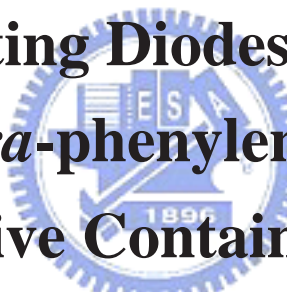


*Section II*

**Nano-structure Enhanced Organic  
Light Emitting Diodes Based on an  
Oligo-(*para*-phenylene vinylene)  
Derivative Containing Gold  
Nanoparticles**



## 第六章 研究動機

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 等人於 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<sup>[68]</sup>。Onitsuka 等人亦將 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<sup>[69]</sup>。Heegar 等人於 1995 年將 C<sub>60</sub> 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<sup>[70]</sup>。在同年中，Greenhan 等人將 CdSe 混入 MEH-PPV 中，也同樣得到光伏打元件效率增加之結論<sup>[71]</sup>。而在 1997 年，Carter 等人利用奈米化之 TiO<sub>2</sub> 及 SiO<sub>2</sub> 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<sup>[72]</sup>，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。由此可見，摻混奈米粒子於發光元件中，可提升其亮度及效率。

在金奈米粒子中，當物質粒徑  $\ll$  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。Park 等人<sup>[74]</sup>利用此一現象來抑制 Poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) 中之 triplet excitation，藉此增進其光抗氧化性，並可得到元件效率增加之結果。

在本研究中，我們合成一含硫醇之發光基團，利用此硫醇基團與金奈米粒子進行鍵結。藉由控制導入金奈米粒子之含量，可合成出擁有不同金奈米粒子比例之發光材料。並藉由製作摻混金奈米粒子與鍵結金奈米粒子之兩種不同元件，探討摻混與鍵結對其元件之影響。

## 第七章 實驗部份

### 7.1 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。

### 7.2 測試儀器

為了鑑定與測試所得的中間產物、含發光基團之金奈米粒子特性，採用下列測試儀器包括核磁共振光譜儀、熱重分析儀、薄層色層分析、紫外-可見光吸收光譜儀、螢光光譜儀等，均如第二章所述。

### 7.3 合成部分

發光單體 S-1 及發光金奈米粒子 Au-1，Au2 之合成流程圖見 Scheme 7.1~7.2。

#### 7.3.1 發光單體 S-1 的合成

##### 11-(4-methoxyphenoxy)-1-undecanol (14)

將 4-methoxy phenol(2 g, 16.1 mmole)、potassium carbonate(4.9 g, 35.5 mmole)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 11-bromoundecanol (4.45 g, 17.7 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，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 4

g (84.57 %), 熔點 = 79 ~ 81 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 6.80 (d, 2H, aromatic-H), 3.87 (t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.73 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.59 (t, 2H, HO-CH<sub>2</sub>-), 1.81(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m, 4H, -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.91(m, 6H, -O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)。

### 11-[2,5-di(bromomethyl)-4-methoxyphenoxy]undecyl acetate (15)

將 11-(4-methoxyphenoxy)-1-undecanol(14) (2.1g, 7.16 mmole) 及 paraformaldehyde(1.07 g, 35.6 mmole) 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(4.9 ml, 28.4 mmole)，於室溫下反應 24 hr，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 2.6 g (70.27 %), 熔點 = 83~84 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 6.83 (d, 2H, aromatic-H), 4.50(d, 2H, -CH<sub>2</sub>-Br), 4.02(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.96(t, 2H, CH<sub>2</sub>-O-CO), 3.84(s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.02(s, 3H, -O-CO-CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m, 4H, -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.91(m, 6H, -O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)。

### 11-2,5-di[(diethoxyphosphoryl)methyl]-4-methoxyphenoxyundecyl acetate (16)

將 11-[2,5-di(bromomethyl)-4-methoxyphenoxy]undecyl acetate (15) (2 g, 3.83 mmole) 置於單頸瓶中，於 glove box 中加入 triethyl phosphite (1.63 g, 15.35 mmole)。N<sub>2</sub> 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，以管柱層析 (沖提液=EA) 純化得白色油狀物 2.39 g (98.35%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 6.83(d, 2H, aromatic-H), 3.99(m, 10H, -P-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.96(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-), 3.84(s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.24(d, 4H, -PO-CH<sub>2</sub>-), 2.02(s, 3H, -O-CO-CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m,

4H, -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.91(m, 6H, -O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)。

### 11-[2,5-di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]undecyl acetate (17)

將 11-2,5-di[(diethoxyphosphoryl)methyl]-4-methoxyphenoxy-undecyl acetate(16) (2.35 g, 3.7 mmole) 及 4-[Di(4-methylphenyl)amino]-benzaldehyde (2.23 g, 7.4 mmole) 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 *t*-butoxide (2.49 g, 22.1 mmole) 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，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以管柱層析 (沖提液=Hex : EA=3:1) 純化得到亮黃色固體 1.54 g (44.9%)。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H), 4.02(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.84(s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.31(s, 12H, aromatic-CH<sub>3</sub>), 2.02(s, 3H, -O-CO-CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m, 4H, -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.91(m, 6H, -O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)。

### 11-[2,5-di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]-1-undecanol (18)

將 11-[2,5-di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]undecyl acetate(17) (1 g, 1.07 mmole), KOH (1.68 g, 29.9 mmole) 置於雙頸瓶中，以 THF (5 ml) 及 H<sub>2</sub>O (10 ml) 溶解之，加熱迴流 24 小時，以水和二氯甲烷萃取，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，以甲醇再結晶得黃色固體 0.85g (89.47%)。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H), 4.02(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.84(s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.60(t, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 2.31(s, 12H, aromatic-CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m, 4H, -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.91(m, 6H, -O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)。

### 11-[2,5-di(*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]undecyl methanesulfonate (19)

將11-[2,5-di(*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]-1-undecanol(18) (0.3 g, 0.33 mmole), triethylamine (0.082 g, 0.81 mmole)置於雙頸瓶中,以除水過之  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) 溶解之。於氮氣環境下,注入 methane sulfonyl chloride (0.047g, 0.41 mmole), 於室溫下反應 3 小時,以水終止反應,以水和二氯甲烷萃取,硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑,以管柱層析 (Hex:EA=5:1)純化得黃色固體 0.1g (31.3%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H), 4.19(t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O-SO}_2$ ), 4.02(t, 2H,  $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.84(s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ), 2.97(s, 3H,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ), 2.31(s, 12H, aromatic- $\text{CH}_3$ ), 1.81(m, 4H,  $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.55(m, 4H,  $\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2$ ), 1.34(m, 4H,  $\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-CH}_2$ ), 0.91(m, 6H,  $\text{-O-C}_4\text{H}_8\text{-C}_3\text{H}_6$ )。

### 11-[2,5-di(*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]-1-undecanethiol (S-1)

將11-[2,5-di(*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]undecyl methanesulfonate(19) (0.08 g, 0.08 mmole), thiourea (0.04 g, 0.53 mmole) 置於雙頸瓶中,以 THF (20 ml)及乙醇 (6 ml)溶解之,加熱迴流 24 小時,以 TLC 片確定起始物完全消失後,加入 NaOH 持續攪拌。反應 2 小時後,以稀鹽酸和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取,硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑,以管柱層析 (Hex:EA=3:1)純化得黃色固體 0.05g (71.4%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ): 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H), 4.02(t, 2H,  $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.84(s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ), 2.63(t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-SH}$ ), 2.31(s, 12H, aromatic- $\text{CH}_3$ ), 1.81(m, 4H,  $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.55(m, 4H,  $\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2$ ), 1.34(m, 4H,  $\text{-O-C}_3\text{H}_6\text{-CH}_2$ ), 0.91(m, 6H,  $\text{-O-C}_4\text{H}_8\text{-C}_3\text{H}_6$ )。



### 7.3.2 發光金奈米粒子 Au-1 及 Au-2 的合成

#### Au-1

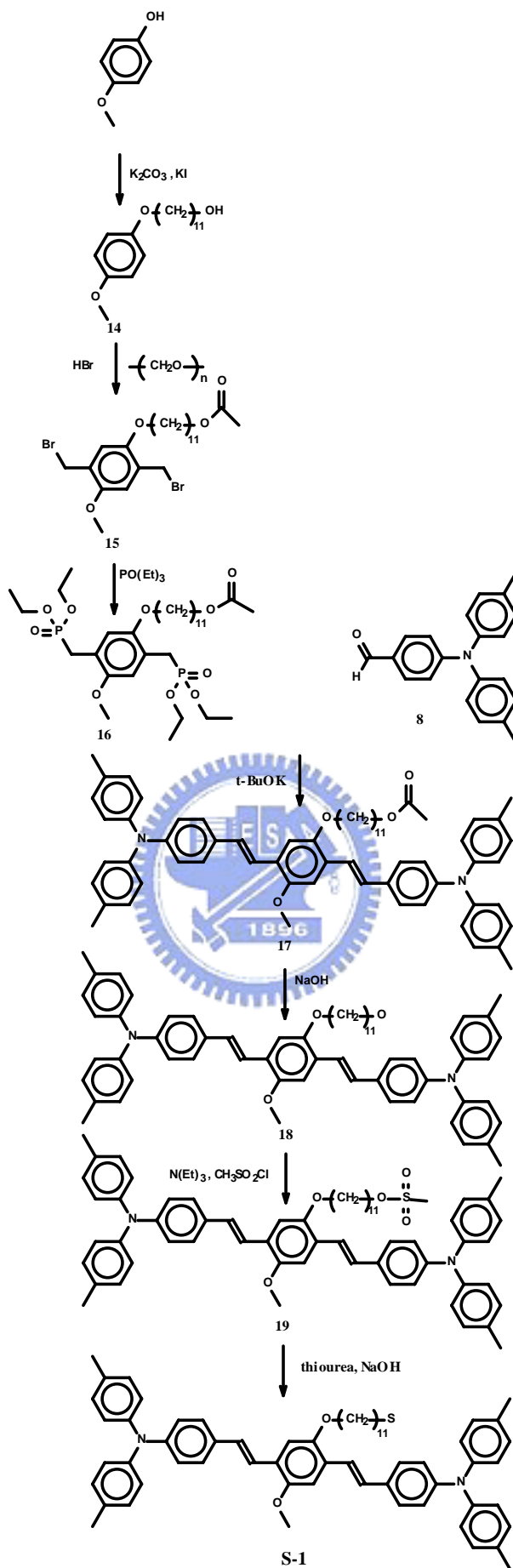
將  $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (21 mg, 0.061 mmole) 置於雙頸瓶中，以  $\text{H}_2\text{O}$  (2.65 ml) 溶解之，加入 tetraoctylammonium bromide (152.39 mg, 0.28 mmole) 之甲苯 (2.78 ml) 溶液。劇烈攪拌 90 分鐘後，加入 11-[2,5-di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]-1-undecanethiol(S-1) (400 mg, 0.335 mmole) 之甲苯 (8 ml) 溶液。室溫下攪拌 30 分鐘後，慢慢滴入新鮮配置的  $\text{NaBH}_4$  (42.17 mg, 1.115 mmole) 之  $\text{H}_2\text{O}$  (2.71 ml) 溶液。於室溫下劇烈攪拌 24 小時後，分離水層，濃縮得到棕黑色的粉末，再以乙醇及丙酮洗去多餘的發光單體。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H), 4.02(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.84(s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.63(t, 2H, CH<sub>2</sub>-SH), 2.31(s, 12H, aromatic-CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m, 4H, -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.91(m, 6H, -O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)。

#### Au-2

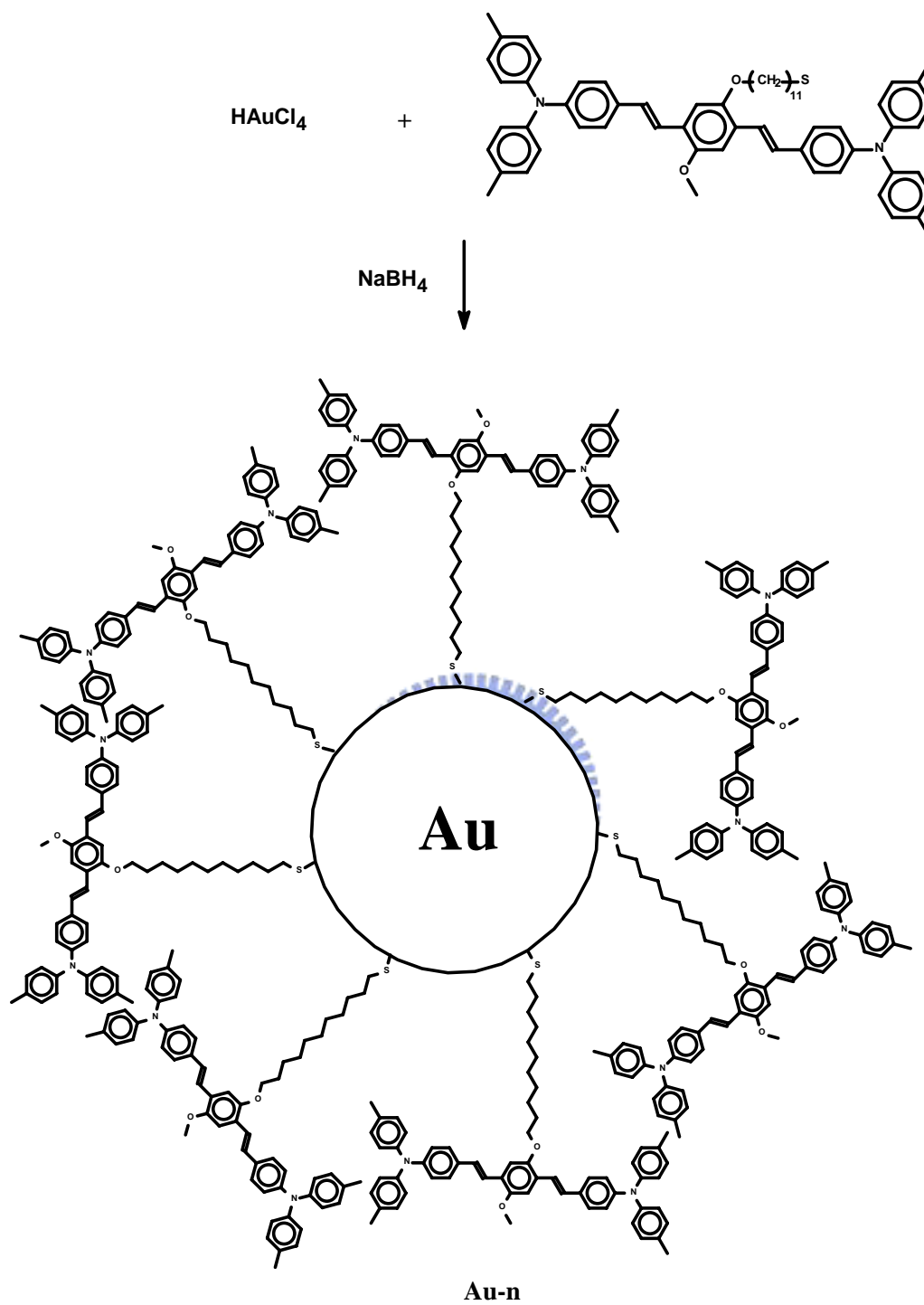
將  $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (39.6 mg, 0.096 mmole) 置於雙頸瓶中，以  $\text{H}_2\text{O}$  (3.2 ml) 溶解之，加入 tetraoctylammonium bromide (131.44 mg, 0.24 mmole) 之甲苯 (2.4 ml) 溶液。劇烈攪拌 90 分鐘後，加入 11-[2,5-di((*E*)-2-4-[di(4-methylphenyl)amino]phenyl-1-ethenyl)-4-methoxyphenoxy]-1-undecanethiol(S-1) (300 mg, 0.335 mmole) 之甲苯 (8 ml) 溶液。室溫下攪拌 30 分鐘後，慢慢滴入新鮮配置的  $\text{NaBH}_4$  (40.01 mg, 1.058 mmole) 之  $\text{H}_2\text{O}$  (2.5 ml) 溶液。於室溫下劇烈攪拌 24 小時後，分離水層，濃縮得到棕黑色的粉末，再以乙醇及丙酮洗去多餘的發光單體。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 7.35 ~ 6.94 (m, 30H, aromatic-H), 4.02(t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.84(s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.63(t, 2H, CH<sub>2</sub>-SH), 2.31(s, 12H, aromatic-CH<sub>3</sub>), 1.81(m, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.55(m, 4H, -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.34(m, 4H, -O-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0.91(m, 6H, -O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)。



Scheme 7.1 Synthesis of S-1





Scheme 7.2 Syntheses of Au-1 and Au-2

## 第八章 結果與討論

### 8.1 單體合成部份

#### 8.1.1 螢光單體 S-1

S-1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。此單體的結構兩端具有三苯胺(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硫醇之官能基。

#### 8.1.2 發光金奈米粒子合成部份

發光金奈米粒子之合成，是利用 Brust<sup>[83]</sup>之製備方式，利用水及甲苯將金離子奈米化，再利用 NaBH<sub>4</sub> 將金離子還原成金原子。發光基團乃利用硫醇吸附於金奈米粒子之表面。而 Au-1 及 Au-2 之不同在於含金量之多寡。

### 8.2 金奈米粒子之結構鑑定

#### 8.2.1 傅立葉紅外光光譜儀鑑定

Fig. 8.1 為 S-1, Au-1 及 Au-2 之 FT-IR 光譜，S-1 的主要特徵峰為 2565 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-SH stretching), 709 cm<sup>-1</sup> (C-S stretching)。由 2565 cm<sup>-1</sup> 波峰之減弱，我們可以確定 SH 於反應過程中，已鍵結上本實驗所合成之金奈米粒子。並且，藉由之前文獻中所報導，C-S stretching 之波峰隨鍵結上金奈米粒子之長碳鏈越長，其強度亦有增強之趨勢<sup>[91]</sup>，同樣皆可證明發光基團已成功的鍵結於金奈米粒子上。而大部份發光基團之特徵峰，並不因鍵結上金奈米粒子而有所改變。證明發光基團本身之構造並不會因為鍵結上金奈米粒子而遭到改變。

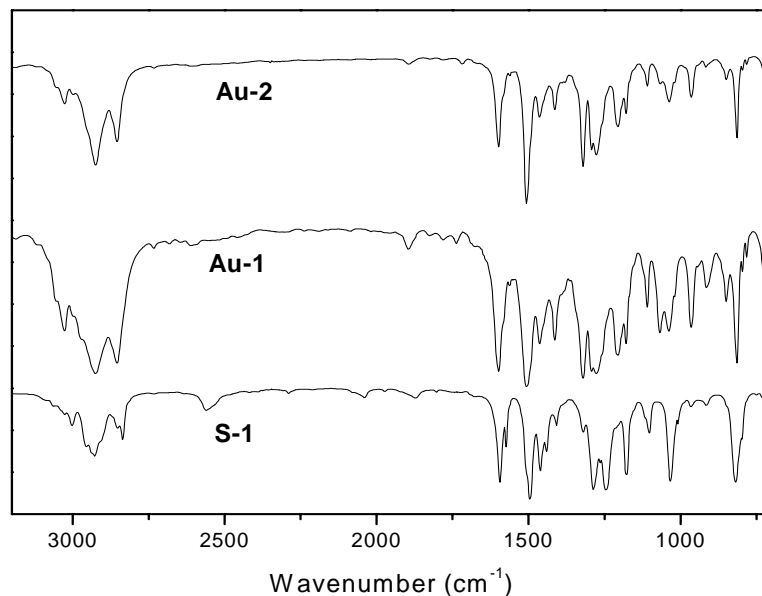


Fig. 8.1 FT-IR spectra of S-1, Au-1 and Au-2

## 8.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 鑑定

在  $^1\text{H-NMR}$  光譜中，主要的特徵峰仍屬於發光基團，但仍可藉由其 line broadening<sup>[84]</sup>之現象，即其在 NMR 中波峰之半高寬，會由於鍵結上金奈米粒子，而有增加之趨勢，來確認發光基團已吸附於金奈米粒子之表面。

## 8.3 熱性質分析

### 8.3.1 熱重分析儀 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)

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。

而在此處，除了鑑定此材料是否適合為發光材料外，亦可利用來鑑定金奈米粒子是否已導入於發光材料中，且計算出其含量。從 Table 8.1 中可知，隨著金奈米粒子導入量之增加，其無機物所佔之比例有增加之趨勢，可以確認 Au-2 之金奈米粒子含量較 Au-1 高。並可觀察出 Au-1 及 Au-2 皆具有兩階段之熱裂解，從之前文獻中，亦可觀測出此現象，導入金奈米粒子後，會產生兩階段之裂解<sup>[146]</sup>。我們推斷第一階段為 Au-S 之化學鍵斷裂，而第二階段為發光基團自己本身之裂解。而利用無機部份之增加，我們可推算出金奈米粒子於 Au-1 中之含量為 14%，在 Au-2 中之含量為 47%。

Table 8.1 發光金奈米分子 S-1, Au-1, Au-2 之熱重分析結果

Materials	T <sub>d</sub> (°C)	Inorganic (%)	Au content (%)
S-1	391	2	
Au-1	197 (396)	13	14
Au-2	194 (394)	33	47

T<sub>d</sub>: 定義為樣品重量損失 5% 之溫度

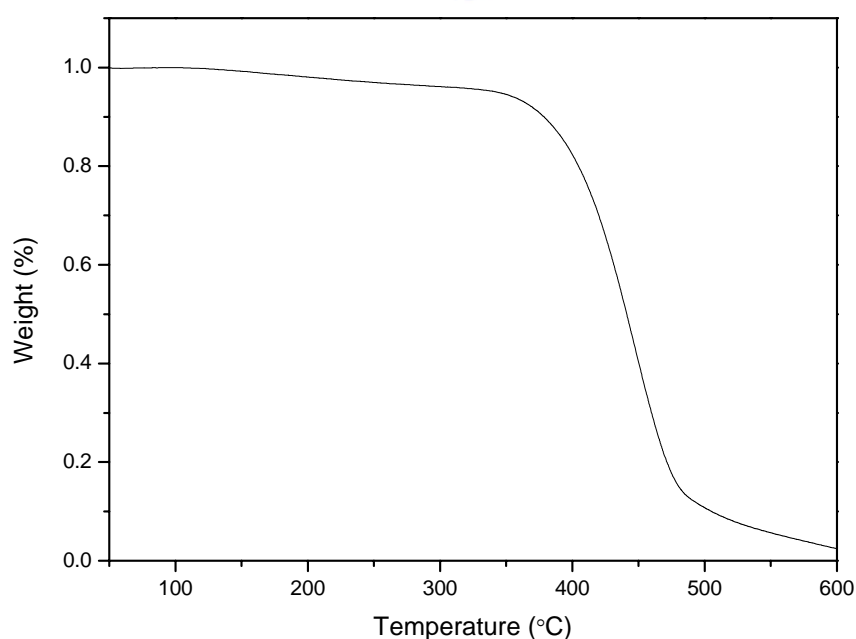


Fig. 8.2 TGA curve of S-1

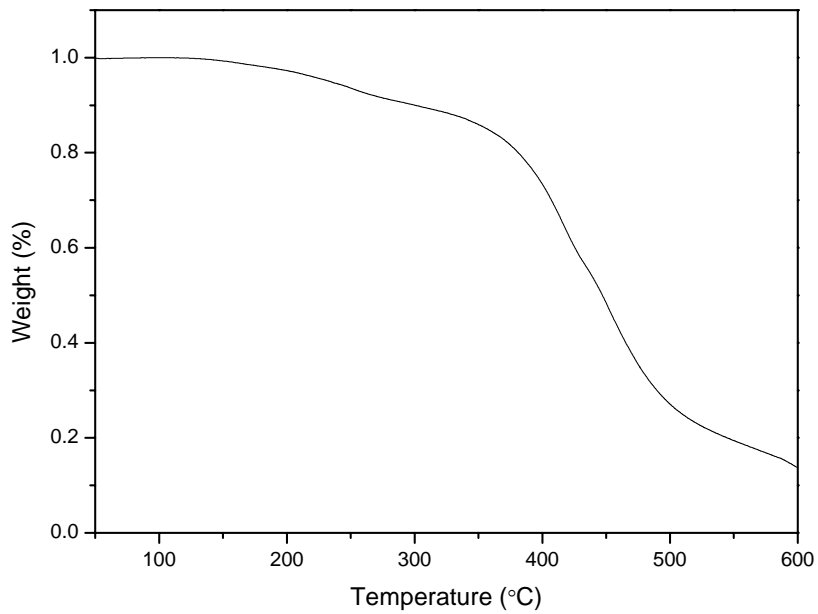


Fig. 8.3 TGA curve of Au-1

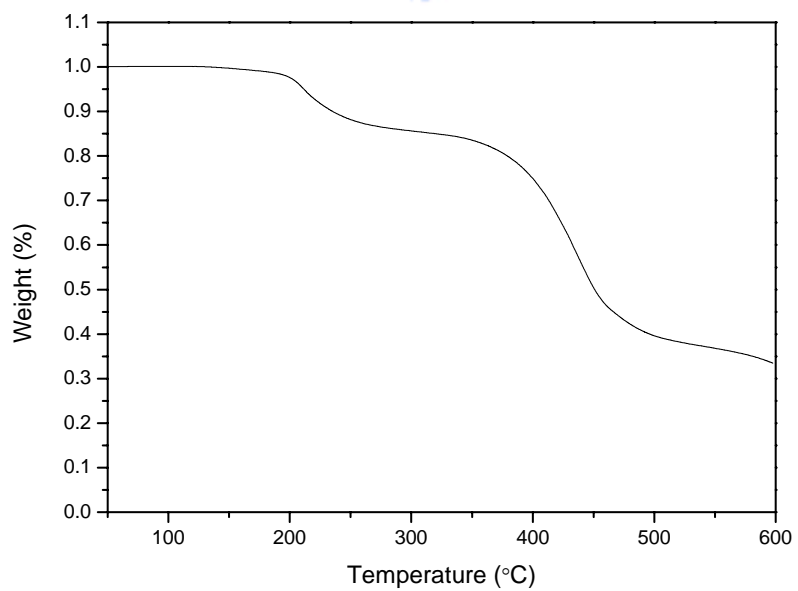


Fig. 8.4 TGA curve of Au-2

## 8.4 光學性質

### 8.4.1 紫外可見光譜與螢光光譜分析

從 Table 8.2 中，S-1 之最大吸收波長為 430 nm，最大放射波長為 497 nm 於溶液狀態下。在薄膜狀態下，其最大吸收波長為 439 nm，最大放射波長為 502 nm，呈現一紅位移之趨勢。這是由於發光分子於薄膜狀態下，發光分子與發光分子間之距離較為緊密，產生了分子間之作用力造成紅位移之現象。而 Au-1 之最大吸收波長為 430 nm，最大放射波長為 497 nm 於溶液狀態下。在薄膜狀態下，其最大吸收波長為 439 nm，最大放射波長為 498 nm。Au-2 之最大吸收波長仍為 431 nm，最大放射波長為 497 nm 於溶液狀態下。在薄膜狀態下，其最大吸收波長為 439 nm，最大放射波長為 502 nm。我們可以發現，發光基團連結至金奈米粒子上，並不會改變其光學性質。在之前文獻中指出<sup>[73]</sup>，於發光材料中導入金奈米粒子，可增加材料之光抗氧化性，其原因為利用金奈米粒子本身之表面電漿共振現象(surface plasma resonance)來避免發光分子之三重態激子進行能量轉移至氧原子上，如此可降低發光分子之光氧化速率。Fig. 8.8 為 S-1, Au-1 及 Au-2 之發光強度衰減圖。本實驗為測量材料於薄膜狀態下之螢光最大放射波長強度，並皆以紫外光圖譜中之最大吸收波長來激發。由圖中可發現，隨著導入之金奈米粒子含量之增加，其衰減之速率有趨緩之趨勢。在 4200 秒之測量中，單純之發光分子衰減了 20%，當導入金奈米粒子後，在 Au-1 中，僅衰減了 10%。隨著金奈米粒子導入量之增加，在 Au-2 中，其衰減比例更僅只有 5%。顯示將金奈米粒子導入發光基團中，可有效的降低其光氧化速率。而由於金奈米粒子具有此種特性，其螢光發光效率可由 S-1 之 0.32 提升至 Au-1 之 0.47。而隨著金奈米粒子導入量之增加，其螢光發光效率增加至 0.53。



