

第一章 序論

第一節 有機電激發光發展沿革

有機電激發光(Organic electroluminescence)這個名詞指的是以有機分子製做成為發光元件並以電壓驅使的發光原理，此技術被認為是新世代平面顯示器中極具潛力的工業技術。而近年來有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)的發展也極為迅速已成為國際間熱門研究的題材，因為它與目前液晶顯示器(Thin Film Transistor - Liquid Crystal Display, TFT-LCD)相比，具有下列幾點的優勢：輕薄短小、廣視角、高對比、低耗電、高應答速度、高亮度、製程簡單、高發光效率等自發光源的元件特性，使其不需要搭配背光源與彩色濾光片的優勢，因此未來將廣泛的被應用於科技與生活的顯示媒介當中。

1963 年，Pope 等人於直徑 20 mm 的蒽(anthracene)晶體兩端通接數百伏特的電壓，發現晶體可以具有導電與發光的性質¹。但是由於分子單晶要大面積化成長有其困難度、發光效率較無機材料差且又需要高伏特的驅動電壓(> 400 V)，因此有機電激發光在後來的二十年內並沒有很大的進展，可是此研究卻是小分子有機電激發光的先驅。

直到 1987 年美國柯達(Kodak)公司的 Tang 與 Van Slyke 的研究團

隊使用全新元件製程技術，利用真空蒸鍍技術，以真空熱昇華的方式蒸鍍有機小分子於具有導電性的玻璃基板(Indium Tin Oxide, ITO)玻璃上，製作多層有機薄膜的元件。其元件以 ITO 為陽極，芳香胺基化合物 (diamine) 為電洞傳輸材料 (hole transporting layer, HTL)；tris-(8-hydroxyquinolato) aluminum (簡稱 Alq₃) 為電子傳輸材料 (electron transporting layer, ETL)，各層有機薄膜的厚度為 60-70 nm；陰極為 200 nm 為鎂(Mg)與銀(Ag)的金屬混合物，其元件結構如圖 1-1 所示。相較於以往，此元件具有較高的穩定性，其放射波長為位於 520 nm 的綠光，最大外部量子效率(external quantum efficiency, η_{ext}) 已經突破 1% 且驅動電壓小於 10 V。至此，有機電激發光顯示技術便逐漸受到重視，並進而引起研究的熱潮²。

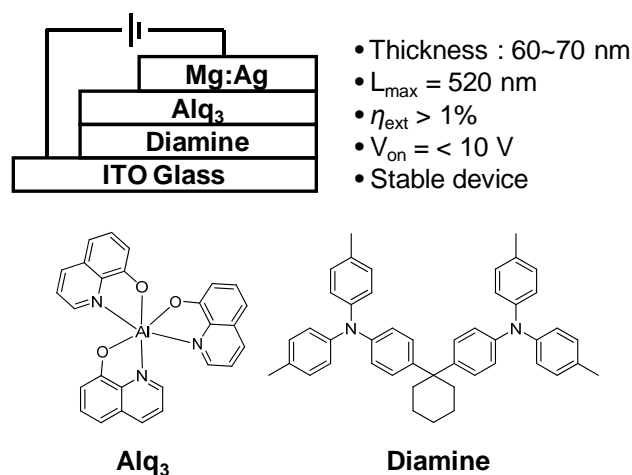


圖 1-1. 1987 年柯達所發表的元件與 Alq₃ 及 Diamine 的化學結構

除了利用蒸鍍技術將有機分子以昇華的方式附著在導電基板之

外，英國劍橋大學 Burroughes 等人在 1990 年報導使用共軛高分子聚 1,4-仲苯基乙烯(poly(*p*-phenylene vinylene, PPV)，其結構如圖 1-2.所示以旋轉塗佈(spin coating)的方式製作有機共軛高分子發光元件 (Polymer Light Emitting Diode, PLED)³。將此聚合物溶於溶劑當中，利用旋轉塗佈的技術製作單層高分子的有機薄膜元件。由於高分子具有製程簡單、良好機械性質以及類似半導體的特性，使得共軛高分子發光材料方面的研究快速的發展，很快的引起另一波研究的熱潮。

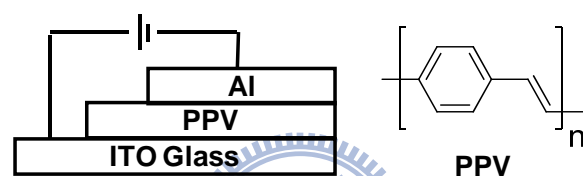


圖 1-2. PPV 的化學結構

無論是小分子 OLED 元件或是高分子 PLED 元件在這一股研究熱潮中，都陸續成為相當熱門的研究題材。不過由於小分子與高分子兩者許多的特性大不相同，至於小分子還是高分子材料較具有商業化的價值，學術以及產業界則是持有不同的看法與意見，但是對於未來的發展方向而言，兩者皆具有不可小覷的科學價值。

第二節 發光材料之放光機制

1-2-1. 螢光

螢光(fluorescence)機制：當分子吸收相對於比自身能量還要高的輻射能時，此時電子從填滿最高佔有軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)，即基態(ground state)，被激發至能量較高的激發態(excited state)；然後電子再由激發態衰退(decay)至基態，產生放光的現象。不過基態與激發態之間的能量差距，會隨著發光材料的化學結構而有所不同，當然不同的結構也會導致電子以不同形式的能量釋放方式回到基態。一般而言，分子中激發態的電子會包含幾種回復到基態的途徑，包括輻射衰退(radiative decay)、系統間跨越(intersystem crossing)、內轉換(internal conversion)、外轉換(external conversion)等，並且這些途徑是會相互競爭的。然而分子中大多數的電子都為處於基態並成對反向自旋，稱為單重基態(singlet ground state)。當分子吸收某波長範圍的輻射能，處於基態的電子則被激發至較高能階，視為單重激發態 (singlet excited state)，此時在高能階中的電子自旋方向與處於與基態的另一個電子自旋方向相反時稱之；若此一電子自旋方向與留於基態的另一個電子自旋方向恰是相同時，則視為三重激發態(triplet excited state)。接下來對於螢光和磷光放光機制與非輻射(non-radiative)衰退能量做更詳細的說明：

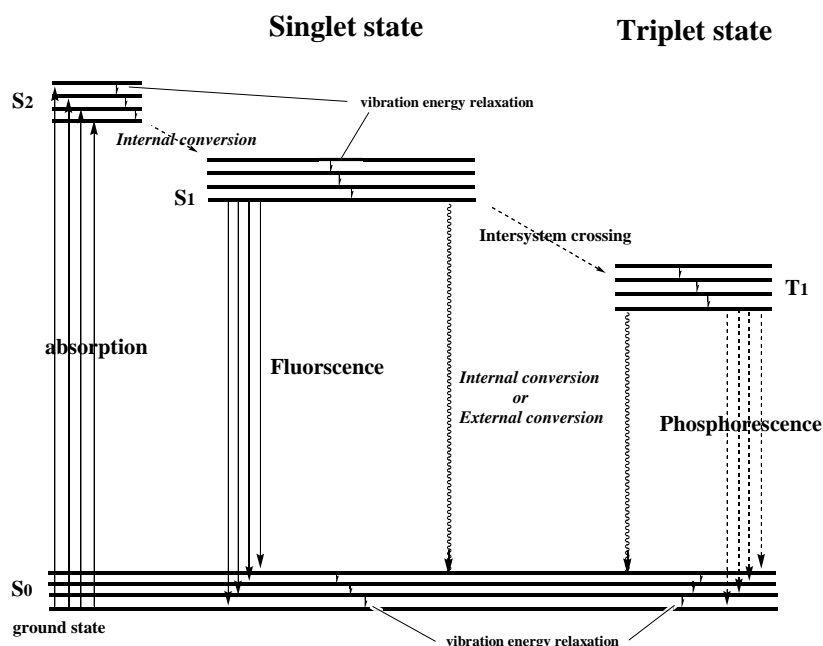


圖 1-3. Jablonski diagram

在基態的電子被激發至較高能階時，將經過不同途徑返回基態並以不同的方式釋放能量，如圖 1-3. 為受激發電子回復到基態之路徑圖所示，其過程說明如下：

- (A) 振動鬆弛(vibration energy relaxation)：由於分子間或溶劑分子的相互碰撞，使得被激發的電子會緩解(relaxation)至激發態之最低振動能階，過程歷時很短只需 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ s。
- (B) 螢光與磷光放射過程：螢光指的是激發態的電子直接從單重激發態以輻射衰退的形式回到基態，而磷光指的是激發電子經由系統間跨越(intersystem crossing)到較低能階的三重激發態再放光回到基態的過程。螢光與磷光兩者不同的地方：螢

光是單重激發態至基態的衰退($S_1 \rightarrow S_0$)，視為電子自旋允許 (spin allow)的轉換，生命期較短約在皮秒(ps)至微秒(μs)之間；磷光則是三重激發態至基態的衰退($T_1 \rightarrow S_0$)，生命期較長，約在微秒(μs)。

(C) 內轉換(internal conversion)及外轉換(external conversion)：內轉換是指一被激發分子並非經過放光的釋能形式，就能去活化(deactive)到低能量的分子電子態，過程約在 10^{-12} s，發生的條件是兩個電子能階非常接近藉由振動能階重疊時，以彼此振動損失能量，使內轉換發生。而外轉換是指激發分子與未激發分子或溶劑分子等其他分子之間相互碰撞產生能量轉移，能量則以熱之非輻射(non-radiative)方式釋出。

1-2-2. 磷光

對於一般的有機螢光分子而言，能量皆來自單重激發態，而大部分三重激發態的能量皆以非輻射衰退的形式喪失。除非是將過渡金屬中心(如銥(Ir)，鉑(Pt)，銱(Os)，鈦(Ru)，(Eu)，(Re)等)的重原子引入整體分子當中，利用中心電荷較高的特性，即重原子效應(heavy atom effect)，使電子的軌道角動量(orbital angular momentum)與電子的自旋角動量(spin angular momentum)彼此互相影響，即自旋-軌域耦合

(spin-orbital coupling), 而增加 S_1 到 T_1 系統間轉換的機率, 讓本來是不會存在於三重激發態之電子得以解禁(三重態的電子旋轉方向為同方向而且是不允許的自旋), 藉此提升元件的內部量子效率達 100%⁴。

如圖 1-4. 為重金屬錯合物放光機制圖所示。

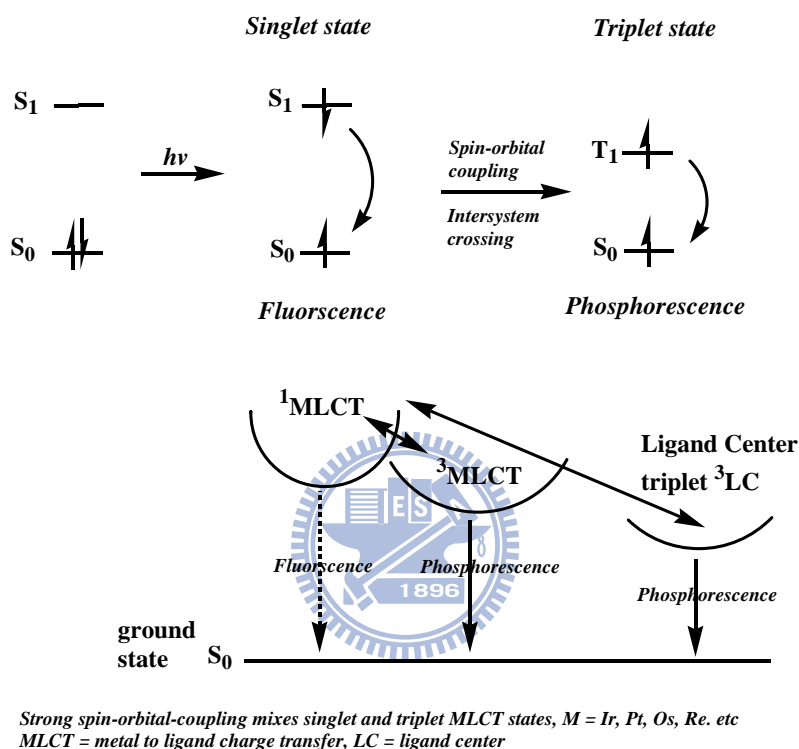


圖 1-4. 重金屬錯合物之放光機制圖

第三節 OLED 發光原理

1-3-1. OLED 元件結構

一般而言 OLED 元件的基本結構是由多層奈米(nm)等級的薄膜堆疊而成，基本上可以分為陽極(anode)，通常為使用透明的導電金屬氧化物 ITO；依序為電洞傳輸層(HTL)，發光層(emitting layer, EML)，電子傳輸層(ETL)，最後覆蓋金屬陰極(cathode)。將此 OLED 元件施加電壓，提供元件外在能量，此時元件的陽極材料會有電洞(hole)注入，另一方的陰極材料則會有電子(electron)注入；一旦兩者移動至發光層且相遇時會產生再結合(recombination)，則元件便產生放光的現象(如圖 1-5.所示)，此即為 OLED 元件的放光。然而有些元件的電洞或是電子傳輸層也可以兼具傳輸以及發光層使用。

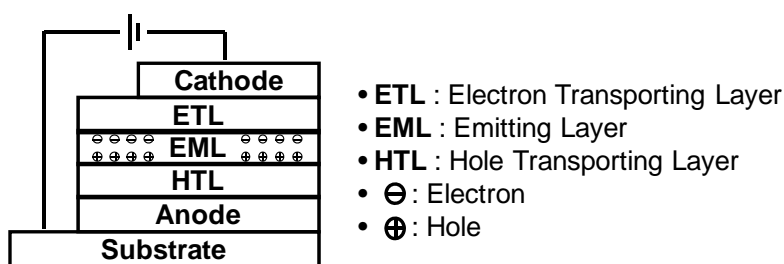


圖 1-5. OLED 元件基本結構圖

1-3-2. OLED 發光原理

OLED 元件的發光原理為元件外加電壓時，陰極的金屬會產生電子，此電子由陰極注入至電子傳輸材料中的最低未填滿分子軌域

(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)；相反地，於陽極則會有電洞產生，而此電洞會注入電洞傳輸材料中最高填滿分子軌域(HOMO)，因此電洞與電子分別藉以電洞傳輸材料與電子傳輸材料傳遞，最後到達發光層時，會相遇形成再結合並進一步形成激子(exciton)，此能量將轉移至發光分子並經由輻射衰退的形式分別產生所謂的電激螢光與磷光元件，如圖1-6.為OLED發光原理示意圖所示。

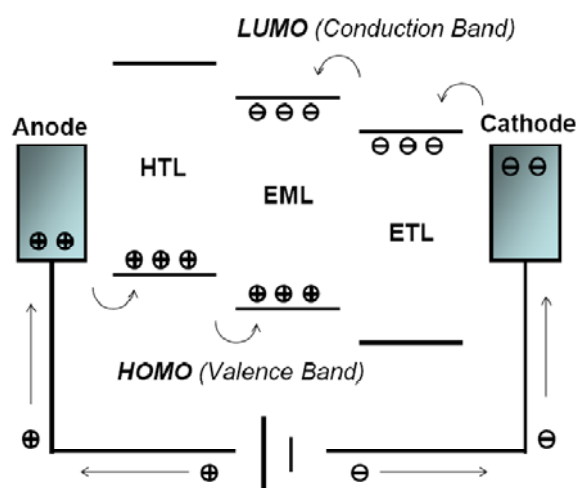


圖 1-6. OLED 發光原理示意圖

然而在 OLED 元件中電子與電洞所形成的激子分別會有兩種自旋方向相反的組態：單重激發態以及三重激發態。於基態電子對 (electron pair) 中的兩電子其自旋方向互為相反的狀態，當受到激發後的電子則有 25% 躍遷至單重激發態與 75% 躍遷至三重激發態；兩者的比例是由上述兩種自旋向量 (spin vector, S) 模型來推測的。想像電子在迴旋儀 (gyroscope) 的頂端沿任意軸向進行自旋，沿著 Z 軸正向為

α -spin，沿著 Z 軸反向則為 β -spin。當兩個自旋向量 ($\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$) 相遇時，會產生四種組態： $\alpha_1\alpha_2$ 、 $\alpha_1\beta_2$ 、 $\beta_1\alpha_2$ 與 $\beta_1\beta_2$ 。然而這四種狀態可以以四個波函數來表示，其中單重激發態稱為自旋反對稱 (spin antisymmetric, \mathbf{S})，三重激發態稱為自旋對稱 (spin symmetric, \mathbf{T})，如下圖 1-7。

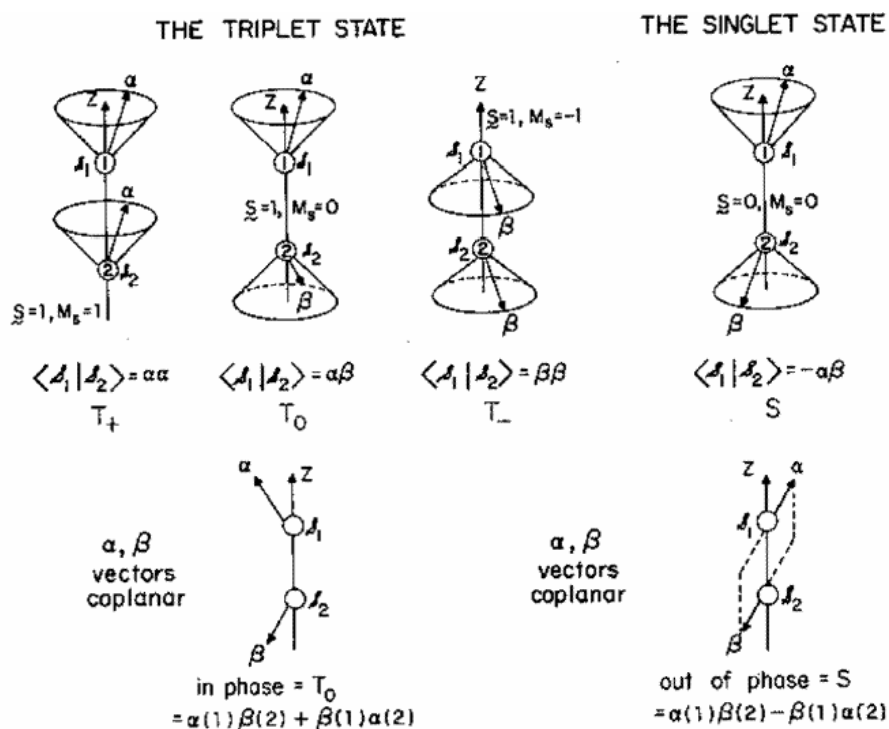


圖 1-7. 單重激發態與三重激發態的電子分佈情形以及其波函數

第四節 主體與客體能量傳遞 (host-guest energy transfer)

1-4-1. Förster 與 Dexter energy transfer (能量轉移原理)

對於 OLED 的發展而言，主客體摻雜發光(host-guest)的原理是一個很重大的發現與突破⁵，不僅提升了元件整體的發光效率與穩定性，同時也減少許多材料的損耗，對於 OLED 的發展助益甚多。而主客體摻雜的原理是利用較高能量的主發光材料(host)，將能量轉移至摻雜於其中的客發光材料(也稱之 guest 或是 dopant)。對於摻雜材料的選擇，發展至今不論是螢光材料或是磷光材料皆可摻雜於主層材料中，但是關於主層材料要如何傳遞能量給客體材料，主要的能量轉移機制可以分為輻射以及非輻射能量轉移機制，其中非輻射能量轉移機制又可以分為有兩種，分別為 Förster energy transfer 與 Dexter energy transfer。

Förster energy transfer :

Förster energy transfer 指的是將主發光材料視為予體(donor)而客發光材料視為受體(acceptor)，兩者間利用分子間耦極-耦極的耦合作用(dipole-dipole coupling) 傳遞能量，將客體材料中的基態電子激發到激發態，如圖 1-8.所示，此能量傳遞是屬於長距離 ($R_0 < 100 \text{ \AA}$) 之非輻射能量傳遞，且其基態至激發態的電子躍遷都必須遵守電子自旋定律(spin allowed)，因此 Förster energy transfer 的機制僅適用於單

重態能階之能量傳遞的情形，如圖 1-8.所示。

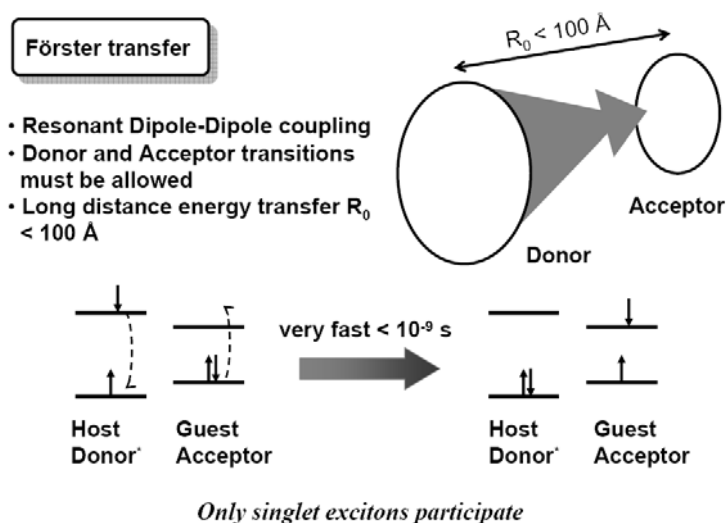


圖 1-8. Förster energy transfer 能量傳遞示意圖



Dexter transfer:

Dexter energy transfer 同樣是將主發光材料視為予體(donor)及客發光材料視為受體(acceptor)，不同的是主發光材料利用兩分子間電子雲的重疊或是直接接觸將能量轉移至客發光材料，即為主發光材料與客發光材料彼此間電子交換的情形(electron exchange)；然而能量的轉移是藉由分子軌域彼此重疊而進行傳遞，如圖 1-9.所示，是屬近距離 ($\sim 10 \text{ \AA}$)而非輻射能量傳遞。由於主發光材料與客發光材料彼此間電子交換且利用的是軌域重疊的因素，因此則可允許單重態-單重態 (singlet-singlet)及三重態-三重態(triplet-triplet)之能量轉移。

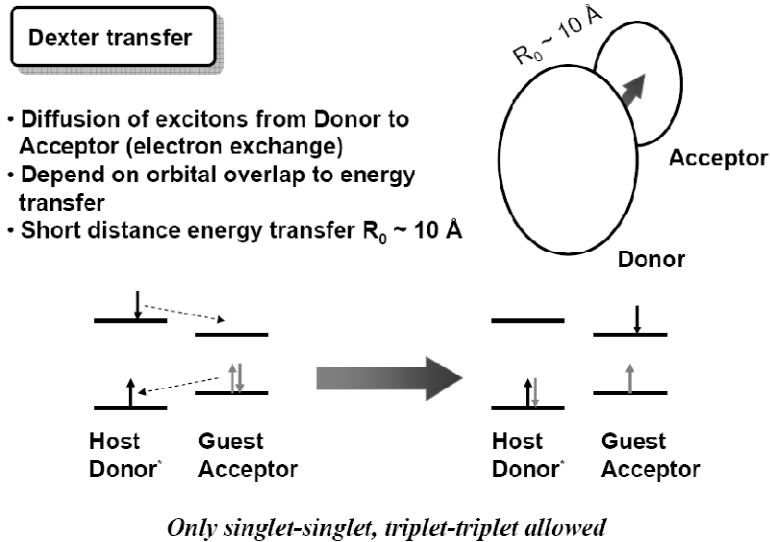


圖 1-9. Dexter energy transfer 能量傳遞示意圖

然而對於使用螢光與磷光摻雜材料的元件能量傳遞與其發光機制則可以用上述的原理來做印證。然而使用磷光摻雜物元件之內部量子效率(internal quantum efficiency, η_{int})於是可以達到 100% 比使用螢光摻雜物的元件之內部量子效率的 25%還要來的高。這也是為何目前磷光 OLED 元件被視為未來主要的研究方向。

1-4-2. 摻雜螢光材料之元件的能量轉移

螢光摻雜(fluorescent dopant)元件的能量傳遞圖如圖 1-10。螢光材料元件中，主發光材料的能量藉由兩種機制 Förster transfer 及 Dexter transfer 將單重態能量轉移給客發光體。一般低濃度時，主要

是藉由長距離的 Förster transfer 傳遞能量；而高濃度時，Förster transfer 及 Dexter transfer 兩種機制可能同時存在。客發光材料亦會經由 Dexter transfer 獲得三重激發態的能量，如圖 1-10. (b)所示，但大部分的螢光分子其輻射生命週期(radiative lifetime)甚短(~10 ns)，在室溫下三重態的能量幾乎是以其它非輻射形式喪失，因此磷光不易被觀察到。因此螢光摻雜物的元件，則主要是由圖 1-10. (a)中的途徑放光，其最大內部量子效率只有 25%。

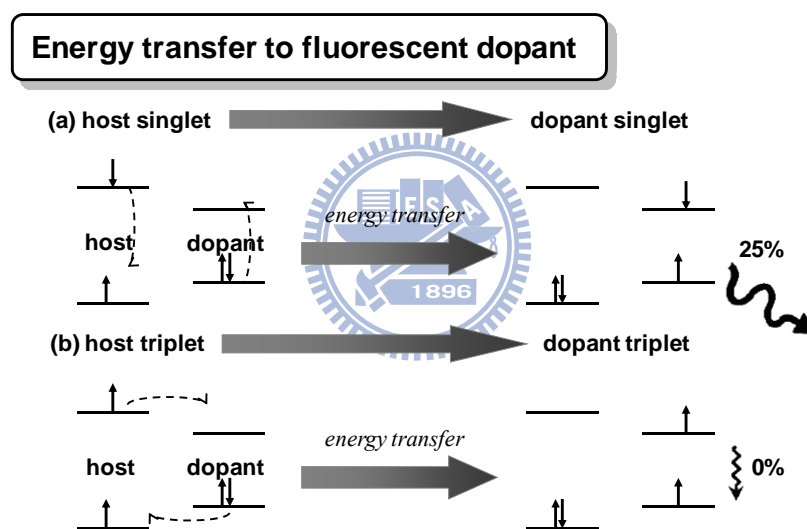


圖 1-10. 螢光摻雜(fluorescent dopant)元件的能量傳遞圖

1-4-3. 摻雜磷光材料之元件的能量轉移

磷光摻雜(phosphorescent dopant)元件的能量傳遞圖如圖 1-11.所示。圖 1-11. (a) 中一開始還是先藉由 Förster transfer 的機制傳遞主客體材料間的單重態-單重態電子，但由於磷光摻雜材料可經由分子間

系統轉換使客發光體的激發態降至其三重激發態進而放出磷光(佔整體的 25%)；另外，圖 1-11. (b)則為主發光材料經由 Dexter transfer 將客發光材料直接轉換成三重激發態，直接放出磷光(佔整體的 75%)。因此使用磷光摻雜元件可經由圖 1-11. (a)和圖 1-11. (b)的途徑並以放光的形式釋放能量，所以其最大內部量子效率可達 100%，遠勝於使用螢光摻雜元件的 25%。

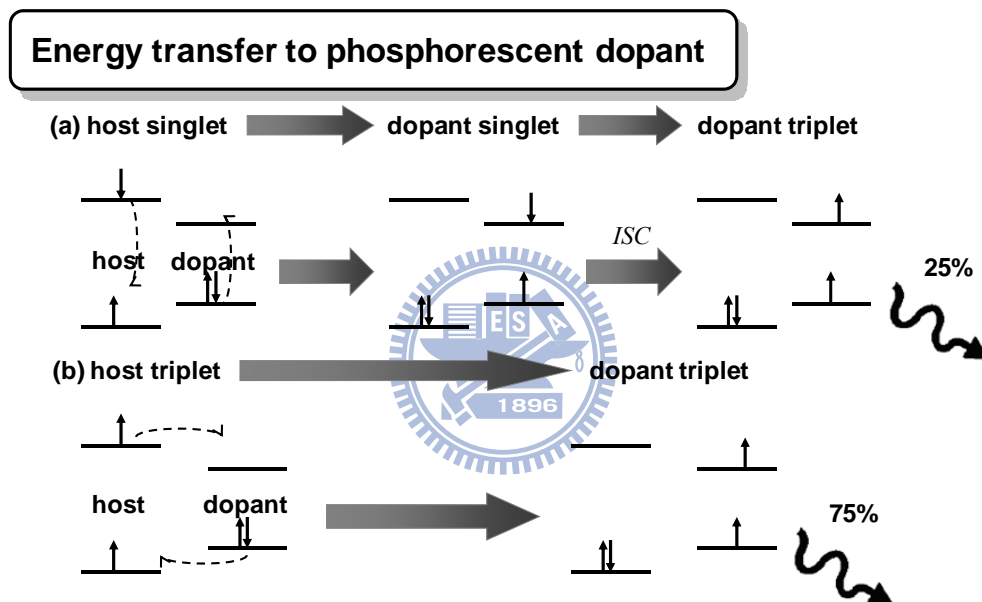


圖 1-11. 磷光摻雜(phosphorescent dopant)元件的能量傳遞圖

第五節 OLED 的元件發光效率

元件的發光效率是用以評量 OLED 相當重要的指標，一般有機電激發光元件的效率主要可以以外量子效率 (external quantum efficiency, η_{ext}) 來表示。首先元件的放光是來自於移動中的電洞和電子再結合形成電洞電子對 (hole-electron pair)，而後定義再結合比例為參數 γ 。然而在電子電洞結合之後，在分子的激發態可依比例產生為單重態激子 (singlet exciton, 25%) 和三重態激子 (triplet exciton, 75%)，此比例則被定義為 η_t 。在螢光元件因為選擇定率 (selection rule) 的因素，所以能使用的激發態最大只能達到 25%，但是磷光元件，除了能利用自身的 75% 之外，還能利用螢光部分的單重激發態，因此這項因子在磷光元件可以高達 100%。 ϕ_{em} 則定義為發光分子將激子轉為光子的效率，通常此因子被視為 100%。最後光子從元件透明處射出，並依元件基板所具有的透光度 (即其出光率) 為定義，此參數與介質的折射率有關，即表示為 $\eta_{\text{opt}} = 1/2n^2$ ，其中 n 為折射係數。圖 1-12 為有機電激發光元件中電子與電洞再結合的放光機制圖。

元件的外部量子效率 η_{ext} ，定義為元件向外部放出光子數與注入元件電荷載子數之比值；而元件的內部量子效率 η_{int} 則定義為元件內部產生光子數與注入元件電荷載子數之比值。二者之間的差異僅在於光子透出元件的出光率參數 (η_{opt})，因此 η_{ext} 可以以下列 (式 1) 表示。

電洞與電子再結合效率(γ)、單重態或三重態激子產生效率(η_t)以及發光分子的螢光效率(ϕ_{em})的乘積，即為元件內部產生光子數和注入元件電荷載子之比值(η_{int})，因此元件的內部量子效率可表示下列(式 2)。

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_{opt} \quad (\eta_{opt} = 1/2n^2) \quad (式 1)$$

$$\eta_{int} = \gamma \times \eta_t \times \phi_{em} \quad (式 2)$$

整合所有的因子，螢光以及磷光變激發光元件其理論最大外部量子效率分別為：

$$\text{螢光元件：} \eta_{ext} = \gamma \eta_t \phi_{em} \eta_{opt} = 1 \times 1/4 \times 1 \times 1/2n^2 \sim 5\%$$

$$\text{磷光元件：} \eta_{ext} = \gamma \eta_t \phi_{em} \eta_{opt} = 1 \times 1 \times 1 \times 1/2n^2 \sim 20\%$$

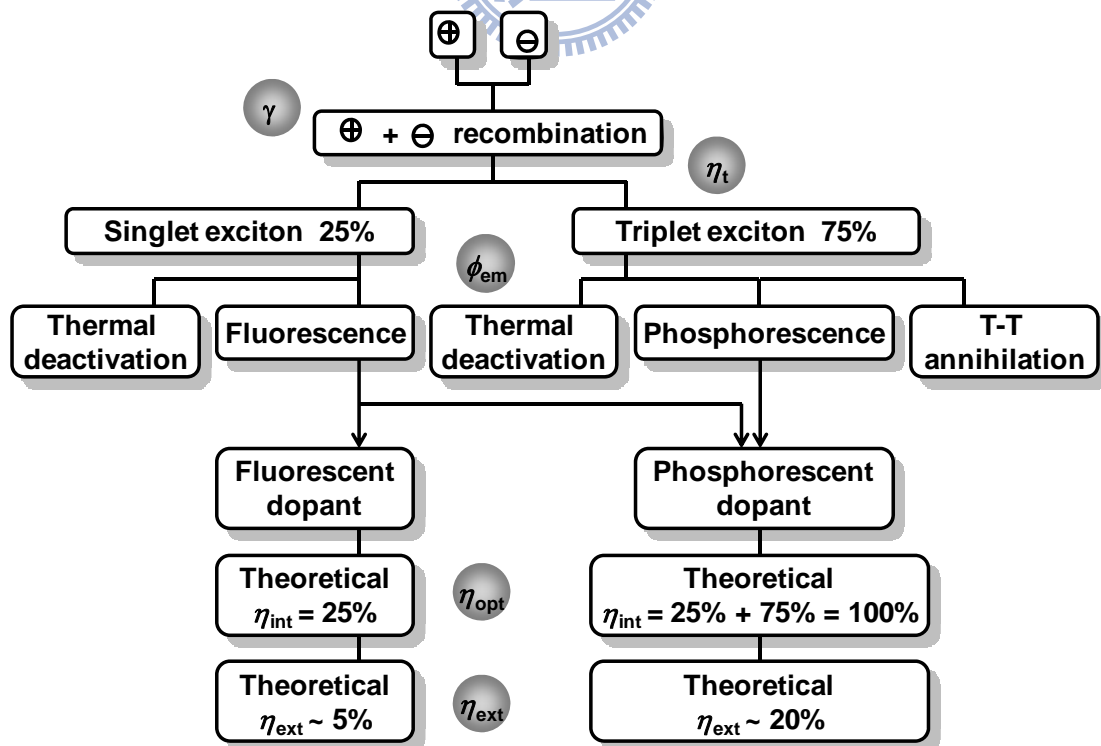


圖 1-12. 有機電激發光元件之放光效率機制圖

另外如果是應用在顯示技術的效率表示方式，發光效率 (luminescence efficiency, η_l) 又稱電流效率 (current efficiency, η_c)，和功率效率 (power efficiency, η_p) 是較常被使用的，前者與外部量子效率相同是注重發光材料特性的考量，而後者則是較注重元件的系統設計，其彼此之間的換算方法只差是否將操作電壓納入考量。

$$\eta_c = \text{brightness} / \text{current density} \quad (\text{式 3})$$

$$\eta_p = (\eta_c / \text{voltage}) \times \pi \quad (\text{式 4})$$



第六節 電荷傳輸材料之簡介

1-6-1. 陽極材料

作為 OLED 的陽極材料有以下幾點性質的考量：(1)導電性佳，(2)良好的化學穩定性，(3)功函數(work function)與電洞注入層的 HOMO 能階相接近，(4)若光線從陽極射出(bottom emission)，則材料需具備良好的透光性。最常使用的陽極材料主要有透明導電金屬氧化物和金屬兩類。透明導電金屬氧化物有銦錫氧化物(ITO, $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$)、氧化鋅(ZnO)、鋁鋅氧化物(AZO, $\text{Al}:\text{ZnO}$)等；而金屬材料具導電度，但不透光，因此若使用在陽極則膜厚需要小於 15 nm，且通常使用功函數較高的金屬，如鎳(Ni)、金(Au)、鉑(Pt)等。

而一般最廣泛使用的陽極材料為 ITO，其組成為 10%的 SnO_2 和 90%的 In_2O_3 的混合物，功函數介於 4.5-4.8 eV 之間，性質穩定且導電與透光性佳。ITO 的可見透光度可達 90%，且低電阻 ($1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$)。

1-6-2. 陰極材料

為了將電子有效的注入到電子傳輸層的 LUMO 能階，金屬與有機材料彼此間的能障愈小越好，一般陰極材料的選擇須是功函數低的金屬；不過由於低功函數的金屬在常態下穩定度差且具有高度氧化的

特性，所以早期的陰極材料都會使用金屬混合物，像是鎂銀混合物 (Mg:Ag)。通常使用鎂銀混合物的比例為 10:1，其中銀的添加則可以改善鎂金屬做為陰極的穩定度。但是目前最常使用的陰極材料為氟化鋰與鋁(LiF/Al)的搭配。氟化鋰則是介於軟性物質(指可以熱蒸鍍)與鹽類之間的陰極材料，然而使用氟化鋰與鋁的搭配則是因為當元件施加電壓時，氟化鋰中的鋰離子(Li^{+1})被還原成為鋰金屬，而具備了似鋰金屬的電子注入性質。由於金屬鋰具有相當低的功函數，雖然對於做為陰極的功能顯著，但在室溫下極其容易氧化，因此取而代之的則是使用較為安定的氟化鋰。



1-6-3. 電洞注入材料

當 ITO 表面經過紫外線臭氧(UV-ozone)處理後，可使 ITO 表面的功函數提升至 5.0 eV 左右，但是此數值仍與大部分電洞傳輸材料的 HOMO 能階相差約 0.4 eV。因此若可以在 ITO 和電洞傳輸層間加入 HOMO 能階適當的材料，將有助於增加介面間的電洞傳遞。一般常用的電洞注入材料有 CuPc (copper phthalocyanine)、PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))、2-TNATA (4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine) 、 1-TNATA (4,4',4''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine)等材料如圖 1-13. 所示。其中 CuPc 和 PEDOT:PSS 除了作為電洞注入層外，也可以增

