

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

新穎聚乙炔之合成及其在高分子電激發光元件之應用(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-009-001-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

執行單位：國立交通大學應用化學系(所)

計畫主持人：許千樹

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 8 月 22 日

摘要

有機材料和高分子材料應用在電子元件上，具有發展的淺力和優勢，如具輕薄化、可大面積化、寬廣的色系和低製造成本。此計劃研究的目的是在於開發新穎聚乙炔材料，以應用於有機發光二極體和有機太陽能電池。

研究內容主要分為三部份。第一部份為雙取代聚乙炔之合成與光電性質研究，第二部份為雙取代聚乙炔陷域能階的探討，第三部份為雙取代聚乙炔薄膜應用於太陽能電池。

第一部份研究中，我們已合成含氟苯基及戊烷環己烷基之雙取代聚乙炔，量測其光學性質並應用於有機電激發光元件上，此外並探討利用摻混電洞傳輸材料 (TM-TPD) 於材料中，或是利用化學共聚合方式將電洞傳輸基團 (carbazole) 導入聚乙炔高分子中，其元件有最好的表現，元件結構為 ITO/PEDOT/聚乙炔共聚物 (PDPA-2Fcab)/Ca/Al，最大效率達 3.37 cd/A 以及最大亮度可達 4230 cd/m²，此為目前文獻報導上利用聚乙炔做為發光材料最佳之結果。此外亦合成新穎之含芴基取代基之聚乙炔衍生物，將其應用於發光元件上。此系列聚乙炔高分子可以達到紅、綠、藍三色的光色，因此本計畫開發之新型聚乙炔材料在有機電激發光顯示器上，具有極大之應用潛力。

在第二部分研究中，利用 Q-DLTS 和 TSC 技術來研究含二氟苯基之聚乙炔材料的陷域過程，此材料和元件相關的陷域能階和參數都可以被測量出。

第三部分將所合成之含芴基之聚乙炔材料應用於高分子太陽能電池上，製備其摻混 PCBM 元件，並與高效率的 P3HT:PCBM 太陽能電池進行比較探討。

關鍵字：聚乙炔，導電高分子，發光高分子。

Abstract

The use of organic materials and polymers as active layers in electronic devices has definitively several advantages such as low weight, large surface, wide color range, and low production cost. The objective of this thesis is to examine new derivatives of polyacetylene for their potential use in organic light emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaic cells (OPCs).

The goal of this research is to study the synthesis and application of new light-emitting polymers. The first part of this study is focused on the synthesis and electro-optical properties of disubstituted polyacetylenes derivatives. The second part is to study the trap state of disubstituted polyacetylenes. The third part is to study the photovoltaic properties of our polymers.

The first part of the work is devoted to the description of synthesis technique of disubstituted polyacetylenes with difluorophenyl and pentylcyclohexyl side groups (PDPA-2F). The organic light emitting diodes were fabricated and their performances were measured. A ITO/PEDOT/PDPA-2F/Ca/Al using a copolymer of PDPA-2F and carbazole group, revealed a maximum current efficiency of 3.37 cd/A and a maximum luminescence of 4230 cd/m². The result described above revealed the best performance of polyacetylene derivatives used as light emitting materials so far.

In the second part of the work, trapping processes in OLEDs were examined by current-voltage characteristic and thermally stimulated current measurements. The trap parameters were determined and correlated to the electrical processes in diodes.

In the third part, OPCs making use of poly[(9,9-dimethylfluoren-2-yl)acetylene] (PFA1), et poly[(1-pentyl-2-(9,9-dimethylfluoren-2-yl)acetylene) (PFA2) blended with PCBM were realized and characterized.

Keywords: polyacetylenes, conducting polymers, light emitting polymer.

目 錄

中文摘要		1
英文摘要		2
目錄		3
合成目錄		5
表目錄		6
圖目錄		7
第一章	緒論.....	10
1.1	有機電激發光簡介.....	10
1.2	電激發光原理.....	13
1.3	聚乙炔之合成及光電性質.....	17
1.4	聚乙炔衍生物的光電性質.....	20
1.5	研究動機.....	22
第二章	實驗部份.....	24
2.1	試藥.....	24
2.2	儀器.....	24
2.3	單體合成.....	25
2.3.1	化合物 1-5 及單體 M1-M5 之合成.....	26
2.3.2	化合物 6-8 及單體 PFA1-PFA5 之合成.....	30
2.3.3	聚合物合成.....	33
2.4	元件製作.....	35
第三章	結果與討論.....	39

3.1	含氟苯基之聚乙炔光電性質研究.....	39
3.1.1	聚合反應之探討.....	39
3.1.2	高分子結構鑑定.....	39
3.1.3	聚合物之光學性質.....	41
3.1.4	聚合物之電化學性質.....	43
3.1.5	聚合物之電激發光性質及元件特性.....	48
3.1.6	PDPA-2F 摻混 TM-TPD 及 PDPA-2Fcab 研究.....	51
3.2	PFA 合成及光電性質.....	53
3.2.1	PFA 聚合反應之探討.....	53
3.2.2	PFA 結構鑑定.....	54
3.2.3	PFA 之光學性質.....	56
3.2.4	PFA 之電化學性質.....	60
3.2.5	PFA 之電激發光性質及元件特性.....	63
第四章	結論.....	67
第五章	參考文獻.....	68

List of Schemes

Scheme 2-1.	Synthesis of compound 5 and Monomers M1-M5	36
Scheme 2-2.	Synthesis of monomers M6-M10 and polymers PFA1-PFA5...	37
Scheme 2-3.	Synthesis of polymers PDPA-CHC5, PDPA-1F, PDPA-2F, PDPA-3F, PDPA-5F and copolymer PDPA-2Fcab.....	38

List of Tables

Table 1-1.	Optical properties of disubstituted polyacetylene derivatives: -(R ₁ C=CR ₂) _x	21
Table 3-1.	Polymerization of monomers M1-M5 and M2+5.....	40
Table 3-2.	Optical properties, quantum yields of fluorine-containing polyacetylenes	43
Table 3-3.	Redox properties of fluorine-containing polymers	45
Table 3-4.	The polyacetylenes EL device performances	46
Table 3-5.	The EL device performances for polyacetylenes and the blends of PDPA-2F and TM-TPD.....	51
Table 3-6.	Polymerization of fluorene-containing monomers M1- M5.....	54
Table 3-7.	Optical properties, quantum yields and redox properties of PFA polymers.....	57
Table 3-8.	The EL device performances for PFA2-PFA5	66

List of Figures

Fig. 1-1.	Small molecular OEL device prepared by Tang <i>et al.</i>	11
Fig. 1-2.	Structures of some common small molecules	12
Fig. 1-3.	Structures of some common polymer materials.....	13
Fig. 1-4.	Structure of a single layer OLED device	14
Fig. 1-5.	Electroluminescence mechanism	14
Fig. 1-6.	Energy diagram of exciton formation	15
Fig. 1-7.	Schematic energy level diagram for an ITO/PPV/Al device.....	16
Fig. 1-8.	Structure of a multilayer OLED device.....	16
Fig. 1-9.	Theoretical isomers of polyacetylene: (A) trans-transoid, (B) cis-cisoid, (C) cis-transoid and (D) trans-cisoid	17
Fig. 1-10.	(A) The two degenerate ground states of trans-(CH) _x . (B) A trans-(CH) _x chain containing a charged soliton- antisoliton pair. (C) cis-(CH) _x , the cis-transoid and trans- cisoid configuration. (D) A cis-(CH) _x chain containing a charged soliton-antisoliton pair.....	18
Fig. 1-11.	Relative energy diagram of PA.....	19
Fig. 3-1.	IR spectra of M3 and PDPA-2F.....	40
Fig. 3-2.	TGA thermograms of PDPA-CHC5 ~ PDPA-2Fcab.....	41
Fig. 3-3.	UV-vis absorption spectra of PA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕) in thin film state	42

Fig. 3-4.	PL spectra of PA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕) in thin film state.....	42
Fig. 3-5.	Cyclic voltammograms of (a) PDPA-CHC5, PDPA-1F and PDPA-2F (b) PDPA-2Fcab, PDPA-3F and PDPA-5F.....	44
Fig. 3-6.	EL spectra of PDPA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕)	46
Fig. 3-7.	Current density of versus electrical field for PDPA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕) in electron-only devices.....	47
Fig. 3-8.	UV-vis absorption spectrum of PDPA-2F (○) and the PL spectra of TM-TPD (▲), PDPA-2F (●) and the blend of PDPA-2F and 10 wt% TM-TPD (△)	48
Fig. 3-9.	Energy level diagrams of PDPA-2F, TM-TPD, and PDPA-2Fcab.....	49
Fig. 3-10.	(a) Current density, (b) brightness and (c) current efficiency versus applied voltage of PDPA-2F (○), the blend of PDPA-2F and 5 wt% (●), 10 wt% (▲), 20 wt% (■) of TM-TPD, and PA-2Fcab (△) in ITO/ PEDOT/polymer/Ca /Al devices.....	51
Fig. 3-11.	Current density of versus electrical field for PDPA-2F (○, ●), the blend of PDPA-2F and TM-TPD (△, ▲), PA-2Fcab (□, ■) in hole-only (hollow) and electron- only (filled) devices.....	52
Fig. 3-12.	Normalized EL spectra of the devices using PDPA-2F (○), the blend of PDPA-2F and 5 wt% (●), 10 wt% (▲), 20 wt% (■) of TM-TPD, and PA-2Fcab (△) as active layers.....	53

Fig. 3-13.	IR spectra for (A) M6, (B) PFA1, (C) M7, and (D) PFA2	55
Fig. 3-14.	TGA thermograms of PFA1-PFA5	56
Fig. 3-15.	(a) UV-vis absorption spectra of PFA1-PFA5 in chloroform. (b) UV-vis absorption spectra of PFA1- PFA5 in thin film state	58
Fig. 3-16.	(a) PL spectra of PFA1-PFA5 in chloroform. (b) PL spectra of PFA1-PFA5 in thin film state	59
Fig. 3-17.	Cyclic voltammograms of PFA1-PFA5 films.....	60
Fig. 3-18.	Energy level diagram of PFA1-PFA5	61
Fig. 3-19.	EL spectra of PFA2, PFA3, PFA4 and PFA5	62
Fig. 3-20.	Current density and luminescence intensity vs. bias voltage in ITO/PEDOT/Polymer PFA2 or PFA3/Ca/Al devices	63
Fig. 3-21.	Current density and luminescence intensity vs. bias voltage in ITO/PEDOT/Polymer PFA4 or PFA5/Ca/Al devices	64
Fig. 3-22.	Current density and Luminescence vs. bias voltage in ITO/PEDOT/PFA2(98wt%)+PFA5(2wt%)/Ca/Al device.....	65
Fig. 3-23.	Normalized electroluminescent vs. bias voltage in ITO/ PEDOT/PFA2(98wt%)+PFA5(2wt%)/Ca/Al device.....	65

第一章 緒論

1.1 有機電激發光簡介

有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL) 的研究肇始於 1950 年早期, 1953 年 Bernanose 等人對分佈於高分子中的有機染料 (Acridine 或 Quinacrin) 施以交流電壓觀察到了發光現象 [1], 當時他們解釋此發光原理應類似於傳統 III-V 或 II-VI 族元素所組合的薄膜式電激發光板 (Thin film electroluminescence panel), 例如硫化鋅 (ZnS)。其後於 1963 年 Pope 等人於 Anthracene 晶體兩端跨接 400 伏特以上之高電壓, 觀察到發光現象, 不過其發光強度仍低 [2]。至 1965 年, Helfrich 和 Schneider 利用含有 AlCl_3 -Anthracene (陰極) 和 Na-Anthracene (陽極) 的電解質溶液成功的製備出高亮度的發光元件 [3-4], 並成為第一篇有機電激發光的專利文獻。但受限於當時的設備與製作方法, 製備出來的單晶層厚度較厚, 一般仍需要超過 100 伏特的電壓才能將其驅動發光, 無法成為優良的 EL 元件, 所以其後十數年間雖然有人陸續利用 Anthracene 單晶製作元件, 並繼續從事相關發光機制、電荷轉移、注入電流及量子效率 (Quantum Efficiency) 的研究, 但距離實用階段仍有很大的差距。直到 1979 年 Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 Anthracene 衍生物的元件 [5], 利用重複多次的單層分子成膜, 大幅降低有機發光層的厚度, 連帶地使驅動電壓下降, 才使得有機電激發光研究開始步入實用化的階段。

1987 年美國 Eastman Kodak 公司的 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 利用真空蒸鍍非晶系 (Amorphous) 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 [6] (如 Fig. 1-1 所示), 以氧化銦錫 (Indium-tin oxide, ITO) 及鎂銀合金 (Mg-Ag alloy) 分別當作陽極及陰極, 芳香烴胺類 (Aromatic diamine) 作為電洞傳輸層 (Hole transport layer), 8-Hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) 當作發光層 (Emission layer), 發表了第一個高亮度的有機薄膜發光元件。他們大幅地改善了有機電激發光元件的特性 (操作電壓 < 10 Volt, 量子效率 > 1%) 及穩定性, 成為第一個接近實用的小分子真空蒸鍍 OEL 元件, 也因此激起了世人對 OEL 的興趣, 並廣泛積極地投入研究。

該元件的特徵是採用具有孤電子對 (Lone electron pair) 的芳香烴胺類做為電洞傳輸層, 增加電洞的傳輸效果, 另採用能吸引電子的鋁錯合物 Alq_3 做為電子傳輸層 (Electron transport layer) 兼發光層, 將載子封閉在有機層中, 使再結合 (Recombination) 效率大幅提昇, 而且有機層膜厚只有 1000 Å, 才得以實現以 10

Volt 低電壓驅動，得到 1000 cd/m^2 以上的劃時代亮度。從 Pope 等人至柯達公司所用的材料以有機小分子為主（見 Fig. 1-2）。

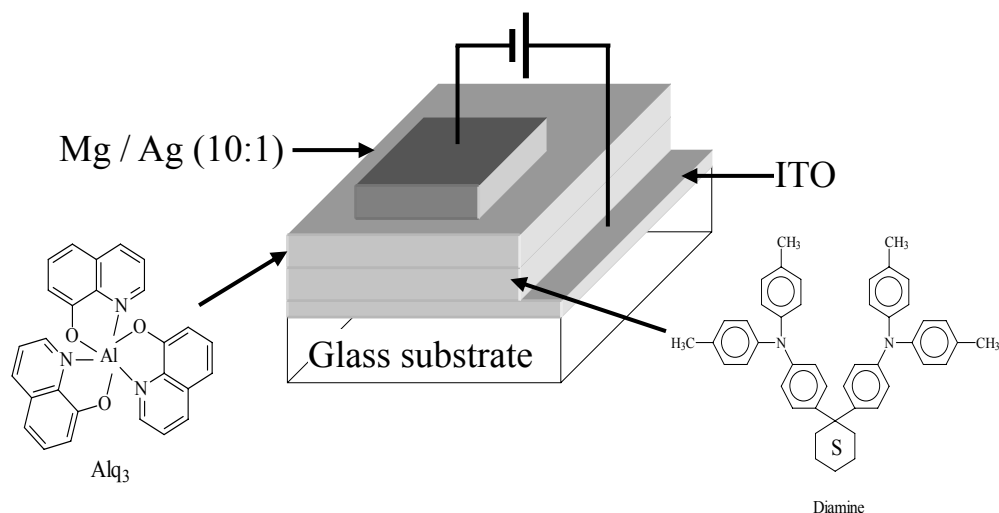
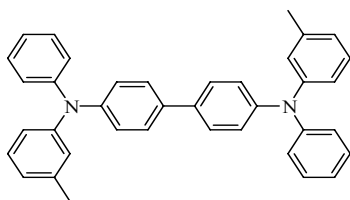


Fig. 1-1. Small molecular OEL device prepared by Tang *et al.*

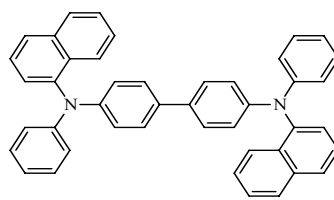
在有機高分子 OEL 元件的發展方面，1982 年 Patridge 等人已利用旋轉塗佈方式（Spin-coating）製作出第一個高分子的 OEL 元件 [7]，當時所利用的材料是 Poly(vinylcarbazole) (PVK)。但真正讓有機高分子用於 OEL 受到重視的則是 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室（Calvendish Lab.）所發表，利用 Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 所製造的 OEL 元件 [8]。

他們利用前驅物法（Precursor route）將高分子前驅物塗佈於導電玻璃表面，再經過熱脫去反應製成了共軛聚合物，並鍍上鋁金屬做為陰極，製作出第一個以共軛高分子為發光材料的 OEL 元件，引發了第二波的 OEL 元件的研究熱潮。該元件之驅動電壓為 14 Volt，量子效率為 0.05%。劍橋大學更於 1992 年成立 Cambridge Display Technology (CDT) 公司，致力於發展高分子發光材料與元件技術。自此 Kodak 與 CDT 各自成為發展小分子與高分子 OEL 研究的兩大巨擘。常見的 OEL 高分子材料結構如 Fig. 1-3 所示。

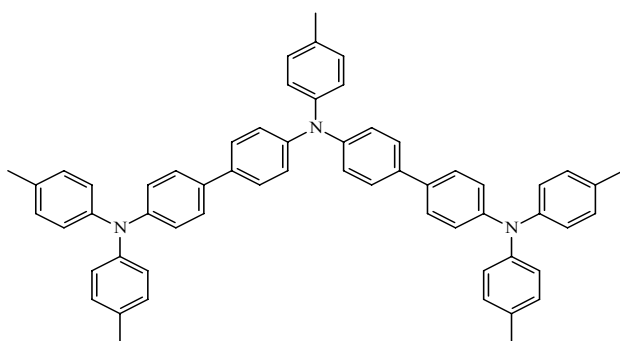
Hole Transport Materials



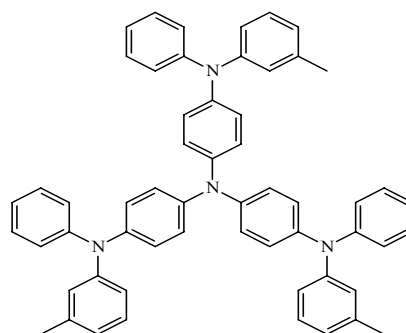
TPD



NPB

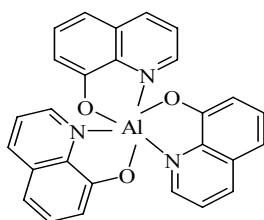


HTM-1

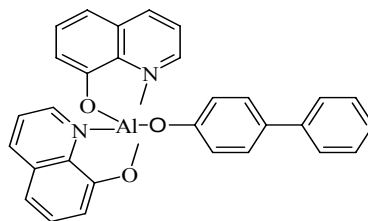


MTDATA

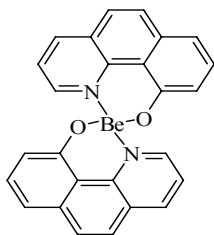
Electron Transport / Emitting Materials



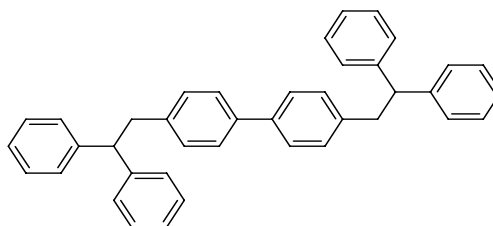
Alq₃



BAlq



BeQ₂



DPVBi

Fig. 1-2. Structures of some common small molecules

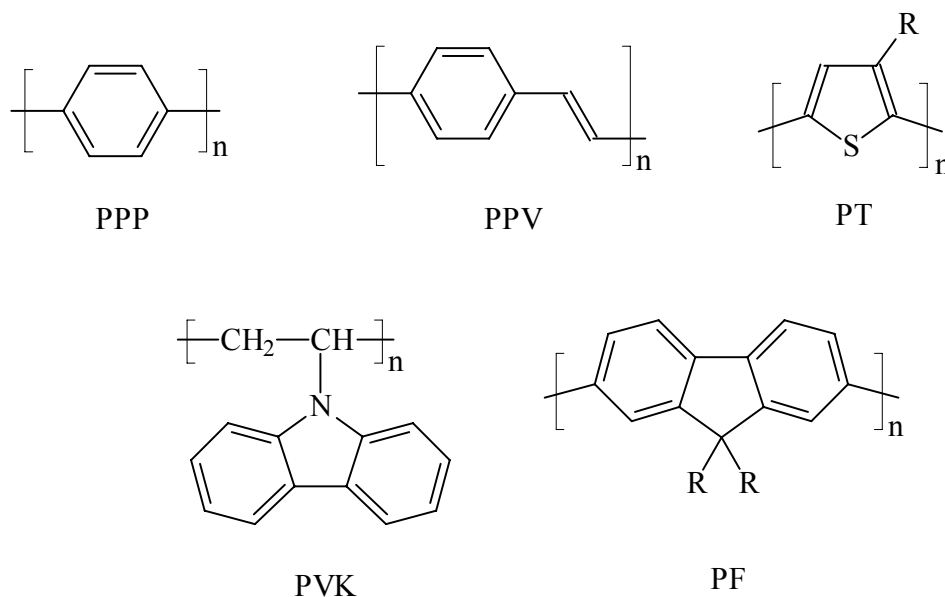


Fig. 1-3. Structures of some common polymer materials

1.2 電激發光原理

OEL 元件本質上為一固態半導體元件，其所使用的材料是有機半導體而非傳統的無機半導體。傳統的發光二極體是利用無機材料 III-V A 族或 II-VI A 族化合物半導體所製成，以原子為基本單位；而大部分的有機半導體則是由所謂的“共軛分子”或“共軛高分子”所構成，由於分子間的交互作用遠較原子間之交互作用為弱，因此有機半導體通常帶著強烈的分子本身的色彩。共軛高分子在聚合物主鏈上含有大量的 π 電子，在主鏈中形成不定形位移 (Delocalization)，此不定形位移被認為是影響共軛高分子能階差 (Band-gap) 之主要因素，也進而影響其光電性質。在共軛高分子中又以 PPV (見 Fig. 1-3) 系統最常做為有機發光二極體的發光材料，將 PPV 薄膜夾於金屬陰極和陽極之間 (見下頁 Fig. 1-4)，整個元件製作在透明基板如玻璃或 PET (塑膠基板) 上 [9]，透明陽極通常是由 ITO (摻雜錫之氧化銦) 所構成，陰極則選用功函數 (Work function) 較小的金屬如鈣或鋁，當一順向偏壓加諸於陽極和陰極之間時，電洞和電子分別自陽極和陰極注入有機半導體之最高填滿分子軌域 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 與最低未填滿分子軌域 (Lowest un-occupied molecular orbital, LUMO)，二者在有機薄膜中傳導而相遇，經由再結合形成高能態的激子 (Excitation)。當激子由激發態降回基態時，

