

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

新穎聚乙炔之合成及其在高分子電激發光元件之應用(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-016-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：許千樹

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 27 日

前言

近三十年來，共軛高分子因為其光、電、磁性質已備受矚目進而被廣泛地應用於電子產業上 [1]。1990 年，具發光性共軛高分子 PPV(poly(p-phenylenevinylene))首先被發現後 [2]，變開拓了高分子發光二極體之相關研究，至今已推廣平面顯示器之領域。聚乙炔(Polyacetylene)主要是由單鍵和雙鍵交互相間而形成之共軛高分子，可以經由聚摻而改進其導電度呈現金屬般之特性 [3]，然而，此高分子不溶以及於在空氣中不穩定。順式聚乙炔具有很弱的發光性，反式聚乙炔卻不聚發光性，所以早期聚乙炔被當作發光材料是因此而受限。

含取代基聚乙炔(substituted PAs)由於取代基立體效應，造成性質和不含取代基聚乙炔有相當大的差異性 [4]，聚乙炔高分子主鏈會因取代基而產生扭轉，使得聚乙炔可發高效率之不同光色，和導電度下降 [5] [6]。大部分含取代基聚乙炔也改善溶解度，可溶於一些常用溶劑如：甲苯、氯仿、四氫氟喃，此外，含取代基聚乙炔亦相當穩定及不易在空氣中被氧化 [4]。

此研究中我們將芴基導入於聚乙炔中，利用芴基之熱安定性、具發光性、巨大立體結構來改善影響聚乙炔性質，希望可以增加聚乙炔其熱穩定性及高發光效率，並對其光電性質進行探討，以應用於高分子發光二極體。

實驗部分

藥品

(Chloronorbornadiene)rhodium() dimmer ([Rh(nbd)Cl]₂, 99%) 購買自 Strem. 4-dichlorobis(triphenylphosphine)palladium()(PdCl₂(PPh₃)₂, 99.99%), copper() iodide(98%), triphenylphosphine(99%), 2-methyl-3-butyn-2-ol (98%) 購買自 Aldrich，以上藥品均未經過特別純化而直接使用。Tetrahydrofuran (THF) 利用金屬鈉除水後使用，dioxane, triethylamine(Et₃N)和 N,N-dimethylformamide (DMF) 經過 calcium hydride (CaH₂) 除水後並於氮氣下蒸餾出使用。

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：

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

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為 = 0.00 ppm 為內部基準，碳譜則以 77.24 ppm 內部基準，若以 d-methanol 為溶劑，氫譜以 3.33 ppm 為內部基準，碳譜以 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。

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

使用 Perkin Elmer Pyris Diamond DSC 及冷卻系統。溫度以 indium 及 tin

做校正，實驗時稱取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻掃描分別速率為 10 /min 及 100 /min，用以量測樣品之玻璃轉移溫度，而玻璃轉移溫度則取其反曲點。

熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer , TGA)

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時稱取樣品 2 ~ 10 mg，樣品之加熱速率為 10 /min，並在氮氣流量 100 ml/min 下測量其熱裂解情形，熱裂解溫度以 onset 方式取之。

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

使用 Waters 1515 Isocratic 高壓幫浦系統，偵測器為 Waters 2414 微分折射儀。儀器使用四支一組之 American Polymer column，所填充之 gel 尺寸大小各為 10^5 、 10^4 和 10^3 Å，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製做分子量校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL tetrahydrofuran 中並加一滴 toluene，以 0.2 μ m 的 Nylon filter 過濾後使用。

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量測。

螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)

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

循環伏安計量儀(Cyclic Voltammetry , CV)

