

國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

新穎藍光含蔥共軛高分子之合成及其在
高分子電激發光二極體之應用

**Synthesis of New Blue Anthracene-based Conjugated
Polymers and Their Applications in Polymer
Light-emitting Diodes**



研究生：林承叡

Cheng-Jui Lin

指導教授：許千樹 博士

Dr. Chain-Shu Hsu

中華民國九十八年六月

新穎藍光含蔥共軛高分子之合成及其在
高分子電激發光二極體之應用

**Synthesis of New Blue Anthracene-based Conjugated Polymers and
Their Applications in Polymer Light-emitting Diodes**

研究生：林承叡

Student : Cheng-Jui Lin

指導教授：許千樹 博士

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

1896

A Thesis Submitted to Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

新穎藍光含蔥共軛高分子之合成及其在 高分子電激發 光二極體之應用

研究生：林承叡

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學

應用化學研究所碩士班



本研究的主要目的在於合成以 Anthracene 為基礎的共軛高分子及其在 高分子電激發光二極體之應用。我們成功合成出六個以 9,10-Bis(6-bromonaphthalen-2-yl)-2-*tert*-butylanthracene (TBADN) 與 Fluorene 衍生物混摻的藍光高分子。所有共聚物除了 TAZ-T50 是以 Yamamoto polymerization 做聚合外，其他的高分子如 F-T50、DPF-T5 ~ DPF-T50 及 TAZ5-DPF-T45 皆是以 Suzuki polymerization 作為合成方法。

第一部分將 TBADN 與具有長碳鏈的 Fluorene(PFO)進行聚合反應得到 F-T50，希望藉由長碳鏈的導入能有效改善 TBADN 同聚物 (homopolymer)溶解度不佳的問題。至於第二部分，為了解決一般高分子材料於薄膜態易有共軛主鏈因 $\pi - \pi$ stacking 造成堆疊現象發生而產生消光的情形，我們利用苯環衍生物的加入，企圖增加芴分子於九號碳位上取代基的立體障礙，來減少高分子共軛主鏈的堆疊，故合成出 DPF-T 系列高分子，其中透過調整 TBADN 與 Fluorene 衍生物的比例，希望高分子主鏈將所吸收到的能量以較有效的方式如 Host-dopant 的能量轉移機制來提升材料發光的效率。另外聚芴高分子本質上是以傳輸電洞為主的材料，故在第三部分，藉由在高分子的側鏈導入具有傳導電子能力的官能基如 1,2,3-三氮唑(1,2,3-triazole units)，可以增加正負電荷於發光層中再結合的比例，使其因電子電洞平衡而提升元件效率，所以合成出 TAZ-T50 與 TAZ5-DPF-T45。所有合成出來的高分子熱穩定性佳，其熱裂解溫度高於 330 °C，而玻璃轉移溫度則高於 80 °C，並且對一般常用的溶劑，如 THF 及 Toluene 皆有不錯的溶解度，有利於使用旋轉塗佈法在元件的製作。這些高分子在光學性質部分，其溶液態與薄膜態之螢光光譜的主峰都在約 440 nm ~ 460 nm 的藍光範圍，而且具有不錯的螢光量子效率 ($\Phi_{\text{sol}}=61\sim 88\%$ ， $\Phi_{\text{film}}=14\sim 26\%$)。在電化學的量測部份，HOMO 值約在 -5.8 ~ -5.9 eV，而 LUMO

值約在-2.9~ -3 eV，大致上來說，我們所合成出來的高分子其 LUMO 值較低，有利於元件上電子從陰極端注入至發光層。

元件製作部分主要是以 ITO/PEDOT:PSS/Polymer/CsF/Al 的形式做雙層的元件結構，其中最佳的材料為 DPF-T50。在驅動電壓為 13V 下可達最大亮度 1650 cd/m²，此時 CIE 色度座標值為(0.22,0.33)，光色為藍綠光，而最大發光效率則為 0.39 cd/A。綜合上述雙層元件結果來看，我們所合成出來的含蔥聚芴高分子，具有不錯的發光效率 (luminance efficiency, LE)，而且在高操作電壓下也有不錯的穩定性。



Synthesis of New Blue Anthracene-based Conjugated Polymers and Their Applications in Polymer Light-emitting Diodes

Student : Cheng-Jui Lin

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University



Abstract

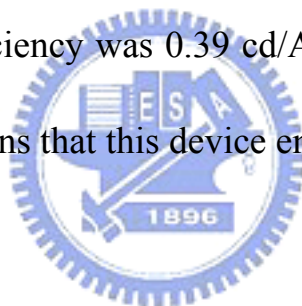
This study focused on the synthesis of anthracene-based copolymers and their applications in polymer light-emitting diodes (PLEDs). We had synthesized six copolymers, i.e., F-T50, DPF-T5, DPF-T25, DPF-T50, TAZ5-DPF-T45 and TAZ-T50, containing 9,10-Bis (6-bromonaphthalen-2-yl)-2-*tert*-butylanthracene (TBADN) and 2,7-disubstituted fluorene moieties. All of these copolymers were synthesized via palladium-catalyzed Suzuki polymerization except TAZ-T50 which was

synthesized by nickel-mediated Yamamoto polymerization.

The first polymer F-T50 were prepared by Suzuki coupling of TBADN with boronic ester of fluorene derivative which contains long alkyl chains in the C-9 position of fluorene units for improving the solubility of the obtained polymer. However, the PLED device performance of F-T50 was quite low. We introduced a bulky phenyl-ring in the C-9 position of fluorene units so as to reduce the aggregation caused by π - π interaction between polymer main chains in the other polymers DPF-T5~DPF-T50. We tuned the mole ratio between TBADN and fluorene derivatives among these polymers as to enhance the luminance efficiency through Förster energy transfer. Finally, we synthesized both TAZ5-DPF-T45 and TAZ-T50 polymers which contained electron transporting 1,2,3-triazole units on the C-9 position of a fluorene ring.

All the synthesized polymers showed good thermal stability ($T_d > 330$ °C) and their glass transition temperature is higher than 80 °C. The synthesized polymers emit blue light in the region from 440 nm to 460 nm in both solution and thin film states. Their HOMO and LUMO energy


levels are in the range from -5.8 to -5.9 eV and -2.9 to -3.0 eV respectively. These results demonstrate that electrons could inject from cathode to polymer emitting layer easily. All of these polymers had good solubility in common organic solvent, such as toluene or THF. A double layer PLED device with the configuration of ITO/PEDOT:PSS/Polymer/CsF/Al was fabricated. The EL spectra exhibited similar emissions with those of PL spectra. The best EL device was achieved by using DPF-T50 as an emitting layer. Its maximum brightness was 1650 cd/m² at 13 V, and maximum luminance efficiency was 0.39 cd/A. The CIE coordinates was (0.22, 0.33) at 13V. It means that this device emits a greenish-blue color.



謝誌

在攻讀碩士學位的這兩年，所受到的幫助遠超過我所合出來的 compound，在這裡僅以寥寥幾句話實在難以表達心中的感謝。

首先感謝我的指導教授許千樹老師，提供了一個那麼舒適且資源豐富的研究環境，使我們能夠不用為了借用儀器而到處奔波，至於您平日的教誨及對學術的熱誠亦深深影響著我。同時感謝口試委員陳信龍教授、何榮銘教授與鄭彥如助理教授，給我許多寶貴的建議，使這本論文得以更加的充實完善。



感謝勝雄學長對實驗室無論是研究上還是管理上的付出，因為有你細心的督導，我們才能以較有條理且有效率的方式完成老闆交付的任務。感謝百哥，在我徬徨無助時伸出援手，你的好學上進與處理問題的能力一直讓我很欽佩。晉彥學長的合成技巧真的很罩，多虧有你我才能一次又一次度過難關。感謝小施在後期幫我製作元件，因為有你，我合出來的 compound 才得以發光發熱，你的認真與努力總有一天會得到回報的。感謝敏碩學長與群哥在我還是個菜鳥時，不厭其煩的指導我做實驗。熱心的小明哥，謝謝你平日在生活上的照顧。幽默風趣的小毛，當初就是因為你替我們介紹實驗室時的一席話，我才下定決心進來 Hsu Lab.，果然不虛此行。謝謝大楠哥總在出奇不意時提

供 compound 給我，讓我不用合得太辛苦。感謝 Martin 不時製造笑果，讓我體會法式幽默！

秋翔看不出在你豪邁粗獷的外表下，還有如此聰明的頭腦與靈巧的雙手，再搭配你勇於嘗試的實驗精神與細心，讓我不得不佩服，與你一邊鬥嘴一邊做實驗真的蠻過癮的。再來是阿輝，我認識你最久，感謝你一路走來對我的包容，你真的是一位很貼心的夥伴。善解人意的天心，與妳聊天的過程總是很愉快，而妳悠閒的生活態度一直是我所嚮往的。爆發力十足的大炮，你在尾牙上的一首“衝衝衝”，讓我重新燃起了鬥志，希望你快點度過眼前的難關。憲哥你在認真做實驗之餘，身體也要顧，有信心一點，學弟妹都要跟隨你的腳步。昌哥當了你一年的室友，才發現你是一個這麼有趣的人，與你那嚴肅正經的外表有頗大差距，以你的能力，遲早會升上去，跟憲哥一起輔佐老闆。阿鴻你的努力我都看得到，繼續加油，polymer 一定會聚出來的。小誠你辦事的能力比起你的外表還要可靠多了，再認真一點一定可以做出一番成績。土榮你是一個非常熱心且相當有想法的人，我在你旁邊學了不少東西。亭芝、佩蓉與逸芄，希望你们們的實驗一帆風順。小 p、冷翰與芳銘學長，多謝你們提供的實驗技巧與寶貴經驗，讓我獲益匪淺。隔壁實驗室的球友，寶哥、狸貓、阿隆與阿國，感謝你們能在實驗繁忙之餘偷跑出來陪我打球，有你們如此重情義的相挺，使我倍感

溫馨。另外特別感謝助理小燕姐、欣怡與似婷，因為有妳們在一旁協助，我們的實驗才能進展的如此順利。最後，感謝父母長久以來的支持與涵青的陪伴，在我沮喪時給予鼓勵，在歡樂時分享我的喜悅。

在這短短兩年的研究生涯中，說不辛苦、不覺得累是騙人的；慶幸的是我擁有你們這群好夥伴，也因為有你們，才能成就現在的我。



目次

中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
謝誌.....	VII
目次.....	X
合成目錄.....	XIV
表目錄.....	XV
圖目錄.....	XVI
附圖目錄.....	XIX
第 1 章 緒論.....	1
1.1 有機電激發光簡介.....	1
1.2 電激發光原理.....	4
1.3 電極的選擇.....	8
1.3.1 陽極 (Anode).....	8
1.3.2 陰極 (Cathode).....	8
1.4 發光層 (EMITTING LAYER, EML).....	11

1.4.1 主發光體材料 (Host)	11
1.4.2 客發光體材料 (Guest).....	12
1.4.3 電子傳導層 (Electron transporting layer, ETL)	15
1.4.4 電洞傳導層 (Hole transporting layer, HTL).....	15
1.5 能階理論	16
1.5.1 雙層與多層之元件介紹.....	18
1.6 高分子發光二極體材料簡介	20
1.6.1 Fluorene(芴)衍生物的發展與性質介紹.....	21
1.6.2 聚芴藍光材料回顧.....	25
1.6.3 Anthracene(蒽)衍生物的發展與性質介紹.....	27
1.6.4 聚蒽藍光材料回顧.....	29
1.7 研究動機	31
第 2 章 實驗部分	34
2.1 試藥	34
2.2 量測儀器	34
2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)....	34
2.2.2 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)	35
2.2.3 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)	35
2.2.4 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 35	

2.2.5 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer).....	36
2.2.6 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrophotometer).....	36
2.2.7 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV).....	36
2.2.8 光譜掃描色度計 (Spectroscan Colorimeter, PR-650).....	37
2.3 合成部分	37
2.3.1 單體 $M_1 \sim M_3$ 的合成	41
2.3.2 高分子 F-T50, DPF-T5~DPF-T50, TAZ5-DPF-T45 與 TAZ-T50 的合成.....	48
第 3 章 結果與討論	54
3.1 單體及含蔥聚芴高分子材料之合成與討論	54
3.2 高分子分子量鑑定	56
3.3 高分子熱性質分析	56
3.4 光學性質	59
3.4.1 溶液及薄膜態的 UV-vis 以及 PL 光譜	59
3.4.1.1 聚芴高分子材料的迴火實驗 (annealing).....	59
3.4.2 螢光量子效率之量測.....	63
3.5 電化學性質	71
3.6 有機電激發光二極體元件製作與光電性質量測	75
3.6.1 ITO 圖形化製作	75

3.6.2 發光元件的結構.....	76
3.6.3 元件光電性質討論.....	78
第 4 章 結論.....	89
第 5 章 參考文獻.....	90
第 6 章 附圖.....	95



合成目錄

SCHEME 1. 單體 M1~M3 的合成.....	38
SCHEME 2. 含蔥聚芴高分子 F-T50~DPF-T25 的合成.....	39
SCHEME 3. 含蔥聚芴高分子 DPF-T50~TAZ-T50 的合成.....	40
SCHEME 4. 末端終止試劑 1 與 2 的合成.....	41



表目錄

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值.....	9
表 1-2 四種不同的金屬在 PPV 元件中做為傳輸電子的發光效率值	10
表 1-3 ADN 衍生物的液態螢光光譜及其熱性質比較.....	28
表 2-1 含蔥聚芴高分子的組成.....	53
表 3-1 含蔥聚芴高分子的分子量分佈和熱性質.....	58
表 3-2 含蔥聚芴高分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜值.....	65
表 3-3 含蔥聚芴高分子的電化學性質.....	74
表 3-4 ITO 玻璃清洗程序.....	76
表 3-5 含蔥聚芴高分子在元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/POLYMER/ CsF/AL 之電激發光表現.....	88

圖目錄

圖 1-1 電激發光元件示意圖	3
圖 1-2 PVK 以及 PPV 結構示意圖	3
圖 1-3 能量轉移示意圖	6
圖 1-4 單層電激發光元件示意圖	7
圖 1-5 電子與電洞於發光層內再結合示意圖	7
圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構	12
圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構	12
圖 1-8 混摻系統的主體-客體之能量傳遞示意圖	13
圖 1-9 FÖRSTER 及 DEXTER 能量轉移機制	14
圖 1-10 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構	15
圖 1-11 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構	16
圖 1-12 雙層結構的 OLED 發光元件	19
圖 1-13 三層結構的 OLED 發光元件	20
圖 1-14 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖	21
圖 1-15 芴(FLUORENE)分子示意圖	22
圖 1-16 YAMAMOTO 偶合法	24
圖 1-17 SUZUKI 偶合法	24

圖 1-18	聚芴高分子 PF2-6AMX 之分子結構與元件表現.....	25
圖 1-19	聚芴高分子 P4 之分子結構與元件表現.....	25
圖 1-20	聚芴高分子 PF-OXD 之分子結構與元件表現.....	26
圖 1-21	聚芴高分子 PFO + 50% DFD 之分子結構與元件表現.....	26
圖 1-22	ADN 衍生物分子結構圖	28
圖 1-23	聚蔥高分子 XPA 之分子結構與元件表現.....	29
圖 1-24	聚蔥高分子 P2 之分子結構與元件表現.....	29
圖 1-25	聚蔥高分子 A 之分子結構與元件表現.....	30
圖 1-26	聚蔥高分子 15 之分子結構與元件表現.....	30
圖 3-1	SUZUKI COUPLING 的反應機制.....	55
圖 3-2	含蔥聚芴高分子在 150 °C 下加熱 2 小時後之 PL 光譜圖	62
圖 3-3	含蔥聚芴高分子的 UV-PL 光譜 (A)溶液態 (B)薄膜態.....	68
圖 3-4	F-T50、DPF-T50 與 TAZ5-DPF-T45 之 UV-PL 光譜圖 (A)溶液態 (B)薄膜態.....	69
圖 3-5	TAZ-T50、DPF-T5 與 DPF-T25 之 UV-PL 光譜圖 (A)溶液態 (B)薄膜態.....	70
圖 3-6	含蔥聚芴高分子之能帶關係圖.....	74
圖 3-7	PEDOT:PSS 分子結構示意圖.....	77
圖 3-8	元件結構示意圖.....	78

圖 3-9	F-T50 之 EL 光譜圖(16V).....	79
圖 3-10	F-T50 之 J-V-B 關係圖.....	79
圖 3-11	DPF-T5 之 EL 光譜圖(10V).....	80
圖 3-12	DPF-T5 之 J-V-B 關係圖.....	80
圖 3-13	DPF-T25 之 EL 光譜圖(11V).....	81
圖 3-14	DPF-T25 之 J-V-B 關係圖.....	81
圖 3-15	DPF-T50 之 EL 光譜圖(13V).....	82
圖 3-16	DPF-T50 之 J-V-B 關係圖.....	82
圖 3-17	TAZ5-DPF-T45 之 EL 光譜圖(12V).....	83
圖 3-18	TAZ5-DPF-T45 之 J-V-B 關係圖.....	83
圖 3-19	TAZ-T50 之 EL 光譜圖(12V).....	84
圖 3-20	TAZ-T50 之 J-V-B 關係圖.....	84
圖 3-21	電流密度對操作電壓關係圖.....	87

附圖目錄

附圖 1	TGA OF F-T50.....	95
附圖 2	DSC OF F-T50	95
附圖 3	TGA OF DPF-T5	96
附圖 4	DSC OF DPF-T5.....	96
附圖 5	TGA OF DPF-T25	97
附圖 6	DSC OF DPF-T25.....	97
附圖 7	TGA OF DPF-T50	98
附圖 8	TGA OF TAZ5-DPF-T45.....	98
附圖 9	TGA OF TAZ-T50.....	99
附圖 10	DSC OF TAZ-T50.....	99
附圖 11	CV OF F-T50.....	100
附圖 12	CV OF DPF-T5	100
附圖 13	CV OF DPF-T25	101
附圖 14	CV OF DPF-T50	101
附圖 15	CV OF TAZ5-DPF-T45.....	102
附圖 16	CV OF TAZ-T50	102
附圖 17	¹ H-NMR SPECTRUM OF (1).....	103

附圖 18	^{13}C -NMR SPECTRUM OF (1)	104
附圖 19	MASS SPECTRUM OF (1)	105
附圖 20	^1H -NMR SPECTRUM OF (M1)	106
附圖 21	^{13}C -NMR SPECTRUM OF (M1)	107
附圖 22	MASS SPECTRUM OF (M1)	108
附圖 23	^1H -NMR SPECTRUM OF (2)	109
附圖 24	^{13}C -NMR SPECTRUM OF (2)	110
附圖 25	MASS SPECTRUM OF (2)	111
附圖 26	^1H -NMR SPECTRUM OF (M2)	112
附圖 27	^{13}C -NMR SPECTRUM OF (M2)	113
附圖 28	MASS SPECTRUM OF (M2)	114
附圖 29	^1H -NMR SPECTRUM OF (M3)	115
附圖 30	^{13}C -NMR SPECTRUM OF (M3)	116
附圖 31	MASS SPECTRUM OF (M3)	117
附圖 32	^1H -NMR SPECTRUM OF (ECP1)	118
附圖 33	^{13}C -NMR SPECTRUM OF (ECP1)	119
附圖 34	MASS SPECTRUM OF (ECP1)	120
附圖 35	^1H -NMR SPECTRUM OF (ECP2)	121
附圖 36	^{13}C -NMR SPECTRUM OF (ECP2)	122

附圖 37	MASS SPECTRUM OF (ECP2)	123
附圖 38	¹ H-NMR SPECTRUM OF F-T50	124
附圖 39	¹ H-NMR SPECTRUM OF DPF-T5	125
附圖 40	¹ H-NMR SPECTRUM OF DPF-T25	126
附圖 41	¹ H-NMR SPECTRUM OF DPF-T50	127
附圖 42	¹ H-NMR SPECTRUM OF TAZ5-DPF-T45	128
附圖 43	¹ H-NMR SPECTRUM OF TAZ-T50	129



第1章 緒論

1.1 有機電激發光簡介

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)的發現最早可回溯到 1950 年代，Bernanose 等人於 1953 年將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電，觀察到發光現象^[1-4]，當時他們解釋此發光原理為類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板(thin-film electroluminescence panel, TFEL)，例如硫化鋅(ZnS)。

目前有機電激發光裝置的雛型則由 1963 年 Pope 等人在蒽(anthracene)單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電，並觀察到發光現象^[5]。1966 年，Helfrich 和 Schneideru 以含有 AlCl₃-anthracene (陰極) 和 Na-anthracene (陽極)的電解質溶液製備高亮度的 EL 元件^[6]，但此元件的驅動電壓仍相當高。之後其它有機分子單晶也陸續被發現具有電激發光現象。雖然有些有機單晶分子已可達到相當高的量子效率，但因受限於單晶的厚度，一般單晶仍需要超過 100 伏特的電壓才能驅動發光。一直到了 1979 年左右，Roberts 等人以 Langmuir-Blodgett 技術製造 anthracene 衍生物的元件^[7]，利用多次重複的單層分子成膜技術製造有機電激發光層，有效地降低了有機電激發光層的厚度，使

有機電激發光的驅動電壓大幅下降，有機電激發光才得以真正進入可以實用化的階段。更進一步的改進則由 Vincett 等人在 1980 年以真空蒸鍍的方式製造非晶相(amorphous)的 anthracene 薄膜^[8]，此方法可以得到均勻的大面積的有機分子薄膜，也成為現今製造 OEL 元件的標準方法之一。

真正商業化上的突破源自 1987 年柯達 Kodak 公司 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 等人利用真空蒸鍍非晶系(amorphous)有機薄膜的技術以及創新的異質介面(hetero-junction)多層有機薄膜之元件結構製作出高效率的 ITO/diamine/Alq₃/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件^[9] (如圖 1-1 所示)。其是以鎂銀合金為陰極，銻錫氧化物(indium-tin oxide, ITO)做為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium (Alq₃) 作為電子傳輸層兼發光層，芳香胺類(aromatic diamine) 化合物做為電洞傳輸層。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，發光效率大於 1 %，大幅改善了 OLED 元件的性質。從此之後，OLED 發光材料開始受到廣泛的重視。

在 高分子電激發光(PLED)的發展方面，最早是由 Patridge 等人^[10] 在 1982 年以 poly(N-vinyl carbazole) (PVK) 作為材料，利用溶液旋轉塗佈(spin coating)的方式製作第一個高分子的電激發光元件。接著在

1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室(Calvendish Lab.)的 Burroughes 等人所發表的有機高分子電激發光元件^[11]，其利用 poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)的前驅物高分子塗佈於導電玻璃的表面，再加熱此前驅物，使之經由脫去反應得到 PPV 高分子共軛聚合物做為發光層，製造出 ITO/PPV/Al 單層元件，得到綠光有機電激發光，這是第一個以主鏈型共軛高分子作為發光材料的電激發光元件。PVK 與 PPV 的結構見圖 1-2 所示。

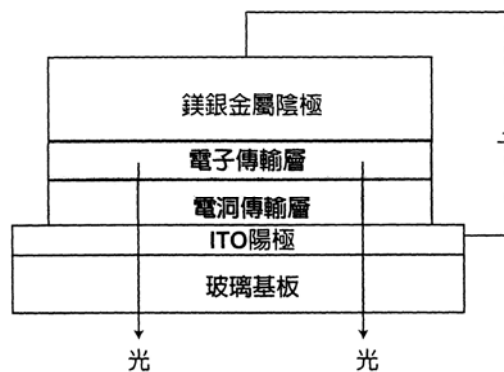


圖 1-1 電激發光元件示意圖

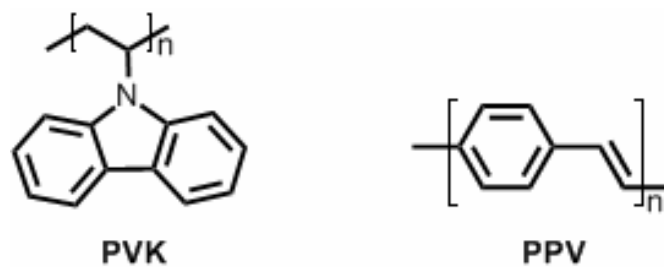


圖 1-2 PVK 以及 PPV 結構示意圖

接著在 1991 年 Heeger 等人^[12]合成出對於一般有機溶劑溶解度相當好的 MEH-PPV，利用其高分子側鏈的取代基可以有效的增加高分子本身對於溶劑的溶解度，使高分子發光材料在製程上更加具有實用性。之後在學術界及工業界有更多的人力投入有機電激發光研究，不斷地開發出各種新的材料或元件構造，並在電激發光元件的壽命與發光效率上都有豐碩的成果，使 LED 成為一個熱門的研究領域。對於近年來蓬勃發展的平面顯示器產業而言，小分子的 OLED 顯示器具有自發冷光、高亮度、廣視角、高應答速度、低驅動電壓、低耗電量、製程簡易等優點，極具有潛力成為下一代平面顯示器的主流，尤其在 1992 年已有可撓曲的高分子 PLED 元件被研製出來^[13]，可望發展成為可撓曲的平面顯示器，極具商業潛力。2005 年韓國三星電子成功研發出全球最大的有機電激發光顯示器電視 (40 吋 OLED TV)，使得 OLED 亦將正式迎接大尺寸化的時代。因此，有機電激發光堪稱二十一世紀的明星產業，相當值得投入精力研究。

1.2 電激發光原理

化學分子在接受光能、電能或是化學能等能量後，其電子組態將由基態(ground state)轉變為激發態(excited state)，而分子處在此高能的狀態是相當不穩定的，必須將能量釋放以回到基態才會形成穩定的電

子組態(如圖 1-3 所示)。有機電激發光材料皆是具有共軛雙鍵的小分子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵雙鍵交互共存，且在化合物的分子結構中存在許多非定域化(delocalized)的 π 電子，容易在共軛雙鍵之間作共振與躍遷，因此分子軌域的價帶(valance band)和傳導帶(conduction band)的位能差距較一般有機分子小，並具有半導體的性質，故相當適合應用在電激發光元件上。

由於分子結構強烈的影響了分子軌域的能階，因此發光材料的分子結構便決定了材料本身的發光光色與效率等特性。一般單層有機電激發光元件的基本結構如圖 1-4 所示。將有機發光材料薄膜夾於上端金屬陰極與下端 ITO 陽極之間，ITO 電極為透明電極。當元件加以順向偏壓時，電子由上方的陰極注入發光層中，電洞則由下方的陽極注入發光層中，在電場的作用下，電子、電洞克服各自的能障(energy barrier)，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近，之後再於發光層中結合，放出可見光。其發光的原理如圖 1-5 所示，通電之後電子由陰極注入發光層的 LUMO 中，形成負的 polaron；電洞由陽極注入發光層的 HOMO 中，形成正的 polaron。正、負的 polarons 於發光層中再結合產生了單重態激子(singlet exciton)及三重態激子(triplet exciton)，激子緩解(relaxation)的過程亦如同圖 1-3 所示。單重態激子經輻射衰退(radiative decay)回到基態而放出螢光，此過程即為電激發

光，而三重態激子則會以磷光或是非輻射方式衰退，並不會放出螢光。然而，形成三重態激子的機率高達 75 %^[14]，因此 OEL 的內部量子效率(internal quantum efficiency)理論上最大只能達到 25 %。

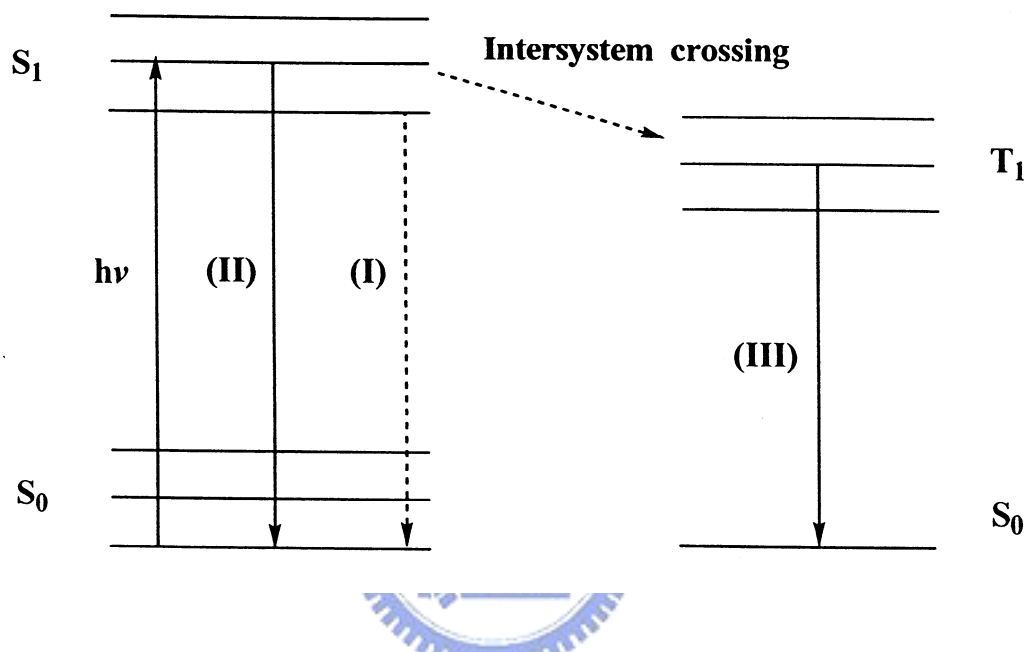


圖 1-3 能量轉移示意圖

當在基態(S_0)的電子之吸收光子 $h\nu$ 後，由於電子之躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態(S_1)，此激發態之分子可經由與其它分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋放出能量(熱能)回歸到基態(I)；亦可經由釋出輻射能回歸到基態，以 S_1 到 S_0 之轉換釋出輻射能(螢光)(II)；若分子內含重原子(原子序 >30)時，因 spin-orbital coupling 作用力，使得分子之電子組態將由單重態(singlet state, S_1)轉成三重態(triplet state, T_1)，從 T_1 到 S_0 之轉換將釋出輻射能(磷光) (III)。

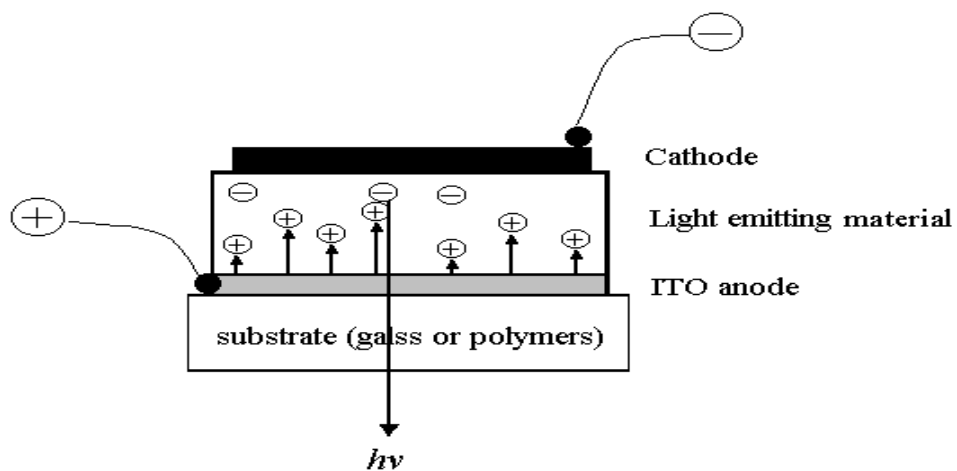


圖 1-4 單層電激發光元件示意圖

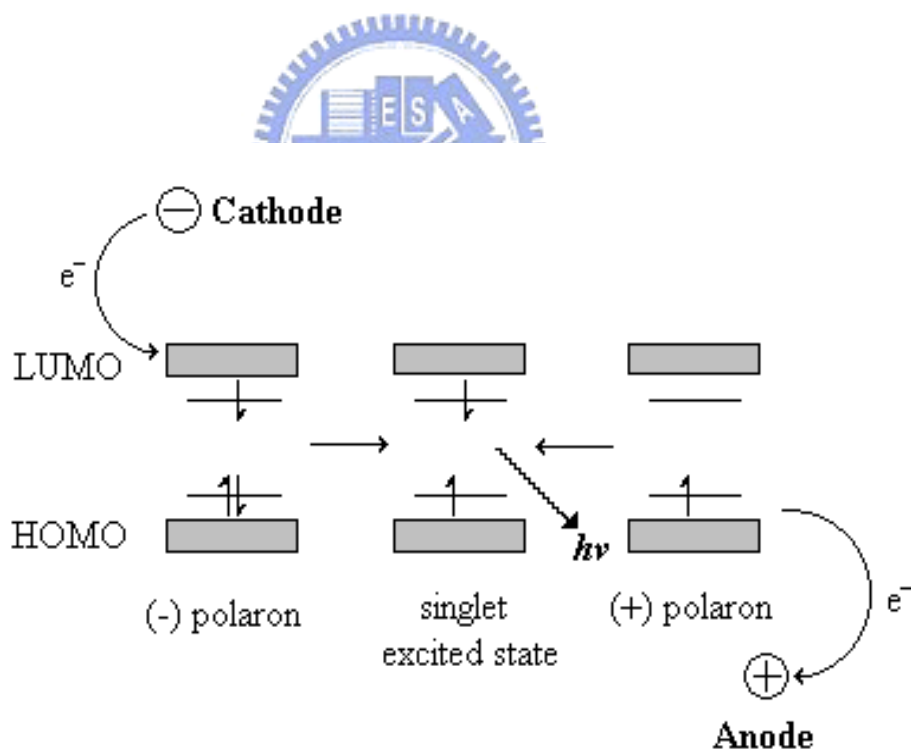


圖 1-5 電子與電洞於發光層內再結合示意圖

1.3 電極的選擇

1.3.1 陽極 (Anode)

在有機電激發光元件中，載子注入的難易程度影響元件的驅動電壓與發光效率甚巨，為了降低驅動電壓與增加發光效率，除了改變載子注入層的材料之外，選擇合適的電極材料也非常重要。有機電激發光元件一般使用的陽極為具有較高功函數(work function)的銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO)，因為它具備了穩定、透明及高導電度等特性，而且它在一般標準的微影蝕刻製程中相當容易圖案化(pattern)，其功用在於有效的將電洞注入有機發光層中。



1.3.2 陰極 (Cathode)

陰極材料的選用通常為低功函數的金屬或合金，如鎂、鈣或以鎂/銀 = 10/1 的比例，用共蒸鍍方式製成的鎂銀合金，其功用為將電子有效的從陰極端注入有機發光層中。一般常使用電極材料的功函數見表 1-1^[15]，其對單層導電高分子 PPV 的量子效率見表 1-2。柯達公司發展出的鎂銀合金(約 10：1 比例，此適當的陰極材料，其好處是少量的銀可以幫助鎂的沈積(deposition)，同時延遲鎂的氧化，更有助於降低元件的驅動電壓^[9]。由表 1-1 與表 1-2 中，Ca、Mg，Al、Au 四

種金屬的功函數大小依次為 $Au > Al > Mg > Ca$ ，其在 PPV 為發光層的電激發光元件中做為陰極，其量子效率依次為 $Ca > Mg > Al > Au$ 。因此，選擇功函數較低的金屬做為元件的陰極可以大幅增加電激發光的量子效率。

大多數的高分子有機發光二極體的螢光光譜(Photoluminescence, PL)與電激發光光譜(Electroluminescence, EL)非常相似，這是因為兩者放光機制雷同，只是分別藉由光或是電來激發處在基態的電子，使其形成激子後以輻射的方式由激發狀態衰退回基態而放出來。一個有機共軛高分子發光元件，其最重要也最直接的評價在於它的亮度及發光效率，這兩項因素又取決於激子的生成效率及電子和電洞是否能有效的傳遞結合進而鬆弛放光。

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值。

Material	Work function (eV)
Au	5.1
ITO	4.7
Ag	4.5
Al	4.3
Mg	3.7
Ca	2.9

表 1-2 四種不同的金屬在 PPV 元件中做為傳輸電子的發光效率值。

Electron injection electrode (low work function)	Efficiency (%)
Ca	0.1
Mg	0.05
Al	0.002
Au	0.00005

以實用的觀點來看，低功函數的金屬雖可達較高量子效率，但因其活性較高，在空氣中易氧化而導致元件具有可靠度不高的問題。因此使用較高環境穩定度的金屬，如 Al，有其實際應用上的必要性。若在 Al 陰極和有機層間蒸鍍一極薄的緩衝絕緣層如氟化鋰(lithium fluoride, LiF)、氟化銫(cesium fluoride, CsF)、氟化鈉(sodium fluoride, NaF) 或二氧化矽等，可以有效地增加使用 Al 當陰極的效率^[16]，主要原因為 Al 與發光層在介面會產生化學反應，而產生較大能障以阻礙電子注入，因此絕緣層的引入可防止介面的化學反應的發生。但絕緣層的厚度不可太厚，否則電子的穿隧能力便會相對的受到影響。

1.4 發光層 (Emitting layer, EML)

許多的有機材料可以應用為發光層，發光顏色幾乎可包含整個可見光的範圍。目前所用的有機發光材料分為兩大系統，一是以有機小分子為主的元件，其所用材料的分子量通常來說小於兩千，其元件製作方式通常採用真空蒸鍍而成；再者則是以高分子為主的元件，其分子量約介於數萬至數百萬之間，主要是具螢光性的共軛高分子，其元件製作方式通常採用旋轉塗佈的方式成膜。材料的發光特性會因材料本性與成膜方法不同而異，但本質上並無不同。

不論是選用哪一種材料作為發光層，皆須符合以下兩點要素：(1) 適合加工製造以及可精準的控制其成膜性和厚度，而膜厚範圍在 5 ~ 200 nm。(2) 具備相當程度的熱及化學穩定性 (對於高分子來說即表示 T_g 及 T_d 點要高)，因為元件在操作下，很容易因為溫度的上升而嚴重影響發光效率。

1.4.1 主發光體材料 (Host)

主發光體往往與傳電荷層一起使用，以期讓正負電荷再結合，並將產生的激子被侷限在發光層上而發光。著名的例子有: BA1q、TAZ、DPVBI、 $Zn(ODZ)_2$ 、PVK 等，如圖 1-6 所示：

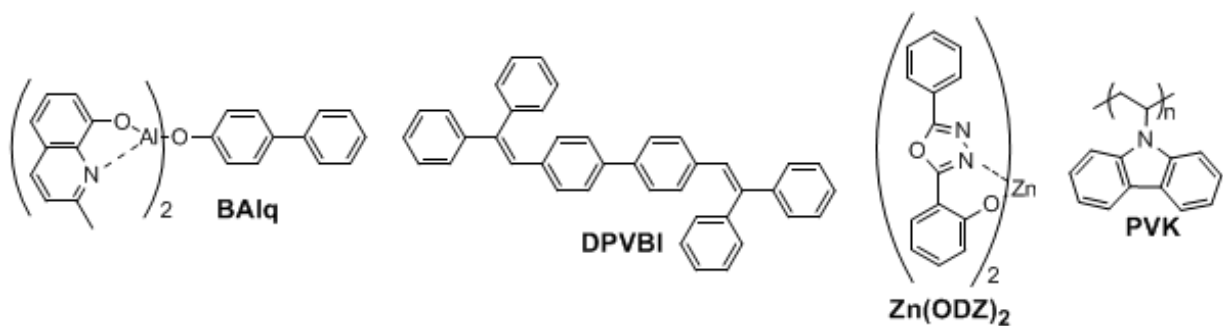


圖 1-6 OLED 元件中常見主發光體化學結構

1.4.2 客發光體材料 (Guest)

客發光體則常以共蒸鍍或分散方式與主發光體共同使用，並以能量轉移或載子捕獲方式接受來自被激發的主發光體能量，導致不同光色的產生並有效增強元件的發光效率。著名的例子有：Perylene、Coumarin-545T、DCJTb、DCM-1、DCM-2 等，如圖 1-7 所示：

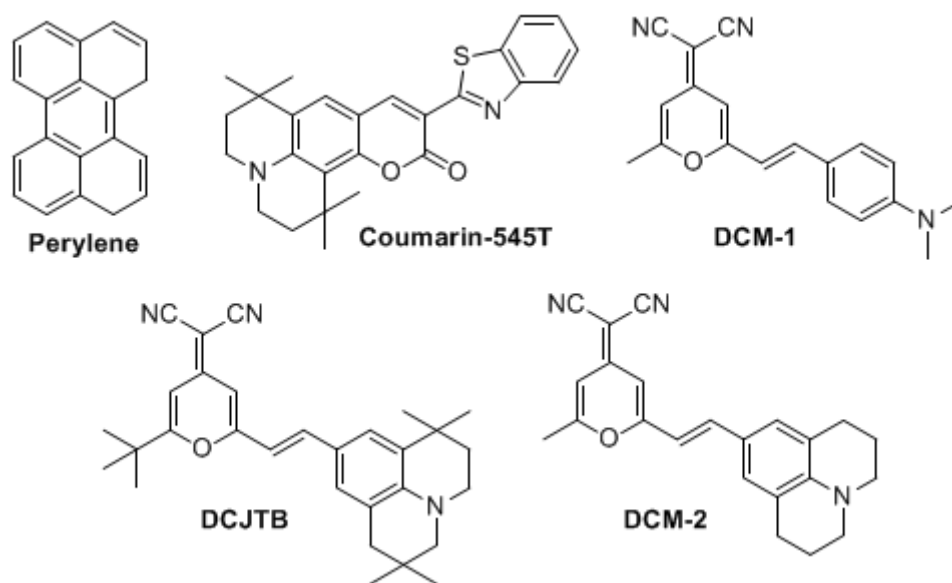


圖 1-7 OLED 元件中常見客發光體化學結構

主體與客體間的能量轉移 (Energy transfer)^[6-8]

增加有機電激發光二極體效率的關鍵性技術，主要來自於主客體摻雜發光(host-guest dopant emitter)系統之發展^[7-8]，如圖 1-8 所示，藉由具備高電子傳輸特性的主體材料(host)，結合具有高螢光或磷光效率的發光客體材料(guest)，可大幅提高元件整體的再結合與放光效率。主體在經由電激發所產生之激子可轉移到高發光效率的混摻物(dopant)中發光，此舉除了降低能量由非輻射衰減(non-radiative decay)的機率之外，另一方面，低混摻濃度同時亦可減少發光客體發生自我淬熄(self-quenching)的機率。

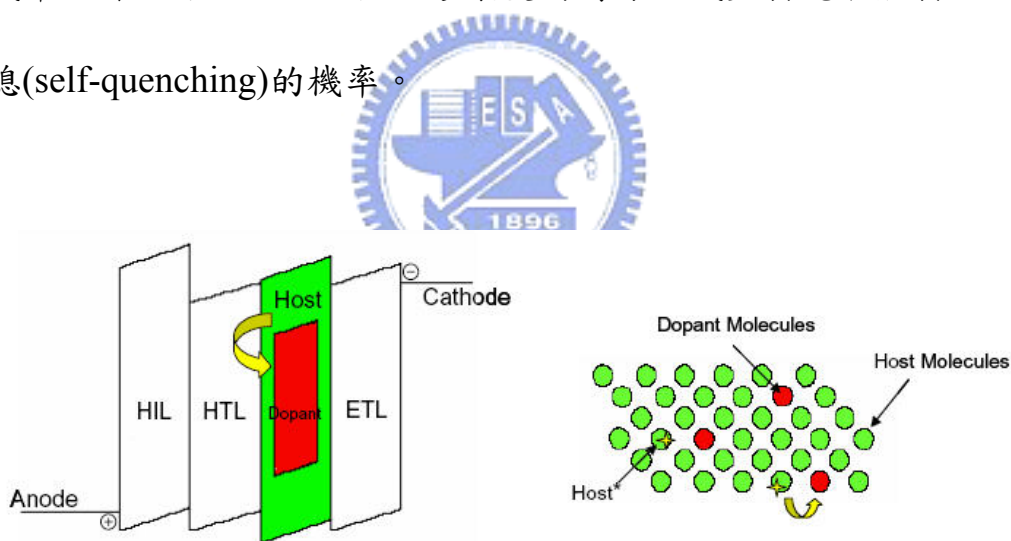


圖 1-8 混摻系統的主體-客體之能量傳遞示意圖

主體與發光客體之間的能量轉移機制，包含有 Förster 及 Dexter 兩種型的能量轉移(如圖 1-9)^[6,9]。Förster 能量轉移是指藉由主體(施體, donor)和發光客體(受體, acceptor)分子之間的偶極-偶極

