

國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

含三氮唑之水/甲醇溶性聚苯乙烯磺酸鈉鹽共聚物的
合成及在高分子發光二極體的應用

Synthesis of Water/Methanol-Soluble Poly(Sodium
4-Styrenesulfonate) Copolymer Containing Triazole and
Application on Polymer Light Emitting Diode



Po-Ju Chen

指導教授：梁文傑 博士

Advisor: Man-kit Leung, Ph.D.

中華民國 100 年 7 月

July, 2011

謝誌

時間過得很快，轉眼間碩士班兩年過去了，終於來到換我寫謝誌的時候啦！

當年因為高分子所較早放榜，所以我應該是同屆中老師收的第一個學生，然而也是最晚離校的一個，這一路走來，受到許多人的幫助與指導，心中充滿無限的感激，希望藉由這篇謝誌傳達我的謝意。

首先要感謝梁文傑老師這兩年來的指導，第一次見到老師的時候是您來交大演講。雖然剛開始因為口音的關係我聽不太懂您的中文與英文，但後來也習慣了。這個研究題目是您在實驗室想嘗試做三層式 PLED 元件結構的第一個 idea, 而我也冒著前無古人的風險跳入這個坑 XD。所幸在實驗上遇到的一些問題經過與您的討論後總能有個可能的推論或是解決辦法，過程中也讓我學到很多知識，甚至將高分子學科的內容與研究結合起來，算是一大收穫。印象很深的一件事，是您曾說過高分子合成比有機合成還要困難，因為不是每一個有機反應都可以用來合成高分子，這句話打破我對一般化學系教授研究高分子的印象，感覺老師不僅在有機化學領域專精，對高分子領域亦十分尊重。

接著要感謝戴子安老師與邱文英老師在口試過程中給予論文與研究上的建議，讓我了解到本研究的缺失，以便後續的補足與修正。感謝高分子所劉貴生老師與顏宏儒學長在 GPC 分析方面的協助，以及化學所廖倍德學姐在 MALDI 分析方面的幫忙。

對於朝夕相處的實驗室成員們，除了感謝，還有許多回憶與不捨。我覺得很幸運能夠進到這個充滿歡樂的大家庭，每個人都是單純、善良、很好相處的人，以後踏入社會應該會十分想念在這裡跟大家相處的日子。還記得碩一時，期中期末考前龜在宿舍裡唸書，龜到後來總想找個時間出現在實驗室一下下，因為這裡才有笑聲。

個性直率，非常照顧大家的秋玲學姊，謝謝你在這段時間的關心與照顧。此外，多虧有你，大家總有很多下午茶可以吃，不會餓肚子 XD 祝福你未來能從事

喜歡的工作，過著幸福的生活。

十分幽默，跟我一樣不能吃炸物的祥哥，謝謝你帶給實驗室的歡樂與對學弟妹的照顧和幫忙。印象深刻的你曾語重心長的告訴我，碩士班是一個”訓練”的過程，不要在一開始就太過於期望要做出什麼樣的研究。也許這樣的話對當時凡事過於理想化的小碩一我來說是挺挫折的，但兩年後的我不得不承認，在現實層面，這是一個正面的想法，也許抱持著平實的態度一步一步往前走，才不會輕易掉進失望的泥沼裡。最後，祝福你結束研替後能順利跳槽到更好的公司。

個性溫和、熱心助人的中傑學長，真的很謝謝你這兩年來在實驗、論文，以及口試報告等等各方面的指導和幫助。身為實驗室扛壩子的你，每天總有忙不完的實驗室雜事、自己的實驗與論文，還有學弟妹大大小小的問題與出包，但你總是默默扛下，令人十分佩服你的耐心與耐操，真是辛苦你了！有時看到你勞心又勞力的背影，總是想著是不是可以幫點什麼，但後來發現自己好像什麼也幫不上，只好祝福學長能夠早日順利畢業，未來研替與新婚生活都幸福快樂！

跟秋玲學姐一樣個性都很單純直接的發哥，與你聊天時常常聽到你分享各種有趣的見聞，還有健康養生、美食團、運動爬山、攝影等等的經驗，讓我見識到了另類的樂活博班人生。謝謝你平時的照顧，祝福你順利畢業，早日脫團！

總有做不完的實驗、做不完的元件、寫不完的 paper，但是對大家很照顧的男哥，謝謝你教我使用蒸鍍機，以及元件方面的指導。雖然我常說 PLED 是個坑，但是有了你們的幫助，掉進坑裡的人就能爬出來了 XD。祝福學長早日順利畢業，和欣柔學姊永遠幸福快樂！

總是很親切隨和的佑茗學長，看著你們乾淨又整齊的 hood 就覺得學長應該是個愛乾淨且做事情有條理的人。謝謝你替我找了倍偲學姊協助測量 MALDI，讓當時卡關的我見到一絲希望，所以我把賢儒曾跟我提起說你想用的那個裝 NMR tube 的罐子送給你啦，祝福學長博班生涯一切順利。

政柏學長，謝謝你教我使用 GPC，以及幫我更換 DMF column 和製作檢量線。祝福學長與易庭學姊幸福美滿。

實驗室耐操又有擋頭的無敵助理小 P 學長，感覺你是個很好相處又很熱心助人的絕種好男人 XD，謝謝你在實驗操作與修課經驗上的幫助，祝福你在幸福企業工作順利，早日脫團！

未來的實驗室扛壩子勛哥，謝謝你教我做元件，以及幫我測 SEM；上次半夜蒸鍍機出問題，打電話跟你求救才得以搞定，真是辛苦你了。祝福你未來博班生涯一切順利，五年畢業！

我們 hood 8 的老大，豐瑜學長，剛開始做實驗時，謝謝你耐心的帶我熟悉實驗室器材的位置，以及提醒我一些實驗的技巧，還記得你第一個教我的實驗就是索式萃取，而且我剛開始用迴旋濃縮機時常常沒控制好而讓溶液沖上去，多虧你跟我解釋控制的技巧我才慢慢適應了。平常做實驗時也常常跟你聊很多事，覺得你是個交友廣闊、為人豪爽、對朋友很好的人，希望你與女朋友的相處也能越來越甜蜜。最後祝福你退伍後順利找到好工作。

高分子所直屬學長+關門組班底+咖啡園園長的賢儒學長，一直到進入梁老闆實驗室後我們才發現原來當初在 PTT 上 PO 文詢問找老師和回信的人剛好就是彼此，這個緣分真是太神奇了！謝謝你借我修課的講義筆記加考古題，可是跟你說廖盃盃的固態物理我可以 PASS 全是靠你的筆記你都不相信 XD 謝謝你這兩年來的關心與照顧，也許是因為我們都是梁老闆的高分子所學生這樣的背景，我們總有許多想法和感受上的交集，有些感覺也只有你能了解，還記得我們曾聊到”走到哪裡都是外系”的感慨，連回到高分子所也一樣。也謝謝你在我實驗卡關的時候跟我分享你的經驗與建議，在我為了論文而幾近崩潰的時候給我許多支持。最後，祝福你在台積電工作一切順心！

活潑開朗的長腿正妹兼康樂股長兼美工小天后的欣柔學姊，謝謝你曾給我的加油鼓勵與分享修課的經驗，還有給實驗室帶來了很多娛樂活動，祝福你在工作上一帆風順，和男哥幸福甜蜜～

做事俐落、很酷的羽球一姊貞好學姊，雖然在交大的時候還不熟，但進到 MKL 實驗室後發現學姊是個很有個性、獨立，且能力很強的人，總是兩手空空的來實

驗室，事情做完後又兩手空空的回家了，聽說現在在台積電也是保持一貫的風格，相信學姊在各方面一定都會兼顧得很好。開朗有趣又有點少根筋的 tichu 女王小姵姊，我會幫你注意一下遠紡的工作好不好 XD 等你要跳槽時再問我吧~ 祝你未來可以找到適合你的工作！總是給自己很高的要求與壓力的大毛學姊，希望你能早日克服心理的障礙回到實驗室來，一切會順利的。

碩班扛壩子的柚子，謝謝你在實驗中的合成、電化學、PL 等等方面給我的建議，我還記得當初在合成路徑上卡關的時候就是你建議我走硝基氫化的方式，後來才順利完成單體的合成。另外，有一次我因為實驗失敗而意志消沉的坐在小實驗室發呆，你與發哥一起吐槽乃菁，大家說了很多好笑的事情，讓我感受到了小實驗室的歡樂氣氛，謝謝你們啦。祝你未來當大頭兵的日子一切平安！

充滿喜感但內心存在另一面的包子，謝謝你教我用 CV 的新 cell，以及平時互相討論實驗的心得，真的覺得你做實驗很認真努力。也謝謝你帶給實驗室的歡樂，雖然有時候你也滿無奈的 XD 祝福你當大頭兵的日子一切平安，退伍後順利進到幸福企業工作！

充滿黑色幽默的食物終結者肥肥，從卡丁車、守衛家園、憤怒鳥、線上大老二、tichu，到電腦圍棋，你會玩的東西真不少耶。感謝你教我使用 PL 和測量 energy transfer (不過我後來放棄了 XD)。碩二下進入尾聲的時候，只剩下我跟你還在趕實驗，感覺你的 compounds 真的很難搞，不過你也撐過來了，恭喜你擺脫了 hood 1 的宿命—流不完的 column。祝福你當兵的日子平安順利！

靠近什麼東西就會壞什麼東西的乃菁，我實在不得不說你這項特質真的很強大，也慶幸你沒有靠近過蒸鍍機，不然我應該會不能畢業 XD 謝謝你這兩年來帶給實驗室的歡樂與下午茶，只是每次我都是聞著滿休息室的雞排味而默默吃著鬆餅或豆花 T.T。祝福你未來找到好工作，與男朋友過著幸福快樂的日子。

惦惦吃三碗公的忠益，聽說在墾丁玩漆彈時很多人身上的槍傷是你造成的 XD 謝謝你幫我測了好多的 TGA 和 DSC，辛苦你了。祝你未來研替生活一切順利！

接著是碩一升碩二的學弟妹們，感謝你們主辦了這場墾丁畢業旅行，我們玩

得很高興，也留下美好的回憶，辛苦了，尤其是楊萬總召，打點了旅程中的大小事項，讓人很放心。文靜的長腿正妹雅琪，雖然目前你的合成之路不太順遂，但是相信你一定可以破關的，碩二這一年會很辛苦，撐下去就是你的啦，加油加油！以後 hood 8 就交給你了。少根筋的深 V 正妹殷佩，經過了這一年的適應，相信你在實驗上有了不少進步，但是你締造的傳奇應該會一直被流傳下去 XD 祝你可以趕快破關，加油！細心的可愛正妹小嫻，感覺學妹做事情很細心，而且總是很可愛^^，祝福你在元件之路走得順利！未來的碩班扛壩子楊萬，感覺你是個能力不錯的學弟，繼續保持低調吧，不然會被老闆盯上 XD 祝你實驗順利！想法特異而讓人難以參透的承翰，沒想到還有人會比我在更奇怪的時間出現在實驗室，記得做實驗要小心一點喔。就你在實驗室的資歷，要把學妹帶好啊！祝你早日從液晶這個大坑裡爬出來，加油！即將升碩一的哲增、雨軒、君薇、昭郡，預祝你們有個好題目，好好為它努力吧，相信你們一定也會很有收穫的。

最後，我要誠摯的感謝我的家人。謝謝爸爸媽媽對我的養育與栽培；謝謝哥哥弟弟的關心與照顧；感謝你們對我的鼓勵與祝福，在此將一切成果與榮譽分享給父母、哥哥、弟弟、奶奶，以及在天堂的爺爺，我會繼續努力，迎向人生新的階段。

能夠完成這份研究，是來自許多人的幫助。不論是否有實質的幫忙，只要有那個願意幫助的心意，我就十分感激，也希望未來有機會能夠有所回饋。謝謝大家！

2011 年夏

于台大

摘要

本研究中將含有三氮唑 (1,2,4-triazole) 基團之苯乙烯磺酸胺衍生物經自由基聚合法，與苯乙烯磺酸鈉鹽共聚合生成一系列水/醇溶性高分子材料。三氮唑具有良好的電子親和力，因此引入此基團至高分子之側基以提供材料電子傳輸的能力，使其能應用於高分子有機發光二極體 (Polymer light emitting diode, PLED) 元件中作為電子傳導層。透過核磁共振光譜儀和質譜儀鑑定化合物之結構；凝膠滲透層析儀鑑定高分子之分子量與分布；熱重分析儀與熱示差掃描卡計得知材料之熱性質；紫外光—可見光光譜儀鑑定化合物之吸收波長，再配合循環電位儀計算得知化合物之 HOMO 及 LUMO 能階。最後將高分子材料製作成 PLED 元件，並與標準元件進行比較，元件結構 ITO / PEDOT : PSS / PVK+PBD(40%)+Ir(PPy)₃(8%) / cp50 / Mg / Ag 在發光效率上有最好的表現：啟動電壓為 8.7 V；電壓於 21.0 V 時達到最大亮度 4849 cd/m²；最大發光效率為 15.65 cd/A，對應之亮度為 3437 cd/m²。

關鍵字：三氮唑、電子傳導、水溶性高分子、高分子發光二極體

Abstract

In this study, a series of water/methanol-soluble copolymers were synthesized by radical copolymerization of sodium 4-styrenesulfonate and the 4-styrenesulfonamide derivative containing aromatic 1,2,4-triazole. Due to good electron affinity of aromatic triazole, this moiety is introduced into the side group of polymer to improve the electron-transporting property for application on Polymer light emitting diode, PLED. These polymers were characterized by NMR, mass spectrometer, gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analyzer (TGA), differential scanning calorimeter (DSC), UV-Vis spectrophotometer, and cyclic voltammetry. PLED devices have been made by water/methanol-soluble copolymers, and the performance was compared with standard device. At the results of device, ITO / PEDOT : PSS / PVK+PBD(40%)+Ir(PPy)₃(8%) / cp50 / Mg / Ag has the best performance: Turn-on voltage is 8.7 V. Maximum brightness is 4849 cd/m² on 21.0 V. Maximum current efficiency is 15.65 cd/A with brightness of 3437 cd/m².

Keywords : 1, 2, 4-triazole , Electron transport, Water-soluble polymer, Polymer light emitting diode

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 高分子發光二極體 (polymer light emitting diode, PLED).....	2
1-2-1 高分子發光二極體的發展.....	2
1-2-2 高分子材料的發光原理.....	4
1-2-2-1 光激發光 (photoluminescence, PL)	4
1-2-2-2 電激發光 (electroluminescence, EL).....	6
1-2-2-3 主客能量轉移.....	7
1-2-3 PLED 元件結構.....	9
1-2-4 PLED 元件製程.....	13
1-2-5 研究動機.....	14
第二章 文獻回顧.....	15
2-1 電子與電洞的注入傳輸平衡.....	15
2-2 水溶性高分子電子傳導材料.....	17
2-3 研究目的與分子結構設計.....	20
第三章 結果與討論.....	24
3-1 合成結果分析.....	24
3-1-1 小分子的合成策略與結果.....	24
3-1-2 高分子的合成結果與分子量探討.....	32
3-2 熱性質探討.....	39
3-3 光學性質探討.....	42

3-4 電化學性質探討.....	47
3-5 PLED 元件效能探討.....	54
3-6 未來展望.....	62
第四章 結論.....	63
第五章 實驗方法.....	64
5-1 實驗儀器及藥品	64
5-2 化合物之合成步驟.....	66
5-3 PLED 元件製作流程.....	78
參考文獻.....	80
附錄.....	83



圖目錄

圖 1.1 葱的結構圖.....	3
圖 1.2 PPV 結構圖與其單層元件.....	3
圖 1.3 高分子電激發光材料.....	3
圖 1.4 單重態與三重態示意圖.....	4
圖 1.5 螢光與磷光的形成示意圖 (Jablonski diagram).....	5
圖 1.6 電激發光原理示意圖.....	6
圖 1.7 高分子發光二極體之電激發光.....	7
圖 1.8 輻射能量轉移之放射與再吸收.....	8
圖 1.9 Förster 與 Dexter 能量轉移機制示意圖.....	9
圖 1.10 PEDOT : PSS 的結構圖.....	11
圖 1.11 常見的 PLED 元件結構圖.....	12
圖 1.12 旋轉塗佈法步驟圖.....	14
圖 2.1 雙極性共軛高分子材料的例子.....	16
圖 2.2 PBD 結構圖.....	16
圖 2.3 共軛型水溶性高分子電子注入傳導材料 (polyfluorene 系列)	19
圖 2.4 非共軛型水溶性高分子電子注入材料 (polyurethane 系列)	20
圖 2.5 Strohriegl 團隊發表之電子傳輸材料 (PMMA 共聚物)	22
圖 2.6 結構設計概念.....	22
圖 2.7 本研究設計之水溶性高分子電子傳導材料 (PSS 共聚物) 結構圖.....	23
圖 2.8 利用礦酸胺基促進單體結構的柔軟性.....	23
圖 3.1 單體結構圖.....	25
圖 3.2 矿酸胺的逆合成示意圖.....	25
圖 3.3 aromatic 1,2,4-triazole 的逆合成示意圖.....	25

圖 3.4 單體合成路徑分析.....	26
圖 3.5 化合物 1~5 的合成路徑圖.....	27
圖 3.6 化合物 6 的合成路徑圖.....	28
圖 3.7 高分子化合物的合成路徑圖.....	32
圖 3.8 高分子化合物核磁共振光譜中 δ5~9 的部分.....	36
圖 3.9 高分子材料的熱重曲線比較.....	41
圖 3.10 高分子材料之三氮唑重複單元的組成比例與 T _g 的關係圖.....	41
圖 3.11 化合物 6 與 PSSNa 溶液態的紫外光—可見光吸收光譜.....	45
圖 3.12 高分子共聚物的溶液態紫外光—可見光吸收光譜.....	45
圖 3.13 高分子共聚物的溶液態紫外光—可見光吸收光譜.....	46
圖 3.14 高分子共聚物的薄膜態紫外光—可見光吸收光譜.....	46
圖 3.15 溶液態循環伏安法測量裝置圖.....	47
圖 3.16 化合物 6 與化合物 4、N-methyl-p-toluenesulfonamide 比較之還原循環伏安圖.....	50
圖 3.17 化合物 6 與 PSSNa 之還原循環伏安圖.....	50
圖 3.18 均聚物 hp 之還原循環伏安圖.....	51
圖 3.19 共聚物 cp70 之還原循環伏安圖.....	51
圖 3.20 共聚物 cp50 之還原循環伏安圖.....	52
圖 3.21 共聚物 cp35 之還原循環伏安圖.....	52
圖 3.22 共聚物 cp25 之還原循環伏安圖.....	53
圖 3.23 高分子化合物之還原循環伏安圖.....	53
圖 3.24 元件結構圖.....	55
圖 3.25 元件使用的電洞注入層與發光層材料.....	55
圖 3.26 各層材料的 HOMO 與 LUMO 能階圖.....	56
圖 3.27 cp25 在不同旋轉塗佈條件下的薄膜態紫外光—可見光吸收光譜.....	60

圖 3.28 標準元件與實驗元件之電流對電壓關係圖.....	60
圖 3.29 標準元件與實驗元件之亮度對電壓關係圖.....	61
圖 3.30 標準元件與實驗元件之發光效率對電壓關係圖.....	61
圖 3.31 高分子材料之三氮唑重複單元的組成比例與元件啟動電壓和效率的關係圖.....	62



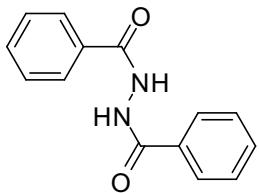
表目錄

表 1.1 各種顯示技術的特性比較.....	1
表 3.1 合成化合物 3 的反應條件.....	29
表 3.2 合成化合物 4 的反應條件	29
表 3.3 合成化合物 6 的反應條件.....	31
表 3.4 單體與高分子化合物於各種溶劑中的溶解度.....	35
表 3.5 單體進料比與高分子化合物轉化率.....	35
表 3.6 高分子共聚物之元素分析數據與換算之組成比例.....	37
表 3.7 均聚物 hp 與共聚物 cp25 的分子量和分子量分布.....	38
表 3.8 高分子化合物之熱性質比較.....	42
表 3.9 單體 (化合物 6、PSSNa) 、高分子共聚物，以及 PSS 溶液態之紫外光—可見光吸收光譜數據.....	44
表 3.10 高分子共聚物薄膜態之紫外光—可見光吸收光譜數據.....	44
表 3.11 小分子與高分子化合物電化學性質整理.....	49
表 3.12 以 cp25 作為電子傳導層之不同旋轉塗布條件下的元件表現.....	59
表 3.13 元件的效能數據整理.....	59

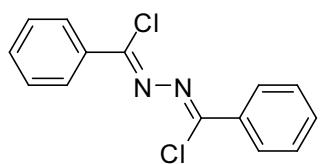
附錄目錄

附錄 I：高分子化合物之 TGA 與 DSC 圖.....	83
附錄 II：高分子化合物之 GPC 圖.....	91
附錄 III：高分子化合物之 UV-Vis 吸收光譜圖.....	93
附錄 IV：高分子化合物之 PLED 元件 I-V-L 圖.....	98
附錄 V：化合物之核磁共振光譜圖.....	106

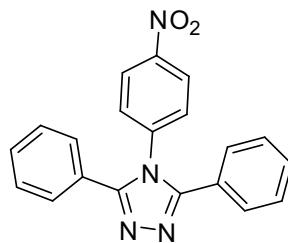
化合物一覽表



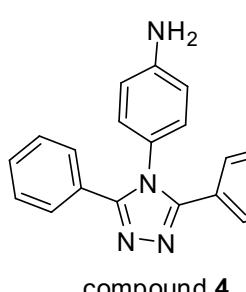
compound 1



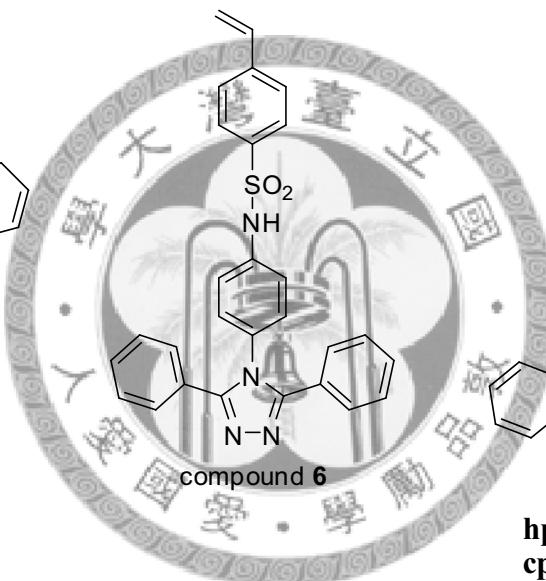
compound 2



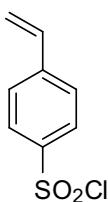
compound 3



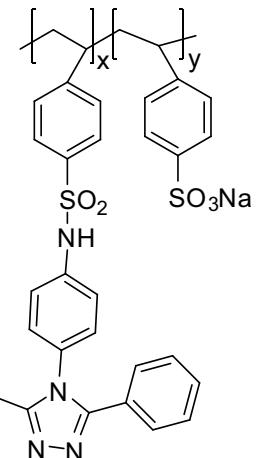
compound 4



compound 6



compound 5



hp ($x : y = 100 : 0$)
cp70 ($x : y = 70 : 30$)
cp50 ($x : y = 50 : 50$)
cp35 ($x : y = 35 : 65$)
cp25 ($x : y = 25 : 75$)
cp15 ($x : y = 15 : 85$)

第一章 緒論

1-1 前言

顯示器是人們日常生活中相當重要的視覺資訊傳遞工具。近年來科技的快速發展，我們正在見證顯示器的世代交替。在各種顯示技術的發展中，從過去體積龐大的陰極射線管顯示器 (cathode ray tube, CRT) ，進展到目前廣泛使用的平面液晶顯示器 (liquid crystal display, LCD) ，以及其他技術，例如：發光二極體顯示器 (light emitting diode, LED) 、真空螢光顯示器 (vacuum fluorescent display, VFD) 、電漿顯示器 (plasma display panel, PDP) 等等。人們需要性能更好、更能符合未來生活需求的顯示器。然而，現今平面顯示器主流的 LCD 有視角小、成本高，及需要背光等缺點。而有機發光二極體 (organic light emitting diode, OLED) 則具有潛力可以改善這些問題，因為 OLED 顯示器擁有自發光、視角廣 (175° 以上) 、色域廣、應答時間短 (約 $1\ \mu\text{s}$) 、低操作電壓 (3 至 10 V) 、面板厚度薄 (可低於 1 mm) 、具低成本潛力、可繞曲性面板等等特性，表 1.1 中比較了各種顯示技術的優缺點^[1]，OLED 的優勢顯而易見。

另外，於 1990 年代開始發展之高分子發光二極體 (polymer light emitting diode, PLED) 也是以有機材料進行發光，隸屬於 OLED 技術體系，兩者的基本原理大同小異，主要的差別在於 OLED 以小分子有機材料為主，利用真空熱蒸鍍的方法成膜；而 PLED 則是以高分子材料為主，可透過溶液製程成膜。與 OLED 相比，高分子的熱性質與機械性質較小分子為佳、PLED 元件的驅動電壓較低，並且利用旋轉塗佈的製程方式不僅有利於製作大尺寸面板，在成本上也可望降低，因此 PLED 引起學術界與產業界高度的研究興趣。

本篇論文研究的核心問題是關於 PLED 在溶液製程中溶劑選擇的限制，內容主要分為四個部分，第一章介紹高分子發光二極體的發展與基礎理論；第二章針對研究的核心問題做文獻探討；第三章為實驗結果與討論；第五章詳述了本研究的實驗方法和步驟。

表 1.1 各種顯示技術的特性比較^[1]

	CRT	LCD	LED	PDP	VFD	OLED
電壓特性	-	++	++	-	+-	++
發光亮度	+	+	+-	+-	+	++
發光效率	+	+	+-	+-	+	++
元件厚度	-	++	+-	+	+-	++
元件重量	-	++	+-	+	+-	++
元件壽命	++	+	++	+-	+-	+
應答速度	++	+-	++	+	+	++
色彩	++	+	+-	+	+	++
視角	++	+-	-	+-	+	++
生產成本	++	+	+	-	+-	+
生產性	+	+	+	+-	+-	+

++：很好 +：好 +-：普通 -：有待改善

1-2 高分子發光二極體 (polymer light emitting diode, PLED)

1-2-1 高分子發光二極體的發展

有機材料的電激發光現象最早是在 1963 年由 Pope^[2]等人發現了蒽 (anthracene) 單晶在外加電壓下可發出微弱的藍光；而高分子電激發光元件的發展最早則是在 1982 年由 Patridge^[3]以 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 為材料，透過旋轉塗佈 (spin coating) 的方法製作出第一個高分子發光二極體元件。之後，1990 年英國劍橋大學 Calvendish 實驗室的 J. Burroughes 與 Richard Friend 等人^[4]將 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 的前驅物塗佈於導電玻璃上，加熱使其經由脫去反應得到以 PPV 共軛高分子為發光層的單層元件，可發出綠光，這是第一個以主鏈型共軛高分子為發光材料的 PLED 元件。接著於 1991 年 Heeger^[5]團隊發表了有關於 PPV 的衍生

物 MEH-PPV 的研究，透過烷氧基側鏈的引入，改善了在有機溶劑中的溶解度，使得高分子材料利用旋轉塗佈法製備電激發光元件的應用上有進一步的突破。之後，陸續出現許多其他共軛高分子材料的研究，例如：polythiophene (PT) 系列^[6,7,8]和 poly(*para*-phenylene) (PPP) 系列^[9]，及 Yoshino 團隊^[10,11]發表的 polyfluorene (PF) 系列等等。經過學術界與工業界多年來的研究發展，眾多材料與元件結構改良的研究被發表出來，對於 PLED 元件的發光效率與壽命都有所提升。近年來顯示器產業的蓬勃發展，可繞曲式 PLED 元件於 1992 年被成功研發出來^[12]，對於新世代可繞曲平面顯示器而言極具潛力。

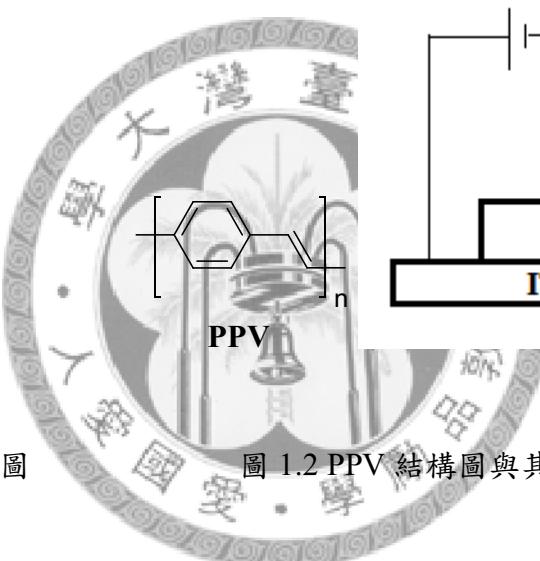
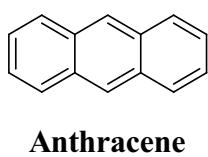


圖 1.2 PPV 結構圖與其單層元件

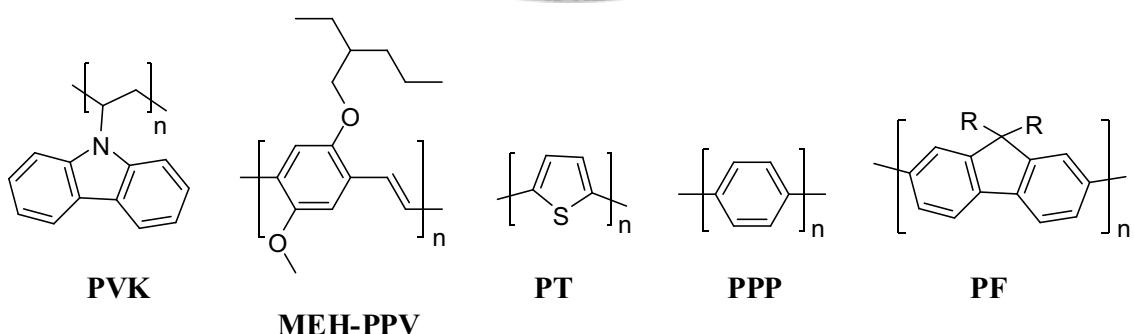


圖 1.3 高分子電激發光材料

1-2-2 高分子材料的發光原理

有機材料的發光機制可分為光激發光 (photoluminescence, PL) 與電激發光 (electroluminescence, EL) 兩種形式，前者與材料本身的光學特性有關，而後者為高分子發光二極體的發光機制。

1-2-2-1 光激發光 (photoluminescence, PL)

光激發光的原理是以光能激發基態 (ground state) 的電子躍遷至激發態 (excited state)，電子再以輻射衰減 (radiative decay) 的機制放光，從激發態回到基態。材料受能量激發而使電子組態處於激發態時，若激發態電子自旋方向與基態相反時，此能態為單重態 (singlet state)；反之，若激發態電子自旋方向與基態相同，此能態為三重態 (triplet state)，如圖 1.4 所示。

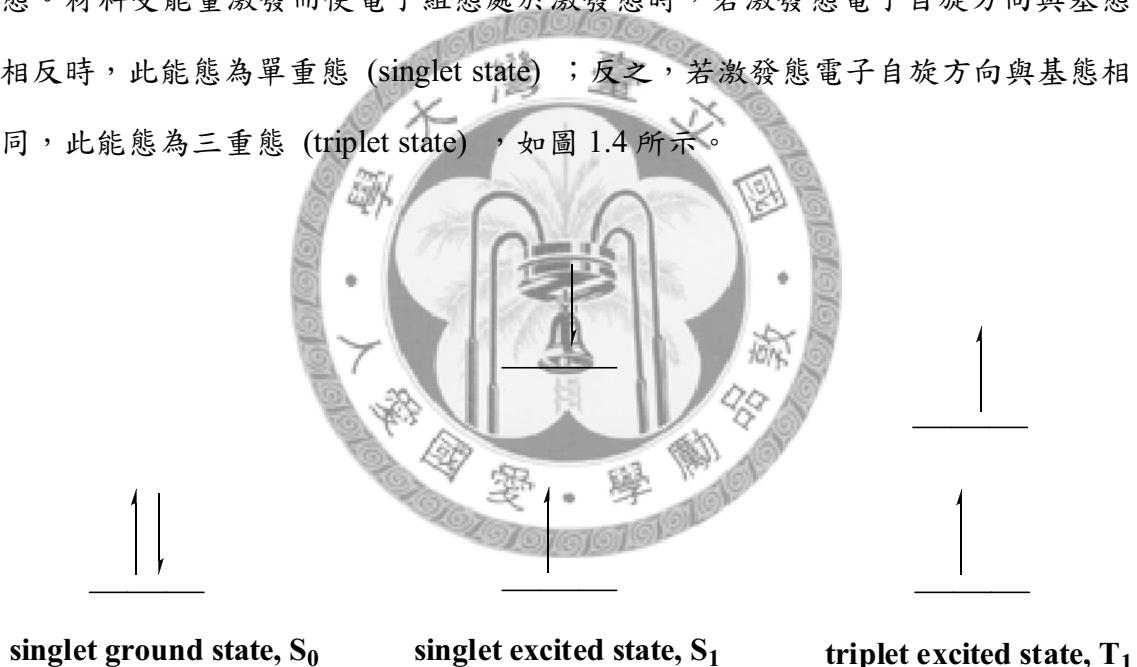


圖 1.4 單重態與三重態示意圖^[18]

當處於激發態的分子欲釋放能量回到基態，可透過以下途徑，如圖 1.5 所示：

1. 與其他分子或介質碰撞，將能量以非輻射方式釋出而回到基態。可分為以下幾種情況：
 - (1) 振動鬆弛 (vibrational relaxation)：分子處於激發態的較高振動能階，與其他分子碰撞後降至相同激發態的較低振動能階。

- (2) 內轉換 (internal conversion)：處於激發態的分子與其他分子碰撞後，經由重疊的振動能階降至其他較低的電子組態，甚至基態。
- (3) 外轉換 (external conversion)：處於激發態的分子與其他分子碰撞後，由高電子組態降至低電子組態，甚至基態。
- (4) 系統間跨越 (intersystem crossing)：激發態分子的電子自旋狀態改變，從 S_1 降至 T_1 。通常在含有重原子（一般而言 $Z > 30$ ）的分子中較常見，因為重原子存在下，自旋—軌域偶合作用 (spin-orbital coupling) 明顯，易使自旋狀態改變，稱為重原子效應 (heavy-atom effect)。
2. 從 S_1 釋出輻射能而降至 S_0 ，放出之輻射能稱為螢光 (fluorescence)。
 3. 從 T_1 釋出輻射能而降至 S_0 ，放出之輻射能稱為磷光 (phosphorescence)。

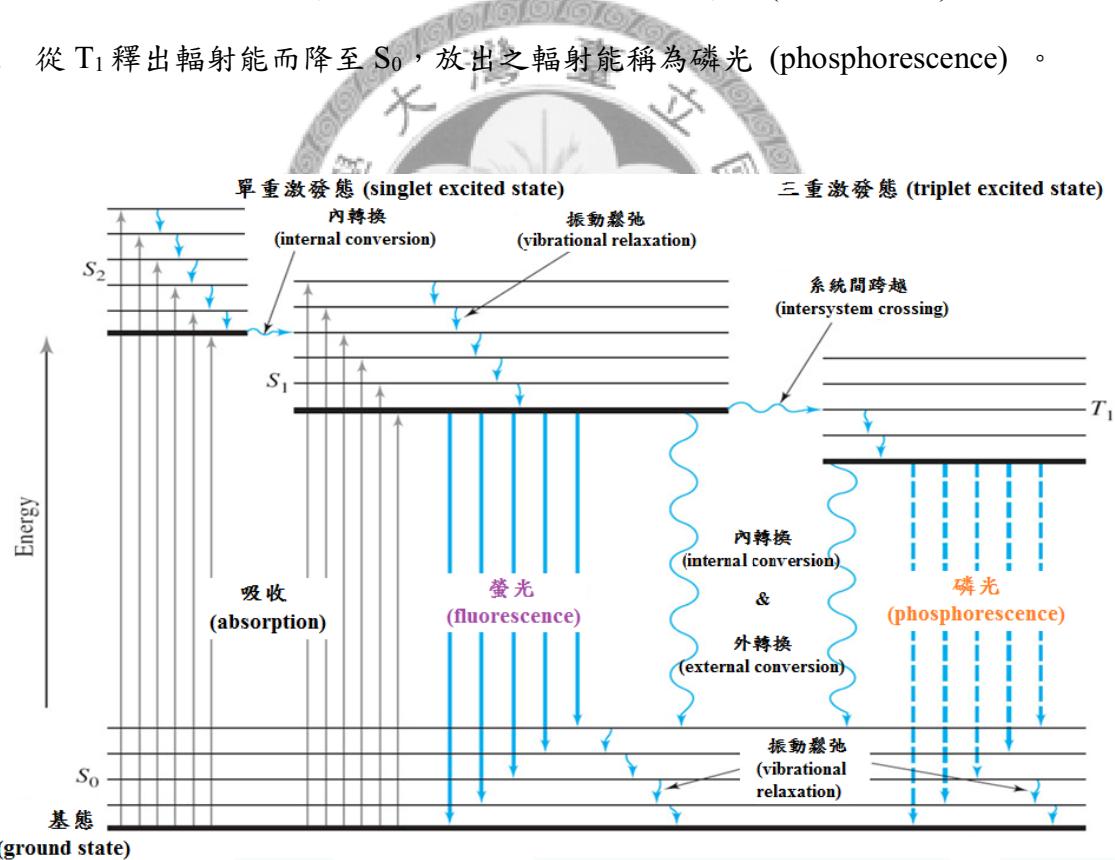


圖 1.5 螢光與磷光的形成示意圖 (Jablonski diagram)^[18]

1-2-2-2 電激發光 (electroluminescence, EL)

有機電激發光的原理為當外加一順向偏壓時，電子越過陰極介面能障，由陰極注入有機分子的最低未填滿分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能階，並在有機薄膜中朝陽極方向移動；電洞越過陽極介面能障，由陽極注入有機分子的最高填滿分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能階，並在有機薄膜中朝陰極方向移動。當載子注入有機分子後，相鄰的分子間發生一連串氧化還原反應而逐漸將載子朝電極方向傳遞；當載子進入到層與層之間時，必須越過一定的能障才可繼續移動，因此載子的移動被認為是在能帶之間的跳躍 (hopping) 與穿隧 (tunneling) 運動。最後電子載子與電洞載子移動至發光層中，形成電子電洞對 (electron-hole pair)，經再結合 (recombination) 後產生激子 (exciton)，透過放光的機制釋放能量，如圖 1.6 與 1.7 所示。

高分子發光二極體是採用電激發光的方式，當電子電洞結合後，可形成單重態激子與三重態激子，分別放出螢光與磷光。發光的波長取決於激發態和基態的能量差，也就是能隙 (energy gap, $E_g = |E_{HOMO}| - |E_{LUMO}|$)。

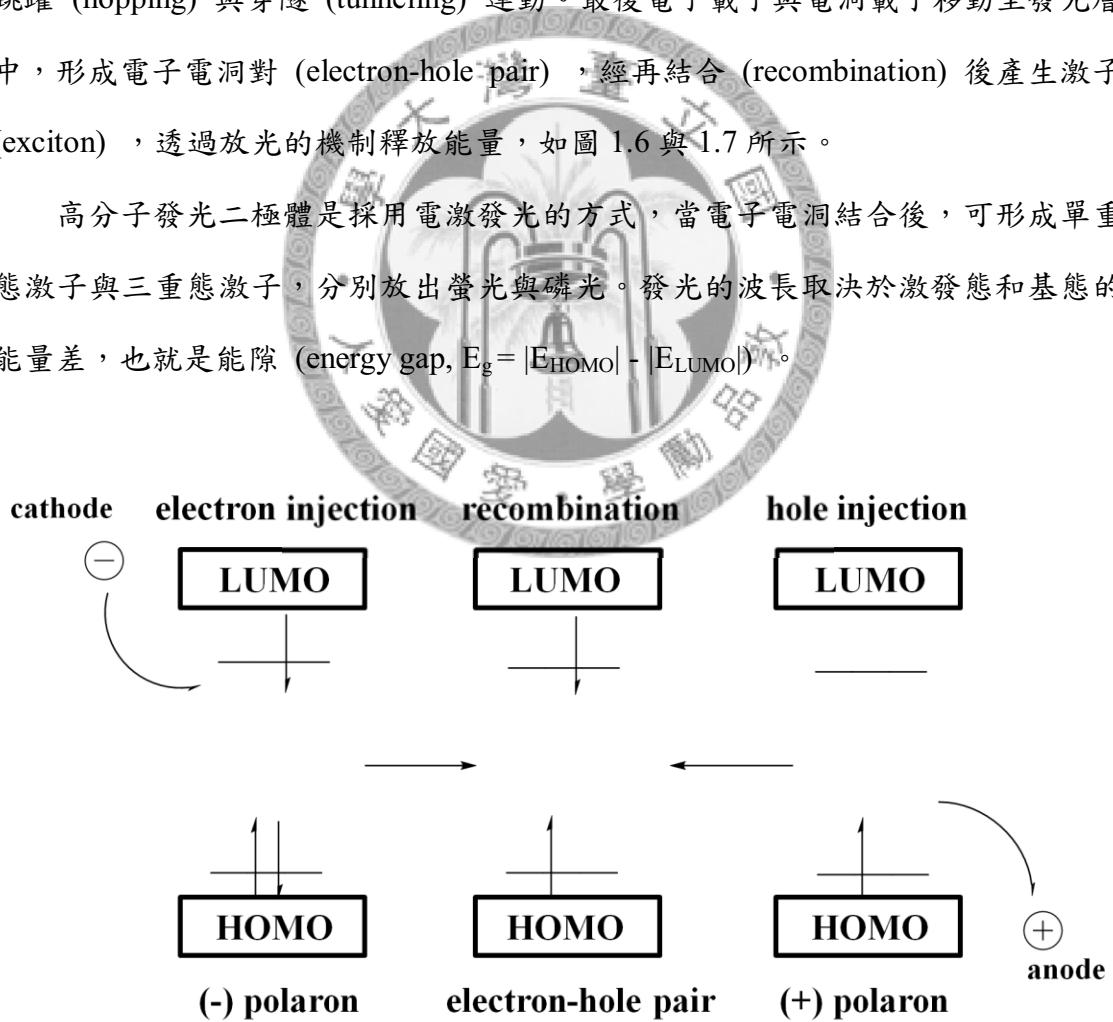


圖 1.6 電激發光原理示意圖

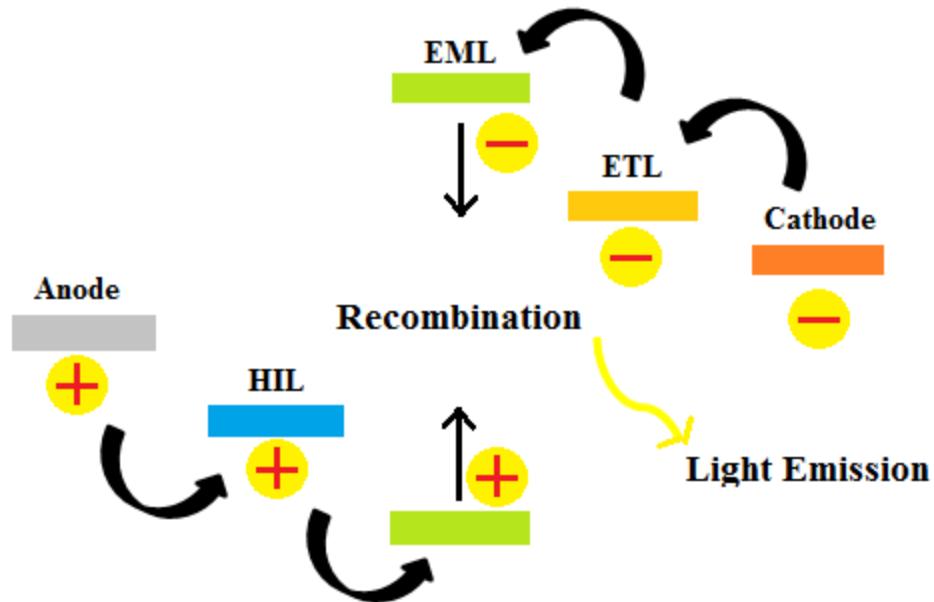


圖 1.7 高分子發光二極體之電激發光

1-2-2-3 主客能量轉移

處於高激發態的分子將能量傳遞給低能態的分子，這個過程稱為能量轉移 (energy transfer)。在高分子發光二極體中，也應用了此一機制，於主發光體 (host emitter) 中摻雜少量的客發光體 (guest emitter)，如果客發光體的吸收光譜與主發光體的放射光譜有好的重疊，則能量可以從能隙較大的主發光體轉移至能隙較小的客發光體^[13]。

這種主客摻雜發光體系統 (host-guest doped emitter) 的優點在於只需添加少量的客發光體即可改變電激發光的顏色、降低能量透過非輻射式衰退的比例、減少客發光體的自我淬息 (self-quenching)，以及可以大幅提高元件的發光效率和壽命等等。

能量的轉移機制分為輻射能量轉移與非輻射能量轉移。輻射能量轉移為放射和再吸收兩步驟，如圖 1.8 所示。其轉移的速率與主發光體的量子效率、光路徑上的客發光體濃度，以及客發光體在主發光體放光波長的莫耳吸收係數大小有關。此機制常造成總螢光量子效率降低，所以要避免此一機制主導放光。非輻射能量