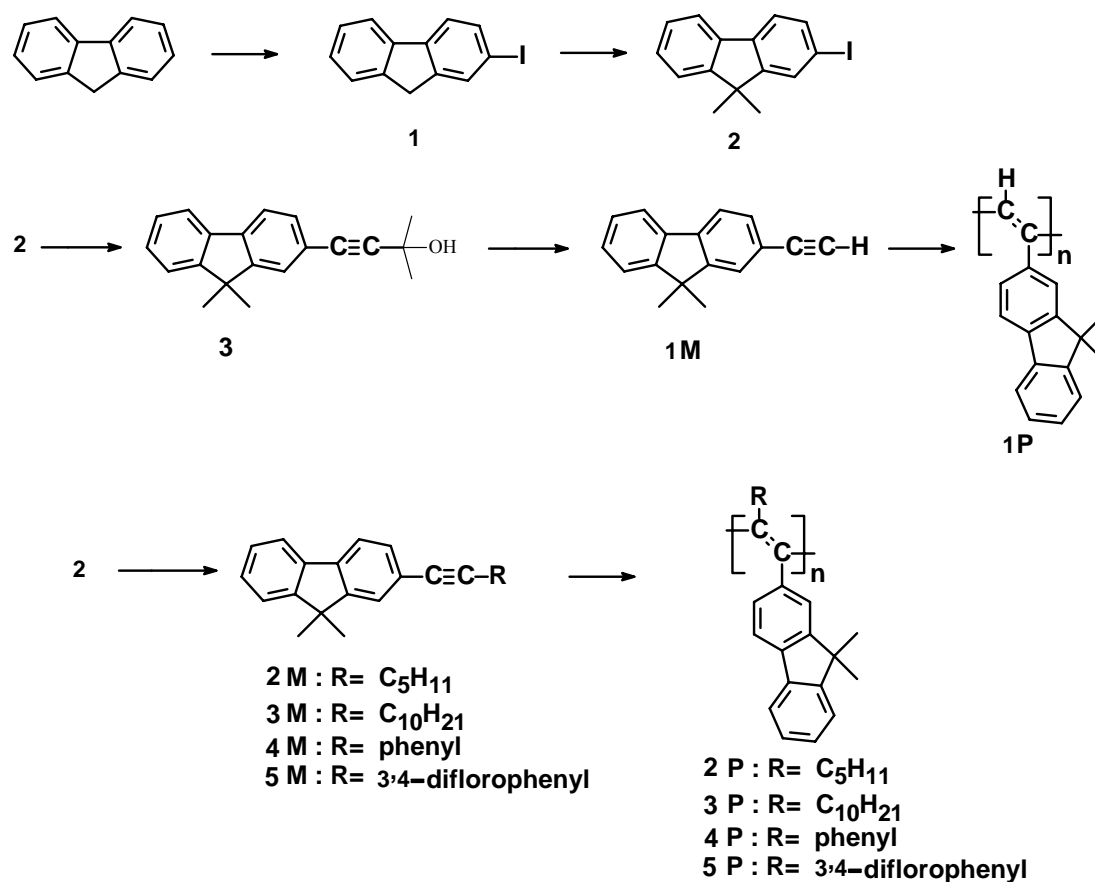
係使用 Autolab 的 ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，將高分子溶液塗佈於 ITO 玻璃上當作工作電極，以飽和甘汞電極 (standard calomel electrode , SCE) 當作參考電極 (reference electrode)，鉑 (Pt) 當對應電極 (counter electrode)，以 0.1M 的 (n-Bu)₄NBF₄ / acetonitrile 為電解質液，以 50mV/sec 的速度進行掃描。

LED 元件性質的量測

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

合成流程

合成含苄基乙炔單體 1M 5M 步驟如圖 1 所示



圖一 含苄基乙炔高分子合成步驟

2-Iodofluorene (1)

合成 2-iodofluorene 是將 fluorene 碘化的反應，將 fluorene (30g ,180 mmol) 、 iodine (23g, 91 mmol) 、 iodic acid (HIO₃) (8g, 45 mmol)在 80% acetic acid 中於氮氣下在 80 °C 時反應 4 小時。反應結束後冷卻至室溫，並加入大量的水固體析出，抽器過濾並用甲醇沖洗固體，得到白色固體。產率： 31.6 g (60 %) ; mp 130-132 °C . ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ(ppm): 3.8 (d,2H),7.3-7.8 (m,7H) ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 36.6,92.5,120.2,121.7,122.3,127.1,127.8,132.2,135.9, 138.0,138.6,153.2,154.9.MS(m/z) 292(M⁺).

9,9-Dimethyl-2-iodofluorene (2).

反應瓶中將 2-Iodofluorene (25g, 85.6mmol)溶於 THF 並加入 potassium tert-butoxid (21.8g, 0.19mol) 後得到紅色溶液，接著加入 methyl iodine (28.15g, 0.19mol) 於室溫下反應 3 小時後反應結束。將反應迴旋蒸餾抽去溶劑後，選用環己烷當沖提液進行管柱層析純化後，抽乾可以得到淡黃色固體。產率： 25.2g (92 %) ; mp

63-65 . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.47 (s,6H),7.3-7.8 (m,7H) ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm):26.9,47.1,92.5,120.0,121.7,122.5,127.1,127.8,132.0,135.9, 138.0,138.6,153.0,154.9. MS(m/z) 320(M^+).