(dipole-dipole) 耦合來傳遞能量，是屬於長距離(約 30-100 Å) 之非輻射能量轉移。不論施體或是受體，其基態至激發態的躍遷須為自旋允許。故只有單重態間的能量傳遞是屬於 Förster 型式。而電子交換式的 Dexter 能量轉移則是藉由分子間軌域重疊，將激子由主體傳遞至客發光體，屬於近距離(約 6-20 Å) 之輻射能量傳遞。在 Wigner-Witmer 選擇律下，Dexter 能量轉移只需要遵守施體和受體之總自旋量子數守恆 (total spin conservation)。故此機制可允許單重態-單重態 (singlet-singlet) 及三重態-三重態 (triplet-triplet) 之能量轉移。

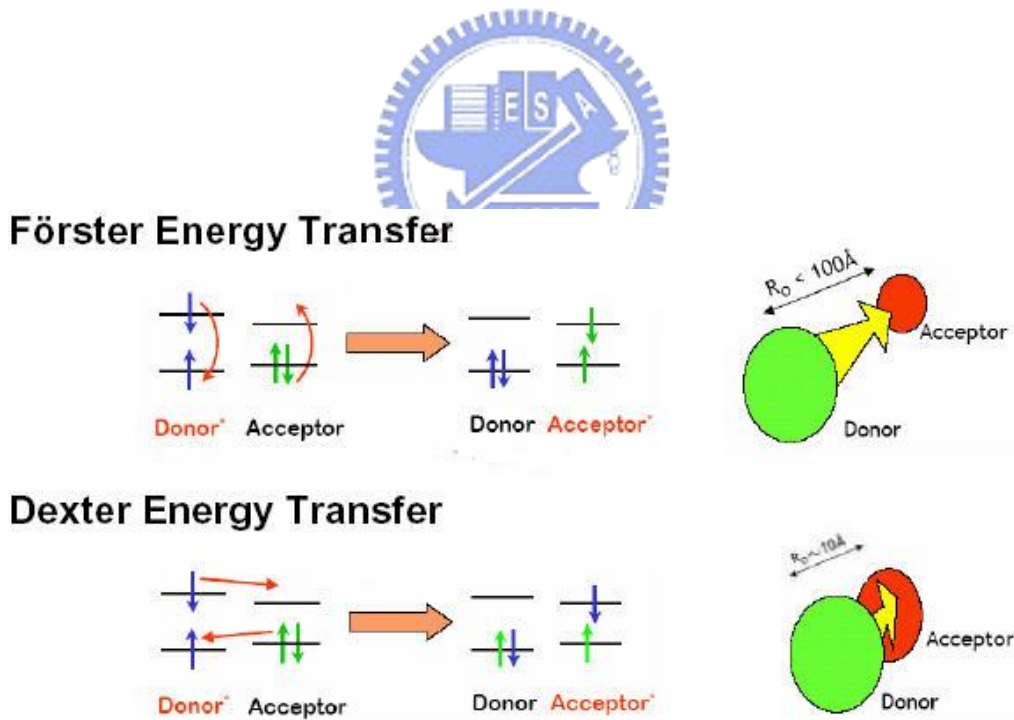


圖 1-9 Förster 及 Dexter 能量轉移機制

1.4.3 電子傳導層 (Electron transporting layer, ETL)

一個好的電子傳輸材料可以容易的將電子從陰極導入，因為它的電子親和力(electron affinity, EA)大於發光層(EML)，除此之外，它甚至還扮演電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)的角色，因為它的游離能(ionization potential, IP)亦有可能大於 EML，此特點將可有效的將電洞限制在 EML 及 ETL 的介面間。現今常用的材料為具有較高電子親和性基團，如 PBD 等，如圖 1-10 所示。

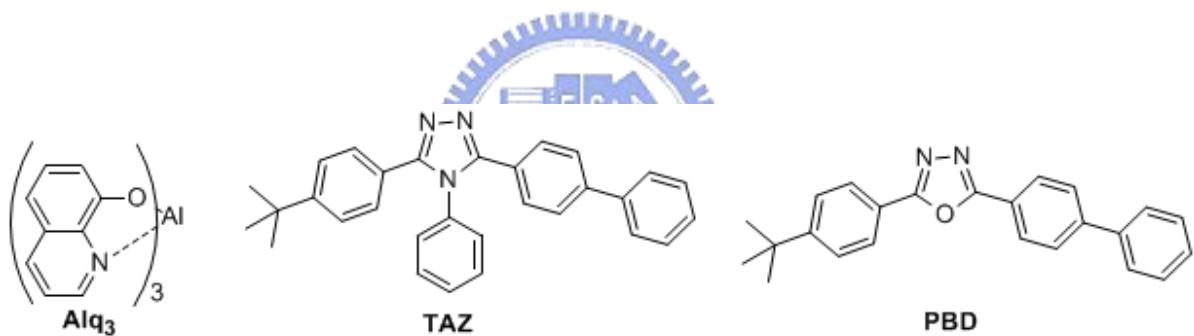


圖 1-10 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構

1.4.4 電洞傳導層 (Hole transporting layer, HTL)

電洞傳輸材料的特性為 IP 和 EA 皆小於 EML 層，使得電洞容易注入，同時此層亦可將電子限制在 HTL 和 EML 的介面間，目前常見的材料如圖 1-11 所示。

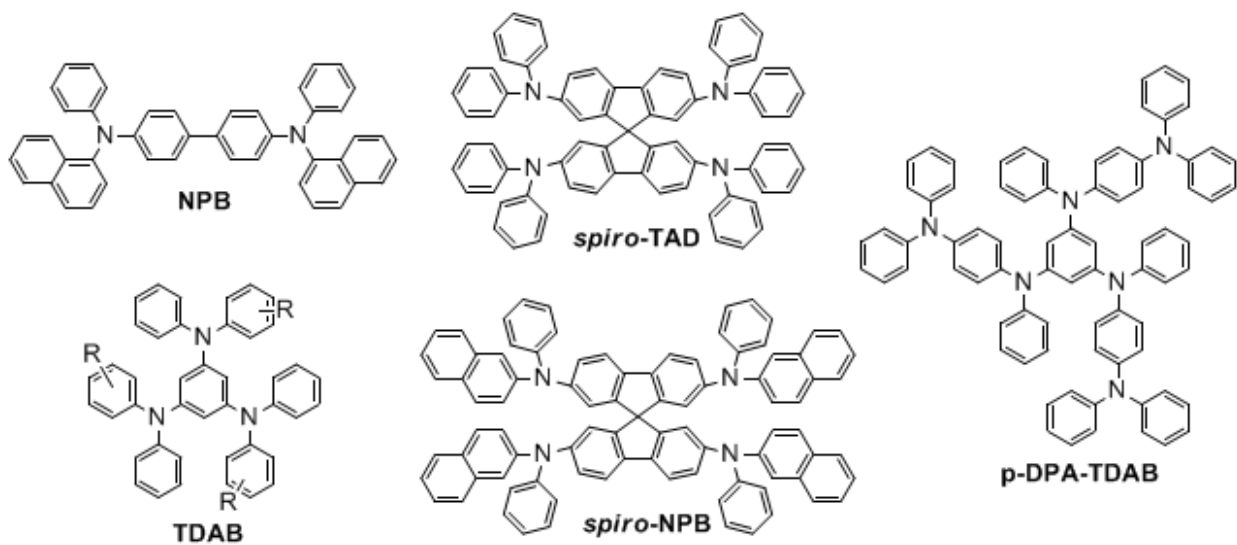


圖 1-11 OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構


ETL 及 HTL 的功能主要為以下兩項：

- (1) 有效降低傳導電子或電洞時所需克服的能障。
- (2) 將電子與電洞再結合的區域限制在 EML 層，避免電子或電洞過於靠近兩極而產生淬息(quench)現象，降低量子產率。

1.5 能階理論

在發光材料的分子設計觀點中，若想讓一些基團的分子軌域重疊，然後發生軌域互相影響以改變分子電子組態，進而影響此分子之能量吸收與放光波長。首先可使分子骨架的 π -電子盡量位於共平面

上，以改變其電子特性。第二種方法則是在這個重疊後的非定域化之 π -電子系統中引入不同屬性之官能基，官能基對於非定域化 π -電子系統之影響模式基本上可分為兩種，一種是使非定域化 π -電子系統之電子密度上升，即藉由共振效應(resonance effect，稱為 R 效應)讓取代基 p 軌域中的未成對電子進入分子骨架之 π -電子系統，例如硫、氧與氮原子與其所形成之官能基可以增加原有之 π -電子系統密度。另外，若取代基 d 軌域之未成對電子進入分子骨架之 π -電子系統者，則稱之為金屬—配位基之間之電荷轉移(metal-to-ligand charge transfer，MLCT)，一般較常發生於 B 族的過渡金屬元素。



陰電性小於骨架分子之元素亦可透過誘導效應(inductive effect，稱為 I 效應)而將本身之電子貢獻到分子骨架之 π -電子系統，而使其電子密度增高，當骨架分子之電子密度上升時，將導致 HOMO 能階上升，此軌域之提升表示價電帶電子移去將更為容易。前面所討論的可增加骨架分子電子密度之共振效應與誘導效應稱之為 +R 效應與 +I 效應。反之，如果外接原子或基團對於骨架分子產生的是 -R 效應或 -I 效應，則將導致骨架分子電子密度下降，而使(HOMO)之能階下降，同時 LUMO 之能階也同時下降，由於分子的 LUMO 相對於有機發光材料的傳導帶，此軌域之下降表示電子填入傳導帶更為容易。一般而言，在 -R 與 -I 效應中，若 LUMO 能階下降幅度大於 HOMO，因

此其電子躍遷能階(energy gap)將縮小，可使原先骨架分子之螢光放射往長波長移動而改變其光色，至於取代基(或原子)對於骨架分子究竟是產生+R、+I 效應或-R、-I 效應，則取決於官能基屬性與其於骨架上的連結位置。

1.5.1 雙層與多層之元件介紹

不同的 OEL 材料傳遞電子、電洞的速率不同，在電激發光元件中，若電子移動的速率較快，電子與電洞再結合的區域則會靠近陽極；若電洞移動的速率較快，則其再結合的區域則會較靠近陰極。載子靠近電極的再結合會發生發光淬息(quench)的現象，同時減少量子產率。為解決這個問題，柯達公司 Tang 和 Van Slyke 最早提出採用雙層有機薄膜的組合^[9]，如圖 1-12 (a)所示，電洞傳輸層為二苯基胺類材料(diamine)，發光層與電子傳輸層為 Alq₃。

由於 HTL 電子傳輸能力相當的弱，由陰極注入的電子將可被阻擋在發光層與 HTL 的介面。另一方面，由陽極注入的電洞也因為不利於在 ETL 層中傳輸而被阻擋在此介面。故再結合的現象將有可能發生在 HTL 與 ETL 的介面附近，而遠離了會造成發光淬息的電極附近。此創舉大幅降低 OEL 的驅動電壓到小於 10 伏特，使外部量子效率達到約 1 %，也為 OEL 的商業化帶來曙光。在此之後，日本九州大學

Saito 教授實驗室提出另一種雙層元件組合，主要由電洞傳輸層發光^[17]，如圖 1-12 (b)所示，電子電洞在靠近 HTL 與 ETL 介面的地方結合，而在 HTL 層發光。

隨後 Saito 又提出三層式元件的結構，在發光層的上下使用非晶相 (amorphous) 的電洞傳輸層與電子傳輸層，HTL 與 ETL 之間夾著發光層，元件構造如圖 1-13(a)所示^[18-19]。發光層的厚度只需相當薄的厚度就可以控制激子在發光層內使之發出強烈的光^[20]。爾後，Kido 再修改這個結構，提出幽禁式 (confinement) 的結構，如圖 1-13(b)所示。使用一層激發態能階高的激子幽禁層 (excitation confinement layer, ECL)，其產生激子的能量高於 HTL 與 ETL，於是將能量轉移到 HTL 或 ETL，但保持本身不發光的特性。因此，調整 ECL 厚度可控制發光層為 HTL 或 ETL，當厚度控制得當時則兩層可同時發光，並得到混合的光色^[21]。

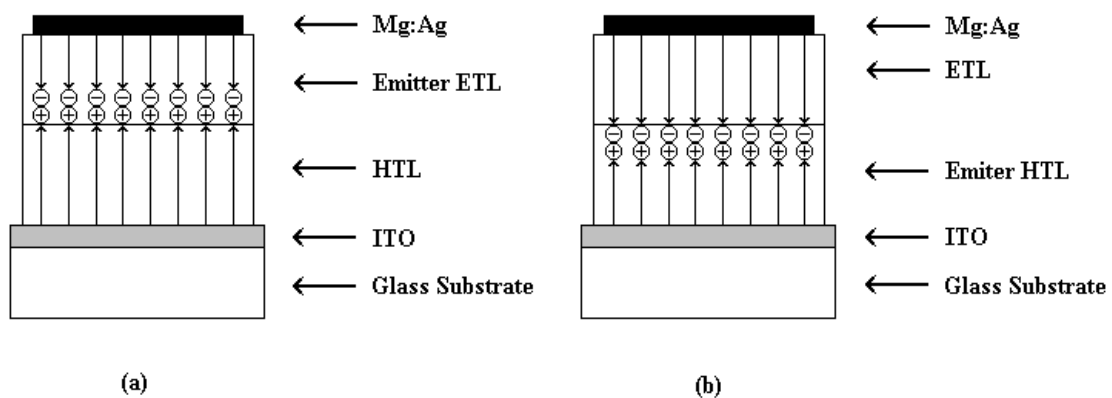


圖 1-12 雙層結構的 OLED 發光元件

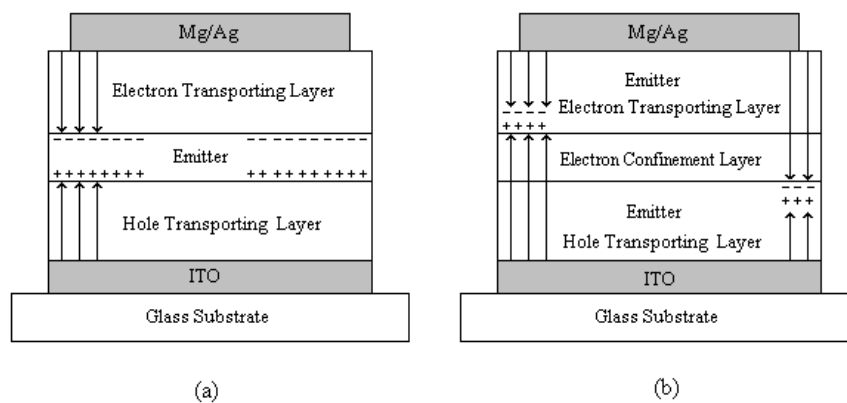


圖 1-13 三層結構的 OLED 發光元件

1.6 高分子發光二極體材料簡介

自 1990 年代以來已有許多不同的材料被應用在分子電激發光元件(PLED)上。為了達到全彩的顯示功能，顯示器需要有紅、綠、藍三種光色來混合，而目前綠光材料在效率、壽命、色彩飽和度等方面的表現皆較為成熟，但在紅光及藍光材料則還有相當大的空間有待改進。PLED 的發光材料可經由結構的修飾，得以改變材料本身 HOMO 與 LUMO 之間的能隙，而發出不同波長的光，這種可藉由修飾局部結構來達到調整發光光色的特性是有機電激發光材料的一項優點。例如 1,4-仲苯基乙烯類衍生物(1,4-phenylene vinylene, PPV)是第一個被應用在 LED 的高分子，隨後許多化學家針對 PPV 的結構進行修飾，發展出各種具不同取代基的 PPV 衍生物，其光色可由原來 PPV 的黃綠色變為紅色或綠色(圖 1-14)^[9,22-30]。

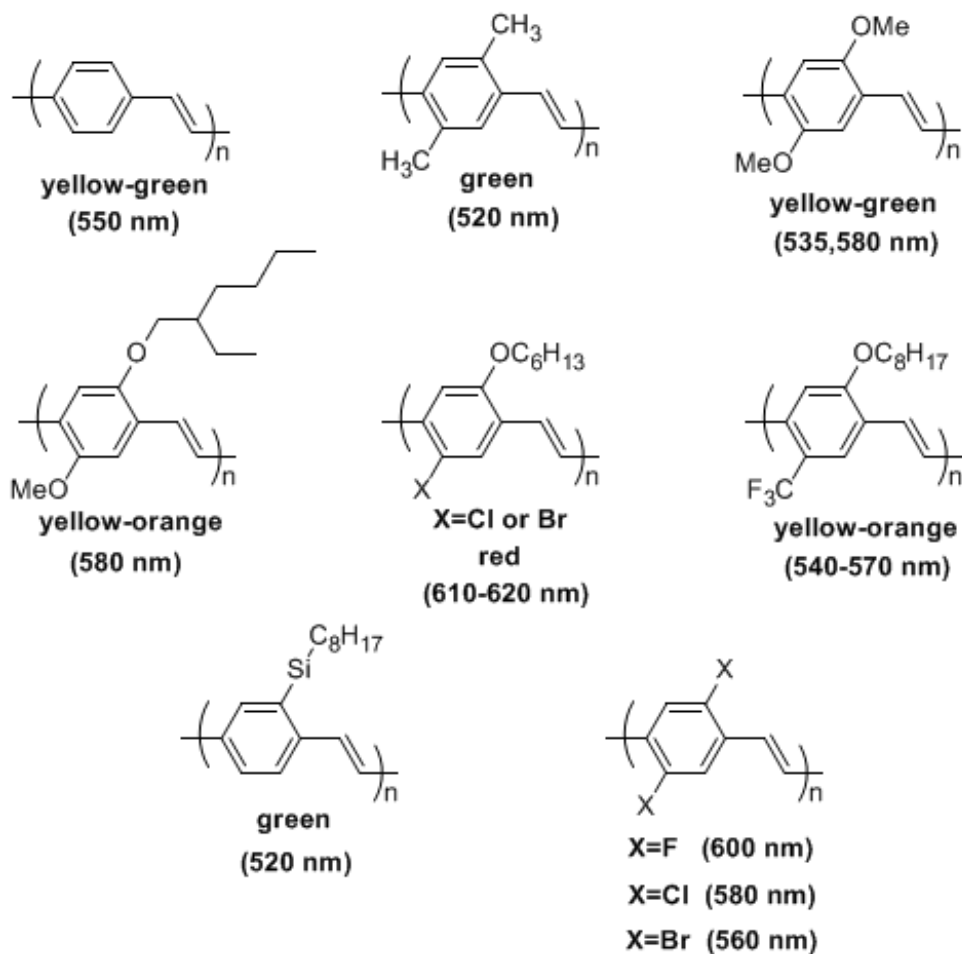


圖 1-14 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖

1.6.1 Fluorene(芴)衍生物的發展與性質介紹

芴(flourene)本身為一種多環的芳香族化合物，其英文名字起源於其高規則度且共平面的共軛 π 電子系統，在吸收光子之後將可放射出藍紫光。芴環的 2,7 位置，反應性相當的強(見圖 1-15)，適合被親電子基(electrophile)所攻擊，之後再配以適當的聚合方法即可合成出堅硬的聚芴高分子(rigid-rod)，其主鏈之間的共軛情形並不會因為聚合過程而有所影響。聚芴高分子擁有高螢光量子效率、優良的熱及化學

穩定性，對於一般有機溶劑(如甲苯、氯仿)溶解度佳等特點，相當適合用來做為一藍光發光材料。以聚芴為發光層所製成的元件則擁有相當低的驅動電壓，並於電壓操作之下經長久時間使用不會衰退等優點。同時芴環的九號位置擁有兩個酸性氫，可透過鹼性環境來達到官能化，以有效的提高聚合物對於有機溶劑的溶解度，或者達到避免高分子鏈與鏈之間堆疊的情形發生。若再搭配不同功能性的單體(如傳電子或電洞、樹枝狀側鏈等基團)，即可得到各式各樣的聚芴高分子。事實上，聚芴也是所有的共軛高分子中唯一能夠涵蓋紅綠藍三種光色範圍，並同時擁有高螢光效率的發光材料。

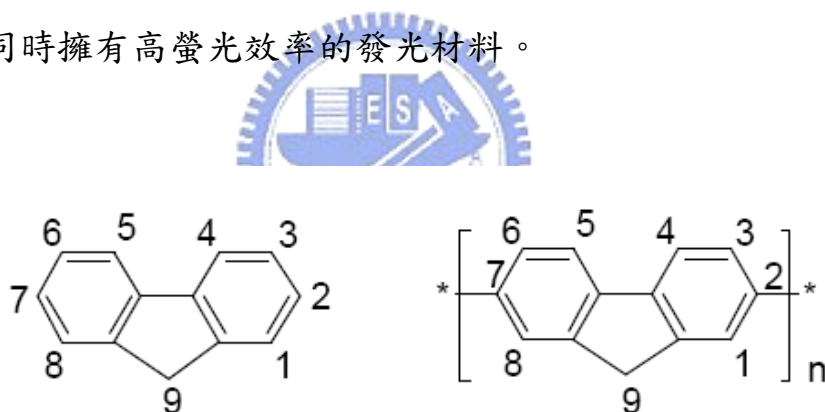


圖 1-15 芴(fluorene)分子示意圖

合成聚芴高分子的方法，撇開最早的電化學聚合法及以氯化鐵(FeCl_3)進行的氧化聚合法不提^[33]，目前最被廣泛使用的為 Yamamoto 聚合法以及 Suzuki 聚合法。Yamamoto 聚合法主要是利用鎳金屬(Ni)做為媒介物(Nickel-mediated reaction)，透過氧化還原機制變成二價的鎳離子 NiCl_2 ，此法得到的分子量通常較 Suzuki 聚合法為高，(M_n 約

14,000-60,000)，但聚合的過程中單體結合較為雜亂而沒有規則性，適合用來聚合同元聚合物(homopolymer)^[31]。故進行共聚合反應時要小心的控制反應條件，否則每次的結果可能都大不相同，另外金屬媒介物的用量太大，反應結束後難以除去也是一大困擾之處。Miller 等人於 1998 年，引入 Ni(cod)₂/cyclooctadiene/2,2-bipyridyl 的配方，並將聚合反應於甲苯及 *N,N*-二甲基甲醯胺(toluene-DMF)的溶劑中進行，可將 poly(9,9-dihexylfluorene)的分子量進一步的提高到 M_n 約 250,000，將近有 500 個單體單元之多(見圖 1-16)^[34]。從此之後，Uniax 與 Dow Chemical 兩家公司所販售的商品化聚芴高分子多是以此法合成，且有相當多的專利問世^[35-36]。



將 Suzuki 聚合法應用於聚芴最早由 Leclerc 等人所提出^[37]，其係利用少量的 Pd(PPh₃)₄ 做為催化劑，加入一介面活性劑於水及甲苯的共溶劑中行聚合反應(見圖 1-17)，此舉除了大大的減少上述 Yamamoto 聚合法中大量金屬媒介物的問題之外，單體之間的聚合也是遵行一對一規則結合，即硼酯類單體與含有溴的單體的偶合，反應條件較為穩定，但分子量通常較小， M_n 約 5,000 ~ 40,000。值得注意的是，在分子量的控制上，除了聚合方法之外，最重要的是單體的純度究竟夠不夠高，越純的單體所得高分子的分子量越大，當然芴環的側鏈取代基大小及種類同時也決定了高分子的分子量。

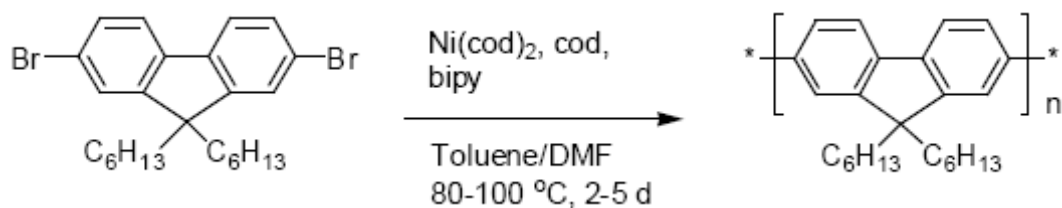


圖 1-16 Yamamoto 偶合法

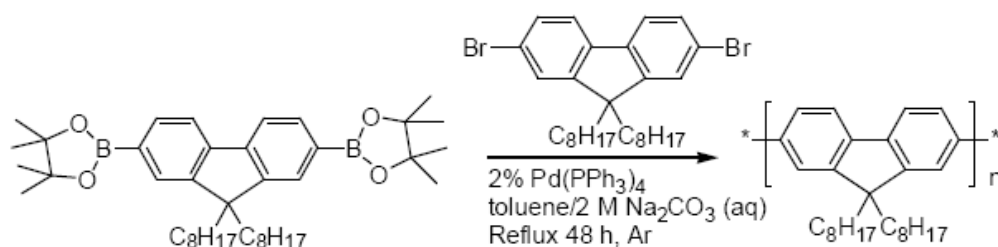


圖 1-17 Suzuki 偶合法

目前文獻上發表的聚芴高分子(polyfluorene)的數量平均分子量 (M_n)通常介於 10,000~200,000 之間，PDI 介於 1.5 ~ 3 之間。熱裂解溫度(T_d)介於 350 ~ 400 °C 之間，甚至某些較為堅硬的結構， T_d 亦有可能超過 400 °C^[32,38]。若芴環側鏈接有較長的取代基時[-dioctyl]^[39]或-bis(2-ethylhexyl)^[40]，則有可能會表現出液晶相，對於發展偏極化的電激發光元件亦相當有幫助^[38,41]。相較於其它的發光材料來說，在光激發光量子效率方面，聚芴高分子的值通常較高，並介於 40~80% 之間。

1.6.2 聚芴藍光材料回顧

此處主要收錄 2000 年以後效率較佳的聚芴藍光共軛高分子。

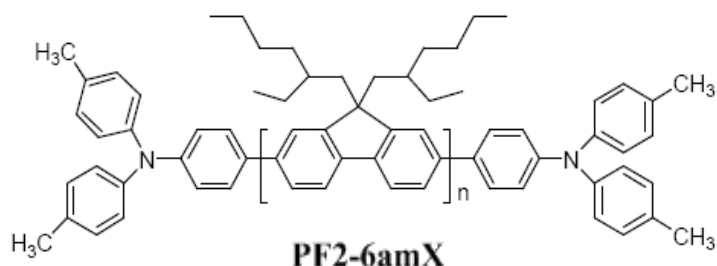


圖 1-18 **PF2-6amX**，雙層元件結構 ITO / PEDOT / 發光體 / Ca，驅動電壓 3.5 V，CIE 座標 ($x = 0.150, y = 0.080$)，最大效率 1.1cd/A，最大亮度 1,600 cd/m^2 。多層元件結構，以三苯基胺類化合物做為電洞傳輸層，效率可達 2.7 cd/A，最大亮度超過 5,000 cd/m^2 。[42]

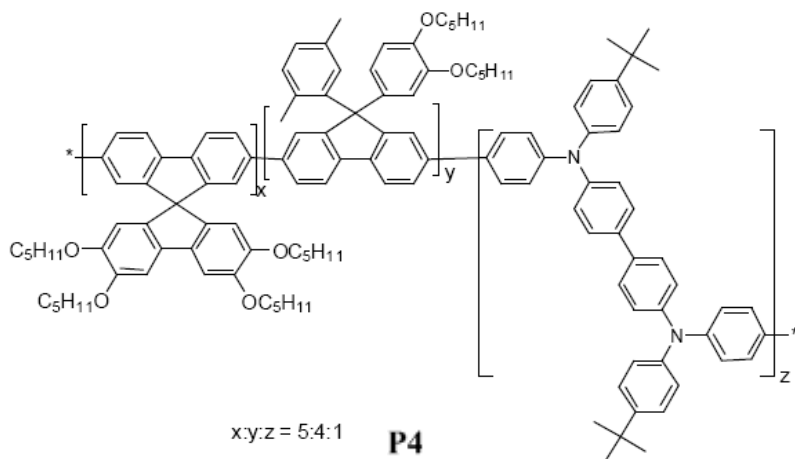


圖 1-19 **P4**，雙層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ca/Ag，CIE 座標 ($x = 0.150, y = 0.160$)，於 100 cd/m^2 下可顯現效率 3.0 cd/A，驅動電壓(V_{on}) 4.6 V^[43]。

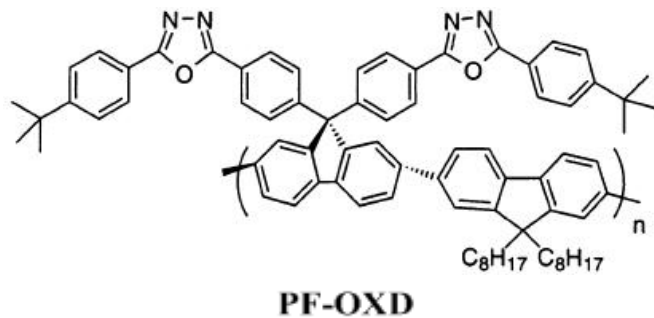


圖 1-20 **PF-OXD**，雙層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ca/Ag，驅動電壓(V_{on})為 5.3 V，在 10.8 V 下可達最大亮度 2770 cd/m^2 ，最大效率為 $0.25 \text{ cd/A}^{[44]}$ 。

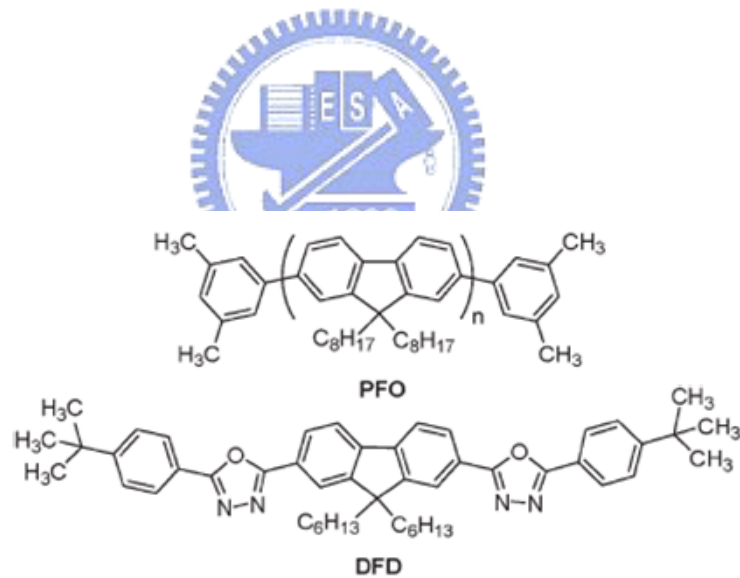


圖 1-21 **PFO + 50% DFD**，雙層元件結構 ITO/PEDOT/發光體/Ca/Al，在驅動電壓為 10 V 下，效率為 0.20 cd/A ，亮度為 $100 \text{ cd/m}^2^{[45]}$ 。

1.6.3 Anthracene(蒽)衍生物的發展與性質介紹^[46]

有關 Anthracene 的發展已於 1.1.1 提及，此處主要是回顧蒽衍生物 — 9,10-di(2-naphthyl)anthracene (ADN) 之相關文獻。

美國柯達的 OLED 研究團隊於美國專利中首次發表了以 ADN 為主體的衍生物，ADN 在液態和固態均有相當好的螢光效率，目前已成為 OLED 元件中被廣泛應用的藍光主發光體材料之一。2002 年石建民及鄧青雲博士首度將柯達公司使用的藍光主發光體材料 ADN 發表於期刊上，在此論文中將不同濃度的 tetra(*t*-butyl)perylene (TBP) 摻雜於 ADN 中，在元件結構為 ITO (35 nm)/ CuPc (25 nm)/ NPB (50 nm) /ADN:TBP(30 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(200 nm) 中，可得到藍光元件。未摻雜 TBP 的元件 CIE_{x,y} 座標為(0.20, 0.26)，摻雜 TBP 後元件 EL 圖就呈現 TBP 的波形。顯見兩者間可以有很好的能量轉移，由於半波寬變窄，元件光色變為 CIE_{x,y}(0.15, 0.23)，發光效率更提升為 3.5 cd/A。未摻雜元件壽命在起始亮度為 384 cd/m² 下可達 2000h，摻雜 TBP 後元件壽命在起始亮度為 636 cd/m² 下可達 4000h，在當時公開發表的期刊中可算是最穩定的藍光發光體。

在長時間電場操作下或升溫(95 °C)迴火(annealing)程序中，ADN 藍光主發光體材料之薄膜型態相當不穩且易結晶，而其光色亦略顯偏

綠($CIE_{x,y}=0.20, 0.26$)。所以 Kodak 團隊在歐洲專利提出含 *tert*-butyl 取代基的衍生物，2-(*t*-butyl)-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (TBADN) 來改善這些問題，在文獻中利用相同摻雜物及元件架構，TBADN 可以發出深藍光，其 $CIE_{x,y}$ 為(0.13, 0.19)。不同取代基的 ADN 衍生物的液態螢光光譜(在甲苯溶液下)及其熱性質比較列在表 1-3^[46]，ADN 衍生物分子結構圖見圖 1-22^[46]。

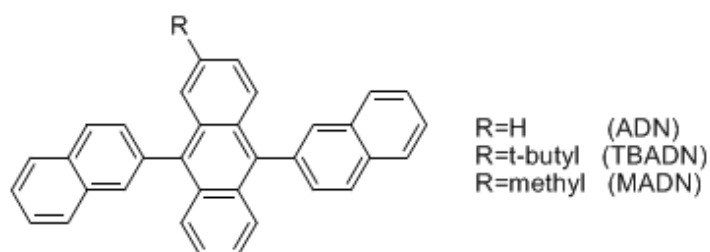


圖 1-22 ADN 衍生物分子結構圖

表 1-3 ADN 衍生物的液態螢光光譜及其熱性質比較。

Compound	Peak(nm)	T_d (°C)	T_m (°C)	T_g (°C)
ADN	427	396	388	-
TBADN	430	408	291	128
MADN	430	397	255	120

1.6.4 聚蔥藍光材料回顧

此處主要收錄 2000 年以後效率較佳的含蔥藍光共軛高分子。

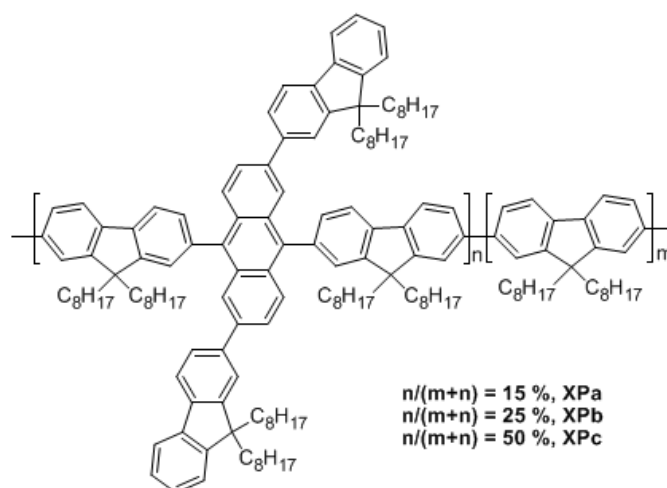


圖 1-23 **XPa**，雙層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/發光體/LiF/Ca/Al，EL 光譜放射峰約在 468 nm，最大亮度為 587 cd/m²，當驅動電壓為 13 V 時，效率可達 0.26 cd/A^[47]。

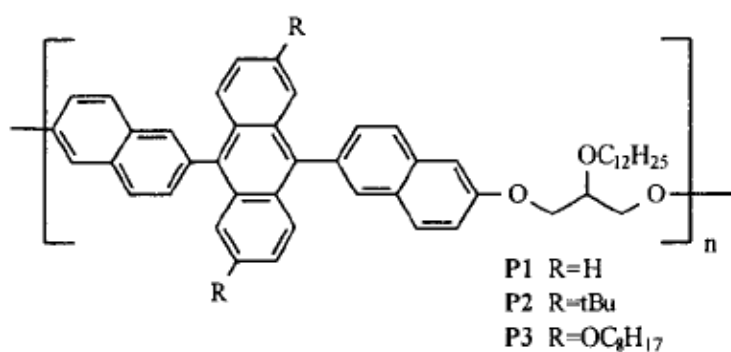


圖 1-24 **P2**，雙層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/發光體/Mg:Ag，EL 光譜放射峰約在 468 nm，在電流密度為 20 mA/cm² 下可達最大效率 0.4 cd/A^[48]。

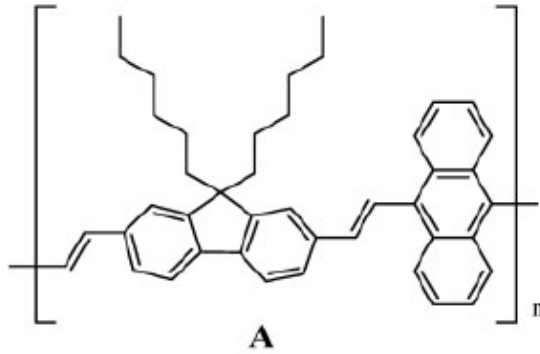


圖 1-25 A，多層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/polymer/BCP/Alq₃/Mg:Ag，EL 光譜放射峰為 538 nm，在電流密度為 0.1 A/cm² 下可達最大效率 0.19 cd/A^[49]。

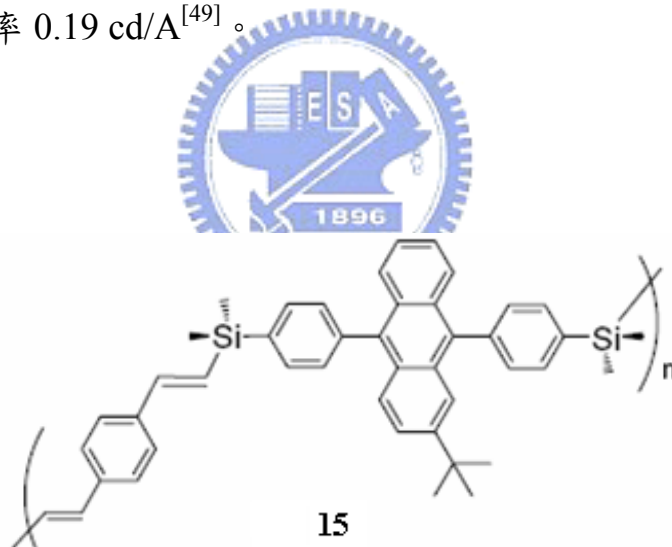


圖 1-26 15，雙層元件結構 ITO/PEDOT:PSS/polymer/BaF₂/Ca/Al，驅動電壓(V_{on})為 4.7 V，其最大亮度為 1000 cd/m²，當驅動電壓為 6.4 V 時有最大效率 0.7 cd/A^[50]。

1.7 研究動機

有機電激發光二極體近年來廣為學術界、工業界所廣泛研究。電激發光元件的壽命、亮度、效率等性質為評定一發光元件好壞以及是否適合商業化的首要指標。目前小分子有機電激發光元件在穩定性、色純度及效率上都優於高分子元件，但以高分子材料為主的有機電激發光元件仍受重視，主要原因即為高分子材料可採用如旋轉塗佈 (spin coating) 或噴墨印刷 (inkjet printing) 等成膜技術，這些薄膜製作程序具有快速、簡易和低成本的優點。而高分子發光二極體由於在大面積的平面顯示器應用方面亦有不錯的潛力而日益受到重視。為達到全彩化顯示的目的，必須擁有同時兼具高效率、色澤穩定且高色純度的紅、綠、藍發光材料；而目前在這三種主要發光材料中，最急需突破的就是研發出高效率的藍光材料。擁有一個好的藍光材料，其本身除了可以發藍光外，還能在材料本身摻雜其他較低能隙的材料，如綠光或是紅光材料，利用快速且有效率的能量轉換 (Energy conversion) 與調控摻雜物 (dopant) 的比例等方式，發出其他顏色甚至是白色的光。至於身為一個好的藍光材料首要條件，就是材料本身的能隙 (Energy gap) 要夠大；而當能隙夠大時，其 HOMO 與 LUMO 能階也必要須能夠配合其他像是電洞或電子傳輸層的相對應之能階，才能達到

高發光效率元件的門檻。

我們選用 Anthracene(蒽)的衍生物 – TBADN，做為藍光高分子材料的基礎，其原因包括 Anthracene 衍生物無論在液態或是固態都具有不錯的螢光量子效率，並且在 Anthracene 分子上有 2,6 與 9,10 四個位置可以作官能基的修飾，而在這四個位置上若接有立體障礙較大的取代基，如苯環衍生物，會與環繞在 Anthracene 分子上的氫原子產生排斥力，造成分子結構的扭曲，破壞共軛高分子的平面性，利用這個特點，我們可以有效的控制共軛長度；另外還選用 Fluorene(芴)的衍生物做為建構此藍光高分子的另一部份，其理由不外乎是 Fluorene 衍生物容易藉由不同取代基的導入達到改善溶解度、增加電子或電洞傳輸的能力，而在作為光電材料的表現上亦擁有不錯的光激發光與電激發光效率，並且具有極佳的熱穩定性。在本研究中，利用巨大的苯環衍生物導入在芴分子的九號位置，另外還導入具有傳輸電子能力的 1,2,3-三氮唑(1,2,3-triazole units)官能基，希望藉由這些官能基在分子側鏈的修飾，一方面可以抑制因高分子鏈堆疊或是芴分子九號位置受熱及電壓操作下氧化產生的 Keto defect，另一方面透過較為平衡的正負電荷傳輸以增進發光材料中電子電洞再結合的能力。最後我們結合這兩種極具潛力的小分子，透過聚合的方式得到較大分子量的高分子以獲得成膜性，利用旋轉塗佈等製程方式應用於元件上，並對這些

藍光材料做物理與化學性質上的鑑定與探討。



第2章 實驗部分

2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Acros、TCI、Alfa Aesar 與聯工公司。所有溶劑皆購自 Merck 及 Fischer 公司。無水四氫呋喃(tetrahydrofuran THF)以鈉金屬除水，並加入二苯甲酮(benzophenone)為指示劑，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。無水甲苯(toluene)以氫化鈣除水，在氮氣條件下迴流二日後蒸餾出使用。



2.2 量測儀器

為了鑑定中間產物、前驅物單體或聚合物之化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：

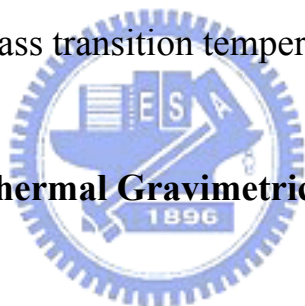
2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance , NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振光譜儀。其中以 d-chloroform 作為溶劑，化學位移單位為 ppm，氫譜分別以 $\delta = 0.00$ (TMS) or 7.26 (D-CHCl₃) ppm 作為內部基準，碳譜則以 $\delta = 77.00$ ppm (D-CHCl₃)作