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

Materials	UV ( $\lambda_{\max}$ (nm))		PL ( $\lambda_{\max}$ (nm))		Q.E. <sup>a</sup>
	CHCl <sub>3</sub>	Film	CHCl <sub>3</sub>	Film	
S-1	431	439	497	502	0.32
Au-1	431	439	497	498	0.47
Au-2	431	439	497	502	0.53

a: 此處之發光量子效率(Q. E.)是以 quinine sulfate 為標準品，在 CHCl<sub>3</sub> 溶液狀態下相比所測得

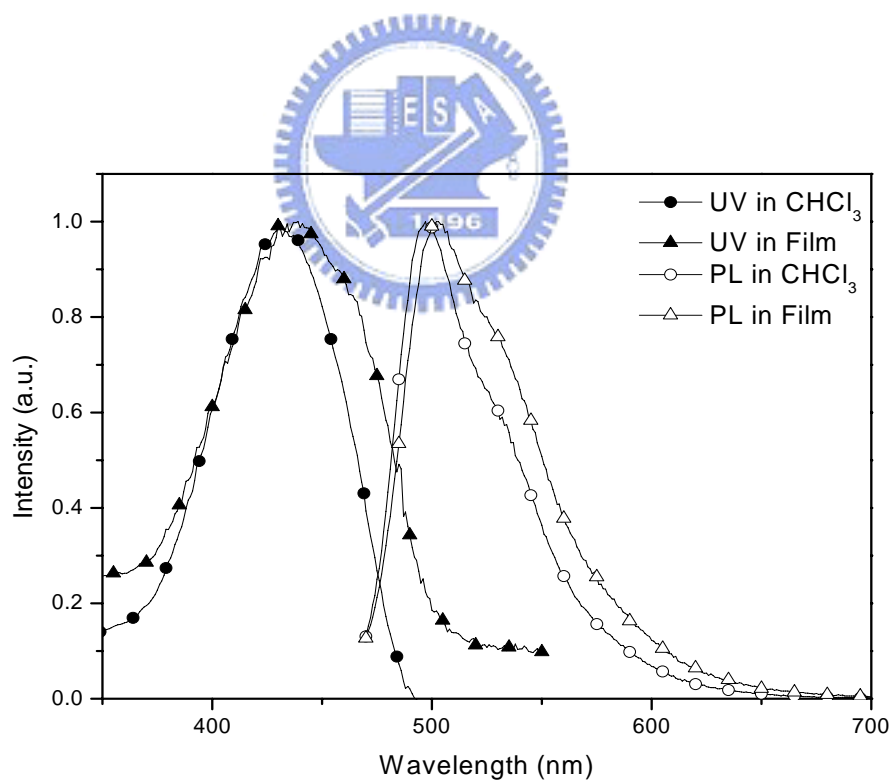


Fig. 8.5 UV and PL spectra of S-1 in solution and film states

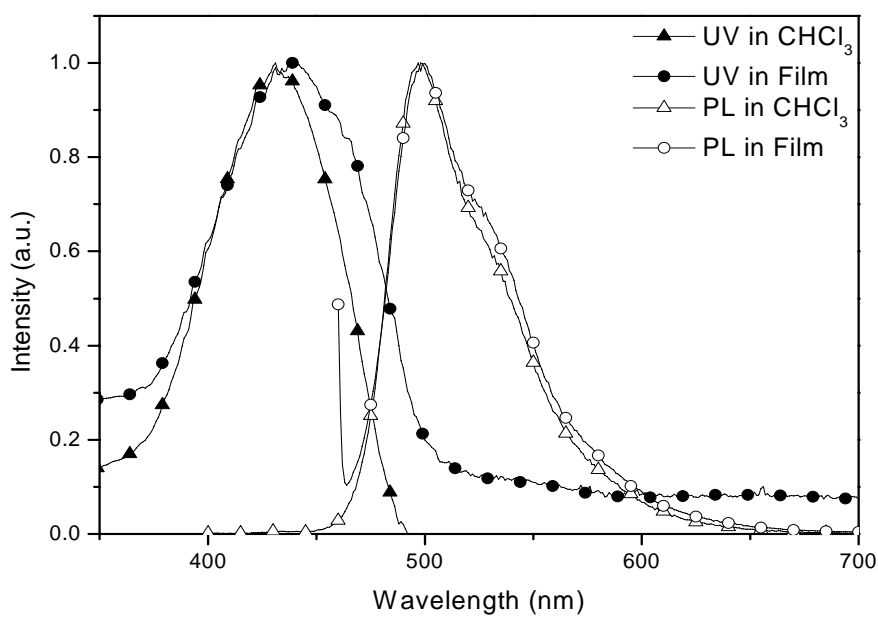


Fig. 8.6 UV and PL spectra of Au-1 in solution and film states

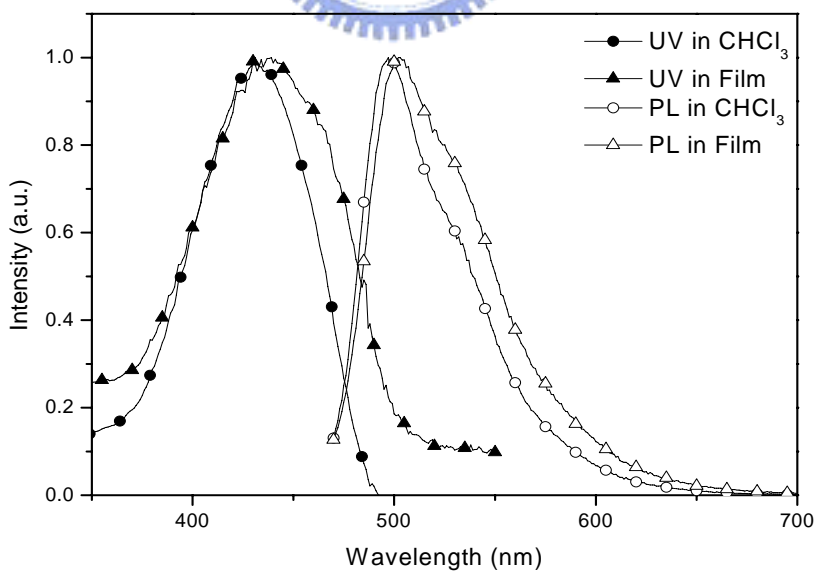
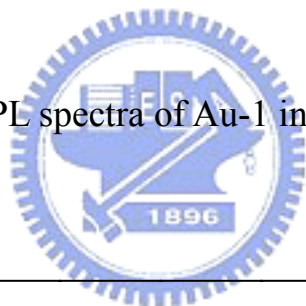


Fig. 8.7 UV and PL spectra of Au-2 in solution and film states

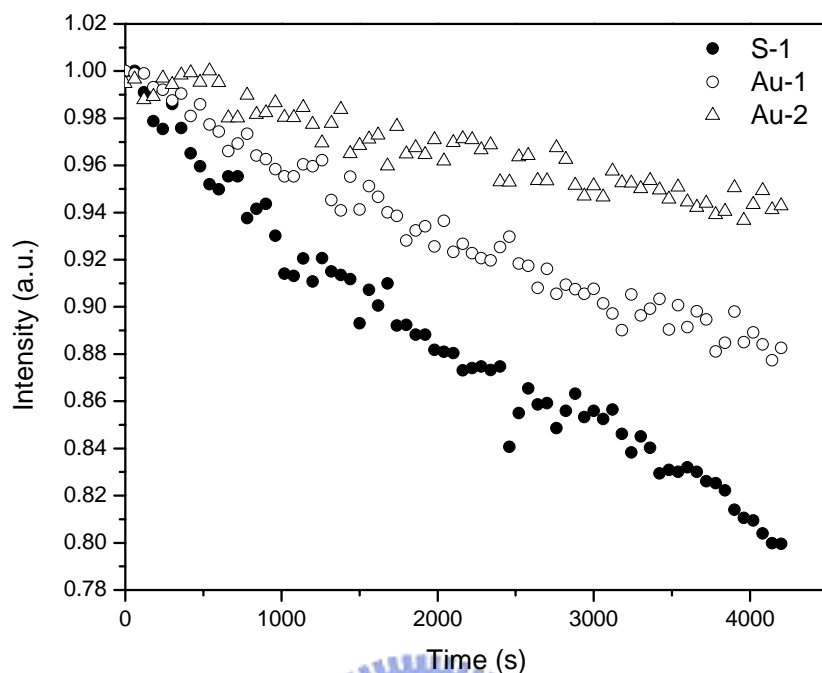


Fig. 8.8 Luminance decay curve of S-1, Au-1 and Au-2

## 8.5 電化學性質

### 8.5.1 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

Fig. 8.10~Fig. 8.13 分別為 Au-1 及 Au-2 之循環伏安圖譜，Table 8.3 則詳列其 HOMO，LUMO 及 band gap 之數值。在此處只測量氧化部份，這是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( $\lambda_{\text{onset}}$ )來計算，計算方式詳述於第 4.6 節。由 Table 8.3 中可發現，導入金奈米粒子並不會改變其能階，S-1 之 HOMO 位於 5.09，LUMO 位於 2.61，而在 Au-1 及 Au-2，其 HOMO 皆為 5.05，LUMO 為於 2.58。而觀測 Fig. 8.11 之 C-V 圖，可以發現除了原本 0.6V 處發光主體之再還原波

峰，在 0.4V 處出現一新的再還原波峰。而在 Fig. 8.13 中，此 0.4V 之再還原波峰，隨著金奈米粒子含量之增加，其強度亦越強。我們推論此新產生之再還原波峰是由於金奈米粒子所造成，只是其電化學機制我們尚不清楚。

Table 8.3 發光基團 S-1，Au-1 及 Au-2 之能階數據

	UV(onset)	$E_{ox,onset}(eV)$	Energy level (eV)		
			HOMO	LUMO	$E_g$
<b>S-1</b>	488	0.36	5.16	2.62	2.54
<b>Au-1</b>	491	0.33	5.13	2.61	2.52
<b>Au-2</b>	491	0.34	5.13	2.61	2.52

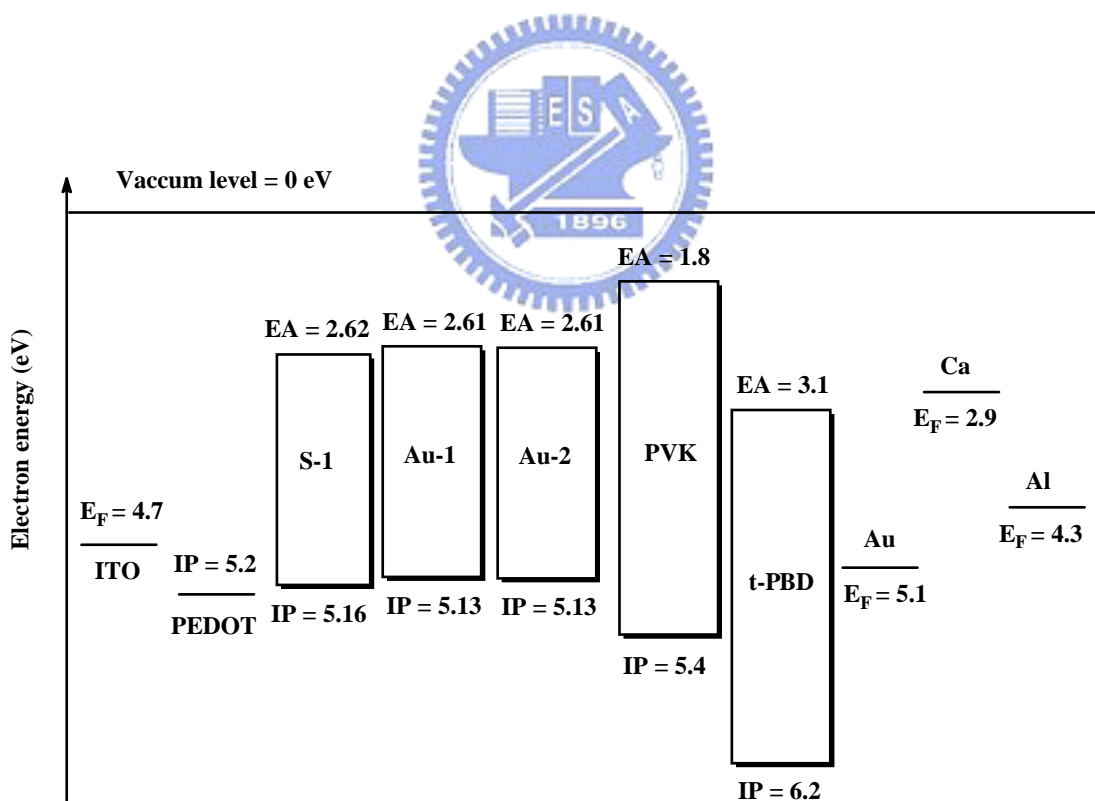


Fig. 8.9 Energy level of S-1，Au-1 and Au-2

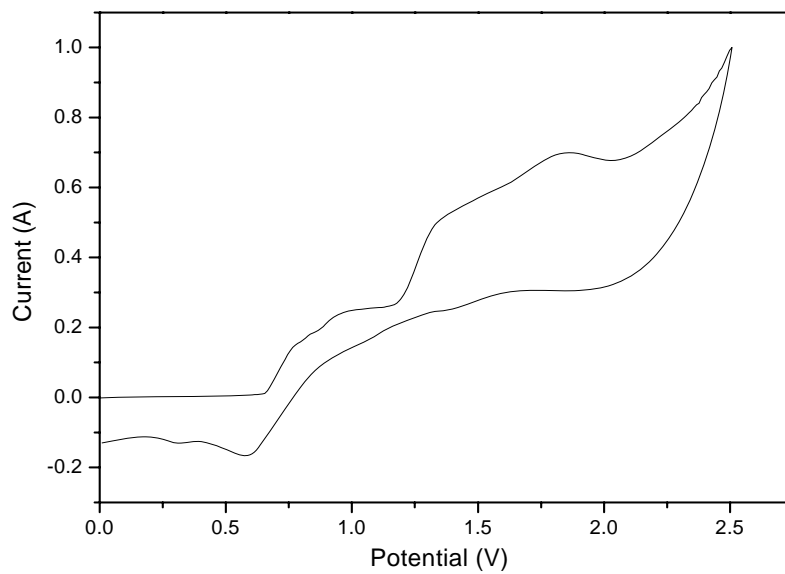


Fig. 8.10 Cyclic voltammetry curve of Au-1

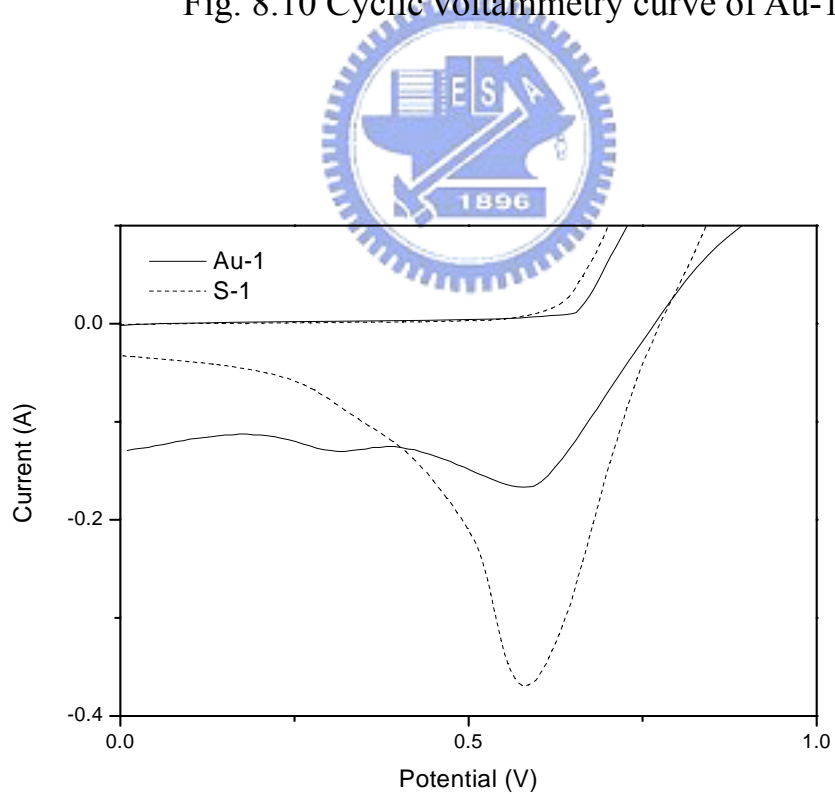


Fig. 8.11 Cyclic voltammetry curve of Au-1 and S-1

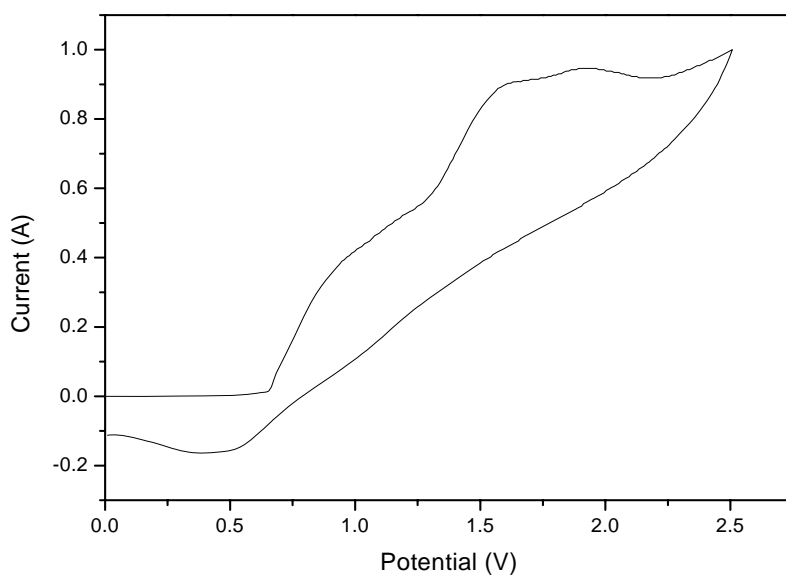


Fig. 8.12 Cyclic voltammetry curve of Au-2

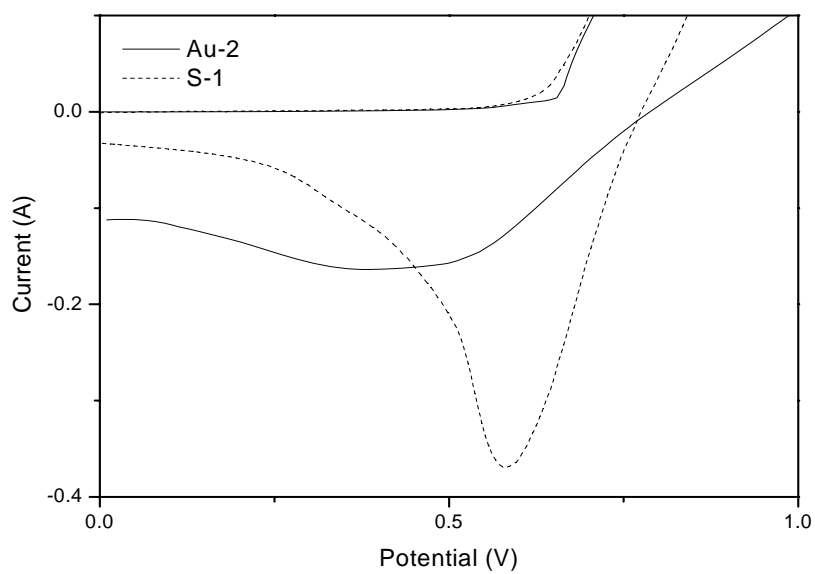


Fig. 8.13 Cyclic voltammetry curve of Au-2 and S-1



## 8.6 金奈米粒子之奈米結構探討

### 8.6.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡是觀察粒子大小、形狀與分佈情形的直接方式。Fig. 8.14 為金奈米粒子 Au-2 之 SEM 圖。圖中顯示 Au-2 為直徑大小約 5~10 nm 的圓形粒子，但由於鍵結上發光分子為較大之基團，故其分佈較不呈現均一性的分佈。

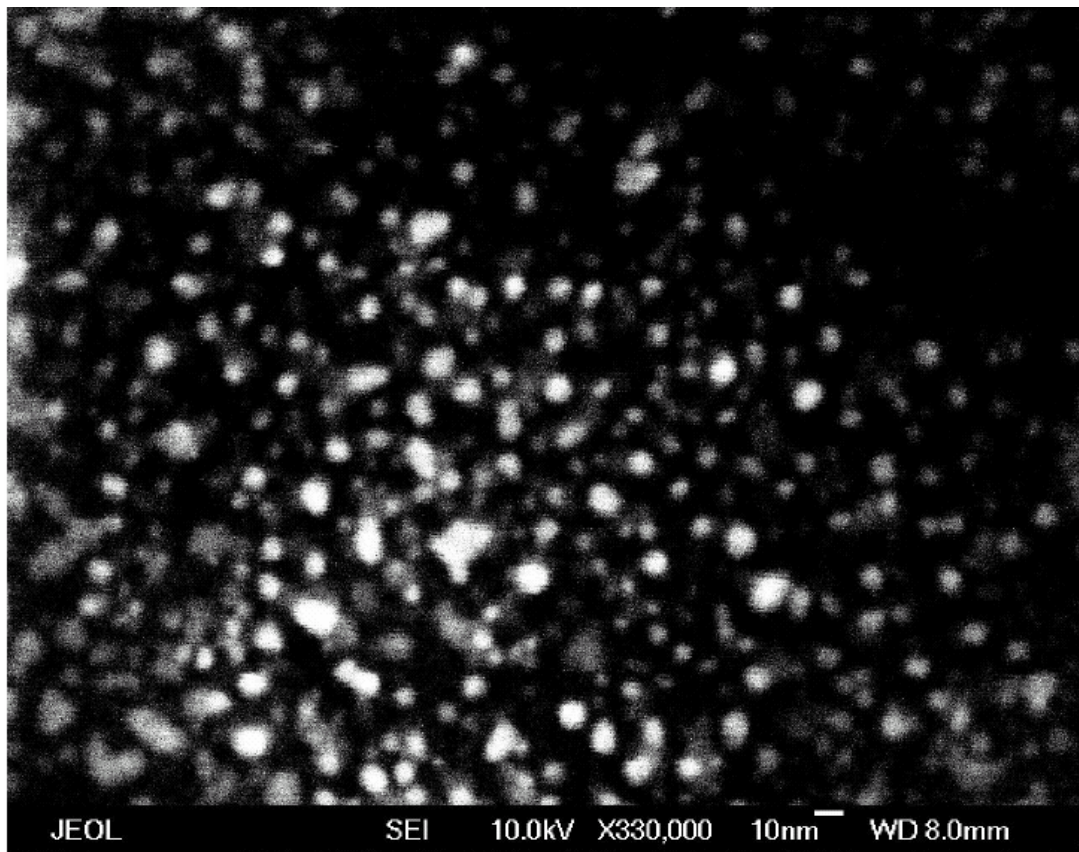


Fig. 8.14 SEM figure of Au-2

## 8.7 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

### 8.7.1 ITO pattern 的製作及發光元件的結構

ITO pattern 之製作模式如第四章所示，而發光元件之結構，陽極仍為 ITO，並塗佈一層 PEDOT 來作為電洞注入層及修飾層。發光層之製作乃是將發光分子混入 PVK 中，並加入 t-PBD 來達到電荷平衡之目的，以旋轉塗佈之方式製作而成，其厚度約為 110nm。陰極之選擇則為工作函數較低之鈣金屬。最後再蒸鍍一層鋁金屬作為保護層。

### 8.7.2 光電性質

由於發光金奈米粒子並無法直接利用旋轉塗佈之方式製作，故發光層是以 PVK 為一基質，將發光金奈米粒子混入其中，並導入 t-PBD 來達到電荷平衡之目的。本實驗在元件之製作上共分兩部份，分別比較發光分子摻混金奈米粒子下之元件表現以及發光分子鍵結金奈米粒子下之元件表現。Fig. 8.15 及 Fig. 8.16 為發光分子摻混金奈米粒子下之元件表現之電流密度-電壓，亮度-電壓圖。Table 8.4 為其元件表現之最大亮度及最大效率的數據。而摻混之比例分別為 C-2: Au = 1:0, 1:0.0625, 1:0.11, 1:0.5，此處是以重量比作為摻混之比例。選擇 C-2 之原因是由於其和 S-1 具有相同之發光基團，但並不含有硫醇此一反應基團，可避免不必要之化學鍵結產生。從圖中可發現摻混金奈米粒子其亮度皆有所上升，其中以 1:0.0625 上升之幅度最大。其亮度上升之原因為其光氧化速率由於金奈米粒子之導入而下降。從 Fig. 8.22 之發光強度衰減圖中可得知。但從電流密度-電壓圖中，可發現其同電壓下之電流密度，隨著摻混金奈米粒子比例之增加，而呈現著上升之趨勢，如此則造成在效率之表現上，隨著摻混比例之增加，效率反而呈現下降之趨勢。呈現此種結果，我們是推論從 Fig. 8.9 之能階圖來看，在摻混少量的金奈米粒子時，金奈米粒子扮演著是 trap 電荷之角色。從其電流密度下降亦可得到同樣之結果。而當金奈米粒子之比例增加之時，其性質便趨向於金金屬，較類似於導體，造成電流密度在同電壓時上升之結果。故在摻混

