

有機發光二極體藍光主發光體與紅光高分子材料之合成與性質研究 及其元件上的應用

學生：林云琦

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

本論文分為兩部分，A 部分-藍光主發光體材料之合成與性質研究及其元件上的應用；B 部分-含有 pyrazine 基團之紅光高分子材料之合成與性質研究及其元件上的應用。

在A部分中，我們合成出兩個可以應用於藍色磷光元件的主發光體材料 9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-oxadiazoyl)phenyl)-9-(4-diphenylaminophenyl)-fluorene (此後為方便書寫，簡稱為 **TPA-F-OXD**) 與 9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-oxadiazoyl)phenyl)-9-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)fluorene (此後為方便書寫，簡稱為 **Cz-F-OXD**)。兩材料分別以傳遞電洞的 9-苯基咔唑 (9-phenylcarbazole) 或是三苯胺 (triphenylamine) 基團，搭配傳遞電子的噁唑(oxidiazole)基團，使之具有雙性 (bipolar) 性質。而在分子設計上，萸 (fluorene) 九號碳原子以 sp^3 軌域連接傳電子與傳電洞基團，避免造成分子共軛的增加，得到三重態能隙 (triplet energy gap, E_T) 為 2.74 eV 之主發光體：TPA-F-OXD, Cz-F-OXD。其三重態能隙高於目前常用來作為藍色磷

光 iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato- $N,C^{2'}$]picolinate

(FIrpic, $E_T = 2.62$ eV)。分別以**TPA-F-OXD**與**Cz-F-OXD**作為主發光體，摻混7%的FIrpic作為發光層，得到最高外部量子效率17.5和14.7%、最高發光效率32.1和26.3 cd A^{-1} 、最高功率效率28.9和18.3 lm W^{-1} 。

在 B 部分中，我們將具有電子傳輸特性的吡嗪(pyrazine)與萘碳-9位置上導入具有電洞傳輸特性的三苯胺共聚合，提升高分子的電荷傳輸特性，接著導入紅色螢光材料 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole (DBT)到高分子主鍊上，得到紅色螢光的 **PYFTPA-DBT** 系列高分子，高分子放光波長由 459 nm 轉移到 648 nm。製作成元件後，得到色度座標(0.66, 0.34)的飽和紅光元件，其中 **PYFTPA-DBT10** 可以得到最佳的效率：最高外部量子效率 1.29%與最高功率效率 0.63 lm W^{-1} 。

**Synthesis and Characterization of Bipolar Hosts for Blue
Electrophosphorescent Devices**

**Pyrazine-Containing Polymers as Red Emitter in
Electroluminescent Devices**

Student : Yun-Chi, Lin

Advisor : Dr. Ching-Fong, Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

This thesis consists of two sections. In section A we discuss the synthesis and characterization of bipolar hosts for blue electrophosphorescent devices; while in section B we discuss pyrazine-containing polymers as red emitter in electroluminescent devices.

In section A, we have synthesized two bipolar hosts applicable in electrophosphorescent devices, namely 9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-oxadiazoyl)phenyl)-9-(4-diphenylaminophenyl)-fluorene (for the sake of convenience, we will abbreviate this as **TPA-F-OXD** from now on) and 9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-oxadiazoyl)phenyl)-9-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)fluorene (abbreviated **Cz-F-OXD** from now on). The former material uses triphenylamine as the hole transporter grouped with an oxidiazole group to produce the bipolar characteristic in the material; while the latter uses a 9-phenylcarbazole/oxidiazole group combination to

produce the same characteristic.

In molecular design, the C-9 atom in fluorene bridge electrons/holes transporting groups via sp^3 orbitals preventing the increment of conjugation length. Hence, we can acquire bipolar host with a triplet energy gap (E_T) of 2.74 eV: TPA-F-OXD, Cz-F-OXD. This E_T is higher than the commonly used blue phosphorescent dopant material-iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato- N,C^2']picolate (FIrpic, $E_T = 2.62$ eV). When we use TPA-F-OXD and Cz-F-OXD doped with 7wt% FIrpic as the emitting layer, we obtain a maximum external quantum efficiency of 17.5% and 14.7%, maximum luminous efficiency of 32.1 cd A^{-1} and 26.3 cd A^{-1} , and a maximum power efficiency of 28.9 lm W^{-1} and 18.3 lm W^{-1} respectively.

In section B, the novel blue-light-emitting polymers with electron transporting group and triphenylamine pendant groups attached at the C-9 position of the fluorene was synthesized. PYFTPA with both pyrazine and triphenylamine groups demonstrate satisfactory charge injection and charge transporting ability. We then insert a narrow band gap material (DBT) into the polymer. Thus we have obtained a series of polymers named PYFTPA-DBT. Devices based on these polymers emit a saturated red light with Chromaticity coordinates around $x = 0.66$, $y = 0.34$. The device using **PYFTPA-DBT10** as the emitting layer achieved a maximum efficiency of 1.29% and maximum power efficiency of 0.63 lm W^{-1} .

謝誌

兩年的碩士班生活轉眼之間就到了終點，往日實驗室與生活上的點點滴滴，都猶如昨日發生般，歷歷在目。這兩年來我要感謝許多人對我的幫助，首先，是我的指導教授許慶豐老師，感謝老師兩年來的指導，讓我不論是在實驗以及處事上都獲益良多，在同時也感謝口試委員季昀教授與鄭彥如教授在百忙之中審查此論文並給予我很多建議與指導。

實驗室方面，要感謝吳正豪、施秉彝、許芳銘、簡辰翰、龔亮仁與陳璟昆學長的幫助，不論是在實驗室或是日常生活中，都給予我很大的幫忙與協助，感謝你們教導我各項實驗技巧，並且在我遇到問題時，熱心的給予我指導與建議，同時要感謝同學雅柔的陪伴，沒有你們這些實驗室伙伴的幫忙，我無法順利的完成此論文。

除了實驗室的伙伴之外，我也要特別感謝其他實驗室小張學長、秋翔、吟諺與佳樺同學的幫忙，感謝你們提供我實驗上幫助，讓我順利的取得實驗數據。另外也要感謝許多一起陪我打球的琬如、佳蓁、雨筠等人，不論我遇到困難、挫折或是開心歡笑，都有著你們的陪伴，謝謝你們。而不可或缺的是要感謝我的家人，願意無條件的包容，並在我需要時提供協助，謹以此謝誌表達對貴各位的感謝。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
謝誌.....	V
目錄.....	vi
圖目錄.....	viii
附圖目錄.....	x
表目錄.....	xi
A 部分.....	- 1 -
第一節 序論.....	- 1 -
1-1. 有機小分子發光元件(OLED).....	- 1 -
1-2. 有機磷光發光材料.....	- 2 -
1-3. 摻雜系統中之能量轉移發光機制.....	- 6 -
1-4. 研究動機.....	- 9 -
第二節 實驗.....	- 11 -
2-1. 藥品 (Section A、B).....	- 11 -
2-2. 使用儀器 (Section A、B).....	- 11 -
2-3. 性質測量.....	- 12 -
2-4. 合成部份.....	- 15 -
第三節 結果與討論.....	- 20 -
3-1. 合成部份.....	- 20 -
3-2. 性質測量.....	- 22 -
3-2-1. DSC 及 TGA 量測.....	- 22 -
3-2-2. 光學性質—UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜.....	- 24 -
3-2-3. 電化學性質—氧化還原電位測量.....	- 28 -
3-2-4. 電激發光性質.....	- 30 -
第四節 結論.....	- 38 -
參考文獻.....	- 39 -
B 部份.....	- 42 -
第一節 序論.....	- 42 -
1-1. 有機高分子發光元件(PLED).....	- 42 -
1-2. 高分子紅色螢光發光二極體 (PLED) 相關研究.....	- 44 -
1-3. 研究動機.....	- 48 -
第二節 實驗.....	- 50 -
2.1 合成部份.....	- 50 -
第三節 結果與討論.....	- 57 -
3-1. 合成部份.....	- 57 -

3-1-1. 單體的合成.....	- 57 -
3-1-2. 聚合反應.....	- 57 -
3-2. 性質測量.....	- 60 -
3-2-1. GPC 測量.....	- 60 -
3-2-2. DSC 及 TGA 的測量.....	- 61 -
3-2-3. 溶解度測試.....	- 65 -
3-2-4. 光學性質(UV-Vis & PL).....	- 66 -
3-2-5. 量子效率測量(Quantum Yield).....	- 71 -
3-2-6. 電化學性質—氧化還原電位測量.....	- 72 -
3-3. 電激發光性質.....	- 77 -
3-3-1. 高分子藍光元件電激發光性質.....	- 77 -
3-3-2. 高分子紅光元件電激發光性質.....	- 82 -
第四節 結論.....	- 87 -
參考文獻.....	- 88 -



圖目錄

圖 A-1. OLED 放光機制.....	- 2 -
圖 A-2. CBP 之結構.....	- 4 -
圖 A-3. Flrpic 之結構.....	- 4 -
圖 A-4. 能階比較圖	- 4 -
圖 A-5. mCP 之結構	- 5 -
圖 A-6. UGH2 之結構.....	- 6 -
圖 A-7. Flr6 之結構.....	- 6 -
圖 A-8. Förster 能量轉移機制	- 6 -
圖 A-9. 以 DCM 摻雜在 Alq ₃ 中，來理解 Förster 能量轉移機制.....	- 7 -
圖 A-10. Dexter 能量轉移機制的條件與過程	- 8 -
圖 A-11. TPA-F-OXD 的 TGA 與 DSC 圖.....	- 23 -
圖 A-12. Cz-F-OXD 的 TGA 與 DSC 圖	- 23 -
圖 A-13. TPA-F-OXD 在不同極性溶劑中之吸收與放射光譜.....	- 25 -
圖 A-14. Cz-F-OXD 在不同極性溶劑中之吸收與放射光譜	- 26 -
圖 A-15. TPA-F-OXD 之低溫磷光光譜圖.....	- 27 -
圖 A-16. Cz-F-OXD 之低溫磷光光譜圖	- 27 -
圖 A-17. TPA-F-OXD 之 CV 圖	- 29 -
圖 A-18. Cz-F-OXD 之 CV 圖	- 29 -
圖 A-19. hole-與 electron-only 元件之元件結構與所使用的分子結構式.....	- 30 -
圖 A-20. TPA-F-OXD、Cz-F-OXD 與 mCP 的 hole-only 元件之 I-V 作圖.....	- 33 -
圖 A-21. TPA-F-OXD、Cz-F-OXD 與 mCP 的 electron-only 元件之 I-V 作圖 ..	- 33 -
圖 A-22. 藍色發光元件之元件結構與能階圖	- 34 -
圖 A-23. 藍色磷光元件 I 與 II 之元件的 I-V-L 作圖	- 35 -
圖 A-24. 藍色磷光元件 I 與 II 之元件(a) EQE-I 作圖(b) LE-I 作圖	- 36 -
圖 A-25. 以 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 為主發光體的藍色磷光元件在 7 V 的 EL 光譜圖.....	- 37 -
圖 B-1. 曹鏞教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構.....	- 44 -
圖 B-2. 曹鏞教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構.....	- 45 -
圖 B-3. 陳錦地教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構.....	- 45 -
圖 B-4. Hong-Ku Shim 教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構.....	- 46 -
圖 B-5. 曹鏞教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構.....	- 46 -
圖 B-6. PYF 之 TGA 與 DSC 圖	- 62 -
圖 B-7. PYFTPA 之 TGA 與 DSC 圖	- 62 -
圖 B-8. PYFTPA-DBT5 之 TGA 與 DSC 圖	- 63 -
圖 B-9. PYF TPA-DBT10 之 TGA 與 DSC 圖	- 63 -
圖 B-10. PYF TPA-DBT15 之 TGA 與 DSC 圖	- 64 -

圖 B-11. FDBT 之化學結構	- 67 -
圖 B-12. PYF 在 Toluene 與薄膜狀態下吸收與放射圖譜	- 68 -
圖 B-13. PYFTPA 在 Toluene 與薄膜狀態下吸收與放射圖譜	- 69 -
圖 B-14. PYFTPA-DBT 系列高分子在 Toluene 中吸收與放射圖譜	- 69 -
圖 B-15. PYFTPA-DBT 系列高分子在薄膜狀態下吸收與放射圖譜	- 70 -
圖 B-16. FDBT 於 Toluene 中的吸收圖及 PYF 與 PYFTPA 在薄膜狀態下的放射圖之疊圖	- 70 -
圖 B-17. PYF 之 CV 圖	- 74 -
圖 B-18. PYFTPA 之 CV 圖	- 75 -
圖 B-19. PYFTPA-DBT5 之 CV 圖	- 75 -
圖 B-20. PYFTPA-DBT10 之 CV 圖	- 76 -
圖 B-21. PYFTPA-DBT15 之 CV 圖	- 76 -
圖 B-22. 藍色高分子螢光元件之元件結構與所使用的分子結構式	- 77 -
圖 B-23. 藍色螢光元件之 I-V-L 作圖	- 78 -
圖 B-24. 藍色螢光元件元件之(a) EQE-I 作圖(b) LE-I 作圖	- 80 -
圖 B-25. 以 PYF、PYFTPA 與 POF 為發光材料的藍色螢光元件在 7 V 的 EL 光譜圖	- 80 -
圖 B-26. 紅色高分子螢光元件之元件結構與所使用的分子結構式	- 82 -
圖 B-27. 紅色螢光元件之 I-V-L 作圖	- 83 -
圖 B-28. 紅色螢光元件元件之(a) EQE-I 作圖(b) LE-I 作圖	- 85 -
圖 B-29. 以 PYFTPA-DTB5、PYFTPA-DTB10 與 PYFTPA-DTB15 為發光材料的紅色螢光元件在 7 V 的 EL 光譜圖	- 85 -

附圖目錄

附圖 1. 化合物 A2 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 91 -
附圖 2. 化合物 A2 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 92 -
附圖 3. 化合物 TPA-F-OXD 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 93 -
附圖 4. 化合物 TPA-F-OXD 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 94 -
附圖 5. 化合物 A3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 95 -
附圖 6. 化合物 A3 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 96 -
附圖 7. 化合物 Cz-F-OXD 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 97 -
附圖 9. 化合物 B6 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 99 -
附圖 10. 化合物 B6 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 100 -
附圖 11. 化合物 PYF 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 101 -
附圖 12. 化合物 PYF 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 102 -
附圖 13. 化合物 PYFTPA 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 103 -
附圖 14. 化合物 PYFTPA 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 104 -
附圖 15. 化合物 PYFTPA-DBT5 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 105 -
附圖 16. 化合物 PYFTPA-DBT5 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 106 -
附圖 17. 化合物 PYFTPA-DBT10 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 107 -
附圖 18. 化合物 PYFTPA-DBT10 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 108 -
附圖 19. 化合物 PYFTPA-DBT15 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	- 109 -
附圖 20. 化合物 PYFTPA-DBT15 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	- 110 -

表目錄

表 A-1. Cz-F-OXD 及 TPA-F-OXD 之熱性質.....	- 23 -
表 A-2. TPA-F-OXD 與 Cz -F-OXD 之光化學性質.....	- 25 -
表 A-3. TPA -F-OXD 與 Cz -F-OXD 之電化學性質.....	- 29 -
表 A-4. 藍色電激發光元件的數據表現.....	- 37 -
表 B-1. 紅色高分子電激發光元件效率表.....	- 47 -
表 B-2. 高分子之分子量.....	- 60 -
表 B-3. 高分子之熱性質.....	- 61 -
表 B-4. 高分子之溶解度測試.....	- 65 -
表 B-5. 高分子之光學性質.....	- 68 -
表 B-6. 高分子之量子效率.....	- 71 -
表 B-7. 高分子薄膜態之電化學性質.....	- 74 -
表 B-8. 藍色高分子電激發光元件的表現.....	- 81 -
表 B-9. 紅色高分子電激發光元件的表現.....	- 86 -



A 部分

雙極性藍色主發光體之合成與性質研究及其元件上的應用

第一節 序論

1-1. 有機小分子發光元件(OLED)

小分子有機電激發光顯示技術起源於 1963 年 Pope 等人將高壓電流外加於 anthracene 分子之單晶所產生之發光現象¹。到了 1987 年，Kodak 實驗室發表以真空蒸鍍方式製成雙層式有機電激發光二極體元件²，其分別利用具傳輸電洞能力(diamine)與具傳電子能力(Alq₃)之有機材料，有效降低電洞與電子由電極注入至有機材料之能障，並使得電子與電洞能夠侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層之界面再結合，大幅改善元件的物理特性，如：操作電壓僅需 10 V、大於 1% 之發光量子效率、增加元件穩定性等。這項重大的發現，開啟了對有機發光二極體之研究風潮。

一般 OLED 有機電激發光的原理如圖 A-1 所示，當對元件施加一正向偏壓時，電洞由陽極注入，電子由陰極注入，分別經過電洞傳輸層(hole transport material)與電子傳輸層(electron transport material)後在兩層之間的發光層再結合，形成光激子(exciton)，光激子是一種具有高能量且不穩定的粒子，會迅速由激發態回到基態，並將能量以光或熱的形式釋放出來，而達到發光的功能。其發出的光色是由激發態到

基態的能階差所決定的，藉由不同的發光材料產生不同的能階差，來產生不同光色的發光元件。

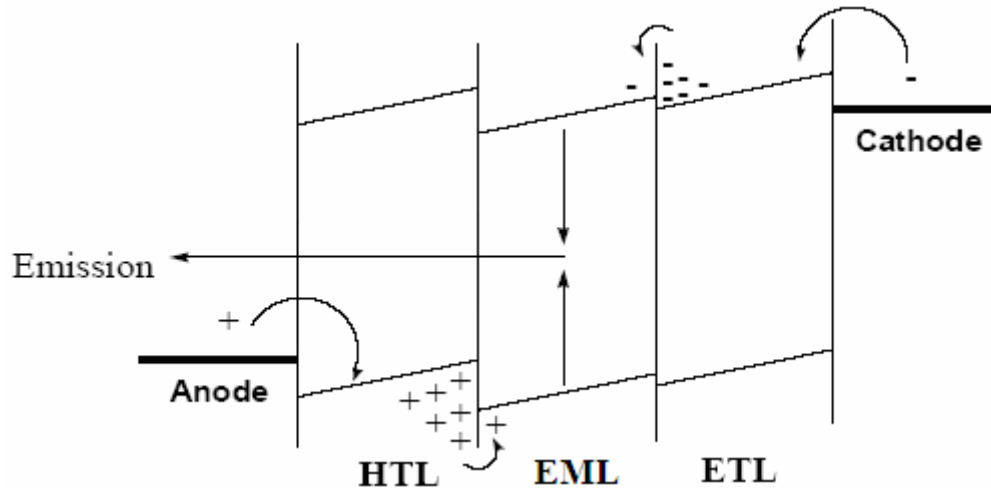


圖 A-1. OLED 放光機制

此外，1989 年，C. W. Tang 等人又提出一主-客摻雜發光系統³(guest-host doped emitter system)，以少量摻雜的方式將具有高發光量子效率之客發光體材料摻雜於主發光體中，藉由主-客發光體間非輻射能量轉移的方式，激發具有高發光量子效率之客發光體材料，因此，可藉由不同之客發光體材料調節出紅、藍和綠三原色並且大幅提升元件之發光效率。此主-客摻雜發光系統之發展，為促使 OLED 平面顯示技術在短時間內進入產品化的關鍵之一。

1-2. 有機磷光發光材料

有機磷光發光材料(Organic phosphorescent materials)近來已經成為有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diodes ; OLEDs)發展中相

當重要的一環，因為在於當我們以電激發元件時，其所產生的電子與電洞互相結合形成激子的過程，會有單重激發態與三重激發態形成，而兩者比例約為 1：3。換句話說，激子會有 25%以螢光方式放光，而另外的 75%則以磷光途徑釋放能量^{4,5}。這是根據量子力學的計算，與選擇律(selection rule)的受限條件，也就是在三重激發態的電子自旋因違反自旋角動量守恆($\Delta S \neq 0$)，此 3/4 的能量只能以非輻射的方式釋放能量，使的螢光內部量子效率最高就只有 25%。因此若能將被激發到三重激發態的能量轉換以光的形式釋放出來，將會大大提升元件的量子效率。

當我們在分子中加入重金屬原子，尤其是原子序 = 75~77 (如 Os、Ir、Pt)的重金屬原子或離子，利用重原子效應，強烈的自旋軌域偶合作用(Spin-orbital coupling)造成單重激發態與三重激發態的能階相互混和，使得原本被禁止的三重態能量緩解可以磷光的形式放光。如此一來，單重激發態與三重激發態的激子能量都可以被利用在放光上，量子效率也會隨之大幅提升，進而可以發展高效率的有機發光二極體⁴⁻⁸。

在文獻中已證明，主客發光體三重激發態能隙的相互關係會對元件效率有相當大的影響⁹⁻¹³；一般而言，在綠光與紅光的元件中，最常用到的主發光體材料為4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-biphenyl (CBP)

(圖A-2)，然而此材料無法應用於藍色磷光的OLED元件，主因在於CBP的三重態能隙約為2.56 eV，雖然高於綠光或紅光客發光體材料的三重態能隙，但是卻比藍色磷光材料 iridium(III)bis [(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-*N,C*^{2'}]picolinate (FIrpic)¹¹⁻¹³(圖A-3)的三重態能隙 ($E_T = 2.62$ eV)低，因此如果拿CBP當作藍色磷光材料的主發光體時，能量會容易回傳到CBP的三重態能隙，並經由非輻射緩解釋放能量，而使發光效率下降(圖A-4)。

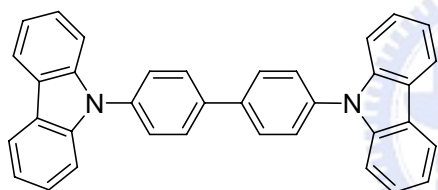


圖 A-2. CBP 之結構

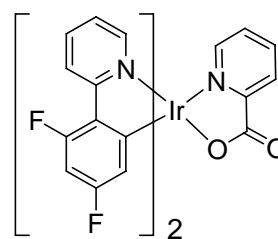


圖 A-3. FIrpic 之結構

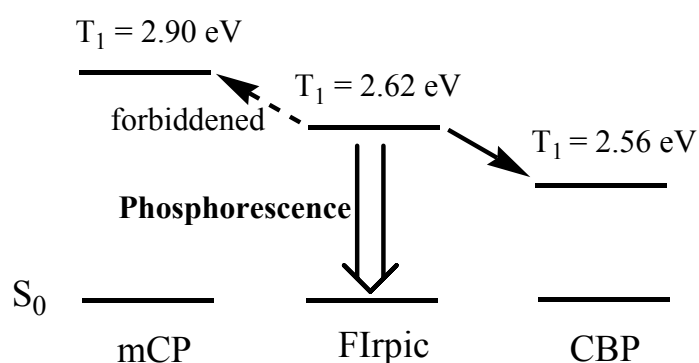


圖 A-4. 能階比較圖

為了解決上述之的問題，M. E. Thompson 等人用

1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP) (圖 A-5)來取代 CBP¹²;該化合物具有比 FIrpic 高的三重態能隙(2.9 eV)，避免能量回傳到 mCP 上，使得藍光元件效率獲得提升。

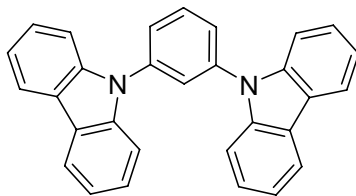


圖 A-5. mCP 之結構

除了mCP以外，一些以矽(Si)為中心的化合物也開始被應用於磷光的主發光體，*p*-bis(triphenylsilyl)benzene (UGH2) ($E_T = 3.87$ eV)^{14,15} (圖 A-6) 與 9-(4-*tert*-butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9*H*-carbazole(CzSi)¹⁶ ($E_T = 3.02$ eV)等，這類化合物具有極大的三重態能隙(energy gap)，很適合應用在像是FIr6 (圖A-7)這種發光波長更短的藍色磷光材料^{14,15}。但是由於主發光體材料的能階差較大，載子欲注入發光層必須克服較大的能障，造成驅動電壓的增加¹⁷；而且主、客發光體材料之間的能階差距較大，容易在元件電激發光的時產生 charge trapping的效應，電荷累積也使得元件必須要在較高的電壓下才能夠驅動；另外，這一系列的主發光體材料的熱穩定性較差，玻璃轉移溫度(T_g)都低於60 °C，容易在元件製作及操作過程中產生結晶的情形而降低元件效率。

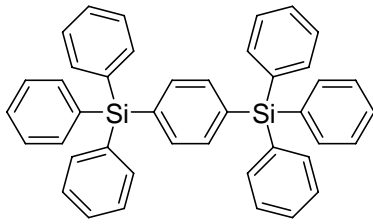


圖 A-6. UGH2之結構

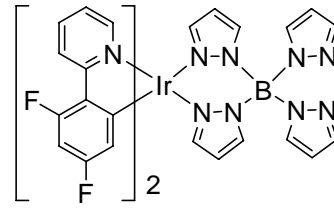


圖 A-7. FIr6之結構

1-3. 摻雜系統中之能量轉移發光機制

目前有機發光二極體元件中的發光層，幾乎都使用主客發光體系統的結構，即使在主發光體材料中摻雜客發光體材料，由能量較大的主發光體材料傳遞能量給客發光體來發光，所以元件的光色可由選擇不同的客發光體材料來調控，並提升元件的效率，其中主、客發光體之間的能量傳遞，主要分為庫倫引力形式的 Förster energy transfer 以及電子交換形式的 Dexter energy transfer 兩種方式以下將各別詳細介紹。

(1) Förster energy transfer :

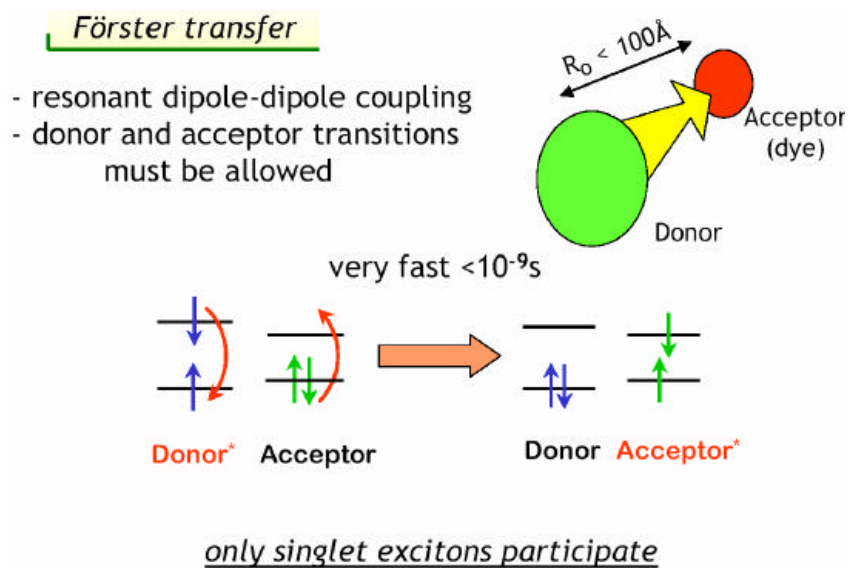


圖 A-8. Förster 能量轉移機制

Förster energy transfer 是由分子間偶極-偶極(dipole-dipole)作用力所造成的非輻射能量轉移機制，其適合於分子距離為50~100 Å，屬於一種主-客發光體間之庫侖作用力（圖A-8）。其能量轉移速率常數是由Förster 於1948 年所提出^{18,19}，在1949 年其更進一步定義了一施體(donor)與受體(acceptor)間之距離(R)對於能量轉移速率的影響；當R數值越小表示施體與受體間能量轉移越容易且速率越快。且能量轉移速率(R)正比於施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜之重疊面積。在螢光材料的主-客發光系統中，大致是以Förster energy transfer 方式進行能量轉移，所以主發光體之放射圖譜與客發光體之吸收圖譜間，是否有良好之重疊性影響了元件之發光效率。以DCM摻雜在Alq₃例子為例（圖A-9），我們可以發現DCM濃度提高時，所呈現的光色就越紅，這之間的能量轉移就是透過Förster能量轉移機制。

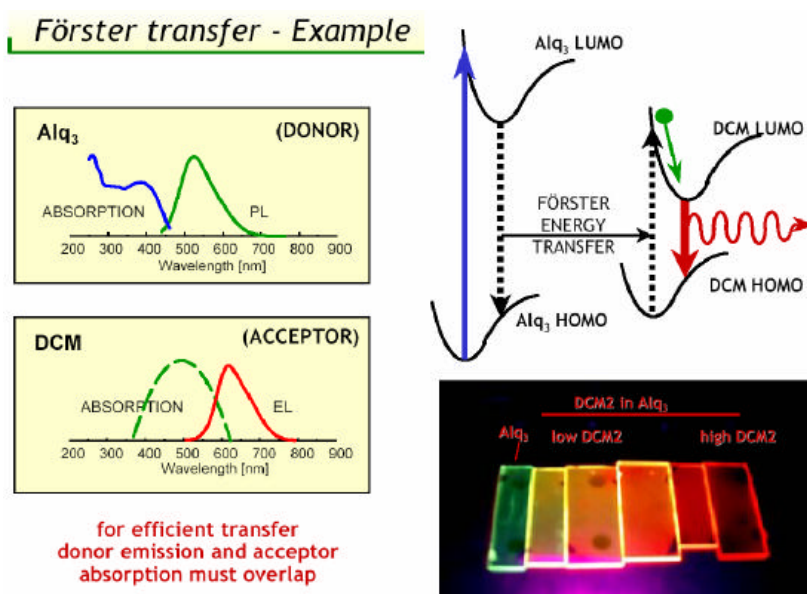


圖 A-9. 以 DCM 摻雜在 Alq₃ 中，來理解 Förster 能量轉移機制

(2) Dexter energy transfer :

Dexter energy transfer 則是由較短距離的主客發光體間之電子交換方式來傳遞能量，其適合於分子距離為 $10\sim 15\text{ \AA}$ 。此理論是由Dexter於1953年提出其轉移速率與受體吸收強度無關²⁰。另外，電子轉移時須遵守Wigner-Witmer 選擇定則，也就是兩者的電子自旋參數在轉移過程前後是保持固定的，因此只發生在單重態對單重態或是三重態對三重態間的能量轉移 (圖A-10)。