伴隨輻射性衰變 (Radiative decay) 的方式而產生光子 (Photon)，透過透明基板而發光 (見下頁 Fig. 1-5)。

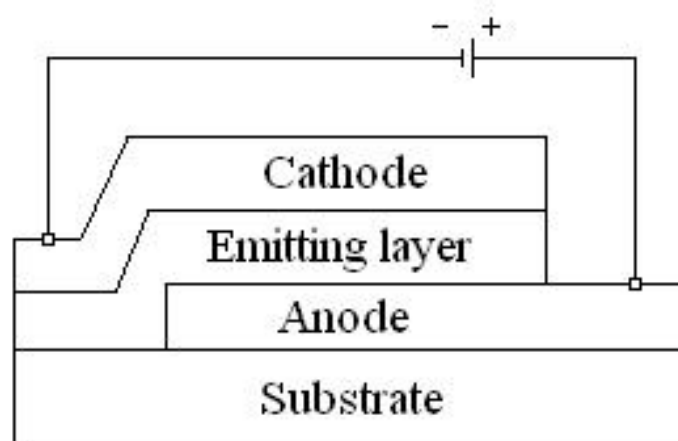


Fig. 1-4. Structure of a single layer OLED device

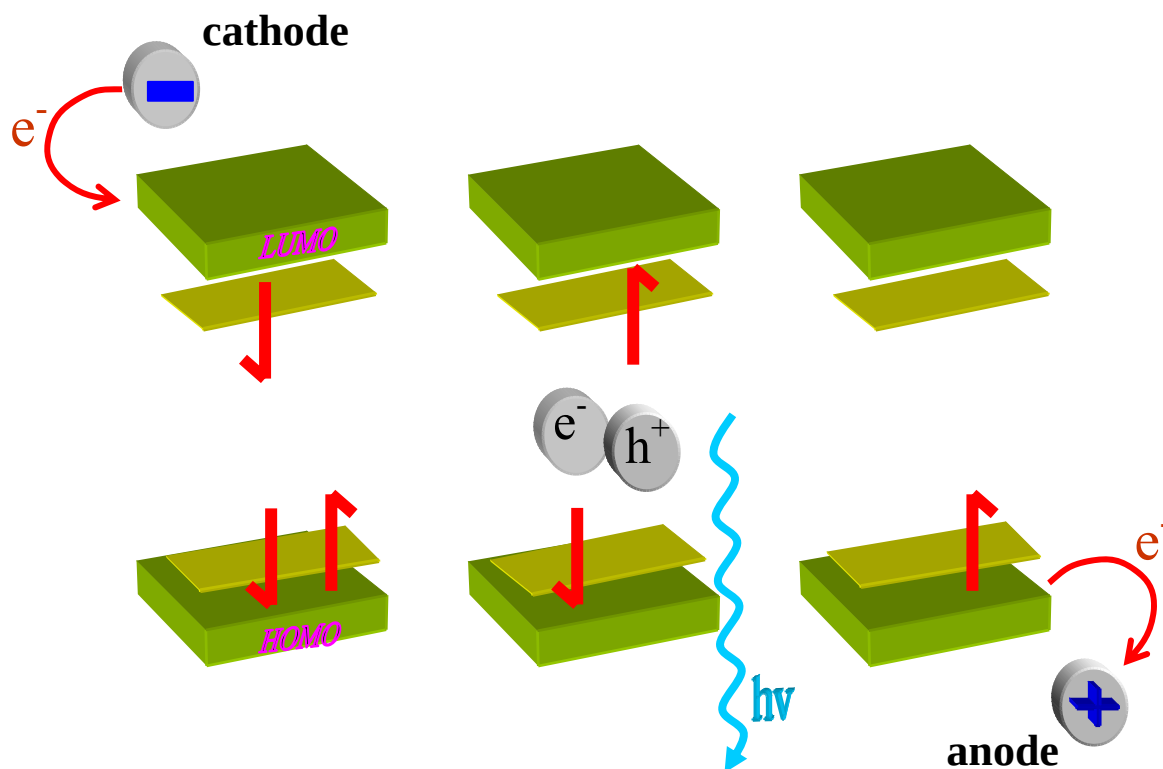


Fig. 1-5. Electroluminescence mechanism

激子緩解 (Relaxation) 的過程如 Fig. 1-6 所示，單線態激子經輻射性衰變回到基態而放出螢光，三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，不會放出螢光。然而形成單線態激子的機率為四分之一，形成三重態激子的機率為四分之三，因此理論上 OEL 的內部量子效率 (Internal quantum efficiency) 最大值為 25%。

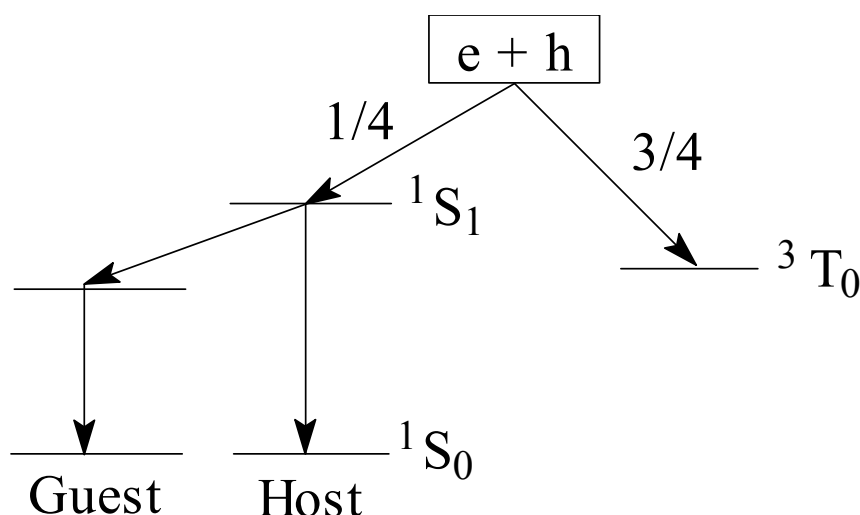


Fig. 1-6. Energy diagram of exciton formation

典型單層 ITO/PPV/Al 元件的能階圖如下頁 Fig.1-7 所示。IP (Ionization potential) 是 PPV 的游離能，代表由 HOMO 能階移除一個電子到無窮遠處所需的能量。EA (Electron affinity) 為 PPV 的電子親和力，即由無窮遠處加入一個電子到 LUMO 能階所需的能量。 Φ_{ITO} 與 Φ_{Al} 分別為 ITO 和鋁的工作函數。 ΔE_e 和 ΔE_h 分別為由電極注入電子或電洞的能障。由圖可知，由 ITO 注入電洞到 PPV 價帶的能障很小，而由鋁注入電子到傳導帶則有相當大的能障。故選擇功函數較低的金屬 (如鈣、鎂、鋇) 有利於電子注入，可提升量子產率 [10]。

為了增加電荷注入與傳輸程度以增進發光效率，亦可以於發光層和陽極間加入電洞傳輸層，於發光層和陰極間加入電子傳輸層，形成多層結構的有機發光元件，如 Fig. 1-8 所示。

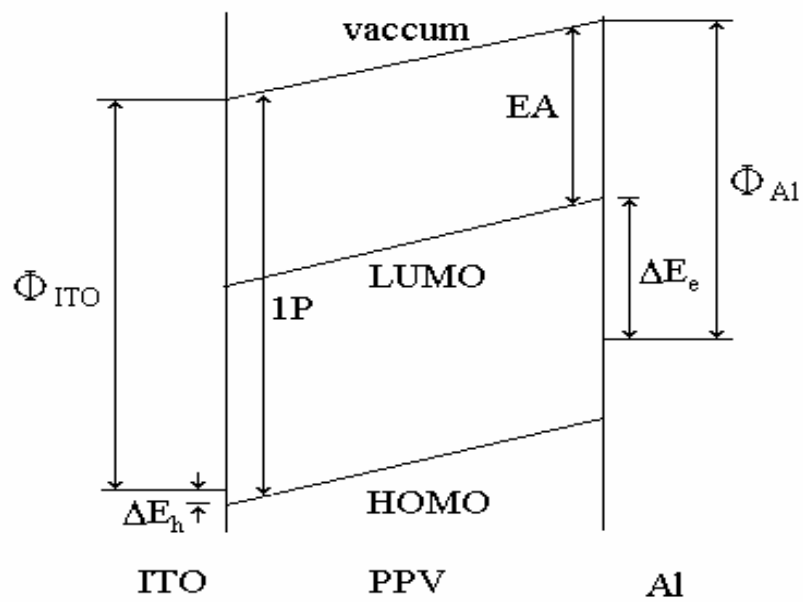


Fig. 1-7. Schematic energy level diagram for an ITO/PPV/Al device

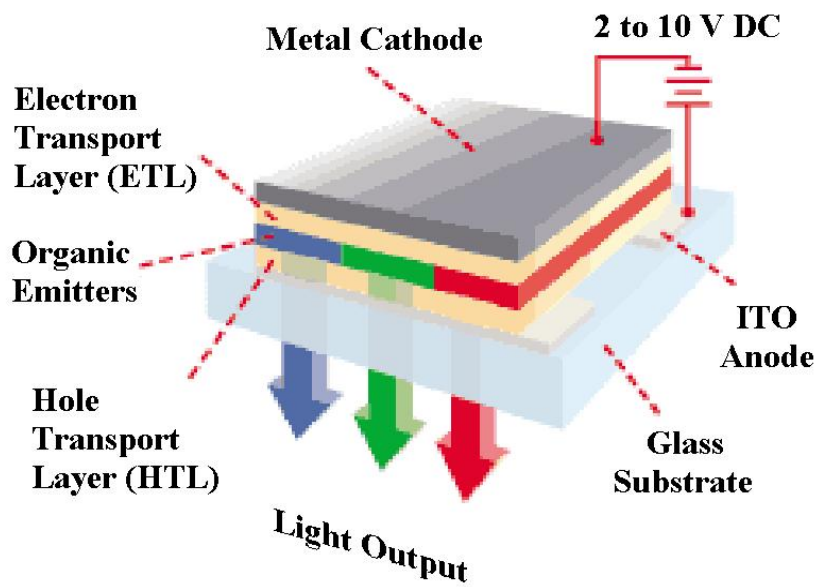


Fig. 1-8. Structure of a multilayer OLED device

1.3 聚乙炔的合成及光電性質

聚乙炔因其特殊的不飽和共軛主鏈結構而被廣泛的加以研究。最早於 1958 年 G. Natta 等人以 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlEt}_3$ 為催化劑系統成功合成出黑色的粉末狀聚乙炔 [11]，唯此所合成之黑色粉末不但不穩定，並且不溶於任何有機溶劑中，故無法從事進一步的性質量測或加工利用。直到 1974 年 H. Shirakawa 等人合成出具金屬光澤且較穩定之聚乙炔薄膜後，對於聚乙炔材料的物性及化性才逐漸被分析與探討 [12]。於 1977 年 A. G. MacDiarmid 與上述 H. Shirakawa 研究群更發現經摻雜後的聚乙炔具有高達 $10^3 \sim 10^4 \text{ S/cm}$ 的導電度 [13]，此數值幾乎已與某些金屬之導電度相當，由此一報導的出現，也徹底的改變了一般所認知的高分子材料必定為絕緣體的概念。

在一般半導體材料中，當高能量光子注入後會同時發生兩種不同的過程，一是產生電子電洞而進一步生成電流形成所謂光導性質 (photoconductivity)，另一則是由所生成之電子電洞進行再結合而引發出光激發光 (photoluminescence, PL) 性質，然而電子電洞的再結合亦可經由非發光機制來完成，且於常溫下此機制佔較大比例 [14]。但於聚乙炔材料中光導性質與 PL 性質並無法同時存在，其中光導性質只發生於具反式共軛主鏈之聚乙炔，但 PL 性質卻僅發生於具順式共軛主鏈之聚乙炔 [15]，這個異常的現象則必須由 soliton model 來加以解釋。

所謂 soliton model 必須以共軛結構來加以說明，如下一頁之 Fig. 1-9 所示，聚乙炔的結構可細分為 4 種，分別是 (i) trans-transoid、(ii) cis-cisoid、(iii) cis-transoid 及 (iv) trans-cisoid，其中 cis-cisoid 結構會導致聚合物無法溶解，因而不需對此結構做進一步的分析。

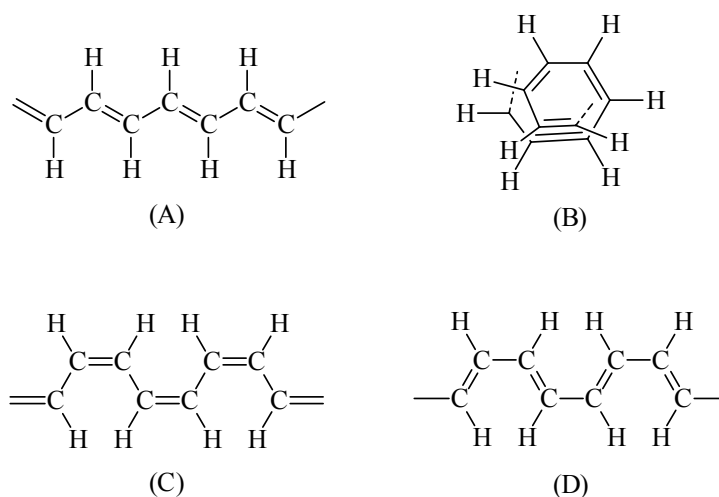


Fig. 1-9. Theoretical isomers of polyacetylene: (A) trans-transoid, (B) cis-cisoid, (C) cis-transoid and (D) trans-cisoid.

首先在聚乙炔之共軛系統中，若將所有鍵長視為相等，則位於 $2p_z$ 軌域中的 π 價電子將因 dimerization distortion 而形成不穩定的狀態，導致相鄰 C-H 基團會彼此互相靠近而形成交錯的長鍵(單鍵)–短鍵(雙鍵)結構，以達到較穩定的最低能量狀態 [16]，如下頁之 Fig. 1-10 (A) 所示，圖中若以對稱的觀點來看，很明顯的，我們可以在分子內互換單鍵與雙鍵的位置而不需改變其能量，因此，在 trans-transoid 結構中會形成 2 個最低能量的簡併基態 (degenerate ground state)。在簡併態的存在下，當高能量光子注入此聚乙炔材料後，將先產生電子電洞對，並很快的形成 charged soliton pair，於極短的時間內 (10^{-3} s) 再發展為兩個互相分離的 degenerate region (Fig. 1-10 (B))，此時的 charged soliton 在電場下可自由移動，於是便產生了光導性質 [17]。

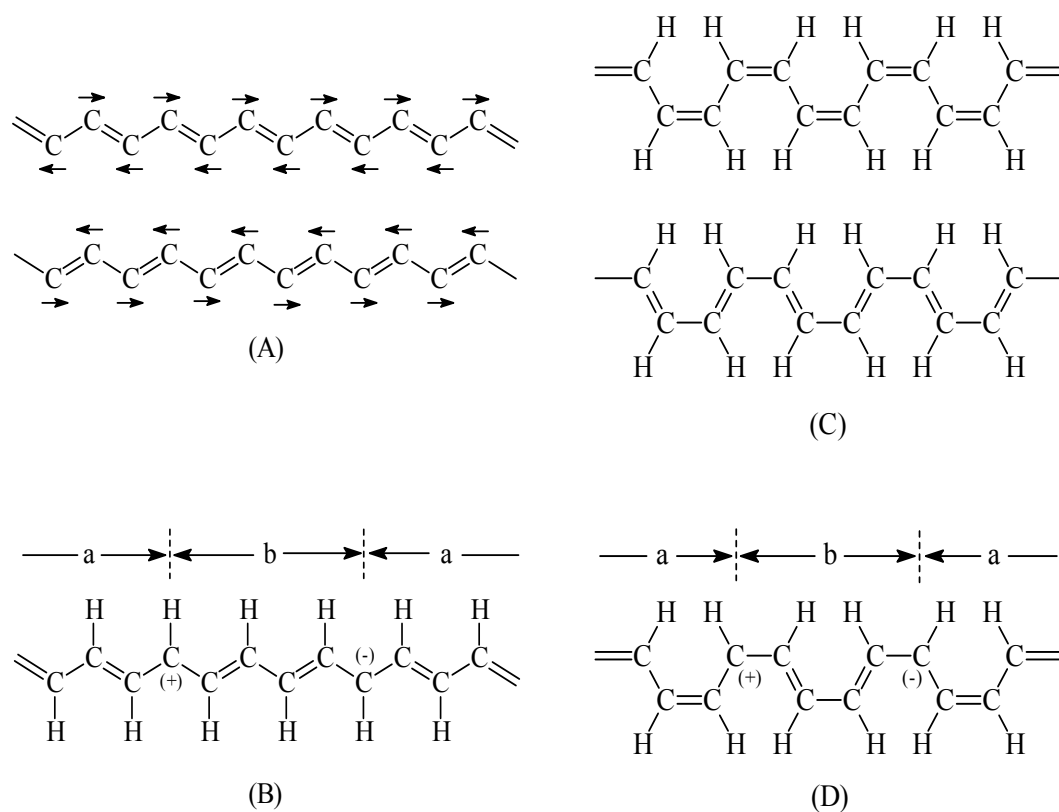


Fig. 1-10. (A) The two degenerate ground states of trans- $(CH)_x$. (B) A trans- $(CH)_x$ chain containing a charged soliton-antisoliton pair. (C) cis- $(CH)_x$, the cis-transoid and trans-cisoid configuration. (D) A cis- $(CH)_x$ chain containing a charged soliton-antisoliton pair.

但於 cis-transoid 結構中的情況並不相同，如 Fig. 1-10 (C) 所示，當能量較低的 cis-transoid 結構中之單鍵—雙鍵互換後，形成的卻會是能量較高的 trans-cisoid 結構，由於能量上的差異，此 cis-transoid 結構並無法產生簡併態，因此，在光子注入此聚乙炔材料後，所生成的 charged soliton 若要移動必須消耗更大的能量，所以此 soliton 會被侷限於固定的 nondegenerate region (Fig. 1-10 (D))中，直到後來有機會與其他電子或電洞進行再結合(recombination)而產生 PL 效應 [17,18]。

雖然具順式共軛主鏈之聚乙炔可發生 PL 效應，但其強度非常微弱，這必須由其相對能階圖來加以解釋。如 Fig. 1-11，就共軛雙鍵結構之能階圖而言，除位於 HOMO 軌域的基態 1^1A_g 能階外，另分別列出了 2 個最低能量的激發態能階 2^1A_g 及 1^1B_u 。於聚乙炔材料的例子中，由於庫倫引力的影響會使 2^1A_g 能階的能量低於 1^1B_u 能階的能量 [19]，故電子由 1^1A_g 能階被激發至 1^1B_u 能階(singlet)後，激態電子傾向於以非輻射性衰減(nonradiative decay)的方式轉移至較低能量的另一個激態 2^1A_g 能階(triplet)，若由對稱的觀點來看，此經轉移之激態電子由放射螢光而從三重態 2^1A_g 能階回到基態 1^1A_g 能階是屬於 forbidden 的，因此抑制了聚乙炔材料的 PL 性質。

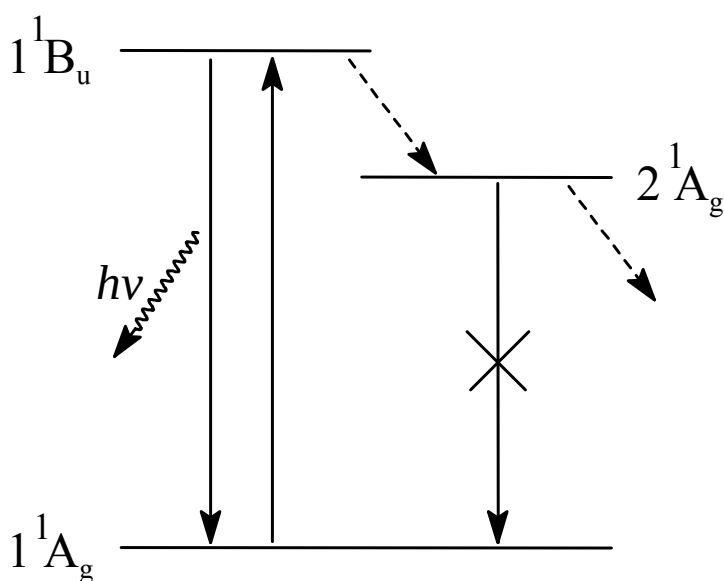


Fig. 1-11. Relative energy diagram of PA.

1.4 聚乙炔衍生物的光電性質

早期為了改良傳統聚乙炔的不穩定性及溶解度問題，對於此系統聚合物的研究一般朝向合成具取代之聚乙炔衍生物，此時期各種不同的催化劑類型不斷的被提出，如 radical、ionic 及 Ziegler-Natta 系統等，然而所得到的產物多為分子量僅數千的寡聚物 [20]。直到 70 年代中期，tungsten (W)及 molybdenum (Mo)催化劑被發現可有效的對立體障礙較小之單取代乙炔衍生物單體進行聚合反應後，VB、VIB 族過渡金屬(Nb、Ta、Mo 及 W)、Rhodium (Rh)化合物及改良過之 Ziegler-Natta 催化劑才逐漸被廣泛而有效的使用於合成具取代之聚乙炔衍生物上。

藉由取代基的不同可使聚乙炔衍生物具有各式各樣的光電性質，而在這裡我們感興趣的只在於其聚合物之 PL 及電激發光(electroluminescence, EL)特性上。由以往文獻的報導可歸納出一個結論，即聚乙炔系統之 PL 及 EL 效應強度依序為：雙取代聚乙炔衍生物 > 單取代聚乙炔衍生物 > 無取代之聚乙炔，其中後兩者因為 PL 效應太弱而幾乎被歸類為不具 PL 性質之材料。

除上一節中所討論的具順式主鏈之聚乙炔在紅外光區可發生極微弱螢光外，單取代聚乙炔衍生物的研究方面大多也僅止於對其材料的 UV-Vis 吸收光譜之量測(見 Table 1-1)。而於 2000 年 B. Z. Tang 等人的實驗結果中發現，將具雙苯環之液晶基導入單取代聚乙炔衍生物側鏈可提高其材料之 PL 效應 [22-24]，但除了放射光強度仍然有待提升外，其放射波長亦位於可見光區域外而有待改良。於本研究第一部份中已順利合成出具反式環己烷液晶基之單取代聚乙炔衍生物，並成功的將其 PL 放射波長位移至藍綠光範圍，唯亮度依然偏低而無法偵測到其元件之 EL 放射光。故整體來說，單取代聚乙炔衍生物之 PL 效應和具順式主鏈之聚乙炔一樣十分微弱，其主要原因推測應該與聚乙炔相同，是來自於 2^1A_g 能階低於 1^1B_u 能階所致。

在雙取代聚乙炔衍生物方面，從 1996 年起 T. Masuda 等人已陸續發表許多相關材料 [25-30]，其詳細結構及 PL、EL 數據已整理於下頁之 Table 1 中。由表中可發現，聚烷基苯基乙炔(polyalkylphenyl acetylene)系列聚合物之放射波長在 450 nm 左右，屬於藍光材料，若以 naphthyl 基團來增加主鏈的共軛區域，或改變主鏈結構為聚雙苯基乙炔(polydiphenylacetylene)系列，則放射波長位移至 500-550 nm，為藍綠光或綠光材料。在雙取代聚乙炔衍生物中，其 PL 與 EL 放射波長間通常不會有太大的差異，但文獻中對於元件亮度的報導並不常見，這是因為其強度太低之故。相關報導中元件 EL 強度最高者為具有 2 個苯環取代基之聚乙炔衍生物：poly[1-(*p*-*n*-butylphenyl)-2-phenyl acetylene] (Table 1-1, No. 7)，但其亮度也僅 2.5 cd/m^2 (12 V, 20 mA/cm²) [26]。

Table 1-1. Optical properties of di-substituted polyacetylene derivatives:
 $-(R_1C=CR_2)_x-$.

