文獻認為奈米粒子能減緩發光分子之光氧化反應^[73,74]，進而增進其效率。也因為其未知性，如何將奈米粒子和有機發光二極體成功的結合成為一極具潛力之研究方向。

1.9 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料的發展

最早在 1900 年代，Kipping^[75]便利用水解矽烷化合物縮合得到聚矽氧烷 (Silsequioxanes)，然而一直到 1960 年時才由 Brown 與 Vogt^[76,77]重新建立起較完整的合成方法。在 1994 年美國空軍研究實驗室(US Airforce Research Laboratory)為了發展較輕及較高性能的高分子材料，選擇了已有 30 多年發展歷史的聚矽氧烷化合物，並投入六年的資金與人力，設計出一系列 POSS 結構，並進而量產。其中，最令人印象深利的是，以 POSS 改質 PMMA 使其可以承受高溫，並利用於製造太空梭的材料上。

矽氧烷(Silsequioxanes)，其定義為一個 Si 原子接上三個 O 原子，所以也稱 T 樹脂，通常以化學式(SiO_{1.5})_n表示。矽氧烷的結構主要為梯形(ladder)與多面體形(polyhedron，包含 cage 和 partial cage)，如 Fig. 1.14 所示^[78]。多面體矽氧烷寡聚物為單一分子結晶體，結構相當對稱，分子大小約為 0.7nm 至 2nm，且對許多有機溶劑有良好的溶解度，是一種很適合用來製備有機-無機奈米複合材料的無機氧化物寡聚物。

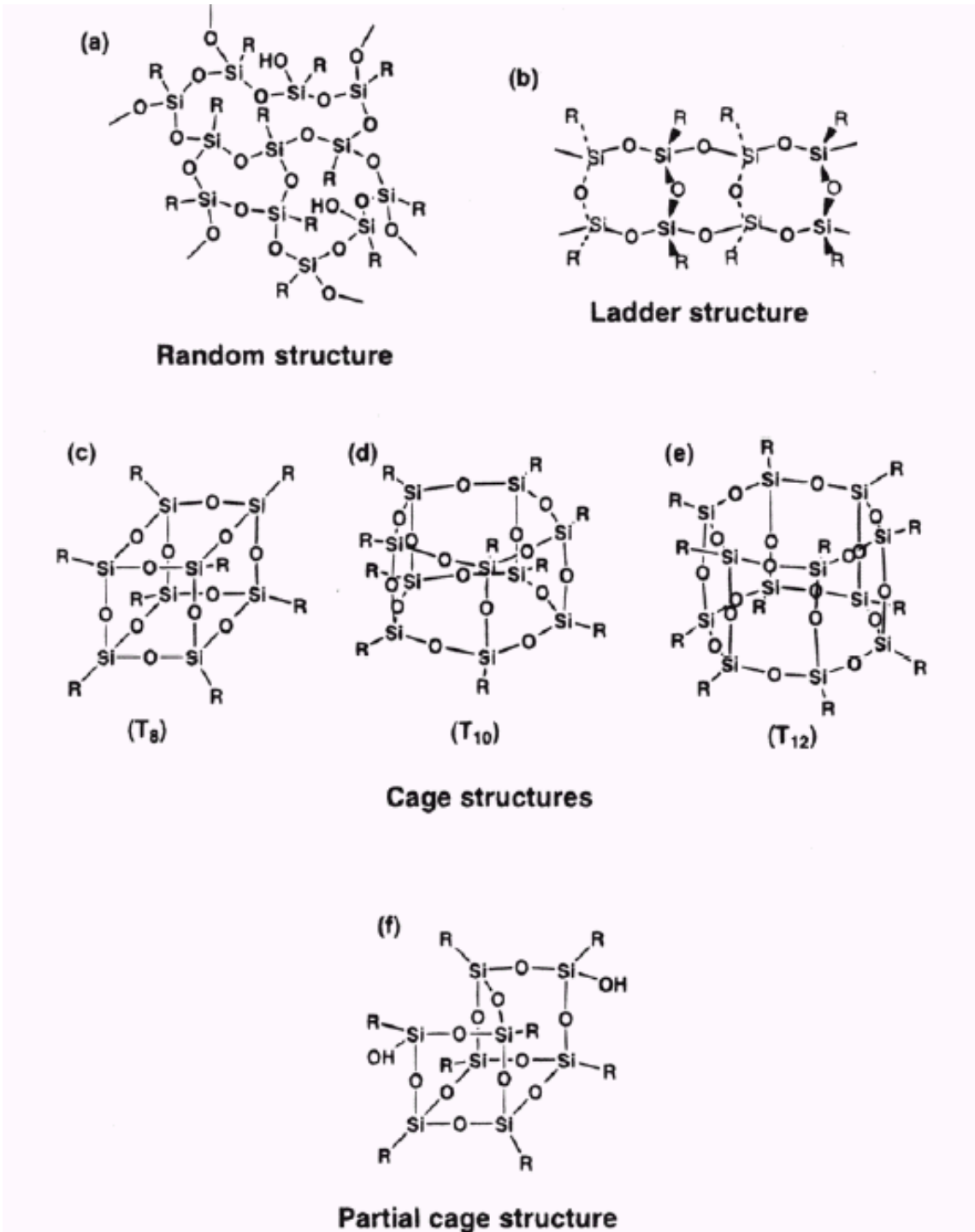


Fig. 1.14 Structures of sisesquioxanes.

目前，含有六面體籠狀結構的矽氧烷 $(\text{RSiO}_{1.5})_8(\text{T}_8)$ 為最廣為研究的對象。Fig. 1.15^[79]為 T_8 的化學立體結構(籠狀，Cage-like)，大小約為1.5nm的六面體結晶體(rhombohedral crystal structure)^[80]，其由一結構剛硬的六面體二氧化矽為中心，8個有機取代基接在矽原子上所組成。其中的有機取代基可分為兩大類，一為沒有反應性的有機取代基，可以增加 POSS 的溶解度；另一為單一或多個具反應性的取代基，可以與有機分子形成共價鍵的聯結。其中增加溶解度的基團最常見的是環戊烷基；反應性取代基則有很多種：雙鍵、氫基、氧氫基、氯苯基等。

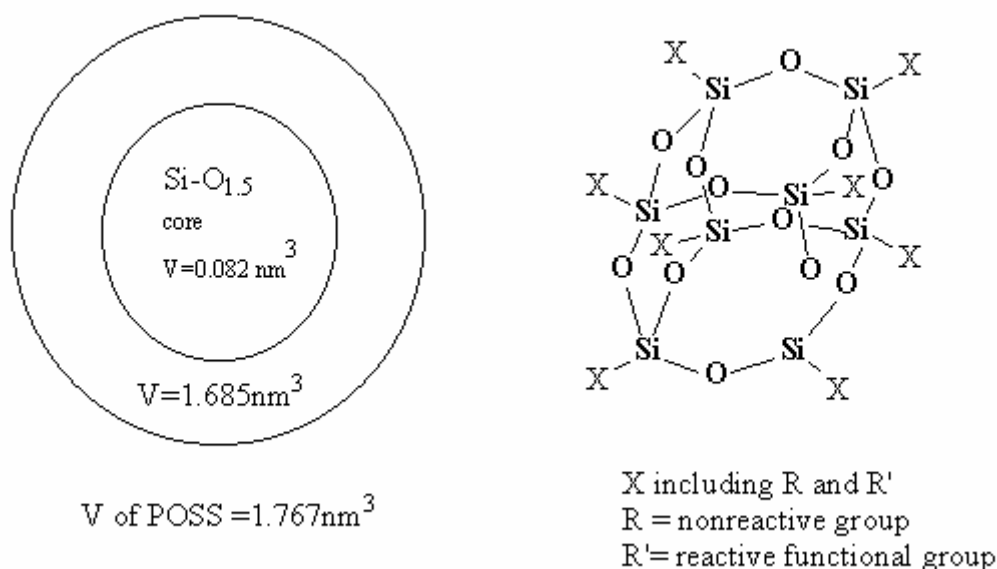


Fig. 1.15 The structure of T_8

1.10 金奈米粒子的發展及特性

近年來，奈米金屬簇的開發與研究是相當熱門的研究課題。由於奈米尺度(1-100 nm)下的金屬粒子具有相當特殊的電磁，光學，力學等性質^[81]。將自身組裝(self-assembly)與奈米金簇(nano gold clusters)的結合。對金屬與介面的研究開啟了一個新的領域。早期是利用兩相系統(two-phase system)製備膠體(colloid)的金屬粒子。Faraday^[82]將水溶性的金鹽與磷酸鹽加入含有 disulfide 的烷類，即可在水溶液中看見鮮紅色的微小金顆粒散佈於整個容易

中。結合早期至被微小金顆粒的兩相合成法與近年的離子萃取(ion extraction)技術，再加上金與烷硫分子會自身吸附形成單層的特性，於1994年，Brust發展出新的製備方式^[83]，以單一步驟(one step)製備奈米尺度的金奈米粒子。以烷硫分子與金形成單層保護的金奈米粒子(monolayers protected Au clusters, MPCs)與早期的金膠體粒子的合成分具有極大的不同點，產物的大小也有數個級數的差異。此外，亦有多種製備金奈米粒子的方式，如雷射侵蝕法(laser ablation)，氣體冷凝法(evaporation of metal in vacuum)，電化學法(electrochemical method)等，但這些方法都無法達成快速分離產物與起始物，或是避免產生奈米粒子與粒子之間團聚(aggregation)的現象，因此可能造成分解(decomposition)的情形，此外，有些製備的方式無法將奈米粒子溶解於一般的有機溶劑中。但是，由於這一類金屬奈米粒子具有與傳統材料極為不同的奇異或反常的物理及化學特性，因此引發了一股研究熱潮。

1998年，Murray等學者指出^[84]，可藉由 AuCl_4^- 離子與烷硫分子的比率以及反應時的溫度和還原反應的速度控制^[85]等方法調整烷硫分子形成單層保護的金奈米粒子大小。金奈米粒子的平均大小可利用數種不同的分析儀器加以鑑定，並且綜合這些儀器與奈米粒子的特性，可以得到具有特殊意義的獨特光譜圖形。烷硫分子形成單層保護的金奈米粒子在 ^1H NMR 光譜圖中會出現line broadening 的現象^[86,87]。奈米粒子大小的鑑定可利用高解析度穿透式電子顯微鏡(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)^{[83],[84]}，金奈米粒子的大小是否均勻一致可使用X 光粉末繞射儀(powder X-ray)加以判定，還可運用熱重分析儀(thermo gravimetric analysis)、紫外光譜儀(ultraviolet spectroscopy)及遠紅外光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)等儀器進行測量。根據小角度X 光散射(small-angle X-ray scattering)^[86]及熱重分析儀的實驗，可判定當金奈米粒子的直徑約在1.5~5.2 nm 之間時，約含有110~4800 個金原子。而金奈米粒子的電子性質可利用紫外/可見光譜儀^[88-90]及X-ray photoelectron spectroscopy^[84]進行確認，發現微小化的金奈米粒子仍具有許多金屬特性，

即使測量最小的金奈米粒子，仍不失此特色。而在外層保護金奈米粒子的烷硫單層，可藉由遠紅外光譜儀^[91]、掃描式熱差分析儀(differential scanning calorimetry, DSC)、接觸角的測量及thermal desorption mass spectroscopy^[92-94]測定。依據金奈米粒子大小的不同，約為53 到520 個分子以單層形式吸附在金表面。利用Brust的方法合成出的金奈米粒子，其大小並不均勻一致，且經由穿透式電子顯微鏡鑑定，其形狀並不規則。因此，Zhong發表了新的實驗技巧^[91]，可使受單層保護的金奈米粒子形狀與大小趨於一致性。經由加熱的步驟，可使奈米粒子的大小集中在4.7- 5.7 nm之間，且利用穿透式電子顯微術觀測到超過90 %的金奈米粒子大小皆在此分布範圍內，其平均值為5.2 nm，其粒子大小的分布情形優於未經處理過的金奈米粒子。金奈米粒子的外部單層分子的設計，可利用具有不同特性的官能基加以修飾奈米粒子的特性。官能基的鑑定方式可利用遠紅外光譜儀^{[91],[95]}等儀器。可針對適當波數(wavenumber)區域進行偵測，進而提供表面單層分子官能基團的特定吸收訊息。當塊狀的金被細分到小於光波波長時，即失去原有的金屬光澤而呈現黑色。而物質粒徑 \ll 入射(電磁)波時，粒子表面的電子受到激發，會做集體式的偶極震盪(collective dipole)，因而產生表面電漿共振現象(surface plasma resonance)，此現象可由紫外/可見光譜儀偵測而得^[91]。對圓形金奈米粒子而言，約在520 nm 處，會有一吸收峰出現，但此吸收可能會因奈米粒子的大小或單層分子的特性而出現紅位移(red shift)或藍位移(blue shift)的現象。

1.11 硒化鎘奈米粒子的發展及特性

硒化鎘(CdSe)屬於II-VI 族半導體化合物，在塊材情況下，其能隙於室溫下約為1.7eV^[96]，放光波長約為730 nm，其光學運用範圍屬於可見光區(400-800nm)。而在1990 年代初期，利用dimethylcadmium 當作cadmium 的前趨物，製備單一尺寸分佈和高結晶性的CdSe奈米晶粒^[97,98]，這樣的有機金屬方法在過去的十年迅速地發展，利用改變前驅鹽種類與濃度、反應溫度、溶劑系統和反應時間，可合成出不同粒徑大小的CdSe 奈米晶粒的尺寸

[99]、形狀^[100,101]和尺寸/形狀的分佈。CdSe奈米晶粒具有特殊之體積、表面與量子效應所造成特殊之電子、光學、催化、機械及結構等性質。其原因為當晶體粒子微小至奈米尺度後，其能隙會因量子局限效應，而使得能帶變成不連續，能隙因而變大，此時受光激發後，所量測到的放光波長會有藍位移之現象產生，不同粒徑大小的CdSe 奈米晶粒，可放射出不同的波長^[102]，如Fig. 1.16所示。利用此種性質，於發光二極體^[103,104]、太陽能電池^[105,106]、雷射材料^[107,108]、及生物應用^[56,102]等方面，均甚具應用價值。

在太陽能電池方面，當光敏半導體材料受到太陽光照射時，大量的電子伴隨而生，在外加電場作用下，電子之移動會造成電流之產生^[105]。此為異於矽太陽電池之另一種價格低廉，安定性良好，極具競爭力之II-VI 族化合物半導體光化學電池材料。另外，以太陽能來照射CdSe 光敏材料，可誘導解離水分而釋出電力，提供各種規模發電系統^[106]。就藍光發光二極體而言，因具有高耐震性、壽命長、且耗電量少、發熱度小之優點，所以可應用在家電製品等指示燈或光源上，如顯示器、交通號誌燈、照明燈源等^[103,104]，當半導體達奈米級尺度後，在鍵結特定蛋白質或官能基之後，導入生物體內，因為蛋白質具有特異之選擇性，會在生物體內經過擴散的效應，與細胞內之特定結構之分子形成鍵結，在經由照光後，此半導體奈米晶體會具有發光特性，因此，可顯示出特定分子細胞的所在位置，此即為半導體做微生物標籤上之應用^[56,102]。由此可知，奈米級硒化鎘微粉具有多元應用之發展潛力。

根據文獻^[109-125]所載，硒化鎘奈米微粒之製備方法大約有熱裂解法(thermal pyrolysis)，微乳化法(microemulsion)，溶劑熱法(solvothermal synthesis)，濕式合成法(wet synthesis)及電化學法(electrochemical deposition)等，茲敘述如下：

熱裂解法：此法係將含硒與鎘之兩種前驅鹽，或含有兩種金屬的單一前驅鹽溶於特定有機溶劑(TOP、TOPO)中以形成錯合物，於高溫高壓下反應數小時即可得硒化鎘奈米晶粒。Murray等人^[97]採用兩步驟反應，首先將前驅鹽Se 粉溶於TOP 中形成TOPSe 後，再

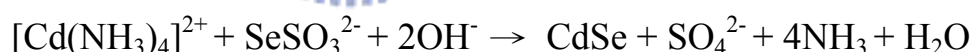
將TOPSe 與dimethylcadmium前驅鹽注入TOPO 溶劑中進行反應形成硒化鎘，由反應時間與溫度之控制，可得1.5~11.5nm之間呈單佈性之晶粒。由於dimethylcadmium在高溫(120~300°C)下不穩定且會揮發，所以O'Brien等人^[109,110]採用含兩種金屬的單一前驅鹽，如Cd[Se₂CN(C₂H₅)₂]₂ 等，取代Murray等人的兩步驟方法，同樣將前驅鹽置入TOP 或TOPO 反應溶劑中，於高溫高壓下反應得3~6nm 硒化鎘奈米晶粒。Peng等人^[111~114]則選用其他鎘的前驅鹽，如：Me₂Cd、Cd(Ac)₂、CdO 等，同時加入穩定劑來穩定鎘離子，如HDA、HPA、fatty acid 等，並藉由改變前驅鹽/溶劑/試劑之比例可得不同尺度之棒狀硒化鎘粒子。此法之優點在於利用TOPO、TOP、TDPA 等來控制微粉粒徑大小，可以製備出小於10 nm 之硒化鎘微粉，亦可藉由加入HPA、HDA 等改變微粒之形狀。但其缺點則是反應溫度(200~300°C)高，反應試劑不穩定，且需使用大量有機溶劑，其結構複雜之前驅物價格昂貴且自行合成不易。

微乳化法：此法係在油相中添加界面活性劑，適當控制油/水/界面活性劑之比例，以形成油中水滴型逆微胞 (reverse micelle)，然後在微胞相中前驅鹽經反應生成奈米晶粒。由於受微胞粒徑所限制，此法所產製之粉體微細且均勻，粒徑大小可控制到小於2nm^[115~117]，但此法之最大缺點則是有機溶劑及界面活性劑之使用量頗大。

溶劑熱法：此法係將硒與鎘兩種前驅鹽直接加入溶劑，當加熱到一定溫度時，前驅鹽會和溶劑形成錯合物而溶解，進而以Cd²⁺離子和Se²⁻離子結合生成CdSe奈米晶粒，因此，所選用之溶劑需具備配位功能，例如ethylenediamine、diethylamine等。此法之優點在於製備方式及添加物種簡單，反應條件容易控制；但其缺點則是所製備之硒化鎘奈米晶粒粒徑稍大，約8~40nm。例如Wang等人^[118]僅將硒粉及氯化鎘至入高壓釜中，以ethylenediamine 為溶劑，

再加入鈉當還原劑，所以僅需加熱到80-100°C，即可得到棒狀之CdSe奈米晶粒；而Li等人^[119]則未加入還原劑，僅以diethylamine當溶劑，溫度需加熱到180°C，反應才能進行。

濕式合成法：此法係以在水相中合成硒化鎘為主要特色，且其反應溫度大多可在室溫下進行，由於反應條件溫和，所以近年來備受矚目。一般係先合成硒前驅鹽亞硫酸硒鈉（Na₂SeSO₃）後，再與鎘前驅鹽反應。製備方法為：將硒粉與亞硫酸鈉在水溶液下加熱回流一段時間後，即可製得亞硫酸硒鈉溶液。而對鎘前驅鹽而言，則加入不同穩定劑，並調至適當之pH值後，再加入之前所配製的亞硫酸硒鈉溶液，即可反應成硒化鎘奈米晶粒^[120]。如Yang等人^[121]以CdCl₂及Se粉為前驅物，並添加Na₂SO₃參與反應，在鹼性環境（如氨水）、室溫條件下可反應生成硒化鎘微粉。反應過程中，Se先與Na₂SO₃作用生成Na₂SeSO₃，再解離出SeSO₃²⁻與Cd(NH₃)₄²⁺反應析出CdSe奈米晶粒。反應機構推測為：



而Ma等人^[122]則以水溶性高分子(PVA)作為保護劑，來穩定生成之硒化鎘奈米晶粒，其粒徑約在4.3 nm左右。

電化學法：以電化學方式生成奈米級半導體粒子時，可藉由控制電流密度、反應時間、反應物種類^[123]而控制粒徑；於相同操作條件下，電流密度較大者可得較小之粒徑，主因是電流密度較大時，單位時間內於電極上生成之晶核數較多所致；而粒子之粒徑則隨反應時間增長而增大；在改變反應物種類方面，Hodes等人^[123]於製備CdSe奈米晶粒之研究中指出，以CdCl₂作為Cd²⁺之來源時，於相同實驗參數下，其粒徑較以Cd(ClO₄)₂·6H₂O為Cd²⁺之

來源所得為小，其主因在於氯離子阻礙粒子之成長，因而可得較小的粒徑。此外製備過程中，另可藉超音波振盪方式輔以電化學反應而生成奈米粒子^[124]，或藉由基質改質而生成半導體粒子^[125]。

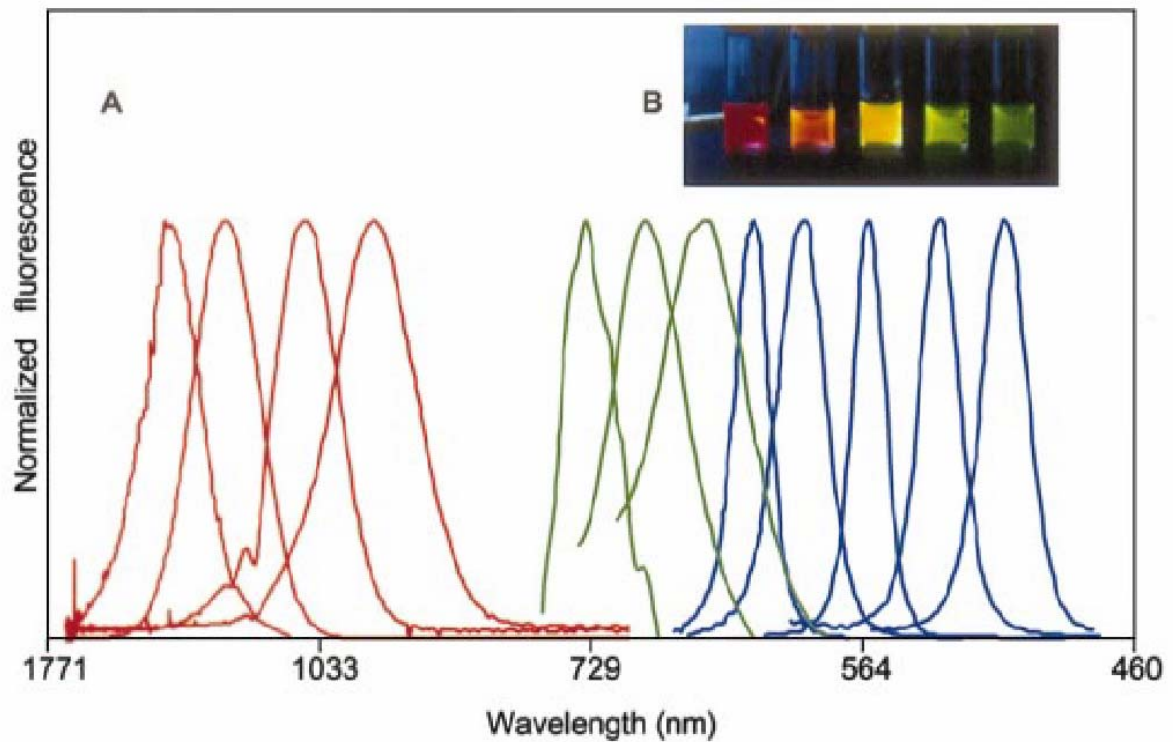
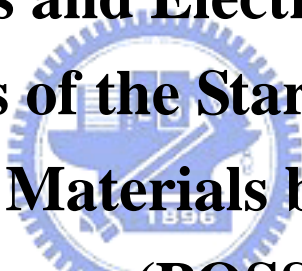


Fig. 1.16 半導體奈米材料的尺寸與發光波長變化圖。由左而右分別代表 InAs、InP、CdSe 奈米晶粒，尺寸愈小發光波長愈短。

Section I

**Syntheses and Electro-Optical
Properties of the Star-like Light
Emitting Materials based on a
silsesquioxane (POSS) as a core**



第二章 研究動機

導電高分子近年來廣為學術界、工業界所研究。在生活應用方面，可利用於太陽能電池，有機發光二極體。然而，於操作環境下的穩定性維持，是材料是否能為之應用的關鍵因素之一。造成材料性質衰退的原因，除了副反應(side reaction)及不純物的存在外，高分子鏈與鏈的作用、堆疊及活化二聚物(excimer)的產生等，都是高分子元件穩定性不佳的來源^[126]。

含有多面體矽氧烷寡聚物(POSS)成份的有機-無機高分子可以提高高分子的熱穩定性。文獻^[127]中指出，將 POSS 引入高分子中做為末端基(end-capping)可使元件的亮度及量子效率提升。元件性質提升的主要原因在於 POSS 可使高分子鏈的形態改變，進而避免堆疊及活化二聚物的產生。然而，將單一官能基的 POSS 引入高分子中，由於 POSS 於高分子中的含量太低，可能會限制了 POSS 對高分子鏈性質的提升程度。

因此，在本實驗中，以具有多個反應性官能基的 POSS 為中心核，利用共價鍵向外聯結螢光及磷光的發光基，此發光基可能為小分子或高分子，形成一個星狀(star-like)的分子結構。希望藉由 POSS 的引入，改善熱性質、降低分子鏈的移動及活化二聚物的產生，進而增加元件的穩定性。此外，由於中心核 POSS 為大小約 1.5nm 的六方結晶體，故將進一步研究星狀材料之粒子結構，期能製備出具發光性質之有機奈米材料。

第三章 實驗部份

3.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司，不經純化直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 dichloromethane 以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 toluene 以 n-BuLi 乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣下蒸出並立即使用。

3.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：



3.2.1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為 $\delta = 0.00$ ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：s 表示單峰 singlet，d 表示二重峰 doublet，t 表示三重峰 triplet，m 表示多重峰 multiplet，br 表示寬闊峰。

3.2.2 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 SII EXSTAR6000 及液氮做為冷卻系統。實驗時秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻掃描速率分別為 20 °C/min 及 40 °C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，玻璃轉移溫度取其反曲點。

3.2.3 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量 100 ml/min 下測量其熱裂解情形。

3.2.4 傅立業紅外光光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)

使用 Perkin Elmer instruments Spectrum One 光譜儀。實驗時將樣品溶於溶劑中，溶液滴到溴化鉀 (KBr) 鹽片上，等溶劑揮發後即可掃描光譜。解析度 1 波數(cm^{-1})，範圍 400 ~ 4000 波數。

3.2.5 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Viscotek VE2001 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differential viscometer 及 Viscotek LR125 Laser refractometer。儀器使用三支一組之 American Polymer column，所填充之 gel 尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 Å，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製做分子量校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35 °C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 ml 之 THF 中，以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

3.2.6 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於玻璃表面量測。

3.2.7 螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，

儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據為光激發光(potoluminescence, PL)光譜。

3.2.8 循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry , CV)

係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE) 當作參考電極(reference electrode)，鉑 (Pt) 當對應電極(counter electrode)，以 0.1 M 的 (n-Bu)₄NBF₄ / acetonitrile 為電解質液，以 50 mV/sec 的速度進行掃描。

3.2.9 OLED 元件性質的量測

在元件加以電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。

3.2.10 廣角 X 光繞射儀(Wide Angle X-ray Diffraction , WAXD)

係使用 BEDE D1 型繞射儀，銅鉀為光源，2000 W 的功率， $\lambda=1.54\text{\AA}$ 。於室溫下量測塗佈於玻璃基材上之樣品繞射光譜。

3.2.11 掃描式電子顯微鏡

(Scanning Electron Microscopy , SEM)

係使用 HITACHI S-4000 型電子顯微鏡，於 25.0 kv 的加速電壓，放大倍率為 100 k 下，觀察高分子塗佈於矽晶元上之粒子結構。

3.2.12 薄膜測厚儀

(surface profile , α -step)

係以 DEKTAK 3030Alpha step 膜厚測厚儀來量測，掃描長度 5 mm，掃描速度為 medium。掃描數次後取其平均值。

3.3 合成部分

發光單體 C-1~C-3 及星狀分子 POSS1~POSS3 之合成流程圖見 Scheme 3.1~Scheme 3.6。P1~P5 之合成流程圖見 Scheme 3.7~Scheme 3.10。詳細之合成步驟見於先前文獻^[128,129]。POSSP1~POSSP5 之合成流程圖見 Scheme 3.11~Scheme 3.12。

3.3.1 發光單體 C-1 ~ C-3 的合成

1-(hexyloxy)-4-benzyloxy benzene (1)

將 4-benzyloxy phenol (1 g, 5 mmole)、potassium carbonate (5.5 g, 0.04 mole) 及微量之 potassium iodide 置於雙頸瓶中，以 DMF 溶解，於 60 °C 下攪拌 10 分鐘後滴入 1-bromohexane (0.99 g, 0.006 mole)，加熱迴流 24 小時。冷卻至室溫後，加入 HCl 水溶液使呈弱酸性，以乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，將固體以甲醇沖洗多次後得白色片狀物 1.14 g (79.1%)，熔點 = 64 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm): 7.40(m, 5H, -O-CH₂-C₆H₅), 7.00(s, 2H, aromatic-H), 5.01(s, 2H, -O-CH₂-), 3.97(t, 2H, -O-CH₂-), 1.81(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 1.45(m, 4H, -O-CH₂-(C₂H₄-)), 1.34(m, 4H, -O-C₃H₆-(C₂H₄-)), 0.91(t, 3H, -O-(C₅H₁₀)-CH₃)。

1,4-Bis(bromomethyl)- 2-(hexyloxy)-5-benzyloxy benzene (2)

將 1-[4-(benzyloxy)phenoxy]hexane(1) (1 g, 3.5 mmole) 及 paraformaldehyde (0.53 g, 0.0175 mole) 置於雙頸瓶中，以冰醋酸 (30 ml) 溶解。於氮氣下，以加液漏斗慢慢滴入 hydrobromic acid (2.5 ml, 0.014 mole)，於室溫下反應 overnight，此時慢慢有白色固體析出。反應結束後加入水 (50 ml) 攪拌 20 分鐘後，過濾得白色固體，過濾之固體以正己烷加熱再結晶，得白色固體 0.5 g (30.3%)，熔點 = 111 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm): 7.47(m, 5H, -O-CH₂-C₆H₅), 6.90(s, 2H,

aromatic-H) , 5.10(s, 2H, -O-CH₂-) , 4.53(d, 2H, -CH₂-Br) , 3.99(t, 2H, -O-CH₂-CH₂) , 1.81(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.55(m, 4H, -O-CH₂-(C₂H₄)-) , 1.34(m, 4H, -O-C₃H₆-(C₂H₄)-) , 0.91(t, 3H, -O-(C₅H₁₀)-CH₃) 。

2-(Hexyloxy)-5-benzyloxy-1,4-xylene-bis(diethyl phosphonate) (3)

將 1,4-bis(bromomethyl)-2-(hexyloxy)-5-benzyloxy benzene(2) (1 g , 2.1 mmole)置於單頸瓶中，於 glove box 中加入 triethyl phosphate (1.4 g , 8.5 mmole) 。N₂下加熱回流 2 小時。降至室溫後，加入水 (5 ml) ，以乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，得無色液體 (1.24 g , 含有未反應之 triethyl phosphite) 。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm): 7.36(m, 5H, -O-CH₂-C₆H₅) , 7.00 (s, 2H, aromatic-H) , 5.04(s, 2H, -O-CH₂-) , 3.99(m, 8H, -P-O-CH₂-CH₃-) , 3.92 (t, 2H, -O-CH₂-) , 3.24(d, 4H, -PO-CH₂-) , 1.78(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.46(m, 4H, -O-CH₂-(C₂H₄)-) , 1.37(m, 4H, -O-C₃H₆-(C₂H₄)-) , 1.25(m, 12H, -O-CH₂-CH₃) , 0.93 (t, 3H, -O-(C₅H₁₀)-CH₃) 。

2-(E)-2-[5-(Benzyloxy)-4-[(E)-2-(9-ethyl-9H-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenyl-9-ethyl-9H-carbazole (4)

將 2-(hexyloxy)-5-benzyloxy-1,4-xylene-bis(diethylphosphonate)(3) (16.597 g , 0.0284 mole)及 9-ethyl-9H-2-cabazolecarbaldehyde (14 g , 0.0627 mole)置於雙頸瓶中，以除水過之 THF (300 ml)溶解之。攪拌 10 分鐘後，注入 potassium *tert*-butoxide(25.55 g , 0.227 mole)之 THF 溶液。於室溫下反應 1.5 小時。反應結束後，加入大量水終止反應，攪拌 30 分鐘後，過濾固體以甲醇作再結晶，得到亮黃色固體 18.45 g (89.8 %) ，熔點 = 228 °C 。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm): 8.21(d, 2H, -CH=CH-Carbazole) , 8.10(t, 2H, -Carbazole-H) , 7.57(t, 2H, -Carbazole-H) , 7.55(m, 4H, -Carbazole -H) , 7.44(m, 6H, -Carbazole-H) , 7.27(m, 2H, -CH=CH-Carbazole) , 7.23(m, 2H, -Carbazole-H) , 5.21(s, 2H, -O-CH₂-C₆H₅) , 4.35(q, 4H, -N-CH₂-CH₃) , 4.11(t, 2H,

-O-CH₂-CH₂-), 1.54(t, 6H, -N-CH₂-CH₃), 1.23(m, 8H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃), 0.94(t, 3H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃)。

2,5-Di[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-4-(hexyloxy)phenol (5)

將 naphthalene (13.425 g, 0.1047 mole) 置於雙頸瓶中，於 glove box 下加入 lithium (0.545 g, 0.0785 mole)，於氮氣下注入乾燥過之 THF 攪拌 10 分鐘，溶液慢慢由無色轉成藍黑色。冰浴下注入 2-(*E*)-2-[5-(benzyloxy)-4-[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenyl-9-ethyl-9*H*-carbazole(4) 之 dry THF 溶液，保持 0°C 反應 2 小時。加入氯化銨水溶液終止反應，以 THF 萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，管柱層析層化得亮黃色固體 11.3 g (68.2%)，熔點 = 172 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 8.23(d, 2H, -CH=CH-Carbazole), 8.12(d, 2H, -Carbazole-H), 7.66(t, 2H, -Carbazole-H), 7.49(m, 4H, -Carbazole-H), 7.34(m, 6H, -Carbazole-H), 7.26(m, 2H, -CH=CH-Carbazole), 7.13(m, 2H, -Carbazole-H), 5.13(s, 1H, -OH), 4.34(q, 4H, -N-CH₂-CH₃), 4.10(t, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 1.54(t, 6H, -N-CH₂-CH₃), 1.23(m, 8H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃), 0.94(t, 3H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃)。

9-Ethyl-2-(*E*)-2-[4-[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-2-(hexyloxy)-5-(vinyloxy)phenyl]-1-ethenyl-9*H*-carbazole (C-1)

將 2,5-di[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-4-(hexyloxy)phenol (5) (1 g, 1.58 mmol)、potassium carbonate (1.75 g, 0.0127 mole) 及微量之 potassium iodide 置於雙頸瓶中，以 DMF (30 ml) 溶解，於 60 °C 下攪拌 10 分鐘。滴入 3-bromo-1-propene (0.229 g, 1.89 mmole)，加熱迴流 24 小時。冷卻至室溫後，加入 HCl 水溶液使呈弱酸性，將析出之固體過濾，以管柱層析純化後得亮黃色固體 0.84 g (79.2%)，熔點 = 169 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 8.23(d, 2H, -CH=CH-Carbazole), 8.12(d, 2H, -Carbazole-H), 7.72(t, 2H, -Carbazole-H), 7.57(m, 4H,

-Carbazole-H), 7.41(m, 6H, -Carbazole-H), 7.29(m, 2H, -CH=CH-Carbazole), 7.21(m, 2H, -Carbazole-H), 6.19(m, 1H, -CH=CH₂), 5.53(d, 1H, -CH=CH₂), 5.35(d, 1H, -CH=CH₂), 4.68(d, 2H, -O-CH₂-CH=CH₂), 4.36(q, 4H, -N-CH₂-CH₃), 4.12(t, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 1.57(t, 6H, -N-CH₂-CH₃), 1.29(m, 8H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃), 0.93(t, 3H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃)。

N,N-Di(4-methylphenyl)-N-phenylamine (7)

將 aniline (2 g, 0.021 mole), 4-iodotoluene (9.85 g, 0.045 mole), potassium hydroxide (9.65 g, 0.172 mole), copper chloride (0.11 g, 0.001 mole) 及 1,10-phenanthroline (0.19 g, 0.00101 mole) 置於三頸瓶中，以 toluene (10 ml) 溶解，加熱迴流 24 小時。降至室溫後，以水和乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以甲醇作再結晶，得黃色固體 3 g (51.11%)，熔點 = 109 ~ 110 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 7.12(m, 3H, aromatic-H), 6.93(m, 8H, aromatic-H), 2.22(s, 6H, CH₃)。

4-[Di(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde (8)

將 phosphorus oxychloride (0.85 g, 5.5 mmole), N,N-dimethyl formamide (0.41 g, 0.0056 mole) 置於三頸瓶中，於室溫下反應 15 分鐘。將 N,N-di(4-methylphenyl)-N-phenylamine(7) (1 g, 0.0036 mole) 以 1,2-dichloro ethane (10 ml) 溶解後加入三頸瓶中，於 95 °C 下反應 24 小時。降至室溫後，以弱鹼和乙酸乙酯萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以乙醇作再結晶，得黃色固體 0.8 g (72.73%)，熔點 = 98 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 9.78(s, 1H, aldehyde-H), 7.61(d, 2H, aromatic-H), 7.12(d, 4H, aromatic-H), 7.04(d, 4H, aromatic-H), 6.91(d, 2H, aromatic-H), 2.32(s, 6H, CH₃)。

***N,N*-Di(4-methylphenyl)-4-(*E*)-2-[5-(benzyloxy)-4-((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenylaniline (9)**

將 2-(hexyloxy)-5-benzyloxy-1,4-xylene-bis(diethylphosphonate)(3) (0.5 g, 0.9 mmole), 4-[di(4-methylphenyl)amino] benzaldehyde(8) (0.55 g, 1.8 mmole)置於三頸瓶中，以除水過之 THF 溶解之，氮氣下注入 potassium *tert*-butoxide (0.77 g)之 THF 溶液。於室溫下反應 1.5 小時。反應結束後，加入大量水終止反應，攪拌 30 分鐘後，過濾之固體以甲醇作再結晶，得亮黃色固體 0.45 g (48.7%)，熔點 = 180 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 7.40 ~ 6.90(m, 30H, aromatic-H) , 5.13(s, 2H, aromatic-CH₂-O) , 4.02(t, 2H, -O-CH₂) , 2.32(s, 12H, aromatic-CH₃) , 1.81(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.57(m, 4H, -O-CH₂-(C₂H₄)-) , 1.29(m, 4H, -O-C₃H₆-(C₂H₄)-) , 0.85 (t, 3H, -O-(C₅H₁₀) -CH₃) 。

2,5-Di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-(hexyloxy)phenol (10)

將naphthalene (0.23 g, 1.8 mmole)置於雙頸瓶中，於glove box下加入 lithium (0.009 g, 1.2 mmole)，於氮氣下注入乾燥過之THF攪拌10分鐘，溶液慢慢由無色轉成藍黑色。冰浴下注入 *N,N*-Di(4-methylphenyl)-4-(*E*)-2-[5-(benzyloxy)-4-((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-2-(hexyloxy)phenyl]-1-ethenylaniline(9) (0.39 g, 0.4mmole)之除水過之THF溶液，保持0 °C反應2小時。加入氯化銨水溶液終止反應，以THF萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，管柱層析層化得亮黃色固體0.29 g (95.08%)，熔點 = 178 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 7.39 ~ 6.94(m, 30H, aromatic-H) , 4.02(t, 2H, O-CH₂) , 2.32(s, 12H, aromatic-CH₃) , 1.81(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.51(m, 4H, -O-CH₂-(C₂H₄)-) , 1.27(m, 4H, -O-C₃H₆-(C₂H₄)-) , 0.9(t, 3H, -O-(C₅H₁₀)-CH₃) 。

***N,N*-Di(4-methylphenyl)-4-(*E*)-2-[4-((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-2-(hexyloxy)-5-(10-undecenyloxy)phenyl]-1-ethenylaniline (C-2)**

將 2,5-di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-(hexyloxy)phenol(10) (1 g, 1.2 mmole)、potassium carbonate (0.7 g, 5 mmole)及potassium iodide(一小匙)置於雙頸瓶中，加入DMF (50 ml)於60 °C下攪拌10分鐘。滴入 11-bromo-1-undecene (0.32 g, 1.3 mmole)，加熱迴流24小時。冷卻至室溫後，加入HCl水溶液使呈弱酸性，將析出之固體過濾，以管柱層析純化後得亮黃色固體0.65 g (54.62 %)，熔點 = 183 °C。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H) , 5.8 (m, 1H, -CH=CH₂) , 4.99(d, 1H, -CH=CH₂) , 4.89(d, 1H, -CH=CH₂) , 4.02(t, 2H, -O-CH₂) , 3.9(t, 2H, -O-CH₂) , 2.32(s, 12H, aromatic-CH₃) , 1.99(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.81(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.51(m, 12H, -O-CH₂-(C₂H₄)-) , 1.27(m, 12H, -O-C₃H₆-(C₂H₄)-) , 0.86(m, 3H, -O-(C₅H₁₀)-CH₃) 。

tetrakis(2-Phenylpyridine-C²,N')(μ -dichloro)diiridium (12)

將 2-phenyl-pyridine (2.29 g, 0.0147 mole)置於雙頸瓶中，於 glove box 中加入 iridium trichloride (1 g, 3.35 mole)。N₂ 下打入事先除氣過的 2-ethoxyethanol (90 ml)，攪拌 5 分鐘後再打入除氣過的去離子水 (30 ml)。100 °C 下反應 24 小時。24 小時後降至室溫，過濾得之黃色粉末先後以乙醇 (60 ml)、丙酮 (60 ml)沖洗。上真空半小時後再以 100 ml 二氯甲烷溶解之。過濾得之濾液加入 25 ml 甲苯及 10 ml 己烷後，減壓蒸餾除去部份溶劑後冷卻濾得亮黃色粉末 1.25g (73 %)。

¹H-NMR(300MHz, CD₂Cl₂, δppm) : 9.25(d, 2H, pyridine-H) , 7.94(d, 2H, pyridine-H) , 7.78(t, 2H, pyridine-H) , 7.56(d, 2H, phenyl-H) , 6.82(d, 2H, pyridine-H) , 6.62(d, 2H, phenyl-H) , 6.59(t, 2H, phenyl-H) , 5.87(d, 2H, phenyl-H) 。

15-Hexadecene-2,4-dion (13)

將 sodium hydride (0.288 g, 0.012 mole) 置於雙頸瓶中，打入除水過的 THF (20 ml)，攪拌 5 分鐘後逐滴加入 acetylacetone (1 g, 0.01 mole)，反應半小時。於 0°C 下慢慢滴入 TMEDA (tetramethylethylenediamine, 3.01 ml) 及 n-butyl lithium (12.5 ml)，慢慢回至室溫後攪拌 24 小時。24 小時後於 0 °C 下加入 11-bromo-1-undecene (2.33 g, 0.01 mole)。反應後加入 HCl 水溶液終止反應，以乙醚進行萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以管柱層析純化，得淡黃色晶狀固體 0.35 g (18 %)，熔點 = 26 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , δppm) : 5.79(m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) , 5.46(s, 1H, $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$) , 4.92(m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) , 3.54(s, 1H, $-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-$) , 2.23(t, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) , 2.04(s, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$) , 1.99(m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) , 1.55(m, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) , 1.30(m, 14H, alkyl-H) 。

