

## A 部份

# WPLED 之高效率藍光發光材料

## 第一章 緒論

### 1-1. 前言

近十年來，有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diodes；OLEDs)因為被賦予擔任下一個世代的平面顯示器之重責大任，而得以快速發展。隨著近幾年，OLED 的 power efficiency (P. E.)有了顯著的提升而逐漸被重視，OLEDs 的應用層面逐漸轉向照明的相關設施<sup>1,2</sup>。一般預期大面積的照明面板會帶來可觀的商機，也因為這個原因，使得業界及學術研究單位相繼投入高效率白光有機發光二極體(WOLEDs)技術及材料的開發。然而，除了元件的穩定性以及製程成本的基本考量外，作為一個照明設施，WOLEDs 還面臨了幾個嚴厲的挑戰：

第一：賦予 WOLEDs 元件高電流以達到高亮度的同時，元件的 lifetime 卻會大幅降低<sup>3,4</sup>。

第二：WOLEDs 的 P. E.值必須達到一般日光燈管所具備的 60 lm/W，才有機會在照明市場普及化<sup>3-5</sup>。

第三：WOLEDs 要能提供穩定且 pure 的白光，也就是說，WOLEDs 所發出的白光除了要落在色度座標(0.33, 0.33)的位置附近外，其 x 座標與 y 座標在元件亮度及操作電壓改變的同時不能有超過 0.01 的光色漂移<sup>6</sup>。

第四：演色係數(color rendering index, CRI)代表光源展現近似陽光的能力，WOLEDs 若要應用在照明方面的設施，CRI 值要高，而且不能夠因為亮度或操作電壓改變而有變動。一般而言，三波段白光元件的 CRI 值會高於雙波段的白光元件<sup>5,7</sup>。

第五：要發展大面積的 WOLEDs 元件。而這與元件製程的方式很有關係。一般而言，小分子的發光材料多以真空蒸鍍的方式製程，此方式較不利於大尺寸的元件製作；高分子發光材料，稱為 PLED (Polymer Light-Emitting Diode)，由於成膜性較佳，可用濕式製程方式，例如旋轉塗佈、噴墨列印...等，較利於大尺寸元件製作<sup>8,9</sup>。

## 1-2. 白光小分子元件的歷史回顧

1995 年，Kido 等人使用藍、綠、紅發光材料製備多層白光元件<sup>10</sup>；有鑒於多層的白光元件在濃度及厚度上控制不易，在 2002 年，Mazzeo 等人使用一對藍色發光材料 *N,N'*-bis(3-methyl-phenyl)*N,N'*-diphenylbenzidine (TPD)及 2,5-bis(tri-methylsilylyl thiophene)-1,1-dioxide，經由 exciplex 的機制產生白光<sup>11</sup>；2004 年，D'Andrade 等人，將 R-G-B 三種光色的有機金屬材料摻混到高能隙的主發光體材料 p-bis(triphenylsilylyl)benzene (UGH2)中，製備三波段的全磷光 WOLED 元件，效率雖高(12.0%, 26.0 lm/W)，但是隨著亮度的增加有很明顯的降低及光色的改變，主要原因在於該元件的載子直

接注入到藍色磷光材料而形成 triplet exciton，能量再轉移到較低能隙的紅光與綠光材料，因此整體元件的表現決定於該藍光材料，而在藍光有機金屬材料穩定性不佳的情況下，元件效率就會比較難以維持，另一方面，藍光 phosphor 需要較大的能量才能夠被激發，因此，隨著操作電壓增加，藍光的強度會明顯增加，使得元件整體光色偏藍<sup>12</sup>；為了改善這個情況，2006年，Sun 等人以穩定性較高的藍色螢光材料取代藍光 phosphor，搭配綠色及紅色磷光材料，製作多層白光元件，磷光及螢光材料分別利用到主發光體材料 CBP 三重激發態以及單重激發態的能量，因此，元件的 internal quantum efficiency (IQE)相當接近理想值 1，而且激子可藉由不同放光途徑被有效利用，使該元件光色穩定，CIE 座標在不同電流密度下的變化不大，CRI 值也始終維持在 85<sup>13</sup>。

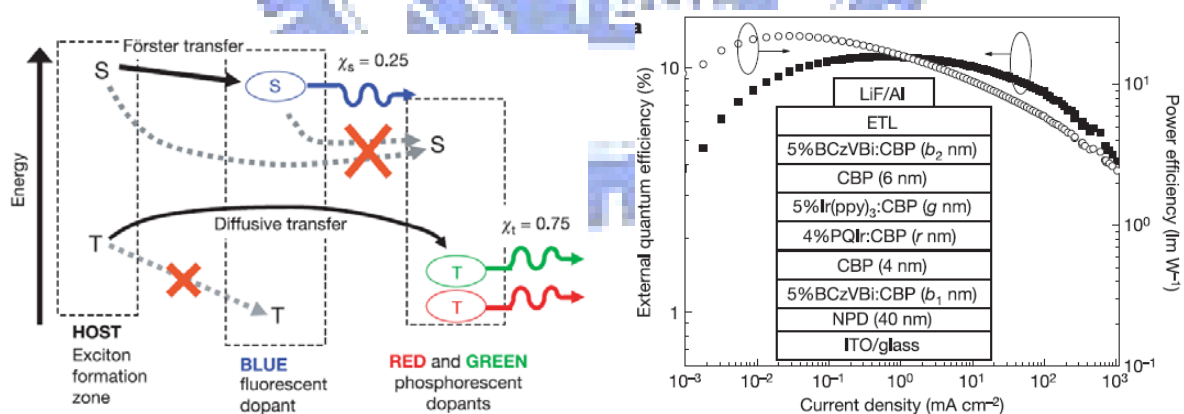


圖 1A-2-1. 2006 年，Sun 等人製作的 WOLED 元件能量轉移機制示意圖與多層元件結構及效率表現。

表 A-1. 白光小分子元件性質

	WOLEDs			
	Kido <sup>10</sup>	Mazzeo <sup>11</sup>	D'Andrade <sup>12</sup>	Sun <sup>13</sup>
Year	1995	2002	2004	2006
Voltage (V @ 1 cd/m <sup>2</sup> )	~6	~8	–	–
EQE <sub>max</sub> (%)	–	–	~12.0	~11.0
PE <sub>max</sub> (lm/W)	–	–	~26.0	~22.1
L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	~2200	~150	–	–
CIE coordinate	–	(0.34, 0.38)	(0.43, 0.45)	(0.41, 0.41)
CRI	–	–	80	85

### 1-3. 白光高分子元件的歷史回顧

1995 年，Kido 等人將多種螢光小分子材料摻混至 poly-(*N*-vinylcarbazole)(PVK)基質中，製備單層白光高分子元件<sup>14</sup>；1996 年，Granstrom 等人使用不同能隙的高分子互相混摻，藉著能量轉移機制使元件達到白光效果<sup>15</sup>；另一方面，聚芴高分子(polyfluorenes)由於光激發及電激發的效率都很高，而且具備優良的熱穩定性<sup>16-18</sup>，本身除了可以放出藍光外又可以經由分子的設計將能量轉移至較低能隙放光基團，使之放光，所以越來越多人以 polyfluorenes 為骨幹，再設法將其他較低能隙的磷光或螢光基團共價鍵結至其主鏈或側鏈上，形成三波段或是雙波段的單一白光高分子<sup>19-21</sup>，Mei 等人於 2006 年便合成出一個將橘紅光 iridium complex 鍵結到 polyfluorenes 側鏈上所形成的高分子材料，並製作了白光元件，由於

iridium complex 的三重激發態能階高於 polyfluorenes，而且 polyfluorenes 在該共軛鍵結的高分子中佔有很高的比例，容易造成部分能量回傳到共軛主鏈上而以非放光型式消耗掉，整體元件效率並不理想<sup>22</sup>。Polyfluorenes 的三重激發態能階不夠高，使得以之為主鏈並共軛鍵結 iridium complex 的單一白光高分子，在元件效率的突破方面有很大的阻礙。2006，Kim 等人將紅光及綠光的 iridium complex 摻混入 polyfluorenes 與 PVK 所組成的混合基質中，得到三波段的白光高分子元件，由於 iridium complex 與 PVK 的互溶性遠高於 polyfluorenes，所以 iridium complex 得以被包覆於 PVK 中並與 polyfluorenes 形成相分離的情形，反而減少了 iridium complex 三重激發態能量回傳至 polyfluorenes 的機會，luminance efficiency 可達 12.1 cd/A，且光色穩定不會因為操作電壓增加而產生變化<sup>9</sup>。利用摻混方式製作的高分子元件，簡單又不需要進行高分子聚合的作業，製作成本相對較為低廉，使得這種方式，在白光 PLED 的元件的製作上，具有相當程度的吸引力。

表 A-2. 白光高分子元件性質

	WPLEDs			
	Kido <sup>14</sup>	Granstrom <sup>15</sup>	Mei <sup>22</sup>	Kim <sup>9</sup>
Year	1995	1996	2006	2006
Voltage (V @ 1 cd/m <sup>2</sup> )	~8	—	—	3.4
EQE <sub>max</sub> (%)	—	0.6	—	—
LE <sub>max</sub> (cd/A)	—	—	0.8	12.1
L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	4100	—	989	6945
CIE coordinate	(0.43, 0.38)	(0.34, 0.32)	(0.31, 0.30)	(0.34, 0.34)
CRI	—	—	—	86

## 1-4. 研究動機

本篇論文旨在合成一個以 distyrylarylene (DSA) 為主體的藍色螢光材料 (F-DPAVBi)，並與清大季昫老師實驗室所合成出的橘紅色磷光錯合物  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  一起摻混至 PVK 與 PBD 的混合基質中，來得到雙波段的白光高分子元件。因為 DSA 系列的發光基團具有很高的放光效率<sup>23,24</sup>，所以在藍色磷光錯合物尚未有良好的穩定性前，都將是一個值得期待的藍光材料。但是，或許是該類化合物的  $T_1$  (最低三重激發態) 能階不夠高，以至於部分 osmium complex 三重激發態的能量回傳，造成不必要的損耗而使元件發光效率降低。為了抑制這樣的現象，我們在藍色螢光材料周圍接上四個剛硬的 fluorene 取代基予以保護，再搭配上八個碳的長碳鏈，期待在分子間的距離增加之後，有效抑制 DPAVBi 與 Osmium complex 靠近而造成的能量回傳，進而得到較高的發光效率。

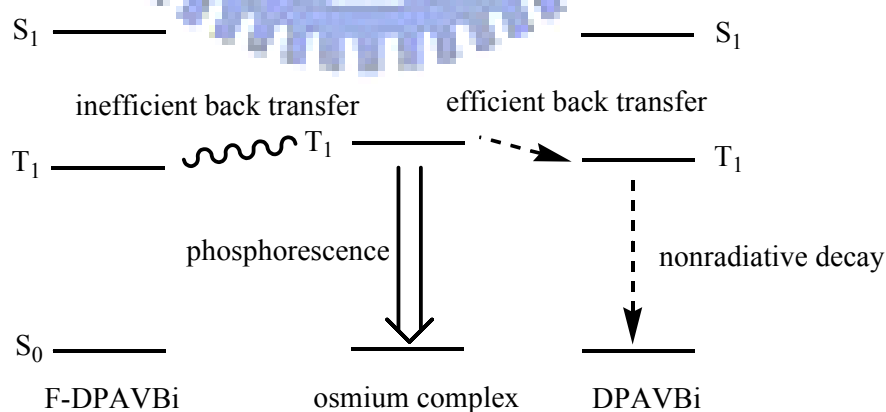
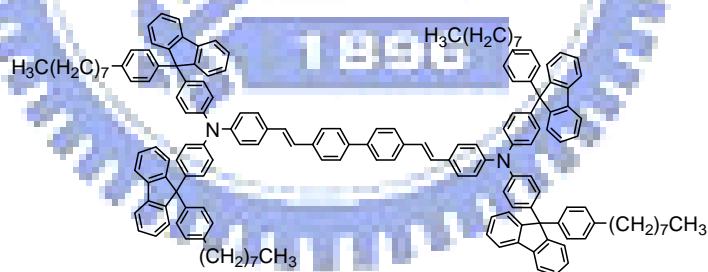


圖 1A-4-1.  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  與 DSA derivative 之間的能量轉移機制示意圖



PVK 與 PBD 的混合基質不易與 iridium complex 產生相分離的現象，而且三重激發態能階較高(2.5 eV)<sup>25</sup>，不會產生主、客發光體材料之間的能量回傳；而 DSA derivative 雖然有三重激發態能階較低的問題存在，難以避免發生 iridium complex 能量回傳造成的 phosphorescence quenching，但是由於摻混在主發光體材料 PVK 中的比例也相對較小，影響也就會比直接將磷光錯合物共價鍵結到 polyfluorenes 上所形成的單一白光高分子要小。

而選用 Os(bpftz)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> 的主要原因，除了其放光波長為 603 nm，有機會與 **F-DPAVBi** 搭配形成雙波段白光之外，Os(bpftz)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> 具有較短的 triplet lifetime ( $\tau = 972$  ns)，能夠有效降低激子(exciton)發生三重激發態淬熄(triplet-triplet annihilation)的可能性，進而在電激發光時能夠發揮更高的效率<sup>26</sup>。



**F-DPAVBi**

## 第二章 實驗

### 2-1. 藥品 (Part A、B)

所使用的各種藥品除了特別說明外，其餘皆購自 Merck、Aldrich、Lancaster、Acros 或 TCI。其中各反應所使用的溶劑亦經由適當的方法乾燥處理過，例如：乙醚(ether)及四氫呋喃(THF)均以鈉及二苯酮作為乾燥劑，當溶劑呈現藍紫色時，表示溶劑中的水均已清除。

### 2-2. 使用儀器 (Part A、B)

#### 2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity 300、500 MHz 核磁共振光譜儀、Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。

#### 2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀 (Elemental Analysis)

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。以清華大學及成功大學貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer (高效能質譜儀)。元素分析儀 (EA) 為交大的 HERAEUS CHN-OS RAPID。

#### 2-2-3. 薄層色層分析法 (TLC)

使用 Merck 製造的 5554 DC Silica Gel 60 F254 型鋁製薄片。

#### 2-2-4. 管柱層析法

使用 Merck 製造的 7734 Kieselgel 60 (60~230 mesh ASTM) 型矽膠。

#### 2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

#### 2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器。

#### 2-2-7. 吸收光譜儀 (UV/vis)



使用 HP-8453 光譜分析儀。

#### **2-2-8. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)**

使用 Hitachi F-4599 的螢光儀。

#### **2-2-9. 循環伏特安培計 (CV)**

使用美國 Bioanalytical Systems Inc. 電化學分析儀，型號 100B，序號 930。

#### **2-2-10. 紫外光光電轉換光譜儀 (AC-2) (於本論文 Part B 中使用)**

使用 Riken-Keiki AC-2。

#### **2-2-11. 昇華設備(於本論文 Part B 中使用)**

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

#### **2-2-12. 曝光機**

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七賢股份有限公司。

#### **2-2-13. 高真空蒸鍍機**

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

#### **2-2-14. 元件測量**

使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

### **2-3. 性質測量**

#### **2-3-1. TGA 測量**

取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 60 mL/min 的條件下，以 10 °C/min 的升溫速度，從 30 °C 升溫至 800 °C 來觀察裂解情形。

### 2-3-2. DSC 測量

取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 50 mL/min 的條件下，做三階段式升溫 DSC 測試：

1. 升溫速率 10 °C /min，範圍為 30~410 °C，固定 2 min
2. 降溫速率 50 °C /min，範圍為 410~0 °C，固定 2 min
3. 升溫速率 10 °C /min，範圍為 0~410 °C，固定 2 min
4. 降溫速率 50 °C /min，範圍為 410~0 °C，固定 2 min
5. 升溫速率 10 °C /min，範圍為 0~410 °C，固定 2 min
6. 降溫速率 50 °C /min，範圍為 410~0 °C，固定 2 min。

### 2-3-3. 光學性質測量

Solution：利用逐步稀釋法配置樣品濃度在個別溶液中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 0.05 左右。溶液的螢光放射光譜使用最大吸收峰的波長為激發光源。

Film：將樣品以 1 wt% 的比例摻混到 PMMA 中，再以 CHCl<sub>3</sub> 稀釋至 1 wt%，以 2.5×2.5×0.15 cm<sup>3</sup> 的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 25 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

### 2-3-4. 螢光相對量子效率的測量

<溶液態>

利用逐步稀釋法配置樣品濃度在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 0.05 左右。激發波長為 410 nm，Ex. slit 為 5 nm，Em. slit 為 5 nm，PMT voltage 為 400 V，螢光波長範圍為 415 ~ 650 nm。

<薄膜態>

將樣品以 1 wt% 的比例摻混到 PMMA 中，再以  $\text{CHCl}_3$  稀釋至 1 wt%，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$  的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 25 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。激發波長為 410 nm，Ex. slit 為 5 nm，Em. slit 為 5 nm，PMT voltage 為 400 V，螢光波長範圍為 415 ~ 650 nm。

### 2-3-5. 電化學性質--氧化還原電位測量

在此我們使用循環伏安法(cyclic voltammetry，簡稱 CV)，當外加電位達到待測物的反應電位時，氧化或還原反應隨即發生，此時電流將隨著電位的變化而改變。而電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率當電極表面的反應已趨完全時，此時電流即衰減下來。

<溶液態>

在氧化電位的測量中，在定量瓶中配置  $10^{-3} \text{ M}$  的樣品及 0.1 M 的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) 之  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  為電解液 10 mL，通入氮氣 15 秒，而在還原電位的測量中，以 anhydrous THF 配製同樣濃度的樣品與電解質。以  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) 為內參考電位，白金絲為輔助電極，氧化時以白金電極為工作電極，還原時以鍍在金(Au)上的汞電極為工作電極，掃瞄速率為 80 mV/S，範圍 0 ~ 2000 mV 與 0 ~ -2500 mV。

## 2-4. 合成部份

### 1. 9-(4-Octylphenyl)fluoren-9-ol 化合物 A1.

在氮氣下，將 1-bromo-4-octylbenzene (5.00 g, 18.6 mmol)，magnesium (0.69 g, 28.6 mmol)，anhydrous ether (15 mL)，加入雙頸瓶中，於 40 °C 下反應 3 小時。反應結束，將反應液自加液漏斗緩慢滴入注入裝有 fluorenone (2.57 g, 14.3 mmol) 之 150 mL anhydrous ether 溶液的三頸瓶中，於 40 °C 下反應 8 小時。反應結束後將反應液倒入氯化銨水溶液中，以乙酸乙酯進行萃取，收集有機層並以 MgSO<sub>4</sub> 除水後，將有機層減壓濃縮，以二氯甲烷：正己烷為 1：10 進行管柱層析，得微黃色膏狀產物 4.29 g，產率 81%。



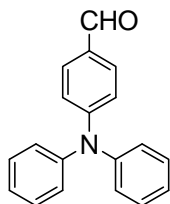
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.91-0.96 (m, 3H), 1.27-1.35 (m, 10H), 1.62(m, 2H), 2.57-2.62 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 7.10-7.13 (dt, 2H, *J* = 9.0, 1.9 Hz), 7.26-7.42 (m, 8H), 7.68-7.71 (dt, 2H, *J* = 7.4, 1.1 Hz) (附圖 1)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.09, 22.64, 29.22, 29.36, 29.44, 31.85, 35.57, 83.54, 120.00, 124.76, 125.24, 128.19, 128.34, 128.94, 139.51, 140.31, 141.86, 150.49 (附圖 2)

HRMS [*M*<sup>+</sup>] Calc. for C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O : 370.2297. Found 370.2305.

## 2. 4-(Diphenylamino)benzaldehyde 化合物 A2.

由本實驗依照文獻合成所得<sup>27</sup>。

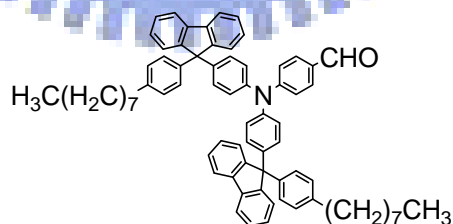


**A2**

## 3. 4-(Bis(4-(9-(4-Octylphenyl)fluorenyl)phenyl)amino)benzaldehyde 化合物 A3.

化合物 A3.

在氮氣下，以 15 mL 二氯甲烷將 A1 (1.40 g, 3.78 mmol) 與 A2 (0.45 g, 1.64 mmol) 溶於雙頸瓶內，抽取 trifluoromethanesulfonic acid (0.34 mL, 3.61 mmol) 緩慢注入，升溫至 70 °C 後反應兩小時。反應完畢，將反應液倒入碳酸鈉水溶液中，然後用二氯甲烷萃取，收集有機層並以 MgSO<sub>4</sub> 除水後，進行減壓濃縮，再以二氯甲烷：正己烷為 1：8 進行管柱層析可得黃色晶體產物 1.22 g，產率 76%。



**A3**

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.86-0.90 (t, 6H, *J* = 6.0 Hz), 1.26-1.28 (m, 10 H), 1.54-1.59 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 2.51-2.57 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 6.93-6.96 (d, 6 H, *J* = 8.7 Hz), 7.02-7.05 (d, 4H, *J* = 8.1 Hz), 7.10-7.15 (t, 8H, *J* = 8.85 Hz), 7.25-7.30 (m, 4H), 7.34-7.39 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 7.41-7.44 (d, 4H, *J* = 7.5

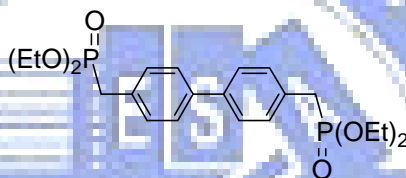
Hz)7.61-7.64 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 7.75-7.78 (d, 4H,  $J = 7.5$  Hz)(附圖 3) ;

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  14.10, 22.63, 29.21, 29.43, 31.33, 31.85, 35.48, 64.74, 119.25, 120.13, 125.68, 126.16, 127.45, 127.67, 127.87, 128.21, 128.91, 129.34, 131.19, 140.03, 141.33, 142.68, 142.80, 144.17, 151.20, 153.10, 190.34 (附圖 4) ;

FAB-MS( $m/z$ ) :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calc. for  $\text{C}_{73}\text{H}_{71}\text{NO}$  : 978.5615. Found 978.5611.

#### 4. 4,4'-Bis((diethylphosphoryl)methyl)biphenyl 化合物 A4.

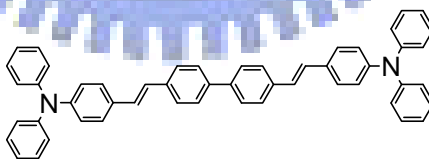
由本實驗依照文獻合成所得<sup>27</sup>。



A4

#### 5. 4,4'-Bis-[2-[4-(*N,N*-diphenylamino)-phenyl-1-yl]-vinyl-1-yl]-1,1'-biphenyl 化合物 A5.

由本實驗依照文獻合成所得<sup>27</sup>。



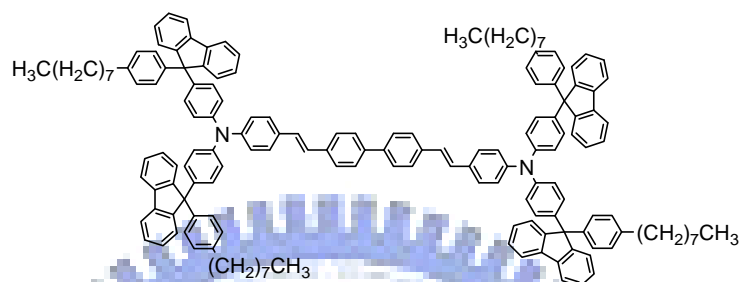
A5

#### 6. 4,4'-Bis-[2-[4-bis(4-(9-(4-octylphenyl)-fluoren-9-yl)(*N,N*-diphenylamino)-phenyl-1-yl)-vinyl-1-yl]-1,1'-biphenyl 化合物 F-DPAVBi

在氮氣下，將 A2 (0.17 g, 0.37 mmol)，A5 (0.80 g, 0.82 mmol)，anhydrous DMF (15 mL) 置於雙頸瓶中，於冰浴下，緩慢加入溶於 anhydrous DMF (5



mL) 的 *t*-BuONa (0.09 g, 0.93 mmol)後，回到室溫，反應 24 小時。反應完畢將反應液倒入水中，以二氯甲烷萃取，收集有機層，以 MgSO<sub>4</sub> 除水，再用二氯甲烷：正己烷為 1：10 進行管柱層析後再以二氯甲烷和正己烷做再結晶，可得黃色晶體產物 0.54 g，產率為 69%。



### F-DPAVBi

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.78-0.81 (t, 11H, *J* = 4.2 Hz), 1.17-1.22 (m, 38H), 1.47-1.49 (t, 11H, *J* = 4.1 Hz), 2.43-2.46 (t, 8H, *J* = 4.8 Hz), 6.81-6.83 (d, 8H, *J* = 5.1 Hz), 6.89-7.03 (m, 30H), 7.17-7.20 (m, 10H), 7.25-7.28 (t, 12H, *J* = 4.4 Hz), 7.33-7.34 (d, 8H, *J* = 4.5 Hz), 7.45-7.52 (dd, 8H, *J* = 17.6, 4.8 Hz), 7.66-7.68 (d, 8H, *J* = 4.5 Hz) (附圖 5)；

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 14.11, 22.66, 29.23, 29.45, 31.35, 31.87, 35.50, 64.71, 120.07, 123.69, 123.73, 126.21, 126.37, 126.72, 126.99, 127.26, 127.31, 127.60, 127.92, 128.15, 128.22, 128.94, 131.40, 136.69, 139.37, 140.05, 140.37, 141.20, 142.99, 145.63, 147.09, 151.53 (附圖 6)；

MALDI-TOF (*m/z*) : [M]<sup>+</sup> Calc. for C<sub>160</sub>H<sub>152</sub>N<sub>2</sub> : 2101.20. Found 2101.20；

Anal. Calc. for C<sub>61</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> : C, 91.38; H, 7.29; N, 1.33. Found : C, 91.20; H, 7.34; N, 1.33%.

## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部份

#### 3-1-1. 化合物 **F-DPAVBi** 的合成

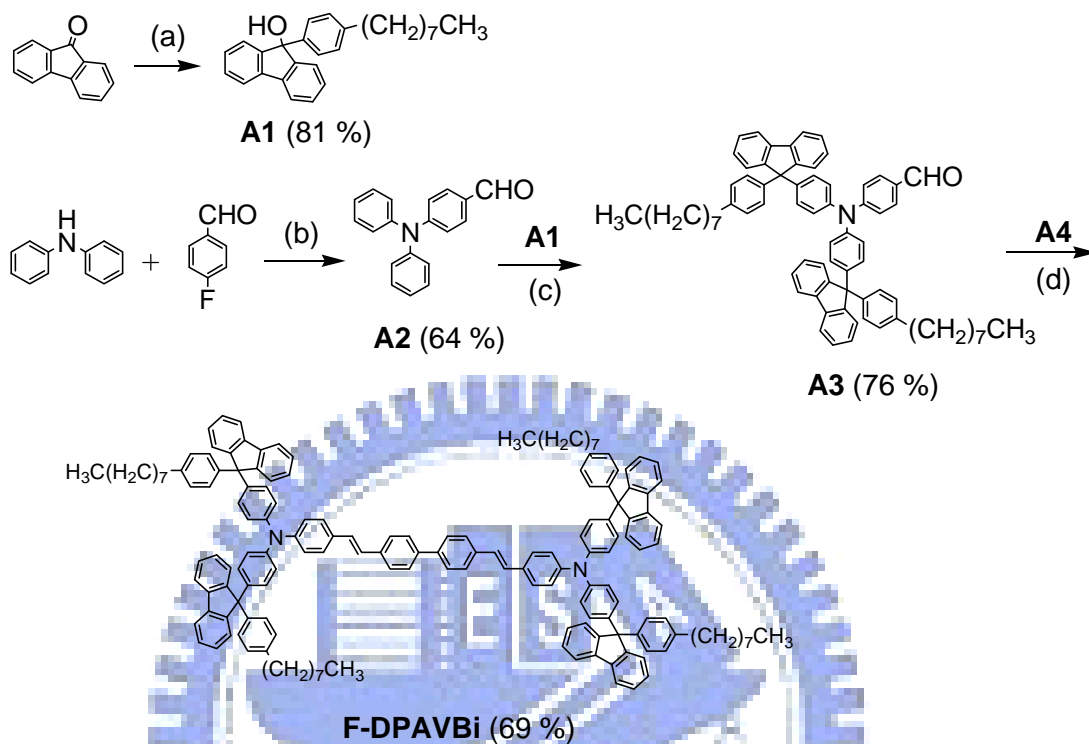
原本的構想是將化合物 A5 (DPAVBi) 與過當量的 A1 在酸性條件下進行脫水反應得到 **F-DPAVBi**。但是反應結果不甚理想，不僅產物很複雜，而且在經過 MALDI-TOF 的檢驗過後，發現完全沒有得到與之分子量相符的化合物，推測是由於 A5 立體障礙較大，使得 A1 難以有效靠近與之反應，造成反應性降低所致。

為了改善這個情況，我們改變反應流程，如 **Scheme 1** 所示，以 fluorenone 為起始物，先進行 Grignard reaction，將帶有長碳鏈的 1-bromo-4-octylbenzene 基團接到 fluorenone 的九號碳上。再與化合物 A2 行酸化脫水反應後得到化合物 A3。接著與化合物 A4 在 DMF 中行 Wittig-Horner reaction 得到最終產物化合物 **F-DPAVBi**。長碳鏈在合成反應中扮演著提升化合物溶解度的重要角色，因為有長碳鏈的存在，使得原本因為分子量過大以及結構過於剛硬而溶解度過差的化合物能夠順利溶解在常用的有機溶劑中，如乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿等。

A3 及 **F-DPAVBi** 具有 triphenylamine 基團的分子，在進行管柱層析的時候最好使用溼填的方式進樣，並且盡速完成分離作業，避免化合物與 silica gel 接觸過久，因為 silica gel 帶有弱酸性，triphenylamine 基團長時間與之接

觸會有稍微變質的情況發生。

### Scheme 1



Synthetic protocol for **F-DPAVBi**: (a) Mg (2 eq), 1-bromo-4-octylbenzene (1.3 eq), ether, 40 °C, 8 h; (b) 18-crown-6 ether, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, benzene, 170 °C, 48 h; (c) trifluoromethanesulfonic acid (2.2 eq), dichloromethane, 70 °C, 2 h; (d) *t*-BuONa (2.5 eq), DMF, 24 h.