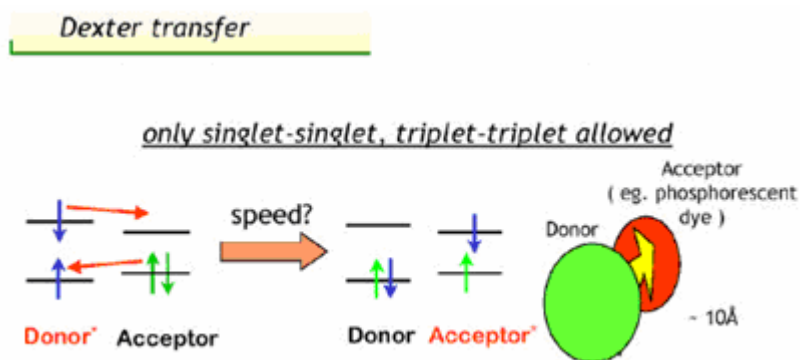


圖 A-10. Dexter 能量轉移機制的條件與過程

相較於螢光客發光體在低摻雜濃度下，仍能以 Förster 機制達成有效能量轉移，以 Dexter 形式為主的磷光客體，為了有效傳遞三重態激子，必須在較高的摻雜濃度之下（ $6\sim 10\%$ ），才能有較好的量子效率。這是因為 Förster 能量轉移機制過程十分快速，而螢光放光過程時間同樣十分的短暫，因此即使是在很低的摻雜濃度，主發光體的能量能仍可以快速地被螢光客發光體所消耗，使得處於高能態的螢

光激子，可以十分快速地藉由放光又回到基態，再次吸收來自主發光體的能量。

1-4. 研究動機

本論文的研究動機主要有三項：

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

第二、為了使主發光體材料能夠有效應用於藍色磷光 OLED 元件，在分子結構的設計上必須設法降低各取代基之間的共軛關係，以避免主體發光材料的三重激發態能隙低於客體發光材料，使的能量回傳至主體發光材料，降低元件效率。

第三、主發光體材料同時具有電子傳遞與電洞傳遞功用的基團²¹⁻²⁴，再加上合適的 HOMO、LUMO 能階，有助於電荷的注入以及傳輸，增進電荷再結合效率^{25,26}，達到提昇元件操作效率的目的。

在本篇論文中，我們在萸的九號碳以共價鍵形式接上具有電子傳遞作用的噁唑(OXD)基團²⁷與具有電洞傳遞功用的 9-苯基咔唑(Cz)^{16,28}、三苯胺(TPA)^{29,30}，藉由提高分子結構的剛硬性，增加該材料的

熱穩定性，避免分子共軛長度延長，維持該材料的三重激發態能隙並且兼具載子的注入與傳遞效率。



第二節 實驗

2-1. 藥品 (Section A、B)

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

2-2. 使用儀器 (Section A、B)

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

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

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

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

2-2-3. 薄層色層分析法 (TLC)

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

2-2-4. 管柱層析法

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

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

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

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

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器。

2-2-7. 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

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

使用 Hitachi F-4599 的螢光儀。

2-2-9. 循環伏特安培計 (CV)

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

2-2-11. 昇華設備(於本論文 Section A 中使用)

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

2-2-12. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七貿股份有限公司。

2-2-13. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

2-2-14. 元件測量

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

2-3. 性質測量

2-3-1. TGA 測量

取 2~5 毫克的樣品裝入陶瓷 cell 中，在通入氮氣流速為 60 mL/min 的條件下，以 10 °C/min 的升溫速度，從 50 °C 升溫至 800 °C 來觀察

裂解情形。

2-3-2. DSC 測量

取 3~6 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣流速為 70 mL/min 的條件下，做三階段式升溫 DSC 測試：

1. 升溫速率 10 °C /min，範圍為 30~300 °C，固定 2 min
2. 降溫速率 50 °C /min，範圍為 300~0 °C，固定 2 min
3. 升溫速率 10 °C /min，範圍為 0~300 °C，固定 2 min
4. 降溫速率 50 °C /min，範圍為 300~0 °C，固定 2 min
5. 升溫速率 10 °C /min，範圍為 0~300 °C，固定 2 min
6. 降溫速率 50 °C /min，範圍為 300~0 °C，固定 2 min。

2-3-3. 光學性質測量

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

2-3-4. 螢光相對量子效率的測量(於本論文 Section B 中使用)

<溶液態>

利用逐步稀釋法配置樣品濃度在甲苯溶劑中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 0.05 左右。激發波長為 380 nm，Ex. slit 為 5 nm，Em. slit 為 5 nm，PMT voltage 為 400 V，螢光波長範圍為 415 ~ 750 nm。

<薄膜態>

以甲苯配置樣品濃度 1 wt%，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當

作基質，以轉速 2500 rpm / 25 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。激發波長為 380 nm，Ex. slit 為 5 nm，Em. slit 為 5 nm，PMT voltage 為 400 V，螢光波長範圍為 415 ~ 750 nm。

2-3-5. 電化學性質--氧化還原電位測量

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

<溶液態>(於本論文 Section A 中使用)

在氧化電位的測量中，在定量瓶中以 CH_2Cl_2 為電解液配置待測樣品 10^{-3} M 及 0.1 M 的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 10 mL，通入氮氣 15 秒，而在還原電位的測量中，以 anhydrous THF 配製同樣濃度的樣品與電解質。以 Ag/Ag^+ 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) 為內參考電位，白金絲為輔助電極，氧化時以白金電極為工作電極，還原時以鍍在金(Au)上的汞電極為工作電極。

<薄膜態>(於本論文 Section B 中使用)

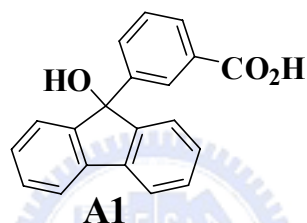
還原與還原電位的測量，在定量瓶中以 CH_3CN 為電解液配置 0.1 M

的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 10 mL，1 wt% 的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2000 rpm 之速度用旋轉塗佈方式將樣品成膜於石墨工作電極上。通入氮氣 15 秒，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) 為內參考電位，白金絲為輔助電極，

2-4. 合成部份

9-(3-Carboxyphenyl)fluoren-9-ol (A1)

由本實驗室依照文獻合成^{31,32}。



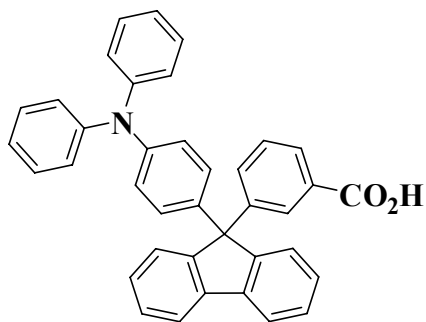
9-(3-Carboxyphenyl)-9-(4-diphenylaminophenyl)fluorene (A2).

氮氣下，以 3 ml 的 1,4-dioxane 將 A1 (0.2 g, 0.66 mmol) 與 triphenylamine (0.24 g, 0.99 mmol) 溶於反應瓶，抽取 CH₃SO₃H (40 μL, 0.66 mmol)，在 100 °C 下，緩慢注入反應瓶中，反應一小時。當反應完畢，將溶液冷卻再加入碳酸氫鈉水溶液，使用 CH₂Cl₂ 萃取，收集有機層並以無水硫酸鎂除水後，進行減壓濃縮，再以 Hexane : Acetone 3 : 1 進行管柱層析，可得白色產物 A2 (250 mg, 70%)。

¹H-NMR (300 MHz, CD₃COCD₃) : 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) (附圖 1)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3COCD_3) : δ 65.2, 120.8, 123.4, 123.5, 124.7, 126.5, 128.2, 128.3, 128.4, 128.9, 129.2, 129.3, 133.0, 131.0, 133.1, 140.5, 147.0, 148.0, 151.2, 167.0 (附圖 2)。

HRMS [M^+] : Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ 529.2042; found, 529.2047.



A2

9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-oxadiazoyl)phenyl)-9-(4-diphenylaminophenyl)-fluorene (**TPA-F-OXD**)

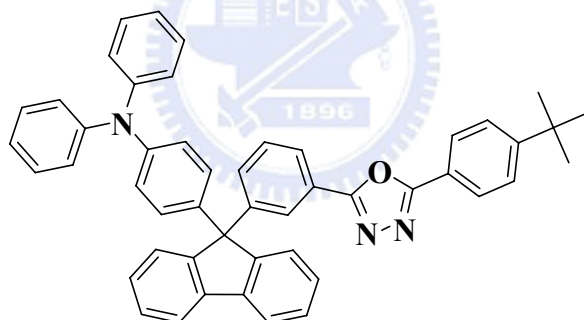
氮氣下，以 20 ml THF 溶解 **A2** (2.48 g, 4.68 mmol)，降溫至 $-45\text{ }^\circ\text{C}$ ，緩慢的加入 *N*-methyilmorphine (0.57 mL, 5.15 mmol) 和 *iso*-butylchloroformate (0.68 mL, 5.15 mmol)，反應 45 分鐘，反應過程中要將溫度控制在 $-45\text{ }^\circ\text{C}$ ，於低溫下加入 4-*tert*-butylbenzhydrazide (0.90 g, 4.68 mmol)，加入 *i*BuOCOC_l 時有白色沉澱產生，回到室溫反應三小時。將混合物以矽藻土過濾並以乙酸乙酯沖洗，濾液進行減壓濃縮，無需進一步純化直接進行下一步反應。濾渣以 CH_2Cl_2 溶解，加入 CBr_4 (2.2g, 6.6 mmol) 和 Ph_3P (1.7g, 6.5mmol)，迴流 6 小時。反應結束後，減壓濃縮去除溶劑，接著以 Hexane : Acetone 3 : 1 進行管柱層析，純化後可得白色產物 (1.23g, 62%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_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) (附圖 3)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (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 (附圖 4)。

HRMS [M^+] Calc. 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.



TPA-F-OXD

9-(3-Carboxyphenyl)-9-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)fluorene (**A3**).

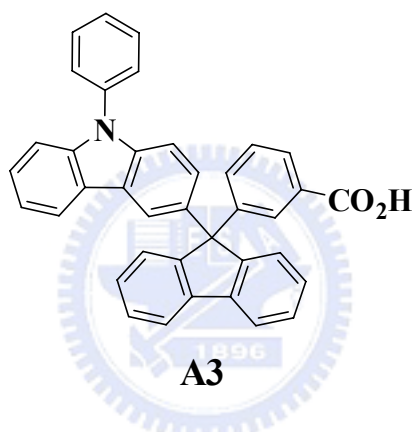
反應步驟與 **A2** 化合物相同，以 10 ml CH_2Cl_2 與 10 ml 的 1,4-dioxane 將 **A1** (1.50 g, 0.96 mmol) 與 9-phenylcarbazole (3.0 g, 12.4 mmol) 溶於反應瓶，注入 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (160 μl , 2.48 mmol)，純化後可得白色產物 (2.04 g, 76%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.15-7.25 (m, 2H), 7.27-7.57 (m, 18H),

7.80-7.86 (m, 3H), 7.93-7.96 (m, 2H), 8.03-8.05 (t, $J = 1.8\text{Hz}$, 1H) (附圖 5)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 65.7, 110.1, 110.2, 119.6, 120.2, 120.7, 123.5, 123.6, 126.3, 126.5, 126.8, 127.3, 127.7, 128.0, 128.3, 128.8, 128.9, 129.6, 130.1, 133.9, 137.3, 137.9, 140.2, 140.4, 141.5, 147.8, 151.5, 172.4(附圖 6)。

HRMS [M^+] Calc. for $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{NO}_2$: 527.1885. Found: 527.1885.



9-(3-(5-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-oxadiazoyl)phenyl)-9-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)fluorene (**Cz-F-OXD**)

反應步驟與合成 **TPA-F-OXD** 化合物相同，使用 **A3** (2.0 g, 3.79 mmol) ， *N*-Methylmorphine (0.46 ml, 4.17 mmol) ， *iso*-butylchloroformate (0.55 ml, 4.17 mmol) ， 4-*tert*-butylbenzhydrazide (0.73 g, 3.79 mmol) ， CBr_4 (2.51 g, 7.58 mmol)和 Ph_3P (1.99 g, 7.58 mmol)純化可得白色產物 (1.24 g, 48%)。

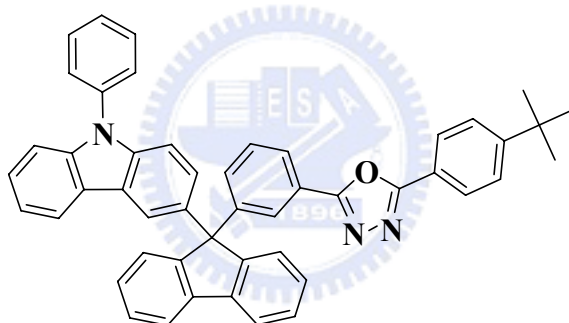
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 1.36 (s, 9H), 6.96-7.19 (m, 1H), 7.30-7.45 (m, 11H), 7.49-7.60 (m, 8H), 7.85 (d, $J = 7.12\text{Hz}$, 2H), 7.96-8.0 (m, 5H),

8.16 (t, $J = 1.8$, 1H) (附圖 7)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF- d_8) : δ 31.9, 36.2, 110.9, 111.1, 120.7, 121.2, 121.6, 121.8, 123.1, 124.8, 124.9, 125.9, 126.4, 127.3, 127.4, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 128.4, 128.8, 129.0, 129.2, 130.4, 131.3, 132.8, 138.7, 139.3, 141.4, 141.8, 142.7, 149.8, 152.8, 156.3, 165.5, 165.7 (附圖 8)。

HRMS [M^+] Calc. for $\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}$: 683.2937. Found: 683.2941

Anal. Calcd: C, 86.06; H, 5.45; N, 6.14. Found: C, 85.80; H, 5.44; N, 6.09.



Cz-F-OXD

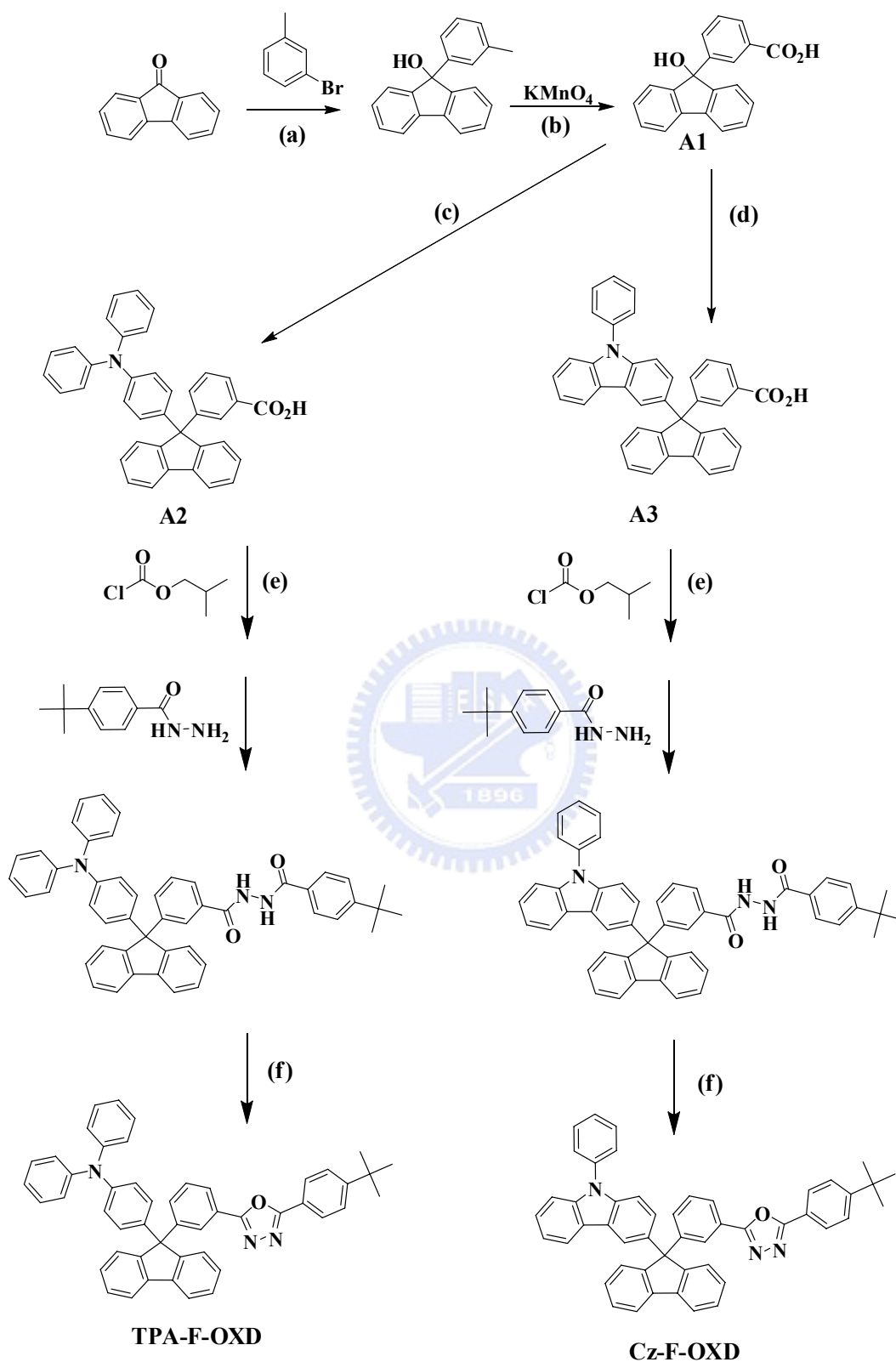
第三節 結果與討論

3-1.合成部份

化合物 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 的合成

反應流程如 Scheme 1 所示，利用本實驗室先前以 3-甲基溴苯進行 Grignard 反應，接著與芴酮進行親和基取代反應，再以過錳酸鉀氧化形成 A1，分別與過量的 9-苯基吡啶、三苯胺以甲基磺酸做單取代的 Friedel-Crafts 反應，分別得到分子 **A2** 與 **A3**。之後再以 **A2** 與 **A3** 為反應物以與 4-*tert*-butylbenzoylhydrazide 反應形成中間產物，接著脫水環化後，以管柱層析和昇華得到在蒽碳-9 上接有電子與電洞傳輸特性的 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD**。

Scheme 1



Synthetic protocol for TPA-F-OXD and Cz-F-OXD :

- (a) Mg, ether, 40° C; (b) pyridine, H^2O , 100°C;
 (c) triphenylamine, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 1,4-dioxane, 100°C.;
 (d) 9-phenylcarbazole, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 , 1,4-dioxane, 25°C.;
 (e) NMM, THF, -45°C.; (f) Ph_3P , CBr_4 , CH_2Cl_2

3-2.性質測量

3-2-1.DSC 及 TGA 量測

我們使用 differential scanning calorimetry (DSC) 以及 thermogravimetric analysis(TGA)來量測分子的熱性質，DSC可以量測物質在不同溫度下相變化情形，如：玻璃轉移溫度(T_g)、熔融溫度(T_m)、結晶溫度(T_c)等；TGA則可藉由物質重量對溫度的變化而測得物質之裂解溫度。OLED製備元件時，是使用真空蒸鍍技術將有機物質鍍上基版，形成非結晶的薄膜型態，因此要避免在製備過程中或是操作時材料發生結晶或是裂解，進而影響元件的操作效率，另外材料本身的熱性質是否穩定，對元件效率也有相當重要之影響。結果由表A-1及圖A-11與A-12表示。

TPA-F-OXD、**Cz-F-OXD** 的玻璃轉移溫度分別為 124 °C、135 °C 與 mCP 的玻璃轉移溫度為 65 °C 相較之下有明顯的提升，提升主要來自於分子量增加，主要是利用第 9 號碳的 sp^3 軌域鍵結剛硬的噁唑與三苯胺、9-苯基咪唑，形成非共平面的分子結構，使得玻璃轉移溫度獲得明顯的提升³³⁻³⁵。而 **Cz-F-OXD** 有較高的玻璃轉移溫度，歸因於 **Cz-F-OXD** 的 9-苯基咪唑基團較 **TPA-F-OXD** 的三苯胺基團來的剛硬，故 **Cz-F-OXD** 在加熱過程中，分子較不容易擾動產生相變化，玻璃轉移溫度相對而言來的比較高³⁶⁻³⁷。

表 A-1. Cz-F-OXD 及 TPA-F-OXD 之熱性質

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-5\%)}(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-10\%)}(^{\circ}\text{C})$
TPA-F-OXD	124	377	392
Cz-F-OXD	135	375	404

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品的重量損失百分率的溫度。

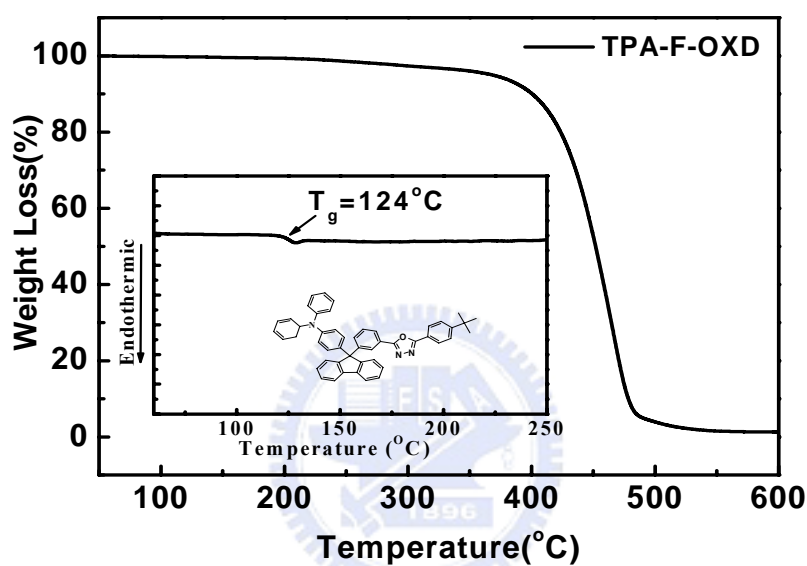


圖 A-11. TPA-F-OXD 的 TGA 與 DSC 圖

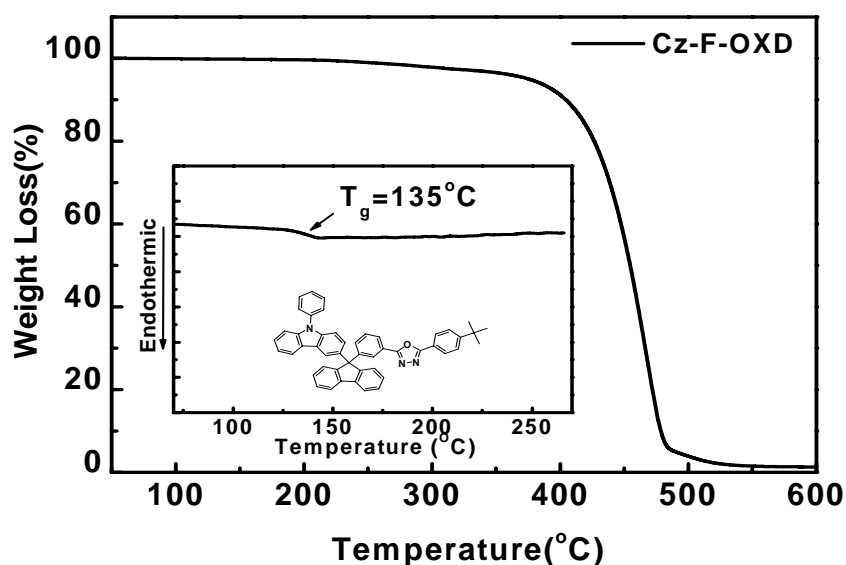


圖 A-12. Cz-F-OXD 的 TGA 與 DSC 圖

3-2-2.光學性質—UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

TPA-F-OXD 分子吸收光譜中，吸收光譜不隨著溶劑極性改變而不同，最大吸收波長在 293 nm，主要來自於三苯胺基團的吸收²⁹，分子吸收光譜不會隨著溶劑極性改變而改變，而在放射光譜中，可以明顯的察覺，隨著溶劑極性增加，放射光譜產生紅位移的現象，最大放射波長在環己烷中為 365 nm，在二氯甲烷中紅位移到 488 nm，我們歸類此機制為光致電子轉移 Photoinduced electron transfer (PET)³⁵，是由於在分子內同時擁有 donor (TPA) 以及 acceptor (OXD)，導致分子在激發態時偶極矩產生變化，並隨著溶液極性的不同，產生不同程度的緩解，造成放光光譜隨著溶液極性而產生紅位移^{38,39}。

另一方面，**Cz-F-OXD** 分子吸收光譜中，吸收光譜不隨著溶劑極性改變，吸收波長在 347 nm，主要來自於咪唑基團的吸收⁴⁰。而在放射光譜中，**Cz-F-OXD** 分子光譜隨著溶劑極性增加而產生光譜紅位移的情況並不明顯，最大放射波長在 353 nm~361 nm 之間，主要是咪唑基團提供電子的能力較三苯胺基團弱，使得光致電子轉移現象不明顯，導致放光波長隨著溶液極性而紅位移的現象並不明顯。數據整理於表 A-2. 及圖 A-13 與圖 A-14。

TPA-F-OXD	$\lambda_{\text{abs}}/ \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/ \text{nm}$
cyclohexane	293	365
Toluene	293	387
chlorobenzene	293	446
THF	293	461
CH ₂ Cl ₂	293	488

Cz-F-OXD	$\lambda_{\text{abs}}/ \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/ \text{nm}$
cyclohexane	347	353, 369
Toluene	347	359, 373
chlorobenzene	347	360, 374
THF	347	360, 374
CH ₂ Cl ₂	347	361, 374

表 A-2. TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 之光化學性質

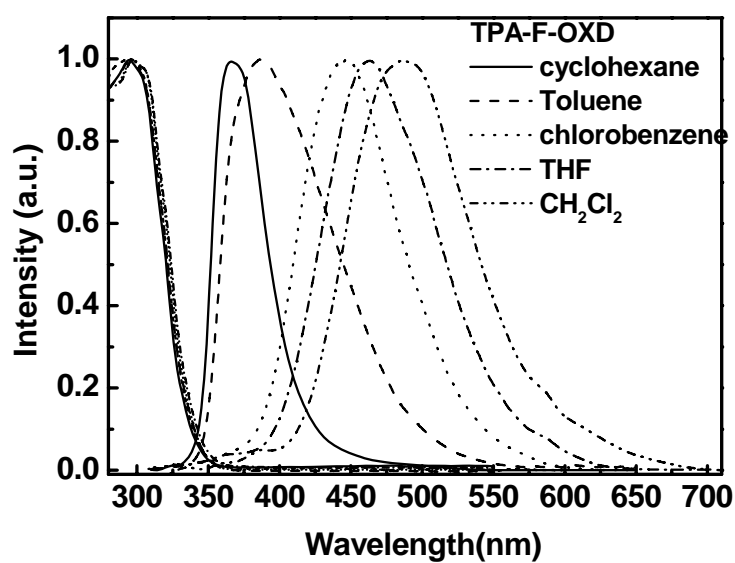


圖 A-13. TPA-F-OXD 在不同極性溶劑中之吸收與放射光譜

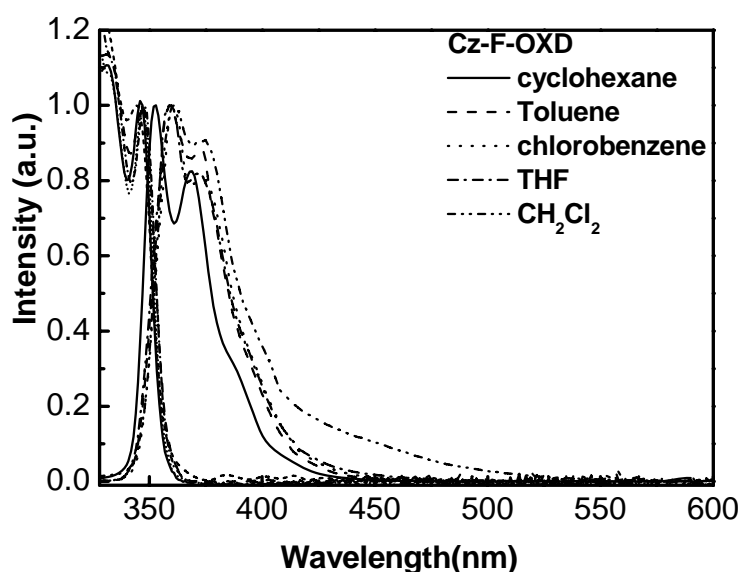


圖 A-14. Cz-F-OXD 在不同極性溶劑中之吸收以與放射光譜

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

TPA-F-OXD、Cz-F-OXD 兩分子在萸的九號碳位置接上噁唑基團和 9-苯基咪唑亦或是三苯胺基團，來避免增加分子的共軛長度，造成三重激發態能隙的降低，藉此使兩分子都具備足以作為藍光錯合物之主發光體材料的高三重激發態能隙。圖 A-15 與圖 A-16 分別為 TPA-F-OXD、Cz-F-OXD 在 77 K 所量測到的低溫磷光光譜圖，圖譜中的第一根放射峰代表該化合物的 highest energy 0-0 phosphorescent

emission，經由換算可得到兩者的三重激發態能隙皆為 2.74 eV。擁有高於 2.62 eV 的三重激發態，使得 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 能抑制 FIrpic ($E_T = 2.62$ eV) 的三重態激子的能量回傳，足以做為 FIrpic 的主發光體材料。