金奈米粒子之元件中，我們可發現在摻混較少比例時，其亮度及效率皆有所增加，但如果摻混比例過多時，亮度仍可提升，但效率則呈現一下降之趨勢。而最好之摻混比例大約為 C-2: Au = 1:0.0625，其亮度可到達 1071  $\text{cd/m}^2$ ，效率可到達 0.67  $\text{cd/A}$ 。Fig. 8.17 及 Fig. 8.18 為 Au-1，Au-2，C-2 之亮度-電壓及電流密度-電壓圖。Table 8.5 為其元件表現之最大亮度及最大效率的數據。從 Table 8.5 中之元件表現可發現，導入少量之金奈米粒子可增進其亮度及效率。其亮度由 241  $\text{cd/m}^2$  增進至 2010  $\text{cd/m}^2$ ，效率由 0.49  $\text{cd/A}$  增進至 1.4  $\text{cd/A}$ 。但隨著金奈米粒子之導入量增加，雖然亮度仍有 896  $\text{cd/m}^2$ ，其效率卻有呈現下降之趨勢，只有 0.39  $\text{cd/A}$ 。其原因可能是由於導入過多之金奈米粒子，造成過多之電子或是電洞之注入，從 Fig. 8.18 之電流密度-電壓圖中即可發現此一現象。導入較多之金奈米粒子後，其電流密度在相同電壓下都呈現較高之數值，顯示有較多之電子或電洞注入。由上述實驗結果可發現，利用鍵結金奈米粒子的元件效果相較於摻混金奈米粒子的元件效果，呈現較好之表現，證明發光材料利用化學鍵結相較於單純摻混，可得到較好之元件效果，但和摻混元件具有同樣之趨勢，當金奈米粒子之比例過多時，其電流密度將增加，造成效率之下降。Fig. 8.19~Fig. 8.21 分別為 C-2，Au-1，Au-2 之電激放光圖譜，由圖中可發現，其光色並無太大之改變，僅僅在於其 520 nm 之波峰在 C-2 時強度較強，但觀測其 C.I.E. 1931 數值，即可發現改變並不大，皆在(0.28,0.57)附近。

Table 8.4 C-2 摻混不同比例之金奈米粒子之元件性質

C-2 / Au	Turn-on Voltage (V)	Luminance (cd/m <sup>2</sup> )	efficiency (cd/A)	EL(nm)	C.I.E. 1931
1 / 0	8	241	0.49	520	(0.28,0.57)
1 / 0.0625	8	1071	0.67	520	(0.28,0.57)
1 / 0.11	8	791	0.46	520	(0.28,0.57)
1 / 0.5	8	729	0.4	520	(0.28,0.57)

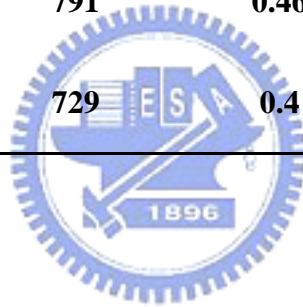


Table 8.5 C-2，Au-1 及 Au-2 之元件性質

material	Turn-on Voltage (V)	Luminance (cd/m <sup>2</sup> )	efficiency (cd/A)	EL(nm)	C.I.E. 1931
C-2	8	241	0.49	520	(0.28,0.57)
Au-1	8	2010	1.4	508	(0.28,0.59)
Au-2	8	896	0.39	504	(0.27,0.58)

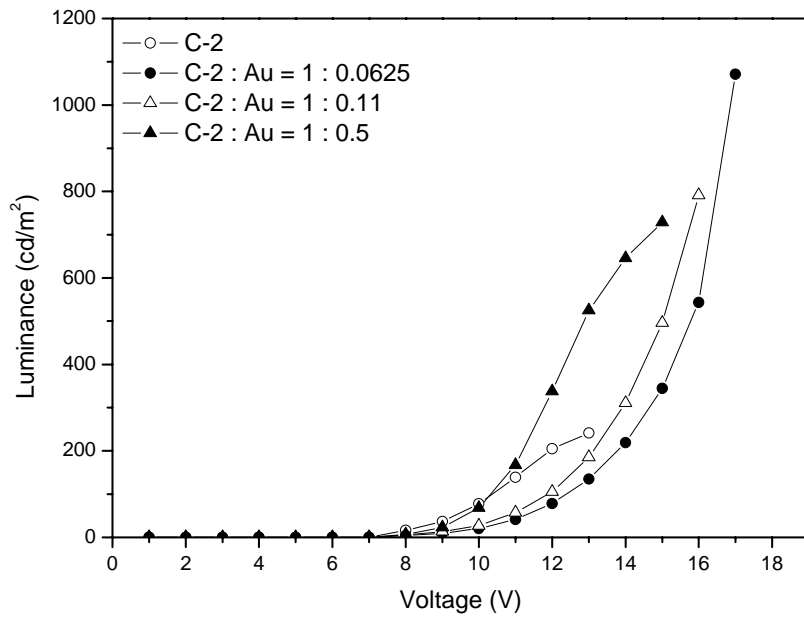


Fig. 8.15 L-V curve for the devices C-2 , C-2: Au(1:0.0625) , C-2: Au(1:0.11) ,  
C-2: Au(1:0.5)

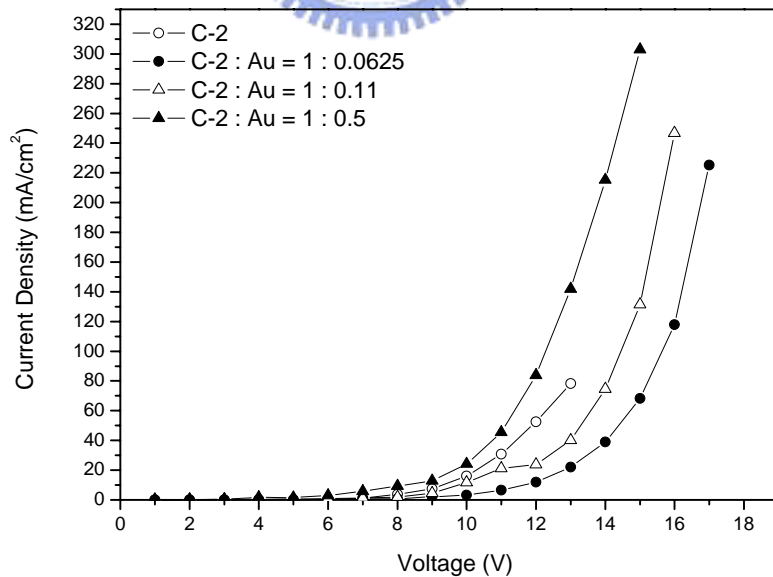


Fig. 8.16 C-V curve for the devices C-2 , C-2: Au(1:0.0625) , C-2: Au(1:0.11) ,  
C-2: Au(1:0.5)

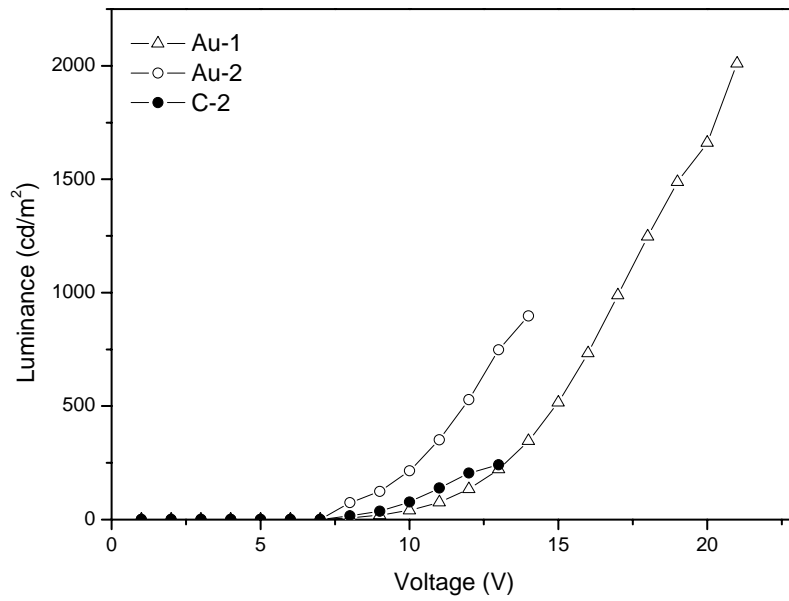


Fig. 8.17 L-V curve for the devices of C-2 , Au-1 and Au-2

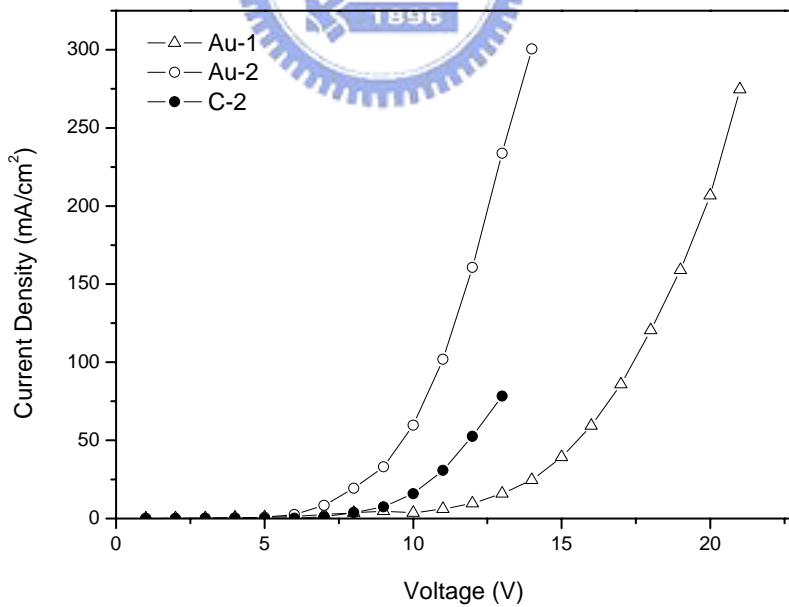


Fig. 8.18 C -V curve for the devices of C-2 , Au-1 and Au-2



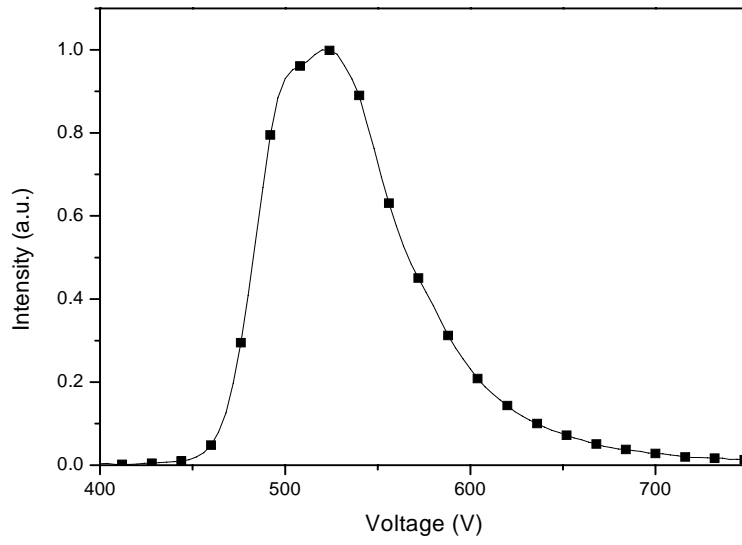


Fig. 8.19 EL figure for the device of C-2

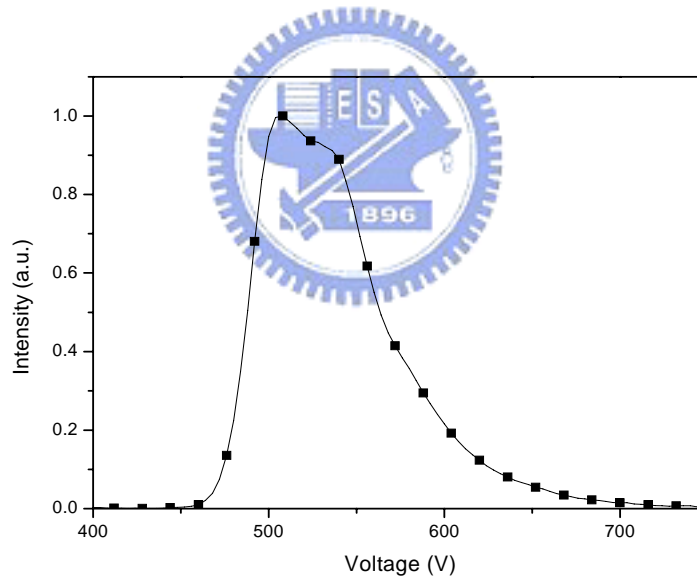


Fig. 8.20 EL figure for the device of Au-1

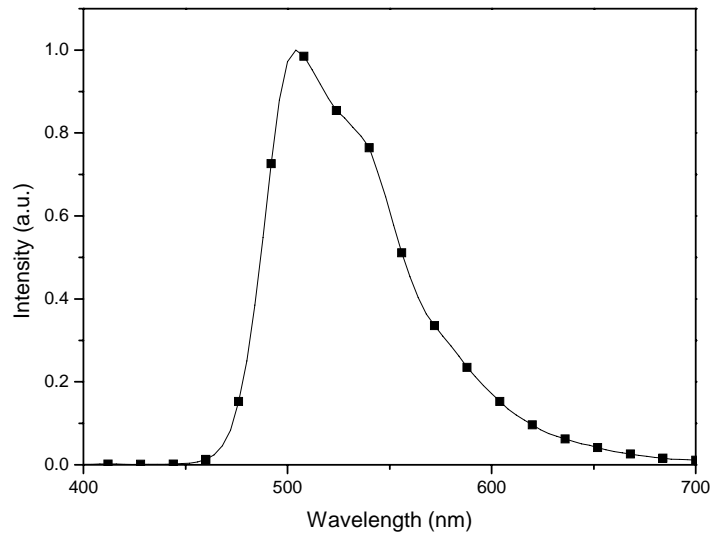


Fig. 8.21 EL figure for the device of Au-2

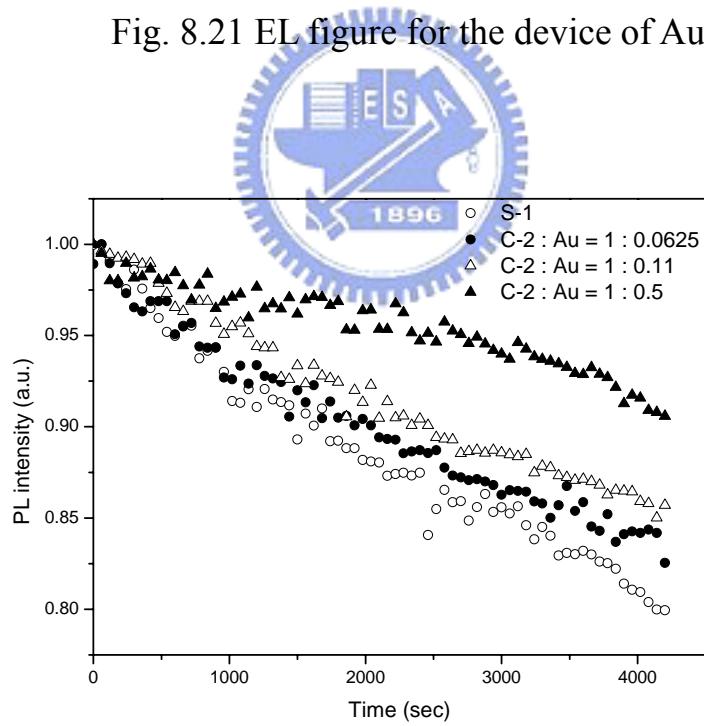


Fig. 8.22 Luminance decay curve of S-1, C2 blending with Au nanoparticle

## 第九章 結論

本研究成功的合成出一含硫醇反應基團之發光基團 S-1，利用此一硫醇基團，可與金奈米粒子進行化學鍵結。藉由控制導入金奈米粒子之含量，可合成出擁有不同金奈米粒子比例之發光材料 Au-1 及 Au-2。藉由 FT-IR 中  $2565\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{-SH}$  stretching) 之消失， $709\text{ cm}^{-1}$  (C-S stretching) 強度之增強，以及  $^1\text{H-NMR}$  中之 line broadening 現象，皆可證明金奈米粒子已成功的和發光基團進行鍵結。

熱重分析儀之結果顯示，接上金奈米粒子後，其熱裂解過程皆呈現兩階段，且隨著金奈米粒子之含量的增加，殘餘物亦隨之增加。藉由無機部份之增加，我們可推算出金奈米粒子於 Au-1 中之含量為 14%，在 Au-2 中之含量為 47%。此外，Au-1 及 Au-2 的光學性質及與發光基團相似，並不會因引入金奈米粒子而造成光色的偏移。但其發光效率卻有所增加，這是由於金奈米粒子可提昇材料之光抗氧化性所造成之結果。在電化學性質部份，導入金奈米粒子並不會改變其能階分布，但在 Au-1 及 Au-2 中，於 0.4V 處產生一新的再還原峰，顯示其電化學機制有受到金奈米粒子之注入而改變，但詳細之機制我們仍不清楚。

Au-1, Au-2 及 C-2 並無法直接以旋轉塗佈的方式製成元件，故以 PVK 作為基質，並導入 t-PBD 以平衡電荷來製作元件。在元件之製作上，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系列，並比較其元件表現。在發光分子摻混金奈米粒子之系列中，摻混之比例分別為 C-2: Au = 1:0, 1:0.0625, 1:0.11, 1:0.5, 最好之摻混比例為 C-2: Au = 1:0.0625, 其亮度可到達  $1071\text{ cd/m}^2$ , 效率可到達  $0.67\text{ cd/A}$ 。並可發現在摻混較少比例時，其亮度及效率皆有所增加，但如果摻混比例過多時，亮度仍可提升，但效率則呈現一下降之趨勢。在發光分子鍵結金奈米粒子之系列中，發現利用鍵結金奈米粒子的元件效果相較於摻混金奈米粒子的元件效果，呈現較好之表現，證明發光材料利用化學鍵結相較於單純摻混，可得到較好之元件效果，但和摻混元件具有同樣之趨勢，當金奈米粒子之比例過多時，

其電流密度將增加，造成效率之下降。Au-1 之最大亮度可到  $2010\text{cd/m}^2$ ，最大效率可到  $1.4\text{cd/A}$ 。



*Section III*

**Nano-structure enhanced Organic Light  
Emitting Diodes based on a Conjugated  
Polymer Grafted with CdSe**



## 第十章 研究動機

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等人於1994年將CdSe混入PPV中，可藉由能量轉移的方式得到放射CdSe光之元件<sup>[68]</sup>。Onitsuka等人亦將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<sup>[69]</sup>。在同年中，Greenhan等人將CdSe混入MEH-PPV中，也同樣得到光伏打元件效率增加之結論<sup>[71]</sup>。Tessler等人<sup>[104]</sup>利用MEH-PPV摻混遠紅外光之CdSe，製作出發射遠紅外光之元件。Coe等人利用旋轉塗佈之方式，製作出單層之CdSe，並導入電子傳輸層及電洞阻擋層，以增加元件之效率<sup>[147]</sup>。Park等人將一藍綠光之發光材料，摻混綠光及紅光之CdSe，藉此可製作出白光之有機發光二極體元件<sup>[148]</sup>。由此可見，摻混CdSe於發光元件中，可提昇光伏打元件之效率，並在有機發光二極體中，可放射出CdSe之放射光，唯在大部份元件中，仍會觀測到原本發光分子之放射光，反而造成光色不純之缺點。

Skaff等人利用CdSe為中心核，外面包覆一含TOPO之高分子，可將CdSe成功和有機分子進行結合，並於螢光光譜可觀測出CdSe之放射光。此製程方式優點為包覆較為完全，缺點為其製程較為繁複，且需在高溫下進行，分子之選擇性較少<sup>[149]</sup>。

在本研究中，我們合成出一系列含sulfide基團之高分子，以較簡單之ligand exchange之方式，利用sulfide基團與CdSe/ZnS進行包覆反應。並利用改變sulfide基團之比例，可包覆不同含量之CdSe/ZnS。並由此系列之材料來製作有機發光元件，元件之製作上則分為摻混部份與包覆部份，分別探討其對元件本身亮度及效率之影響。

# 第十一章 實驗部份

## 11.1 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，並加入蒸餾後之苯乙烯為指示劑，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。

## 11.2 測試儀器

為了鑑定與測試所得的中間產物、所合成之高分子及鍵結上量子點之材料特性，採用下列測試儀器包括核磁共振光譜儀、熱重分析儀、薄層色層分析、凝膠滲透層析儀、紫外-可見光吸收光譜儀、螢光光譜儀等，均如第二章所述。

## 11.3 合成部分

發光單體 M-1，高分子 S1PPV~S3PPV，S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之合成流程圖見 Scheme 11.1~11.3。

### 11.3.1 發光單體 M-1 之合成

#### 1-methoxy-4-undec-10-enyloxy benzene (20)

將 4-methoxy phenol(2.9 g, 23.39 mmole)、potassium carbonate(12.9 g, 93.47 mmole)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 11-bromoundecene (6g, 25.75 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，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 4.3 g (96.62 %)，熔點 = 42~43°C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 6.80 (s, 4H, aromatic-H), 5.78 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.92 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.95 (t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{O}-\text{CH}_3$ ), 2.01 (m, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.72 (m, 2H,  $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ), 1.38 (m, 12H,  $-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )。

### 1-methoxy-4-(11'-decylsulfanylundecanyloxy) benzene (21)

將 1-methoxy-4-undec-10-enyloxy benzene (4g, 14.47 mmole), 1-decanethiol (2.77g, 15.89 mmole) 置於雙頸瓶中，於氮氣下以除水過之 THF 溶解之，於氮氣及冰浴下，注入 9-BBN (2.54ml, 1.27 mmole)。將反應瓶緩慢回至室溫，反應 24hr 後，將溶劑除去，以甲醇進行再結晶。得白色固體 3.5g (53.84%)，熔點 = 58~59°C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 6.80 (s, 4H, aromatic-H), 3.95 (t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{O}-\text{CH}_3$ ), 2.47 (t, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ ), 1.81 (m, 6H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.55 (m, 30H,  $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_7\text{H}_{14}-\text{CH}_3$ ), 0.84 (t, 3H,  $-\text{S}-\text{C}_9\text{H}_{18}-\text{CH}_3$ )。

### 1,4-bis-(bromomethyl)-2-(11'-decylsulfanylundecanyloxy)-5-methoxybenzene (22)

將 (1 g, 2.22 mmole) 及 paraformaldehyde (0.33 g, 10.99 mmole) 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 (1.53 ml, 10.99 mmole)，加熱至 50°C，並於此溫度下反應 4hr。反應結束後加入水 (50 ml) 攪拌 20 分鐘後，以二氯甲烷和水萃取之，硫酸鎂除水後減壓蒸餾除去溶劑，過濾之固體以正己烷加熱再結晶，得白色固體 0.6 g (42.86%)，熔點 = 89°C。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 6.83 (d, 2H, aromatic-H), 4.50 (d, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{Br}$ ), 3.95 (t, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{O}-\text{CH}_3$ ), 2.47 (t, 4H,



$-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$ ), 1.81 (m, 6H,  $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 1.55 (m, 30H,  $-\text{O-C}_2\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-S-C}_2\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{-CH}_3$ ), 0.84 (t, 3H,  $-\text{S-C}_9\text{H}_{18}\text{-CH}_3$ )。

### 11.3.2 發光高分子 S1PPV~S3PPV, S1PPV-CdSe ~S3PPV-CdSe 之合成

#### S1PPV

將 1,4-bis-(bromomethyl)-2-(11'-decylsulfanylundecanyloxy)-5-methoxybenzene (0.06 g, 0.094 mmole), 1,4-bis(bromomethyl)-2-[4'-(3'',7''-dimethyloctyl)oxyphenyl]-3-phenyl benzene (0.5 g, 0.87 mmole) 置於三頸瓶中，以除水過之 THF (10 ml) 溶解之。於氮氣下注入 potassium tert-butoxide (0.84 g, 7.49 mmole) 之 THF (28 ml) 溶液。於室溫下攪拌 7hr 後，注入 2,6-di-tert-butylphenol (0.5 g, 2.42 mmole) 之 THF (5ml) 溶液，持續攪拌 7 hr，以甲醇作再沉澱。得到亮黃色固體 0.15g。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 7.11~6.3 (br, 24H, aromatic-H and vinyl-H), 3.89 (br, 4H,  $-\text{O-CH}_2\text{-}$  and  $\text{O-CH}_3$ ), 2.46 (br, 1H,  $-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$ ), 1.53~0.86 (br, 40H, alkyl-H)。

#### S2PPV

將 1,4-bis-(bromomethyl)-2-(11'-decylsulfanylundecanyloxy)-5-methoxybenzene (0.28 g, 0.28 mmole), 1,4-bis(bromomethyl)-2-[4'-(3'',7''-dimethyloctyl)oxyphenyl]-3-phenyl benzene (0.5 g, 0.87 mmole) 置於三頸瓶中，以除水過之 THF (16 ml) 溶解之。於氮氣下注入 potassium tert-butoxide (1.3 g, 11.6 mmole) 之 THF (30 ml) 溶液。於室溫下攪拌 7hr 後，注入 2,6-di-tert-butylphenol (0.5 g, 2.42 mmole) 之 THF (5ml) 溶液，持續攪拌 7 hr，以甲醇作再沉澱。得到亮橘色固體 0.24g。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 7.11~6.3 (br, 10H, aromatic-H and vinyl-H), 3.89 (br, 3H,  $-\text{O-CH}_2\text{-}$  and  $\text{O-CH}_3$ ), 2.46 (br, 1H,  $-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$ ), 1.53~0.86 (br, 24H, alkyl-H)。

### S3PPV

將 1,4-bis-(bromomethyl)-2-(11'-decylsulfanylundecanyloxy)-5-methoxybenzene (0.37 g, 0.58 mmole), 1,4-bis(bromomethyl)-2-[4'-(3'',7''-dimethyloctyl)oxyphenyl]-3-phenyl benzene (0.5 g, 0.87 mmole) 置於三頸瓶中，以除水過之 THF (20 ml) 溶解之。於氮氣下注入 potassium tert-butoxide (1.6 g, 14.2 mmole) 之 THF (38 ml) 溶液。於室溫下攪拌 7hr 後，注入 2,6-di-tert-butylphenol (0.5 g, 2.42 mmole) 之 THF (5ml) 溶液，持續攪拌 7 hr，以甲醇作再沉澱。得到亮橘色固體 0.27g。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 7.11~6.3 (br, 9H, aromatic-H and vinyl-H), 3.89 (br, 3H, -O-CH<sub>2</sub>- and O-CH<sub>3</sub>), 2.46 (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-), 1.53~0.86 (br, 26H, alkyl-H)。

### CdSe

取 CdO 0.012g 和 stearic acid (SA) 0.114g 置入 25 毫升的三頸瓶中。在氮氣環境下以 150°C 加熱，直到 CdO 完全溶解，此時顏色由褐色轉為無色溶液。將反應溫度回到室溫後，TOPO 與 HDA 各 1.94g 加入反應瓶中，於 300-350°C 的氮氣環境下迴流加熱，形成澄清透明的溶液。當溫度穩定後，快速注入 Se stock solution, 0.079g Se 溶解在 2ml TBP 中，此時將溫度設定在 180°C 反應 1 小時。再將配置好的 Zn/S/TBP stock solution 一滴一滴緩慢地加入反應溶液中，最後將反應溫度降回室溫後，加入適量的氯仿並離心後，將不溶解的固體移除。CdSe/ZnS 奈米晶體最後由甲醇將其沉澱出來，經過離心之後可得到 CdSe/ZnS 奈米晶體。