No.	R ₁	R ₂	PL (λ, nm)	EL (λ, nm)	Cathode	Brightness (cd/m ²)
1	hexyl	Phenyl	450	450	Mg/Al	0.5
2	ethyl	Phenyl	460	460	Mg/Al	0.1
3	methyl	Phenyl	470	480	Mg/Al	0.1
4	methyl	Naphthyl	500	500	Mg/In	-
5	Cl	Phenyl	500	-	-	-
6	phenyl	-Ph- <i>p-t</i> -Bu	510	510	Mg/In	-
7	phenyl	-Ph- <i>p-n</i> -Bu	520	520	Mg/Al	2.5
8	phenyl	-Ph- <i>p</i> -Si(<i>i</i> -Pr) ₃	520	-	-	-
9	phenyl	-Ph- <i>p</i> -Si(Me) ₃	520	520	Mg/In	-
10	phenyl	-Ph- <i>m</i> -Si(Me) ₃	520	550	Mg/In	-
11	phenyl	-Ph- <i>p</i> -Si(Ph) ₃	530	550	Mg/In	-
12	phenyl	-Ph- <i>p</i> -adamantyl	530	550	Mg/In	-

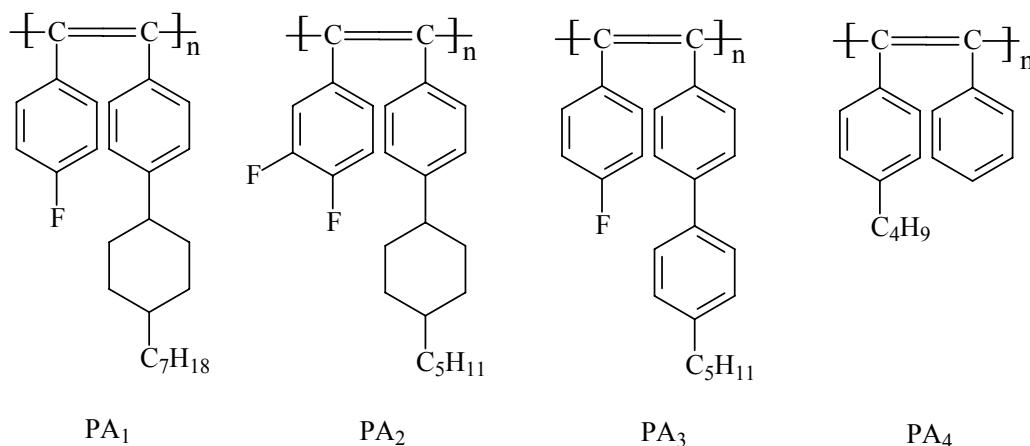
一般相信雙取代聚乙炔衍生物之 2^1A_g 能階已高於 1^1B_u 能階，造成其元件 EL 效率仍然偏低的主要原因是注入的電子及電洞傳輸不平衡所致，此外，諸如分子鏈間的 interchain interaction 及發光層的結晶度等亦皆會影響其材料之發光效率。

近年來，雙取代聚乙炔(disubstituted PA)由於可合成出具發藍、綠、紅三原色光之材料，所以被廣泛地被研究以及應用在 PLED 上。日本 Masuda 先生等人合成出具 carbazole 基團之聚乙炔 [27]，這類聚乙炔具有光導電性以及可摻混 Ir 磷光物具發光性質 [28]。然而，文獻中最好的聚乙炔元件表現是由中國香港 Tang 先生等人所發表的多層元件，主要是利用 poly[1-phenyl-5-(α -naphthoxy) pentane] 摻混 PVK 當發光層，Bathocupronie 當電洞阻擋層和 Alq₃ 當電子傳輸層 [29]。此外，Tang 等人也發表含 Silole 基團聚乙炔當發光層之藍綠光多層元件，最大亮度達 1118 cd/m² 和最大電流效率 1.45 cd/A [30]。

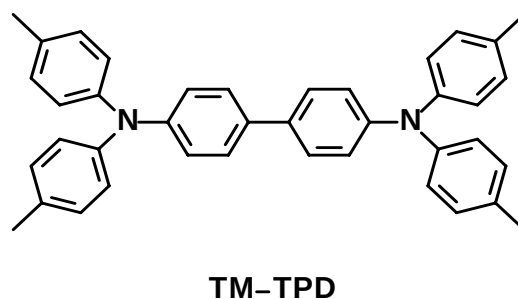
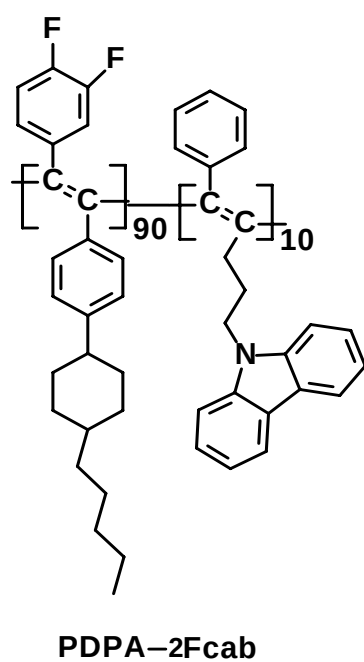
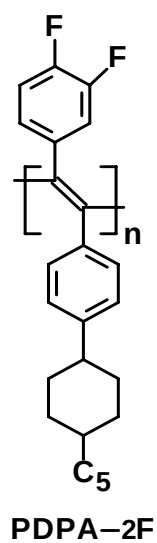
1.5 研究動機及分子設計

本研究實驗中將以合成雙取代之聚乙炔衍生物為主。由上頁之 Table 1-1 中可以知道，因為炔基上取代基的不同而造成其材料放射光色的改變，此外，在聚合物方面的合成，則將採用適當的 metathesis 催化劑來進行聚合反應。同時在本部份實驗中也將對所得聚合物做完整的性質分析及光電量測。

本實驗室在過去數年內，曾經成功的合成出數系列側鏈液晶聚乙炔，這些側鏈液晶聚乙炔皆具有發光之特性，其發光效率與 Prof. Masuda 報導之結果相近，此結果發表於 *Macromolecules* 雜誌上 [31]。其中我們亦也有合成雙苯環取代之聚乙炔 (PA₁-PA₄)，其中 PA₂ 所製備之元件亮度高。



但是此系列材料，並非被完整討論其光電性質，因此，我們欲合成在側鏈上有不同數量氟原子的雙取代聚乙炔，探討其對聚乙炔材料的影響，另外，在研究中所合成出含氟基雙取代聚乙炔 (poly[1-(3,4-difluorophenyl)-2-(4-phenylcyclohexyl)phenyl]acetylene], PDPA-2F 即是 PA₂) 材料，雖然具有較佳的元件表現，但是我們也想更提升其元件的效率，因此利用摻混電洞傳輸材料 (N,N,N',N'-tertrakis(4-methylphenyl)benzidine, TM-TPD)) 或是嘗試利用化學共聚合含 carbazole 電洞傳輸基團之聚乙炔材料 (poly[(1-(3,4-difluorophenyl)-2-(4-pentylcyclohexyl)phenyl)acetylene]-co-poly[(1-phenyl-2-(N-propylcarbazole)acetylene)], PDPA-2Fcab) 來更加以提升元件表現，欲所設計的聚乙炔化學以及 TM-TPD 結構如下圖所表示。



另一方面研究中，改變聚乙炔側鏈可以改變其光色，因此我們將芴基(fluorene)導入於聚乙炔中並改變側鏈基團，希望利用芴基熱安定性、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。

第二章 實驗部份

2.1 試藥

所有藥品均採購自 Merck、Aldrich、Lancaster 或東京化成公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水四氫呋喃（THF）以金屬鈉乾燥，並加入 Benzophenone 為指示劑。

2.2 測試方法

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體和聚合物特性，採用下列測試儀器：

(1) 核磁共振光譜儀（Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer；NMR）

係使用 Varian 300 MHz 核磁共振光譜儀。使用 CDCl_3 為溶劑，化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以四甲基矽烷（TMS）做為內部基準（ $\delta = 0.00$ ppm）。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），m 表示多重峰（multiplet）。

(2) 紅外線光譜儀（Infrared Spectrometer；IR）

係使用 Nicolet 520 型紅外線光譜儀。固體樣品與溴化鉀粉末混合壓片；液體樣品使用氯化鈉鹽片夾成薄片。光譜單位為 cm^{-1} 。

(3) 微差掃描卡計（Differential Scanning Calorimeter；DSC）

係使用 SEIKO SSC5200 DSC 以及 Computer/Thermal Analyzer，另使用 Liquid nitrogen cooling accessory 冷卻系統。溫度以 In 做校正，取樣 5 至 10 毫克，加熱或冷卻掃描速率為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。測試樣品之相轉移（phase transition）溫度取其極值，聚合物取其最大反曲點（inflection point）為玻璃轉移溫度（glass transition temperature, T_g ）。

(4) 熱重分析儀（Thermogravimetric Analysis；TGA）

係使用 SEIKO TG/DTA 200 型，樣品取 5 至 10 毫克，加熱或冷卻掃描速率為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。加熱中記錄樣品之重量變化。

(5) 薄層色層分析（Thin Layer Chromatography；TLC）

係使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型鋁背薄片，並以 UV 燈（UVGL-25 型）檢定。

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

係使用 Series III Pump 型高效能管柱層析幫浦。偵測器為 Viscotek T50A Differential Viscometer 和 Viscotek LR125 Laser Refractometer，管柱係 American Polymer Standards Corporation 所生產。樣品濃度取 1.0 mg/mL，以聚苯乙烯（polystyrene）當基準，沖提液為 THF，流速為 1.0 mL/min。

(7) 紫外-可見光吸收光譜儀（UV-Vis Spectrophotometer）

係使用 SHIMADZU UV-1601 型吸收光譜儀。溶液吸收測量方面，係將樣品溶於各種不同的溶劑中，配製成稀薄溶液並測量之。薄膜吸收測量方面，係將樣品溶於氯仿中，配製成 0.5% (w/v) 溶液，再以旋轉塗佈方式，將樣品塗佈成膜於石英玻璃上並測量之，光譜單位為 nm。

(8) 螢光光譜儀（Spectrofluorophotometer；PL）

係使用 SHIMADZU RF-5301PC 型螢光光譜儀。樣品的配製與處理如上所述。光譜單位為 nm。

(9) 循環伏安計量儀（Cyclic Voltammetry；CV）

係使用 Autolab ADC 164 型。將待測高分子成膜於鉑電極上做為工作電極，以飽合甘汞電極做為參考電極，以另一鉑電極做為對應電極，電解液為 0.1 M 之 TBAPF₆ / acetonitrile，掃描速率 50 mV/sec。

(10) 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。元件之製作見 2.4 節。

2.3 單體之合成

此部分單體之設計，可以區分為兩部分共 10 單體，其中 M1 為具戊烷環己烷基之雙苯環乙炔，M2～M5 為具氟基及戊烷環己烷基之雙苯環乙炔，M6～M10 為具苄基團之乙炔衍生物。單體之詳細合成步驟敘述如下，完整的合成流程則列於 Scheme 2-1 和 Scheme 2-2

2.3.1 化合物 1~5 及 M1~M5 之合成

1-Iodo-4-(4-pentylcyclohexyl)benzene (1).

合成 2-iodo-4-(4-pentylcyclohexyl)benzene 主要是 pentylcyclohexyl- benzene 將碘化的反應，將 pentylcyclohexylbenzene (25.00 g , 108.50 mmol)、iodine (I₂) (13.80 g, 54.30 mmol)、iodic acid (HIO₃) (4.77 g, 27.10 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 34.00 g。產率：88 %；mp 45-47°C。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.44 (d, J= 8.4Hz, 2H), 7.34 (d, J= 8.4, 2H), 2.44 (t, 12.2Hz, 1H), 1.84 (d, J= 9Hz, 4H), 0.95-1.46 (m, 13H), 0.87 (t, J= 7.2Hz, 3H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 149.13 (1C, Ar), 13.59 (1C, Ar), 132.46 (2C, Ar), 130.02 (2C, Ar), 44.10, 37.32, 37.25, 34.12 (2C), 33.45 (2C), 32.2, 26.65, 22.72, 12.38。MS [M⁺] calcd. for C₁₇H₂₅I 356.29, found 356。Anal. Calcd. For C₁₇H₂₅: C, 57.31; H, 7.07. Found: C, 57.1; H, 7.05.

1-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)-4-pentylcyclohexylbenzene (2).

將 1-iodo-4-(pentylcyclohexyl)benzene (17.70 g, 50.00 mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂ (0.35 g, 0.50 mmol)、CuI (0.48 g, 2.50 mmol)、PPh₃ (0.98 g, 3.75 mmol) 都加入於反應瓶中並加入溶劑 triethylamine (200 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 (5.00 g, 60.00 mmol) 於反應中。在 80°C 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。再利用當沖提液(EA : Hexane = 1 : 5, 其 R_f = 0.4)進行管柱層析純化後得棕色液體 12.20 g。產率：78 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.41 (d, J= 8.4Hz, 2H), 7.16 (d, J= 8.4, 2H), 2.44 (t, 12.2Hz, 1H), 1.87 (d, J= 9Hz, 4H), 1.65 (s, 6H), 1.48-0.93 (m, 13H), 0.88 (t, J= 7.2Hz, 3H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 149.13 (1C, Ar), 140.0 (1C, Ar), 132.54 (2C, Ar), 128.22 (2C, Ar), 90.4 (C≡C), 81.3 (C≡C), 66.7, 46.8, 44.09, 37.34, 37.27, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 31.24, 26.52, 22.75, 12.39。MS [M⁺] calcd. for C₂₂H₃₂O 312.5, found 312。Anal. Calcd. For C₂₂H₃₂O: C, 84.56; H, 10.32。Found: C, 84.95; H, 10.43.

4-(pentylcyclohexyl)phenylacetylene (3)

將 1-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)-4-pentylcyclohexylbenzene (15. 60 g, 50.00 mmol) 和 KOH (8.44 g, 125.00 mmol) 加入溶劑 dioxane (300 ml) 於雙頸瓶中，將

此反應於 120°C 下反應 4 小時。反應結束後冷卻至室溫，6N HCl (12 ml) 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 ($R_f = 0.55$) 進行管柱層析純化後得無色液體 9.40 g。產率：74 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.39 (d, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H), 7.14 (d, $J = 8.4$, 2H), 3.0 (s, 1H), 2.44 (t, 12.2Hz, 1H), 1.84 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H), 0.95-1.46 (m, 13H), 0.87 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 3H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 148.13 (1C, Ar), 140.2 (1C, Ar), 131.64 (2C, Ar), 127.02 (2C, Ar), 84.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 77.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 44.09, 37.32, 37.25, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 26.62, 22.71, 12.38。 MS [M^+] calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{26}$ 254.20, found 254。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{19}\text{H}_{26}$: C, 89.70; H, 10.3. Found: C, 89.5; H, 10.5。

1-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)-4-pentylcyclohexylbenzene (4).

將 iodobenzene (10.0 g, 49.0 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.34 g, 0.49 mmol)、CuI (0.47 g, 2.45 mmol) 和 PPh_3 (0.96 g, 3.68 mmol) 都加入於反應瓶中並加入溶劑 triethylamine (100 ml) 後於氮氣下攪拌 30 分鐘，待催化劑及反應物都溶解後，再利用加液漏斗加入 6-chlorohexyne (6.25 g, 54.00 mmol) 於反應瓶中。在 70°C 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。再利用當沖提液 (EA: Hexane = 1:10, 其 $R_f = 0.5$) 進行管柱層析純化後得棕色液體 8.78 g。產率：93.8 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.39 (m, 2H), 7.28 (m, 3H), 3.61 (t, 7.2Hz, 2H), 2.45 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 1.96 (m, 2H), 1.75 (m, 2H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 132.54 (2C, Ar), 128.22 (2C, Ar), 90.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 81.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 66.7, 46.8, 44.09, 37.34, 37.27, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 31.24, 26.52, 22.75, 12.39。 MS [M^+] calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}$ 192.69, found 192。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}$: C, 84.56; H, 10.32. Found: C, 74.8; H, 6.8。

1-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)-4-pentylcyclohexylbenzene (5).

將化合物(4) (5.00 g, 26.00 mmol)、carbazole (5.18 g, 31.2 mmol)、 K_2CO_3 (28.70 g, 208.00 mmol) 和少量的 KI 全部加入在含有 150 mL dimethylformamide (DMF) 溶劑的反應瓶中。反應溫度在 110°C 持續 24 小時，反應結束後，迴旋蒸餾抽走 DMF 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。再利用當沖提液 (EA: Hexane = 1:10, 其 $R_f = 0.4$) 進行管柱層析純化後得白色固體 5.58 g。產率：71 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.10 (d, J = 8.1Hz, 2H), 7.44 (m, 5H), 7.22 (m, 6H), 4.37 (t, 7.2Hz, 2H), 2.44 (t, J = 7.2Hz, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.67 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 132.54 (2C, Ar), 128.22 (2C, Ar), 90.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 81.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 66.7, 46.8, 44.09, 37.34, 37.27, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 31.24, 26.52, 22.75, 12.39. IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3051, 3020, 2943, 2877, 2231, 1627, 1597, 1573, 1482, 1452, 1348, 1326, 1235, 1152, 1068, 926, 850, 750. MS [M^+] calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}$ 323.44, found 323. Anal. Calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}$: C, 89.13; H, 6.54. Found: C, 89.0; H, 6.55.

1-Phenyl-2-(4-(pentylcyclohexyl)phenyl)acetylene (M1).

Iodobenzene (5.00 g, 24.50 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.17 g, 0.25 mmol), CuI (0.24 g, 1.23 mmol) 和 PPh_3 (0.48 g, 1.84 mmol) 溶於溶劑 triethylamine (50 ml) 的雙頸瓶中，並將此反應溶液於氮氣攪拌 30 分鐘後，利用加液漏斗加入化合物 (3) (6.86 g, 27.00 mmol) 於反應瓶中，此反應於 70°C 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(R_f = 0.6)進行管柱層析純化後得白色固體 6.87 g。產率：86 %。mp: $53-55^\circ\text{C}$.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.38 (d, J = 7.2Hz, 2H), 7.34 (m, 5H), 7.19 (d, J = 7.2, 2H), 2.40 (t, 12.0Hz, 1H), 1.87 (d, J = 10.5Hz, 4H), 1.47-1.04 (m, 13H), 0.88 (t, 7.2Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 148.56 (1C, Ar), 131.64 (2C, Ar), 131.55 (2C, Ar), 128.35 (2C, Ar), 127.02 (2C, Ar), 125.60 (1C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 90.40 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 89.50 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 44.09, 37.32, 37.25, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 26.63, 22.71, 12.38. IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3030, 2954, 2924, 2846, 2221, 1597, 1511, 1467, 1442, 1375, 1214, 1069, 966, 896, 828, 754. MS [M^+] calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{30}$ 330.51, found 330. Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{30}$: C, 90.85; H, 9.15. Found: C, 90.80; H, 9.20.

1-(4-Fluorophenyl)-2-(4-(pentylcyclohexyl)phenyl)acetylene (M2).

單體 M2 的合成步驟和合成 M1 相似，只是將合成 M1 的起使物 iodobenzene 取代換成 4-fluoriodobenzene。合成物產物單體 M2 為白色固體。產率 82 %。mp: $65-67^\circ\text{C}$ 。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.50 (m, 2H), 7.40 (d, J = 7.2Hz, 2H), 7.18 (d, J = 7.2, 2H), 7.01 (m, 2H), 2.41 (t, 12.0Hz, 1H), 1.86 (d, J = 10.5Hz, 4H), 1.47-1.04 (m, 13H), 0.88 (t, 7.2Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 149.16 (1C, Ar), 143.0 (m, 1C, Ar), 141.96 (m, 1C, Ar), 131.64 (2C, Ar), 127.02 (2C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 117.20 (2C, Ar), 115.85 (1C, Ar), 115.69 (1C, Ar), 91.21 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 85.70 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 44.09,

37.32, 37.25, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 26.63, 22.71, 12.38 ° IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3031, 2953, 2922, 2850, 2229, 2220, 1894, 1652, 1598, 1514, 1467, 1445, 1232, 1220, 1155, 1092, 1012, 966, 896, 834 ° MS $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_1$ 348.22, found 348 ° Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_1$: C, 86.16; H, 8.39. Found: C, 86.01; H, 8.25 °

1-(3,4-Difloro)phenyl-2-(4-(pentylcyclohexyl)phenyl)acetylene (M3).

單體 M3 的合成步驟和合成 M1 相似，只是將合成 M1 的起使物 iodobenzene 取代換成 3,4-difluoroidobenzene。合成物產物單體 M3 為白色固體。產率 80 %。mp: 78-80°C °

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.41 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.15 (d, $J=7.2$, 2H), 7.09 (m, 2H), 2.47 (t, 12.0Hz, 1H), 1.86 (d, $J=10.5\text{Hz}$, 4H), 1.47-1.04 (m, 13H), 0.87 (t, 7.2Hz, 3H) ° ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 149.26 (1C, Ar), 143.3 (m, 1C, Ar), 141.96 (m, 1C, Ar), 137.38 (m, 1C, Ar), 131.34 (2C, Ar), 126.82 (2C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 116.10 (1C, Ar), 115.85 (1C, Ar), 115.75 (1C, Ar), 91.01 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 85.65 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 44.09, 37.32, 37.25, 34.12 (2C), 33.24 (2C), 32.19, 26.63, 22.61, 12.38 ° IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3036, 2957, 2923, 2849, 2219, 1890, 1742, 1596, 1518, 1467, 1445, 1417, 1323, 1267, 1227, 1202, 1119, 1102, 951, 867, 829 ° MS $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{F}_2$ 366.49, found 366 ° Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{F}_2$: C, 81.93; H, 7.70. Found: C, 81.53; H, 7.37 °

1-(3,4,5-Trifloro)phenyl-2-(4-(pentylcyclohexyl)phenyl)acetylene (M4).

單體 M4 的合成步驟和合成 M1 相似，只是將合成 M1 的起使物 iodobenzene 取代換成 4-fluoroidobenzene。合成物產物單體 M4 為白色固體。產率 83 %。mp: 60-62°C °

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.42 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.12 (d, $J=7.2$, 2H), 7.08 (m, 2H), 2.46 (t, 12.0Hz, 1H), 1.86 (d, $J=10.5\text{Hz}$, 4H), 1.47-1.04 (m, 13H), 0.87 (t, 7.2Hz, 3H) ° ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 152.3 (m, 1C, Ar), 149.16 (1C, Ar), 143.0 (m, 1C, Ar), 141.96 (m, 1C, Ar), 138.38 (m, 1C, Ar), 131.64 (2C, Ar), 127.02 (2C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 115.91 (1C, Ar), 115.61 (1C, Ar), 91.20 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 85.61 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 44.09, 37.32, 37.25, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 26.63, 22.71, 12.38 ° IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3030, 2957, 2922, 2852, 2682, 2217, 1909, 1609, 1529, 1447, 1428, 1379, 1255, 1206, 1202, 1070, 1046, 980, 910, 856, 832 ° MS $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_3$ 384.48, found 384 ° Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_3$: C, 78.1; H, 7.08. Found: C, 77.9; H, 7.12.

1- Pentafluorophenyl-2-(4-(pentylcyclohexyl)phenyl)acetylene (M5).

單體 M5 的合成步驟和合成 M1 相似，只是將合成 M1 的起使物 iodobenzene 取代換成 4-fluoriodobenzene。合成物產物單體 M5 為白色固體。產率 84 %。mp: 70-75°C。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.48 (d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H), 7.18 (d, $J = 7.2$, 2H), 2.48 (t, 12.0Hz, 1H), 1.86 (d, $J = 11.5\text{Hz}$, 4H), 1.48-1.01 (m, 13H), 0.87 (t, 7.2Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 149.91 (1C, Ar), 148.93 (m, 1C, Ar), 145.17 (m, 1C, Ar), 142.82 (m, 1C, Ar), 139.31 (m, 1C, Ar), 136.1 (m, 1C, Ar), 131.47 (2C, Ar), 126.82 (2C, Ar), 118.80 (1C, Ar), 101.97 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 100.0 (1C, Ar), 72.36 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 44.68, 37.33, 37.25, 34.45 (2C), 32.21 (2C), 30.87, 26.64, 22.63, 14.09. IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3030, 2957, 2920, 2854, 2230, 1917, 1622, 1525, 1496, 1445, 1412, 1365, 1109, 1096, 1029, 984, 967, 835. MS [M^+] calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{F}_5$ 420.47, found 420. Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{F}_5$: C, 71.41; H, 5.99. Found: C, 71.9; H, 5.82.

2.3.2 化合物 6 ~ 8 及 M6 ~ M10 之合成

2-Iodofluorene (6)

合成 2-iodofluorene 是將 fluorene 碘化的反應，將 fluorene (30.00 g , 180.00 mmol)、iodine (23 g, 91 mmol)、iodic acid (HIO_3) (8.00 g, 45.00 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 31.60 g。產率：60 %；mp 130-132°C。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.81 (d, $J = 15.9\text{Hz}$, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.66 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 7.73 (d, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H), 7.85 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 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^+] calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{I}$ 292.12, found 292. Anal. Calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{I}$: C, 53.45; H, 3.11. Found: C, 53.40; H, 3.18.

9,9-Dimethyl-2-iodofluorene (7).

反應瓶中將 2-Iodofluorene (25.00 g, 85.60 mmol)溶於 THF 並加入 potassium tert-butoxid (21.80 g, 0.19 mol) 後得到紅色溶液，接著加入 methyl iodine (28.15 g, 0.19 mol) 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 25.20 g。產率：92 %；mp 63-65°C。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.47 (s, 6H), 7.31 (m, 2H), 7.44 (m, 2H),

7.66 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.85 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 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^+] calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{I}$ 320.17, found 320. Anal. Calcd. For $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{I}$: C, 56.27; H, 4.09; I, 39.64. Found: C, 56.21; H, 4.12.

9,9-Dimethyl-2-(3hydroxy-3-methyl-1-butynyl)fluorene (8).

9,9-dimethyl-2-iodofluorene (25.00 g, 78.10 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.56 g, 0.78 mmol)、 CuI (1.53 g, 5.86 mmol)、 PPh_3 (0.74 g, 3.90 mmol) 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 (7.88 g, 93.70 mmol) 於反應中。在 80°C 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 13.00 g。產率：68 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.47 (s, 6H), 1.65 (s, 6H), 7.31 (m, 2H), 7.41 (m, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.66 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 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^+] calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ 276.38, found 276. Anal. Calcd. For $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 89.92; H, 7.29; O, 5.79. Found: C, 89.94; H, 7.23.

