

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

A). Synthesis and Characterization of Two Red Phosphorescent Host Materials for Organic Light-Emitting Diodes

紅色磷光主發光體材料研究與元件製作

B). Solution-Processible Red Phosphorescent Dendrimers: Synthesis, Properties, and their Applications in Organic Light-Emitting Diodes

可用於濕式製程之紅色磷光樹枝狀發光體材料研究與元件製作

研究生：謝雅柔

指導教授：許慶豐 博士

中華民國 九十八 年 六 月

A). Synthesis and Characterization of Two Red Phosphorescent Host Materials for Organic Light-Emitting Diodes

紅色磷光主發光體之材料研究與元件製作

B). Solution-Processible Red Phosphorescent Dendrimers: Synthesis, Properties, and their Applications in Organic Light-Emitting Diodes

可用於濕式製程之紅色磷光樹枝狀發光體之材料研究與元件製作

研究生：謝雅柔

Student: Ya-Jou Hsieh

指導教授：許慶豐 博士

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao-Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

of the Degree of Master

in

Applied Chemistry

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic China

中華民國 九十八 年 六 月

紅色磷光主發光體材料研究與元件製作

研究生：謝雅柔

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

論文中第一部分針對所合成之 **SFTA** 與 **SFTC** 雙極性主發光體材料，探討其基本物理性質，並將其應用於紅色磷光電激發光二極體。此兩個雙極性主發光體因具有傳電洞的 carbazole 或 triphenylamine 片段與傳電子的磺酰苯衍生物，促使發光層中具有較佳之平衡的載子傳遞能力。且由於分子結構相當剛硬且非平面，使得 **SFTA** 與 **SFTC** 有良好的熱穩定性與成膜性。將 **SFTA** 與 **SFTC** 做為主發光體材料，並以紅色磷光材料 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 作為客發光體材料，以 **SFTA** 為主發光體材料所製成之元件具有最佳的效率表現，其最大外部量子效率與功率效率分別是 15.6 % 與 19.8 lm W^{-1} 。而以 **SFTC** 為主發光體材料所製成之元件，其最大外部量子效率與功率效率分別是 12.6 % 與 16.5 lm W^{-1} 。

可用於濕式製程之紅色磷光樹枝狀發光體之材料研究與元 件製作

研究生：謝雅柔

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

論文中第二部份合成了以鐵金屬為中心的紅色磷光樹枝狀發光體材料(dendrimers)， $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 與 $\text{Os}(\text{apbtz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ ，探討其基本物理性質，並以濕式製程製作元件。在此磷光發光體材料中，加入了具有長碳鏈的三苯胺與剛硬性的 fluorene 基團，增加材料非結晶性質(amorphous)，並隔開發光中心間的距離，改善元件在高電流密度操作下的元件效率。另外在分子結構中加入 triphenylamine 片段，希望增加電荷傳遞的能力。以 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 與 $\text{Os}(\text{apbtz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 為客發光材料，CBP 為主發光材料以製作紅色磷光元件。在 25 wt % $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 摻雜濃度所製成之元件，其最大外部量子效率為 8.3 %，最大發光效率為 3.6 cd A^{-1} 。以 25 wt % $\text{Os}(\text{apbtz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 摻雜濃度所製成之元件具有較佳的效率表現，其最大外部量子效率可達 10.6 %，最大發光效率為 8.9 cd A^{-1} 。

Synthesis and Characterization of Two Red Phosphorescent Host Materials for Organic Light-Emitting Diodes

Student: Ya-Jou Hsieh

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

We report the synthesis and characterization of two bipolar red phosphorescent host materials combining hole-transporting group (triphenylamine or 9-phenylcarbazole) and electron-transporting group (2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl), namely **SFTA** and **SFTC**. Using bipolar materials may facilitate the hole and electron injection and balance the charge fluxes. Moreover, the three-dimensional, rigid and asymmetric structures of **SFTA** and **SFTC** hinder their close packing and suppress their crystallization, leading to an amorphous material exhibiting pronounced thermal stability. Highly efficient red electrophosphorescent OLED with a relatively low turn-on voltage (2.0 V) was obtained by employing **SFTA** as the host and 7 wt % Ir(piq)₃ as the guest, and the maximum external quantum efficiency shows 15.6 % and the maximum power efficiency of 19.8 lm W⁻¹. The maximum external quantum efficiency of 12.6 % and the maximum power efficiency of 16.5 lm W⁻¹ were achieved by using **SFTC** as the host for doping 7 wt % Ir(piq)₃.

Solution-Processible Red Phosphorescent Dendrimers: Synthesis, Properties, and their Applications in Organic Light-Emitting Diodes

Student: Ya-Jou Hsieh

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

We report the synthesis and characterization of two solution-processible Osmium dendrimers, namely **Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂** and **Os(apbtz)₂(PPhMe₂)₂**, functionalized with *n*-butyl substituted triphenylamine and rigid fluorene moieties to enhance their thermal and morphology stabilities, and to reduce the intermolecular interactions within the emissive cores to improve the performance with a high current density. In addition to controlling the intermolecular interactions, triphenylamine-based dendrons could also function as a charge-transporter. Devices were fabricated by spin-coating process based on **Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂** and **Os(apbtz)₂(PPhMe₂)₂**, and their best performances were obtained with concentration of 25 wt % of **Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂** and **Os(apbtz)₂(PPhMe₂)₂** as dopants with small molecule host (CBP), respectively. The maximum external quantum efficiency is 8.3 % (3.6 cd A⁻¹) for **Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂** and 10.6 % (8.9 cd A⁻¹) for **Os(apbtz)₂(PPhMe₂)₂**.

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	ix
A 部分	
第一章 序論.....	1
1-1. 前言	1
1-2. 磷光材料與元件的優勢	3
1-3. 磷光主發光體材料	5
1-4. 研究動機	9
第二章 實驗合成.....	12
2-1. 實驗藥品(Part A、B).....	12
2-2. 實驗儀器(Part A、B).....	12
2-3. 性質測量	14
2-4. 合成步驟	16
第三章 結果與討論.....	22
3-1. 合成	22
3-2. 熱性質	24
3-3. 薄膜表面性質 AFM 測量	25
3-4. 光學性質	27
3-5. 電化學性質	30
3-6. 電激發光性質	33
第四章 結論.....	38

B 部分	
第一章 序論.....	39
1-1. 前言	39
1-2. 樹枝狀發光體	39
1-3. 研究動機	43
第二章 實驗合成.....	45
2-1. 合成步驟	45
第三章 結果與討論.....	55
3-1. 合成	55
3-2. 熱性質 DSC 與 TGA 測量	57
3-3. 電化學性質	58
3-4. 光學性質	59
3-5. 電激發光性質	61
第四章 結論.....	66



圖目錄

圖 1. 有機發光二極體元件結構與發光原理.....	2
圖 2. 有機磷光元件中主客發光體間能量轉移示意圖.....	4
圖 3. mCP 與 CDBP.....	5
圖 4. (ppy) ₂ Ir(acac)、Ir(piq) ₃ 與 CBP 結構與能階圖.....	6
圖 5. 具有 bipolar 性質的主發光體材料.....	8
圖 6. α-TDTAB、TDATA、TDAPB 與 TCTA.....	9
圖 A3-1. SFTA 與 SFTC 之 TGA 圖；內插圖為 DSC 圖.....	24
圖 A3-2. 7 wt % Ir(piq) ₃ 摻雜於 (a) CBP (b) SFTA (c) SFTC 升溫前; (d) CBP (e) SFTA (f) SFTC, 90 °C 升溫回火後之 AFM 圖.....	26
圖 A3-3. SFTA 與 SFTC 在不同極性溶劑下 UV 吸收光譜圖.....	27
圖 A3-4. SFTA 與 SFTC 在不同極性溶劑下螢光放射光譜圖.....	28
圖 A3-5. SFTA 與 SFTC 在不同濃度下 PL 放射光譜.....	29
圖 A3-6. SFTA 與 SFTC 之低溫磷光放射光譜圖.....	30
圖 A3-7. (a) SFTA (b) SFTC (c) CBP 之氧化電位圖.....	31
圖 A3-8. SFTA、SFTC 與 CBP 之氧化還原電位圖.....	32
圖 A3-9. SFTA、SFTC 與 CBP 單電洞、單電子元件電流密度對電壓圖.....	34
圖 A3-10. 元件結構與使用材料結構圖.....	34
圖 A3-11. 7 wt % Ir(piq) ₃ 摻雜於 SFTA、SFTC 與 CBP 電激發元件之電流密度對電壓與亮度對電壓作圖.....	35
圖 A3-12. 7wt % Ir(piq) ₃ 摻雜於 SFTA、SFTC 與 CBP 電激發元件之 (a)外部量子效率對電流密度作圖 (b)功率效率對電流密度作圖.....	35
圖 A3-13. 使用材料能階圖.....	36
圖 B1-1. Burn 教授提出紅光樹枝狀發光體之結構.....	41
圖 B1-2. Ir-G1 與 Ir-G2 結構圖.....	42
圖 B1-3. red-G3 結構圖.....	42
圖 B3-1 (a) Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ (b) Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ TGA 圖、內插圖為 DSC 圖.....	57
圖 B3-2. (a) Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ (b) Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 氧化還原電位圖.....	58

圖 B3-3. $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 、 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在 CH_2Cl_2 吸收與放射光圖譜	60
圖 B3-4. 使用材料與元件結構圖	61
圖 B3-5. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度的 EL 光譜圖	62
圖 B3-6. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，63 電流密度與電壓關係圖	63
圖 B3-7. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，63 亮度與電流密度關係圖	63
圖 B3-8. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，63 外部量子效率與電流密度關係圖	63
圖 B3-9. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，64 發光效率與電流密度關係圖	64
圖 B3-10. 使用材料能階圖	64



表目錄

表 A3-1. SFTA 與 SFTC 之熱性質	25
表 A3-2. SFTA、SFTC 的氧化還原電位起始值與 HOMO、LUMO	32
表 A3-3. 紅色磷光元件的效率比較表	37
表 B3-1. Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 與 Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 之熱性質	58
表 B3-2. Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 與 Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 的電化學性質	59
表 B3-3. Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 與 Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 的光學性質	60
表 B3-4. Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 與 Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 元件效率	66



附圖目錄

附圖一. 4-(9-phenylfluoren-9-yl)- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-diphenylamine 化合物(A1)的 ¹ H-NMR 光譜.....	72
附圖二. 4-(9-phenylfluoren-9-yl)- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)-diphenylamine 化合物(A1)的 ¹³ C-NMR 光譜.....	73
附圖三. 3-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(<i>p</i> -tolyl)carbazole 化合物(A2)的 ¹ H-NMR 光 譜.....	74
附圖四. 3-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(<i>p</i> -tolyl)carbazole 化合物(A2)的 ¹³ C-NMR 光 譜.....	75
附圖五. 2,7-bis(phenylthio)fluorenone 化合物(A3)的 ¹ H-NMR 光譜.....	76
附圖六. 2,7-bis(phenylthio)fluorenone 化合物(A3)的 ¹³ C-NMR 光譜.....	77
附圖七. 2,7-bis(phenylthio)-9-phenylfluorenol 化合物(A4)的 ¹ H-NMR 光譜... 78	
附圖八. 2,7-bis(phenylthio)-9-phenylfluorenol 化合物(A4)的 ¹³ C-NMR 光譜.. 79	
附圖九. 2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluorenol 化合物(A5)的 ¹ H-NMR 光譜	80
附圖十. 2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluorenol 化合物(A5)的 ¹³ C-NMR 光譜	81
附圖十一. 4-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]phenyl-4'-(9-phenylfluoren-9-yl)phe nyl- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)amine 化合物 SFTA 的 ¹ H-NMR 光譜.....	82
附圖十二. 4-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]phenyl-4'-(9-phenylfluoren-9-yl)phe nyl- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)amine 化合物 SFTA 的 ¹³ C-NMR 光譜.....	83
附圖十三. 3-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]-6-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(<i>p</i> -tolyl) carbazole 化合物 SFTC 的 ¹ H-NMR 光譜.....	84
附圖十四. 3-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]-6-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(<i>p</i> -tolyl) carbazole 化合物 SFTC 的 ¹³ C-NMR 光譜.....	85
附圖十五. 9-(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-(4-carboxyphenyl)fluorene 化合物(B1)的 ¹ H-NMR 光譜.....	86
附圖十六. 9-(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-(4-carboxyphenyl)fluorene	

化合物(B1)的 ^{13}C -NMR 光譜	87
附圖十七.	
9-(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[(4-methylcarbonyl)phenyl]fluorene 化合物(B2)的 ^1H -NMR 光譜	88
附圖十八.	
9-(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[(4-methylcarbonyl)phenyl]fluorene 化合物(B2)的 ^1H -NMR 光譜	89
附圖十九.	
9-(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[4-(hydrazinecarbonyl)phenyl]fluorene	
化合物(B3)的 ^1H -NMR 光譜	90
附圖二十.	
9-(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[4-(hydrazinecarbonyl)phenyl]fluorene	
化合物(B3)的 ^{13}C -NMR 光譜	91
附圖二十一.	
3-[4-[9-[(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(2-pyridyl)-1,2, 4-triazole 化合物(B4)的 ^1H -NMR 光譜	92
附圖二十二.	
3-[4-[9-[(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(2-pyridyl)-1,2, 4-triazole 化合物(B4)的 ^{13}C -NMR 光譜	93
附圖二十三.	
3-[4-[9-[(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(4-tert-butylpy ridyl)-1,2,4-triazole 化合物(B5)的 ^1H -NMR 光譜	94
附圖二十四.	
3-[4-[9-[(<i>N,N</i> -bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(4-tert-butylpy ridyl)-1,2,4-triazole 化合物(B5)的 ^{13}C -NMR 光譜	95
附圖二十五. Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 化合物(B6)的 ^1H -NMR 光譜	96
附圖二十六. Os(aptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 化合物(B6)的 ^{13}C -NMR 光譜	97
附圖二十七. Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 化合物(B7)的 ^1H -NMR 光譜	98
附圖二十八. Os(abptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 化合物(B7)的 ^{13}C -NMR 光譜	99

A 部分

紅光磷光主發光體材料

第一章 序論

1-1. 前言

拜光電科技與材料技術進步之賜，近年來平面顯示技術快速發展，且其質量越來越輕，體積越來越小，畫面品質越來越高，各種功能卓越的產品如雨後春筍般出現。從早期的陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)，至現今，逐漸被薄膜電晶體液晶顯示器(Thin Film Transistor-Liquid Crystal, TFT-LCD)或是電漿顯示器(Plasma Display Panel, PDO)所取代。有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diode, OLED)應具有(1)廣視角；(2)應答速度較快；(3) OLED 的趨動電壓較低；(4)可曲撓性(適用於塑膠基板)；(5) 在製程方面，因為 LED 是自發光，不需要背光模組以及彩色濾光片製程較容易等優點，顯示其廣大的市場潛力，且其顯示技術也已經邁入實用化階段，用於手機次面板和汽車音響面板、MP3 Player、數位照相機，現今也有商品化的全彩顯示器，未來還可以用於固態照明上，以及有機材料本身具有良好的可撓性，加上有機發光元件的低溫製程，使有機發光二極體元件非常適合製作於塑膠基板上，製作成輕薄、耐衝撞、攜帶方便的可撓式顯示器(Flexible plastic display)。

有機材料的電激發光現象是1963年Pope等人¹所發現，利用蒸鍍5 mm的單層蒽(anthracene)晶體當發光層，所製作的有機發光二極體元件其驅動電壓必須高

達100伏特以上。一直到了1987年，才由美國柯達公司鄧青雲等人²，以有機染料以真空蒸鍍的方式製作雙層元件，在小於10 V的電壓下，外部量子效率可達1%，使得有機發光材料與元件更具有發展性。在1990年，英國劍橋大學發表第一個利用共軛高分子PPV [poly(phenylenevinylene)]所製作的PLED元件^{3,4}，將有機發光二極體的製作步驟趨於簡單化以及降低製作成本，在未來可應用在可撓式顯示器⁵，更進一步的引發另一波的研究熱潮。

OLED 又可稱為有機電激發光(Organic Electroluminescence，簡稱 OEL)，其發光原理為：在透明陽極與金屬陰極間蒸鍍有機薄膜，當外加偏壓時，電洞與電子分別經過電洞傳輸層(Hole Transporting Layer)與電子傳輸層(Electron Transporting Layer)，進入一具有發光特性的有機物質內再結合，形成一"激發光子"(exciton)後，當此激發態分子回到基態(ground state)時，將能量以光能形式釋放出來，而且波長在可見光區則可作為顯示元件。如果搭配不同的有機材料，可發出不同顏色的光，進而達成全彩顯示器。圖 1.為 OLED 元件結構和其發光原理的示意圖。

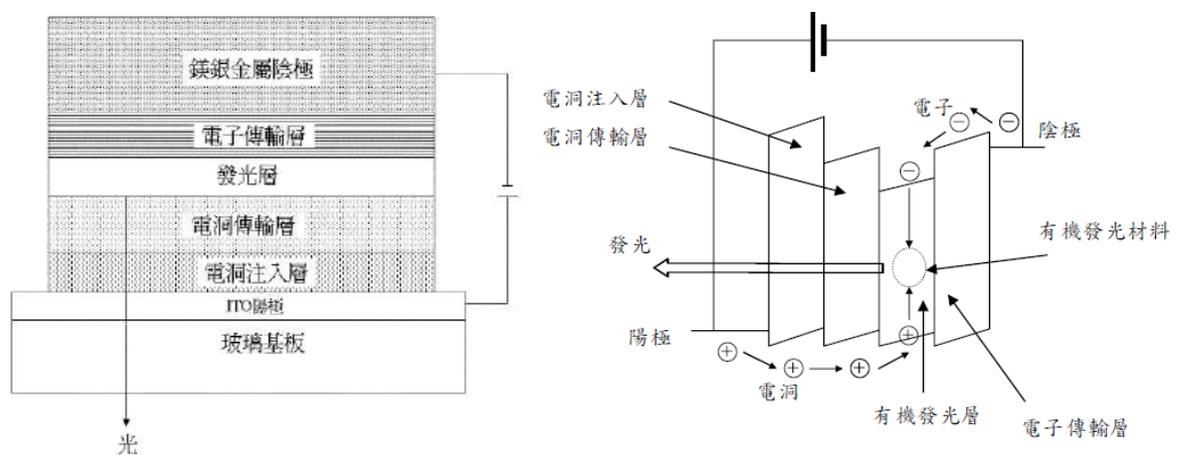


圖 1. 有機發光二極體元件結構與發光原理

1-2. 磷光材料與元件的優勢

OLED 材料與元件應用具突破性的關鍵發展之一乃是電激發磷光 (electrophosphorescence) 的發現，使得一般常用於元件的螢光摻雜物的內部量子效率可由 25 % 提升至近 100 %⁶(圖 2.)。

它的原因解釋如下：

有機發光二極體是利用電子與電洞在結合所產生的激子擴散到發光層而放光。當施加正向外加偏壓於 OLED 元件時，使電洞電子進入具有發光特性的有機物質並在其內再結合形成"激發光子"(exciton)後，將能量以光的形式釋放出來而回到基態(ground state)。依據理論的推測，由於電荷再結合形成的單重激發態與三重激發態，在一般有機材料中，由於量子力學上的限制，只有 25 % 的機會形成單重激發態，可以螢光的方式釋出並且回到基態；其餘的 75 % 將會是三重激發態(圖 2.)。所以使用小分子螢光材料時，能用於放光的比率僅為全部能量的四分之一，且因為電子自旋的限制，通常三重激發態是以非放射性的形式衰退而非以磷光的方式回歸到基態，這些非放射性的衰退造成了元件效能大大的損失並且也降低了發光效率。為了使三重激發態能以磷光的形式放光，利用重金屬原子(heavy atom)所組成的錯合物，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合，使原本被禁止的三重態能量可以磷光的形式放光，所以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的形式上，量子效率隨之提升，使得磷光元件的

