

第二章 實驗部份

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司，不經純化直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 dichloromethane 以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水 toluene 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣下蒸出並立即使用。

2.2 測試儀器

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 tetramethylsilane 作為 $\delta = 0.00$ 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。

2.2.2 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，實驗時秤取樣品 2~5 mg，加熱及冷卻掃描分別速率為 10°C/min 及 60°C/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。

2.2.3 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，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。

2.2.4 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°C 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 0.2µm 的 Nylon filter 過濾後使用。

2.2.5 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。

2.2.6 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。

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

2.2.8 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。


2.3 合成部分

單體 M1~M7 及高分子 P1~P3, POSS-P1~POSS-P3 之合成流程圖見 Scheme 1 ~ Scheme 7。

2.3.1 單體 M1~M7 的合成

2.3.1.1 2,7-Dibromofluorene (1)

取一 250 ml 三頸瓶置入 fluorene (10 g , 60.16 mmol) 及 FeCl₃(0.49 g , 3.01 mmol) 後再加入 100 ml chloroform 溶解並攪拌之，之後另外取 bromine (20.11 g , 126.35 mmol) 以 20 ml chloroform 稀釋之，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，並持續攪拌，在室溫下反應 12 小時，待反應結束，先加入 30 ml Na₂S₂O₃ 水溶液攪拌 30 分鐘，再分別用水及 chloroform 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 做再結晶，得一白色固體產物 15.71 g，產率 80.6 %，熔點：165~166°C。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 3.84(s, 2H, (d, 2H, aromatic protons), 7.51(s, 2H, aromatic protons), 7.64(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.2 2,7-Dibromo-9,9-dihexylfluorene⁽⁵¹⁾ (M1)

取一 100 ml 三頸瓶置入 35 ml 50% NaOH 水溶液後，再加入 TBACl (tert-butyl ammonium chloride)(0.1 g) 及 1-bromohexane (3.36 g , 20.36 mmol) 攪拌，之後取 2,7-dibromofluorene (3 g , 9.26 mmol) 先用 15 ml THF 使其溶解後，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，加熱至 70 ~80 °C 並通以氮氣反應一天，待反應結束，分別用水及乙醚萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖

提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 4.07 g，產率 88.96 %，
熔點：64~65°C。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 0.75(t, 6H, -(CH₂)₅-CH₃),
1.01~1.14 (m, 16H, -(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 1.88 (t, 4H, (CH₂)-(CH₂)₄-CH₃),
7.41 (s, 2H, aromatic protons), 7.44(d, 2H, aromatic protons), 7.51(d, 2H,
aromatic protons)。

2.3.1.3 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- 9,9dihexylfluorene⁽⁵¹⁾ (M2)

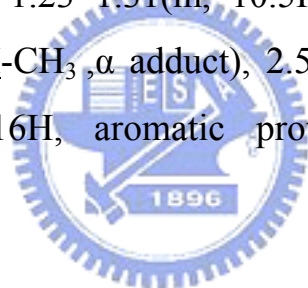
取一 50ml 雙頸瓶置入 2,7-dibromo-9,9-dihexylfluorene (5 g , 10.16
mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶
中，在 -78°C 下攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (15.87 ml ,
25.39 mmol) 在 -78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 2 小時，此時
澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-
tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (6.22 ml, 30.48 mmol) 在 -78°C 的環境
下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完
成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分別用水及 ether 萃取，
收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用 hexane 做再
結晶兩次，得到白色結晶 3.81 g，產率 63.86%，熔點：185~186°C。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 0.72(t, 6H, -(CH₂)₅-CH₃),
0.98~1.11(m, 16H, -(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 1.36(s, 24H, -CH₃), 1.98(t, 4H,
(CH₂)-(CH₂)₄-CH₃), 7.68 (s, 2H, aromatic protons), 7.71(d, 2H, aromatic
protons), 7.78(d, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.4 Octa(2-(4-bromophenyl)ethyl)octakis(dimethylsilyloxy)silsequioxane (M3)

取一 25ml 雙頸瓶置入 Octakis(dimethylsilyloxy)silsequioxane (0.5 g, 0.5 mmol), 4-bromostyrene (0.8 g, 4.3 mmol) 在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 toluene, 1wt% platinum divinyltetramethyldisiloxane-[Pt(dvs)] 10 滴打入反應瓶中，在 50°C 下攪拌 24 小時，待反應完成，加入活性碳去除 Pt(dvs)，並用矽藻土 (Celite) 過濾之，將濾液分別用水及 Chloroform 萃取，收集有機層用 MgSO₄ 乾燥後濃縮，再以 Chloroform/hexane=1/1 為沖提液做管柱層析以純化，得一透明液體產物 1.01 g，產率 81 %。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 0.25(s, 48H, -Si-CH₃), 0.286(t, 9H, -Si-CH₂-CH₂-, β adduct), 1.23~1.31(m, 10.5H, -Si-CH-CH₃, α adduct), 2.15~2.2(m, 3.5H, -Si-CH-CH₃, α adduct), 2.569 (t, 9H, -Si-CH₂-CH₂-, β adduct), 6.89-6.96(m, 16H, aromatic protons), 7.23-7.29(m, 16H, aromatic protons)。



2.3.1.5 N,N-Di(4-bromophenyl)-N-(4-pentylphenyl)amine (M4)

取一 250ml 圓底瓶置入 1-bromo-4-iodobenzene (7 g, 42.8 mmol)、4-pentylaniline (26.64 g, 94 mmole)、1,10-phenanthroline (0.77 g, 4.28 mmole)、CuCl (0.424 g, 4.28 mmol) 和 KOH (24g, 428 mmol)，加入 toluene 120 ml，加熱迴流 12hr 後以 EA/Hex=1/10 為沖提液做管柱層析以純化，得一無色固體產物 14.6 g，產率 72%。