加 ITO 表面的平整性，降低元件驅動電壓與延長元件的壽命。

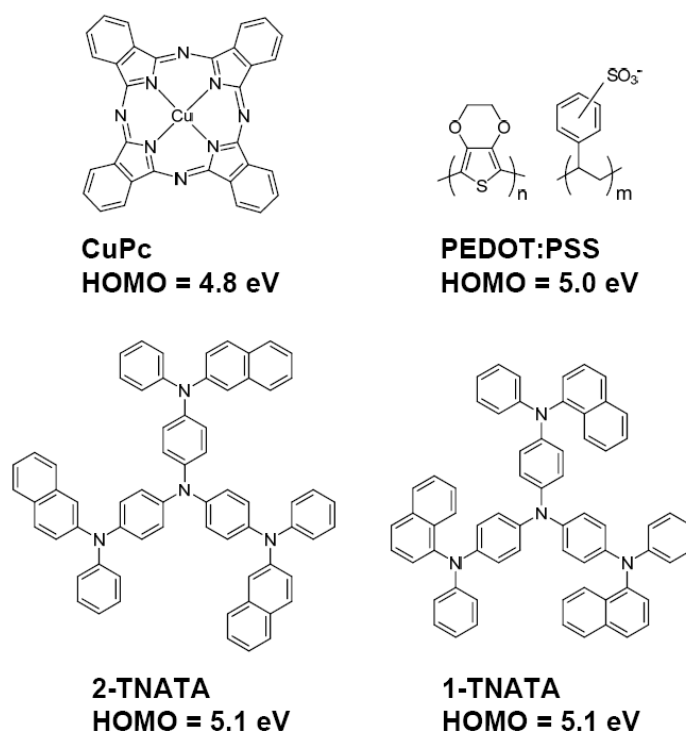


圖 1-13. 電洞注入材料之結構圖

1-6-4. 電洞傳輸材料

在電洞傳輸材料上，則有相當多的選擇，但是主要仍以三芳香胺類的材料較為廣泛使用。三芳香胺類的材料早期是被應用於影印技術上，不過後來則被使用於有機電激發光元件上居多。做為有機電洞傳輸材料的特性，同樣地也需要達到下列幾點要求：(1)高度的電洞傳遞性，(2)材料的化學穩定性佳，(3)HOMO 能階接近陽極功函數，(4)熱穩定性佳，即具較高的玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)，避免材料真空蒸鍍時發生薄膜的相變化，(5)可逆的氧化性質為佳。

因此對於電洞傳輸材料的設計，Shirota 教授曾提出幾點非結晶形材料結構設計的概念：(1)增加分子幾何構形避免平面分子結構，(2)導入高分子量的取代基以提高整體的熱穩定性，(3)利用剛性結構以增加分子的熱穩定性。以下舉列出一般常用的電洞傳輸材料結構與其性質，如圖 1-14.所示，有 TPD (4,4'-bis(3-methylphenylphenylamino)biphenyl)、NPB (4,4'-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl)、TCTA (4,4',4''-tri(*N*-carbazolyl)triphenylamine)、Spiro-NPB、Spiro-TAD 等。

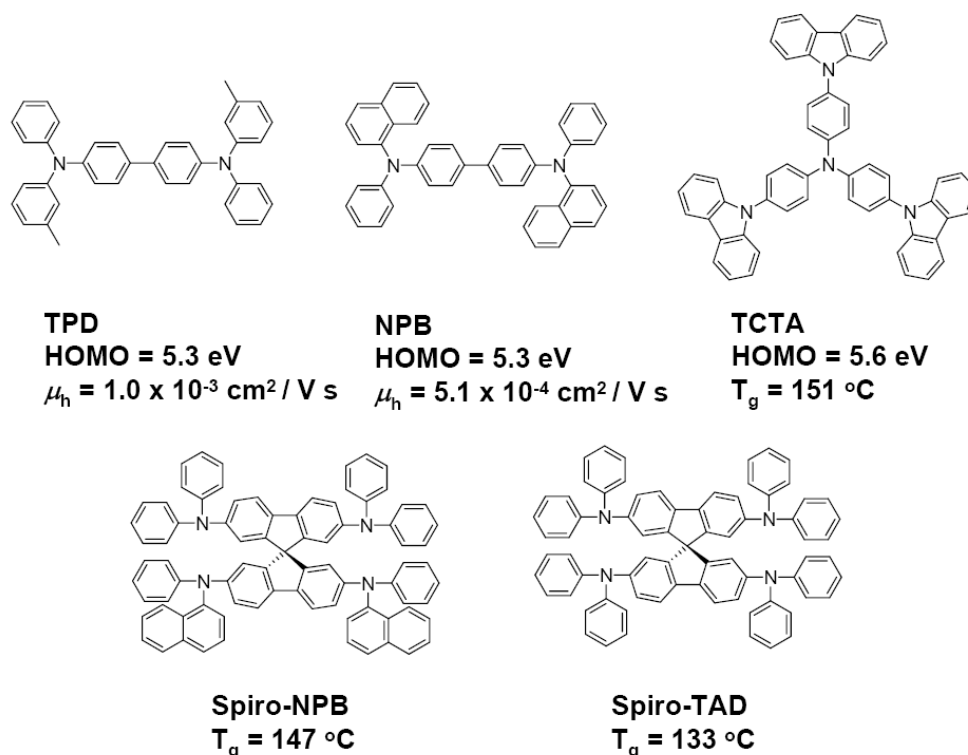
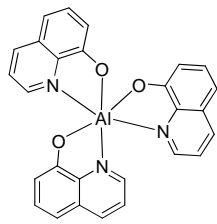


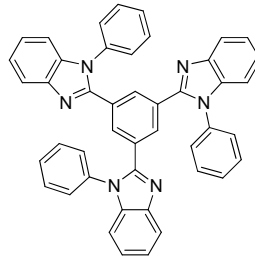
圖 1-14. 電洞傳輸材料之結構圖

1-6-5. 電子傳輸材料與電洞阻擋材料

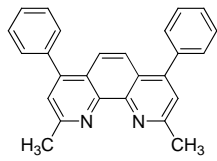
對於電子傳輸材料的設計與選擇，需要具備以下幾項條件：(1)具可逆的還原性質為佳，(2)合適的 LUMO 能階，以降低電子注入的能障，(3)電子的移動率佳，使電洞與電子的再結合會遠離陰極；理論上電洞和電子的移動的速率應該相當，但是實際上有機材料的電子移動速率是遠小於電洞傳輸速率，(4)具有高度的玻璃轉移溫度和材料熱穩定性，(5)可經由熱蒸鍍或旋轉塗佈的方式形成均勻非結晶性的薄膜。通常此類材料的 HOMO 能階也較一般的電洞傳輸材料還要低，因此除了傳遞電子的功能之外亦具有電洞阻擋的能力(通常 HOMO 能階需大於 6.0 eV)。一般使用的電子傳輸材料有 Alq_3 (tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum)，電子傳輸兼具電洞阻擋材料：TPBI (1,3,5-tris(*N*-phenylbenzimidazol-2-yl) benzene)、BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)、TAZ (3-(4-biphenyl-yl)-4-phenyl-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,4-triazole) 等，結構與其性質，如圖 1-15 所示。



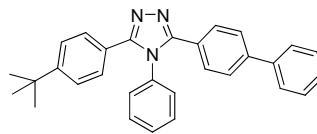
Alq₃
HOMO = 5.62 eV
LUMO = 2.85 eV
 $\mu_e = 1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V s}$



TPBI
HOMO = 6.2 eV
LUMO = 2.7 eV



BCP
HOMO = 6.5 eV
LUMO = 3.0 eV
 $\mu_e = 1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V s}$



TAZ
HOMO = 6.3 eV
LUMO = 2.7 eV

圖 1-15. 電子傳輸材料暨電洞阻擋材之料結構圖



第七節 螢光材料與其元件發展概況

1-7-1. 綠色螢光材料

在綠色螢光發光材料方面，一直以來都是香豆素(coumarin)系列的綠色螢光材料最為普遍被使用。柯達公司(Kodak)繼開發出了Coumarin 6之後，又開發出一系列新型香豆素系統的綠色螢光發光材料，其中C-545T與C-545TB(其結構如圖1-16.所示)是目前最常被用於OLED元件的客發光分子，以C-545TB所製作成的發光元件(ITO/CF_x/NPB/Alq₃:C-545T/Alq₃/Mg:Ag)，元件在操作電流20 mA/cm²下的電流與功率效率可達10.5 cd/A與4.6 lm/W，且CIE座標為(0.30, 0.65)；而同樣的結構以C-545TB所製作成的發光元件，在操作電流20 mA/cm²下，元件的電流與功率效率達12.9 cd/A與3.5 lm/W，CIE座標為(0.30, 0.64)⁶。

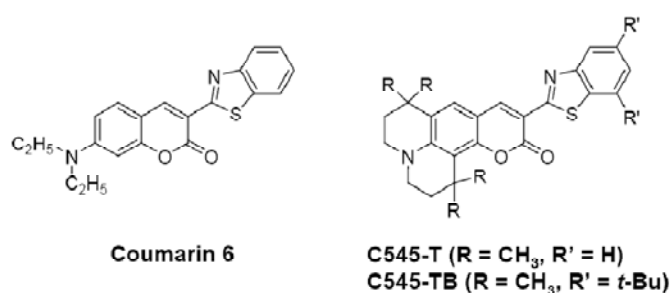


圖 1-16. Coumarin 6、C-545T、C-545TB 綠色螢光材料結構圖

1-7-2. 紅色螢光材料

在紅色螢光材料部分，最早被使用於紅光領域的客發光材料為雷

射染料的DCM (4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-[*p*-(dimethylamino)styryl]-4*H*-pyran, 如圖1-17.所示)，其發光效率高達78%。但是由於其隨摻雜濃度的不同，放射波長會有所改變且光色偏橘(放光波長座落於596 nm)，所以並不適用於紅光有機發光元件⁷。因此柯達公司繼續針對DCM的結構作修改，讓整個分子的立體障礙變的更大，之後便有DCJTB (4-(dicyanomethylene)-2-*t*-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyl-julolidyl-9-enyl)-4*H*-pyran, 如圖1-17.所示)的問世⁸。而以DCJTB所製作成的發光元件(ITO/CF_x/NPB/Alq₃:DCJTB/Alq₃/LiF/Al)，在同時摻雜輔助客發光體Rubrene的幫助下，在20 mA/cm²的操作電流下，元件的效率可達3.24 cd/A與1.19 lm/W，並且CIE座標已非常接近NTSC標準紅光的(0.64, 0.35)。

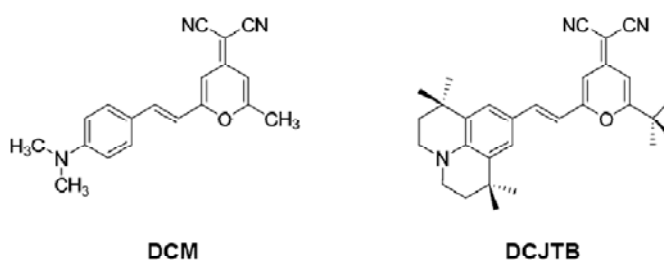


圖1-17. 紅色螢光材料DCM、DCJTB之結構圖

1-7-3. 藍色螢光材料

對於實現全彩OLED顯示器的構想，開發藍色發光的有機化合物便是難度最高、開發最晚的一類發光材料。最早使用於藍色螢光元件

的分子為出光株式會社(Idemitsu)以雙芪類(distyrylarylene為)主體的發光材料 4,4'-bis[2-{4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl} vinyl]biphenyl (DPAVBi)與 3,3'-{[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl di-(1*E*)-2,1-ethenediyl]-bis[9-ethyl-9*H*-carbazole] (BCzVBi)(結構如圖1-18.所示)⁹。當BCzVBi製作為元件結構ITO/BCzVBi/PBD/Mg:Ag的非摻雜藍色發光元件，元件的最大量度可以達到4000 cd/m²，最大外部量子效率與功率效率分別為1.47%與2.10 lm/W。為了提高BCzVBi元件的發光效率，出光株式會社更進一步將BCzVBi作為客發光體摻雜至主發光體4,4'-bis(2,2'-diphenylbinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi, 圖1-18.)當中。其摻雜藍色發光元件(ITO/CuPc/TPD/DPVBi:BCzVBi/Alq₃/Mg:Ag)的最大亮度可以超過10 000 cd/m²，並且元件的最大外部量子效率為2.4%¹⁰。Kodak也於2002年發表以蒽為主體的主發光體9,10-di-(2-naphthyl) anthracene (ADN)搭配客發光體2,5,8,11-tetra-*t*-butylperylene (TBP) (如圖1-18.所示)¹¹，其元件的最大發光效率為3.4 cd/A，即使在操作電流高達100 mA/cm²下，仍然維持穩定且高達3.0 cd/A的發光效率。並且隨著操作電流改變的情況下，元件的CIE座標仍維持在(0.15, 0.23)。元件的生命週期也因使用了ADN而提高了不少。

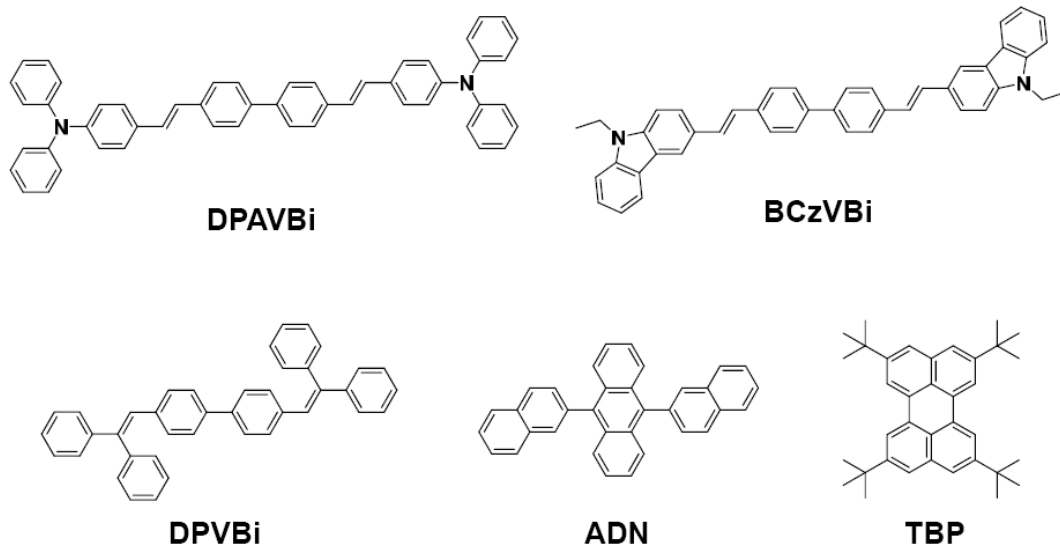


圖 1-18. 藍色螢光材料 DPAVBi、BCzVBi、DPVBi、ADN、TBP 之結構圖



第八節 磷光材料與其元件發展概況

1-8-1. 綠色磷光材料

綠色磷光金屬錯合物當中最為廣泛使用的就屬 *fac*-tris(2-phenylpyridine) iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)，其結構如圖 1-19.所示。

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 不僅結構穩定且備具高度的發光效率，當製作成基礎元件結構：ITO/NPB/CBP:6% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ /BCP/Alq₃/Mg:Ag，其最大外部量子效率可達 8%，最大電流效率可達 28 cd/A 且功率效率為 31 lm/W，放光波長與 CIE (Commission Internationale de L'Eclairage)座標分別為 510 nm 以及(0.27, 0.63)，此外高達 100,000 cd/m² 的最大亮度也反映出材料與元件的穩定¹²。另外與 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 結構相似的綠色磷光材料為 bis(2-phenylpyridine) iridium(III) acetylacetonate ($(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$)，結構如圖 1-19.所示)，當製做成結構為 ITO/HMTPD/TAZ:($\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ /Alq₃/MgAg 的有機發光元件，其放射波峰座落於 520 nm 且 CIE 座標為(0.31, 0.64)，外部量子效率與功率效率可以高達 19%與 60 lm/W¹³。

2004 年，中央研究院的林建村教授發表一系列以 benzoimidazole 配位基的銥金屬錯合物¹⁴。這類的錯合物化學穩定性佳，其中以 $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (其結構如圖 1-19.)的表現最為出色，其元件的最大外部量子效率可以高達 16.7%，最大電流效率達 61.0 cd/A，CIE 座標為(0.26, 0.60)，同時有著 148 552 cd/m² 的最大亮度。

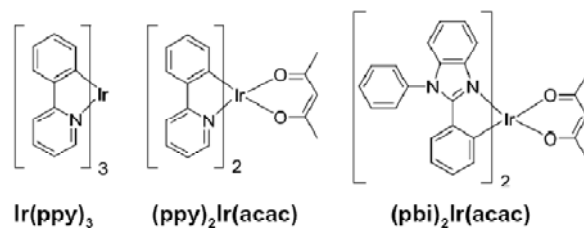


圖 1-19. Ir(ppy)₃、(ppy)₂Ir(acac)、(pbi)₂Ir(acac)綠色磷光材料結構

圖

1-8-2. 紅色磷光材料

使用於 OLED 的紅色磷光材料最早為 Forrest 等人以鉑金屬錯合物 2,3,7,8,12,13,17,18-octa(ethyl)-12*H*,23*H*-porphine platinum(II) (PtOEP) (結構如圖 1-20.) 摻雜在 CBP 的元件結構當中(ITO/NPB/CBP:6% PtOEP/BCP/Alq₃/Mg:Ag)，其放射光譜 CIE 座標為(0.70, 0.30)的紅光放射，其最大外部量子效率為 5.6%。不過由於其材料本身過長的三重態生命期，因此在高電流密度下易導致三重態間的自我毀滅 (Triplet-Triplet annihilation)，因而導致發光效率大幅的降低¹⁵。而後所發展的紅色磷光材料，大多數是以銥為中心原子的金屬錯合物，其中 bis(2-(2'-benzo[4,5- α] thienyl)pyridinato-*N,C*)iridium(acetylacetonate) ((btp)₂Ir(acac))，如圖 1-20.) 由於其自身較短的三重態生命期(~ 4 μ s)，將其摻雜至 CBP 的元件當中可以大幅的提高元件的效率。其外部量子效率以及功率效率可以達到 7.0%與 4.6 lm/W，並呈現飽和的紅色

放光 (放光波長與 CIE 座標分別為 616 nm 與(0.68, 0.32))¹⁶。2003 年，Tsuboyama 團隊發表一系列以芳香雜環為配位基的紅色發光銥金屬錯合物。這類錯合物其中以 Ir(piq)₃ (結構如圖 1-20.所示)的表現為最佳，當製做成發光元件 ITO/NPB/CBP:9% Ir(piq)₃/BPhen/KF/Al，在亮度 100 cd/m² 的測量下的外部量子效率與功率效率分別為 10.3%與 8.0 lm/W，最大亮度可高達 11 000 cd/m²，並且 CIE 座標為(0.68, 0.32)的紅色磷光元件¹⁷。相似於 Ir(piq)₃ 的結構，中央研究院的陶雨臺教授於 2005 年也發表的紅色發光銥金屬錯合物 Ir(1-piq)₂(acac) (結構如圖 1-20.所示)。利用 Ir(1-piq)₂(acac)所製做成元件 ITO/NPB/CBP:6% Ir(1-piq)₂(acac)/BCP/Alq₃/Mg:Ag，在電流密度 100 mA/cm² 的情況下所測得的外部量子效率與電流效率為 9.21%與 8.22 cd/A，元件的最大亮

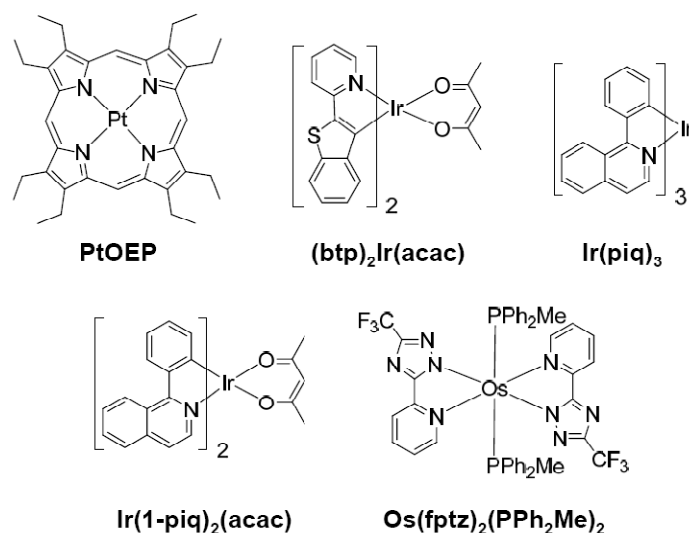


圖 1-20. PtOEP、(btp)₂Ir(acac)、Ir(piq)₃、Ir(1-piq)₂(acac)、Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂ 紅色磷光材料結構圖

度可達 $31\,776\text{ cd/m}^2$ ，CIE 座標為(0.68, 0.32)的紅光元件¹⁸。另外較為著名的紅色磷光銱(Os)金屬錯合物為清華化學系季昀教授所發表的一系列中性的銱金屬紅色磷光材料，其中 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ (結構如圖 1-20.所示)有著最佳的元件效率¹⁹。其摻混在 CBP 中所製程的發光元件，在電流密度 20 mA/cm^2 的操作下所測得的元件效率分別為 15.29%與 21.31 cd/A ，放光波長與 CIE 座標分別為 618 nm 與(0.64, 0.35)，元件的最大亮度可達 $45\,211\text{ cd/m}^2$ 。

1-8-3. 藍色磷光材料

目前於磷光材料的發展，綠色與紅色磷光金屬錯合物相較於藍色磷光材料而言已有不錯的性質表現與突破。但是藍色磷光金屬錯合物的效率、穩定以及色純度都還未達到商品化的標準，因此在藍色磷光材料的研究上，目前仍然有許多的研究團隊持續的在進行研發。最早發展及使用於藍色磷光元件的錯合物是由 2-(2,4-difluorophenyl)-pyridine 配位基所形成的銱金屬錯合物，為 iridium(III) bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-*N,C'*] picolinate (Firpic) (結構如圖 1-21. 所示)。在以 CBP 做為主發光體的元件 ITO/CuPc/NPB/CBP:6% Firpic/BAIq/LiF/Al 當中，其元件的外部量子效率與功率效率分別可以達到 5.7%與 6.3 lm/W ，放光波長分別坐落在

475 nm和495 nm與CIE座標為(0.16, 0.29)的藍光元件²⁰。但是由於Firpic的光色對於NTSC (National Television System Committee)的標準藍光放射尚有一段差距，因此Forrest等人於2003年發表了顏色較為深藍的FIr6，在摻雜於UGH2 (*p*-bis(triphenylsilyly)benzene)的元件當中，其外部量子效率以及功率效率可以達到8.8%與11.0 lm/W，並光色呈現較為深藍的放光(CIE座標為(0.16, 0.26))²¹。2005年中央研究院陳錦地教授也發表了深藍放光的FIrN4 (如圖1-21.所示)，在元件結構ITO/NPB/SimCP:7% FIrN4/TPBI/LiF/Al中，其最大外部量子效率以及功率效率可以達到9.4%與7.2 lm/W，以及光譜位置與CIE座標為462 nm與(0.16, 0.26)的深藍放光²²。同年Forrest等人又再度發表了*m*-Ir(pmb)₃這個放射極為深藍的銥金屬錯合物²³，在搭配UGH2所製程的元件當中，其放光光譜為395 nm的紫外放射，CIE座標為(0.17, 0.06)，元件的最大外部量子效率以及功率效率為5.8%與1.7 lm/W。

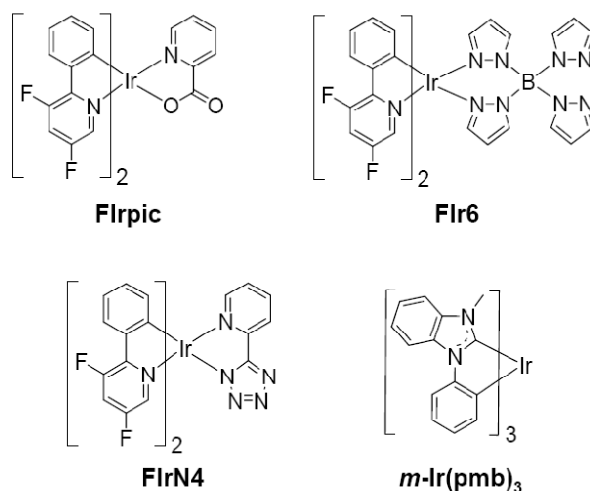


圖1-21. FIrpic、FIr6、FIrN4、*m*-Ir(pmb)₃之材料結構圖

1-8-4. 主發光材料

在有機電激磷光元件的使用上，4,4'-*N,N'*-dicarbazolebiphenyl (CBP，結構如圖1-22.所示)是一直以來最為廣泛使用的主發光材料，但是由於CBP的三重激發態(E_T)僅只有2.56 eV，因此在使用藍色磷光發光材料Firpic ($E_T = 2.62$ eV)的元件中能量會從客發光體回傳至主發光材料上產生非放光的輻射使元件效率降低²⁰。但是對於綠色以及紅色的磷光材料，CBP的三重激發態卻已是非常足夠。因此對於使用於藍色磷光金屬錯合物的主發光材料上，*N,N'*-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)與4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl (CDBP，結構如圖1-22.所示)的出現則非常重要。使用mCP做為藍色主發光元件的文獻最早是由普林斯頓大學Forrest團隊於2003年所發表，因為mCP具有2.90 eV的三重激發態，因此由光學以及元件實驗結果均證實了mCP用於藍色磷光發光元件的可行性²⁴。另外，日本NHK實驗室Tokito等人也於同年發表了CDBP這個結構與CBP非常相似的材料，利用導入取代基的方式破壞CBP中心聯苯的共軛性，使其具有高達3.00 eV的三重激發態並足夠做為藍色磷光的主發光材料²⁵。不過由於FIRpic元件的色度座標並非座落於NTSC藍光區域，為了改善這方面的問題，深藍磷光金屬錯合物的使用仍需要發展三重激發態更為足夠的主發光材料作為搭配。而UGH系列的主發光材料(結構如圖1-22.所示)，是以利

用矽原子以 sp^3 混成軌域形式與苯環鍵結，由於其分子的共軛長度很短，僅為一個苯環，因此分子具備了高達3.5 eV的三重激發態^{26,27}，且其中以UGH2是最為廣泛被大家使用於深藍磷光元件。

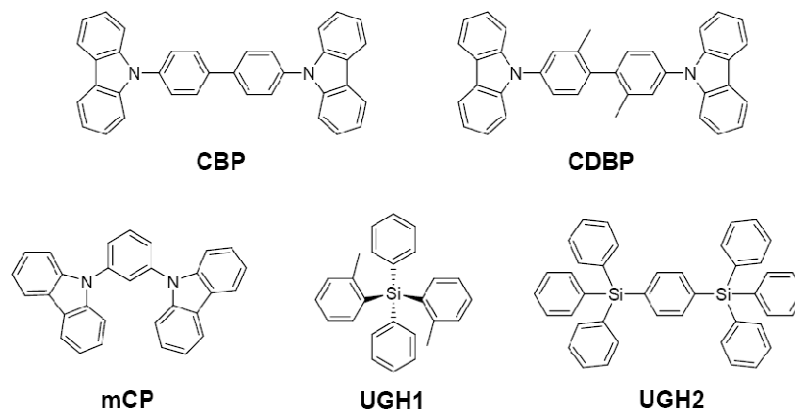


圖1-22. CBP、CDBP、mCP、UGH1、UGH2材料結構圖



至於在聚合物有機電激磷光元件上，poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK，結構如圖1-23.所示)是最為常被使用的主發光材料，但是使用PVK為主發光體的元件通常需要再摻混另一電子傳輸材料2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD，如圖1-23.)以提升元件的發光效率以及降低其驅動電壓²⁸。但是PVK:PBD所搭配的主發光材料由於PBD的三重激發態不足以做為藍色磷光的主發光材料，因此德國波茲坦大學Neher團隊於2006年發表了以OXD-7 (1,3-bis[(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxidiazolyl]phenylene，如圖1-23.)做為取代PBD摻混進PVK的電子傳輸材料²⁹。因為考量主發光分子三重

激發態的原因，現今的綠色與紅色的高分子磷光元件都是使用PBD，而藍色高分子磷光元件則多使用OXD-7。另外以聚芴 (polyfluorene) 的高分子衍生物也是常用於磷光客發光體的主發光材料，但是由於其三重激發態的限制，所以只能使用於紅色發光的磷光發光體。其中由本實驗室許慶豐教授所發表的PF-TPAOXD則是聚芴高分子當中最好的例子³⁰。

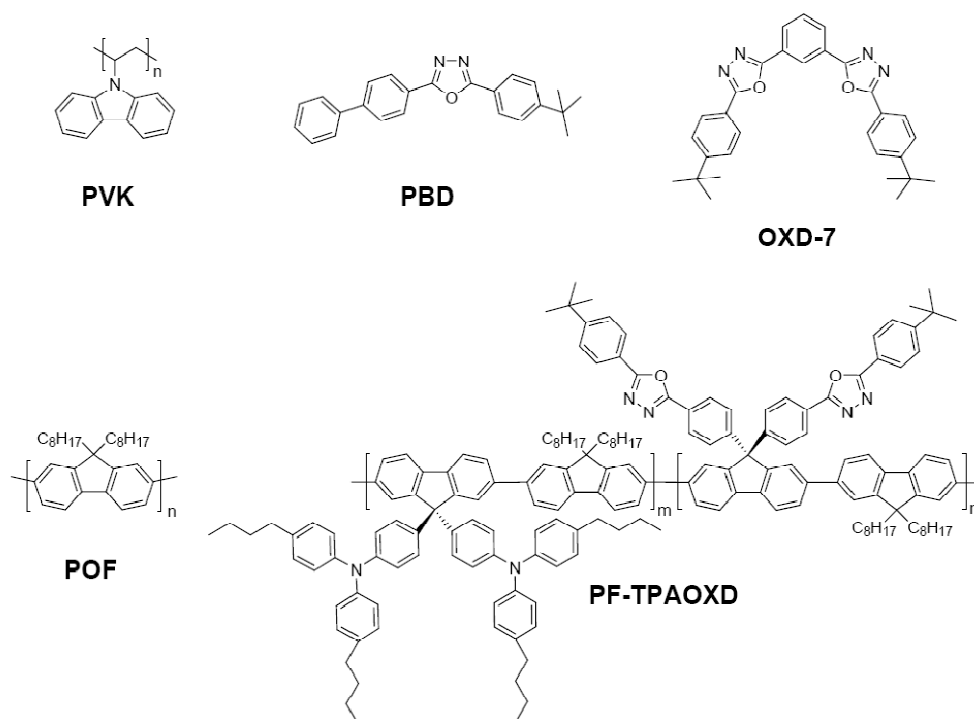


圖1-23. PVK、PBD、OXD-7、POF、PF-TPAOXD材料結構圖

第二章 雙極化主發光材料的研究

A 部分 雙極化主發光分子材料於濕式製程藍色有機電激磷 光元件之研究

第一節 濕式製程磷光 OLED 文獻回顧

有機電激磷光(electrophosphorescence)的應用近來已成為 OLED 發展中相當重要的一項發現，經由主、客發光的元件設計，不僅能夠有效利用磷光客發光分子的三重態能量，同時也能利用由主發光體所提供的單重激發態能量，最後在電激發光元件的設計上能夠達到 100% 的內部量子效率，其元件幾乎可以提升至傳統電激螢光(electrofluorescence)的 4 倍⁴。如此有機電激磷光元件的使用則大幅度的提升元件效率，使 OLED 的發展更加接近商品化的目的。

目前在磷光材料的發展中，主要還是以銥金屬(Ir)、鉑金屬(Pt)與銲金屬(Os)錯合物為主。這些金屬發光錯合物在綠光與紅光的部分已具有著相當卓越的進展，然而在藍光的部分，除了在客發光材料的發展仍無進一步突破之外(針對材料的光色、效率以及穩定性而言)，主發光體材料的開發也面臨了很大的瓶頸(必須具有良好的電荷傳輸特性以及具備足夠的三重激發態)。一般利用真空熱蒸鍍(vacuum thermal deposition)方式所製作的電激發光元件，其製程方式複雜，通常需要

使用多步驟的蒸鍍技術，因此浪費許多不必要的材料蒸鍍於蒸鍍機的腔體內，為了實現 OLED 商品化的目的，在製程上則需要革新元件製作的技術。

利用濕式製程(solution process)所製作的電激磷光元件，則是一項具簡易製程技術且同時可以提高材料使用率的元件製程形式。在早期濕式製程的技術都是以高分子材料為主，因為高分子本身具有了良好的加工以及成膜性質，無論是在螢光或是磷光高分子元件都有為數眾多的研究。在螢光高分子元件方面，最為常見的共軛系統即是聚芴(polyfluorene, PF)與聚(1,4 仲苯基乙烯) (poly(*p*-phenylene vinylene), PPV)，圖 2-1. 所示。其所發光的顏色可以根據其不同的共軛片段共聚或是利用添加不同的取代基來調節發光的顏色。在磷光元件方面，

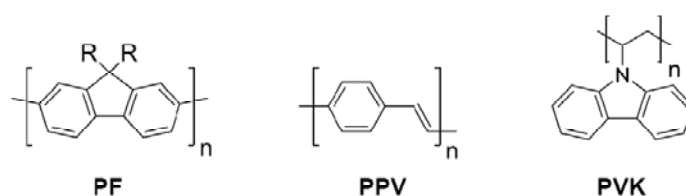


圖 2-1. PF、PPV 與 PVK 的材料結構式

通常需要摻雜磷光客發光材料於主發光高分子當中，但是由於主發光材料三重激發態的限制，通常最常使用的高分子材料為非共軛高分子聚乙烯基咔唑(PVK)。其具有著大於 3.0 eV 的三重激發態³¹，因此足夠使用於紅、綠、藍等不同顏色的磷光材料。但是對於共軛高分子，

如 polyfluorene，由於其三重激發態僅 2.1 eV³²，因此不適用於綠色以及藍色的磷光材料，僅適用於紅色磷光元件。一般而言，在磷光 OLED 元件當中，若主發光材料的最低三重激發態(T_1)比磷光客發光材料的 T_1 能階低時，能量則會利用能量轉移的方式由客發光體回傳到主發光體的 T_1 能階，並經由非輻射緩釋釋放能量，而使降低元件的發光效率(圖 2-2)。

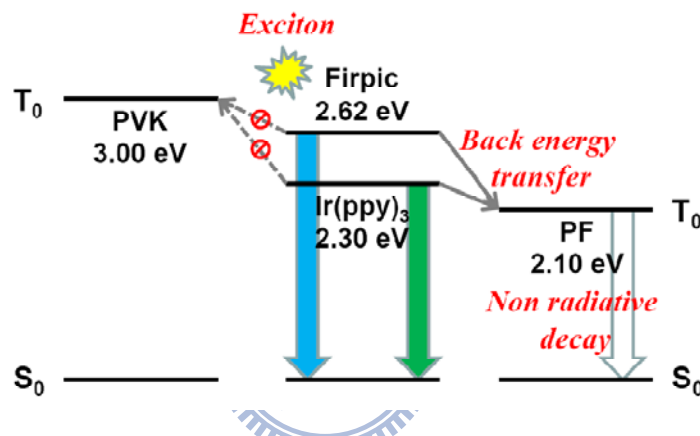


圖 2-2. 主發光材料與客發光材料之能量回傳機制示意圖

對於以 PVK 為主發光材料的紅色以及綠色磷光元件，通常都需要摻混另一電子傳輸材料 PBD 於 PVK 當中，其目的為了增加電子於 PVK 當中的注入以及傳輸能力，因此發光層當中的電子與電洞再結合效率得以提升且再結合區域也得以遠離發光層與電子傳輸層的介面，最終元件的發光效率得以提升並且降低其驅動電壓²⁸。當元件結構為 ITO/PVK:PBD:dopant/BCP/Alq₃/Mg:Ag/Ag 時(如圖 2-3.所示)，綠色磷光元件為摻混 Ir(ppy)₂acac，其元件的驅動電壓為 7 V，最大的外

部量子效率與電流效率分別為 4.4%與 15.4 cd/A，CIE 座標為(0.28, 0.65)；而紅光元件是則以 $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}$ 為客發光體，其元件於 7 V 時驅動，最大的外部量子效率與發光效率分別達到 2.8%與 3.5 cd/A，且 CIE 座標為(0.66, 0.33)。但是由於 PBD 的三重激發態不足與作為藍色

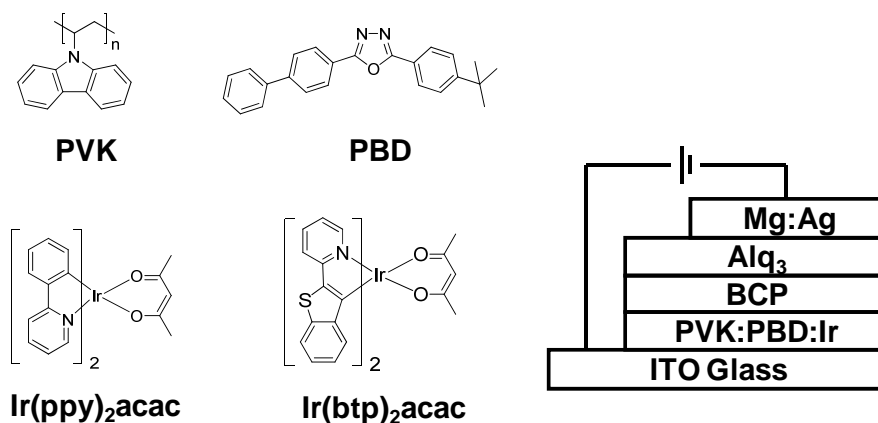


圖 2-3. 利用 PVK 摻混 PBD 所製作的綠色與紅色磷光元件

磷光材料的主發光體，因此於 2006 年，德國波茲坦大學 Neher 的研究團隊發表了以 OXD-7 作為摻雜於 PVK 當中的電子傳輸材料，並且

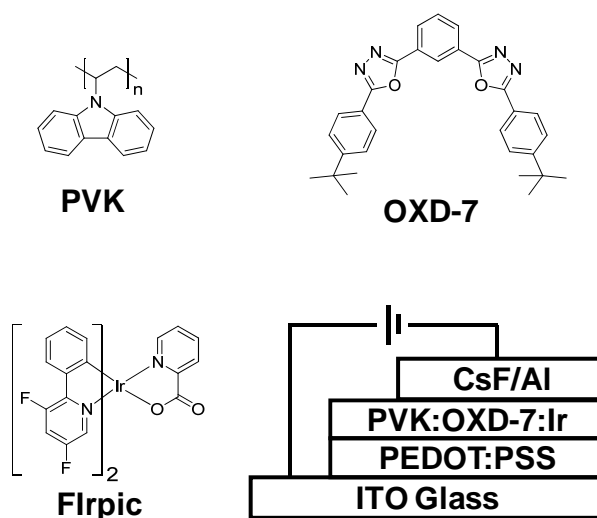


圖 2-4. 利用 PVK 摻混 OXD-7 所製作的藍色磷光元件

在使用 FIrpic 為客發光體的元件下，元件於 5 V 即可驅動，並且元件的最大效率可以達到 18.2 cd/A 以及 8.8 lm/W。

除了使用高分子作為主發光材料之外，也有許多的文獻研究是利用小分子作為主發光體搭配磷光化合物或者是使用修飾具有樹枝狀性質的磷光化合物作為元件的發光層。清大周卓輝教授於 2005 年發表了使用濕式製程技術所製作的發光元件，利用不同的小分子主發光材料(CBP、TAZ、TCTA 與 mCP)在同時摻雜 FIrpic、Ir(ppy)₃ 以及 Ir(btp)₂acac 三種顏色的客發光體下所製作白色磷光元件，其元件結構 ITO/PEDOT:PSS/EML/BAIq₃/Alq₃/LiF/Al，由結果發現這些元件相較於 PVK 摻混元件的效率都有相當的提升，其中仍以 CBP 為主發光材料的白光元件表現最為出色，在 CIE 座標(0.34, 0.35)的光色下，其最大元件效率可達 2.9 lm/W，同時亮度為 1680 cd/m²；在 CIE 座標(0.34,