(9,9-Dimethyl-2-fluorene)acetylene (M6).

將 9,9-Dimethyl-2-(3hydroxy-3-methyl-1-butynyl)fluorene (10.00 g, 36.00 mmol) 和 KOH (4.44 g, 79.2 mmol) 加入溶劑 dioxane (300 ml)於雙頸瓶中，將此反應於 120°C 下反應 4 小時。反應結束後冷卻至室溫， 6N HCl (12 ml) 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 5.80 g。產率：74 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.47 (s, 6H), 3.12 (s, 1H), 7.32 (m, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.56 (s, 1H), 7.64 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 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^+] calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$ 218.30, found 218. Anal. Calcd. For $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$: C, 93.54; H, 6.46. Found: C, 93.53; H, 6.47.

1-Pentyl-2-(9,9-dimethyl-2-fluorene)acetylene (M7) and 1-decyl-2-(9,9-dimethyl-2-fluorene)acetylene (M8) and 1-phenyl-2-(9,9-dimethyl-2-fluorene)acetylene (M9)

and 1-(3,4-difluorophenyl)-2-(9,9-Dimethyl-2-fluorene)acetylene (M10).

單體 M7-M10 合成是相同的合成步驟。在此僅以單體 M7 合成步驟為例，將 9,9-dimethyl-2-iodofluorene (10.00 g, 31.20 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.22 g, 0.31 mmol), CuI (0.62 g, 2.37 mmol) 和 PPh_3 (0.24 g, 1.26 mmol) 溶於溶劑 triethylamine (100 ml) 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 (3.60 g, 37.5 mmol) 於反應瓶中，此反應於 70°C 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 4.76 g。產率：53 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.93 (t, 3H), 1.48 (m, 10H), 1.62 (m, 2H), 2.43 (t, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.61 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 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^+] calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}$ 288.43, found 288. Anal. Calcd. For $\text{C}_{22}\text{H}_{24}$: C, 91.61; H, 8.39. Found: C, 91.60; H, 8.40.

M8: 產率：51 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.9 (t, 3H), 1.27 (m, 13H), 1.46(m, 7H), 1.62 (m, 2H), 2.43 (t, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.61 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 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^+] calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{34}$ 358.57, found 358. Anal. Calcd. For $\text{C}_{27}\text{H}_{34}$: C, 90.44; H, 9.56. Found: C, 90.40; H, 9.60.

M9: 產率：70 % ; mp 112-114 °C 。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.50 (s, 6H), 7.34 (m, 4H), 7.43 (m, 2H), 7.51 (m, 3H), 7.60 (s, 1H), 7.70 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 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^+] calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}$ 294.40, found 294. Anal. Calcd. For $\text{C}_{23}\text{H}_{18}$: C, 93.84; H, 6.16. Found: C, 93.74; H, 6.26.

M10: 產率：67 % ; mp : 102-104°C 。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.50 (s, 6H), 7.14 (quartet, 1H), 7.35 (m, 3H), 7.49 (d, 1.5Hz, 1H), 7.52 (d, 1.5Hz, 1H), 7.58(d, 1.5Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.70 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 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^+] calcd. for 330.38, found 330. Anal. Calcd. For $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_2$: C, 83.62; H, 4.88. Found: C, 83.60; H, 4.91.

2.3.3 聚合物之合成

此研究中所有聚合反應皆在無水的氮氣下進行，聚合步驟參考 Scheme 2-2 及 2-3。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 M1 為例。其聚合步驟如下，取一 25 mL 雙頸瓶於無水手套箱中秤取催化劑 TaCl_5 (0.158 g, 0.4 mmol) 和助催化劑 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ (0.28 mg, 0.8 mmol) 後，取出於氮氣下加入溶劑甲苯 10 mL 於反應瓶中，於 80°C 下加熱攪拌 30 min。此外，另取單體 **M1** (0.9 g, 4.12 mmol) 秤入於另一 25 mL 雙頸瓶中並加入溶劑甲苯 10 mL 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 PDPA-CHC5 高分子 0.61 g (產率: 81%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.38 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.34 (m, 5H), 7.19 (d, $J=7.2$, 2H), 2.40 (t, 12.0Hz, 1H), 1.87 (d, $J=10.5\text{Hz}$, 4H), 1.47-1.04 (m, 13H), 0.88 (t, 7.2Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 156.02 (2C, $\text{C}=\text{C}$), 148.56 (1C, Ar), 131.64 (2C, Ar), 131.55 (2C, Ar), 128.35 (2C, Ar), 127.02 (2C, Ar), 125.60 (1C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 44.09, 37.32, 37.25, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 26.63, 22.71, 12.38。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{30}$: C, 90.85; H, 9.15。 Found: C, 89.55; H, 8.89。

PDPA-1F: 產率: 92.4%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.55 (m, 2H), 7.43 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.17 (d, $J=7.2$, 2H), 7.11 (m, 2H), 2.41 (t, 12.0Hz, 1H), 1.85 (d, $J=10.5\text{Hz}$, 4H), 1.47-1.04 (m, 13H), 0.88 (t, 7.2Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 154.52 (2C, $\text{C}=\text{C}$), 149.16 (1C, Ar), 143.0 (m, 1C, Ar), 141.96 (m, 1C, Ar), 131.64 (2C, Ar), 127.02 (2C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 117.20 (2C, Ar), 115.85 (1C, Ar), 115.69 (1C, Ar), 44.09, 37.32, 37.25, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 26.63, 22.71, 12.38。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}$: C, 86.16; H, 8.39. Found: C, 86.01; H, 8.35。

PDPA-2F: 產率: 96%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.41 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 2H),

7.16 (s, 1H), 7.13 (d, J= 7.4, 2H), 7.09 (m, 2H), 2.57 (t, 12.0Hz, 1H), 1.87 (d, J= 10.5Hz, 4H), 1.47-1.08 (m, 13H), 0.87 (t, 7.2Hz, 3H) 。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 155.24 (2C, C=C), 149.26 (1C, Ar), 143.3 (m, 1C, Ar), 141.96 (m, 1C, Ar), 137.38 (m, 1C, Ar), 131.34 (2C, Ar), 126.82 (2C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 116.10 (1C, Ar), 115.85 (1C, Ar), 115.75 (1C, Ar), 44.09, 37.32, 37.25, 34.12 (2C), 33.24 (2C), 32.19, 26.63, 22.61, 12.38 。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{F}_2$: C, 81.93; H, 7.70. Found: C, 81.54; H, 7.40.

PDPA-3F : 産率 : 90% 。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.46 (d, J= 7.1Hz, 2H), 7.14 (d, J= 7.2, 2H), 7.09 (m, 2H), 2.48 (t, 12.0Hz, 1H), 1.92 (d, J= 10.3Hz, 4H), 1.47-1.04 (m, 13H), 0.87 (t, 7.2Hz, 3H) 。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 154.64 (2C, C=C), 152.5 (m, 1C, Ar), 149.20 (1C, Ar), 143.0 (m, 1C, Ar), 141.96 (m, 1C, Ar), 138.78(m, 1C, Ar), 131.64 (2C, Ar), 127.02 (2C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 115.90(1C, Ar), 115.61(1C, Ar), 44.09, 37.32, 37.25, 34.09 (2C), 33.45 (2C), 32.19, 26.63, 22.71, 12.38 。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_3$: C, 78.10; H, 7.08. Found: C, 77.61 H, 6.83 。

PDPA-5F : 産率 : 31% 。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.45 (d, J= 7.2Hz, 2H), 7.16 (d, J= 7.2, 2H), 2.46(t, 12.0Hz, 1H), 1.86 (d, J= 11.5Hz, 4H), 1.48-1.10 (m, 13H), 0.88 (t, 7.2Hz, 3H) 。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 149.91 (1C, Ar), 148.93 (m, 1C, Ar), 145.17 (m, 1C, Ar), 142.82 (m, 1C, Ar), 139.31 (m, 1C, Ar), 136.1 (m, 1C, Ar), 131.47 (2C, Ar), 126.82 (2C, Ar), 118.80 (1C, Ar), 100.0 (1C, Ar), 44.68, 37.33, 37.25, 34.45 (2C), 32.21 (2C), 30.87, 26.64, 22.63, 14.09。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{F}_5$: C, 71.41; H, 5.99. Found: C, 70.94; H, 5.53 。

PDPA-2Fcab : 産率 : 90.3% 。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.41 (d, J= 7.2Hz, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.13 (d, J= 7.4, 2H), 7.09 (m, 2H), 2.57 (t, 12.0Hz, 1H), 1.87 (d, J= 10.5Hz, 4H), 1.47-1.08 (m, 13H), 0.87 (t, 7.2Hz, 3H) 。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 155.24 (2C, C=C), 149.26 (1C, Ar), 143.3 (m, 1C, Ar), 141.96 (m, 1C, Ar), 137.38 (m, 1C, Ar), 131.34 (2C, Ar), 126.82 (2C, Ar), 119.38 (1C, Ar), 116.10 (1C, Ar), 115.85 (1C, Ar), 115.75 (1C, Ar), 44.09, 37.32, 37.25, 34.12 (2C), 33.24 (2C), 32.19, 26.63, 22.61, 12.38 。 Anal. Calcd. For $\text{C}_{249}\text{H}_{273}\text{F}_{18}\text{N}$: C, 82.53; H, 7.65; N, 0.39. Found: C, 80.81; H, 7.91; N, 0.78 。

PFA1: 産率: 68% 。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1.48 (s, 6H), 7.19 (br, 3H), 7.23 (br, 3H), 7.64 (br, 2H) 。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 26.9, 46.8, 119.8,

120.3, 122.5, 122.6, 126.4, 127.0, 127.8, 131.2, 138.2, 140.0, 153.9, 154.0. 155.0 ° Anal. Calcd. For C₁₇H₁₄: C, 93.54; H, 6.46. Found: C, 92.64; H, 6.46 °

PFA2: 產率: 31% ° ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.93 (t, 3H), 1.47 (br, 12H), 2.18 (t, 2H), 7.17 (br, 5H), 7.62 (br, 2H) ° ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.0, 19.4, 26.9, 28.5, 31.1, 45.7, 119.7, 120.1, 122.5, 122.6, 125.8, 127.0, 127.3, 130.5, 138.5, 138.6, 140.0, 153.4, 153.7 ° Anal. Calcd. For C₂₂H₂₄: C, 91.64; H, 8.39 ° Found: C, 89.00; H, 8.10 °

PFA3: 產率: 36% ° ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.93 (t, 3H), 1.27-1.55 (br, 22H), 2.20 (t, 2H), 7.32 (br, 5H), 7.6 (br, 2H) ° ¹³C NMR (75 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, 119.7, 120.1, 122.5, 122.6, 125.8, 127.0, 127.3, 130.5, 138.5, 138.6, 146.5, 153.4, 153.7 ° Anal. Calcd. For C₂₇H₃₄: C, 90.44; H, 9.56. Found: C, 88.54; H, 9.40 °

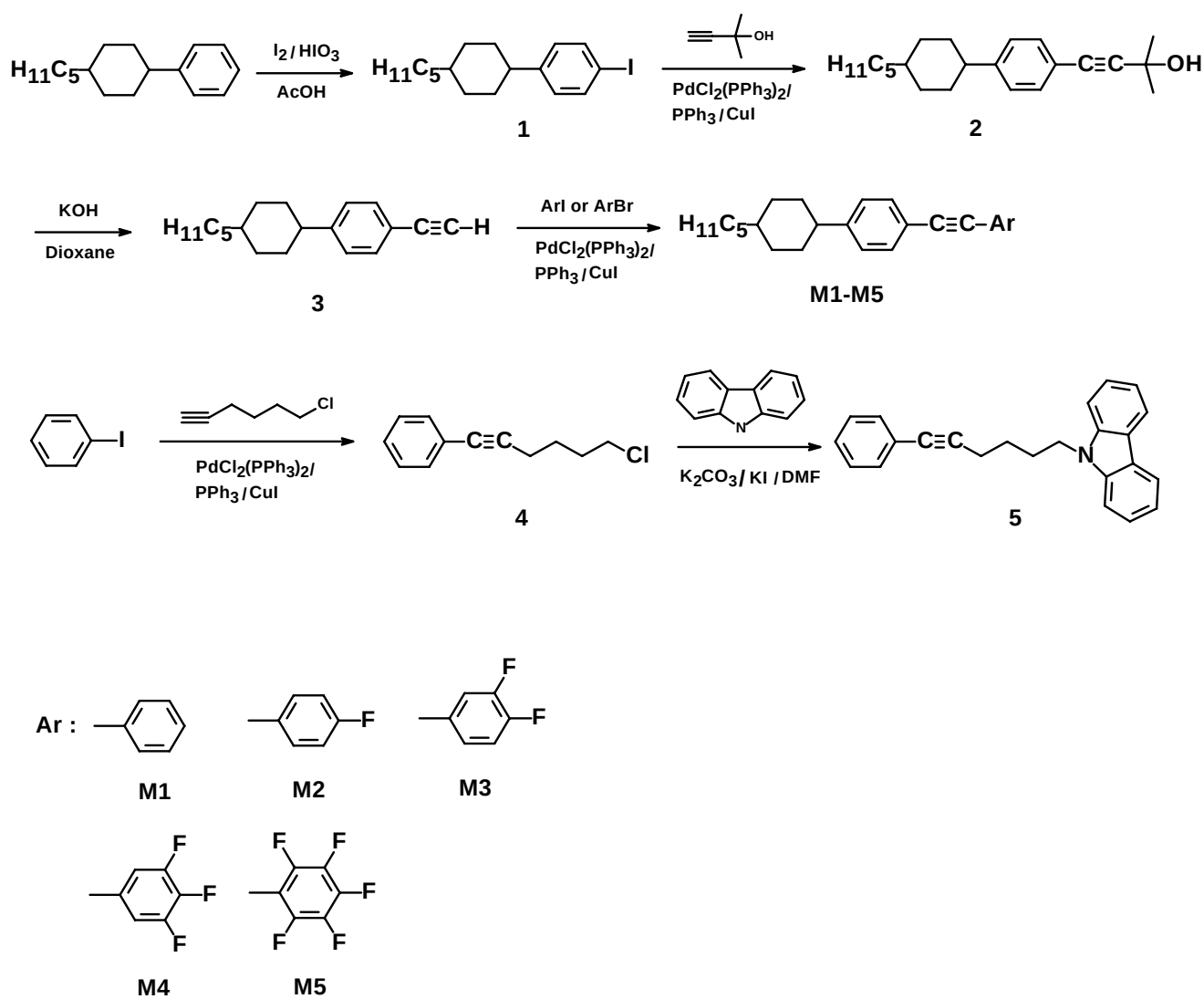
PFA4: 產率: 75% ° ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.58 (s, 6H), 7.40 (br, 6H), 7.55 (br, 4H), 7.70 (br, 2H) ° ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 26.9, 46.8, 119.9, 120.3, 121.9, 122.5, 122.6, 123.0, 126.0, 127.0, 127.1, 127.7, 128.1, 128.3, 130.7, 131.6, 138.2, 139.4, 153.9, 153.0. 156.4 ° Anal. Calcd. For C₂₃H₁₈: C, 93.84; H, 6.16 ° Found: C, 92.20; H, 5.89.

PFA5: 產率: 70% ° ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.58 (s, 6H), 7.15 (br, 1H), 7.35 (br, 3H), 7.50 (br, 3H), 7.68 (br, 3H) ° ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 26.9, 46.8, 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. 156.2 ° Anal. Calcd. For C₂₃H₁₆F₂: C, 83.62; H, 4.88 ° Found: C, 82.66; H, 5.22.

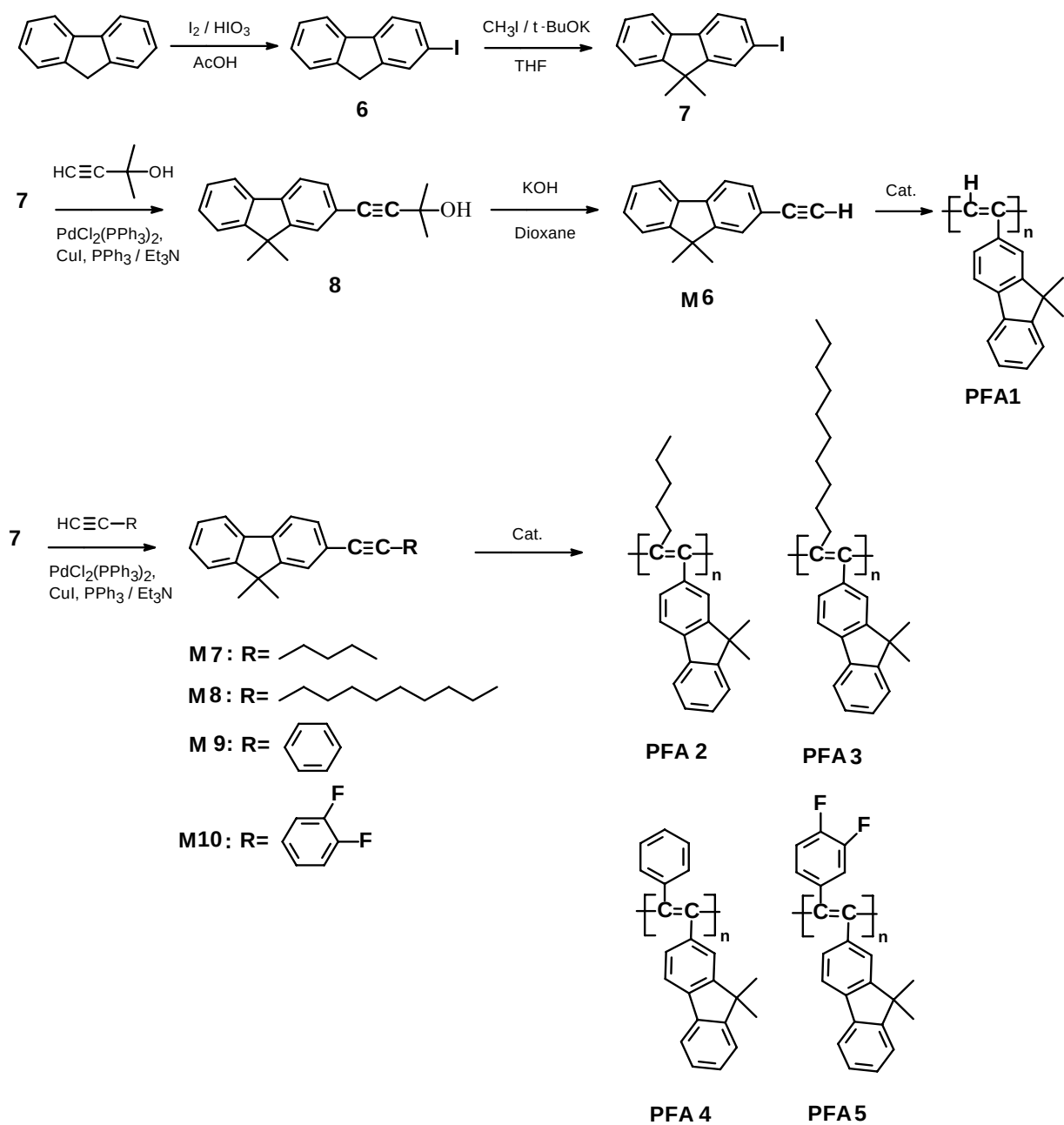
2.4 元件製作

在預洗好的 ITO 玻璃上以旋轉塗佈的方式，將 Poly(3,4-ethylene dioxythiophene/polystyrene sulfonate) (PEDOT/PSS) 塗佈成膜其上，於 150°C 下加熱一小時。再將所合成的發光材料溶於 CHCl₃ 中，配製成 0.6% (w/v) 溶液，以旋轉塗佈方式將高分子塗佈成膜於 ITO 玻璃上。轉速及時間設定為：第一段轉速 1000 rpm，時間 10 秒；第二段轉速 2000 rpm，轉速 30 秒。最後再以真空蒸鍍方式，在 高分子薄膜表面鍍上鈣及鋁做為電極。在真空度為 6×10^{-7} torr 下，鍍上的鈣(Ca)及

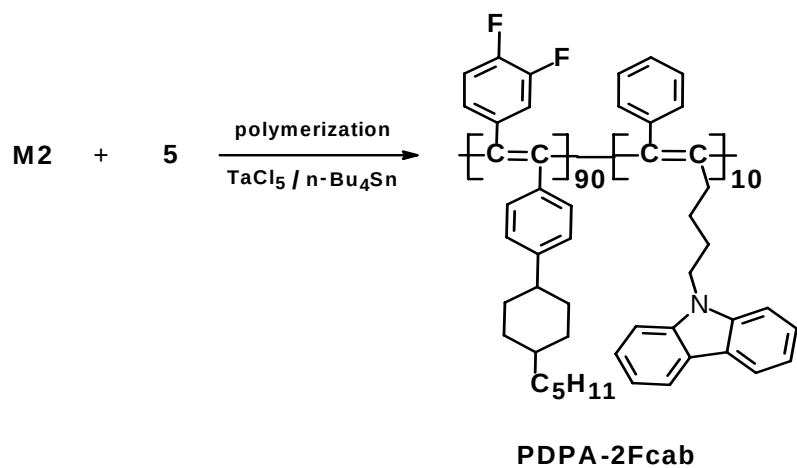
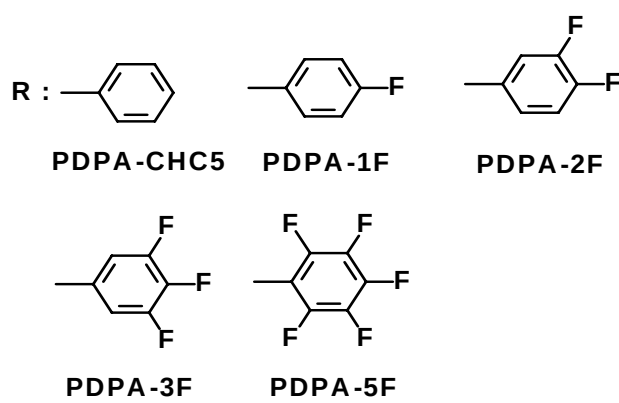
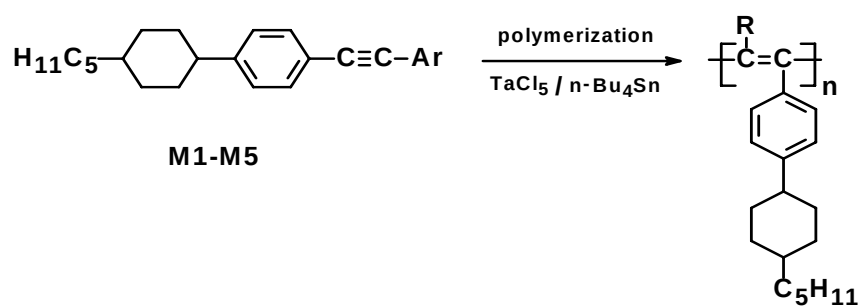
鋁(Al)電極厚度分別為 350 Å 及 1000 Å。



Scheme 2-1. Synthesis of 5 and Monomers M1-M5.



Scheme 2-2. Synthesis of Monomers M6-M10 and Polymers PFA1-PFA5.



Scheme 2-3. Synthesis of Polymers PDPA-CHC5, PDPA-1F, PDPA-2F, PDPA-3F, PDPA-5F and PDPA-2Fcab.