## 3-2. 物理性質

### 3-2-1. DSC 及 TGA 量測

在熱性質的部分我們使用 DSC 及 TGA 進行測量；DSC 可測量物質在不同溫度相變化的情形，如玻璃轉移溫度( $T_g$ )、熔融溫度( $T_m$ )、結晶溫度( $T_c$ )等；TGA 則可藉由物質重量對溫度的變化，而獲得該物質的裂解溫度。

在 OLED 元件製程中，必須避免在操作中材料發生結晶或是裂解的情形，所以材料的熱性質是否穩定，對於元件效率的優劣有著相當重要的影響。

表 A-3. F-DPAVB*i* 之熱性質

	$T_g$ (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
F-DPAVB <i>i</i>	213	437	455

$T_g$ ：樣品的玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

**F-DPAVB*i*** 因為周圍有四個 fluorene 基團包圍，除了分子量較大之外，整體的結構也變得較為剛硬，使其具有高達 213 °C 的高玻璃轉移溫度。而在 TGA 的量測部份，**F-DPAVB*i*** 的 5%、10% 重量損失溫度都在 450 °C 以上，顯示其具有良好的熱穩定性。

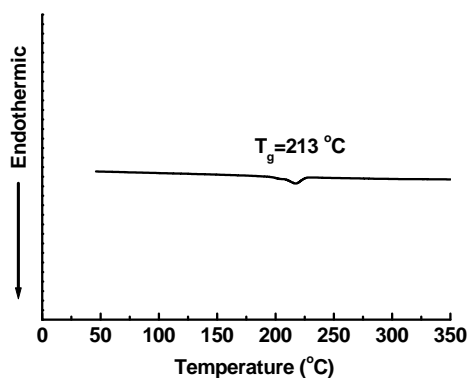


圖 3A-2-1. F-DPAVB*i* 之 DSC 圖。

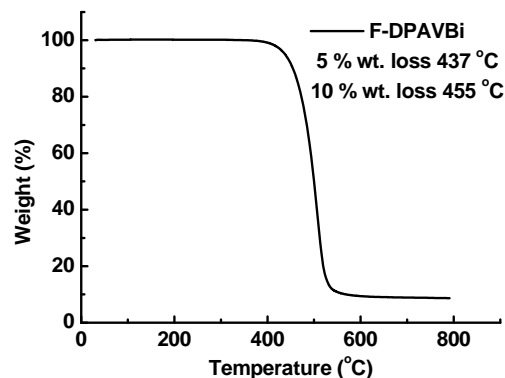


圖 3A-2-2. F-DPAVB*i* 之 TGA 圖。

### 3-3. 光學性質

#### 3-3-1. UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖 3A-3-2. 為 **F-DPAVB**i、DPAVB*i* 的 toluene 溶液態 UV-vis 吸收及放射光譜。在吸收光譜中，可以看到 **F-DPAVB**i 和 DPAVB*i* 兩者的吸收位置是很類似的，在波長約 390 nm 的位置都有來自於主鏈共軛上  $\pi$ - $\pi^*$  電子躍遷的 vibronic patterns，而 275 nm 到 350 nm 左右則是來自 triphenylamine 的吸收。而 **F-DPAVB**i 無論是溶液態的吸收峰或是放射峰，其位置都較 DPAVB*i* 要往長波長移動約 10 nm，表示 **F-DPAVB**i 的四個 fluorene 雖然是以 9 號碳的  $sp^3$  軌域與主鏈鍵結，但是它們的加入多少還是增加了分子的共軛長度，造成這樣紅位移的現象。

另外，比較 **F-DPAVB**i 與 DPAVB*i* 兩者在 275 nm 至 350 nm 左右的吸收峰，可以發現 **F-DPAVB**i 在這個區域的吸收強度比 DPAVB*i* 強，我們推測這是 **F-DPAVB**i 分子中四個 fluorene 基團的貢獻，為了證明這點，我們量測了 9,9'-diphenylfluorene 的 toluene 溶液態 UV-vis 吸收光譜，如圖 3A-3-3. 所示，發現其三支吸收峰的波長分別為 284 nm、298 nm 與 310 nm，又因為這三個波長的 molar absorptivity ( $\epsilon$ ) 分別為 6330、3260 與 4790  $M^{-1} cm^{-1}$ ，而 DPAVB*i* 於 305 nm 位置的 molar absorptivity ( $\epsilon$ ) 為 42500  $M^{-1} cm^{-1}$ ，如表所示，兩者相差近一個數量級，所以儘管接上了四個 fluorene 基團，其所造成的吸收強度加乘效果仍然相當有限。

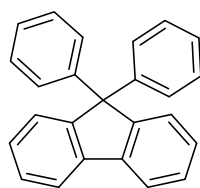


圖 3A-3-1. 9,9'-diphenylfluorene 的結構式。

圖 3A-3-4. 我們分別以 **F-DPAVBi** 兩根吸收峰波長 311 nm 與 405 nm 來激發 **F-DPAVBi**，發現得到的放射光譜是相同的，表示無論分子中的哪一個官能基被激發，其能量都會轉移至能隙最低的共軛主鏈上，使之放出 458 nm 的光。而量測 **F-DPAVBi** 於 toluene 溶液態中的激發光譜(excitation spectrum)，結果亦與 UV-vis 吸收光譜圖相當吻合，代表 **F-DPAVBi** 分子中各官能基，確實都有提供共軛主鏈放光所需的能量。

於圖 3A-3-5. 中，我們測量了  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  溶液態的吸收光譜與放射光譜。在吸收光譜的部份，400 nm 左右的吸收來自於 ligand，而 450 nm 到 600 nm 的波長範圍則包括了  $^1\text{MLCT}$  與  $^3\text{MLCT}$  的吸收。若把的  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  吸收與 **F-DPAVBi**、DPAVBi 的放射光譜做一個比較，可以發現彼此有部分的重合，表示藍光材料的能量可以轉移至 osmium complex 使之放光。

圖 3A-3-6. 為 **F-DPAVBi**、DPAVBi 以 1 wt% 摻混於 PMMA 中所量測到的薄膜態 UV-vis 吸收及放射光譜。比較溶液態與薄膜態的光譜可以發現，分子的緊密堆積造成 **F-DPAVBi**、DPAVBi 兩者的放射峰都有將近 15 nm 的



紅位移產生；除此之外，薄膜態中 **F-DPAVBi** 也因為分子的共軛長度較長，使得吸收及放射峰都比 DPAVBi 要稍往長波長移動一些。

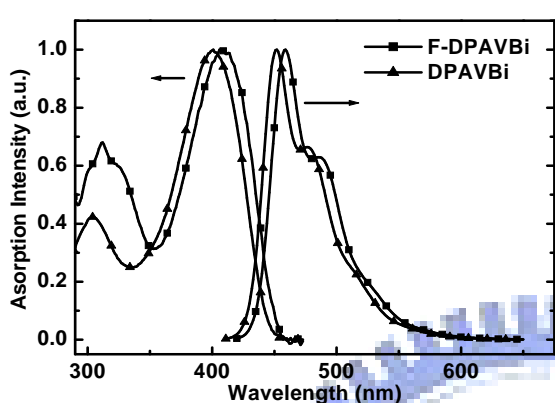


圖 3A-3-2. F-DPAVBi 與 DPAVBi toluene 溶液之 UV-vis 吸收及 PL 放射光譜。

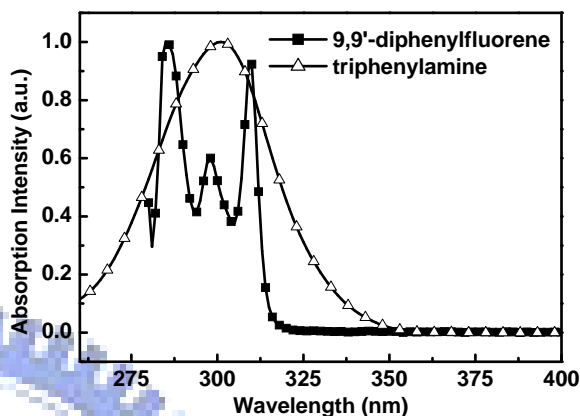


圖 3A-3-3. 9,9'-diphenylfluorene 與 triphenylamine 於 toluene 中所測得之 UV-vis 吸收光譜。

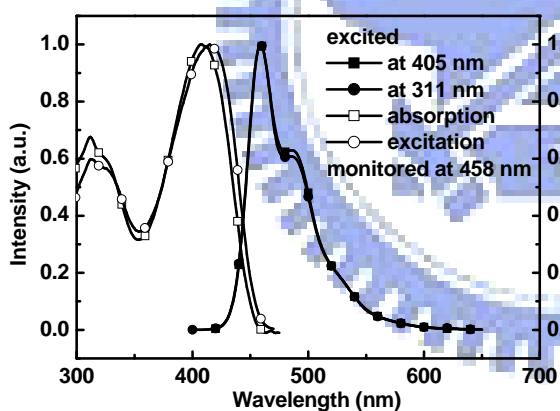


圖 3A-3-4. F-DPAVBi toluene 溶液之 UV-vis 吸收光譜、激發光譜以及分別用 405、311 nm 激發所得之 PL 放射光譜。

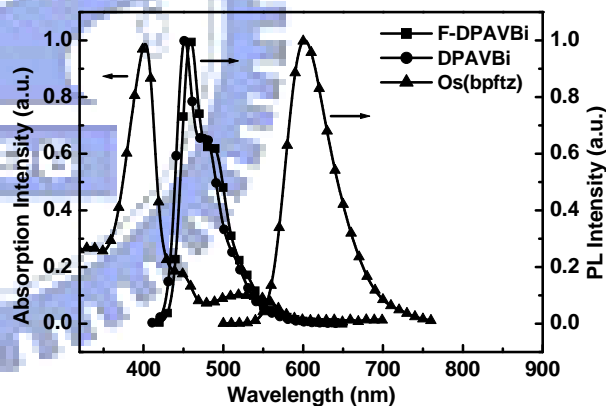


圖 3A-3-5. Os(bpftz)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> toluene 溶液態之吸收及放射光譜。

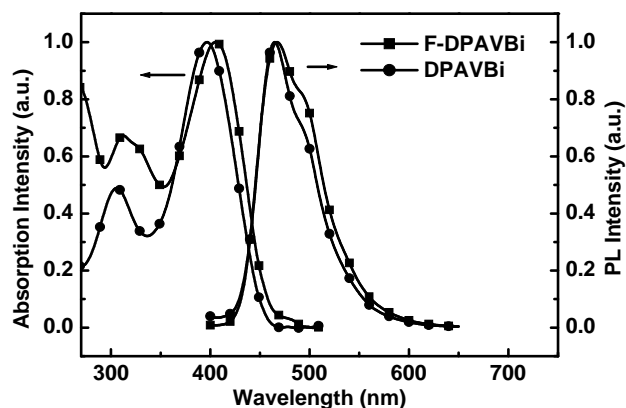


圖 3A-3-6. F-DPAVBi 與 DPAVBi 薄膜態之吸收及放射光譜。

表 A-4. F-DPAVBi 及 DPAVBi 之溶液態光學性質

	F-DPAVBi	DPAVBi	9,9'-diphenylfluorene
$\lambda_{\text{abs, solu}}^{\text{a}}/\text{nm}$ ( $\epsilon/10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	311 (6.51), 405 (9.12)	305 (4.25), 401 (9.46)	284 (0.63), 298 (0.33), 310 (0.48)
$\lambda_{\text{em, solu}}^{\text{a}}/\text{nm}$	458, 487	452, 476	313, 320
$\Delta E$ (eV, nm) <sup>b</sup>	2.71, 457	2.76, 449	3.95, 314
$\lambda_{\text{abs, film}}^{\text{c}}/\text{nm}$	311, 405	306, 398	
$\lambda_{\text{em, film}}^{\text{c}}/\text{nm}$	467	465	

<sup>a</sup> Toluene solutions.

<sup>b</sup>  $\Delta E$  is the band-gap energy estimated from the low energy edge of absorption spectra.

<sup>c</sup> F-DPAVBi 及 DPAVBi 以 1 wt% 摻混在 PMMA 中

### 3-3-2. 量子效率的測量(Quantum yield)

為了得知新化合物的量子效率，我們測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得的光譜積分面積值及激發波長的吸收度代入下列公式<sup>28</sup>，即可求知未知物的絕對量子效率。

$$\frac{\Phi_s}{\Phi_r} = \frac{A_r}{A_s} \times \frac{I_s}{I_r} \times \frac{Q_r}{Q_s}$$

r : Reference

s : sample

$\Phi$  : 量子效率

A : 激發波長的吸收度

I : 螢光放光的積分面積

Q : 螢光激發光源所提供光的量子

根據上述公式，量子效率換算結果如下表：

表 A-5. F-DPAVBi 與 DPAVBi 之溶液態與薄膜態量子效率

	Quantum Yield	
	Solution (in toluene Vs. Perylene in cyclohexane) <sup>a</sup>	Film <sup>b</sup>
<b>F-DPAVBi</b>	0.96	1.00
DPAVBi	0.99	0.87

<sup>a</sup> Perylene 在 cyclohexane 中以 410 nm 波長激發的量子效率為 0.94<sup>29</sup>。

<sup>b</sup> F-DPAVBi 及 DPAVBi 以 1 wt% 摻混在 PMMA 中，以 410 nm 波長激發量測。

由測量結果可以得知，接上四個 fluorene 基團之後，**F-DPAVBi** 的量子效率並沒有降低的趨勢，其薄膜態的量子效率甚至高於 DPAVBi，推測是因為接上 fluorene 之後，能夠避免分子彼此靠近所造成的淬熄(quench)現象所造成的。

此外，我們設法利用量子效率的量測來證明 **F-DPAVBi** 分子中的四個 fluorene 基團與長碳鏈能夠抑制 osmium complex 太過靠近造成的能量回傳，我們將少量的  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  與 DPAVBi、**F-DPAVBi** 摻混到 PVK (70 wt%) : PBD (30 wt%) 所組成的混合基質中，製作了三塊薄膜，其組成分別為：

Film I : PVK + PBD +  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (4.5 mol%)

Film II : PVK + PBD +  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (4.5 mol%) + DPAVBi (0.1 mol%)

Film III : PVK + PBD +  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  (4.5 mol%) + **F-DPAVBi** (0.1 mol%)

此時，由於  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的濃度增加至 4.5 mol%，我們以 300 nm 的光源激發 PVK 與 PBD 的混合基質後，能量會全部轉移到能量最低的  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ ，由此釋放出 603 nm 的光，如圖 3A-3-7.所示。因為三塊薄膜在光激發後，都是發出  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的光色，所以我們可以針對這部份的量子效率來做比較並設法解釋能量回傳的可能性。

比較 Film I、II 及 III 的量子效率，可以發現 Film I 明顯較高，如果我們假定 Film I 的量子效率為 1，則 Film II 與 Film III 的量子效率則分別為

0.55 與 0.74。

這代表，在沒有 DPAVBi 存在的情況下，沒有能量回傳問題，能量皆由 osmium complex 以磷光形式釋放出來，故量子效率最高；而 Film II 中，因為加入了 1 mol% 的 DPAVBi，使得部分能量回傳至其三重激發態，並以非放光形式消耗掉，因此量子效率大幅下降；Film III 中，我們以擁有 bulky fluorene 基團的 **F-DPAVBi** 來取代 DPAVBi，所得之量子效率提升至 0.74，這個現象能夠證明，osmium complex 因為 **F-DPAVBi** 的立體障礙較大而難以與之靠近，抑制了能量回傳至 **F-DPAVBi** 三重激發態而造成能量消耗的現象，因此量子效率高於 Film II。

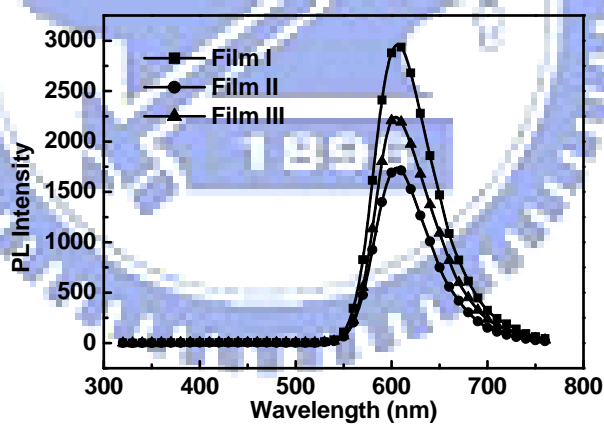


圖 3A-3-7. Film I,II,III 對 300 nm 之吸收強度校正後的 PL 放射光譜圖。

### 3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量

為了探討用於元件的有機材料，我們先建立能階圖，來得知我們選用的材料特性，預測電子與電洞結合的位置及能量轉移的效果。

我們利用下列公式來計算HOMO、LUMO值<sup>30</sup>，其中氧化起始電位( $E_{onset}^{ox}$ )採用伏特為單位(vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)，常數為 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階， $E_g^{opt}$  為 UV-vis 光譜開始吸收位置的能隙值。

$$\text{HOMO} = -4.8 - E_{onset}^{ox}$$

$$\text{LUMO} = -4.8 - E_{onset}^{red}$$

就 **F-DPAVB**i 而言，經過 ferrocene 標準品校正後可得為  $E_{onset}^{ox} = 0.27$  eV，帶入上述公式求得 HOMO = -5.07 eV；而  $E_{onset}^{red}$  為 -2.43，經由換算可得 LUMO = -2.37 eV。**F-DPAVB**i 的 HOMO 與 LUMO 間能階差則為 2.70 eV，和藉由 UV-vis 光譜中的 onset 波長 457nm 所求得之能階差 2.71 eV 相當接近。

表 A-6. F-DPAVB*i* 溶液態的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO

	$E_{onset}^{red}$ , (V) <sup>a</sup>	$E_{onset}^{ox}$ , (V) <sup>a</sup>	HOMO, (eV) <sup>b</sup>	LUMO, (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{el}$ , (eV) <sup>d</sup>
F-DPAVB <i>i</i>	-2.43	0.27	-5.07	-2.37	2.70

<sup>a</sup> 相對於 Fc/Fc<sup>+</sup> 的電位。

<sup>b</sup>  $\text{HOMO} = -4.8 - E_{onset}^{ox}$ 。



<sup>c</sup>  $LUMO = -4.8 - E_{onset}^{red}$ .

<sup>d</sup> Electrochemical bandgap  $E_g^{el} = LUMO - HOMO$ .

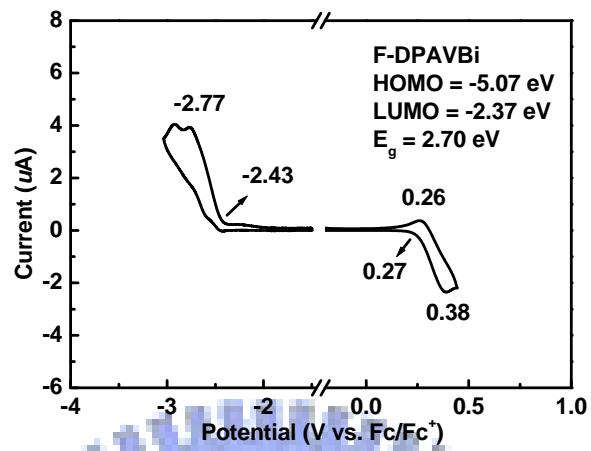


圖 3A-4-1. F-DPAVBi 溶液態之 CV 圖。



### 3-5. 元件電激發光性質

為了仔細研究 **F-DPAVBi** 在聚合物元件上的表現，並與 **DPAVBi** 做個比較，本實驗室分別以這兩個淺藍色螢光材料做了三個系列的高分子元件。

#### 3-5-1. 淺藍光高分子元件

首先，我們分別將 **F-DPAVBi** 與 **DPAVBi** 摻混至 PVK (70 wt%):PBD (30 wt%) 所組成的主發光體材料中作為發光層製作了元件 I、II，目的是為了觀察 **F-DPAVBi** 本身的電激發光位置與放光效率等性質，元件結構如下：

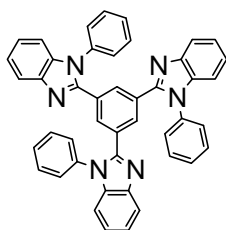
ITO/PEDOT : PSS (35 nm)/polymer blend (50-70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

其中 PEDOT 為電洞注入及傳輸層，尚有增加 ITO 表面平整度的功用；TPBI 為電子傳輸及電洞阻擋層，平衡電子電洞傳輸速度，以提升元件效能。而發光層的結構為：

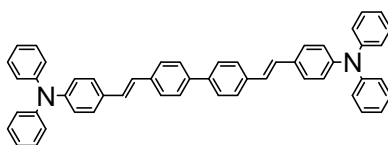
Device I : PVK + PBD + F-DPAVBi (1.0 mol%)

Device II : PVK + PBD + DPAVBi (1.0 mol%)

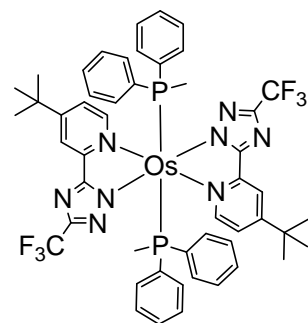
元件中所用到的其他化合物結構如下：



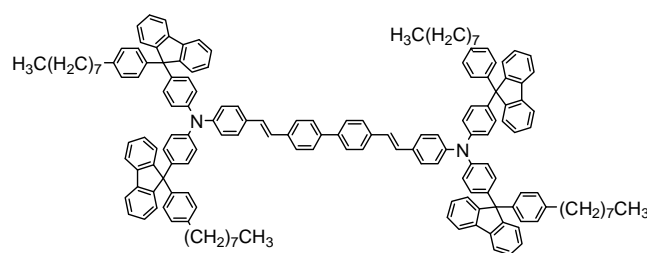
TPBI



DPAVBi



Os(bpftz)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>



### F-DPAVBi

由元件的 EL 圖譜(圖 3A-5-1.)可知，元件 I 與元件 II 都有兩根放射峰，而元件 I 中較長波長的放射峰之強度明顯地比元件 II 中相對應的放射峰要來的強，而且有些許的紅位移，推測是由於元件 I 發光層中的 **F-DPAVBi** 鍵結了四個 fluorene 基團，使得分子共軛增長所造成。**F-DPAVBi** 的 CIE 座標為(0.16, 0.33)，DPAVBi 則為(0.15, 0.21)。

另外，從電流密度與亮度對電壓的關係(圖 3A-5-2.)，可以發現，元件 I、II 除了相同電壓下的亮度略有不同外，兩者的電流密度幾乎沒有甚麼差異，此一現象代表 **F-DPAVBi** 雖然比 DPAVBi 多了四個 fluorene 基團，但是這些取代基的加入尚不至於造成載子注入困難。兩者的驅動電壓相同，皆為 5.5 V，而在 16 V 操作電壓下，**F-DPAVBi** 與 DPAVBi 的亮度分別可達 4220 cd/m<sup>2</sup> 與 3629 cd/m<sup>2</sup>。

而在元件效率的表現方面，元件 I 的最大外部量子效率(Max E. Q. E.)及最大發光效率(Max L. E.)分別為 2.80%與 6.04 cd/A，此時的電流密度為 2.79 mA/cm<sup>2</sup>，亮度為 168 cd/m<sup>2</sup>。而元件 II 的 E. Q. E.及 L. E.則在電流密度為 3.59 mA/cm<sup>2</sup>，亮度為 156 cd/m<sup>2</sup>的時候達到最大值 2.89%與 4.34 cd/A。

兩者的 Max E. Q. E 很接近，但是 Max L. E. 卻是元件 I 較高，主要原因是元件 I 的光色比元件 II 稍微接近綠光一些，因此肉眼對元件 I 會比較敏感。

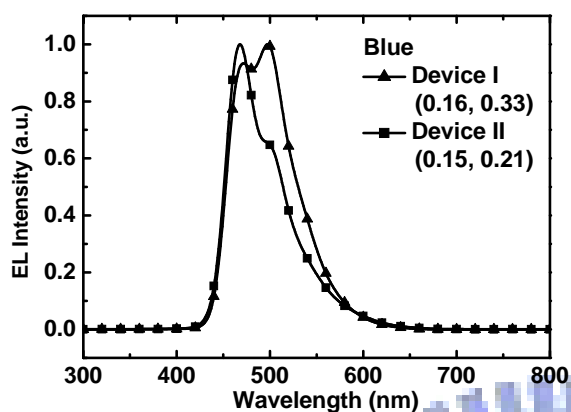


圖 3A-5-1. 元件 I、II 的 EL 圖譜。

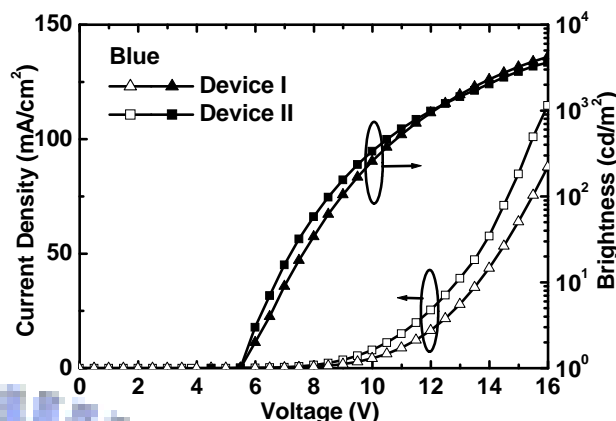


圖 3A-5-2. 元件 I、II 的電流密度與亮度對電壓作圖。

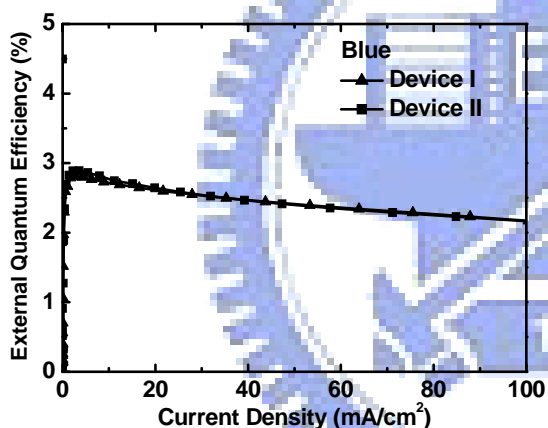


圖 3A-5-3. 元件 I、II 的外部量子效率對電流密度作圖。

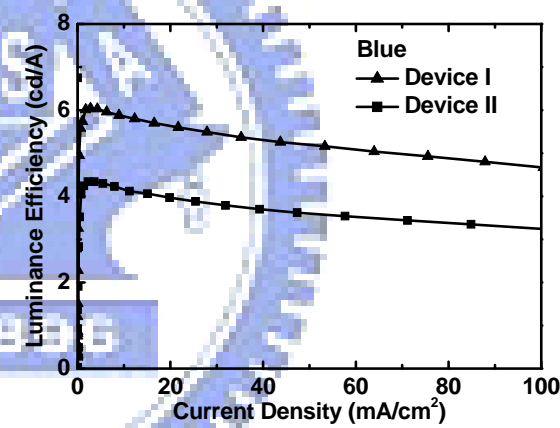


圖 3A-5-4. 元件 I、II 的發光效率對電流密度作圖。

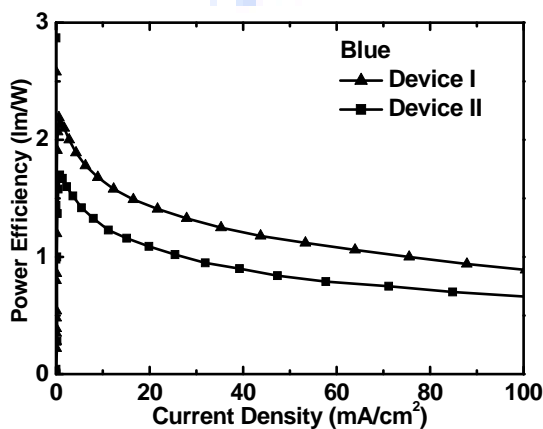


圖 3A-5-5. 元件 I、II 的 P. E. 對電流密度作圖。

表 A-7. 淺藍光高分子元件 Device I 與 Device II 的效率比較

	Device I	Device II
Turn-on voltage (V)	5.5	5.5
Max. Brightness (cd/m <sup>2</sup> )	4220	3629
Max. External quantum efficiency. (%)	2.8	2.9
Max. Luminance efficiency (cd/A)	6.0	4.3
Max. Power efficiency (lm/W)	2.2	1.7
EL maximum (nm)	471, 498	468, 500
CIE, <i>x</i> and <i>y</i>	(0.16, 0.33)	(0.15, 0.21)