轉移可再分為 Förster 及 Dexter 兩種。Förster 能量轉移是由主客分子間偶極—偶極 (dipole-dipole) 作用所造成，適合分子間距離達 5-10 nm 的長距離能量轉移。如圖 1.9 所示，為遵守電子自旋的一致性，主發光體激發態降至基態的能量，只轉移給客發光體的單重激發態。Dexter 能量轉移是藉由主客分子間電子雲的重疊或分子的接觸來進行電子交換以轉移能量，適合分子間距離在 0.3 nm 內的短距離能量轉移。依 Wigner-Witmer 選擇定則，電子交換前後的自旋狀態不變，所以只適用於單重態—單重態和三重態—三重態的轉移，如圖 1.9 所示。

本論文的元件製作部分，採用磷光發光材料的主客摻雜系統為發光層，以 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 為主發光體，*fac* tris(2-phenylpyridine) iridium ($\text{Ir}(\text{PPy})_3$) 為客發光體。

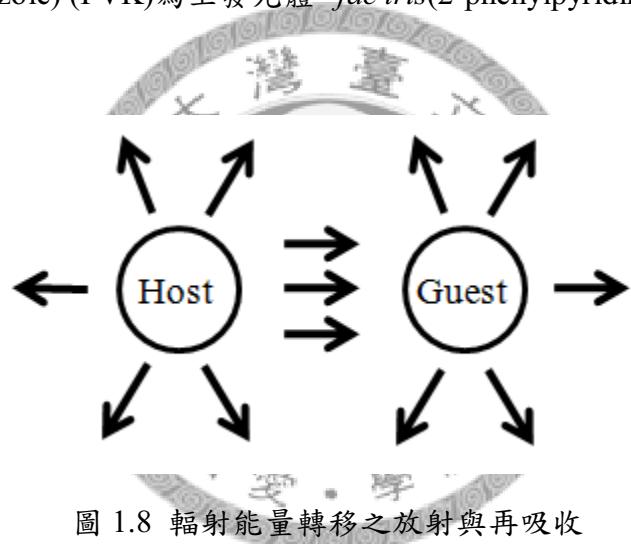
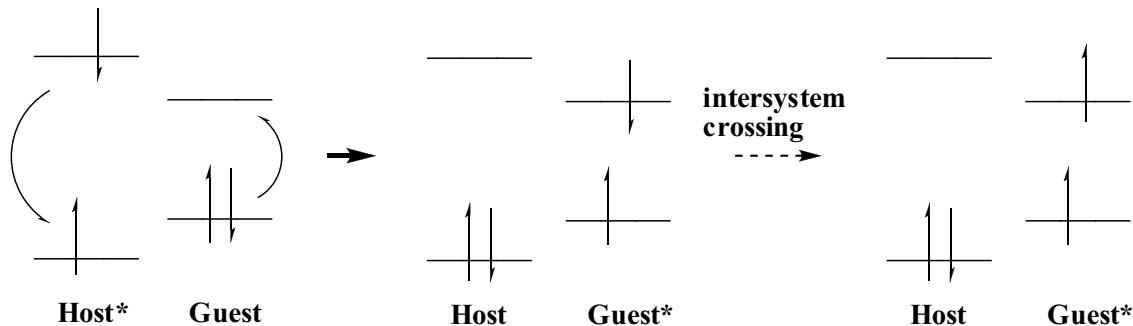


圖 1.8 輻射能量轉移之放射與再吸收

(A) Förster 能量轉移



(B) Dexter 能量轉移

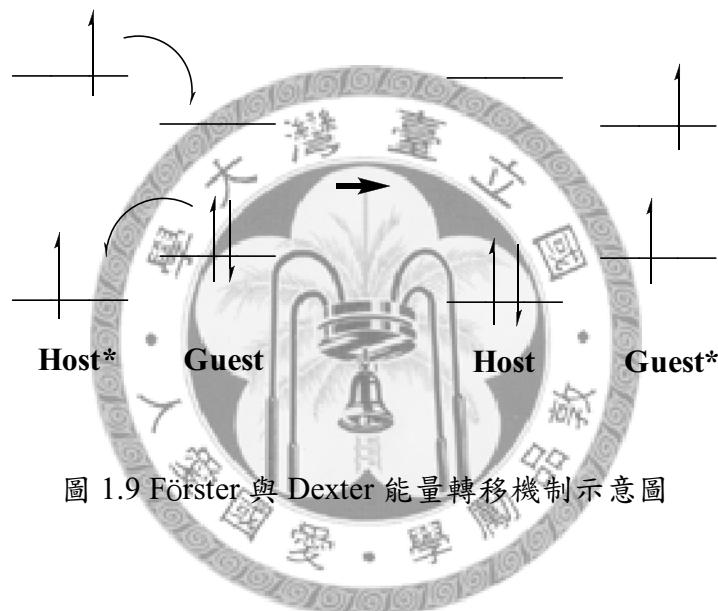


圖 1.9 Förster 與 Dexter 能量轉移機制示意圖

1-2-3 PLED 元件結構

高分子發光二極體元件的基本結構為陰陽電極中間夾著高分子薄膜材料，形成一個類似三明治的結構。最早的元件中高分子薄膜材料只有一層，即發光材料。然而有機材料對電洞和電子的傳輸率是不均等的，所以單層元件中容易出現電子與電洞的再結合區域靠近其中一個電極的情況，並且被電極淬息而降低發光效率。因此，為了改善元件中電洞和電子傳輸不均等的問題，在發光層之外再添加其他具電荷傳導性質的薄膜材料以促進電荷的注入與傳輸能達到平衡，元件於是演變成多層膜的結構，由兩側最外層至內層中間分別為電極、電荷注入層、電荷傳導層、發光層等等，如圖 1.11 所示，但實際上考量不同材料的性質或是受製程方法的限制，不一定都是這麼多層的結構。以下是各層特性與作用的說明：

1. 陽極 (anode) :

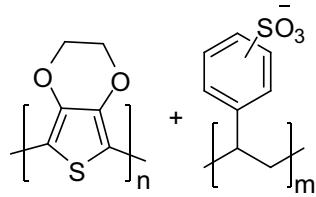
陽極為電洞注入（即電子流出）的位置，作為陽極的導電層材料需要具備的條件為：(1)導電度高；(2)化學及形態穩定性佳；(3)高功函數並與電洞注入層材料的 HOMO 能階匹配，以降低電洞注入能障；(4)於可見光區的透明度高。因此，陽極材料主要為透明導電氧化物與金屬。透明導電氧化物中最常見的是氧化銻錫 (tin-doped indium oxide, ITO)，其穩定性高，電阻率低 (1×10^{-3} - 7×10^{-5} $\Omega \cdot \text{cm}$)^[14]，功函數約 4.5~4.8 eV，並且厚度於 1000 nm 的可見光穿透過度達 90%。高功函數的金屬，例如：Ni、Au、Pt 等，通常在厚度低於 15 nm 下才能在可見光區有足夠的透明度。

2. 陰極 (cathode) :

陰極為電子注入（即電洞流出）的位置，為了增進電子的注入，陰極材料需要較低的功函數，並與電子注入或傳導材料的 LUMO 能階匹配，以降低電子注入的能障。然而，低功函數金屬（例如：鈣、鎂）的化學活性高，抗腐蝕能力較差，有易氧化與剝離的問題。為了克服這個缺點，可將低功函數金屬與抗腐蝕金屬以合金的方式製作陰極，例如常見的鎂銀合金、鋰鋁合金。

3. 電洞注入層 (hole injection layer, HIL) :

因為 ITO 的功函數與一般電洞傳導材料的 HOMO 能階尚有差距，因此於兩者之間加上一層 HOMO 能階與 ITO 功函數最匹配的電洞注入層，將有利於增加界面的電洞注入，還能改善元件的發光效率。電洞注入層材料通常也有電洞傳導的功能。在 PLED 中，最常見的電洞注入材料為 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)^[15]，結構如圖 1.10 所示，其 HOMO 為 5.0 eV，導電率 (conductivity) 為 10^3 S cm^{-1} ^[16]，而且可使 ITO 表面平整化，減少元件短路的機會，降低元件起始電壓，以及延長元件壽命^[17]。



PEDOT:PSS

圖 1.10 PEDOT : PSS 的結構圖

4. 電洞傳導層 (hole transport layer, HTL) :

電洞傳導層的作用在於有效的降低電洞傳輸時需克服的能障，以及將電子電洞再結合的區域限制在發光層，避免過於靠近電極而淬息。電洞傳導層材料需要有較好的電洞移動率 (hole mobility)，低於發光層的電子親和力 (electron affinity, EA)，高於發光層的 HOMO 能階，使得電洞容易傳遞，並且限制電子不逾越 HTL 和 EML 之間的界面。高分子電洞傳導材料的結構中多含有三級芳香胺類 (triphenylamine) 與咔唑 (carbazole) 等多電子基團。

5. 電子注入層 (electron injection layer, EIL) :

電子注入層的作用在於降低電子從陰極注入需跨越的能障以增進電子的注入，因此其 LUMO 能階需介於電子傳導層與陰極之間，尤其需要與陰極金屬功函數匹配。在 PLED 中，電子注入層主要還是與 OLED 相同，使用小分子鹼金屬化合物，例如：LiF。近年來也有高分子材料應用在電子注入層，或者同時結合電子傳導的功能，例如：結合親電子基團或離子基之 polyfluorene 系列衍生物^[32-38]。

6. 電子傳導層 (electron transport layer, ETL) :

電子傳導層的作用與電洞傳導層類似，主要在於有效的降低電子傳輸時需克服的能障，以及將電子電洞再結合的區域限制在發光層。好的電子傳導層材料需具備良好的電子親和力和電子移動率 (electron mobility)，以及低於發光層的 LUMO 能階，使得電子容易傳遞。對於部分能隙較大，即 HOMO 較低的電子傳導

材料來說，還可以作為電洞阻擋層 (hole-blocking layer) ，限制電洞不得逾越 EML 和 ETL 之間的界面。高分子電子傳導材料的結構中多含有噁唑 (oxadiazole) 、三氮唑 (triazole) 、三氮雜苯 (triazine) 等缺電子基團。

7. 發光層 (emissive layer, EML) :

發光材料有共軛高分子與非共軛高分子，前者如電洞傳輸型的 PPV (poly(*p*-phenylene vinylene)) 系列、PPP (poly(*para*-phenylene)) 系列、電子傳輸型的 PT (polythiophene) 系列、PF (polyfluorene) 系列等，其能隙與共軛長度有關；後者如電洞傳輸型的 PVK (poly(N-vinylcarbazole)) 系列。除了螢光高分子材料外，高分子材料也可混摻小分子磷光客發光體而製成磷光發光元件。

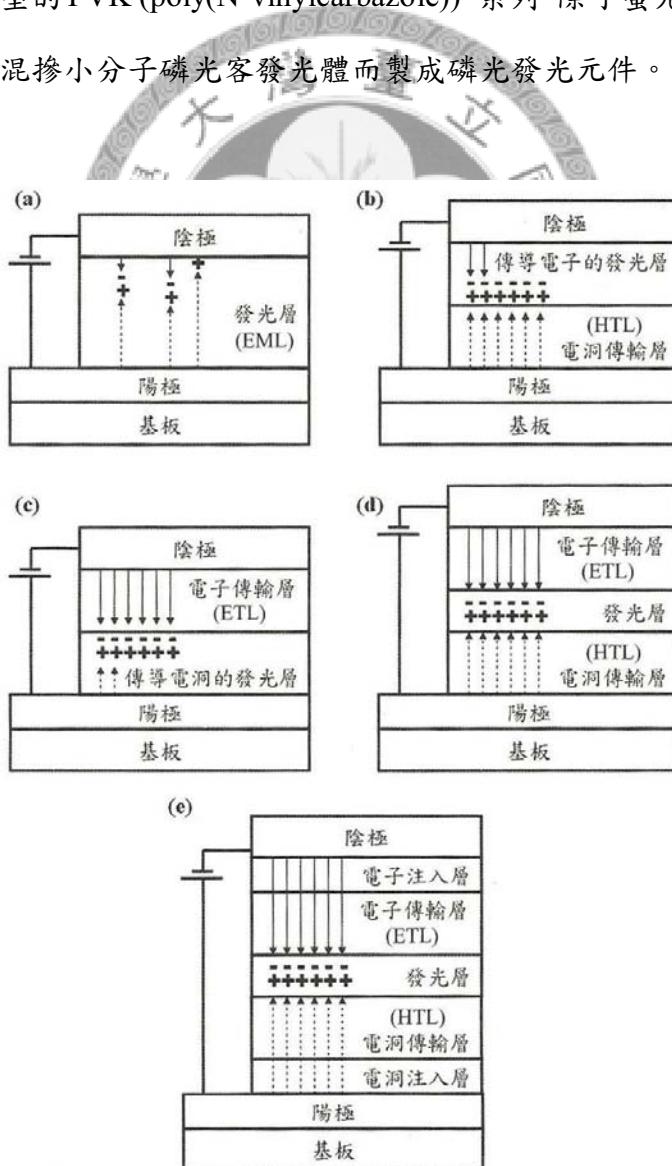


圖 1.11 常見的 PLED 元件結構圖^[1]

1-2-4 PLED 元件製程

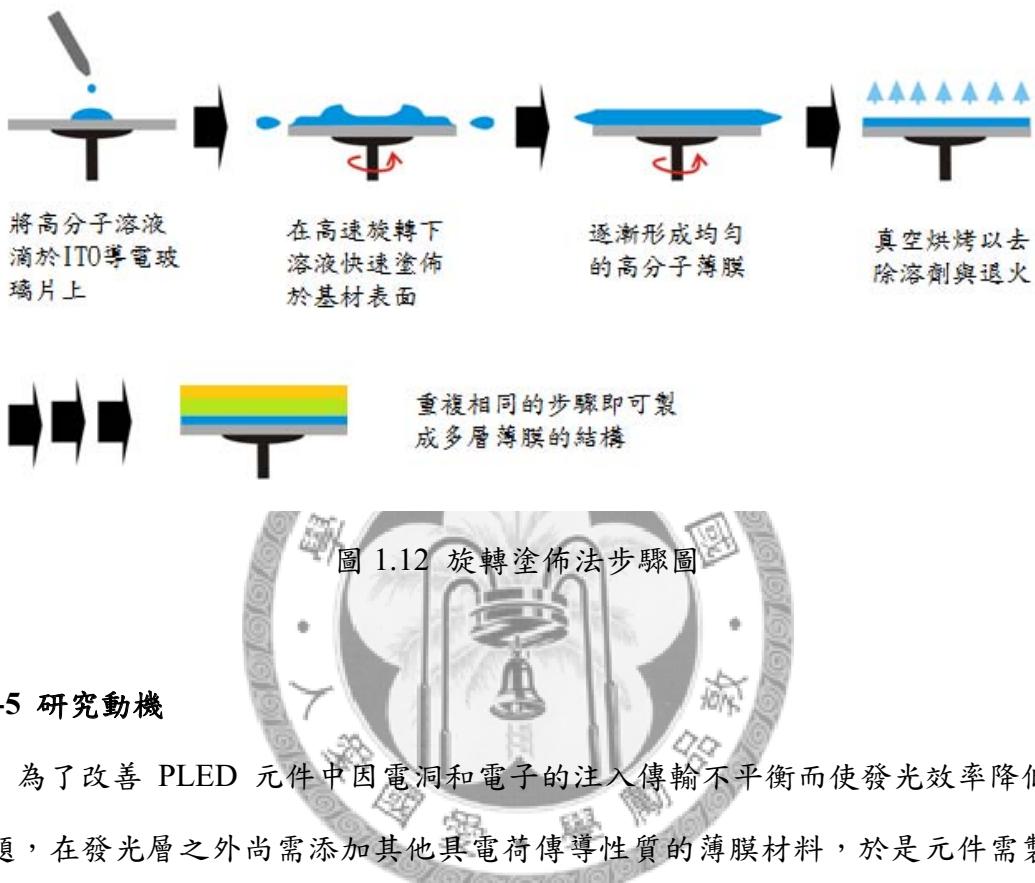
元件的製程方法上，電極的成膜方法較為固定，而中間有機材料的作法則較為多元。陽極通常是在玻璃基材上濺鍍 (sputtering) 一層 ITO，再經過氧電漿或紫外光臭氧處理以清潔 ITO 表面，可使功函數趨近 $5\text{ eV}^{[19]}$ 。陰極金屬是利用真空熱蒸鍍的方式成膜。

各層有機材料的成膜方法是 OLED 和 PLED 的一項主要差異，源自於材料本身的性質。OLED 中的小分子材料由於溶液態成膜性差，以及再結晶的可能性，因此利用真空熱蒸鍍法鍍膜；而使用於 PLED 中的高分子材料則溶液態成膜性佳，不易結晶，而且因分子量很大，不適用真空熱蒸鍍法鍍膜，因此高分子材料採用溶液製程的方式，最常見的方法為旋轉塗佈法 (spin coating)，其他方法還有噴墨式技術、刮刀成膜 (blade coating) 技術、電聚合等等。

旋轉塗佈法是將高分子溶液滴於 ITO 導電玻璃上，在高速旋轉下使溶液均勻塗佈在元件表面，接著在真空下高溫烘烤元件以去除溶劑並退火 (annealing)，步驟如圖 1.12 所示。膜厚對元件效能有重要的影響，各層材料都有其適合的膜厚範圍，在旋轉塗佈法中影響膜厚的因素主要有轉速、塗佈時間、溶液濃度、溶劑的揮發性，以及溶液在表面的附著力等等。退火的時間與溫度會影響薄膜的表面結構與型態。在溶劑的選擇上，需選擇良溶劑 (good solvent)，因為良溶劑可使高分子鏈舒展開來，增加與其他高分子鏈的糾纏 (entanglement)，使成膜性提升而不會在塗佈過程中因溶劑揮發而析出顆粒狀高分子。此外，溶劑的選擇上還有一個重要的限制，就是必須選用不會溶解已塗佈之前一層材料的溶劑來避免層與層的互溶現象 (interlayer-mixing)。受限於此一限制，以旋轉塗佈法製作高分子發光二極體元件不容易做出多層結構。

比較 OLED 的真空熱蒸鍍法與 PLED 的旋轉塗佈法製程，真空熱蒸鍍法的優點在於無層與層互溶的問題而較容易做出多層膜結構，以及膜厚比較容易控制；缺點則是所需的設備環境較嚴苛、成本較高、操作複雜等等；值得注意的是，真空度的高低會顯著的影響元件的效能。旋轉塗佈法的優點在於成本低、具有製作

大尺寸元件的潛力、操作簡單等等；但缺點是膜厚控制不易，並且受溶劑限制而不易製作多層元件。



1-2-5 研究動機

為了改善 PLED 元件中因電洞和電子的注入傳輸不平衡而使發光效率降低的問題，在發光層之外尚需添加其他具電荷導性質的薄膜材料，於是元件需製成多層膜的結構。然而，以旋轉塗佈法製作 PLED 元件時卻出現一個重要的問題，就是受限於溶劑造成層與層互溶現象，使得以旋轉塗佈法不容易做出多層結構。並且，塗佈於發光層之上的電子導層或電子注入層對於電洞傳輸型之發光層材料而言相當重要。因此相較於電洞傳輸材料或發光層材料，溶劑選用的問題對於電子注入傳輸材料而言影響更大，在材料設計上將是一大挑戰。若能解決這個問題，就可以利用多層膜結構改善元件的效率。

第二章 文獻回顧

2-1 電子與電洞的注入傳輸平衡

高分子發光二極體的電激發光原理是利用電子與電洞傳遞至發光層時進行再結合，形成激子進而放光，因此兩種載子再結合的情況對元件的效率有重要的影響。對於有機材料而言，因為大多數的材料對電子的親和力較低，所以對電洞的傳輸率大於對電子的傳輸率^[20]，使得電子與電洞在有機薄膜中傳遞時傾向靠近陰極處發生再結合，但電極的接觸面是一個激子淬滅處，將不利激子的形成。另一方面，電極和相鄰的有機層之間的能障會影響電荷的注入，當能障愈大，注入率愈低。當電子和電洞其中一方注入過多的電荷，也就是電子電洞的注入不平衡，這些多出的電荷沒有參與再結合而直接於電極中和，於是造成電激發光效率下降^[21]。因此，使電子與電洞的注入傳輸達到平衡是提高效率的一個重要方法。為解決這個問題，必須考慮的因素包含電荷移動率 (charge mobility)、電子親和力 (electron affinity)、電極金屬的功函數 (work function)、HOMO 與 LUMO 能階高低等等^[26-28]。

由於常見的高分子電激發光材料結構中常包含 triphenylamine、carbazole 等多電子基團，因此對電洞的傳輸能力較佳。在增進電洞注入方面，可在陽極與發光層之間添加一層電洞注入層，最常見的材料為 PEDOT：PSS。其以水為溶劑旋轉塗佈成膜後，接續的發光層可用一般有機溶劑繼續進行旋轉塗佈而不會破壞 PEDOT：PSS 薄膜。

在補強電子的注入與傳輸方面，不論是修改元件的設計或是改良有機材料本身的性質，透過以下幾種作法可以促進電荷注入傳輸的平衡：

1. 採用低功函數的金屬作為陰極以降低電子注入有機層時需克服的能障^[21]，例如：鈣 ($\Phi = 2.87$)、鋁 ($\Phi = 2.70$)。然而這些金屬的缺點在於其高度的化學活性，以及擴散至有機層的可能性^[30]。例如：鈣遇水氣會快速反應而使元件毀壞。
2. 使用雙極性 (bipolar，即對電子與電洞都有良好的傳輸能力) 高分子材料^[22,23]

做為發光層。此類材料的分子結構中同時包含具電子或電洞傳導特性的基團，因此具有雙極性，可同時增進兩種載子的傳輸。或者，在電洞傳輸型發光材料中引入電子傳導基團，使原本為偏一極性 (unipolar，即只對電子或電洞其中一種具有良好的傳輸能力) 的材料變成雙極性，以增進電荷傳輸的平衡。例如：2009 年 Yu Chen 等人^[22]的研究中，結合了 1,2,4-三氮唑 (電子傳導基團) 與三苯胺 (電洞傳導基團) 形成雙極性結構，再與 fluorene 共聚合，形成之共聚物應用於 PLED 元件的發光層材料。

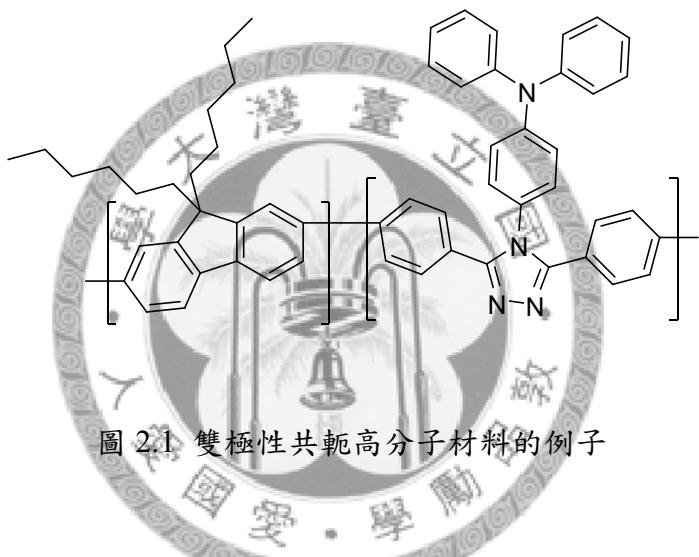


圖 2.1 雙極性共軛高分子材料的例子

- 在發光層中混摻少量小分子電子傳導材料，例如：將 PBD (2-(4-biphenylyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)^[24]混摻於 PVK 中。這種方法的缺點在於混摻之小分子材料可能會降低高分子發光材料的玻璃轉化溫度 (T_g)，並且混摻的濃度受到小分子於高分子中的溶解度所限制，若超過飽和濃度時會在薄膜中呈現相分離的情況。

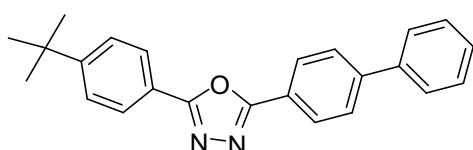


圖 2.2 PBD 結構圖

4. 採用多層膜的元件結構，於發光層和陰極之間導入電子注入層、電子傳導層，或電洞阻擋層。電子注入層可以幫助電子從陰極注入，這樣就可以使用高功函數的抗腐蝕金屬，如最常用的鋁和銀，取代低功函數的金屬作為陰極，避開高化學活性與擴散的缺點。在 PLED 中，電子注入層可為小分子鹼金屬化合物或高分子材料，小分子的優點是利用真空熱蒸鍍成膜的膜厚較容易控制，可以較準確的製成厚度在 1 nm 以下的薄膜，但缺點為有可能擴散入有機層^[29,31]。而使用高分子電子注入層則容易遇到製程上的問題，例如：膜厚不易控制、溶液製程的溶劑選用等。電子傳導層可以進一步幫助注入之電子傳導至發光層。作為電子傳導層的材料主要可分為兩種形式，第一種是以小分子電子傳導材料混摻於高分子中，以防止小分子物質再結晶，並且可利用旋轉塗佈法成膜，例如：將 PBD 混摻於 PMMA (poly(methyl methacrylate)) 中作為電子傳導層^[25]，但其缺點是 PBD 含量受限於溶解度與相分離，在溶解度不夠高的情況下，電子傳導效果被 PMMA 稀釋而無法提升太多。第二種則是本身結構具電子傳導基團的共軛型高分子或非共軛型高分子單獨作為電子傳導層，其結構中常見 oxadiazole、triazole、triazine 等等缺電子基團，電子親和力較高。許多電子傳導材料同時也具有電洞阻擋的特性，電洞阻擋層材料通常具有較低的 HOMO 能階，可以阻擋電洞的傳遞。

2-2 水溶性高分子電子傳導材料

雖然在元件中引入電子注入層或電子傳導層的作法可以有效的促進電子與電洞注入傳輸的平衡，提高發光效率，但是此方法有一個重要的問題，當發光層是用有機溶劑進行旋轉塗佈製程時，後續將無法繼續使用有機溶劑進行電子傳導層或電子注入層之旋轉塗佈，因為用於溶解電子注入傳導材料的有機溶劑會溶解已經塗佈成膜的發光層，也就是層與層之間發生互溶現象 (interlayer-mixing) ，造成元件的多層膜結構被破壞。因此，必須選用可溶解電子注入傳導材料，但不會溶解發光層材料的溶劑來避免層與層的互溶，這是溶液製程中必然的限制。於是開

始有研究嘗試將電子注入傳導材料設計為具有水溶性或甲醇溶性，因為大部分發光層材料不溶於這兩種溶劑，尤其是水。

過去的 PLED 元件研究中，水溶性高分子電子傳導材料與電子注入材料的結構設計主要是結合電子傳輸型基團與水溶性基團。電子傳輸型基團常見的是作為共軛高分子主鏈的 polyfluorene 衍生物，以及含有高電負度元素的雜環類。水溶性基團主要分為三類：陰離子型、陽離子型，以及非離子型親水基。陰離子型鹽類基團如羧酸鹽 (RCO_2^-) 搭配鹼金屬陽離子；陽離子型鹽類基團如四級胺鹽 (R_3N^+) 搭配鹵素陰離子或醋酸根陰離子；非離子型親水基如 ethylene glycol 或其寡聚物。離子型鹽類基團與 ethylene glycol 寡聚物中的高電負度氧原子，與小分子電子注入材料（如鹼金屬化合物）有類似的作用，可以增強界面偶極 (interfacial dipole) 的作用，降低電子注入時的能障以增進電子注入^[32]。

共軛型的水溶性高分子電子注入傳導材料的研究中，許多 polyfluorene 系列的水/醇溶性聚電解質高分子 (polyelectrolyte) 已被報導應用在電子注入層材料^[32-38]，主要策略是在 polyfluorene 9 號位置的兩段長碳鏈末端修飾為四級胺鹽或是改以 ethylene glycol 寡聚物以提供水溶性，而共軛高分子的主鏈結構則有不同的變化。2005 年 Xiong Gong 團隊的研究^[34]，將 oxadiazole 基團導入 polyfluorene 系列的水溶性共軛高分子主鏈中，應用在電子傳導層材料；Yong Cao 團隊於 2004 年與 2006 年的研究^[35]中，分別將 benzothiadiazole 基團與 benzoselenadiazole 基團導入 polyfluorene 系列主鏈中，作為電子注入層材料。

非共軛型的水溶性高分子電子注入材料，如 2001 年 Park 團隊^[39]與 2007 年 Woo 團隊的研究^[26]，利用含有羧酸胺鹽基團的水溶性 polyurethane (PU) 作為電子注入材料與電洞阻擋材料。前者透過水溶性 PU 的離子傳導作用 (ion conduction) 使移動式離子 (mobile ion) 於電極附近的累積來改善電荷的注入；後者是透過被阻擋之電洞的累積，使內部電場強度增加而降低注入的能障來促進電子注入。

目前水溶性高分子應用於電子注入層材料較多，但同時也有部分電子傳輸效果。共軛型高分子由於聚合時需要利用過渡金屬催化劑進行偶合反應 (coupling

reaction)，在反應的控制上較為不易；而非共軛型高分子的聚合方法則較容易控制，並且非共軛型水溶性高分子材料目前的發展較少，應用於電子傳導層材料的研究更少，因此還有許多發展的空間，於是本研究嘗試朝非共軛型水溶性高分子電子傳導材料的方向進行研究。

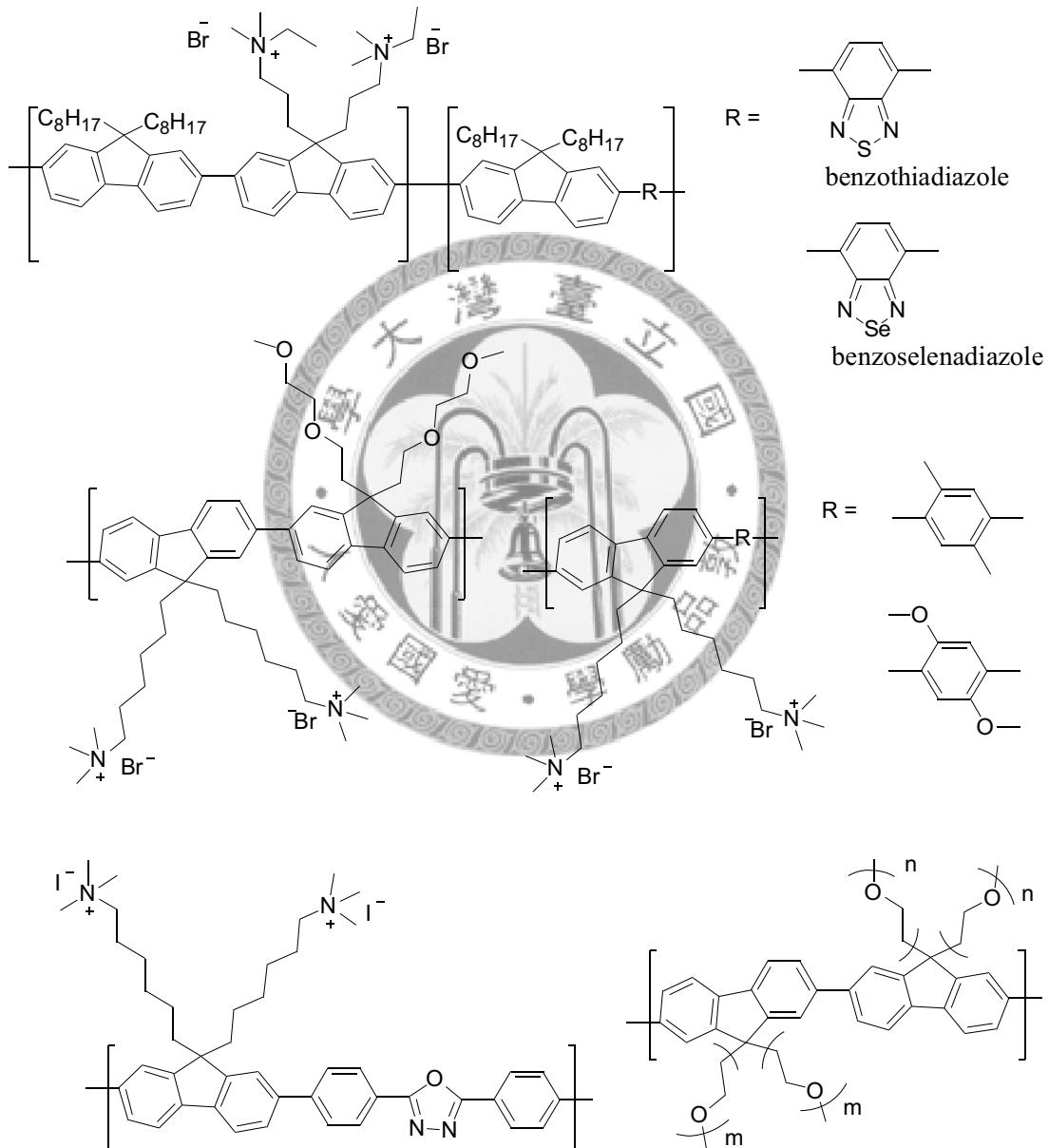


圖 2.3 共軛型水溶性高分子電子注入傳導材料 (polyfluorene 系列)

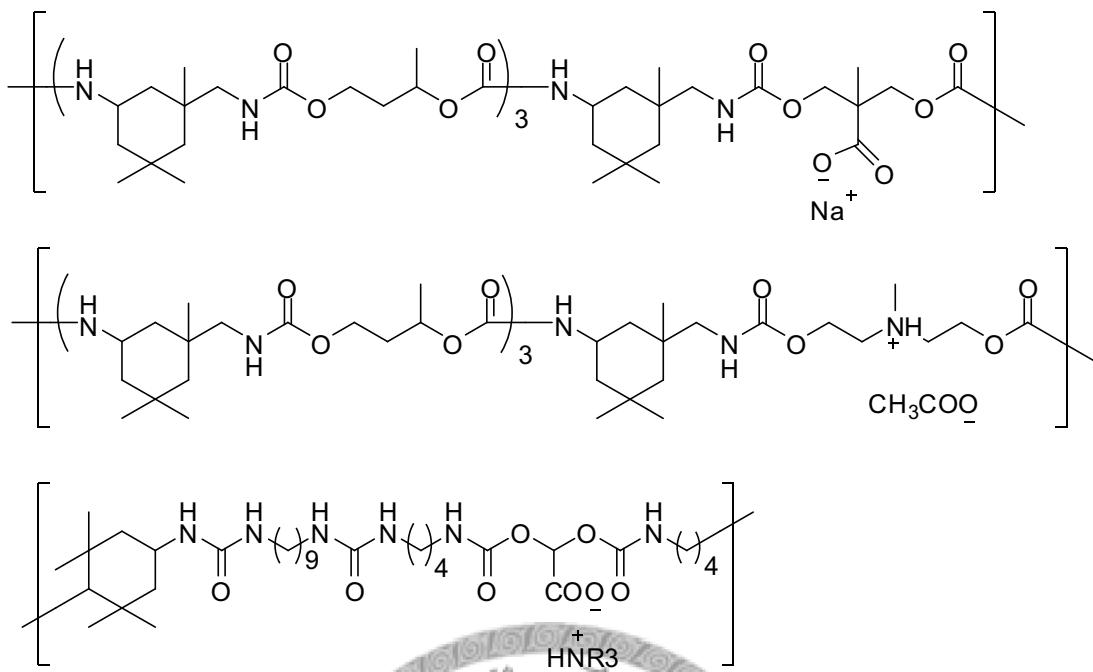


圖 2.4 非共軛型水溶性高分子電子注入材料 (polyurethane 系列)

2-3 研究目的與分子結構設計

本研究的研究目的在於設計一種具有水溶性的高分子電子傳導材料，解決旋轉塗佈製程中層與層的互溶問題，接著透過引入水溶性電子傳導層至元件結構中的方式，改善電子與電洞的再結合，進而達到效率的提升。

分子結構設計方面，參考了 1997 年 Strohriegl 團隊的研究^[29]，他們將 oxadiazole 基團修飾於 MMA (methyl methacrylate) 的酯基上形成具電子傳導功能的單體，之後再與 MMA 進行共聚，得到的高分子若以結構的角度來看就像是將 PMMA 進行局部改質一般，使得 oxadiazole 基團鍵結在主鏈的側基上，如圖 2.5 所示。這樣的結構設計不僅可以克服小分子混摻於高分子的缺點，又因為主鏈 C—C 鍵與酯基 C—O 鍵的柔軟性，使得高分子可以有不錯的溶解度，不像共軛高分子具有結構剛硬的主鏈而需要引入烷氧基或長碳鏈以增加溶解度。

以類似的設計概念，考慮將電子傳輸基團以共價鍵修飾於常見的乙烯類單體之取代基上，之後即可經一般自由基聚合反應合成高分子；就高分子整體結構的

角度來看，電子傳輸基團鍵結於主鏈為柔軟碳鏈的側基上。為了達到水溶性的目的，選擇具有親水基的主鏈結構，於是將含有電子傳輸基團的單體與含有親水基的乙烯類單體共聚合就可以形成水溶性高分子，如圖 2.6 所示。

接下來要考慮的是乙烯類單體、具親水基之乙烯類單體、電子傳輸基團的選用。關於電子傳輸基團以外的部分，選擇苯乙烯磺酸鈉鹽 (sodium 4-styrenesulfonate) 作為建構高分子主鏈的前驅物質，因為其不僅容易購買、可以作為提供水溶性的單體，又可以將磺酸鹽基團改質形成磺酸胺 (sulfonamide)，作為主鏈與電子傳輸基團之間連接的官能基。選擇磺酸胺而非酯基或磺酸酯基的原因是酯基容易水解，不適合用在水溶性高分子結構中；並且為了使含有電子傳輸基團的單體與含有親水基的單體能夠在單一高極性溶劑下進行均相共聚合反應，作為連接的官能基需要提供高極性，以及能與溶劑形成氫鍵來增進互溶。因碳與硫的電負度差異，使得磺酸胺比醯胺 (amide) 能形成較強的氫鍵。另外，選擇官能基來連接而非直接使電子傳輸基團鍵結於苯乙烯的苯環上，首先是合成上的考量，主要是為了使體積較為龐大 (bulky) 的電子傳輸基團能夠遠離主鏈，否則在聚合反應的過程中龐大的側基造成了立體障礙致使自由基端無法順利攻擊其他單體的碳—碳雙鍵；其次是為了透過官能基中易於旋轉的鍵結來改善單體的溶解度，若是將電子傳輸基團直接鍵結於苯乙烯的苯環上，其結合後的共軛結構過於剛硬，易造成溶解度不佳，如圖 2.8 所示。

至於電子傳輸基團的選擇，嘗試使用電子親和力高的芳香族 1,2,4-三氮唑基團 (aromatic triazole group)。此類衍生物具有良好的電子傳導性質與電洞阻擋特性，但是對一般有機溶劑的溶解度較低。

於是設計出的水溶性高分子可由帶有三氮唑基團之電子傳導性單體與含有磺酸鈉鹽基團的水溶性單體經不同比例的共聚合而生成，如圖 2.7 所示。

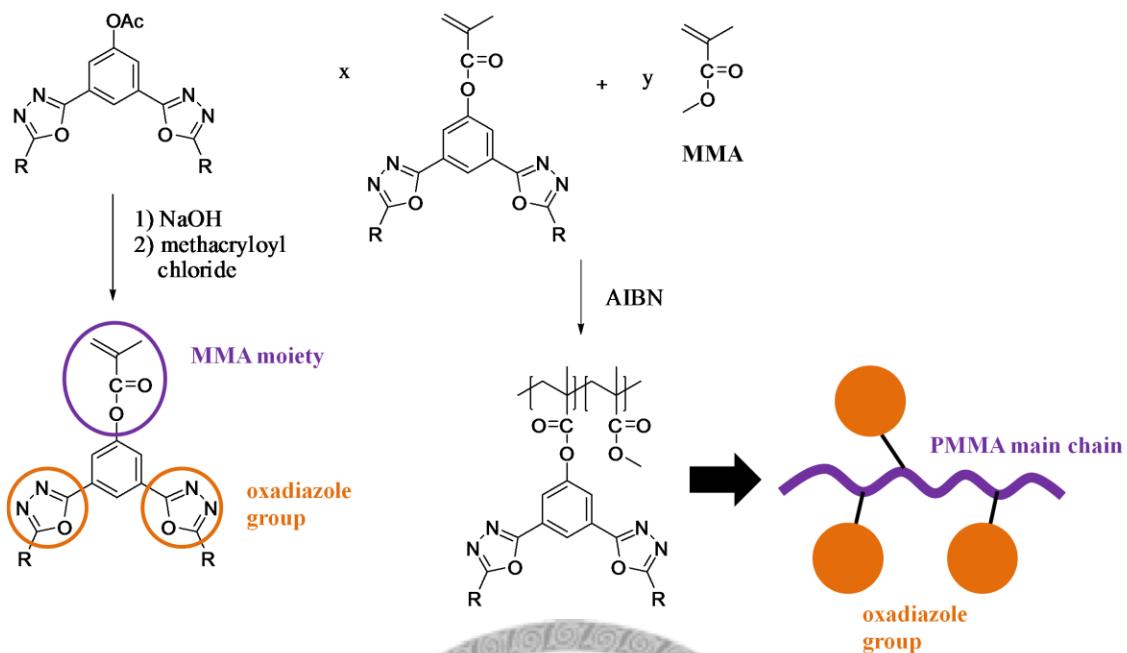


圖 2.5 Strohriegel 團隊發表之電子傳輸材料 (PMMA 共聚物)

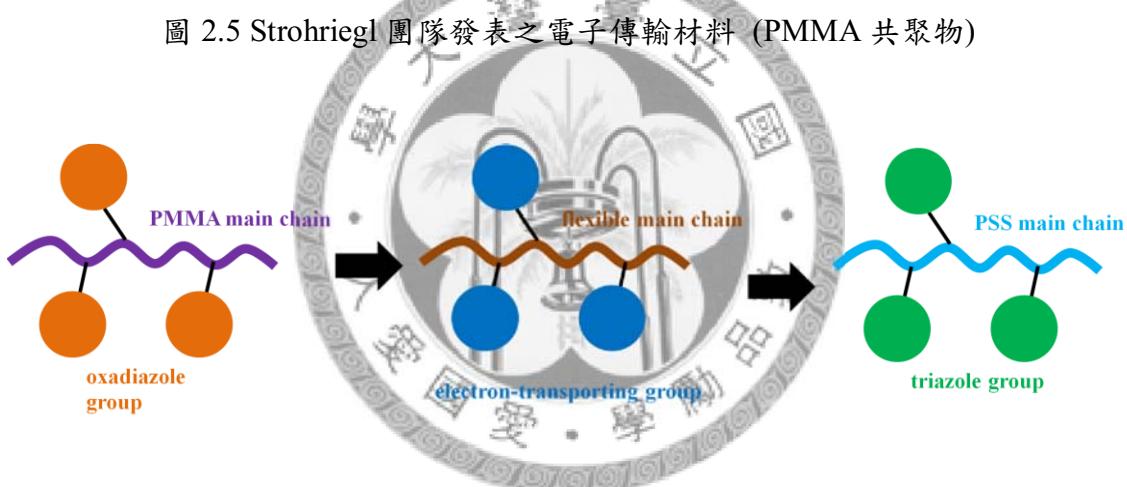


圖 2.6 結構設計概念

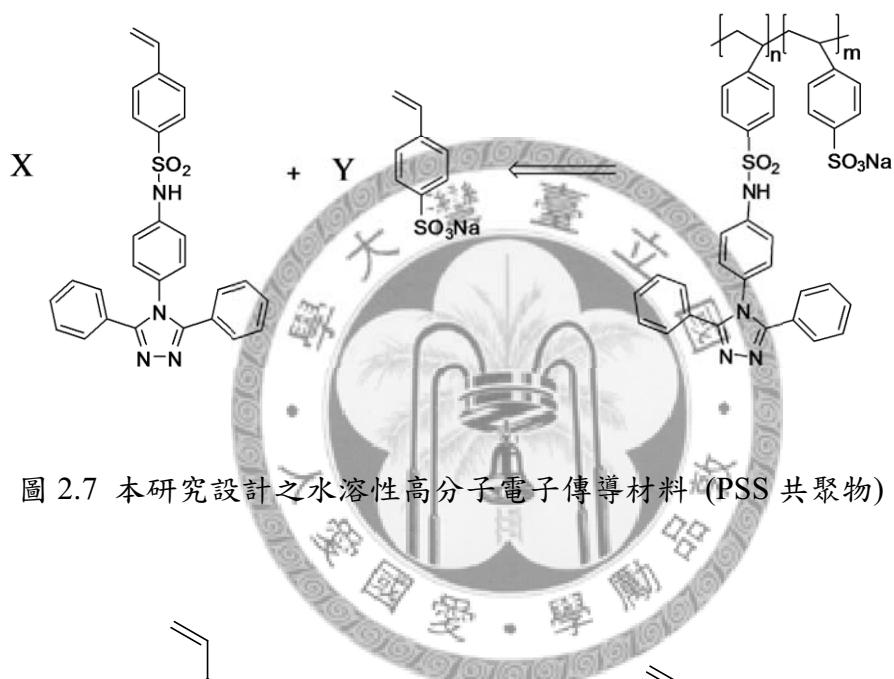
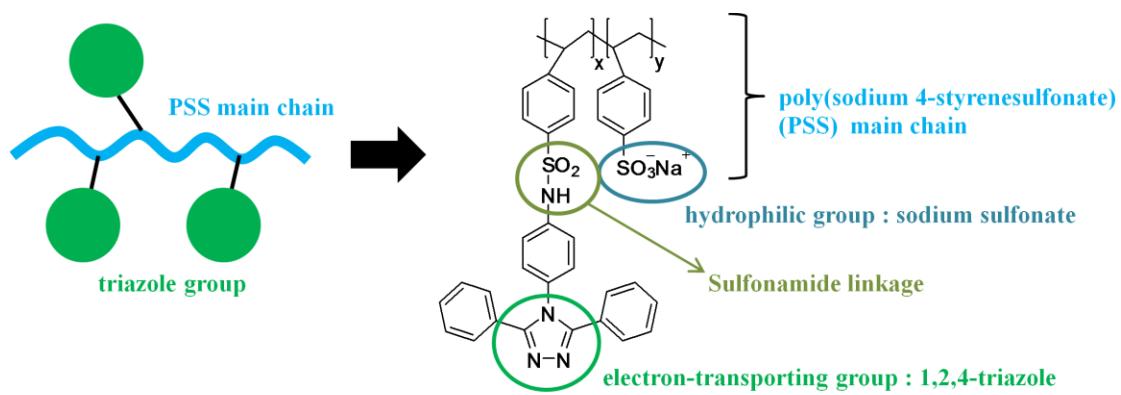