Iridium(III)bis(2-phenylpyridine- C^2, N')(13-tetradecenylacetonate) (C-3)

將 15-hexadecene-2,4-dion(13) (0.585 g, 0.0023 mole) 及 potassium carbonate (0.252 g, 0.0018 mole) 置於雙頸瓶中，打入除水過之 dichloromethane (5 ml)。於 0 °C 下，慢慢滴入 n-butyl-lithium (1.44 ml)。攪拌 5 分鐘後再打入事先以除水過之 dichloromethane (20 ml) 溶解的 tetrakis(2-phenyl pyridine- C^2, N')(μ -dichloro)diiridium(12) (0.9 g, 0.88 mmole)，慢慢回至室溫。加熱迴流 2 天。48 小時後以 dichloromethane 萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以管柱層析純化，得亮黃色粉末 0.74 g (50 %)，熔點 = 157 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , δppm) : 8.48(d, 2H, pyridine-H) , 7.81(t, 2H, pyridine-H) , 7.70(m, 2H, pyridine-H) , 7.52(t, 2H, phenyl-H) , 7.08(m, 2H, pyridine-H) , 6.79(t, 2H, phenyl-H) , 6.68(t, 2H, phenyl-H) , 6.32(d, 1H, phenyl-H) , 6.24(d, 1H, phenyl-H) , 5.81(m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) , 5.18(s, 1H, $-\text{CO}=\text{CH}-$) , 4.94(m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) , 1.96(m, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$) , 1.71(s, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$) , 1.38(m, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) , 1.24(m, 16H, alkyl-H) 。

Octa(2-(4-chloromethyl)phenyl)octakis(dimethylsilyloxy)silsequioxane (POSSCHI)

1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxy)pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane (0.3 g, 0.29 mmole), 4-chloromethylstyrene (0.45 g, 2.94 mmole) 置於三頸瓶中，以甲苯 (1 ml) 溶解，於氮氣下注入數滴 (Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex)-[Pt(dvs)]，於室溫下反應 4hr 後，以甲醇作再沉澱，得到透明之無色液體 0.22g (33.84%)。

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃, δppm) : 7.36~7.05(m, 32H, aromatic-H), 4.53(s, 16H, CH₂-Cl), 2.66(t, 8H, Si-CH₂, β adduct), 2.25(s, 4H, Si-CH-CH₃, α adduct), 1.57(s, 12H, Si-CH-CH₃, α adduct), 0.94(s, 8H, CH₂-phenyl), 0.16(s, 24H, Si-CH₃, β adduct), 0.015(s, 24H, Si-CH₃)。

Octa(2-(4-bromophenyl)ethyl)octakis(dimethylsilyloxy)silsequioxane (POSSBr)

取一 25ml 雙頸瓶置入 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxy)-pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane (0.5 g, 0.5 mmole), 4-bromostyrene (0.8 g, 4.3 mmole) 在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 toluene, 1wt% [Pt(dvs)] 10 滴打入反應瓶中，在 50 °C 下攪拌 24 小時，待反應完成，加入活性碳去除 Pt(dvs)，並用矽藻土 (Celite) 過濾之，將濾液分別用水及 Chloroform 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 Chloroform/hexane=1/1 為沖提液做管柱層析以純化，得一透明液體產物 1.01 g, 產率 81 %。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 0.25(s, 48H, -Si-CH₃), 0.286(t, 9H, -Si-CH₂-CH₂-, β adduct), 1.23~1.31(m, 10.5H, -Si-CH-CH₃, α adduct), 2.15~2.2(m, 3.5H, -Si-CH-CH₃, α adduct), 2.569 (t, 9H, -Si-CH₂-CH₂-, β adduct), 6.89-6.96(m, 16H, aromatic-H), 7.23-7.29(m, 16H, aromatic-H)。

3.3.2 星狀分子 POSS1~POSS3, POSSP1~POSSP5 的合成^[130]

POSS1

將發光單體 9-Ethyl-2-(*E*)-2-[4-[(*E*)-2-(9-ethyl-9*H*-2-carbazolyl)-1-ethenyl]-2-(hexyloxy)-5-(vinylloxy)phenyl]-1-ethenyl-9*H*-carbazole(C-1) (0.65 g, 0.86 mmol)及 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxy)pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane (0.1 g, 0.098 mmole)置於雙頸瓶中，打入除水過之 toluene (3 ml)攪拌 5 分鐘。在 N₂ 下，以針筒滴入 3 滴 2 mM 之 [Pt(dvs)] 催化劑，50 °C 下反應 overnight。反應結束後加入 4 mg 之活性碳攪拌 2 小時除去催化劑，濾去活性碳後將濾液滴入甲醇中做再沉澱，固體再以管柱層析純化，得黃綠色固體 0.16 g (53.5 %)。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 8.23(d, 2H, -CH=CH-Carbazole), 8.12(d, 2H, -Carbazole-H), 7.72(t, 2H, -Carbazole-H), 7.57(m, 4H, -Carbazole-H), 7.41(m, 6H, -Carbazole-H), 7.29(m, 2H, -CH=CH-Carbazole), 7.21(m, 2H, -Carbazole-H), 4.68(d, 2H, -O-CH₂-CH=CH₂), 4.36(q, 4H, -N-CH₂-CH₃), 4.12(t, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 1.57(t, 6H, -N-CH₂-CH₃), 1.29(m, 8H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃), 0.93(t, 3H, -O-CH₂-C₄H₈-CH₃), 0.77(m, 16H, Si-CH₂-), 0.12(s, 48H, Si-CH₃-)。

POSS2

將發光單體 N1,N1-Di(4-methylphenyl)-4-(*E*)-2-[4-((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl)-1-ethenyl)-2-(hexyloxy)-5-(10-undecenyloxy)phenyl]-1-ethenylaniline (C-2) (0.59 g, 0.86 mmole)及 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxy)pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane (0.1 g, 0.098 mmole)置於雙頸瓶中，打入 dry toluene (3 ml)攪拌 5 分鐘。在 N₂ 下，以針筒滴入 3 滴 2 mM 之 [Pt(dvs)] 催化劑，50 °C 下反應 overnight。反應結束後加入 4 mg 之活性碳攪拌 2 小時除去催化劑，濾去活性碳後將濾液滴入甲醇中做再沉澱，固體再以管柱層析純化，得黃色固體 0.12 g (20.1 %)。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃, δppm) : 7.35 ~ 6.94(m, 30H, aromatic-H),

4.02(t, 2H, -O-CH₂) , 3.9(t, 2H, -O-CH₂) , 2.32(s, 12H, aromatic-CH₃) , 1.99(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.81(m, 2H, -O-CH₂-CH₂-) , 1.51(m, 12H, -O-CH₂-(C₂H₄)-) , 1.27(m, 12H, -O-C₃H₆-(C₂H₄)-) , 0.86(m, 3H, -O-(C₅H₁₀)-CH₃) , 0.57(m, 16H, Si-CH₂-) , 0.12(s, 48H, Si-CH₃-) 。

POSS3

將發光單體 Iridium(III)bis(2-phenylpyridiune-C²,N')-(13-tetradecenylacetate)(C-3) (0.65 g , 0.86 mmole)及 1,3,5,7,9,11,13,15-Octakis(dimethylsilyloxy)pentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxane (0.1 g , 0.098 mmole)置於雙頸瓶中，打入除水過之 toluene (3 ml)攪拌 5 分鐘。在 N₂ 下，以針筒滴入 3 滴 2 mM 之 [Pt(dvs)] 催化劑，50 °C 下反應 overnight。反應結束後加入 4 mg 之活性碳攪拌 2 小時除去催化劑，濾去活性碳後將濾液滴入甲醇中做再沉澱，固體再以管柱層析純化，得亮黃色固體 0.2 g (33 %)。

¹H-NMR(300MHz, CD₂Cl₂, δppm) : 8.48(d, 2H, pyridine-H) , 7.81(t, 2H, pyridine-H) , 7.70(m, 2H, pyridine-H) , 7.52(t, 2H, phenyl-H) , 7.08(m, 2H, pyridine-H) , 6.79(t, 2H, phenyl-H) , 6.68(t, 2H, phenyl-H) , 6.32(d, 1H, phenyl-H) , 6.24(d, 1H, phenyl-H) , 5.18(s, 1H, -CO=CH-) , 1.96(m, 2H, -CO-CH₂-) , 1.71(s, 3H, -CO-CH₃) , 1.38(m, 2H, -CO-CH₂-CH₂-) , 1.24(m, 16H, alkyl-H) , 0.57(s, 16H, Si-CH₂-) , 0.12(s, 48H, Si-CH₃-) 。

POSSP1

將 POSSCHCl (0.0084 g , 0.0038 mmole) , 1,4-Bis(chloromethyl)-2-[p-(3,7-dimethyloctoxy)phenyl]-3-phenyl benzene (0.3 g , 0.62 mmole)置於三頸瓶中，以除水過之 THF 溶解之。於氮氣下注入 potassium tert-butoxide (0.84g , 7.49mmole)之 THF (22 ml)溶液。於室溫下攪拌 7hr 後，注入 2,6-di-tert-butylphenol (0.5g , 2.42mmole)之 THF (5ml)溶液，持續攪拌 7hr，以甲醇作再沉澱。得到亮黃色固體 0.15 g。

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃, δppm): 7.08(s, 4H, aromatic-H) , 6.86(s, 3H,

aromatic-H) , 6.74(s, 2H, CH=CH) , 6.59(s, 4H, aromatic-H) , 3.94(s, 2H, O-CH₂) , 1.58~0.82(m, 19H, -(CH₂)₈-CH₃) 。

POSSP2:

將 POSSCHCl (0.016g , 0.0071 mmole) , 3-[2,5-di(bromomethyl)-4-methoxyphenoxy]octane (0.5g , 1.18 mmole) 置於三頸瓶中 , 以除水過之 THF (2.5ml) 溶解之。於氮氣下注入 potassium tert-butoxide (1.59 g , 14.17 mmole) 之 THF (45ml) 溶液。於室溫下攪拌 7hr 後 , 注入 2,6-di-tert-butylphenol(0.5g , 2.42mmole) 之 THF (5ml) 溶液 , 持續攪拌 7hr , 以甲醇作再沉澱。得到紅色固體 0.33 g 。

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃, δppm): 7.51(m, 2H, aromatic-H) , 7.19(m, 2H, aromatic-H) , 3.94(m, 5H, O-CH₂ & O-CH₃) , 1.81~0.89(m, 15H, -(CH₂)₆-CH₃) 。

POSSP3

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應) , 在手套箱中量取 2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene (0.25 g , 0.5 mmole) 、 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9dihexylfluorene (0.5 g , 0.85 mmole) 、 N,N-Di(4-bromophenyl)-N-(4-pentylphenyl)amine (0.16g , 0.34 mmole) 、 Pd(PPh₃)₄(0.01 g , 0.0086 mmole) 、 K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmole) 及 Aliquat 336(0.08 g , 0.20 mmole) , 反應架設好後 , 用針筒注入 10 ml 除水過之 toluene 及 2 ml degas 去離子水 , 在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後 , 加入 POSSBr (0.0174 g , 0.0068 mmole) 在 85°C 迴流反應 2 天 , 再加入另一 End capreagent 4,4,5,5 -tetra-methyl -1,3,2- dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmole) 在 70°C 下反應 1 天 , 待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱 , 然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之 , 再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱 , 之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後 , 再以甲醇做沈澱 , 將過濾所得的固體乾燥後得 0.45 g , 固體顏色為淺綠色。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δppm): 7.82-7.41 (m, 18H, aromatic-H) , 2.54 (t, 2H, ph- CH_2 -(CH_2) $_3$ - CH_3) , 1.88 (t, 4H, fluorene- CH_2 -(CH_2) $_4$ - CH_3) , 1.60-0.78 (m, 31H, alkyl-H) 。

POSSP4

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應) , 在手套箱中量取 2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene (0.3 g , 0.6 mmole) 、 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9dihexylfluorene (0.5 g , 0.85 mmole) 、 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (0.074 g , 0.255 mmole) 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.01 g , 0.0086 mmole) 、 K_2CO_3 (0.55 g , 3.98 mmole) 及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmole) , 反應架設好後 , 用針筒注入 10 ml 除水過之 toluene 及 2 ml degas 去離子水 , 在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後 , 加入 M3 (0.0174 g , 0.0068 mmole) 在 85°C 迴流反應 2 天 , 再加入另一 End capreagent 4,4,5,5 -tetra-methyl -1,3,2- dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmole) 在 70°C 下反應 1 天 , 待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱 , 然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之 , 再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱 , 之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後 , 再以甲醇做沈澱 , 將過濾所得的固體乾燥後得 0.45 g , 固體顏色為亮黃色。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.01-7.66 (m, 8H, aromatic-H) , 1.86 (t, 4H, fluorene- CH_2 -(CH_2) $_4$ - CH_3) , 1.41~0.77 (m, 22H, alkyl-H) 。

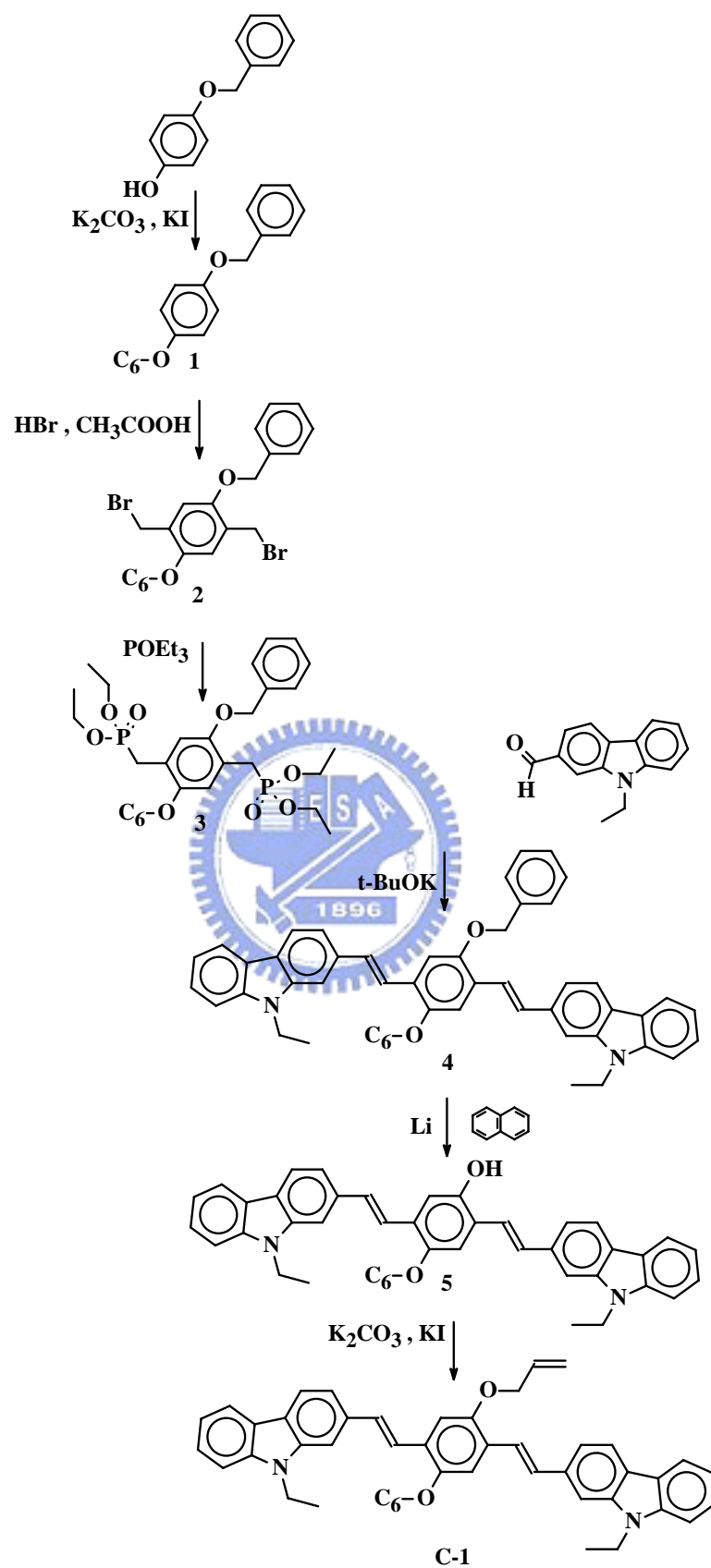
POSSP5

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應) , 在手套箱中量取 2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene (0.3 g , 0.6 mmole) 、 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9dihexylfluorene (0.5 g , 0.85 mmole) , 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (0.05 g , 0.17 mmole) 、 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-thienyl)-1,3,2-dioxaborolane (0.04 g , 0.085 mmole) 、

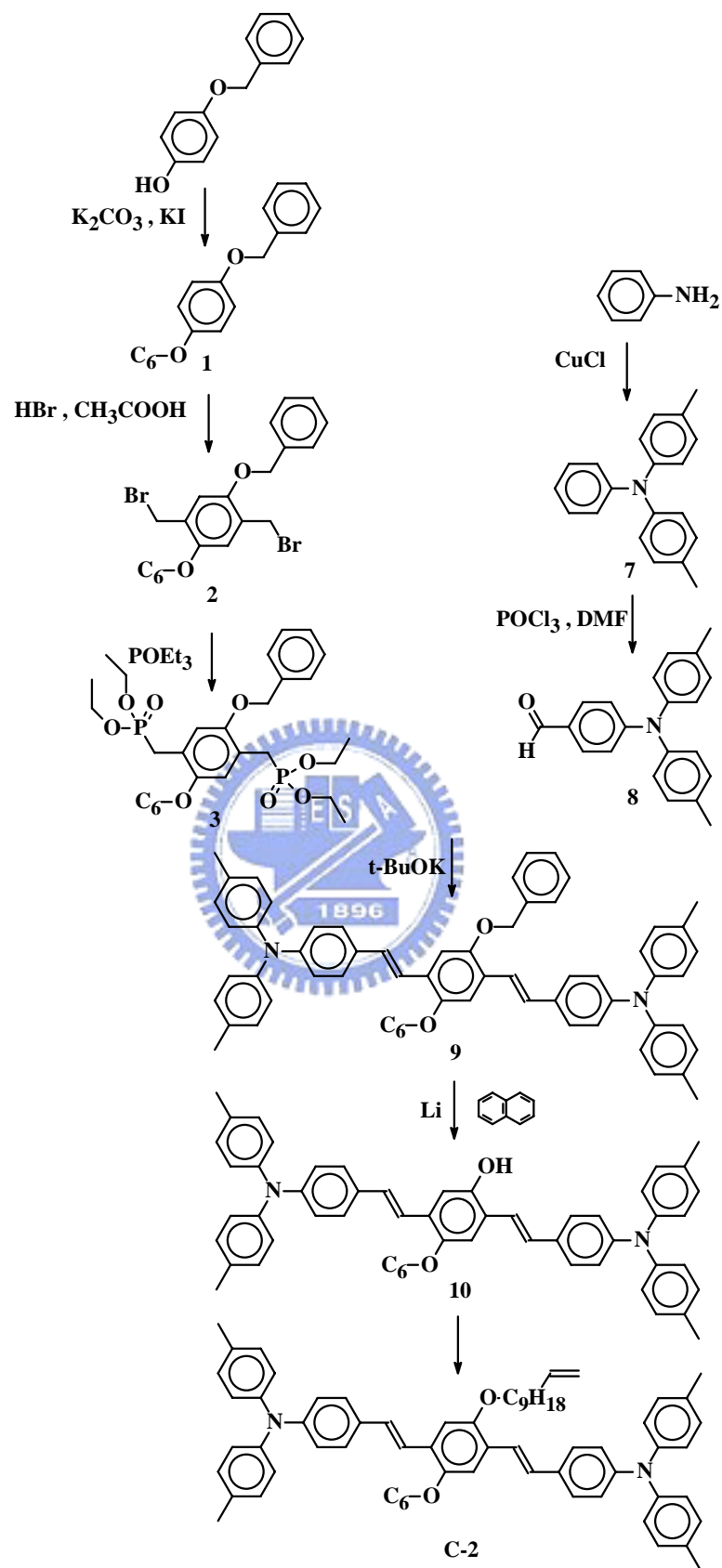
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.01 g , 0.0086 mmole) 、 K_2CO_3 (0.55 g , 3.98 mmol) 及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol) ，反應架設好後，用針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後，加入 M3 (0.0174 g , 0.0068 mmole) 在 85°C 迴流反應 2 天，再加入另一 End capreagent 4,4,5,5-tetra-methyl -1,3,2- dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmole) 在 70°C 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.42 g ，固體顏色為紫紅色。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.84-7.66 (m, 14H, aromatic-H) , 1.87 (t, 4H, fluorene- CH_2 -(CH_2)₄- CH_3) , 1.36-0.75 (m, 22H, alkyl protons) 。

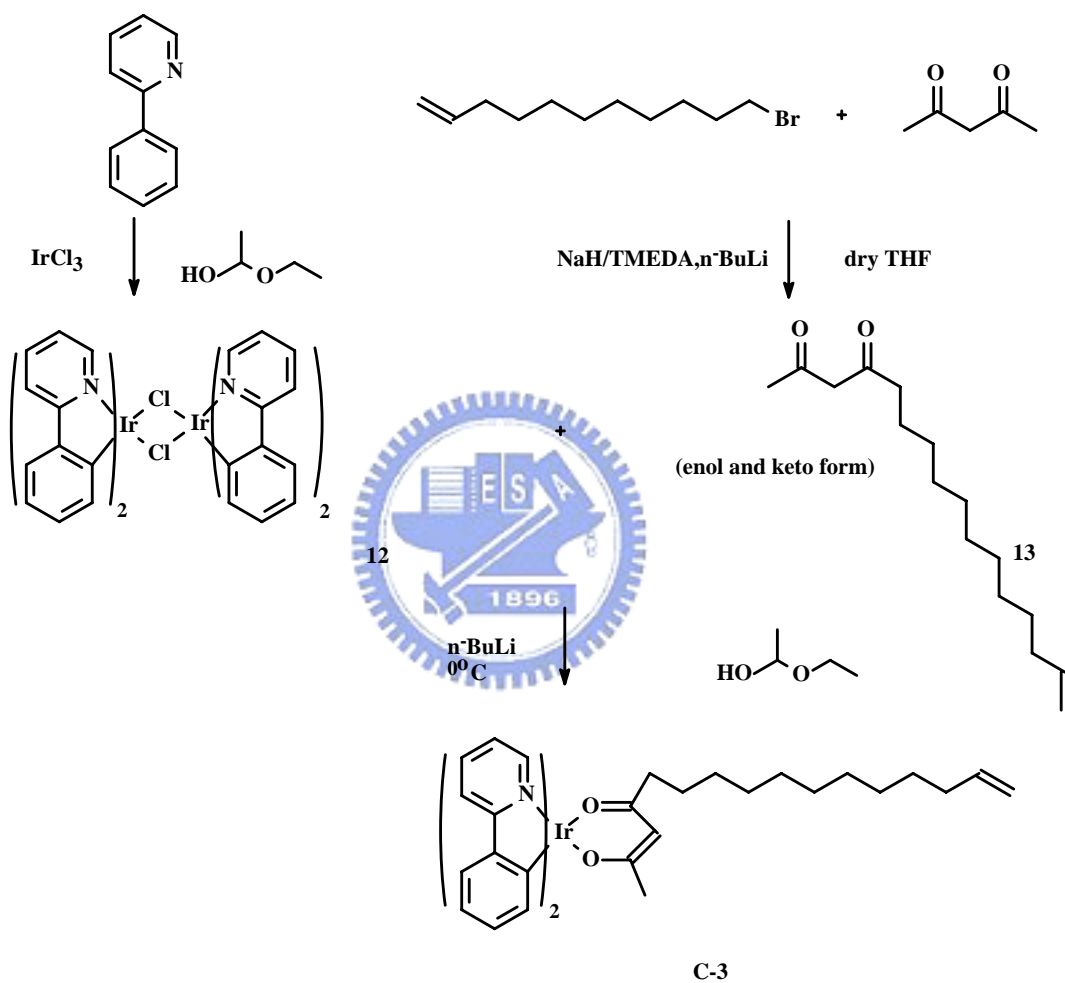




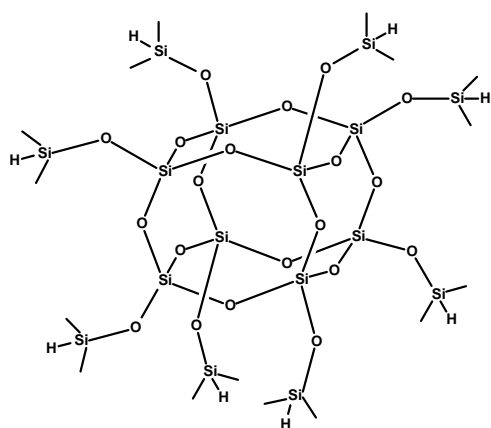
Scheme 3.1 Synthesis of C-1



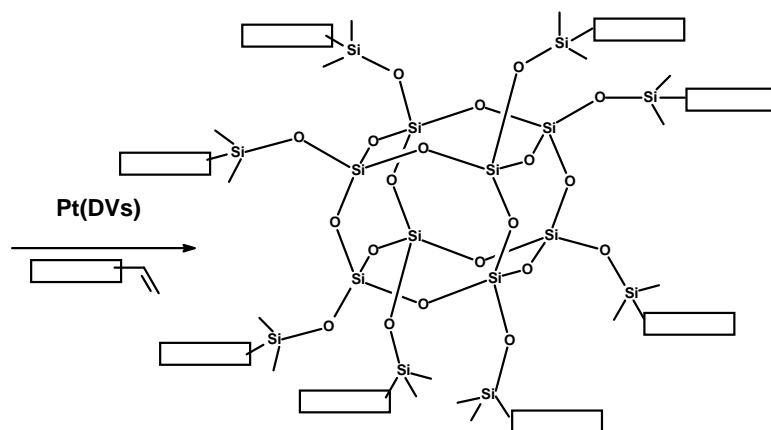
Scheme 3.2 Synthesis of C-2



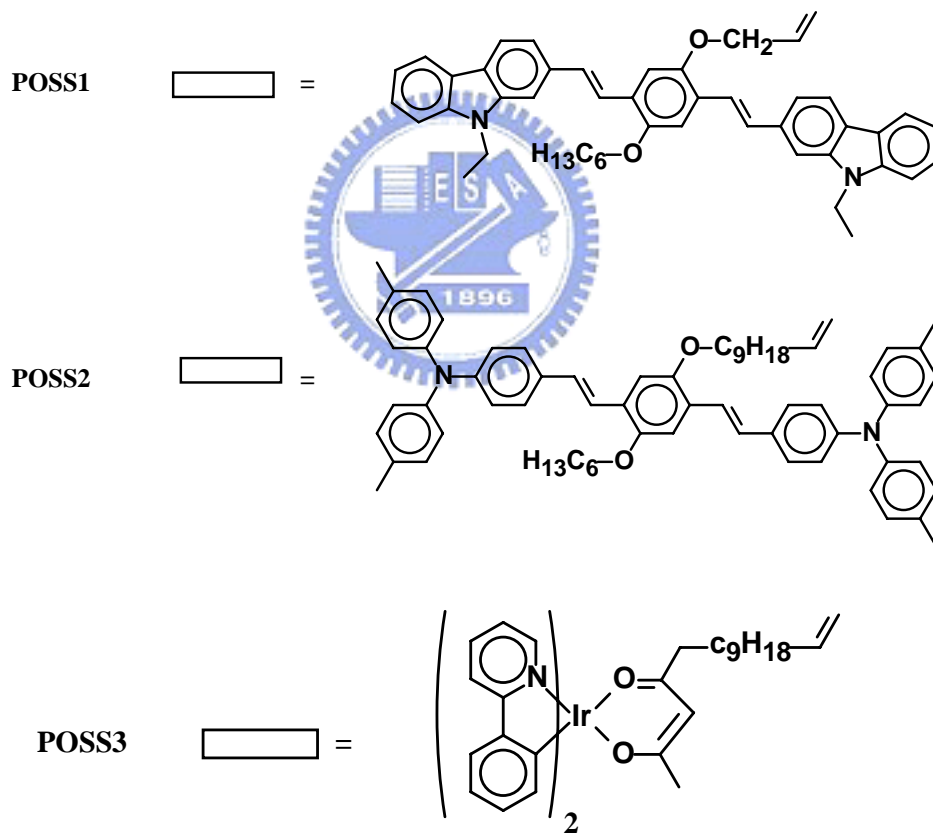
Scheme 3.3 Synthesis of C-3



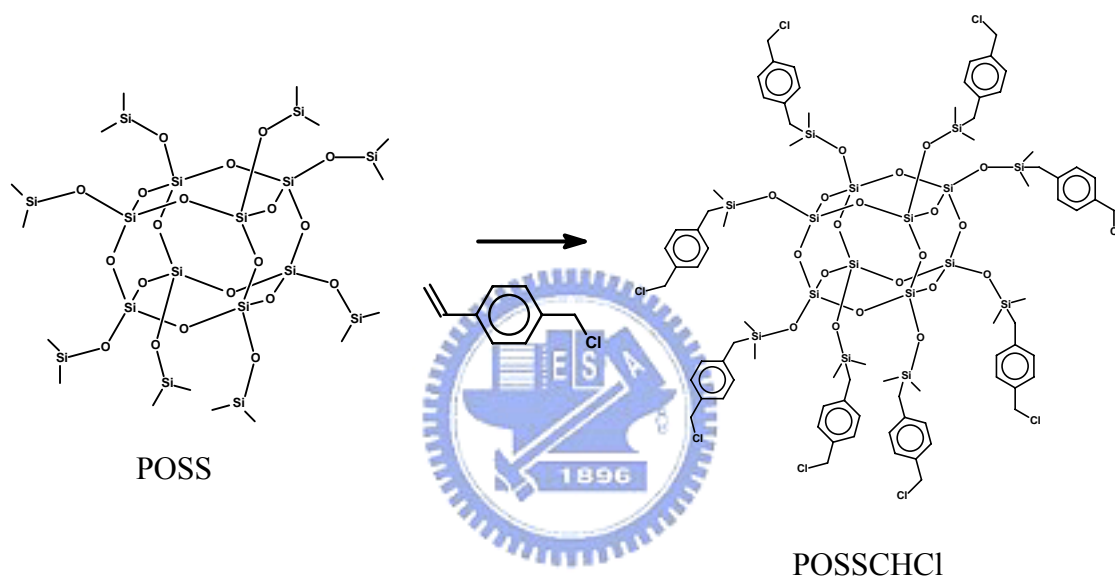
POSS-SiH



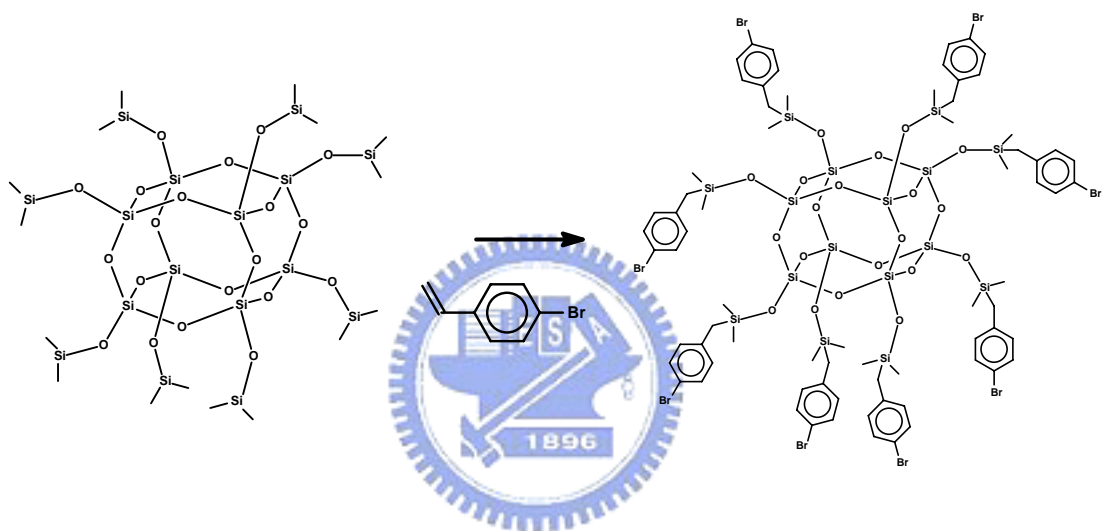
POSS1~POSS3



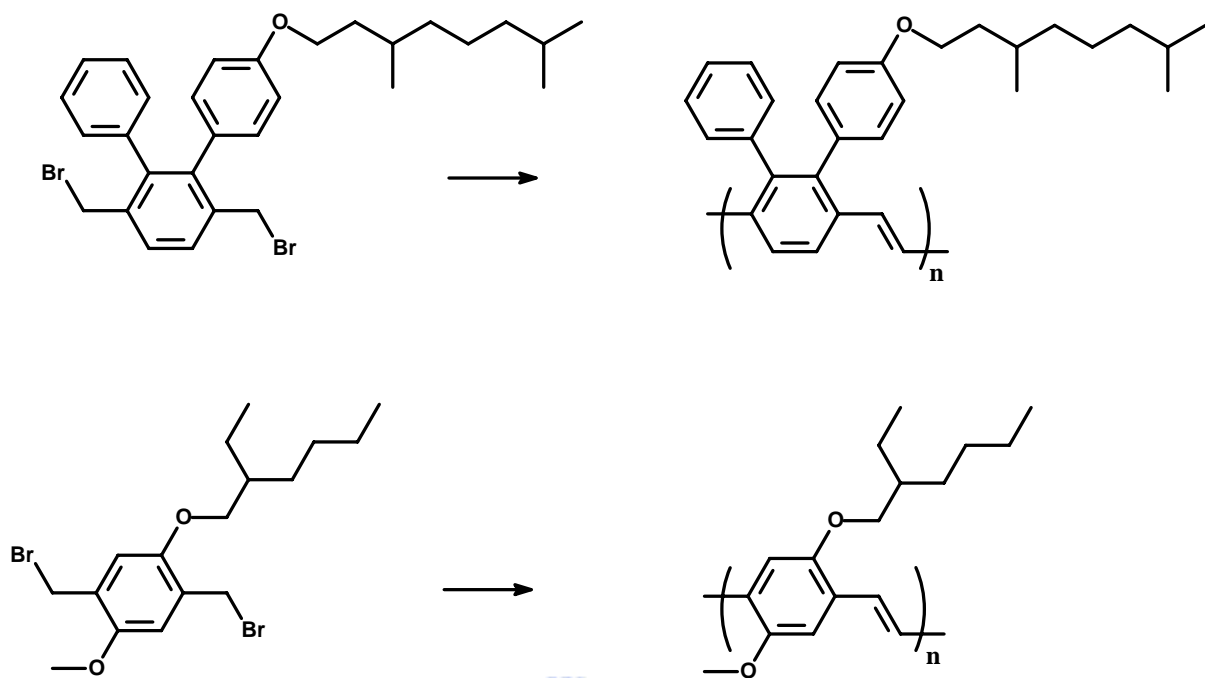
Scheme 3.4 Syntheses of POSS1~POSS3



Scheme 3.5 Synthesis of POSSCHCl

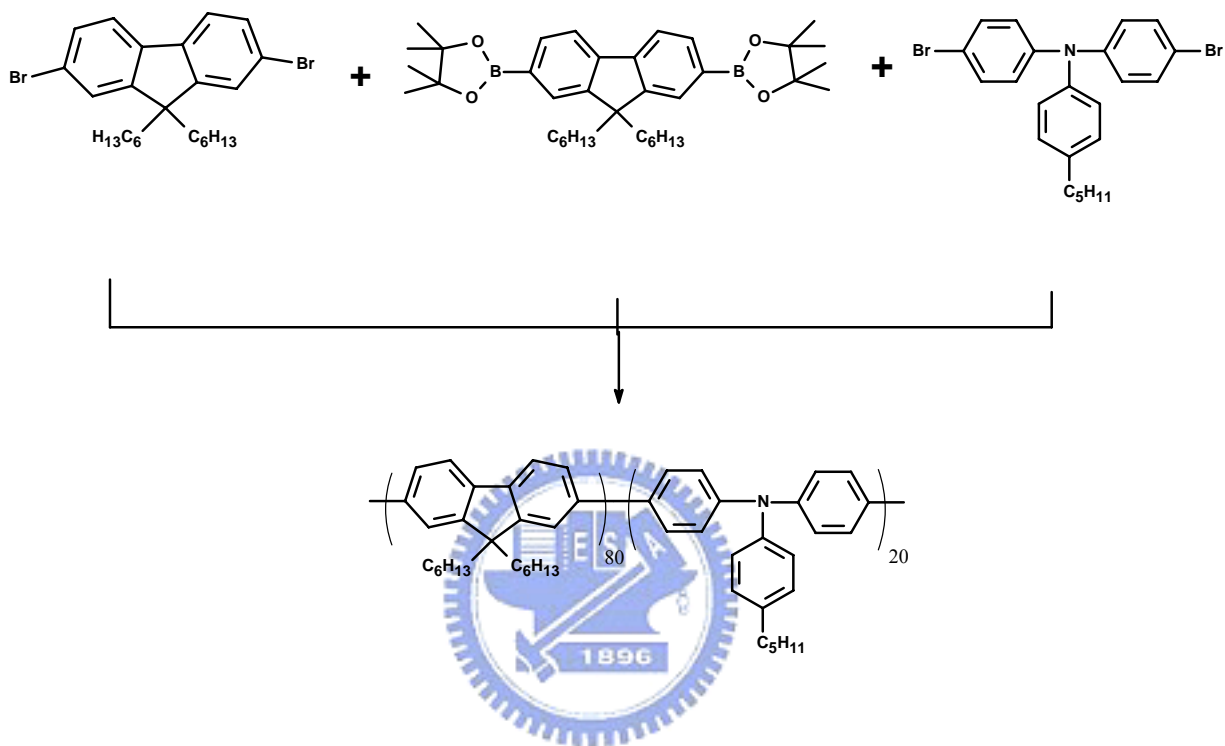


Scheme 3.6 Synthesis of POSSBr

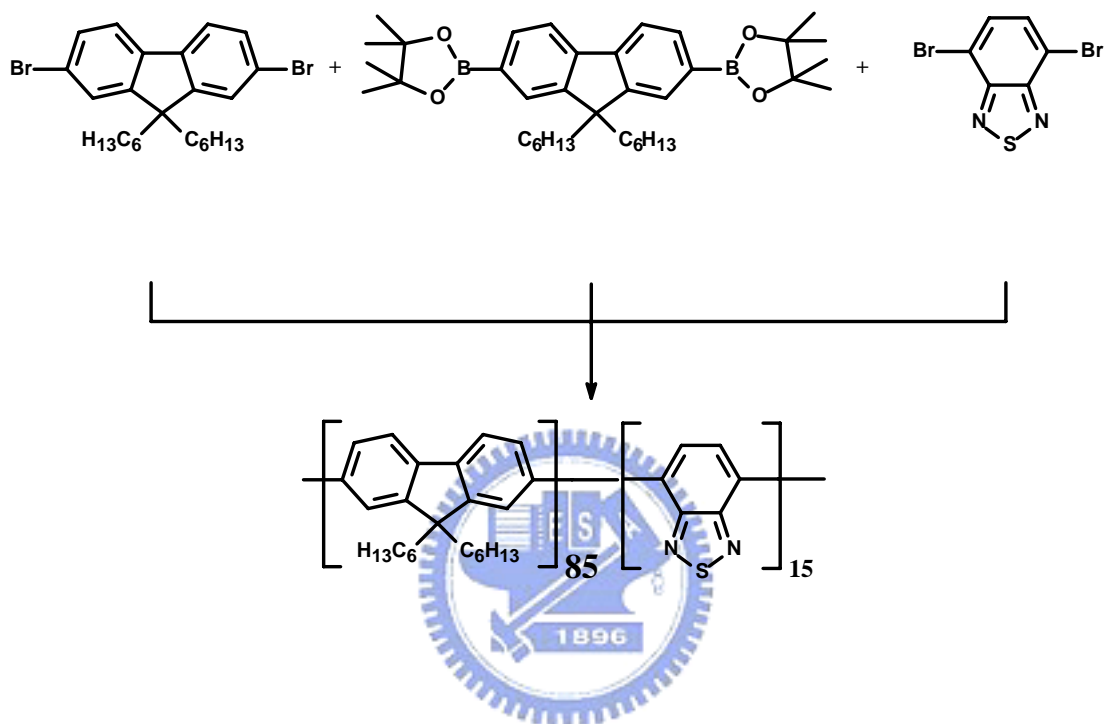


Scheme 3.7 Syntheses of P1~P2

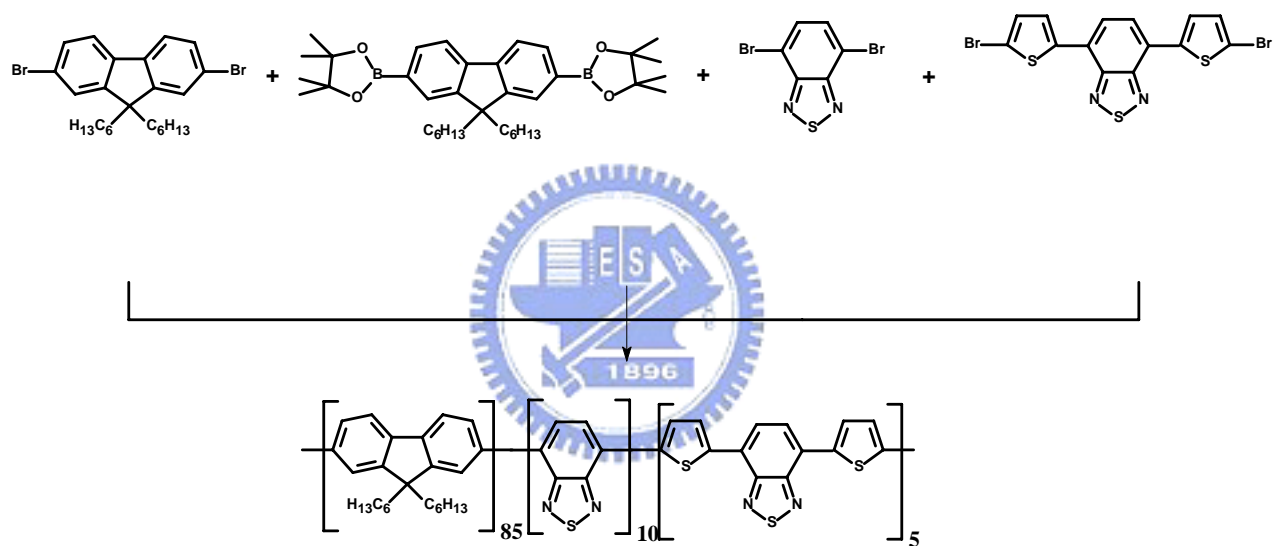




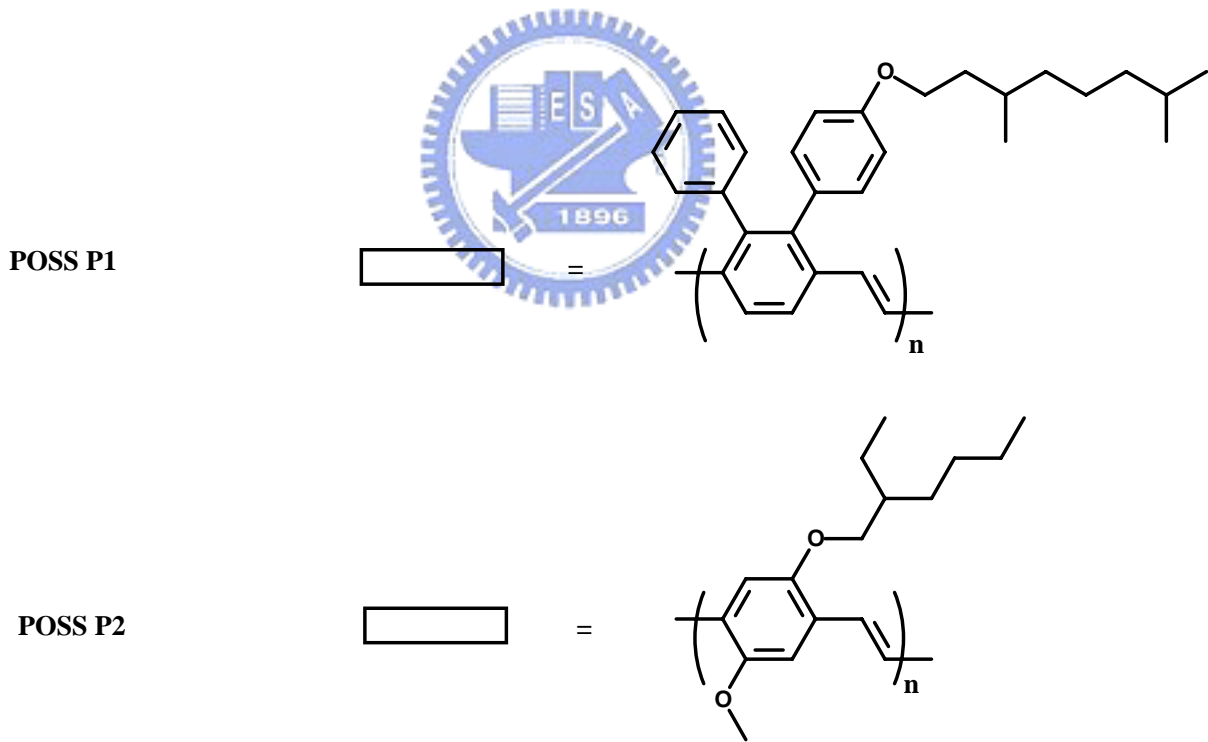
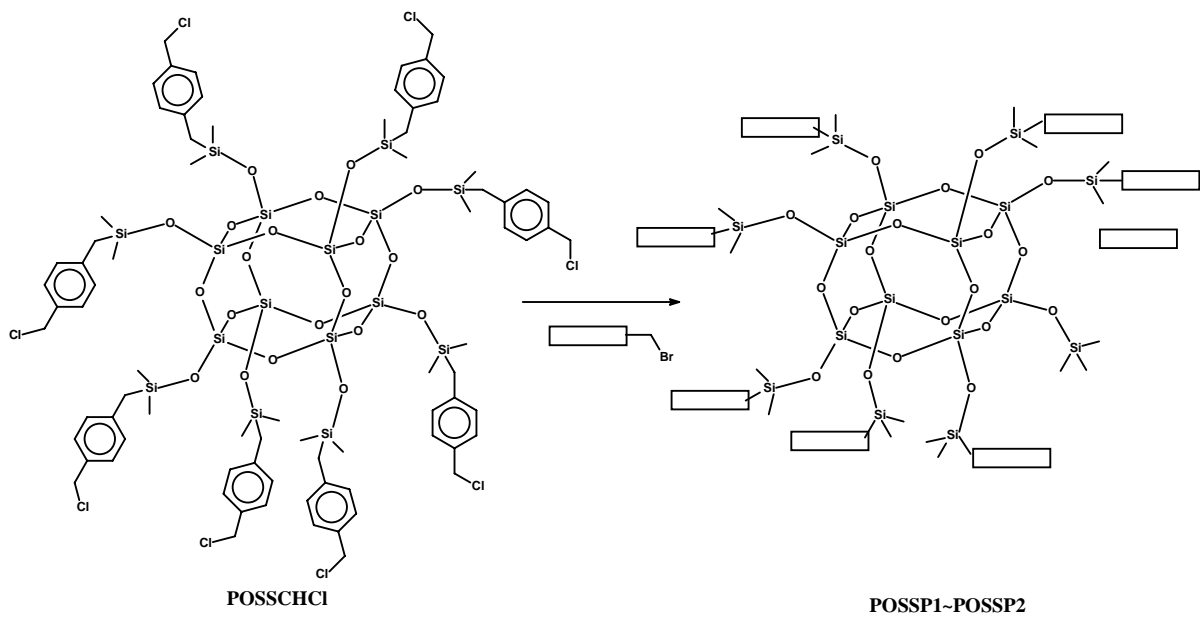
Scheme 3.8 Synthesis of P3



