

# 參芴及雙苯基芴衍生物之自組裝奈米結構探討

## 一 合成、光電性質與應用

學生：黃怡碩

指導教授：許千樹 教授

國立交通大學 應用化學研究所 碩士班

### 摘要

本論文主要目的為合成參芴及雙苯基芴衍生物，並研究其光電性質及應用。在第一部份中，兩個具有良好藍光性質的單體 ter-(9,9-arylfluorene)與 ter-(9,9-alkylfluorene)成功被合成出來，並在三個芴環的九號位置導入末端具有羥基的長碳鏈。此分子透過溶膠-凝膠製程(sol-gel process)在酸性條件下與矽源(TEOS)反應，並研究其自組裝後所形成中孔洞薄膜間的分子吸引力關係。此以參芴分子為兩性介面活性劑，其與含氧矽烷所形成的自組裝薄膜，可有效的將發光分子固定在矽材所產生之奈米孔洞中，避免在薄膜態所產生分子之堆疊，進而提高發光效率。在電激發光元件方面，此奈米薄膜可以旋轉塗佈製程元件。而在電荷遷移率的量測方面，顯示出此芴環三體分子具有特殊的雙載子遷移率(ambipolar carrier transport mobility)，其電子與電洞的遷移率均可達  $10^{-8} \sim 4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$  間。

在第二部分中，在雙苯基芴的兩側分別導入醣類分子作為親水端，十二個碳的烷鏈作為疏水端作為兩性分子的架構，並探討此含醣液晶分子之液晶相及自組裝之奈米結構。

# Study on Self-assembled Nanostructures of Terfluorene and Diphenylfluorene Derivatives – Synthesis, Electro-optical Properties and Application

Student : Yi-Shuo Huang

Advisers : Prof. Chain-Shu Hsu

Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

## Abstract

The goal of this study is aimed at synthesizing amphiphilic materials based on terfluorene and diphenylfluorene derivatives and study their electro-optical properties and application. In the first part, two monomers, i.e., ter-(9,9-arylfluorene) and ter-(9,9-alkylfluorene) which show intriguing blue light were synthesized. Long hydroxy-alkyl chains as hydrophilic tail at C-9 position of three fluorene rings were incorporated. The formation of the hybrid meso-structured nanocomposites by sol-gel co-assembly with tetraethyl ortho-silicate (TEOS) was demonstrated, and the molecular interactions within the mesopores were studied. The blue emissive films made of fluorene-based amphiphile/silica co-assembled nanocomposite have been successfully prepared; the chromophores are confined within silica nanopores to avoid aggregation on film state and to improve luminescent efficiency. The nanocomposite thin films can be fabricated via spin-coating process. In aspect of the charge mobility, both nanocomposites show ambipolar carrier transport mobility; the hole and electron mobilities of two nanocomposites are measured to be  $10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ .

In the second part, a chiral sugar moiety was introduced to the diphenylfluorene core as the hydrophilic head while a long alkyl chain was incorporated to the other side which acts as hydrophobic tail. The liquid crystal phase and self-assembled nanostructures of this glycoside-containing material were studied.



# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	IV
目錄.....	V
合成目錄.....	IX
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
附圖目錄.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1.1 有機電激發光起源.....	1
1.2 電激發光原理.....	3
1.3 電極的選擇.....	6
1.3.1 陽極 (Anode).....	6
1.3.2 陰極 (Cathode).....	6
1.4 發光層 (Emitting layer, EML).....	7
1.4.1 主發光體材料.....	8
1.4.2 客發光體材料.....	9
1.4.3 電子傳輸層.....	9
1.4.4 電洞傳輸層.....	10

1.5	雙層與多層結構之元件介紹.....	10
1.6	中孔洞氧化矽材料簡介.....	13
1.6.1	中孔洞材料的起源.....	13
1.6.2	界面活性劑(Surfactant).....	14
1.6.3	界面活性劑聚集體的結構.....	15
1.6.4	中孔洞物質的製備.....	17
1.6.5	薄膜的塗佈方式(Coating).....	21
1.6.6	中孔洞氧化矽材料的應用.....	21
1.7	研究動機.....	23
第二章	實驗部分.....	26
2.1	試藥.....	26
2.2	儀器.....	26
2.3	合成部分.....	28
2.4	溶膠-凝膠製程(sol-gel).....	35
第三章	結果與討論.....	36
3.1	藍色螢光體之合成.....	36
3.2	藍色螢光體之分.....	37
3.2.1	X光繞射圖譜(XRD, X-ray diffraction).....	37



3.2.2	穿透式電子顯微鏡(TEM).....	37
3.2.3	電化學性質，循環伏安計量(Cyclic Voltammetry).....	39
3.2.4	光學性質，紫外光可見光譜與螢光光譜分析.....	42
3.2.5	奈米有機發光二級體元件製作與光電性質量測.....	49
3.2.5.1	ITO 圖形化的製作.....	49
3.2.5.2	發光元件的結構.....	50
3.2.5.3	元件光電性質討論.....	52
3.2.5.4	電荷遷移率(Mobility)性質討論.....	59
第四章	結論.....	64
第五章	緒論.....	65
5.1	分子自組裝的簡介.....	65
5.2	觀察與量測.....	68
5.2.1	光譜分析.....	68
5.2.2	顯微鏡影像.....	68
5.2.3	散角分析.....	69
5.3	典型的兩性化合物.....	70
5.4	醣類兩性化合物之分子自組裝.....	71
5.5	液晶分子的自組裝.....	74
5.6	研究動機.....	74



第六章 實驗部分.....	76
6.1 試藥.....	76
6.2 儀器.....	76
6.3 合成部分.....	77
第七章 結果與討論.....	82
7.1 分子結構設計與合成.....	82
7.2 醣類分子的熱性質.....	83
7.3 光學性質：紫外-可見光光譜與螢光光譜分析.....	85
7.4 液晶相探討.....	86
7.5 自組裝的型態(morphology).....	88
第八章 結論.....	89
第九章 參考文獻.....	90



## 合 成 目 錄

Scheme 1 發光單體 ter-(9,9-diarylfluorene)的合成途徑.....	34
Scheme 2 發光單體 ter-(9,9-dialkylfluorene)的合成途徑.....	34
Scheme 3 兩性含醌液晶化合物的合成途徑.....	79

## 表 目 錄

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值.....	7
表 1-2 有效堆積係數(P)與堆積型態之間的關係.....	15
表 3-1 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)、ter-(9,9-dialkylfluorene)電化學性質.....	40
表 3-2 藍光發光體 ter-(9,9-diarylfluorene)、ter-(9,9-dialkylfluorene)及其奈米複合材料的 UV 吸收、PL 放射光譜值及絕對量子效率.....	45
表 3-3 奈米複合材料電激發光特性表.....	54
表 3-4 電子與電洞遷移率整理.....	62
表 7-1 醌類化合物之相轉移溫度.....	86



## 圖 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	發光層放光機制示意圖.....	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.....	9
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.....	10
圖 1-10	雙層結構的 OLED 發光元件.....	12
圖 1-12	中性界面活性劑(兩性分子)在水溶液中的相圖.....	13
圖 1-13	各種不同的微胞形狀與有效堆積係數 P 之關係圖.....	16
圖 1-14	Beck 等人所提出之 MCM-41 可能生成結構.....	17
圖 1-15	以 TMOS, Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 為例說明溶膠凝膠法過程.....	18
圖 1-16	(a) 酸性條件 (b) 鹼性條件進行溶膠-凝膠.....	19
圖 1-17	溶劑揮發誘導自組裝現象示意圖.....	20
圖 1-18	不同的起始溶液配方, 在相圖中將可能導致不同的薄膜形態....	20
圖 1-19	(A)管柱狀的中孔洞電荷傳輸材料,(B)規則性六角柱雙乙炔可聚合	
圖 1-20	規則六角柱狀的螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及螢光分子 化學結構.....	23
圖 1-21	規則六角柱狀螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及其於有機發 光二極體元件示意圖.....	24
圖 3-1	ter-(9,9-diarylfluorene)及 ter-(9,9-dialkylfluorene)的 X 光繞射光譜 圖.....	37

圖 3-2	TEM 電子顯微鏡圖。(a)、(b)表示 ter-(9,9-diarylfluorene), (c)、(d) 表示 ter-(9,9-dialkylfluorene).....	38
圖 3-3	奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)的 EDX 圖.....	39
圖 3-4	奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)的 EDX 圖.....	39
圖 3-5	奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)與 ter-(9,9-dialkylfluorene)的能帶關係圖.....	41
圖 3-6	奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)的循環伏安計量圖.....	41
圖 3-7	奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)的循環伏安計量圖.....	42
圖 3-8	ter-(9,9-diarylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖.....	46
圖 3-9	ter-(9,9-diarylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(Normalized).....	46
圖 3-10	ter-(9,9-diarylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(絕對強度).....	47
圖 3-11	ter-(9,9-dialkylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖.....	47
圖 3-12	ter-(9,9-dialkylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(Normalized).....	48
圖 3-13	ter-(9,9-dialkylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(絕對強度).....	48
圖 3-14	多層元件結構示意圖.....	51
圖 3-15	可交聯電洞傳輸材料 PCF11 與電子傳輸材料 TPBI 之結構圖.....	52
圖 3-16(A)	奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電激發光譜圖.....	55
圖 3-16(B)	奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電壓對電流密度圖.....	55
圖 3-16(C)	奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電壓對亮	

度圖.....	56
圖 3-16(D) 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電壓對效率圖.....	56
圖 3-17(A) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電激發光譜圖.....	57
圖 3-17(B) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電壓對電流密度圖.....	57
圖 3-17(C) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電壓對亮度圖.....	58
圖 3-17(D) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電壓對效率圖.....	58
圖 3-18 文獻中所設計的參芴分子結構.....	62
圖 3-19 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)電子與電洞遷移率圖.....	62
圖 3-20 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)電子與電洞遷移率圖.....	63
圖 5-1 一級、二級與三級結構在自組裝過程所產生的型態.....	66
圖 5-2 兩性分子於水溶液態下幾種可能的堆疊方式.....	67
圖 5-3 Kunitake 由文獻中歸納出兩性化合物所包含的四個部分.....	70
圖 5-4 (a)由偏光顯微鏡下觀察到化合物 1 所形成的纖維狀結構 (b) 由 TEM 觀察(a)中每一單獨的奈米纖維(nanofiber)結構 (c)化合物 2 所形成的自組裝纖維狀結構 (d)由 TEM 觀察(c)中每一單獨的奈米纖維結構.....	72
圖 5-5 (a)偏光顯微鏡下觀察到化合物 1 的奈米管柱(nanotube)結構 (b)-(d) 奈米管柱的 TEM 影像.....	72
圖 5-6 (A)與(B) SEM 下觀察到化合物 1 與 2 混合在水-甲醇系統中(10:1, v/v)所生成的 xerogel (1:1, w/w) (C) 圖(A)與(B)中所形成自組裝具有旋光的雙層纖維狀結構之可能模型.....	73
圖 7-1 (a)水解前 (b)水解後之醣類自組裝分子結構.....	83

圖 7-2	水解前之 TGA 圖，熱裂解溫度為 370°C .....	84
圖 7-3	水解後的 TGA 圖，熱裂解溫度為 224°C .....	84
圖 7-4	醣類自組裝分子的 UV-Vis 光譜.....	85
圖 7-5	醣類自組裝分子的 PL 光譜.....	85
圖 7-6	水解前醣類分子之液晶相紋理圖與 DSC 圖.....	86
圖 7-7	水解後醣類分子之液晶相紋理圖與 DSC 圖.....	86
圖 7-8	於 acetone/H <sub>2</sub> O 系統中之 TEM 影像 (a) 2 μm，(b)500nm.....	88
圖 7-9	(a)DMSO/H <sub>2</sub> O 系統之 TEM 之影像 (b)THF/H <sub>2</sub> O 系統之 SEM 之影像.....	88



## 附 圖 目 錄

附圖一 ter-(9,9-arylfluorene)之氫譜.....	94
附圖二 ter-(9,9-arylfluorene)之碳譜.....	95
附圖三 ter-(9,9-arylfluorene)之質譜(MALDI Mass).....	96
附圖四 ter-(9,9-alkylfluorene)之氫譜.....	97
附圖五 ter-(9,9-alkylfluorene)之碳譜.....	98
附圖六 ter-(9,9-alkylfluorene)之質譜(Fab-Mass).....	99
附圖七 含醣兩性化合物之氫譜(水解前).....	100
附圖八 含醣兩性化合物之碳譜(水解前).....	101
附圖九 含醣兩性化合物之質譜(水解前).....	102
附圖十 含醣兩性化合物之氫譜(水解後).....	103
附圖十一 含醣兩性化合物之碳譜(水解後).....	104
附圖十二 含醣兩性化合物之質譜(水解後).....	105



# 第一章 緒論

## 1.1 有機電激發光的起源

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)的發現最早可回溯到 1950 年代，Bernanose 等人於 1953 年將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電，觀察到發光現象[1-4]，當時他們解釋此發光原理為類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (thin-film electroluminescence panel, TFEL)，例如硫化鋅(ZnS)。

目前有機電激發光裝置的雛型則由 1963 年 Pope 等人在蒽(anthracene)單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電，並觀察到發光現象[5]。1966 年，Helfrich 和 Schneideru 以含有  $\text{AlCl}_3$ -anthracene(陰極)和 Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的 EL 元件[6]，但此元件的驅動電壓仍相當高。之後其它有機分子單晶也陸續被發現具有電激發光現象。雖然有些有機單晶分子已可達到相當高的量子效率，但由於受限於單晶的厚度，一般單晶仍需要超過 100 伏特的電壓才能驅動發光。直到 1979 年 Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 anthracene 衍生物的元件[7]，利用多次重複的單層分子成膜技術製造有機電激發光層，有效地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(amorphous)的蒽薄膜[8]，此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 OEL 元件的標準方法之一。

真正商業化上的突破源自 1987 年柯達 Kodak 公司 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 等人利用真空蒸鍍非晶系有機薄膜的技術以及創新的異質介面 (Hetero-junction) 多層有機薄膜之元件結構製作出高效率的



ITO/Diamine/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件[9](如圖 1-1 所示)。其係以鎂銀合金為陰極，銦錫氧化物(Indium-tin oxide, ITO)做為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium (Alq<sub>3</sub>) 作為電子傳輸層兼發光層，芳香胺類(Aromatic diamine)化合物做為電洞傳輸層。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，發光效率大於 1%，大幅改善了 OLED 元件的性質。從此之後，OLED 發光材料開始受到廣泛的重視。

在聚合物電激發光(PLED)的發展方面，最早是由 Patridge 等人[10]在 1982 年以 Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液旋轉塗佈(Spin coating)的方式製作第一個高分子的電激發光元件，接著在 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室(Calvendish Lab.)的 Burroughes 等人所發表的有機高分子電激發光元件[11]。其利用 Poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)的前驅物高分子塗佈於導電玻璃的表面，再加熱此前驅物，使之經由脫去反應以得到 PPV 高分子共軛聚合物做為發光層，製造出 ITO/PPV/Al 單層元件，以得到綠光有機電激發光，這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 的結構見圖 1-2 所示。

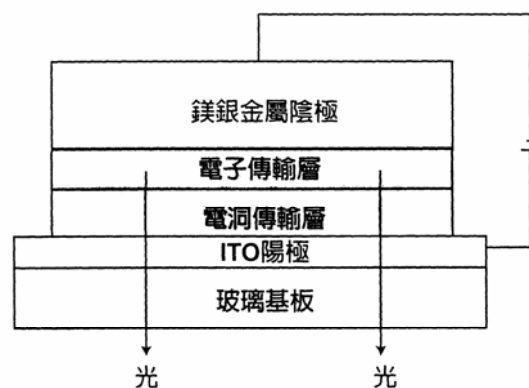


圖 1-1 電激發光元件示意圖

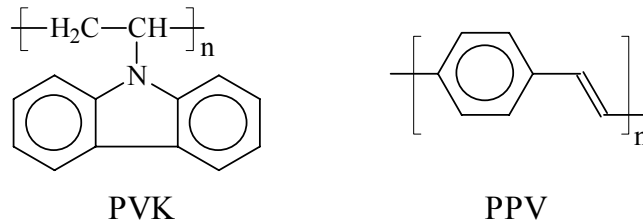


圖 1-2 PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖

接著在 1991 年 A. J. Heeger.[12]等人合成出對一般有機溶劑溶解度相當好的 MEH-PPV，利用其高分子側鏈的取代基有效的增加高分子本身對於溶劑的溶解度，使高分子發光材料在製程上更加具有實用性。之後在學術界及工業界有更多的人力投入有機電激發光研究，不斷地開發出各種新的材料及或元件構造，並在電激發光元件的壽命與發光效率上都有豐碩的成果，使 OLED 成為一個熱門的研究領域。對於近年來蓬勃發展的平面顯示器產業而言，OLED 顯示器具有自發冷光、高亮度、廣視角、高應答速度、低驅動電壓、低耗電量、製程簡易等優點，有潛力成為下一代平面顯示器的主流，而近年來將傳統的玻璃基板以具有彈性的塑膠基板取代，使得可撓曲的高分子 PLED 元件將可望應用於平面顯示器上 [13]，極具商業潛力。2005 年韓國三星電子成功研發出全球最大的有機電激發光顯示器電視（40 吋 OLED TV），使得 OLED 亦將正式迎接大尺寸化的時代。因此，有機電激發光堪稱二十一世紀的明星產業，相當值得投入精力研究。

## 1.2 電激發光原理

化學分子在接受光能、電能或是化學能等能量後，其電子組態將由基態(ground state)轉變為激發態(excited state)，而分子處在此高能的狀態是相當不穩定的，必須將能量釋放以回到基態才會形成穩定的電子組態(圖 1-3)。有機電激發光材料皆是具有共軛結構的小分子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵/雙鍵或單鍵/參鍵交互共存，且在化合物的分子結構中存在許多非定域化(delocalized)的  $\pi$  電子，容易在共軛雙鍵之間作



共振與躍遷，因此分子軌域的價帶(valance band)和傳導帶(conduction band)的位能差距較一般有機分子小，並具有半導體的性質，故相當適合應用在電激發光元件上。

由於分子結構強烈的影響了分子軌域的能階，因此發光材料的分子結構便決定了材料本身的發光光色與效率等特性。一般單層有機電激發光元件的基本結構如圖 1-4 所示。將有機發光材料薄膜夾於上端金屬陰極與下端 ITO 陽極之間，ITO 電極為透明電極。當元件加以順向偏壓時，電子由上方的陰極注入發光層中，電洞則由下方的陽極注入發光層中，在電場的作用下，電子、電洞克服各自的能障(energy barrier)，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近，再於發光層中結合，放出可見光。其發光的原理如圖 1-5 所示，通電之後電子由陰極注入發光層的 LUMO 中，形成負的 polaron；電洞由陽極注入發光層的 HOMO 中，形成正的 polaron。正、負的 polarons 於發光層中再結合產生了單階態激子(Singlet exciton)及三重態激子(triplet exciton)，激子緩解(relax)的過程如圖 1-3 所示。單階態激子經輻射衰退(radiative decay)回到基態而放出螢光，此過程即為電激發光，而三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，並不會放出螢光。要特別強調是，形成三重態激子的機率高達 75% [14]，因此 OEL 的內部量子效率(Internal quantum efficiency)理論上最大只能達到 25%。

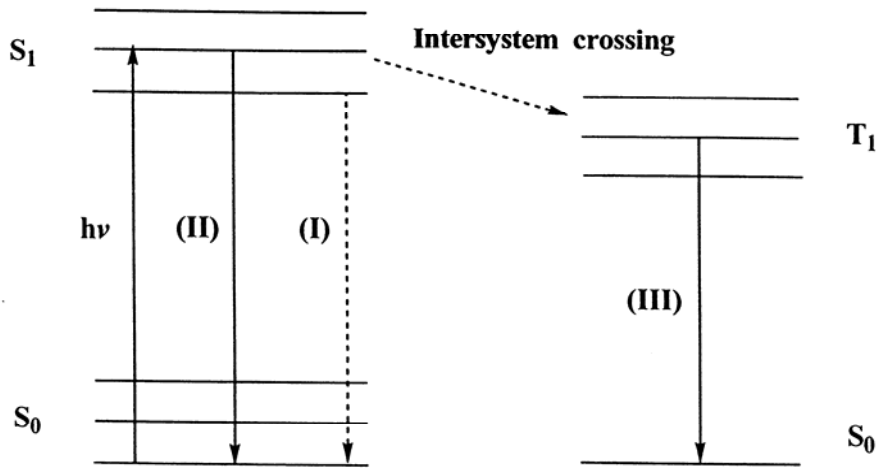


圖 1-3 能量轉移示意圖。當在基態(S<sub>0</sub>)的電子之吸收光子  $h\nu$  後，由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態(S<sub>1</sub>)，此激發態之分子可經由與其它分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋放出能量(熱能)回歸到基態(I)；亦可經由釋出輻射能回歸到基態，以 S<sub>1</sub> 到 S<sub>0</sub> 之轉換釋出輻射能(螢光)(II)；若分子內含重原子(原子序>30)時，因 spin-orbital coupling 作用力，使得分子之電子組態將由單階態(single state, S<sub>1</sub>)轉成三重態(triplet state, T<sub>1</sub>)，從 T<sub>1</sub> 到 S<sub>0</sub> 之轉換將釋出輻射能(磷光)(III)

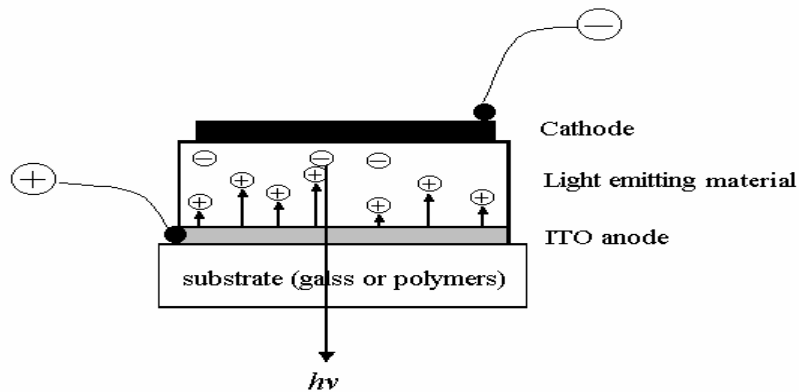


圖 1-4 單層電激發光元件示意圖

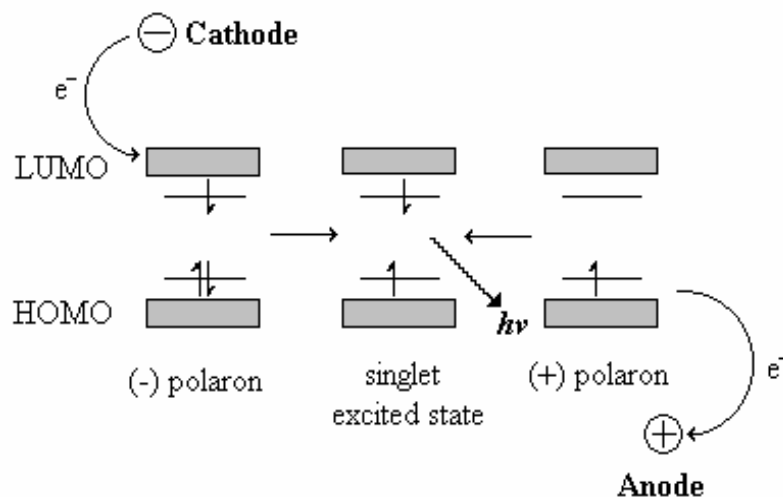


圖 1-5 電子由陰極注入，電洞由陽極注入，兩者於發光層再結合而放光

## 1.3 電極的選擇

### 1.3.1 陽極 (Anode)

在有機電激發光元件中，載子注入的難易程度影響元件的驅動電壓與發光效率甚巨，為了降低驅動電壓與增加發光效率，除了改變載子注入層的材料之外，選擇合適的電極材料也非常重要。有機電激發光元件一般使用的陽極為具有較高功函數(work function)的銦錫氧化物(Indium-tin oxide, ITO)，因為它具備了穩定、透明及高導電度等特性，而且它在一般標準的微影蝕刻製程中相當容易圖案化(pattern)，其功用在於有效的將電洞注入有機發光層中。

### 1.3.2 陰極 (Cathode)

陰極材料的選用通常為低功函數(work function)的金屬或合金，如鎂、鈣或以鎂/銀 = 10/1 的比例，用共蒸鍍方式製成的鎂銀合金，其功用為將電子有效的從陰極端注入有機發光層中。一般常使用電極材料的功函數見表 1-1[15]，其對單層導電高分子 PPV 的量子效率見表 1-2。柯達公司發展出的鎂銀合金(約 10:1 比例，此適當的陰極材料，其好處是少量的銀可以

幫助鎂的沈積(deposition)，同時延遲鎂的氧化，更有助於降低元件的驅動電壓[9]。由表 1-1 與表 1-2 中，Ca、Mg，Al、Au 四種金屬的功函數依次為  $Ca < Mg < Al < Au$ ，其在 PPV 為發光層的電激發光元件中做為陰極，其量子效率依次為  $Ca > Mg > Al > Au$ 。因此，選擇功函數較低的金屬做為元件的陰極可以大幅增加電激發光的量子效率。

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值

Material	Work function (e.V.)	Material	Work function (e.V.)
Au	5.1	Al	4.3
ITO	4.7	Mg	3.7
Ag	4.5	Ca	2.9

以實用的觀點來看，低功函數的金屬雖可達較高量子效率，但因其活性較高，在空氣中易氧化而導致元件具有可靠度不高的問題。因此使用較高環境穩定度的金屬，如 Al，實有其實際應用上的必要性。若在 Al 陰極和有機層間蒸鍍一極薄的緩衝絕緣層如氟化鋰(Lithium fluoride, LiF)、氟化銫(Cesium fluoride, CsF)、氟化鈉(Sodium fluoride, NaF) 或二氧化矽等，可以有效地增加使用 Al 當陰極的效率[16]，此乃因 Al 與發光層在介面會產生化學反應，進而產生一較大能障以阻礙電子注入，因此絕緣層的引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便會相對的受到影響。

#### 1.4 發光層( Emitting layer, EML)

許多的有機材料可以應用為發光層，發光顏色幾乎可包含整個可見光的範圍。目前所用的有機發光材料分為兩大系統，一是以有機小分子為主的元件，其所用材料的分子量通常來說小於兩千，其元件製作方式通常採用真空蒸鍍而成；再者則是以高分子為主的元件，其分子量約介於數萬

至數百萬之間，主要是具螢光性的共軛高分子，其元件製作方式通常採用旋轉塗佈的方式來成膜。材料的發光特性會因為材料本性與成膜方法不同而異，但本質上並無不同。不論是選用哪一種材料，皆須符合以下兩點要素：

- (1). 適合加工製造以及可精準的控制其成膜性和厚度 (大約範圍在 5-200 nm)。
- (2). 具備相當程度的熱及化學穩定性 (對於高分子來說即表示 Tg 要高)，因為元件在操作下，很容易因為溫度的上升而嚴重影響發光效率。

#### 1.4.1 主發光體材料

主發光體往往與傳電荷層一起使用，以期讓正負電荷再結合，並將產生的激子侷限在發光層中而發光。著名的例子有：BAIq、TAZ、DPVBi、Zn(ODZ)<sub>2</sub>、PVK 等，如圖 1-6 所示：

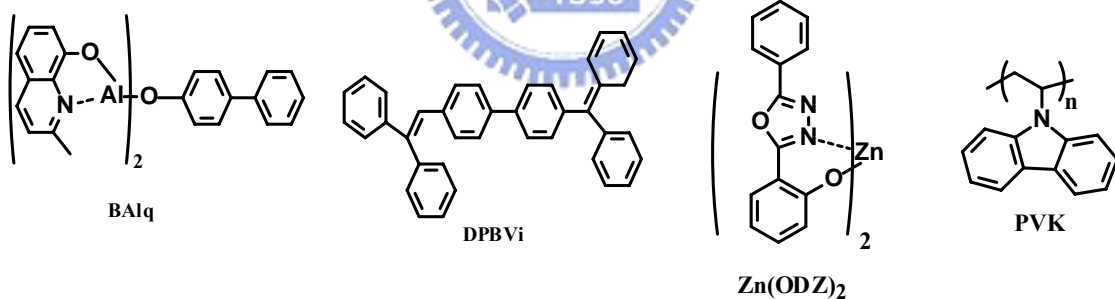


圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構

## 1.4.2 客發光體材料

客發光體則常以共蒸鍍或分散方式與主發光體共同使用，並以能量轉移或載子捕獲方式接受來自被激發的主發光體能量，而導致不同光色的產生並有效增強元件的發光效率。著名的例子有: Perylene、Coumarin-545T、DCJTb、DCM-1、DCM-2 等，如圖 1-7 所示：

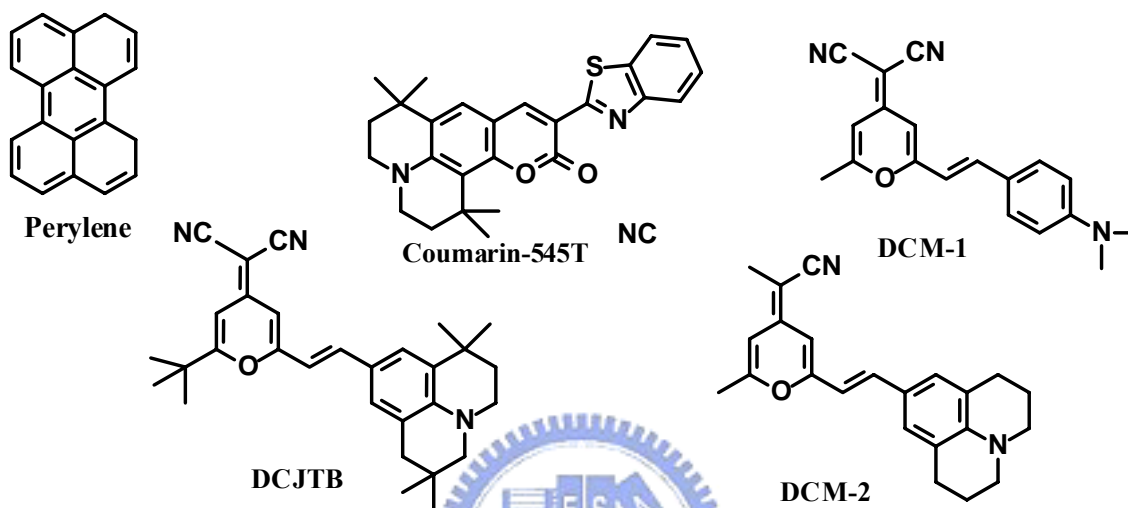


圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構

## 1.4.3 電子傳輸層 (electron transporting layer, ETL)

一個好的電子傳輸材料可以容易的將電子從陰極導入，因為它的電子親和力(electron affinity, EA)大於發光層(EML)，除此之外，它甚至還可以扮演電洞阻擋層(hole blocking layer)的角色，因為它的游離能(ionization potential, IP)亦有可能大於 EML，此特點將可有效的將電洞限制在 EML 及 ETL 的界面間。現今常用的材料為具有較高電子親和性基團，如 PBD 等，如圖 1-8 所示。