為內部基準。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰(quartet)，m 則表示多重峰 (multiplet)。

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

使用 TA Instruments Unpacking the Q Series DSC 及 RCS 冷卻系統提供低溫環境。實驗所需稱取樣品 2~5 mg，加熱及冷卻的掃描速率分別為 10 °C/min，以溫度對熱流作圖，取圖形的最大反曲點(inflexion point)為玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)。



2.2.3 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗所需樣品 2~5 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量為 100 mL/min 下測量其熱裂解情形，將樣品重量損失 5 wt %處定義為熱裂解溫度(thermal decomposition temperature, T_d)。

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

使用 Viscotek VE2001GPC 高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differentia 及 Viscotek LR125 refractometer。儀器使用三支一組之

American Polymer Column，所填充之 Gel 尺寸大小各為 105、104 和 103Å，並使用 polystyrene 標準樣品製作分子量校正曲線。測試時以 THF 為沖提液，並保持於 35 °C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製方式為將秤取好的 4.0 mg 聚合物溶於 2 mL THF 中，將配置溶液超音波震盪 15 分鐘後，以 0.2 μ m 的 PTFE filter 過濾後使用。

2.2.5 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英槽內，或將溶液滴在 ITO 玻璃上直接旋轉塗佈成膜後量測。光譜單位為 nm。



2.2.6 螢光光譜儀 (Photoluminescence Spectrophotometer)

使用 ARC SpectraPro-150 型螢光光譜儀。用以偵測樣品之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別樣品之吸收光譜而有所不同，所得數據即為光激發光 (photoluminescence, PL) 光譜。光譜單位為 nm。

2.2.7 循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV)

使用 Autolab ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位，以 0.1 M

之(n-Bu₄)NBF₄ (tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate)的 CH₂Cl₂ 溶液為電解液，將待測物溶在電解液內，以 Ag/AgCl 為參考電極 (reference electrode)，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺)為內參考電位，白金片作為工作電極(work electrode)，白金絲為對應電極(counter electrode)。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。

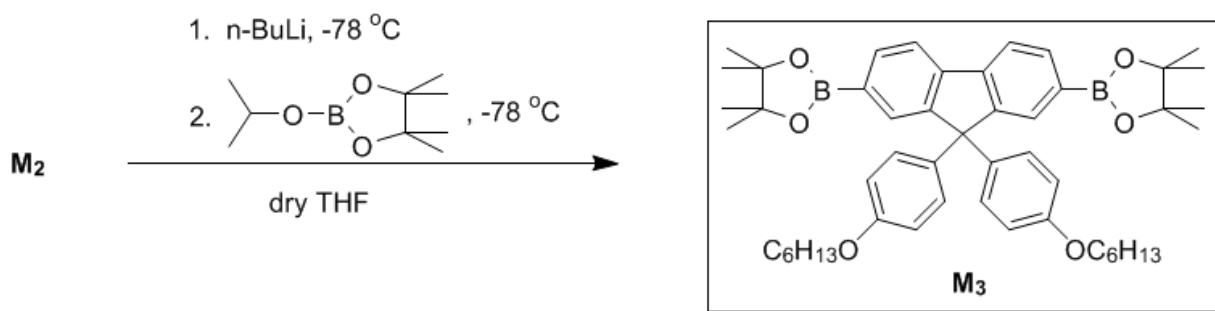
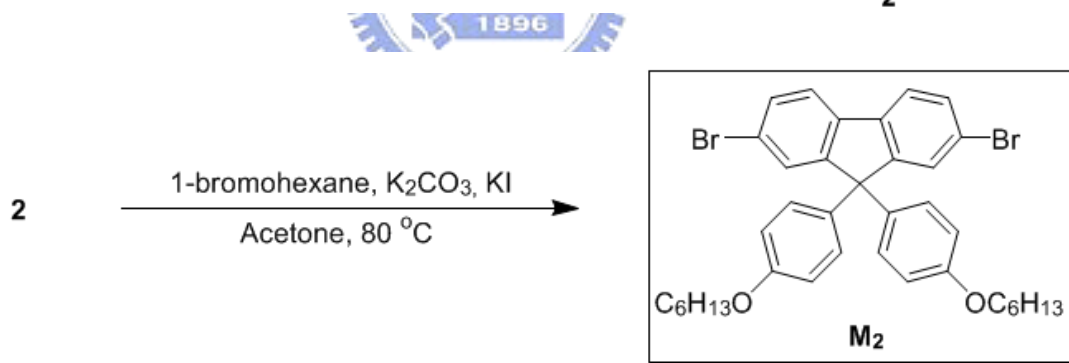
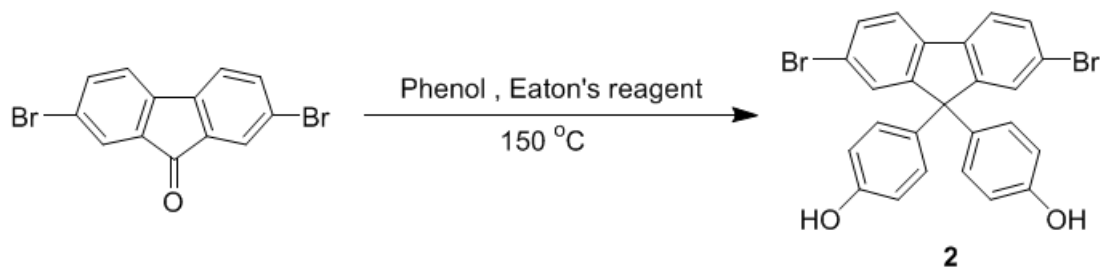
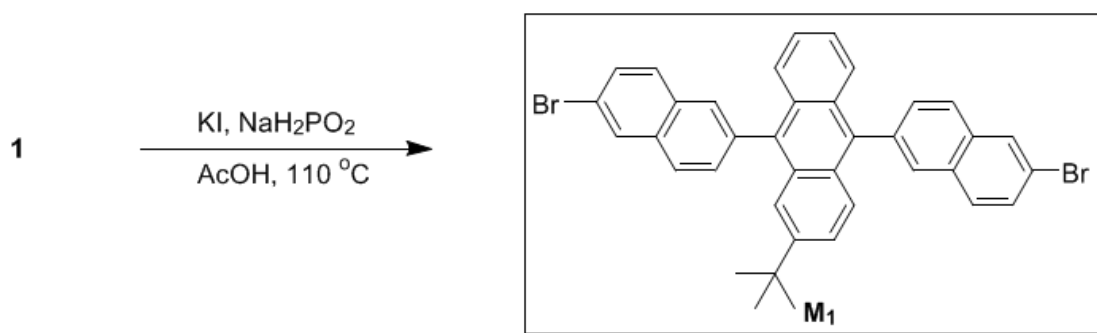
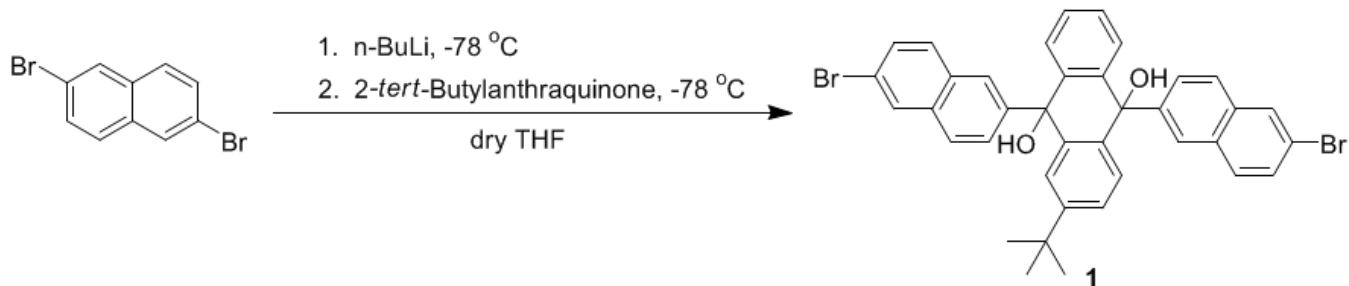
2.2.8 光譜掃描色度計 (Spectroscan Colorimeter, PR-650)

PR-650 型。將元件施以電壓趨動發光之後，再以此光譜色度計量測發光強度與光色。

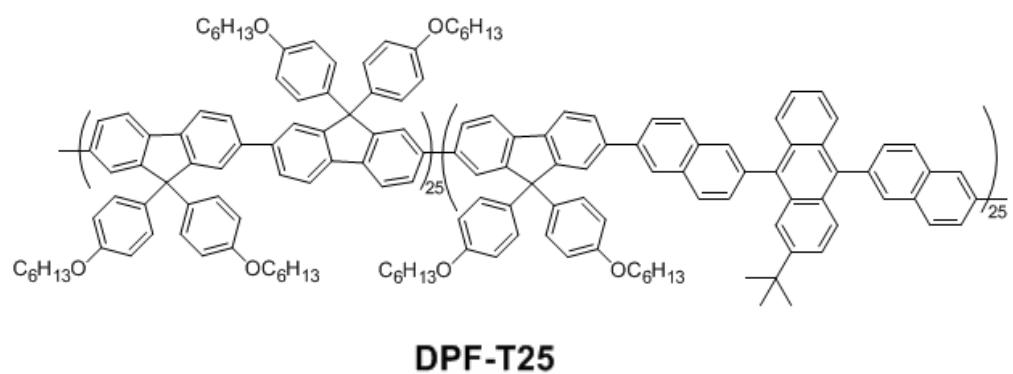
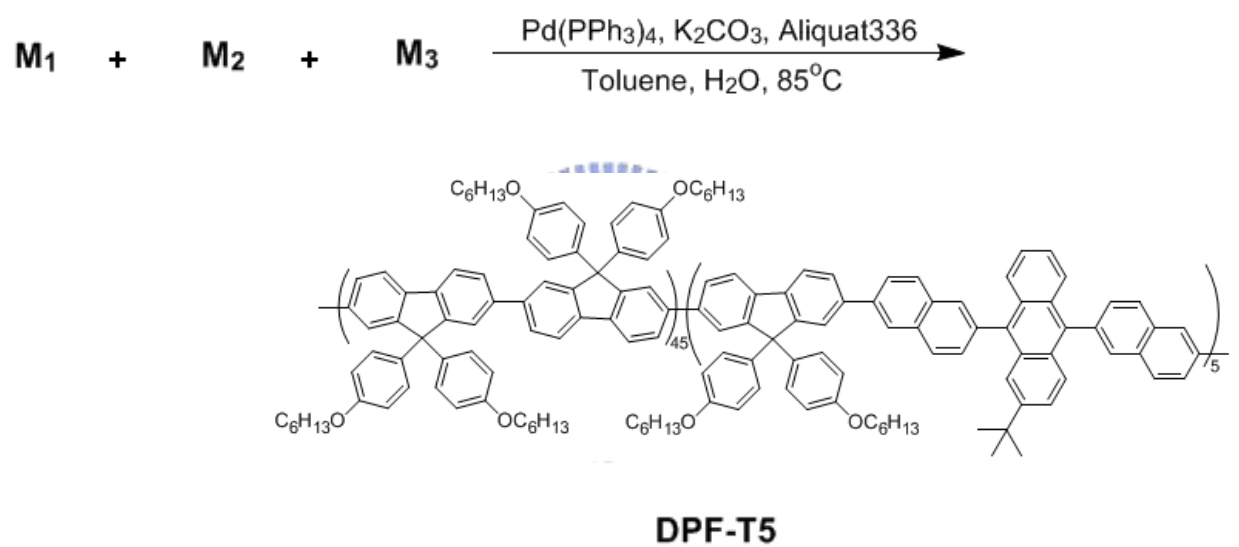
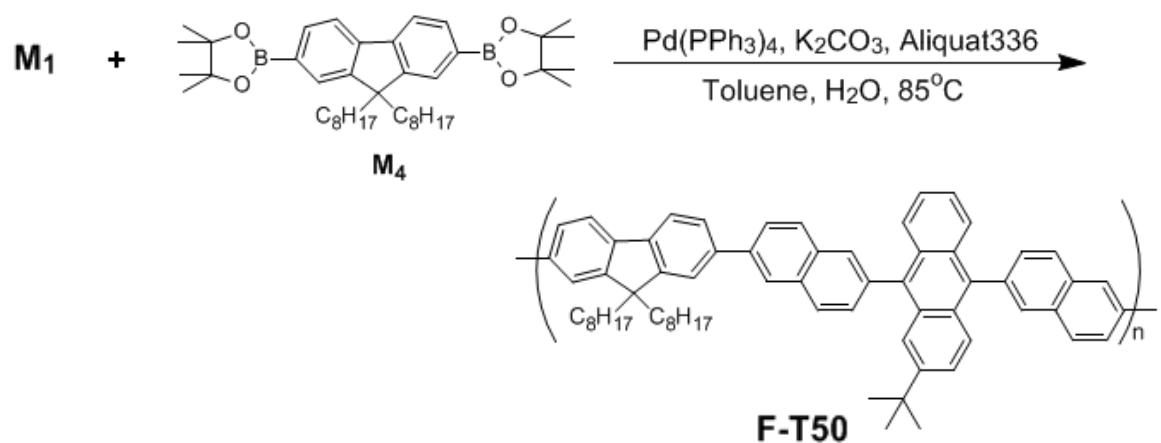


2.3 合成部分

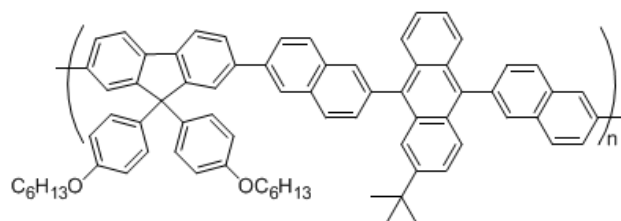
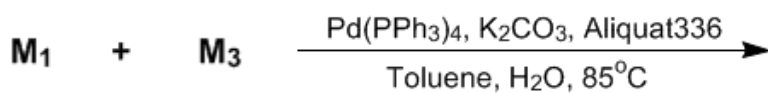
關於單體 M₁~M₃、高分子 F-T50~TAZ-T50 及末端終止試劑 1 與 2 的合成示意圖，見 Scheme 1 ~ Scheme 3，實驗步驟則於 2.3.1 與 2.3.2 中詳述，至於各化合物相關的光譜鑑定見附圖 17 ~ 43。



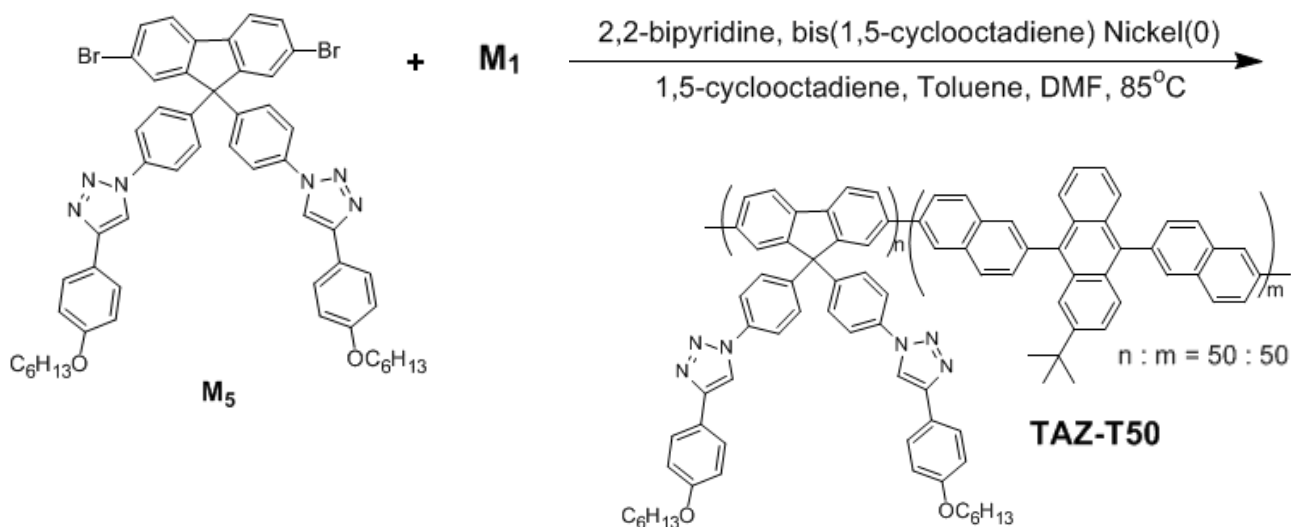
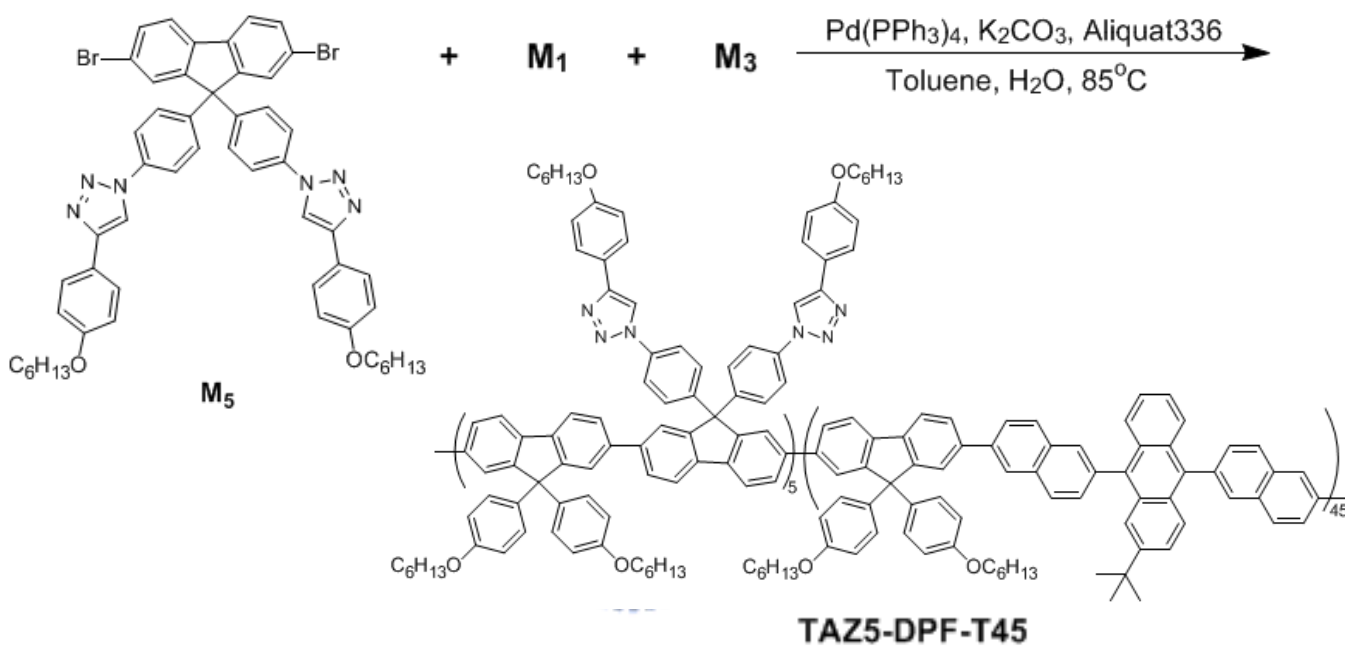
Scheme 1. 單體 M₁~M₃ 的合成



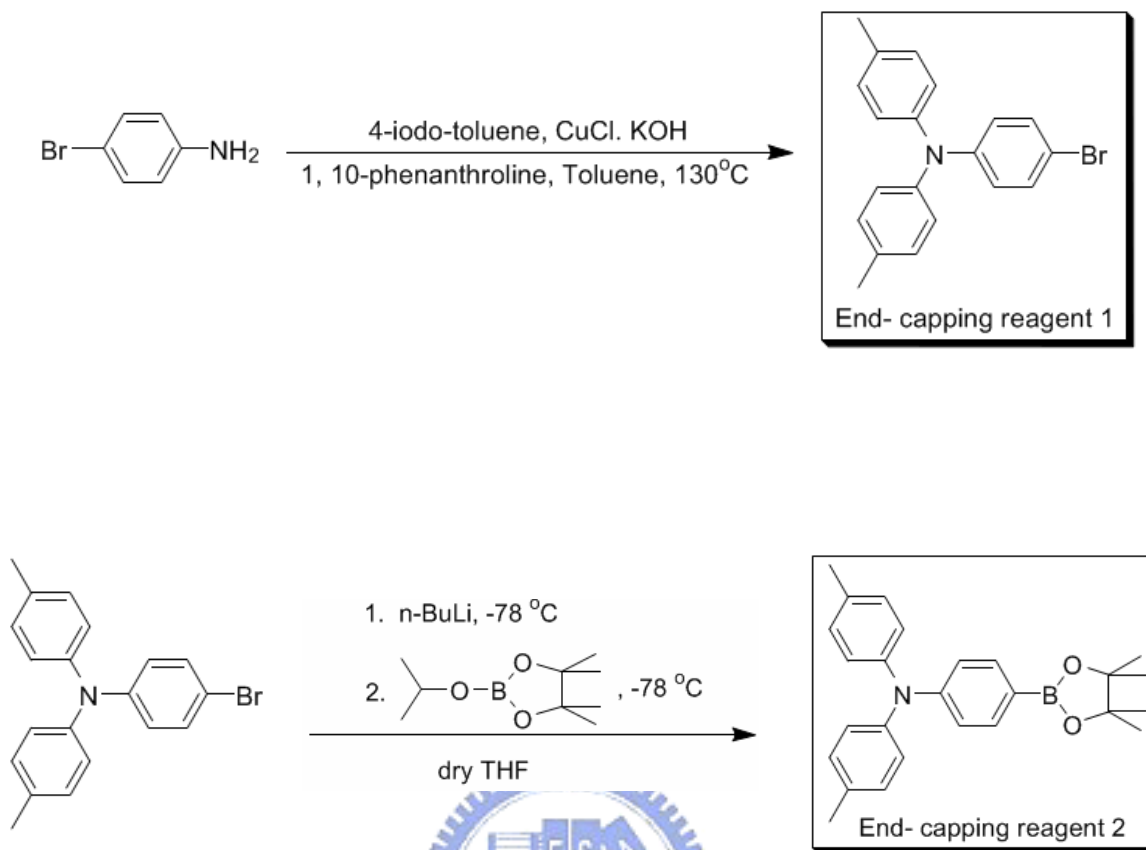
Scheme 2. 含蒽聚芴高分子 F-T50~DPF-T25 的合成



DPF-T50



Scheme 3. 含蔥聚芴高分子 DPF-T50~TAZ-T50 的合成



Scheme 4. 末端終止試劑 1 與 2 的合成

2.3.1 單體 $M_1 \sim M_3$ 的合成

9,10-Bis(6-bromonaphthalen-2-yl)-2-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracene-9,10-diol (1) 之合成

將 2,6-dibromonaphthalene (6.49 g, 22.7 mmol) 放入 250 ml 三頸瓶，2-*tert*-butylanthraquinone (3 g, 11.4 mmol) 放入固體加料瓶，在真空下以火焰除水後，於氮氣環境下用針筒注入 dry THF (約 150 mL) 將 2,6-dibromonaphthalene 溶解，在 -78°C 下用針筒緩慢注入 1.6 M

n-BuLi (10.64 mL, 17.1 mmol) 並維持在低溫攪拌 1 小時後，於 -78 °C 下加入 2-*tert*-butylanthraquinone，使反應逐漸回溫並繼續攪拌 12 hr。加入適量 H₂O 除掉尚未反應掉的 n-BuLi，上 rota vapor 除去 THF 後，再用 ethyl acetate(EA) 與 H₂O 萃取，收集有機層，以無水 MgSO₄ 除水後濃縮，最後用管柱層析(EA : Hexane = 1 : 4) 純化，得白色固體約 5.94 g，產率：77%。MS (FAB-MS) *m/z* : 678。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.32 (s, 9H, CH₃), 2.93 (s, 1H, -OH), 2.98 (s, 1H, -OH), 6.98 (s, 1H, aromatic protons), 7.02 (d, *J* = 5.1 Hz, 3H, aromatic protons), 7.23 (dd, *J* = 1.5 Hz, *J* = 8.7 Hz, 2H, aromatic protons), 7.29 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, aromatic protons), 7.31 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, aromatic protons), 7.35 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, aromatic protons), 7.41~7.48 (m, 2H, aromatic protons), 7.66 (s, 2H, aromatic protons), 7.71 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, aromatic protons), 7.75~7.83 (m, 3H, aromatic protons)。 ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 31.3, 34.8, 75.1, 75.4, 120.1, 123.6, 125.4, 126.1, 126.3, 126.4, 126.4, 126.5, 126.5, 126.7, 126.8, 128.2, 128.9, 129.4, 130.5, 133.0, 138.1, 140.3, 141.1, 141.2, 141.6, 141.7, 151.4。

9,10-Bis(6-bromonaphthalen-2-yl)-2-*tert*-butylanthracene (M₁) 之合成

將 1 (7.08 g, 10.4 mmol)、KI (6.24 g, 37.6 mmol)、NaH₂PO₂ (7.52

g, 70.9 mmol) 置入 250 mL 雙頸瓶中，加入適量醋酸(約 100 mL)，在 110 °C 下加熱迴流 2 hr，反應回溫後，會有淡黃色固體析出，將整鍋溶液滴入約 1 L 的水中劇烈攪拌 6 hr 後，抽氣過濾，並用大量清水清洗固體後上真空抽乾，不再作進一步的純化，可得淡黃色固體 6.05 g，產率: 90 %。 MS (FAB-MS) m/z : 644。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 1.22 (s, 9H, CH_3), 7.28~7.33(m, 2H, aromatic protons), 7.44 (dd, $J = 2.1$ Hz, $J = 9.3$ Hz, 1H, aromatic protons), 7.62~7.70 (m, 8H, aromatic protons), 7.78~7.83 (m, 2H, aromatic protons), 7.97~8.03 (m, 4H, aromatic protons), 8.20~8.21 (m, 2H, aromatic protons)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 30.7, 34.9, 120.2, 121, 124.8, 124.9, 125.1, 126.1, 126.8, 127.1, 128.6, 129.8, 129.9, 130.2, 130.6, 131.8, 133.8, 136.2, 136.4, 137.2, 147.7。 Anal. Calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Br}_2$: C, 70.60 ; H, 4.68. Found: C, 70.47 ; H, 4.78。

2,7-Dibromo-9,9'-bis-(4-hydroxyphenyl)fluorene (2) 之合成

取一 250mL 雙頸瓶，在氮氣下置入 2,7-dibromo-9-fluorenone (4 g, 11.8 mmol)和 phenol (8 g, 85 mmol)，在 150 °C 下慢慢用加液漏斗滴入 Eaton's reagent (24 mL)。滴完後再反應 20 min，待反應回溫，將其滴入約 500 mL 的水中，再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層，以無

水 MgSO_4 除水後濃縮，最後用管柱層析(EA : Hexane = 1 : 4)純化，可得一白色固體 4.21 g，產率: 70 %。MS (EI-MS) m/z : 508。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 6.66 (d, $J = 9$ Hz, 4H, aromatic protons), 6.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.49 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.57 (dd, $J = 1.8$ Hz, $J = 8.4$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.89 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, aromatic protons), 9.41 (s, 2H, phenol-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 116.2, 122.0, 123.7, 129.5, 129.6, 131.6, 135.4, 138.5, 154.8, 157.3。

2,7-Dibromo-9,9'-bis-[(4-hexyloxy)phenyl]-9H-fluorene (M_2) 之合成

將 2 (6 g, 11.8 mmol)、 K_2CO_3 (4.90 g, 35.4 mmol)、KI(0.39 g, 2.36 mmol)與適量 Acetone(約 60 mL)置入 100mL 雙頸瓶內，在氮氣環境下攪拌 30 min，再緩慢打入 1-bromohexane，於 80 °C 下加熱迴流 12 hr。反應回溫後，上 rota vapor 將 solvent 抽乾，用稀鹽酸水溶液與 EA 萃取，收集有機層，以無水 MgSO_4 除水後濃縮，最後用管柱層析(Hexane)純化，得白色固體 4.05 g，產率: 52 %。MS (FAB-MS) m/z : 676。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$), 1.34~1.47 (m, 12H, $\text{-OCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$), 1.72~1.79 (m, 4H, $\text{-OCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$), 3.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, $\text{-OCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$),

6.79 (d, $J = 9$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.08 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.46 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.49 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H, aromatic protons), 7.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, aromatic protons)。
 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 14.0, 22.6, 25.7, 29.2, 31.5, 64.3, 67.9, 114.3, 121.5, 121.8, 129.0, 129.2, 130.7, 136.2, 137.8, 153.7, 158.2。
Anal. Calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2$: C, 65.69 ; H, 5.96. Found: C, 65.59 ; H, 5.83。

2,2'-{9,9'-[Bis(4-hexyloxy)phenyl]-9H-fluorene-2,7-diyl}bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (M_3) 之合成

將 M_2 (4.05 g, 5.98 mmol) 置入 100 mL 的雙頸瓶中，在真空下以火焰除水後，在氮氣環境下打入 dry THF 將其溶解，於 -78 °C 下用針筒緩慢注入 2.5 M n-BuLi (5.98 mL, 15 mmol) 並維持在低溫攪拌 1 小時後，於 -78 °C 下用針筒緩慢打入 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (3.66 mL, 17.9 mmol)，使反應逐漸回溫並繼續攪拌 12 hr。加入適量 H_2O 除掉尚未反應掉的 n-BuLi，上 rota vapor 除去 THF 後，再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層，以無水 MgSO_4 除水後濃縮，用 EA 作再結晶，可得白色固體約 3.10 g，產率: 59%。
MS (FAB-MS) m/z : 770。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J = 6$ Hz, 6H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 1.25~1.44 (m, 36H, $-\text{OCH}_2-(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_4-\text{CH}_3$,

-CH₃), 1.69~1.78 (m, 4H, -OCH₂-(CH₂)₄-CH₃), 3.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, -OCH₂-(CH₂)₄CH₃), 6.73 (d, $J = 9$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.75~7.82 (m, 6H, aromatic protons)。
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 14.0, 22.6, 24.9, 25.7, 29.3, 31.6, 64.1, 67.8, 83.7, 114.0, 119.8, 129.4, 132.2, 134.0, 137.6, 142.6, 151.8, 157.7。Anal. Calcd. for C₄₉H₆₄B₂O₆: C, 76.37 ; H, 8.37。 Found: C, 76.03 ; H, 8.32。

***N,N*-Bis(4-methylphenyl)-*N*-(4-bromophenyl)amine (End-capping reagent 1) 之合成**

將 4-bromo aniline (5 g, 29 mmol)、1-iodotoluene (15.84 g, 72.6 mmol)、CuCl (0.143g, 1.44 mmol)、1,10-phenanthroline (0.262 g, 1.44 mmol)、KOH (13.044g, 232 mmol)及 Toluene (約 120 ml)加入 250 mL 雙頸瓶中，在氮氣環境下約 130 °C 加熱迴流 24 hr 後，反應回溫，加入稀鹽酸中和成中性，再用 EA 與 H₂O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO₄ 除水後濃縮，最後用管柱層析(Hexane)純化，可得白色固體 4.63 g，產率: 45 %。MS (EI-MS) m/z : 352。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 2.31 (s, 6H, CH₃), 6.88 (d, $J = 9$ Hz, 2H, aromatic protons), 6.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.28 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H, aromatic protons)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃)

δ 113.6, 123.9, 124.6, 130.0, 131.9, 132.9, 144.9, 147.4。 Anal. Calcd. for $C_{20}H_{18}BrN$: C, 68.19 ; H, 5.15. Found: C, 68.31 ; H, 5.28。

***N,N*-Di(4-methylphenyl)-*N*-[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl] amine (End-capping reagent 2) 之合成**

將 *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-*N*-(4-bromophenyl)amine (5 g, 14.2 mmol)放入 100mL 雙頸瓶中，在真空下以火焰除水後，於氮氣環境下用針筒注入 dry THF (約 30 mL)，將 *N,N*-Bis(4-methylphenyl)-*N*-(4-bromophenyl)amine 溶解，在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用針筒緩慢注入 2.5 M *n*-BuLi (7.38 mL, 18.5 mmol) 並維持在低溫攪拌 1 小時後，於 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用針筒緩慢打入 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (3.77 mL, 18.5 mmol)，使反應逐漸回溫並繼續攪拌 12 hr。加入適量 H_2O 除掉尚未反應掉的 *n*-BuLi，上 rota vapor 除去 THF 後，再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層，以無水 $MgSO_4$ 除水後濃縮，先用管柱層析 (Hexane) 純化，最後再用 Hexane 作再結晶，可得白色固體約 2.56 g，產率: 45 %。 MS (EI-MS) m/z : 399。 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 1.33 (s, 12H, CH_3), 2.32 (s, 6H, CH_3), 6.97 (d, $J = 12.3$ Hz, 2H, aromatic protons), 6.99 (d, $J = 12.3$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.07 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H, aromatic protons), 7.62 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, aromatic

protons) 。 ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 20.8, 24.8, 83.4, 120.4, 120.5, 125.2, 129.9, 133.1, 135.7, 144.8, 150.9 。 Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BNO}_2$: C, 78.2 ; H, 7.57. Found: C, 78.45 ; H, 7.24 。

2.3.2 高分子 F-T50, DPF-T5~DPF-T50, TAZ5-DPF-T45 與 TAZ-T50 的合成

高分子 TAZ-T50 的合成

將 2,2-bipyridine (0.19 g , 1.24 mmol) 、 1,5-cyclooctadiene (0.15 mL , 1.24 mmol) 先置入 50 mL 雙頸瓶中，再到手套箱秤取 bis(1,5-cyclooctadiene) Nickel(0) (0.34 g , 1.24 mmol) 後，於氮氣環境下打入 dry DMF 與 dry Toluene 各 5 mL，並於 80 °C 下加熱 1 hr。然後將 M_1 (0.2 g , 0.31 mmol) 與 M_5 (0.30 g , 0.31 mmol) 溶在適量 dry Toluene (約 8 mL) 中再打入反應瓶，繼續反應 5 天。於第 6 天加入 End-capping reagent 1 (0.1g , 0.28 mmol) 再反應一天，待反應回溫後，將其滴入約 500 mL 的 Methanol 中做再沉澱，重力過濾收集固體，再次用適量 THF 將固體溶解，滴入 Methanol 中做再沉澱，一直重覆上述再沉澱步驟至所收集到的固體顏色由灰黑變黃綠色，再用 Acetone 作為溶劑，連續萃取 3 天後，收集固體上真空抽乾，可得一金黃色固體約 0.2 g，產率: 49 %。 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.904(m, 6H,

-O(CH₂)₅CH₃), 1.21~1.53(m, 21H, -OCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃, C(CH₃)₃),
1.78(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃), 3.95~3.99(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₄CH₃),
6.91~8.21(m, 43H, aromatic protons)。

高分子 F-T50 的合成

將 M₁ (0.3 g, 0.46 mmol)、M₄ (0.30 g, 0.46 mmol)、K₂CO₃ (0.49 g, 3.51 mmol)、Aliquat 336 (0.06 g, 0.14 mmol) 先置入 50 mL 雙頸瓶中，再到手套箱秤取 Pd(PPh₃)₄ (0.01 g, 0.0093 mmol)，裝置迴流管與血清塞，雙頸瓶外以鋁箔紙包覆，在氮氣環境下打入 dry Toluene (約 15 mL) 與除氣後的 H₂O (約 3 mL)，於 85 °C 下加熱 5 天。於第 6 天加入 End-capping reagent 1 (0.1g, 0.28 mmol) 反應一天後，於第 7 天加入 End-capping reagent 2 (0.1g, 0.25 mmol) 再反應一天。待反應回溫後，將其滴入約 200 mL 的 Methanol 中做再沉澱，重力過濾後收集固體，再用 Acetone 作為溶劑，連續萃取 3 天後，將收集到的固體上真空抽乾，可得黃綠色固體約 0.23 g，產率: 58 %。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.80~0.89(m, 10H, -(CH₂)₆CH₂CH₃), 1.17~1.48(m, 29H, -CH₂(CH₂)₅CH₂CH₃, -C(CH₃)₃), 1.98~2.22(m, 4H, -CH₂(CH₂)₆CH₃), 7.34~8.34(m, 25H, aromatic protons)。

高分子 DPF-T5 的合成

將 M_1 (0.02 g, 0.03 mmol)、 M_2 (0.20 g, 0.29 mmol)、 M_3 (0.25 g, 0.32 mmol)、 K_2CO_3 (0.33 g, 2.42 mmol)、Aliquat 336 (0.06 g, 0.14 mmol) 先置入 50 mL 雙頸瓶中，再到手套箱秤取 $Pd(PPh_3)_4$ (0.007 g, 0.0064 mmol)，裝置迴流管與血清塞，雙頸瓶外以鋁箔紙包覆，在氮氣環境下打入 dry Toluene (約 10 mL) 與除氣後的 H_2O (約 2 mL)，於 85 °C 下加熱 5 天。於第 6 天加入 End-capping reagent 1 (0.1g, 0.28 mmol) 反應一天後，於第 7 天加入 End-capping reagent 2 (0.1g, 0.25 mmol) 再反應一天。待反應回溫後，將其滴入約 200 mL 的 Methanol 中做再沉澱，重力過濾後收集固體，再用 Acetone 作為溶劑，連續萃取 3 天後，將收集到的固體上真空抽乾，可得棕色固體約 0.17 g，產率: 52 %。

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0.86~0.90(m, 6H, $-O(CH_2)_5CH_3$), 1.22~1.43(m, 12H, $-OCH_2CH_2(CH_2)_3CH_3$), 1.55~1.75 (m, 4H, $-OCH_2CH_2(CH_2)_3CH_3$), 3.86~3.91(m, 4H, $-OCH_2(CH_2)_4CH_3$), 6.74~6.76(m, 4H, aromatic protons), 7.14~7.17(m, 4H, aromatic protons), 7.50~7.55(m, 4H, aromatic protons), 7.73~7.76(m, 2H, aromatic protons)。

高分子 DPF-T25 的合成

將 M_1 (0.13 g, 0.19 mmol)、 M_2 (0.13 g, 0.19 mmol)、 M_3 (0.3 g, 0.39 mmol)、 K_2CO_3 (0.41 g, 2.94 mmol)、Aliquat 336 (0.07 g, 0.17 mmol)

先置入 50 mL 雙頸瓶中，再到手套箱秤取 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.009 g, 0.0078 mmol)，裝置迴流管與血清塞，雙頸瓶外以鋁箔紙包覆，在氮氣環境下打入 dry Toluene(約 10 mL)與除氣後的 H_2O (約 2 mL)，於 85 °C 下加熱 5 天。於第 6 天加入 End-capping reagent 1 (0.1g, 0.28 mmol)反應一天後，於第 7 天加入 End-capping reagent 2 (0.1g, 0.25 mmol)再反應一天。待反應回溫後，將其滴入約 200 mL 的 Methanol 中做再沉澱，重力過濾後收集固體，再用 Acetone 作為溶劑，連續萃取 3 天後，將收集到的固體上真空抽乾，可得深綠色固體約 0.27 g，產率: 70 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.71(m, 6H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.10~1.50(m, 21H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.64~1.74 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.89~3.91(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 6.74~8.23(m, 33H, aromatic protons)。

高分子 DPF-T50 的合成

將 M_1 (0.3 g, 0.39 mmol)、 M_3 (0.25 g, 0.39 mmol)、 K_2CO_3 (0.41 g, 2.94 mmol)、Aliquat 336(0.07 g, 0.17 mmol)先置入 50 mL 雙頸瓶中，再到手套箱秤取 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.009 g, 0.0078 mmol)，裝置迴流管與血清塞，雙頸瓶外以鋁箔紙包覆，在氮氣環境下打入 dry Toluene(約 10 mL)與除氣後的 H_2O (約 2 mL)，於 85 °C 下加熱 5 天。於第 6 天加入

End-capping reagent 1 (0.1g, 0.28 mmol)反應一天後，於第 7 天加入 End-capping reagent 2 (0.1g, 0.25 mmol)再反應一天。待反應回溫後，將其滴入約 200 mL 的 Methanol 中做再沉澱，重力過濾後收集固體，再用 Acetone 作為溶劑，連續萃取 3 天後，將收集到的固體上真空抽乾，可得黃綠色固體約 0.29 g，產率: 75 %。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.87~0.89(m, 6H, -O(CH₂)₅CH₃), 1.17~1.49(m, 21H, -OCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃, C(CH₃)₃), 1.74~1.77(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)₃-CH₃), 3.94(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₄CH₃), 6.85~8.23(m, 33H, aromatic protons)。



高分子 TAZ5-DPF-T45 的合成

將 M₁ (0.20 g, 0.32 mmol)、M₃ (0.27 g, 0.35 mmol)、M₅ (0.03 g, 0.03 mmol)、K₂CO₃ (0.37 g, 2.66 mmol)、Aliquat 336 (0.06 g, 0.15 mmol) 先置入 50 mL 雙頸瓶中，再到手套箱秤取 Pd(PPh₃)₄ (0.008 g, 0.0071 mmol)，裝置迴流管與血清塞，雙頸瓶外以鋁箔紙包覆，在氮氣環境下打入 dry Toluene (約 10 mL) 與除氣後的 H₂O (約 2 mL)，於 85 °C 下加熱 5 天。於第 6 天加入 End-capping reagent 1 (0.1g, 0.28 mmol) 反應一天後，於第 7 天加入 End-capping reagent 2 (0.1g, 0.25 mmol) 再反應一天。待反應回溫後，將其滴入約 200 mL 的 Methanol 中做再沉澱，

重力過濾後收集固體，再用 Acetone 作為溶劑，連續萃取 3 天後，將收集到的固體上真空抽乾，可得黃綠色固體約 0.30 g，產率: 43 %。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.87~0.91(m, 6H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.18~1.45(m, 21H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.74~1.79 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.92~4.00(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 6.85~8.23 (m, 33H, aromatic protons)。

表 2-1 含蔥聚芴高分子的組成。

Polymer	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
F-T50	50 %			50 %	
DPF-T5	5 %	45 %	50 %		
DPF-T25	25 %	25 %	50 %		
DPF-T50	50 %		50 %		
TAZ5-DPF-T45	45 %		50 %		5 %
TAZ-T50	50 %				50 %

第3章 結果與討論

3.1 單體及含蔥聚芴高分子材料之合成與討論

M_1 的合成是先利用正丁基鋰與苯環上的溴原子，在低溫下作金屬與鹵素的交換 (metal-halogen exchange) 所產生的苯基鋰 (phenyl-lithium) 衍生物，再與 2-*tert*-butylanthraquinone 反應之後，加入 KI 與 NaH_2PO_2 於醋酸作為溶劑的高溫環境下進行還原反應脫去兩個氫氧基 (-OH group) 而得^[51]。 M_2 的合成是先將 2,7-dibromo-9-fluorenone 於酸催化的環境下加入過量的 phenol 經縮合 (condensation) 反應後^[52]，再與 1-bromohexane 經由 Williamson ether synthesis 合成法進行醚化而得^[53]。 M_3 的合成則是將 M_2 置於低溫的環境下，一樣是先利用正丁基鋰與苯環上的溴原子作金屬與鹵素的交換後，再與硼酯 (boronic ester) 衍生物進行反應而得。至於 M_4 與 M_5 則分別由施宏旻與羅志楠學長提供。

一般而言，聚芴高分子的合成方法常見的有兩種。其一為鈴木偶合法 Suzuki coupling，反應機制見圖 3-1(a)，此種反應主要是利用含鈀 (Pd) 的金屬錯合物來當催化劑，如 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ，透過氧化還原機制，Pd(0) 可氧化成 Pd(II)，同時使得苯基溴 (arylbromide)，如單體 $M_1 \sim M_2$

