

國立交通大學

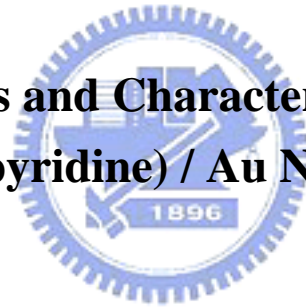
材料科學與工程學研究所

碩士論文

Poly(fluorene-*co*-pyridine) / 金奈米顆粒

之奈米複合材料的合成與性質分析

**Synthesis and Characterization of  
Poly(fluorene-*co*-pyridine) / Au NPs Nanocomposites**



研究生：陳振平 Chen-Ping Chen

指導教授：韋光華 博士 Dr. Kung-Hwa Wei

中華民國九十五年六月

Poly(fluorene-co-pyridine) / 金奈米顆粒之奈  
米複合材料之合成與性質分析

Synthesis and Characterization of  
Poly(fluorene-co-pyridine) / Au NPs Nanocomposites

研究生：陳振平

Student: Chen-Ping Chen

指導教授：韋光華 博士

Advisor: Dr. Kung-Hwa Wei



A Thesis

Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in Material Science and Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十五年 六月

## 摘要

本研究主要分為三個部分，第一個部分的主要目的在於研究金奈米顆粒(Au NPs)熱處理後之結果以及將原本由 1-dodecanethiol穩定之Au NPs進行官能基化，使其外層之部分thiol改質成具有羥基之thiol，並比較預合成與後改質之Au NPs的不同。而結果顯示，經由簡單之熱處理後之Au NPs有顯著的粒徑成長，並且大小均勻度也有較佳的表現。而在預合成與後改質具有部分羥基穩定之Au NPs的比較方面，後者之粒徑大小與均勻度的表現皆比前者要來的好。而第二個部分則是合成poly(fluorene-co-pyridine)共軛高分子，其中pyridinyl unit的含量分別為2.5 mol%、5 mol%、25 mol%、50 mol%，由於此實驗所使用之pyridinyl unit為para linkage，故並不會破壞共軛高分子之整體共軛性，因此UV-Vis吸收光譜與PL放射光譜皆因pyridinyl unit之含量增加而有紅位移的現象產生，且熱性質也因較為rigid-rod之pyridinyl unit的加入而有些許的提升。另外，poly(fluorene-co-pyridine)對溶劑的可溶性，使其具備有良好的成膜性。第三部分則是選擇含有pyridinyl unit 5 mol%之共軛高分子與後改質之金奈米顆粒進行奈米複合材料的混成，金奈米顆粒的加入並不會對UV-Vis吸收與PL放射產生太大的影響，我們製作了結構為ITO/PEDOT/polymer/Ca(Al)的發光二極體元件，經由測試，在10V的電壓驅動下，含1 wt% Au NPs之高分子的元件最大亮度高出約四倍(2599 vs. 635 cd/m<sup>2</sup>)。

**Institute of Materials Science and Engineering**  
**National Chiao Tung University**

**Abstract**

This research is divided into three parts, the main purpose of the first part lies in studying the result of the gold nanoparticles after heat treatment and gold nanoparticles were reduced by  $\text{NaBH}_4$  in the presence of the alkanethiol and the thiol which containing the hydroxy functional group(pre-synthesis procedure), alkanethiol-stabilized gold nanoparticles were functionalized with the thiol which containing the hydroxy functional group(post-modified procedure). The heat-treatment make that the heat-induced size evolution of small gold nanoparticles in the solid state. The uniform growth of gold nanoparticles was observed when tetraoctylammonium bromide, which was used as a phase-transfer agent during the preparation of gold nanoparticles. The uniform size of the pre-synthesis procedure is better than the post-modification procedure. Poly(fluorene-*co*-pyridine) copolymer were synthesized in the second part. The conjugacy of the copolymer was not destroyed by the pyridinyl unit, because pyridinyl unit that this experiment used was para-linkage. It produced red shift to UV-Vis and PL spectra when increased in content of pyridinyl unit. The third part, we made the conjugate polymer that contains 5 mol% pyridinyl unit hybrid with gold nanoparticles which post-modification procedure. The joining of the gold nanoparticles has not produced too much change in UV-Vis and PL spectra. Double-layer LED device with an ITO/PEDOT/polymer/Ca /Al configuration were fabricated by using those nanocomposites. The maximum luminance of PFPy5-1 wt% Au was four times as large as that of a similar light emitting diode incorporating pure PFPy5 (2599 vs. 635  $\text{cd/m}^2$ ).

## 謝誌

首先，我要感謝指導教授韋光華老師這兩年來的辛苦指導，不論在研究精神或是待人處世上，讓我在這兩年期間學習了不少，這讓我受益良多。亦要感謝許千樹教授、許慶豐教授、林宏洲教授在論文口試期間的撥冗指導，且提供了寶貴的意見使得本論文更趨完善。

而這兩年之中，在實驗上與生活上多虧了實驗室夥伴們間的相互扶持，我才得以順利渡過這些時光。這篇論文的完成，首先，要感謝王旭生學長帶我這個初學者入門且給我相當多的指引、周嘉宏學長的教導與鼎力協助，沒有他們兩個也就確實沒有這篇論文的完成；許碩麟學長在做 device 時的大力相助，有了學長的協助才使我的論文更加完整；在實驗室對整個材料知識廣度有最大認知與了解的人，我想應該是首推邱茂源學長了，他對材料資訊的收集與整理，真是無出其右啊；陳冠宇學長熱情的邀請我每天參與他的健身之旅，確實讓我茁壯不少；黃清茂學長，我想目前實驗室裡智商最高的可能就是他了，我不得不承認他真的很聰明；李中斌學長，這又是一個活生生的好漢子，多虧學長提供了他成長的經歷讓我對未來有更進一步的認識與規劃，真的感謝你；張耀德學長，我不得不佩服你的高 EQ，的確是相當厲害；我的同屆戰友-雙李，可愛的李世莉和帥氣的李紹睿，你們的陪伴讓我的碩士生涯，增添了不少趣味；號稱實驗室兩朵花，豪氣

的郭芝吟學妹、愛美的劉曉文學妹，這兩個真是讓我受了不少苦啊；陳紘揚學弟和紀傑元學弟，學海無涯，希望你們能在逆境中學習成長；蘇明鑫學弟和林麗華學妹，你們的碩士生捱的路才剛開始，祝福你們一路順風、互相扶持；最令我佩服的兩位學長：翁錦成學長與葉孝蔚學長，你們兩個的能力與聰慧真是讓我由衷的佩服，很高興在你們畢業之前能有緣認識你們。

另外要感謝這兩年來一同強健體魄的一級戰友，讓我在實驗之外有機會得以休閒運動，籃球：會飛的大象黃清茂、超級電臀周嘉宏、快腿張耀德、勁量電池許碩麟、排球殺手李中斌；棒球：李中斌、葉孝蔚、周嘉宏、黃清茂；重量訓練：馬拉松式陳冠宇、勇猛式李中斌。

最後不免要感謝我的家人，爸爸和媽媽，他們賺錢不易，但卻處處不希望我們落於人後，所以一直努力給我們相當好的生活環境，讓我順利完成這一階段的學習，而我的老弟、老妹，也多謝你們如此的容忍我的壞脾氣，辛苦你們了。

# 目錄

	頁
審定書	
授權書	
中文摘要-----	i
英文摘要-----	ii
誌謝-----	iii
目錄-----	v
Figure 目錄-----	viii
Table 目錄-----	xi
附圖目錄-----	xii

## 第一章 緒論

1-1 金奈米粒子-----	1
1-1-1 金屬奈米粒子簡介-----	1
1-1-2 金屬奈米粒子的製備方法-----	5
1-1-3 文獻回顧-----	9
1.2 有機共軛高分子-----	12
1.2.1 簡介-----	12
1-2-2 有機共軛高分子的導電理論-----	13
1-3 螢光理論-----	16
1-3-1 螢光的成因-----	16
1-3-2 影響螢光的因素-----	19
1-4 高分子發光材料簡介-----	21
1-4-1 Poly(p-phenylene vinylenes)-----	21
1-4-2 Polythiophenes-----	21
1-4-3 Poly(p-phenylene)-----	22

1-5 文獻回顧-----	23
1-6 電激發光-----	26
1-6-1 有機電激發光的起源-----	26
1-6-2 有機電激發光二極體元件結構及運作原理-----	29
1-6-3 電極的選擇-----	32
1-6-4 雙層與多層結構之元件介紹-----	35

## 第二章 藥品及儀器

2-1 藥品-----	37
2-2 使用儀器-----	38
2-2-1 穿透式電子顯微鏡-----	38
2-2-2 紫外光-可見光吸收光譜儀-----	38
2-2-3 螢光光譜儀-----	38
2-2-4 核磁共振光譜儀-----	39
2-2-5 凝膠滲透層析儀-----	39
2-2-6 循環伏特安培計-----	39
2-2-7 膜厚測量儀-----	40
2-2-8 微差掃描式卡計-----	40
2-2-9 熱重分析儀-----	40
2-2-10 LED 元件性質的量測-----	40

## 第三章 實驗

3-1 實驗流程-----	41
3-2 合成部份-----	42
3-2-1 Heat-treatment of Au nanoparticles-----	42
3-2-2 Pre-synthesis of $\omega$ -Functionalized Au NPs-----	43
3-2-3 Post-modification of Au NPs-----	44



3-2-4 Poly(fluorene-pyridine)的製備-----	45
3-3 PFPy5(P2) hybride with Post-modification of Au NPs-----	49
3-4 元件的製作-----	50
3-4-1 ITO pattern 的製作-----	50
3-4-2 ITO 玻璃的清洗流程-----	51
3-4-3 元件的製備-----	52
第四章 結果與討論	
4-1 Au nanoparticles after heat-treatment-----	53
4-2 Pre-synthesis of $\omega$ -Functionalized Au NPs-----	56
4-3 Post-modification of Au NPs-----	58
4-4 單體 M1~M3 合成的鑑定-----	61
4-5 聚合物 P1~P4 的合成與鑑定-----	62
4-6 聚合物 P1~P4 熱性質分析-----	63
4-7 聚合物 P1~P4 溶解度測試-----	64
4-8 聚合物 P1~P4 的光學性質-----	65
4-8-1 UV-Visible 吸收光譜分析-----	65
4-8-2 螢光(Fluorescence)光譜分析-----	68
4-8-3 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析-----	73
4-9 PFPy hybrid with Au NPs-----	77
4-9-1 PFPy hybrid with Au NPs IR Spectrum 分析-----	77
4-9-2 PFPy hybride with Au NPs 的 UV-Vis、PL、TEM 分析-----	78
4-9-3 PFPy hybride with Au NPs 的 EL 分析-----	83
第五章 結論-----	87
第六章 參考文獻-----	89

## Figure 目錄

Fig.1-1 : 鉑奈米粒子的量子尺寸效應-----	4
Fig.1-2 : 利用催化性奈米顆粒成長一維奈米導線之概圖-----	7
Fig.1-3 : 利用氧化鐵奈米顆粒催化，成長單層奈米碳管之流程-----	8
Fig.1-4 : 化學還原法概分圖-----	8
Fig.1-5 : Absorption spectra of AuNPs 8.3 nm in diameter dispersed in (a)water, (b) ethanol, and (c) chloroform. -----	11
Fig.1-6 : Band structure of semiconductor-----	15
Fig. 1-7 : 在非簡併激態高分子下的 polaron、bipolaron and exciton 的 能階-----	15
Fig. 1-8 : 螢光與磷光生成示意圖-----	18
Fig. 1-9 : 各能態中電子自旋狀況-----	18
Fig.1-10 : PPV 衍生物及其發光範圍-----	21
Fig.1-11 : PTs 衍生物及其發光範圍-----	22
Fig.1-12 : PPP 之結構圖-----	23
Fig.1-13 : PF 之結構圖-----	25
Fig.1-14 : PF 之共聚物及其發光範圍-----	26
Fig. 1-15 : The structures of PVK and PPV-----	28
Fig. 1-16 : The structure of single-layer type OLED device-----	31
Fig. 1-17 : Band diagram of excitation formation in EL-----	31
Fig. 1-18 : Energy diagram of excitation formation in EL-----	31
Fig. 1-19 : Energy diagram near the Ca/Organic layer interface depicting the excitons dissociation process in the presence of gap states-----	34
Fig.1-20 : Structures of double-layer-type OLED device-----	36

Fig. 1-21 : Structures of triple-layer-type OLED device-----	36
Fig. 4-1. TEM image of the crude 2.5nm Au NPs-----	54
Fig. 4-2. TEM image of the crude 2.5nm Au NPs-----	54
Fig. 4-3. TEM image of the 4.3nm Au NPs after 130°C heat-treatment-----	55
Fig. 4-4. TEM image of the 6.7nm Au NPs after 150°C heat-treatment-----	55
Fig. 4-5. TEM image of the 8nmAu NPs after 190°C heat-treatment-----	55
Fig. 4-6. I <sub>2</sub> decomposited-NMR of the Pre-synthesis of ω-Functionalized Au NPs-----	56
Fig. 4-7. TEM image of the Au NPs (DT : MPU = 70 : 30)-----	57
Fig. 4-8. TEM image of the Au NPs (DT : MPU = 60 : 40)-----	57
Fig. 4-9. TEM image of the Au NPs (DT : MPU = 50 : 50)-----	57
Fig. 4-10. I <sub>2</sub> decomposited-NMR of the post-modification of Au NPs----	58
Fig. 4-11. TEM image of the 2.5nm Au NPs without modifying-----	59
Fig. 4-12. TEM image of the post-modification of 2.6nm Au NPs-----	59
Fig. 4-13. TEM image of the post-modification of 2.6nm Au NPs-----	59
Fig. 1-14. The UV-Vis spectra of Au <sup>3+</sup> in H <sub>2</sub> O and ca. 2.5-, 4.3-, 8-nm Au NPs in toluene-----	60
Fig. 4-15 UV-visible absorption spectrum of P1 (PFPy2.5)-----	66
Fig. 4-16 UV-visible absorption spectrum of P2 (PFPy5)-----	66
Fig. 4-17 UV-visible absorption spectrum of P3 (PFPy25)-----	67
Fig. 4-18 UV-visible absorption spectrum of P4 (PFPy50)-----	67
Fig. 4-19 PL spectrum of P1(PFPy2.5)-----	71
Fig. 4-20 PL spectrum of P2 (PFPy5)-----	71

Fig. 4-21 PL spectrum of P3 (PFPy25)-----	72
Fig. 4-22 PL spectrum of P4 (PFPy50)-----	72
Fig. 4-23. Energy level of P1~P4-----	74
Fig. 4-24. Cyclic voltammetry curve of P1-----	75
Fig. 4-25. Cyclic voltammetry curve of P2-----	75
Fig. 4-26. Cyclic voltammetry curve of P3-----	76
Fig. 4-27. Cyclic voltammetry curve of P4-----	76
Fig. 4-28 IR psectra of P4 and P4-30wt%-----	77
Fig. 4-29. UV and PL properties of P2-0.5%-----	79
Fig. 4-30. UV and PL properties of P2-1%-----	79
Fig. 4-31. UV and PL properties of P2-3%-----	80
Fig. 4-32. UV and PL properties of P2-5%-----	80
Fig. 4-33. TEM image of P2-0.5%-----	81
Fig. 4-34. TEM image of P2-1%-----	81
Fig. 4-35. TEM image of P2-3%-----	82
Fig. 4-36. TEM image of P2-5%-----	82
Fig. 4-37. EL and PL spectra-----	84
Fig. 4-38. J-V curve of P2 、 P2-0.2wt% ~ P2-3wt%-----	85
Fig. 4-39. L-V curve of P2 、 P2-0.2wt% ~ P2-3wt%-----	85
Fig. 4-40. Yield-Voltage curve of P2 、 P2-0.2wt% ~ P2-3wt%-----	86
Fig. 4-41. Yield-J curve of P2 、 P2-0.2wt% ~ P2-3wt%-----	86

## Table 目錄

Table 1-1 奈米粒子中所含原子數及表面原子所佔比例與粒徑的關係-----	3
Table 1-2 粒子的表面能量比率-----	3
Table 1-3 球體奈米粒子之比表面積與粒徑變化的對照-----	3
Table 1-4 The effect of the different substituents on fluorescence-----	20
Table 1-5 The work function of electrodes-----	33
Table 4-1 Molecular weight and polydispersity of polymers P1 ~ P4----	62
Table 4-2 $T_g$ and $T_{d(-5\%)}$ of polymers P1 ~ P4-----	63
Table 4-3 solubility of polymers P1 ~ P4-----	64
Table.4-4 UV and PL properties of polymers P1 ~ P4-----	70
Table 4-5 Energy gap( $E_g$ )、 $E_{ox,onset}$ 、HOMO、LUMO of the P1~P4---	74
Table 4-6. UV and PL properties of the polymer P2、P2-0.5%~P2-5%--	78
Table 4-7. EL properties of P2 and P2-0.2%~P2-3%-----	84

## 附圖目錄

附圖. 1	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of M3-----	97
附圖. 2	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of P1-----	98
附圖. 3	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of P2-----	99
附圖. 4	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3-----	100
附圖. 5	$^1\text{H-NMR}$ spectrum of P4-----	101



# 第一章 緒論

## 1-1 金奈米粒子

### 1-1-1 金屬奈米粒子簡介

物理學家費曼先生在議題「There is a plenty of room at the bottom.」中的主張：物理學的原理並未否決原子層次上製造器具的可能性，如果有朝一日人類可以隨意操控原子，讓每一位元資訊在一百個原子上，人們可能把大英百科全書儲存在一個針尖大小的空間內。1990年，他的想法由美國加州IBM實驗室的科學家以35個氬原子排列出IBM三個字母後得到證實<sup>1</sup>。

奈米粒子的製備，主要可以分為兩類：物理方法，將塊狀金屬加以細分，又稱為Top-down之技術；化學方法，利用化學還原反應製備而成，又稱為Bottom-up之技術。而金屬奈米粒子的特徵大小介於1~100 nm的範圍，此尺寸範圍可以是粒子直徑、晶體尺寸、鍍層厚度，因為在這個範圍的尺寸極小，電子因而被限制在一個非常微小的空間內，電子的平均自由程很短，其相干性和區域性都較巨觀(bulk)強，且金屬奈米粒子的電子能階密度會隨著其大小的不同而改變，使得奈米粒子的光學性質<sup>2,3</sup>、磁性<sup>4</sup>，催化性質<sup>5</sup>等都與一般巨觀材料不同，例如：奈米碳管對氧氣偵測極靈敏<sup>6</sup>、奈米碳管的張力強度是鋼鐵的12倍<sup>7</sup>。

## 奈米粒子的性質－表面效應 (Surface Effect)

表面原子其所處的環境和結合能不同於一般內部原子，而且會比內部原子還要來的活潑，具有高度的不飽和性質與化學活性，奈米粒子表面原子數與總原子數比反應出奈米材料的表面效應，隨著奈米粒子尺寸的減小此比例會劇增，若以球型的奈米粒子為例，假設半徑為  $r$ ，所含的原子總數為  $n$ ，那麼兩者具有下列的關係：

$$r^3 = r_0^3 \times n \quad (r_0: \text{組成單元原子半徑})$$

奈米粒子的表面積  $A = 4\pi r^2$  代入上式可得  $A = 4\pi r_0^2 n^{2/3}$

奈米粒子的表面原子數( $n_s$ )可以用奈米粒子的表面積( $A$ )除以單一原子的表面積( $\pi r_0^2$ )做約略估計：

$$n_s = A / \pi r_0^2 = 4 n^{2/3}$$

則表面原子數佔總原子數的比率，便可以經由上述之列式來計算

$$P = n_s / n = 4 / n^{1/3} \sim 1/r$$

由上式可知，隨著奈米粒子粒徑的減小，其表面原子數迅速增加，這就是因為粒徑小，表面積急劇變大所導致的，Table 1-1<sup>8</sup>、Table 1-2<sup>9</sup>。

所以一般巨觀材料可以忽略表面效應，但是當粒徑達到  $100 \text{ \AA}$  以下時，其表面原子數隨之大幅增加，而比表面積亦隨之增加，此時，其表面能亦增加<sup>10</sup>而活性提高的效應，Table 1-3，故表面效應就變得極為重要。



Diameter of the nanoparticles (nm)	Gold (Au)	
	The number of the atoms in nanoparticles	The ratio of the surface atoms
1	30	99
2	250	64
5	4000	25
10	30000	13
20	250000	6

Table 1-1 奈米粒子中所含原子數及表面原子所佔比例與粒徑的關係

Size	The number of the nanoparticles/1g	The number of the atoms/ a nanoparticle	Surface area(cm <sup>2</sup> )	Surface energy(erg)	Surface energy/volume energy (%)
5nm	$5.69 \times 10^{19}$	$1.06 \times 10^4$	$8.54 \times 10^7$	$1.88 \times 10^{11}$	5.51
10nm	$7.12 \times 10^{18}$	$8.46 \times 10^4$	$4.27 \times 10^7$	$9.4 \times 10^{10}$	2.75
100nm	$7.12 \times 10^{15}$	$8.46 \times 10^7$	$4.27 \times 10^6$	$9.4 \times 10^9$	0.275
1 $\mu$ m	$7.12 \times 10^{12}$	$8.46 \times 10^{10}$	$4.27 \times 10^5$	$9.4 \times 10^8$	0.0275
100 $\mu$ m	$7.12 \times 10^9$	$8.46 \times 10^{13}$	$4.27 \times 10^4$	$9.4 \times 10^7$	0.00275

Table 1-2 粒子的表面能量比率

Diameter of the nanoparticles (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
10	90
5	180
2	450
1	900

Table 1-3 球體奈米粒子之比表面積與粒徑變化的對照

## 奈米粒子的性質－量子尺寸效應

由於奈米粒子顆粒很小，每個粒子內包含的原子數目有限，許多現象與擁有大量原子的一般粒子不同。在能帶理論中，金屬材料的電子能階於費米能階附近是連續性分佈的能帶，但60年代時，日本東京大學久保(Ryogo Kubo)教授提出著名的久保理論，認為金屬奈米粒子的費米能階(Fermi level，於絕對零度時電子占據的最高能階)附近的電子能階，會由連續狀態變為不連續的獨立能階。當顆粒尺寸進入奈米級，原塊材金屬準連續能階產生離散現象，久保理論即說明此現象之相鄰電子能階間距 $\delta$ 與奈米金屬粒子直徑 $d$ 的關係，如下式所示：

$$\delta = (4 E_F) / (3 N) \sim 1/d^3$$

式中 $N$ 為粒子中的總導電電子數， $E_F$ 為費米能階。從上式中可看出隨著粒徑的減小，能階間距增大，此一量子尺寸效應，顯現於奈米半導體微粒的效應則是能隙變寬，而鍵價帶與導電帶的能帶則轉變成不連續分佈的能階。

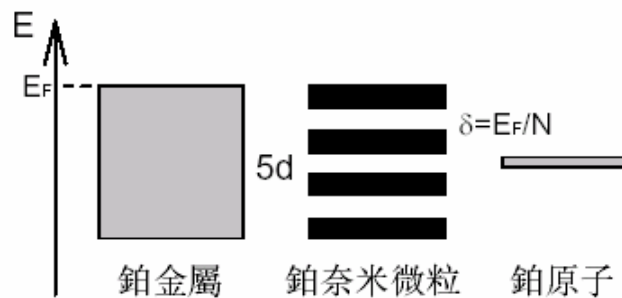


Fig.1-1：鉑奈米粒子的量子尺寸效應

## 1-1-2 金屬奈米粒子的製備方法

金屬奈米粒子的製備方法<sup>11</sup>，可以約略分為三大類<sup>12</sup>，第一類為利用高能量雷射不斷射擊，將大塊的塊材打成奈米尺度大小之粒子，一般稱為雷射消融法(laser ablation method)；第二類為將金屬藉由各種原子化法氣化成氣態原子，再控制其冷凝過程使其聚集成奈米尺度大小之固態粒子，一般稱為金屬氣相合成法(metal vapor synthesis method)；第三類為將各種溶液系統中之其它氧化態之金屬離子，利用化學方法還原成奈米尺度大小之零價金屬粒子，一般稱為化學還原法(chemical reduction method)。

金屬奈米粒子的相關製備方法：

### 1. 雷射消融法 ( laser ablation method )

在傳統氣體團簇研究中，雷射消融法即為一極利於形成氣體分子團簇之方法，唯若欲形成大量之固態金屬奈米顆粒，只在氣相中進行，實不利其生成。故對金屬奈米顆粒的製備而言<sup>13, 14, 15</sup>，多半係將雷射聚焦射入含有金屬塊材之各式溶液中，利用雷射光之高能量消融金屬，並藉由溶液所提供之低溫環境及穩定劑(stabilizing reagent)使所生成之奈米金屬粒子得以均勻分散於溶液中，並免於進一步發生融合(coalescence)。

### 2. 金屬氣相合成法(metal vapor synthesis)

此方法主要為利用氣態金屬原子本身容易形成聚集，藉由其他氣體之導引，將其導入低溫之環境，使其成核長晶並控制其大小在奈米尺度內。此法最早為Roginski與Schalnikoff於1927年所發表<sup>12</sup>，將鎘、鉛或銻加熱蒸發後，與苯或甲苯(有機稀釋劑)蒸氣在液態空氣所冷卻之冷卻棒上共凝聚(cocondensation)，再藉由加熱分離之程序，獲得此金屬之膠體懸浮液。

若將氣體沈積於一略溶之液滴(奈米大小)，則發展出VLS法。使氣態金屬在沈積時具有特定之位向，進而控制粒子之大小或形態，通常可長出一維棒狀之奈米金屬。蒸汽液體生長法(Vapor Liquid Solid Growth)，它是利用一種催化劑的奈米顆粒而引發反應物吸附，溶解，過飽和而長成一維奈米線。如Fig. 1-2所示<sup>16</sup>，在足夠高的溫度下，催化的奈米顆粒為液態，當氣體於催化劑上分解而生成某金屬，而該金屬溶於催化劑，達到過飽和析出而成金屬奈米線，如圖所示，該線的尺寸取決於催化粒子的大小。

在VLS裡，催化的奈米粒子是液體(高溫下)，但是催化劑也可以是固體的奈米顆粒，它同樣也可以控制奈米線的成長。最近史丹福大學的戴教授(Dai, H.)發展出一個可以控制直徑的方法合成單層奈米碳管<sup>17</sup>。如Fig. 1-3所示，他們利用一種可加鐵的去鐵蛋白質(Apoferritin)去形成含鐵內核，其尺寸是可以控制的。經氧化後得到1-5nm(可選

擇控制的)的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顆粒，然後以甲烷為碳源於  $900^\circ\text{C}$  環境下，在奈米大小的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面分解，所形成的碳原子遂沿 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顆粒表面生長，成為單層奈米碳管。他們發現所選擇的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 顆粒尺寸可決定所生成奈米碳管的直徑大小。

### 3. 化學還原法(chemical reduction method)

化學還原法，簡單而言，即為將各種具有保護基或不具有保護基的溶液中之各種氧化態的金屬離子，藉由還原劑或電化學系統，在自由空間 (free space) 或侷限空間 (confined space) 中還原成零價 (zerovalent)，Fig. 1-4 為此法之分類概圖。

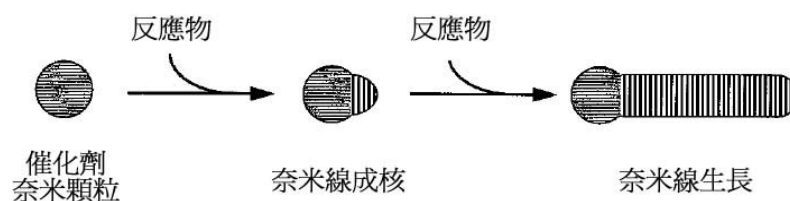


Fig.1-2：利用催化性奈米顆粒成長一維奈米導線之概圖。

反應分子吸附於奈米催化粒子上，持續於催化劑與奈米導線介面上生成，長成奈米線。

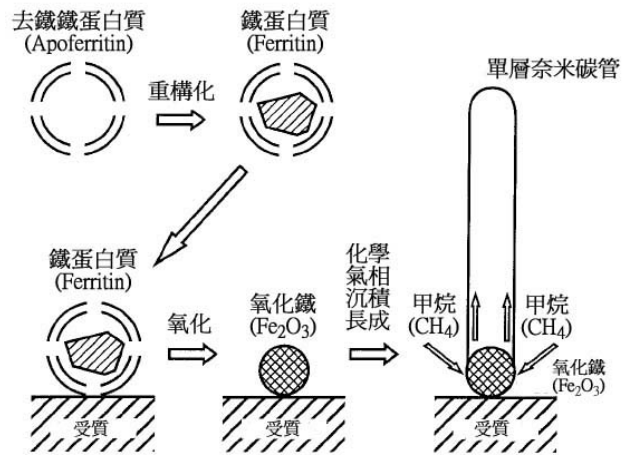


Fig.1-3: 利用氧化鐵奈米顆粒催化，成長單層奈米碳管之流程。

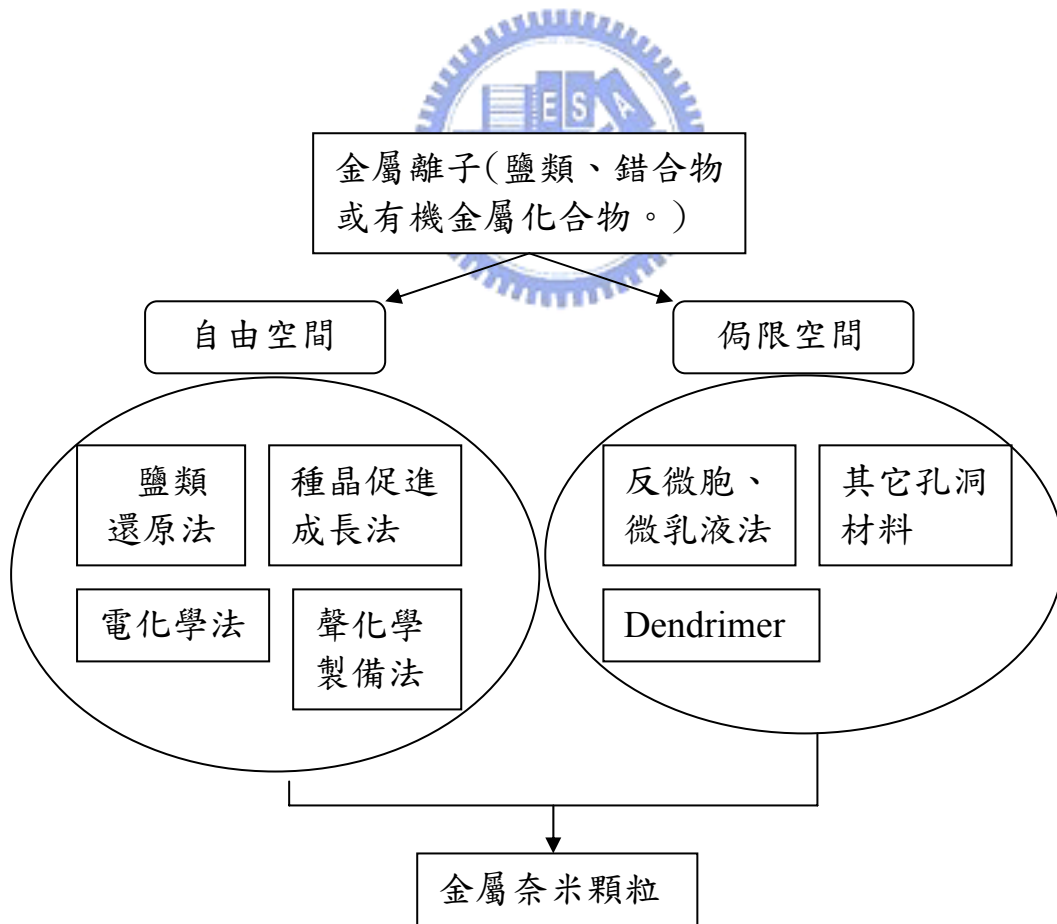


Fig.1-4: 化學還原法概分圖

### 1-1-3 文獻回顧

由於量子效應的影響，金屬奈米顆粒(NPs)展現出不同於已往金屬塊材的特性，其具有相當特殊的光學、電磁與化學性質<sup>18,19,20</sup>，這些性質可以經由形狀、大小、金屬奈米顆粒間的空間大小與距離的控制來調控與發展<sup>21,22,23,24</sup>。