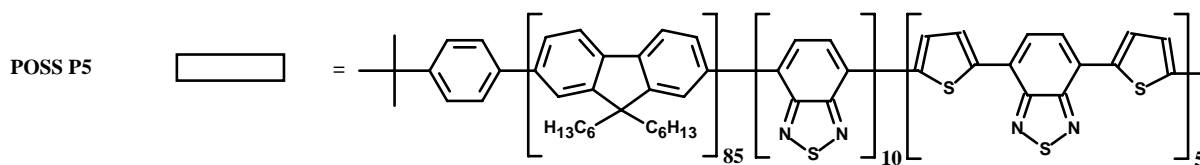
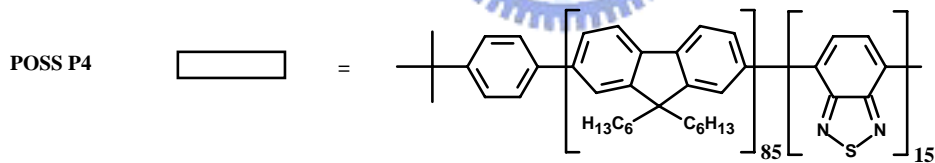
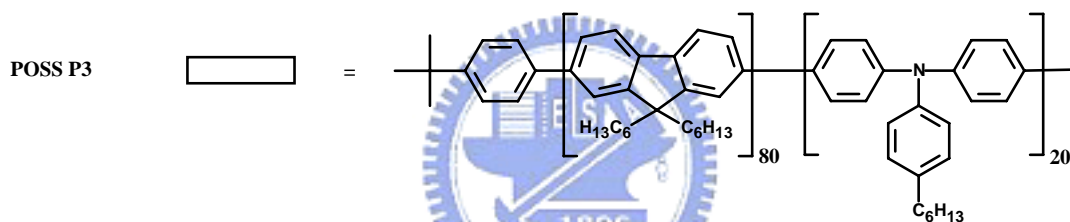
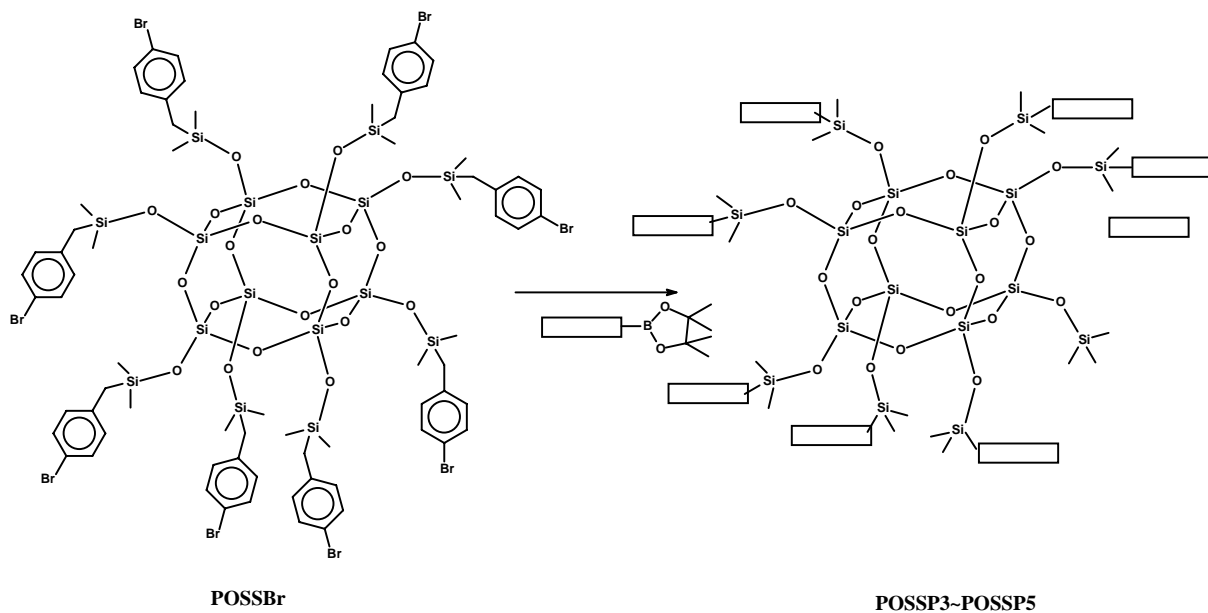
Scheme 3.9 Synthesis of P4



Scheme 3.10 Synthesis of P5



Scheme 3.11 Syntheses of POSSP1 and POSSP2



Scheme 3.12 Syntheses of POSSP3~POSSP5

第四章 結果與討論

4.1 單體合成部份

4.1.1 螢光單體 C-1 和 C-2

C-1和C-2是屬於OPV(oligo(phenylenevinylene))的衍生物。合成步驟主要是利用Horner-Emmons-Wadsworth condensation有機合成方法。此兩種單體的結構兩端分別各有唑(carbazole)及三苯胺(tri-phenyl amine)的電洞傳輸結構，中間架構則是苯環以醚化的方式聯接長碳鏈雙鍵之官能基。

4.1.2 磷光單體 C-3

有機銱金屬錯合物單體 C-3 是利用配位基 2-phenyl pyridine (ppy)與三氯化銱金屬(IrCl_3)進行金屬環化反應(cyclometalation)，形成具有氯橋連接的雙金屬結構(chloride-bridged dimer)，如 Fig. 4.1 所示。此雙體在鹼性的環境下，與具有長碳鏈雙鍵官能基的乙醯丙酮(acetylacetonone)反應，經純化後可得銱金屬-C^N 配化基-乙醯丙酮錯合物 C-3。

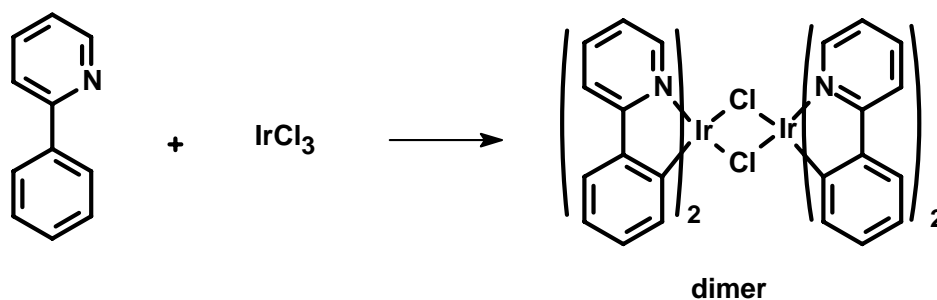


Fig. 4.1 Synthesis of Ir dimer.

4.2 星狀分子合成部份^[130]

由於選用的 POSS 為具有 8 個 Si-H 官能基的矽氧烷寡聚物，因此所合成出的發光單體皆具有雙鍵，使能與其進行矽氫化(Hydrosilylation)反應。

矽氫化(Hydrosilylation)的反應機構如 Fig. 4.2 所示^[131]。此反應機構的主要特徵在於 olefins 嵌入過渡金屬中形成錯合物，而氫原子會遷移(migration)至 olefins 上氫化其雙鍵，接著過渡金屬會脫出，產生新的矽化合物，反應也因此完成。進行 Hydrosilylation 反應時，最廣為使用的催化劑為 platinum divinyltetramethyldisiloxane[Pt(dvs)]，因為其反應所得之產物最純，副產物較少。

因此，本論文即以 2mM 的[Pt(dvs)]，進行 olefins 與 Si-H 的矽氫化反應。反應後之溶液以活性碳去除催化劑，接著利用再沉澱、管柱層析純化產物，得 POSS1~POSS3 星狀發光材料。

而在 POSSP1~POSSP2 之合成方面，則是先利用 Hydrosilylation 反應合成出 POSSCHCl，再利用 Gilch route 進行聚合反應得到 POSSP1~POSSP2。在 POSSP3~POSSP5 之合成方面，亦同樣先利用 Hydrosilylation 之反應合成出 POSSBr，再利用 Suzuki coupling 進行聚合反應得到 POSSP3~POSSP5。

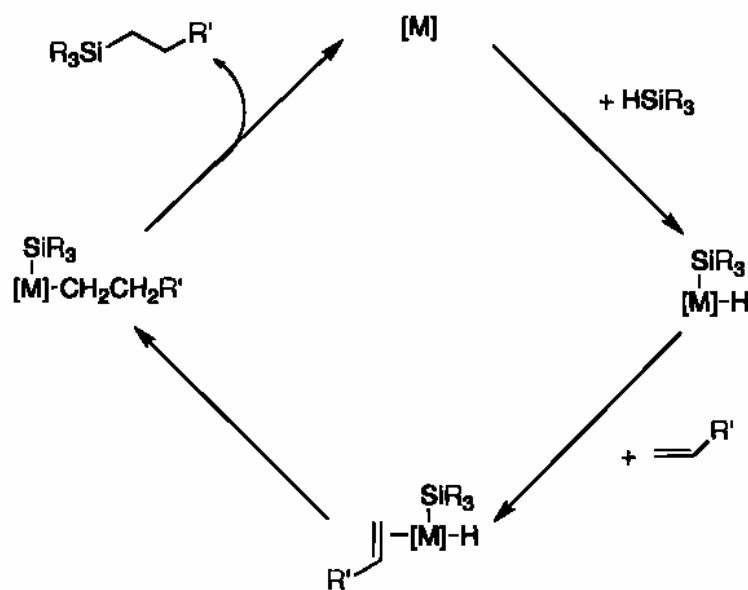


Fig. 4.2 The mechanism of hydrosilylation(Chalk-Harrod's).

4.3 星狀分子的結構鑑定

4.3.1 傅立葉紅外光光譜儀鑑定

Fig. 4.3~Fig. 4.10 為 POSS-SiH、發光基單體與星狀分子的 FTIR 光譜。POSS-SiH 的主要特徵峰為 2143 cm^{-1} (Si-H stretching)， 1256 cm^{-1} (Si-CH₃ stretching)及 1098 cm^{-1} (Si-O-Si stretching)^[132]。由 2143 cm^{-1} 之 Si-H 波峰的消弱，可以觀察 Hydrosilylation 的反應是否完全。圖中 POSS1~POSS3，POSSCHCl 及 POSSBr 的 2143 cm^{-1} 之 Si-H 波峰皆完全消失，表示 POSS 上的 Si-H 皆完全反應。另外，由 1098 cm^{-1} 之 Si-O-Si 及 1256 cm^{-1} 之 Si-CH₃ 特徵峰的存在得知，POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 的確含有 POSS 的結構。

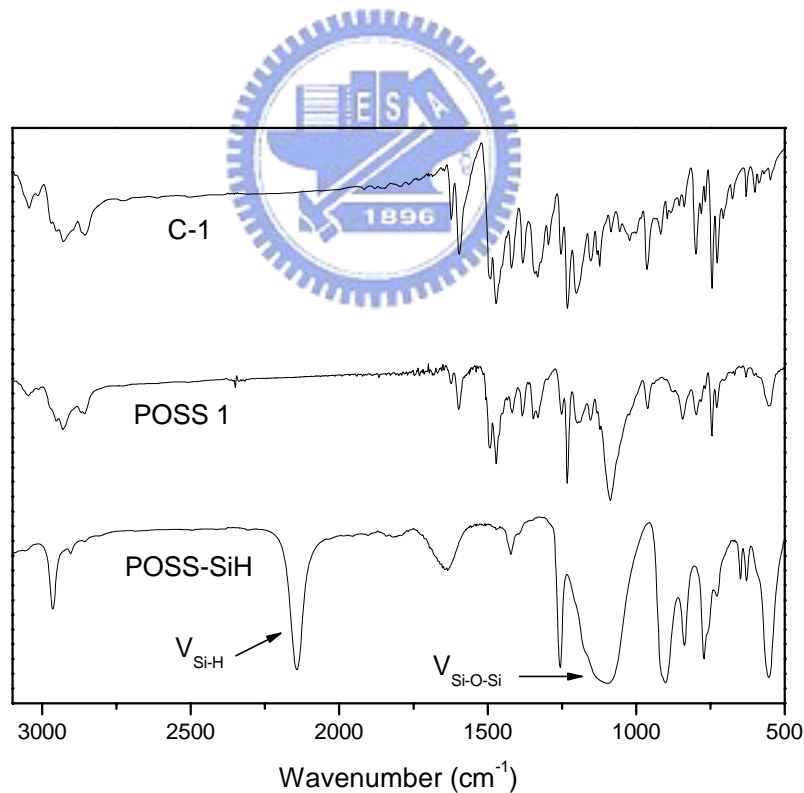


Fig. 4.3 FT-IR spectra of POSS-SiH , C-1 and POSS1

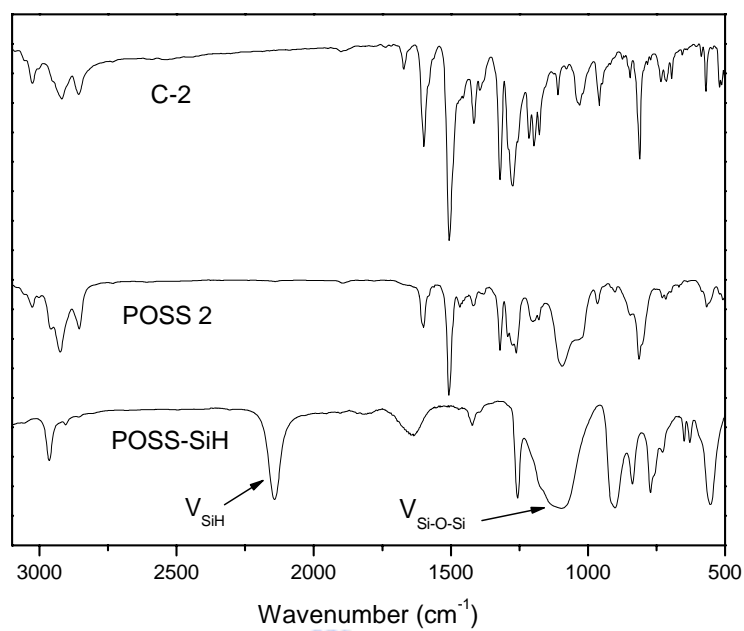


Fig. 4.4 FT-IR spectra of POSS-SiH , C-2 and POSS2

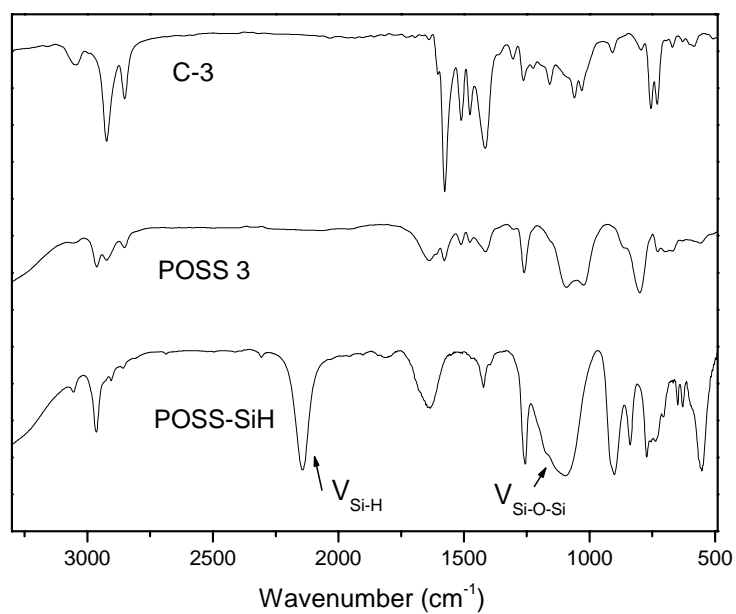


Fig. 4.5 FT-IR spectra of POSS-SiH , C-3 and POSS3

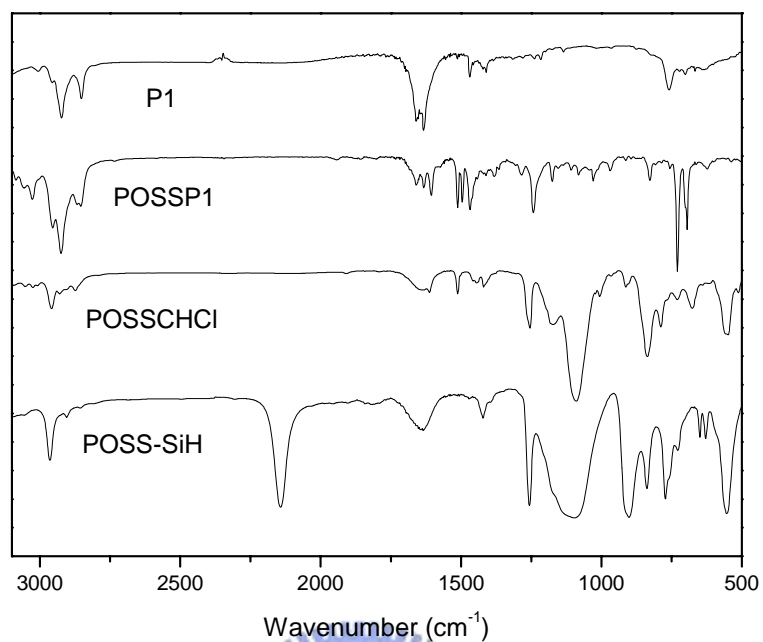


Fig. 4.6 FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSCHCl , P1 and POSSP1

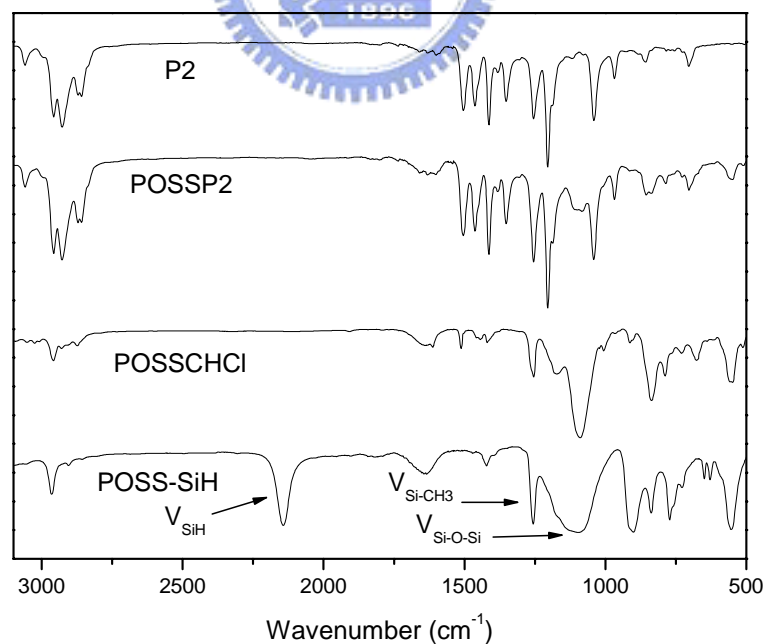


Fig. 4.7 FT-IR spectra of POSS , POSSCHCl , P2 and POSSP2

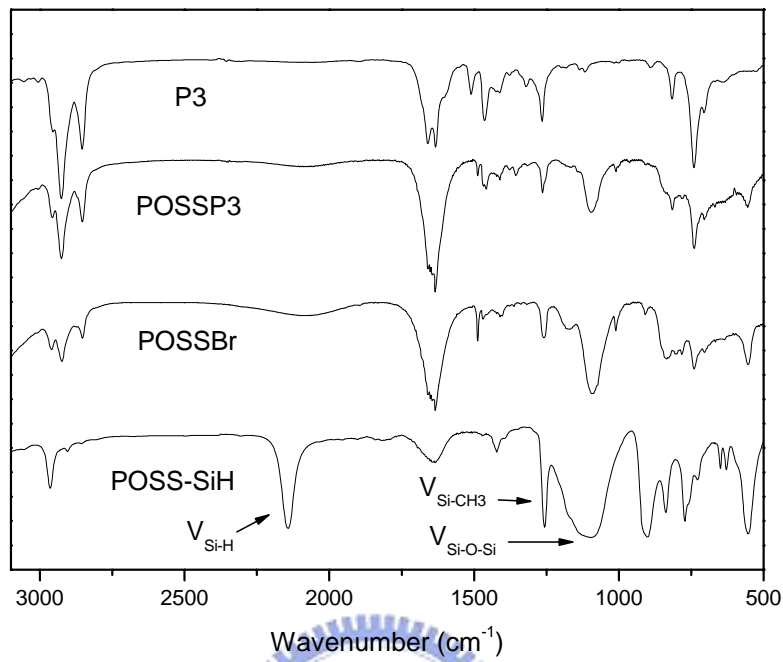


Fig. 4.8 FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSBr , P3 and POSSP3

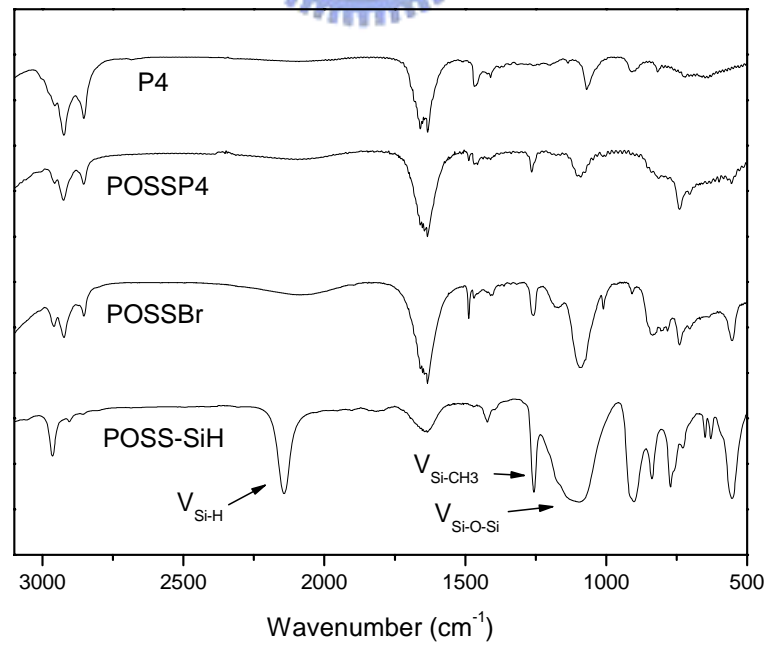


Fig. 4.9 FT-IR spectra of POSS-SiH , POSSBr , P4 and POSSP4

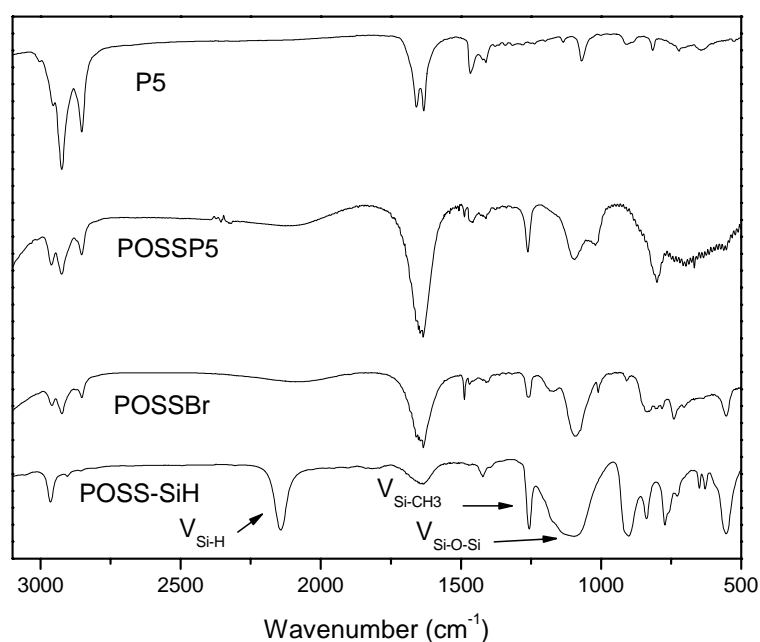


Fig. 4.10 FT-IR spectra of POSS-SiH, POSSBr, P5 and POSSP5



4.3.2 $^1\text{H-NMR}$ 鑑定

POSS-SiH 於 $^1\text{H-NMR}$ 有兩個吸收峰，一為 Si-H ($\delta = 4.71$ ppm)；另一為 Si-CH₃ ($\delta = 0.23$ ppm)。觀察 POSS1 ~ POSS3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜， $\delta = 4.7$ ppm 附近皆無訊號，且 $\delta = 0.12$ ppm 附近有 Si-CH₃ 的特徵峰，因此，可以推論 POSS1~POSS3 化合物中含有 POSS 結構，且其 Si-H 官能基完全反應。另外，雙鍵與 Si-H 反應生成的 Si-CH₂-，其 $^1\text{H-NMR}$ 吸收峰 POSS1 位於 0.8 ppm，POSS2 及 POSS3 則出現在 0.6 ppm 附近。而在 POSSCHCl 及 POSSBr 中，同樣亦可觀測其 Si-CH₃ ($\delta = 0.23$ ppm) 之特徵峰，來確認 POSS 仍維持於 POSSCHCl 及 POSSBr 中，且 Si-H ($\delta = 4.71$ ppm) 之消失，可證明 Si-H 官能基已完全反應。在 POSSP1~POSSP5 中，其特徵峰大多仍為原本 P1~P5 之特徵峰，僅在 $\delta = 0.14$ ppm 處可觀測出微弱之 Si-CH₃ 之特徵峰。

4.3.3 GPC 量測

GPC 的量測可以得知星狀發光材料之分子量大小及分佈。由於 POSS1~POSS3 結構是以 POSS 為中心、發光基團為分支的結構，因此，分子量的量測有助於 POSS1~POSS3 的分支數鑑定，進而可以推得星狀分子之立體結構。

Table 4.1 為 POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 之 GPC 數據整理。POSS1~POSS3 為小分子材料，由 M_n 的大小扣除中心核 POSS 的重量 (1017)，除以發光基團(C-1~C-3)的分子量，可以求得 POSS1~POSS3 的分支數分別為 4.6、7.7 及 6.4。

由此可知，POSS1、POSS2、POSS3 是以 POSS 為中心，外接發光基團為分支之星狀(star-like)發光材料。

而 POSSCHCl 及 POSSBr 則是利用 MALDI-TOF-MS，確定其分子量分別為 2223 及 2579。利用相同之鑑定方法，確認出其分支數為 8。

POSSP1~POSSP5 為高分子材料，由表中可發現，POSSP1~POSSP5 的分子量相較於 P1~P5，有增加之趨勢，顯示其為分支之星狀材料，並利用相同之鑑定方法，確認出其分支數。

Table 4.1 POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 之分子量及分子量分佈

Material	\overline{M}_n^a ($\times 10^{-3}$)	\overline{M}_w^b ($\times 10^{-3}$)	PDI ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	Average grafting number
POSS1	4.1	4.2	1.03	4.6
POSS2	8.3	9.2	1.10	7.7
POSS3	5.8	7.4	1.27	6.4
P1	92.1	142.2	1.53	
POSSP1	511.7	586.2	1.15	5.56
P2	21.0	58.4	2.78	
POSSP2	132.2	192.6	1.46	6.2
P3	4.5	7.2	1.58	
POSSP3	26	96.7	3.69	5.14
P4	8	14	1.87	
POSSP4	28.6	84.9	2.96	3.26

P5	9.87	20.9	2.12	
POSSP5	30.6	97.9	3.2	2.84

a：數目平均分子量

b：重量平均分子量

PDI(polydispersity)：Mw/Mn，表示分子量分佈大小

4.4 熱性質分析

4.4.1 熱重分析儀 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)

Table 4.2 為 POSS1、POSS2、POSS3 熱穩定性(TGA)之整理。比較發光單體與星狀發光分子之 TGA 後發現，發光基團接上 POSS 後，分子的 T_d 提升了約 20~90 °C。因此，可以推論以矽氧烷為中心的結構可以增加化合物的熱穩定性。而在高分子之例子中，由 Table 4.2 中可知，P1，P4，P5 和 POSSP1~POSSP5 其熱裂解溫度都在 400°C 以上，顯示其具有不錯之熱穩定度。而在 P2 及 P3 之例子中，其熱裂解溫度為 378°C 及 372 °C，P2 之原因可能由於其主鏈較不如 P1 剛硬。而 P3 之原因可能是分子量比較小所致。從 POSSP1~POSSP5 之數據中亦可發現，導入 POSS 後，皆可增加其熱穩定度，但其增加之幅度較不如高分子來得高，造成此現象之原因為在分子之例子中，POSS 所佔之比例並不如小分子來得高。故其所增長之幅度亦不如小分子來得高。但不論是小分子或是高分子，材料本身之熱穩定性皆可藉由以矽氧烷為中心來提升。

4.4.2 微差熱分析儀 DSC(Differential Scanning Calorimeter)

當元件在操作時，元件本身之溫度會隨著驅動電壓之增加，故材料本身的結構穩定性也要夠，這個穩定性可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂，若材料在低溫就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本質便發生改變進而造成元件壽命減短，如何鑑定材料之化學鍵斷裂溫度可藉由熱重分析儀來得到。

而所謂物理性的穩定即材料是否易有規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則會有局部結晶現象產生造成缺陷(defect)，就高分子材料而言，其玻璃轉移溫度(T_g , glass transition temperature)是指在 T_g 以下時，高分子被凍結無法再運動而變成硬固體(rigid)。當溫度升高至 T_g 以上時，其高分子鏈主鏈便開始蠕動，也就是由玻璃態(Glass State)轉變到橡膠態(Rubbery State)，如此一來，高分子鏈便有機會做規則排列，Table 4.2 為 POSS1、POSS2、POSS3 之微差熱分析數據之整理。發光基團聯結上 POSS 後， T_g 提升且變得不明顯。由此可知中心核 POSS 的引入，可以降低分子鏈的擾動，進而避免於元件中產生結晶的現象^[133,134]。而從 Table 4.2 中可發現，在 PPV 之系列中，P1 之 T_g 為 120 °C，藉由導入 POSS，其 T_g 可提升至 145 °C。而 P2 亦由於 POSS 之導入，造成 T_g 提升至 142 °C。而在 PF 之系列中，其 T_g 亦可由於 POSS 之導入而得到提升，在 POSSP3 中為 110 °C，在 POSSP4 中為 120 °C，在 POSSP5 中為 127 °C。

Table 4.2 POSS 1~POSS 3 及 POSSP1~POSSP5 之 TGA 及 DSC 數據

Material	T_d (°C)	T_g (°C)
C-1	328	81.2
POSS1	384	88.8
C-2	300	85
POSS2	386	-
C-3	314	43.9
POSS3	336	128.4
P1	423	120
POSSP1	430	145
P2	378	79
POSSP2	405	142
P3	372	81.57
POSSP3	413	110.36

P4	410	107.54
POSSP4	427	120.78
P5	414	106.04
POSSP5	428	127.86

Td：定義為樣品重量損失 5%之溫度

4.5 光學性質

紫外可見光譜與螢光光譜分析

由於本研究是將發光基聯結於 POSS 中心核形成星狀發光分子，因此，將利用以下兩種實驗，分別為「溶劑及薄膜的影響」與「迴火實驗」及探討聯結 POSS 後對於發光光譜的作用及效應。

4.5.1 溶劑及薄膜的影響

Fig. 4.11~Fig. 4.26 分別為發光基單體 C-1~C-3，P1~P5 與星狀發光分子 POSS1~POSS3，POSSP1~POSSP5 於不同溶劑及薄膜下之吸收、放射光譜。溶劑之選擇分別為 Dichloromethane (CH_2Cl_2) 及 Toluene，其中 CH_2Cl_2 為非苯環類之溶劑，Toluene 為苯環類之溶劑，使用此兩類之溶劑可觀察出發光材料對堆疊現象(Aggragation)之影響^[135]其數據整理於 Table 4.3 及 Table 4.4 中。

Table 4.3 發光單體 C-1 ~ C-3 及星狀發光分子 POSS1 ~ POSS 3 之光學性質

Materials	UV (λ_{max} (nm))			PL (λ_{max} (nm))			Q.E.
	CH_2Cl_2	Toluene	Film	CH_2Cl_2	Toluene	Film	
C1	409	411	413	464	461	496	0.39
POSS1	408	410	413	471	469	496	0.46

C2	430	432	430	496	486	502	0.31
POSS2	404	405	393	495	493	492	0.36
C3	457	463	465	534	535	539	0.36
POSS3	457	464	466	534	534	539	0.58

Table 4.4 發光分子 P1~P5 及星狀發光分子 POSSP1 ~ POSSP5 之光學性質

Materials	UV(λ_{\max} (nm))			PL(λ_{\max} (nm))			Q.E.
	THF	Toluene	Film	THF	Toluene	Film	
P1	436	436	422	494	496	501	0.74
POSSP1	436	441	434	491	493	502	0.79
P2	494	498	509	554	559	585	0.22
POSSP2	494	498	501	554	559	581	0.26
P3	378	381	385	443	453	449	0.8
POSSP3	375	378	380	441	442	449	0.83
P4	369(432)	373(434)	376(443)	541	554	555	0.48
POSSP4	370(432)	370(434)	373(439)	538	551	552	0.52
P5	371(520)	376(521)	377(530)	630	650	654	0.38
POSSP5	371(520)	375(521)	377(529)	631	651	652	0.41

值得注意的是，C-n 與 POSSn 具有相同的發光基團，然而 POSSn 於溶液狀態下之 PL- λ_{\max} 相較於 C-n 為紅位移。推測此現象是因為 POSSn 中發光基團因有 POSS 中心核的聯結而拉近了發光基分子間的距離，使得發光基之間的相互作用增加，所以 POSSn 於溶液狀態下產生紅位移。

相反地，於薄膜狀態下，POSSn 之 PL- λ_{\max} 又相較於 C-n 為藍位移。這是由於 POSSn 因星狀立體結構的影響，降低了 POSS 發光分子堆疊或構形改變的可能性，故其於薄膜狀態下之 PL- λ_{\max} 較無 POSS 為中心核的 C-n

來得藍位移。利用掃描式電子顯微鏡(SEM)來觀測其薄膜，可發現在 POSS1~POSS3 中，皆產生直徑大小約 20 nm 的圓形粒子，並具有均一性的分佈。如 Fig. 4.27~Fig. 4.29 所示。

基於以上兩點，比較同一材料本身於不同媒介之 PL 光譜，POSSn 因媒介的不同而產生的光譜位移程度皆較 C-n 小。

而在高分子 POSSP1~POSSP5 之實驗結果部份，可發現其隨溶液種類之不同或試片之型態上所產生之改變並不如小分子來得明顯，這是由於 POSS 在高分子材料中所佔之比例，相較於在小分子材料中並不算高，故造成其表現在光色偏移之效果上，較趨向於原本高分子材料 P1~P5。但仍有些材料仍可由於 POSS 之導入，而降低其光譜位移程度，如 POSSP2 及 POSSP3。