與含有硼酯取代的苯環化合物，如單體M₃，彼此的兩個苯環可互相連接，當兩個單體中的苯基(aryl group)與Pd形成錯合物時，其空間中的立體結構為反式結構，如圖 3-1(b)所示，隨後便立即轉換成順式結構而使這兩個苯基相互靠近而產生化學鍵並脫離鈀(Pd)金屬，此時鈀又回復Pd(0)的形式。此法的特色為當兩個不同單體間有著適當比例時，可使聚合物呈現交替式(Alternate)的規則性鍵結。

第二種方法稱為 Yamamoto 偶合法，主要是利用鎳(Ni)金屬錯合物為媒介，藉由兩個鹵素原子的脫去，而達到將兩個單體間的苯基相連接的目的。單體之間的偶合並沒有選擇性，聚合物呈現隨機式(Random)的無規則性鍵結。此法的優點為所合成出來的高分子其分子量較大，缺點則是所添加的鎳金屬媒介物太多，在純化高分子時難以有效的除去。

在本研究中，除了 TAZ-T50 使用 Yamamoto coupling 做聚合外，其他所有的聚芴高分子皆採用第一種方法 Suzuki coupling 而得。

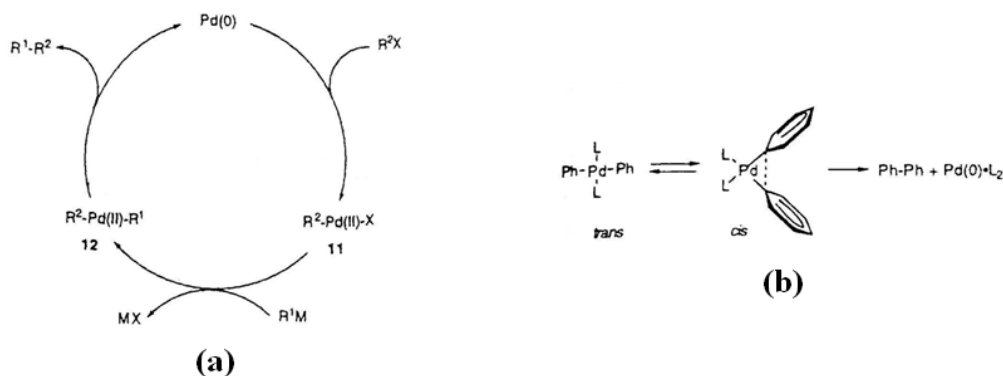


圖 3-1 Suzuki coupling 的反應機制。

3.2 高分子分子量鑑定

本研究所有合成出來的高分子 F-T50、DPF-T5、DPF-T25、DPF-T50、TAZ5-DPF-T45 與 TAZ-T50 的分子量大小及分佈情況主要透過凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, **GPC**)加以鑑定。表 3-1 列出了聚芴高分子(F-T50 ~ TAZ-T50)的分子量分佈情形，包含重量平均分子量(weight-average molecular weight, M_w)、數量平均分子量(number-average molecular weight, M_n)以及高分子分散係數(polydispersity index, **PDI**)。聚芴高分子的重量平均分子量(M_w)的大小介於 28,000 ~ 104,000 之間，數量平均分子量(M_n)的大小介於 20,900 ~ 64,000 之間，PDI 值(M_w / M_n)大多分佈在 1.3 ~ 2.0 之間。

3.3 高分子熱性質分析

對於高分子材料而言，最常做為指標性的溫度即為熱裂解溫度(decomposition temperature, T_d)與玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)。因此，為了獲得發光材料這兩項熱穩定性指標，我們會使用熱重分析儀(TGA)以及微差掃描卡計(DSC)來獲得這方面的資訊。

首先在熱裂解溫度量測方面，由 TGA 測量之。當加熱的溫度超過

高分子的 T_d 點時，高分子的化學鍵會因此而斷裂分解，使得原本的高分子其重量於不斷加熱的過程中而逐漸減少。此處量測方式為秤取 2 ~ 10 mg 高分子樣品，先升溫至 110 °C 維持 10 分鐘，以除去樣品中可能含有之水氣，而後降溫至 50 °C，待溫度恆定後，再以 10 °C / min 的升溫速率加熱至 750 °C，測量其溫度對於樣品剩餘重量百分比之關係圖。這一系列聚芴高分子的熱裂解溫度(T_d)約分佈在 330 ~ 460 °C 之間，具有不錯的熱穩定性。

至於在玻璃轉移溫度方面，當操作溫度在 T_g 點以下時，高分子鏈呈現凍結狀態(玻璃態)，無法進行擾動。而當溫度升高至 T_g 點以上時，此時高分子由玻璃態轉變到橡膠態，其高分子主鏈便開始蠕動，透過相態的改變(phase transition)而產生吸放熱的變化。利用 DSC 測量 T_g 點之方式為秤取 2 ~ 5 mg 的高分子樣品，先降溫至 0 °C 平衡後，以加熱速率為 10 °C/min 加熱至 300 °C，觀察第一段加熱曲線，即可得到高分子的 T_g 點。此處不像量測一般高分子或小分子先升溫再快速降溫後，觀察再次升溫後的加熱曲線的原因是所合成出來的聚芴高分子若經過上述量測過程反覆的升降溫，會觀察不到因相變化所造成較明顯的吸放熱峰，可能是這一系列高分子會因加熱而有不可逆的現象發生。此系列聚芴高分子之玻璃轉移溫度 (T_g) 約分佈在 80 ~ 103 °C。F-T50 雖然具較多長碳鏈，整體結構比起 TAZ-T50 偏柔軟，但其 T_g

點卻較 TAZ-T50 高，推測原因有可能是 F-T50 的分子量較大的關係，所以相對使得 T_g 點較高；而 DPF-T 系列的 T_g 點有隨著高分子鏈中 TBADN 的含量增加而變高的趨勢，推測原因可能是 TBADN 分子本身擁有較多的苯環，而且缺少較為柔軟的長碳鏈，整體結構偏剛硬的緣故。

綜合上述熱性質的分析，此系列聚芴高分子材料的熱穩定性皆不錯，有利於之後元件的製作及使用。前面所提及的熱裂解溫度及玻璃轉移溫度可見表 3-1。各別的聚芴高分子(F-T50 ~ TAZ-T50)之 TGA 及 DSC 圖可見第 6 章附圖 1~10。

表 3-1 含蔥聚芴高分子的分子量分佈和熱性質。

Polymer	M_w ($\times 10^4$)	M_n ($\times 10^4$)	PDI (M_w/M_n)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
F-T50	8.81	6.30	1.40	458	98
DPF-T5	3.18	2.25	1.41	404	86
DPF-T25	6.39	4.54	1.41	400	103
DPF-T50	6.70	4.84	1.38	426	N/A
TAZ5-DPF-T45	2.84	2.09	1.36	394	N/A
TAZ-T50	10.39	5.22	1.99	331	80

3.4 光學性質

3.4.1 溶液及薄膜態的 UV-vis 以及 PL 光譜

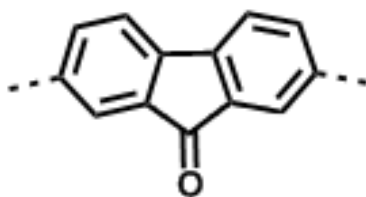
高分子的螢光放射基本上與其 HOMO、LUMO 之間的能階差有相當大的關係，當然主宰 HOMO、LUMO 能階高低的決定因素為 π 電子於發光高分子骨幹中未定域化的程度。而當發光材料吸收一適當的能量之後，其螢光放射峰主要源自於激發態的電子從高能階的軌域輻射緩解至一較低的振動能階，而振動能階通常具有相當多種組態，這些高低不同的能階差耦合之後便造成共軛高分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜，且半高寬通常相當的寬廣。

薄膜態的光譜皆是以氯仿為溶劑，以 15 mg/mL 為濃度、1000 rpm 的轉速旋轉塗佈在乾淨石英玻璃上，而溶液態的吸收與放射光譜則是以四氫呋喃做為溶劑。

3.4.1.1 聚芴高分子材料的迴火實驗 (annealing)

發光元件於電壓的操作環境下，可能會使元件內部的溫度高達 86 °C 以上^[54]。因此，高溫時材料是否能維持發光顏色的穩定性，對於材料而言是一項相當重要的評定因素。以芴環為主體的共軛高分子材料，其在高溫下所產生的綠色發光主要是經由堆疊(aggregation)所形

成的激發雙體(excimer)或者 keto defect 所造成的。keto defect 又稱為 fluorenone defect，原因為芴環上的九號位置被氧化而產生酮基結構，此被氧化的芴稱為 fluorenone，其結構如下所示：



Fluorenone 會造成較低能量的電子電洞捕捉(trapping)，且其最高電子佔據分子軌域(HOMO)一般介於-5.67eV，最低電子未佔據分子軌域(LUMO)則介於-3.14eV，此能階差將可使得電子在輻射緩解時放出綠光，材料中若存在此 fluorenone 物質，將會使得聚芴高分子的藍光材料產生能量轉移(energy transfer)，在綠光的波長範圍出現放射峰，當 fluorenone 越多，所產生的綠光放射峰也就越明顯，同時造成元件效率的降低，聚芴高分子的實用性便由於此現象而相對的受到限制。

對於鑑定芴環產生的 keto defect，我們利用 PL 光譜圖來檢驗含芴的高分子於加熱後在較長波長區約 530 ~ 550 nm，是否有因 fluorenone 生成而產生綠光的放射峰。因此，為了比較 9 號位置為苯環側鏈取代基的聚芴高分子與典型的 9 號位置為長碳鏈側鏈取代基的聚芴高分子材料間的熱性質，我們分別將藍光材料 F-T50、DPF-T5、DPF-T25、

DPF-T50、TAZ5-DPF-T45 與 TAZ-T50 溶於 CHCl_3 中，將溶液滴在石英玻璃上，以旋轉塗佈(spin-coating)的方式成膜，然後將試片放入含有空氣存在的高溫烘箱中連續烘烤 2 小時，隨後針對這些試片做 PL 光譜的量測。

圖 3-2 (a)~(f) 為藍光材料 F-T50、DPF-T5 ~ DPF-T50、TAZ5-DPF-T45 及 TAZ-T50 經由迴火實驗後所量測到的 PL 光譜圖。我們可以發現到在 530 ~ 550 nm 的區間並無綠光的放射峰，此六個含芴的高分子還是以放出藍光為主，可以說明以苯環作為芴分子的側鏈取代基確實抑制了 fluorenone 的生成，提高了整體高分子的熱穩定性，所以我們若將這些藍光高分子應用於元件上，對於克服元件在電壓操作或高溫下，由於材料氧化所引起的光色偏移現象，亦將有所幫助。

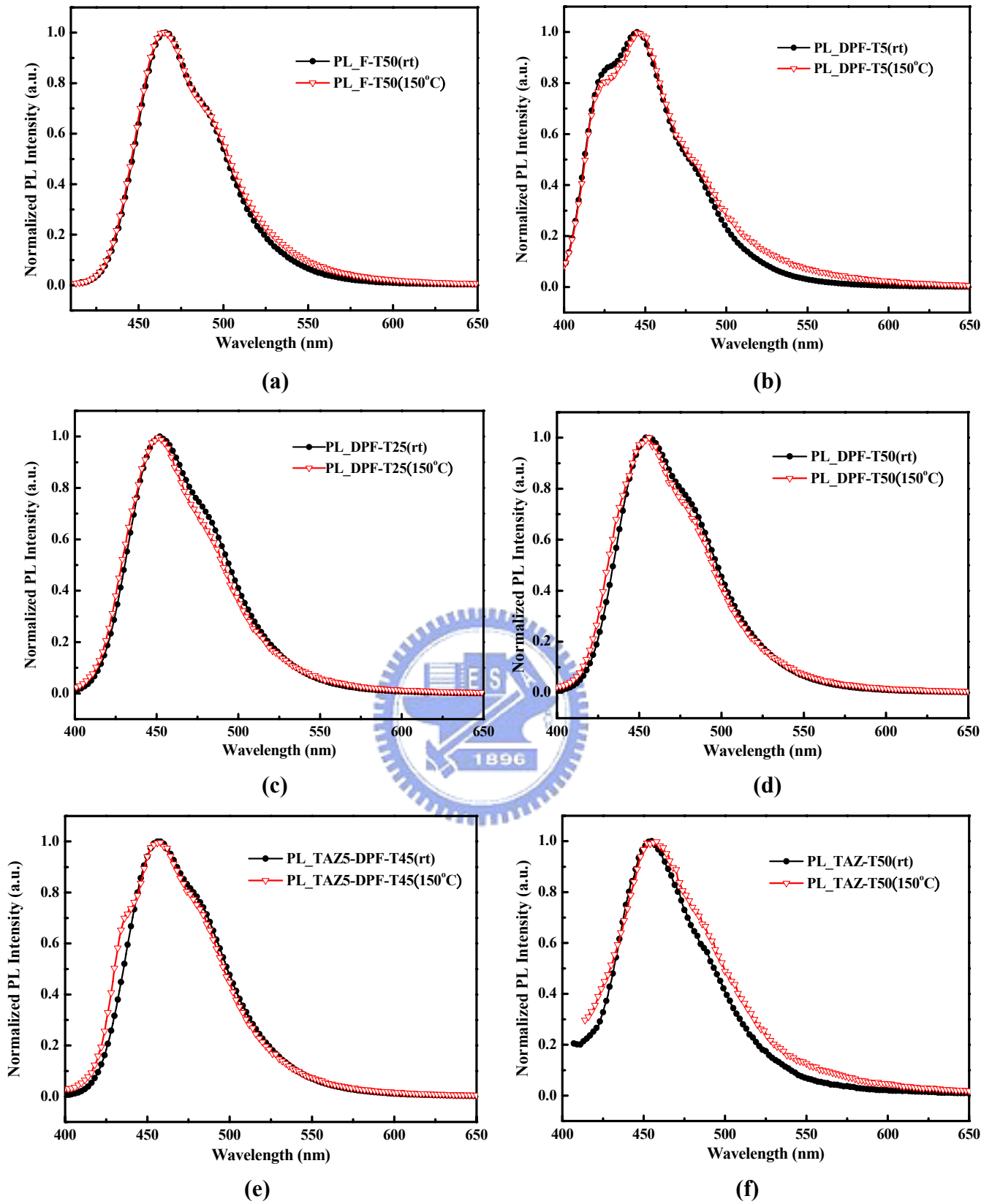


圖 3-2 (a)F-T50 (b) DPF-T5 (c) DPF-T25 (d) DPF-T50 (e)TAZ5-DPF-T45 (f)TAZ-T50 在 150 °C 下加熱 2 小時後之 PL 光譜圖。

3.4.2 螢光量子效率之量測

所謂的量子效率(quantum yield, Φ)，為發光物質放出光子數與吸收光子數之比，一般表示為：

$$\Phi = (\text{number of emitting photons}) / (\text{number of absorbed photons})$$

量子效率的量測大約分為兩種，一種是絕對量子效率(absolute quantum yield)，即發光材料真正的量子效率，方式為利用積分球儀器之精密量測來求得；另一種為相對量子效率(relative quantum yield)，方式為選定一已知量子效率值之參考標準品後，再選擇待測物及參考標準品的光學密度(optical density)，並在儀器各項參數皆相同的情況下，測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積及激發波長代入公式如下，即可求出未知物之相對量子效率。

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

Φ_{un} = quantum yield of sample

Φ_{sta} = quantum yield of standard

I_{sta} = the absorbance of standard

I_{un} = the absorbance of sample

A_{un} = the PL area of sample

A_{sta} = the PL area of standard

本實驗採用積分球量測絕對量子效率，量測方式為：(1) 溶液態時，調整高分子溶液之 UV 吸收值為 0.85 ~ 0.95 後，先以該 UV 吸收波長做為激發光，量測純溶劑時之 PL 圖譜激發光區域積分面積(A1)，而後以相同激發波長量測螢光樣品，可得激發光區域積分面積(A2)與放射光區域積分面積(A3)，計算方式如下所述：

$$\text{量子效率}(\Phi) = A3 / (A1 - A2)$$

(2) 薄膜態時，樣品配置方式為以氯仿為溶劑，以 15 mg/mL 為濃度，在 1000 rpm 的轉速旋轉塗佈在石英玻璃上後進行量測。同樣以該薄膜之 UV 吸收波長先進行激發乾淨石英玻璃得激發光面積(A1)，而後以相同激發波長量測樣品之激發光面積(A2)與放射光面積(A3)，經由計算推得量子效率。

在薄膜態時，由於共軛主鏈間發生堆疊(agggregation)，產生自我淬熄(self-quenching)的現象，衰減了原本會產生的發光現象，故量子效率相對於溶液態有較低的結果。由表 3-2 可明顯觀察出聚芴高分子於溶液態中，其量子效率介於 61 ~ 88 %；而薄膜態時的量子效率降低至約 14 ~ 57 %，此乃因高分子鏈堆疊較緊密，高分子主鏈間的交互作用力(interchain or intrachain interaction)變強造成消光所導致。而值得一提的是當 Anthracene 在 高分子鏈中的含量增加時，因本身立體結

構較為平面的關係，所以高分子鏈與鏈間堆疊的情形也較嚴重，亦是造成量子效率降低的原因之一。至於當高分子鏈中導入像 triazole 這樣的取代基(如 TAZ-T50 與 TAZ5-DPF-T45)，量子效率竟會隨 triazole units 的含量增加而變高，推測原因為我們所導入之 triazole 取代基的衍生物其立體障礙較我們單純導入苯環或長碳鏈的取代基大得多，所以抑制了高分子主鏈發生堆疊現象的緣故。

表 3-2 含蔥聚芴高分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜值。

Polymer	UV Absorption $\lambda_{\max}(\text{nm})$		PL $\lambda_{\max}(\text{nm})$		$\Phi_{\text{PL}}(\%)$	
	THF	Film	THF	Film	THF	Film
	F-T50	347, 378 ^s , 396 ^s	345, 381 ^s	444	466	61
DPF-T5	386	383	442, 422 ^s	450	88	25
DPF-T25	381	378	442	458	69	24
DPF-T50	349, 378 ^s , 396 ^s	350	445	464	67	21
TAZ5-DPF-T45	378, 361 ^s , 394 ^s	354	442	465	73	26
TAZ-T50	376, 363 ^s	378	441	455	72	57

s : shoulder peak

本研究利用 Suzuki polymerization 所得的聚芴高分子均為具有螢光性的高分子，其詳細的 UV-Vis 吸收峰與 PL 放射峰如表 3-2 所示。綜合的光譜圖則列於圖 3-3 (a)與(b)。

從圖 3-3(a)溶液態下的 UV-PL 光譜所示，當 TBADN 在共聚物分子鏈(DPF-T 系列)的含量越多時，UV 吸收光譜的主峰有藍移的現象，而且伴隨著肩帶峰(shoulder peak)在 378 nm 與 396 nm (見 DPF-T50) 出現。推測這些肩帶峰的成因，是因為 TBADN 分子結構中 Anthracene 所造成的吸收，而當 Anthracene 含量越多，肩帶峰愈明顯，我們可以從許多文獻上發現類似的情況^[47]；而 Fluorene 的主吸收峰約在 390 nm，與 Anthracene 的吸收峰(359 nm, 377 nm, 396 nm)有相當程度的重疊(overlap)^[55]，當 TBADN 在聚合物鏈的含量愈高，Anthracene 的吸收就愈明顯，尤其是較短波長處(約 349 nm)，此應為吸收峰產生藍位移現象的原因。而由 PL 光譜來看，當 TBADN 在聚合物鏈的含量只有 5% 時，可以看到在約 422 nm 有一個肩帶峰，其成因可能是主鏈上由 Fluorene 所構成的重複單元(repeating unit)發出來的光^[45,56,57]，隨著 TBADN 含量的增加，漸漸的阻隔了主鏈上 Fluorene 與 Fluorene 彼此間的聯繫，並且使得高分子主鏈所吸收到的能量逐漸轉移至新的能帶(約 442 nm)放光。

另外從圖 3-3(b)薄膜態下的 UV-PL 光譜所示，可以發現吸收光譜主峰部份有較溶液態約略藍位移的現象(約 3 nm)。至於從 PL 光譜來看，主要的放光峰都有較於溶液態量測時紅位移。當 TBADN 在聚合物鏈的含量僅有 5% 時，約紅位移 10 nm；但當 TBADN 的含量高達

至 25 %，甚至是 45 % 時，其紅位移的現象卻更加的明顯，約 20 nm。推測造成紅移的原因來自於高分子在薄膜態下會有堆疊(aggregation)現象而導致高分子整體共軛長度有變長的情況發生，再加上 TBADN 整體分子結構相較於具較大苯環取代基的 Fluorene 衍生物來得平面的關係，因此導致由堆疊所產生的消光情形更加嚴重，使得放光峰往長波長端移動。

從圖 3-4(a)與(b)比較 F-T50、DPF-T50 與 TAZ5-DPF-T45 的 UV-PL 光譜，雖然在小分子的設計結構(Fluorene 九號碳位取代基的差異)上有些許的不同，但從整條高分子鏈空間結構的安排上，都是屬於或類似交替式(alternate type)的排列，其中 TAZ5-DPF-T45 因混摻 Triazole-unit(TAZ)的關係，亦有可能造成隨機式(random type)的排列，但由於所添加的比例僅佔 5 %，故大體上來說 TAZ5-DPF-T45 結構中還是以 Fluorene 與 TBADN 的交替式排列為主，所以不論是 UV 或 PL 光譜，高分子的狀態是處在溶液態還是薄膜態，所展現出來的結果都大同小異是可以預期的。比較值得注意的是 TAZ-T50，由圖 3-5(a)與圖 3-5(b)之 UV-vis 吸收光譜可看出 TAZ-T50 其吸收峰(378 nm)位置與 DPF-T5 及 DPF-T25 的吸收峰位置(378 nm 與 383 nm)是相似的。雖然 TBADN 與 Fluorene 在聚合物鏈中的比例是各佔 50 %，但受限其聚合的方式(Yamamoto polymerization)，此兩種單體在空間中的排列是較為隨機

的，有可能是因為如此使得 Fluorene 與 Fluorene 彼此接在一起的機會增加，增強了 fluorene units 的吸收，造成 TAZ-T50 與 DPF-T5 及 DPF-T25 吸收峰位置是相似的現象；而在此同時我們也可發現 TAZ-T50 中由 Anthracene 所貢獻在較長波長區的肩帶峰，但此現象在薄膜態下卻是不明顯的。

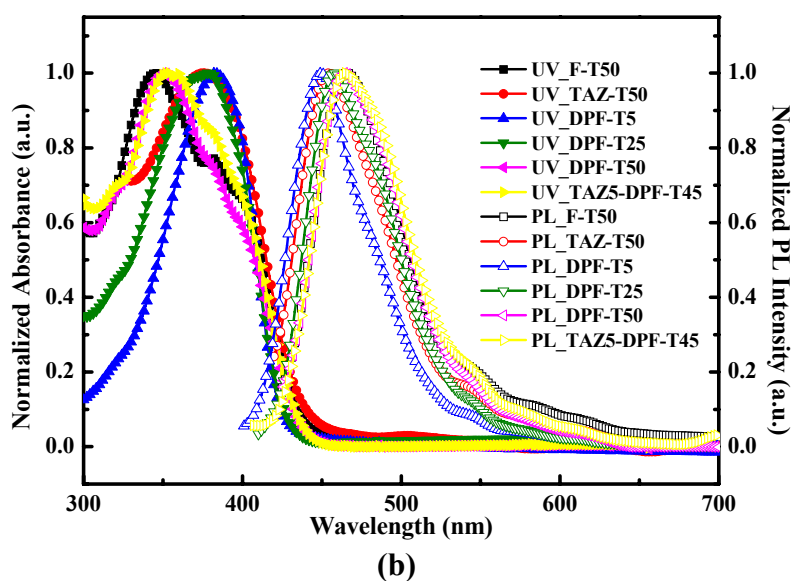
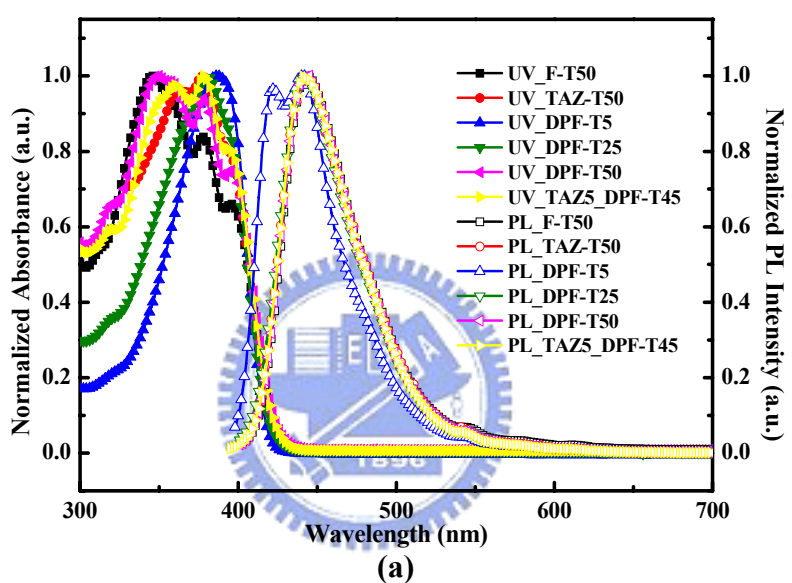
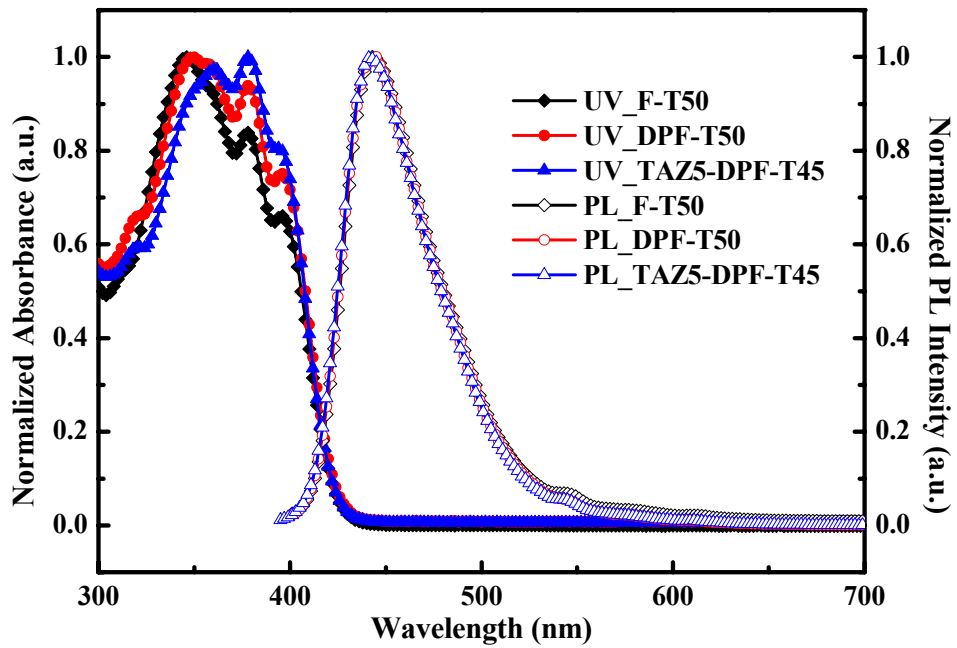
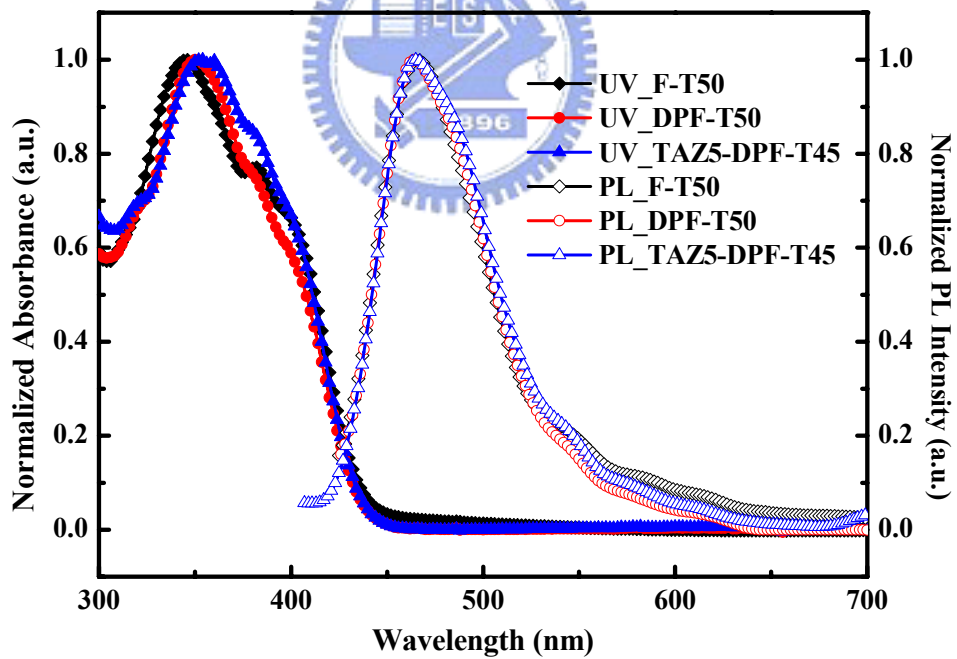


圖 3-3 含蔥聚芴高分子的 UV-PL 光譜 (a)溶液態 (b)薄膜態。



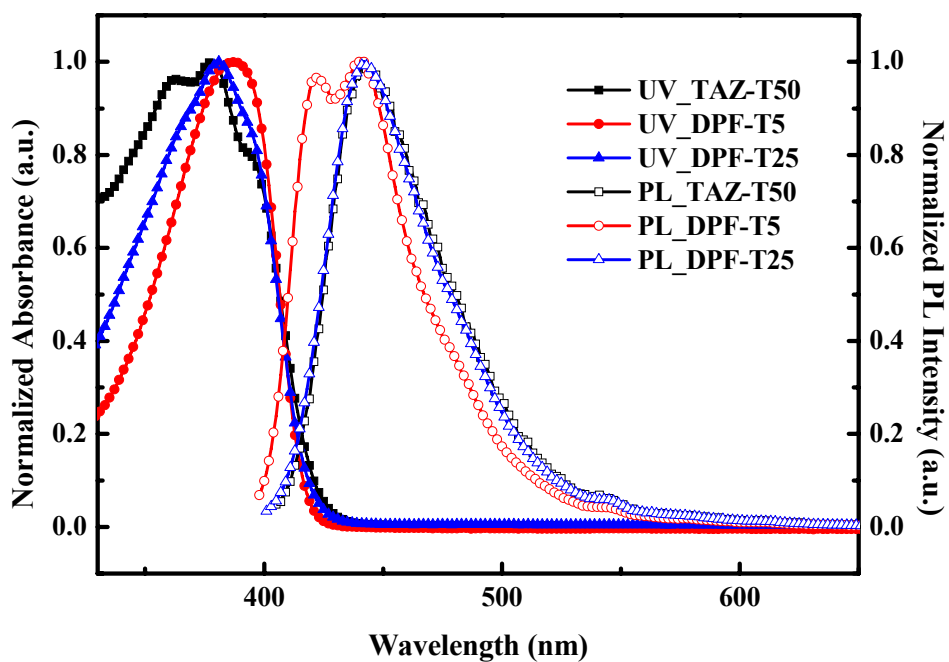
(a)



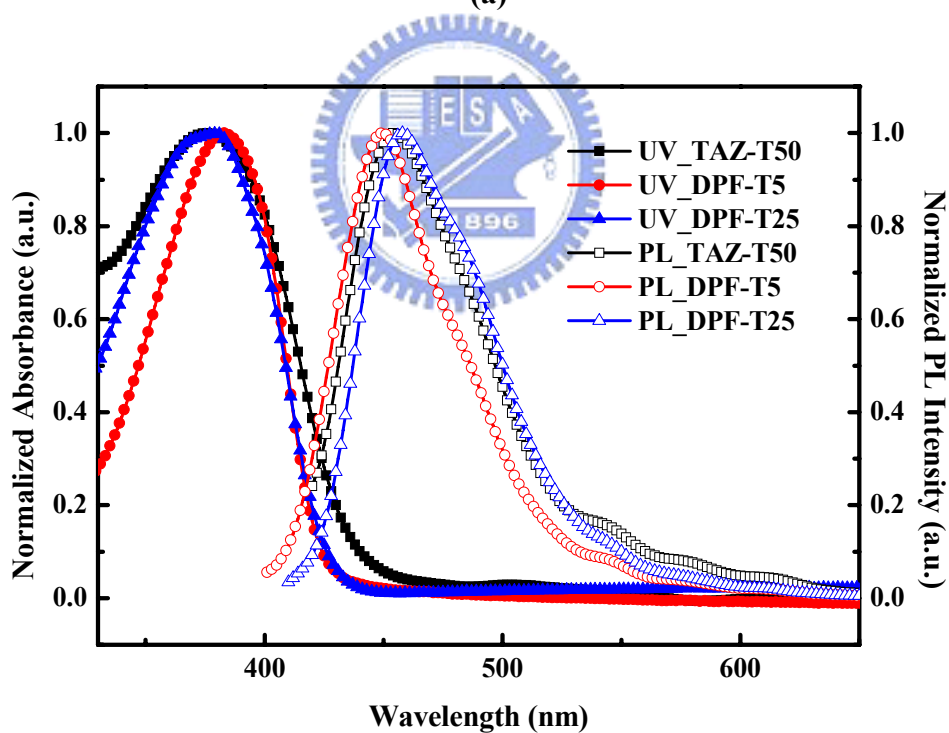
(b)

圖 3-4 F-T50、DPF-T50 與 TAZ5-DPF-T45 之 UV-PL 光譜圖

(a)溶液態 (b)薄膜態。



(a)



(b)

圖 3-5 TAZ-T50、DPF-T5 與 DPF-T25 之 UV-PL 光譜圖

(a)溶液態 (b)薄膜態。

3.5 電化學性質

循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

為了探討發光材料於電激發光過程中，電子和電洞的注入情形，乃利用循環伏安計量(CV)以分析材料之 HOMO 與 LUMO 能帶分佈以及光學能階差。實驗方式如下所述：

以 0.1 M 之(n-Bu₄)NBF₄ (tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate) 的 CH₂Cl₂ 溶液為電解液，將待測物溶在電解液內，以 Ag/AgCl 為參考電極，ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺)為內參考電位，白金片作為工作電極，白金絲為對應電極。量測時以 50 mV/sec 的速率掃描記錄其氧化還原曲線。對於發光材料之游離能(ionization potential, IP)與電子親和力(electronic affinity, EA)數據的取得，最簡單的方法就是以 CV 數據配合 UV-visible 光譜之吸收波長數據來計算。一般發光材料 IP、EA 及能隙 (energy gap, E_g)的標準表示法如下所示：^[58]

$$| \text{HOMO} | = \text{IP} = 4.4 + E_{\text{ox,onset}}$$

$$| \text{LUMO} | = \text{EA} = 4.4 + E_{\text{red,onset}}$$

$$E_g = \text{IP} - \text{EA}$$

其中常數 4.4 為 ferrocene 相對於真空的能量數值。

由於高分子材料在量測 CV 所表現出的還原曲線會因為水或其它物質的出現而變得非常雜亂，導致材料本身的還原曲線並不明顯，因而無法直接得到 EA 值，故對於高分子能隙的取得一般藉由 UV-visible 光譜中的吸收峰的起始波長(λ_{onset})來間接的計算：

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

其中 λ_{onset} 單位為 nm，所得 E_g 的單位為 eV。



依據上述方法，分別將各個聚芴高分子透過 ferrocene 標準品校正及薄膜態的 UV-vis 光譜來求得氧化電位($E_{\text{ox,onset}}$)與能階差(E_g)，而經計算後的 HOMO 與 LUMO 能階的數據列於表 3-3，其綜合的能帶圖見圖 3-6，個別的 CV 圖見第 6 章附圖 11~16。相較於直鏈型的聚芴高分子(PFO)的同元聚合物來說 ($E_{\text{ox}} = 1.4 \text{ V}$, $\text{IP} = 5.8 \text{ eV}$)^[59]，我們合成得到的聚芴高分子與之有著類似的電化學性質。

由表 3-3 所示，當 TBADN 佔高分子鏈中的比例為 50 % 時，其 HOMO 能階約為 -5.9 eV，而 LUMO 能階則約為 -3.04 eV。但是其中 TAZ-T50 與 DPF-T25 卻與其它四種共聚物在 HOMO 能階上有較大的

差異，明顯偏高一些，其 HOMO 能階值約為-5.81 eV。DPF-T25 中 TBADN 的含量佔 25%，但是其整體高分子鏈在空間結構的安排是屬於隨機(random type，即-AABBABBBA-...)的排列，與 F-T50 及 DPF-T50 這種屬於交替式(alternate type，即-A-B-A-B-...)排列的共聚物是不大相同的，故也許是因為這種高分子排列結構上的差異，所以造成 HOMO 能階往上抬升的現象，而我們也在 TAZ-T50 發現類似的情況。TAZ5-DPF-T45 其混摻 TAZ 的比例也是會造成隨機的排列，但是畢竟所加入 TAZ 的量也有限，僅 5%，所以整體來看，TAZ5-DPF-T45 結構中還是以 Fluorene 與 TBADN 的交替式排列為主，故其 HOMO 與 LUMO 能階的表現上與 F-T50 或 DPF-T50 是相似的。至於 DPF-T5 其混摻 TBADN 的比例也僅佔 5%，雖然空間上亦有可能是隨機排列，但 Fluorene 旁緊鄰 Fluorene 的機率頗高，也可將其視為是 Fluorene 的同元聚合物，故其 HOMO 能階與一般文獻上的結果差異並不大。TAZ-T50 中 TAZ 的含量較高，約佔整體含量的 50%，其 HOMO 及 LUMO 能階值與類似結構的聚芴高分子相似。

表 3-3 含蔥聚芴高分子的電化學性質。

Polymer	$E_g^{(a)}$ (eV)	$E_{ox}^{(b)}$ (V)	HOMO ^(c) (eV)	LUMO ^(d) (eV)
F-T50	2.82	-1.5	-5.9	-3.08
DPF-T5	2.91	-1.51	-5.91	-3
DPF-T25	2.9	-1.43	-5.83	-2.93
DPF-T50	2.83	-1.49	-5.89	-3.06
TAZ5-DPF-T45	2.85	-1.49	-5.89	-3.04
TAZ-T50	2.84	-1.41	-5.81	-2.97

(a) from the edge of UV spectrum in thin film state

(b) from the onset of oxidation potential

(c) from the equation $HOMO = -4.4 + E_{ox,onset}$

(d) from the equation $LUMO = E_g + HOMO$

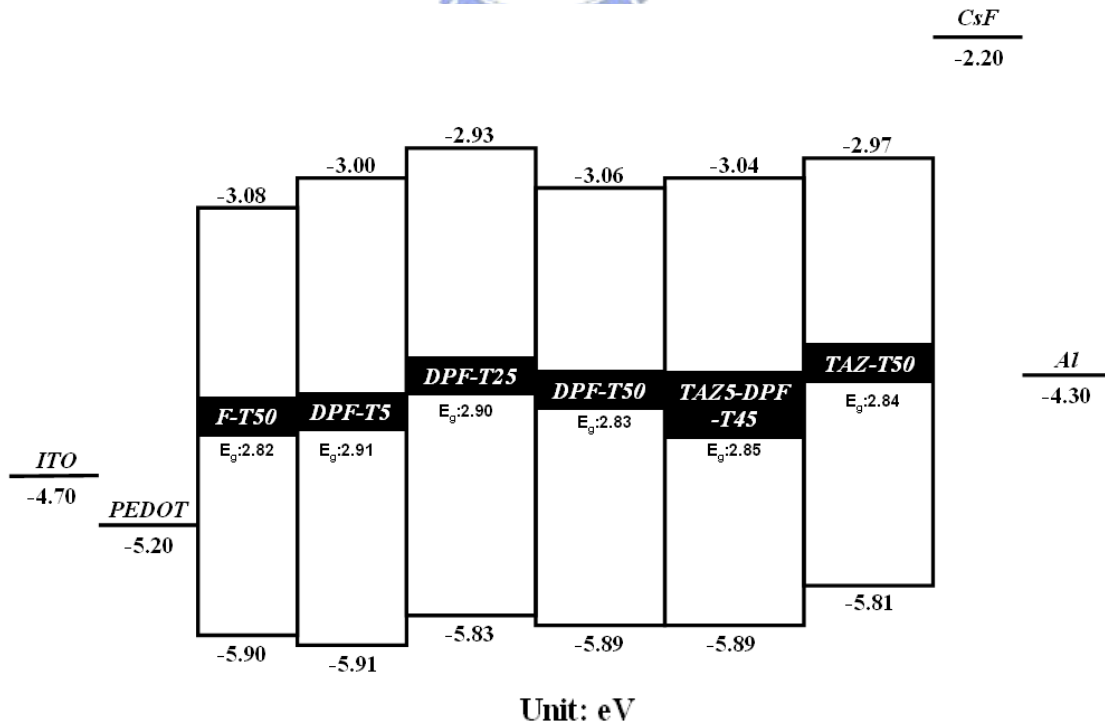


圖 3-6 含蔥聚芴高分子之能帶關係圖。

3.6 有機電激發光二極體元件製作與光電性質量測

3.6.1 ITO 圖形化製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Technology 公司所有之電阻值為 $20 \Omega/\text{square}$ 的銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO)玻璃，使用時需要先切割為 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 之正方形。由於發光元件於光電性質測量時必須先將 ITO 圖形化(patterning)，故必須先從事以下之程序：

(1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹酯股份有限公司

AF5040 乾式光阻。



(2) 曝 光：依照所需圖形，在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 波長的紫外光下曝

光 30 秒。

(3) 顯 影：以 $1 \sim 2\%$ 重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。

(4) 蝕 刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50°C 的濃鹽酸溶

液蝕刻約 30 秒。

(5) 去光阻：以 $1 \sim 3\%$ 重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

圖形化後的 ITO 玻璃，再經過以下溶劑(見表 3-4)在超音波環境下

進行清洗步驟之後，即可用來作為發光元件的基板。

表 3-4 ITO 玻璃清洗程序。

Cleaning steps	Time
Detergent	10 min
H ₂ O	10 min
NaOH _(aq)	10 min
D.I. water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150 °C	12 hr

3.6.2 發光元件的結構

高分子電激發光二極體元件 (PLED) 採用以下結構：
ITO/PEDOT:PSS/Polymer/CsF/Al 的雙層元件，以 PEDOT 作為電洞注入層，CsF/Al 作為陰極。元件結構示意圖見圖 3-8。

Poly (3,4-dioxyethylene thiophene):Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) 的結構如圖 3-6，其具有高導電度以及良好的熱穩定性，且由於其為水溶性高分子，因此於元件的製作過程之中，將不會出現被上層有機層(如甲苯溶液)溶解的問題，因此藉由此層之加入，促使電洞可