9,9-Dimethyl-2-(3hydroxy-3-methyl-1-butynyl)fluorene (3).

9,9-dimethyl-2-iodofluorene (25g, 78.1mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.56g, 0.78mmol)、 CuI (1.53g,5.86mmol)、 PPh_3 (0.74g, 3.9mmol) 都加入於反應瓶中並加入溶劑 triethylamine (250 ml)後於氮氣下攪拌 30 分鐘，再利用加液漏斗加入 2-methyl-3-butyn-2-ol (7.88g, 93.7mmol) 於反應中。在 80 下反應 12 小時，反應結束後，迴旋蒸餾抽走 triethylamine 後，用 EA 萃取產物，再用水洗數次後，經過飽和食鹽水和硫酸鎂除水後，迴旋蒸餾濃縮得不純的產物。再利用 EA : Hexane (1:5) 當沖提液進行管柱層析純化後得棕色液體。產率：13 g (68%) ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.47 (s,6H),1.65 (s,6H), 7.3-7.8 (m,7H) ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm):26.9,31.4,46.8,66.7,81.2,90.4.,119.8,120.3,122.5,122.6,126.4, 127.0,127.8,131.2,138.2,140.0,153.9,154.0. MS(m/z) 276(M^+).

(9,9-Dimethyl-2-fluorene)acetylene (1M).

將 9,9-Dimethyl-2-(3hydroxy-3-methyl-1-butynyl) fluorene (10g,36mmol)和 KOH (4.44g,79.2mmol) 加入溶劑 dioxane (300ml)於雙頸瓶中，將此反應於 120 下反應 4 小時。反應結束後冷卻至室溫，6N HCl (12ml) 溶液加入於反應瓶中，並用 EA 來萃取出產物。再用水洗數次後，經過飽和食鹽水和硫酸鎂除水後，迴旋蒸餾濃縮得不純的產物。再利用 Hexane 當沖提液進行管柱層析純化後得無色液體。產率：5.8g (74%) ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.47 (s,6H),3.12 (s,1H), 7.3-7.8 (m,7H) ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 26.9,46.8,77.0,84.4,119.8,120.3, 122.5,122.6,126.4,127.0,127.8,131.2,138.2,140.0,153.9,154.0..MS(m/z) 218(M^+).

1-Pentyl-2-(9,9-Dimethyl-2-fluorene)acetylene (2M) and 1-decyl-2-(9,9-Dimethyl-2-fluorene)acetylene (3M) and 1-phenyl-2-(9,9-Dimethyl-2-fluorene) acetylene (4M) and 1-(3,4-diflorophenyl)-2-(9,9-Dimethyl-2-fluorene)acetylene (5M).

單體 2M-5M 合成是相同的合成步驟。在此僅以單體 2M 合成步驟為例，將 9,9-dimethyl-2-iodofluorene (10g, 31.2mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.22g, 0.31mmol), CuI (0.62g,2.37mmol),and PPh_3 (0.24g, 1.26mmol)溶於溶劑 triethylamine (100ml) 的雙頸瓶中，並將此反應溶液於氮氣攪拌 30 分鐘後，利用加液漏斗加入 1-heptyene (3.6g, 37.5mmol) 於反應瓶中，此反應於 70 下加熱迴流 12 小時。反應結束後，迴旋蒸餾抽走 triethylamine 後，用 EA 萃取產物，再用水洗數次後，經過飽和食鹽水和硫酸鎂除水後，迴旋蒸餾濃縮得不純的產物。再利用 Hexane 當沖提液進行管柱層析純化後得無色黏稠液體。產率：4.76g (53%) ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.93(t,3H), 1.45-1.55 (m, 12H), 2.43(t,2H),7.3-7.8 (m,7H). ^{13}C NMR

(300 MHz, CDCl₃)δ(ppm):14.0,19.4,22.2,26.9, 28.5,31.1,46.7,81.2,90.4,119.7,120.1, 122.5,122.6,125.8,127.0,127.3,130.5,138.5,138.6,153.4,153.7 .MS(m/z) 288(M⁺).

