


# 目錄

	頁
審定書	
授權書	
中文摘要-----	I
英文摘要-----	II
謝誌-----	IV
目錄-----	IV
Scheme 目錄-----	VI
Table 目錄-----	VI
Figure 目錄-----	VII
附圖目錄-----	X
	
<b>第一章 緒論</b>	
1.1 有機電激發光簡介.....	1
1.1.1 有機電激發光的起源.....	1
1.1.2 電激發光原理與高分子發光二極體.....	3
1.1.2.1 電激發光原理.....	3
1.1.2.2 電極的選擇.....	6
1.1.2.2.1 陽極 (Anode).....	6
1.1.2.2.2 陰極 (Cathode).....	6
1.1.2.3 發光層 (Emitting layer, EML).....	8
1.1.2.3.1 小分子系統(OLED)元件要件介紹.....	9
1.1.2.4 能階理論.....	11
1.1.2.5 雙層與多層結構之元件介紹.....	12
1.1.2.6 高分子發光二極體材料簡介.....	14

1.2 聚芴高分子材料.....	16
1.2.1 聚芴的發展及性質介紹.....	16
1.2.2 聚芴材料於純藍光中所遭遇到的瓶頸：激子/堆疊亦或 keto defect ? .....	19
1.2.3 效率最佳的紅、藍、綠光聚芴材料.....	21
1.3 可交聯性的有機電機發光材料.....	22
1.3.1 可交聯性材料之用途.....	22
1.3.2 常見的聚合交聯材料.....	24
1.3.2.1 [2+2]Cycloaddition of Cinnamates.....	24
1.3.2.2 Radical Polymerization.....	26
1.3.2.3 Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP)of Oxetanes.....	27
<b>第二章 研究動機</b>	
2.1 研究動機簡介.....	30
<b>第三章 實驗部分</b>	
3.1 試藥.....	31
3.2 儀器.....	31
3.2.1 核磁共振光譜儀.....	31
3.2.2 微差掃描卡計.....	31
3.2.3 熱重分析儀.....	32
3.2.4 傅立葉紅外光光譜儀鑑定.....	32
3.2.5 凝膠滲透層析儀.....	32
3.2.6 紫外線與可見光譜儀.....	33
3.2.7 螢光光譜儀.....	33
3.2.8 循環伏安計量儀.....	33
3.2.9 光譜掃描色度計.....	33
3.3 合成部分.....	34
3.3.1 單體的合成.....	34



3.3.2 可光聚聚芴高分子的合成.....	43
3.3.2.1 高分子 PF1 的合成.....	44
3.3.2.2 聚芴高分子 PF-B1 ~ PPF-R2 的光譜以及元素分析.....	45
<b>第四章 結果與討論</b>	
4.1 單體合成討論.....	51
4.2 高分子分子量鑑定.....	52
4.3 高分子熱性質分析.....	52
4.4 電化學性質:循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry).....	54
4.5 光學性質.....	60
4.6 有機發光二極體元件製作與光電性質量測.....	66
4.6.1 ITO 圖形化的製作.....	66
4.6.2 發光元件的結構.....	67
4.6.3 元件光電性質討論.....	68
4.6.4 不同元件結構光電性質討論.....	77
4.7 聚芴高分子材料的熱穩定性分析.....	82
4.8 光交聯性質.....	89
4.8.1 光交聯程度.....	89
4.8.2 紅藍綠三色元件.....	90
4.8.3 白光元件.....	92
<b>第五章 結論</b> .....	94
<b>第六章 參考文獻</b> .....	96
<b>第七章 附圖</b> .....	104

## Scheme 目錄

Scheme 1 發光單體 M1 – M3、MP1-MP3 的合成途徑.....	47
Scheme 2 發光單體 M4 – M8 的合成途徑.....	48
Scheme 3 末端終止試劑 End capping reagent 1 ~ 2 的合成途徑.....	49

Scheme 4 聚芴高分子 PF-B1 ~ PF-G1 的合成途徑.....	49
Scheme 5 聚芴高分子 PPF-B1 ~ PPF-R2 的合成途徑.....	50