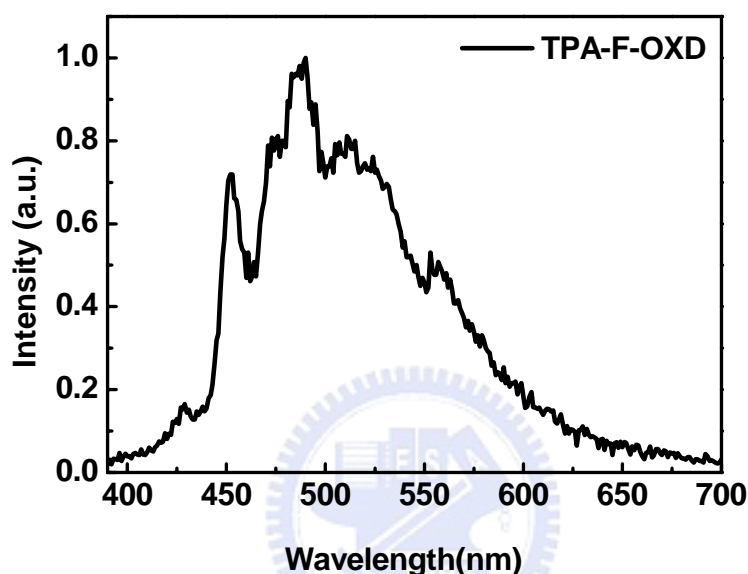


圖 A-15. TPA-F-OXD 之低溫磷光光譜圖

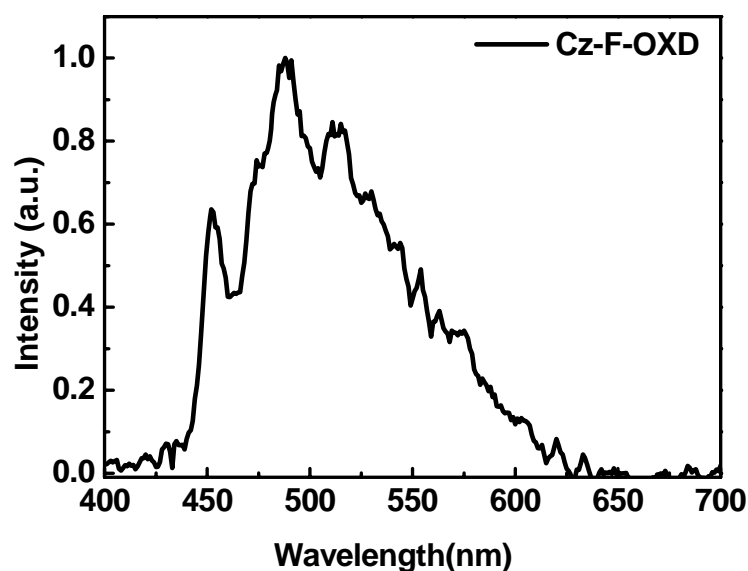


圖 A-16. Cz-F-OXD 之低溫磷光光譜圖

3-2-3. 電化學性質—氧化還原電位測量

利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值，其中氧化起始電位 (E_{onset}^{ox}) 與還原起始電位 (E_{onset}^{red}) 採用伏特為單位 (vs. Fc/Fc⁺)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階⁴¹。

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

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

氧化起始電位決定於兩分子中最容易失去電子的取代基，**TPA-F-OXD** 的氧化起始電位由三苯胺決定，**Cz-F-OXD** 則是決定於 9-苯基咪唑。經過 ferrocene 標準品校正之後，**TPA-F-OXD**、**Cz-F-OXD** 氧化起始電位值分別為 0.46 V 及 0.82 V，分別代入上述公式，可求得 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 之 HOMO 值分別為 -5.26 eV 及 -5.62 eV，與 mCP 之 HOMO (-5.62 eV) 相較，具有三苯胺分子可以提高 HOMO 能階，有利於電洞的注入；還原起始電位皆決定在兩分子內的噁唑基團，**TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 之還原起始電位值分別為 -2.55 V 及 -2.57 V，代入上述公式可計算出 LUMO 值分別為 -2.25 eV 及 -2.23 eV。與 mCP 相較帶有噁唑基團的 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 分子的 LUMO 能階降低，更容易讓電子注入。

表 A-3. TPA -F-OXD 與 Cz -F-OXD 之電化學性質

	E_{onset}^{red} (V)	E_{onset}^{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^a (eV)
TPA -F-OXD	-2.55	0.46	-5.26	-2.25	3.01
Cz -F-OXD	-2.57	0.82	-5.62	-2.23	3.39
mCP	-	0.80	-5.60		

^aLUMO=HOMO+E_g

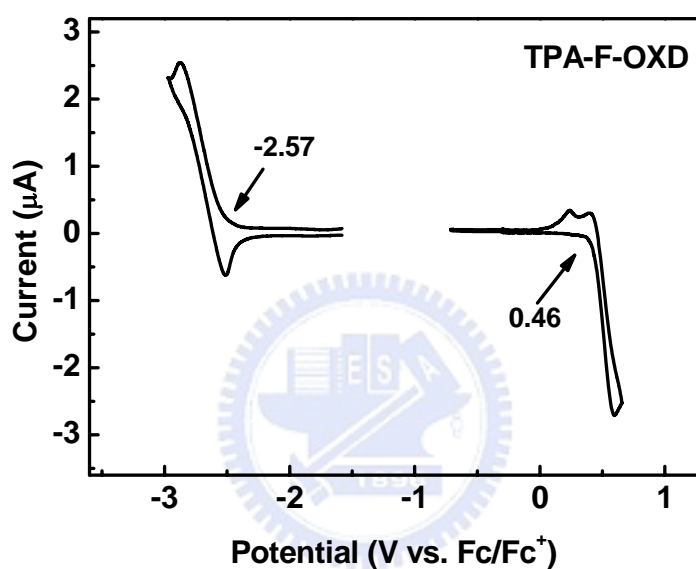


圖 A-17. TPA-F-OXD 之 CV 圖

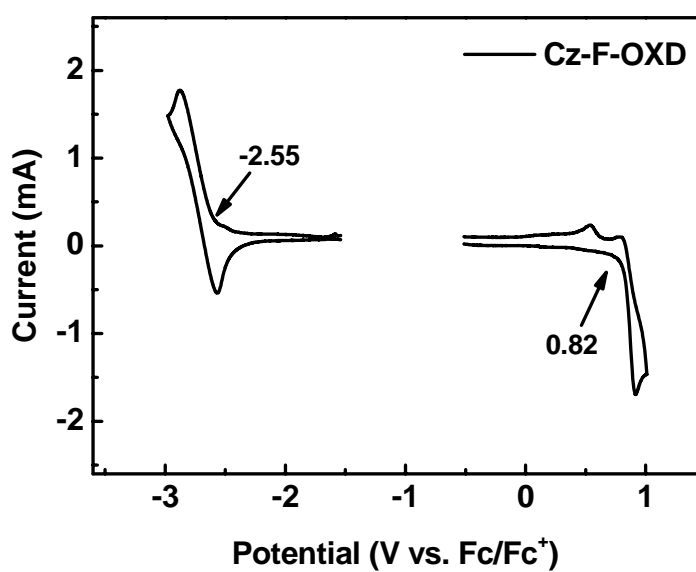


圖 A-18. Cz-F-OXD 之 CV 圖

3-2-4. 電激發光性質(Electroluminescence Properties of OLEDs)

為了證實 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 這個兩個具有雙極化性質的主發光材料應用於電激發光元件的可行性，我們將其製作成有機發光元件來探討其材料性質。首先，我們設計並製作 hole-與 electron-only 的元件來探討 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 的電荷傳遞特性。此外，mCP 這個常用來做為藍色主發光材料的分子也同時用來製作成為實驗的對照組。Hole-與 electron-only 的元件結構如下：

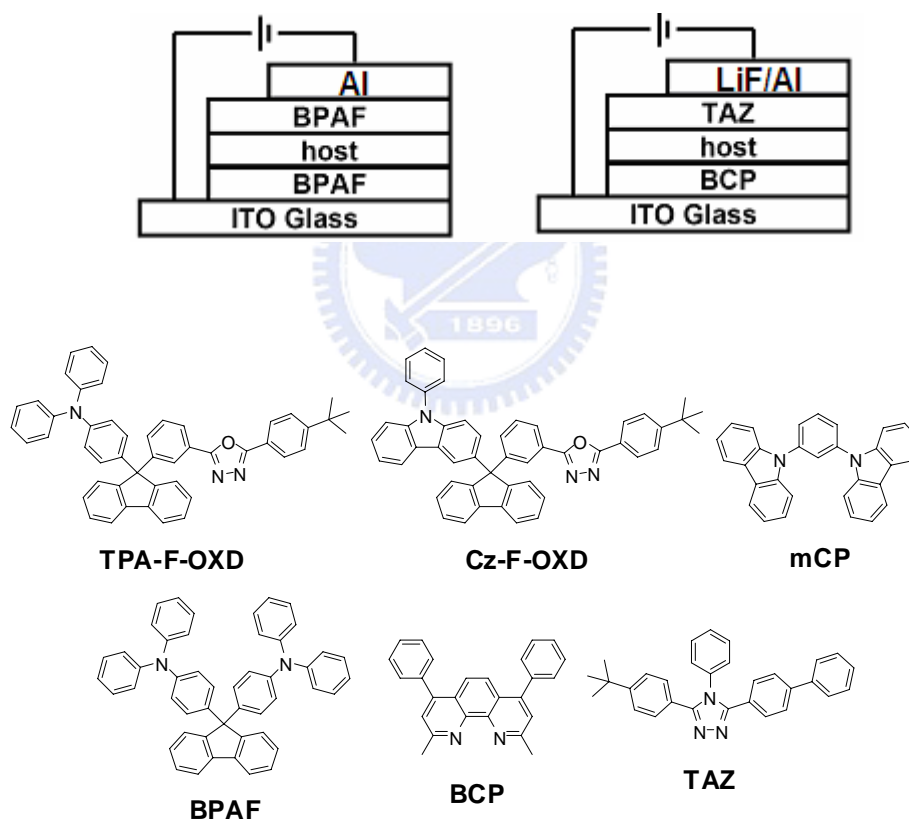


圖 A-19. hole-與 electron-only 元件之元件結構與所使用的分子結構式

Hole-only device : ITO/BPAF (30 nm)/host (30 nm)/BPAF (30 nm)/Al
(100 nm)

Electron-only device : ITO/BCP (30 nm)/host (30 nm)/TAZ (30 nm)/LiF
(15nm)/Al(100 nm)

host : **TPA-F-OXD**、**Cz-F-OXD**、mCP

由於在 hole-only 元件當中，9,9-bis(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)fluorene (BPAF) 具有較高的 LUMO 能階 (2.0 eV)，因此電子不易由陰極注入到 BPAF 當中，所測得的電流密度均是由穿過元件的電洞(hole)來控制的。同樣地，在 electron-only 元件當中，2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)具有較低的 HOMO 能階 (6.5 eV)，因此電洞不易由陽極注入到 BCP，所測得的電流密度均是由穿過元件的電子(electron)來控制的。藉由這兩種形式元件的電流密度對操作電壓做圖(*I-V*)，來探討載子由電荷傳輸層(charge transport layer)注入至發光層(emission)的特性。另外，在此使用 mCP 的目的主要是和 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 作為一個對照，探討雙極化的主發光材料對電荷注入所造成的影響。當載子從電荷傳輸層注入發光層的同時，得克服由 HOMO 與 LUMO 差距的能階障礙。一旦發光層的分​​子可以提供較為適當的能階，hole- 與 electron-only 元件的驅動電壓就會明顯的下降，做為便利載子注入的有效證據。由圖 A-20 我們可以發現在 hole-only 元件中，**TPA-F-OXD**

由於加入了具有容易提供電子的三苯胺基團，使得分子具有較高的 HOMO 能階(5.26 eV)。相較於 **Cz-F-OXD** (5.62 eV)與 mCP (5.60 eV) 這兩個以咪唑為 donor 的分子，在 hole-only 元件中可以發現 **TPA-F-OXD** 較利於電洞由 BPAF 注入(圖 A-20)。另外在 electron-only 元件中，由於 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 都具有著利於得到電子的片段，因此提供了較低的 LUMO 能階分別為 2.25 eV 與 2.23 eV，相較於 mCP 的 LUMO 能階(2.10 eV)，兩者均表現出較低的驅動電壓，說明了當製作成有機元件時利於電子由 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ) 注入的能力。根據以上的實驗數據說明了利用這兩個雙極化性質的 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 做為元件的發光層可以同時便利電洞與電子的注入。其中由於 **TPA-F-OXD** 又具備提供電子能力較強的三苯胺基團，預期電荷的注入能力會再比 **Cz-F-OXD** 更為有效。

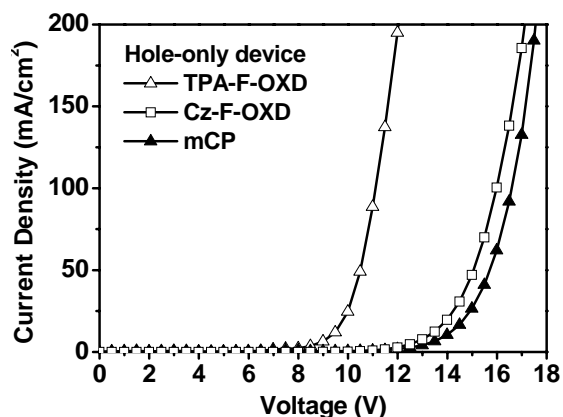


圖 A-20. TPA-F-OXD、Cz-F-OXD 與 mCP 的

hole-only 元件之 I-V 作圖

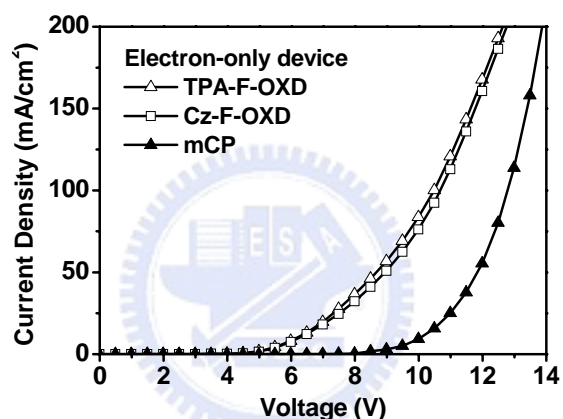


圖 A-21. TPA-F-OXD、Cz-F-OXD 與 mCP

的 electron-only 元件之 I-V 作圖

接著，我們將 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 運用在藍色主發光材料上，測量其電激發光行為，我們設計三層元件結構並以藍色放光的 iridium(III) bis[(4,6-difluorophenyl)pyridinato- $N,C^{2'}$] picolate (FIrpic) 做為客發光材料分別進行探討。其中 TAZ 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：

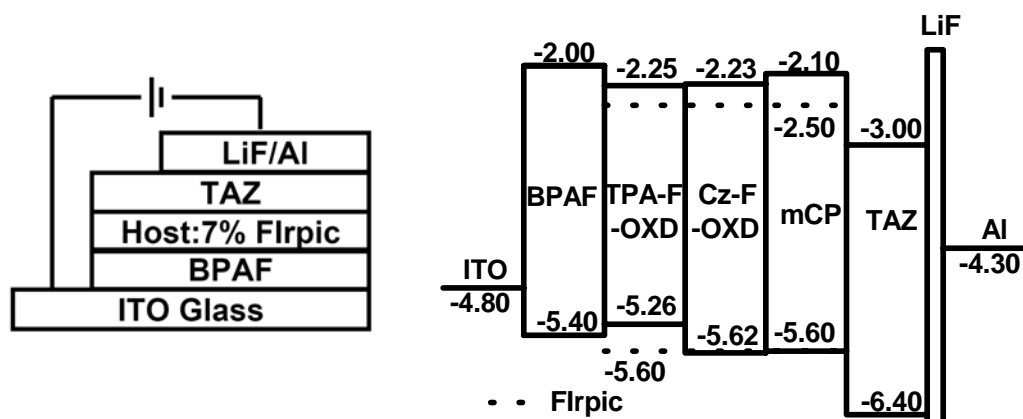


圖 A-22. 藍色發光元件之元件結構與能階圖

Blue-light-emitting device : ITO/BPAF (30 nm)/host:7% Flrpic (30 nm)/TAZ (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)
 host : TPA-F-OXD、Cz-F-OXD 與 mCP

利用 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 所製作的藍光元件其 *I-V* 作圖發現(圖 A-23)，其元件在固定電壓下的電流密度都較 mCP 來的高，說明了使用 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 都具有著較 mCP 出色的電荷注入能力。其中，TPA-F-OXD 又較 Cz-F-OXD 來的出色，如此的結果是和電化學性質與單一電荷元件(carrier-only device)相符合的。由於 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 兩分子同時具備了利於電洞及電子注入的片段，因此均表現出比不具有利於電子注入片段的 mCP 分子更為平衡的電荷再結合率。從外部量子效率(E.Q.E.)對電流密度的作圖中(圖 A-24a)，可以發現以 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 兩分子做為主發光材

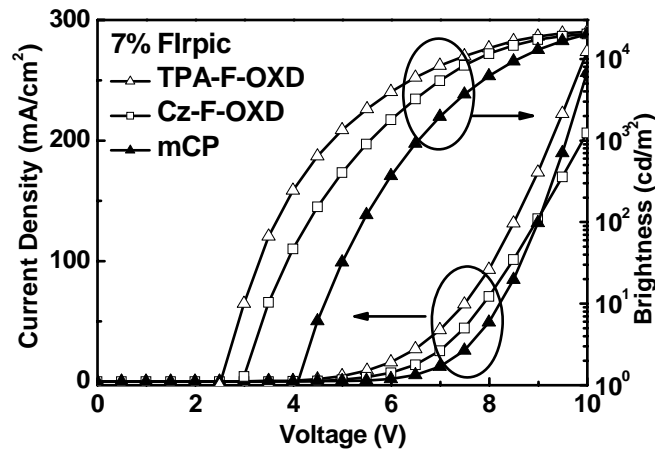


圖 A-23. 藍色磷光元件 I 與 II 之元件的 I-V-L 作圖

料的藍光元件，都具有著較為出色的 E.Q.E. 分別為 17.5% 與 14.7%。

另外在功率效率(P.E.)的部分，**TPA-F-OXD** 達到了 28.9 lm W^{-1} 與 **Cz-F-OXD** 為 18.3 lm W^{-1} (圖 A-24)。其中我們發現了 **TPA-F-OXD** 無論是在 E.Q.E. 或是 P.E. 的部分都較 **Cz-F-OXD** 來的更高了許多，這樣的結果說明了 **TPA-F-OXD** 不僅提供了更利於電荷注入的能力之外還促使形成更為有效的電荷再結合(charge recombination)。即使在較高的元件亮度下 (1000 cd/m^2)，仍可以維持其元件效率分別為 **TPA-F-OXD** (E.Q.E. = 16.0%; P.E. = 19.5 lm W^{-1}) 與 **Cz-F-OXD** (E.Q.E. = 14.4%; P.E. = 13.9 lm W^{-1})。

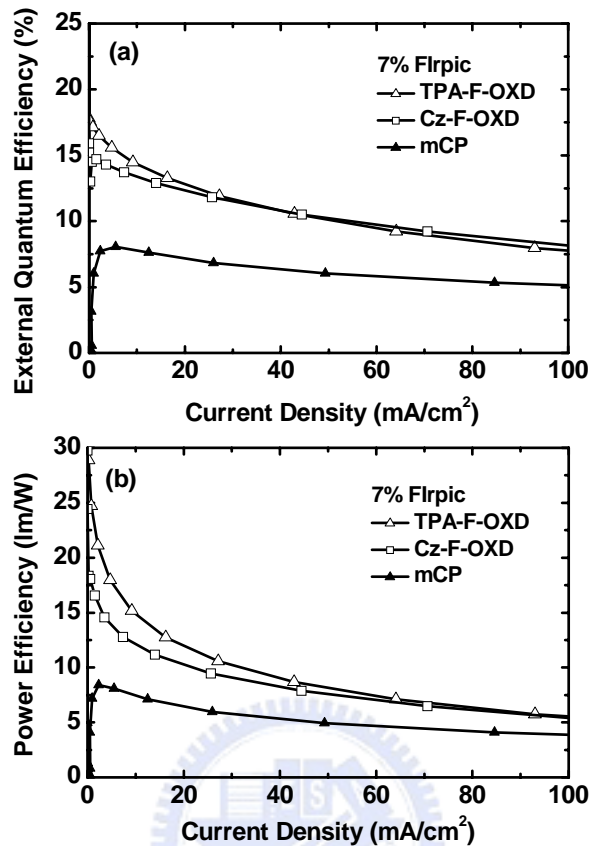


圖 A-24. 藍色磷光元件 I 與 II 之元件(a) EQE-I 作圖(b) LE-I 作圖

由元件的 EL 圖譜(圖 A-25)可知，在以 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 作為主發光材料的元件當中，我們發現了以 Flrpic 放光為主的電激發光光譜圖，我們並沒有發現其他位置的放光，這樣的結果說明了來自陰極的電子與來自陽極的電洞於發光層中有效的進行再結合，能量由主發光體有效的轉移至客發光體放光。將電激發光的放射光譜換算為 CIE 作標分別得到 TPA-F-OXD (0.13, 0.30)與 Cz-F-OXD (0.13, 0.30) 的藍光放射。

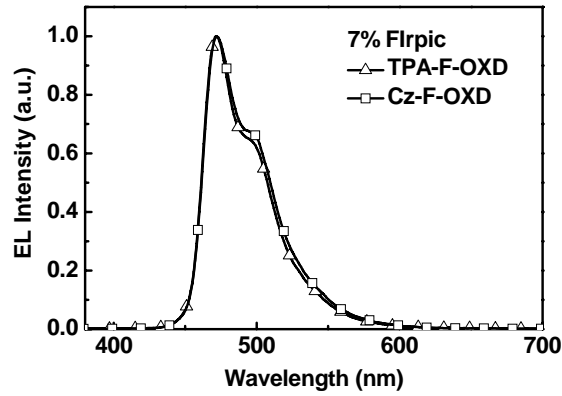


圖 A-25. 以 TPA-F-OXD 與 Cz-F-OXD 為主發光體的藍色磷光元件在 7 V 的 EL 光譜圖

表 A-4. 藍色電激發光元件的數據表現

Host material	TPA-F-OXD	Cz-F-OXD	mCP
Turn-on voltage	2.7	2.9	4.1
Max. EQE [%]	17.5	14.7	8.1
Max. LE [cd A^{-1}]	32.1	26.3	16.7
Max. PE [lm]	28.9	18.3	8.4
EQE [%] [b]	16.0	14.4	8.0
LE [cd A^{-1}] [b]	29.4	25.3	16.6
PE [lm W^{-1}] [b]	19.5	13.9	8.0
EL λ_{max} [nm] [c]	472	472	472
CIE, x and y [c]	(0.13, 0.30)	(0.13, 0.30)	(0.14, 0.32)

[a] Recorded at 1 cd m^{-2} . [b] Recorded at 1000 cd m^{-2} . [c] At 7 V.

第四節 結論

我們成功的合成出 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 兩個主體發光材料，利用第的九號碳接上具有利於電洞、電子傳輸的分子基團，形成非平面性的剛硬分子結構，得到較高的玻璃轉移溫度，增進分子的熱穩定性，並且避免延長共軛來維持高的三重態能階(**TPA-F-OXD** 的 E_T 為 2.74 eV，而 **Cz-F-OXD** 的 E_T 為 2.74 eV)，足以作為藍色磷光分子的主發光體材料光，並利用 hole-only 與 electron-only 元件來證明，接上具有電洞傳輸特性與具有電子傳輸特性基團所形成的雙性主發光體，確實能夠降低元件的操作電壓。在利用 **TPA-F-OXD** 與 **Cz-F-OXD** 作為主發光體摻混 7 wt% FIrpic 的元件中，最高外部量子效率與發光效率可達 17.5, 14.7%與 32.1, 26.3 cd A^{-1} ，比作為對照組之主發光體 mCP 得到最高外部量子效率 8.1%與發光效率 16.7 cd A^{-1} 來的高。元件效率的提升主要來自於改善載子在發光層中注入與傳輸性質，增進再結合效率與降低操作電壓。

參考文獻

1. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
4. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*. **1998**, *395*, 151.
5. Cleave, V.; Yahioğlu, G.; Le Barny, P.; Friend, R.; Tessler, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285.
6. Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thomson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4.
7. O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 442.
8. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
9. Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *Phys. Rev.* **2000**, *62*, 10958.
10. Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.
11. Tokito, S.; Iijima, T.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Tsuzuki, T.; sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569.
12. Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y. J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
13. Tanaka, I.; Tabata, Y.; Tokito, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 86.
14. Holmes, R. J.; DAndrade, B. W.; Forrest, S. R.; Ren, X.; Li, J.;

- Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.
15. Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4743.
16. Tsai, M. H.; Lin, H.W.; Su, H. C.; Ke, T. H.; Wu, C. C.; Fang, F.C.; Liao, Y. L.; Wong, K. T.; Wu, C. I.; *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1216.
17. Ye, S.; Lin, Y.; Di, C. A.; Xi, H.; Wu, W.; Wen, Y.; Lu, K.; Du, C.; Liu, Y.; Tu, G.; *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1333.
18. Förster, T. *Ann. Physik.* **1948**, *2*, 55.
19. Förster, T. *Disc. Faraday Soc.* **1958**, *27*, 7.
20. Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
21. Hsu, F. M.; Chien, C. H.; Shih, P. I.; Shu, C. F. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1017.
22. Ge, Z.; Hayakawa, T.; Ando, S.; Ueda, M.; Akiike, T.; Miyamoto, H.; Kajita, T.; Kakimoto, M. A. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 584.
23. Park, T. J.; Jeon, W. S.; Park, J. J.; Kim, S. Y.; Lee, Y. K.; Jang, J.; Kwon, J. H. *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 896.
24. Hung, W. Y.; Tsai, T. C.; Ku, S. Y.; Chi, L. C.; Wong, K. T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5822.
25. Kim, S. H.; Jang, J.; Hong, J. M.; Lee, J. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 173501.
26. Kim, S. H.; Jang, J.; Yook, K. S.; Lee, J. Y.; Gong, M. S.; Ryu, S.; Chang, G. k.; Chang, H. J. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 054502.
27. Liu, L.; Li, W.; Hong, Z.; Peng, J.; Liu, X.; Liang, C.; Liu, Z.; Yu, J.; Zhao, D. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 267.
28. Li, W.; Qiao, J.; Duan, L.; Wang, L.; Qiu, Y.; *Tetrahedron Lett.* **2007**,

- 63, 10161.
29. Lee, H. J.; Sohn, J.; Huang, J.; Park, S. Y. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 456.
30. Wakimoto, T.; Nakada, H.; Yonemoto, Y.; Kawami, S.; Imai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 807.
31. Bleicher, K. H.; Wareing, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4591.
32. Bleicher, K. H.; Wareing, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9401.
33. Li, J.; Liu, D.; Li, Y.; Lee, C. S.; Kwong, H. L.; Lee, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1208.
34. Yin, S. W.; Shuai, Z.; Wang, Y. J. *Chem. Tnf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 970.
35. O'Brien, D. F.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Koene, B. E.; Loy, D. E.; Thompson, M. E.; *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1108.
36. Koene, B. E.; Loy, D. E.; Thompson, M. E.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2235.
37. Kararnos, G. J. *Fundamentals of photoinduced electron transfer*, VCH, New York, **1993**.
38. Wong, K. T.; Ku, S. Y.; Cheng, Y. M.; Lin, X. Y.; Hung, Y. Y.; Pu, S. C.; Chou, P. T.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 456.
39. Maiti, M.; Misra, T.; Sinha, S.; Pal, S. K.; Mukherjee, D.; Saini, R. D.; Ganguly, T. *J. Lumin.* **2001**, *93*, 261.
40. Yuan, M. C.; Shih, P. I.; Chien, C. H.; Shu, C. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3925.
41. Koepp, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Z. *Electrochem.* **1960**, *64*, 483.