早在 16、17 世紀，即有膠體(colloid)金粒子的蹤影出現<sup>25,26</sup>。在 1818 年，Jeremias Benjamin Richters<sup>27</sup>即發現在含有金的不同顏色溶液中，其顏色的差異是由於金粒子的大小不同所造成的，而形成黃色溶液時則表示那些細緻的金顆粒已經聚集了。1857 年時，Faraday<sup>28</sup>於兩相法中(two-phase system)使用磷酸鹽將水溶性的金鹽(chloroaurate,  $\text{AuCl}_4^-$ )還原而形成一深紅色的金膠體溶液，並發現此膠體金溶液形成的薄膜，受到外力壓縮會有一可逆顏色的變化。

最近數十年，膠體金粒子這個題材受到相當的矚目，而這股風潮更在 Schmid<sup>29,30,31</sup>和 Brust et al.<sup>32,33</sup>提出了相關報導後受到了更大的重視與引起了更多人的研究。

第一個使用烷硫分子(alkanethiols)來穩定金奈米顆粒的報告，於 1993 年由 Mulvaney 和 Giersig 所共同發表，此篇報導提出了可能可以使用不同鏈長度的硫醇(thiols)來製備金奈米顆粒<sup>34</sup>。Brust-Schiffrin method<sup>35,36</sup>，於 1994 年由 Brust 所發表用於製備金膠體粒子的方法，由

於這個方法是第一次提出可以提供：熱力學穩定的簡單合成法、於空氣中也相當穩定並降低了金奈米粒子粒徑的分散度且可以調控其粒徑大小(範圍為1.5~5.2nm)，這個方法製備出來的金奈米粒子可以溶解於一般的有機溶劑，且由於S與Au間強烈的鍵結使得金奈米粒子不易聚集(agggregation)和分解(decomposition)，因此這個製備法對於後世研究金膠體粒子的影響鉅深。

1997年起，Murray等學者提出了可以藉由AuCl<sup>4-</sup>與thiol分子的比例以及反應溫度、還原速度的控制等方法<sup>37</sup>，來調控由thiol所形成的單層保護的金奈米粒子的大小，並且發表了”place exchange reaction”的研究<sup>38, 39, 40</sup>，這項研究指出了金奈米粒子的官能基化，可經由不同的官能基硫醇分子間的比例來製備單層保護的官能基化金奈米粒子。

Mie等學者於1908年提出了surface plasmon band (SPB，表面電漿帶)的特性<sup>41</sup>。根據Mie theory，佔據了接近Fermi energy level上方能階的導電帶中的自由電子的偶極共振(dipole oscillations)產生了球型粒子的Plasmon band<sup>42</sup>。之後便出現了大量，金奈米粒子的光學行為與Mie theory有關的相關研究<sup>43-49</sup>。當金奈米粒子的直徑小於2nm後，其表面電漿帶會與塊材的金(bulk gold)一樣消失，而表面電漿帶的最大值與帶寬(bandwidth)會受到粒子的形狀、介質的介電常數以及溫度的影響，而溶液的折射率也會影響表面電漿帶的位移<sup>50, 51</sup>，如Fig.1-5。



金奈米粒子外層的ligand shell的不同亦會影響折射率，而造成表面電漿帶的紅位移或是藍位移，因此常常會使得光譜數據與Mie theory有所出入，這是因為Mie theory只是單純針對naked nanoparticles。

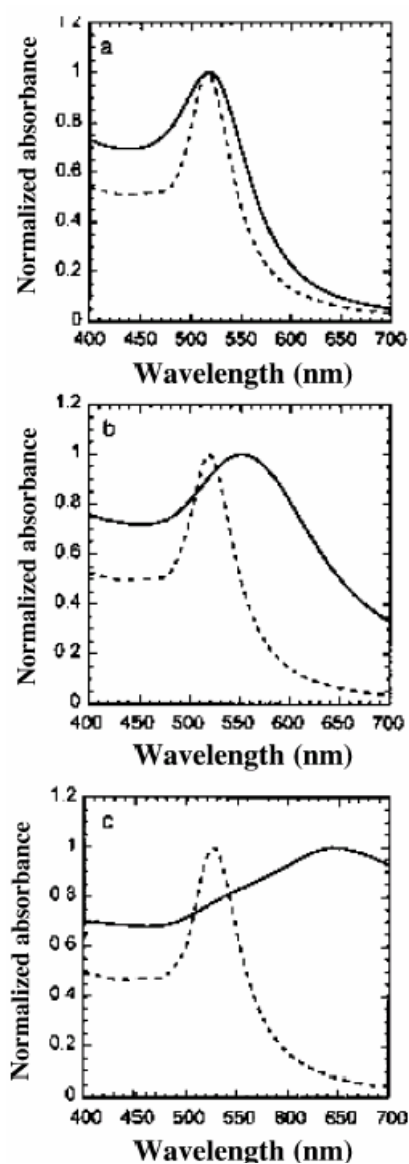


Fig.1-5 : Absorption spectra of AuNPs 8.3 nm in diameter dispersed in (a) water, (b) ethanol, and (c) chloroform. The dashed lines represent the values calculated from the Mie equation. The solid lines represent the experimental data.

## 1-2 有機共軛高分子

### 1-2-1 簡介

一般的高分子主要是以 $\sigma$ 單鍵相連的結構，沒有多餘之電子可以供電荷傳遞，所以相對上是屬於絕緣體。例如：bulk polyethylene(聚乙烯)的能隙(band gap,  $E_g$ )高達  $8.8\text{eV}$ <sup>52</sup>，就屬於絕緣材料。但是具有單雙鍵交替連結的本質性共軛導電高分子，其鍵結除了 $\sigma$ - $\sigma$ 單鍵結外，還有 $p$ 軌域重疊的 $\pi$ - $\pi^*$ 鍵結形成的雙鍵，由於 $P$ 軌域上的電子可以沿著高分子主鏈傳遞或是在高分子鏈間跨越，所以具有導電性質。因此，若要使傳統非導電性的高分子具有導電度，必須摻入碳黑或金屬粉末，使其成為具有導電度之外摻性導電高分子。

回顧歷史，本質性導電高分子在1960年代被相繼發現。1910年時首次出現的無機聚合物，poly(sulphur nitride)<sup>53</sup>，直至1962年始被發現為一個半導體高分子<sup>54</sup>，此一材料隨後即被加以證實在溫度為 $0.4\text{ }^\circ\text{K}$ 時具有導電的現象<sup>55</sup>。於1962同年，H. Letheby首度發表一種具有導電特性的高分子polyaniline(聚苯胺)，他指出polyaniline為一種可被合成之本質性有機導電高分子。

1971年時，日本人Shirakawa和Ikeda在無意之中做出了具本質性的導電高分子—Polyacetylene (聚乙炔) 之free standing films (自由立膜)<sup>56</sup>。但這種導電高分子聚合膜的完整研究報告，是在1977年由

Shirakawa(白川英樹)、Heeger(黑格)、MacDiarmid(馬克迪爾米德)<sup>57</sup>所發表，他們認為經由碘或氟化砷摻雜後之化學聚合物，能在室溫下達到金屬級的導電度至1000 S/cm 以上；這篇報告被科學界視為在聚合物的認知上具有關鍵意義，成為對化學家和物理學家都具有重要意義的研究里程碑，終在2000年，這三位化學家由於此一卓越貢獻，因而榮獲諾貝爾化學獎之殊榮。

### 1-2-2 有機共軛高分子的導電理論

有機共軛高分子，從化學結構來看，高分子的主鏈是由單鍵—雙鍵交替的共軛結構所組成，因此電子結構可以簡單來說是由 $sp^2$ 混成軌域的 $\sigma$ 鍵結和在鄰近碳原子 $P_z$ 軌域的 $\pi$ 鍵結所組成，因而 $\pi$ 電子在主鏈上的非定域化，使其能隙較小，約介於1.5~3.0 eV。有機共軛高分子在中性時大都為絕緣體或是導電性較小的半導體，在經過摻雜後會形成導電性良好的半導體，甚至導電性與金屬相近的導體，因此可以藉由古典半導體的能帶理論(band theory)來解釋其現象；能帶(energy band)是指當原子鍵結成分子時，會使其分子軌域的數目隨著鍵結原子的數目而增加，使得分子能階間的距離越來越小，最後彼此的軌域發生重疊，而引起能階聚集的效應，進而致使其生成為近似連續性之能帶。

最外層的價電子所佔有的能帶稱之為共價帶(Valence Band, VB)，在基態時沒有電子佔據之能帶稱之為傳導帶(Conduction Band, CB)，傳導帶的最低能量與價帶的最高能量的間隔，稱為能帶間隙(band gap,  $E_g$ )，或簡稱能隙。將電子從價帶激發至 Vacuum level 時所需的能量稱之為游離能(Ionization Potential, IP=HOMO)，而從 Vacuum level 將電子移至傳導帶時所釋放出的能量稱之為電子親和力(Electron Affinity, EA=LUMO)，如 Fig. 1-6 所示。

一般的絕緣體的能隙較大( $E_g > 3.5$  eV)，室溫時的熱能或外加電場仍無法將共價帶電子激發至傳導帶，故其導電度相當低；而金屬物質( $E_g < 0$  eV)因共價帶與傳導帶互有重疊，故電子的傳遞較為自由而具有高導電度；至於半導體，其能隙大小介於絕緣體與金屬之間( $0$  eV  $< E_g < 3$  eV)，其  $E_g$  會隨著溫度的增加而減小，故其導電度會隨溫度上升而增加。

在固態物理學上，由於此類有機共軛高分子亦具有一重複的晶格結構，在1979年Heeger等人發表的SSH模型<sup>58</sup>是較廣泛使用的理論模型。其分子主鏈上之  $\pi$  電子軌域經由混成而形成一連續的分子軌域， $\pi$ - $\pi^*$ 能隙隨著  $\pi$  電子共軛長度的增加而減少，而高分子會有主鏈上的結構缺陷與有限的共軛長度，影響內部的電子結構。

在共軛高分子中常見的準粒子，一般認為是 soliton、polarons 與

bipolarons; soliton是一種帶電激子，帶有三種電性：中性態〔 $S^0$ 〕、負電性〔 $S^-$ 〕、正電性〔 $S^+$ 〕，polaron是由兩個soliton組成，一個帶電，另一個則是中性。而偏極子(polaron, p)與雙偏極子(bipolaron, bp)及激子(exciton)的狀態如Fig. 1-7所示<sup>59</sup>。

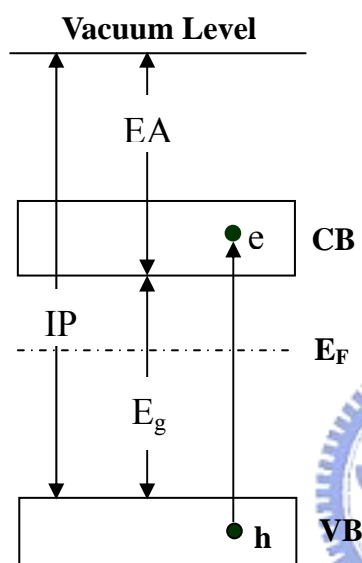


Fig.1-6 : Band structure of semiconductor.

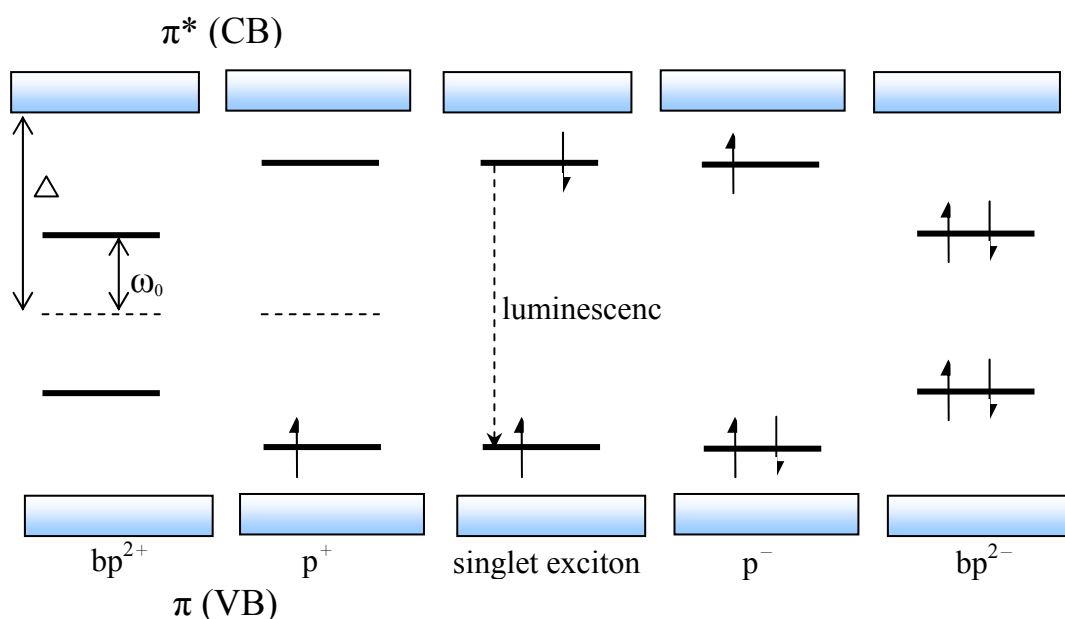


Fig. 1-7 : 在非簡併激態高分子下的 polaron、bipolaron and exciton 的能階 ( $2\Delta$  為能隙大小,  $2\omega_0$  為能隙內偏極子能接的能量差)

## 1-3 螢光理論<sup>60, 61</sup>

### 1-3-1 螢光的成因

當螢光分子吸收一個能量時，位於基態(Ground State)能階的電子將會被激發至激發態(Excited State)，此時位於激發態的分子稱為激子(Exciton)，當分子處於高能量激發狀態時是不穩定的，必須設法將能量釋放以回到基態，這種能量釋放的過程，稱為「去活化」過程(deactivation processes)。「去活化」過程主要有兩種形式，如Fig. 1-8所示，一種是含有輻射光子之放射現象，這種形式包括螢光(Fluorescence,  $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ )與磷光(Phosphorescence,  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ )；另外一種則是非輻射性步驟，這種形式包括了內轉換(Internal Conversion,  $S_1 \rightarrow S_0$  或  $S_2 \rightarrow S_1$ )、外轉換(External Conversion)、系統間跨越(Intersystem Crossing,  $S_1 \rightarrow T_1$ )、光化學反應等各種去活化步驟。回到基態的較有利途徑，就是讓激發態之生命期達到最短，如果相對於非輻射性步驟，螢光之去活化步驟會是較快的步驟時，那就會出現螢光放射現象。反之，若輻射性途徑有著較佳之速率常數時，則不會放射出螢光，或其放射強度會較弱。

根據泡立互不相容理論(Pauli Exclusion Principle)，大多數穩定的分子其電子均成雙成對且反向自旋於基態，此時稱之為單重基態(singlet Ground State,  $S_0$ )，當分子吸收能量時，位於基態的電子會被

激發至較高的能階形成單重激發態(Singlet Excited State,  $S_1$ )或是三重激發態(Triplet Excited State,  $T_1$ )。單重激發態的電子自旋方向與位於基態之未激發電子的自旋方向相反，而三重激發態則相同，如Fig. 1-9，且單重激發態的能量較小。

對一個基態分子產生螢光時涉及下列兩個過程：

- (1)振動能衰減過程：電子吸收輻射能由基態躍遷至激發態而處於高能狀態，此時分子間的互相碰撞將會使得較高之振動能轉變成熱能或傳給其他分子，最後該激發態電子會落在較低之振動能階 $S_1$ ，此過程稱為內轉換(Internal Conversion)。
- (2)螢光與磷光發射：對具螢光性質的分子，其位於 $S_1$ 的電子極易以輻射的方式返回基態的任一振動能階而放出螢光，若位於 $S_1$ 的最低振動能階與 $T_1$ 之較高振動能階重疊的話，則電子將倒轉其自旋方向而進入 $T_1$ 能階，此過程稱之為系統內轉換(Intersystem Crossing)，這時位於 $T_1$ 的電子將可以輻射方式返回原基態的任一振動能階而放出磷光。

另外， $S_1$ 及 $T_1$ 之激發態分子有時會與未激發分子、或溶劑分子等其它分子相互碰撞而逐漸喪失其能量，此時能量將以非輻射方式而放出熱能，稱為外部轉化程序(External Conversion)，此過程將減低螢光或是磷光發光的效率。

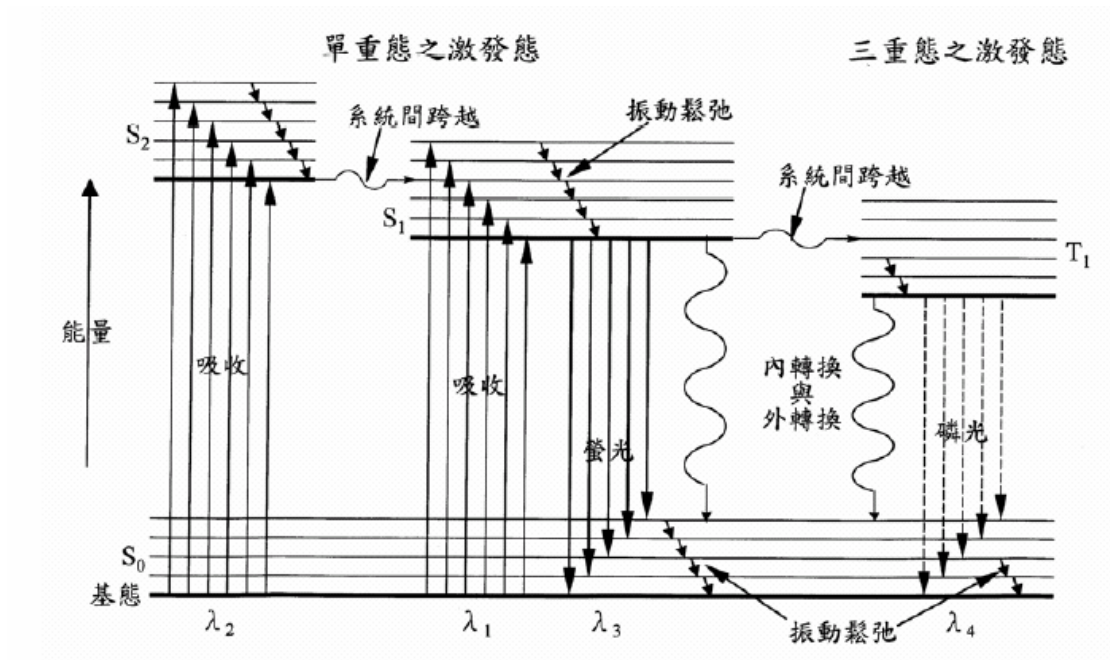


Fig. 1-8：螢光與磷光生成示意圖。

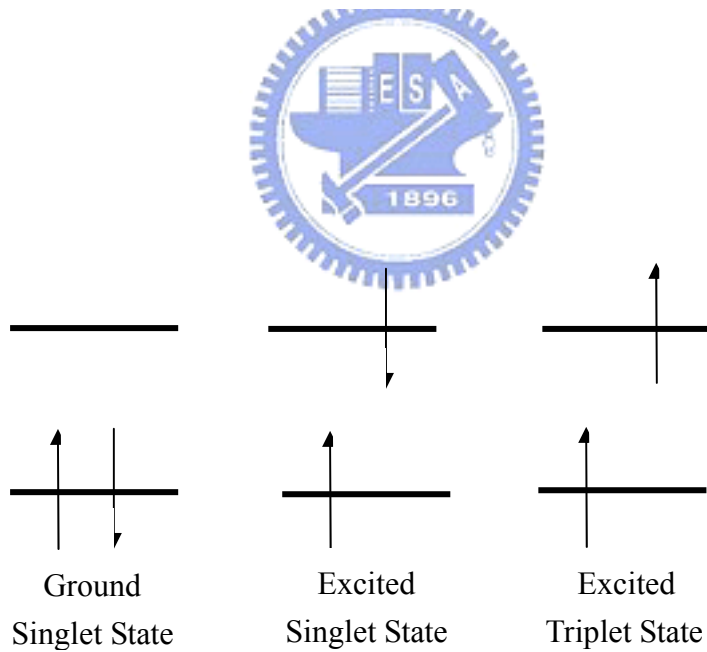


Fig. 1-9：各能態中電子自旋狀況。



### 1-3-2 影響螢光的因素

大多數的物質對於所吸收的能量都是以熱的形式釋放至外界，而不產生螢光，一般會產生螢光的物質，其結構大多都具有芳香性結構(aromatic)與高度共軛性(conjugated)之特徵。

物種的螢光特性受到下列數個因素的影響：

- (1)取代基效應：通常具推電子效應的取代基，及可以使電子發生非定域化的取代基會增強其螢光性，反之具拉電子效應的取代基則會降低其螢光性，甚至完全抑制，Table 1-4列出取代基對螢光的影響。
- (2)溫度效應：一般而言，在高溫度時將導致螢光分子間的碰撞機會增加，提高外部轉化(external conversion)的機會，降低螢光的強度。
- (3)重原子效應：於鹵素取代物中，分子的螢光性會隨著原子性的增加而減弱，此係因原子序愈高的原子其電子自旋與 $d$ 軌域運轉的作用甚強，自旋方向容易倒轉而產生系統內轉換，形成三重激發態，造成放射磷光的機率增加，而同時亦減弱螢光強度，此現象稱為重原子效應(heavy atom effect)。
- (4)結構平面性：平面性愈佳的分子表示其結構愈堅硬，激發能量不易因結構的振動而損失，因此螢光性愈強，故常有螯合劑與一些金屬離子形成錯合物，固定分子的結構而增強其螢光性。
- (5)含有順磁性(paramagnetic)金屬離子如Cu(I)、Ni(II)之化合物因會促

進系統內轉換，而有較強的磷光性，反之，若具有逆磁性的金屬離子如Mg、Zn之化合物，因會增強螢光性而抑制磷光性。此外，具有未填滿外層d軌域的過渡金屬亦會抑制螢光的產生。

(6) 氧氣的影響：溶液中之溶氧會造成螢光的降低，因O<sub>2</sub>分子為順磁性，如(5)所述，其會增加系統內轉換的機率，而降低螢光之效率，此外，氧氣的存在亦會增加螢光分子在激發態之光氧化破壞。

(7) 濃度的效應：當溶液中螢光分子濃度升高時，分子間碰撞之機率增加(self-quenching)，再加上自吸收(self-absorption)效應增加，使螢光之效率降低。



Substituent	Effect on PL position	Effect on PL intensity
-R	none	influence is weak
-OH, -OR	Red shift	↑
-COOH	Red shift	largely decrease
NH <sub>2</sub> , NHR, NR <sub>2</sub>	Red shift	↑
NO, NO <sub>2</sub>	-	total quenching
CN	Red shift	↑
SH	Red shift	↓
F, Cl, Br, I	Red shift	↓
SO <sub>3</sub> H	none	none

Table 1-4 : The effect of the different substituents on fluorescence

## 1-4 高分子發光材料簡介

### 1-4-1 Poly(p-phenylene vinylenes) ; PPV

PPV是第一個被應用在電激發光的高分子材料<sup>62</sup>，但沒取代基的PPV溶解度差，造成在製程上的不便，因此利用側鏈的導入來改善其溶解度不佳的問題。此外，導入的側鏈基團也可用來改變其有效共軛長度，進而得到不同光色的PPV衍生物<sup>63-71</sup>。

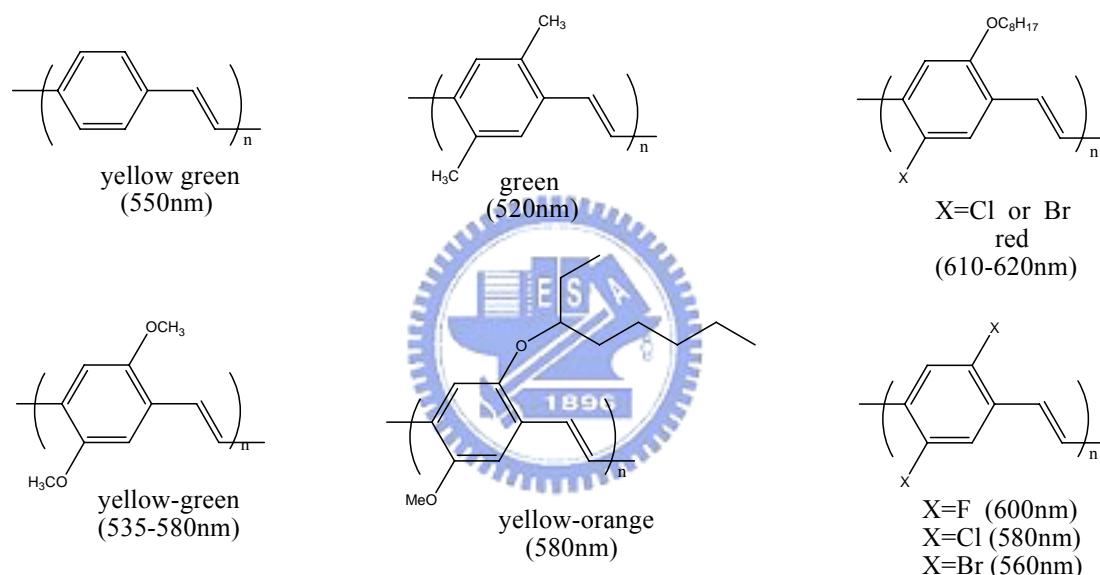


Fig.1-10 : PPV 衍生物及其發光範圍

### 1-4-2 Polythiophenes ; PTs

PTs之衍生物其光色範圍比PPV還要寬，可由藍光到紅光，但由於它的螢光效率不佳，因此限制了其應用性。其相關衍生物及其光色表現如Fig.1-11 所示<sup>72-77</sup>。

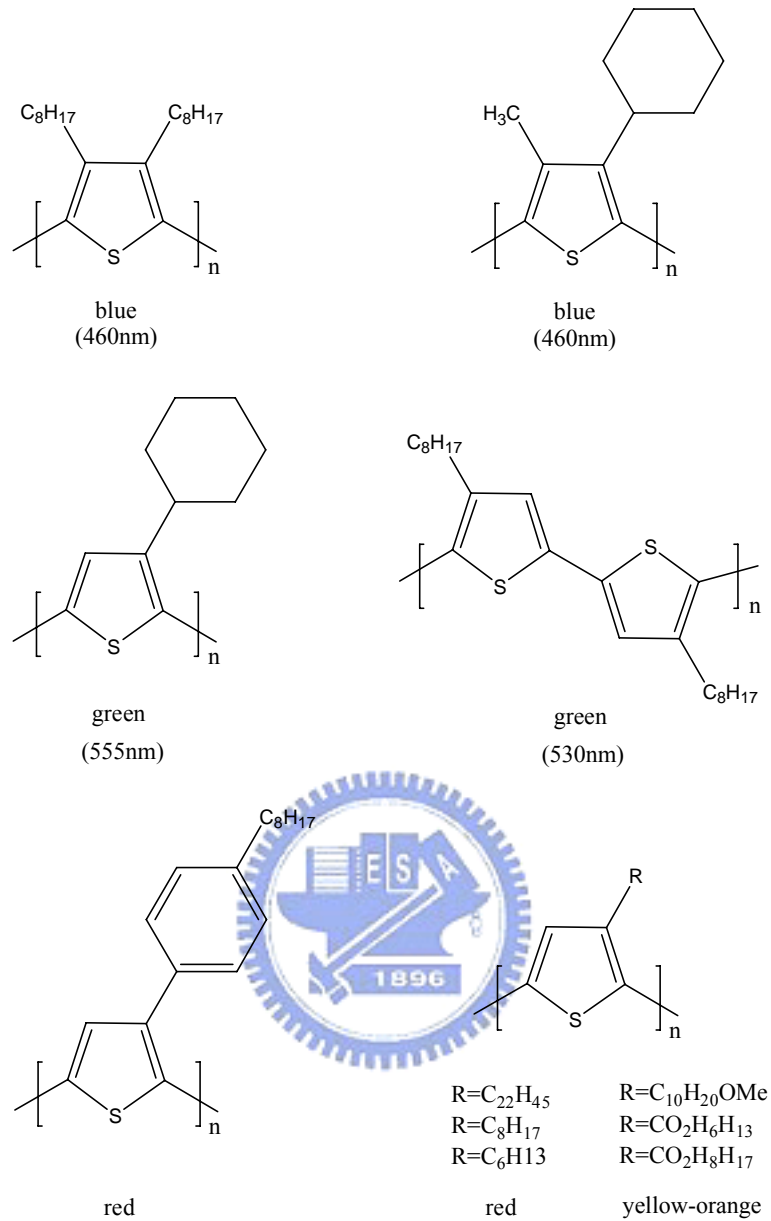


Fig.1-11: PTs 衍生物及其發光範圍

### 1-4-3 Poly(p-phenylene) ; PPP

PPP 擁有較大的能階差，因此早期被用來作為一藍光高分子材料，其結構主要以苯環為重複單位(repeating unit)所構成的高分子如 Fig.1-12 所示。