以有效的傳輸，進而提升元件性質。此電洞傳輸層是在 3000rpm 下旋轉 30 秒塗佈成膜，厚度約 30 nm。

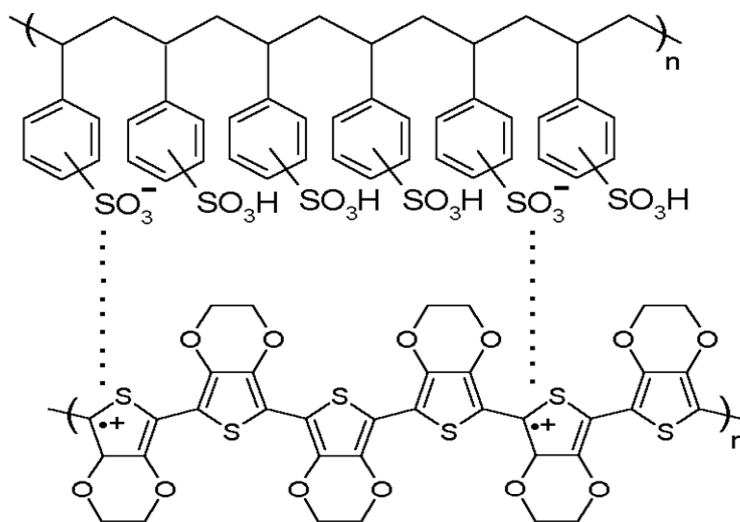


圖 3-7 PEDOT:PSS 分子結構示意圖。

此系統中的發光層均以氯苯(chloro benzene)配成 1.2 wt % 的高分子溶液，在 1500 rpm 旋轉 30 秒旋轉塗佈成膜，厚度約 80 nm。

陰極部分則是採用氟化銫(CsF)做為電子注入層，使得電子更容易注入發光材料的 LUMO 軌域；另外蒸鍍一層鋁(Al)金屬作為保護層。

在 PEDOT 的旋轉塗佈方面，以 3000 rpm 旋轉 30 秒，塗佈完成後於 100 °C 下烘烤 24 小時。在發光材料的配置上，經由測試一系列的轉速與濃度配方之後，選擇其中最恰當的濃度均為 1.2 wt %，經由超音波震盪 2 小時之後，將溶液以 4.5 μm 的鐵氟龍(teflon)分子過濾板過濾，以 1500 rpm 旋轉 30 秒 (一般高分子發光層的厚度約在 40 ~ 150

nm)，在真空烘箱內抽真空並在 60 °C 下烘烤 3 小時，然後再將基板送入蒸鍍腔體內作陰極的蒸鍍。以真空幫浦抽至真空使腔體內壓力達到 9×10^{-7} torr，即可進行 CsF 與 Al 的蒸鍍，厚度分別為 2 及 100 nm。

3.6.3 元件光電性質討論

本系列聚芴高分子皆具備良好的熱穩定性，並不會在元件製作的過程中因為烘烤的製程而有所變質，對於一般有機溶劑如甲苯或氯仿都有不錯的溶解度，而且有足夠的分子量提供較佳的成膜性，有利於採用旋轉塗佈的元件製程。所有雙層元件之光電性質如表 3-5 所述。而所製作出的有機發光二極體元件，我們也分別做了電激發光光譜 (EL spectra)、電流密度及亮度對電壓關係圖 (J-V-B curve)，其結果如圖 3-9~圖 3-20 所示。

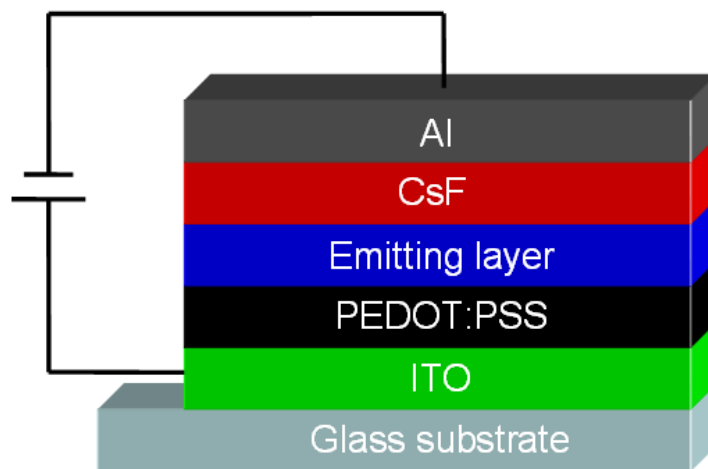


圖 3-8 元件結構示意圖。

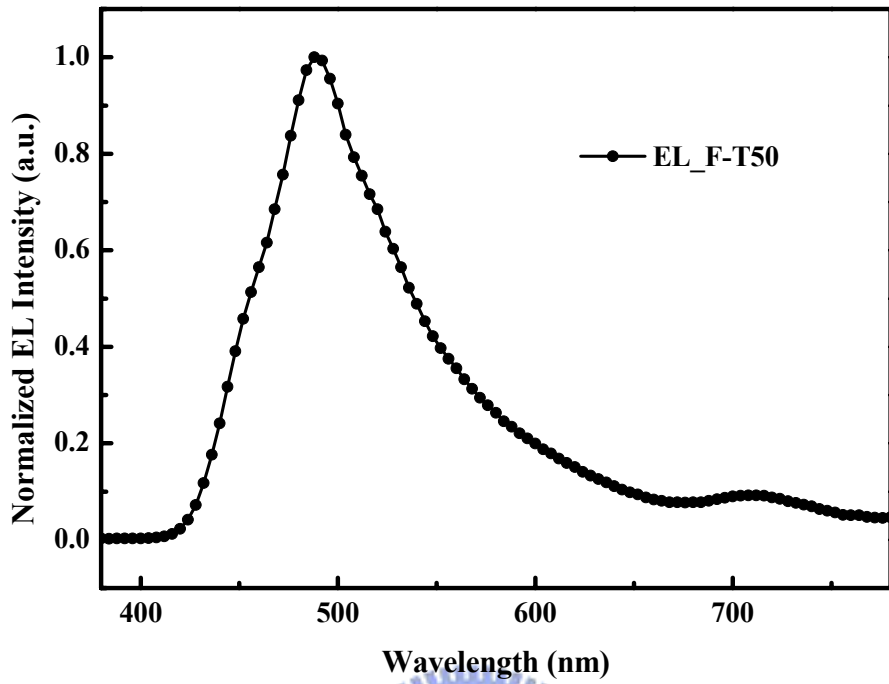


圖 3-9 F-T50 之 EL 光譜圖(16V)。

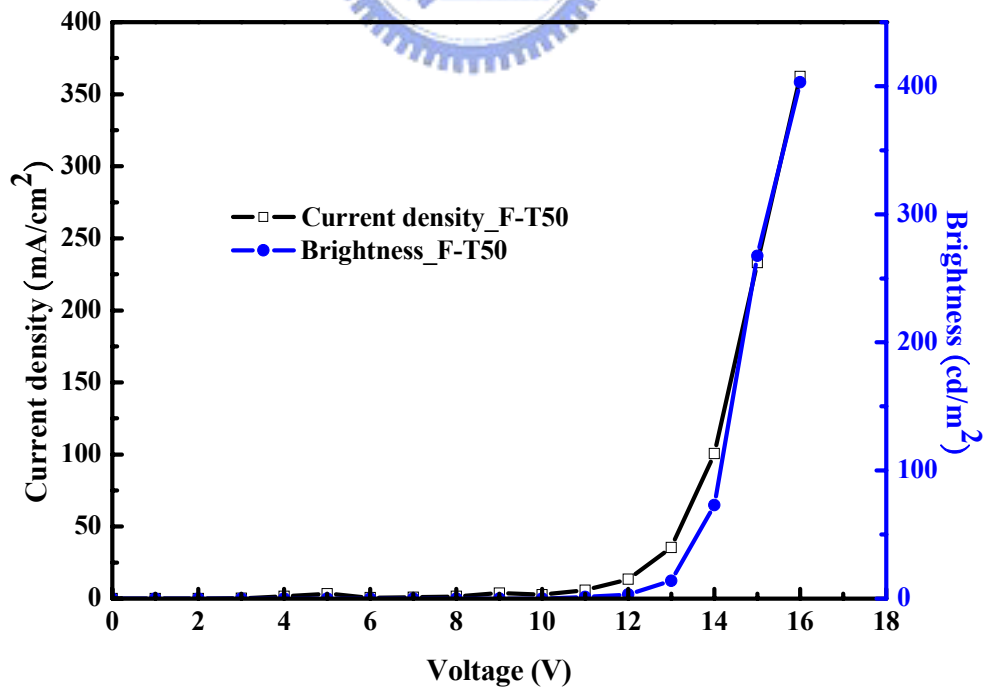


圖 3-10 F-T50 之 J-V-B 關係圖。

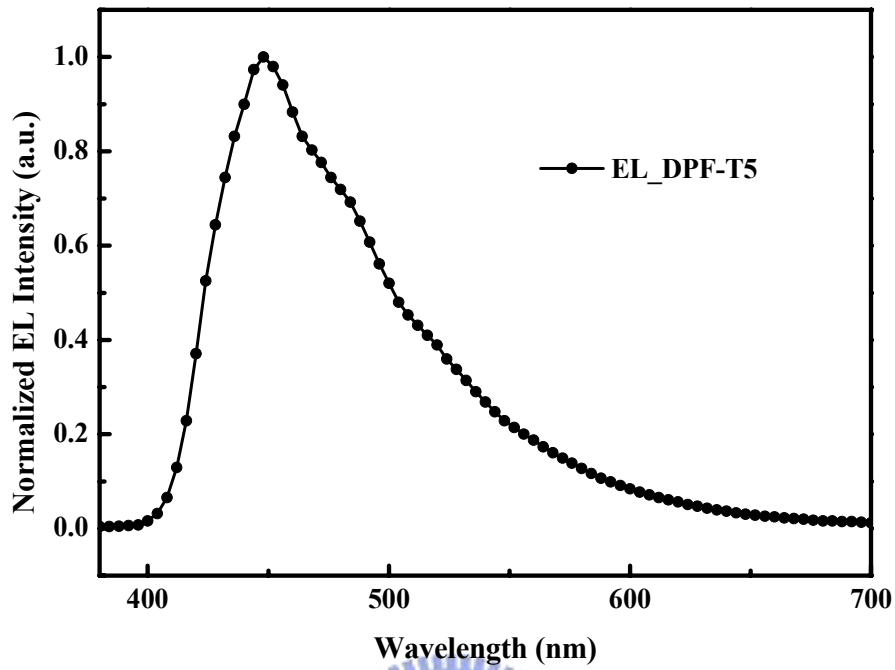


圖 3-11 DPF-T5 之 EL 光譜圖(10V)。

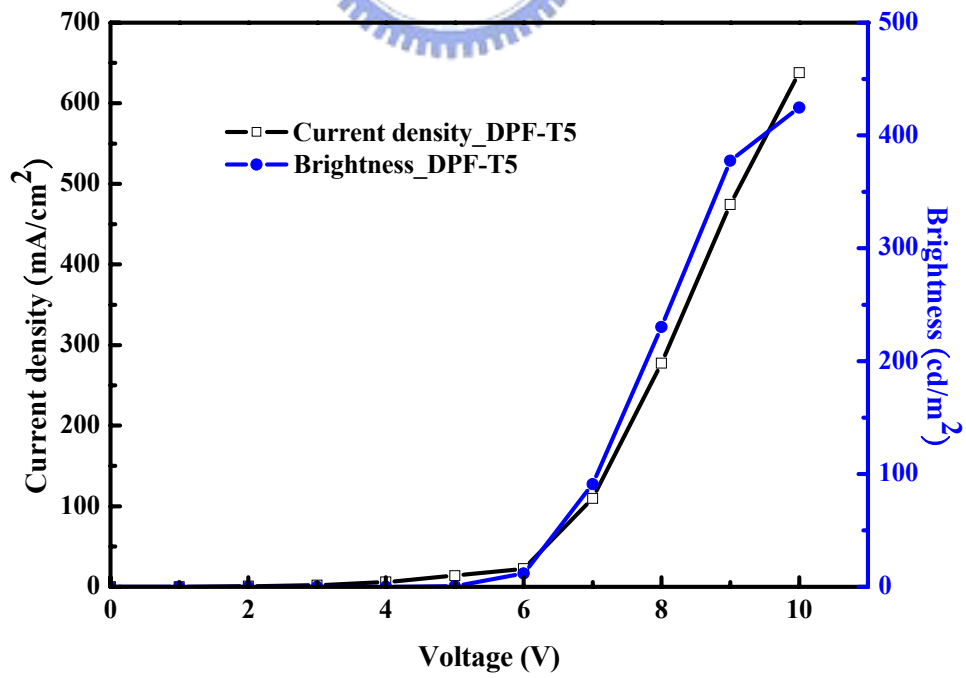


圖 3-12 DPF-T5 之 J-V-B 關係圖。

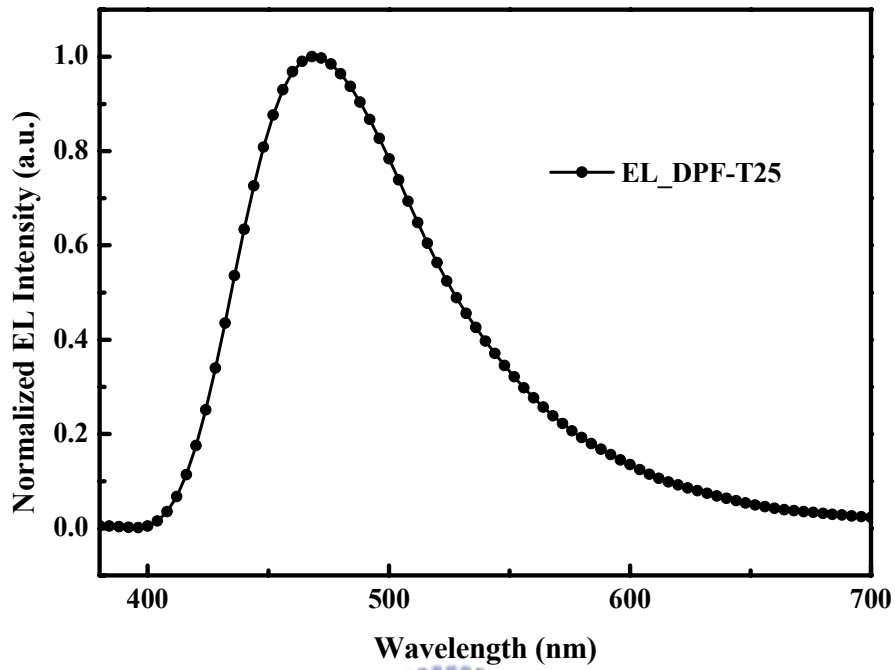


圖 3-13 DPF-T25 之 EL 光譜圖(11V)。

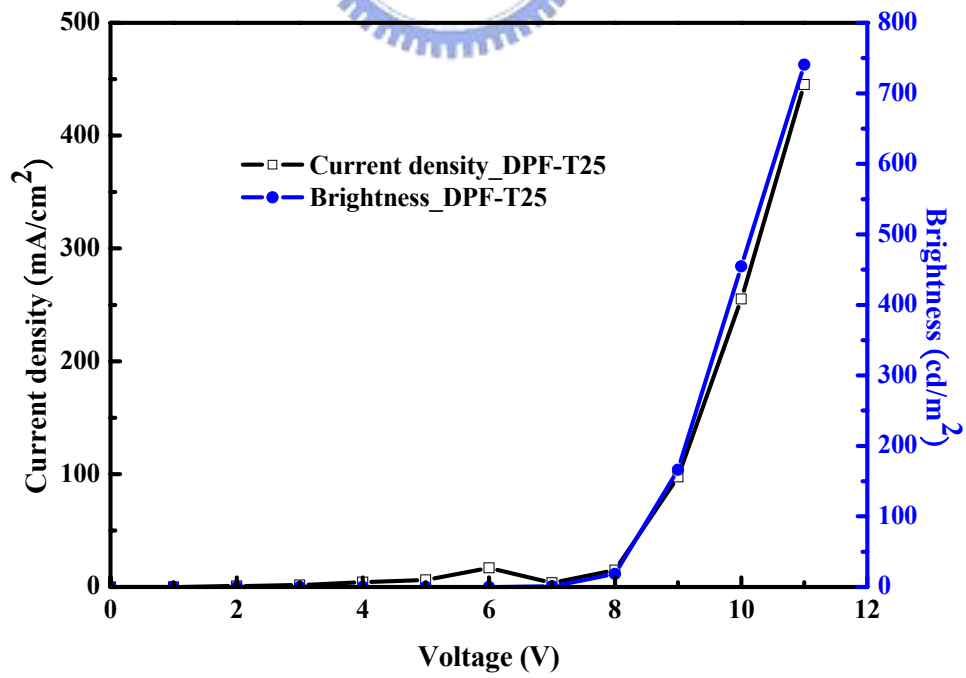


圖 3-14 DPF-T25 之 J-V-B 關係圖。

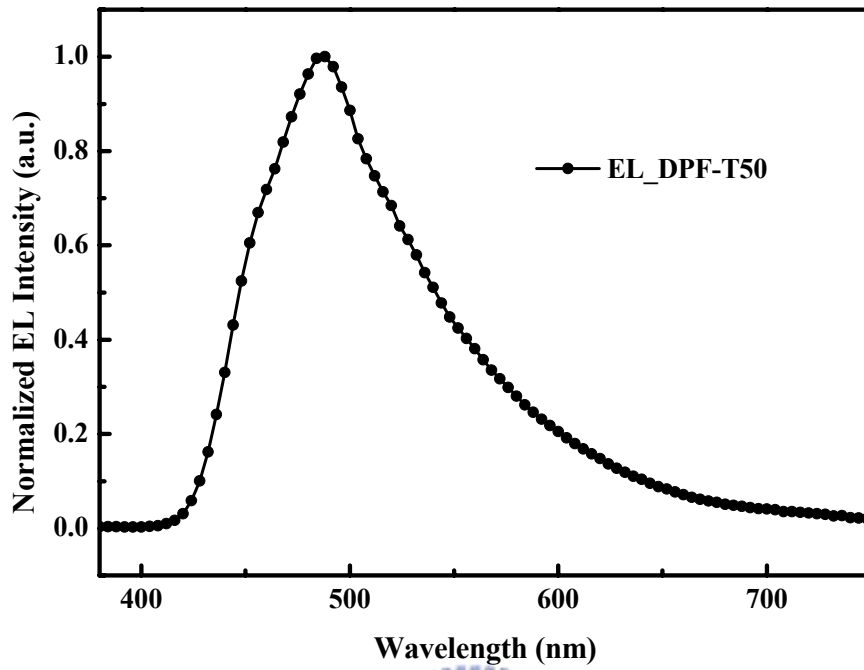


圖 3-15 DPF-T50 之 EL 光譜圖(13V)。

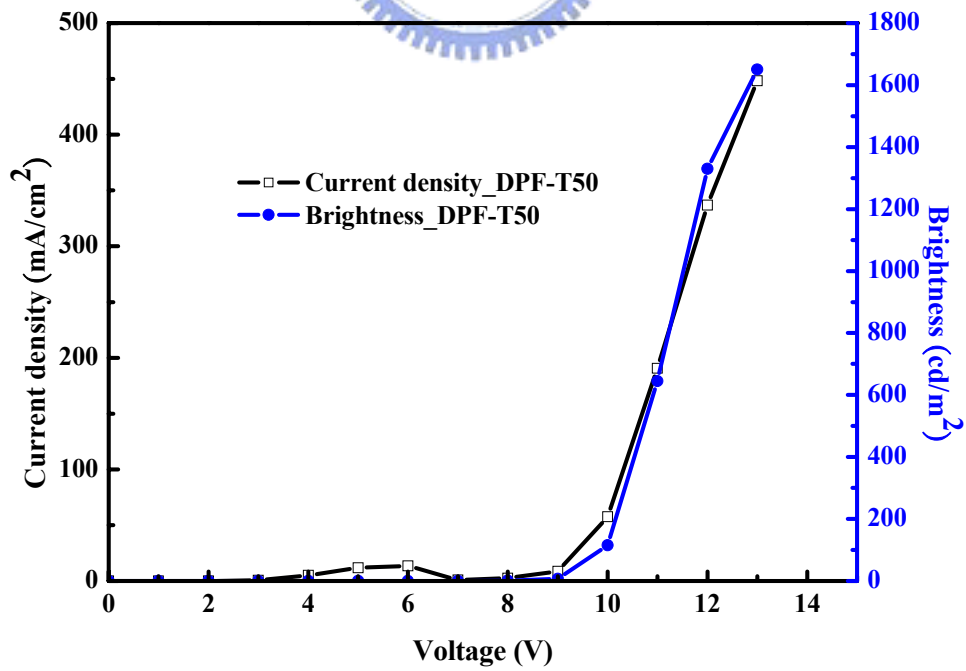


圖 3-16 DPF-T50 之 J-V-B 關係圖。

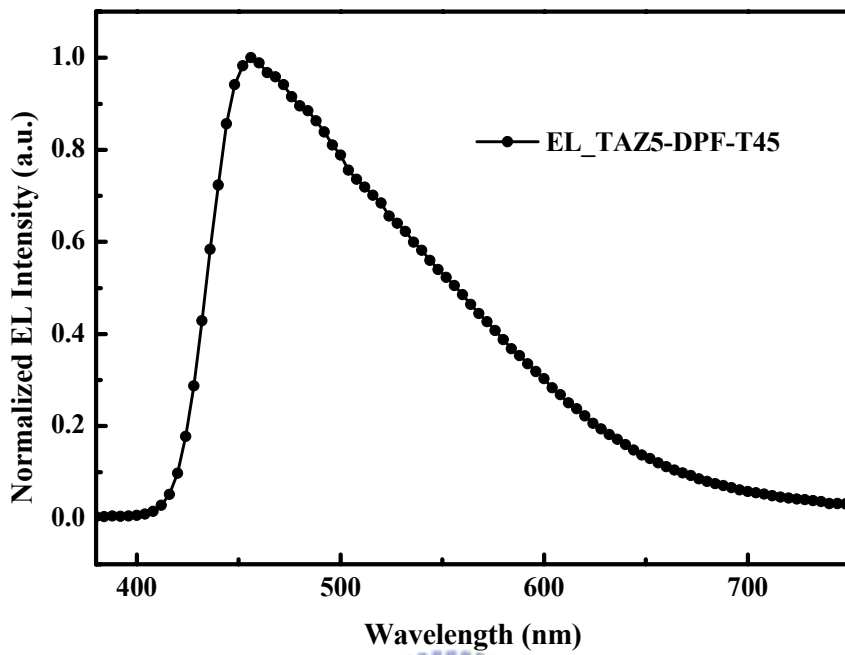


圖 3-17 TAZ5-DPF-T45 之 EL 光譜圖(12V)。

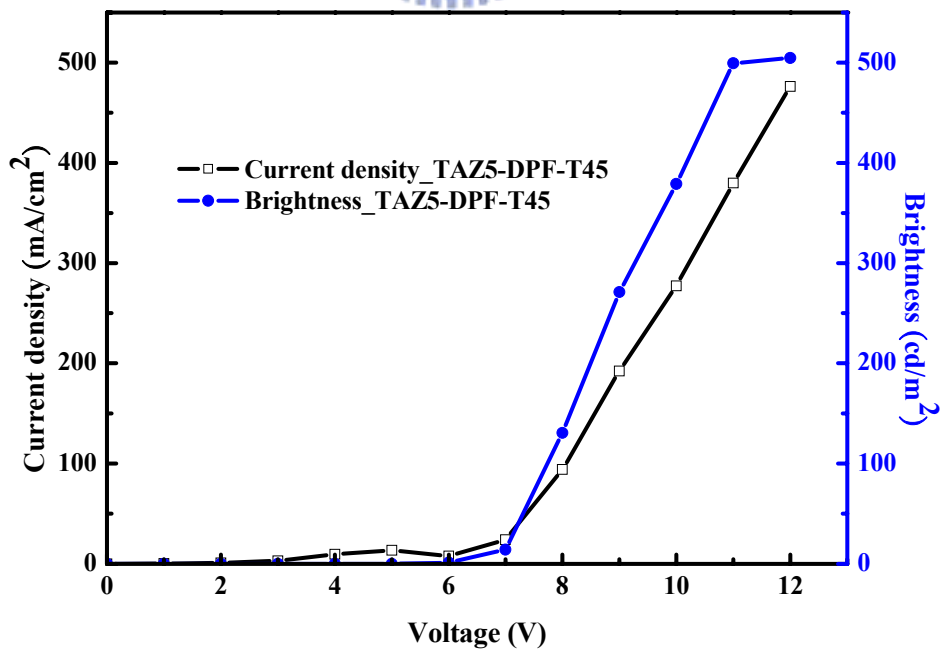


圖 3-18 TAZ5-DPF-T45 之 J-V-B 關係圖。

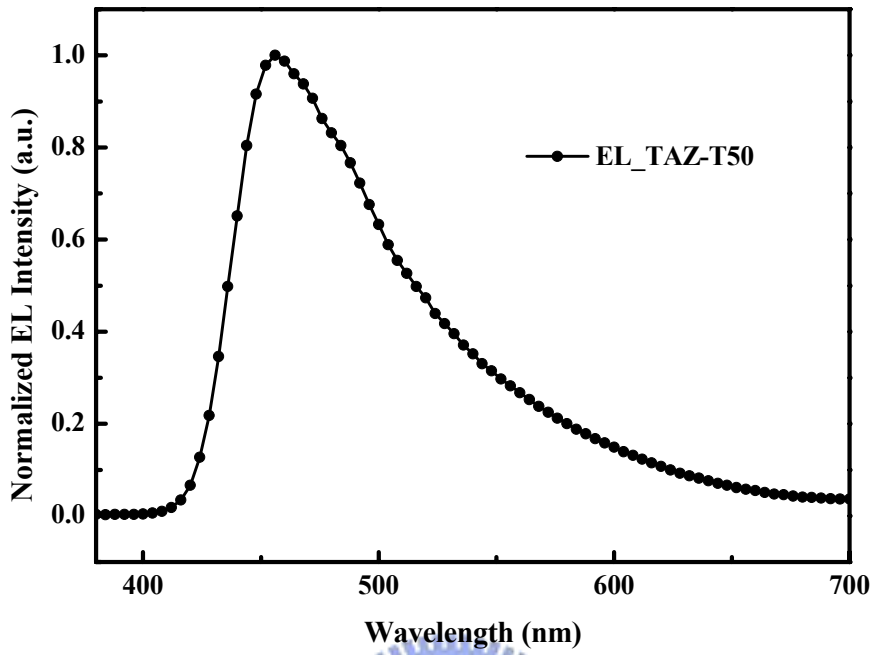


圖 3-19 TAZ-T50 之 EL 光譜圖(12V)。

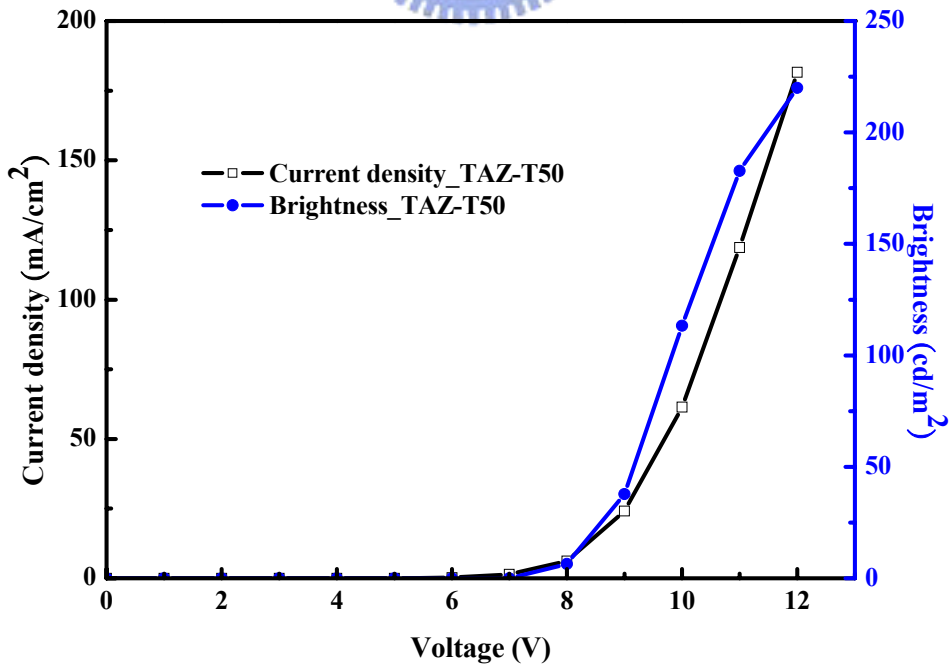


圖 3-20 TAZ-T50 之 J-V-B 關係圖。

F-T50 是將 TBADN 與具有長碳鏈的 Fluorene(PFO)作共聚，希望藉由長碳鏈的導入能有效改善 TBADN 同聚物(homopolymer)溶解度不佳的問題；雖然長碳鏈的導入成功改善了高分子材料的溶解度，但是由雙層元件的結果顯示，最大發光效率僅有 0.11 cd/A，而且光色偏藍綠。為了解決上述發光效率及光色上的問題，所以我們決定調整 TBADN 與 Fluorene 衍生物間在聚合物主鏈中的含量，希望聚合物主鏈將所吸收到的能量以較有效的方式如 Host-dopant 的能量轉移機制來提升材料發光的效率；另外為了解決一般高分子材料於薄膜態易有共軛主鏈因 π - π stacking 造成堆疊現象發生而產生消光的情形，我們利用苯環衍生物的加入，企圖增加芴分子於九號碳位上取代基的立體障礙，來減少聚合物共軛主鏈的堆疊，故合成出 DPF-T 系列高分子。有趣的是我們發現隨著 TBADN 在共軛主鏈的含量越高，其元件結果如最大亮度與最高的發光效率，均較另外兩個 TBADN 含量較低的材料如 DPF-T5 與 DPF-T25 要來得高，DPF-T50 最大亮度為 1650 cd/m²，最大發光效率為 0.39 cd/A，與我們先前的預期是有落差的。這系列高分子的消光現象也許會因 TBADN 含量的增加導致共軛主鏈堆疊情形加劇而更加嚴重，但是也因為 TBADN 的加入，使得原本在一般 Fluorene 同聚物所擁有較高之 LUMO 能階(-2.50 eV)^[45]因而下降至較低能階處，約-3.06 eV，有利於電子從陰極端(AI: -4.3 eV)注入發光層

中，故提高了整體的發光效率。另外聚芴高分子本質上是以傳輸電洞為主的材料，而 TBADN 則為一 ambipolar 的分子^[60]，於載子的傳輸上理應不具決定性的影響力，故推測之前所合成的高分子，F-T50 與 DPF-T5 ~ DPF-T50，電洞仍然是主要被傳輸的載子，所以我們決定藉由在高分子的側鏈導入具有傳導電子能力的官能基如 1,2,3-三氮唑 (1,2,3-triazole units)，可以增加正負電荷於發光層中再結合的比例，使其因載子平衡而提升元件效率，所以合成出 TAZ-T50 與 TAZ5-DPF-T45。由元件結果顯示，TAZ-T50 的最大發光效率並未因此而提升，反而下降至 0.18 cd/A，推測原因為含 1,2,3-三氮唑的芴衍生物添加過多，導致電子成為發光層中主要被傳輸的載子，並未達到先前預期電子電洞傳輸較為平衡的狀態；至於 TAZ5-DPF-T45 也並未達到預期能再次提升發光效率，推測原因為電子電洞並未於發光層中有效的再結合。我們由圖 3-20 電流密度對操作電壓關係圖可看出，在較低電壓處，TAZ5-DPF-T45 的電流密度明顯較 DPF-T50 來得要高上許多，代表有某種載子(電子或電洞)過多；由於 TAZ5-DPF-T45 與 DPF-T50 在分子結構上相近，而且其經由電化學量測推算後的 LUMO 能階值亦相近(約-3.04 eV)，理論上都有利於電子從陰極端的注入，再加上所添加的 1,2,3-三氮唑的芴衍生物有助於傳導電子，故於元件結果中顯示過多的載子應為電子。所以此系列藍光材料在未來

於元件結構的改進部份，可以在電洞注入層(PEDOT)與發光層中再加入一層具有傳導電洞能力的電子阻擋層(PVK)^[61]，也可以視情況於陰極與發光層中再多加一層具有傳導電子能力的電洞阻擋層(1,3,5-tris(1-phenyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)benzene, TPBI)^[62]，用以促進載子於發光層內的平衡，增加電子與電洞再結合的機率，達到高發光效率的目的。

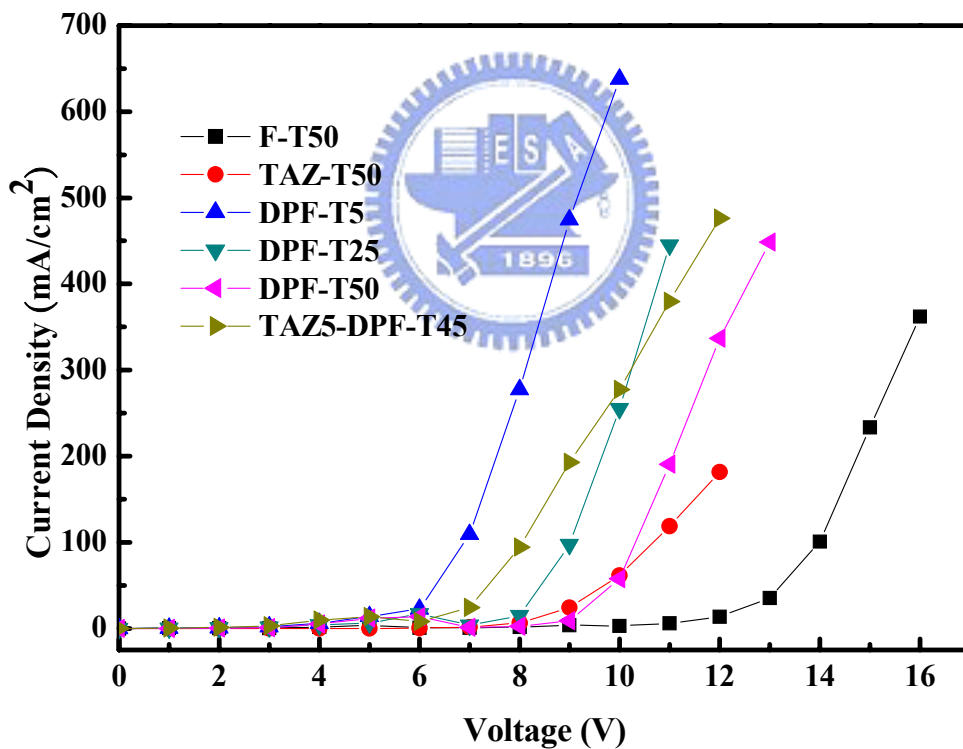


圖 3-21 電流密度對操作電壓關係圖。

表 3-5 含蔥聚芴高分子在元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/Polymer/
CsF/Al 之電激發光表現。

Polymer	F-T50	DPF-T5	DPF-T25	DPF-T50	TAZ5-DPF-T45	TAZ-T50
V_{on} (V) ^a	10.9	5.0	7.0	7.8	5.8	7.2
Voltage (V) ^b	12.3	5.7	8.1	9.2	6.7	8.8
Brightness (cd/m ²) ^b	6	9	28	32	11	30
LE (cd/A) ^b	0.03	0.04	0.13	0.11	0.05	0.14
PE (lm/W) ^b	0.72	0.87	0.71	0.68	0.7	0.71
Max. brightness (cd/m ²)	403 ^g	425 ^c	741 ^d	1650 ^f	505 ^e	220 ^e
Max. LE (cd/A)	0.11	0.08	0.18	0.39	0.14	0.18
Max. PE (lm/W)	0.75	0.91	0.78	0.70	0.72	0.77
EL λ_{max} (nm)	488 ^g	448 ^c	456 ^d	484 ^f	456 ^e	456 ^e
CIE (x, y)	(0.22, 0.35) ^g	(0.18, 0.21) ^c	(0.18, 0.24) ^d	(0.22, 0.33) ^f	(0.23, 0.29) ^e	(0.19, 0.23) ^e

(i) V_{on} :turn-on voltage LE:luminance efficiency PE:power efficiency EL:electroluminescence.

(ii) a.Recorded at 1 cd/m² b.Recorded at 20 mA/cm² c.Recorded at 10 V d.Recorded at 11 V
e. Recorded at 12 V f. Recorded at 13 V g. Recorded at 16 V.

第4章 結論

本研究成功的利用 Suzuki polymerization 與 Yamamoto polymerization 合成出含 Anthracene 與 Fluorene 衍生物的藍光高分子，並經由各種化學及物理性質的量測與探討，其結果皆顯示這些材料於元件的應用上是大有可為的。

所合成出的材料 F-T50、DPF-T5~DPF-T50、TAZ5-DPF-T45 與 TAZ-T50，皆具有不錯的熱穩定性，其 T_d 高於 $331\text{ }^\circ\text{C}$ ，而 T_g 則高於 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，明顯的優於聚芴高分子的同聚物(homopolymer)，並且已足以承受 PLED 元件需加熱烘烤的製程。

所有材料的 HOMO 能階範圍約在 $-5.81\sim-5.91\text{ eV}$ ，而 LUMO 能階範圍約在 $-2.93\text{ eV} \sim -3.08\text{ eV}$ ，相較於其他 LUMO 能階較高的材料，此系列材料的 LUMO 能階值皆較接近或稍高於製作元件所用的鋁電極能階(-4.3 eV)，故有利於電子的注入。

本實驗所合成出的材料，在雙層元件的量測上皆有不錯的表現，其中以 DPF-T50 的結果為最佳。在驅動電壓為 13 V 下可達最大亮度 1650 cd/m^2 ，此時 CIE 色度座標值位於(0.22, 0.33)，最大發光效率為 0.39 cd/A ，為高效率的藍綠光材料。

第5章 參考文獻

1. Bernanose, E.; Comte, M.; Vouaux, P. *J. Chem. Phys.* **50**, 64(1953).
2. Bernanose, E. ; Vouaux, P. *J. Chem. Phys.* **50**, 261(1953).
3. Bernanose, E. *J. Chem. Phys.* **52**, 396(1955).
4. Bernanose, E. ; Vouaux, P. *J. Chem. Phys.* **52**, 509(1955).
5. Pope, M. ; Kallmann, H. P. ; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **38**, 2042(1963).
6. Helfrich, W. ; Schneider, W. G. *J. Chem. Phys.* **44**, 2902(1966).
7. Roberts, G. G.; McGinnity, M. M.; Barlow, W. A.; Vincett, P. S. *Solid State Commun.* **32**, 683(1979).
8. Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Roberts, G. G. *Thin Solid Films* **94**, 171(1982).
9. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913(1987).
10. Patridge, R. H. *Polymer* **24**, 733(1983).
11. Burrouhted, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Mackay, R. N.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Homes, A. B. *Nature* **347**, 539(1990).
12. Braun, D.; Heeger, A. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982(1991).
13. Chen, C. H.; Shi, J.; Tang, C. W. *Macromol. Symp.* **125**, 1(1997).
14. Dresner, J. *RCA Rev.* **30**, 332(1969).
15. Brutting, W.; Buchwald, E.; Rgerer, G.; Meier, M.; Zuleeg, K.; Schwoerer, M. *Synth. Met.* **84**, 677(1997).
16. Jabbour, G. E. et al. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1185(1998).
17. Adachi, C. ; Tokito, S. ; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **55**,

- 1489(1988).
18. Adachi, C. ; Tokito, S. ; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L269(1988).
19. Adachi, C. ; Tsutsui, T. ; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L713(1988).
20. Kido, J. *Bull. Electrochem.* **10**, 1(1994).
21. Kido, J. ; Kimura, M. ; Nagi, K. *Science* **267**, 1332(1995).
22. Cao, G. Y.; Treacy G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **357**, 111(1993).
23. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 402(1998).
24. Hwang, D. H.; Kim, S. T.; Li, X. C.; Chuah, B. S.; DeMello, J. C.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* **213**, 319(1997).
25. Koch, F.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1531(1997).
26. Pfeiffer, S.; Horhold, H. H. *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1870(1997).
27. Sarnecki, G. J.; Brun, P. L.; Kraft, A.; Reind, R. H.; Holmes, A. B. *Synth. Met.* **55**, 91(1993).
28. Hoger, F. W. S.; Zhang, C.; Pakbz, K.; Heeger, A. J. *Polym. Prepr.* **34**, 197(1993).
29. Gurge, R. M.; Sarker, A.; Lathti, P. M.; Hu, B.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **29**, 4287(1996).
30. Gowri, R.; Mandal, D.; Shivkumar, B.; RamaKrishnan, S. *Macromolecules* **31**, 1819(1998).
31. Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7416(1996).
32. Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Adv. Mater.* **9**, 798(1997).

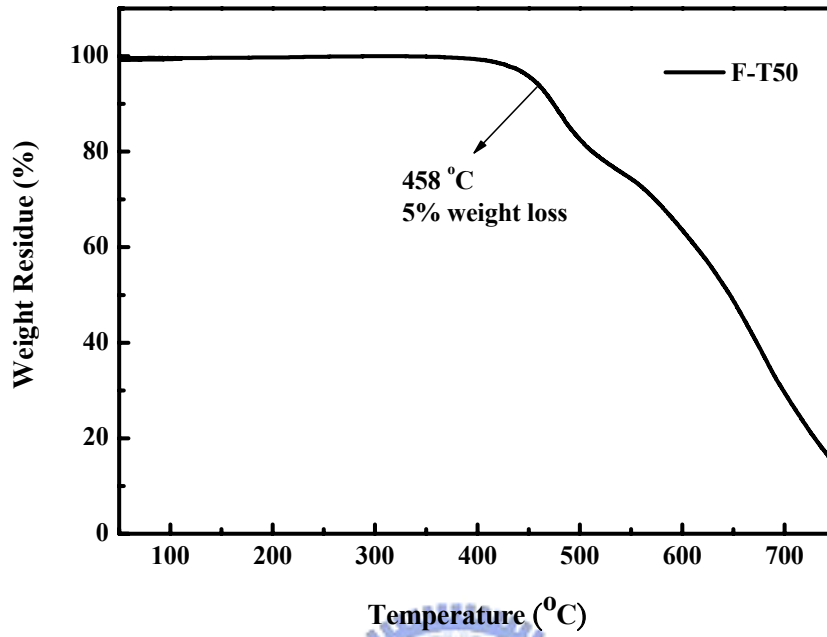
- 33.(a)Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1433(1989). (b)Fukuda, M.; Swada, K.; Morita, S.; Yoshino, K. *Synth. Met.* **41**, 855(1991).
- 34.(a)Kreyenschmidt, M.; Klarner, G.; Fuhrer, T.; Ashenhurst, J.; Karg, S.; Chen, W. D.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Macromolecules* **31**, 1099(1998). (b)Klarner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules* **31**, 2007(1998).
- 35.(a)Pei, Q.; Yu, G.; Yang, Y. Pct Patent Wo 97/33323(1997). (b)Pei, Q.; Yu, G.; Yang, Y. US Patent 5,900,327(1999).
- 36.(a)Woo, E. P. ; Shiang, W. R.; Inbasekaran, M. R.; Inbasekaran, M.; Roof, G. R. US Patent 5,962,631(1999). (b)Woo, E. P.; Shiang, W. R.; Inbasekaran, M.; Roof, G. R.; Bernius, M. T.; Wu. W. US Patent 6,169,163 B1(2001). (c)Woo, E. P.; Shiang, W. R.; Inbasekaran, M.; Roof, G. R.; Bernius, M. T.; Wu. W. US Patent 6,512,083(2003). (d)Woo, E. P.; Shiang, W. R.; Inbasekaran, M.; Roof, G. R.; Bernius, M. T.; Wu. W. US Patent 6,514,632(2003).
- 37.(a)Ranger, M.; Leclerc, M. *Chem. Commun.*, 1597(1997). (b)Ranger, M.; Rondeau, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **30**, 7686(1997).
- 38.Neher, D. *Macro. Rapid Commun.*, 1365(2001).
- 39.(a)Grell, M.; Bradley, D. C. C.; Long, X.; Chamberlain, T.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta Polym.* **49**, 439(1998). (b)Schartel, B.; Wachtendorf, V.; Grell, M.; Bradley, D. C. C.; Hennecke, M. *Phys. Rev. B* **60**, 277(1999).
- 40.Grell, M.; Knoll, W.; Lupo, D.; Miesel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Yasuda, A. *Adv. Mater.* **11**, 671(1999).
- 41.(a)Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **11**, 895(1999). (b)Whitehead, K. S.; Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Jandke, M.; Strohmriegl, P. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2946(2000).
- 42.Miteva, T.; Meisel, A.; Knoll,W.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Muller, D. C.; Meerholz, K.; Yasuda, A.; Neher, D. *Adv. Mater.* **13**, 565(2001).