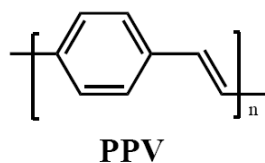
B 部份

含有 Pyrazine 基團之紅色高分子之合成與性質研究及其元件上的應用

第一節 序論

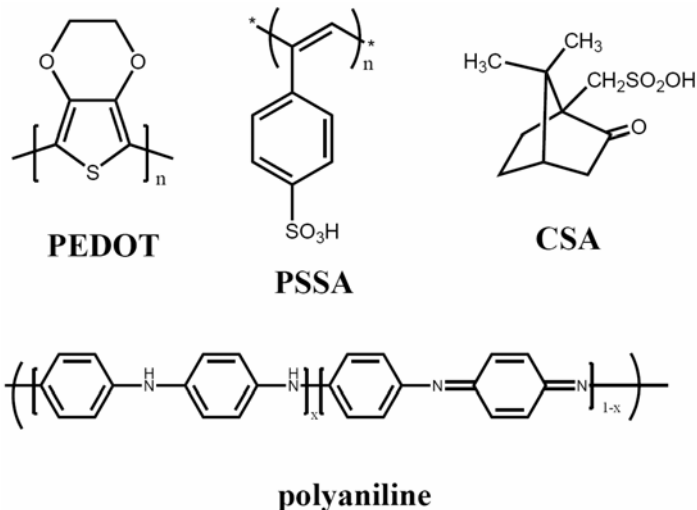
1-1. 有機高分子發光元件(PLED)

高分子 LED 元件，或稱為 PLED(Polymer Light Emitting Diodes)，是以共軛或非共軛性高分子(Conjugated or non-conjugated Polymer)為材料之發光元件。PLED 與 OLED 最大的差異在於 PLED 的發光層是由高分子所構成；而高分子發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)的發展可追溯至 1990 年英國劍橋大學 Cavendish 實驗室的 J. H. Burroughes 等人¹發現 PPV 共軛高分子(conjugated polymer)也俱備電激發光的特性，也因此使 PLED 元件也被廣為研究。



之後，美國加州大學 Heeger 等人於 1995 年²在 ITO 電極表面鍍上一層 polyaniline-CSA-PES (PES = polyester resin)，此複合電極可增進電洞的注入，將驅動電壓降至 1.7 V，並且對於元件的穩定性及使用壽命有很大的幫助，除了原本的 polyaniline 之外，後來還發展出 polythiophene 衍生物的 PEDOT-PSSA 系統³，而 ITO/doped conductive

polymer/light emitting polymer/cathode 此種結構已經逐漸成為 PLED 的元件主要架構。



一般而言 PLED 具有下列特性：(1)低溫製程，可製作在任何基板如 ITO 或可撓式基板、(2)自發光且可設計發出各種顏色的光、(3)薄膜元件，適合大面積的基板上、(4)高應答速度(<μs)、(5)RGB 元件皆可製作、(6)低操作電壓(<10V)、(7)高流明效率(>10lm/W)、高亮度、自發光、廣視角、(8)製程簡單、成本低。其中 PLED 因為高分子之成膜性佳可以採用旋轉塗佈成膜(spin-coating)與噴墨(ink-jet printing)技術，適合製作大面積的全彩顯示器。目前陸續研發出新的 PLED 材料，單色及多彩量產技術也漸趨成熟，相信不久即會有全彩 PLED 商品問世。

1-2 高分子紅色螢光發光二極體 (PLED) 相關研究

自從聚萘高分子開始應用在 PLED 上，其優異的分子特性一直被注意著，與其相關的研究陸續被發表，其中為了滿足全彩化顯示器所需要的三原色發光材料，藉由導入能隙小的材料，轉移放光顏色，來得到紅色的高分子，其發展整理如下：

2002 年⁴：曹鏞教授等人將 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole (DBT)以化學摻混的方式導入 poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO)，得到紅色螢光高分子作為發光層，由於 DBT 分子有較窄的能隙，主鏈的能量可以有效的轉移到 DBT 分子放光，提高元件效率。元件在操作電壓 5.1 伏特下，外部量子效率達到 1.4%。

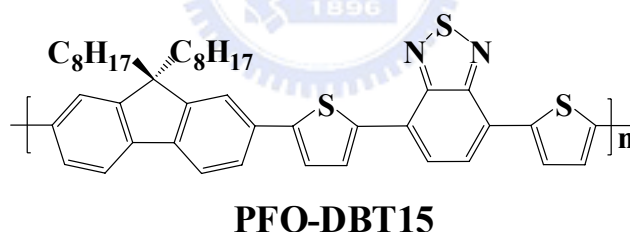


圖 B-1. 曹鏞教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構

2005年⁵：曹鏞教授等人改變主鏈結構，將poly(fluoreneethynylene) (PFE) 取代PFO與DBT共聚合，合成PFE-DBT系列高分子，希望藉由PFE較高之載子傳輸能力來達到更好的電子電洞在結合效率，在操作電壓13.4V下，電流密度為35.1mA cm⁻²，外部量子效率為0.41%。

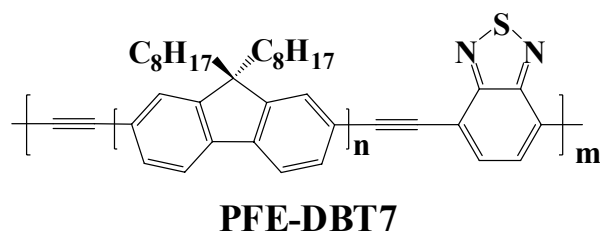


圖 B-2. 曹鏞教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構

2006 年⁶：陳錦地教授等人合成紅色螢光高分子 PFTML，元件結構：ITO/PEDOT：PSS/PFTML/LiF/Al 元件。在操作電壓 5V 下，有最大外部量子效率 0.74 %、最大發光效率 1.25 cd A^{-1} 、最大功率效率 0.78 lm W^{-1} ，但光色(0.61, 0.39)偏向橘光。

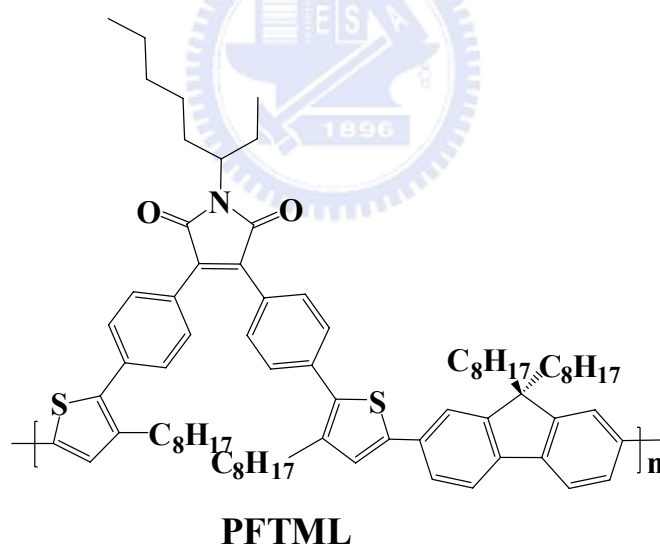
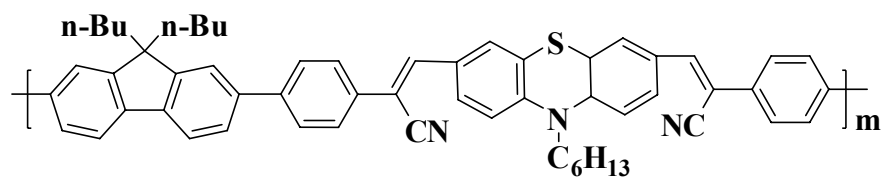


圖 B-3. 陳錦地教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構

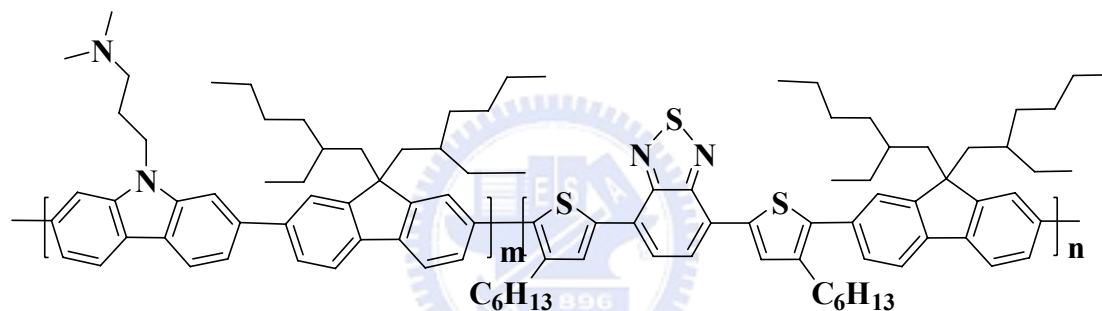
2007 年⁷：Hong-Ku Shim 等人合成出高分子 PF-PBZ50，製成元件後，得到最大外部量效率為 0.43 %，最大發光效率為 0.37 cd A^{-1} 。



PF-PBZ50

圖 B-4. Hong-Ku Shim 教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構

2008 年⁸：曹鏞教授等人藉由導入 dimethylaminopropyl 基團來降低發光層與陰極的能階障礙，使得陰極可以用高功率函數之鋁來取代低功率函數的銀，得到最高外部量子效率可以達到 0.84%。



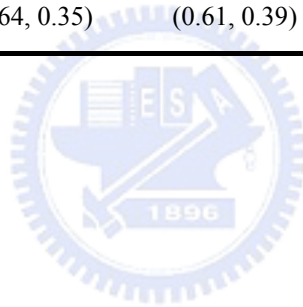
PFCzN-DHTBT10

圖 B-5.曹鏞教授發表之紅色的螢光高分子之化學結構

以上文獻中的各項數據整理在表 B-1.中。

表 B-1. 紅色高分子電激發光元件效率表

	Yong Cao	Yong Cao	Chin- Ti Chen	Hong-Ku Shim	Yong Cao
Year	2002	2005	2006	2007	2008
Max. EQE [%]	-	-	074	0.43	0.84
Max. LE [cd A⁻¹]	-	-	1.25	0.37	-
Max. PE [lm W⁻¹]	-	-	0.78	-	-
I[mA cm⁻²]	33.3	35.1	-	-	-
L[cd m⁻²]	259	43.3	-	-	-
EQE [%]	1.4	0.41	-	-	-
EL λ_{\max} [nm]	663	638	614	614	652
CIE, x and y	(0.70, 0.29)	(0.64, 0.35)	(0.61, 0.39)	(0.63, 0.36)	(0.67, 0.63)



1-3. 研究動機

有機二極體高分子元件大多傾向採用單層構造之元件結構，但是一般高分子材料電洞傳遞速率普遍較電子傳遞速率快⁹⁻¹²，要提升元件的效率，需要平衡的電荷傳導速率以及合適的注入能階，來增加電子與電洞在發光層的結合效率達到高效率之發光元件。我們將具有良好電荷傳輸特性與發光特性的小分子材料聚合形成高分子，希望降低電荷注入能障以及較平衡的電荷傳導速率，來得到較高的發光效率。

選用聚芴高分子(polyfluorene)做為主鏈¹³，主要是因為聚芴高分子具有熱穩定性佳、高化學穩定性、電洞傳導能力良好，優越的螢光量子效率以及容易調控高分子之放光顏色^{14,15}，另外導入亦接受電子的吡嗪(pyrazine)基團^{16,17}，提供較低的 LUMO 能階，使電子容易注入到發光層當中，並希望藉由吡嗪(pyrazine)基團利於電子傳輸的特性改善高分子整體的電子傳輸能力來達到增進元件效率的目的，另外進一步導入具有電洞傳輸性質的三苯胺^{18,19}，提高 HOMO 能階減少電洞注入之能障，希望同時減少電子與電洞注入能障，能降低元件之操作電壓，提升元件功率效率。

根據文獻記載⁴⁻⁸，紅色螢光高分子發光二極體，經常使用在高分子中以化學鍵結的方式導入能隙較小的紅光片段分子，經由能量的轉移形成發紅色螢光高分子，其中曹鏞教授使用能隙較小的紅光片段分

子為 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole (DBT)，得到不錯的元件外部量子效率 1.4%，故我們更進一步以化學鍵結將 DBT 分子導入高分子，合成 **PYFTPA-DBT** 系列高分子，藉由分子間能量轉移得到紅色螢光高分子。

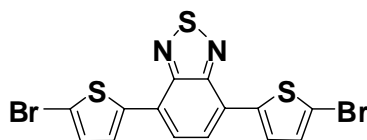


第二節 實驗

2.1 合成部份

4,7-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole(**B1**)

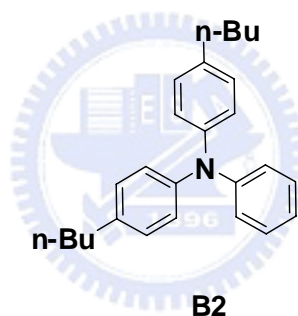
由本實驗室許芳銘學長提供。



B1

4-butyl-N-(4-butylphenyl)-N-phenylaniline(**B2**)

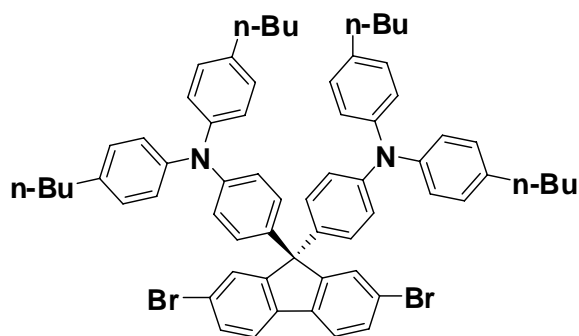
由本實驗室依照文獻合成所得²⁰。



B2

4,4'-(2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-diyl)bis(N,N-bis(4-butylphenyl)aniline) e) (**B3**)

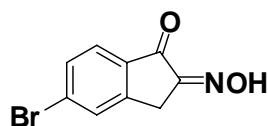
由本實驗室依照文獻合成所得²⁰。



B3

5-Bromo-2,3-dihydro-2-(hydroxyimino)inden-1-one(**B4**)

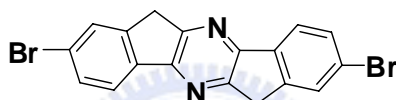
由本實驗室依照文獻合成所得¹⁶。



B4

2,8-dibromo-6,12-dihydrodiindeno[1,2-b:1',2'-e]pyrazine (**B5**)

由本實驗室依照文獻合成所得¹⁶。



B5

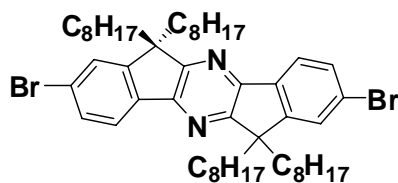
2,8-dibromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydrodiindeno[1,2-b:1',2'-e]pyrazine (**B6**)

將 **B5** (2.18 g, 5.26 mmol)與 *n*-Bu₄NBr (0.338 g, 1.05 mmol)以 DMSO 溶解攪拌，加入 KOH (1.47 g, 26.3 mmol)加熱至 70°C，緩慢的加入 bromooctane (8.13 g, 42 mmol)，升溫到 90°C 攪拌 24 小時，反應完成後用純水和正己烷萃取，無水硫酸鎂除水，減壓濃縮去除溶劑，接著以 hexane 進行管柱層析，純化可得黃色固體 (1.70 g, 37.8%)。

¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ 7.95 (d, *J*=8.7Hz, 2H), 7.56(m, 4H), 2.25(t, *J*=12Hz, 4H), 1.96(t, *J*=12Hz, 4H), 1.17-1.04 (m, 48H), 0.79 (t, *J*=7.2Hz, 12H) (附圖 9)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3Cl_3) : δ 163.2, 152.7, 151.4, 137.9, 131.0, 126.8, 124.0, 123.1, 53.7, 38.8, 32.1, 30.1, 29.4, 24.2, 22.9, 14.4 ;

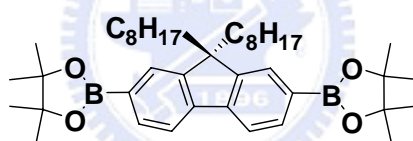
MS [M^+] Calc. for $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{Br}_2$: 862.94. Found 862. (附圖 10)。



B6

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene
(B7)

由本實驗室依照文獻合成所得²¹。



B7

PYF

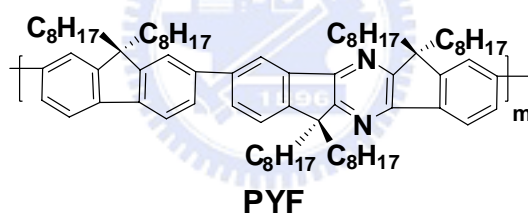
將化合物 **B6** (91.5 mg, 106 μmol)、**B7** (68.1 mg, 106 μmol)、Toluene (1.3 ml)、 K_2CO_3 (2.00 M, 0.65 ml)與 Aliquat336 (28.0 mg, 0.07 mmol) 加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣， 60°C 下完全攪拌溶解，快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~4 mg)，並將反應升溫至 $90\sim 100^\circ\text{C}$ ，劇烈攪拌 36 小時。加入 苯硼酸(59.0 mg, 480 μmol)反應一小時，再加入溴苯(75.8 mg, 480 μmol)反應一小時，反應完成降至室溫，滴入甲醇與純水以比例三比一的混合溶液中，進行再沉澱，過濾，烘乾。將粗產物溶於 THF

後，以甲醇(100 ml)進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 24 小時，烘乾後秤重，得產物 114.4 mg(產率 71.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.30(br, 2H), 7.78–7.70(m, 10H), 2.46(br, 4H), 2.16(br, 8H), 1.15(br, 64H), 0.81–0.69(m, 26H) (附圖 11)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.4, 22.9, 24.4, 29.5, 32.1, 38.9, 40.6, 53.8, 55.8, 95.1, 120.6, 121.9, 122.9, 122.5, 126.8, 127.1, 127.6, 128.8, 128.9, 129.1, 132.4, 132.5, 137.5, 140.5, 140.7, 143.4, 151.5, 152.4 (附圖 12)。

Anal. Calcd: C, 86.91; H, 10.52; N, 2.57. Found: C, 85.81; H, 9.54; N, 1.85.



PYFTPA

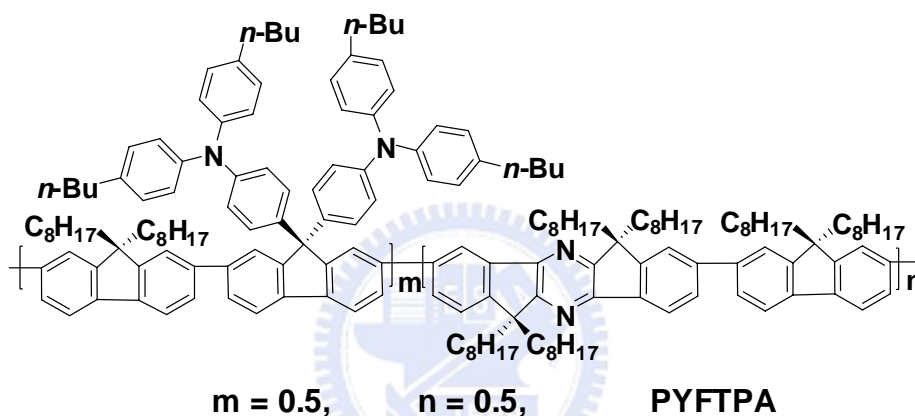
反應步驟與合成 **PYF** 化合物相同，使用化合物 **B3** (123.7 mg, 120 μmol)、**B6** (103.5 mg, 120 μmol)、**B7** (154.4 mg, 240 μmol)、Toluene (3 ml)、 K_2CO_3 (1.5 ml)、Aliquat336 (25mg)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~5 mg)、benzeneboronic acid (59.0 mg, 480 μmol)和 bromobenzene (75.8 mg, 480 μmol)，再沉澱後秤重，得產物 238.8 mg(產率 62.6%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.22(br, 2H), 7.88–7.60(m, 22H), 7.21–6.94(m, 24H), 2.55(br, 8H), 2.39(br, 4H), 2.13(br, 12H), 1.58(br, 10H),

1.36(br, 10H), 1.13–0.81(m, 134H) (附圖 13)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 14.4, 22.8, 22.9, 29.6, 30.4, 34.0, 39.0, 40.7, 53.6, 55.7, 65.1, 120.4, 121.9, 122.2, 125.0, 126.7, 126.9, 129.2, 129.4, 137.9, 138.9, 140.6, 141.4, 145.7, 147.1, 151.4, 152.1, 152.3, 153.2 (附圖 14)。

Anal. Calcd: C, 88.21; H, 9.41; N, 2.38. Found: C, 88.46; H, 9.33; N, 1.85%.



PYFTPA-DBT5

反應步驟與合成 **PYF** 化合物相同，使用化合物 **B1** (2.5 mg, 5.2 μmol)、**B3** (65.0 mg, 49 μmol)、**B6** (42.4 mg, 49 μmol)、**B7** (66.3 mg, 103.2 μmol)、Toluene (3 ml)、 K_2CO_3 (2.00 M, 1.5 ml)、Aliquat336 (~24 mg)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~6 mg)、苯硼酸(59.0 mg, 480 μmol)和溴苯(75.8 mg, 480 μmol)再沉澱烘乾後秤重，得產物 128.0 mg(產率 70.2%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.26-8.20(m, 2H), 7.68-7.47(m, 20H), 7.20(br, 3H), 7.11-7.69(m, 20H), 2.54(br, 8H), 2.41(br, 3H), 2.14(br, 10H), 1.58-1.35(m, 20H), 1.12(br, 62H), 0.94-0.79(m, 39H) (附圖 15)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 14.4, 22.8, 29.5, 35.4, 38.9, 40.7, 53.6, 55.6, 55.7, 55.8, 65.1, 120.4, 120.6, 121.9, 122.2, 124.9, 125.0, 125.2, 126.6, 127.0, 129.2, 129.4, 137.8, 137.9, 138.9, 140.8, 143.2, 145.7, 147.0, 147.1, 151.4, 152.1, 152.3, 153.2, 163.8 (附圖 16)。

Anal. Calcd: C, 87.40; H, 9.26; N, 2.48; S, 0.42. Found: C, 86.91; H, 9.39; N, 2.17; S, 0.53.

PYFTPA-DBT10

反應步驟與合成 **PYF** 化合物相同，使用化合物 **B1** (4.7 mg, 10.4 μmol)、**B3** (48 mg, 47 μmol)、**B6** (40.5 mg, 47 μmol)、**B7** (67.1 mg, 104.4 μmol)、Toluene (4 ml)、 K_2CO_3 (2.00 M, 1 ml)、Aliquat336 (~20 mg)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~4 mg)、苯硼酸(59.0 mg, 480 μmol)與溴苯(75.8 mg, 480 μmol)，再沉澱秤重，得產物 117.8 mg(產率 73.5 %)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.27-8.19(m, 2H), 7.97(s,1H), 7.75-7.47(m, 18H), 7.19-6.92(m, 17H), 2.54(br, 5H), 2.41(br, 3H), 2.11(br, 10H), 1.57-1.36(m, 14H), 1.11-0.78(m, 94H) (附圖 17)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 14.4, 22.7, 29.5, 35.4, 38.9, 40.7, 53.8, 55.6, 55.7, 55.8, 120.4, 120.7, 121.9, 123.6, 124.9, 125.1, 125.7, 126.6, 128.8, 129.0, 129.4, 132.4, 133.5, 134.9, 137.9, 138.0, 138.9, 140.6, 145.6, 145.7, 146.8, 147.1, 151.4, 152.1, 152.4, 152.6, 153.0, 153.4 (附圖 18)。

Anal. Calcd: C, 86.54; H, 9.07; N, 2.59; S, 0.85. Found: C, 85.04; H, 8.62; N, 2.08; S, 0.84.

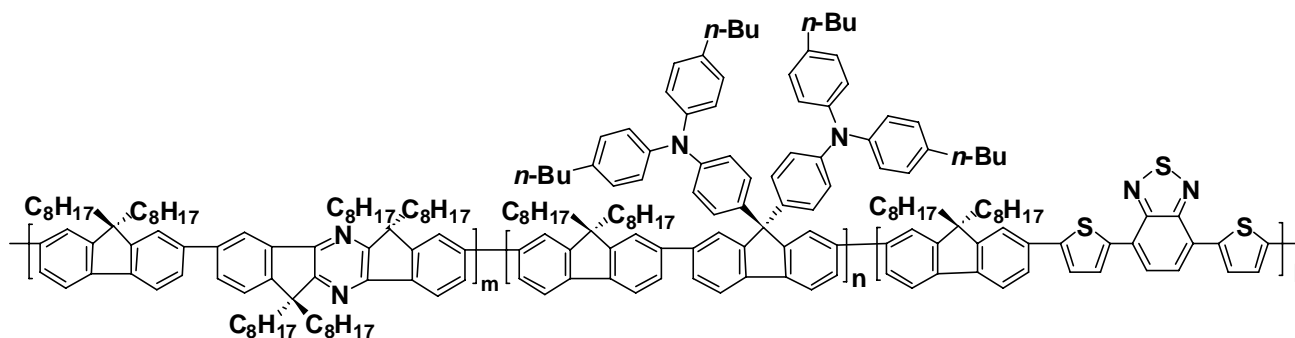
PYFTPA-DBT15

反應步驟與合成 **PYF** 化合物相同，使用化合物 **B1** (12.9 mg, 28.2 μmol)、**B3** (41.0 mg, 40.0 μmol)、**B6**(34.0 mg, 40.0 μmol)、**B7** (70.0 mg, 108.2 μmol)、Toluene(4.5 ml)、 K_2CO_3 (2.00 M, 1 ml)、Aliquat336 (~27 mg)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~5 mg)、苯硼酸(59.0 mg, 480 μmol)、溴苯(75.8 mg, 480 μmol)再沉澱秤重，得產物 112.5 mg(產率 68.1%)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.38-8.19(m, 2H), 7.97(s, 1H), 7.70-7.49(m, 5H), 7.19(s, 2H), 7.10-6.93(m, 12H), 2.54(br, 13H), 2.11(br, 18H), 1.57-0.79(m, 173H) (附圖 19)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 14.4, 22.7, 29.5, 29.6, 30.2, 30.4, 32.1, 53.8, 55.6, 55.7, 55.8, 120.4, 120.7, 121.9, 122.2, 124.4, 124.9, 125.0, 125.1, 125.3, 127.0, 129.2, 129.4, 137.9, 138.9, 139.2, 140.6, 145.6, 145.7, 147.1, 151.5, 152.4, 153.0, 153.2 (附圖 20)。

Anal. Calcd: C, 85.60; H, 8.88; N, 2.71. Found: C, 84.15; H, 8.30; N, 2.37; S, 1.17.



$m = 1,$	$n = 0,$	$l = 0,$	PYF
$m = 0.5,$	$n = 0.5,$	$l = 0,$	PYFTPA
$m = 0.475,$	$n = 0.475,$	$l = 0.05,$	PYFTPA-DBT5
$m = 0.45,$	$n = 0.45,$	$l = 0.1,$	PYFTPA-DBT10
$m = 0.425,$	$n = 0.425,$	$l = 0.15,$	PYFTPA-DBT15

第三節 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 單體的合成

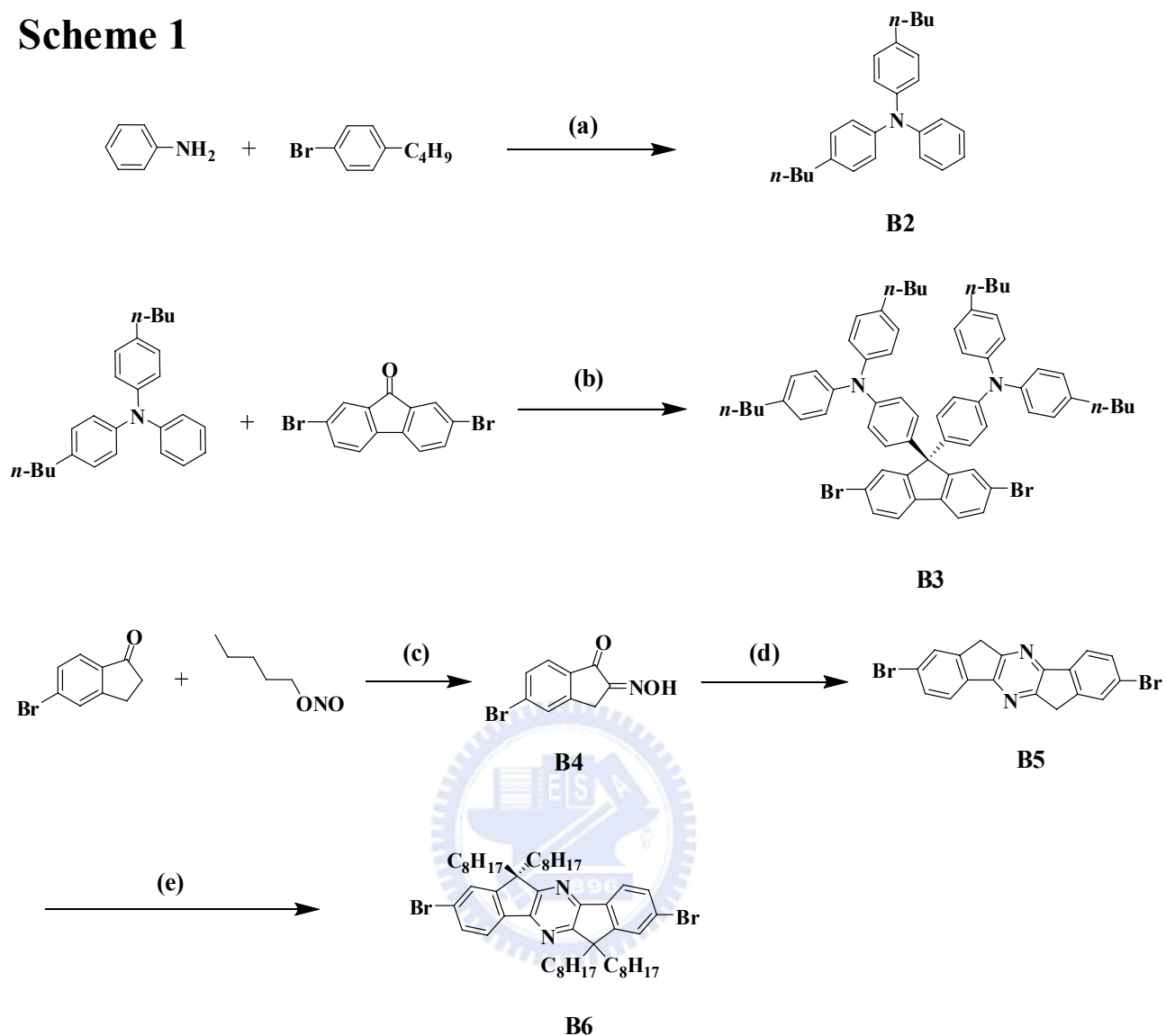
化合物 **B5** 分子的反應流程如 Scheme 1 所示，在室溫無光照下反應，氨水提供鹼性的環境中，以連二亞硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 作為還原劑，將 **B4** 上的 NOH 基團還原成 NH_2 基團，接著分子間進行脫水環化，形成 dihydro pyrazine，反應完成，在開放環境下加熱迴流，氧化反應物形成雙鍵。

合成 **B6** 單體時，改以溴辛烷與 pyrazine 分子反應，利用 KOH 來剝離 **B5** 單體 6、12 號碳上的氫，使之成為親核基團，與溴辛烷上的 1 號碳進行親核取代反應，接上長碳鏈增加對一般有機溶劑的溶解度，利於單體的純化。

3-1-2. 聚合反應

高分子 **PYTPA-DBT** 系列的合成如 Scheme 2 所示，在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下進行 Suzuki coupling 反應²²。於反應結束前分別加入苯硼酸與溴苯以消去末端尚未反應的官能基，經再沉澱純化後，放入連續萃取裝置 (Soxhlet extraction) 裝置，以熱丙酮進行連續萃取，以除去寡聚物及未反應的單體。

Scheme 1

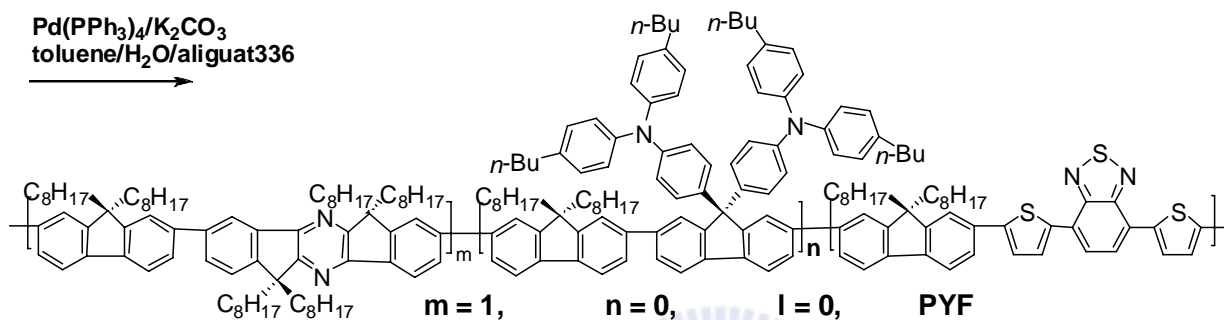
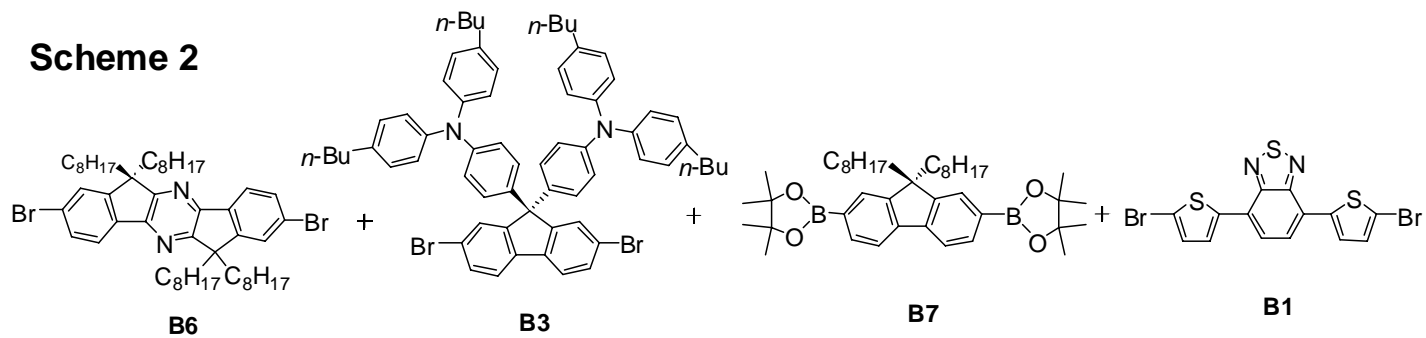


Synthetic protocol for monomer :

(a) *t*-BuONa, Pd₂(dba)₃,dppf/toluene (b) MeSO₃H (c) HCl gas/benzene

(d) (i)Na₂S₂O₄, NH₄OH,EtOH/25°C/dark (ii) H₂O/ reflux (e) NaOH, *n*-Bu₄NBr, C₈H₁₇Br/DMSO

Scheme 2



$m = 1,$	$n = 0,$	$l = 0,$	PYF
$m = 0.5,$	$n = 0.5,$	$l = 0,$	PYFTP
$m = 0.475,$	$n = 0.475,$	$l = 0.05,$	PYFTP-DBT5
$m = 0.45,$	$n = 0.45,$	$l = 0.1,$	PYFTP-DBT10
$m = 0.425,$	$n = 0.425,$	$l = 0.15,$	PYFTP-DBT15

3-2. 性質測量

3-2-1. GPC 測量

高分子的物理性質與分子量大小有關係，透過 Gel Permeation Chromatography (GPC)的測量可以得到一個相對於標準品的相對分子量，我們使用之標準品為 polystyrene，沖提液為 THF，流速 1 ml/min，GPC 測量結果如表 所示：

表 B-2. 高分子之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	PDI
PYF	2.25	2.72	1.21
PYFTPA	1.95	4.05	2.08
PYTPAR5	1.75	2.16	1.23
PYTPAR 10	1.58	2.54	1.61
PYTPAR15	1.65	2.61	1.59

M_n ：數目平均分子量

M_w ：重量平均分子量

PDI(polydispersity)：用以指示分子量分佈的寬度

3-2.2. DSC 及 TGA 的測量

藉由 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 量測玻璃轉移溫度和 Thermogravimetric Analysis (TGA) 量測出高分子的熱裂解溫度，來觀察高分子的熱性質。結果由表 B-3 及圖 B-6~B-10 表示。

由 TGA 測量結果得知此一系列的高分子在 5 % 和 10 % 的重量損失溫度在 395 °C ~420 °C 和 410 °C ~445 °C 之間，顯示此系列高分子具有很好的熱穩定性。在 DSC 的測量中，**PYF** 高分子的玻璃轉移溫度為 57 °C，其餘的高分子玻璃轉移溫度在 75 °C ~78 °C 之間，**PYF** 高分子玻璃轉移溫度較低，是因為 **PYF** 高分子缺少在萘的碳-9 位置上導入三苯胺的官能基團。在萘的碳-9 位置接上官能基團會阻礙分子鏈的擾動，提升高分子的熱穩定性²³⁻²⁵。

表 B-3. 高分子之熱性質

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-5\%)}(^{\circ}\text{C})$	$T_{d(-10\%)}(^{\circ}\text{C})$
POF^a	67	-	-
PYF	54	422	436
PYFTPA	75	432	445
PYFTPA-DBT5	75	406	421
PYFTPA-DBT10	76	395	411
PYFTPA-DBT15	78	395	410

^aref. 23.

