

國立交通大學

材料科學與工程學研究所

碩士論文

側鏈含多面體矽氧烷寡聚物之聚(1,4-仲苯基乙烯)合成  
及其在分子電激發光二極體上之應用

**Synthesis of Luminescent Poly(1,4-phenylene vinylene)**  
**Incorporating Side-Chain-Tethered Polyhedral**  
**Oligomeric Silsesquioxane Units**

The logo of National Tsing Hua University is a circular seal. It features a blue outer ring with the university's name in Chinese and English. Inside the ring is a shield-shaped emblem containing a book, a torch, and the year '1896'. The letters 'ES' are also visible within the emblem.

研究生：許碩麟 So-Lin Hsu

指導教授：韋光華 博士 Dr. Kung-Hwa Wei

中華民國九十四年六月

側鏈含多面體矽氧烷寡聚物之聚(1,4-仲苯基乙烯)合  
成及其在聚合物電激發光二極體上之應用

Synthesis of Luminescent Poly(1,4-phenylene vinylene)  
Incorporating Side-Chain-Tethered Polyhedral Oligomeric  
Silsesquioxane Units

研究生：許碩麟

Student : So-Lin Hsu

指導教授：韋光華 博士

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei



A Thesis

Submitted to Institute of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

國立交通大學  
研究所碩士班

論文口試委員會審定書

本校 材料科學與工程 學系 許碩麟 君

所提論文 側鏈含多面體矽氧烷寡聚物之聚(1,4-仲苯基乙烯)

合成及其在高分子電激發光二極體上之應用

Synthesis of Luminescent Poly(1,4-phenylene

vinylene) Incorporating Side-Chain-Tethered

Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Units

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：

黃華宗

董中堯

林宏洲

韋光華

指導教授：韋光華 教授

系主任：許碩麟 教授

中華民國 94 年 6 月 21 日

# 側鏈含多面體矽氧烷寡聚物之聚(1,4-仲苯基乙烯) 合成及其 在 高分子電激發光二極體上之應用

研究生：許碩麟

指導教授：韋光華 博士

國立交通大學材料科學與工程學研究所

## 摘要

本研究的主要目的在於合成以 poly(*p*-phenylene vinylene) 為基礎的共軛高分子，在側鏈導入多面體矽氧烷寡聚物(POSS)後，利用 Gilch 聚合方法使其與 2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylene 共聚合成 POSS-PPV-*co*-MEHPPV，並探討其在高分子發光二極體上之應用。合成出之 POSS-PPV-*co*-MEHPPV 其具有更高的熱裂解溫度( $T_d$ )及玻璃轉移溫度( $T_g$ )；由於龐大的 POSS 官能基引入減少了分子鏈間的堆疊效應，因此在螢光放光效率(quantum yield)方面，POSS-PPV 較純的 MEHPPV 高出許多(0.85 vs. 0.19)。這些結果顯示藉由側鏈導入 POSS 可以有效提升發光材料的熱性質及發光效能。另外，POSS-PPV-*co*-MEHPPV 對溶劑的可溶性，使其具備有良好的成膜性。在 THF 溶劑中，POSS-PPV 最大放光波長在 551nm；形成薄膜後，其最大放光波長在 585 nm 左右，為一紅光材料。我們利用旋轉塗佈的方式，製作了結構為 ITO/PEDOT/polymer/Ca(Al)的雙層發光二極體元件，經過測試，在 9.5V 的電壓驅動下，10 mol% 的 PPV-POSS 較純的 MEHPPV 元件最大亮度高出約四倍(1998 vs. 395  $\text{cd/m}^2$ )。

# Synthesis of Luminescent Poly(1,4-phenylene vinylene) Incorporating Side-Chain-Tethered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Units

Student : So-Lin Hsu

Advisor : Dr. Kung-Hwa Wei

Institute of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

A new series of high brightness and luminance poly(*p*-phenylenevinylene)-based copolymers, **POSS-PPV-co-MEHPPV**, which contain side-chain-tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane (**POSS**) pendent units and poly(2-methoxy-5-[2-ethylhexyloxy]-1,4-phenylenevinylene) (**MEHPPV**), were synthesized through the Gilch polymerization method. This particular molecular architecture of **PPV-POSS** increases the quantum yield (0.85 vs. 0.19) of **MEHPPV** significantly by reducing the degree of interchain aggregation. Both the thermal degradation and glass transition temperatures increased substantially as the amount of **POSS** in **MEHPPV** increased. These soluble light emitting polymers show good film forming property and emit red light near 585nm in thin film. Double-layer LED device with an ITO/PEDOT/polymer/Ca /Al configuration were fabricated by using those polymers. The maximum brightness and luminance efficiency of 10 mol% **PPV-POSS** was five times as large as that of a similar light emitting diode incorporating pure **MEHPPV** (1998 vs. 395 cd/m<sup>2</sup>).

## 誌謝

兩年的研究生生活過得特別快，也非常地充實。首先，我要感謝我的指導教授韋光華老師的教導，不論在課業上、研究上、或是待人處事方面，均令我受益匪淺，在此致以由衷的敬意與感激。此外，亦要感謝黃華宗教授、黃中垚教授以及林宏洲教授在論文口試期間的撥冗指導，提供寶貴的意見使得本論文更趨完整與完善。

而這兩年之中，在實驗與生活上的收穫都非常豐富，這要感謝實驗室的學長姐、同學、學弟妹的幫忙與支持。感謝錦成、孝蔚與中斌學長在儀器操作及實驗方法上不遺餘力的教導，耀德、老周學長在合成方面的鼎力支持，琬琪學姊在儀器上的教學，淑敏學姊的實驗拼勁，清茂學長在意見上的提供，靜怡及孟婷學姊在 Q.D. 合成方面的指導，國峰、宗倫學長在實驗操作上的學習，當然還有旭生學長在實驗及精神上的扶助，茂源及含章在學業及實驗上共同的奮鬥與學習，振平、紹睿、世莉及新進學弟妹在生活上的幫忙，克瑤在事務處理上的大力協助，以及其他曾經在實驗或儀器上給予指教與幫助的學長姐們，在此致以深刻的感謝。

最後，感謝家人一直以來對我的支持與鼓勵，讓我能順利完成這一段的學習，並真誠地感謝在這兩年中所有幫助、照顧過我的人，謝謝你們！

# 目錄

	頁
審定書	
授權書	
中文摘要-----	i
英文摘要-----	ii
誌謝-----	iii
目錄-----	iv
Scheme 目錄-----	vii
Table 目錄-----	vii
Figure 目錄-----	viii
附圖目錄-----	x
第一章 有機電激發光簡介-----	1
1.1 有機電激發光的起源-----	1
1.2 有機電激發光二極體元件結構及運作原理-----	4
1.2.1 電激發光二極體元件基本結構-----	4
1.2.2 高分子發光二極體材料簡介-----	8
1.2.3 電極的選擇-----	10
1.2.4 雙層與多層結構之元件介紹-----	13
第二章 聚對苯二乙烯及多面體矽氧烷寡聚物材料簡介-----	15
2.1 polyphenylvinylene(PPV)材料介紹-----	15
2.1.1 polyphenylvinylene 的合成方法-----	15
2.2 多面體矽氧烷寡聚物材料發展起源-----	20
2.2.1 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料之定義-----	21
2.2.2 POSS 與高分子之光電複合材料文獻回顧-----	23

2.3 研究動機與分子設計-----	24
--------------------	----

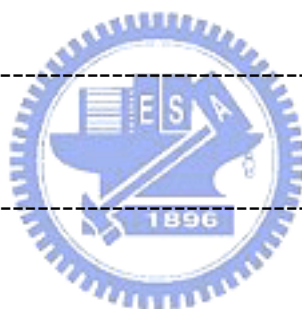
### 第三章 實驗部份

3.1 試藥-----	26
3.2 測試儀器-----	26
3.2.1 核磁共振光譜儀( Nuclear Magnetic Resonance , NMR ) -----	26
3.2.2 微差掃描卡計( Differential Scanning Calorimeter , DSC )-----	26
3.2.3 熱重分析儀( Thermal Gravimetric Analyzer , TGA )-----	27
3.2.4 凝膠滲透層析儀( Gel Permeation Chromatography , GPC )----	27
3.2.5 紫外線與可見光譜儀 ( UV-Vis Spectrophotometer )-----	27
3.2.6 螢光光譜儀 ( Luminescence Spectrophotometer ) -----	27
3.2.7 循環伏安計量儀( Cyclic Voltammetry , CV )-----	28
3.2.8 薄膜測厚儀 (Surface Profile , $\alpha$ -step) -----	28
3.2.9 LED 元件性質的量測-----	28
3.3 合成部份-----	28
3.3.1 Cl-POSS (M1)單體之合成-----	31
3.3.2 POSS-CH <sub>3</sub> (M2)單體之合成-----	31
3.3.3 POSS-CH <sub>2</sub> Br (M3)單體之合成-----	32
3.3.4 MEHPPV (P1)聚合物之合成-----	32
3.3.5 POSS-PPV- <i>co</i> -MEHPPV(PPV-POSS)( P2~P5 )聚合物之合成---	33
3.4 元件的製作-----	33
3.4.1 ITO pattern 的製作-----	33
3.4.2 ITO 玻璃的清洗流程-----	34
3.4.3 元件的製備-----	35

第四章 結果與討論-----	36
----------------	----



4.1 單體 M1~M3 的結構鑑定-----	36
4.2 聚合物 P1~P5 的合成與鑑定-----	37
4.3 熱性質分析-----	38
4.4 聚合物 P1~P5 之光譜特性分析-----	40
4.4.1 UV-Visible 吸收光譜分析-----	40
4.4.2 螢光(Fluorescence)光譜分析-----	43
4.4.3 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析-----	47
4.5 元件性質研究-----	49
4.5.1 元件架構介紹-----	49
4.5.2 二極體元件 EL 性質的量測-----	50
4.6 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope , TEM) -----	59
第五章 結論-----	61
第六章 參考文獻-----	63



## List of Schemes

Scheme 1	Synthesis of monomer-----	29
Scheme 2	Synthesis of PPV-POSS copolymers -----	30

## List of tables

Table 1-1	The work function of electrodes-----	11
Table 4-1.	Molecular weight and polydispersity of polymers P1 ~ P5-----	37
Table. 4-2	UV and PL properties of polymers P1 ~ P5-----	46
Table. 4-3	高分子 P1~P5 的氧化電位( $E_{ox,onset}$ ) 、能階差( Energy gap , $E_g$ ) 、 與 HOMO 、LUMO 電位的數據-----	48
Table. 4-3	Device properties of polymers P1 ~ P5-----	50

## List of Figures

Fig. 1-1. Device of ITO/Diamine/Alq <sub>3</sub> /Mg:Ag -----	2
Fig. 1-2 The structures of PVK and PPV-----	3
Fig. 1-3 The structure of single-layer type OLED device-----	6
Fig. 1-4 Band diagram of excitation formation in EL-----	6
Fig. 1-5 Energy diagram of ecitation formation in EL-----	6
Fig. 1-6 Schematic energy-level diagram for an ITO/PPV/Al device-----	7
Fig. 1-7 PPV derivatives and their emission color range-----	8
Fig. 1-8 Poly(alkylthiophene) derivatives and their emission color range-----	9
Fig. 1-9 Examples of blue-emitting materials-----	9
Fig. 1-10 Energy diagram near the Ca/Organic layer interface depicting the excitons dissociation process in the presence of gap states-----	12
Fig. 1-11 Structures of double-layer-type OLED device-----	14
Fig. 1-12 Structures of triple-layer-type OLED device-----	14
Fig. 2-1 多面體矽氧烷寡聚物(RSiO <sub>1.5</sub> ) <sub>n</sub> 的立體結構圖-----	21
Fig. 2-2 POSS 的結構與體積關係圖-----	22
Fig. 4-1 <sup>1</sup> H-NMR spectrum of M1~M3-----	36
Fig. 4-2 FTIR of P1~P5-----	38
Fig. 4-3 DSC curves of P1~P5 at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere. -----	39
Fig. 4-4 UV-visible absorption spectrum of P1 ( <b>MEHPPV</b> ) -----	40
Fig. 4-5 UV-visible absorption spectrum of P2 ( <b>PPV-POSS-1%</b> ) -----	41
Fig. 4-6 UV-visible absorption spectrum of P3 ( <b>PPV-POSS-3%</b> ) -----	41
Fig. 4-7 UV-visible absorption spectrum of P4 ( <b>PPV-POSS-5%</b> ) -----	42
Fig. 4-8 UV-visible absorption spectrum of P5 ( <b>PPV-POSS-10%</b> ) -----	42
Fig. 4-9 PL spectrum of P1 ( <b>MEHPPV</b> ) -----	44

Fig. 4-10 PL spectrum of P2 ( <b>PPV-POSS-1%</b> )	44
Fig. 4-11 PL spectrum of P3 ( <b>PPV-POSS-3%</b> )	45
Fig. 4-12 PL spectrum of P4 ( <b>PPV-POSS-5%</b> )	45
Fig. 4-13 PL spectrum of P5 ( <b>PPV-POSS-10%</b> )	46
Fig. 4-14 EL and PL spectra of P1	51
Fig. 4-15 EL and PL spectra of P2	52
Fig. 4-16 EL and PL spectra of P3	52
Fig. 4-17 EL and PL spectra of P4	53
Fig. 4-18 EL and PL spectra of P5	53
Fig. 4-19 EL spectra of P1 ~ P5	54
Fig. 4-20 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1	54
Fig. 4-21 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P2	55
Fig. 4-22 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P3	56
Fig. 4-23 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P4	56
Fig. 4-24 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P5	57
Fig. 4-25 L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1~P5	57
Fig. 4-26 J-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1~P5	58
Fig. 4-27 Transmission electron micrographs of (a) PPV-POSS 5% and (b) PPV-POSS 10%	59
Fig. 4-28 EDS of POSS-PPV10-co-MEHPPV	60

## List of 附圖

附圖. 1	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M1-----	67
附圖. 2	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M2-----	68
附圖. 3	$^1\text{H}$ -NMR spectrum of M3-----	69
附圖. 4	MEHPPV 的 TGA 圖-----	70
附圖. 5	PPV-POSS 1% 的 TGA 圖-----	71
附圖. 6	PPV-POSS 3% 的 TGA 圖-----	72
附圖. 7	PPV-POSS 5% 的 TGA 圖-----	73
附圖. 8	PPV-POSS 10% 的 TGA 圖-----	74
附圖. 9	P1~P5 的 TGA 圖-----	75
附圖. 10	MEHPPV 的 GPC 圖-----	76
附圖. 11	PPV-POSS 1% 的 GPC 圖-----	77
附圖. 12	PPV-POSS 3% 的 GPC 圖-----	78
附圖. 13	PPV-POSS 5% 的 GPC 圖-----	79
附圖. 14	PPV-POSS 10% 的 GPC 圖-----	80
附圖. 15	PPV-POSS 10% 的 TEM 影像-----	81
附圖. 16	PPV-POSS 10% 的 EDS 圖譜-----	82

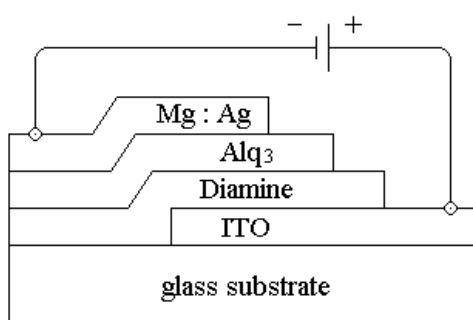
# 第一章 有機電激發光簡介

## 1.1 有機電激發光的起源

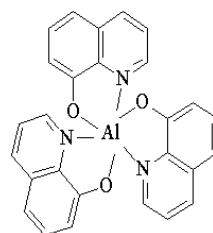
有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL) 最早的發現可追溯回 1950 年代；於 1953 年時 Bernanose 等人將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電，觀察到了發光現象<sup>(1-4)</sup>，當時他們解釋此發光原理應該是類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板(thin-film electroluminescence panel, TFEL)，例如 ZnS 的發光。到了 1960 年代，有機電激發光的雛型才逐漸形成；在 1963 年 Pope 等人於 anthracene 單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電，觀察到藍色螢光的發光現象<sup>(5)</sup>；在 1965 年 E. Gurnee 等人發表第一篇交流電的 OLED (Organic light-emitting diode)專利<sup>(6)</sup>；1966 年，Helfrich 和 Schneider 以含有  $\text{AlCl}_3$ -anthracene(陰極)和 Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的 EL 元件<sup>(7)</sup>，驅動電壓仍相當高。之後其他有機分子單晶也陸續被發現具有電激發光現象。雖然有的有機單晶已經達到相當高的量子效率，但受限於單晶的厚度，一般單晶仍需要超過 100 伏特的電壓才能驅動發光，因此實用價值仍不高。一直到了 1970 年代末期後才有了重大的突破；Roberts 等人於 1979 年以 Langmuir-Blodgett 技術製造 anthracene 衍生物的元件<sup>(8)</sup>，利用重複多次的單層分子成膜製造有機電激發光層，大幅的降低了有機電激發光層的厚度，使有機電激發光的驅動電壓大幅下降，有機電激發光才得以真正進入可以實用化的階段。更進一步的改進則由 Vincett 等人在 1980 年以真空蒸鍍的方式製造非晶相的 anthracene 薄膜<sup>(9)</sup>，以這個方法可以得到均勻的大面積的有機分子薄膜，也成為現今製造 OEL 元件的標準方法之一。

來到 1980 年代末期後，有機電激發光有了真正商業化的突破；在 1987 年 Kodak 公司 Tang 和 Van Slyke 等人利用真空蒸鍍薄膜的

方式製作成功的 OEL 元件，他們以有機小分子染料為發光層製作出高效率的 ITO/Diamine/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件<sup>(10)</sup>。其元件結構如 Fig. 1-1 所示。其以鎂銀合金為陰極，Indium-tin oxide (ITO) 為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium (Alq<sub>3</sub>) 作為電子傳輸層兼發光層，diamine 化合物作為電洞傳輸層。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，且發光效率大於 1%，大幅改善了有機電激發光元件的性質，OEL 也開始受到廣泛的重視，並逐步邁入商業化的階段。



元件結構



Alq<sub>3</sub>

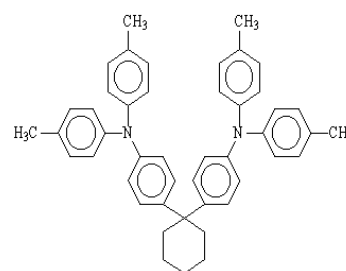


Figure 1-1. Device of ITO/Diamine/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag

另外在分子電激發光的發展時程較有機小分子來得晚；最初是 Patridge 等人<sup>(11)</sup> 在 1982 年以 Poly(vinylcarbazole) (PVK) 為材料，利用溶液塗佈的方式製作出第一個分子的電激發光元件。接著 1990 年英國劍橋大學 Calvendar 實驗室的 Burroughes 等人發表<sup>(12)</sup>

Poly(*p*-phenylene vinylene), PPV 為發光層的有機高分子電激發光元件。他們利用 PPV 的前驅物高分子塗佈於導電玻璃的表面，再加熱此前驅物，使之經由脫去反應得到 PPV 高分子共軛聚合物膜，製作出 ITO/PPV/Al 單層元件，得到綠光有機電激發光，同時這也是第一個以主鏈型共軛高分子作為發光材料的電激發光元件。PVK 與 PPV 的結構詳見於 Fig. 1-2。

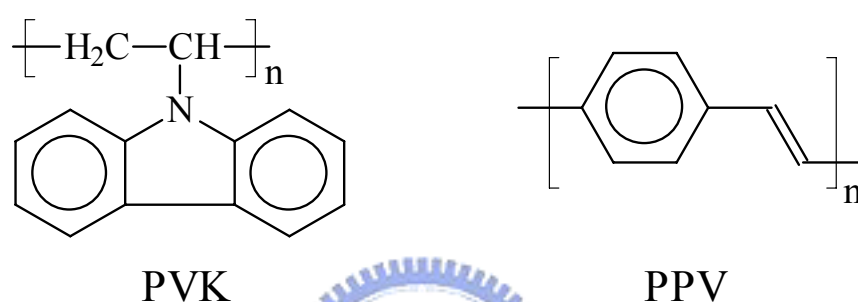


Fig. 1-2 The structures of PVK and PPV

接著在 1991 年 Heeger 等人又合成出溶劑可溶解的 MEH-PPV<sup>(13)</sup>，利用高分子側鏈的立體障礙減少高分子鏈間之作用力，增加其對溶劑的溶解度。此一發現使高分子電激發光在製程上能更加改善，應用性相對提高。其後在學術界及工業界有更多的人力投入高分子有機電激發光研究，不斷地開發出各種新的材料及或元件構造，並在電激發光元件的壽命與發光效率上都有豐碩的成果。

綜合以上所述，我們可以依材料的不同將有機發光二極體區分為兩大系統，一為以共軛螢光高分子材料為主的稱為高分子發光二極體 (polymer light-emitting diode, PLED)；利一為以染料小分子材



料為主的則為有機發光二極體(organic light-emitting diode, OLED)。PLED 與 OLED 各有其優缺點；PLED 具有成膜性佳、可撓曲特性及可大面積化等優點，且元件所發出的光色可經由化學方法改質高分子材料之結構以及選擇不同取代基來調節，因此可涵蓋整個可見光區，但其元件效率及壽命問題仍是有待克服之難題。反觀 OLED，其發光及傳遞材料為低分子量之化合物，具有螢光效率高、易純化及易製備等優點，但小分子有易碎及再結晶的問題，容易造成元件的損壞，同時元件的製作成本及複雜度亦較 PLED 來得高。

然而今時今日，OLED 與 PLED 已成為一個熱門的研究領域。雖然其皆有許多待解決之課題，但對比於近年來蓬勃發展的平面顯示器產業而言，OLED 顯示器具有自發光、高亮度、廣視角、高應答速度、低驅動電壓、低耗電量、製程簡易等優點，有機電激發光顯示仍很有潛力成為下一代平面顯示器的主流，尤其 1992 年已有可撓曲的 PLED 元件被研製出來<sup>(14)</sup>，在未來可能發展出可輕易撓曲的平面顯示器，極富有商業應用潛力。因此，有機電激發光將是目前值得深入研究的領域。

## 1.2 有機電激發光二極體元件結構及運作原理

### 1.2.1 電激發光二極體元件基本結構

在介紹發光元件構造之前，我們先粗略描述一下發光材料的光電性質。有機電激發光材料是具有共軛雙鍵的小分子或高分子化合物，其分子內單鍵雙鍵交互共存，因此於分子結構中有著許多非定域(delocalized)的  $\pi$  電子，容易在共軛雙鍵之間作共振與躍遷；以半導體能量的角度來看，這就像分子軌域中擁有價帶(valance band)和傳導帶(conduction band)一般，而其位能差(band gap)是落在可見光

範圍內，因此能應用在電激發光元件上。又由於分子結構會強烈影響分子軌域的能階，因此發光材料的分子結構將決定其發光光色與效率等特性。

一般單層的有機電激發光元件基本結構如 Fig. 1-3 所示。有機發光材料薄膜夾於上端金屬陰極與下端的氧化銦錫（Indium-tin oxide, ITO）陽極之間，完成所謂的三明治結構。一般金屬陰極具有較低的功函數（work function），如鋁、鈣等，可以容易地發射出電子；而 ITO 陽極為一透明之電極材料，且具有較高的功函數，一方面可以讓元件的光透出，另一方面可以發射出電洞作為陽極。當我們在元件上加以順向偏電壓時，其發光的原理可由 Fig. 1-4 表示：首先通電之後電子由上方的陰極注入發光層的最低未佔據分子軌道（lowest unoccupied molecular orbital, LUMO，相當於半導體的導電帶）中，形成負的 polaron；接下來電洞由下方的陽極注入發光層的最高佔據分子軌道（highest occupied molecular orbital, HOMO，相當於半導體的價電帶）中，形成正的 polaron；在電場的驅動下，電子、電洞克服各自的能障（energy barrier）形成 polarons 之後，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近，正、負的 polarons 於發光層中再結合產生了激子（exciton），當激子以輻射的方式從激發狀態衰退回基態時就會放出光來。由激子的緩解（relax）的過程可分為單線態激子（Singlet exciton）及三重態激子（triplet exciton）。激子緩解的過程如 Fig. 1-5 所示。單線態激子經輻射衰退（radiative decay）回到基態而放出螢光，此過程即為螢光電激發光，而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。不幸地，形成三重態激子的機率為四分之三<sup>(15)</sup>，因此 OEL 的內部量子效率（internal quantum efficiency）理論上最大只有 25%。

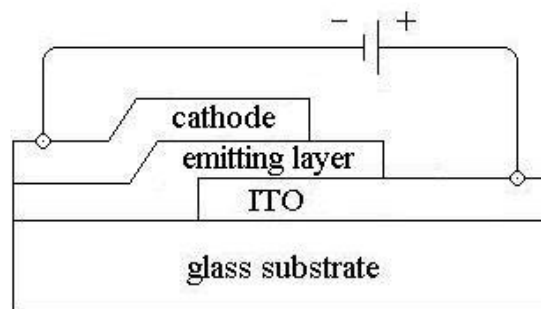


Fig. 1-3 The structure of single-layer type OLED device

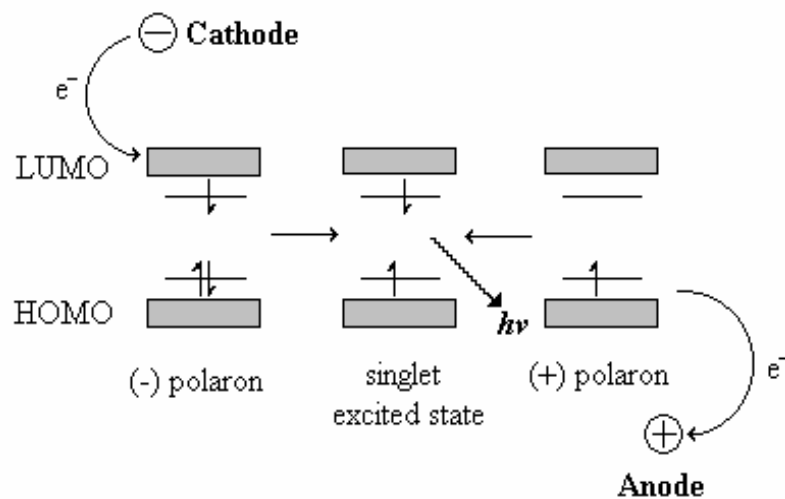


Fig. 1-4 Band diagram of excitation formation in EL

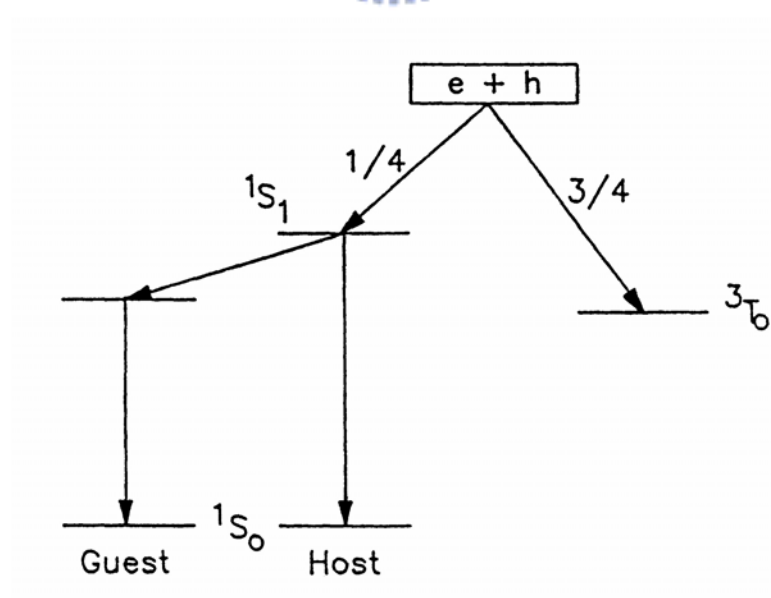


Fig. 1-5 Energy diagram of excitation formation in EL

Fig. 1-6 是以 ITO/PPV/Al 形成單層元件的能階圖。其中 IP (ionization potential) 是 PPV 的游離能，表示要從 HOMO 能階移除一個電子到無窮遠處所需要的能量。EA (electron affinity) 為 PPV 的電子親和力，是要由無窮遠處加入一個電子到 LUMO 能階所需的能量。 $\Phi_{\text{ITO}}$  和  $\Phi_{\text{Cathode}}$  分別為 ITO 與鋁電極的功函數(work function)。 $\Delta E_e$  和  $\Delta E_h$  分別為電極注入電子和電洞的能障。由圖可以見得，ITO 注入電洞到 PPV 聚合物 HOMO 的能階差(即  $\Delta E_h$ )比較小，而由鋁注入到 PPV 聚合物 LUMO 的能階差(即  $\Delta E_e$ )比較大，因此適當地選用功函數較低的金屬可以利於電子的注入，提昇量子效率(quantum yield)，電極的選擇將在 1.2.3 中介紹。