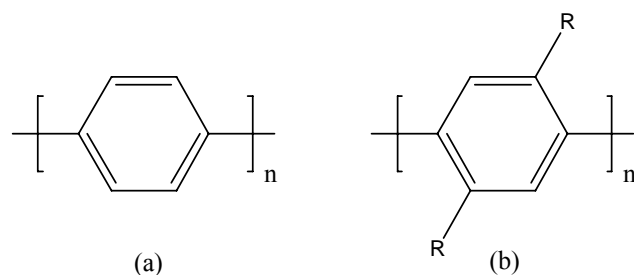


Fig.1-12：PPP 之結構圖

但是它的溶解度不佳，因此為了能增進溶解度，便在苯環上導入側鏈基，確實也改善其溶解度不佳的問題，但是部分PPP高分子之衍生物也因側鏈基團的導入，使得其共軛主鏈產生嚴重扭曲，造成共軛度降低而使發光效率不佳<sup>78</sup>。

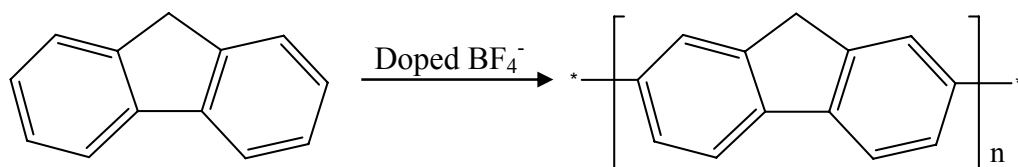
## 1-5 文獻回顧

### Polyfluorene；PF

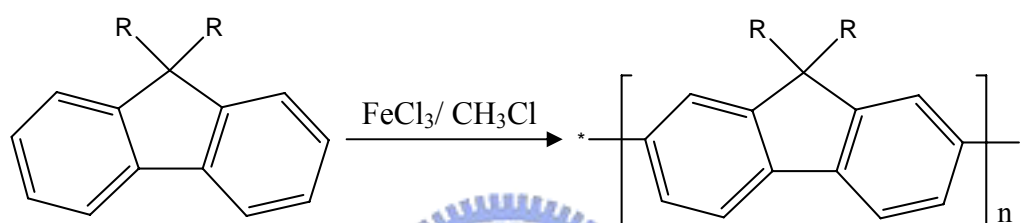


在早期 poly(p-phenylene)(ppp)如 Fig.1-12 所示，因為它有較大的能階差符合產生藍光的需求而被發展，然而 ppp 無法溶解於有機溶劑中，故在加工處理上極不方便，之後便發展出 polyfluorene 發光材料。

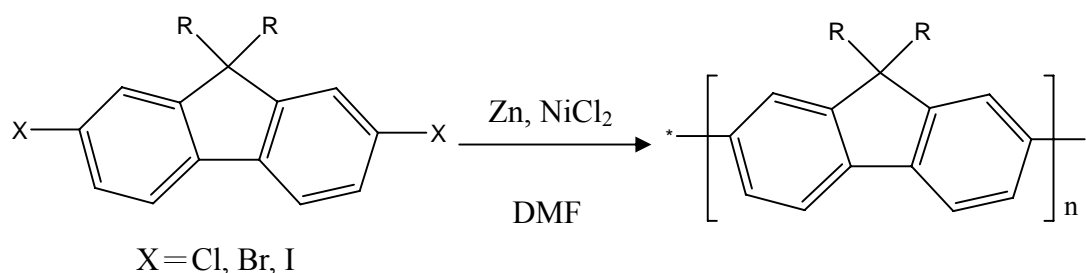
最早的polyfluorene是以電化學聚合法產生的，但以此法所產生的polyfluorene是一個不可溶的薄膜<sup>79</sup>，其反應式如下所示：



Polyfluorene首次被應用於有機發光二極體上當作藍光材料時，其合成方式是以氧化的方法來製備<sup>80</sup>的，以此非專一性的氧化反應(non-specific oxidation reaction)，所製備出來的 polyfluorene 通常會產生部份的化學交聯，而且從 NMR 上對可溶且低分子量做分析，會顯示出有沿著主鏈做不規則接合的證據，這些不規則接合即為共軛缺陷，它會導致 OLED 元件執行效率的降低，其反應式如下所示：

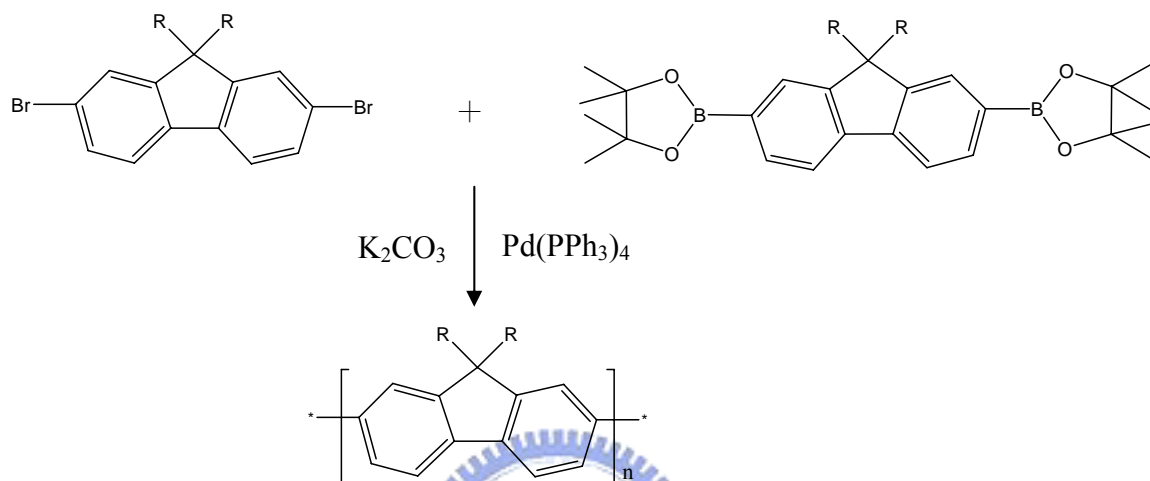


為了解決因為聚合所產生的共軛缺陷，因而有人使用 Yamamoto reaction 的聚合方式來得到結構較規則的共軛高分<sup>78</sup>來改善 OLED 的效率。此種合成方法首先被 Pei 和 Yang 所提出，使用 Nickel-catalyzed Yamamoto coupling 使 2,7-dibromo-9,9-disubstituted fluorenes 聚合產生結構較為規則的 polyfluorene，此 polyfluorene 具有良好的加工性<sup>81</sup>，其反應如下所示。



有關於具有立體規則性的 poly(2,7-(9,9-dialkylfluorene))，則是使用

palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction<sup>82</sup>使 2,7-dibromofluorene derivatives和 2,7-diboronyfluorene derivatives反應所產生的高分子<sup>83, 84</sup>，其反應式如下：



Poly(2,7-(9,9-dioctylfluorene))的結構如 Fig.1-13 所示，由於其擁有較大的能階差，因此可用於藍光發光材料之應用。

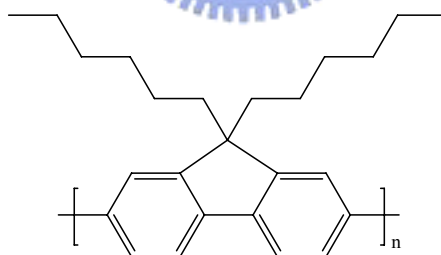


Fig.1-13： PF 之結構圖

polyfluorene屬於一種堅硬棒狀(rigid-rod)的高分子，其重覆單位的結構是由共平面的雙苯環(biphenyl)所構成，且經由碳-9 的位置連接此雙苯環結構，確保雙苯環間之高度共軛<sup>85</sup>。PF具有良好的溶解度、熱穩定性且量子效率佳等優點，也可與其他的高分子形成共聚

物，發展出不同光色的高分子材料，其衍生物<sup>86</sup>如Fig.1-14 所示。

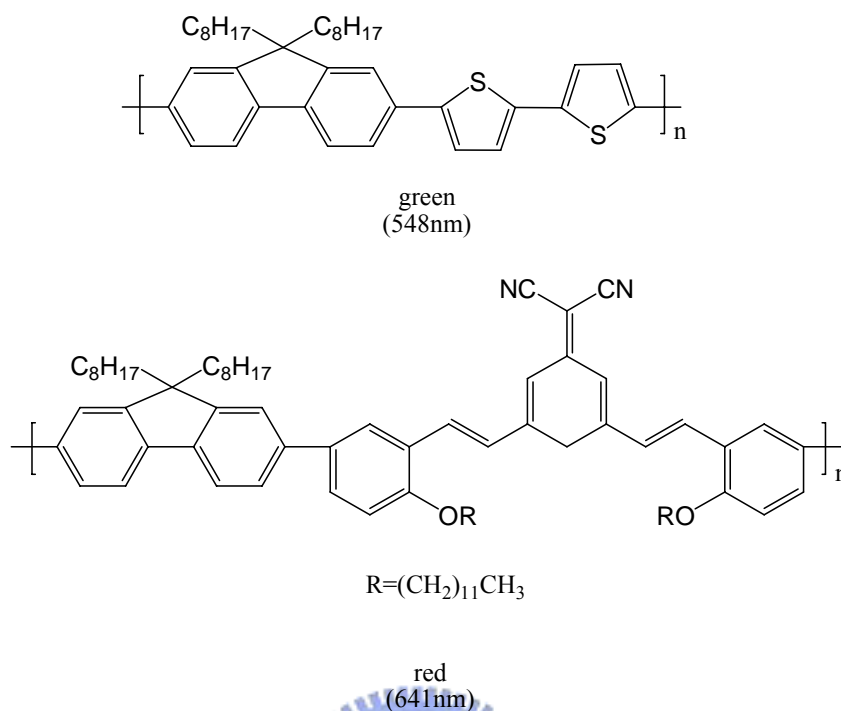


Fig.1-14：PF 之共聚物及其發光範圍

## 1-6 電激發光

### 1-6-1 有機電激發光的起源

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL) 最早的發現可追溯回 1950 年代；於 1953 年時Bernanose等人將acridine orange 與quinacrine薄膜加上直流高壓電，觀察到了發光現象<sup>87-90</sup>，當時他們解釋此發光原理應該是類似於傳統III-V族元素所組合的薄膜式電激發光板(thin-film electroluminescence panel, TFEL)，例如ZnS的發光。到了 1960 年代，有機電激發光的雛型才逐漸形成；在 1963 年Pope等人於anthracene單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電，觀察



到藍色螢光的發光現象<sup>91</sup>；在1965年E. Gurnee等人發表第一篇交流電的OLED (Organic light-emitting diode)專利<sup>92</sup>；1966年，Helfrich和Schneideru以含有AlCl<sub>3</sub>-anthracene(陰極)和Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的EL元件<sup>93</sup>驅動電壓仍相當高。之後其他有機分子單晶也陸續被發現具有電激發光現象。雖然有的有機單晶已經達到相當高的量子效率，但受限於單晶的厚度，一般單晶仍需要超過100伏特的電壓才能驅動發光，因此實用價值仍不高。一直到了1970年代末期後才有了重大的突破；Roberts等人於1979年以Langmuir-Blodgett技術製造anthracene衍生物的元件<sup>94</sup>用重複多次的單層分子成膜製造有機電激發光層，大幅的降低了有機電激發光層的厚度，使有機電激發光的驅動電壓大幅下降，有機電激發光才得以真正進入可以實用化的階段。更進一步的改進則由Vincett等人在1980年以真空蒸鍍的方式製造非晶相的anthracene薄膜<sup>95</sup>這個方法可以得到均勻的大面積的有機分子薄膜，也成為現今製造OLED元件的標準方法之一。

來到1980年代末期後，有機電激發光有了真正商業化的突破；在1987年Kodak公司Tang和Van Slyke等人利用真空蒸鍍薄膜的方式製作成功的OLED元件，他們以有機小分子染料為發光層製作出高效率的ITO/Diamine/Alq3/Mg:Ag雙層結構的電激發光元件<sup>96</sup>。其以

鎂銀合金為陰極，Indium-tin oxide (ITO) 為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) 作為電子傳輸層兼發光層，diamine 化合物作為電洞傳輸層。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，且發光效率大於 1%，大幅改善了有機電激發光元件的性質，OLED也開始受到廣泛的重視，並逐步邁入商業化的階段。

另外在分子電激發光的發展時程較有機小分子來得晚；最初是 Patridge 等人<sup>97</sup>在 1982 年以 Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液塗佈的方式製作出第一個分子的電激發光元件。接著 1990 年英國劍橋大學 Calvendish 實驗室的 Burroughes 等人發表<sup>98</sup>Poly(*p*-phenylene vinylene), PPV為發光層有機高分子電激發光元件。他們利用PPV的前驅物高分子塗佈於導電玻璃的表面，再加熱此驅物，使之經由脫去反應得到PPV高分子共軛聚合物膜，製作出ITO/PPV/Al單層元件，得到綠光有機電激發光，同時這也是第一個以主鏈型共軛高分子作為發光材料的電激發光元件。PVK與PPV的結構詳見於Fig. 1-15。

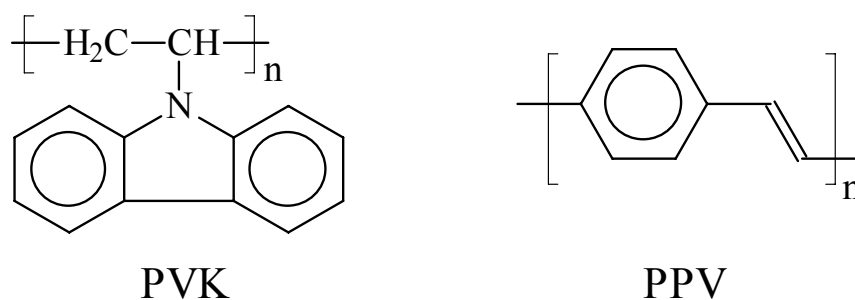


Fig. 1-15 : The structures of PVK and PPV.

接著在 1991 年 Heeger 等人又合成出溶劑可溶解的 MEH-PPV<sup>99</sup> 用高分子側鏈的立體障礙減少高分子鏈間之作用力，增加其對溶劑的溶解度。此一發現使高分子電激發光在製程上能更加改善，應用性相對提高。

綜合以上所述，依材料的不同有機發光二極體區分為兩大系統，一為以共軛螢光高分子材料為主的稱為高分子發光二極體 (polymer light-emitting diode, PLED); 另一為以染料小分子材料為主的則為有機發光二極體 (organic light-emitting diode, OLED)。PLED 與 OLED 各有其優缺點；PLED 具有成膜性佳、可撓曲特性及可大面積化等優點，且元件所發出的光色可經由化學方法改質高分子材料之結構以及選擇不同取代基來調節，因此可涵蓋整個可見光區，但其元件效率及壽命問題仍是有待克服之難題。反觀 OLED，其發光及傳遞材料為低分子量之化合物，具有螢光效率高、易純化及易製備等優點，但小分子有易碎及再結晶的問題，容易造成元件的損壞，同時元件製作成本及複雜度亦較 PLED 來得高。

### 1-6-2 有機電激發光二極體元件結構及運作原理

一般單層有機電激發光元件基本結構如 Fig. 1-16 所示。有機發光材料薄膜夾於上端金屬陰極與下端的氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO) 陽極之間，完成所謂的三明治結構。一般金屬陰極具有

較低的功函數(work function),如鋁、鈣等,可以容易地發射出電子;而ITO 陽極為一透明之電極材料,且具有較高的功函數,一方面可以讓元件的光透出,另一方面可以發射出電洞作為陽極。當我們在元件上加以順向偏電壓時,其發光的原理可由Fig. 1-17 表示:首先通電之後電子由上方的陰極注入發光層的最低未佔據分子軌道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO, 相當於半導體的導電帶)中,形成負的polaron;接下來電洞由下方的陽極注入發光層的最高佔據分子軌道(highest occupied molecular orbital, HOMO, 相當於半導體的價電帶)中,形成正的polaron;在電場的驅動下,電子、電洞克服各自的能障(energy barrier)形成polarons之後,在共軛分子鏈之間傳遞,向相對的方向靠近,正、負的polarons於發光層中再結合產生了激子(exciton),當激子以輻射的方式從激發狀態衰退回基態時就會放出光來。由激子的緩解(relax)的過程可分為單線態激子(Singlet exciton)及三重態激子(triplet exciton)。激子緩解的過程如Fig. 1-18 所示。單重態激子經輻射衰退(radiative decay)回到基態而放出螢光,此過程即為螢光電激發光,而三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退,不會放出螢光。不幸地,形成三重態激子的機率為四分之三<sup>100</sup>,因此OLED的內部量子效率(internal quantum efficiency)理論上最大只有 25%。

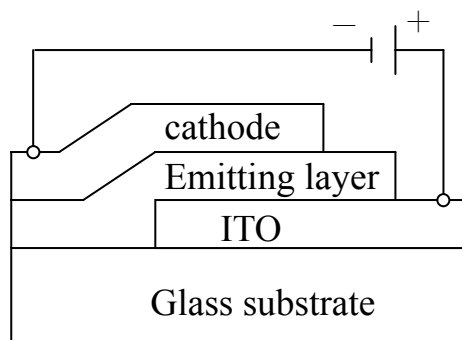


Fig. 1-16 : The structure of single-layer type OLED device.

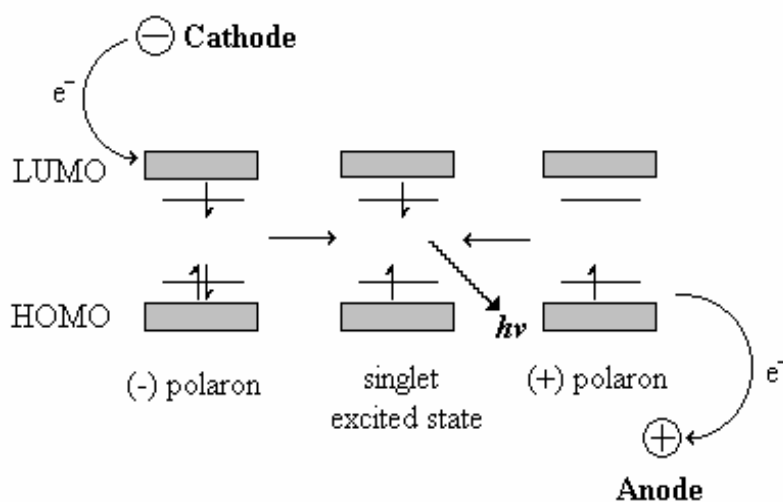


Fig. 1-17 : Band diagram of excitation formation in EL.

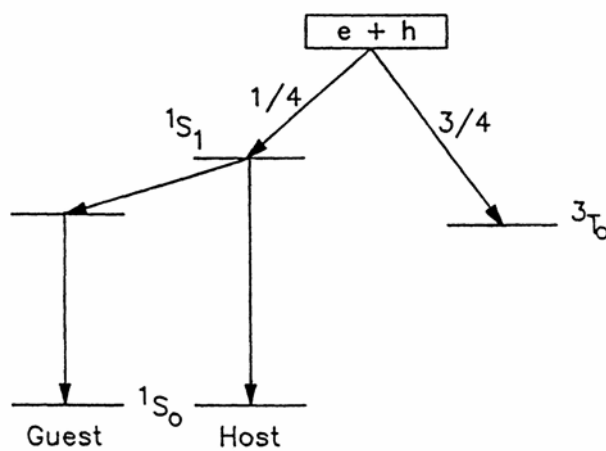


Fig. 1-18 : Energy diagram of excitation formation in EL.

### 1-6-3 電極的選擇

由上述有激發光元件結構介紹，我們可以知道用於元件中的材料大致上可分成電極材料(electrode materials)、電流載子傳輸材料(charge carrier transmission materials)及發光材料(luminous materials)。其中電極材料是扮演將電子電洞直接導入元件中的角色，選擇的電極材料將決定載子注入的難易程度，影響到元件的驅動電壓與發光效率。而在目前的有機電激發光元件中，一般最普遍採用的陽極是銦錫氧化物(Indium-tin oxide, ITO)，其具有較高的功函數(work function,  $\Phi_{ITO} = 4.7\text{eV}$ )，同時在 400~1000nm 波長範圍內 ITO 的透光率高達 80% 以上，因此是一非常理想的陽極材料。另外亦有採用半透明金屬(如：Au)或透明導電聚合物(如：聚苯胺)作為陽極的元件；以導電高分子聚合物便可製作出撓曲式的電極材料。

陰極方面則是需要易於將電子注入的材料，因此選用低功函數的金屬鋁、鎂或鈣，其與高分子的電子親和力(electron affinity, EA)接近，便利於電子的注入。陰極的功函數與元件的發光亮度與使用壽命有相當的關係。目前有機發光元件中常用的陰極主要有下列幾種：

- (1) 單一金屬層陰極：低功函數金屬皆可直接用作為陰極，例如 Al、Ag、Mg、Li、Ca、Cr 等。而一般在穩定度及成本的考量下最直

接的便是使用Al電極。在PELD上，因為大多數發光高分子聚合物的電子親合能力較低，因此常用功函數更低的Ca作為陰極。但是鈣極易氧化，通常可在鈣的表面再鍍上一層鋁，以減緩鈣的氧化。Table 1-5<sup>101</sup>了幾種金屬的功函數。研究發現<sup>102</sup>鈣的厚度從有機層介面算起的40Å內會明顯抑制螢光，這並非因為在介面上有化學反應而形成新物種所造成。造成抑制螢光現象的主要原因是鈣會在LUMO與HOMO間誘導一新的能階出現，此一能階會使excitons分裂而導致螢光強度下降，如Fig. 1-19所示，在正常情況下如(a)所示電子、電洞分佔LUMO與HOMO能階，但誘導能階介入時如(b)所示誘導能階便會捕捉電洞，而電子則返回傳導帶，如此一來便造成excitons的解離而使電子、電洞結合放光的機率降低。

Material	Work function (e.V.)
Ag	4.6
Cr	4.3~4.5
Al	4.3
In	4.1~4.2
Mg	3.7
Nd	3.2
Ca	2.9

Table 1-5 : The work function of electrodes.

(2)合金金屬陰極：因低功函數金屬通常擁有較高化學活性，易於空氣中被氧化，此將對元件產生不良的影響。所以低功函數金屬常和穩定性較高的其他金屬一起共蒸鍍形成合金陰極。例如鎂銀合金(Mg/Ag=10/1)、鋰鋁合金(0.6%Li)，其功函數分別為 3.7ev、3.2ev。其中鎂銀合金是目前 PLED 中常用的電極材料，銀在此扮演的角色不單是延遲鎂的氧化，少量的銀更可以幫助鎂的沈積(deposition)，有助於降低驅動電壓，並形成一層穩定堅固的金屬薄膜。

(3)層狀複合陰極<sup>103, 104</sup>是在一層較厚的Al陰極和有機層之間再蒸鍍一層極薄的絕緣層，如氟化鋰(LiF)、氟化銫(CsF)、氟化鈉(NaF)、氧化鎂 (MgO) 或二氧化矽等，可以有效地增加使用Al 當陰極的效率<sup>105</sup>，主要原因Al與發光層在介面會產生化學反應，而產生一較大能障阻礙電子注入，因此絕緣層的介入可防止介面的化學反應的發生。但絕緣層的厚度不可太厚，否則電子的穿遂能力將會受到影響。

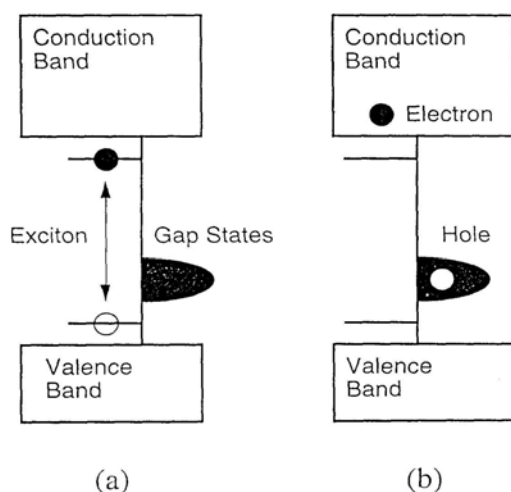


Fig. 1-19 : Energy diagram near the Ca/Organic layer interface depicting the excitons dissociation process in the presence of gap states.



#### 1-6-4 雙層與多層結構之元件介紹

由於每種發光高分子材料傳遞電子、電洞的速率均不同，因此在此電激發光元件中，若電子移動的速率較快，則電子與電洞發生再結合(recombination)的區域則會靠近陽極；若電洞移動的速率較快，則其再結合的區域則靠近陰極。然而載子若是靠近電極附近再結合時容易發生激子發光猝息(quench)的現象，進而減低量子效率。為解決這個問題，柯達公司Tang和Van Slyke最早提出採用雙層有機薄膜的組合<sup>106</sup>，如Fig.1-20(a)所示，以Diamine為電洞傳輸層(hole transport layer, HTL)，主要的發光層為電子傳輸層Alq<sub>3</sub>(electron transport layer, ETL)。因為HTL只具有極小甚至沒有電子傳輸能力，所以從陰極注入的電子會被阻擋在發光層與HTL的介面之前。另一方面，由陽極注入的電洞也因為不利於在ETL層中傳輸而被阻擋在此介面，因此再結合發生在HTL與ETL的介面或靠近介面的地方，遠離了會造成發光猝息的電極附近。此舉大幅降低OEL的驅動電壓至10伏特以下，也使外部量子效率達到約1%，為OEL的商業化帶來曙光。在此之後，日本九州大學Saito教授實驗室發現另一種雙層組合，主要由電洞傳輸層發光<sup>107</sup>，如Fig.1-20(b)所示，電子電洞在靠近HTL與ETL介面的地方結合，而在HTL層發光。

之後Saito<sup>108, 109</sup>層的結構，在發光層的上下使用非晶相(amorphous)

的電洞傳輸層與電子傳輸層，而HTL與ETL之間夾著發光層，其構造如 Fig.1-21(a) 所示。他們發現發光層的厚度只需要像兩層 Langmuir-Blodgett 薄膜的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光<sup>110</sup>。在這之後，Kido 又修改這個結構，提出了幽禁式 (confinement) 的結構，如 Fig.1-21(b) 所示。使用一層激發態能階高的激子幽禁層 (excitation confinement layer, ECL)，其產生激子的能量高於 HTL 與 ETL，於是將能量轉移到 HTL 或 ETL，本身不發光。調整 ECL 厚度可控制發光層為 HTL 或 ETL，當厚度控制得當時便可兩層同時發光，得到混和的光色<sup>111</sup>。

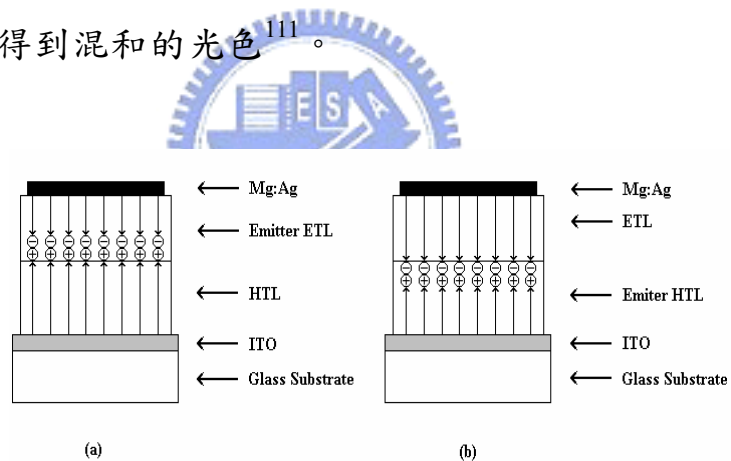


Fig.1-20 : Structures of double-layer-type OLED device.

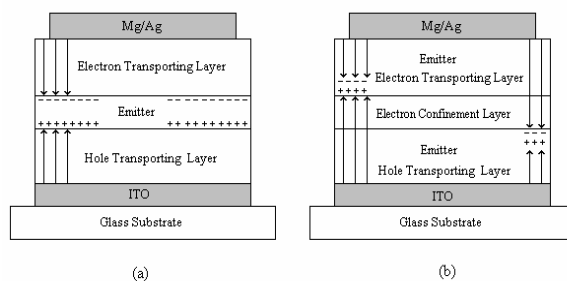


Fig. 1-21 : Structures of triple-layer-type OLED device.