圖 2.7 本研究設計之水溶性高分子電子傳導材料 (PSS 共聚物) 結構圖

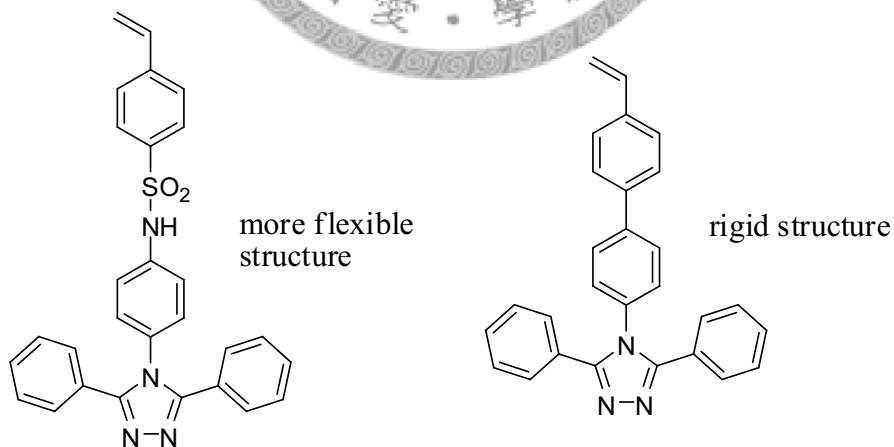


圖 2.8 利用磺酸胺基促進單體結構的柔軟性

第三章 結果與討論

在設計出目標分子的結構之後，本研究的實驗分為三部分依序進行，第一部分為單體、高分子均聚物與共聚物的合成；第二部分為材料的各種性質檢測，包含熱性質、光學性質、電化學性質；第三部分為 PLED 元件製作與效能探討。以下針對各部份的實驗結果進行分析與討論。

3-1 合成結果分析

3-1-1 小分子的合成策略與結果

在小分子化合物的合成策略方面，目標是合成具 1,2,4-三氮唑基團之單體（化合物 6），其結構主要可分為提供碳一碳雙鍵之苯乙烯基團、三苯基三氮唑基團，以及連結兩者的磺酸胺官能基共三部分，如圖 3.1 所示。

首先，三苯基三氮唑以外之苯乙烯磺酸胺部分可由苯乙烯磺酸鈉鹽改質而得，合成過程中需要將磺酸鈉鹽基團先改質為磺酸醯氯^[40] (sulfonyl chloride)，利用其高反應性與胺類 (amine) 反應即可得到磺酸胺^[40]，如圖 3.2 所示。

接著，反推合成三氮唑的反應途徑，由文獻^[41]中可知 1,2,4-三氮唑結構可透過 chlorinated azine 與胺類化合物進行合環反應 (cyclocondensation reaction) 而得，如圖 3.3。然而，用於合環反應中的胺類化合物，需要兩個胺官能基，一個用於形成 1,2,4-三氮唑之合環反應，另一個與苯乙烯磺酸醯氯反應，於是考慮哪一個反應先進行。若是先與苯乙烯磺酸醯氯反應後再進行合環反應，則苯乙烯磺酸胺上的碳一碳雙鍵會因合環反應的高溫條件而破壞，甚至引發聚合反應，因此必須先進行合環反應。為了避免兩個胺基皆參與合環反應，於是將其中一個胺基 (-NH₂) 改為硝基 (-NO₂)，即選用 4-nitroaniline 而非 4-aminoaniline 作為合環反應的反應物，在完成合環反應之後經氫化反應將硝基還原回胺基，即可繼續與苯乙烯磺酸醯氯 (*p*-styrenesulfonyl chloride) 反應，將兩基團結合在一起而生成苯乙烯磺酸胺衍生物，如圖 3.4 所示。完整的反應途徑與條件如圖 3.5 和 3.6。

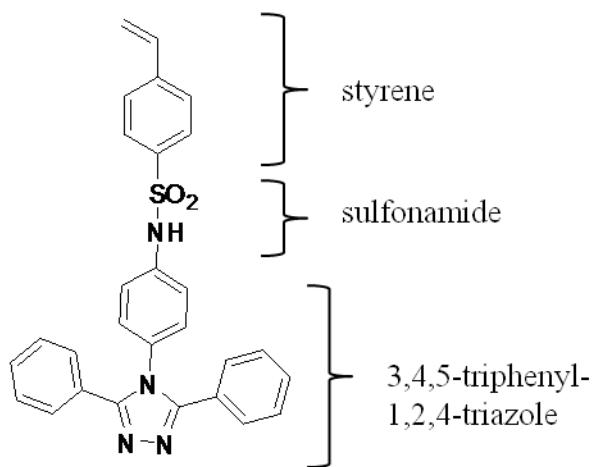


圖 3.1 單體結構圖



圖 3.2 磺酸胺的逆合成示意圖

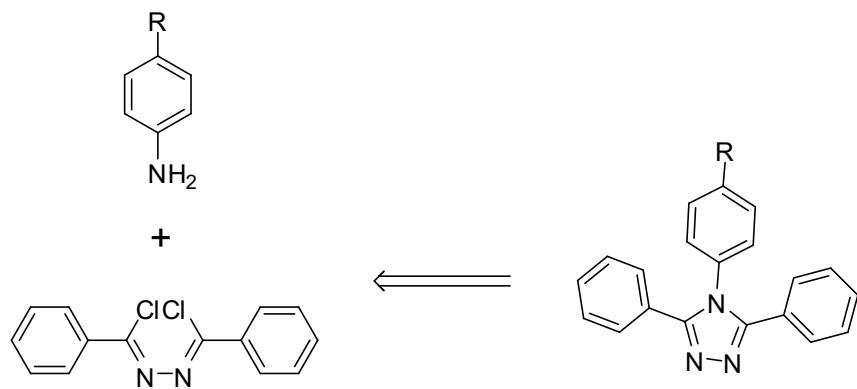


圖 3.3 aromatic 1,2,4-triazole 的逆合成示意圖

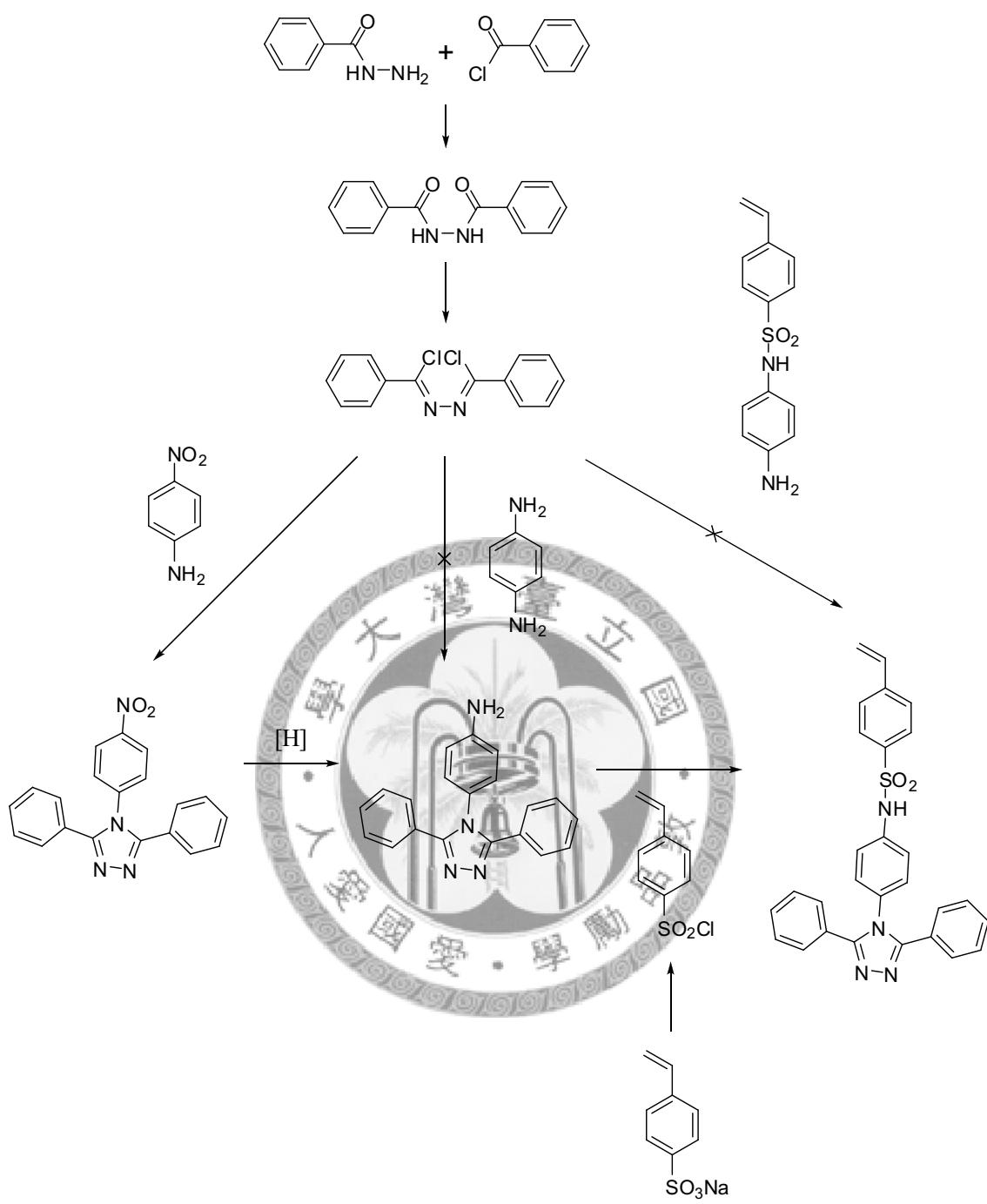


圖 3.4 單體合成路徑分析

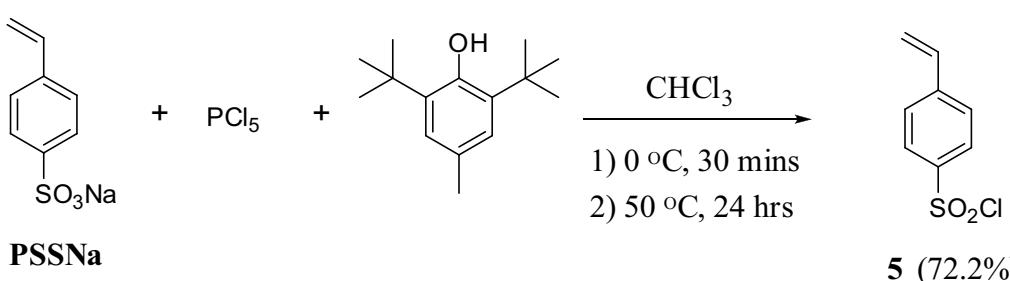
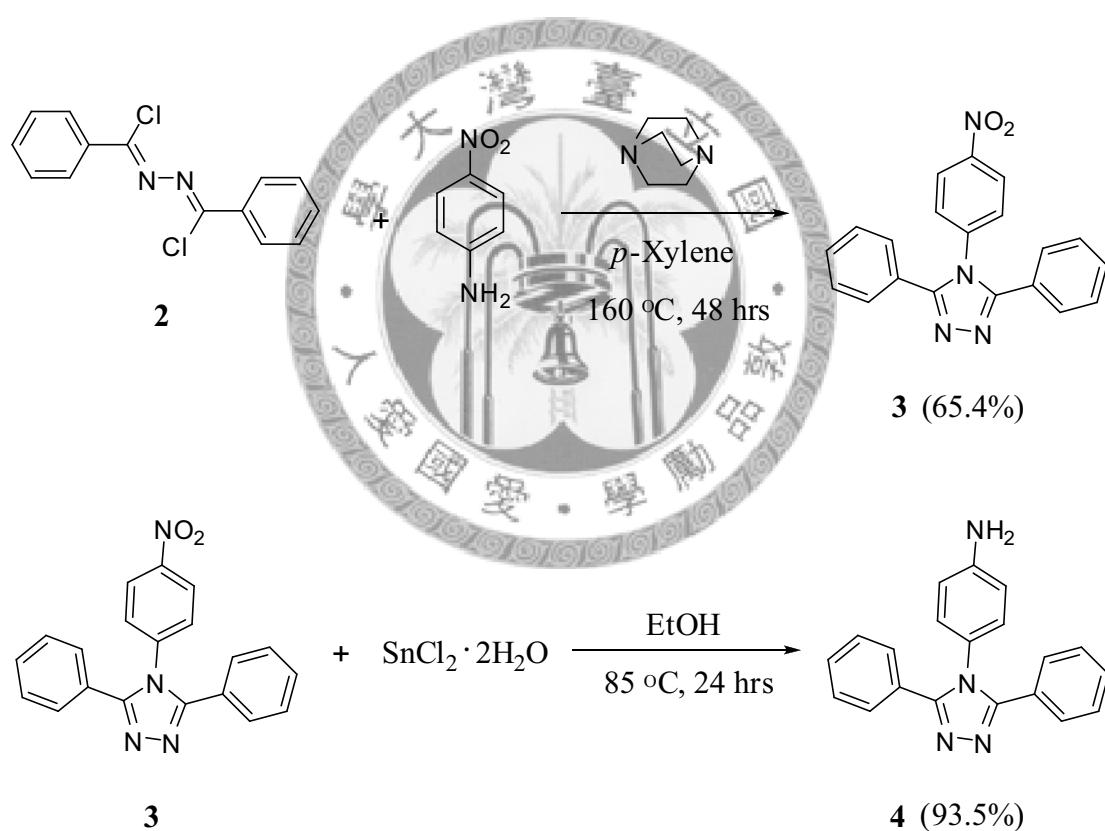
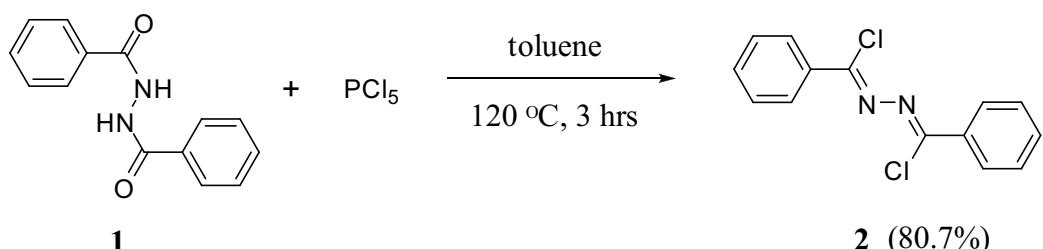
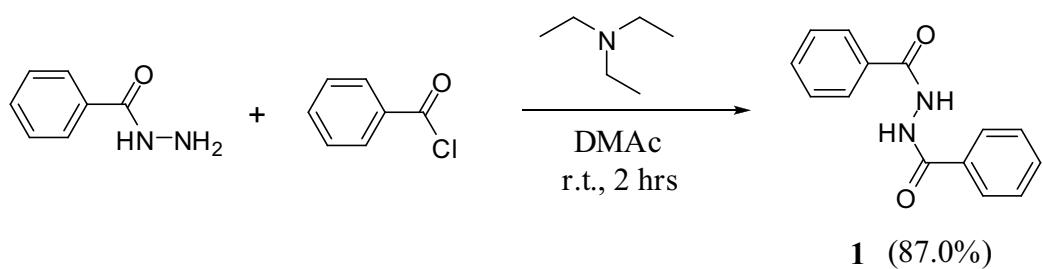


圖 3.5 化合物 1~5 的合成路徑圖

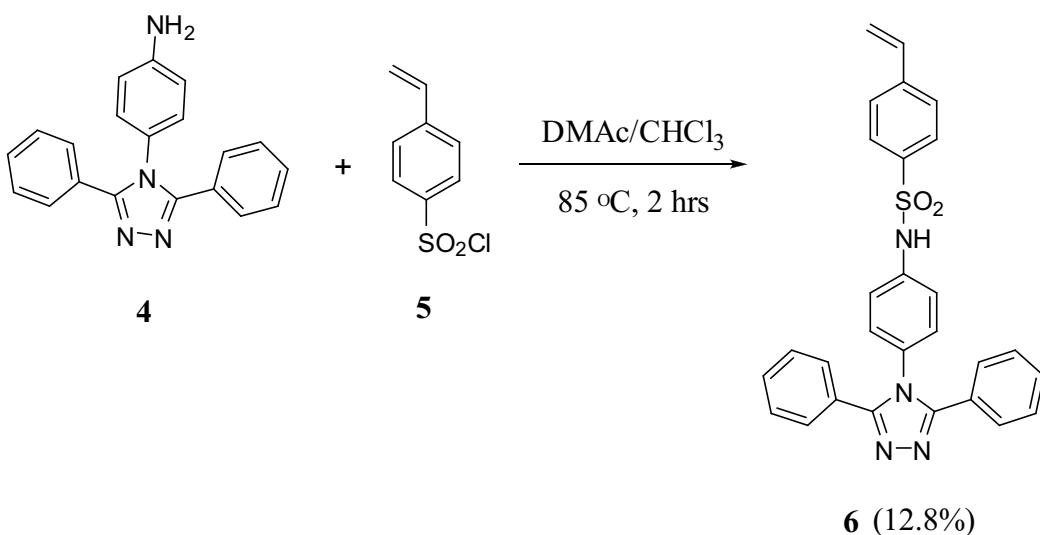


圖 3.6 化合物 6 的合成路徑圖

在合成化合物 3 方面，試過的數種反應條件列於表 3.1。參考文獻^[41]的反應條件（方法 1），試反應後發現產率低且每一次試做的結果再現性不佳，產率最高為 43.7%。接著再參考另一文獻^[42]的反應條件（方法 2），將 4-nitroaniline 的當量提高至 2.54 eq.，其他條件不變，但結果產率更低，未能如文獻中產率達到 88%。於是探究可能的原因在於 4-nitroaniline 的當量以及鹼的添加，由於這個合環反應會產生 2 當量的 HCl，需要鹼去中和以利反應向右進行，然而方法 1 和 2 的反應條件中是以 4-nitroaniline 同時作為反應物以及鹼，若扣除應反應掉的 1 當量，則剩下的鹼不足 2 當量，因此無法有效的中和 HCl。嘗試添加其他的鹼以取代 4-nitroaniline，使化合物 2 與 4-nitroaniline 的當量比為 1:1，而鹼的當量調整為 2 當量（方法 3, 4），在相同的溶劑、反應溫度與時間下，發現以 DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) 作為鹼可提升產率至最高 65.4%，因此採用此條件合成化合物 3。

在合成化合物 4 方面，試過的數種反應條件列於表 3.2。先嘗試一般常見的氫化反應方式，使用 ammonium formate 搭配 Pd/C（方法 1），結果沒有反應；然後升高溫度並拉長反應時間（方法 2），發現最高產率為 16.9%，但是經質譜鑑定後發現有部分產物為氫化不完全的產物。接著改以一大氣壓氫氣搭配 Pd/C（方法 3），結果沒有反應。參考文獻^[42]後選擇用 tin(II) chloride dihydrate (SnCl₂ · 2H₂O) 為還

原劑，不僅反應的產率高，產物經質譜鑑定也有完全還原，因此採用此條件合成化合物 4。

表 3.1 合成化合物 3 的反應條件

方法	化合物 2	4-nitroaniline	鹼	反應條件	產率
1 ^[41]	1 eq.	2 eq.	4-nitroaniline	<i>p</i> -xylene, 160 °C, 48 hrs	<10%~ 43.7%
2 ^[42]	1 eq.	2.54 eq.	4-nitroaniline	<i>p</i> -xylene, 160 °C, 48 hrs	<10%
3	1 eq.	1 eq.	2eq. K ₂ CO ₃	<i>p</i> -xylene, 160 °C, 48 hrs	<10%
4	1 eq.	1 eq.	2eq. DABCO	<i>p</i> -xylene, 160 °C, 48 hrs	41.3%~ 65.4%

表 3.2 合成化合物 4 的反應條件

方法	化合物 3	反應試劑	反應條件	產率
1	1 eq.	12eq. ammonium formate 0.56 eq. Pd/C	DMF, 80 °C, 14.5 hrs	--
2	1 eq.	12eq. ammonium formate 0.56 eq. Pd/C	DMF, 105 °C, 14.5 hrs	16.9%
3	1 eq.	1atm H ₂ 0.09 eq. Pd/C	EtOH, 50-60 °C, 7 days	--
4 ^[42]	1 eq.	8.15 eq. SnCl ₂ • 2H ₂ O	EtOH, 70-80 °C, 24 hrs	~100%

在合成化合物 6 方面，試過的數種反應條件列於表 3.3。化合物 5 的製作過程是用氯仿作為溶劑，於反應結束後以氯仿/水萃取後不經進一步純化直接用於生成化合物 6 的反應，所以表 3.3 溶劑欄中第一種使用溶劑後方標示氯仿為第二種溶劑。由於化合物 4 對一般有機溶劑的溶解度很低，進行這個反應時第一個考量是溶劑的選擇，若使用高極性的高沸點溶劑，則溶解度有改善一點點，因此先嘗試用 DMSO (dimethylsulfoxide) 於高溫下溶解化合物 4 之後將溶於氯仿的化合物 5 加入反應瓶（方法 1），但反應結束後產物並非化合物 6，推測應該是化合物 5 與 DMSO 作用而變質，所以反應失敗。於是嘗試不會與化合物 5 作用的氯仿作為溶劑（方法 2），但是在高溫下氯仿對化合物 4 的溶解度太低，以至於反應量太少，產率很低。接著繼續嘗試其他高極性的高沸點溶劑，採用二甲基乙醯胺 (N,N-dimethylacetamide, DMAc) 作為溶劑（方法 3），其他反應條件與方法 1 相同，但反應結果依然不佳，初步排除化合物 5 與 DMAc 作用的可能性後，懷疑是因為 DMAc 的鹼性不夠中和反應過程中產生的 HCl，使得反應不易向右進行。因此嘗試添加不同的鹼，如三乙胺 (triethylamine, Et₃N) 和吡啶 (pyridine)，當兩者同時作為鹼和溶劑時（方法 4, 5），即使加入催化劑 4-Dimethylaminopyridine (DMAP)，反應結果仍不見起色，主要原因還是溶劑對化合物 4 的溶解度太低。另外，考量合成化合物 5 的過程中有部分化合物 5 產生聚合反應形成寡聚物或是高分子，在與化合物 4 反應後，產物中化合物 6 的量就會減少，並且增加純化上的困難，所以在化合物 5 的反應過程中添加 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 以抑制自由基的產生，降低聚合的機率。表 3.3 中其他反應試劑欄內標明的 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 是來自化合物 5 溶液，非額外添加，同樣也能減少化合物 6 發生自由基聚合反應。雖然降低化合物 5 產生聚合的可能性可以讓純化上減少一部分的雜質，但產率主要來是受限於化合物 4 的溶解度，因此還是使用 DMAc 作為溶劑，搭配其他鹼或是催化劑等不同組合（方法 6-10）進行嘗試，結果產率最高的反應條件如方法 9 所示，產率可達 12.7%，雖然還是不高，但與之前試反應的結果相比已經有所突破，加上時間的因素，於是採用方法 9 的條件來合成

化合物 6。

表 3.3 合成化合物 6 的反應條件

方法	化合物 4 / 化合物 5	鹼	其他反應試劑	溶劑	反應條件	產率
1	1eq / 1.2 eq.	--	--	DMSO / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hrs	--
2	1eq / 1.2 eq.	--	--	CHCl ₃	80-90 °C, 48 hrs	< 5%
3	1eq / 1.2 eq.	DMAc	--	DMAc / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hrs	< 10%
4	1eq / 1.2 eq.	Et ₃ N	--	Et ₃ N / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hrs	< 5%
5	1eq / 1.2 eq.	pyridine	2,6-di-tert-butyl- 4-methylphenol	pyridine / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hrs	< 5%
6	1eq / 1.2 eq.	Et ₃ N	2,6-di-tert-butyl- 4-methylphenol / DMAP	DMAc / CHCl ₃	50 °C, 2 hrs	--
7	1eq / 1.2 eq.	DMAc	DMAP	DMAc / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hr	< 10%
8	1eq / 1.2 eq.	Et ₃ N	--	DMAc / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hrs	< 5%

9	1eq / 1.2 eq.	DMAc	2,6-di-tert-butyl- 4-methylphenol	DMAc / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hrs	12.8%
10	1eq / 1.2 eq.	DMAc	2,6-di-tert-butyl- 4-methylphenol / DMAP	DMAc / CHCl ₃	80-90 °C, 2 hrs	< 10%

3-1-2 高分子的合成結果與分子量探討

在材料的合成策略上，高分子可利用自由基聚合反應將提供水溶性的單體 (sodium 4-styrenesulfonate, PSSNa) 與提供電子傳輸性的單體 (compound 6) 依不同進料比例 (feed molar ratio) 進行共聚合，另外，本人也以 compound 6 合成均聚物 hp，作為性質上的對照與參考，而由 PSSNa 聚合而成的均聚物高分子 PSS (poly(sodium 4-styrenesulfonate)) 則是購自 Acros Organics，分子量 70000。完整的反應途徑與條件如圖 3.7 所示。

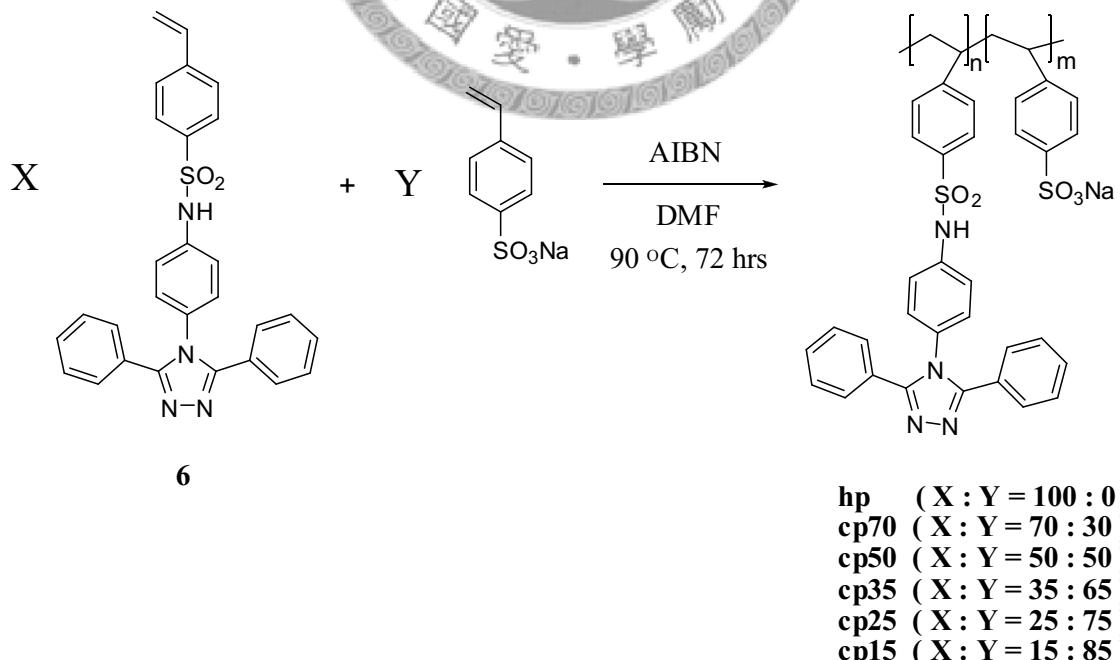


圖 3.7 高分子化合物的合成路徑圖

在聚苯乙烯磺酸胺衍生物的合成文獻^[43,44]中指出，可利用 2,2'-偶氮二異丁腈 (azobisisobutyronitrile, AIBN) 為起始劑 (initiator)，AIBN 與單體的莫耳數比約 1：20 至 1：13 之間，溶劑使用二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF)，反應溫度約 50°C，反應時間為 72 小時，可達 70%以上的轉化率。因此本人採取類似的反應條件來合成均聚物 **hp**，以 AIBN 為起始劑，AIBN 與單體莫耳數比為 1:15，反應溫度為 50°C，反應時間為 72 小時，但是結果沒有發生聚合反應。接著提高反應溫度至 90°C，其他反應條件不變，則聚合反應發生，生成的均聚物 **hp** 不溶解於丙酮，但是單體可溶於丙酮，於是利用丙酮熱洗即可去除未反應的單體 (化合物 **6**) 和寡聚物。清洗產物後發現轉化率偏低，僅 34.51%，可能是因為與文獻中苯乙烯磺酸胺衍生物單體的結構相比，化合物 **6** 的取代基明顯較大，因此反應性還是有受到取代基的立體障礙影響，需要較高的溫度才能驅動聚合反應的發生，且形成的寡聚物較多，高分子量的分子較少，造成轉化率偏低。

接著以相同的反應條件來合成共聚物 **cp70**、**cp50**、**cp35**、**cp25**，以及 **cp15** 等五個高分子化合物。在純化的過程中，由於部分高分子產物可完全溶於水，部分可溶於醇類水溶液，而單體化合物 **6** 與水溶性單體 **PSSNa** 各別可溶於不同的高極性有機溶劑，考量的三者的溶解度差異，選擇可溶解單體卻不溶解高分子共聚物的溶劑，最後使用了乙醇去除未反應的單體以及寡聚物。表 3.4 列出了單體與高分子化合物對各種溶劑的溶解度。清洗後的高分子轉化率如表 3.5 所示。

在溶解度方面，詳見表 3.4，可發現共聚物高分子呈現一特殊的現象，當化合物 **6** 進料比例越高，親水基的部分愈少，對水的溶解度愈差，僅有 **cp15** 和 **cp25** 可完全溶於水；部分高分子化合物雖然可以溶於甲醇，但是對甲醇的溶解度則是 **cp50** 最佳，**cp70** 有微量懸浮物不溶解，而 **hp** 是完全不溶於甲醇；處於水溶性與甲醇溶性消長的交界的 **cp35** 則是兩者皆不溶；然而在甲醇水溶液系統 ($H_2O : MeOH = 1 : 1, v : v$) 中則是所有的共聚物皆可溶解。甲醇就像界面活性劑一般，可與磺酸胺形成氫鍵，幫助疏水的三氮唑取代基部分能與水相互溶，從配製溶液的過程中可以發現此一現象，較為疏水的 **cp70** 必需先溶於甲醇，再加入水才可形

成完全溶解的甲醇水溶液，若先加入水再加入甲醇，則甲醇多半先與水互溶而未能充分與疏水的三氮唑取代基作用，所以 **cp70** 僅部分溶解，需更多的溶劑才能完全溶解。所有的共聚物對一般低沸點的極性與非極性有機溶劑的溶解度均不佳，但除了 **cp15** 以外，其他均可溶解於高沸點的高極性溶劑。**hp** 的所有取代基皆含有三氮唑基團，由於三氮唑基團本身具備高極性與低溶解度的特性，因此 **hp** 只溶解於高沸點的高極性溶劑，如 DMF、NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)、DMSO 等等。

圖 3.8 為高分子化合物的核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 光譜中 δ 5~9 的部分，高分子 **hp**、**cp70**、**cp50**、**cp35** 是以 dimethylsulfoxide- d_6 (DMSO- d_6) 為溶劑，**cp25**、**cp15**、**PSS** 是以 deuterium oxide (D_2O) 為溶劑。與 **PSS** 的圖譜比較後，可以發現 δ 6~7 之間的訊號代表苯磺酸鹽基團中苯環上靠近主鏈的兩個氫，而 δ 7~8 之間的訊號則是表示其餘所有苯環位置上的氫。隨著三氮唑基團含量的減少，這兩個區域之間的訊號也呈現消長， δ 6~7 之間的訊號比重增加， δ 7~8 之間的訊號比重減少。完整的 NMR 光譜圖置於附錄 V， δ 0.5~2 之間的訊號代表高分子主鏈上的氫； δ 10~11 之間的寬峰訊號代表磺酸胺基上的氫；由於高分子存在分子量分布，因此 NMR 光譜上的訊號均以寬峰呈現。

表 3.4 單體與高分子化合物於各種溶劑中的溶解度

solvent	cp15	cp25	cp35	cp50	cp70	hp	PSSNa	compound 6
Water	+	+	-	-	-	-	+	-
MeOH	-	-	-	+	+	-	+	+
EtOH	-	-	-	-	-	-	+	+
IPA	-	-	-	-	-	-	-	-
Water / MeOH	+	+	+	+	+	-	+	-
THF	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetone	-	-	-	-	-	-	-	+
CHCl ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluene	-	-	-	-	-	-	-	-
Ether	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	-	+	+	+	+	+	+	+
NMP	-	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	-	+	+	+	+	+	+	+

+：室溫下可溶解；-：室溫下不溶解。

表 3.5 單體進料比與高分子化合物轉化率

	cp15	cp25	cp35	cp50	cp70	hp
進料莫耳比 compound 6 : PSSNa	15 : 85	25 : 75	35 : 65	50 : 50	70 : 30	100 : 0
轉化率 (%)	82.88	73.92	81.31	61.10	49.55	34.51

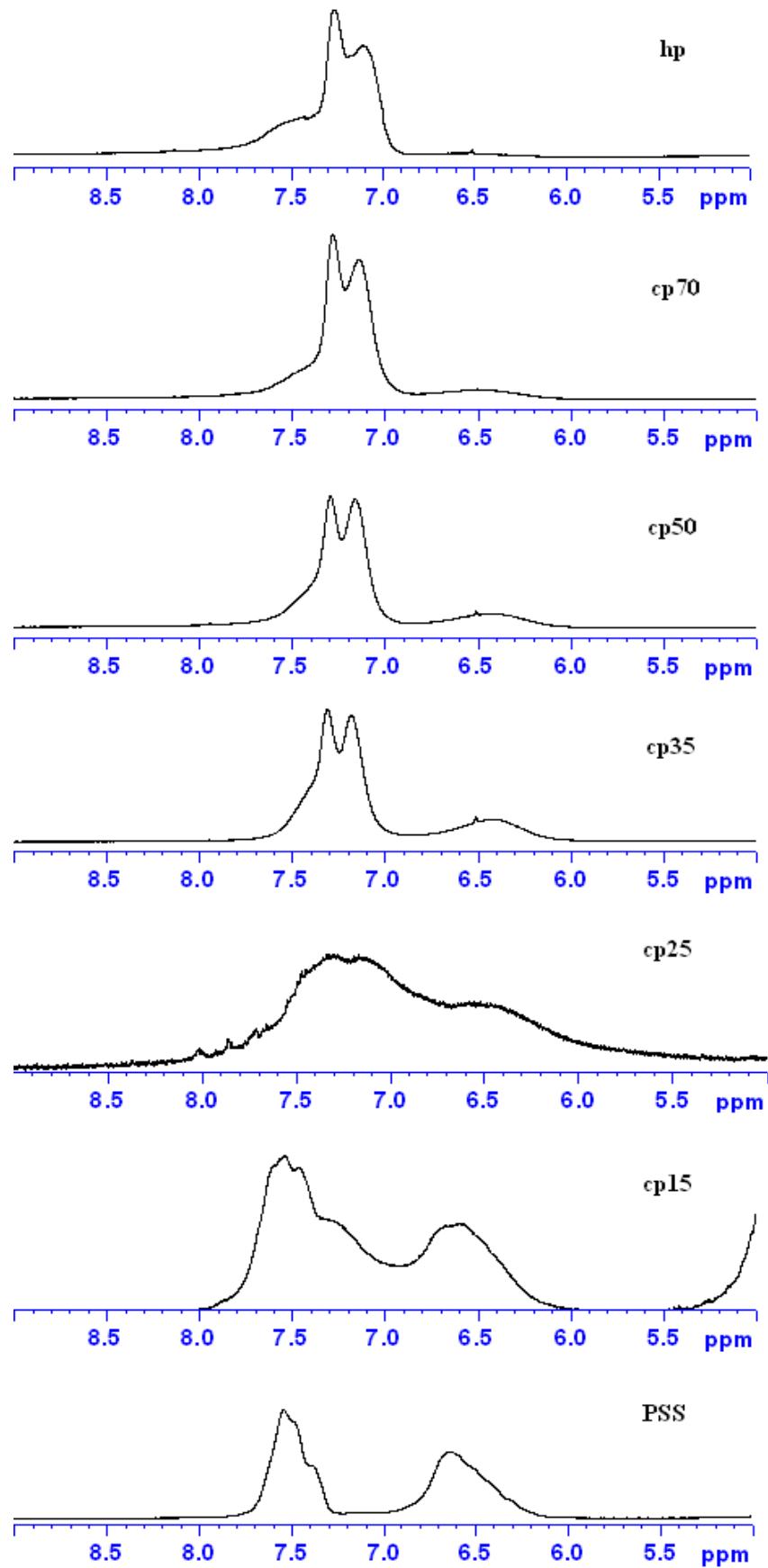


圖 3.8 高分子化合物核磁共振光譜中 δ 5~9 的部分

高分子共聚物中兩種重複單元 (repeating unit) 所佔的比例可由元素分析的方法求得。由於兩種單體均含有硫元素，但化合物 **6** 含有氮元素而 PSSNa 不含氮，因此透過元素分析儀器分析高分子共聚物中硫和氮元素的含量 (以元素於樣品中的重量百分比表示) 即可換算兩種重複單元在高分子鏈中的組成比例 (n : m)，換算方式如下：

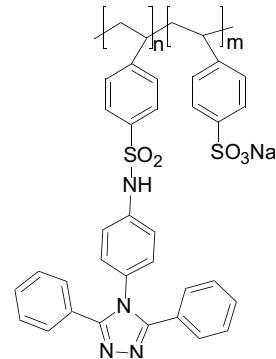
$$\frac{W_S}{W_{\text{sample}}} = S(\text{wt}\%)$$

$$\frac{W_N}{W_{\text{sample}}} = N(\text{wt}\%)$$

$$\frac{S(\text{wt}\%)}{M_S} \cdot \frac{N(\text{wt}\%)}{4 \times M_N} = \frac{W_S}{M_S \times W_{\text{sample}}} \cdot \frac{W_N}{4 \times M_N \times W_{\text{sample}}} = \frac{W_S}{M_S} \cdot \frac{W_N}{4M_N}$$

$$= (n + m) : n$$

$$\therefore n : m = \frac{W_N}{4M_N} : \left(\frac{W_S}{M_S} - \frac{W_N}{4M_N} \right)$$



(W_S ：樣品中硫元素的重量； W_N ：樣品中氮元素的重量； W_{sample} ：樣品重量； M_S ：硫元素的原子量=31.97； M_N ：氮元素的原子量=14.00)

由表 3.6 中的數據可以發現兩種重複單元在高分子鏈中的組成比例與單體的進料比例相當接近。

表 3.6 高分子共聚物之元素分析數據與換算之組成比例

polymer	feed ratio 6 : PSSNa	S (wt%)	N (wt%)	S (wt%) /M _S	N (wt%) /M _N	copolymer composition n : m
cp70	70 : 30	7.407	9.052	0.232	0.162	69.92 : 30.08
cp50	50 : 50	8.863	7.334	0.277	0.131	47.24 : 52.76
cp35	35 : 65	8.835	5.276	0.276	0.094	34.09 : 65.91
cp25	25 : 75	9.116	4.279	0.285	0.076	26.80 : 73.20
cp15	15 : 85	10.109	2.186	0.316	0.039	12.35 : 87.65

高分子化合物的分子量測定是利用凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 與基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜儀 (Matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry, MALDI-TOF MS) 測量分子量與分布。由於儀器設備與高分子適用溶劑的限制，本人借用了台大高分子所劉貴生老師實驗室的 GPC 進行量測，使用的溶劑為 NMP，分別測量了均聚物 **hp** 與共聚物 **cp25**，如附錄 II 的 GPC 圖所示，考量到礦酸鈉鹽造成高分子於管柱內填充之分離材料孔隙中析出而引發阻塞的可能性，僅選擇一個共聚物來測量。GPC 測量結果顯示 **hp** 的數目平均分子量 (M_n) 約為 126000，重量平均分子量 (M_w) 約為 132000，分子量分布以聚合度分佈性指數 (polydispersity index, PDI = M_w / M_n) 表示，PDI 為 1.05。**cp25** 的數目平均分子量約為 97000，重量平均分子量約為 115000，PDI 為 1.19。儀器顯示之詳細數據如表 3.7 所示。由 GPC 圖可發現均聚物 **hp** 與共聚物 **cp25** 都有約一半的訊號位於檢量線範圍外，並且 PDI 值遠低於一般自由基聚合反應生成之高分子的 PDI 值，可能是因為這兩個高分子在 NMP 中並非真正的溶解，而是聚集 (aggregation) 成肉眼看不見之微小顆粒，因此在 GPC 管柱中進行分離時會在較短的滯留時間 (retention time) 流出，使得 GPC 測量結果高估其真實的分子量。因此，本人又請台大化學所劉緒宗老師實驗室的廖倍偲學姊代為操作 MALDI-TOF MS 測量所有共聚物與均聚物的絕對分子量作為比對，實驗中使用過 DHB (2,5-dihydroxybenzoic acid) 與 SA (sinapinic acid) 作為基質 (matrix)，但是可能因為分子量過大以致於沒有分子量的訊號產生，因而無法獲得實驗數據。

表 3.7 均聚物 **hp** 與共聚物 **cp25** 的分子量和分子量分布

Polymer	hp	cp25
M_n	125842	96513
M_w	132333	114647
PDI	1.05158	1.18789

3-2 热性質探討

高分子材料的熱穩定性質對元件的表現有重要的影響，一方面是真空熱蒸鍍陰極金屬薄膜時，金屬原子接觸高分子薄膜表面的時候溫度仍然很高，如果高分子材料的熱穩定性不佳，就會發生變質、裂解、軟化、熔化等狀況，致使薄膜結構被破壞；另一方面，元件完成之後，於工作中受外加電壓而產生的熱能會使元件的溫度升高，若高分子材料的玻璃轉化溫度 (T_g) 較低，則會軟化，造成元件效率下降且壽命縮短。因此，好的 PLED 材料需具備良好的熱穩定性，即玻璃轉化溫度高、熱裂解溫度 (T_d) 高，以及在一定的升降溫範圍中除了玻璃態軟化之外無其他明顯的相變化發生，使高分子材料在一般元件操作溫度下能維持在穩定的形態 (morphology)。

針對高分子材料的熱性質部分，藉由熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) 測量材料的熱裂解溫度和熱重曲線，再以熱示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 測量材料的玻璃轉化溫度，實驗數據如表 3.8 所示，詳細的 TGA 和 DSC 圖置於附錄 I。

高分子均聚物與共聚物在熱裂解溫度上有不錯的表現，5%重量損失溫度約 $390\sim420^\circ\text{C}$ ，10%重量損失溫度約 $400\sim470^\circ\text{C}$ 。圖 3.9 為高分子材料和作為參考比較的 PSS 的熱重曲線，可以發現超過 400°C 後曲線均明顯下降，顯示高分子開始裂解； $400\sim600^\circ\text{C}$ 之間隨著高分子中三氮唑基團的含量增加，曲線下降的幅度也增加，這是因為水溶性的礦酸鈉鹽基團比較不容易裂解，當其含量增加時，高分子裂解的程度較少，所以 PSS 的裂解程度最少。但是 **cp50**、**cp70**、**hp** 的曲線於 $400\sim450^\circ\text{C}$ 之間的趨勢很接近，顯示當三氮唑基團的含量增加至一定程度時，初步裂解的情形是類似的，在 $450\sim800^\circ\text{C}$ 之間的趨勢也雷同，但是剩餘重量卻是 **hp** $>$ **cp50** $>$ **cp70**，可能在這個溫度範圍內隨著三氮唑基團含量增加的剩餘重量變化趨勢在 **cp70** 與 **hp** 之間存在轉折。對於 PSS、**cp15**、**cp25**、**cp35** 的曲線而言， $400\sim800^\circ\text{C}$ 之間的裂解情況差異較大，但大致呈現三氮唑基團的含量越多，越容易裂解；礦酸鈉鹽基團越多，越不易裂解；然而 **cp25** 和 **cp35** 的曲線於 600°C 之後即大幅下

降，可能是因為在增加至一定程度的三氮唑基團含量下，礦酸鈉鹽的存在促進了高分子的裂解。總而言之，對於 PSS、cp15 而言，三氮唑基團含量太少，由礦酸鈉鹽基團主導熱重曲線的走勢；cp25 和 cp35 的三氮唑基團含量比 cp15 多，開始呈現礦酸鈉鹽與三氮唑基團互相影響而造成明顯的熱重損失；cp50、cp70、hp 的礦酸鈉鹽基團含量減少至一定程度，熱裂解的情況由三氮唑基團所主導。