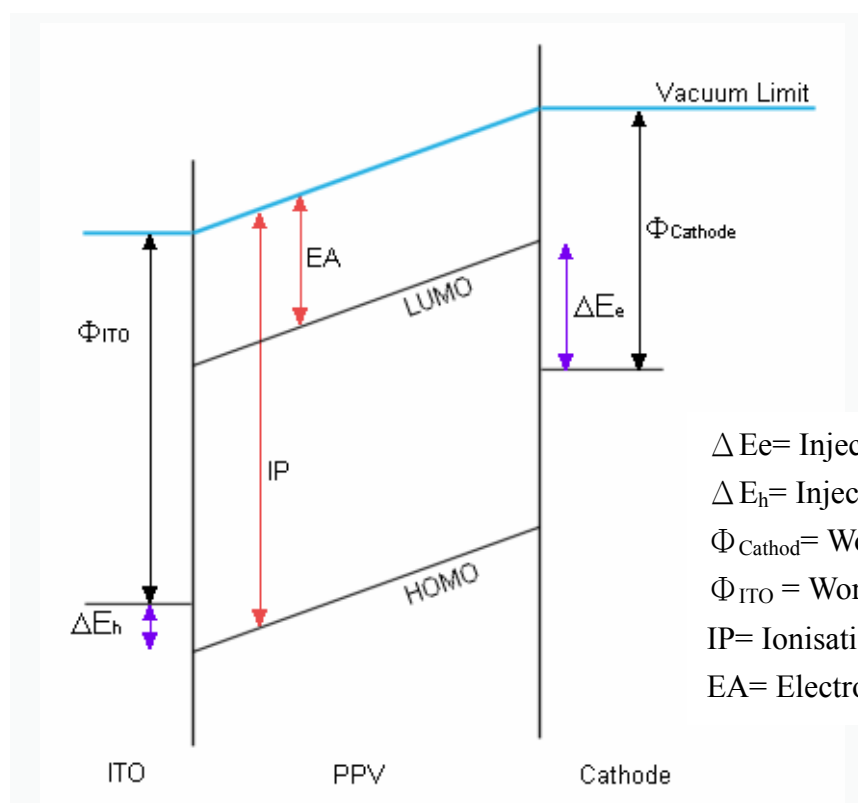


Fig. 1-6 Schematic energy-level diagram for an ITO/PPV/Al device

## 1.2.2 高分子發光二極體材料簡介

目前我們所看到的各類全彩顯示器，皆是利用紅、綠、藍三種光色像素來混合發光，藉以達到全彩的顯示功能。而有機電激發光材料的優點之一，便是可利用修飾局部結構來改變材料本身 HOMO 與 LUMO 之間的能隙，進而發出不同波長的光，達到可調整發光光色的特性。自 1990 年來已經有許多不同的材料被應用在 PLED 上，而 PPV 是第一個被應用在 PLED 上的高分子，隨後許多化學家針對 PPV 的結構進行修飾，發展出各種具不同取代基的 PPV 衍生物，其光色可由原來 PPV 的黃綠色變為紅色或綠色 (Fig. 1-7) <sup>(10, 26-34)</sup>。Thiophene 系列的光色範圍比 PPV 更寬，可由紅光到藍光 (Fig. 1-8) <sup>(35-41)</sup>。另外其他的發藍光材料列於 Fig. 1-9 <sup>(42-45)</sup> 中。

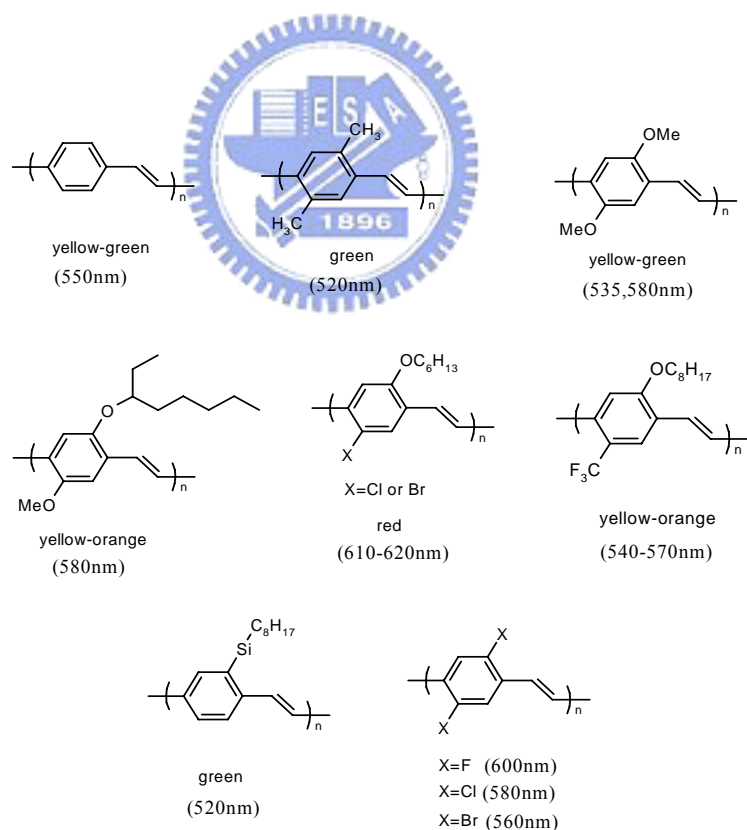


Fig. 1-7 PPV derivatives and their emission color range





### 1.2.3 電極的選擇

由上述有激發光元件結構介紹，我們可以知道用於元件中的材料大致上可分成電極材料(electrode materials)、電流載子傳輸材料(charge carrier transmission materials)及發光材料(luminous materials)。其中電極材料是扮演將電子電洞直接導入元件中的角色，選擇的電極材料將決定載子注入的難易程度，影響到元件的驅動電壓與發光效率。而在目前的有機電激發光元件中，一般最普遍採用的陽極是銦錫氧化物(Indium-tin oxide, ITO)，其具有較高的功函數(work function,  $\Phi_{\text{ITO}} = 4.7\text{eV}$ )，同時在 400~1000nm 波長範圍內 ITO 的透光率高達 80%以上，因此是一非常理想的陽極材料。另外亦有採用半透明金屬(如 Au)或透明導電聚合物(如聚苯胺)作為陽極的元件；以導電高分子聚合物便可以製作出撓曲式的電極材料。

陰極方面則是需要易於將電子注入的材料，因此選用低功函數的金屬鋁、鎂或鈣，其與高分子的電子親和力(electron affinity, EA)接近，便利於電子的注入。陰極的功函數與元件的發光亮度與使用壽命有相當的關係。目前有機發光元件中常用的陰極主要有下列幾種：

(1)單一金屬層陰極：低功函數金屬皆可直接用作為陰極，例如 Al、Ag、Au、Mg、Li、Ca、Cr 等。而一般在穩定度及成本的考量下最直接的便是使用 Al 電極。在 PELED 上，因為大多數發光高分子聚合物的電子親合能力較低，即為由無窮遠處加入一個電子到分子的 LUMO 能階所需的能量較大，因此常用功函數更低的 Ca 作為陰極。但是鈣極易氧化，通常可在鈣的表面再鍍上一層鋁，以減緩鈣的氧化。下表列出了幾種金屬的功函數。

Table 1-1 The work function of electrodes

Material	Work function ( e.V. )
Au	5.1
ITO	4.7
Cu	4.7
Ag	4.6
Cr	4.3~4.5
Al	4.3
In	4.1~4.2
Mg	3.7
Nd	3.2
Ca	2.9



在 高 分 子 系 統 雖 然 以 鈣 為 陰 極 可 獲 得 較 佳 的 量 子 效 率， 但 研 究 發 現<sup>(17)</sup> 鈣 的 厚 度 從 有 機 層 介 面 算 起 的 40Å 內 會 明 顯 抑 制 螢 光， 這 並 非 因 為 在 介 面 有 化 學 反 應 而 形 成 新 物 種 所 造 成。 造 成 抑 制 螢 光 現 像 的 主 要 原 因 是 鈣 會 在 LUMO 與 HOMO 間 誘 導 一 新 的 能 階 出 現， 此 一 能 階 會 使 excitons 分 裂 而 導 致 螢 光 強 度 下 降， 如 Fig. 1-10 所 示， 在 正 常 情 況 下 如 (a) 所 示 電 子、 電 洞 分 佔 LUMO 與 HOMO 能 階， 但 誘 導 能 階 介 入 時 如 (b) 所 示 誘 導 能 階 便 會 捕 捉 電 洞， 而 電 子 則 返 回 傳 導 帶， 如 此 一 來 便 造 成 excitons 的 解 離 而 使 電 子、 電 洞 結 合 放 光 的 機 率 降 低。



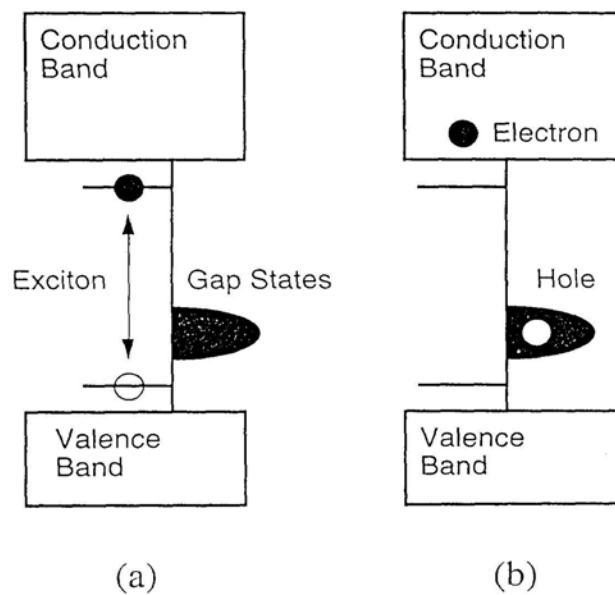


Fig. 1-10 Energy diagram near the Ca/Organic layer interface depicting the excitons dissociation process in the presence of gap states

(2)合金金屬陰極：因著低功函數金屬通常擁有較高的化學活性，其易於空氣中被氧化，如此將對元件產生不良的影響。所以低功函數金屬常和穩定性較高的其他金屬一起共蒸鍍形成合金陰極。例如鎂銀合金(Mg/Ag=10/1)、鋰鋁合金(0.6%Li)，其功函數分別為 3.7eV、3.2eV。其中鎂銀合金是目前 PLED 中常用的電極材料，銀在此扮演的角色不單是延遲鎂的氧化，少量的銀更可以幫助鎂的沈積(deposition)，有助於降低驅動電壓，並形成一層穩定兼顧的金屬薄膜。

(3)層狀複合陰極：此種陰極是在一層較厚的 Al 陰極和有機層之間再蒸鍍一層極薄的絕緣層，如氟化鋰(LiF)、氟化銫(CsF)、氟化鈉(NaF)、氧化鎂 (MgO) 或二氧化矽等，可以有效地增加使用 Al 當陰極的效率<sup>(20)</sup>，主要原因 Al 與發光層在介面會產生化學反應，而產生一較大能障阻礙電子注入，因此絕緣層的介入可防止介面的化學反

應的發生。但絕緣層的厚度不可太厚，否則電子的穿遂能力將會受到影響。

#### 1.2.4 雙層與多層結構之元件介紹

由於每種發光高分子材料傳遞電子、電洞的速率均不同，因此在電激發光元件中，若電子移動的速率較快，則電子與電洞發生再結合(recombination)的區域則會靠近陽極；若電洞移動的速率較快，則其再結合的區域則靠近陰極。然而載子若是靠近電極附近再結合時容易發生激子發光驟息(quench)的現象，進而減低量子效率。為解決這個問題，柯達公司 Tang 和 Van Slyke 最早提出採用雙層有機薄膜的組合<sup>(10)</sup>，如 Fig. 1-11(a)所示，以 Diamine 為電洞傳輸層(hole transport layer, HTL)，主要的發光層為電子傳輸層 Alq<sub>3</sub>(electron transport layer, ETL)。因為 HTL 只具有極小甚至沒有電子傳輸能力，所以從陰極注入的電子會被阻擋在發光層與 HTL 的介面之前。另一方面，由陽極注入的電洞也因為不利於在 ETL 層中傳輸而被阻擋在此介面，因此再結合發生在 HTL 與 ETL 的介面或靠近介面的地方，遠離了會造成發光驟息的電極附近。此舉大幅降低 OEL 的驅動電壓至 10 伏特以下，也使外部量子效率達到約 1%，為 OEL 的商業化帶來曙光。在此之後，日本九州大學 Saito 教授實驗室發現另一種雙層組合，主要由電洞傳輸層發光<sup>(21)</sup>，如 Fig. 1-11(b)所示，電子電洞在靠近 HTL 與 ETL 介面的地方結合，而在 HTL 層發光。

之後 Saito<sup>(22, 23)</sup> 又提出三層的結構，在發光層的上下使用非晶相(amorphous)的電洞傳輸層與電子傳輸層，而 HTL 與 ETL 之間夾著發光層，其構造如 Fig. 1-12 (a)所示。他們發現發光層的厚度只需要像兩層 Langmuir-Blodgett 薄膜的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光<sup>(24)</sup>。在這之後，Kido 又修改這個結構，提出

了幽禁式(confinement)的結構，如 Fig. 1-12 (b)所示。使用一層激發態能階高的激子幽禁層(excitation confinement layer, ECL)，其產生激子的能量高於 HTL 與 ETL，於是將能量轉移到 HTL 或 ETL，本身不發光。調整 ECL 厚度可控制發光層為 HTL 或 ETL，當厚度控制得當時便可兩層同時發光，得到混和的光色<sup>(25)</sup>。

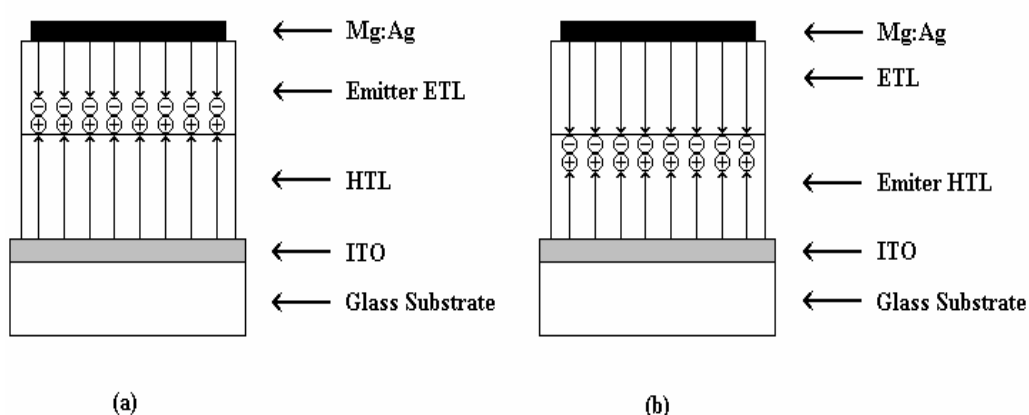


Fig.1-11 Structures of double-layer-type OLED device

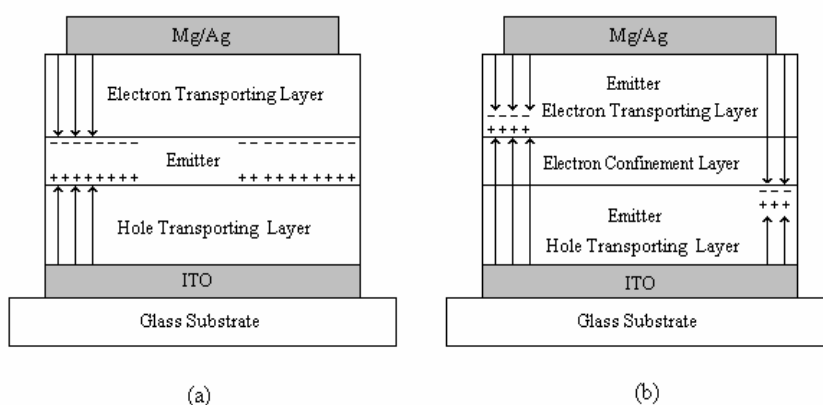


Fig. 1-12 Structures of triple-layer-type OLED device


## 第二章 聚對苯二乙烯及多面體矽氧烷寡聚物材料簡介

### 2.1 polyphenylvinylene(PPV)材料介紹

Polyphenylvinylene(PPV)是一個穩定性良好的共軛高分子材料，具有成膜性佳及高螢光等優點。其吸收光波長約在 400-420nm 左右，能階差( bandgap )大約是 2.5 eV，而最大放射波長為 551 nm (2.25 eV)和 520 nm (2.4 eV)，是屬於黃綠光的範圍。PPV 及其衍生物是最早被應用在發光二極體(light-emitting diodes,LEDs)上的高分子聚合物<sup>(26)</sup>，也是目前高分子電激發光材料研究的重點之一。

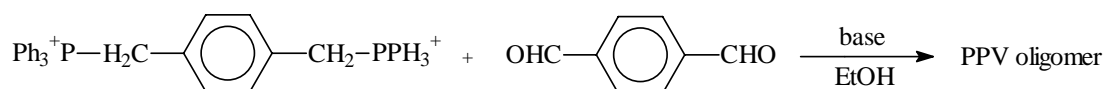
#### 2.1.1 polyphenylvinylene 的合成方法

一般合成 PPV 聚合物或共聚合物的方法可利用下列幾種方法：

- 
- (1) Wittig (-Horner) Condensation
  - (2) Wessling-Zimmerman route
  - (3) Gilch route
  - (4) Heck coupling
  - (5) Knoevenagel polycondensation
  - (6) Ring-opening metathesis polymerization
  - (7) Chemical vapor deposition

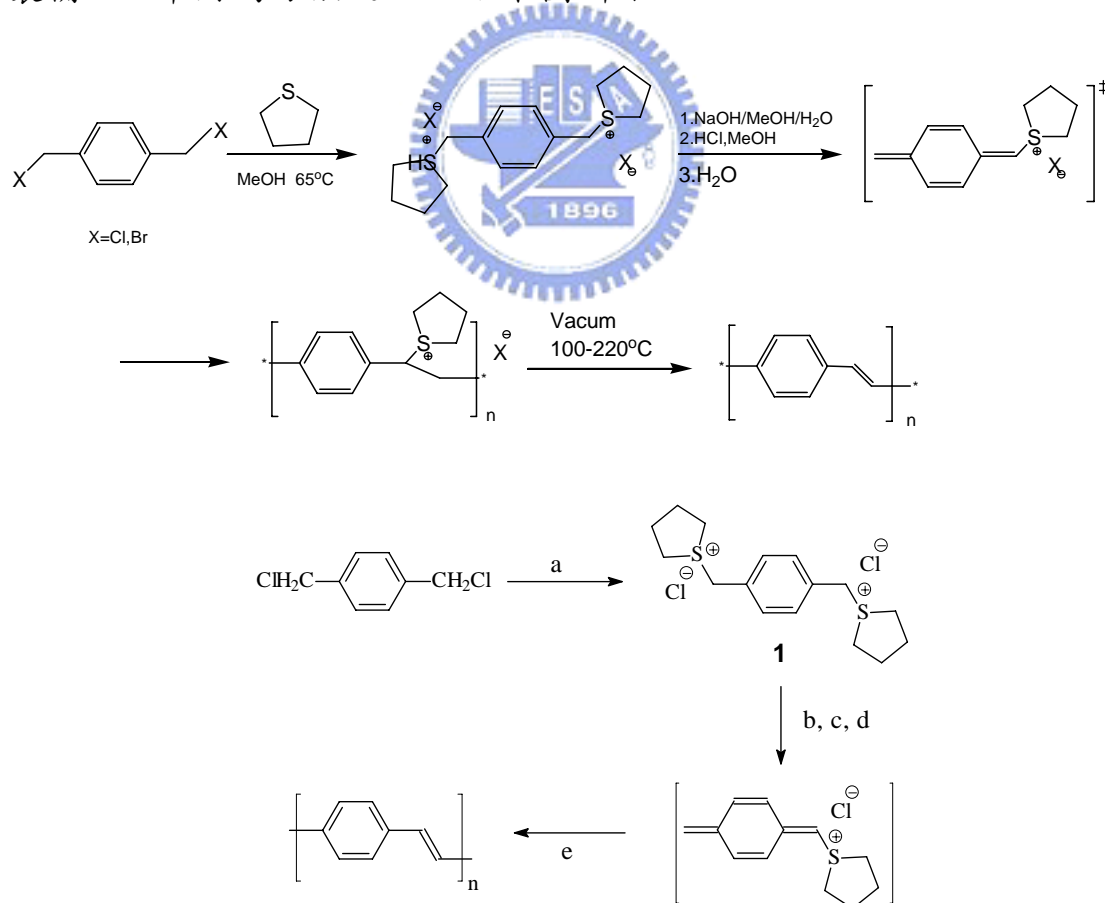
##### (1) Wittig (-Horner) Condensation：

Wittig 或 Wittig-Horner 縮合反應是利用 terephthalaldehydes 和 p-xylenediylphosphonium 鹽類反應而成。而在 1960 年 McDonald 及 Campbell 等人首先以 Wittig 縮合聚合法合成 PPV<sup>(27)</sup>，但只得到分子量為 1200 的寡聚體。



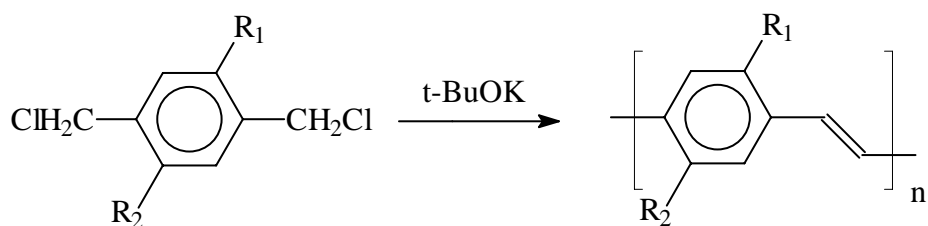
## (2) Wessling-Zimmerman route :

鑒於PPV高分子難以加工的性质，1963 年由Wesseling 和 Zimmerman 所發表<sup>(28)</sup>，先合成出sulfonium前驅物，將可溶性的前驅物高分子(precursor polymer) 旋轉塗佈於基材上，再進行加熱脫去反應而形成所需的共軛高分子。在經過廣泛的研究後，此法亦是目前製備PPV常用的方法之一。如下圖所示：



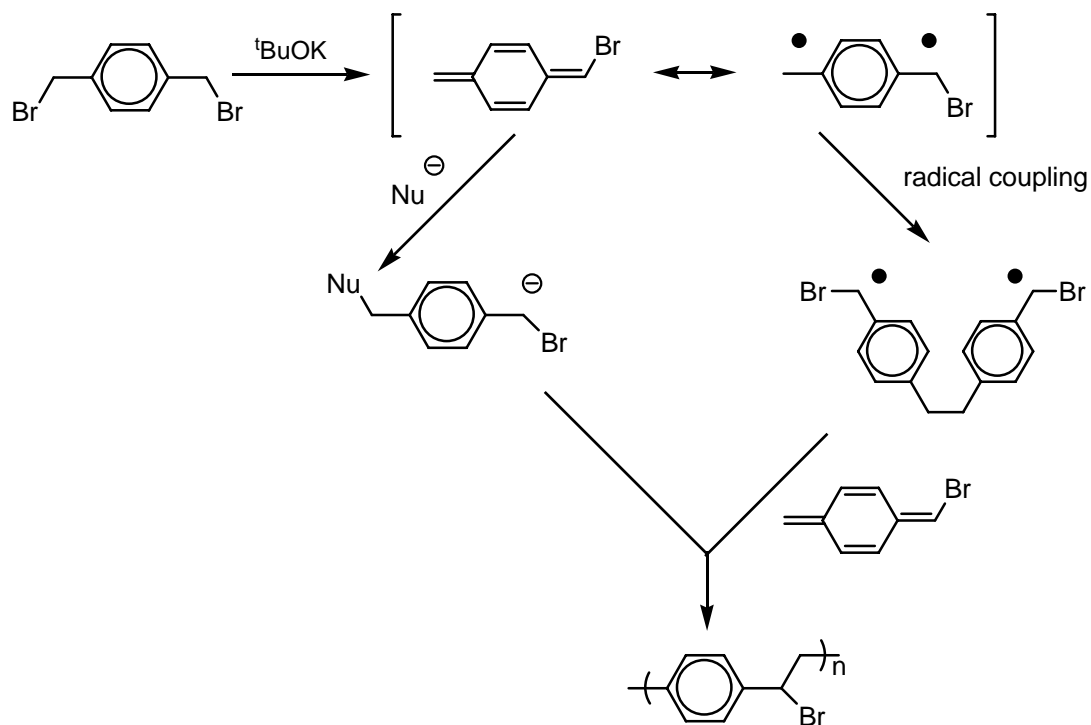
### (3) Gilch route :

1966 年，Gilch 及 Wheelwright 等人將  $\alpha, \alpha'$ -dichloro p-xylene 以 t-BuOK 直接進行反應<sup>(29)</sup>，所得之產物之平均聚合度為 4。1991 年，Wudl 等人首先以此法合成雙邊烷氧基團取代之 MEH-PPV<sup>(30a)</sup>，此類聚合物可溶於一般溶劑。合成方法如下圖所示：



$R_1, R_2 = \text{H, Alkyl or Alkoxy}$

由於 Gilch route 不必在高溫底下反應即能合成出 PPV 聚合物，因此也是目前一般相當常用的 PPV 聚合方法。但利用此法聚合之 polymer 最好要具有 solvent 之可溶性，否則將會形成粉末狀聚合物而難以再加工處理。Gilch polymerization 的 mechanism 至今仍是大家爭議的焦點；主要可分為 radical 和 living chain anionic 兩種反應途徑來解釋，其如下圖所示：



然而在2000年Ferraris等人以兩種不同之initiator做實驗<sup>(30b)</sup>，利用其加入數量與合成出之分子量的正相關來證明出living chain anionic反應途徑是較為可信的反應途徑。

為了改進 Gilch route 中因使用過量的鹼使分子量過大所造成的凝膠化現象，1990 年 Swatos 及 Gordon 以類似 Gilch 合成法製備 dHO-PPV<sup>(31)</sup>，加入了一當量的鹼進行聚合而得到可溶性的含氯前驅物，之後再經脫去反應而得到完全共軛的 dHO-PPV。1993 年 Hsieh 及 Feld 亦以相同的方法合成雙苯環取代之 DP-PPV<sup>(32)</sup>。