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度。

T_c ：樣品的結晶溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

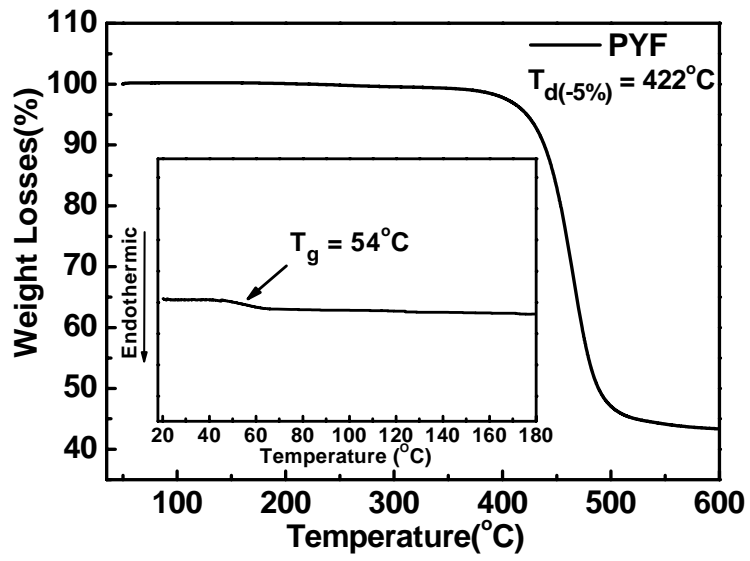


圖 B-6. PYF 之 TGA 與 DSC 圖

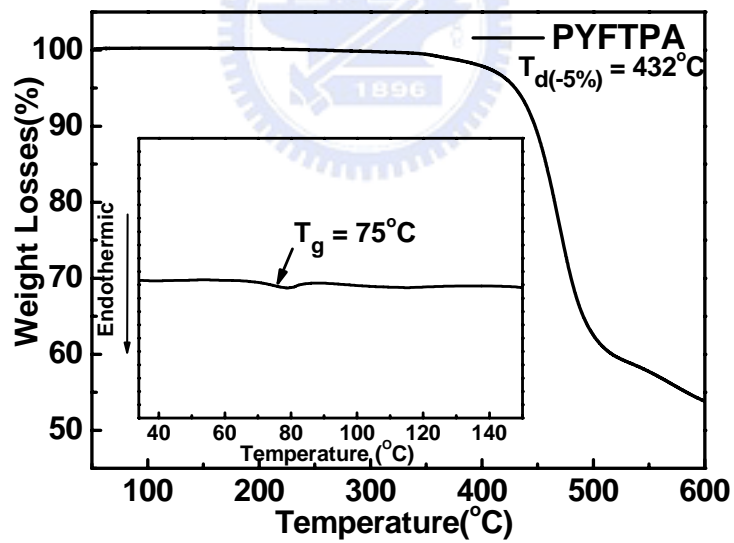


圖 B-7. PYFTPA 之 TGA 與 DSC 圖

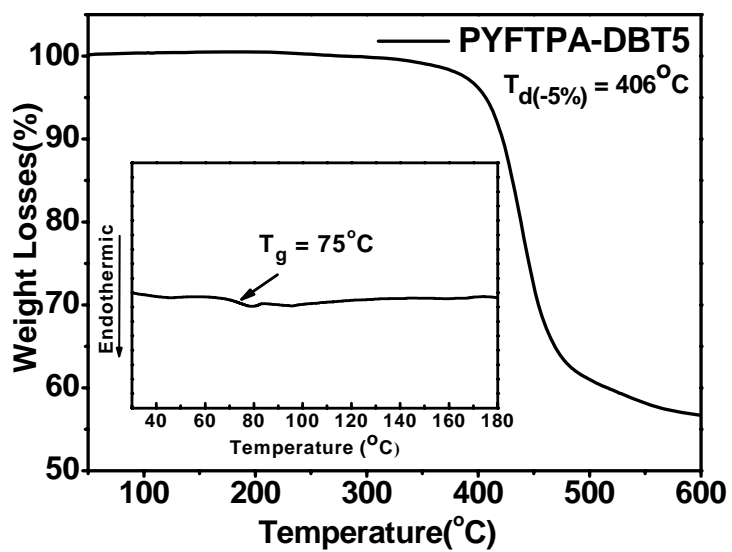


圖 B-8. PYF TPA-DBT5 之 TGA 與 DSC 圖

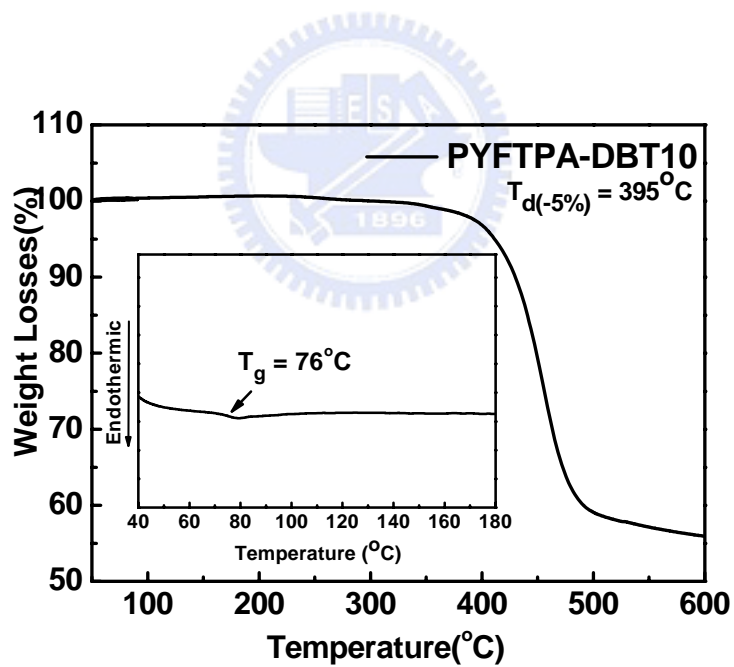


圖 B-9. PYF TPA-DBT10 之 TGA 與 DSC 圖

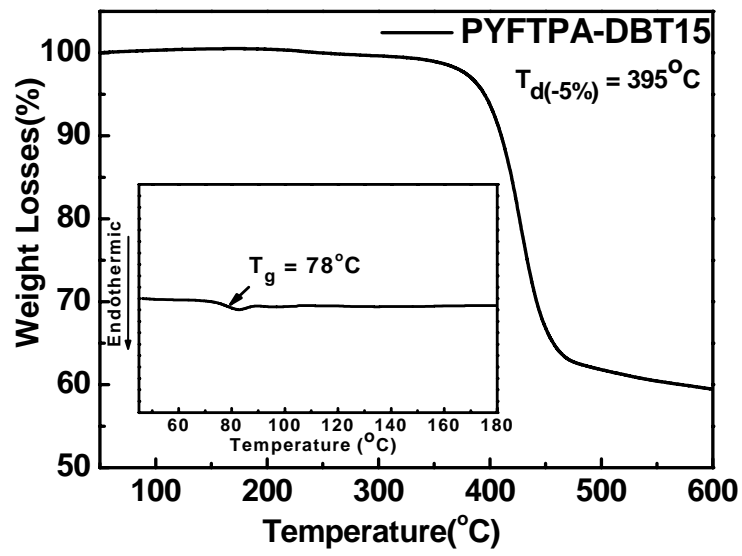


圖 B-10. PYF TPA-DBT15 之 TGA 與 DSC 圖



3-2-3. 溶解度測試

此系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 B-4 所示，導入的吡嗪分子與 DBT 分子在一般有機溶劑中溶解度較差，但是分別在萸的 9 號碳、B5 單體的 6 和 12 號碳與三苯胺，苯環位置上接上長碳鏈，增加此系列高分子在一般有機溶劑中的溶解度，利於使用濕式製程製作發光元件。

表 B-4. 高分子之溶解度測試

Solvent	Toluene	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	THF
PYF	++	++	++	++
PYFTPA	++	++	++	++
PYFTPA-DBT5	++	++	++	++
PYFTPA-DBT10	++	++	++	++
PYFTPA-DBT15	++	++	++	++

++：溶解，+：加熱溶解，-：加熱部分溶解，--：不溶

3-2-4. 光學性質(UV-Vis & PL)

圖 B-12~圖 B-15 為此系列高分子的吸收和放射光譜，其光譜性質總結於表 B-5，在甲苯溶劑中吸收峰值在大約 408 nm ~ 435 nm 左右的吸收，來自於萸和吡嗪共聚的高分子主鏈上電子躍遷所造成的吸收，而 **PYFTPA** 吸收光譜中在波長 311 nm 的吸收²⁶，來自於側鏈上的三苯胺基團的吸收。**PYF** 與 **PYFTPA** 之薄膜態吸收光譜與溶液態吸收光譜幾乎相同，而放射光譜有些許紅位移現象，是因為薄膜態時，分子鏈間的距離較接近，鏈與鏈之間會有作用力，或是在薄膜的固體狀態下，分子構形可能會因此有所改變。

由圖 B-16 所示 **PYFTPA** 與 **PYF** 高分子放射峰與 DBT 分子的吸收峰有良好的重疊性，顯示出高分子主鏈能有效的將能量轉移至 DBT 分子放光²⁷。混摻有 DBT 紅光分子的 **PYFTPA-DBT** 系列高分子，其溶液態吸收光譜除了三苯胺在 311 nm 的吸收訊號與主鏈高分子在 407 nm 吸收外，在長波長區段 520 nm 附近的吸收峰值來自 DBT 片段，其吸收峰訊號強度的大小來自於紅光 DBT 分子混入的比例不同，隨著 DBT 分子佔的莫耳比例愈大，在波長 520nm 的吸收訊號愈大。此紅光系列高分子之薄膜態吸收光譜與溶液態吸收光譜幾乎相同，而混摻有 DBT 紅光分子的 **PYFTPA-DBT** 系列高分子的放光圖譜在薄膜態與溶液態會有很明顯的差異。溶液態時，光譜出現兩個主要的放

光波長，波長 451 nm 放光來自於藍色主鏈放光與波長 620 nm 的放光則來自 DBT 分子；薄膜態時，藍色放光消失，僅有波長 640 nm 的放光，表示薄膜態時，能量由高分子主鏈完全轉移到 DBT 片段放光，此差異來自於薄膜態時高分子分子間距離縮短，藉由分子內以及分子間能量轉移將能量完全轉移到 DBT 分子放光，而溶液態時，溶劑分子阻隔高分子分子鏈靠近，主要的能量轉移機制為分子內能量轉移。另外 PYFTPA-DBT5 之摻混 DBT 分子的莫耳比例較低，薄膜態時仍可見到微小的藍色放光，提高混摻 DBT 分子的莫耳比例到 10% 以上藍色放光消失，能量完全轉移至 DBT 分子放光。

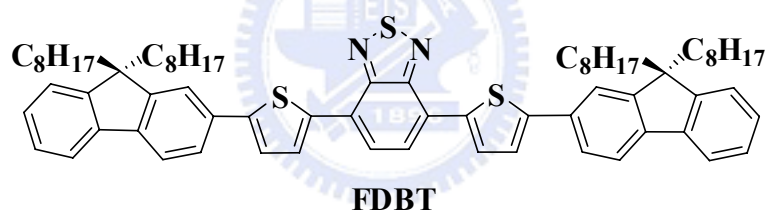


圖 B-11. FDBT 之化學結構

表 B-5. 高分子之光學性質

	UV-vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	Solution ^a	film ^b	Solution ^a	film ^b
PYF	435	436	454	459
PYFTPA	311, 430	311, 430	453	457
PYFTPA-DBT5	311, 407, 519	311, 408, 521	451, 619	463, 634
PYFTPA-DBT 10	311, 407, 519	311, 408, 534	451, 620	642
PYFTPA-DBT 15	311, 407, 518	311, 408, 543	451, 619	648
FDBT	368, 514		615	

a：以 Toluene 為溶劑。

b：以 toluene 作為溶劑，再以轉速 2500 rpm 持續 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

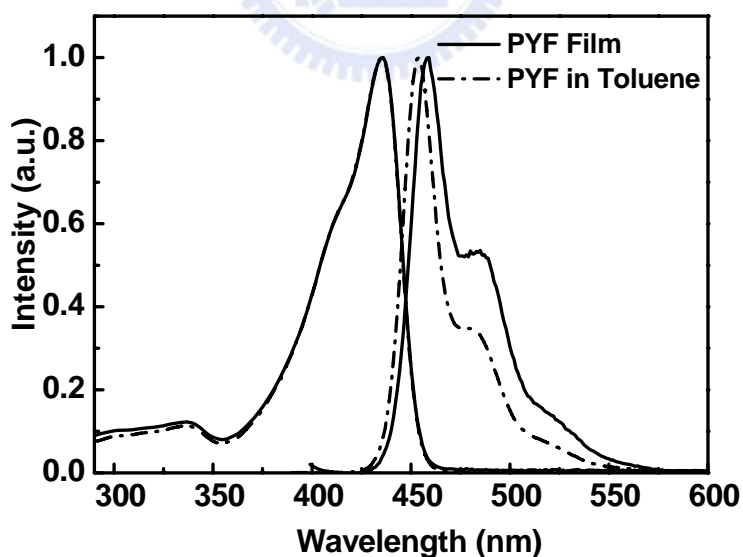


圖 B-12. PYF 在 Toluene 與薄膜狀態下吸收與放射圖譜

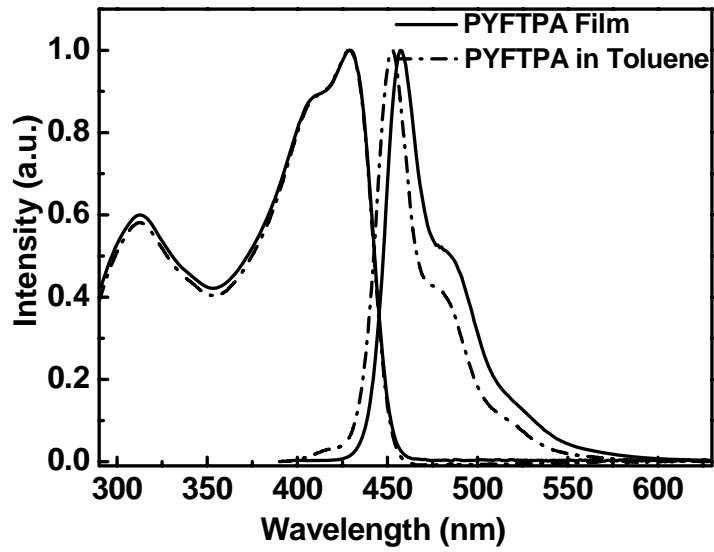


圖 B-13. PYFTP A 在 Toluene 與薄膜狀態下吸收與放射圖譜

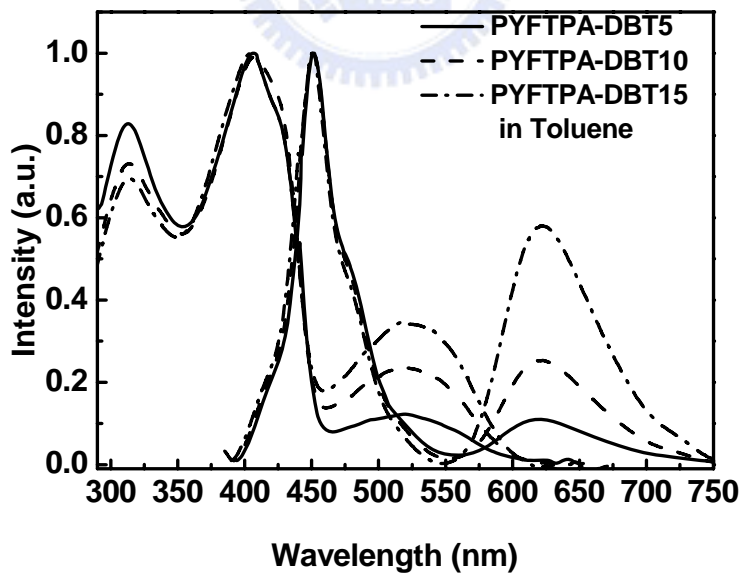


圖 B-14. PYFTP A-DBT 系列高分子在 Toluene 中吸收與放射圖譜

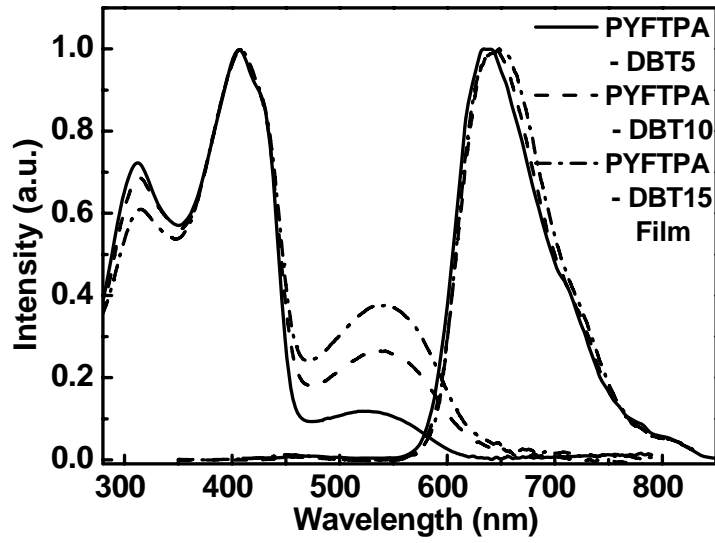


圖 B-15. PYFTPA-DBT 系列高分子在薄膜狀態下吸收與放射圖譜

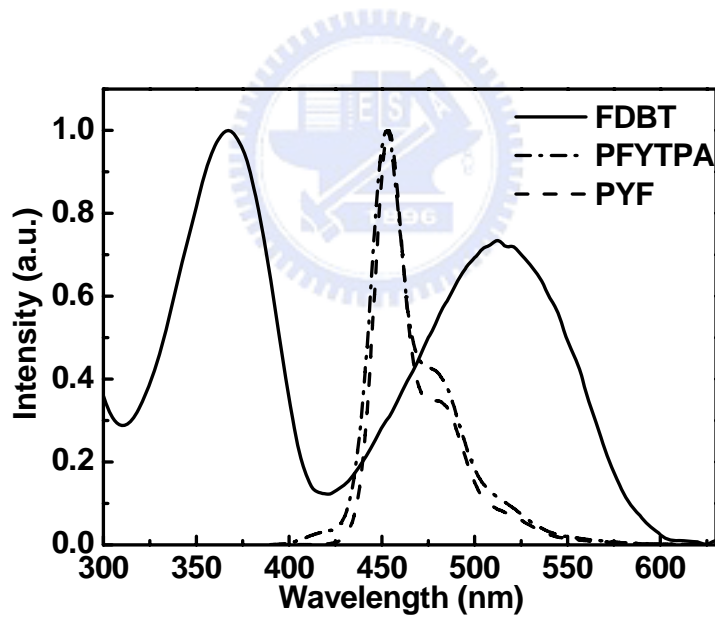


圖 B-16. FDBT 於 Toluene 中的吸收圖及 PYF 與 PYFTPA 在薄膜狀態下的放射圖之疊圖

3-2-5. 量子效率測量(Quantum Yield)

為了得知各個化合物的量子效率，我們測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得的光譜積分面積值及激發波長的吸收度代入下列公式²⁸，即可求得各化合物的量子效率。

$$(\Phi_s/\Phi_r)=(A_r/A_s)\times(I_s/I_r)\times(Q_r/Q_s)$$

r：標準參考品 (standard)

s：待測樣品 (sample)

Φ ：量子效率

A：激發波長的吸收度

I：螢光放光的積分面積

Q：螢光激發光源所提供光的量子。

表 B-6. 高分子之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution ^a	Film ^b
PYF	47.5%	7.2%
PYFPA	66.2%	9.9%
PYTPAR5	42.1%	6.0%
PYTPAR10	34.5%	6.6%
PYTPAR15	30.2%	6.3%

^a以 POF 為標準品，POF 在 toluene 中以 380 nm 波長激發的量子效率為 0.9²⁹。

^b以 POF 為標準品，POF 薄膜態量子效率為 0.55²⁶。

3-2-6. 電化學性質—氧化還原電位測量

為了探討有機材料於元件製作上的應用，需要先建立能階圖，做為選用元件組成材料的參考，以便評估電子電洞之再結合區域。我們使用循環伏特儀(CV)測量樣品的氧化還原電位，再推算出樣品的 HOMO 與 LUMO 能階，其方法如下：

利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值³⁰，其中氧化與還原起始電位(E_{onset}^{ox} & E_{onset}^{red})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc+)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階³¹。實驗結果如圖 B-17.~B-21 所示。

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

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

以 **PYF** 為例，經過 ferrocene 標準品校正後所得的氧化電位起始值為 1.02 eV，還原電位起始值為 -2.06 eV，以上述公式求得 HOMO = -5.82 eV，LUMO = -2.74 eV，其餘高分子依相同方法得到 HOMO 與 LUMO 能階，數據整理於表 B-7。

由圖 B-17. 可以看到 **PYF** 高分子的氧化電位起始值來自於主鏈的貢獻為 1.02 eV 和 POF 數值相近³²，而 **PYFTPA** 與 **PYFTPA-DBT** 系列高分子之氧化電位起始值則為 0.42~0.48 eV。相較於 POF，此系列高分子在側鏈導入多電子的三苯胺基團，降低氧化起始電位，代入公式計算 **PYFTPA** 與 **PYFTPA-DBT** 系列高分子之 HOMO 值

提升為-5.22~-5.28 eV，表示加入三苯胺基團，使得高分子具有較強的電洞親和力，有助於電洞注入與傳輸。

另外，從圖 B-17~B-21 中可知導入吡嗪基團，還原起始電位降至-2.06~-2.13 V，代入公式計算得到 LUMO 為-2.74 ~-2.67 eV，顯示導入有較強電子親合力的吡嗪基團使此系列高分子具有良好的電子親和力，有助於電子的注入與傳輸。

在 **PYFTPA-DBT** 系列高分子中，導入 DBT 分子的莫耳濃度比例達 10%以上的 **PYFTPA-DBT10** 和 **PYFTPA-DBT15** 高分子還原起始電位值提升為 -1.56 eV 和 -1.48 eV，顯示導入之 DBT 分子提供較低的 LUMO 能階使電子容易注入，使得元件的操作電壓可以獲得改善。

表 B-7. 高分子薄膜態之電化學性質

	E_{onset}^{ox} (V) ^a	E_{onset}^{red} (V) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c
POF^d			-5.80	-2.10
PYF	1.02	-2.06	-5.82	-2.74
PYFTPA	0.48	-2.13	-5.28	-2.67
PYFTPA-DBT5	0.47	-2.13	-5.27	-2.67
PYFTPA-DBT10	0.42	-1.56, -2.10	-5.22	-3.24
PYFTPA-DBT15	0.48	-1.48, -2.08	-5.28	-3.32

^a相對於 Fc/Fc⁺的電位。

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

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

^dref. 32.