整體而言，引入 POSS 此剛硬的結構，可以使發光材料的光色較為穩定，降低因不同媒介的影響而產生的偏移。

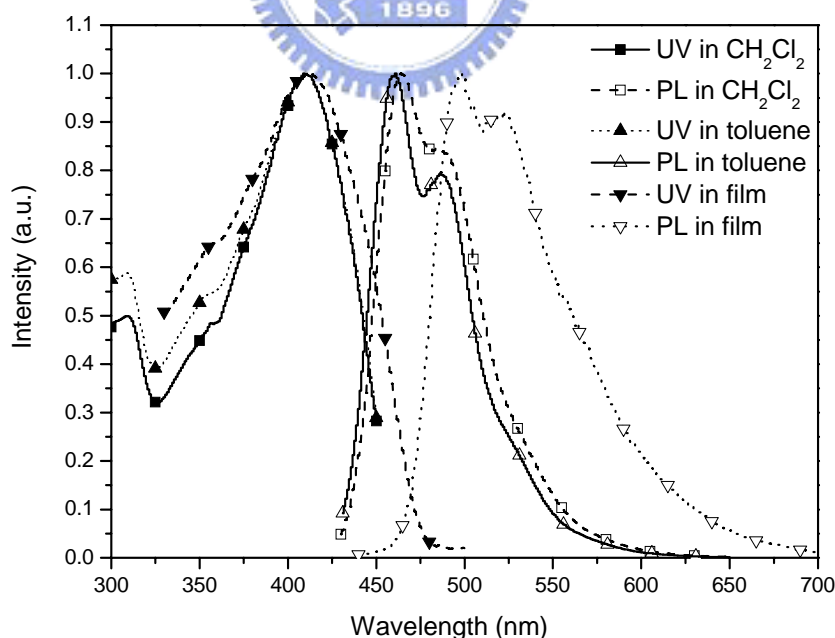


Fig. 4.11 UV and PL spectra of C-1 in different solution and film states

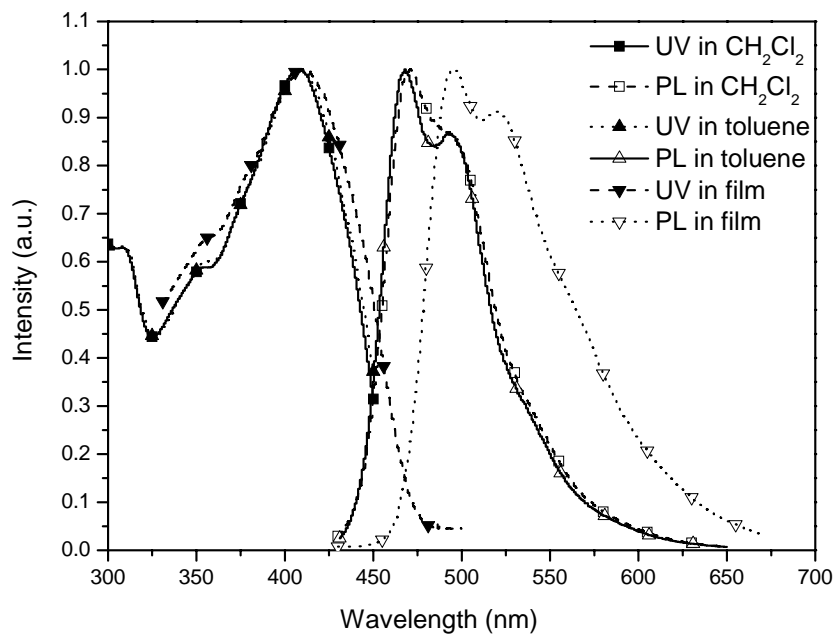


Fig. 4.12 UV and PL spectra of POSS1 in different solution and film states

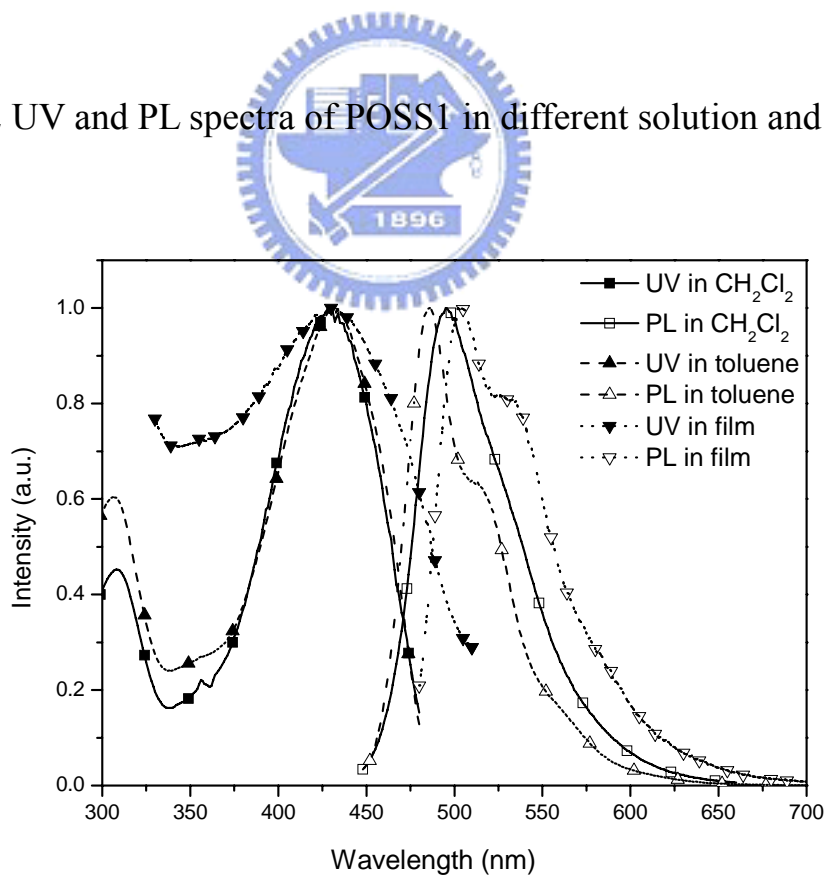


Fig.4.13 UV and PL spectra of C-2 in different solution and film states

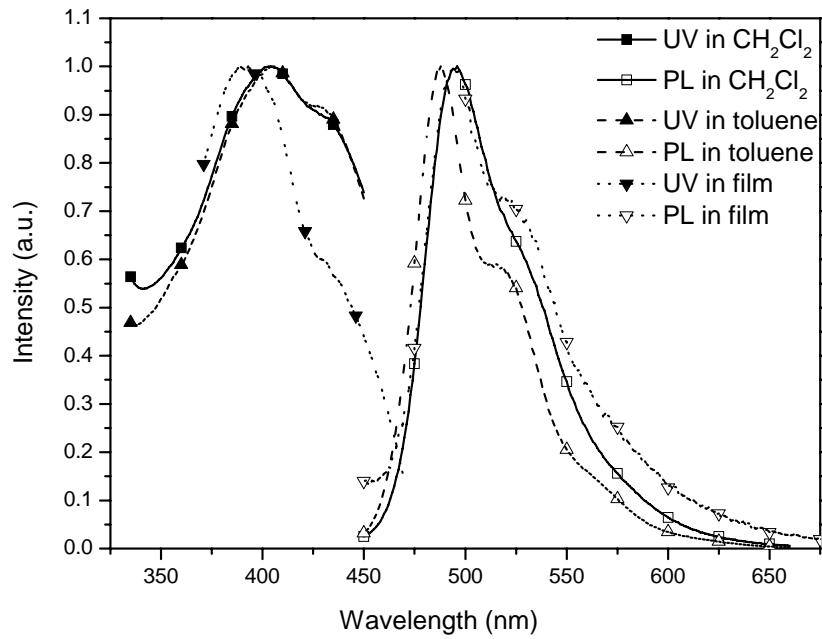


Fig.4.14 UV and PL spectra of POSS2 in different solution and film states

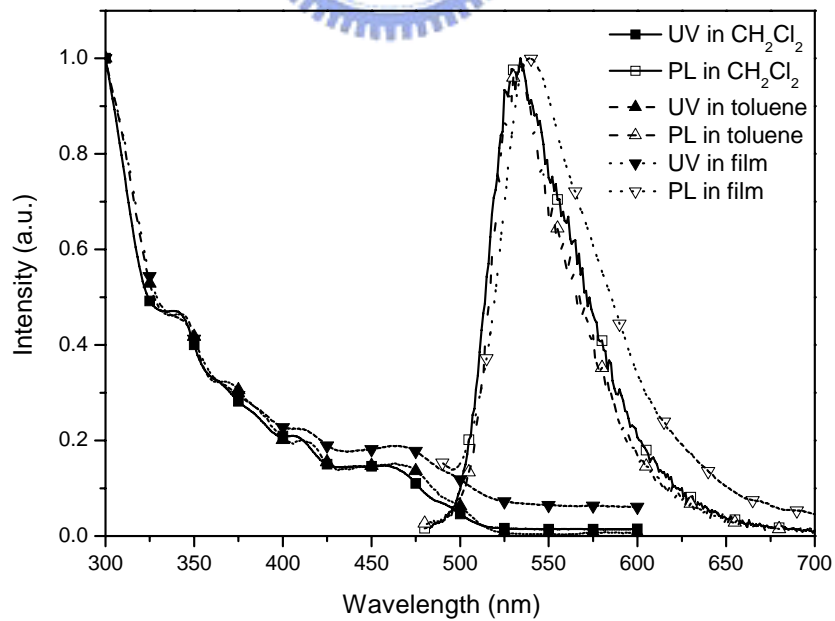


Fig. 4.15 UV and PL spectra of C-3 in different solution and film states

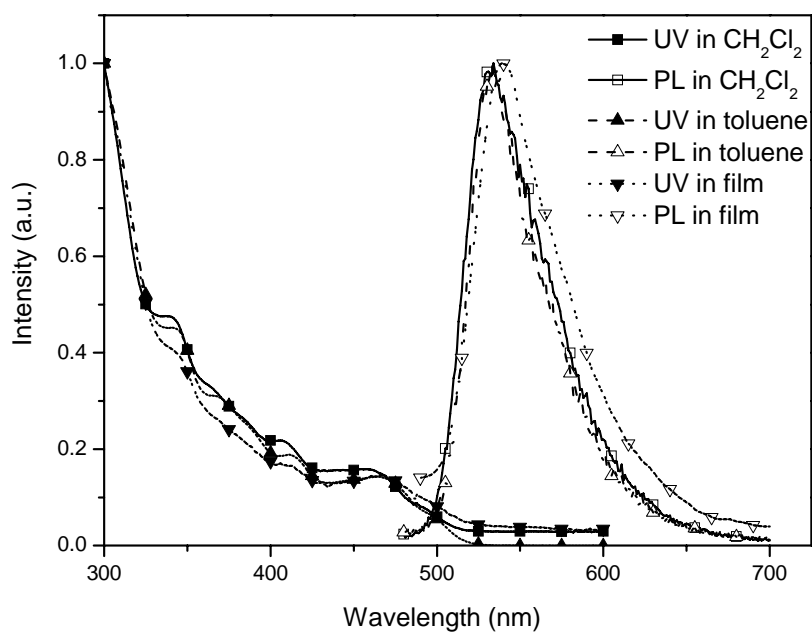


Fig. 4.16 UV and PL spectra of POSS3 in different solution and film states

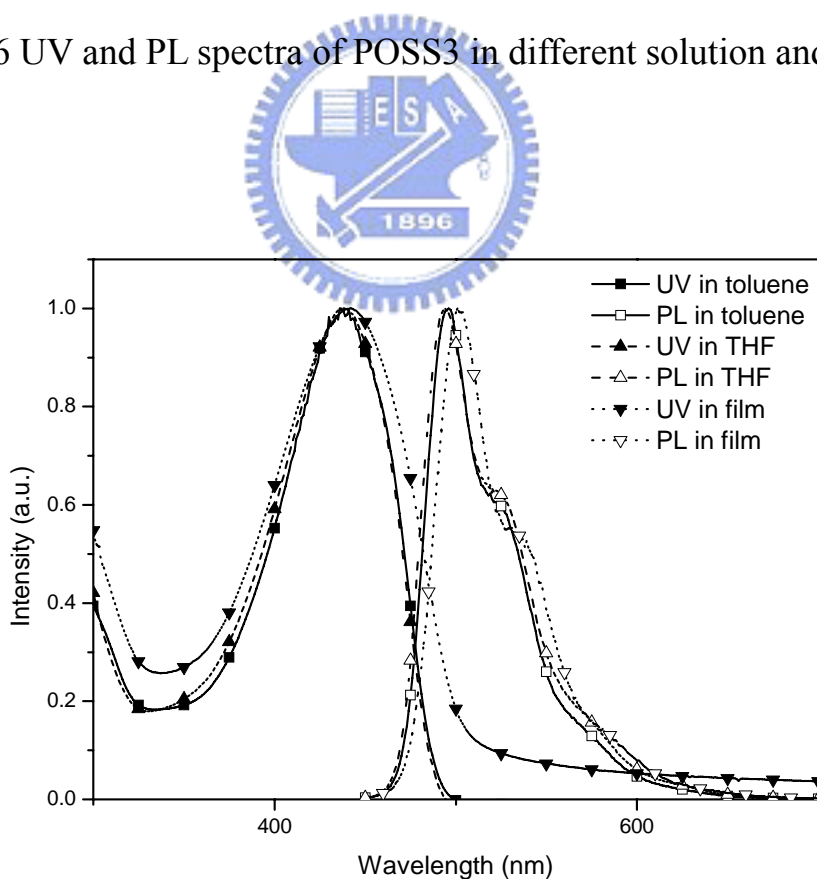


Fig. 4.17 UV and PL spectra of P1 in different solution and film states

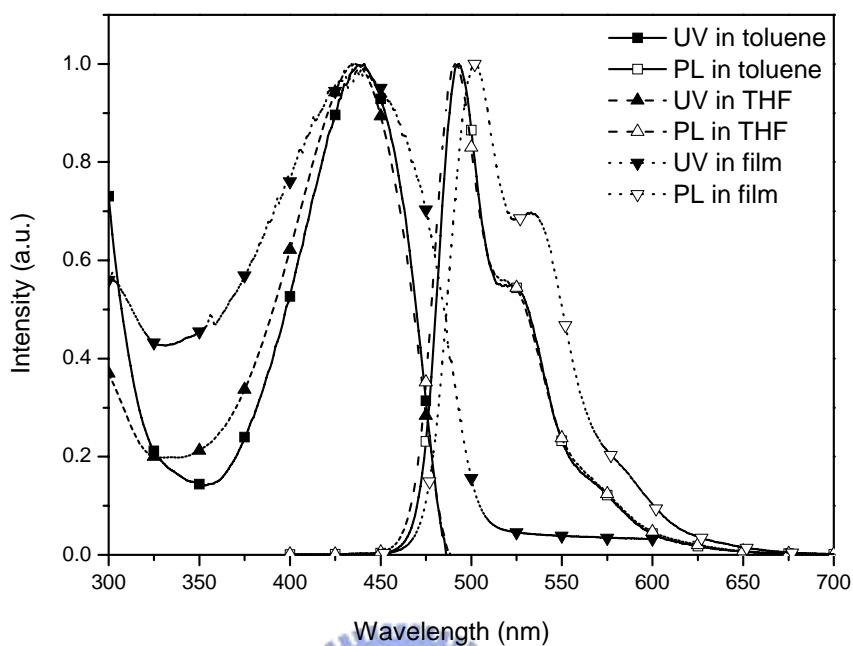


Fig. 4.18 UV and PL spectra of POSSP1 in different solution and film states

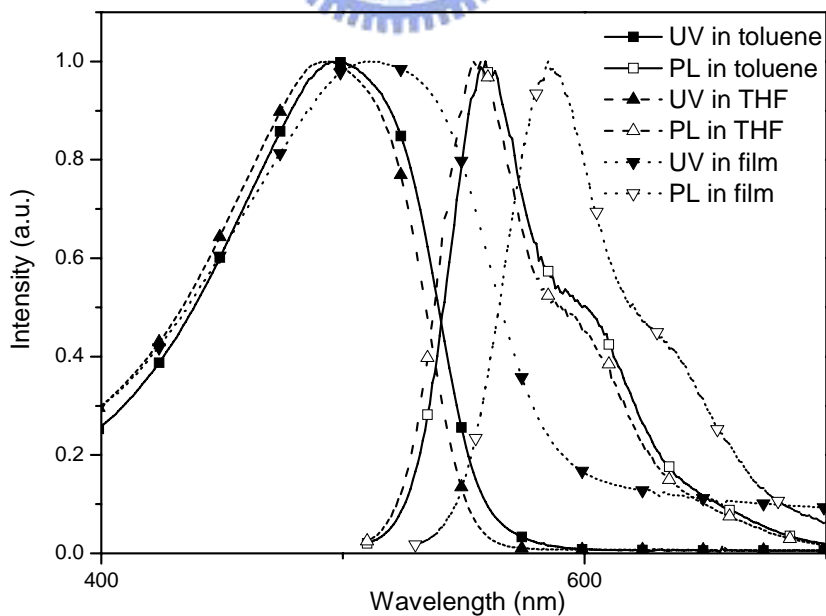


Fig. 4.19 UV and PL spectra of P2 in different solution and film states

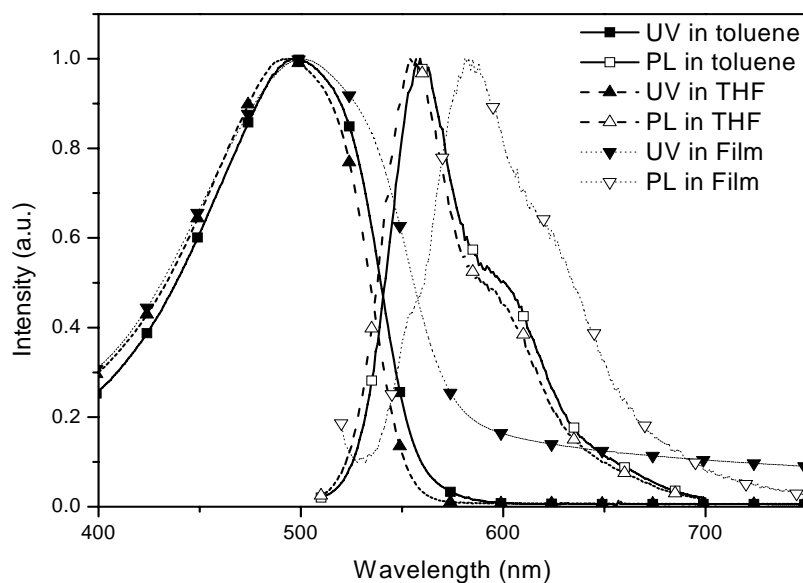


Fig. 4.20 UV and PL spectra of POSSP2 in different solution and film states

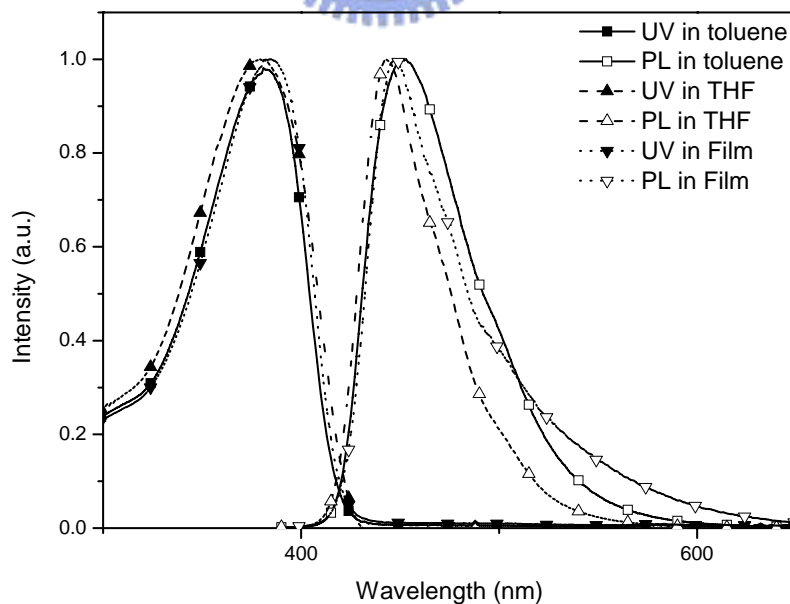
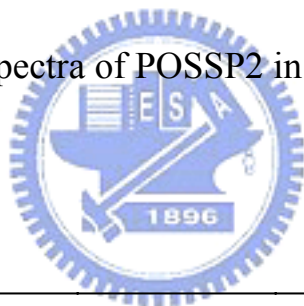


Fig. 4.21 UV and PL spectra of P3 in different solution and film states

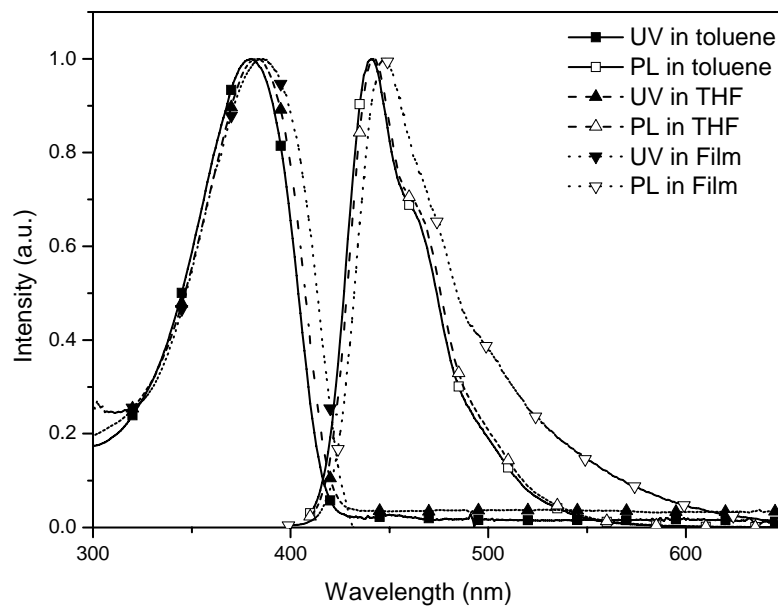


Fig. 4.22 UV and PL spectra of POSSP3 in different solution and film states

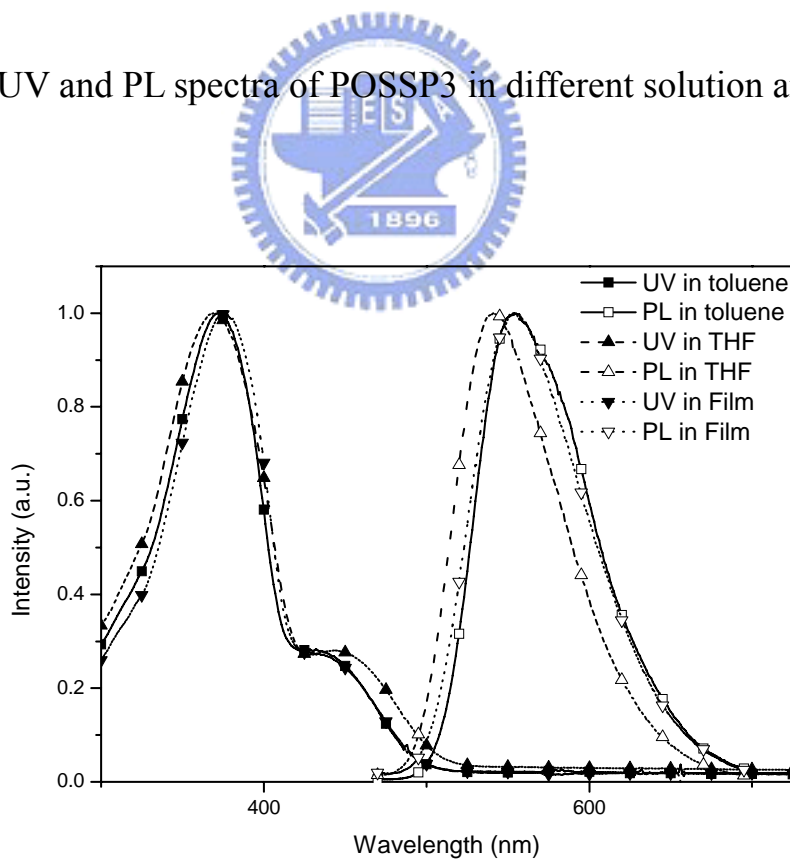


Fig. 4.23 UV and PL spectra of P4 in different solution and film states

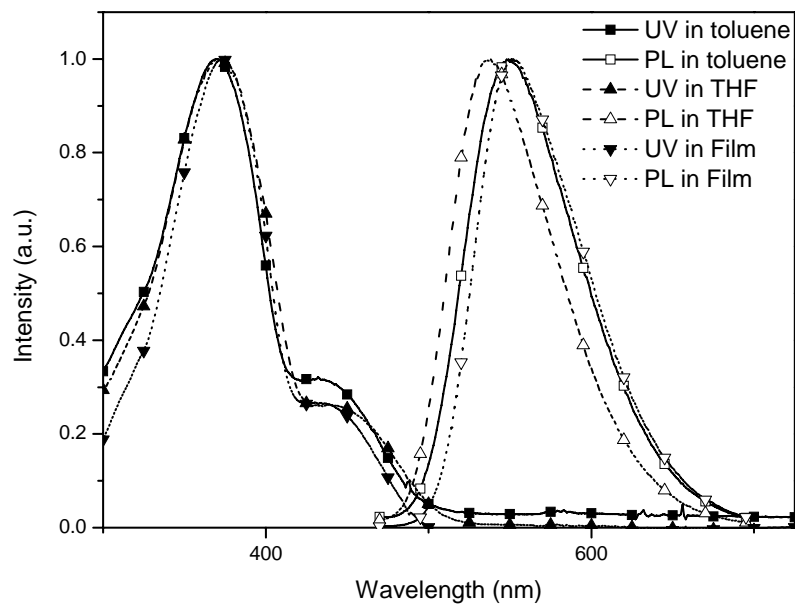


Fig. 4.24 UV and PL spectra of POSSP4 in different solution and film states

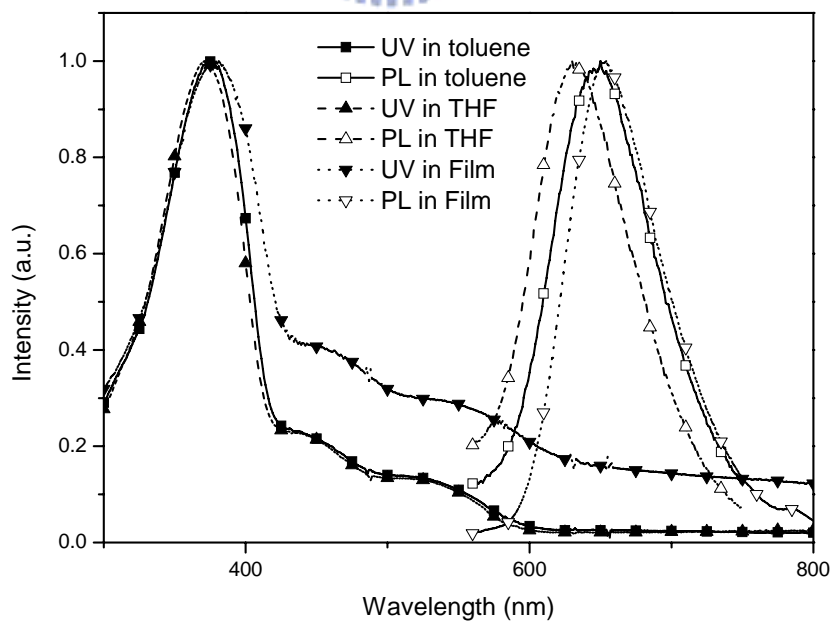


Fig. 4.25 UV and PL spectra of P5 in different solution and film states

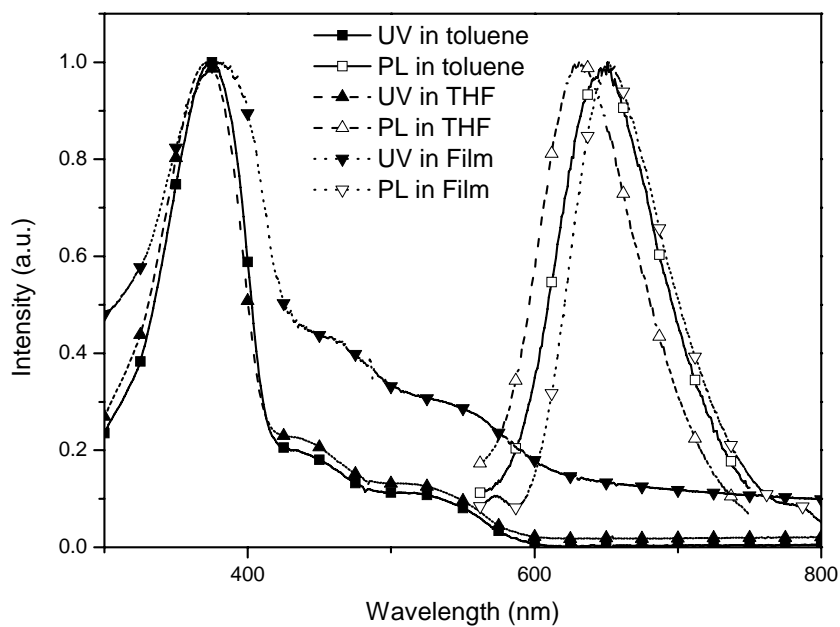


Fig. 4.26 UV and PL spectra of POSSP5 in different solution and film states

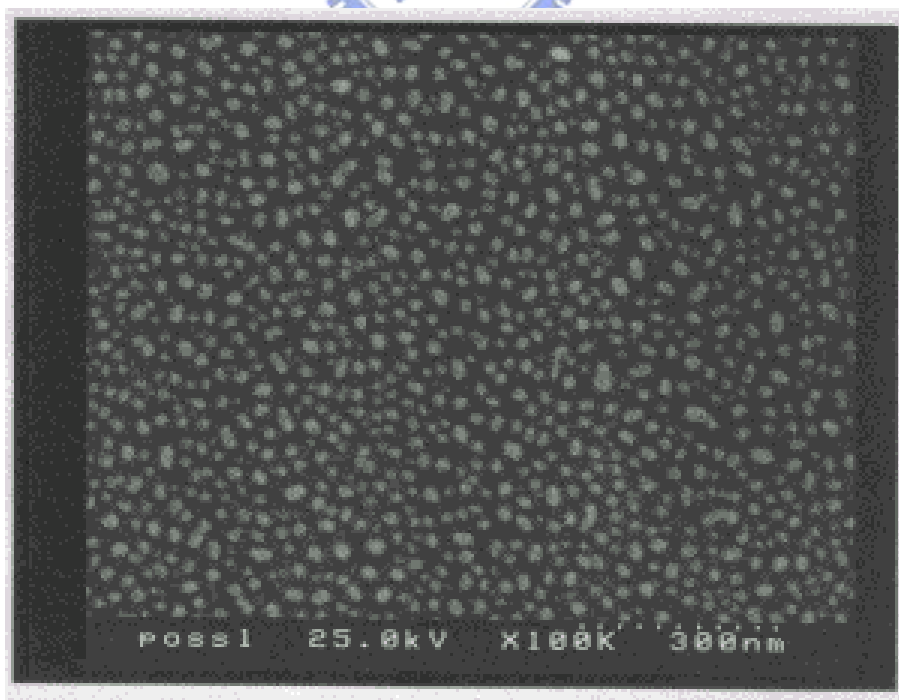


Fig. 4.27 SEM figure of POSS 1

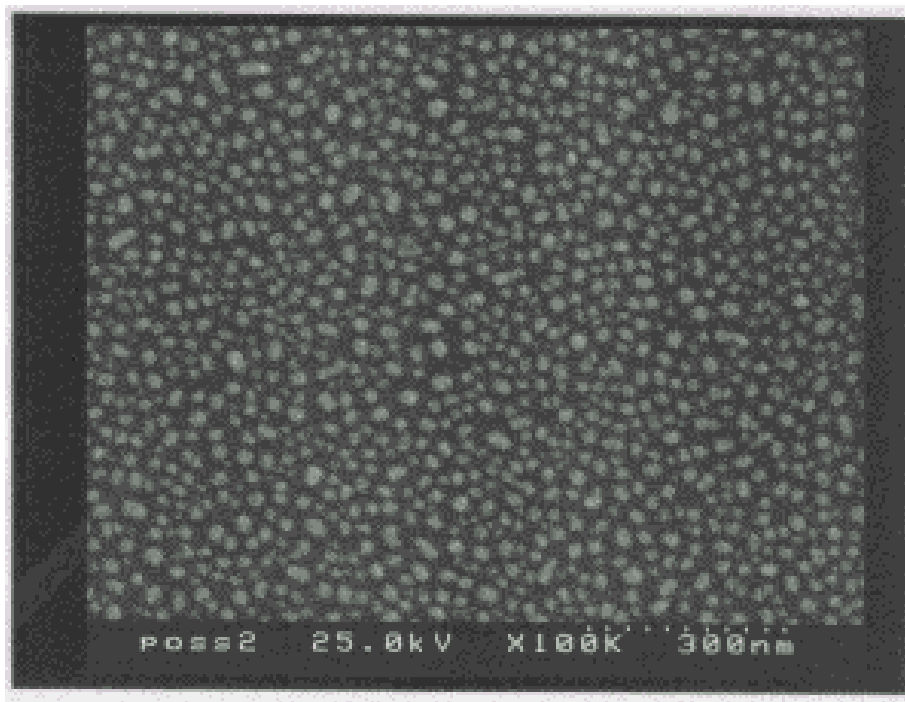


Fig. 4.28 SEM figure of POSS 2

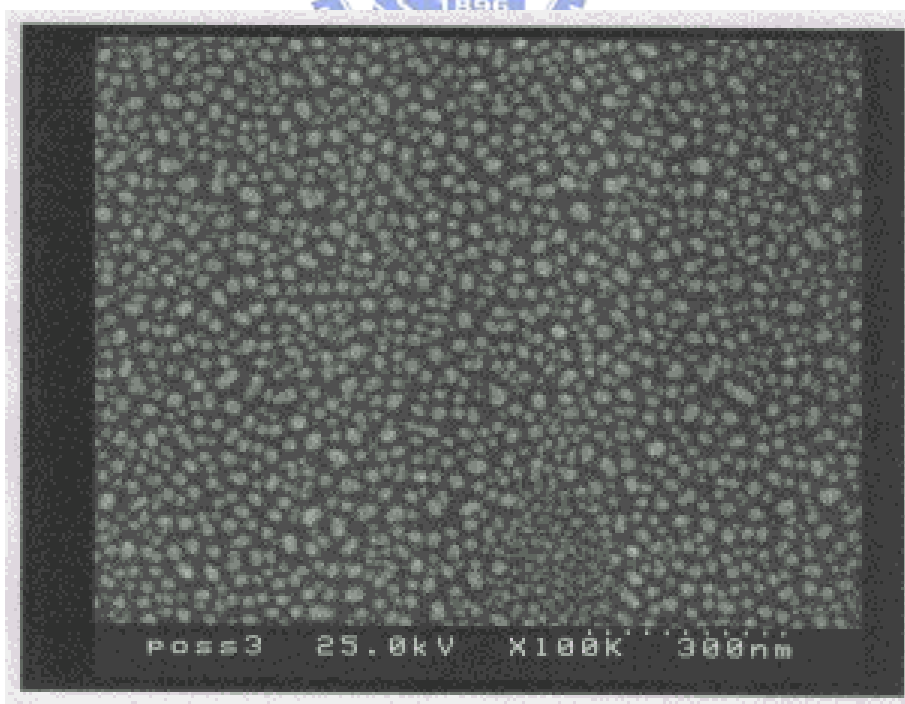


Fig. 4.29 SEM figure of POSS 3

4.5.2 PL 量子效率的量測

螢光材料以 quinine sulfate 做為標準品(Q.Y.=0.546)，365nm 為激發波長^[136]；磷光材料以 Ir(ppy)₂(acac)為標準品(Q.Y.=0.34)，460nm 為激發波長^[22]。代入以下公式即可求得樣品之量子效率(quantum yield, Q.Y.)。

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

Φ_{un} = quantum yield of sample

Φ_{sta} = quantum yield of standard

I_{sta} = the absorbance of standard

I_{un} = the absorbance of sample

A_{un} = the PL area of sample

A_{sta} = the PL area of standard

η = the refractive index of the solvent

C-1~C-3 及 POSS1~POSS3 的量子效率分別列於 Table 4.3，P1~P5 及 POSSP1~POSSP5 的量子效率則列於 Table 4.4。由表可知，引入 POSS 的星狀發光材料其 Q.Y.皆較原本之發光分子有所提升。其原因或許是由於發光分子為星狀結構而降低發光分子間的能量傳遞而使得發光效率增加。

4.5.3 濃度的影響

為探討堆疊效應是否由於導入 POSS 此種剛硬分子而降低，本實驗中利用改變溶液之濃度來探討其堆疊效應。本實驗為在 toluene 溶液中，調整其濃度，高濃度為 0.5%，低濃度為 0.0005%。Fig. 4.30~Fig. 4.34 為 P1~P5 及 POSSP1~POSSP5 於不同濃度下之 PL 放光圖譜。從圖中可發現，在低濃度時，由於發光分子分散較遠，其光色在導入 POSS 之前後並無改變。但當濃度增加後，由於分子與分子間之距離拉近，其堆疊效應增強，造成光色呈現一紅位移之現象。但可發現，導入 POSS 後，其紅位移之幅度呈現一降低

之趨勢。顯示導入一 POSS 之剛硬分子可有效的降低其堆疊效應。

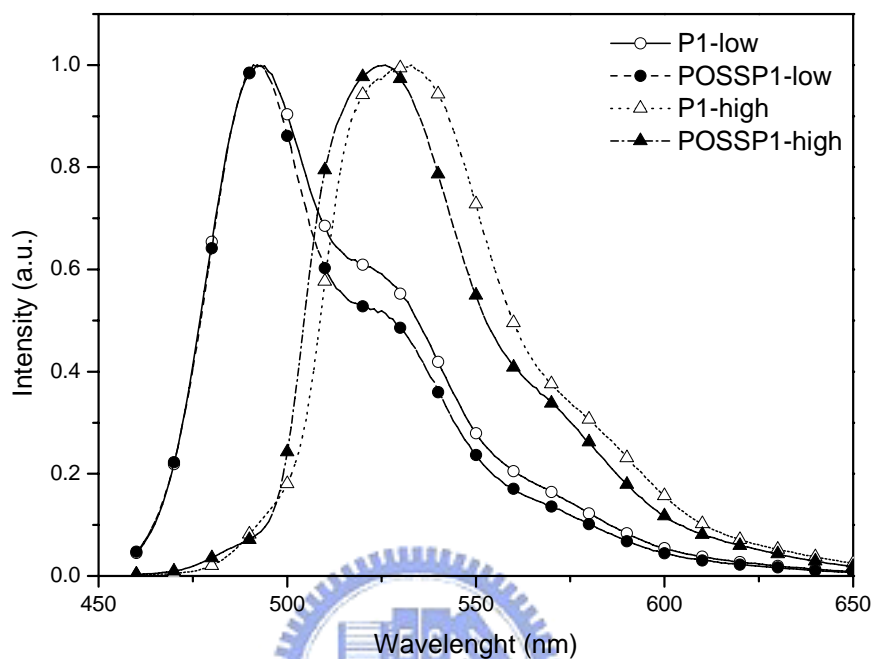


Fig. 4.30 PL spectra of P1 and POSSP1 under different concentration

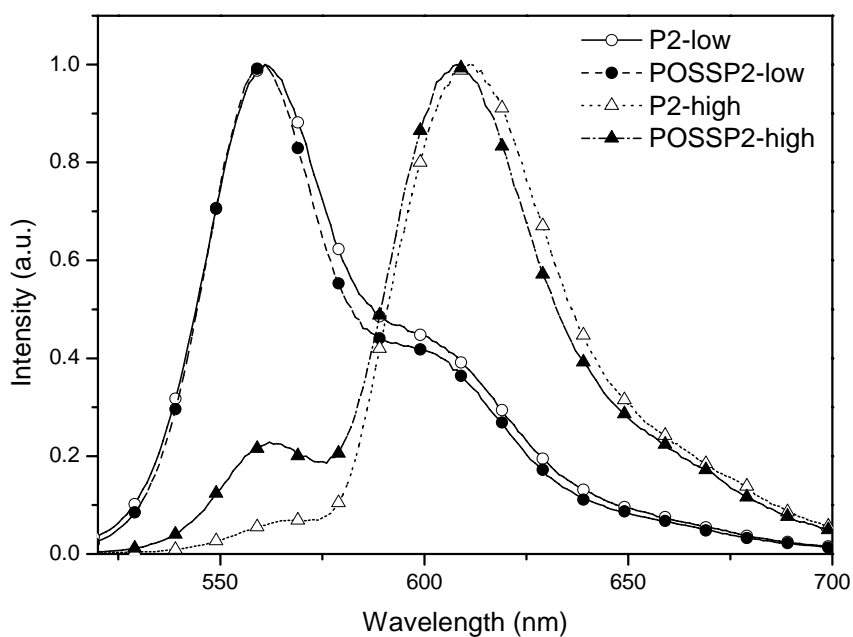


Fig. 4.31 PL spectra of P2 and POSSP2 under different concentration

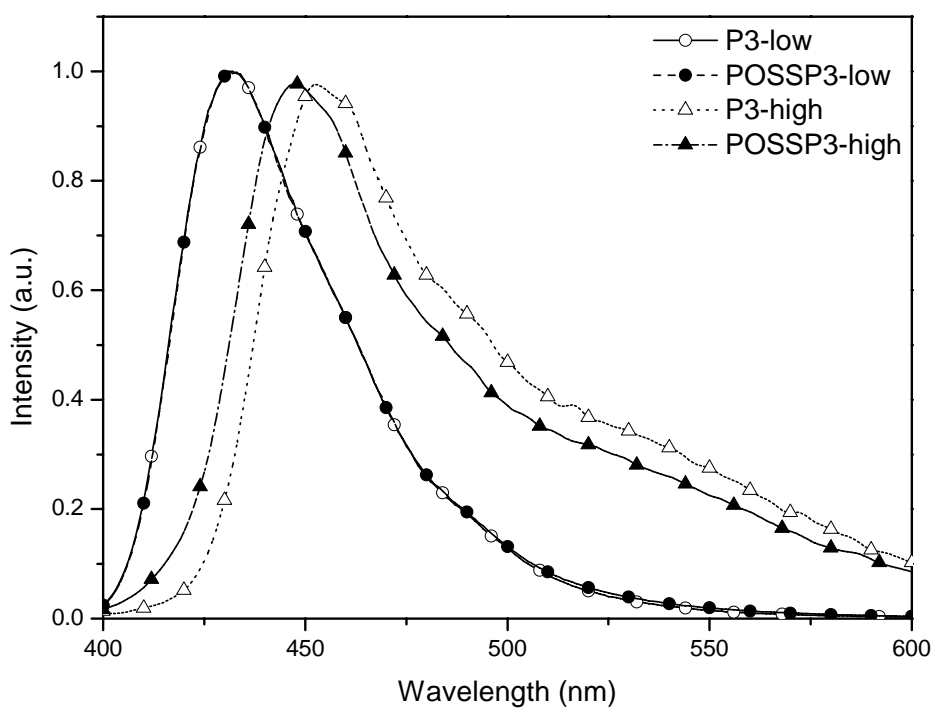


Fig. 4.32 PL spectra of P3 and POSSP3 under different concentration

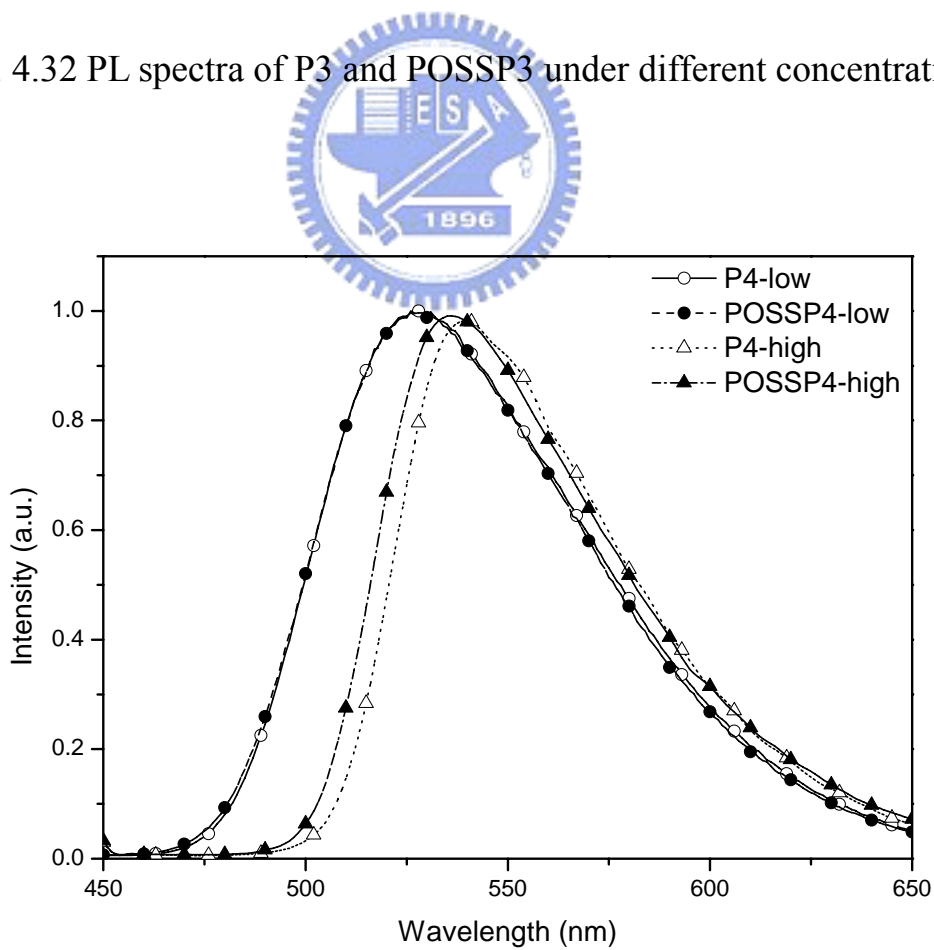


Fig. 4.33 PL spectra of P4 and POSSP4 under different concentration

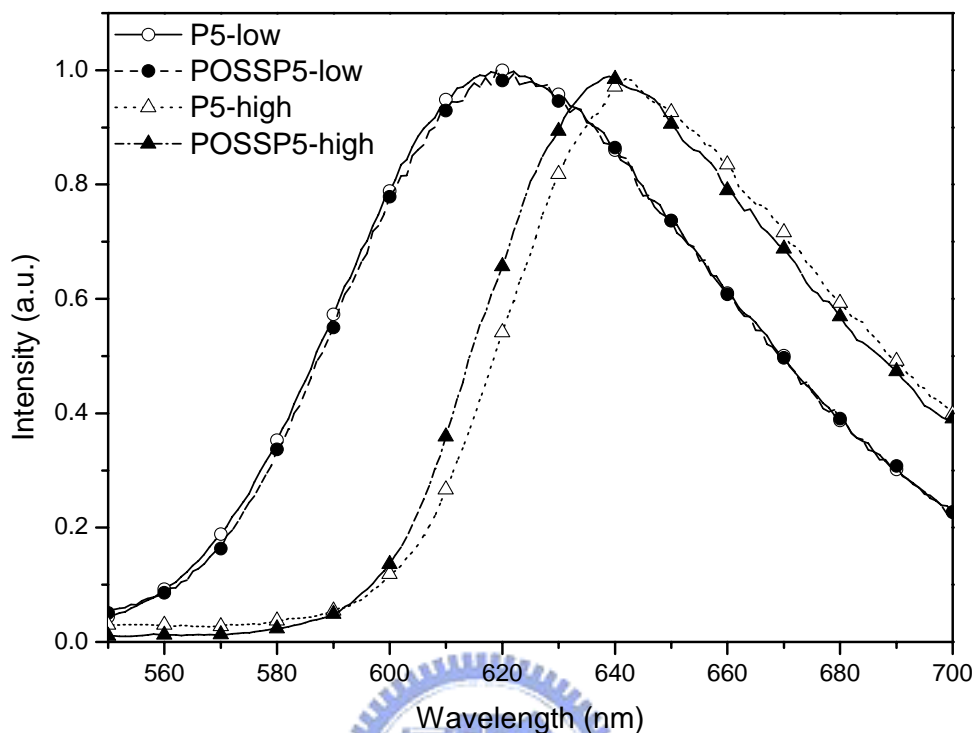


Fig. 4.34 PL spectra of P4 and POSSP4 under different concentration

4.5.4 迴火(annealing)的影響

元件於電壓的操作環境下，可能會使元件內部的溫度高達 86°C 以上 [137]，因此，高溫時是否能維持發光顏色的穩定性，對於材料而言是一重要的評定因素。因此，此部份是分別將發光基單體 C-1~C-3、P1~P5 及含有 POSS 的星狀發光分子 POSS1~POSS3、POSSP1~POSSP5 進行迴火(annealing)實驗。