#### (4) Heck coupling

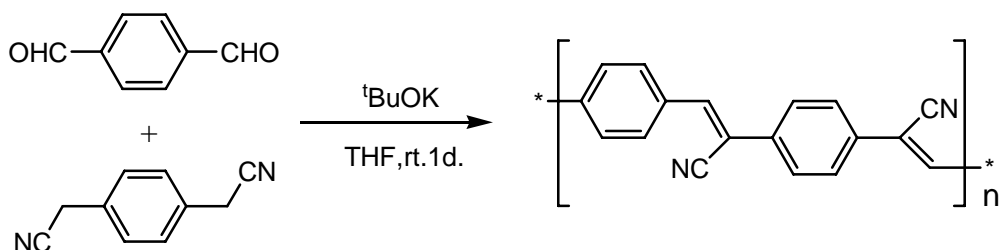
PPV聚合物可經由 aromatic dihalides 和 divinylbenzene 在Pd的催化下進行反應而得。通常由 Heck coupling 得來之聚合物會較具有 *trans*的位相<sup>(33)</sup>，而此法也是可以形成 alternating co-polymer 的方法之一。



#### (5) Knoevenagel polycondensation

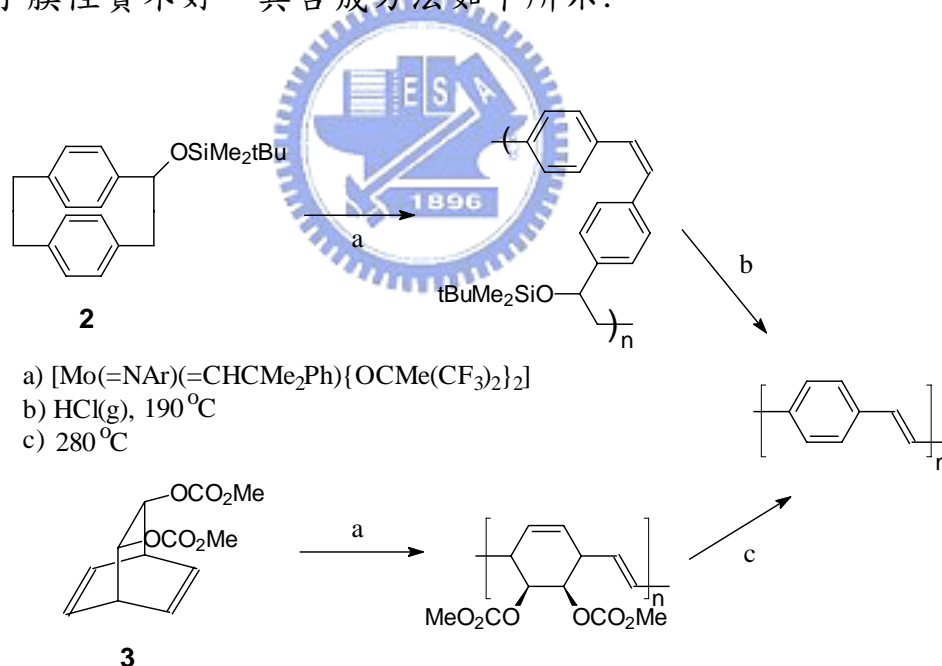
此法是利用 aldehyde group 與 active methylene component 的反應<sup>(34)</sup>，一般來說通常會用 strong electron acceptor substituents (ex: CN) 在 methylene component 上，因此會形成 cyano substituents 的 CN-PPV。合成方法如下圖所示：





## (6) Ring-opening metathesis polymerization

1994 年，Miao 及 Bazan 等人將具有 Si 基團取代之 paracyclophane 單體，以金屬催化開環聚合法 (ring-opening metathesis polymerization, ROMP) 合成出可溶性之前驅體<sup>(35)</sup>，由於使用金屬催化反應，因此在控制分子量上及改變高分子微結構具有相當大的幫助。但是因為其前驅物成膜性不佳，故利用此法所得到之高分子膜性質不好。其合成方法如下所示：

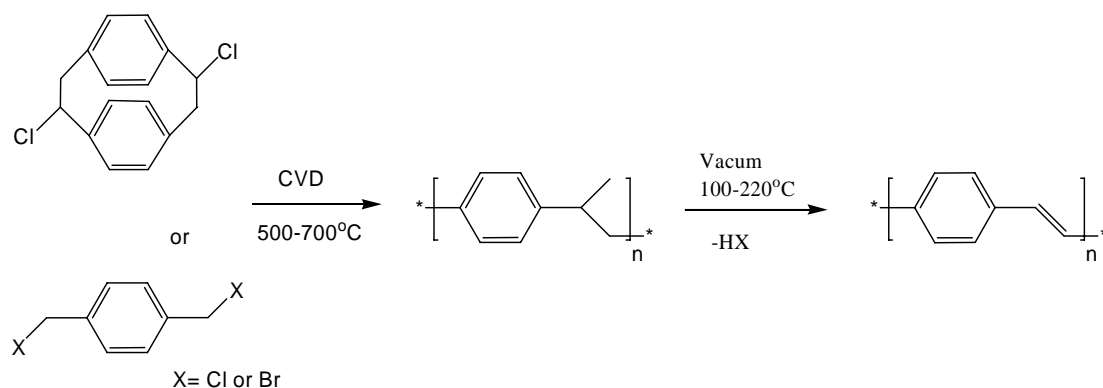


## (7) Chemical vapor deposition

利用化學氣相沉積法 chemical vapor deposition (CVD)，以 dichloro-para[2.2]cyclophane<sup>(36)</sup> 或 dichloro-*p*-xylene<sup>(37)</sup> 作為沉積前驅



物，在500-700度下進行，其合成方法如下圖所示。但是在第二步驟中HX不易完全移除，造成聚合物之光電性質的降低<sup>(38)</sup>。



## 2.2 多面體矽氧烷寡聚物(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane,POSS)材料發展起源

在 20 世紀初，Kipping<sup>(39)</sup>就利用水解矽烷化合物縮合得到了聚矽氧烷(Silsesquioxanes)；而到 1960 年時 Brown 與 Vogt<sup>(40, 41)</sup>才建立起來一套比較完整的合成方法。美國空軍研究實驗室(US Airforce Research Laboratory) 在 1994 年為了發展較輕及高性能的高分子材料，以發展了 30 多年的聚矽氧烷化合物搭配高分子聚合物，投入六年的資金與人力於此領域研究，設計出一系列的 POSS 結構，並進而量產。屆此之後，多面體矽氧烷寡聚物材料才開始受到多方的注意，並且由 Hybrid Plastics 公司將其量產製造。

### 2.2.1 多面體矽氧烷寡聚物(POSS)材料之定義

多面體矽氧烷寡聚物的化學結構是介於二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )和矽氧烷( $\text{R}_2\text{-SiO}$ )之間，其定義為一個 Si 原子接上三個 O 原子，俗稱 T 樹脂，通常以化學式 $(\text{SiO}_{1.5})_n$ 表示，故亦可稱為多面體倍半矽氧烷寡聚物，Fig.2-1 為其立體結構圖。聚矽氧烷的結構主要可分為梯形及多面體形<sup>(42)</sup>，多面體矽氧烷寡聚物為單一分子結晶體，結構相當對稱，分子大小約為 0.7nm 到 2nm，同時對許多有機溶劑有良好的溶解度，是一種適合拿來製備有機-無機奈米複合材料之無機寡聚物。其中又以 $(\text{RSiO}_{1.5})_8$  ( $\text{T}_8$ ) 這一系列多面體矽氧烷寡聚物最常被用來與高分子結合形成多面體矽氧烷寡聚物/高分子奈米複合材料 (POSS/polymer nanocomposites)。以下將稱  $(\text{RSiO}_{1.5})_8$  這一系列多面體矽氧烷寡聚物為 POSS。

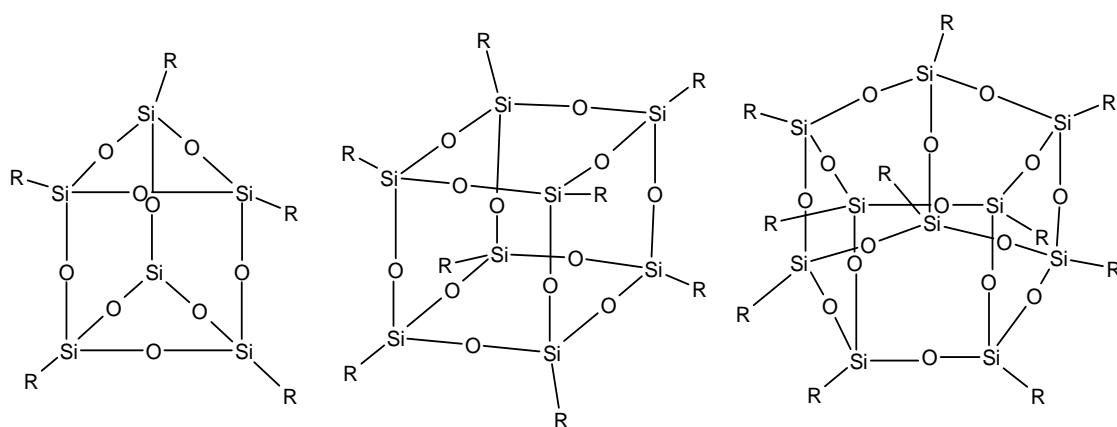


Fig.2-1 多面體矽氧烷寡聚物 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的立體結構圖

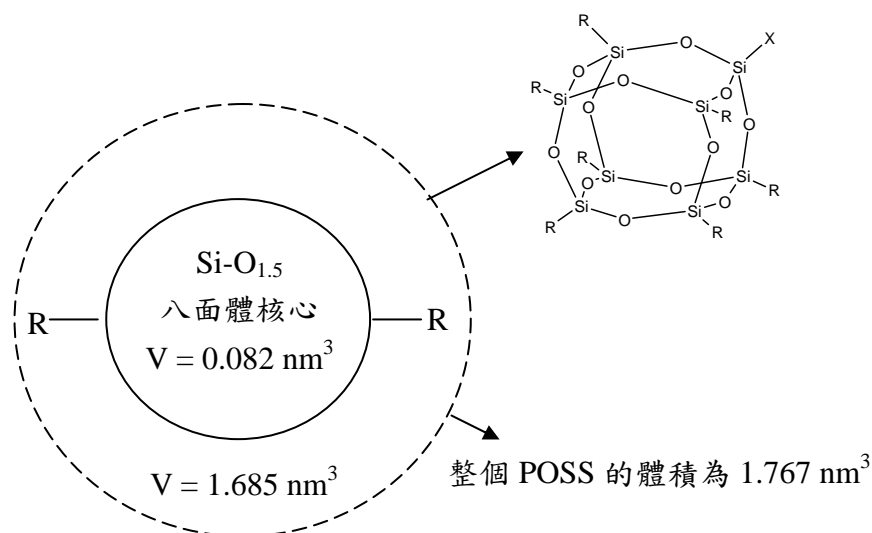


Fig.2-2 POSS 的結構與體積關係圖

POSS 的化學立體結構圖如 Fig.2-2 右上所示<sup>(43)</sup>。POSS 為一大小約為 1.5 nm 的六面體結晶體 (rhombohedral crystal structure)<sup>(44)</sup>，由一結構剛硬的六面體二氧化矽為中心及 8 個有機取代基接在矽上所組成。其結構上的有機取代基通常可分為兩大類，一為沒有反應性的有機取代基，可以增加 POSS 的溶解度及與高分子的相容性；一為單一或多個具反應性取代基，可與高分子形成共價鍵連結。另外，POSS 為一微孔性材料(micoporous materials)，孔洞是存在於其結構中的六面體二氧化矽，孔洞大小約為 0.3-0.4nm<sup>(43)</sup>。由於 POSS 分子為奈米級顆粒，並且與高分子之間相容性甚好，可以均勻地分散於高分子材料中，形成奈米級複合材料，達到良好補強效果。

## 2.2.2 POSS 與高分子之光電複合材料文獻回顧

相較於無機半導體發光二極體需要高真空、高溫之製程環境，高分子發光二極體具有製程簡便、易大面積化及可製作撓曲形狀元件的優勢，亦是工業上極具發展潛力的材料。多立面倍半矽氧烷寡聚體(POSS) 本身屬多孔洞無機材料，耐熱性及熱穩定性優異，導入高分子(如:聚亞醯胺，PI)中可降低材料本身的介電係數(dielectric constant)，大幅提升材料的應用價值<sup>(45-47)</sup>。除此之外，近期來亦有探討 POSS 應用於光電高分子材料的文獻，依其導入的方式主要可分為三類：

1. 將 POSS 官能基鍵結於高分子尾端(end-capped)<sup>(48)</sup>：將 POSS 鍵結於 PFO(polyfluorene) 及 MEHPPV 的尾端，提高元件整體的光電性質。
2. 星狀結構 (Star-like) 之 POSS<sup>(49)</sup>：以 POSS 為中心，與 PFO(polyfluorene)結合成星狀結構(Star-like)。可提高材料的熱穩定度、元件的光電性質、EL 光色純度。
3. 側鏈(side chain) 鍵結 POSS 結構<sup>(50-51)</sup>：相較於上述兩種方式之 POSS 於高分子中含量(Starlike 3.8%， end-capped 1.2%)，側鏈(side chain) 鍵結 POSS 的方法提供了較大的變化性。由於其鍵結端位於高分子側鏈，一方面可藉由合成含 POSS 之單體與其他單體聚

合，藉以控制 POSS 在分子中的含量，可測試出最有效的比例；另外由於導入此巨大官能基於側鏈上，也可以防止高分子堆疊 (aggregation) 所造成的自我驟息 (self-quench)，提高元件整體的發光效益。

## 2.3 研究動機與分子設計

近十年來，PPV 被廣泛地應用於有機發光二極體之發光材料上。然而其分子鏈堆疊 (aggregation) 及氧化 (oxidation) 的現象容易導致材料本身發生光色不純及效率不佳等情況；一般的解決方式可有下列幾種：一、引入一龐大之側鏈 (bulky side chains)，二、利用交聯之分子結構 (cross-linked structures)，三、增強側鏈官能基及高分子末端基之抗氧化力，四、利用混摻入具高玻璃移轉溫度之高分子 (blend with high- $T_g$  polymer) 來限制分子鏈間之位移。

因此本研究在 PPV 高分子側鏈上引入多面體矽氧烷寡聚物 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, **POSS**)，POSS 單體本身為一具有高度熱穩定性之無機物，希望藉由引進此一龐大之側鏈官能基能提高其熱穩定性，同時增強立體效應，減少分子間之堆疊效應；另外並與 MEHPPV 單體作共聚合 (copolymerization)，形成 POSS-PPV-co-MEHPPV 高分子聚合物，以期增進其對有機溶劑之

溶解度，來製作出可溶性、高熱穩定性、高亮度、高效率之有機高  
分子發光材料。



## 第三章 實驗部份

### 3.1 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。

### 3.2 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：

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

使用 Bruker DRX 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。

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



使用 Perkin Elmer Pyris DSC1 及水浴系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱掃描速率為 10°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。

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

使用 Du Pont TGA-2950 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。

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

使用 Waters 410 Differential Refractometer 及 Waters 600 controller (Waters Styragel Column)，以 polystyrene ( PS ) 標準樣品製做分子量校正曲線。樣品溶液之配製為每 2.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL tetrahydrofuran (THF) 中並加一滴 toluene。測試時以 tetrahydrofuran 為沖提液，流速 1 mL/min 並保持於 40°C 的恆溫槽中。

### 3.2.5 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。

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

使用 Hitachi F-4500 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。

### 3.2.7 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。

### 3.2.8 薄膜測厚儀 (Surface Profile , $\alpha$ -step)

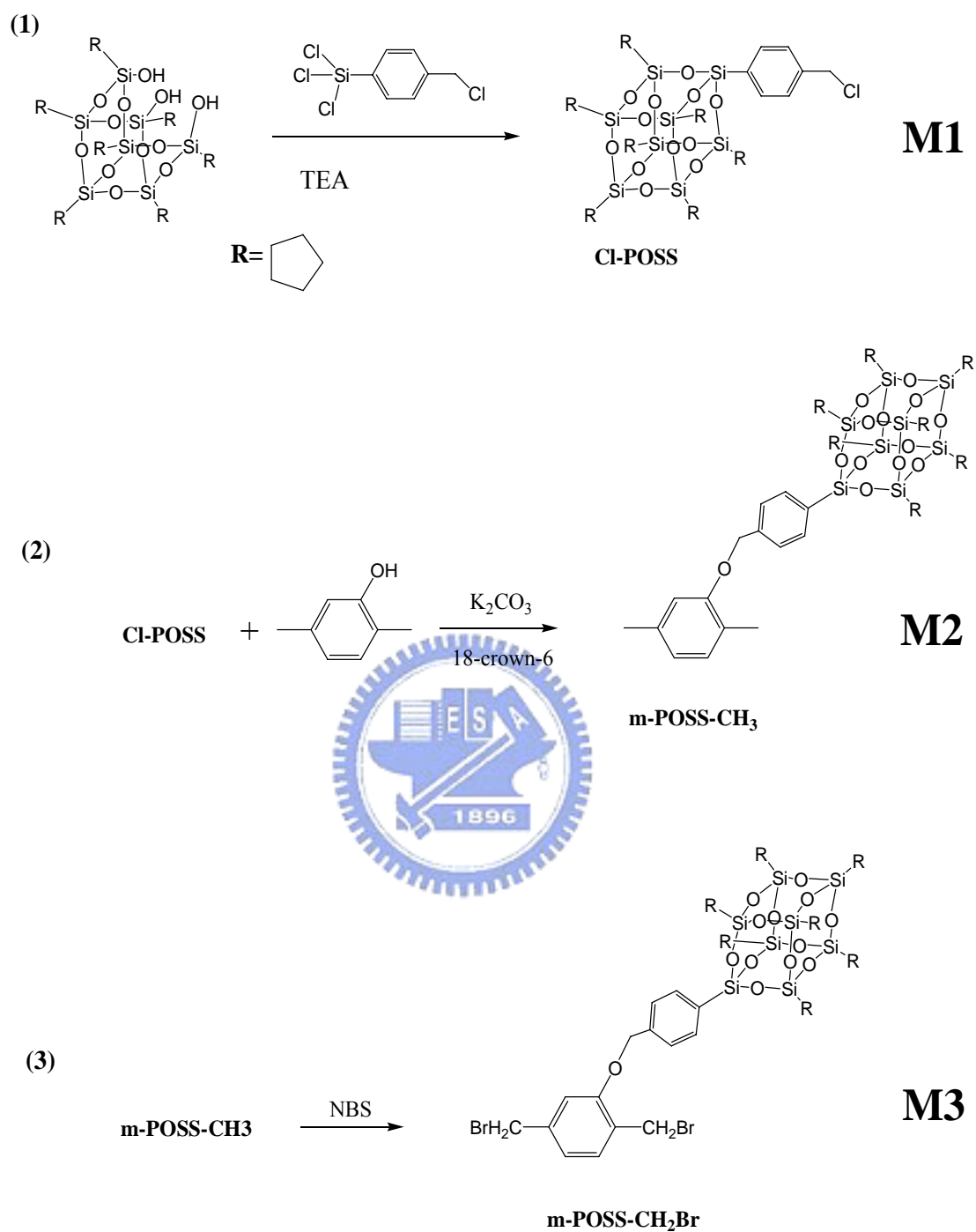
以 DEKTAK 3030 Alpha step 來量測膜厚，用刀片在塗佈於玻璃基板上之高分子膜切出溝槽，再行掃描溝槽深度。每次掃描長度 1mm，掃描數次後取其平均值。

### 3.2.9 LED 元件性質的量測

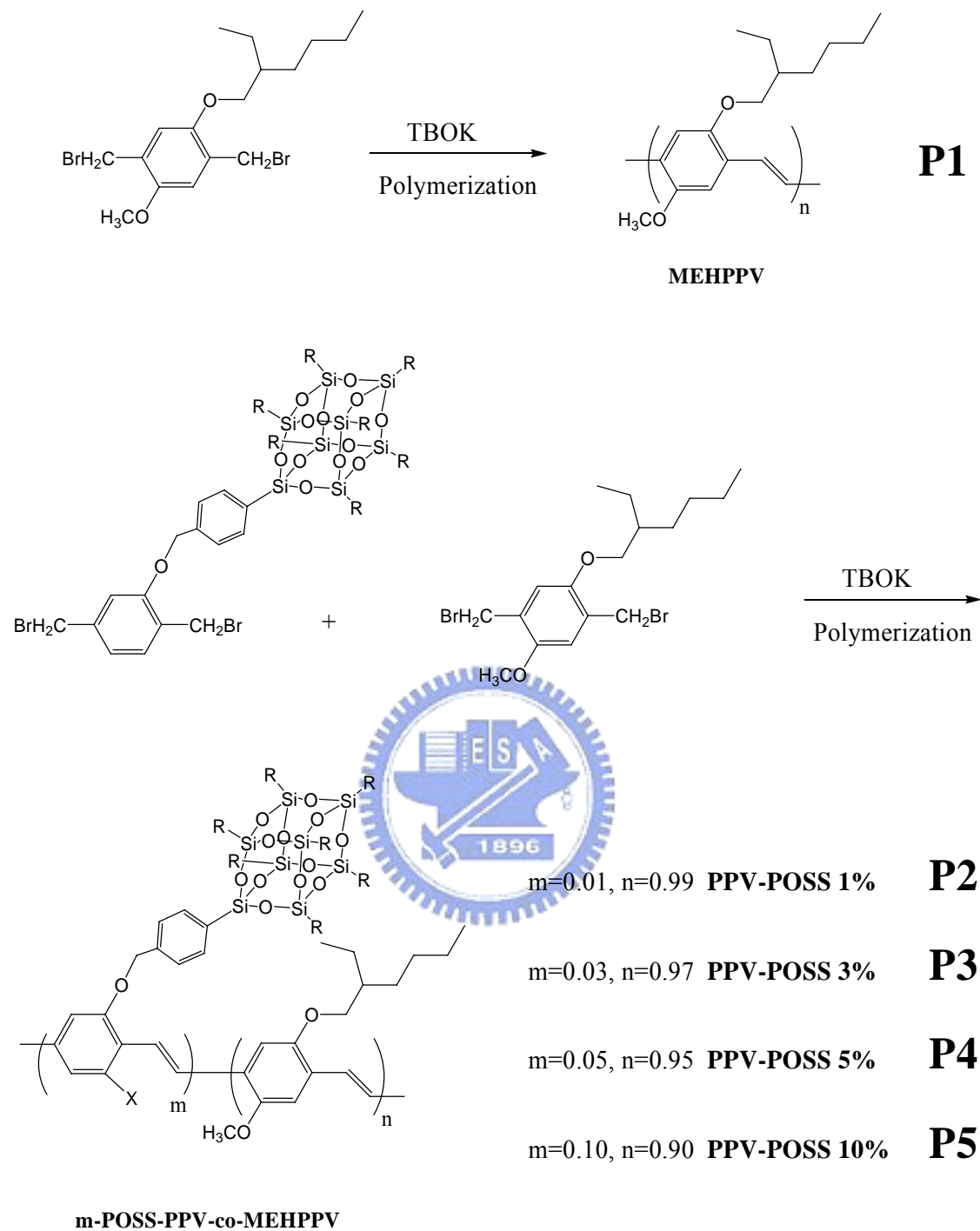
在元件加以電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄各項光電性質。

## 3.3 合成部分

單體 M1~M3 及高分子 P1~P5 之合成流程圖可詳見於 Scheme 1,2。並於以下詳細列舉出其製備過程。



**Scheme 1 Synthesis of monomer**



**Scheme 2 Synthesis of PPV-POSS copolymers**

### 3.3.1 Cl-POSS (M1)單體之合成

取一100 ml三頸瓶，加入cyclopentyltrisilanol-POSS (5.00 g, 5.11 mmol)，以35 ml dry THF作溶劑並攪拌之，待其完全溶解後，再加入 triethylamine (2.2 mL, 15.41 mmol)，此時緩緩注入 trichloro[4-(chloromethyl)phenyl]silane (1.0 mL, 5.61 mmol)，溶液會變為混濁白色，在室溫下反應 2 hr，然後過濾溶液除去HNEt<sub>3</sub>Cl 副產物，收集濾液濃縮後，將之滴入盛有 acetonitrile 快速攪拌之燒杯中，得到白色固體，過濾收集並烘乾之，得到產物 4.61 g，產率80%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 4.57 (s, 2H), 2.26–1.21 (m, 56H), 1.16–0.81 (m, 7H) ppm. <sup>29</sup>Si NMR (600 MHz, THF): -67.8, -68.2, -79.6 ppm.