效率大幅度的領先螢光元件。

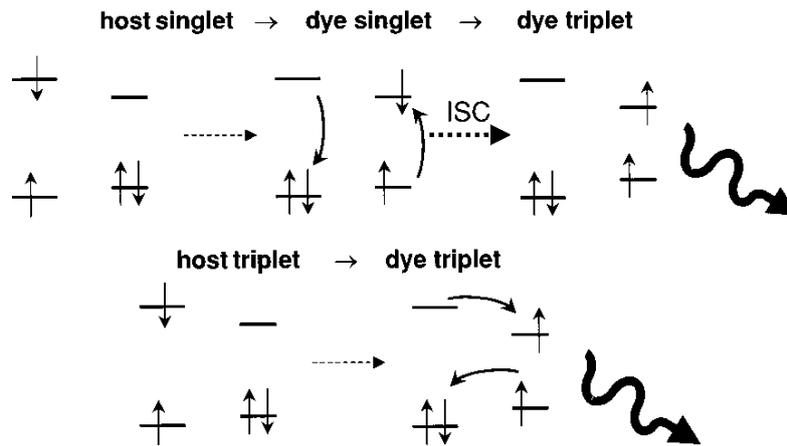


圖 2. 有機磷光元件中主客發光體間能量轉移示意圖

將三重激發態的能量轉換成以光的形式放出的磷光元件結構，於 1998 年，由美國的 Baldo 與 Forrest 教授⁷ 等人研究提出，以 Pt 金屬為中心金屬所合成的紅色磷光體 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21H,23H-prophyrine platinum(II) (PtOEP) 摻雜在 Alq 中製成的發光元件，將原本從三重態中流失的能量補救回來，有效的提高元件的外量子效率(EQE = 4%)。之後的研究中，為了得到高效率的電激發磷光元件，使用主客發光系統的結構，即是將客發光體(guest emitter)摻雜於合適的主發光體(host emitter)中，由能隙較大的主發光體材料將能量傳遞給客發光體材料進而放光，所以元件的光色可由不同的客發光體材料來調控，並提升元件的效率。另外，藉由主發光體的加入可以排除如濃度驟熄(concentration quenching)、三重態-三重態消滅(triplet-triplet annihilation)等導致元件效率降低的效應⁸。所以除了藉由改變元件結構與研發具有高量子效率的客發光體外，亦可以透過改變主發光體材料的物理及化學性質，藉由發展合適的主發光體材料來提升磷光元件效率。所以下面介紹良好的主發光體材料所需具備的特性。

1-3. 磷光主發光體材料

一個合適的主發光體須具備有以下的特性：

1. 主發光體必須有足夠大的三重態能階以防止客發光體的能量回傳(back energy transfer)至主發光體，使能量有效率的被客發光體所利用。所以在磷光發光元件中，為了要使能量侷限於客發光體中，主發光體的三重態能階(E_T)要大於客發光體，以避免能量回傳於主發光體中而造成的能量損失，而使元件效率減低^{9,10}。

在2003年，Forrest與Kido教授分別發表了兩組材料mCP與CDBP(圖3.)，以縮短分子共振系統的方法，提高材料的三重激發態能階高達2.9 eV與3.0 eV，以避免能量回傳所造成的效率減低的現象產生，相較於將FIrpic ($E_T = 2.65$ eV)摻雜在三重激發態能階較小的CBP ($E_T = 2.55$ eV)中，其元件效率為 $\eta_{\text{ext}} = (6.1 \pm 0.6)\%$ 和 $\eta_p = (7.7 \pm 0.8) \text{lm W}^{-1}$ ，在文獻的報導中使用三重激發態較大的主發光體所製作的元件，確實因能量的有效利用而提升元件的外部量子效率，其分別為 $(7.8 \pm 0.8)\%$ 與 10.4% 。

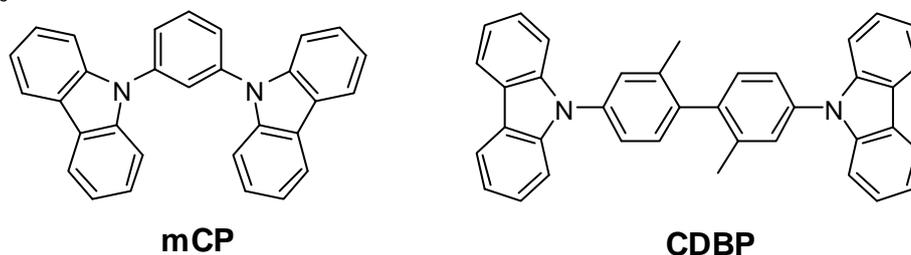


圖 3. mCP 與 CDBP

2. 主發光體的 HOMO 與 LUMO 能階與客發光體相互匹配¹¹。當具有較小的 E_g (energy gap)客發光體摻雜於具有較大 E_g 的主發光體時，兩種發光體的 HOMO

或 LUMO 之間的能階差增加，使得發光層中客發光體捕捉(trap)電子與電洞的機率增加，導致驅動電壓的提升，而減低能量效率(power efficiency)的表現。一般而言，能階差愈小，電荷的注入也就愈容易，元件的操作電壓就越小，則使得能量效率可獲得提升。所以使用合適能隙的主發光體可以有效的提升元件的效率。

Tokido 教授提出以相對於常用的紅色磷光主發光體 CBP ($E_g=3.1$ eV)能隙較小的綠光磷光材料($\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})(E_g =2.4$ eV)作為摻雜 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的主發光體。當 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的摻雜濃度為 1 wt %、亮度 100 cd m^{-2} 時，以($\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 為主發光體元件的起始電壓為 4.4 V，相較於以 CBP 為主發光體的元件低了 2.7 V，大幅度降低了元件的驅動電壓。另外，以 $\text{CBP}:\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的元件其能量效率只有 5 lm W^{-1} ，但是使用($\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 為主發光體時可以高達 11 lm W^{-1} 。由以上數據顯示使用與客發光體能隙相近的主發光體材料，能幫助載子容易注入到發光層中，有效的降低元件起始電壓，還可以得到較佳的能量效率表現。但是其缺點在於使用磷光材料為主發光體，在高電流密度操作下，會有三重激發態自我毀滅的現象產生造成效率的急遽降低。

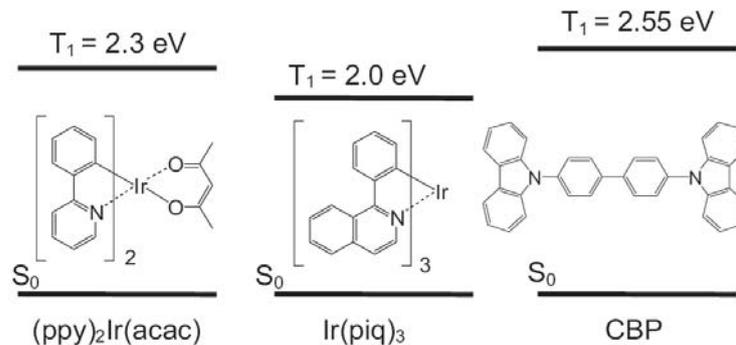


圖 4. ($\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 與 CBP 結構與能階圖

3. 主發光體具有良好的電子與電洞傳輸能力。主發光體同時具備傳遞電子與電洞的能力可以平衡元件中載子的傳遞，增加電子與電洞於發光層再結合的機會，而使發光區侷限於發光層中而不接近電子或電洞傳輸層之介面，另外亦可以簡化元件結構，即可得到高效率的 OLED 元件。

近年來，由於雙極性主發光體(bipolar host)的發展迅速，因在結構上修飾具有提供電子(electron-donating)基團，能促進電洞的注入與傳遞，與拉電子(electron-withdrawing)基團，可以幫助電子的注入與傳遞，以平衡的載子傳遞增加電子與電洞再結合效率，以提高元件的表現。如 2008 年 Kido 教授⁸所發表的 26DCzPPy 與 35CzPPy 作為主發光體，以 carbazole 作為幫助電洞注入與傳輸的基團，吡啶則為幫助電子注入與傳遞的基團，在摻雜 FIrpic 的天藍光元件中，確實因為電子與電洞的傳遞的平衡而使再結合效率提升，使得在元件效率表現上有不錯的表現。元件在亮度 100 cd m^{-2} 時，外部量子效率為 24 %、能量效率為 46 lm W^{-1} 。另外，2008 年，吳忠熾教授¹²提出的雙極性分子 FAI 作為主發光體摻雜於 $[(\text{fbi})_2\text{Ir}(\text{acac})]$ 製作黃橘光單層元件，在亮度 100 cd m^{-2} 時，外部量子效率為 6.9 %、能量效率為 4.4 lm W^{-1} 。而磷光紅光元件雙極性主發光體材料的發展，如 Wong 教授¹³所提出 D2ACN 以三苯胺(donor)與氰基(acceptor)藉由 spirobifluorene 為中心所組成的雙極性主發光體材料摻雜紅光 $\text{Mpq}_2\text{Iracac}$ ，其中最好的元件效率為 10.8 %、 13 lm W^{-1} 。2008 年，由 Ma 教授¹⁴所提出的 *o*-CzOXD 分子，同樣的也是具有雙極性特性的主發光體材料，藉由摻雜常用的紅色客發

光體(piq)₂Ir(acac)得到極高的元件效率，最大外部量子效率為 18.5 %，能量效率為 11.5 lmW⁻¹。由以上文獻報導，將雙極性的分子導入到主發光體材料結構中，對於元件效率的提升有一定的幫助。

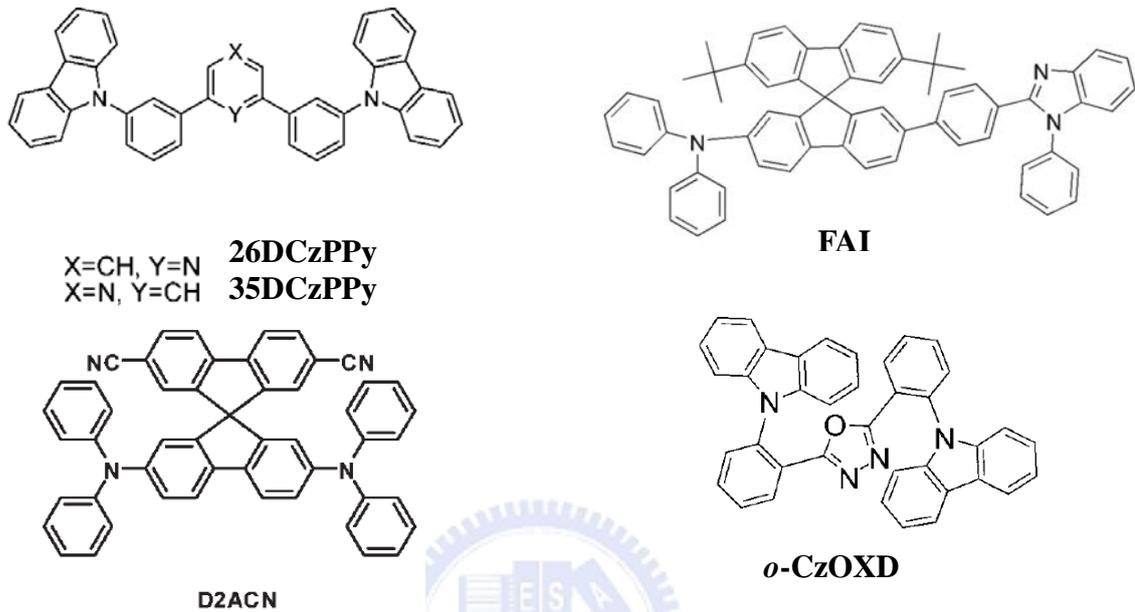
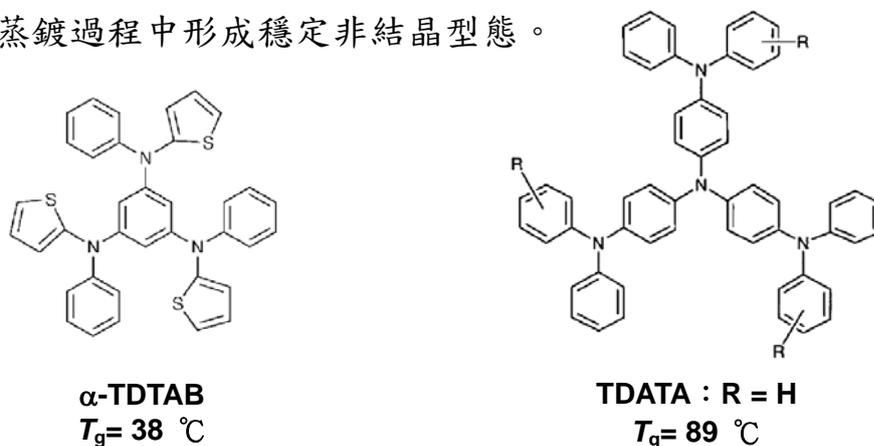


圖 5. 具有 bipolar 性質的主發光體材料

4. 有穩定的熱性質與良好的成膜性，且在元件操作中不會結晶。元件的溫度會隨著元件的操作而提升，且主發光體佔有發光層的絕大部分，若是主發光體的玻璃轉換溫度(T_g)不夠高，則容易在操作過程中與客發光體形成相分離 (phase sepataton)，因而減低元件的效率與操作壽命，所以提高 T_g 點可以幫助有機薄膜在蒸鍍過程中形成穩定非結晶型態。



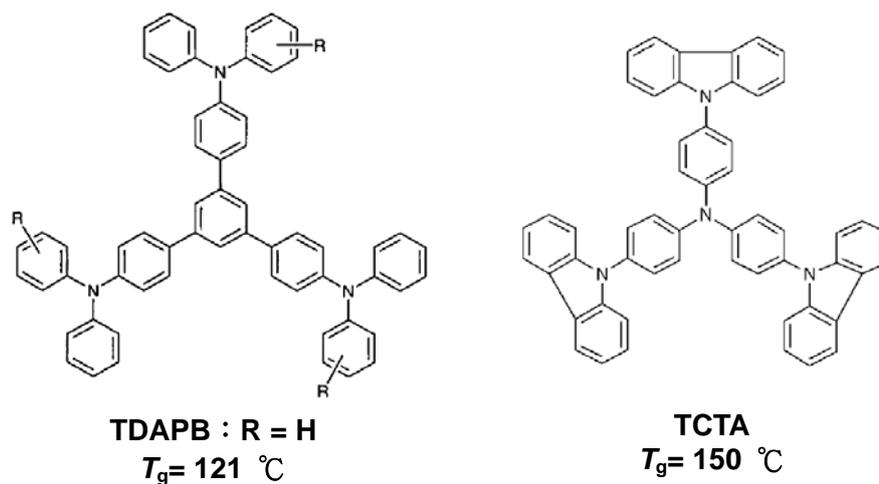


圖 6. α -TDTAB、TDATA、TDAPB 與 TCTA

在 2000 年 Shirota 教授¹⁵所提出非結晶態分子材料的設計方針：(1)以非平面分子結構增加分子的構形；(2)導入巨大(bulky)及高分子量的取代基，提高分子的體積與分子量；(3)利用剛硬(rigid)基團加入至非平面構形中，皆可以提高元件的 T_g 溫度。如 α -TDTAB、TDATA、TDAPB 與 TCTA，隨著分子量的增加以及加入了較剛硬基團， T_g 的溫度也由 $38\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。

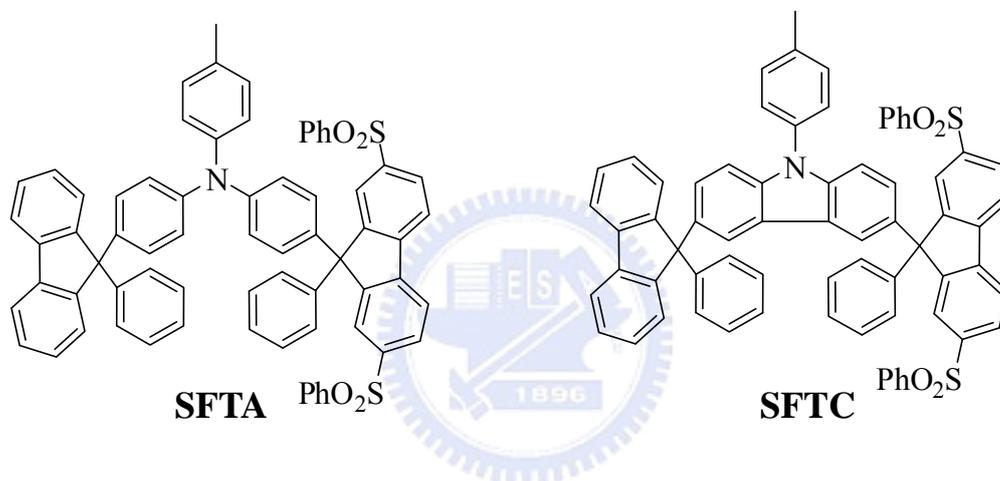
1-4. 研究動機

許多文獻中基於以上的特性設計出許多具有良好性質的主發光材料，其中以雙極性主發光體(bipolar host)的發展令人注意，因為藉由推電子基團與拉電子基團的加入調控主發光體的 HOMO 與 LUMO 能階¹⁶，同時提供較平衡的電子與電洞傳遞，讓元件結構較為簡單化，亦可提升元件效率^{17,18}。但是這樣的分子結構設計存在著一些問題，由於推電子(electron-donating)與拉電子(electron-withdrawing)基的加入，產生分子內的電荷轉移(intramolecular charge

transfer)無可避免的會降低主發光體的能階(band gap)¹⁴，而較低的三重態能階會造成客發光體的能量回傳至主發光體而減低元件的效率，現今大多數的分子藉由推、拉電子基團之間加入具體立體障礙基團(steric group)¹⁹和 meta linkages⁸²⁰藉以打斷之間共軛的設計以提高三重態能階。

另外，常見的磷光主發光體材料化學結構中幾乎都含有咔唑(carbazole)基團，因為具有足夠大的三重態能階(E_T)和良好的電洞傳輸能力，如最常被使用在紅色磷光元件的主發光體材料為 CBP。但不幸的是，CBP 具有較低的 T_g (62 °C)²¹導致元件於操作過程中的熱穩定性與成膜性不佳，易與客發光體產生相分離^{22, 23}，會降低元件的效率與壽命，且 CBP 的中咔唑的 C3 和 C6 具有高度的電化學反應性，若沒有加以保護可能造成材料電化學穩定性不佳，降低元件的效率¹⁴。另外，CBP 的 HOMO 與 LUMO 能階和相鄰的電洞傳輸層與電子傳輸層不能相互匹配，造成在發光層中不平衡載子注入²⁴。基於以上原因我們希望可以設計一個主發光體材料，其具有良好的熱性質、電性質、與電子、電洞傳輸層相互匹配的能階，以取代 CBP，並且導入雙極性的分子結構，以平衡元件中載子的傳遞，藉以提高紅色磷光元件的效率。根據以上的條件，在本篇論文中我們設計 **SFTA** 與 **SFTC** 這兩個雙極性主發光體，其分子設計是將 electron-rich 的三苯胺、咔唑為中心和 electron-deficient 的磺酰苯衍生物導入，因為三苯胺與咔唑基團的衍生物都具有電洞傳輸的特性，而磺酰苯衍生物是良好的電子傳輸材料²⁵⁻²⁷，所以合成之雙極性主發光體(ambipolar host)應具有良好的載子傳遞能力，

且三苯胺的 HOMO 能階與常用的電洞傳輸材料能階相近、磺酰苯的 LUMO 能階與常用的電子傳輸材料相近，希望經由修飾後的主發光體所具有的 HOMO 與 LUMO 能階能與客發光體的能階相互匹配，以降低元件的驅動電壓，並且於三苯胺與咔唑主結構上修飾具有剛硬性的 fluorene 基團，以增加分子熱穩定性與良好的成膜性外，三苯胺與咔唑中的具有高度電化學活性的位置，被 fluorene 與甲基保護，藉以增加此結構的電化學穩定性，藉以提升元件的效率與穩定性。



第二章 實驗合成

2-1. 實驗藥品(Part A、B)

所使用的藥品除了特別說明外，其餘皆購自 Merck、Aldrich、Lancaster、Acros 或 TCI。其中反應所使用的溶劑亦經由適當的方法乾燥處理，例如：乙醚(ether) 與四氫呋喃(THF)均以鈉作為乾燥劑及二苯酮指示劑，當溶劑呈藍紫色時，表示溶劑中的水均已清除。

2-2. 實驗儀器(Part A、B)

2-2-1. 核磁共振光譜儀(NMR)

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

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。以及清大貴儀中心的 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. 管注層析法