### 3-5-2. 橘紅光高分子元件

為了證明 **F-DPAVBi** 因為比 **DPAVBi** 多鍵結了四個 fluorene 基團與四條長碳鏈，所以對  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  三態能階之能量的回傳現象有較好的抑制效果，我們製作了三個高分子元件，分別為元件 III、IV、V，三元件的結構為：

ITO/PEDOT : PSS (35 nm)/polymer blend (50-70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

其發光層組成依序為：

Device III : PVK + PBD +  $\text{Os}(\text{bpftz})$  (0.4 mol%)

Device IV : PVK + PBD +  $\text{Os}(\text{bpftz})$  (0.4 mol%) + DPAVBi (0.1 mol%)

Device V : PVK + PBD +  $\text{Os}(\text{bpftz})$  (0.4 mol%) + F-DPAVBi (0.1 mol%)

比較元件的 EL (圖 3A-5-6.)及 PL 光譜 (圖 3A-5-7.)可以發現，在 EL 光譜中，元件 III、IV、V 的放光波長相同，皆是由  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  所提供的 603 nm 紅光，這表示在該濃度下，能量能夠完全轉移至  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ ，而由該紅色磷光錯合物放光；而在 PL 光譜中較短波長的位置卻仍有藍色螢光材料以及主發光體材料所放出的光。造成這個現象的主要原因是  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的 HOMO 能階位置較高(圖 3A-5-8.)，會在元件通電過程中，產生 charge trapping 的現象<sup>31,32</sup>，增加電子在這裡與電洞形成光激子的機會，所以  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的放光強度大大提升，藍

光部分的強度則相對較小，而這個情形不會出現在光激發的過程中，所以 PL 光譜中，仍可觀察到 **F-DPAVBi**、DPAVBi 甚至是主發光體材料的放光。

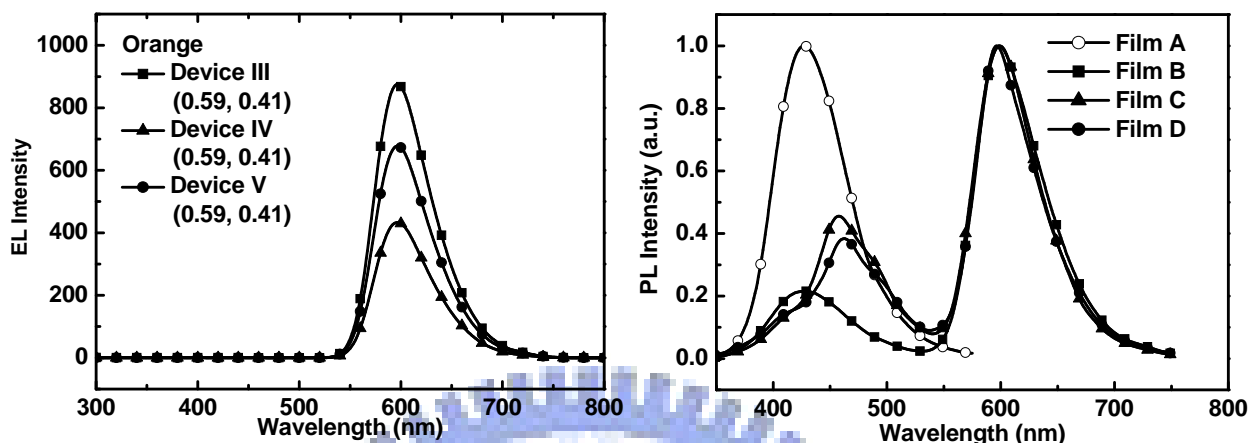


圖 3A-5-6. 元件 III、IV、V 於操作電壓 12 V 時的 EL 圖譜。圖 3A-5-7. 薄膜態 PL 圖譜。Film A 為 PVK (70 wt%) : PBD (30 wt%)。Film B、C、D 之組成比例依序與元件 III、IV、V 的發光層相同。

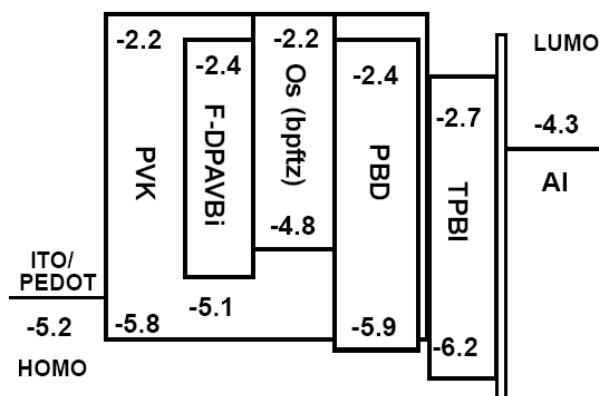


圖 3A-5-8. 元件中各層材料之能階圖。

由於在 EL 圖譜中，元件 III、IV、V 都是放出 osmium complex 的光，在光色相同的前提下，我們可以由元件 III、IV、V 的發光效率來推測能量回傳的情形。如圖 3A-5-11、12. 所示，當發光層中尚未摻雜 **F-DPAVBi** 或是 DPAVBi 時(元件 III)，Max E. Q. E. 與 Max L. E. 分別可達 18.0%、42.3 cd/A



(電流密度為  $8.38 \text{ mA/cm}^2$ ; 亮度為  $3546 \text{ cd/m}^2$ )；而發光層中摻入少量 DPAVBi 後(元件 IV)，部分  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的三重激發態能量回傳至 DPAVBi 的三態能階，造成能量以非放光形式消耗，使得該元件的 Max E. Q. E. 與 Max L. E. 雙雙降低至 13.5%、 $31.7 \text{ cd/A}$  (電流密度為  $8.90 \text{ mA/cm}^2$ ; 亮度為  $2824.88 \text{ cd/m}^2$ )；若以 **F-DPAVBi** 取代 DPAVBi 時(元件 V)，E. Q. E. 與 L. E. 都有所提升，在電流密度與亮度分別為  $7.25 \text{ mA/cm}^2$ 、 $2787 \text{ cd/m}^2$  時，可以達到最大值 16.3%、 $38.4 \text{ cd/A}$ ，推測是四個 fluorene 基團與長碳鏈有效阻止 **F-DPAVBi** 與  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  靠近，因而抑制了兩分子間的能量回傳問題。

經由上述元件實驗，我們可以預期利用 **F-DPAVBi** 與  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  所組合成的白光元件由於能量回傳問題能夠得到較好的改善，元件效率將優於 DPAVBi 與  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的組合。

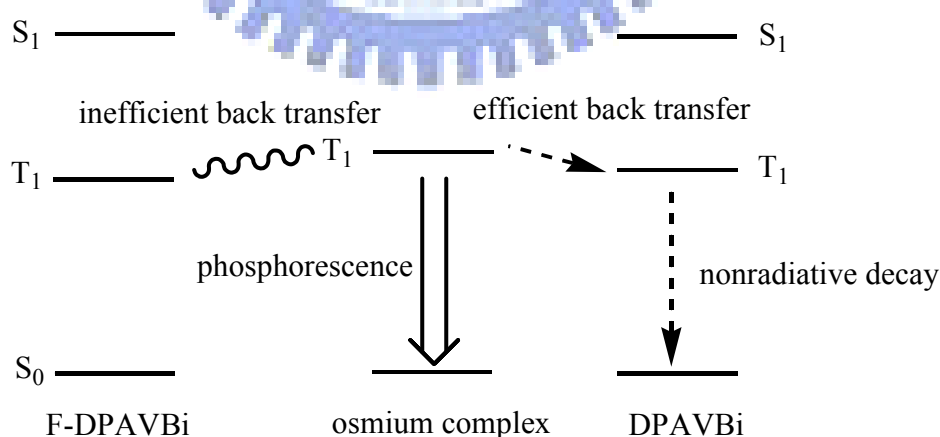


圖 3A-5-9.  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  與 DSA derivative 之間的能量轉移機制示意圖。

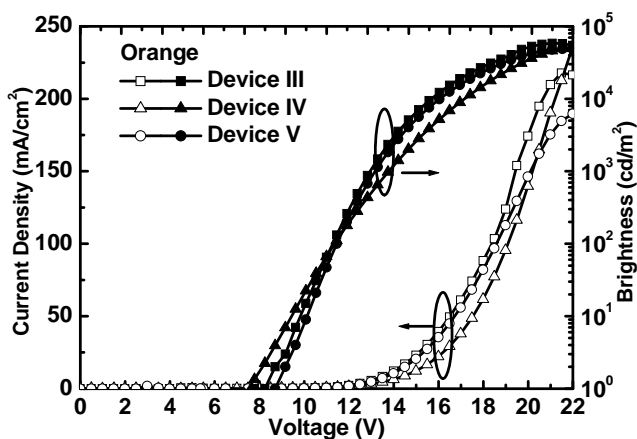


圖 3A-5-10. 元件 III、IV、V 的電流密度與亮度對電壓作圖。

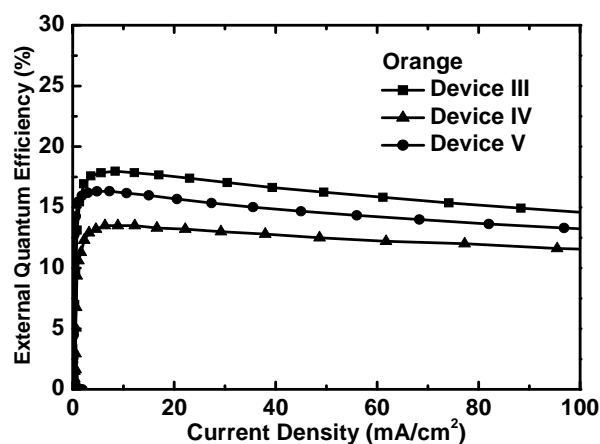


圖 3A-5-11. 元件 III、IV、V 的外部量子效率對電流密度作圖。

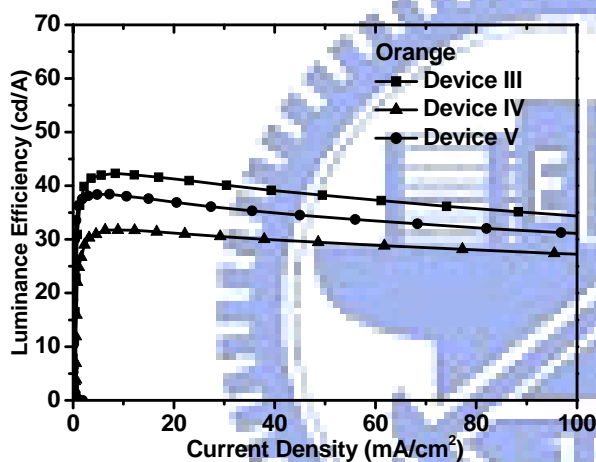


圖 3A-5-12. 元件 III、IV、V 的發光效率對電流密度作圖。

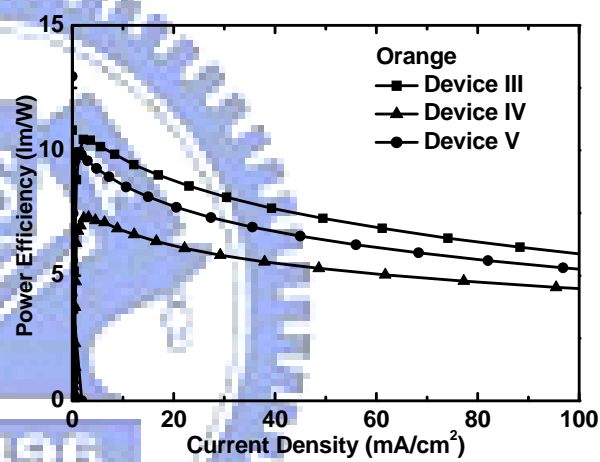


圖 3A-5-13. 元件 III、IV、V 的 P.E. 對電流密度作圖。

表 A-8. 橘紅光高分子元件 Device III、IV、V 的效率比較

	Device III (Os)	Device IV (Os and DPAVBi)	Device V (Os and F-DPAVBi)
Turn-on voltage (V)	6.5	6.2	7.0
MaxBrightness (cd/m <sup>2</sup> )	58586	41470	48750
Max. E.Q.E. (%)	18.0	13.5	16.3
Max. L.E. (cd/A)	42.3	37.2	38.4
Max. P.E. (lm/W)	10.4	7.3	9.9
CIE, x and y	(0.59, 0.41)	(0.59, 0.41)	(0.13, 0.20)

### 3-5-3. 白光高分子元件

最後，為了研究白光高分子的電激發光性質，我們將發光層中 **F-DPAVBi** 與  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的濃度做了適當調整，製成元件 VI，元件結構如下：

ITO/PEDOT : PSS (35 nm)/polymer blend (50-70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

其發光層組成為：

PVK + PBD +  $\text{Os}(\text{bpftz})_2$  (0.06 mol%) + F-DPAVBi (1.0 mol%)

由元件 EL 圖譜(圖 3A-5-14.)可知，此白光元件的光色穩定，並不會因為操作電壓有所改變而產生光色的漂移，始終維持在 CIE 色度座標(0.34, 0.38)附近，與標準白光的 CIE 色度座標的(0.33, 0.33)相差無幾。另外，比較相同濃度下的 PL 與 EL 圖譜時可以發現， $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的放光強度在 EL 中遠比在 PL 中來得強，這是  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  的 HOMO 能階位置較高，在電激發元件時產生 charge trapping 現象的結果。

在元件效率部份(圖 3A-5-16.)，我們以文獻中 DPAVBi 與  $\text{Os}(\text{bpftz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$  所組成的白光高分子元件為對照組<sup>33</sup>。元件 VI 的 E. Q. E. 與 L. E. 在電流密度為  $0.65 \text{ mA/cm}^2$ ，亮度為  $114 \text{ cd/m}^2$  時達到最大值 7.53%、 $17.5 \text{ cd/A}$ ，高於文獻中的 6.12%與  $13.2 \text{ cd/A}$  (at  $0.92 \text{ mA/cm}^2$ ,  $122 \text{ cd/m}^2$ )；而在亮度為  $1000 \text{ cd/m}^2$  時，元件 VI 的效率為 6.04% ( $14.0 \text{ cd/A}$ )，亦優於文獻

中的 11.0 cd/A；在電流密度為 100 mA/cm<sup>2</sup> 時，元件 VI 的效率尚可維持在最大值的一半以上(4.01%, 9.37 cd/A)；元件的亮度部份，元件 VI 在 19 V 可達最大值 16642 cd/m<sup>2</sup>，高於文獻的 11306 cd/m<sup>2</sup> (at 16 V)。

與文獻中 DPAVBi 與 Os(bpftz)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> 所組成之白光高分子元件相比較之後可以發現無論在元件的亮度或是發光效率的表現方面，元件 VI 都較為出色，顯示以 fluorene 基團及長碳鏈將該淺藍色螢光材料保護起來，抑制 osmium complex 三重激發態的能量回傳，確實對於元件效率有提升的作用。

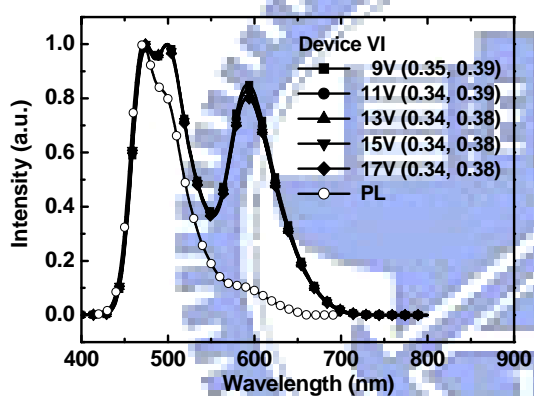


圖 3A-5-14. 元件 VI 的 EL 圖譜。

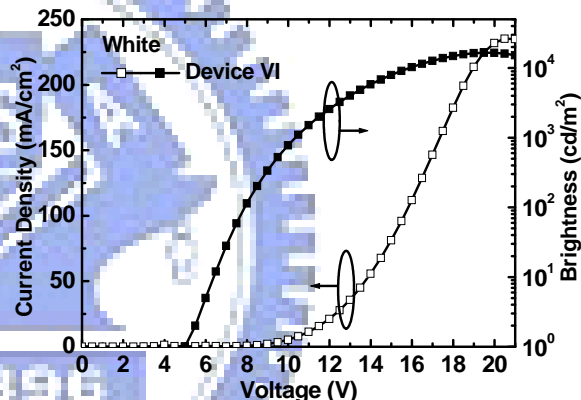


圖 3A-5-15. 元件 VI 的電流密度與亮度對電壓作圖。

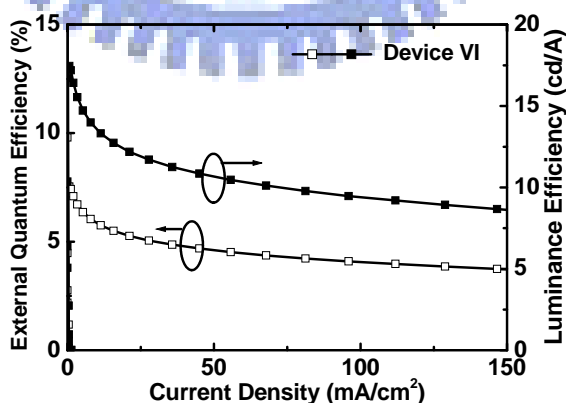


圖 3A-5-16. 元件 VI 的外部量子效率與發光效率對電流密度作圖。

表 A-9. white light PLEDs 元件性質比較

	This work	2006 Shih et al. <sup>33</sup>
Turn-on voltage (V)	5.0	–
Max. L (cd/m <sup>2</sup> )	16640	11306
Max. E.Q.E. (%)	7.53	6.12
Max. L.E. (cd/A)	17.5	13.2
L.E. at 1000 cd/m <sup>2</sup> (cd/A)	14.0	11.0
CIE, x and y	(0.34, 0.39)	(0.33, 0.34)



## 第四章 結論

我們成功合成出一個天藍光的螢光材料 **F-DPAVBi**，並與放射波長在 603 nm 左右的橘紅光 osmium complex 搭配摻混到 PVK (70 wt%) : PBD (30 wt%) 組成的主發光體材料中，製作了白光高分子元件。**F-DPAVBi** 的結構設計主要是針對目前常用的發光材料 DPAVBi 做一些改良，期待在不改變其光色的前提下，增加分子的立體障礙，使之在聚合物元件的發光層中不會與 osmium complex 過於靠近，如此可以抑制 osmium complex 三重激發態的能量回傳，達到提升元件效率的目的。我們以 bulky fluorene 九號碳的  $sp^3$  軌域與 DPAVBi 共價鍵結，並且在 fluorene 取代基上增加了長碳鏈，進一步增加 osmium complex 與之靠近的困難度，如此合成出 **F-DPAVBi**。

我們利用薄膜態光激發之量子效率的量測以及紅光元件電激發之發光效率的比較，可以證明 **F-DPAVBi** 分子中所增加的取代基確實有抑制 osmium complex 三重激發態能量回傳的效果，進而提升元件效率。所製作的白光高分子元件最大亮度可達  $16642 \text{ cd/m}^2$ ，外部量子效率與發光效率的最大值分別為 7.53%、17.5 cd/A；這樣的元件表現與近期內發表的白光高分子元件相比是毫不遜色。

## 參考文獻

1. D'Andrade, B.W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585.
2. Misra, A.; Kumar, P.; Kamalasanan, M. N.; Chandra, S. *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, *21*, R35.
3. D'Andrade, B.W.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) **2004**, *16*, 624.
4. Seo, J. H.; Seo, J. H.; Park, J. H.; Kim, Y. K.; Kim, J. H.; Hyung, G. W.; Lee, K. H.; Yoon, S. S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 203507.
5. Williams, E. L.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) **2007**, *19*, 197.
6. Gather, M. C.; Alle, R. Becker, H., Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4460.
7. Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Virgili, D.; Fattori, V.; Develay, S.; Williams, J. A. *G. Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163508.
8. Attar, H. A. A.; Monkman, A. P.; Tavasli, M.; Bettington, S.; Bryce, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 121101.
9. Kim, T. H.; Lee, H. K.; Park, O. O.; Chin, B. D.; Lee, S. H.; Kim, J. K. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 611.
10. Kido, J.; Kimura, M. *Science* **1995**, *207*, 5202.
11. Mazzeo, M.; Thompson, J.; Blyth, R. I. R.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *physica E* **2002**, *13*, 1243.
12. D'Andrade, B.W.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 624.
13. Sun, Y.; Giebink, N. C.; Kanno, H.; Ma, B.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*, **2006**, *440*, 908.
14. Kido, J.; Shinoya, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2281.
15. Granstrom, M.; Inganas, O. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 147.



16. Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
17. Leclerc, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
18. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
19. Tu, G.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2172.
20. Liu, J.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2974.
21. Lee, S. K.; Hwang, D.-H.; Jung, B.-J.; Cho, N. S.; Lee, J.; Lee, J.-D.; Shim, H.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1647.
22. Mei, C. G.; Ding, J. Q.; Yao, B.; Cheng, Y. X.; Xie, Z. Y.; Geng, Y. H.; Wang, L. X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *45*, 1746.
23. Hosokawa, C.; Tokailin, H.; Higashi, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1322.
24. Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853.
25. Chen, F. C.; Chang, S. C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2681.
26. Tung, Y. L. Ph.D. thesis, National Tsing Hua University, 2005.
27. Xu, Q.; Chen, H. Z.; Sun, J. Z.; Wang, M. *Chin. Chem. Lett.* **2005**, *16*, 159.
28. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
39. Berlman, I. B. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*; Academic Press: New York, 1965; p 175.
30. Lee, Y. Z.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
31. Lua, J. P.; Tsoa, Y.; Chi, Y.; Tung Y. L. *Synth. Met.* **2005**, *155*, 56.
32. Chuang, C. Y.; Shih, P. I.; Chien, C. H.; Wu, F. I.; Shu, C. F.

*Macromolecules* **2007**, *40*, 247.

33. Shih, P. I.; Shu, C. F.; Tung, Y. L.; Chi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 251110.



## B 部分

### 藍色有機磷光主發光體材料研究

#### 第一章 序論

##### 1-1. 前言

有機磷光發光材料(Organic phosphorescent materials)近來已經成為有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diodes ; OLEDs)發展中相當重要的一環，原因在於當我們以電激發元件時，其所產生的電子與電洞互相結合形成激子的過程，會有單重激發態與三重激發態形成，而兩者比例約為 1:3。換句話說，激子會有 25%以螢光方式放光，而另外的 75%則以磷光途徑釋放能量<sup>1,2</sup>。這是根據量子力學的計算，與選擇律(selection rule)的受限條件，也就是在三重激發態的電子自旋因違反自旋角動量守恆( $\Delta S \neq 0$ )，此 3/4 的能量只能以非輻射的方式釋放能量，使得螢光內部量子效率最高就只有 25%。因此若能將被激發到三重激發態的能量轉換以光的形式釋放出來，將會大大提升元件的量子效率。

當我們在分子中加入重金屬原子，尤其是  $Z = 75\sim 77$  (如 Os、Ir、Pt) 的重金屬原子或離子，利用重原子效應，強烈的自旋軌域偶合作用(Spin-orbital coupling)，使得原本被禁止的三重激發態能量緩解可以以磷光的形式放光，如此一來，元件在電激發光的時候，單重激發態與三重激發態都可以被利

用在放光上，量子效率也會隨之大幅提升，進而可以發展高效率的有機發光二極體<sup>1-5</sup>。

目前在磷光材料的發展中，主要還是以銨金屬錯合物為主；該金屬發光體在綠光與紅光的部分已得到相當大的進展，然而在藍光的部分，除了客發光體本身發展有限外，主發光體材料的開發也是一個不可忽略的重點項目。

在文獻中已被證明，磷光材料中，主客發光體三重激發態能階的相互關係會對元件效率有相當大的影響<sup>6-10</sup>；一般而言，在綠光與紅光的元件中，最常用到的主發光體材料為4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-biphenyl (CBP) (圖1B-1-1.)，然而此材料無法應用於藍色磷光的OLED元件，主因在於CBP的 $T_1$ (最低三重激發態)約為2.56 eV，雖然高於綠光或紅光客發光體材料的 $T_1$ ，但是卻比藍色磷光材料iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato- $N,C^{2'}$ ]picolate (FIrpic)<sup>8-10</sup>(圖1B-1-2.)的 $T_1$  (2.62 eV)低，因此如果拿CBP當作藍色磷光材料的主發光體時，能量會容易回傳到CBP的 $T_1$ 能階，並經由非輻射緩釋釋放能量，而使發光效率下降(圖1B-1-3.)。

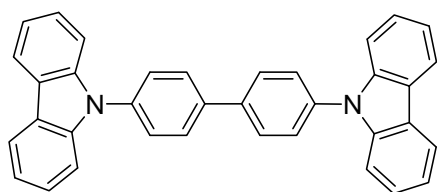


圖 1B-1-1. CBP 之結構。

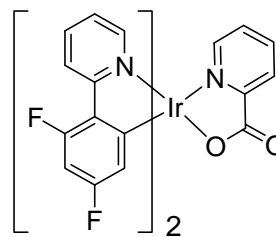


圖 1B-1-2. FIrpic 之結構。

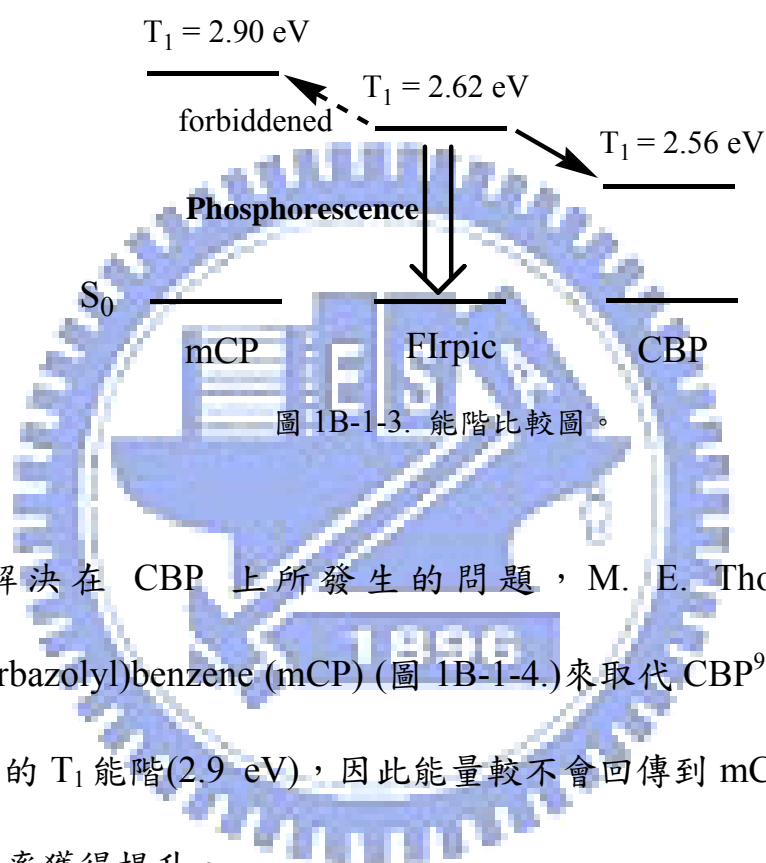


圖 1B-1-3. 能階比較圖。

為了解決在 CBP 上所發生的問題，M. E. Thompson 等人用 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP) (圖 1B-1-4.)來取代 CBP<sup>9</sup>；該化合物具有比 FIrpic 高的  $T_1$  能階(2.9 eV)，因此能量較不會回傳到 mCP 上，使得最後藍光元件效率獲得提升。