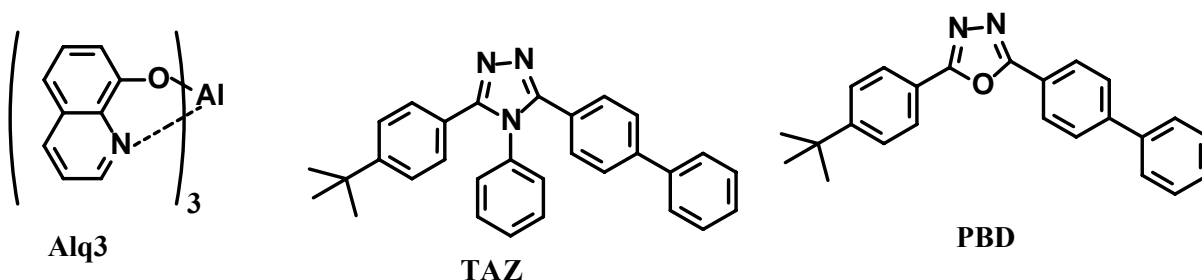


圖 1-8 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構



#### 1.4.4 電洞傳輸層(hole transporting layer, HTL)

電洞傳輸材料的特性為 IP 和 EA 皆小於 EML 層，使得電洞容易注入，同時此層亦可將電子限制在 HTL 和 EML 的介面間，目前常見的材料如圖 1-9 所示。

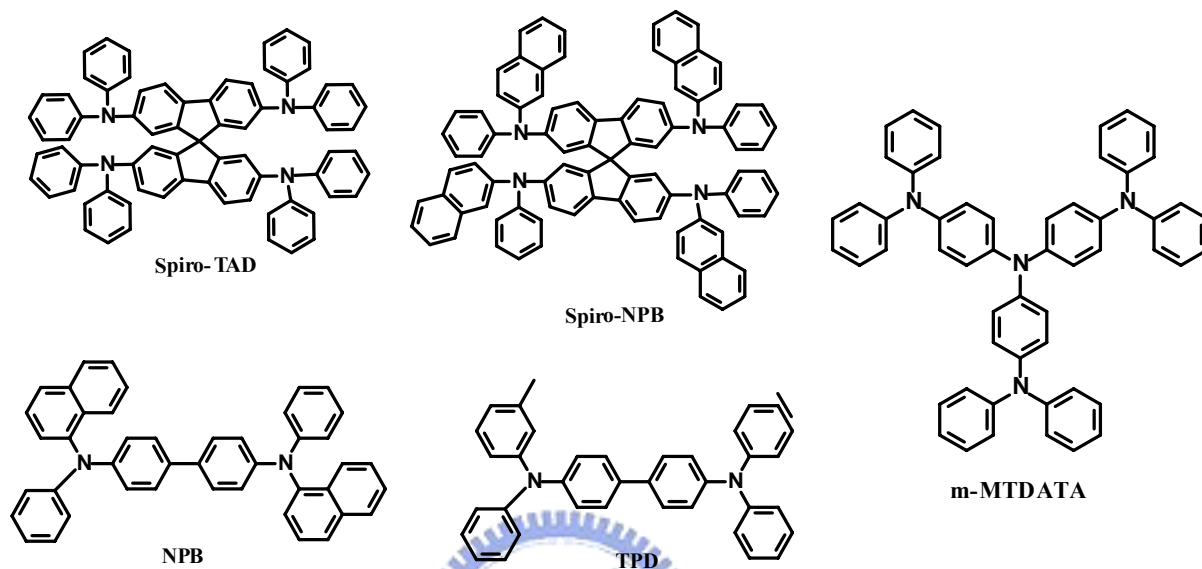


圖 1-9 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構

ETL 及 HTL 的功能主要為以下兩項：

- (1) 有效降低傳導電子或電洞時所需克服的能障；
- (2) 將電子與電洞再結合的區域限制在 EML 層，避免電子或電洞過於靠近兩極而產生淬息(quenching)現象，而降低量子產率。

#### 1.5 雙層與多層結構之元件介紹

不同的 OEL 材料傳遞電子、電洞的速率不同，在電激發光元件中，若電子移動的速率較快，電子與電洞再結合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會較靠近陰極。載子靠近電極的再結合會發生發光淬息(quenching)的現象，同時減少量子效率。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[9]，如圖 1-10 (a)所示，電洞傳輸層為二苯基胺類材料(Diamine)，發光層與電子傳輸層為 Alq<sub>3</sub>。

由於 HTL 電子傳輸能力相當的弱，由陰極注入的電子將可被阻擋在發光層與 HTL 的界面。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界面。故再結合的區域發生在 HTL 與 ETL 的界面附近，而遠離了會造成發光淬息的電極。此創舉大幅降低 OEL 的驅動電壓到小於 10 伏特，使外部量子效率達到約 1%，也為 OEL 的商業化帶來曙光。

在此之後，日本九州大學 Saito 教授實驗室提出另一種雙層元件組合，主要由電洞傳輸層發光[17]，如圖 1-10 (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。隨後 Saito 又提出三層的結構，在發光層的上下使用非晶相的電洞傳輸層與電子傳輸層，HTL 與 ETL 之間夾著發光層，元件構造如 1-11(a)所示[18,19]。發光層的厚度只需要相當薄的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光[20]。爾後，Kido 再修改這個結構，提出幽禁式(confinement)的結構，如 1-11(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，但保持本身不發光的特性。因此，調整 ECL 厚度可控制發光層為 HTL 或 ETL，當厚度控制得當時則兩層可同時發光，並得到混合的光色[21]。



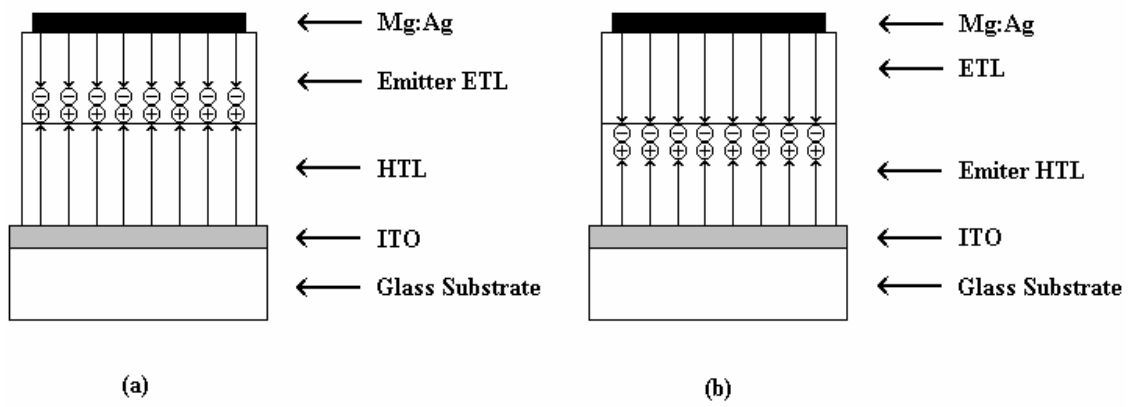


圖 1-10 雙層結構的 OLED 發光元件

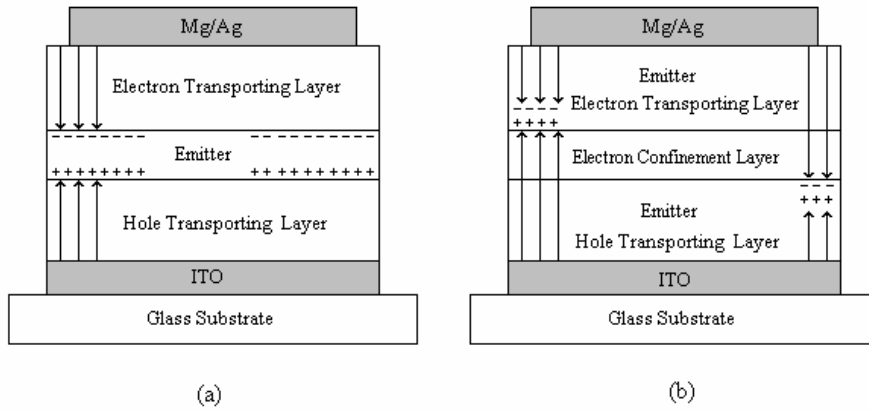


圖 1-11 三層結構的 OLED 發光元件



## 1.6.2 界面活性劑 (Surfactant)

界面活性劑影響反應結束後所製備的中孔洞材料甚巨，故在說明如何製備中孔洞材料之前，先對界面活性劑性質作簡介。界面活性劑是一種兩性分子(amphiphile)，其分子結構主要由親水性頭端基(hydrophilic head)和疏水性尾端基(hydrophobic tail)所組成。親水性的部分通常是一個具有極性或離子性的原子團所組成。另一方面，疏水性長鏈端多由一條或數條的碳氫長鏈或疏水性高分子所構成。

界面活性劑的種類繁多，我們可以依照親水性頭端的性質將其大略分為四類：(1)陽離子界面活性劑(cationic surfactant)，此類型在水中會解離形成界面活性劑陽離子。常見的陽離子界面活性劑有四級銨鹽界面活性劑，如溴化十六烷三甲基銨(C<sub>16</sub>TMAB)，分子式為  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 。(2)陰離子界面活性劑(anionic surfactants)，與陽離子恰好相反，常見的陰離子界面活性劑為十二烷基硫酸鈉(SDS)，其分子式為  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ ，為一般商用牙膏的主要成分。(3)兩性離子界面活性劑(zwitterionic surfactants)，此類型活性劑同時具有陽離子型與陰離子型活性劑的特色，常見的有十四烷胺基乙磺酸鈉，其分子式為  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}(\text{CH}_2\text{S})_3^-\text{Na}^+$ 。(4)非離子型界面活性劑(nonionic surfactants)，此類活性劑在水中並不解離，而是利用分子結構中所含的極性官能基，如-OH 羥基、-O-醚基、-NH-亞胺基等與溶劑形成作用力。此類界面活性劑常見的有聚乙氧基-聚丙氧基-聚乙氧基高分子，其分子式為  $\text{EO}_m\text{PO}_n\text{EO}_m$ 。而在本實驗中，所設計的參芴分子，即屬於第(4)種的界面活性劑，其以-OH 羥基作為結構中的極性官能基。

### 1.6.3 界面活性劑聚集體的結構

當界面活性劑分子溶於水時，若達到一特定濃度，即臨界微胞濃度 (CMC, critical micelle concentration) 時，親水端會朝外與水分子接觸，並將疏水端碳鏈部分包圍以減少水與此碳鏈的接觸面積。此種聚集體稱為微胞 (micelle)[24]。當濃度漸漸提高到超過臨界微胞濃度時，界面活性劑分子會先形成球狀微胞(見圖 1-13)，並隨著濃度增加使得微胞由球狀變為棍狀再轉成六角堆積排列的液晶相。

而界面活性劑的微胞行為相當複雜，在 1980 年 Mitchell 和 Ninham 等人以分子堆積模型建立了一套可以適切說明微胞形狀的理論[25]，他們的基本構想是假設組成微胞界面活性劑分子疏水部分所佔的堆積為  $v$ ，碳氫尾鏈長度為  $l$ ，頭端親水基之有效表面積為  $a_0$ ，且定義界面活性劑的有效堆積係數 (Surfactant Packing Parameter,  $P$ )； $P=v/a_0l$ ，再以微胞半徑和堆積幾何形狀，得到如表 1-2 與圖 1-13 的結果。

表 1-2 有效堆積係數(P)與堆積型態之間的關係

堆積係數(P 值)	微胞形狀
$< 1/3$	球狀(spherical micelle)
$1/3 < P < 1/2$	棍狀(Cylindrical micelle)
$1/2 < P < 1$	層狀(lamellar)
$P \sim 1$	層狀或囊胞狀(vesicle)
$P > 1$	反微胞(reverse micelle)

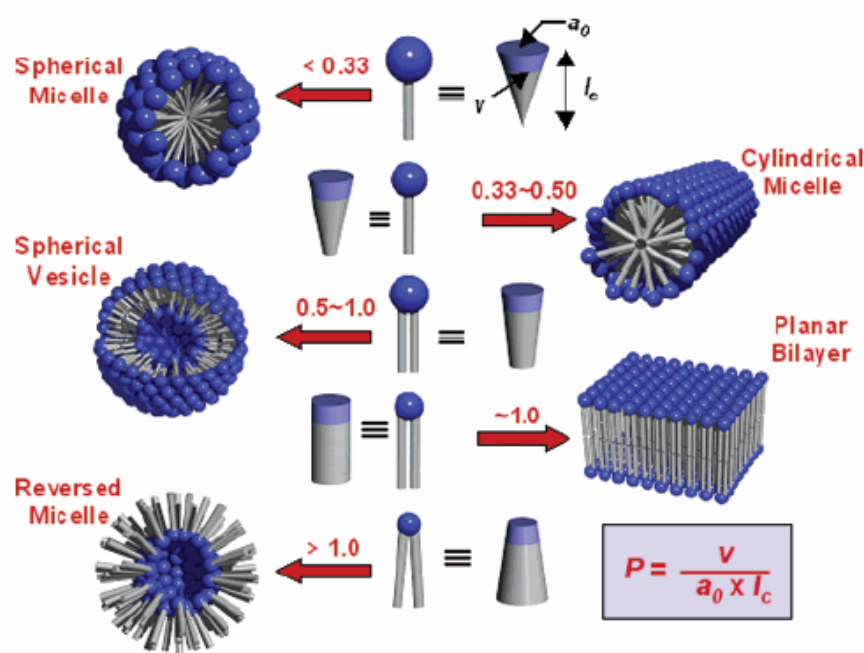


圖 1-13 各種不同的微胞形狀與有效堆積係數  $P$  之關係圖

由此模型可知，界面活性劑的尾端鏈長  $l$  和體積  $v$  僅與碳鏈的長度有關，因此這兩因素對微胞的行為可以大略數量化的公式算出來，如下列經驗式的關係：

$$v(\text{\AA}^3) = 27.4 + 26.9 n \quad l(\text{\AA}) = 1.5 + 1.265 n$$

$n$ ：單一疏水端分子中(hydrophobic chain)的碳原子數

由此公式可知具有較長碳氫鏈的界面活性劑易傾向形成較長且聚集數目較大的棍狀微胞或是層狀結構，而棍狀微胞溶液形成排列整齊的六角型堆積結構。

以 1.6.1 節所述的 MCM-41 為例，其生成機制最早由 Beck 等人所提出 [23]，如圖 1-13，其以四級銨鹽作為界面活性劑，在鹼性水溶液與矽酸鹽起始物進行反應。當到達臨界微胞濃度時，首先形成微胞，再集結成棍狀 (micellar rod)，隨著溶劑的揮發，界面活性劑進一步形成六角型排列的液晶

相(hexagonal array)，矽酸鹽在沿著此模型成長，而矽酸鹽與界面活性劑之間是以庫侖吸引力相互作用，最後經由鍛燒(calcination)可得到中孔洞的材料 MCM-41。

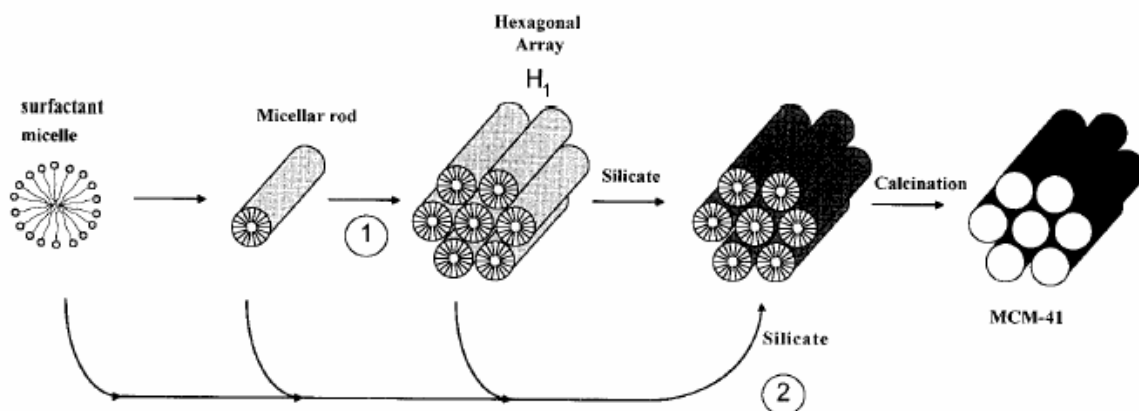


圖 1-14 Beck 等人所提出之 MCM-41 可能生成結構[23]

#### 1.6.4 中孔洞物質的製備

中孔洞氧化矽薄膜的製備分法，主要可分為水熱法(hydrothermal synthesis)及溶膠-凝膠法(sol-gel)。水熱法主要係利用雲母(mica)或石墨等基材，水平的置入反應溶液中，以生長出中孔洞氧化矽薄膜[26]。此生長機制主要是靠矽源-界面活性劑模版分子-基材三種物種之間的作用力，促使界面活性劑在基材上行自組裝作用，形成微胞而作為晶種，當此微胞於基版上不斷的繼續沈積將可形成所謂的中孔洞薄膜。此法在某些具有方向性的基材上所製備出的薄膜，其孔道排列會受基材影響而具有方向性。缺點是合成的過程十分耗時，且薄膜表面粗糙易碎，實用性不高。

第二種製備中孔洞氧化矽薄膜的方法為溶膠-凝膠法(sol-gel)，在 1846 年 Ebelman[27, 28]報導以四乙氧基矽烷(TEOS)，分子式為 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 經過酸催化後，再經縮合反應所產生的二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )，會以類似玻璃材質(glass-like material)的形式存在，這便是溶膠凝膠法的開始。溶膠凝膠法



簡單的來說便是矽氧化物或是金屬氧化物從溶液狀態(solution)經過水解、縮合、聚合(見圖 1-15)等反應後逐漸形成了膠體(gel)的狀態，凝固後成為具有多孔洞性，高表面積的網狀結構。而溶膠凝膠一詞取其兩個狀態的合併因此稱之為溶凝膠(sol-gel)。作為此法的前驅物可有多種化合物，如  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  等。

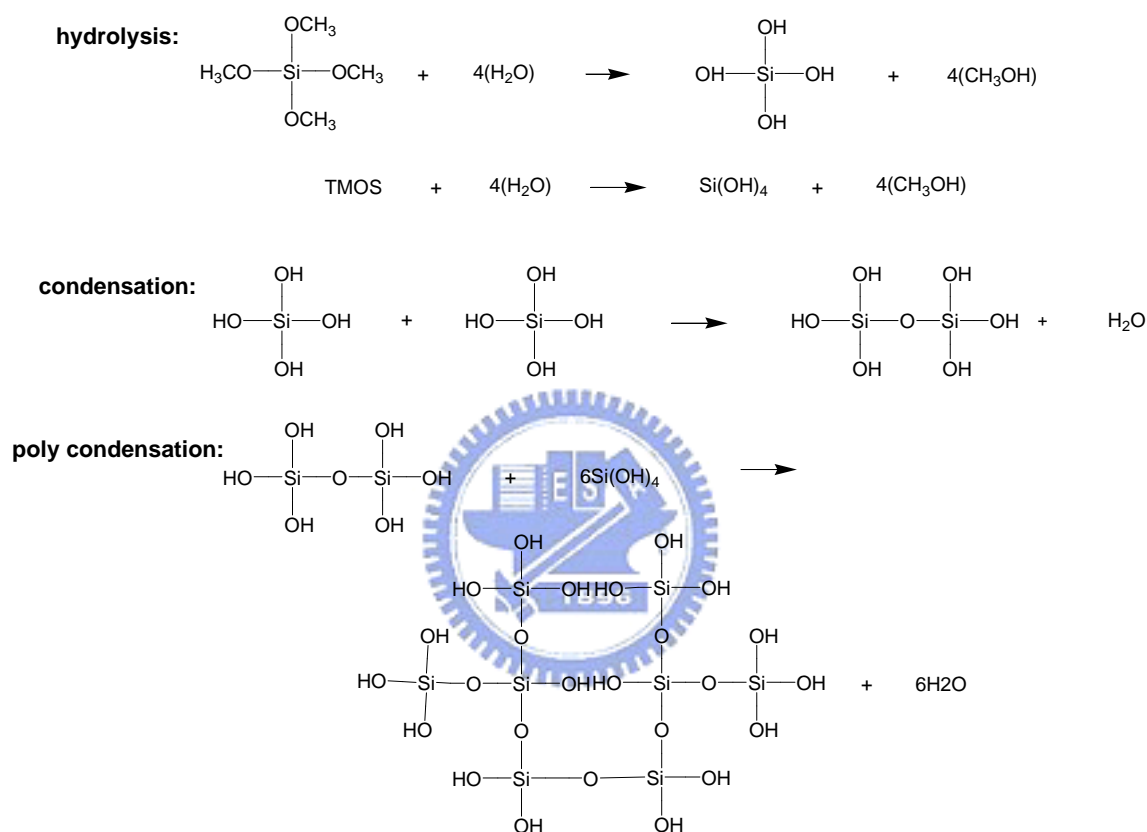


圖 1-15 以 TMOS， $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  為例說明溶膠凝膠法過程

而水解聚合的反應在酸鹼條件下會有不同的情況，在酸性條件下其矽酸鹽聚合的速度會與氫離子的濃度成正比，此時聚合物有高度纏繞之現象(見圖 1-16 (A))，鏈狀與分支的高分子互相交錯，故易形成纖維等絲狀結構。但在鹼性條件下催化時，聚合的速度與反應溶液的濃度較不顯著，原因在於此時所生成的為分散的塊狀團簇(見圖 1-16(B))，在此條件下則易形成粒子(球狀堆疊)。

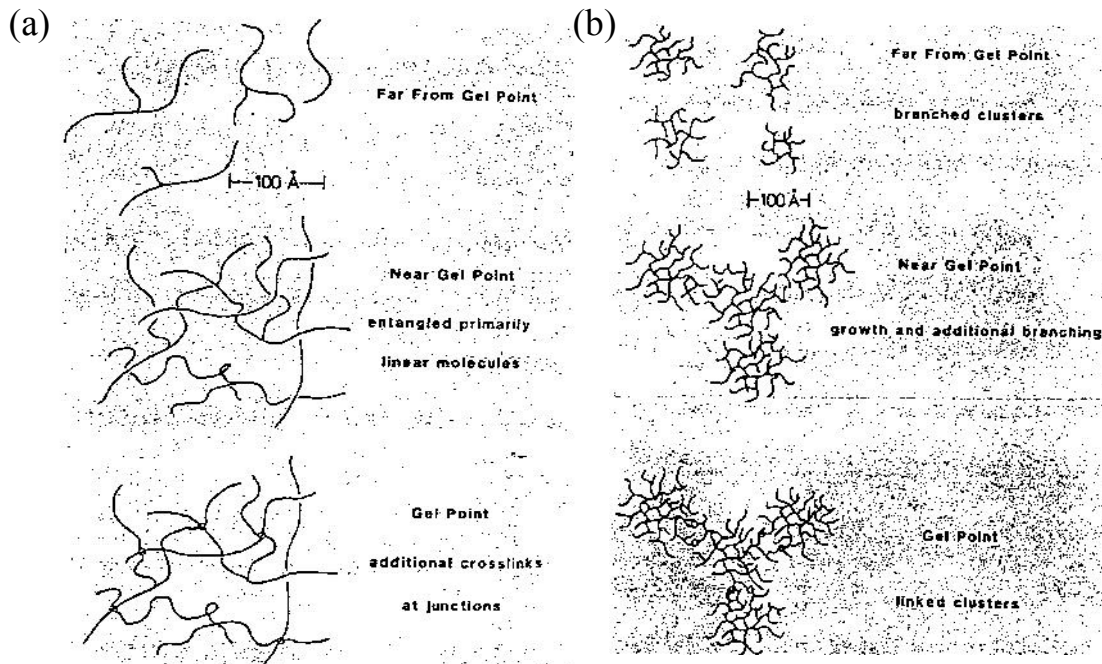


圖 1-16 (a) 酸性條件 (b) 鹼性條件進行溶膠-凝膠

在近二十年來的溶膠-凝膠法研究中，最有名的為 C. J. Brinker [23]、R. Ryoo [29]及 G. D. Stucky [30]等研究團隊。其主要的研究領域為透過酸性條件，使水溶液中的 TEOS 等矽源產生水解聚合反應，並加入各式各樣的模版分子以及溶劑(如乙醇)，等反應老化(aging)一段時間之後，再透過浸漬(dip coating)或旋轉塗佈等方式形成不同種類的中孔洞薄膜。在塗佈前，合成液中所含模版分子濃度遠小於臨界微胞濃度( $C_0 < cmc$ )，而溶液中的溶劑成分(如乙醇)相較於模版分子來說有較高的蒸氣壓，會在塗佈的過程中先揮發，隨後水氣會視塗佈環境的濕度而在薄膜內外擴散，平衡時可達到一固定的  $H_2O/SiO_2$  比值[31]，進而相對的增加了模版分子及矽源在整個溶液中的相對濃度。而在溶劑逐步的揮發的過程之中，由於模版分子(界面活性劑)濃度逐漸的上升，此時所誘導的自組裝現象將可成為氧化矽-界面活性劑微胞，再進一步的排列成液晶相(liquid crystal mesophases)，此過程稱之為溶劑揮發誘導自組裝現象(solvent evaporation-induced self assembly) [24]，並如圖 1-17 所示。大部分文獻上的酸性溶膠-凝膠製備法均將合成液的 pH 值控制在 2 左右，此乃因在此環境中，矽源的聚合反應最慢，而自組裝的現象愈可趨近規則狀的薄膜。



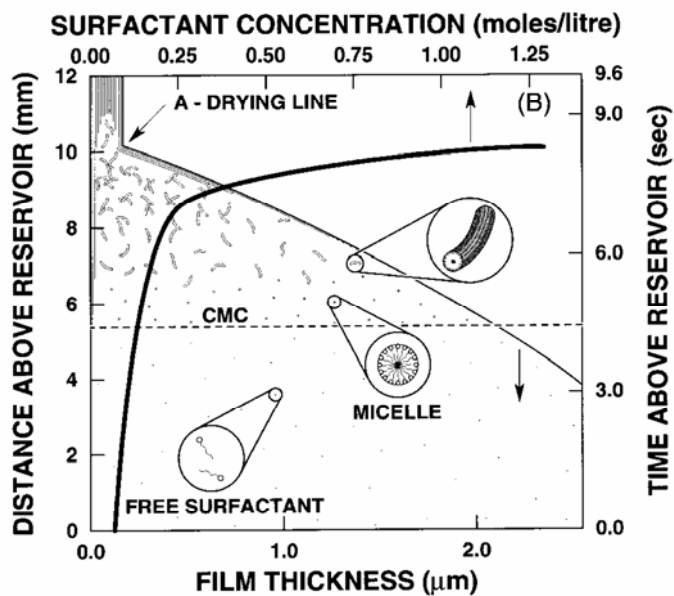


圖 1-17 溶劑揮發誘導自組裝現象示意圖

而 Brinker, C. J. 等人以二維空間的 X 光繞射儀，發現在溶劑揮發誘導自組裝反應時，溶液組成與薄膜最終所形成的形態之間有某種程度的關係 [32]。如圖 1-18 所示，不同的 CTAB/Si 莫耳比，在老化的時間變化下，其溶劑/水/CTAB 可能會沿著不同的軌跡而演變出不同的薄膜形態。

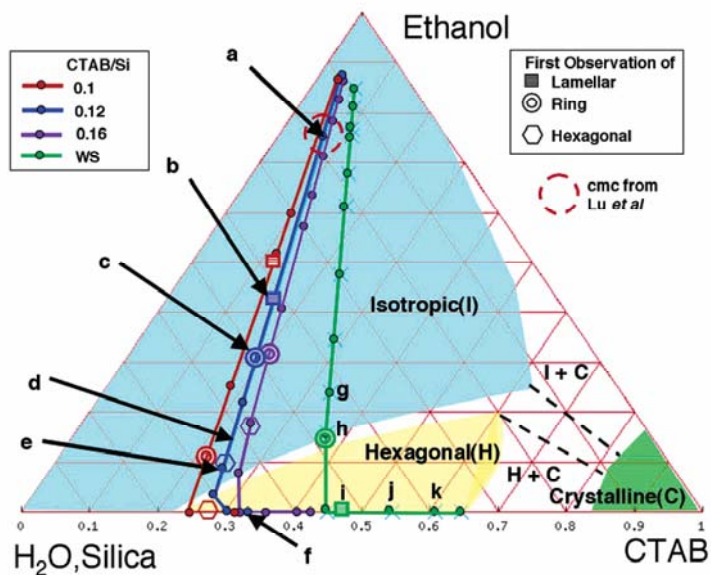


圖 1-18 不同的起始溶液配方，在相圖中將可能導致不同的薄膜形態

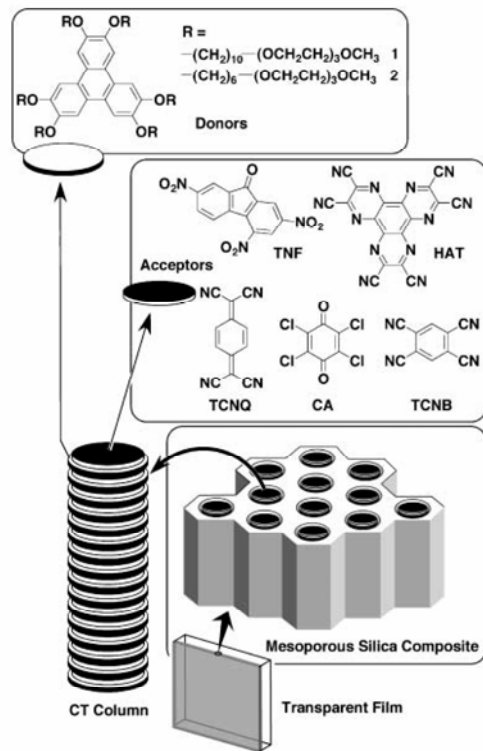
### 1.6.5 薄膜塗佈的方式 (Coating)

薄膜塗佈的方式可分成相當多種，包括了浸漬塗佈(dip-coating)，旋轉塗佈(spin-coating)，噴墨印刷(ink-jet printing)...等技術。本論文採用旋轉塗佈法，故針對此法簡單描述如下。基本上，旋轉塗佈成膜主要可根據 Bornside 等人的定義而分成四個步驟 [33]。1.將溶液沈積於基版上(deposition)、2.開始旋塗(spin-up)、3.塗佈層因旋轉而變的均勻(spin-off)、4.溶劑的揮發使得塗佈層變的更薄(evaporation)。薄膜的厚度無疑的與溶液的濃度以及溶劑揮發的情況有關。此處要強調的是，此法為目前最常用的薄膜製備法，所製成的薄膜亦同時具有光學透明及連續平整的特性，符合商業化及學術上製膜的要求。