在玻璃轉化溫度上，高分子均聚物與共聚物也有很好的表現，約 120~320°C，以 cp50 的 T_g 最高，為 313.57°C，而 cp35 的 T_g 最低，為 125.46°C。含有三氮唑基團之重複單元的組成比例與 T_g 的關係如圖 3.10 所示。由表 3.8 的數據與圖 3.10 可以發現在整體趨勢上呈現兩個區塊，cp50、cp70、hp 為三氮唑基團含量高者， T_g 高於 240°C；cp15、cp25、cp35 為三氮唑基團含量低者， T_g 低於 160°C。雖然由於三氮唑基團的體積較大，因此包含三氮唑基團的整個苯礦酸胺取代基與主鏈之間連接的鍵結更加不易旋轉，造成 T_g 較高，但是在趨勢變化上的現象主要受到高分子形態的差異所影響。在 cp50、cp70、hp 三者的趨勢上，佔多數的三氮唑基團會聚集形成主要的三氮唑區段 (domain)，佔少數的礦酸鈉鹽基團分散於三氮唑區段之間，彼此間的離子作用力會造成三氮唑區段的高分子鏈不易發生旋轉，使得 T_g 升高，因此在趨勢上呈現礦酸鈉鹽基團愈多， T_g 愈高的現象。當礦酸鈉鹽基團增加至一定程度時，三氮唑基團的區段變小，兩者呈現近似均勻分布的狀態，因此相同基團之間的作用力被打散，於是在 cp50 與 cp35 之間出現趨勢上明顯的轉折。而在 cp15、cp25、cp35 三者的趨勢上，當礦酸鈉鹽基團繼續增加，佔多數的礦酸鈉鹽基團形成愈大的區段，其離子作用力使得 T_g 升高，因此在趨勢上也是呈現了礦酸鈉鹽基團愈多， T_g 愈高的現象。

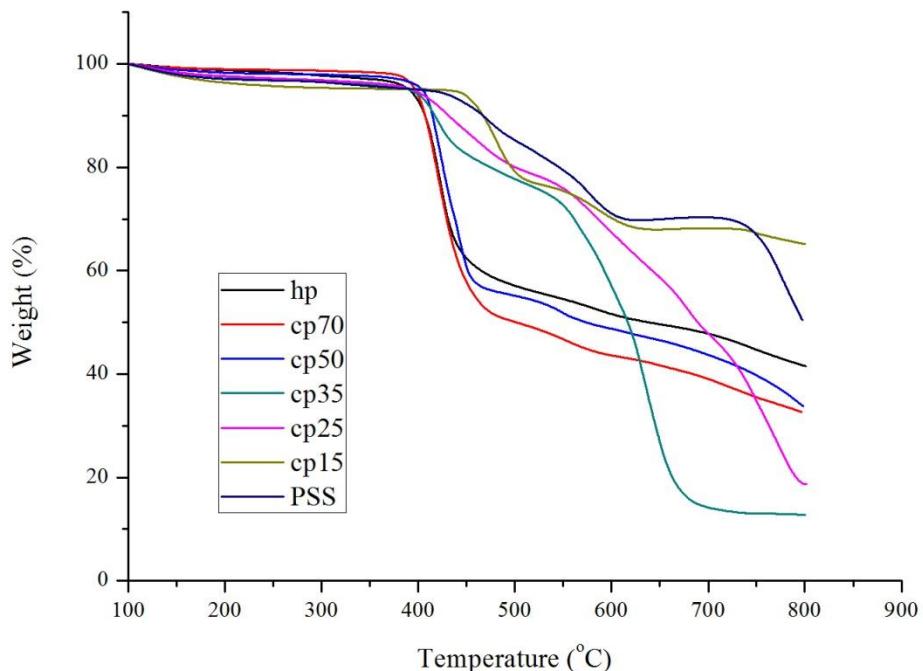


圖 3.9 高分子材料的熱重曲線比較

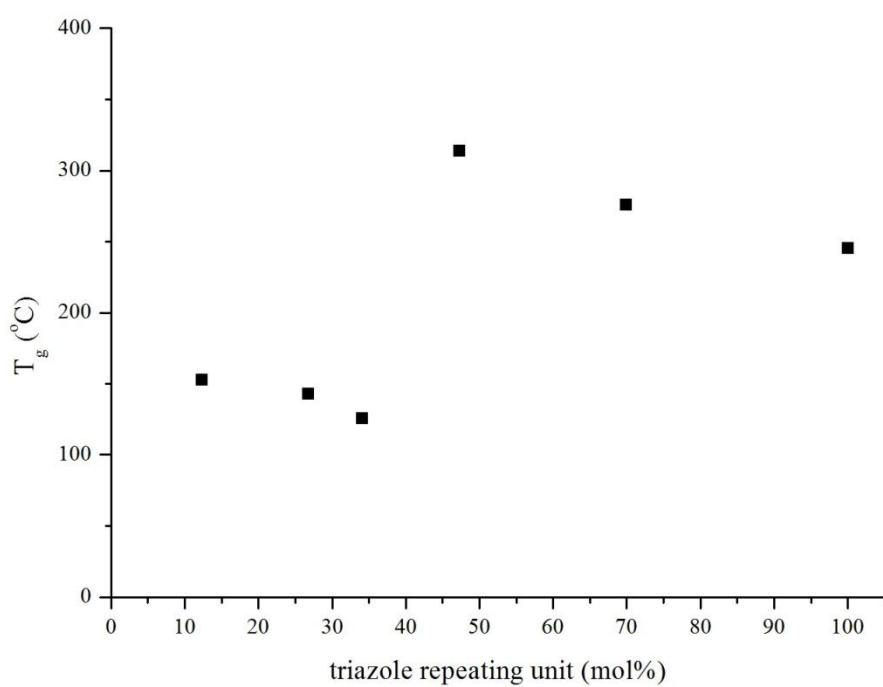


圖 3.10 高分子材料之三氮唑重複單元的組成比例與 T_g 的關係圖

表 3.8 高分子化合物之熱性質比較

polymer	cp15	cp25	cp35	cp50	cp70	hp
T _g (°C)	152.94	142.79	125.46	313.57	275.97	245.07
T _{d5} ^a (°C)	422.48	394.03	390.28	404.40	396.93	390.52
T _{d10} ^b (°C)	467.30	431.51	417.22	414.80	407.14	407.12

^a. 5%重量損失之若裂解溫度

^b. 10%重量損失之若裂解溫度

3-3 光學性質探討

光物理性質的部分，利用紫外光—可見光譜儀 (Ultraviolet-visible Spectrophotometer) 測量化合物溶液態與薄膜態的吸收光譜，原始圖譜置於附錄 III。紫外光—可見光吸收光譜中的最大開始吸收波長是由吸收光譜圖的切線與水平線的交點所對應的波長，稱為 λ_{onset} 。由以下公式可透過 λ_{onset} 計算出 HOMO 與 LUMO 之間的能階差，即能隙 (E_g)：

$$E_g = h\nu = hc / \lambda_{\text{onset}} = |E_{\text{HOMO}}| - |E_{\text{LUMO}}| = 1240.8 / \lambda_{\text{onset}}$$

(h : Planck's constant = 6.626×10^{-34} Js ; c : 3×10^8 m/s)

作為單體的化合物 **6** 與 **PSSNa** 之溶液態紫外光—可見光吸收光譜資訊整理如表 3.9 所示，兩者以甲醇溶解，濃度分別為 1.0×10^{-5} M 和 5.0×10^{-5} M。化合物 **6** 與 **PSSNa** 的吸收峰位置相同，都位於 204 nm 和 254 nm，但化合物 **6** 的吸收較強；化合物 **6** 於 254 nm 的吸收為三氮唑基團的特徵吸收峰，204 nm 為苯環的吸收峰；化合物 **6** 的 λ_{onset} 為 293 nm，**PSSNa** 的 λ_{onset} 為 274 nm，後者的能隙較大。兩者的紫外光—可見光吸收光譜如圖 3.11 所示。

高分子共聚物之溶液態紫外光—可見光吸收光譜資訊整理如表 3.9，使用的溶劑為甲醇水溶液 (methanol : H₂O = 1 : 1 (v : v))，濃度均為 2.0×10^{-5} M。高分子

共聚物的吸收光譜中主要有兩個吸收峰，但兩者有部分重疊所以呈現肩型 (shoulder) 連續的吸收峰，分別位於 224 nm 與 242 nm 附近，與 PSS 的吸收光譜比較可得知前者屬於苯磺酸鈉鹽基團的吸收峰，後者為三氮唑基團的特徵吸收峰；隨著三氮唑基團含量的降低，苯磺酸鈉鹽基團增加，於 242 nm 的吸收度越低，而於 224 nm 的吸收度增高，並且吸收峰的形狀越來越明顯，如圖 3.12 和 3.13 所示。此外，隨著高分子共聚物中的三氮唑基團越來越少， λ_{onset} 逐漸藍移，能隙越來越大，與 PSS 越接近。

高分子共聚物薄膜態紫外光—可見光吸收光譜資訊整理如表 3.10。高分子共聚物薄膜的製備是以 1 mL 甲醇水溶液 (methanol : H₂O = 1 : 1 (v : v)) 溶解 2 mg 高分子後，滴於石英片上以 5000 rpm 之轉速旋轉 60 秒後於真空下加熱至 100°C 烘烤 30 分鐘，再冷卻 30 分鐘而成。高分子共聚物的薄膜態吸收光譜中主要有兩個吸收峰，與溶液態的吸收光譜相似的是呈現肩型 (shoulder) 連續的吸收峰，分別位於 225 nm 與 255 nm 附近，前者為苯磺酸鈉鹽基團的吸收峰，後者屬於三氮唑基團的特徵吸收峰；同樣的隨著三氮唑基團含量的降低，苯磺酸鈉鹽基團增加，於 255 nm 的吸收度越低，而於 225 nm 的吸收度增高，並於 cp35、cp25 以及 cp15 的吸收光譜中可觀察到吸收峰的形狀，如圖 3.14 所示。高分子共聚物溶液態與薄膜態紫外光—可見光吸收光譜的比較圖置於附錄 III。

表 3.9 單體 (化合物 **6**、**PSSNa**) 、高分子共聚物，以及 **PSS**

溶液態之紫外光—可見光吸收光譜數據

化合物	濃度 (10^{-5} M)	UV λ_{\max} (nm) (ε_{\max} , $10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)	UV λ_{onset} (nm)	E_g (eV)
6	1.0	204 (7.1), 254 (4.1)	293	4.24
PSSNa	5.0	204 (2.1), 254 (1.9)	274	4.53
cp70	2	245 (2.1)	298	4.16
cp50	2	222 (2.5), 242 (1.9)	296	4.19
cp35	2	224 (1.9), 242 (1.2)	293	4.24
cp25	2	224 (2.8), 242 (1.4)	292	4.25
cp15	2	224 (2.0), 243 (0.6)	291	4.26
PSS	2	224 (2.4), 260 (0.1)	285	4.35

表 3.10 高分子共聚物薄膜態之紫外光—可見光吸收光譜數據

polymer	UV λ_{\max} (nm)	吸收度 (at 255 nm)
cp70	255	0.033
cp50	255	0.022
cp35	225, 255	0.021
cp25	225, 255	0.014
cp15	225, 260	0.012

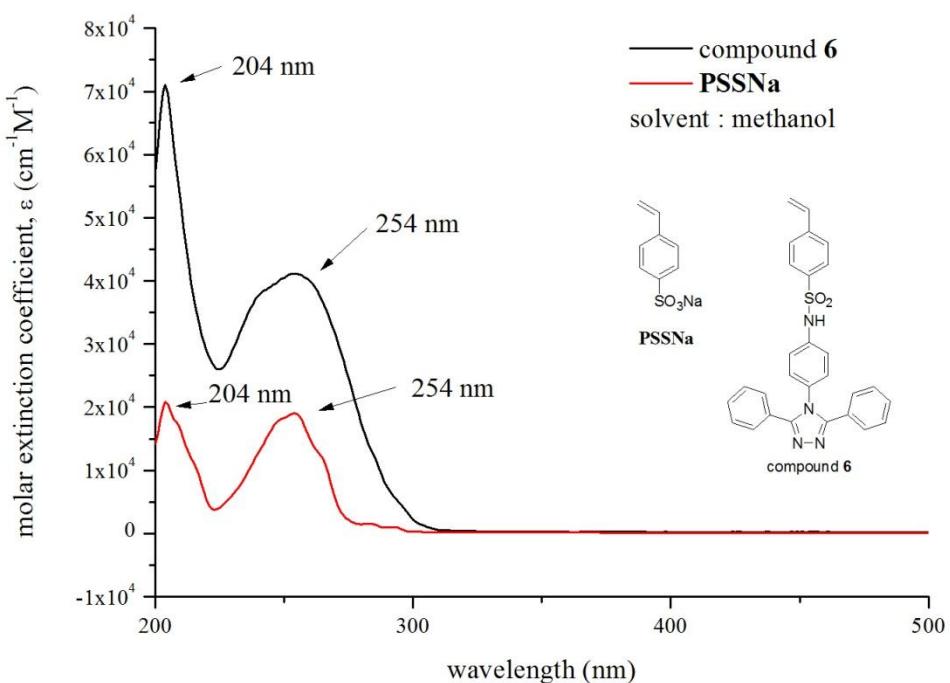


圖 3.11 化合物 6 與 PSSNa 溶液態的紫外光—可見光吸收光譜

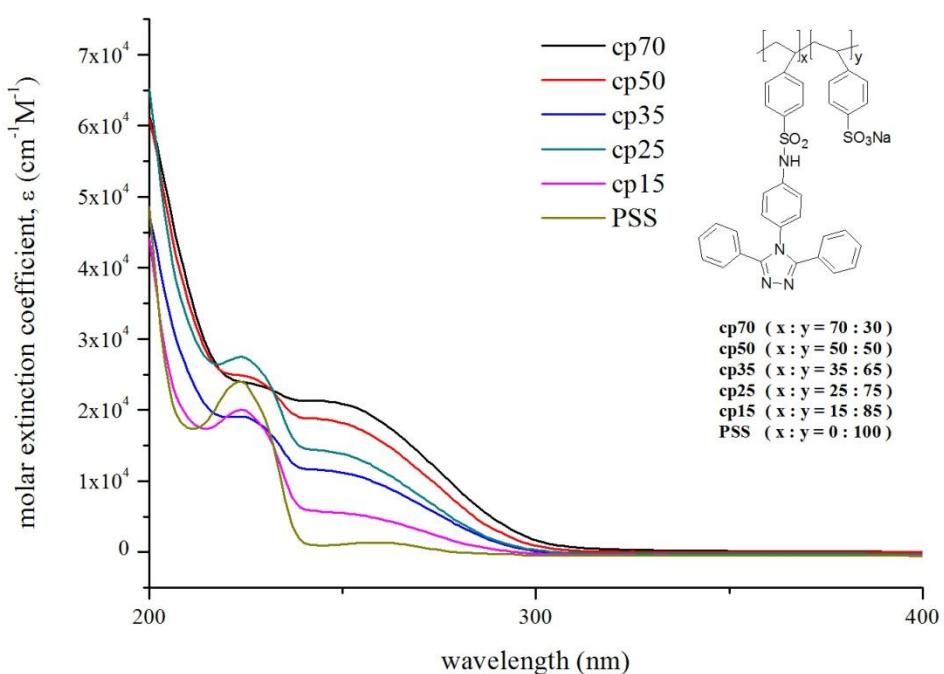
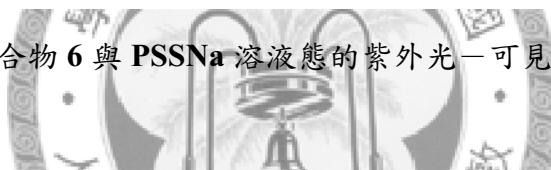


圖 3.12 高分子共聚物的溶液態紫外光—可見光吸收光譜

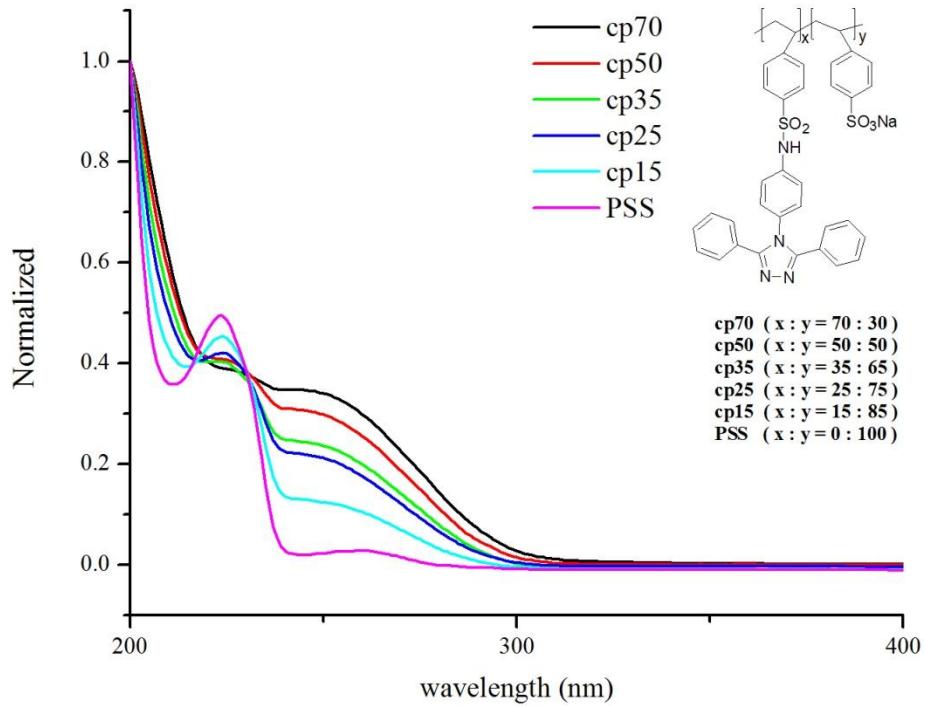


圖 3.13 高分子共聚物的溶液態紫外光—可見光吸收光譜

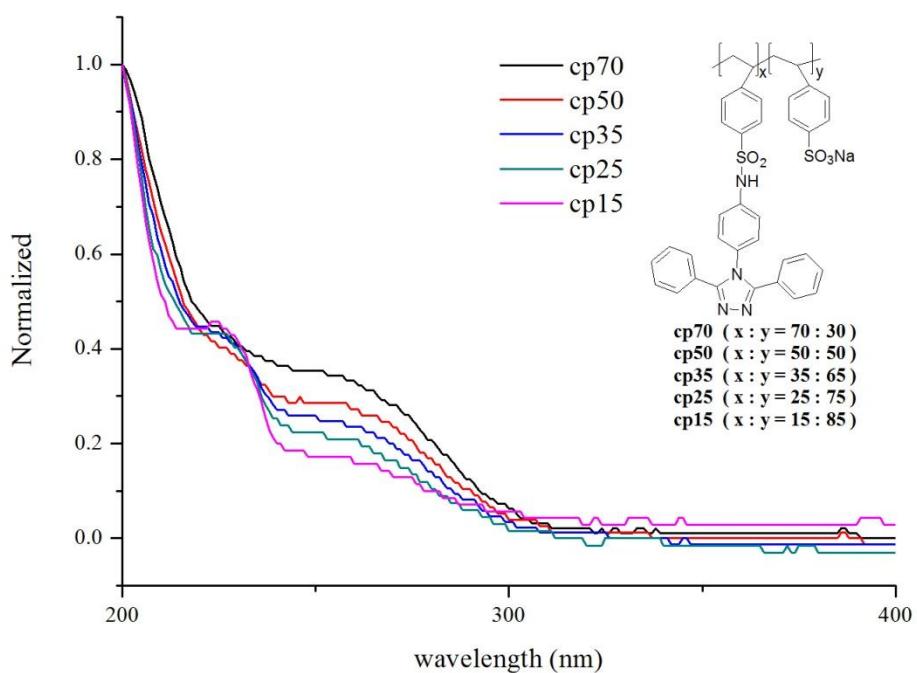


圖 3.14 高分子共聚物的薄膜態紫外光—可見光吸收光譜

3-4 電化學性質探討

電化學性質的部分，以循環伏安法電位儀測量材料溶液態之還原現象，取循環伏安圖中還原電流的起始電壓作為還原電位 (E_{re})，再以二茂鐵 (ferrocene) 的氧化電位 ($E_{1/2, fc}$) 標定待測物之相對電位。取待測物之第一個還原峰的還原電位，並搭配 UV-Vis 吸收光譜之 λ_{onset} 換算的能隙，藉由以下公式換算後可得到材料的 HOMO 與 LUMO 能階：

$$E_{LUMO} (\text{eV}) = -e (E_{re} - E_{1/2, fc}) + (-4.8) \text{ eV}$$

$$E_{HOMO} (\text{eV}) = E_{LUMO} - 1240.8 / \lambda_{onset}$$

實驗裝置如圖 3.15 所示，工作電極為玻璃碳 (glassy carbon) 電極，參考電極為銀/氯化銀電極，輔助電極為鉑線。電解液為 0.1 M 四丁基過氯化銨 (tetrabutylammonium perchloride, TBAP) 之 DMF 溶液；樣品濃度為 1 mM。掃描速率是 0.1 V/sec。

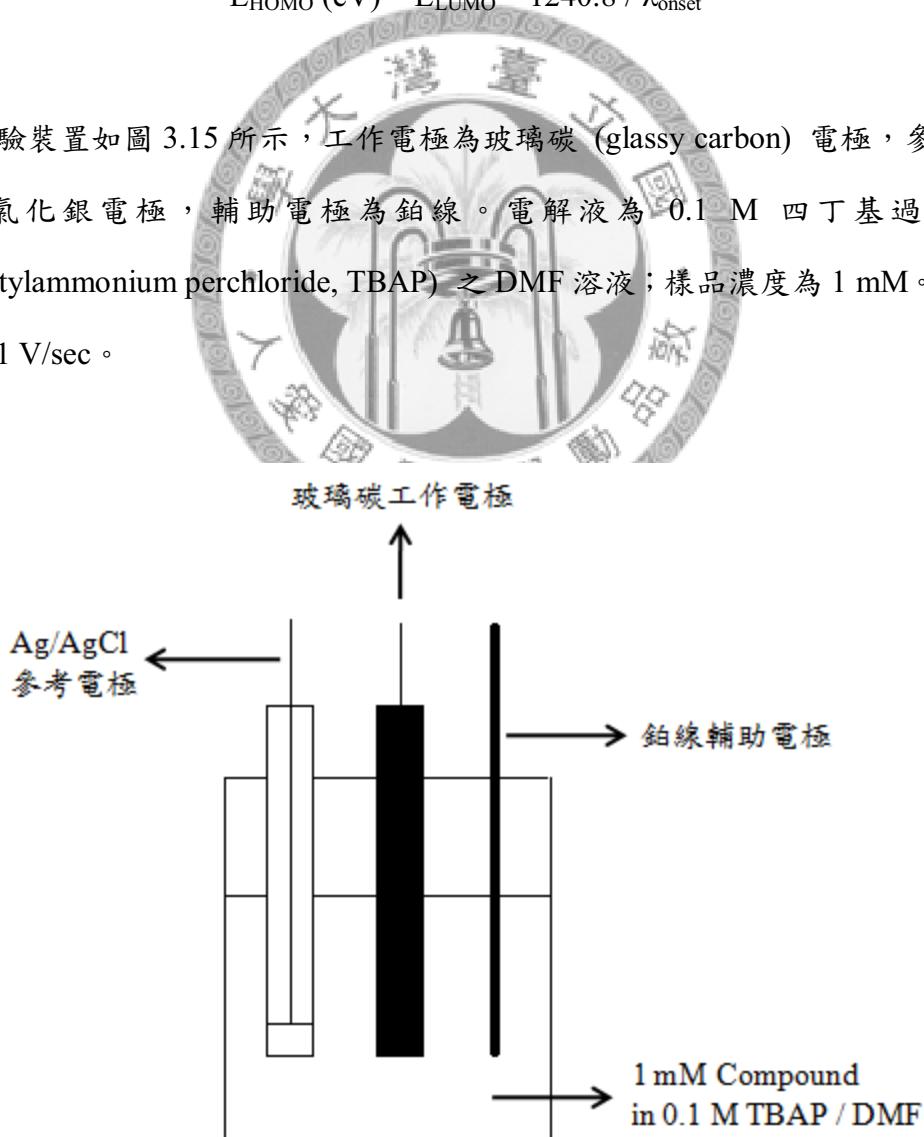


圖 3.15 溶液態循環伏安法測量裝置圖

單體化合物 **6** 之溶液態電化學分析結果如圖 3.16 所示，共有三個不可逆還原峰，第一個為苯乙烯磺酸胺基團中的碳—碳雙鍵還原，由於還原時可形成自由基並可產生共振，所以還原電位較低， $E_{re} = -1.64\text{ V}$ ；第二個還原峰藉由與 N-methyl-p-toluenesulfonamide 的還原訊號相比即可確定是磺酸胺的還原， $E_{re} = -2.16\text{ V}$ ；第三個還原峰與化合物 **4** 的還原訊號比較可確定為三氮唑基團的還原， $E_{re} = -2.26\text{ V}$ 。單體 PSSNa 之溶液態電化學分析結果如圖 3.17 所示，不可逆還原峰為磺酸鈉鹽基團的還原， $E_{re} = -2.23\text{ V}$ 。

高分子化合物 **hp**、**cp70**、**cp50**、**cp35**、**cp25** 之溶液態循環伏安圖如圖 3.18 至圖 3.22 所示，圖 3.23 為高分子化合物的循環伏安圖比較，詳細之電化學資訊整理於表 3.11。另外，因 **cp15** 不溶於 DMF 所以未進行測量。均聚物 **hp** 有一不可逆還原峰， $E_{re} = -2.23\text{ V}$ ，主要為三氮唑基團的還原反應造成，而磺酸胺的還原訊號可能與三氮唑基團的還原訊號重疊，因此不是很明顯，但從電壓-2.7 V 至 0 V 掃描的過程中於-2.0 至-2.5 V 之間出現兩個較弱的訊號，可能是兩種還原反應的不可逆情況不同而使訊號分開。共聚物 **cp70** 有兩個不可逆還原峰，第一個還原峰 $E_{re} = -1.73\text{ V}$ ，可能是三氮唑基團與磺酸鈉鹽基團互相作用引起的還原訊號；第二個還原峰為三氮唑基團與磺酸鈉鹽基團的還原反應加成的結果。共聚物 **cp50** 與 **cp35** 均有三個不可逆還原峰，第一個還原峰分別為 $E_{re} = -1.77\text{ V}$ 與-1.83 V，為三氮唑基團與磺酸鈉鹽基團互相作用引起的還原訊號；第二個還原峰與磺酸胺的還原訊號位置接近，應為磺酸胺的還原；第三個還原峰為三氮唑基團與磺酸鈉鹽基團的還原反應。共聚物 **cp25** 有兩個不可逆還原峰，第一個還原峰 $E_{re} = -2.20\text{ V}$ ，為磺酸胺的還原；第二個還原峰為三氮唑基團與磺酸鈉鹽基團的還原訊號。綜合以上各高分子的電化學分析結果可發現，其還原現象均為不可逆，這是因為當高分子接受電子進行還原反應後形成溶解度較差的陰離子 (polyanion)，因而析出並沉積於電極表面。高分子共聚物大多有二至三個還原峰，與均聚物相比，在磺酸鈉鹽基團存在的情況下，三氮唑基團與磺酸鈉鹽之間產生作用使得還原電位較低處出現一個還原峰；而最後一個還原峰均為三氮唑基團與磺酸鈉鹽基團的還原訊號；隨著

三氮唑基團的含量減少，三氮唑基團與礦酸鈉鹽之間的作用越不明顯，因此交互作用產生的還原峰越來越平緩，並且還原電位逐漸增加，以 **cp70** 的訊號最明顯，而在 **cp25** 的循環伏安圖中已觀察不出這個訊號。值得注意的是，由於計算 LUMO 能階時是採取第一個還原峰之還原電位，因此這個訊號影響了 LUMO 能階的高低，LUMO 能階對應 **cp70**、**cp50**、**cp35**、**cp25** 分別為 -2.48 eV、-2.46 eV、-2.38 eV、-2.01 eV，以 **cp70** 為最低，而 **cp25** 最高。除了 **cp70** 以外，**cp50**、**cp35**、**cp25** 三者均觀察到礦酸胺的還原峰，這是因為當三氮唑基團的含量減少，三氮唑基團的還原訊號減小，而礦酸鈉鹽基團的還原訊號增大，因此原本存在於 **hp** 與 **cp70** 中礦酸胺還原峰包藏在三氮唑基團還原峰的情況於 **cp50**、**cp35**、**cp25** 三者的循環伏安圖中不會出現，使得礦酸胺還原峰可以被觀察到。

表 3.11 小分子與高分子化合物電化學性質整理

化合物	E_{red} (V) (onset)	UV λ_{onset} (nm)	E_g (eV)	HOMO (eV) (based on onset)	LUMO (eV) (based on onset)
6	-1.64	293	4.24	-6.79	-2.55
PSSNa	-2.23	274	4.53	-6.49	-1.96
cp70	-1.73	298	4.16	-6.65	-2.48
cp50	-1.77	296	4.19	-6.65	-2.46
cp35	-1.83	293	4.24	-6.62	-2.38
cp25	-2.20	292	4.25	-6.26	-2.01

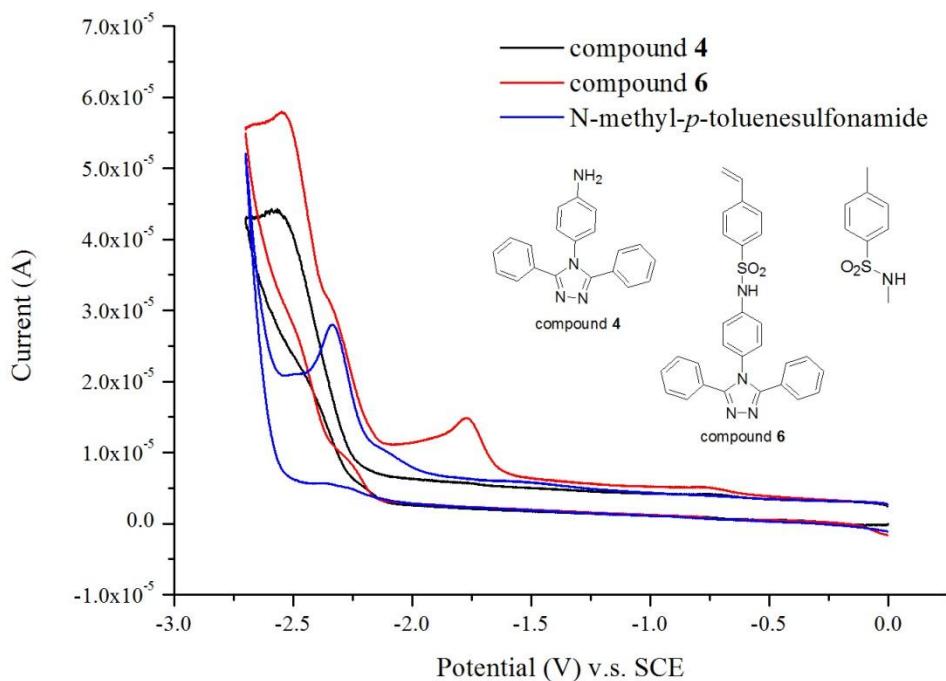


圖 3.16 化合物 6 與化合物 4、N-methyl-*p*-toluenesulfonamide

比較之還原循環伏安圖

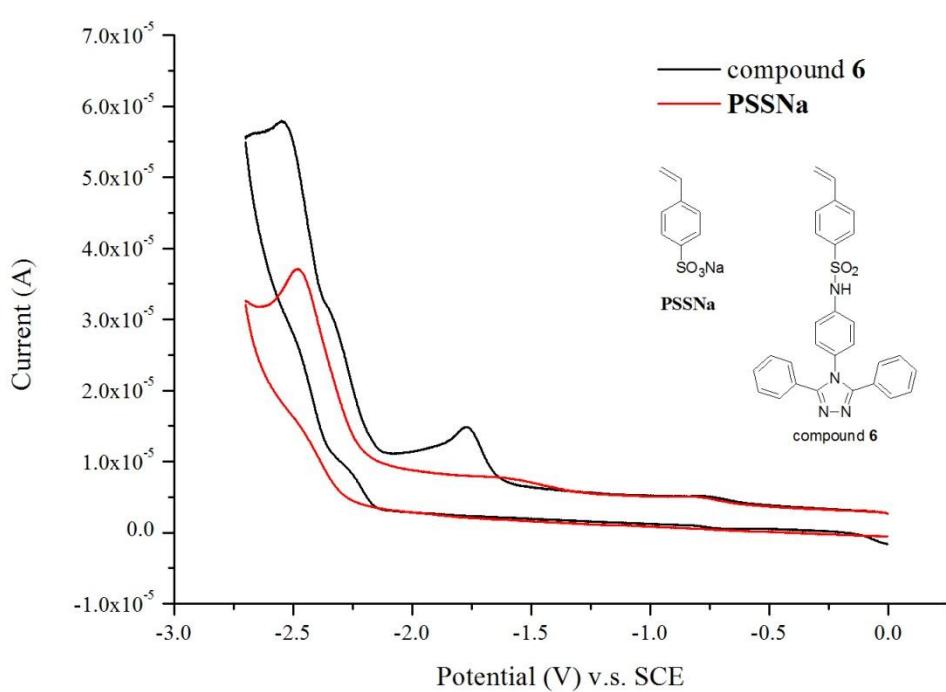


圖 3.17 化合物 6 與 PSSNa 之還原循環伏安圖

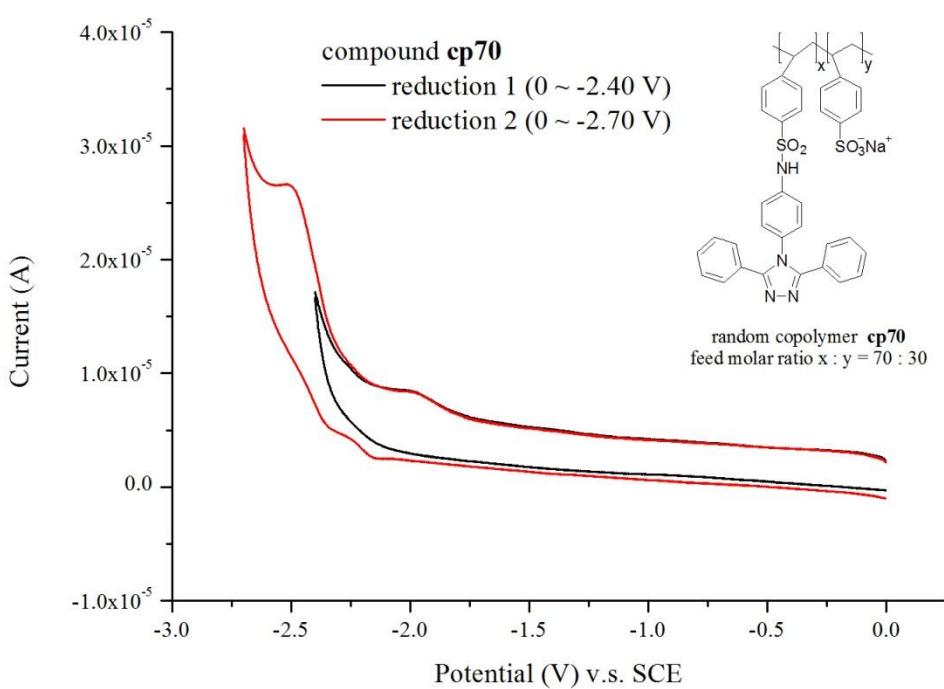
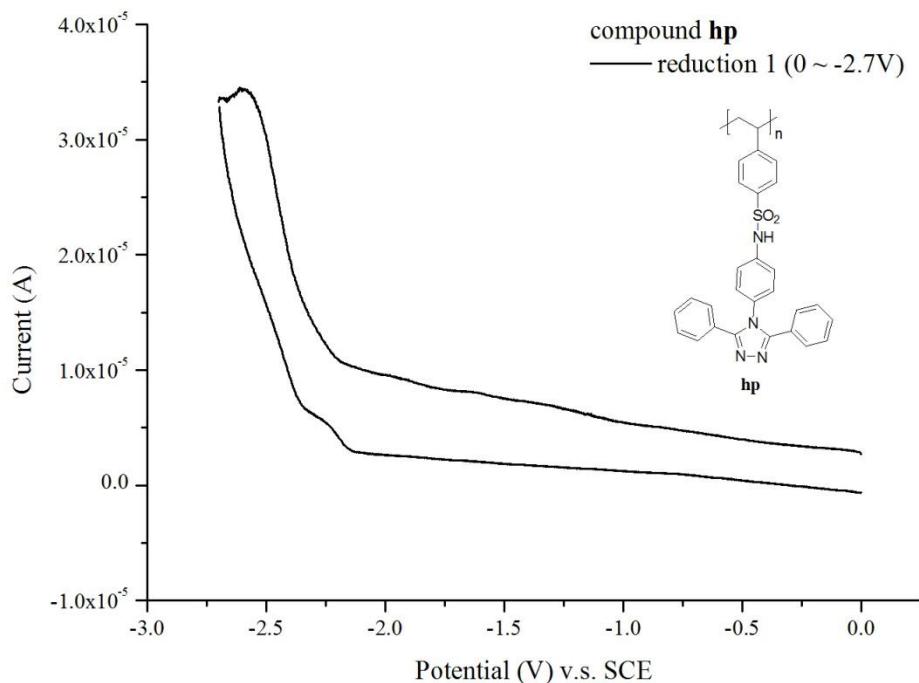


圖 3.19 共聚物 **cp70** 之還原循環伏安圖

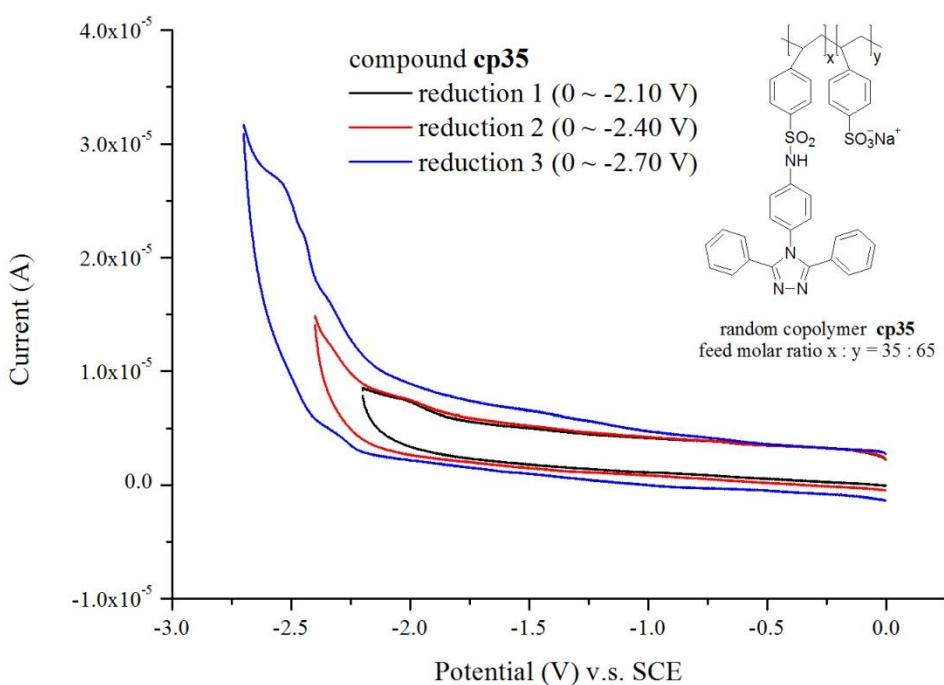
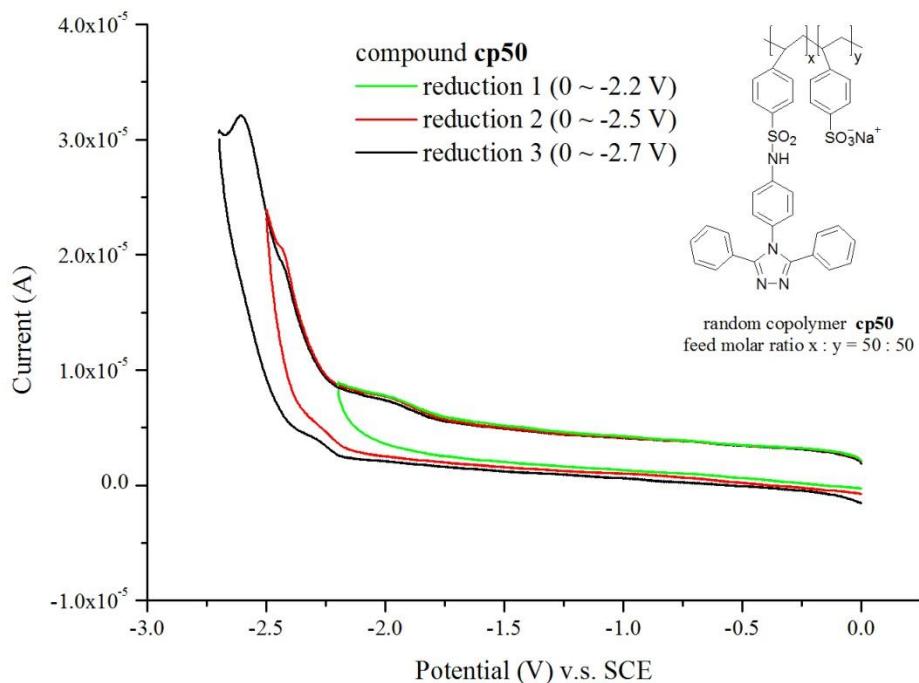


圖 3.21 共聚物 cp35 之還原循環伏安圖

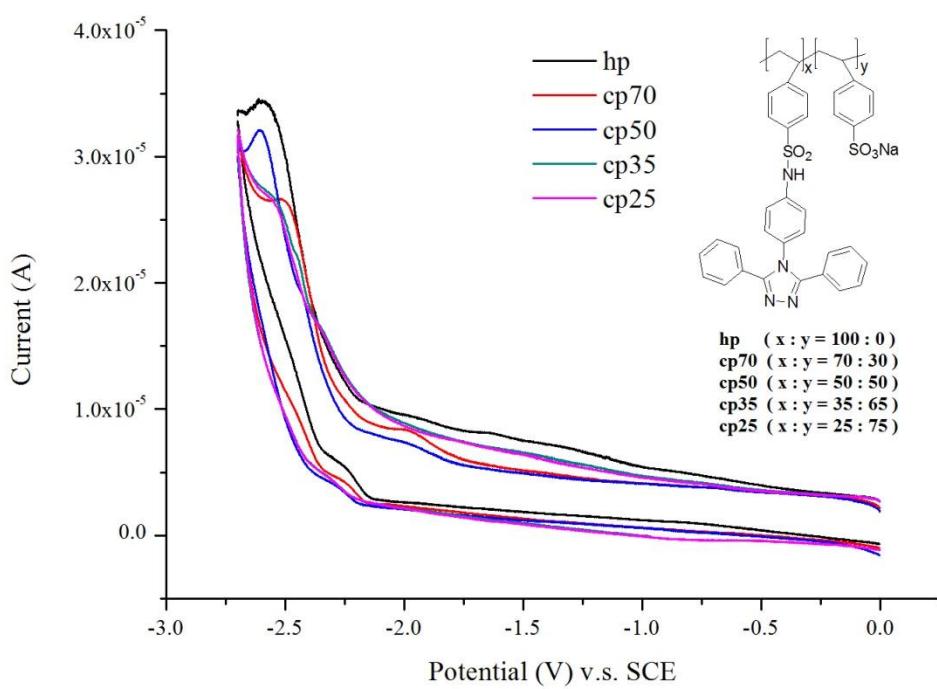
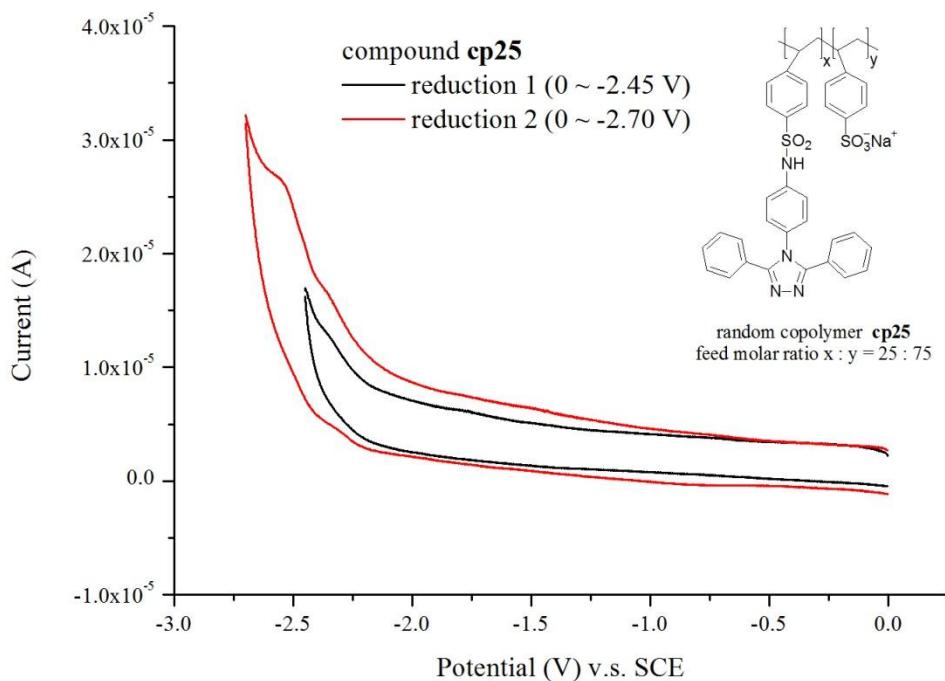