### S1PPV-CdSe

取 DP9S1PPV (0.1g), CdSe/ZnS 奈米晶體 (0.5g), 以  $\text{CHCl}_3$  溶解後，於室溫下攪拌 24hr，以 FT-IR 確定反應結束後，以甲醇進行再沉澱。並以 hexane 洗去未反應之 CdSe。得到亮黃色固體(0.103g)。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 7.11~6.3 (br, 24H, aromatic-H and

vinyl-H), 3.89 (br, 4H, -O-CH<sub>2</sub>- and O-CH<sub>3</sub>), 2.46 (br, 1H, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-), 1.53~0.86 (br, 40H, alkyl-H)。

### S2PPV-CdSe

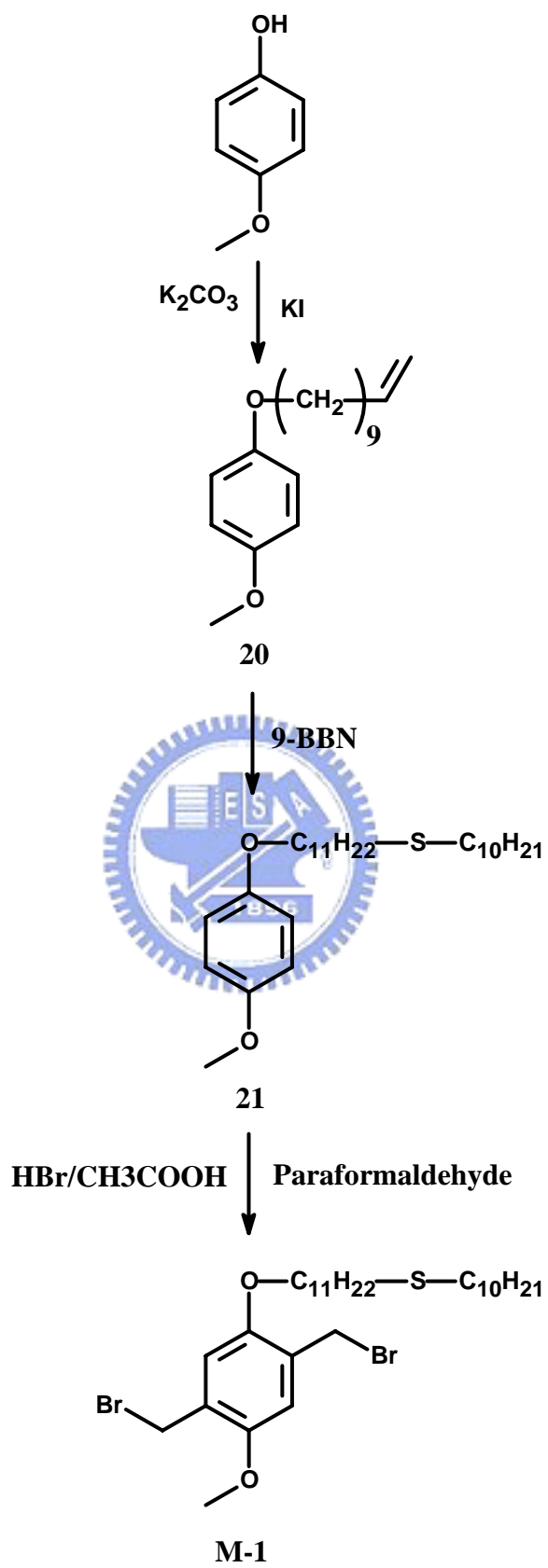
取 DP3S1PPV (0.1g), CdSe/ZnS 奈米晶體 (0.5g), 以 CHCl<sub>3</sub> 溶解後, 於室溫下攪拌 24hr, 以 FT-IR 確定反應結束後, 以甲醇進行再沉澱。並以 hexane 洗去未反應之 CdSe。得到亮橘色固體(0.11g)。

<sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 7.11~6.3 (br, 10H, aromatic-H and vinyl-H), 3.89 (br, 3H, -O-CH<sub>2</sub>- and O-CH<sub>3</sub>), 2.46 (br, 1H, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-), 1.53~0.86 (br, 24H, alkyl-H)。

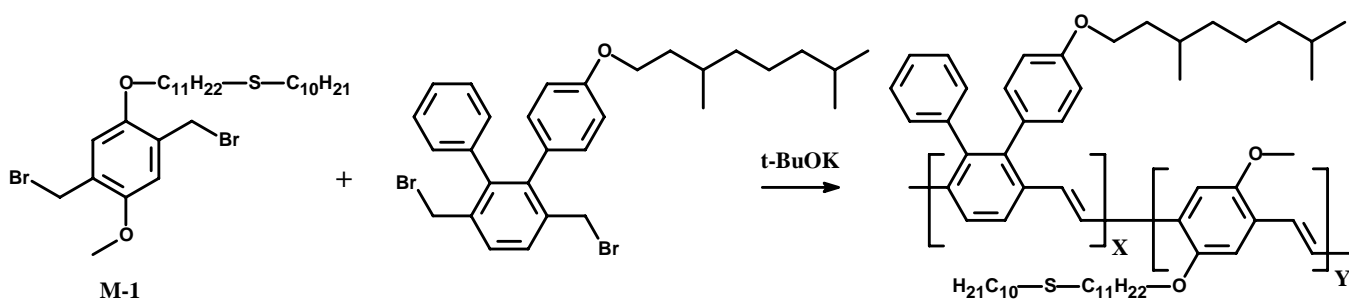
### S3PPV-CdSe

取 DP3S1PPV (0.1g), CdSe/ZnS 奈米晶體 (0.5g), 以 CHCl<sub>3</sub> 溶解後, 於室溫下攪拌 24hr, 以 FT-IR 確定反應結束後, 以甲醇進行再沉澱。並以 hexane 洗去未反應之 CdSe。得到亮橘色固體(0.115g)。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm) : 7.11~6.3 (br, 9H, aromatic-H and vinyl-H), 3.89 (br, 3H, -O-CH<sub>2</sub>- and O-CH<sub>3</sub>), 2.46 (br, 2H, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-), 1.53~0.86 (br, 26H, alkyl-H)。

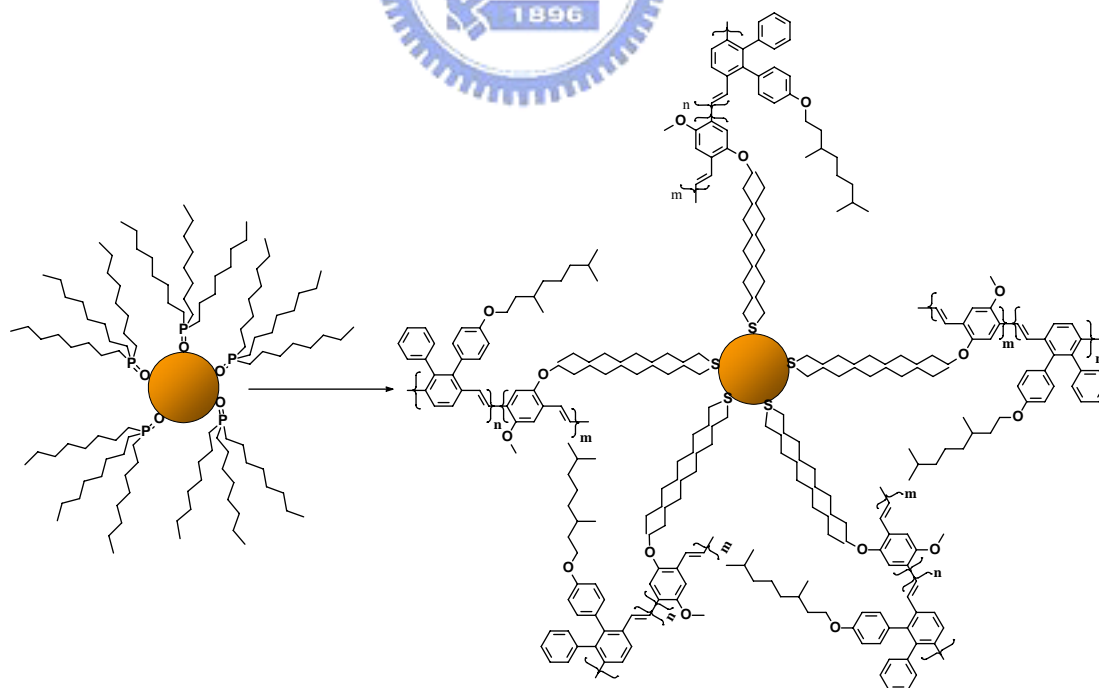


Scheme 11.1 Synthesis of M-1



Materials	X(mol%)	Y(mol%)	Yield
S1PPV	90	10	33
S2PPV	75	25	45
S3PPV	60	40	43

Scheme 11.2 Syntheses of S1PPV~S3PPV



Scheme 11.3 Syntheses of S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe

## 第十二章 結果與討論

### 12.1 發光高分子合成部份

#### 12.1.1 發光高分子 S1PPV~S3PPV 的合成

此處之發光高分子材料皆利用 Gilch route 之方式合成，其反應之優勢在於分子量聚合較大，可在常溫常壓下聚合等，但其劣勢在於其光色改變不大。有關 Gilch route 的反應機制，在文獻上有認為是 radical polymerization<sup>[150]</sup>，也有認為是進行 anionic polymerization<sup>[151]</sup>，其反應可能機制如 Fig. 12.1 所示<sup>[30]</sup>。

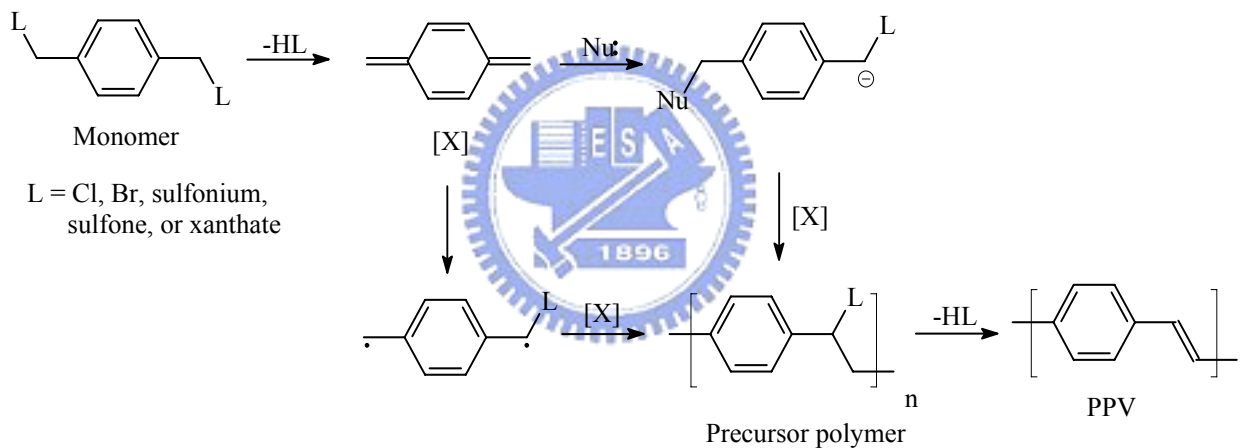


Fig. 12.1 Gilch route 之反應機制

#### 12.1.2 發光高分子 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 的合成

本實驗所合成出之材料 S1PPV~S3PPV 與 CdSe 進行鍵結之方式乃是利用 ligand exchange 之方式，在之前之文獻中，Sulfide 可作為 Au, Ag, CdS<sup>[152]</sup> 之包覆基團，一般而言，ligand exchange 有兩種方式，如 Fig. 12.2 及 Fig. 12.3 所示，Fig. 12.2 為直接式 ligand exchange，其優點為較簡單，缺點是置換效果可能較差<sup>[153]</sup>。Fig. 12.3 為間接式 ligand exchange，乃利用 pyridine 先將原本之基團去除，再重新進行包覆，其優點為置換效果較佳，缺點為步驟較

為繁複<sup>[154]</sup>。本實驗選擇為直接式 ligand exchange，並利用 S1PPV~S3PPV 中所具有之 sulide 基團來和 CdSe/ZnS 上之 Trioctylphosphine oxide (TOPO) 進行 ligand exchange。並利用 FT-IR，GPC，TEM 來鑑定 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 是否已成功的包覆於 CdSe/ZnS 上。

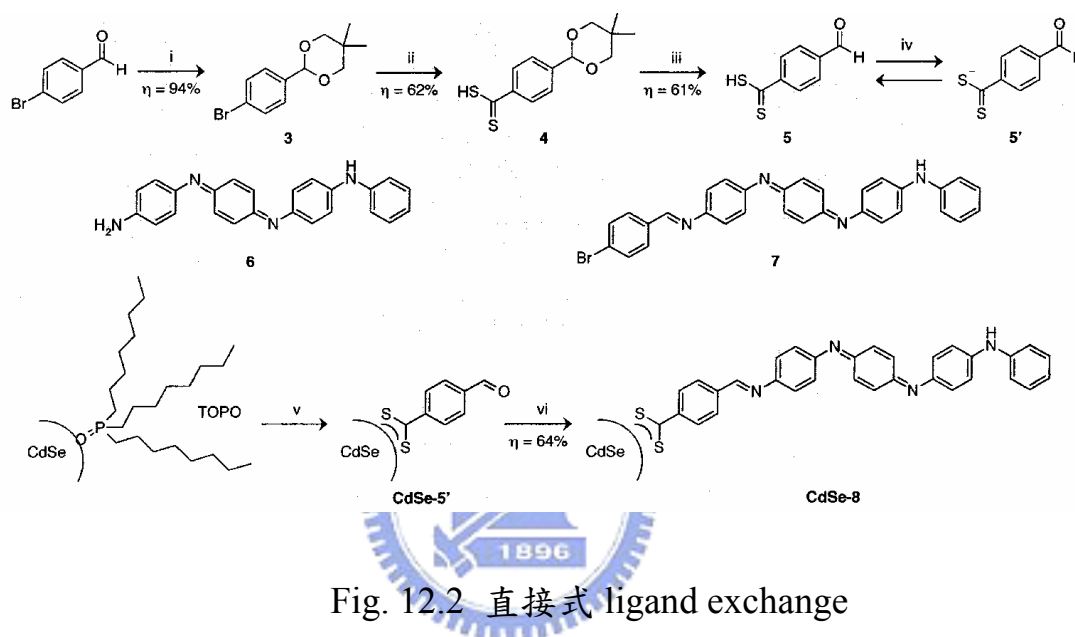


Fig. 12.2 直接式 ligand exchange

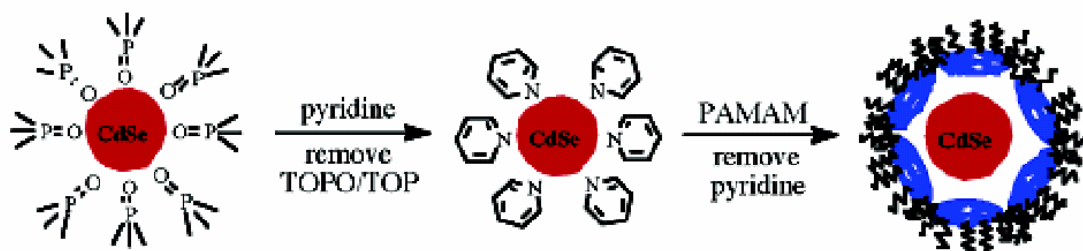


Fig. 12.3 間接式 ligand exchange



## 12.2 發光高分子的結構鑑定

### 12.2.1 $^1\text{H-NMR}$ 鑑定

一般利用 Gilch route 進行聚合反應，容易有 TBB 之缺陷產生<sup>[155]</sup>，見 Fig. 12.4。但在 S1PPV ~ S3PPV 中，由於特徵波峰和 sulfide group 之特徵波峰重疊，位於  $\delta = 2.5\text{ppm}$ ，故無法明顯的觀測出 TBB 之缺陷。而進行 ligand exchange 後，其 NMR 光譜並無太大之改變，但可由積分值之改變來進行鑑定，在 S1PPV 與 S1PPV-CdSe、S2PPV 與 S2PPV-CdSe、S3PPV 與 S3PPV-CdSe 皆可發現此趨勢。增加之原因，是由於 CdSe/ZnS 上仍然所保留之 TOPO 造成其積分值之增加。

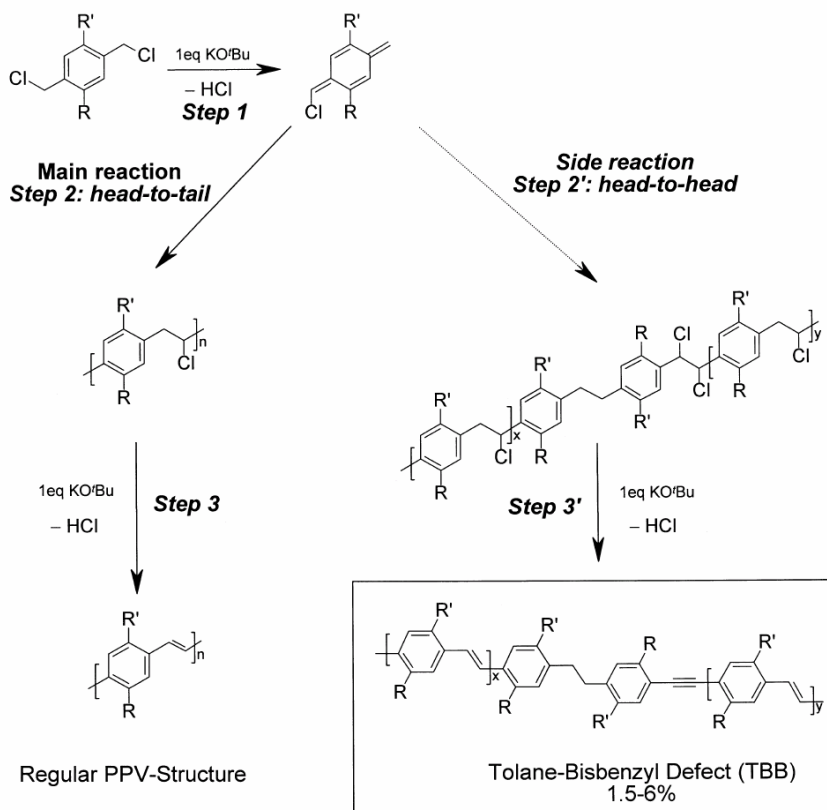


Fig. 12.4 Mechanism of Gilch polymerization, and potential side reaction resulting in TBB.

## 12.2.2 傅立葉紅外光光譜儀鑑定

Fig.12.5~Fig.12.7 為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之 FT-IR 光譜。本 FT-IR 圖譜僅截取  $500\text{cm}^{-1} \sim 2000\text{cm}^{-1}$  之區域，這是由於其它區域之圖譜並無太大之改變。而從圖中可發現，當以高分子包覆 CdSe/ZnS 後，於  $1151\text{cm}^{-1}$  處有一新的波峰產生，或許是由於 sulfide 和 CdSe/ZnS 間產生一新的鍵結所導致。而在 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 皆可發現此一新波峰，證明 CdSe/ZnS 確實已被導入於高分子中。而大部份發光基團之特徵峰，並不因鍵結上 CdSe/ZnS 而有所改變。證明發光基團本身之構造並不會因為鍵結上 CdSe/ZnS 而遭到改變。

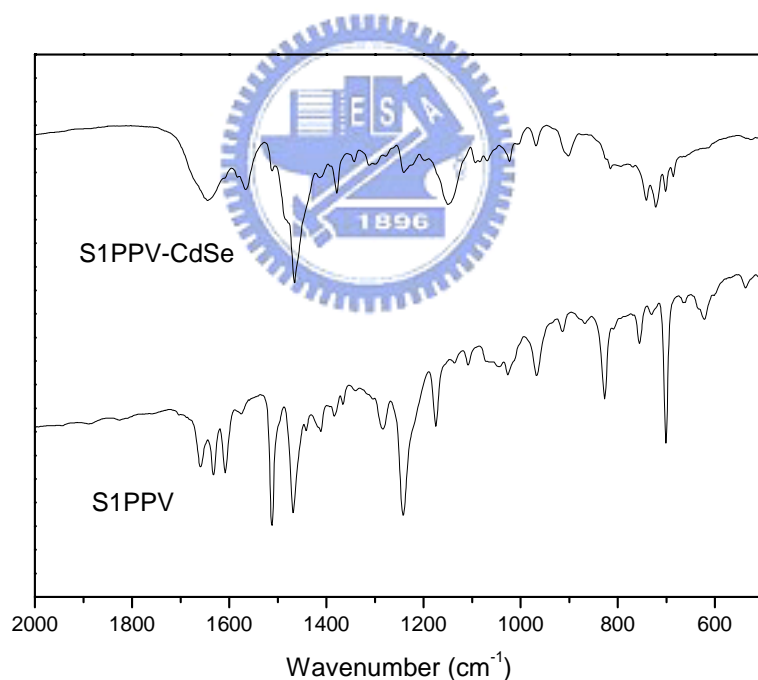


Fig. 12.5 FT-IR spectra of S1PPV and S1PPV-CdSe

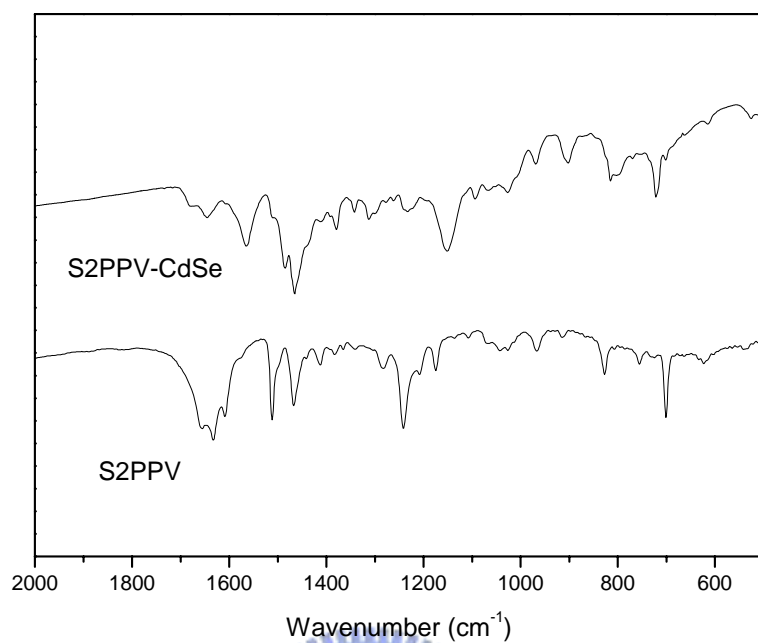


Fig. 12.6 FT-IR spectra of S2PPV and S2PPV-CdSe

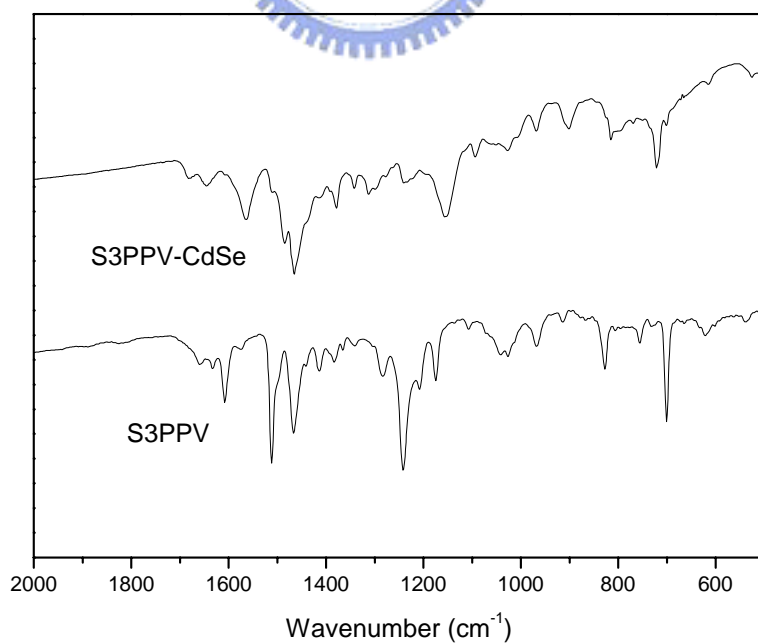


Fig. 12.7 FT-IR spectra of S3PPV and S3PPV-CdSe

### 12.2.3 GPC 量測

Fig.12.8~Fig.12.10 為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之分子量分佈圖，Table 12.1 為其分子量之數據整理。從圖中可發現，導入 CdSe/ZnS 後，其分子量分布皆往 low retention time 方向移動。證明其分子量皆有增長之趨勢，由此可之，導入 CdSe/ZnS 可增加其分子量。而由 Table 12.1 中之數據可知，不論 Mn 或是 Mw 皆有所增加，其 polydispersity 亦隨導入 CdSe 而增加。由於是利用 Gilch route 之方式聚合而成，其分子量皆在數十萬上下，且其仍保持相當好之溶解度，可溶於 Chcloform，THF，Chlorobenzene 等常用之有機溶劑。