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 Du Pont TA 2000 及 Computer/Thermal Analyzer。

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

使用 PerkinElmer Pyris1 TGA 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(Fluorecence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-5200 的螢光儀。

2-2-10. 循環伏特安培法(CV)

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

序號 930。

2-2-11. 低溫磷光儀

使用 Jobin Yvon, CCD-1024x256-open-1LS

2-2-12. 真空薄膜蒸鍍機(Vacuum Coater)

TRC 18 吋旋轉式 coater，含六個機板，兩個機動光罩，八個電熱

坩鍋，五個震盪感應器，IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump。

2-2-13. 元件測量

使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818STsilicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其測量之基本原理為 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

測試方法為 5~10 毫克的樣品裝入陶瓷的 cell 中，在通入氮氣流速為 60mL/min 下，由 40 °C 至 900 °C 以每分鐘 20 °C 升溫速度，來分析裂解之情形。

2-3-2. DSC 測量

測試方式為：量取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣為 50mL/min 下，作數階段式升溫 DSC 測試。

2-3-3. 電化學性質測量

在氧化電位的測量中，在定量瓶中配製 10^{-3} M 的樣品與 0.1 M 的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 於 10 ml 的 CH₂Cl₂ 溶液中，通入氮氣 15 秒。而在還原電位的測量中，以 anhydrous THF 配製相同濃度的樣品與電解質溶液。以 Ag/Ag⁺ 為參考電極，以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) 為內參考電極，白金絲(Pt)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(Hg)電極為工作電極，掃描速率為 80 mV/s，掃描範圍 0~2000 mV 與 0~-3200 mV。

2-3-4. 光學性質測量

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

Film: 配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 0.5 % (w/w), 以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當作基質, 以轉速 3000 rpm / 30 sec, 旋轉塗佈於石英玻璃。

2-3-5. 低溫磷光

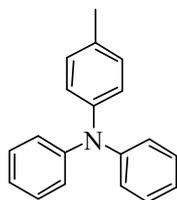
配置樣品在 2-MeTHF 溶液中, 以液態氮冷卻至 77 K 下後以合適波長激發並與偵測器之間的延遲時間為 5 ms。



2-4. 合成步驟

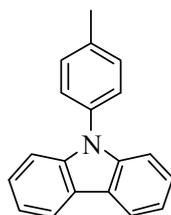
1. *N*-(*p*-tolyl)diphenylamine

合成參照文獻²⁸。



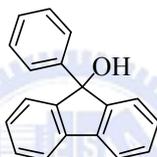
2. 9-(*p*-tolyl)carbazole

合成參照文獻²⁹。

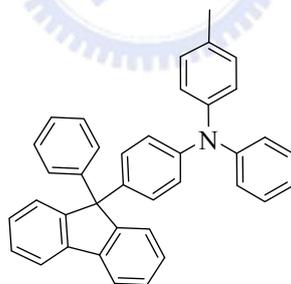


3. 9-phenylfluorenol

合成參照文獻³⁰。



4. 4-(9-phenylfluoren-9-yl)-*N*-(*p*-tolyl)-diphenylamine (A1)



A1

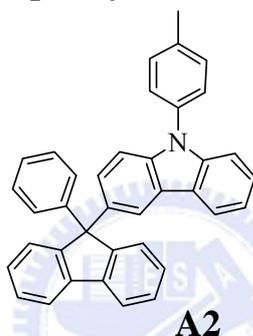
將 9-phenylfluorenol (5.10 g, 19.8 mmol)和 *N*-(*p*-tolyl)diphenylamine (20.2 g, 77.9 mmol)溶於 150 mL 二氯甲烷中，將三氟甲基磺酸(3 mL)慢慢滴加於溶液中，於室溫下攪拌十分鐘後，加入飽和碳酸氫鈉水溶液(100 mL)中和反應，以 450 ml 乙酸乙酯萃取 3 次，有機層以硫酸鎂除水，減壓濃縮後以管柱層析(矽膠，正己烷)得到白色固體，昇華後得到黃色玻璃狀固體 7.5 g，產率為 76%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.77-7.74 (m, 2 H), 7.43-7.17 (m, 14 H), 7.06-6.86 (m, 10 H), 2.30 (s, 3 H). (附圖一)；

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 151.76, 148.19, 147.26, 146.72, 145.38, 140.23, 139.40, 133.17, 130.23, 129.67, 129.42, 129.17, 128.43, 127.97, 127.71, 126.88, 125.48, 124.03, 123.10, 122.92, 122.58, 120.45, 65.32, 21.16. (附圖二)；

EI-MS (m/z) : 499 (M^+)

5. 3-(9-phenylfluoren-9-yl)- 9-(*p*-tolyl)carbazole (A2)



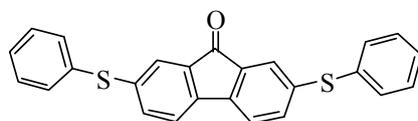
使用 9-phenylfluorenol (1.26 g, 4.86 mmol)和 9-(*p*-tolyl)carbazole (5.08 g, 19.5 mmol)為起始物，(A2)合成步驟與(A1)相同。產率為 73 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.94 (s, 1 H), 7.93-7.90 (d, 1 H, $J = 9.0$ Hz), 7.83 (d, 2 H, $J = 9.0$ Hz), 7.62 (d, 2 H, $J = 9.0$ Hz), 7.36-7.13 (m, 18 H), 2.39 (s, 3 H). (附圖三)；

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 152.24, 147.04, 141.64, 140.46, 140.24, 137.71, 137.52, 135.32, 130.70, 128.57, 128.53, 128.68, 126.99, 126.90, 126.66, 126.13, 123.54, 123.33, 120.64, 120.50, 119.97, 119.79, 110.06, 109.93, 65.95, 21.49. (附圖四)；

EI-MS (m/z) : 497 (M^+)

6. 2,7-bis(phenylthio)fluorenone (A3)



A3

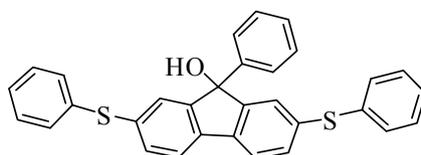
在氮氣下，將 2,7-dibromofluorenone (10.2 g, 30.3 mmol)、thiophenol (13 mL, 126.65 mmol)與碳酸鉀 (18.5 g, 134 mmol)溶於 150 mL DMF 中，於 110 °C 下反應 5 小時。待反應完畢冷卻至室溫，將溶液倒入 500 mL 蒸餾水中，產生大量黃橘色固體，過濾收集固體，以乙酸乙酯/正己烷再結晶，可得黃橘色針狀固體 9.02 g，產率為 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.51 (s, 2 H), 7.43-7.28 (m, 14 H) (附圖五)；

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 192.83, 142.51, 138.50, 136.19, 135.19, 134.32, 132.44, 129.85, 128.31, 126.20, 121.12. (附圖六)；

EI-MS (m/z) : 396 (M^+)

7. 2,7-bis(phenylthio)-9-phenylfluorenone (A4)



A4

於氮氣下，將鎂帶 (1.39 g, 57.2 mmol)置於 250 mL 乾燥雙頸瓶中，加入 150 mL dry ether，於冰浴下加入 bromobenzene (7.19 mL, 68.2 mmol)，攪拌至鎂帶完

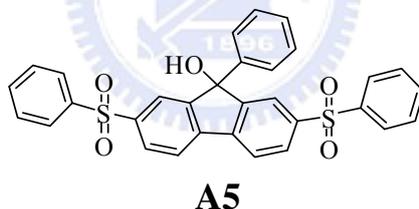
全消失後緩慢加入化合物 A3 (10.8 g, 27.3 mmol)，於室溫下攪拌 12 小時。以飽合氯化銨水溶液中止反應，以 450 mL 乙酸乙酯萃取 3 次，並以硫酸鎂除水，減壓濃縮後得到黃褐色油狀液體，以正己烷加熱洗滌，過濾後得到黃白色固體 11.0 g，產率為 85 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.58 (d, 2 H, $J = 6$ Hz), 7.37-7.26 (m, 19 H), 2.49 (s, 1 H). (附圖七)；

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 151.62, 142.64, 138.28, 136.71, 135.84, 132.17, 131.30, 129.58, 128.69, 127.87, 127.76, 127.53, 125.62, 121.10, 83.74 (附圖八)；

EI-MS (m/z) : 474 (M^+)

8. 2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluorenol (A5)



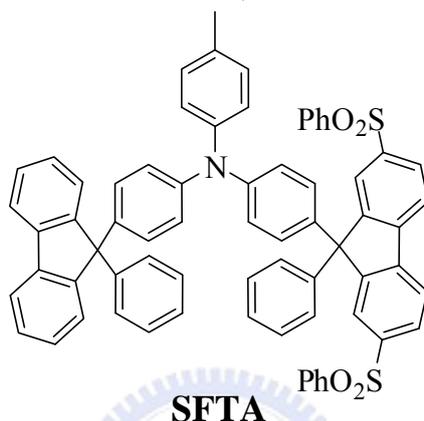
將化合物 A4 (4.01 g, 8.43 mmol) 溶於 100 mL 醋酸和 50 mL 30 % 雙氧水中，於 80 °C 下加熱攪拌 6 小時。冷卻至室溫後，加入 200 mL 二氯甲烷以及氯化鈉固體飽和水層，再以 300 mL 二氯甲烷萃取水層 3 次，將有機層以硫酸鎂除水，減壓濃縮後得到黃白色固體，以氯仿/正己烷再結晶，即得到白色固體 4.12 g，產率為 90 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.94-7.90 (m, 5 H), 7.87-7.84 (m, 5 H), 7.77-7.73 (m, 3 H), 7.56-7.42 (m, 8 H) (附圖九)；

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 152.56, 142.98, 142.52, 141.72, 133.61, 129.61, 128.97, 128.47, 127.85, 124.64, 122.06, 83.60 (附圖十) ;

EI-MS (m/z) : 538 (M^+)

9. 4-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]phenyl-4'-(9-phenylfluoren-9-yl)phenyl-*N*-(*p*-tolyl)amine (SFTA)



將化合物 A5 (2.01 g, 4.01 mmol)和化合物 A1 (1.96 g, 3.64 mmol) 為起始物，

SFTA 合成步驟與純化過程和(A1)相同。產率為 96 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.03 (d, 2 H, $J = 3$ Hz), 7.92 (d, 1 H, $J = 1.5$ Hz), 7.90 (d, 1 H, $J = 1.5$ Hz), 7.85 (s, 4 H), 7.82 (d, 2 H, $J = 3$ Hz), 7.76 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 7.44-7.20 (m, 20 H), 7.18-6.96 (m, 8 H), 6.83 (s, 6 H), 2.31 (s, 3 H) (附圖十一) ;

^{13}C NMR (75 MHz, DTHF): δ 153.75, 151.60, 147.47, 144.76, 143.37, 142.95, 142.19, 141.70, 140.32, 139.94, 136.21, 133.63, 133.47, 130.25, 129.12, 128.94, 128.61, 128.44, 128.33, 127.97, 127.92, 127.74, 127.66, 126.83, 126.44, 125.99, 125.73, 123.18, 123.03, 122.14, 120.38, 65.71, 65.22, 21.1 (附圖十二) ;

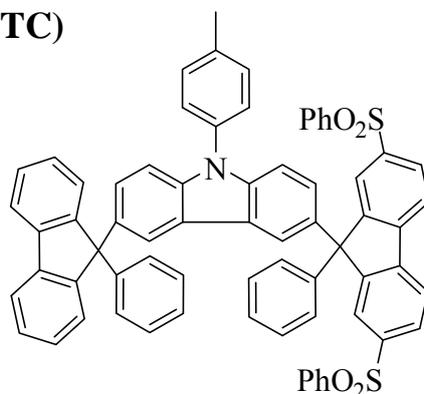
HRMS (FAB, m/z): 1020.3149 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$

Anal. Calcd for $\text{C}_{69}\text{H}_{49}\text{NO}_4\text{S}_2$: C, 81.23; H, 4.84; N, 1.37.

Found: C, 80.94; H, 5.03; N, 1.17.

10. 3-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]-6-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(

***p*-tolyl)carbazole (SFTC)**



SFTC

將化合物 A5 (1.03 g, 1.91 mmol)和化合物 A2 (1.01 g, 2.01 mmol)為起始物，

SFTC 合步驟與純化過程和(A1)相同。產率為 91 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.04 (d, 2 H, $J = 1.2$ Hz), 7.93-7.70 (m, 13 H), 7.48-6.96 (m, 29 H), 2.45 (s, 3H) (附圖十三)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 154.30, 152.06, 147.04, 144.24, 143.03, 142.32, 141.74, 140.95, 140.70, 140.34, 137.83, 134.97, 134.54, 133.42, 130.77, 129.53, 129.05, 128.62, 128.43, 128.17, 128.09, 127.89, 127.83, 127.79, 127.37, 127.01, 126.96, 126.63, 126.22, 126.05, 123.72, 123.00, 120.528, 119.97, 119.86, 110.29, 110.01, 65.49, 65.88, 21.55 (附圖十四) ;

HRMS (FAB, m/z): 1017.2939 (M^+)

Anal. Calcd for $\text{C}_{69}\text{H}_{47}\text{NO}_4\text{S}_2$: C, 81.39; H, 4.65; N, 6.30.

Found: C, 80.83; H, 4.65; N, 6.56.

第三章 結果與討論

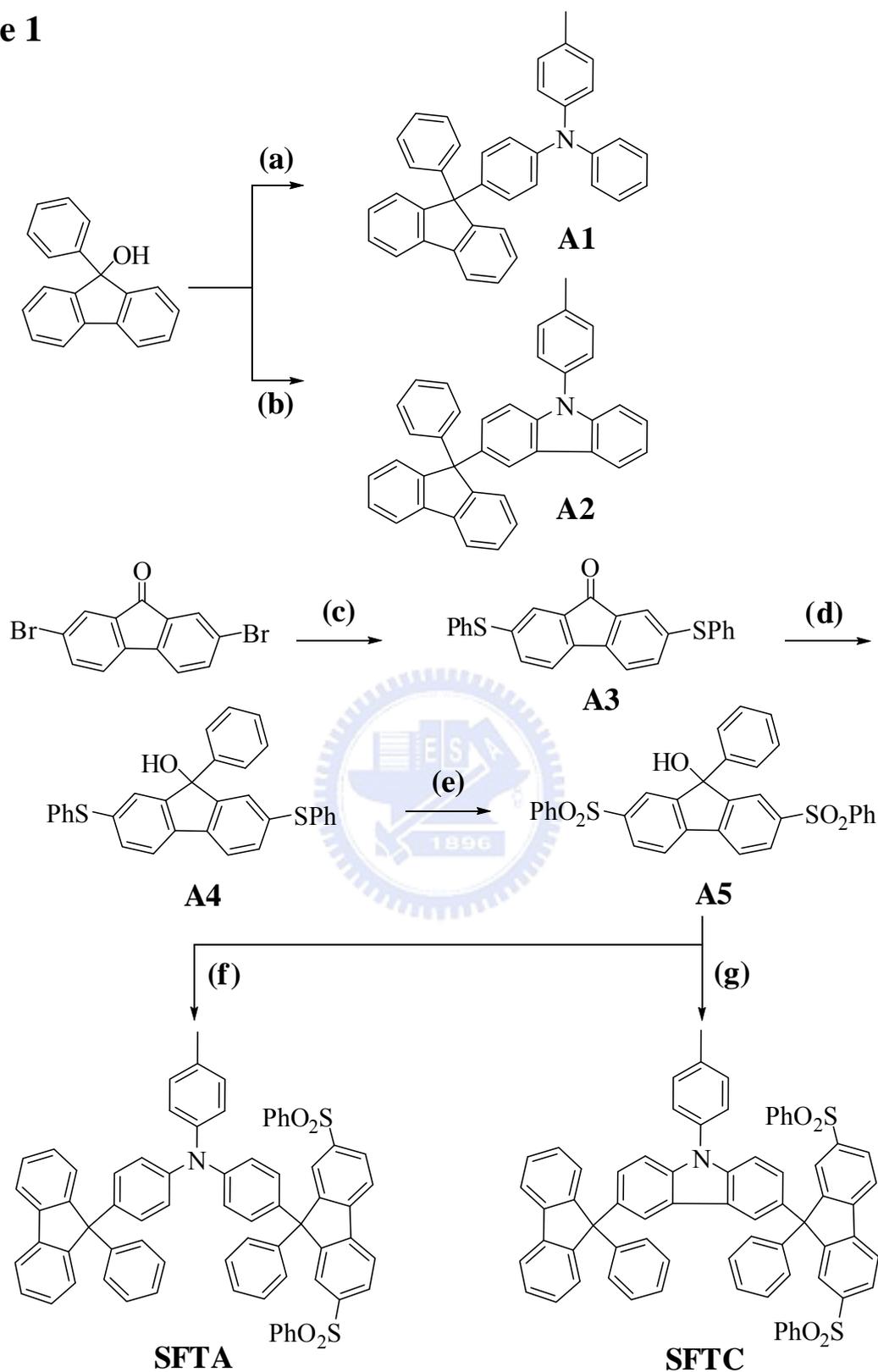
3-1. 合成

3-1-1. 化合物 SFTA、SFTC 合成

反應流程如 **Scheme 1** 所示，所合成之 **SFTA** 與 **SFTC** 可利用親核性反應 (aromatic nucleophilic substitution reaction) 製備，且此反應的優點在於反應過程中無需使用催化劑，且利用昇華即可純化得到良好的產率(56%，46%)。

合成流程先以鎂帶的葛里納試劑(Grignard reagent)與芴酮反應，在芴酮 C-9 接上苯環得到 9-phenylfluorenol，再分別與 *N*-(*p*-tolyl)diphenylamine、9-(*p*-tolyl)carbazole 在三氟甲基磺酸催化下行 Friedel-Crafts 取代反應，得到化合物(A1)和(A2)。另一方面，將 2,7-二溴芴酮與苯硫醇進行反應，得到橘黃色固體化合物(A3)後，再與溴化苯和鎂帶的葛里納試劑進行反應後可得化合物(A4)。將化合物(A4)再以雙氧水進行氧化即可得到化合物(A5)，最後將化合物(A5)分別與化合物(A1)與(A2)在三氟甲基磺酸催化下行 Friedel-Crafts 取代反應，得到最終產物化合物 **SFTA** 與化合物 **SFTC**。

Scheme 1



Reagents and conditions: (a) *N*-(*p*-tolyl)diphenylamine, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 ; (b) 9-(*p*-tolyl)carbazole, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 ; (c) thiophenol, K_2CO_3 , DMF; (d) phenylmagnesium bromide, ether; (e) H_2O_2 (30 %), acetic acid; (f) **A1**, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 ; (g) **A2**, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CH_2Cl_2 .