### 3.3.2 POSS-CH<sub>3</sub> (M2)單體之合成

在一100 ml三頸瓶中，加入2,5-dimethylphenol (240mg, 1.95mmol)與K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.69g, 19.49 mmol)，以THF (15ml)、DMF (30ml) co-solvent 溶解之，再加入Cl-POSS (2g, 19.49mmol)後加熱至70~80 °C反應 3hr。反應完成之溶液倒入純水中，以chloroform作萃取，收集有機層用MgSO<sub>4</sub>乾燥後濃縮，得到產物 15.58 g，產率 71.9 %。

### 3.3.3 POSS-CH<sub>2</sub>Br (M3)單體之合成

取一 100 ml 三頸瓶，加入 POSS-CH<sub>3</sub> (600mg, 0.51mol) 、NBS (99.26mg, 0.51mol) 與少量 AIBN，以 30 ml CCl<sub>4</sub> 使其溶解後，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 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提液、Alumina 為主體做管柱層析以純化，得一無色油狀產物 420 mg，產率 64.9 %。

### 3.3.4 Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4- phenylene-vinylene] (MEHPPV) (P1)聚合物之合成

取一 50 ml 三頸瓶，加入 potassium *tert*-butoxide in THF (2 mL, 1.0 M) 後通以氮氣，將  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo-2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)xylene (250mg, 0.59mmol) 完全溶於 2ml THF 中，用注射針筒以 2ml/hr 的速度注入三頸瓶，加完後反應 16hr。之後將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 2 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作第二次再沈澱，重複此再沉澱動作兩次後，將過濾所得的固體乾燥後得 120 mg，固體顏色為橘黃色。

### 3.3.5 POSS-PPV-co-MEHPPV copolymers (PPV-POSS)

#### ( P2~P5 ) 聚合物之合成

取一 50 ml 三頸瓶，加入 potassium *tert*-butoxide in THF (2 mL, 1.0 M) 後通以氮氣，將  $\alpha,\alpha'$ -Dibromo-2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-xylene 單體 ( 分別為 222.7mg, 218.25mg, 171.0mg, 134.9mg ) 與 POSS-CH<sub>2</sub>Br 單體 ( 分別為 6.7mg, 20.2mg, 27.1mg, 45.1mg ) 完全溶於 2ml THF，用注射針筒以 2ml/hr 的速度注入三頸瓶中，加完後反應 16hr。之後將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 2 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作第二次再沈澱，重複此再沉澱動作兩次後，將過濾所得的固體乾燥後得橘黃色固體 60~150 mg，分別命名為 **PPV-POSS 1%**、**PPV-POSS 3%**、**PPV-POSS 5%**、**PPV-POSS 10%**，相對應代號分別為 **P2**、**P3**、**P4**、**P5**。

## 3.4 元件的製作

### 3.4.1 ITO pattern 的製作

本實驗中所使用的玻璃基板為 Merck Display Technology 公司之電阻值為 10 $\Omega$ /square 的 indium-tin oxide ( ITO ) 玻璃，使用時並切割為 60 mm  $\times$  60 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酯股份有限公司 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝 光：依照所需 pattern 在 300 ~ 400 nm 波長紫外光曝光 60 秒。
- (3) 顯 影：以 1 % ~ 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 °C 的濃鹽酸水溶液蝕刻約 60 秒。
- (5) 去光阻：以 1 % ~ 3 % 重量百分率濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

### 3.4.2 ITO 玻璃的清洗流程

**Step 1** NaOH 5 % 水溶液中震盪 30 分



清水中震盪 30 分

**Step 2** 鹼性清潔劑中震盪 30 分



清水中震盪 30 分

**Step 3** 丙酮中震盪 30 分



D.I water 中震盪

**Step 4** IPA 中震盪 30 分



**Step 5** 在 110 °C 下烘乾



### 3.4.3 元件的製備

在蝕刻好並且經過上述步驟清洗乾淨的 ITO 基板上先旋轉塗覆上一層 PEDOT 膜，第一階段轉速為 800 rpm 10 秒，第二階段轉速為 6400 rpm 30 秒，然後在 110°C 下乾燥 1 小時，接著以同樣地方法塗佈發光層，之後在真空下抽 1 小時乾燥，再以真空蒸鍍的方式覆上陰極金屬(如 Al、Ca 等)，最後以環氧樹脂及玻璃片覆於製作好之雙層元件上 (ITO / PEDOT / light emitting material / Ca / Al) 進行簡易之封裝，以利之後的元件性質量測。



## 第四章 結果與討論

### 4.1 單體 M1~M3 的結構鑑定

本實驗所合成之單體 M1~M3 步驟詳見 Scheme 1，其結構鑑定如下說明；單體 M1 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖(附圖 1-3)中，Cl-POSS 上的  $\text{CH}_2$  peak 位於 4.47 ppm，在接上 xylene 主體後(成單體 M2)，其位移至 5.14 ppm，並多出了 xylene 兩邊的  $\text{CH}_3$  peaks，證明 POSS 單體已有接上去。而 M2 再溴化過所得到的 M3，在 4-5.5 ppm 之間有一支 singlet 及一支 doublet 的 peak，比例為 1:2，分別為 xylene 主體上的  $\text{CH}_2\text{Br}$  及 POSS 側鏈的  $\text{CH}_2$  peaks，證明單體 M3 已溴化成功。三個單體之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖可參考 Fig.4-1。除了  $^1\text{H-NMR}$  光譜之外，另以快速原子撞擊法 (FAB) 的質譜圖(附圖 4)結果來再確認單體 M1~M3 之結構無誤。

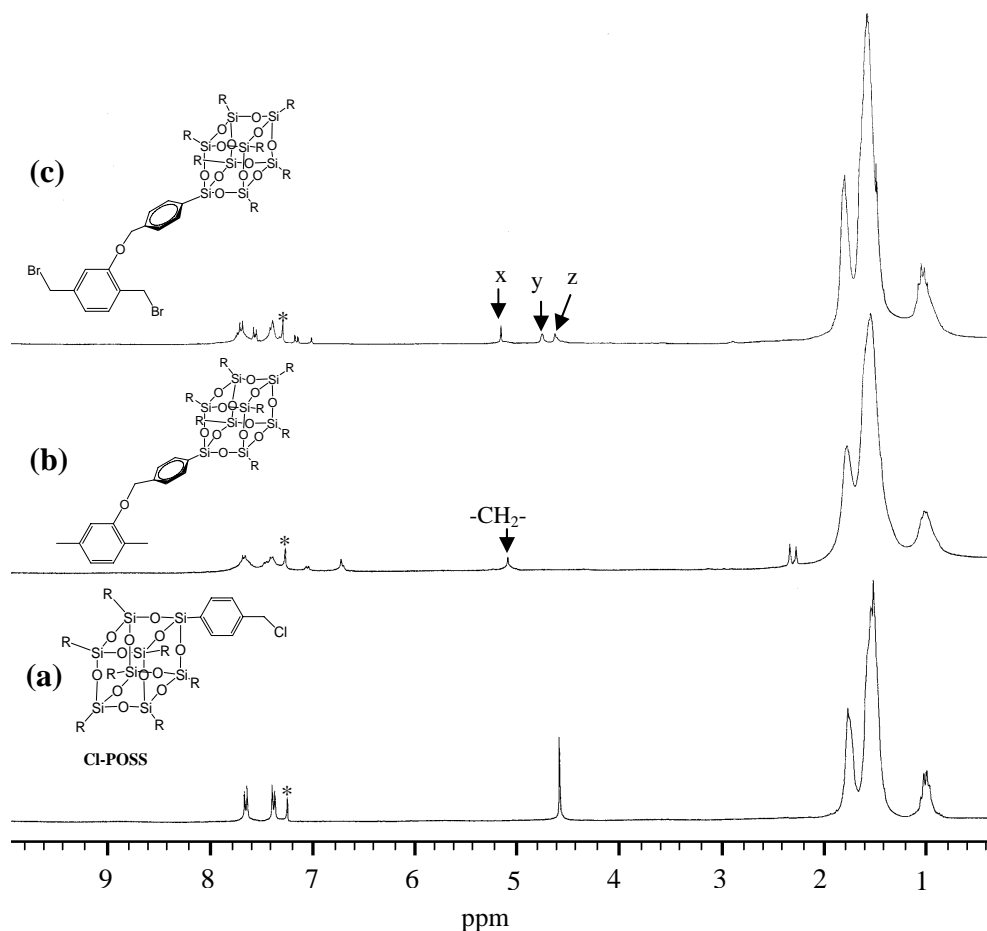
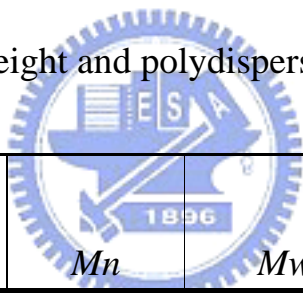


Figure 4-1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of M1~M3

## 4.2 聚合物 P1~P5 的合成與鑑定

聚合物 P1-P5 是利用 Gilch route 的聚合方式<sup>[30]</sup>，在分子 P1~P5 的鑑定上，我們主要利用 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖(附圖 5)及 IR 圖譜(附圖 6-10)來確認其結構無誤。在 Fig 4-1 分子 P1~P5 之 IR 圖譜上可以觀察到隨著 POSS 側鏈含量的增加，Si-O-Si stretching (1123 cm<sup>-1</sup>) 及 Si-C stretching (1038cm<sup>-1</sup>) 的 peaks 變得愈明顯。分子 P1~P5 分子量大小的鑑定方面以 GPC 來量測，所得結果如下表所示。

Table 4-1. Molecular weight and polydispersity of polymers P1~P5



Polymer	$M_n$	$M_w$	PDI ( $\overline{M_w} / \overline{M_n}$ )	Yield (%)
<b>MEHPPV (P1)</b>	61,000	111,000	1.82	78
<b>PPV-POSS-1% (P2)</b>	55,000	107,000	1.95	66
<b>PPV-POSS-3% (P3)</b>	52,000	98,000	1.88	64
<b>PPV-POSS-5% (P4)</b>	48,000	91,000	1.90	69
<b>PPV-POSS-10% (P5)</b>	39,000	73,000	1.87	60

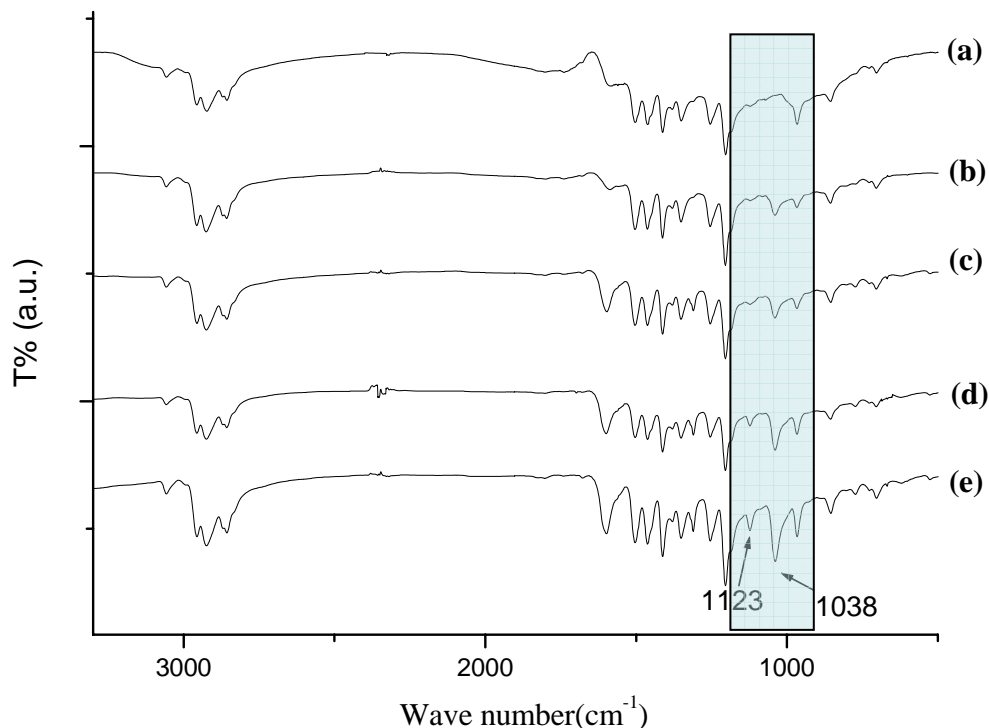


Fig. 4-2 FTIR of P1~P5



### 4.3 熱性質分析

有機發光材料除了光電性質要夠好之外，材料本身的結構穩定性也要足夠，這個穩定性可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂，通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升，若材料在低溫就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本質便發生改變進而造成元件壽命減短；而所謂物理性的穩定即材料是否易有規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則會有局部結晶現象產生造成 defect，就大部份的高分子材料而言，在常溫下都是非晶相(amorphous)的，當溫度超過玻璃轉移溫度( $T_g$ , glass transition temperature)時，其高分子鏈主鏈便開始運動，如此一來，高分子鏈便有機會做規則排列，所以為了要得到發光材料這兩個穩定性指標，我們測量 TGA 及 DSC 來獲得有關熱性質的資

訊，高分子 P1~P5 的 TGA 及 DSC 圖譜見於附圖 11-20。

而就玻璃轉移溫度而言，我們觀察到高分子 P1、P2、P3 的  $T_g$  分別為  $70^{\circ}\text{C}$ 、 $90^{\circ}\text{C}$ 、 $96^{\circ}\text{C}$ ，可以見得在導入 POSS 官能基側鏈之後能有效提高 PPV 高分子的熱穩定性。而在高分子 P4 和 P5 的 DSC 升溫曲線上並不容易觀察出其反曲  $T_g$  點的位置，原因可能是在摻入一定量的巨大 POSS 官能基，使其高分子鏈主鏈相互移動的阻力增加，因而使分子鏈移動的現象(玻璃轉移溫度)不容易被觀察到，有時高分子側鏈導入無機官能基通常會有此種現象發生。

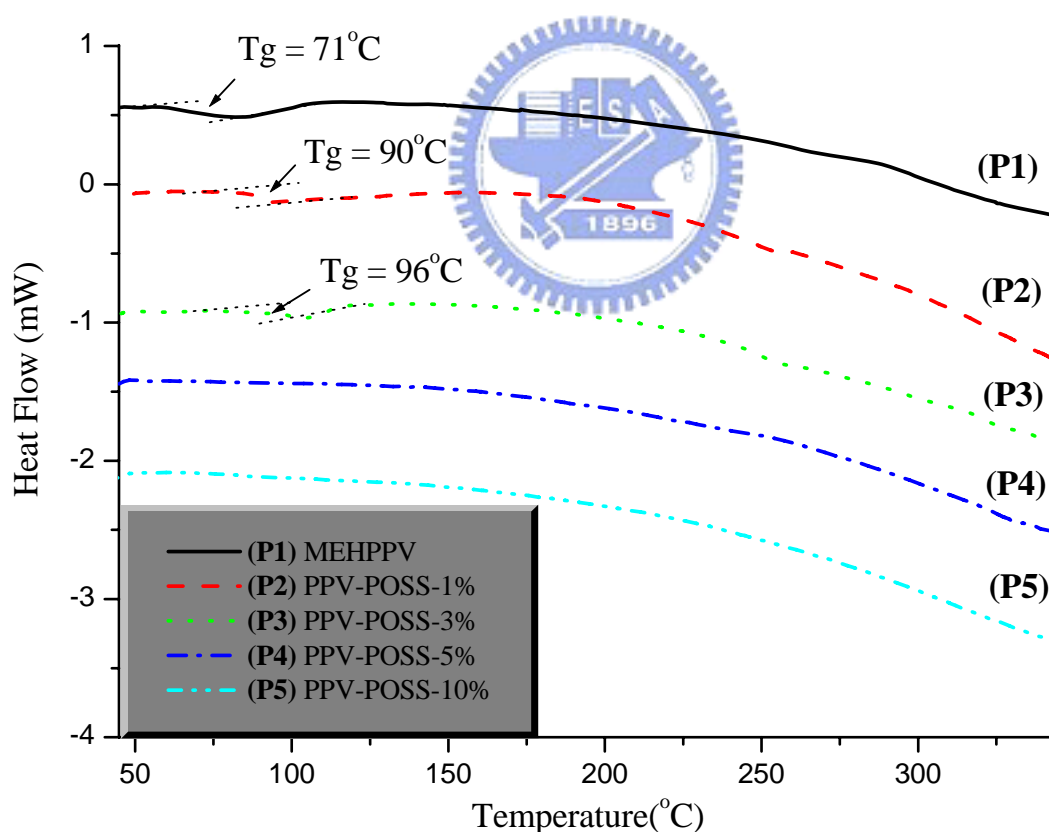


Fig. 4-3 DSC curves of P1~P5 at a heating rate of  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere.

## 4.4 聚合物 P1~P5 之光譜特性分析

材料的光電特性主要表現在 UV-visible 吸收光譜、光激發光光譜 (photoluminescence, PL) 以及電激發光 (electroluminescence, EL) 中，此外，為了要計算 HOMO-LUMO 等能帶的相互關係，我們也進行了循環電位伏安儀 (cyclic voltage) 的量測，以下各節茲將逐一分析所得數據。

### 4.4.1 UV-Visible 吸收光譜分析

首先就吸收光譜來討論，高分子 P1~P5 可分為兩種狀態來觀察，一為溶液狀態，溶於 THF 溶劑中；另一種是薄膜狀態，利用旋轉塗佈在石英玻璃上形成一層高分子薄膜。其 UV-Visible 光譜分別見於 Fig. 4-4~Fig. 4-8，由圖中可觀察到，高分子材料的吸收位置並沒有隨著 POSS 含量的增加而有明顯的改變，顯示導入 POSS 側鏈並不會改變這系列材料的吸光性質。

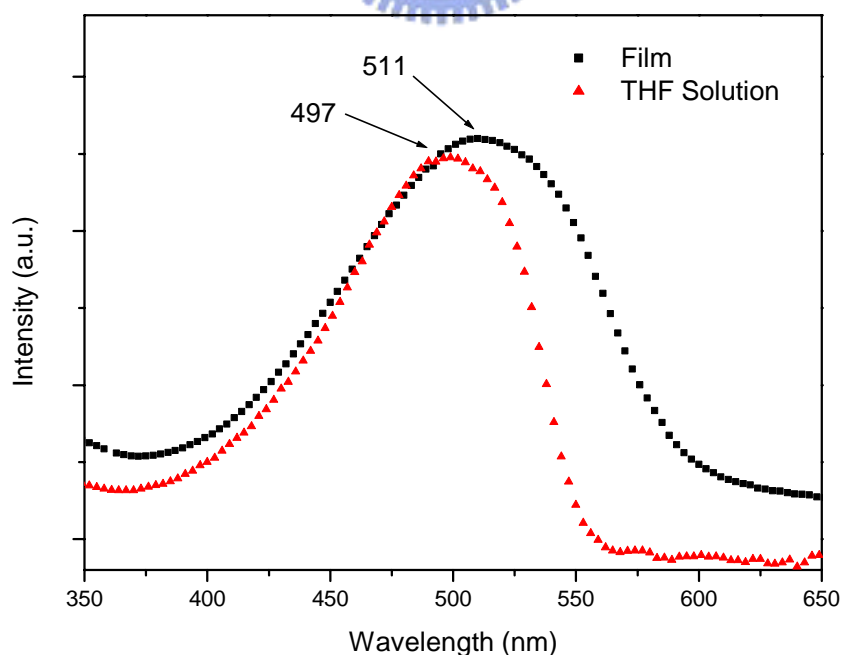


Fig. 4-4 UV-visible absorption spectrum of P1 (MEHPPV)

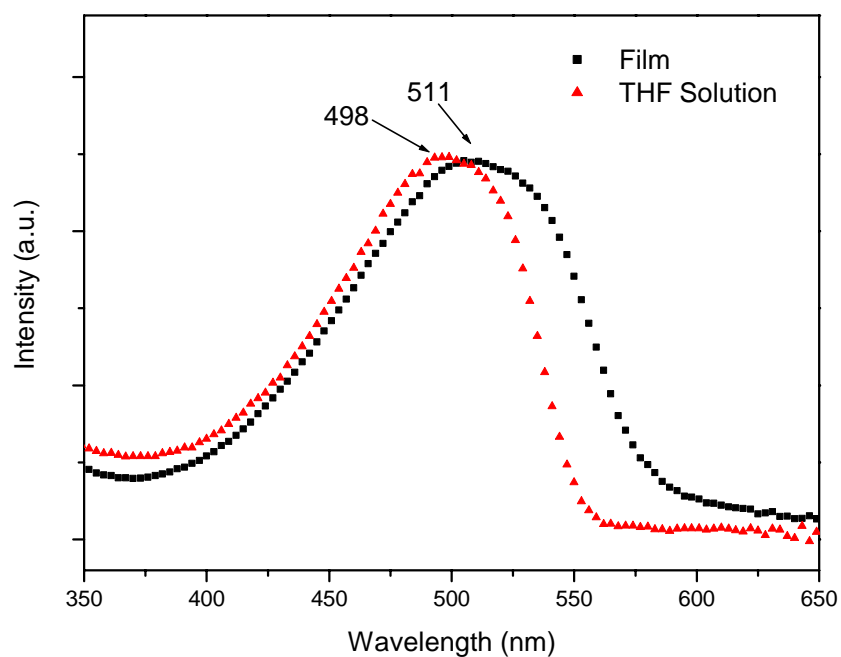


Fig. 4-5 UV-visible absorption spectrum of P2 (**PPV-POSS-1%**)

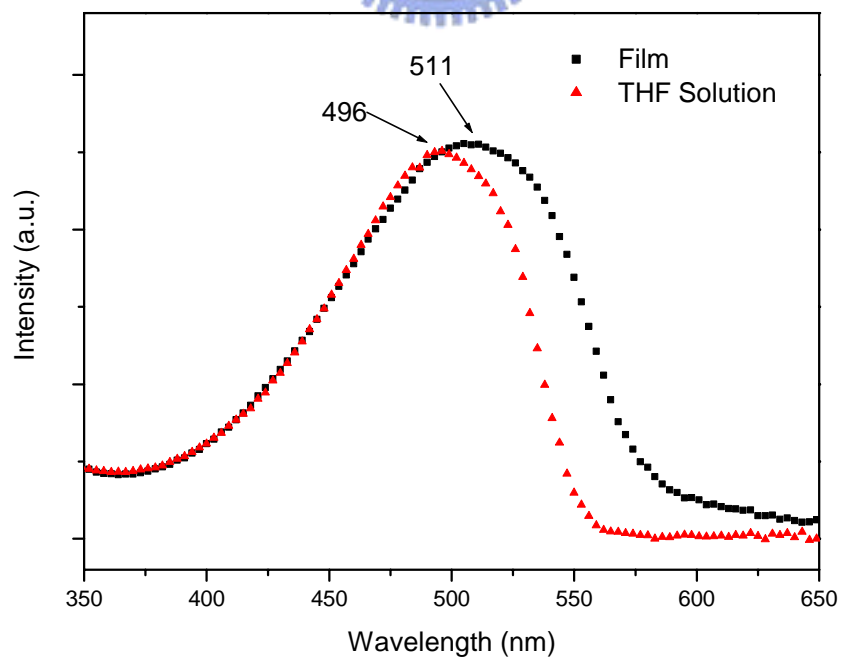


Fig. 4-6 UV-visible absorption spectrum of P3 (**PPV-POSS-3%**)



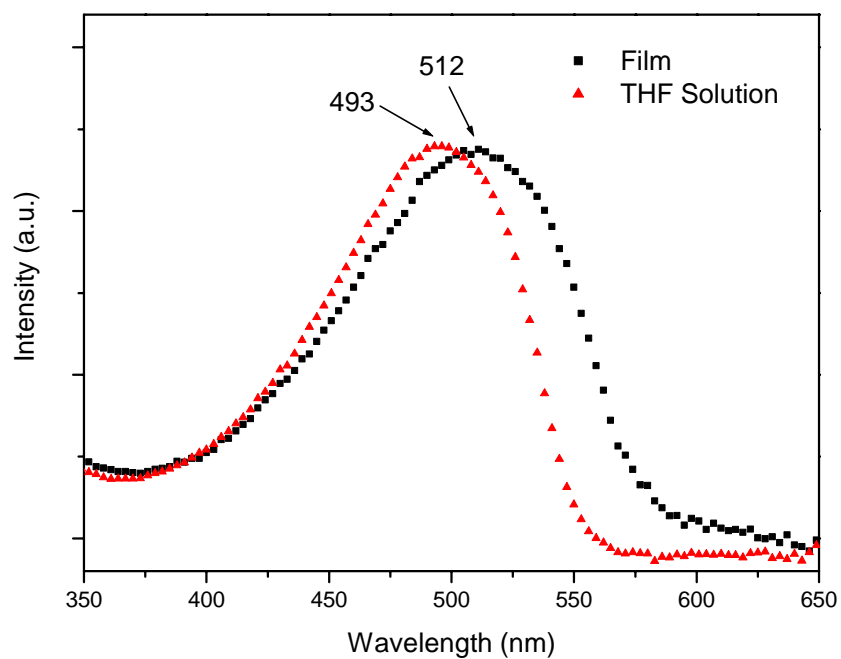


Fig. 4-7 UV-visible absorption spectrum of P4 (**PPV-POSS-5%**)

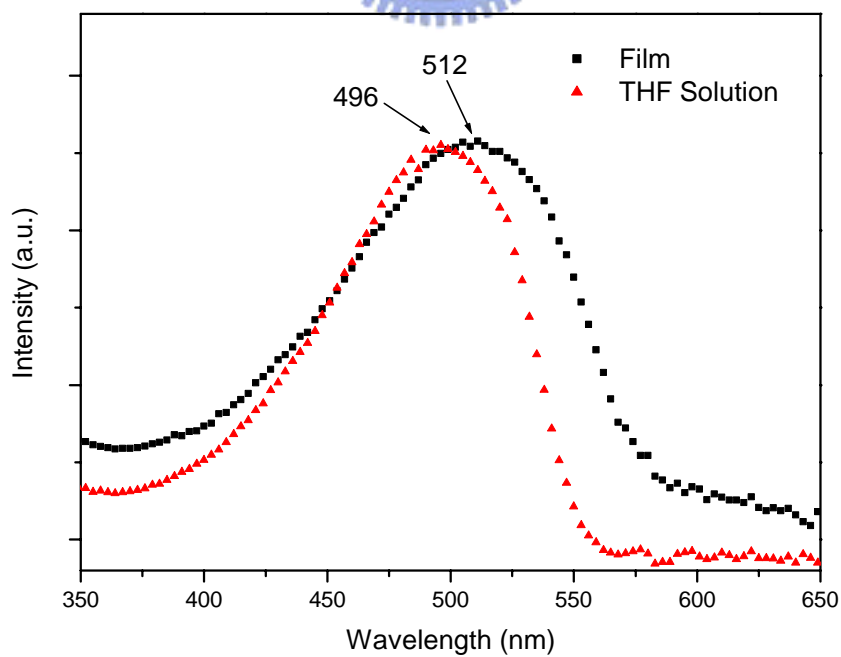


Fig. 4-8 UV-visible absorption spectrum of P5 (**PPV-POSS-10%**)

#### 4.4.2 螢光(Fluorescence)光譜分析

本研究以螢光儀來量測各材料的螢光性質，實驗時以個別材料之 UV -Visible 吸收光譜中的最長吸收波峰波長作為激發波長，來量測出各材料之薄膜及其溶於 THF 溶劑中之螢光放射光譜 ( Photoluminecence, PL )，圖譜見於 Fig. 4-9~Fig. 4-13。P1~P5 在 THF solution 當中的放射光譜波長幾乎沒有改變。而在 film 狀態下的放射光譜波長相較於 solution 中的放射波長大約位移了 35-40nm。一般來說，在薄膜狀態的 PL 皆較溶液狀態 PL 產生紅位移，這是因為一般高分子在薄膜狀態時其分子鏈堆積較緊密，這通常會造成 interchain 或 intrachain interaction 的增加故會導致有紅位移的現象產生。由高分子 P1~P5 的 film 放射光譜最大波長之變化看來，含愈多 POSS 側鏈之高分子，其最大放射波長有些許藍位移的傾向。因著導入了 bulky siloxane units 於 PPV 高分子鏈上，造成分子鏈間堆疊的情況減少，intrachain interaction 也因此有些削弱，而使得 POSS-PPVs 在最大放射波長上有些許的藍位移傾向。另外所量測材料之 quantum yield 主要是來評斷高分子薄膜的光轉換效率，以 Rhodamine 6G 作為標準品(standard)，其 quantum yield 定為 0.95，利用下列公式可求得樣品之量子效率(quantum yield, Q.Y.)。

$$\Phi_{\text{sam}} = (I_{\text{sta}}/I_{\text{sam}})(A_{\text{sam}}/A_{\text{sta}})(\eta_{\text{sam}}/\eta_{\text{sta}})^2 \Phi_{\text{sta}}$$

$\Phi_{\text{sam}}$  = quantum yield of sample

$\Phi_{\text{sta}}$  = quantum yield of standard

$I_{\text{sam}}$  = the absorbance of sample

$I_{\text{sta}}$  = the absorbance of standard

$A_{\text{sam}}$  = the PL area of sample

$A_{\text{sta}}$  = the PL area of standard

$\eta$  = the refractive index of the solvent

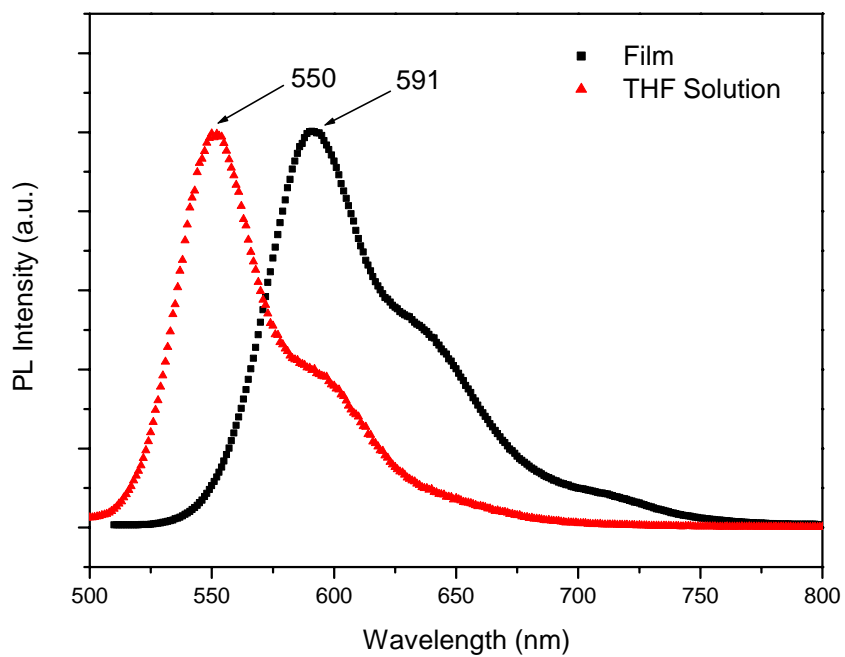


Fig. 4-9 PL spectrum of P1 (**MEHPPV**)