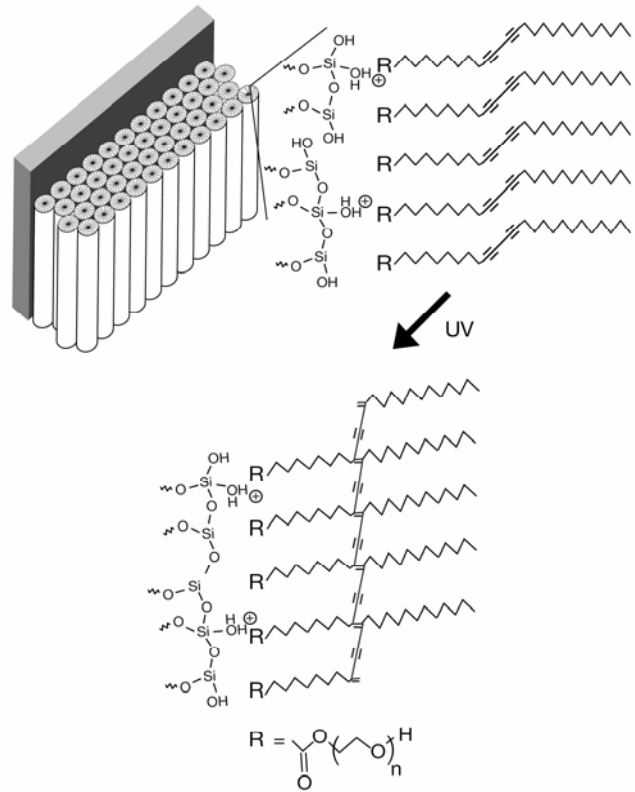
### 1.6.6 中孔洞氧化矽材料的應用

相較於有機薄膜來說，中孔洞氧化矽薄膜具有較佳的熱穩定性、機械強度以及抗氧化性，同時又具備可再生(即可重複使用)等優點，因此可廣泛的應用於氣體、液體乃至於超臨界流體的分離工業上。另外，其連續狀的多孔性結構更提供了此類材料應用在催化劑化學中的可行性。其它相關的領域如薄膜(membranes) [34]、感應器(sensors) [35]、波導(waveguides) [36]、雷射(lasers) [36, 37]、低介電常數絕緣體(low k insulators) [38]等均可見與中孔洞材料相關的的文獻相繼的被報導出來。其中比較特別的有 Okabe 團隊於 2002 年所發表的文獻[39]，其將電荷傳輸材料限制在一維空間管柱中孔洞材料，並造成規則狀的六方最密堆積，開啟了中孔洞材料應用在光導電材料的契機。研究中孔洞材料的大師級人物 Brinker. C. J. 於 2001 年首先利用具有雙乙炔的共軛中性界面活性劑，利用光照將參鍵聚合成共軛高分子，同時此共軛高分子被包覆在氧化矽烷所形成的規則性層狀結構中，此新穎的技術可應用於光圖案化(photo patterning)技術之中，並發表於 Nature 雜誌中[40]，相當的具有前瞻性。

(A)



(B)



(C)

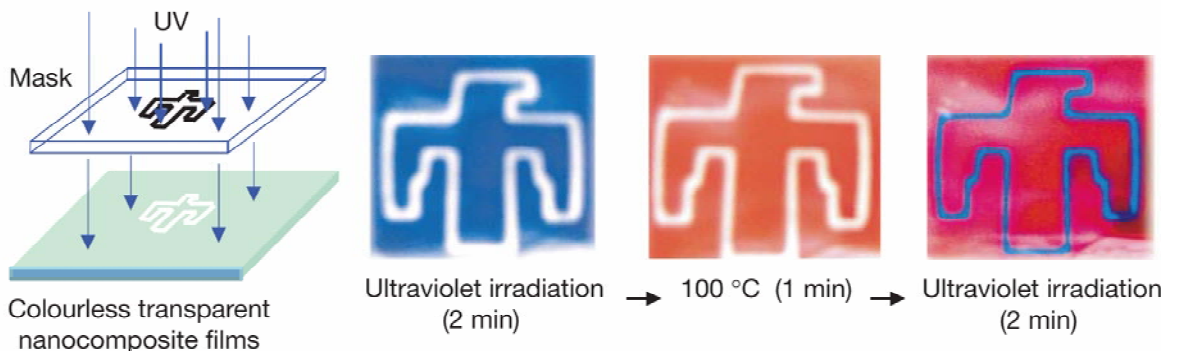


圖 1-19 (A) 管柱狀的中孔洞電荷傳輸材料，(B)規則性六角柱雙乙炔可聚合型材料聚合前後示意圖，(C)以紫外光行光聚圖案化示意圖

## 1.7 研究動機

本實驗室於2006年由布格立齊亭率先於 *Angew. Chem. Int. Ed.* 雜誌中發表了一新穎的藍光有機/無機混成薄膜 [41] (如圖 1-20 所示)，其係利用螢光小分子作為中性界面活性劑，在分子的設計上，採用長碳鏈的羥基作為親水端，共軛性苯環作為親油端，在酸性的環境之下，與矽源(TEOS)作用以形成六角柱規則狀的中孔洞薄膜，並將螢光分子限制在奈米孔洞之中。此舉可有效的抑制傳統有機薄膜最易發生的因堆疊所導致的螢光強度減弱效應，並提高螢光量子效率及絕對螢光強度。

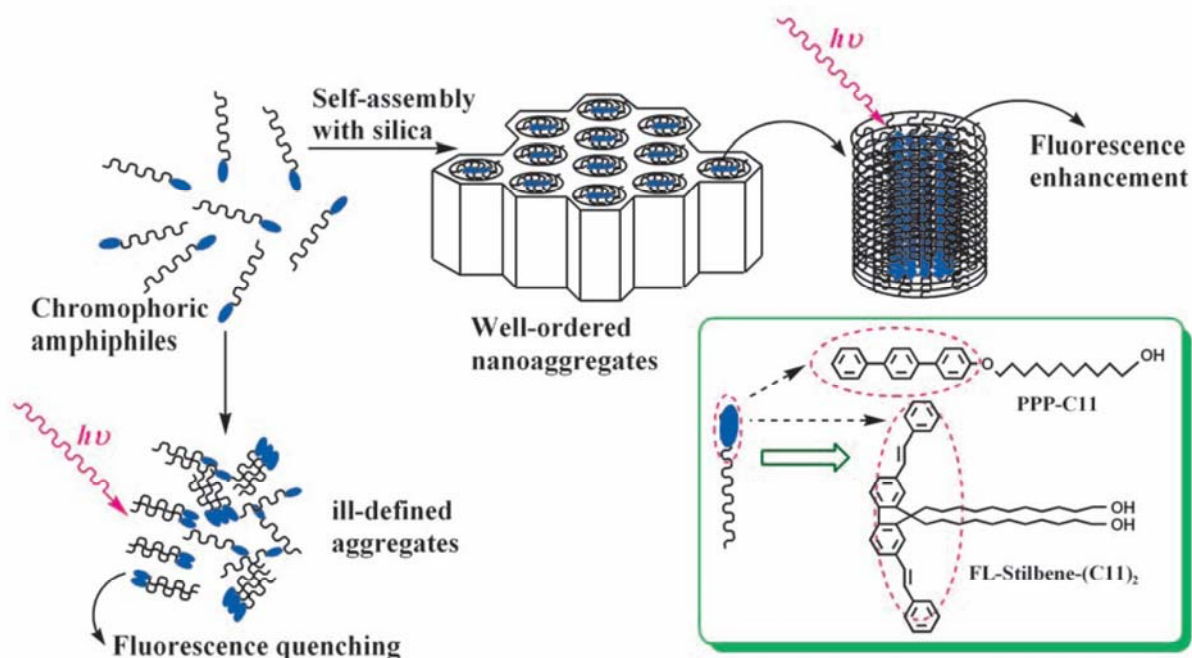


圖1-20 規則六角柱狀的螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及螢光分子化學結構 [41]

而在2007年，由楊衷核學長延伸此應用至發光材料上，並於 *J. Mater. Chem.* 上發表相關研究成果[42]，與2006發表不同處除了所選的螢光小分子界面活性劑不同外，並將其應用在小分子有機發光二極體上，並成功的製程元件，如圖 1-21。



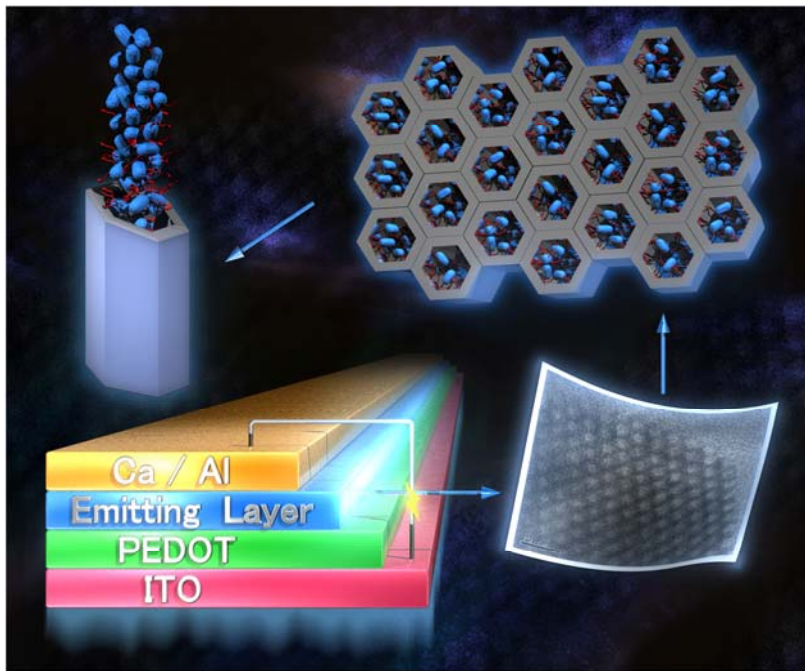


圖 1-21 規則六角柱狀螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及其於有機發光二極體元件示意圖[42]

本論文延續此概念，設計出兩個具有高率的藍色發光體，而螢光發光團的選擇仍為芴環分子系統，與之前不同處在於文獻中發表過由三個芴環所形成的三體分子，具有高螢光效率與高熱穩定性，且在載子遷移率方面有特殊的性質。因此在結構設計上，取其三個芴環，在九號位置上修飾出親水性的長碳鏈羥基，而發光團的共軛部分則作為親油部分，此兩性的界面活性劑(amphiphiles surfactant)將可以於酸性的環境下，與矽源(TEOS)行溶膠-凝膠(sol-gel)製程，並藉由溶劑揮發所誘導的自組裝現象(EISA)來形成規則狀的六角柱中孔洞。

而我們透過透過溶膠-凝膠製程將螢光發光團包覆在中孔洞的氧化矽薄膜之中，並應用於有機發光二極體時，其具有以下的特點，茲分析如下：

1. **簡單的有機合成步驟**：本實驗設計了兩種不同的藍色螢光發光體，並在其外圍接上多個十一個碳的長碳鏈的親水端，並以共軛發光團作為親油端。此中性的界面活性劑可透過溶膠-凝膠製程幫助發光分子成膜於玻璃基版上。無須先合成功能性的小分子或寡聚物，再透過聚合的方式變成高分子，使其適用於溶液製程。此系統在合成單體之後即可進行溶膠-凝膠製程，並透過旋轉塗佈方式製作元件。
2. **成膜性佳且利於製作多層元件**：當旋轉塗佈之後，溶劑揮發所導致的自組裝現象將可有效的將發光團限制在一個個的中孔洞矽材之中 [111]。另一方面，當溶劑揮發之後，膜變成凝膠(gel)，且將具有無法被溶劑溶解的特點，適用於再以旋轉塗佈法塗佈上可電子傳輸特性的材料，以進行多層元件的製備。
3. **最佳的藍色發光體**：在發光團的選擇中，本論文挑選了兩種螢光的藍光發光體，皆以芴環為主體，當螢光分子侷限在中孔洞的矽材中時，可以有效降低其堆疊所產生的螢光淬熄，提升其螢光效率。



## 第二章 實驗部份

### 2.1 試藥

本實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Alpha、ACROS、Lancaster、TCI 及聯工公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 TEDIA 公司。無水四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水二氯甲烷(dichloromethane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )則以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣下蒸出並立即使用。

### 2.2 儀器

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

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

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以四甲基矽烷(tetramethylsilane)作為  $\delta = 0.00$  ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰(quartet)，quintet 表示五重峰，m 表示多重峰(multiplet)。

#### 2.2.2 傅立業紅外光光譜儀 (FT-IR)

使用 Perkin Elmer Spectrum One 光譜儀。固體樣品與溴化鉀(KBr)粉末混合壓片；或者將樣品溶於溶劑中，滴到溴化鉀鹽片上，等溶劑揮發後即可掃描光譜。解析度：4 波數( $\text{cm}^{-1}$ )，範圍 400 ~ 4000 波數( $\text{cm}^{-1}$ )。

### 2.2.3 紫外線與可見光譜儀 ( UV-Vis Spectrophotometer )

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

### 2.2.4 螢光光譜儀 ( Luminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據即為光激發光(photoluminescence, PL)光譜。

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

係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將奈米複合材料塗佈於 Pt 上當作工作電極，以飽和甘汞電極(standard calomel electrode, SCE)當作參考電極(reference electrode)，鉑(Pt)當對應電極(counter electrode)，0.1 M 的  $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{acetonitrile}$  做為電解液，掃描速率為 50 mV/sec。

### 2.2.6 光譜掃描色度計 ( Spectroscan Colorimeter , PR-650 ) :

係使用 PR-650 型。將元件施以電壓驅動發光後，再以此光譜色度計量測發光強度與光色。

### 2.2.7 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy , TEM) :

係使用 JEOL 2000-EX 型電子顯微鏡，於 120.0 KV 的加速電壓，放大倍率為 100 K 下，觀察樣品以乙醇分散滴於銅靶上。



## 2.3 合成部分

螢光單體 ter-(9,9-diarylfluorene)及 ter-(9,9-dialkylfluorene)之合成流程圖分別見 Scheme 1 及 Scheme 2

### 單體 ter-(9,9-diarylfluorene)、ter-(9,9-dialkylfluorene)的合成

#### *2,7-Dibromo-9,9-bis(11-hydroxyundecylphenyl)fluorene (1)*

取 250 mL 單頸瓶置入 2,7-dibromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene (5.0 g, 9.84 mmol)、11-bromo-undecan-1-ol (5.44 g, 21.65 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.43 g, 39.35 mmol)、KI (0.33 g, 1.97 mmol)，並以 HPLC 級的 acetone (100 mL) 作為溶劑，加熱至 100 °C 並通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 1 為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃黏稠液體 7.1 g，產率 84 %。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 7.56 (dd, 1H), 7.46-7.44 (m, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.75 (d, 2H), 3.89 (t, 2H), 3.63 (t, 2H), 1.17 (quintet, 2H), 1.59-1.23 (m, 16H)。 <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 158.19, 153.71, 137.83, 136.23, 130.70, 129.23, 128.97, 121.76, 121.51, 114.30, 67.91, 63.07, 32.77, 29.54, 29.50, 29.47, 29.38, 29.33, 29.22, 26.02, 25.69

MS (Fab-MS) *m/z* : 848。

#### *2,7-Dibromo-9,9-bis{(11-[(tert-butyl)dimethylsilyloxy]undecyl)oxy phenyl}fluorene (2)*

取 100 mL 單頸瓶置入化合物 (1) (2.35 g, 2.77 mmol)、*tert*-butylchlorodimethylsilane (1.17 g, 7.75 mmol)、imidazole (1.13 g, 11.08 mmol)，並以無水乾燥的 THF (50mL) 作為溶劑，在室溫下通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 10 為沖提液做管柱層析，純化得一白色黏稠液體 2.59 g，產率 87 %。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.54 (dd, 1H), 7.53 - 7.42 (m, 2H), 7.03 (d, 2H), 6.75 (d, 2H), 3.88 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 1.72 (quintet, 2H), 1.49-1.26 (m, 16H), 0.88 (s, 9H), 0.04 (s, 6H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 158.21, 153.74, 137.83, 136.23, 130.70, 129.25, 128.96, 121.77, 121.49, 114.31, 67.91, 64.34, 63.32, 31.58, 29.53, 29.51, 29.41, 29.67, 29.25, 26.04, 25.98, 25.77, 18.36.

MS (Fab-MS)  $m/z$  : 1077。

***2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{(11-[(tert-butyl)dimethylsilyloxy]undecyl)oxyphenyl}fluorene (3)***

取 250 mL 雙頸瓶置入化合物 (2) (2.69 g, 2.50 mmol)，抽真空中烤瓶乾燥後，抽取無水乾燥的 THF，以針筒打入反應瓶中，在  $-78^\circ\text{C}$  下先攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M 正丁基鋰(*n*-butyllithium) (4.0 mL, 6.25 mmol)，在  $-78^\circ\text{C}$  的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，此時可見澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.50 mL, 7.50 mmol)，在  $-78^\circ\text{C}$  的環境下緩慢滴入反應瓶中，靜置緩慢回至室溫反應。待反應完成，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，可得到白色固體，最後用正己烷做兩次再結晶，可得到白色結晶 1.50 g，產率 50%，熔點： $285^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.76-7.74 (m, 3H), 7.09 (d, 2H), 6.70 (d, 2H), 3.85 (t, 2H), 3.56 (t, 2H), 1.70 (quintet, 2H), 1.49-1.24 (m, 28H), 0.85 (s, 9H), 0.01 (s, 6H)。 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 157.69, 151.84, 142.59, 137.60, 134.03, 132.19, 129.39, 119.75, 113.94, 83.67, 67.83, 64.13, 63.33, 32.86, 29.60, 29.52, 29.41, 29.30, 26.04, 25.97, 25.77, 24.87, 18.36。

MS (Fab-MS)  $m/z$  : 1172。

### **2-Bromo-9,9-di(11-hydroxyundecylphenyl)fluorene (4)**

取一 250 mL 單頸瓶置入 2-bromo-9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene (2 g, 4.66 mmol)、11-bromo-1-undecanol (2.9 g, 10.25 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.57 g, 18.64 mmol)、KI (0.15 g, 0.93 mmol)，並以 HPLC 級的 acetone (100 mL) 作為溶劑，加熱至 100 °C 並通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 1 為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃黏稠液體 2.85 g，產率 81 %。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 7.68 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.46 (t, 2H), 7.44-7.26 (m, 2H), 7.03 (d, 4H), 6.72 (d, 4H), 3.86 (t, 4H), 3.60 (t, 4H), 1.68 (quintet, 4H), 1.55-1.51 (m, 8H), 1.39-1.21 (m, 32H)。<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 173.37, 158.01, 153.96, 151.70, 138.97, 138.78, 137.04, 130.47, 129.22, 129.03, 128.05, 127.43, 126.02, 121.43, 121.27, 120.13, 114.15, 67.88, 54.26, 63.05, 51.58, 33.03, 32.77, 29.53, 29.49, 29.46, 29.37, 29.33, 29.24, 26.02, 25.69, 20.07。

MS (Fab-MS) *m/z* : 771。



ter-(9,9-diarylfluorene)

取一 50 mL 雙頸瓶，置入化合物 (3) (1.40 g, 1.16 mmol)、(4) (1.93 g, 2.56 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.28 g, 9.28 mmol)，並以 dimethoxyethane : ethanol = 3 : 1 (v : v), 30mL 做為溶劑，在 90°C 下加熱除氧一小時後，降下油鍋，迅速加入催化劑 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.14 g, 0.12 mmol)，反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 4 : 1 為沖提液做管柱層析，純化得一深黃黏稠液體 1.35 g，產率 56 %。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 7.72 (d, 3H), 7.47 (t, 4H), 7.36- 7.29 (m, 3H), 7.10 (d, 6H), 6.72 (d, 6H), 3.85 (t, 6H), 3.59 (t, 6H), 1.68 (quintet, 6H), 1.60-1.52 (m, 18H), 1.50-1.25 (m, 30H)。<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 151.86, 140.76, 139.89, 139.59, 137.85, 129.22, 127.61, 127.21, 126.42, 125.98, 124.55, 120.05, 114.02, 67.82, 63.38, 63.06, 32.83, 32.75, 29.67, 29.49, 29.33,

29.67, 29.49, 29.33, 29.25, 26.01, 25.97, 25.75, 25.68。

MS (MALDI-MS)  $m/z$  : 2069。

### **(11-Bromoundecyloxy)(tert-butyl)dimethylsilane(5)**

取一 250 mL 單頸瓶，置入 11-bromoundecan-1-ol (2.0 g, 7.96 mmol)、*tert*-butylchlorodimethylsilane (1.80 g, 12.00 mmol)、imidazole (1.63 g, 23.88 mmol)，並以無水乾燥的 THF (50 mL) 作為溶劑，在室溫下通氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用  $MgSO_4$  乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1：10 為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃色液體 2.90 g，產率 99%。

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm) : 3.51 (t, 2H), 2.31 (t, 2H), 1.76 (quintet, 2H), 1.44-1.28 (m, 16H), 0.78 (s, 9H), -0.03 (s, 6H)。 $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ) : 63.19, 33.80, 32.78, 32.76, 29.50, 29.39, 29.33, 28.92, 28.68, 28.09, 26.18, 25.89, 25.70, 25.59, 18.26, 17.89, -3.61, -5.34。

MS (EI-MS)  $m/z$  : 365。



### **2,7-Dibromo-9,9-bis{(11-[(tert-butyl)dimethylsilyloxy]undecyl)}fluorene (6)**

取一 250 mL 雙頸瓶，置入 2,7-dibromofluorene (1.22 g, 3.79 mmol)，1M *t*-BuOK in THF (9.5 mL, 9.48 mmol)，以無水 THF 為溶劑，加熱迴流一小時後，以加液漏斗緩慢滴入化合物 (5) (3.05 g, 8.35 mmol)，在室溫下通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用  $MgSO_4$  乾燥後濃縮，再以純正己烷為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃色黏稠液體 2.04 g，產率 60%。

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.61(d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.48 (s, 1H), 3.55 (t, 2H), 1.91 (quintet, 2H), 1.61-1.09 (m, 18H), 0.84 (s, 9H), 0.00 (s, 6H)。

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ) : 152.92, 150.26, 140.11, 140.00, 129.85, 127.43, 126.89, 126.09, 122.84, 120.98, 120.93, 119.71, 63.23, 55.34, 40.25, 32.96, 29.94, 29.55, 29.50, 29.48, 29.40, 29.21, 28.93, 25.99, 25.77, 23.65, 18.36,

-5.25。

MS (Fab-MS)  $m/z$  : 879。

**2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{(11-[(*tert*-butyl)dimethylsilyloxy]undecyl)}fluorene (7)**

取 250 mL 雙頸瓶置入化合物 (6) (2.04 g, 2.29 mmol)，抽真空中烤瓶乾燥後，抽取無水乾燥的 THF，以針筒打入反應瓶中，在  $-78^{\circ}\text{C}$  下先攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M 正丁基鋰(*n*-butyllithium) (3.60 mL, 5.72 mmol)，在  $-78^{\circ}\text{C}$  的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，此時可見澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.40 mL, 6.86 mmol)，在  $-78^{\circ}\text{C}$  的環境下緩慢滴入反應瓶中，靜置緩慢回至室溫反應。待反應完成，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用無水  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1：10 為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃黏稠液體 2.01 g, 89%。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.79 (d, 1H), 7.71-7.68 (m, 2H), 3.54 (t, 2H), 2.02 (quintet, 2H), 1.41 (s, 12H), 1.36-0.89 (m, 18H), 0.84 (s, 9H), 0.03 (s, 6H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 150.86, 144.30, 134.04, 129.30, 119.77, 84.11, 63.76, 55.56, 40.52, 33.28, 31.34, 30.41, 29.99, 29.92, 29.83, 29.67, 26.38, 26.17, 25.33, 24.07, 18.77, 1.42, -4.85。

MS (Fab-MS)  $m/z$  : 973。

**2-Bromo-9,9-bis{(11-[(*tert*-butyl)dimethylsilyloxy]undecyl)}fluorene (8)**

取一 250 mL 雙頸瓶，置入 2-bromofluorene (2.01 g, 8.21 mmol)，1M *t*-BuOK in THF (20.0 mL, 20 mmol)，以無水 THF 為溶劑，加熱迴流一小時後，以加液漏斗緩慢滴入化合物 (5) (7.5 g, 20 mmol)，在室溫下通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，再以純正己烷為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃色黏稠液體 5.36 g，產率 89%。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.62 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.43 (t, 2H), 7.30-7.24 (m, 3H), 3.55 (t, 4H), 1.92 (quintet, 4H), 1.45-0.59 (m, 36H), 0.87 (s, 18H), 0.01 (s, 12H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 153.34, 150.65, 140.55, 140.44, 130.33, 127.89, 127.35, 126.53, 121.42, 120.16, 63.70, 55.76, 40.72, 33.33, 30.40, 30.02, 29.67, 26.45, 26.24, 24.10, 18.78, -4.78。

MS (Fab-MS)  $m/z$  : 800。

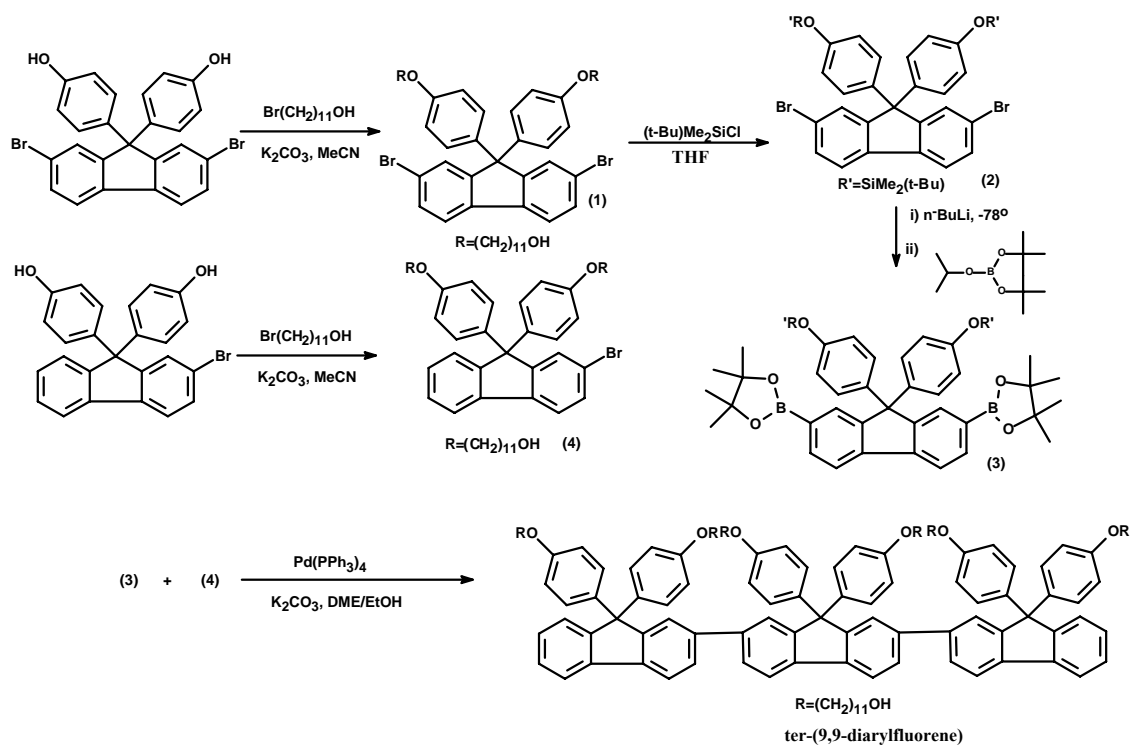
ter-(9,9-dialkylfluorene)

取一 50 mL 雙頸瓶，置入化合物 (7) (2.26 g, 2.29 mmol)、(8) (1.84 g, 5.04 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.53 g, 18.32 mmol)，並以 dimethoxyethane : ethanol = 3 : 1 (v : v), 32 mL 做為溶劑，在  $90^\circ\text{C}$  下加熱除氧一小時後，降下油鍋，迅速加入催化劑  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.26 g, 0.22 mmol)，反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 2 : 1 為沖提液做管柱層析，純化得一深黃黏稠液體 2.94 g，產率 60%。

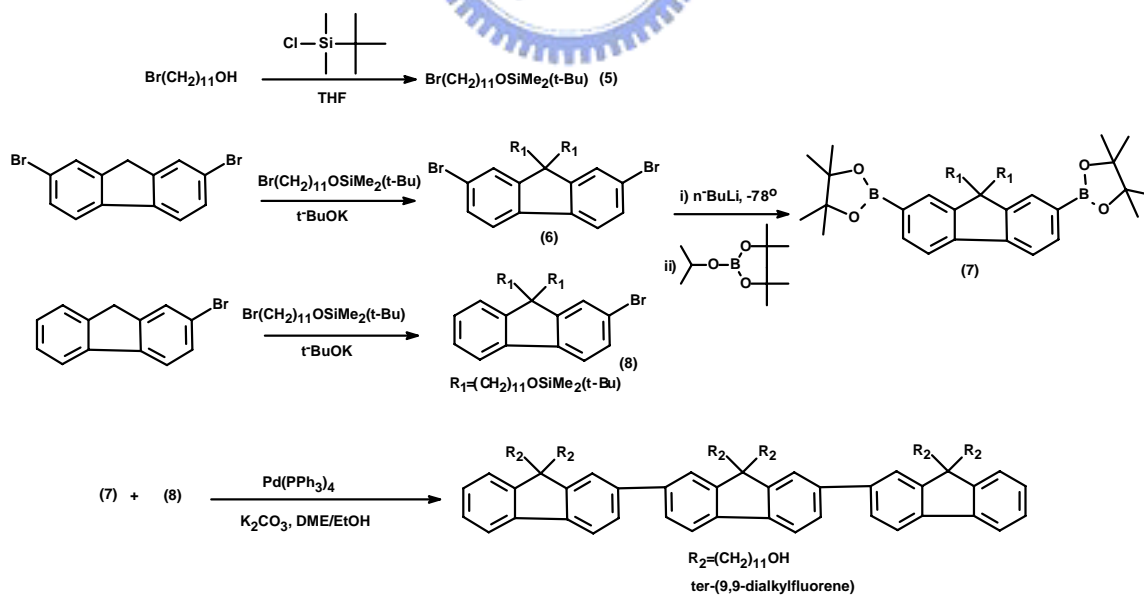
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 7.81-7.62 (m, 7H), 7.36-7.29 (m, 3H), 3.55 (t, 6H), 2.02-1.96 (m, 10H), 1.53-1.43 (m, 6H), 1.27-1.06 (m, 38H), 0.86-0.70 (m, 6H)。 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 152.94, 139.46, 130.54, 126.55, 121.85, 121.52, 63.74, 56.07, 40.55, 33.27, 29.90, 29.88, 26.39, 26.17, 24.02, 18.78。

MS (Fab-MS)  $m/z$  : 1516。





Scheme 1. 發光單體 ter-(9,9-diarylfuorene)的合成途徑



Scheme 2. 發光單體 ter-(9,9-dialkyfluorene)的合成途徑

## 2.4 溶膠-凝膠(sol-gel)製程

此實驗的合成配方為參考 Brinker, C. J. 等人在 2003 年於 *J. Am. Chem. Soc.* 所發表的論文[43]，以中性的界面活性劑做為有機模版，在酸性的環境中合成出具有高度規則性的奈米複合中孔洞矽材。實驗步驟如下(以 ter-(9,9-arylfuorene) 為例)：

首先製備一恆溫 60°C 水浴，依照當量比 1 TEOS : 30 THF : 5 H<sub>2</sub>O : 0.1 HCl : 0.5 ter-(9,9-arylfuorene) 調配好每一反應物的計量，首先以 2 mL THF 溶解 0.3 g ter-(9,9-arylfuorene)，並加入預先以去離子水配好的 2N HCl，最後滴入矽源 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 0.06 g)，此時可見溶液略呈現混濁狀態，攪拌 2-5 小時即可結束反應。最後將所得溶液以旋轉塗佈的方式，成膜於石英或玻璃基版上，再進行光學及元件測試。當旋轉塗佈成膜之後，由於溶劑會逐漸的揮發並導致所謂的溶劑揮發誘導自組裝現象，有機模版與矽源之間將可形成分子間作用力而變成規則狀的六角柱堆積。