3M: yield 51 %; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ(ppm) 0.93(t,3H), 1.27-1.55 (m, 22H), 2.43(t,2H),7.3-7.8 (m,7H). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃)δ(ppm): 14.1,19.4,22.6,26.9, 28.8,29.0,29.2,29.3,29.5,29.6,31.9,46.7,81.2,90.4,119.7,120.1,122.5,122.6,125.8,127.0,127.3,130.5,138.5,138.6,153.4,153.7 .MS(m/z) 358(M⁺).

4M: yield 70 %; mp 112-114 . ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ(ppm): 1.58(s,6H), 7.1-7.8(m,12H) ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃)δ(ppm): 26.9,46.8,89.5,90.4,119.9, 120.3,121.9,122.5,122.6,123.0,126.0,127.0,127.1,127.7,128.1,128.3,130.7,131.6,138.2,139.4,153.9,154.0. .MS(m/z) 294(M⁺).

5M: yield 67 %; mp 102-104 . ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ(ppm):1.58(s,6H), 7.1-7.7(m,10H) ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃)δ(ppm): 26.9,46.8,87.2,90.3,117.5(d), 119.9,120.3,120.4(d),121.0,122.5,122.6,126.0,127.1,127.8,128.0(d),128.1(d),130.7,138.2,139.8,148.2(d),148.5(d),151.9(d),152.2(d),153.6,153.8..MS(m/z) 330(M⁺).

單體 1M-5M 之聚合反應.

此研究中所有聚合反應皆在無水的氮氣下進行,藥品的量秤也在無水的手套箱中進行,聚乙炔聚合反應步驟皆相同,以下就以聚合 1M 為例,其聚合步驟如下,取一 25ml 雙頸瓶於無水手套箱中秤取催化劑 WCl₆ (0.158g, 0.4mmol) 和助催化劑 n-Bu₄Sn (0.28mg, 0.8mmol) 後,取出於氮氣下加入溶劑甲苯 10ml 於反應瓶中,於 80 下加熱攪拌 30min。此外,另取單體 **1M** (0.9g, 4.12mmol) 秤入於另一 25ml 雙頸瓶中並加入溶劑甲苯 10ml 溶解單體後,快速用針筒吸取單體溶液打入含催化劑之反應瓶中,反應 24 小時。反應結束後至冷,將溶液慢慢滴入快速攪拌的甲醇溶液中,此時會有大量固體析出後,進行抽器過濾可得聚乙炔高分子,並於抽真空乾燥後得 1P 高分子 0.61g (68%)。

有激發光二極體元件製程

高分子發光二極體元件製作,其結構為 ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al,作元件時多加一層 poly (3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT)作為電洞傳輸層,PEDOT 具有高導電度及很好的熱穩定性,且由於其為水溶性,因此不會有與有機發光層互溶的問題,藉由此層之加入也可幫助元件中電洞的注入,以增加元件的發光效率。當 PEDOT 與高分子依序經由旋轉塗佈成膜於 ITO 玻璃上,並都在烘箱內烘烤去除溶劑之後,將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍,以高真空馬達抽真空使腔體內壓力達到 2×10^{-6} torr,即可進行金屬 Ca 與 Al 的蒸鍍,其厚度約為 30/100 nm。