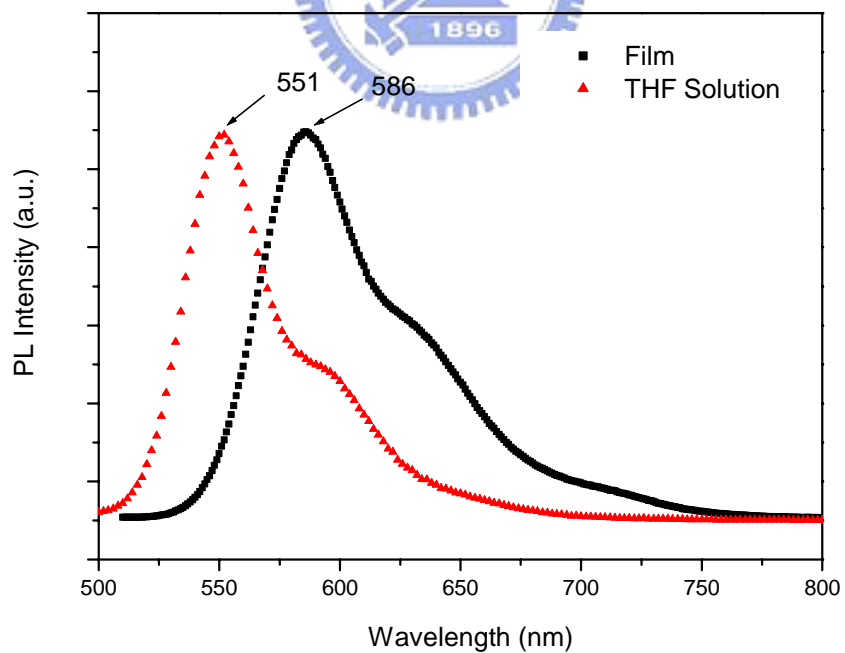


Fig. 4-10 PL spectrum of P2 (**PPV-POSS-1%**)

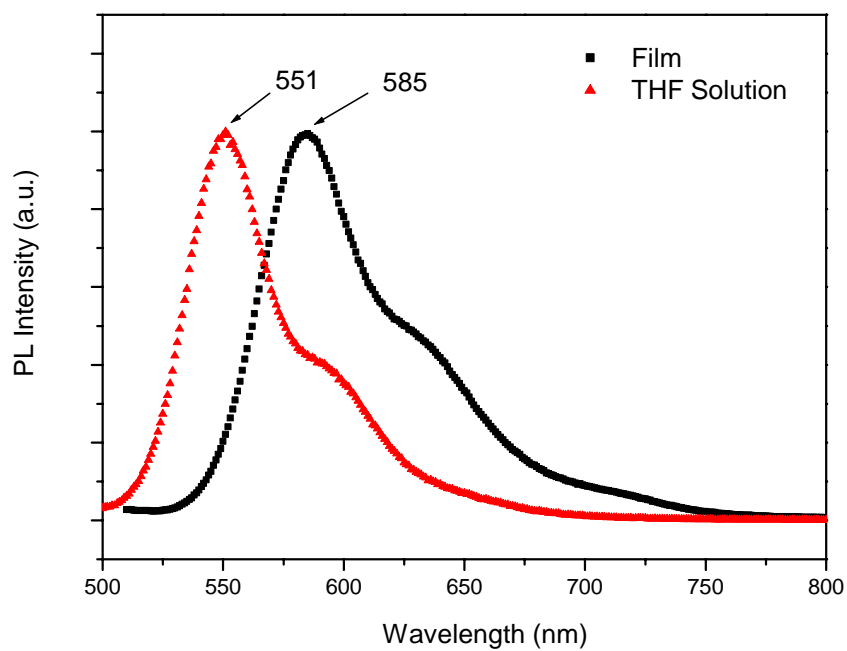


Fig. 4-11 PL spectrum of P3 (**PPV-POSS-3%**)

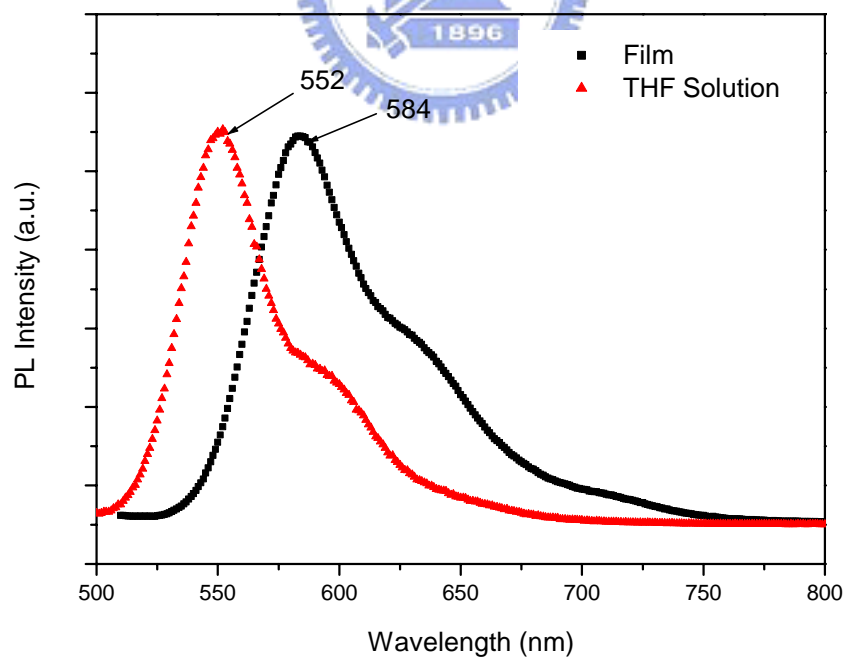


Fig. 4-12 PL spectrum of P4 (**PPV-POSS-5%**)

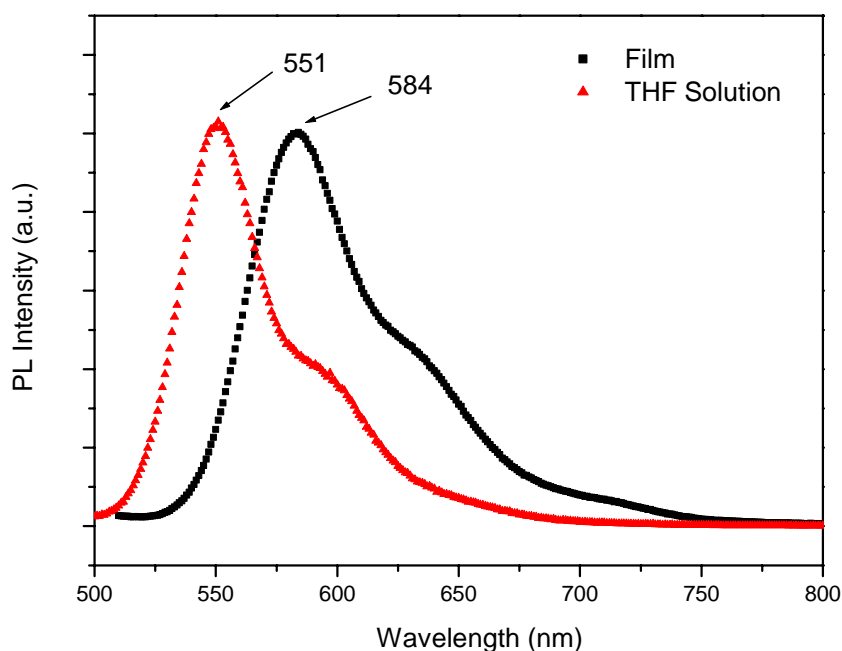


Fig. 4-13 PL spectrum of P5 (**PPV-POSS-10%**)

高分子 P1~P5 在 Film 和 THF 溶劑狀態下所得到 UV-visible 吸收光譜與光激發光光譜(photoluminescence, PL)中之最大波長數據整理如下：

Table. 4-2 UV and PL properties of polymers P1~P5

polymer	UV( $\lambda_{\max}(\text{nm})$ )		PL( $\lambda_{\max}(\text{nm})$ )		quantum yield <sup>b</sup>	
	THF	Film	THF	Film	THF	Film
P1	497	511	550 (592) <sup>a</sup>	591 (634)	0.39	0.19
P2	498	511	551 (591)	586 (633)	0.43	0.43
P3	496	511	551 (591)	585 (632)	0.52	0.62
P4	493	512	552 (591)	584 (631)	0.59	0.84
P5	496	512	551 (590)	584 (631)	0.57	0.87

<sup>a</sup> The data in parentheses are the wavelengths of shoulders and subpeaks.


<sup>b</sup> PL quantum yield estimated relative to a sample of Rhodamine 6G ( $\Phi_{\text{FL}}=0.95$ ).

### 4.4.3 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)分析

有機電激發光材料的能帶結構會直接影響到螢光光譜及元件電激發光光譜的光色，因此電激發光過程中 HOMO 及 LUMO 能帶的高低關係亦是評估發光材料的一重要項目。

若要進一步瞭解發光材料的能帶關係，可利用循環伏安計量 (Cyclic voltammetry, CV) 對高分子聚合物進行氧化及還原電位的分析。實驗時以濃度 0.1M 之 TBAHFP 的 acetonitrile 溶液為電解質，高分子聚合物塗覆在鉑電極上，量測時以 30 mV/sec 的速率掃描並記錄其氧化還原電位曲線。

我們可以利用氧化還原電位的數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算出發光材料之電子游離能 ( Ionization potential , IP ) 與電子親和力 ( Electronic affinity )。一般發光材料 IP、EA 及能隙 ( Energy gap ,  $E_g$  ) 的標準表示法如下：


$$\begin{aligned}IP &= 4.4 + E_{\text{ox,onset}} \\EA &= 4.4 + E_{\text{red,onset}} \\E_g &= IP - EA\end{aligned}$$

然而高分子材料在 CV 量測時很容易因為有水或其他物質的出現而影響到還原曲線的完整度及可信度，曲線本身會變得非常雜亂或是不明顯而難以觀察，所以時常無法直接得到 EA 值。因此對於高分子能隙的取得一般可另外藉由 UV-visible 光譜中的最長波長吸收峰的起始波長 ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) 來計算：

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

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

Table. 4-3 高分子 P1~P5 的氧化電位(  $E_{\text{ox,onset}}$  )、能階差( Energy gap ,  $E_g$  )、與 HOMO、LUMO 電位的數據

	$E_g(\text{eV})$	$E_{\text{ox,onset}}(\text{eV})$	HOMO(eV)	LUMO(eV)
P1	2.17	0.72	5.12	2.95
P2	2.17	0.71	5.11	2.94
P3	2.18	0.76	5.16	2.98
P4	2.18	0.73	5.13	2.95
P5	2.18	0.76	5.16	2.98

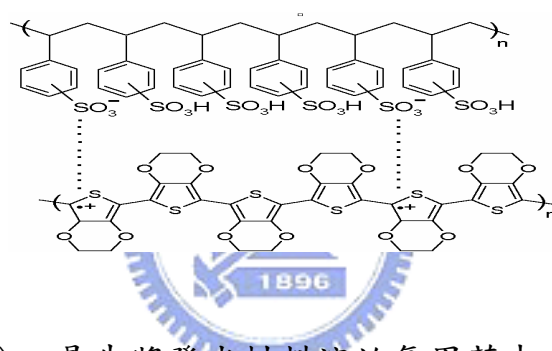
由上表格中的數據可以得知，高分子 P1~P5 的 HOMO、LUMO 電位相差很小，約在  $\pm 0.05\text{eV}$  內，顯示出在導入少量 POSS 側鏈後並不會明顯改變此系列材料的能帶結構，這也能夠與 PL 光譜中最大波長無顯著變化之結果相互驗證。



## 4.5 元件性質研究

### 4.5.1 元件架構介紹

本實驗中之 LED 元件製作是使用 Merk Display Tecnology 公司之阻值為  $20\Omega/\text{square}$  的 indium-tin oxide (ITO) 玻璃基材，經由本篇章節 3.4 中所描述的處理步驟處理後直接使用。本實驗在覆上發光層薄膜前先在 ITO 上以 poly(3,4-diethylenedioxythiophene) (PEDOT) 旋轉塗覆於其上，而旋轉條件為 6500 rpm 轉速下旋轉 40 秒。PEDOT 在此是作為電洞傳輸層，因為其具有高導電度及很好的熱穩定性，且為一水溶性高分子材料，能避免與發光層互溶的問題。藉由此層的加入，能增加 LED 元件的發光效率。PEDOT 的化學結構如下所示：



而發光層部分，是先將發光材料溶於氯甲苯中，濃度約為 10 mg 於每毫升氯甲苯，同樣地利用旋轉塗覆方式成膜，轉速為 1200 rpm 下旋轉 30 秒。接著在聚合物膜上蒸鍍金屬鈣作電極；於真空度  $1 \times 10^{-6}$  將鈣蒸鍍在發光層薄膜上。所得元件結構為 ITO / PEDOT / light emitting material / Ca / Al 的形式，為一雙層元件。

至於陰極材料方面選用功函數較低的鈣金屬，是為了使電子更容易地注入發光材料的 LUMO 軌域，期望能得到較低的驅動電壓。但鈣電極暴露於大氣下時極易被氧化，而其氧化的程度將會嚴重影響元件的發光效率，為了避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，於是另外再於其上蒸鍍一層鋁金屬作為鈣陰極的保護層。

### 4.5.2 二極體元件 EL 性質的量測

有機發光二極體元件製作完成之後，將其接於電源供應器上，量測其電激發光光譜( EL )、電流密度對電壓關係圖( J-V curve )及亮度對電壓關係圖( L-V curve )的量測。測量結果如 Fig. 4-14~Fig. 4-26 所示。Table. 4-3 則是這五個材料製作出之元件的光電性質表現。

Table. 4-3 Device properties of polymers P1~P5

	EL( $\lambda_{\max}$ (nm)) at $V_{\text{turn on}}$	$V_{\text{turn on}}$ (V)	Luminance(Max)(cd/m <sup>2</sup> )
P1	592	4.7	409
P2	600	5.8	943
P3	596	5.0	1364
P4	588	3.8	1399
P5	592	3.9	1754

觀察 Fig. 4-14~Fig. 4-18 我們可以發現 P1~P5 這五個材料其 EL 與 PL 的最大放射波長並沒有太大的差別，最大的差異便是在 530nm 左右的肩帶(shoulder peak)上；這是因為在量測 EL 時，必須加電壓，此電壓的供給會使得元件的溫度上升，而我們的高分子材料在加熱的情況下，堆疊( aggregation )的情況就更容易發生，進而產生 Excimer，所以 EL 光譜的波峰通常都較 PL 光譜的波峰紅位移或是有可能在較大波長的區域有肩帶( shoulder )出現。同時，由 Fig. 4-19 可以觀察出，當側鏈 POSS 的含量增加時，相對地此 shoulder peak 會漸漸減小，推測有兩點，一點是 bulky 的 POSS 官能基的確在分子間存在著立體阻礙，因而減少高分子材料堆疊的情況。另一點亦可能是在

共軛的 PPV 主鏈旁導入龐大的 POSS 結構，使得共軛的扭轉角度 (torsion angle) 增加，降低了高分子的共軛長度，減小 shoulder peak 同時也小幅地改變 polymer 的 band gap 而造成藍位移。

再來觀察 Fig. 4-20~Fig. 4-26，POSS-PPV 10% (P5) 在 8.5V 、 $1013 \text{ mA/cm}^2$  下得到一最大亮度  $1754 \text{ cd/m}^2$ ，比起相同厚度的 MEHPPV (P1) 之最大亮度  $409 \text{ cd/m}^2$ ，大約高出了四倍多，因此導入 Silsesquioxane unit 的確能有效提升元件之亮度，惟在溶解度方面若能提升則可以塗佈出品質更好的高分子薄膜提供研究。

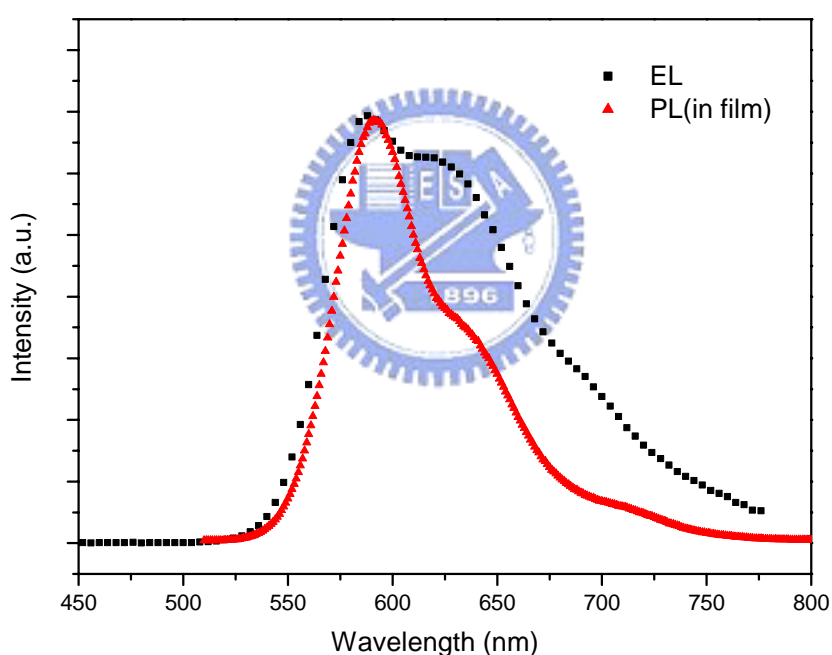


Fig. 4-14 EL and PL spectra of P1

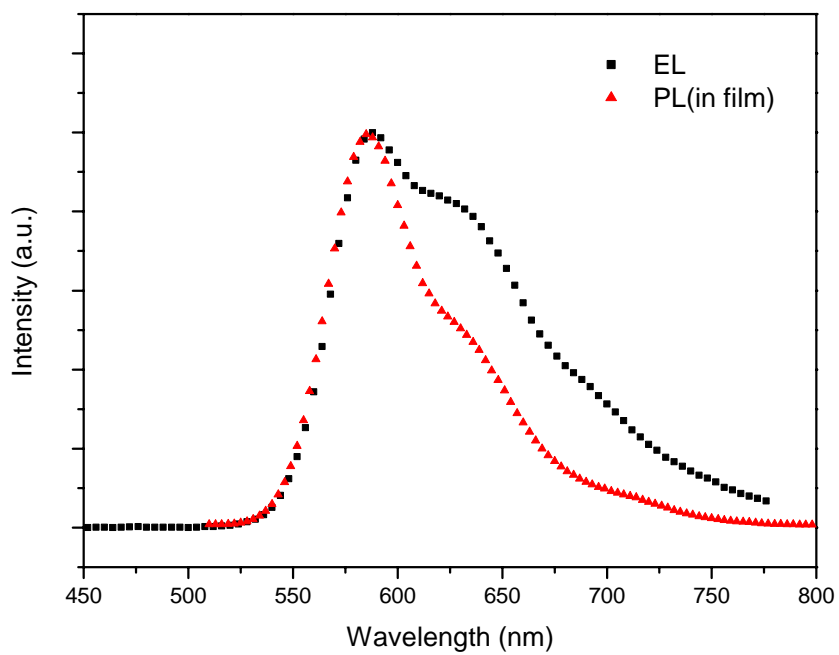


Fig. 4-15 EL and PL spectra of P2

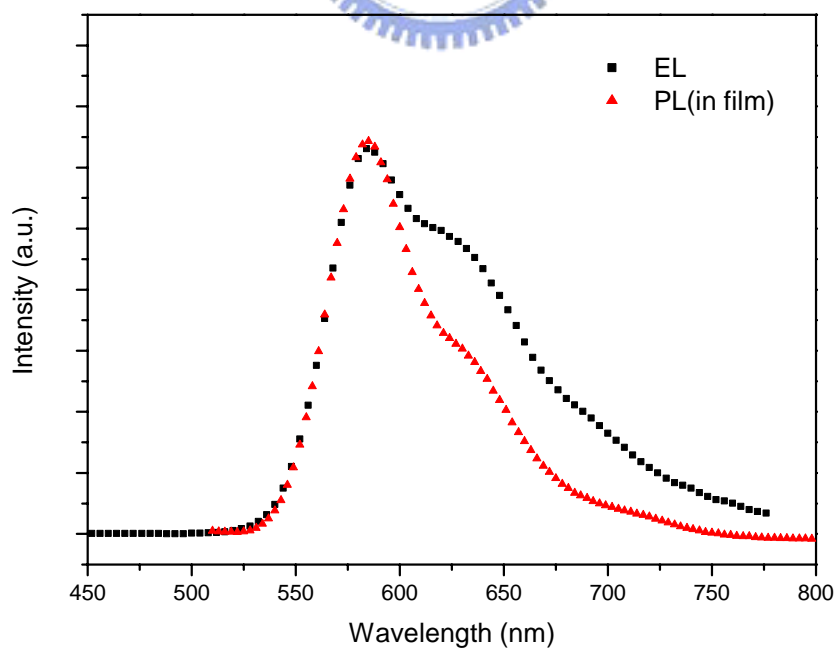


Fig. 4-16 EL and PL spectra of P3

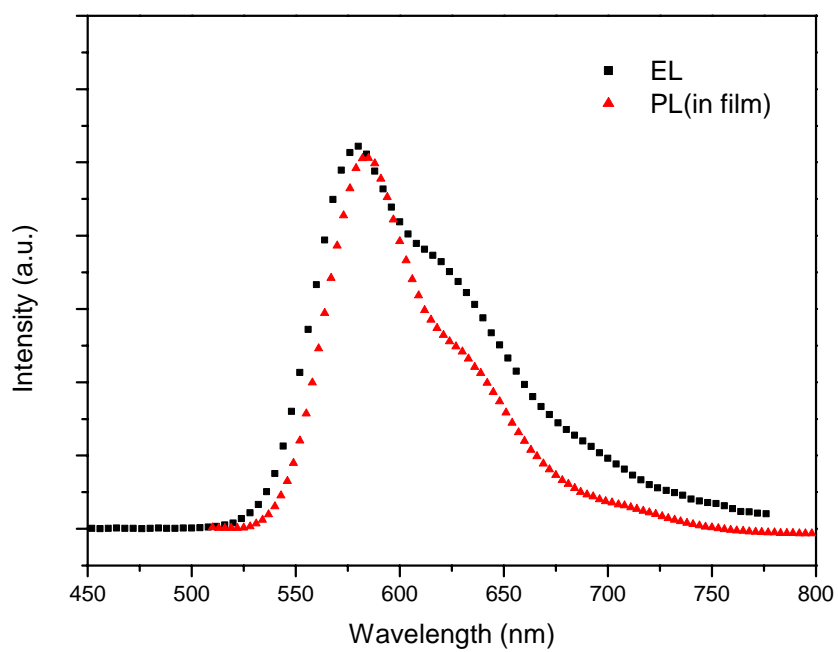


Fig. 4-17 EL and PL spectra of P4

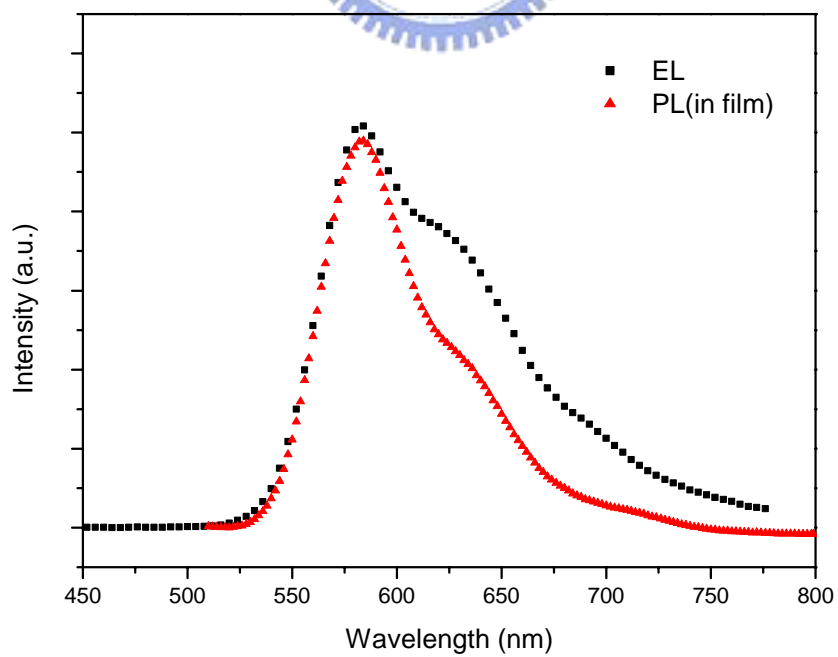


Fig. 4-18 EL and PL spectra of P5

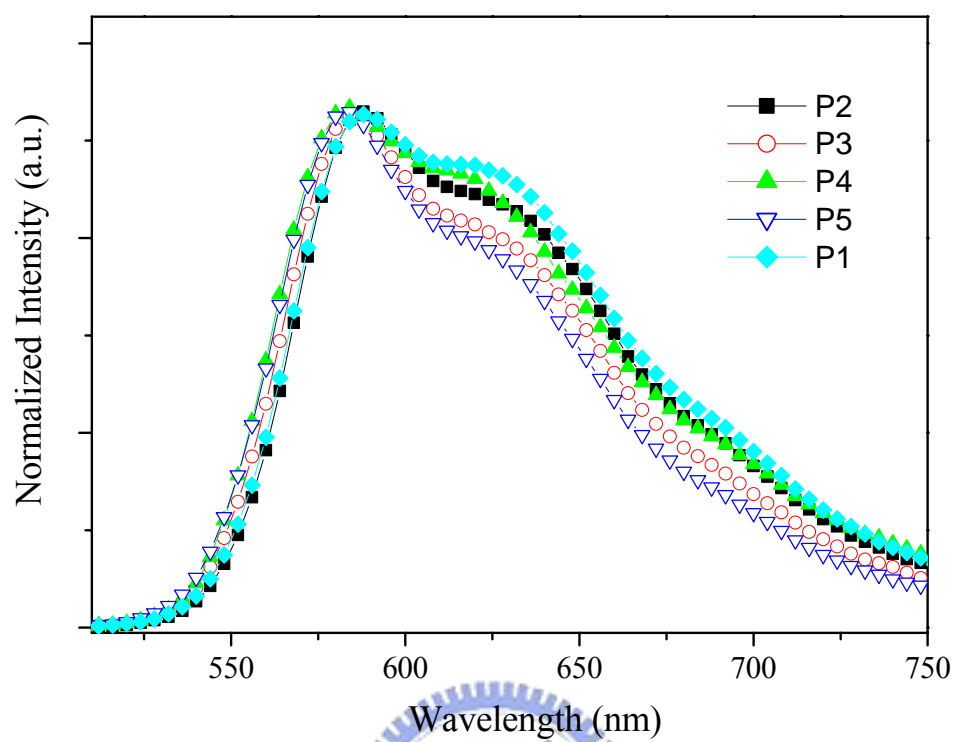


Fig. 4-19 EL spectra of P1~P5

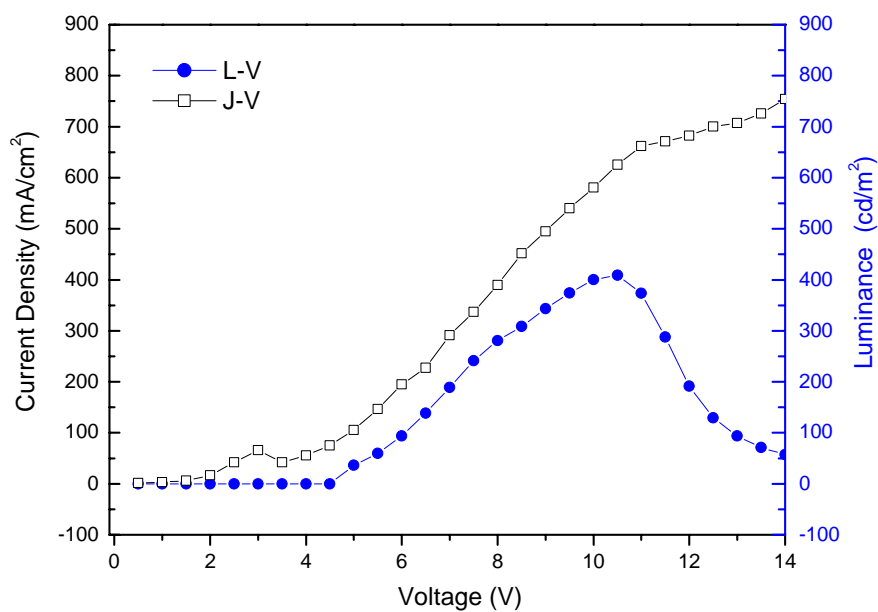


Fig. 4-20 J-V and L-V curve for device with the configuration  
ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1