所用實驗方式係將 C-1~C-3、P1~P5 及 POSS1~POSS3、POSSP1~POSSP5 以旋轉塗佈的方式形成薄膜。於空氣下，先後將薄膜置於 100°C 、 150°C 及 200°C 高溫烘箱中，並維持等溫半小時，於每個溫度實驗後測量其 UV 與 PL 光譜。

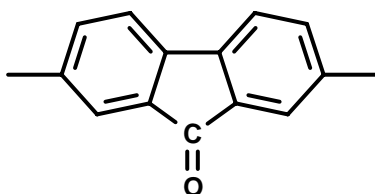
Fig. 4.35~Fig. 4.37 分別為發光單體與星狀發光小分子於 100°C 、

150°C、200°C 維持半小時後之 UV-PL 光譜圖。觀察 Fig. 4.35，C-1 於 100°C 時，PL 的 λ_{\max} 已由原來的 496 nm 紅位移到 522 nm，偏移了 26 nm；相對地，POSS1 的 PL- λ_{\max} 仍維持不變。當溫度加高至 200°C 後，C-1 的 PL 整個偏移了原本的放射範圍，而 POSS1 雖有偏移，但仍有一定的穩定度。Fig. 4.36 為 C-2 及 POSS2 之 UV-PL 光譜圖，C-2 相較於 C-1 而言較為穩定，放光範圍沒有大幅度的改變。不過 C-2 的 shoulder(531 nm) 於 100°C 的迴火下即明顯上升；POSS2 的 PL- λ_{\max} 於整個迴火過程中皆維持不變。Fig. 4.37 為 C-3 及 POSS3 之 UV-PL 光譜圖，C-3 與 C-1 有相似的狀況，於 200°C 時，PL 放射光譜整個偏移了原本的放射範圍；而 POSS3 則仍維持一定程度的穩定。

此外，迴火實驗中，發光單體由於成膜性較星狀發光材料差，且變溫過程中分子構形可能改變，因此 UV 光譜隨著溫度上升而變寬，甚至無法測得。相較之下，星狀材料由於有較好的熱穩定性及成膜性，所以 UV 光譜明顯比發光單體穩定。

Fig. 4.38~Fig. 4.42 為高分子發光單體及含 POSS 發光高分子之迴火實驗，由於所選用之高分子材料有兩系列，故其實驗結果亦分兩部份來討論。在 POSSP1 及 POSSP2 之例子中，此系列之高分子材料為 PPV，從實驗結果可發現，導入 POSS 分子可增加其光色穩定性，在 P1 及 POSSP1 中，隨著溫度的升高，其於 550 nm 位置之波峰，相較於 501 nm 位置之主要波峰，其強度有逐漸增長之趨勢，但其增長之趨勢，隨著 POSS 之導入，其幅度較不明顯。在 P2 及 POSSP2 中，隨著溫度之升高，其於 650 nm 位置之波峰，其強度亦逐漸升高，且半高寬亦逐漸變寬，當溫度達到 200 °C 時，P2 之 650 nm 放射峰，其強度已和 POSSP2 相近，但在 POSSP2 中，顯示 590 nm 仍為其主要放射峰，僅半高寬逐漸變寬。由此可知，導入 POSS 為中心核可有效的增加其光色穩定性，減緩高分子膜受熱而產生堆疊或是裂解造成光色偏移之程度。而在 POSSP3~POSSP5 之例子中，本系列所選用之高分子材料為 PF，此種高分子材料在文獻報導中^[138]其光色會隨著溫度之提升，而有一明顯之綠光波峰所產生，造成此一明顯綠光波峰之主因可能是由於堆

疊、excimer 或 keto defect 所造成的。Keto defect 又稱 fluorenone defect，是由於 fluorene 之九號氫位置和空氣中之氧原子進行化學反應，形成另一分子，其結構如下所示：



Fluorenone 之產生，會使原本為藍光高分子材料的 polyfluorene 產生能量轉移(energy transfer)而放射出綠光，當 fluorenone 越多，所產生的綠光放射峰也就越明顯，且會造成元件效率的降低^[139]。而鑑定 keton defect 最直接之方法則是利用 FT-IR 來測量 1721cm^{-1} 之酮基(C=O) peak。Fig. 4.43~Fig. 4.45 分別為 P3~P5 和 POSSP3~POSSP5 經迴火後所測得的 FT-IR 圖譜，當溫度達 200°C 以後，P3~P5 和 POSSP3~POSSP5 便開始產生 keto defect，但 POSSP3~POSSP5 其酮基的波峰強度分別均比 P3~P5 小，證明星狀結構的 POSSP3~POSSP5 除了可以降低高分子的堆疊外，也可抑制部份 keto defect 的產生，增加高分子材料的熱穩定性。雖然從 FT-IR 之圖譜中發現 P4、P5、POSSP4、POSSP5 仍具有 keto defect。但由於 P4、POSSP4 為綠光材料，P5、POSSP5 為紅光材料，故其光色並無較明顯之改變。

綜合以上實驗結果顯示，在小分子方面，星狀分子的結構可以增加材料的成膜性。且由於含有 POSS 中心核，材料具有良好的熱性質，光色的穩定性也大幅提升。在聚合物方面，導入 POSS 中心核同樣可增進其熱性質以減少其由於堆疊或是 keto effect 所產生之新波峰。

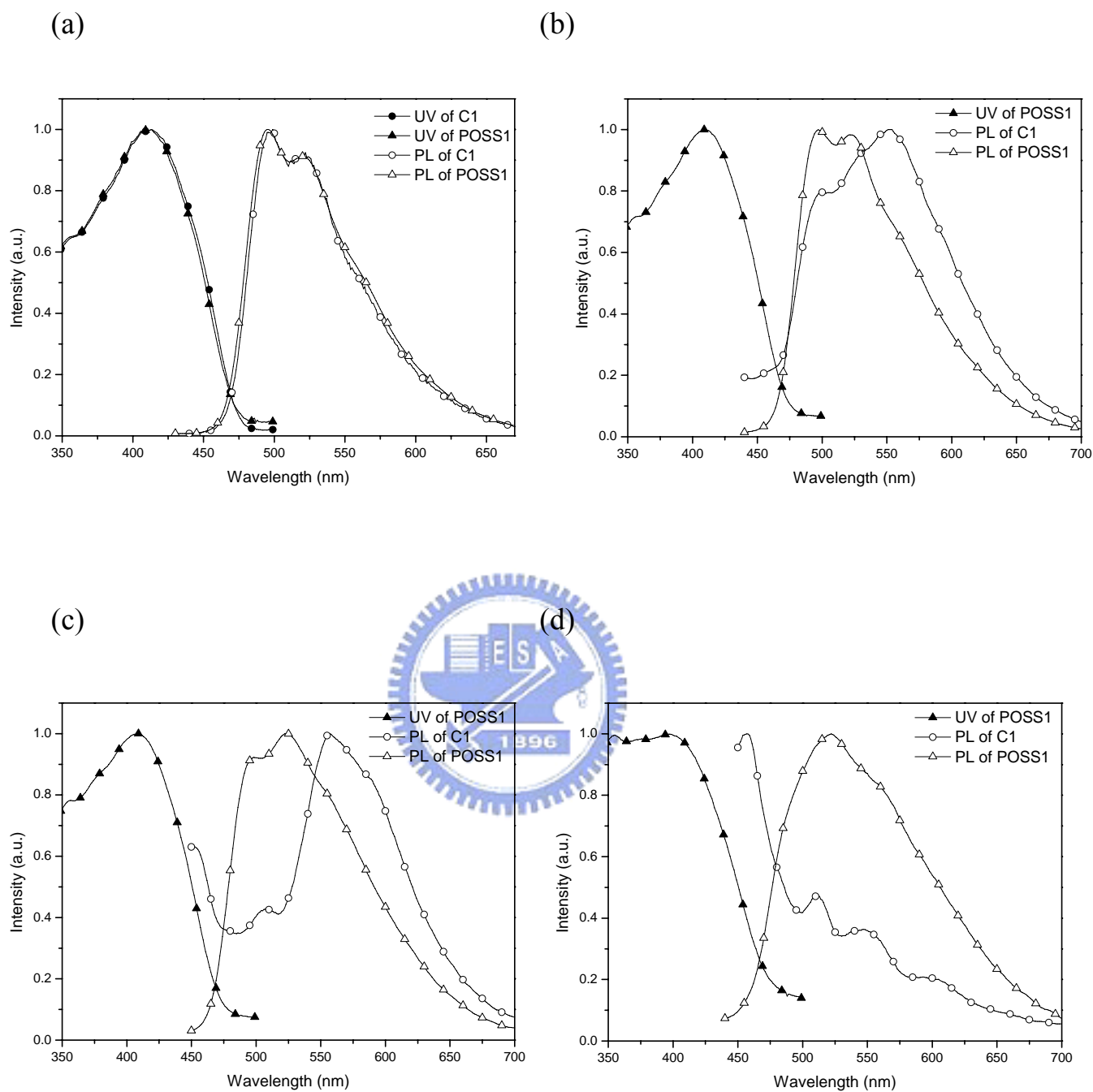


Fig. 4.35 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of C1 and POSS1 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

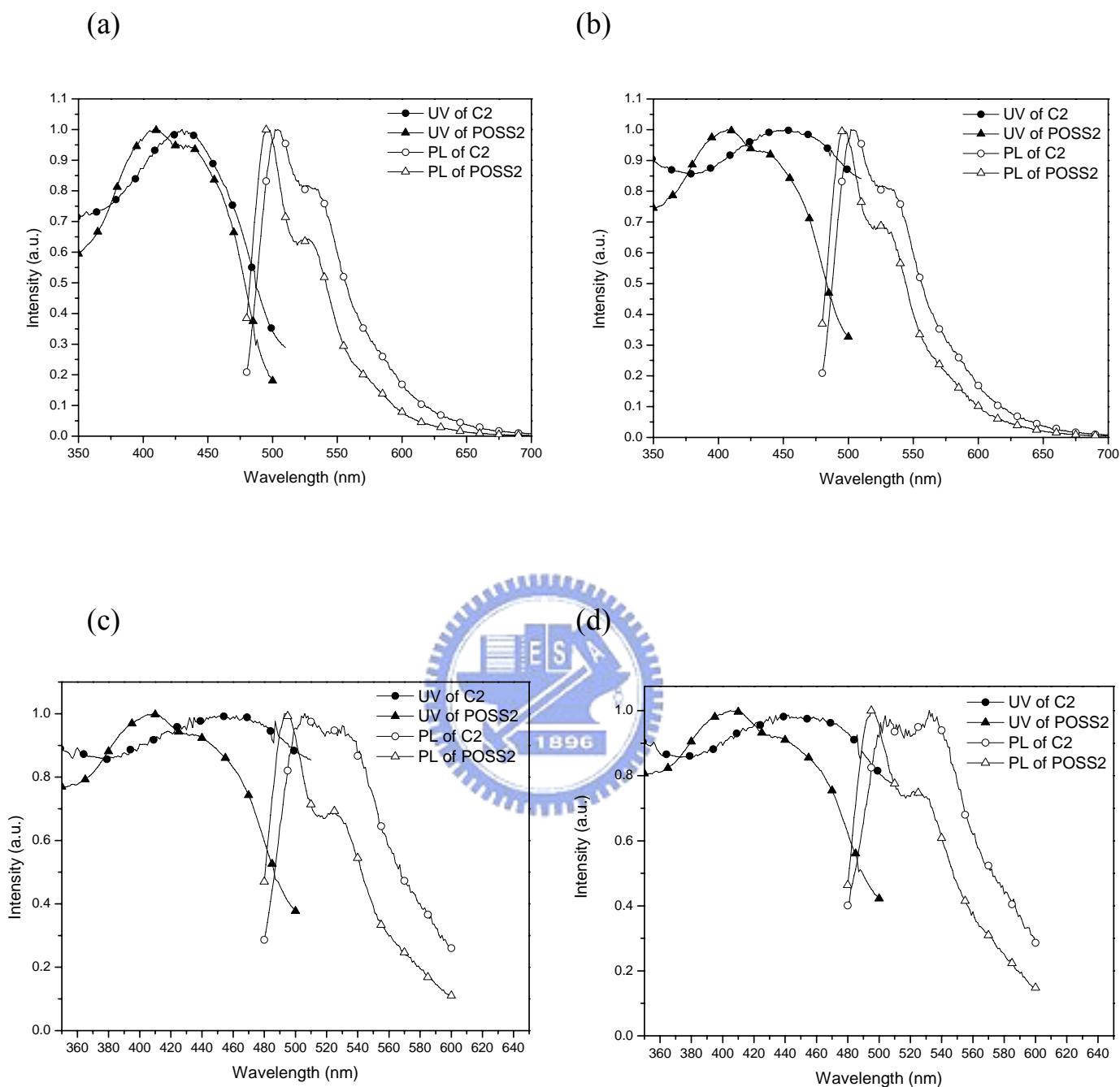


Fig.4.36 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of C2 and POSS2 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

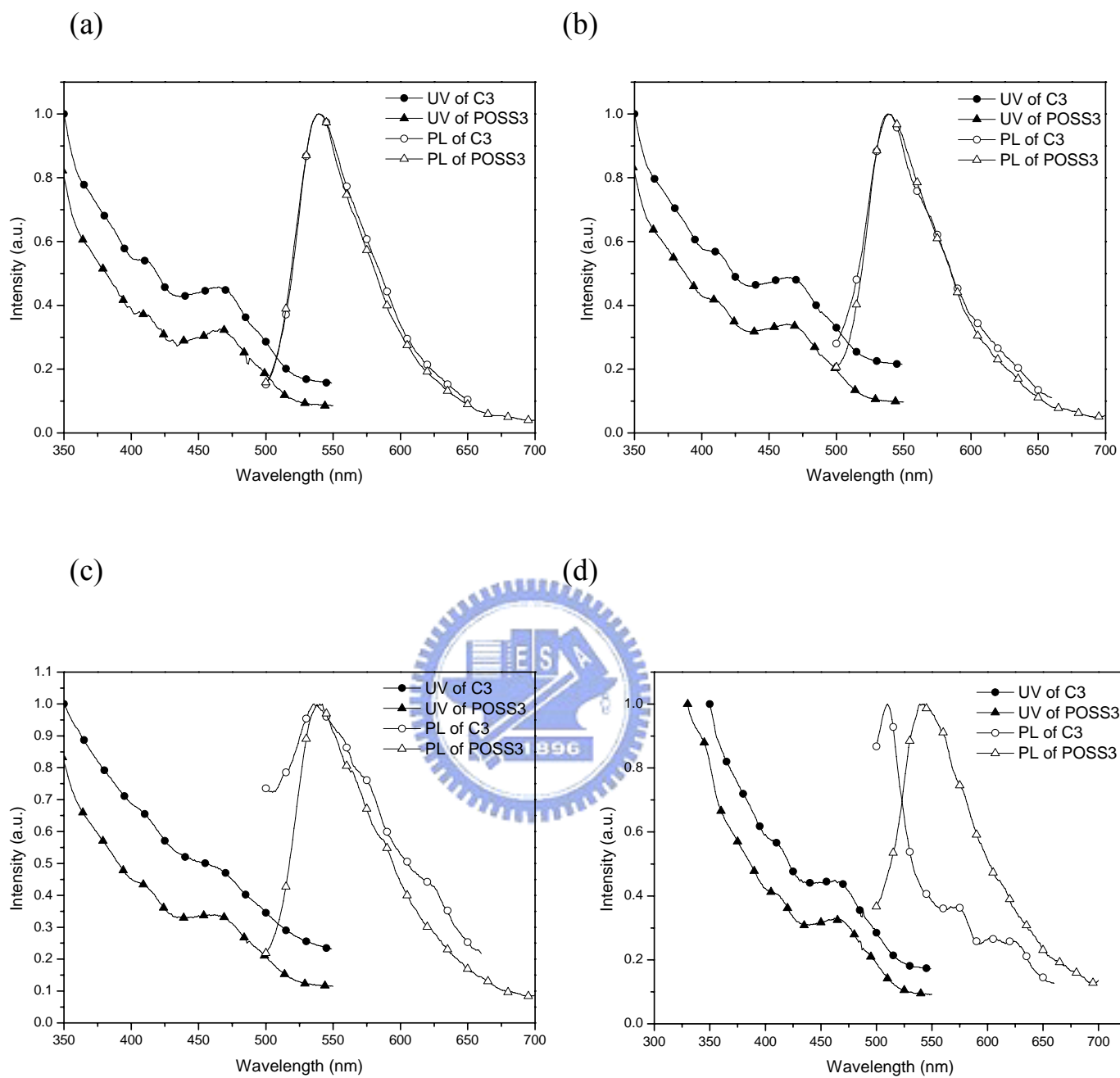


Fig. 4.37 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of C3 and POSS3 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

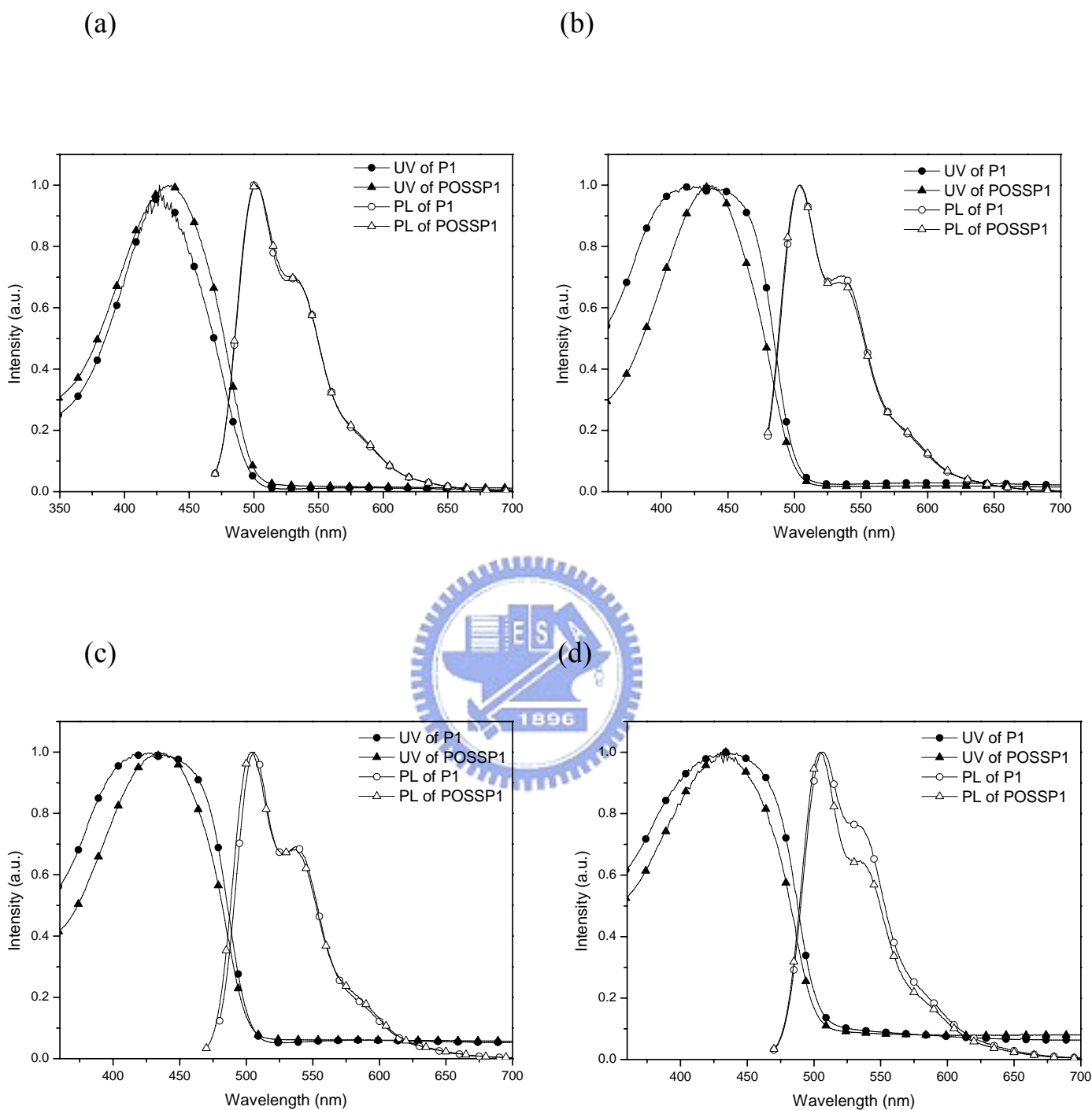


Fig. 4.38 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P1 and POSSP1 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

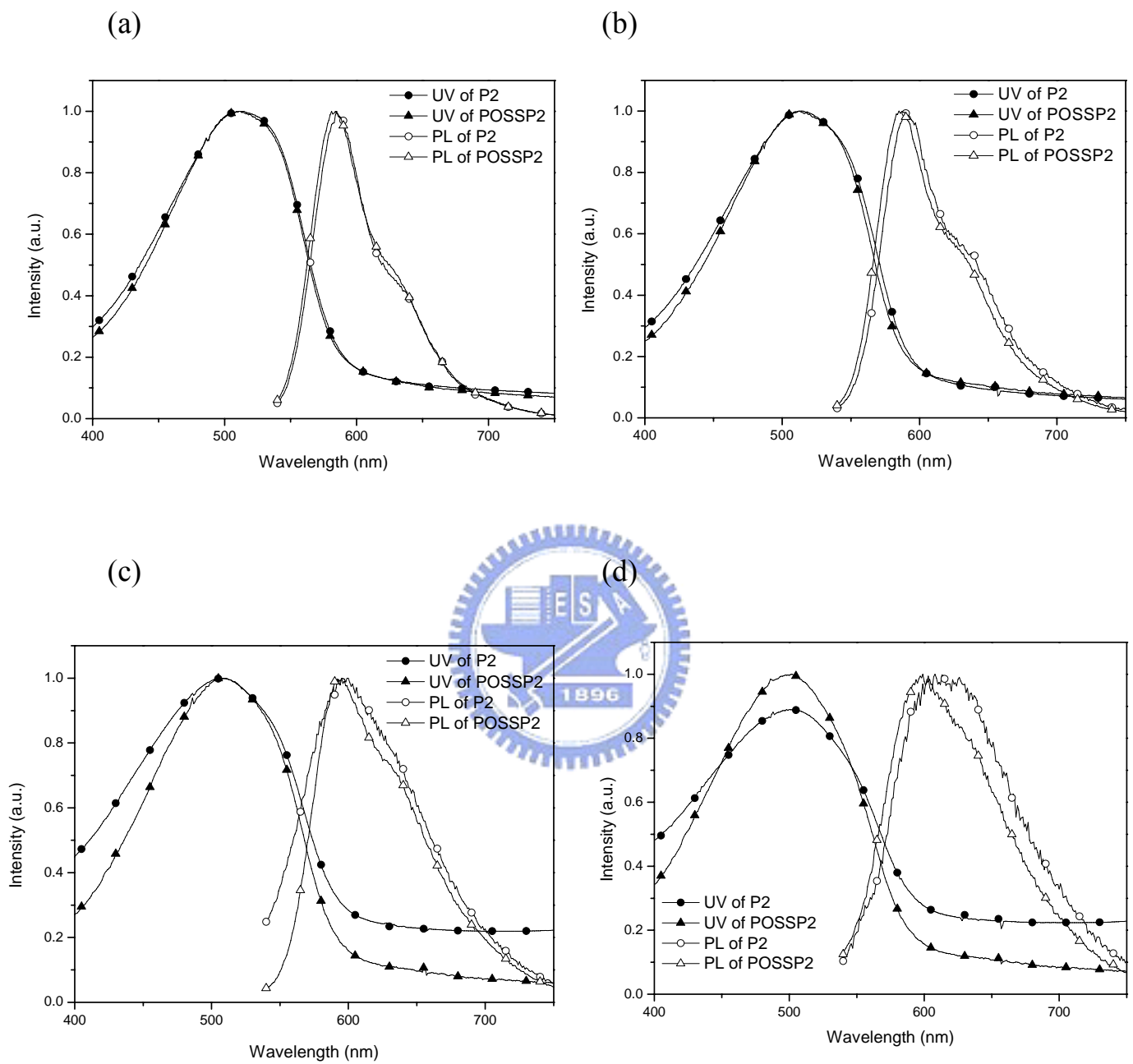


Fig. 4.39 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P2 and POSSP2 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

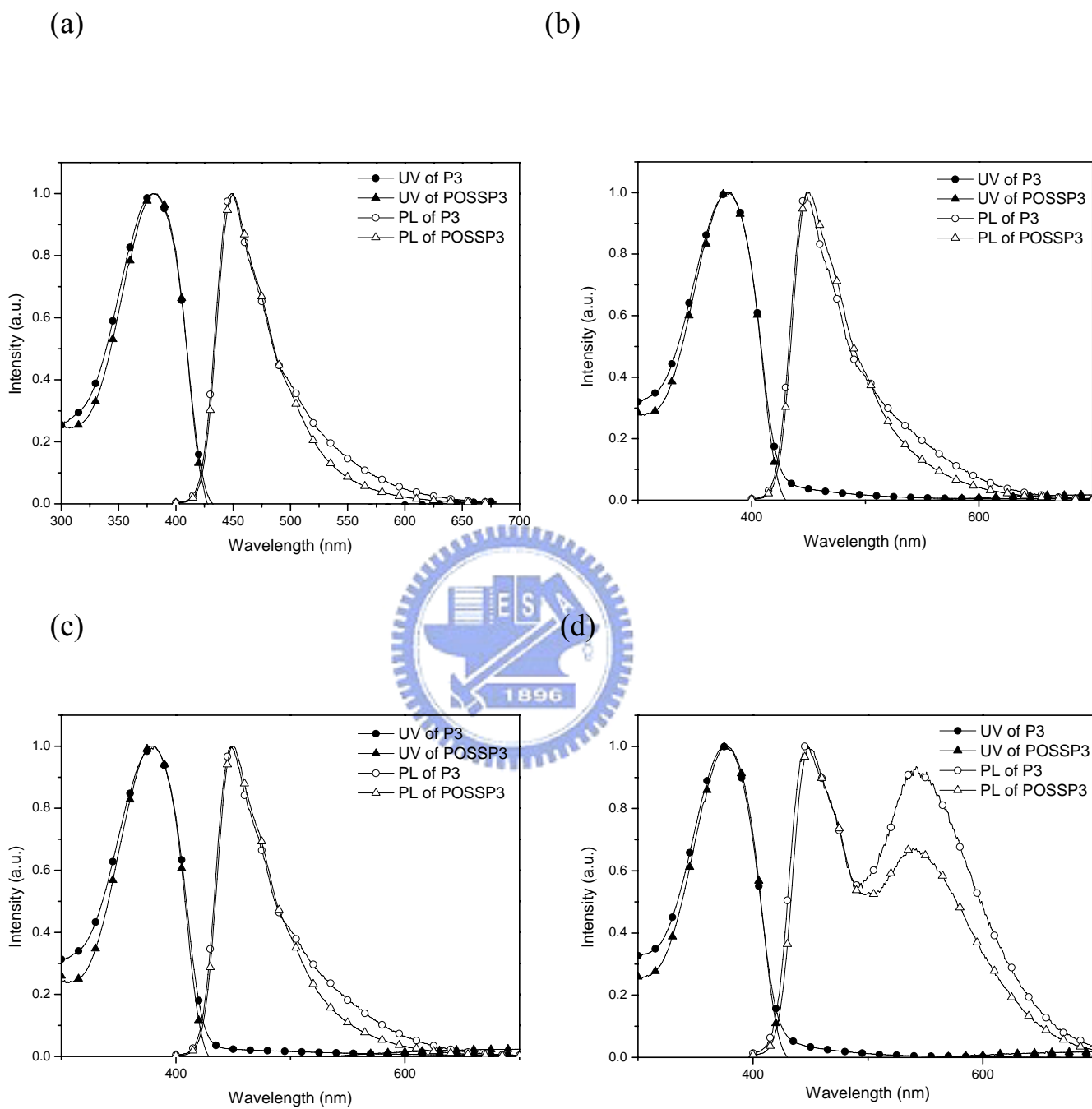


Fig. 4.40 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence (PL) spectra of P3 and POSSP3 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

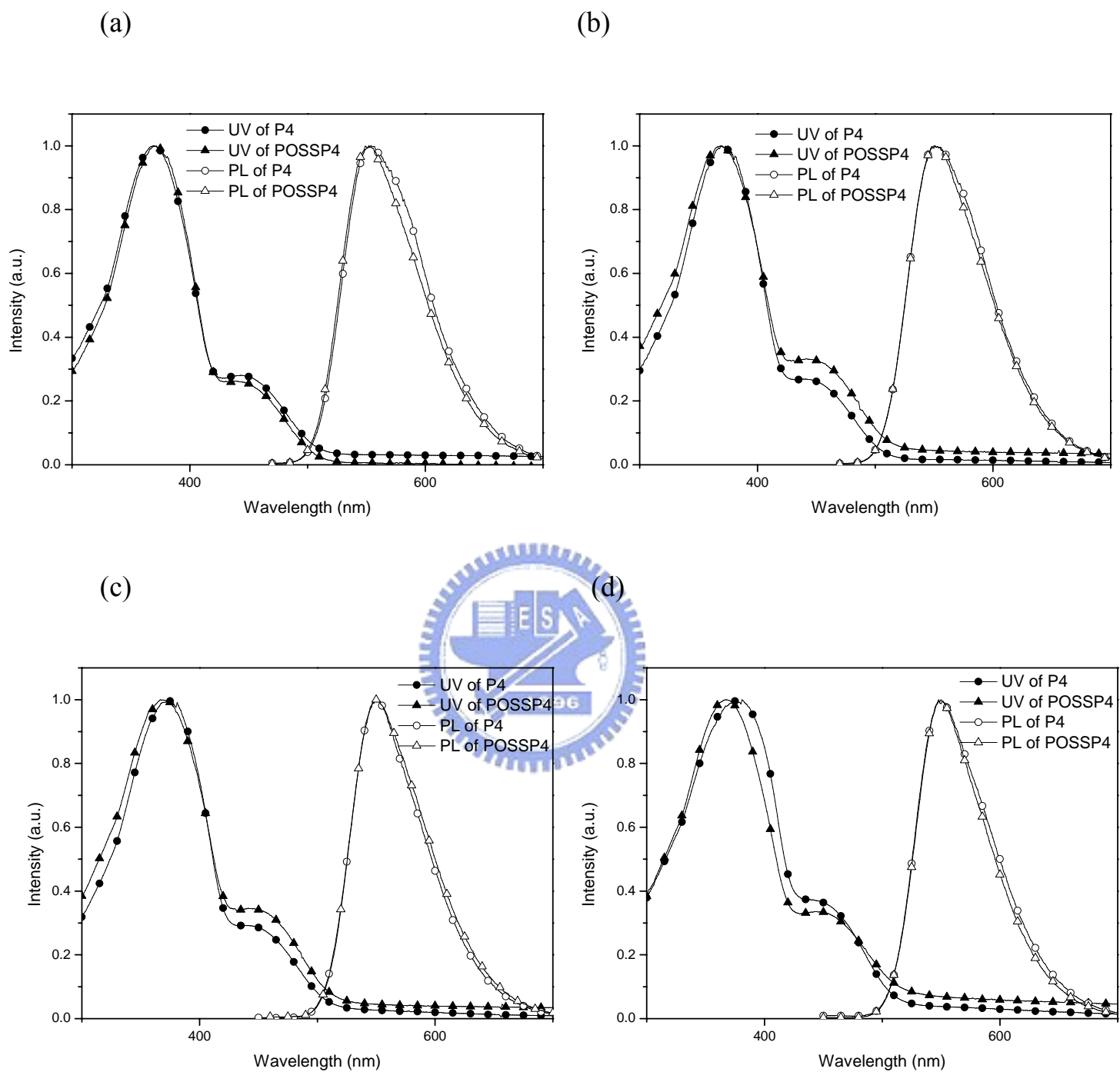


Fig.4.41 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence(PL) spectra of P4 and POSSP4 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

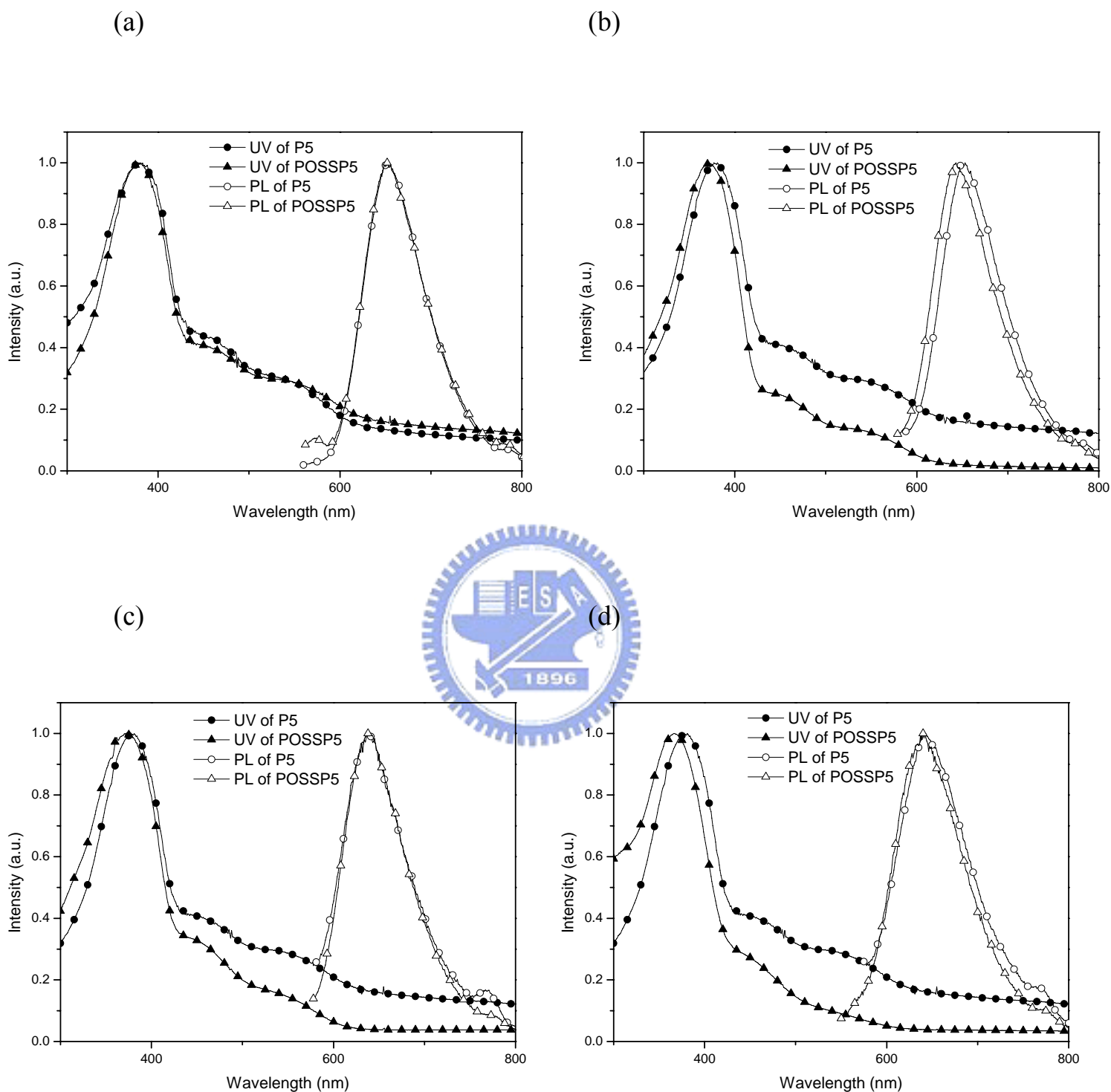


Fig.4.42 Normalized UV-Vis absorption and photoluminescence(PL) spectra of P5 and POSSP5 spin-coated film after the following treatment: (a) fresh film and annealed at (b)100 (c)150 (d)200 °C for 1h each

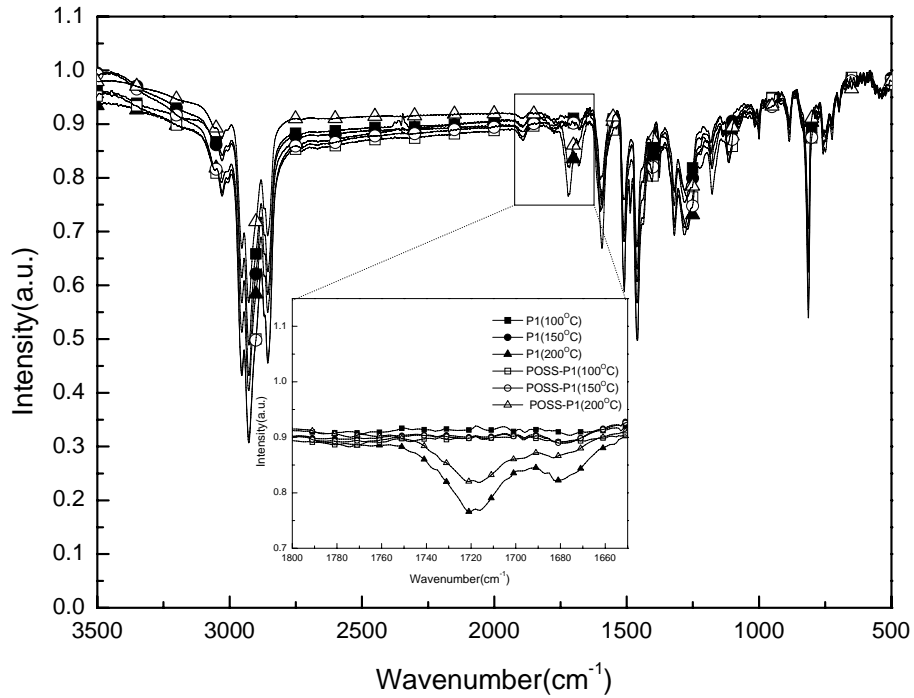


Fig.4.43 FT-IR spectra of P3 and POSSP3 film after baking at 100, 150, 200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified C=O stretching mode at 1721cm⁻¹

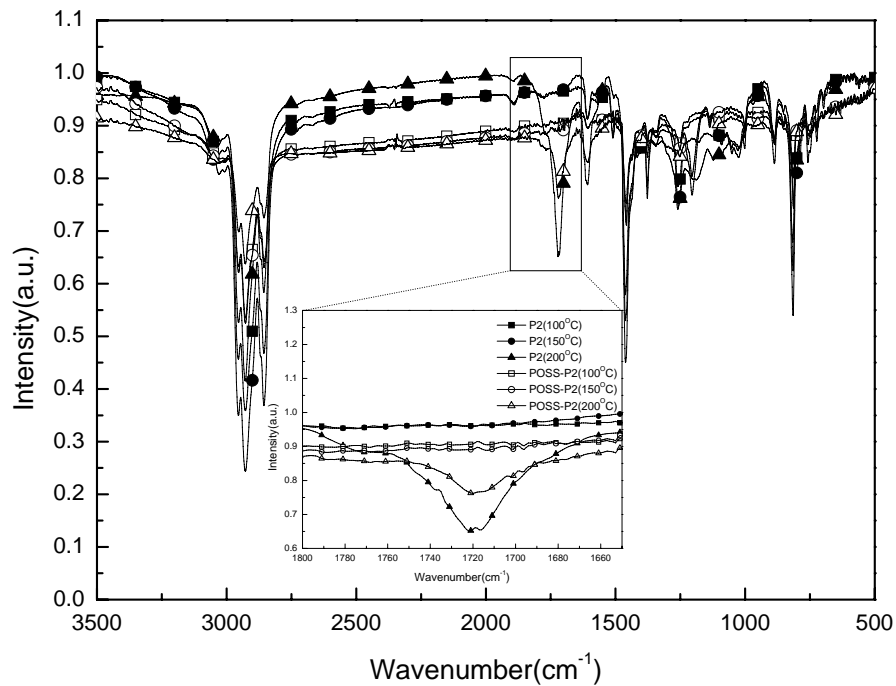


Fig.4.44 FT-IR spectra of P4 and POSSP4 film after baking at 100,150,200°C for 1 hr.The spectra shows the magnified C=O stretching mode at 1721cm⁻¹

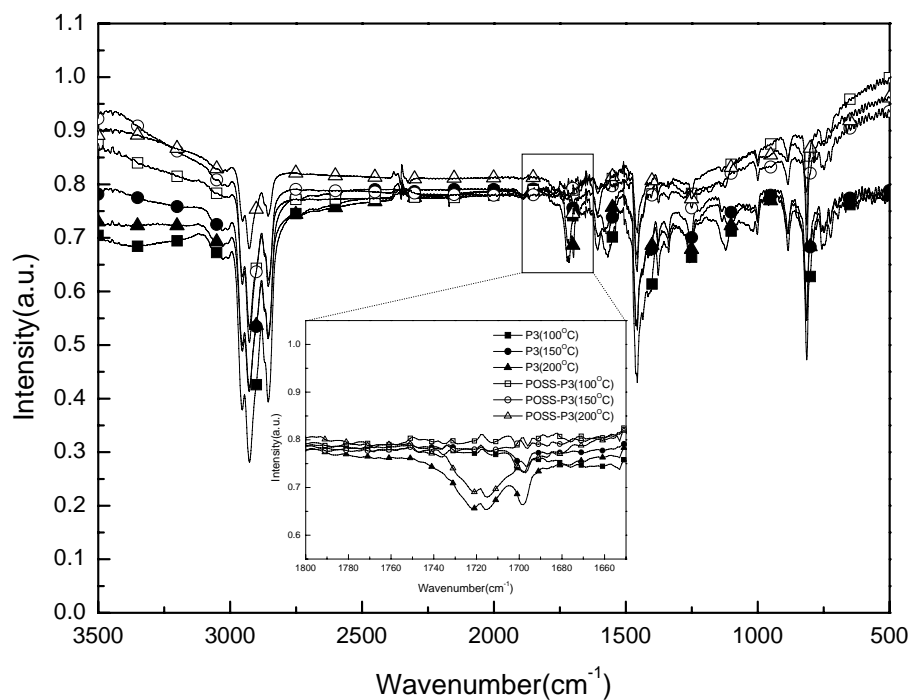
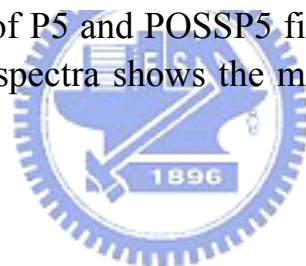