第三章 結果與討論

3.1 含氟之聚乙炔光電性質研究

3.1.1 聚合反應之探討

Table 3-1 摘要含戊烷環己烷基和氟苯基之單體乙炔，所使用的 TaCl_5 當催化劑以及 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 當助催化劑條件下，以及紀錄所使用的聚合條件。聚合反應主要都是使用甲苯溶劑並及溫度 80°C 下進行，單體 M1 ~ M5 都屬於雙取代聚乙炔聚合，在 M1 ~ M4 的聚合結果也和文獻也報導相近 [31]，雙苯環乙炔利用 $\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 催化劑聚合可以得到高分子量和高產率的聚乙炔，我們所得到分子量 M_n 約~ 300KDa 至 900KDa 以及產率至少在 ~80%以上，再則，即使若在聚合中加入有可能也是少量 10% 的化合物 5 進行共聚反應，對分子量和產率也不會影響多大。另外，M5 所得的結果較特別，分子量和產率都下降許多， M_n 約~ 42KDa 以及產率約 30%，最有可能的原因是側鏈的五氟苯基的氟原子靠近三鍵，導致於三鍵在聚合成雙鍵主鏈的過程中，造成影響而使得聚合產率下降。

3.1.2 高分子結構鑑定

Fig. 3-1 表示高分子 PDPA-2F 的 IR 圖譜，為了比較其單體 M3 的 IR 圖譜顯示於圖中。單體 M3 的三鍵 $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching 特徵峰之吸收，在波長 2220 cm^{-1} 處，然而在 PDPA-2F 圖中上述的吸收全都消失，至於雙鍵 $\text{C}=\text{C}$ stretching 的吸收在 1650 cm^{-1} 處不是很明顯，不過根據 GPC 分析，確實已得到聚乙炔高分子。比較 M3 和 PDPA-2F 的圖譜，在指紋區的吸收二者都非常相似，因此很難在 IR 圖譜中分辨出 PDPA-2F 高分子結構中 *cis*-和 *trans*-所佔的成分多寡。至於聚乙炔詳細的 IR 圖譜討論將在後面章節內。

利用 TGA 和 DSC 可以測量出所合成聚乙炔的熱性質，並且其資訊都被摘要在 Table 3-1 中。Fig. 3-2 表示聚乙炔高分子的 TGA 圖形，可以發現此材料表現出很好的穩定性，在重量損失 5% 時的熱裂解溫度(T_d)範圍約在 400°C 之間。此系列聚乙炔的玻璃轉移溫度(T_g)範圍也在 200 至 230°C 之間，因為此系列高分子都為雙苯環聚乙炔，高分子鏈的側鏈由兩個苯環所包圍，使得此系列聚乙炔有奇佳的熱穩定性，具有較高的 T_d 和 T_g 。再則此系列之高分子對一般溶劑的溶解度都很好，如：THF、chloroform、toluene 和 xylene。

Table 3-1 Polymerization of Monomers M1-M5^a and M2+5

Monomer	Yield (%)	M_n^b	PDI	T _g (°C)	T _d (°C) ^c
M1	80.9	306,500	1.39	201.7	415
M2	92.4	761,600	1.67	219.8	401
M3	95.9	890,900	1.59	232.8	410
M4	90.4	725,900	1.70	235.7	425
M5	30.7	42,000	1.78	230.7	400
M2+5	90.3	737,600	1.48	228.5	406

^a All polymerization took place under nitrogen for 24hr in toluene solution and used *n*-Bu₄Sn as cocatalyst. [M] = 0.2M, [TaCl₅] = 20 mM, [*n*-Bu₄Sn] = 40 mM. ^b Determined by GPC relative to polystyrene. ^c Temperature of 5% weight loss measured by TGA in nitrogen.

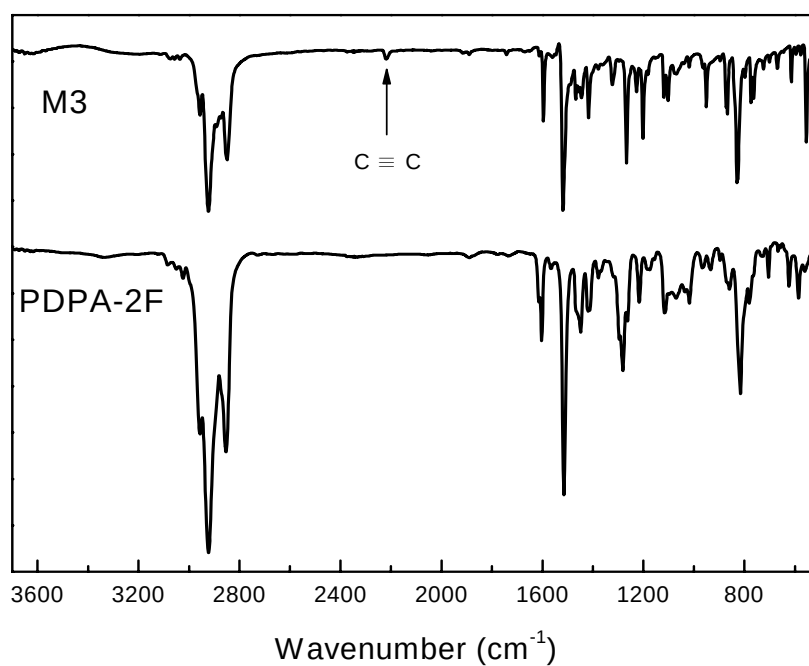


Fig. 3-1. IR spectra of M3 and PDPA-2F.

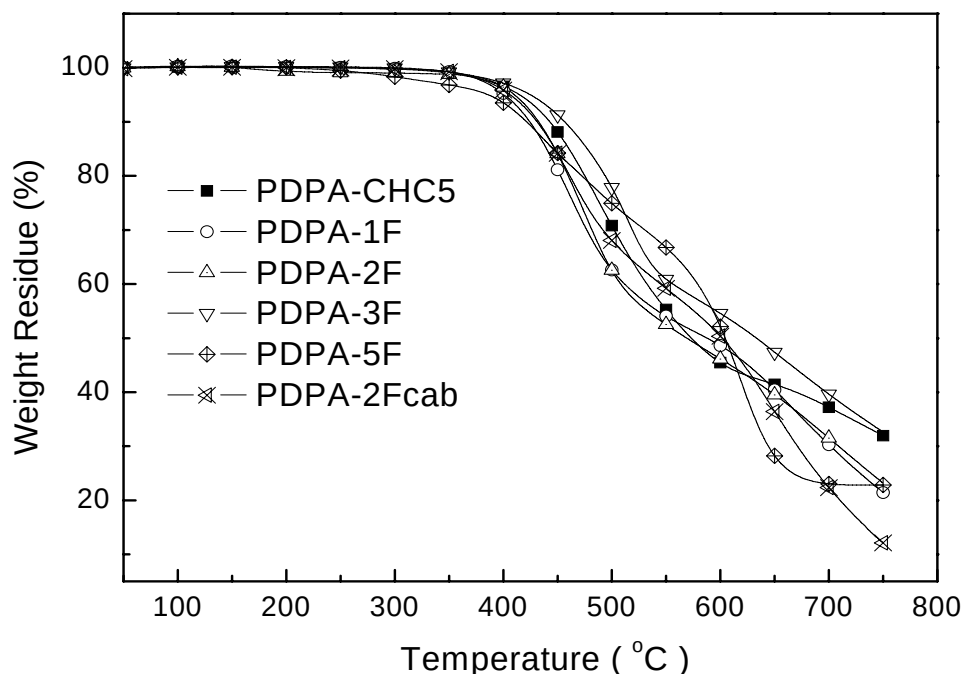


Fig. 3-2. TGA thermograms of PDPA-CHC5 ~ PDPA-2Fcab.

3.1.3 聚合物之光學性質

Fig. 3-3 表示 PDPA-CHC5 ~ PDPA-5F 在薄膜態的 UV-vis 吸收光譜分別。我們比較其薄膜態吸收光譜，主要有兩個吸收峰在 375 和 430 nm，二者主要為聚乙炔高分子 $\pi-\pi^*$ 主鏈的吸收 [32]。此外，當側鏈苯基上的氟原子的數量增加時，其 UV 吸收值會出現紅位移，如 PDPA-5F 的最大吸收值在 473 nm，比較側鏈苯基沒有氟原子的 PDPA-CHC5，PDPA-5F 紅位移約 40 nm 之多。

Fig. 3-4 顯示出 PDPA-CHC5 ~ PDPA-5F 的 PL 螢光光譜圖在薄膜態。PDPA-CHC5 的 PL 螢光光譜放射峰皆在 517 nm 左右為綠光，其 PL 效率(ϕ_f) 值為 54.5%。我們也可以明顯地注意到，當側鏈苯基的氟原子的數量增加時，PL 最大放射波長會出現紅位移，但是 PL 效率卻會下降，如 PDPA-1F、PDPA-2F、PDPA-3F 和 PDPA-2F 的最大放射波長分別在 519、536、547、568 nm，以及 PL 效率下降後分別為 52.7%、43.7%、30%、4.1%。Table 3-2 摘要 PDPA-CHC5 ~ PDPA-5F 的 UV-vis 吸收光譜和 PL 螢光光譜，由表可以此系列材料在溶液中和薄膜時的 UV-vis 吸收相似，但 PL 值在薄膜時會出現紅位移現象，表示此系列材料即使導入巨大基團的戊烷環己烷基於側鏈，仍有堆疊現象發生。

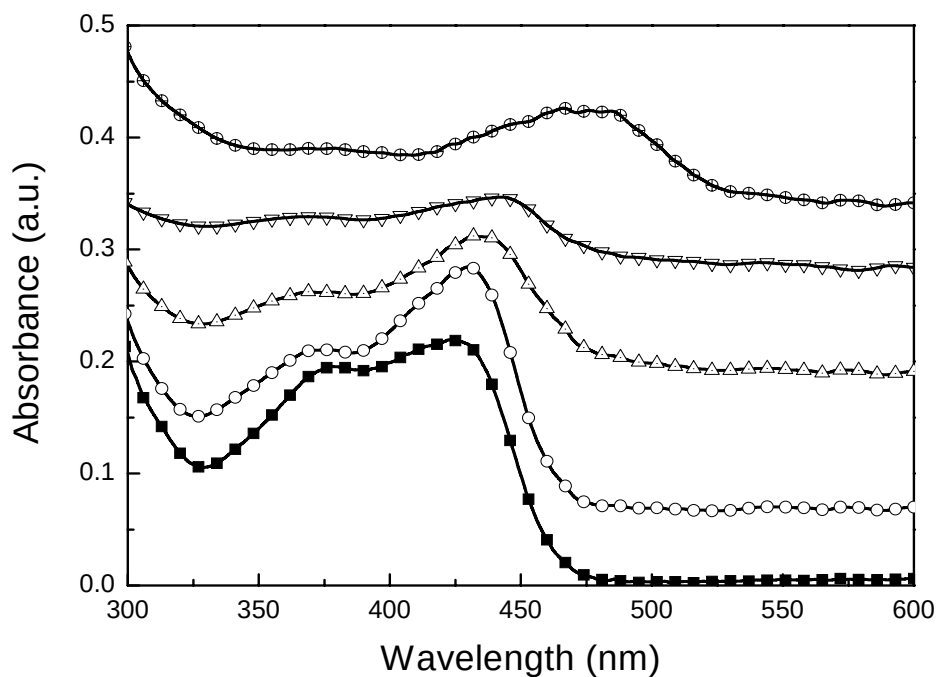


Fig. 3-3. UV-vis absorption spectra of PA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕) in thin film state.

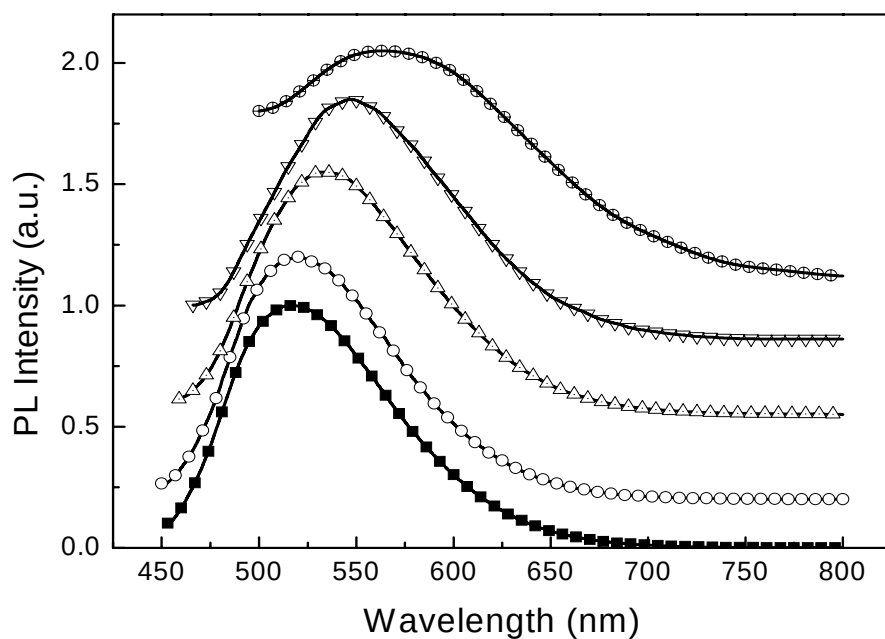


Fig. 3-4. PL spectra of PA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕) in thin film state.

Table 3-2. Optical Properties, Quantum Yields of polymers

Polymer	Solution ^a		Film ^b		PL efficiency ^e Film (%)
	Abs $\lambda_{\max}$ (nm) ^c	PL $\lambda_{\max}$ (nm) ^d	Abs $\lambda_{\max}$ (nm) ^c	PL $\lambda_{\max}$ (nm) ^{c,d}	
PDPA-CHC5	430	492	423	517	54.5
PDPA-1F	430	494	429	519	52.7
PDPA-2F	437	500	433	536	43.7
PDPA-3F	438	533	441	547	30.8
PDPA-5F	480	569	473	568	4.1
PDPA-2Fcab	438	500	431	537	45.6

^a Measured in THF. ^b Prepared by spin-coating from toluene solution. ^c Data in the parentheses are wavelength of shoulders. ^d Excited at $\lambda_{\max}$ of abs. ^e Measured by integral sphere. ^f The optical band gap takes as the absorption onset of UV-vis spectrum of the polymer film. ^g HOMO/LUMO values as determined by the onset of CV measurements and optical band gap.

3.1.4 聚合物之電化學性質

為了解聚合物之 HOMO 與 LUMO 能帶值，我們進行了循環伏安計量 (Cyclic voltammetry, CV) 分析。一般高分子發光材料 HOMO、LUMO 能帶與能階 (Energy gap, E_g) 的關係可以下列式子表示之：

$$\begin{aligned} \text{HOMO} &= |4.4 + E_{\text{ox, onset}}| \\ \text{LUMO} &= |4.4 + E_{\text{red, onset}}| \\ E_g &= \text{HOMO} - \text{LUMO} \end{aligned}$$

式中的 $E_{\text{ox, onset}}$ 和 $E_{\text{red, onset}}$ 分別表示在氧化與還原曲線中的起始電位值。由於高分子材料在量測還原電位時會因為水或其他物質的存在而變得雜亂，無法得到確切的還原曲線，故通常利用 UV-vis 吸收光譜中的吸收起始點 (λ_{onset}) 配合下列式子得到能階 E_g 值：

$$E_g (\text{e.V}) = 1240 / \lambda_{\text{onset}} (\text{nm})$$

再利用 $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ 關係式解得 LUMO 能帶值。

測量和計算方式如前所述，Fig. 3-5 所表示聚乙炔在氧化方面的 CV 圖，其氧化的起使吸收電位約在+ 0.9 到+ 1.33 V。然而利用 UV-vis 吸收圖譜可以計算出其能帶(band gap)，其能帶範圍約從 2.29 到 2.67 eV。因此，我們可以從已知的 HOMO 能階和能帶，計算出高分子個別的 LUMO 能階，其詳細能階資訊被列表在上頁 table 3-3 中。

在我們的研究中，側鏈取代基是會影響到聚乙炔的能帶性質，基本上來說，電子效應(electronic effect)和立體障礙(steric hindrance)是主要兩個因素。由結果得知，在聚乙炔的側鏈苯環上引入氟原子，是屬於電子效應，因為氟原子為強拉電子基，根據文獻報導 [33-35]，導入拉電子基在共軛高分子主鏈會造成或具有五氟苯基有機材料，其材料的 LUMO 和 HOMO 會明顯地下降，此現象也發生在我們例子中，PDPA-CHC5 的 LUMO 和 HOMO 分別為 2.63 和 5.30 eV，側鏈為 1-氟苯基的 PDPA-1F 其 LUMO 和 HOMO 下降，分別為 2.83 和 5.50 eV，隨著氟原子的增加，側鏈為五氟苯基的 PDPA-5F 其 LUMO 和 HOMO 下降更多，分別至 3.44 和 2.29 eV。因此，當側鏈苯環上的氟原子增加時，導致 LUMO 和 HOMO 下降，也使得之間的能帶下降，所以由 CV 的測量我們可以更明確瞭解，上述其光學性質 (UV 吸收和 PL 放射)為何都出現紅位移現象。

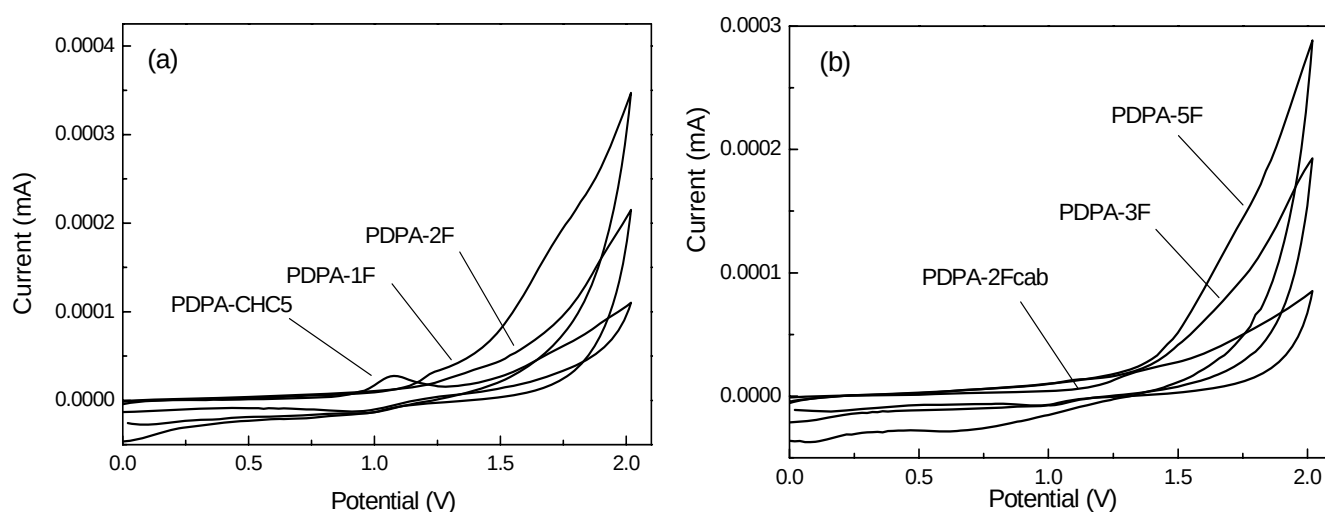


Fig. 3-5. Cyclic voltammograms of (a) PDPA-CHC5, PDPA-1F and PDPA-2F (b) PDPA-2Fcab, PDPA-3F and PDPA-5F.

Table 3-3. Redox properties of polymers

polymer	band gap ^a (eV)	Eox (V)	HOMO (eV)	LUMO ^b (eV)
PA-CHC5	2.67	0.90	5.30	2.63
PA-1F	2.67	1.10	5.50	2.83
PA-2F	2.63	1.20	5.60	2.97
PA-3F	2.58	1.30	5.70	3.12
PA-5F	2.29	1.33	5.73	3.44
PA-2Fcab	2.63	1.14	5.54	2.91

^a The optical band gap takes as the absorption onset of UV-vis spectrum of the polymer film. ^b HOMO/LUMO values as determined by the onset of CV measurements and optical band gap.

3.1.4 聚合物之電激發光性質及元件特性

為了去發展聚乙炔在 PLED 的應用，我們製作以聚乙炔為發光層的雙層元件，其結構如：ITO/PEDOT/PAs/CaAl，其元件的 EL 圖見 Fig. 3-6。PDPA-CHC5 ~ PDPA-3F 都是發綠光的材料，最大放光波長分別從 528 至 548 nm 之間。PDPA-5F 材料為發橘紅光材料，最大放光波長在 620 nm。

Table 3-4 為 PDPD-CHC5 ~ PDPA-5F 元件表現整理，PDPA-CHC5 的驅動電壓分別為 6 V，最大亮度為 195 cd/m²，但是元件效率最高只有 0.06 cd/A。而 PDPA-1F 的最大亮度略微提升為 235 cd/m²，最大亮度為和元件效率分別為 235 cd/m² 和 0.45 cd/A，可以發現當導入含氟苯基時，確實能改善元件表現。進而 PDPA-2F 的最大亮度為和元件效率確實提升不少，分別為 828 cd/m² 和 0.78 cd/A。但是 PDPA-3F 和 PDPA-5F 的元件最大亮度和效率卻明顯地下降，如：PDPA-5F 的最大亮度為和元件效率僅至 17 cd/m² 和 0.01 cd/A。

比較我們所得到的元件結果，PDPA-1F 和 PDPA-2F 確實可以有效提升 PDPA-CHC5 的元件表現，主要原因為引入氟原子可以降低材料的 LUMO 和 HOMO 值。降低 LUMO 值的益處在於可以減小和陰極之間的能障，有助於電子從陰極注入高分子層中，進而可以改善元件效率，如一般鈣電極的功函數為 2.80 eV，但是 PDPA-CHC5 的 LUMO 值為 2.63 eV，之間差了 0.17 eV，若是 PDPA-1F 和 PDPA-2F 的 LUMO 分別為 2.83 和 2.97，相反地其值接近或低於鈣電極的功函數，因此有助於高分子和電極間的能障效應下降，有助於元件效率的提升。

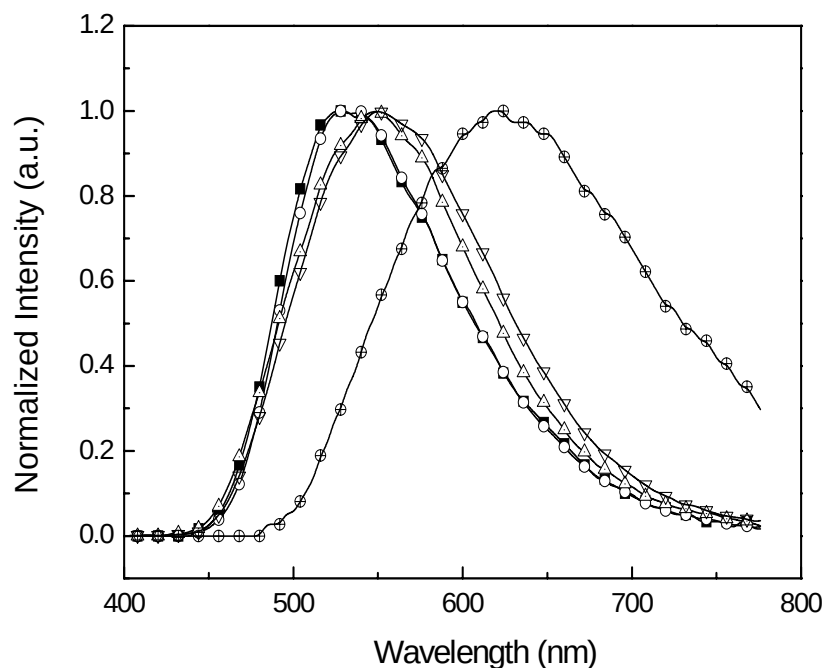


Fig. 3-6. EL spectra of PDPA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕).

Table 3-4. The PAs EL Device Performances

polymer	EL emission λ_{max} (nm) ^a	CIE coordinate (x,y) ^a	Turn-on voltage (V) ^b	Max. current efficiency (cd/A)	Max. brightness cd/m ²
PDPA-CHC5	528	(0.36, 0.54)	6.0	0.06	195
PDPA-1F	528	(0.37, 0.54)	6.0	0.45	235
PDPA-2F	540	(0.39, 0.54)	6.0	0.78	828
PDPA-3F	548	(0.39, 0.52)	7.0	0.02	153
PDPA-5F	620	(0.54, 0.45)	7.0	0.01	17

^a Recorded at 20 mA/cm².

^b Recorded at 1 cd/m².