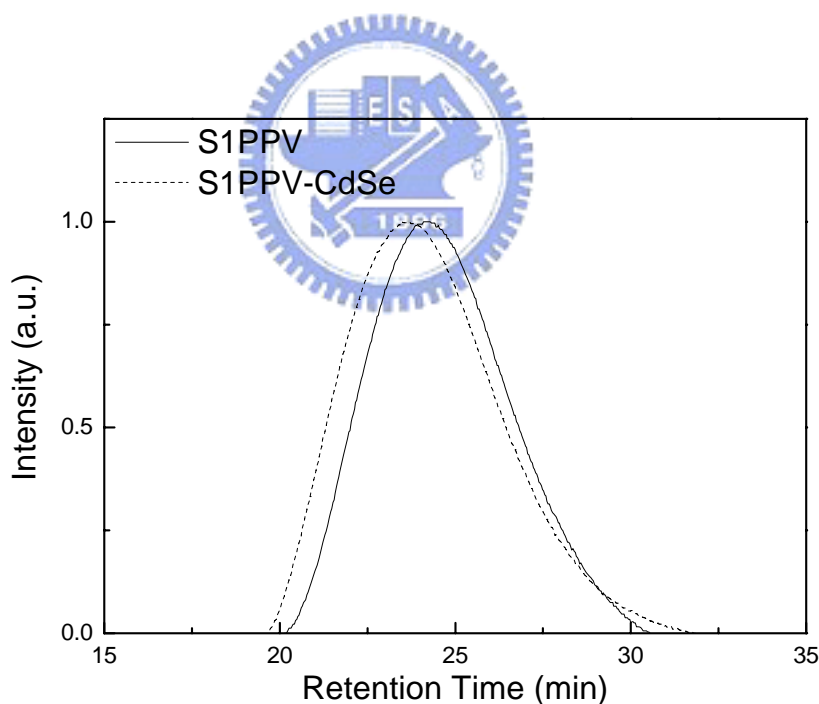


Fig. 12.8 Polymer distribution curve of S1PPV and S1PPV-CdSe

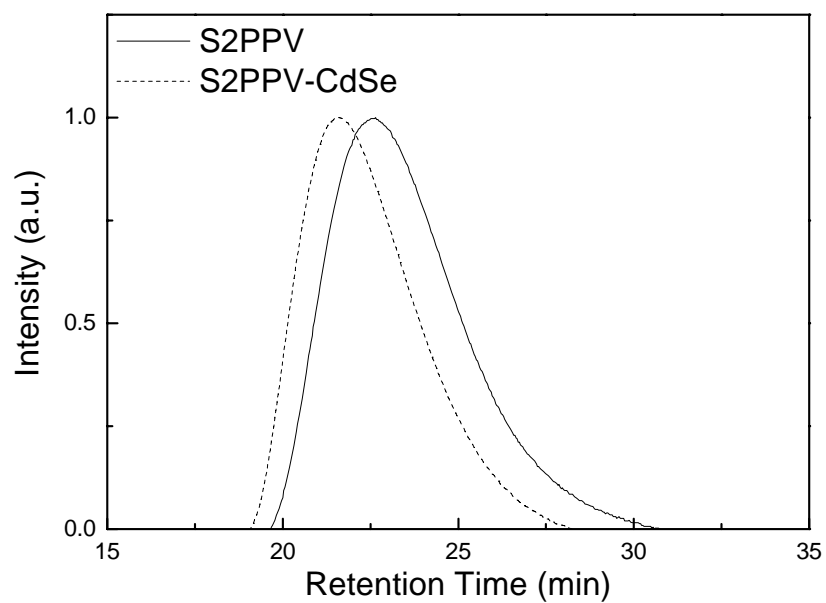


Fig. 12.9 Polymer distribution curve of S2PPV and S2PPV-CdSe

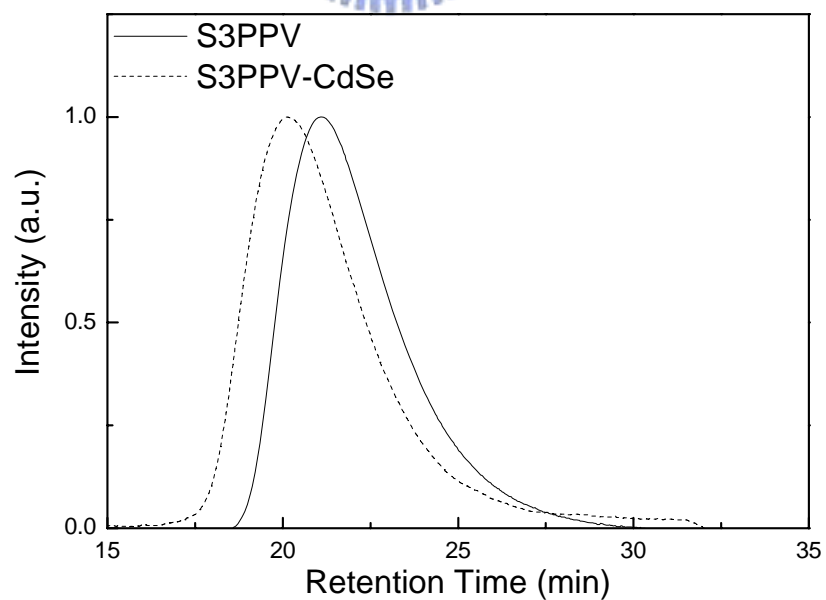


Fig. 12.10 Polymer distribution curve of S3PPV and S3PPV-CdSe

Table 12.1 S1PPV~S3PPV, S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之分子量及分子量分佈

Material	Mn ( $\times 10^{-4}$ )	Mw ( $\times 10^{-4}$ )	PDI
S1PPV	20.43	21.33	1.04
S1PPV-CdSe	21.6	23.18	1.07
S2PPV	49.66	94.45	1.9
S2PPV-CdSe	52.22	133.7	2.56
S3PPV	20.08	104.9	5.22
S3PPV-CdSe	25.59	142.5	5.57

#### 12.2.4 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

Fig. 12.11~Fig. 12.14 為 CdSe/ZnS, S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之穿透式電子顯微鏡圖(TEM), 由圖中可發現, S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 皆具有 CdSe 包含其中, 其大小約為 3 ~ 4nm, 與本實驗所選用之 CdSe/ZnS 大小相近。

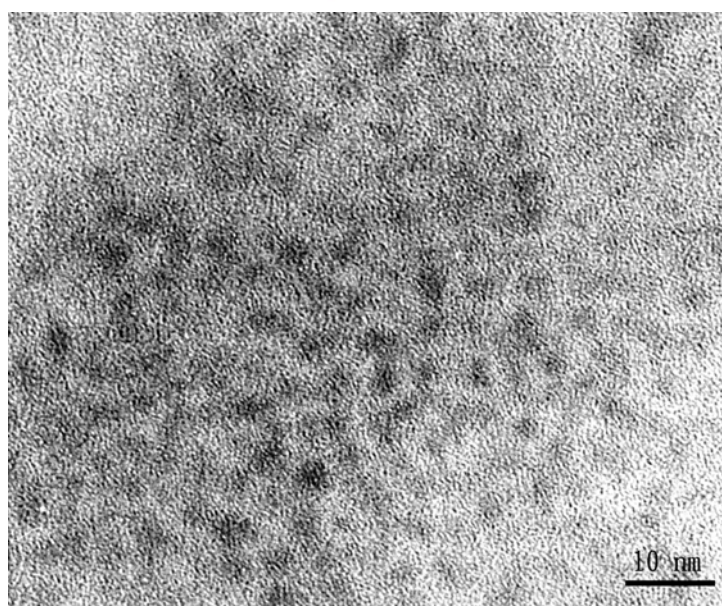


Fig. 12.11 TEM image of CdSe/ZnS



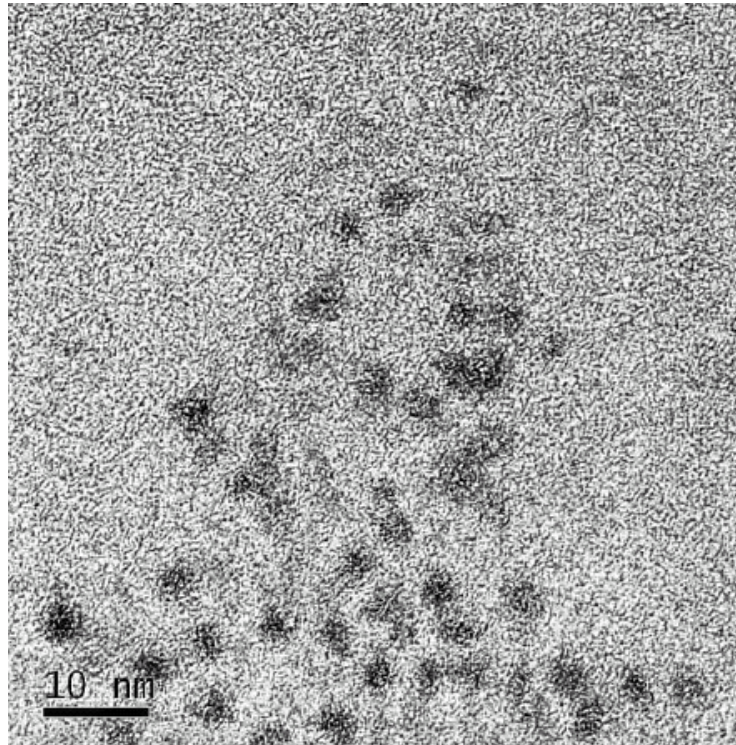


Fig. 12.12 TEM image of S1PPV-CdSe

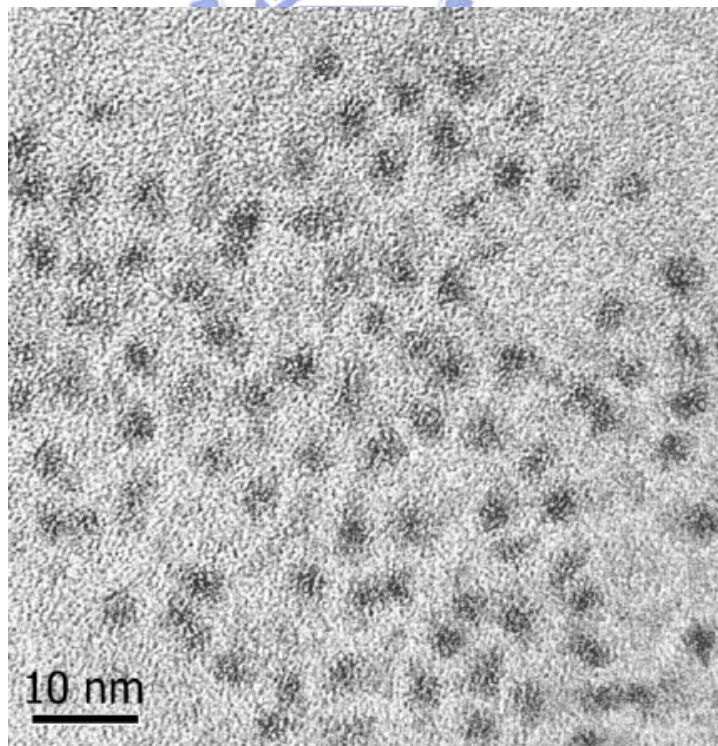


Fig. 12.13 TEM image of S2PPV-CdSe



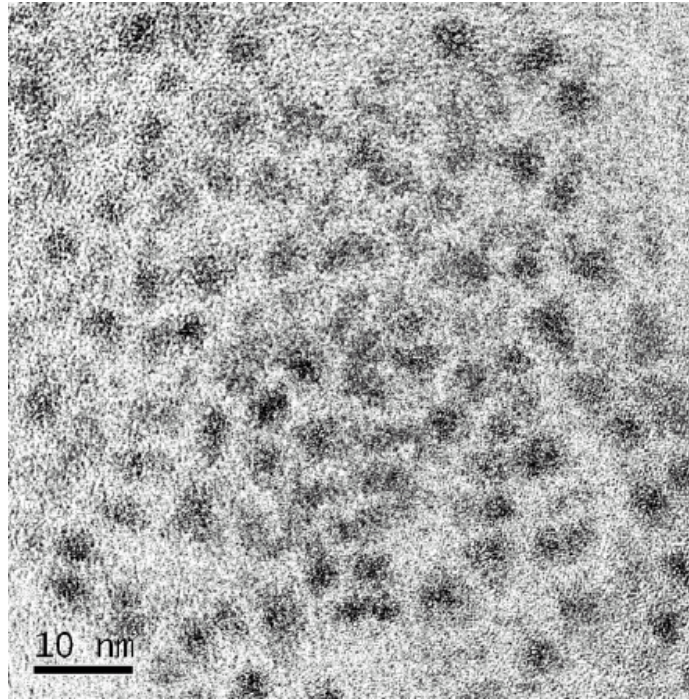


Fig. 12.14 TEM image of S3PPV-CdSe

## 12.3 熱性質分析

### 12.3.1 熱重分析儀 TGA(Thermal Gravimetric Analyzer)

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。Fig. 12.15~Fig. 12.17 為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之熱重分析圖，Table 12.2 為熱裂解溫度 ( $T_d$ ) 及 CdSe/ZnS 含量之數據整理。由圖和表中皆可發現，其熱裂解溫度並不因導入 CdSe/ZnS 而有太大的變化，但其殘餘量卻有所改變。此六種高分子材料之熱裂解溫度皆在  $400^{\circ}\text{C}$  以上，其在熱穩定性上皆有相當不錯之表現，作為發光材料有其不錯之性質。而殘餘量之改變初步是認為由於 CdSe/ZnS 之導入，由於 CdSe/ZnS 屬於無機物，且在本實驗中僅加熱至  $750^{\circ}\text{C}$ ，故其在加熱之過程中不易揮發，因此藉由殘餘物比例之增加，可推斷出 CdSe/ZnS 在材料中所佔之含量，而此含量

為重量比，在 S1PPV-CdSe 中為 4.6%，S2PPV-CdSe 中為 24.6%，S3PPV-CdSe 中為 37.8%。由此亦可發現，隨著 sulfide 基團之增加，所包覆 CdSe/ZnS 之比例亦隨之增加。

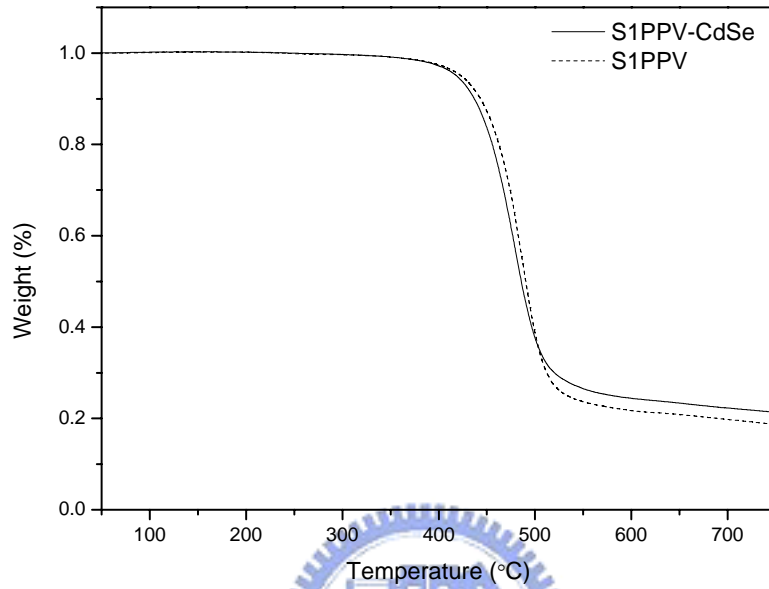


Fig. 12.15 TGA curve of S1PPV and S1PPV-CdSe

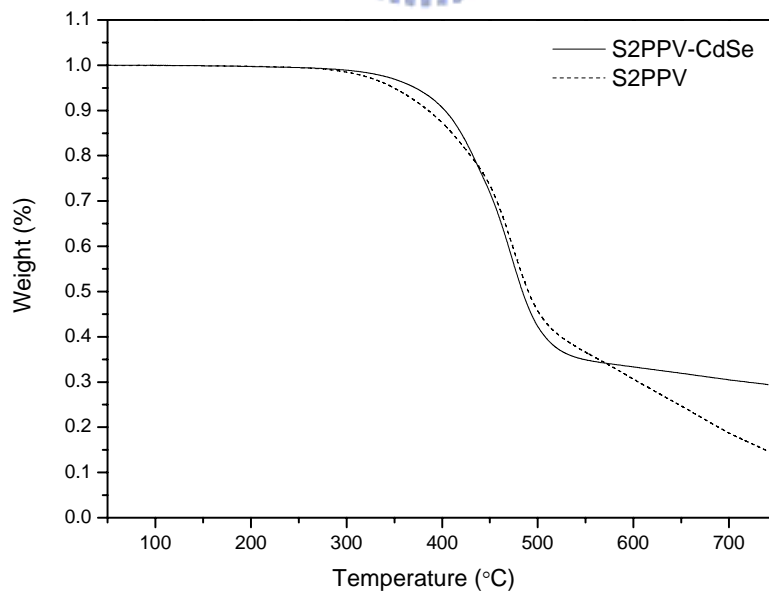


Fig. 12.16 TGA curve of S2PPV and S2PPV-CdSe

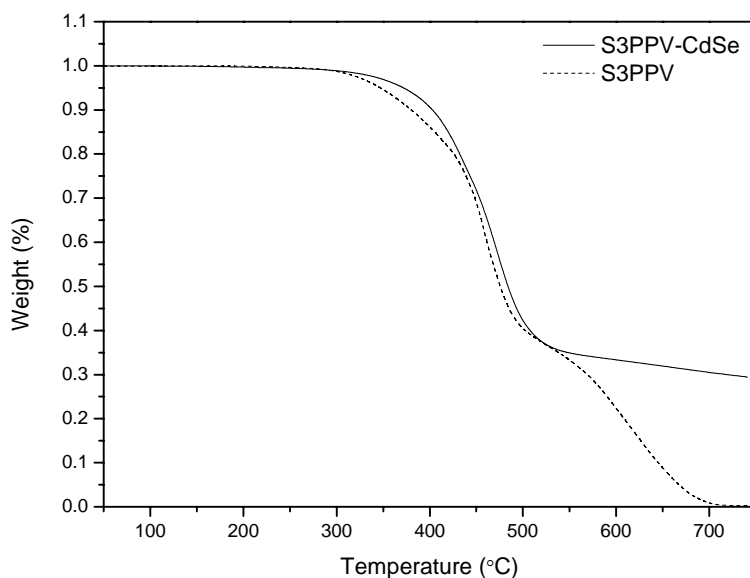


Fig. 12.17 TGA curve of S3PPV and S3PPV-CdSe

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

Material	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	Residue	QDs content (%)
S1PPV	438	187	0.18	
S1PPV-CdSe	443	186	0.21	4.6
S2PPV	412	224	0.17	
S2PPV-CdSe	417	192	0.24	24.6
S3PPV	413	194	0.12	
S3PPV-CdSe	415	185	0.2	37.8

### 12.3.2 微差熱分析儀 DSC(Differential Scanning Calorimeter)

Table 12.2 為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之玻璃轉換溫度 ( $T_g$ ) 數據的整理。由表中之數據可發現，導入 CdSe/ZnS 後，其  $T_g$  呈現一下降之趨勢，造成此趨勢之原因，我們初步推論是 CdSe/ZnS 外側之 ligand 碳鏈較長，造成  $T_g$  之下降。即使有所下降，但其  $T_g$  仍皆位於 150 °C 以上，在元件之操作上，相較於 Polyfluorene 與 MEH-PPV，其  $T_g$  皆在 100 °C 以下，屬於相當不錯之材料。

## 12.4 光學性質

### 12.4.1 紫外可見光譜與螢光光譜分析

Fig. 12.18~Fig. 12.23 分別為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 於不同溶劑及薄膜下之吸收、放射光譜，溶劑之選擇分別為 Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) 及 Chlorobenzene (CB)，其中  $\text{CHCl}_3$  為非苯環類之溶劑，Chlorobenzene 為苯環類之溶劑，使用此兩類之溶劑可觀察出 PPV 系列對堆疊現象(Aggragation)之影響<sup>[135]</sup>。其數據整理於 Table 12.3 中。

由 Fig. 12.18 及 Fig. 12.19 中可發現，S1PPV 及 S1PPV-CdSe 為一綠光材料，其最大吸收波長為於 444 nm 於  $\text{CHCl}_3$  中，439 nm 於薄膜時。其只具有一吸收峰，為此材料主鏈之  $\pi$ - $\pi_1^*$  transition 能階。其最大放射波長為於 546 nm 於  $\text{CHCl}_3$  中，546 nm 於薄膜狀態下。可以發現其光色並不隨溶劑或是薄膜狀態而有所改變，這是由於本實驗所使用之材料之主體為 DP-PPV，藉由上面的雙苯環結構，可有效的避免堆疊現象，故其光色偏移之幅度並不明顯。也由於能量並不會浪費於能量轉移(energy transfer)上，故其具有相當高之量子效率，於溶液狀態下為 92%，於薄膜狀態下為 80%。從 Fig. 12.24 中可發現，本實驗所選用之 CdSe/ZnS 為一黃綠光材料，其吸收及放射波長分別位於 546nm 及 555nm。從圖中亦可發現，包覆上 CdSe/ZnS 後，S1PPV-CdSe 之光學性質大致上與 S1PPV 相同，並沒有觀測到 CdSe/ZnS 之放光，對於

此種現象，我們提出兩種推論，第一、CdSe/ZnS 的濃度相對於高分子為相對極少數，故無法觀測到 CdSe/ZnS 之放光，第二、由於本實驗所選用 CdSe/ZnS 的抗氧化性較差，在一連串的反應過程中，造成其放光強度迅速減弱，故無法觀測出 CdSe/ZnS 之放光。

由 Fig. 12.20~Fig. 12.23 中可發現，隨著 sulfide group 之增加，其光色由綠光轉移至黃綠光，呈現一紅位移之現象。這是由於烷氧基部份的增加，造成整體之共軛長度增加，由其最大吸收波長之增加亦可得到證明。在放光部份，S2PPV 之最大吸收波長為 449 nm 於薄膜下，S3PPV 為 461 nm 於薄膜下。在 PL 放光部份，S2PPV 之最大放射波長為 554 nm 於 CHCl<sub>3</sub>，551 nm 於薄膜時。S3PPV 之最大放射波長為 554 nm 於 CHCl<sub>3</sub>，556 nm 於薄膜時。和 S1PPV 相同，只具有一吸收峰，其光色同樣不因溶劑不同或是薄膜狀態而有所改變。但其量子效率相對於 S1PPV，有稍微的降低，於 S2PPV 時為 79%，S3PPV 時為 74%。

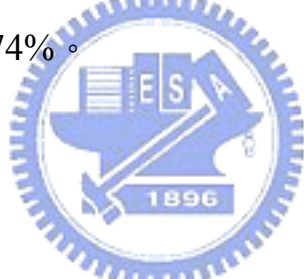


Table 12.3 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之光學性質

Materials	UV( $\lambda_{\max}$ (nm))			PL( $\lambda_{\max}$ (nm))				
	CHCl <sub>3</sub>	CB	Film	CHCl <sub>3</sub>	CB	Q.E. <sup>a</sup>	Film	Q.E. <sup>b</sup>
S1PPV	444	446	439	546	546	92	546	80
S1PPV-CdSe	446	446	439	544	546	96	548	83
S2PPV	452	457	449	554	559	79	551	71
S2PPV-CdSe	455	455	458	554	561	85	553	75
S3PPV	455	457	461	554	560	74	556	54
S3PPV-CdSe	455	458	463	552	558	76	554	62