Fig.4.45 FT-IR spectra of P5 and POSSP5 film after baking at 100,150,200°C for 1 hr. The spectra shows the magnified C=O stretching mode at 1721cm⁻¹



4.6 電化學性質

4.6.1 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，我們利用循環伏安計量以分析材料之 HOMO 及 LUMO 能帶分布。

實驗方式：

以濃度 0.1 M 之 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 的 acetonitrile 溶液為電解質，將待測物溶液塗佈於 Pt 工作電極上，Ag/Ag⁺ 為參考電極。並以 ferrocene/ferrocenium(Fe/Fe⁺) 為內參考電位，白金絲為導電電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。

對於發光材料之電子游離能(Ionization potential, IP)與電子親和力 (Electronic affinity) 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_g) 的標準表示法如下：


$$| \text{HOMO} | = \text{IP} = 4.8 + E_{\text{ox,onset}}$$

$$| \text{LUMO} | = \text{EA} = 4.8 + E_{\text{red,onset}}$$

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

其中常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空的能量數值

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波長(λ_{onset})來計算：

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

其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 E_g 的單位為 eV

依據上述方法，將 C-1 ~ C-3、P1~P5、POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 經 ferrocene 標準品校正求得 HOMO、LUMO 數值，如 Table 4.5 所示。由此表可知，材料的發光能隙並沒有因 POSS 的引入而有太大的改變，星狀材料仍能保有原發光基單體的光色性質。

Table 4.5 發光單體 P1~P5 及星狀發光分子 POSSP1~POSSP5 之能階數據

	UV(onset)	$E_{\text{ox,onset}}(\text{eV})$	Energy level (eV)		
			HOMO	LUMO	E_g
C-1	474	0.29	5.09	2.47	2.62
POSS1	473	0.25	5.05	2.43	2.62
C-2	488	0.36	5.16	2.62	2.54
POSS2	486	0.38	5.18	2.63	2.55
C-3	521	0.41	5.21	2.83	2.38
POSS3	520	0.46	5.26	2.88	2.39
P1	490	0.81	5.61	3.08	2.53
POSSP1	492	0.7	5.5	2.98	2.52
P2	590	0.374	5.17	3.07	2.1
POSSP2	583	0.344	5.14	2.95	2.12
P3	423	0.86	5.66	2.73	2.93
POSSP3	436	0.85	5.65	2.81	2.84
P4	525	1.04	5.84	3.48	2.36
POSSP4	512	0.97	5.77	3.34	2.42
P5	645	0.97	5.77	3.84	1.92
POSSP5	623	0.96	5.76	3.77	1.99

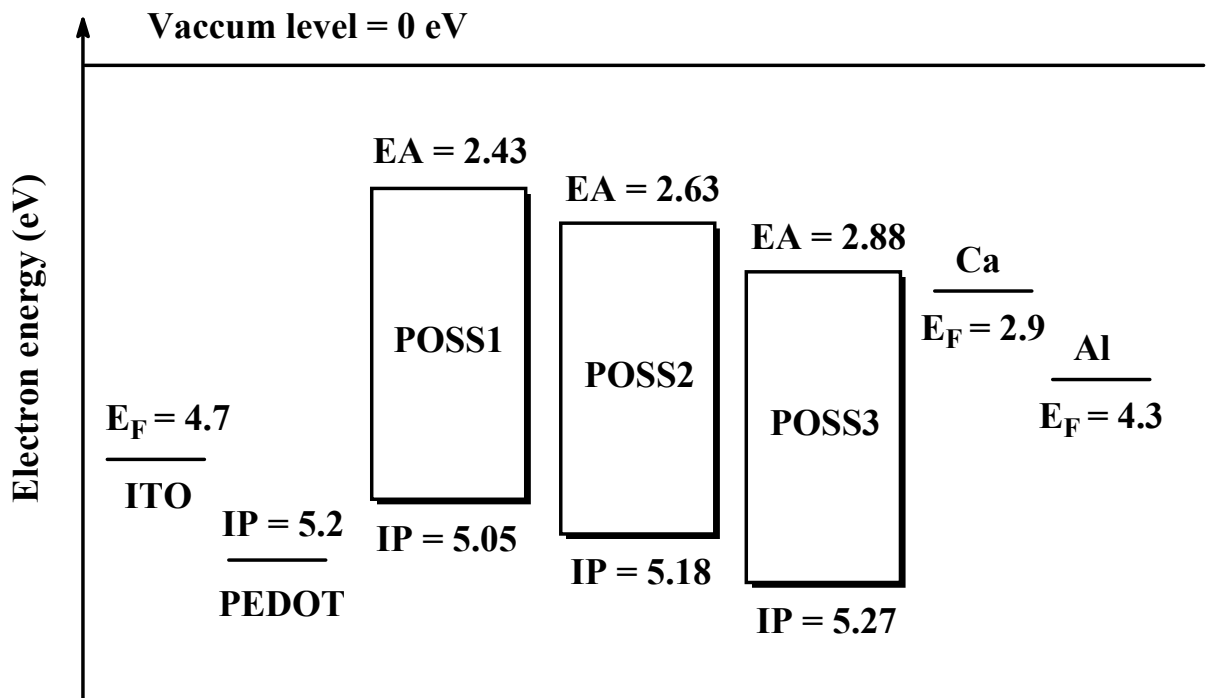


Fig. 4.46 Energy level of POSS1~POSS3

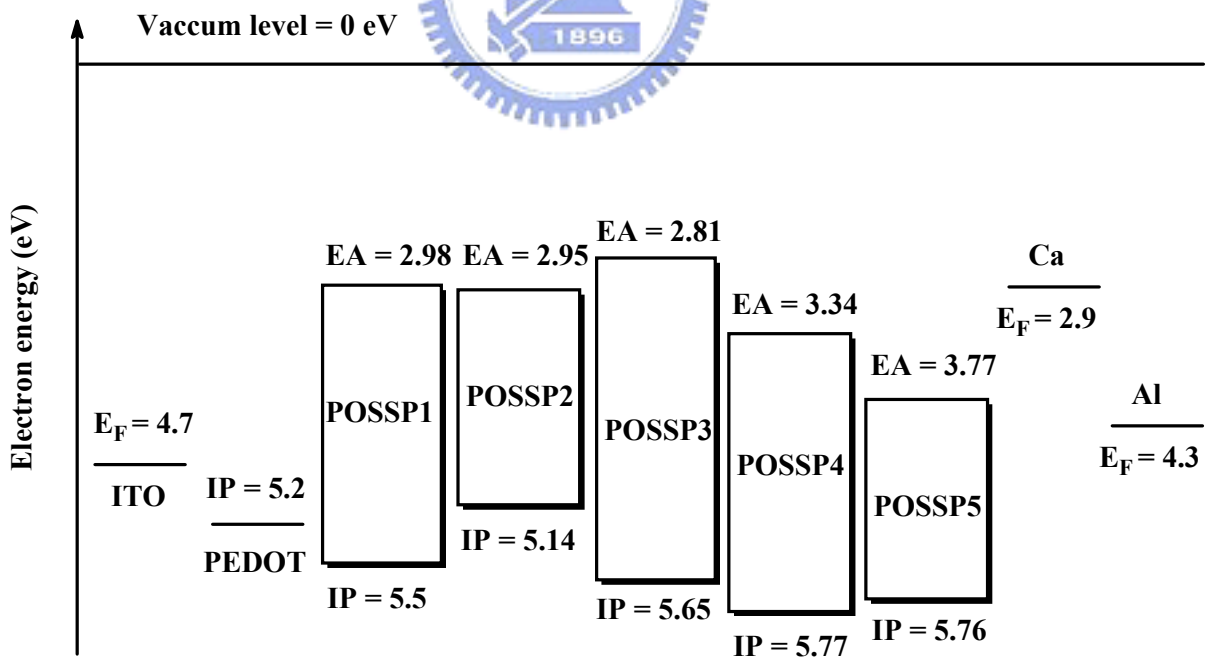


Fig. 4.47 Energy level of POSSP1~POSSP5

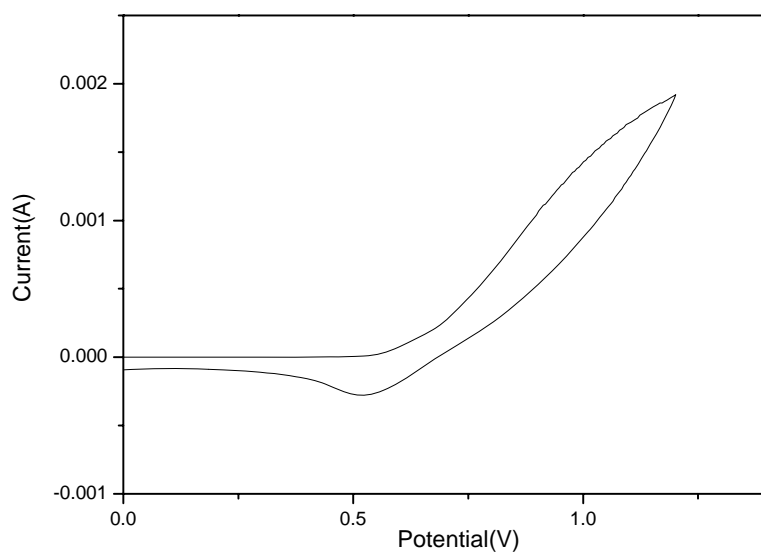


Fig. 4.48 Cyclic voltammety curve of C-1

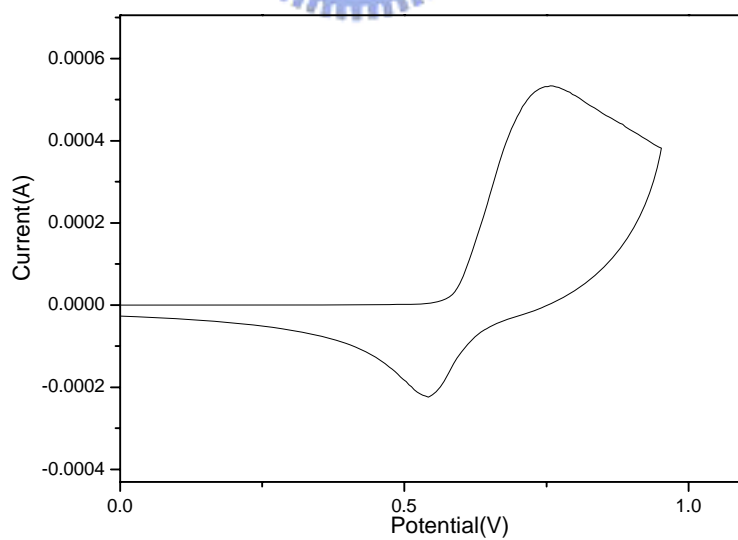


Fig. 4.49 Cyclic voltammety curve of POSS1

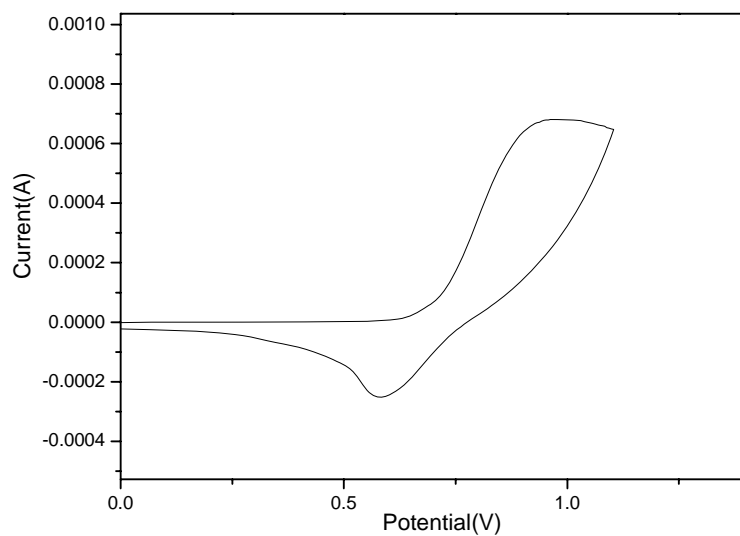


Fig. 4.50 Cyclic voltammetry curve of C-2

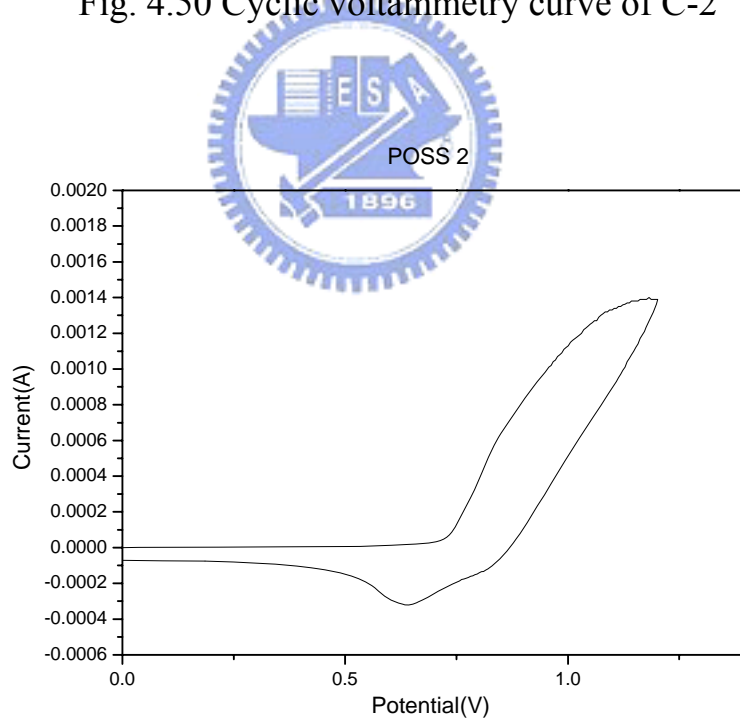


Fig. 4.51 Cyclic voltammetry curve of POSS2

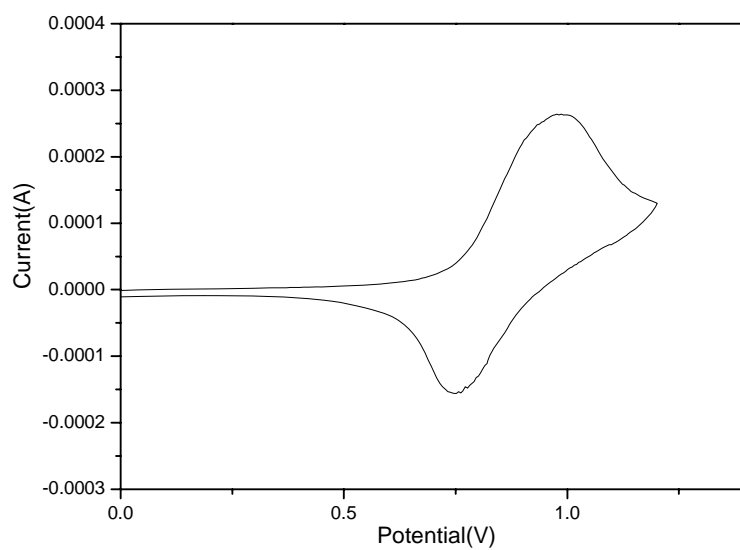


Fig. 4.52 Cyclic voltammetry curve of C-3

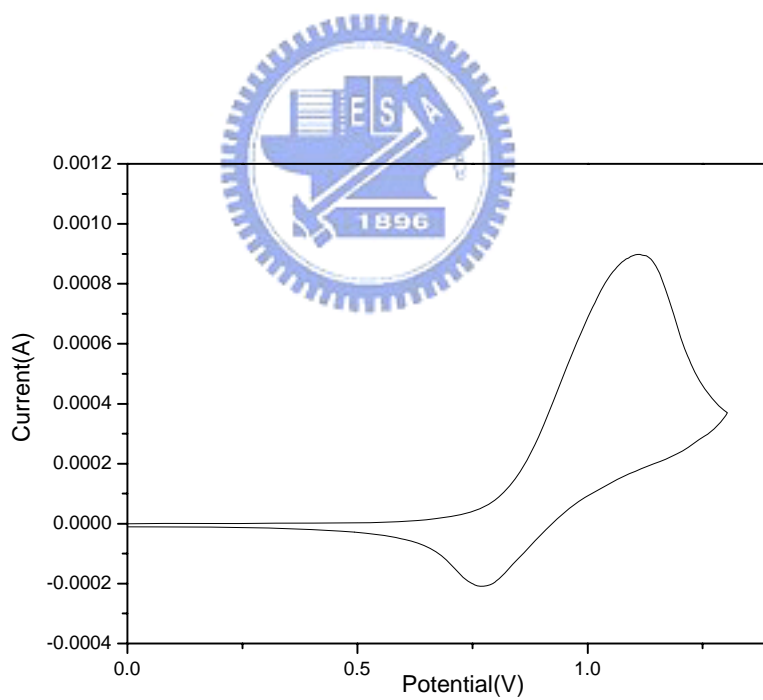


Fig. 4.53 Cyclic voltammetry curve of POSS3

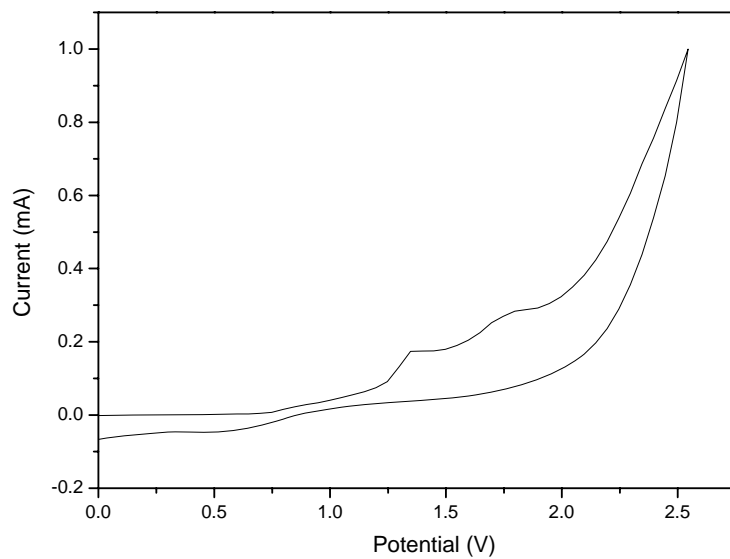


Fig. 4.54 Cyclic voltammetry curve of P1

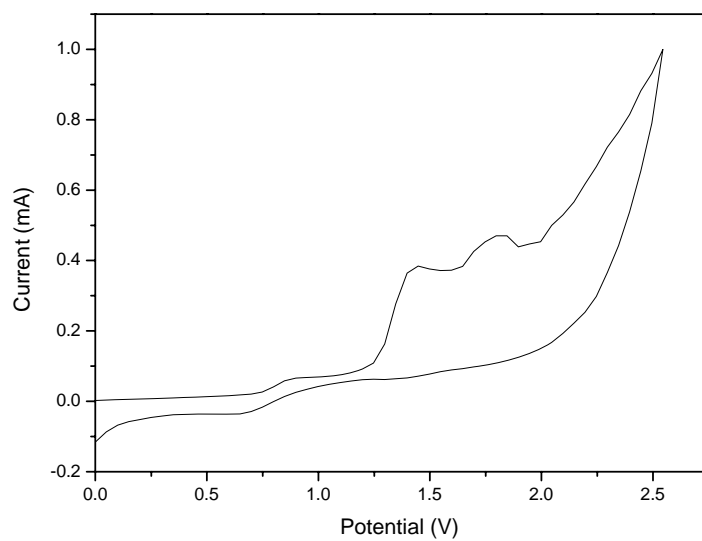


Fig. 4.55 Cyclic voltammetry curve of POSSP1

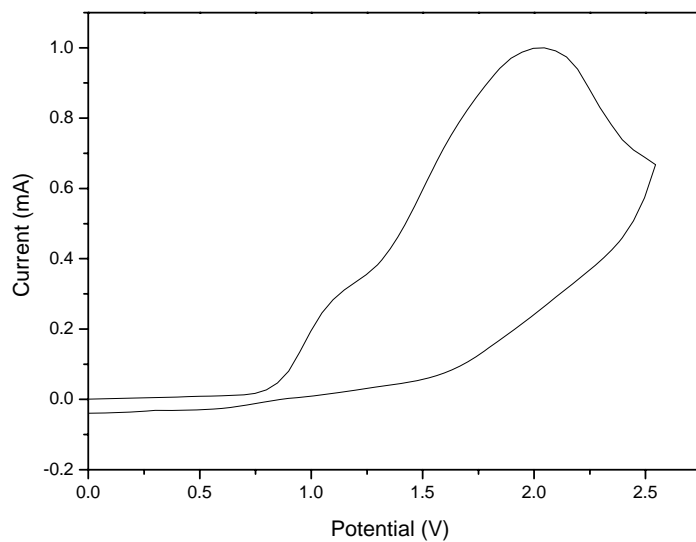


Fig. 4.56 Cyclic voltammetry curve of P2

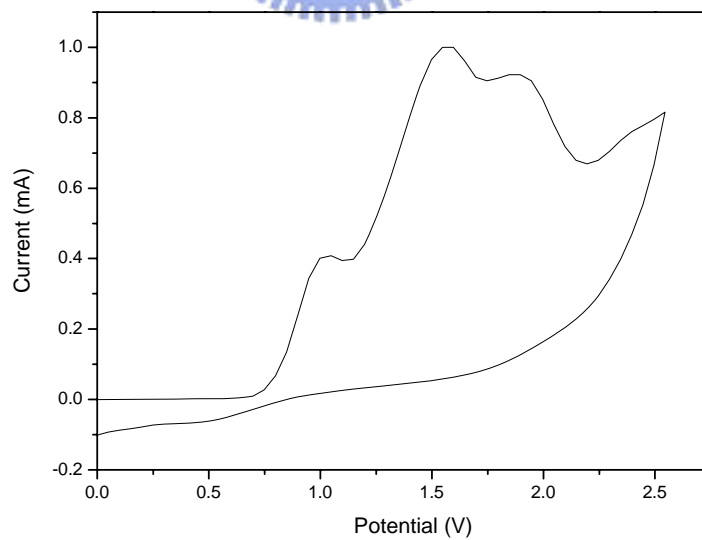


Fig. 4.57 Cyclic voltammetry curve of POSSP2

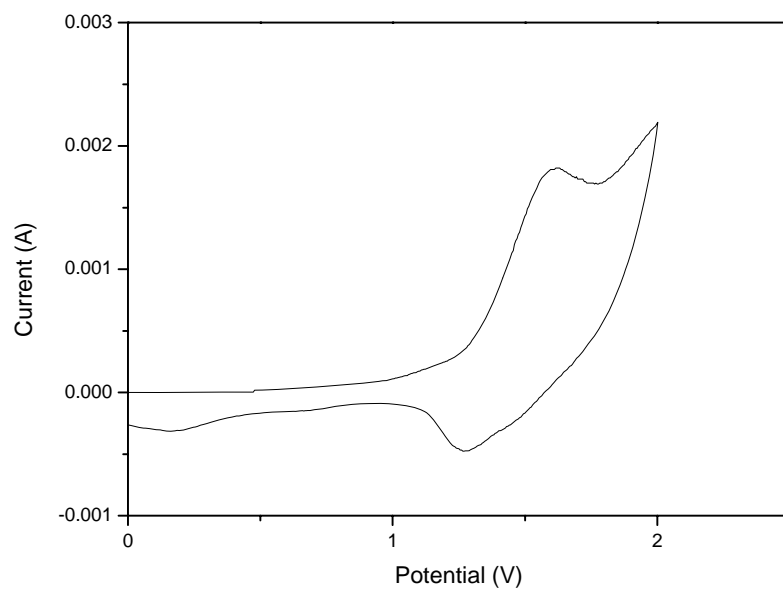


Fig. 4.58 Cyclic voltammetry curve of P3

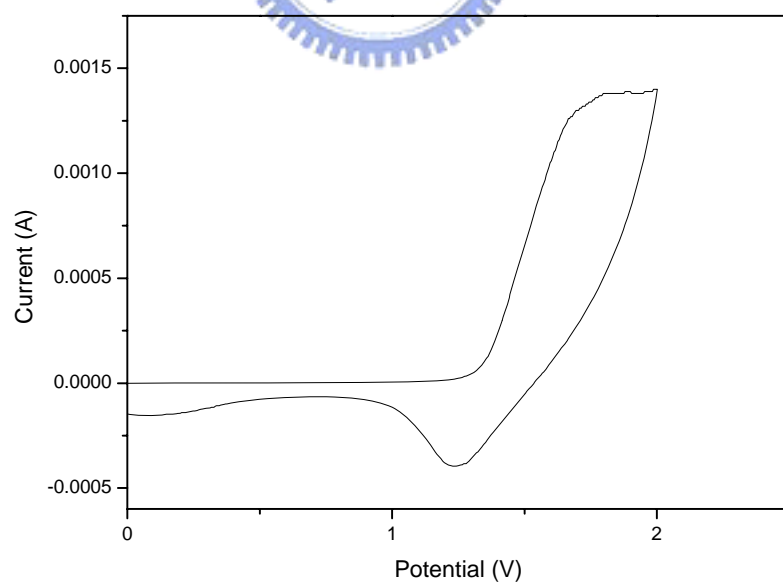


Fig. 4.59 Cyclic voltammetry curve of POSSP3

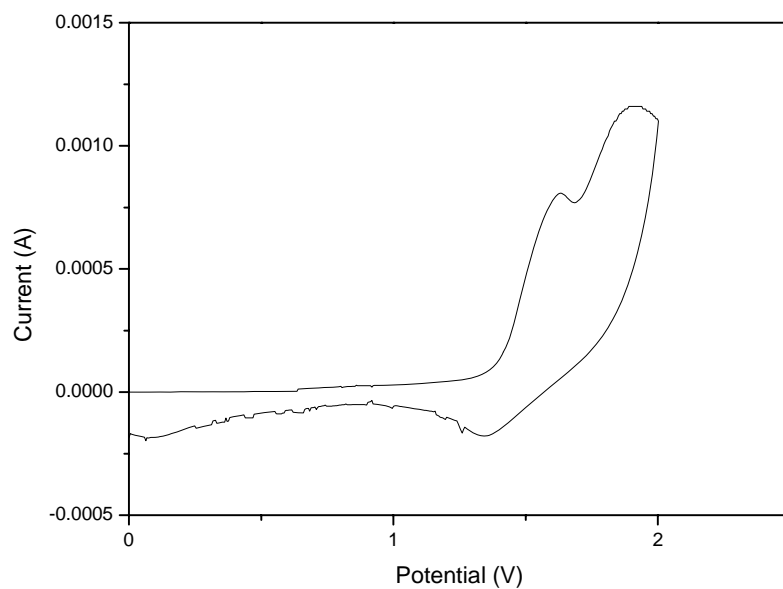


Fig. 4.60 Cyclic voltammetry curve of P4

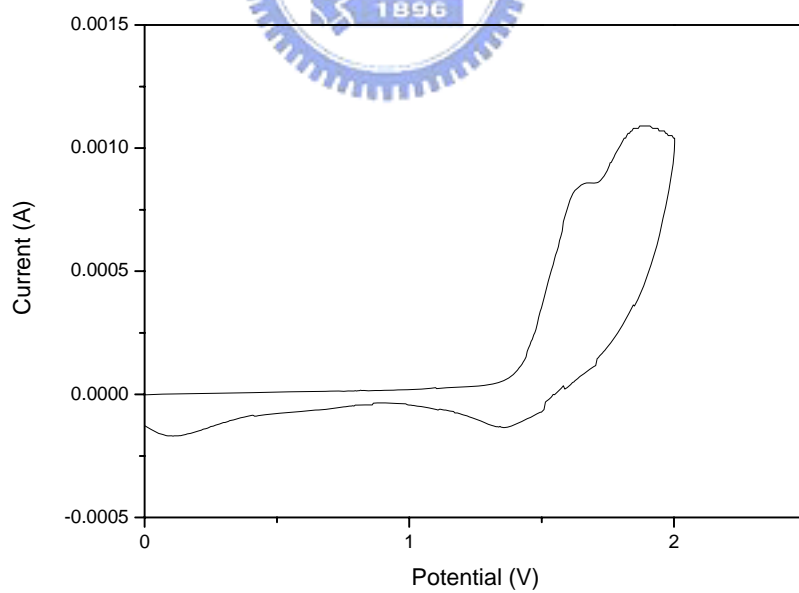


Fig. 4.61 Cyclic voltammetry curve of POSSP4

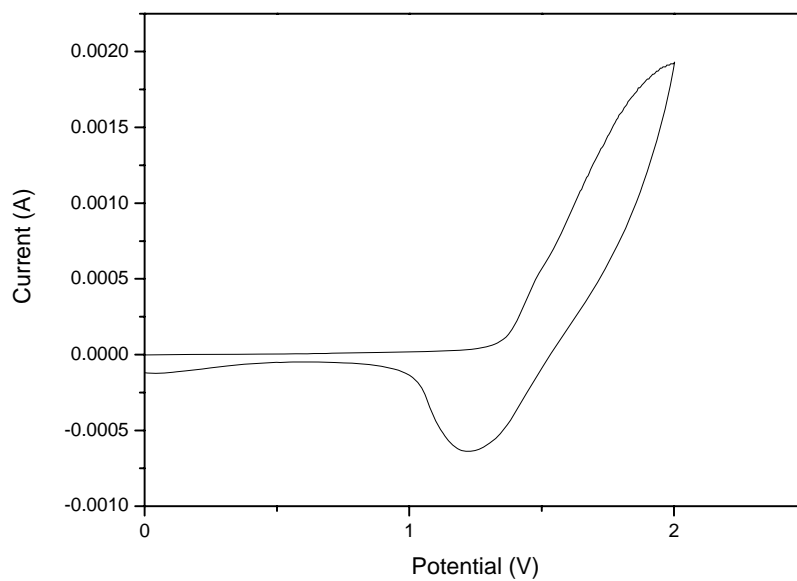


Fig. 4.62 Cyclic voltammetry curve of P5

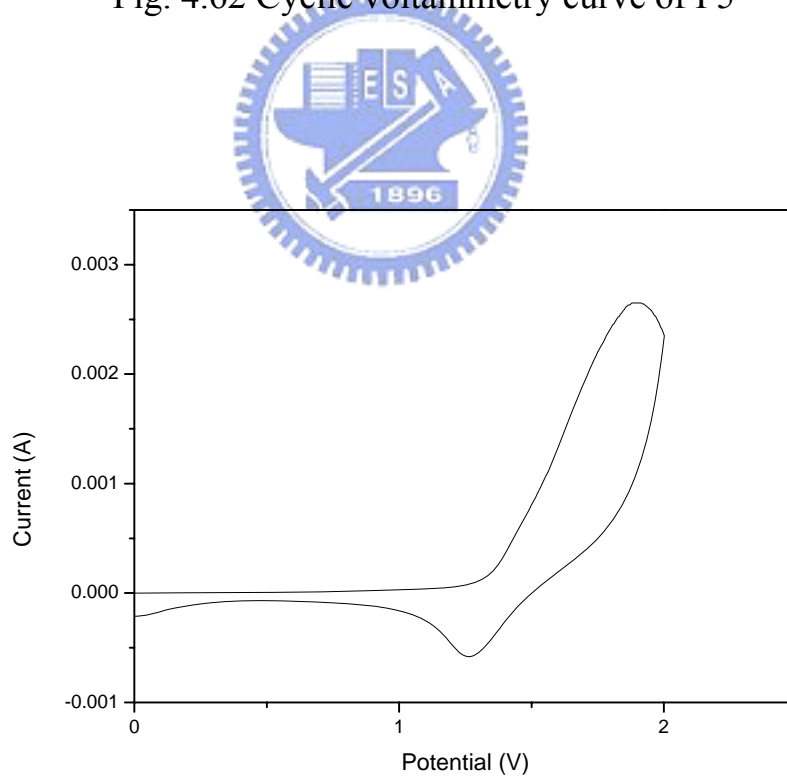


Fig. 4.63 Cyclic voltammetry curve of POSSP5

4.7 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

4.7.1 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 Ω /square 的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃，使用時並切割為 3 × 3 cm² 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：依照所需圖形，在 300 ~ 400 nm 波長紫外光曝光 30 秒。
- (3) 顯影：以 1% ~ 2% 重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50 °C 的濃鹽酸溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以 1% ~ 3% 重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

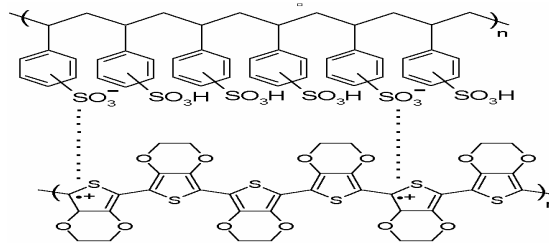
圖形化後的 ITO 玻璃，再經過以下的清洗步驟後，即可用來作為發光元件的基材。

Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H ₂ O	10 min
NaOH(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150°C	12 hr

Glass-cleaning process

4.7.2 發光元件的結構

高分子發光二極體元件多為 ITO/PEDOT/polymer/Cathode 的單層結構，其中 PEDOT 作為電洞傳輸層^[140]。Poly(dioxyethylene thienylene) (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，使元件性質得以提升。



PEDOT

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，於是我們另外蒸鍍了一層鋁金屬作為鈣陰極的保護層。

在發光材料的配置方面，選擇適當溶劑與適當濃度後，將溶液以 4.5 μm 的 Telfon 分子過濾板過濾後，以旋轉塗佈的方式成膜於 ITO 基材上，最後將基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，於真空度 9×10^{-7} torr 下，蒸鍍上 35/100 nm 的金屬 Ca/Al。

由於螢光材料與磷光材料在元件的製作上有不同需求，故以下將分螢光與磷光兩部份探討。

4.7.3 螢光星狀分子發光元件的結構與光電性質(POSS1 及 POSS2)

分別將 POSS1 ~ POSS2 直接以 1,2-二氯乙烷為溶劑配置成 15 mg/ml 的溶液，以旋轉塗佈方式製成元件 (Device I : ITO/PEDOT/POSSn/Ca/Al)。Device I 的亮度-電壓-效率圖如 Fig. 4.64~Fig. 4.65 所示。元件性質表現不佳的原因可以由其能階圖來解釋(Fig. 4.46)。由於 POSS1 及 POSS2 的 LUMO 與陰極之間的能階差太大，因此可能造成電子從陰極注入發光層的障礙。其數據則詳列於 Table 4.6 中。

基於此一因素，我們改良元件結構：將螢光星狀分子混入 PVK 及 PBD^[141](Device II : ITO/PEDOT/ POSSn : PVK : PBD/Ca/Al)。其中的 PVK 具電洞傳輸作用，而 PBD 則為電子傳輸材料，混入 PVK、PBD 的目的是希望使元件中載子的注入與傳遞能更趨平衡，並且導入 PVK 及 PBD 亦可作為 Host，發光分子於其中為 Guest，可有效的將 Host 的能量轉移至 Guest 上。Fig. 4.66~Fig. 4.69 為 Device II 亮度-電壓、效率-電壓圖。由圖可以推知將 POSS1~POSS2 分別混入 PVK:PBD 中，確實使得元件性質得以大幅提升，由原本近百的亮度(cd/m^2)可以增加至上千，而效率也提升至接近 1 cd/A 。

此外，隨著 PBD 比例的不同，元件的表現也有所差異。PBD 的比例過低時，電子的注入相對較少，電荷平衡的效果因而不顯著；但 PBD 的比例過高時，由於 PBD 屬於小分子，可能會產生結晶而造成元件的缺陷，使亮度反而降低。因此，不同發光材料有其最適當的 PBD 混合比例，對 POSS1 而言 PVK : PBD = 10:7 最為適當；而 POSS2 則為 10:8。分別將 POSS1 與 POSS2 於 Device II 的元件性質整理於 Table 4.7 中。

另一點值得注意的是，我們把沒有引入 POSS 結構的 C-1 ~ C-2 材料製作成相同條件之元件來比較，從 Fig. 4.70~Fig. 4.75 之元件表現圖來觀察，發覺引入 POSS 結構的 POSS1~POSS2 其元件亮度及效率都有較好的表現。這可能是因為引入 POSS 後，使得材料的熱穩定性及 T_g 上升，因而提升了元件的性質。

此外，分別比較發光單體與星狀分子之 EL 光譜。從光譜中可發現，不論是 POSS1 或是 POSS2，接上 POSS 皆呈現些微之藍位移，且其半高寬較

原本之發光單體來的窄。

Table 4.6 POSS1 ~ POSS2 於 Device I 的元件性質

Material	EL λ_{\max} (nm)	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	C.I.E. 1931(x,y)
POSS1	500	13	70.79	0.02	(0.27,0.45)
POSS2	496	7	115	0.07	(0.24,0.52)

(Device I : ITO/PEDOT/POSS n/Ca/Al)

Table 4.7 POSS1 ~ POSS2 , C-1~C-2 於 Device II 的元件性質

Material	EL λ_{\max} (nm)	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	C.I.E. 1931(x,y)
C-1	500	13	448	0.33	(0.20,0.40)
C-2	520	8	241	0.49	(0.28,0.57)
POSS1	476	8	1102	0.87	(0.17,0.33)
POSS2	496	8	1469	0.8	(0.22,0.49)

(Device II : ITO/PEDOT/POSS n : PVK : PBD/Ca/Al)

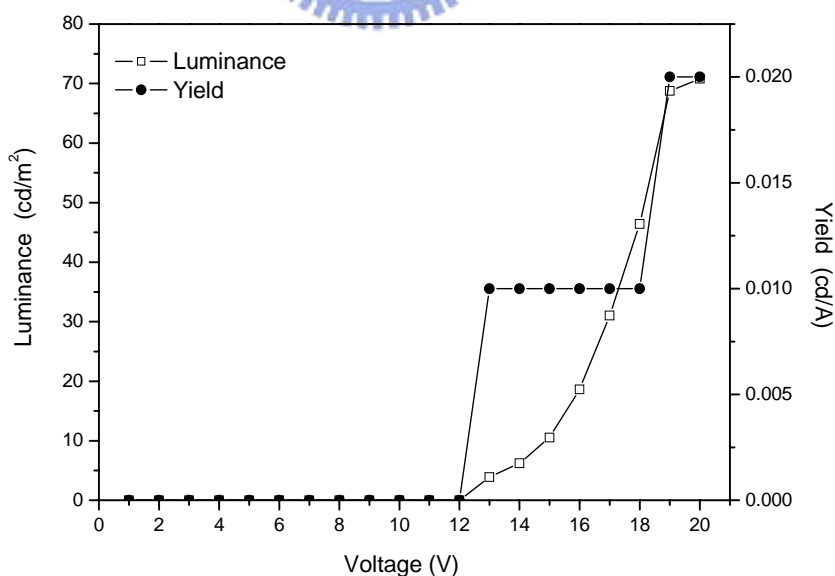


Fig. 4.64 L-V-Yield curve for the device ITO/PEDOT/POSS1/Ca/Al

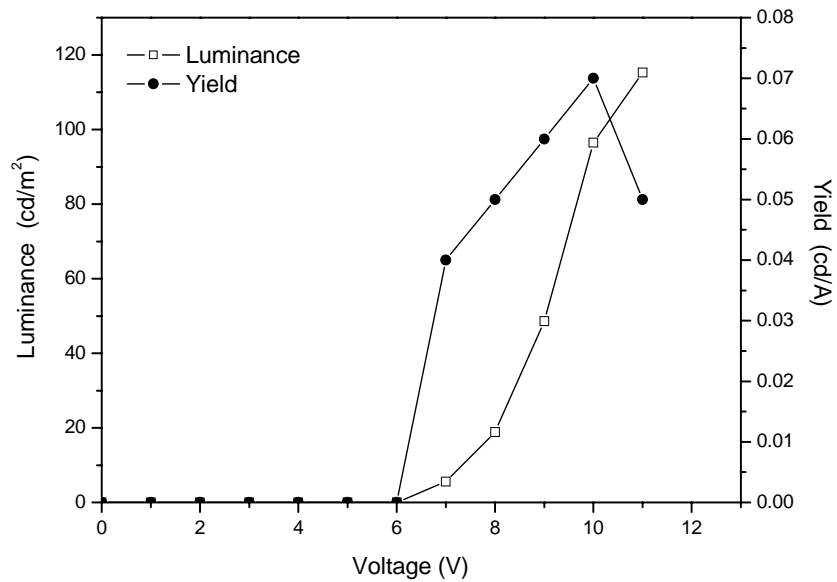


Fig. 4.65 L-V-Yield curve for the device ITO/PEDOT/POSS2/Ca/Al

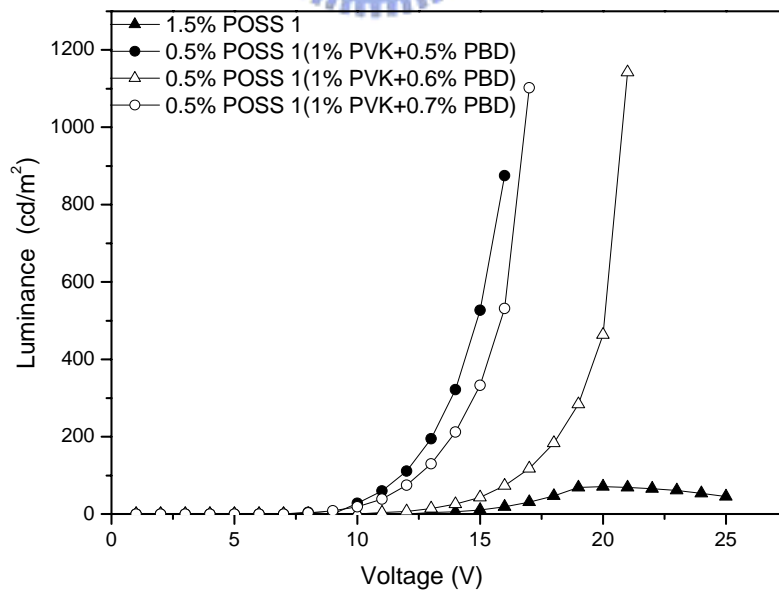


Fig. 4.66 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS1:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD

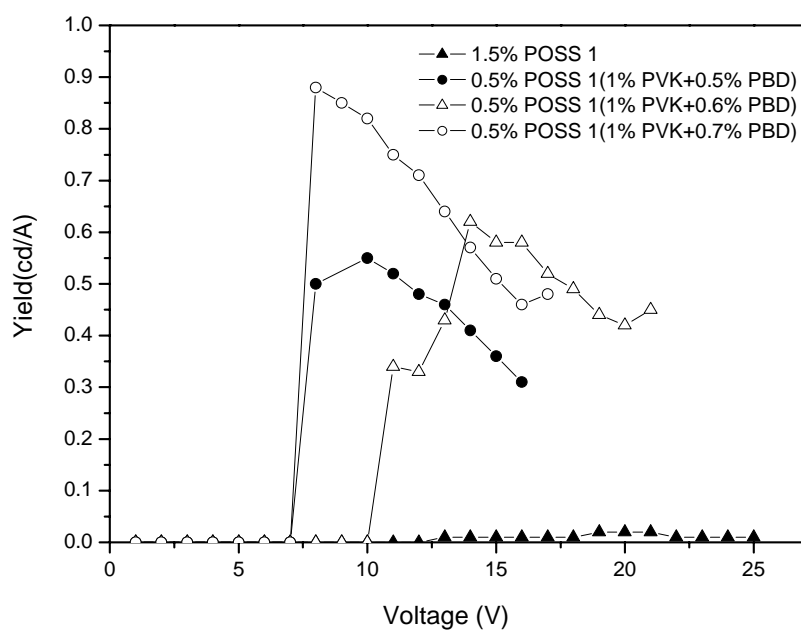


Fig. 4.67 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS1:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD

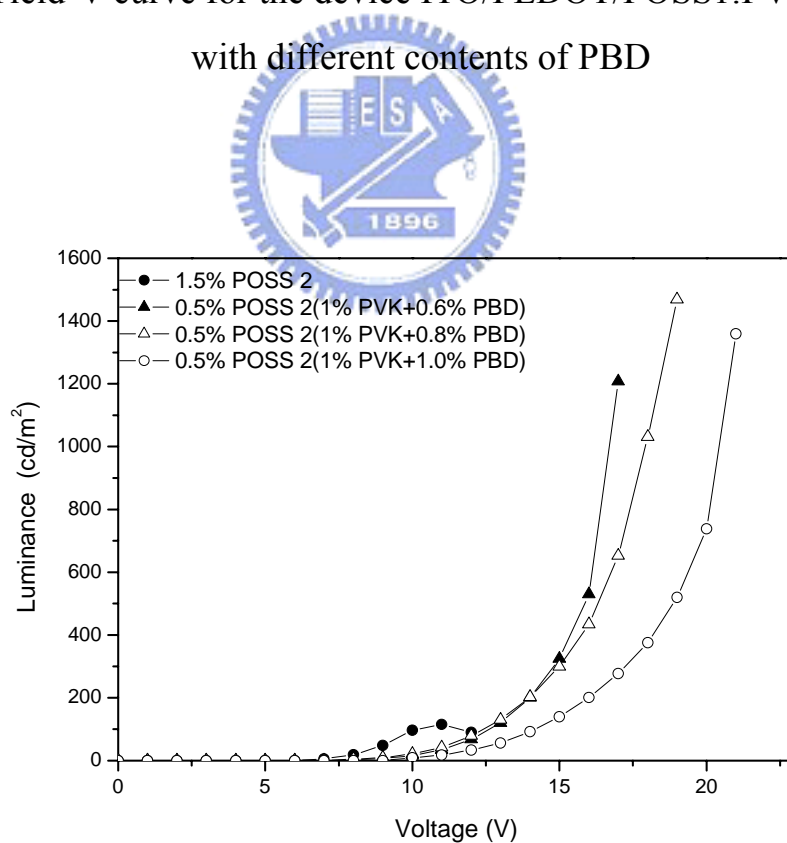


Fig. 4.68 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS2:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD

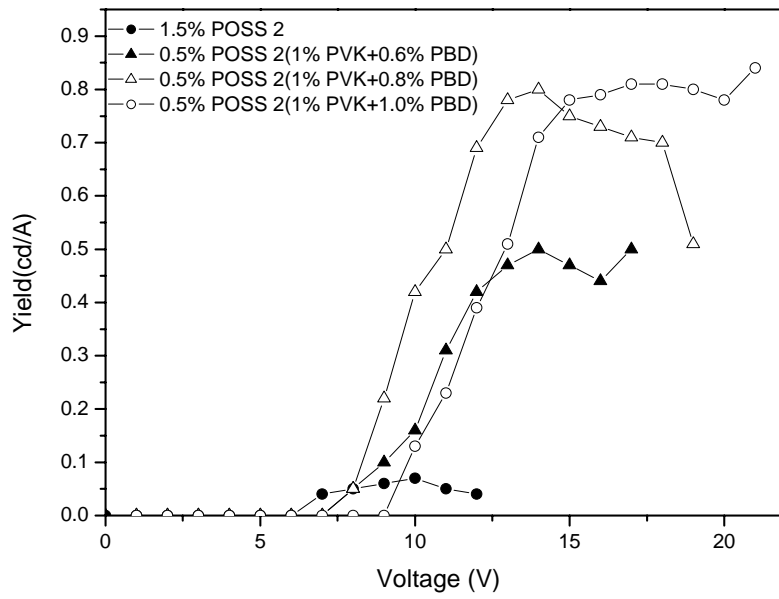


Fig. 4.69 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS2:PVK:PBD/Ca/Al with different contents of PBD

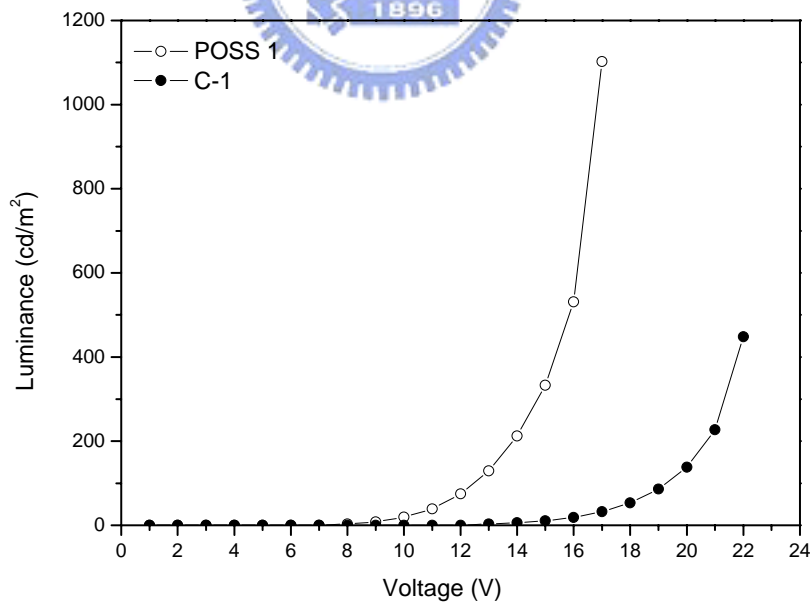


Fig. 4.70 L-V curve for the device C-1 and POSS1

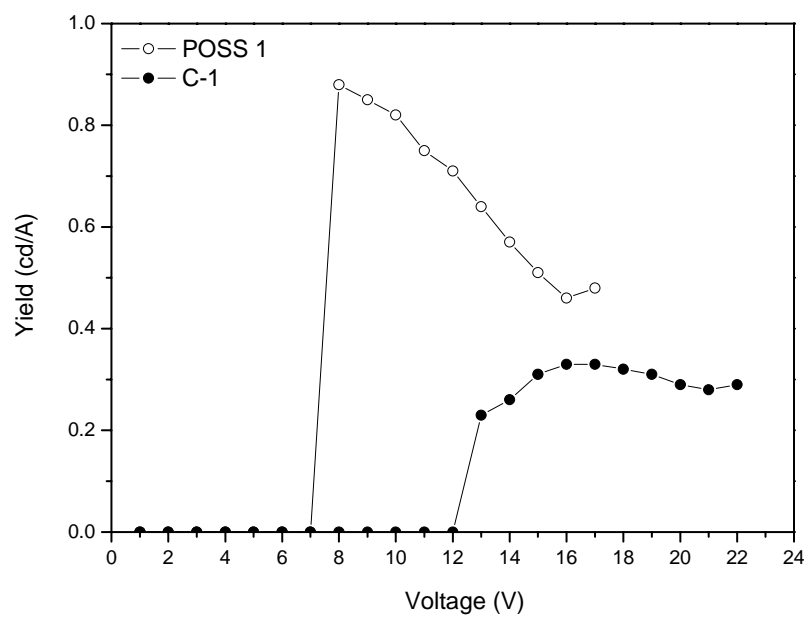


Fig. 4.71 Yield-V curve for the device C-1 and POSS1

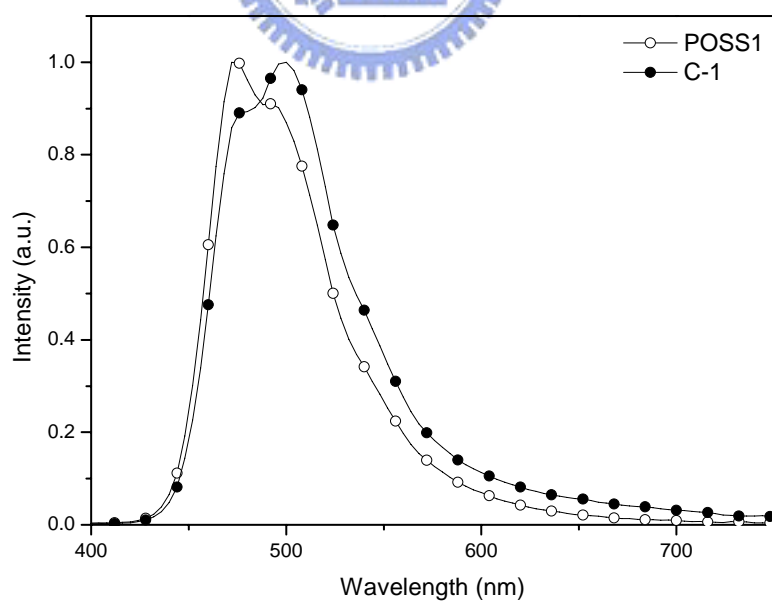


Fig. 4.72 EL curves of C-1 and POSS1

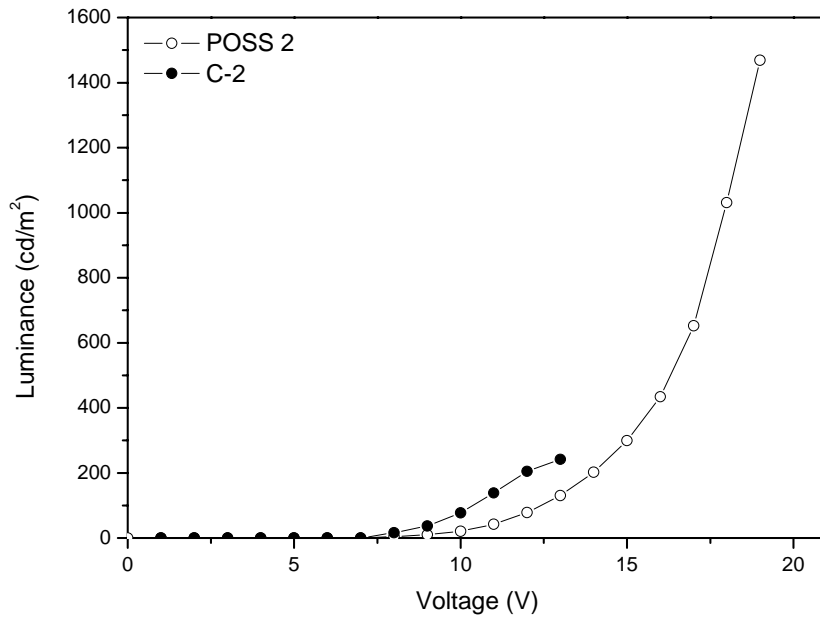


Fig. 4.73 L-V curve for the device C-2 and POSS2

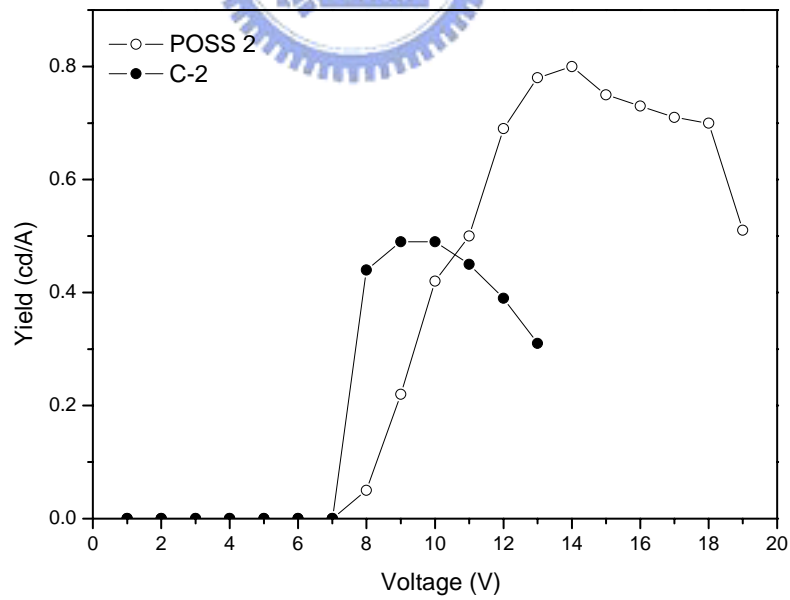


Fig. 4.74 Yield-V curve for the device C-2 and POSS2

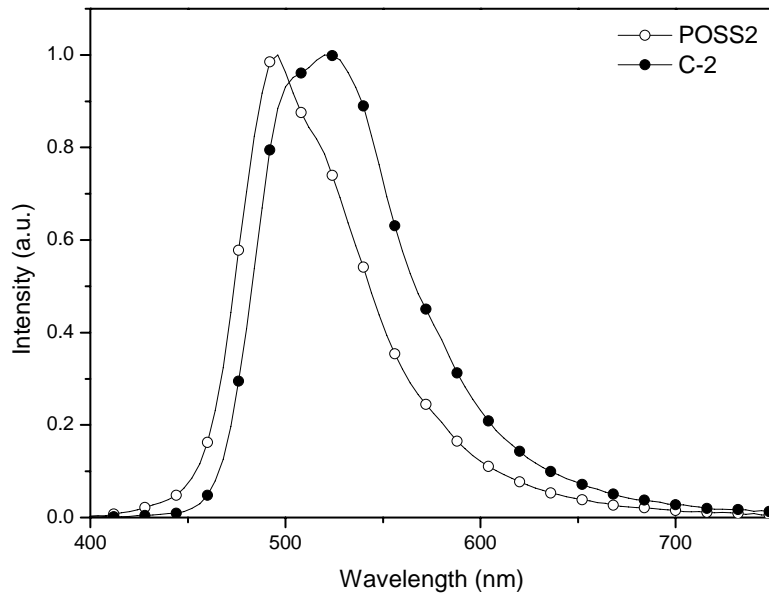


Fig. 4.75 EL curves of C-2 and POSS2

4.7.4 磷光星狀分子發光元件的結構與光電性質(POSS3)

對於可蒸鍍的磷光錯合物來說，由於容易有濃度淬滅(concentration quenching)的情形產生，因此磷光錯合物都是以少量摻雜至主發光體(host)中。其中，最常被磷光物質所使用的主體(host)為CBP(4,4-N,N'-dicarbazole-biphenyl)^[21]。

由於以 POSS 為中心核的星狀分子可以以旋轉塗佈的方式製成 PLED 元件，所以對於磷光星狀分子 POSS3 材料的元件研究，我們便直接將其摻混入小分子 CBP 中製成元件，元件結構為 Device I：ITO/PEDOT/POSS3：CBP/Ca/Al。其中磷光物質摻混的多寡，往往對元件的表現有很大的影響性：摻雜的百分比太少時，由主體至客體的能量傳送(energy transfer)將不完全；摻雜的百分比太多又會造成濃度淬滅的情形產生。Fig. 4.76~Fig. 4.77 即為不同濃度及比例下之元件性質比較：由此發現，16 mg/ml 濃度下摻混 18 wt%的 POSS3 於 CBP 主體中，可以達到最好的元件效果。此外，從圖中亦可發現，在相同摻混比例下，改變不同之 CBP 的濃度條件也會影響元件

性質。其元件性質整理於 Table 4.8 中。

Table 4.8 POSS 3 於不同濃度及比例下的元件性質比較

Material	EL λ_{\max} (nm)	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	C.I.E. 1931(x,y)
8mg/ml 10wt%	524	7	441	0.23	(0.33,0.61)
12mg/ml 14wt%	524	9	828	0.68	(0.34,0.62)
12mg/ml 18wt%	524	10	497	0.46	(0.33,0.62)
14mg/ml 18wt%	524	13	465	0.81	(0.34,0.62)
16mg/ml 18wt%	524	12	1008	1.04	(0.34,0.61)
20mg/ml 22wt%	540	17	225	0.30	(0.38,0.59)

(Device I : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al)

同樣地，我們將發光單體與星狀分子製成相同條件的元件並作比較，此處所選用之條件為之前所使用之 16 mg/ml 濃度下摻混 18 wt% 的 POSS3 於 CBP 主體中，如 Fig. 4.78~Fig. 4.80 及 Table 4.9 所示。結果發現，沒有 POSS 做為中心核的磷光物 C-3，其亮度較星狀分子的降低許多，這是由於元件結構是以 CBP 小分子為主體(host)，以旋轉塗佈的方式做成元件，所以若沒有一定程度的成膜性，將大大降低元件的表現。因此，我們可以推論，以 POSS 為中心核所形成的星狀分子結構的確能有助於成膜性的改善。

Table 4.9 POSS3 與 C-3 於 Device I 結構的元件性質比較

Device I	EL λ_{\max} (nm)	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	C.I.E. 1931(x,y)
POSS3	524	12	1008	1.04	(0.34,0.61)
C-3	526	9	285	0.99	(0.32,0.62)

(Device I : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al)

除了 Device I : ITO/PEDOT/POSS3 : CBP/Ca/Al 的結構外，我們也針對陰極做些微改變。分別探討 Ca(35 nm)/Al(100 nm)、LiF(3 nm)/Al(100 nm) 及 LiF(0.4 nm)/Ca(15 nm)/Al(100 nm) 等三種陰極結構，如 Fig. 4.81~Fig. 4.82 及 Table 4.10 所示。結果發現，以 LiF/Ca/Al 結構為陰極之亮度及效率最高。這是因為引入 LiF 層可以修飾陰極與有機層的介面，使電子更容易由陰極注入至發光層中^[142]。

Table 4.10 POSS3 : CBP 於不同陰極結構的元件性質比較

POSS3	EL λ_{\max} (nm)	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	C.I.E. 1931(x,y)
Device I	524	12	1008	1.04	(0.34,0.61)
Device II	524	13	642	0.97	(0.33,0.62)
Device III	524	9	1458	1.62	(0.33,0.62)

(Device I : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/Ca/Al)

(Device II : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/LiF/Al)

(Device III : ITO/PEDOT/POSS 3 : CBP/LiF/Ca/Al)

由於磷光的三重激發態生命期很長，三重態激子的擴散範圍較單重態電子大上許多，為了提高元件效率，文獻的探討中會在元件結構中加入電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)以阻擋激子的擴散，將三重態激子限制於發光層中。所以我們另外將元件引入 TPBI (1,3,5-tris(2-N-phenylbenzimidazolyl)benzene)做為電洞阻擋層^[143]，觀察其影響的效應 (Device IV : ITO/PEDOT/POSS3 : CBP:TPBI/LiF/Al)。由 Fig.4.83~Fig.4.84 及 Table 4.11 可以看出，加入 TPBI 後元件亮度些微地上升，而效率卻大幅的改善。由此可知，TPBI 確實可以阻擋電洞的移動，激子侷限在發光層中而使放光效率得以提升。其中，以 50 % 的 TPBI 比例的元件性質最佳。

綜合以上對 POSS3 的元件研究，於 Device I：ITO/PEDOT/POSS3：CBP/LiF/Ca/Al 下，最大亮度為 1458 cd/m²，最大效率為 1.62 cd/A；混入 TPBI 後(ITO/PEDOT/POSS 3：CBP:TPBI/LiF/Al)，最大效率可達 3.99 cd/A。

Table 4.11 POSS3：CBP 於不同 TPBI %下之元件性質比較

POSS3	EL λ_{\max} (nm)	V _{turn on} (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	C.I.E. 1931(x,y)
0 %TPBI	524	13	642	0.97	(0.33,0.62)
25%TPBI	524	14	1148	3.10	(0.33,0.62)
50%TPBI	524	13	1172	3.99	(0.33,0.62)
75%TPBI	524	13	1246	3.16	(0.33,0.62)
100%TPBI	524	12	741	2.08	(0.33,0.62)

(Device IV：ITO/PEDOT/POSS 3：CBP：TPBI/LiF/Al)

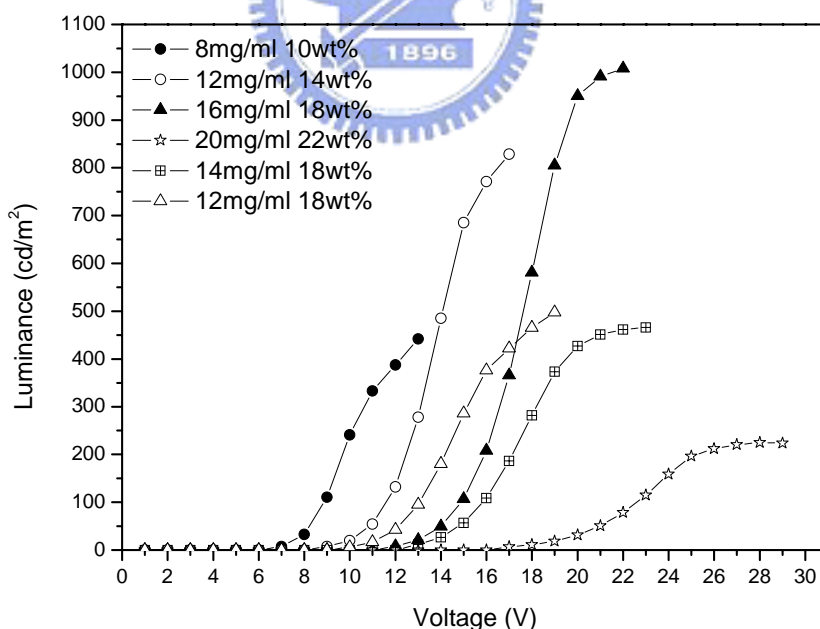


Fig. 4.76 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Ca/Al with different concentration and wt%.

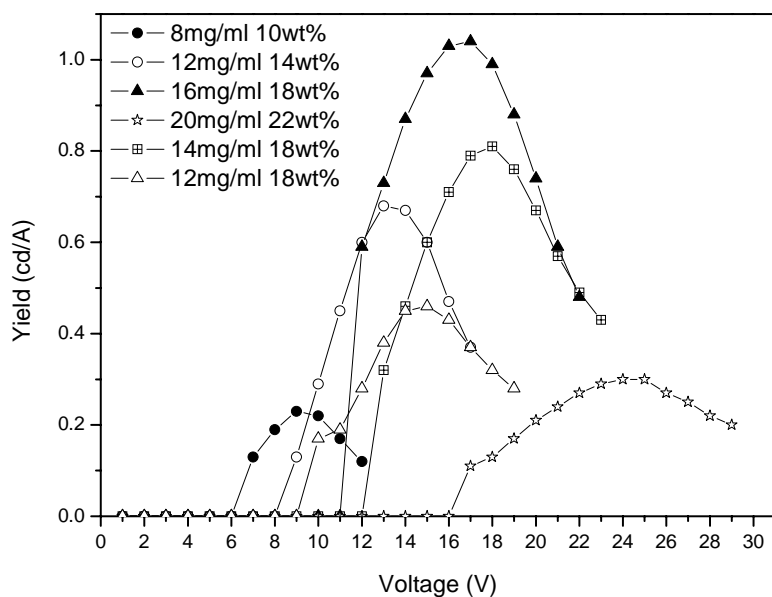


Fig. 4.77 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Ca/Al with different concentration and wt%.

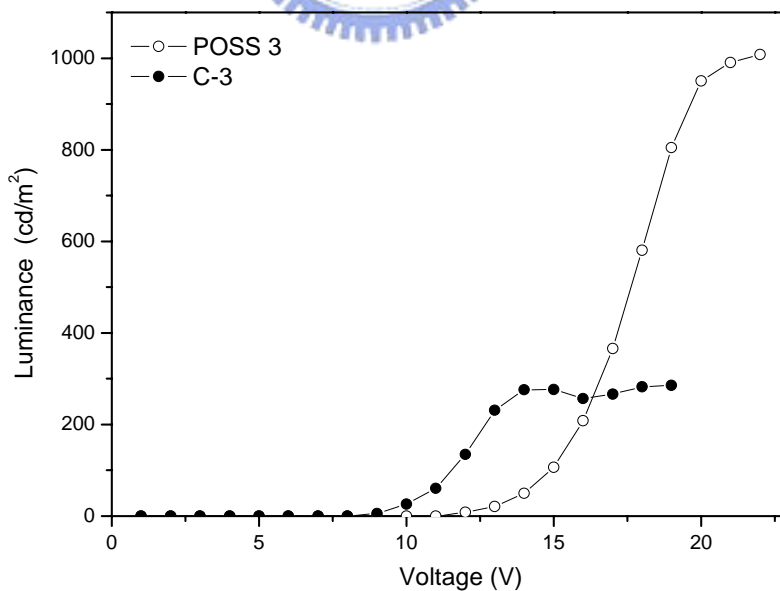


Fig. 4.78 L-V curve for the device C-3 and POSS 3

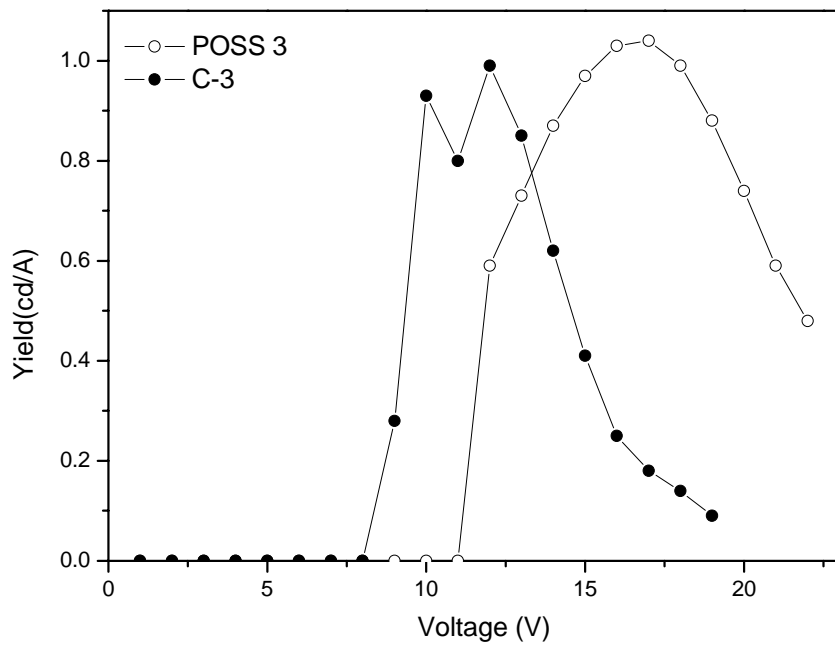


Fig. 4.79 Yield-V curve for the device C-3 and POSS 3

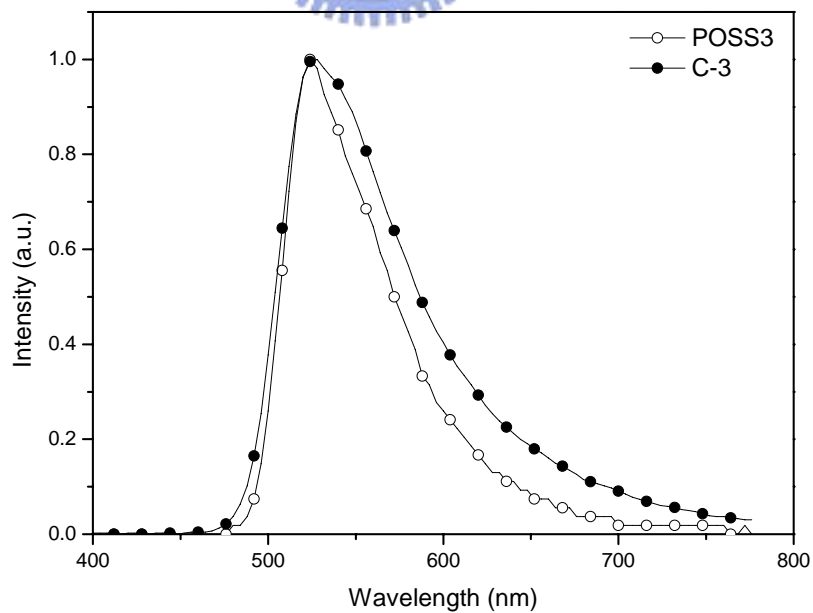
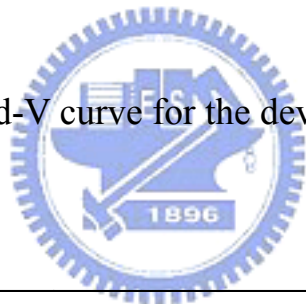


Fig. 4.80 EL curves of C-3 and POSS3

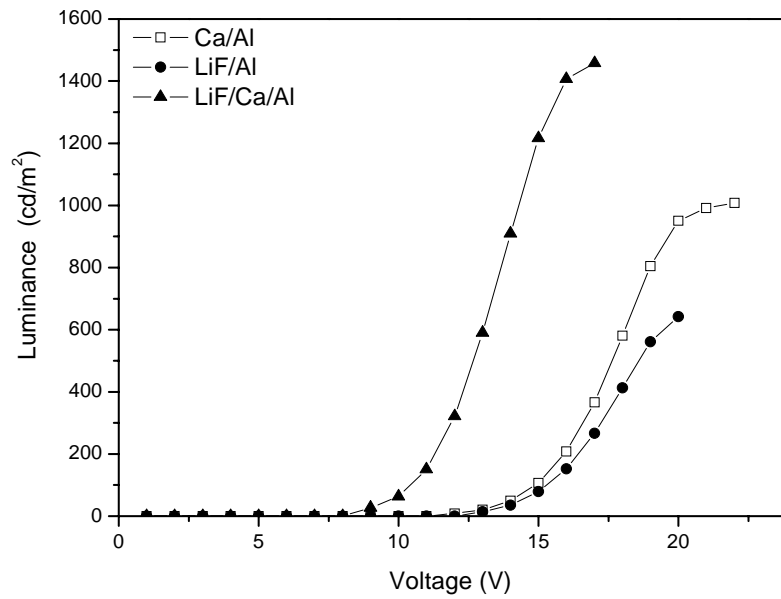


Fig. 4.81 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Cathode with different Cathodes

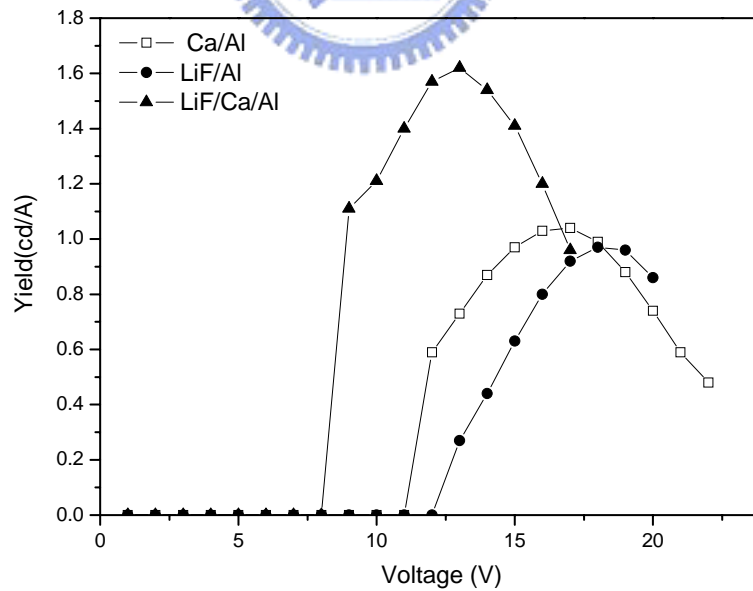


Fig. 4.82 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP/Cathode with different Cathodes

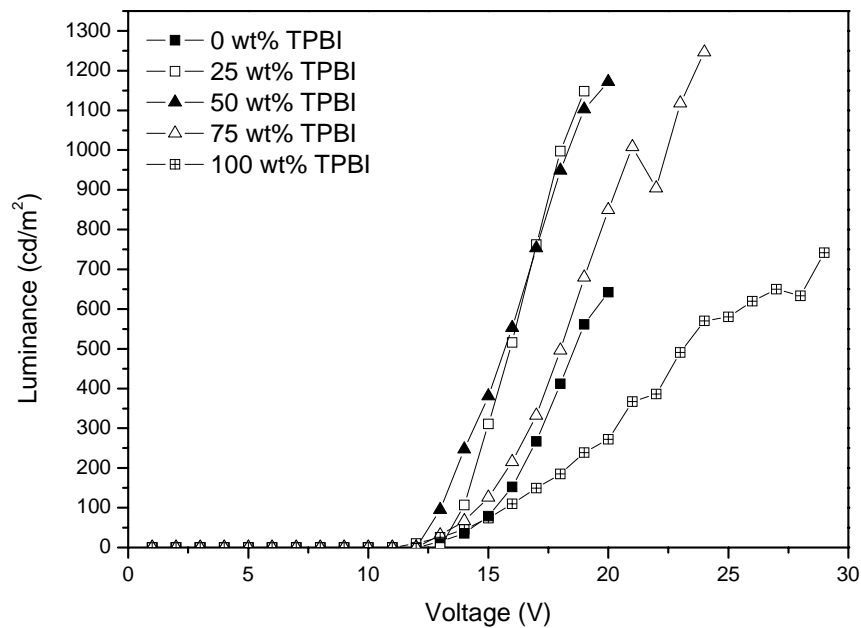


Fig. 4.83 L-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/Cathode with different TPBI wt%

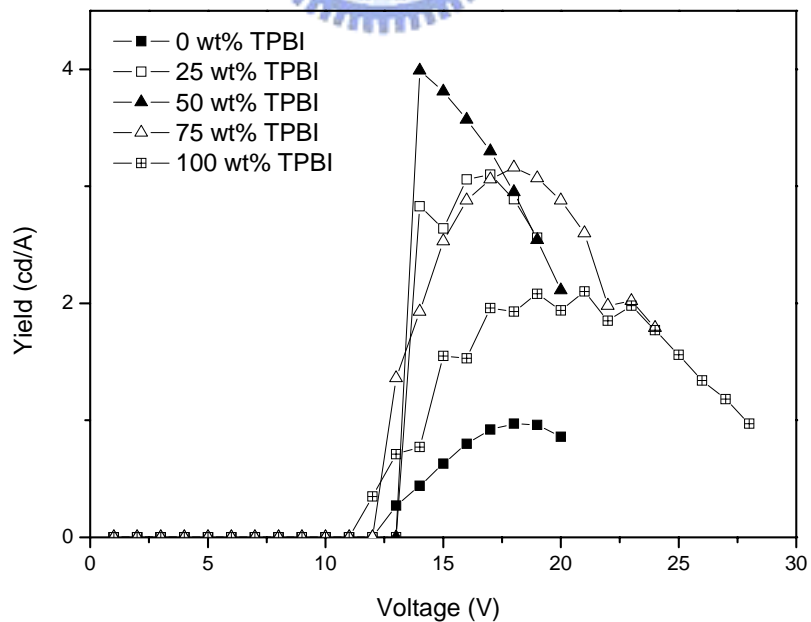
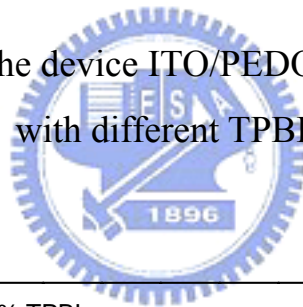


Fig. 4.84 Yield-V curve for the device ITO/PEDOT/POSS 3:CBP:TPBI/Cathode with different TPBI wt%

4.7.5 高分子星狀分子發光元件的結構與光電性質 (POSSP1~POSSP5)

分別將 POSSP1~POSSP5 直接以甲苯 (toluene) 為溶劑配置成 5 mg/ml 的溶液，以旋轉塗佈方式製成元件 (ITO/PEDOT/POSSPn/Ca/Al)，由於此處只討論導入 POSS 分子後之影響，故並無混入任何具電子傳輸效果及電洞傳輸效果之小分子以增進元件效率。Table 4.11 則為 POSSP1~POSSP5，P1~P5 之元件性質數據表。

Fig. 4.85~Fig. 4.87 為 P1 及 POSSP1 之元件表現，從圖中可發現 POSSP1 之亮度及效率表現皆較 P1 來得高，其最大亮度有 927 cd/m^2 ，最大效率有 1.2 cd/A 。造成元件亮度及效率提昇之主因，主要是由於熱穩定性之增加，元件在操作時所產生之 defect 減少，造成電子及電洞結合後，其所產生之 exciton 不易被 defect 所吸收，使得亮度及效率皆有所增加。而觀察其 EL 放光圖譜，除了 P1 之半高寬較 POSSP1 來的寬一些外，並沒有太大之改變。

Fig. 4.88~Fig. 4.90 為 P2 及 POSSP2 之元件表現，POSSP2 之亮度及效率皆較 P2 來得高，最大亮度有 1458 cd/m^2 ，最大效率有 0.15 cd/A 。從 EL 放光圖譜中，可以發現 POSSP2 之半高寬相較於 P2，有減小之趨勢。

Fig. 4.91~Fig. 4.93 為 P3 及 POSSP3 之元件表現，在相同電壓下，POSS-P3 的發光亮度均比 P3 還大，且在 15V 時，P3 有最大亮度 719 cd/m^2 而 POSS-P3 之最大亮度為 1580 cd/m^2 ，為 P3 的 2 倍。而觀測其最大亮度下之 EL 放光圖譜，可以發現 P3 之半高寬較 POSSP3 來得寬，且其在 650nm 處亦開始產生一小段肩帶。此處亦可跟 FT-IR 及迴火實驗之數據相互印證。

Fig. 4.94~Fig 4.96 為 P4 及 POSSP4 之元件表現，同樣亦可觀測到，隨著導入 POSS，其亮度及效率皆有所提昇。其亮度由 2568 cd/m^2 提升至 3274 cd/m^2 。觀察其 EL 放光圖譜，除了 P4 之半高寬較 POSSP4 來的寬一些外，並沒有太大之改變。

Fig. 4.97~Fig. 4.99 為 P5 及 POSSP5 之元件表現，其亮度由 642 cd/m^2 提升至 1263 cd/m^2 。而其 EL 放光圖譜中，可觀測到 P5 在高電壓時，其半高寬明顯增加，而 POSSP5 之半高寬仍維持原本之數值。

從元件的效果可知，以 POSS 為中心核的星狀結構，在 PPV 系列部份，其亮度及效率皆有所提昇，主要是由於熱穩定性之增加，元件在操作時所產生之 defect 減少，造成電子及電洞結合後，其所產生之 exciton 不易被 defect 所吸收，使得亮度及效率皆有所增加。在 PF 系列部份，無論在藍光，綠光和紅光高分子材料均較優於其直鏈形的高分子材料，主要是導入的 POSS 基團減少了高分子的堆疊，避免 excimers 的形成，並降低了 keto defect 的產生，使元件無論亮度和效率均提升。

Table 4.11 POSSP1 ~ POSSP5，P1~P5 之元件性質

polymer	EL λ_{\max} (nm)	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m ²)	Yield (Max)(cd/A)	C.I.E. 1931(x,y)
P1	504	8	352	0.14	(0.26,0.6)
POSSP1	504	8	927	1.2	(0.27,0.6)
P2	576	5	1026	0.08	(0.53,0.47)
POSSP2	576	4	1458	0.15	(0.54,0.46)
P3	448	10	719	0.27	(0.192,0.209)
POSSP3	448	10	1580	0.28	(0.198,0.199)
P4	540	5	2568	0.99	(0.386,0.568)
POSSP4	540	5	3274	1.14	(0.385,0.571)
P5	656(700)	7	642	0.13	(0.679,0.32)
POSSP5	652	6	1263	0.24	(0.678,0.319)