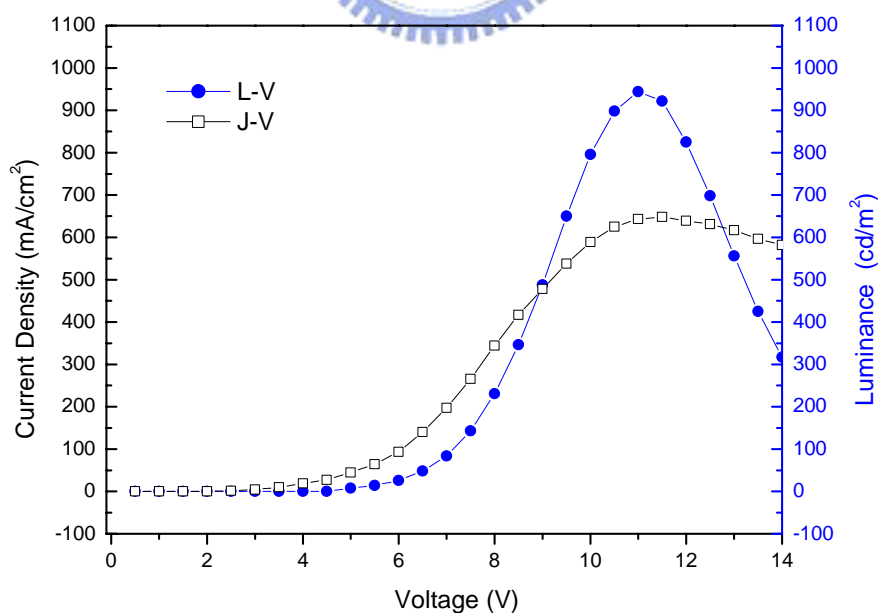


Fig. 4-21 J-V and L-V curve for device with the configuration  
ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P2



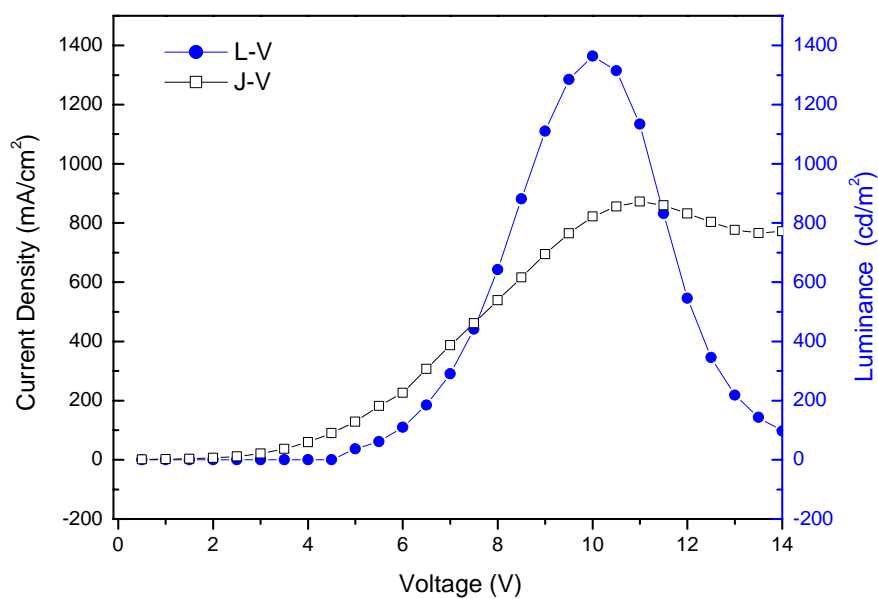


Fig. 4-22 J-V and L-V curve for device with the configuration  
ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P3

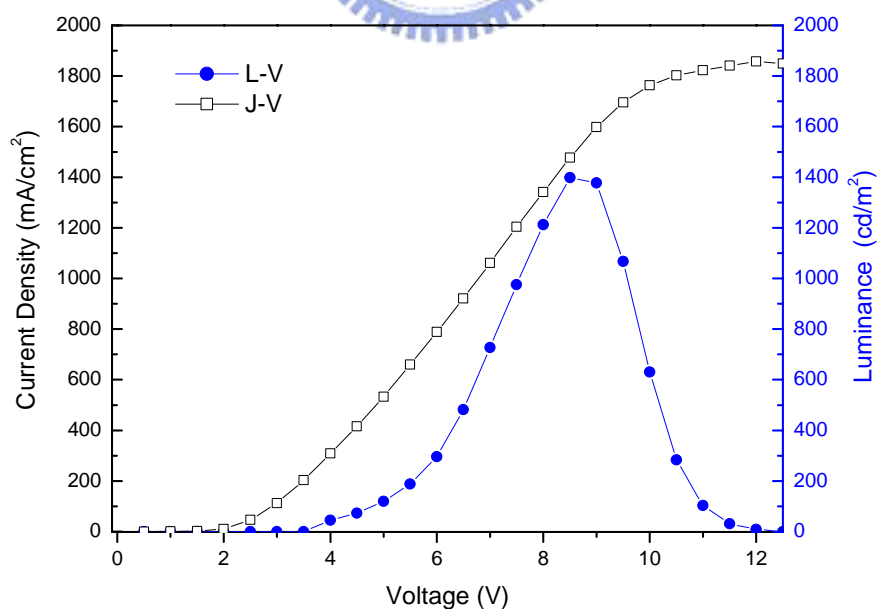


Fig. 4-23 J-V and L-V curve for device with the configuration  
ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P4

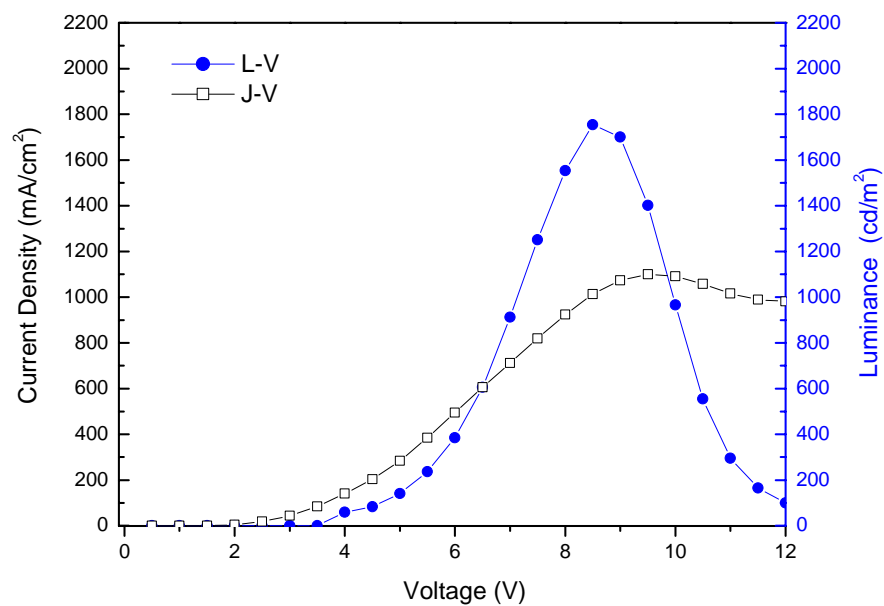


Fig. 4-24 J-V and L-V curve for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P5

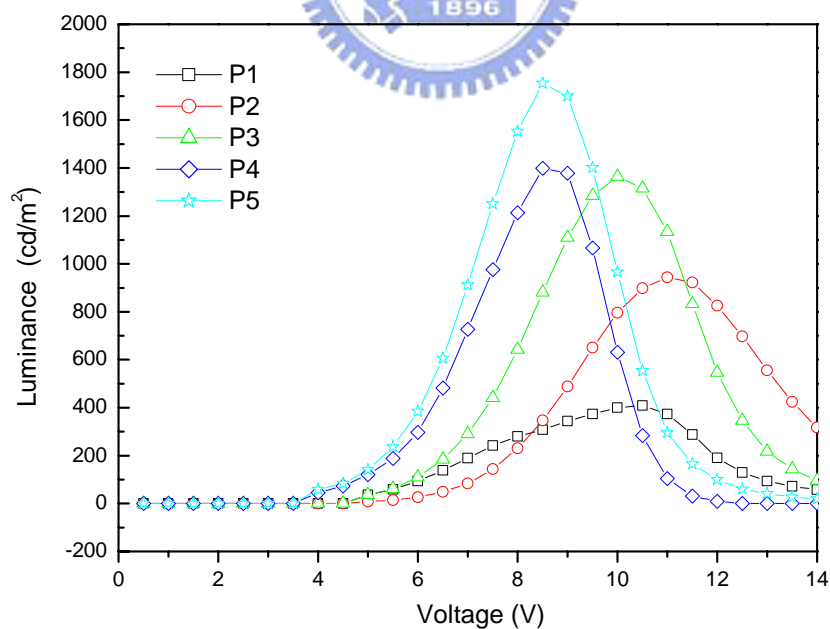


Fig. 4-25 L-V curves for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1 ~ P5

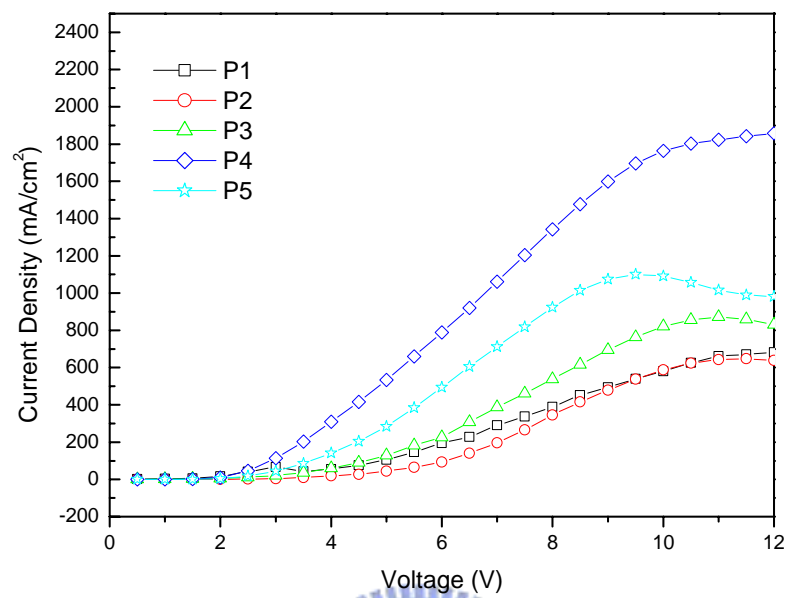


Fig. 4-26 J-V curves for device with the configuration ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al of P1 ~ P5

## 4.6 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscope , TEM)

穿透式電子顯微鏡是觀察粒子大小、形狀、及其在材料中分佈的一種直接方法。 Fig. 4-27 為聚合物 P4 與 P5 的 TEM 圖，由圖中可看出 POSS 為奈米級的粒子，且在 polymer 中有均一性地分佈。Fig. 4-28 是聚合物 P5 的能量分散光譜圖(energy-dispersive spectroscopy , EDS)，利用量測電子束打至試片所得之特性 X 光來做試片的元素分析。由圖譜中可得知，除了 PPV 高分子中的 C、O 訊號外，另外還有 Si 的訊號，證明 POSS units 的確被包含於高分子中。而 Cu 的訊號是由承載試片的銅網所造成。

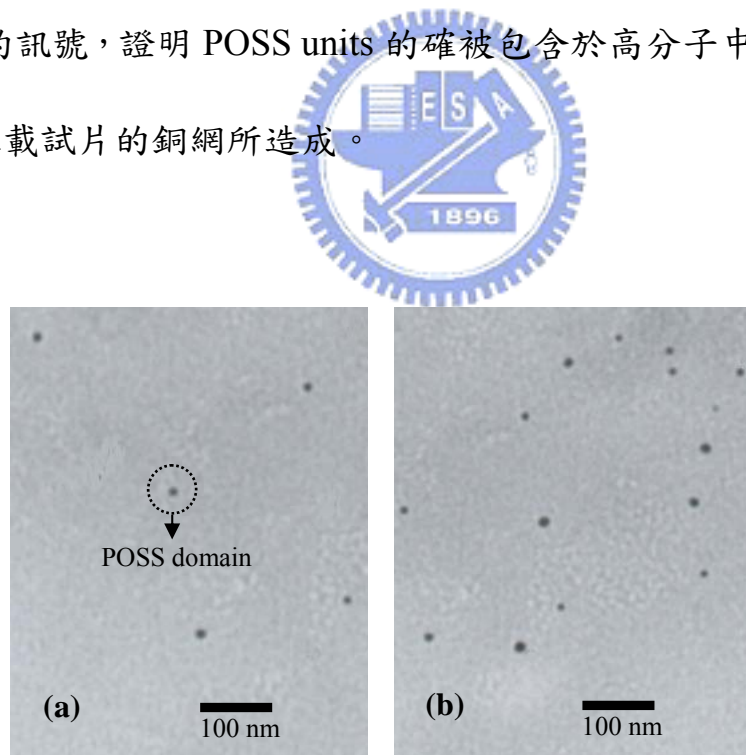


Fig. 4-27 Transmission electron micrographs of (a) **PPV-POSS 5%** and (b) **PPV-POSS 10%**

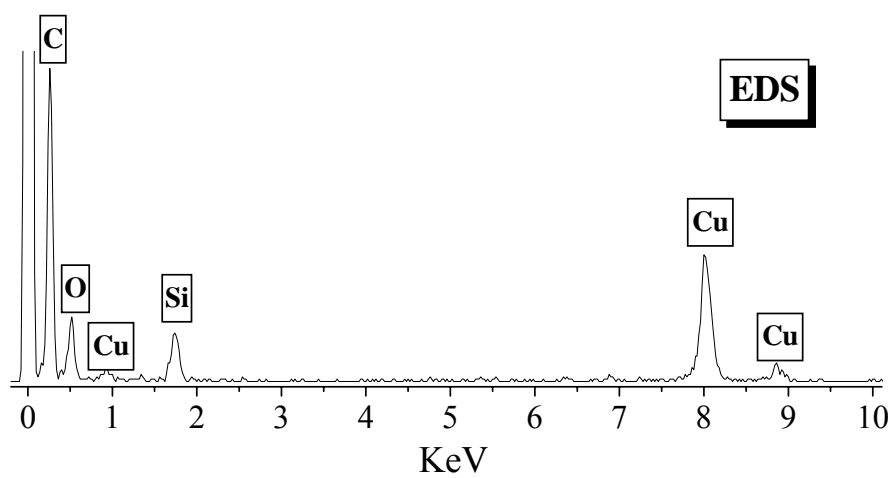


Fig. 4-28 EDS\_of POSS-PPV10-co-MEHPPV



## 第五章 結論

本實驗合成出 P1~P5 以多面體矽氧烷寡聚物(POSS)為側鏈之 PPV 單體與 MEHPPV 單體聚合成之 POSS-PPV-co-MEHPPV 高分子共聚合物，其為一高熱穩定性、高發光強度之有機電激發光材料。此系列之高分子發光波長與 MEHPPV 相若，為 590-600nm 之紅光放射材料。本實驗利用 Gilch route 來合成出 PPV 高分子聚合物；但做法上是先配好單體溶液(monomers solution)，再將之緩緩注射入過量的鹼溶液(potassium *tert*-butoxide in THF)中，反應完全後所得到的高分子聚合物其分子量約在十萬左右，PDI 值皆在 2 以下。而對於整個實驗過程中觀察到的現象及各種量測分析結果整理如下：

1. 從 TGA 的量測發現，導入 POSS 側鏈之 P2~P5 的熱裂解溫度( $T_d$ )都在 380 °C 以上，可見其熱穩定性都很高；另外，從 DSC 的量測發現，高分子 P1、P2、P3 之  $T_g$  順勢增加，可以見得在導入 POSS 官能基側鏈之後的確能有效提高 PPV 高分子的熱穩定性。但 P4、P5 之  $T_g$  不易判斷，可能是在摻入一定量之無機材後，分子鏈間的移動現象減小而造成。
2. 根據 P1~P5 在溶液及薄膜的吸收光譜圖，高分子材料的吸收位置並沒有隨著 POSS 含量的增加而有明顯的改變，顯示導入一定量內 POSS 側鏈並不會改變這系列材料的吸光性質。
3. 由高分子 P1~P5 的 film 放射光譜最大波長之變化看來，含愈多 POSS 側鏈之高分子，其最大放射波長會有些許藍位移的傾向。有可能是導入了 bulky siloxane units 於 PPV 高分子鏈上，造成分子鏈間堆疊的情況減少，interchain interaction 減小所致。

4. 以 Rhodamine 6G 作為標準品(Q.Y.=0.95) ，利用公式可求出 P1～P5 之 quantum yield，P1 之 Q.Y.=0.19；P5 之 Q.Y.=0.87。在加入了 10%之 POSS 後，其量子效率較 MEHPPV 高出約四倍。
5. 由二極體元件 EL 性質的量測發現，P1～P5 這五個材料其 EL 的最大放射波長並沒有太大的差別，最大的差異是在 630nm 左右的肩帶(shoulder peak)上，可能因素有二：POSS 官能基的立體效應，減少了高分子的堆疊 (aggregation)現象；另一可能為共軛的扭轉角度(torsion angle ) 因著龐大的 POSS 基團導入而增加，降低了高分子的共軛長度，減小 shoulder peak 同時也小幅地改變 polymer 的 band gap 而造成藍位移。
6. POSS-PPV 10% (P5) 在 9.5V 、1240 mA/cm<sup>2</sup> 下得到一最大亮度 1998 cd/m<sup>2</sup> ， 比起相同厚度的 MEHPPV (P1) 之最大亮度 395 cd/m<sup>2</sup> ，大約高出了近四倍，因此導入 Silsesquioxane unit 的確能有效提升元件之亮度。

## 第六章 參考文獻

1. Bernanose, E.; Comte, M.; Vouaux, P. *J. Chim. Phys.* **1953**, 50, 64.
2. Bernanose, E.; Vouaux, P. *J. Chim. Phys.* **1953**, 50, 261.
3. Bernanose, E. *J. Chim. Phys.* **1955**, 52, 396.
4. Bernanose, E.; Vouaux, P.; *J. Chim. Phys.* **1955**, 52, 509.
5. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
6. Gurnee, E.; Fernandez, R. *US Patent* 3 172 862, **1965**.
7. Helfrich, W.; Schneider, W. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 2902.
8. Roberts, G. G.; McGinnity, M. M.; Barlow, W. A.; Vincett, P. S. *Solid State Commun.* **1979**, 32, 683.
9. Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Films* **1982**, 94, 171.
10. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
11. Patridge, R. H. *Polymer* **1983**, 24, 733.
12. Burrouhted, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Mackay, R. N.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Homes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
13. Braun, D.; Heeger, A. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982.
14. Chen, C. H.; Shi, J.; Tang, C. W. *Macromol. Symp.* **1997**, 125, 1.
15. Dresner, J. *RCA Rev.* **1969**, 30, 332.
16. Brutting, W.; Buchwald, E.; Rgerer, G.; Meier, M.; Zuleeg, K.; Schwoerer, M. *Synth. Met.* **1997**, 84, 677.



17. Choong, V. E.; Hsieh, B. R.; Tang, C. W.; Park, Y.; Gao, Y. *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 83.
18. Hung, L. S. et al. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 152.
19. Jabbour, G. E. et al. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1762.
20. Jabbour, G. E. et al. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185.
21. Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *55*, 1489.
22. Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L269.
23. Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L713.
24. Kido, J. *Bull. Electrochem.* **1994**, *10*, 1.
25. Kido, J.; Kimura, M.; Nagi, K. *Science* **1995**, *267*, 1332.
26. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
27. McDonald, R. N.; Campbell, T. W. *J. Org. Chem.* **1960**, *82*, 4669.
28. Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. (Dow Chemical), US-B 3401 152, **1968**.
29. Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. *J. Polym. Sci.* **1966**, *A-1*, *4*, 1337.
30. (a) Wudl, F.; Hoyer, S.; Zhang, C.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. *Polym. Prepr.* **1993**, *34*, 197. (b) Neef, C. J.; Ferraris, J. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2311.
31. Swatos, W. J.; Gordon, B. III, *Polym. Preprints* **1990**, *31*(1), 505.

32. Hsieh, B. R.; Feld, W. A. *Polym. Preprints* **1993**, 34(2), 410.
33. Hilberer, A.; Brouwer, H. J.; van der Scheer, B. J.; Wildeman, J.; Hadziioannou, G. *Macromolecules* **1995**, 28, 4525.
34. Lenz, R. W.; Handlovitis, C. E. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 813.
35. Miao, Y. J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9379.
36. Iwatsuki, S.; Kubo, M.; Kumeuchi, T. *Chem. Lett.* **1991**, 1971–1974
37. Staring, E. G. J.; Braun, D.; Rikken, G. L. J. A.; Demandt, R. J. C. E.; Kessener, Y. A. R. R.; Bauwmans, M.; Broer, D. *Synth. Metals* **1994**, 67, 71.
38. Vaeth, K. M.; Jenson, K. F. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2091.
39. Herron, J. A.; Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1915**, 107, 459.
40. Brown, J. F.; Vogt, L. H. *J. Am. Chem. Phys.* **1965**, 87, 4313.
41. Brown, J. F. *ibid.* **1965**, 87, 4317.
42. Baney, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1409.
43. Zhang, C.; Babonneau, F.; Bonhomme, C.; Laine, R. M.; Soles, C. L.; Hristov, H. A.; Yee, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8380.
44. Zheng, L.; Waddon, A. J.; Farris, R. J.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2002**, 35, 2375.
45. Leu, C. M.; Mahesh, R. G.; Wei, K. H.; Shu, C. F. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2261.
46. Leu, C. M.; Chang, Y. T.; Wei, K. H. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3721.
47. Leu, C. M.; Chang, Y. T.; Wei, K. H. *Macromolecules* **2003**, 36, 9122.
48. Xiao, S.; Nguyen, M.; Gong, X.; Cao, Y.; Wu, H.; Moses, D.; Heeger, A. J.

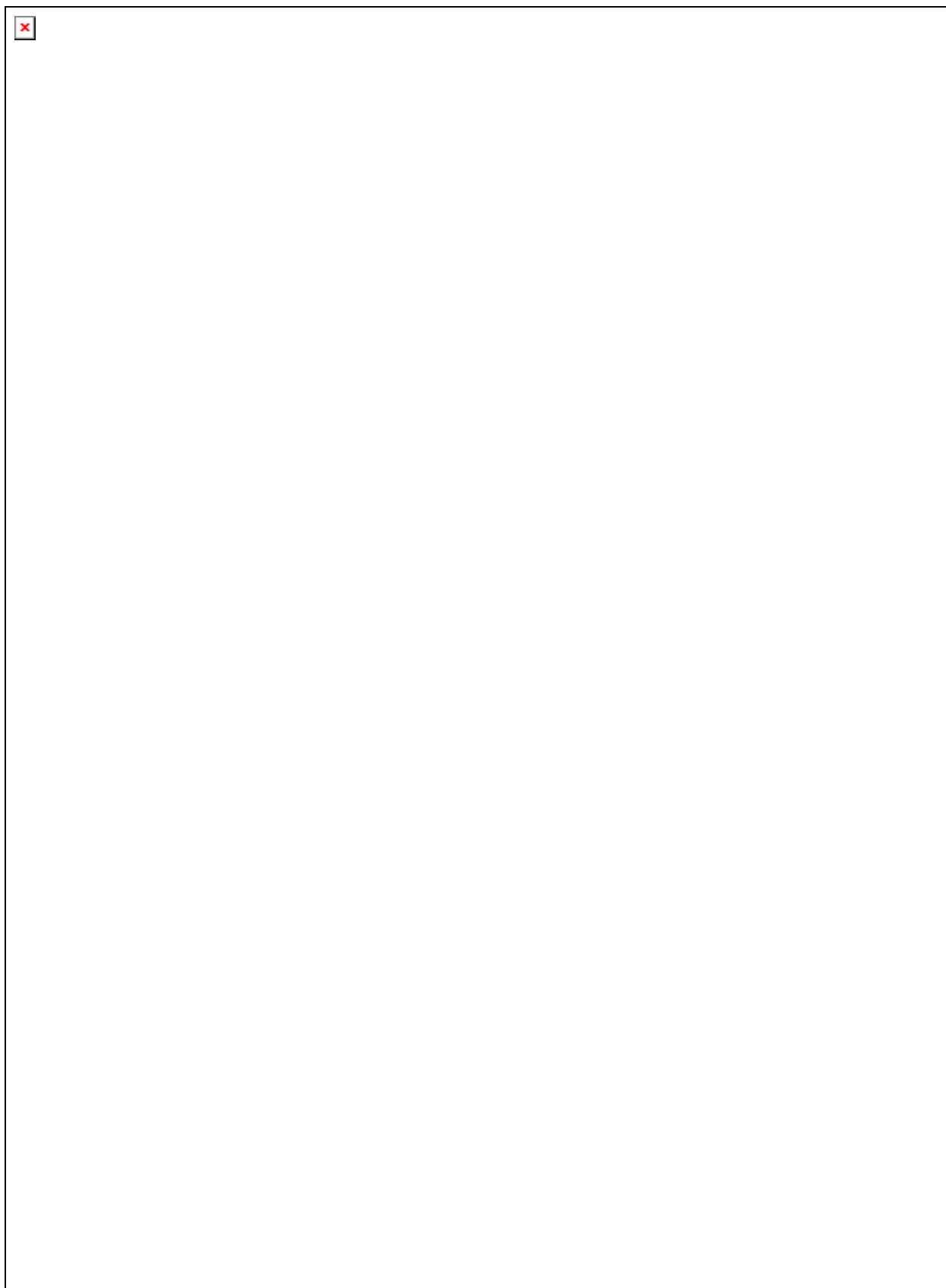
*Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 25.