TEM 試片則是將上述玻璃基版上的膜小心的刮下，先以每分鐘 10°C 上升到 180°C 後，維持 30 分鐘，再以每分鐘 20°C 上升到 550°C 加熱鍛燒 3 小時。所得鍛燒固體分散於乙醇溶液中，置於銅鈹上觀測。小角度 X-ray 分析則是先將上述合成液稀釋十倍，以 1000 r.p.m. 轉速成膜，待十分鐘後溶劑揮發殆盡時，再旋轉塗佈一次成膜於其上，重複此動作五次，抽真空之後即可測量。



## 第三章 結果與討論

### 3.1 藍光螢光體之合成

藍色螢光單體 *ter*-(9,9-diarylfluorene)與 *ter*-(9,9-dialkylfluorene) 均屬於芴(fluorene)系列的衍生物，在合成方面大致相同，皆是以一 2,7 位置對稱的芴做為中心核，進行硼酯化後，與單邊 2 號位置具有溴取代基的芴透過鈴木偶合法(Suzuki coupling, [44])將芴環化合物相互連接，以構成具有三個芴環的藍光發光體。

略有差異的地方在於接上十一個碳之長碳鏈部分，在 Scheme 1 中，是以醚化的方式在 2,7-dibromo-9,9-di-(4-hydroxyphenyl)fluorene 接上具有十一個碳的長碳鏈以形成 2,7-dibromo-9,9-di(11-hydroxy undecylphenyl)fluorene (1)，續以 *tert*-butylchlorodimethylsilane 對長碳鏈末端的羥基進行保護(2)，防止接下來硼酯化的失敗；另外再取只具單邊溴的芴分子進行上述步驟接上十一個碳的長碳鏈(4)。而在 Scheme 2 中，已先將長碳鏈末端羥基保護好(6)，在強鹼條件下，拔去 2,7-dibromofluorene 芴環九號位置的酸性氫，並將長碳鏈接上，接續硼酯化；另外也用相同條件合成出具單邊溴的芴分子衍生物。

在分子結構的設計上，中間核外圍所修飾出的十一個碳的長碳鏈羥基主要為親水性，而主鏈發光團的共軛部分則作為親油部分，此兩性的界面活性劑(amphiphilic surfactant)將可以於酸性的環境下，與矽源(TEOS)行溶膠-凝膠(sol-gel)製程，並將少量的發光體包覆在中孔洞矽材之中，以達到本研究中欲連接有機發光材料與無機矽材，並組成奈米複合材料的目的是。

## 3.2 藍光螢光體性質分析

以下將分別針對此二螢光系統，就型態、電化學、光學特性以及發光元件做系統化的分析。

### 3.2.1 X 光繞射圖譜 (XRD, X-ray diffraction)

以 X 光繞射儀分析所得的奈米複合材料，如圖 3-1，可見對於 ter-(9,9-diarylfluorene) 及 ter-(9,9-dialkylfluorene) 來說，其  $2\theta$  角分別位於  $1.26^\circ$  及  $1.46^\circ$  的位置，這兩個繞射峰所對應的 d-spacing 分別為 70.0 及 59.8 Å。從 X 光繞射光譜可得知由溶膠-凝膠製程，經溶劑揮發作用後所得到的奈米複合材料具有連續規則狀的排列，此論點亦可由穿透式電子顯微鏡 (TEM) 圖加以驗證。

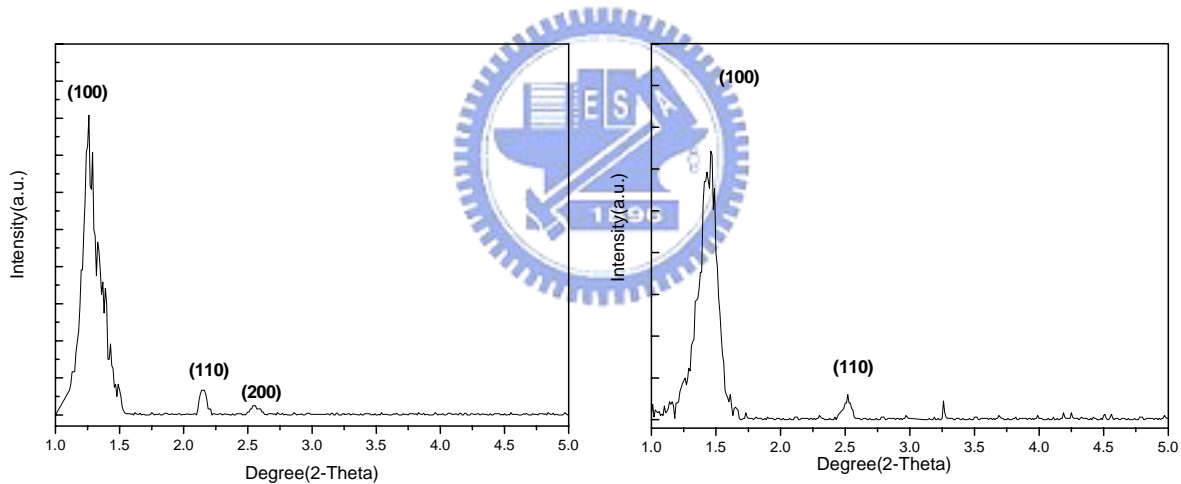


圖 3-1 ter-(9,9-diarylfluorene) 及 ter-(9,9-dialkylfluorene) 的 X 光繞射光譜圖

### 3.2.2 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

圖 3-2 為利用穿透式電子顯微鏡觀察奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene) 及 ter-(9,9-dialkylfluorene) 的樣貌圖。由圖形可發現，兩螢光體與矽源 (TEOS) 行溶膠-凝膠 (sol-gel) 作用後，可觀察到兩種型態，一為沿著 [1,1,0] 方向所拍攝出來的顯微鏡圖，呈現出相當規則狀的六角中孔洞排列 (hexagonal-like)，如圖 3-2-(b)，孔洞中心與中心之間的距離約為 7 nm。若

沿著 $[1,0,0]$ 方向所拍攝出來的顯微鏡圖，表現出規則條狀的排列(well-defined striped patterns)，如圖 3-2-(a)(c)(d)，其間距約為 5-6 nm。而此二結果與 3.2.1 中 X 射線繞射所得的結果亦相當一致。

圖 3-3 及 3-4 分別表示奈米複合材 ter-(9,9-diarylfluorene) 及 ter-(9,9-dialkylfluorene) 的 EDX 電子圖，從圖中亦可明顯的分辨出奈米複合材料含有矽、碳及氧等原子。

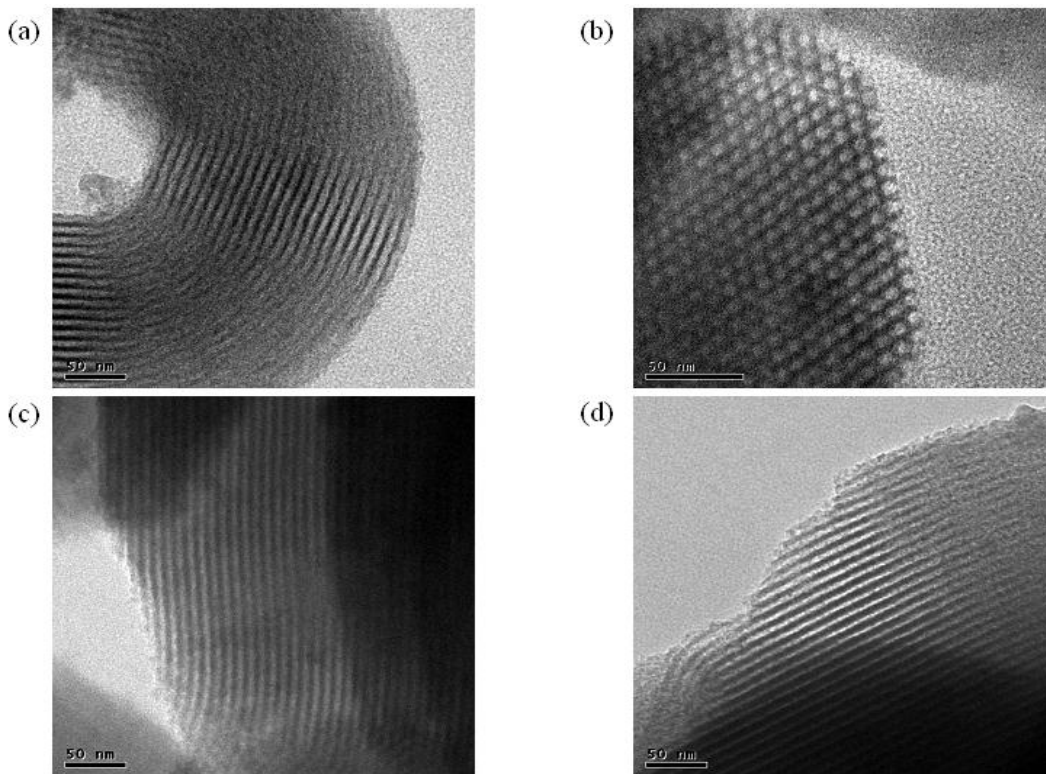


圖 3-2 TEM 電子顯微鏡圖。(a)、(b)表示 ter-(9,9-diarylfluorene)，(c)、(d) 表示 ter-(9,9-dialkylfluorene)。

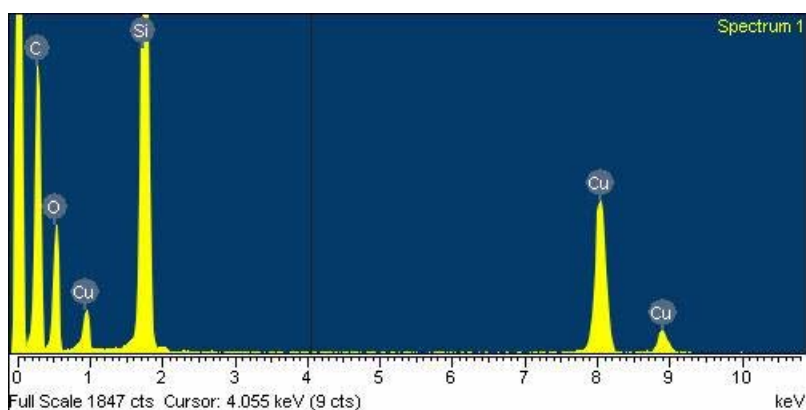


圖 3-3 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfuorene)的 EDX 圖

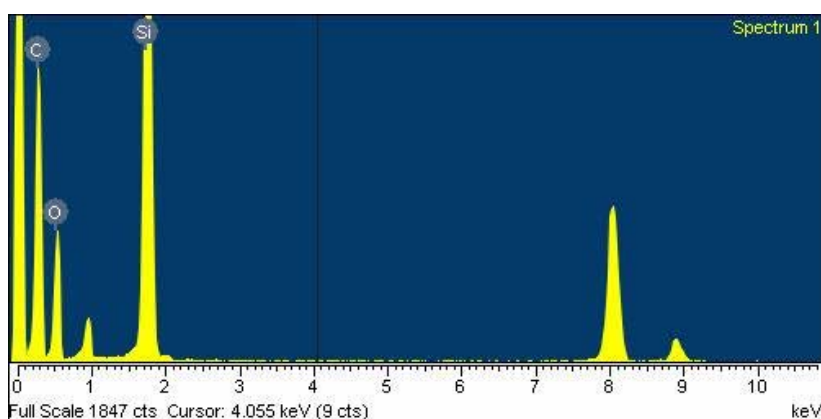


圖 3-4 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfuorene)的 EDX 圖

### 3.2.3 電化學性質，循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

奈米複合材料的電化學特性係利用循環伏安計量(CV)進行分析。實驗時以濃度 0.1M 之  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  的 acetonitrile 溶液作為電解液， $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium ( $\text{Fe}/\text{Fe}^+$ ) 為內參考電位，白金絲為導電電極。分別將奈米複合材料塗覆在鉑電極上進行量測，量測時以 50 mV/sec 的速率掃描並記錄氧化還原曲線。

對於發光材料之電子游離能(Ionization potential, IP)與電子親和力(Electronic affinity, EA)數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料 IP、EA 及能隙



(Energy gap,  $E_g$ )的標準表示法如下：

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

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

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

其中常數 4.4 為 ferrocene 相對於真空的能量數值

由於還原曲線並不明顯，無法直接得到 EA 值，故在能隙的取得一般藉由薄膜態的 UV-visible 光譜中最長波長吸收峰的波長( $\lambda_{\text{onset}}$ )來間接的計算：

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

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

依據上述方法，將 ter-(9,9-diarylfluorene)、ter-(9,9-dialkylfluorene) 透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位 ( $E_{\text{ox,onset}}$ )、還原電位 ( $E_{\text{red,onset}}$ )、能階差 (Energy gap,  $E_g$ )、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據並列於表 3-1，而個別 CV 圖則附於圖 3-6、3-7。

表 3-1 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)、ter-(9,9-dialkylfluorene) 電化學性質

Sample	Optical band gap (eV)	$E_{\text{ox}}$ (V)	$E_{\text{red}}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
ter-(9,9-diarylfluorene)	3.07	1.20	-1.87	-5.60	-2.53
ter-(9,9-dialkylfluorene)	3.03	1.15	-1.88	-5.55	-2.52

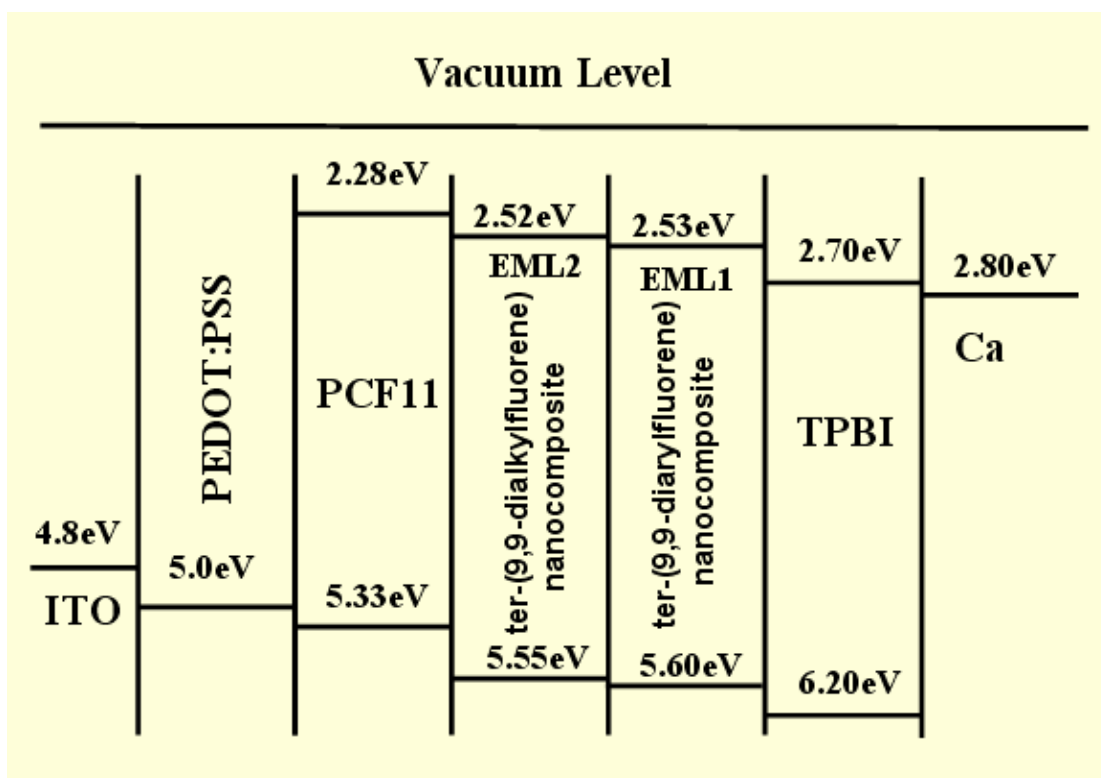


圖 3-5 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)與 ter-(9,9-dialkylfluorene)的能帶關係圖

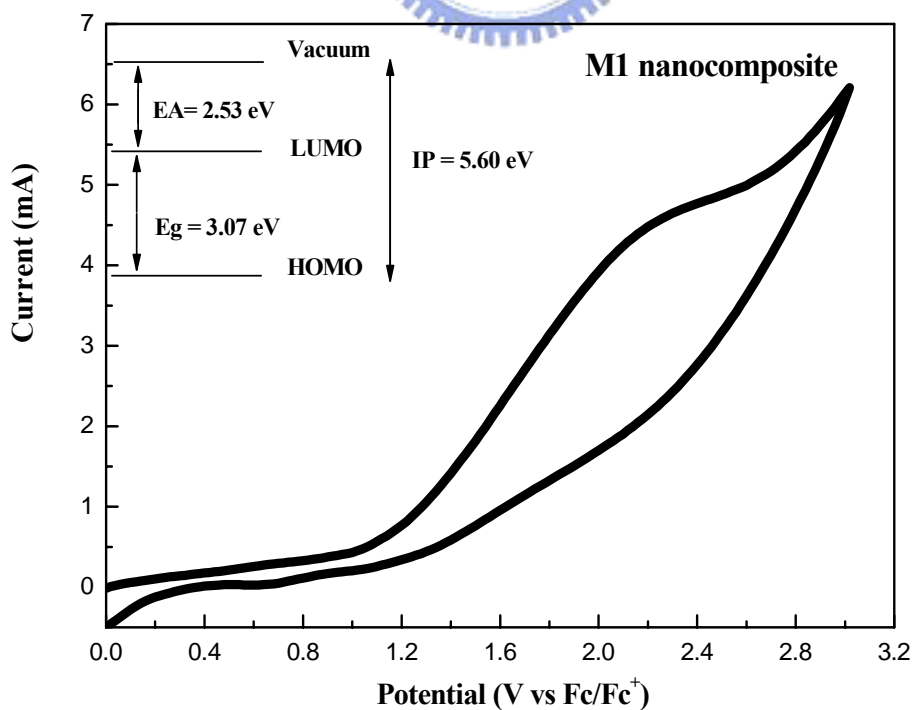


圖 3-6 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)的循環伏安計量圖

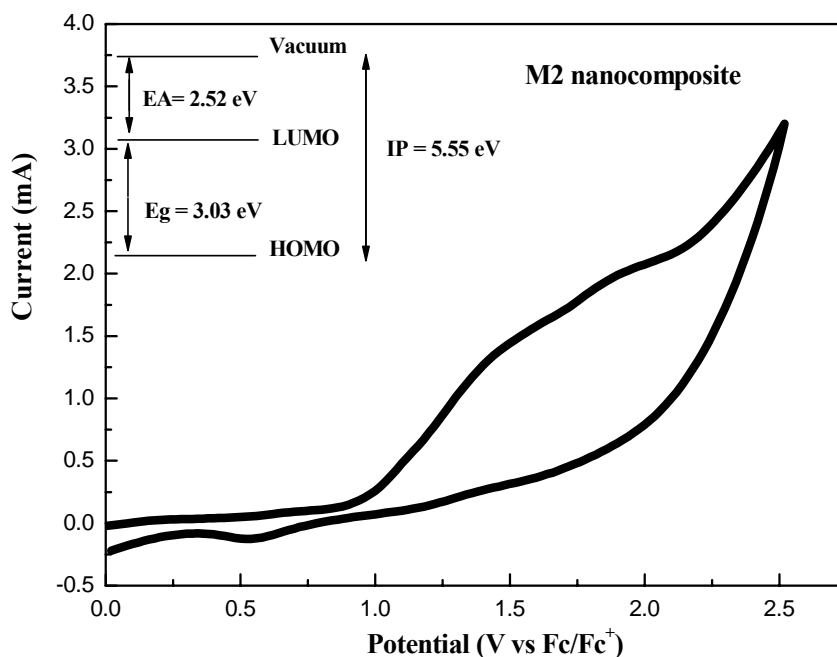


圖 3-7 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)的循環伏安計量圖

### 3.2.4 光學性質，紫外可見光譜與螢光光譜分析

#### 溶液及薄膜態的 UV/PL 光譜

螢光分子的放射與其 HOMO、LUMO 之間的能階差有相當大的關係，而決定此兩能階高低的因素在於  $\pi$  電子於發光分子骨幹中未定域化的程度。當發光材料吸收一適當的能量之後，其螢光的放射峰主要源自於激發態的電子從高能階的軌域輻射緩解至一較低的振動能階，而振動能階通常有相當多種組態，這些高低不同的能階差偶合之後便造成了下述的 UV 吸收及 PL 放射光譜。本研究所合成的藍光發光體 ter-(9,9-diarylfluorene)、ter-(9,9-dialkylfluorene)，均為具有高螢光效率的藍光分子，其詳細的 UV-Vis 吸收，與 PL 放射最大位置如表 3-2 所示。薄膜態的光譜皆是以 THF 為溶劑，以 0.5% (w/v) 為濃度，1500 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨石英玻璃上，而溶液態吸收放射亦以 THF 做溶劑，個別的光譜圖則列於圖 3-8 ~ 3-13。

對於發光分子來說，在薄膜態時由於分子間作用力增加，導致一介穩態 (metastable state) 的產生，進而使得激子會從原本的激發態先經由非輻射緩解至介穩態，再回到基態而放光，通常稱之為螢光淬熄現象 (fluorescence quenching)。而這種分子之間作用力的增強，通常會由於激子之間的躍遷而伴隨著能量的消耗，最明顯可觀察到的現象就是 PL 放射強度的大幅減弱、光色的紅位移以及絕對量子效率 (quantum yield,  $\Phi$ ) 的降低。顯然此問題是欲將發光分子有效應用在光電顯示器薄膜中最需要克服的課題。

本實驗將螢光分子 ter-(9,9-diarylfluorene) 與 ter-(9,9-dialkylfluorene) 包覆於中孔洞的矽材中，可發現在溶液態時，其 UV 吸收以及 PL 放射圖譜幾乎都與原本螢光分子 ter-(9,9-diarylfluorene) 相同 (見表 3-2)，顯示在溶液態時，不論有沒有形成奈米複合材料，螢光分子都可以均勻的分散在 THF 溶液之中，此時溶質分子之間的作用力相當微弱，不足以造成紅位移現象，所表現出來的 UV 吸收及 PL 放射均為其螢光分子原有的特徵峰。

然而由於薄膜態分子間作用力增加，在薄膜態所測得之光譜便會觀察到紅位移的現象。再則此兩螢光分子在結構設計上，ter-(9,9-diarylfluorene) 在芴環九號位置加上了苯環，其在空間立體阻礙較沒有取代的 ter-(9,9-dialkylfluorene) 來得大，故在 UV 吸收與 PL 放射光譜也會略有差異。

從圖 3-8 與圖 3-9 中可知，由於電子於  $\pi$ - $\pi^*$  能階之間的躍遷，使得螢光分子 ter-(9,9-diarylfluorene) 的 UV 吸收光波長範圍約介於 350nm，在薄膜態其吸收峰則紅位移至 356nm。另外，此螢光分子之放射峰位於 400nm，為一藍色的發光材料，我們並觀察到薄膜態的 PL 放射移動到 410nm，但在 PL 的絕對強度則有大幅減小的趨勢 (見圖 3-10)，此現象也是歸因於如上所述發光分子於薄膜態易產生堆疊或構形的改變所致。當此螢光分子與矽源 TEOS 作用後，發光分子被矽材包覆在中孔洞時，其型態被限制在三度空

間，上面所提及分子間堆疊的問題可以有效的被抑制住。此現象可同時由 UV 吸收與 PL 放射來觀察，首先，相較於單純螢光分子薄膜 UV 吸收峰 (357nm)，奈米複合材料的薄膜可藍位移至 354nm，可與溶液態之 350nm 接近。其次，對於 PL 放射光譜來說，奈米複合材料相對單純薄膜的放射峰 (410nm) 亦有藍位移之現象，位移至 405nm，與溶液態的 400nm 較為接近。

此外，由文獻所描述[42]，由於螢光分子有次序的分佈在規則狀奈米中孔洞材料後，可以使其絕對螢光強度增加，減少螢光淬熄的現象。由積分球所測出的外部絕對量子效率，對於單純 ter-(9,9-diarylf luorene) 薄膜態僅為 41%，若製成奈米複合材料後，可提升至 71%，約提升了 2 倍之多。而此螢光效率及強度的增強，以及光色的藍位移現象，都是將螢光分子侷限在奈米複合材料所顯現出的特有現象。

對於另外一個螢光分子 ter-(9,9-dialkylfluorene) 來說，由於芴環上缺少取代基，在空間上之立體阻礙較 ter-(9,9-diarylf luorene) 來的低，其單純薄膜態時所引起的堆疊效應會較為明顯，因此紅位移也會較嚴重，由圖 3-11 與圖 3-12 可知，UV 吸收峰由 345nm 紅位移至 350nm，PL 放射峰也由 409nm 紅位移至 425nm，此紅位移亦使螢光效率大幅降低。當 ter-(9,9-dialkylfluorene) 形成奈米自組裝複合材料之後，與上述螢光材料有相同趨勢，也就是薄膜態呈現藍位移之現象，位移至 418nm，與溶液態的 409nm 較為接近，在螢光效率表現方面，外部量子效率由 42% 提升至 68% (見圖 3-13)。

表 3-2 藍光發光體 ter-(9,9-diarylfluorene)、ter-(9,9-dialkylfluorene)及其奈米複合材料的 UV 吸收、PL 放射光譜值及絕對量子效率

Sample	UV Absorption ( $\lambda_{\max}$ (nm))		PL( $\lambda_{\max}$ (nm))		PL <sub>eff</sub> (%)	
	THF	Film	THF	Film	THF	Film
ter-(9,9-diarylfluorene)	350	357	400	410	99	41
ter-(9,9-diarylfluorene) -nanocomposite	350	354	400	405	99	71
ter-(9,9-dialkylfluorene)	346	350	409	425	99	42
ter-(9,9-dialkylfluorene) -nanocomposite	346	347	409	418	99	68

這種藉由中孔洞奈米複合材料將發光分子侷限在較微小的區域，並抑制分子間堆疊，進而造成發光分子薄膜態較不會紅位移及絕對螢光強度增強的情況，可由實驗結果驗證。而於奈米複合材料中的疏水性發光團核心，其外圍的長碳鏈末端羥基可與矽源(TEOS)作用，進而在中孔洞有效的限制其分子構形，分子之間堆疊的機會大幅降低，因此螢光強度得以有效增強。同時，發光分子所帶有的長碳鏈將可以有效的區隔發光團，空間上的差異明顯的避免了所謂的螢光淬熄現象[41]。相關的研究文獻也顯示，當發光材料介於奈米尺寸時，其光學特性基本上與其在塊材(bulk)時大不相同[45]。仔細考慮發光團分子在中孔洞矽材中所處的三維空間結構時，每一個發光分子之間規則地被彼此的長碳鏈區隔開，而數十個發光團分子之間再被矽中孔洞區隔開，將可明顯的減少了分子之間的 $\pi$ - $\pi$ 吸引力，進而增強放光強度、量子效率及保有原本的光色。類似的發光高分子或碳簇所形成的奈米堆疊研究亦可見於近期的文獻中[46]。



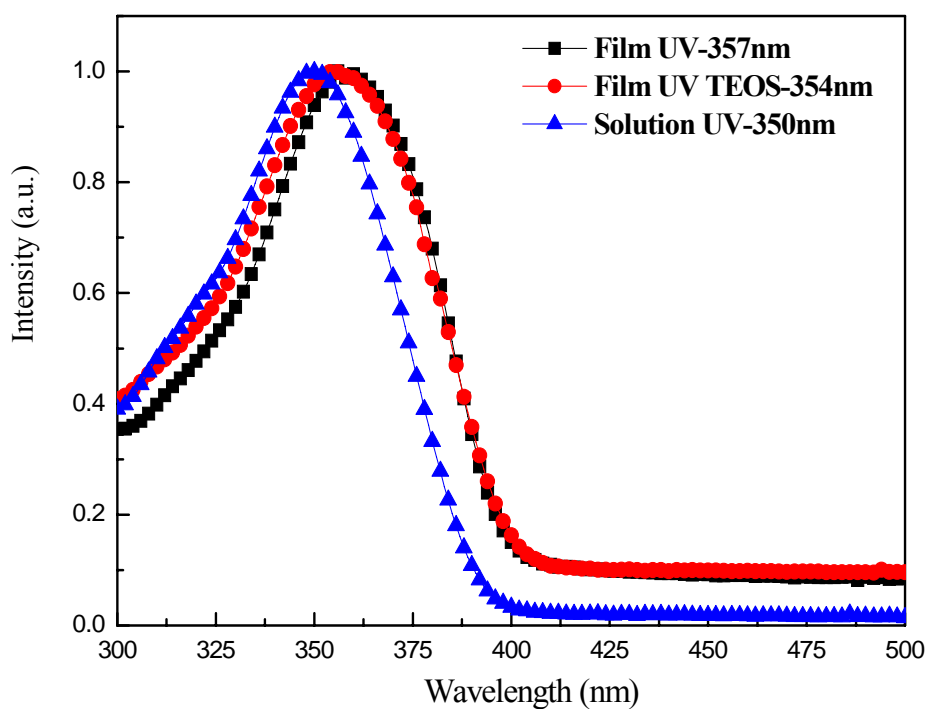


圖 3-8 ter-(9,9-diarylfuorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖

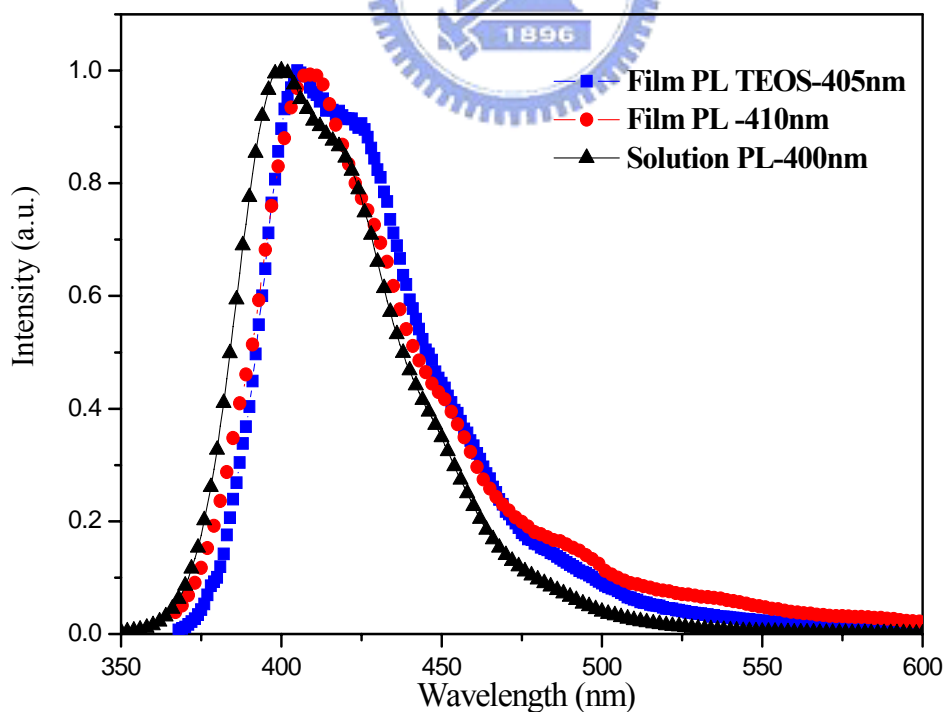


圖 3-9 ter-(9,9-diarylfuorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(Normalized)