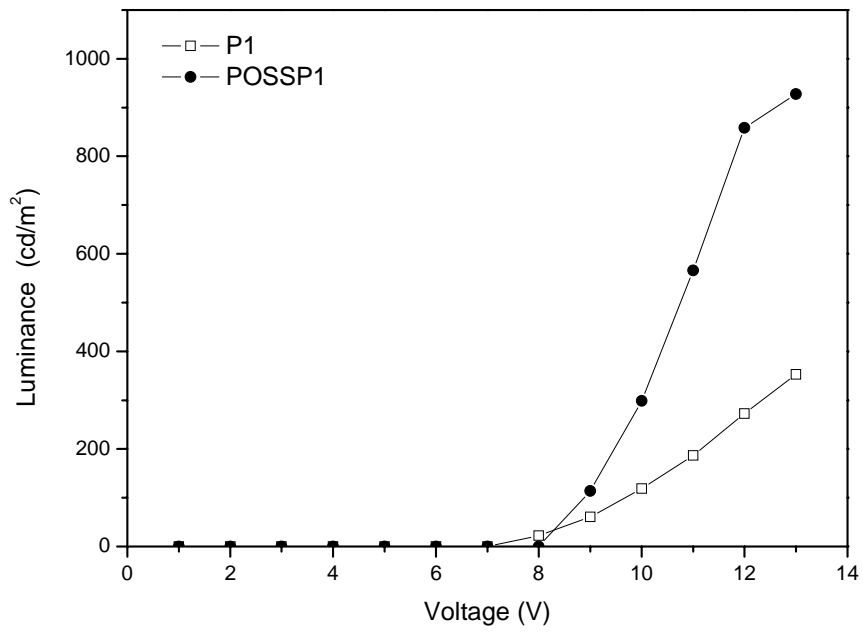


Fig. 4.85 L-V curve for the devices of POSSP1 and P1

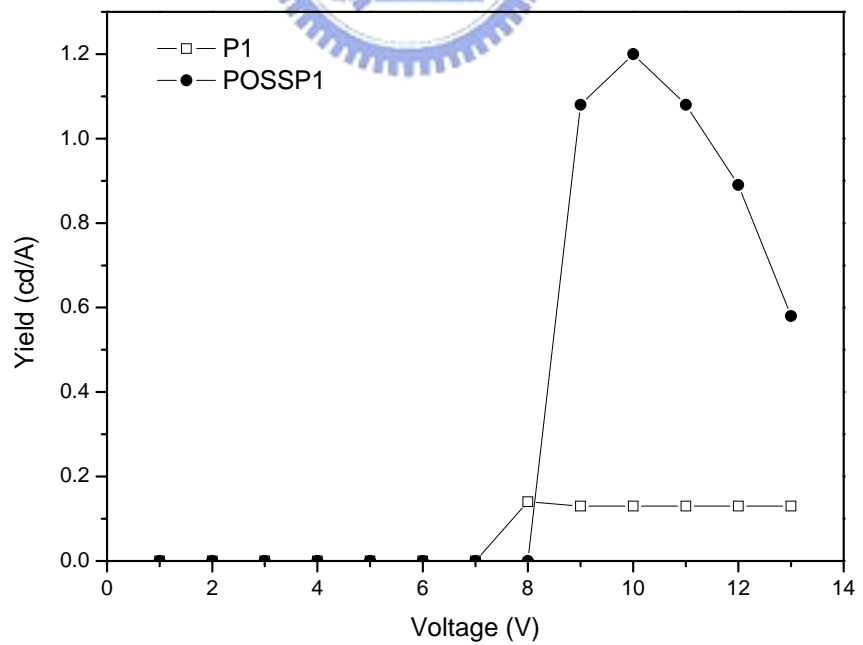


Fig. 4.86 Yield-V curve for the devices of POSSP1 and P1

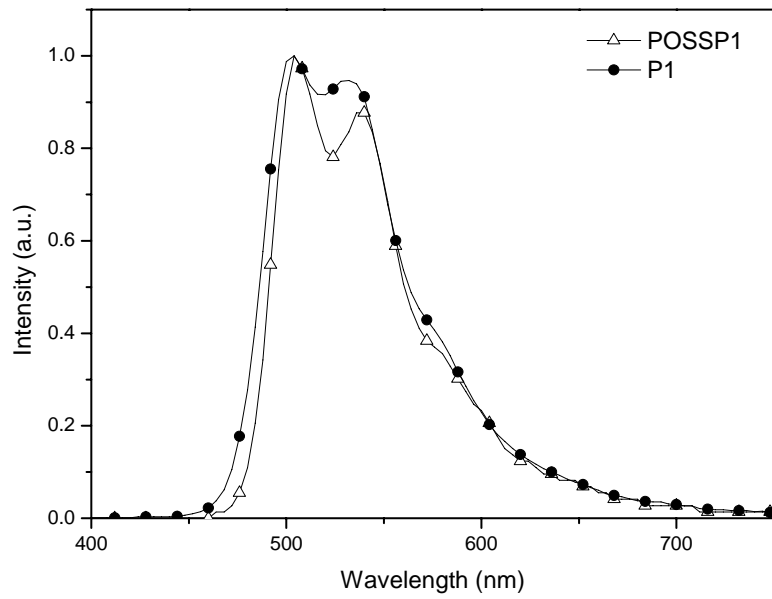


Fig. 4.87 EL spectrum for the devices of POSSP1 and P1

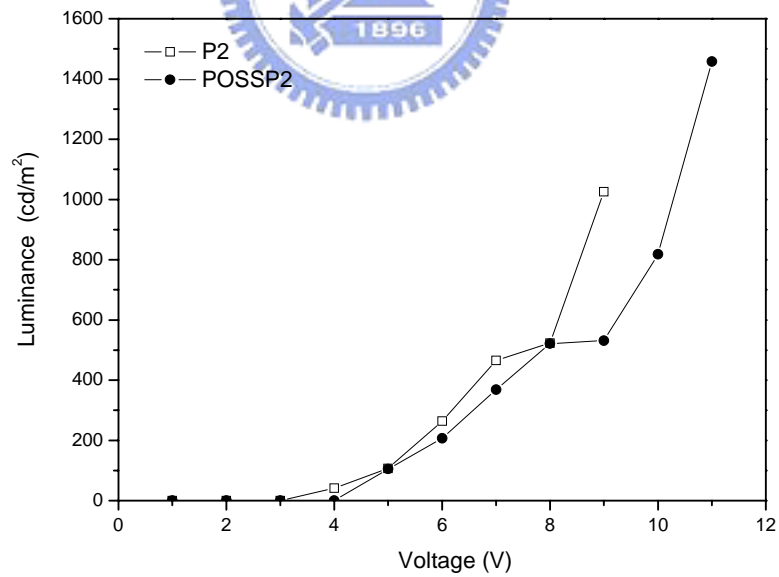


Fig. 4.88 L-V curve for the devices of POSSP2 and P2

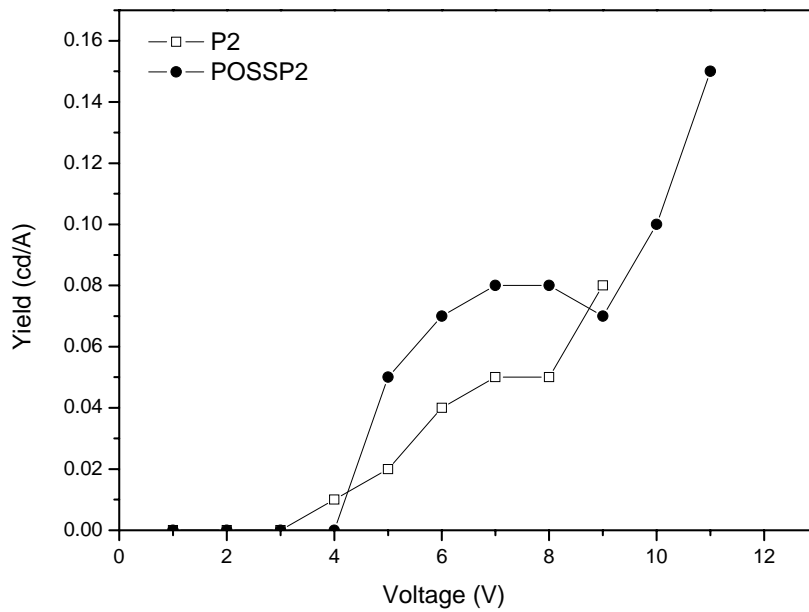


Fig. 4.89 Yield-V curve for the device of POSSP2 and P2

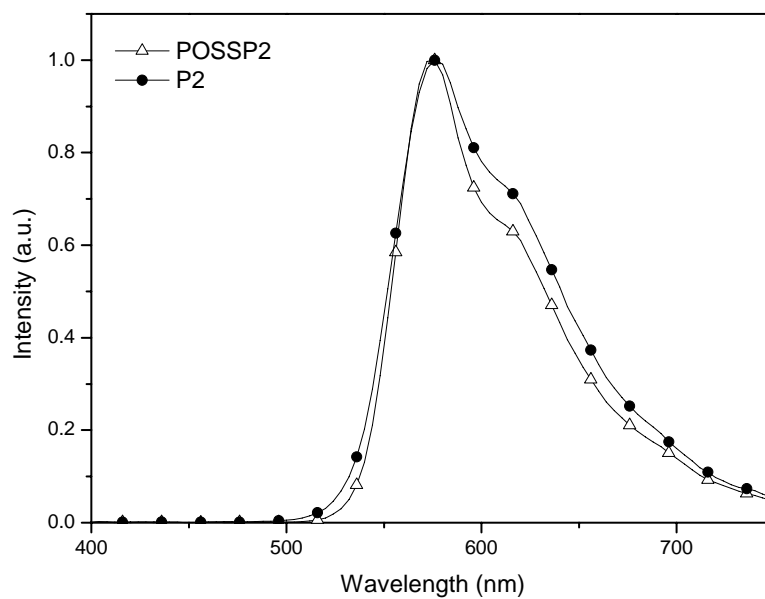


Fig. 4.90 EL spectrum for the device of POSSP2 and P2

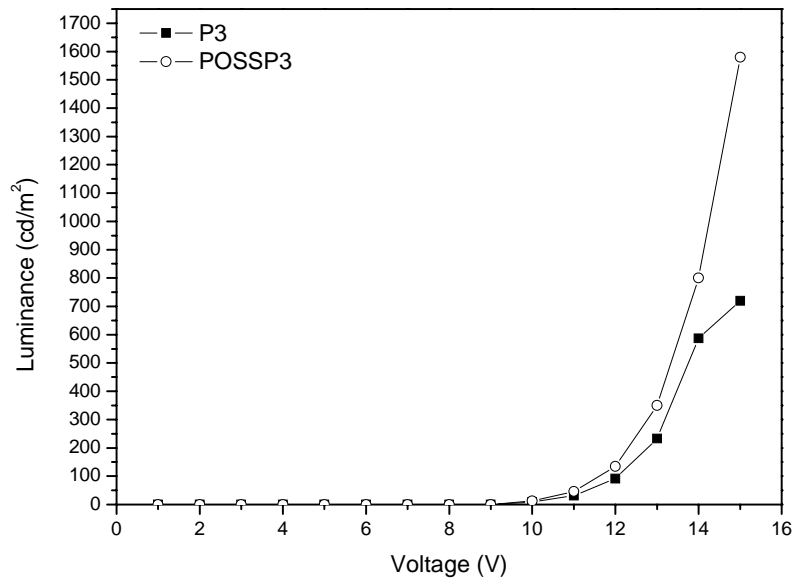


Fig. 4.91 L-V curve for the devices of POSSP3 and P3

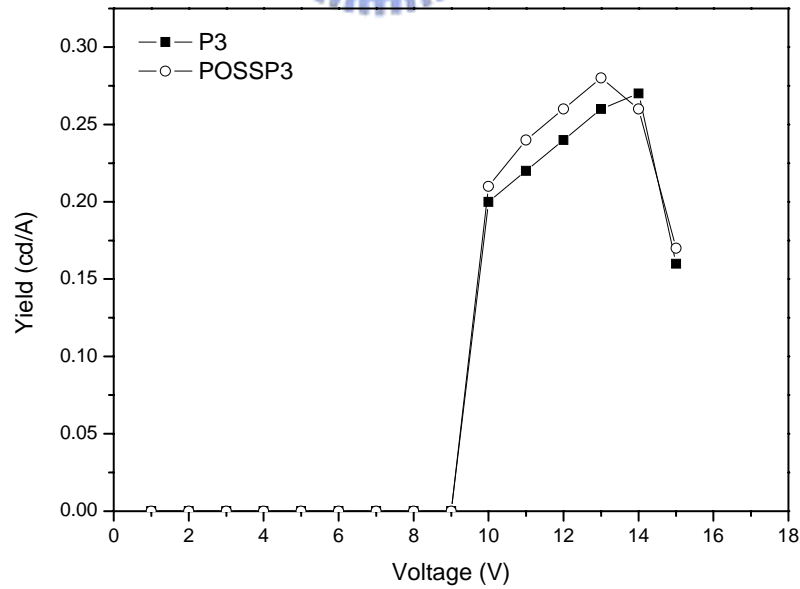
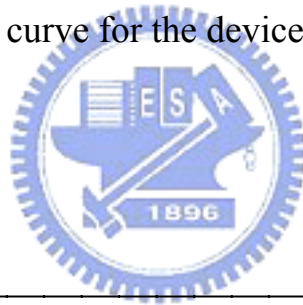


Fig. 4.92 Yield-V curve for the device of POSSP3 and P3

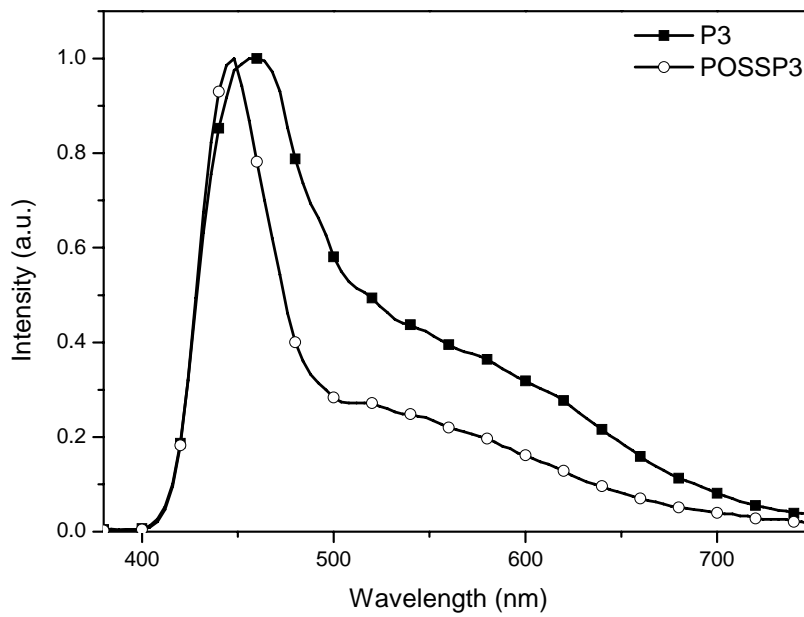


Fig. 4.93 EL spectrum for the device of POSSP3 and P3

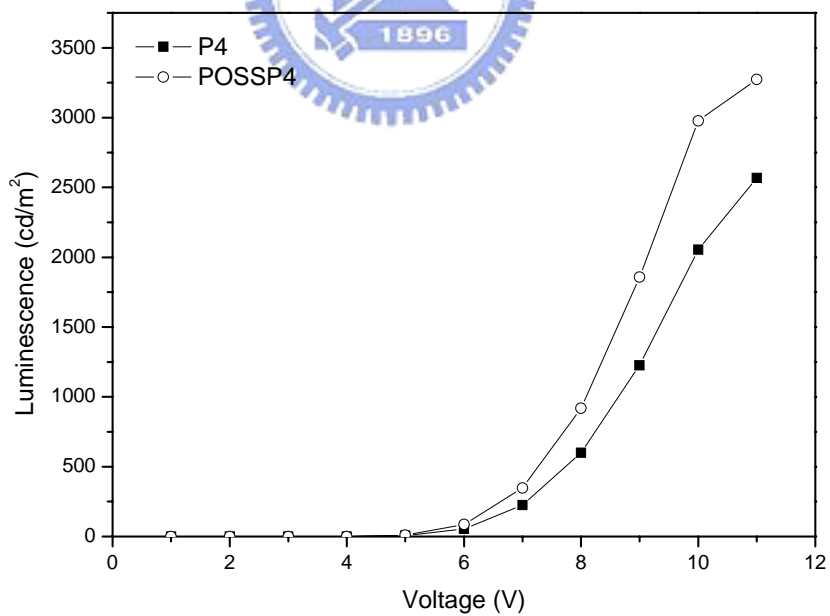


Fig. 4.94 L-V curve for the devices of POSSP4 and P4

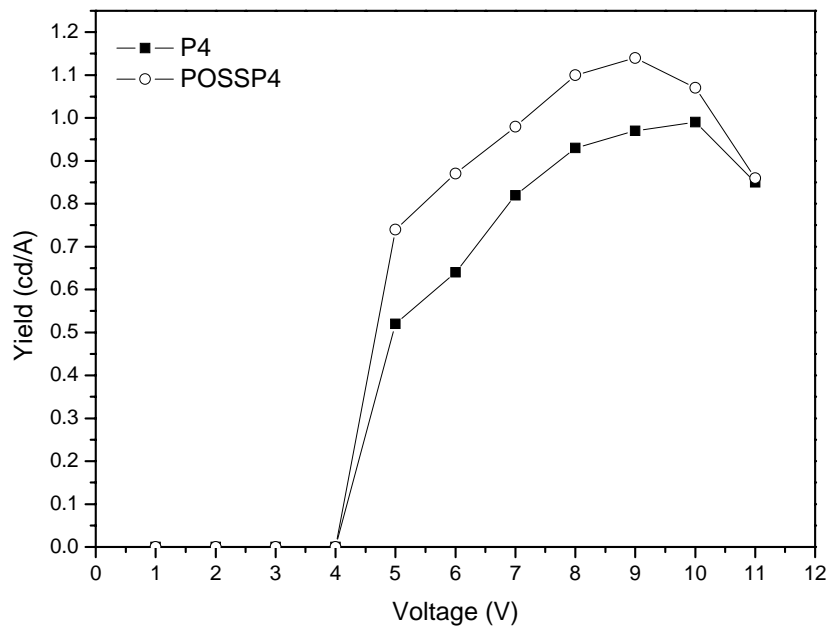


Fig. 4.95 Yield-V curve for the device of POSSP4 and P4

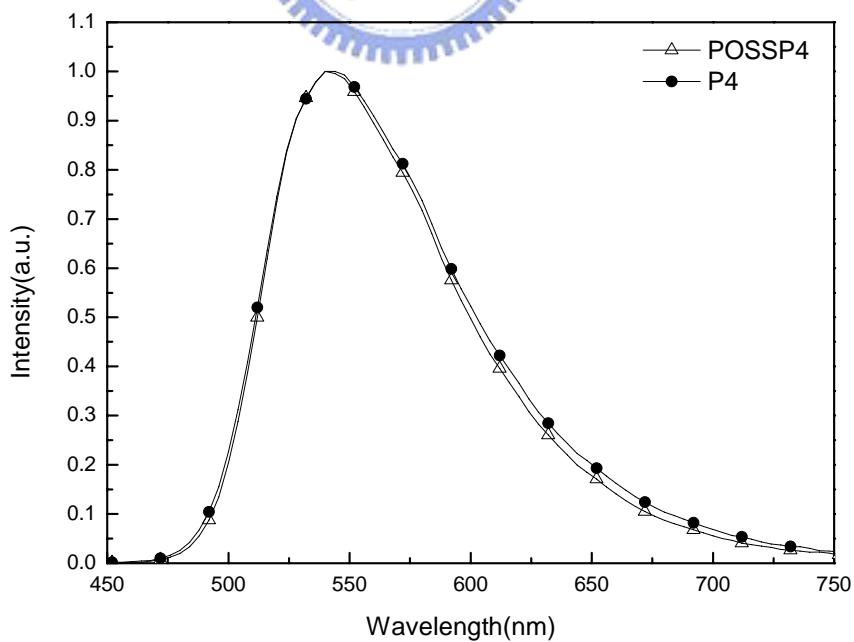


Fig. 4.96 EL spectrum for the device of POSSP4 and P4

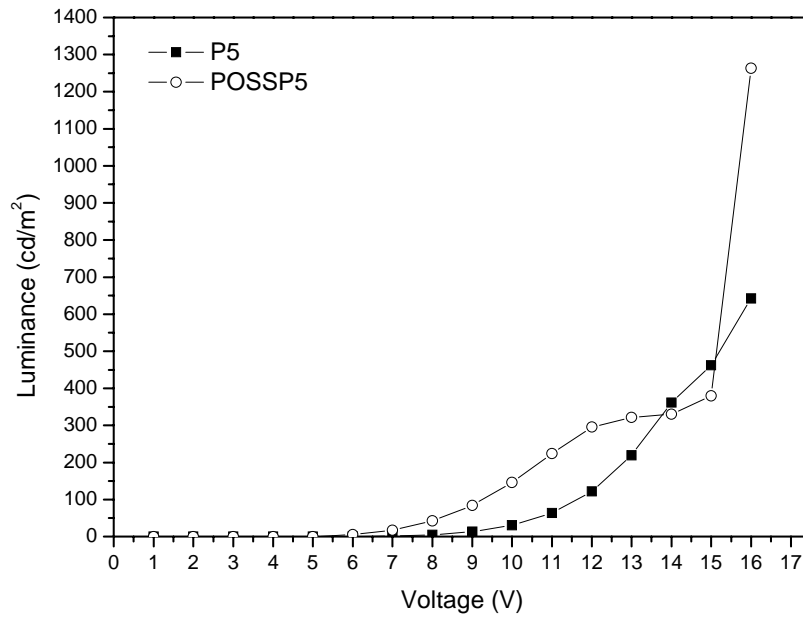


Fig. 4.97 L-V curve for the devices of POSSP5 and P5

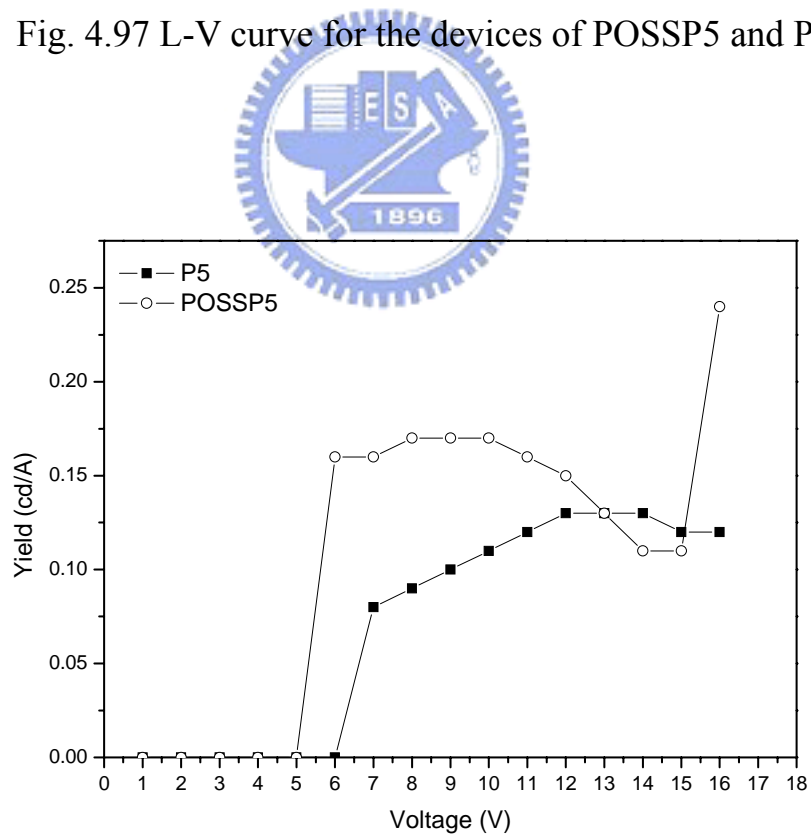


Fig. 4.98 Yield-V curve for the device of POSSP5 and P5

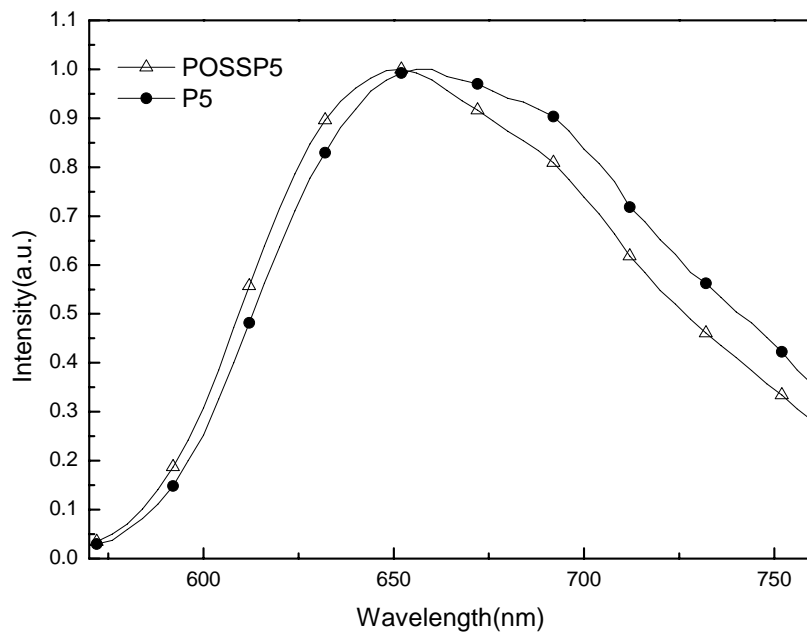


Fig. 4.99 EL spectrum for the device of POSSP5 and P5



4.8 星狀分子之奈米結構探討

文獻^[144]中指出，籠狀結構的矽氧烷 $(\text{RSiO}_{1.5})_8(\text{T}_8)$ 本身具有高結晶性 (crystalline)，可以形成大小約為 1.5 nm 的六方體系結晶體^[145](hexagonal crystal structure，又可視為 rhombohedral 菱形)，內部 Si-Si 原子間的直徑約為 0.54 nm。一般取代基為烷基(alkyl)的矽氧烷(T_8)，中心的籠狀結構可視為一個球體，八個角落上的取代基環繞著球體中心，並使得 POSS 分子分散在六方平面上形成六方體系結晶體，如 Fig. 4.100 所示。

基於 POSS 結構即具有奈米尺寸的特性，本章節將進一步地利用廣角 X 光繞射儀(Wide Angle X-ray Diffraction，WAXD)，來分析星狀發光材料 POSS1~POSS3 之結晶形態及粒子大小。

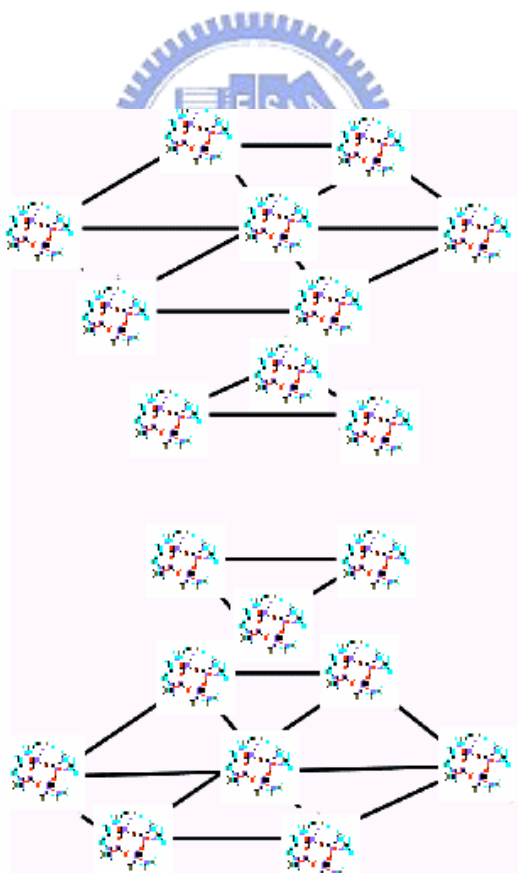


Fig. 4.100 Schematic of hexagonally packed POSS molecules

4.8.1 廣角 X 光繞射儀(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)

當 X-ray($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)經過結晶性的分子時，對於分子中有規則排列的晶格平面會產生繞射的現象。經由繞射角(2θ)的大小與強度，可以分析其晶格的種類及大小。WAXD 的理論基礎為布拉格(Bragg)定律，公式如下：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中：

2θ ：繞射角

d ：繞射晶格平面間距

λ ：X-ray 波長(1.54 \AA)

本研究所採用的 POSS 其角落上 8 個取代基皆為 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 。由 Fig. 4.101 之 WAXD 的 2θ 可以算出 POSS 的結晶形態，並將數據整理於 Table 4.13 中。

Table 4.13 POSS 之六方體系結晶體

2θ (deg)	d -spacing(\AA)	Hkl	Intensity*
8	11.04	101	VS
10.7	8.25	110	M
18.7	4.74	113	M
24.2	43.68	312	M

* VS,very strong;M,middle

所求出的面距(d -spacing)代入六方晶體之面距公式(式 1)，即可求出 POSS 六方晶體結構之 $a = 16.5 \text{ \AA}$ ， $c = 17.4 \text{ \AA}$ 。

Hexagonal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{----- (1)}$$

進一步地，我們將接上發光單體的星狀發光材料 POSS1~POSS3 及

POSSP1~POSSP5 與單純的 POSS 做比較，如 Fig. 4.101~Fig. 4.103 所示。結果發現，接上有機發光單體後，其 WAXD 圖譜只有於 7.3 deg 或 7.5 deg 附近有繞射峰，其餘的繞射峰因有機發光分子的導入而趨向非晶相(amorphous)狀態。此外，星狀發光材料其第一個繞射峰角度明顯較單純 POSS 的繞射峰(8.0 deg)來得小，根據布拉格定律($2d\sin\theta = n\lambda$)可以推知，因為引入發光基團於 POSS 上，使得 POSS 的結晶面距變大，數據詳列於 Table 4.14。

Table 4.14 星狀分子與 POSS 之 *d*-spacing 比較

	2θ (deg)	<i>d</i> -spacing (Å)	<i>hkl</i>
POSS	8.0	11.04	101
POSS1	7.35	12.01	101
POSS2	7.30	12.09	101
POSS3	7.30	12.09	101
POSSP1	7.34	12.03	101
POSSP2	7.56	11.68	101
POSSP3	7.34	12.03	101
POSSP4	7.56	11.68	101
POSSP5	7.34	12.03	101

除了往小角度位移外，繞射峰也有變寬(broader)的跡象，且基準線(baseline)也變得較不平整，這些都是晶格結構大小改變的佐証。另外，晶格排列的紊亂性(disorder)增加或分子結構中取代基結構的不對稱(anisotropic)，都是造成繞射峰變寬的因素之一。

即使因引入發光單體而使得中心核 POSS 之晶格結構有些改變，我們還是可以由 WAXD 看出星狀發光材料因有 POSS 的存在而具有奈米尺寸的晶格結構。

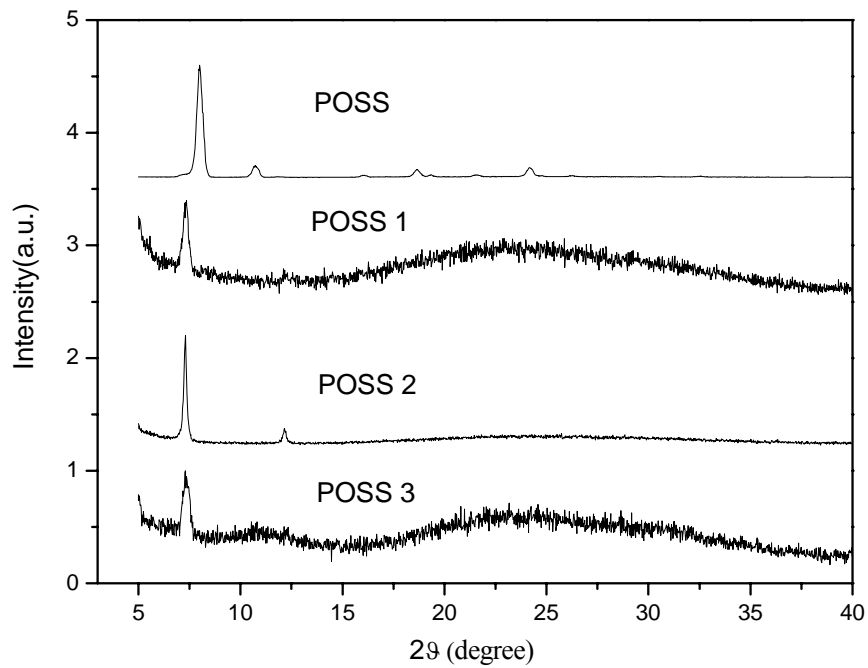


Fig. 4.101 WAXD of POSS and POSS1 ~ POSS3

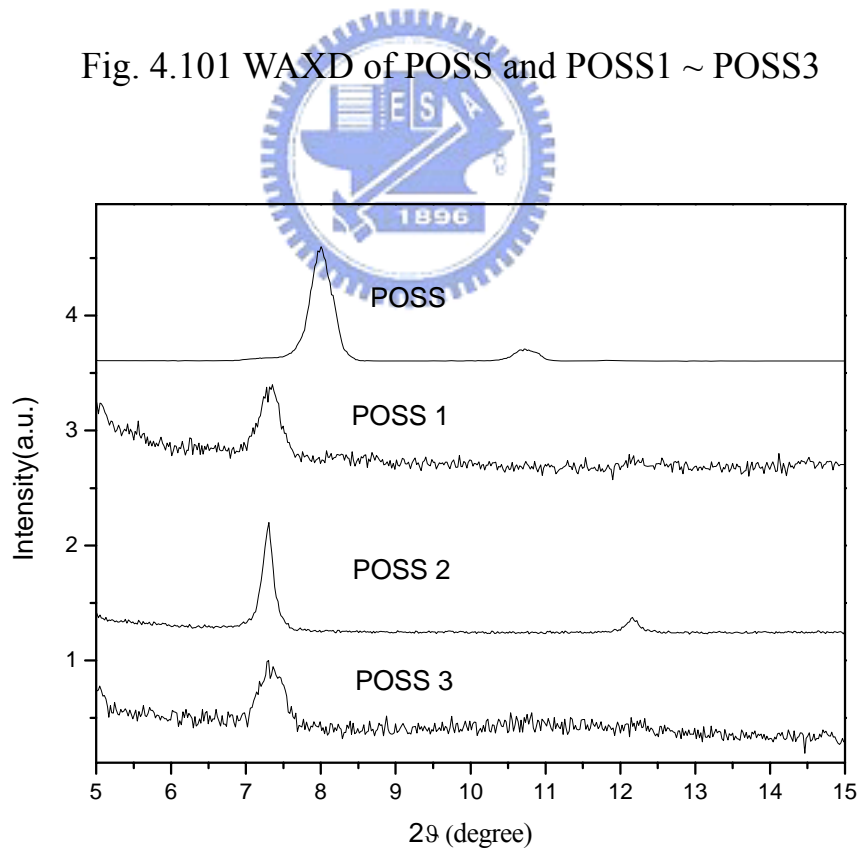


Fig. 4.102 WAXD from 5 deg to 15 deg of POSS and POSS1~POSS3

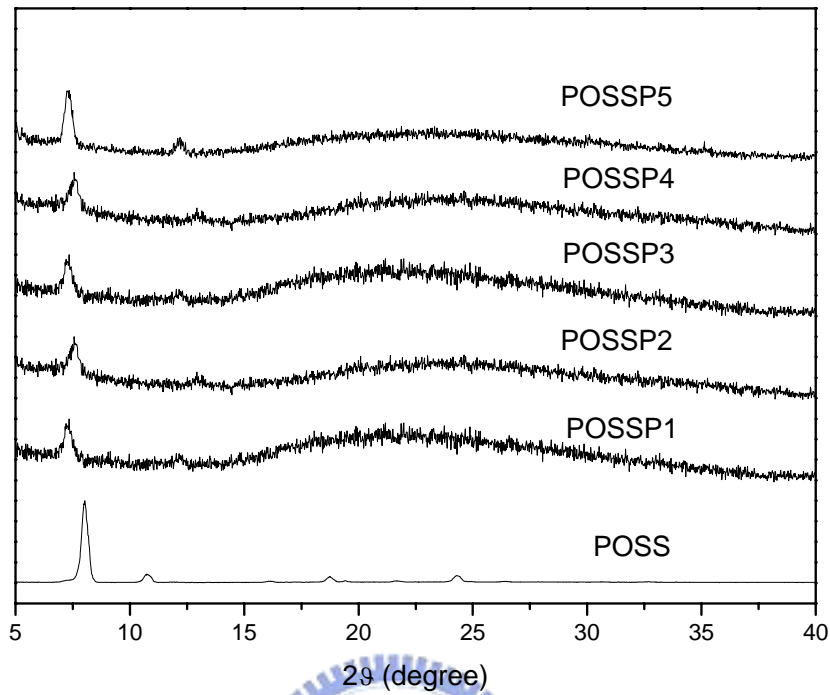


Fig. 4.103 WAXD of POSS and POSSP1~POSSP5

4.9 星狀分子之元件壽命測試

Fig. 4.104~Fig. 4.106 為 POSS 1~POSS 3 之元件壽命測試圖，所有元件之製造皆為之前所測試之最佳條件，但並不加以封裝，以加速其測試時間。由圖中可發現，導入 POSS 分子後，由於光學穩定性及熱穩定性之增加，其元件之壽命相較於單純發光分子 C1~C3 皆呈現增加之趨勢。

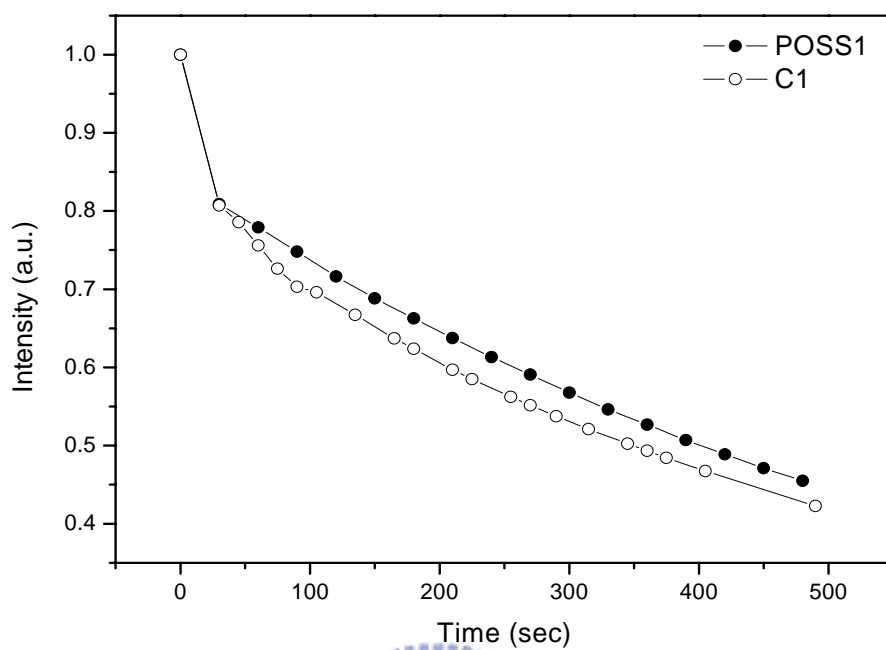


Fig. 4.104 Life time curve of POSS1 and C1

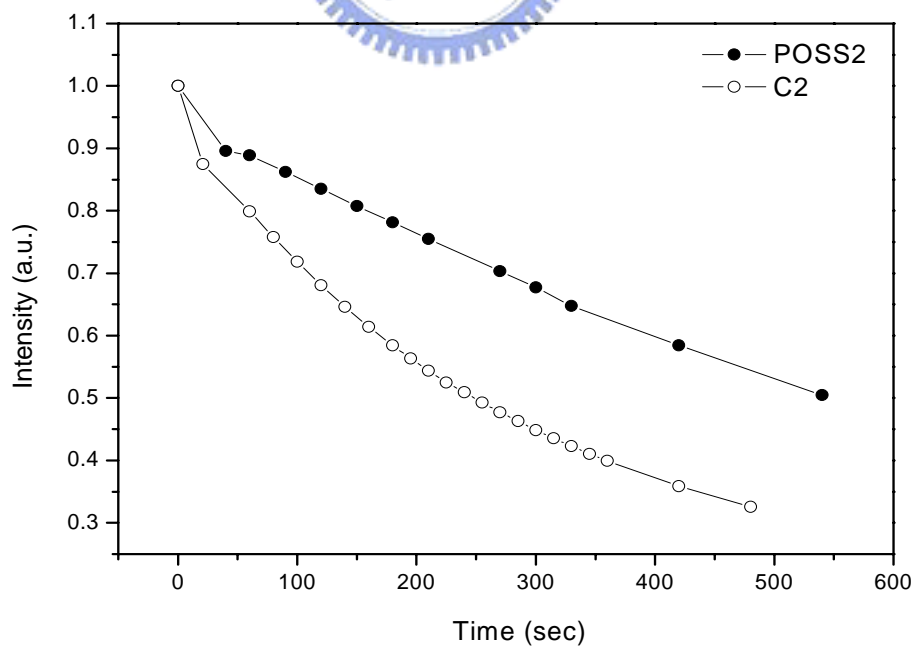


Fig. 4.105 Life time curve of POSS2 and C2

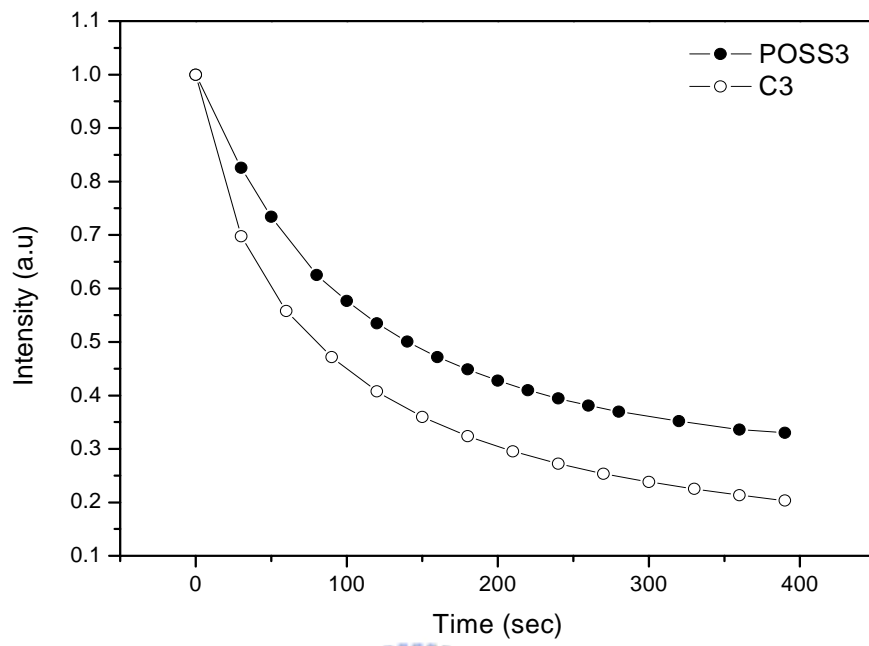


Fig. 4.106 Life time curve of POSS3 and C3



第五章 結論

本研究利用矽氫化(hydrosilylation)的方式成功地合成出以 POSS 籠狀結構為中心，分子發光基團為分支的星狀結構 POSS1~POSS3，POSSP1~POSSP5。其中 POSS1、POSS2 為螢光材料；POSS 3 為磷光材料，POSSP1~POSSP5 為高分子材料。發光材料 POSS1~POSS3 及 POSSP1~POSSP5 的立體結構乃經由 FTIR、¹H-NMR 及 GPC 等鑑定後証實為分支數分別為 4.6、7.7、6.4、5.6、6.2、5.1、3.3 及 2.8 的星狀立體結構。POSS1~POSS3 之發光基單體為小分子結構，所合成出的星狀發光材料屬於寡聚物(oligomer)，因此除了再沉澱的方式外，還可以利用管柱層析的方法來提高材料的純度。

熱穩定分析(TGA、DSC)的結果顯示，相較於發光基單體，星狀發光材料其熱裂解溫度(T_d)上升且玻璃轉移溫度(T_g)變得較不明顯。由此可知，以 POSS 為中心核的星狀發光結構可以改善材料之熱性質，使熱穩定性增加，並降低分子的移動。此外，星狀發光材料的 UV-PL 光譜及電化學性質皆與發光基單體相似，並不會因引入 POSS 而造成光色的偏移，但於不同媒介下，其光色穩定度較發光單體佳。為了更進一步地了解中心核 POSS 對於材料熱性質方面的作用，我們分別將發光基單體與星狀分子進行迴火(annealing)實驗。結果發現，在小分子材料方面，星狀發光材料 POSS1 ~ POSS3 其吸收及放射光譜皆明顯較發光單體 C-1 ~ C-3 穩定。在高分子材料方面，共合成了兩種系列，分別為 PPV 及 PF，在 PPV 方面，由於光色偏移的機制跟溫度較無關聯，故影響並不大。而在 PF 方面，光色的偏移通常伴隨著 fluorone 的產生，藉由 FT-IR 的鑑定，可發現 POSS 的導入，可增進其光色之穩定性。以上實驗結果顯示，星狀分子的結構可以增加材料的成膜性，且由於引入 POSS 中心核，材料具有良好的熱性質，光色的穩定性也大幅提升。

星狀分子 POSS 1 ~ POSS 3 溶解度佳，一般的有機溶劑都可以溶解之，且具有良好的成膜性質，可直接以旋轉塗佈的方式製成元件。將星狀發光

材料製成單層的有機電激發光元件，POSS 1、POSS 2 混入 PVK:PBD 的元件亮度分別為 1102 cd/m^2 及 1468 cd/m^2 ，效率接近 1 cd/A ；POSS 3 以 CPB 為主體，LiF 修飾陰極界面，亮度可達 1458 cd/m^2 。將 POSS 3 元件加入 TPBI 做為電洞阻擋層後，效率增加至 3.99 cd/A 。此外，元件於不同電壓下皆仍維持穩定的 EL 光譜。

而在 POSSP1~POSSP5 方面，不論 PPV 或是 PF 系列，皆可由於 POSS 分子之導入，使得其亮度及效率皆較原本之發光高分子來得高。而觀測其 EL 光譜，則可發現導入 POSS 可降低其半高寬及由於堆疊或是 keto effect 所產生之 shoulder。

廣角 X 光繞射儀(WAXD)的結果顯示，中心核 POSS 之晶格結構因發光單體的引入而有些改變(d -spacing 變大)，不過星狀發光材料仍因含有 POSS 而具有奈米尺寸晶格結構。