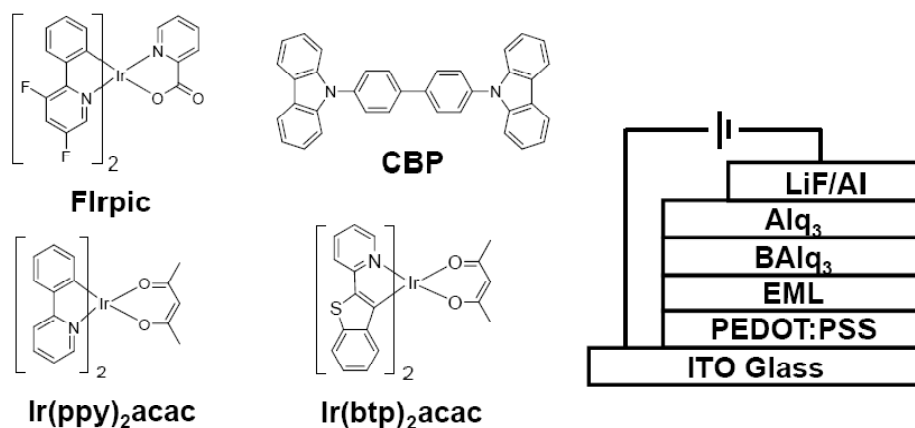


圖 2-5. 利用 CBP 摻混 FIrpic、Ir(ppy)₃、Ir(btp)₂acac 所製作的白色磷光元件

0.39)的光色下，其最大元件效率可達 5.6 lm/W，同時伴隨著 550 cd/m² 的發光強度³³。

另外英國牛津大學 Burn 等人於 2007 所發表的一篇回顧性文章當中，其中整理了許多近幾年來螢光以及磷光的樹枝狀化合物，其中再次的強調了利用濕式製程製作元件的優點，即使元件的製程更為簡單但是仍然維持其高效率，並且未來更可能發展成為使用於噴墨印刷 (ink jet print) 的製程技術³⁴。

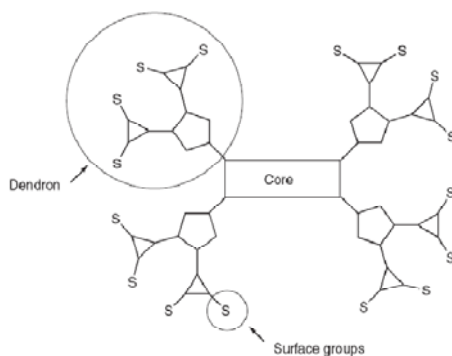


圖 2-6. 樹枝狀材料的基本構型³⁴

第二節 研究動機

利用真空蒸鍍的方式來製作有機發光元件，是現今大多數產業以及學術界普遍用於製程 OLED 的一貫模式。但是如此的生產成本昂貴且程序繁雜，因此利用溶液態的製程形式便開始重新被定位與研究。利用旋轉塗佈(spin-coating)或是噴墨印刷(ink jet printing)方式製備的有機發光元件成本較真空蒸鍍形式低廉且簡易，對於大面積面版上的開發也較存在著未來商品化的前景。根據先前的研究經驗，多數利用旋轉塗佈所製程的有機發光元件幾乎都是由發光形式的高分子做為材料，或者是在高分子當中混摻其他螢光或磷光的客發光體來提升發光效率^{28,35,36}。然而，這些溶液法製程的元件一直以來無法引人注意的主要原因歸咎於其有待突破的元件效率。運用於此類的分子材料，主要都是以聚合高分子為主，但是高分子材料在純化方面較為不易達到高純度的水準^{37,38}，並且高分子與小分子混摻時也容易導致相分離的現象而降低元件效率，最後也是最重要的一點為大多數的高分子材料不足以使用於藍色與綠色磷光材料(因為其不足夠的三重態能階)。

新型材料的開發，便是以改善目前這些問題為首要課題。近來樹枝狀小分子開始受到重視的原因於此類化合物的純化較高分子來的容易，同時由於分子量較接近也可以有效降低與摻混分子間相分離的

問題。英國牛津大學 Burn 的研究團隊合成一系列以銨金屬為中心並和修飾具樹枝狀或介面活性官能配位基的磷光材料，並使用於濕式製成形式的小分子材料^{34,39,40}。樹枝狀取代基不僅能夠降低分子間相互作用所產生的驟熄現象，並且提供分子有利的機械成膜性質，因此元件效率便成功的有所提升。

在這部份的報告中，我們設計了兩個以具電洞傳輸性質的三苯胺 (triphenylamine, TPA) 為中心主體的主發光材料 **tBu-TFTPA** 與 **tBu-OXDTEA**。由於其類似樹枝狀的分子結構使其可以運用濕式製程的方式製成 OLED 元件。從分子的設計角度上，以芳香胺(arylamine) 為中心並且周圍修飾上了三個芴分子所形成的剛硬結構。而在 **tBu-OXDTEA** 當中更進一步的引入具有電子傳輸特性的取代基噁二唑(oxadiazole, OXD)合成具雙極化特性的主發光材料。從分子設計

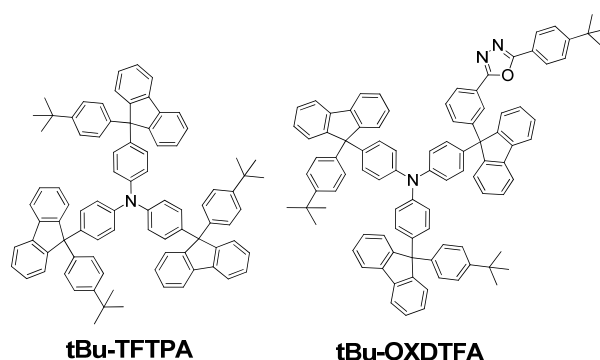


圖 2-7. 藍色磷光主發光材料 **tBu-TFTPA** 與 **tBu-OXDTEA** 之結構式

的觀點，我們選擇三苯胺、噁二唑和蒾這三個官能性芳香環，主要因為他們都擁有較高的三重激發態，其三態能階(E_T)分別為 3.04、3.08 和 2.95 eV⁴¹⁻⁴³，TPA 以及 OXD 的存在具有幫助電荷傳遞以及注入的功能。利用蒾中的 C-9 碳原子以 sp^3 的形式將 TPA 與 OXD 進行連結，有效的將各片段以非共軛形式鍵結在一起。因此個別單體的共軛長度 (conjugation length) 及三重激發態並未受到大幅改變。另外這類似球形的分子具有龐大立體結構可以有效提升分子的熱物理性質，期待除了增加元件的效率外，同時可以降低元件操作時，熱能所導致非結晶薄膜形態的破壞。具備足夠三重激發態的主發光材料不僅足夠使用於藍色磷光分子，並且可以搭配適當的綠色或是紅色磷光材料以製作放射涵蓋全光譜的白色 OLED 元件。

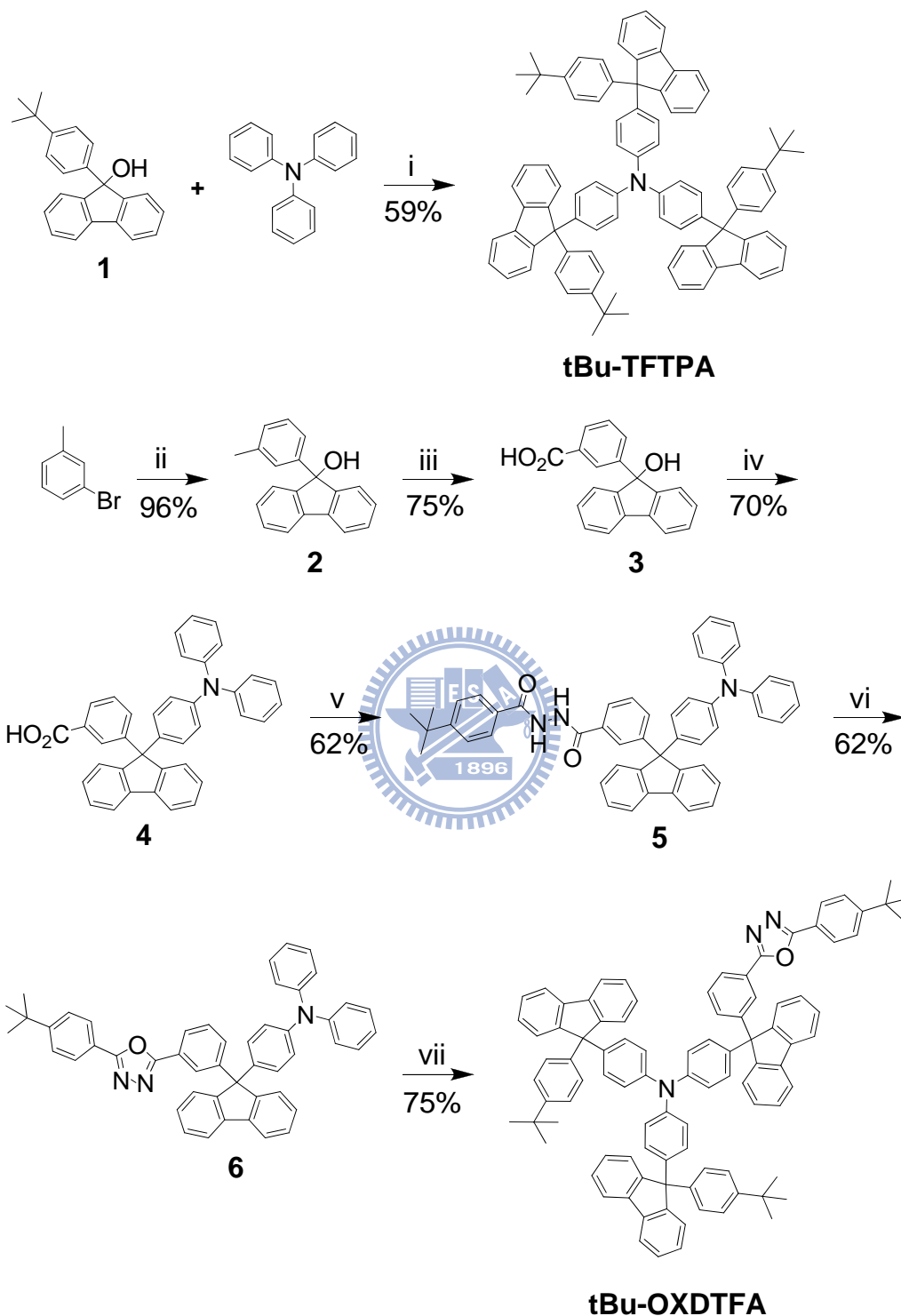


第三節 結果與討論

2-3-1. 合成部份

tBu-TFTPA 與 **tBu-OXDTEFA** 的製備如合成途徑 1 所示，以蒽醌為起始物與 1-bromo-4-*tert*-butylbenzene、3-bromotoluene 所備製成的格林納(Grignard)試劑進行反應得到具有羧基的中間產物 **1** 和 **2**。化合物 **1** 直接和三苯胺進行 Friedel-Crafts 形式的三取代反應得到 **tBu-TFTPA**。另一方面，化合物 **2** 則先與過錳酸鉀進行氧化反應，之後再與三苯胺做單取代的 Friedel-Crafts 的反應得到化合物 **4**。具噁二唑中間物 **6** 的合成方式，則是先將化合物 **4** 與 isobutylchloroformate 反應得到具備有醯氯基的中間物，而後加入 4-*tert*-butylbenzhydrazide 進行醯胺型的鍵結反應，接著在脫水環化後即得到化合物 **6**。最後再次進行雙取代的 Friedel-Crafts 反應，將化合物 **1** 接上化合物 **6** 中三苯胺的位置而得到同時具有電子與電洞傳遞特性的 **tBu-OXDTEFA**。

合成途徑 1. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTFa 之合成



Reagents: (i) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 1,4-dioxane (ii) a) Mg, Et_2O b) 9-fluorenone (iii) KMnO_4 , pyridine, H_2O (iv) TPA, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 1,4-dioxane (v) a) $i\text{-BuOCOC}$ l, NMM, THF b) $t\text{-BuPhCONHNH}_2$ (vi) Ph_3P , CBr_4 , CH_2Cl_2 (vii) **1**, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 .

2-3-2. 熱性質測量

藍色磷光主發光材料 **tBu-TFTPA** 和 **tBu-OXDTEA** 均因具有剛硬之蒾基團環繞於芳香胺的周圍，因此其熱穩定性相較於一般傳統的小分子主發光體材料有非常顯著的提升。由 DSC 測得的曲線所示(圖 2-8. 與圖 2-9.之內插圖)，**tBu-TFTPA** 的玻璃轉移溫度高達為 206 °C，同樣的 **tBu-OXDTEA** 也具有高達 207 °C 的玻璃轉移溫度。由此可知在一般元件的操作溫度下，二者均不易因為元件操作時產生的熱能而形成結晶或者相變化而影響元件的發光效率。另外在 TGA 的量測中發現兩者同樣具有良好的熱穩定性。如 TGA 測得的曲線所示(圖 2-8.與圖 2-9.)，在氮氣環境下，**tBu-TFTPA** 和 **tBu-OXDTEA** 的 5%之重量損失溫度分別為 491 °C 與 408 °C。在 **tBu-OXDTEA** 當中由於導入了具有異原子的芳香雜環噁二唑，因此 5%之重量損失溫度會較全部

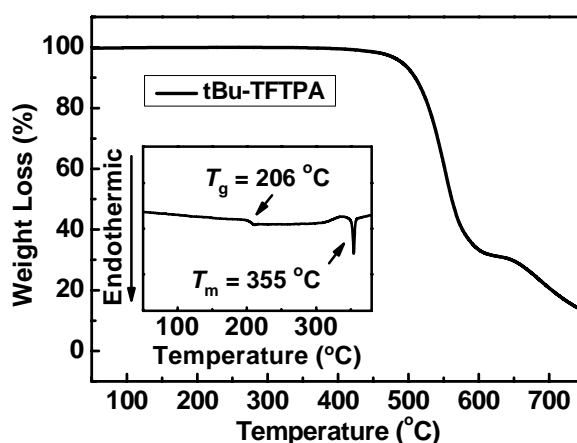


圖 2-8. tBu-TFTPA 之 TGA 圖；內插：DSC 圖

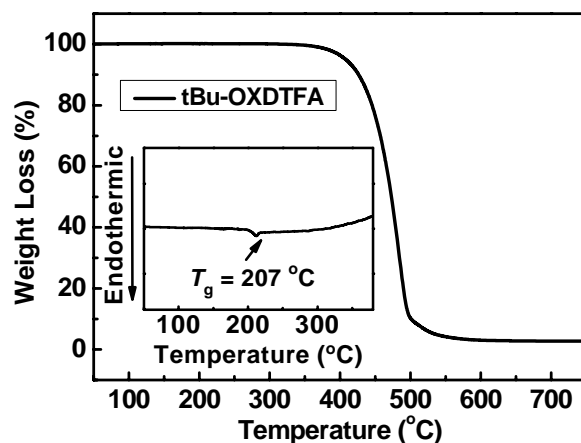


圖 2-9. tBu-OXDTEFA 之 TGA 圖；內插：DSC 圖

是異丁基取代的 tBu-TFTPA 來的容易裂解。但是兩分子都具有高度的熱化學穩定性質，不會受元件操作所產生的熱能而破壞了分子的本質。

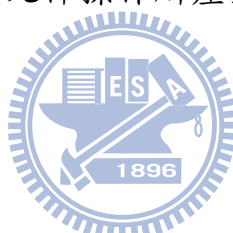


表 2-1. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTEFA 的熱性質

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
tBu-TFTPA	206	n.d.	355.	491
tBu-OXDTEFA	207	n.d.	n.d.	408

T_g : glass transition temperature T_c : crystallization temperature
 T_m : melting temperature T_d : decomposition temperature n.d. : non-detectable

2-3-3. 表面型態性質測量

由原子力顯微鏡(AFM)的觀測，可以發現以 tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTEFA 這兩個巨大分子所配製而成的 2 wt % 的氯苯溶液，以

旋轉塗佈的方式形成的有機薄膜表面相當均勻平整。從 AFM 的輕敲模式(tapping mode)得到的表面影像(圖 2-10.)沒有發現有任何的表面缺陷， **tBu-TFTPA** 與 **tBu-OXDTEA** 個別的平方根平均值(root mean square, RMS)表面粗糙度分別為 0.309 nm 以及 0.306 nm，這樣的結果證明了這兩個分子材料同樣具備著相似於聚合物得以用濕式製程方式製作元件的可能性。

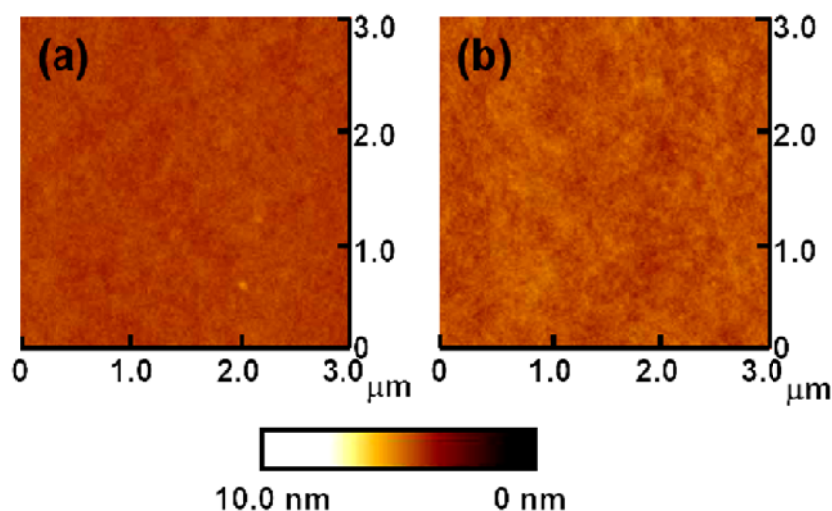


圖 2-10. (a) **tBu-TFTPA** (b) **tBu-OXDTEA** 由 AFM 所測量的表面影像

2-3-4. 光學性質

利用吸收(UV-vis)和放射(PL)光譜儀進行 **tBu-TFTPA** 以及 **tBu-OXDTEA** 吸收和放射光譜的測量。將兩分子備製成二氯甲烷(CH_2Cl_2)的溶液以及固態薄膜。在 **tBu-TFTPA** 溶液吸收光譜的部分，兩個主要的吸收峰座落於 270 和 310 nm (圖 2-11.)，其各別來源分別

是蒾和三苯胺的吸收，而螢光的放射波峰(378 nm)主要來自於較低能隙三苯胺基團的放光。而在薄膜態的光譜中，大致上是與溶液態所得到的光譜幾乎完全相同。這結果顯示周圍剛硬的蒾基團有效的阻止在固態光譜中分子與分子間作用力所造成光譜紅位移現象(red-shift)。但是在 **tBu-OXDTFa** 的溶液態光譜中(圖 2-12.)，放射光譜相較於

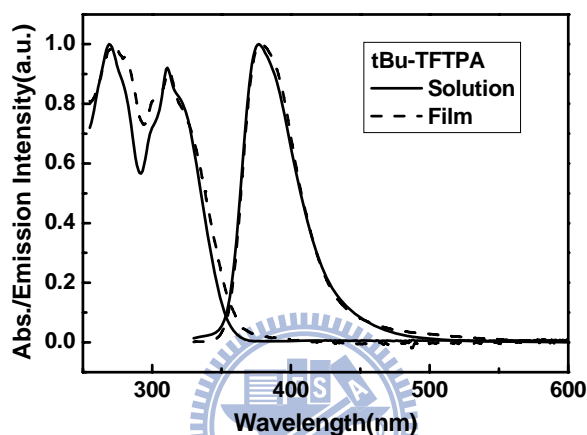


圖 2-11. tBu-TFTPA 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜

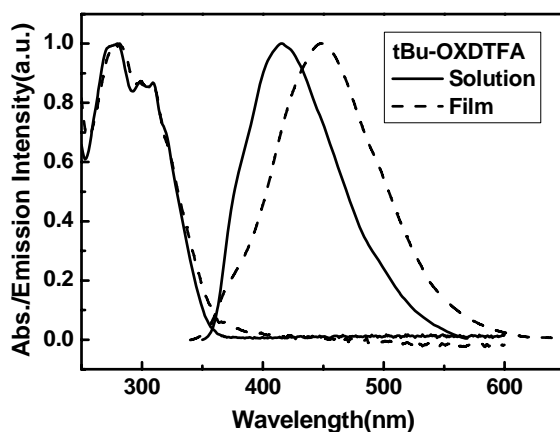


圖 2-12. tBu-OXDTFa 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜

tBu-TFTPA 有著顯著的變寬現象(broadening)。因此我們進一步利用不同極性的溶液來測量 **tBu-OXDTEA** 的溶液態 UV 與 PL 光譜。如圖 2-13.所示，我們發現在吸收光譜的部分，**tBu-OXDTEA** 的吸收光譜並未隨著溶液極性變化而改變；可是在放射光譜的部分(圖 2-14.)，卻發現了分子的放光行為明顯地隨著溶劑的極性而改變(solvatochromic effect)。這樣的實驗結果說明了，**tBu-OXDTEA** 的基態(ground state)並未改變，但是激發態(excited state)卻會因為溶液極性變化而改變，即在這個分子材料當中發生了光誘導電子轉移(photoinduced electron transfer)的一個光學機制^{44,45}。由於 **tBu-OXDTEA** 的分子設計是推電子的三苯胺和拉電子的喹二唑以蒽為架橋利用非共軛的形式所連結，這樣子的分子設計便容易在分子的激發態形成明顯的分子極化現象，所以和單純含有三苯胺的 **tBu-TFTPA** 分子相比，在放射光譜的測量結果上才有這麼大的差異性。

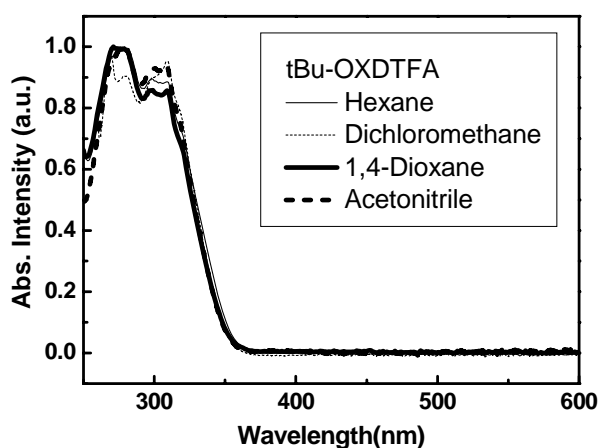


圖 2-13. **tBu-OXDTEA** 分別在不同溶劑下之吸收光譜

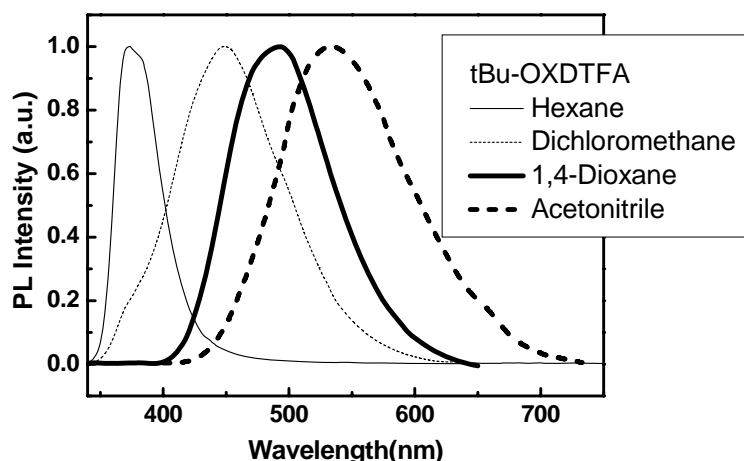


圖 2-14. tBu-OXDTFAs 分別在不同溶液下之螢光放射光譜

為了進一步確定兩分子可作為藍色磷光之主發光材料的可行性，我們利用低溫磷光光譜儀，在 77 K 玻璃態的 2-甲基四氫呋喃(2-MeTHF)中進行測量。在室溫下基態電子吸收能量躍遷至激發態時，會以不同形式釋放能量，經由內部能量轉移($S_2^* \rightarrow S_1^* \rightarrow S_0$)以螢光放出，或是藉由與溶劑的振動釋放能量。但藉由系統間穿越($S_1^* \rightarrow T_1^* \rightarrow S_0$)釋放能量一般是不允許的，因此為了量測分子的三重激發態(T_1)需將分子置於低溫，去除溶劑或是分子振動的釋能形式強迫電子由生命期較長的 T_1 能階釋能。在此三重激發態能隙 E_T 的定義為磷光光譜中第一個震動轉換(vibronic transition, $T_1^{\nu=0} \rightarrow S_0^{\nu=0}$)。其 E_T 的計算可表示(式 5)。

$$E_T = 1240 / \text{wavelength} \quad (\text{式 5})$$

經由公式計算的結果，可得知其最低三重激發態分別 **tBu-TFPA** 為 2.88 eV (430 nm) 以及 **tBu-OXDTEA** 為 2.74 eV (452 nm)。這樣的三重激發態均足以作為藍色磷光 Irpic ($E_T = 2.65$ eV)⁴⁶ 的主發光材料，並有效的抑止從客發光體所發生能量回傳的問題。

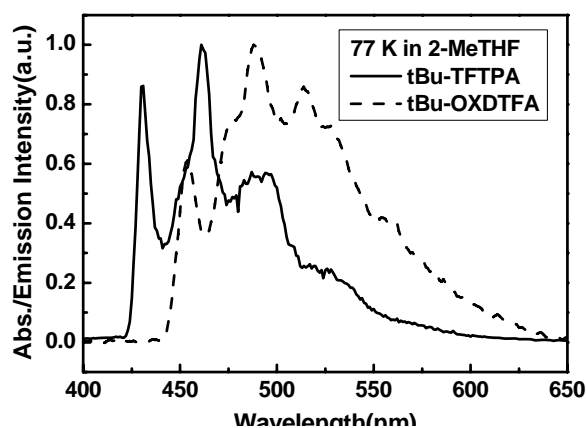


圖 2-15. **tBu-TFPA** 與 **tBu-OXDTEA** 在 77 K 下 2-MeTHF 中所測得之低溫磷光放射光譜

2-3-5. 電化學性質

由環伏特計法所測得 **tBu-TFPA** 與 **tBu-OXDTEA** 的電化學特性，如圖 2-16. 所示。**tBu-TFPA** 與 **tBu-OXDTEA** 的氧化電位($E_{1/2}$)同時出現在 0.42 eV，並展現出可逆的氧化過程。對於原本的三苯胺而言，由於其分子在電化學反應的驅使下會進行分子間的自身耦合反應而形成新的一個分子雙體(dimerization)，因此所測得的氧化過程是不可逆的⁴⁷。但是，**tBu-TFPA** 與 **tBu-OXDTEA** 由於中心的芳香胺片段的對位被三個萸的分子所保護，所以電化學的結果

顯示如此的取代設計有效的防止分子間偶合作用(coupling)的發生，並解釋其分子電化學穩定的原因。而在還原的部份，如圖 2-17.所示，因為 **tBu-TFTPA** 缺少了利於接收電子的片段，故無法在可偵測的電化學還原實驗範圍中測得。**tBu-OXDTEA** 由於存在了噁二唑此一利於電子還原的片段，因此在還原實驗中所測得的可逆還原電位($E_{1/2}$)在-2.60 eV 即是來自噁二唑所提供的還原貢獻。由電化學實驗的測

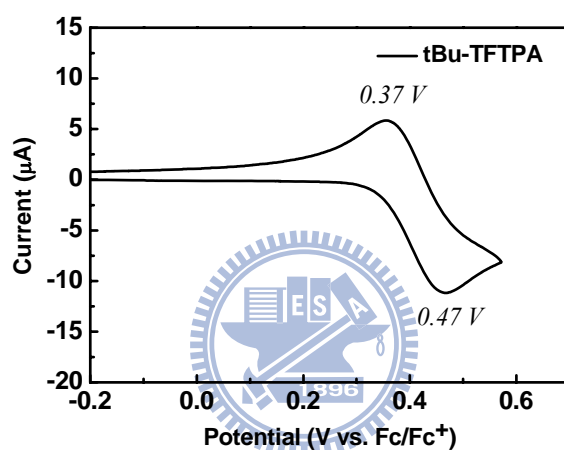


圖 2-16. **tBu-TFTPA** 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果

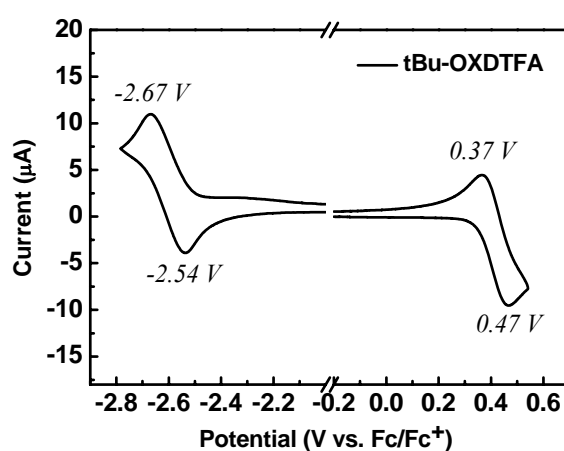


圖 2-17. **tBu-OXDTEA** 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果

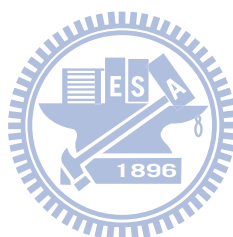
量結果顯示 **tBu-OXDTEA** 是一同時具有電子與電洞傳遞特性的有機半導體材料，期待如此的分子設計可以增加元件的發光效率。最後藉由二茂鐵(ferrocene)的測量，對於真空進行校正⁴⁸，所得到分子的 HOMO 與 LUMO 如表 2-2，並利用此結果作為元件製作上的參考。

表 2-2. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTEA 的電化學實驗結果

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV, nm) ^a
tBu-TFTPA	-5.22	n.d.	n.a. (3.52)
tBu-OXDTEA	-5.22	-2.20	3.02 (3.52)

^a $\Delta E = \text{HOMO-LUMO}$ ，the data in parenthesis was obtained by absorption.

n.d. : non-detectable. n.a. : non-available



2-3-6. 元件電激發光性質

為了證實 **tBu-TFTPA** 與 **tBu-OXDTEA** 這兩個分子應用於電激發光元件上的表現，我們選擇了以 Flrpic 這個藍色磷光材料做為這個系列的客發光體並且以濕式製程的方式來製作發光元件。

首先，我們分別將 Flrpic 摻混至 **tBu-TFTPA** 與 **tBu-OXDTEA** 當中並以氯苯配製成 2 wt % 的稀釋溶液，利用旋轉塗佈的方式均勻的在 poly(styrenesulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT:PSS) 上製作厚度約為 60-80 nm 的有機薄膜。最後利用真空蒸鍍的方式蒸鍍上 TPBI 以及 LiF/Al。其中 PEDOT:PSS 的功用為電洞注入及傳輸層，同時使原來表面較為粗糙的 ITO 表面有平整化的作用。TPBI 為電子傳輸及電洞阻擋層，用以平衡電子電洞的再結合，以提升元件效能。利用 LiF 以及 Al 的搭配作為陰極。所組成的發光元件由於主發光材料以及濃度的不同分別製作元件 I-IV，元件結構如下：

Device I : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/**tBu-TFTPA**:7 wt % Flrpic (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Device II : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/**tBu-TFTPA**:14 wt % Flrpic (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Device III : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/**tBu-OXDTEA**:7 wt % Flrpic (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Device IV : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/**tBu-OXDTEA**:14 wt % Flrpic
(60-80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

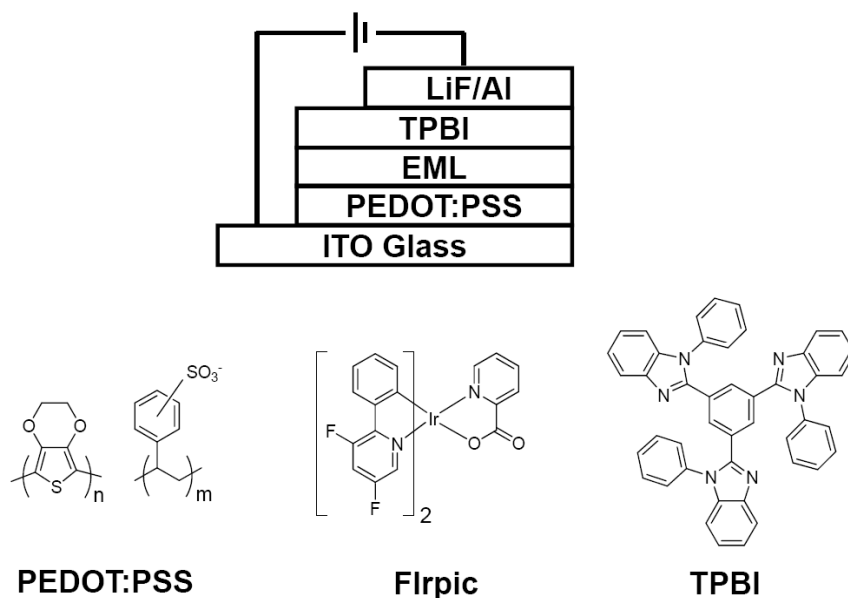


圖 2-18. 元件結構與所使用的分子結構式

首先由 **tBu-TFPA** 元件的 EL 圖譜(圖 2-19.)可知，在以 **tBu-TFPA** 作為主發光材料的元件 I 與 II 中，我們發現了以 Flrpic 放射的主要波峰，但是卻也同時發現了伴隨於 380 nm 的些微漏光現象。經由薄膜態 PL 光譜的証實發現這樣漏光現象並非是主發光體能量轉移不完全(圖 2-19.)，其原因主要是來自於電荷的再結合是發生在發光層與電子傳輸層(TPBI)的介面。這樣漏光的行為也使得元件效率結果並不理想。在 Flrpic 濃度 7 和 14 wt % 的摻雜下僅得到最大外部量子效率(E.Q.E.)分別為 1.1% 和 2.1%(如圖 2-20.所示)，同時元件的

最大亮度也不出色，在 20 V 的電壓下分別為 2212 cd/m² 和 4167 cd/m²

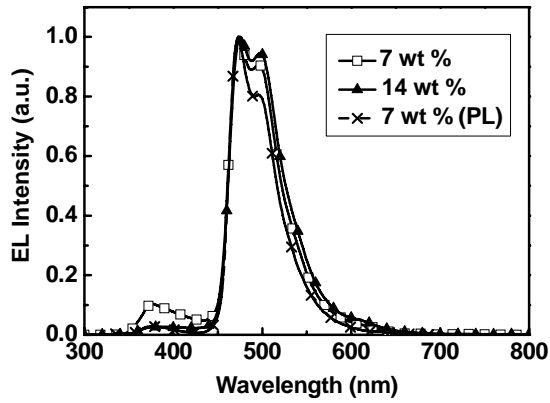


圖 2-19. 以 tBu-TFTPA 為主發光體的藍光元件 EL 與 PL 光譜

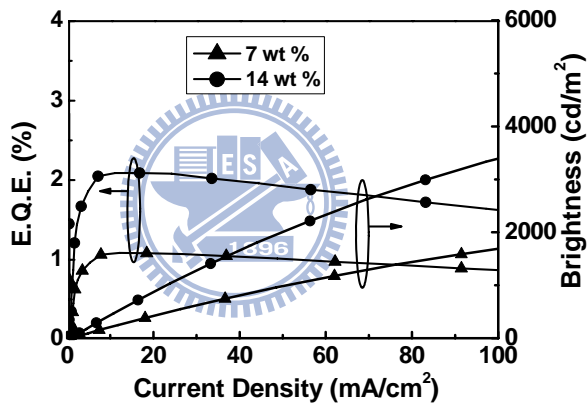


圖 2-20. tBu-TFTPA 的 EQE-I-L 作圖

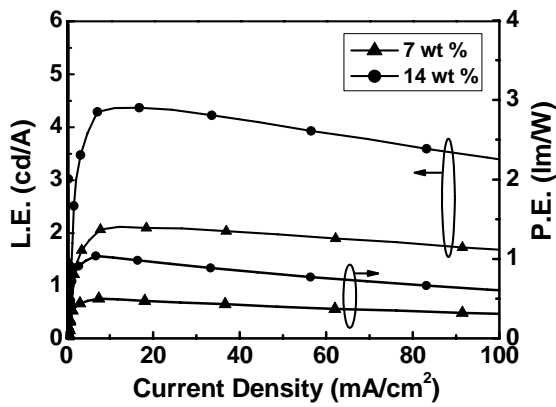


圖 2-21. tBu-TFTPA 的 LE-I-PE 作圖

。而在元件 III 以及 IV 當中，一旦利用 **tBu-OXDTEA** 作為主發光材料則有效的改善 TPBI 漏光的現象。由元件的 EL 圖譜(圖 2-22.)可知，在 **tBu-OXDTEA** 的元件只有 FIrpic 為其主要的放射，此外並沒有發現其他的發光貢獻，由於嗎二唑這個利於電子注入以及傳輸片段的導入使得電荷的再結合遠離了發光層和 TPBI 接觸的介面。另外相較於 **tBu-TFTPA** 元件效率的部分，因為在發光層當中增加電子注入以及傳輸的能力，在效率以及亮度方面提升了近 2 倍。由於 **tBu-OXDTEA** 本身的結構為一球型巨大分子因此較可以在高濃度摻雜下抑制形成客發光體集聚的現象。在 FIrpic 濃度 7 和 14 wt % 的摻雜下發現了最佳的元件效率出現在 14 wt % 的摻雜濃度。並得到最大外部量子效率分別為 4.0% 和 5.7%(如圖 2-23.所示)，其電流效率也高達 8.8 cd/A 和 13.3 cd/A(圖 2-24.)，同時的發光強度 1014 cd/m^2 和 1565 cd/m^2 皆符合一般商品化所需的實用亮度。**tBu-TFTPA** 與