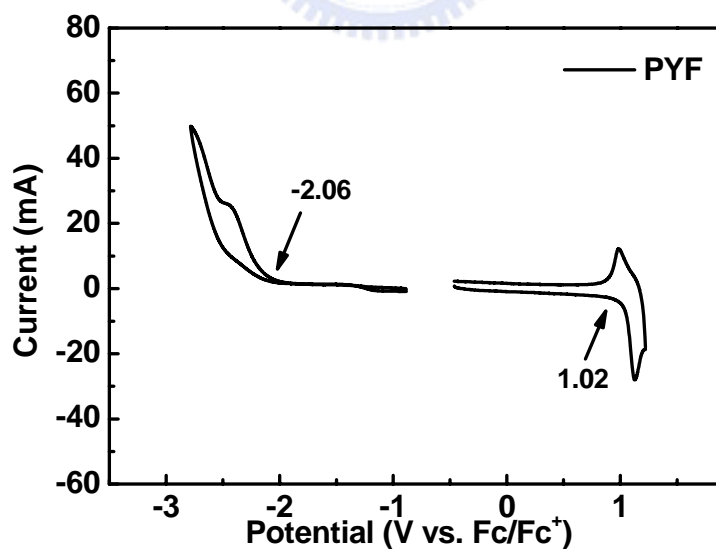


圖 B-17. PYF 之 CV 圖

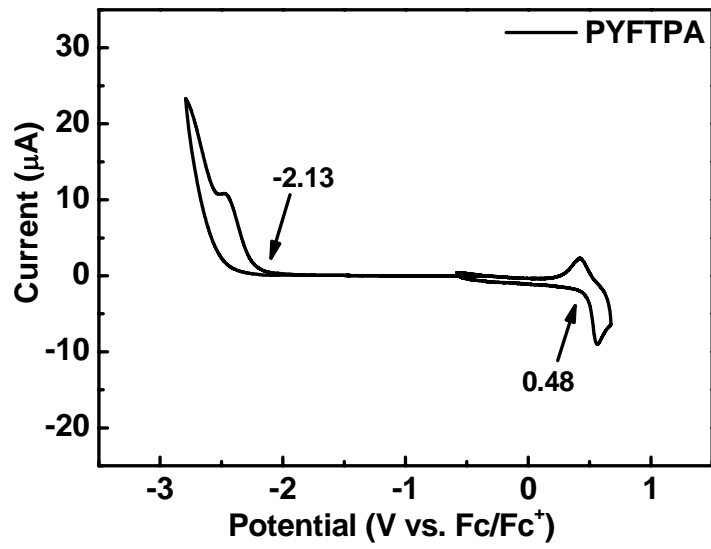


圖 B-18. PYFTP 之 CV 圖

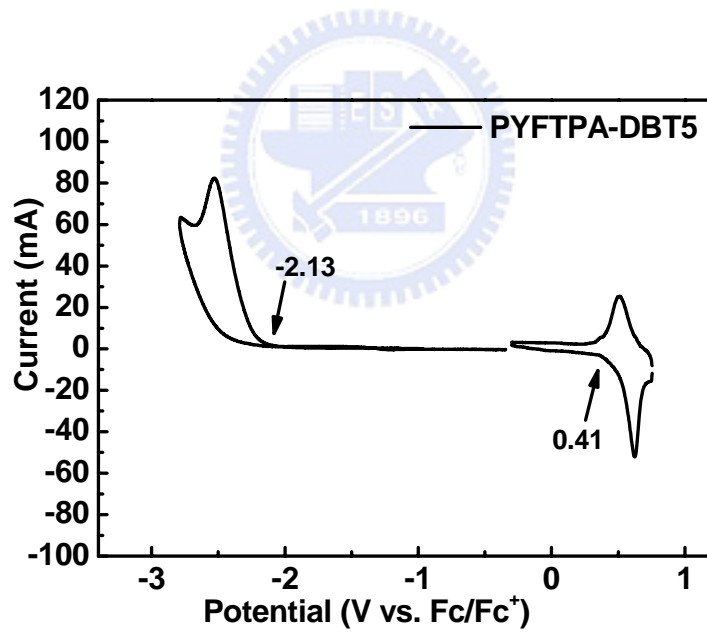


圖 B-19. PYFTP-DBT5 之 CV 圖

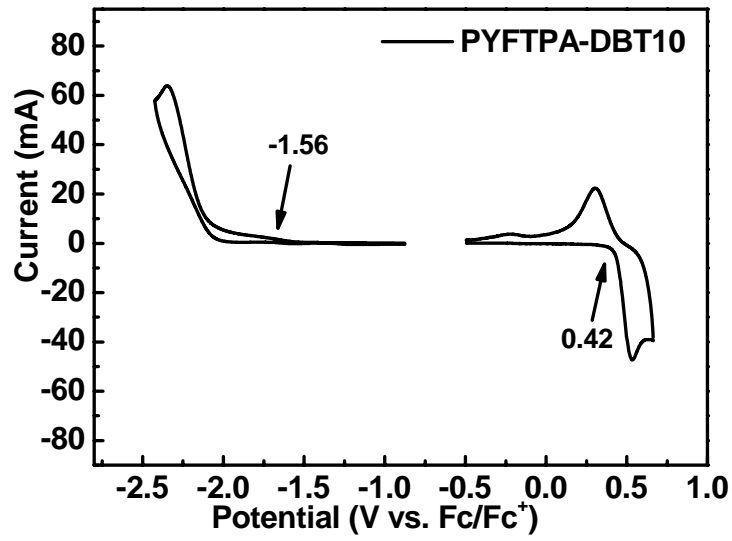


圖 B-20. PYFTPA-DBT10 之 CV 圖

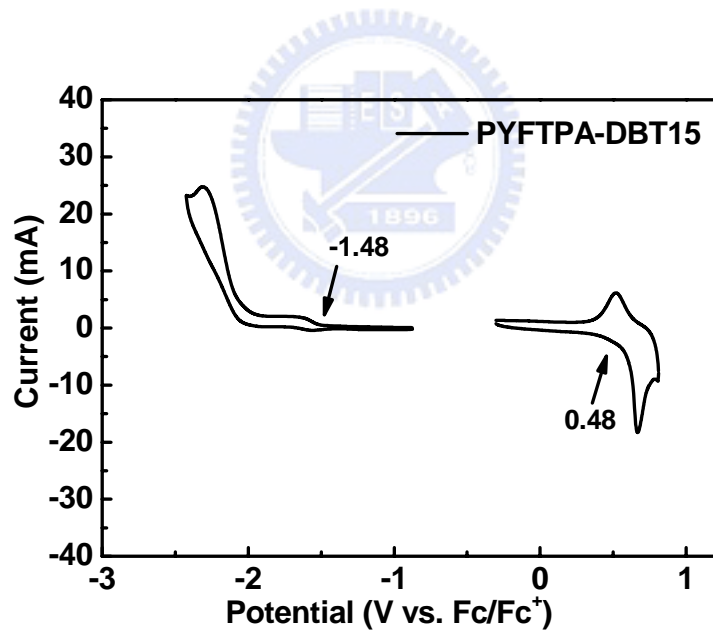


圖 B-21. PYFTPA-DBT15 之 CV 圖

3-3. 電激發光性質(Electroluminescence Properties of PLEDs)

3-3-1. 高分子藍光元件電激發光性質

我們製作了 **PYF** 與 **PYFTPA** 的藍色高分子發光元件來探討其材料性質。同時，**POF** 這個廣泛被用來做為藍色高分子發光材料的標準品也製作成為實驗的對照組，希望能夠藉由比較元件的操作電壓以及發光效率來輔助了解 pyrazine 這個官能基的功用。藍色高分子螢光元件結構如下：

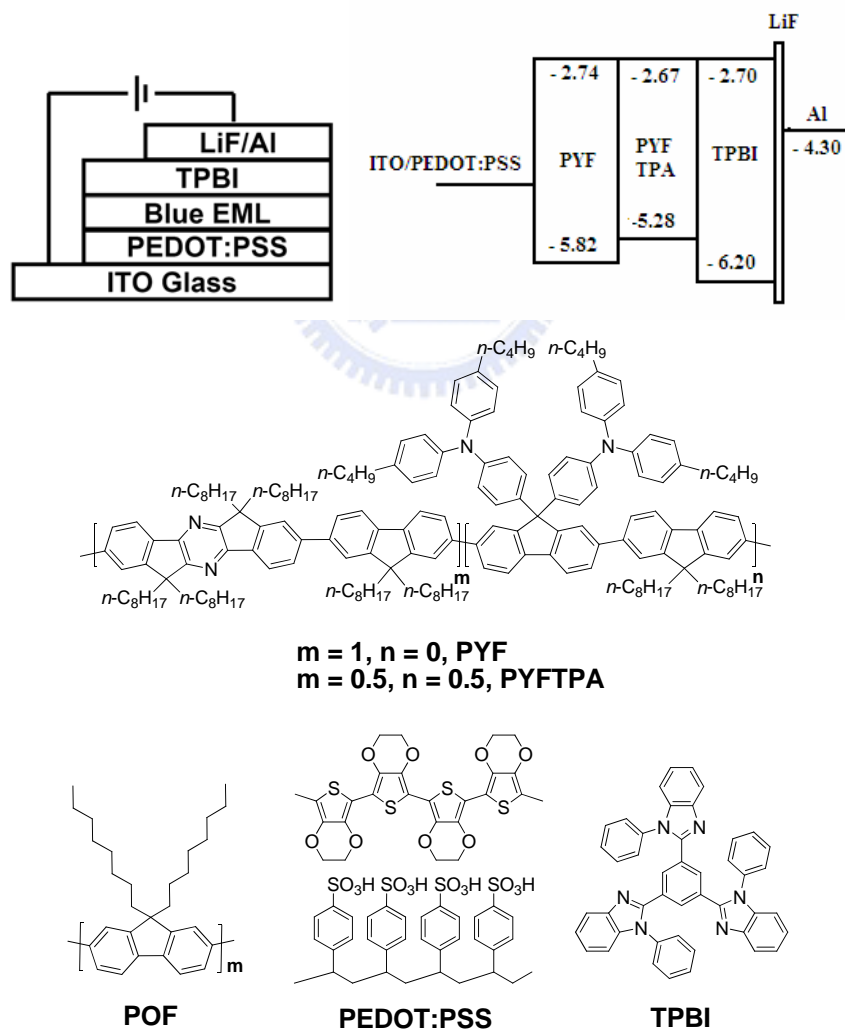


圖 B-22. 藍色高分子螢光元件之元件結構與所使用的分子結構式

Blue-light-emitting device : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/Blue EML (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Blue EML : **PYF**、**PYFTP**A 與 **POF**

由藍色螢光元件的電流密度對操作電壓作圖(I - V)當中，我們發現了在不同的操作電壓下三個高分子材料間不同的電流密度，由大至小分別為 **PYFTP**A、**PYF** 與 **POF**。從分子設計的觀點，**PYF** 在分子的結構上導入了一個較利於電子還原的 pyrazine，因此提供了一個較低的 LUMO 能階，使電子由電子傳輸層 TPBI 注入到發光層當中會較 **POF** 來的容易，操作電壓便因此獲得了改善(圖 B-24)。然而在 **PYFTP**A 的分子當中，除了本身已經具有的 pyrazine 這個電子傳輸片段外，更進一步的加入了具電洞傳輸性質的 triphenylamine，發光層的 HOMO 能階也獲得改善。因此在操作電壓所測得的電流密度又再比 **PYF** 的元件更為容易驅動。但是就電流密度對外部量子效率的作圖中(圖 B-24) ，

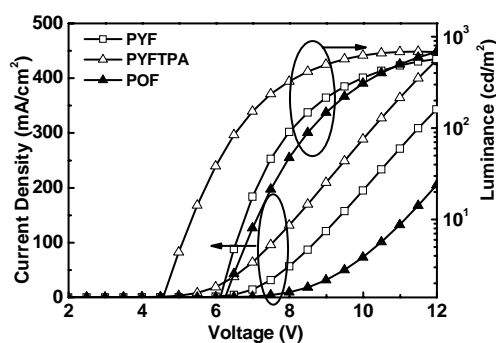
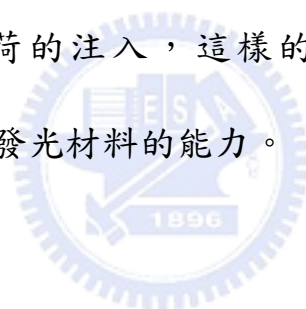


圖 B-23. 藍色螢光元件之 I - V - L 作圖

我們發現，**PYF** 與 **PYFTPA** 的元件最大效率分別為 0.13%與 0.18%，均小於以 POF 為主的藍色發光元件(0.52%)。所有的藍色螢光高分子元件數據整理於表 B-8.當中。由於在 **PYF** 與 **PYFTPA** 當中，能量是由 pyrazine 以及 fluorene 這兩個共軛片段所放出(圖 B-25)，在之前所測得的量子效率實驗中，我們發現了如此的共軛片段其量子效率較聚芴來的低許多。因此，這樣的元件結果我們將它歸咎於吡嗪較低的量子效率(Q.Y.)。儘管在發光效率的部分我們並沒有因為導入吡嗪與三苯胺而得到改善，但是由元件的 *I-V* 作圖(圖 B-23)，發現這些官能基的存在有效的幫助電荷的注入，這樣的好處大為提高 **PYF** 與 **PYFTPA** 作為高分子主發光材料的能力。



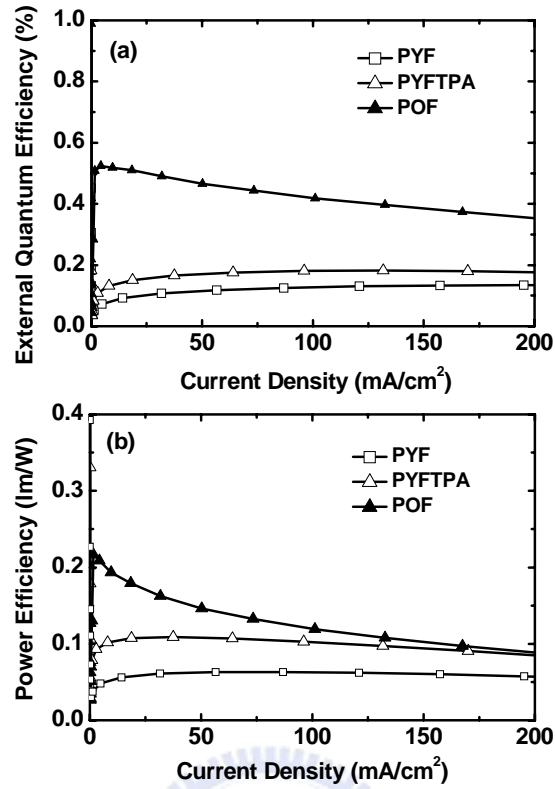


圖 B-24. 藍色螢光元件之(a) *EQE-I* 作圖(b) *LE-I* 作圖

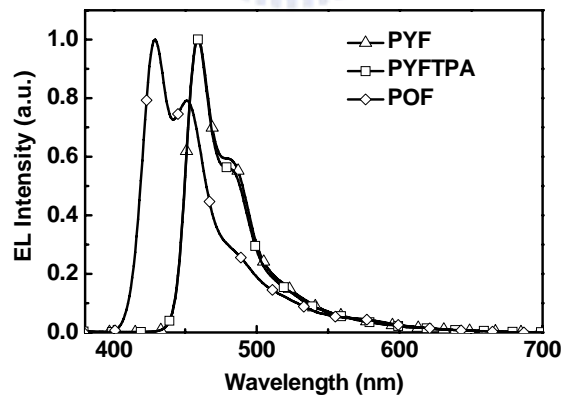


圖 B-25. 以 PYF、PYFTPA 與 POF 為發光材料的藍色螢光元件在 7 V 的 EL 光譜圖

表 B-8. 藍色高分子電激發光元件的表現

Blue EML	PYF	PYFTPA	POF
Turn-on voltage [V] [a]	5.9	4.7	6.2
Max. EQE [%]	0.13	0.18	0.52
Max. LE [cd A ⁻¹]	0.18	0.25	0.50
Max. PE [lm W ⁻¹]	0.06	0.11	0.22
EQE [%] [b]	0.13	0.18	0.40
LE [cd A ⁻¹] [b]	0.18	0.24	0.38
PE [lm W ⁻¹] [b]	0.05	0.08	0.11
EL λ_{\max} [nm] [c]	460, 484	461, 484	430, 454
CIE, x and y [c]	(0.15, 0.17)	(0.15, 0.17)	(0.17, 0.10)

[a] Recorded at 1 cd m⁻². [b] Recorded at 500 cd m⁻². [c] At 7 V.

3-3-2. 高分子紅光元件電激發光性質

為了實現具有 pyrazine 如此高分子做為主發光高分子的能力，我們利用化學性鍵結的方式將紅色發光片段 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole(DBT) 導入到三個不同的高分子當中來作為比較。我們合成了三種不同莫耳比例的高分子紅光材料分別為 **PYFTPA-DBT5**、**PYFTPA-DBT10** 與 **PYFTPA-DBT15**，並且將其製作成為紅光元件。紅色高分子螢光元件結構如下：

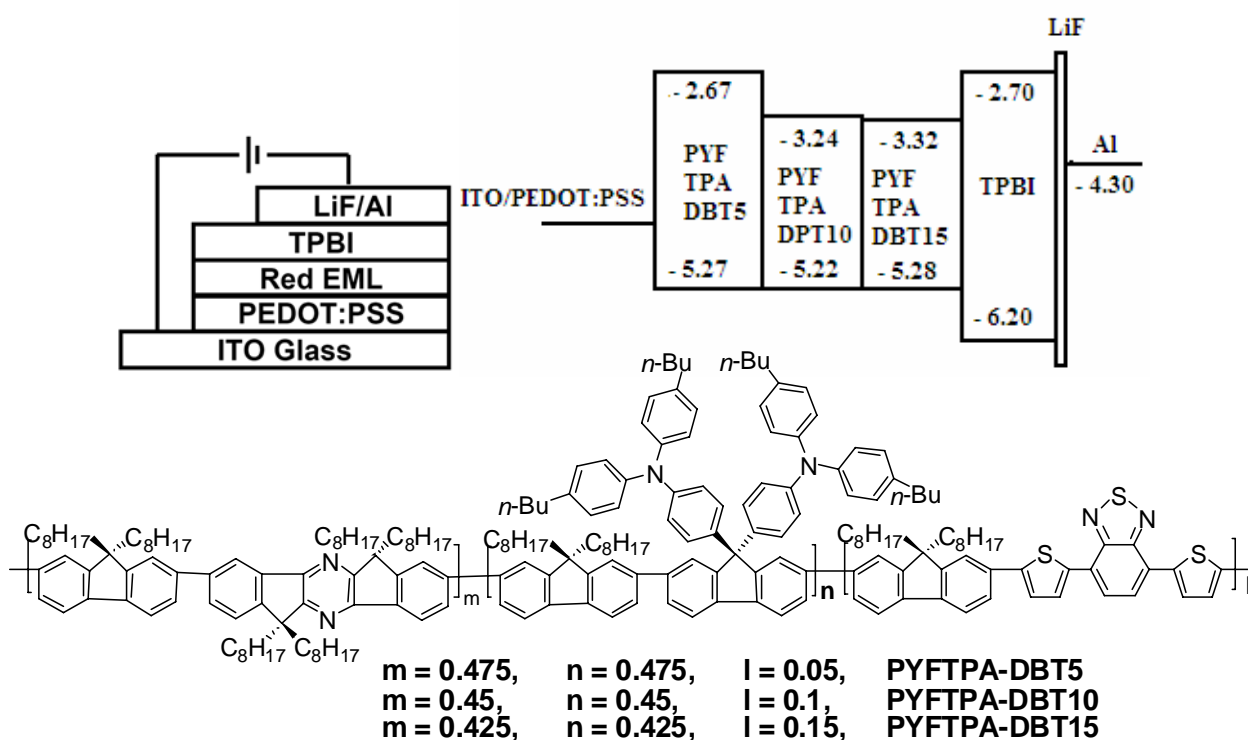


圖 B-26. 紅色高分子螢光元件之元件結構與所使用的分子結構式

Red-light-emitting device : ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/Red EML (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

Red EML : **PYFTPA-DBT5**、**PYFTPA-DBT10** 與 **PYFTPA-DBT15**

由紅色螢光元件的電流密度對操作電壓作圖(I - V)當中，我們發現了隨著 DBT 含量的不同三個高分子元件表現出了不同的元件驅動能力，其中 **PYFTP A-DBT15** 與 **PYFTP A-DBT10** 驅動電壓較 **PYFTP A-DBT5** 來的低。如此驅動電壓不同的現象可由元件的能階圖來解釋(圖 B-26)。由於 HOMO 能階方面，DBT 具有較 **PYFTP A** 高的 HOMO 能階；並且在 LUMO 能階方面，DBT 也具有著較 **PYFTP A** 低的 LUMO 能階。因此在後來所合成的這三個紅光高分子當中，DBT 這個分子扮演了具有電荷捕捉(charge trapping)性質的一個角色，但是 DBT 由於具有著較容易使電荷注入的能階，隨著 DBT 濃度的提升便也增加了直接讓電荷注入到 DBT 的能力，使得操作電壓因此可以獲得改善。

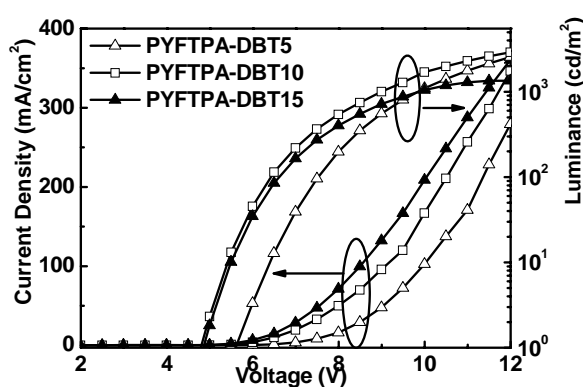


圖 B-27. 紅色螢光元件之 I - V - L 作圖

由電流密度對外部量子效率的作圖中(圖 B-28)，我們發現了最佳的元件效率出現在當 DBT 的濃度提高到 10 mol % 的高分子當中，隨

著濃度的增加至 15 mol %，效率並沒有持續提升，相反的產生了因為濃度淬熄(concentration quench)效應而導致效率下降的原因。以 **PYFTPA-DBT10** 所製作的紅光元件表現出最大的外部量率 1.29%，由於利用了具有雙極化(bipolar)性質的 **PYFTPA** 作為其發光主體(host)降低了元件的操作電壓，最大的功率效率也因此提升至 0.63 lm/W。此外，元件在較高的亮度底下(500 cd/m²)，仍然維持了具有著高於 85%的外部效率維持率(1.18%)。整理並比較其他文獻上的高分子紅光材料我們發現 **PYFTPA-DBT10** 的元件效率相當出色，特別是在功率效率方面以高於其他紅色螢光的高分子材料，說明 **PYFTPA-DBT10** 這個分子材料具備了相當卓越的潛力應用於紅光元件高分子元件。所有的紅色螢光高分子元件數據整理於表 B-9 當中。並且由元件的 EL 光譜(圖 B-29)我們發現來自於主鏈 **PYFTPA** 的藍色放光在 DBT 濃度提升至 10 mol % 的時候可以被完全轉移至紅色放光，其中 **PYFTPA-DBT10** 和 **PYFTPA-DBT15** 的 CIE 座標坐落於(0.66, 0.34) 已非常接近 NTSC 的標準紅光。

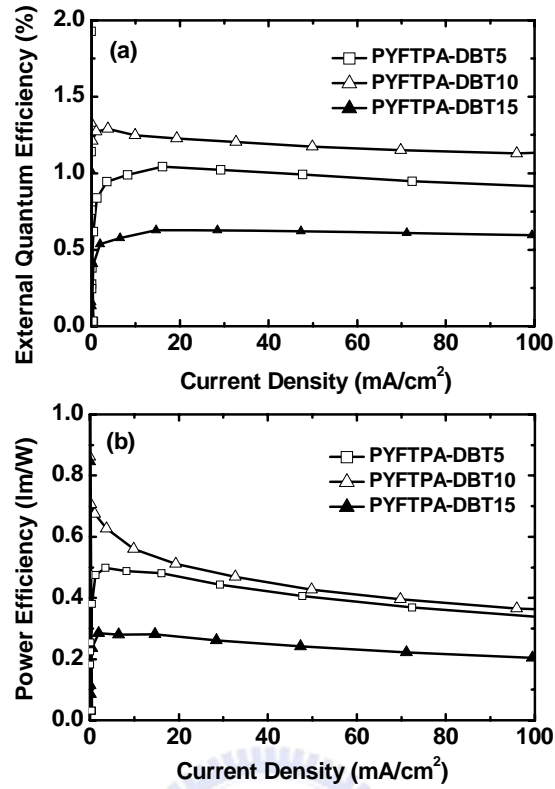


圖 B-28. 紅色螢光元件之(a) $EQE-I$ 作圖(b) $LE-I$ 作圖

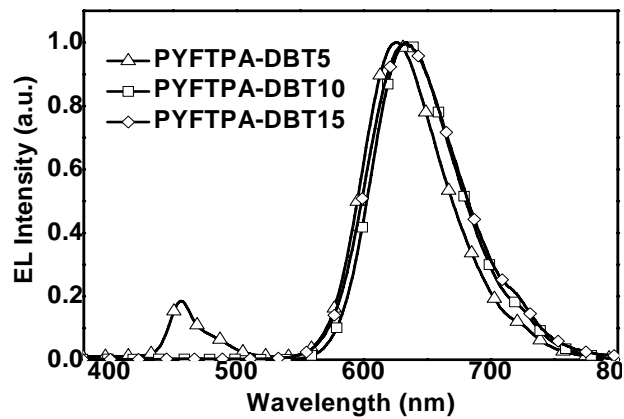


圖 B-29. 以 PYFTPA-DBT5、PYFTPA-DBT10 與 PYFTPA-DBT15

為發光材料的紅色螢光元件在 7 V 的 EL 光譜圖

表 B-9. 紅色高分子電激發光元件的表現

Red EML	PYFTPA-DBT5	PYFTPA-DBT10	PYFTPA-DBT15
Turn-on voltage [V] [a]	5.7	4.7	4.7
Max. EQE [%]	1.04	1.29	0.63
Max. LE [cd A ⁻¹]	1.22	1.20	0.58
Max. PE [lm W ⁻¹]	0.50	0.63	0.28
EQE [%] [b]	1.00	1.18	0.60
LE [cd A ⁻¹] [b]	1.17	1.09	0.56
PE [lm W ⁻¹] [b]	0.42	0.44	0.21
EL λ_{\max} [nm] [c]	460, 628	636	636
CIE, x and y [c]	(0.58, 0.31)	(0.66, 0.34)	(0.66, 0.34)

[a] Recorded at 1 cd m⁻². [b] Recorded at 500 cd m⁻². [c] At 7 V.

第四節 結論

我們成功合成出 **PYF**、**PYFTPA** 與 **PYFTPA-DBT** 系列高分子，在光學性質的測量中，**PYFTPA-DBT** 系列高分子放光均來自 DBT 基團的放光，表示能量被有效的轉移至 DBT 基團放光，由氧化還原電位測量中發現，導入吡嗪基團會得到比 POF 更低的 LUMO 能階，降低電子注入的能階障礙，利於電子的注入，再加入高濃度的 DBT 分子，會進一步得到更適合電荷注入的能階，降低元件操作電壓。

在元件方面，我們將 **PYFTPA-DBT** 系列高分子製成元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/Red EML/TPBI/LiF/Al 的元件，其中 **PYFTPA-DBT10** 的元件有最好的效率表現，元件最大亮度可達 3180 cd m⁻²(@13V)，最大外部量子效率為 1.29 %，最大發光效率為 1.20 cdA⁻¹，電壓 7V 時的元件色度座標(x=0.66, y=0.34)與國際照明委員會 (CIE)訂定之標準紅光座標相符合，而在元件效率方面與文獻報導的效率比較起來相當出色，尤其是發光效率以及功率效率方面得到不錯的提升，在發光亮度 500 cd m⁻²之下，外部量子效率仍維持 1.18%，外部量子效率維持率有 87%，表現出不錯的元件穩定性。

參考文獻

1. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
2. Yang, Y.; Westerweele, E.; Zhang, C.; Smith, P.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 694.
3. Arias, A. C.; Granström, M.; Thomas, D. S.; Petritsch, K.; Friend, R. H. *Physical Rev. B*, **1991**, *60*, 1854.
4. Qiong, H.; Yishe, X.; Wei, Y.; Min, Y.; Junbiao, P.; Yong, C. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887.
5. Shi, C.; Wu, Y.; Zeng, W.; Xie, Y.; Yang, K.; Cao, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 1114.
6. Chan, L. H.; Lee, Y. D.; Chen, C. T. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 55.
7. Park, J. H.; Cho, Y. K.; Cho, H. J.; Shim, H. K.; Kim, H.; Lee, Y. S. *Org. Electron.* **2007**, *8*, 272.
8. Guan, R.; Li, C.; Yang, W.; Sun, W.; Wu, H.; Ying, L.; Cao, Y. *Dyes Pigments* **2008**, *78*, 165.
9. Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 36.
10. Hide, F.; Dlazgacla, M. A.; Schwartz, B. J.; Heeger, A. J. *J. Aoc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430.
11. Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, 1941.
12. Paik, K. L.; Baek, N. S.; Kim, H. K.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 6782.
13. Tu, G.; Zhou, Y. C.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Appl. Phys.*

- Lett.* **2004**, *85*, 2172.
14. Zhu, W.; Hu, M.; Wu, Y.; Tian, H.; Sun, R. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **2001**, *119*, 547.
15. Gan, J. A.; Song, Q. L.; Hou, X. Y.; Chen, K.; Tian, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *162*, 399.
16. Park, Y. I.; Son, J. H.; Kang, J. S.; Kim, S. K.; Lee, J. H.; Park, J. W. *Chem. Commun.* **2008**, 2143.
17. Nakagawa, T.; Kumaki, D.; Nishida, J. I.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2615.
18. Wakimoto, T.; Nakada, H.; Yonemoto, Y.; Kawami, S.; Imai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 807.
19. Lee, H. J.; Sohn, J.; Huang, J.; Park, S. Y.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 456.
20. Shu, C. F.; Rajasekhar, D.; Wu, F. I.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2003**, 6698.
21. Xu, Y.; Guan, R.; Jiang, J.; Yang, W.; Zhen, H.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 453.
22. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
23. Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553.
24. Shu, C. F.; Dodda, R.; Wu, F. I.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
25. Yuan, M. C.; Shih, P. I.; Chien, C. H.; Shu, C. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3925.
26. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
27. Peng, Z. J. *Synth. Met.* **1999**, *105*, 73.

28. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- 29.(a) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2680. (b)
Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107.
30. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
31. Koepp, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Z. *Electrochem.* **1960**, *64*, 483.
32. Chang, S.C.; He, G.; Chen, F. C.; Guo, T. F.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2088.