a：於溶液狀態下測量

b：於薄膜狀態下測量



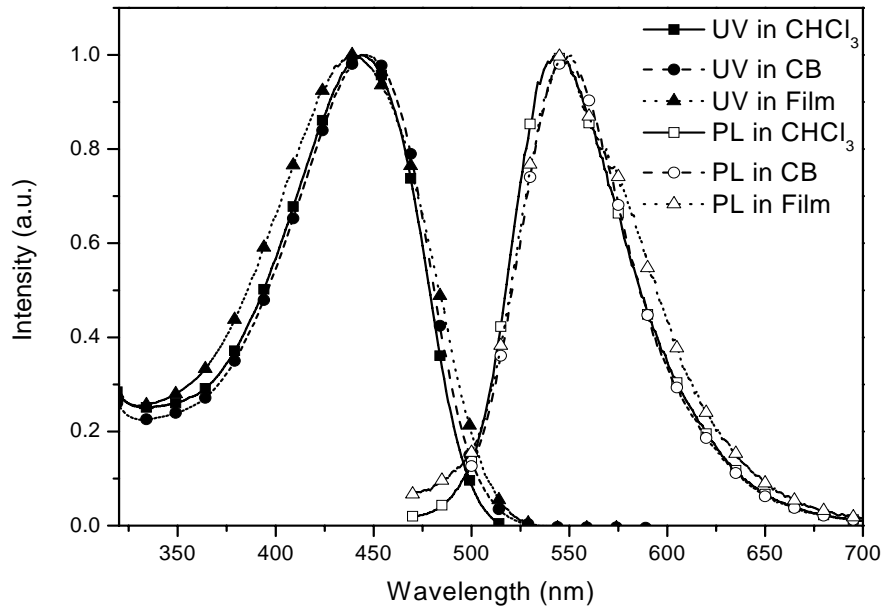


Fig. 12.18 UV and PL spectra of S1PPV in different solution and film states

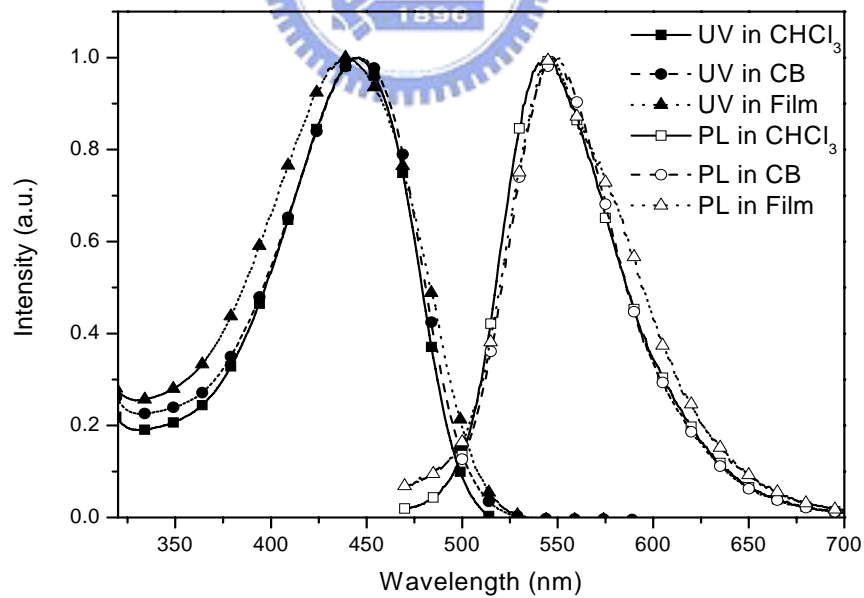


Fig. 12.19 UV and PL spectra of S1PPV-CdSe in different solution and film states

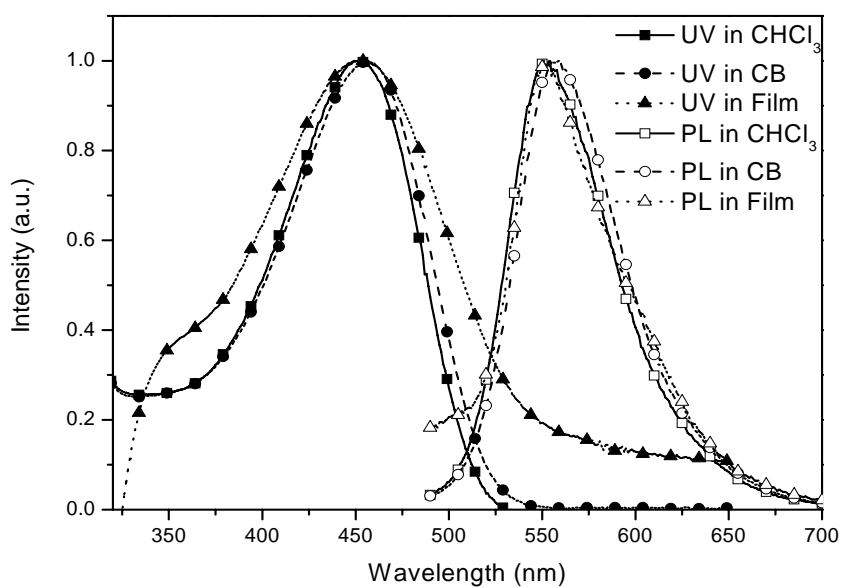


Fig. 12.20 UV and PL spectra of S2PPV in different solution and film states

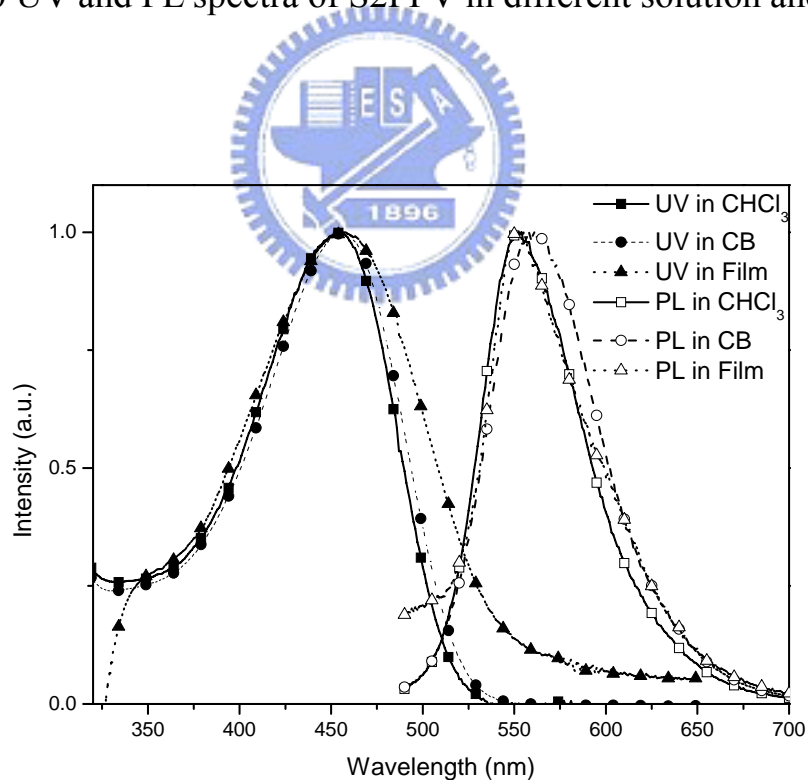


Fig. 12.21 UV and PL spectra of S2PPV-CdSe in different solution and film states



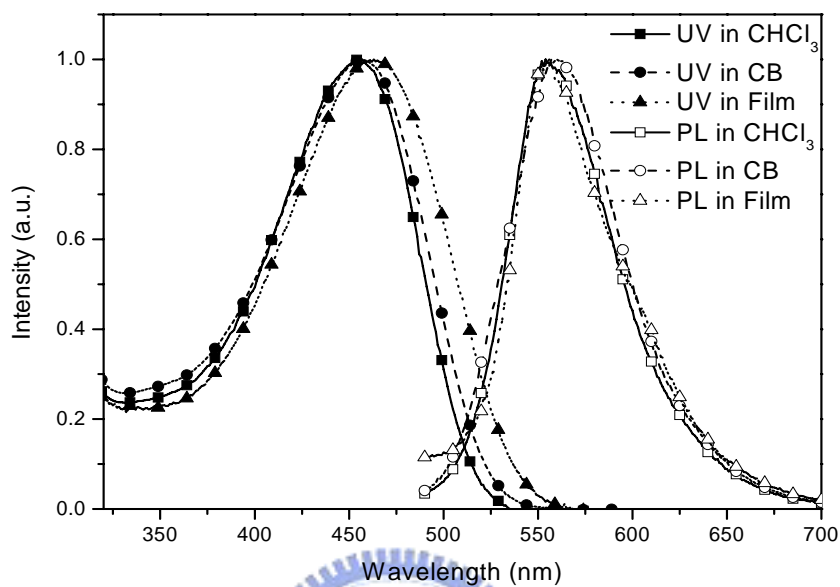


Fig. 12.22 UV and PL spectra of S3PPV in different solution and film states

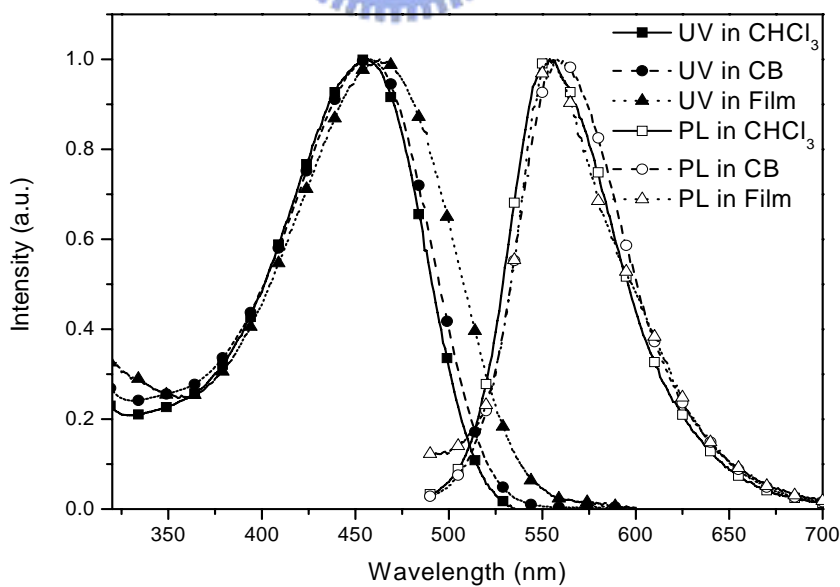


Fig. 12.23 UV and PL spectra of S3PPV-CdSe in different solution and film states

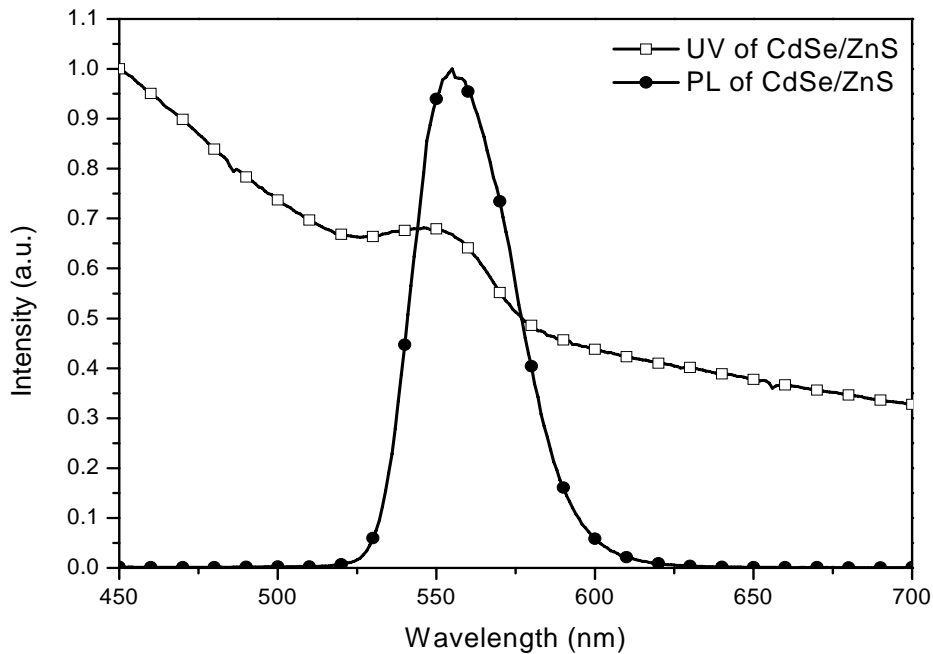


Fig. 12.24 UV and PL spectra of S3PPV-CdSe in solution.



## 12.5 電化學性質

### 12.5.1 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

Fig. 12.26~Fig. 12.31 分別為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe ~S3PPV-CdSe 之循環伏安圖譜, Table 12.4 則詳列其 HOMO, LUMO 及 band gap 之數值。在此處只測量氧化部份, 這是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( $\lambda_{\text{onset}}$ )來計算, 計算方式詳述於第 4.6 節。從 Table 12.4 中可發現, 包覆 CdSe/ZnS 並不會改變原本材料之能階分布。其原因我們提出兩種推論, 第一、CdSe/ZnS 的濃度相對於高分子為相對極少數, 故無法觀測到 CdSe/ZnS 之能階。第二、

CdSe/ZnS 並無法以循環伏安計量之方式測得其能階分布，僅能以理論計算而得<sup>[156]</sup>。但從之前文獻中，仍可了解 CdSe 之 HOMO 為 6.5 eV，LUMO 為 4.3 eV，從 Fig. 12.25 之能階分布圖，可發現 CdSe 在元件中，為扮演一電子及電洞 trapping 的角色。

Table 12.4 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之能階數據

	UV(onset)	$E_{ox,onset}(eV)$	Energy level (eV)		
			HOMO	LUMO	$E_g$
<b>S1PPV</b>	509	0.59	5.39	2.96	2.43
<b>S1PPV-CdSe</b>	510	0.56	5.36	2.93	2.43
<b>S2PPV</b>	535	0.49	5.29	2.98	2.31
<b>S2PPV-CdSe</b>	537	0.45	5.25	2.94	2.31
<b>S3PPV</b>	540	0.48	5.28	2.98	2.30
<b>S3PPV-CdSe</b>	539	0.45	5.25	2.95	2.30

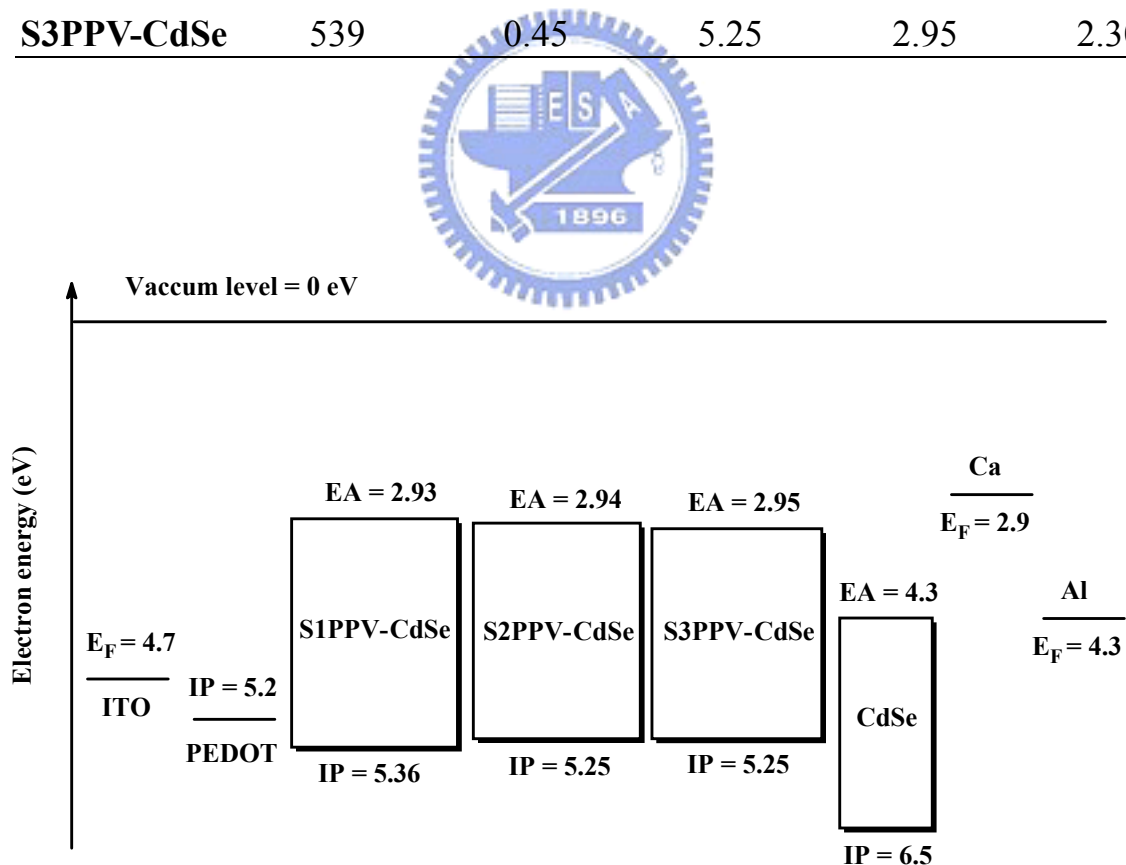


Fig. 12.25 Energy level of S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe

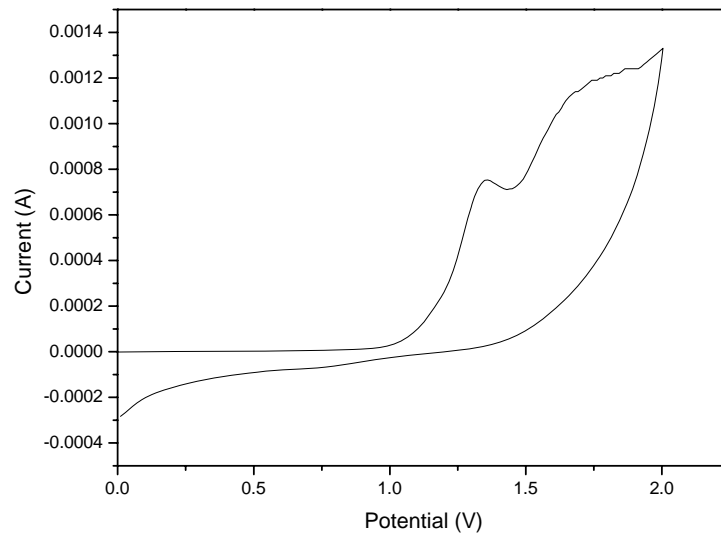


Fig. 12.26 Cyclic voltammetry curve of S1PPV

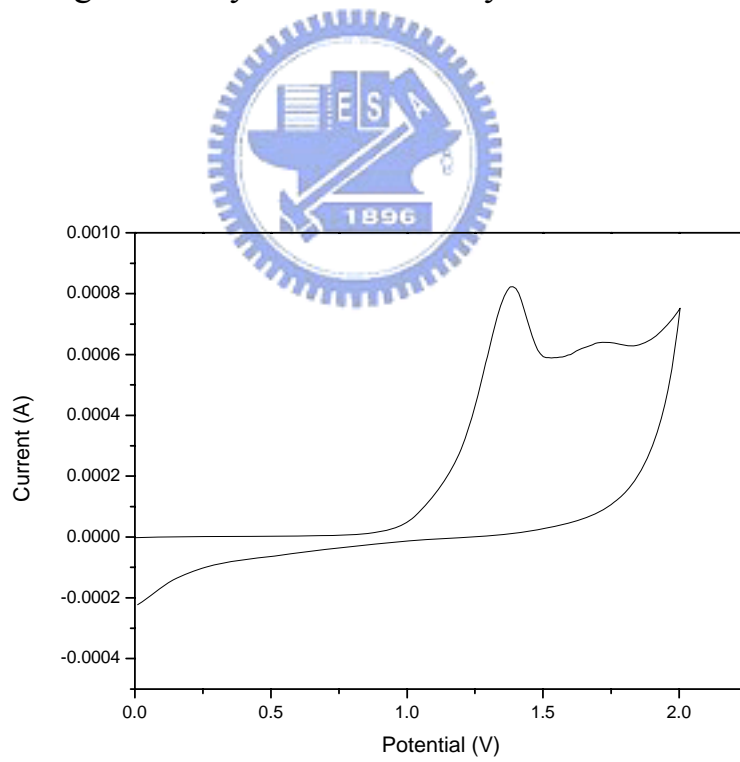


Fig. 12.27 Cyclic voltammetry curve of S1PPV-CdSe

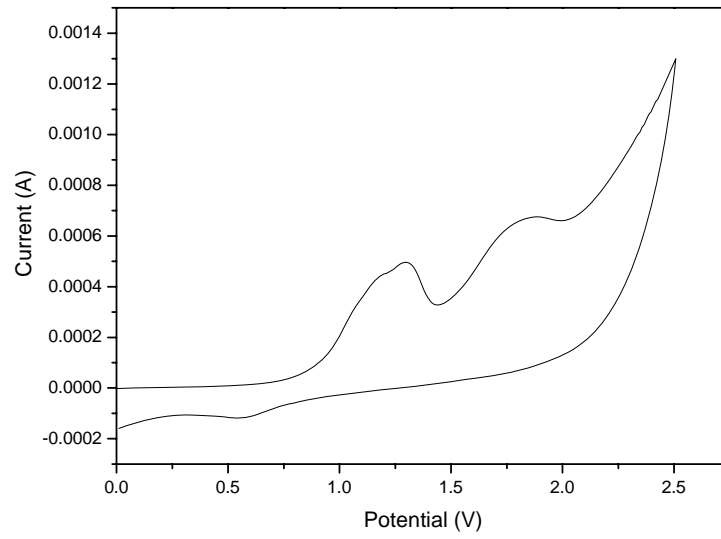


Fig. 12.28 Cyclic voltammetry curve of S2PPV

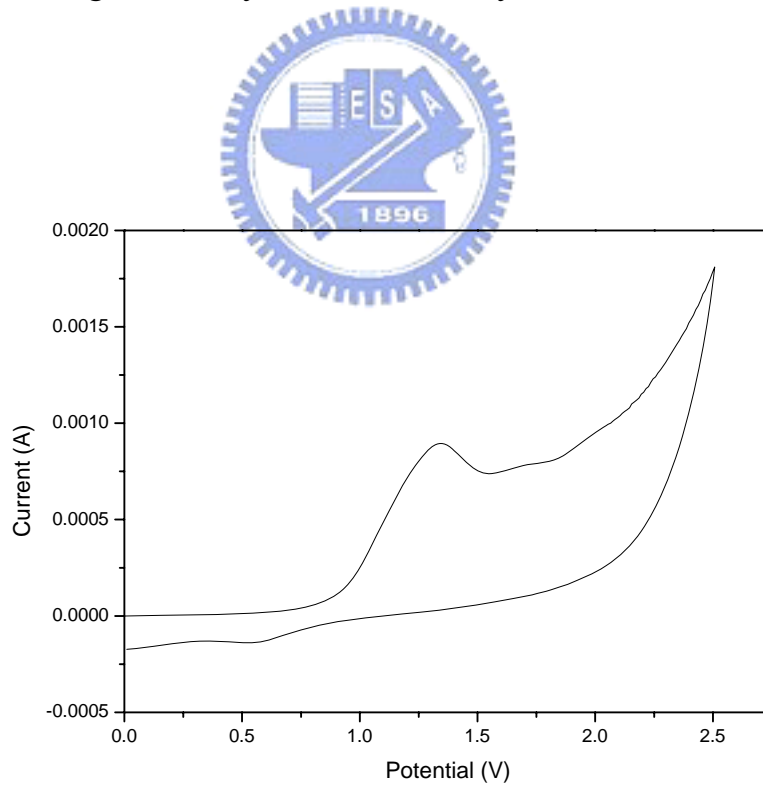


Fig. 12.29 Cyclic voltammetry curve of S2PPV-CdSe

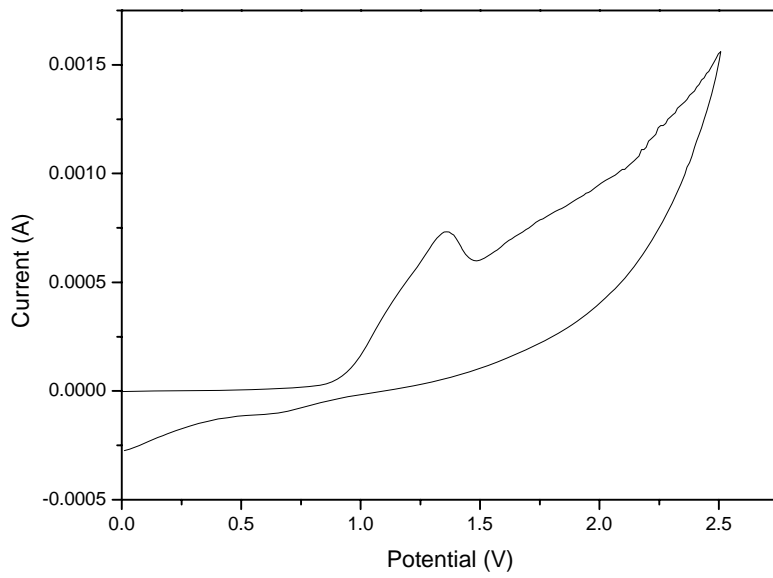


Fig. 12.30 Cyclic voltammety curve of S3PPV

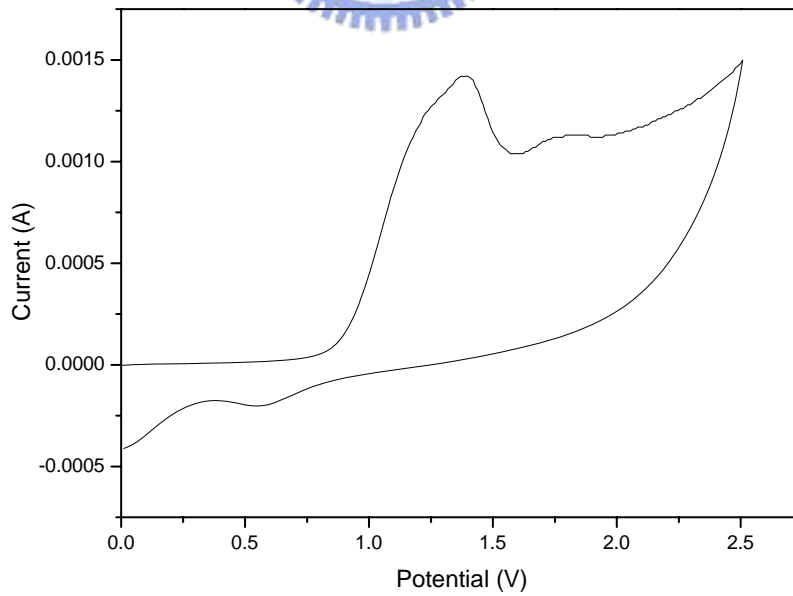
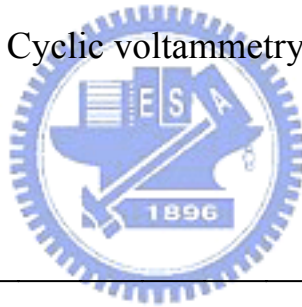


Fig. 12.31 Cyclic voltammety curve of S3PPV-CdSe

## 12.6 有機發光二極體元件製作與光電性質量測

### 12.6.1 ITO pattern 的製作及發光元件的結構

ITO pattern 之製作模式如第四章所示，而發光元件之結構，陽極仍為 ITO，並塗佈一層 PEDOT 來作為電洞注入層及修飾層。發光層之製作上，由於此材料為高分子材料，可直接以旋轉塗佈之方式製作而成，其厚度約為 110nm。陰極之選擇則為工作函數較低之鈣金屬。最後再蒸鍍一層鋁金屬作為保護層。

### 12.6.2 光電性質

Fig. 12.32~Fig. 12.35 為 S1PPV，S1PPV 摻混 CdSe/ZnS 及 S1PPV-CdSe 之電流密度對電壓圖，亮度對電壓圖，效率對電壓圖及電激發光圖。由熱重分析儀得到之資料，可以發現在 S1PPV-CdSe 中所包覆之 CdSe/ZnS 重量百分比約為 4.6%，故摻混 CdSe/ZnS 之比例亦同樣為 4.6%。由 Fig. 12.33 及 Fig. 12.34 中可發現，當摻混約 4.6%之 CdSe/ZnS 時，其亮度及效率並無太大的變化。其最大亮度在 S1PPV 中約為  $8285 \text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大效率為 0.79 cd/A，在 S1PPV 摻混 CdSe/ZnS 之元件中約為  $8158 \text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大效率為 0.86 cd/A。可以發現摻混 CdSe/ZnS 在此元件之表現中，可些微的增加其效率，其原因應為電流密度的降低所造成。而當包覆 CdSe 後，其最大亮度可增加為  $15960 \text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大效率為 1.47cd/A。造成此種增進效果的原因，從之前文獻中可得之，是由於 CdSe 在元件中，為扮演一電子 trapping 的角色，而一般 PPV 之材料，在元件中較易傳輸電洞，故 CdSe/ZnS 之導入，使電子和電洞有較多之部份在發光層中進行再結合而放光。而在 S1PPV 摻混 CdSe/ZnS 之元件中，由於摻混之比例並不多，其效果並不明顯。而觀測電激發光圖，其最大放射波長為 544 nm，其 C.I.E. 1931 為 (0.42,0.56)，為一綠光材料。而從 Table 12.5 中亦可發現其電激發光光譜並沒有因為摻混 CdSe/ZnS 或是包覆 CdSe/ZnS 而觀測出 CdSe/ZnS 之放光，這是由於 CdSe/ZnS 的濃度在元件相對於高分子為相對極少數，故無法觀測



到 CdSe/ZnS 之放光，另一原因是由於本實驗所選用 CdSe/ZnS 的抗氧化性較差，在一連串的製程中，造成其放光強度迅速減弱。Fig. 12.36~ Fig. 12.39 為 S2PPV，S2PPV 摻混 CdSe/ZnS 及 S2PPV-CdSe 之電流密度對電壓圖，亮度對電壓圖，效率對電壓圖及電激發光圖。和 S1PPV 之實驗相同，所選用之摻混比例亦根據熱重分析儀得到之比例，大約為 24.6%。由 Fig. 12.36~Fig. 12.39 可發現，此處的 S2PPV 元件最大亮度大約為  $3225 \text{ cd/m}^2$  在 8V 時，最大效率為 0.95 cd/A。而摻混 CdSe/ZnS 後，其最大亮度可增加為  $3910 \text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大效率為 1.25 cd/A。可發現隨著增加 CdSe/ZnS 之含量，其元件的表現有較明顯的增長趨勢。其原因如前所述，並可由電流密度對電壓圖之趨勢得到驗證。同樣的，當其包覆 CdSe/ZnS 時，其元件的表現可更為增加，其最大亮度可達到  $14470 \text{ cd/m}^2$  在 12V 時，最大效率可到達 1.85 cd/A。其電激發光圖譜亦同樣並無因 CdSe 的導入而有所改變，同樣最大放射波長為 552 nm，其 C.I.E. 1931 為 (0.45,0.57)，為一黃綠光材料。Fig. 12.40~Fig. 12.43 為 S3PPV，S3PPV 摻混 CdSe/ZnS 及 S3PPV-CdSe 之電流密度對電壓圖，亮度對電壓圖，效率對電壓圖及電激發光圖。所摻混 CdSe/ZnS 之比例約為 37.8%，由 Fig. 12.40~Fig. 12.43 可發現，S3PPV 之最大亮度約為  $6073 \text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大效率為 0.82 cd/A。當摻混 CdSe/ZnS 後，其最大亮度增加為  $8195 \text{ cd/m}^2$  在 11V 時，最大效率增加為 1.09 cd/A。可發現其元件表現增長的效果更加明顯。而當包覆 CdSe/ZnS 後，其亮度可到達  $13390 \text{ cd/m}^2$ ，效率到達 2.25 cd/A。