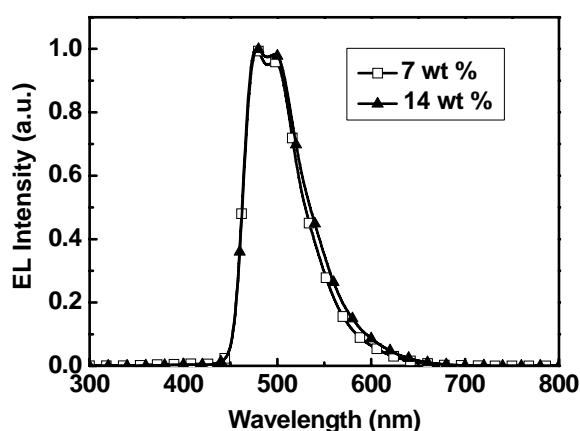


圖 2-22. 以 **tBu-OXDTEA** 為主發光體的藍光元件 EL 光譜

tBu-OXDTFAs 元件的最大亮度分別為 5897 cd/m^2 和 10757 cd/m^2 。並且經由原子力顯微鏡的測量結果發現 tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTFAs 在 14 wt % FIrpic 這樣高濃度摻混下並沒有發現客發光體集聚的現象(兩者的平方根平均值表面粗糙度分別為 0.377 nm 與 0.361 nm)，說明了這類似樹枝狀的分子化合物可以利用於高濃度的客發光摻雜並有效的提升元件效率。其元件數據與利用 mCP 作為 FIrpic 主發光材料的小分子蒸鍍元件結果已相差不遠²⁴。

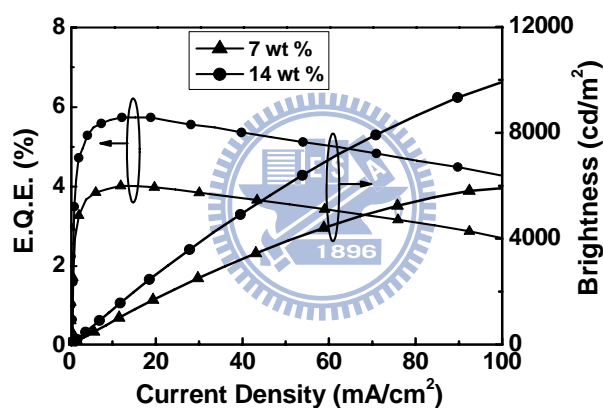


圖 2-23. tBu-OXDTFAs 的 EQE-I-L 作圖

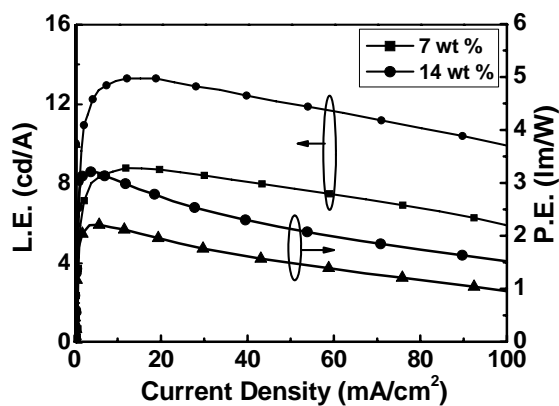


圖 2-24. tBu-OXDTFAs 的 LE-I-PE 作圖

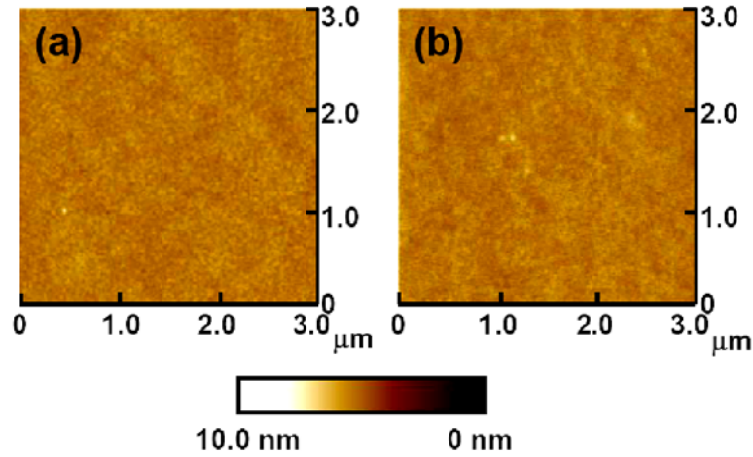


圖 2-25. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTEFA 摻混 14 wt % Flrpic 由 AFM 所測量的表面影像

表 2-3. 藍色磷光元件的效率比較

Flrpic	tBu-TFTPA		tBu-OXDTEFA	
	7 wt %	14 wt %	7 wt %	14 wt %
Voltage (V) ^a	8.0	7.7	7.9	6.7
Brightness (cd/m ²) ^b	419 (1689)	870 (3392)	1738 (5892)	2644 (9913)
L.E. (cd/A) ^b	2.1 (1.7)	4.4 (3.4)	8.7 (5.9)	13.2 (9.9)
E.Q.E. (%) ^b	1.1 (0.9)	2.1 (1.6)	4.0 (2.7)	5.7 (4.3)
Max. brightness (cd/m ²)	2212 (@ 20 V)	4169 (@ 20 V)	5897 (@ 19.5 V)	10757 (@ 21.5 V)
Max. L.E. (cd/A)	2.1	4.4	8.8	13.3
Max. E.Q.E. (%)	1.1	2.1	4.0	5.7
λ_{\max} (nm) ^c	380, 474, 498	380, 474, 500	474, 502	478, 498
CIE, <i>x</i> and <i>y</i> ^c	(0.16, 0.34)	(0.16, 0.36)	(0.15, 0.37)	(0.17, 0.40)

^a Recorded at 1 cd/m². ^b Recorded at 20 mA/cm²; data in parentheses were recorded at 100 mA/cm².

^c Recorded at 9 V.

由於 tBu-OXDTEFA 出色的元件表現，我們進一步的將這個具有雙極化性質的主發光材料運用於全磷光雙波段的白光元件。在摻混 14 wt % Flrpic 作為藍光的發光體外，紅色發光部分我們選用清大化

學系李昶教授所提供的 **Os(fppz)**⁴⁹ 這個高效率的鐵(Os)金屬錯合物混摻至 **tBu-OXDTEA** 的主體當中，並同樣的利用旋轉塗佈的方式製成白色磷光元件 V，元件結構如下：

Device V：ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/**tBu-OXDTEA**:7 wt % **Flrpic**: 0.1 wt % **Os(fppz)** (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al(100 nm)

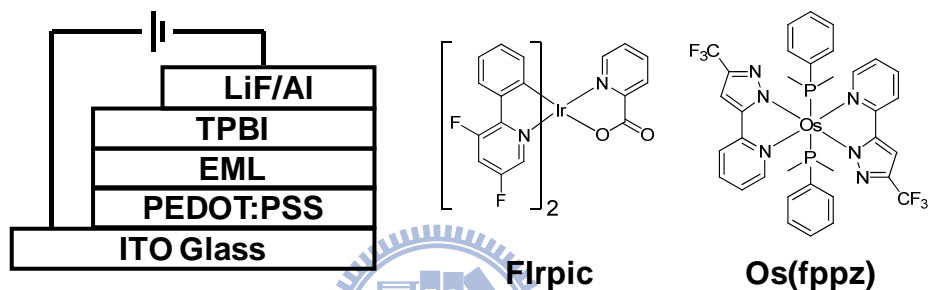


圖 2-26. 元件結構與所使用藍光 **Flrpic** 與紅光 **Os(fppz)** 的分子結構式

如圖 2-27. 所示，以適當濃度的 **Flrpic** 與 **Os(fppz)** 共同作為客發光體其 EL 光譜顯示出強度相當的藍光及紅光放射。使得白光元件的 CIE 座標在電壓 11 V 的操作下座落於(0.37, 0.39)。此白光元件維持其光色穩定度，在電壓由從 11 V (36 cd/m²)到 17 V (4435 cd/m²)的變化下，CIE 座標幾乎沒有改變同樣座落於(0.37, 0.39)。這樣的白光元件對於電壓的改變有著相當的穩定性，且非常接近理想的白色 CIE 座標(0.33, 0.33)。圖 2-28. 與圖 2-29. 分別為白光元件的 *I-V* 以及 *EQE-I-LE*

作圖，其在 24 V 達到最大亮度 20280 cd/m²，並且元件的最大外部量子效率達到 11.6%，同時電流效率為 22.3 cd/A，同時存在著實用於商

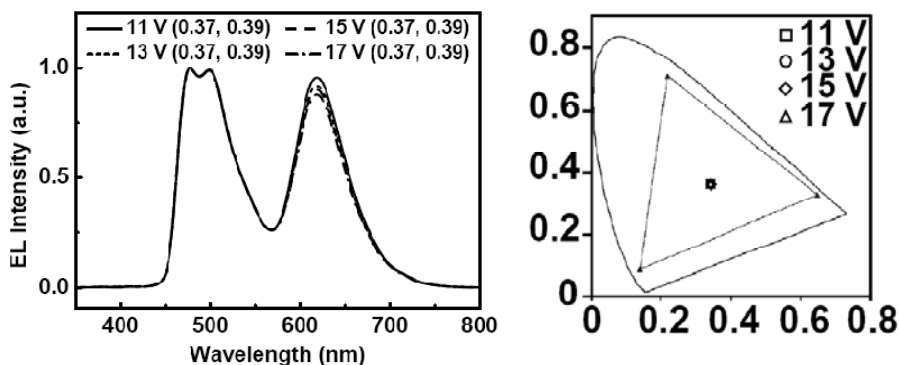


圖 2-27. 以 tBu-OXDTEA 為主發光體的白光元件隨電壓改變的 EL 光譜圖與 CIE 座標

業應用價值的白光亮度 949 cd/m²。這白光元件的顏色及效率穩定我們歸功於 tBu-OXDTEA 出色的材料特性。此外在紅色磷光材料部分，由於 Os(fppz) 的放射生命週期很短暫(約 0.7 μs)，如此短暫的放射週期較不會在元件高電流密度操作下產生三重態-三重態自我毀滅(T-T annihilation)的機制。最後，以 tBu-OXDTEA 為主發光體的有機薄膜，

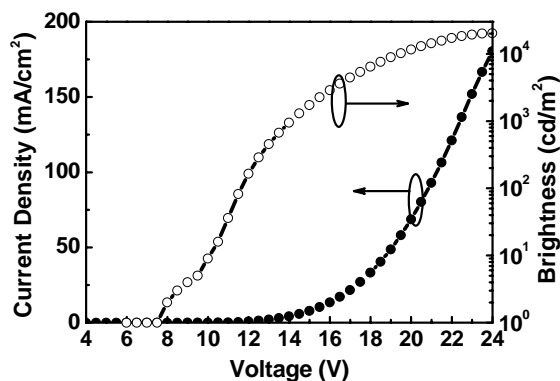


圖 2-28. 以 tBu-OXDTEA 為主發光體的白光元件的 I-V 作圖

由原子力顯微鏡的觀測結果，我們並沒有觀察到相分離以及客發光體因高濃度摻雜的集聚現象(圖 2-30.)。進一步說明了以 **tBu-OXDTF**A 為母體所製成的白色電激發光元件表現高效率以及色彩穩定的其中一個重要原因。

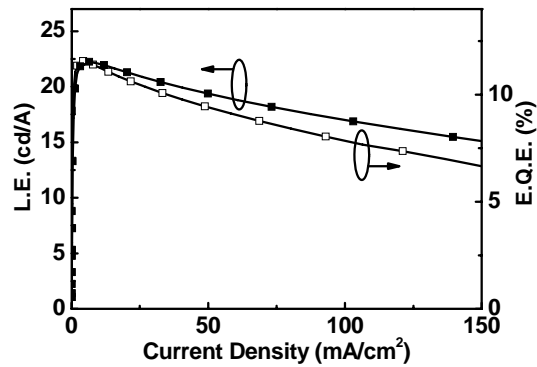


圖 2-29. 以 **tBu-OXDTF**A 為主發光體的白光元件的 *LE-I-EQE* 作

圖

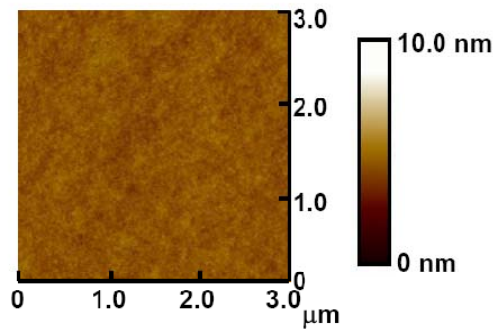


圖 2-30. **tBu-OXDTF**A 摻混 14 wt % Flrpic 與 0.1 wt % **Os(fppz)**

由 AFM 所測量的表面影像

第四節 結論

在第三章的研究報告中，我們成功的合成出一系列新穎的主發光體材料 **tBu-TFPA** 以及 **tBu-OXDTEA**，藉由非共軛之方式連結芳香胺、萸與喹二唑等官能團來得到具有高度三重激發態能階並同時擁有高度熱穩定性的主發光材料。利用這樣似樹枝狀的分子化合物於溶液製成形式的有機發光元件。其中利用 **tBu-OXDTEA** 作為主發光體材料所製備之藍光磷光電激發光元件有出色之效率表現，在 FIrpic 濃度 14 wt % 的摻雜下，效率達到了元件效率 5.7% (13.3 cd/A)。此外，以 **tBu-OXDTEA** 作為主發光體材料，FIrpic 與 Os(fppz) 同時作為客發光體材料所製備之雙波段白光元件，其元件效率可達 11.6% (22.3 cd/A)，同時伴隨著高度的白光放約 1000 cd/m²。此外，CIE 座標為(0.37, 0.39)，非常趨近於標準白光 CIE 座標(0.33, 0.33)，在操作電壓由 11 V 至 17 V 的改變下，其 CIE 座標幾乎沒有改變，顯示出高度的 EL 穩定性。最後，以 **tBu-OXDTEA** 所製成的白光元件期待可以運用於簡易之元件結構與具備低廉的製造成本，因此對於未來商業化照明的應用將極具潛力。

部分的結果已發表於 *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3461。

B 部分 雙極化主發光材料於紅色磷光電激發光元件之研究

第一節 雙極化主發光材料於磷光 OLED 文獻回顧

對於電激磷光發光元件而言目前最常使用的主發光材料都是以 carbazole 為主體的化學結構，像是 4,4'-*N,N'*-dicarbazolebiphenyl (CBP)²⁰ 與 *N,N'*-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)²⁴(結構如圖 2-31.所示)。通常咪唑的衍生物都具有著電洞傳輸的特性，但是對於電子的傳輸與注入都較為不容易，此外這樣較利於單一電荷傳輸的主發光材料在元件當中是不容易達到電子與電洞有效的再結合，並且電荷再結合的區域也會相當的接近發光層與電子傳輸層的介面，導致一些不必要的淬熄機制降低元件的發光效率。因此具雙極化主發光材料的使用近幾年開始被許多研究團隊所設計與發展，其結果不但發現可以提高電荷再結合的效率，也同時降低載子由電荷傳輸層注入於發光層的能障。

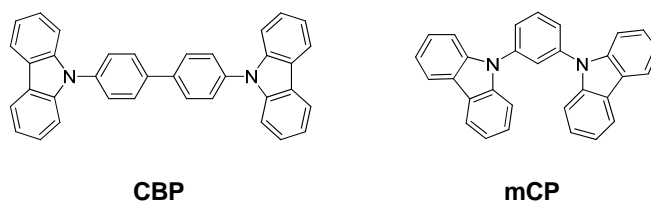


圖 2-31. CBP 與 mCP 材料結構圖

自 2008 年開始陸續發展出各式的雙極化主發光材料運用於藍色與綠色的磷光元件，其中較為著名的有日本 Kakimoto 團隊於 2008 年所

發表的DM-TIBN(結構如圖2-32.所示)⁵⁰，其結構以芳香胺為主體中心並在周圍修飾上了三個苯並咪唑(benzimidazole)的基團，但是在這篇論文當中，並未對於同時具有推電子與拉電子基團的主發光材料詳加討論。在摻雜客發光體Ir(ppy)₃的綠光元件當中，其元件的電流效率可達27.3 cd/A。同年，Kakimoto團隊又再度發表了以二苯菲羅林(bathophenanthroline)與三苯胺的雙極化主發光材料*m*-CZBP(結構如圖2-32.所示)⁵¹，但是同樣地作者並沒有對於其分子的優點加以論述，在以Ir(ppy)₃為客發光體的元件其發光效率也僅只有16.2 cd/A，但是如此的分子結構卻是開啟了雙極化分子設計的雛形。美國西北國家實驗室Sapochak的研究團隊合成了一系列以二苯氧磷(diphenyl phosphoryl)為電子傳輸片段與咪唑為電洞傳輸片段的主發光材料⁵²，當中以MPO12(結構如圖2-32.所示)的表現較為出色。其三重激發態高達3.10 eV，因此足夠使用於以FIrpic為摻雜物的藍色磷光元件，從最後電激發光元件的結果可以得知其外部量子效率為~8%。但是真正對於雙極化分子詳加討論的研究為日本山形大學Kido的研究團隊在2008年發表以咪唑與吡啶(pyridine)為推、拉電子基的雙極化主發光材料26DCzPPy (結構如圖2-32所示)⁵³。該分子所具備的三重激發態為2.71 eV，足夠做為以FIrpic為摻雜物的藍色磷光元件，元件的外部量子效率以及功效率可以高達24.3%與46.1 lm/W。除了報導驚人的元件效率

之外，由最後一部分的實驗結果可以證實使用雙極化分子作為主發光材料相較於CBP更可以平衡電子與電洞再結合的能力，以此說明了外部量子效率大幅提升的原因。接著本實驗室也在2009年發表了連接具有蒽、二苯氧磷與咔唑的雙極化主發光材料PCF(結構如圖2-32.所示)⁵⁴。在此篇論文當中，我們更利用了電化學實驗以及單一電荷元件證明了相較於單一電荷傳輸主發光材料，雙極化分子的確改善了電子與電洞注入的能力，並且由摻雜Flrpic的元件，也得到了能夠平衡電荷再結合的佐證。最後所得到的元件外部量子效率以及功率效率可以達

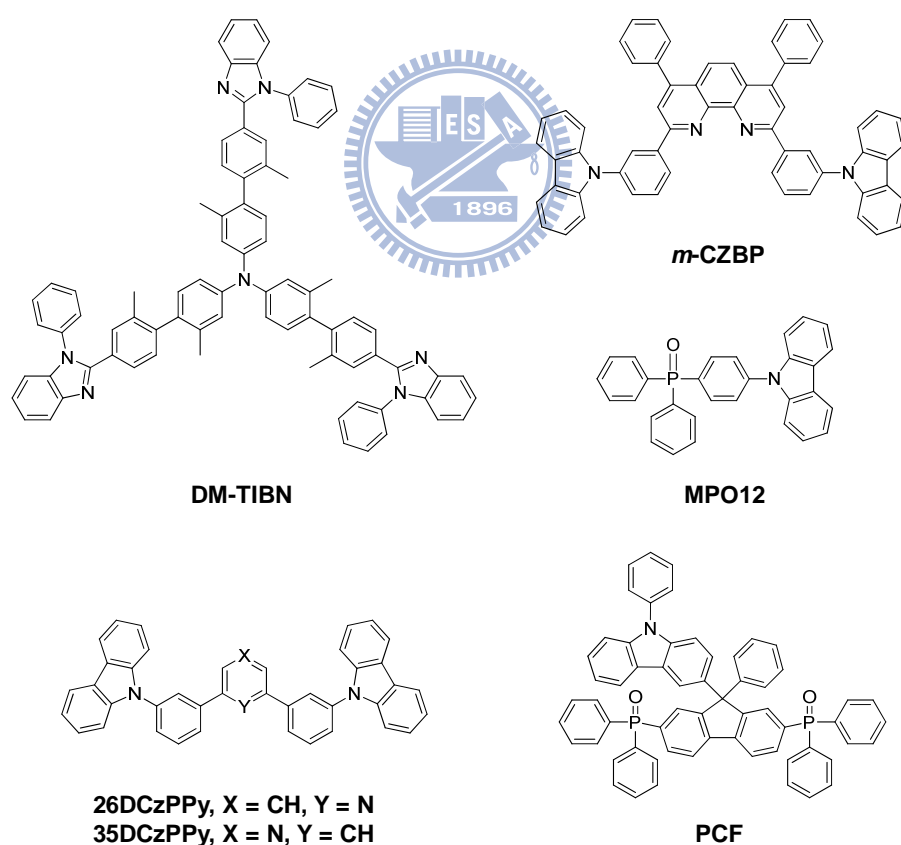


圖2-32. DM-TIBN, *m*-CZBP, MPO12, 26DCzPPy, 35DCzPPy與PCF

材料結構圖

到14.8%與20.9 lm/W。

而在紅色磷光元件方面，台大化學系汪根權教授於2008年也合成出了同時具有推、拉電子基的螺結雙芴結構D2ACN(結構如圖2-33.所示)⁵⁵。由電荷移動速率 (time-of-flight, TOF)的測量結果發現D2ACN具有等級較為相當的電子與電洞的移動速率，因此期待使用於有機發光元件可以形成較為平衡的電荷再結合。在製作元件結構較為簡單的紅色電激磷光二極體(摻混客發光材料Mpq₂Iracac)當中，其外部量子效率與電流效率可以達到10.8%與10.2 cd/A。同年，中國武漢大學Yang的研究團隊也發表了具有卟啉與喹二唑的雙極化主發光材料*o*-CzOXD (結構如圖2-33.所示)⁵⁶，並將此雙極化分子運用於綠色(摻雜Ir(ppy)₃)以及紅色(摻雜Ir(piq)₂acac)的電激發光元件，其外部量子效率與功率效率分別可達20.2% (59.3 lm/W, 綠光)以及18.5% (11.5 lm/W, 紅光)。之後在2009年，中國武漢大學Yang團隊又再度的發表了以相似結構的主發光材料7(結構如圖2-33.所示)⁵⁷，在摻雜Ir(piq)₂acac的紅光元件當中，其元件的外部量子效率與功率效率可達

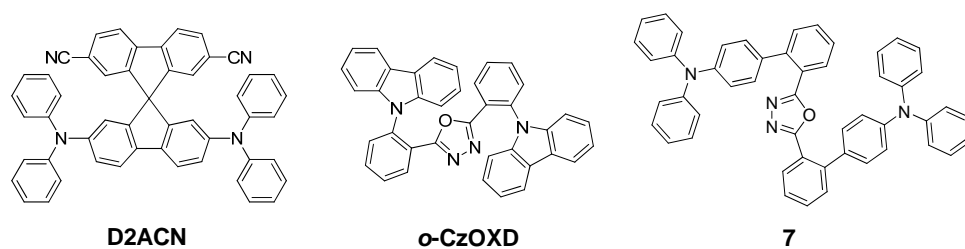


圖2-33. D2ACN, *o*-CzOXD與7材料結構圖

14.2%與8.2 lm/W。但是在這兩篇文章當中作者們仍然沒有對其優點詳加論述，僅在結論上將出色的元件效率歸因於雙極化的特性使得電荷的注入以及再結合得以更為平衡所致。在2009年，由本實驗室所發表的主發光材料SAF所製做的紅光(摻雜Ir(piq)₂acac)的電激發光元件，其外部量子效率與功率效率分別可達15.8%與22.0 lm/W⁵⁸。

雙極化的主發光體近年來已經開始被許多的研究團隊所使用，對於藍色發光的磷光元件而言，雙極化分子有效地提高了電荷再結合的效率，因此元件的外部量子效率得以提升至24.3%⁵³，同時有著與電荷傳輸材料較為匹配的HOMO與LUMO能階，因此大為降低了元件的操作電壓，以至於元件的功率效率可以大幅的提升至46.1 lm/W。但是對於紅色電激磷光元件而言，出色的紅色主發光材料仍然尚未被發現，雖然以*o*-CzOXD為主發光材料的元件可以達到高達18.5%的外部量子效率⁵⁶，但是其功率效率仍然未能讓人滿意，僅達到11.5 lm/W。因此找尋適當的主發光材料不僅得具雙極化性質之外，其HOMO與LUMO能階也必須與客發光體和電荷傳輸層相匹配，才能在提高電荷再結合效率之餘也能降低元件的操作電壓。

第二節 研究動機

在這個部分的研究當中，我們選擇了一個本實驗室所開發具有三苯胺多電子基團以及修飾具有二苯氧磷的萸基團 (bis(diphenylphosphoryl)fluorine) 缺電子基團的一個雙極化分子 **POAPF** (結構如圖 2-34. 所示) 來做為我們的主發光材料⁵⁹。**POAPF** 為一用以作為藍色磷光金屬化合物的主發光材料，其三重激發態為 2.75 eV 足夠做為 FLrpic 的主發光材料，並且同時具備出色的熱穩定性質 ($T_g = 129\text{ }^\circ\text{C}$) 可以形成穩定的玻璃態。在經由電化學實驗以及單一電荷傳輸元件當中 (單獨電洞與單獨電子元件)，證實了利用雙極化分子的確能夠利於電荷注入於發光層當中。在先前以 **POAPF** 所製作的藍光元件當中，我們發現了平衡再結合電荷的元件結果，相較於單獨具有芳香胺的 APF 或是修飾具有二苯氧磷萸基團的 PODPF 主發光體其藍光元件效率提升了許多，不只再結合率有所提升，並且元件的驅動電壓也明顯的下降，以致最終 **POAPF** 元件的功率效率大幅度的提升。

另外由清華大學化學系季昫教授所開發出來的 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 為一個高效率且光色正紅的磷光鐵金屬錯合物¹⁹，其元件在搭配 CBP 為主發光材料的元件結構當中可以達到 15.29% 的外部量子效率，並且光色為坐落於 (0.64, 0.35) 的飽和紅光元件。由於

Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂ 本身磷光生命週期較其他的銱金屬(Ir)或是鉑金屬(Pt)化合物來的短，因此將較可以改善元件在高電壓操作時因三重態自我毀滅(T-T annihilation)而導致元件效率大幅降低的現象。但是銱金屬錯合物的致命缺點，由於 HOMO 能階主要是來自於 Os 原子的金屬中心，而 Os 中心金屬自身容易氧化(通常 HOMO 能階較一般金屬化合物高，約-4.9 eV)，所以導致在使用 CBP 為主發光分子的情況下，元件通常伴隨著嚴重的電荷捕捉效應(charge trapping)，以至元件伴隨著較高的操作電壓以及較差的功率效率。

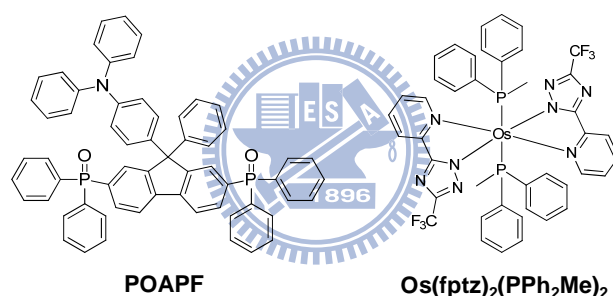
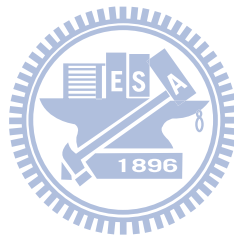


圖 2-34. 具雙極性的主發光材料 **POAPF** 與紅色銱金屬錯合物

Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂ 之結構式

因此這個章節的研究便是希望利用雙極化的分子材料 **POAPF** 作為紅色磷光客發光體 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 的主體，藉由 **POAPF** 的雙極化性質來平衡電荷於 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 的再結合；同時由於 **POAPF** 的分子能階也與 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 的能階較為匹配，可望降低一直以來困擾於銱金屬錯合物元件較高的操作電壓(由於電荷捕

捉效應所致)，希望在外部量子效率提高的同時同樣地也提高元件的功率效率。另外，由於 **POAPF** 可以用為 Flrpic 的主發光材料，因此在實現了於紅色磷光元件的應用之後，我們也利用了雙層發光層的元件結構，在摻混紅光與藍光的客發光體於 **POAPF** 當中以獲得白色放光的電激磷光元件，同樣地，希望藉由 **POAPF** 的分子特性來提高外部量子效率與元件的功率效率。



第三節 結果與討論

2-3-1. 電化學性質

由環伏特計法所測得 **POAPF** 與 **CBP** 的電化學特性，如圖 2-35. 所示。**POAPF** 的氧化電位(E_{onset})出現在 0.44 V，是為來自於芳香胺的可逆氧化過程。相較於 **CBP** 的氧化電位 0.74 V (來自於咪唑的氧化部分)，**POAPF** 具有著較為容易氧化的特性。同樣地對於還原電位，**POAPF** 因為存在著較為缺電子的修飾具有二苯氧磷基團，因此其還原的起始電位出現於-2.32 V，相較於 **CBP** 的還原電位(-2.72 V)表現

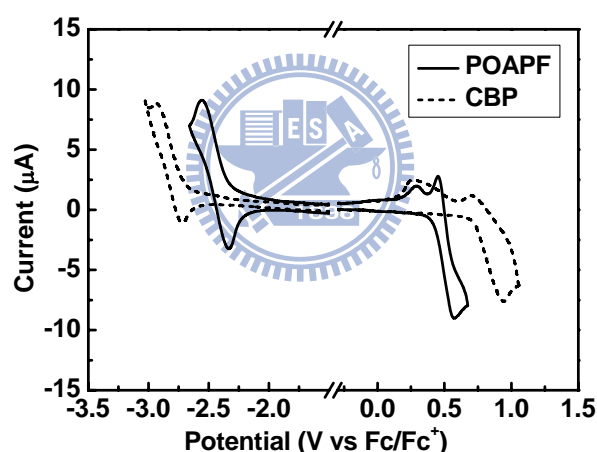


圖 2-35. 具雙極性的主發光材料 **POAPF** 與 **CBP** 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果

出較為容易還原的特性。對於較為容易氧化以及還原的分子材料，當使用在電激發光元件當中，可以降低電荷由電荷傳輸層注入的能障，不僅預期可以降低元件的操作電壓，同時也有利於舒緩電荷捕捉所造

成的問題。最後利用 ferrocene 的測量，對於真空進行校正⁴⁸，得到分子的 HOMO 與 LUMO 能階如表 2-4。

表 2-4. POAPF 與 CBP 的電化學實驗結果

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV) ^a
POAPF	-5.24	-2.48	2.76
CBP	-5.54	-2.08	3.46

^a. $\Delta E = \text{HOMO-LUMO}$.

2-3-2. 單獨電洞與單獨電子元件(Hole-與 Electron-only device)

為了證實 POAPF 這個雙極化分子有著比 CBP 更出色的電荷注入性質，我們將兩分子材料製作成有機發光元件來探討其材料性質。因此我們設計製作了單一電荷傳輸的元件來比較其材料特性。其元件結構如下：

Hole-only device : ITO/TPD (30 nm)/**POAPF** or CBP (30 nm)/
TPD (30 nm)/Al (100 nm)

Electron-only device : ITO/BPhen (30 nm)/**POAPF** or CBP (30
nm)/BPhen (30 nm)/LiF (10 Å)/Al (100 nm)

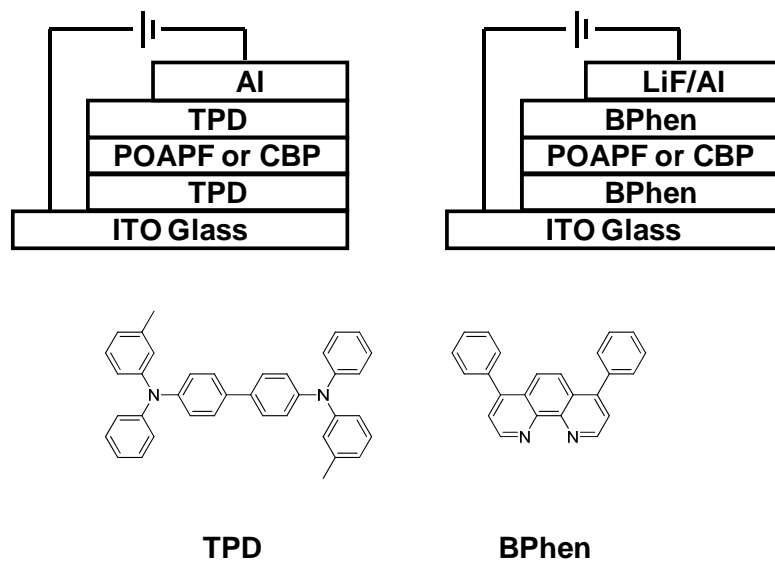


圖 2-36. 單一電荷傳輸元件結構與所使用的分子結構式

單一電荷傳輸元件的原理是利用所設計的元件只讓電子(或是電洞)被注入元件當中，同時讓其所相對地電洞(或是電子)被阻擋於有機層之外，因此電荷的再結合並不會發生在有機層當中，元件不會產生放光，而是只會測量其電流特性以作為比較有機層間電荷注入的能障問題。由圖 2-37. 所示的 hole-only 元件的實驗結果可以發現 **POAPF** 的確較 **CBP** 元件來的容易驅動，並且在 electron-only 元件的結果也同樣揭露出 **POAPF** 較 **CBP** 容易驅動的特性(如圖 2-38.)。這樣的元件結果是和電化學實驗相輔的，說明 **POAPF** 在元件的表現上有著較 **CBP** 更利於讓電子與電洞注入地能階。

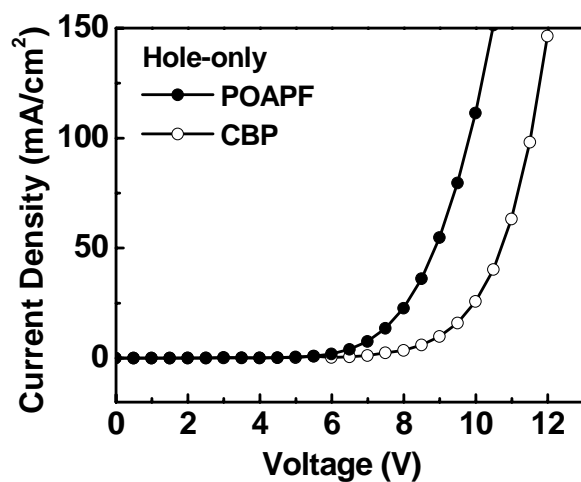


圖 2-37. 以 POAPF 與 CBP 為主發光體的 hole-only 元件的 $I-V$ 作

圖

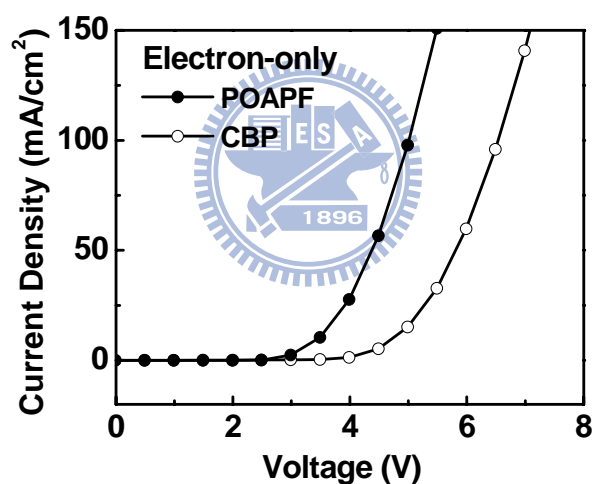


圖 2-38. 以 POAPF 與 CBP 為主發光體的 electron-only 元件的 $I-V$

作圖

2-3-3. 元件電激發光性質

首先為了要探究 POAPF 的分子能階除了相較於 CBP 利於電荷注入之外，在做為 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 的主發光材料是否也可以降低電

荷捕捉的情形，因此我們先試驗一系列不同客發光體濃度摻混的元件，並藉由元件驅動的電流趨勢來比較電荷捕捉的情形。其元件結構如下(如圖 2-39.)：

POAPF-based device : ITO/TPD (30 nm)/**POAPF**:x wt % **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** (30 nm)/BPhen (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

CBP-based device : ITO/TPD (30 nm)/**CBP**:x wt % **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** (30 nm)/BPhen (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

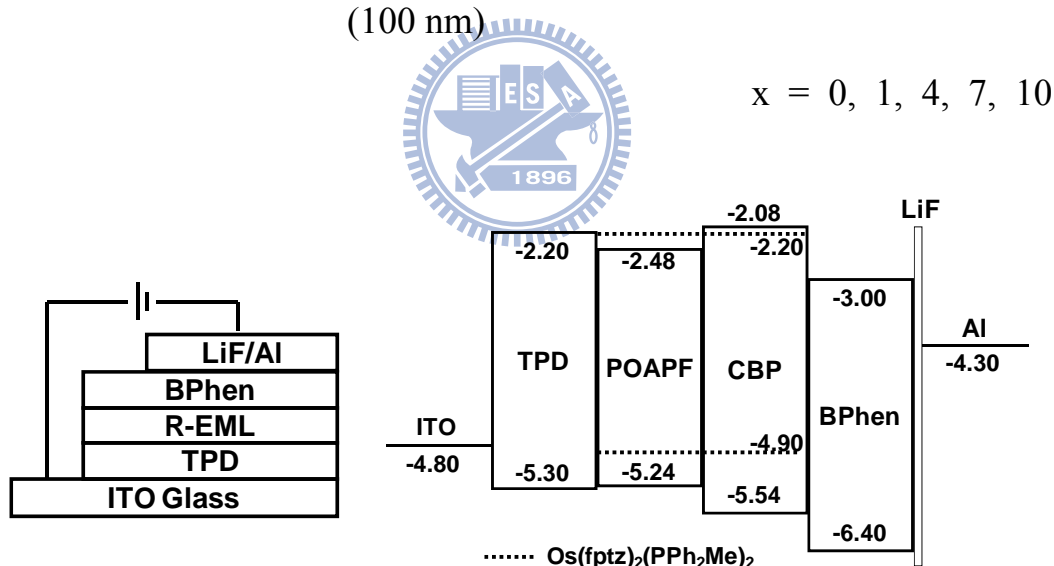


圖 2-39. 元件結構與能階圖

比較 **POAPF** 以及 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 的分子能階可以得知其 HOMO 與 LUMO 能階較 CBP 來的接近，並且由圖 2-40. 所示，在以 **POAPF** 為主的元件當中可以發現當摻雜 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 由 0 wt