1H

7.93482
7.93263
7.92618
7.91284
7.90894
7.51728
7.44575
7.42007
7.33843
7.25812
7.25427
7.23118
7.14665
7.11735
7.04026
7.01718
7.01320
7.00954
6.94365
6.91424

2.07828
2.07091
2.06361
2.05621
2.04896

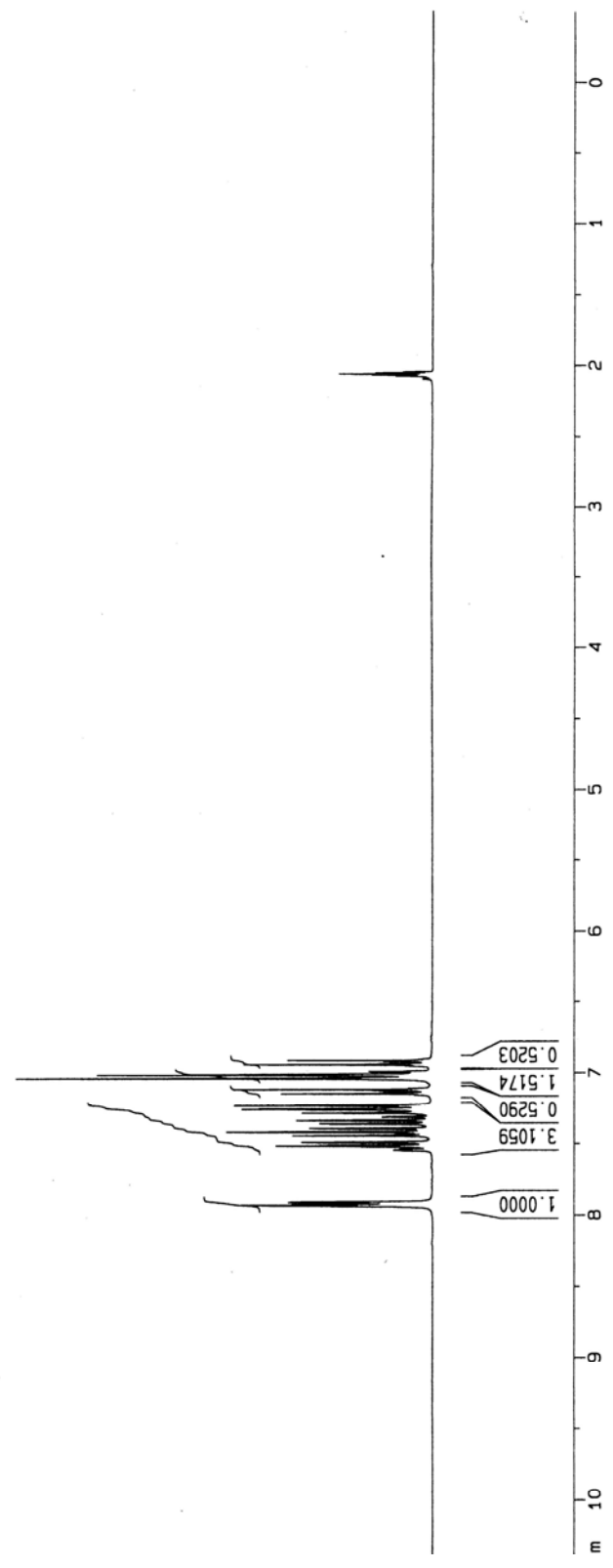
```

Current Data Parameters
NAME      SHU2005102
PROCNO    1
PROBHD    5 mm NMR/1H
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20041214
Time      14.34
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm NMR/1H
PULPROG   zgpg30
TD         65536
SOLVENT   Aceton
NS         16
DS         4
SWH        4789.272 Hz
FIDRES     0.292314 Hz
AQ         1.7105396 sec
RG         327.68
DE         104.460 usec
TE         300.0 K
D1         2.0000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1       1H
P1         9.00 usec
PL1        -3.00 dB
SFO1       300.1319508 MHz

F2 - Processing parameters
SI         16384
SF         300.1300000 MHz
WDW        EM
SSB         0
LB         0.10 Hz
GB         0
PC         1.00

10 NMR plot parameters
CX         23.00 cm
CP         1.00 mm
F1         315.37 MHz
F2         -0.500 ppm
FR         -150.06 Hz
SFO1       300.1300000 MHz
HSCN       143.54844 Hz/Ce
  
```

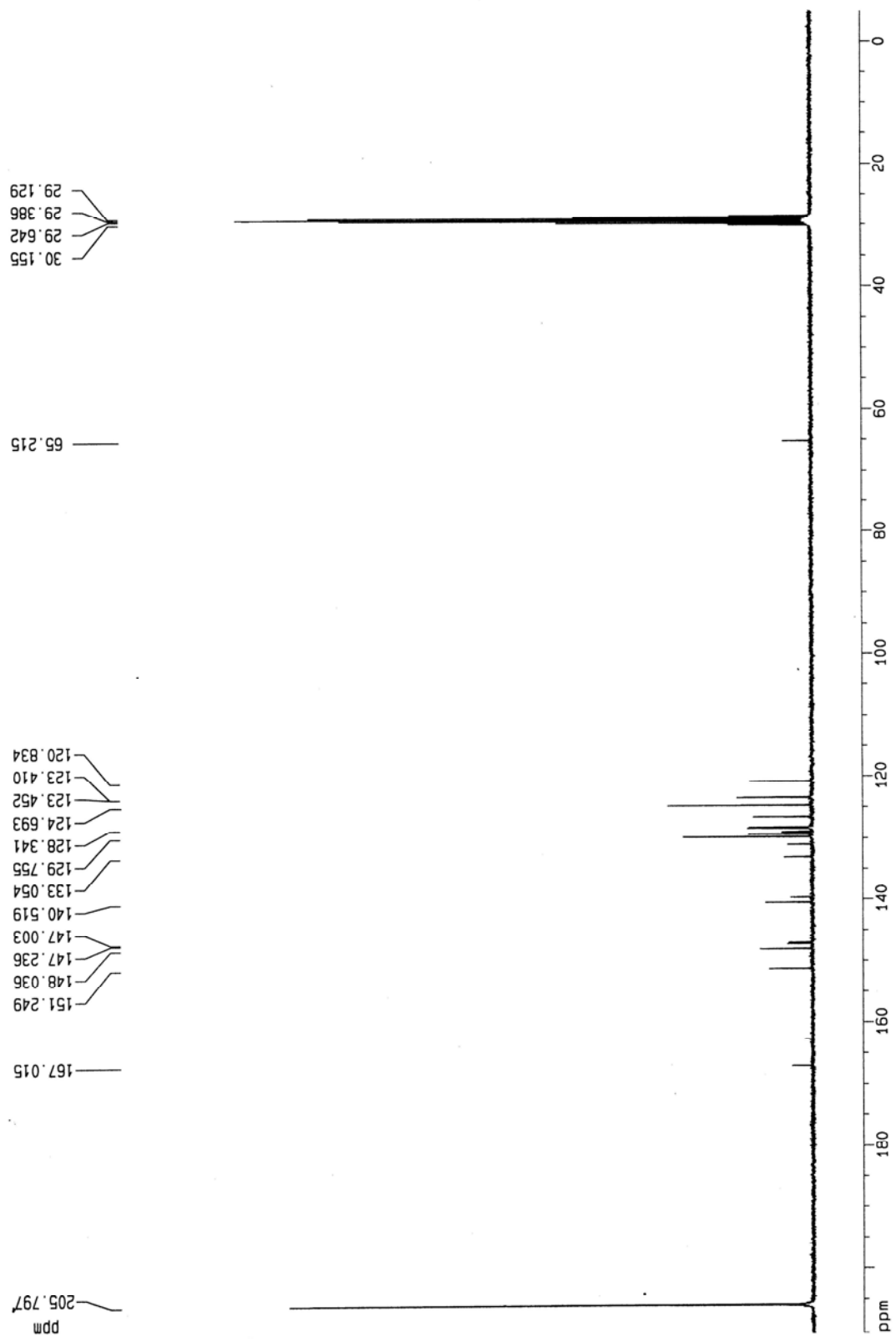


附圖 1. 化合物 A2 的 ¹H-NMR 光譜

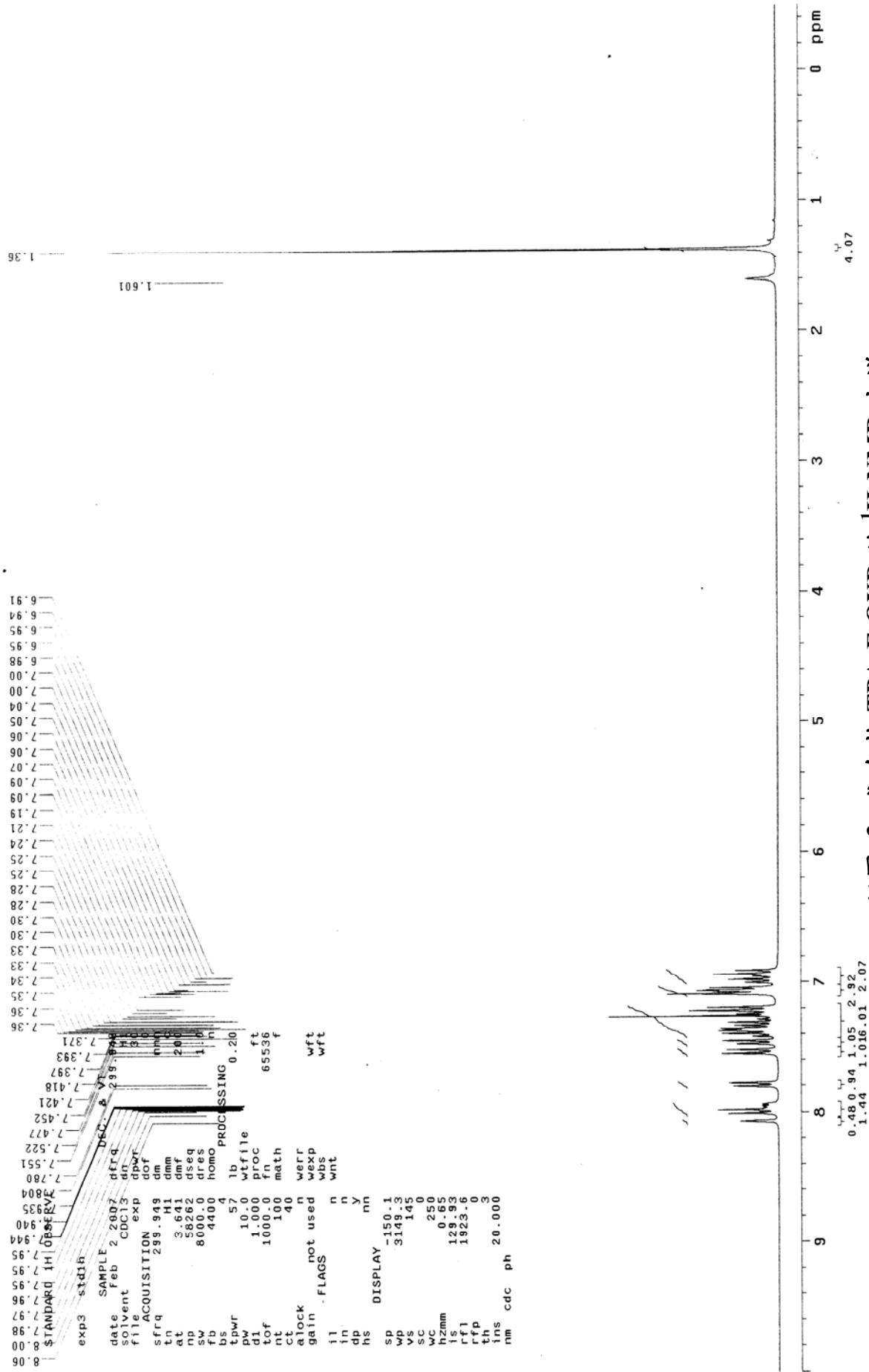
```

Current Data Parameters
NAME: 13C-NMR-A2
PROCNO: 2
F2 - Acquisition Parameters
Date_Time: 20080714 14:37
Operator:
PULPROG: zgpg30
PROBHD: 5 mm BBI1H1
SOLVENT: DMSO-d6
DMSO-D6
NS: 6
DS: 4
SWH: 19932.393 Hz
AQ: 0.48000000 sec
RG: 655
AD: 1.71400000 sec
AR: 1.00000000 sec
DE: 20.000 uV
TE: 300.2 K
D1: 1.50000000 sec
d11: 0.00000000 sec
D12: 0.00000000 sec
D13: 0.00000000 sec
D14: 0.00000000 sec
D15: 0.00000000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1: 13C
P1: 1.00 uV
PL1: 0 dB
SFO1: 75.473278 MHz
===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2: waltz16
NUC2: 13C
P2: 90.00 uV
PL2: 0 dB
SFO2: 75.473278 MHz
===== CHANNEL f3 =====
CPDPRG3:
NUC3:
P3:
PL3:
SFO3:
F2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 75.4677196 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 1.00 Hz
GB: 0
PC: 1.00
=====
10 NMR P101 parameters
C1: 270.36 cm
C2: 270.36 cm
C3: 270.36 cm
F1: 1000.136 MHz
F2: 1000.136 MHz
F3: 1000.136 MHz
P1: 1000.136 MHz
P2: 1000.136 MHz
P3: 1000.136 MHz
PRCH3: 3.14159265359 cm/c
RG3: 655
RG2: 655
RG1: 655
=====

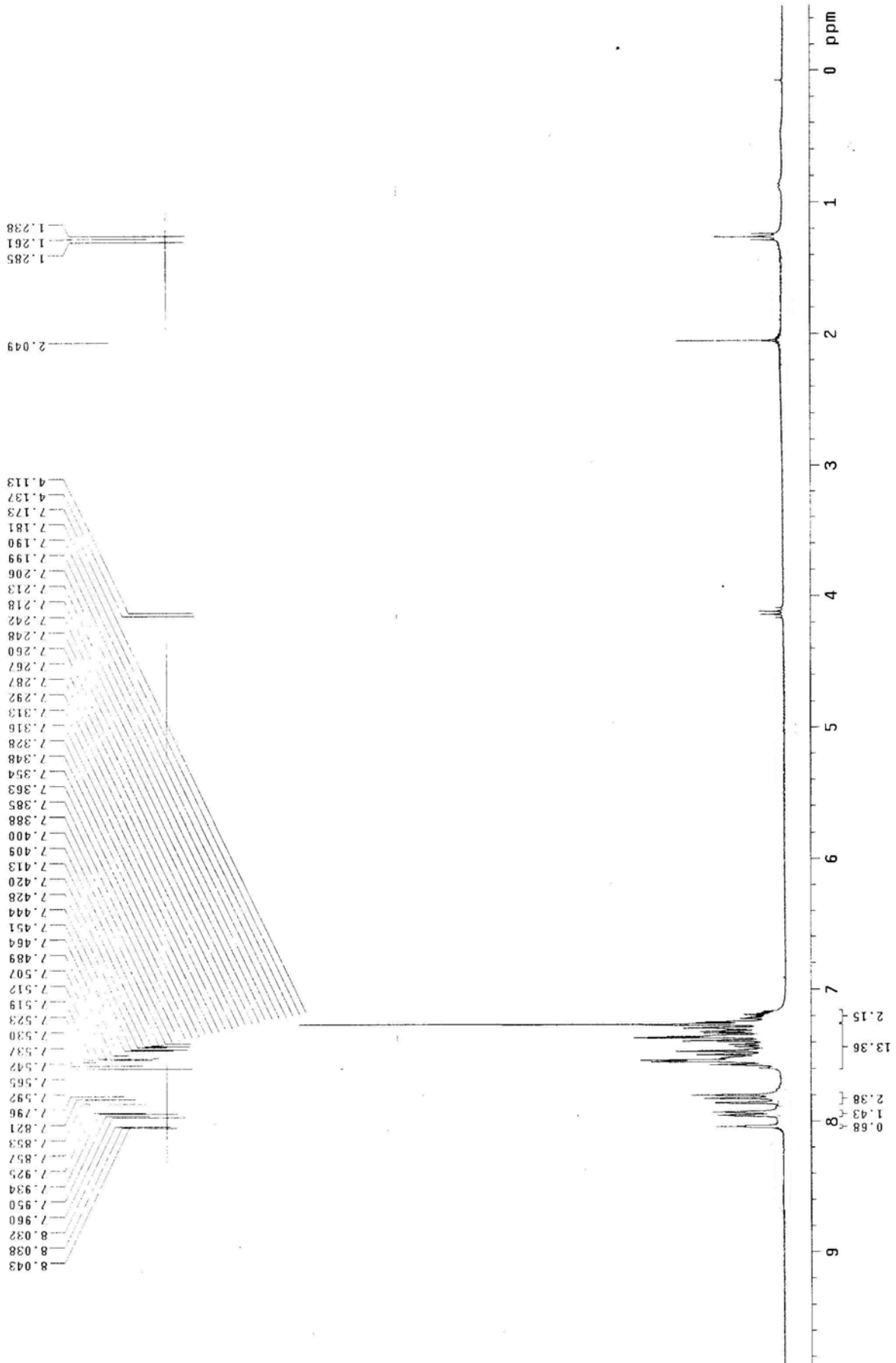
```