熔點 57~60°C。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 0.88(t, 3H, -(CH₂)₄-CH₃), 1.23~1.59(m, 6H, -CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 2.54(t, 2H, -CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 6.86~7.32 (m, 12H, aromatic protons)。

2.3.1.6 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (M5)

取一 150ml 三頸瓶置入 diazothiophene (10g,73.5mmol) 及 HBr(27.3ml, 242mmol)並加熱至 125°C，將bromine(11.3ml,220mmol)置入加液漏斗後緩慢滴入反應，迴流 24 小時後將反應降回室溫，加入 50ml飽和Na₂S₂O₃水溶液去除多餘bromine，將紅色固體過濾後以 EA和甲醇再結晶，得產物淡黃色針狀結晶 13g，產率 98%，熔點:187~189°C。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 7.86(s, 2H, aromatic protons)。

2.3.1.7 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-thienyl)-1,3,2-dioxaborolane (2)

取一 50ml雙頸瓶置入 2-bromothiophene (10 ml , 101.7 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的THF打入反應瓶中，在-78°C下攪拌 5 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (96 ml , 152.8 mmol)在-78 °C的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 2 小時，此時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 (27.2 ml, 50.9 mmol) 在-78°C的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的n-butyllithium，再分別用水及ether萃取，收集有機層用MgSO₄乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用hexane做再結晶兩次，得到白色結晶 16.36 g，產率 78% ，熔點：59~62°C。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 1.31 (s , 12H , -CH₃) , 7.16~7.66 (m, 3H, aromatic protons)。

2.3.1.8 4,7-Di(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (3)

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響反應), 在手套箱中量取(2) (4 g , 19.04 mmol)、M5 (2.5 g , 8.5 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.079g , 0.0688 mmol)、K₂CO₃(4 g , 28.94 mmol)及Aliquat 336(0.8 g , 2 mmol), 反應架設好後, 用針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 1 天後, 用EA/水萃取, 收集有機層用MgSO₄乾燥後濃縮, 再以EA/Hex=1/10 為沖提液做管柱層析以純化得單雙邊混合物橘色固體 1.85g。

2.3.1.9 4,7-Di(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (M6)

取一 100ml 三頸瓶置入(4) (1g , 3.33 mmol)及 N,N-dimethylacetamide 10ml, 將反應裝置置於冰浴, 接著把 NBS (1.48 g , 8.31 mmol)溶於 N,N-dimethylacetamide 後, 置入加液漏斗中緩慢滴入反應, 並將裝置回溫至室溫進行反應約 2 小時, 沉澱產生後將反應滴入冷水中, 將其過濾後得混合物黃褐色固體 1.4g, 經昇華純化後可得紅色固體產物 0.4g。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 7.12(d, 2H, ring protons), 7.70(s, 2H, aromatic protons), 7.78(d, 2H, ring protons)。

2.3.1.10 2-[4-(*tert*-Butyl)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-ylbenzene (M7)

取一 50ml 雙頸瓶置入 bromobenzene (5 g , 31.85 mmol), 用針筒抽取 30 ml dry THF 打入反應瓶中在 -78°C 下攪拌 5 分鐘, 然後抽取 1.6

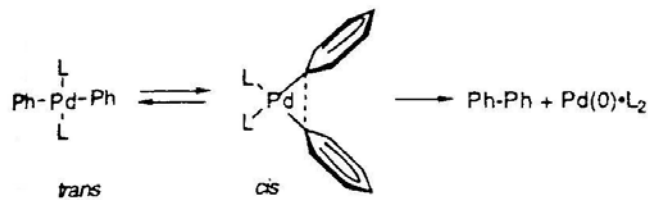
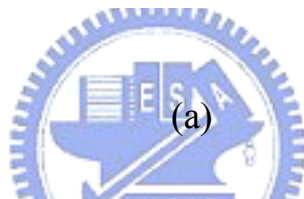
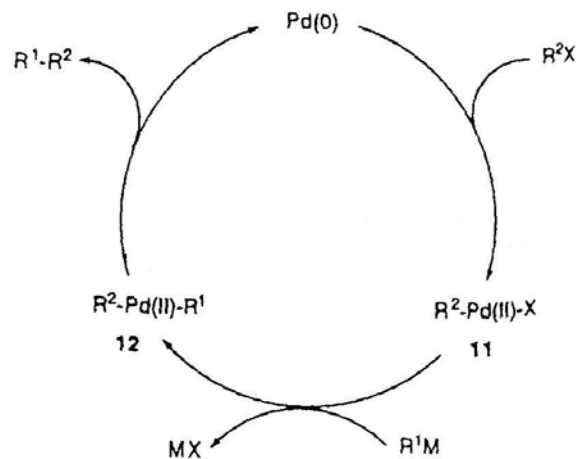
M n-butyllithium (24.89 ml , 39.81 mmol)在-78 °C的環境下緩慢滴入反應瓶中攪拌 2 小時，此時澄清的溶液會變成白色混濁，之後再取 2-isopropoxy- 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (9.75 ml , 47.78 mmol) 在-78°C的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的n-butyllithium，再分別用水及ether萃取，收集有機層用MgSO₄乾燥後濃縮，得到黃色油狀物，再以hexane為沖提液做管柱層析以純化，得到無色油狀產物(放置於冰箱可得白色固體產物) 2.38 g，產率 36.58% 。

¹H-NMR (300M Hz, CDCl₃, δppm) : 1.34(s, 21H, -CH₃), 7.34 (t, 2H, aromatic protons), 7.45(d, 1H, aromatic protons) , 7.82 (d, 2H, aromatic protons) 。



2.3.2 高分子 P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 的合成⁽⁷⁴⁾

高分子 P1~P3 和 POSS-P1~POSS-P3 的聚合方式皆採用 Suzuki coupling⁽⁵⁰⁾，其反應機制見 Fig. 2-1。



(b)