3-2. 熱性質

OLED 元件在長時間操作下，元件內的有機薄膜會由非結晶(amorphous)型態轉變為有結晶的型態或是有裂解的情況產生，使得一些物理性質產生變化而導致元件的衰退，所以元件的熱性質穩定與否，對於元件效率的優劣有著相當重要的影響，藉由測量熱性質可得知材料的穩定性。熱性質的量測分為以下兩大部分：DSC (Differential scanning calorimetry)可以量測物質在不同溫度下，相變化的情形，可以測得如玻璃轉換溫度(T_g)，結晶放熱反應溫度(T_c)，熔解吸熱反應溫度(T_m)。藉由 TGA (Thermal Gravimetric Analysis)量測可以分析材料的重量對溫度的變化曲線，獲得該物質的裂解溫度。下圖為 SFTA、SFTC 之 TGA、DSC 圖譜。

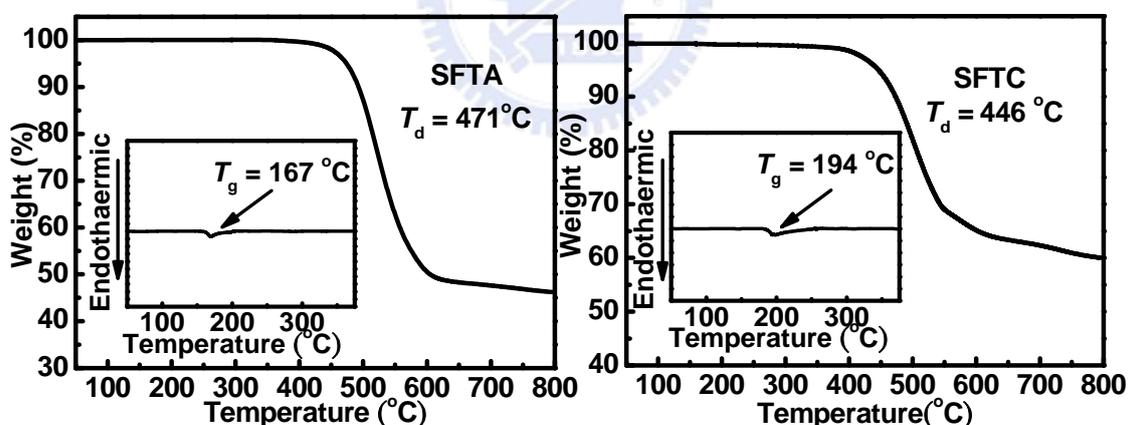


圖 A3-1. SFTA 與 SFTC 之 TGA 圖；內插圖為 DSC 圖

由於這兩個分子都為不對稱的分子設計，類似於星狀結構分子(star-shaped molecules)，非平面的分子可以預防分子在堆疊(packing)時形成結晶，以及增加分子的不對稱性與加入 bulky 取代基可以減少分子的移動(translation)、轉動(rotation)、震動(vibration)，以及加入剛硬(rigid)取代基、增加分子的大小與重量

可以改善分子間作用力，以上的方法都可以增加分子的 T_g 。所以在 **SFTA** 與 **SFTC** 分子中，以非平面三苯胺基(triphenyl amine, TPA)或咔唑(carbazole, Cz)為中心，加入剛硬性的 Fluorene，由圖 A3-1.(內插圖)可見到 **SFTA**、**SFTC** 的 T_g 分別為 167 °C、194 °C， T_g 溫度大幅度的提升，與所預期的實驗結果相符合。另外，因這兩個分子分子量差異不大，所以其玻璃轉換溫度的差異可能來自於這結構上的不同，在 **SFTC** 結構中具有咔唑相較於以三苯胺為中心之 **SFTA**，在結構上更為剛硬，所以 **SFTC** 的 T_g 玻璃轉換溫度比 **SFTA** 高了 27 °C。並且藉由 fluorene 的加入，除了提升分子量使 **SFTA** 與 **SFTC** 其分子量各為 MW = 1019、1017，且增加分子的剛硬性(rigid)，大幅度的提升分子的裂解溫度，得到其 5 % 之重量損失之溫度 T_d 各為 471 °C、446 °C，所以由以上數據得知此兩個分子都具有高度的熱穩定性。

表 A3-1. **SFTA** 與 **SFTC** 之熱性質

Compound	T_g (°C)	T_d (°C)
SFTA	167	471
AFTC	194	446

T_g : glass transition temperature

T_d : degradation temperature

3-3. 薄膜表面性質 AFM 測量

有機發光二極體元件中，發光層或是於電荷傳輸層中有機材料產生結晶即是所謂的缺陷，會捕捉在元件中傳遞的電荷，造成能量是以熱的形式放出而非以光的形式，對於元件效率有不利的影響³¹。我們可以透過 AFM(atomic force microscopy)的量測得到有機薄膜型態影像以觀察物體的表面特性。

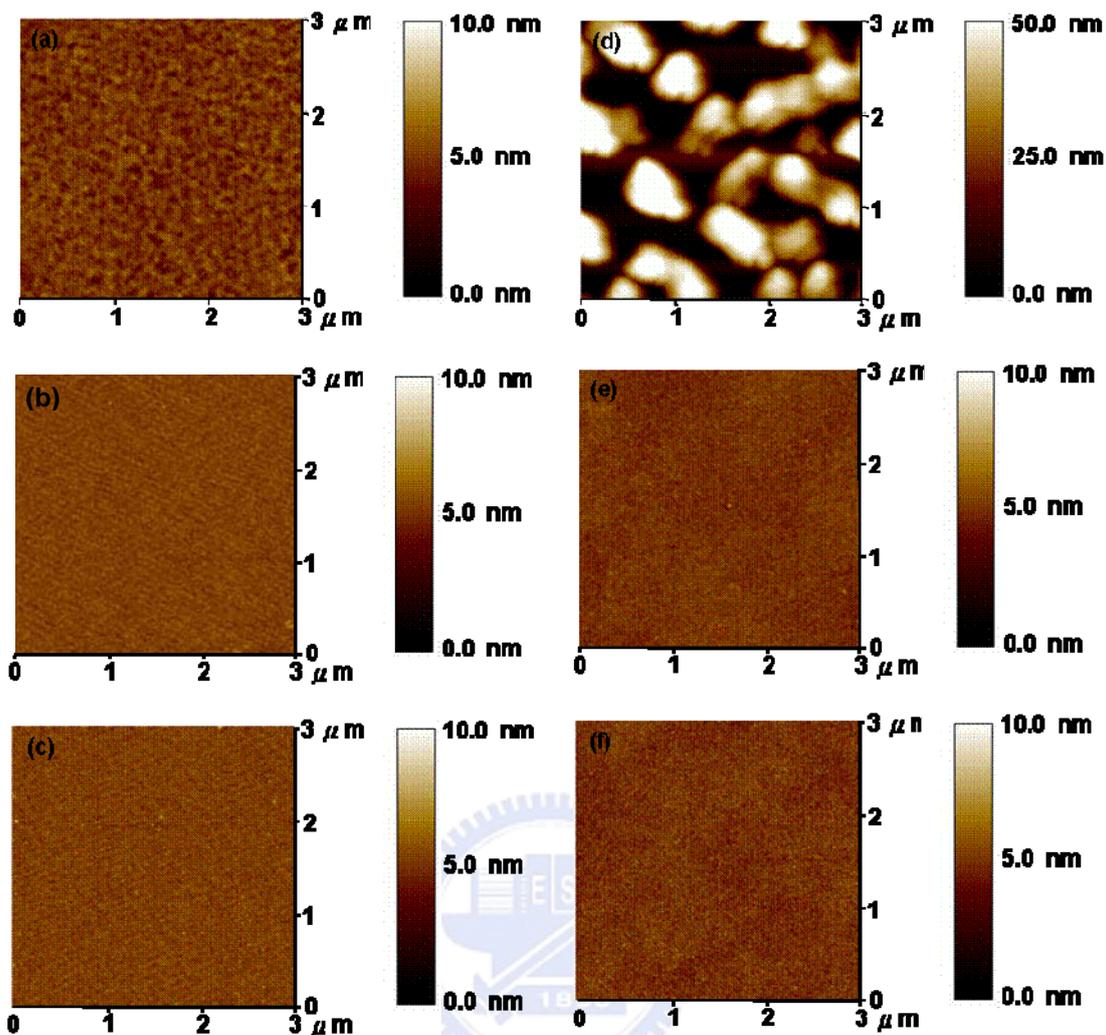


圖 A3-2. 7 wt % Ir(piq)₃ 摻雜於 (a) CBP (b) SFTA (c) SFTC 升溫前; (d) CBP (e) SFTA (f) SFTC, 90 °C 升溫回火後之 AFM 圖

圖 A3-2.中，圖 a、b、c 為升溫前，而圖 d、e 與 f 則經由 12 小時的升溫(90°C) 回火(annealing)。比較圖 a 與 d，CBP 在升溫回火前 RMS (root-mean-square) 為 0.57 nm，但是升溫回火之後 RMS 高達 18.6 nm，顯示 CBP 在經過升溫回火後產生了嚴重的相分離(phase separation)。而在 SFTA 與 SFTC 中，升溫回火前的 RMS 分別為 0.31、0.38 nm，在升溫回火後也維持差不多的表面粗度(roughness)，分別為 0.35、0.46 nm，SFTA 與 SFTC 在升溫回火前與後發現之 RMS 值變化不大，都落在 0.3-0.4 nm 之間。由 AFM 圖中發現有機薄膜在升溫回火的過程中沒有發

現嚴重的相分離，由於 **SFTA** 與 **SFTC** 相較於常用的主發光體 CBP 具有良好的熱性質，所以主發光體易形成穩定非晶型(amorphous)的薄膜，可以藉由 AFM 圖證實。

3-4. 光學性質

如圖 A3-3. 所示，在 **SFTA** 與 **SFTC** 的吸收光譜中可見到兩個分子的吸收光譜中的吸收波型與吸收波長並不會隨著溶劑極性增加而有所改變。**SFTA** 與 **SFTC** 在環己烷、四氯化碳、乙醚、三氯甲烷與四氫呋喃中的吸收光譜是相當類似，所以 **SFTA** 與 **SFTC** 的基態(ground states)與 Franck-Condon excited states 在不同極性的溶劑下有相似的溶劑效應(solvation effect)。所以所觀察到的 **SFTA** 與 **SFTC** 分子的吸收光譜並不會受到溶劑極性的改變而改變。換句話說，**SFTA** 與 **SFTC** 由基態到 Franck-Condon excited states 時，分子內偶極(dipole moment)的改變量很小。

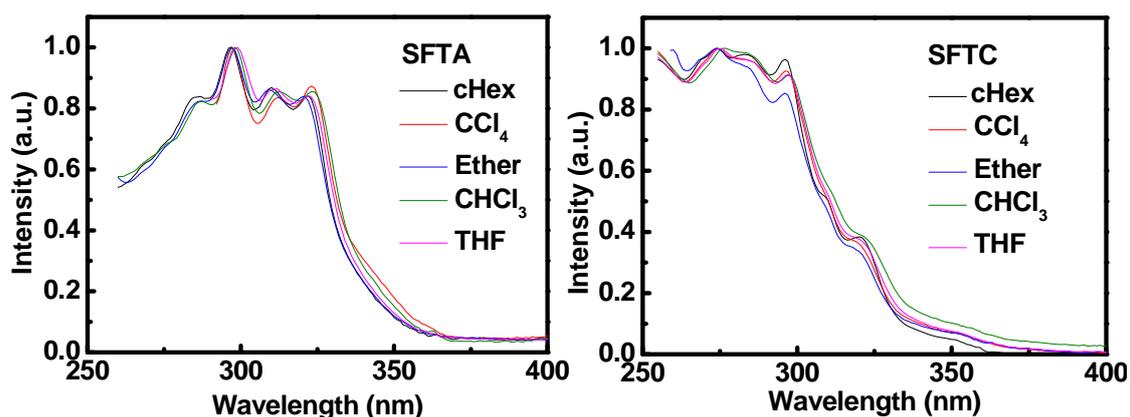


圖 A3-3. **SFTA** 與 **SFTC** 在不同極性溶劑下 UV 吸收光譜圖

相對於吸收光譜，在圖 A3-4. 放射光譜中明顯的發現，在雙極性分子中，放射波長會隨著溶劑極性的增加而放射光譜往長波長位移(bathochromic shifts)。在

SFTA 放射光譜圖 A3-4 中，隨著溶劑由低極性的環己烷至高極性的四氫呋喃，觀察到放射光譜有明顯的紅位移現象，且在 **SFTC** 也發現有相同的情況。雖然三苯胺與呋唑都為電子予體(donor)的官能基，但是三苯胺給予電子的能力較呋唑強，所以 **SFTA** 與 **SFTC** 在相同溶劑條件下，**SFTA** 的放射波長較 **SFTC** 紅位移大約 40 nm。

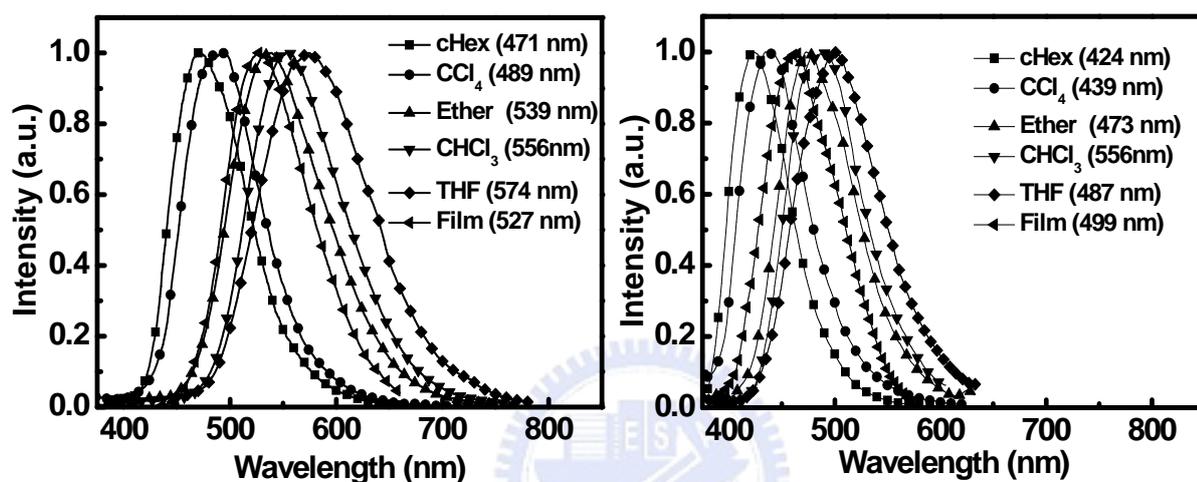


圖 A3-4. **SFTA** 與 **SFTC** 在不同極性溶劑下螢光放射光譜圖

接著，我們進一步的利用濃度實驗來排除所觀察到的紅位移現象來自於分子堆疊。如圖 A3-5 所示，以 **SFTA** 與 **SFTC** 為溶質，以四氫呋喃(THF)為溶劑，溶液濃度介於 10^{-6} - 10^{-4} mol dm⁻³，以 340 nm 為激發波長，在 **SFTA** 與 **SFTC** 的放射光譜圖中，無論在吸收光譜的吸收強度與放射光譜放光強度，都與溶液濃度成正比關係，放射光波長並不會隨著溶液濃度的增加而有所改變，所以證明了放射光譜往長波長位移的現象不是因為分子堆疊(aggregation effect)或是形成激發複合體(exciplex)所造成的結果。

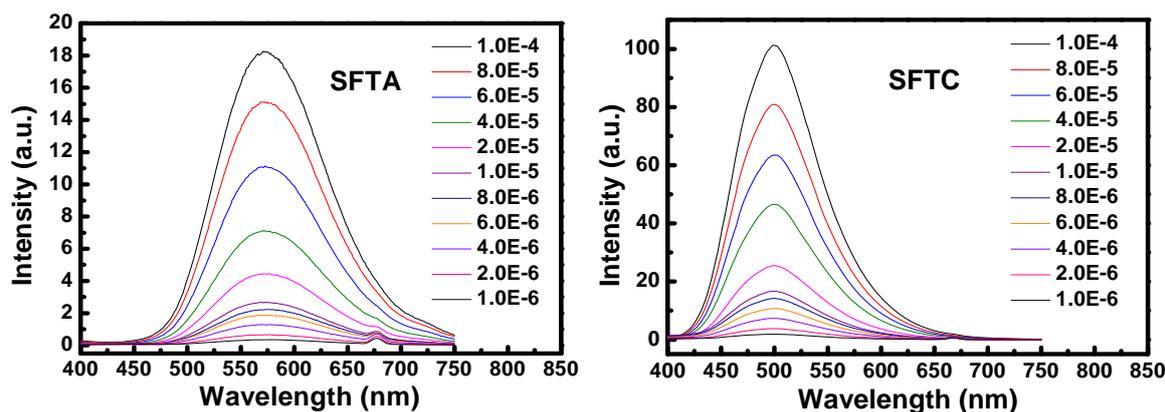


圖 A3-5. SFTA 與 SFTC 在不同濃度下 PL 放射光譜

從吸收光譜與放射光譜而言，在放射光譜中所觀察到放射波長隨溶劑極性增加所產生紅位移現象，推測其放光機制為光致電子轉移(photoinduced electron transfer, PET)^{32,33}，因為分子在 Franck-Condon excitation 時，發生光致電子轉移，偶極矩(dipole moment)產生劇烈的改變，接著分子激發態存在不穩定的溶劑環境下，溶劑緩解(solvent relaxation)發生，所以見到 SFTA 與 SFTC 的放射光譜會隨著溶劑極性的改變而改變。這樣的結果可以合理的解釋 SFTA 與 SFTC 於不同極性溶劑環境下，所觀察到吸收光譜與放射光譜的現象。

另外，為了確定所合成之主發光體材料可以使用於紅色的磷光材料中，以 2-甲基四氫呋喃為溶劑，利用低溫磷光光譜儀，在 77K 下測得 SFTA 與 SFTC 之低溫磷光光譜，圖 A3-6。三重激發態能隙 E_T 定義為磷光光譜第一個 vibronic transition ($T_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$) 所決定，由磷光光譜最高能量放射峰的波長，我們可獲得分子三重態能隙大小的訊息，有機分子三重態能隙大小決定於分子中， π -電子雲共軛長度，共軛長度愈長則 E_T 則愈小。在 SFTA 與 SFTC 中， π -電子雲共軛藉由 Fluorene 中心碳原子的 sp^3 軌域來分開其共軛關係，使 π -電子雲分布為完全獨

立，所以維持較高三重態能隙。由於 **SFTA** 與 **SFTC** 分子 π -電子雲共軛長度最長地方皆在於磺酰苯基芴，此二分子皆含有此片段，所以得到之低溫磷光光譜圖與三重態能隙皆十分相似，兩者的三重激發態能隙(E_T)皆為 2.72 eV，能階遠大於一般所用的磷光紅色材料，可以有效的抑制能量從客發光體回傳回主發光體中，所以 **SFTA** 與 **SFTC** 足以作為紅色磷光 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ ($E_T = 2.0 \text{ eV}$) 的主發光體材料。

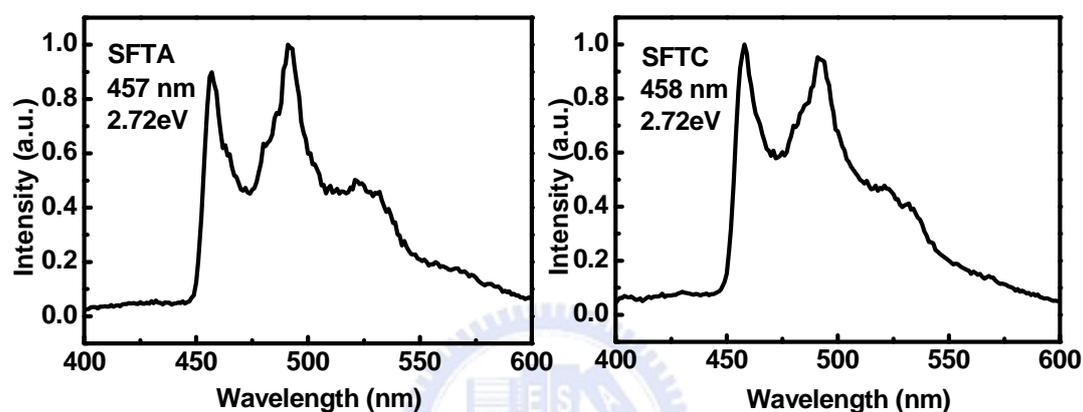


圖 A3-6. **SFTA** 與 **SFTC** 之低溫磷光放射光譜圖

3-5. 電化學性質

利用循環伏安儀(Cyclic Voltammeter, CV)來量測化合物之氧化與還原電位，藉以估計化合物之最高電子佔有軌域(HOMO, highest occupied molecular orbital)與最低電子未被佔有軌域(LUMO, lowest unoccupied molecular orbital)。此外，藉由連續性的電化學之量測，我們也可瞭解材料之操作電化學穩定性。

就三苯胺與吡啶本身而言，若電化學活性位置無其他官能基的保護，分子在電化學反應下會進行分子間的自身反應而形成二聚體(dimer)^{34, 35}，減低分子電化學穩定性。所以基於分子設計的概念，為了增加元件使用時之操作壽命與穩定性，於是將 **SFTA** 中的三苯胺之 C-4、C-4'、C-4'' 接上甲基與 fluorene 衍生物，