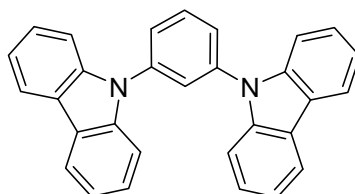


圖 1B-1-4. mCP 之結構。

除了mCP以外，一些以矽(Si)為中心的化合物也開始被應用於磷光的主發光體，*p*-bis(triphenylsilylyl)benzene (UGH2)<sup>11,12</sup>(圖1B-1-5.)即是一個很典型

的例子，這類化合物具有極大的能隙(energy gap)，很適合應用在像是FIr6 (圖 1B-1-6.)這種發光波長更短的藍色磷光材料<sup>11,12</sup>。但是由於主發光體材料的能階差較大，載子欲注入發光層必須克服較大的能障，造成驅動電壓的增加；而且主、客發光體材料之間的能階差距較大，容易在元件電激發光的時​​候產生charge trapping的效應，電荷累積也使得元件必須要在較高的電壓下才能夠驅動；另外，這一系列的主發光體材料的熱穩定性較差，玻璃轉移溫度( $T_g$ )都低於60 °C，容易在元件製作及操作過程中產生結晶的情形而降低元件效率。

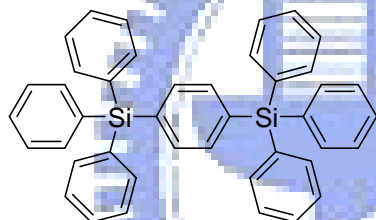


圖 1B-1-5. UGH2 之結構。

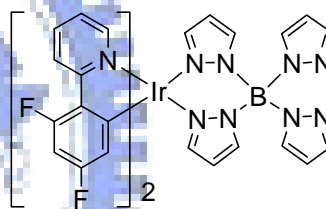


圖 1B-1-6. FIr6 之結構。

## 1-2. 研究動機

本論文的研究動機主要有三項：

第一，目前應用於藍色磷光元件主發光體的材料中，無論是 mCP 或是 UHG 系列的化合物，都有一個共通的缺點，即熱穩定性不佳，mCP 的  $T_g$  為  $65^\circ\text{C}$ ，UGH 系列的化合物也都不到  $60^\circ\text{C}$ ，因此在本論文中希望能合成出具有較佳熱穩定性的化合物來應用於藍色磷光 OLED 元件。

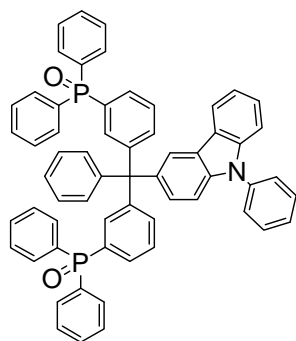
第二，由於近期內有不少研究成果指出，phosphine oxide 基團聚有很不錯的電子傳遞能力<sup>13,14</sup>，能夠有效地幫助電子進入發光層中與電洞結合放光，因此，我們希望能夠利用共價鍵結的方式將 phosphine oxide 基團導入，再搭配已知具有電動傳輸特性的官能基，組成一個同時利於電子電洞傳遞的主發光體材料。

第三，為了使主發光體材料能夠有效應用於藍色磷光 OLED 元件，在分子結構的設計上必須設法破壞各取代基之間的共軛關係，以免造成主體發光材料的三重激發態能階過低，使客體發光材料的能量回傳至主體發光材料。

在本篇論文中，我們合成了兩個以碳原子為中心，利用碳原子  $sp^3$  軌域與周圍各取代基鍵結的主體發光材料，藉此維持該材料的三重激發態能階。並且導入具有電子傳遞作用的 phosphine oxide 基團與具有電洞傳遞功用的 9-phenylcarbazole、triphenylamine，使其在載子的注入與傳遞上更加有

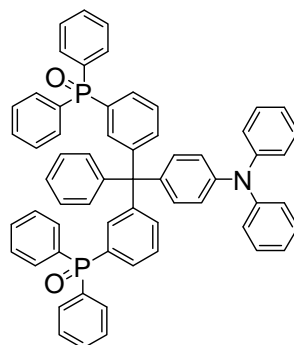


效率，且藉由分子量的提升，增加該材料的熱穩定性。



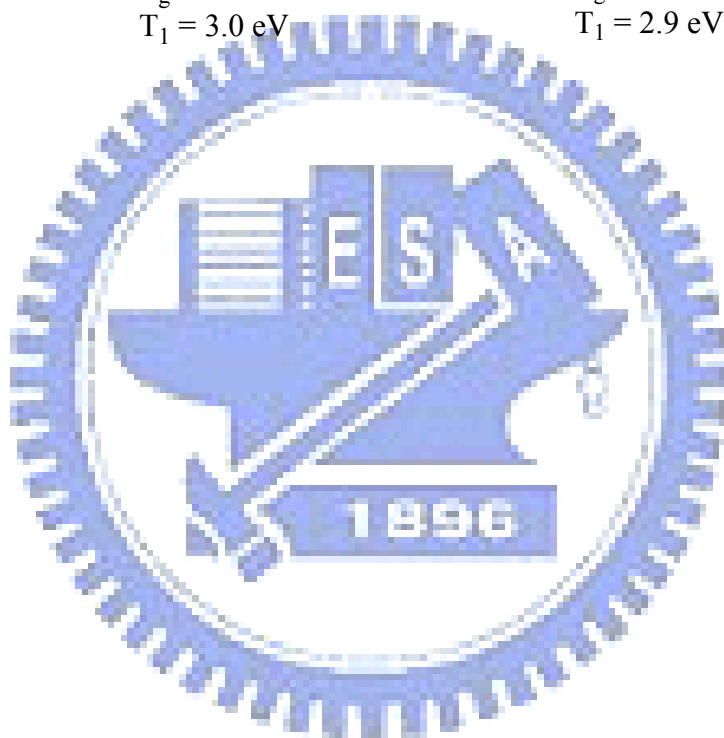
**CzPOmm**

$T_g = 117\text{ }^\circ\text{C}$   
 $T_1 = 3.0\text{ eV}$



**TPAPOmm**

$T_g = 94\text{ }^\circ\text{C}$   
 $T_1 = 2.9\text{ eV}$

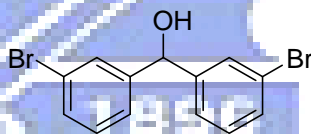


## 第二章 實驗

### 2-1. 合成部份

#### 1. Bis(3-bromophenyl)methanol 化合物 B1.

在氮氣下，將 1,3-dibromobenzene (3.81 g, 16.3 mmol) 溶於 30mL anhydrous ether 中，於 -78 °C 下注入 2.5M *n*-BuLi (6.52 mL, 16.3 mmol)，反應 1.5 小時後，再次冷卻至 -78 °C，並緩慢將 3-bromobenzaldehyde (3.00 g, 16.3 mmol) 自加液漏斗滴入反應瓶中，回到室溫，反應 4 小時。反應結束，將反應溶液倒入氯化銨飽和水溶液中，攪拌 10 分鐘，以乙酸乙酯萃取有機層，再以 MgSO<sub>4</sub> 除水，減壓濃縮後，以二氯甲烷：正己烷為 1：8 進行管柱層析，可得液體 4.10 g，產率為 73%。



**B1**

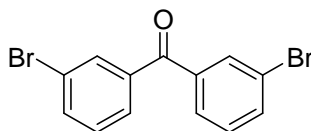
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 5.79-5.80 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz), 7.26-7.35 (m, 4H), 7.48-7.52 (dt, 2H, *J* = 7.5, 1.8 Hz), 7.60-7.61 (t, 2H, *J* = 1.8 Hz) (附圖 7)；

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 75.19, 123.02, 125.37, 129.77, 130.45, 131.20, 145.56 (附圖 8)；

#### 2. Bis(3-bromophenyl)methanone 化合物 B2.

以二氯甲烷 (20 mL) 將 B1 (4.0 g, 11.8 mmol) 溶解並倒入雙頸瓶中，再加入 pyridinium chlorochromate (3.81 g, 17.7 mmol) 進行氧化反應，於室溫下

反應時間 2 小時，反應過程溶液顏色會由鮮紅色逐漸轉變為深褐色。結束後直接以矽藻土進行過濾，收集濾液，減壓濃縮之後以二氯甲烷：甲醇為 5：1 做再結晶，可得白色晶體 3.60 g，產率為 90%。



**B2**

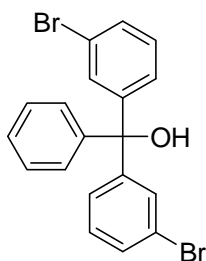
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.35-7.40 (t, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 7.67-7.76 (m, 4H), 7.92-7.93 (t, 2H,  $J = 2.1$  Hz) (附圖 9)；

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  123.03, 128.68, 130.21, 132.92, 135.90, 139.04, 193.79 (附圖 10)；

HRMS [ $\text{M}^+$ ] Calc. for  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$  : 337.8942. Found 337.8934.

### 3. Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methanol 化合物 B3

於氮氣下，將鎂塊 (0.28 g, 11.8 mmol)，bromobenzene (0.93 mL, 8.88 mmol) 與 anhydrous ether (30 mL) 置於乾燥之雙頸瓶內，加熱至 ether 迴流，反應 4 小時製備 Grignard Reagent。反應完畢，以針筒抽取製備好的 Grignard Reagent，緩慢注入溶有 B2 (2.00 g, 5.92 mmol) 的 150 mL ether 溶液中，加熱至迴流，反應 24 小時。反應完畢將反應液倒入氯化銨飽和水溶液中，以乙酸乙酯萃取有機層，並以  $\text{MgSO}_4$  除水後再以乙酸乙酯：正己烷為 1：15 進行管柱層析，可得白色產物 2.02 g，產率 82%。



**B3**

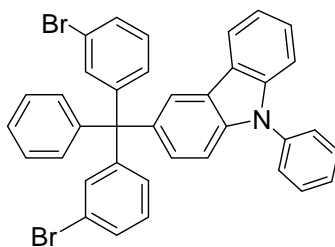
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.17-7.24 (m, 6H), 7.31-7.35 (m, 3H), 7.41-7.45 (dt, 2H,  $J = 6.3, 2.1$  Hz), 7.50-7.52 (t, 2H,  $J = 1.8$  Hz) (附圖 11) ;

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  81.50, 122.72, 126.83, 127.97, 128.14, 128.56, 129.78, 130.89, 130.97, 145.87, 148.69 (附圖 12) ;

HRMS [ $\text{M}^+$ ] Calc. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$  : 415.9411. Found 415.9419.

#### 4. 3-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole 化合物 B4

將 B3 (1.00 g, 2.40 mmol) 與 9-phenylcarbazole (2.05 g, 8.41 mmol) 以二氯甲烷 (20 mL) 溶解後，緩慢注入 trifluoromethanesulfonic acid (0.26 mL, 2.89 mmol)，升溫至迴流，反應 1.5 小時。反應完畢將混合液倒入碳酸鈉飽和水溶液中攪拌 10 分鐘，以二氯甲烷萃取有機層，再以  $\text{MgSO}_4$  除水，並以正己烷進行管柱層析，可得白色固體 1.29 g，產率 84%。



**B4**

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.13-7.25 (m, 7H), 7.27-7.41 (m, 9H), 7.46-7.47

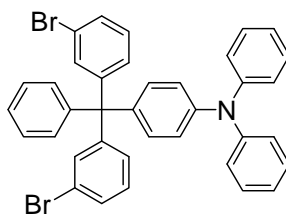
(t, 3H,  $J = 1.8$  Hz), 7.50-7.52 (t, 2H,  $J = 1.8$  Hz), 7.55-7.62 (m, 4 H), 7.95-7.95 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz), 7.97-7.99 (d, 1H,  $J = 7.8$  Hz) (附圖 13) ;

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  64.98, 109.44, 110.14, 120.22, 120.47, 122.01, 122.26, 122.81, 123.57, 126.23, 126.60, 127.17, 127.69, 128.08, 129.37, 129.56, 130.08, 130.17, 130.39, 131.22, 133.83, 137.56, 137.78, 139.32, 141.36, 146.29, 149.47 (附圖 14) ;

HRMS [ $\text{M}^+$ ] Calc. for  $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{Br}_2\text{N}$  : 641.0354. Found 641.0345.

## 5. 4-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-*N,N*-diphenylbenzenamine 化合物 B5

將 B3 (1.30 g, 3.13 mmol) 與 triphenylamine (2.68 g, 10.9 mmol) 以二氯甲烷溶解後，緩慢注入 trifluoromethanesulfonic acid (0.33 mL, 3.75 mmol)，升溫至迴流，反應 1.5 小時。反應完畢將混合液倒入碳酸鈉飽和水溶液中攪拌 10 分鐘，以二氯甲烷萃取有機層後利用  $\text{MgSO}_4$  除水，再以正己烷進行管柱層析，可得白色固體 1.65 g，產率 82%。



**B5**

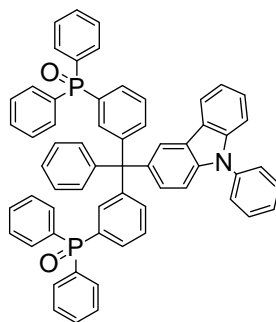
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.94-6.95 (d, 5H,  $J = 2.7$  Hz), 6.99-7.04 (td, 5H,  $J = 7.5, 0.9$  Hz), 7.09-7.15 (m, 12H), 7.18-7.23 (dt, 6H,  $J = 15.0, 1.8$  Hz), 7.28

(s, 3 H), 7.33-7.35 (t, 2H,  $J = 2.4$  Hz), 7.35-7.36 (d, 4H,  $J = 2.1$  Hz) (附圖 15) ;  
 $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  64.43, 122.01, 122.23, 123.36, 124.97, 126.65, 128.04, 129.34, 129.53, 129.61, 130.18, 131.09, 131.82, 133.81, 139.01, 145.82, 146.18, 147.71, 149.03 (附圖 16) ;

HRMS [ $\text{M}^+$ ] Calc. for  $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}$  : 643.0510. Found 643.0499.

## 6. 3-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-9-phenyl carbazole 化合物 CzPOmm

氮氣下，以 anhydrous THF (80 mL)將 B4 (1.00 g, 1.56 mmol)溶解，降至  $-78^\circ\text{C}$ ，加入 2.5 M *n*-BuLi (1.56 mL, 3.90 mmol)反應 2 小時，反應過程中要將溫度控制在  $-60^\circ\text{C}$  以下。於低溫下加入 chlorodiphenylphosphine (1.00 mL, 5.46 mmol)，回到室溫反應 4 小時。將濾液倒入飽和氯化銨水溶液中攪拌 10 分鐘，以二氯甲烷萃取有機層，減壓濃縮過後再以二氯甲烷 (100 mL)溶入雙頸瓶中，並加入雙氧水 (20 mL)進行氧化，室溫下反應 1 小時。反應完畢，以二氯甲烷萃取有機層後利用  $\text{MgSO}_4$ 除水，再以正己烷：THF 為 2：1 進行管柱層析，並以正己烷做再沉澱，可得白色固體。固體以  $320^\circ\text{C}$  昇華純化，可得淡黃色產物 0.93 g，產率 68%。



**CzPOmm**

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DTHF):  $\delta$  7.00-7.02 (dd, 1H,  $J = 8.8, 1.5$  Hz), 7.14-7.20 (m, 7H), 7.25-7.50 (m, 29H), 7.58-7.68 (m, 6H), 7.80-7.81 (d, 1H,  $J = 8.0$ ), 7.84-7.85 (d, 1H,  $J = 1.5$ ) (附圖 17) ;

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DTHF):  $\delta$  65.14, 109.15, 109.69, 119.91, 120.40, 121.46, 122.89, 123.66, 125.97, 126.11, 126.91, 127.52, 127.79, 128.04 (d,  $J$  (C, P) = 12.0 Hz), 128.32 (dd,  $J$  (C, P) = 11.7, 1.5 Hz), 129.68 (d,  $J$  (C, P) = 9.0 Hz), 129.87, 130.04, 130.93, 131.31 (d,  $J$  (C, P) = 2.5 Hz), 131.83 (d,  $J$  (C, P) = 9.5 Hz), 133.48 (d,  $J$  (C, P) = 2.5 Hz), 133.66 (d,  $^1J$  (C, P) = 101.6 Hz), 133.89 (d,  $^1J$  (C, P) = 101.6 Hz), 135.31, 135.46, 137.88, 139.03, 141.27, 146.49, 147.36 (d,  $J$  (C, P) = 11.5 Hz) (附圖 18) ;

FAB-MS  $[\text{M}+\text{H}]^+$  Calc. for  $\text{C}_{61}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{P}_2$  : 886.3005. Found 886.3009.

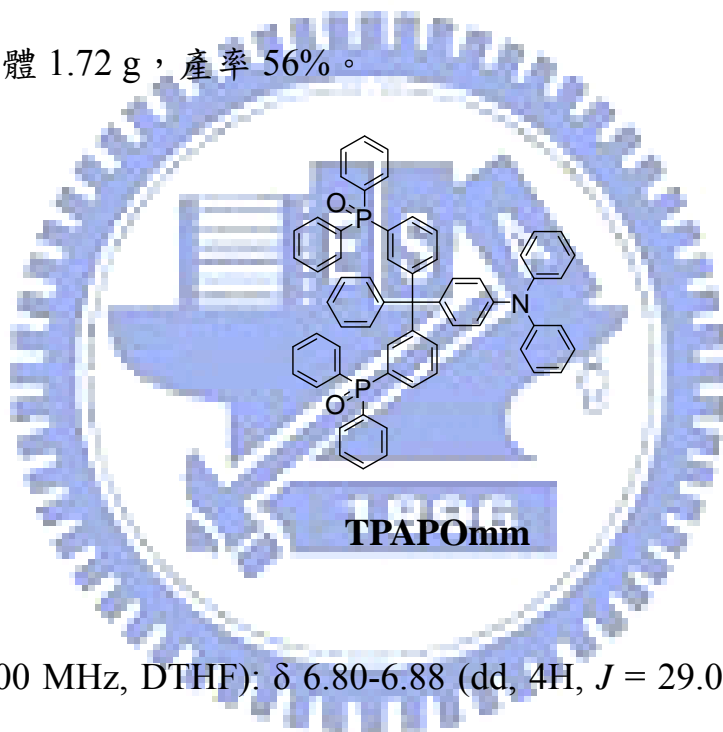
Anal. Calc. for  $\text{C}_{61}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{P}_2$  : C, 82.70; H, 5.12; N, 1.58. Found : C, 82.20; H, 5.52; N, 1.65%.

## 7. 4-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-*N,N*-diphenylbenzenamine 化合物 TPAPOmm

氮氣下，以 anhydrous THF (80 mL)將 B5 (1.50 g, 2.33 mmol)溶解，降至  $-78^\circ\text{C}$ ，加入 2.5 M *n*-BuLi (2.33 mL, 5.83 mmol)反應 2 小時，反應過程中要



將溫度控制在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下。於低溫下加入 chlorodiphenylphosphine (1.50 mL, 8.16 mmol)，回到室溫反應 4 小時。將濾液倒入飽和氯化銨水溶液中攪拌 10 分鐘，以二氯甲烷萃取有機層，減壓濃縮過後再以二氯甲烷 (100 mL) 溶入雙頸瓶中，並加入雙氧水 (20 mL) 進行氧化，室溫下反應 1 小時。反應完畢，以二氯甲烷萃取有機層後利用  $\text{MgSO}_4$  除水，再以正己烷：THF 為 2：1 進行管柱層析，並以正己烷做再沉澱，可得白色固體。以  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  昇華純化得淡黃色固體 1.72 g，產率 56%。



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DTHF):  $\delta$  6.80-6.88 (dd, 4H,  $J = 29.0, 9.0$  Hz), 6.99-7.18 (m, 11H), 7.22-7.25 (td, 4H,  $J = 7.5, 1.0$  Hz), 7.32-7.52 (m, 26H), 7.62-7.66 (m, 2H)(附圖 19)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DTHF):  $\delta$  66.08, 121.93, 123.20, 124.74, 126.24, 127.82, 127.92, 128.08, 128.39 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 11.5$  Hz), 129.39, 129.77 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 9.0$  Hz), 130.78, 131.43 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 2.5$  Hz), 131.56, 131.87 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 9.5$  Hz), 133.51 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 2.5$  Hz), 133.64 (d,  $^1J(\text{C}, \text{P}) = 101.7$  Hz), 134.13 (d,  $^1J(\text{C}, \text{P}) = 101.7$  Hz), 135.05 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 11.5$  Hz), 139.37, 146.00 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 1.5$

Hz), 146.90 (d,  $J(\text{C}, \text{P}) = 11.5 \text{ Hz}$ ), 147.79 (附圖 20)

FAB-MS  $[\text{M}+\text{H}]^+$  Calc. for  $\text{C}_{61}\text{H}_{47}\text{NO}_2\text{P}_2$  : 888.3161. Found 888.3156.

Anal. Calc. for  $\text{C}_{61}\text{H}_{47}\text{NO}_2\text{P}_2$  : C, 82.51; H, 5.33; N, 1.58. Found : C, 82.01; H, 5.41; N, 1.50%.



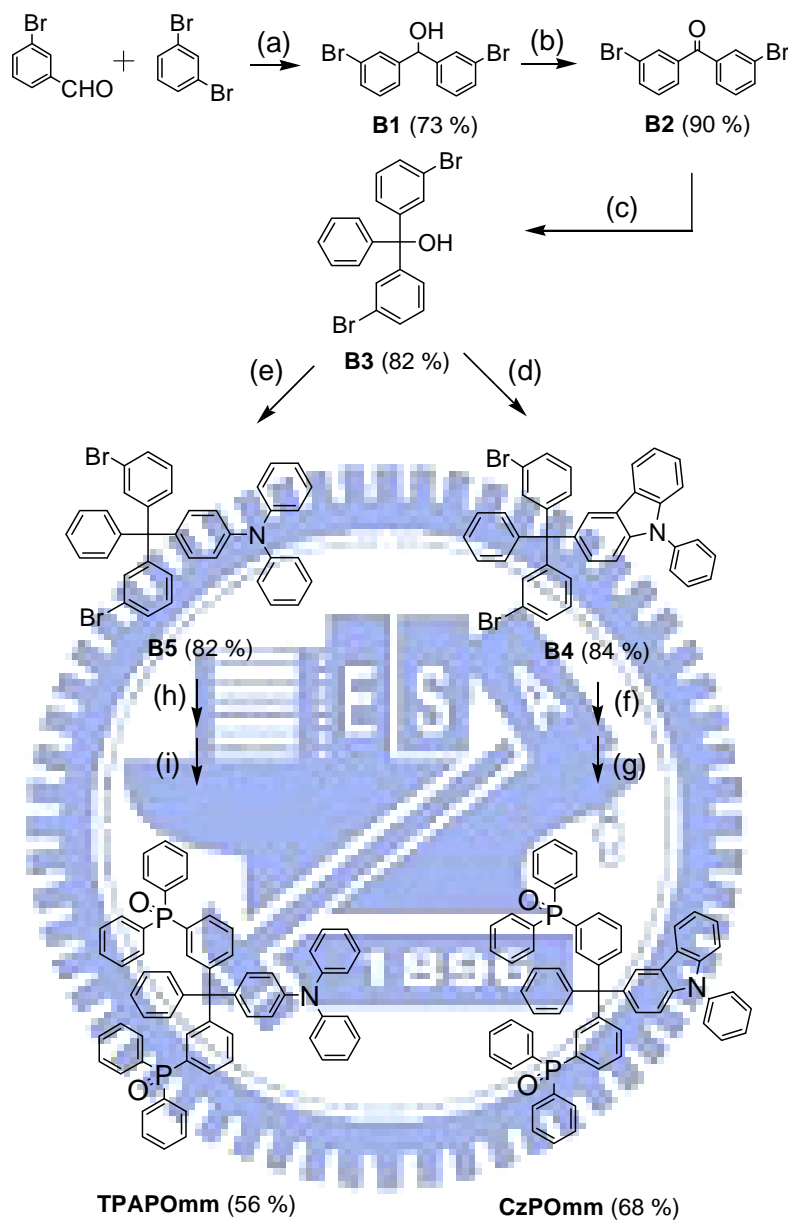
## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部份

#### 3-1-1. 化合物 CzPOmm、TPAPOmm 的合成

反應流程如 **Scheme 1** 所示，先以 *n*-BuLi 拔掉 1,3-dibromobenzene 中的一個溴之後，形成親核基，以此去與 3-bromobenzaldehyde 反應可以得到 B1，再經過簡單的氧化處理之後得到 B2。接著利用 Grignard reaction 接上第三個苯環之後，就形成了一個以四級碳為中心的中間產物 B3。以 B3 為反應物，分別與過量的 9-phenylcarbazole、triphenylamine 進行脫水，得到 B4 與 B5。最後以 *n*-BuLi 拔掉溴，在這個部份，必須確保反應溫度都維持在 -60 °C 以下，否則會有副產物產生，使得產率降低。以 TLC 片檢查反應情形，待起始物的 Br 都被拔除之後，就可以將 chlorodiphenylphosphine 加入並回到室溫反應。中間產物不需純化，只要倒入氯化銨水溶液中攪拌並且收集有機層，即可以雙氧水進行氧化，得到具有 phosphine oxide 官能基的最終產物 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm**。過量的 *n*-BuLi 與 dichlorophosphine 在氧化之後會形成溶解度很差的副產物，但是由於分子量較小，在管柱層析之後的昇華過程中可以很容易地將其除去而得到 pure final compounds。

## Scheme 1



Synthetic protocol for CzPOmm and TPAPomm : (a) *n*-BuLi (1.0 eq), ether, 4 h; (b) pyridinium chlorochromate (1.5 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 h; (c) bromobenzene (1.5 eq), Mg (2.0 eq), ether, 40 °C, 24 h; (d) 9-phenylcarbazole (3.5 eq), trifluoromethanesulfonic acid (1.2 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 70 °C, 1.5 h; (e) triphenylamine (3.5 eq), trifluoromethane-sulfonic acid (1.2 eq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 70 °C, 1.5 h; (f) *n*-BuLi (2.5 eq), chlorodiphenyl-phosphine (3.5 eq), THF, 4 h; (g) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 h; (h) *n*-BuLi (2.5 eq), chlorodiphenylphosphine (3.5 eq), THF, 4 h; (i) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1 h.