Fig. 2-1 The mechanism of Suzuki coupling⁽⁵⁰⁾

此種反應主要是利用含Pd金屬的錯合物如Pd(PPh₃)₄為最常用的催化劑，Pd本身為參與催化時為Pd(0)，一旦參與催化時便成為Pd(II)的形式，此類反應主要是使arylhalide與含有boron ester取代的苯環化合物中的兩個苯環互相連接，在這兩個aryl group與Pd剛形成錯合物時為反式結構如Fig. 2-1(b)所示，之後便轉化成順式結構而使這兩個aryl group相互靠近而產生化學鍵脫離Pd，而Pd此時又回復Pd(0)的形

式。

2.3.2.1 高分子 P1 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，在手套箱中量取 **M1** (0.25 g , 0.5 mmol)、**M2** (0.5 g , 0.85 mmol)、**M4** (0.16g , 0.34 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol)及介面活性劑 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後，加入一 End cap reagent : 4,4,5,5-tetra-methyl -1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol) 在 85°C 迴流反應 1 天，再加入另一 End cap reagent : 1-bromo 4-tert-butyl benzene (0.175 ml , 1.02 mmol) 在 70°C 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.45 g，固體顏色為淺綠色。

2.3.2.2 高分子 POSS-P1 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，在手套箱中量取 **M1** (0.25 g , 0.5 mmol)、**M2** (0.5 g , 0.85 mmol)、**M4** (0.16g , 0.34 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol)及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，用

針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後，加入 M3 (0.0174 g , 0.0068 mmol) 在 85°C 迴流反應 2 天，再加入另一 End cap reagent 4,4,5,5 -tetra-methyl -1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol) 在 70°C 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.45 g，固體顏色為淺綠色。

2.3.2.3 高分子 P2 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，在手套箱中量取 M1 (0.3 g , 0.6 mmol)、M2 (0.5 g , 0.85 mmol)、M5 (0.074g , 0.255 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol) 及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後，加入一 End cap reagent : 4,4,5,5- tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol) 在 85°C 迴流反應 1 天，再加入另一 End cap reagent : 1-bromo 4-tert-butyl benzene (0.175 ml , 1.02 mmol) 在 70°C 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.45 g，固體顏色為亮黃色。

2.3.2.4 高分子 POSS-P2 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應), 在手套箱中量取 **M1** (0.3 g , 0.6 mmol)、**M2** (0.5 g , 0.85 mmol)、**M5** (0.074g , 0.255 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol)及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol) , 反應架設好後, 用針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後, 加入 **M3** (0.0174 g , 0.0068 mmol) 在 85°C 迴流反應 2 天, 再加入另一 End cap reagent 4,4,5,5 -tetra-methyl -1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol) 在 70°C 下反應 1 天, 待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱, 然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之, 再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱, 之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後, 再以甲醇做沈澱, 將過濾所得的固體乾燥後得 0.45 g, 固體顏色為亮黃色。

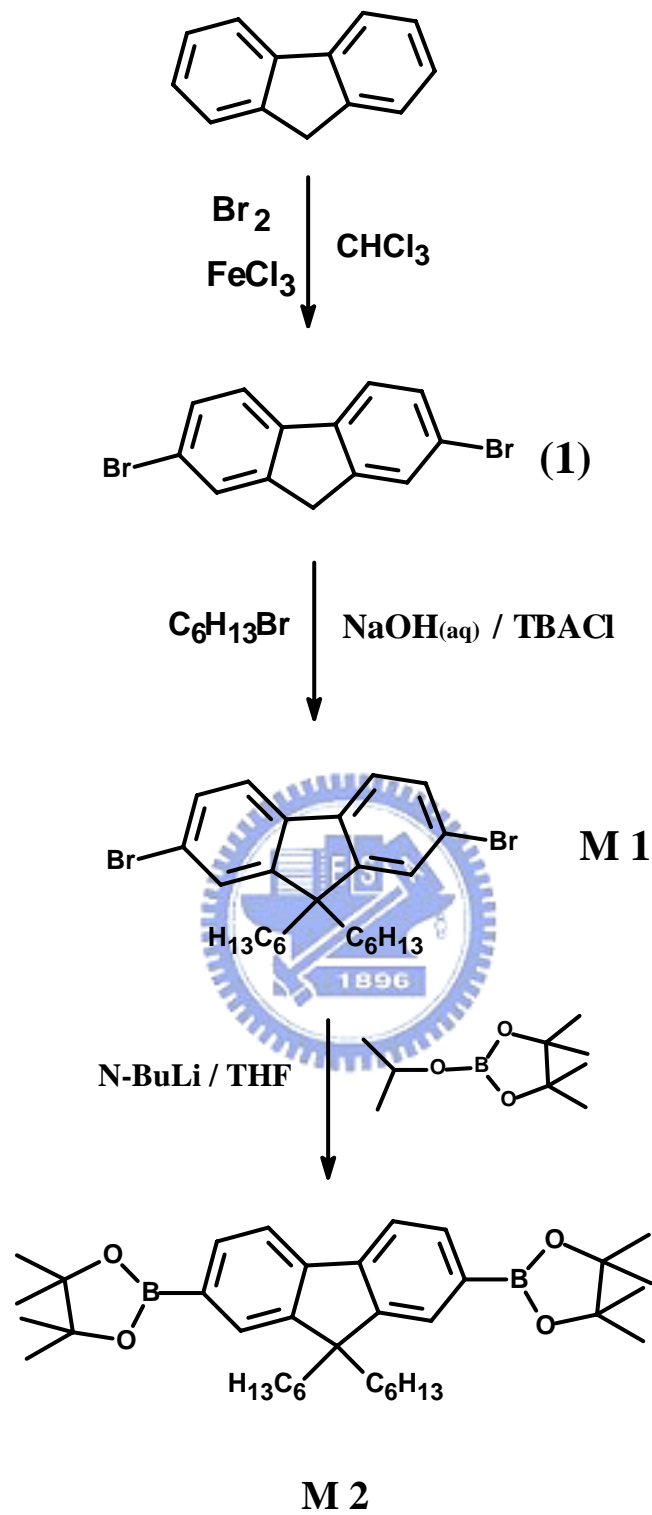
2.3.2.5 高分子 P3 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應), 在手套箱中量取 **M1** (0.3 g , 0.6 mmol)、**M2** (0.5 g , 0.85 mmole)、**M5** (0.05 g , 0.17 mmol)、**M6** (0.04 g , 0.085 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol)及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol) , 反應架設好後, 用針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水, 在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後, 加入一 End cap