## Table 目錄

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值.....	7
表 1-2 四種不同的金屬用以 PPV 元件中做為傳輸電子的發光效率值.....	8
表 3-1 高分子 PF-B1-PF-G1 的化學組成一覽表.....	45
表 3-2 高分子 PPF-B1-PPF-R2 的化學組成一覽表.....	45
表 4-1 高分子的分子量分布以及熱性質.....	53
表 4-2 高分子能階數值表.....	55
表 4-3 光學吸收及激發光譜.....	61
表 4-4 高分子電激發光元件性質.....	68
表 4-5 高分子電激發光元件性質.....	77
表 4-6 光交聯聚合程度.....	89

## Figure 目錄

圖 1-1 電激發光元件示意圖.....	2
圖 1-2 PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖.....	3
圖 1-3 能量轉移示意圖.....	5
圖 1-4 單層電激發光元件示意圖.....	5
圖 1-5 電子電洞注入結合圖.....	6
圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構.....	9
圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構.....	10
圖 1-8 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構.....	10
圖 1-9 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構.....	11
圖 1-10 雙層結構的 OLED 發光元件.....	14

圖 1-11 三層結構的 OLED 發光元件.....	14
圖 1-12 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖.....	15
圖 1-13 Thiophene 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖.....	15
圖 1-14 共軛藍光高分子材料.....	16
圖 1-15 芴(fluorene)分子示意圖.....	17
圖 1-16 Yamamoto 偶合法.....	18
圖 1-17 Suzuki 偶合法.....	18
圖 1-18 Fluorenone (keto defect)產生的機制.....	20
圖 1-19 藍光發光體.....	21
圖 1-20 藍光發光體.....	21
圖 1-21 綠光發光體.....	22
圖 1-22 紅光發光體.....	22
圖 1-23 [2+2]Cycloaddition of Cinnamates 機構的示意圖.....	24
圖 1-24 PPV 的單體用作發光層.....	25
圖 1-25 [2+2]電洞傳輸層.....	25
圖 1-26 Radical Polymerization 機構的示意圖.....	26
圖 1-27 Radical Polymerization 電洞傳輸及發光層.....	26
圖 1-28 (CROP)of Oxetanes 機構的示意圖及常用的光起始劑.....	27
圖 1-29 (CROP)of Oxetanes 照光反應過程示意圖.....	27
圖 1-30 含環氧丙烷的低分子量材料之電洞傳輸層.....	28
圖 1-31 含環氧丙烷的高分子材料之電洞傳輸層.....	28
圖 1-32 含環氧丙烷的高分子材料之發光層.....	29
圖 1-33 含環氧丙烷的高分子材料之電子傳輸層.....	29
圖 3-1 鈴木偶合法 Suzuki coupling 氧化還原機制.....	44
圖 4-1 高分子 PF-B1 的循環伏安計量(CV)圖.....	56
圖 4-2 高分子 PF-G1 的循環伏安計量(CV)圖.....	56
圖 4-3 高分子 PPF-B1 的循環伏安計量(CV)圖.....	57

圖 4-4 高分子 PPF-B2 的循環伏安計量(CV)圖.....	57
圖 4-5 高分子 PPF-G1 的循環伏安計量(CV)圖.....	58
圖 4-6 高分子 PPF-G2 的循環伏安計量(CV)圖.....	58
圖 4-7 高分子 PPF-R1 的循環伏安計量(CV)圖.....	59
圖 4-8 高分子 PPF-R2 的循環伏安計量(CV)圖.....	59
圖 4-9 PF-B1 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	62
圖 4-10 PF-G1 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	62
圖 4-11 PPF-B1 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	63
圖 4-12 PPF-B2 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	63
圖 4-13 PPF-G1 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	64
圖 4-14 PPF-G2 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	64
圖 4-15 PPF-R1 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	65
圖 4-16 PPF-R2 於溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	65
圖 4-17 EL and PL spectra of PF-B1.....	69
圖 4-18 PF-B1 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	69
圖 4-19 EL and PL spectra of PF-G1.....	70
圖 4-20 PF-G1 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	70
圖 4-21 EL and PL spectra of PPF-B1.....	71
圖 4-22 PPF-B1 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	71
圖 4-23 EL and PL spectra of PPF-B2.....	72
圖 4-24 PPF-B2 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	72
圖 4-25 EL and PL spectra of PPF-G1.....	73
圖 4-26 PPF-G1 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	73
圖 4-27 EL and PL spectra of PPF-G2.....	74
圖 4-28 PPF-G2 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	74
圖 4-29 EL and PL spectra of PPF-R1.....	75
圖 4-30 PPF-R1 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	75