圖 3.23 高分子化合物之還原循環伏安圖

3-5 PLED 元件效能探討

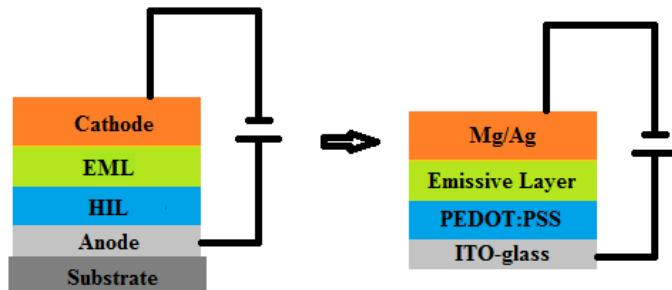
在探討 PLED 元件效能方面，將高分子共聚物作為元件中的電子傳導層，搭配發光層、電洞注入層、陰陽電極以組成元件的結構，另外再製作一組沒有電子傳導層的標準元件作為對照組，比較兩組元件於電流、亮度、發光效率上的表現，來說明本研究合成之水/醇溶性高分子共聚物是否能在 PLED 元件中發揮電子傳導的功能。

元件的設計上，採用 ITO 導電玻璃作為陽極與基材，Mg 為陰極，Ag 為保護層，使用 PEDOT : PSS 為電洞注入層，發光層成分為磷光客發光體 Ir(PPy)₃、主發光體 PVK，以及電子傳導物質 PBD，以重量比 8 : 100 : 40，溶解於乾燥的三氯甲烷 (1 mg Ir(PPy)₃/1 mL CHCl₃)，可發出綠色磷光。元件結構與材料如圖 3.24 和 3.25 所示。

元件中所使用的各層材料在 HOMO 與 LOMO 能階上必須互相搭配，以利電荷的注入傳輸與再結合，能階高低對照資訊如圖 3.26 所示。ITO 的功函數為 4.8 eV；PEDOT : PSS 的 HOMO 為 5.0 eV；PVK 的 HOMO 和 LUMO 分別為 5.5 eV 和 2.0 eV；PBD 的 HOMO 和 LUMO 分別為 6.2 eV 和 2.6 eV；Ir(PPy)₃ 的 HOMO 和 LUMO 分別為 5.6 eV 和 3.0 eV；Mg 的功函數為 3.66 eV，Ag 的功函數為 4.26 eV；高分子共聚物的 HOMO 和 LUMO 分別位於 6.3~6.7 eV 與 2.0~2.5 eV 的範圍內。另外，共聚物 cp15 與作為比較的 PSS 因無法用電化學的方法測量，未能得知確切的能階值。

在元件製程上，利用旋轉塗佈法於 ITO 導電玻璃表面依序塗佈電洞注入層、發光層、電子傳導層，接著以真空熱蒸鍍法蒸鍍陰極金屬，最後於大氣下未經封裝即進行元件效能的量測，詳細步驟如第五章 5-3 節的說明。完成的標準元件結構表示為 ITO / PEDOT : PSS (15 nm) / PVK+PBD+Ir(PPy)₃ (60 nm) / Mg (2 nm) / Ag (100nm)，含電子傳導層的實驗元件結構則表示為 ITO / PEDOT : PSS (15 nm) / PVK+PBD+Ir(PPy)₃ (60 nm) / copolymer / Mg (2 nm) / Ag (100nm)。

(A) standard device



(B) water/methanol-soluble copolymer device

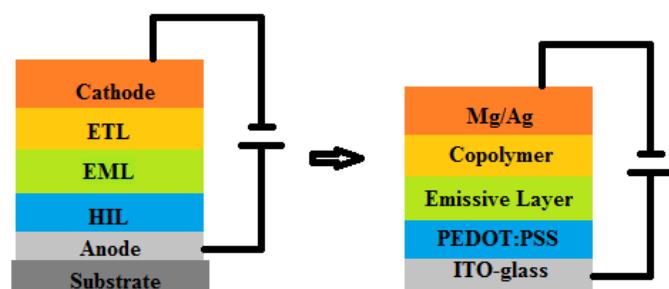
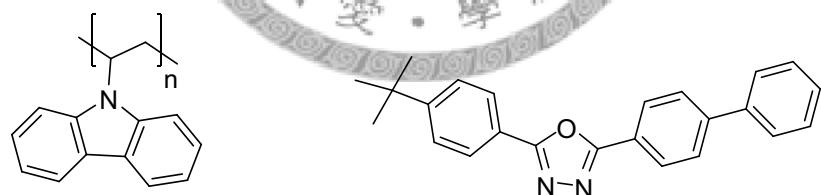
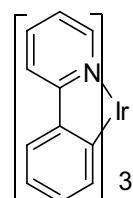


圖 3.24 元件結構圖

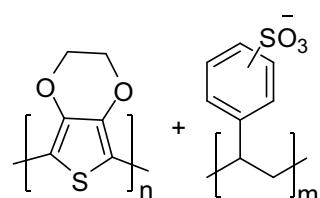


PVK

PBD



Ir(PPy)₃



PEDOT:PSS

圖 3.25 元件使用的電洞注入層與發光層材料

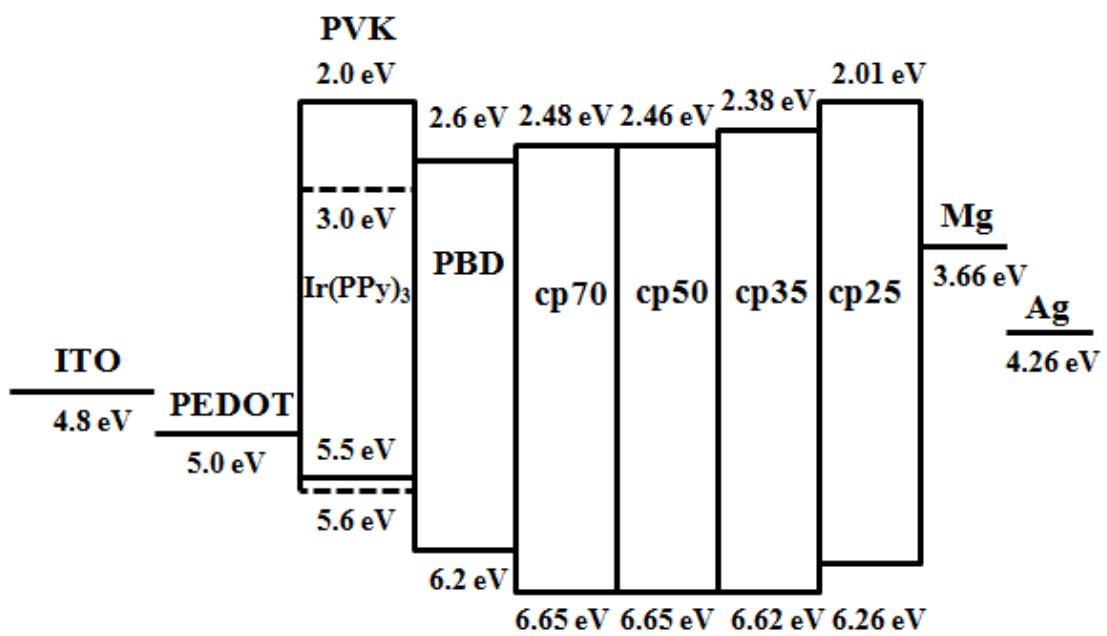


圖 3.26 各層材料的 HOMO 與 LUMO 能階圖

在實驗上，首先，為避免使用不同溶劑而造成高分子共聚物薄膜的形態差異，因此統一溶劑為體積比 1:1 混合之甲醇水溶液。接著，取一高分子共聚物—cp25—以不同旋轉塗佈條件，分別進行薄膜態紫外光—可見光吸收光譜的測量與元件的測試以找尋合適之旋轉塗佈條件。高分子溶液的濃度愈稀，轉速愈高，薄膜的膜厚愈薄，並且膜厚與紫外光—可見光吸收度成正比，由圖 3.27 可得知不同旋轉塗佈條件與吸收度的關係。而從表 3.12 可發現，在 5 mg/1 mL 甲醇水溶液的濃度下，搭配 3000 rpm 與 5000 rpm 的轉速塗佈之薄膜均太厚而無法使 PLED 元件發亮，降低濃度至 2 mg/1 mL 甲醇水溶液並搭配 3000 rpm 的轉速才使元件的亮度明顯提升，而 5000 rpm 的轉速下更將亮度提高至 7190 cd/m^2 。這主要是因為水/醇溶性高分子結構中有偏絕緣特性的離子基團，因此電子傳導層的厚度必須很薄，否則會造成不導電的情況，然而厚度若太薄則幫助電子傳導的效果就不佳，因此存在一個最佳厚度，本實驗中因時間與儀器狀況的關係雖然尚未找到最適合的厚度，但是已經找到可使元件發亮的膜厚條件，且距離最佳厚度已經不遠。於是元件製作中電子傳導層的成膜條件是取水溶性高分子 (cp70、cp50、cp35、cp25、cp15) 與

作為比較的 PSS 各 2 mg，溶解於 1 mL 甲醇水溶液 ($H_2O : CH_3OH = 1 : 1, v : v$)，以 5000 rpm 之轉速旋轉 60 秒將高分子材料塗佈於基材上。

實驗元件與標準元件的各項效能數據整理於表 3.13，各元件詳細之 I-V-L 關係圖置於附錄 IV。如圖 3.28，從電流對電壓的關係圖來看，添加合成之水/醇溶性電子傳導層後，與標準元件和 PSS 元件相比，其電流均明顯降低，最大電流均不超過 15 mA，而標準元件與 PSS 元件的最大電流則在 15 mA 以上，顯示合成之水/醇溶性電子傳導層可以有效促進電子電洞的傳輸平衡，降低激子於電極淬息引發的高電流。不過，電流偏低最直接的影響就是亮度，因為注入的電子少，可再結合的總數就更少，因此亮度均低於標準元件，最大亮度約在 4500~8000 cd/m² 之間，元件亮度與電壓之間的關係如圖 3.29 所示。

本實驗中啟動電壓定義為亮度為 1 cd/m² 時對應的電壓，比較實驗元件與標準元件的啟動電壓，除了 cp70 元件的啟動電壓為 7.6 V 略低於標準元件外，其他實驗元件的啟動電壓略高於標準元件的 7.9 V，這是因為添加了電子傳導層後元件整體的厚度有些微增加，而 cp70 所含的三氮唑基團較多，對於增進電子傳輸的效果較好，因此降低了啟動電壓。比較元件的發光效率，可發現 cp70、cp50、cp35、cp25、cp15 元件的效率表現大部分優於標準元件與 PSS 元件，以 cp50 元件表現最佳，效率為 15.65 cd/A。透過與 PSS 元件的比較，可證實效率的改善有部份是來自於高分子中的三氮唑基團，因此三氮唑基團確實有效的促進了電子電洞的傳輸平衡。發光效率對電壓的關係圖如圖 3.30 所示。

高分子共聚物 cp70、cp50、cp35、cp25、cp15 的三氮唑基團含量依序降低，由與元件相同成膜條件的薄膜態紫外光—可見光吸收光譜之吸收度也可以加以確定。由於三氮唑基團具有良好的電子傳輸能力，當其含量越高，對元件效率的改善應該更大，但是由於高分子薄膜的形態差異，使得元件在發光效率與啟動電壓上呈現的趨勢均與三氮唑基團含量趨勢不同。比較電子傳導層中三氮唑基團含量與元件表現的整體趨勢，如圖 3.31 所示，可以發現與 T_g 趨勢（圖 3.10）類似的情況，在趨勢上呈現了明顯的兩個區塊：對 cp50 和 cp70 而言，具電子傳導特性的

三氮唑基團佔多數而聚集形成主要的三氮唑區段 (domain) , 佔少數的礦酸鈉鹽基團則有增進電子注入的能力，因此礦酸鈉鹽基團愈多，效率愈高；當礦酸鈉鹽基團增加至一定程度時，三氮唑基團的區段變小，兩者呈現近似均勻分布的狀態，因此在電子注入與傳輸的功能上也處於消長的過渡狀態，於是在 cp50 與 cp35 之間出現趨勢上明顯的轉折；而在 PSS、cp15、cp25、cp35 的趨勢上，當礦酸鈉鹽基團繼續增加，佔大多數之礦酸鈉鹽基團提供的電子注入能力與三氮唑基團所提供的電子傳導能力互相加成的結果，於 cp15 元件再度達到效率的高峰。

關於電子傳導層的膜厚大小，由於旋轉塗佈法的製程不容易控制膜厚，即相同的成膜條件下形成的薄膜膜厚會有一些差異，以及膜厚不均勻的問題。然而本實驗所使用的電子傳導層必須在很薄的情況下才能使元件有好的表現，因此膜厚控制不易的問題促使厚度很小的膜的成膜再現性差。此外，當膜厚太低的時候，尋找適合測量膜厚的儀器就很困難，還必須考量準確度的問題。因此本實驗未就膜厚的改變探討對元件效率的影響，改以薄膜態紫外光—可見光吸收光譜之吸收度來討論三氮唑基團含量對元件造成的影響。



表 3.12 以 cp25 作為電子傳導層之不同旋轉塗佈條件下的元件表現

溶液濃度 ^a	轉速 (rpm)	旋轉時間 (sec)	元件最大亮度 (cd/m ²)
5 mg/1 mL	3000	60	< 100
5 mg/1 mL	5000	60	< 100
2 mg/1 mL	3000	60	2349
2 mg/1 mL	5000	60	7190

^a 溶劑為甲醇水溶液 ($H_2O : CH_3OH = 1 : 1, v : v$) 。

表 3.13 元件的效能數據整理

元件	電子傳導層 材料 ^a	UV-Vis abs. at 255 nm ^{a,c}	啟動電壓 ^b (V)	最大亮度 (cd/m ²) (對應電壓)	發光效率 (cd/A) (對應亮度)
標準元件	無		7.9	13660 (21.5)	13.62 (3824)
cp70 元件	cp70	0.033	7.6	4471 (19.5)	12.55 (2422)
cp50 元件	cp50	0.022	8.7	4849 (21.0)	15.65 (3437)
cp35 元件	cp35	0.021	8.0	4590 (20.5)	13.65 (2000)
cp25 元件	cp25	0.014	8.8	7190 (22.0)	15.09 (2043)
cp15 元件	cp15	0.012	8.0	5397 (18.5)	15.64 (2134)
PSS 元件	PSS	--	8.1	7820 (19.5)	11.06 (2800)

^a 成膜條件：取水/醇溶性高分子 (cp70、cp50、cp35、cp25、cp15) 與 PSS 各 2 mg，溶解於 1 mL

甲醇水溶液 ($H_2O : CH_3OH = 1 : 1, v : v$) ，以 5000 rpm 之轉速旋轉 60 秒將材料塗佈於基材上。

^b 亮度為 1 cd/m² 時對應的電壓。

^c 三氮唑基團於薄膜態紫外光—可見光吸收光譜之特徵吸收波長。

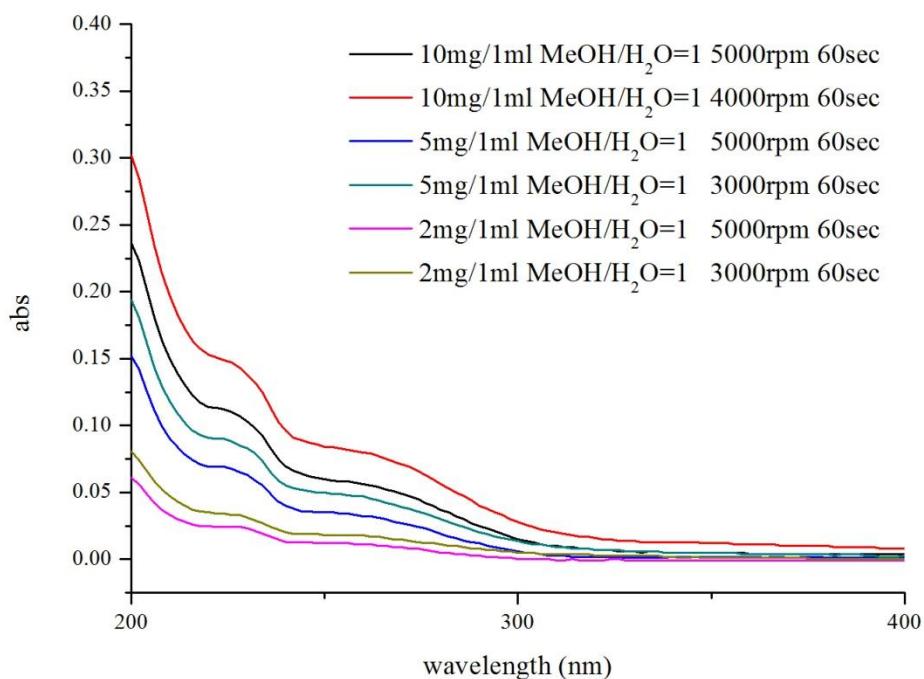


圖 3.27 cp25 在不同旋轉塗佈條件下的薄膜態紫外光—可見光吸收光譜

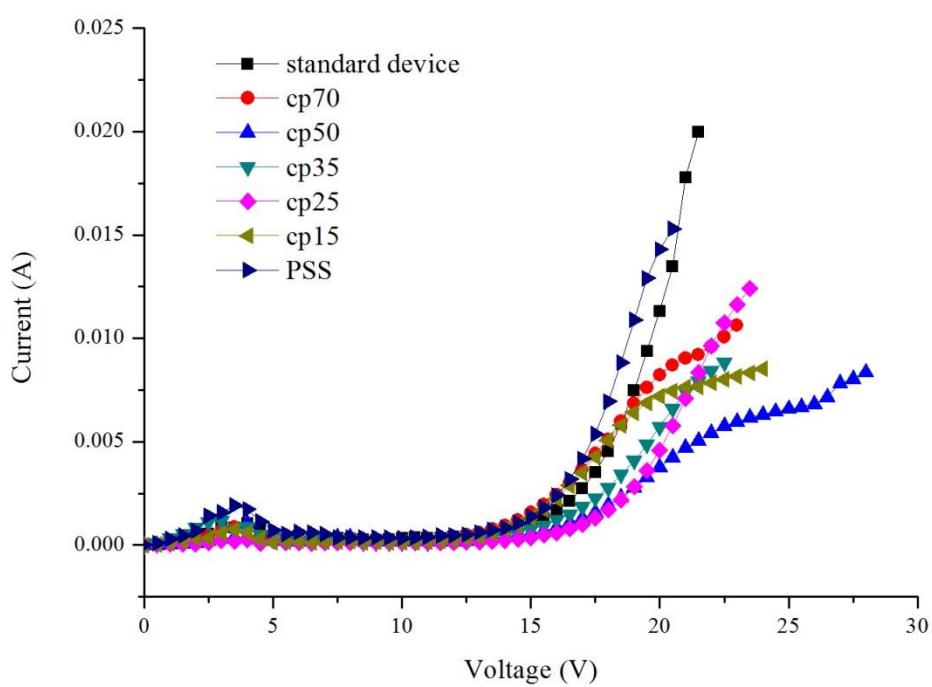


圖 3.28 標準元件與實驗元件之電流對電壓關係圖

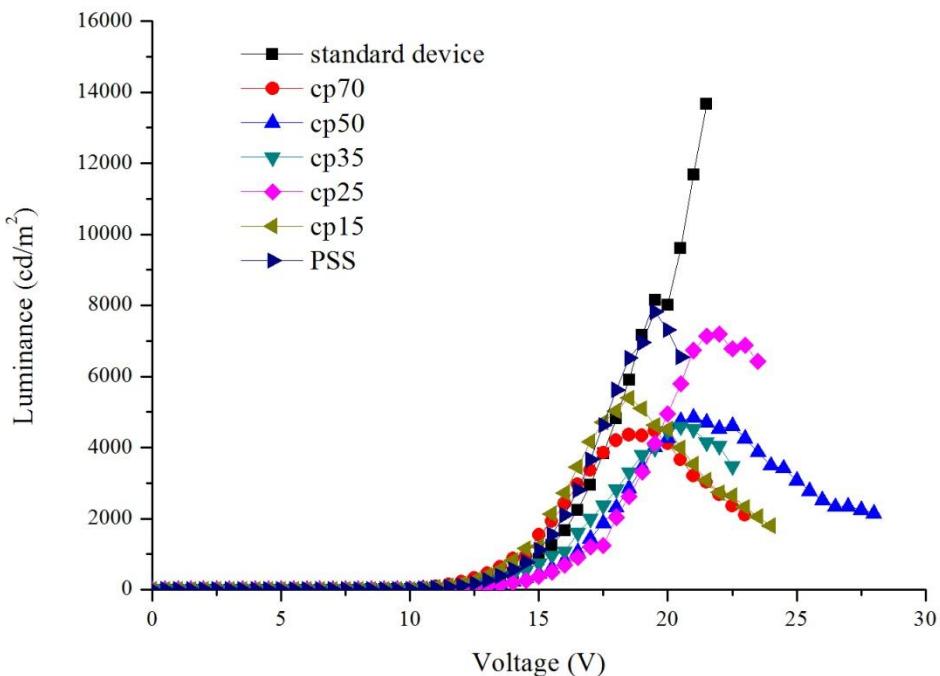


圖 3.29 標準元件與實驗元件之亮度對電壓關係圖

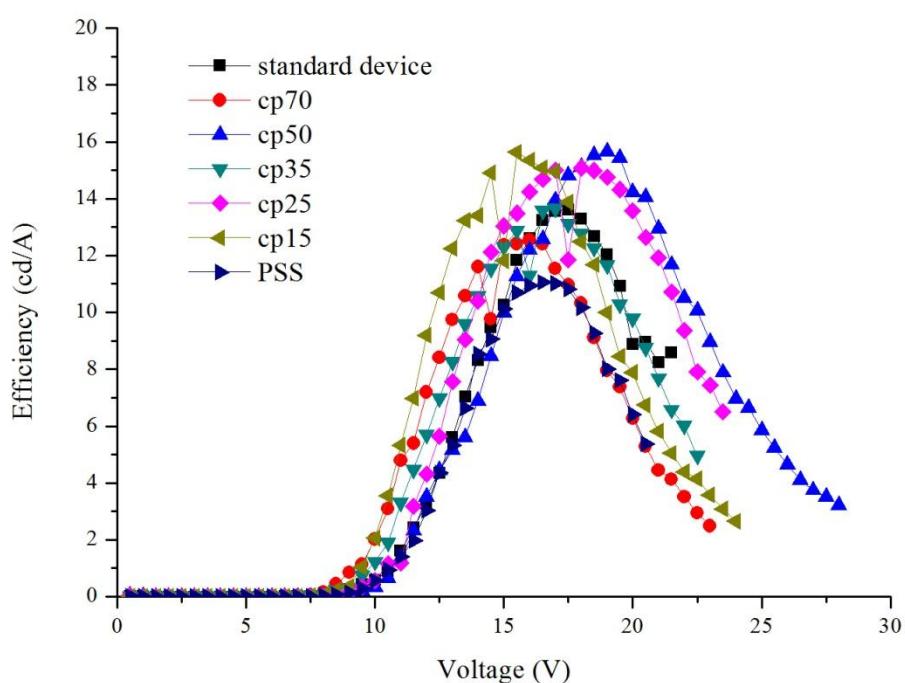


圖 3.30 標準元件與實驗元件之發光效率對電壓關係圖

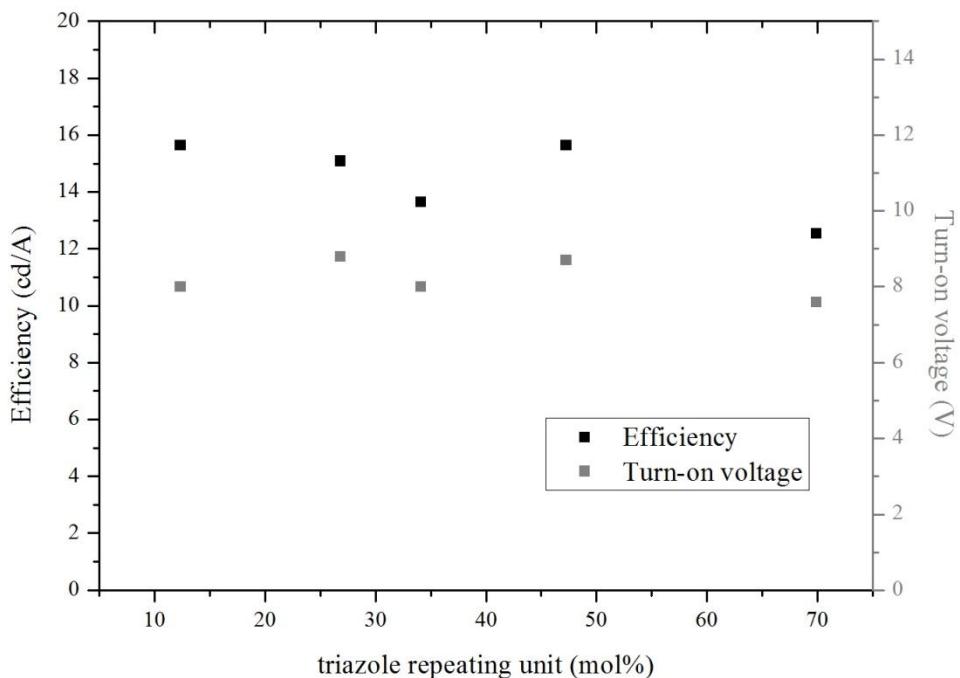


圖 3.31 高分子材料之三氮唑重複單元的組成比例與元件啟動電壓和效率的關係圖

3-6 未來展望

在本研究中，我們討論了水/醇溶性高分子共聚物於高分子發光二極體元件中作為電子傳導層的應用。過去有文獻^[45]探討了鹼金屬醋酸鹽類於 OLED 元件中擔任電子注入層的應用，其中討論了不同鹼金屬陽離子搭配醋酸根離子的效應以及元件表現。延伸至本研究，未來我們可以嘗試將礦酸鹽類搭配不同鹼金屬陽離子來探討同時作為電子注入層與電子傳導層的效果。

第四章 結論

本研究中，本人成功的合成出含有三氮唑 (1,2,4-triazole) 基團之苯乙烯磺酸胺衍生物，作為具有電子傳導性質的單體，再與提供水溶性之苯乙烯磺酸鈉鹽單體利用自由基加成聚合法合成出一系列水/醇溶性高分子材料。高分子主鏈上接有電子傳導基團與親水性基團，因此可由甲醇水溶液為溶劑進行旋轉塗佈法製成高分子發光二極體元件的電子傳導層，解決了旋轉塗佈法受溶劑限制而不易製成多層膜結構的問題。

在材料的熱性質方面，本研究合成之高分子材料的熱裂解溫度約 390~470 °C，玻璃轉化溫度約在 120~320 °C 之間，皆擁有良好的熱性質，使其應用於 PLED 元件時可避免結晶與熱裂解的問題。在光學性質方面，高分子共聚物溶液態與薄膜態紫外光—可見光吸收光譜可觀察到三氮唑基團之特徵吸收峰分別位於 242 nm 與 255 nm。在電化學性質方面，高分子材料的 HOMO 能階約在 6.3~6.7 eV，LUMO 能階約在 2.0~2.5 eV，與常見的 PLED 元件材料的能階能夠互相匹配。

在 PLED 元件應用的部份，元件結構 ITO / PEDOT : PSS / PVK +PBD(40%) + Ir(PPy)₃(8%) / cp50 / Mg / Ag 在效率上有最好的表現，啟動電壓為 8.7 V，電壓於 21.0 V 時達到最大亮度 4849 cd/m²，於亮度為 3437 cd/m² 時達到最大發光效率 15.65 cd/A。

第五章 實驗方法

5-1 實驗儀器及藥品

(1) 儀器部分：

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer, NMR) :

使用 Bruker AVIII-400 MHz 與 Bruker DPX-400 MHz 型儀器進行測定。將樣品溶於 chloroform-*d* (CDCl_3) 或 dimethylsulfoxide-*d*₆ (DMSO-d_6) 或 deuterium oxide (D_2O) 中，測量 ^1H 與 ^{13}C 光譜來判斷樣品的結構與純度。化學位移以 δ 表示，單位是 ppm；偶合常數 J 的單位是 Hz。並且以溶劑中殘留之微量 chloroform、dimethylsulfoxide 或 H_2O 為內標 (chloroform-*d* : $^1\text{H} \delta 7.24$, $^{13}\text{C} \delta 77.0$; dimethylsulfoxide-*d*6 : $^1\text{H} \delta 2.50$, $^{13}\text{C} \delta 39.5$; deuterium oxide : $^1\text{H} \delta 4.80$)。NMR 訊號分裂定義：s 代表單峰 (singlet)，d 代表二重峰 (doublet)，t 代表三重峰 (triplet)，q 代表四重峰 (quartet)，m 代表多重峰 (multiplet)，br 代表寬峰 (broad)。

3. 熔點儀：

使用 MEL-TEMP II 型儀器進行測定，單位是 $^\circ\text{C}$ 。

4. 紫外光—可見光譜儀 (Ultraviolet-visible Spectrophotometer) :

使用 Hitachi U-3010 型儀器測定樣品之吸收光譜。

5. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) :

使用台大化工所的 Perkin-Elmer Pyris 1 TGA 型儀器測量熱重曲線。樣品於氮氣下加熱，升溫速率為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

6. 熱示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) :

使用台大化工所的 TA Instruments DSC Q20型儀器進行量測，升降溫速率： $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由圖形可知材料相轉變時的溫度。

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

使用台大高分子所劉貴生教授實驗室的 Waters GPC 儀器進行量測，儀器內含

兩支 Waters 5 μm Styragel HR-2 and HR-4 分離管柱 (7.8 mm I. D. \times 300 mm) , 搭配 Waters 2410 refractive index detector ; 沖提溶劑為 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) , 流速為 0.5 mL/min; 儀器操作溫度為 40°C。以單一分子量之 polystyrene 為標準品。

8. 循環伏安儀 (Cyclic Voltammetry Instrument, CV) :

使用 CH Instruments CHI450A 型儀器進行電化學量測。工作電極為玻璃碳 (glassy carbon) 電極，參考電極為銀/氯化銀電極，輔助電極為鉑線。電解液為 0.1 M 四丁基過氯化銨 (tetrabutylammonium perchloride, TBAP) 之二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF) 溶液；樣品濃度為 1 mM。掃描速率是 0.1 V/sec。標準品為二茂鐵 (ferrocene) ，以其氧化電位校正實驗數值。

9. 真空蒸鍍機 (Vacuum Evaporator) :

使用 JEOL JEE-4X 型儀器進行鎂、銀金屬蒸鍍。

10. 旋轉塗佈機 (Spin Coater) :

使用 SWIENCO PM490 型儀器進行高分子材料之旋轉塗佈製程。

11. 電流電壓測定器 :

使用 Keithley 2400 Digital SourceMeter 於 PLED 元件量測時供給元件電壓值並測量電流值。

12. 輝度計 (Luminance Meter) :

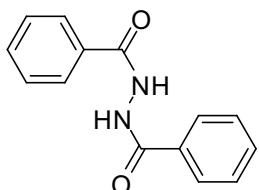
使用 Minolta LS-100 型儀器進行 PLED 元件電激發光的亮度量測。

(2) 藥品部分 :

所有試劑皆為試藥級。二甲基乙醯胺 (N,N-dimethylacetamide, DMAc) 、二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF) 、對二甲苯 (*p*-xylene) 、三乙胺 (triethylamine, Et₃N) 均以氫化鈣 (calcium hydride, CaH₂) 乾燥後蒸餾使用。甲苯 (toluene) 以氯化鈣 (CaCl₂) 乾燥後蒸餾使用。氯仿 (chloroform) 以碳酸鉀 (K₂CO₃) 乾燥後蒸餾使用。乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 、乙醇 (ethanol) 、甲醇 (methanol) 則為購買後直接使用。2,2'-偶氮二異丁腈 (azobisisobutyronitrile, AIBN) 以四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 再結晶後使用。

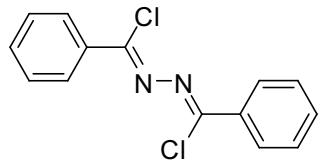
5-2 化合物之合成步驟

化合物 1：N'-benzoylbenzohydrazide



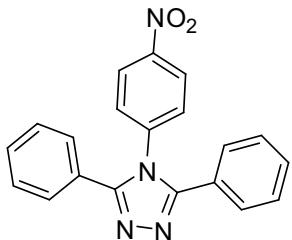
將 benzoylhydrazine (15.00 g, 110.17 mmole) 置於已加裝加液漏斗之 250 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。將乾燥的 triethylamine (16.5 ml, 118.71 mmole) 以針筒注入加液漏斗並使其緩慢滴入圓底瓶中，之後再將 DMAc (125 mL) 以針筒由加液漏斗注入圓底瓶中。待 benzoylhydrazine 溶解後，把圓底瓶移至冰水浴中，將 benzoyl chloride (16.0 ml, 137.73 mmole) 以針筒注入加液漏斗並使其緩慢滴入圓底瓶中。待反應放熱減緩後，移去冰水浴，於室溫下反應 2 小時後，加入去離子水終止反應，此時原本無色透明的溶液中開始析出白色固體。利用抽氣過濾將白色固體濾出並同時以去離子水沖洗，然後以甲醇再結晶，得白色固體產物 (23.00 g, 95.80 mmole, 86.95%)。m.p. 245-247 °C。光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.51 (s, 2H), 7.94 (d, $J = 7.48$ Hz, 4H), 7.60 (t, $J = 7.12$ Hz, 2H), 7.53 (t, $J = 7.48$ Hz, 4H)； ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 165.82, 132.57, 131.82, 128.49, 127.43；HR MS (FAB)(M $^+$) calcd for C₁₄H₁₂N₂O₂ 240.0899, found : 240.0897.

化合物 2 : (1Z,N'Z)-N'-(chloro(phenyl)methylene)benzohydrazoneyl chloride



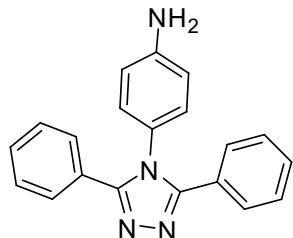
將化合物 **1** (16.00 g, 66.64 mmole) 與五氯化磷 (phosphorous pentachloride, 35.00 g, 168.08 mmole) 置於已加裝迴流管之 250 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。接著以針筒注入乾燥的甲苯 (130 mL)。加熱至 120 °C，反應 3 小時，溶液呈透明黃色。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，以減壓蒸餾去除溶劑與液態酸性副產物，得到之黃色固體粗產物經去離子水沖洗並過濾後，再以二氯甲烷和乙醇再結晶，得到黃色固體產物 (14.90 g, 53.76 mmole, 80.67%)。m.p. 120 °C。光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.08 (d, *J* = 7.16 Hz, 4H), 7.69 (tt, *J* = 1.28, 7.32 Hz, 2H), 7.60 (tt, *J* = 1.48, 7.08 Hz, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 144.17, 133.66, 131.79, 128.56, 128.53; HR MS (FAB)(M⁺) calcd for C₁₄H₁₀Cl₂N₂ 276.0221, found : 276.0224.

化合物 3：4-(4-nitrophenyl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole



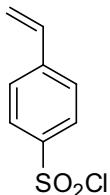
將 4-nitroaniline (3.749 g, 27.14 mmole) 與 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO, 5.092g, 45.40 mmole) 置於已加裝迴流管與加液漏斗之 250 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的對二甲苯 (50 mL)，用沙浴加熱至 160 °C。接著取化合物 2 (6.256 g, 22.57 mmole) 溶於乾燥的對二甲苯 (63 mL) 中，再以針筒注入加液漏斗並使其緩慢滴入圓底瓶內，於 160 °C 下反應 48 小時，溶液呈紅褐色混濁狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，以減壓蒸餾去除溶劑，再倒入 2 N HCl 水溶液 (約 350 mL) 中和未反應的 4-nitroaniline 並且溶解掉鹽類副產物，然後以超音波震盪至固體產物成粉末狀，此時水溶液呈土黃色混濁。接著利用抽氣過濾將土黃色固體粗產物過濾出來，最後用乙醇熱洗產物數次至乙醇溶液幾乎呈無色，經抽氣過濾後得白色固體產物 (5.056 g, 14.77 mmole, 65.43%)。m.p. 272 °C。光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ8.29 (dt, *J* = 2.12, 2.88, 9.00 Hz, 2H), 7.70 (dt, *J* = 2.12, 2.88, 9.00 Hz, 2H), 7.46~7.28 (m, 10H)；¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ154.06, 147.68, 140.20, 129.86, 128.74, 128.61, 126.54, 124.97；HR MS (FAB)(M⁺) calcd for C₂₀H₁₄N₄O₂ 340.1117, found : 340.1120.

化合物 4 : 4-(3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-4-yl)aniline



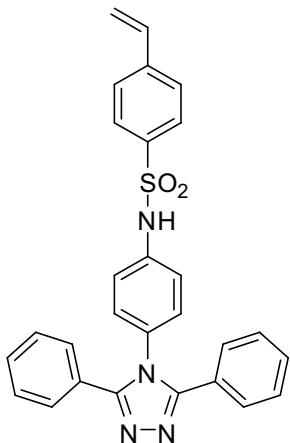
取化合物 3 (0.290 g, 0.88 mmole) 與 tin(II) chloride dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.610 g, 7.12 mmole) 置於已加裝迴流管之 25 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乙醇 (9.5 mL)，加熱至 85°C ，反應 24 小時，過程中溶液由灰色混濁狀逐漸轉為褐色透明。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，以重力過濾去除少量不溶解的深褐色雜質，取褐色濾液緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的 0.2 N NaOH 水溶液 (約 300 mL) 中，此時白色固體產物會沉澱出來⁺，此時要注意維持水溶液為鹼性，隨時以廣用試紙測試水溶液的酸鹼性，若溶液變為中性或弱酸性，則需再添加 0.2 N NaOH 水溶液至溶液呈鹼性即可。最後利用抽氣過濾將沉澱物過濾並用去離子水沖洗過後，得到白色固體產物 (0.256 g, 0.82 mmole, 93.52%)。以熔點儀測量化合物 4 的熔點時發現在 346°C 時轉變為黑色固體，且無熔化跡象，再以 TGA 測量其熱裂解溫度 (5% 重量損失) 為 340.67°C ，因此推測化合物 4 在熱裂解前無熔化現象，無法得知其熔點。化合物 4 的 TGA 圖置於附錄 I。光譜數據如下：
 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.47~7.45 (m, 4H), 7.42~7.34 (m, 6H), 6.99 (d, $J = 8.56$ Hz, 2H), 6.55 (d, $J = 8.60$ Hz, 2H), 5.51 (s, 2H)； ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 154.49, 149.70, 129.38, 128.63, 128.36, 128.22, 127.39, 122.23, 114.00；HR MS (FAB)(M $^+$) calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ 312.1375, found : 312.1379.

化合物 5：4-vinylbenzene-1-sulfonyl chloride



將五氯化磷 (4.080 g, 19.59 mmole) 與 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (0.068 g, 0.31 mmole) 置於已加裝迴流管之 100 mL 三頸圓底瓶中；取 sodium 4-styrenesulfonate (3.017 g, 14.63 mmole) 置於固體加料裝置並連接圓底瓶，將反應裝置抽真空並置換為氮氣。以針筒將乾燥的三氯甲烷 (55 mL) 注入圓底瓶中，待反應物溶解後，於冰水浴下緩慢將 sodium 4-styrenesulfonate 加入圓底瓶內，同時伴隨攪拌子的劇烈攪拌，反應 30 分鐘後移開冰水浴，改以油浴加熱至 50 °C，反應 24 小時，溶液呈白色混濁狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，以三氯甲烷/水進行萃取，有機層用無水硫酸鎂除水後經重力過濾，取濾液用迴旋濃縮機去除三氯甲烷，得黃色液體產物 (2.13 g, 10.51 mmole, 72.24%)。此產物不經進一步純化，秤重後保存於雙頸瓶內，然後抽真空並置換為氮氣，於進行下一步反應前再添加乾燥的三氯甲烷，直接以針筒取出溶液注入反應瓶內。

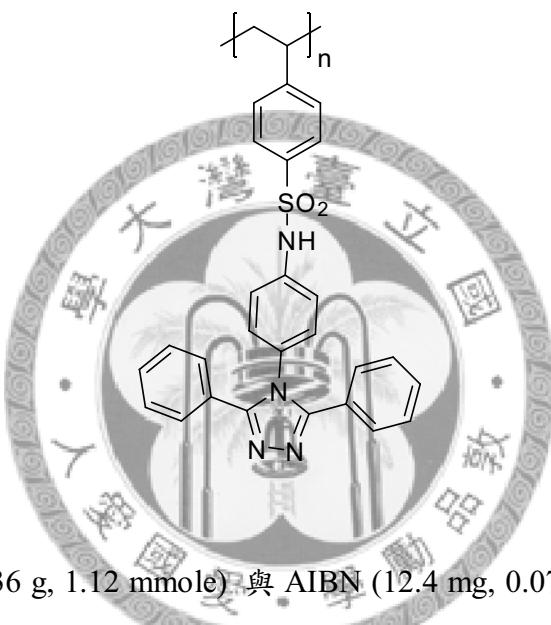
化合物 6:N-(4-(4-(3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-4-yl)phenyl)-4-vinylbenzenesulfonamide



取化合物 4 (1.497 g, 4.79 mmole) 置於已加裝迴流管之 250 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的 DMAc (150 mL)，加熱至 85°C，待大部分的化合物 4 溶解。接著以三氯甲烷 (45 mL) 溶解化合物 5 (1.290 g, 6.37 mmole)，以針筒緩慢注入圓底瓶內，於 85°C 下反應 2 小時，溶液呈紅褐色透明狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，減壓蒸餾去除 DMAc 至溶液體積約 40 mL，將溶液緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的水 (2 L) 中，乳白色固體粗產物會沉澱出來。經抽氣過濾後，取乳白色固體粗產物加入丙酮 (20 mL) 中，以超音波震盪至固體產物成粉末狀，此時溶液呈淡黃色混濁，靜置使乳白色固體沉澱，再以滴管吸除上方橙色透明之丙酮溶液，重複此步驟兩次。接著加入丙酮 (500 mL)，以超音波震盪至乳白色固體幾乎溶解，此時未溶解的淡褐色固體為雜質。經重力過濾去除雜質後，將丙酮溶液用迴旋濃縮機緩慢減少丙酮的體積，並注意水浴鍋溫度需低於 50°C，此時白色固體產物逐漸析出。當溶液濃縮至約 30 mL 時，以抽氣過濾取得白色固體產物 (0.293g, 0.61 mmole, 12.75%)。m.p. 304°C。光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.53 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.52 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.56 Hz, 2H), 7.40~7.34 (m, 2H), 7.31~7.27 (m, 10H), 7.13 (d, *J* = 8.68 Hz, 2H), 6.84 (dd, *J* = 10.98, 17.66 Hz, 1H), 6.03 (d, *J* = 17.64 Hz, 1H), 5.50 (d, *J* = 11.00 Hz, 1H); ¹³C

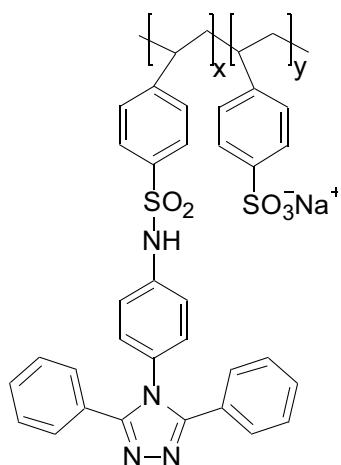
NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ154.15, 141.45, 138.85, 137.55, 135.16, 130.47, 129.56, 129.27, 128.37, 128.28, 127.15, 126.69, 120.83, 118.05 ; HR MS (FAB)(M⁺) calcd for C₂₈H₂₂N₄O₂S 478.1463, found : 478.1470.

均聚物 hp



取化合物 **6** (0.536 g, 1.12 mmole) 與 AIBN (12.4 mg, 0.07 mmole) 置於已加裝迴流管之 5 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的 DMF (1.5 mL)，加熱至 90 °C，反應 72 小時，過程中溶液由黃色逐漸轉為褐色透明狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，加入 DMF (3 mL) 稀釋後緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的甲醇 (500 mL) 中，淡褐色固體粗產物會沉澱出來。經抽氣過濾後，將粗產物以丙酮 (50 mL) 熱洗 48 小時。最後以抽氣過濾取得淡褐色固體產物 (0.185 g, 34.51%)。光譜數據如下：¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ10.57 (br), 7.43 (br), 7.27 (br), 7.11 (br), 1.47 (br), 1.23 (br), 0.81 (br).

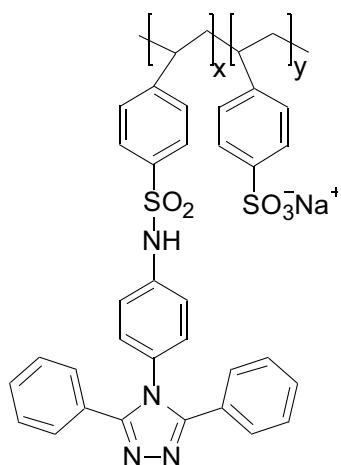
共聚物 cp70



feed molar ratio x : y = 70 : 30

取化合物 6 (0.146 g, 0.31 mmole) 、 sodium 4-styrenesulfonate (0.027 g, 0.13 mmole) 與 AIBN (5 mg, 0.03 mmole) 置於已加裝迴流管之 5 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的 DMF (1.0 mL)，加熱至 90 °C，反應 72 小時，過程中溶液由黃色逐漸轉為褐色透明狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，加入 DMF (3 mL) 稀釋後緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的乙醚 (250 mL) 中，淡黃色固體粗產物會沉澱出來。經抽氣過濾後，將粗產物以乙醇 (30 mL) 热洗 48 小時。最後以抽氣過濾取得乳白色固體產物 (0.088 g, 49.55%)。光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.44 (br), 7.28 (br), 7.14 (br), 6.50 (br), 1.45 (br).