%到 10 wt %，元件的 $I-V$ 曲線並未有明顯的改變，這說明了 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 的加入並不會產生因電荷捕捉所導致電荷累積的情形，因此不同濃度摻混元件的 $I-V$ 曲線才並未有明顯地改變。但是在 CBP 的元件當中可以發現(如圖 2-41.)，一旦加入了 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 相較於單純只有 CBP 的元件，元件變的較為難以驅動，但是之後有會隨著 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 濃度的增加而漸漸降低元件的操作電壓，這個現象明確的說明了電荷捕捉存在於 CBP 為主

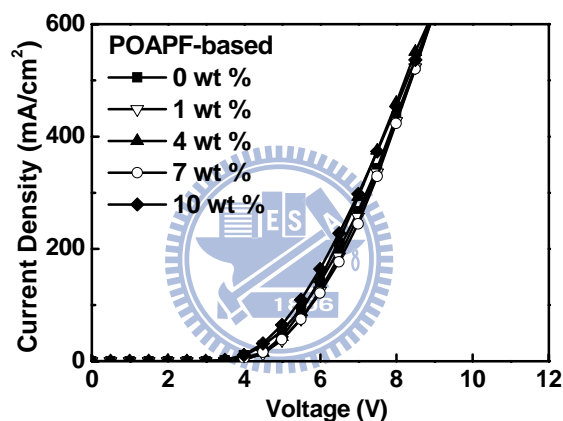


圖 2-40. 以 POAPF 為主發光體紅色磷光元件的 $I-V$ 作圖

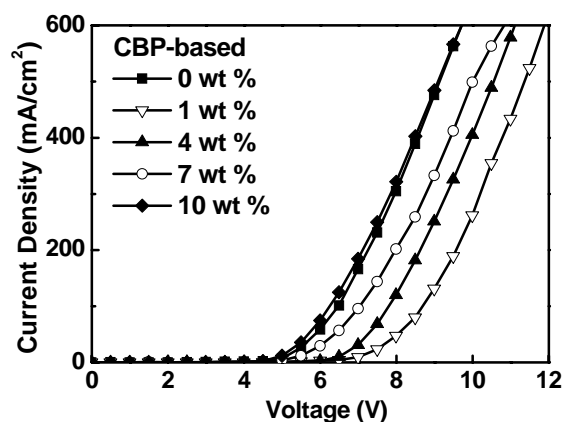


圖 2-41. 以 CBP 為主發光體紅色磷光元件的 $I-V$ 作圖

發光體的元件當中，主要的原因是因為 CBP 與 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 的 HOMO 之間存在著 0.64 eV 的一個電荷注入能階差距所導致。在低濃度摻雜的時候，由於 trapping 的機制使電荷累積於 Os 客發光體，而使元件變的較不易驅動，但是隨著客發光體濃度的增加也提供了更多的機會使電荷可以直接注入 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 當中，因此元件的操作電壓會隨著濃度的增加而漸漸地下降，在 10 wt % 的時候已經有著與無摻雜的 CBP 元件相似的電流特性。

因此在比較兩主發光分子摻混 7 wt % $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 的元件效率可以發現，**POAPF** 的元件有著較低的驅動電壓(2.3 V)，相較於 CBP 所製作的元件(3.5 V)低了許多，同時由元件的效率作圖可知(圖 2-42.)，使用雙極化 **POAPF** 分子所製作的元件可以達到較為平衡的電荷再結合，其最大外部量子效率可以達到 19.9% (@ 96 cd/m^2)，比

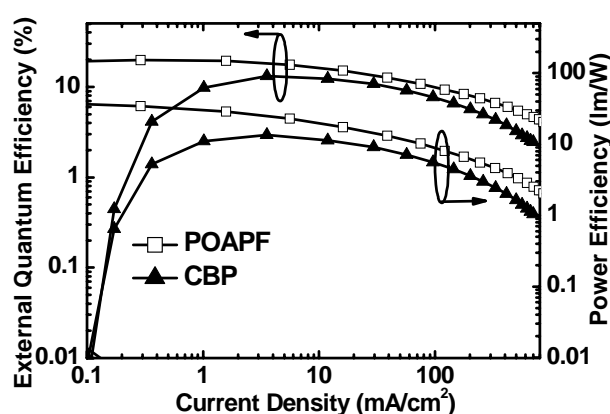


圖 2-42. 以 **POAPF** 與 **CBP** 為主發光體紅色磷光元件的 *EQE-I-PE*

作圖

起 CBP (13.2 cd/A)有著約 1.5 倍的提升。另外操作電壓的下降以及再結合效率的改善，致使元件的功率效率得以大幅度的提升，由 CBP 的 13.4 lm/W 提升了 2.5 倍至 34.5 lm/W (POAPF 元件)，相較於文獻上所報導的其他紅色磷光元件，此元件是目前最好的紅光元件之一(視表 2-5.)。兩元件的 EL 光譜均呈現的以 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ 為主的紅色磷光，其 CIE 座標也均坐落於(0.64, 0.36)的飽和紅光。

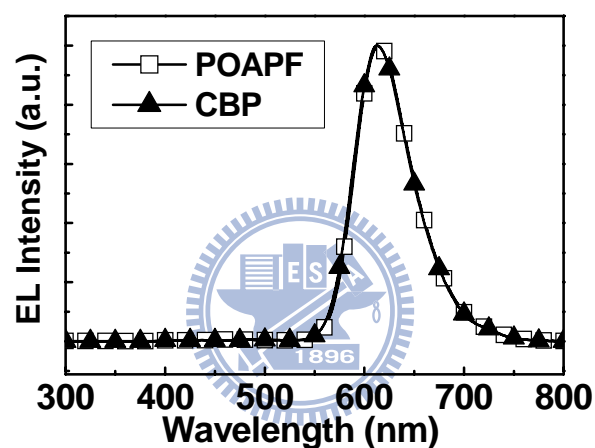


圖 2-43. 以 POAPF 與 CBP 為主發光體紅色磷光元件的 EL 作圖

表 2-5. POAPF 與 CBP 的紅光元件結果

Host	POAPF	CBP
Turn-on voltage [V] ^a	2.3	3.5
Max. E.Q.E. [%]	19.9	13.2
Max. L.E. [cd/A]	32.8	21.4
Max. P.E. [lm/W]	34.5	13.4
Voltage [V] ^b	3.7	5.1
E.Q.E. [%] ^b	18.6	13.1
L.E. [cd/A] ^b	30.6	21.1
P.E. [lm/W] ^b	26.1	13.1
EL λ_{\max} [nm] ^c	616	616
CIE, x and y ^c	(0.64, 0.36)	(0.64, 0.36)

^aRecorded at 1 cd/m². ^bRecorded at 1000 cd/m². ^cAt 5 V.

表 2-6. 紅色磷光元件結果比較

Host	Dopant	Max. E.Q.E. [%]	Max. P.E. [lm/W]	CIE (x, y)	Ref.
POAPF	Os(fptz) ₂ (PPh ₂ Me) ₂	19.9	34.5	(0.64, 0.36)	This study
D2ACN	Mpq ₂ Iracac	10.8	13.0	(0.66, 0.34)	[55]
<i>o</i> -CzOXD	Ir(piq) ₂ acac	18.5	11.5	(0.68, 0.32)	[56]
(ppy) ₂ Ir(acac)	Ir(piq) ₃	9.2	11.0	(0.65, 0.35)	[60]
TFTPA	Os(fptz) ₂ (PPh ₂ Me) ₂	18.0	25.2	(0.64, 0.36)	[61]

由紅色磷光元件的結果證實了 **POAPF** 的確對於紅色磷光客發光材料 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 在元件效率上有著相當顯著的提升，因此為了進一步將這樣的優點運用在其他光色的發光元件，我們試著利用 **POAPF** 作為主發光層來製作白光元件。由於之前的研究結果，**POAPF** 是一個同時可以作為高效率藍色磷光元件的一個主發光材料⁵⁸，因此設計利用將紅光以及藍光客發光體分別摻混於 **POAPF** 當中

來製作雙主發光層的白光元件。其元件結構如下(如圖 2-44.)：

White emitting device : ITO/TPD (30 nm)/**POAPF**:7 wt % **Os(fptz)₂-(PPh₂Me)₂** (x nm) /**POAPF**:7 wt % **Flrpic** (30-x nm)/BPhen (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

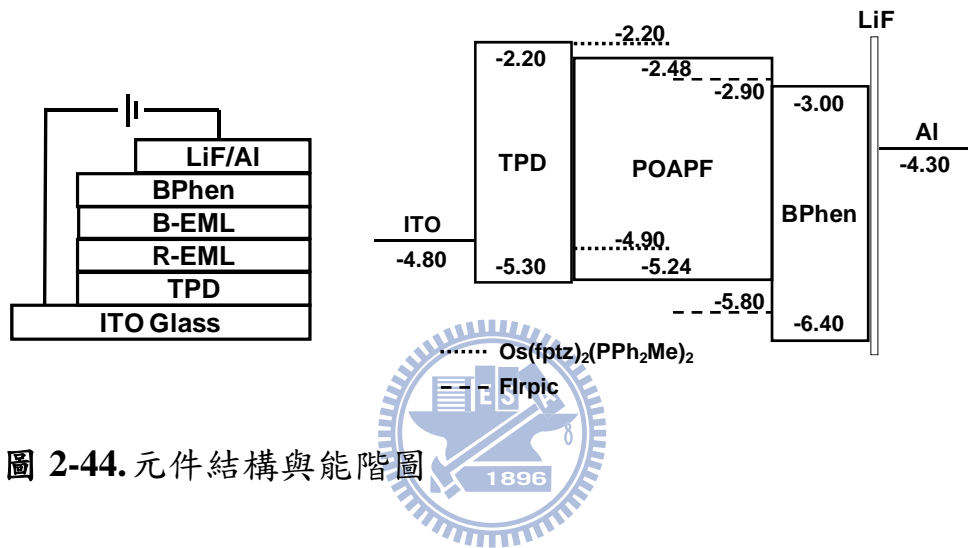


圖 2-44. 元件結構與能階圖

首先，為了找尋出適當的白色放光，我們先對於紅色以及藍色發光層的厚度進行最佳化的試驗(固定總發光層的厚度為 30 nm)，發現

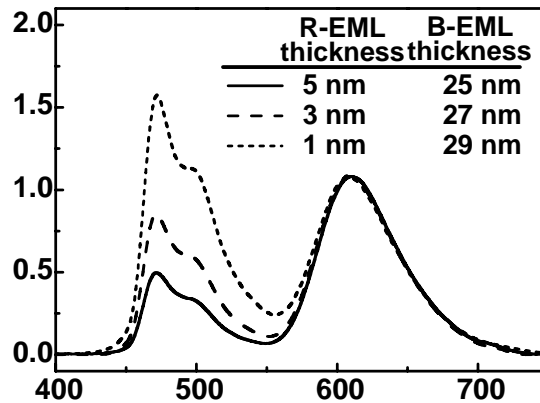


圖 2-45. 以 **POAPF** 為主發光體的雙層白色磷光元件的 EL 作圖

當紅色發光層的厚度為 5 nm，此時的白光放射仍大部分為紅光，因此當紅色發光層由 5 nm 降低至 1 nm，元件則呈現藍光與紅光貢獻相當的白光放射如圖 2-45.所示。此元件於 2.2 V 時被驅動，並於 7 V 時元件可達最大的亮度 29317 cd/m^2 (圖 2-46.)，元件的最大外部量子效率為 18.4% (@ 90 cd/m^2)，最大的功率效率也高達了 43.9 lm/W。在亮度 1000 cd/m^2 的情況下，元件的效率仍然維持 14.9%以及 29.5 lm/W (圖 2-47.)。此外，其白色放光也相當穩定，在亮度由 1057 cd/m^2 至 15170 cd/m^2 的變化下，元件的放射光譜僅有些許的改變，CIE 座標僅由(0.40, 0.34)位移至(0.38, 0.34) (圖 2-48.)。

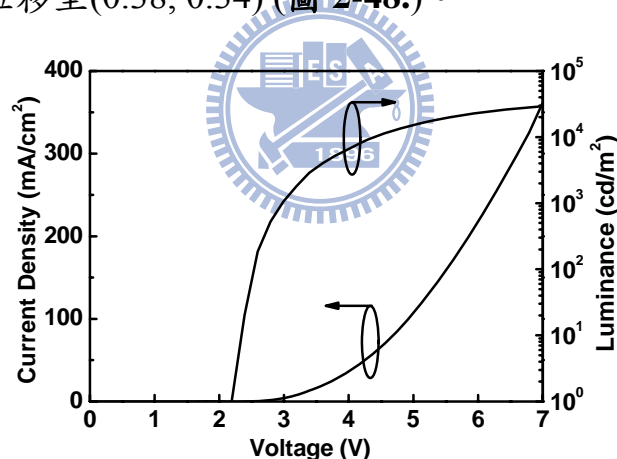


圖 2-46. 以 POAPF 為主發光體的雙層白色磷光元件的 I - V - L 作圖

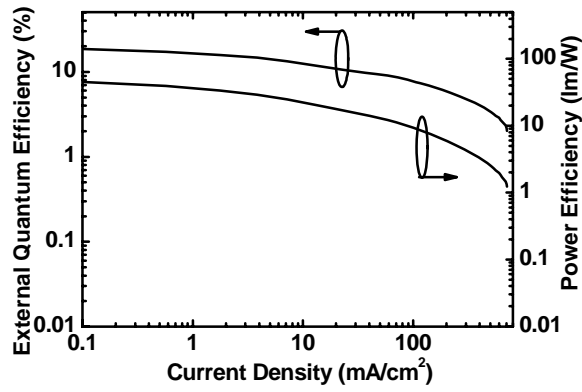


圖 2-47. 以 POAPF 為主發光體的雙層白色磷光元件的 $EQE-I-PE$ 作圖

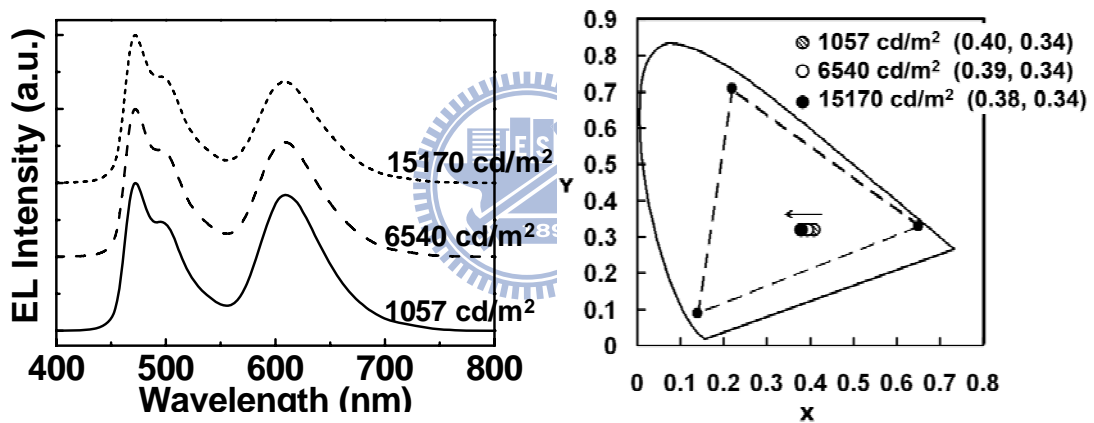


圖 2-48. 以 POAPF 為主發光體的雙層白色磷光元件之 EL 光譜與 CIE 座標對不同亮度的穩定作圖

第四節 結論

在第四章的研究當中，我們成功的運用雙極化主發光分子 **POAPF** 搭配 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 來得到一高效率的紅色磷光元件。從電化學以及單一電荷傳輸元件的結果我們可以發現，具有多電子基團(芳香胺)以及缺電子基團(修飾具有二苯氧磷之萸)的混成材料的確較 **CBP** 容易使電子與電洞注入，並且在使用鐵金屬錯合物作為紅色磷光摻雜物的情況下，並沒有觀察到嚴重的電荷捕捉現象。以 **POAPF** 為主發光體的磷光元件，不僅可以平衡電荷於發光層的再結合，也同時降低了原本因電荷累積所提昇的操作電壓，因此其最大外部量子效率以及功率效率可以達到 19.9%與 34.5 lm/W，其光色為飽和的紅色放光，CIE 座標為(0.64, 0.36)，相較於文獻上所報導的其他紅色磷光元件，此元件是目前最好的紅光元件之一。

此外，以 **POAPF** 作為主發光體材料，**Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 與 **Flrpic** 同時作為客發光體所製備之雙主發光層的白光元件，其元件效率可達 18.4% (43.9 lm/W)，在亮度範圍 1000 cd/m² 至 10 000 cd/m² 放射出相當穩定的白色光源 CIE 座標僅由(0.40, 0.34)位移至(0.38, 0.34)。這些實驗的結果說明雙極化主發光分子的使用不僅可以平衡電荷的再結合，同時對於電荷的注入以及抑制 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 元件當中電荷捕捉所導致的操作電壓上升作用都有顯著的成效，所以在紅光以及白

光元件的效率結果上才會呈現如此出色的元件數據。

此結果已發表於 *Org. Electron.* **2009**, 10, 871。



第三章 具氧化三苯磷之多功能性藍光材料的研究

A 部分 多功能性具氧化三苯磷之藍色螢光分子應用於雙層高效率藍光元件

第一節 藍色螢光 OLED 的文獻回顧

在有機電激發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)的歷史當中，藍光材料的發展一直以來都是材料化學家們爭相研究的熱門題目。因為無論是在元件效率、藍光的色飽和度，一直以來都是需要投入相當大的研究心力來達成。商業化藍光元件的基本條件：CIE 色度座標的 y 值要小於 0.15；元件操作穩定性在亮度 100 cd/m^2 的操作下，可以超過 10 000 小時的工作時數。為了要達到這些藍光元件的基本要求，在材料的開發以及元件的設計都是需要進一步克服的。

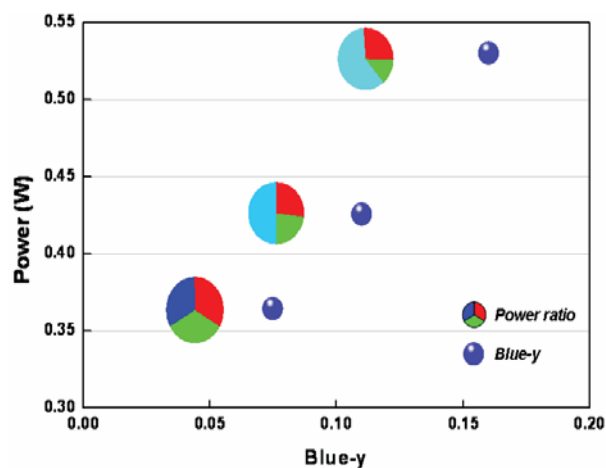


圖 3-1. 藍光 OLED 的色度座標 y 值對功率效率的關係圖

藍色有機電激發光二極體一直以來都被視為達到全彩 OLED 的一個難以突破的瓶頸，其原因在於藍色螢光材料其能隙需高達 3.0 eV，並且同時得具備高度的量子效率(quantum efficiency)、薄膜穩定性(morphological stability) 和良好的導電性(charge transporting characteristics)，直到目前仍尚未找到一個真正適合的有機材料可以完全勝任。如此，高效率的藍光元件一直以來都是以主、客發光體的形式作為元件上的設計。自從 2002 年由美國 Kodak 研究團隊首次發表以 9,10-di(2-naphthyl)anthracene (ADN) 為主發光材料，並搭配 2,5,8,11-tetra(t-butyl)perylene (TBP) 為客發光材料組成的藍色發光 OLED 元件 (結構如圖 3-2 所示)⁶²。自此主、客發光系統形式的藍色有機電激發光元件便開始受到大家的重視。此元件的光色達到 CIE

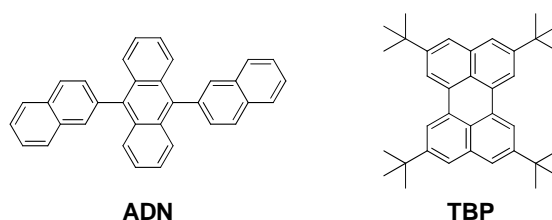


圖 3-2. 主發光材料 ADN 與客發光材料 TBP 之結構式

座標(0.15, 0.23)且發光效率 3.5 cd/A。然而 ADN 分子的薄膜熱穩定性不佳，在經過 95 °C 加熱退火的處理後，利用原子力顯微鏡的測量，會發現分子因堆疊結晶所產生的表面型態改變⁶³。這樣的結果顯示藍光元件將會容易的因元件操作所產生的焦爾熱而破壞元件的操作生

命週期。因此材料的熱穩定以及薄膜態穩定性都是需要在未來分子設計考量上的重要因素。

另一方面，對於非摻雜形式的藍色螢光材料的開發近幾年來也有相當不錯的突破，其中主要用以設計的發光中心大部分都是以具高度量子效率的蒽(anthracene)作為其中心衍生。在 2001 年，由南韓 Kwon 教授的研究團隊首先發表了利用導入巨大且剛硬的雙螺結蒂側基於蒽分子的兩側而得到了 TBSA 這個可用於非摻雜型式的藍光元件(結構如圖 3-3.所示)⁶⁴。在元件結構 ITO/CuPc/ α -NPD/TBSA/Alq₃/LiF/Al 當中，其元件表現出了 3.0 cd/A 的電流效率以及 CIE 座標(0.15, 0.11)的深藍光色。2002 年，由中央研究院林建村教授發表的一系列具電

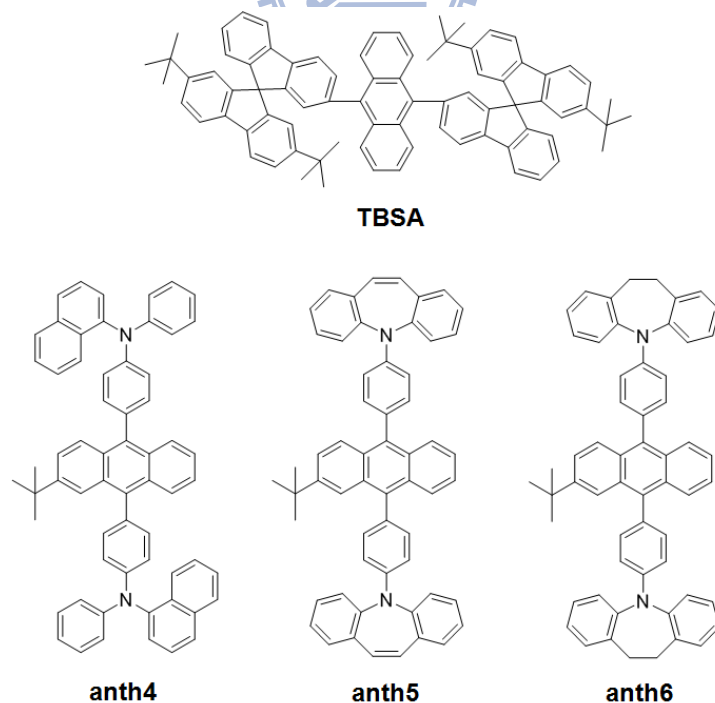


圖 3-3. 藍色發光材料 TBSA 與 anth 之結構式

洞傳輸性質苯胺形式的藍色蒽分子衍生物(anth) (結構如圖 3-3.所示)⁶⁵ , 其中由於在蒽分子的兩側接上了巨型取代基, 以及在蒽的 2 號位置修飾上異丁基, 於是元件便不需使用主、客發光系統的元件設計而得到穩定藍光放射。其中以 anth6 所製程的藍光元件當中, 表現出最佳的元件效率 3.8% 的外部量子效率以及(0.17, 0.28)的藍光放射。2005 年, 南韓 Kwon 等人又發表了具有巨型側基的 BDSA 與 BTSA 兩個具有深藍光放射的藍色螢光發光體 (如圖 3-4.)⁶⁶。其中 BDSA 的藍光元件可達 3.0 cd/A 與(0.14, 0.12)的深藍光色。本實驗室先後也於 2004 與 2007 年分別發表了兩個高效率藍色螢光材料 spiro-FPA⁶⁷ 與 TPVAn⁶⁸ (結構如圖 3-4.所示), 均是利用蒽分子為主架構分別導入具有高度立體障礙的取代機來進行修飾, 進而得到高度熱穩定性的藍光材料。以 spiro-FPA 與 TPVAn 所製作的元件, 在電流密度 100 mA/cm² 的情況

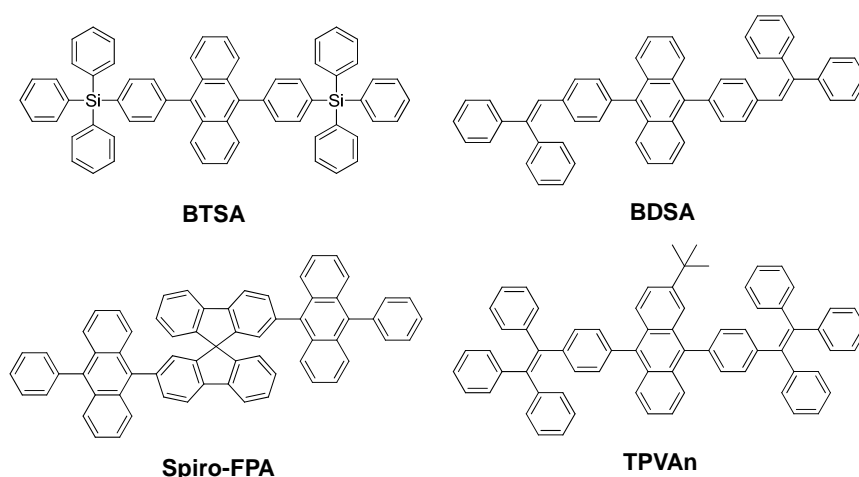


圖 3-4. 藍色發光材料 BTSA、BDSA、spiro-FPA 與 TPVAn 之結構式

下分別展現出了出色的元件效率 2.8 cd/A 與 4.2 cd/A 的電流效率，CIE 座標分別為(0.16, 0.14)與(0.14, 0.12)。

另外，較為著名非蔥分子形式的藍光材料主要以清大化學系的鄭建鴻教授於 2002 年所發表的 BTP⁶⁷ 與台大化學系汪根權教授於 2002 年所發表的 terfluorene^{69,70} 為最重要的高效率藍光材(結構如圖 3-5. 所示)。另外，2005 年，香港城市大學李述湯教授也發表了可用於非摻雜形式藍色螢光發光元件的芘(pyrene)衍生物 DPhDPF 與 SDPF (結構如圖 3-5.)⁷¹。

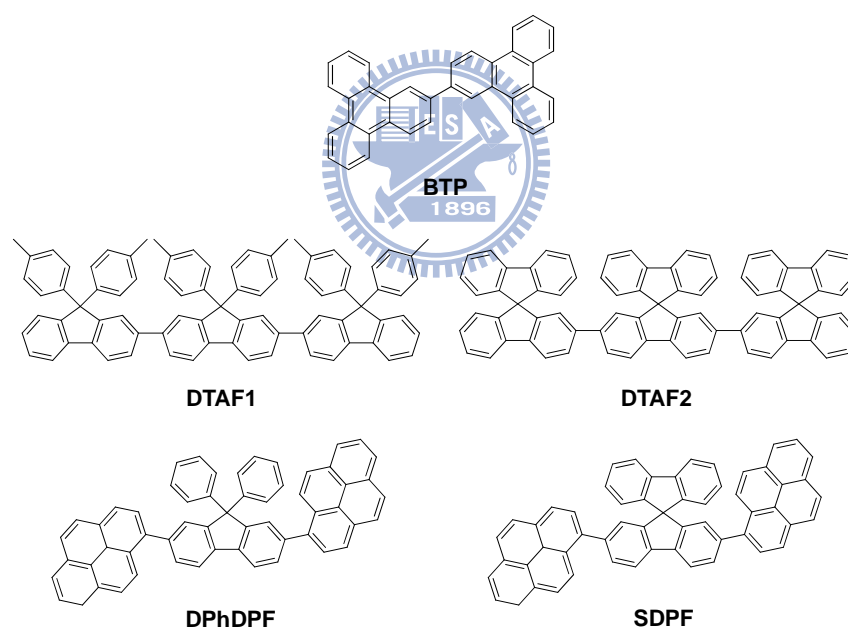


圖 3-5. 藍色發光材料 BTP、DTAF1、DTAF2、DPhDPF 與 SDPF 之結構式

具有電荷傳輸形式的發光材料可運用於單層或者雙層的發光元

件結構，如此的元件若能同時具備高度的元件表現勢必會對未來商品化的 OLED 元件來說，無疑是一大佳音。早在 2002 年，林建村教授就已經發表了具電洞傳輸性質的藍色蔥分子衍生物⁶⁴ (結構如圖 3-3. 所示)，由於雙芳香族基(diarylamines)的存在使得分子不僅可以發光並同時具有電洞傳輸的性質，因此在元件的設計上可以利用 anth 系列分子作為元件的電洞傳輸以及發光層 (其元件結構為 ITO/anth/TPBI/Mg:Ag)，此雙層元件的最佳元件表現為外部量子效率 3.8%，但是其 CIE 座標(0.17, 0.28)已經偏離了藍光範圍。在 2004 年，西雅圖華盛頓大學 Jenekhe 團隊於 Chem. Mater.發表了一篇關於電子傳輸兼具發光性質材料的一篇回顧性文章⁷²，其中便提到了設計同兼具 *p* 型(*p*-type)或是 *n* 型(*n*-type)的發光材料可以實現簡化元件結構同時達到提升元件效率的效果。2005 年，本實驗室也發表了雙芪類吡啶(distyrylcarbazole)衍生物(如圖 3-6.)，由於分子本身具有出色的發光

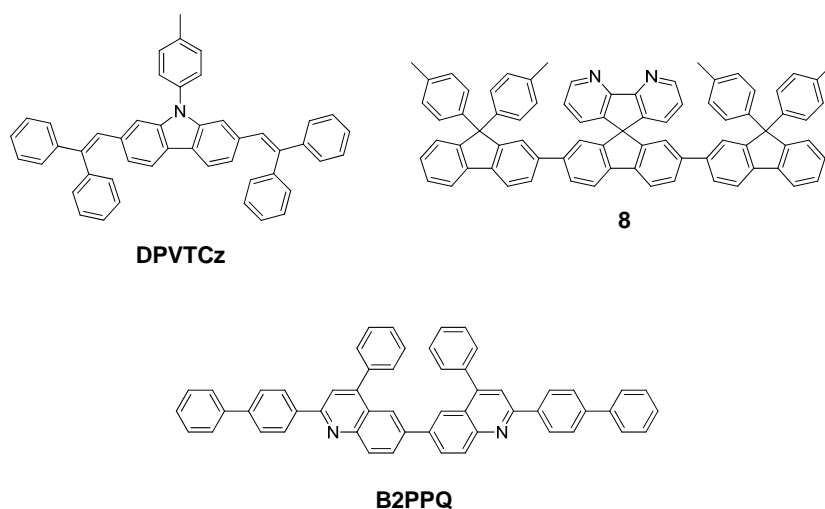


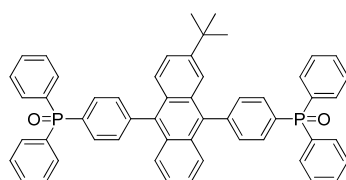
圖 3-6. 藍色發光材料 DPVTCz、8 與 B2PPQ 之結構式

性質加上咔唑同樣也具有電洞傳輸的特性，在元件結構為 ITO/DPVTCz/TPBI/Mg:Ag 的情況下，元件效率可達 1.94% (3.11 cd/A)，較為飽和的藍光光色其 CIE 座標為(0.14, 0.22)⁷³。同年，汪根權教授也發表了具有 4,5-diazafluorene 結構的 terfluorene 衍生物，在改善 terfluorene 的電子注入特性下，使用 **8** (結構如圖 3-6.所示)為發光兼具電子傳輸層的情況下其元件的發光效率可達 1.6%的外部量子效率。

2007 年，Jenekhe 教授也發表了喹啉寡聚物(oligoquinoline)系列的藍光材料，在利用 B2PPQ 作為發光以及電子傳輸層的元件結構中，元件效率可以達到 6.56% (7.12 cd/A)，同時 CIE 座標(0.15, 0.16)的藍光元件⁷⁴。然而至今雖然已經有許多的發光材料兼具有電荷傳輸的性質，但是對於深藍光元件而言，要同時達到 CIE 的 Y 座標小於 0.10，且元件的結構簡單以及具備高效率仍然是一項挑戰，因此為了要達到未來商品化的夢想，開發如此的藍光材料將是非常具備商業潛力的。中央研究院的陳錦地教授分別於 2008 與 2009 年發表了兩篇具有雙極化性質的藍色螢光元件，其藍光元件的表現也非常出色^{75,76}，其中也提到了雙極化的性質可以舒緩元件在高電壓操作時效率下降的趨勢。

第二節 研究動機

在這個部分的報告當中，我們選擇具有高效率的發光片段蒽 (anthracene) 來做為我們的發光中心，並且在蒽的 2 號位置修飾上了異丁基，另外在 9 與 10 號的位置導入具有電子傳輸特性的三苯氧磷 (triphenylphosphine oxide, TPPO)⁷⁷⁻⁷⁹ 而得到所設計的藍色螢光材料 **POAn**。由分子的設計觀點，**POAn** 由於在 2 號位置修飾上異丁基的關係，使得分子形成一個不對稱的結構，期待這樣的分子設計可以有效的將分子結晶性大幅度降低。此外，TPPO 的導入，也將同時增加分子的熱穩定性質，因此薄膜較為不易因元件操作時所產生的焦爾熱使薄膜態有破壞的行為。經由如此缺電子基團的導入能夠改善原本蒽對電子注入以及傳輸的特性，並且我們發現 TPPO 基團與金屬電極存在著某種作用力可以在甚至不使用 LiF 的元件結構下，同樣地可以便利電子由電極的注入。期待運用如此的分子特性於雙層的藍光元件，並同時具有高效率的元件表現。



POAn

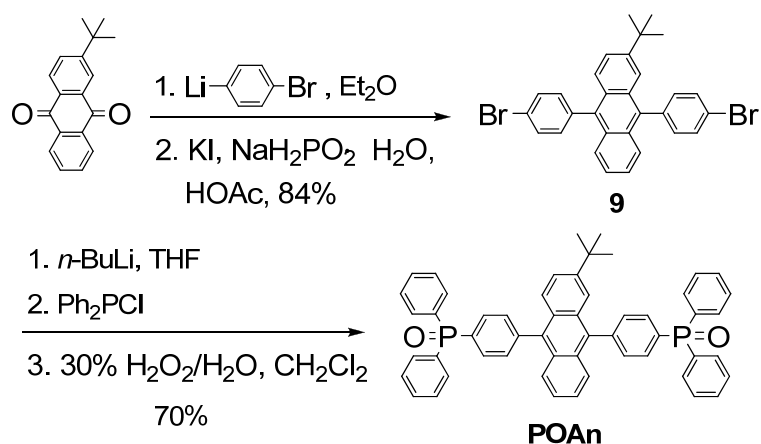
圖 3-7. 藍色發光材料 **POAn** 之結構式

第三節 結果與討論

3-3-1. 合成部份

POAn 的合成流程如合成途徑 2 所示，化合物 *2-tert-butyl-9,10-bis(4-bromophenyl)anthracene* (**9**) 根據文獻的合成途徑備製⁶⁴。利用對位具有鋰與溴的苯試劑與 2 號位置修飾異丁基的蒽醌(*2-tert-butyl anthraquinone*)做雙取代的親核取代反應，而後在次磷酸鈉(*sodium hypophosphite monohydrate*)的作用下進行還原反應而得到化合物 **9**。利用在 -78 °C 的低溫條件下，將化合物 **9** 以正丁基鋰(*n-butyl lithium*)進行鹵素與鋰金屬的置換反應(*halogen-lithium exchange*)，接著再加入氯二苯磷(*chlorodiphenylphosphine*)反應得到含有二苯磷的中間產物。在經過簡單的萃取與濃縮程序，將其中間產物利用 30 %的過氧化氫水溶液(H_2O_2 (aq))進行下一步的氧化反應，而得到具有氧化三苯磷的藍色螢光蒽的衍生物 **POAn**。所得到的 **POAn** 利用 ^1H 、 ^{13}C 的光譜、元素分析(EA)與高解析質譜(HRMS)進行結構鑑定。

合成途徑 2. POAn 之合成



3-3-2. 熱性質測量

藍色螢光材料 **POAn** 因具有三苯氧磷基團連接於蔥的兩側，因此其熱穩定性相較於一般傳統的小分子藍光材料有著顯著的提升。由 DSC 測得的曲線所示(圖 3-8 內插圖)，**POAn** 的玻璃轉移溫度高達為 $146\text{ }^\circ\text{C}$ ，並且沒有測量到結晶溫度(T_c)，這結果與我們所設計的不對稱分子形式相符。由此可知在一般元件的操作溫度下，**POAn** 不易