另一方面，若降低材料的 HOMO 值，會使得材料具有電洞阻擋的功能，在元件設計中，適當地阻擋電洞往往可以提高效率，但是在我們 PDPA-3F 和 PDPA-5F 的元件中，二者主要是當發光層，因 HOMO 太低，分別為 5.70 和 5.73 eV，卻使得其和 PEDOT:PSS (~ 5.00 eV) 之間能障變大，而會提高元件的驅動電壓，二者元件驅動電壓都升高至 7 V。儘管如此，在結果中 PDPA-2F 元件表現較好的主要

原因，我們認為應該是導入二氟苯基提升材料的 LUMO 能階以及電洞阻擋層的功能之外，也會增進材料的電子傳輸速率。

為了證明氟苯基可以增進材料的電子傳輸速率，我們製作“electron-only”的元件，元件結構為 ITO/Ca/PAs/Ca/Al。其元件設計是將高分子層上下放置功函數較低的陰極電極，使元件再操作時，因為能障的關係，使得只有電子可以被允許通過。因此，若在相同電場下，通過材料的電子流通量較大者，則可以說電子傳輸效率快，相反地電子流通量小較小者，電子在材料內的傳輸速率相對地也比較慢。Fig. 3-7 為 PDPA-1F ~ PDPA-5F 的 electron-only 元件電流密度對電場圖，由圖中可以發現，電場加大時，通過元件的電流密度會增加。另外，在相同的電場下，PDPA-CHC5 的電流密度最小，PDPA-1F 至 PDPA-5F 電流密度漸增，從圖中也可以發現 PDPA-5F 的電流密度比 PDPA-CHC5 大很多，約 10^2 - 10^3 之多。因此由 electron-only 實驗，我們可以得知引入越多的氟原子在聚乙炔高分子的側鏈上，越可以增加材料的電子傳輸速率。

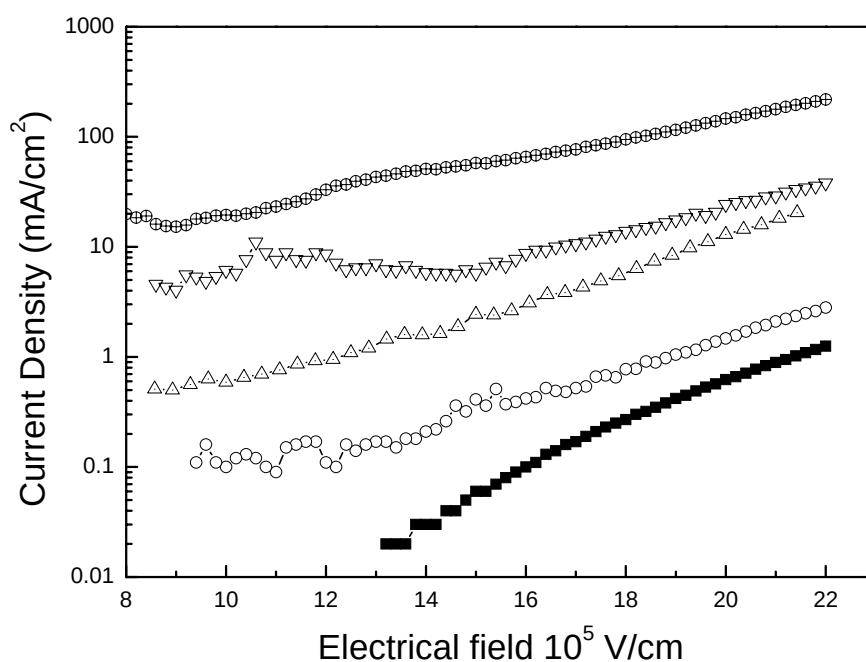


Fig. 3-7. Current density of versus electrical field for PDPA-CHC5 (■), PDPA-1F (○), PDPA-2F (△), PDPA-3F (▽) and PDPA-5F (⊕) in electron-only devices.

3.1.5 PDPA-2F 摻混 TM-TPD 及 PDPA-2Fcab 研究

Fig. 3-8 表示所 PDPA-2F 材料摻混 TM-TPD 的 UV-vis 吸收光譜圖以及 PL 螢光光譜圖 PL。TM-TPD 的 PL 光譜放射波長範圍在 374 nm 和 524 nm，最大放射波長在 418 nm。因此，PDPA-2F 的 UV-vis 吸收和 TPD 的 PL 放射區域重疊，可以造成有效的能量傳遞，有助於提升 PDPA-2F 的發光效率。

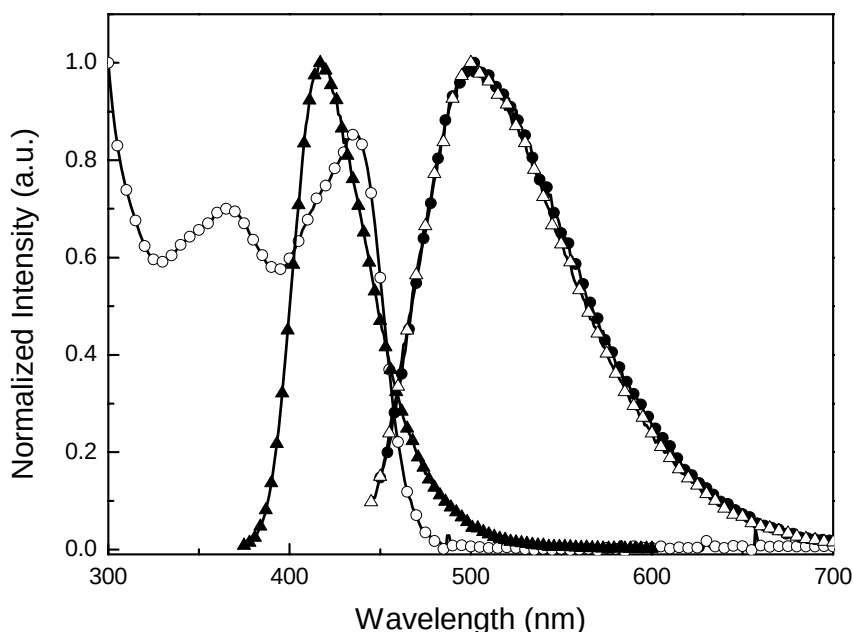


Fig. 3-8. UV-vis absorption spectrum of PDPA-2F (○) and the PL spectra of TM-TPD (▲), PDPA-2F (●) and the blend of PDPA-2F and 10 wt% TM-TPD (△).

Fig. 3-9 表示所研究材料聚乙炔和 TM-TPD 的 HOMO 以及 LUMO 能階圖,根據能階圖所示,PDPA-2F 比 Poly(diphenylacetylene) (PDPA)更降低和 PEDOT 的能障 [36],更有助於電洞的注入。此外, TM-TPD 的 HOMO 介於 PEDOT 和 PDPA-2F 之間,所以當我們加入 TM-TPD 時也有助於電洞的從 PEDOT 注入 PDPA-2F 發光層中,以及 TM-TPD 亦具有電洞傳輸之用,提升元件中電洞的傳輸速率。另一方面,PDPA-2Fcab 共聚物導入 carbazole 基團並沒有改變多少 PDPA-2F 的能階變化,而導入 carbazole 的原因,也是因為 carbazole 具有電洞傳輸的功能。

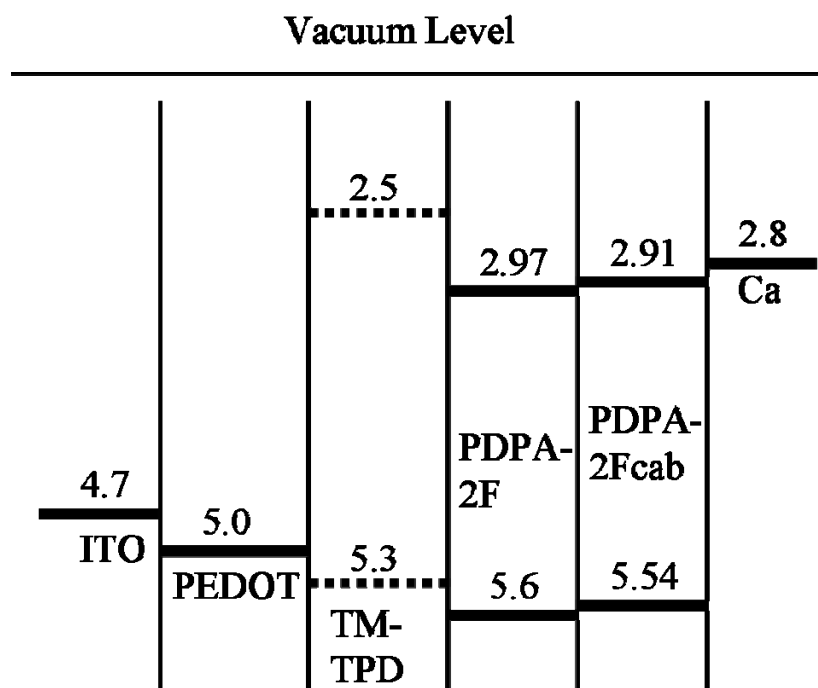
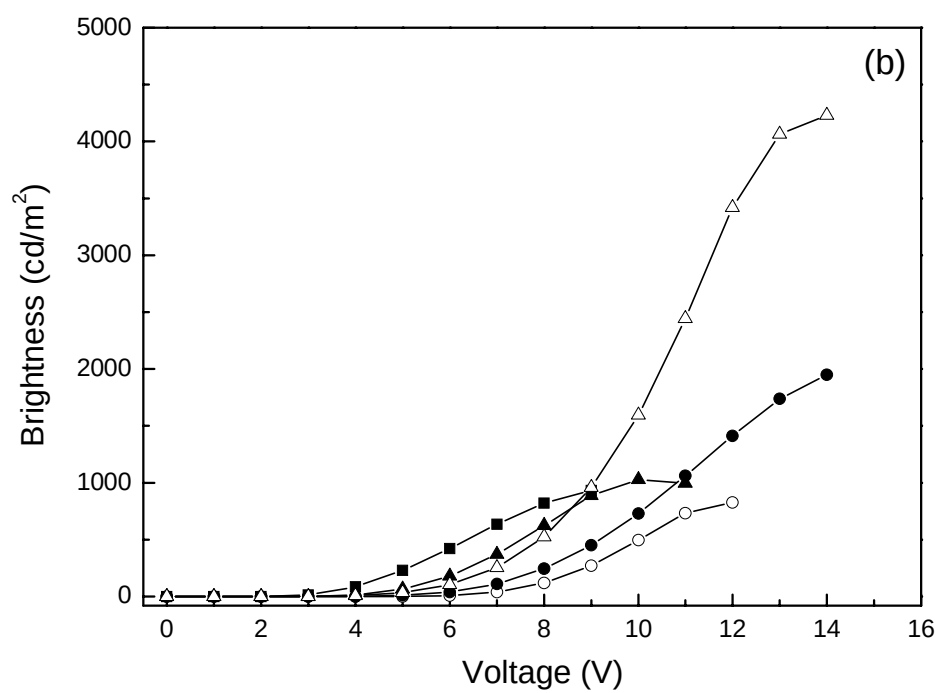
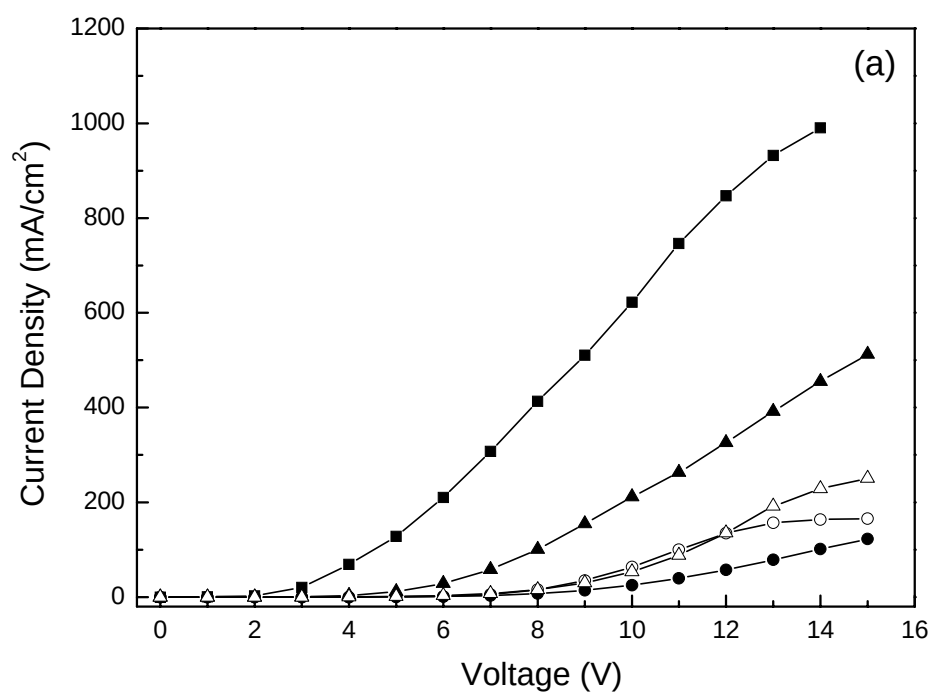


Fig. 3-9. Energy level diagrams of PDPA-2F, TM-TPD, and PDPA-2Fcab.

Fig. 3-10 (a) (b) (c) 分別表示分別電流密度,亮度,和電流效率之電壓圖,主要元件結構為 ITO/PEDOT/PDPA-2F/Ca/Al 的雙層結構,以聚乙炔高分子或聚乙炔摻混 TM-TPD 當發光層。當我們加入 TM-TPD 於 PDPA-2F 時, TM-TPD 比例由 0, 5wt%, 10wt% 到 20wt%, 元件驅動電壓分別為 5.1 V, 4.1 V, 3 V 和 2 V。可以發現摻混 TM-TPD 比例提高時, 元件的電流會提高並且降低元件的驅動電壓, 主要是因為 TM-TPD 扮演了幫助電洞注入和傳輸的角色。

當加入 5 wt% TM-TPD 時有最好的元件表現, 在 7 V 和 3.15 mA/cm² 時, 達最大效率為 3.56 cd/A ; 在 14 V 和 158.17 mA/cm² 時, 達最大亮度 1950 cd/m²。然而當加入 TM-TPD 達 20 wt% 時, 元件最大亮度和最大效率降低到 924 cd/m² 和 0.21 cd/A, 主要還是由於在元件操作過程中 TM-TPD 結晶化在聚乙炔薄膜中。另一方面, 共聚物 PDPA-2Fcab 雖然也是導入具電洞傳輸 carbazole 基團, 但是由於是非物理性的摻混, 所以不至於在元件操作中造成小分子結晶化, 造成元件的潰敗。PDPA-2Fcab 元件驅動電壓為 3.5 V, 最大效率為 3.37 cd/A 在電壓 7V 和電流密度 7.56 mA/cm²; 最大亮度達 4230 cd/m² 在電壓 14V 和電流密度 228.65 mA/cm², 此結果為目前文獻中最好的元件表現。其相關元件特性全都整理在 Table 3-5.



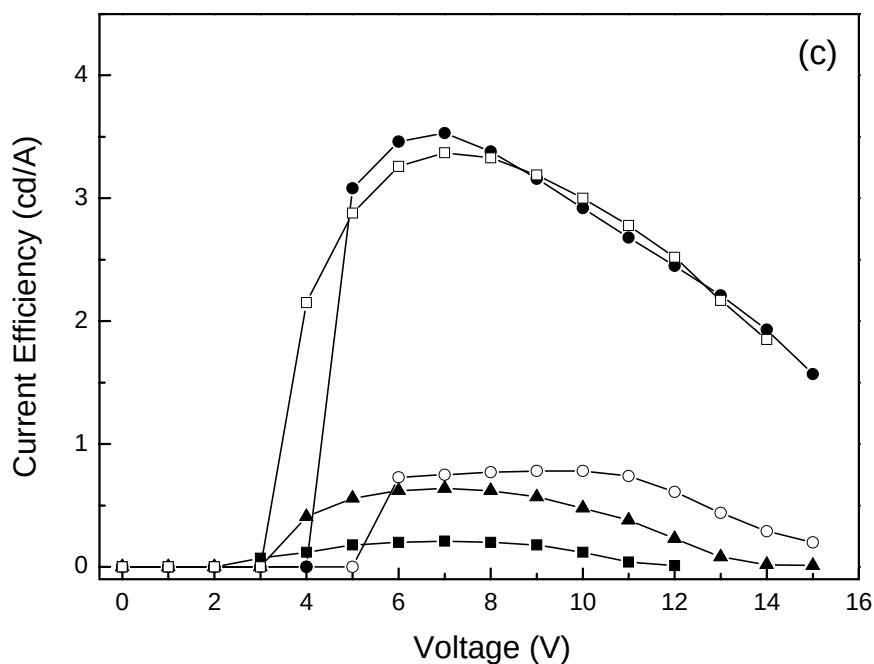


Fig. 3-10. (a) Current density, (b) brightness and (c) current efficiency versus applied voltage of PDPA-2F (○), the blend of PDPA-2F and 5 wt% (●), 10 wt% (▲), 20 wt% (■) of TM-TPD, and PA-2Fcab (△) in ITO/PEDOT/polymer/Ca /Al devices.

Table 3-5. The EL Device Performances for polyacetylenes and blends of PA-2F and TM-TPD

polymer	EL emission λ_{max} (nm) ^a	CIE coordinate (x,y) ^a	Turn-on voltage (V) ^b	Max. current efficiency (cd/A)	Max. brightness cd/m ²
PDPA-2Fcab	536	(0.35, 0.55)	4.0	3.37	4230
PDPA-2F+5 wt% TM-TPD	536	(0.35, 0.55)	4.0	3.56	1950
PDPA-2F+10 wt% TM-TPD	528	(0.35, 0.52)	3.0	0.64	996
PDPA-2F+20 wt% TM-TPD	524	(0.32, 0.52)	3.0	0.21	934

為了深入瞭解元件表現，我們製作“hole-only”和“electron-only”元件來比較電洞和電子在聚合物材料中的電流密度 [37]。通常 hole-only 元件為 ITO/PEDOT/Polymer/Au，此元件中電洞為主要的傳輸電荷，另一方面，electron-only 元件為 ITO/Ca/Polymer/Ca/Al，因為電洞會被阻擋在 ITO 和 Ca 電極之間，所以元件中電子為主要傳輸電荷。

Fig. 3-11 表示 PDPA-2F、PDPA-2F 摻混 5 wt% TM-TPD 以及 PDPA-2F 的電流密度-電場圖。對於 PDPA-2F，在相同電場下，其電子的電流密度大於電洞約一個級數，表示在 PDPA-2F 材料中，PDPA-2F 的電子傳輸速率較快。另外，對於 PDPA-2F 摻混 5 wt% TM-TPD 的例子中，相對於 PDPA-2F 其電洞的電流密度有提高，但是電子的電流密度下降，原因主要因為 TM-TPD 為電洞傳輸材料，可以提高 PDPA-2F 材料的電洞傳輸速率，但是相對地確有阻擋電子傳輸，因此電子的電流密度下降。

此外，在 PDPA-2Fcab 的例子中，導入電洞傳輸材料 carbazole 於高分子鏈中，可以避免相分離和小分子材料再結晶現象發生，可以有助於提升元件表現，在 hole-only 和 electron-only 的實驗中，其在元件電場下，發現相對於 PDPA-2F 其電洞的電流密度會提升，以及電子的電流密度下降，使得其電子和電洞的電流密度非常相近，表示在元件中此材料的電流和電荷的傳輸速率可達平衡，因此以 PDPA-2Fcab 當發光材料確實表現出最好的元件效率和亮度。

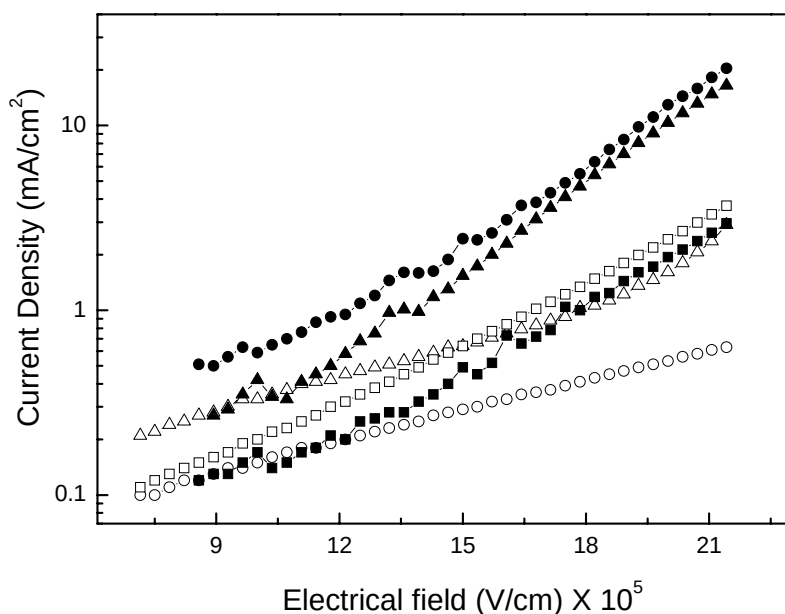


Fig. 3-11. Current density of versus electrical field for PDPA-2F (○, ●), the blend of PDPA-2F and TM-TPD (△, ▲), PA-2Fcab (□, ■) in hole-only (hollow) and electron-only (filled) devices.

Fig. 3-12 表示 PDPA-2F, PDPA-2F 摻混 TM-TPD 和 PDPA-2Fcab 材料的電激發光圖譜 (EL)，大致上 EL 圖譜都相似。當加入 TM-TPD 或是共聚物材料，EL 圖譜會些許的藍位移，不過主要的 C.I.E (Commission International de'Eclairage) 都在 (0.35, 0.54) 之間。

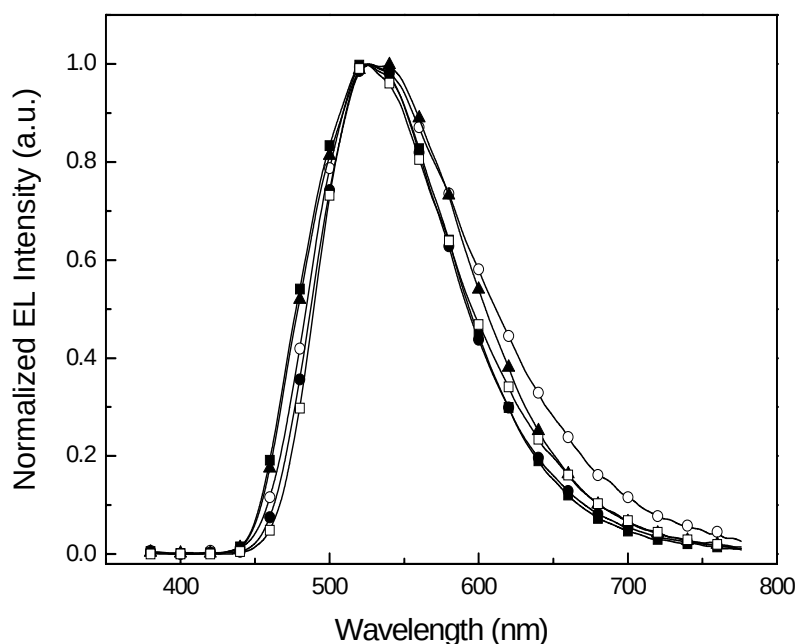


Fig. 3-12. Normalized EL spectra of the devices using PDPA-2F (○), the blend of PDPA-2F and 5 wt% (●), 10 wt% (▲), 20 wt% (■) of TM-TPD, and PA-2Fcab (△) as active layers.