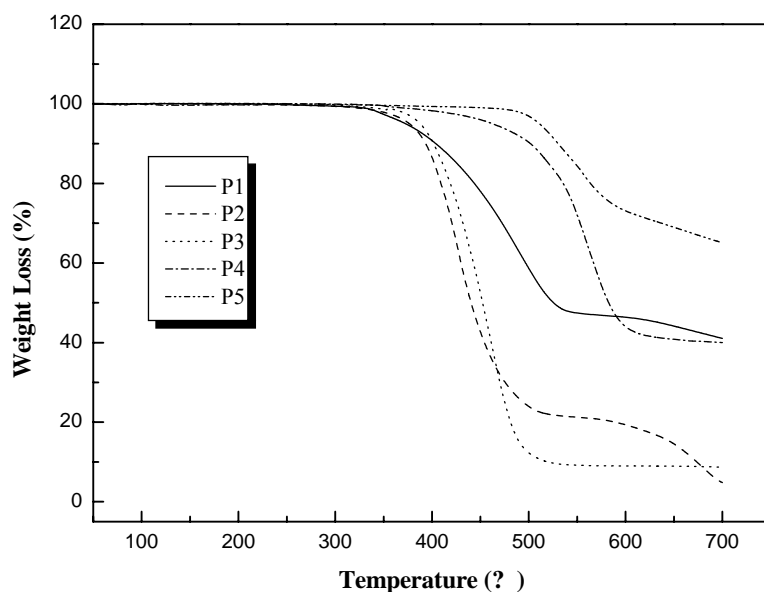
結果與討論

所有聚合反應都在氮氣下進行，分別利用催化劑 $[\text{Rh}(\text{nb})\text{Cl}]_2$ 、 WCl_6 / $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 、 TaCl_5 / $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 進行聚聚合，聚合條件及結果如表一所示。含芴基聚乙炔 (P1~P5) 其熱性質如圖二所示，因為導入芴基對聚乙炔之 T_g 、 T_d 點分別都有提升，其熱穩定性依序為 $\text{P1} < \text{P2}, \text{P3} < \text{P4}, \text{P5}$ 。

Monomer	Cat.	CoCat.	Solvent	Temp. ()	Yield (%)	M_n^b	PDI
1M	$[\text{Rh}(\text{nb})\text{Cl}]_2$		$\text{Et}_3\text{N} / \text{THF}=4:1^c$	30	48.57	60,340	1.73
1M	WCl_6	$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	Toluene	30	68.23	40,500	1.88
1M	MoCl_5	$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	Toluene	30	57.55	35,000	1.52
2M	TaCl_5	$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	Toluene	80	30.87	7500	1.35
3M	TaCl_5	$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	Toluene	80	35.97	8900	1.45
4M	TaCl_5	$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	Toluene	80	75.3	315,700	3.12
5M	TaCl_5	$n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	Toluene	80	69.22	285,100	2.88

表一. 聚合 1M 5M 條件及結果^a

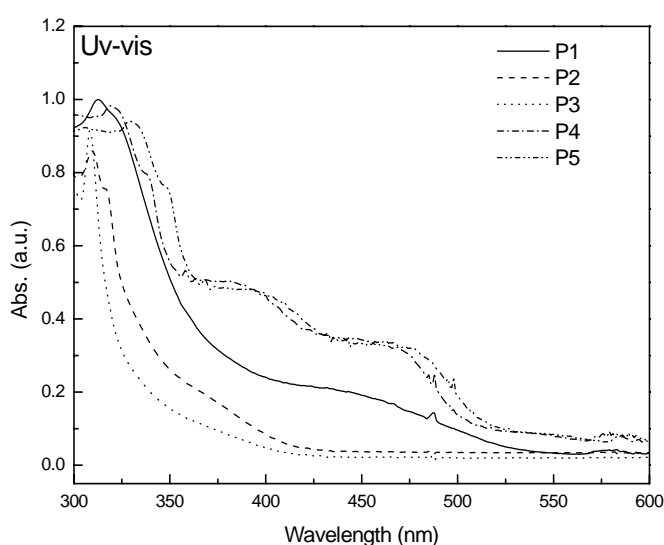
^a 聚合皆在無水氮氣下進行反應 24 小時。 $[\text{M}] = 0.2\text{M}$, $[\text{Rh}(\text{nb})\text{Cl}]_2 = 10\text{ mM}$, $[\text{WCl}_6] = [\text{MoCl}_5] = [\text{TaCl}_5] = 20\text{ mM}$, $[n\text{-Bu}_4\text{Sn}] = 40\text{ mM}$, nbd = 2,5-norborndiene, THF = tetrahydrofuran, Et_3N = triethylamine.^b Determined by GPC relative to polystyrene. ^c Volume ratio