## 第二章 藥品與儀器

### 2-1 藥品

Hydrogen tetrachloroaurate(III)	購自	SHOWA
Sodium borohydride	購自	Lancaster
Tetraoctylammonium Bromide	購自	Aldrich
1-Dodecanethiol	購自	TCI
11-Mercapto-1-undecanol	購自	Aldrich
Fluorene	購自	Acros
n-Butyllithium	購自	Acros
1-Bromooctane	購自	Aldrich
Bromine	購自	TCI
Anhydrous ferric chloride	購自	Lancaster
2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane	購自	Aldrich
2,5-dibromopyridine	購自	Aldrich
Potassium carbonate	購自	Riedel-deHaën
Aliquat®336	購自	TCI
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium(0)	購自	TCI
Benzeneboronic acid	購自	Acros
Iodobenzene	購自	Aldrich



上述所列藥品，不純化直接使用。使用之溶劑有 Toluene、THF、Dichloromethane、Chloroform、Ethyl ether、Methanol，皆購自 Merck、Fisher、景明。THF 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流兩天，蒸餾出後立即使用。

## 2-2 使用儀器

### 2-2-1 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope，TME)

製造商：Jeol，型號：2000FX，用以了解樣品內部結構。電子束由機台頂端熱鎢絲中射出，以 50 至 100kV 的電壓差加速之，經過電子聚焦透鏡後產生近似平行之電子束穿透樣品，再透過電子物鏡及投影透鏡將電子束投影至螢光屏上，形成影像。



### 2-2-2 紫外光-可見光吸收光譜儀(UV-Vis absorption spectrometry)

製造商：HP，型號：Agilent-8453，用以了解樣品對紫外光及可見光的吸收強度。由樣品對光的吸收度，代入 Beer's law，量測得到樣品在波長在 200nm 至 1000nm 之間的光吸收圖譜。

### 2-2-3 螢光光譜儀(Photoluminescence spectroscopy，PL)

製造商：Hitachi，型號：F-4500，用以了解樣品的發光特性。樣品經吸收一特定波長之激發光後電子受激發跳躍至激發態，而後電子由激發態重回基態所釋放的能量以光的形式表現，分為螢光和磷光，

以發光光譜儀量測其放射波長與能量。

#### 2-2-4 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 Bruker DRX 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，碳譜則以 77.24 ppm 為內部基準，若以 d-methanol 為溶劑，氫譜以 3.33 ppm 為內部基準，碳譜則以 47.82 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。

#### 2-2-5 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Waters 410 Differential Refractometer 及 Waters 600 Controller(Waters Styragel Column)，以 Polystyrene(PS)標準品製作分子量校正曲線。樣品溶液之配置為每 2.0 mg 樣品溶於 1.0 ml tetrahydrofuran(THF)中並加入一滴 toluene。測試時以 tetrahydrofuran 為沖提液，流速 1 ml/min 並保持於 40°C 的恆溫槽中。

#### 2-2-6 循環伏特安培計(Cyclic Voltammetry, CV)

係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來紀錄氧化-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)當作對應電極

(counter electrode)，以 0.1 M 的  $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$  / acetonitrile 為電解液，以 50 mV/sec 的速度進行掃描。

### 2-2-7 膜厚測量儀(Surface Profile, $\alpha$ -step)

以 Dektak 3030 Alpha step 來量測膜厚，用刀片在塗佈於玻璃基板上之高分子膜切出溝槽，在進行掃描溝槽深度。每次掃描長度 1 mm，掃描數次後取其平均值。

### 2-2-8 微差掃描式卡計(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 Perkin Elmer Pyris DSC1 及水浴系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時秤取樣品 2~5 mg，加熱掃描速率為  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，用以量測樣品之玻璃轉移溫度  $T_g$  點，而玻璃轉移溫度則取其反曲點。

### 2-2-9 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

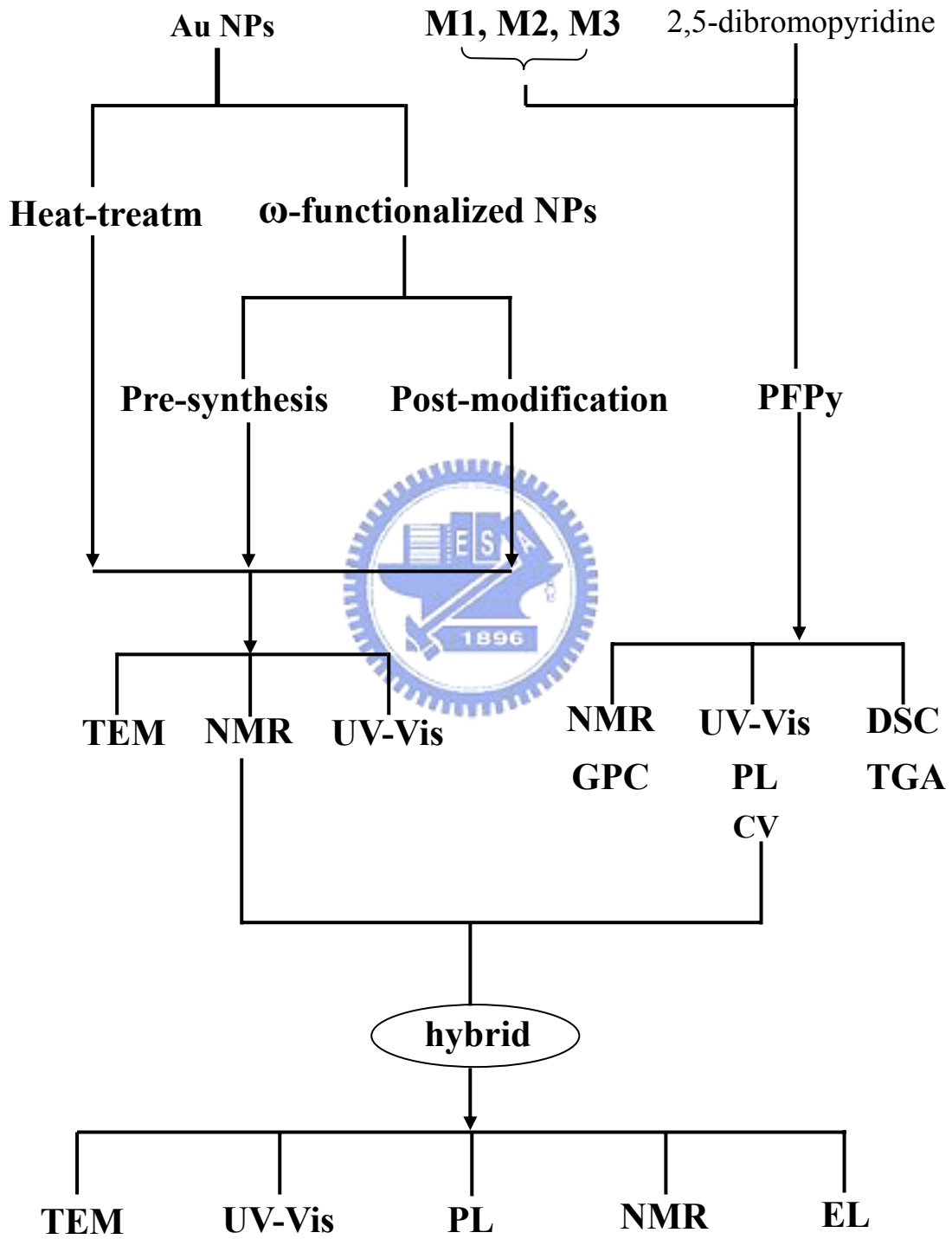
使用 Du Pont TGA-2950 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2~10 mg，樣品之加熱速率為  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，並在氮氣流量 100 ml/min 下測量其熱裂解情況，熱裂解溫度  $T_d$  點以 onset 方式取之。

### 2-2-10 LED 元件性質的量測

在元件上施予電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並紀錄其各項光電性質。

# 第三章 實驗部分

## 3-1 實驗流程



## 3-2 合成部份

### 3-2-1 Heat-treatment of Au nanoparticles

取26ml的0.01M的相轉移試劑tetraoctylammonium bromide(TOAB)之toluene溶液，加入已溶於9.7ml H<sub>2</sub>O之hydrogen tetrachloroaurate(III) (40mg)水溶液的反應瓶中，強力攪拌至水層變為無色透明狀，然後再加入26ml的0.075M 1-dodecanethiol之toluene溶液，攪拌30分鐘後，於冰浴狀態下，以每30秒一滴溶液的的速度於強力攪拌下，加入10ml的0.1M Sodium borohydride水溶液，反應12小時後，收集有機層溶液，濃縮後至入真空烘箱，並以30°C真空乾燥一天。取出已乾燥之奈米金顆粒，於大氣下以2°C/min的昇熱速度，加熱至130°C，持溫30分鐘做熱處理的動作，熱處理完後重新溶於4.8ml的toluene溶劑，並以ethanol進行再沉澱，離心後取出廢棄液，重複此步驟三次，然後在以acetone進行相同步驟，以便除去多餘的tetraoctylammonium bromide(TOAB)和1-dodecanethiol，然後置入真空烘箱中真空烘乾、保存之。

製備流程如同上述，僅在熱處理溫度上改為 150°C 和 190°C，即可另製備出兩種不同大小之金奈米顆粒。



### 3-2-2 Pre-synthesis of $\omega$ -Functionalized Au NPs

取12.1ml之0.015M的相轉移試劑 TOAB之toluene溶液，加入已溶於3.2ml H<sub>2</sub>O之hydrogen tetrachloroaurate(III) (20mg)水溶液的反應瓶中，強力攪拌至水層變為無色透明狀，然後再加入1.6ml混合有(9.8mg 1-dodecanethiol與9.9mg 11-Mercapto-1-undecanol，莫耳比為1：1)之toluene溶液，攪拌30分鐘後，於冰浴狀態下，以每30秒一滴溶液的速率於強力攪拌下，加入4ml的0.12M Sodium borohydride水溶液，反應12小時後，收集有機層溶液並濃縮之，並以acetonitrile清洗，然後進行離心並取出廢棄液，並將固體物溶於3ml toluene溶劑中，然後再以acetonitrile清洗第二次，重複此步驟清洗三次，然後在以aceton進行相同步驟，以便除去多餘的TOAB、1-dodecanethiol、11-Mercapto-1-undecanol，然後置入真空烘箱中30°C乾燥、保存之。

製備流程如同上述，僅改變(11.8mg 1-dodecanethiol 與 7.9mg 11-Mercapto-1-undecanol，莫耳比為 3：2)和(13.8mg 1-dodecanethiol 與 6mg 11-Mercapto-1-undecanol，莫耳比為 7：3)，即可另製備出兩種不同比例之金奈米顆粒。

### 3-2-3 Post-modification of Au NPs

取13ml的0.01M的相轉移試劑 TOAB之toluene溶液，加入已溶於4.8ml H<sub>2</sub>O之hydrogen tetrachloroaurate(III) (20mg)水溶液的反應瓶中，強力攪拌至水層變為無色透明狀，然後再加入13ml的0.075M 1-dodecanethiol之toluene溶液，攪拌30分鐘後，於冰浴狀態下，以每30秒一滴溶液的速率於強力攪拌下，加入5ml的0.1M Sodium borohydride水溶液，反應12小時後，收集有機層溶液並濃縮之，並以ethanol清洗，然後進行離心並取出廢棄液，並將固體物溶於2.5ml toluene溶劑中，然後再以ethanol清洗第二次，重複此步驟清洗三次，然後在以aceton進行相同步驟，以便除去多餘的 TOAB和 1-dodecanethiol，然後置入真空烘箱中30°C 真空烘乾一天。將已烘乾之包覆有1-dodecanethiol之金奈米顆粒，溶於10ml的dichloromethane中，於強力攪拌下加入3.3mg 11-Mercapto-1-undecanol，室溫下反應48小時後，濃縮之，然後以acetonitrile進行再沉澱，離心後取出廢棄液，並將固體物溶於2.5ml toluene溶劑中，然後再以acetonitrile清洗第二次，重複此步驟三次，然後在以aceton進行相同步驟，以便除去多餘的 TOAB、11-Mercapto-1-undecanol，然後置入真空烘箱中真空烘乾、保存之。

### 3-2-4 Poly(fluorene-pyridine)的製備

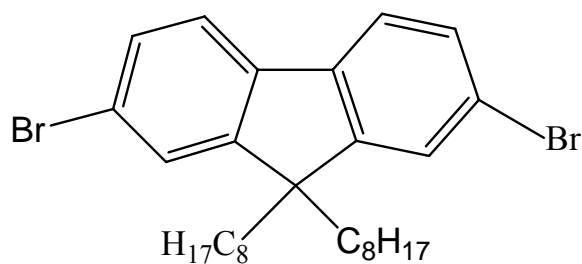
#### 1. 9,9-dioctylfluorene, M 1

在氮氣下，將fluorene (4.24 g, 25.51 mmol)溶解於dry THF (50 mL)中，並於  $-78^{\circ}\text{C}$  下緩緩滴入*n*-butyllithium (21 mL, 53.65 mmol)。反應攪拌 45 分鐘後，溶液變為暗紅色，此時將 octyl bromide (11.35 g, 58.77 mmol) 溶解於THF (10 mL)中緩慢滴入反應液中，溫度逐漸升至室溫，持續反應 3 小時。接著將溶劑抽乾，加入水(50 mL)，以乙醚萃取 (20 mL $\times$ 3)，收集有機層。用MgSO<sub>4</sub>除水，過濾，減壓蒸餾除去有機溶劑，放入真空烘箱，烘乾後得固體 9.20 g，產率 92 %。



## 2. 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene, M2

於 0°C 下，將 9,9-dioctylfluorene (9.5 g, 24.30 mmol) 溶解在  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) 之中，加入 ferric chloride (61 mg, 0.38 mmol)，及 bromine (3 mL, 58.32 mmol)，用鋁箔紙包住反應瓶，溫度逐漸升至室溫，反應 4 小時。倒入水 (80 mL)，並加入過量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，直至紅色消失，接著用  $\text{CHCl}_3$  萃取 (30 mL  $\times$  3)，收集有機層，用  $\text{MgSO}_4$  除水，過濾，抽乾。用 hexane 作再結晶，把雜質過濾 (因為雜質析出後便不易再溶解回去)，抽乾後再用少量 hexane 沖洗，烘乾秤重得 8.64 g，產率 75%。

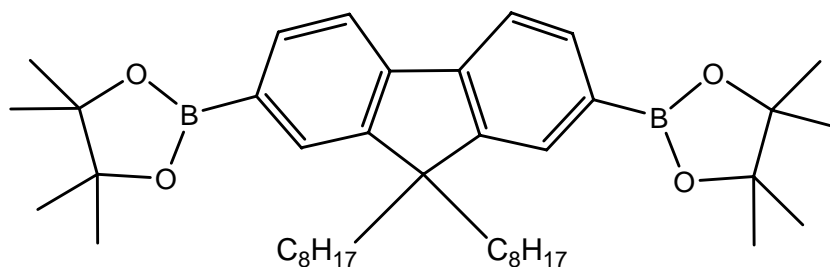


2

**3. 2-[9,9-dioctyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-2-fluorenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, M3**

於氮氣下，置入 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene (3.0 g, 5.13 mmol) 於三頸瓶中，並加入 dry THF (120 mL)，待化合物完全溶解後，將溫度降至  $-78^{\circ}\text{C}$ ，以加液漏斗緩緩加入 *n*-butyllithium (10 mL, 25 mmol)；攪拌二小時後（逐漸升回室溫），再以加液漏斗在  $-78^{\circ}\text{C}$  加入 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (2.8 mL)，反應逐漸升回室溫並持續攪拌 overnight。用 ether 萃取 (25 mL  $\times$  3)，收集有機層抽乾後，以 hexane 進行管柱層析初步分離，再以 hexane 做再結晶，可得到 1.2 g 之白色晶體，產率 40%。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.78 (dd, 2 H,  $J=7.5, 0.9\text{Hz}$ ), 7.72 (s, 2 H), 7.70 (d, 2 H,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 1.97 (m, 4 H), 1.37 (s, 24 H), 1.18-0.99 (m, 20 H), 0.78 (t, 6 H,  $J=6.9\text{Hz}$ ), 0.52 (m, 4 H). (附圖 1).

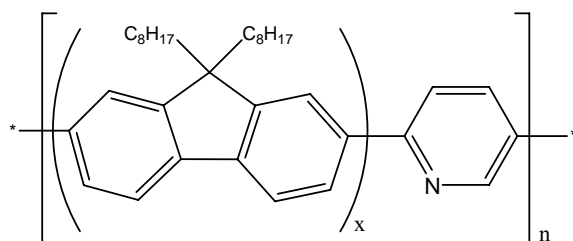


**3**

#### 4. Poly(fluroene-pyridine) , PFPy2.5 (P1)

取一 10 mL 之雙頸瓶，架好迴流系統，除氧充氮氣之後，加入 M2 (138 mg, 0.252 mmol) 、 M3 (170 mg, 0.265 mmol) 及 2,5-dibromopyridine(3.1 mg, 0.013mmol)，抽真空，接著充入氮氣，連續抽灌三次，用針筒加入dry toluene (1.5 mL)， K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M, 0.4 mL)。攪拌至完全溶解後，再加入aliquate 336 (31 mg)。抽真空，接著充入氮氣，快速加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6 mg, 2 mol %)，並將反應升溫至 90°C，劇烈攪拌 72 小時。接著加入 benzeneboronic acid (81 mg, 0.66 mmol )，反應 6 小時後，隨即再加入bromobenzene (104 mg, 0.66 mmol)，持續反應 6 小時。將反應降至室溫，滴入MeOH / aceton (80 mL / 20 mL)混合液中，沉澱析出，過濾，烘乾後用THF做再沉澱 2 次，抽乾秤重得 226 mg，產率 71 %。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.45-7.84 (m, br, 8H, protons of pyridinyl unit and fluorenyl unit), 2.09 (m, br, 4H), 0.79-1.55 (m, br, 30H). (附圖 2).



## 5. PFPy5 (P2) , PFPy25 (P3) , PFPy50 (P4)

P2~P4 製備方法如上節所述，配藥使用量則另列於下表。

	M2 (mg)	M3 (mg)	2,5-dibromopyridine (mg)
PFPy2.5 (P1)	137.9	170	3.1
PFPy5 (P2)	130.6	170	6.3
PFPy25(P3)	72.6	170	31.4
PFPy50 (P4)	0	170	62.7



### 3-3 PFPy5(P2) hybride with Post-modification of Au NPs

使用 PFPy5(P2)與 post-modification Au NPs 進行奈米複合材料的混摻，並欲使 PFPy5 與 Au NPs 之間形成有 hydrogen bonds 混摻，將金奈米顆粒依重量百分比 0.5%、1%、3%、5%加入已溶於 toluene(724  $\mu$ l)的 PFPy5(10mg) solution 中，並劇烈攪拌 24 小時後，進行光學量測與元件分析，並依照混摻量分別命名為 P2-0.5%、P2-1%、P2-3%、P2-5%。

## 3-4 元件的製作

### 3-4-1 ITO pattern 的製作

本實驗中所使用的玻璃基板為 Merck Display Tecnology 公司之電阻值為  $10\Omega/\square$  的 indium-tin oxide ( ITO )玻璃，使用時並切割為  $60\text{ mm} \times 60\text{ mm}$  之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化( pattern )，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酯股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝 光：依照所需 pattern 在  $300 \sim 400\text{ nm}$  波長紫外光曝光 60 秒。
- (3) 顯 影：以  $1\% \sim 2\%$  重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕 刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入  $50\text{ }^\circ\text{C}$  的濃鹽酸水溶液蝕刻約 60 秒。
- (5) 去光阻：以  $1\% \sim 3\%$  重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。



### 3-4-2 ITO 玻璃的清洗流程

**Step 1** NaOH 5 % 水溶液中震盪 30 分

↓ 清水中震盪 30 分

**Step 2** 鹼性清潔劑中震盪 30 分

↓ 清水中震盪 30 分

**Step 3** 丙酮中震盪 30 分

↓ D.I water 中震盪

**Step 4** IPA 中震盪 30 分

↓

**Step 5** 在 110 °C 下烘乾

### 3-4-3 元件的製備

在蝕刻好並且經過上述步驟清洗乾淨的 ITO 基板上先旋轉塗覆上一層 PEDOT 膜，第一階段轉速為 800 rpm 10 秒，第二階段轉速為 6500 rpm 30 秒，然後在 150°C 下乾燥 1 小時。接著以第一階段轉速為 1500 rpm 10 秒，第二階段轉速為 3500 rpm 30 秒，旋轉塗覆發光層，之後在 80°C 下 1 小時乾燥，再以真空蒸鍍的方式覆上陰極金屬(如 Al、Ca 等)，最後以環氧樹脂及玻璃片覆於製作好之雙層元件上 (ITO / PEDOT / light emitting material / Ca / Al) 進行簡易之封裝，以利之後的元件性質量測。



## 第四章 結果與討論

### 4-1 Au nanoparticles after heat-treatment

實驗中使用之兩相法合成金奈米顆粒的方法中，甲苯是一種非極性的溶劑，而含有長碳鏈的四級銨鹽界面活性劑(相轉移試劑，TOAB)不溶於水，而是與共離子(counter ion)以離子對(ion pair)的形式溶解於甲苯溶劑中，原本溶於水中的  $\text{AuCl}_4^-$  ion會與  $\text{TOA}^+$  的共離子交換而被帶往甲苯相中，顯示  $\text{AuCl}_4^-$  ion比溴離子( $\text{Br}^-$ )更容易與  $\text{TOA}^+$  形成較強結合的離子對而溶於甲苯中，換句話說， $\text{AuCl}_4^-$  和  $\text{TOA}^+$  的離子對，解離開來溶於水中的平衡常數是很小的。



$\text{T}^+$ ：四級銨鹽界面活性劑 $\text{TOA}^+$ 。

由於硫醇分子會與金形成硫金鍵之化學鍵結，所以之後便依序加入不帶電的硫醇分子和還原劑( $\text{NaBH}_4$ )，待還原反應後便會形成帶有硫醇分子的金奈米顆粒。

當合成完此奈米金顆粒後，在除去溶劑但不移除TOAB的情況下，經由  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率，在短暫(30min)的高溫處理後，可達到金奈米顆粒的成長，Fig4-1.~Fig.4-4，這樣的成長機制被以熱力學的模式來探討，當較低熔點之較小金奈米顆粒在高溫環境下會均勻的成長至在此溫度下的穩定態之大小<sup>112</sup>，期間伴隨著金原子的重新排列

與再聚集以及硫醇分子的脫附與再吸附的過程<sup>113</sup>此現象在TOAB被移出後並不會產生，確實原因尚不清楚，有文獻報導在高溫環境下熔融態的TOAB在金奈米粒子成長的過程中扮演了溶劑的角色，使得金原子有機會進行重新排列<sup>114</sup>。

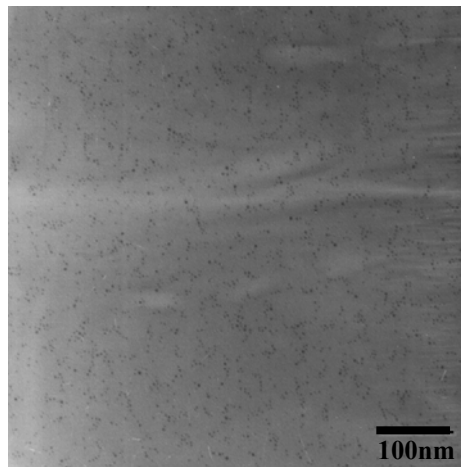


Fig. 4-1. TEM image of the crude 2.5nm Au NPs.

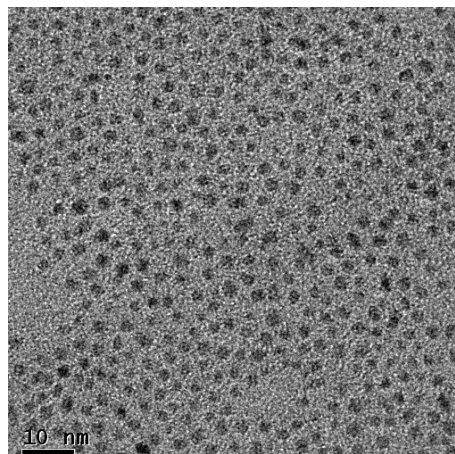


Fig. 4-2. TEM image of the crude 2.5nm Au NPs.

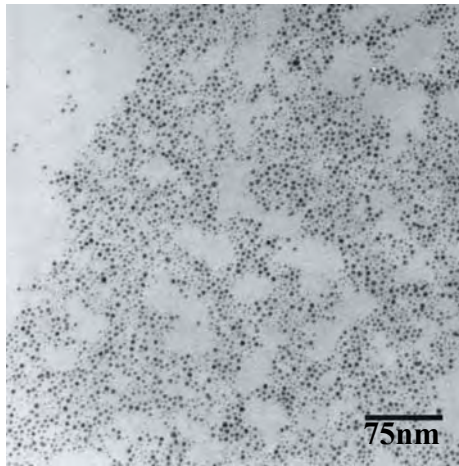


Fig. 4-3. TEM image of the 4.3nm Au NPs after 130°C heat-treatment.

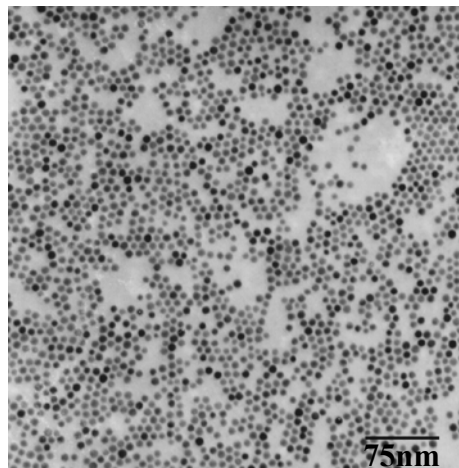


Fig. 4-4. TEM image of the 6.7nm Au NPs after 150°C heat-treatment.

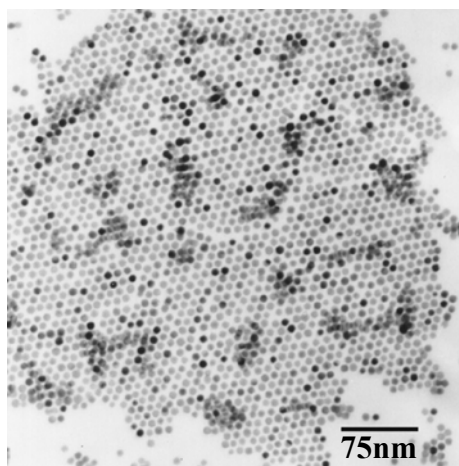


Fig. 4-5. TEM image of the 8nmAu NPs after 190°C heat-treatment.

## 4-2 Pre-synthesis of $\omega$ -Functionalized Au NPs

此實驗一樣使用兩相法製備金奈米顆粒，但差別在於所加的硫醇分子是混合有 1-Dodecanethiol(DT)和 11-Mercapto-1-undecanol(MPU)的混合液，且在還原反應完成後，需將多餘的TOAB和thiol移除。合成後我們使用  $I_2$  decomposed-NMR<sup>115, 116</sup>來鑑定金奈米顆粒上有哪些 thiol<sup>117-119</sup>。Fig.4-6，從圖中可見當於MPU的使用量超過整體的 30% 後，其 3.6ppm位置的HO-CH<sub>2</sub>-的訊號會逐漸減弱，由於反應所使用的 toluene 溶劑畢竟不是MPU的good solvent，所以當含量過多時會造成整體的反應性不佳，而從Fig.4-7~Fig.4-9 的TEM圖亦可發現當MPU的含量增加時，金奈米顆粒的均勻度亦較差。

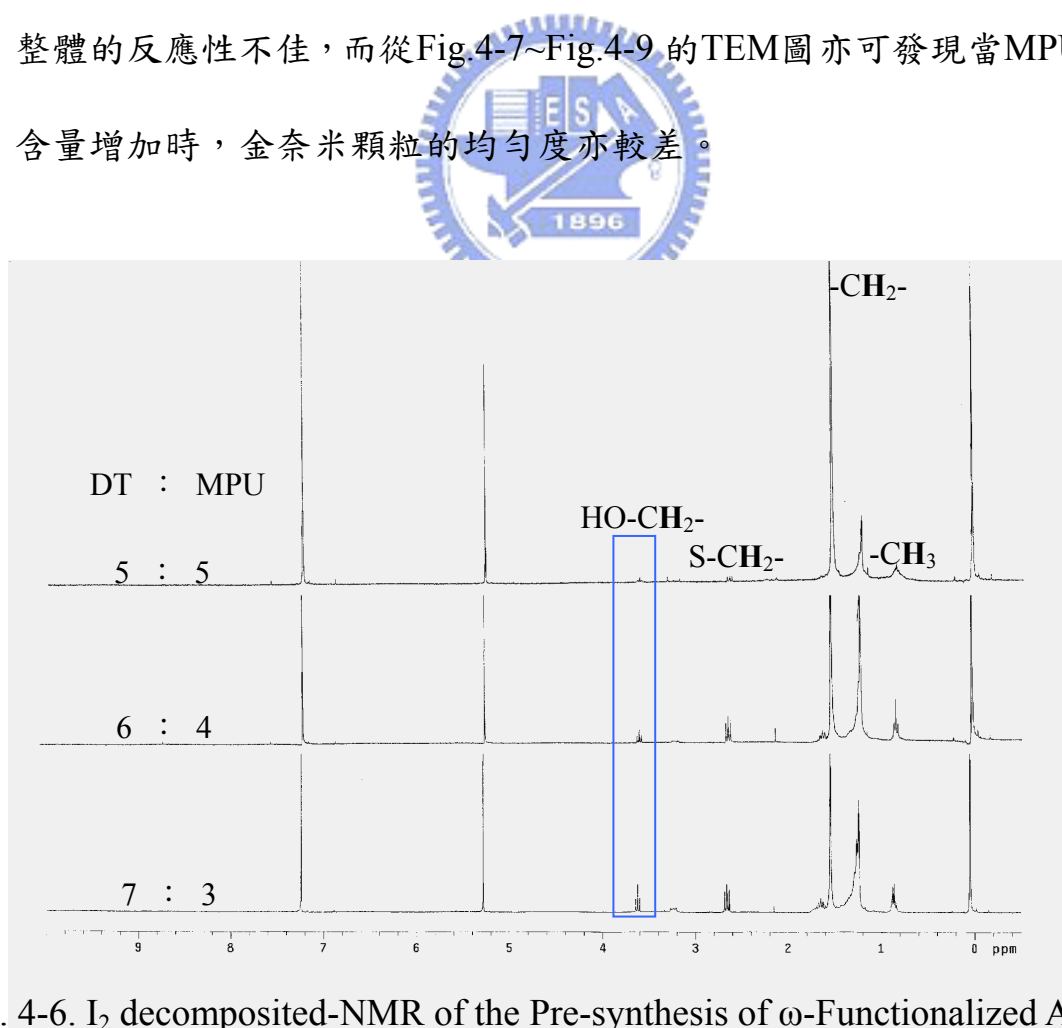


Fig. 4-6.  $I_2$  decomposed-NMR of the Pre-synthesis of  $\omega$ -Functionalized Au NPs.