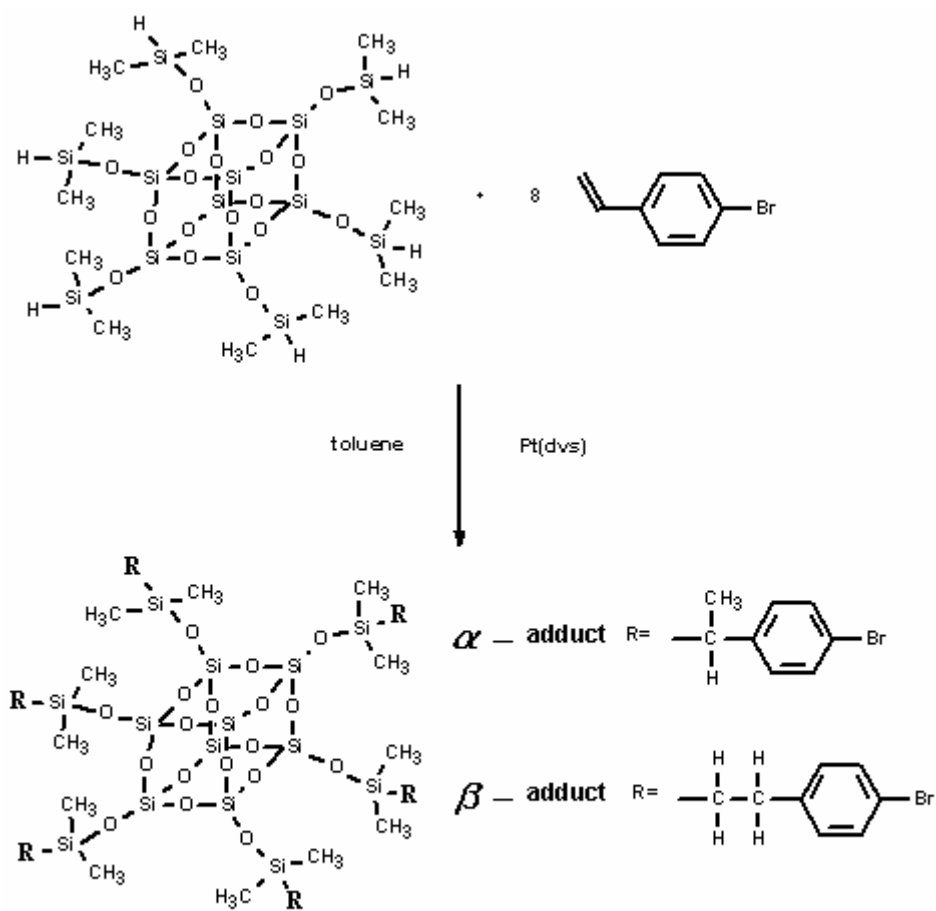
reagent: 4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol) 在 85°C 迴流反應 1 天，再加入另一-End cap reagent : 1-bromo 4-tert-butyl benzene(0.175 ml , 1.02 mmol) 在 70°C 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許THF溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以THF溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.42 g，固體顏色為紫紅色。

2.3.2.6 高分子 POSS-P3 的合成

取一 25 ml 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，在手套箱中量取 **M1** (0.3 g , 0.6 mmol)、**M2** (0.5 g , 0.85 mmole)、**M5** (0.05 g , 0.17 mmol)、**M6** (0.04 g , 0.085 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (0.01 g , 0.0086 mmol)、K₂CO₃ (0.55 g , 3.98 mmol) 及 Aliquat 336 (0.08 g , 0.20 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 10 ml dry toluene 及 2 ml degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 5 天後，加入 **M3** (0.0174 g , 0.0068 mmol) 在 85°C 迴流反應 2 天，再加入另一-End cap reagent 4,4,5,5-tetra-methyl -1,3,2- dioxaborolan-2-yl benzene (0.174 g , 0.85 mmol) 在 70°C 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許THF溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以THF溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.42 g，固體顏色為紫紅色。