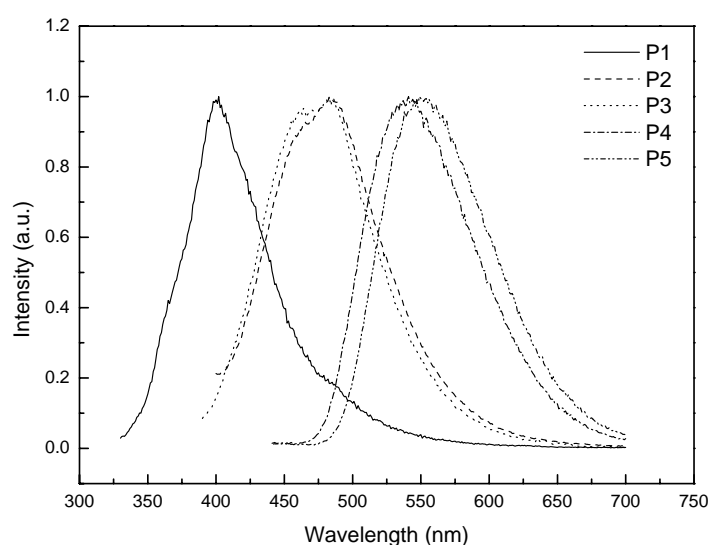
圖二. P1 P5 聚乙炔熱重分析圖

圖三.表示 P1~P5 於 THF 溶液中的 Uv-vis 吸收光譜圖, P1~P5 最大吸收範圍在 300~350nm, 但 P4 在波長 390nm 470nm 處吸收增強以及 P5 亦在波長 400nm 475nm 處吸收增強, 主要由於側鏈取代基造成分子主鏈吸收增強。P1~P5 此共軛高分子能隙分別為 2.21eV、2.84eV、2.84eV、2.36eV、2.33eV。

圖四.表示 P1~P5 於 THF 溶液中的放射光譜圖, P1 最大放射波長在 402nm 處, 主要由於主鏈上反式結構形成苧基雙鍵苧基之結構, 使得由此側鏈上射出此光色。P2 和 P3 最大放射波長皆為 486nm, 雖然改變側鏈烷基常長度卻不會影響光色變化。P4 和 P5 最大放射波長分別為 546、580nm, P5 因側鏈苯環上有氟基, 氟之多電子特性造成 P5 紅位移。其全部 P1 P5 之聚乙炔高分子物理特性明列於表二。



圖三.P1 P5 紫外-可見光光譜



圖四.P1 P5 螢光光譜

polymer	Tg []	Td []	$\lambda_{max,UV}^a$ [nm]	$\lambda_{max,PL}$ [nm]	$\lambda_{max,EL}$ [nm]	band gap [eV]	Eox [V]	HOMO/ LUMO ^b [eV]
P1	76.4	372	313	402		2.32	0.64	5.04 / 2.72
P2	75.7	377	312	486	472	2.95	0.7	5.10 / 2.15
P3	76.3	387	310	486	468	2.95	0.69	5.09 / 2.14
P4	81.5	462	320 (382,465)	546	580	2.44	0.86	5.26 / 2.82
P5	84.4	511	330 (391,476)	580	602	2.38	0.72	5.12 / 2.74

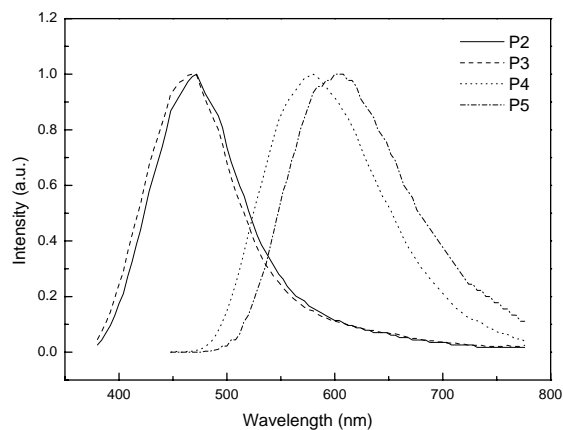
表二.P1 P5 聚乙炔高分子物理特性

^aData in the parentheses are wavelength of shoulasers. ^bHOMO/LUMO values as determined by the onset of CV measurements.

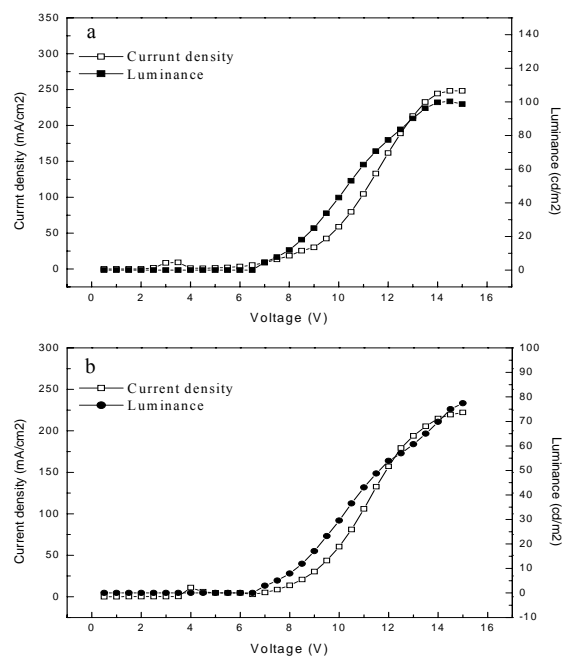
P2~P5 電激發光光譜如圖五.所示, P2 和 P3 最大放射波長為 475 nm 為一藍綠光, P4 和 P5 最大放射波長分別在 576nm 和 602nm, P4 發光光色為發黃光而 P5 發光光色為橘紅光, 主要由於 P4 和 P5 其於薄膜態時, 高分子鏈堆疊造成, 使其高分子較在溶液中紅位移。