3.2 PFA 合成及光電性質

3.2.1 PFA 聚合反應之探討

Table 3-6 摘要全部具芴基團之單體乙炔，以所使用的 WCl_6 , $MoCl_5$ 和 $TaCl_5$ 當催化劑以及 $n-Bu_4Sn$ 當助催化劑條件下，所使用的聚合條件條件。聚合反應主要是使用甲苯溶劑並且在溫度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下進行，單體 M6 屬於單取代乙炔，主要使用已知 $WCl_6/n-Bu_4Sn$ 和 $MoCl_5/n-Bu_4Sn$ 的催化劑組合來進行單取代的聚乙炔反應，在我們的研究中，使用不同的催化劑組合會得到不一樣的聚合結果。利用 $WCl_6/n-Bu_4Sn$ 此催化組合可以得到較高產率的和較高分子量的聚乙炔高分子。結果顯示 M6 即使具有體積龐大的芴基團也可以被聚合出。我的結果和文獻報導相似 [38-40]，就是具有龐大基團的單取代聚乙炔乙炔是可以被聚合，沒有出現立體效

應的影響。

單體 M7 ~ M10 屬於雙取代聚乙炔聚合，文獻也報導 TaCl₅/n-Bu₄Sn 可以聚合含巨大的取代基的雙取代聚乙炔 [41-42]。含長碳鏈和苄基取代基的 M7 和 M8 利用 TaCl₅-n-Bu₄Sn 聚合在甲苯溶液及在 80 °C 下反應 24 小時，得到分子量 Mn 約 ~ 8KDa 和產率約 ~ 30%。另一方面，在含苯環和苄基取代基的 M9 和 M10 一樣利用 TaCl₅/n-Bu₄Sn 聚合在相同的情況下，可以得到較高的分子量 Mn 約~ 300KDa 以及產率約 ~ 70%。比較 PFA2-PFA5 的聚合結果，在側鏈的長碳鏈基團可能會去阻礙聚合機制，使得 PFA2 和 PFA3 得到較小的分子量和聚合產率。

Table 3-6. Polymerization of Fluorene-Containing Monomers M1-M5^a

Monomer	Cat.	Temp. (°C)	Yield (%)	Mn ^b	PDI	Tg (°C)	Td (°C) ^c
M6	WCl ₆	30	68.2	40,500	1.88	76.4	372
M6	MoCl ₅	30	57.6	35,000	1.52	76.0	371
M7	TaCl ₅	80	30.9	7500	1.35	75.7	377
M8	TaCl ₅	80	36.0	8900	1.45	76.3	387
M9	TaCl ₅	80	75.3	315,700	3.12	81.5	462
M10	TaCl ₅	80	69.2	285,100	2.88	84.4	503

^a All polymerization took place under nitrogen for 24hr in toluene solution and used n-Bu₄Sn as cocatalyst. [M] = 0.2M, [WCl₆] = [MoCl₅] = [TaCl₅] = 20 mM, [n-Bu₄Sn] = 40 mM. ^b Determined by GPC relative to polystyrene. ^c Temperature of 5% weight loss measured by TGA in nitrogen.

3.2.2 PFA 結構鑑定

Fig. 3-13 表示高分子 PFA1 和 PFA2 的 IR 圖譜，為了比較其單體 M6 和 M7 的 IR 圖譜顯示於圖中。單體 M6 的特徵峰吸收在波長 2130, 3293 和 630 cm⁻¹ 處，分別主要為的 C≡C stretching, ≡C-H stretching 和 bending vibrations。在 PFA1 的 IR 圖中，所有單體乙炔的特徵峰都消失，取而代之出現雙鍵=C-H 的 stretching 在波長 3010 cm⁻¹ 處，表示出經由聚合反應後，單體乙炔的三鍵已都被轉變成聚乙炔的雙鍵主鏈。

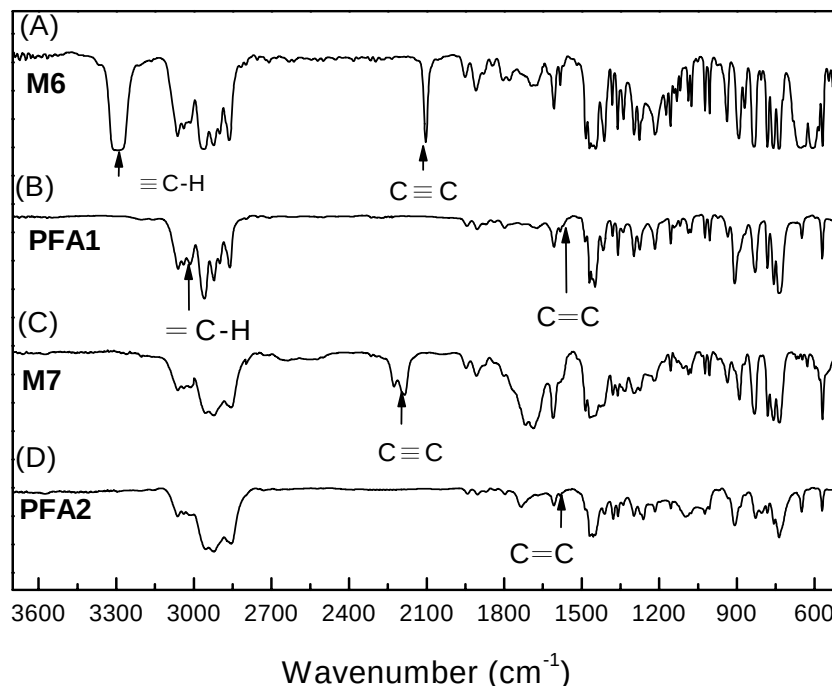


Fig. 3-13. IR spectra for (A) M6, (B) PFA1, (C) M7, and (D) PFA2.

單體 M7 的三鍵 C≡C stretching 特徵峰之吸收，在波長 2226 和 2185 cm^{-1} 處，然而在 PFA2 圖中上述的吸收全都消失，出現雙鍵 C=C stretching 的吸收在 1650 cm^{-1} 處。Simonescus 和 Percec 曾研究過利用觀測=C-H 的 out of plane 和 in plane deformation vibration [43-44]，可以分辨鑑別出聚苯乙炔(polyphenylacetylene, PPA) 高分子主鏈的 *cis*-和 *trans*-形式。對於 *cis*-PPA，其主要吸收峰在 740、895 和 1380 cm^{-1} ，然而 *trans*-PPA 的吸收峰在 922、970 和 1265 cm^{-1} 。根據上述文獻報導，比較 M6 和 PFA1 的圖譜，在指紋區的吸收二者都非常相似，因此很難在 IR 圖譜中分辨出 PFA1 高分子結構中 *cis*-和 *trans*-所佔的成分多寡。

利用 TGA 和 DSC 可以測量出含芴基聚乙炔(polyfluoreneacetylenes, PFAs)的熱性質，並且其資訊都被摘要在 table 3-4 中。Fig. 3-14 表示 PFAs 的 TGA 圖形，PFAs 表現出很好的穩定性，在重量損失 5% 時的熱裂解溫度(Td)範圍約在 370 至 500 $^{\circ}\text{C}$ 之間。PFA1 表現出較低的 Td 為 371 $^{\circ}\text{C}$ ，然而 PFA5 卻具有較高的 Td 在 503 $^{\circ}\text{C}$ 。PFAs 的玻璃轉移溫度(Tg)範圍在 76 至 84 $^{\circ}\text{C}$ 之間，一樣地具芳香族羥基取代的 PFA4 和 PFA5 具有較高的 Tg。再則此系列之高分子對一般溶劑的溶解度都很好，如：THF、chloroform、toluene 和 xylene。

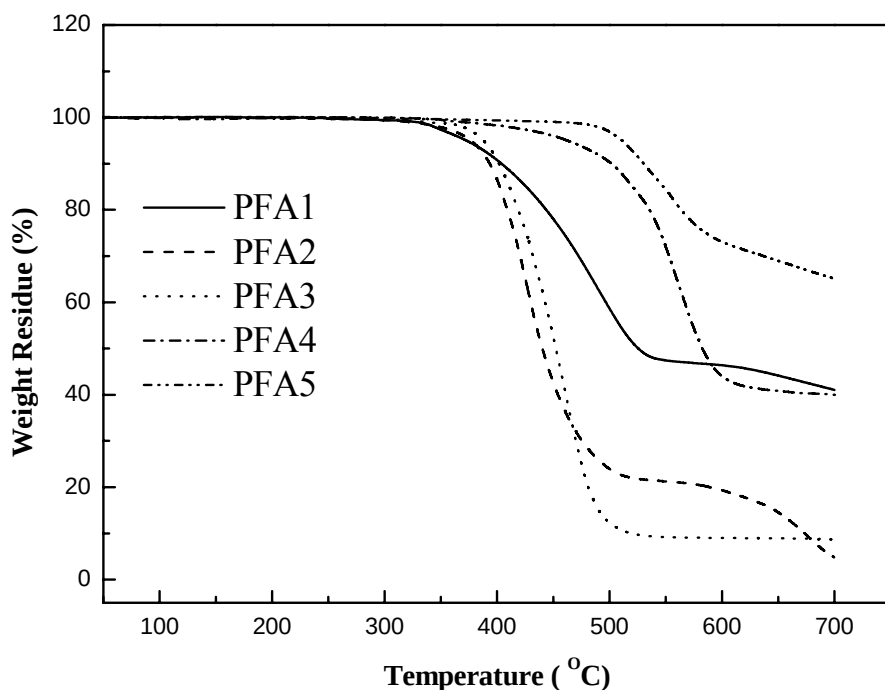


Fig. 3-14. TGA thermograms of fluorene-containing polyacetylenes PFA1-PFA5.

3.2.3 PFA 聚合物之光學性質

Fig. 3-15 (A)和 Fig. 3-15 (B) 表示 PFA1~PFA5 的 UV-vis 吸收光譜分別在氯仿溶液和薄膜態。A 圖和 B 圖中所有的圖譜都很相似，而僅在 B 圖中高分子的吸收有些許的紅位移，主要是聚乙炔在薄膜態中分子堆疊所造成紅位移。我們比較 PFA1-PFA5 的薄膜態吸收光譜，主要吸收峰在 310 nm，這是側鏈的芴基發光團的吸收峰所引起[45]，而另一個範圍較大的吸收峰在 350 nm 到 550 nm 之間，這是聚乙炔高分子 $\pi-\pi^*$ 主鏈的吸收[32]。

Fig. 3-16 (A) 和 Fig. 3-16 (B) 顯示出 PFA1-PFA5 的 PL 螢光光譜圖分別在氯仿溶液和薄膜態。PFA1 是單取代聚乙炔有一個最大放射峰在 402 nm 在氯仿溶液中，其 PL 效率(ϕ_f) 在氯仿溶液中僅只有 0.08。因為此 PFA1 是反式結構造成 PL 效率不高，此結果也被 Masuda 團隊所發表報導過[46]。PFA2 和 PFA3 的 PL 螢光光譜放射峰皆在 483 nm 左右為藍綠光，其 PL 效率(ϕ_f) 值為 0.79 和 0.85，此高效率的螢光主要貢獻於聚乙炔分子順式結構產生光激子緣故。PFA4 和 PFA5 在 Chloroform 溶液中的 PL 螢光光譜放射峰皆左右分別為綠色、黃綠色在波長 541 nm 和 552 nm 處，其 PL 效率(ϕ_f) 值為 0.50 和 0.42，小於 PFA2 和 PFA3。主要的原因是較多的

分子內的淬熄效應發生在 PFA4 和 PFA5 中，Table 3-6 摘要 PFA1-PFA5 的 UV-vis 吸收光譜和 PL 螢光光譜。

Table 3-6. Optical Properties, Quantum Yields and Redox properties of PFA polymers

polymer	solution ^a		film ^b		PL efficiency ^e (film, %)
	abs	PL	abs	PL	
	$\lambda_{\max}$ (nm) ^c	$\lambda_{\max}$ (nm) ^d	$\lambda_{\max}$ (nm) ^c	$\lambda_{\max}$ (nm) ^{c,d}	
PFA1	313	402	311	402	8
PFA2	312	483	312	486 (482)	79
PFA3	310	483	310	486	85
PFA4	320 (382,465)	541	388,459	546	50
PFA5	330 (391,476)	552	392,470	580	42

polymer	band gap ^f (eV)	Eox (V)	HOMO/LUMO ^g (eV)
PFA1	2.32	0.64	5.04 / 2.72
PFA2	2.95	0.7	5.10 / 2.15
PFA3	2.95	0.69	5.09 / 2.14
PFA4	2.44	0.72	5.12 / 2.68
PFA5	2.38	0.75	5.15 / 2.77

^a Measured in chloroform. ^b Prepared by spin-coating from toluene solution. ^c Data in the parentheses are wavelength of shoulders. ^d Excited at $\lambda_{\max}$ of abs. ^e Measured by integral sphere in thin film state. ^f The optical band gap takes as the absorption onset of UV-vis spectrum of the polymer film. ^g HOMO/LUMO values as determined by the onset of CV measurements and optical band gap.

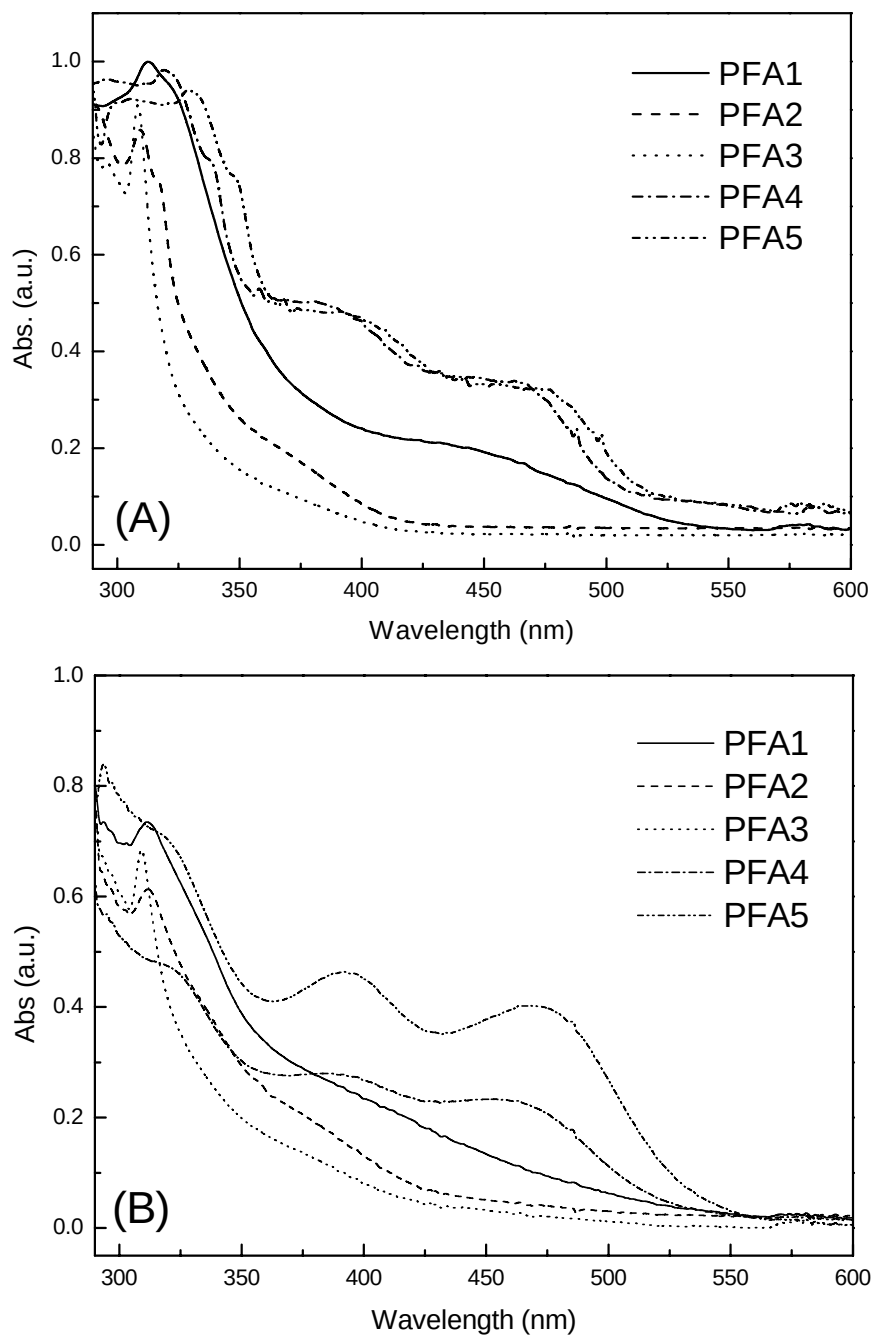


Fig. 3-15. (a) UV-vis absorption spectra of PFA1-PFA5 in chloroform.
(b) UV-vis absorption spectra of PFA1-PFA5 in thin film state.

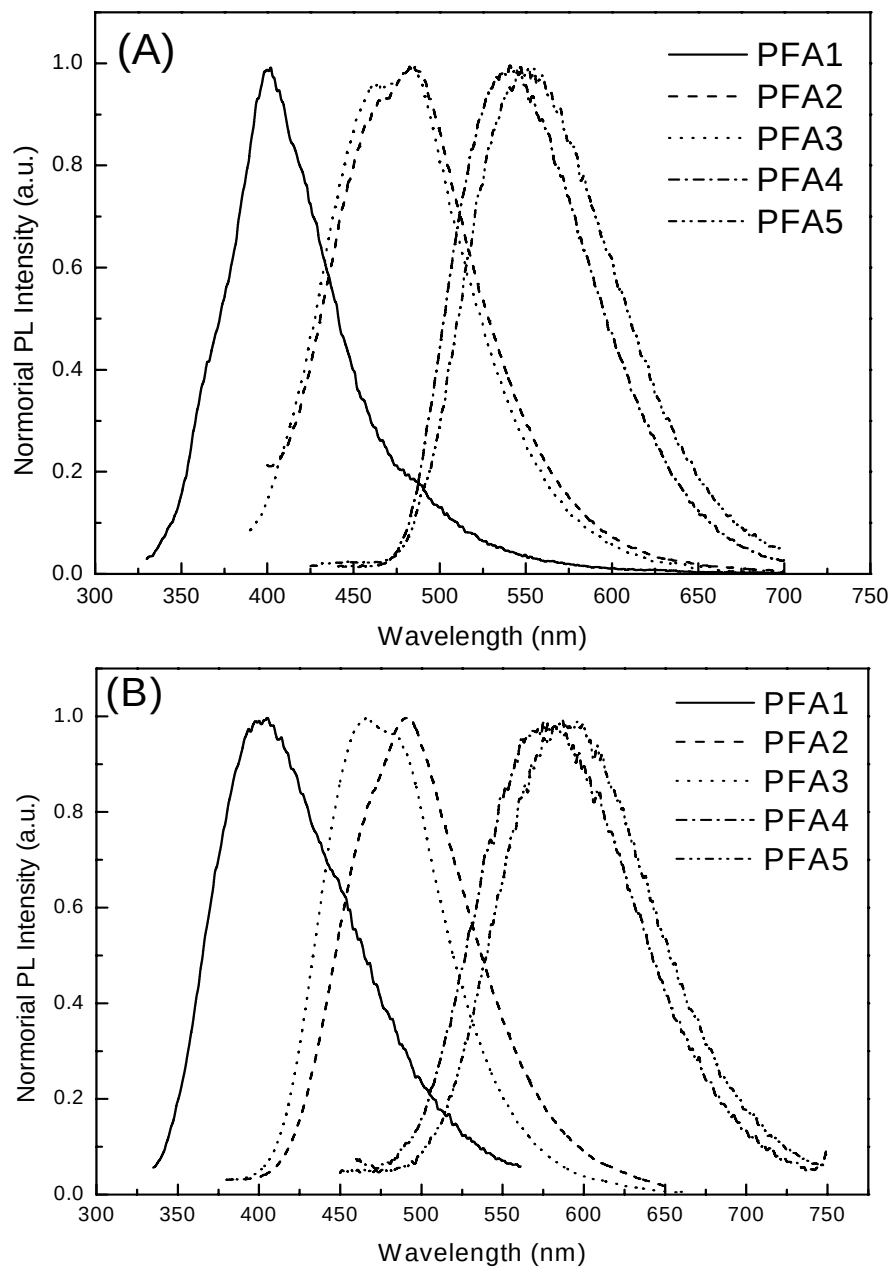


Fig. 3-16. (a) PL spectra of **PFA1-PFA5** in chloroform.
(b) PL spectra of **PFA1-PFA5** in thin film state.

3.2.4 PFA 的電化學性質

為了解聚合物之 HOMO 與 LUMO 能階值，我們進行了循環伏安計量 (CV) 分析。測量和計算方式如前所述，Fig. 3-17 所表示 PFAs 在氧化方面的 CV 圖，其氧化的起使吸收電位約在 +0.64 到 +0.86 V。

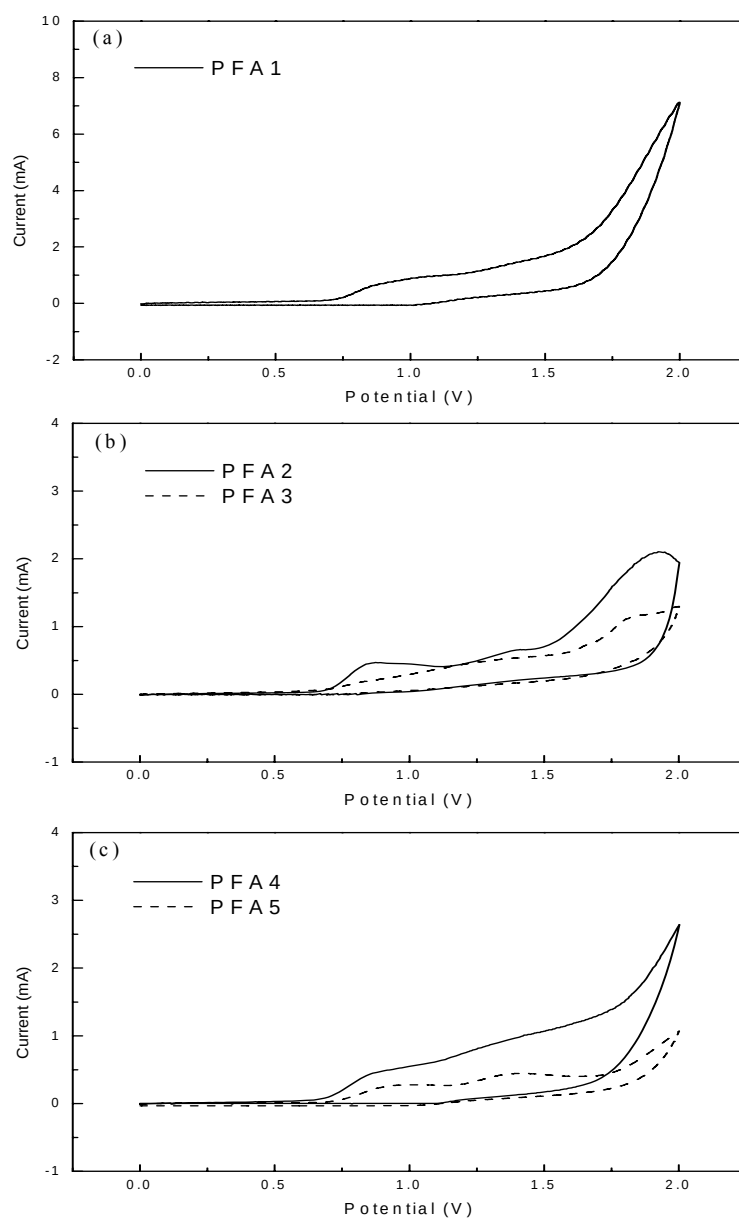


Fig. 3-17. Cyclic voltammograms of PFA1-PFA5 films.

然而利用 UV-vis 吸收圖譜可以計算出其能帶(band gap), 其能帶範圍約從 2.32 到 2.95 eV。因此，我們可以從已知的 HOMO 能階和能帶，計算出 PFA1-PFA5 個別的 LUMO 能階，其詳細能階資訊被列表在上頁 table 3-5 中以及能階圖可以被繪製成 Fig. 3-18。

在我們的研究中，側鏈取代基是會影響到聚乙炔的能帶性質，基本上來說，電子效應(electronic effect)和立體障礙(steric hindrance)是主要兩個因素。比較 PFA1 和其他雙取代聚乙炔的能帶，PFA1 是具有較小的能帶，主要因為 PFA1 的立體障礙效應較小，因此分子主鏈具有較長的共軛長度。另外，在 PFA2 和 PFA4 的例子中，PFA2 主要為長碳鏈和芴基的側鏈取代基，然而 PFA4 為苯基和芴基的側鏈取代基，也就是因為長碳鏈具有比苯環較大的立體障礙效應，因此 PFA2 會具有大的能帶。若比較 PFA4 和 PFA5 的例子，不同在於 PFA5 具有 3,4-difluoro- phenyl 基團，且具有較小的能帶，主要是因為二氟苯基的拉電子效應。

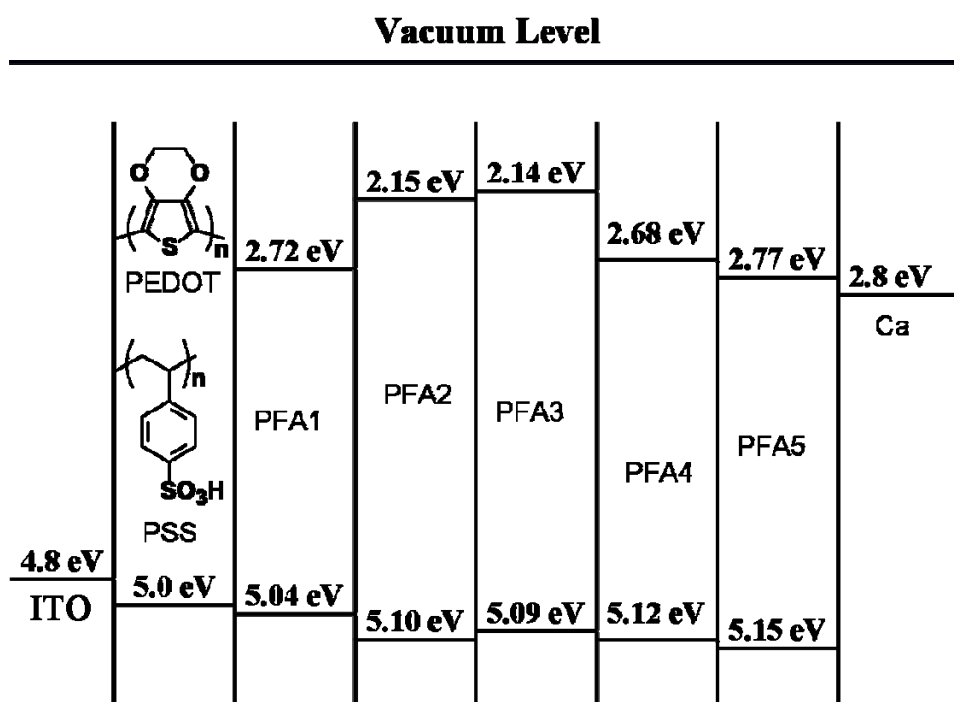


Fig. 3-18. Energy level diagram of PFA1-PFA5.