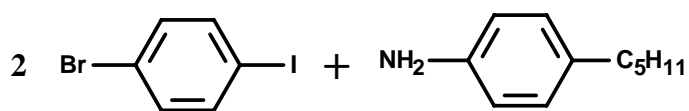


Scheme 1. Synthesis of M 1 and M 2



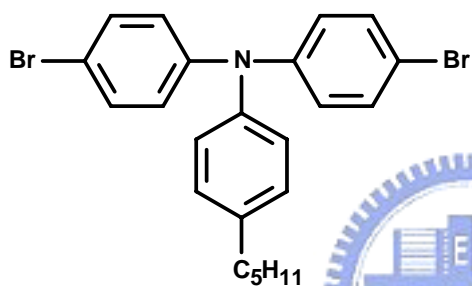
M 3

Scheme 2. Synthesis of M 3

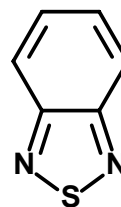


CuCl 1,10-phenanthroline

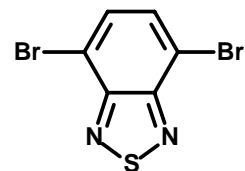
KOH toluene



M 4

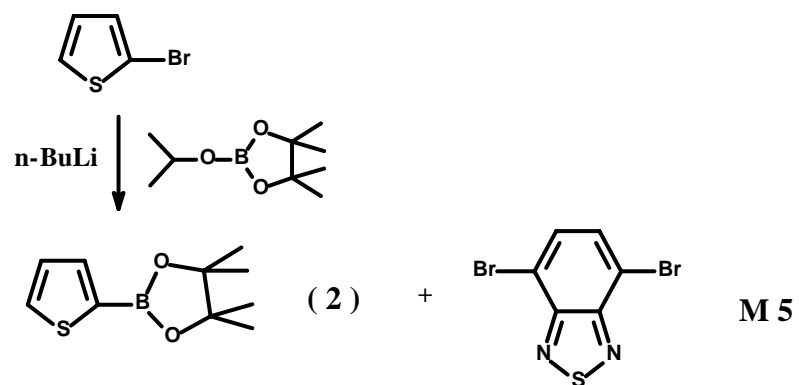


HBr Br₂

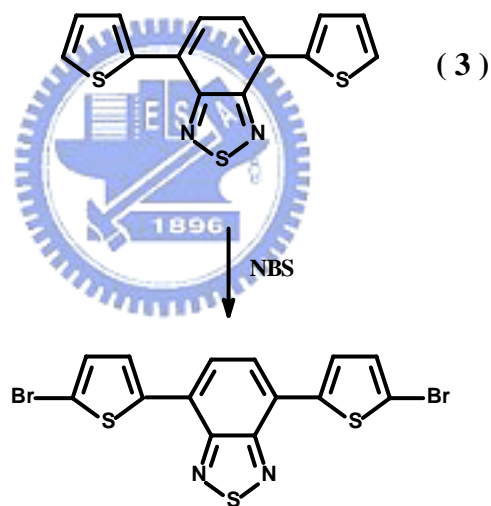


M 5

Scheme 3. Synthesis of M 4 and M 5

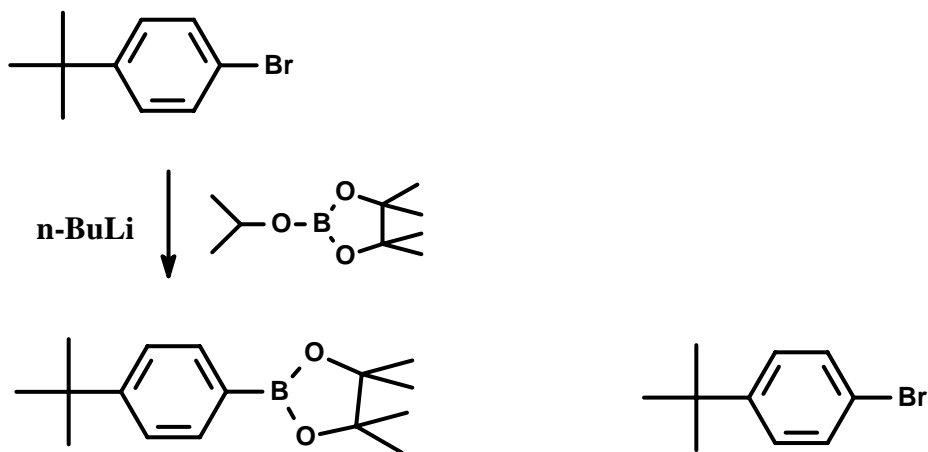