P2 和 P3 高分子電激發光元件特性為圖六.所表示為 P2 和 P3 元件電壓對電流密度及對亮度, P2 趨動電壓為 6V, 當電壓至 14V 時達最大亮度 100cd/m^2 , 並於 7V 時達最大效率 0.07cd/A ; P3 趨動電壓為 6.5 V, 當電壓至 14V 時達最大亮度 77cd/m^2 , 並於 7V 時達最大效率 0.06cd/A 。

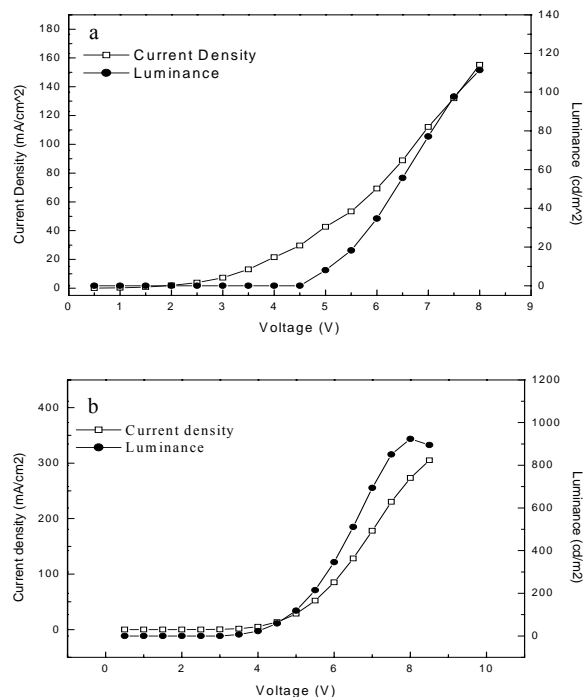
P4 和 P5 高分子電激發光元件特性為圖七.所表示為 P4 和 P5 元件電壓對電流密度及對亮度, P4 趨動電壓為 5V, 當電壓至 8V 時達最大亮度 110cd/m^2 , 並於 7V 時達最大效率 0.07cd/A ; P5 趨動電壓為 4 V, 當電壓至 8V 時達最大亮度 912cd/m^2 , 並於 7V 時達最大效率 0.43cd/A 。



圖五.P2 P5 電激發光光譜



圖六. ITO/ PEDOT/ Polymer P2(a) or P3(b) /Ca /Al 元件電流密度和亮度對電壓



圖七. ITO/ PEDOT/ Polymer P4(a) or P5(b) /Ca /Al
元件電流密度和亮度對電壓

結論

此研究成功合成出含芴基之聚乙炔高分子，並具有安定之熱穩定性。此聚乙炔高分子其光色為 400nm~602nm，涵蓋可見光藍、綠、紅光範圍。研究中已將此聚乙炔高分子製作成元件，並測得其發光亮度及效率，往後亦須對其分子設計改良貨源建設計改良。相信可以再更提升其發光效率，因此含取代基聚乙炔亦可以應用於高分子發光二極體及平面顯示器產業上。

參考文獻

- 1、 T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaum, J.R. Reynolds (Eds.), Hand book of Conducting Polymers, Marcel Dekker, New York, 1998.
- 2、 J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, Nature 347, 539 (1990).
- 3、 H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 578 (1977).
- 4、 T. Masuda, The chemistry of triplet-bond functional group, in: S.Patai (Ed.), Wiley, New York, P965-983, 1994.
- 5、 K. Tada, R. Hidayat, M. Hirohata, M. Teraguchi, T. Masuda, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L1138 (1996).
- 6、 M. Ozaki, E. Ehrenfreund, R.E. Bennr, T. Baron, K. Yoshino, Z.V. Vardeny, Phys. Rev. Lett. 79, 1762 (1997).