43. Muller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Widerhirn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. *Nature*, **421**, 829(2003).
44. Wu, F. I.; Reddy, D. Sahadeva; Shu, C. F.; Liu, Micheele S.; Jen, Alex K-Y. *Chem. Mater.* **15**, 269(2003).
45. Ahn, J. H.; Wang, C.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Petty, M. C. *J. Mater. Chem.* **17**, 2996(2007).
46. 陳金鑫、黃孝文(2007)。OLED – 夢幻顯示器。台北：五南。
47. Sun, J.; Cheng, J. G.; Zhu, W. Q.; Ren, S. J.; Zhong, H. L.; Zeng, D. L.; Xu, E. J.; Liu, Y. C.; Fang, Q. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **46**, 5616(2008).
48. Zheng, S.; Shi, J. *Chem. Mater.* **13**, 4405(2001).
49. Mikroyannidis, J. A.; Fenenko, L.; Yahiro, M.; Adachi, C. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **45**, 4661(2007).
50. Lee, T.; Song, K. H.; Jung, I.; Kang, Y.; Lee, S. H.; Kang, S. O.; Ko, J. *J. Organometallic Chemistry* **691**, 1887(2006).
51. Danel, K.; Huang, T. H.; Lin, J. T.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. *Chem. Mater.* **14**, 3860(2002).
52. (a) Morgan, P. W. *Macromolecules* **3**, 536(1970). (b) Chou, C. H.; Shu, C. F. *Macromolecules* **35**, 9673(2002).
53. Yeh, H. C.; Chien, C. H.; Shih, P. I.; Yuan, M. C.; Shu, C. F. *Macromolecules* **41**, 3801(2008).
54. Zhou, X.; He, J.; Liao, L. S.; Lu, M.; Ding, X. M.; Hou, X. Y.; Zhang, X. M.; He, X. Q.; Lee, S. T. *Adv. Mater.* **12**, 265(2000).
55. Klärner, G.; Davey, M. H.; Chen, W. D.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Adv. Mater.* **10**, 993(1998).
56. Hwang, D. H.; Lee, J. D.; Park, M. J. *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.* **13**, 637(2004).

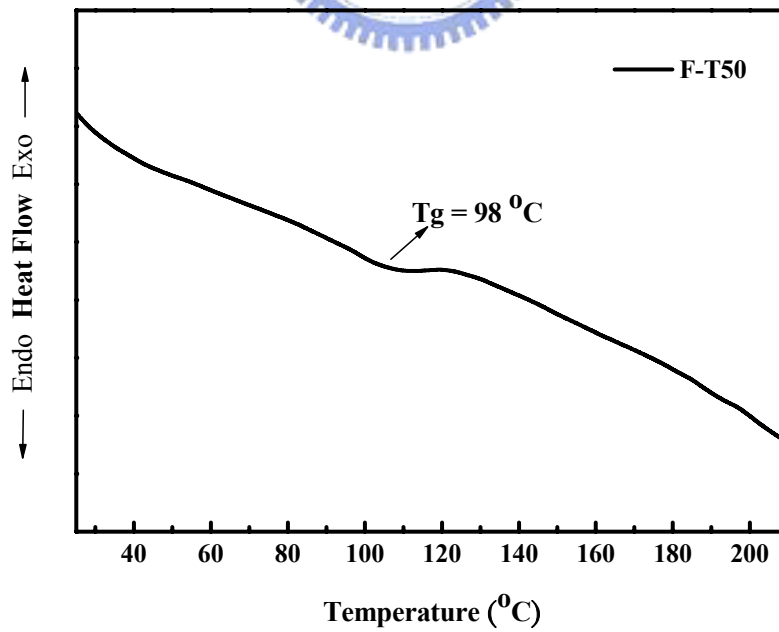
57. Hwang, D. H.; Park, M. J.; Lee, J. H. *Mater. Sci. Enginer. C* **24**, 201(2004).
58. Tse, S. C.; So, S K.; Yeung, M. Y.; Lo, C. F.; Wen, S. W.; Chen, C. H. *Chem. Phys. Lett.* 422, 354(2006).
59. Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2453(1998).
60. Tse, S. C.; So, S K.; Yeung, M. Y.; Lo, C. F.; Wen, S. W.; Chen, C. H. *Chem. Phys. Lett.* 422, 354(2006).
61. Niu, Y. H.; Chen, B.; Kim, T. D.; Liu, M. S.; Jen, Alex K. Y. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5433(2004).
62. Chien, C. H.; Chen, C. K.; Hsu, F. M.; Shu, C. F.; Chou, P. T.; Lai, C. H. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1(2009).



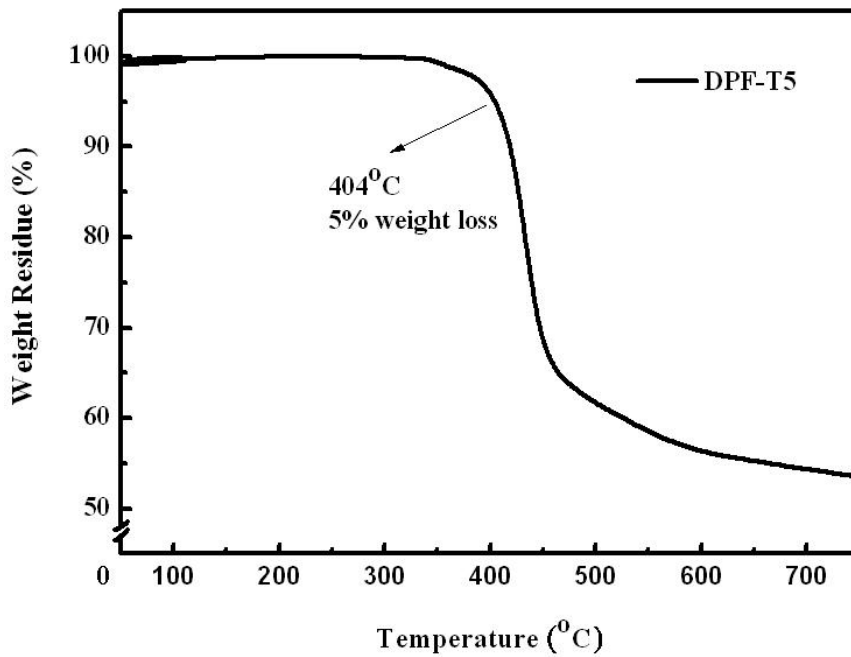
第6章 附圖



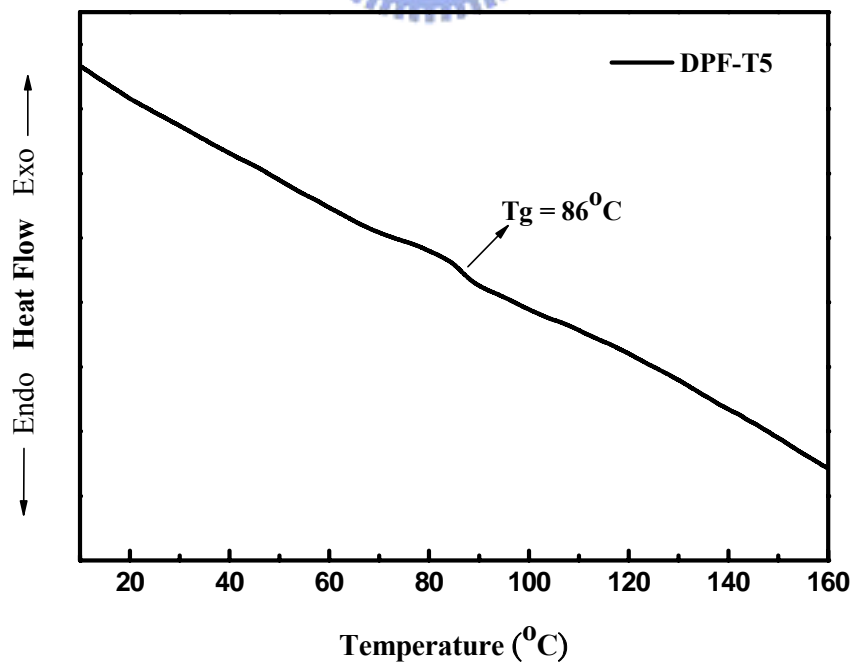
附圖 1 TGA of F-T50



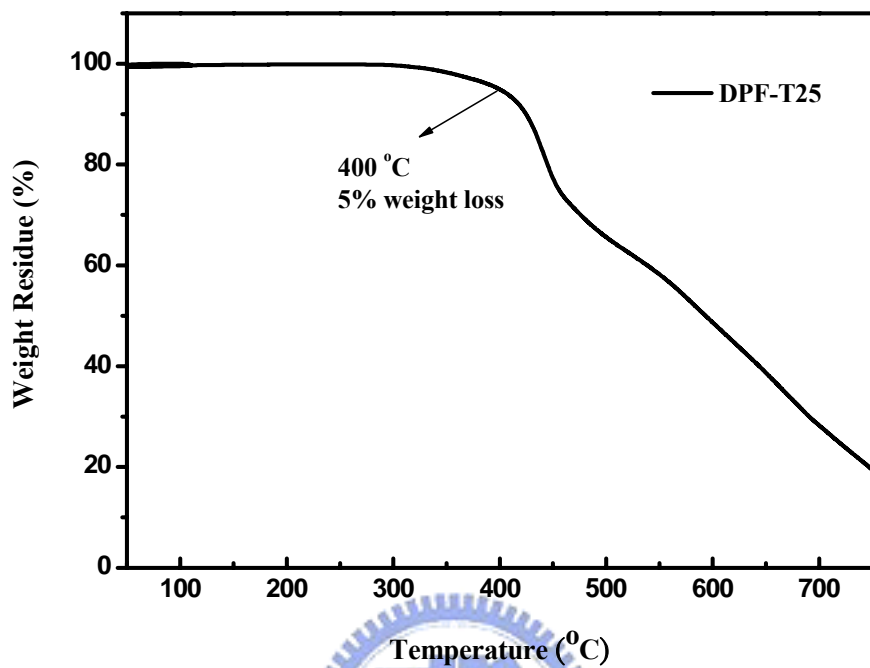
附圖 2 DSC of F-T50



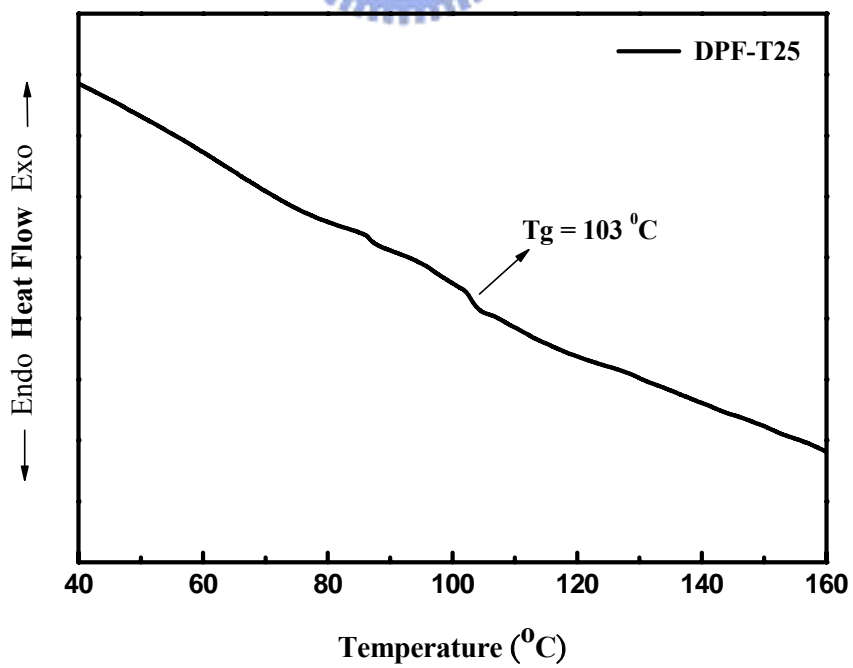
附圖 3 TGA of DPF-T5



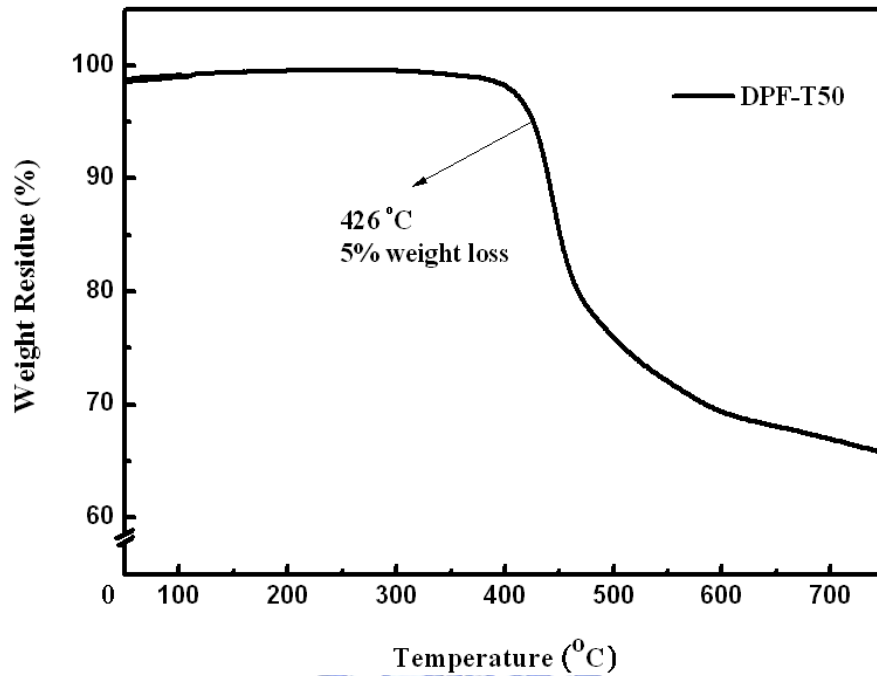
附圖 4 DSC of DPF-T5



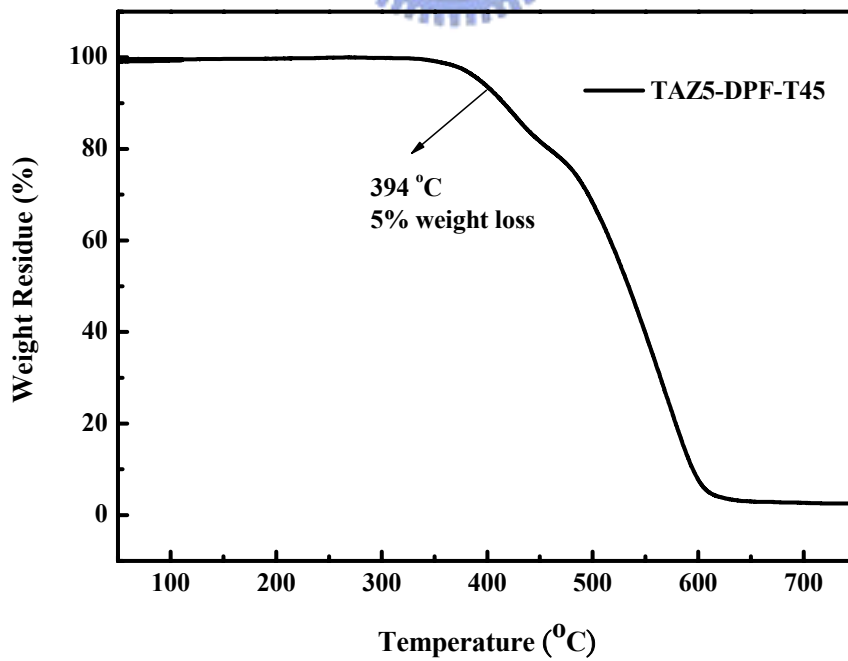
附圖 5 TGA of DPF-T25



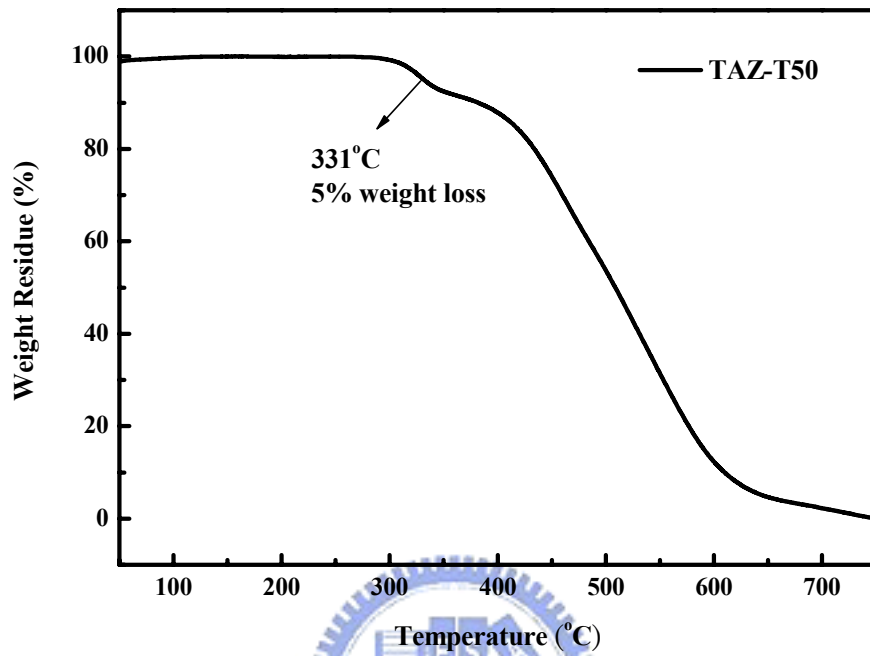
附圖 6 DSC of DPF-T25



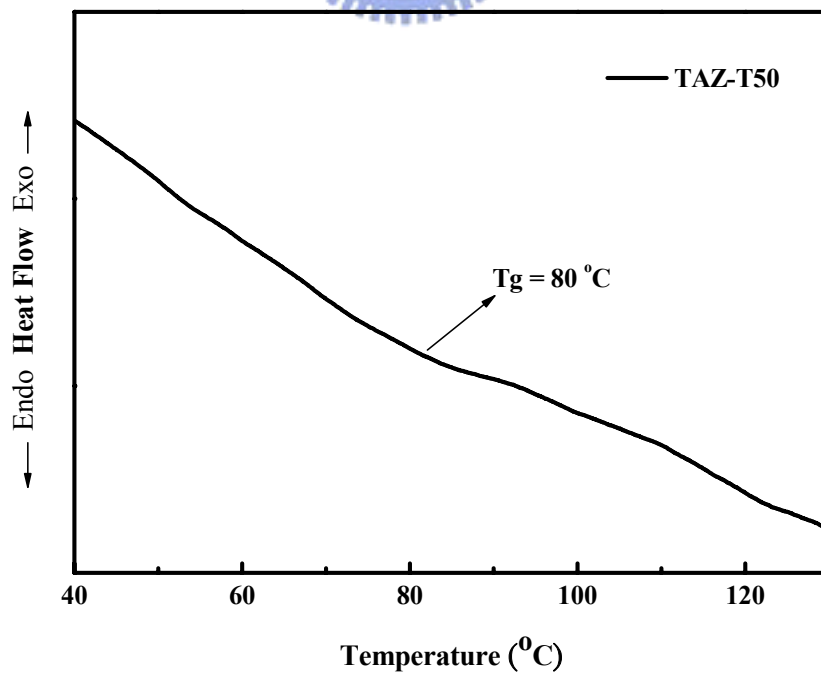
附圖 7 TGA of DPF-T50



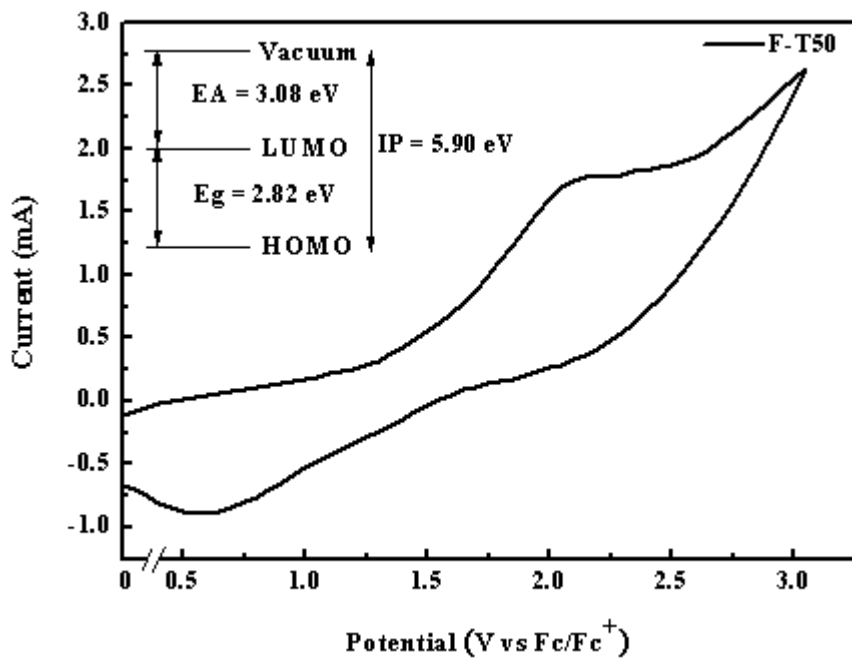
附圖 8 TGA of TAZ5-DPF-T45



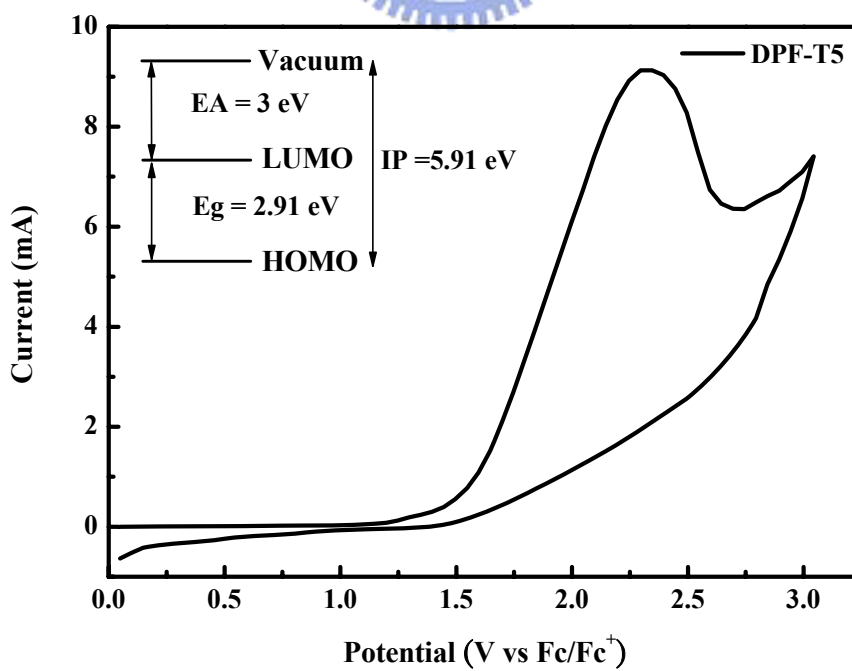
附圖 9 TGA of TAZ-T50



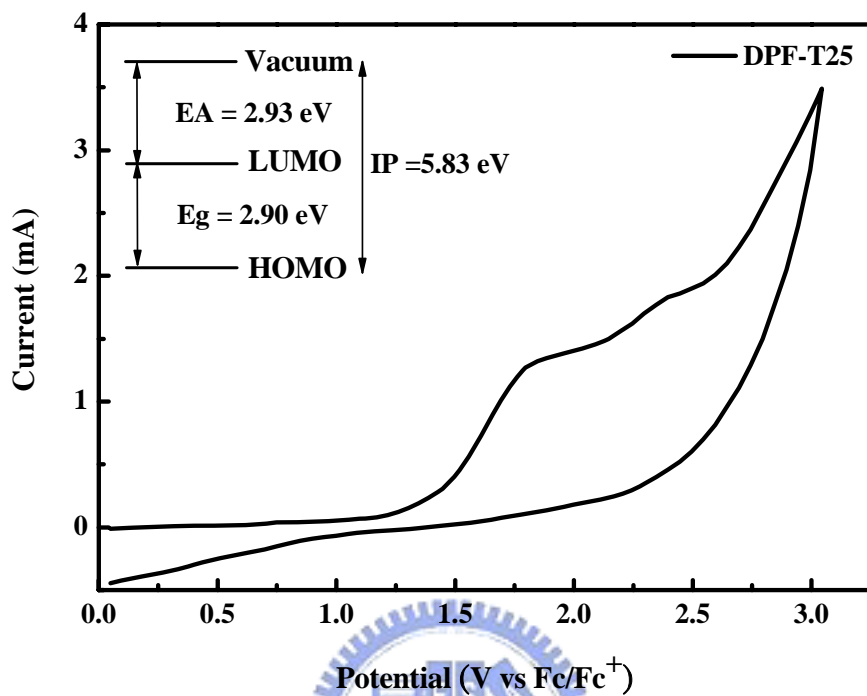
附圖 10 DSC of TAZ-T50



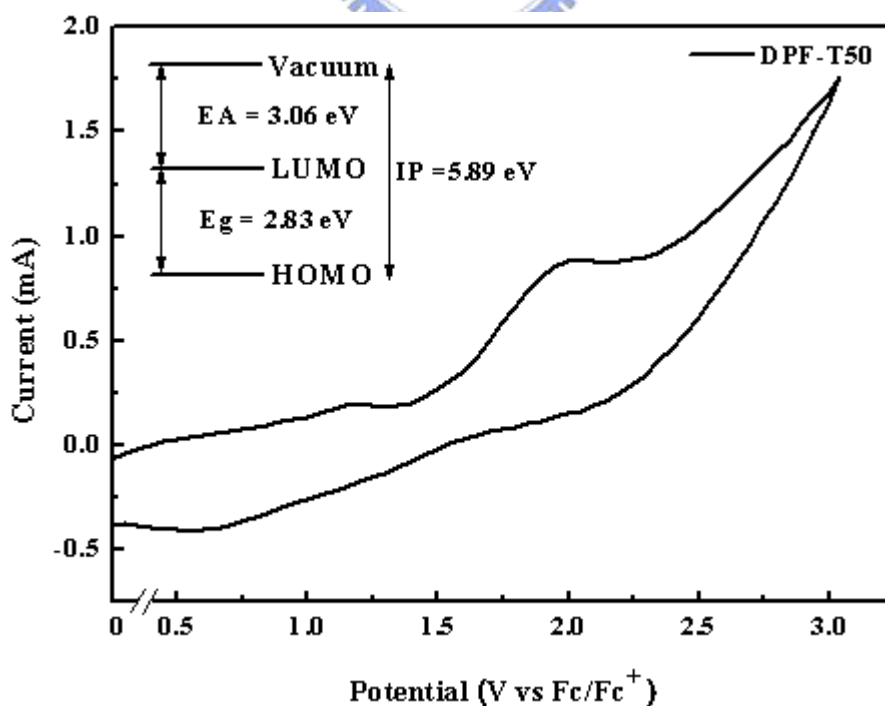
附圖 11 CV of F-T50



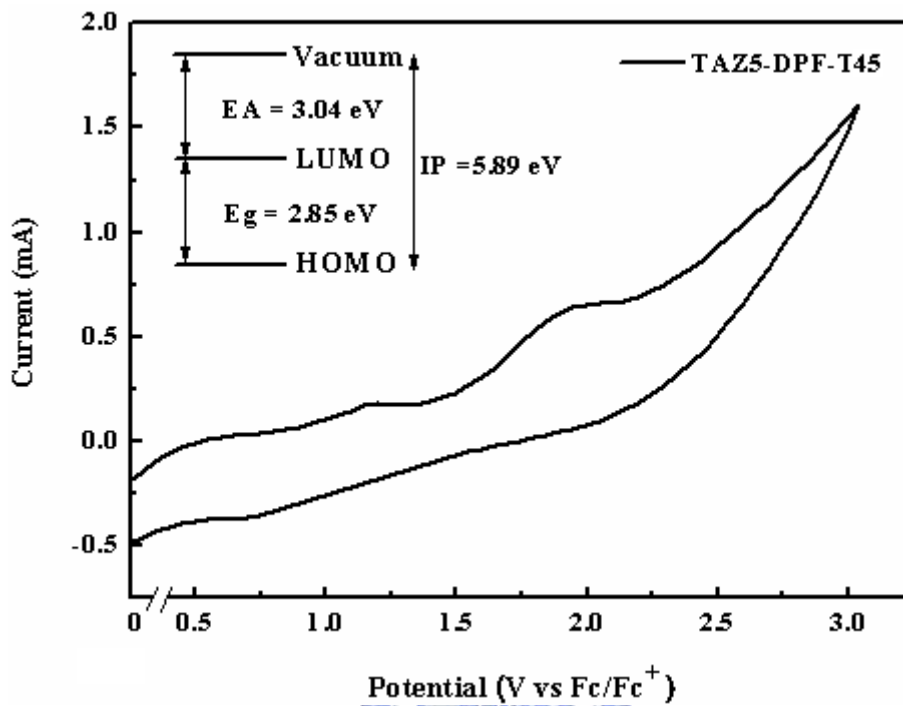
附圖 12 CV of DPF-T5



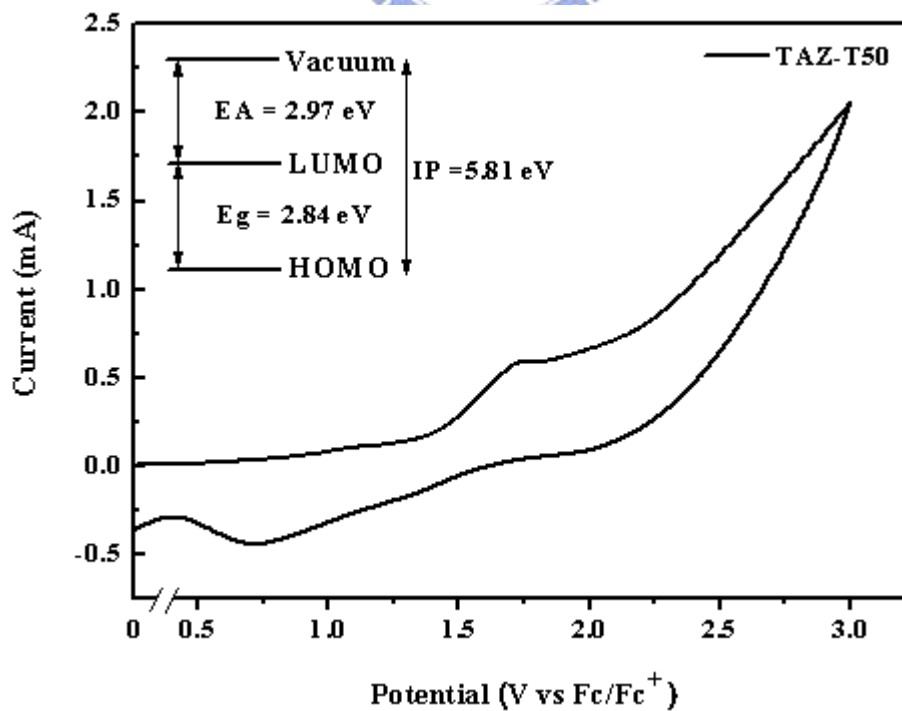
附圖 13 CV of DPF-T25



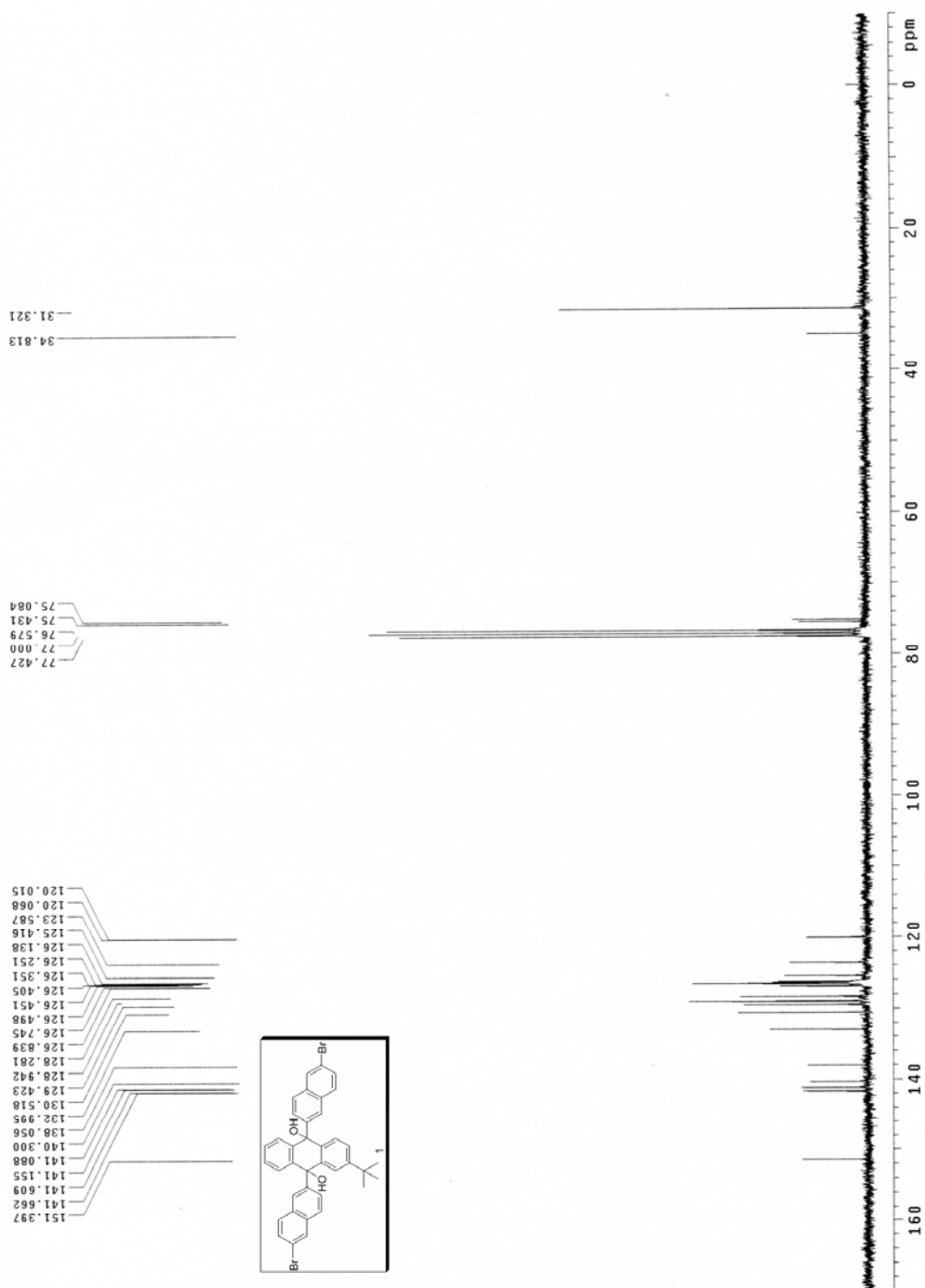
附圖 14 CV of DPF-T50



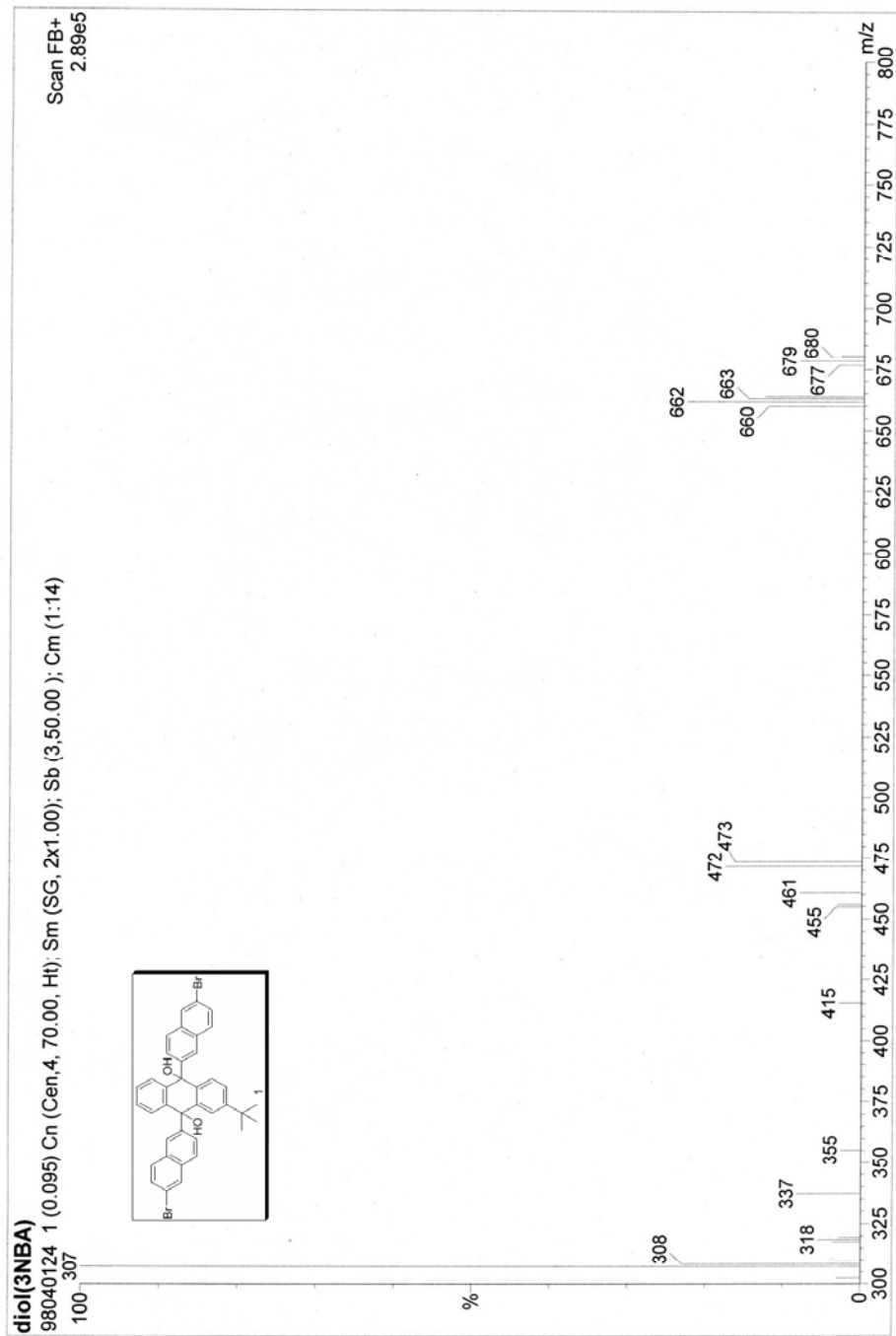
附圖 15 CV of TAZ5-DPF-T45



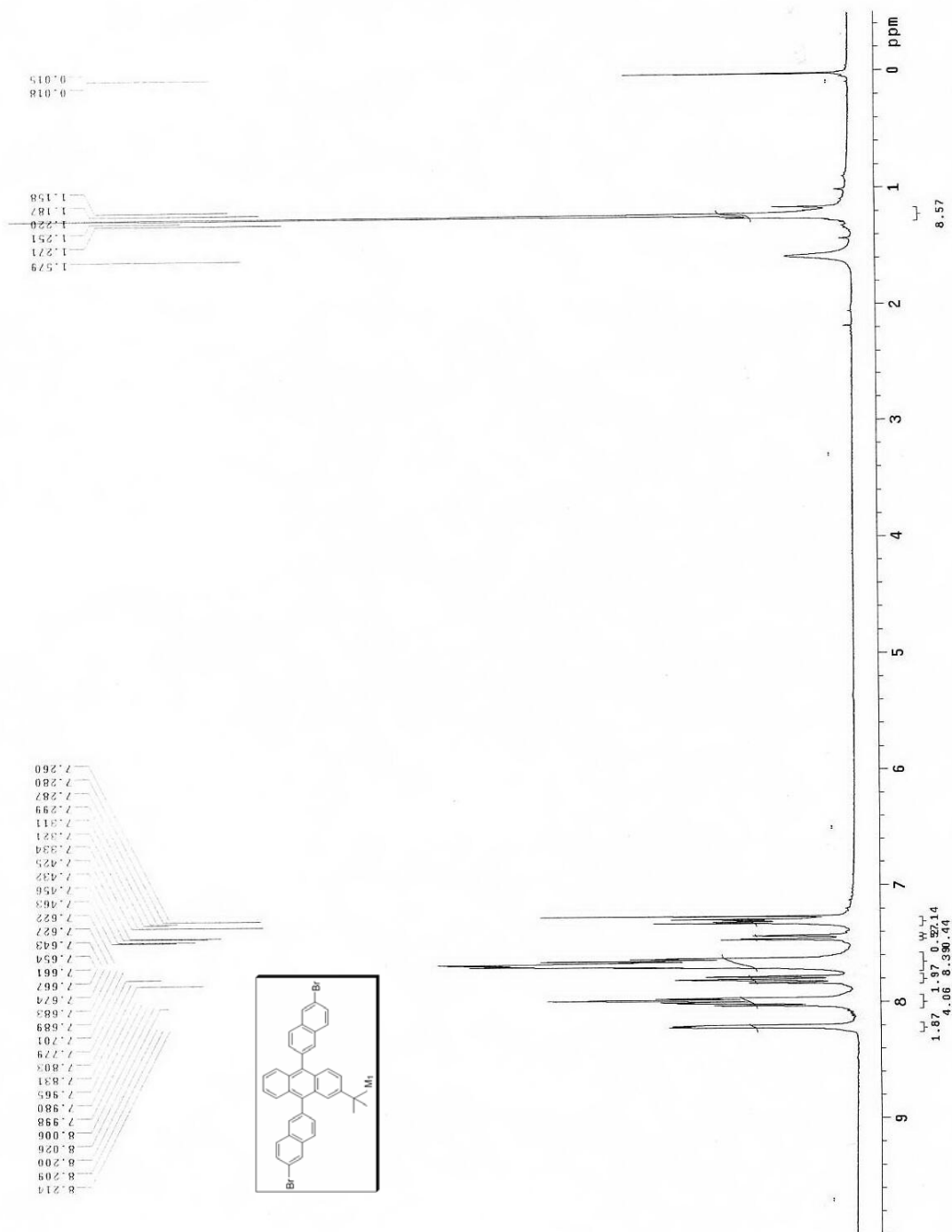
附圖 16 CV of TAZ-T50



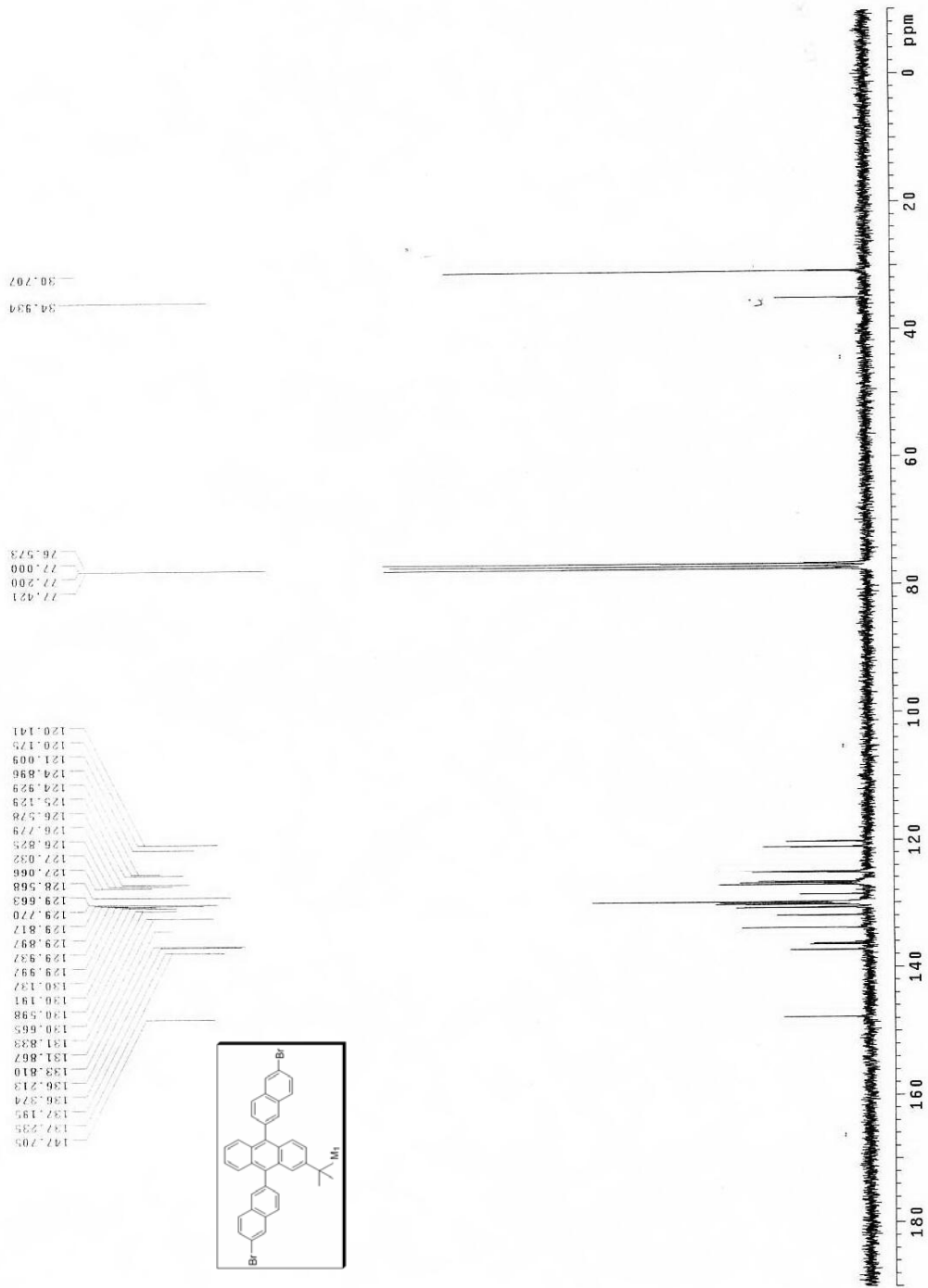
附圖 18 ^{13}C -NMR spectrum of (1)