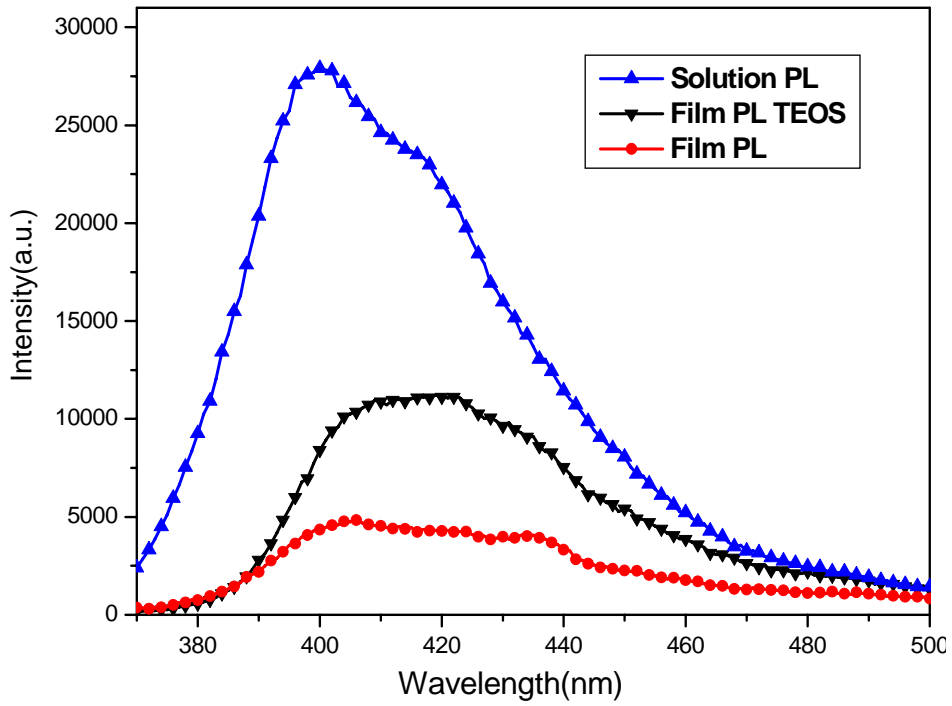


圖 3-10 ter-(9,9-diarylfuorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(絕對強度)

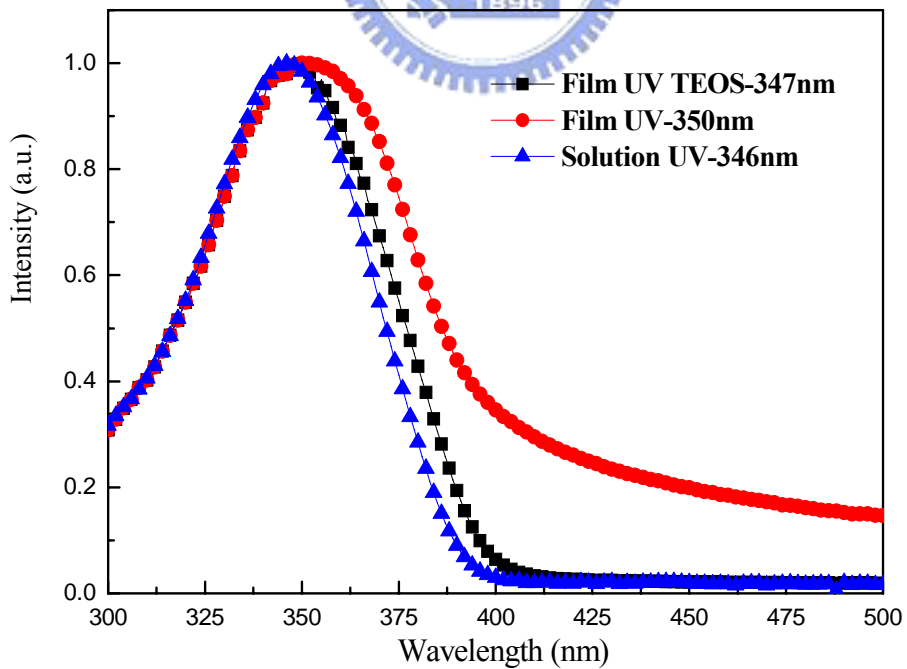


圖 3-11 ter-(9,9-dialkylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖

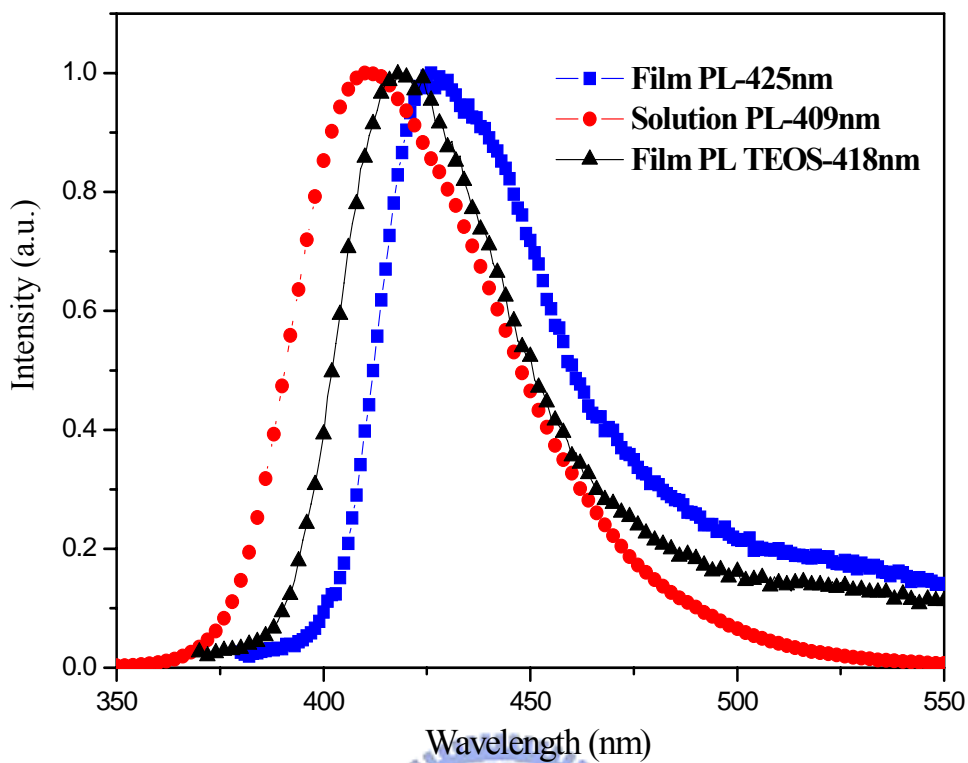


圖 3-12 ter-(9,9-dialkylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(Normalized)

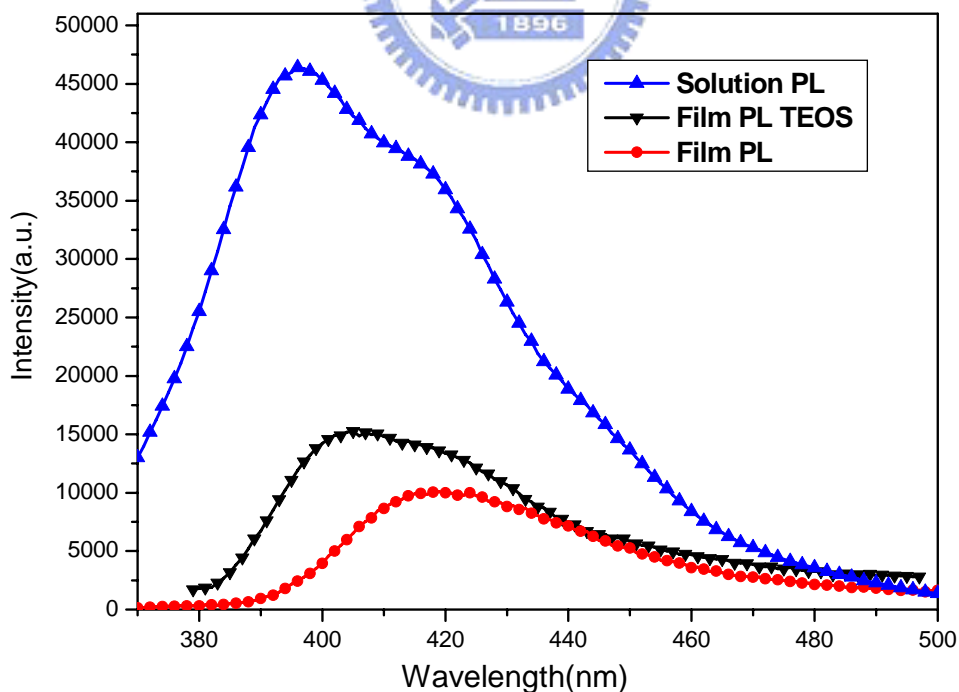


圖 3-13 ter-(9,9-dialkylfluorene)於溶液態(THF)、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖(絕對強度)

## 3.2.5 奈米有機發光二極體元件製作與光電性質測量

### 3.2.5.1 ITO 圖形化的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Technology 公司之電阻值為  $20 \Omega/\text{square}$  的銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO 玻璃)，使用時並切割為  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  之正方形。由於發光元件於光電性質測量時須先將 ITO 圖形化 (patterning)，故必須先進行以下之程序：

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝光：依照所需圖形，在  $300 \sim 400 \text{ nm}$  波長的紫外光下曝光 30 秒。
- (3) 顯影：以  $1 \sim 2\%$  重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入  $50^\circ\text{C}$  的濃鹽酸溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以  $1 \sim 3\%$  重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。  
圖形化之後的 ITO 玻璃，再經過以下的溶劑在超音波環境下行清洗步驟後，即可用來作為發光元件的基板。

Cleaning step	Time
Detergent	10 min
H <sub>2</sub> O	10 min
NaOH(aq)	10 min
D.I water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven $150^\circ\text{C}$	12 hr

Glass-cleaning process

### 3.2.5.2 發光元件的結構

奈米有機發光二極體元件係採用三種不同的多層結構(如圖 3-14)，其中 PEDOT 作為電洞傳輸層。Poly(3,4-dioxyethylene thiophene) (PEDOT) 結構如下，其具有高導電度及良好的熱穩定性，且由於其為水溶性高分子，因此於元件的製作過程之中，將不會有被上層有機層的 THF 溶液溶解的問題，藉由此層之加入，促使電洞可以有效的傳輸，進而提升元件性質。

另外，導入多層的結構可增進元件的發光特性，因此本研究之中在  $3 \times 10^{-6}$  torr 的壓力下，以熱蒸鍍法引進 TPBI (20 nm) 作為電子傳輸及電洞阻擋層，TPBI 的 HOMO 及 LUMO 能階及分子結構分別附於圖 3-5 及圖 3-15。TPBI 本身的 HOMO 相當的低，約位於 6.20 eV，此極低的 HOMO 將可有效的將電洞阻擋在發光層，以增進電子電洞再結合的機會。

本實驗導入另一可行光交聯性的電洞傳輸層 PCF11，其 HOMO 及 LUMO 能階及化學結構亦分別附於圖 3-5 及圖 3-15。PCF11 為本實驗室近年來所致力發展的可光聚電洞傳輸材料，其 HOMO 能階為 5.33 eV，高於本實驗中的兩個發光層的 HOMO 能階，此芴環及三苯基胺的團聯共聚物相當適合用來做為電洞傳輸材料。其側鏈上另掛有光聚基團 oxetane，此光聚材料經紫外光照射之後，會快速的透過陽離子聚合機制以交聯成聚醚，膜表面的平整性幾乎不受到破壞，適合用於多層發光元件的製作。此光交聯物質在玻璃基板上所形成的薄膜，經由紫外光交聯之後，將會形成一化學本質上完全不溶的型態，無法再被溶劑所溶解。因此本實驗將其應用於 Device B 之中，在濃度 1.0 wt % 之下以 2000 rpm 旋轉 30 秒，成膜於 PEDOT 之上，隨後以 302 nm 的紫外光行光交聯程序 30 秒，之後再塗佈上奈米複合材料做為發光層，值得再三強調的是，光交聯後的 PCF11 將不會被奈米複合合成液中的 THF 溶劑所洗掉，適用於多層的溶液製程。

在 PEDOT 的旋轉塗佈方面，是以 6500 rpm 旋轉 30 秒，塗佈完成後於 120°C 下烘烤 1 小時。陰極部分則是採用功函數較低的鈣，同時為避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，在鈣金屬的上方，另外蒸鍍了一層鋁金屬以作為鈣陰極的保護層。

此系統中的發光層，均為以溶膠-凝膠製程所得的 THF 溶液配置，經由測試一系列的轉速與濃度配方之後，此研究中最恰當的濃度為，取原本的合成液再分別稀釋四倍左右，以 1500 rpm 旋轉 30 秒，旋轉塗佈一結束之後，馬上以 THF 溶液拭去非發光區域以防凝膠形成而阻礙導電。接下來置於真空烘箱內抽真空並以 80°C 烘烤 1 小時，然後將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍。在陰極金屬的蒸鍍上面，先將塗佈高分子薄膜的基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，以高真空馬達抽真空使腔體內壓力達到  $9 \times 10^{-7}$  torr，即可進行金屬 Ca 與 Al 的蒸鍍，其厚度分別為 35/100 nm。

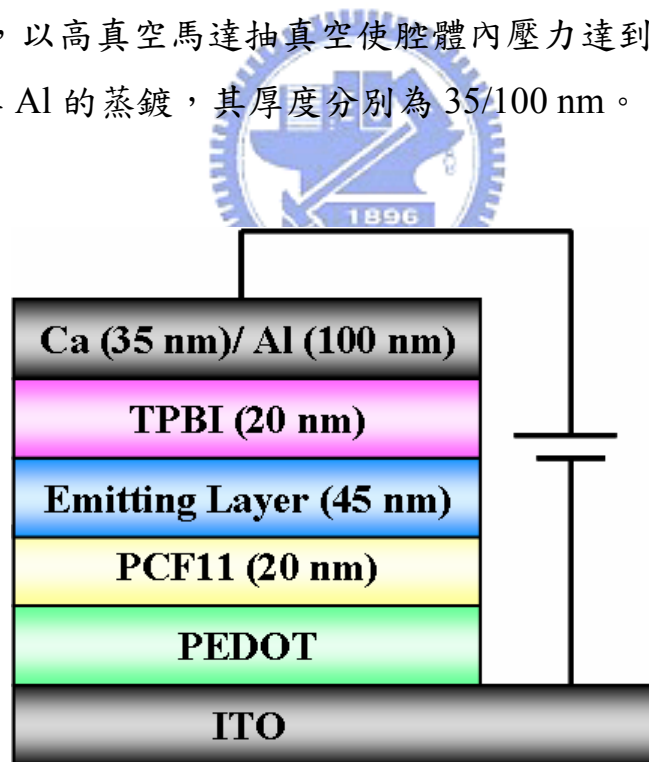


圖 3-14 多層元件結構示意圖



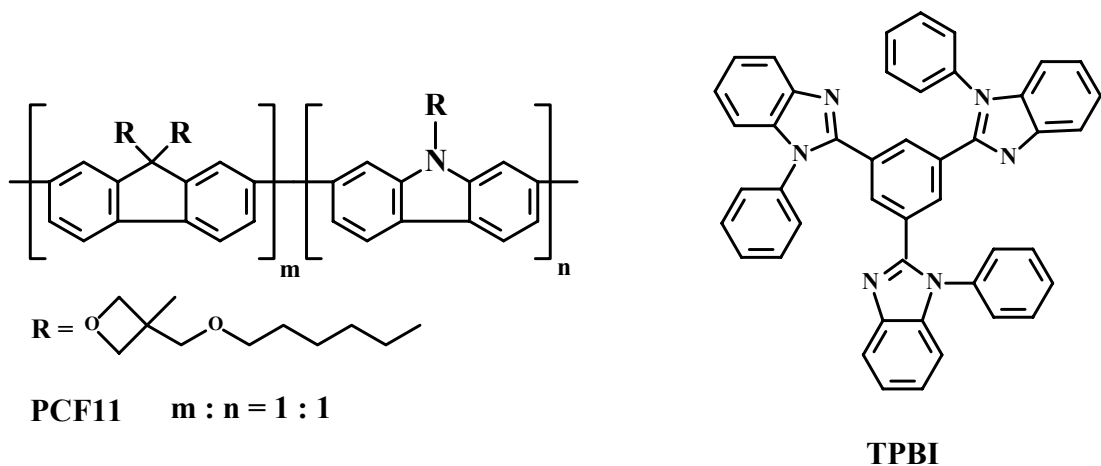


圖 3-15 可交聯電洞傳輸材料 PCF11 與電子傳輸材料 TPBI 之結構圖

### 3.2.5.3 元件光電性質討論

本研究採用三種元件架構，分別如下所示：

Device A：ITO/PEDOT/EML (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)

Device B：ITO/PEDOT/PCF11(20 nm)/EML (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)

Device C：ITO/PEDOT/ EML (40 nm)/TPBI (10 nm) /Al (100 nm)

首先就元件 A 加以討論，元件 A 為簡單的雙層結構，以 PEDOT 做為電洞傳輸層，Ca 與 Al 做為陰極。而發光層係採用藍光螢光體之奈米複合材料。對於此二藍光材料來說，其單純的 THF 溶液，與大多數的小分子相同，並不適合以旋轉塗佈成膜，因而無法比較製成奈米複合材料前後的 EL 光譜及元件表現。圖 3-16 (A)與圖 3-17 (A)為製成奈米複合材料後的電激發光圖譜與薄膜態的 PL 光譜，基本上波形與波峰均類似，只是 EL 的波形稍微寬廣了一點。要強調的是，對於絕大多數的螢光小分子系統來說，由於其分子量太小，成膜性不佳，因此需藉助真空熱蒸鍍的方式製成元件。而在本實驗中，成功的利用中孔洞矽材將小分子包覆其中，並適用於溶液製程，以製成發光元件。

ter-(9,9-diarylfuorene)及 ter-(9,9-dialkylfluorene)所有的 EL 元件數據整理附於表 3-3 之中。圖 3-16 (B)~(D)為 ter-(9,9-diarylfuorene)在三種元件下的電激發光特性圖，在元件 A 之中，奈米複合材料的最大亮度可於 10 V 時達到 193 cd/m<sup>2</sup>，最大效率可達 0.05 cd/A，放射波長位於 412 nm。

為了加以改進這一系列藍光奈米複合材料的電激發光特性，本實驗引入厚度為 20 nm 的電洞傳輸層 PCF11，此 PCF11 層介於 PEDOT 及發光層之間，其 HOMO 能階為 5.33 eV，將可有效的增進電洞傳輸的能力，促進發光層中電子電洞再結合的程度，提升元件的亮度及效率。元件結構為 ITO/PEDOT/ PCF11 (20 nm)/EML (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)，稱之為 Device B。從圖 3-16 (B)可看出，元件 B 的電流密度相較於元件 A 來說，其實相差不大，故對亮度與效率的提升有限，其最大亮度為 476 cd/m<sup>2</sup>，最大效率為 0.08 cd/A。

在 Device C 中，以熱蒸鍍法鍍上 TPBI 層，並介於發光層以及 Al 電極之間，元件結構為 ITO/PEDOT/ EML (40 nm)/TPBI (10 nm) /Al (100 nm)。此層的功用在於更進一步的推進電子傳輸的能力，同時利用其極低的 HOMO 能階，將電洞阻擋在發光層以及 TPBI 層之間。從電流密度對電壓圖可明顯的看出電流密度隨著 TPBI 的導入而明顯的變小(見圖 3-16 (B))，顯示電洞被阻擋在發光層與 TPBI 層的界面之間。整體來說，雖然亮度 479 cd/m<sup>2</sup> 與 Device B 結果沒有太大變化但其最大效率由於電流密度的下降，可從 0.08 增進至 0.26 cd/A (見圖 3-16 (C)(D))。

圖 3-17 為另一個藍光發光材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)在三種元件下的電激發光特性圖。此藍色螢光分子在結構上與 ter-(9,9-diarylfuorene)類似，且從 3.2.3 節中所測得 HOMO 與 LUMO 能階圖可知，此元件之表現應與上述結果類似，而實際測得的結果則略優於 ter-(9,9-diarylfuorene)的表現。在

元件 A 之中，奈米複合材料的最大亮度可於 11 V 時達到 287  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率為 0.05  $\text{cd/A}$ ，放射波長座落於 428nm。元件 B 的其最大亮度為 343  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率為 0.06  $\text{cd/A}$ 。元件 C 的其最大亮度為 565  $\text{cd/m}^2$ ，最大效率為 0.31  $\text{cd/A}$ 。而由 ter-(9,9-dialkylfluorene) 所製成的元件略優於 ter-(9,9-diaryl fluorene)，原因在於在其電子與電洞的遷移率較為平衡，此部分的討論會於 3.2.5.4 節進行討論。

要強調的是，在前製作業的溶膠-凝膠反應之時，需小心的控制矽源 (TEOS) 與發光團之間的比例，一旦矽源的量加的太多，過多的氧化矽即有可能影響到驅動電壓。不論如何，本實驗確實成功的利用中孔洞矽材將小分子藍光發光體包覆其中，並適用於溶液製程，以製成 OLED 發光元件。

表 3-3 奈米複合材料電激發光特性表

Emitting Layer	Device Structure	$L_{\max}$ ( $\text{cd/m}^2$ )	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	$\text{Yield}_{\max}$ ( $\text{cd/A}$ )
ter-(9,9-diarylfluorene)	A	193	412	0.05
	B	476	412	0.08
	C	479	412	0.26
ter-(9,9-dialkylfluorene)	A	287	428	0.05
	B	343	428	0.06
	C	565	428	0.31

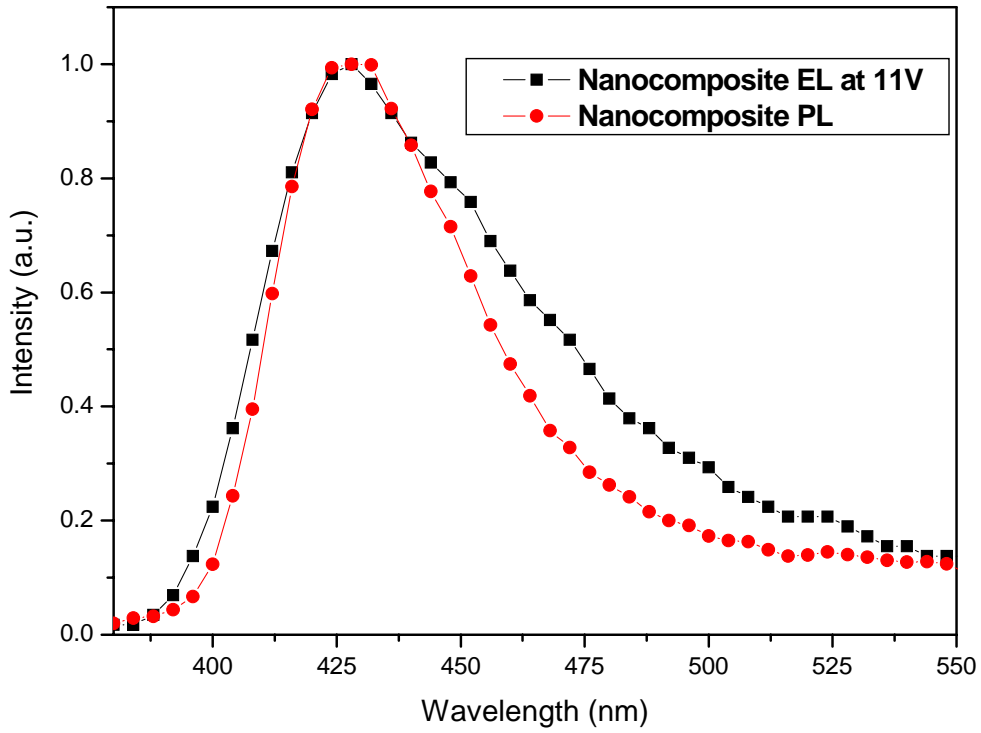


圖 3-16(A) 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電激發光譜圖

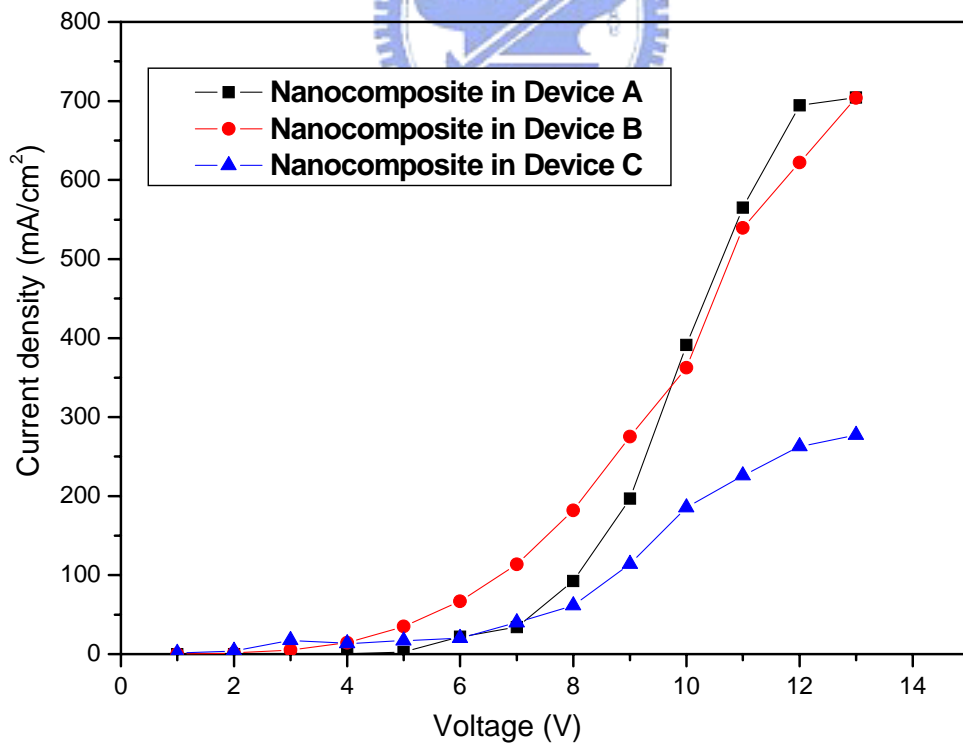


圖 3-16(B) 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電壓對電流密度圖

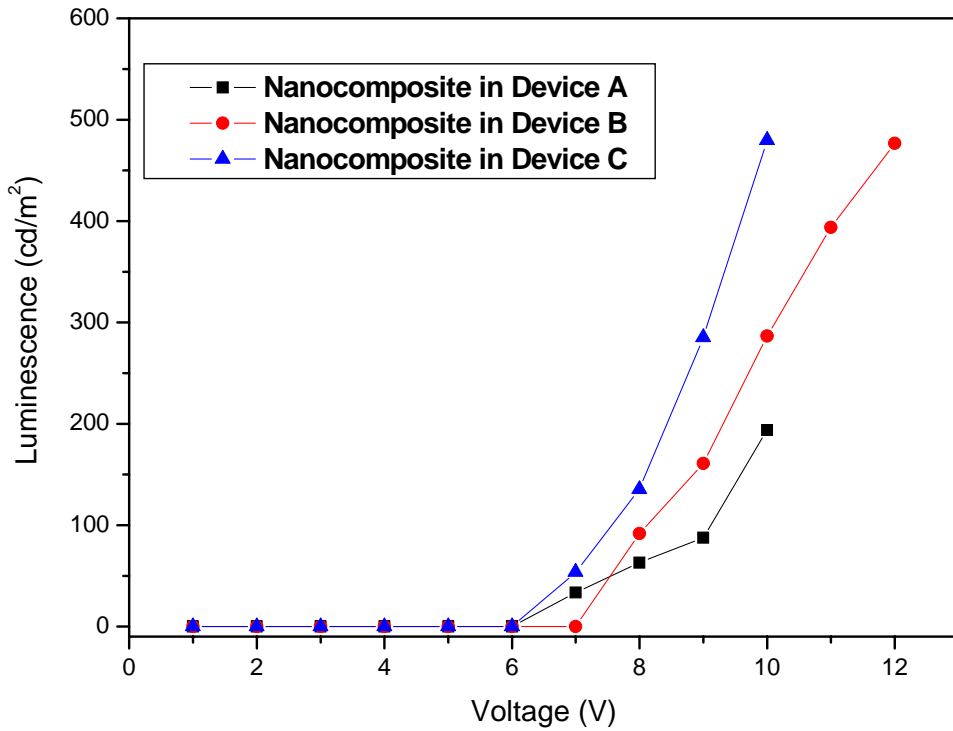


圖 3-16(C) 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電壓對亮度圖

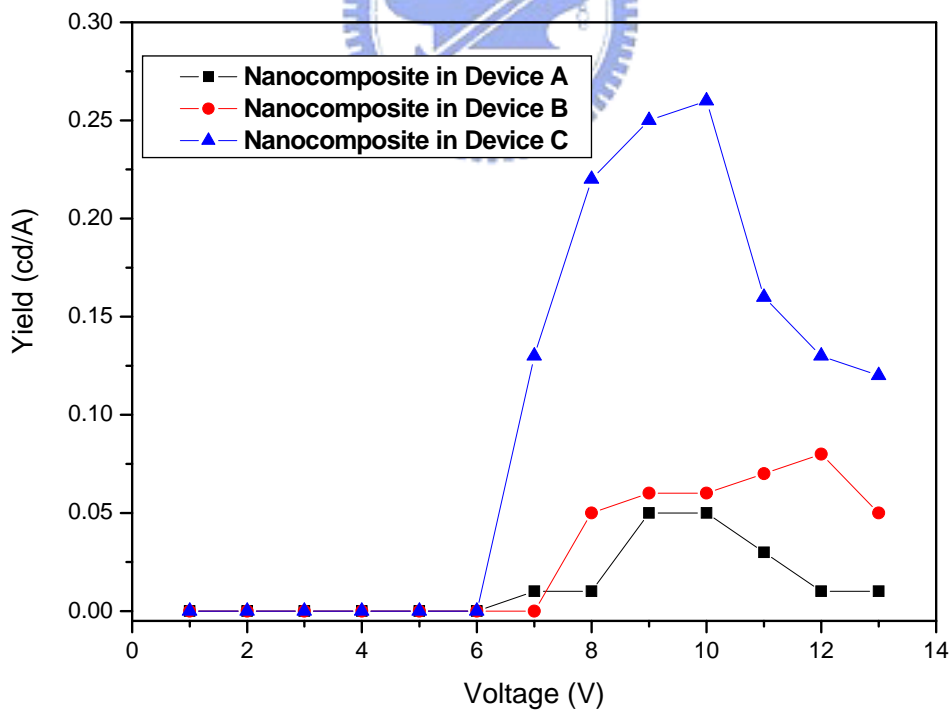


圖 3-16(D) 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfluorene)三種元件架構下的電壓對效率圖