Suzuki coupling



M 6

Scheme 4. Synthesis of M 6



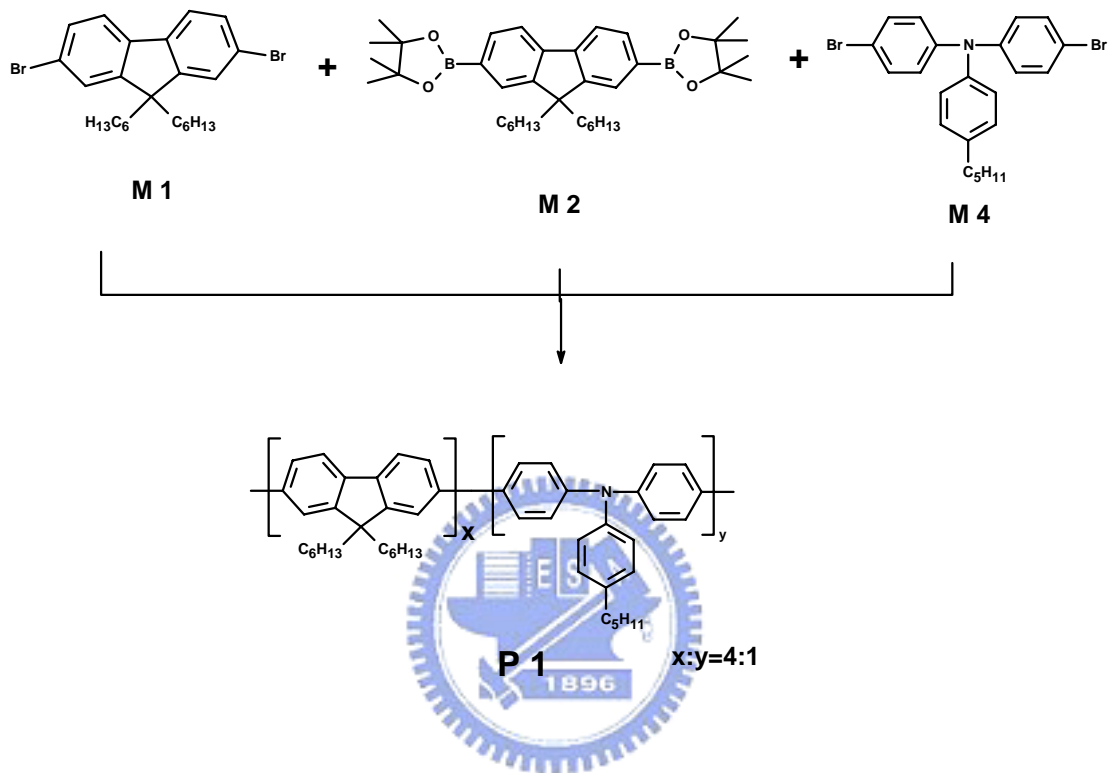
M7

End Cap Reagent 1

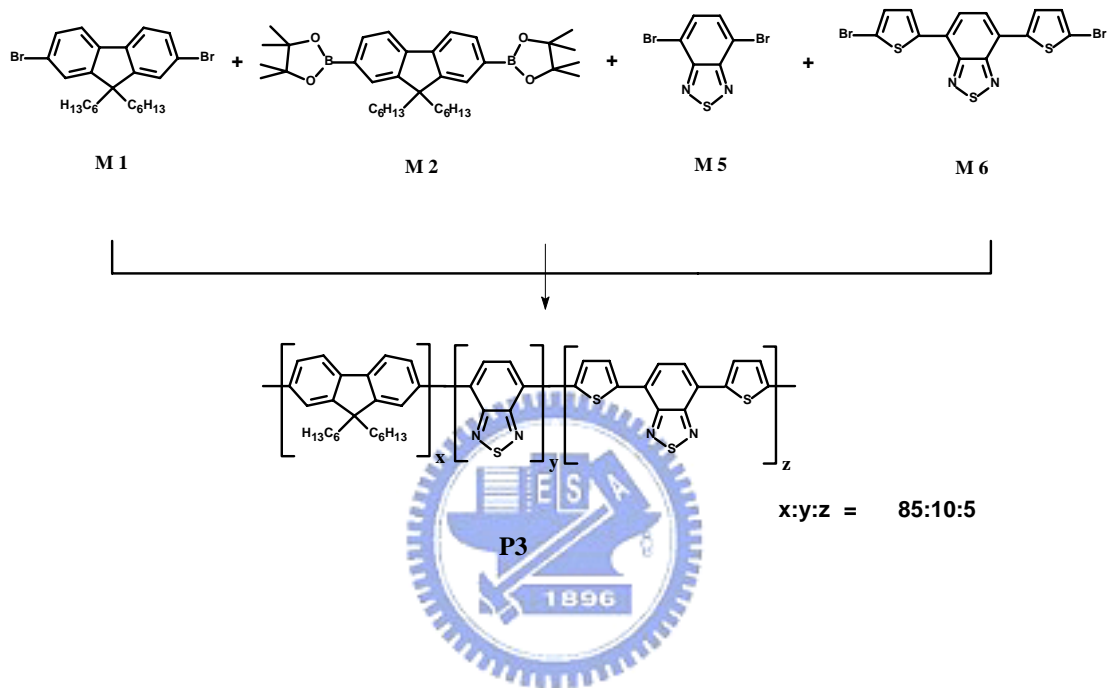
End Cap Reagent 2



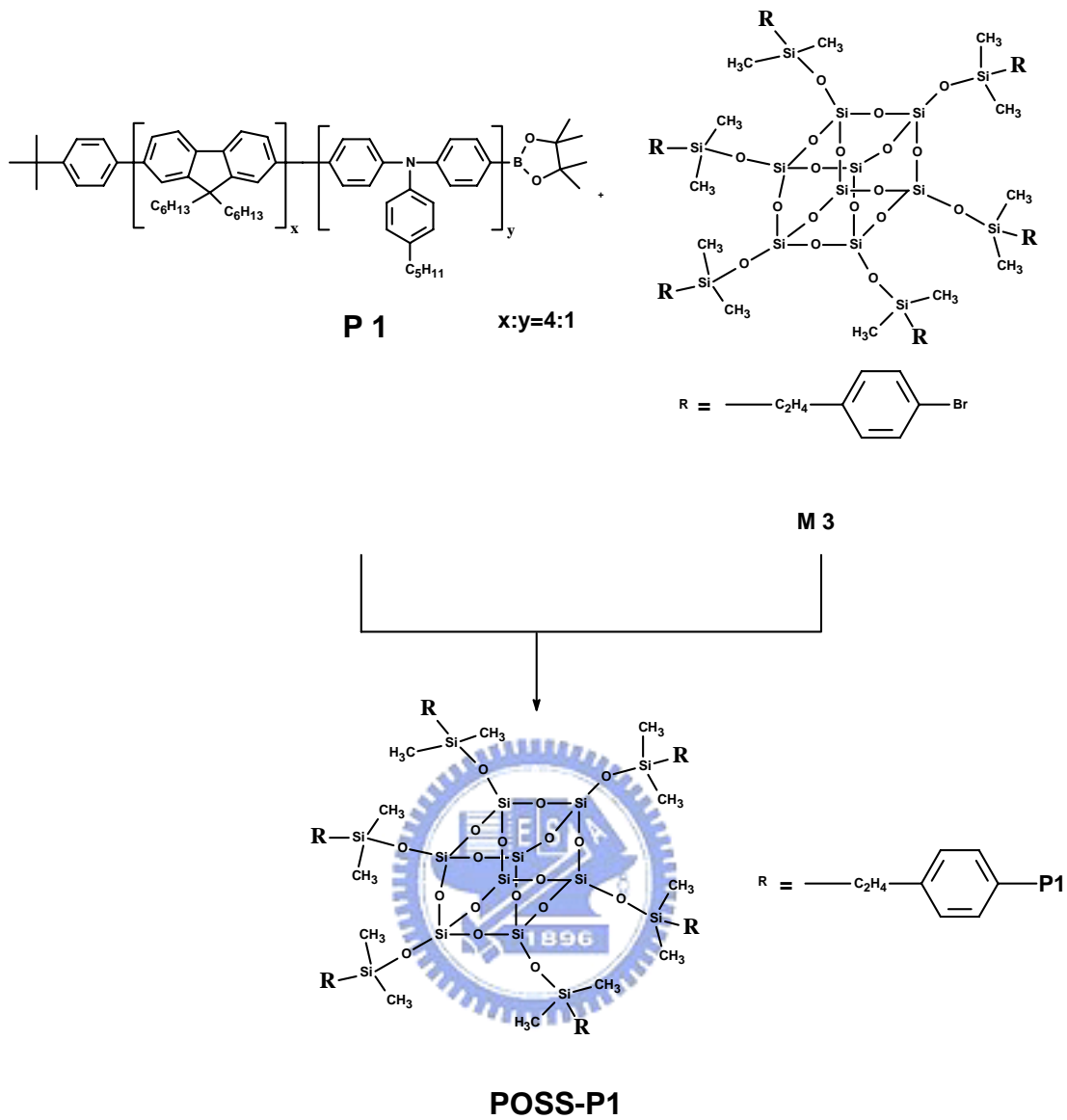
Scheme 5. Synthesis of End cap reagent



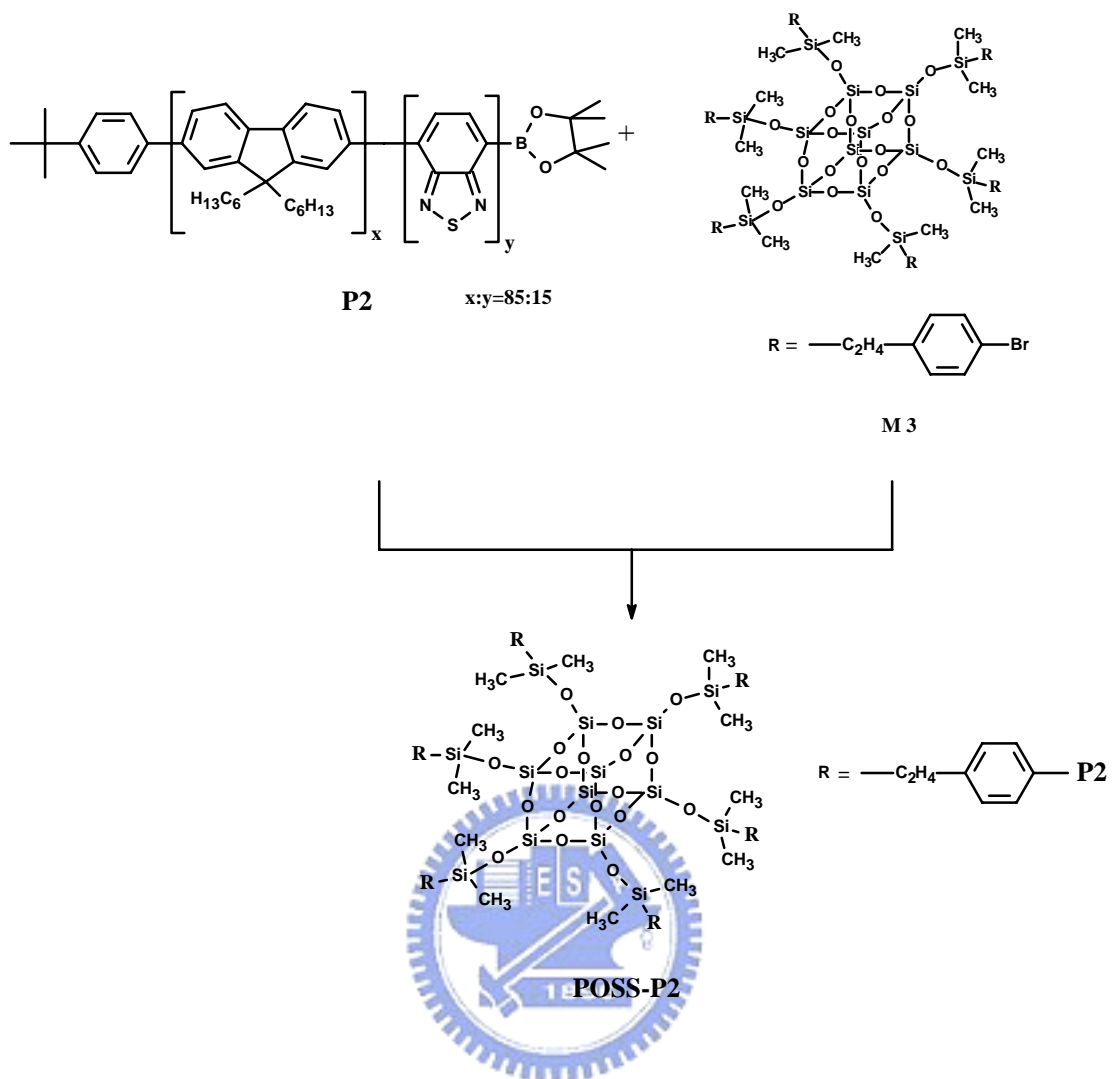
Scheme 6. Synthesis of polymer P1



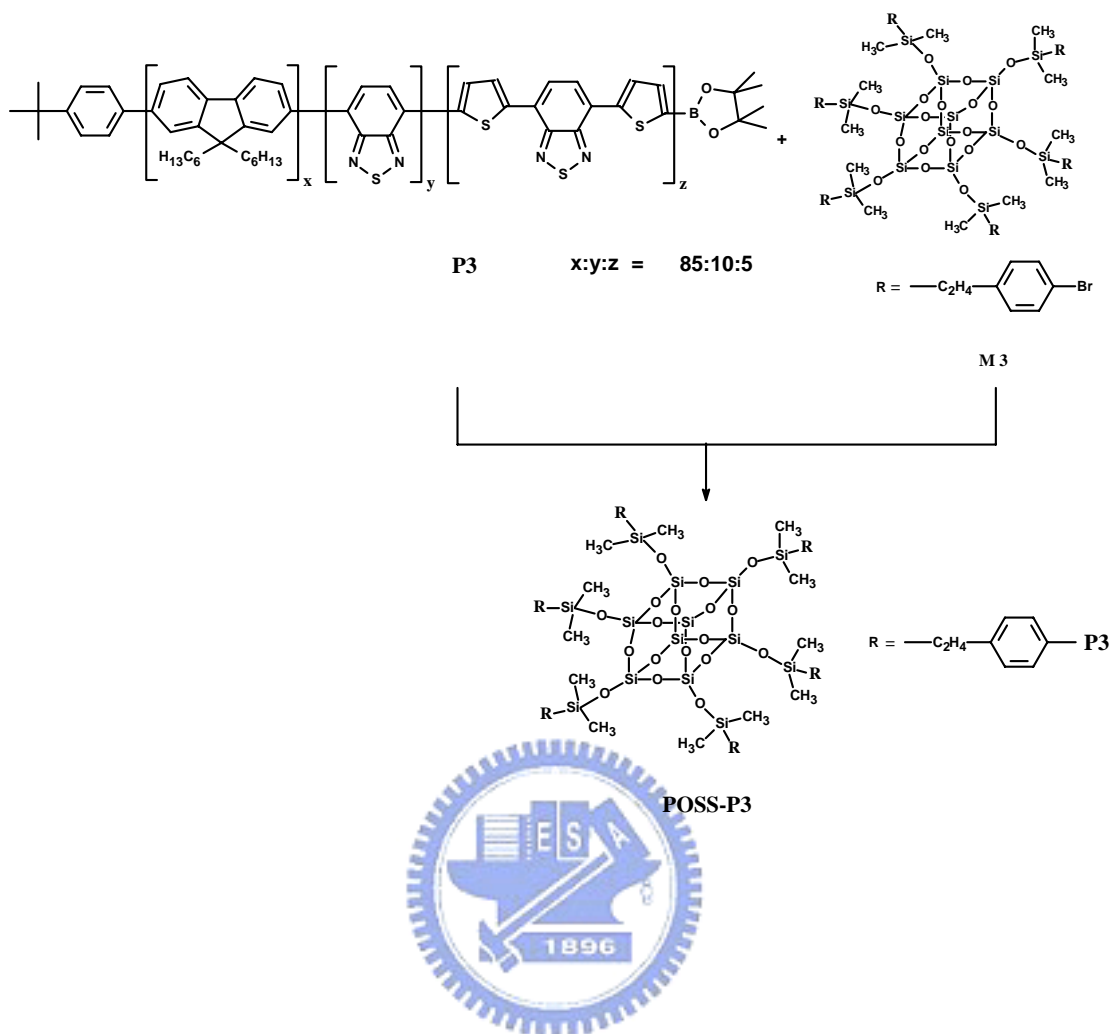
Scheme 8. Synthesis of polymer P3



Scheme 9. Synthesis of polymer POSS-P1