在 **SFTC** 中的咪唑 C-3、C-6 之位置接上 fluorene 衍生物，以增加分子電化學穩定性。圖 A3-7.(a)、(b)為 **SFTA**、**SFTC** 於二氯甲烷溶液下由循環伏安儀測得的數據顯示，氧化電位圖中呈現出可逆性氧化還原訊號，且隨著掃瞄次數增加並沒有顯著的波型改變，顯示這兩個化合物都具有相當好的電化學穩定性。並與常用於紅色磷光主發光體 **CBP** 做比較，**CBP** 中咪唑電化學活性位置 C-3 與 C-6 並無其他基團保護，所以在圖 A3-7.(c)中，**CBP** 的氧化電位圖與 **SFTA**、**SFTC** 有很大的差異。由於氧化的過程中 **CBP** 產生了電化學反應，所以在電位圖中除了發現氧化訊號非可逆性外，並隨著電化學掃描次數的增加 **CBP** 分子在 0.77 eV 會出現新的氧化峰，顯示有新的電化學反應的發生。由此可以說明，由 CV 圖(圖 A3-7)中可逆氧化還原訊號證明在化合物 **SFTA** 與 **SFTC** 中加入甲基與芴環以保護三苯胺基與咪唑之活化位置(activity sites)，確實可以改善分子的電化學穩定性。

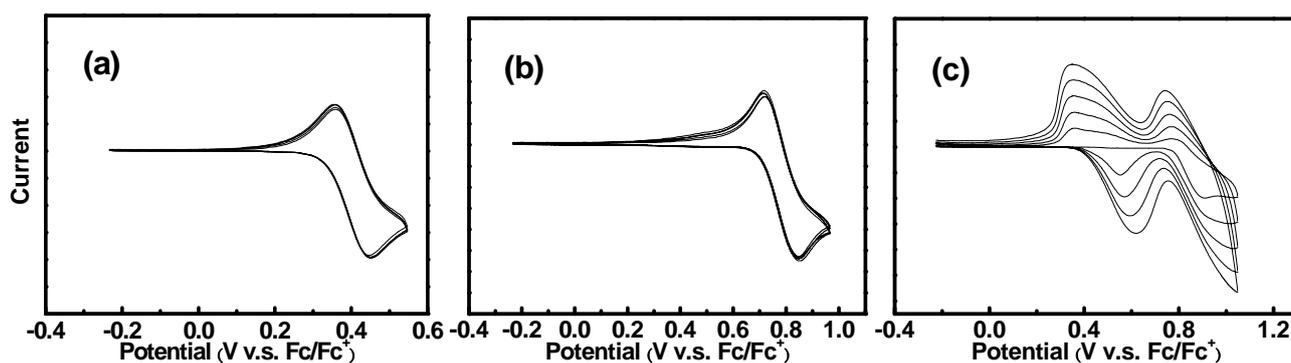


圖 A3-7. (a) **SFTA** (b) **SFTC** (c) **CBP** 之氧化電位圖

藉由 CV 量測 **SFTA**、**SFTC** 電化學特性，並對二茂鐵(ferrocene)校正後，所得之氧化還原電位圖，如圖 A3-8 所示。以下所列公式計算 HOMO、LUMO 值，其中以氧化起始電位(E_{onset}^{ox})與還原起始電位(E_{onset}^{red})都以伏特為單位(vs. Fc/Fc^+)，常

數為-4.8 為二茂鐵相對於真空能階，氧化還原電位與 HOMO、LUMO 值列於表。

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

氧化起始電位由分子中最容易氧化失去電子的基團所決定，在 SFTA 與 SFTC 中，其氧化起始電位分別由給予電子的三苯胺與吡啶所決定，而還原起始電位由分子中最容易還原得到電子的部份所決定，此二分子的還原電位皆決定於缺電子的磺酰苯基芴上，所以可以觀察到此兩分子有相近的還原起始電位 ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ 分別為-1.93、-1.91)。另外，在元件製作中，使用常用的 CBP 作為主發光體與 SFTA、SFTC 作為比較，所以也將 CBP 的電化學性質一並列於下表中。

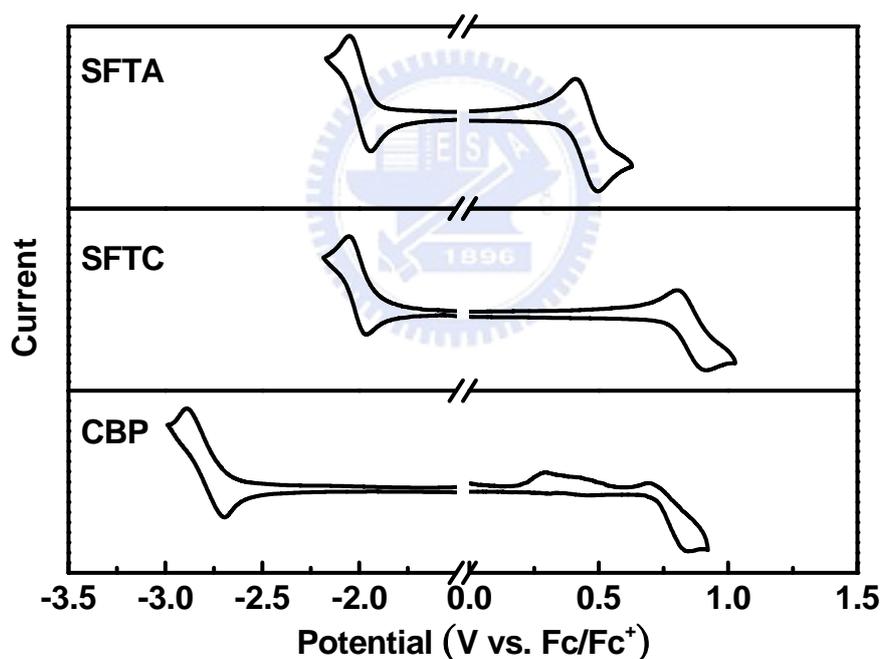


圖 A3-8. SFTA、SFTC 與 CBP 之氧化還原電位圖

表 A3-2. SFTA、SFTC 的氧化還原電位起始值與 HOMO、LUMO

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [V] ^a	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [V] ^a	HOMO[eV] ^b	LUMO[eV] ^c
SFTA	0.38	-1.93	-5.18	-2.87
SFTC	0.77	-1.91	-5.57	-2.89
CBP	0.72	-2.70	-5.52	-2.10

^a 相對於 Fc/Fc⁺ 的電位 ^b HOMO = -4.8 - $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ ^c LUMO = -4.8 - $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$

3-6. 電激發光性質

我們選用紅光磷光材料 tris(1-phenylisoquinoline) iridium (III) [Ir(piq)₃] 為客發光體，將其摻混入 **SFTA**、**SFTC** 與 **CBP** 中，搭配合適能階的電洞傳輸層與電子傳輸層，製作紅色磷光發光元件，藉以觀察並量測元件之電激發光性質。

3-6-1. 單電洞傳遞元件與單電子傳遞元件

首先藉由製作單電洞(Hole-only)與單電子(Electron-only)元件，比較 **SFTA**、**SFTC** 與 **CBP** 電洞與電子注入能力與傳遞能力。其元件結構如下：

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

Electron-only device : ITO/BPhen (30 nm)/host (30nm)/BPhen (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)。

主發光體材料(host) : **SFTA**、**SFTC** 與 **CBP**

首先，由單電洞(hole-only)元件之電壓對電流密度圖(圖 A3-9.)發現，在固定電壓下的電流密度以 **SFTA** 為最大，且起始電壓也以 **SFTA** 為最低，可能的解釋為 **SFTA** 具有幫助電洞注入與傳輸的三苯胺基團，而 **SFTC**、**CBP** 則是具有呋唑基團，依據前一章節所討論的電化學性質，**SFTA**、**SFTC** 與 **CBP** 的 HOMO 能階各為-5.18、-5.57 與-5.52 eV，當電洞由電洞傳輸層注入至發光層時所需克服能障的大小以 **SFTA** 最小，依序為 **CBP** 與 **SFTC**，所以有利於電洞的注入，而降低了驅動電壓。由單電子元件(Electron-only)之電壓對電流密度圖(圖 A3-9.)，**SFTA** 與 **SFTC** 因為加入磺酰苯基芴，降低了發光層的 LUMO 能階，增加電子注入與傳輸能力，因此在電流特性上明顯高出 **CBP** 許多。由此結果證明將三苯

胺與磺酰苯基苄基團導入，可以改善電洞與電子的注入與傳遞。

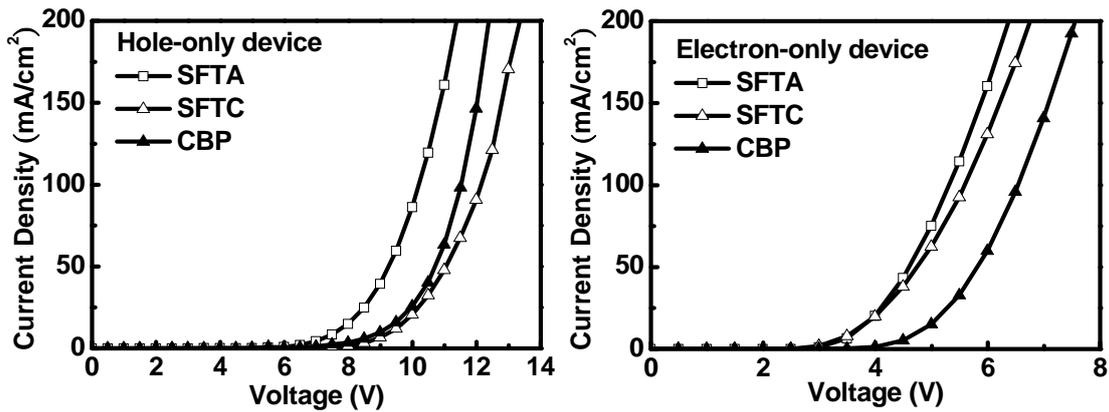


圖 A3-9. SFTA、SFTC 與 CBP 單電洞、單電子元件電流密度對電壓圖

3-6-2. 紅色磷光元件

接著選用紅光磷光材料 tris(1-phenylisoquinoline) iridium (III) [Ir(piq)₃]，將其以 7 wt % 濃度摻混入主發光體材料 SFTA、SFTC 與 BCP 中，以 *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-(bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) 為電洞傳輸材料與 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) 為電子傳輸材料，製作最佳效率的紅色磷光元件，其元件結構如下：

Red-light-emitting device : ITO/TPD (30 nm)/host : 7 wt % Ir(piq)₃ (30 nm)/BPhen (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

元件結構與所用之材料結構如下：

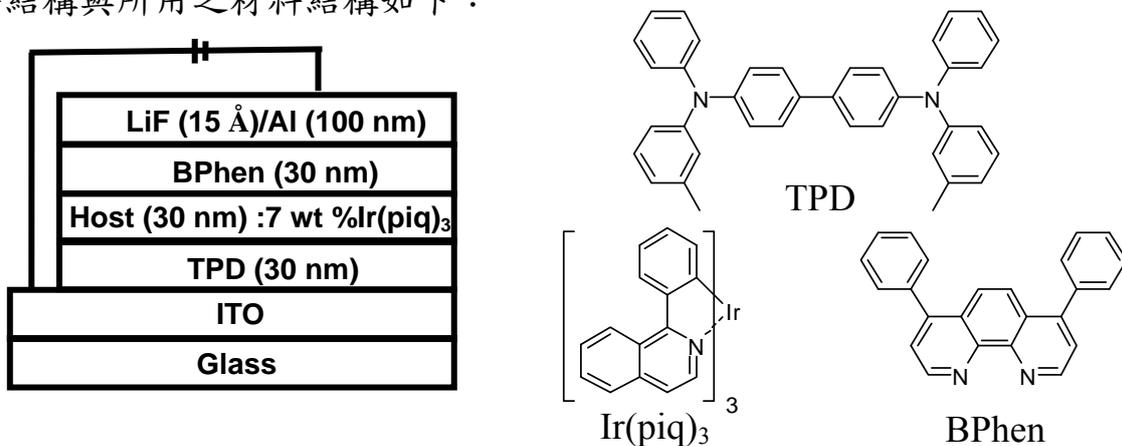


圖 A3-10. 元件結構與使用材料結構圖

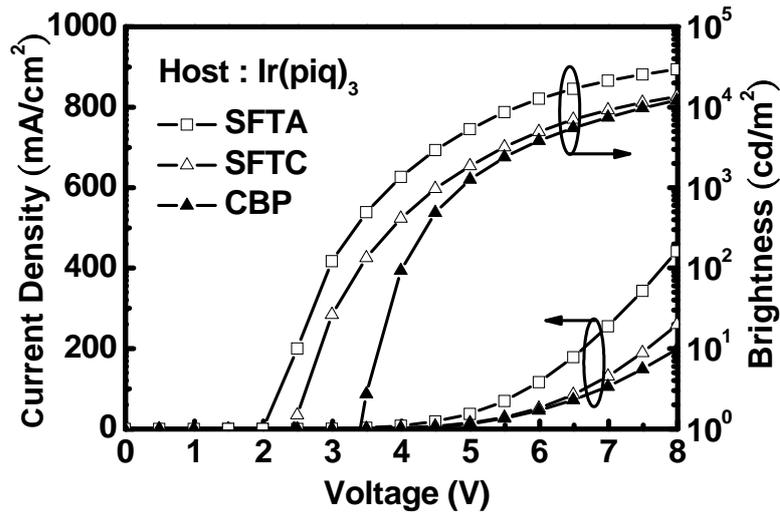


圖 A3-11. 7 wt % Ir(piq)₃ 摻雜於 SFTA、SFTC 與 CBP 電激發元件之電流密度對電壓與亮度對電壓作圖

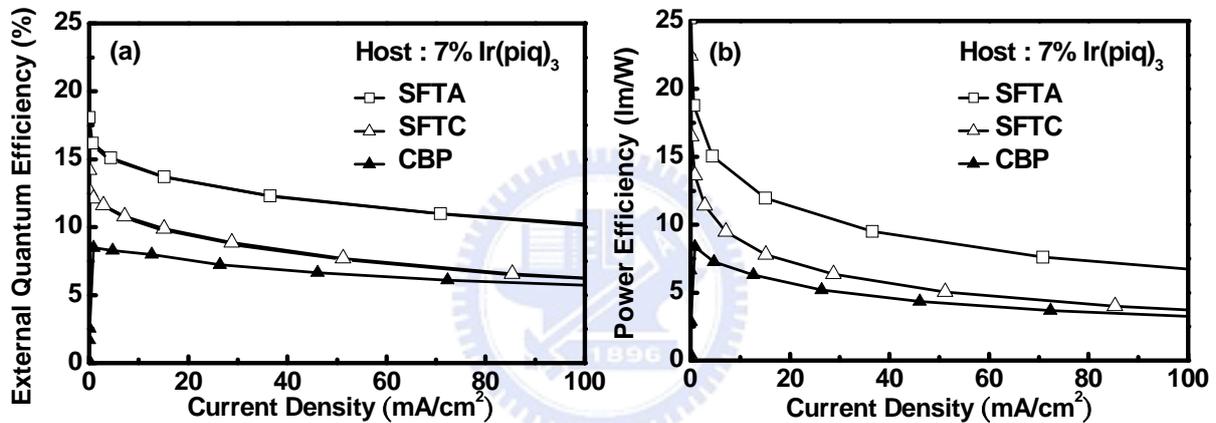


圖 A3-12. 7wt % Ir(piq)₃ 摻雜於 SFTA、SFTC 與 CBP 電激發元件之 (a)外部量子效率對電流密度作圖 (b)功率效率對電流密度作圖

首先由摻雜 7 wt % 紅色磷光材料 Ir(piq)₃ 於主發光體 SFTA、SFTC 與 CBP 中的電流密度對電壓作圖(圖 A3-11.)發現，發現當主發光體材料為 SFTA 與 SFTC 時，其起始電壓為 2.0 V、2.4 V 比 CBP(3.2 V)要來的容易驅動。以主發光體為 SFTA 摻雜 7 wt % Ir(piq)₃ 下 $\eta_{\text{ext,max}}$ 與 $\eta_{\text{p,max}}$ 分別為 15.6 % 與 19.8 lm W⁻¹，而以為主發光體為 SFTC 時 $\eta_{\text{ext,max}}$ 與 $\eta_{\text{p,max}}$ 分別為 12.6 % 與 16.5 lm W⁻¹，而以 CBP 為主發光體時發現出現明顯的效率降低 $\eta_{\text{ext,max}}$ 與 $\eta_{\text{p,max}}$ 分別為 8.4 % 與 8.4 lm W⁻¹。

由數據來看以 **SFTA** 與 **SFTC** 為主發光體，確實無論在起始電壓、電流密度與效率表現上都要比 **CBP** 來的好。其原因我們可以就元件的能階圖(圖 A3-13.)來解釋。

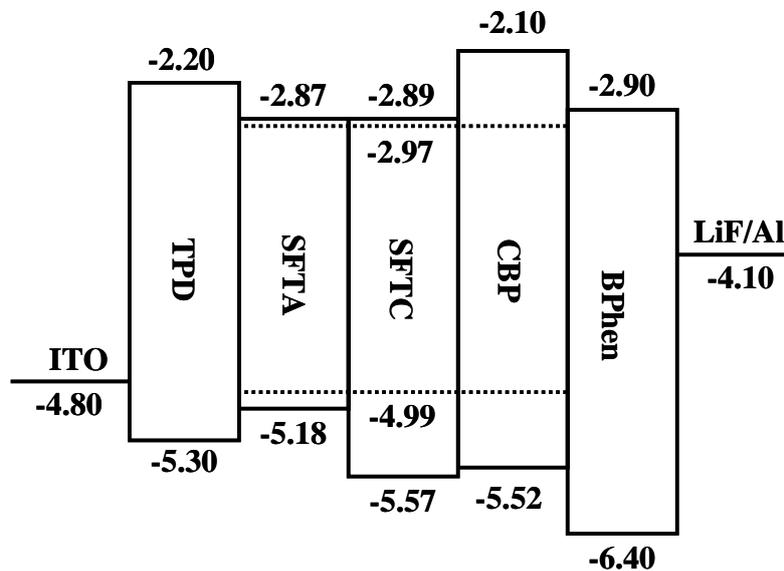


圖 A3-13. 使用材料能階圖

當電洞從 TPD (HOMO = -5.20 eV) 注入到 CBP 的能障為 0.41 eV，而注入到 **SFTC** 為 0.37 eV，但是由 TPD 注入到 **SFTA** 由能階圖來看沒有能量上的障礙。另一方面，電子由 BPhen (LOMO = -2.90) 注入到 CBP 時，所需要克服的能障為 0.8 eV，但是注入到 **SFTA**、**SFTC** 中幾乎沒有能量上的障礙，電子即可注入主發光體中，所以 HOMO 能階的提升與 LUMO 能階的降低，幫助電子與電洞容易注入到發光層中，因此以 **SFTA** 與 **SFTC** 為主發光體的元件其驅動電壓大幅度的下降。由於電洞注入於 **SFTA** 中幾乎沒有能量上的障礙，所以其起始電壓較 **SFTC** 為主發光體的元件低，而相對於 CBP 在電子與電洞的注入都有較高的能障，造成驅動電壓高於 **SFTA** 將近 1.2 V。

而在最大外部量子效率(E.Q.E.)，**SFTA** 與 **SFTC** 各為 15.6%、12.6% 較 CBP 元件的 8.4% 高，發光效率(L.E.)各為 18.9、15.7 與 10.6 cd A⁻¹。而元件效率上

的差異可能來自於 **SFTA** 與 **SFTC** 為雙極性主發光體，因為具有幫助電子與電洞注入與傳輸的基團，使得載子能夠有效的在發光層中再結合，使得外部量子效率大幅度的提升。

而在 **SFTA** 與 **SFTC** 這兩個主發光體材料相較於常用的紅色主發光體材料 **CBP**，因具有較低的驅動電壓，與不錯的外部量子效率，所以使得最大功率效率的表現得到良好的改善與提升，且由於分子的設計加大分子的剛硬性，所以對於客發光體有良好的分散性、雙極性基團的導入幫助載子有效的再結合而使激子侷限在發光層中，所以當元件在實用亮度 1000 cd m^{-2} 時 **SFTA**、**SFTC** 的外部量子效率還可以維持不錯的效率，分別為 14.5 %、10.8 %。由此結果，確實將雙極性主發光體 **SFTA** 與 **SFTC** 應用在紅光磷光電激發光元件上有良好的表現。

表 A3-3. 紅色磷光元件的效率比較表

Host material	SFTA	SFTC	CBP
Ir(piq) ₃	7 wt %	7 wt %	7 wt %
Turn-on voltage (V) [a]	2.0	2.4	3.2
Max. E.Q.E. (%) [a]	15.6	12.6	8.4
Max. L.E. (cd A ⁻¹) [a]	18.9	15.7	10.6
Max. P.E. (lm W ⁻¹) [a]	19.8	16.5	8.4
E.Q.E. (%) [b]	14.5	10.8	7.4
L.E. (cd A ⁻¹) [b]	17.6	13.5	8.8
P.E. (lm W ⁻¹) [b]	14.7	9.4	5.7
EL λ _{max} (nm) [c]	622	620	620
CIE, x and y [c]	(0.66, 0.34)	(0.66, 0.34)	(0.67, 0.33)

Table A3-3. EL performances of devices incorporating **SFTA**、**SFTC** and **CBP**. [a] Recorded at 1 cd m^{-2} . [b] Recorded at 1000 cd m^{-2} . [c] At 7 V.