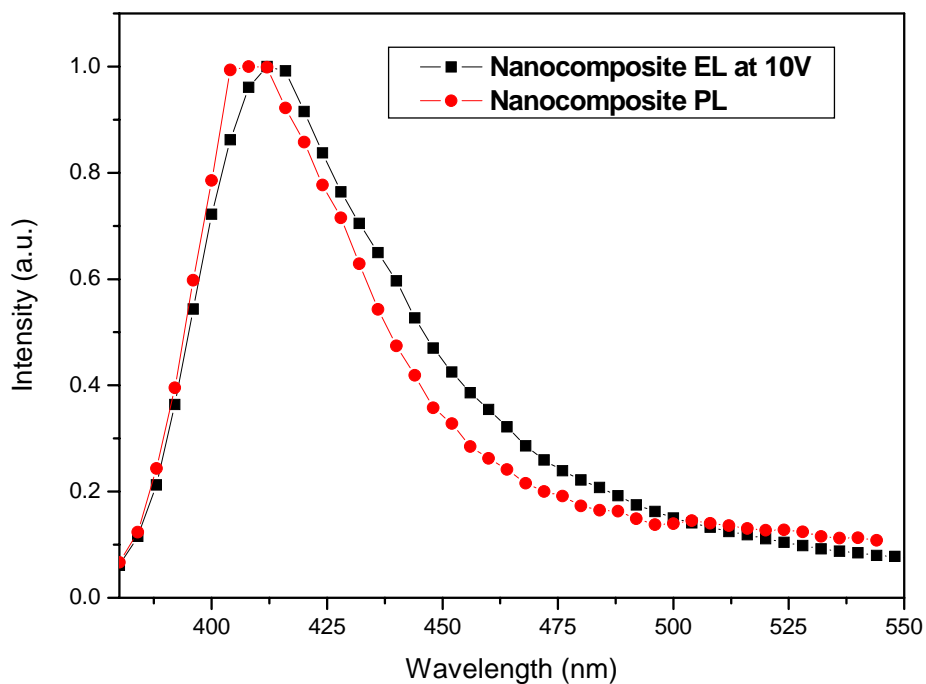


圖 3-17(A) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電激發光譜圖

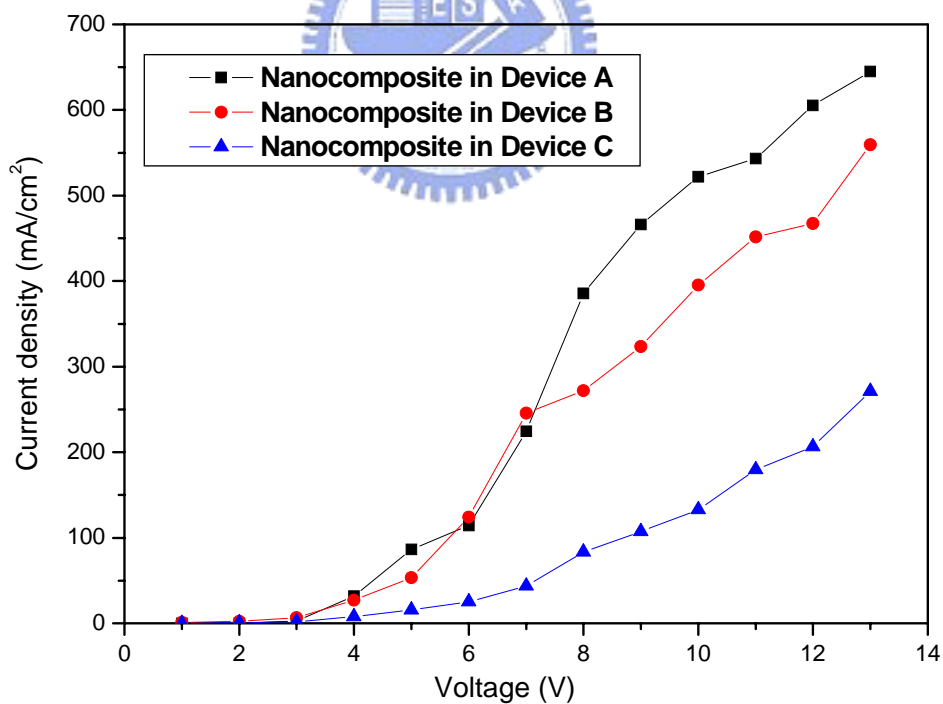


圖 3-17(B) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電壓對電流密度圖



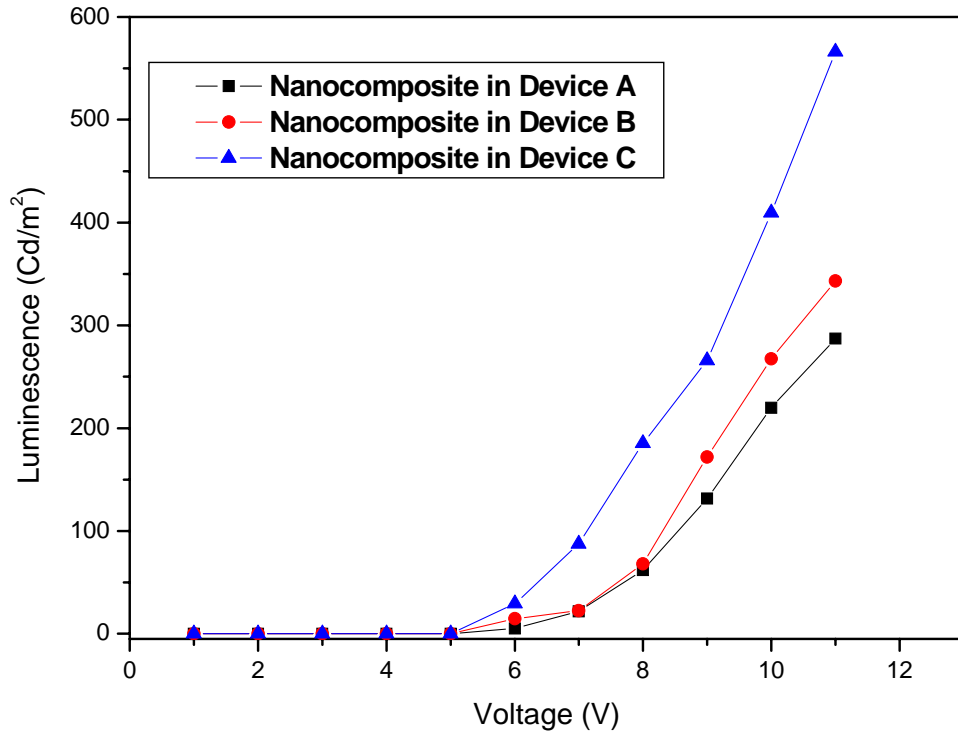


圖 3-17(C) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電壓對亮度圖

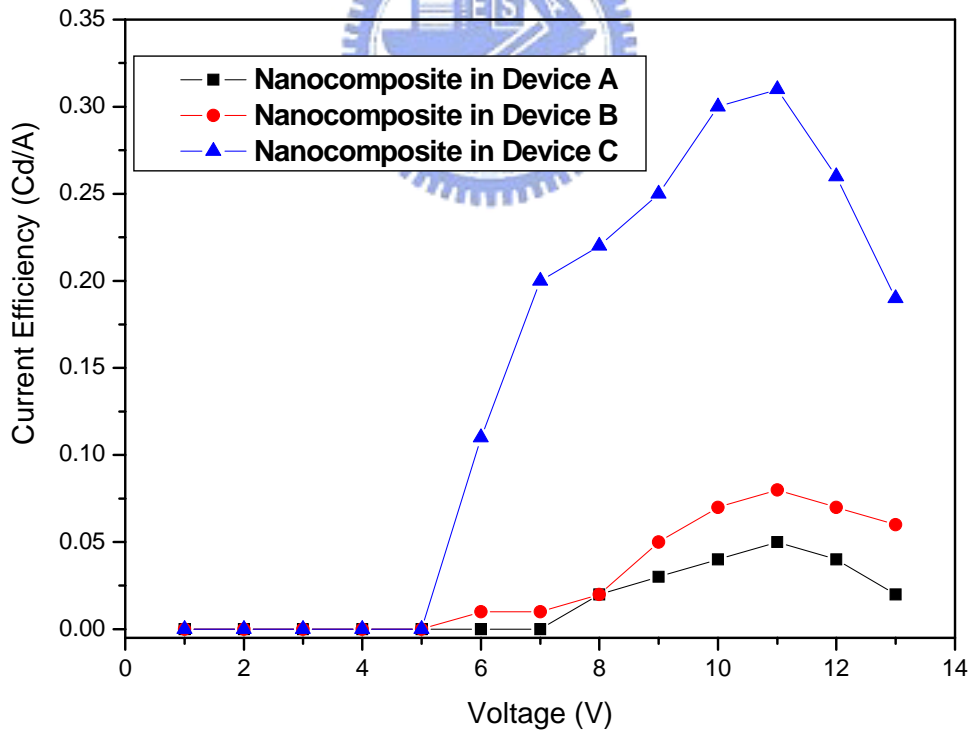


圖 3-17(D) 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkylfluorene)三種元件架構下的電壓對效率圖

### 3.2.5.4 電荷遷移率(Mobility)性質討論

電荷遷移率為光電材料的一個重要性質，電子電洞遷移率若能保持較平衡的水準，則有益於電荷在結合的機率，並提高發光元件的亮度及效率。

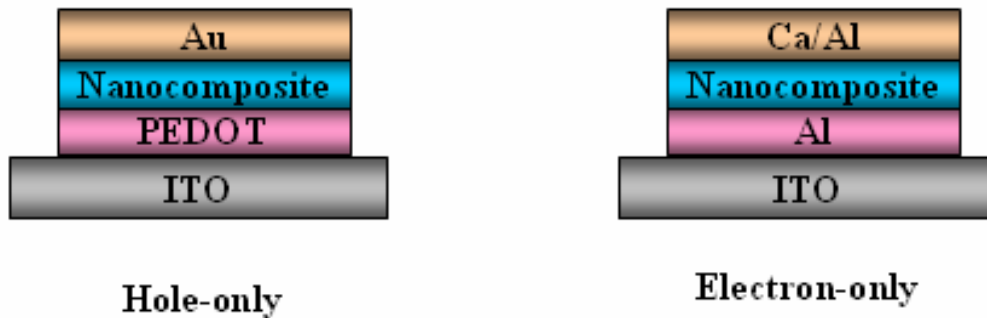
本論文中根據空間電荷限制電流理論 (Space Charge Limited Current) [47]，加以測量導電高分子中電子與電洞遷移率，其原理為當電極與有機層介面注入的能障非常小時 (約小於 0.2 eV)，此接觸面稱之為歐姆接觸 (ohmic contact)，元件的載子注入將不受界面限制，而是受到有機材料本身的導電性影響，即當注入的電荷比有機材料中能傳輸的電荷數目多時，電荷的注入將被限制，此特性常出現在電荷遷移率低的材料中，而此現象稱為空間電荷限制電流，其數學式如下：

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3}$$

其中  $J$ ：電流密度， $\epsilon_0$ ：真空下的介電係數， $\epsilon_r$ ：相對介電係數， $\mu$ ：載子遷移率， $L$ ：材料膜厚， $V$ ：外加電壓。上式是假設在沒有載子陷阱(carrier trap)的情形下。

對於本實驗所用的兩個螢光分子來說，其 HOMO 通常位處於 5.55 與 5.60 eV(見圖 3-5)，相較於 PEDOT (5.0 eV)來說，兩者之間的能障實已超過了上述的 0.2 eV，因此本實驗所得到的電子或電洞遷移率事實上並非絕對數值，但仍可比較兩分子結構上不同對電荷遷移率的影響。

本實驗分別以此二奈米複合材料製作了以下的 hole-only 及 electron-only 的元件，用以探討材料中電子與電洞遷移率的相對關係，其元件結構分別為 ITO/PEDOT/Nanocomposite/Au 以及 ITO/Al / Nanocomposite /Ca/Al 。



經由 hole-only 及 electron-only 元件的量測，可以得到電流密度與外加電壓的數值，而發光材料的薄膜厚度為 43 ~ 46 nm，真空下的介電係數  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^1\text{C}^2\text{m}^{-1}$ ，在此，我們假設材料的相對介電係數  $\epsilon_r$  為 3，將這些數值帶入公式中，即可求得所要的電荷遷移率  $\mu$ 。接著分別對電荷遷移率  $\mu$  取對數函數與電場 ( $E = V/L$ ) 開平方作圖，可以得到材料中電子與電洞的遷移率關係，見圖 3-19、3-20。

由圖中很明顯可以觀察到電子之遷移率比電洞來的高，特別的是，我們發現此種由三個芴環所形成的分子，具有良好的雙載子遷移率 (ambipolar carrier transport mobility)，換句話說，其在傳電子與傳電洞能力均相當良好。一般光電材料分子通常僅具有單一載子遷移率 (unipolar transport)，若要平衡其電子與電洞的遷移率，通常藉由分子之修飾，如掛上極缺電子基的官能基，如噁唑 (oxadiazole)、喹啉 (quinoline)、喹喔啉 (quinoxaline)、三氮唑 (triazole) 及其衍生物等來增加電子注入的能力。

此類型參芴分子載子遷移率的性質，在 2003 年及 2005 年的文獻中有報導過[48]，文中測量遷移率的方法是採取時間飛行法(Time of Flight, TOF)來測得，其元件的結構為 Glass/ Ag(30nm)/ Organic(1.5  $\mu$  m)/ Al(150nm)，然後以 Nd:YAG 雷射(355nm)經由玻璃面照射有機分子，在測得所產生的光電流代入下列公式，得到電子與電洞的遷移率。

$$\mu = \frac{D}{T_t \times E} = \frac{D^2}{T_t \times V}$$

其中  $\mu$ ：載子遷移率，D：樣品的厚度， $T_t$ ：產生光電流移動的時間，E：外加的電場，V：所施加的電壓

文獻中所測定的分子結構與本論文設計的分 子相似，差別僅在碳鏈的長度，而所對應的結構分別為 T3 與 E3 (見圖 3-18)。表 3-4 為文獻中的數據與本實驗測出數值之整理。而在兩個分子結構上所造成的差異在於 ter-(9,9-alkylfluorene)在遷移率的表現略優於 ter-(9,9-aryl fluorene)。原因在於芴環九號位置的取代基在分子堆疊時，會扮演不導電以及空間上的阻礙 (insulating spatial hindrance)，故當取代基為苯環時，立體空間障礙大，在電子與電洞的傳導上相對上較差。而與文獻相比方面，所測得的載子遷移率大約低了一個數量級，推測可能的原因在於在薄膜態時有不導電的矽材，使得遷移率較低。

而將載子遷移率與 3.2.5.3 所測得元件性質比較，當電子與電洞移動速率相當時，在發光層中相遇的機會便會提高，且有助於提高效率。所以在亮度與效率方面，ter-(9,9-alkylfluorene)的表現均比 ter-(9,9-arylfluorene)要來的好(見表 3-3)。

而在整體元件表現方面，雖然預期可藉由奈米複合材料的形成提升其發光亮度與效率，事實上與文獻相比並沒有太大的提升，我們認為可能的原因在於藉由溶膠凝膠製程的奈米結構，於溶液態時可觀察到的規則六角柱狀排列，以旋轉塗佈於元件基板上時，可能已破壞此規則狀排列。換句話說，在基板上的型態可能是散亂狀的管柱排列，或有些站立，有些平躺，以致在溶液態所測得螢光效率的提升有所折扣。故在元件基版上設計出規則性柱狀排列，為此部分未來研究的課題。

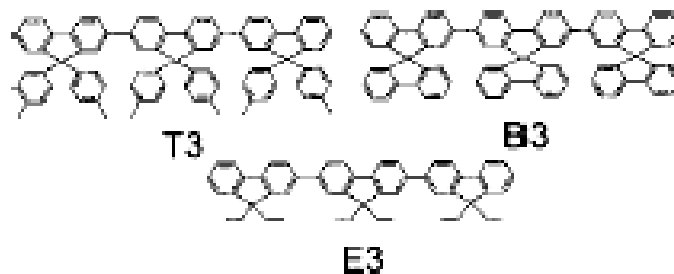


圖 3-18 文獻中所設計的參芴分子結構[48]

表 3-4 電子與電洞遷移率整理

Mobility(m <sup>2</sup> /Vs)	T3	Ter-(9,9-arylfluorene)	E3	Ter-(9,9-alkylfluorene)
Hole	~ 5×10 <sup>-8</sup>	~ 10 <sup>-8</sup>	~ 10 <sup>-7</sup>	~ 3×10 <sup>-8</sup>
Electron	~ 10 <sup>-7</sup>	~ 4×10 <sup>-8</sup>	~ 8×10 <sup>-6</sup>	~ 4×10 <sup>-8</sup>

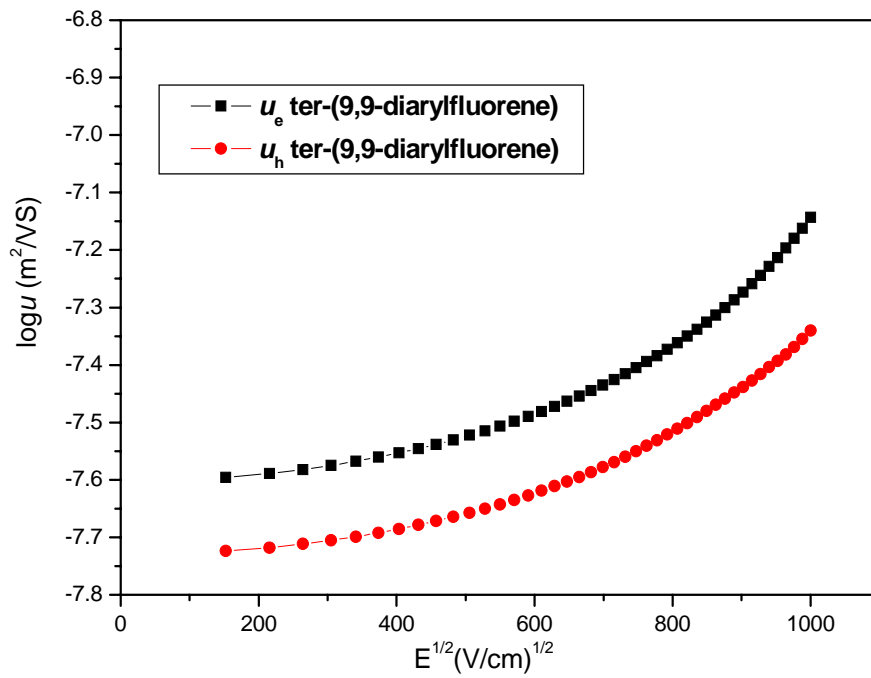


圖 3-19 奈米複合材料 ter-(9,9-diarylfuorene)電子與電洞遷移率圖

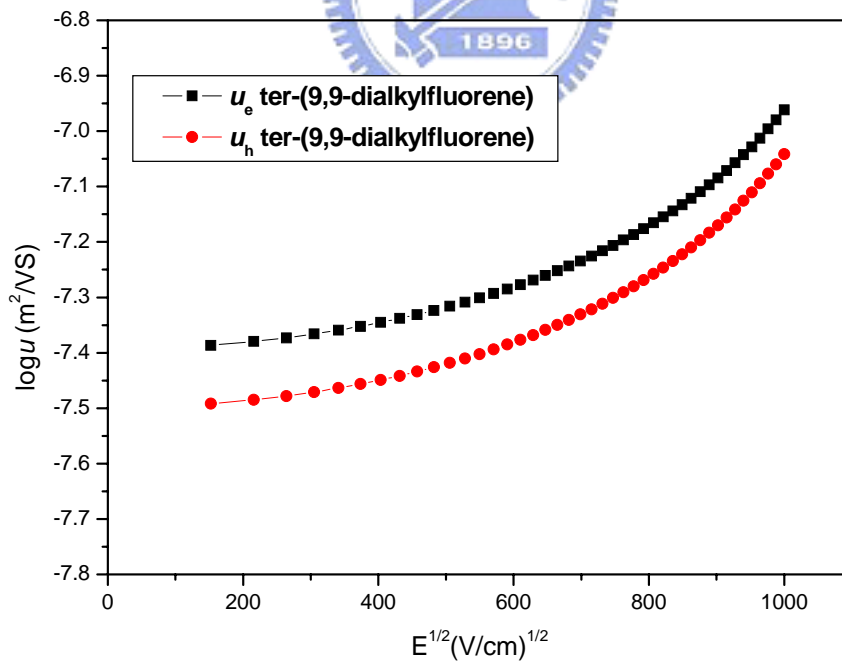


圖 3-20 奈米複合材料 ter-(9,9-dialkyfluorene)電子與電洞遷移率圖



## 第四章 結論

本實驗透過溶膠-凝膠(sol-gel)製程，成功的以中孔洞矽材包覆小分子藍光發光團，並以旋轉塗佈溶液製程，成功的應用於有機發光元件之中，並具有以下特點。

4. **簡單的有機合成步驟**：本實驗成功的合成出兩種不同的螢光藍光發光體，在其外圍接上十一個碳的長碳鏈的羥基作為親水端，以共軛發光團作為親油端。此中性的界面活性劑可透過溶膠-凝膠製程，幫助發光分子成膜於玻璃基版上，使其適用於溶液製程。此系統在合成單體之後即進行溶膠-凝膠製程，並透過旋轉塗佈方式將分子鍍於基板上來製作元件。
5. **成膜性佳且利於製作多層元件**：當旋轉塗佈之後，溶劑揮發所導致的自組裝現象將可有效的將發光團限制在所形成的中孔洞矽材中。且當溶劑揮發之後，膜變成凝膠(gel)，其具有無法被溶劑溶解的特點，可再以旋轉塗佈法塗佈上可電子傳輸特性的材料，以利進行多層元件的製備。
6. **更佳的藍色發光體**：中孔洞氧化矽螢光奈米複合材料避免了分子堆疊效應，進而表現出更佳的發光性質。

而所合成出材料在雙層元件的量測上，最大亮度可達將近  $300 \text{ cd/m}^2$ ，效率為  $0.05 \text{ cd/A}$ ；製成三層元件後，藉由 TPBI 層的導入，有效的降低電流密度，提高元件的效率。其最大效率由原本的  $0.05 \text{ cd/A}$  提高至  $0.31 \text{ cd/A}$ ，幾乎提高了 6 倍，而在亮度方面也提升至  $565 \text{ cd/m}^2$ 。至於在載子遷移率方面，可由 hole-only 與 electron-only 的元件測得均具有良好的雙載子遷移率，可達  $10^{-8} \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ 。

## 第五章 緒論

### 5.1 分子自組裝的簡介

自然界中生物體常以簡單且具有組織性排列的小分子或高分子 [49-51]，形成許多以非共價鍵結所形成的超分子結構，近年來更由於高解析度電子顯微鏡技術的成熟(TEM, SEM 等)，使得此些具有特定形狀的超分子結構逐漸被發現，事實上此些結構具有特定的功能化，例如形成特定構形以有效的保護並儲存訊息(DNA, RNA)、依不同特性組成特定功能之器官或組織(膠原蛋白, 肌肉纖維)或是組成具有選擇性穿透的組織薄膜(器官薄膜、細胞膜)。這些分子層級的行為不論在動物或植物界早在生命起源時便已巧妙的被生物體所運用進而達到複雜分工的目的。隨著生命科學與生物化學近十多年來的高度發展，這些具有類似建築磚塊的分子被廣泛地發現於生命體中。

對化學家而言，在發現了一連串現象與結果後，接下來便是藉由化學方法來合成這些特殊分子，模仿並還原這些生物體內分子聚集之模式，一步一步的去論證各種特異化構形產生的方式與過程，再由許多研究結果匯集成基礎的論點，最後建立一種由下而上穩固的基礎理論，以解釋所有現象，而這也就是近年來分子自組裝(**molecular self-assembling**)被廣泛研究的原因。有了這些理論基礎與對自組裝過程的了解，人們便可以藉由人為的方法運用分子自組裝，達到生醫上組織修復、藥物傳遞或甚至工業上應用的目的。

要了解分子自組裝的機制，我們可以試著將自組裝後的超分子結構由小到大細部的探討。在自組裝行為發生之初分子間經由兩性作用力(amphiphilic effects)、分子極性、氫鍵引力、庫倫靜電力、凡得瓦耳力、離子鍵或旋光性質(chirality)等等吸引聚集，形成一級結構，所謂一級結

構一般定義為分子層級的彼此辨識提升非等方向性的聚集。在此時親疏水效應會在環境中扮演讓散亂分子間彼此產生聚集的重要角色，直到分子彼此逐漸靠近，接著氫鍵引力在欲產生聚集的分子間生成，穩固聚集後的結構。二級結構定義為聚集後的形態(morphology)，包括了:囊胞狀(vesicles)、纖維狀(fibers)、緞帶狀(ribbons)或片狀(sheets)型態等，直接由分子結構所影響，如圖 5-1。

兩性化合物在水溶液中的聚集已是廣為研究的領域[52, 53]，其過程是先形成微胞(micelles)，微胞是一種不固定型態的物質經由超過臨界微胞濃度(cmc)所形成，微胞可以轉變成盤狀(disk-like)的微胞再進一步轉變成柱狀(rods)微胞，最後形成緞帶狀等的形態，如圖 5-2。

最後形成三級結構，其包括了許多獨立聚集的形態(morphology)，從二級結構到三級結構的過程決定於在這些二級結構間彼此的作用力。

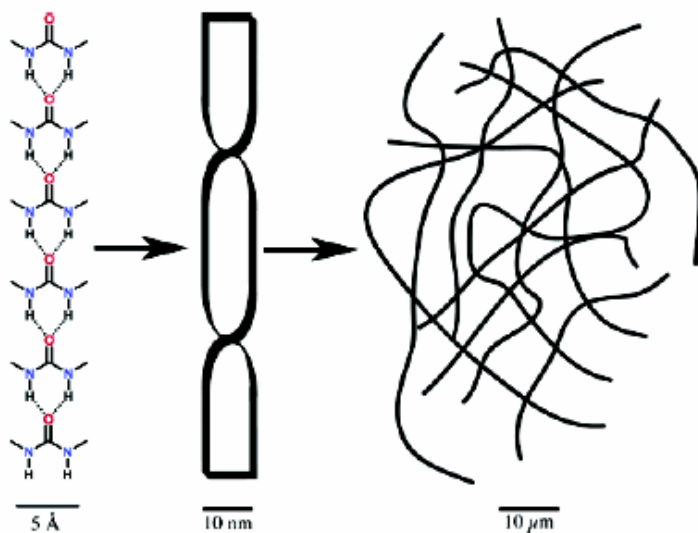


圖 5-1 一級、二級與三級結構在自組裝過程所產生的型態

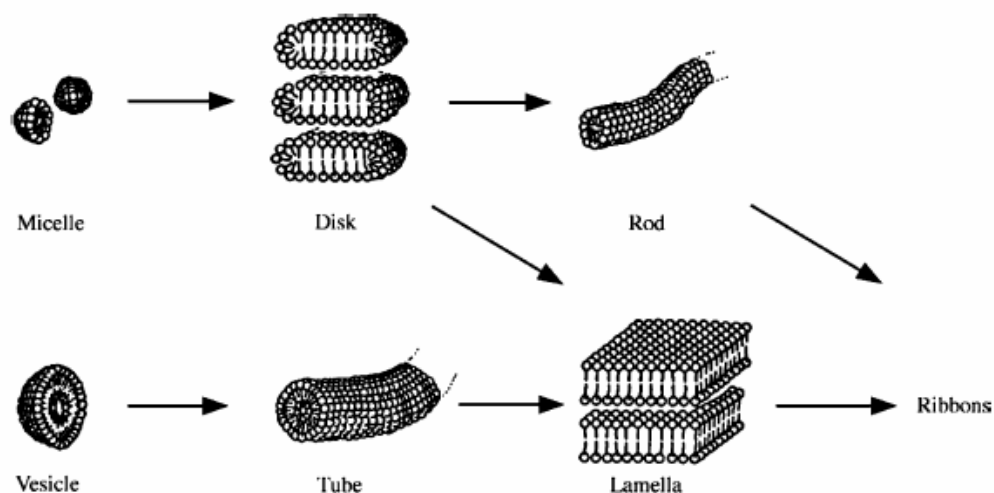


圖 5-2 兩性分子於水溶液態下幾種可能的堆疊方式

基於許多實驗結果的基礎，Kunitake 等人報導了可以生成雙層結構 (bilayer) 化合物與自組裝結果後形態 (morphology) 之間的相對關係 [54-56]，這些合成化合物的自組裝行為是依據分子上形成自組裝所必要的官能基與其位置及位向來決定 [57, 58]。在這些可以形成分子自組裝的要素中，旋光性效應 (chiral effects) 已經被論證為產生螺旋形態的重要驅動力 [59-65]，至目前為止已有許多不同的螺旋形態被觀察到 [66-73]。Nelson 等人提出螺旋形態寡聚物的設計與特性，而這些規則的組態可以經由“non specific force”來穩定 [71]，接下來 Moore 等人成功的提出“foldamer”的理論 [72]，即任何的寡聚物可以在溶液中藉由未經修飾過的單體中以非共價鍵的作用力摺疊成組態上具有規則度的狀態。

兩性分子因為在化學結構上的可修飾性，可藉由合成來進行調控，達到自組裝超分子結構形成的條件，這些類似於脂質雙層物的分子自組裝已經大量的被研究，而這些分子在液晶動力學行為上的表現乃至於對分子自組裝形態上的影響也有部分文獻研究與發表 [74-77]。

## 5.2 觀察與測量

### 5.2.1 光譜分析

在分析分子自組裝的過程與結構中，有許多常用的儀器被借重來得到分子組織的資訊，例如核磁共振光譜(NMR)、螢光光譜、紫外-可見光光譜(UV-vis)、橢圓偏光光譜儀(CD)與紅外光光譜儀(IR)等等。UV-vis 光譜在分子自組裝過程中可以偵測在自組裝環境中分子疏水性部分的訊號變化，例如在聚集過程中由於苯環區堆疊而產生明顯的 $\pi$ - $\pi$ 作用力，此外通常具有旋光團基之兩性化合物在 UV-vis 光譜中的訊號，在 CD 圖譜中會有明顯被放大增強的效果，因此合併 UV-vis 與 CD spectra 對研究旋光性兩性化合物的自組裝行為是很有幫助的。而紅外光光譜則是一項在自組裝過程前後確認分子中氫鍵的存在與變化很有幫助的利器，例如特定官能基-NH 或-OH 在不同環境下其強度的變化也可以提供分子在堆疊狀態或在溶液中分散狀態下的證明。



### 5.2.2 顯微鏡影像

顯微鏡技術可提供我們檢視微米或奈米構造的內部，掃描式探針顯微鏡(AFM, STM)擁有高解析度並且有能力可以在未經除水乾燥的樣品下做探測，然而為了得到較佳的影像一般而言樣品仍會先做乾燥。電子顯微鏡部分包括了掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)，其中後者解析度最高可達 0.2 奈米，因此在研究分子自組裝後聚集的形態是一項常用且有利的工具。然而以 SEM 與 TEM 進行影像分析需要達到高真空條件，因此樣品必須先乾燥過，難免會破會原本分子自組裝後真實的形態，此外 TEM 顯微鏡觀察前樣品大多須先做前處理，例如進行超薄切片、染色或模型複製等。

### 5.2.3 散射分析

小角度 X 光散射(SAXS)常用來對排列規則的樣品做分析，其解析度



大約與 TEM 相同，藉由設定預測的超分子結構，例如柱狀(rod)、微胞(micelles)，搭配適合的參數輸入經由分析後的結果可以推測對應預想的模型結果。另一方面，大角度 X 光粉末繞射(XRD)在對分子結構上分析上是很很有用的工具，其中一項能獲得之最有用的資訊便是 d-spacing，相對應於結晶結構中最長的重複單位(repeating unit)長度。藉由比較 d-spacing 與分子空間上的大小，此一因素可以用來判斷分子排列堆疊時是彎曲或延展開來的，也可對末端碳鏈的堆疊是否為互相內插的情形做判斷，另外 d-spacing 的訊號序列則可以用來區分是否為層狀排列(lamellar，1：1/2：1/3)或是六角柱狀排列(hexagonal，1：1/√3：1/2)。