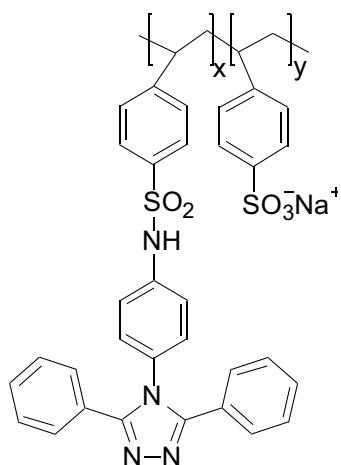
共聚物 cp50



feed molar ratio x : y = 50 : 50

取化合物 6 (0.201 g, 0.42 mmole) 、 sodium 4-styrenesulfonate (0.087 g, 0.42 mmole) 與 AIBN (9 mg, 0.06 mmole) 置於已加裝迴流管之 5 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的 DMF (1.2 mL)，加熱至 90 °C，反應 72 小時，過程中溶液由黃色逐漸轉為褐色透明狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，加入 DMF (3 mL) 稀釋後緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的乙醚 (250 mL) 中，淡黃色固體粗產物會沉澱出來。經抽氣過濾後，將粗產物以乙醇 (30 mL) 热洗 48 小時。最後以抽氣過濾取得乳白色固體產物 (0.181 g, 61.10%)。光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.30 (br), 7.30 (br), 7.16 (br), 6.44 (br), 1.44 (br).

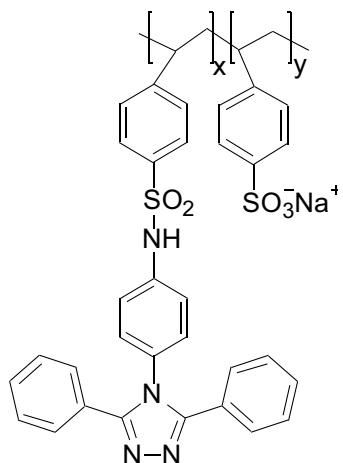
共聚物 cp35



feed molar ratio $x : y = 35 : 65$

取化合物 **6** (0.150 g, 0.31 mmole) 、sodium 4-styrenesulfonate (0.120 g, 0.58 mmole) 與 AIBN (10 mg, 0.06 mmole) 置於已加裝迴流管之 5 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的 DMF (1.2 mL)，加熱至 90°C ，反應 72 小時，過程中溶液由黃色逐漸轉為褐色透明狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，加入 DMF (3 mL) 稀釋後緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的乙醚 (250 mL) 中，淡黃色固體粗產物會沉澱出來。經抽氣過濾後，將粗產物以乙醇 (30 mL) 热洗 48 小時。最後以抽氣過濾取得乳白色固體產物 (0.227 g, 81.31%)。光譜數據如下： $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 10.27 (br), 7.31 (br), 7.18 (br), 6.41 (br), 1.51 (br).

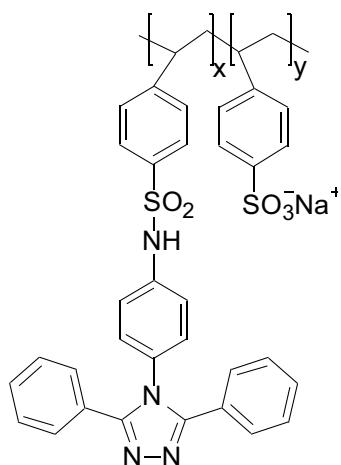
共聚物 cp25



feed molar ratio x : y = 25 : 75

取化合物 6 (0.140 g, 0.29 mmole) 、 sodium 4-styrenesulfonate (0.181 g, 0.88 mmole) 與 AIBN (13 mg, 0.08 mmole) 置於已加裝迴流管之 5 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的 DMF (1.6 mL)，加熱至 90°C ，反應 72 小時，過程中溶液由黃色逐漸轉為褐色透明狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，加入 DMF (3 mL) 稀釋後緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的乙醚 (250 mL) 中，淡黃色固體粗產物會沉澱出來。經抽氣過濾後，將粗產物以乙醇 (30 mL) 热洗 48 小時。最後以抽氣過濾取得乳白色固體產物 (0.246 g, 73.92%)。光譜數據如下： $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ 7.41 (br), 7.28 (br), 1.46 (br)。

共聚物 cp15



feed molar ratio x : y = 15 : 85

取化合物 6 (0.080 g, 0.17 mmole) 、 sodium 4-styrenesulfonate (0.195 g, 0.95 mmole) 與 AIBN (12 mg, 0.07 mmole) 置於已加裝迴流管之 5 mL 雙頸圓底瓶中，抽真空並置換為氮氣。以針筒注入乾燥的 DMF (1.5 mL)，加熱至 90 °C，反應 72 小時，過程中溶液為淡黃色混濁狀。反應結束後，將溶液冷卻至室溫，加入 DMF (3 mL) 稀釋後緩慢滴入以攪拌子劇烈攪拌的乙醚 (250 mL) 中，淡黃色固體粗產物會沉澱出來。經抽氣過濾後，將粗產物以乙醇 (30 mL) 热洗 48 小時。最後以抽氣過濾取得乳白色固體產物 (0.237 g, 82.88%)。光譜數據如下： ^1H NMR (400 MHz, D₂O) δ 7.54 (br), 6.60 (br), 1.50 (br).

5-3 PLED 元件製作流程

PLED 元件的標準製備步驟分為三部分：基材與材料溶液製備、旋轉塗佈多層有機材料，以及蒸鍍陰極金屬。

首先，基材與材料溶液的製備步驟如下：

1. 將 ITO 玻璃裁切為 2.5 cm × 2.5 cm，再利用超音波震盪機，依序以 Triton x100 水溶液、去離子水、丙酮、甲醇各清洗 ITO 玻璃 30 分鐘，然後保存於甲醇中備用。
2. 配製電洞注入層溶液：取 PEDOT:PSS 與稀釋十倍之飽和 Triton x100 水溶液，以體積比 10 : 1 充分混合。
3. 配製發光層溶液：取 Ir(PPy)₃、PBD、PVK，以重量比 8 : 40 : 100，溶解於乾燥的三氯甲烷 (1 mg Ir(PPy)₃/1 mL CHCl₃)。
4. 配製電子傳導層溶液：取水/醇溶性高分子 (cp70、cp50、cp35、cp25、cp15) 與作為對照的 PSS 各 2 mg，溶解於 1 mL 甲醇水溶液 (H₂O : CH₃OH = 1 : 1, v : v)。

接著，以旋轉塗佈的方式使各層材料逐步成膜於 ITO 玻璃基材上。先取洗淨的 ITO 玻璃用氮氣吹乾淨，並以三用電表判定鍍有 ITO 的面朝上。作為第一層的電洞注入層溶液經 0.45 μm PVDF 注射器濾板 (syringe filter) 過濾後，以 5000 rpm 之轉速旋轉 60 秒塗佈於 ITO 玻璃上 (膜厚為 15 nm)，在 130 °C 下真空烘烤 30 分鐘，再冷卻至室溫 30 分鐘。然後取作為第二層的發光層溶液經 0.2 μm PTFE 注射器濾板過濾後，以 3000 rpm 之轉速旋轉 90 秒塗佈於 ITO 玻璃上 (膜厚為 60 nm)，在 80 °C 下真空烘烤 10 分鐘，再冷卻至室溫 30 分鐘。第三層的電子傳導層溶液經 0.45 μm PVDF 注射器濾板過濾後，以 5000 rpm 之轉速旋轉 60 秒將高分子材料塗佈於 ITO 玻璃上，在 100 °C 下真空烘烤 30 分鐘，再冷卻至室溫 30 分鐘。另外，標準元件並沒有塗佈第三層。

最後，將元件置於真空蒸鍍機內，當真空度小於 2×10^{-4} torr 時，蒸鍍鎂 (2 nm) 作為陰極，再蒸鍍銀 (100 nm) 作為保護層。

完成的元件自蒸鍍機取出後，未經封裝即於空氣中進行元件效能的測試。以電流電壓測定器供給元件電壓並測量電流值，可得到電壓 (V) 與電流密度 (A/m^2) 的關係。當電壓達到啟動電壓 (turn-on voltage) 時，元件會明顯發光，利用分光式輝度計可測量元件發光的亮度 (cd/m^2)。將測得之亮度除以電流密度可換算出發光效率 (cd/A)。最後將電流密度、亮度、發光效率分別對電壓作圖，可分析元件的光電特性，再與標準元件比較之後即可針對合成之高分子材料對於元件效能的影響進行探討。



參考文獻

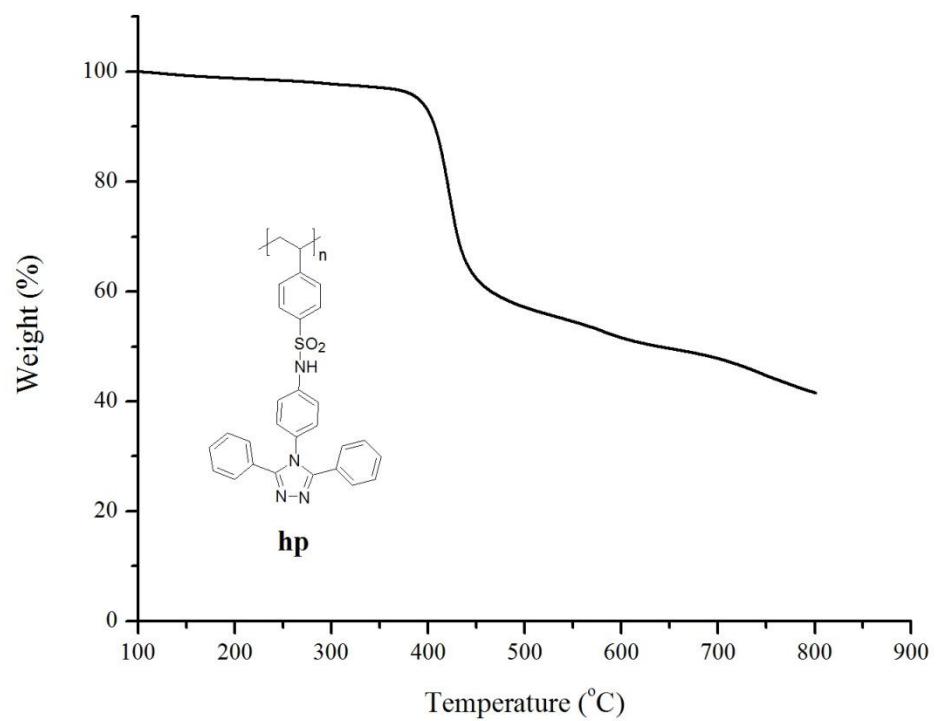
- [1] 陳金鑫, 黃孝文. *OLED :Materials and Devices of Dream Displays* 夢幻顯示器：*OLED 材料與元件*, 台北市, 五南書局, 2007
- [2] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J.Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042-2043.
- [3] Partridge, R.H. *Polymer* **1983**, *24*, 733-738.
- [4] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [5] Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982-1984.
- [6] Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1938-L1940.
- [7] Ohmori, Y.; Morishita, C.; Uchida, M.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L568-L570.
- [8] Braun, D.; Gustaffson, G.; MacBranch, D.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 564-568.
- [9] Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 36-37.
- [10] Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L1941-L1943.
- [11] Fukuda, M.; Sawada, K.; Morita, S.; Yoshino, K. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 855-858.
- [12] Chen, C. H.; Shi, J.; Tang, C. W. *Macromol. Symp.* **1998**, *125*, 1-48.
- [13] O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 442-444.
- [14] Ishida, T.; Kobayashi, H.; Nakato, Y. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 4344-4350.
- [15] Elschner, A.; Bruder, F.; Heuer, H. W.; Jonas, F.; Karbach, A.; Kirchmeyer, S.; Thurm, S.; Wehrmann, R. *Syn. Met.* **2000**, *111*, 139-143.

- [16] Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077-2088.
- [17] Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F.; Daik, R.; Feast, W. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1679-1681.
- [18] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. (2007): *Principles of Instrumental Analysis* (6th ed.). USA, Thomson Brooks/Cole.
- [19] Mason, M. G.; Hung, L. S.; Tang, C. W.; Lee, S. T.; Wong, K. W.; Wang, M. J. *Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1688-1692.
- [20] Strukelj, M.; Papadimitrakopoulos, F.; Miller, T. M.; Rothberg, L. J. *Science* **1995**, *267*, 1969-1971.
- [21] Bradley, D. D. C. *Synth. Met.* **1993**, *54*, 401-415.
- [22] Wu, C. S.; Chen, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3729-3737.
- [23] Huang, S. T.; Liaw, D. J.; Hsien, L. G.; Chang, C. C.; Leung, M. K.; Wang, L. K.; Chen, W. T.; Lee, K. R.; Lai, J. Y.; Chan, L. H.; Chen, C. T. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6231-6245.
- [24] Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 531-533.
- [25] Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793-2795.
- [26] Park, D. K.; Chun, A. R.; Kim, S. H.; Kim, M. S.; Kim, C. G.; Kwon, T. W.; Cho, S. J.; Woo, H. S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 052904-052907.
- [27] Wang, J. F.; Jabbour, G. E.; Mash, E. A.; Anderson, J.; Zhang, Y.; Lee, P.; Armstrong, N. R.; Peygkambarian, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1266-1269.
- [28] Matsumua, M.; Ito, A.; Miyamae, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1042-1044.
- [29] Greczmiel, M.; Strohriegl, P.; Meier, M.; Brütting, W. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6042-6046.
- [30] Birgerson, J.; Fahlman, M.; Bröms, P.; Salaneck, W. R. *Synth. Met.* **1996**, *80*, 125-130.

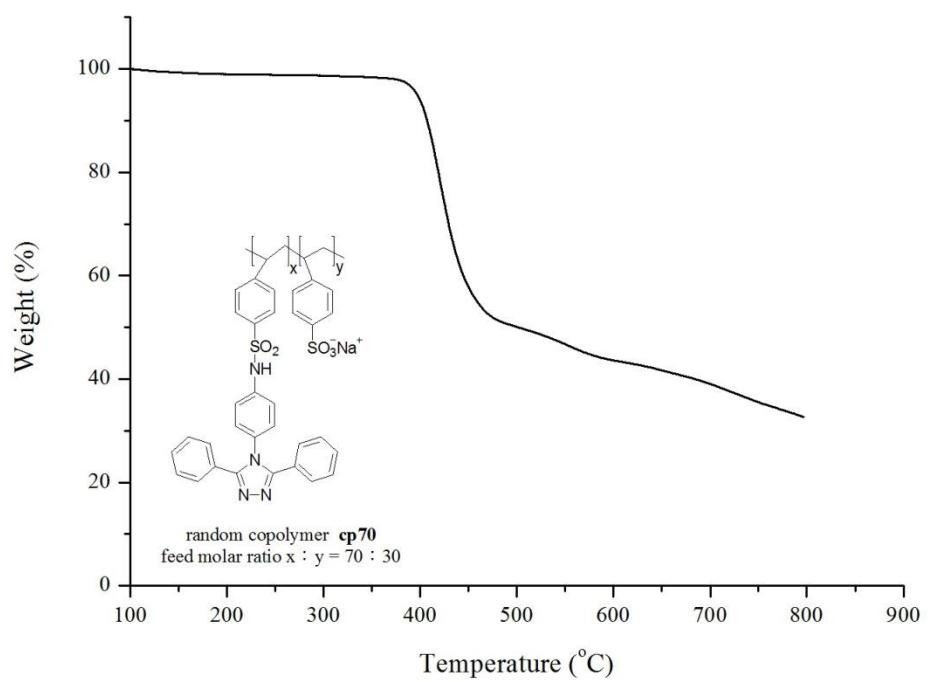
- [31] Brown, T. M.; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli, F. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 3096-3098.
- [32] Oh, S. H.; Na, S. I.; Nah, Y. C.; Vak, D.; Kim, S. S.; Kim, D. Y. *Organics Electronics* **2007**, 8, 773-783.
- [33] Wang, L.; Liang, B.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 151115-151117.
- [34] Ma, W.; Iyer, P. K.; Gong, X.; Liu, B.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 274-277.
- [35] Huang, F.; Hou, L.; Wu, H.; Wang, X.; Shen, H.; Cao, W.; Yang, W.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9845-9853.
- [36] Sax, S.; Rugen-Penkalla, N.; Neuhold, A.; Schuh, S.; Zojer, E.; List, J. W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2087-2091.
- [37] Hou, L.; Huang, F.; Zeng, W.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 153509-153511.
- [38] Huang, F.; Hou, L.; Shen, H.; Jiang, J.; Wang, F.; Zhen, H.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2499-2507.
- [39] Lee, T. W.; Park, O. O. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1274-1278.
- [40] Yoda, N. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **1965**, 3, 2229-2242.
- [41] Wang, K. L.; Tseng, T. Y.; Tsai, H. L.; Wu, S. C. *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2008**, 46, 6861-6871.
- [42] 石益豪，含電子供給和接受基團聚醯亞胺之合成與性質，國立台北科技大學碩士論文，民國九十八年
- [43] Kamogawa, H.; Kitamura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 189.
- [44] Kamogawa, H.; Kanzawa, A.; Kadoya, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 762-765.
- [45] Ganzorig, C.; Suga, K.; Fujihira, M. *Mater. Sci. Eng. B* **2001**, 85, 140-143.



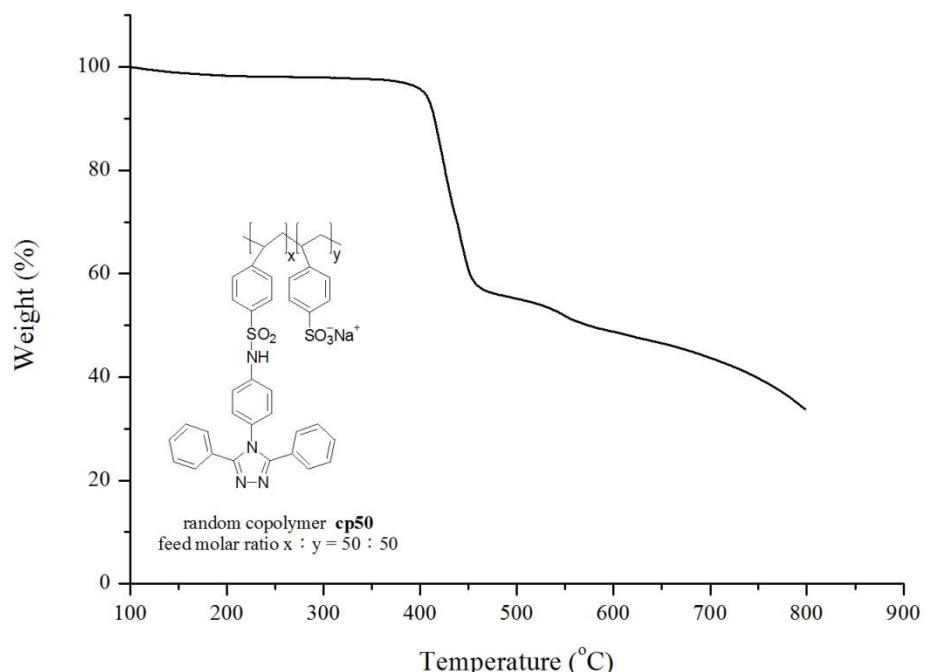
附錄 I：高分子化合物之 TGA 與 DSC 圖



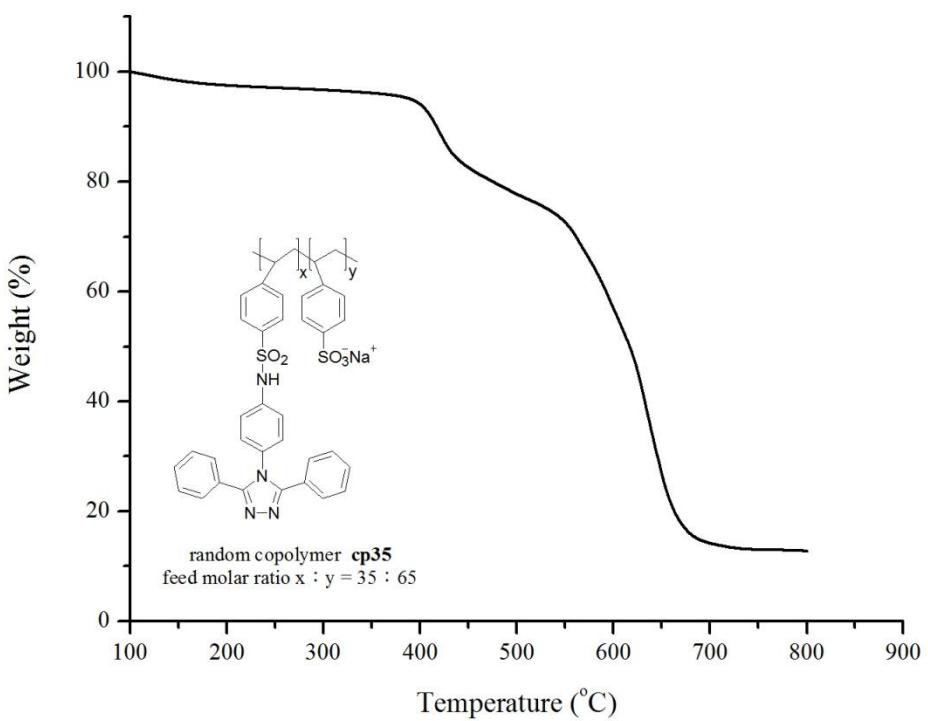
附圖 1 化合物 **hp** 之 TGA 圖



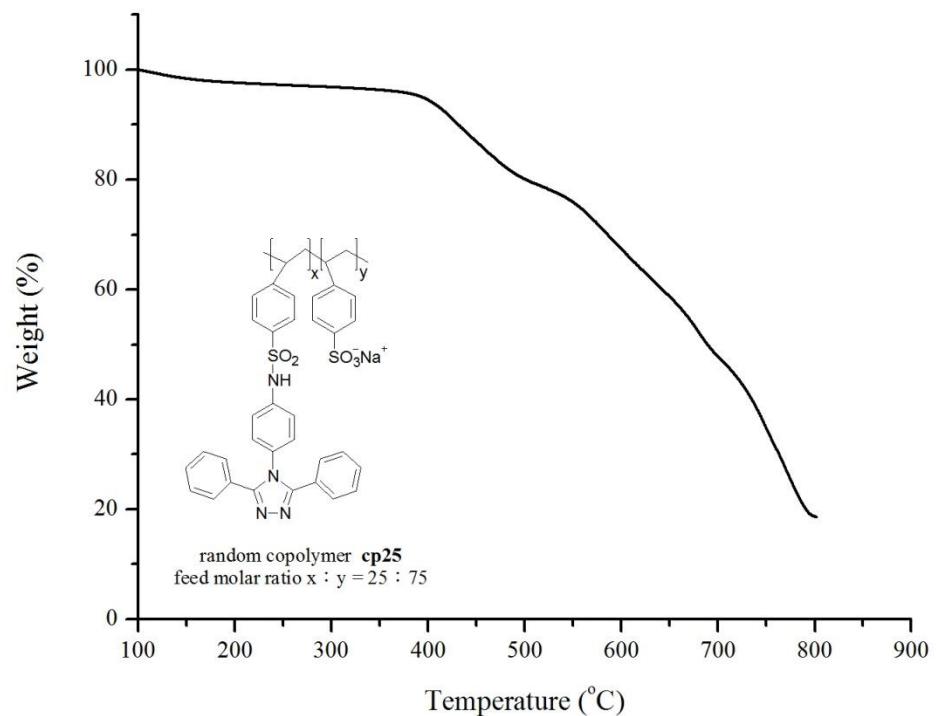
附圖 2 化合物 **cp70** 之 TGA 圖



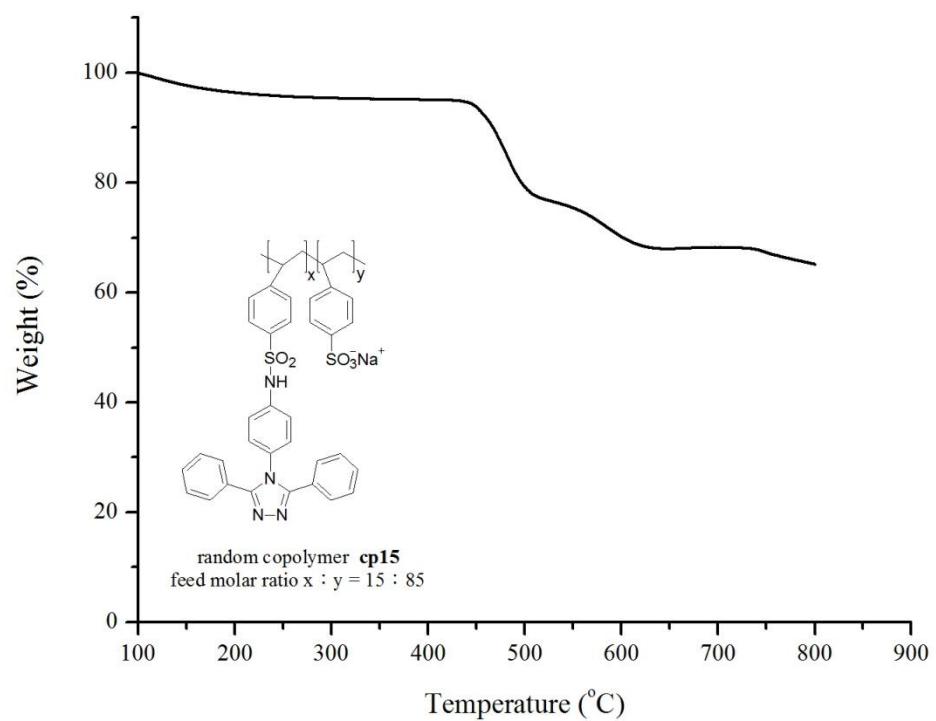
附圖 3 化合物 cp50 之 TGA 圖



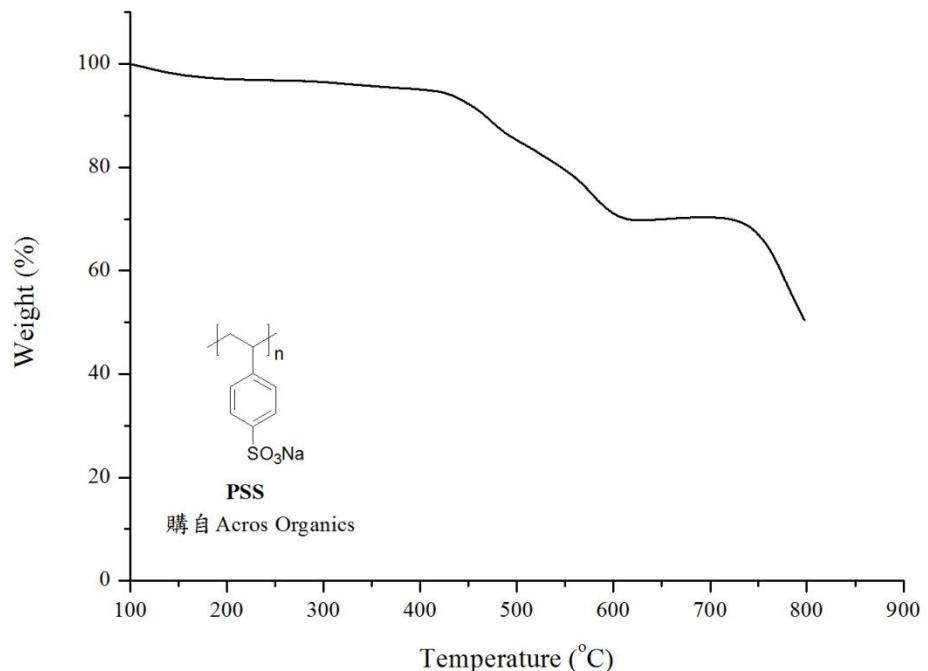
附圖 4 化合物 cp35 之 TGA 圖



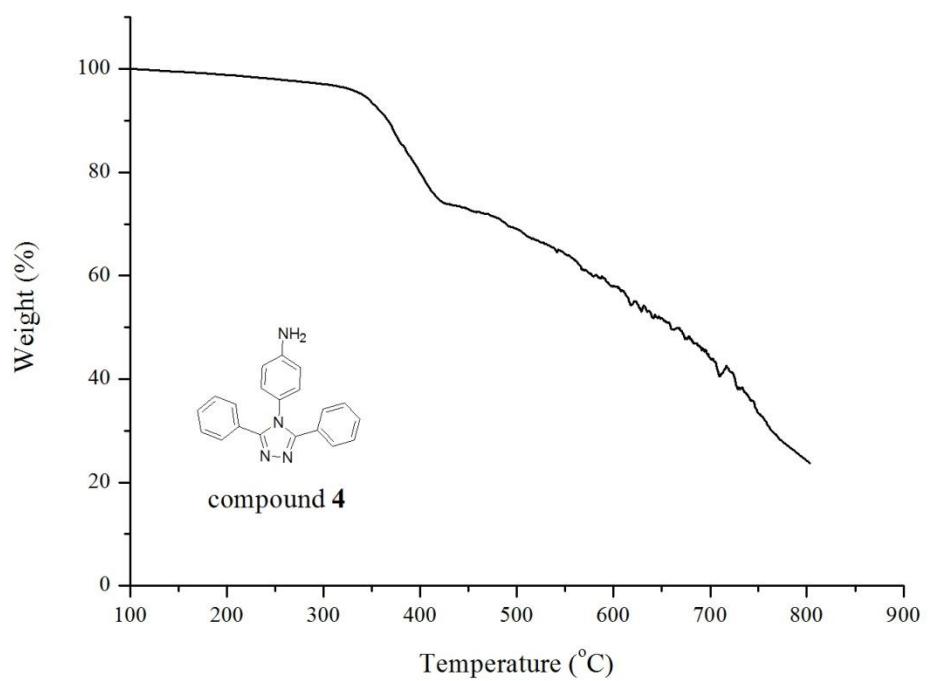
附圖 5 化合物 cp25 之 TGA 圖*



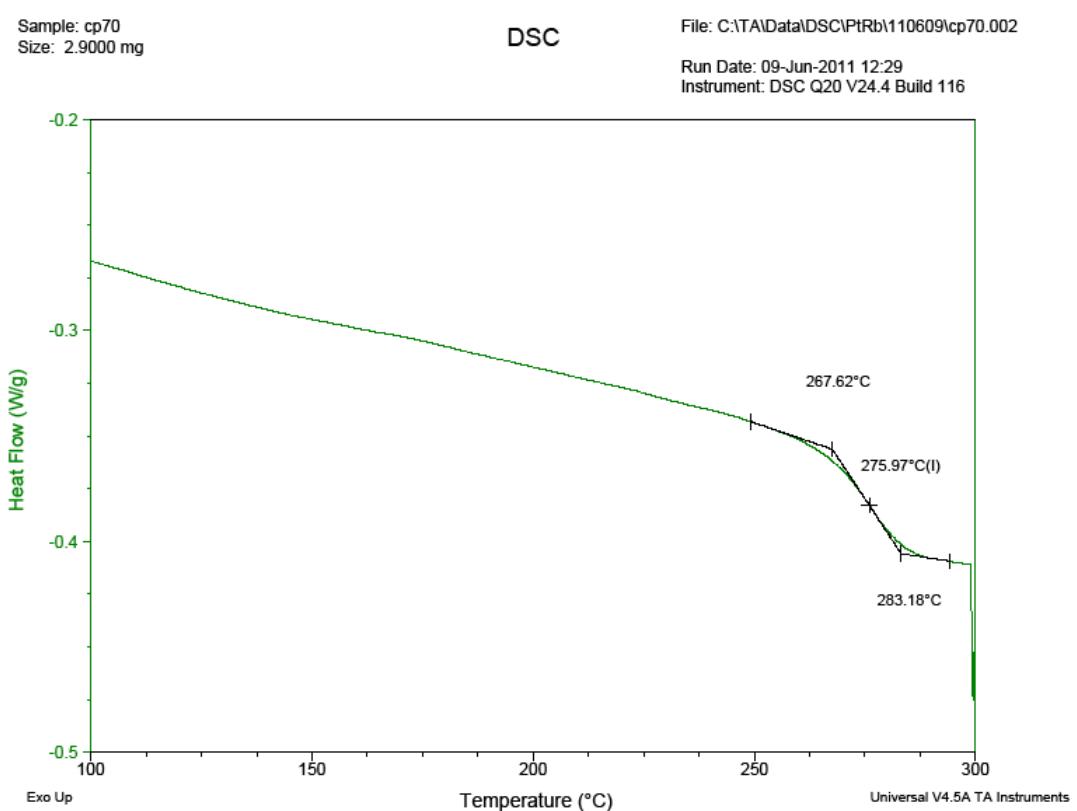
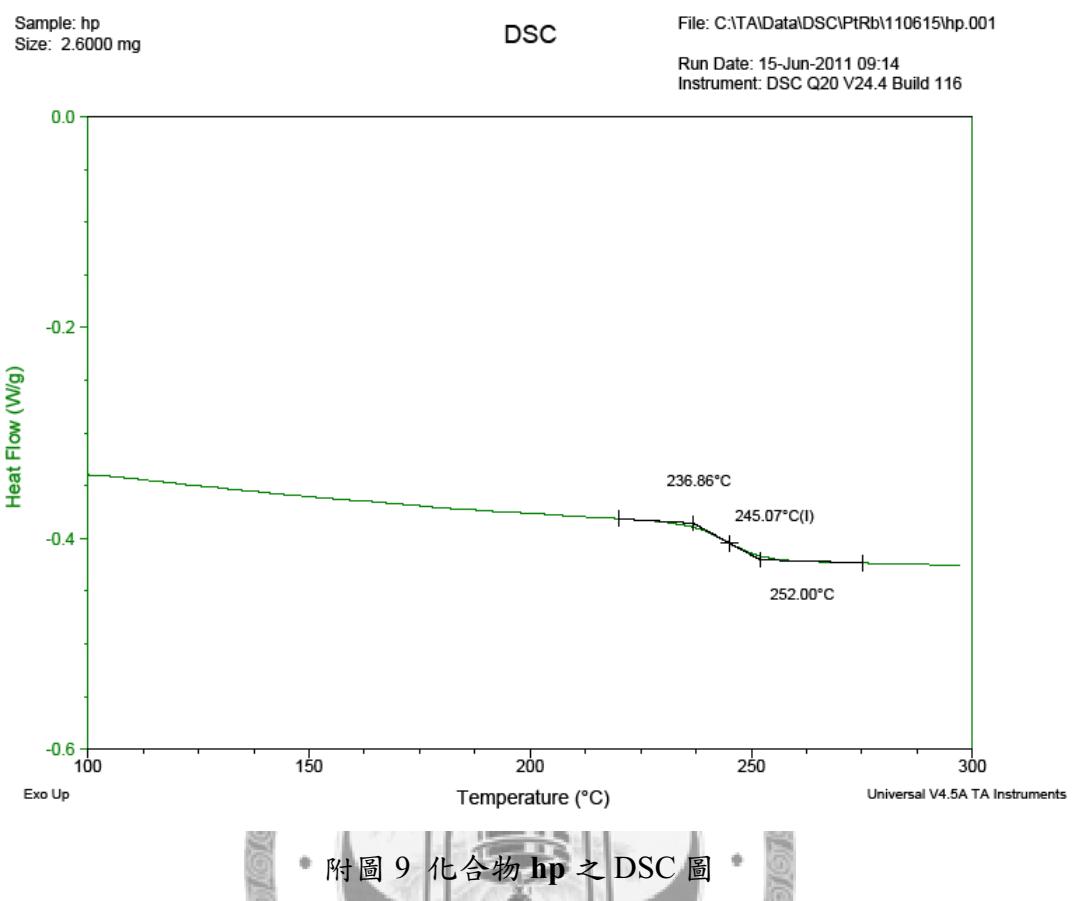
附圖 6 化合物 cp15 之 TGA 圖



附圖 7 化合物 PSS 之 TGA 圖



附圖 8 化合物 4 之 TGA 圖

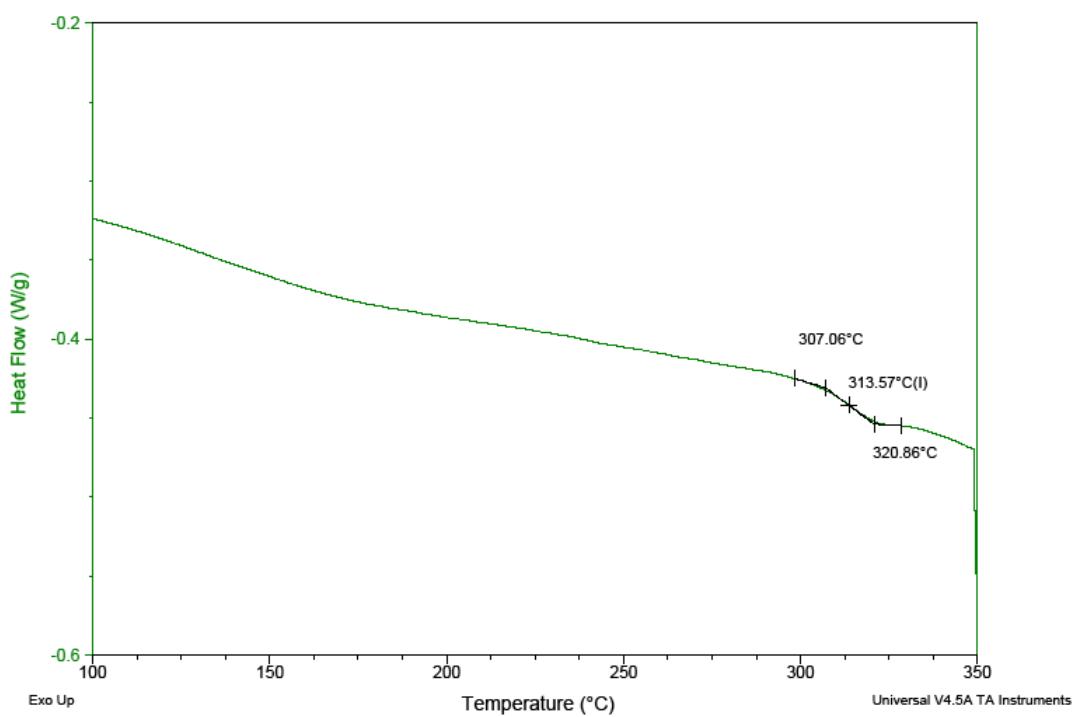


附圖 10 化合物 cp70 之 DSC 圖

Sample: cp50
Size: 3.0000 mg

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\PtRb\110609\cp50.003
Run Date: 09-Jun-2011 14:37
Instrument: DSC Q20 V24.4 Build 116

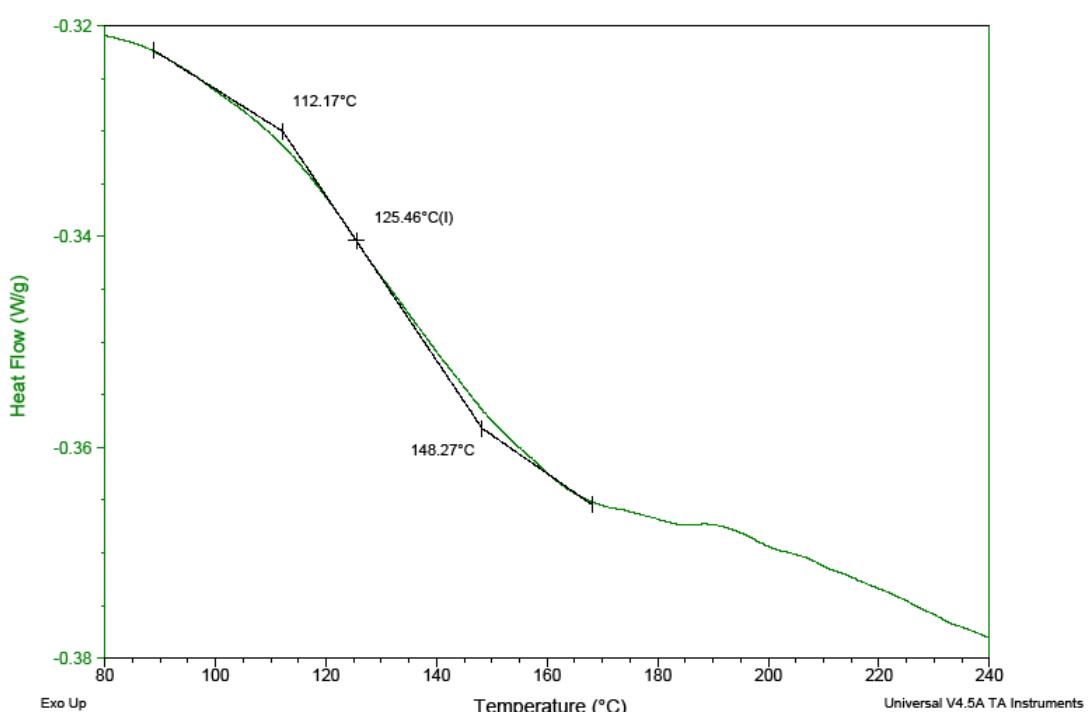


附圖 11 化合物 cp50 之 DSC 圖

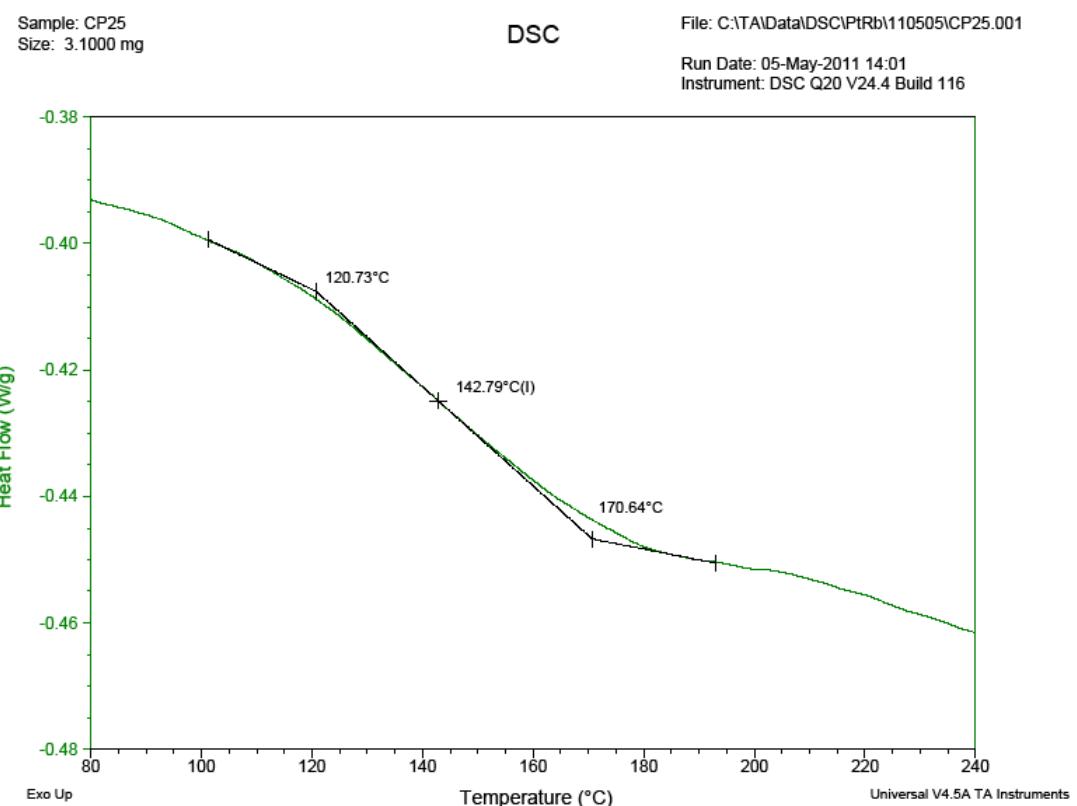
Sample: CP35
Size: 2.8000 mg

DSC

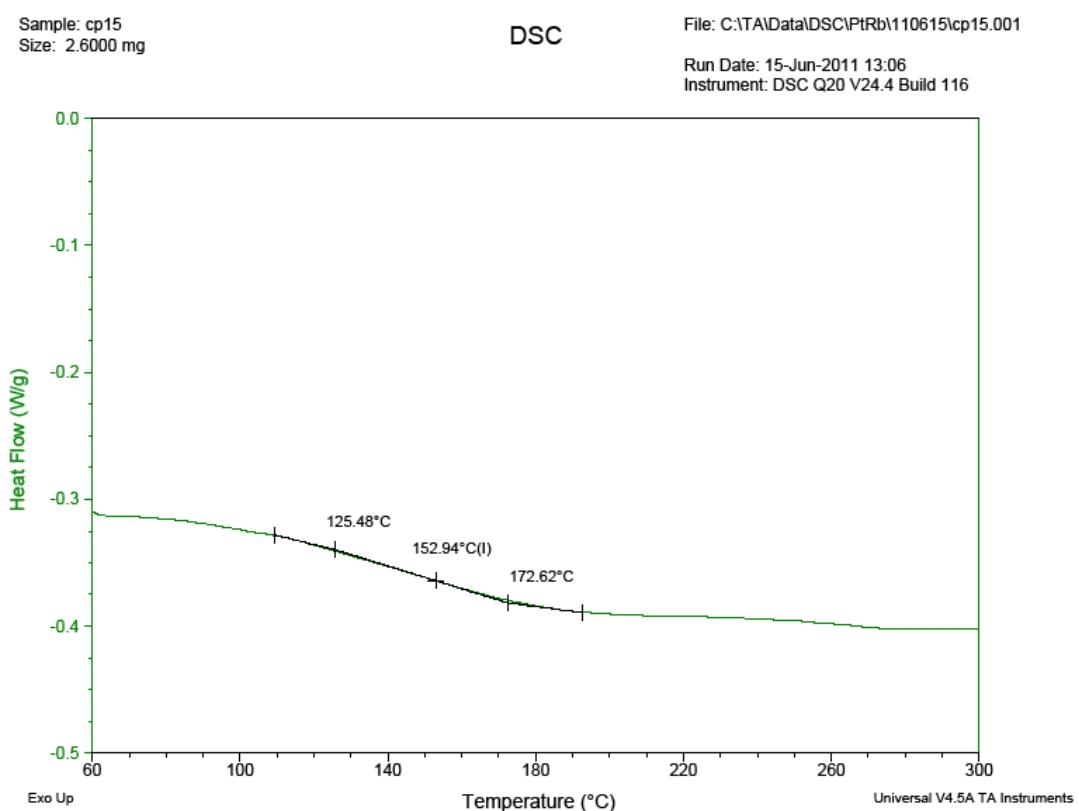
File: C:\TA\Data\DSC\PtRb\110505\CP35.001
Run Date: 05-May-2011 12:57
Instrument: DSC Q20 V24.4 Build 116