49. Lin, W. J.; Chen, W. C.; Wu, W. C.; Niu, Y. H.; Jen, A. K. Y.  
*Macromolecules* **2004**, *37*, 2335.

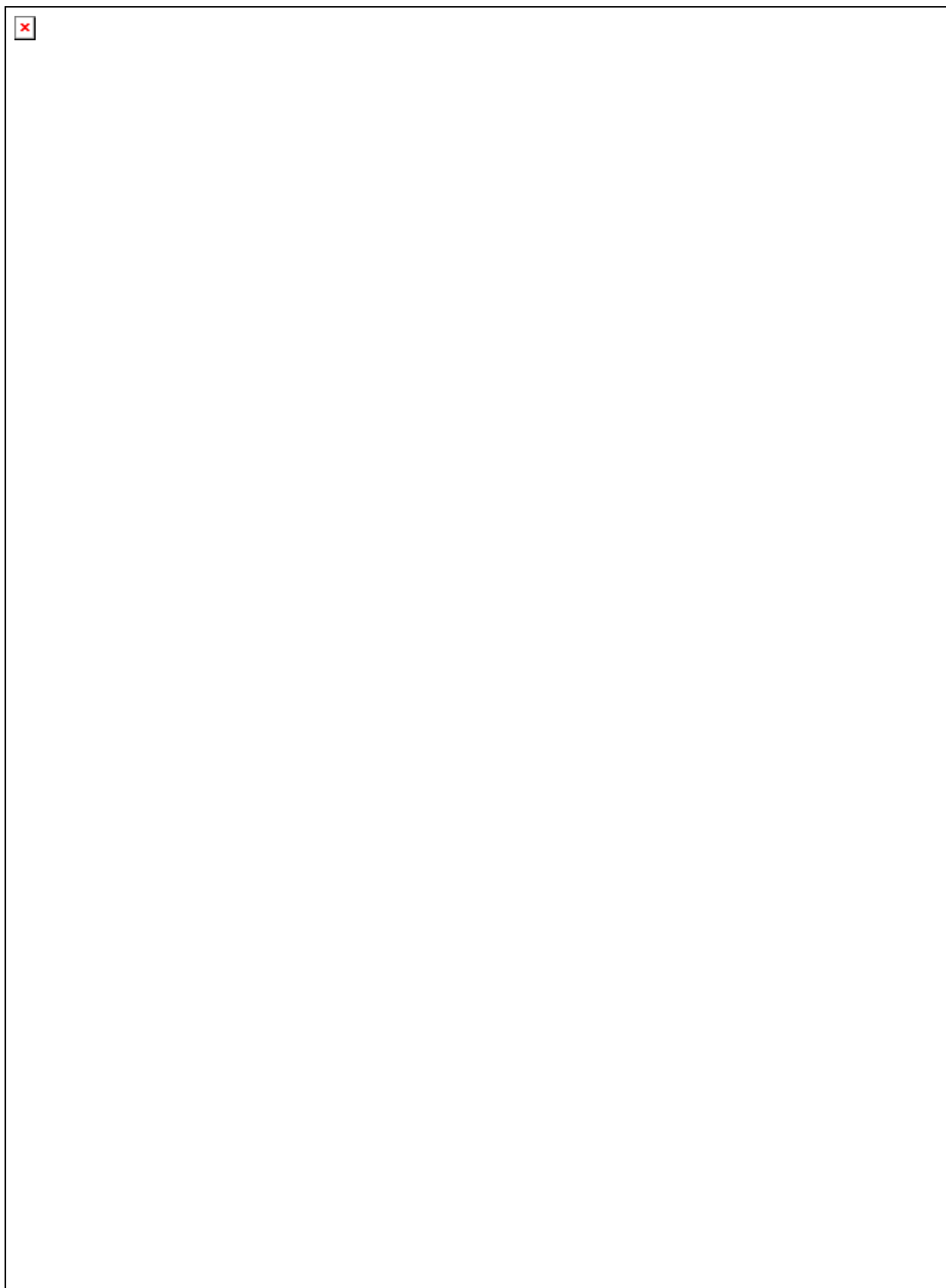
50. Lee, J.; Cho, H. J.; Jung, B. J.; Cho, N. S.; Shim, H. K. *Macromolecules*  
**2004**, *37*, 8523.

51. Chou, C. H.; Hsu, S. L.; Dinakaran, K.; Chiu, M. Y.; Wei, K. H.  
*Macromolecules* **2005**, *38*, 745.

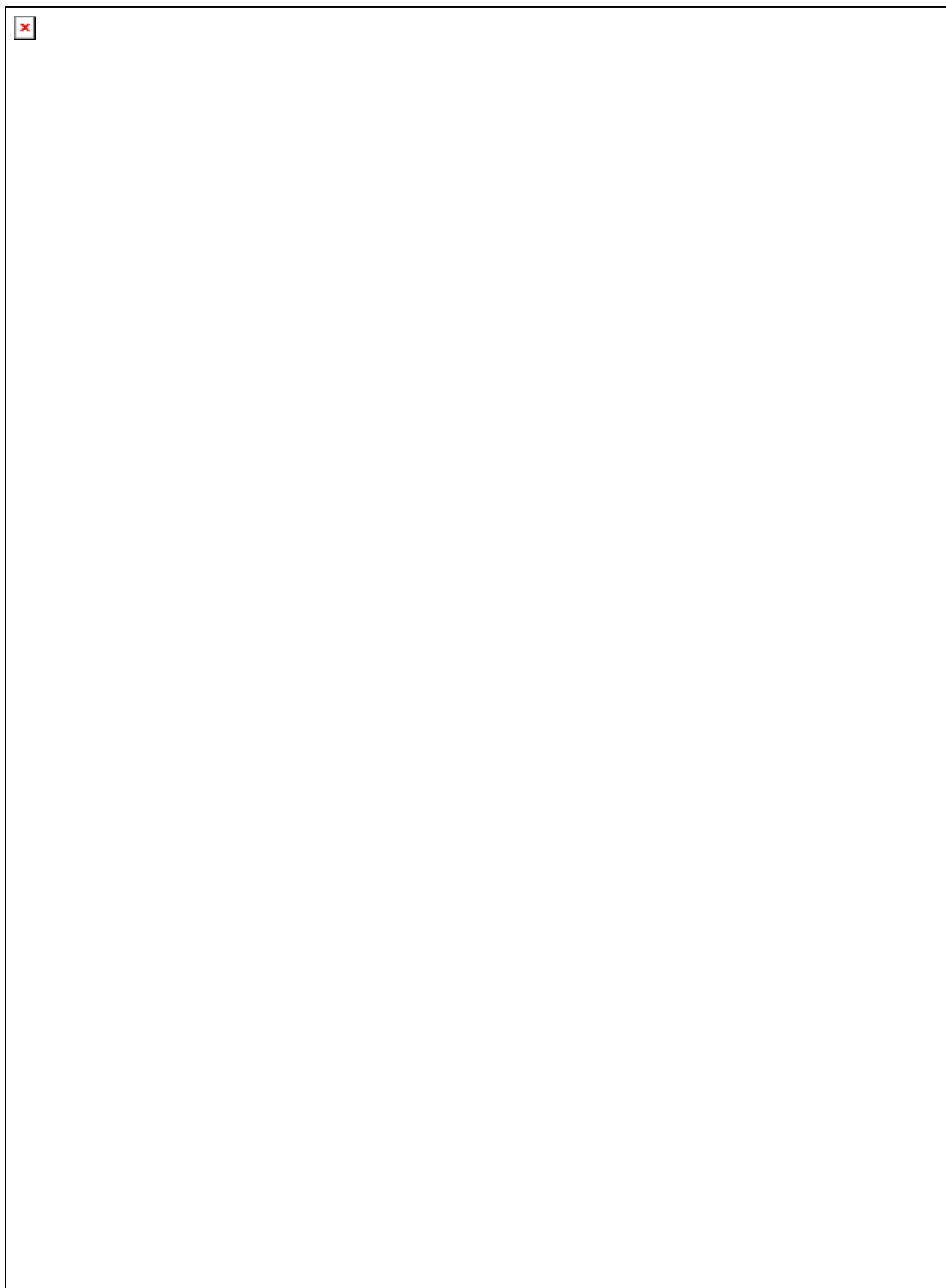




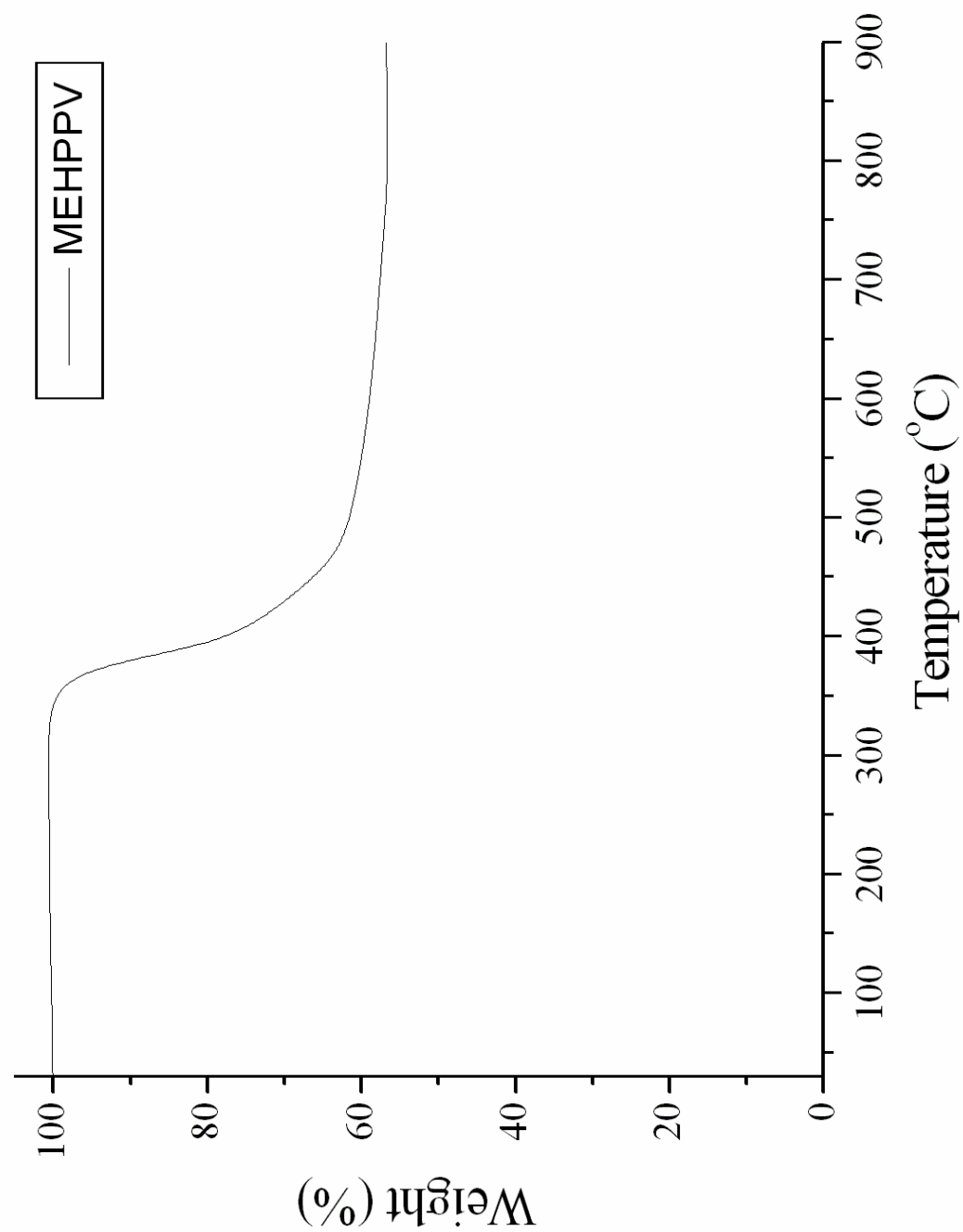
附圖. 1  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of M1



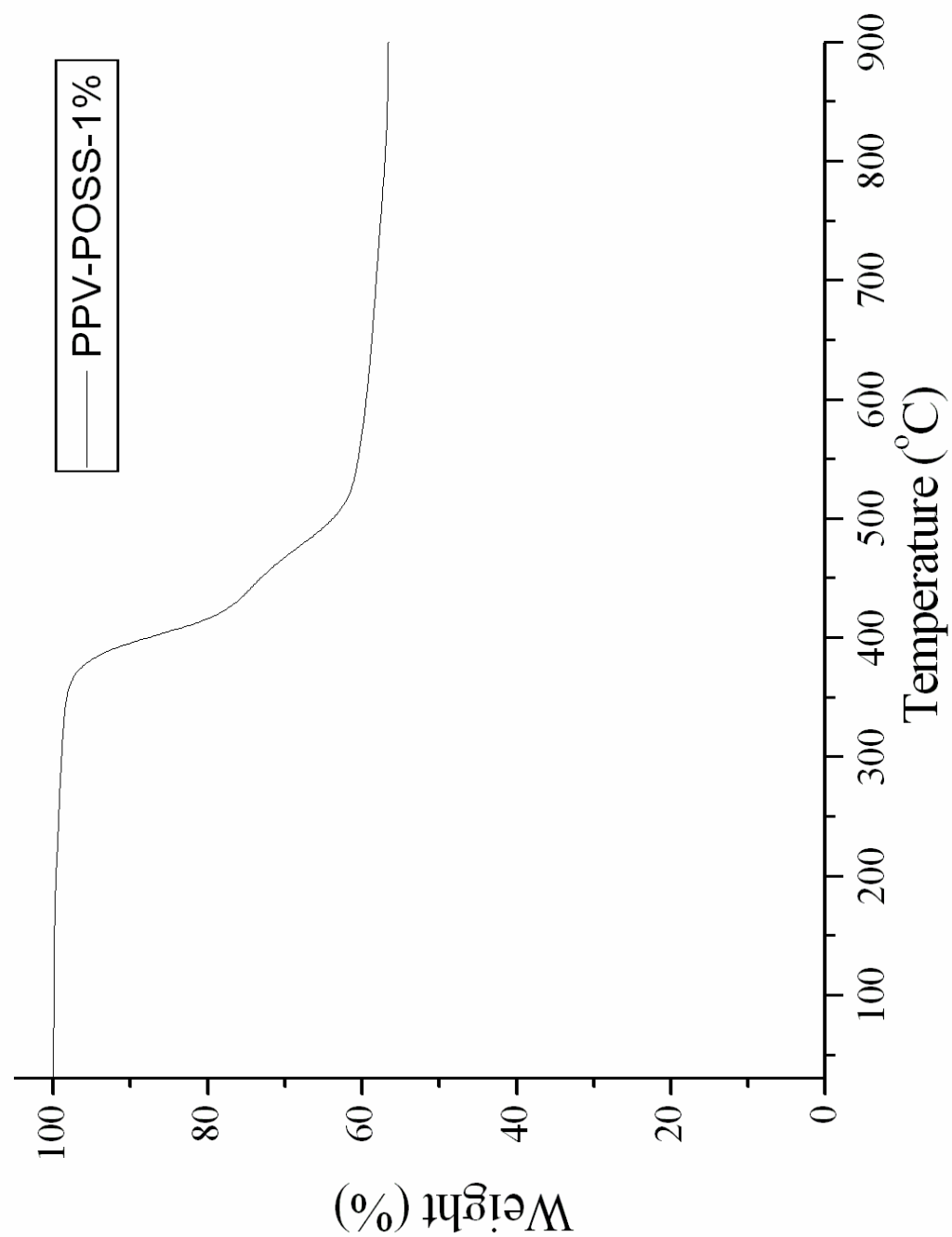
附圖. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of M2