#### 5.2.4 模擬

由於最真實的原子影像很難由儀器直接得到，所以藉由電腦分子模擬的方法還原在自組裝形態中分子在空間中的相對關係，此對於研究自組裝行為是非常有用的，藉由上述儀器分析結果資料的收集設定成既有參數，最低化分子空間上的能量與分子動力學的計算，我們可以得到分子在空間上的一級或二級自組裝的分子架構。



### 5.3 典型的兩性化合物

傳統的兩性化合物包含一個親水端(hydrophilic head)通常還具有旋光性，與一到兩隻的疏水端(hydrophobic tail)，一般可作為親水端的官能基為有機酸、胺基酸、醣類、硫酸鹽或四級胺鹽等，而在末端疏水端部分一般為具有長碳鏈的烷類，此部分可在碳鏈數目、長度或柔軟度(有無不飽和碳鏈)來進行修飾。在早期的一些文獻，Kunitake 等人嘗試定義聚集成自組裝的結構與其兩性化合物結構的相對關係，他們將兩性化合物分成四部份，而可以在合成上自由的單獨控制其中的變化，包含了柔軟端(flexible tail)、剛性區域(rigid spacer)、親水端(hydrophilic head group)與柔軟連接基部分(flexible linker)，如圖 5-3。藉由瀏覽許多的文獻資料，他們對六十多種的兩性化合物歸類，定出許多自組裝後的形態，藉由改變尾端長度或柔軟的連接基，最後的自組裝結構有可能被改變，他們也定出柔軟彈性尾端、剛性部分與親水端頭是可以穩定自組裝結構的重要部份，另外表面的彎曲度發現可以藉由彎曲剛性部分來增強。

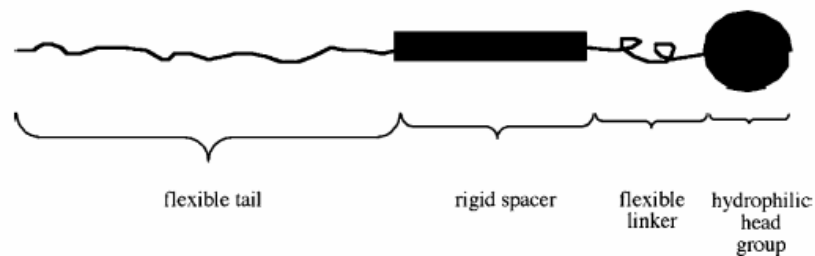
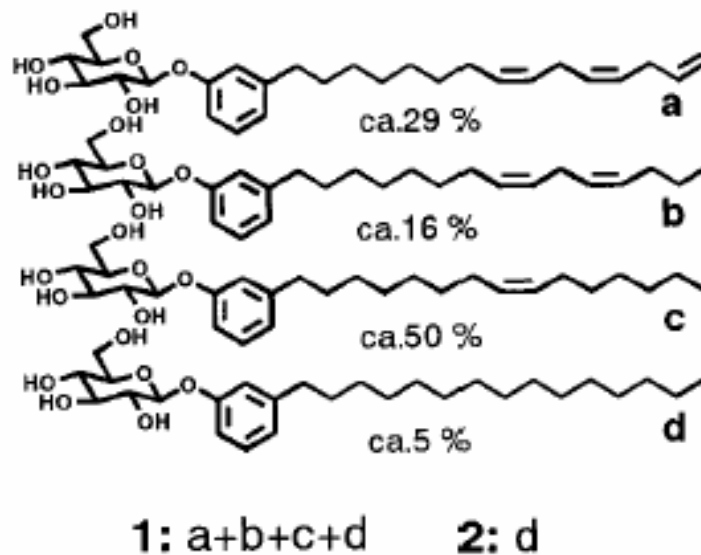


圖 5-3 Kunitake 由文獻中歸納出兩性化合物所包含的四個部分

## 5.4 醣類兩性化合物之分子自組裝

在醣類兩性分子以 Shimizu 等人的研究團對在這個領域有最豐富的研究成果[78]。在 2001 年的 *Adv. Mater.* 發表了一系列末端為十四碳鏈長度的  $\beta$ -D-glucopyranoside 兩性化合物[79]，藉由改變末端碳鏈中不飽和雙鍵的數目與變換不同自組裝溶液的比例來探討對生成之形態的影響。結果證實經由改變此一醣類分子尾端不飽和碳的數目或調配混合這些不同醣類分子的比例可以改變最後自組裝所形成的螺旋形態之螺旋度，同時他們也發現下列混合物 1 自組裝後的高度螺旋狀結構在增長自組裝時間後由 TEM 下發現會慢慢轉變成管狀結構，見圖 5-4。



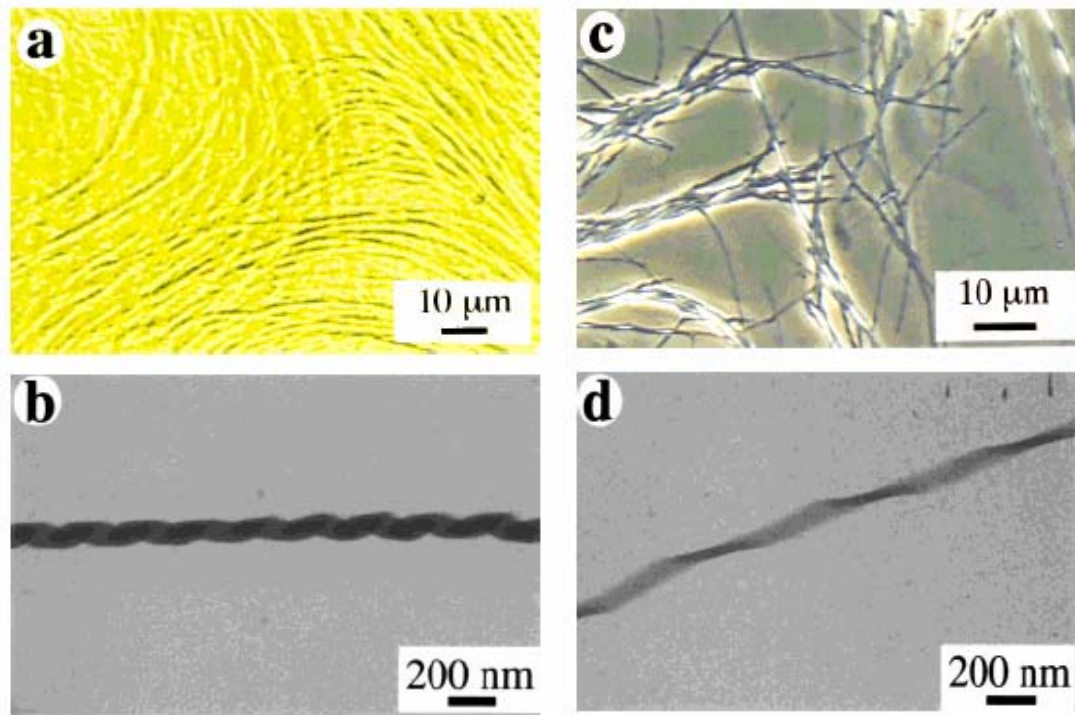


圖5-4 (a)由偏光顯微鏡下觀察到化合物1所形成的纖維狀結構 (b) 由TEM觀察(a)中每一單獨的奈米纖維(nanofiber)結構 (c)化合物2所形成的自組裝纖維狀結構 (d)由TEM觀察(c)中每一單獨的奈米纖維結構[79]

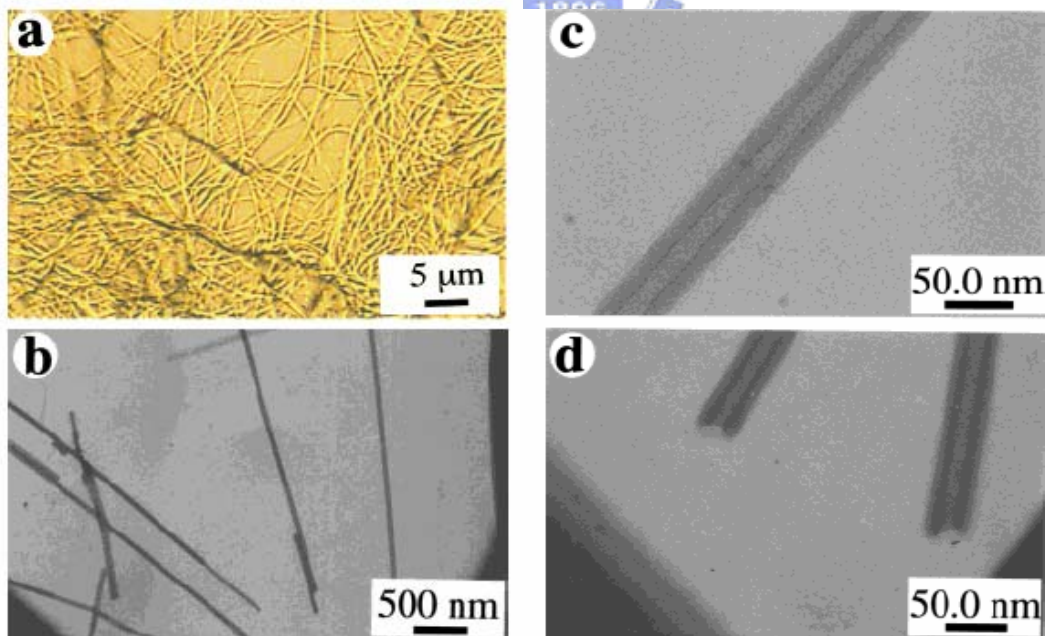


圖5-5 (a)偏光顯微鏡下觀察到化合物1的奈米管柱(nanotube)結構 (b)-(d) 奈米管柱的TEM影像[79]

另外其發表於2002年 *Langmuir* 之論文 [80]，他們以醣類化合物 p-

dodecanoyl-aminophenyl glucopyranoside (1) 在有 p-aminophenyl glucopyranoside (2) 的存在下發現可以自組裝產生溶膠凝膠態而形成直徑3- 25nm 的雙股螺旋的纖維，長度約數微米長，此外因結構中混有化合物(2)，其尾端的amino group是一個可以與tetraethoxysilane(TEOS)反應的官能基，經由加入TEOS於此一自組裝後的雙股螺旋形態上，最後可以將有機分子自組裝後的雙股螺旋結構覆製到矽基材上，如圖5-6。

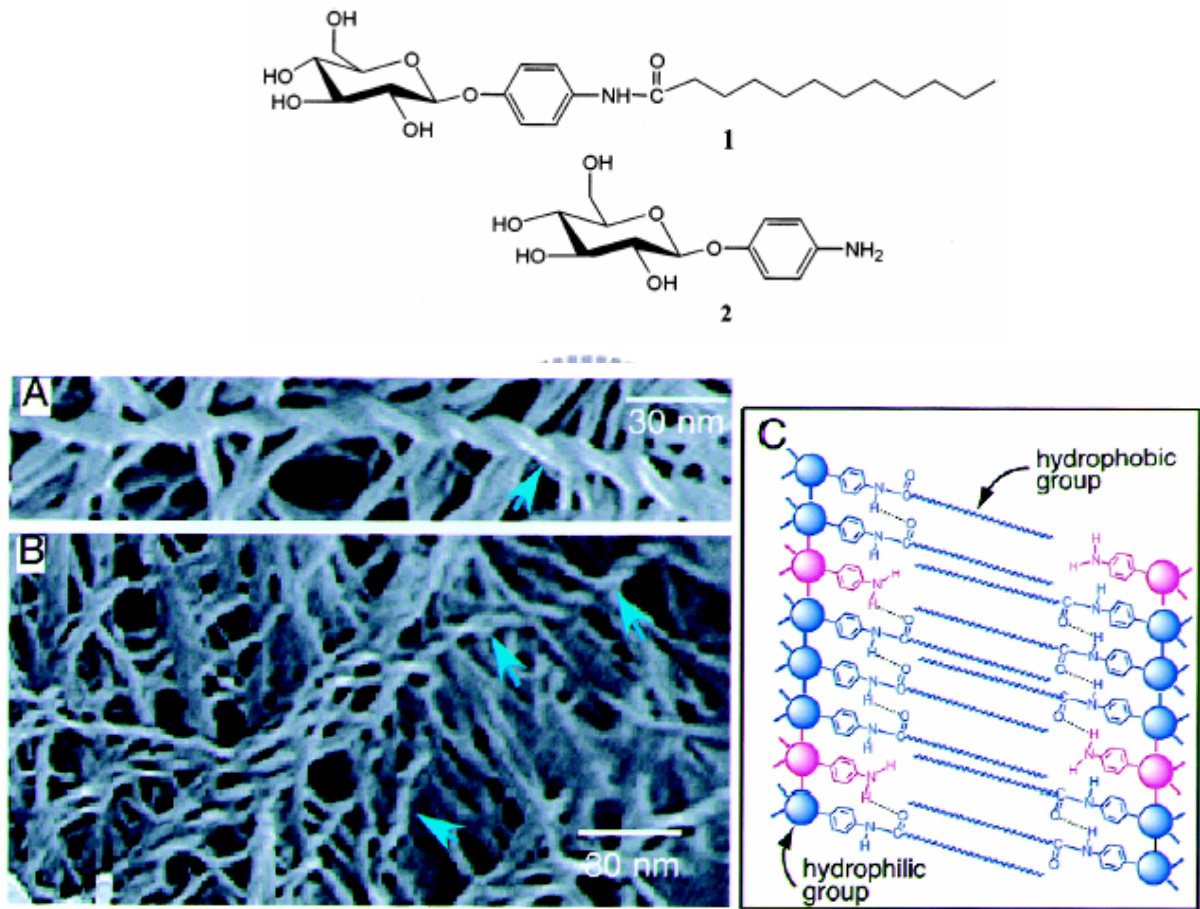


圖5-6 . (A)與(B) SEM下觀察到化合物1與2混合在水-甲醇系統中(10 : 1 , v/v) 所生成的xerogel (1 : 1 , w/w) (C) 圖(A)與(B)中所形成自組裝具有旋光的雙層纖維狀結構之可能模型。



## 5.5 液晶分子的自組裝

在以溶液條件下要達到分子自組裝的目的最重要的便在於自組裝溶液的尋找與調配，一般說來通常是選擇極性與非極性有機溶劑或是有機溶劑與水所配成的混合溶劑系統(cosolvent system)，在這種系統中，其中一種對欲自組裝的分子而言是溶解度大的，另一種則是溶解度小甚至於不溶，並且後者所佔的比例為大部分。如此一來，在此混合溶劑系統中的自組裝分子便不能均勻的分散在溶液之中，而傾向於開始找尋相同的分子，並以適當的位向彼此堆疊以減少對溶液的排斥進，進而慢慢的組裝成超分子結構，懸浮在溶液中。

在本實驗中，我們嘗試了三種不統的混合溶劑系統，分別為 acetone/H<sub>2</sub>O、THF/H<sub>2</sub>O 以及 DMSO/H<sub>2</sub>O 等的組合進行分子自組裝。本實驗的醣類分子上因具有旋光性的碳，因此在溶液中自組裝後應可產生不同程度的螺旋狀自組裝結構(twisted helical structure)。在之前 Shimizu 團隊之研究成果指出目前為止大量的研究均指出螺旋狀結構的產生原因與分子內是否有旋光性碳的存在有很大的關係。

## 5.6 研究動機

本實驗室在 2006 由宋建宏學長於 *Chem. Mater.*發表了以 Chiral Schiff-base Rod-Coil 兩性化合物之分子自組裝的研究成果[81]。論文中詳細的討論到(1)含醣類兩性分子之分子自組裝效應、(2)旋光效應對螺旋結構之螺旋度與碳鏈長度的關係、(3)熱向性液晶之液晶相行為。基於此研究的基礎，我們在分子結構的設計上，引入具有螢光性質的芴環(fluorene)作為中心分子，在兩側分別修飾上醣類分子作為親水端，此醣類分子具有旋光性質，且相容於生物體，另一方面掛上十二個碳鍊長度的烷基作為親水端。

與之前不同處在於此兩性分子具有發光性質，所以除了在自組裝結構的探討上，我們還可在其自組裝前後去探討在 UV 吸收以及 PL 螢光強度方面是否會有變化，以期將此自組裝分子往應用方面進行。





## 第六章 實驗部份

### 6.1 試藥

本實驗中所使用之起始藥品同第二章所述，均為商業化所購得，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 TEDIA 公司。

### 6.2 儀器

為了鑑定與測量本實驗所得樣品之特性，採用下列儀器：包括核磁共振光譜儀、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。另外並有使用下列儀器：

#### 6.2.1 偏光顯微鏡系統(Polarizing Optical Microscope, POM)

使用 Zeiss Axiophot 型光學顯微鏡。放大倍率為 200 倍，配備照相系統，並使用 Mettler FP82 型控溫器及 FP90 型控溫系統。在使用上必須配合熱工作臺使用，其原理為將樣品置於上下垂直的偏光板中，當樣品雙折射性(如固相及液晶相)，其能將入射光之光軸偏折，而顯示出紋理圖，由此可知其具有雙折射性質。再加上在此溫度的樣品如果具有流動性則此樣品可能就具有液晶性質。我們也可利用 POM 中所得的紋理圖來判別何種形式的液晶。

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

使用 Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC 及內建冷卻系統提供低溫環境。實驗時秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻掃描速率分別為 20 °C/min 及 40 °C/min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，取其最大反曲點 (infection point) 為玻璃轉移溫度 (glass transition temperature,  $T_g$ )。

### 6.2.3 熱重分析儀( Thermal Gravimetric Analyzer , TGA )

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

## 6.3 合成部分

兩性含醣液晶化合物之合成流程圖見 Scheme 3

### 兩性含醣液晶化合物的合成

#### 2,7-Dibromo-9,9-dimethylfluorene (9)

取一 250 mL 雙頸瓶，置入 2,7-dibromofluorene (5.0 g, 15 mmol), *t*-BuOK (6.39 g, 45 mmol)，以無水 THF 為溶劑，加熱迴流一小時後，以加液漏斗緩慢滴入 iodomethane (6.73 g, 60 mmol)，在室溫下通以氮氣反應一天。待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以純正己烷為沖提液做管柱層析，純化得一白色固體 4.91 g，產率 93 %，熔點 184°C。

MS (EI-MS) *m/z* : 352。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 7.53-7.51 (m, 2H), 7.45-7.42 (m, 2H), 1.44 (s, 6H)。 <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 155.23, 137.13, 130.30, 126.17, 121.45, 121.42, 47.30, 26.83。

#### 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dimethylfluorene(10)

取 250 mL 雙頸瓶置入化合物 (9) (3.0 g, 8.52 mmol)，抽真空中烤瓶乾燥後，抽取無水乾燥的 THF，以針筒打入反應瓶中，在 -78°C 下先攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M 正丁基鋰(*n*-butyllithium) (16.0 mL, 25.5 mmol)，在 -78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，此時可見澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (7.0

mL, 34.0 mmol), 在 $-78^{\circ}\text{C}$ 的環境下緩慢滴入反應瓶中, 靜置緩慢回至室溫反應。待反應完成, 分別用水及乙酸乙酯萃取, 收集有機層用無水  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮, 可得到白色固體, 最後乙酸乙酯: 正己烷 = 1:10 為沖提液做管柱層析, 純化得可得到白色固體 3.07 g, 產率 81%, 熔點:  $303^{\circ}\text{C}$ 。

MS (EI-MS)  $m/z$ : 446。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.86 (s, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 1.46 (s, 3H), 1.35 (s, 12H)。 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 153.39, 141.90, 133.82, 128.79, 119.77, 83.79, 46.86, 26.95, 24.88。

### **2,7-Di(4-hydroxyphenyl)-9,9-dimethylfluorene (11)**

取一 250 mL 雙頸瓶, 置入化合物 (10) (3.00 g, 6.72 mmol)、4-iodophenol (5.91 g, 26.88 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.79 g, 20.16 mmol), 並以 dimethoxyethane: ethanol = 3:1 (v: v), 120 mL 做為溶劑, 在  $90^{\circ}\text{C}$  下加熱除氧一小時後, 降下油鍋, 迅速加入催化劑  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.78 g, 0.672 mmol), 反應一天。待反應結束, 分別用水及乙酸乙酯萃取, 收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮, 再以乙酸乙酯: 正己烷 = 1:4 為沖提液做管柱層析, 純化得一淡黃色固體 0.91 g, 產率 36%, 熔點:  $221^{\circ}\text{C}$ 。

MS (EI-MS)  $m/z$ : 378。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.82 (d, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.61-7.56 (m, 3H), 6.95 (d, 2H), 1.58 (s, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 158.32, 155.43, 140.96, 138.21, 133.50, 128.89, 126.26, 121.47, 121.01, 116.53, 47.66, 27.48, 25.23。

### **2-(4-Dodecyloxyphenyl)-7-(4-hydroxyphenyl)fluorene (12)**

取一 100 mL 單頸瓶, 置入化合物 (11) (0.50 g, 1.32 mmol)、1-bromododecane (0.33 g, 1.32 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.73 g, 5.28 mmol)、KI (0.087g, 0.528 mmol), 以 HPLC 級的 acetone 60 mL 做為溶劑, 在  $100^{\circ}\text{C}$  下反應一天。待反應結束, 分別用水及乙酸乙酯萃取, 收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮,

再以乙酸乙酯：正己烷 = 1：2 為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃色固體 0.40 g，產率 56%，熔點：122°C。

MS (EI-MS)  $m/z$ ：547。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)：7.73 (d, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.58-7.49 (m, 8H), 6.97 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 3.99 (t, 2H), 1.79 (quintet, 2H), 1.61 (s, 6H), 1.47-1.25 (m, 18H), 0.86 (t, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)：158.62, 154.39, 139.93, 139.83, 137.61, 137.52, 133.90, 128.36, 128.11, 126.93, 125.73, 120.89, 120.16, 115.65, 114.77, 68.10, 64.25, 46.94, 31.90, 30.92, 29.64, 29.61, 29.58, 29.39, 29.33, 29.28, 27.31, 26.04, 22.67, 14.10。

### **2-( $\beta$ -D-galactose pentaacetate)-7-(4-hydroxyphenyl)fluorene (13)**

取一 100 mL 雙頸瓶，置入化合物 (12) (0.39 g, 0.71 mmol)、 $\beta$ -D-galactose pentaacetate (0.36 g, 0.93 mmol)，抽真空中烤瓶乾燥後，抽取無水乾燥的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，以針筒打入反應瓶中做為溶劑，在冰浴下注入  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  (0.16 mL, 0.93 mmol)，靜置回到室溫反應一天。待反應結束，先加入碳酸氫鈉攪拌除去過量之  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ ，再分別用食鹽水及二氯甲烷萃取，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，再以乙酸乙酯：正己烷 = 1：2 為沖提液做管柱層析，純化得一白色固體 0.42 g，產率 67%，熔點：77°C。

MS (ESI-MS)  $m/z$ ：804。

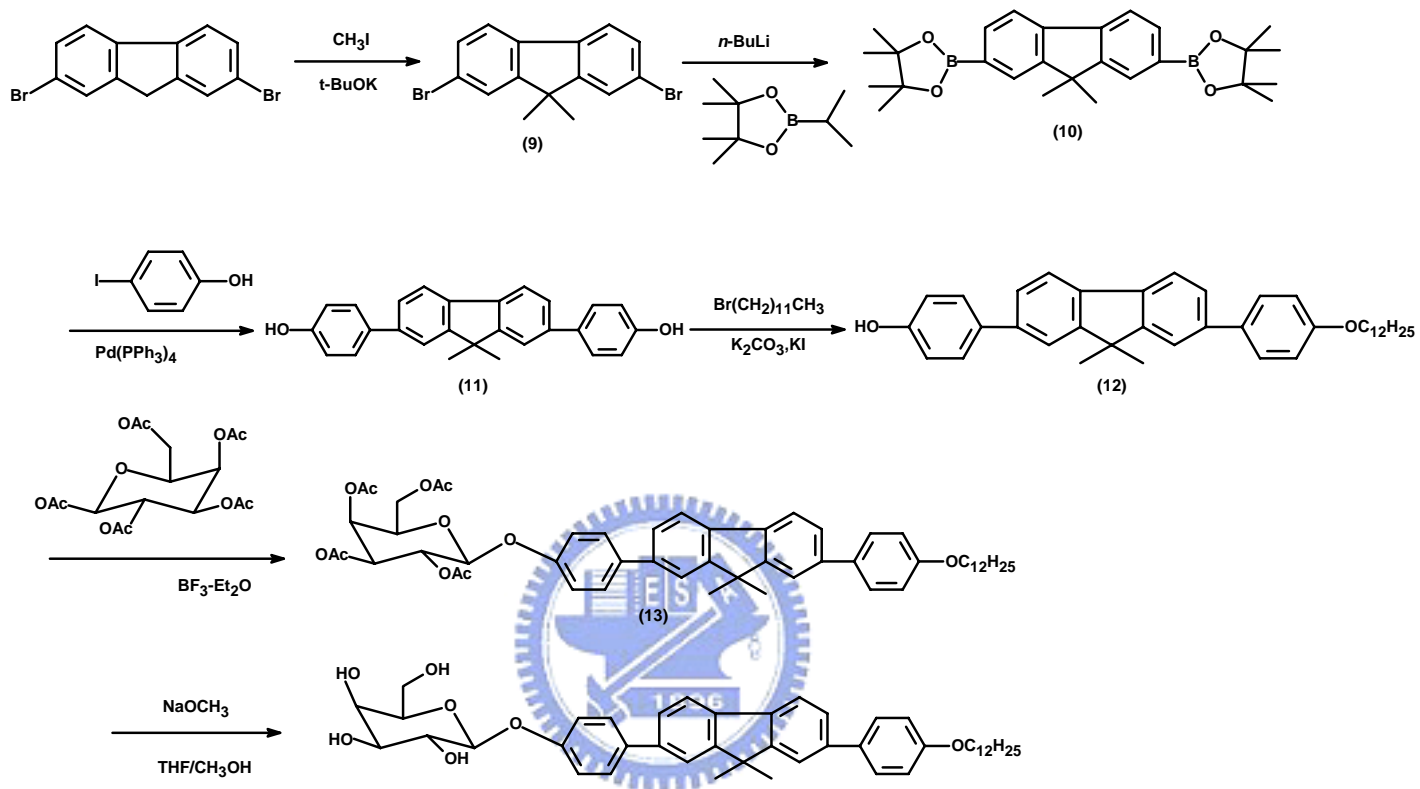
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)：7.75 (d, 2H), 7.58-7.49 (m, 8H), 7.14 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 5.83-5.07 (m, 5H), 4.28-4.04 (m, 2H), 3.99 (t, 2H), 2.22-2.01 (m, 15H), 1.83 (quintet, 2H), 1.54 (s, 6H), 1.48-1.21 (m, 18H), 0.86 (t, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm)：170.39, 170.28, 170.21, 170.09, 169.44, 158.66, 156.31, 155.63, 154.47, 154.40, 140.12, 139.37, 138.08, 137.35, 136.93, 136.57, 133.83, 128.33, 128.30, 128.12, 125.95, 125.91, 125.78, 121.12, 120.92, 120.25, 117.20, 116.96, 114.78, 99.72, 94.87, 71.02, 70.83, 68.64, 68.10, 67.86, 67.77, 67.52, 67.17, 66.85, 61.43, 61.34, 46.97, 31.90, 29.64, 29.61, 29.58, 29.39, 29.33, 29.28, 27.30, 26.04, 22.67, 20.75, 20.69, 20.60, 14.11。

**2-[Tetrahydro-2-(hydroxymethyl)-2H-pyran-3,4,5-triol]-7-(4-hydroxyphenyl)fluorene**

取一 100 mL 雙頸瓶，置入化合物 (13) (0.25 g, 0.29 mmol)、抽取無水乾燥的 THF 與 CH<sub>3</sub>OH (v : v = 1 : 1)，以針筒打入反應瓶中做為溶劑，加入 3M CH<sub>3</sub>ONa 進行水解，在室溫下反應兩小時。待反應結束，先以 Ampherlite 15 中和溶液至 pH = 7，抽氣過濾除去 Ampherlite 15 後，以甲醇：乙酸乙酯 = 1 : 1 為沖提液做管柱層析，純化得一淡黃色固體 0.12 g，產率 80%，熔點 67°C。

MS (Fab-MS) *m/z* : 708。

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 7.91 (d, 2H), 7.85 (d, 2H), 7.72 (t, 3H), 7.64 (t, 2H), 7.23 (d, 1H), 7.18 (d, 2H), 7.07 (d, 2H), 5.53-5.33 (m, 1H), 5.22 (d, 1H), 4.90 (dd, 1H), 4.71 (t, 1H), 4.56 (d, 1H), 4.05 (t, 2H), 3.76-3.38 (m, 2H), 1.77 (quintet, 2H), 1.58 (s, 6H), 1.51-1.27 (m, 18H), 0.89 (t, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 175.04, 166.50, 158.30, 154.45, 139.07, 137.12, 136.97, 132.77, 127.87, 127.76, 125.27, 124.96, 120.76, 120.56, 117.36, 116.70, 114.88, 98.35, 72.35, 70.98, 69.50, 68.33, 67.53, 60.28, 60.13, 46.73, 34.45, 31.35, 30.47, 29.07, 28.82, 28.77, 26.96, 25.57, 25.27, 22.15, 14.02。

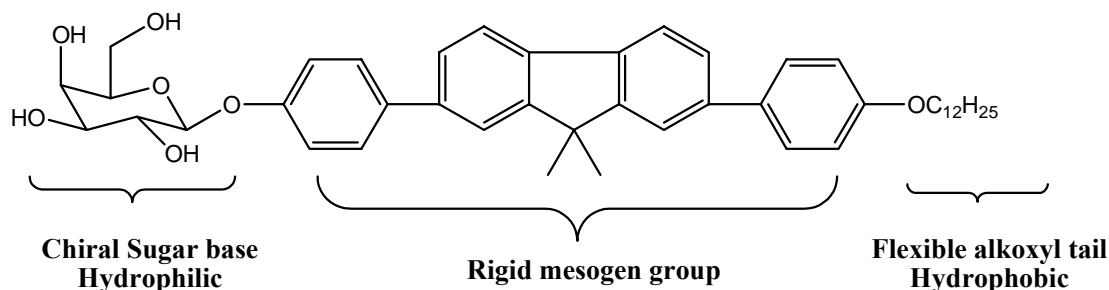


Scheme 3. 两性含糖液晶化合物的合成途径



## 第七章 結果與討論

### 7.1 分子結構設計與合成



此一分子的設計我們選擇葡萄糖 glucose 作為親水端的部分，除了因為在相對於其他醣類其價格較低廉外，環狀葡萄糖上富含旋光性的碳，由許多先前研究的文獻可知，這對最後分子自組裝所形成的螺旋結構之螺旋度有決定性的影響，此外所購得的醣類為  $\beta$ -D-galactose pentaacetate，是預先將六環上的羥基以乙酯官能基保護，避免在合成上有其困難性。而在合成的過程中，事先將分子剛性的部分(rigid mesogen group)完成，先在 2,7-dibromofluorene 的九號位置上修飾上甲基，續以硼酯化後，再透過鈴木偶合法(Suzuki Coupling)將 4-iodophenol 接在芴環的兩側，至此中心部分完成。接下來便以控制反應當量的方式，接上單邊的軟端長碳鏈，在此我們是取十二個碳的長度。最後再把  $\beta$ -D-galactose pentaacetate 在  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  的催化下，將所需親水端的醣類接上，此時已完成分子的初步架構。為使其親水端的效應更明顯，我們變將保護基以還原方式去除，使其回復至羥基，在後面的討論中，也會針對保護基的去除與自組裝特性的影響作討論。