Scheme 10. Synthesis of polymer POSS-P2



Scheme 11. Synthesis of polymer POSS-P3

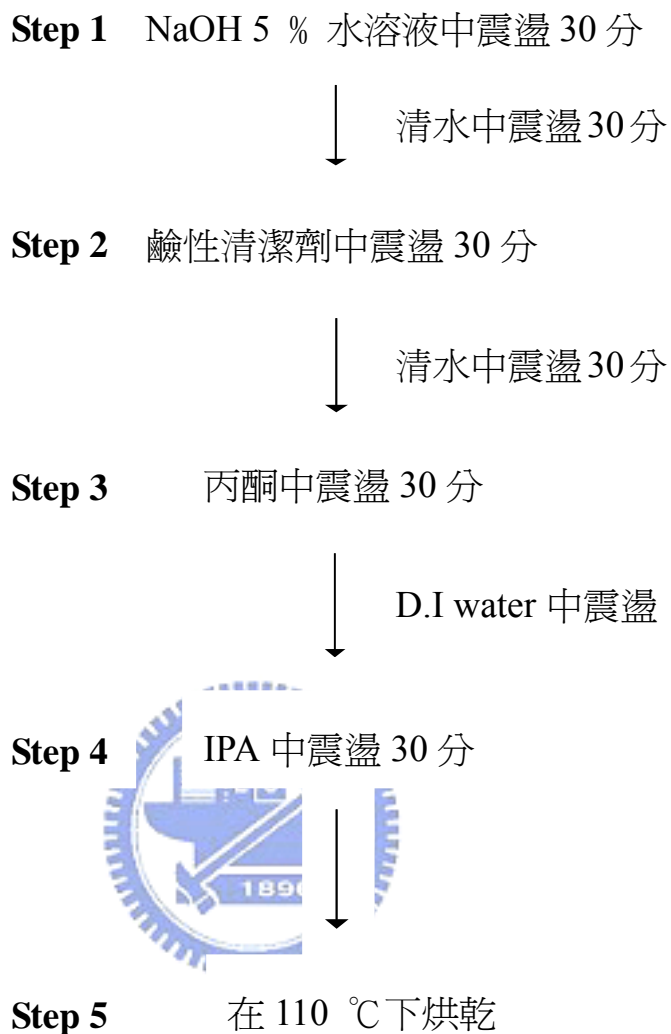
2.4 元件的製作

2.4.1 ITO pattern 的製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Tecnology 公司之電阻值為小於 $10\Omega/\text{square}$ 的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃，使用時並切割為 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 之正方形。由於我們欲將所製作之元件圖形化 (pattern)，故必須有以下之步驟：

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝 光：依照所需 pattern 在 $300 \sim 400\text{ nm}$ 波長紫外光曝光 60 秒。
- (3) 顯 影：以 $1\% \sim 2\%$ 重量百分率濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕 刻：再將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 60 秒。
- (5) 去光阻：以 $1\% \sim 3\%$ 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

2.4.2 ITO 玻璃的清洗流程



2.4.3 元件的製備

首先取有蝕刻過且有清洗乾淨的 ITO，先以 PEDOT 以旋轉塗覆法方式在 ITO 表面上覆一層膜，轉速為 6500 rpm 40 秒，然後在 110°C 下乾燥 2 小時，接著以同樣方法塗佈發光層，之後在真空下抽 overnight 乾燥，最後再以真空蒸鍍的方式覆上一層金屬(如 Al、Ca 等)，並以環氧樹脂進行封裝。