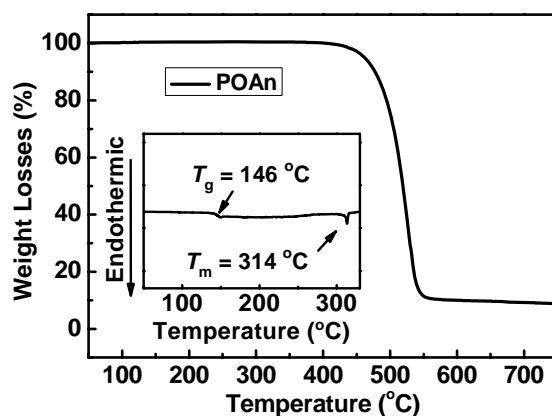


圖 3-8. 藍色發光材料 **POAn** 之 TGA 圖；內插：DSC 圖

因為元件操作時產生的熱能而形成結晶或者相變化而影響元件的發光效率。另外在 TGA 的量測中發現 **POAn** 同樣具有良好的熱穩定性並且有利於加熱昇華的製成條件。如 TGA 測得的曲線所示(圖 3-8.)，在氮氣環境下，**POAn** 的 5%之重量損失溫度分別為 460 °C。因此，**POAn** 具有高度的熱化學穩定性質，因此不會受元件的加熱製程而破壞了分子的本質。

表 3-1. **POAn** 的熱性質

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
POAn	146	n.d.	314	460

T_g : glass transition temperature T_c : crystallization temperature
 T_m : melting temperature T_d : 5% degradation temperature n.d. : non-detectable

3-3-3. 表面型態性質測量

由原子力顯微鏡的觀測，來測量具不對稱分子形式以及巨大取代基修飾的 **POAn**，在以真空蒸鍍的方式所製成的有機薄膜其表面型態在加熱退火前後的變化。從 AFM 的輕敲模式(tapping mode)得到的表面影像(圖 3-9.)發現在經由蒸鍍後所製程的有機薄膜相當的平整沒有發現任何的表面有缺陷，其平方根平均值(RMS)表面粗糙度為 0.350 nm。在經過 100 °C 的 24 小時加熱退火實驗後，其原本的有機表面也並沒有任何的結晶現象產生，依然維持著相當平整的表面粗糙度

(0.383 nm)，這樣的結果證明了具不對稱分子型式的藍光分子 **POAn** 不會因為外加的熱能干擾而使分子傾向於堆疊形式的結晶現象，而增加了以 **POAn** 作為有機薄膜的 OLED 元件改善壽命上的最佳證據。

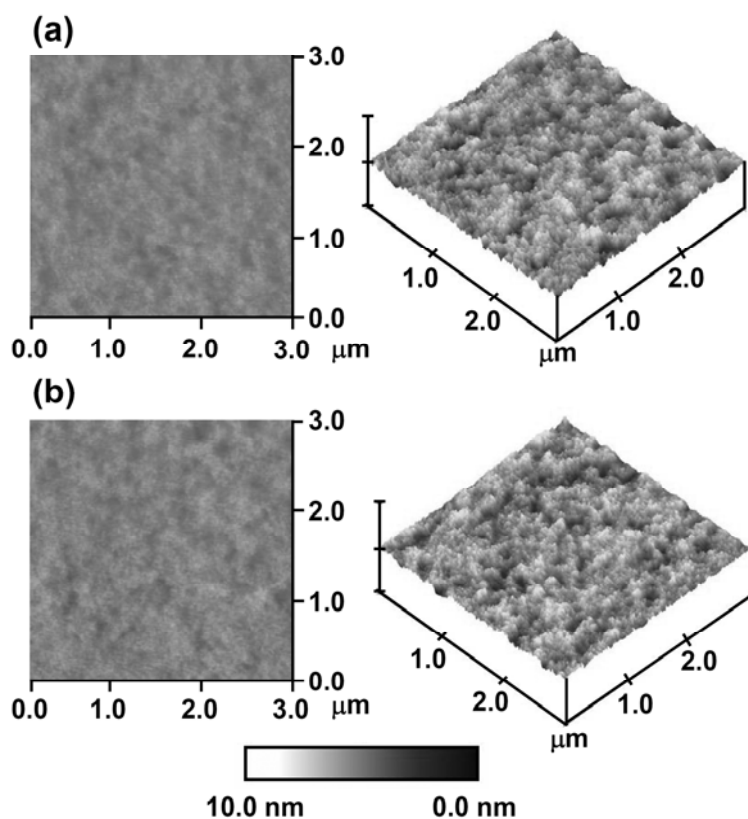


圖 3-9. **POAn** 由 AFM 所測量的表面影像(a)加熱前 (b) 100 °C 加熱 24 小時

3-3-4. 光學性質

利用吸收(UV-vis)和放射(PL)光譜儀進行 **POAn** 吸收和放射光譜的測量。將分子備製成二氯甲烷溶液以及利用蒸鍍方式所製程的固態薄膜。在 **POAn** 溶液吸收光譜的部分，主要的吸收峰座落於 265 和 360、376、396 nm，其各別來源分別是三苯氧磷和蔥的吸收。經由以

265 nm 以及 376 nm 進行激發所得到的放射波峰座落於 436 nm 的一個藍光放射，藉此並同時說明了分子內能量轉移現象的存在機制。同時，由固態所測得的吸收光譜與溶液態的並無太大的改變，說明了分子間並沒有發現因堆疊所產生的吸收現象，而在放射光譜的位移上 (約 12 nm 相較於溶液態) 可歸因於兩者間不同的極性環境所造成的影響。我們同時的利用 9,10-二苯蒽(9,10-diphenylanthracene, DPA, $\Phi_f = 0.90$, 環己烷)⁸⁰ 作為標準品進行量子效率的測量發現 **POAn** 的溶液態量子效率高達 0.98 (環己烷)，同時利用積分儀所測到的薄膜態量子效率也高達 0.71，如此出色的量子效率說明了以 **POAn** 作為藍光材料的潛力。

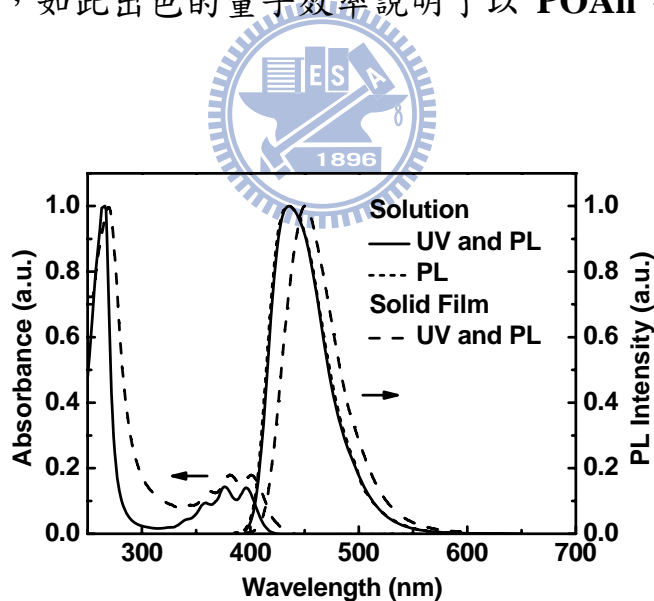


圖 3-10. POAn 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜

3-3-5. 理論計算

這個部分的實驗結果由台大化學系周必泰老師實驗室所提供，經由 Gaussian 03 的理論計算軟體⁸¹，利用 PM3 計算形式得到 **POAn** 的立體結構式⁸²。發現 **POAn** 當中蔥 9,10 號位置的碳與鄰近間苯環的雙面角(dihedral angle)呈現了一個 89.1° 大幅度的交錯(圖 3-11.)，並且異丁基與 TPPO 的導入使得原本容易形成排列形式的蔥變的不容易堆疊，如此可以降低因分子間堆疊所造成分子間作用力的影響(intermolecular interaction)。另外，由計算出的 HOMO、LUMO 的電子雲分佈發現，TPPO 的導入並不影響原本蔥的電子雲分佈，不論是 HOMO 或是 LUMO 仍然分佈於蔥的這個分子平面上。但是由於 TPPO 這個具有高極性分子的導入，估計仍會影響其分子本身實際的電化學行為。

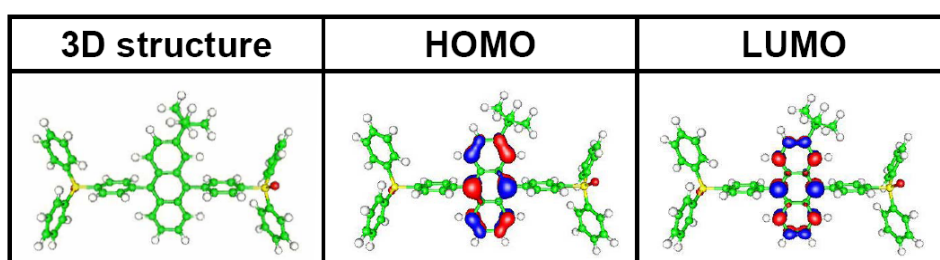


圖 3-11. **POAn** 的 3D 分子結構以及 HOMO 與 LUMO 電子雲分佈的理論計算結果

3-3-6. 電化學性質

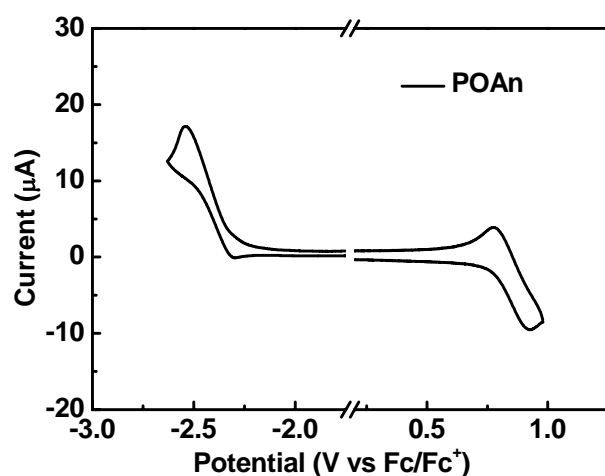


圖 3-12. POAn 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果

由環伏特計法所測得 **POAn** 的電化學特性，如圖 3-12. 所示。

POAn 的氧化起始電位出現在 0.80 V，並展現出可逆的氧化過程。而在還原的部份，也同時測得了可逆且還原起始電位於 -2.30 V。這樣的實驗數據與二苯蒽(DPA)相比較之下(DPA 的氧化電位為 0.76 V；還原電位為 -2.46 V)，發現了無論氧化或是還原電位都因缺電子的 TPPO 存在的緣故，導致氧化以及還原電位受到誘導影響。由電化學實驗的測量結果顯示 **POAn** 應該是一同時具有利於電子與電洞傳輸特性的有機半導體材料，因為在氧化以及還原當中都測量到可逆的電化學訊號，期待如此的分子特性可以增加元件的電激發光穩定性。最後利用 ferrocene 的測量，對於真空進行校正⁴⁸，利用分子所測得氧化以及還

原的起始值來計算分子的 HOMO 與 LUMO 如表 3-2，並利用此結果作為元件製作上的參考。

表 3-2. POAn 的電化學實驗結果

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV) ^a
POAn	-5.60	-2.50	3.10
DPA	-5.56	-2.34	3.22

^a $\Delta E = \text{HOMO-LUMO}$

3-3-7. 元件電激發光性質

為了證實 **POAn** 這個藍色螢光分子應用於電激發光元件的表現，我們將其製作成有機發光元件來探討其材料性質。由於三苯氧磷的加入，使得 **POAn** 具備著傳遞電子的基本性質，另外我們發現了 **POAn** 這個分子有著和鋁(Al)金屬明顯的作用力，可以在不需電子傳輸層(ETL)和電子注入層(EIL)的使用下，元件仍然達到有效的電子傳遞與注入特性。因此首先我們設計了兩個不同的 electron-only 元件結構來探討 **POAn** 的電子傳遞特性。元件結構如下：

Electron-only device I : ITO/BCP (30 nm)/**POAn** or TBADN (60 nm)/

TPBI (20 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Electron-only device II : ITO/BCP (30 nm)/**POAn** or TBADN (80

nm)/Al (100 nm)

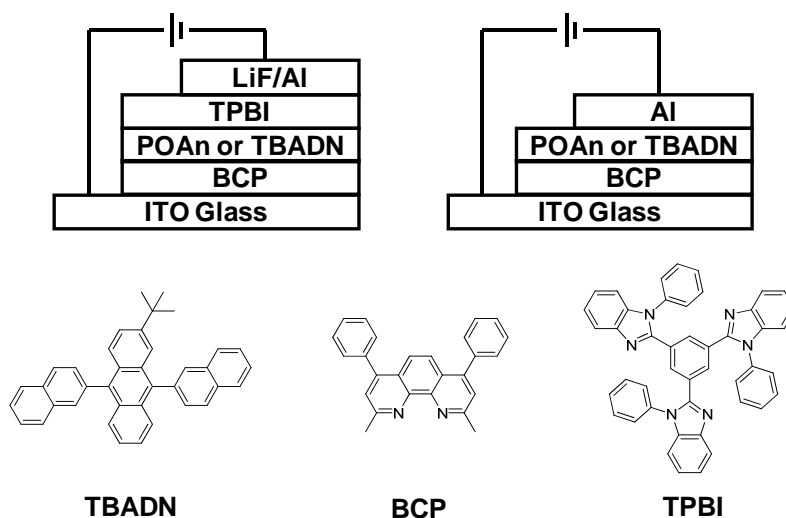


圖 3-13. Electron-only 元件結構與所使用的分子結構式

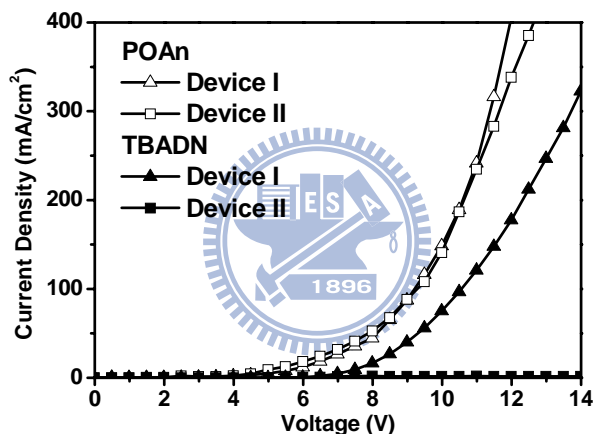


圖 3-14. POAn 與 TBADN 的 electron-only 元件 I 與 II 之 $I-V$ 作圖

利用兩種不同結構的 electron-only 元件來探討電子由陰極的注入特性。另外，在此使用 TBADN 的主要目的是和 POAn 作為一個對照，探討 TPPO 的存在對電子注入所造成的影響。由圖 3-14. 我們可以發現在 electron-only 元件 I 中，POAn 由於加入了 TPPO 這個利於電子傳輸的片段，因此在相同的操作電壓下其電流密度較 TBADN 這個藍

光分子來的大。另外在 electron-only 元件 II 中，**POAn** 元件在將 ETL (TPBI) 以及 EIL (LiF) 移除，並以同樣厚度的 **POAn** 作為取代時，其電流密度和原來 electron-only 元件 I 是非常接近的。相反的 TBADN 則因為 ETL 與 EIL 的移除而電流密度大幅度的降低。分析兩者的 LUMO 能階發現 **POAn** 的 LUMO 為 2.50 eV 與 TBADN 的 LUMO 為 2.30 eV，當電子直接從功函數較高的鋁金屬電極(4.3 eV)注入時，電子得克服分別為 1.80 eV 與 1.50 eV 的能障，如此可觀的電子注入能障(>1.5 eV)是非常不利於電子的注入，因此在以 TBADN 為主的 electron-only 元件 II 當中，電子不易由電極注入，故元件所測得的電流密度相當的低。相反地，**POAn** 卻不因存在這樣一個能障而阻礙了電子的注入。由文獻的報導我們發現了許多有機材料都具有如此利於電子注入的特性，其原因大多歸因於某些特定官能基與金屬形成分子間的作用力導致表面偶極改變⁸³⁻⁸⁵，而形成一個 *n* 型利於電子注入的一個界面，以致不需使用電子注入材料的使用仍然能夠維持出色的電子傳遞能力。這樣的藍色發光兼具電子傳遞能力的 **POAn** 期待應用於雙層的元件結構並展現出色的元件效率。

為了研究以 **POAn** 為藍色發光且具電子傳輸/注入材料的電激發光行為，我們設計雙層以及多層元件結構分別進行探討。其中 TPBI 為電子傳輸 (ETL) 以及電洞阻擋層 (HBL) ，

9,9-bis(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)fluorene (BPAF) 為電洞傳輸層 (HTL)，其元件結構如下所示：

Double-layer device : ITO/BPAF (30 nm)/**POAn** (70 nm)/Al (100 nm)

Multilayer device : ITO/BPAF (30 nm)/**POAn** (30 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

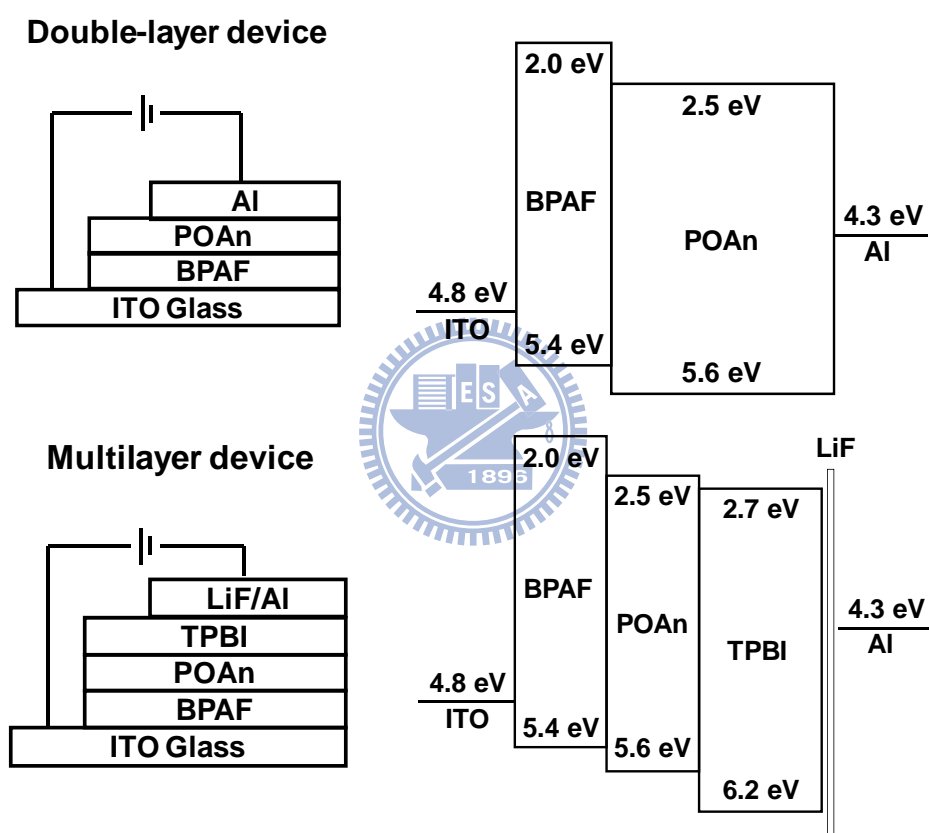


圖 3-15. 元件結構與能階圖

首先，利用 **POAn** 所製作的雙層元件其 $I-V$ 作圖發現(如圖 3-16. 所示)，其元件在不使用電子注入與電子傳輸材料下，在固定電壓下的電流密度和使用 TPBI 與 LiF 的多層元件相比是幾乎沒有改變的，

這樣的結果說明了 **POAn** 的確得以取代 ETL 與 EIL 的能力。此外，由於 **POAn** 出色的 PL 量子效率，所以在雙層元件當中也有著相當出色的元件表現。從 EL 光譜中(圖 3-17.)，發現座落於 444 nm 的深藍 EL 放射，並且 CIE 座標為(0.15, 0.07)。其元件最大的外部量子效率達到 4.3%與電流效率達 2.9 cd/A (如圖 3-18.所示)。即使在較高的元件亮度下(500 cd/m²)，仍可以維持其元件效率(E.Q.E. = 3.5%, L.E. = 2.3 cd/A)。這樣單獨使用鋁金屬當作電極的雙層深藍色螢光元件，其效率是目前最出色的元件結果。同樣的雙層元件結構，一旦使用 TBADN 來當作主發光材料，其元件幾乎不會放光。這樣的結果可由 electron-only 元件結果搭配元件的能階圖獲得解釋，原因為電子由於存在一個 1.8 eV 的電子注入能障而被阻擋在 TBADN 與 Al 電極的界面而使激子未能有效的被發光層所利用(元件效率見表 3-3.)。同時為了進一步提高元件效率，我們也同時設計了多層元件，並加入了 TPBI 與 LiF 來進行實驗的對照比較。由(圖 3-16.)的 *I-V-L* 作圖當中，發現了此藍光元件亮度與效率都較雙層元件來的高，其原因主要因為 TPBI 的使用，除了本身的電子傳輸能力，另外同時具有對電子與激子阻擋的能力，使得元件的再結合效率更為有效。其元件的效率達到了最大的外部量子效率達到了 4.7%與電流效率達 3.2 cd/A(如圖 3-18.所示)。當在較高的元件亮度下(500 cd/m²)，仍可以維持其元件效率

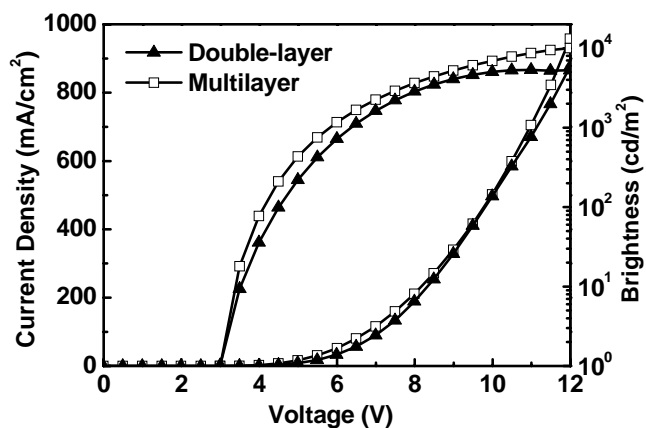


圖 3-16. 藍色螢光雙層與多層元件的 I - V - L 作圖

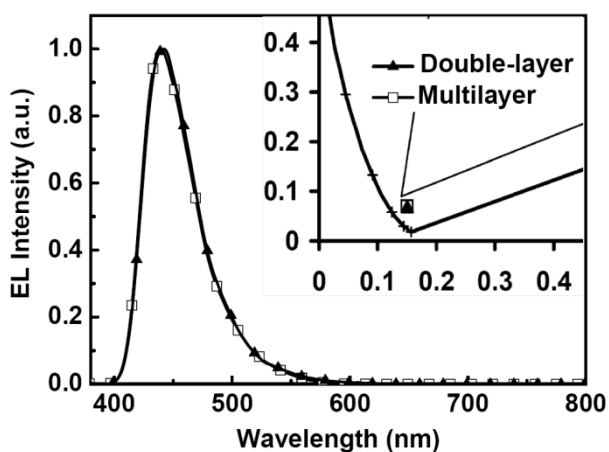


圖 3-17. 藍色螢光雙層與多層元件在 7 V 的 EL 光譜圖

(E.Q.E. = 3.9%, L.E. = 2.6 cd/A)。這樣的元件效率已經非常接近螢光元件 E.Q.E. = 5% 的理論值。

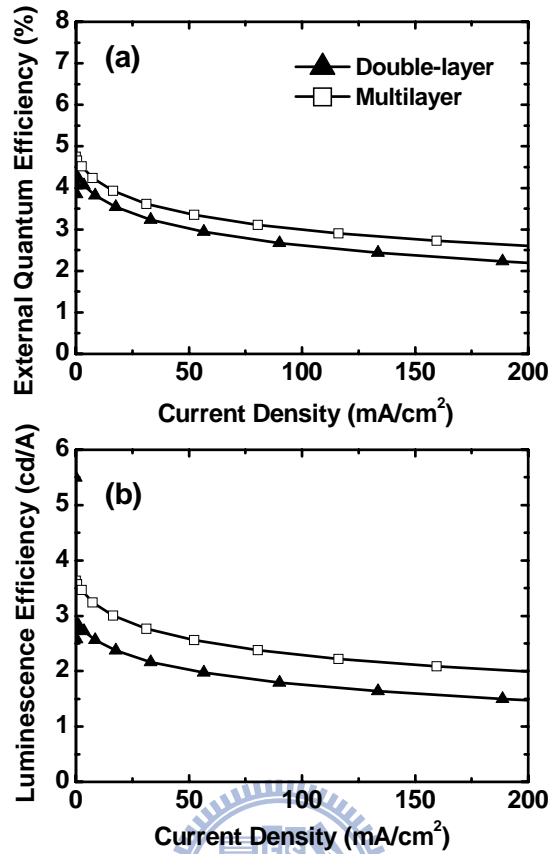


圖 3-18. 藍色螢光雙層與多層元件(a) $EQE-I$ 作圖(b) $LE-I$ 作圖

表 3-3. 藍色螢光元件的效率比較

Device	POAn		TBADN
	Double-layer	Multilayer	Double-layer
Turn-on voltage [V] ^a	3.0	3.0	4.4
Max. E.Q.E. [%]	4.3	4.7	0.006
Max. L.E. [cd A^{-1}]	2.9	3.2	0.004
Max. P.E. [lm W^{-1}]	2.9	3.3	0.001
E.Q.E. [%] ^b	3.5	3.9	n.a. ^d
L.E. [cd A^{-1}] ^b	2.3	2.6	n.a. ^d
P.E. [lm W^{-1}] ^b	1.3	1.6	n.a. ^d
EL λ_{max} [nm] ^b	444	445	450
CIE, x and y ^c	(0.15, 0.07)	(0.15, 0.07)	(0.15, 0.08)

^a Recorded at 1 cd m^{-2} . ^b Recorded at 500 cd m^{-2} . ^c At 7 V. ^dn.a. : non-available

第四節 結論

在這個部分的研究報告當中，我們成功合成了具有電子傳輸性質的深藍色螢光分子 **POAn** 並使用於有機電激發光元件。由於分子不對稱的設計以及三苯氧磷取代基的導入，使得 **POAn** 具有高度的熱穩定以及薄膜態穩定性，因此期待對元件的使用壽命應該有提升的作用。在電化學的測量當中，發現了三苯氧磷的加入提高了原本蔥分子的還原電位，同時由元件的測試中發現 **POAn** 具有著和金屬電極形成利於電子注入的能力，因此 **POAn** 可以使用於無電子傳輸以及注入材料的雙層藍光元件。利用 **POAn** 作為多功能性的 OLED 材料(同時兼具藍色發光、電子傳輸以及電子注入的性質)，成功的製作出高效率的深藍光元件(CIE = (0.15, 0.07) @ 7 V)，其最大的外部量子效率達到了 4.2%與電流效率達 2.9 cd/A，這樣的元件數據為目前單純使用 Al 電極元件中最出色的藍光元件。特殊的分子設計成功的達到了可以運用於雙層元件的嶄新概念，簡單的元件製程若同時具備高效率的元件表現勢必是未來材料開發上的一個重要課題。

此結果已發表於 *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 560。

B 部分 藍色螢光發光材料於單層有機電激發光元件之研究 與應用

第一節 具雙極化螢光材料於單層 OLED 的文獻回顧

對於螢光分子的修飾，一直以來都是利用化學共價鍵的方式接上了具有電荷傳輸性質的基團，來調整分子本身的 HOMO 以及 LUMO 能階，提高電荷注入發光層的能力，同時也平衡了電子與電洞於發光層內移動的速率，因此電荷再結合便可獲得改善，最終可以顯著改善元件的發光效率。如此的分子設計也被漸漸的被使用於單層 OLED 元件的材料當中，藉由調整分子的 HOMO 以及 LUMO 能階以使電荷較容易由電極注入於發光層當中，並且平衡的電子與電洞移動率可以使得激子遠離電極，降低淬熄的現象。

2004 年，中央研究院的林建村教授發表了一系列具有雙極化性質的紅色螢光材料 btza (結構如圖 3-19.所示)⁸⁶，由於材料本身具備了接近電極功函數的 HOMO 以及 LUMO 能階，因此在製作成為單層元件

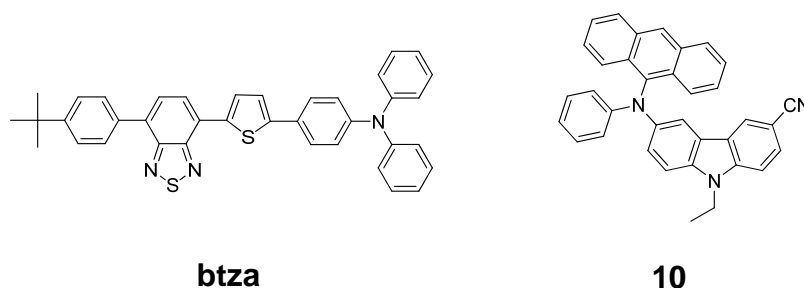


圖 3-19.紅色發光材料 btza 與綠色發光材料 10 之結構式

的條件下，元件的發光效率可達 0.52% (0.48 cd/A)，且 CIE 座標為(0.65, 0.35)的紅色放光。同年，林建村教授等人又發表了一系列藍綠色發光氰化卡唑(cyanocarbazole)的衍生物(如圖 3-19.所示)⁸⁷，由於分子存在有利於傳輸電子以及電洞的官能基，因此在製作成單層元件結構 ITO/10/Mg:Ag 的情況下，元件表現出了 1.43% (5.21 cd/A)的最大效率，以及 CIE 座標(0.41, 0.56)的綠光放射。自此，具雙極化性質的發光材料便開始成為了單層發光元件的主要設計構想。

而在雙極化綠光材料方面，2006 年，西雅圖華盛頓大學 Jenekhe 團隊發表了具有雙極化性質的 BPQ-MPT (結構如圖 3-20.所示)⁸⁸，雖然在多層綠光元件結構的情況下，元件可以達到 5.78%的外部量子效率，但是使用於單層的元件結構其元件效率只有達到外部量子效率 0.35%，離實用的 OLED 元件仍然有一大段距離。中央研究院的林建村教授也於 2006 年發表了含有缺電子二氧化二苯噻吩(dibenzothiophene-S,S-dioxide)與多電子芳香胺的雙極化分子於單層的元件結構上(圖 3-20.所示)⁸⁹，製作成結構 ITO/11/LiF/Al 的發光元件，為一綠色放光(CIE = 0.16, 0.44)的 OLED 元件，其發光效率相當出色已和多層的發光元件效率相當，可達外部量子效率以及電流效率分別為 3.1%以及 7.7 cd/A。作者們也同時針對了 11 這個分子進行電荷移動率的測量，發現了如此出色的元件效率很有可能是因為分子對於電

子與電洞的傳遞速率相當接近($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$), 因此再結合的區域較為集中於發光層的中心所至。

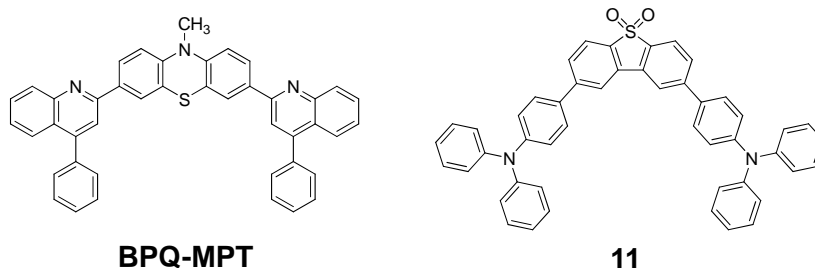


圖 3-20. 綠色發光材料 BPQ-MPT 與 11 之結構式

對於雙極化藍色螢光材料的開發與單層發光元件上的應用，直到 2006 年，香港浸會大學 Wong 的研究團隊發表了具有雙極化性質的寡聚物(oligofluorene) (TAZ-OF(2)-NPh, 圖 3-21. 所示)，利用其具有電子傳輸喹二唑以及電洞傳輸三苯胺的雙極化特性製作單層有機發光元件(ITO/TAZ-OF(2)-NPh/LiF/Al)，其元件可達電流效率 0.83 cd/A 以及 1128 cd/m^2 的最大亮度⁹⁰。2007 年，台大化學系汪根懺教授發表了具有螺結雙芴結構的雙極化藍色螢光材料 DPAPBISF，在製作成單層元件的表現可達最大外部量子效率 0.53% (0.61 cd/A)，同時 CIE 為 (0.15, 0.14) 的藍光放射⁹¹。由其結果所提供的電荷傳遞數據發現，DPAPBISF 的電洞的傳遞速率($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$)較電子的傳的速率($3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V s}$)快了近 30 倍，因此推斷較為不出色的元件效率很有可能是載子傳輸速率不平衡所導致。2008 年，由林建村教授所發表導入

了 benzimidazole 以及芳香胺的官能性片段而達到可運用於單層發光的藍色發光元件⁹²，其元件的效率相當出色，外部量子效率與電流效率分別達 2.5%與 2.5 cd/A，參照電荷移動率的實驗結果發現，近似於 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 的電子與電洞移動率的確很有可能是提高單層發光元件的主要因素。如此利用化學性的修飾即可以使用單一的發光材料來取代多層的元件結構，這樣子的材料趨勢勢必對於為來的 OLED 的產業製程會有突破的發展。

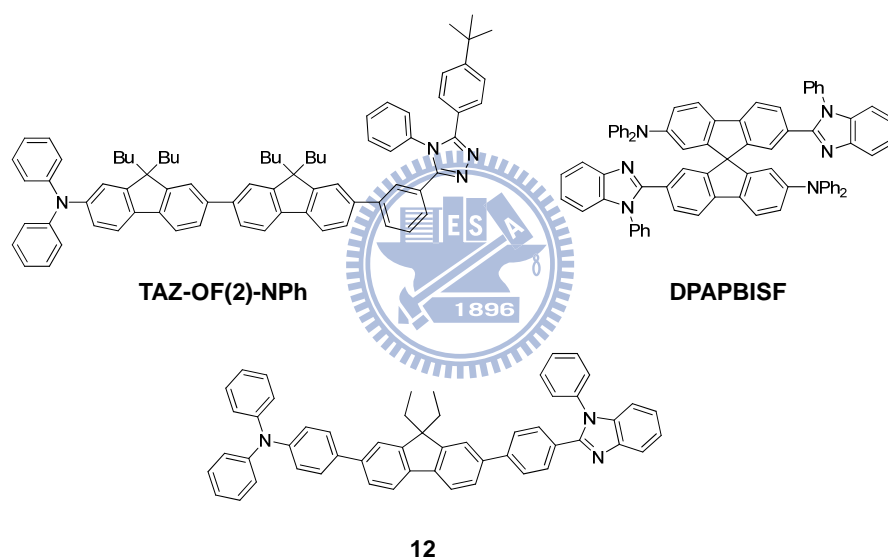


圖 3-21. 藍色發光材料 TPZ-OF(2)-NPh、DPAPBISF 與 12 之結構式

第二節 研究動機

承接著上一個部分的實驗結果，我們利用 **POAn** 這個修飾有三苯氧磷(TPPO)的蔥衍生物來做為我們分子設計的基礎，希望可以導入同時幫助電洞注入以及傳輸的芳香胺片段，來得到一個具有雙極化性質的蔥衍生物。由於 TPPO 的導入增加了材料本身對於電子傳輸以及注入的特性，在甚至不需要電子注入層(LiF)的元件結構下，仍然可以使得電子有效地由金屬電極注入於發光層當中，因此期待在導入了芳香胺之後，對於由陽極 ITO 部分注入的電洞也可以同時地獲得改善。最後所設計的雙極化藍光材料便可以使用於單層藍光元件的構想。

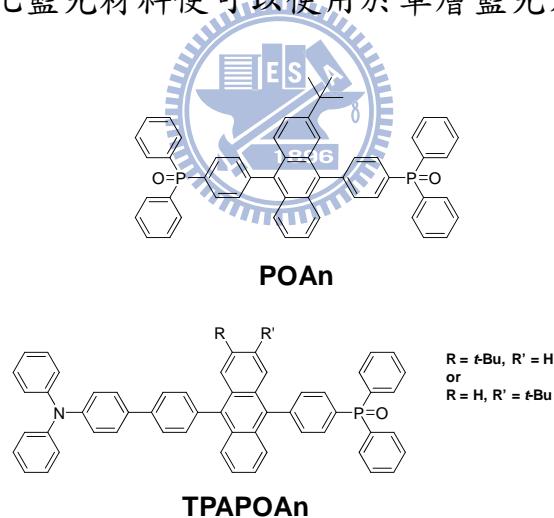


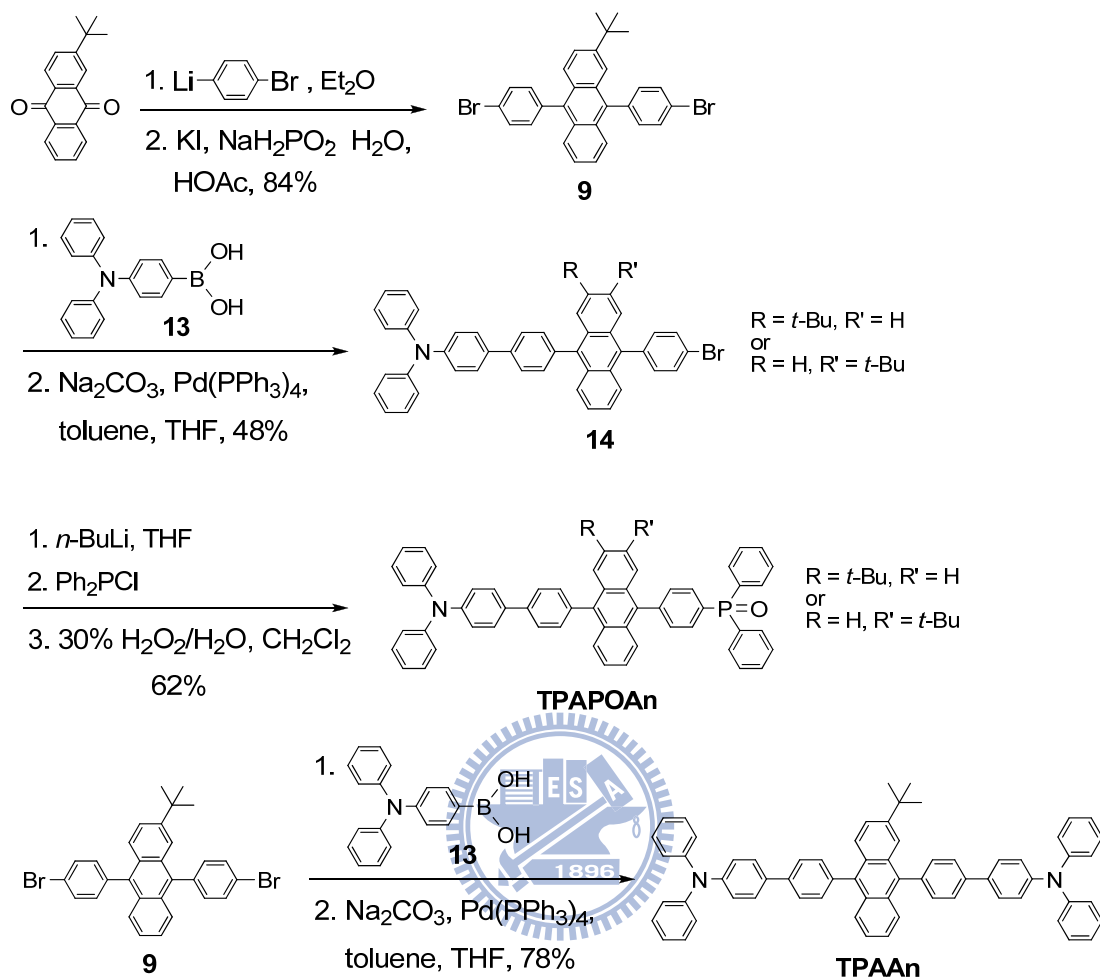
圖 3-22. 藍色發光材料 **POAn** 與 **TPAPOAn** 之結構式