附圖 12 化合物 cp35 之 DSC 圖



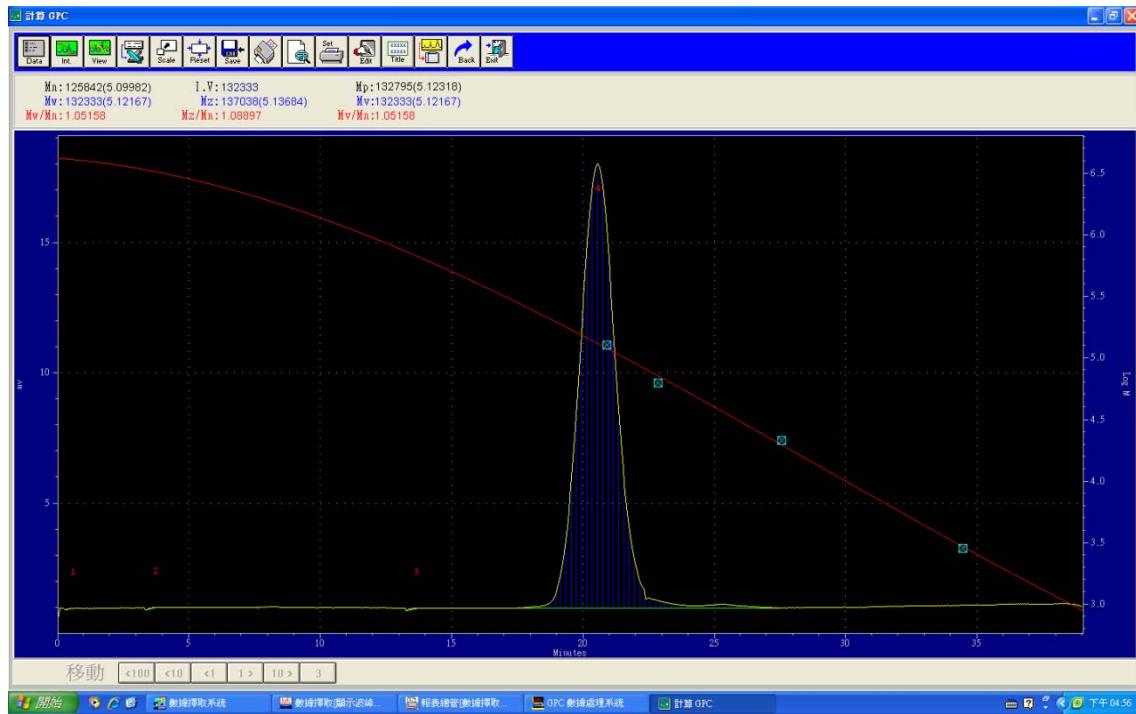
附圖 13 化合物 cp25 之 DSC 圖



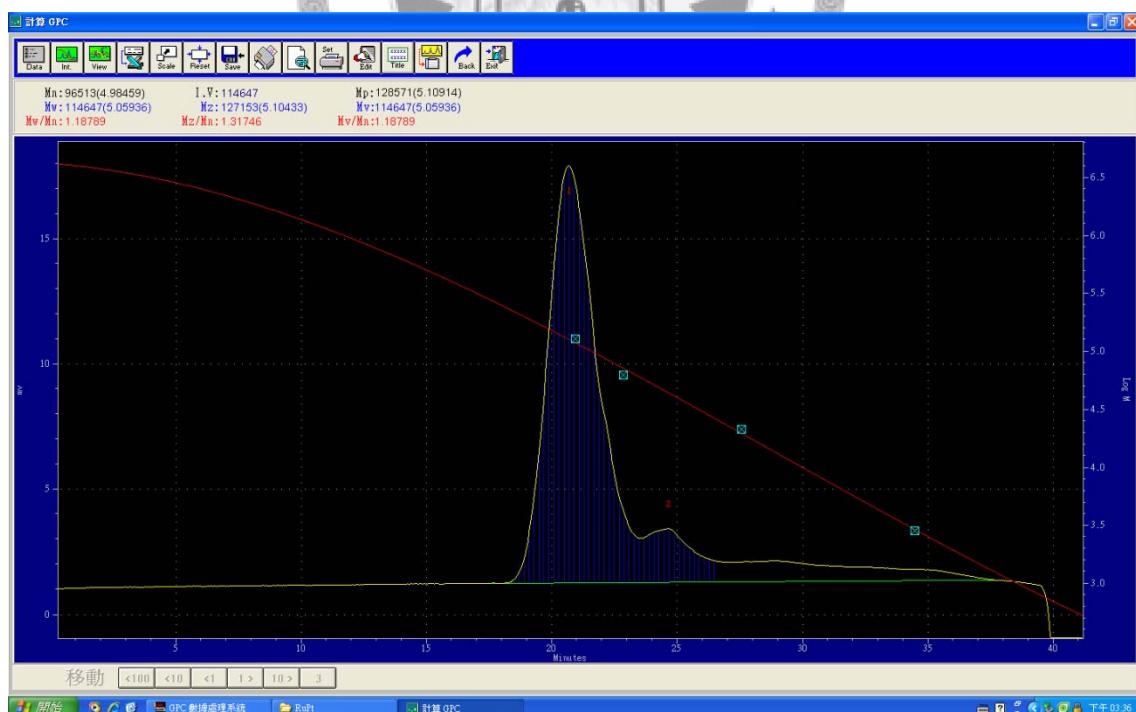
附圖 14 化合物 cp15 之 DSC 圖



附錄 II：高分子化合物之 GPC 圖



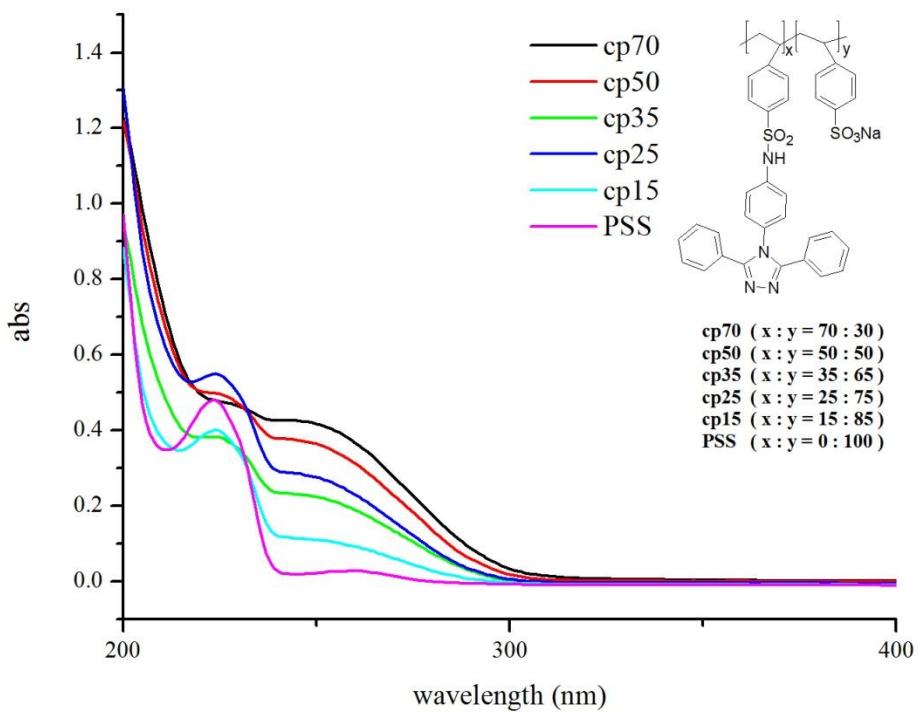
附圖 15 化合物 hp 之 GPC 圖



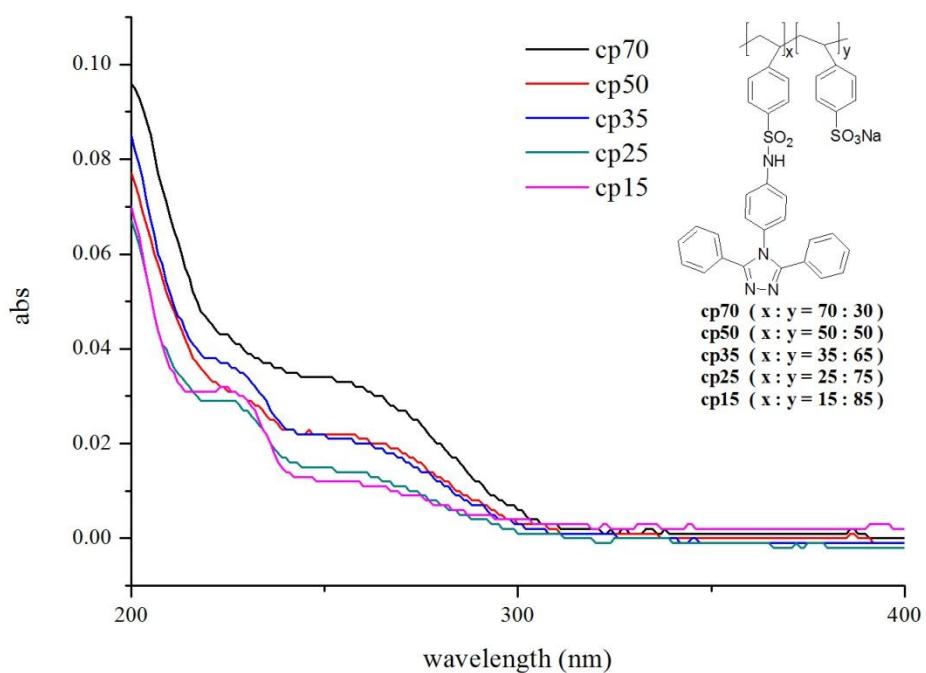
附圖 16 化合物 cp25 之 GPC 圖



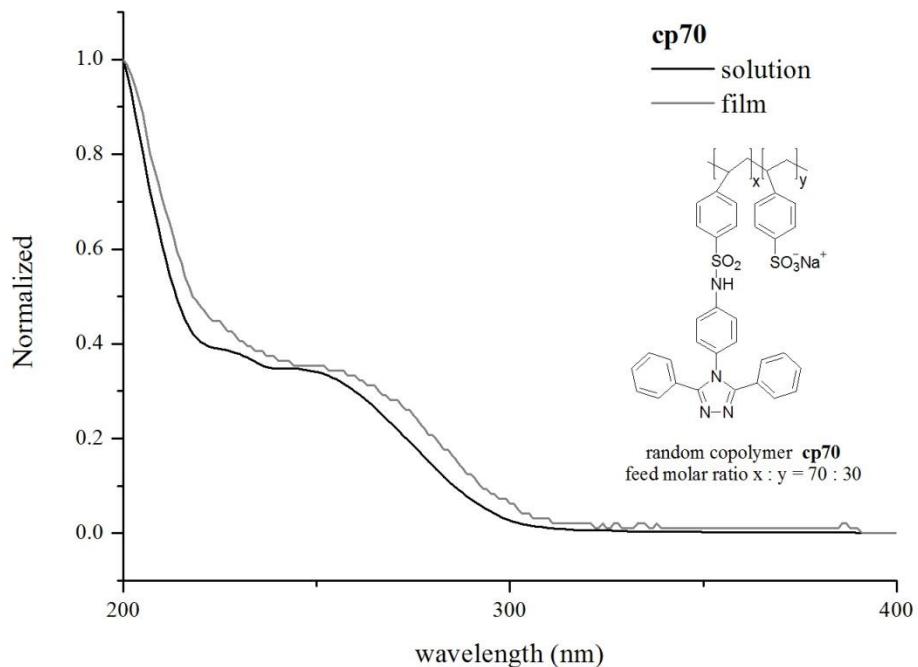
附錄 III：高分子化合物之 UV-Vis 吸收光譜圖



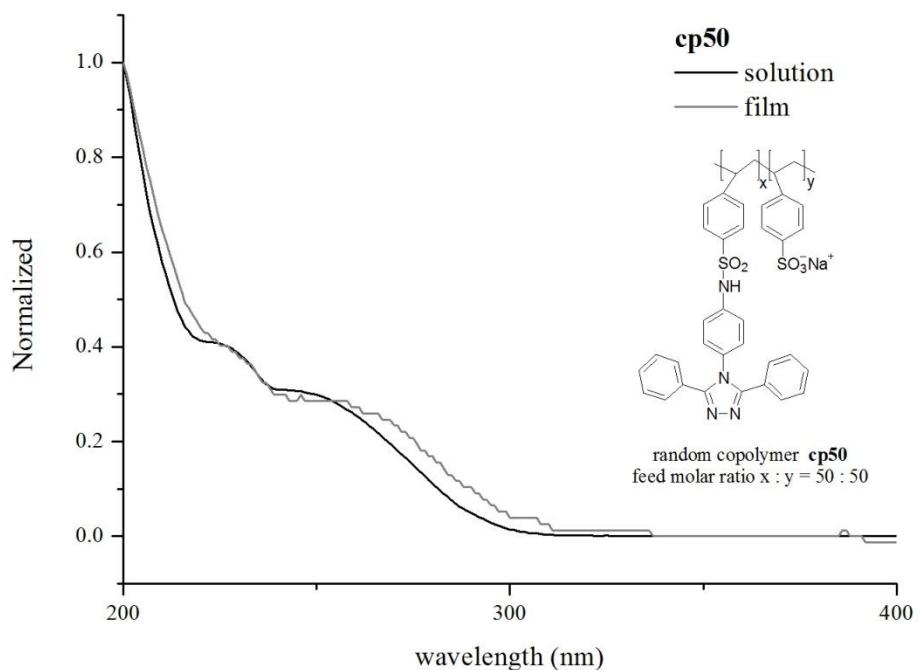
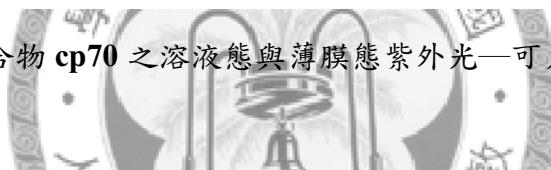
附圖 17 高分子共聚物與 PSS 之溶液態紫外光—可見光吸收光譜



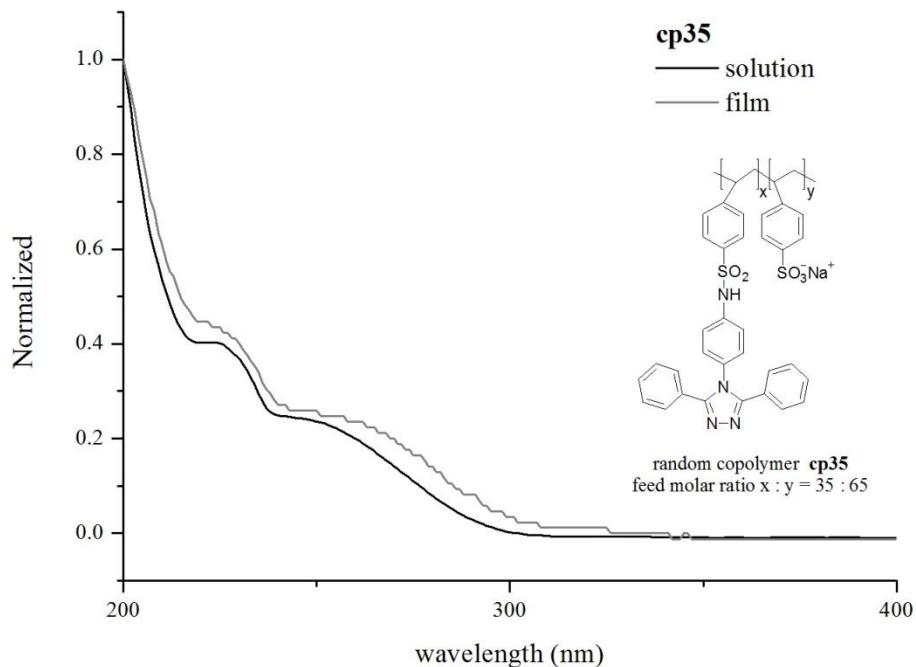
附圖 18 高分子共聚物之薄膜態紫外光—可見光吸收光譜



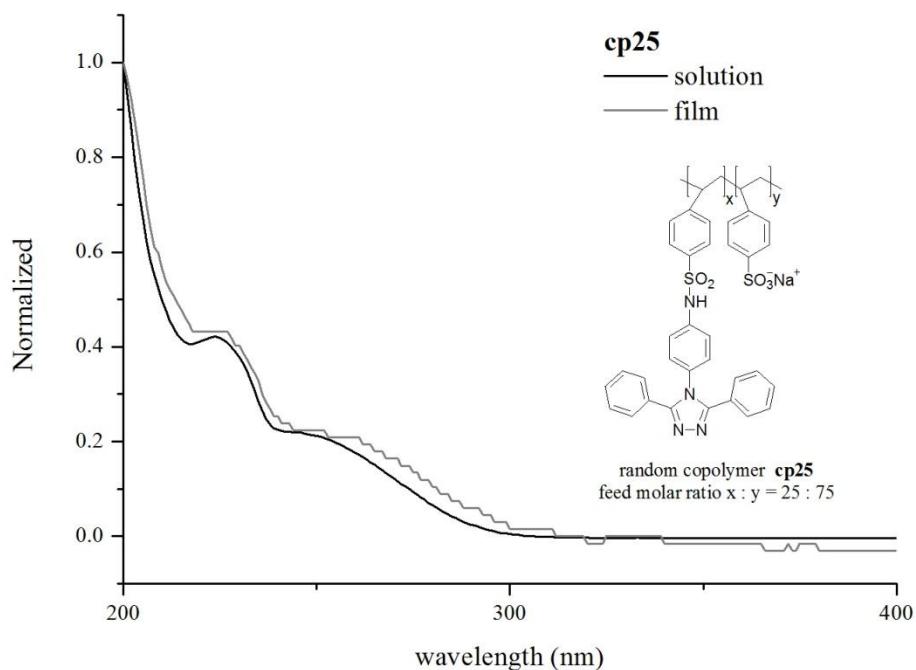
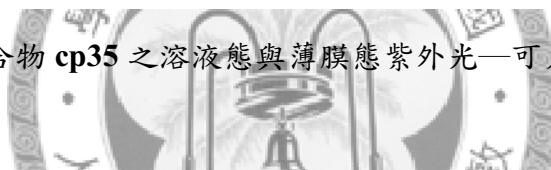
附圖 19 化合物 cp70 之溶液態與薄膜態紫外光—可見光吸收光譜



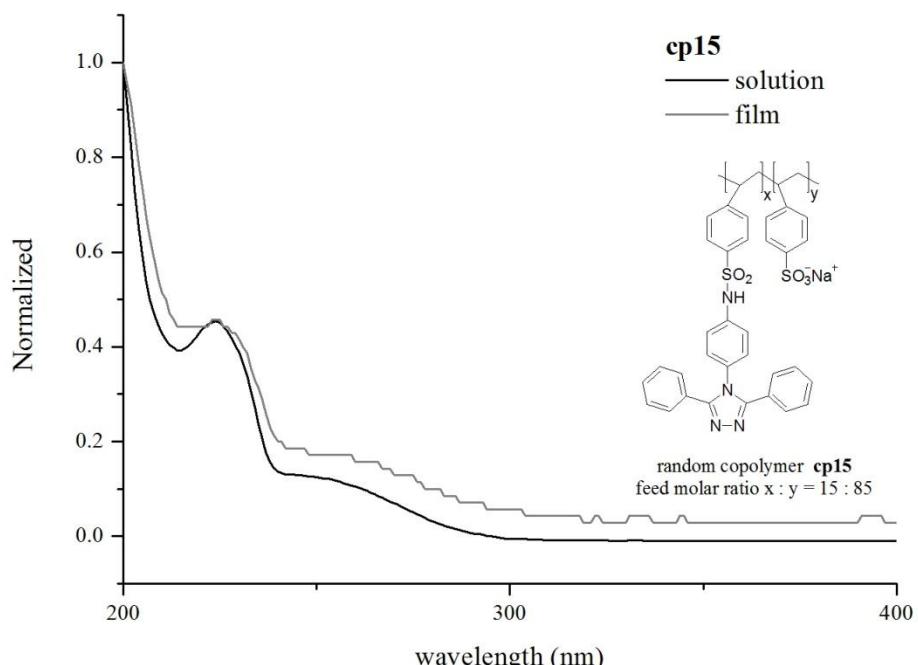
附圖 20 化合物 cp50 之溶液態與薄膜態紫外光—可見光吸收光譜



附圖 21 化合物 cp35 之溶液態與薄膜態紫外光—可見光吸收光譜



附圖 22 化合物 cp25 之溶液態與薄膜態紫外光—可見光吸收光譜

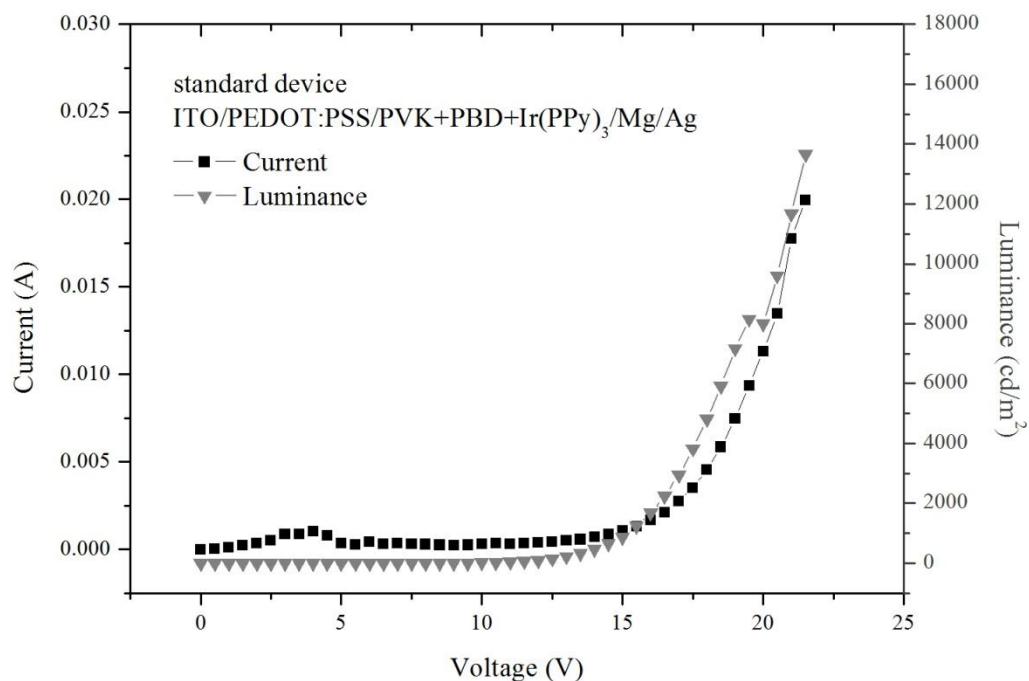


附圖 23 化合物 cp15 之溶液態與薄膜態紫外光—可見光吸收光譜

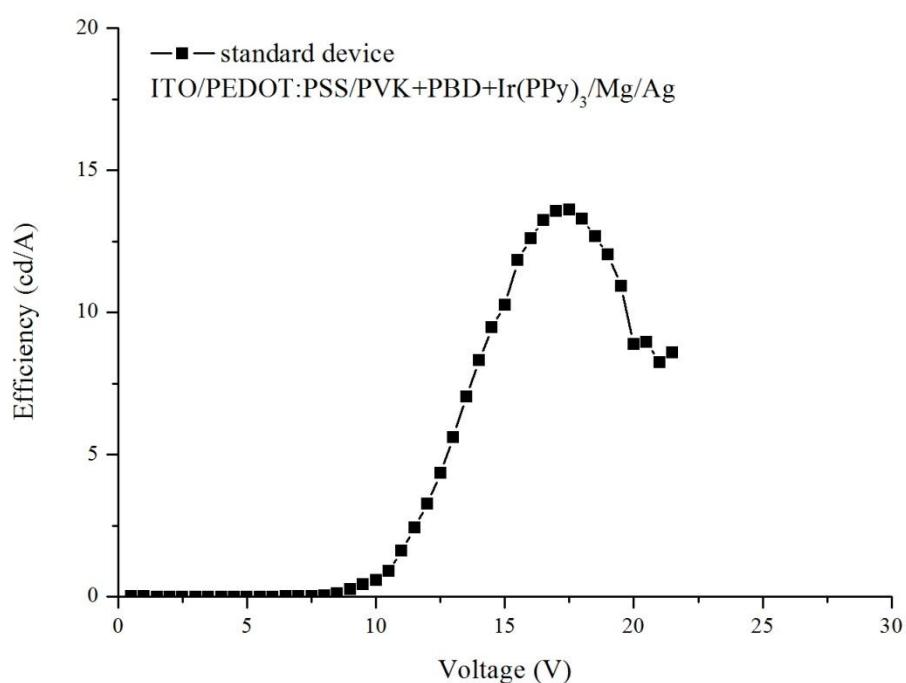




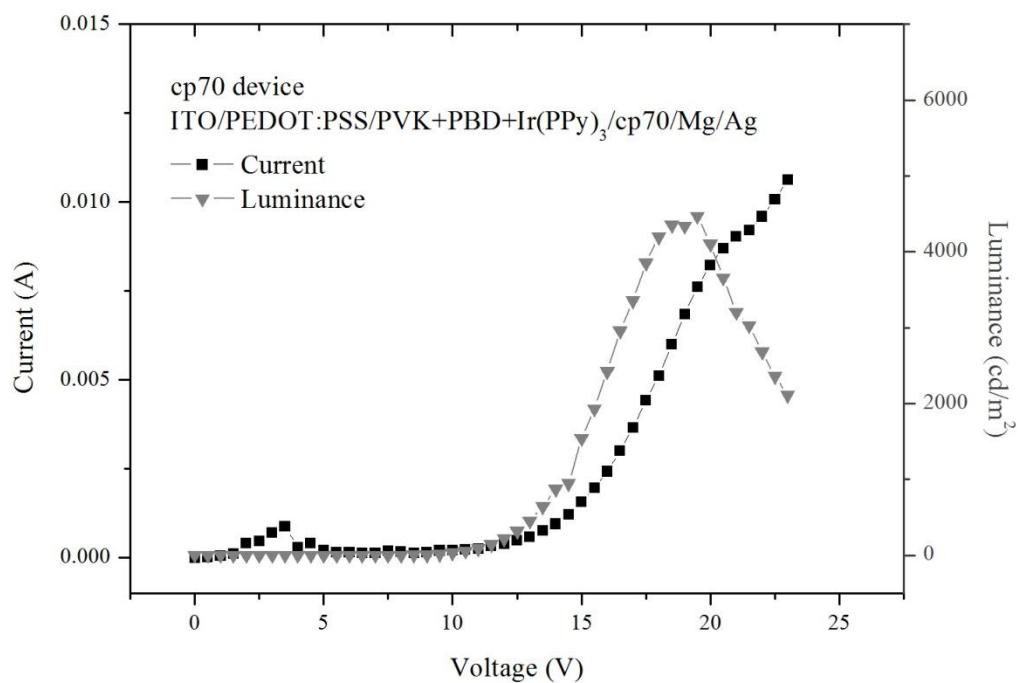
附錄 IV：高分子化合物之 PLED 元件 I-V-L 圖



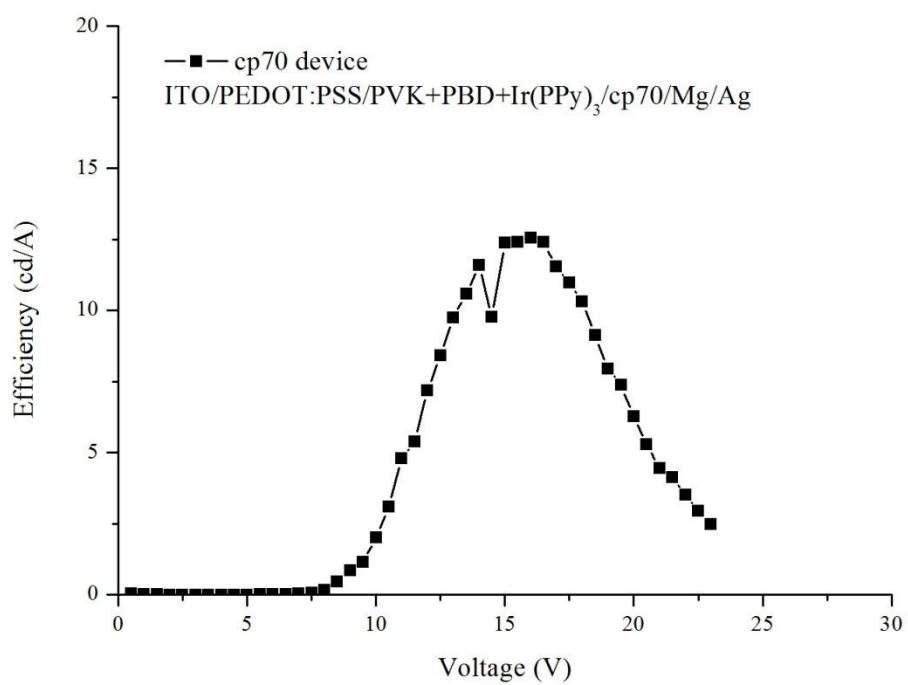
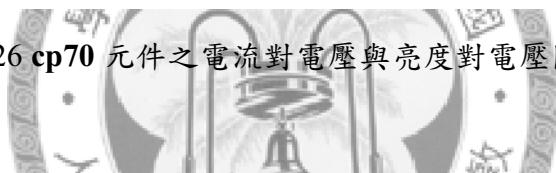
附圖 24 標準元件之電流對電壓與亮度對電壓關係圖



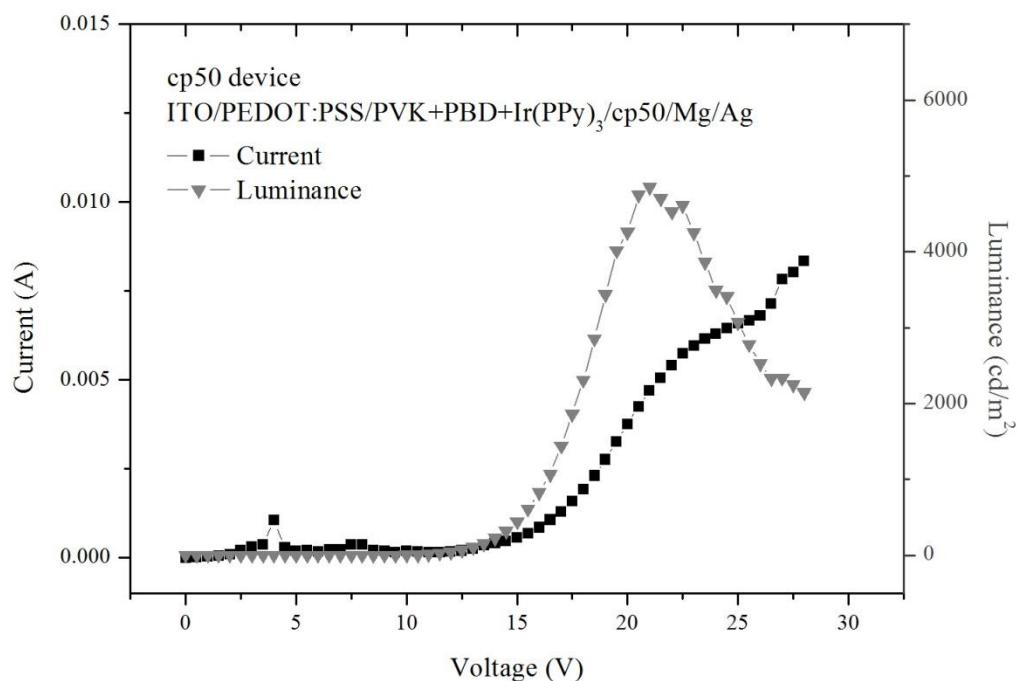
附圖 25 標準元件之發光效率對電壓關係圖



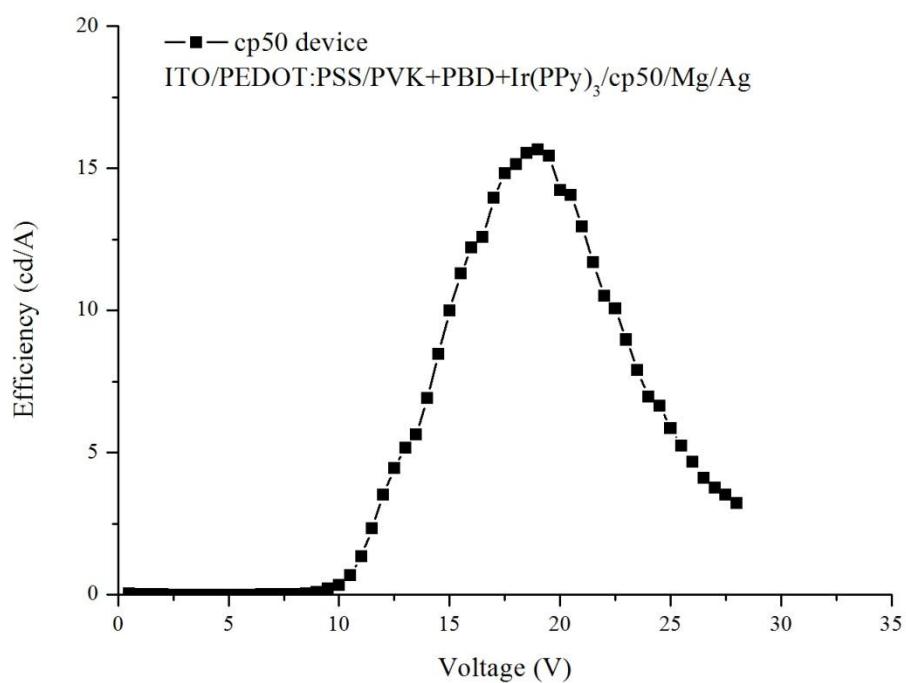
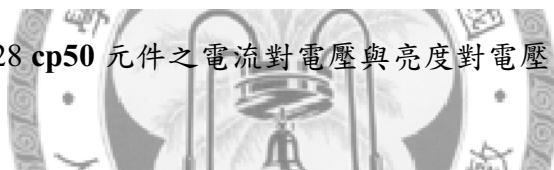
附圖 26 cp70 元件之電流對電壓與亮度對電壓關係圖



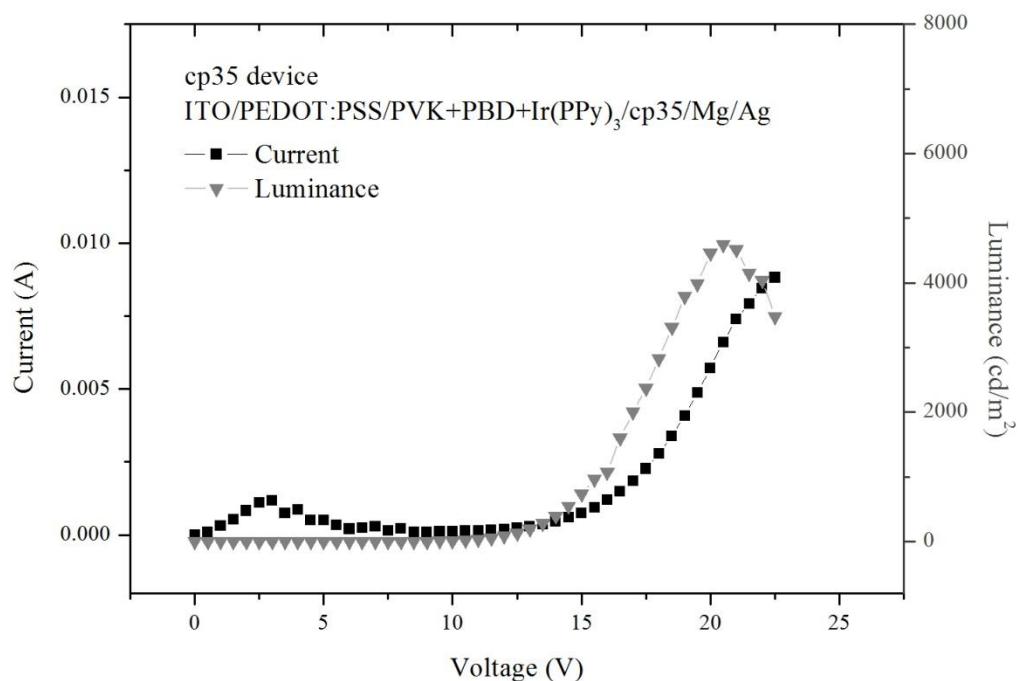
附圖 27 cp70 元件之發光效率對電壓關係圖



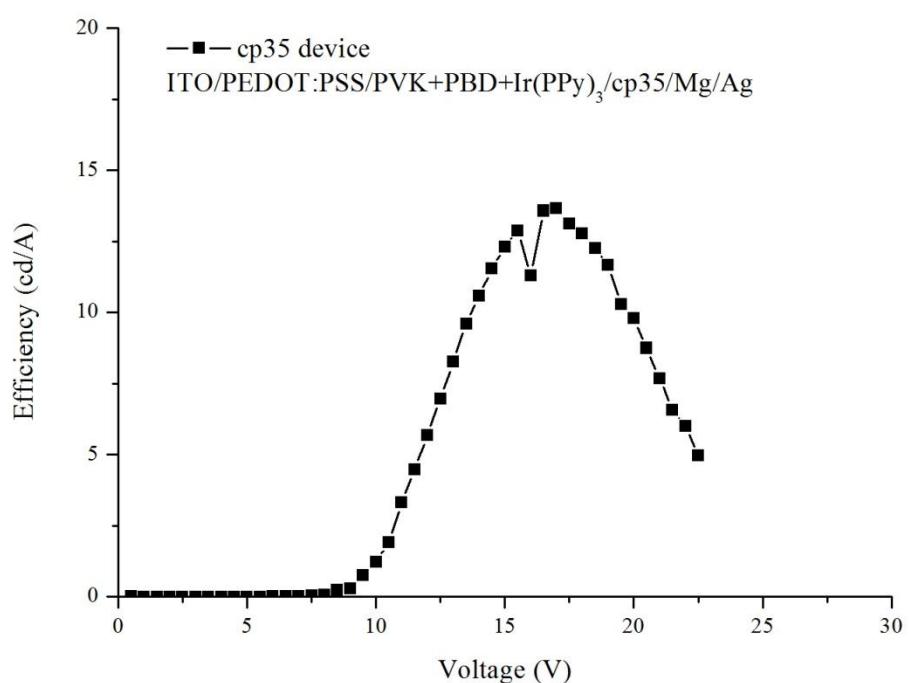
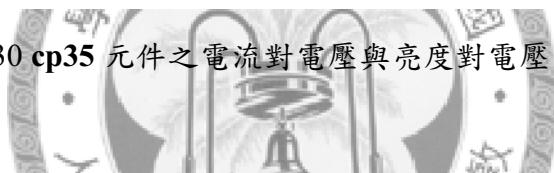
附圖 28 cp50 元件之電流對電壓與亮度對電壓關係圖



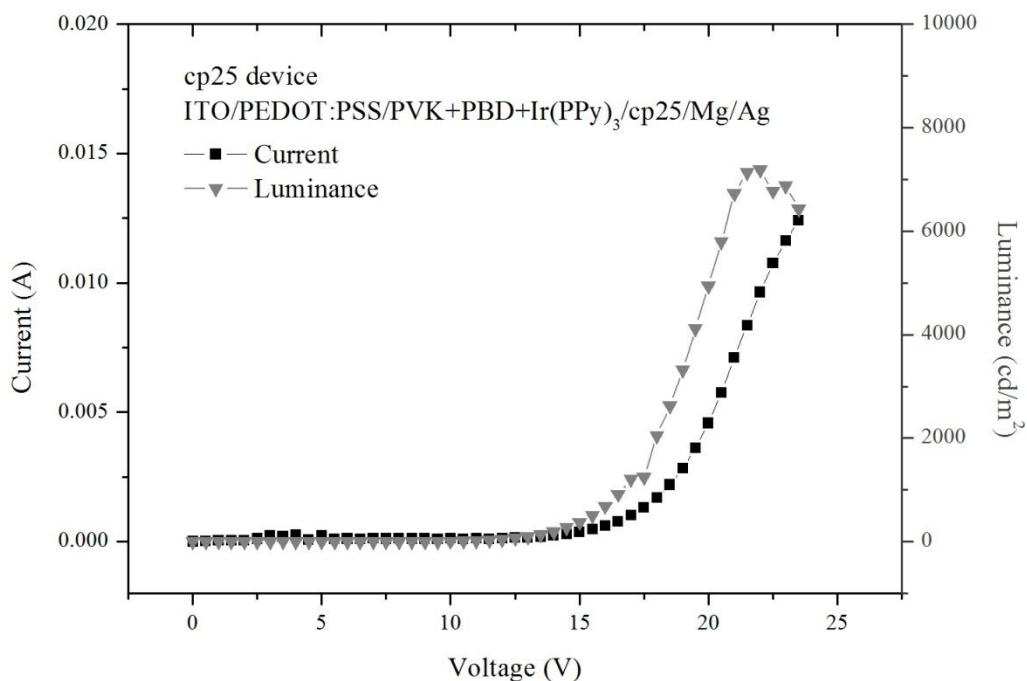
附圖 29 cp50 元件之發光效率對電壓關係圖



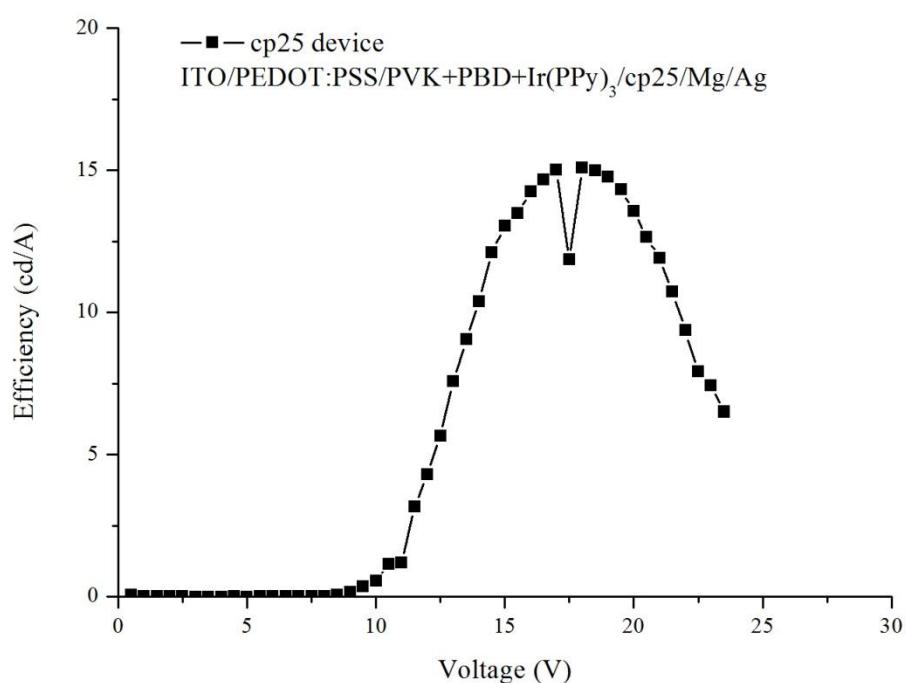
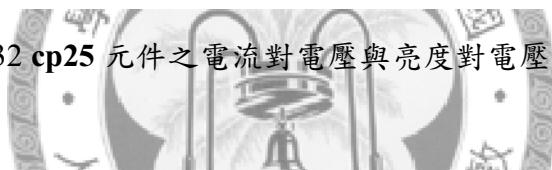
附圖 30 cp35 元件之電流對電壓與亮度對電壓關係圖