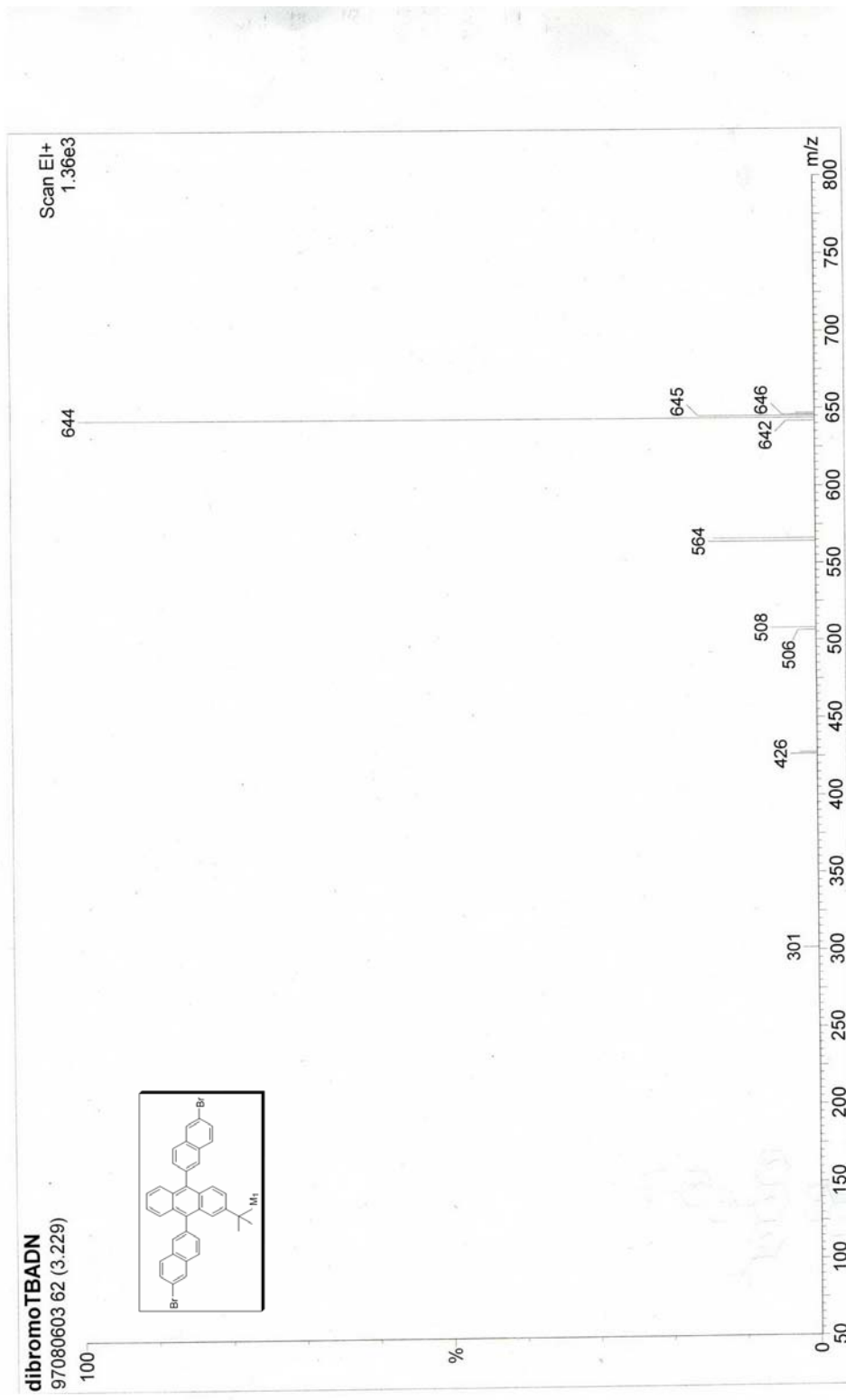
附圖 19 Mass spectrum of (1)



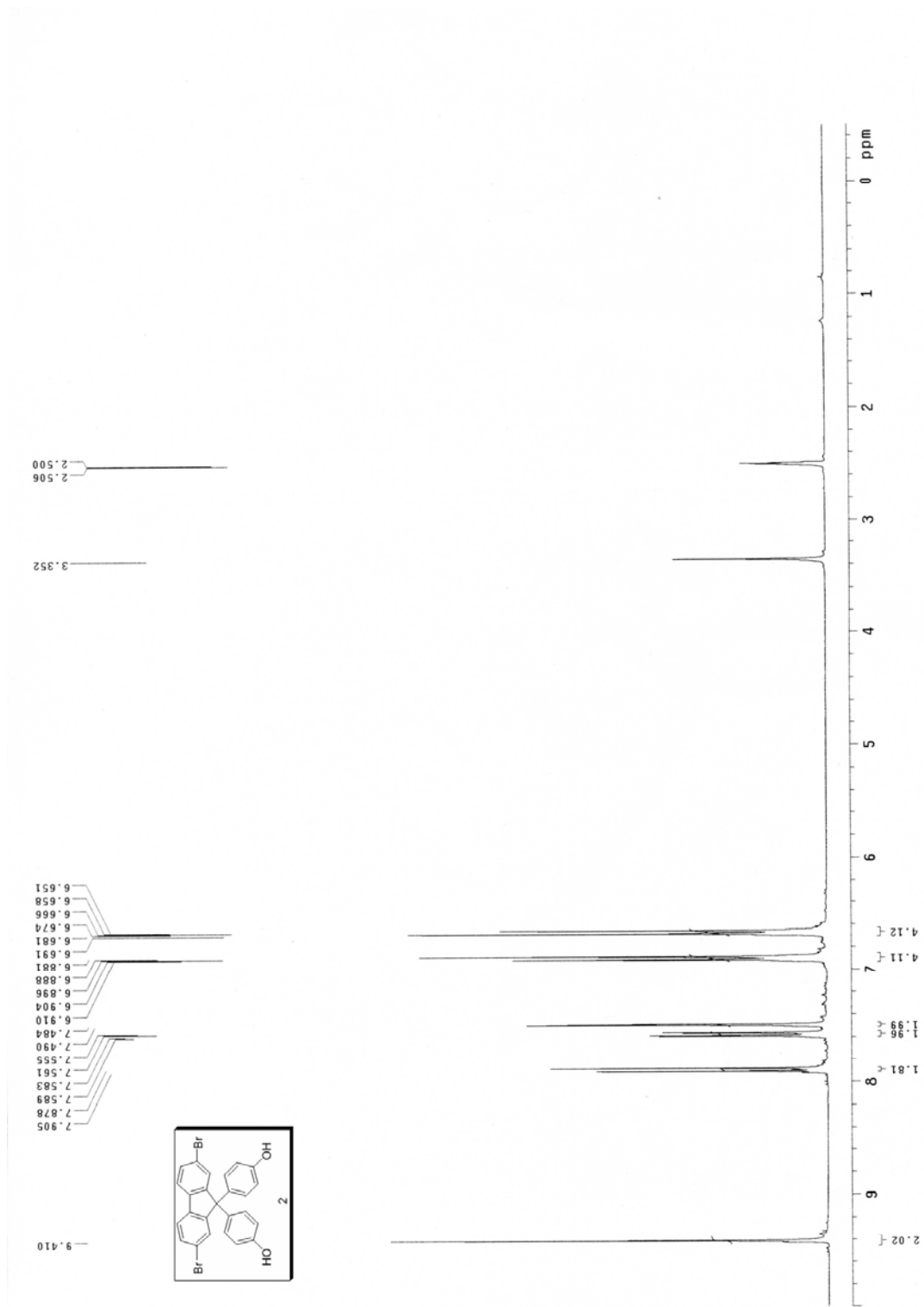
附圖 20 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M1)



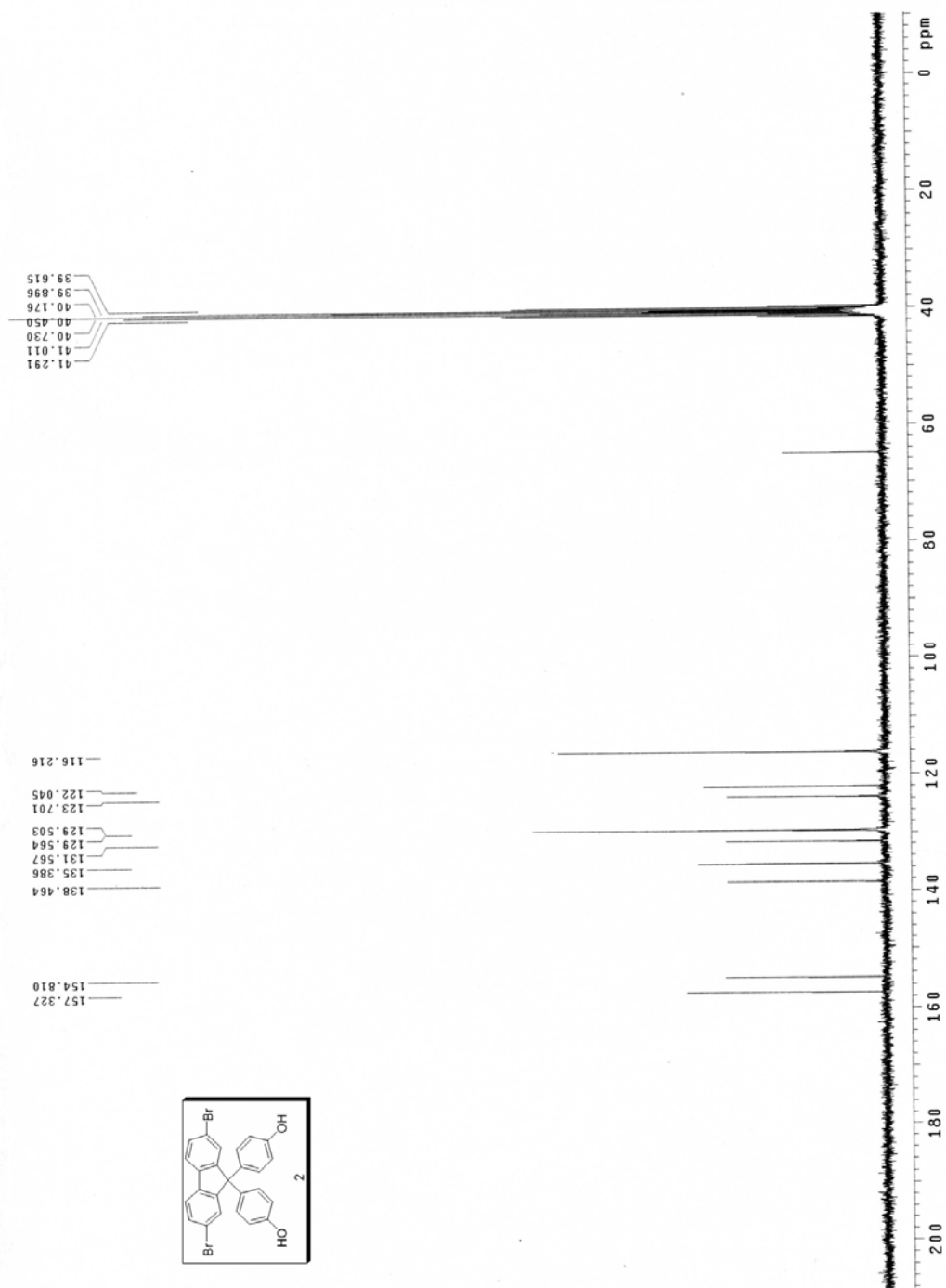
附圖 21 ^{13}C -NMR spectrum of (M1)



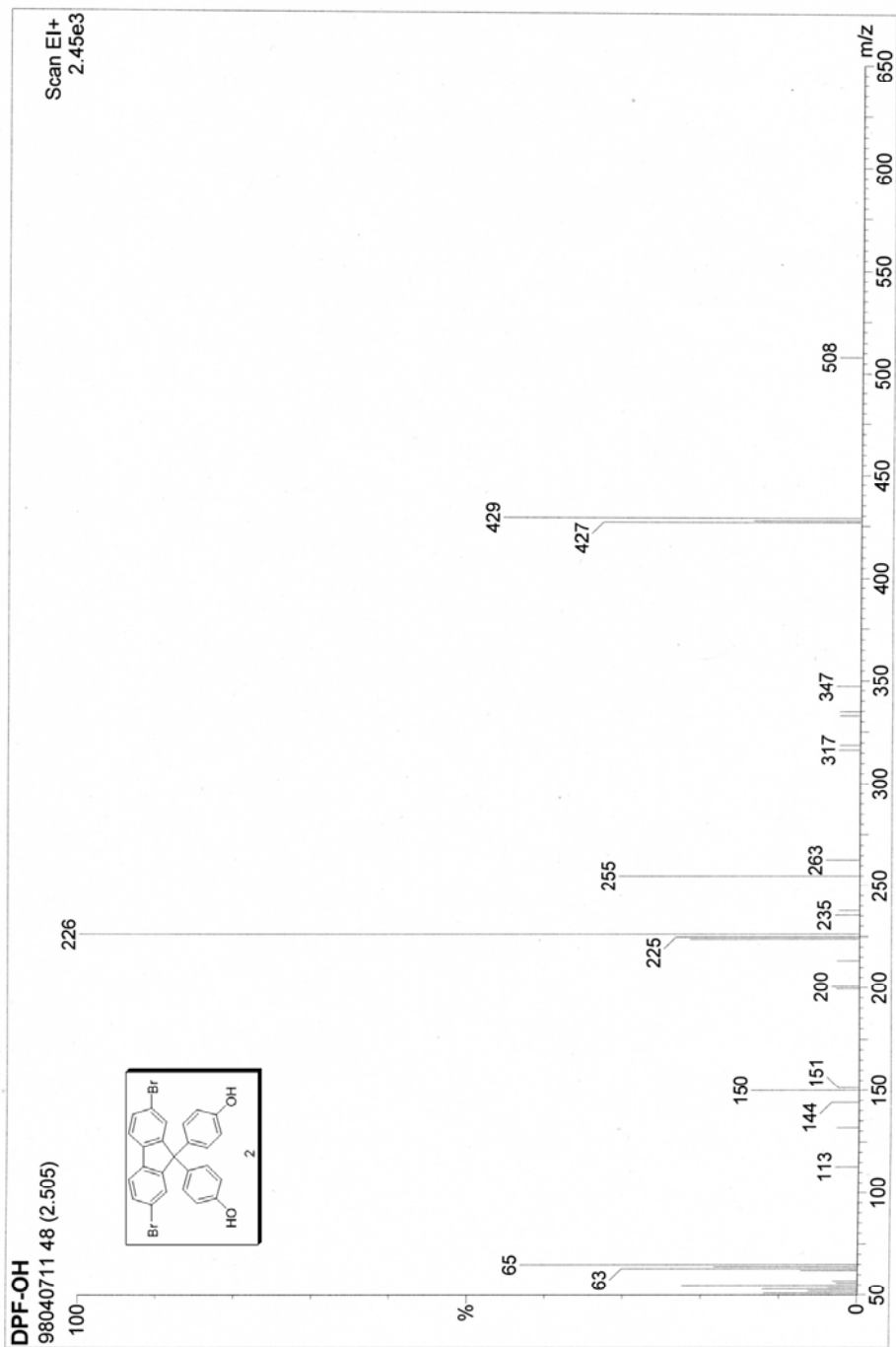
附圖 22 Mass spectrum of (M1)



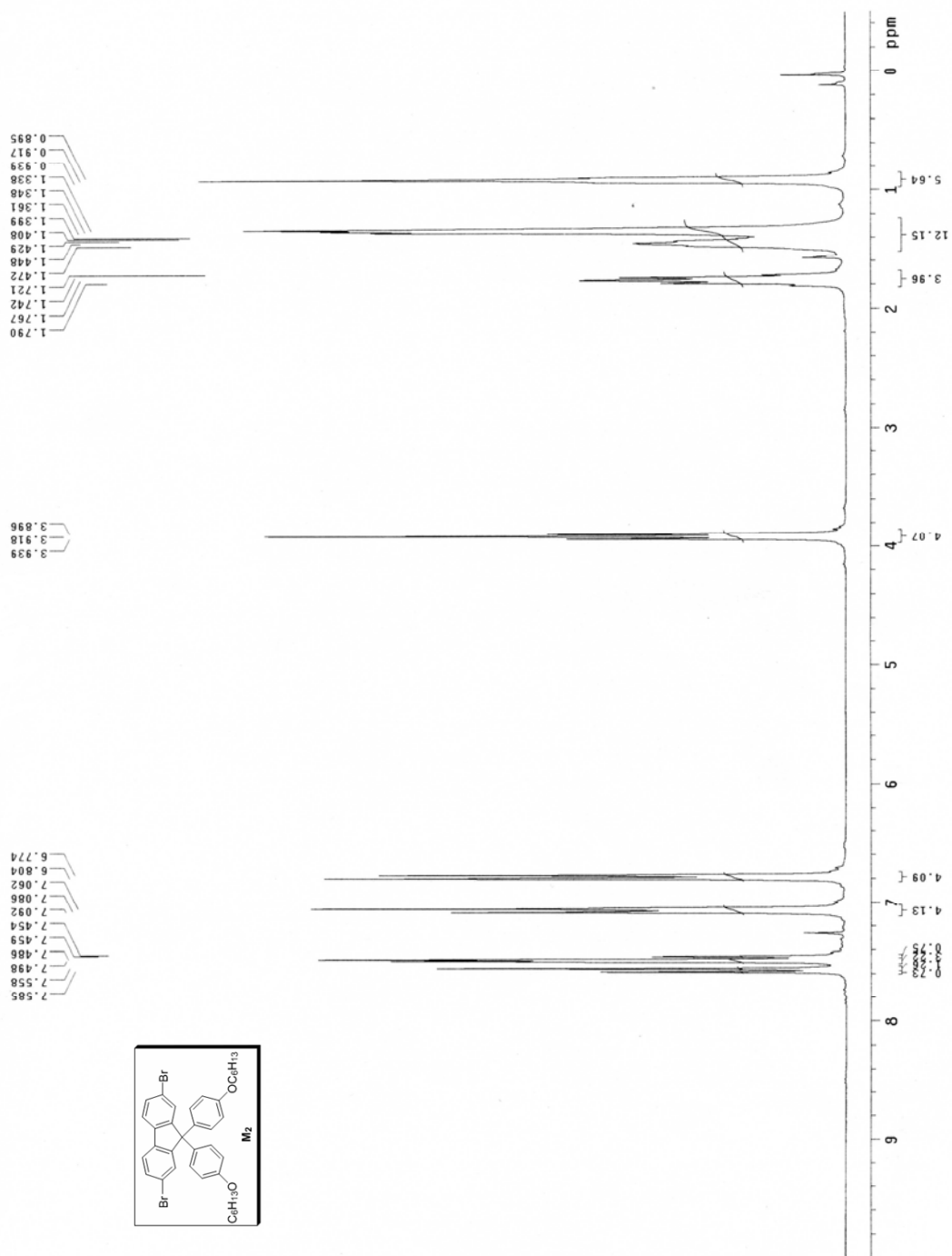
附圖 23 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (2)



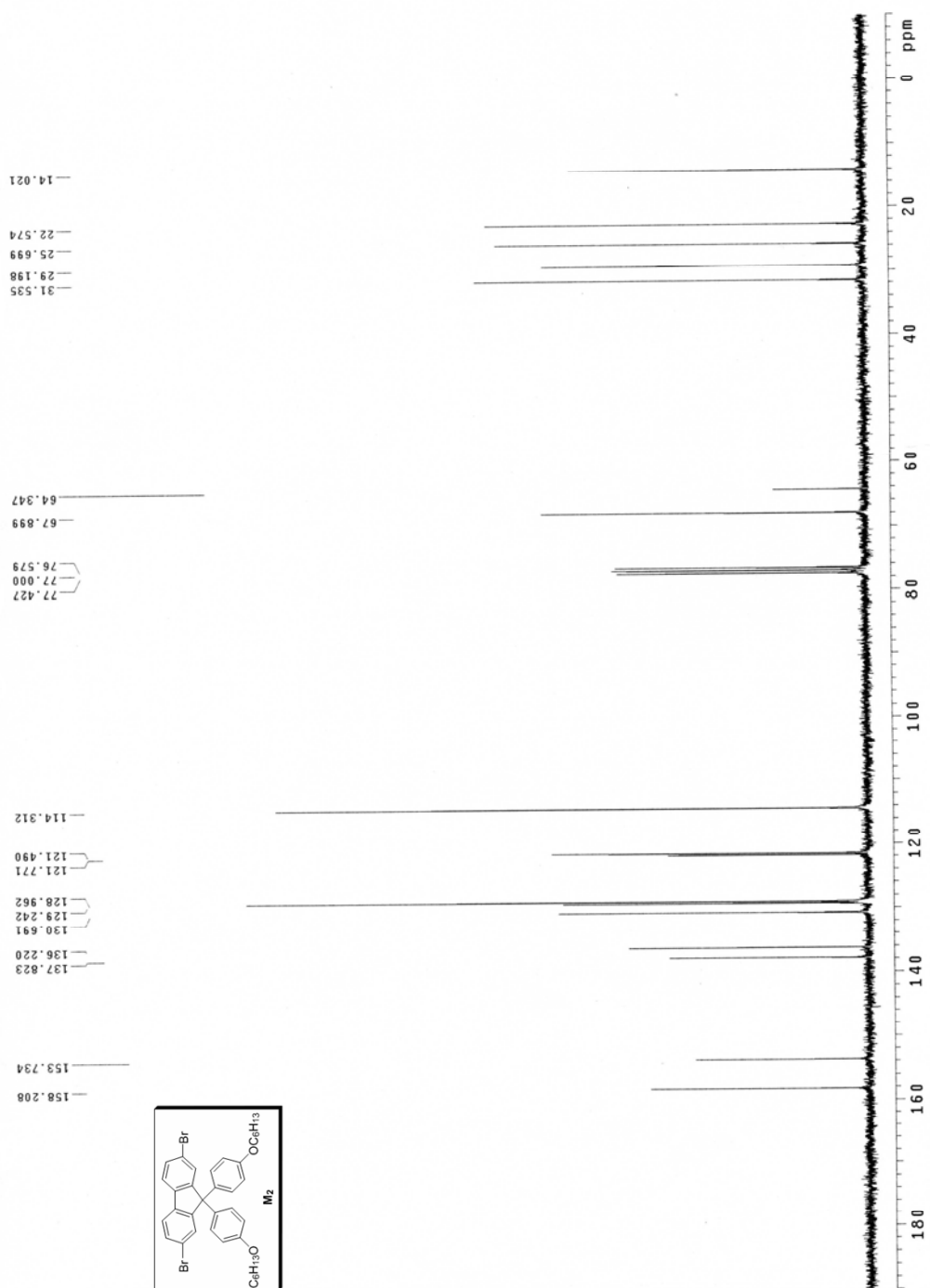
附圖 24 ^{13}C -NMR spectrum of (2)



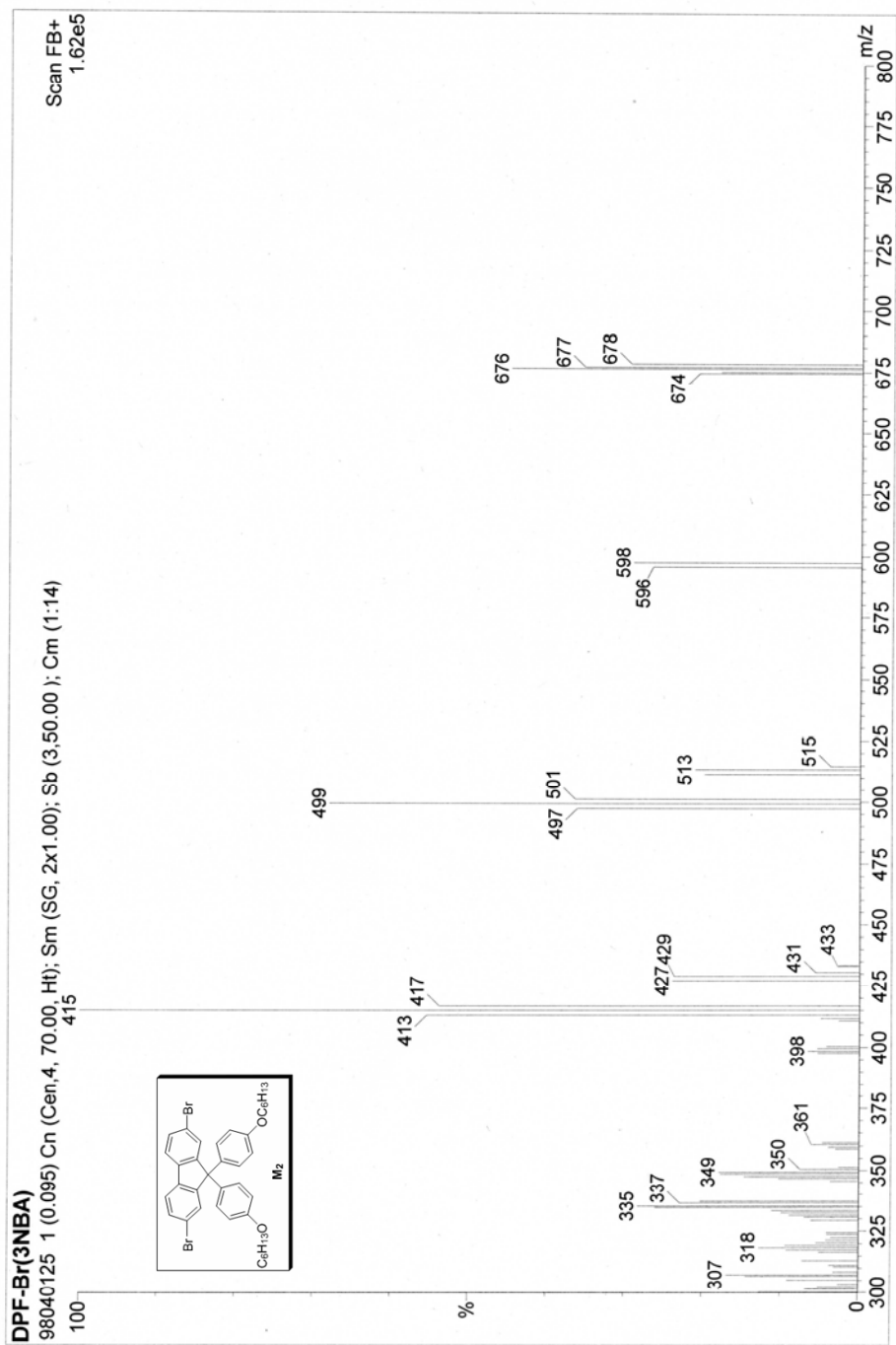
附圖 25 Mass spectrum of (2)



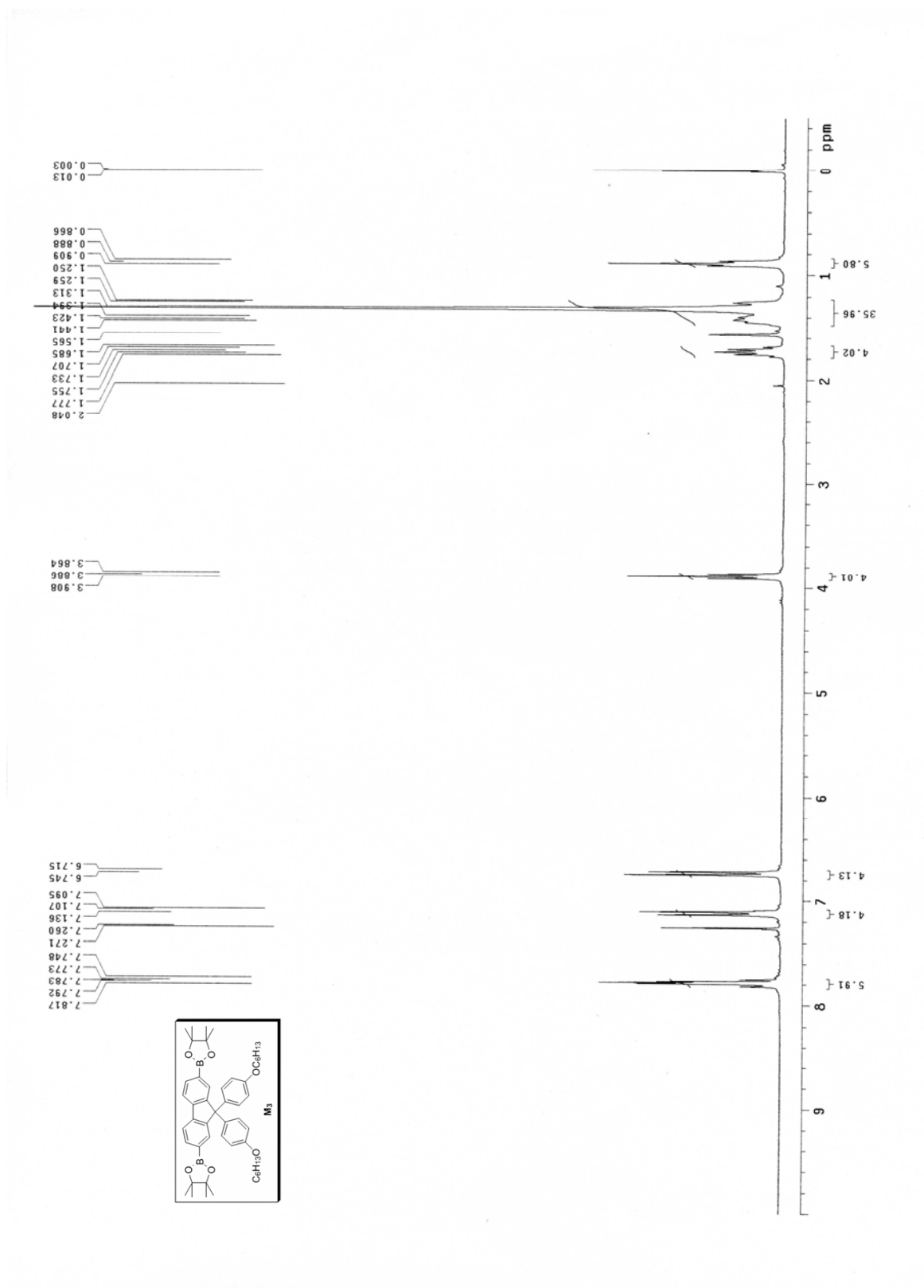
附圖 26 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M2)



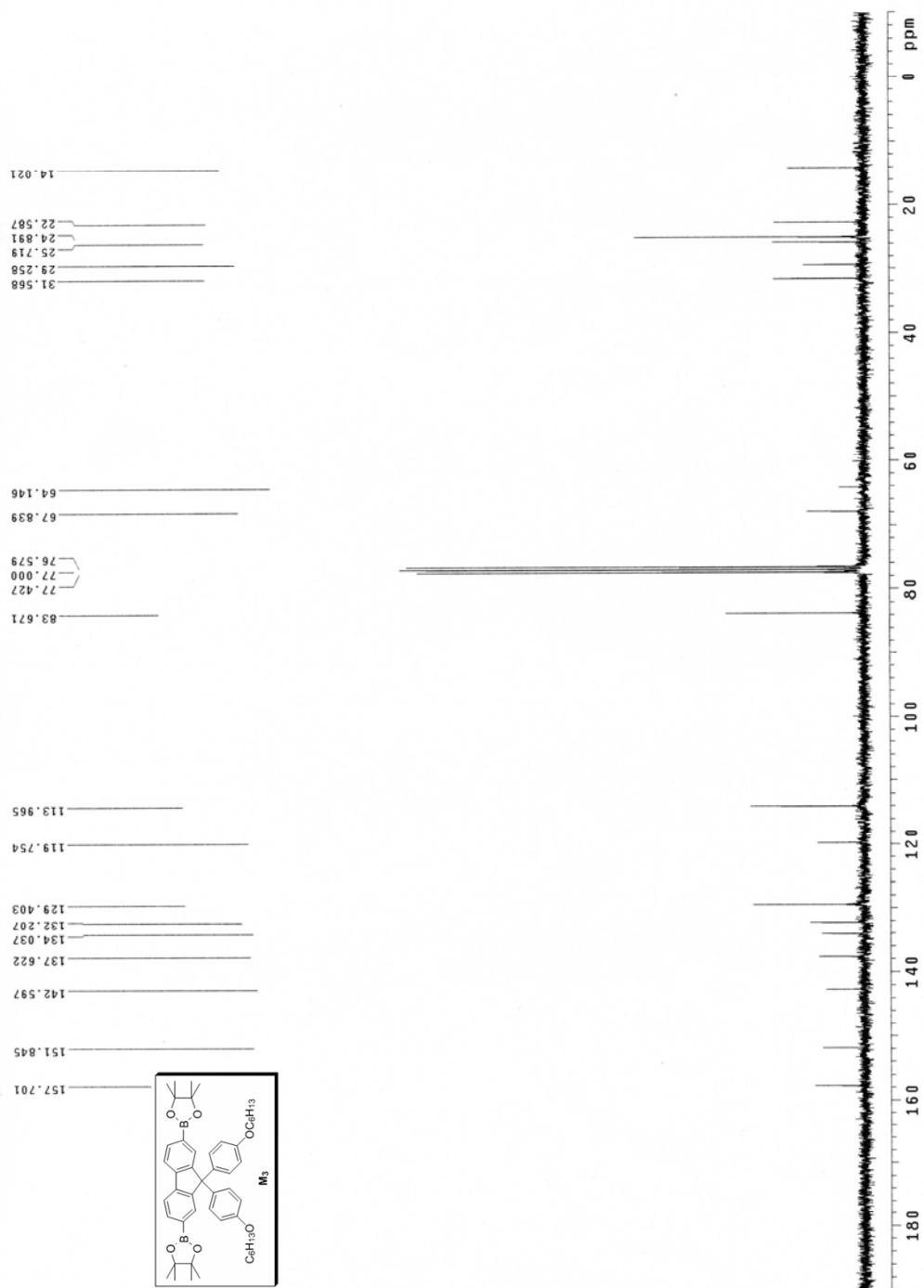
附圖 27 ^{13}C -NMR spectrum of (M2)



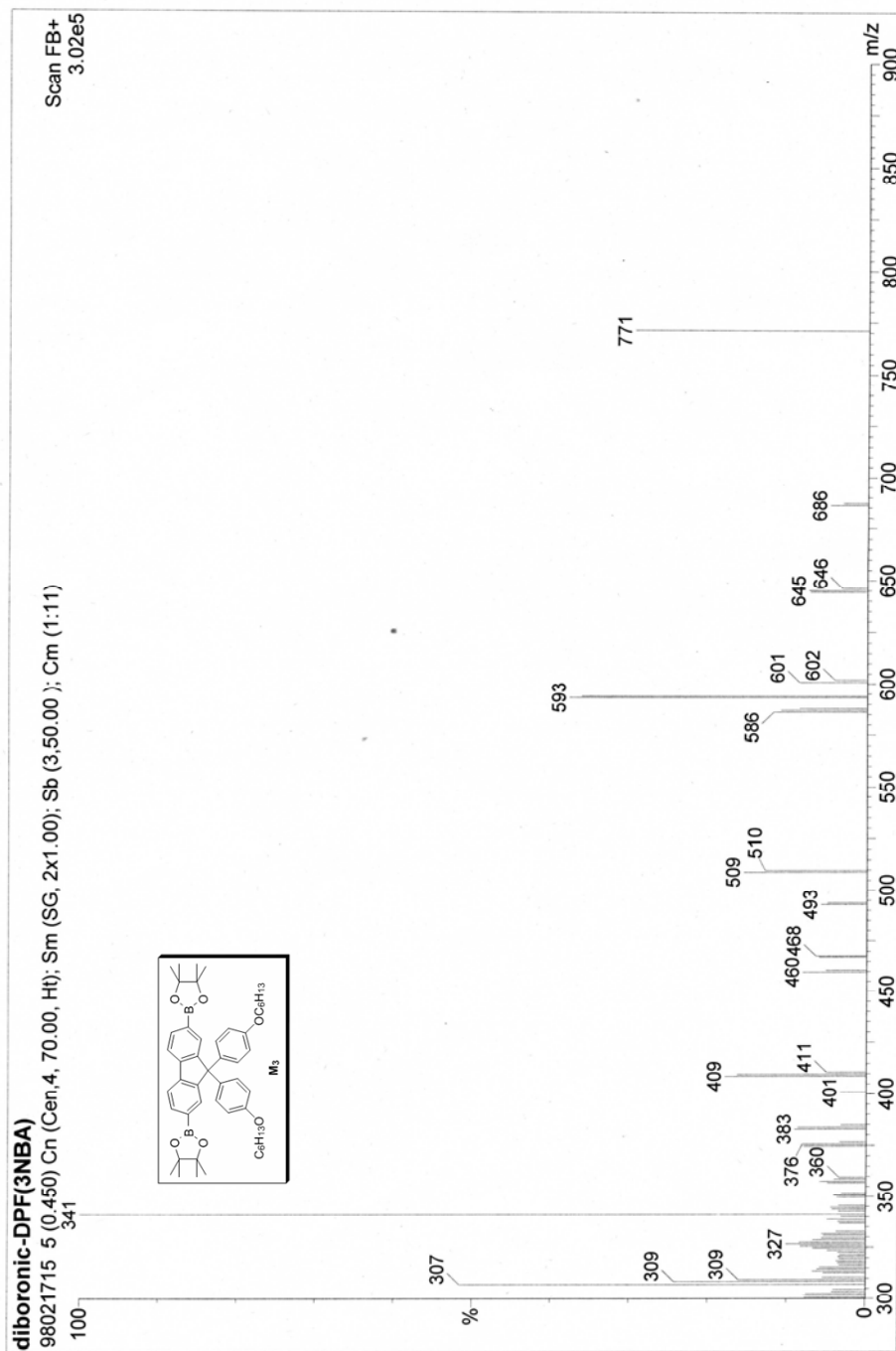
附圖 28 Mass spectrum of (M2)



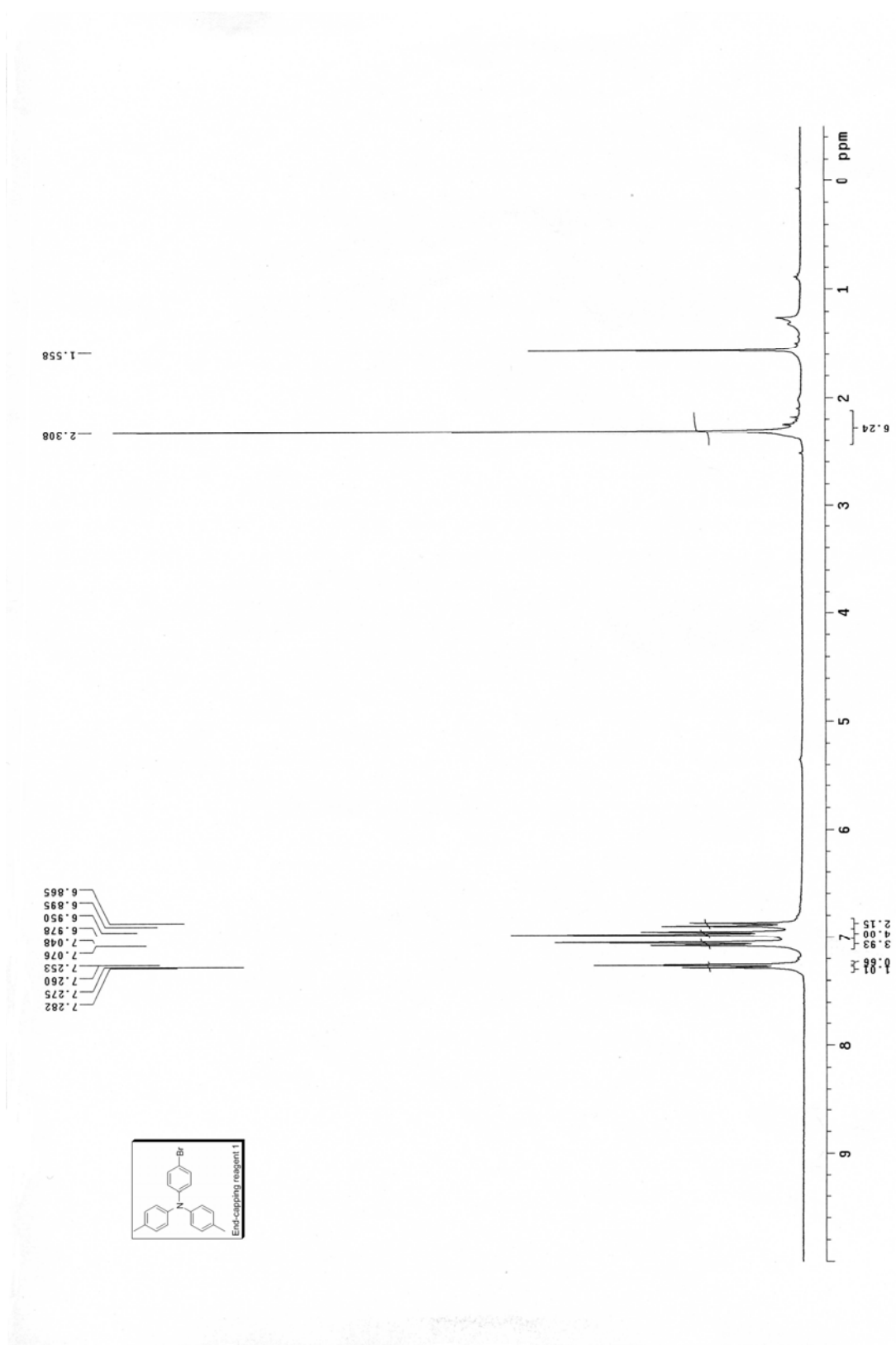
附圖 29 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (M3)