Table 12.5 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之元件數據

Device	EL( $\lambda_{\max}$ (nm)) at $V_{\text{turn on}}$	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance (Max)(cd/m <sup>2</sup> )	Yield (Max)(cd/A)	CIE1931(x,y)
S1PPV	544	4	8285	0.79	(0.42, 0.56)
S1PPV/CdSe	544	4	8158	0.86	(0.41, 0.56)
S1PPV-CdSe	544	4	15960	1.47	(0.41, 0.56)
S2PPV	552	4	3225	0.95	(0.45, 0.54)
S2PPV/CdSe	552	4	3910	1.25	(0.47, 0.52)
S2PPV-CdSe	552	5	14470	1.85	(0.47, 0.52)
S3PPV	556	4	6073	0.82	(0.46, 0.53)
S3PPV/CdSe	556	4	8195	1.09	(0.46, 0.53)
S3PPV-CdSe	556	4	13390	2.25	(0.46, 0.53)

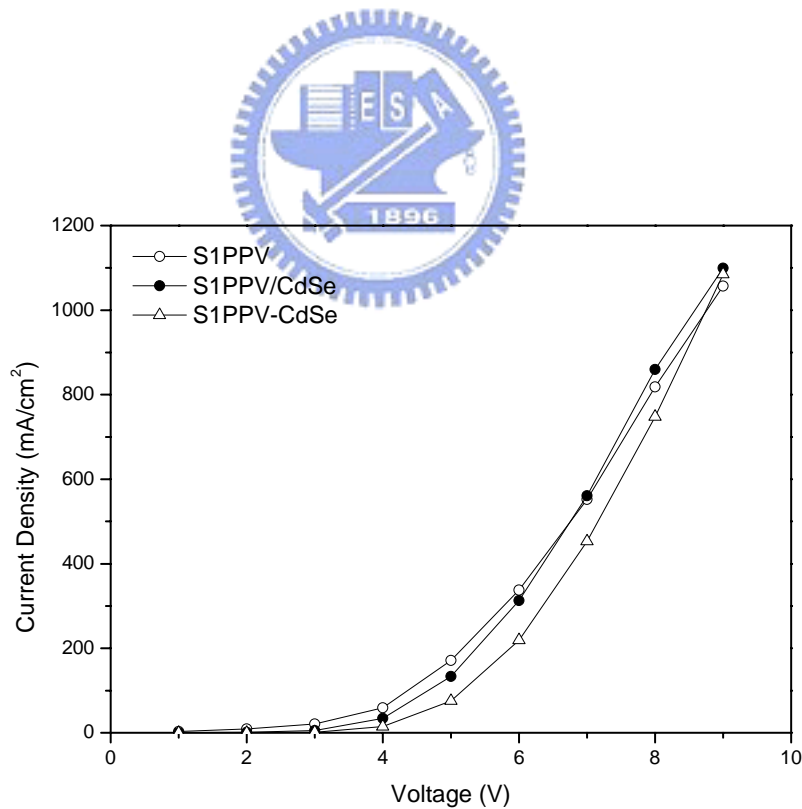


Fig. 12.32 C-V curve for the devices of S1PPV , S1PPV/CdSe and S1PPV-CdSe

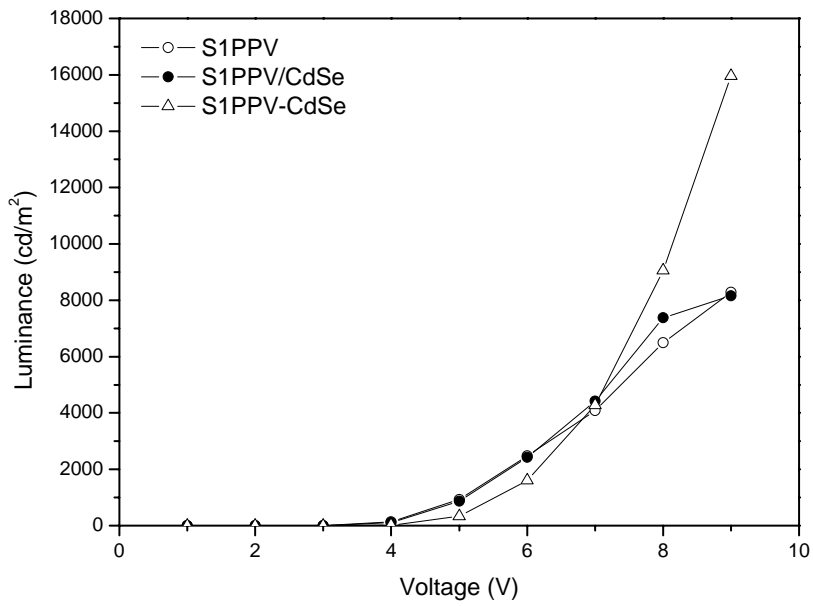


Fig. 12.33 L-V curve for the devices of S1PPV , S1PPV/CdSe and S1PPV-CdSe

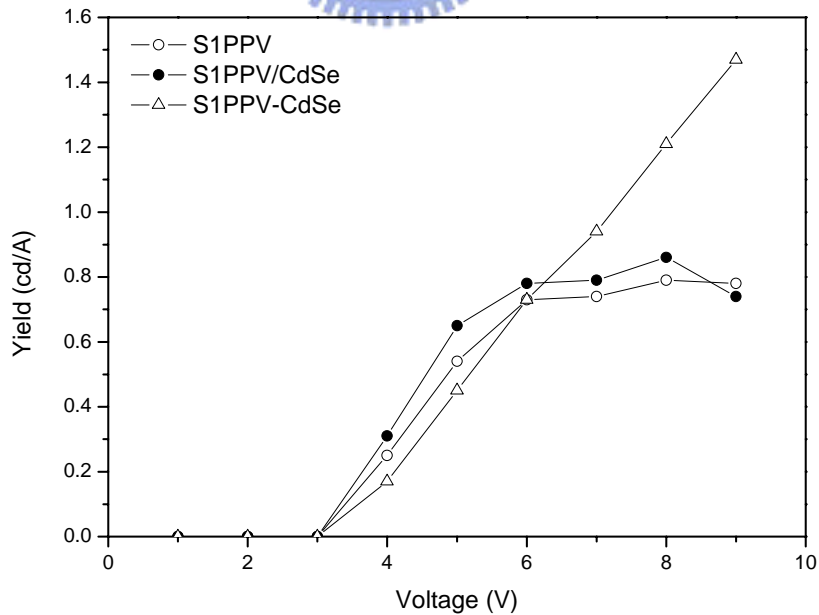


Fig. 12.34 Yield-V curve for the devices of S1PPV , S1PPV/CdSe and S1PPV-CdSe

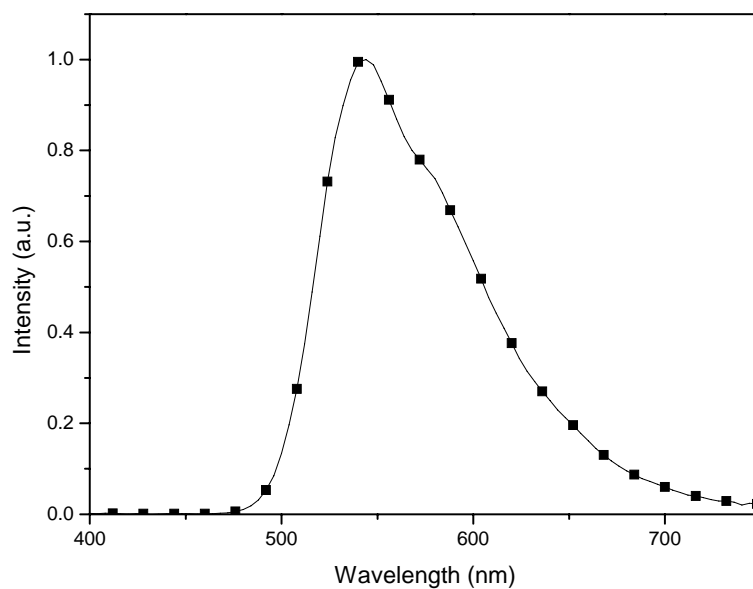


Fig. 12.35 EL curve for the devices of S1PPV-CdSe

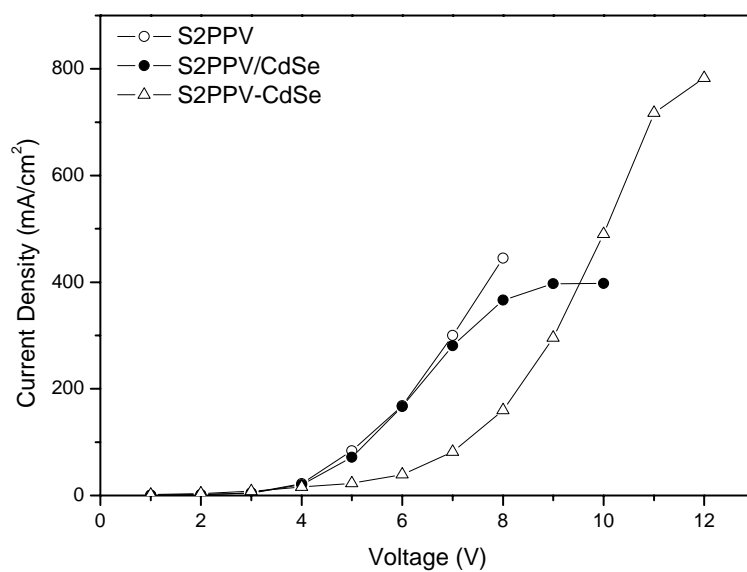
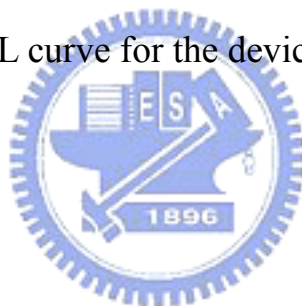


Fig. 12.36 C-V curve for the devices of S2PPV , S2PPV/CdSe and S2PPV-CdSe

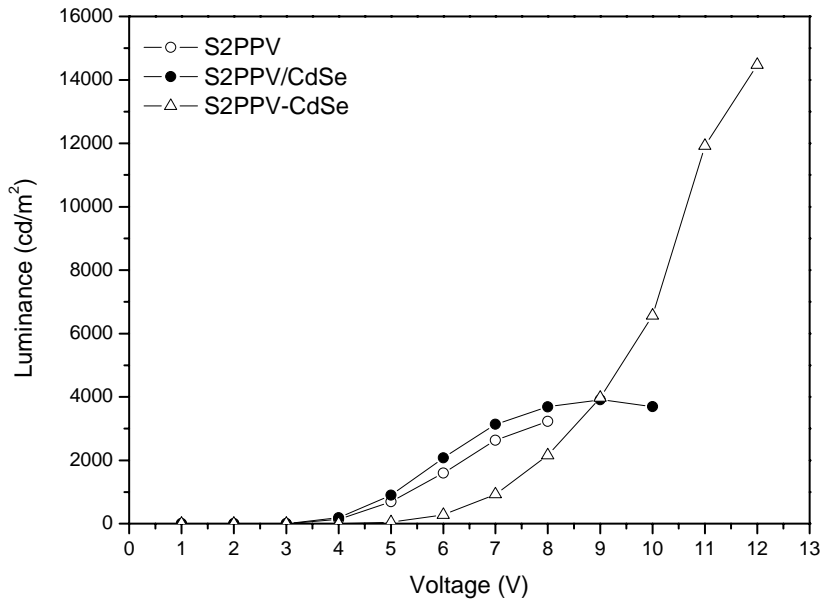


Fig. 12.37 L-V curve for the devices of S2PPV , S2PPV/CdSe and S2PPV-CdSe

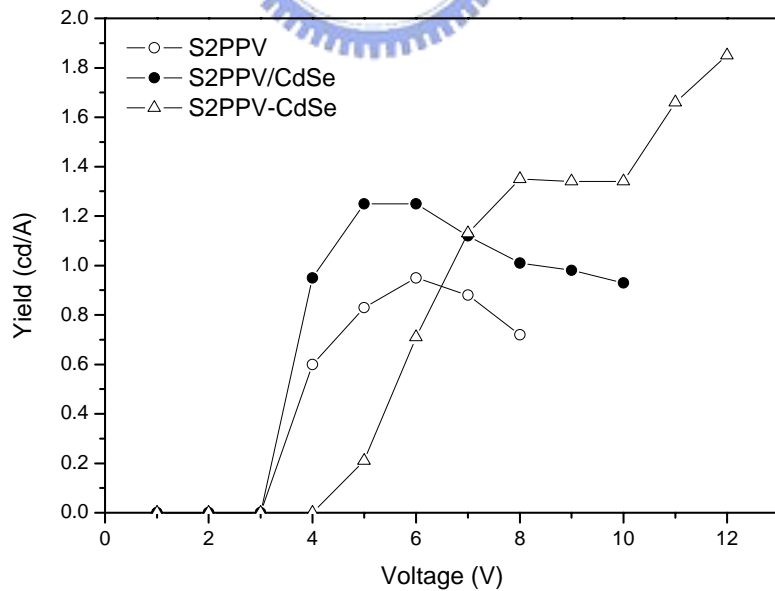


Fig. 12.38 Y-V curve for the devices of S2PPV , S2PPV/CdSe and S2PPV-CdSe

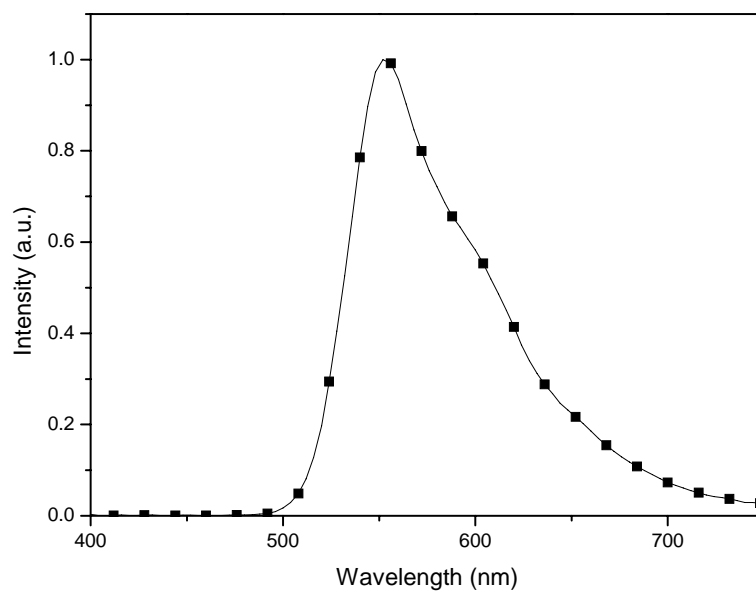


Fig. 12.39 EL curve for the devices of S2PPV-CdSe

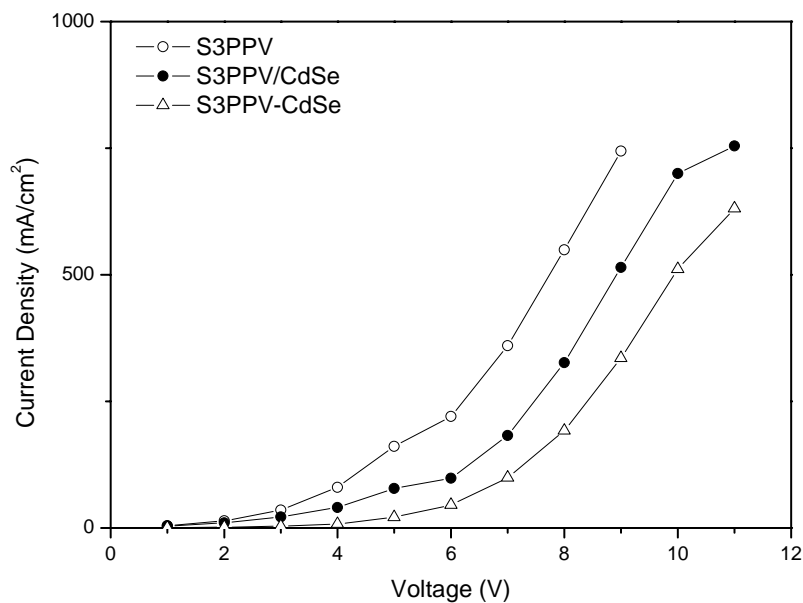
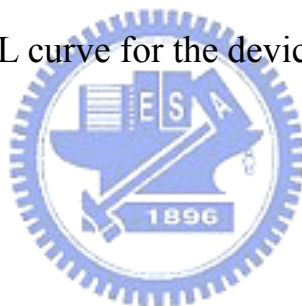


Fig. 12.40 C-V curve for the devices of S3PPV , S3PPV/CdSe and S3PPV-CdSe

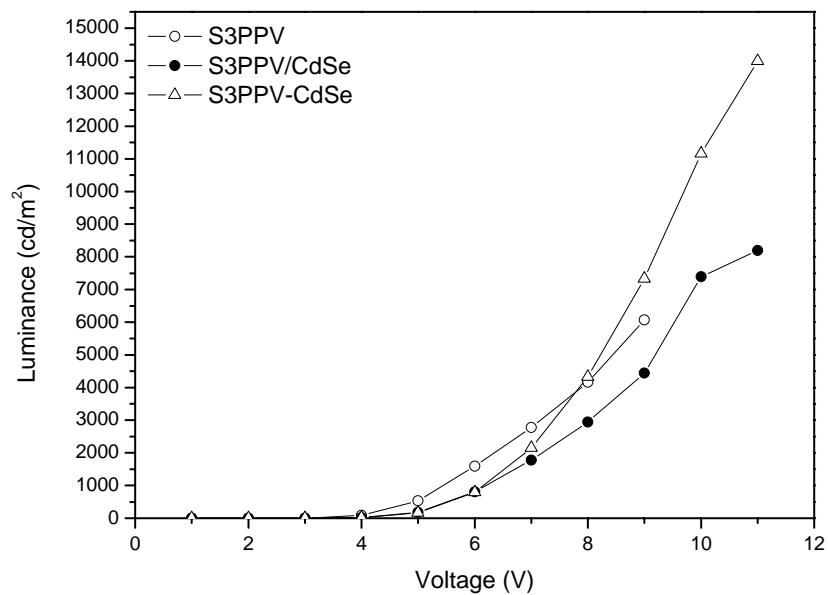


Fig. 12.41 L-V curve for the devices of S3PPV , S3PPV/CdSe and S3PPV-CdSe

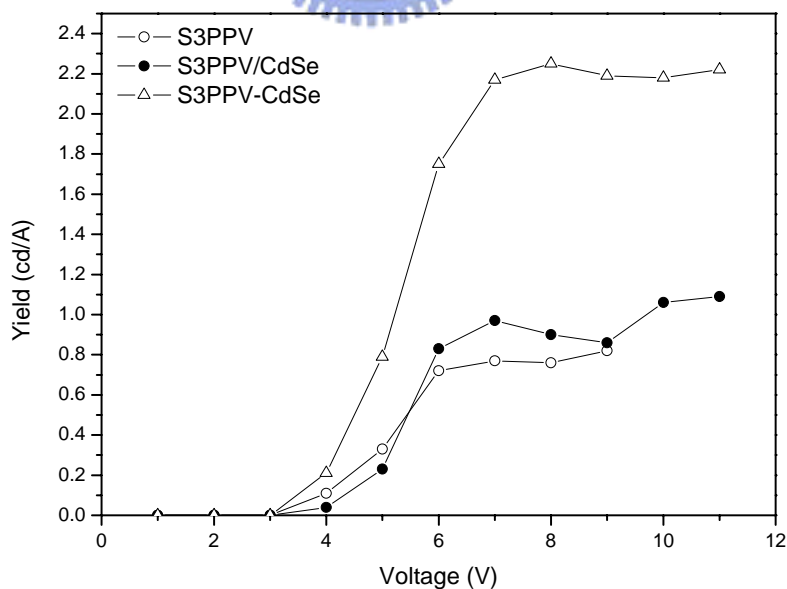


Fig. 12.42 Y-V curve for the devices of S3PPV , S3PPV/CdSe and S3PPV-CdSe



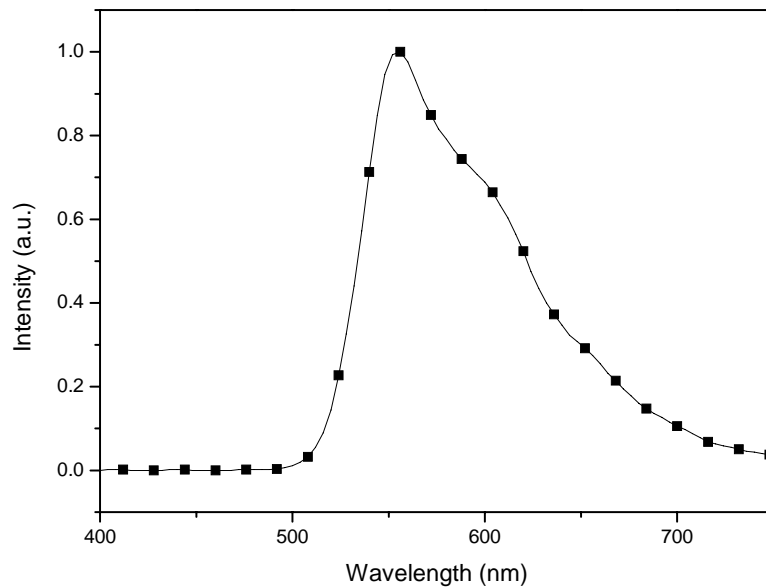


Fig. 12.43 EL curve for the devices of S3PPV-CdSe

### 12.6.3 Hole only 及 electron only 元件的製作及結構

Hole only 元件之製作原理為利用陰極及陽極皆為高工作函數之材料，藉由其工作函數較接近，達到只傳電洞之目的，而 electron only 元件之製作原理則是藉由選擇陰極及陽極為低工函數之材料，藉此探討發光層本身是屬於易傳電洞或易傳電子之材料。在本實驗中此 hole only 元件之結構，陽極為 ITO，並塗佈一層 PEDOT 來作為電洞注入層及修飾層。發光層之製作上，由於此材料為高分子材料，可直接以旋轉塗佈之方式製作而成，其厚度約為 110nm。陰極之選擇則為工作函數較高之 Au 金屬。而 electron only 元件之結構，則是於 ITO 上先蒸鍍上一層 Al 金屬，再塗佈上發光層。最後再蒸鍍上 Ca 金屬作為陰極。

### 12.6.4 Hole only 及 electron only 元件之結果與討論

Fig. 12.44 為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之 Hole only 元件 mobility 對電場圖。從圖中可發現，隨著含硫基團部份之增加，其 hole

mobility 有升高之趨勢，顯示其電洞之傳輸能力隨含硫基團部份之增加而增加。而當包覆上 CdSe/ZnS 後，其 hole mobility 呈現一下降之趨勢，顯示 CdSe/ZnS 之導入，會造成發光層中電洞的傳輸能力下降。由此可知，造成 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 元件效率之上升，部份是由於電洞被 CdSe/ZnS 所 trapped，造成 hole mobility 之下降。Fig. 12.45 為 S1PPV~S3PPV 及 S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe 之 Electron only 元件 mobility 對電場圖。由圖中可發現，隨著含硫基團部份之增加，其 electron mobility 有降低之趨勢，顯示其電子之傳輸能力隨含硫基團部份之增加而降低。而當包覆上 CdSe/ZnS 後，其 electron mobility 亦呈現一降低之趨勢，顯示 CdSe/ZnS 之導入，會造成發光層中電子的傳輸能力下降。從 Fig. 12.46 中，可以發現由於 CdSe/ZnS 對電子 trap 的能力較強，其電子之 mobility 降低較多，使得電子與電洞之 mobility 呈現一平衡狀態，故此可提昇其元件效率。

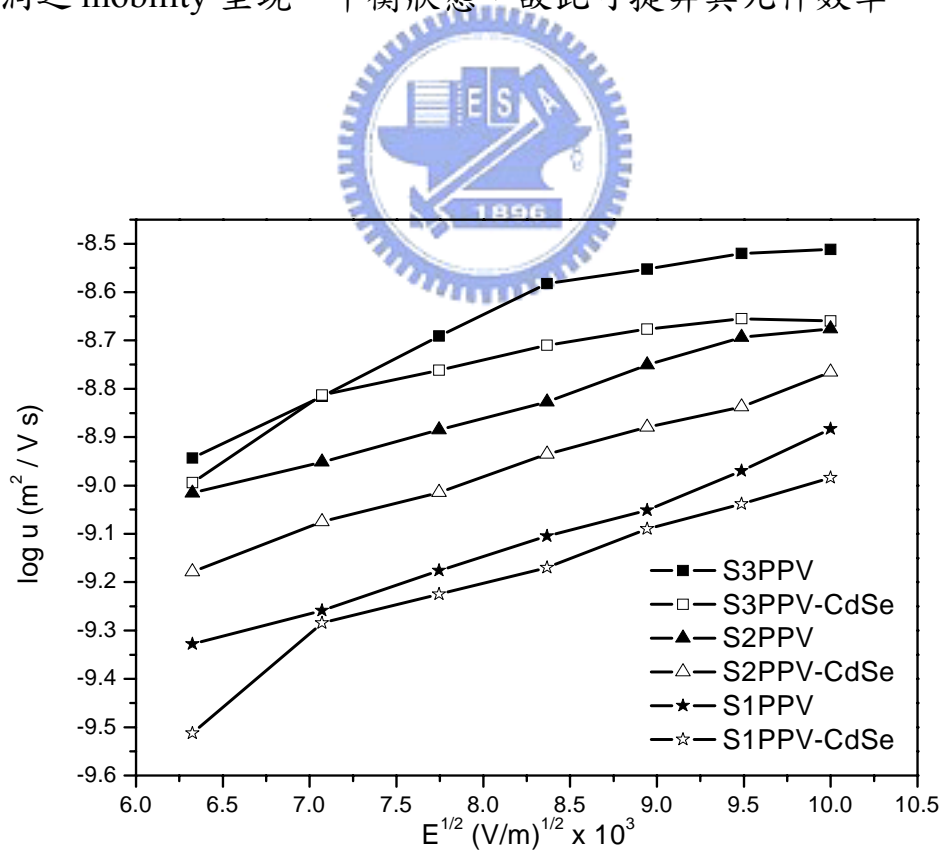


Fig. 12.44  $\log \mu$ -E curve for the hole only devices of S1PPV~S3PPV and S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe

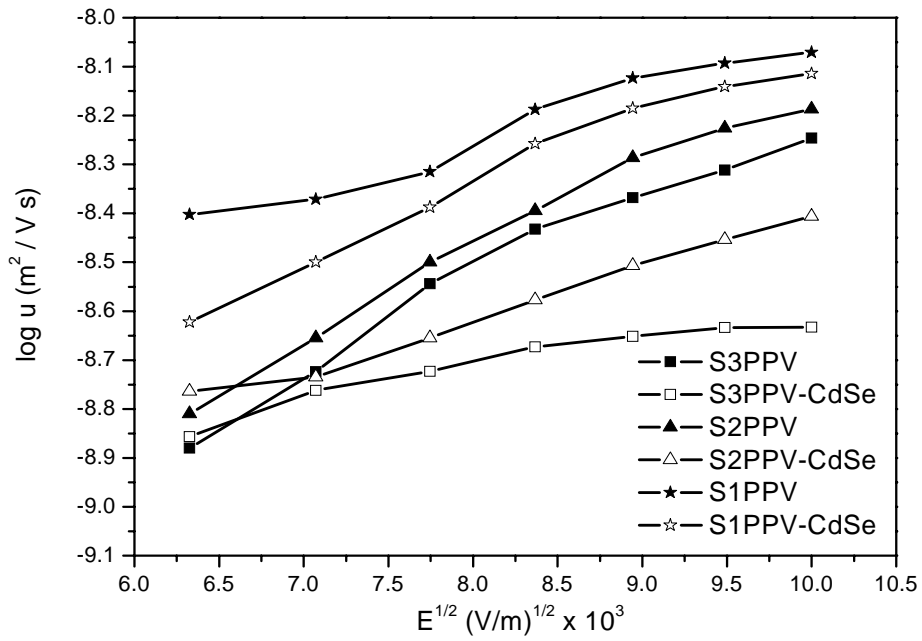


Fig. 12.45  $\log\mu$ -E curve for the electron only devices of S1PPV~S3PPV and S1PPV-CdSe~S3PPV-CdSe

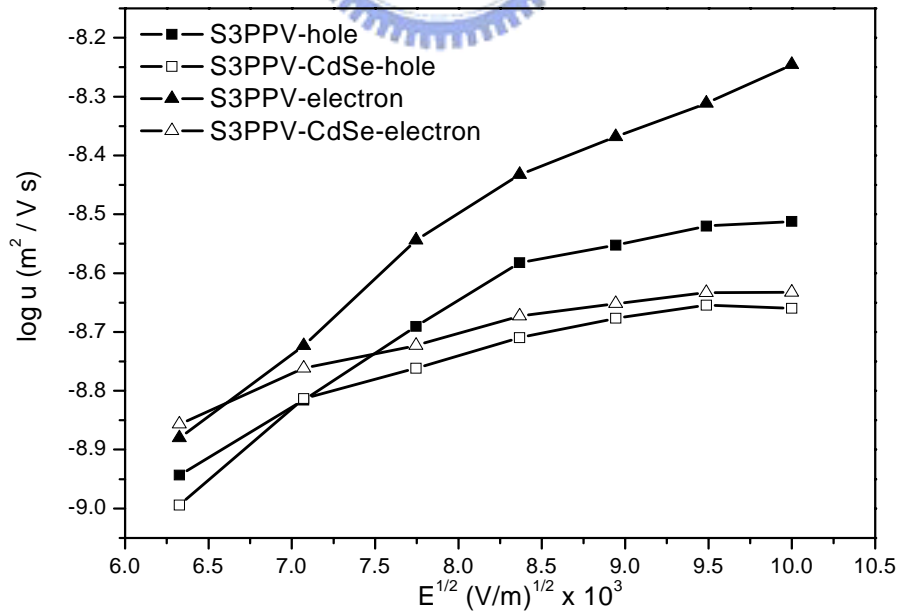


Fig. 12.46  $\log\mu$ -E curve for the hole only and electron only devices of S3PPV and S3PPV-CdSe

## 第十三章 結論

本研究成功的合成出一系列之含 sulfide 反應基團之發光高分子 S1PPV、S2PPV 及 S3PPV，此一系列之高分子具有高分子量，皆在數十萬上下，且仍具有不錯之溶解度，皆可溶於一般之有機溶劑。利用此一 sulfide 基團，可與 CdSe/ZnS 奈米晶粒上之 TOPO 基團進行 ligand exchange，藉此可將發光高分子包覆於奈米晶粒上。藉由 FT-IR 中  $1151\text{cm}^{-1}$  之新產生波峰，GPC 中之分子量增加，及 TEM 中之奈米晶粒，皆可證明 CdSe/ZnS 奈米晶粒已成功的被發光高分子所包覆。

熱重分析儀之結果顯示，接上 CdSe/ZnS 奈米晶粒後，其  $T_d$  並無太大之改變，藉由在聚合中控制 sulfide 基團之含量，可控制所包覆 CdSe/ZnS 之含量。隨著殘餘物之增加，可證明 CdSe/ZnS 奈米晶粒含量的增加。並可推算出 CdSe 奈米晶粒於 S1PPV 中之含量為 4.6%，在 S2PPV 中之含量為 24.8%，在 S3PPV 中為 37.8%。此外，S1PPV~S3PPV 的光學性質與原始發光高分子相似，並沒有因引入 CdSe/ZnS 奈米粒子而造成光色的偏移。其主要原因或許是由於 CdSe/ZnS 的濃度相對於高分子為相對極少數，故無法觀測到 CdSe/ZnS 之放光或本實驗所選用 CdSe/ZnS 的抗氧化性較差，在一連串的反应過程中，造成其放光強度迅速減弱，故無法觀測出 CdSe/ZnS 之放光。在電化學性質部份，導入 CdSe/ZnS 奈米粒子並沒有改變其能階分布，這是由於 CdSe/ZnS 並無法以循環伏安計量之方式測得其能階分布，僅能以理論計算而得

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，並比較其元件表現，摻混之比例與所包覆之含量相同。在 S1PPV 之系列中，其最大亮度約為  $8285\text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大效率為 0.79 cd/A，在 S1PPV 摻混 CdSe/ZnS 之元件中約為  $8158\text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大效率為 0.86 cd/A。可以發現摻混 CdSe/ZnS 在此元件之表現中，可些微的增加其效率，其原因應為電流密度的降低所造成。而當包覆 CdSe 後，其最大亮度可增加為  $15960\text{ cd/m}^2$  在 9V 時，最大

效率為 1.47cd/A。造成此種增進效果的原因，從之前文獻中可得之，是由於 CdSe 在元件中，為扮演一電子 trapping 的角色，藉由 hole-only 及 electron-only 元件之製作，可發現於元件中，其電子與電洞之傳輸能力皆因 CdSe/ZnS 之導入而下降，故 CdSe/ZnS 之導入，使電子和電洞有較多之部份在發光層中進行再結合而放光。而在 S2PPV 及 S3PPV 之實驗中，可發現由於摻混比例及包覆比例之增加，其增進效果亦有更良好之提升，在 S2PPV 中，經由包覆 CdSe/ZnS，亮度可由 3225 cd/m<sup>2</sup> 到達 14470 cd/m<sup>2</sup>，效率可由 0.95 cd/A 到達 1.85 cd/A。在 S3PPV 中亮度可由 6073 cd/m<sup>2</sup> 到達 13390 cd/m<sup>2</sup>，效率可由 0.82 cd/A 到達 2.25 cd/A。



## 第十四章 參考文獻

- [1]Bernanose, A.; Conet, M.; Vouaux, P. *J. Chem. Phys.* **1953**, *50*, 64.
- [2]Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- [3]Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.
- [4]Helfrich, W.; Schneider, W. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2902.
- [5]Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [6]Chan, L.-H.; Lee, R.-H.; Hsieh, C.-F.; Yeh, H.-C.; Chen, C.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6469.
- [7]Aziz, H.; Popovic, Z. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4522.
- [8]Leung, L. M.; Lo, W. Y.; So, S. K.; Lee, L. M.; Choi, W. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5640.
- [9]Zhang, X. H.; Chen, B. J.; Lin, X. Q.; Wong, O. Y.; Lee, C. S.; Kwong, H. L.; Lee, S. T.; Wu, S. K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1565.
- [10]Patridge, R. H. *Polymer.* **1983**, *24*, 733-762.
- [11]Borroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [12]Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477.
- [13]林敬二;林宗義,儀器分析第四版.1994,上冊,174.
- [14]Li, C.-L. Liu, R.-S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1131.
- [15]Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791.
- [16]Maddux, T.; Li, W.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 844.
- [17]Yang, J.-S.; Chiuo, S.-Y.; Liao, K.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2518.
- [18]Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.
- [19]Cao, Y.; Parker, I. D.; Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J. *Nature* **1999**, *397*, 414.
- [20]Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*.**1998**, *395*, 151.
- [21]Baldo, M. A.; Lamansk, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *75*, 4.
- [22]Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
- [23]Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamasky, S.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622.



- [24]Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y.-J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
- [25]Jiang, X.; Jen, A.K.-Y. Carlson, B.; Dalton, L. R. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 713.
- [26]Wessling, R. A. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **1986**, *72*, 55.
- [27]Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. *J. Polym. Sci. A-1* **1966**, *4*, 1337.
- [28]Wudl, F.; Hoger, S.; Zhang, C.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 197.
- [29]Braun, D.; Heegar, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- [30]Hsieh, B. R.; Yu, Y.; Forsythe, E. W.; Schaaf, G. M.; Feld, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 231.
- [31]Ahn, T.; Jang, M. S.; Shim, H-K.; Hwang, D.-H.; Zyung, T. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3279.
- [32]Liu, Y.; Yu, G.; Li, Q.; Zhu, D. *Synth. Metals.* **2001**, *122*, 401.
- [33]Lee, D. W.; Kwon, K.-Y.; Jin, J.-I.; Park, Y.; Kim, Y.-R.; Hwang, I.-W. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 565.
- [34]Kim, K.; Hong, Y.; Lee, S.; Jin, J.; Park, Y.; Sohn, B.; Kim, W.; Park, J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3023.
- [35]Leclerc, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
- [36]Yu, W. L.; Cao, Y.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3270.
- [37]Pogantsch, A.; Wenzl, F. P.; List, E. J. W.; Leising, G.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1061.
- [38]Lee, J.-H.; Hwang, D.-H. *Chem. Commun.* **2003**, 2836.
- [39]Wu, Y.; Li, J.; Fu, Y.; Bo, Z. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3485.
- [40]Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 241.
- [41]Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Baldwin, K. J.; Smith, D. A.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2151.
- [42]Yu, W.-L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 828.
- [43]Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. *U.S. Patent.* 5,777,070.
- [44]Shi, J.; Zheng, S. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6571.
- [45]Cho, N. S.; Hwang, D.-H.; Jung, B.-J.; Lim, E.; Lee, J.; Shim, H.-K. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5265.
- [46]Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y. Na, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798.
- [47]Zhang, Y.; Franklin, Nathan W.; Chen, Robert J. Dai, Hongjie *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 35.



- [48]Khairutdinov, R. F.; Hurst, J. K. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 3682.
- [49]Brus, L. E.; Efros, A. L.; Itoh, T. *J. Lumin.* **1996**, *70*, R7.
- [50](a)Weller, H. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1996**, *354*, 737.  
(b)Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 668.
- [51]Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
- [52]Weller, H. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1748.
- [53]Schlamp, M. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837.
- [54]Gao, M.; Lesser, C.; Kirstein, S.; Mohwald, H.; Rogach, A. L.; Weller, H. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2297.
- [55]Bruchez, M. P.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013.
- [56]Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, *281*, 2016.
- [57]Han, M.; Gao, X.; Su, J. Z.; Nie, S. *Nature Biotechnol.* **2001**, *19*, 631.
- [58]Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Goldman, E. R.; Anderson, G. P.; Sundar, V. C.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12142.
- [59]Sengupta, A.; Mandal, K. C.; Zhang, J. Z., *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 9396.
- [60]Ashcroft, N. W.; Nmermin, N. D. *Solid State Physics*, 2nd Edition, Harcourt, **1976**.
- [61]Veprek, S. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 145.
- [62]Zhang, J. Z., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 423.
- [63]Efros, Al. L.; Efros, A. L. *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 772.
- [64]Ekimov, A. I.; Onushchenko, A. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *16*, 775.
- [65]Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566
- [66]Pollack, H. W. *Materials science and metallurgy*, 4th Edition, Englewood Cliffs N. J. Prentice-Hall, **1988**.
- [67]Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, **2001**, *293*, 269.
- [68]Colvin, V.; Schlamp, M.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **1994**, *370*, 354.
- [69]Dabbousi, B. O.; Bawendi M. G.; Onitsuka, O.; Rubner, M. F. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1316.
- [70]Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science*, **1995**, *270*, 1789.
- [71]Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenhan, N. C. Marseglia, E. A. *Nature*, **1995**, *376*, 498.
- [72]Carter, S. A.; Scott, J. C.; Brock. P. J. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1145.

- [73]Park, J. H.; Lim, Y. T.; Park, O. O.; Kim, Y. C. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 331.
- [74]Park, J. H.; Lim, Y. T.; Park, O. O.; Kim, J. K.; Yu, J. W.; Kim, Y. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 688.
- [75]Herron, J. A. ads.; Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1915**, *107*, 459.
- [76]Brown, J. F.; Vogt, L. H. *J. Am. Chem. Phys.* **1965**, *87*, 4313.
- [77]Brown, J. F. *J. Am. Chem. Phys.* **1965**, *87*, 4317.
- [78]Baney, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
- [79]Zhang, C. F.; Babonneau, C.; Bonhomme, R. M.; Laine, C. L.; Soles, H.; Hristov, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8380.
- [80]Qheng, L.; Waddon, A. J.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2375.
- [81]「納米材料和納米結構」 張力德，牟季美著。
- [82]Murry, R. W.; Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27.
- [83]Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [84]Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C. J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir*, **1998**, *14*, 17.
- [85]Murry, R. W.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9175.
- [86]Murry, R. W.; Terrill, R. H.; Postlethwaite, T. A.; Chen, C. H.; Poon, C. D.; Terzis, A.; Chen, A.; Hutchison, J. E.; Clark, M. R.; Wignall, G.; Londono, J. D.; Superfine, R.; Falvo, M.; Johnson Jr, C. S.; Samulski, E. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12537.
- [87]Reven, L.; Badia, A.; Gao, W.; Singh, S.; Demers, L.; Cuccia, L. *Langmuir* **1996**, *12*, 1262.
- [88]Zhong, C.-J.; Maye, M. M.; Zheng, W.; Leibowitz, F. L.; Ly, N. K. *Langmuir* **2000**, *16*, 490.
- [89]Vlckova, B.; Smova, I. S. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 2.
- [90]Whetten, R. L.; Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafiqullin, M. N.; Vezmar, I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706.
- [91]Hostetler, M. J.; Stokes, J. J.; Murry, R. W. *Langmuir*, **1996**, *12*, 3604.
- [92]Vijayamohanan, K.; Aslam, M.; Mulla, I. S. *Langmuir* **2001**, *17*, 7487.

- [93]Murry, R. W.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J. *Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2663.
- [94]Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G. H. M.; Velden, J. W. A. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634.
- [95]Murry, R. W.; Hostetler, M. J.; Green, S. J.; Stokes, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212.
- [96]Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Gao, M.; Eychmiiler A.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3065.
- [97]Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [98]Brennan, J. G.; Siegrist, T.; Carroll, P. J.; Stuczynski, S. M.;Reynders, P.; Brus, L. E.; Steigerwald, M. L. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 403.
- [99]Peng, X. G.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [100]Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.;Kadavanich, A.; Alivisatos, A. *Nature* **2000**, *404*, 59.
- [101]Peng, Z. A.; Peng, X. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389.
- [102]Jr, M. B.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013.
- [103]Kim, S. H.; Markovich, G.; Rezvani, S.; Choi, S. H.; Wang K. L.; Heath, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *74*, 317.
- [104]Tessler, N.; Medvedev, V.; Kazes, M.; Kan S. H.; Banin, U. *Science* **2002**, *295*, 1506.
- [105]Morales, M.; Sebastian P. J.; Solorza, O. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1998**, *55*, 51.
- [106]Nozik, A. J. *Physica E*, **2002**, *14*, 115.
- [107]Klode, M.; Passow, T.; Kroger R.; Hommel, D. *Electron. Lett.* **2001**, *37*, 1119.
- [108]Kasiyan, V. A.; Shneck, R. Z.; Dashevsky Z. M.; Rotman, S. R. *Phys. Stat. Sol.* **2002**, *229*, 395.
- [109]Trindade, T.; O'Brien, P. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 343.
- [110]Trindade, T.; O'Brien, P. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 523.
- [111]Qu, L.; Peng Z. A.; Peng, X. *Nano. Lett.* **2001**, *1*, 333.
- [112]Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183.
- [113]Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343.
- [114]Peng, X. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 459.
- [115]Hao, E.; Sun, H.; Zhou, Z.; Liu, J.; Yang B.; Shen, J. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3096.

- [116]Xu, L.; Wang, L.; Huang, X.; Zhu, J.; Chen H.; Chen, K. *Physica E* **2000**, 8, 129.
- [117]Chen, C. C.; Chu, C. Y.; Lang, Z. H. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1516.
- [118]Wang, W.; Geng, Y.; Yan, P.; Liu, F.; Xie, Y.; Qian, Y. T. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 83.
- [119]Li, Y. D.; Liao, H.; Fan, Y.; Li, L.; Qian, Y. T. *Mater. Chem, Phys.* **1999**, 58, 87.
- [120]Wang, C.; Zhang, W. X.; Qian, X. F.; Zhang, X. M.; Xie Y.; Qian, Y. T. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 60, 99.
- [121]Yang, Q.; Tang, K. B.; Wang, C. R.; Zhang, C. J.; Qian, Y. T. *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 1147.
- [122]Ma, X. D.; Qian, X. F.; Yin, J.; Xi, H. A.; Zhu, Z. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 252, 77.
- [123]Hodes, G.; Alperson, B.; Demange, H.; Rubinstein, I. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4943.
- [124]Delpandcke, J. L.; Dille, J.; Reisse, J.; Long, G. J.; Mohan, A.; Grandjean, F. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 946.
- [125]Rajeshwar, L.; Myung, N.; de Tacconi, N. R. *Electrochem. Commun.* **1999**, 42.
- [126]Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2003**, 36, 5285.
- [127]Xiao, S.; Nguyen, M.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 25.
- [128]李興銓”含多苯環取代之聚(1,4-仲苯基乙烯)及共聚物之合成及其在高分子電激發光元件上之應用” **2003**.
- [129]羅志楠”新型含芴共聚物之合成及其在高分子電激發光二極體之應用” **2003**.
- [130]Zhang, C.; Laine R. M.; Yee, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8380.
- [131]LaPointe, A. M.; Rix, F. C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 906.
- [132]Lin, W. J.; Chen, W. C.; Wu, W. C.; Niu, Y. H.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2004**, 37, 2335.
- [133]Buckley, A. R.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Cabanillas-Gonzales, J.; Fox, A. M.; Bradley, D. D. *Chem.Phys.Lett.* **2001**, 339, 331.
- [134]Koene, B. E.; Loy, D. E.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2235.
- [135]Shi, Y.; Liu, Y.; Yang, Y. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 4254.
- [136]Eaton, D. F. *Pure & Appl. Chem.* **1988**, 7, 1107.
- [137]Zhou, X.; He, X.Q.; Lee, S.T. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 265.

- [138]List, E. J. W.; Guentner, R.; Freitas, P. S.; Scherf, U. *Adv.Maer.* **2002**, *14*, 374.
- [139]Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Xiao, S. *J Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8601.
- [140]Groenedael, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- [141]Wu, C. C.; Thompson, M. E. *IEEE Transactions on electron device* **1997**, *44*, 1269.
- [142]Grozea, D.; Turak, A.; Wood, R. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3173.
- [143]Lo, S. C.; Samuel, I. D. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 975.
- [144]Waddon, A. J.; Coughlin, E. B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4555.
- [145]Fu, B. X.; Schwab, J. *Polymer* **2001**, 599.
- [146]Walker, C. H.; John, J. V.; Neilson, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3846.
- [147]Coe, S.; Woo, W. K.; Bawendi, M.; Bulovic, V. *Nature*, **2002**, *420*, 801.
- [148]Park, J. H.; Kim, J. Y.; Chin, B. D.; Kim, Y. C.; Kim, J. K.; Park, O. O. *Nanotechnology*, **2004**, *15*, 1217.
- [149]Skaff, H.; Sill, K.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11322.
- [150]Neef, C. J.; Ferraies, J. P. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2311.
- [151]Hsieh, B. R.; Yuan, Y.; VanLaeken, A. C.; Lee, H. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8094.
- [152]Lover, T.; Henderson, W.; Bowmake, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1878.
- [153]Querner, C.; Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11574.
- [154]Zhang, C.; O'Brien, S.; Balogh, L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10316.
- [155]Becker, H.; Spreitzer, H.; Kreuder, W.; Kluge, E.; Vestweber, H.; Schenk, H.; Treacher, K. *Synth. Met.* **2001**, *122*, 105.
- [156]Hill, I. G.; Kahn, A. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4515.



## 學術著作表

### 一、 期刊論文

1. Sheng-Hsiung Yang, Jiun-Tai Chen, An-Kuo Li, Chun-Hao Huang, Kuei-Bai Chen, Bing-R. Hsieh, and Chain-Shu Hsu\*,  
“New Soluble Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) Derivatives for Light Emitting Diodes”  
*Thin Solid Films*, **477**, 73-80. (2005).
2. Kuei-Bai Chen, Hsing-Chuan Li, Chien-Kai Chen, Sheng-Hsiung Yang, Bing R. Hsieh, and Chain-Shu Hsu\*,  
“Novel Poly(2,3-Diphenyl-1,4-phenylene vinylene) Derivatives Containing Long Branched Alkoxy and Fluorenyl Substituents: Synthesis, Characterization and Their Applications for Polymer Light-Emitting Diodes”  
*Macromolecules*, in press. (2005).
3. Kuei-Bai Chen, Hung-Yi Chen, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu\*  
“Synthesis and Opto-electrical Properties of stellar Polyfluorene Derivatives Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as the Center Core”  
*J. Polym. Res.*, revised. (2005).
4. Chun-Hao Huang, Sheng-Hsiung Yang, Kuei-Bai Chen, and Chain-Shu Hsu\*  
“Synthesis and Light Emitting Properties of Polyacetylenes Having Pendant Fluorene Groups”  
*J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, accepted. (2005).
5. Kuei-Bai Chen, Yueh-Ping Chang, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu\*  
“Novel Dendritic Light-Emitting Materials Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Core”  
*Thin Solid Films*, submitted. (2005).
6. Kuei-Bai Chen, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu\* “Nano-structure Enhanced Organic Light Emitting Diodes Based on an Oligo-(*para*-phenylene vinylene) Derivative Containing Gold Nanoparticles”  
*Opt. Mater.*, submitted. (2005).
7. Kuei-Bai Chen, Sheng-Hsiung Yang, Chain-Shu Hsu\*, Chia-Chun Chen, and Hsiao-Ju Chien  
“Highly Efficient Polymeric Light-Emitting Diodes Made with CdSe

- Quantum Dots Tethered by Sulfide-Containing Conjugated Polymers”  
*Adv. Mater.*, submitted. (2005)
8. Kuei-Bai Chen, Ming-Hwey Chen, Sheng-Hsiung Yang, and Chain-Shu Hsu\*  
 “Electroluminescence from a Conjugated Polymer Grafted with CdSe : High Brightness and Improved Efficiency”  
*Chem. Mater.*, submitted. (2005)
  9. Yen-Cheng Li, Kuei-Bai Chen, Hsin-Lung Chen, Chain-Shu Hsu, Cheng-Si Tsao, and Show-An Chen  
 “Fractal Aggregates of Conjugated Polymer in Solution State”  
*Macromolecules*, submitted. (2005)
  10. Yen-Cheng Li, Kuei-Bai Chen, Hsin-Lung Chen, Chain-Shu Hsu, Cheng-Si Tsao, Wen-Chung Ou-Yang, Derek L. Ho, and Show-An Chen  
 “Conformational Structure and Aggregation Behavior of Hairy-Rod Conjugated Polymer in Solution State Probed by Small Angle Neutron Scattering”  
*Macromolecules*, submitted. (2005)

## 二、 研討會論文

1. K. B. Chen, J. H. Huang, A. K. Li, B. R. Hsieh and C. S. Hsu\* "Alkylated Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) Derivatives : Synthesis and Photoelectrical Properties"  
 Proceeding of The First International OLED and PLED Workshop in Taipei, Dec. 13-14, 2002.
2. S. S. Yang, K. B. Chen, H. C. Li, J. H. Huang, A. K. Li, B. R. Hsieh and C. S. Hsu\*  
 "Novel Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) Derivatives" Proceeding of The First International OLED and PLED Workshop in Taipei, Dec. 13-14, 2002.
3. S. S. Yang, K. B. Chen, H. C. Li, J. H. Huang, A. K. Li and C. S. Hsu\*  
 "新穎型 DP-PPV 高分子"  
 Proceeding of 26th ROC Polymer Symposium, Jan 17, 2003.
4. K. B. Chen, J. H. Huang, A. K. Li, B. R. Hsieh and C. S. Hsu\* "Alkylated Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) Derivatives: Synthesis and Photoelectrical Properties"  
 Proceeding of 26th ROC Polymer Symposium, Jan 17, 2003.
5. K. B. Chen, C. N. Lo, C. C. Lin, Y. P. Chang and C. S. Hsu\*  
 "A novel dendritic light emitting material containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes core"  
 Proceeding The 2nd International OLED and PLED workshop in Taipei, R.O.C., Nov.7-8, 2003



6. 陳奎百，李智文，張月萍，許千樹\*  
"新型多面體聚矽氧烷含螢光及磷光發光基團"  
發表於 2004 高分子聯合會議，B-128, Feb. 21-22, 2004.
7. C. H. Yang, J. T. Chen, J. H. Huang, S. H. Yang, K. B. Chen and C. S. Hsu\*  
"New Soluble Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) Derivatives for polymer light emitting diodes. " Proceeding of World Polymer Congress, Paris, July 4-9, 2004.
8. K. B. Chen, Y. P. Chang and C. S. Hsu\*  
"Synthesis and Optoelectronic Properties of Starlike PPVs with a Silsequioxane Core."  
Proceeding of World Polymer Congress, Paris, July 4-9, 2004.
9. K. B. Chen and C. S. Hsu\*  
"Synthesis and Opto-electrical Properties of Star-like Polymers with a Silsequioxane Core"  
Proceeding IUMRS-ICA-2004, P. 237, Nov. 16-18, 2004.
10. S. H. Yang, K. B. Chen, Y. C. He and C. S. Hsu\*  
"Synthesis and Opto-electrical Properties of Novel Poly(2,3-diphenylene vinylene) Derivatives"  
Proceeding IUMRS-ICA-2004, P. 254, Nov. 16-18, 2004.
11. C. H. Yang, J. T. Chen, J. H. Huang, S. H. Yang, K. B. Chen and C. S. Hsu\*  
"New Soluble Poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) Derivatives for polymer light emitting diodes"  
Proceeding The Third International OLED and PLED Workshop an Advanced Functional Materials, P7, Nov. 18-19,2004.
12. K. B. Chen, Y. P. Chang and C. S. Hsu\*  
"Synthesis and Optoelectronic Properties of Starlike PPVs with a Silsequioxane Core"  
Proceeding The Third International OLED and PLED Workshop an Advanced Functional Materials, P10, Nov. 18-19,2004.
13. 黎彥成 陳信龍 陳奎百 許千樹\* 陳壽安 曹正熙 Derek L. Ho  
"Molecular Aggregation of Hairy-rod Conjugated Polymer in Solution State Study by SANS "  
同步輻射用戶年會暨研討會 P. s8, 2004