## 3-2. 物理性質

### 3-2-1. DSC 及 TGA 量測

在熱性質的部分我們使用 DSC 及 TGA 進行測量；DSC 可測量物質在不同溫度相變化的情形，如玻璃轉移溫度( $T_g$ )、熔融溫度( $T_m$ )、結晶溫度( $T_c$ )等；TGA 則可藉由物質重量對溫度的變化，而獲得該物質的裂解溫度。

在 OLED 元件製程中，必須避免在蒸鍍的過程中材料發生結晶或是裂解的情形，所以材料的熱性質是否穩定，對於元件效率的優劣有著相當重要的影響。

表 B-1. CzPOmm 與 TPAPOmm 的熱性質

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-5\%)}(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-10\%)}(^{\circ}\text{C})$
<b>CzPOmm</b>	117	—	461	477
<b>TPAPOmm</b>	94	—	459	475

$T_g$ ：樣品的玻璃轉移溫度。

$T_c$ ：樣品的結晶溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

**CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 兩者在熱性質部分的主要差異在於玻璃轉移溫度之高低。**TPAPOmm** 的官能基 triphenylamine 在結構上不如 9-phenylcarbazole 來得剛硬，所以在加熱的過程中，分子比較容易擾動而產生相變化，玻璃轉移溫度較低。而兩分子在 DSC 的量測過程中都沒有發現  $T_c$  的存在，顯示 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 分子不對稱的設計使之不易在加熱過程形成結晶狀態，利於元件的製作及操作。

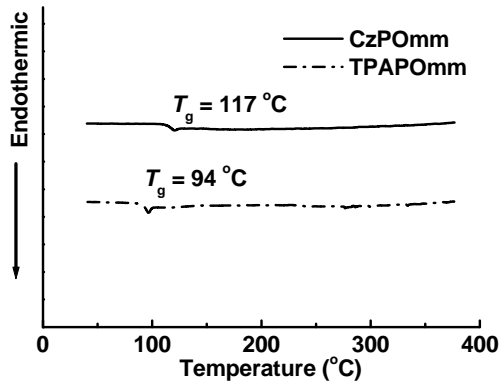


圖 3B-2-1. CzPOmm 與 TPAPImm 之 DSC 量測圖譜。

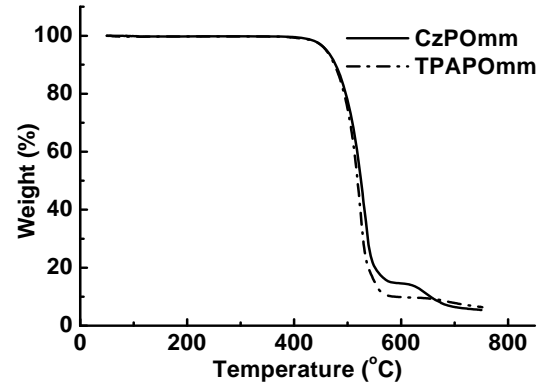


圖 3B-2-2. CzPOmm 與 TPAPImm 之 TGA 量測圖譜。



### 3-3. 光學性質

比較 **CzPOmm** 與 9-phenylcarbazole 溶液態的 UV-vis 吸收及 PL 放射光譜，可以得知 **CzPOmm** 的主要吸收峰及放射峰皆來自於分子中的 9-phenylcarbazole 取代基，而由些許的紅位移可以得知，我們雖然以中心碳原子的  $sp^3$  軌域來截斷取代基之間的共軛關係，但是 **CzPOmm** 分子整體的共軛長度還是稍微比單一個 9-phenylcarbazole 分子要長，造成吸收峰及放射峰都往長波長移動近 10 nm。同樣的情形也表現在 **TPAPOmm** 與 triphenylamine 的溶液態吸收及放射光譜中。

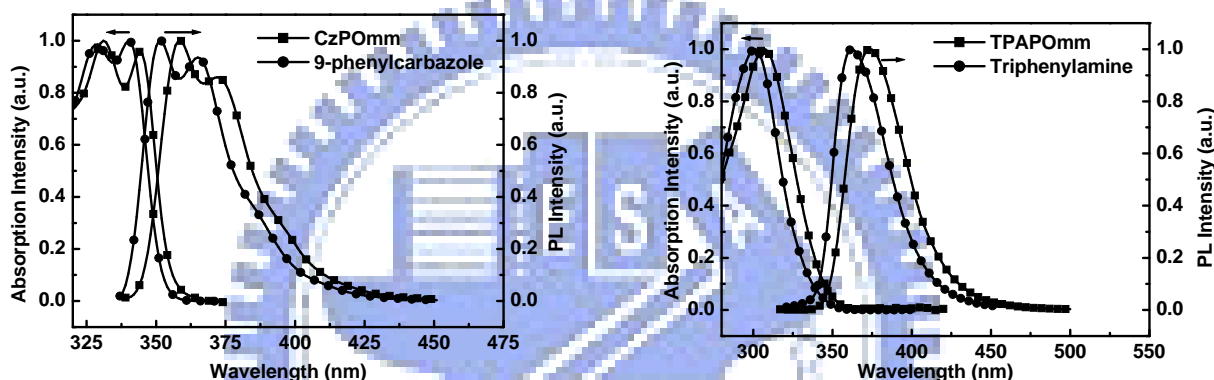


圖 3B-3-1. **CzPOmm** 與 9-phenylcarbazole 圖 3B-3-2. **TPAP0mm** 與 triphenylamine toluene 溶液之 UV-vis 吸收及 PL 放射光譜。 toluene 溶液之 UV-vis 吸收及 PL 放射光譜。

另外，要當作藍光錯合物的主發光體材料，必須具備高三重激發態能階的特性，如此才能夠將 triplet excitons 侷限在 dopant 分子上，抑制 host 與 dopant 分子間能量回傳的機制，使能量能夠有效用於放光過程中而得到較高的發光效率。而以 2-methyltetrahydrofuran 為溶劑在低溫條件 (77 K) 下所測得之磷光光譜，能夠提供分子三重激發態能階大小的資訊。

**CzPOmm**、**TPAP0mm** 兩分子以四級碳為中心，將周圍的官能基區隔開來，因此能夠避免分子共軛情形造成三重激發態能階的降低，藉此使兩

分子都具備足以作為藍光錯合物之主發光體材料的高三重激發態能階。圖 3B-3-3、4.分別為 **CzPOmm**、**TPAPOmm** 在 77 K 所量測到的低溫磷光光譜圖，圖譜中的第一根放射峰代表該化合物的 highest energy 0-0 phosphorescent emission，經由換算可得到兩者的三重激發態能階分別為 3.00 eV 與 2.90 eV。因為擁有這樣的高三重激發態，使得 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 除了能有效避免 Irpic ( $T_1 = 2.62$  eV) 的 triplet excitons 所帶來的能量轉移外，甚至還可以運用當做其他深藍光 iridium complex 的主發光體材料。

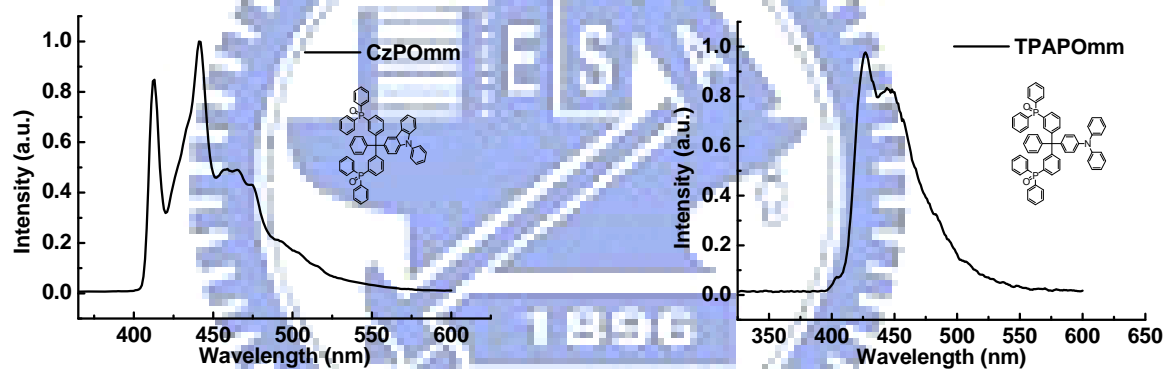


圖 3B-3-3. CzPOmm 之低溫磷光光譜圖。 圖 3B-3-4. TPAPOmm 之低溫磷光光譜圖。

表 B-2. CzPOmm 與 TPAPOmm 之光學性質

compd	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{PL}}^{\text{b}}$ (nm)	$\Delta E (T_1 - S_0)$ (eV)
9-phenylcarbazole	329, 340	352, 365	
CzPOmm	331, 344	359, 372	3.00
triphenylamine	300	362	
TPAPOmm	307	374	2.90

<sup>a</sup>. Toluene 溶液態之吸收峰。

<sup>b</sup>. Toluene 溶液態之放射峰。



### 3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量

我們利用下列公式來計算HOMO、LUMO值<sup>15</sup>，其中氧化起始電位( $E_{onset}^{ox}$ )採用伏特為單位(vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)，常數為 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階。

$$\text{HOMO} = -4.8 - E_{onset}^{ox}$$

$$\text{LUMO} = -4.8 - E_{onset}^{red}$$

氧化起始電位決定於兩分子中最容易失去電子的取代基，**CzPOmm** 的氧化起始電位由 9-phenylcarbazole 決定，**TPAPOmm** 的部份則是 triphenylamine。經過 ferrocene 標準品校正之後可得 **CzPOmm** 的  $E_{onset}^{ox} = 0.91$ ，**TPAPOmm** 的  $E_{onset}^{ox} = 0.54$ ，帶入上述公式可以求得 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 的 HOMO 值分別為 -5.71 eV 及 -5.34 eV；而還原起始電位皆決定於分子中的 triphenylphosphine oxide 取代基，**CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 的  $E_{onset}^{red}$  值分別為 -2.87 及 -2.88，換算後可得 LUMO 分別為 -1.93 eV 與 -1.92 eV，差異不大。由於 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 各有兩組 triphenylphosphine oxide 取代基，因此在兩分子的還原過程中，都可以發現兩組還原峰。

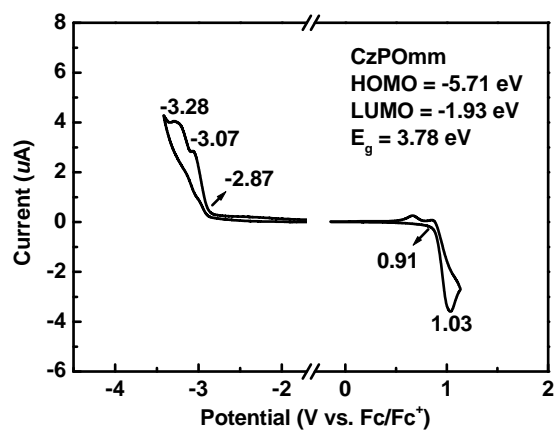


圖 3B-4-1. CzPOmm 溶液態之 CV 圖。

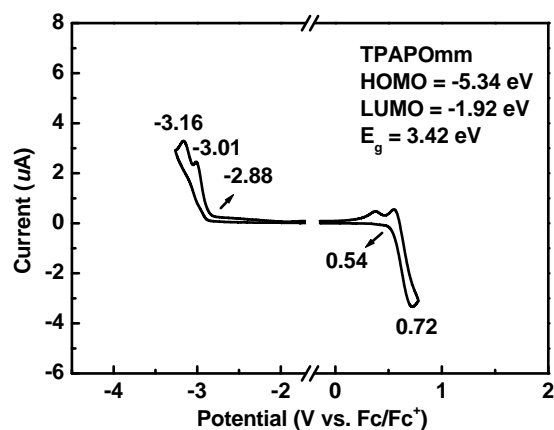


圖 3B-4-2. TPAPOppm 溶液態之 CV 圖。

表 B-3. CzPOmm 與 TPAPOppm 的電化學相關性質

	$E_{onset}^{red}$ , (V) <sup>a</sup>	$E_{onset}^{ox}$ , (V) <sup>a</sup>	HOMO, (eV) <sup>b</sup>	LUMO, (eV) <sup>c</sup>	$E_g^{el}$ , (eV) <sup>d</sup>
CzPOmm	-2.87	0.91	-5.71	-1.93	3.78
TPAPOppm	-2.88	0.54	-5.34	-1.92	3.42

<sup>a</sup> 相對於 Fc/Fc<sup>+</sup> 的電位。

<sup>b</sup>  $HOMO = -4.8 - E_{onset}^{ox}$

<sup>c</sup>  $LUMO = -4.8 - E_{onset}^{red}$

<sup>d</sup> Electrochemical bandgap  $E_g^{el} = LUMO - HOMO$ .

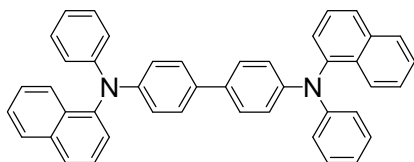
### 3-5. 元件電激發光性質

我們選用了常見的淺藍光有機金屬材料 iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato- $N,C^{2'}$ ]picolinate (FIrpic)與清大季昫老師實驗室所合成出的深藍光磷光錯合物[(dfppy)<sub>2</sub>Ir(fpy)] (FIrppy)<sup>16</sup>，將其摻混進CzPOmm及TPAPOmm中，製作元件的發光層，搭配適當的載子傳輸層，完成藍光磷光元件，用以觀察並量測其電激發光的放光性質。

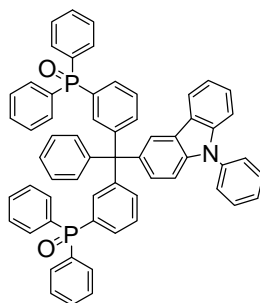
#### 3-5-1. 淺藍光磷光元件

為了找出適合的元件結構，我們先將FIrpic摻混到CzPOmm中製做發光層，並搭配常用的電洞傳輸層  $N,N'$ -diphenyl- $N,N'$ -bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)與電子傳輸層 2,2',2''-(1,3,5-phenylene)-tris[1-phenylbenzimidazole] (TPBI)完成元件I。元件結構與相關化合物結構如下：

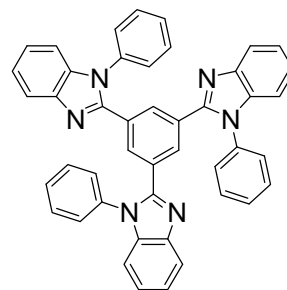
Device I : ITO/NPB (30 nm)/CzPOmm : 7% FIrpic (40 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)



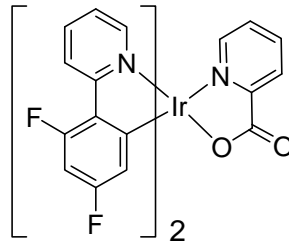
NPB



CzPOmm



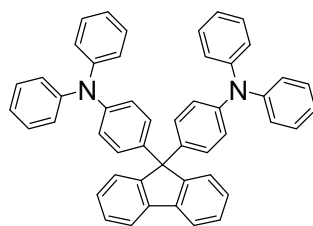
TPBI



FIrpic

由元件 I 的 EL 光譜可以發現在波長 430 nm 的位置有 NPB 的放光，推測一方面是由於 NPB 的 LUMO 能階(-2.6 eV)以及三重激發態能階不夠高<sup>17</sup>，無法有效阻擋 electrons 與 excitons 擴散到電洞傳輸層所造成；另一方面，則與 **CzPOmm**、**TPAPOmm** 分子中的 phosphine oxide 基團有關，因為這個取代基的加入，使電子更容易注入且增加了電子在主發光體材料中的傳遞，所以，電子電洞的再結合區域比較接近電洞傳輸層或是於電洞傳輸層中再結合，造成漏光的情形。此漏光現象也使得元件 I 的亮度(maximum luminance 為 2873 cd/m<sup>2</sup>)及發光效率表現欠佳。為改善此問題，我們將電洞傳輸層改為 LUMO 能階 (-2.2 eV)及三重激發態能階(2.8 eV)都較高的 9,9-Bis(4-diphenylaminophenyl)fluorene (PFTPA)，製做了元件 II，期待能有效改善漏光問題並提升元件電激發光的表現。元件結構如下：

Device II : ITO/PFTPA (30 nm)/CzPOmm : 7% FIrpic (40 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

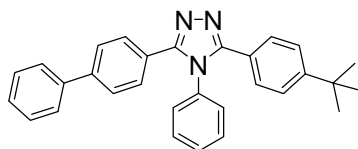


PFTPA

由元件 II 的 EL 光譜可知，先前電洞傳輸層漏光的情形已經獲得改善，表示 LUMO 能階較高的電洞傳輸層 PFTPA 能夠將激子侷限在發光層中，使得能量能較有效地被 FIrpic 用來放光，因此元件的最大亮度可以提升至 5035  $\text{cd/m}^2$ ，而發光效率都有所提升(13.1%, 22.8  $\text{cd/A}$  at 1  $\text{mA/cm}^2$ )。

如果我們能讓電子電洞再結合區域電洞傳輸層與發光層的界面遠一點，也就是往發光層的中間移動，或許元件的電激發光表現能夠再往上突破。因此，我們將電子傳輸層更換為傳輸速度較慢的材料 3-(Biphenyl-4-yl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ)，製做了元件 III 期待在降低了電子移動速度後，能夠將載子再結合區域移往發光層的中心，藉此再度提升元件效率。元件結構如下：

Device III : ITO/PFTPA (30 nm)/CzPOmm : 7% FIrpic (40 nm)/TAZ (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)



TAZ

元件 III 的外部量子效率(E. Q. E.)與發光效率(L. E.)之最大值分別為 22.3%、41.2 cd/A (at 0.06 mA/cm<sup>2</sup>)，都遠高於元件 I、II 的表現。除此之外，元件的最大亮度接近 15000 cd/m<sup>2</sup> (at 11 V)，也有了顯著的提升。推測此情形就是適當調整載子再結合區域所造成的結果。

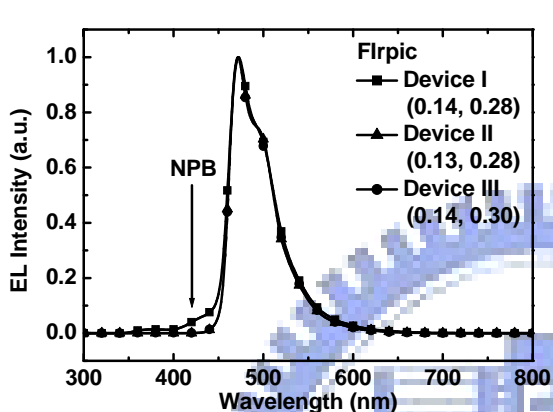


圖 3B-5-1. 元件 I-III 的 EL 光譜圖。

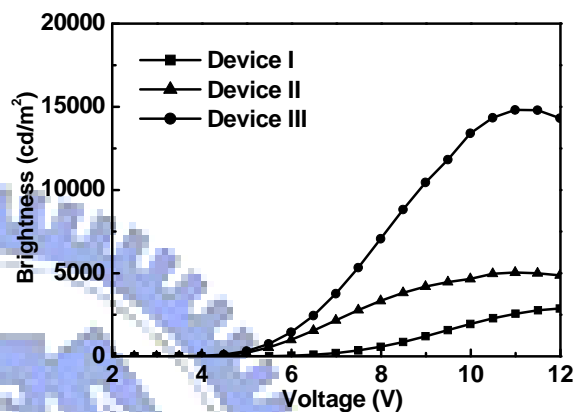


圖 3B-5-2. 元件 I-III 的亮度對電流密度作圖。

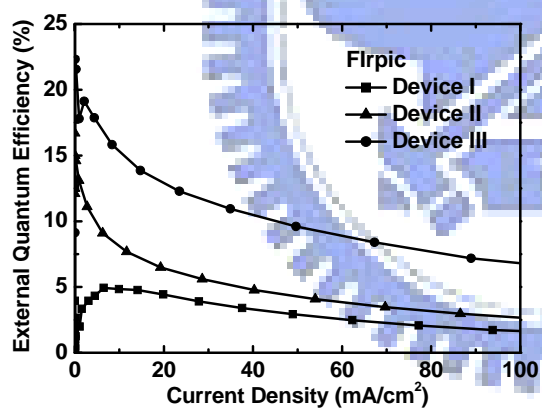


圖 3B-5-3. 元件 I-III 的外部量子效率對電流密度作圖。

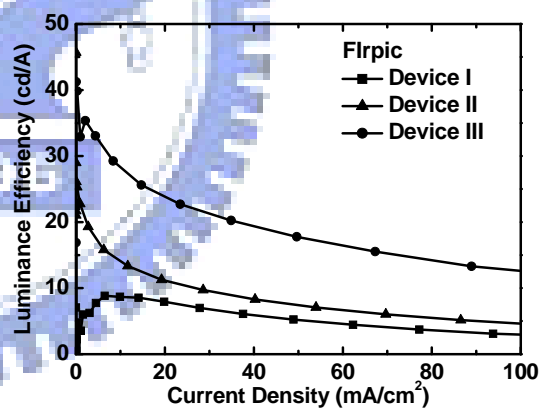
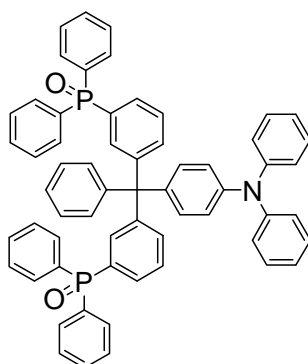


圖 3B-5-4. 元件 I-III 的發光效率對電流密度作圖。

我們採用元件 III 的元件結構，並將此結構套用在以 TPAP0mm 為主發光體材料的元件上，製做了元件 IV。元件結構如下：

Device IV : ITO/PFTPA (30 nm)/TPAP0mm : 7% Flrpic (40 nm)/TAZ (40

nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)



TPAPomm

由圖 3B-5-6.可以發現元件 IV (以 **TPAPomm** 為主發光體材料)比元件 III (以 **CzPOmm** 為主發光體材料)更容易驅動，推測其原因與主發光體材料的 HOMO 能階高低有關，**CzPOmm** 的 HOMO 能階為-5.71 eV，與電洞傳輸層 PFTPA 之間有 0.2 eV 的能階差，因此，電洞在注入發光層的過程中需克服此能障，造成驅動電壓增加；而 **TPAPomm** 的 HOMO 能階為-5.34 eV，較利於電洞注入，所以元件 IV 的驅動電壓會略低於以 **CzPOmm** 為主發光體材料的元件 III。

而兩者在元件效率的部份，則沒有太大的差異。元件 IV 的 E.Q.E.與 L.E.之最大值也都可以達到 20.2%、38.8 cd/A (at 0.44 mA/cm<sup>2</sup>)。而元件 IV 在驅動電壓較小的情形下，power efficiency (P. E.)為 34.1 lm/W，甚至優於元件 III 的 32.4 lm/W。這表示將 **CzPOmm** 與 **TPAPomm** 用來當作 Flrpic 的 host 材料是很適合的，而且，在元件製作過程與性質量測階段，**TPAPomm** 玻璃轉移溫度( $T_g$ )較低的問題似乎也沒有造成元件效率表現的明顯差異。

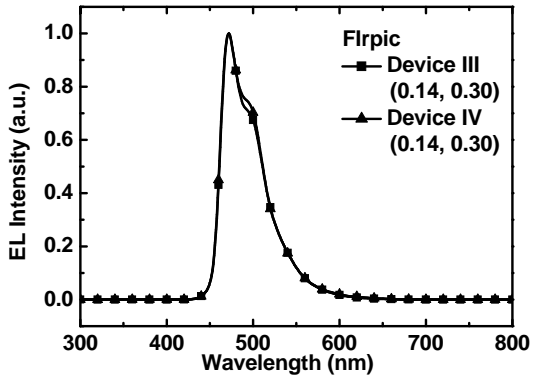


圖 3B-5-5. 元件 III 及元件 IV 的 EL 光譜圖。

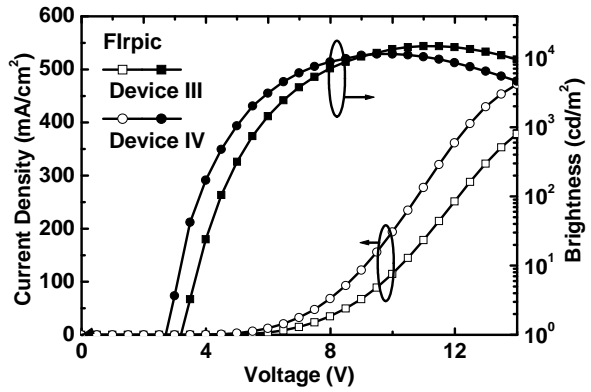


圖 3B-5-6. 元件 III 及元件 IV 的電流密度與亮度對電壓作圖。

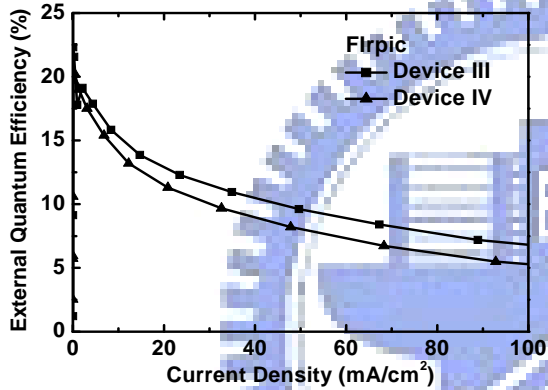


圖 3B-5-7. 元件 III 及元件 IV 的外部量子效率對電流密度作圖。

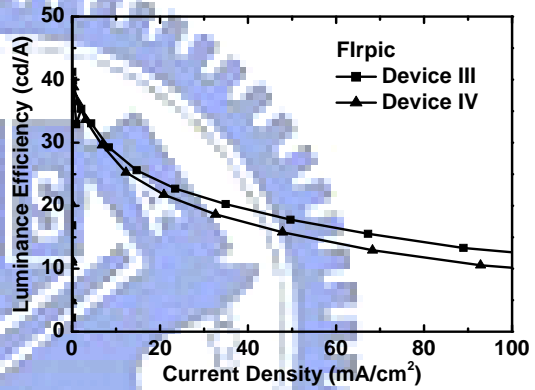


圖 3B-5-8. 元件 III 及元件 IV 的發光效率對電流密度作圖。

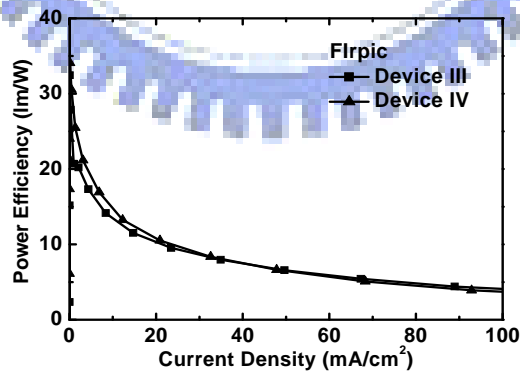


圖 3B-5-9. 元件 III 及元件 V 的 P.E. 對電流密度作圖。

表 B-4. 提供了兩組文獻中 FIrpic 淺藍光元件的效率表現，可以和元件



III 及元件 IV 比較。元件 III 和元件 IV 的最高效率都比文獻值高，顯示主發光體材料 **CzPOmm** 以及 **TPAPOmm** 在低電流密度的時候確實具有 bipolar 的特性，能讓發光層中的電子與電洞有效結合放光，提升元件效率；但是觀察表 B-4. 四組元件在電流密度  $100 \text{ mA/cm}^2$  時的效率表現，可以發現元件 III 及元件 IV 的效率反而會低於文獻值，顯示它們效率降低的趨勢比較明顯。造成這個現象的主要原因，我們推測是隨著電流密度增加，**CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 對於電子及電洞 mobility 的差異越來越大，使得這兩個材料在高電流密度的時候喪失了原本 bipolar 的特性，電子與電洞於發光層內結合放光的情形變差，元件效率也就跟著降低。

從元件 III 不同操作電壓下的 EL 光譜也可以看出一些端倪。在 9 V 以前，元件 III 的放光都是來自於 Flpic，但是當操作電壓增加到 11 V 的時候就可以看到電子傳輸材料 TAZ 的放光，這樣子漏光的情形也讓元件 III 的亮度在 9 V 之後就開始下降。這代表，隨著電流密度的增加，電子與電洞結合放光的區域，會由原本發光層的中間逐漸往電子傳輸層的方向移動，最後產生 TAZ 的放光。這也證明了，在高電壓高電流的情況下，發光層中電子與電洞的分佈與傳遞會變得比較不平均，再結合放光的情形變差，這也就是造成元件效率降低的主要原因。

表 B-4. Flrpic-doped OLEDs 的電激發光性質

	this work		reference	
	Device III (CzPOmm)	Device IV (TPAPOmm)	Shih et al. <sup>18</sup>	Shih et al. <sup>16</sup>
Dopant concentration	7 wt%	7 wt%	21 wt%	7 wt%
Turn-on voltage (V)	3.3	2.7	3.1	
Brightness (cd/m <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	4712 (12500)	4392 (10070)	5526 (22875)	6100 (22200)
E.Q.E. (%) <sup>a</sup>	12.9 (6.8)	11.5 (5.3)	12.3 (10.2)	14.9 (10.9)
L.E. (cd/A) <sup>a</sup>	23.9 (12.6)	22.1 (10.2)	27.8 (23.0)	30.4 (22.2)
P.E. (lm/W) <sup>a</sup>	10.3 (4.1)	10.8 (3.7)	12.2 (7.9)	
Max. brightness	14819	11413	70394	35700
	(@ 11V)	(@ 10 V)	(@ 13 V)	(@ 15 V)
Max. E.Q.E. (%)	19.1	19.4	13.1	15.0
Max. L.E. (cd/A)	35.4	37.2	29.4	30.6
Max. P.E. (lm/W)	20.7	26.1	18.1	
EL $\lambda_{\max}$ (nm)	472	472	478	474
CIE, x and y	(0.14, 0.30)	(0.14, 0.30)	(0.17, 0.39)	(0.14, 0.34)

<sup>a</sup> Recorded at 20 mA/cm<sup>2</sup>; data in parentheses were recorded at 100 mA/cm<sup>2</sup>.