第四章 結論

我們成功合成出 **SFTA** 和 **SFTC** 兩個主發光體材料，並以此製作成高效率的紅色磷光元件。藉由三苯胺與吡嗪與周圍取代基鍵結，增加了材料的電化學穩定性，而使其具有剛硬性與立體障礙的化學結構，使得客發光體有效分散於主發光體中，提升有機薄膜的平整度，也因分子量的提升進而提升分子的熱穩定性，如此能確保分子在元件的製作與操作過程中不會因溫度上升而產生相變化，造成的元件效率降低。並且透過單電洞(hole-only)、單電子(electron-only)傳遞元件證明，**SFTA** 與 **SFTC** 等雙極性主發光材料確實有良好的電子與電洞的注入與傳輸能力，藉以改善載子在發光層中傳遞，有利電子與電洞於發光層中再結合，提升了元件的效率。將 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 摻混入 **SFTA** 與 **SFTC** 中所製成磷光元件其最大外部量子效率可達 15.6 % 與 12.6 %，最大功率效率亦有 19.8 lm W^{-1} 與 16.5 lm W^{-1} ，顯示此兩個雙極性主發光體的設計確實可以大幅度的提升紅色磷光元件效率上的表現，未來可以試著引入一些其它的傳電子基團子與電洞傳基團，使發光層中電子與電洞傳遞更為平衡，而增加電子與電洞的再結合率，更進一步提升元件的效率。

B 部分

可用於濕式製程之紅色磷光樹枝狀發光體之材料研究與元件製作

第一章 序論

1-1. 前言

利用真空蒸鍍的方式來製作有機發光元件，是現今產業界與學術界普遍用於 OLED 的製程模式，但是由於製作成本相當昂貴與繁雜，利用濕式製程與型式被重新被定位與研究。濕式製程可以利用旋轉塗佈或噴墨列印的方式，製備有機發光元件，在成本上較真空蒸鍍的方式低廉且簡便，對於大面積顯示器與固態照明的開發上也存在著為未來商品化的前景。根據先前的文獻報導，多數利用濕式製程的有機發光元件幾乎都是由發光形式的共軛高分子作為材料，有時候利用混摻其他磷光的客發光體來提升元件效率^{36,37}，或是利用磷光高分子製作濕式製程元件^{38,39}運用此類的分子材料，主要都是以聚合高分子為主，但是其缺點在於無法得知高分子的實際分子結構以及高分子的純化較為不易達到高純度水準⁴⁰，造成元件效率無法有效提升。如果是磷光高分子元件則還要考慮高分子主發光體的重態能階，以避免客發光體能量回傳至主發光體，造成效率降低，另外，在聚合物與小分子的混摻時也容易導致相分離的現象⁴¹，不可避免的，也是妨礙元件效率的提升的因素之一。

1-2. 樹枝狀發光體

現今，使用濕式製程製作元件並且可以避免上述高分子材料與元件的缺點，然而以樹狀物(dendrimer)結構的分子所製作的元件⁴²，其優點在於可以知道確實的分子結構，也可以得到較高純度的發光體。樹狀物分子結構包括：共軛發光核心(conjugated core)、共軛分枝基團(conjugated branched)、外為表面基團(surface groups)。核心的基團主要為發光基團，共軛分枝基團其功能是将電荷傳輸到發光中心，外圍的表面基團則是改善分子的加工性。

樹枝狀的發光體相較於小分子與高分子發光體有以下特色：

- 可以提供濕式製程以旋轉塗佈的方式成膜。
- 藉以樹枝狀的分子結構的設計可以控制分子間的作用力，如加入巨大(bulky)的基團可以有效的抑制磷光分子間三重態的自我毀滅(T-T annihilation)現象的產生。
- 藉由共軛分枝基團的設計，可以有效在核心發光體中加入適當的電子與電洞傳輸基團，已達到類似多層有機發光二極體元件的效果。

在樹枝狀的結構被提出後，已有許多螢光的樹枝狀發光體已被報導⁴³⁻⁴⁵。近年來，許多報導提出以樹枝狀(dendrimer)的方式，以銦(Iridium)金屬為中心，發展紅色磷光材料，並以濕式製程應用於有機發光二極體元件中。根據文獻 Burn 教授⁴⁶等人，第一次提出紅色磷光樹枝狀的結構的分子(圖 B1-1)，以 2-phenylpyridyl 與 benzothienylpyridyl(bpt) 樹枝狀結構作為銦金屬的配位基，並將其以 20 wt % 的濃度摻雜在 CBP 中，製作雙層(bilayer)元件所得的元件效率

在亮度為 80 cd m^{-2} 時，外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)為 5.7 %。

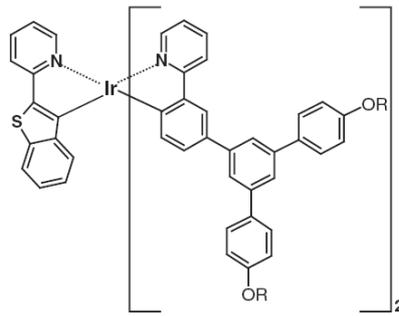


圖 B1-1. Burn 教授提出紅光樹枝狀發光體之結構

但是，由於表面的基團為 phenylene 的樹枝狀結構，具有較差的電荷傳遞能力，並且由於只有 G 1 共軛分枝基團(first-generation molecules)，無法有效的分散發光中心，所以限制了元件效率的表現，但是較高層級(higher-generation)共軛分枝基團可能會減低載子在發光層中的傳遞⁴⁷。所以 Wong 教授⁴⁸等人提出以良好電洞傳輸(hole-transporting)特性的材料—三苯胺(triphenylamine)導入到樹枝狀結構中，增加材料的電性。所以 Ir-G1 與 Ir-G2 分別以 8 wt % 的濃度摻雜在 CBP 中，製作雙層(bilayer)元件，元件效率得到了一定的提升，其最大的元件效率 EQE 11.6 % (5.82 cd A^{-1} , 3.65 lm W^{-1})與 4.58 % (2.35 cd A^{-1} , 0.90 lm W^{-1})，在高摻雜濃度下 Ir-G2 的元件效率比 Ir-G1 高，是由於當樹枝狀的結構增加時，分子間不必要的作用減少，所以將 Ir-G1 無摻雜(non-doped)主發光體 CBP 的元件，電激發光放射光譜可見到分子堆疊所產生的新的放射波長，但是當樹枝狀的共軛基團增加後，電激發放射光譜為只見到 Ir-G2 的放光。

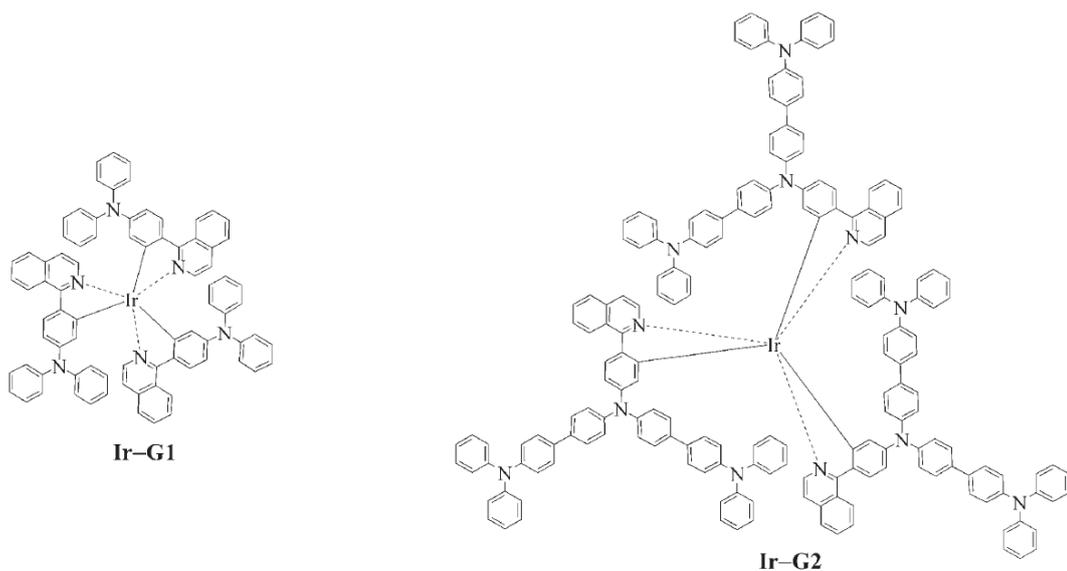


圖 B1-2. Ir-G1 與 Ir-G2 結構圖

另外，同樣由 Wong 教授⁴¹等人所報導，將咔唑(carbazole)基團導入樹枝狀的磷光發光體中以增加分子中的載子傳輸(carrier-transport)能力，且由於所加入的 Oligocarbazole-based 基團的幫助，抑制了放光中心(emission core)自身驟熄效應(self-quenching effect)，所以提高了元件的效率，在亮度為 100 cd m^{-2} 時，EQE 11.8 % (13.0 cd A^{-1} , 7.2 lm W^{-1})。

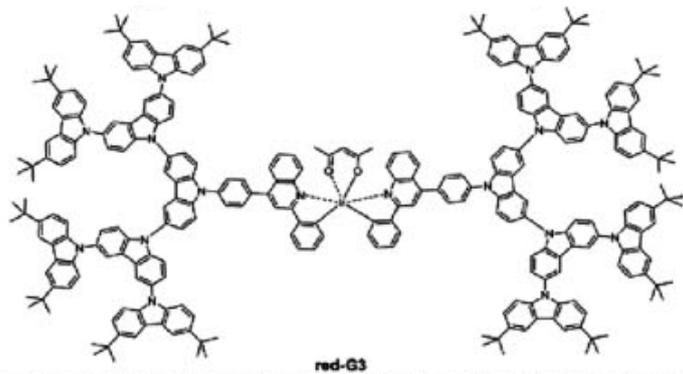
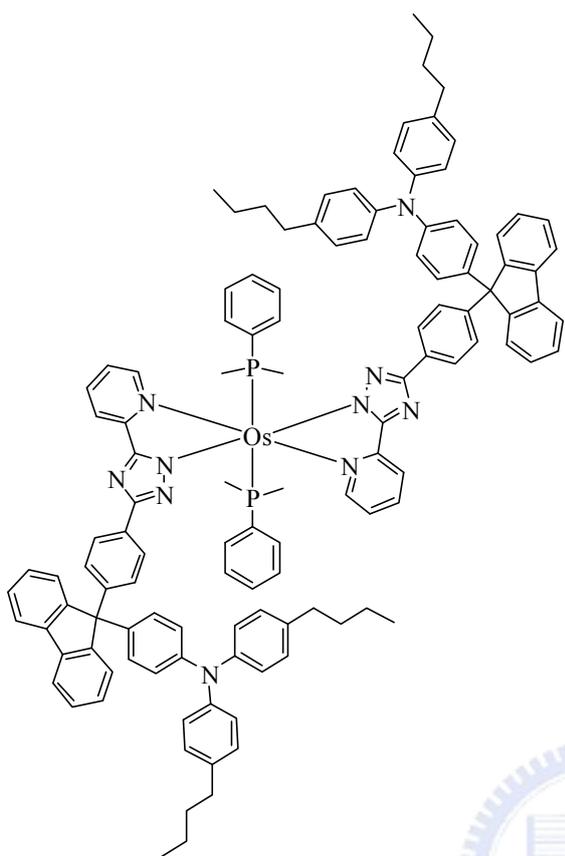


圖 B1-3. red-G3 結構圖

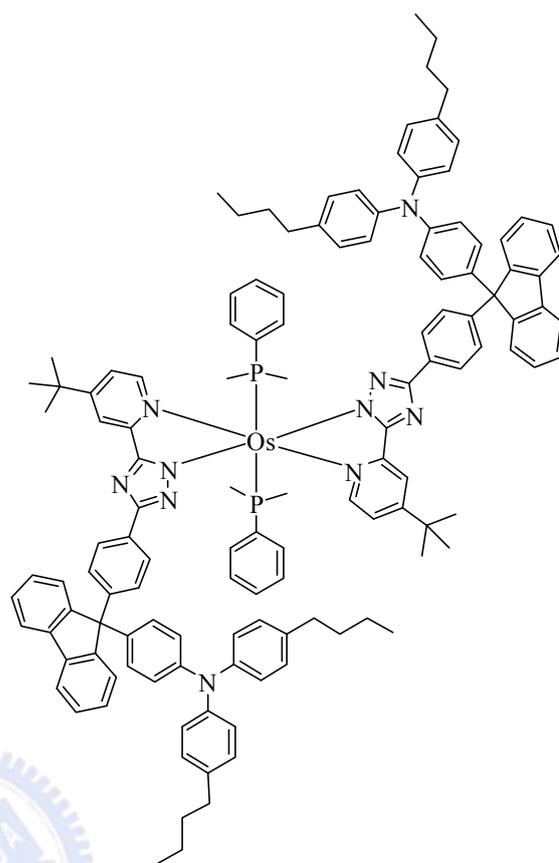
1-3. 研究動機

由以上的文獻報導，發現到現今都是利用銱(Iridium)的中心金屬配合不同的官能基製作用於濕式製程的樹枝狀材料，而較少使用其他金屬錯合物(如 Re(I)、Ru(II)、Os(II)... 等等)來作為樹枝狀材料的放光中心。近年來，銱(II)(Osmium)^{49, 50}的小分子錯合物已被報導，銱金屬本身具有相當好的重原子效應，可以強化系統間的跨越(intersystem crossing)，使得單重激發態(singlet excited state)轉變為三重激發態(triplet excited state)，並且具有較短的磷光半生期(lifetime)，所以較傳統的磷光化合物 Ir(III)、Pt(II)有較高的發光效率，並可以利用蒸鍍(vapor deposition)的方式製作高效率的紅色磷光元件。

在本論文中合成了 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 與 $\text{Os}(\text{apbtz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ ，我們以具有高量子效率小分子銱金屬錯合物為主體，導入具有剛硬(rigid)且巨大(bulky)的三苯胺(triphenylamine)與芴(flourene)來修飾與減低分子間的作用力，並在三苯胺上加入長碳鏈(*n*-butyl)來增加分子成膜性與溶解度，並且預期可以降低三重態的自我毀滅(T-T annihilation)現象，由於其巨大的分子結構，所以可以運用在濕式製程製作 OLED 元件，並藉由引入電荷傳輸特性的三苯胺基團以增加電荷傳遞的能力，藉以提升元件效率，藉由單一分子多官能基樹枝狀(single multifunctional dendrimer)發光體的合成，利用濕式製程製作紅色磷光發光元件。



Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂



Os(apbtz)₂(PPhMe₂)₂

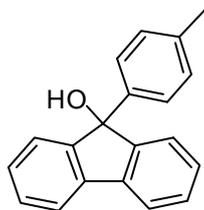


第二章 實驗合成

2-1. 合成步驟

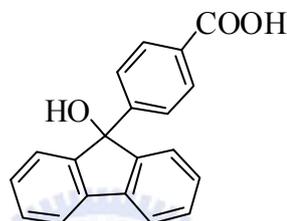
1. 9-hydroxy-9-(*p*-tolyl)fluorene

合成參照文獻⁵¹



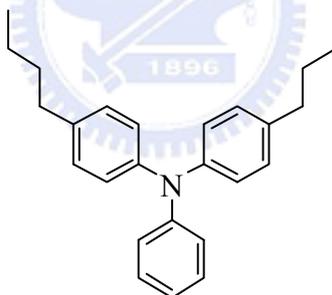
2. 9-hydroxy-9-(4-carboxyphenyl)fluorene

合成參照文獻⁵²



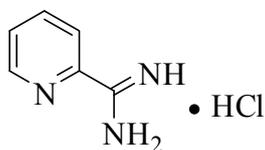
4,4'-dibutyltriphenylamine

合成參照文獻⁵³



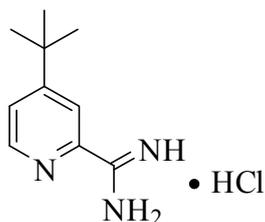
3. 2-amidinopyridium hydrochloride

合成參照文獻⁵⁴

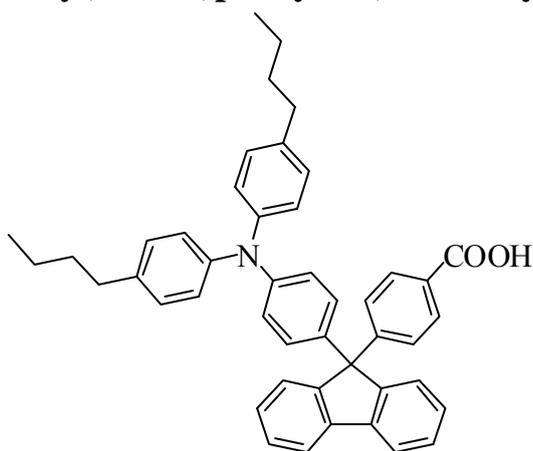


4. 2-amidino-4-tert-butylpyridium hydrochloride

合成參照文獻⁵⁴



5. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-(4-carboxyphenyl)fluorene (B1)



B1

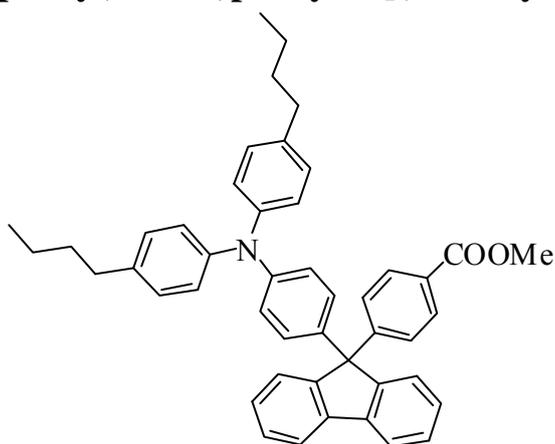
將 9-hydroxy-9-(4-carboxyphenyl)fluorene (0.95 g, 3.13 mmol) 和 4,4'-dibutyltriphenylamine (1.12 g, 3.13 mmol) 溶於 150 mL 二氯甲烷中，將三氟甲基磺 (1 mL) 酸慢慢的滴入溶液中，於室溫下攪拌十分鐘後，加入水 (150 mL) 終止反應，以乙酸乙酯萃取水層 (450 mL) 三次，有機層以硫酸鎂除水，減壓濃縮後以管柱層析(矽膠)，沖提液為乙酸乙酯：正己烷=1：5，再以乙酸乙酯與正己烷再結晶，得到白色棉絮狀固體 1.56 g，產率為 78 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.90 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 7.82 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.43-7.26 (m, 4 H), 7.30-7.20 (m, 4 H), 7.02 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 6.95 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 6.84 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 6.73 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 2.49-2.44 (m, 4 H), 1.53-1.43(m, 4 H), 1.32-1.22 (m, 4 H), 0.85 (t, 6 H, $J = 7.2$ Hz). (附圖十五)；

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 167.01, 150.86, 150.45, 146.31, 144.67, 139.52, 137.53, 137.15, 129.42, 129.23, 128.48, 127.93, 127.80, 127.69, 125.95, 124.21, 121.46, 120.57, 64.63, 34.18, 33.07, 21.74, 13.73. (附圖十六)；

MS (FAB, m/z): 641 (M^+)

6. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[(4-methylcarbonyl)phenyl]fluorene (B2)



B2

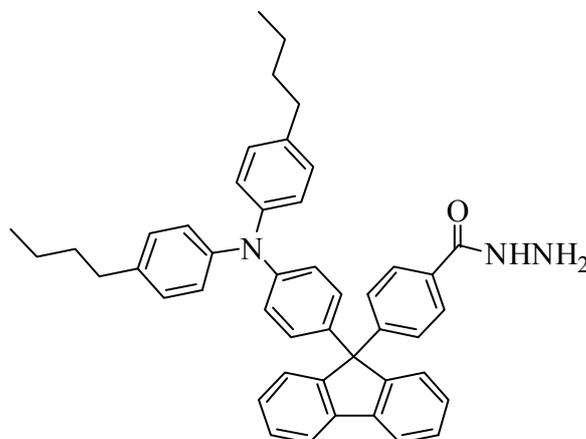
將化合物 B1 (0.50 g, 0.94 mmol)與甲苯磺酸 (0.01 g)，置於甲苯與甲醇混和液中(1 : 1) (100 mL)，以 Dean-stark trap 裝置進行化學脫水反應，加熱迴流一至二天，利用 TLC 片偵測反應，待反應完畢後，加入飽和碳酸氫鈉水溶液 (100 mL)，以乙酸乙酯 (100 mL)萃取水層三次，有機層以硫酸鎂除水，減壓濃縮後以管柱層析(矽膠)，沖提液為乙酸乙酯：正己烷 = 1 : 30，再以乙酸乙酯與正己烷再結晶，得到白色棉絮狀固體 0.47 g，產率為 90 %。

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 7.89 (d, 2 H, $J = 7.2$ Hz), 7.79 (d, 2 H, $J = 7.8$ Hz), 7.34-7.20 (m, 8H), 6.99 (d, 4 H, $J = 7.8$ Hz), 6.91 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 6.82 (d, 4 H, $J = 7.8$ Hz), 6.71 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 3.76 (s, 3 H), 2.46-2.41 (m, 4 H), 1.47-1.40 (m, 4 H), 1.27-1.20 (m, 4 H), 0.85-0.80 (m, 6 H). (附圖十七)；

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 165.86, 151.34, 150.03, 146.32, 144.64, 139.51, 137.38, 137.14, 129.20, 128.43, 127.96, 127.93, 127.83, 125.90, 124.22, 121.37, 120.57, 64.41, 51.96, 21.73, 13.71. (附圖十八)；

MS (FAB, m/z): 655 (M^+)

7. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[4-(hydrazinecarbonyl)phenyl]fluorene (B3)



B3

將化合物 B2 (2.50 g, 3.81 mmol) 溶於 THF (10 ml) 中，待化合物 B2 完全溶解後，再加入甲醇 (10 ml)，最後加入 hydrazine·H₂O (5.71 g, 29.6 mmol) 加熱迴流一至二天，待反應結束回到室溫，抽乾溶劑得到白色固體，再用乙酸乙酯將得到白色固體溶解，以飽和食鹽水清洗 (50 mL)，最後用甲醇再結晶，得到白色棉絮狀固體 2.40 g，產率為 96 %。

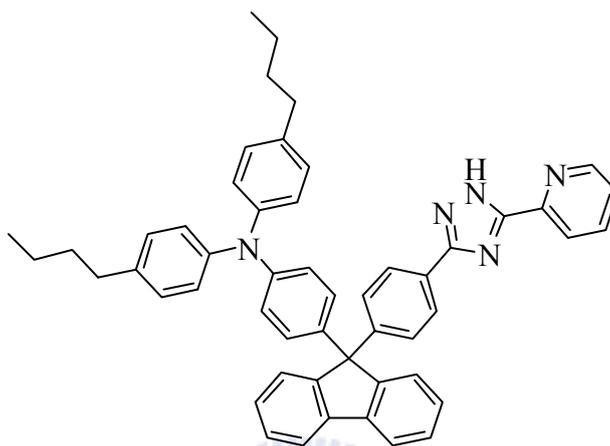
¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 9.66 (s, 1 H, CONH), 7.90 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 7.67 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 7.43-7.26 (m, 6 H), 7.14 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.04 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 6.95 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 6.84 (d, 4 H, $J = 8.1$ Hz), 6.74 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 4.48 (br, 2 H, NH₂), 2.49-2.44 (m, 4 H), 1.53-1.43 (m, 4 H), 1.32-1.22 (m, 4 H), 0.87-0.83 (m, 6 H). (附圖十九)；

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 165.63, 150.30, 148.91, 146.29, 144.71, 139.50, 137.69, 137.15, 131.75, 129.26, 128.52, 127.92, 127.75, 127.41, 127.04, 125.99,

124.20, 121.52, 120.54, 64.31, 34.17, 33.07, 21.74, 13.75. (附圖二十)；

MS (FAB, m/z): 655 (M^+)

8. 3-[4-[9-[(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (B4)



B4

取化合物 B3 (2.01 g, 3.05 mmol)與 2-amidinopyridium hydrochloride (0.58 g, 3.7 mmol)於 100 mL 圓底瓶中，加入 50 mL 的 THF，並加入 NaOH (0.15 g, 3.7 mmol)，再一起迴流 8 小時，反應過程中可見到溶液顏色由透明變為亮黃色並有棉絮狀固體產生，加入飽和的 1M HCl 水溶液，使溶液成中性，以 THF (450 mL，萃取三次)為溶劑，將我們要的產物從水溶液中萃取出來，以沖提液 THF / Hexane (1:2)，以 silica gel 做管柱層析分離得到白色的固體 1.72 g，產率為 76 %。

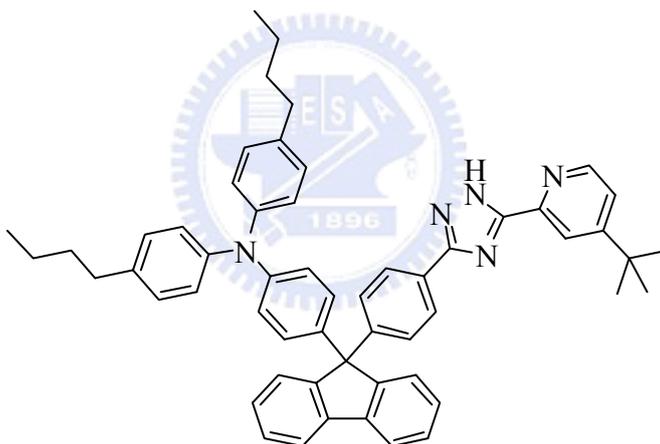
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 10.12 (s, 1 H), 8.54 (d, 1 H, $J = 4.5$ Hz), 8.15 (d, 1 H, $J = 7.8$ Hz), 7.92 (d, 2 H, $J = 7.2$ Hz), 7.85 (d, 1 H, $J = 7.8$ Hz), 7.72 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 7.45-7.28 (m, 7 H), 7.18(d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 7.04 (d, 4 H, $J = 8.1$ Hz), 6.99

(d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 6.86 (d, 4 H, $J = 8.1$ Hz), 6.76 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 2.49-2.44 (m, 4 H), 1.53-1.43 (m, 4 H), 1.32-1.22 (m, 4 H), 0.87-0.82 (m, 6 H). (附圖二十一) ;

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 162.97, 150.34, 148.92, 148.06, 147.52, 146.31, 144.73, 139.54, 137.73, 137.12, 136.86, 133.11, 129.25, 128.56, 127.91, 127.77, 127.31, 125.99, 124.69, 124.17, 121.64, 120.68, 120.59, 64.37, 34.19, 33.10, 21.76, 13.76. (附圖二十二) ;

MS (FAB, m/z): 759 [$\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$]

9. 3-[4-[9-[(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(4-tert-butylpyridyl)-1,2,4-triazole (B5)



B5

取化合物 B3 (1.5 g, 2.29 mmol) 與 2-amidino-4-tert-butylpyridium hydrochloride (0.59 g, 2.8 mmol) 於 100 mL 圓底瓶中，其合成與純化步驟與化合物 B4 相同。產率為 71 %。

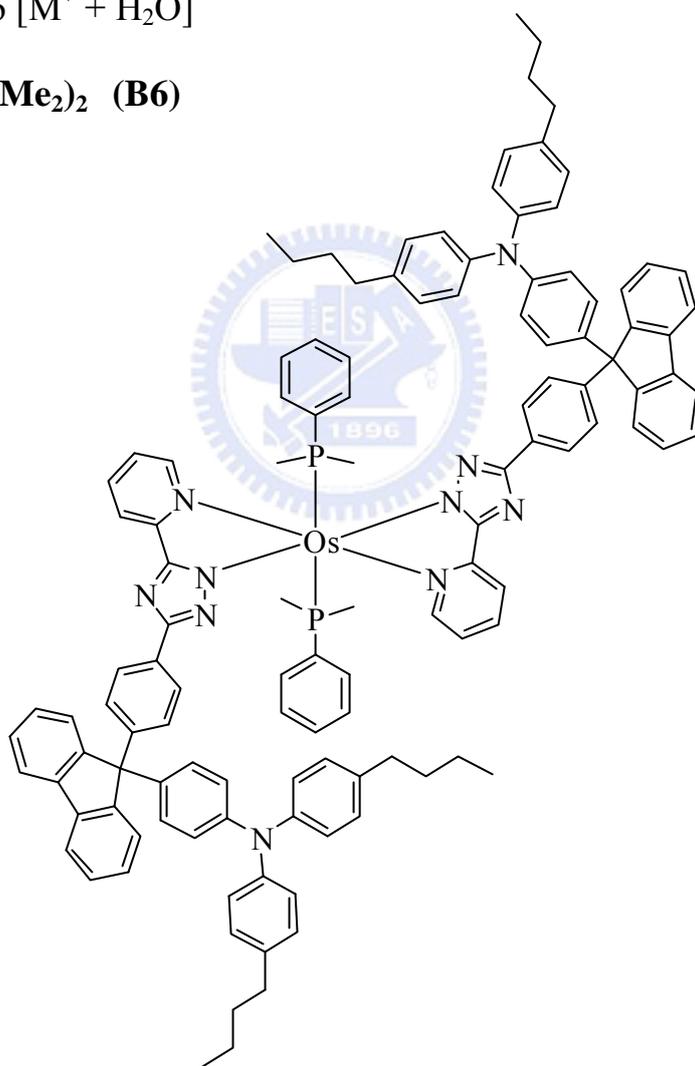
^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 10.10 (s, 1 H), 8.48 (d, 1 H, $J = 5.4$ Hz), 8.14 (d, 1 H, $J = 1.2$ Hz), 7.93 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 7.72 (d, 2 H, $J = 8.1$ Hz), 7.48-7.23 (m, 7 H), 7.19 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 7.06 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 7.01 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 6.87 (d,

4 H, $J = 8.1$ Hz), 6.78 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 2.40-2.48 (m, 4 H), 1.54-1.44 (m, 4 H), 1.33-1.21 (m, 13 H), 0.88-0.83 (m, 6 H). (附圖二十三) ;

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 162.84, 160.06, 150.81, 150.34, 148.86, 148.28, 147.98, 146.30, 144.74, 139.52, 137.76, 137.13, 133.16, 129.28, 127.92, 127.71, 127.31, 126.01, 124.15, 121.97, 121.68, 120.59, 116.87, 64.36, 34.59, 34.17, 33.10, 30.17, 21.76, 13.76. (附圖二十四) ;

MS (FAB, m/z): 816 [$\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$]

12. $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (B6)



B6

取化合物 B4 (1.20 g, 1.62 mmol) 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (0.23 g, 0.25 mmol) 置於

100 mL 反應瓶中，抽真空 1 小時，加入 40 mL diethyl glycol monoethyl ether (DGME)，並加熱到 150 ~ 160 °C，在 N₂ 下攪拌並迴流 24 小時。一開始反應時溶液呈白色混濁狀，約 10 分鐘後可發現溶液呈微黃色混濁狀，之後反應約 1 小時，反應物溶解且成褐色。將 Me₃NO (0.12 g, 1.60 mmol) 在 150 °C 真空昇華後得到白色固體，因為此化合物容易吸收水氣，所以將其快速刮下，加入到反應瓶中，此時的反應溫度降至 110 °C，之後可見到溶液顏色慢慢由褐色變成更深的顏色。待反應 1 小時，從 dry box 中取出 dimethylphenylphosphine (0.25 ml, 2.02 mmol)，快速加入反應瓶中(反應物於液面下加入)，以 170 ~ 180 °C 迴流 12 小時得到褐色液體。利用減壓蒸餾將 DGME 除去，得到褐色固體。以沖提液 THF/Hexane (1 : 4) 做 silica gel 管柱層析分離得到紅褐色固體，將此固體以乙酸乙酯、正己烷再結晶，得到紅褐色固體 0.15 g，產率 15 %。

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈) : δ 10.25 (d, 2 H, *J* = 5.4 Hz), 8.19 (d, 4 H, *J* = 8.4 Hz), 7.83 (d, 4 H, *J* = 7.5 Hz), 7.60 (d, 2 H, *J* = 7.8 Hz), 7.51 (d, 4 H, *J* = 7.5 Hz) 7.45-7.24 (m, 14 H), 7.15 (d, 4 H, *J* = 8.7 Hz), 7.04 (d, 8 H, *J* = 8.4 Hz), 6.95 (d, 8 H, *J* = 8.4 Hz), 6.92-6.78 (m, 12 H), 6.43-6.37 (m, 4 H), 2.55-2.49 (m, 8 H), 1.62-1.52 (m, 8 H), 1.41-1.28 (m, 8 H) 0.94-0.85 (m, 18 H), 0.51 (t, 6 H, *J* = 3.3 Hz). (附圖二十五)；

¹³C NMR (75 MHz, DTHF) : δ 165.78, 163.69, 156.22, 155.87, 152.67, 147.70, 146.54, 145.74, 141.18, 139.93, 138.11, 134.56, 133.87, 133.19, 129.86, 129.75, 129.15, 128.67, 128.48, 128.30, 128.06, 127.11, 126.31, 125.26, 122.93, 122.83,

120.83, 119.75, 65.92, 35.80, 34.72, 30.57, 23.18, 14.24, 8.48, 7.62. (附圖二十六) ;

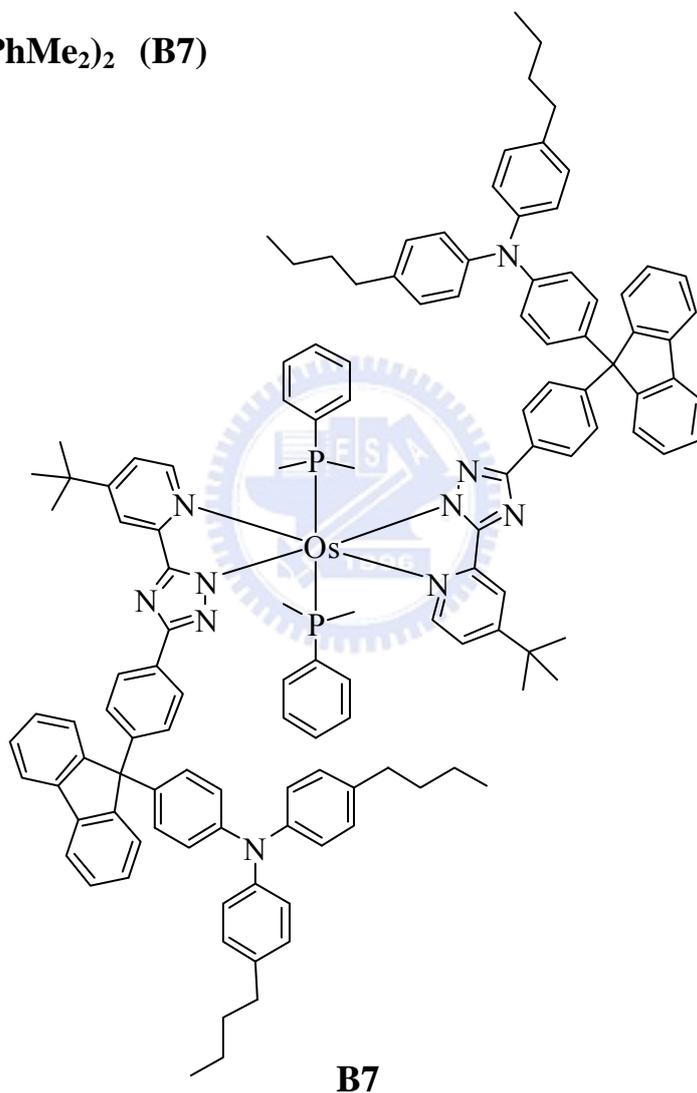
^{31}P NMR (202 MHz, THF- d_8) : δ -19.37 (s).

HRMS (FAB, m/z): 1948.8312 (M^+)

Anal. Calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{114}\text{N}_{10}\text{OsP}_2$: C, 73.97; H, 5.90; N, 7.19.

Found: C, 72.33; H, 5.97; N, 7.16.

13. $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (B7)



取化合物 B5 (1.29 g, 1.62 mmol) 和 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (0.23 g, 0.25 mmol) 為起始物， $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 合成步驟與純化過程和 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 相同。產率 18%。

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8) : δ 10.25 (d, 2 H, $J = 5.4$ Hz), 8.21 (d, 4 H, $J = 8.4$ Hz), 7.84 (d, 4 H, $J = 7.5$ Hz), 7.58 (d, 2 H, $J = 1.8$ Hz) , 7.52 (d, 4 H, $J = 7.5$ Hz), 7.34-7.24 (m, 14 H), 7.16 (d, 4 H, $J = 8.7$ Hz), 7.04 (d, 8 H, $J = 8.4$ Hz), 6.92 (d, 8 H, $J = 8.4$ Hz), 6.89-6.78 (m, 12 H), 6.41-6.34 (m, 4 H), 2.56-2.50 (m, 8 H), 1.71-1.52 (m, 8 H), 1.41-1.26 (m, 8 H) 0.94-0.89 (m, 18 H), 0.48 (s, 6 H). (附圖二十七) ;

^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8) : δ 159.07, 152.55, 147.53, 146.40, 141.04, 139.89, 137.94, 129.72, 129.62, 129.06, 128.46, 128.21, 128.12, 127.90, 126.97, 126.15, 125.08, 122.81, 120.69, 120.30, 116.26, 35.66, 35.22, 34.60, 30.75, 23.04, 14.12. (附圖二十八) ;

^{31}P NMR (202 MHz, DTHF) : δ -22.61 (s).

HRMS (FAB, m/z): 2060.9583 (M^+)

Anal. Calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{130}\text{N}_{10}\text{OsP}_2$: C, 74.61; H, 6.36; N, 6.80.