附圖. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of M3

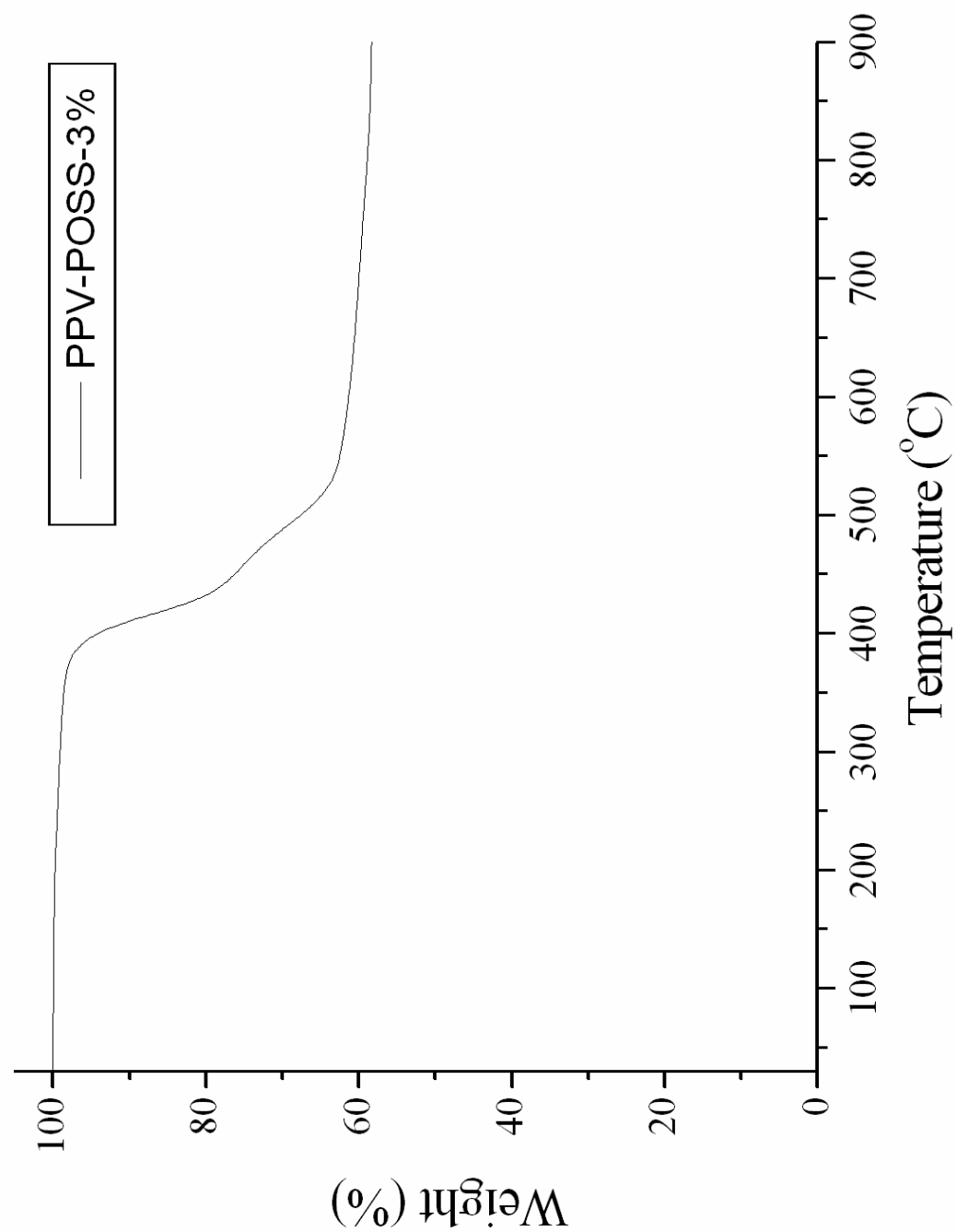


附圖.4 MEHPPV 的 TGA 圖

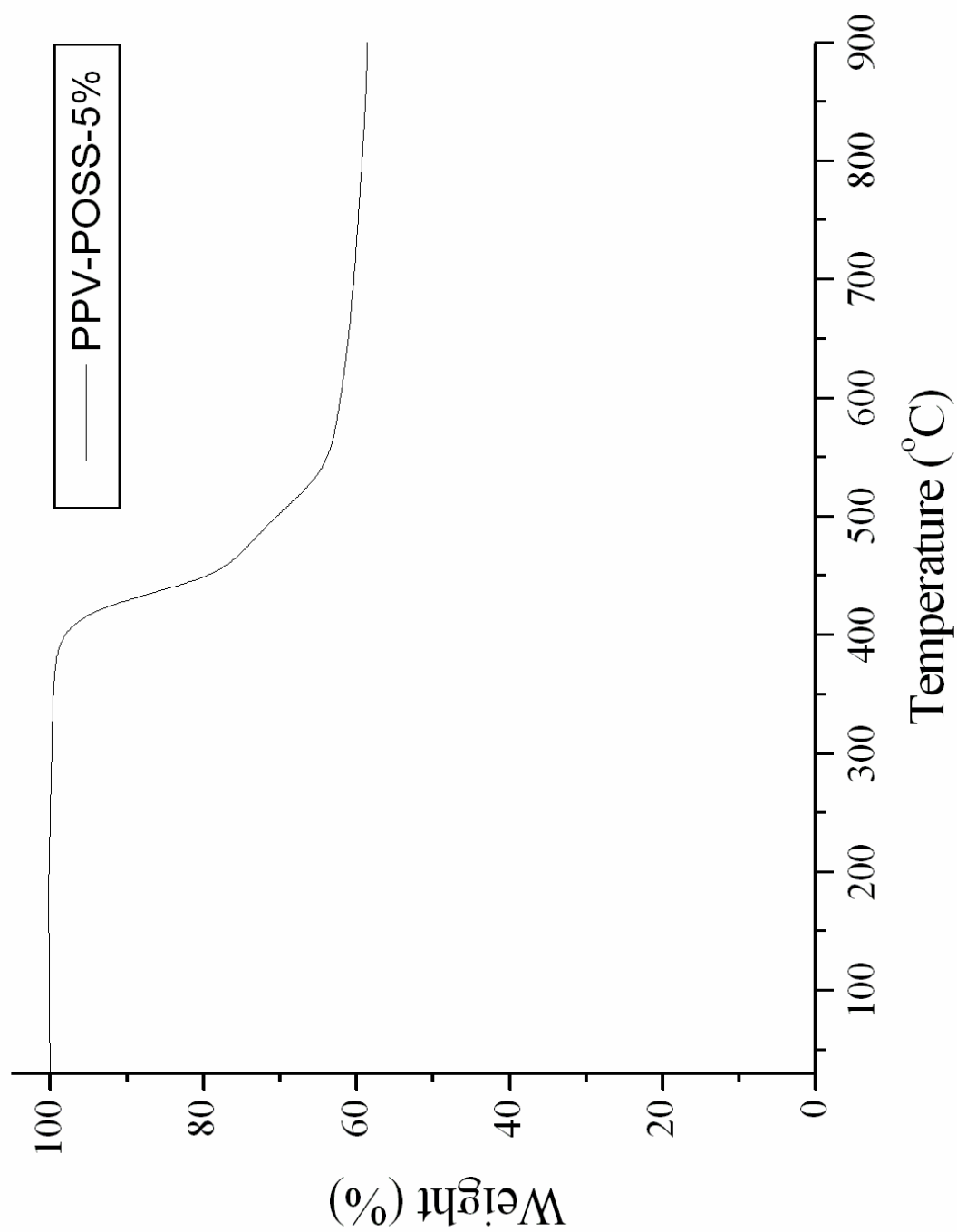


附圖.5 PPV-POSS 1%的 TGA 圖

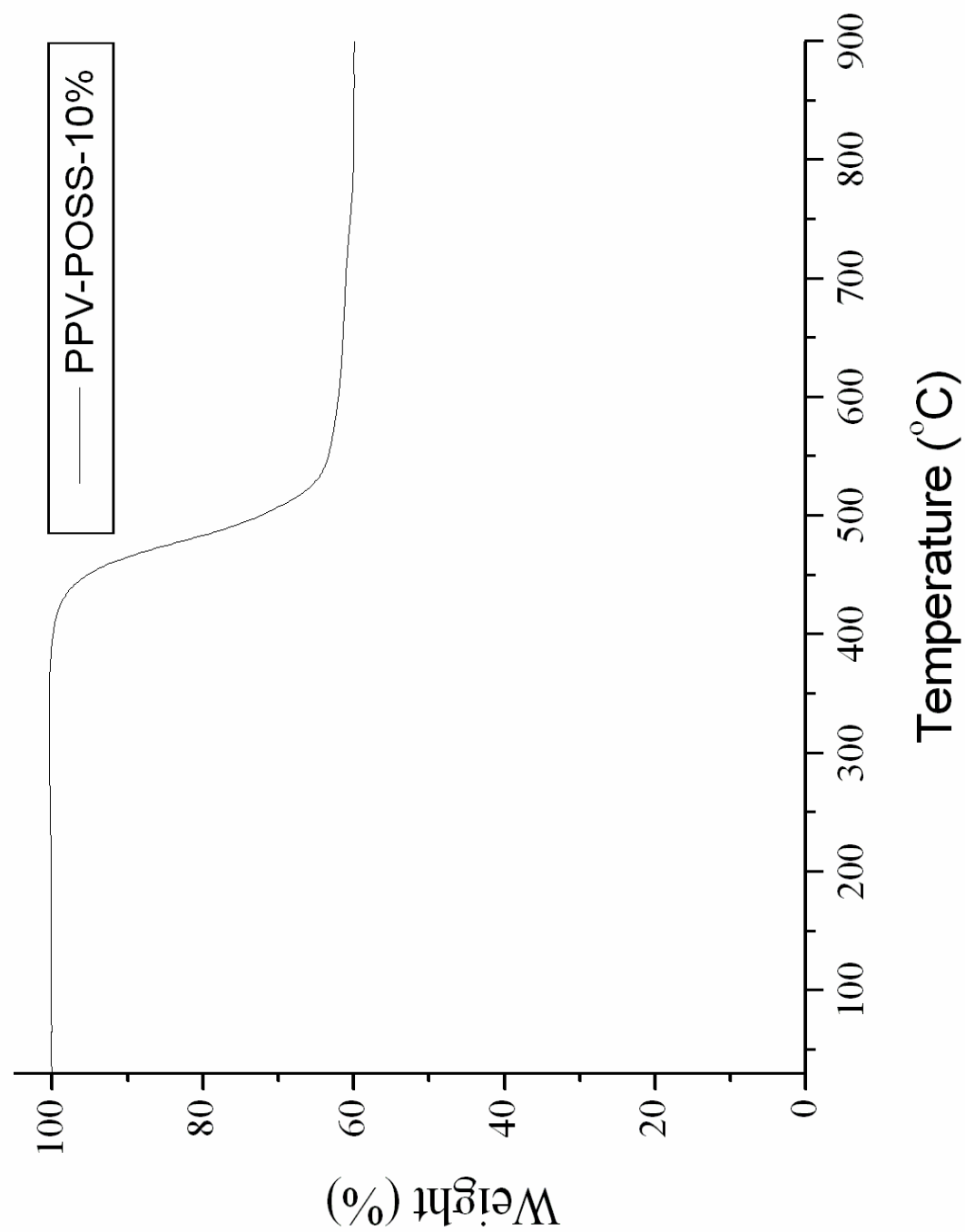




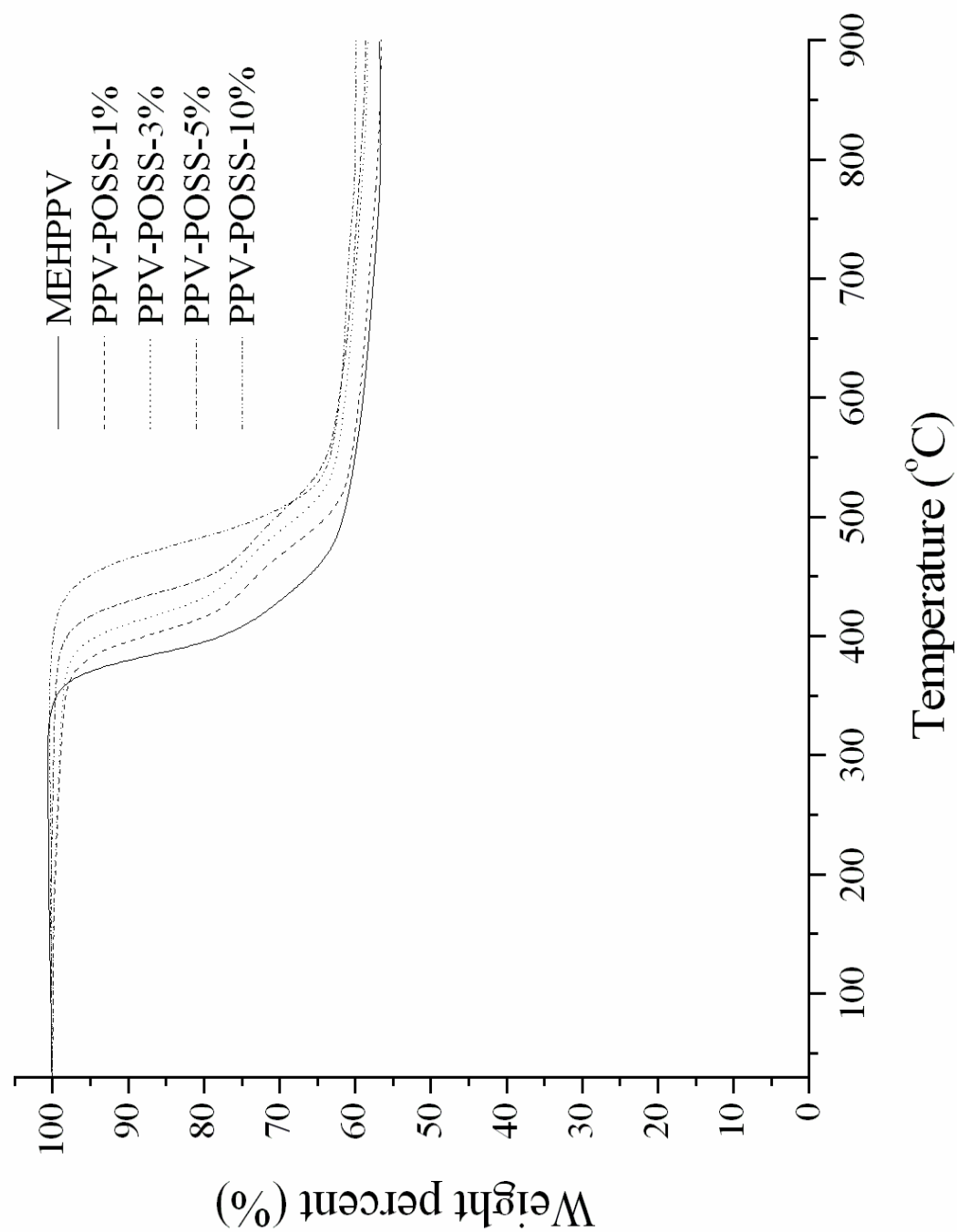
附圖.6 PPV-POSS 3%的 TGA 圖



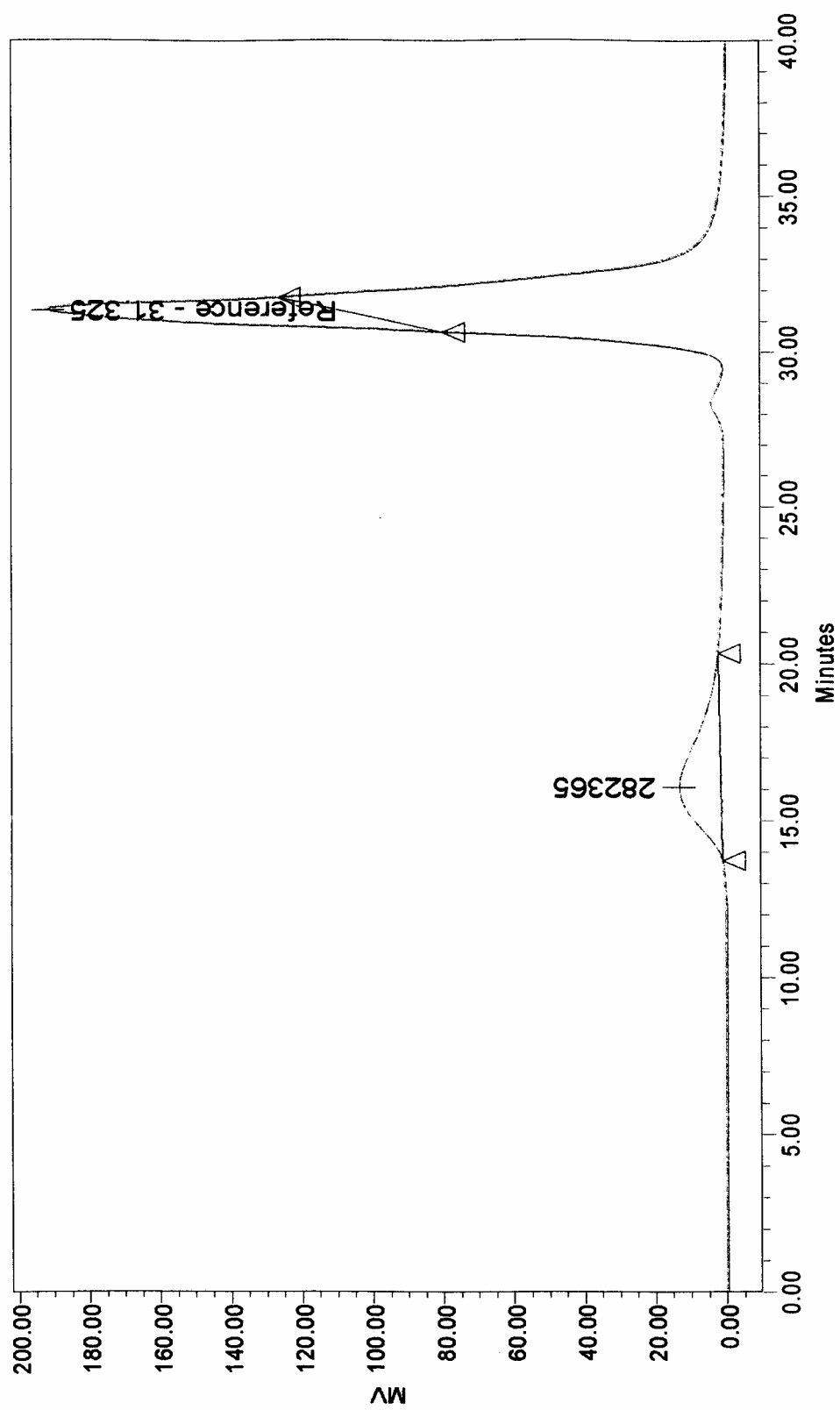
附圖.7 PPV-POSS 5%的 TGA 圖



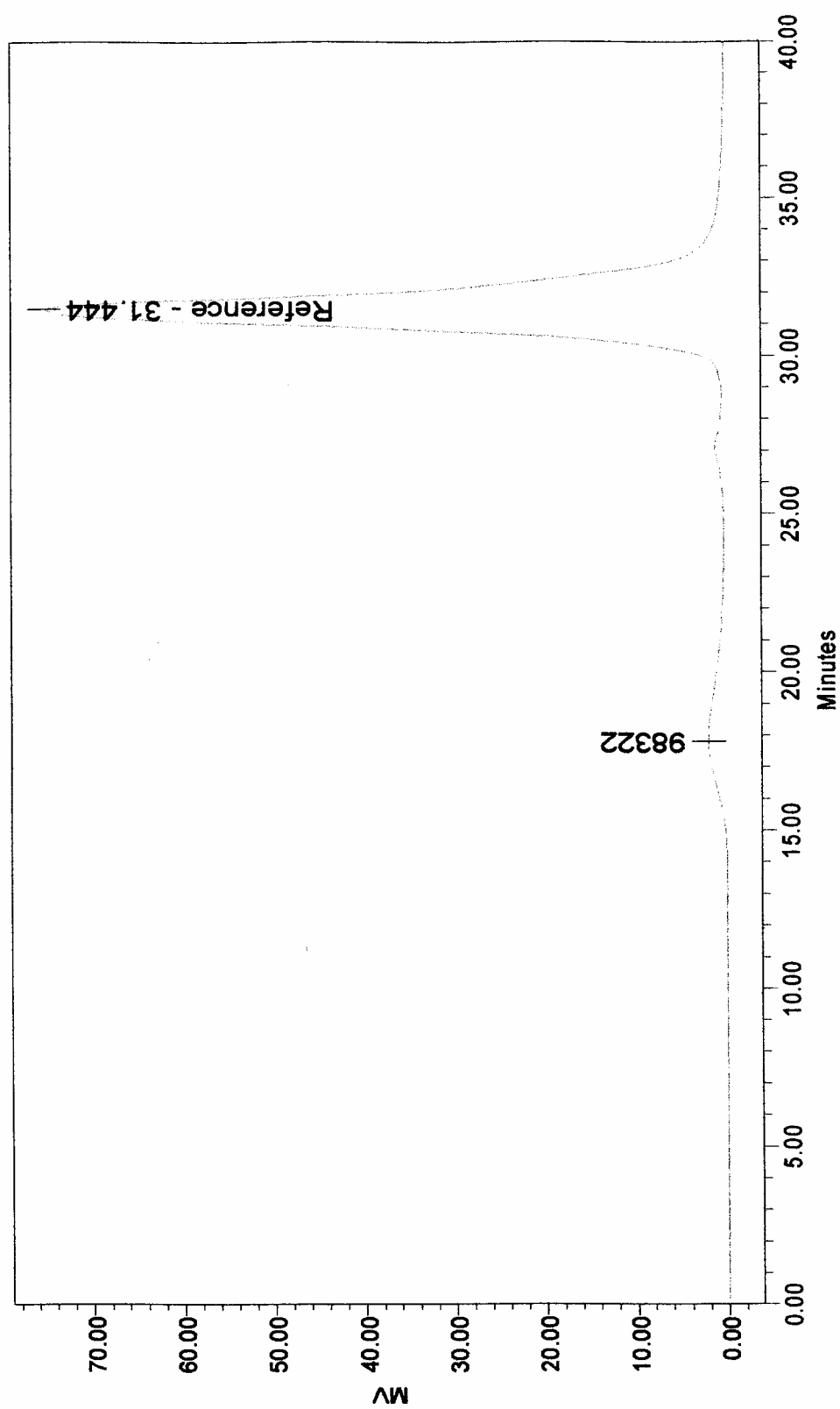
附圖. 8 PPV-POSS 10%的 TGA 圖



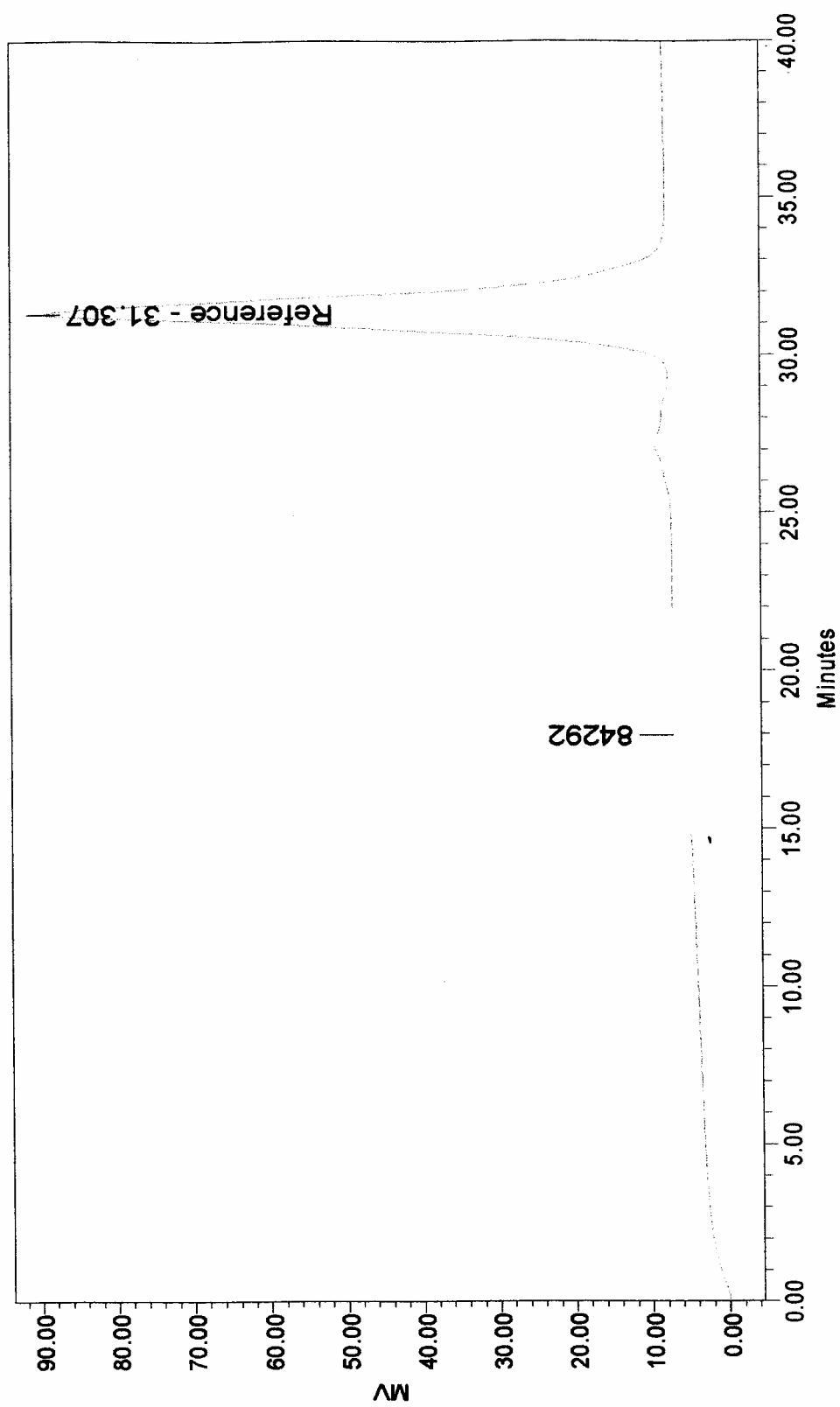
附圖.9 P1~P5 的 TGA 圖



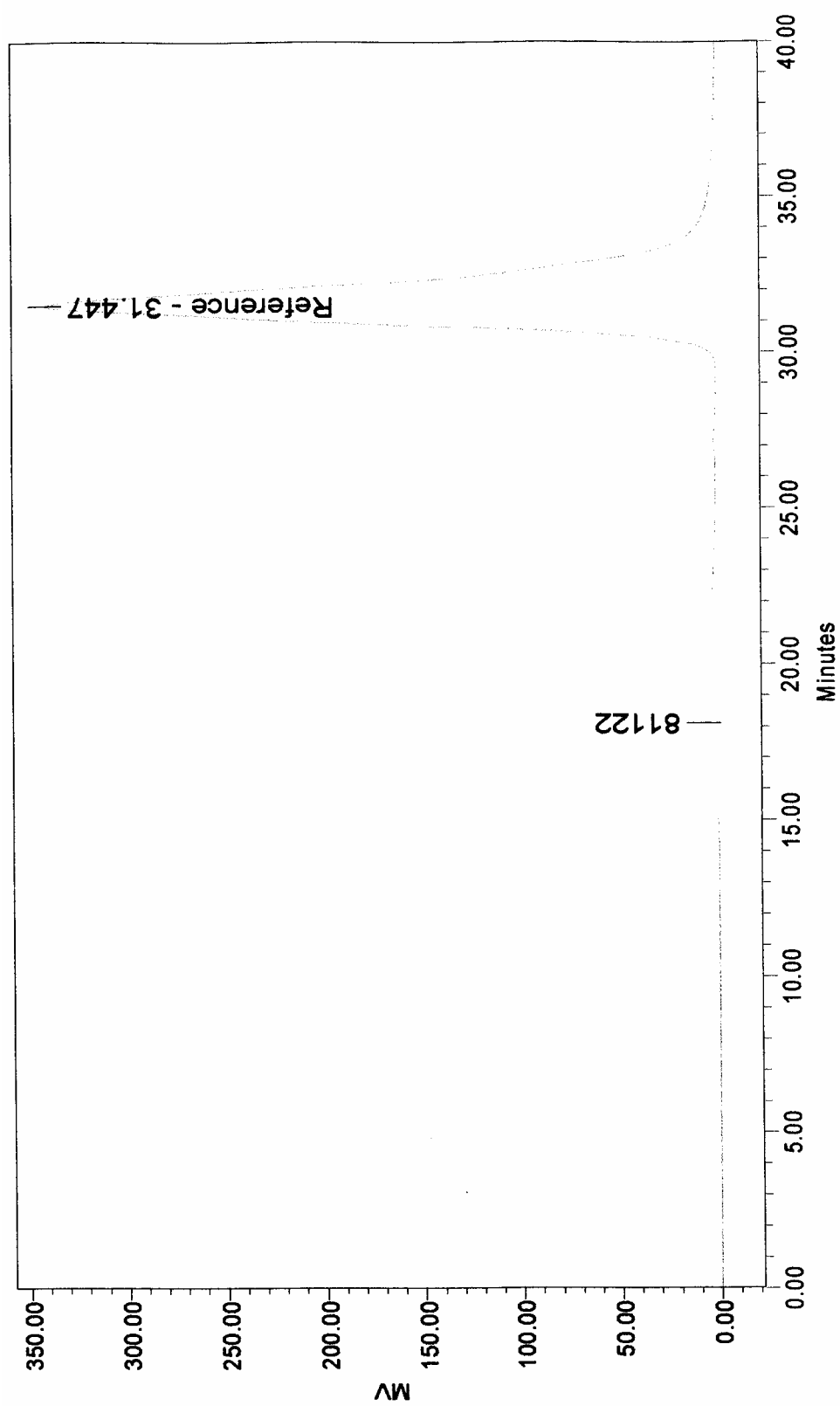
附圖.10 MEHPPV 的 GPC 圖



附圖. 11 PPV-POSS 1%的 GPC 圖

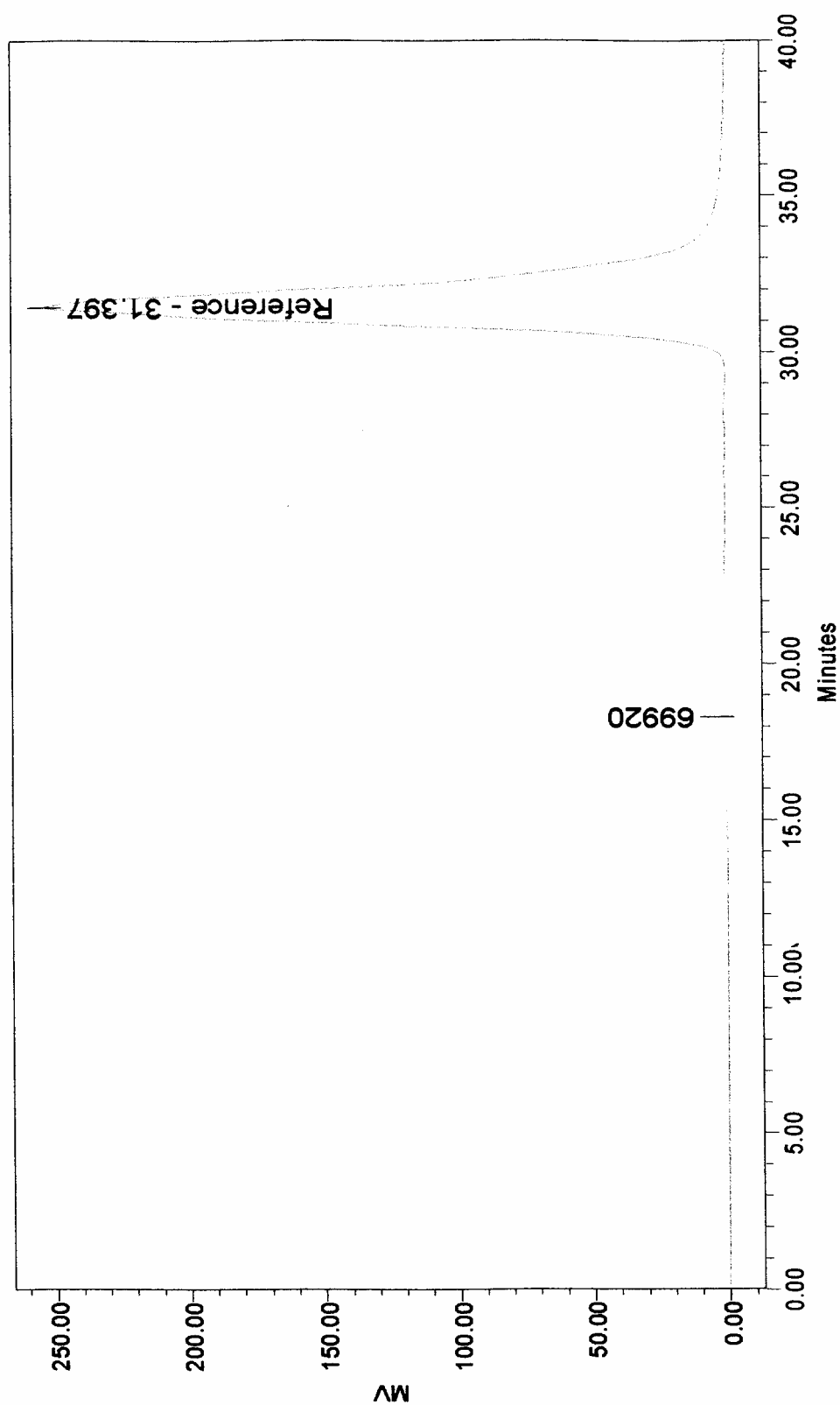


附圖. 12 PPV-POSS 3%的 GPC 圖

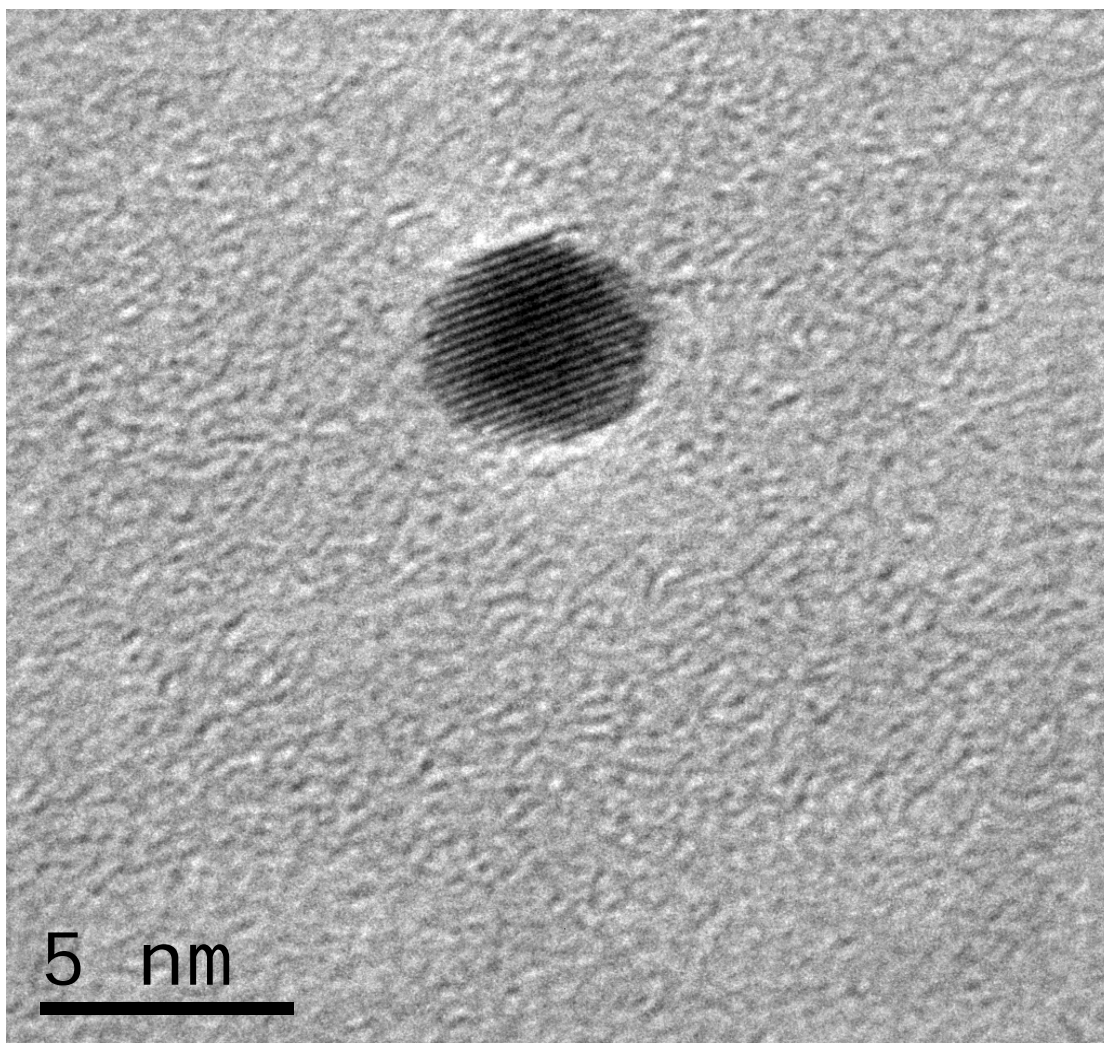


附圖. 13 PPV-POSS 5%的 GPC 圖

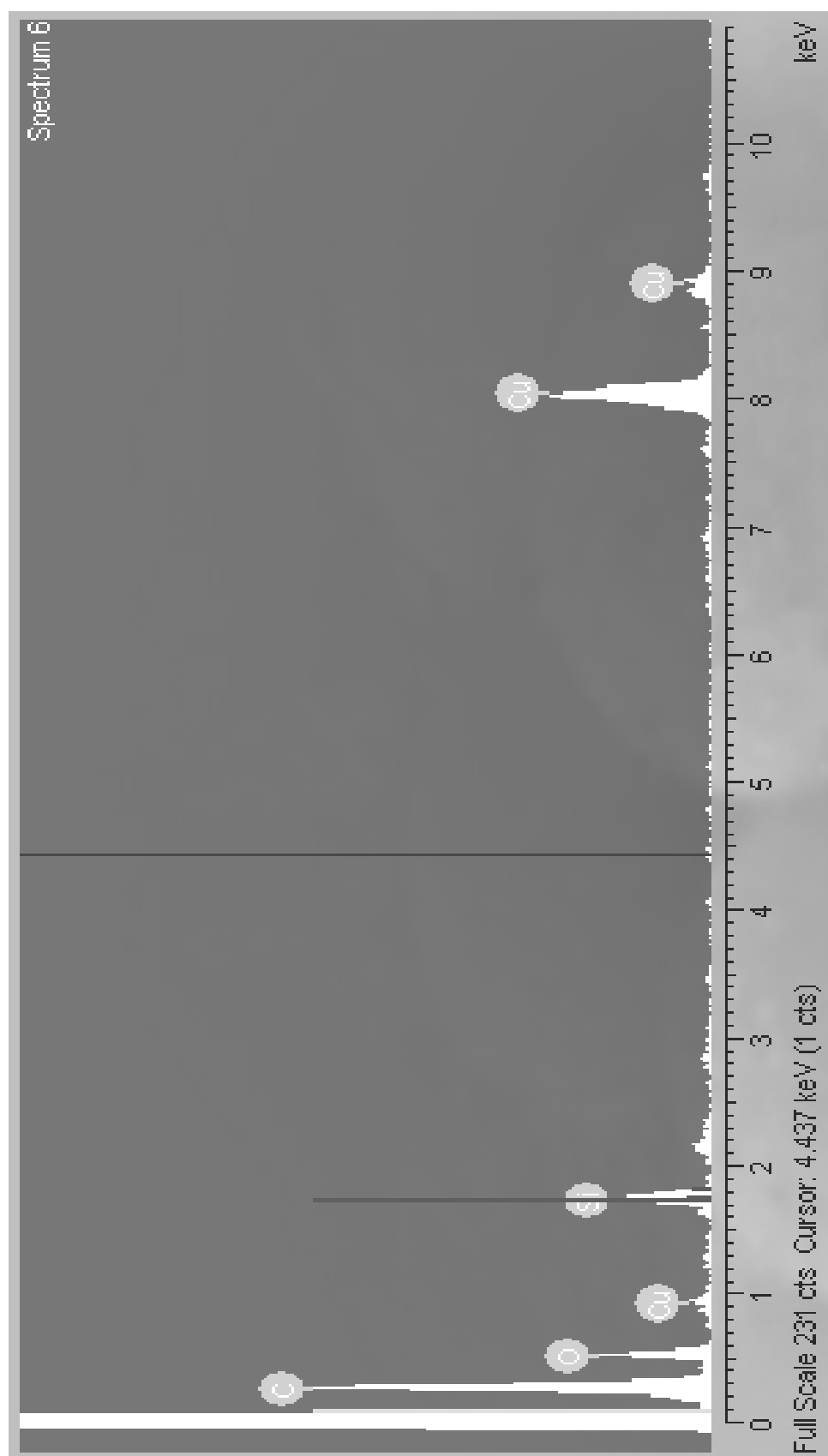




附圖.14 PPV-POSS 10%的 GPC 圖



附圖.15 PPV-POSS 10% 的 TEM 影像



附圖. 16 PPV-POSS 10%的 EDS 圖譜