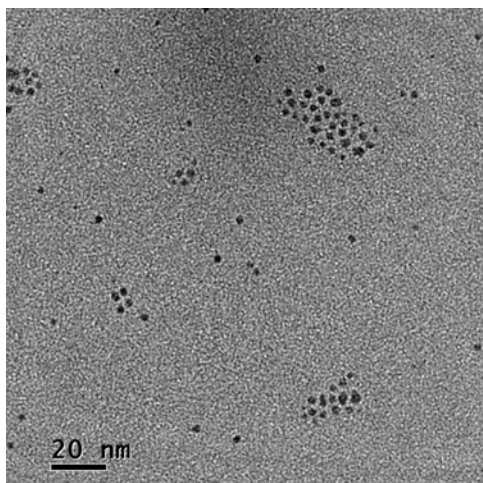


Fig. 4-7. TEM image of the Au NPs (DT : MPU = 70 : 30)

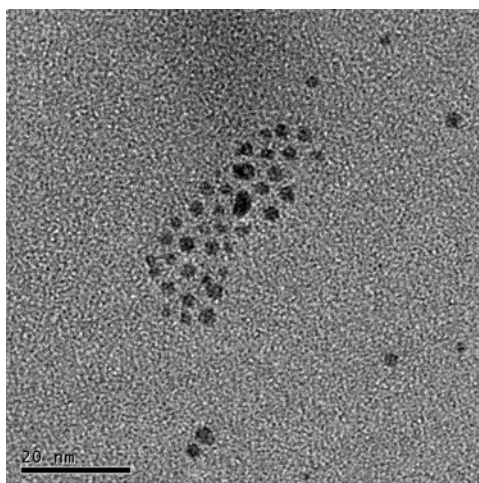


Fig. 4-8. TEM image of the Au NPs (DT : MPU = 60 : 40)

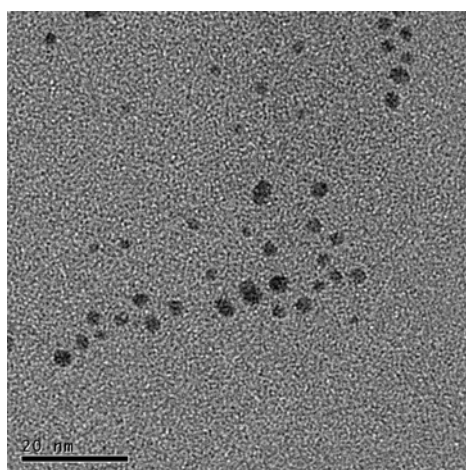


Fig. 4-9. TEM image of the Au NPs (DT : MPU = 50 : 50)

### 4-3 Post-modification of Au NPs

使用預合成 $\omega$ -Functionalized Au NPs，雖然可以合成出金奈米顆粒，但其均勻性卻較差一點，所以我們欲利用後改質的方式來使得金奈米顆粒表面具有hydroxy functional group。利用相同的兩相法先合成出單純具有 DT的金奈米顆粒，然後在依量加入 MPU於 dichloromethane 中反應48小時，之後在把多餘的thiol清洗乾淨。從 $I_2$  decomposed-NMR, Fig.4-10, 中可以發現金奈米顆粒上確實含有 DT 與 MPU兩種硫醇分子。而TEM圖, Fig.4-11~Fig.4-13, 可以發現金奈米顆粒確實已較為均勻。

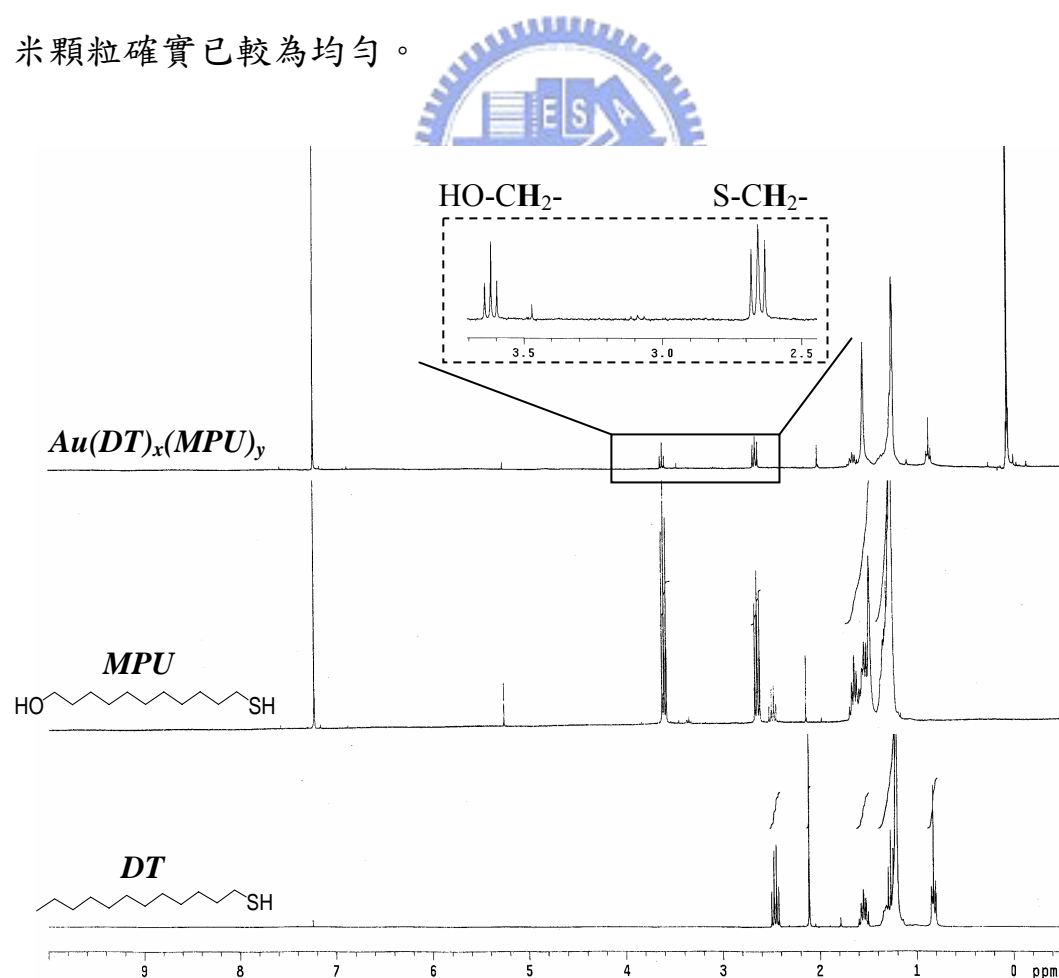


Fig. 4-10.  $I_2$  decomposed-NMR of the post-modification of Au NPs.



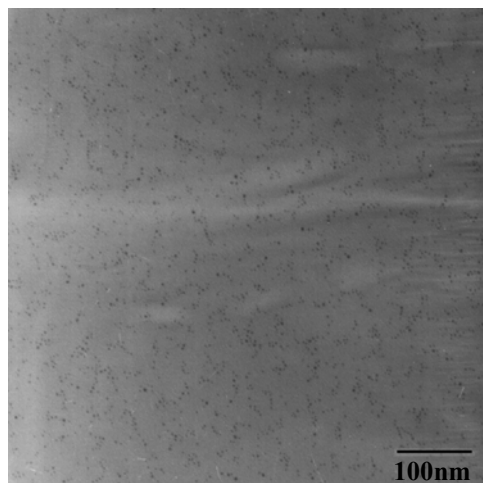


Fig. 4-11. TEM image of the 2.5nm Au NPs without modifying.

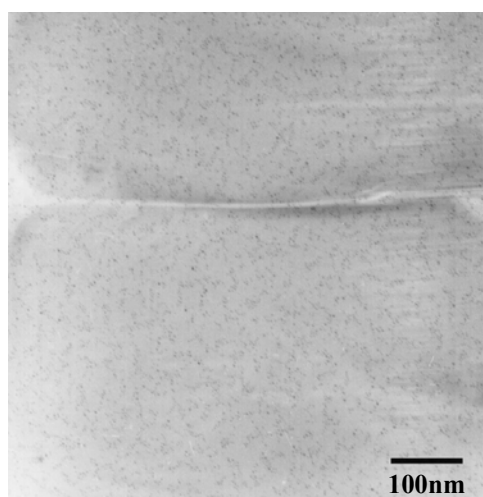


Fig. 4-12. TEM image of the post-modification of 2.6nm Au NPs.

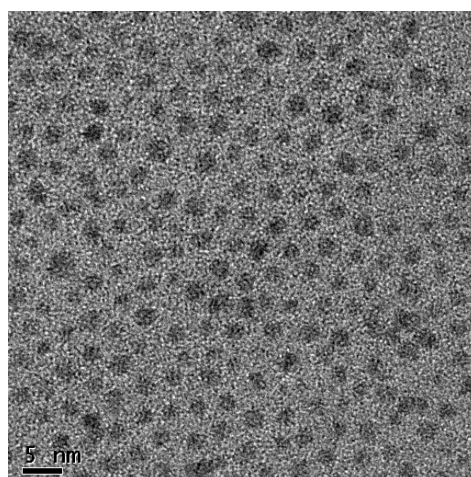


Fig. 4-13. TEM image of the post-modification of 2.6nm Au NPs.

一般來說金奈米顆粒的吸收與形狀很有關係，對於任一金屬奈米粒子而言，吸收光譜中的SP 帶數目最少有一個，最多為三個特性吸收波帶，這個數目與粒子形狀的對稱性有直接的關係。舉例而言，球形金屬奈米粒子，三個對稱軸長均相同，其吸收光譜會顯現出一個SP 波帶。而橢圓形的金屬奈米粒子，其吸收光譜中會有二或三個的特性吸收帶出現，當 $a \neq b = c$  為二個，當 $a \neq b \neq c$  則為三個。從吸收光譜，Fig.4-14，中可以發現，一個未還原的 $\text{AuCl}_4^-$ 水溶液其吸收位置約在216nm，經由還原形成金奈米顆粒後，其吸收位置約在526nm，且其吸收強度會隨著奈米顆粒的變小而減弱。

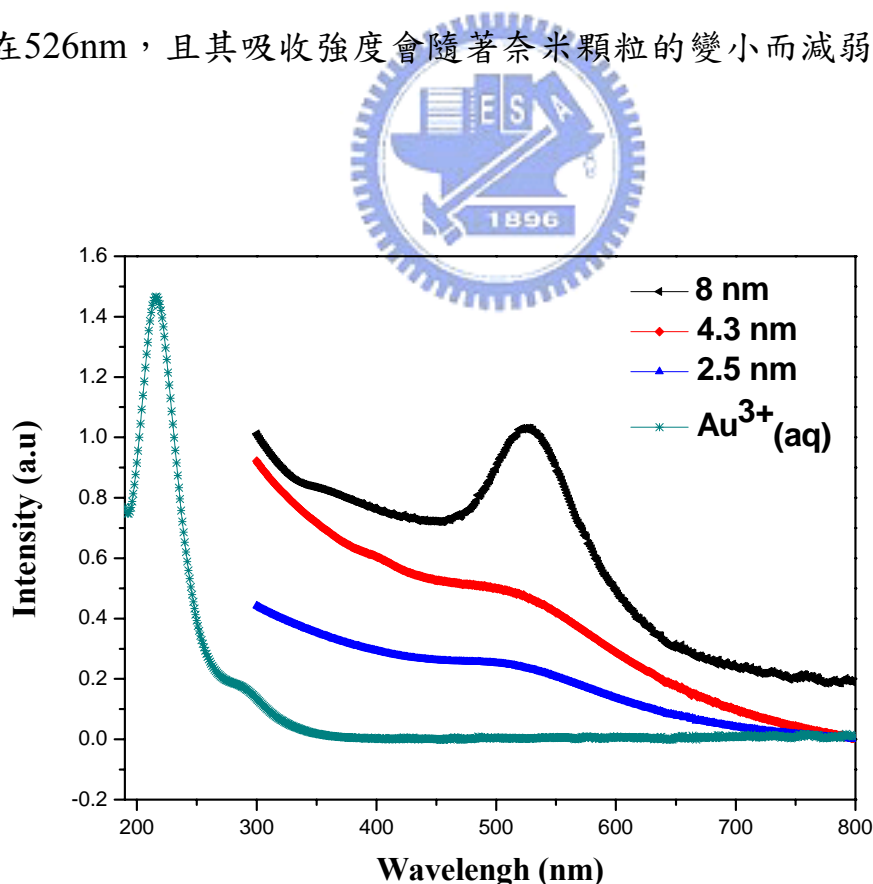
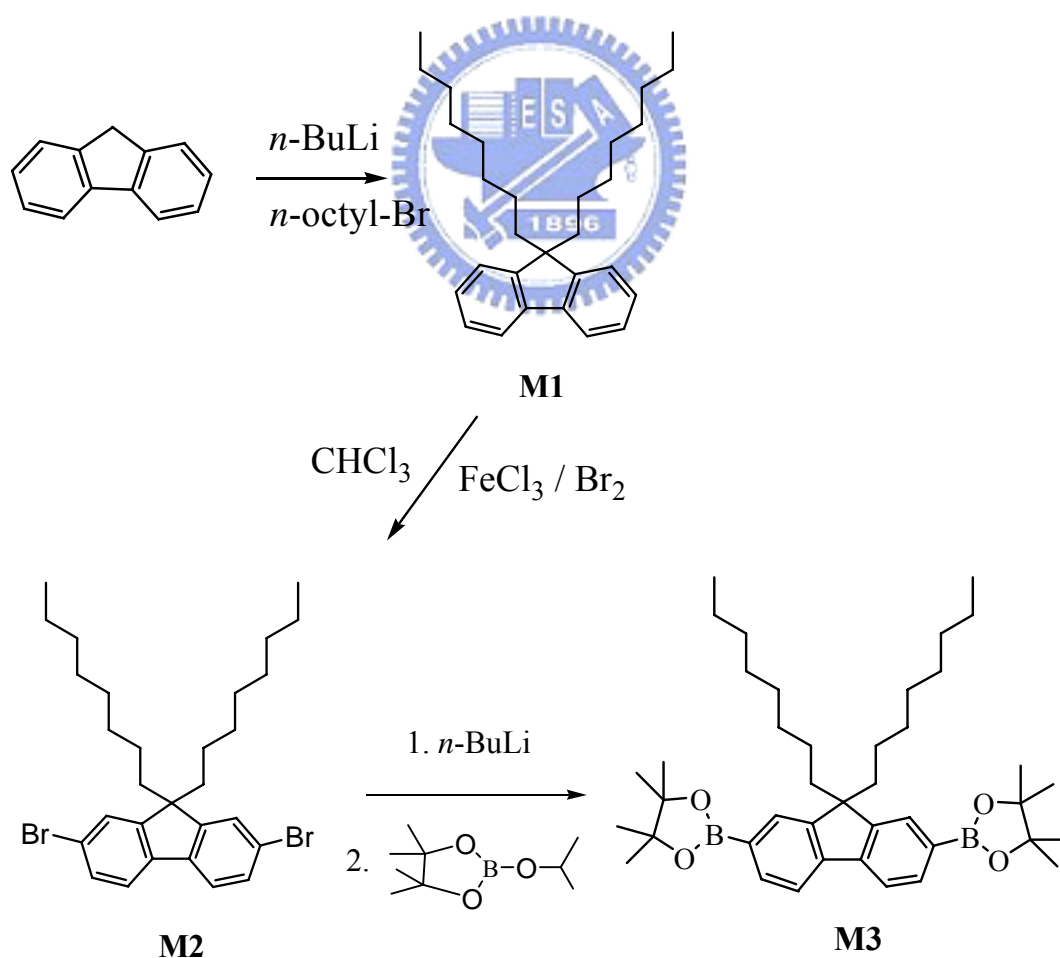


Fig. 4-14. The UV-Vis spectra of  $\text{Au}^{3+}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and ca. 2.5-, 4.3-, 8-nm Au NPs in toluene.

#### 4-4 單體 M1~M3 合成的鑑定

反應流程如下所示，以 fluorene 為起始物，於低溫下利用適量  $n\text{-BuLi}$  移除 C-9 位置上的氫後，再與 octyl bromide 進行反應即可得到 **M1**，產率 92 %。接著於冰浴下，用  $\text{FeCl}_3$  為催化劑並以溴水進行溴化反應，可以得到 **M2**，產率 75%。接下來於低溫下，將 **M2** 滴入適量  $n\text{-BuLi}$  與 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 反應 overnight，最後經 ether 萃取後可得到 **M3** 之單體，產率 40%。

單體 **M3** 的  $^1\text{H}$  NMR 光譜圖於附圖 1. 中。



## 4-5 聚合物 P1~P4 的合成與鑑定

在本論文中，為了聚合出含有 9,9-dioctylfluorene 和 2,5-pyridine 之共聚合體(copolymers)，我們的方法乃是利用 Suzuki coupling reaction，將單體置於toluene及K<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub> (2 M)之兩相系統(two-phase system)，並加入aliquate 336 及Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>進行反應，並於反應結束前，分別加入benzeneboronic acid及bromobenzene以消去末端尚未反應的官能基。反應結束後將之滴入大量MeOH / acetone (4 : 1)溶液中，過濾抽乾後並以THF溶解，滴入MeOH溶液做再沈澱二次以上，分別得到P1~P4。在聚合物P1~P4 的鑑定上，我們主要利用<sup>1</sup>H NMR光譜圖來確認其結構無誤，於附圖 2~5.中可以觀察到位於 9.08 ppm上有pyridinyl units之protone的訊號峰存在，而P1、P2 應是因為pyridinyl units的含量較少，因此訊號並無明顯的顯現。

分子量大小的鑑定方面以 GPC 來量測，所得結果如下表 4-1 所示。

polymer	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )	Yield(%)
PFPy2.5 (P1)	5195	12243	2.273	71
PFPy5 (P2)	7835	15600	1.991	80
PFPy25 (P3)	15167	26928	1.775	72
PFPy50 (P4)	17209	33177	1.927	77

Table 4-1. Molecular weight and polydispersity of polymers P1 ~ P4

## 4-6 聚合物 P1~P4 熱性質分析

有機發光材料除了光電性質要夠好之外，材料本身的結構穩定性也要足夠，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，通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升，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；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defect，就大部份的高分子材料而言，在常溫下都是非晶相(amorphous)的，當溫度超過玻璃轉移溫度( $T_g$ , glass transition temperature)時，其高分子鏈主鏈便開始運動，如此一來，高分子鏈便有機會做規則排列，所以為了要得到發光材料這兩個穩定性指標，我們測量TGA及DSC來獲得有關熱性質的資訊，高分子P1~P4的TGA及DSC分析列於下Table 4-2。

Polymer	$T_g$ (°C)	$T_{d(-5\%)}(°C)$ at $N_2(g)$
PFPy2.5 (P1)	61	404.7
PFPy5 (P2)	72	417.9
PFPy25(P3)	79	420.8
PFPy50 (P4)	83	422.3

Table 4-2.  $T_g$  and  $T_{d(-5\%)}$  of polymers P1~P4

由上表 4-2. 可得知，高分子 P1、P2、P3、P4 的熱性質(玻璃轉移溫度與熱烈解溫度)皆逐步上升，其第一個原因應是 pyridinyl units 為一

個極性的 unit，當它的位於高分子主鏈中的含量增加時，會逐漸增加 intrachain interaction，進而提升其熱穩定性，另一理由為 pyridinyl units 導入高分子主鏈後，會使得高分子主鏈形成更為 rigid-rod 的結構，而也會提升其熱穩定性。

#### 4-7 聚合物 P1~P4 溶解度測試

取樣品 (約小於 1 mg) 於試管中，加入 1 mL 的溶劑，若樣品不溶解則標記為「— —；不溶」，可溶解的樣品則秤取樣品重量比溶劑體積為 1 mg 比 1 mL，於室溫下搖動試管時間至多十分鐘後，可完全溶解的樣品標記為「++；溶解」。如 Table 4-3.所示，PFPy copolymer 對於大部分的溶劑都有相當不錯的溶解度，主要是因為在碳-9 的位置上導入了長碳鏈，且 pyridinyl unit 並沒有破壞了 copolymer 整體的溶解度，使得所合成出的 PFPy copolymer 擁有良好的溶解度。

	P1	P2	P3	P4
Toluene	++	++	++	++
THF	++	++	++	++
Chloroform	++	++	++	++
chlorobenzene	++	++	++	++
dichloromethane	++	++	++	++
pyridine	++	++	++	++

Table 4-3. solubility of polymers P1 ~ P4

## 4-8 聚合物 P1~P4 的光學性質

材料的光電特性主要表現於 UV-visible 吸收光譜、光激發光光譜 (photoluminescence, PL) 以及電激發光 (electroluminescence, EL) 中，此外，為了要計算 HOMO-LUMO 等能帶的相互關係，我們也進行了循環電位伏安儀 (cyclic voltage) 的量測，一般而言，當高分子主鏈上共軛長度愈長時會有紅位移現象產生，以下茲將逐一分析所得數據。

### 4-8-1 UV-Visible 吸收光譜分析

首先就吸收光譜來討論，高分子 P1~P4 可分為兩種狀態來觀察，一為溶液狀態，溶於 toluene 溶劑中；另一種是薄膜狀態，利用旋轉塗佈在石英玻璃上形成一層高分子薄膜。其 UV-Visible 光譜分別見於 Fig. 4-15~Fig. 4-18，由圖中可觀察到，高分子 P1~P4 的吸收位置隨 pyridinyl units 含量的增加有著逐漸紅位移的趨勢，其原因為我們使用的 pyridinyl units 是一個 para-linkage (pyridine-2,5-diyl) 的結構，這樣的結構相較於 meta-linkage (pyridine-2,6-diyl、pyridine-3,5-diyl) 是屬於有著會延伸共軛長度的結構，因此在增加 para-linkage pyridine units 的含量時，其 UV-Vis 的最大吸收值的位置會隨著共軛長度的增長而逐漸紅位移。UV-Vis 吸收光譜數據總整理見表 4-4。

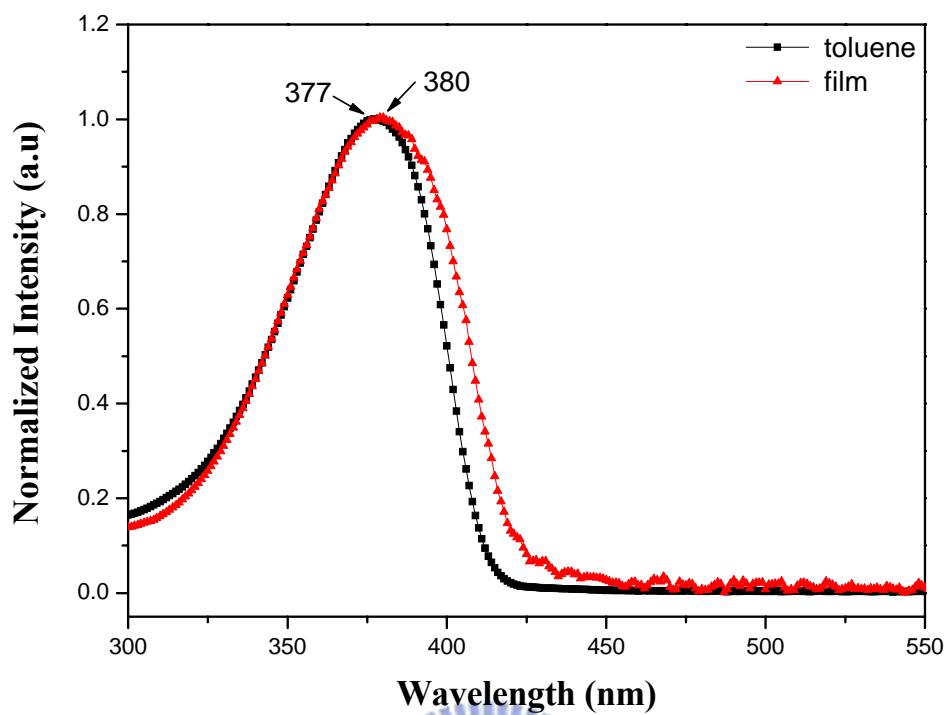


Fig. 4-15 UV-visible absorption spectrum of **P1 (PFPy2.5)**

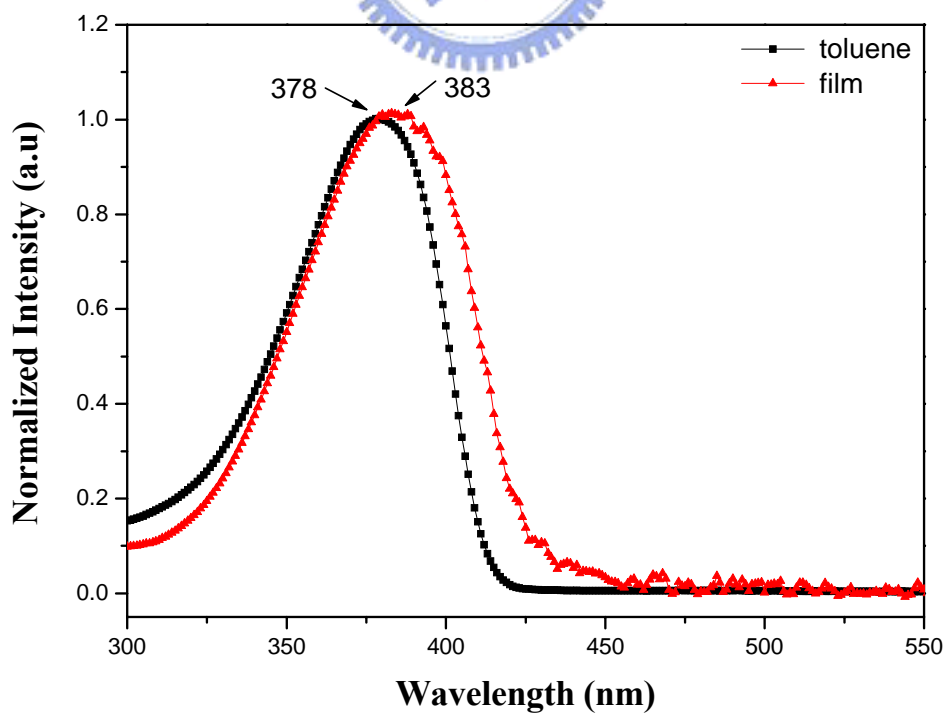


Fig. 4-16 UV-visible absorption spectrum of **P2 (PFPy5)**



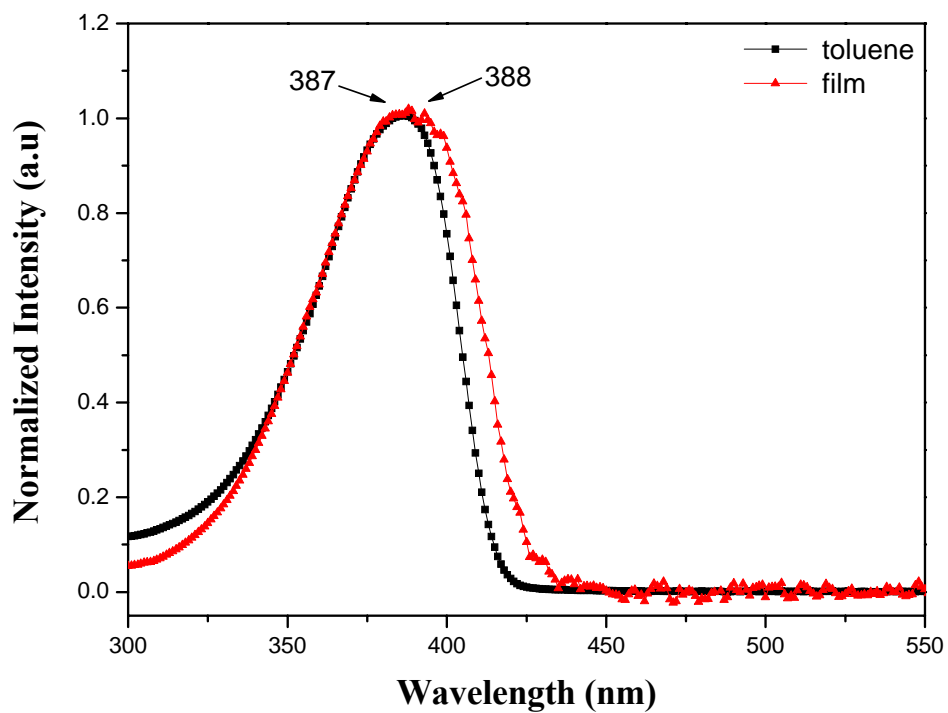


Fig. 4-17 UV-visible absorption spectrum of **P3 (PFPy25)**

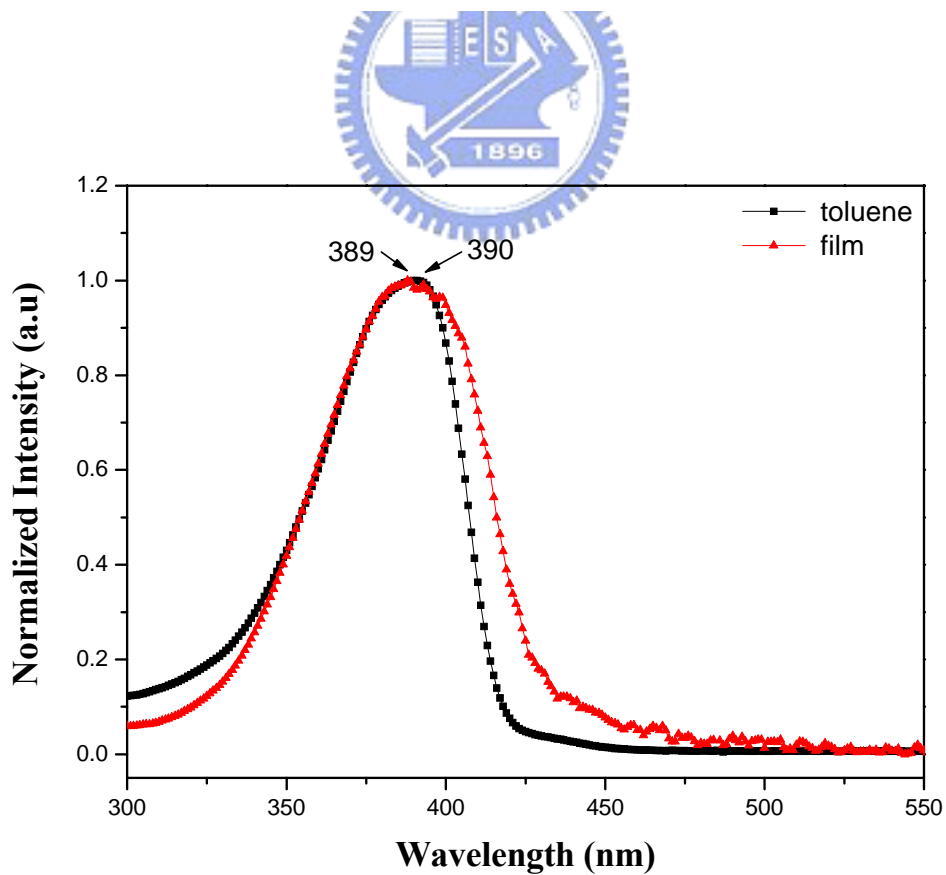


Fig. 4-18 UV-visible absorption spectrum of **P4 (PFPy50)**

## 4-8-2 螢光(Fluorescence)光譜分析

本研究以螢光儀來量測各材料的螢光性質，實驗時以個別材料之 UV -Visible 吸收光譜中的最大吸收波峰波長作為激發波長，來量測出各材料之薄膜及其溶於 toluene 溶劑中之螢光放射光譜 ( Photoluminescence, PL )，圖譜見於 Fig.4-19~Fig.4-22。P1~P4 在 toluene solution 當中的放射光譜波長幾乎沒有改變。而在 film 狀態下的放射光譜波長相較於 solution 中的放射波長大約位移了 7~8nm。一般來說，在薄膜狀態的 PL 皆較溶液狀態 PL 產生紅位移，這是因為一般高分子在薄膜狀態時其分子鏈堆積較緊密，這通常會造成 interchain 或 intrachain interaction 的增加故會導致有紅位移的現象產生。由高分子 P1~P4 的 film 放射光譜最大波長之變化看來，含有較多 pyridinyl units 之高分子，其最大放射波長僅有一點點紅位移的現象產生，因而導入 pyridinyl units 於高分子主鏈上，並未造成太多分子鏈間堆疊的情況。光激發光光譜數據總整理見表 4-4。