圖 4-31 EL and PL spectra of PPF-R2.....	76
圖 4-32 PPF-R2 亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	76
圖 4-33 PPF-B1(LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	79
圖 4-34 PPF-B1(TPBI/LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	79
圖 4-35 PPF-G2(LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	80
圖 4-36 PPF-G2(TPBI/LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	80
圖 4-37 PPF-R1(LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	81
圖 4-36 PPF-R1(TPBI/LiF/Al)亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	81
圖 4-33 PF-B1、PPF-B1 之室溫 PL 光譜圖.....	84
圖 4-34 PF-B1、PPF-B1 之 150 °C PL 光譜圖.....	84
圖 4-35 PF-B1、PPF-B1 之 200 °C PL 光譜圖.....	85
圖 4-36 PF-B1、PPF-B1 之 250 °C PL 光譜圖.....	85
圖 4-37 PF-B1、PPF-B1 之室溫 FT-IR 圖.....	86
圖 4-38 PF-B1、PPF-B1 之 150 °C FT-IR 圖.....	86
圖 4-39 PF-B1、PPF-B1 之 200 °C FT-IR 圖.....	87
圖 4-40 PF-B1、PPF-B1 之 250 °C FT-IR 圖.....	87
圖 4-41 PF-B1 之不同電壓下的 EL 光譜圖.....	88
圖 4-42 PPF-B1 之不同電壓下的 EL 光譜圖.....	88
圖 4-43、4-44 聚合程度示意趨勢圖.....	90
圖 4-45 紅藍綠三色元件.....	91
圖 4-46 CIE 座標圖.....	92
圖 4-47 白光元件亮度對電壓以及效率對電壓圖.....	93
圖 4-48 EL spectra of white light device.....	93

## 附圖目錄

附圖. 1 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of M1.....	104
附圖. 2 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of M2.....	105

附圖. 3	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M3.....	106
附圖. 4	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M4.....	107
附圖. 5	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M5.....	108
附圖. 6	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M6.....	109
附圖. 7	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of MP1.....	110
附圖. 8	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of MP2.....	111
附圖. 9	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of MP3.....	112
附圖. 10	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M7.....	113
附圖. 11	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M8.....	114
附圖. 12	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of End Capping reagent 1.....	115
附圖. 13	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of End Capping reagent 2.....	116
附圖. 14	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of M1.....	117
附圖. 15	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of M2.....	118
附圖. 16	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of M3.....	119
附圖. 17	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of M4.....	120
附圖. 18	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of M5.....	121
附圖. 19	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of M6.....	122
附圖. 20	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of M7.....	123
附圖. 21	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of MP1.....	124
附圖. 22	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of MP2.....	125
附圖. 23	$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of MP3.....	126
附圖. 24	Mass spectrum of M1.....	127
附圖. 25	Mass spectrum of M2.....	128
附圖. 26	Mass spectrum of M3.....	129
附圖. 27	Mass spectrum of M4.....	130
附圖. 28	Mass spectrum of M5.....	131
附圖. 29	Mass spectrum of M6.....	132



附圖. 30	Mass spectrum of M7.....	133
附圖. 31	Mass spectrum of M8.....	134
附圖. 32	Mass spectrum of MP1.....	135
附圖. 33	Mass spectrum of MP2.....	136
附圖. 34	Mass spectrum of MP3.....	137
附圖. 35	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PF-B1.....	138
附圖. 36	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PF-G1.....	139
附圖. 37	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PPF-B1.....	140
附圖. 38	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PPF-B2.....	141
附圖. 39	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PPF-G1.....	142
附圖. 40	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PPF-G2.....	143
附圖. 41	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PPF-R1.....	144
附圖. 42	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of PPF-R2.....	145