第三節 結果與討論

3-3-1. 合成部份

TPAPOAn 的合成流程如合成途徑 3 所示，其中起始物 *2-tert-butyl-9,10-bis(4-bromophenyl)anthracene* (**9**) 以及化合物 *4-(diphenylamino)phenylboronic acid* (**13**) 是根據文獻的合成途徑所備製而成⁶⁵。利用 Suzuki coupling 的反應條件將化合物 **13** 以單取代的方式製備中間產物 **14**。然而在化合物 **9** 中，因為異丁基(*t*-butyl)存在於蒽分子的 2 號位置，使得分子形成不對稱的形式。因此在單邊接上了芳香胺之後，化合物 **14** 是以混合形式的異構物存在。最後再利用在 -78 °C 的低溫條件下，將化合物 **14** 以正丁基鋰進行鹵素與鋰金屬的置換反應(halogen-lithium exchange)，接著再加入氯二苯磷反應先得到含有三苯磷的中間產物。在經過簡單的萃取與濃縮程序之後，將其中間產物利用 30% 的過氧化氫水溶液(H_2O_2 (aq)) 進行下一步的氧化反應，而得到同時具有氧化三苯磷以及三苯胺的雙極化藍色螢光蒽衍生物 **TPAPOAn**。所得到的中間產物化合物 **14** 以及 **TPAPOAn** 由於是以混合物的性質存在，因此較無法利用 ^1H 、 ^{13}C 的光譜來進行結構以及純度鑑定。主要的分析鑑定方式則是利用質譜(MS)、高解析質譜(HRMS)與元素分析(EA)。

合成途徑 3. TPAPOAn 之合成



3-3-2. 熱性質測量

藍色螢光材料 **TPAPOAn** 因為同時具有三苯胺與三苯氧磷修飾於蔥的兩端，因此其熱穩定性相較於一般傳統的小分子發光體材料有著顯著的提升。由 DSC 測得的曲線所示(圖 3-23.內插圖)，**TPAPOAn** 的玻璃轉移溫度高達 $154\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可知在一般元件的操作溫度下，**TPAPOAn** 所製程的藍光元件不易因為元件操作時產生的熱能而形成結晶或者相的變化而影響元件的發光效率以及壽命。另外在 TGA 的量測中發現 **TPAPOAn** 同樣具有良好的熱穩定性。如 TGA 測得的曲線所示(圖 3-23.)，在氮氣環境下，**TPAPOAn** 具有高度的熱化學穩定性質，其 5%之重量損失溫度高達 $453\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，因此推測材料不會受元件操作所產生的熱能而破壞了分子的本質。表 3-4.整理了 **TPAPOAn**、**TPAAn** 與 **POAn** 之熱性質比較，我們可以發現在玻璃轉移溫度(T_g)以及裂解溫度(T_d)的影響程度上三苯胺較三苯氧磷更有效的提高了分

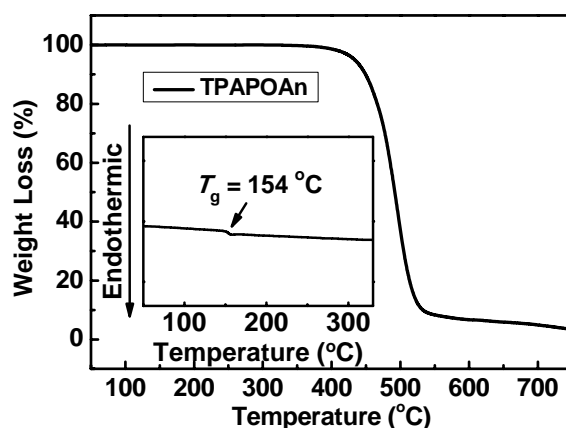


圖 3-23. TPAPOAn 之 TGA 圖；內插：DSC 圖

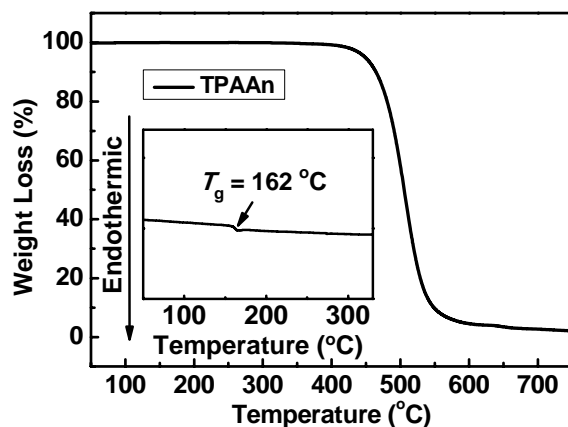


圖 3-24. TPAAn 之 TGA 圖；內插：DSC 圖

子的熱穩定性(thermal stability)，因此我們所測得三化合物熱性質比較的數據趨勢均是 $\text{TPAAn} > \text{TPAPOAn} > \text{POAn}$ 。

表 3-4. TPAPOAn、POAn 與 TPAAn 的熱性質比較

	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
TPAPOAn	154	n.d.	n.d.	453
TPAAn	162	n.d.	n.d.	449
POAn	146	n.d.	314	460

T_g : glass transition temperature, T_c : crystallization temperature, T_m : melting temperature, T_d : decomposition temperature of 5% weight loss, n.d. : non-detectable

3-3-3. 理論計算

這個部分的實驗結果由台大化學系周必泰老師實驗室所提供，利用 Gaussian 03 的理論計算軟體⁸¹，經由 B3LYP/6-31 G*的計算方式得到 TPAPOAn 的立體結構式。在 TPAPOAn 的分子結構當中，由於

多電子芳香胺基團的導入而使得 HOMO 電子雲的分佈產生了改變，由計算出來的 HOMO 能階我們可以發現分子處於基態(ground state)時電子雲的分佈是坐落於三苯胺當中(在 HOMO-1 的能階中可以發現原本坐落於蒽平面上的電子分佈)，而 LUMO 能階中電子雲的分佈則是坐落於蒽的這個分子平面上。如此 HOMO 與 LUMO 的電子雲分佈於不同的分子片段將會使得 **TPAPOAn** 這個分子的電化學性質會與一般的蒽分子衍生物有些不同(一般的蒽分子衍生物其 HOMO 與 LUMO 的電子雲分佈皆坐落於蒽的平面當中)。因此基於前一章節 **POAn** 的實驗結果以及這邊的理論計算實驗，我們期待可以由電化學以及元件的實驗結果來證實三苯胺以及三苯氧磷的加入對 **TPAPOAn** 分子的雙極化特性可以有顯著的提升。

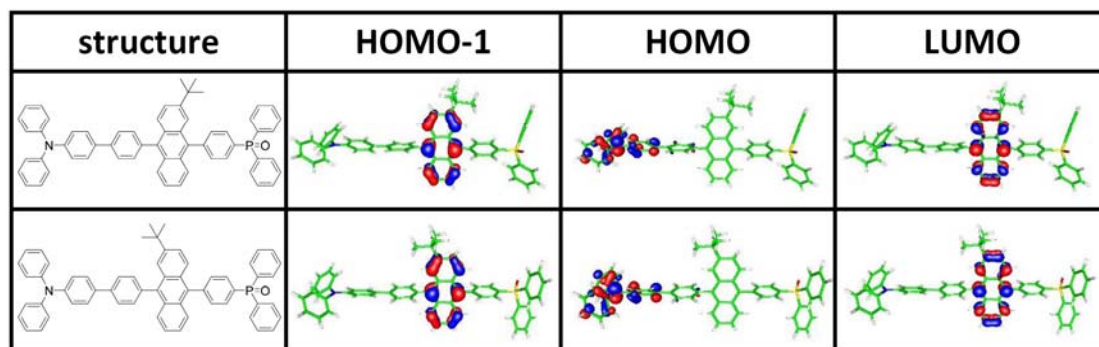


圖 3-25. **TPAPOAn** 的 HOMO-1、HOMO 與 LUMO 電子雲分佈的理論計算結果

3-3-4. 光學性質

利用吸收(UV-vis)和放射(PL)光譜儀進行 **TPAPOAn** 吸收和放射光譜的測量，並將分子備製成溶液態以及固態薄膜以進行測量。在 **TPAPOAn** 溶液吸收光譜的部分，我們可以發現座落於 260 nm 的吸收峰為來自於三苯氧磷的吸收，而座落於 280-410 nm 的吸收則是來自於三苯胺和蔥的電子躍遷。而在薄膜態的光譜中，大致上是與溶液態所得到的光譜幾乎相符。這結果顯示周圍剛硬的三苯氧磷與三苯胺有效的抑制分子在固態當中共軛平面與共軛平面堆疊所造成光譜紅位移現象(red-shift) (如圖 3-26.所示)。我們同時的利用 9,10-二苯蔥(DPA, $\Phi_f = 0.90$, 環己烷)⁸⁰ 作為標準品進行量子效率的測量發現 **TPAPOAn** 的溶液態量子效率高達 0.84 (環己烷)，同時利用積分儀所測到的薄膜態量子效率也高達 0.68，如此出色的量子效率說明了以 **TPAPOAn** 作為藍光材料的潛力。

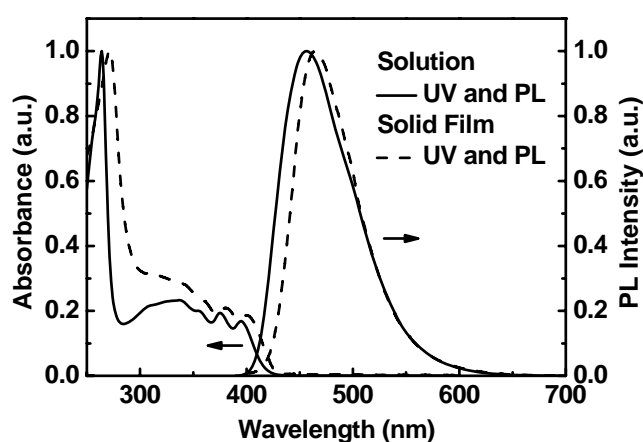


圖 3-26. **TPAPOAn** 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜

3-3-5. 電化學性質

由循環伏特計法所測得 **TPAPOAn** 的電化學特性，如圖 3-27.所示。

TPAPOAn 的氧化起始電位出現在 0.49 eV，並展現出可逆的氧化過程，其提供氧化貢獻的片段是來自於所導入的芳香胺。而在還原實驗中所測得的還原起始電位在 -2.29 eV，與前一章節 **POAn** 的還原電位類似，則是來自蔥所提供的還原貢獻，但是也因為三苯氧磷存在的誘導使得還原電位較一般蔥分子容易。由電化學實驗的測量結果顯示 **TPAPOAn** 是一同時利於電子與電洞注入的有機半導體材料，相較於 **TPAAn** 以及 **POAn** (數據如表 3-5.)，期待如此雙極化的分子設計可以增加對於電荷注入以及傳遞的特性。

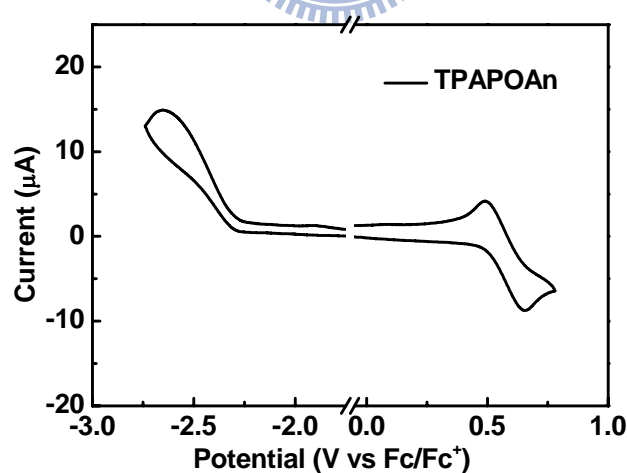


圖 3-27. TPAPOAn 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果

表 3-5. TPAPOAn、TPAAn 與 POAn 的電化學實驗結果

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV) ^a
TPAPOAn	-5.29	-2.51	2.78
TPAAn	-5.30	-2.39	2.91
POAn	-5.60	-2.50	3.10

^a $\Delta E = \text{HOMO-LUMO}$.

3-3-6. 元件電激發光性質

為了證實 **TPAPOAn** 這個分子應用於電激發光元件上的表現，我們設計了多層結構的元件來證實材料的發光效率以及製作單層元件來驗證修飾有芳香胺以及三苯氧磷是否的確有幫助電荷傳遞以及注入的功用，因此我們利用蒸空蒸鍍的方式將 **TPAPOAn** 製作成均勻的有機薄膜。在基本的多層元件當中使用了 9,9-bis(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)fluorene (BPAF)⁹³ 為電洞傳輸層 (HTL)、TPBI 為電子傳輸(ETL)與 LiF/Al 搭配的電極結構。另外單層元件方面則是以 **TPAPOAn** 代替去除了電洞以及電子傳輸層和電子注入層(LiF)的簡單元件，其元件結構如下所示：(如圖 3-28.)

Device I : ITO/BPAF (30 nm)/**TPAPOAn** (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Device II : ITO/**TPAPOAn** (100 nm)/Al (100 nm)

Device III : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/**TPAPOAn** (100 nm)/Al (100 nm)

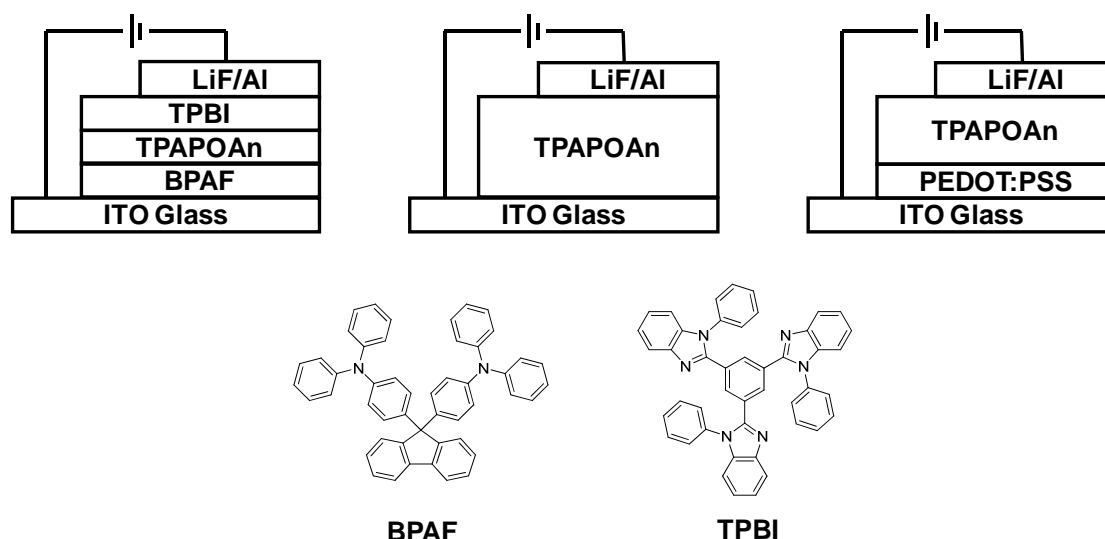


圖 3-28. 元件結構與所使用的分子結構式

首先，以 **TPAPOAn** 所製作多層元件(Device I)的驅動電壓為 2.6 V，這樣容易驅動的元件特性也證明了電荷傳輸片段芳香胺以及三苯氧胺的存在的確有利於電荷的注入。由元件的效率作圖(圖 3-29.)可以發現，雙極化的分子特性也幫助電荷在發光層有著較為有效的再結合特性，因此元件的效率可達外部量子效率 4.9% (5.5 cd/A)以及功率效率 5.6 lm/W。並且由 EL 光譜(如圖 3-30.所示)以及 CIE 座標(0.14, 0.13)可以得知其為一飽和的藍光元件。由多層元件的實驗結果可以得知 **TPAPOAn** 是一個高效率的雙極化藍光材料。

接著在將電荷傳輸層拿掉的單層元件結構(Device II)，圖 3-31.為單層元件的 $I-V$ 作圖。在移除了電荷傳輸層 BPAF、TPBI 以及電子注入層 LiF 的元件結構下，元件的 $I-V$ 性質仍然與多層的基本元件相當

類似，說明 **TPAPOAn** 中芳香胺以及三苯氧磷片段的功用即使在沒有電荷傳輸層的情況下，仍然可以發揮電荷注入以及傳遞的功能。但是在亮度與效率的作圖當中(圖 3-32.與 3-29.)很明顯地也可以發現，一旦除去了電荷傳輸層，對於將電荷侷限於發光層中的能力也大幅降低，因此單層元件的亮度以及發光效率都會較多層元件來的遜色。由 **TPAPOAn** 所製作單層元件的元件效率可達 0.6% (0.8 cd/A)，同樣地 CIE 為(0.14, 0.14)的藍光元件。但是相較於只有單一電荷傳輸的藍色發光材料 **TPAAn** 與 **POAn** 的單層元件，**TPAPOAn** 的單層元件明顯的出色許多，其效率以及亮度較為提升的原因主要是 **TPAPOAn** 的雙極化特性使得利於電荷注入的同時，也使得電荷的再結合較為遠離元件的電極(各元件的效率如表 3-6.)。

但是為了提升單層元件的元件效率，我們進一步在 ITO 的上面塗佈了一層 PEDOT:PSS 來改善元件對於電洞的注入性質，由元件的結果可以發現一旦加入了 PEDOT:PSS，效率便有了兩倍的提升說明了在 **TPAPOAn** 當中，很有可能是電子的傳輸與注入相較於電洞而言來的有效，因此在修飾了電洞的注入之後，平衡了電荷的再結合因此效率便有明顯的提升。此單層元件的效率可提升至 1.1% (1.2 cd/A) (圖 3-31.)。

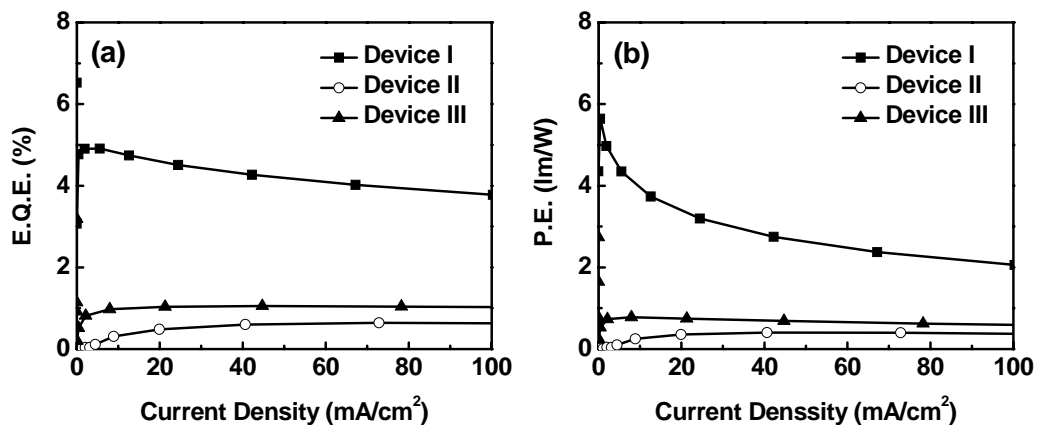


圖 3-29. 藍色螢光元件 I、II 與 III 之元件(a) $EQE-I$ 作圖(b) $PE-I$

作圖

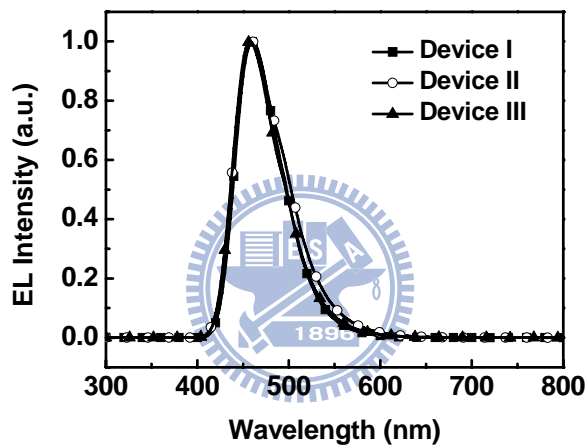


圖 3-30. 藍色螢光元件 I、II 與 III 之元件在 7V 的 EL 光譜圖

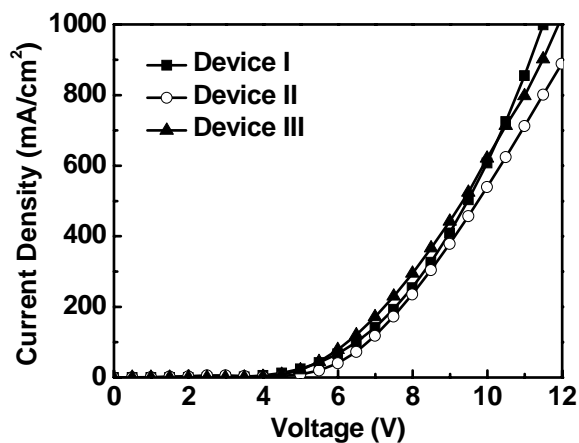


圖 3-31. 藍色螢光元件 I、II 與 III 之元件的 $I-V$ 作圖

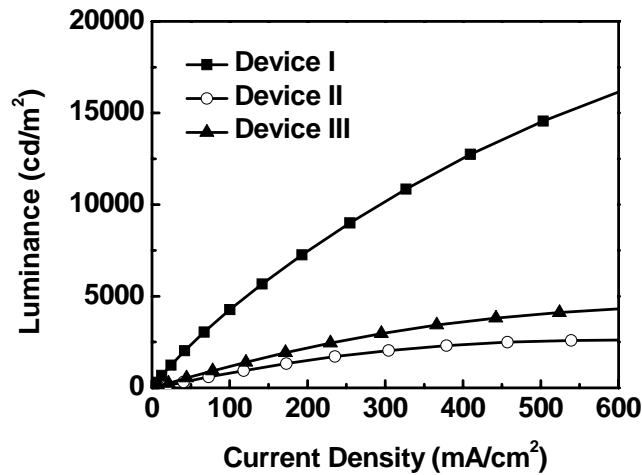


圖 3-32. 藍色螢光元件 I、II 與 III 之元件的 $I-L$ 作圖

表 3-6. 藍色螢光元件的效率比較

Device structure	TPAPOAn			TPAAn	POAn
	I	II	III	II	II
Turn-on voltage [V] ^a	2.6	3.7	3.4	5.9	4.4
Max. E.Q.E. [%]	4.9	0.6	1.1	0.005	0.5
Max. L.E. [cd A ⁻¹]	5.5	0.8	1.2	0.005	0.3
Max. P.E. [lm W ⁻¹]	5.6	0.4	0.8	0.002	0.2
E.Q.E. [%] ^b	4.6	0.6	1.0	n.a. ^d	n.a. ^d
L.E. [cd A ⁻¹] ^b	5.2	0.8	1.2	n.a. ^d	n.a. ^d
P.E. [lm W ⁻¹] ^b	3.4	0.4	0.6	n.a. ^d	n.a. ^d
EL λ_{\max} [nm] ^c	458	458	458	454	450
CIE, x and y ^c	(0.14, 0.13)	(0.14, 0.14)	(0.14, 0.13)	(0.15, 0.11)	(0.15, 0.07)

^aRecorded at 1 cd m⁻². ^bRecorded at 1000 cd m⁻². ^cAt 7 V. ^dn.a. : non-available

由元件結構 III 的結果證實了 **TPAPOAn** 所製作的單層元件的確在元件的結果上有著出色的表現，因此為了進一步將這樣的優勢運用在其他的發光元件，我們試著利用 **TPAPOAn** 作為主發光材料兼具藍色光源的白光元件上。由於之前的研究結果，**TPAPOAn** 是一個可以

作為單層藍色螢光元件的發光材料，因此設計利用將紅色客發光體 DCJT B 摻混於 TPAPOAn 當中來製作單一發光層的白光元件。其元件結構如下(如圖 3-33.)：

Device IV : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/TPAPOAn:0.2 wt % DCJT B (100 nm)/Al (100 nm)

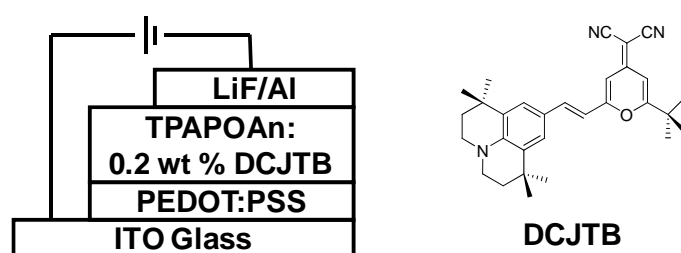


圖 3-33. 元件結構與所使用的分子結構式

我們發現了當紅色客發光材料的摻混濃度在 0.2 wt % 的情況下，元件的放射光譜為藍光與紅光組成相當的白色放光，如圖 3-34. 所示。此元件於 3.5 V 時驅動，並於 11 V 達到元件最大的亮度 12196 cd/m²，元件的最大效率為 1.1% (@ 673 cd/m²)，最大的電流效率也達到了 2.6 cd/A。在亮度 1000 cd/m² 的情況下，元件的效率仍然維持高達 1.1% 以及 2.5 cd/A (圖 3-35.)。此外，元件的白色放光也相當穩定，在亮度由 5 V 至 11 V 的變化下，元件的放射光譜幾乎沒有改變，CIE 座標也都維持於(0.32, 0.32) (如圖 3-34. 所示)

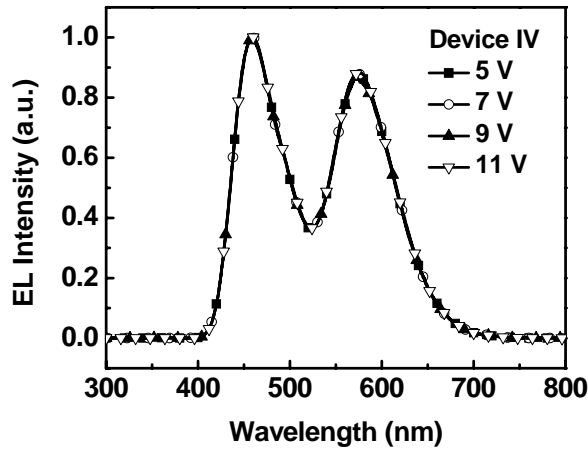


圖 3-34. 白色元件 IV 之元件在不同電壓下的 EL 光譜圖

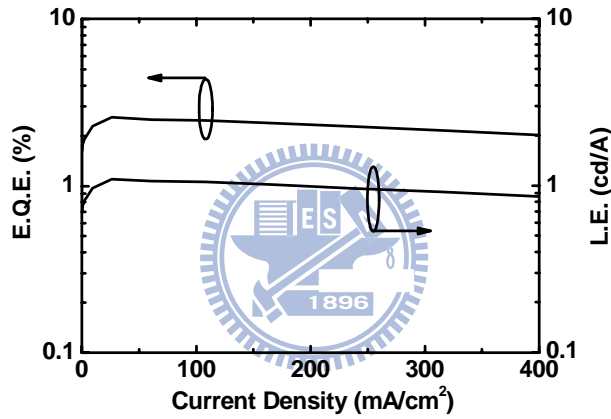


圖 3-35. 白色元件 IV 之元件 $EQE-I-LE$ 作圖

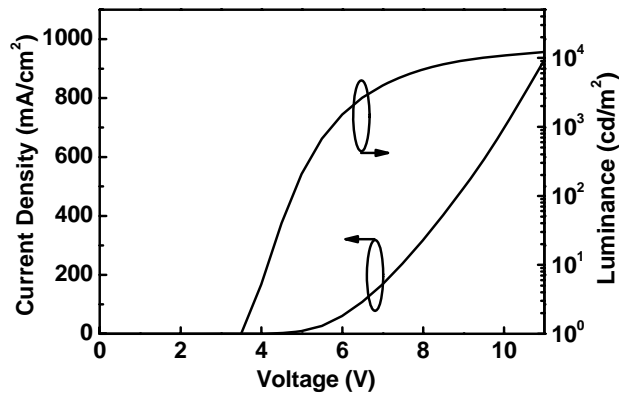


圖 3-36. 白色螢光元件 IV 之元件的 $I-V-L$ 作圖

表 3-7. TPAPOAn 之元件的效率比較

Device structure	Blue		White
	II	III	IV
Turn-on voltage [V] ^a	3.7	3.4	3.5
Max. E.Q.E. [%]	0.6	1.1	1.1
Max. L.E. [cd A ⁻¹]	0.8	1.2	2.6
Max. P.E. [lm W ⁻¹]	0.4	0.8	1.5
E.Q.E. [%] ^b	0.6	1.0	1.1
L.E. [cd A ⁻¹] ^b	0.8	1.2	2.5
P.E. [lm W ⁻¹] ^b	0.4	0.6	1.4
EL λ_{\max} [nm] ^c	458	458	458, 576
CIE, x and y ^c	(0.14, 0.14)	(0.14, 0.13)	(0.32, 0.32)

^aRecorded at 1 cd m⁻². ^bRecorded at 1000 cd m⁻². ^cAt 7 V.



第四節 結論

在這個部分當中，我們成功的合成出了一個可使用於製作單層發光元件的螢光材料 **TPAPOAn**，藉由先前 **POAn** 可用於作為發光兼電子注入與傳輸層的特點為基礎，進而導入了具有電動傳輸以及注入特性的芳香胺來使分子具有雙極化的功能。同樣地，從熱性質的實驗結果發現 **TPAPOAn** 具有高度的熱穩定，因此對於元件的操作壽命應該可以有所提升。從理論計算以及電化學測量的結果得知，雙極化性質的 **TPAPOAn** 對於電子與電洞的注入都應有所改善。利用 **TPAPOAn** 所製作的單層元件之藍色電激發光元件之效率表現可以達到元件效率 1.1% (1.2 cd/A)，與藍色放光的 CIE 座標(0.14, 0.13)。此外，以 **TPAPOAn** 搭配 DCJTB 所製作的雙波段白光元件，其元件效率可達 1.1% (2.5 cd/A)，並且其 CIE 座標在不同的操作電壓下仍然維持於 (0.32, 0.32)，非常趨近於標準白光 CIE 座標的(0.33, 0.33)。利用 **TPAPOAn** 所製成的單層藍光以及白光元件具有出色的元件效率與簡易的元件製程，因此極具未來商業化的開發潛力。

第四章 實驗部分

第一節 分析儀器

4-1-1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用儀器廠牌及型號：Varian Unity Inova 500 MHz，Varian Unity 300 MHz 和 Bruker-DRX 300 MHz 核磁共振光譜儀。

4-1-2. 質譜儀 (Mass Spectrometer, MS) 與元素分析儀 (Elemental Analysis, EA)

使用國科會交通大學貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。高解析質譜儀為使用清華大學與成功大學貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer。元素分析儀為使用交通大學的 Heraeuc CHN-OS Rapid。

4-1-3. 薄片色層分析法 (Thin Layer Chromatography, TLC)

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

4-1-4. 管柱層析法 (Column Chromatography)

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

膠。4-1-5. 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器。

4-1-6. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

4-1-7. 紫外-可見光吸收光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrometer, UV-vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

4-1-8. 螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer, PL)

使用 Hitachi F-4500 的螢光儀。



4-1-9. 循環伏特計 (Cyclic Voltammetry, CV)

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

4-1-10. 昇華設備 (Sublimation Instrument)

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

4-1-11. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

使用交通大學奈米科技中心的 Digital Instrument，MultiMode。

4-1-12. 曝光機 (Lithography)

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七賢股份有限公司。

4-1-13. 高真空蒸鍍機 (Vacuum Thermal Chamber)

型號：Auto 168 (Junsun Tech co., LTD)。

4-1-14. 電激發光元件測量 (Device Characterization)

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 偵測元件所放出的所有發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。

第二節 儀器測量方法

4-2-1. 核磁共振實驗

樣品的備製：將 2~10 mg 化合物溶於氘溶劑之中。對於化學位移的校正，則是以氘溶劑中所殘餘的 ^1H 或是自然含量的 ^{13}C 為標準，例如： CDCl_3 (H : 7.26 ppm ; C : 77.0 ppm)、 DMSO-d_6 (H : 2.50 ppm ; C : 39.5 ppm) 等。此外，光譜數據當中：s 代表單重峰(singlet)；d 代表雙重峰(doublet)；t 代表三重峰(triplet)；q 代表四重峰(quartet)；m 代表多重峰(multiplet)。J 代表耦合常數(coupling constant)，以 Hz 為單位。



4-2-2. 光物理實驗

樣品的備製：

溶液態：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。

薄膜態：配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 1.0 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 2500 rpm 旋轉 30 秒，旋轉塗佈於石英玻璃。

4-2-3. 熱穩定性實驗

在熱性質的部分利用 TGA 及 DSC 進行實驗測量。TGA 可分析材料重量對溫度的變化曲線，獲得該物質的裂解溫度。DSC 則可藉由物質在不同溫度吸放熱的曲線得知相變化的情形，如玻璃轉移溫度 (T_g)、熔融溫度 (T_m)、結晶溫度 (T_c) 等。

取 5~10 mg 的樣品裝置於白金的坩鍋當中，並且在通入氮氣流速為 60 mL/min 的狀況下，以每分鐘 10 °C 的加熱速率升溫，觀測樣品由室溫加熱至 900 °C 的變化。加熱條件為第一段由室溫加熱至 120 °C 並持平 10 分鐘(目的希望移除殘留的溶劑)，然後降至室溫。第二段再次由室溫加熱至 900 °C，作為熱穩定性質的資料曲線。



4-2-4. 電化學實驗

工作電極：白金(氧化實驗使用)電極、金汞(還原實驗使用)電極

參考電極：Ag/AgNO₃ 溶液

輔助電極：白金絲

電解液：0.1 M 的 TBAPF₆ 溶液，氧化實驗使用 anhydrous DCM；還原實驗使用 anhydrous THF 或 anhydrous DMF。

將 0.1 M 的待測物溶於電解液當中，並以氮氣 purge 溶液 1 分鐘(以每秒 > 5 bubbles 的速率 purge)，之後關閉氮氣並進行測量。掃描的速率為 50~100 mV/s，範圍為 0~2000 mV 與 0~-2800 mV。實驗結束後

均以 ferrocene (Fc/Fc^+)，4.8 eV 相對於真空作校正，因此可以從氧化 (E_{ox})與還原 (E_{red})的起始電位利用下列的公式計算待測物的 HOMO 與 LUMO 能階。

$$\text{HOMO} = -4.8 - E_{ox} \quad (\text{式 } 6)$$

$$\text{LUMO} = -4.8 - E_{red} \quad (\text{式 } 7)$$

4-2-5. ITO 玻璃的曝光、顯影與蝕刻

首先將 ITO 玻璃裁切成 $3.9 \times 3.9 \text{ cm}^2$ 的尺寸，接著使用中性清潔劑與 RO water 以鬃毛刷清洗。並先後放入 RO water 與 acetone 分別以超音波震盪器震盪 5 min，取出後以氮氣槍吹乾。於 ITO 玻璃的表面旋轉塗佈負型光阻劑(4000 rpm; 20 s)，置入 90°C 的烘箱加熱 90 min。待回到室溫之後，即可進行曝光。曝光時，必須將光罩放置於玻璃基板之上，並曝光 25 s。完成後浸泡於顯影液當中洗去被照光部分的光阻劑，時間約 15 s，拿出後以 RO water 洗淨風乾。最後的步驟即是利用酸性溶液($\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{HNO}_3 = 10 : 9 : 1$)進行蝕刻的動作，在 20 min 之後，裸露的 ITO 部分會被酸液溶解而得到具 pattern 的 ITO 玻璃，再利用 acetone 與 RO water 清洗烘乾即可。為了確保 ITO 玻璃各區域間仍有導電的情形，利用三用電表多點進行測量，並用剝刀阻斷玻璃邊緣沒有完全蝕刻乾淨的 ITO。

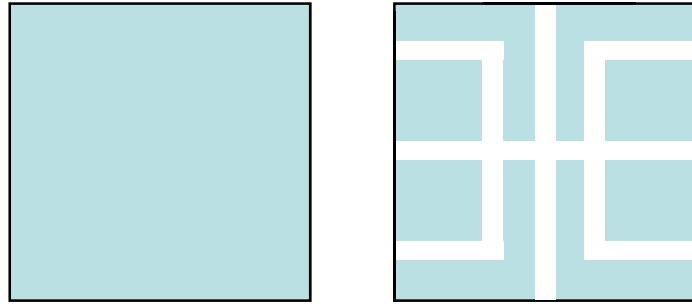


圖 4-1. ITO 玻璃($3.9 \times 3.9 \text{ cm}^2$)蝕刻前後的 pattern 圖形

4-2-6. 電激發光元件製作

先以中性清潔劑搭配鬃毛刷進行清洗，接著先後浸泡於 RO water、acetone 與 ethanol 並置於超音波震盪器中分別震盪 5 min。最後，將清洗過的 ITO 基板，放入 UV ozone 當中以臭氧電漿活化表面 ITO 功



真空蒸鍍元件：

將清洗好的玻璃固定於蒸鍍腔體內的上方，先將腔體抽至壓力 6×10^{-6} mbar 的真空狀態。依照元件結構的設計，按順序蒸鍍有機材料於 ITO 玻璃上，如圖 2-2 中的圓形部分即為蒸鍍的多層有機材料。其中控制有機材料的蒸鍍速率為 1 \AA/s ；共蒸鍍時，客發光體的蒸鍍速率為 $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA/s}$ 。最後於有機層之上，再蒸鍍上陰極材料(如圖 2-2 中，兩斜條紋的矩形)，在此使用 LiF (15 \AA)/Al(100 nm)的陰極結構。其中 LiF 以 0.1 \AA/s 的速率蒸鍍而 Al 以 4 \AA/s 的速率蒸鍍。因此

在陽極(ITO)與陰極(Al)交錯的區域，即為元件發光的 pixel (面積為 $0.3 \times 0.3 \text{ cm}^2$)。

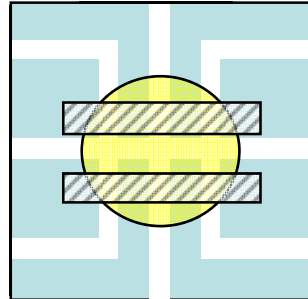


圖 4-2.發光元件製作於 ITO 玻璃的示意圖

旋轉塗佈元件：

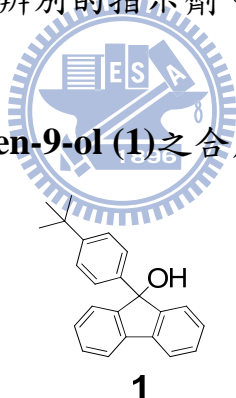
在清洗好的 ITO 玻璃上方，先利用旋轉塗佈的方式塗佈上 PEDOT:PSS(~35 nm)，並於真空 100°C 的烘箱當中烘烤 1 h。之後將配好的發光層溶液再次利用旋轉塗佈的方式塗佈上發光層(60–80 nm)，並於真空 50°C 的烘箱當中加熱 3 h。將烘烤好的玻璃固定於蒸鍍腔體內的上方，腔體抽至壓力 6×10^{-6} mbar 的真空狀態。有機電子傳輸材料 TPBI 以蒸鍍速率 1 \AA/s 蒸鍍至發光層之上，最後電極的部分則於真空蒸鍍元件相同，以 LiF (15 \AA)/Al (100 nm)作為元件的陰極。

第三節 試藥

4-3-1. 合成

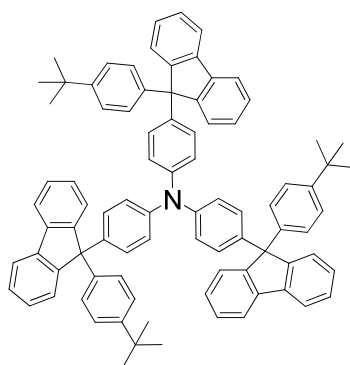
合成所使用的藥品皆購自於 Aldrich、Acros、Alfa Aeser、TCI、Lancaster 或 Rieddel-de Haën。其中使用於電化學實驗的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 是經過乙酸乙酯進行三次再結晶，並在 60 °C 的真空下烘乾。而在各反應之中所使用的溶劑皆購自於 Merck、Aldrich、ECHO、TEDIA、聯工等公司。其中四氫呋喃(THF)與乙醚(ether)均以鈉金屬進行乾燥純化，並搭配二苯甲酮(benzophenone)作為辨別的指示劑。

9-(4-*tert*-Butylphenyl)fluoren-9-ol (1)之合成.