### 量子效率的測量

材料之量子效率(quantum yield,  $\Phi$ )主要是用來評斷高分子薄膜的光轉換效率，所謂的光轉換效率為物質放出光子數與吸收光子數之比，可表示為：

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

量子效率的測量法大約分為兩種，一種是絕對量子效率 (absolute quantum yield)，就是真正物質的量子效率，其需較精密及嚴謹的方法才能獲得。如可利用 Topcon BM-8 luminance Meter 及相關偵測鏡頭來測量元件所發出的亮度；利用 Labsphere 5000C 及積分球，配合外加電壓 (V) 及相對應電流值 (I) 可求得電功轉換率及量子效率，一般較不常見。

$$\text{電功轉換率} = \text{output photon power} / \text{input electron power} = W \text{ (watt/sec)} / (I \times V) \times 100\%$$

另一為相對量子效率 (relative quantum yield)，一般較常見，其方法為選定已知其量子效率值的參考標準品後，選擇待測物及參考標準品的光學密度 (optical density)、儀器各參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積值及激發波長的吸收度代入 (式①)，即可求出未知物的相對量子效率<sup>120</sup>。

$$\Phi_s / \Phi_r = (A_r / A_s) \times (I_s / I_r) \times (Q_r / Q_s) \quad ^{121, 122} \dots \textcircled{1}$$

s 和 r 分別代表待測樣品 (sample) 和標準參考品 (standard)， $\Phi$  是量子效率，A 是激發波長處的吸收度，I 為螢光放光強度的積分面積，Q 是螢光激發光源所提供光的量子。

參考標準品<sup>123</sup>的選擇需具有下列特點：

- (1) 已知且正確的量子效率
- (2) 沒有自身吸收 (self-absorption) 的現象
- (3) 對待測溶劑的溶解度高
- (4) 純度高且具光安定性

在本論文中對於高分子 **P1~P4** 量子效率的測量:

(1) 溶液態：我們所使用的標準物為 9,10-diphenylanthracene，激發波長為 365 nm，在 THF 中的量子效率是 0.90，螢光波長範圍為 400~550 nm<sup>124</sup>。

(2) 薄膜態：我們使用 poly-2,7-(9,9-dioctylfluorene) 為標準品，其激發波長為 384 nm，量子效率為 0.55<sup>125, 126</sup>

根據公式①相對量子效率換算結果如下表 4-4，由溶液態與薄膜態所測得之量子效率可得知，**PFPy2.5(P1)**、**PFPy50(P4)** 量子效率相對較低，共軛主鏈易產生堆疊現象 (aggregation)，高分子間彼此如有堆疊現象產生時，就會在分子間造成自我淬熄 (self-quenching)，衰減了原本會產生的發光現象。

Table. 4-4 UV and PL properties of polymers **P1~P4**

polymer	UV( $\lambda_{\max}$ (nm))		PL( $\lambda_{\max}$ (nm))		quantum yield	
	Toluene	Film	Toluene	Film	Toluene	Film
P1	377	380	415 (439) <sup>a</sup>	422 (444)	0.88	0.33
P2	378	383	416 (439)	424 (446)	0.96	0.38
P3	387	388	417 (441)	425 (448)	0.91	0.36
P4	390	389	417 (441)	425 (448)	0.77	0.08

<sup>a</sup> The data in parentheses are the wavelengths of shoulders and subpeaks.

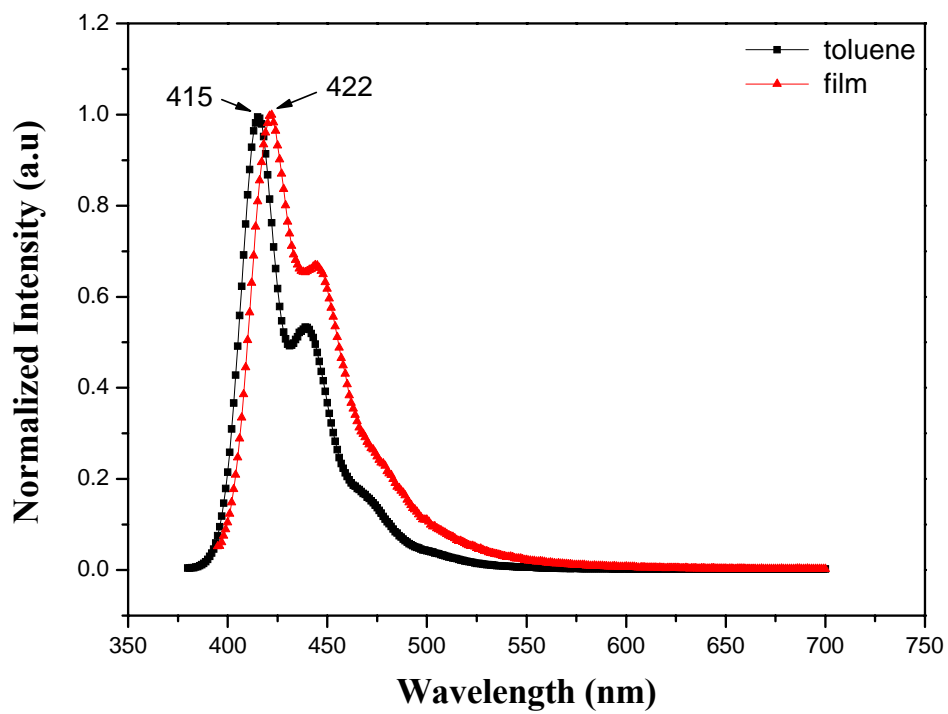


Fig. 4-19 PL spectrum of P1(PFPy2.5)

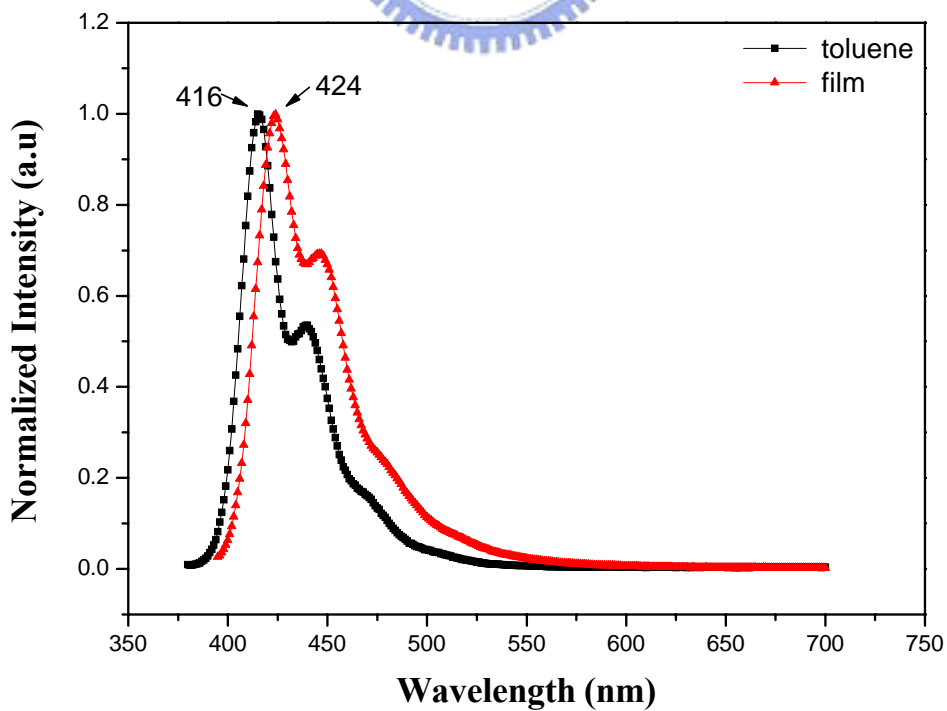


Fig. 4-20 PL spectrum of P2 (PFPy5)

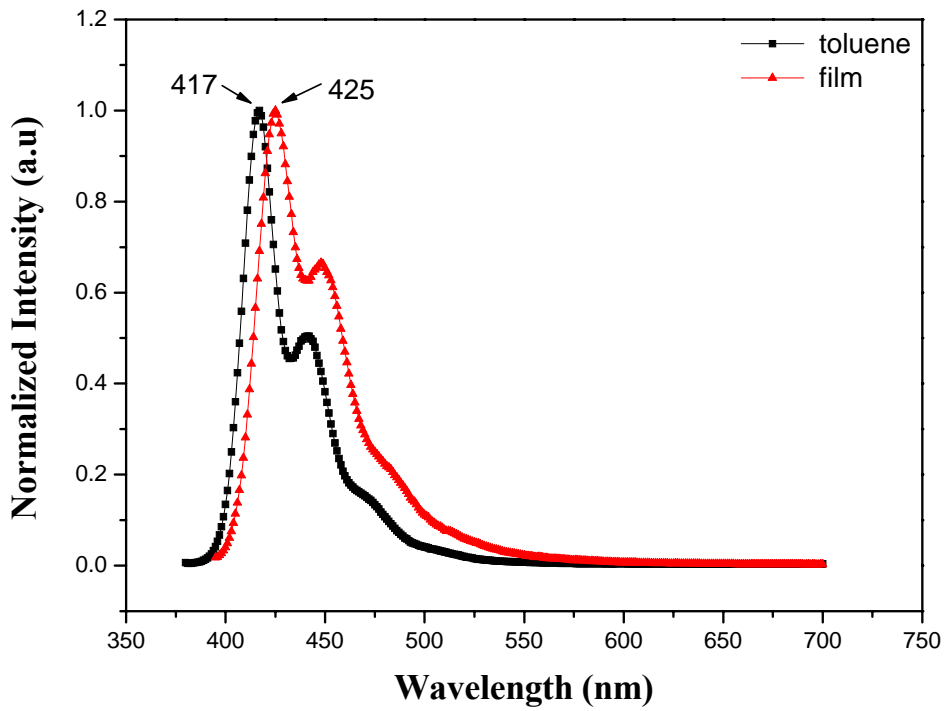


Fig. 4-21 PL spectrum of P3 (PFPy25)

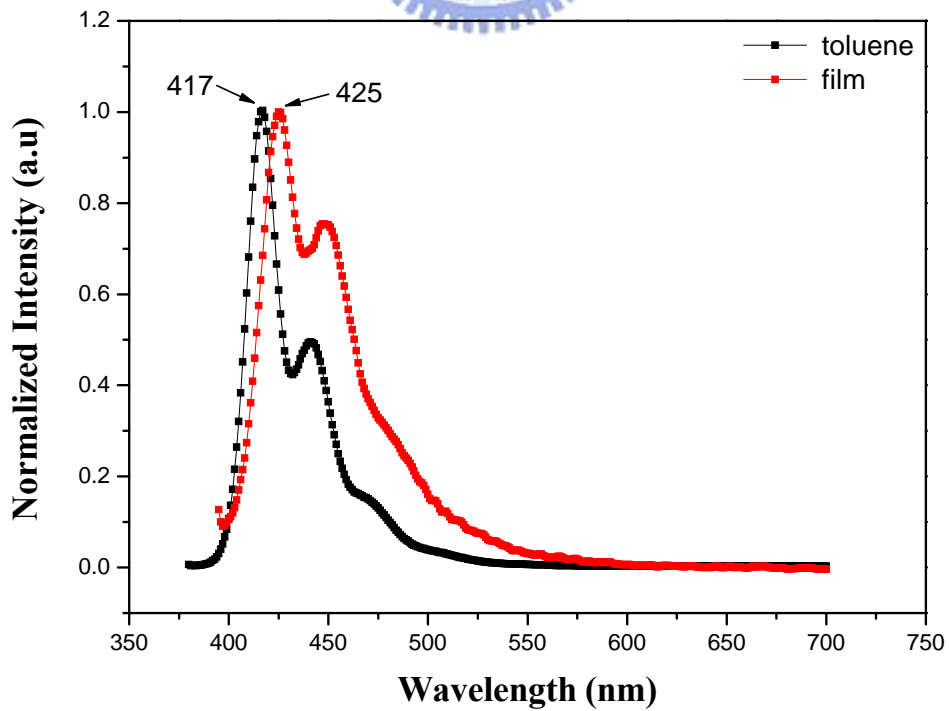
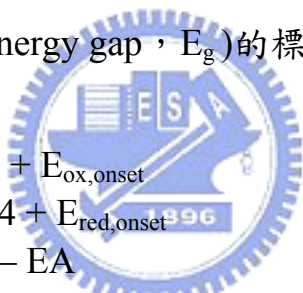


Fig. 4-22 PL spectrum of P4 (PFPy50)

### 4-8-3 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析

若要進一步瞭解發光材料的能帶關係，可利用循環伏安計量(Cyclic voltammetry, CV)對高分子聚合物進行氧化及還原電位的分析。實驗時以濃度 0.1M之TBAHFP的acetonitrile溶液為電解質，高分子聚合物塗覆在鉑電極上，量測時以 30 mV/sec的速率掃描並記錄其氧化還原電位曲線。我們可以利用氧化還原電位的數據配合UV-visible光譜之吸收波長數據來計算出發光材料之電子游離能 ( Ionization potential, IP )與電子親和力( Electronic affinity )。一般發光材料IP、EA及能隙( Energy gap,  $E_g$  )的標準表示法如下：


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

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

$$E_g = IP - EA$$

然而高分子材料在CV量測時很容易因為有水或其他物質的出現而影響到還原曲線的完整度及可信度，曲線本身會變得非常雜亂或是不明顯而難以觀察，所以時常無法直接得到EA值。因此對於高分子能隙的取得一般可另外藉由 UV-visible光譜中的最長波長吸收峰的起始波長( $\lambda_{\text{onset}}$ )來計算：

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

其中 $\lambda_{\text{onset}}$ 單位為nm，而所得 $E_g$ 的單位為eV

由下表 4-5 可知，.由於pyridinyl unit為一個拉電子基，因此將 pyridinyl unit 導入copolymer 中時，可以發現pyridinyl unit增加了 copolymer的電子親合力，因此降低了LUMO energy level，而energy gap( $E_g$ )也因為pyridinyl unit的加入而略為變小。

Table. 4-5 Energy gap( $E_g$ )、 $E_{ox,onset}$ 、HOMO、LUMO of the P1~P4.

	$E_g$ (ev)	$E_{ox,onset}$ (ev)	HOMO (ev)	LUMO (ev)
P1	2.89	1.04	5.44	2.55
P2	2.85	1.06	5.46	2.61
P3	2.82	1.14	5.54	2.72
P4	2.75	1.16	5.56	2.81

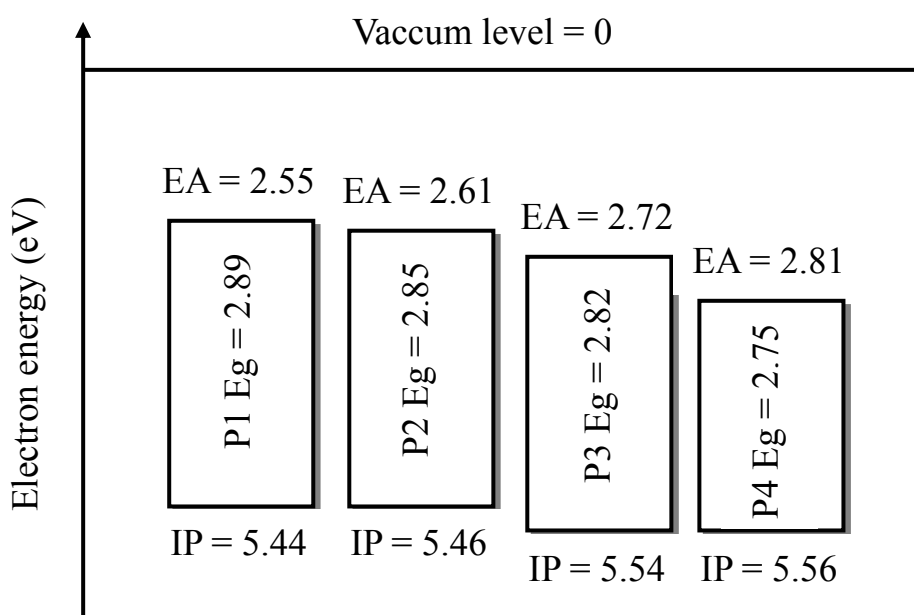


Fig. 4-23. Energy level of P1~P4.



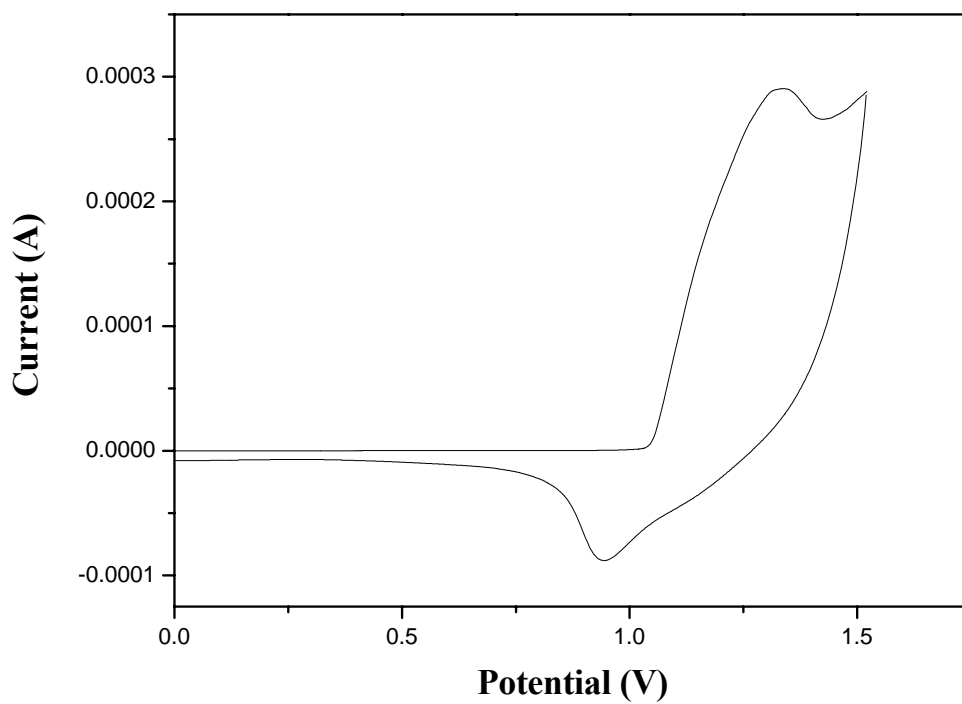


Fig. 4-24. Cyclic voltammetry curve of P1.

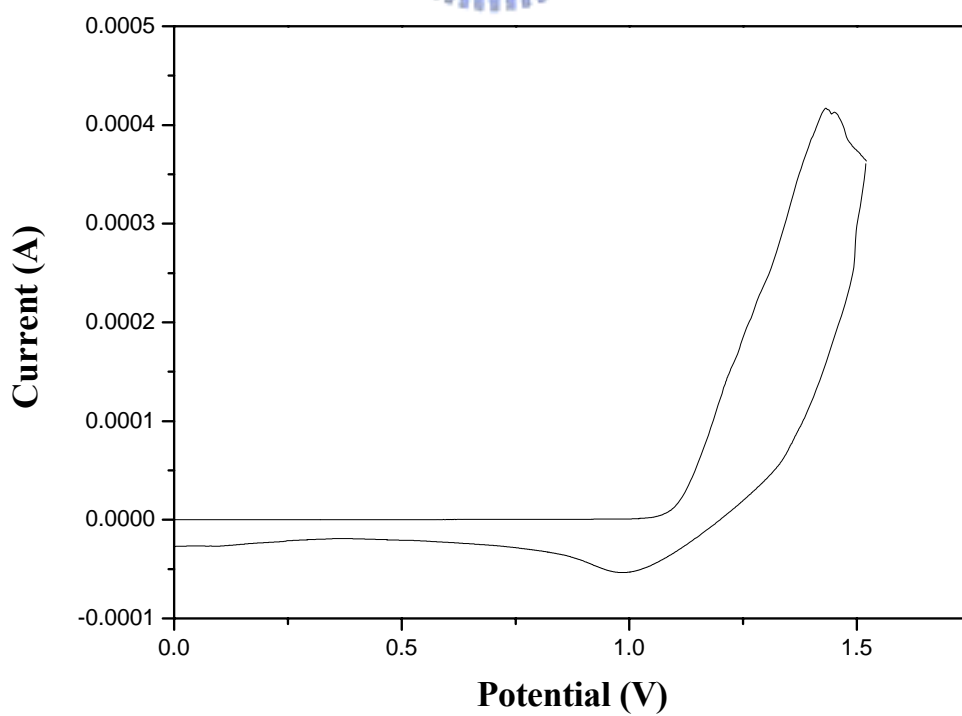


Fig. 4-25. Cyclic voltammetry curve of P2.

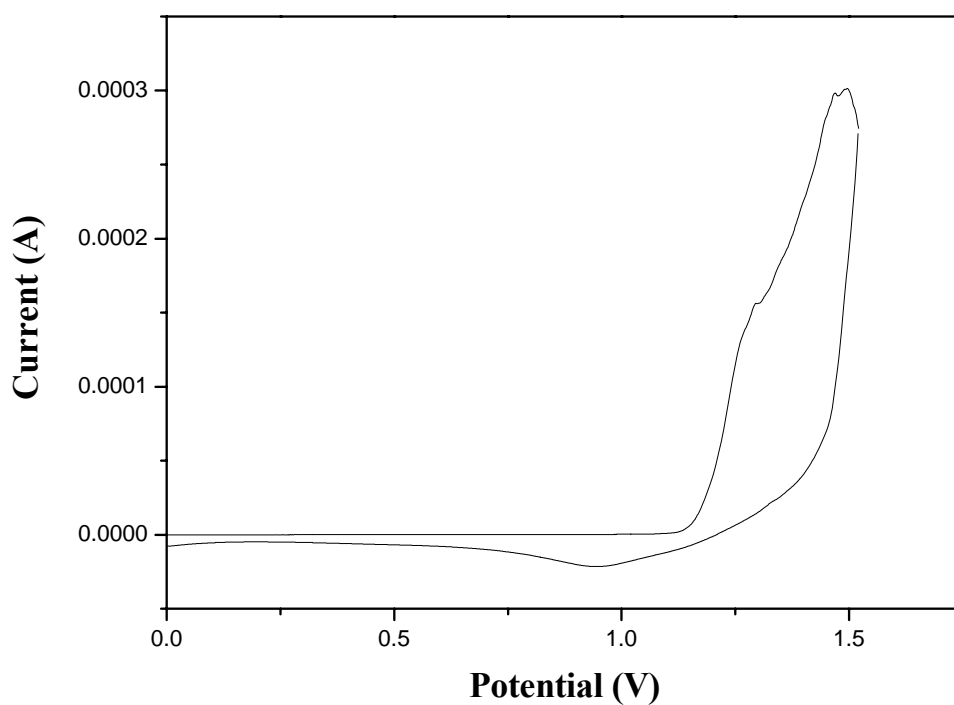


Fig. 4-26. Cyclic voltammetry curve of **P3**.

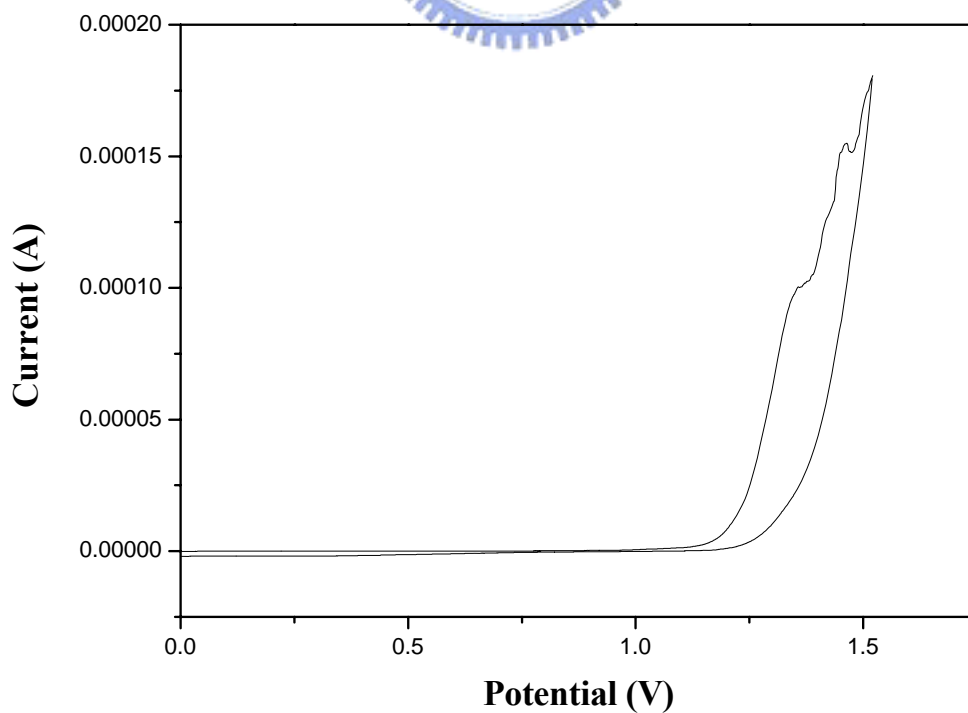


Fig. 4-27. Cyclic voltammetry curve of **P4**.

## 4-9 PFPy hybrid with Au NPs

### 4-9-1 PFPy hybrid with Au NPs IR Spectrum 分析

由於實際上實驗所使用的copolymer為**P2**，其pyridinyl unit僅有5mol%且用於混摻的金奈米顆粒最多也僅有5wt%，因此發現在鑑定hydrogen bonds時，極不容易偵測出hydrogen bonds的存在。因此我們在此選用pyridinyl unit 莫耳比最高的**P4** copolymer，且在混摻金奈，其量放大到30wt%，然後再與pure **P4** copolymer進行分析比對。從下圖，Fig. 4-28.，可以發現3300  $\text{cm}^{-1}$ 處有一broad peak，此訊號在pure **P4** copolymer的IR spectrum中並無出現，因此我們研判

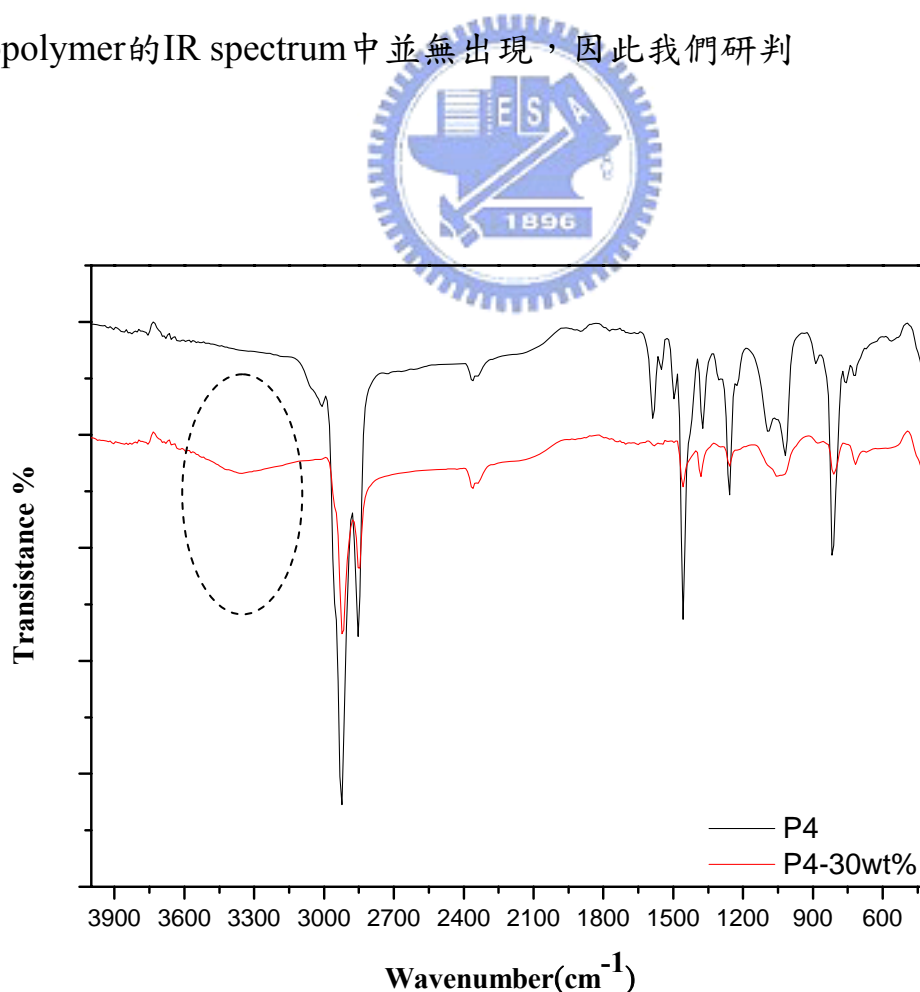


Fig. 4-28. IR spectra of P4 and P4-30wt%

#### 4-9-2 PFPy hybride with Au NPs 的 UV-Vis、PL、TEM 分析

使用 PFPy5(P2)與 post-modification Au NPs 進行奈米複合材料的混摻，並欲使 P2 與 Au NPs 之間形成有 hydrogen bonds 混摻，將金奈米顆粒依重量百分比 0.5%、1%、3%、5%加入已溶於 toluene 的 P2 solution 中，並劇烈攪拌 24 小時後，進行光學量測與元件分析，並依照混摻量分別命名為 P2-0.5%、P2-1%、P2-3%、P2-5%。

Table. 4-6，顯示將金奈米顆粒導入 P2 中並不會對整個高分子的 absorption spectrum 與 Photoluminescence spectrum 產生太大的影響，僅使得 PL 的放射峰略微紅位移約 6nm。量子效率也因為奈米金顆粒的導入而有增加的現象。Fig. 4-33~Fig. 4-36，則顯示使用 hydrogen bonds 混摻金奈米顆粒，能使得金奈米顆粒於 P2 polymer 中分散良好而沒有聚集的現象。

polymer	UV( $\lambda_{\max}$ (nm))		PL( $\lambda_{\max}$ (nm))		quantum yield	
	Toluene	Film	Toluene	Film	Toluene	Film
P2	378	383	416 (439) <sup>a</sup>	424 (446)	0.96	0.38
P2-0.5%	382	382	422 (443)	429 (449)	0.97	0.49
P2-1%	381	380	422 (442)	430 (450)	0.99	0.54
P2-3%	380	380	422 (442)	429 (449)	0.98	0.45
P2-5%	380	380	422 (442)	430 (450)	0.96	0.40

Table 4-6. UV and PL properties of the polymer P2、P2-0.5%~P2-5%.