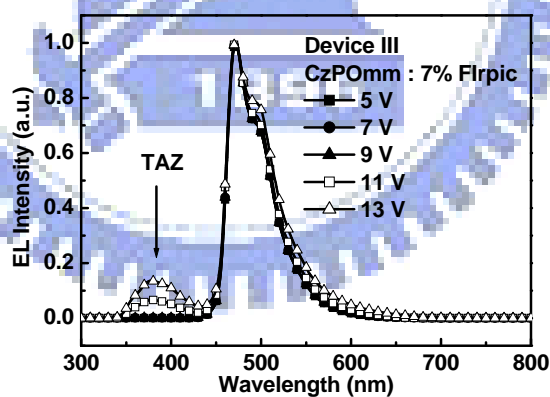


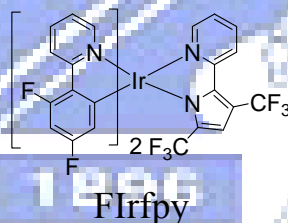
圖 3B-5-10. 元件 III 於不同操作電壓底下的 EL 光譜圖。

### 3-5-2. 深藍光磷光元件

由於分子本身的結構設計是以中心的四級碳來截斷取代基團間的共軛關係，使得 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 都具有高三態能階的特性，因此，除了淺藍光的 **FIrpic** 之外，我們希望這兩個化合物還能夠用來當深藍光磷光錯合物的主發光體材料。我們將 **FIrppy** 分別摻混到 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 中，當作發光層製做了元件 V 與元件 VI。元件結構如下：

Device V : ITO/PFTPA (30 nm)/CzPOmm : 7% **FIrppy** (40 nm)/TAZ (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Device VI : ITO/PFTPA (30 nm)/TPAPOmm : 7% **FIrppy** (40 nm)/TAZ (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)



由 EL 光譜可以得知，元件 V 與元件 VI 的放光皆來自於 **FIrppy**，放光位置為 462、490 nm，對應 CIE 色度座標為 (0.13, 0.20)，確實是由 **FIrpic** 的 (0.14, 0.30) 往飽合藍光移動了許多。元件 V 與元件 VI 的最大亮度為 5683 cd/m<sup>2</sup> 與 3724 cd/m<sup>2</sup>，分別出現在操作電壓為 12 V 與 11.5 V 的時候。驅動電壓的部分，元件 VI 為 3.0 V，略低於元件 V 的 3.3 V，其主因為主發光體材料 **TPAPOmm** 與電洞傳輸層 PFTPA 的 HOMO 值接近，有利於電洞注入。元件效率方面，元件 V 的 E. Q. E. 與 L. E. 於 0.19 mA/cm<sup>2</sup> 時可達最大

值 14.6%、21.5 cd/A；元件 VI 則為 14.2%、21.3 cd/A (at 3.07 mA/cm<sup>2</sup>)。

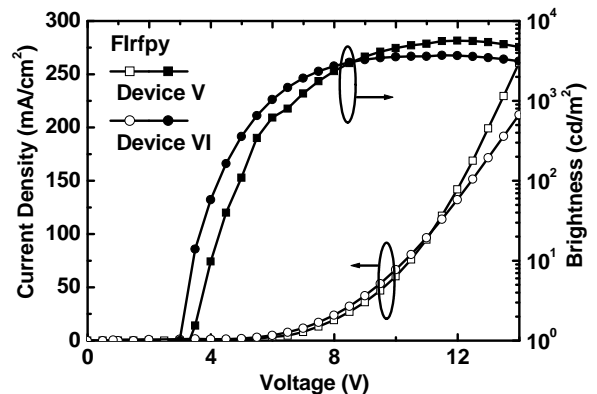
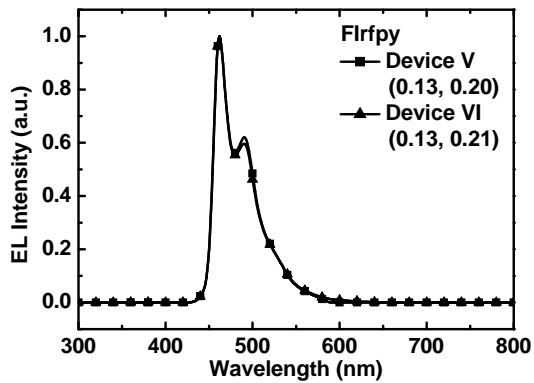


圖 3B-5-11. 元件 V 及元件 VI 的 EL 光譜 圖 3B-5-12. 元件 V 及元件 VI 的電流密度與亮度對電壓作圖。

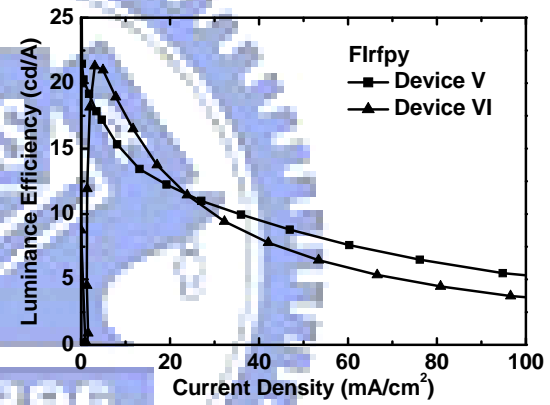
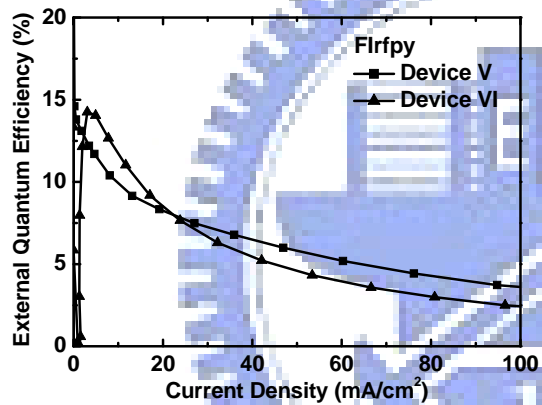


圖 3B-5-13. 元件 V 及元件 VI 的外部量子效率對電流密度作圖。 圖 3B-5-14. 元件 V 及元件 VI 的發光效率對電流密度作圖。

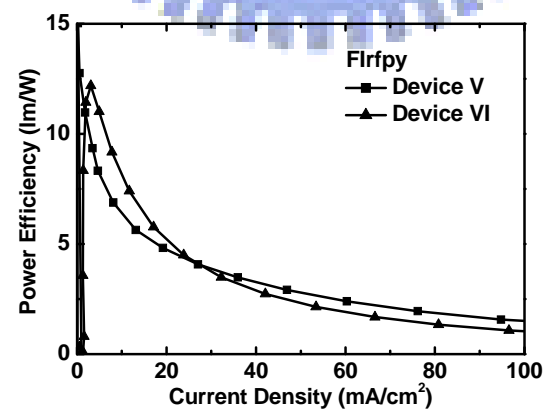


圖 3B-5-15. 元件 V 及元件 VI 的 P.E. 對電流密度作圖。

在表 B-5. 中，我們以實驗室所發表的 FIrppy 深藍光元件來和元件 V 及元件 VI 比較，一樣可以發現件 V 及元件 VI 在低電流密度的時候都可以有很高的效率，但是隨著電流密度逐漸增加，這兩組元件效率下降的情形都會比已發表的元件嚴重。我們認為這也是因為主發光體材料 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 在高電壓高電流的情況下，失去原本 bipolar 特性，使電子與電洞結合放光情形變差所造成的。而這也是 B 部分實驗中比較可惜的地方。

**表 B-5. FIrppy-doped OLEDs 的電激發光性質**

	this work		reference
	Device V (CzPOmm)	Device VI (TPAPOmm)	Shih et al. <sup>16</sup>
Dopant concentration	7 wt%	7 wt%	7 wt%
Turn-on voltage (V)	3.3	3.0	
Brightness (cd/m <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	2416 (5289)	2511 (3630)	2900 (10600)
E.Q.E. (%) <sup>a</sup>	8.3 (3.6)	8.5 (2.4)	9.0 (6.6)
L.E. (cd/A) <sup>a</sup>	12.1 (5.3)	12.7 (3.6)	14.6 (10.6)
P.E. (lm/W) <sup>a</sup>	4.7 (1.5)	5.2 (1.0)	
Max. brightness	5683 (@ 12V)	3612 (@ 11 V)	25200 (@ 16 V)
Max. E.Q.E. (%)	15.0	14.2	9.4
Max. L.E. (cd/A)	21.5	21.3	15.1
Max. P.E. (lm/W)	15.0	12.2	
EL $\lambda_{\max}$ (nm)	462	462	464
CIE, <i>x</i> and <i>y</i>	(0.13, 0.20)	(0.13, 0.21)	(0.14, 0.34)

<sup>a</sup> Recorded at 20 mA/cm<sup>2</sup>; data in parentheses were recorded at 100 mA/cm<sup>2</sup>.

## 第四章 結論

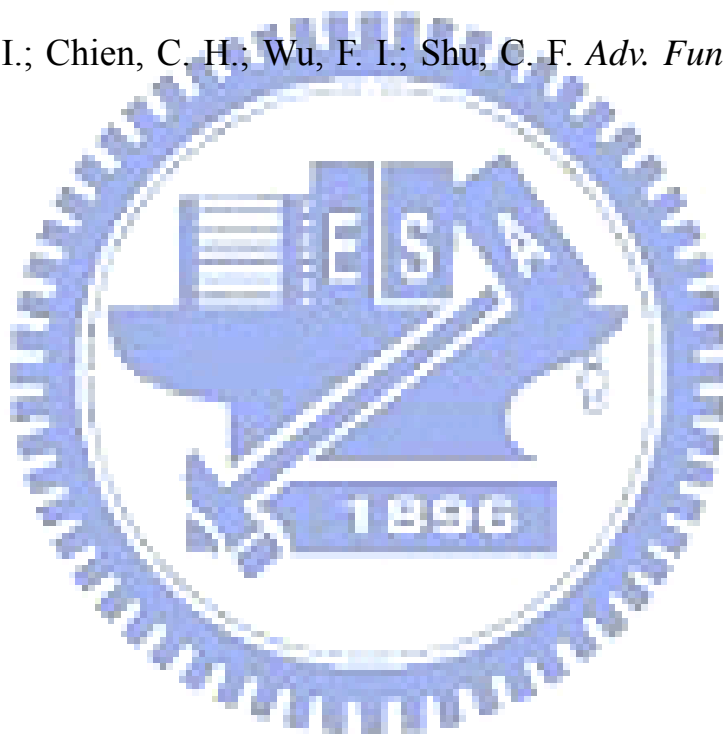
我們成功合成出 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 兩個主發光體材料。藉由分子中心碳原子以  $sp^3$  軌域與周圍取代基鍵結，這兩個分子具有高三重激發態能階的特性，能夠用來當作 blue phosphor 的主發光體材料(**CzPOmm** 的  $T_1$  為 3.0 eV，而 **TPAPOmm** 的  $T_1$  為 2.9 eV)。而導入具有電子傳輸特性的 phosphine oxide，以及具有電洞傳輸作用的 9-phenylcarbazole、triphenylamine 基團，除了增加載子在發光層中注入與傳輸之外，也因為增加分子量而進一步提升了分子的熱穩定性，使 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 分別具有 117 °C、94 °C 的玻璃轉移溫度，比常用的主發光體材料 mCP ( $T_g = 65$  °C) 以及 UGH 系列 ( $T_g < 60$  °C) 要高上許多，如此能確保分子在元件的製作以及電激發的過程中不會發生相變化而造成元件效率的降低。

將 Flrpic 摻混進 **CzPOmm**、**TPAPOmm** 中所製成的元件，外部量子效率與發光效率可達 22.3%、41.2 cd/A；而以 Flrfpy 取代 Flrpic 所製成的深藍光元件，CIE 座標為(0.13, 0.20)，電激發光效率也可達到 14.6%與 21.5 cd/A。高三重激發態的特性，使得這兩個分子有機會與更深藍光的有機金屬材料搭配，製作更接近飽和藍光的元件。而 **CzPOmm** 與 **TPAPOmm** 具有 bipolar 的特性，在低電流密度的時候，能讓元件有很高的效率表現，只是隨著電流密度的增加，電子與電洞結合放光的情形不再那麼出色，元件的效率也會因此變得較難以維持。

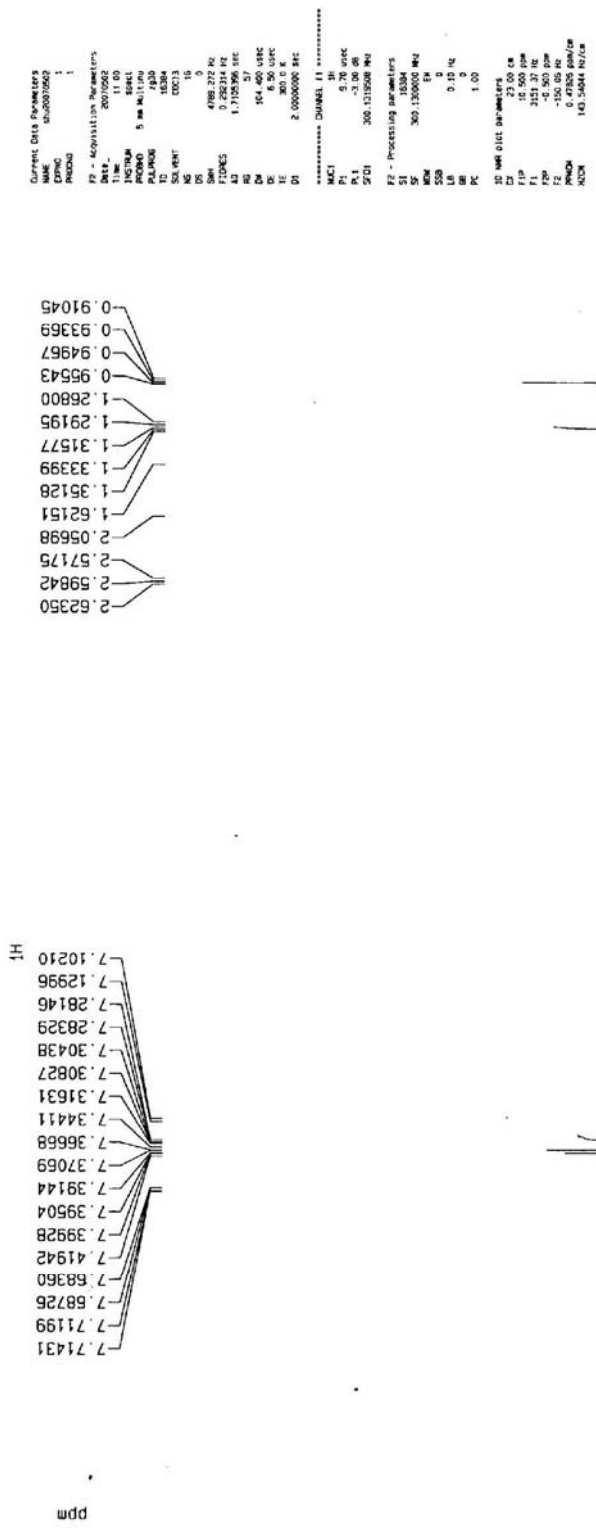
## 参考文献

1. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*. **1998**, *395*, 151.
2. Cleave, V.; Yahioglu, G.; Le Barny, P.; Friend, R.; Tessler, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285.
3. Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thomson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4.
4. O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 442.
5. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
6. Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *Phys. Rev.* **2000**, *62*, 10958.
7. Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.
8. Tokito, S.; Iijima, T.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Tsuzuki, T.; sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569.
9. Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y. J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
10. Tanaka, I.; Tabata, Y.; Tokito, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 86.
11. Holmes, R. J.; DAndrade, B. W.; Forrest, S. R.; Ren, X.; Li, J.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.
12. Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4743.
13. Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2389.

14. Burrows, P. E.; Padmaperuma, A. B.; Sapochak, L. S.; Djurovich, P.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183503.
15. Lee, Y. Z.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
16. Shih P. I.; Chien, C. H.; Chuang, C. Y.; Shu, C. F.; Yang, C. H.; Chen, J. H.; Chi, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1692.
17. Yeh, H. C.; Chan, L. H.; Wua, W. C.; Chen, C. T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1293.
18. Shih, P. I.; Chien, C. H.; Wu, F. I.; Shu, C. F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3514.

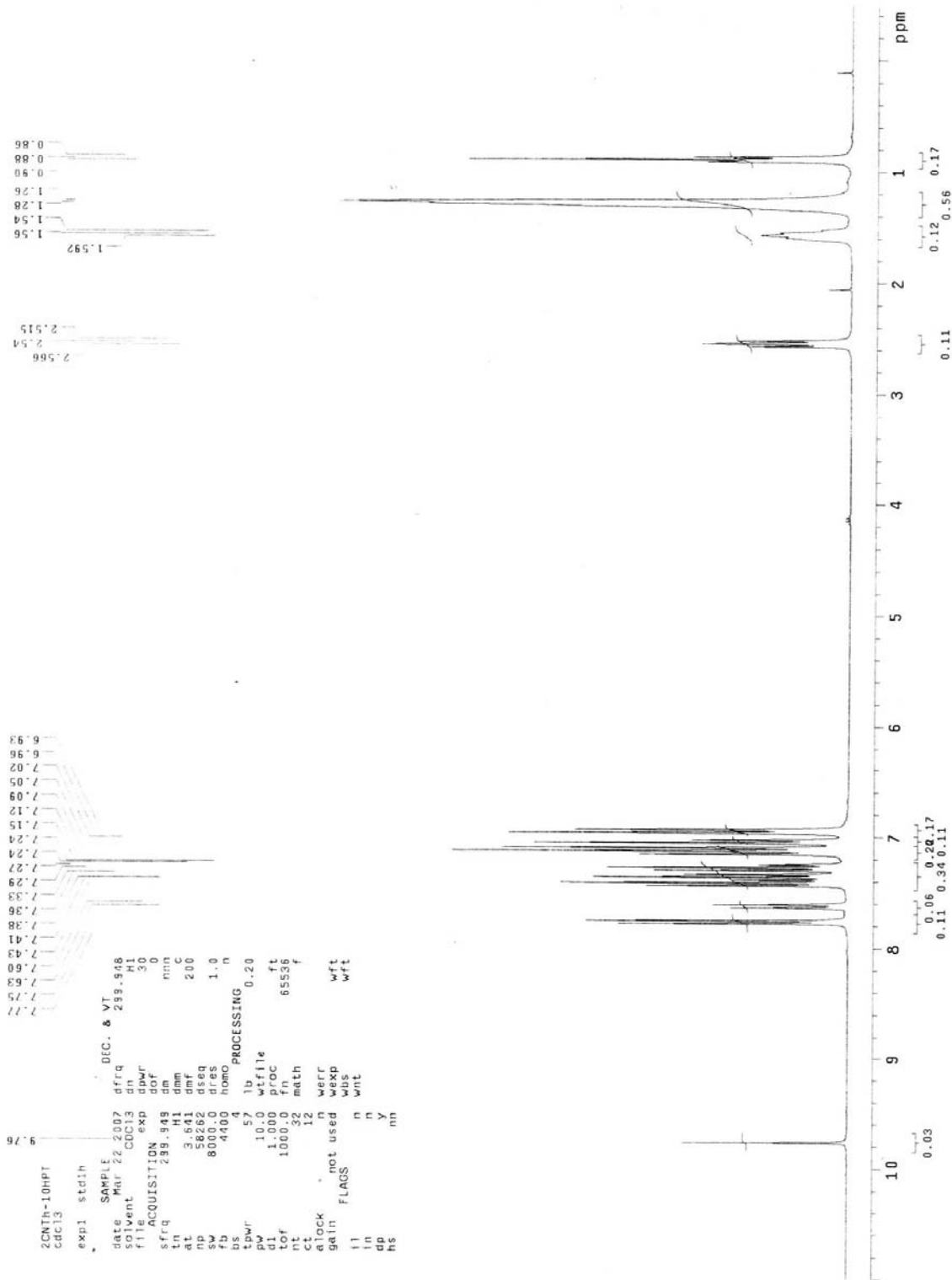




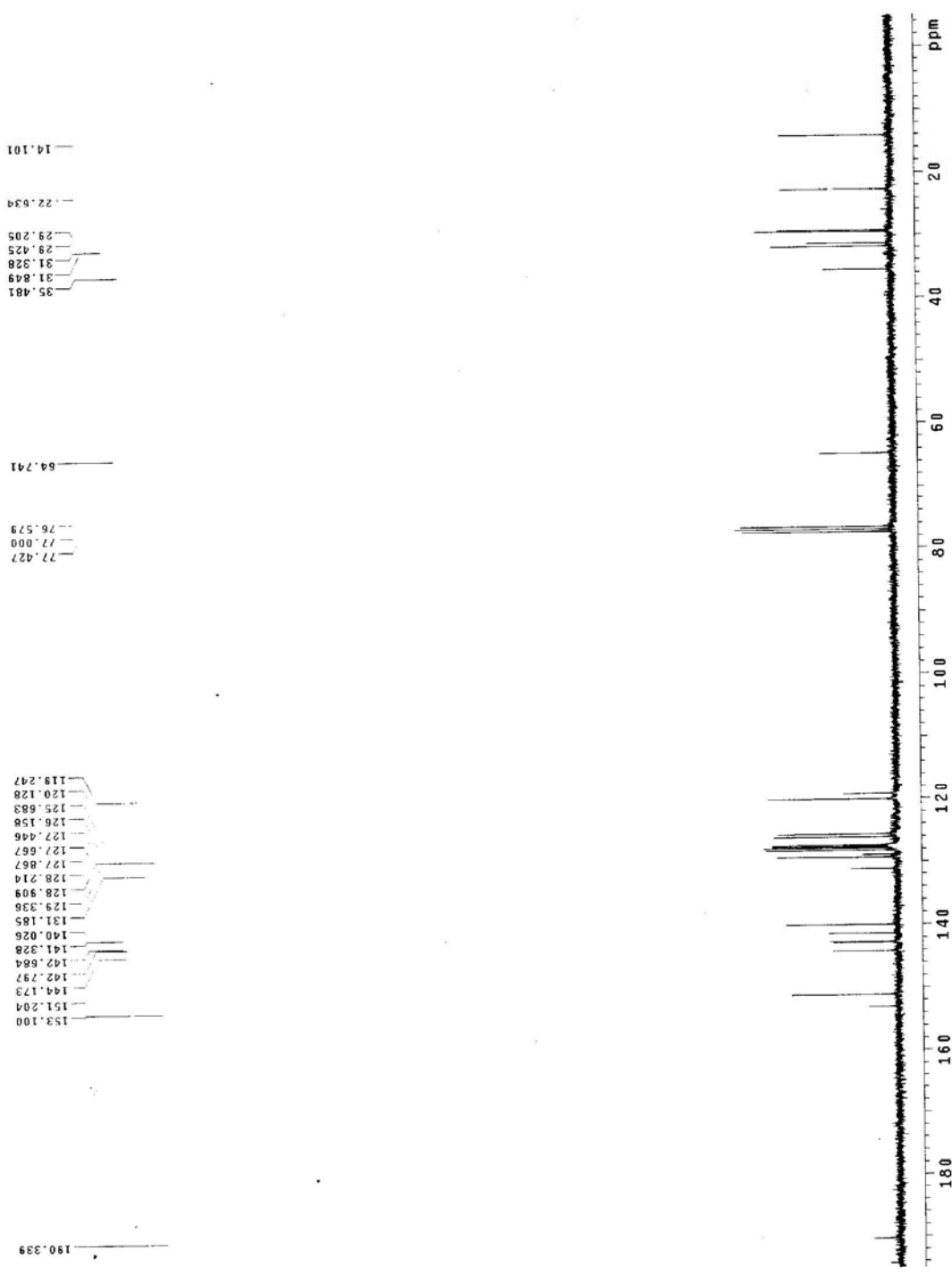


附圖 1.9-(4-Octylphenyl)fluoren-9-ol，化合物 A1 的 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖





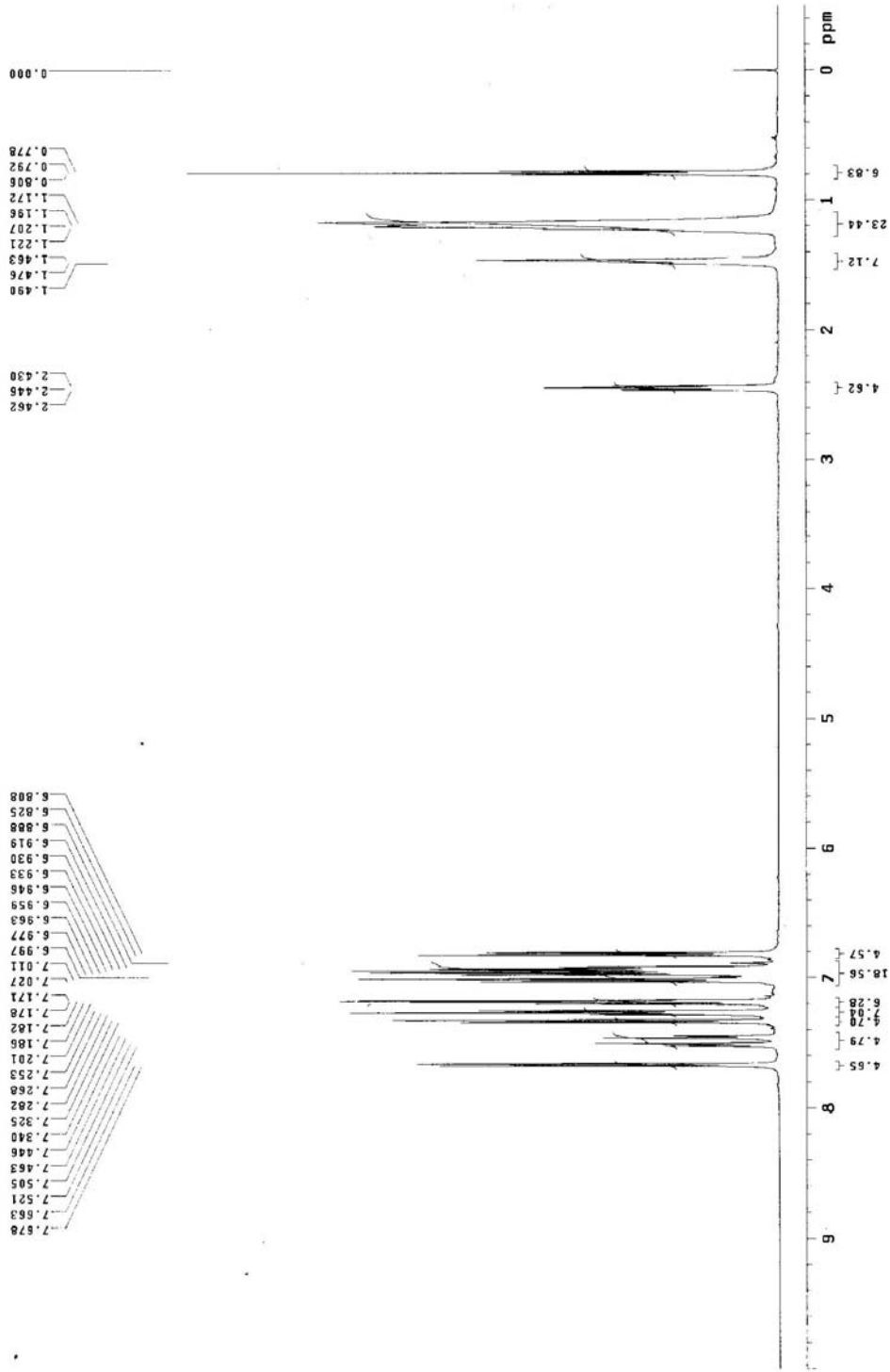
附圖 3. 4-(Bis(4-(9-(4-Octylphenyl)fluorenyl)phenyl)amino)benzaldehyde, 化合物 A3 的 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖



附圖 4. 4-(Bis(4-(9-(4-Octylphenyl)fluorenyl)phenyl)amino)benzaldehyde, 化合物 A3 的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖

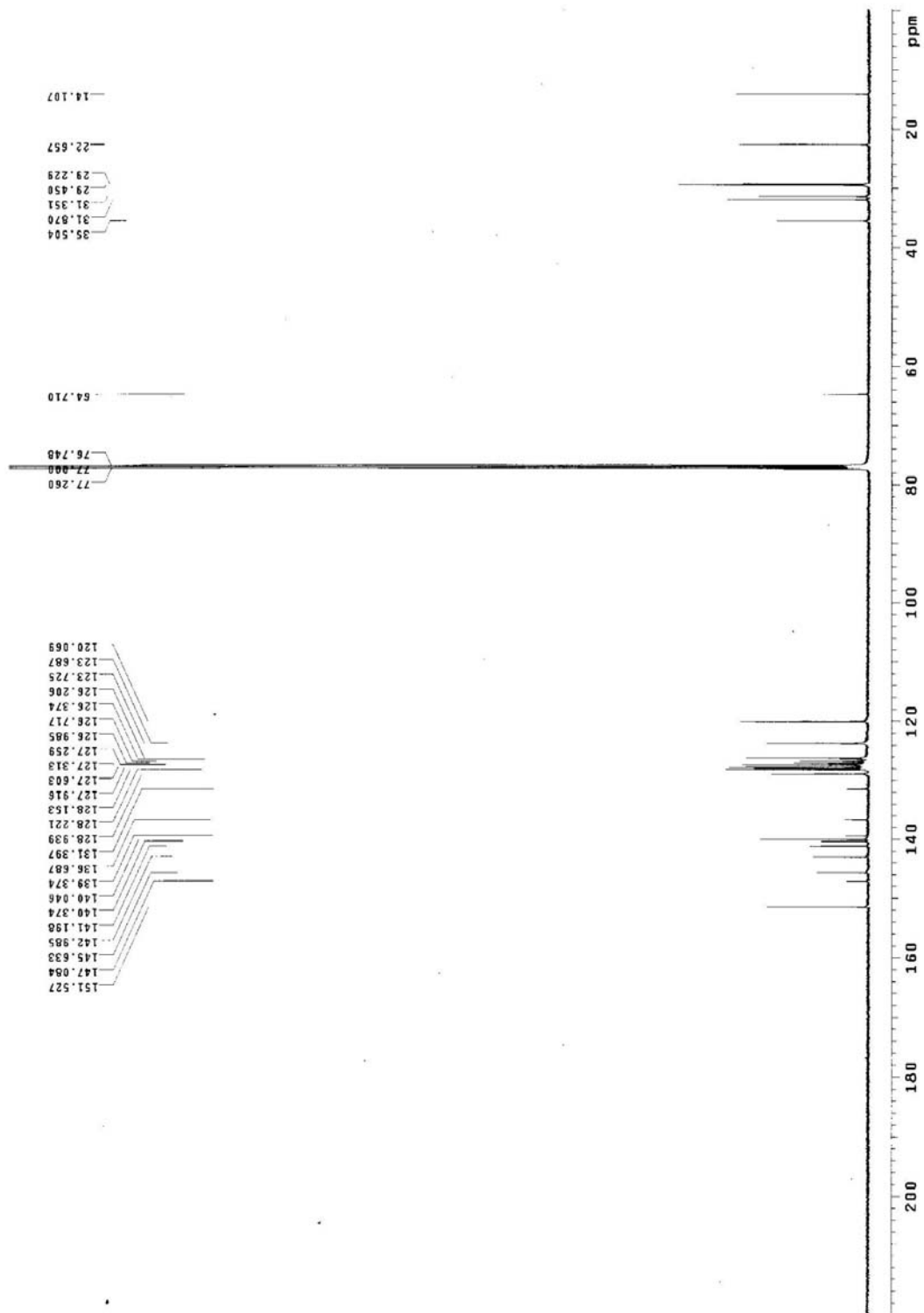
KUM070201  
960201.h

Pulse Sequence: s2pu1



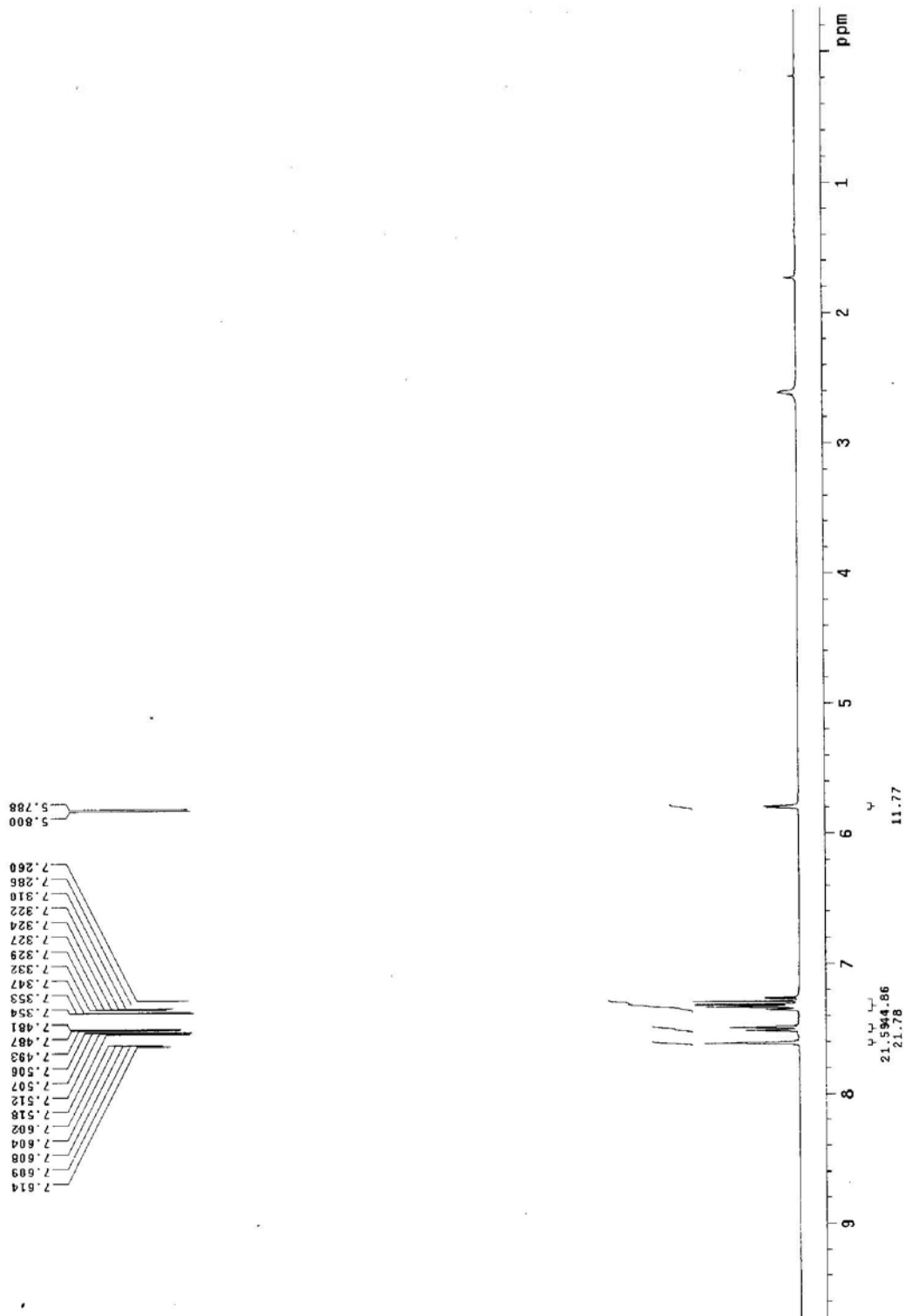
附圖 5. 4,4'-Bis-[2-[4-bis(4-(9-(4-octylphenyl)-fluoren-9-yl)(N,N-diphenyl)-phenyl-1-yl]-vinyl-1-yl]-1,1'-biphenyl

化合物 F-DPAVBi 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

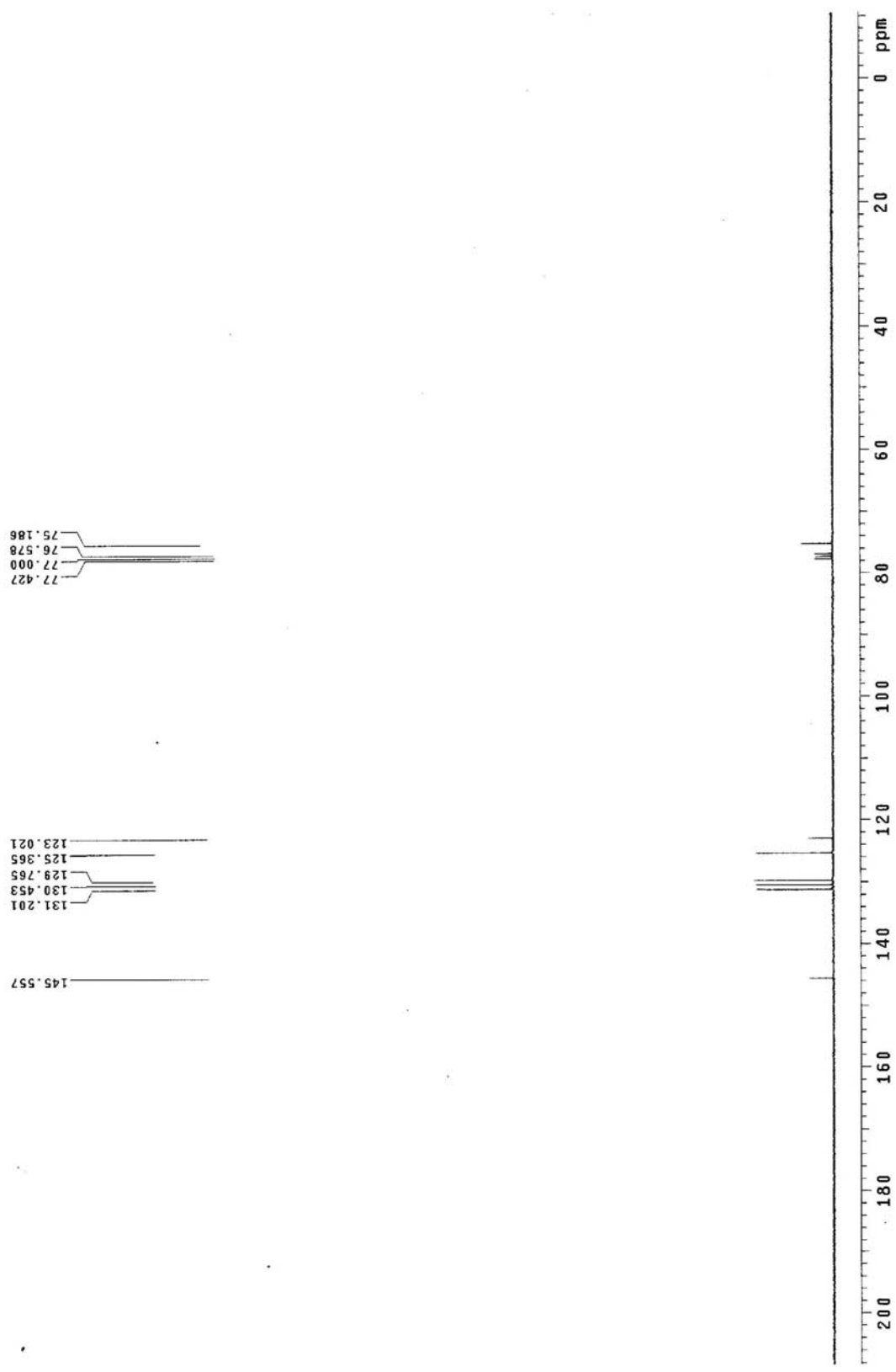


附圖 6. 4,4'-Bis-[2-[4-bis(4-(9-(4-octylphenyl)-fluoren-9-yl)(N,N-diphenyl)-phenyl-1-yl]-vinyl-1-yl]-1,1'-biphenyl

化合物 F-DPAVBi 的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖

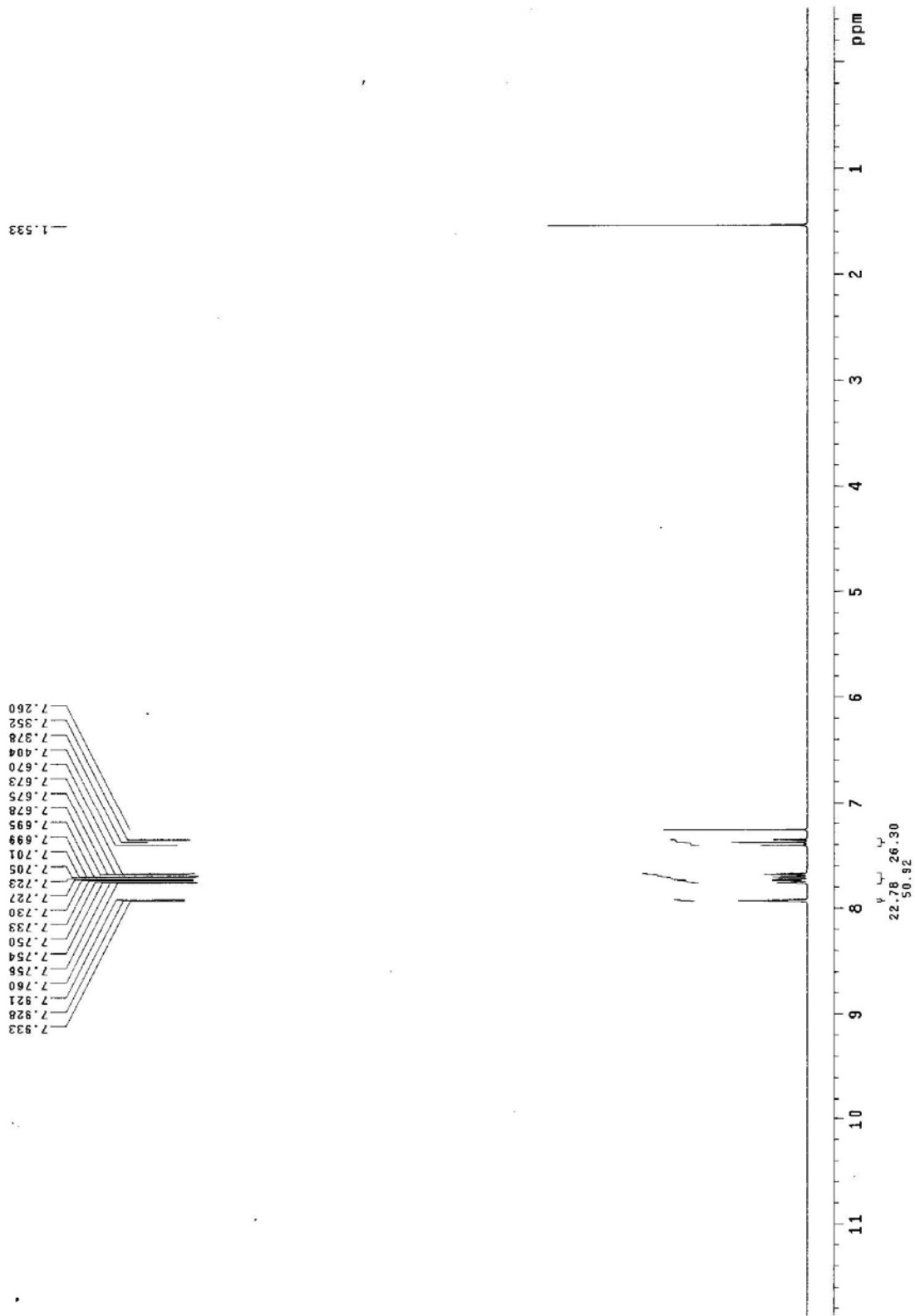


附圖 7. Bis(3-bromophenyl)methanol, 化合物 B1 的 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

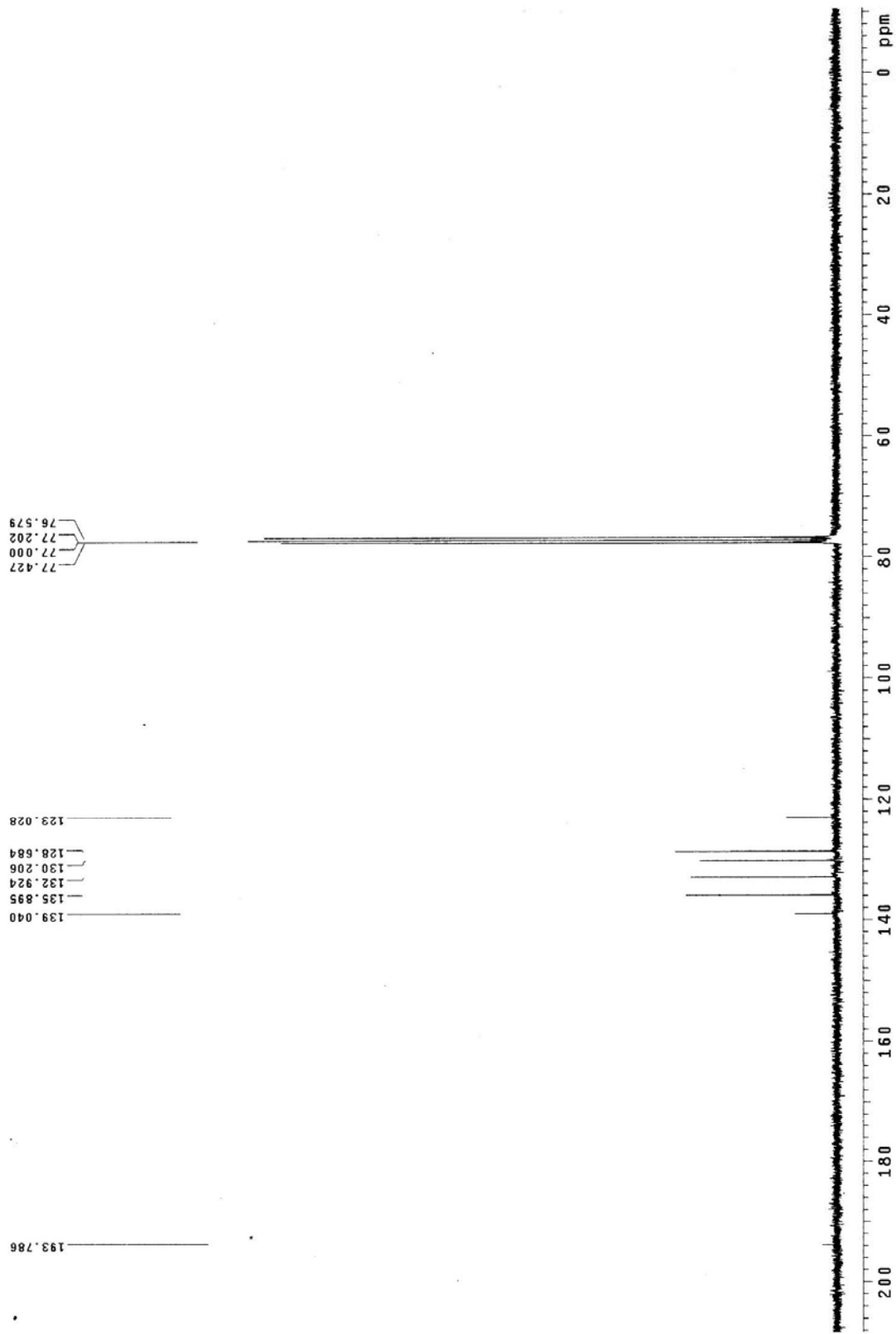


附圖 8. Bis(3-bromophenyl)methanol, 化合物 B1 的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖

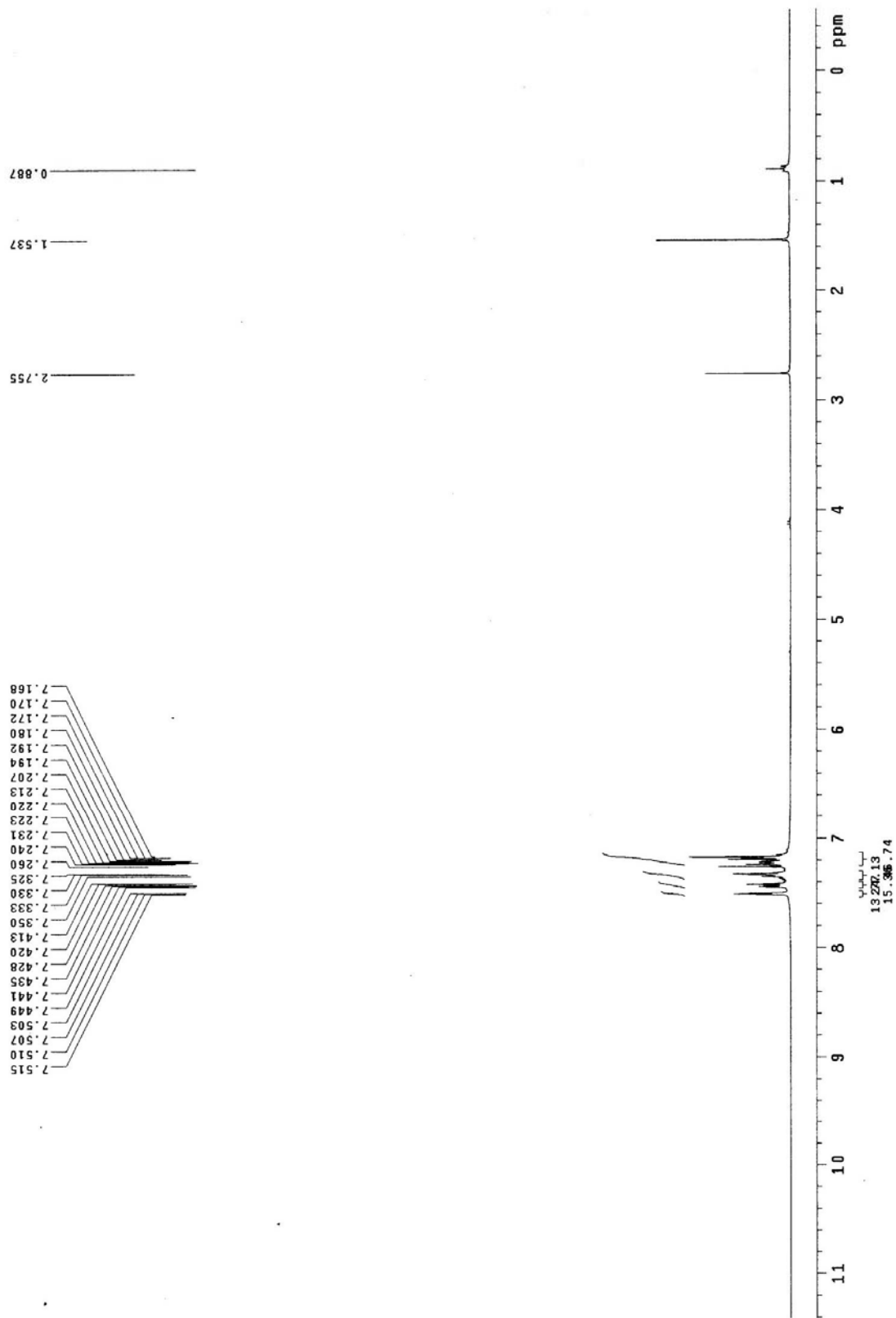




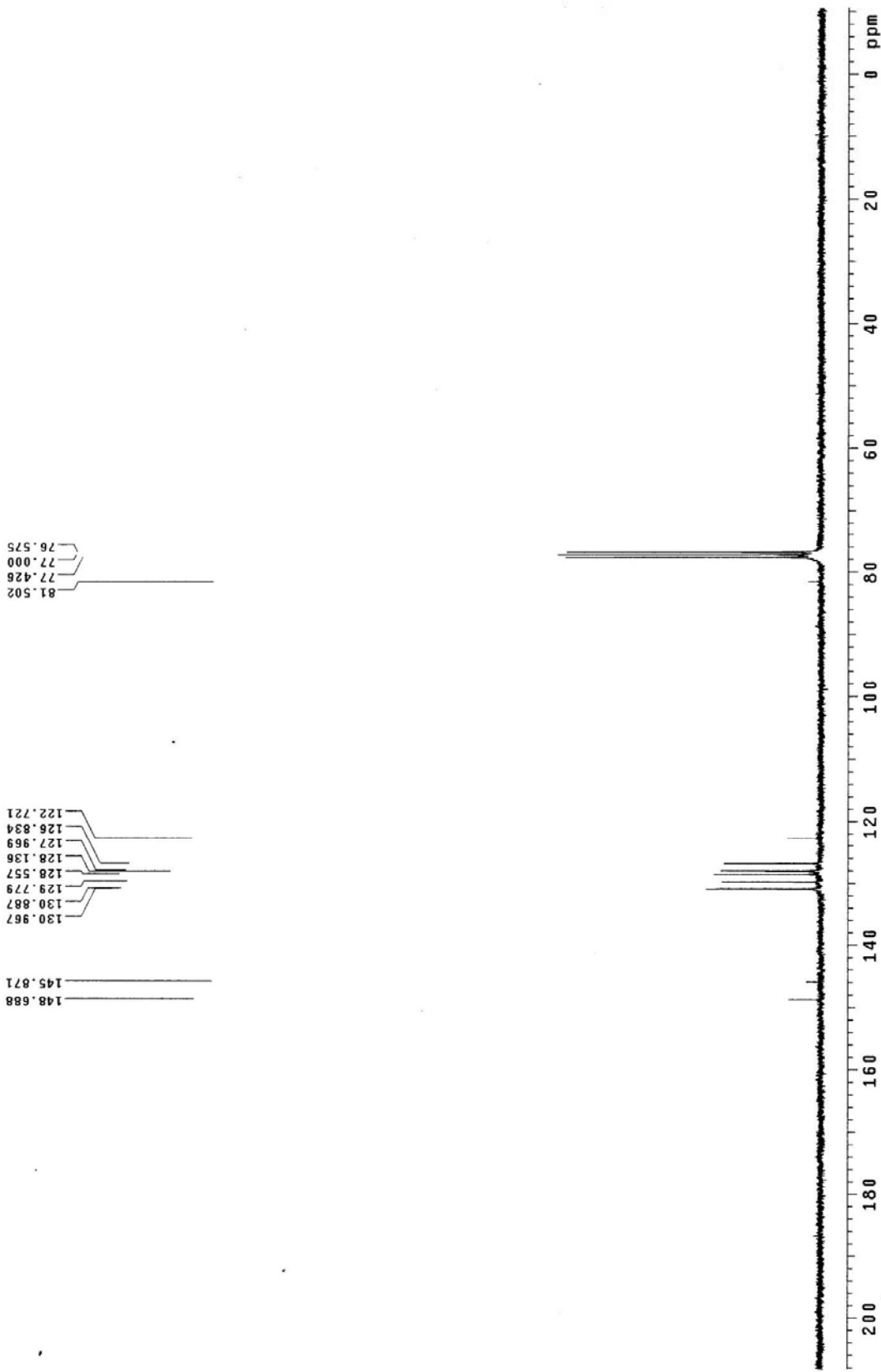
附圖 9. Bis(3-bromophenyl)methanone, 化合物 B2 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



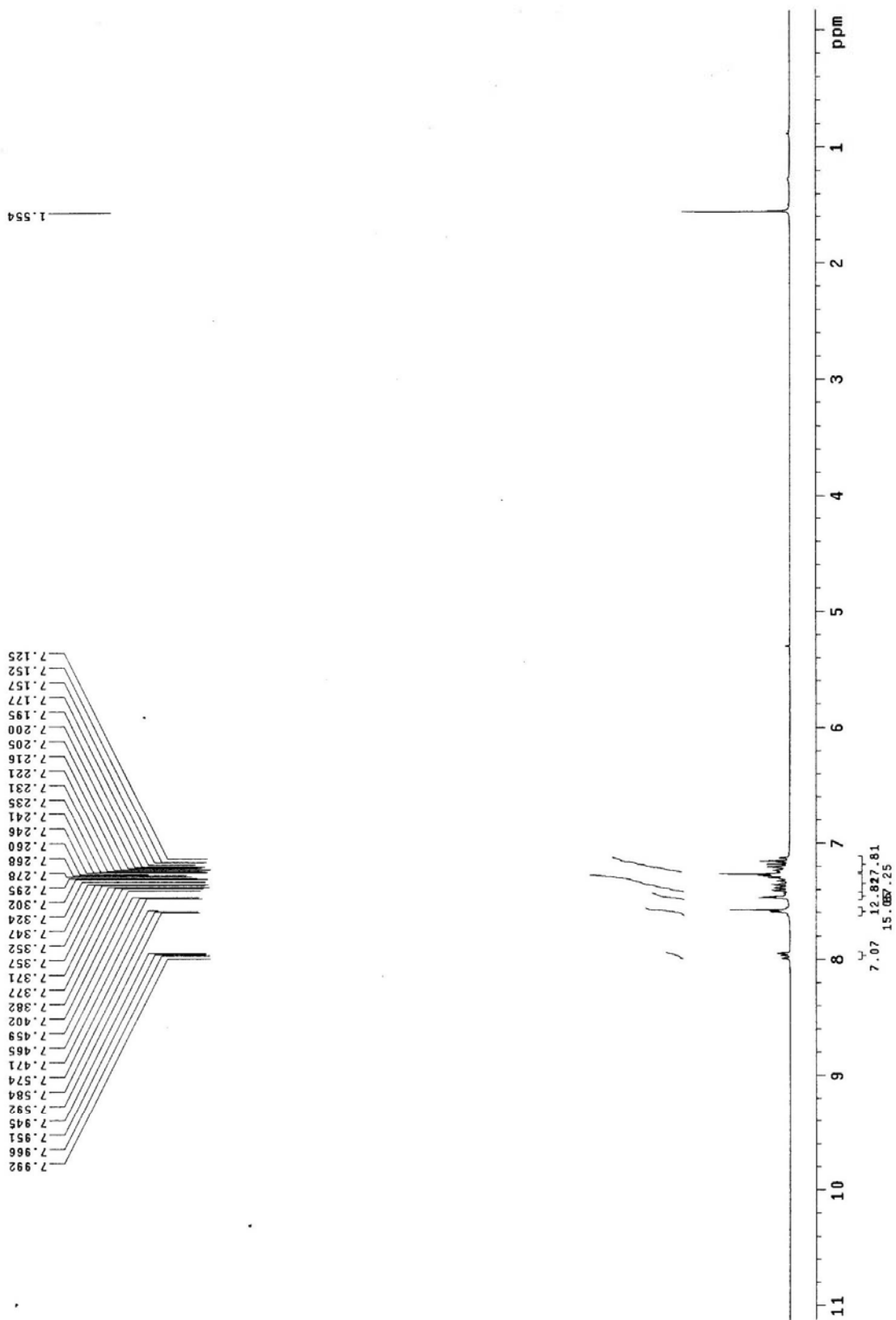
附圖 10. Bis(3-bromophenyl)methanone, 化合物 B2 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜圖



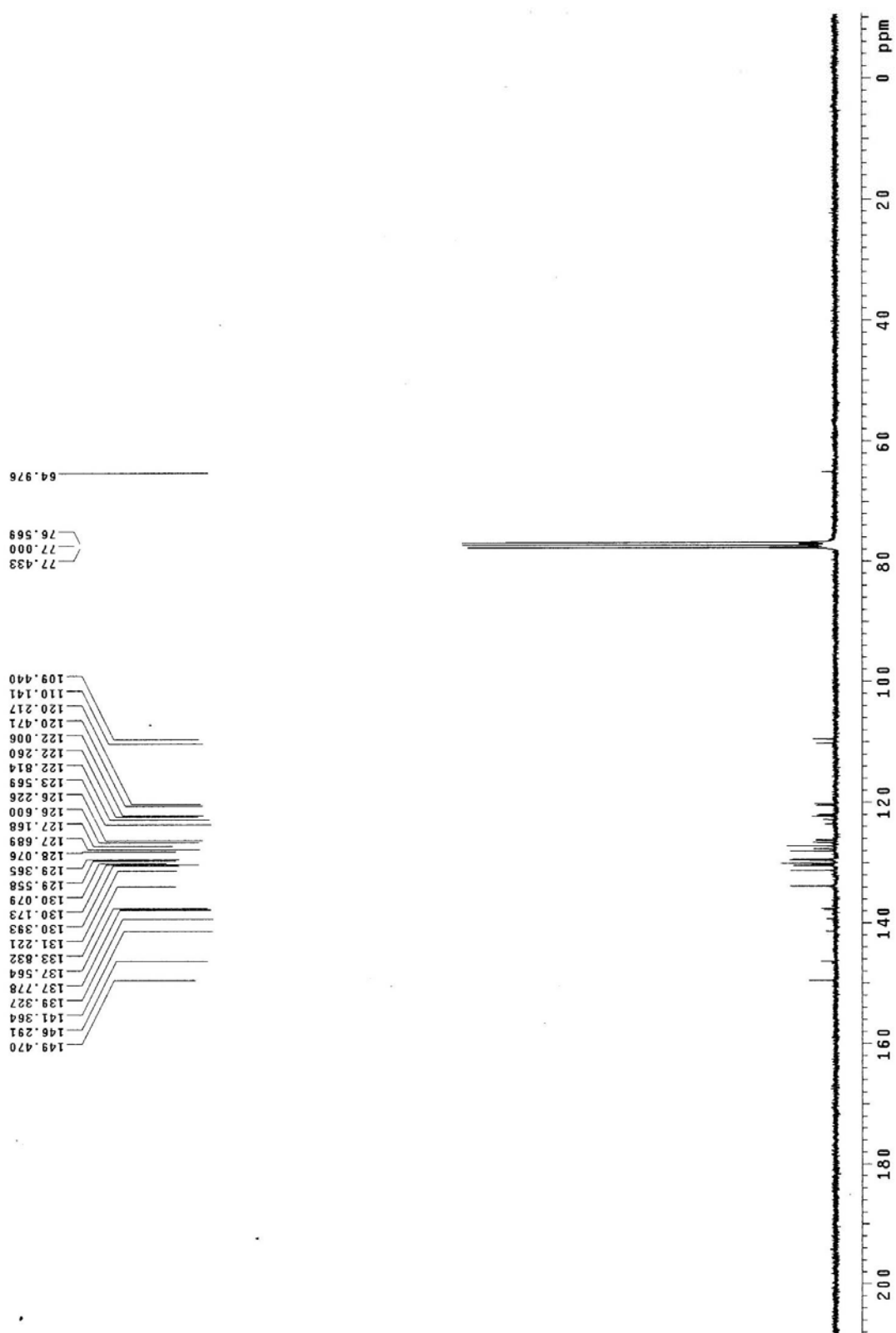
附圖 11. Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methanol，化合物 B3 的 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖



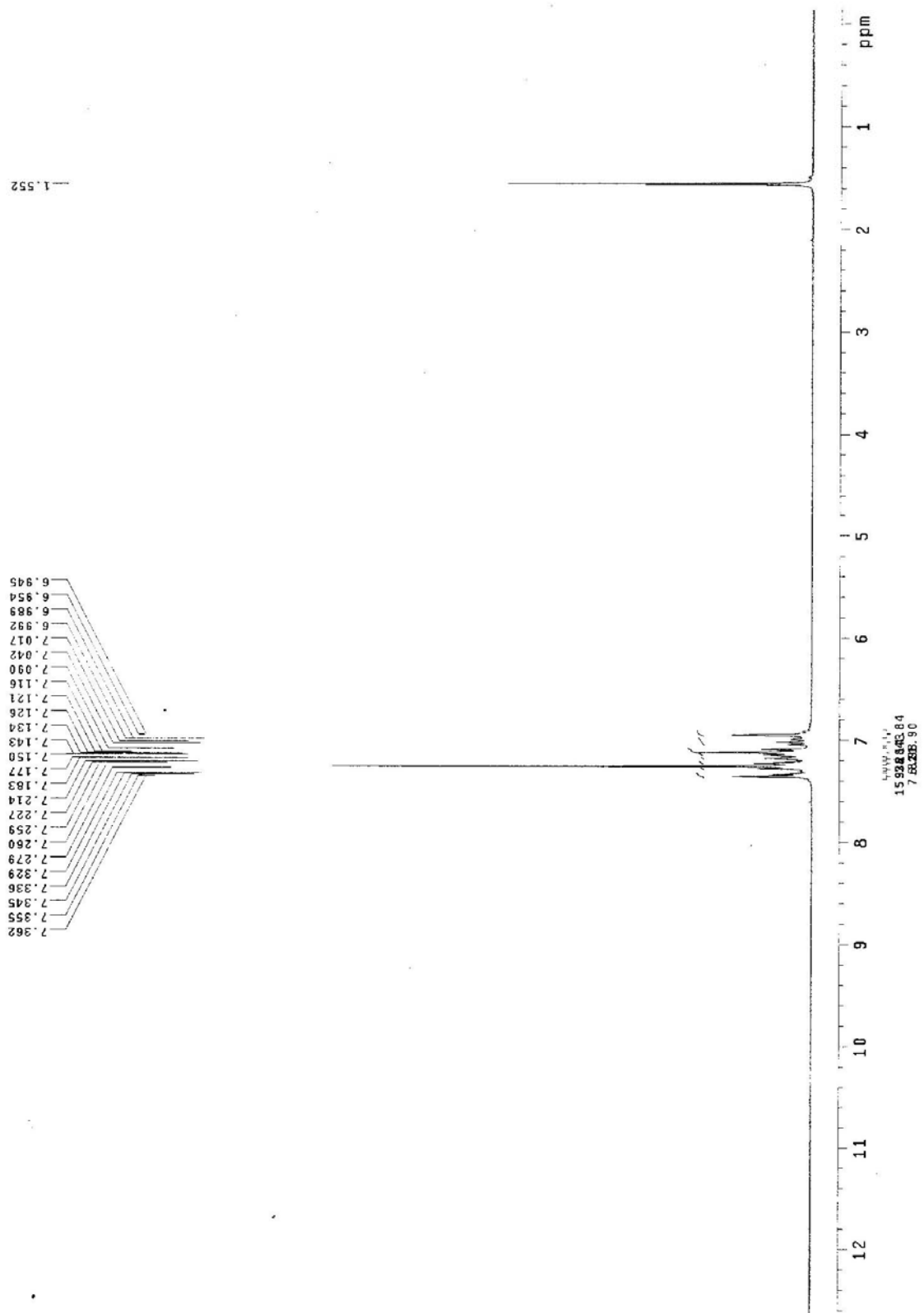
附圖 12. Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methanol, 化合物 B3 的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖



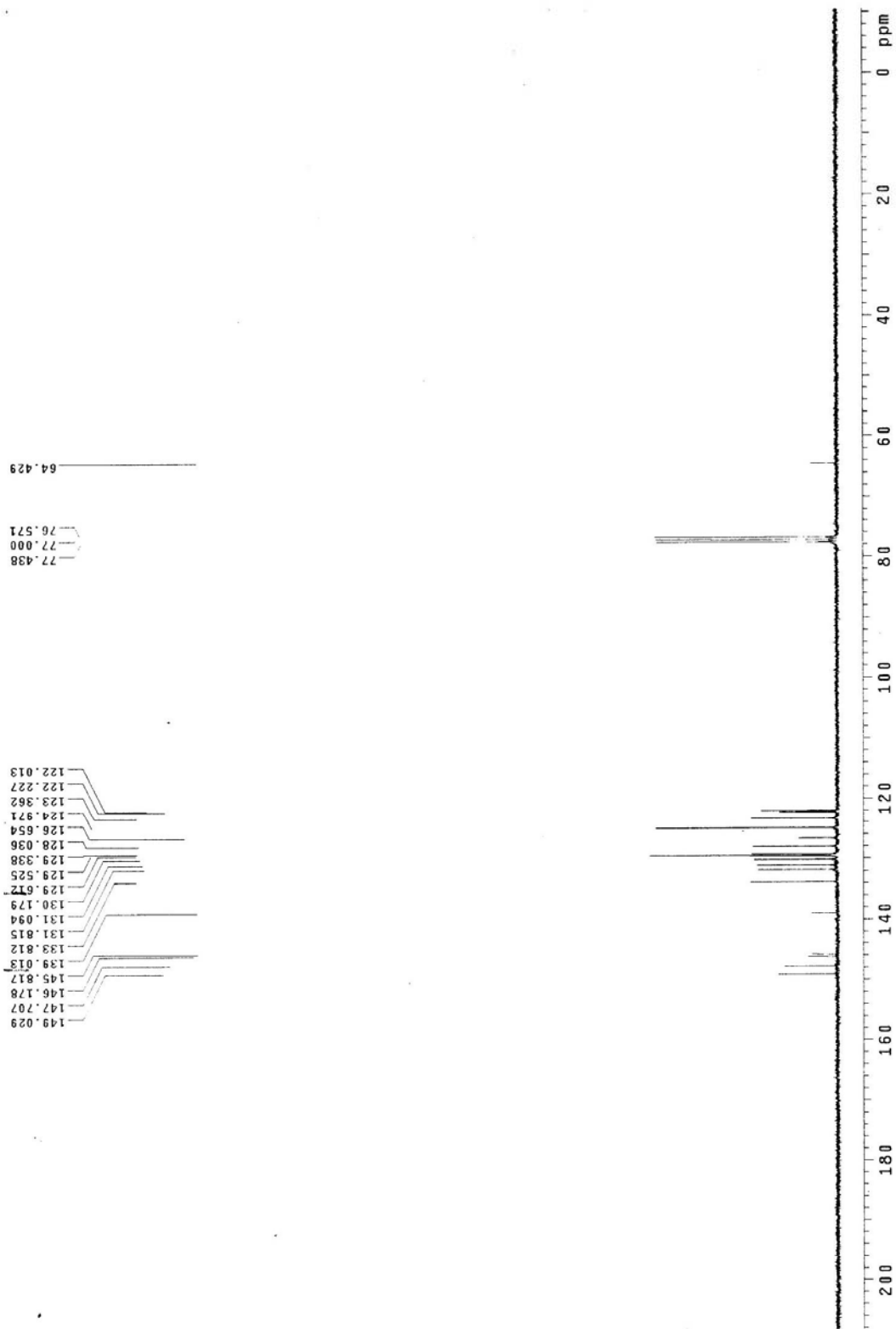
附圖 13. 3-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole, 化合物 B4 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



附圖 14. 3-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole，化合物 B4 的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖

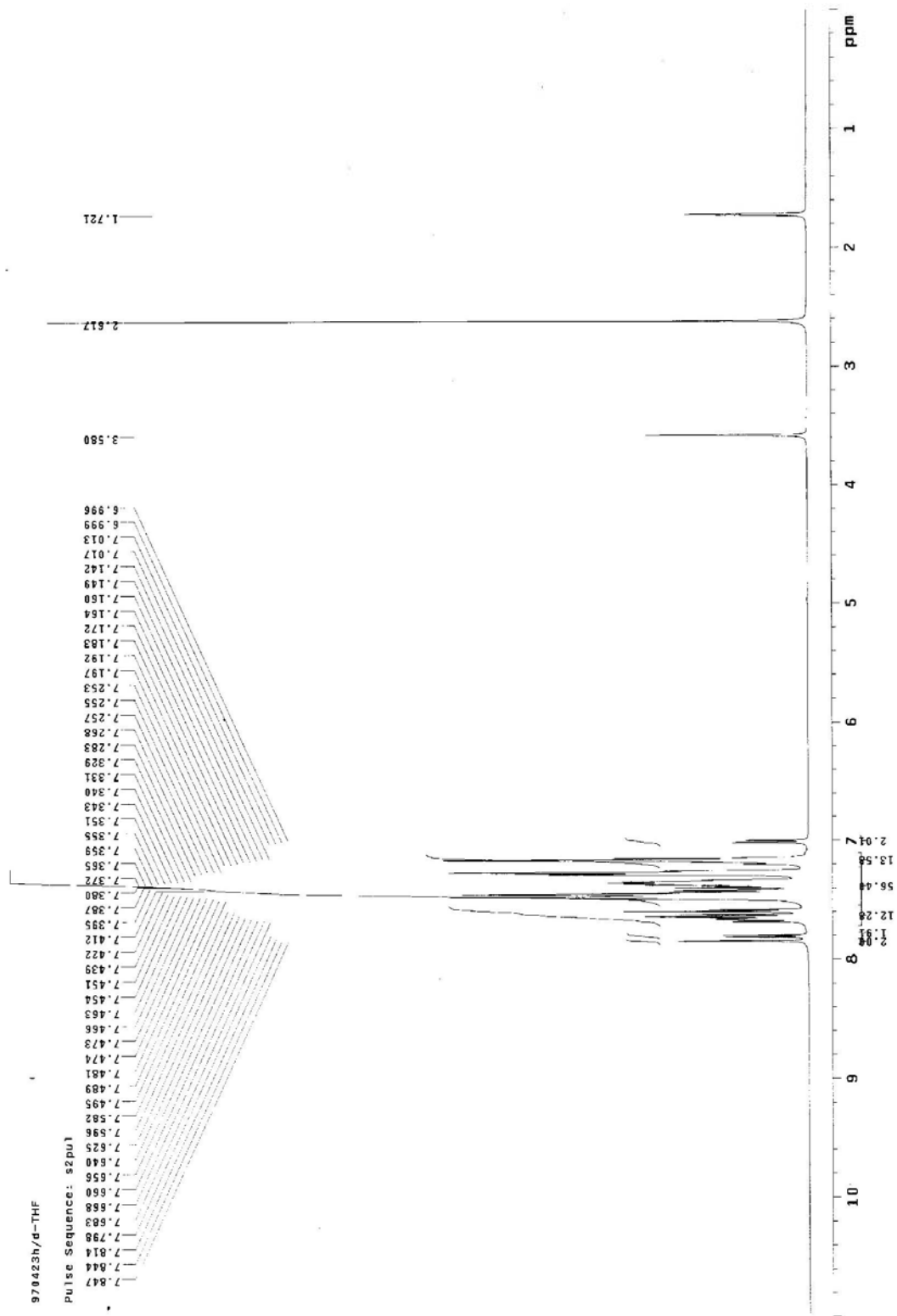


附圖 15. 4-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-N,N-diphenylbenzenamine, 化合物 B5 的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



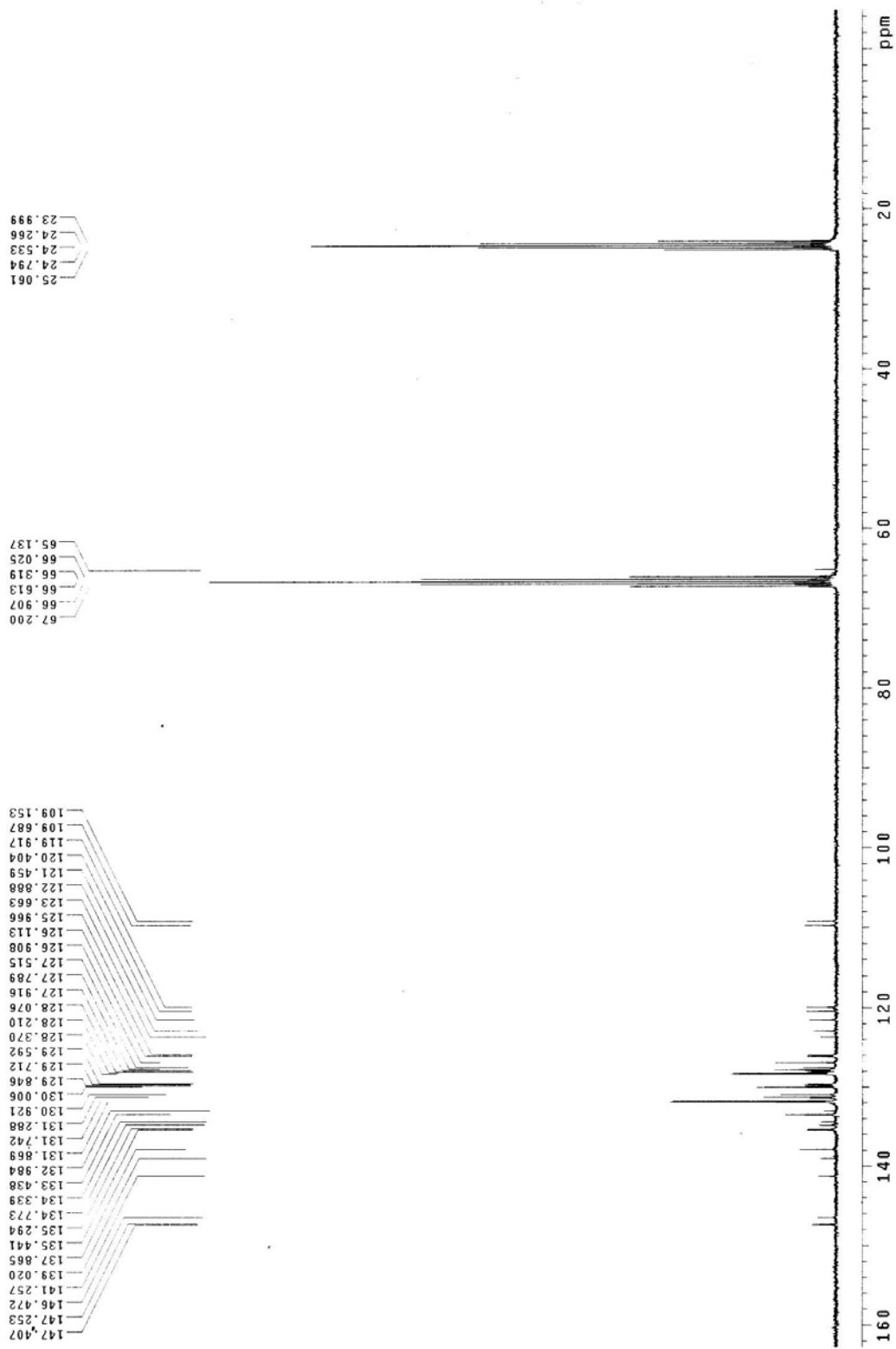
附圖 16. 4-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-N,N-diphenylbenzenamine, 化合物 B5 的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖





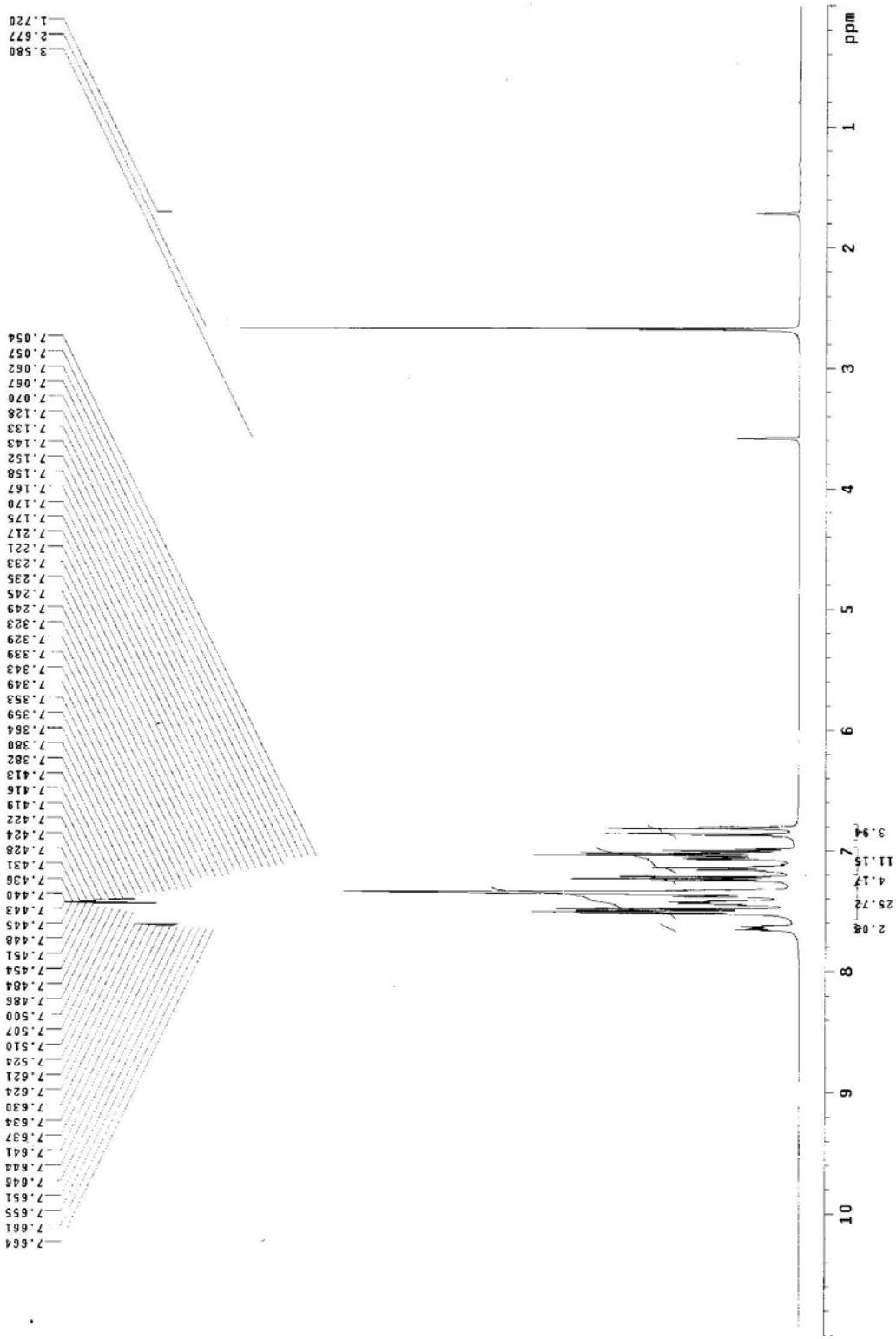
附圖 17. 3-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole, 化合物 CzPOmm

的  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



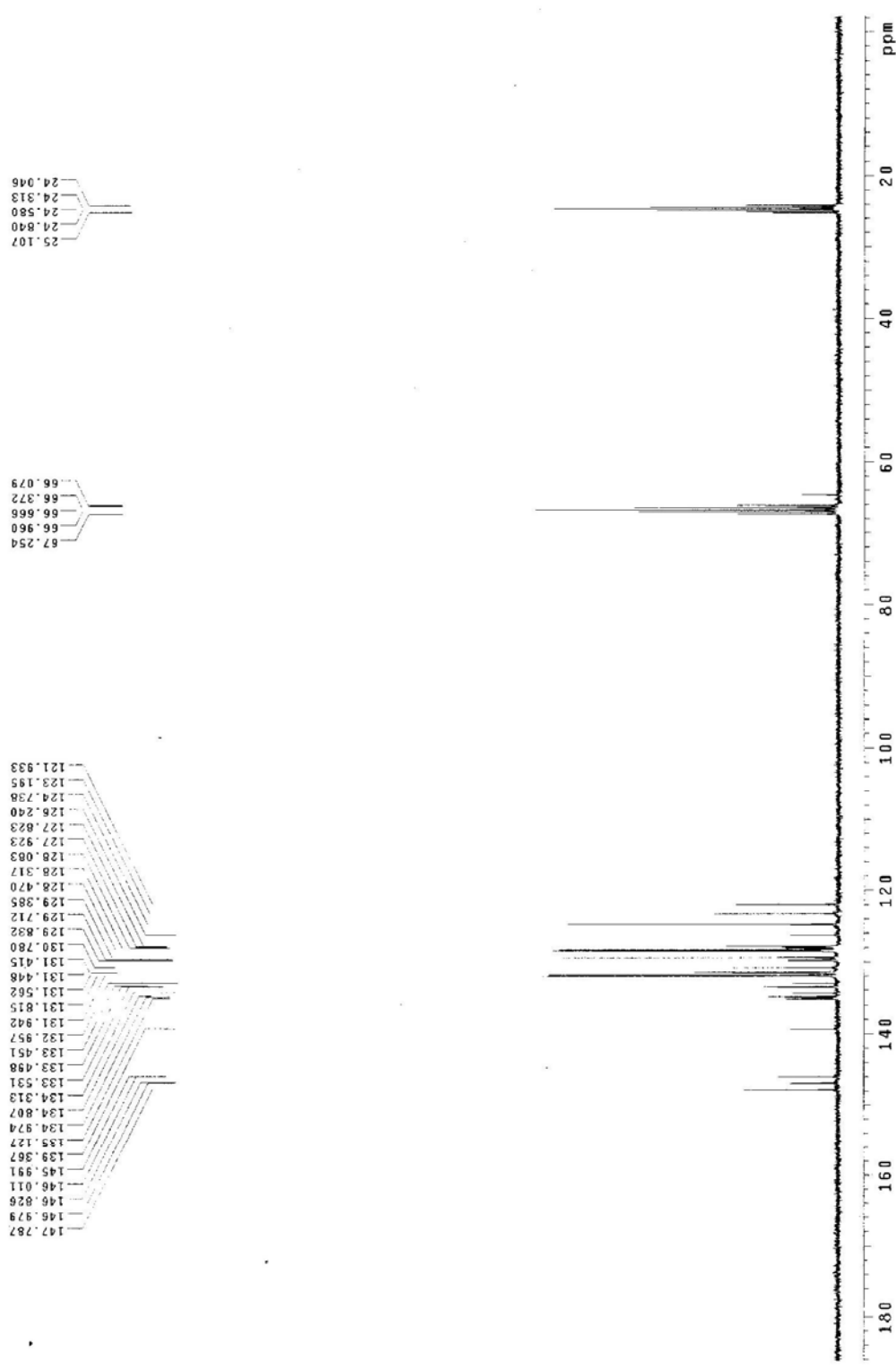
附圖 18. 3-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole, 化合物 CzPOmm

的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖



附圖 19. 4-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-N,N-diphenylbenzenamine, 化合物 TPAPOMm

的 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖



附圖 20. 4-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-N,N-diphenylbenzenamine, 化合物 TPAPOMm

的  $^{13}\text{C-NMR}$  光譜圖