此外，此分子結構類似桿狀的液晶分子，而的確此一系列所合成的化合物除了能在溶液中有著類似 lyotropic liquid crystal 分子聚集排列的特性進而生成自組裝後的結構外，並且也表現出熱向型液晶的性質。

## 7.2 醣類分子的熱性質

合成出目標產物前，我們會得到將醣類分子羥基保護的中間物，在結構上已達成兩性分子的條件，但其親水性可能略差，但我們仍針對此兩分子作性質討論，以了解水解前與水解後所得醣類分子(見圖 7-1)的差異性。

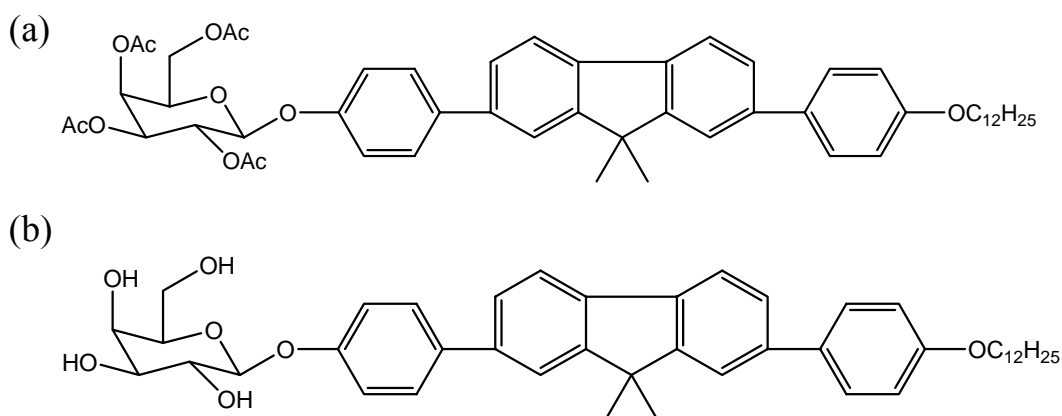


圖 7-1 (a)水解前 (b)水解後之醣類自組裝分子結構

由於此醣類分子的骨架為具有剛性的雙苯基芴環，對於其熱性質來說有提升的效果。其中我們比較水解前後的 TGA 圖譜，以重量百分比損 5% 的溫度訂為熱分解溫度( $T_d$ )，在未水解前，醣類分子有保護基情形下，熱分解溫度約為  $370^{\circ}\text{C}$ (見圖 7-2)；當而水解過後，其裂解溫度些許的下降為  $224^{\circ}\text{C}$ (見圖 7-3)。值得注意的是，其裂解的情形與未水解前略有不同，圖形中裂解的過程分為三段，由重量百分比與分子量的計算，我們可以推出第二段為醣類端的裂解，第三段為長碳鏈的斷裂，並由此兩圖的比較可以發現，未水解前的熱穩定性來的比水解後好，可以作為接下來自組裝及其應用的考量。

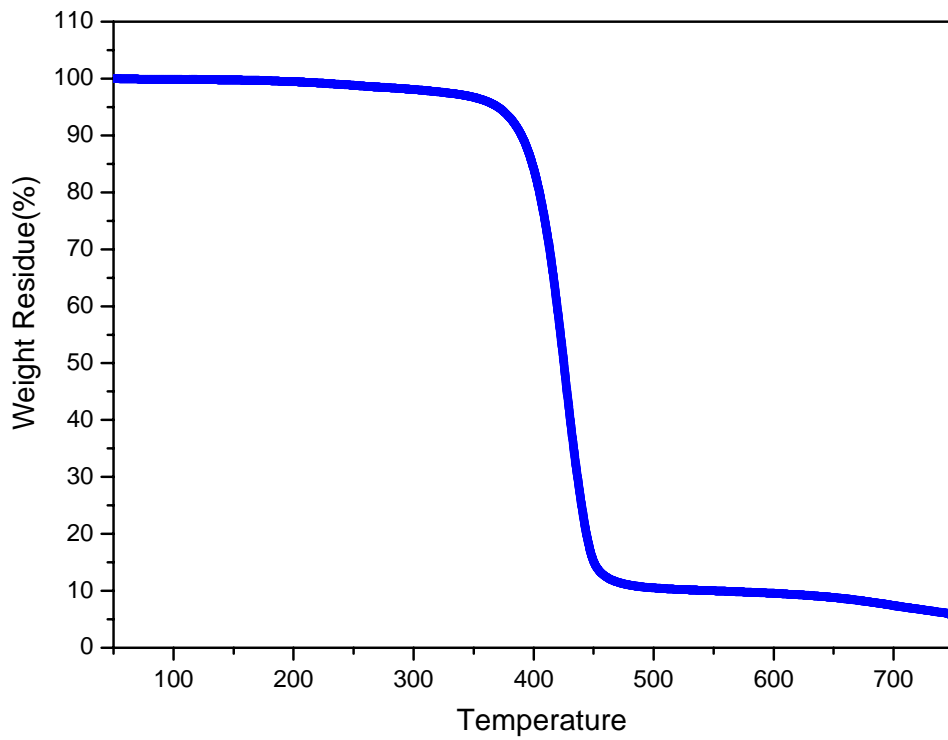


圖 7-2 水解前之 TGA 圖，熱裂解溫度為 370°C

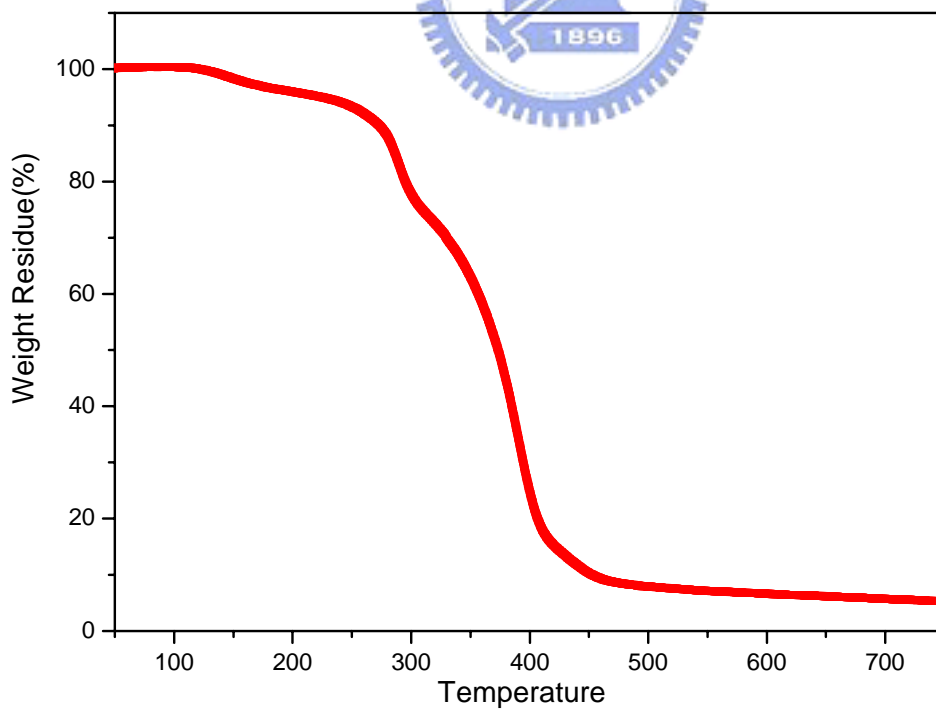


圖 7-3 水解後的 TGA 圖，熱裂解溫度為 224°C

### 7.3 光學性質：紫外-可見光光譜與螢光光譜分析

本實驗在結構設計上導入一個具有發光特性的芴環，故我們可由 UV-Vis 吸收與 PL 放射來觀察此醣類分子的發光性質。而發光性質主要決定於中心的剛性部分，也就是雙苯基芴環之共軛系統。故對疏水端醣類部分來說，其水解之前與水解之後並不會對發光性質有所影響。其 UV 吸收位置在 331nm (見圖 7-5)，並以此作為激發光，可以得到其放射光譜在 398nm 出現了主峰，而在 418nm 與 447nm 產生了兩個由於分子堆疊所產生的 shoulder (見圖 7-6)，此放光範圍為一個好的藍色發光團。

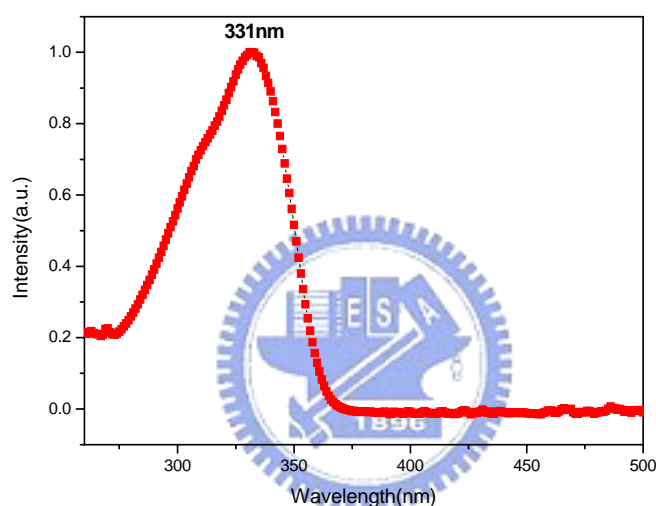


圖 7-4 醣類自組裝分子的 UV-Vis 光譜

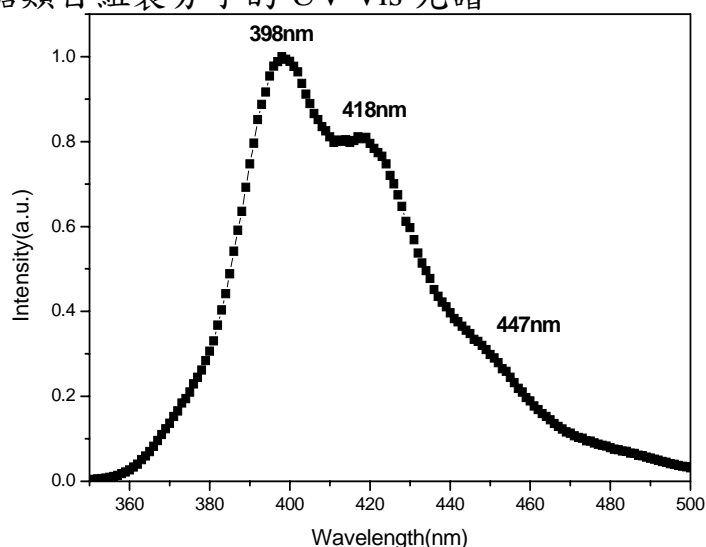


圖 7-5 醣類自組裝分子的 PL 光譜

## 7.4 液晶相探討

由於此分子結構類似桿狀的液晶分子，而的確此含醣類的化合物確實有觀察到液晶相，而液晶相的形成與其結構有關。而我們發現到，其實液晶相與分子自組裝在某種層面上來說是相類似的，若在親疏水效應不明顯時(即未水解前的分子)，所觀察到的液晶相(見圖 7-6)並不是相當的明顯。而由小角 X 繞射分析可知，其僅有一個 peak，推測可能為排列不佳的層狀結構，屬於 smectic 之液晶相，玻璃轉移點溫度( $T_g$ )為  $49.2^\circ\text{C}$ 。而當進行完水解後，明顯的可以看出此分子具有 smectic 的液晶相(見圖 7-8)，我們推測當水解過後，親水端的羥基裸露出來，無論在親水性與空間結構上，均幫助於分子的排列。其中水解之後所得之化合物，雖然其熱裂解溫度於  $224^\circ\text{C}$ ，但我們發現到高於  $110^\circ\text{C}$  後，此分子即開始發生裂解，所以並沒有觀察到降溫回來的圖形，而所觀察到的液晶相溫度範圍為  $75 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

表 7-1 醣類化合物之相轉移溫度

Compound	Transition temperature( $^\circ\text{C}$ )	
	Heating	Cooling
水解前	<u>K 51.2 Sm A 75.2 I</u>	
		I 77.6 Sm A 52.2 K
水解後	<u>K 67.7 Sm X &gt; 110 dec</u>	
	-----	



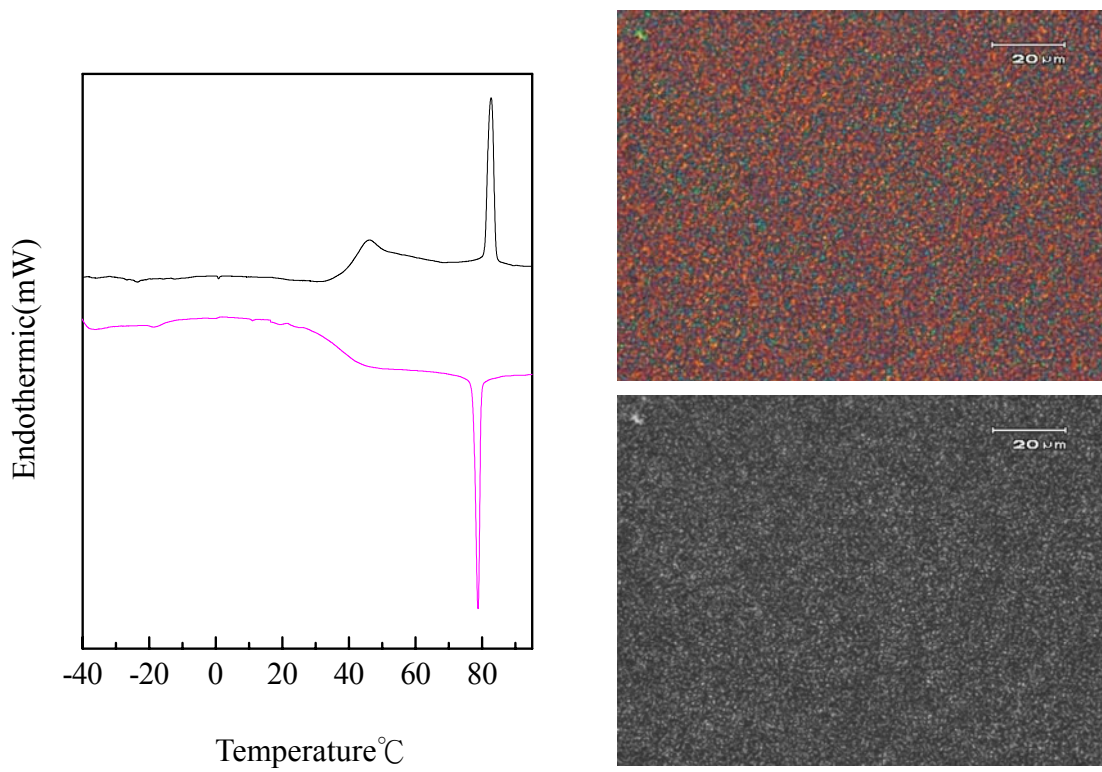


圖 7-6 水解前醣類分子之液晶相紋理圖與 DSC 圖

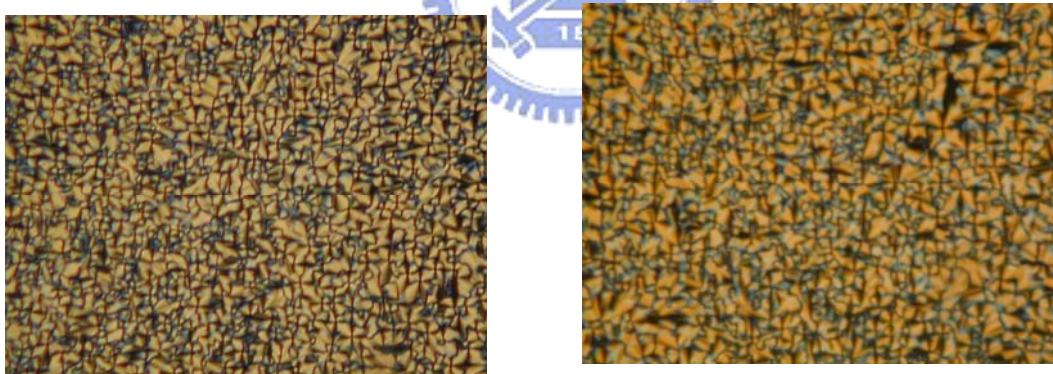


圖 7-7 水解後醣類分子之液晶相紋理圖



## 7.5 自組裝之型態(morphology)

本實驗所選的混合溶劑系統中，其中以 acetone/H<sub>2</sub>O (v : v = 9 : 1)的系統可以觀察到其自組裝後為右旋的螺旋結構(如圖 7-8)。若是選擇 THF/H<sub>2</sub>O 與 DMSO /H<sub>2</sub>O 系統，由於極性條件不佳，所看到的型態在 THF 中大多為球型結構，而 DMSO 則看到類似結晶的堆疊(見圖 7-9)。

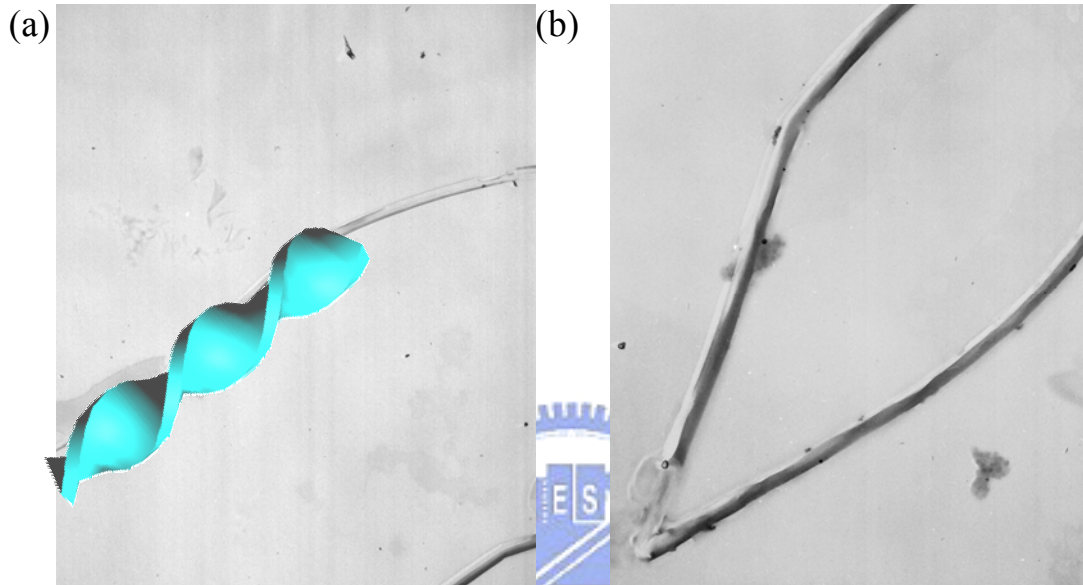


圖 7-8 於 acetone/H<sub>2</sub>O 系統中之 TEM 影像 (a) 2  $\mu$ m , (b)500nm

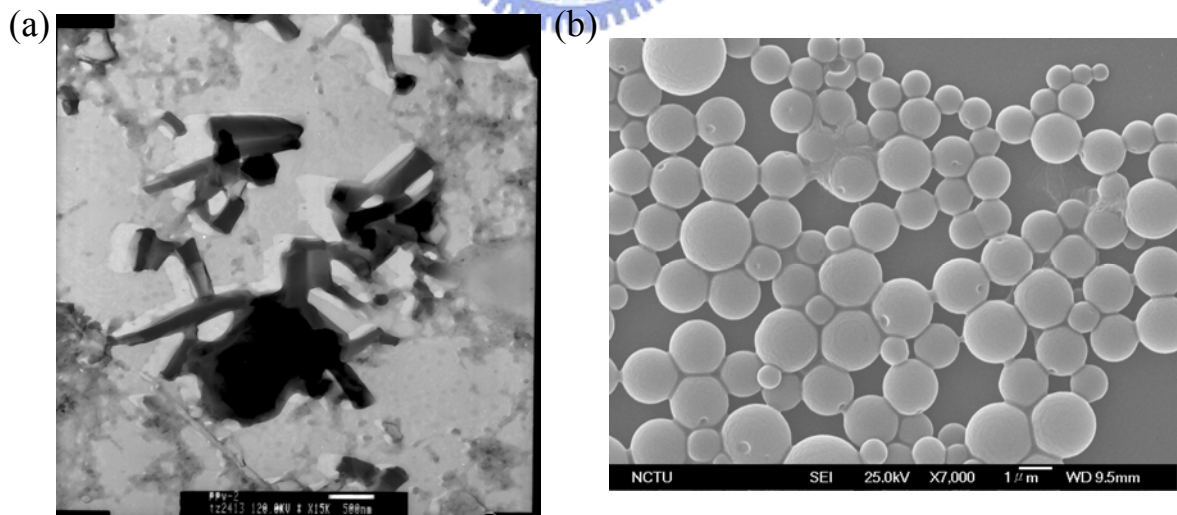


圖 7-9 (a)DMSO/H<sub>2</sub>O 系統之 TEM 之影像 (b)THF/H<sub>2</sub>O 系統之 SEM 之影像

## 第八章 結論

本實驗成功合出具有醣類的兩性液晶分子，並在嘗試多種共溶劑系統後，以 acetone/H<sub>2</sub>O 系統可以成功的觀察到具有螺旋結構的型態。而此醣類小分子在熱性質方面藉由引入剛性高的芴環可有效提高其熱穩定性，在水解前分子為 370°C，水解後的分子之熱分解溫度可達 224°C，而前者之熱穩定性較佳。並由於雙苯基芴環之共軛系統，其在螢光放射可測得為高螢光強度的藍色放光，其波長位於 398nm，此種螢光性質未來可在自組裝朝應用方面發展。最後，由於此分子的結構類似桿狀的液晶分子，並如預期般我們在水解前後均可藉由光學顯微鏡觀測到具有 smectic 的液晶相。



## 參考文獻

- [1] Bernanose, E., Comte, M., Vouaux, P. *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 64.
- [2] Bernanose, E., Vouaux, P. *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 261.
- [3] Bernanose, E. *J. Chim. Phys.* **1955**, *52*, 396.
- [4] Bernanose, E., Vouaux, P. *J. Chim. Phys.* **1955**, *52*, 509.
- [5] Pope, M., Kallmann, H. P., Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
- [6] Helfrich, W., Schneider, W. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2902.
- [7] Roberts, G. G., McGinnity, M. M., Barlow, W. A., Vincett, P. S. *Solid State Commun.* **1979**, *32*, 683.
- [8] Vincett, P. S., Barlow, W. A., Hann, R. A., Roberts, G. G. *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171.
- [9] Tang, C. W., VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [10] Patridge, R. H. *Polymer* **1983**, *24*, 733.
- [11] Burrouhted, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Mackay, R. N., Friend, R. H., Burns, P. L., Homes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [12] Braun, D., Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
- [13] 《科學人》2004年3月號〈捲起來帶著走的顯示器〉
- [14] Dresner, J. *RCA Rev.* **1969**, *30*, 332.
- [15] Brutting, W., Buchwald, E., Rgerer, G., Meier, M., Zuleeg, K., Schwoerer, M. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 677.
- [16] Jabbour, G. E., Kippelen, B., Armstrong, N. R., Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185.
- [17] Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T., Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *55*, 1489.
- [18] Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T., Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L269.
- [19] Adachi, C., Tsutsui, T., Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L713.

- [20] Kido, J. *Bull. Electrochem.* **1994**, *10*, 1.
- [21] Kido, J., Kimura, M., Nagi, K. *Science* **1995**, *267*, 1332.
- [22] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. H., Moscou, W. L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewaka, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [23] Raman, N., Anderson, M., Brinker, C. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682.
- [24] (a) Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger A., Fan, H. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.  
(b) Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T. L., Rieker, T., Brinker, C. J. *Nature* **1999**, *398*, 223.
- [25] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, *72*, 1525.
- [26] (a) Yang, H. G., Kuperman, A., Coombs, N., Mamiche-Afara, S., Ozin, G. A. *Nature* **1996**, *379*, 703. (b) Yang, H. G., Coombs, N., Sokolov, I., Ozin, G. A. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1285.
- [27] Ebelmen, M. *Ann. Chimie Phys.* **1846**, *16*, 129.
- [28] Ebelmen, M. *C. R. Acad. Sci.* **1847**, *25*, 854.
- [29] (a) Ryoo, R., Ko, C. H., Cho, S. J., Kim, J. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10610. (b) Ko, C. H., Kim, J. M., Ryoo, R. *Microporous and Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 235.
- [30] (a) Zhao, D., Yang, P., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1380. (b) Zhao, D., Yang, P., Margolese, D. I., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. *Chem. Comm.* **1998**, 2499. (c) Yang, P., Wyrnsberger, G., Huang, H. C., Cordero, S. R., McGehee, M. D., Scott, B., Deng, T., Whitesides, G. M., Chmelka, B. F., Buratto, S. K., Stucky, G. D. *Science* **2000**, *287*, 465.
- [31] Cagnol, F., Grosso, D., Soler-Illia, G. J. deA. A., Crepaldi, E. L., Babonneau, F., Amenitsch, H., Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 61.
- [32] Doshi, D. A., Gibaud, A., Goletto, V., Lu, M., Gerung, H., Ocko, B., Han, S. M., Brinker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11646.
- [33] Scriven, L. E., Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. *Better ceramics*

*Through Chemistry III eds. 1998*, 717.

- [34] Tsai, C., Tam, S., Lu, Y., Brinker, C. J. *J. Membr. Sci.* **2000**, *169*, 255.
- [35] Domansky, K., Liu, J., Wang, L.-Q., Engelhard, M. H., Baskaran, S. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 2810.
- [36] Yang, P. D., Wirnsberger, G., Huang, H. C., Cordero, S. R., McGehee, M. D., Scott, B., Deng, T., Whitesides, G. M., Chmelka, B. F., Buratto, S. K., Stucky, G. D. *Science* **2000**, *287*, 465.
- [37] (a) Braun, I., Ihlein, G., Laeri, F., Nockel, J., Schulz-Ekloff, G., Schulth, F., Vietze, U., Weiss, O., Wohrle, D. *Appl. Phys. B* **2000**, *70*, 335. (b) M. Ganschow, I. Braun, G. Schulz-Ekloff, D. Wohrle, *Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co., Weinheim, **2003**.
- [38] (a) Miller, R. D. *Science* **1999**, *286*, 421. (b) Fan, H. Y. et. al, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 79.
- [39] Okabe, A., Fukushima, T., Ariga, K., Aida, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3414.
- [40] Lu, Y., Yang, Y., Sellinger, A., Lu, M., Huang, J., Fan, H., Haddad, R., Lopez, G., Burns, A. R., Sasaki, D. Y., Shelnutt, J., Brinker, C. J. *Nature* **1999**, *410*, 913.
- [41] Bhongale, C. J., Hsu, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1404.
- [42] Yang, C. H., Bhongale, C. J., Liao, Y. M., Hsu, C. S. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 243
- [43] Yang, Y., Lu, Y., Lu, M., Huang, J., Haddad, R., Xomeritakis, G., Liu, N., Malanoski, A. P., Sturmayer, D., Fan, H., Sasaki, D. Y., Assink, R. A., Shelnutt, J. A., Swol, F. V., Lopez, G. P., Burns, A. R., Brinker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1269.
- [44] Miyaura, N., Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [45] (a) An, B. K., Kwon, S. K., Jung, S. D., Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 14410. (b) Luo, J., Xie, Z., Lam, J. W. Y., Cheng, L., Chen, H.,

- Qiu, C., Kwok, H. S., Zhan, X., Liu, Y., Zhu, D., Tang, B. Z. *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [46] (a) Peng, K. Y., Chen, S. A., Fann, W. S., Chen, S. H., Su, A. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9368. (b) Innocenzi, P., Brusatin, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3126.
- [47] (a) P. W. M. Blom., M. J. M. de Jong., J. J. M. Vleggaar. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3308. (b) D. Chirvase., Z. Chiguvare., M. Knipper., J. Parisi., V. Dyakonov., J. C. Hummelenc. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3376.
- [48] (a) Wu. C. C. , Liu. T. L , Hung. W. Y., Lin. Y. T., Wong. K. T., Chen. R. T., Chen. Y. M. , Chien. Y. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3710 (b)Wu. C. C., Liu. T. L , Hung. W. Y., Lin. Y. T., Wong. K. T. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 52103
- [49] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418-2421.
- [50] A. Aggeli, I. A. Nyrkova, M. Bell, R. Harding, L. Carrick, T. C. B. Mcleish, A. N. Semenov, N. Boden, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, *98*, 11857–11862.
- [51] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH: Weinheim, Germany, 1995.
- [52] Fuhrhop, J. H., Helfrich, W. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565.
- [53] Fuhrhop, J. H., Koning, J. *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 1994.
- [54] T. Kunitake, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 549.
- [55] T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5401
- [56] T. Kunitake, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 709.
- [57] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [58] E. A. Chandross, R. D. Miller, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1641.
- [59] J. Zhang, Z. L. Wang, J. Liu, S. Chen, G. Y. Liu, *Self-Assembled Nanostructures*, Kluwer Academic: New York, 2003.



- [60] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201-1217.
- [61] C. Y. Li, S. Z. D. Cheng, J. J. Ge, F. Bai, J. Z. Zhang, I. K. Mann, F. W. Harris, L.-C. Chien, D. Yan, T. He, B. Lotz, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4558-4561.
- [62] T. Tachibana, H. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3015-3016.
- [63] D. M. Vriezema, J. Hoogboom, K. Velonia, K. Takazawa, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 772-776.
- [64] B. S. Li, K. L. Cheuk, F. Salhi, J. W. Y. Lam, J. A. K. Cha, X. Xiao, C. Bai, B. Z. Tang, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 323-328.
- [65] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8119-8125.
- [66] N. Nakashima, S. Asakuma, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 509-510.
- [67] J. H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565-1582.
- [68] C. Boettcher, B. Schade, J. H. Fuhrhop, *Langmuir* **2001**, *17*, 873-877.
- [69] L. Brunsveld, J. A. J. M. Vekemans, J. H. K. K. Hirschberg, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, *99*, 4977-4982.
- [70] A. Petitjean, H. Nierengarten, A. V. Dorsselaer, J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3695-3699.
- [71] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, *277*, 1793-1796.
- [72] D. J. Hill, M. J. Mio, R. B. Prince, T. S. Hughes, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893-4011.
- [73] J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science*. **1998**, *280*, 1427-1430
- [74] R.-M. Ho, Y. W. Chiang, C. C. Tsai, C. C. Lin, B. T. Ko, B.-H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2704-2705.
- [75] J. H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekema, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.*

**1988**, *110*, 2861-2867.

- [76] M. S. Spector, J. V. Selinger, A. Singh, J. M. Rodriguez, R. R. Price, J. M. Schnur, *Langmuir* **1998**, *14*, 3493-3500.
- [77] M. S. Spector, R. R. Price, J. M. Schnur, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 337-340.
- [78] J. H. Jung, G. John, K. Yoshida, T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10674-10675.
- [79] G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 715-718.
- [80] Jong Hwa Jung, Kaname Yoshida, and Toshimi Shimizu, *Langmuir* **2002**, *18*, 8724-8727.
- [81] T. F. Lin, R. M. Ho, C. H. Sung, C. S. Hsu *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5510