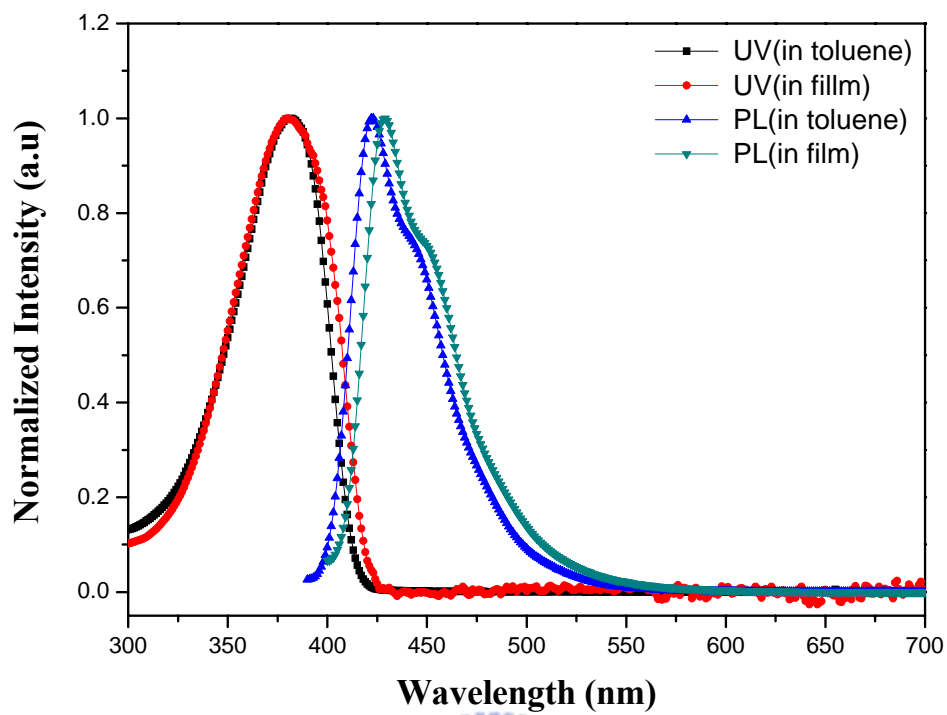


Fig. 4-29. UV and PL properties of P2-0.5%.

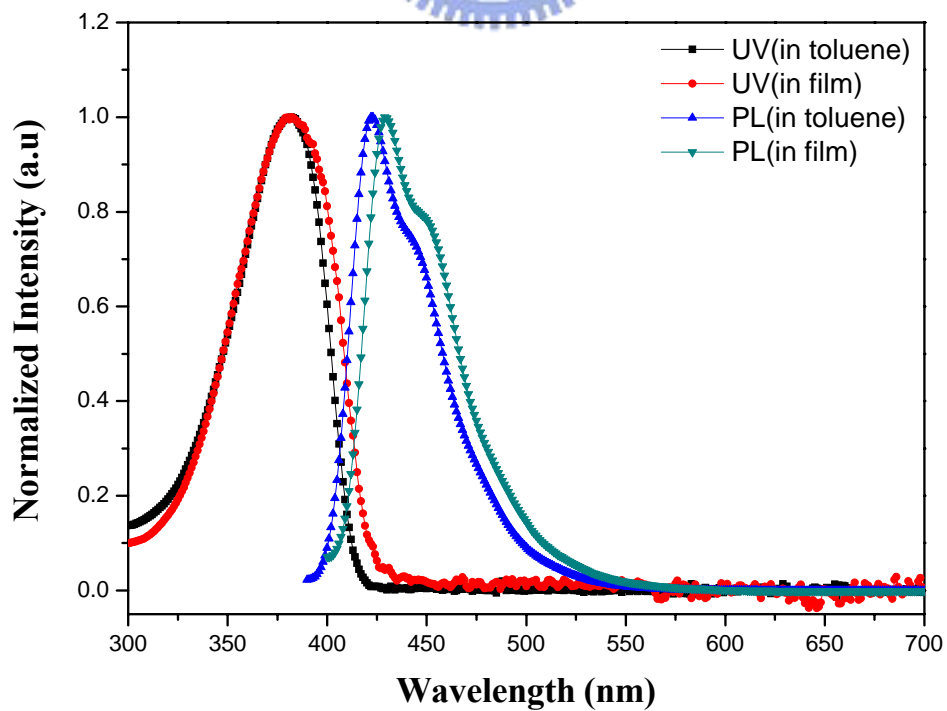


Fig. 4-30. UV and PL properties of P2-1%.

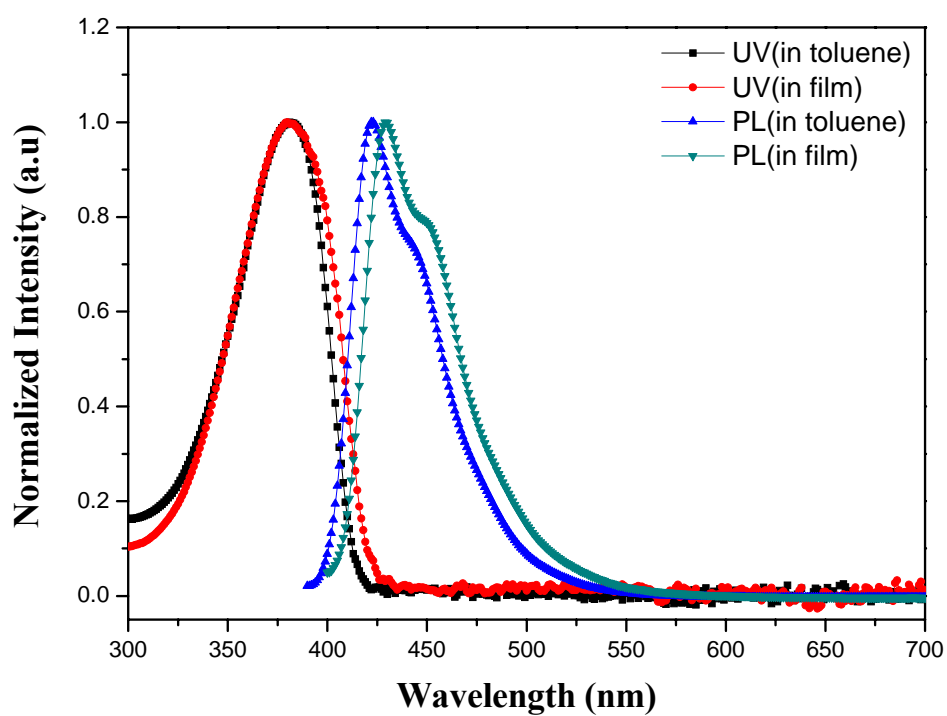


Fig. 4-31. UV and PL properties of P2-3%.

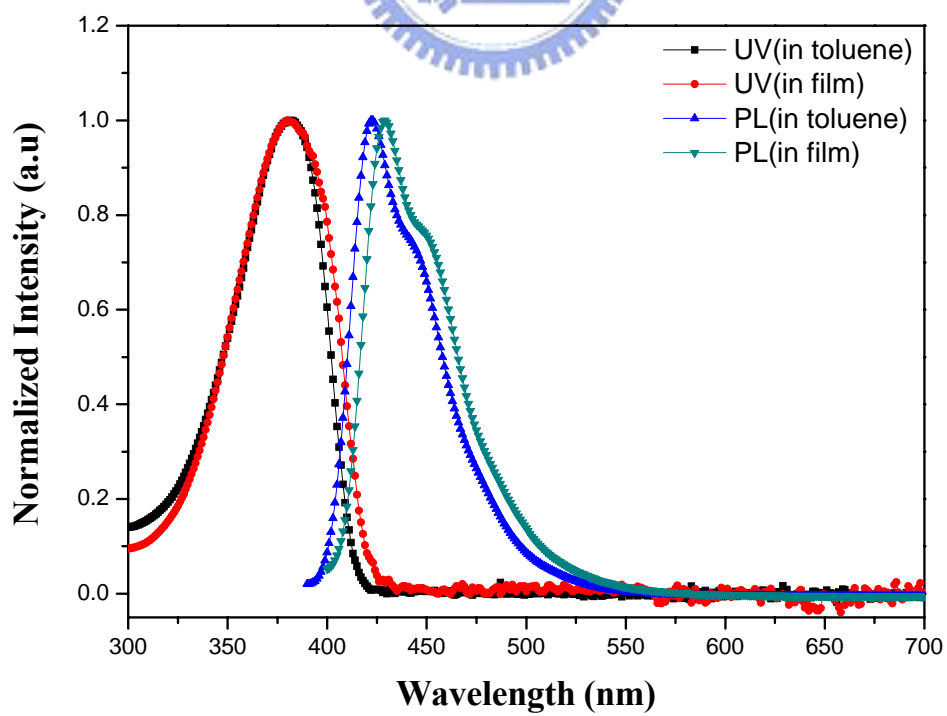


Fig. 4-32. UV and PL properties of P2-5%.

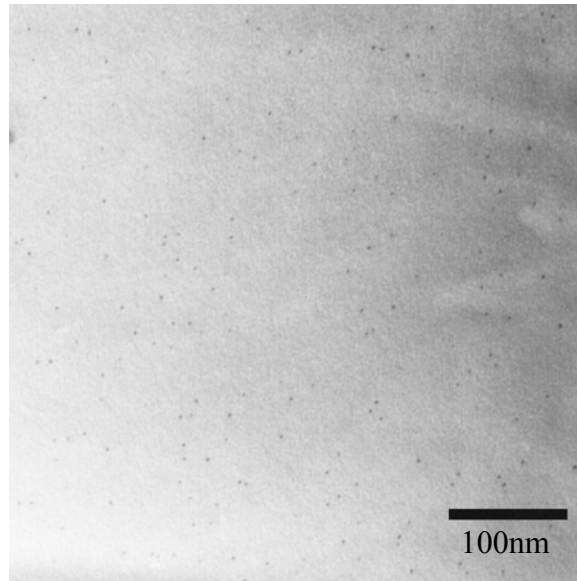


Fig. 4-33. TEM image of P2-0.5%.

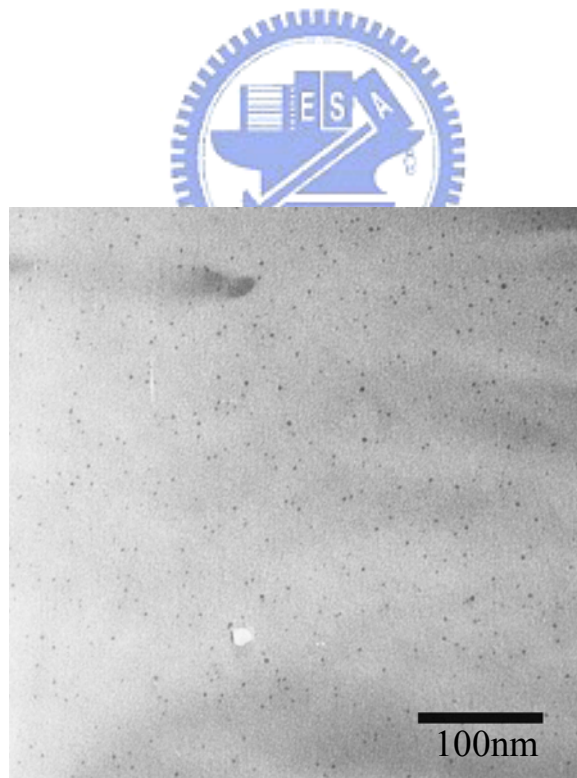


Fig. 4-34. TEM image of P2-1%.

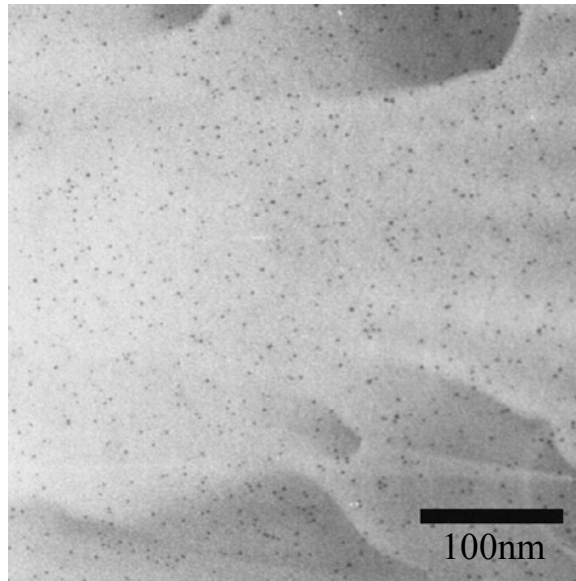


Fig. 4-35. TEM image of P2-3%.

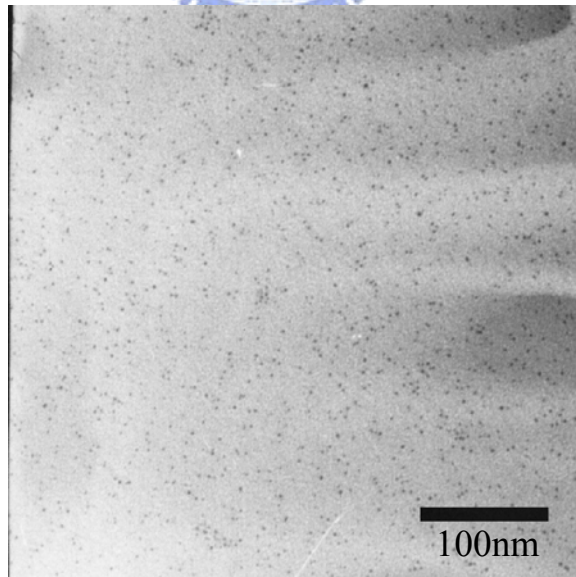


Fig. 4-36. TEM image of P2-5%.



### 4-9-3 PFPy hybride with Au NPs 的 EL 分析

有機發光二極體元件製作完成之後，將其接於電源供應器上，使用 PR650 量測其電激發光光譜(EL)、電流密度對電壓關係圖(J-V curve)及亮度對電壓關係圖(L-V curve)的量測。測量結果如 Fig. 4-37 ~ Fig. 4-41 所示。Table. 4-7 則是這五個材料製作出之元件的光電性質表現數據總表。

由Table. 4-7 可知，**P2 copolymer**的最大放射波長(secondary emission)為 496 nm，而primary exciton emission為 423 nm，加入Au NPs 後其最大放射波長並沒有太大的變化，而bandwidth 則由 80 nm 小幅降至 68 nm。對於secondary emission的產生，推測此波長的光之生成原因應是由於excimer所造成的。此系列奈米複合材料的 $V_{\text{turn on}}$ 皆在 8 V，僅在P2-3%時上升至 9 V。而最大亮度則出現在**P2-1%**的 2599  $\text{cd/m}^2$ ，與pure **P2** 的 635  $\text{cd/m}^2$ 比較約增加了四倍。Yield方面，亦由 pure **P2** 的 0.29  $\text{cd/A}$ 上升至 3 倍之**P2-1%**的 0.87  $\text{cd/A}$ ，而current density 方面亦出現相同的情況，在**P2-1%**時有最高的值，在**P2-3%**則是最低。

	EL( $\lambda_{\max}$ ) at $V_{\text{turn on}}$	$V_{\text{turn on}}$	$L_{(\max)}$	V at $L^a_{(\max)}$	Yield at $L_{(\max)}$
	nm	V	cd/m <sup>2</sup>	V	cd/A
P2	496	8	635	11	0.29
P2-0.2%	492	8	1416	10	0.51
P2-0.5%	492	8	2373	10	0.74
P2-1%	492	8	2599	10	0.87
P2-3%	490	9	629	11	0.74

$L^a$  : Luminescence

Table 4-7 EL properties of P2 and P2-0.2%~P2-3%

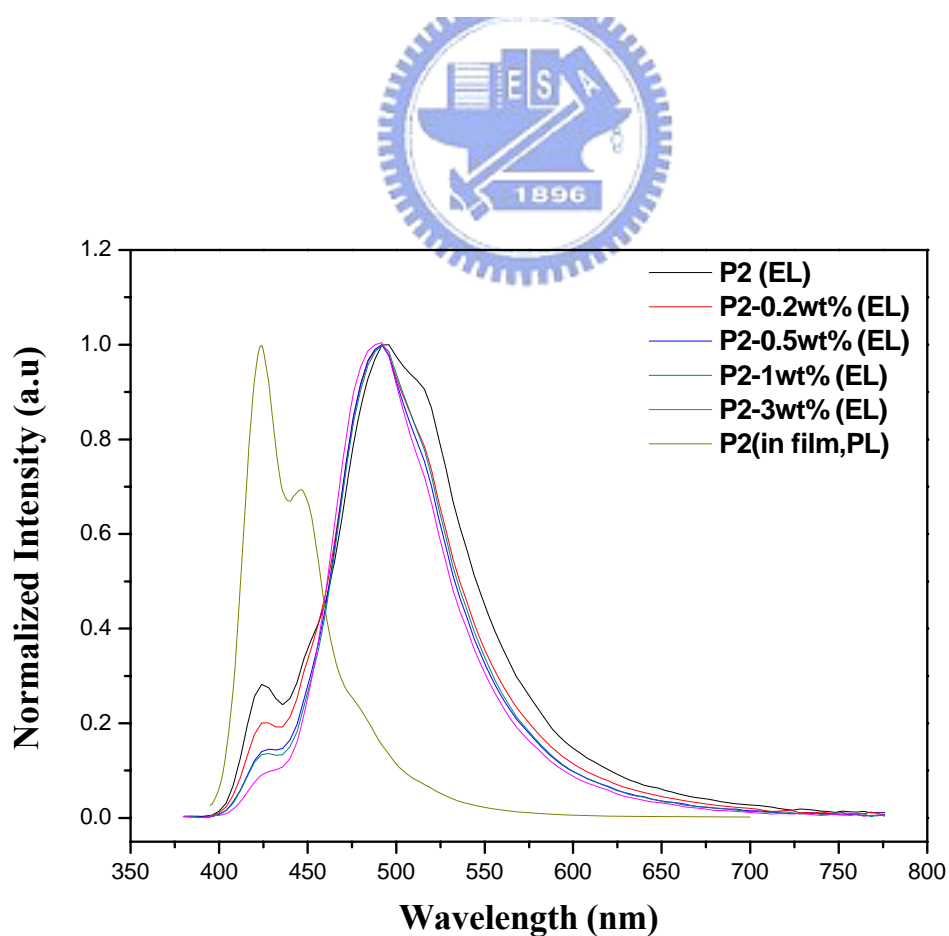


Fig. 4-37. EL and PL spectra .

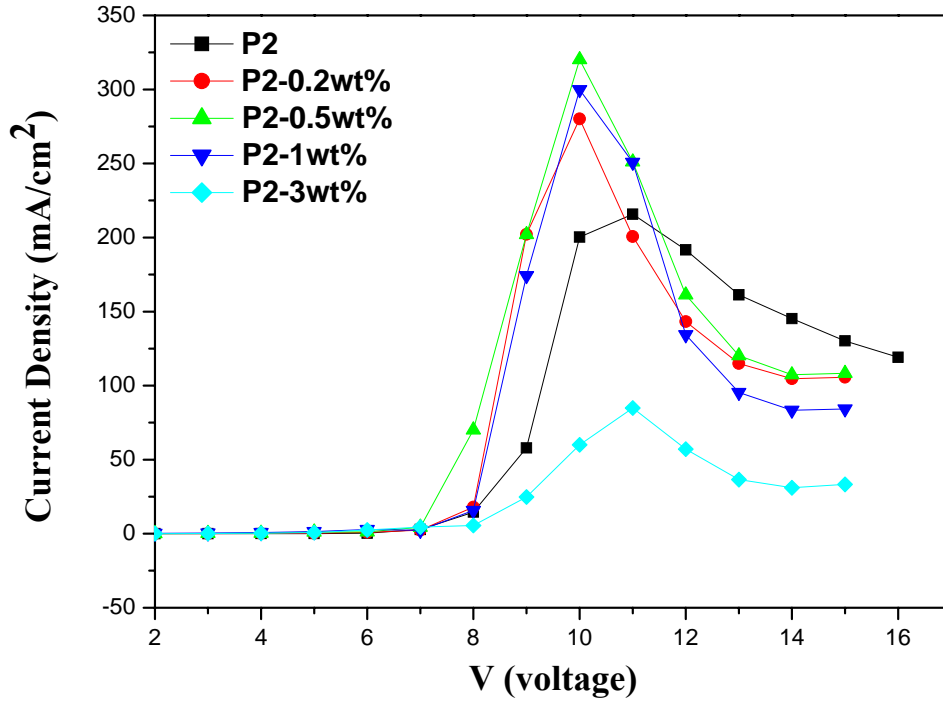


Fig. 4-38. J-V curve of P2 、P2-0.2wt%~P2-3wt%.

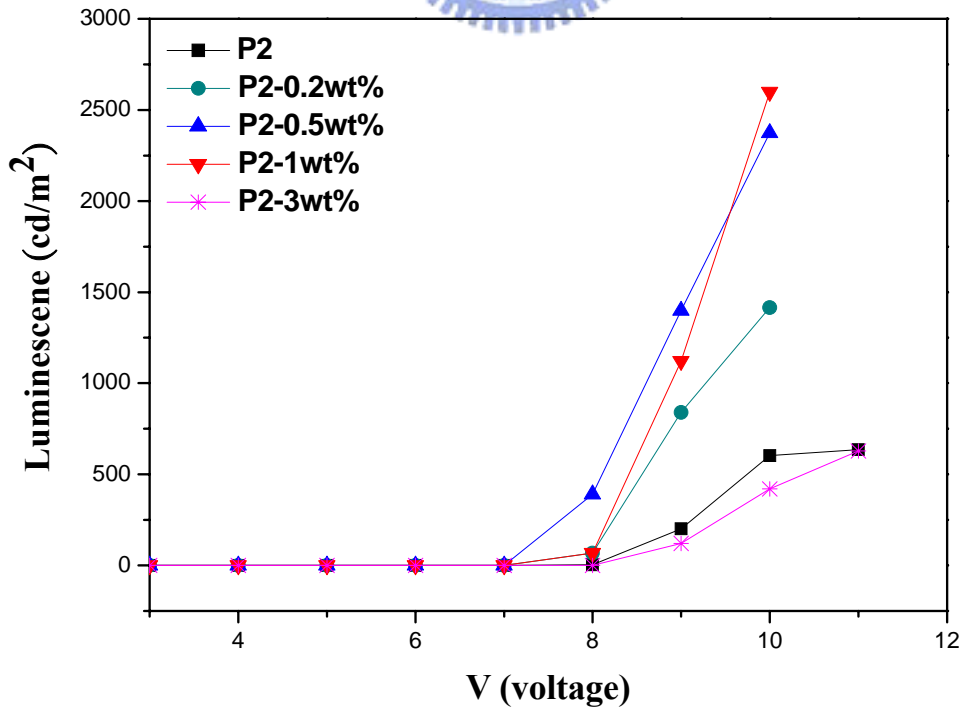


Fig. 4-39. L-V curve of P2 、P2-0.2wt%~P2-3wt%.

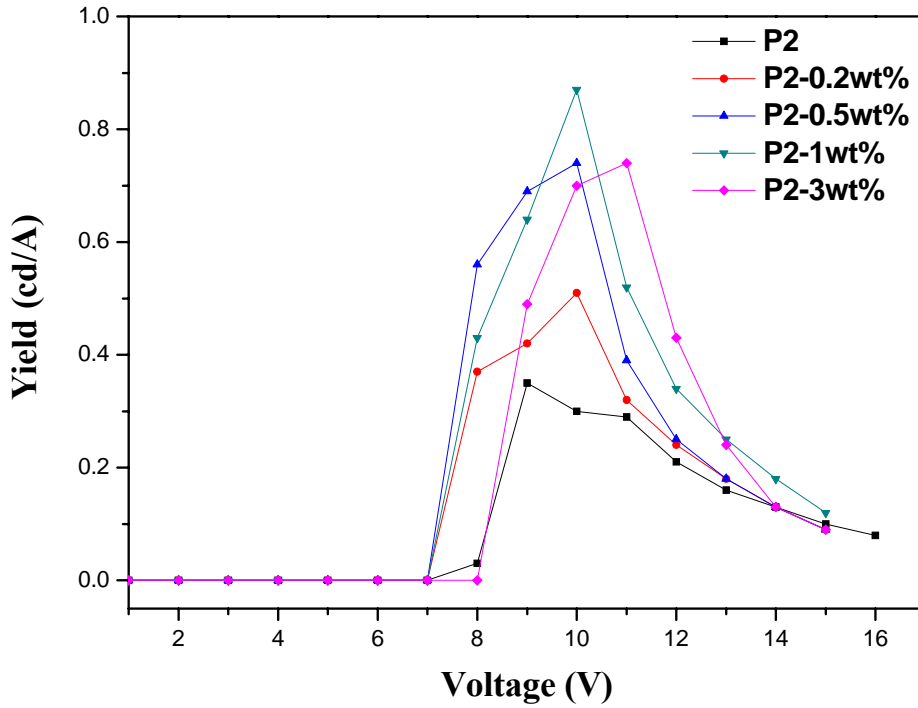


Fig. 4-40. Yield-Voltage curve of P2 、 P2-0.2wt%~P2-3wt%.

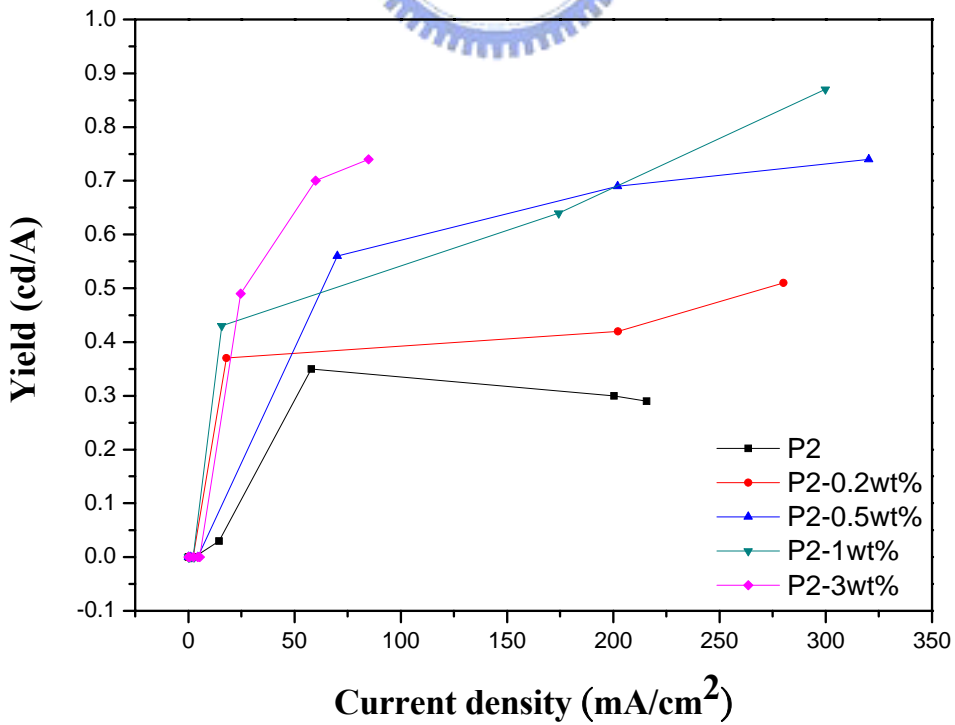


Fig. 4-41. Yield-J curve of P2 、 P2-0.2wt%~P2-3wt%.