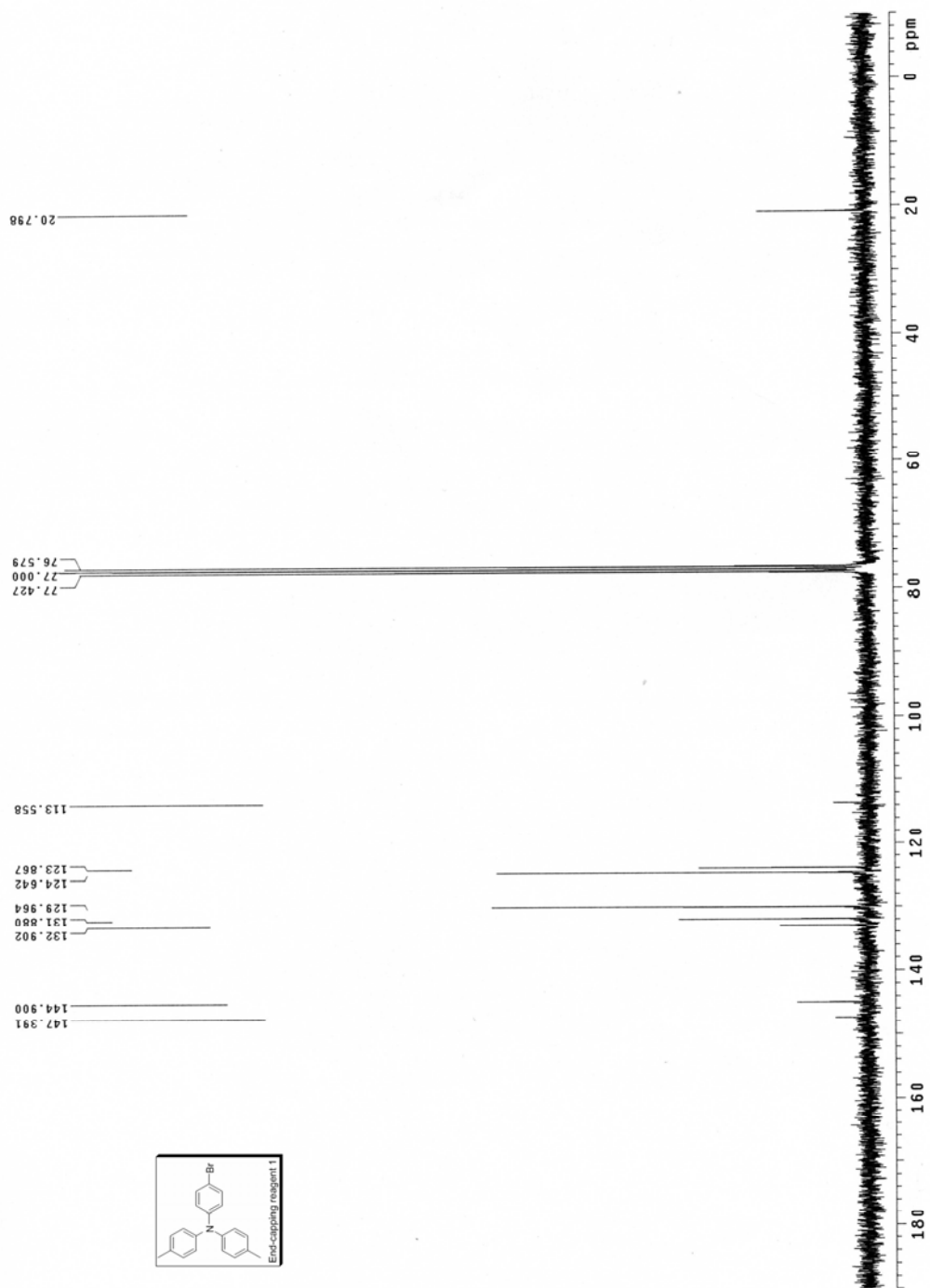
附圖 30 ^{13}C -NMR spectrum of (M3)



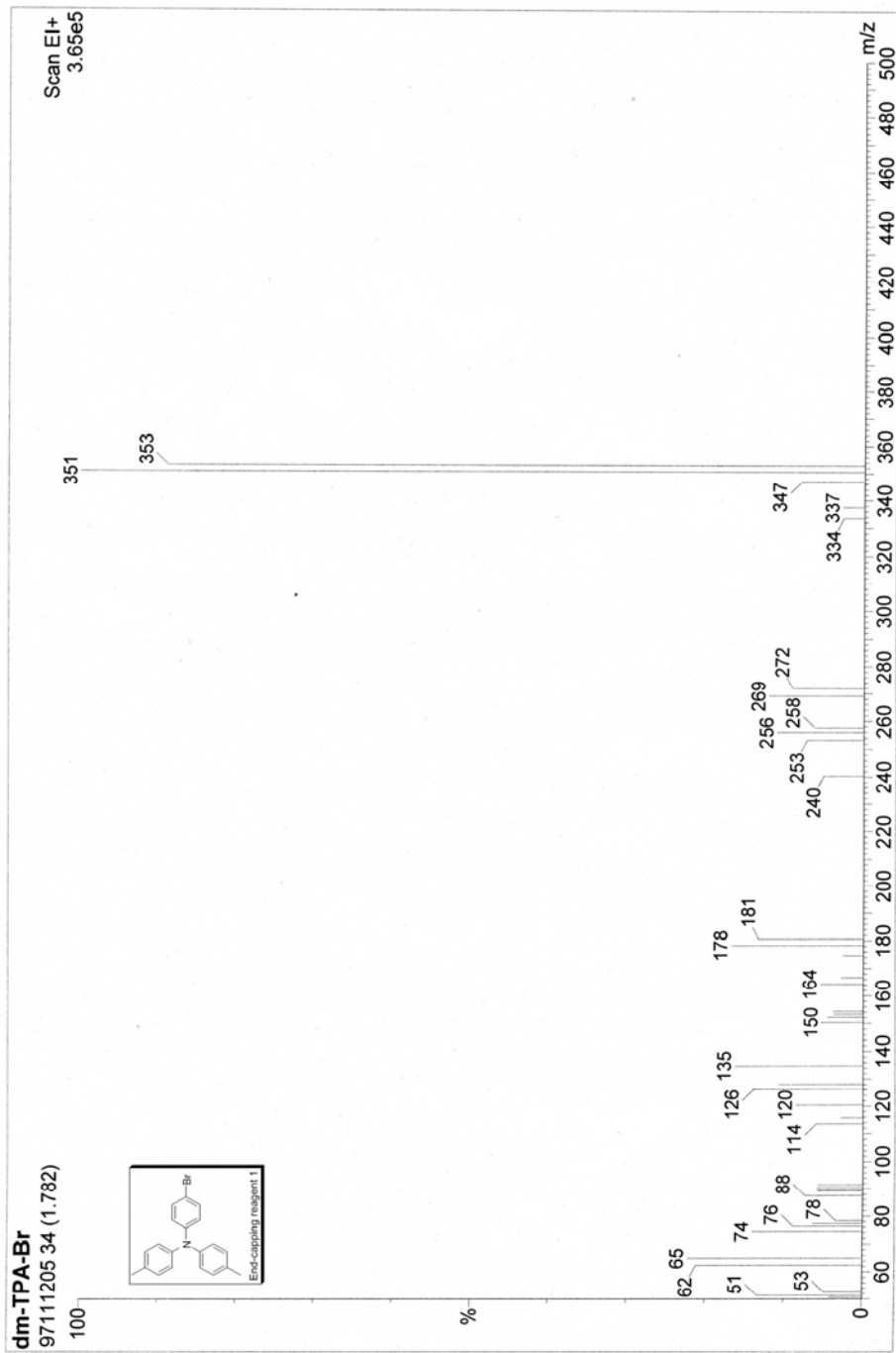
附圖 31 Mass spectrum of (M3)



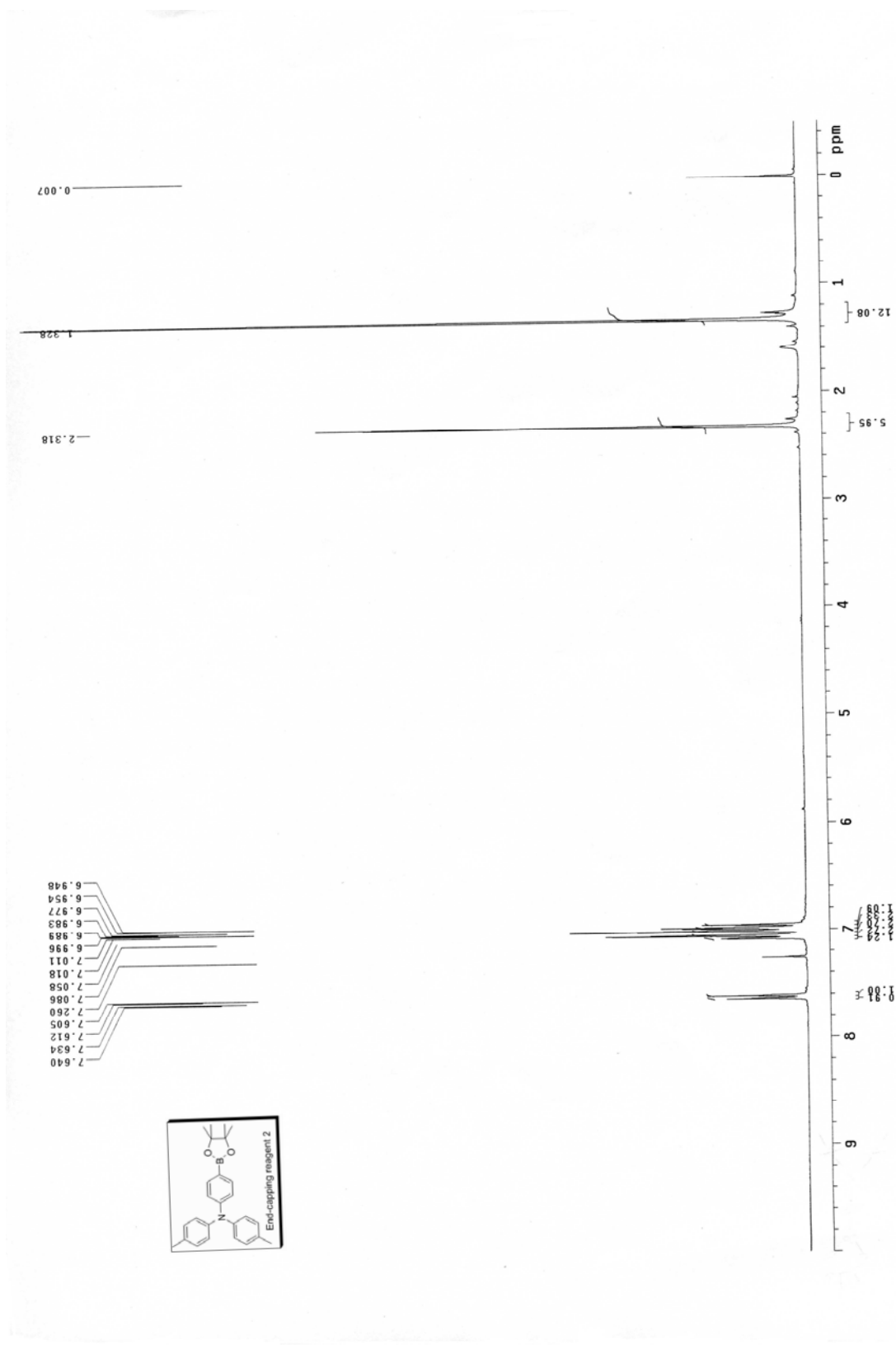
附圖 32 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (ECP1)



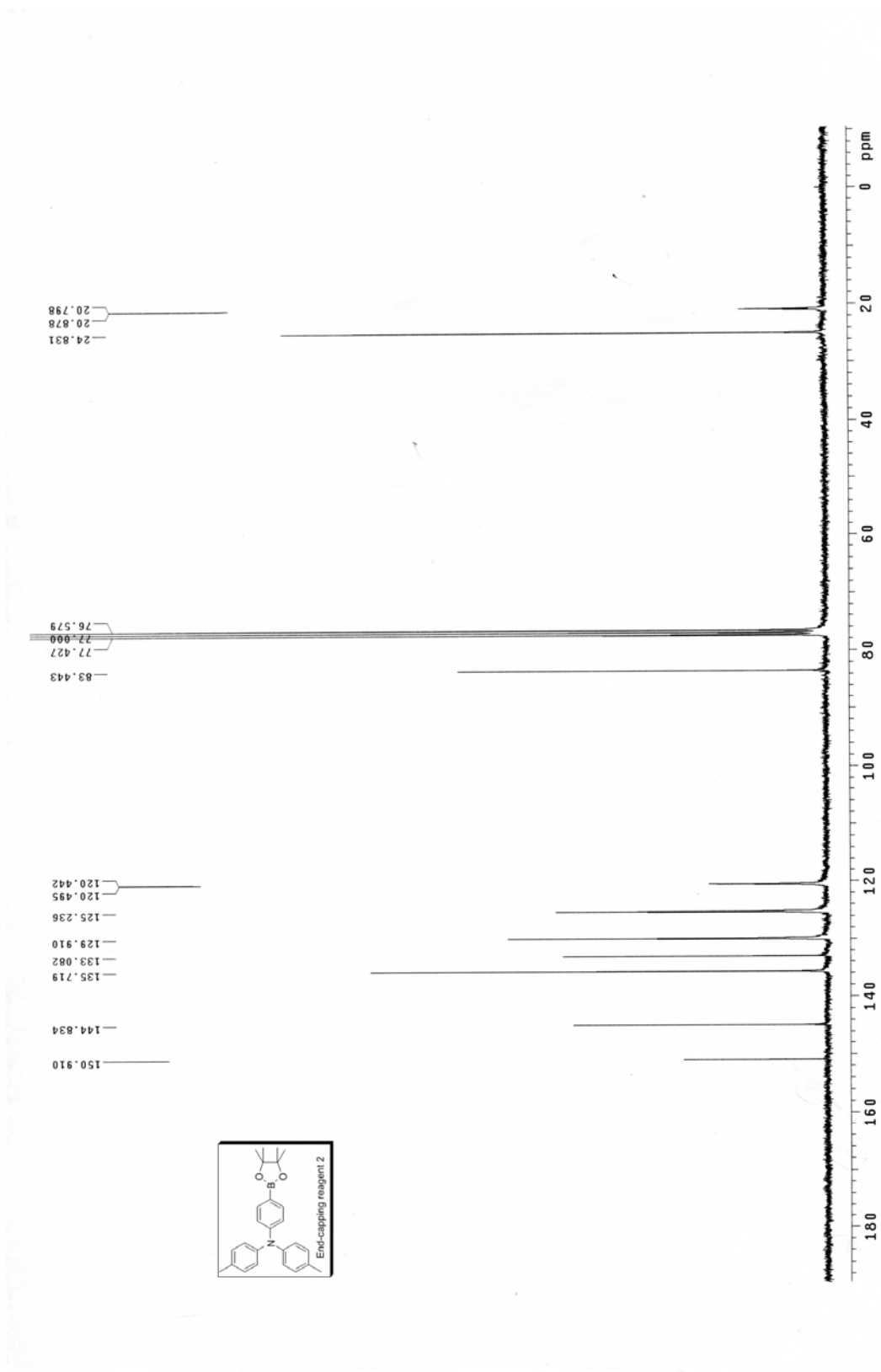
附圖 33 ^{13}C -NMR spectrum of (ECP1)



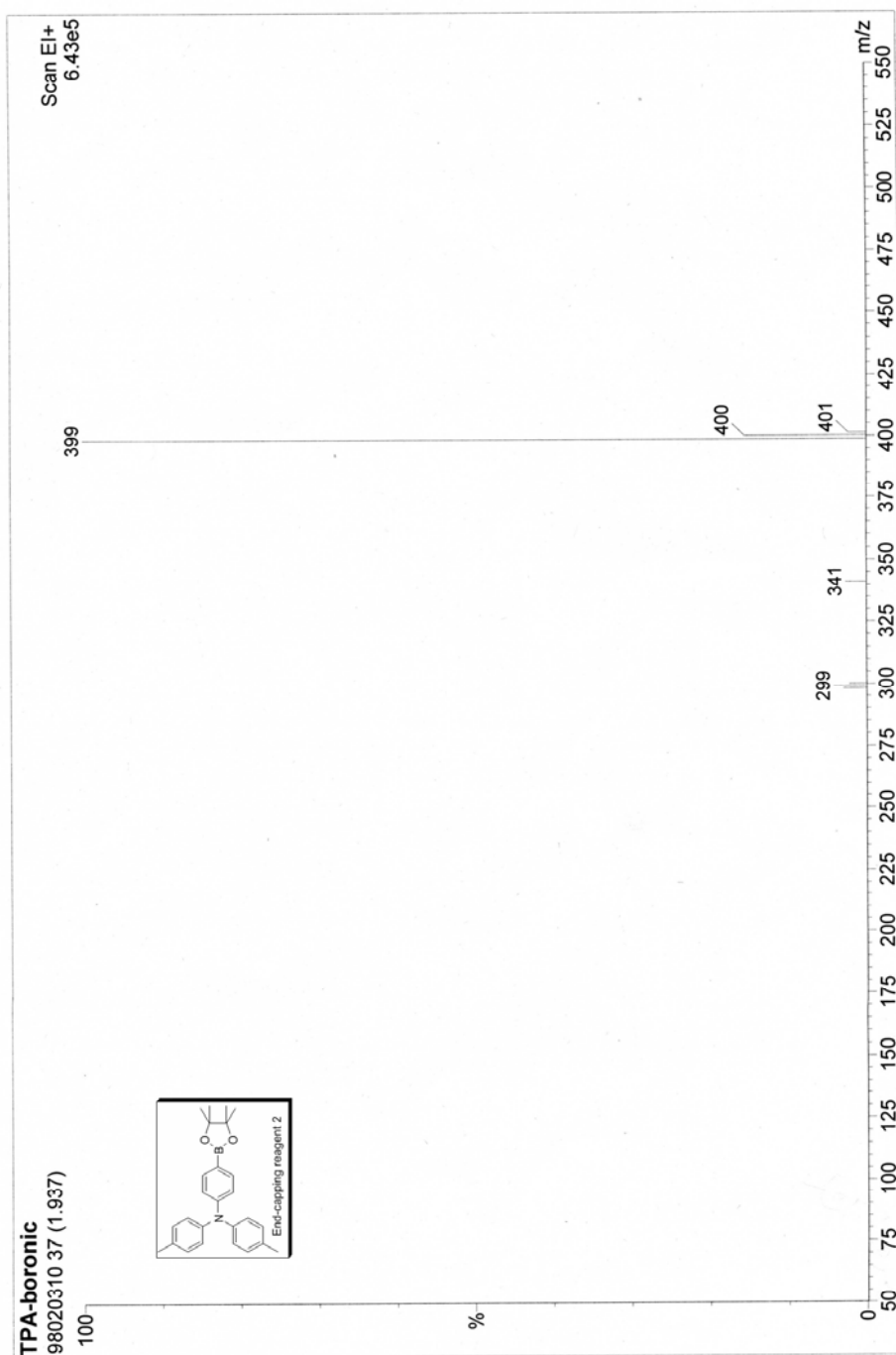
附圖 34 Mass spectrum of (ECP1)



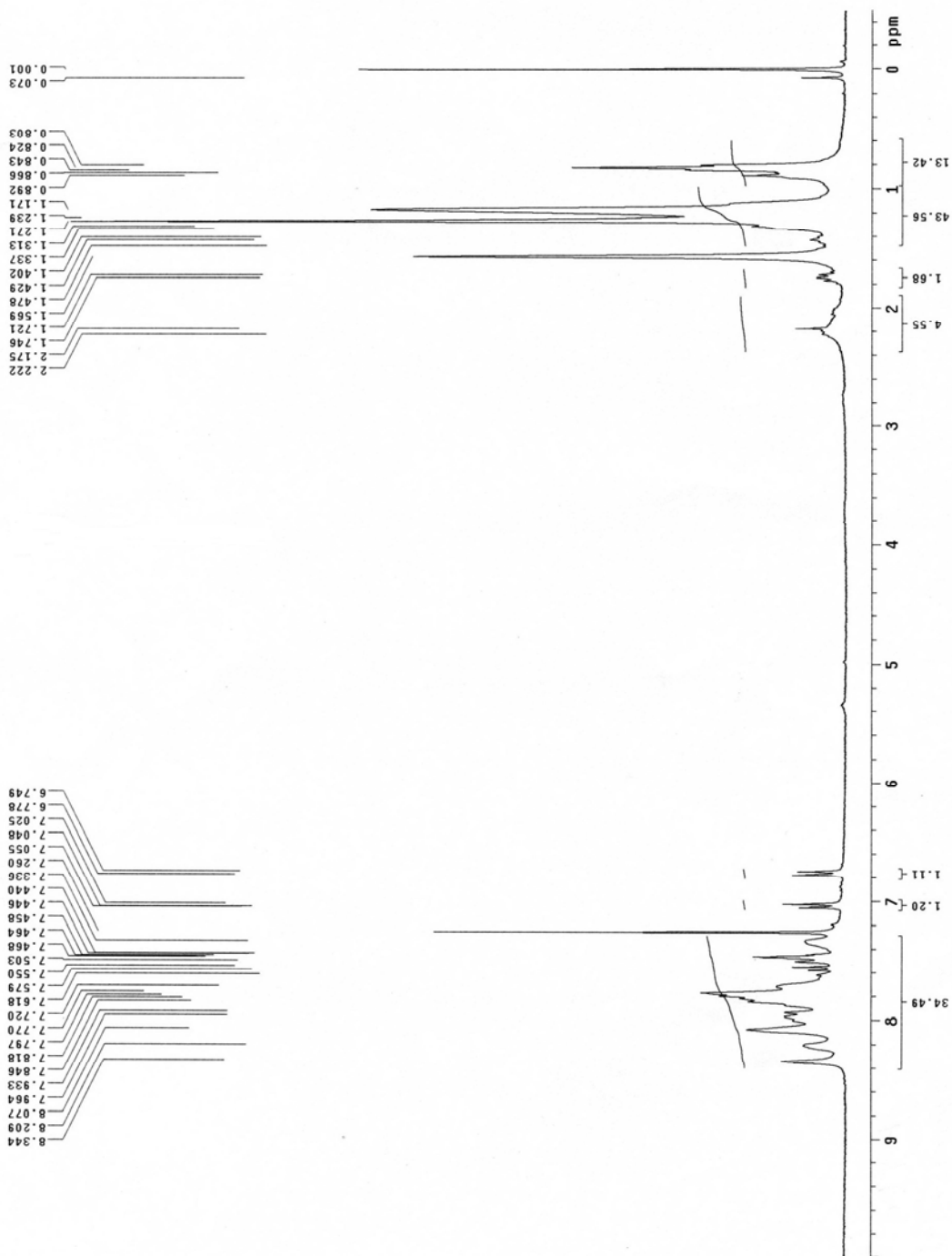
附圖 35 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of (ECP2)



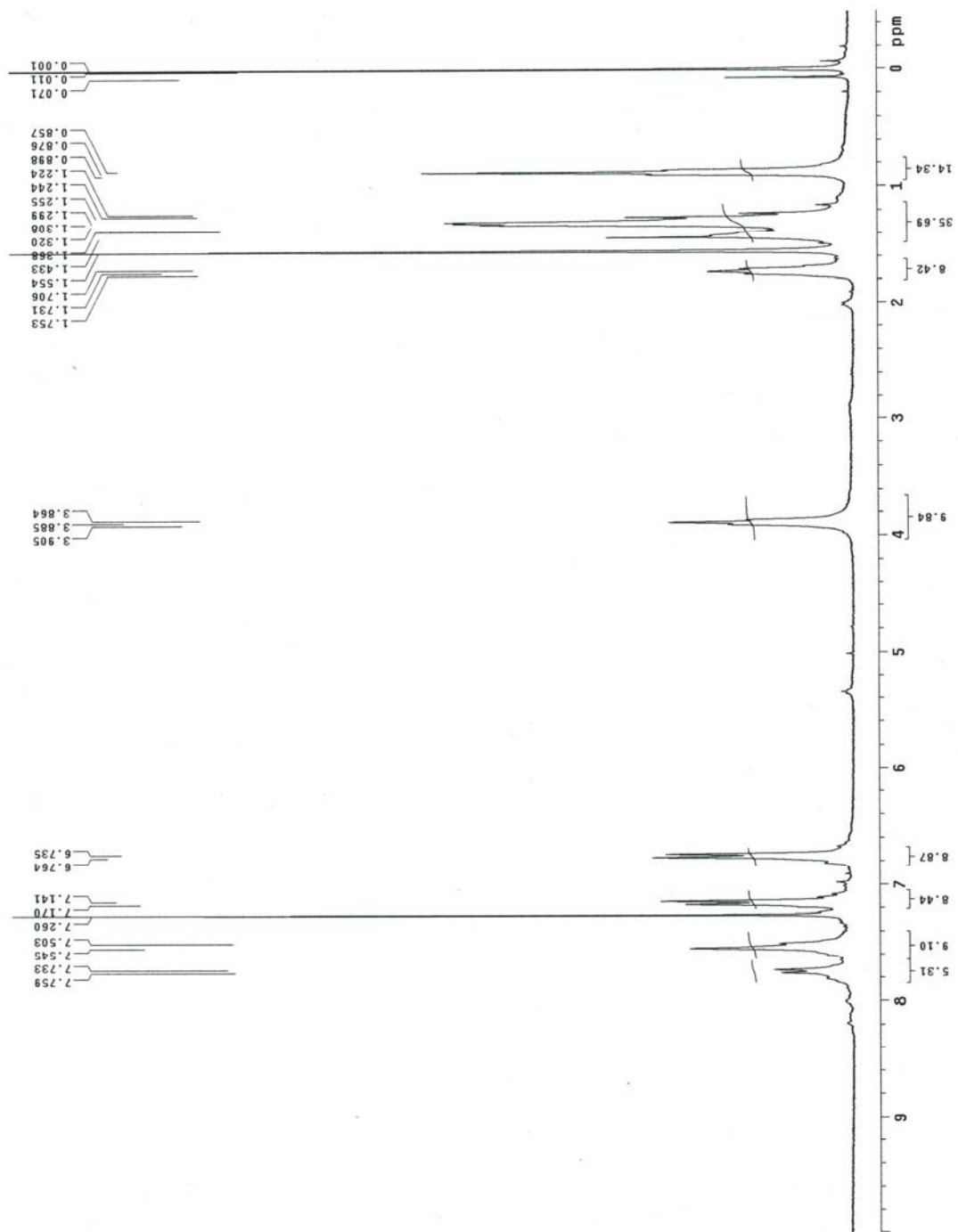
附圖 36 ^{13}C -NMR spectrum of (ECP2)



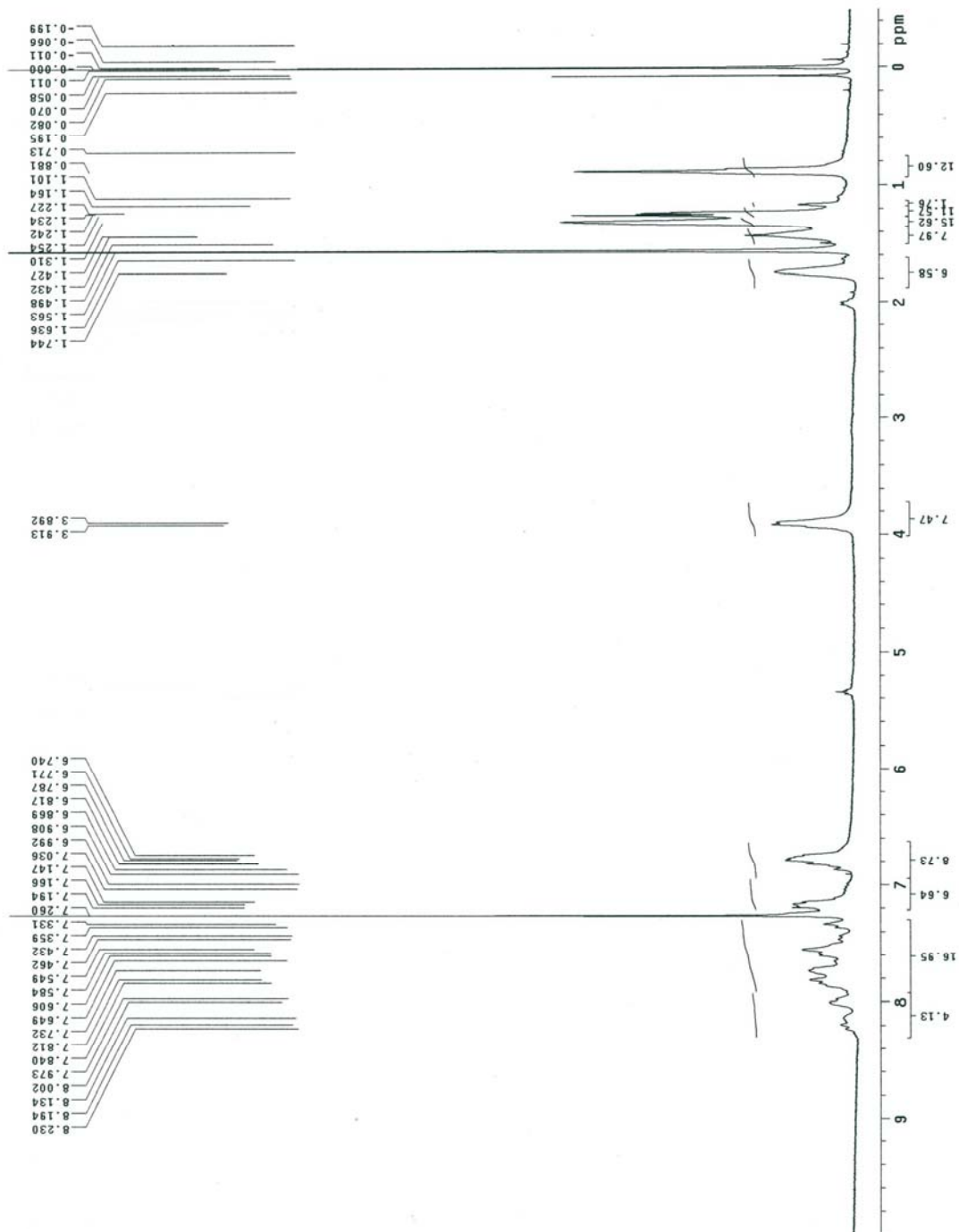
附圖 37 Mass spectrum of (ECP2)



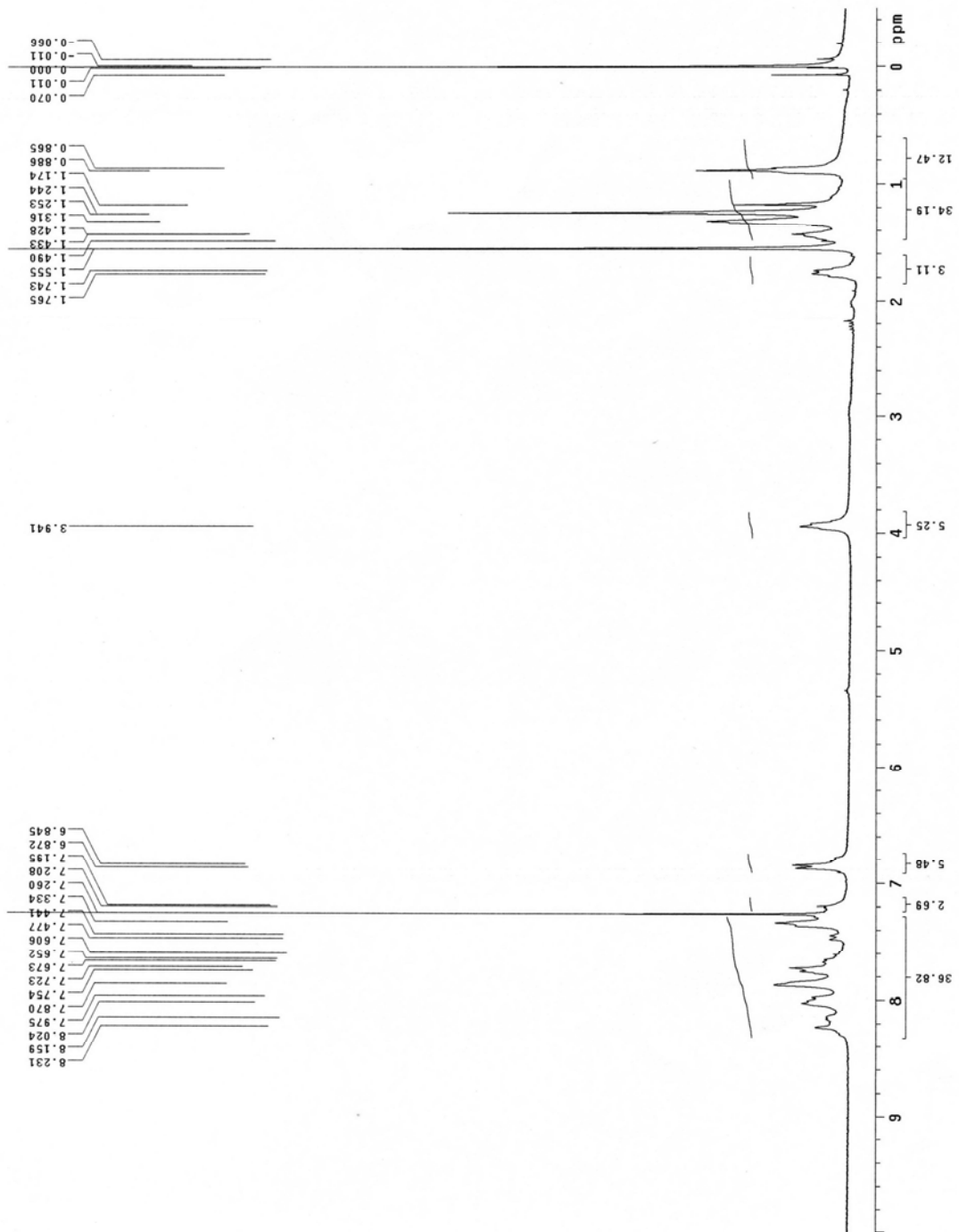
附圖 38 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of F-T50



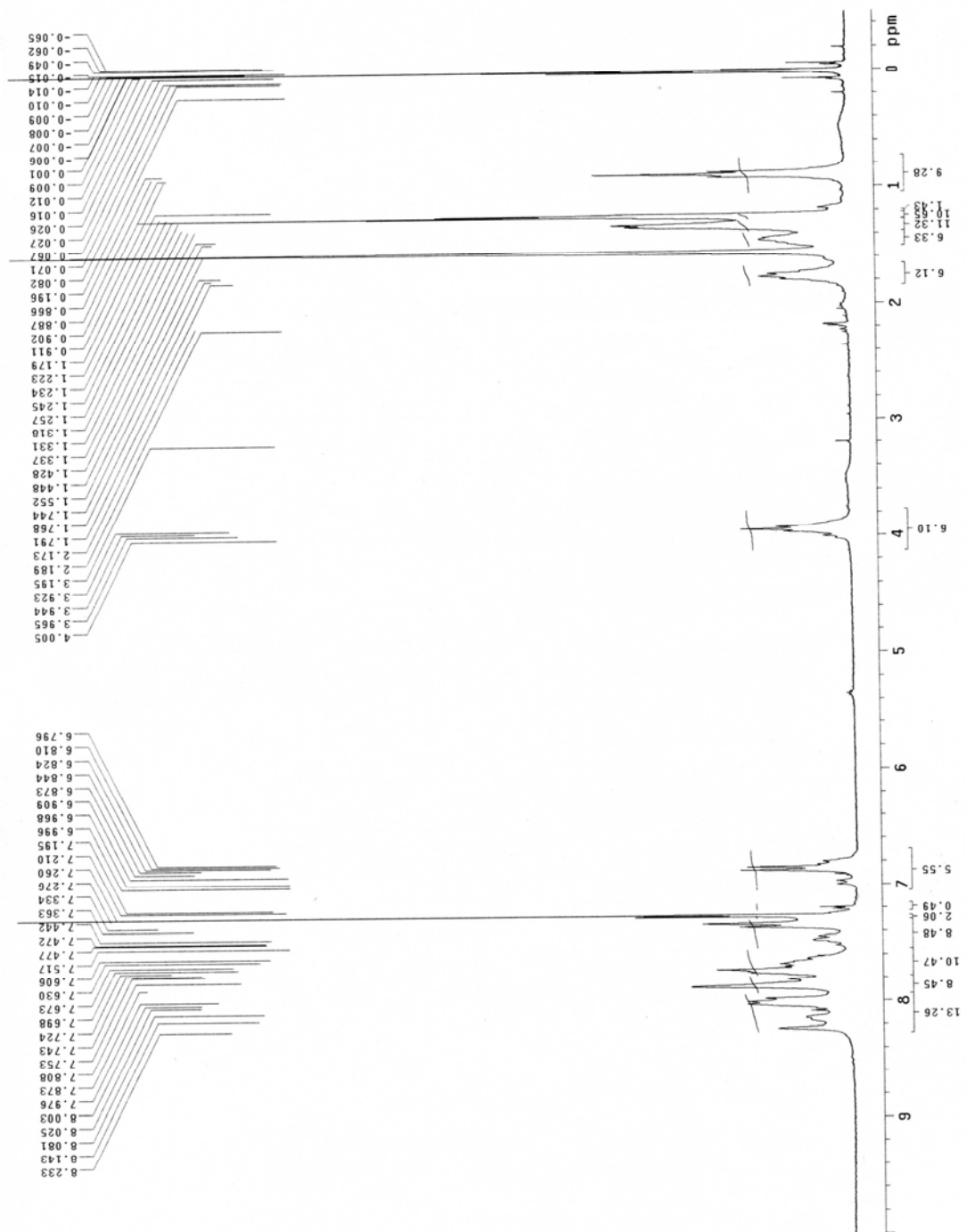
附圖 39 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **DPF-T5**



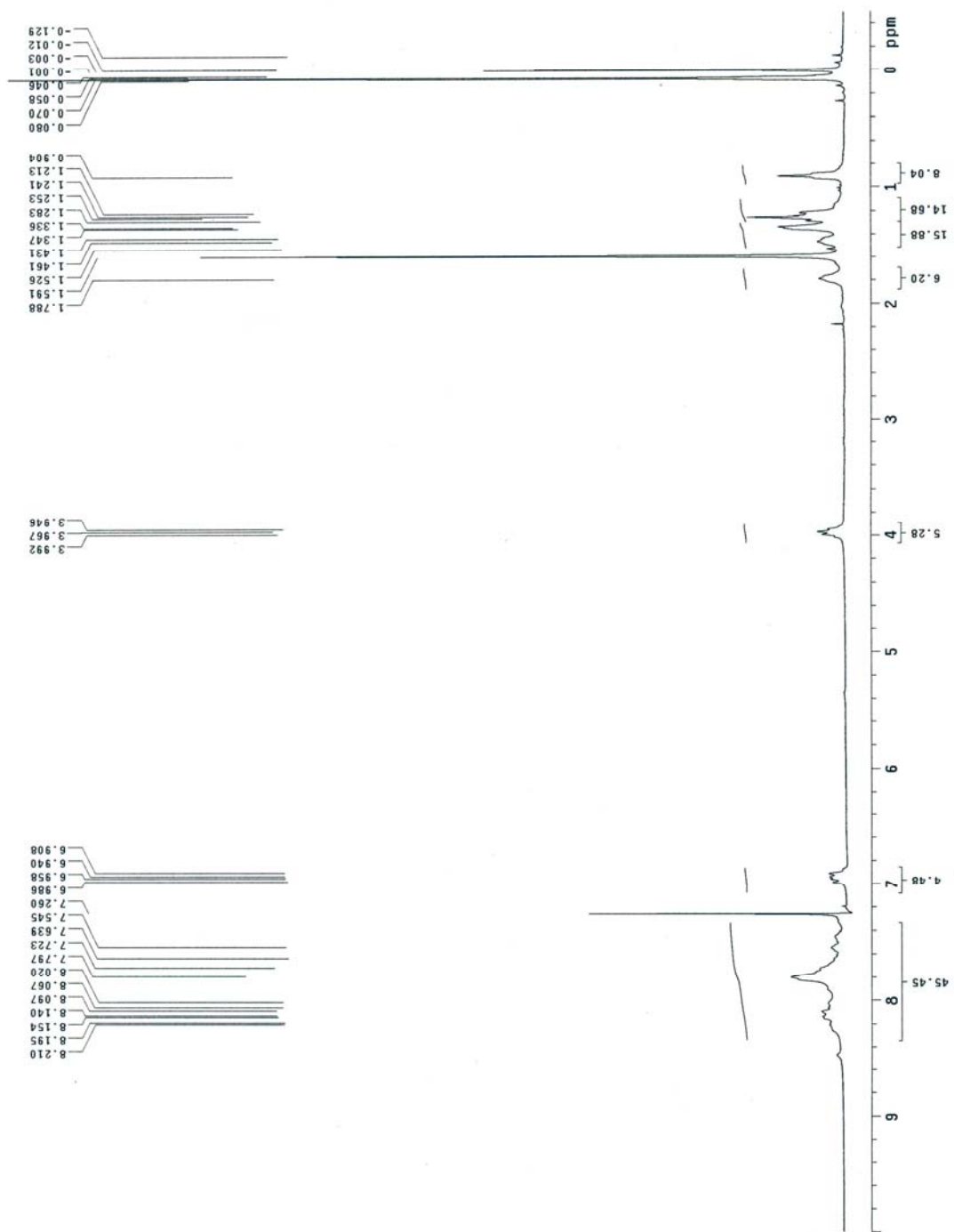
附圖 40 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DPF-T25



附圖 41 ¹H-NMR spectrum of DPF-T50



附圖 42 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TAZ5-DPF-T45



附圖 43 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TAZ-T50