3.2.4 PFA 的電激發光性質及元件特性

為了去發展 PFAs 在 PLED 的應用，我們製作以 PFAs 為發光層的雙層元件，其結構如：ITO/PEDOT/PFAs/CaAl，其元件的 EL 圖見 Fig. 3-19。我們可以發現，其 EL 圖譜和 PL 螢光光譜(Fig. 3-16)相似，這表示聚乙炔的 PL 和 EL 激子衰退的機制相同。PFA2 和 PFA3 都是發藍光的材料，最大放射波長分別在 472 和 468 nm，然而 PFA4 和 PFA5 都是發黃橘光的材料，最大放射波長分別在 576 和 602 nm。此外，我們也沒有觀察到在長波長因為堆疊所造成的放射峰 [47]，這表示 PFAs 此系列材料是相對很穩定的。

Fig. 3-20 為 PFA2 和 PFA3 的元件電流密度-亮度-電壓圖(I-L-V)，PFA2 和 PFA3 的驅動電壓分別為 6V 和 6.3V。PFA2 最大亮度為 100 cd/m^2 在 14.5V (248.2 mA/cm^2)，而 PFA3 的最大亮度 77 cd/m^2 在 15V (222.2 mA/cm^2)，此聚乙炔藍光的元件表現比文獻所報導的 poly(1- alky-2-phenylacetylene)還要好 [46]，主要是由於我們利用側鏈苄基代替了側鏈苯環，可能有效地改進材料的電荷注入效應，因為我們發現 PFAs 材料比 poly(1-alky-2-phenylacetylene)具有較高的 HOMO 能階。

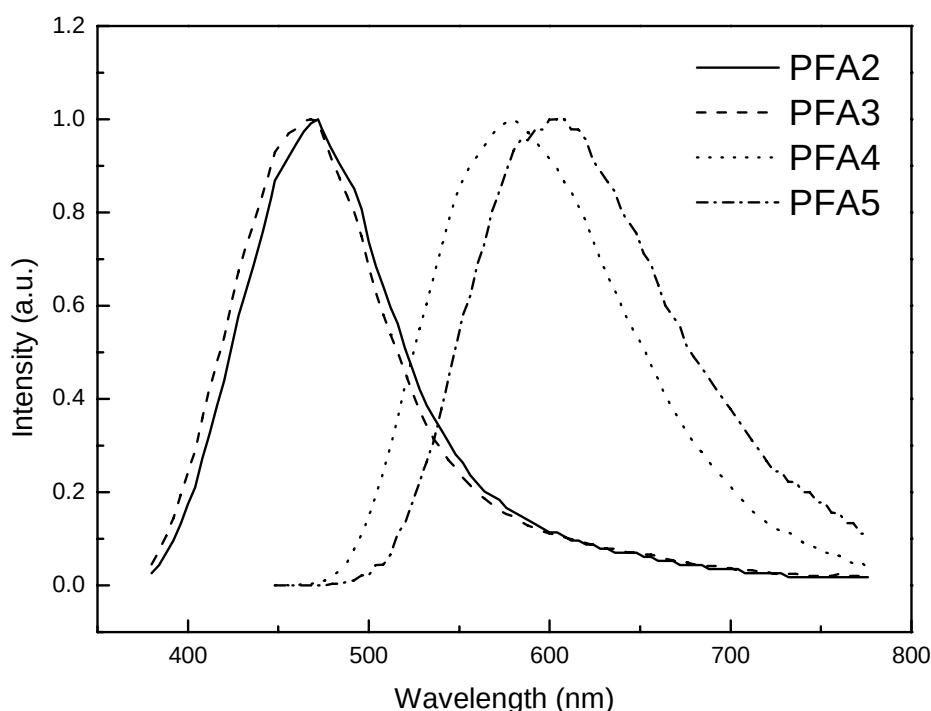


Fig. 3-19. EL spectra of PFA2, PFA3, PFA4 and PFA5.

Fig. 3-20 為 PFA2 和 PFA3 的元件電流密度-亮度-電壓圖 (I-L-V), PFA2 和 PFA3 的驅動電壓分別為 6V 和 6.3V。PFA2 最大亮度為 100 cd/m^2 在 14.5V (248.2 mA/cm^2)，而 PFA3 的最大亮度 77 cd/m^2 在 15V (222.2 mA/cm^2)，此聚乙炔藍光的元件表現比文獻所報導的 poly(1- alky-2-phenylacetylene) 還要好 [46]，主要是由於我們利用側鏈苄基代替了側鏈苯環，可能有效地改進材料的電荷注入效應，因為我們發現 PFAs 材料比 poly(1-alky-2-phenylacetylene) 具有較高的 HOMO 能階。

Fig. 3-21 表示 PFA4 和 PFA5 的電壓分別對電流密度和亮度圖，PFA4 和 PFA5 的驅動電壓分別為 4.5 V 和 2.8 V。PFA4 最大亮度為 110 cd/m^2 在 8.5 V (155 mA/cm^2)，而 PFA5 的最大亮度 923 cd/m^2 在 8 V (273 mA/cm^2)。PFA5 主要元件效果表現較好，其原因是含氟取代基可以幫助電子傳導速率，更幫助了聚乙炔材料的元件特性。此材料的元件表現是目前偏紅光的聚乙炔元件中效率和亮度表現最好的 [48, 49]。

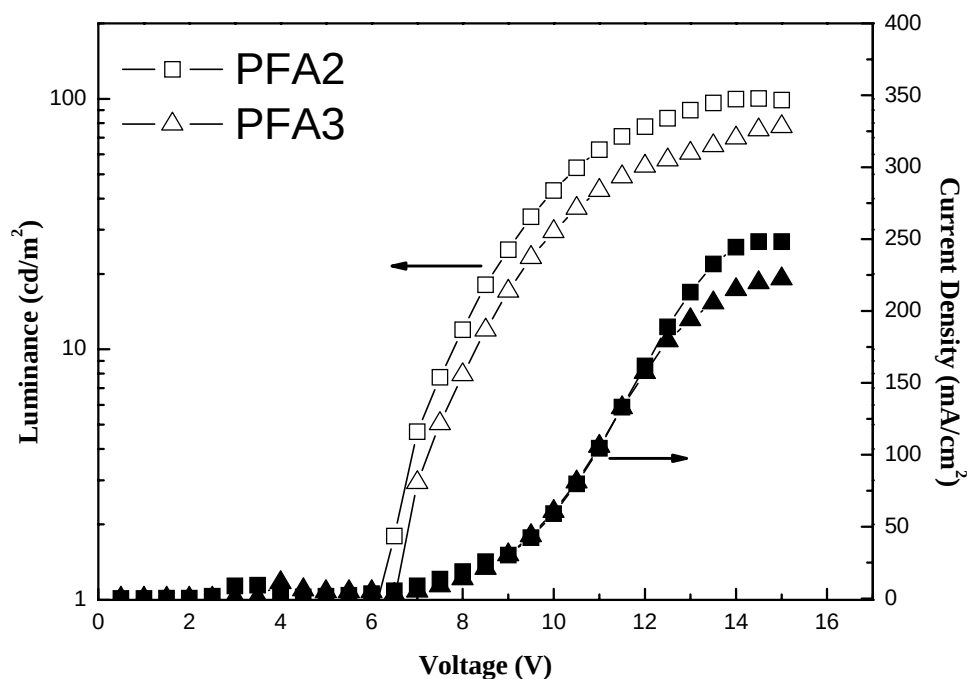


Fig. 3-20. Current density and luminescence intensity vs. bias voltage in ITO/ PEDOT/ Polymer PFA2 or PFA3 /Ca /Al device.

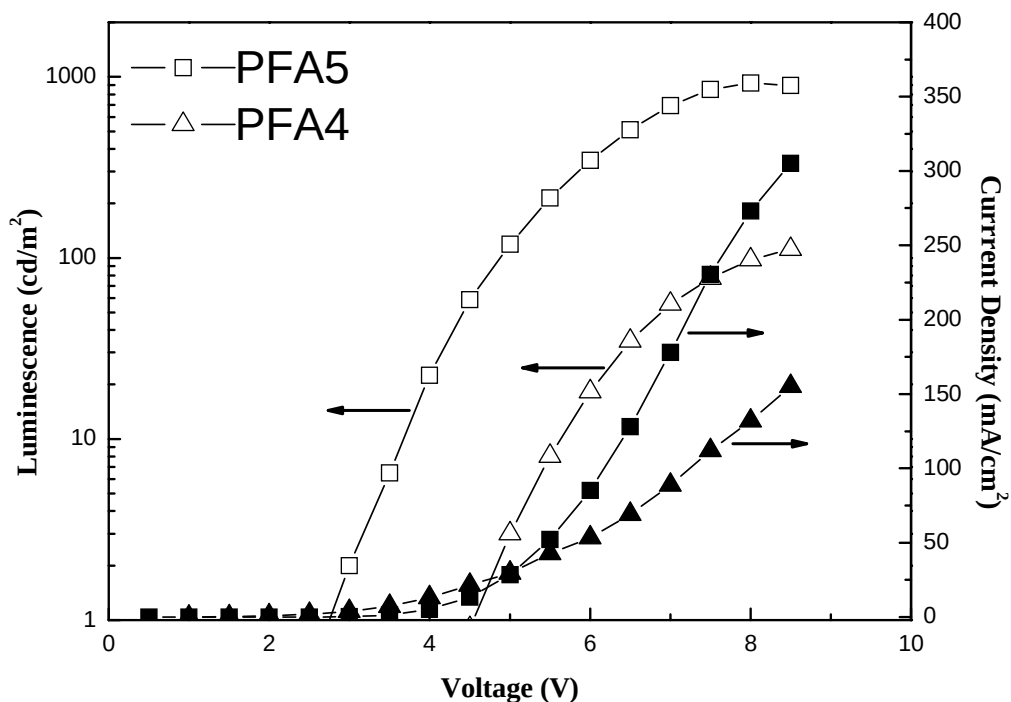


Fig. 3-21. Current density and Luminescence intensity vs. bias voltage in ITO/ PEDOT/ Polymer PFA4 or PFA5 /Ca /Al device.

除此之外，文獻報導過利用主藍光材料加上客橘紅光材料可以衍生出發白光的元件 [50]。所以我們利用 PFA2 當主藍光材料和 PFA5 當客橘紅光材料，試著摻混一起製作出發白光的元件。是過很多比例，其中當 PFA2 (98%)和 PFA5 (2%) 時，元件效果表現最好。Fig. 3-22 表示此摻混材料的元件特性圖，元件達最大亮度 450 cd/m^2 在電壓 14.5V ，而最大效率達 1.4 cd/A 在驅動電壓 6V 時。EL 圖譜見 Fig. 3-23 所示，從 6V 到 10V 時的元件 EL 圖譜相近，在 6V 時達到進白光的 CIE 值 (0.33, 0.37)，而這樣的結果已趨近文獻所報導的白光 CIE 值(0.33, 0.33)。所有元件特性皆摘要在 Table 3-7。

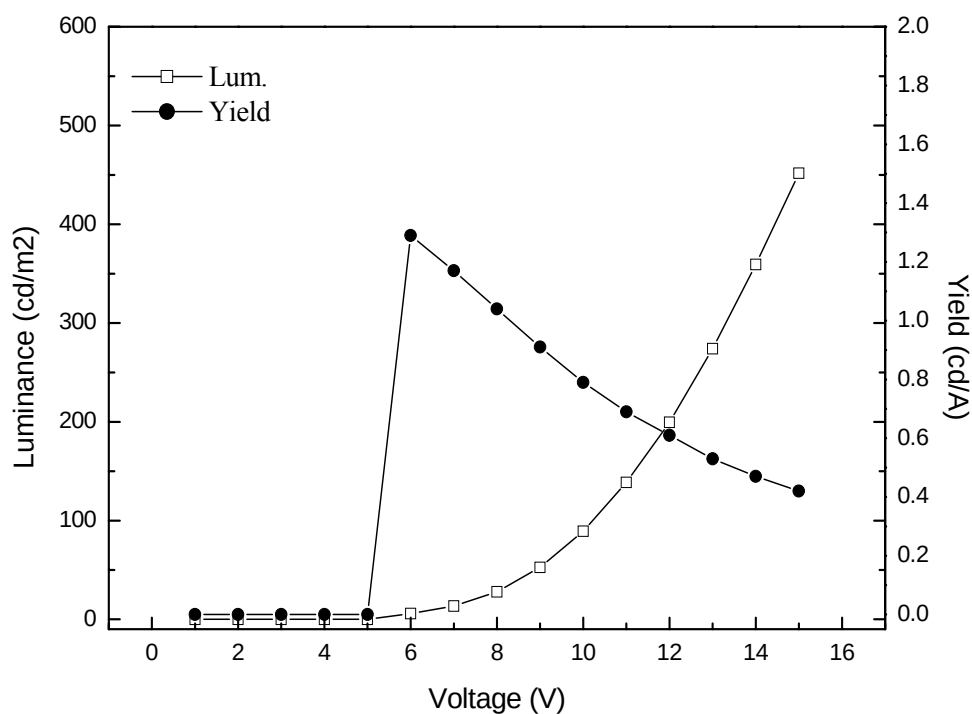


Fig. 3-22. Current density and Luminescence vs. bias voltage in ITO/PEDOT/PFA2 (98 wt%)+PFA5 (2 wt%)/Ca/Al device.

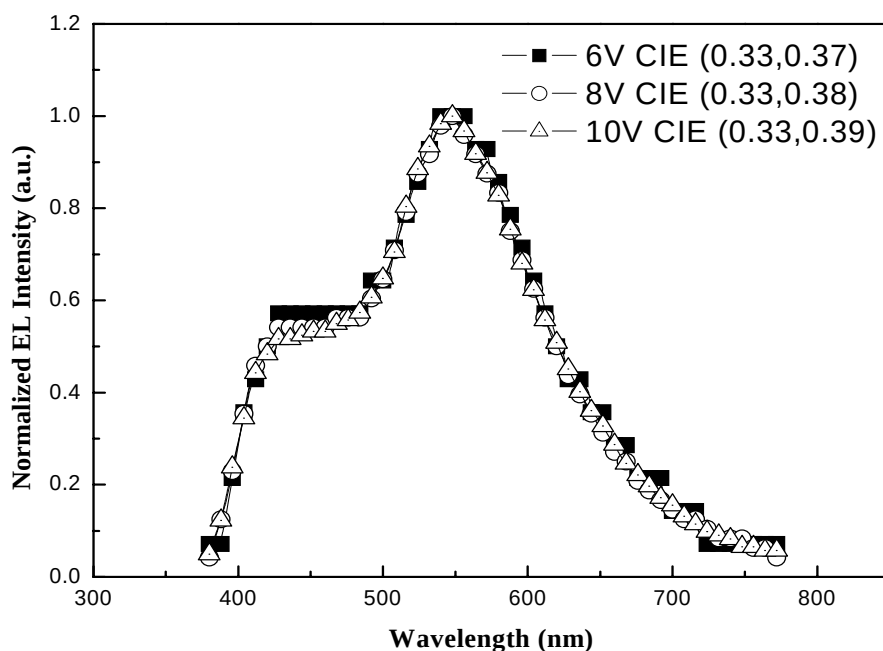


Fig. 3-23. Normalized electroluminescent vs. bias voltage in ITO/PEDOT/PFA2 (98 wt%) + PFA5(2 wt%)/Ca/Al device.

Table 3-7. The EL Device Performances for PFA2-PFA5

polymer	EL emission λ_{max} (nm) ^a	CIE coordinate (x,y) ^a	Turn-on voltage (V) ^b	Max current efficiency (cd/A)	Max brightness cd/m ²
PFA2	472	(0.18,0.24)	6.0	0.03	100
PFA3	468	(0.17,0.18)	6.3	0.06	77
PFA4	576	(0.49, 0.50)	4.5	0.07	111
PFA5	604	(0.54, 0.45)	2.8	0.44	923
PFA2 (98 wt%) + PFA5 (2 wt%)	460, 560	(0.33, 0.39)	6.0	1.40	450

^a Recorded at 20 mA/cm².^b Recorded at 1 cd/m².

第四章 結 論

我們開發出了發光高效率的含氟聚乙炔材料，並且經由摻混電洞傳輸材料 TPD 來更提升的元件的亮度和效率，但是由於 TPD 加入比例提高會造成元件亮度和效率的降低。進而也利用共聚物方法，將電洞傳輸材料 carbazole 導入聚乙炔高分子中，在元件操作中並不易造成元件潰敗，也達到很高的亮度 4230 cd/m^2 和很高的效率 3.37 cd/A ，這是目前文獻聚乙炔材料中所報導最好的元件表現，所以我們所開發聚乙炔亦趨近於目前 PLED 顯示器商業化的材料。

另一方面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 $400 \text{ nm} - 602 \text{ nm}$ ，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。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。

第五章 參考文獻

第一部份：

- [1] A. Bernanose, M. Conet and P. Vouauzx, *J. Chem. Phys.* **50** (1953) 64.
- [2] M. Pope, H. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2042.
- [3] W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965) 229.
- [4] W. Helfrich and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 2902.
- [5] G. G. Roberts, M. M. McGinnity, W. A. Barlow and P. S. Vincett, *Solid State Commun.* **94** (1979) 171.
- [6] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- [7] R. H. Patridge, *Polymer* **24** (1983) 733.
- [8] J. H. Borroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature* **347** (1990) 539.
- [9] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, *Nature* **357** (1992) 477.
- [10] T. P. Nguyen, P. Destruel "Electroluminescent devices based on organic materials and conjugated polymers" in Handbook of Luminescence, Displays, Materials and Devices, eds. H.S. Nalwa and L.S. Rohwer, American Scientific Publishers, **1** (2003) pp. 1-129.
- [11] G. Natta, G. Mazzani and P. Corradini, *Atti Acad. Naz. Lincei Rend. Sci. Fis. Mat. Nat.* **35** (1958) 2.
- [12] T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12** (1974) 11.
- [13] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
- [14] Y. U. Lu, "Solitons & Polarons in Conducting Polymers" World Scientific: Singapore, 1988.
- [15] S. Etemad, T. Mitani, M. Ozaki, T. C. Chung and A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Solid State Commun.* **40** (1981) 75.
- [16] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60** (1988) 781.
- [17] L. Lauchlan, S. Etemad, T. C. Chung, A. J. Heeger and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 3701.
- [18] K. Yoshino, S. Hayashi, Y. Inuishi, K. Hattori and Y. Watanabe, *Solid State*

- Commun.* **46** (1983) 583.
- [19] D. B. Fitchen, *Synth. Met.* **9** (1984) 341.
- [20] M. G. Chauser, Y. M. Rodionov, V. M. Misin and M. I. Cherkashin, *Russ. Chem. Rev.* **45** (1976) 348.
- [21] R. Sun, T. Masuda and T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys* **33** (1996) L1434.
- [22] W. Y. Lam, X. Kong and B. Z. Tang, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80** (1999) 157.
- [23] W. Y. Lam, X. Kong, M. K. Tung, P. S. Lee and B. Z. Tang, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80** (1999) 155.
- [24] X. Kong, W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80** (1999) 151.
- [25] R. Sun, Q. Zheng, X. Zhang, T. Masuda and T. Kobayahsi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 2017.
- [26] R. Sun, T. Masuda and T. Kobayahsi, *Synth. Met.* **91** (1997) 301.
- [27] (a) R. G. Sun, Y. Z. Wang, D. K. Wang, Q. B. Zheng and A. J. Epstein, *Synth. met.* **111** (2000) 403. (b) P. P. Lee, Y. Geng, H. S. Kwok and B. Z. Tang, *thin solid film* **363** (2000) 149.
- [28] (a) F. Sanda, T. Kawaguchi and T. Masuda, *Macromolecules* **36** (2003) 2224. (b) F. Sanda, T. Nakai, N. Kobayashi and T. Masuda, *Macromolecules* **37** (2004) 2703.
- [29] Z. Xie, J. W. Y. Lam, Y. Dong, C. Qiu, H. Kwok and B. Z. Tang, *Optical Mater.* **21** (2002) 231.
- [30] J. C. Chen, Z. Xie, J. W. Y. Lam, C. C. W. Law and B. Z. Tang, *Macromolecules* **36** (2003) 1108.
- [31] C. H. Ting, J. T. Chen and C. S. Hsu, *Macromolecules* **35** (2002) 1180.
- [32] A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.* **88** (1988) 183.
- [33] S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fuijkawa, T. Mori, S. Tokito and Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10240.
- [34] Y. Jim, J. Kim, S. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, K. Lee and H. Suh, *Macromolecules* **37** (2004) 6711.
- [35] A. Facchetti, M. H. Yoon, C. L. Stern, H. E. Katz and T. J. Mark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 3900.
- [36] B. Z. Tang, W. H. Poon, S. M. Leung, W. H. Leung and H. Peng, *Macromolecules* **30** (1997) 2209.
- [37] P. W. M. Blom, M. J. de Jong and J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, (1996) 3308.
- [38] S. M. Abdul Karim, R. Nomua, H. Kajii, R. Hidayat, K. Yoshino and T. Masuda, *J*

- Polym Sci Part A: Polym Chem* **38** (2000) 4717.
- [39] E. Rivera, M. Belletête, X. X. Zhu, G. Durocher and R. Giasson *Polymer* **43** (2000) 5059.
 - [40] G. Kwak and T. Masuda, *Polymer*, **43** (2002) 665.
 - [41] T. Masuda, Takahashi, T. and Higashimura, T., *Macromolecules* **18** (1985) 311.
 - [42] Teraguchi, M. and Masuda, T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **37** (1999) 4546.
 - [43] Simionescu, C. I. and Percec, V. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **18** (1980) 277.
 - [44] Simionescu, C. I.; Percec, V. and Dumitrescu, S, *J polym Sci Polym Chem Ed* **12** (1997) 2497.
 - [45] Mastroilli, P.; Nobile, F. C.; Crisorio, R.; Rizzuti, A.; Suranna, P. G.; Acierno and Amendola, E.; Iannelli, P, *Macromolecules* **37** (2004) 4488.
 - [46] Sun R.; Masuda T. and Kobayashi T., *Jpn J. Appl. Phys.* **35** (1996) L1434.
 - [47] Scherf, U.; List and Emil J. W., *Adv. Mater.* **14** (2002) 477.
 - [48] Sun R.; Zheng Q.; Zhang X.; Masuda T. and Kobayashi T., *Jpn J. Appl. Phys.* **38** (1999) 2017.
 - [49] Chen, J. C.; Xie, Z., Lam J. W. Y.; Law, C. C. W. and Tang, B. Z., *Macromolecules* **36** (2003) 1108.
 - [50] Su, H. J.; Wu, F. I. and Shu, C. F. *Macromolecules* **37** (2004) 7197.