## 第五章 結論

金奈米顆粒的合成研究：

1. 將金奈米顆粒進行熱處理的實驗中，使用 1-dodecanethiol 為金奈米顆粒的保護層，並在沒有移除相轉移試劑(TOAB)的情況下，於大氣下分別加熱至 130°C、150°C、190°C，持溫 30 分鐘，使用此簡易的熱處理方法，即可控制金奈米顆粒的大小，亦可以得到更為均勻的金奈米顆粒。
2. Pre-synthesis of  $\omega$ -Functionalized Au NPs，本實驗使用了三種比例 (1-dodecanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol = 5 : 5、6 : 4、7 : 3)，當含有羥基之硫醇分子的含量超過 30 mol% 時，會發現有較多的聚集沉積現象產生，而且金奈米顆粒的均勻度亦較差，金奈米顆粒也變的略大一些。
3. Post-modification of Au NPs，此實驗使用 1-dodecanethiol : 11-Mercapto-1-undecanol = 7 : 3 的比例進行改質，改質完之金奈米顆粒的大小較為均勻，<sup>1</sup>H NMR 圖譜上亦可發現羥基的訊號。

Poly(fluorene-pyridine)的製備

1. 本實驗合成出高分子 P1~P4，於主鏈上使用 pyridinyl unit 與 fluorene 進行 Suzuki coupling reaction 的聚合反應。此系列之高分子薄膜的 UV 吸收波長為 380~389nm、PL 放光波長為 422~425nm。

2. 從DSC、TGA的量測上，可以發現導入pyridinyl unit後，其熱裂解溫度( $T_d$ -5wt%)都在 400°C 以上，可見其熱穩定性都很高；另外，從DSC的量測上可以發現其 $T_g$ 亦順勢增加。可見導入結構較為rigid-rod的pyridinyl unit能有效提高此系列高分子的熱穩定性。
3. 從CV量測，可知將pyridinyl unit導入copolymer中時，可以發現pyridinyl unit增加了copolymer的電子親合力，因此降低了LUMO energy level，而energy gap( $E_g$ )也因為pyridinyl unit的加入而略為變小。

#### PFPy5 hybrid with Au NPs

1. 此實驗使用PFPy5 的高分子與顆粒較為均勻的Post-modification of Au NPs進行氫鍵的混摻，從TEM圖可以發現分散的均勻度相當不錯，而從IR spectra上亦可以於 3300 $\text{cm}^{-1}$ 處發現氫鍵的訊號峰。
2. 而金奈米顆粒的導入，並未對高分子的 UV-Vis 吸收與 PL 放射產生太大的影響。
3. 由二極體元件 EL 性質的量測發現，P2、P2-0.2%~P2-3%這五種材料的 EL 最大放射波長紅位移至 490~496nm，其原因可能是由於excimer 生成所致。
4. 此系列中、P2-1%在 10V、300  $\text{mA}/\text{cm}^2$  下得到最大亮度 2599  $\text{cd}/\text{m}^2$ ，比起大約相同厚度的P2 之最大亮度 635  $\text{cd}/\text{m}^2$ ，約高出 4 倍，因此導入金奈米顆粒的確能提升元件之亮度。

## 第六章 參考文獻

1. D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature*, **1990**, 344, 524.
2. L. E. Brus, A. L. Efros, T. Itoh, *J. Lumin*, **1996**, 70, R70.
3. H. Weller, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1996**, 354, 757.
4. V. S. Stepanyuk, W. Hergert, P. Rennert, K. Wildberger, R. Zeller, P. H. Dederichs, *Surf. Sci.*, **1997**, 377, 495.
5. K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Gratzel, *Angew. Chem. Int. ed. Engl.*, **1981**, 20, 933.
6. G. C. Philip, B. Keith, I. Masa, A. Zettl, *Science*, **2000**, 287, 1801.
7. S. Iijima, *Nature(London)*, **1991**, 354, 56.
8. 王崇人, “科學發展月刊”, **2002**, 345, 48.
9. 莊萬發超微粒子理論與應用復漢出版社, **1994**.
10. M.A. El-sayed, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 6145.
11. 郭清癸, 黃俊傑, 牟中原, 物理雙月刊, **2001**, 23, 6, 641.
12. J. S. Bradley, *The Chemistry of Transition Metal Colloids. In Clusters and Colloids*; Schmid, G. Ed.; VCH Publishers : New York, NY(USA), **1994**, 459.
13. F. Mafuné, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8333.
14. F. Mafuné, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9111.
15. F. Mafuné, J. Y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5114.
16. J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 435.
17. Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* to be published.

18. C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 2887.
19. M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293.
20. G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 179.
21. N. G. Khlebtsov, L. A. Trachuk, A. G. Mel'nikov, *Opt. Spectrosc.*, **2005**, *98*, 77.
22. P. Mulvaney, *MRS. Bull.*, **2001**, *26*, 1009.
23. J. J. Mock, D. R. Smith and S. Schultz, *Nano. Lett.*, **2003**, *3*, 485.
24. C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 80.
25. H. H. Helcher, *Aurum Potabile oder Gold Tinstur*; J. Herbord Klossen: Breslau and Leipzig, **1718**.
26. Mrs. Fulhame, *An Essay on Combustion with a View to a New Art of Dying and Painting*; J. Cooper: London, **1794**.
27. Ostwald, W. Zur Geschichte des Colloiden Goldes. *Kolloid Z.*, 1909, *4*, 5.
28. M. Faraday, Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light. *Philos. Trans.*, **1857**, *147*, 145.
29. G. Schmid, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1709.
30. G. Schmid, L. F. Chi, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 515.
31. G. Schmid, *In Nanoscale Materials in Chemistry*; Klabunde, K. J., Ed.; Wiley: New York, **2001**.
32. D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *409*, 137.
33. M. Brust, C. J. Kiely, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2002**, *202*, 175.
34. M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, **1993**, *9*, 3408.
35. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.



36. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1655.
37. R. W. Murray, R. S. Ingram, M. J. Hostetler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9175.
38. A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 27.
39. A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1906.
40. M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3782.
41. Mie, G. Beiträge zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, **1908**, *25*, 377.
42. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 3706.
43. T. Ung, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2002**, *202*, 119.
44. The Theory of the Photographic Process, 4th ed; James, T. H., Ed.; MacMillan Press: New York, **1977**.
45. M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 3706.
46. S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. T. Khoury, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 3713.
47. T. G. Schaaf, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, I. Vezmar, R. L. Whetten, W. G. Cullen, P. N. First, C. Gutierrez-Wing, J. Ascencio, M. J. Jose-Yacamun, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 7885.
48. M. A. Zaitoun, W. R. Mason, C. T. Lin, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 6780.
49. J. S. Melinger, V. D. Kleiman, D. McMorro, F. Gröhn, B. J. Bauer, E. Amis, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3424.

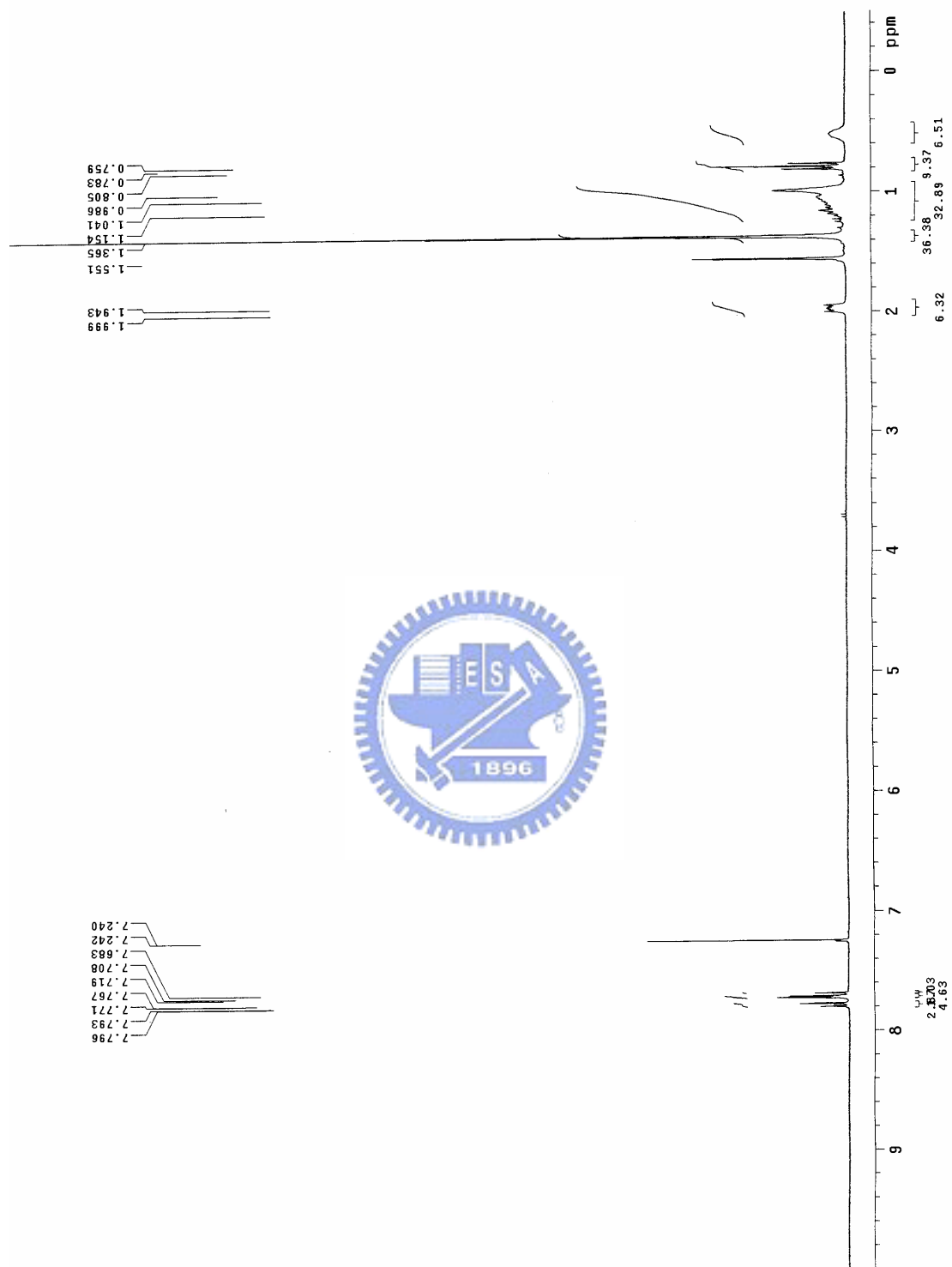
50. A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem., B* **2000**, *104*, 564.
51. (a) S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4212.  
(b) T. Itoh, T. Asahi, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*, 1667.  
(c) K. H. Su, Q. H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schulz, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1087.  
(d) W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, *Opt. Commun.*, **2003**, *220*, 137.
52. K. J. Less, E. G. Wilson, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1973**, *6*, 3110.
53. Burt, *J. Chem. SOC.*, **1910**, 1171.
54. P. L. Kronick, H. Kaye, E. F. Chapman, S. B. Maintha, M. M. Labes, *J. Chem. Physics*, **1962**, *36*, 2235.
55. D. Chapman, R. J. Warn, A. G. Fitzgerald, A. D. Yoffe, *Trans. Faraday Soc.*, **1964**, 294.
56. H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polymer*, **1971**, *2*, 231.
- 57.(a) H. Shirakawa, E. J. Lousi, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Commun.*, **1977**, 578.  
(b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, E. J. Louso, H. Shirakawa, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098.
58. W. P. Su; J. R. Schrieffer; A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, *42*, 1698.
59. N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Physics*, **1995**, *49*, 1.
60. P. K. H. Ho, M. Granstrom, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 769.
61. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2573.
62. J. H. Buroughes, D.D.C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Bums, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539.

63. G. Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1993**, 357, 111.
64. A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 402.
65. D. H. Hwang, S. T. Kim, X. C. Li, B. S. Chuah, J. C. DeMello, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, **1997**, 213, 319.
66. F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1531.
67. S. Pfeiffer, H. H. Horhold, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 200, 1870.
68. G. J. Sarnecki, P. L. Brun, A. Kraft, R. H. Reind, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, 55, 91.
69. F. W. S. Hoger, C. Zhang, K. Pakbz, A. J. Heeger, *Polym. Prepr.*, **1993**, 34, 197.
70. R. M. Gurge, A. Sarker, P. M. Lathi, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1996**, 29, 4287.
71. Gowri, R.; Mandal, D.; Shivkumar, B.; RamaKrishnan, S. *Macromolecules* **1998**, 31, 1819.
72. M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Macromol. Chem.*, **1989**, 190, 3105.
73. H. Mao, S. Holdcroft, *Macromolecules*, **1992**, 25, 554.
74. R. E. Gill, G. G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 132.
75. M. Berggren, O. Inganas, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andwersson, T. Hjertberg, O. Wennerstorm, *Nature*, **1994**, 372, 444.
76. M. R. Andwersson, M. Berggren, O. Inganas, G. Gustafsson, J. C. Gustafsson-Carlberg, D. Selse, T. Hjerberg, O. Wennerstorm, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7525.
77. M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganas, M. R. Andwersson, T. Hjerberg, O. Wennerstorm, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 76, 7530.
78. M. Leclerc, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2867.

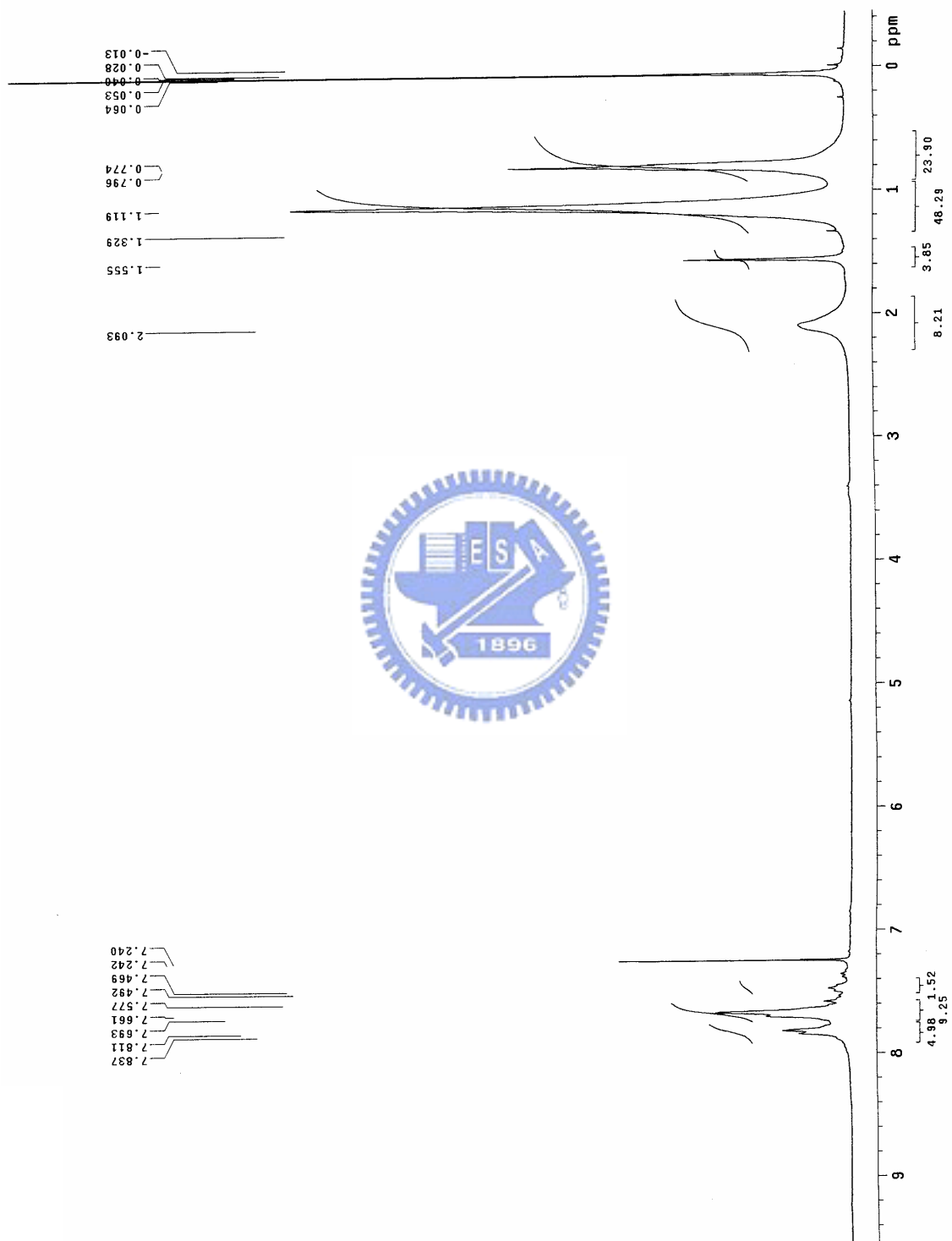
79. R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, *132*, 631.
80. M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 2465.
81. Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7416.
82. N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
83. M. Ranger, D. Rondeau, M. Lectrec, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7686.
84. M. Ranger, M. Lectrec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 1597.
85. D. Neher, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, *22*, 1385.
86. Q. Peng, Z. Y. Lu, Y. Huang, M. G. Xie, S. H. Han, J. B. Peng, Y. Cao, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 260.
87. E. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, **1953**, *50*, 64.
88. E. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, **1953**, *50*, 261.
89. E. Bernanose, *J. Chim. Phys.*, **1955**, *52*, 396.
90. E. Bernanose, P. Vouaux, *J. Chim. Phys.*, **1955**, *52*, 509.
91. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2042.
92. E. Gurnee, R. Fernandez, *US Patent 3*, **1965**, *172*, 862.
93. W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 2902.
94. G. G. Roberts, M. M. McGinnity, W. A. Barlow, P. S. Vincett, *Solid State Commun.*, **1979**, *32*, 683.
95. P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, **1982**, *94*, 171.
96. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
97. R. H. Patridge, *Polymer*, **1983**, *24*, 733.
98. J. H. Burrouhted, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Homes, *Nature*, **1990**, *347*, 539.

99. D. Braun, A. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58, 1982.
100. J. Dresner, *RCA Rev.* **1969**, 30, 332.
101. W. Brutting, E. Buchwald, G. Rgerer, M. Meier, K. Zuleeg, M. Schwoerer, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 677.
102. V. E. Choong, B. R. Hsieh, C. W. Tang, Y. Park, Y. Gao, *Macromol. Symp.*, **1997**, 125, 83.
103. L. S. Hung , et al., *Appl. Phys, Lett.*, **1997**, 70, 152.
104. G. E. Jabbour, et al., *Appl. Phys, Lett.*, **1997**, 71, 1762.
105. G. E. Jabbour, et al., *Appl. Phys, Lett.*, **1998**, 73, 1185.
106. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
107. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 55, 1489.
108. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, L269.
109. C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, L713.
110. J. Kido, *Bull. Electrochem.*, **1994**, 10, 1.
111. J. Kido, M. Kimura, K. Nagi, *Science*, **1995**, 267, 1332.
112. L. J. Lewis, P. Jensen, J. L. Barrat, *Phys. Rev B.*, **1997**, 56, 2248.
113. M. M. Maye, W. X. Zheng, F. L. Leibowitz, N. K. Ly, C. J. Zhong, *Langmuir*, **2000**, 16, 490.
114. T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 2719.
115. A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1906.
116. A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4845.

117. R. Hany, C. Böhlen, T. Geiger, M. Schmid, M. Zinn  
*Biomacromolecules*, **2004**, 5, 1452.
118. A. Kotal, T. Mandal, D. R. Walt, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2005**, 43, 3631.
119. H. Choo, E. Cutler, Y. S. Shon, *Langmuir*, **2003**, 19, 8555.
120. Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7416.
121. B. S. Kang, D. H. Kim, S. M. Lim, J. Kim, M. L. Seo, K. M. Bark, S. C. Shin, K. Nahm, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7196.
122. J. N. Miller, *Standard in Fluorescence Spectrometry*; Chapman and Hall: New York, **1982**, 68.
123. J. A. Gardecki, M. Maroncelli, *Applied Spectroscopy*, **1998**, 52, 1179.
124. D. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 1107.
125. A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 75, 629.
126. N. Dieter, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 1365.

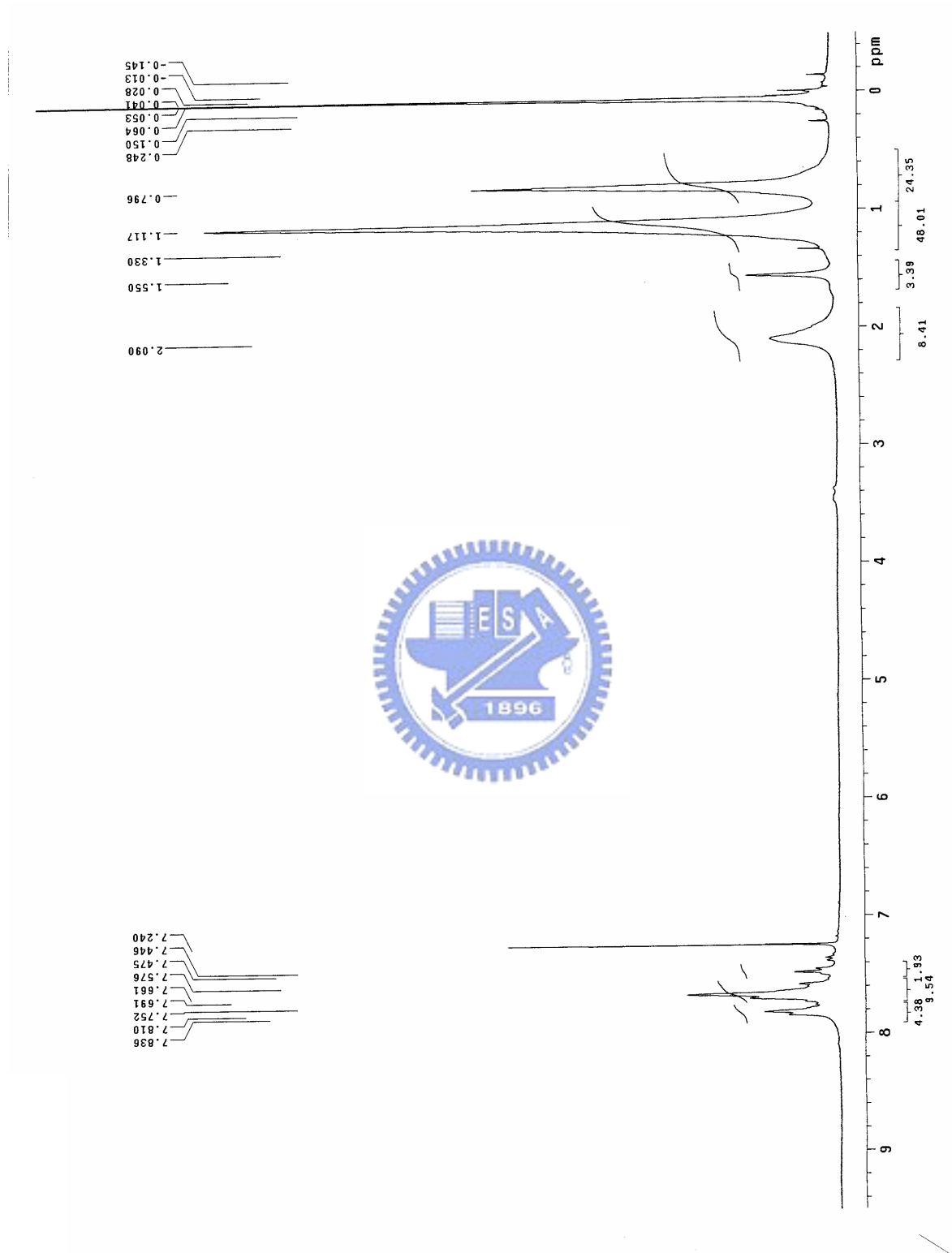


附圖. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of M3

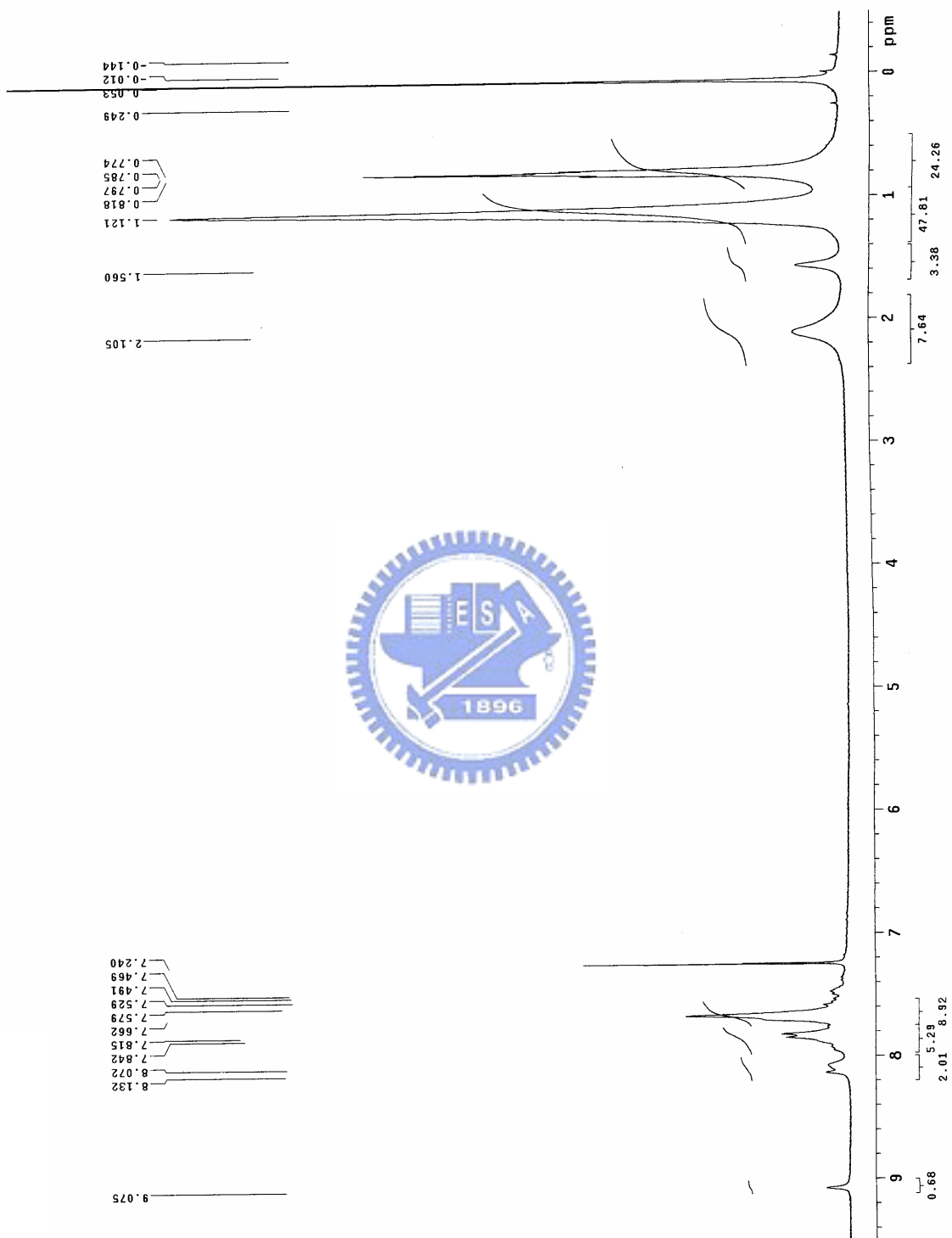


附圖. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of P1

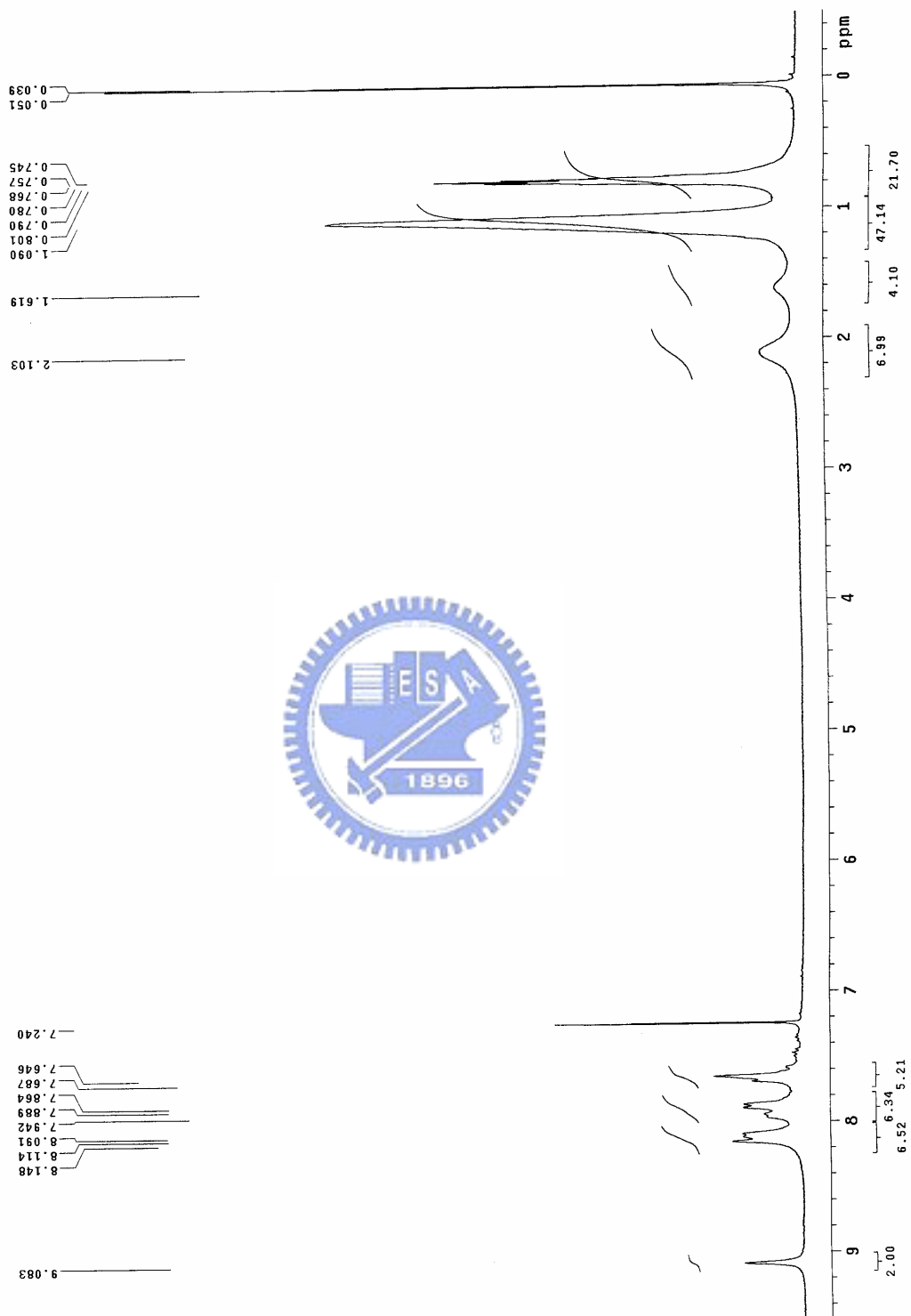




附圖.3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of P2



附圖. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of P3



附圖.5  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of P4