依照文獻合成所得⁹⁴。

Tris(4-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-fluoren-9-yl)phenyl)amine (tBu-TFPA)之合成



tBu-TFPA

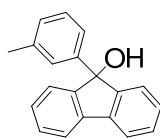
在氮氣下，以 1,4-二噁烷(50 mL)將 triphenylamine (446 mg, 1.82 mmol)與化合物 **1** (2.29 g, 7.28 mmol)溶於雙頸瓶內。在室溫下，抽取 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (105 μL , 1.82 mmol)緩慢注入，之後升溫至 80 °C 反應三小時。反應完畢後，將反應液倒入碳酸氫鈉的水溶液並萃取。收集有機層並以硫酸鎂除水後，進行減壓濃縮。以正己烷：二氯甲烷為 4：1 的沖提條件進行管柱層析，得白色固體產物 1.21 g，產率 59%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.33 (s, 27 H), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 6 H), 7.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 6 H), 7.17 (d, $J = 8.4$ Hz, 6 H), 7.29-7.33 (m, 12 H), 7.37-7.42 (m, 6 H), 7.46 (d, $J = 7.5$ Hz, 6 H), 7.80 (d, $J = 7.5$ Hz, 6 H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ 31.3, 34.3, 64.6, 120.0, 123.4, 125.0, 126.2, 127.2, 127.5, 127.7, 128.8, 140.0, 142.6, 145.8, 149.1, 151.6.

HRFAB MS (m/z): calcd. for $\text{C}_{87}\text{H}_{75}\text{N}$ 1133.5900; found 1133.5906. Anal. Calcd. for $\text{C}_{87}\text{H}_{75}\text{N}$: C, 92.10; H, 6.66; N, 1.23. Found: C, 91.71; H, 6.65; N, 1.25.

9-(*m*-Tolyl)fluoren-9-ol (2)之合成.

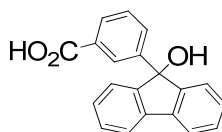


2

在氮氣下，先將 3-bromotoluene (5.0 mL, 41.2 mmol)、鎂(1.34 g, 54.9 mmol)以及無水乙醚(60 mL)，加入雙頸瓶中，於室溫下備製格林納試劑。接著以無水四氫呋喃(10 mL)將 9-fluorenone (4.95 g, 27.5 mmol)溶解，並自加液漏斗緩慢的滴加入反應液當中，於回流的狀態下反應 12 小時。反應結束後將反應液倒入氯化銨水溶液當中，以乙酸乙酯進行萃取，收集有機相並以硫酸鎂除水。有機相經減壓濃縮後，進行管柱層析(正己烷:乙酸乙酯 = 10:1)，得白色固體產物 7.17 g，產率 96%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 2.27 (s, 3H), 7.01–7.03 (m, 1H), 7.13 (dd, $J = 3.9, 0.9$ Hz, 2H), 7.20–7.26 (m, 3H), 7.30–7.37 (m, 4H), 7.65 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 21.4, 83.4, 119.9, 122.4, 124.6, 125.8, 127.8, 127.9, 128.2, 128.8, 137.6, 139.4, 143.0, 150.4. HRMS (m/z): calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$ 272.1201; found, 272.1202.

9-(3-Carboxyphenyl)fluoren-9-ol (3)之合成.



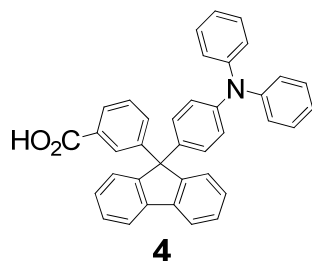
3

在氮氣下，先將化合物 **2** (7.10 g, 26.1 mmol)、吡啶(160 mL)以及

水 (16 mL)，加入雙頸瓶中攪拌溶解。接著將過錳酸鉀(61.7 g, 0.31 mol)分四次加入反應液當中反應 48 小時。反應完成後，先利用過濾裝置過濾去除二氧化錳。所收集的濾液以濃度為 12 N 的鹽酸進行酸化，以乙酸乙酯：乙醚(1：1)進行萃取，收集有機相並以硫酸鎂除水。有機相減壓濃縮後，進行管柱層析(正己烷：丙酮 = 8：1)，得白色固體產物 7.88 g，產率 75%。

^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3): δ 7.26–7.41 (m, 8H), 7.61–7.64 (m, 1H), 7.81 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.19 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3COCD_3): δ 84.3, 121.5, 126.1, 128.1, 129.6, 129.7, 129.73, 130.3, 131.5, 131.8, 141.1, 147.0, 152.5, 168.4. HRMS (m/z): calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 302.0943; found, 302.0937.

9-(3-Carboxyphenyl)-9-(4-diphenylaminophenyl)fluorene (4)之合成。

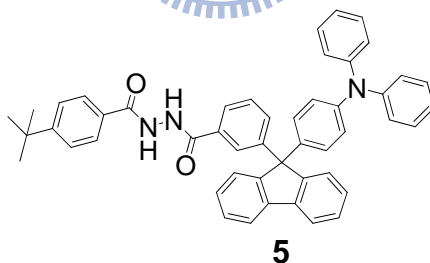


在氮氣下，以 1,4-二噁烷(3 mL)將化合物 **3** (200 mg, 660 μmol)與 triphenylamine (240 mg, 990 μmol)溶於雙頸瓶內。在室溫下，抽取 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (40 μL , 660 μmol)緩慢注入反應液中，升溫至 100 $^\circ\text{C}$ 反應一小時。反應完畢且冷卻後，將反應液倒入碳酸氫鈉的水溶液中。以二

氯甲烷進行萃取，收集有機相並以硫酸鎂除水。在進行減壓濃縮之後，以正己烷：丙酮為 3：1 的沖提條件進行管柱層析，可得白色固體產物 250 mg，產率 70%。

^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3): δ 6.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.98–7.04 (m, 6H), 7.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.22–7.54 (m, 12H), 7.90–7.94 (m, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3COCD_3): δ 65.2, 120.8, 124.6, 124.7, 125.9, 127.7, 129.4, 129.5, 129.6, 130.1, 130.3, 130.5, 130.9, 132.2, 134.2, 140.8, 141.7, 148.2, 148.4, 149.2, 152.4, 168.2. HRMS (m/z): calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ 529.2042; found, 529.2047.

9-{3-[N' -(4-*tert*-Butylbenzoyl)]- N -benzoylhydrazide}-9-(4-diphenylaminophen-yl)fluorene (5)之合成。

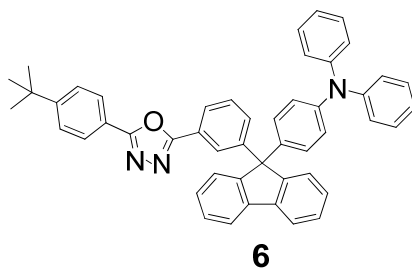


在氮氣下，將化合物 **4** 溶解於四氫呋喃(30 mL)當中。在-45 °C 的溫度下，加入 *N*-methyilmorphine (0.57 mL, 5.15 mmol)、isobutylchloroformate (0.68 mL, 5.15 mmol)。此時反應液會變成白色混濁狀，並維持在 -45 °C 攪拌 45 分鐘。之後再加入 4-*tert*-butylbenzhydrazide (0.90 g, 4.68 mmol)，並讓反應液自然回到室溫並持續攪拌 3 小時。反應完畢後將反應液利用矽藻土過濾，並用再

使用乙酸乙酯沖洗。以硫酸鎂除水並濃縮後，利用正己烷：丙酮為 2：1 的沖提條件進行管柱層析，得白色固體產物 2.04 g，產率為 62%。
 ^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3): δ 1.35 (s, 9H), 6.93 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.99–7.05 (m, 6H), 7.13 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.20–7.32 (m, 7H), 7.36–7.43 (m, 3H), 7.49–7.54 (m, 4H), 7.88–7.99 (m, 6H), 9.90 (br, 2H).
 ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3COCD_3): δ 32.1, 36.1, 66.4, 121.9, 124.5, 124.54, 125.8, 126.8, 127.3, 127.7, 128.6, 128.9, 129.3, 129.4, 129.9, 130.4, 130.8, 131.3, 133.0, 134.4, 140.9, 141.5, 148.0, 148.3, 149.0, 152.3, 156.5, 167.5, 167.7. HRMS (m/z): calcd. for $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2$ 703.3199; found, 703.3204.



9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-oxadiazoyl)phenyl)-9-(4-diphenylamino phenyl)-fluorene (6)之合成.

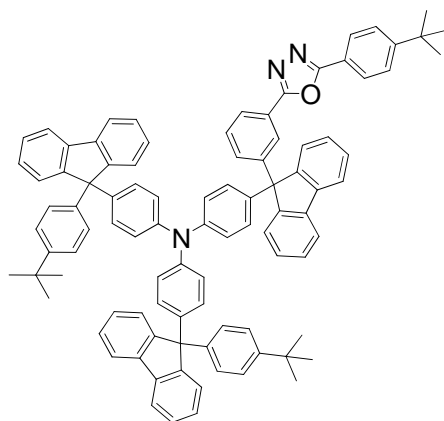


在氮氣下，將四溴化碳 (66.0 mg, 190 μmol)、triphenylphosphine (52.0 mg, 190 μmol)與化合物 **5** (70.0 mg, 90.0 μmol)置於雙頸瓶中，加入二氯甲烷(5 mL)攪拌溶解。在回流的狀態下，反應 6 小時。冷卻後，將反應液倒入水中，以二氯甲烷萃取。收集有機層，並以硫酸鎂除水。減壓濃縮後再用正己烷：丙酮為 3：1 的沖提條件進行管柱層析，可

得白色固體產物 42.4 mg，產率為 62%。

^1H NMR (300 MHz, CD_3COCD_3): δ 1.36 (s, 9H), 6.91–7.0 (m, 4H), 7.04–7.09 (m, 6H), 7.19–7.42 (m, 10H), 7.46 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.93–7.97 (m, 1H), 7.99 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 8.06 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3COCD_3): δ 30.1, 35.1, 65.2, 120.8, 121.7, 123.4, 123.5, 124.5, 124.6, 125.4, 126.3, 126.5, 126.9, 128.3, 128.4, 129.3, 129.7, 131.7, 139.5, 140.5, 147.0, 148.0, 148.1, 151.0, 155.6, 164.4, 164.7. HRMS (m/z): calcd. for $\text{C}_{49}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}$ 685.3093; found, 685.3101. Anal. Calcd: C, 85.81; H, 5.73; N, 6.13. Found: C, 85.77; H, 5.77; N, 6.12.

4-(9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)-9H-fluorene-9-yl)-N,N-bis(4-(9-(4-*tert*-butylphenyl)-9H-fluorene-9-yl)phenyl)amine (tBu-OXDTFa)之合成.



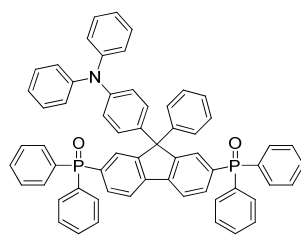
tBu-OXDTFa

在氮氣下，以二氯甲烷(5 mL)將化合物 **6** (170 mg, 260 μmol)與化合物 **1** (180 mg, 570 μmol)溶於雙頸瓶內。在室溫下，抽取 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (30

μL , 520 μmol) 緩慢注入，之後升溫至 50 °C 反應一小時。反應完畢後，利用二氯甲烷(20 mL)稀釋，並以碳酸氫鈉的水溶液進行洗滌並萃取。收集有機層並以硫酸鎂除水後，進行減壓濃縮。以正己烷：丙酮為 3：1 的沖提條件進行管柱層析，得白色固體產物 240 mg，產率 75%。

^1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3): δ 1.21 (s, 18H), 1.34 (s, 9H), 6.84–6.86 (m, 6H), 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.06 (d, $J = 8.5$ Hz, 6H), 7.22–7.25 (m, 8H), 7.28–7.35 (m, 6H), 7.38–7.41 (m, 6H), 7.44–7.49 (m, 4H), 7.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.89 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.95–7.97 (m, 4H). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3): δ 30.5, 30.8, 34.0, 34.8, 64.6, 64.8, 120.2, 120.5, 121.3, 123.0, 123.8, 124.2, 125.1, 125.1, 125.2, 125.8, 126.2, 126.6, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.0, 128.8, 129.0, 129.4, 131.5, 137.4, 140.0, 140.1, 140.4, 143.0, 145.7, 146.2, 147.7, 149.1, 150.6, 151.4, 151.7, 155.2, 164.1, 164.4. HRFAB MS (m/z): calcd. for $\text{C}_{95}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{O}$ 1277.6223; found, 1277.6239. Anal. Calcd.: C, 89.24; H, 6.23; N, 3.29. Found: C, 88.78; H, 6.23; N, 3.37.

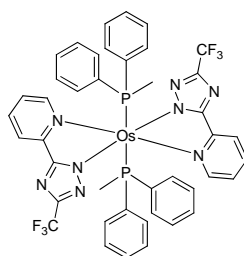
2,7-Bis(diphenylphosphoryl)-9-[4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl]-9-phenylfluorene (POAPF)



POAPF

由本實驗室合成所得⁵⁹。

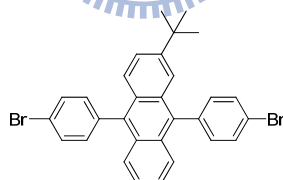
Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂



Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂

由清華大學化學系季昀實驗室所提供¹⁹。

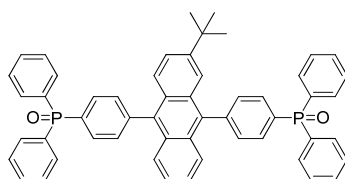
2-*tert*-Butyl-9,10-bis(4-bromophenyl)anthracene (9)之合成.



9

由本實驗依照文獻合成所得⁶⁵。

2-*tert*-Butyl-9,10-bis[4'-(diphenylphosphoryl)phenyl]anthracene (POAn)之合成.



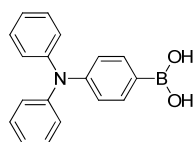
POAn

在氮氣下，先將化合物 **9** (2.00 g, 3.70 mmol) 以及無水四氫呋喃 (150 mL)，加入雙頸瓶中，於 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以滴加的方式於 2 小時內加入正丁基鋰 (3.70 mL, 9.25 mmol)，並且反應回至室溫。接著再次降至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，將 chlorodiphenylphosphine (2.87 g, 13.0 mmol) 緩慢的滴加入反應液當中，於 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的狀態下反應至淡黃色的溶液，之後自然回溫並於室溫下攪拌 4 小時。反應結束後將反應液倒入水 (100 mL) 中，以乙酸乙酯進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水。有機層減壓濃縮後，再與 30% 的過氧化氫 (30 mL) 一起加入的二氯甲烷 (100 mL) 中於室溫下攪拌反應 1 小時。結束後，利用二氯甲烷進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水。有機層減壓濃縮後，進行管柱層析 (二氯甲烷：丙酮 = 20 : 1)，得黃色固體產物 2.03 g，產率 70%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.27 (s, 9H), 7.34–7.36 (m, 2H), 7.47–7.49 (m, 2H), 7.53–7.65 (m, 19H), 7.78–7.94 (m, 12H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 30.6, 35.0, 120.6, 125.1, 125.2, 125.4, 126.3, 126.5, 126.6, 128.1, 128.6 (d, $J_{\text{c,p}} = 12.3$ Hz), 128.7 (d, $J_{\text{c,p}} = 11.6$ Hz), 128.7 (d, $J_{\text{c,p}} = 3.5$ Hz), 129.2, 129.6, 131.5 (d, $J_{\text{c,p}} = 12.3$ Hz), 131.5 (d, $J_{\text{c,p}} = 3.5$ Hz), 129.2, 129.6, 131.5 (d, $J_{\text{c,p}} = 12.3$ Hz), 131.5 (d, $J_{\text{c,p}} = 12.3$ Hz), 131.5 (d, $J_{\text{c,p}} = 104.6$ Hz), 131.6 (d, $J_{\text{c,p}} = 2.8$ Hz), 131.8 (d, $J_{\text{c,p}} = 104.6$ Hz), 131.8, 132.0, 132.2, 132.3, 132.7, 132.8, 135.6, 135.8, 143.2 (d, $J_{\text{c,p}} = 2.6$ Hz), 143.4 (d, $J_{\text{c,p}} = 2.0$ Hz), 147.8. HRMS (m/z): calcd for

$C_{54}H_{45}O_2P_2$ 787.2895; found, 787.2889. Anal. Calcd. for $C_{54}H_{45}O_2P_2$: C, 82.42; H, 5.64; Found: C, 82.25; H, 5.89

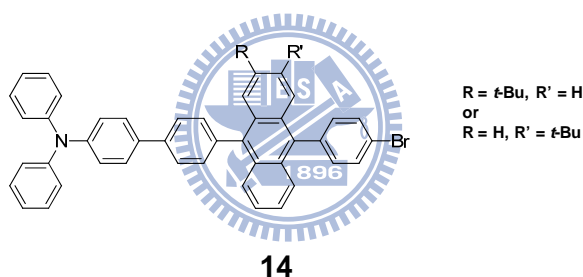
4-(Diphenylamino)phenylboronic acid (**13**)之合成.



13

由本實驗依照文獻合成所得⁹⁵。

化合物 **14** 之合成.

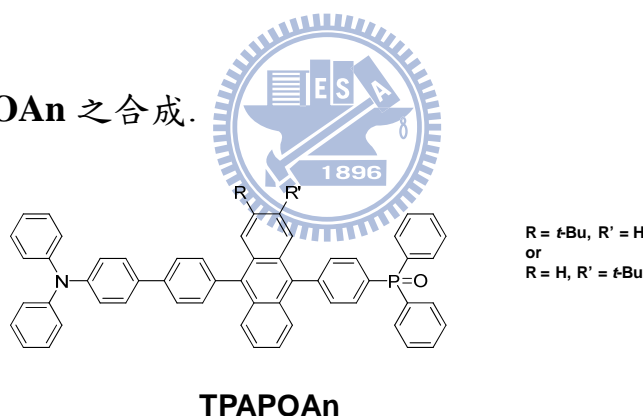


14

在氮氣下，先將化合物 **9** (4.00 g, 7.35 mmol)、化合物 **13** (2.55 g, 8.82 mmol)、碳酸鈉 (772 mg, 7.35 mmol)、甲苯(45 mL)、四氫呋喃(45 mL)以及水(10 mL)，加入雙頸瓶中攪拌溶解，以 60 °C 加熱並利用氮氣除氧 30 分鐘。接著將 $Pd(PPh_3)_4$ (~100 mg)加入反應液當中反應 4 小時。反應完成並冷卻後，將反應液倒入水(100 mL)當中以二氯甲烷進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水。有機相減壓濃縮後，進行管柱層析(正己烷：二氯甲烷 = 6：1)，得黃色固體產物 2.52 g，產率 48%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.27-1.28 (m, 9H), 7.05–7.10 (m, 2H), 7.18–7.24 (m, 4H), 7.29-7.40 (m, 8H), 7.46-7.55 (m, 3H), 7.59-7.85 (m, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 30.7, 35.0, 120.7, 121.2, 121.58, 121.62, 123.0, 123.9, 124.1, 124.5, 124.67, 124.71, 124.8, 124.9, 125.1, 126.3, 126.4, 126.5, 126.8, 127.0, 127.8, 128.3, 128.5, 129.3, 129.4, 129.6, 129.7, 129.8, 129.9, 130.0, 131.6, 131.67, 131.72, 133.1, 134.6, 135.0, 135.2, 136.8, 137.0, 137.4, 138.1, 138.2, 139.7, 147.4, 147.7. HRMS (m/z): calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{BrN}$ 707.2188; found, 707.2183. Anal. Calcd. for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{BrN}$: C, 81.35; H, 5.40; N, 1.98; Found: C, 81.05; H, 5.76; N, 2.09.

化合物 TPAPOAn 之合成.

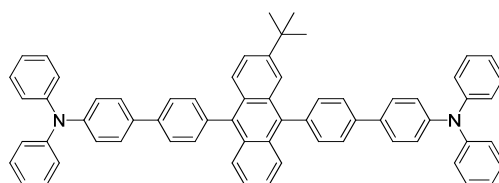


在氮氣下，先將化合物 **13** (1.40 g, 1.96 mmol) 以及無水四氫呋喃 (150 mL)，加入雙頸瓶中，於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度下以滴加的方式於 2 小時內加入正丁基鋰 (1.20 mL, 2.94 mmol)，並且反應回至室溫。接著再次降溫至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ，將 chlorodiphenylphosphine (432 mg, 13.0 mmol) 緩慢的滴加入反應液當中，於 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 的狀態下攪拌反應，之後自然回溫並於室溫下攪拌 4 小時。反應結束後將反應液倒入水 (100 mL) 中，以二氯

甲烷進行萃取，收集有機相並以硫酸鎂除水。減壓濃縮後，再與 30% 的過氧化氫(30 mL)水溶液一起加入二氯甲烷(100 mL)中於室溫下攪拌反應 1 小時。結束後，利用二氯甲烷進行萃取，收集有機相並以硫酸鎂除水。有機相減壓濃縮後，進行管柱層析(二氯甲烷：丙酮=6：1)，得黃色固體產物 1.02 g，產率 62%。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.28-1.29 (m, 9H), 7.05-7.26 (m, 9H), 7.29-7.35 (m, 6H), 7.46-7.70 (m, 15H), 7.74-7.94 (m, 9H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 30.6, 30.8, 34.98, 35.00, 120.5, 122.99, 123.01, 123.9, 124.1, 124.4, 124.5, 124.70, 124.74, 124.95, 125.02, 125.1, 125.3, 126.2, 126.4, 126.5, 126.8, 127.1, 127.7, 127.8, 128.2, 128.5, 128.60, 128.63, 128.70, 128.73, 129.26, 129.31, 129.57, 129.64, 129.8, 130.0, 131.6, 131.67, 131.70, 132.0, 132.18, 132.20, 132.3, 132.6, 132.8, 134.6, 135.0, 135.2, 137.1, 137.3, 137.4, 137.5, 139.5, 139.7, 147.4, 147.5, 147.7. HRMS (m/z): calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{NOP}$ 829.3474; found, 829.3472. Anal. Calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{NOP}$: C, 86.82; H, 5.83; N, 1.69; Found: C, 86.47; H, 5.90; N, 1.96.

化合物 **TPAAn** 之合成.



TPAAn

在氮氣下，先將化合物 **9** (1.00 g, 1.85 mmol)、化合物 **13** (1.34 g, 4.63 mmol)、碳酸鈉(491 mg, 4.63 mmol)、甲苯(20 mL)、四氫呋喃(20 mL)以及水(5 mL)，加入雙頸瓶中攪拌溶解，60 °C 加熱並以氮氣除氧 30 分鐘。接著將 Pd(PPh₃)₄ (~100 mg) 加入反應液當中反應 4 小時。反應完成並冷卻後，將反應液倒入水(50 mL)當中以二氯甲烷進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水。有機層減壓濃縮後，進行管柱層析(正己烷：二氯甲烷 = 4 : 1)，得黃色固體產物 1.26 g，產率 78%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.28 (s, 9H), 7.04–7.09 (m, 4H), 7.17–7.25 (m, 10H), 7.28–7.35 (m, 11H), 7.47 (dd, *J* = 9.3, 2.0 Hz, 1H), 7.52–7.57 (m, 4H), 7.65–7.74 (m, 6H), 7.77–7.86 (m, 7H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 30.8, 35.0, 121.2, 123.0, 124.0, 124.1, 124.4, 124.5, 124.6, 124.9, 126.4, 126.5, 126.7, 126.9, 127.8, 128.5, 129.3, 129.6, 129.9, 130.1, 131.8, 134.7, 136.4, 136.6, 137.6, 137.7, 139.3, 139.6, 147.3, 147.7. HRMS (*m/z*): calcd for C₆₆H₅₂N₂ 872.4130; found, 872.4137. Anal. Calcd. for C₆₆H₅₂N₂: C, 90.79; H, 6.00; N, 3.21; Found: C, 90.39; H, 5.84; N, 3.45.

4-1-2. 發光元件

使用於元件的導電高分子 poly(styrenesulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT:PSS)購自於 HC Starck 型號 Al 4083，通常使用前稀釋為重量比例(PEDOT:PSS)：乙醇：水 = 2：1：1 的混合溶液。電洞傳輸材料 4,4'-bis(3-methylphenylphenylamino)biphenyl (TPD)、主發光材料 4,4'-*N,N'*-dicarbazolebiphenyl (CBP)、電子傳輸材料 1,3,5-tris(1-phenyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)、1,3-bis[2-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene (OXD-7) 與 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen)皆購自於 UniRegion Bio-Tech。藍色客發光材料 Iridium(III) bis[(4,6-difluorophenyl)pyridinato-*N,C*^{2'}]picolinate (FIrpic)購自於 LumTec Corp。陰極材料 lithium fluoride (LiF) 與 aluminum (Al)皆購自於 Alfa Aesar，且純度均大於 99.99%。

第五章 參考文獻

1. M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2024.
2. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
3. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
4. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151.
5. J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1665.
6. C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3711.
7. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
8. C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, K. P. Klubek, *Thin Solid Films* **2000**, 363, 327.
9. C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, T. Kusumoto, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 5831.
10. C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys.*

- Lett.* **1995**, 67, 3853.
- 11.J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3201.
- 12.M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4.
- 13.C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5048.
- 14.W.-S. Huang, J. T. Lin, C.-H. Chien, Y.-T. Tao, S.-S. Sun, Y.-S. Wen, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2480.
- 15.D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 442.
- 16.C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, Raymond C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1622.
- 17.A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12971.
- 18.C.-L. Li, Y.-J. Su, Y.-T. Tao, P.-T. Chou, C.-H. Chien, C.-H. Cheng, R.-S. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 387.
- 19.Y.-L. Tung, S.-W. Lee, Y. Chi, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, S.-M. Peng, C.-S. Liu, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 460.

- 20.C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2082.
- 21.R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3818.
- 22.S.-J. Yeh, M.-F. Wu, C.-T. Chen, Y.-H. Song, Y. Chi, M.-H. Ho, S.-F. Hsu, C. H. Chen, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 285.
- 23.R. J. Holmes, S. R. Forrest, T. Sajoto, A. Tamayo, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, J. Brooks, Y.-J. Tung, B. W. D'Andrade, M. S. Weaver, R. C. Kwong, J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 243507.
- 24.R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 2422.
- 25.S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 569.
- 26.R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3818.
- 27.X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4743.
- 28.S. Lamansjy, P. I. Djurovich, F. Abdel-Razzaq, S. Garon, D. L. Murphy, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys. Lett.* **2002**, 92, 1570.

29. X. H. Yang, F. Jaiser, S. Klinger, D. Neher, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 021107.
30. F.-I. Wu, P.-I. Shih, Y.-H. Tseng, G.-Y. Chen, C.-H. Chien, C.-F. Shu, Y.-L. Tung, Y. Chi, Alex K.-Y. Jen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14000.
31. J. Pina, J. Seixas de Melo, H. D. Burrows, A. P. Monkman, S. Navaratnam, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 441.
32. K. Zhang, Z. Chen, Y. Zou, S. Gong, C. Yang, J. Qin, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3306.
33. J.-H. Jou, M.-C. Sun, H.-H. Chou, C.-H. Li, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 043508.
34. P. L. Burn, S.-C. Lo, I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1675.
35. J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 815.
36. F.-I. Wu, H.-J. Su, C.-F. Shu, L. Luo, W.-G. Diao, C.-H. Cheng, J.-P. Duan, G.-H. Lee, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1035.
37. T.-H. Kim, H. K. Lee, O. O. Park, B. D. Chin, S.-H. Lee, J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 611.
38. H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B.-K. Choi, P.-S. Ahn, *Appl. Phys. Lett.*



2007, *91*, 093512.

39.S.-C. Lo, G. J. Richards, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, S. Sharma, P.

L. Burn, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1451.

40.R. N. Bera, N. Cumpstey, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct.*

Mater. **2007**, *17*, 1149.

41.C. Rullière, P. C. Roberge, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 247.

42.T. F. Palmer, S. S. Parmar, *J.Photochem.* **1985**, *31*, 273.

43.K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M.

M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035.

44.Y.-Y. Chien, K.-T. Wong, P.-T. Chou, Y.-M. Cheng, *Chem. Commun.*

2002, 2874.

45.K.-T. Wong, S.-Y. Ku, Y.-M. Cheng, X.-Y. Lin, Y.-Y. Hung, S.-C. Pu,

P.-T. Chou, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 456.

46.R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S.

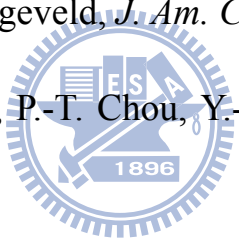
Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *126*, 6035.

47.E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R.

N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3498.

48.J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, Bässler, M.

Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551.



49. Y.-L. Tung, P.-C. Wu, C.-S. Liu, Y. Chi, J.-K. Yu, Y.-H. Hu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Y. Tao, A. J. Carty, C.-F. Shu, F.-I. Wu, *Organometallics* **2004**, *23*, 3745.
50. Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita, M. Kakimoto, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 584.
51. Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita, M. Kakimoto, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 421.
52. L. S. Sapochak, A. B. Padmaperuma, X. Cai, J. L. Male, P. E. Burrows, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7989.
53. S.-J. Su, H. Sasabe, T. Takeda, J. Kido, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1691.
54. F.-M. Hsu, C.-H. Chien, P.-I. Shih, C.-F. Shu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1071.
55. W.-Y. Hung, T.-C. Tsai, S.-Y. Ku, L.-C. Chi, K.-T. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5822.
56. Y. Tao, Q. Wang, C. Yang, Q. Wang, Z. Zhang, T. Zou, J. Qin, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8104.
57. Y. Tao, Q. Wang, Y. Shang, C. Yang, L. Ao, J. Qin, D. Ma, Z. Shuai, *Chem. Commun.* **2009**, 77.
58. F.-M. Hsu, C.-H. Chien, Y.-J. Hsieh, C.-H. Wu, C.-F. Shu, S.-W. Liu,

- C.-T. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8002.
- 59.F.-M. Hsu, C.-H. Chien, C.-F. Shu, C.-H. Lai, C.-C. Hsieh, K.-W. Wang, P.-T. Chou, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2834.
- 60.T. Tsuzuki, S. Tokito, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 276.
- 61.C.-H. Wu, P.-I. Shih, C.-F. Shu, Y. Chi, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 233303.
- 62.J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 83.
- 63.K. F. Li, K. W. Cheah, K.-T. Yeung, Y.-K. Cheng, Y.-S. Wu, C. H. Chen, *Proceedings of IDMC'05*, p.136, Feb. 21-24, 2005, Taipei, Taiwan.
- 64.Y.-H. Kim, D.-C. Shin, S.-H. Kim, C.-H. Ko, H.-S. Yu, Y.-S. Chae, S.-K. Kwon, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1690.
- 65.K. Danel, T.-H. Huang, J. T. Lin, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3860.
- 66.Y.-H. Kim, H.-C. Jeong, S.-H. Kim, K. Yang, S.-K. Kwon, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1799.
- 67.W.-J. Shen, R. Dodda, C.-C. Wu, F.-I. Wu, T.-H. Liu, H.-H. Chen, C. H. Chen, C.-F. Shu, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 930.
- 68.H.-T. Shih, C.-H. Lin, H.-H. Shih, C.-H. Cheng, *Adv. Mater.* **2002**, *14*,

1409.

69.K.-T. Wong, Y.-Y. Chien, R.-T. Chen, C.-F. Wang, Y.-T. Lin, H.-H.

Chiang, P.-Y. Hsieh, C.-C. Wu, C. H. Chou, Y. O. Su, G.-H. Lee, S.-M.

Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11576.

70.C.-C. Wu, Y.-T. Lin, K.-T. Wong, R.-T. Chen, Y.-Y. Chien, *Adv. Mater.*

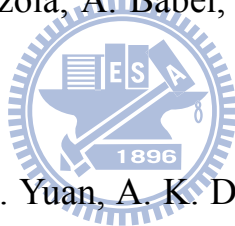
2004, *16*, 61.

71.S. Tao, Z. Peng, X. Zhang, P. Wang, C.-S. Lee, S.-T. Lee, *Adv. Funct.*

Mater. **2005**, *15*, 1716.

72.A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*

2004, *16*, 4556.



73.F.-I. Wu, P.-I. Shih, M.-C. Yuan, A. K. Dixit, C.-F. Shu, Z.-M. Chung,

E. W.-G. Diau, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4753.

74.C. J. Tonzola, A. P. Kulkarni, A. P. Gifford, W. Kaminsky, S. A.

Jenekhe, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 863.

75.S.-L. Lin, L.-H. Chan, R.-H. Lee, M.-Y. Yen, W.-J. Kuo, C.-T. Chen,

R.-J. Jeng, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3947.

76.C.-C. Chi, C.-L. Chiang, S.-W. Liu, H. Yueh, C.-T. Chen, C.-T. Chen,

J. Mater. Chem. **2009**, *19*, 5561.

77.H. Xu, K. Yin, W. Huang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10281.

- 78.P. E. Burrows, A. B. Padmaperuma, L. S. Sapochak, *Appl. Phys. Lett.*
2006, 88, 183503.
- 79.A. B. Padmaperuma, L. S. Sapochak, P. E. Burrows, *Chem. Mater.*
2006, 18, 2389.
- 80.D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107.
- 81.M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb,
J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C.
Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B.
Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.
Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M.
Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.
E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R.
Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C.
Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P.
Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D.
Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K.
Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S.
Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P.
Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A.

- Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- 82.J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- 83.F. Huang, Y. H. Zhang, J. W. Ka, M. Liu, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2010.
- 84.G. Zhou, Y. Geng, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233501.
- 85.X. Y. Deng, W. M. Lau, K. Y. Wong, K. H. Low, H. F. Chow, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3522.
- 86.K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83.
- 87.K. R. Justin Thomas, M. Velusamy, J. T. Lin, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 387.
- 88.A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1057.
- 89.T.-H. Huang, J. T. Lin, L.-Y. Chen, Y.-T. Lin, C.-C. Wu, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 602.
- 90.Z. H. Li, M. S. Wong, H. Fukutani, Y. Tao, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4271.

91. Y.-L. Liao, C.-Y. Lin, K.-T. Wong, T.-H. Hou, W.-Y. Hung, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4511.
92. M.-Y. Lai, C.-H. Chen, W.-S. Huang, J. T. Lin, T.-H. Ke, L.-Y. Chen, M.-H. Tsai, C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 581.
93. M. E. El-Khouly, *Spectrochim. Acta Part A* **2007**, *67*, 636.
94. E. Weber, N. Doerpinghaus, I. Csoeregh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1990**, *2*, 2167.
95. E. Q. Guo, P. H. Ren, Y. L. Zhang, H. C. Zhang, W. J. Yang, *Chem. Commun.* **2009**, 5859.