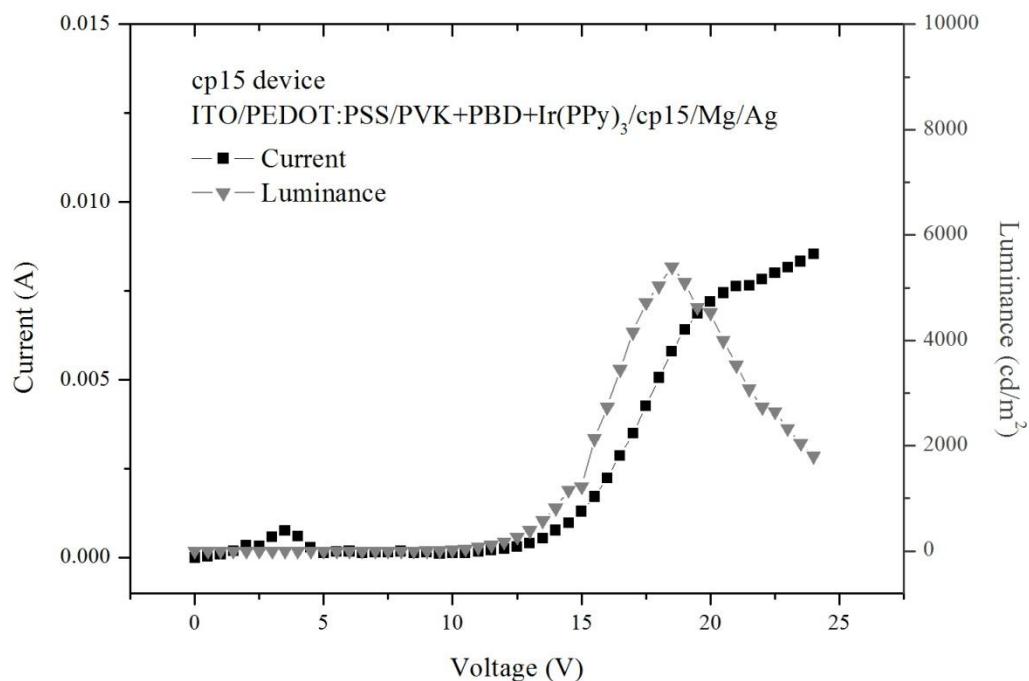
附圖 31 cp35 元件之發光效率對電壓關係圖



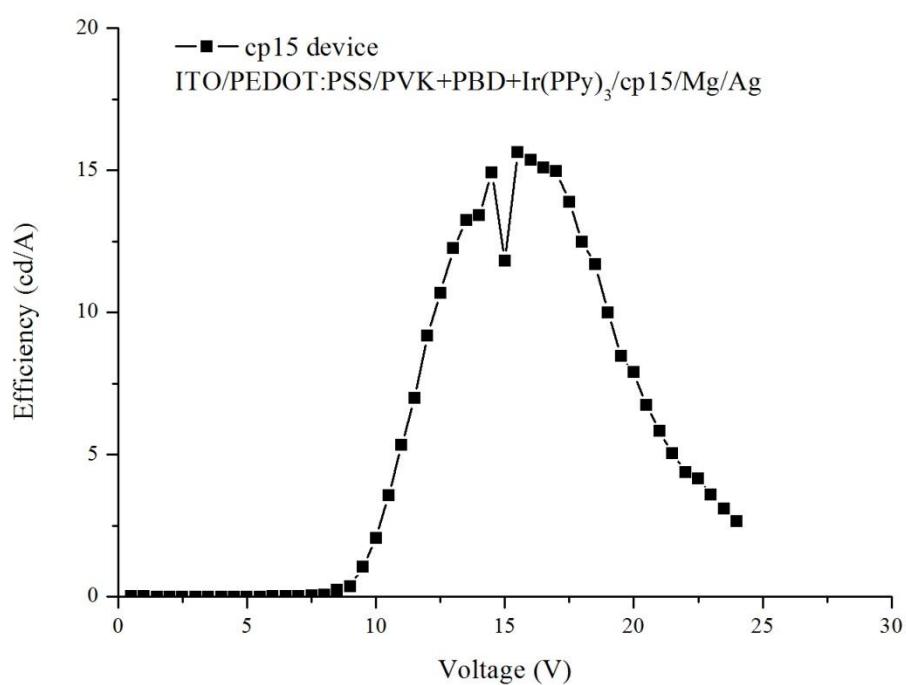
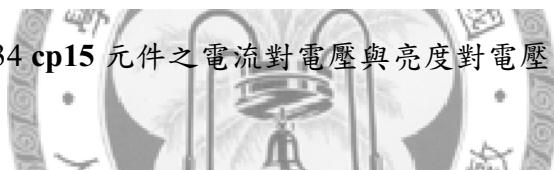
附圖 32 cp25 元件之電流對電壓與亮度對電壓關係圖



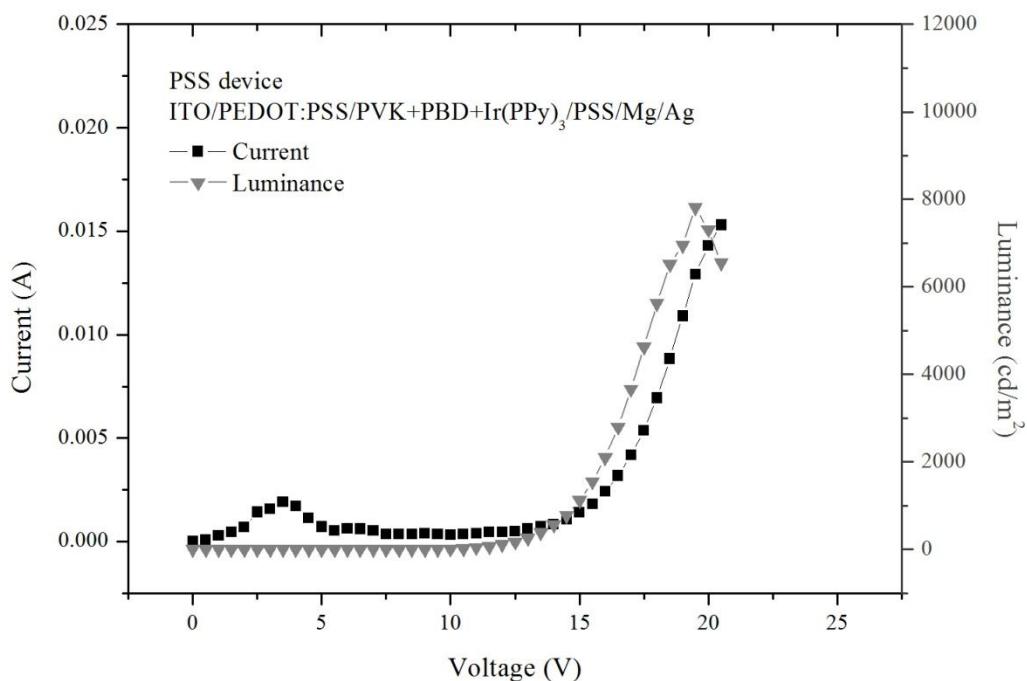
附圖 33 cp25 元件之發光效率對電壓關係圖



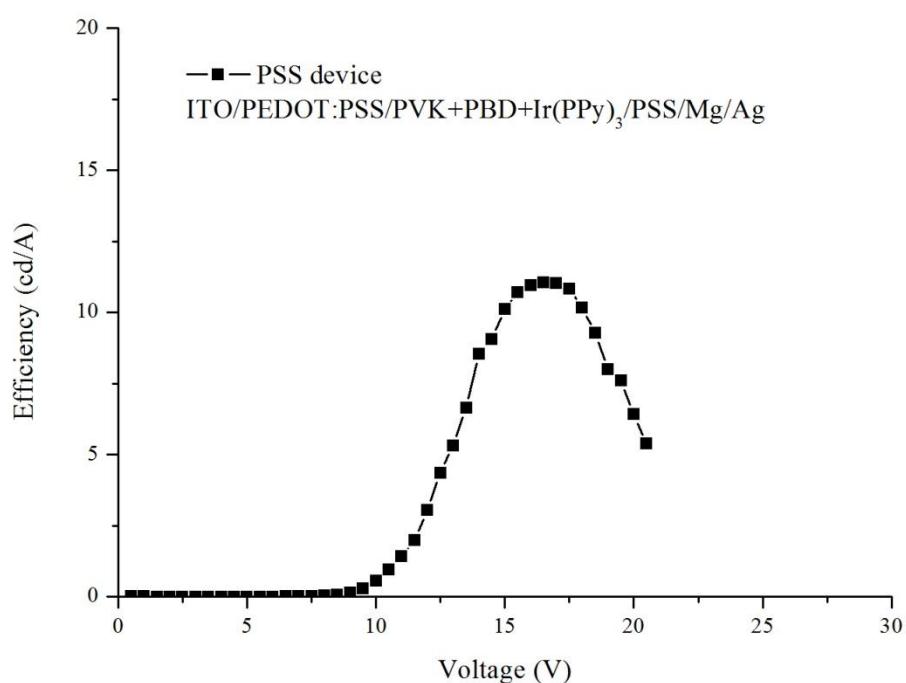
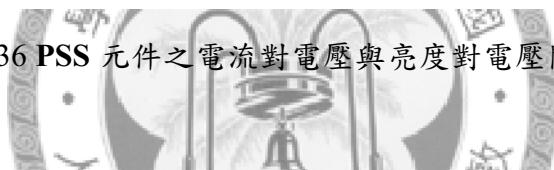
附圖 34 cp15 元件之電流對電壓與亮度對電壓關係圖



附圖 35 cp15 元件之發光效率對電壓關係圖



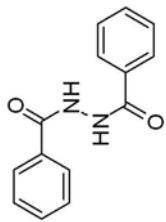
附圖 36 PSS 元件之電流對電壓與亮度對電壓關係圖



附圖 37 PSS 元件之發光效率對電壓關係圖



附錄 V：化合物之核磁共振光譜圖

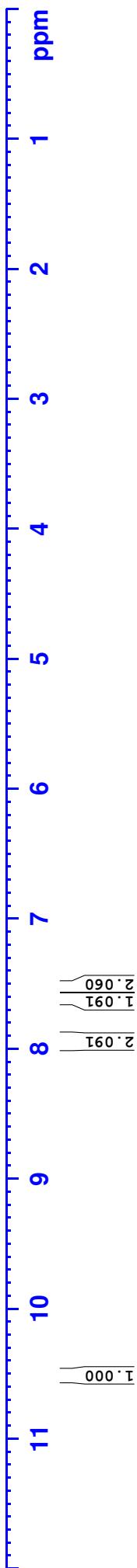


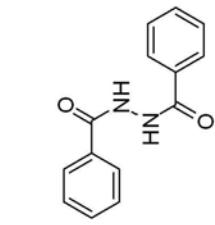
2.5000

3.3406

7.9481
7.9294
7.6197
7.6841
7.5459
7.5272
7.5090

10.5084

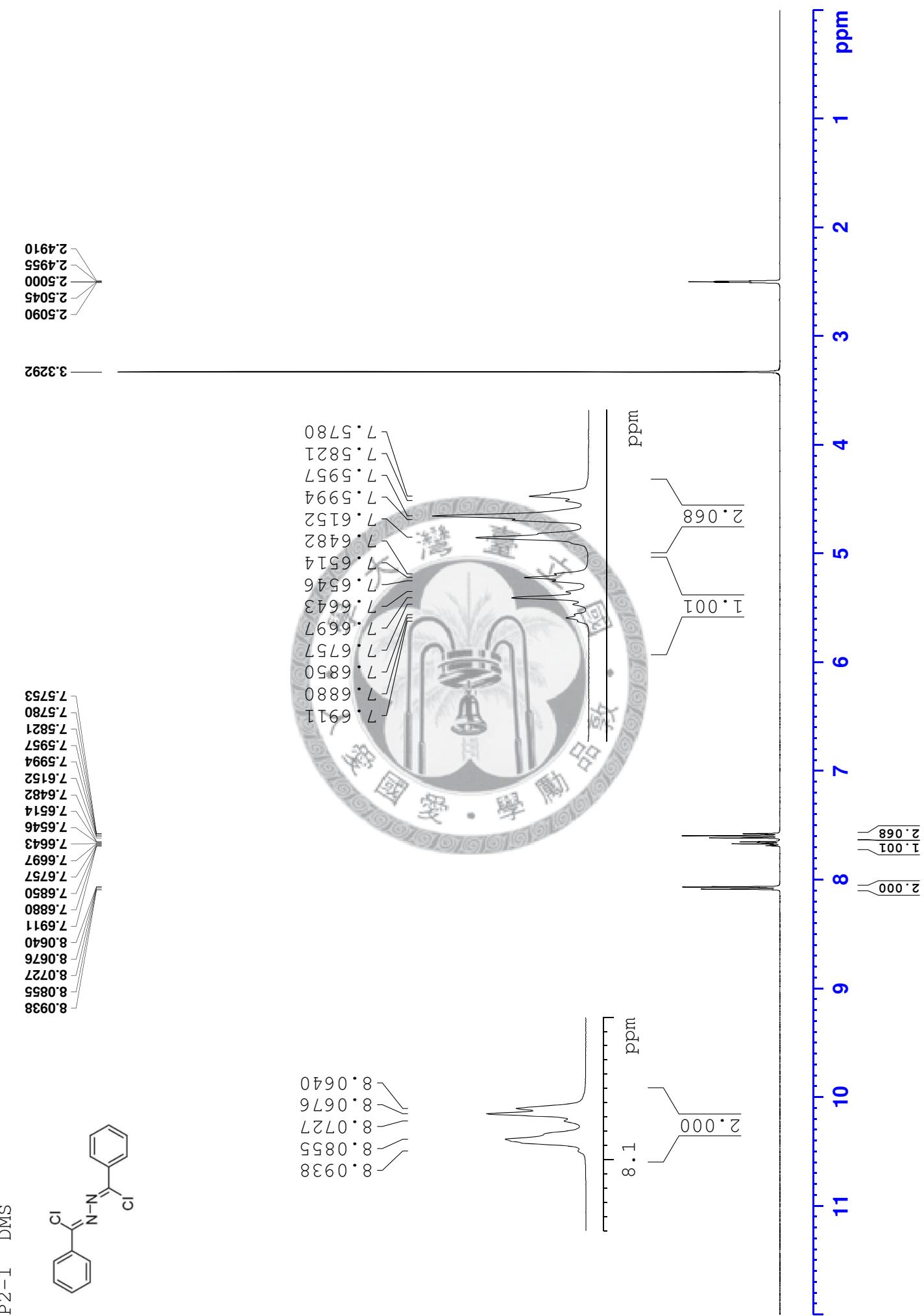




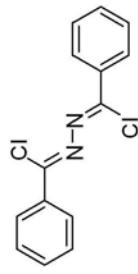
165.82
132.57
131.82
128.49
127.43

40.13
39.92
39.71
39.50
39.29
39.08
38.87





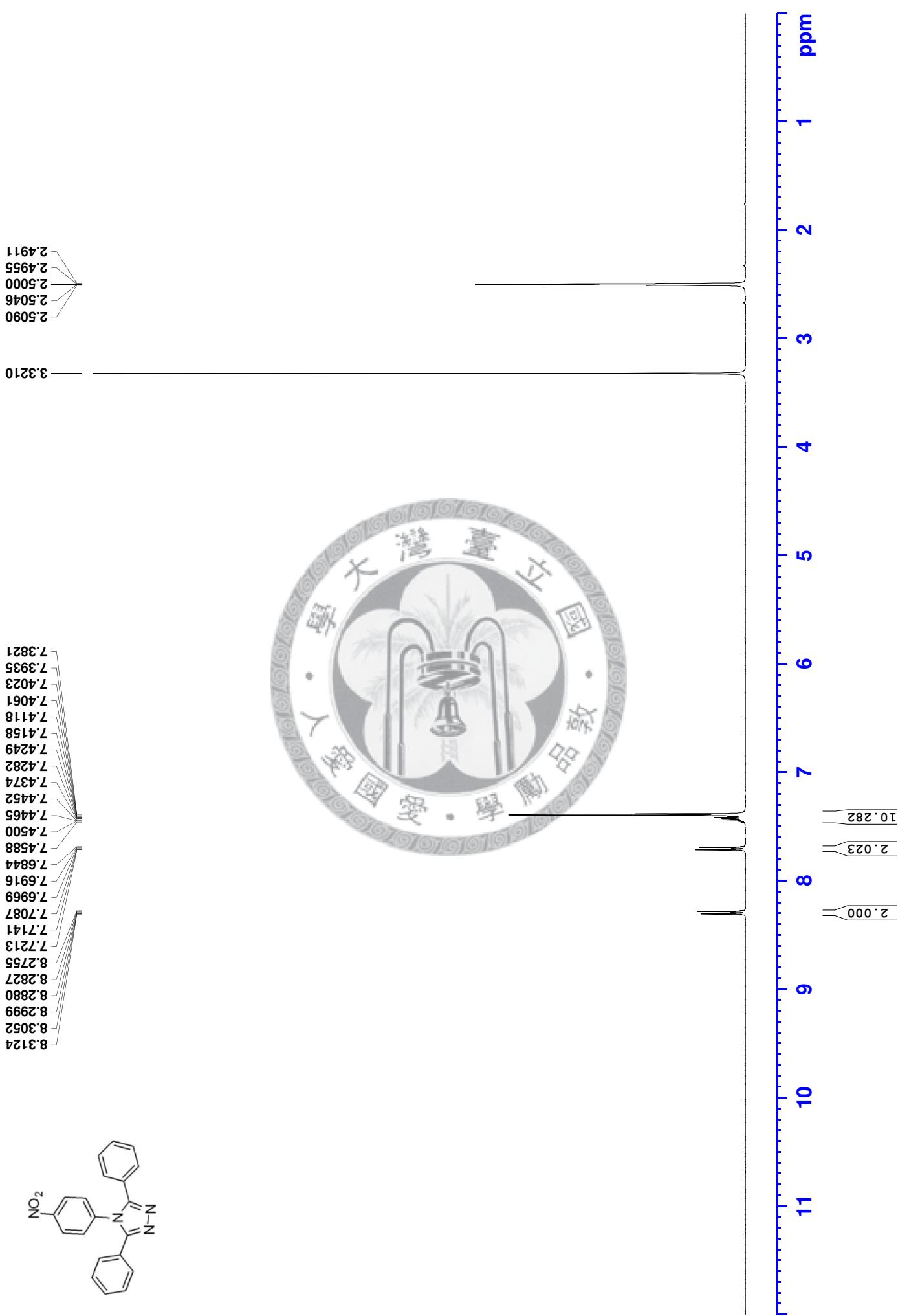
400MHz 13C



77.32
77.00
76.68

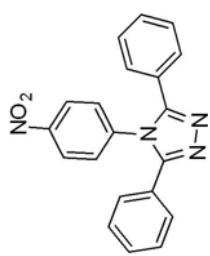
144.17
133.66
131.79
128.56
128.53

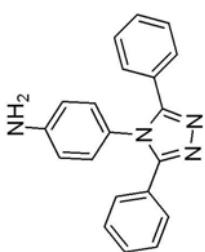
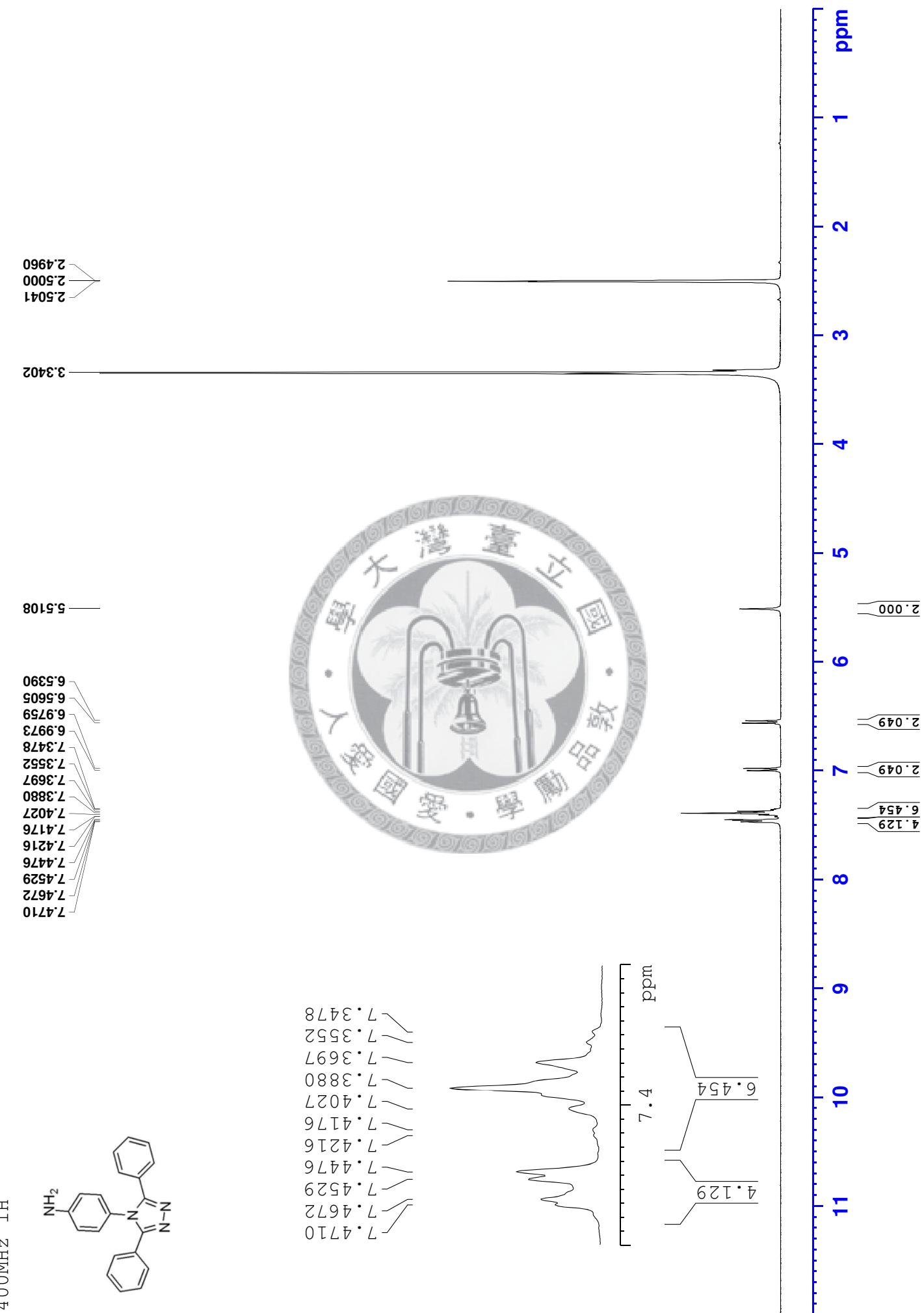




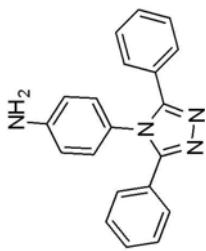


400MHz ¹³C





400MHz 13C

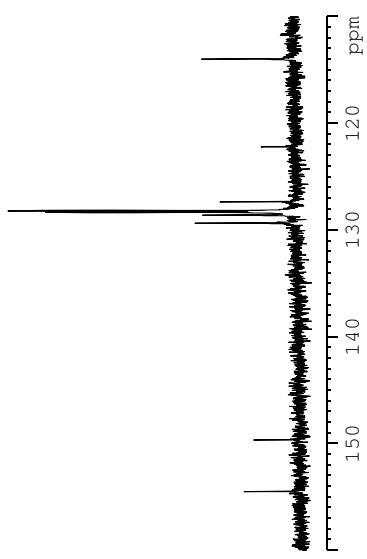


— 154.49
— 149.70

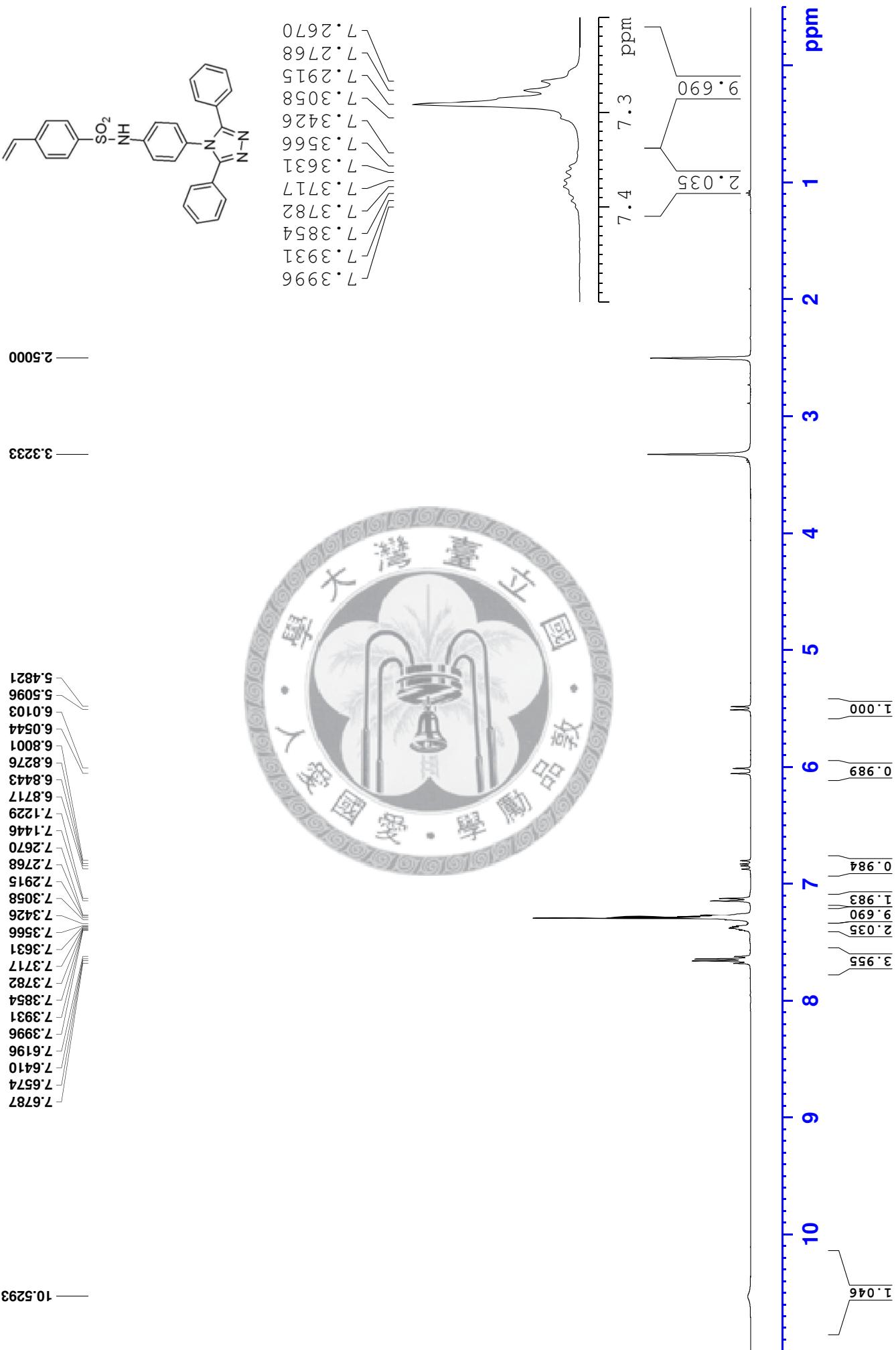
— 114.00
— 122.23
— 127.39
— 128.22
— 128.36
— 128.63
— 129.38

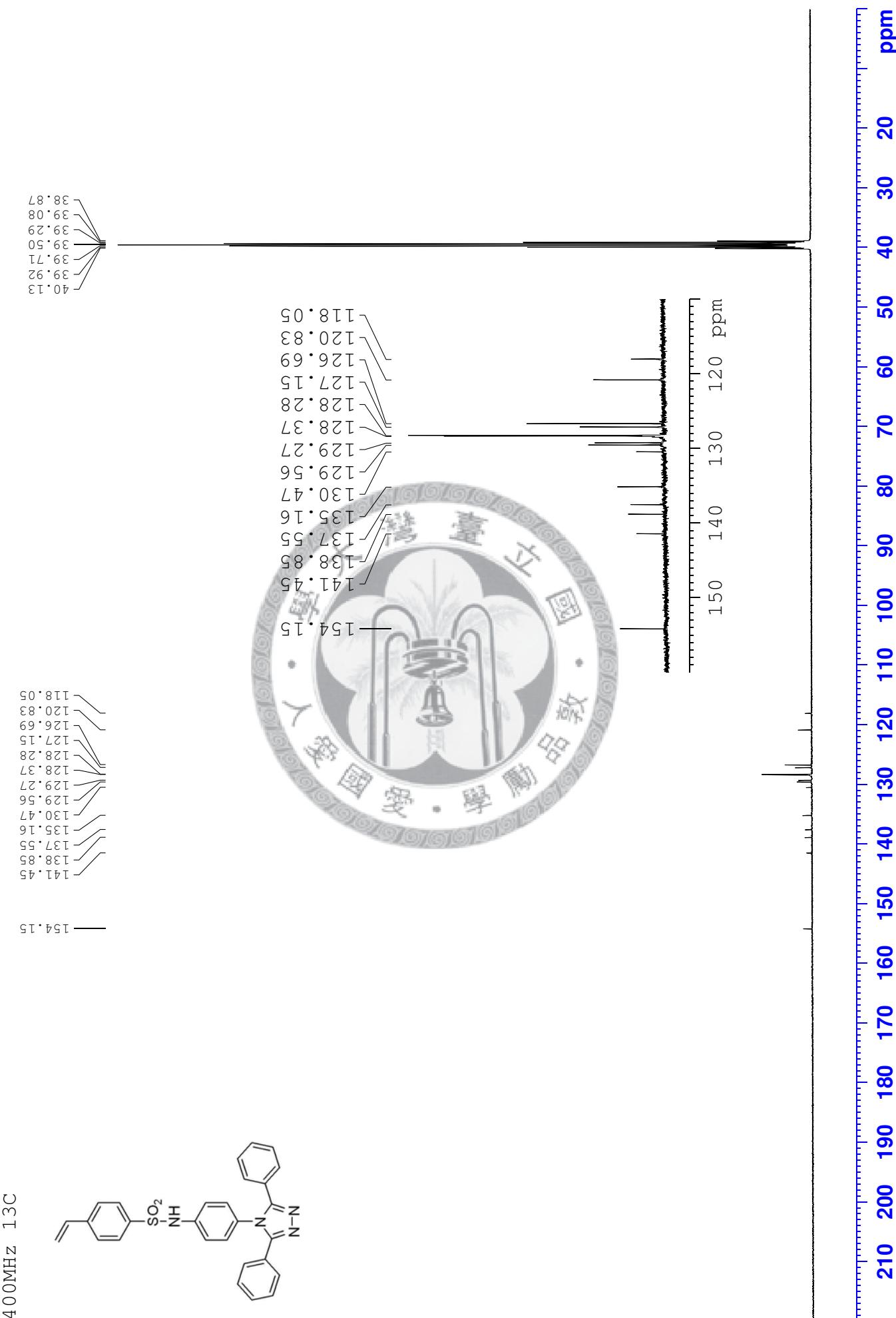
— 154.49
— 149.70

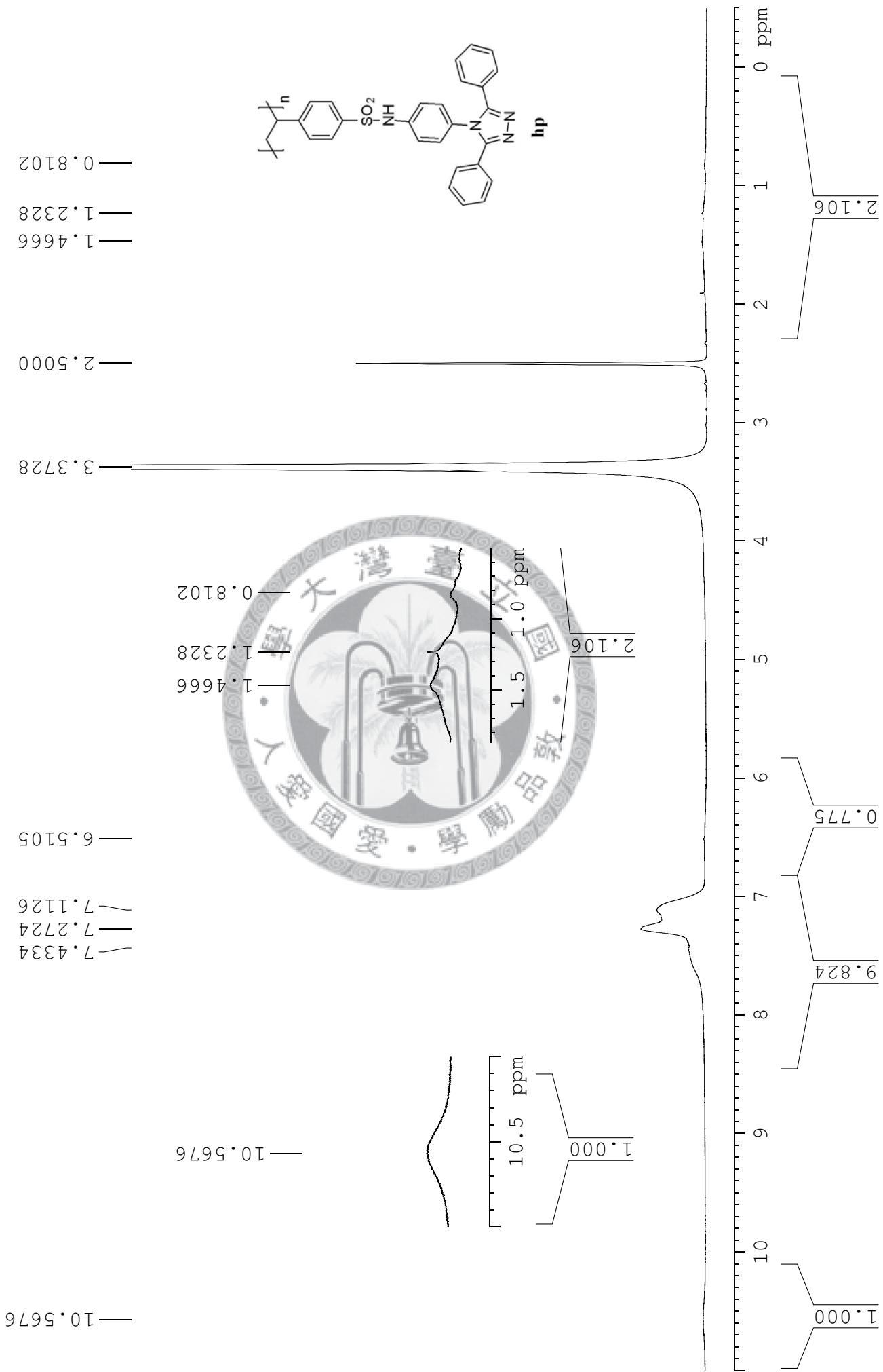
— 129.38
— 128.63
— 128.36
— 128.22
— 127.39
— 122.23
— 114.00

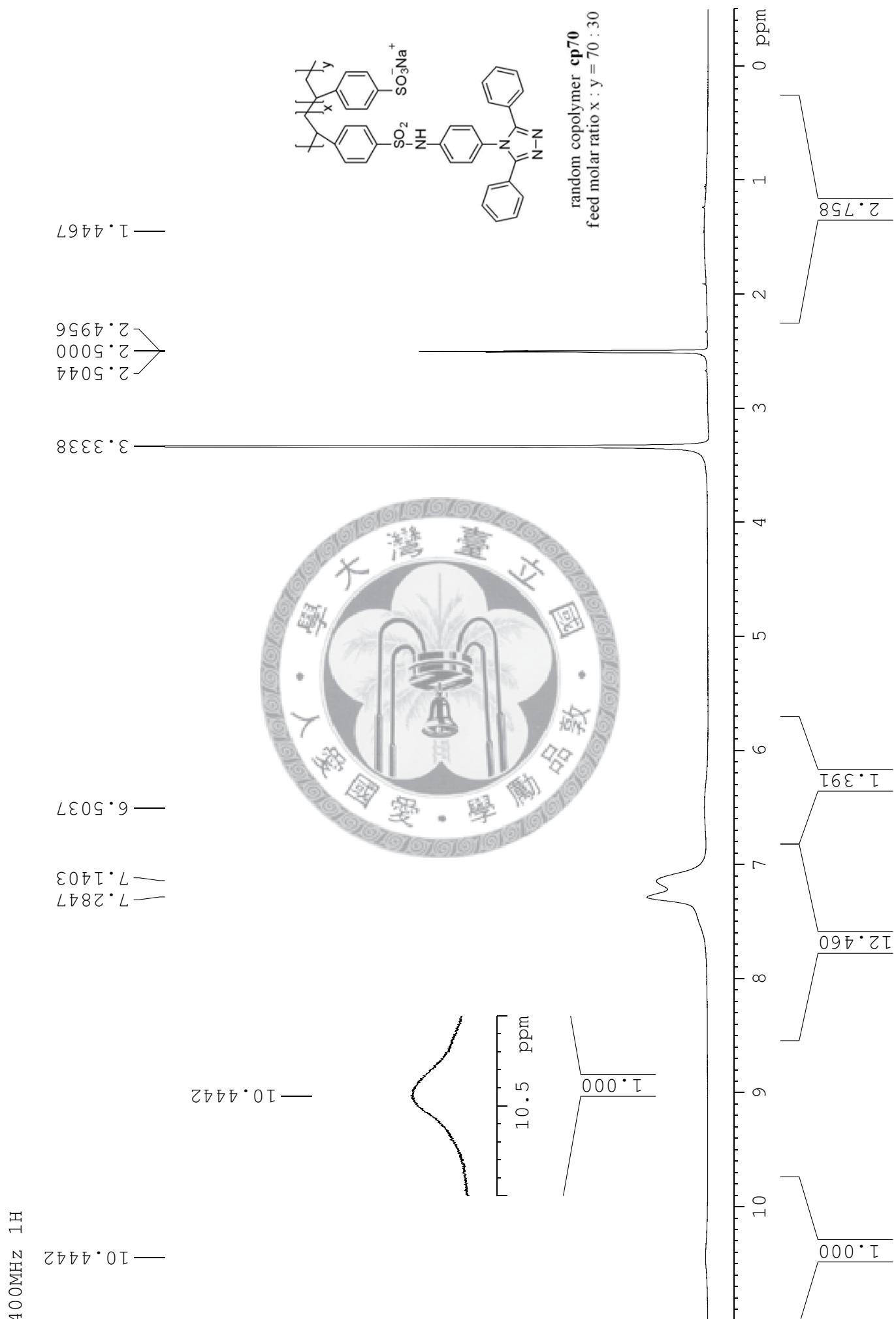


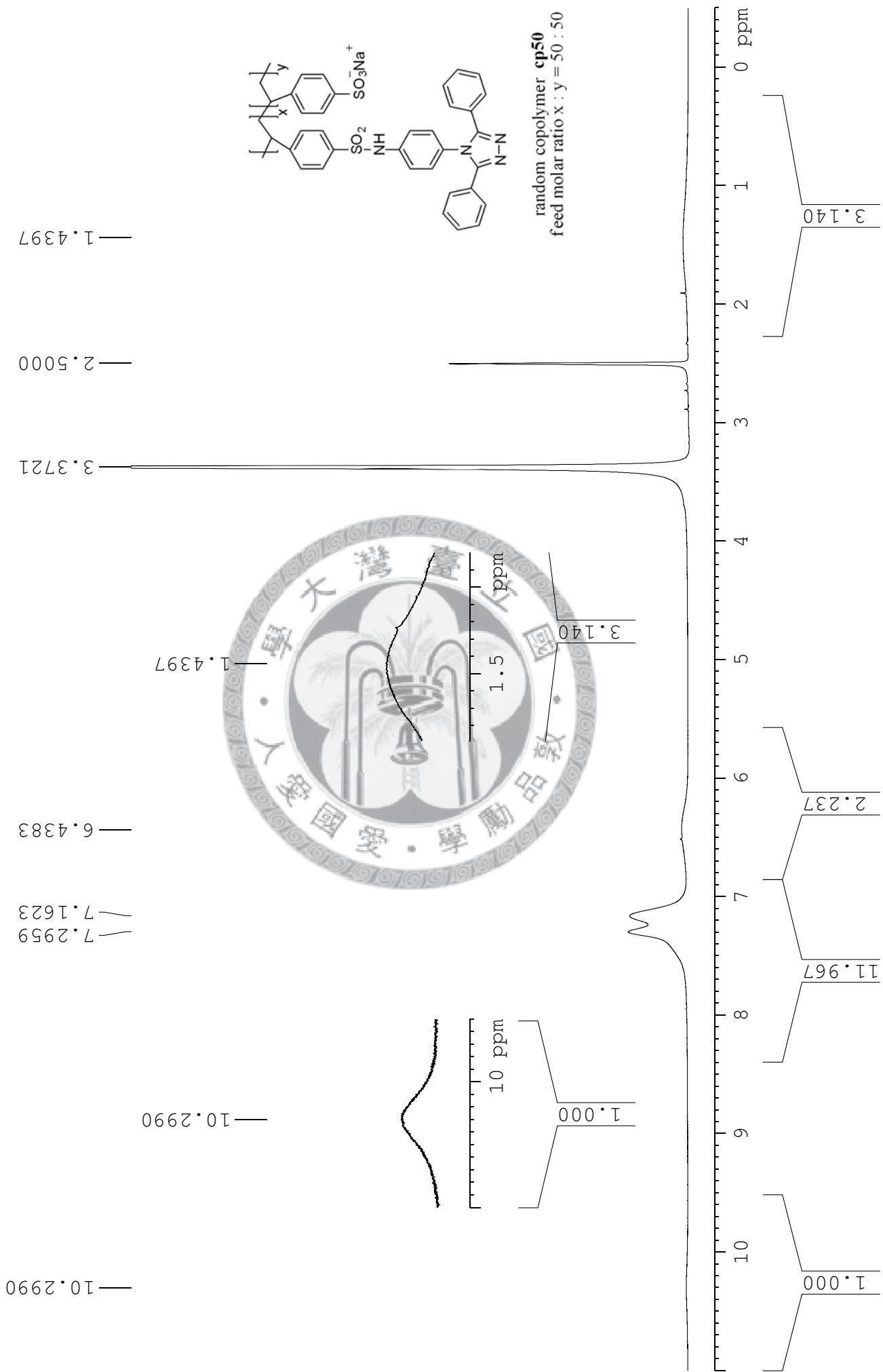
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm

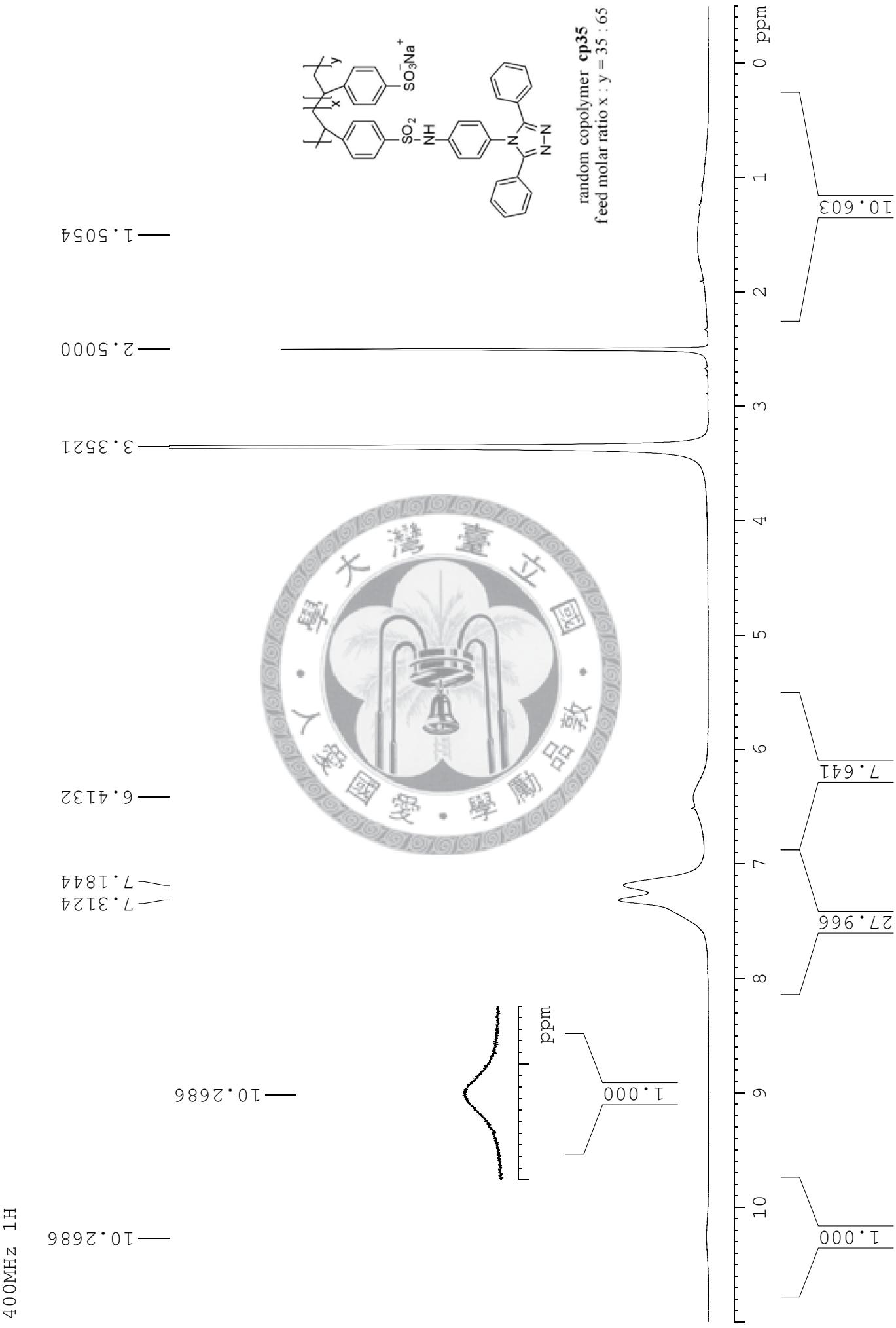










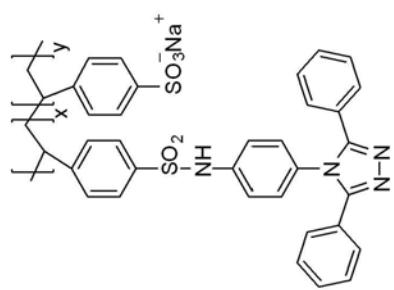


400MHz 1H

— 7.4129

— 4.8000

— 1.4579



random copolymer cp25
feed molar ratio x : y = 25 : 75

— 7.4129

— 7.2786