附圖 2. 化合物 A2 的 ¹³C-NMR 光譜

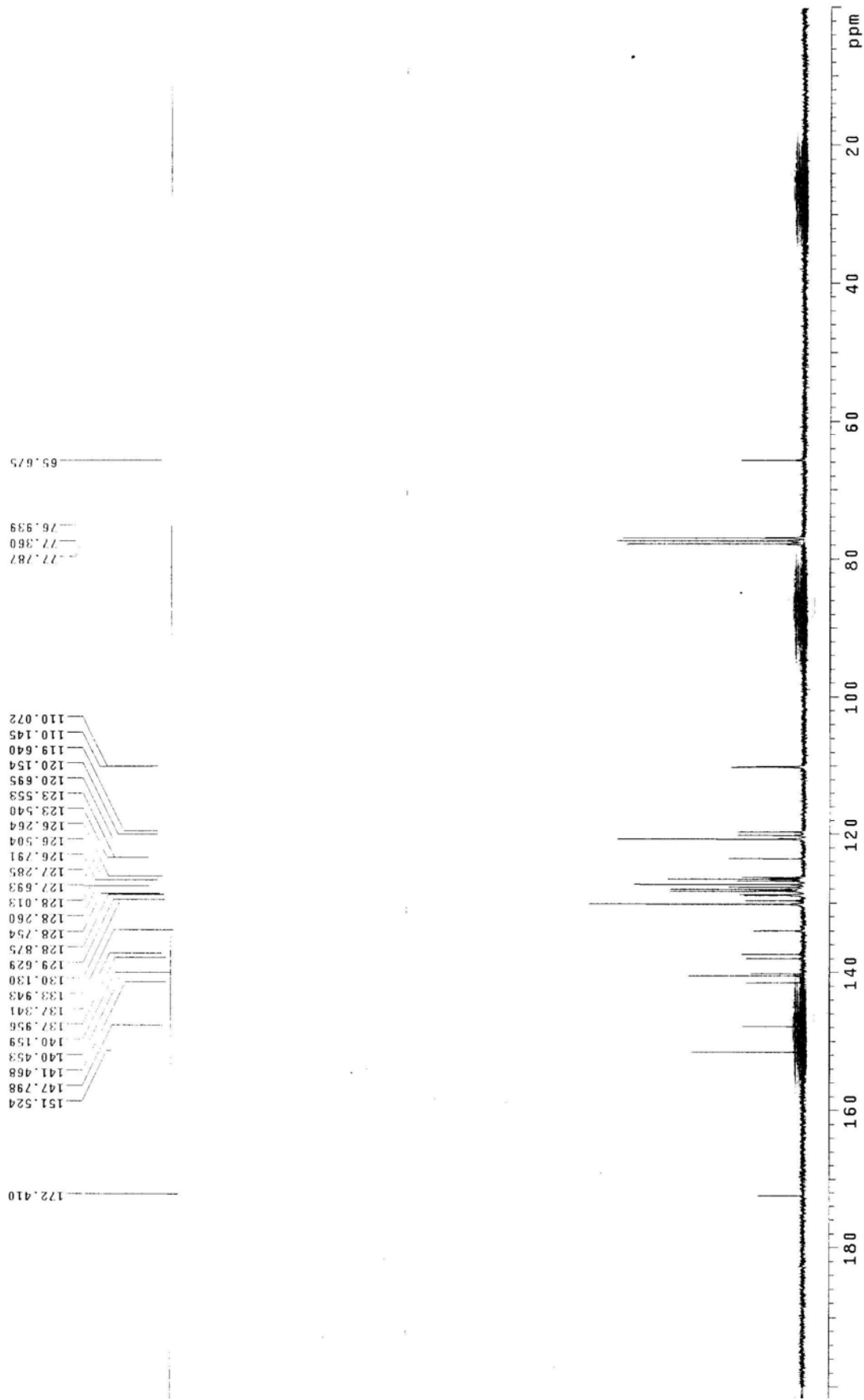


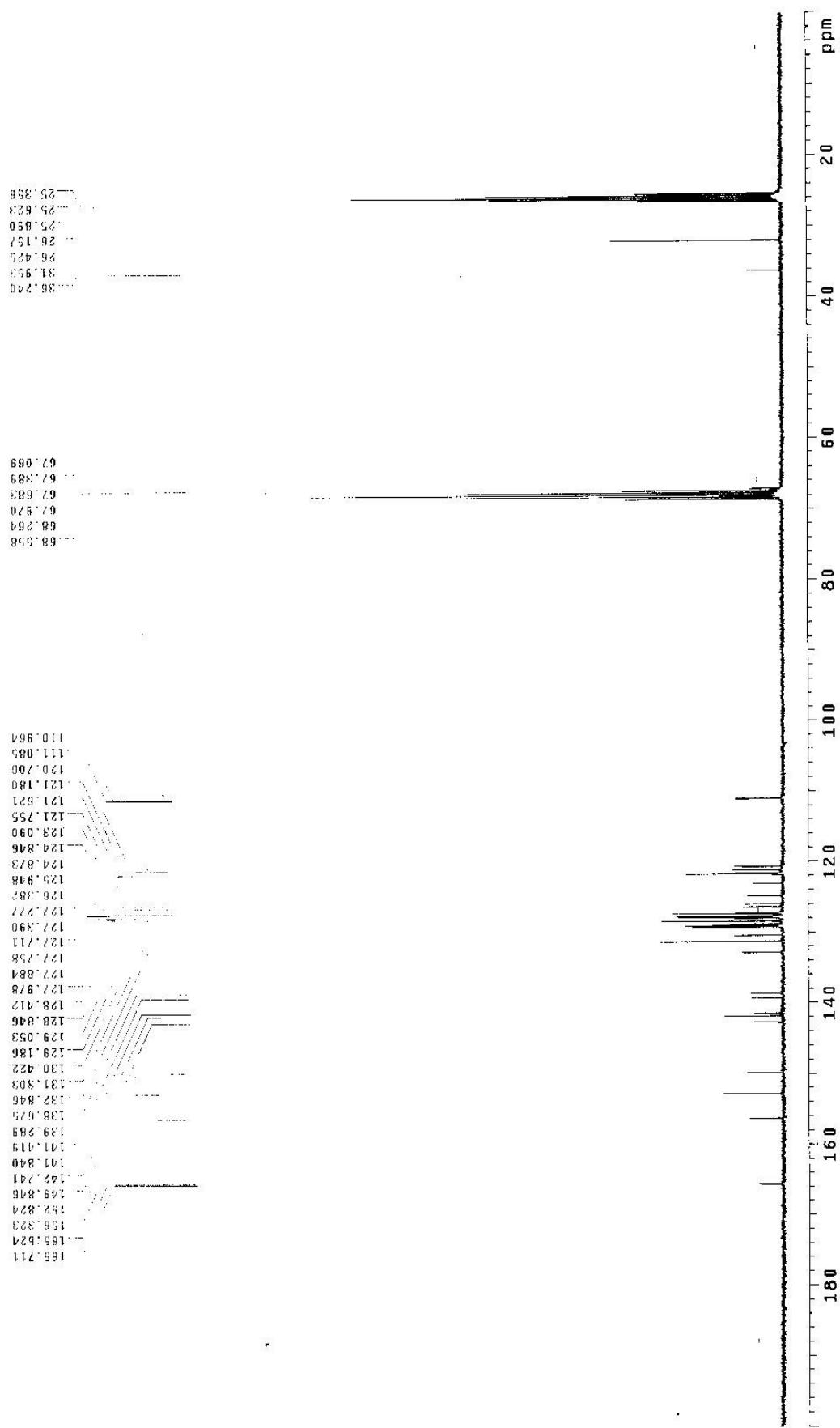
附圖 3. 化合物 TPA-F-OXD 的 ¹H-NMR 光譜



附圖 5. 化合物 A3 的 ¹H-NMR 光譜

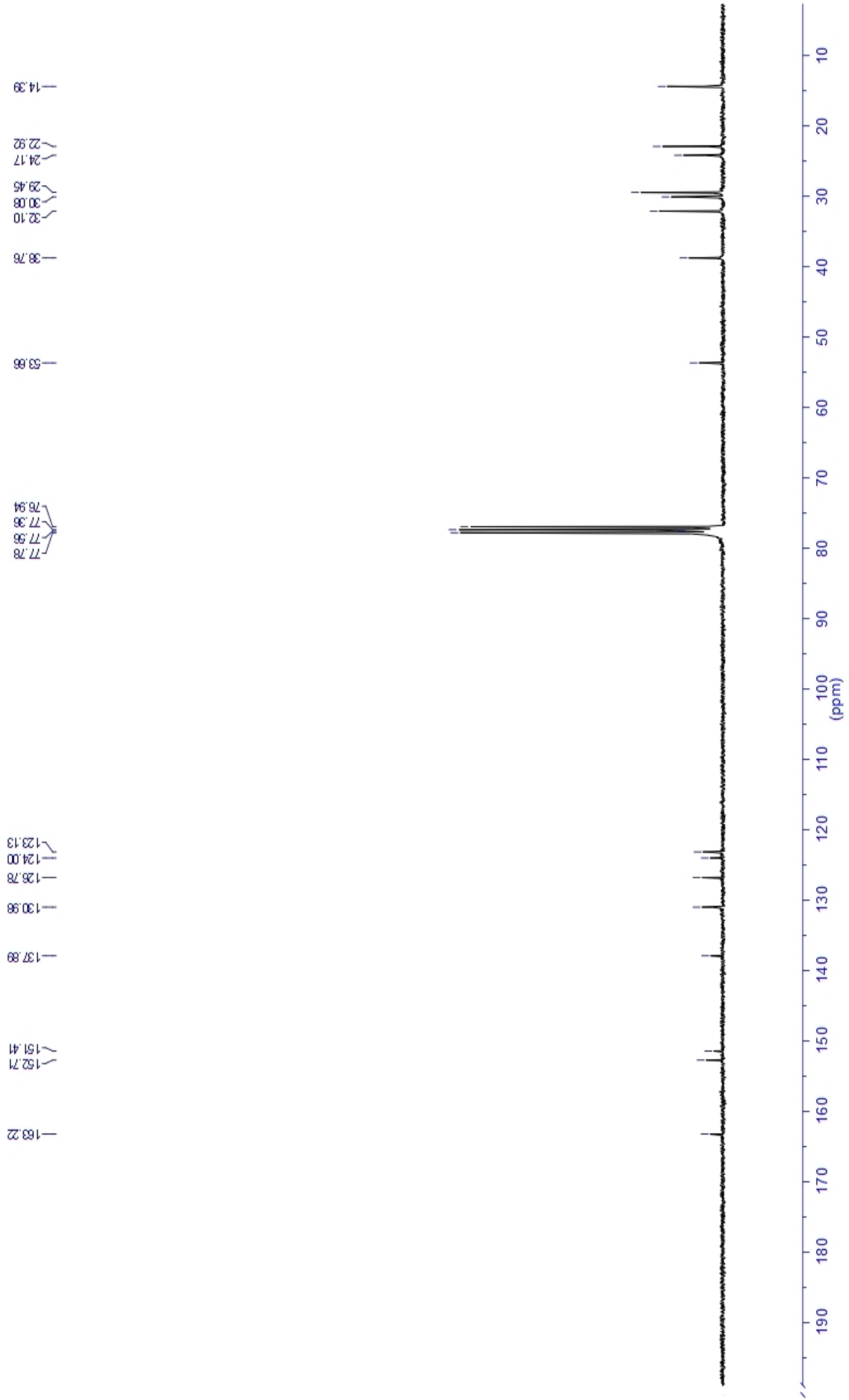
附圖 6. 化合物 A3 的 ^{13}C -NMR 光譜



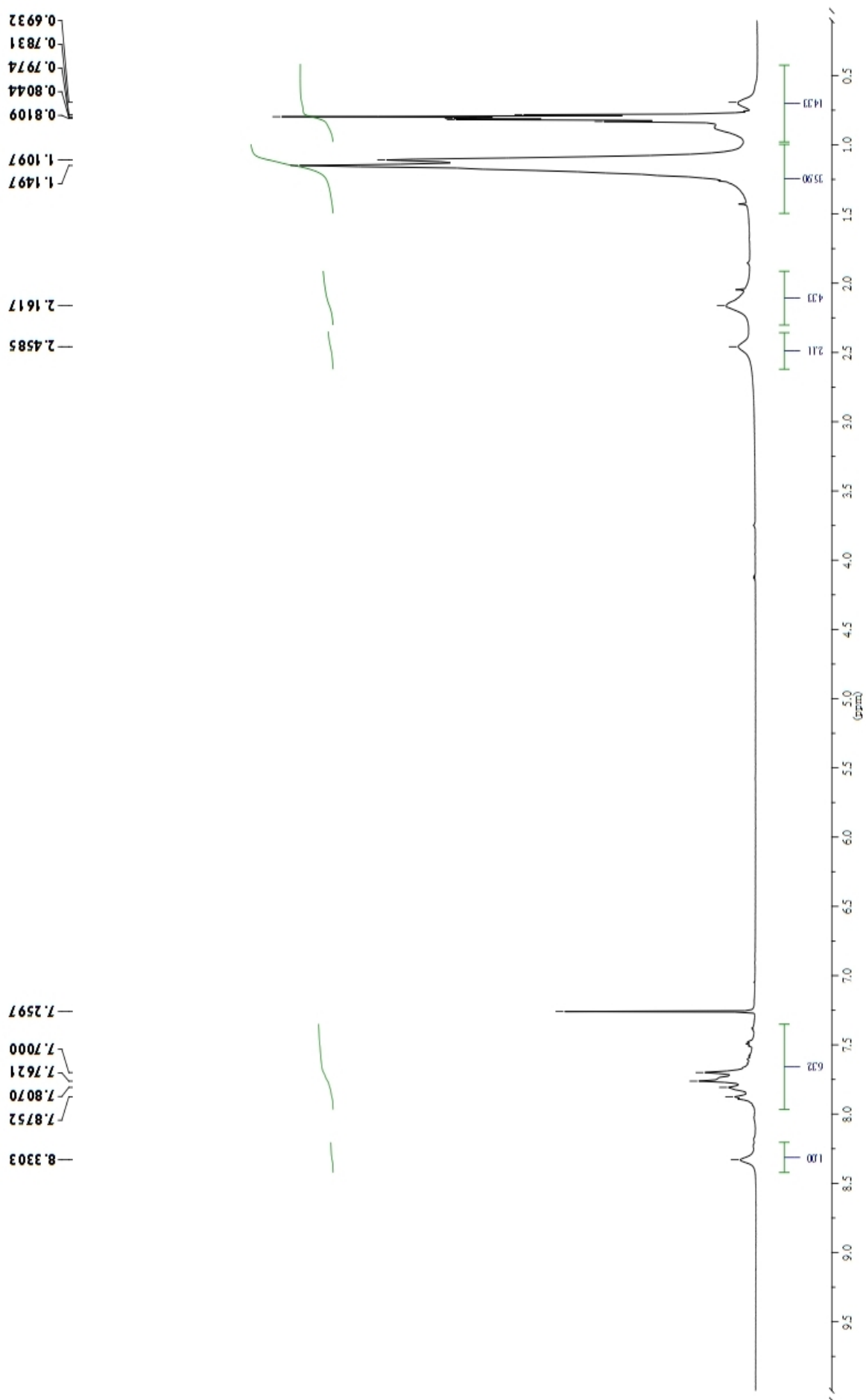


附圖 8. 化合物 Cz-F-OXD 的 ^{13}C -NMR 光譜

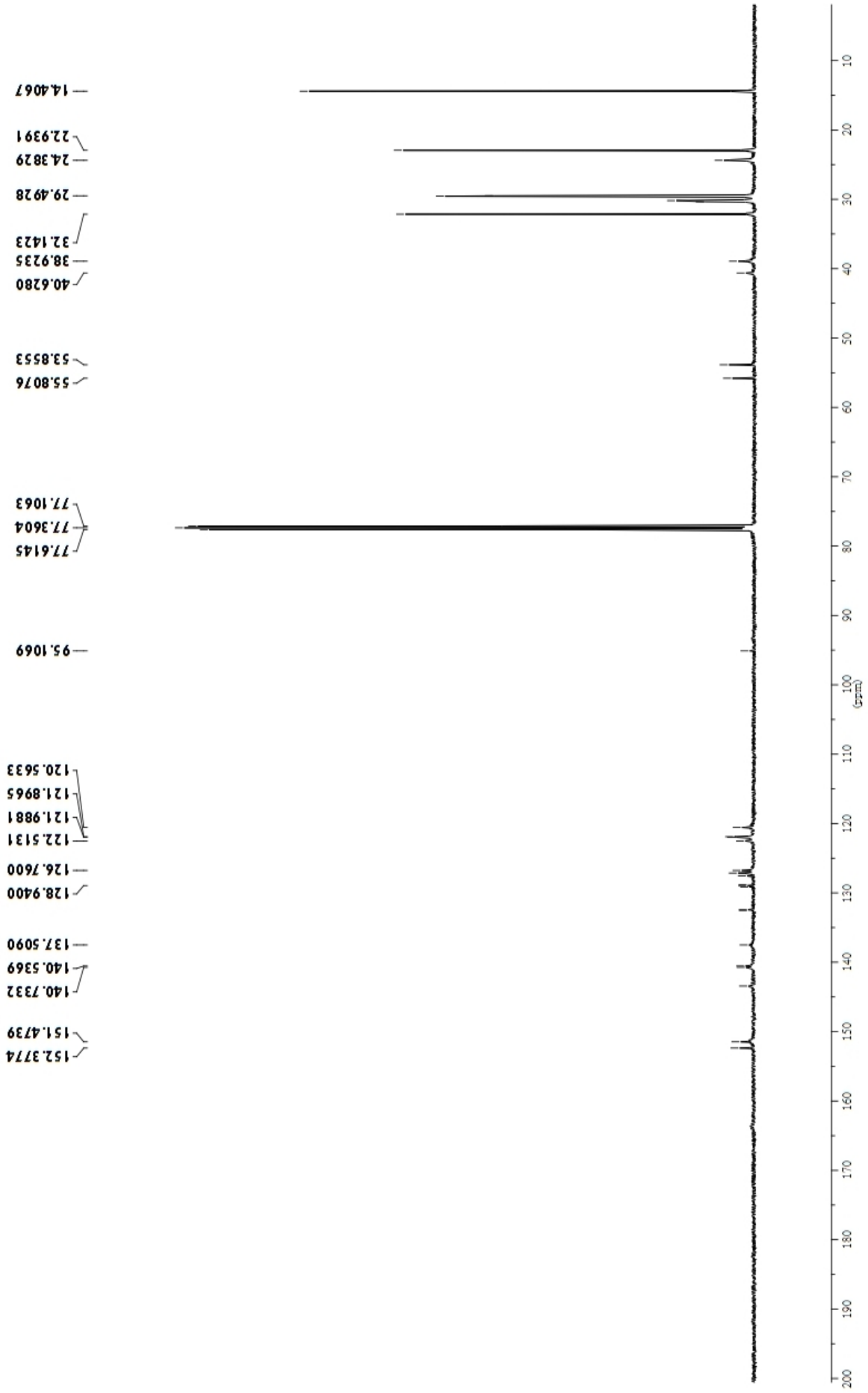
附圖 10. 化合物 B6 的 ^{13}C -NMR 光譜

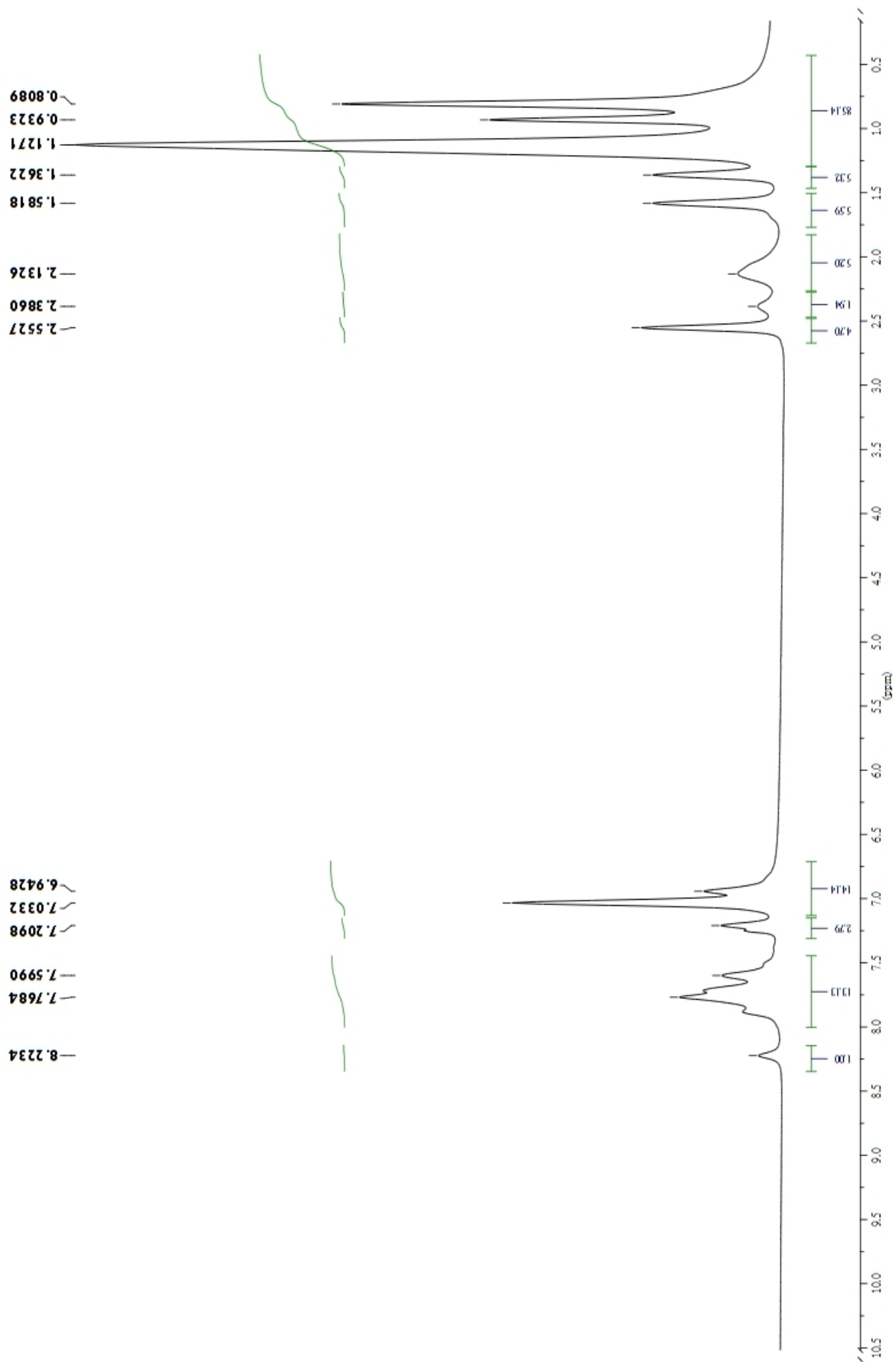


附圖 11. 化合物 PYF 的 ¹H-NMR 光譜

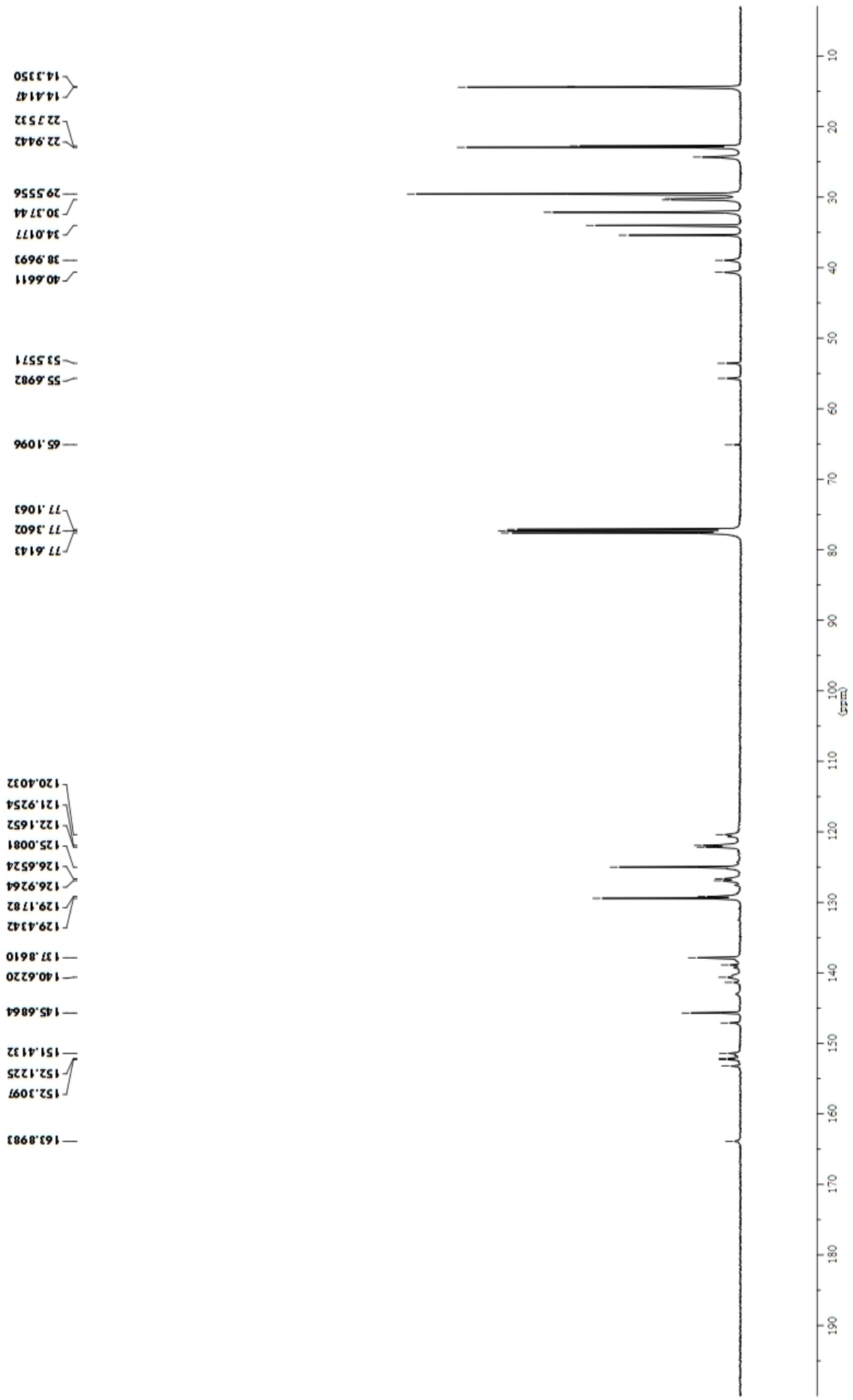


附圖 12. 化合物 PYF 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜

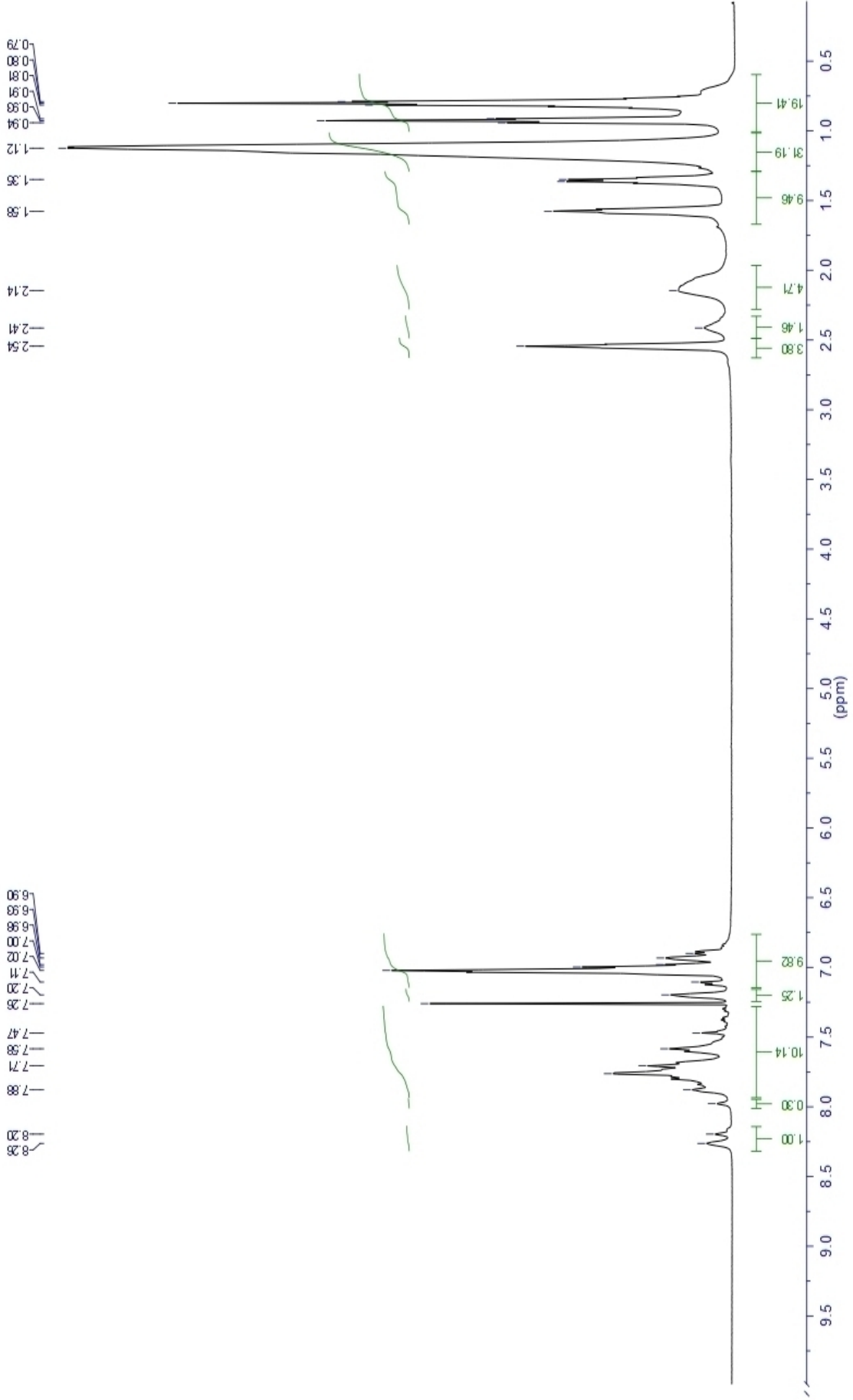




附圖 13. 化合物 PYFTPA 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

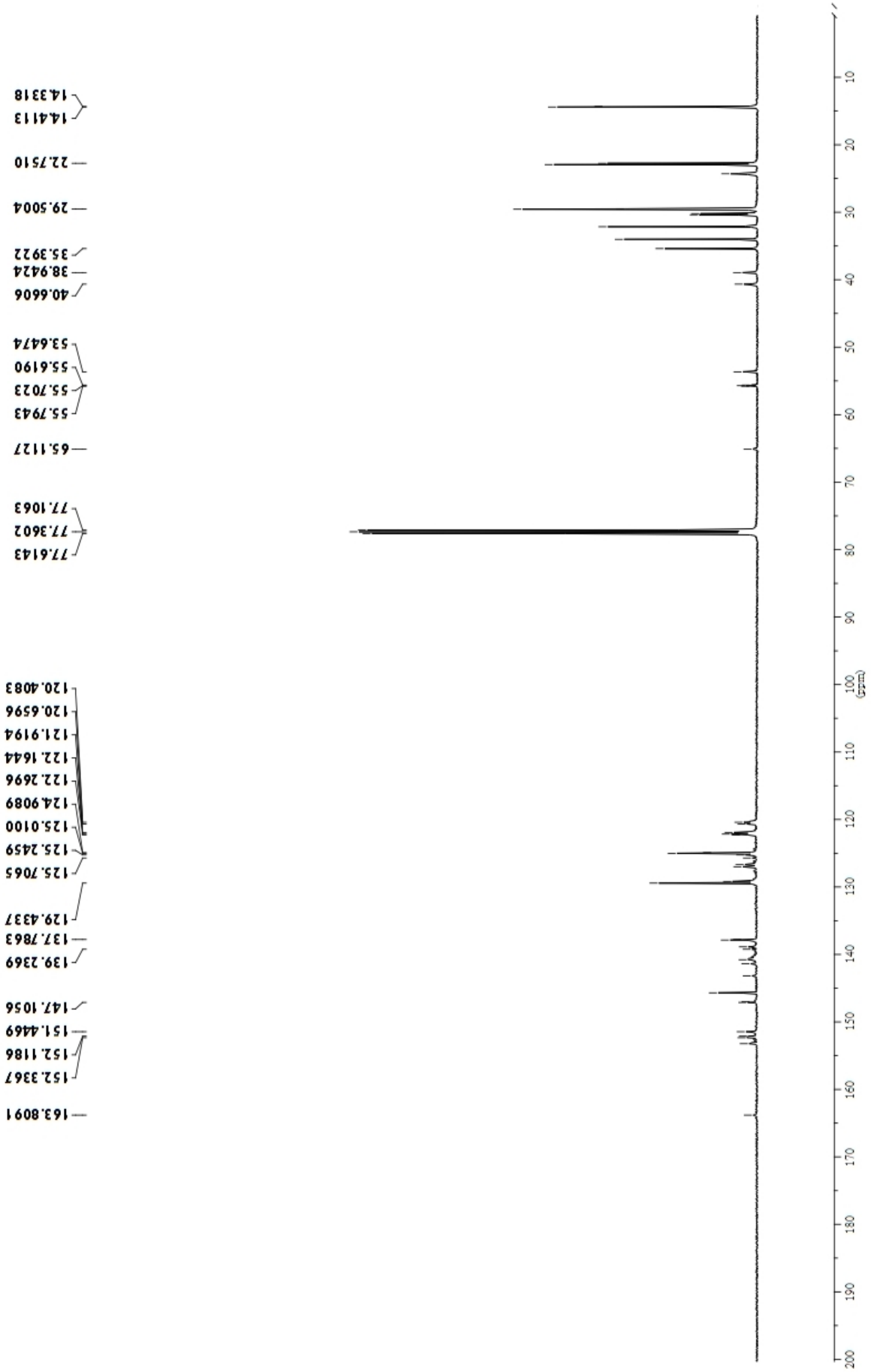


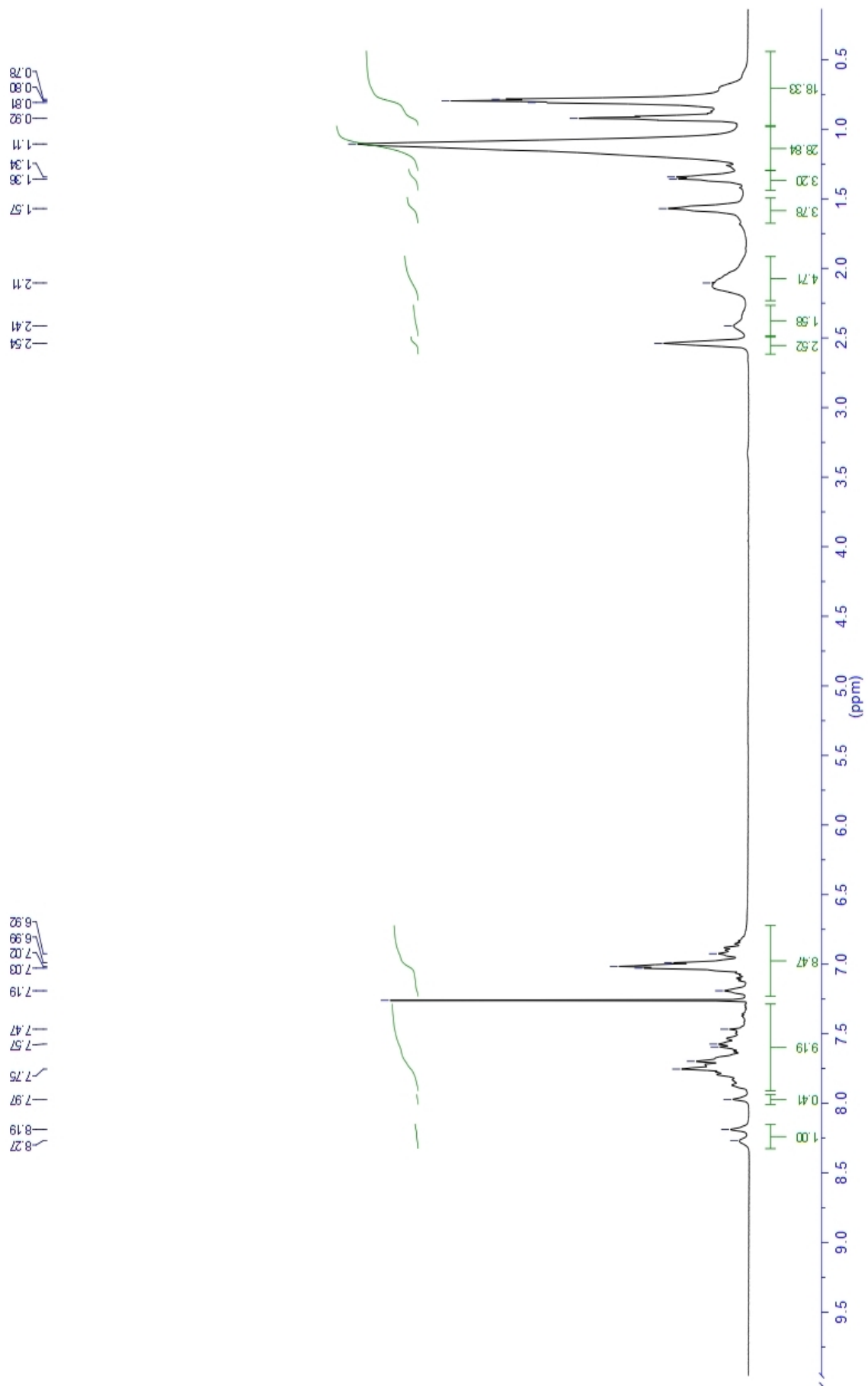
附圖 14. 化合物 PYFTPA 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜



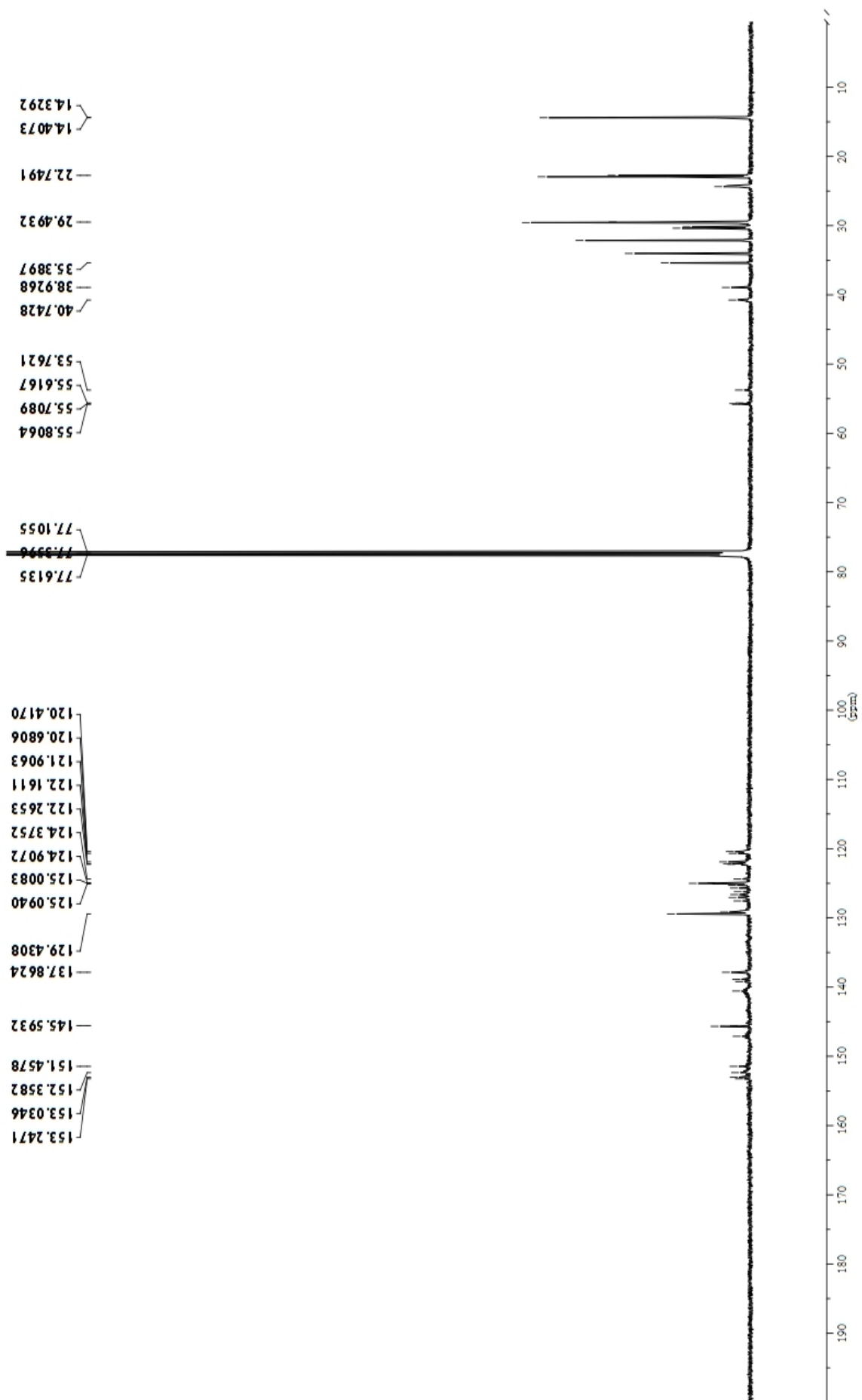
附圖 15. 化合物 PYFTPA-DBT5 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

附圖 16. 化合物 PYFTPA-DBT5 的 ^{13}C -NMR 光譜



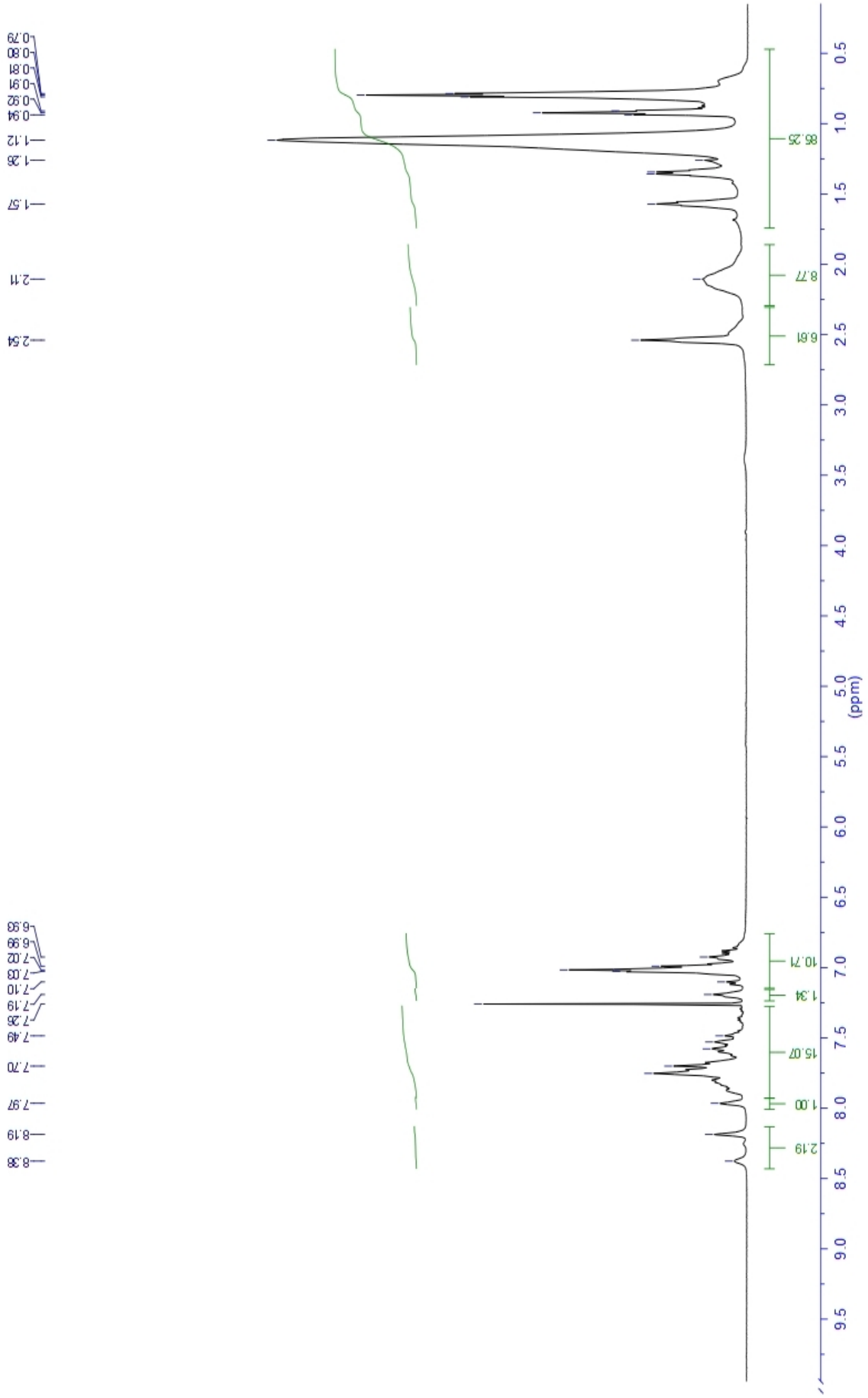


附圖 17. 化合物 PYFTPA-DBT10 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



附圖 18. 化合物 PYFTPA-DBT10 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜

附圖 19. 化合物 PYFTPA-DBT15 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



附圖 20. 化合物 PYFIPA-DBT15 的 ^{13}C -NMR 光譜