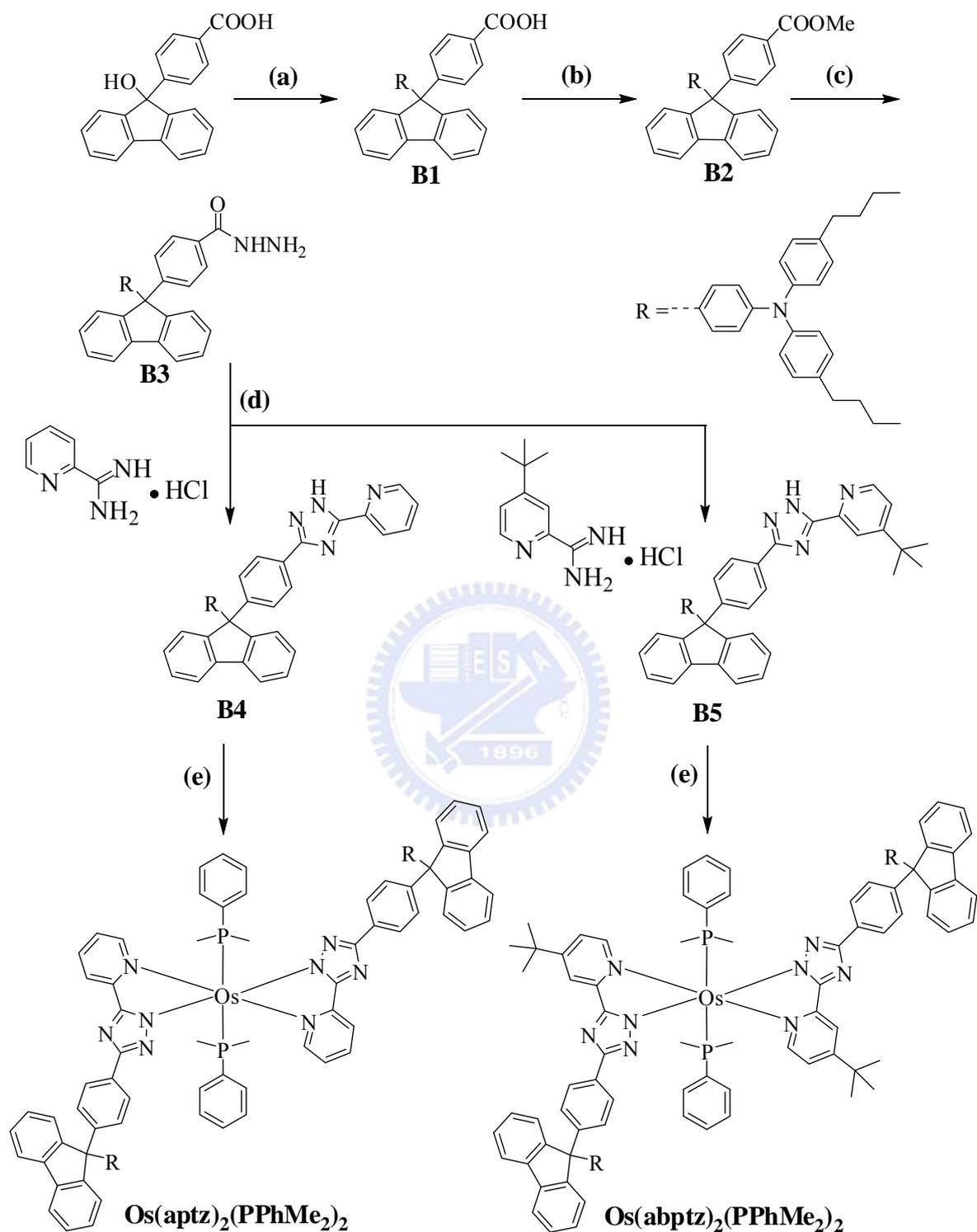
Found: C, 74.56; H, 6.89; N, 6.47.

第三章 結果與討論

3-1. 合成

反應流程如 Scheme 1 所示，首先是配位化合物 aptzH (B4)、aptzH (B5)合成的部份。以 fluorenone 為主體，利用 Grignard reagent 接上甲苯基(tolyl)，再以過錳酸鉀 (KMnO₄) 將苯甲基氧化，形成苯甲酸基得到產物 9-hydroxy-9-(4-carboxyphenyl)fluorene，接著加入 4,4'-dibutyltriphenylamine 進行 Friedel-Crafts 反應得到產物 (B1)，藉由長碳鏈的加入可以增加配位基的溶解度。接著利用 Dean-stark trap 進行酯化反應得到產物(B2)，接著與聯氨 (hydrazine hydrate) 反應得到 (B3)。接著於鹼性條件下 (B3) 與 2-amidinopyridium hydrochloride、2-amidino-4-tert-butylpyridium hydrochloride 進行合環反應，形成三唑環，得到配位基 (B4)、(B5)，再分別與 Os₃(CO)₁₂ 在 DGME 下進行高溫螯合反應，為了平衡 Osmium(II)所帶有的正二價電荷，加入 dimethyl phenyl phosphine (PPhMe₂)，最後經由純化得到錯合物 **Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂**、**Os(abptz)₂(PPhMe₂)₂**。

Scheme 1



Reagents and conditions: (a) 4,4'-dibutyltriphenylamine, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂; (b) Toluene/MeOH (1:1), TsOH; (c) N₂H₄·H₂O, THF/MeOH (1:1); (d) NaOH_(s), THF (e) Os₃(CO)₁₂, Me₃NO, PPhMe₂, DGME.

3-2. 熱性質 DSC 與 TGA 測量

在熱性質的部分利用 DSC 與 TGA 進行實驗的量測。藉由 DSC 可以得知物質在不同溫度吸放熱曲線得知相變化的情形。利用 TGA 的可以分析材料的重量對溫度的變化曲線，獲得該物質的裂解溫度。在這兩個具有剛硬性 fluorene 與巨大三苯胺官能基的樹枝狀紅色磷光發光體，因為分子的分子量增加與結構的修飾，因此其熱穩定性相較於一般傳統小分子磷光發光體材料有顯著的提升。

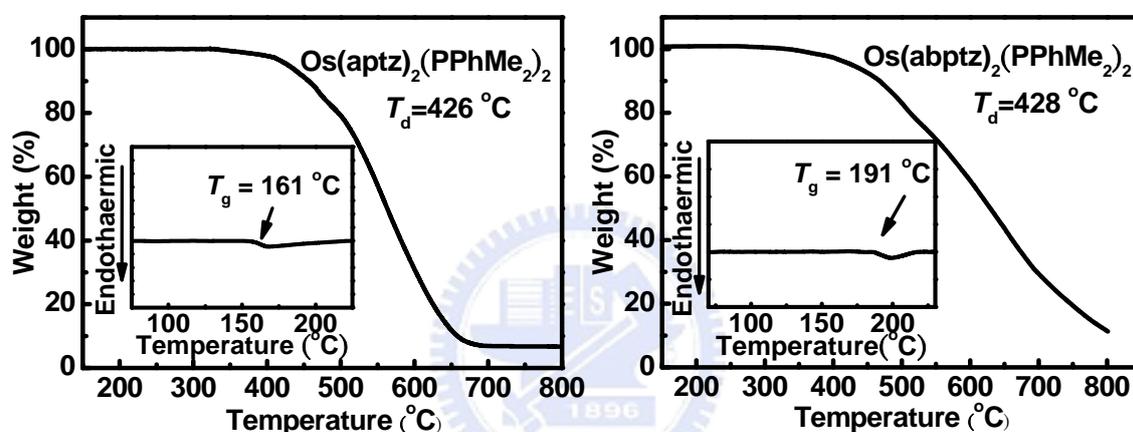


圖 B3-1 (a) $\text{Os(aptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os(abptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ TGA 圖、內插圖為 DSC 圖

由 DSC 測得曲線圖所示(圖 B3-1 內插圖)， $\text{Os(aptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 與 $\text{Os(abptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的 T_g 分別為 161、191 $^{\circ}\text{C}$ ，顯示在一般元件操作溫度下，兩者均不易因元件在操作過程中產生的熱能而產生相變化，可以維持良好的非結晶形(amorphous)性質，減低對元件壽命以及效率的影響。以及同樣的在 TGA 的量測中發現，其 5% 之重量損失溫度 T_d 分別為 426、428 $^{\circ}\text{C}$ ，顯示這兩的樹枝狀的發光體具有良好的熱穩定性(thermal stability)，因此不會受元件操作所產生的熱能而遭受破壞。

表 B3-1. $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 與 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 之熱性質

Compound	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$	161	426
$\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$	191	428

T_g : glass transition temperature
 T_d : degradation temperature

3-3. 電化學性質

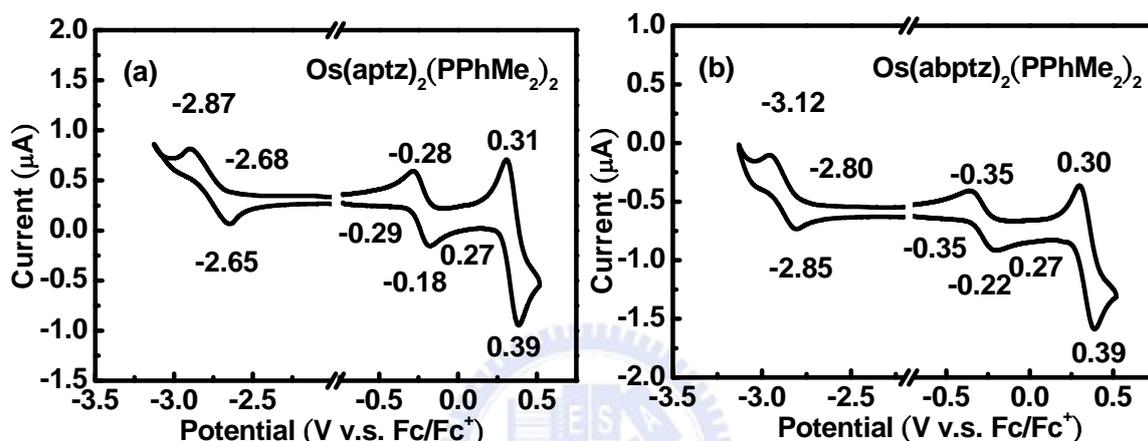


圖 B3-2. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 氧化還原電位圖

如圖 B3-2. 所示為 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 、 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 氧化還原電位圖。以鐵金屬有機發光體中⁵⁴，氧化反應主要發生在中心金屬，而氧化電位與中心金屬的配位環境 (coordination environment) 有關，而還原電位主要是由配位基所決定。比較其氧化起始電位 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 為 -0.29 V ， $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 為 -0.35 V ，由於在 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 中，在 pyridine 中 N 原子的對位 (para position) 上，加入一個強推電基 ^tBu ，使 pyridine 提供較多的電子到中心金屬鐵中，使得中心金屬的電子密度增加而較容易氧化，所以氧化電位低於 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 。另外在圖 (a)、(b) 中，在 0.27 V 出現可逆氧化峰，其為配位基上 TPA (triphenylamine) 氧化電位。

還原起始電位 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 為 -2.68 V、 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 為 -2.80 V，其還原起始的不同是由於 pyridine 中加入推電基 ^tBu，使得 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的 LUMO 能階提高，造成還原電位由未加入 ^tBu 的 -2.68 V 提高到 -2.80 V。

表 B3-2. $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 與 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的電化學性質

Compound	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ [V]	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ [V]	HOMO	LUMO
	[a]	[b]	[eV] [c]	[eV] [d]
$\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$	-0.29, 0.27	-2.68	-4.51	-2.12
$\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$	-0.35, 0.27	-2.80	-4.45	-2.00

[a] Potentials are measured in a 0.1 M TBAPF₆-CH₂Cl₂ solution and reported in volts using Fc/Fc⁺ as reference; [b] Potentials are measured in a 0.1 M TBAPF₆-THF solution and reported in volts using Fc/Fc⁺ as reference [c] HOMO = $-(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4.8)$; [d] LUMO = $-(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 4.8)$.

3-4. 光學性質

圖 B3-2 為化合物 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 和 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在溶液狀態的吸收與放射光譜圖，以及薄膜狀態的吸收光譜。 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 和 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的吸收光譜非常相似。在 ~370 nm 的吸收峰為配位基 ¹π-π* 的吸收，其次 ~430 nm，強度比較小的吸收峰為 ¹MLCT 的吸收，在 450~550 nm 附近十分寬且弱吸收峰屬於 ³MLCT 與 ³π-π* 的混合吸收，由於重原子效應 (heavy atom effect) 增強化合物的自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling)，所以可以見到原先吸收很弱的 ³MLCT 與 ³π-π* 的吸收帶。因為 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 和 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 具有相似的取代基，差別在於吡啶 (Pyridine) 環上是否具有 ^tBu 的取代基，所以兩個化合物的吸收光譜十分相似。

此系列之有機發光材料的 LUMO 能階由配位基所決定， $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 和 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的 LUMO 能階在 triazole-pyridine 環上，所以當在 pyridine 環上加入推電子基 ${}^t\text{Bu}$ ，可以提高 LUMO 能階，所以可以發現在具有 ${}^t\text{Bu}$ 取代基的 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 中，其放射光譜有明顯的藍位移(12 nm)。

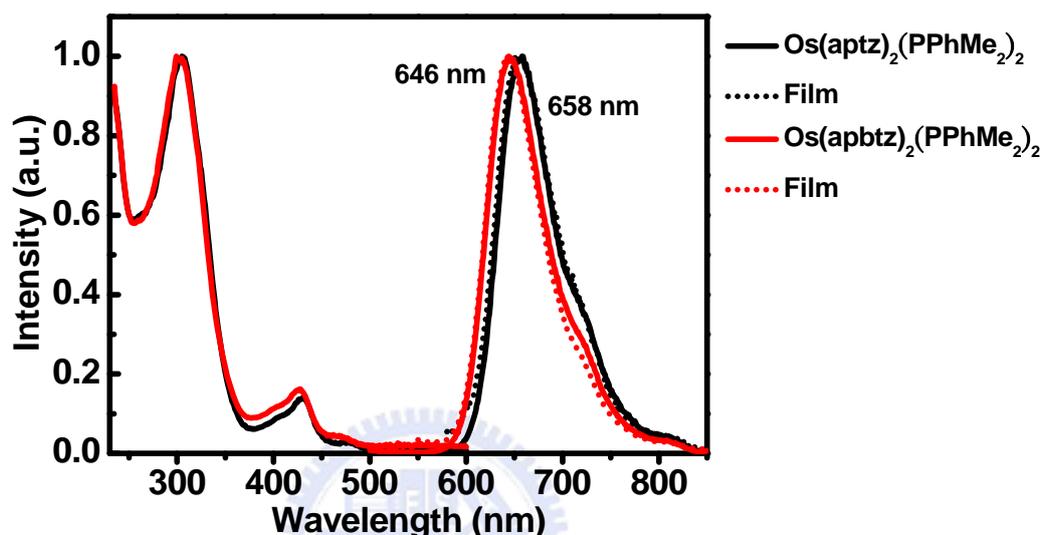


圖 B3-3. $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 、 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在 CH_2Cl_2 吸收與放射光圖譜

另外，比較兩個化合物在溶液態(CH_2Cl_2)與薄膜態的放射光譜，無論是 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 或 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ ，其溶液態與薄膜態的放射光譜幾乎是一樣，由於 triphenylamine、以及具有剛硬性的 fluorene 以及 ${}^t\text{Bu}$ 的加入，拉開分子間的距離，有效的阻止在固態光譜中，由於分子間作用力所造成的光譜紅位移現象(Red-shift)。另外，在磷光發光體量子效率上， $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的量子效率為 0.12 而 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的量子效率為 0.34。

表 B3-3. $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 、 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 的光學性質

Compound	$\lambda^{\text{abs}}[\text{nm}]^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{em}}[\text{nm}]^{\text{b}}$	$\Phi_{\text{PL}}^{\text{b}}$
$\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$	300, 427, 478, 573	646(646)	0.12
$\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$	299, 426, 477, 572	658(658)	0.34

^a Sample were recorded in CH₂Cl₂ at RT; ^b Sample were recorded in CH₂Cl₂ at RT with at least three freeze-pump-thaw cycles. Emission spectra in solution were excited at 530 nm. Data in parentheses are measured in solid state at RT.

3-5. 電激發光性質

我們將所合成出的發光體以旋轉塗佈的方式製作濕式元件。以 ITO 為陽極，以 LiF/Al 為陰極，在 ITO 表面塗佈上一層具有高導電度及良好穩定性的 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonic acid) PEDOT:PSS 為電動傳輸層與電洞注入層，以 1,3,5-tris(phenyl-2-benzimidazolyl) benzene (TPBI) 為電子傳輸層與電洞阻擋層，並以 4,4'-N,N'-dicarbazolyl-1,1'-biphenyl (CBP) 為主發光體，摻雜不同濃度的 Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂、Os(abptz)₂(PPhMe₂)₂ 以濕式製程製作紅光元件。由圖 B3-5 所示，元件基本結構為 indium tin oxide (ITO)/ PEDOT:PSS (35 nm)/ x wt % Os : CBP (60-80 nm)/ TPBI (30 nm)/ LiF (15 Å)/ Al (100 nm)，製作 10、25、50、100 wt % 四種不同摻雜濃度的元件，藉以觀察量測元件之電激發光性質。

元件結構與所用材料如下圖所示：

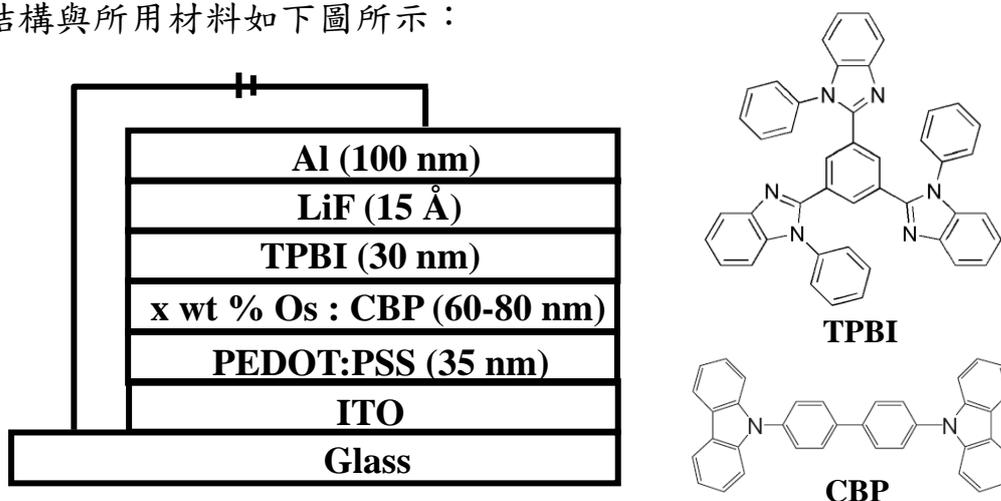


圖 B3-4. 使用材料與元件結構圖

首先我們看到在不同摻雜濃度的電激發放射光譜中 (electroluminescent spectra)，無論是 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 還是 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 並無見到主發光體 CBP 的放光，主發光體能量完全轉移到客發光體或是電子與電洞直接於客發光體再結合，所以見到只有客發光體的放光。

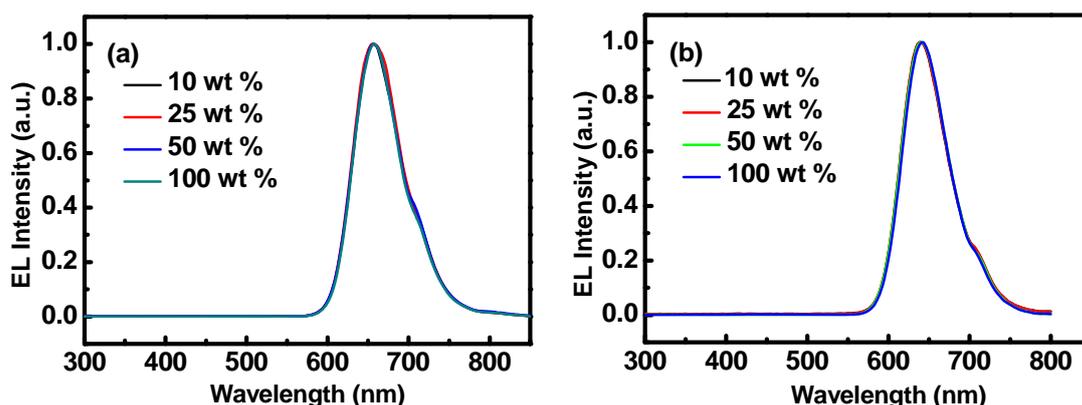


圖 B3-5. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度的 EL 光譜圖

接著看到元件效率的部份，以 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 、 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 為客發光體，製作不同摻雜濃度元件，並將元件效率表現整理於表 B3-4。首先在元件效率表現上我們見到以 100 wt % $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 製作發光元件，起始電壓為 4.0 V，最大亮度為 6853 cd m^{-2} 、最大外部量子效率為 2.5 % (1.0 cd/A)，CIE 座標為(0.70,0.30)。在電流密度 $J = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ 外部量子效率可達 2.4 %。以 100 wt % $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 製作發光元件，最大亮度為 15530 cd m^{-2} 、最大外部量子效率為 5.0 % (3.6 cd A^{-2})，CIE 座標為(0.68, 0.32)，在電流密度 $J=100 \text{ mA cm}^{-2}$ 外部量子效率達 4.7 %。由以上的數據而言，以 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 所製作的元件在效率表現上比在 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 要來的高，其主要的的原因來自於 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 本身具有較高的量子效率。另外，元件在高電流密度操

作下($J = 100 \text{ mA cm}^{-2}$)，在沒有加入 CBP 主發光體的磷光元件中，有不錯的效率表現，顯示在分子結構的設計上有效減少分子間的作用力。

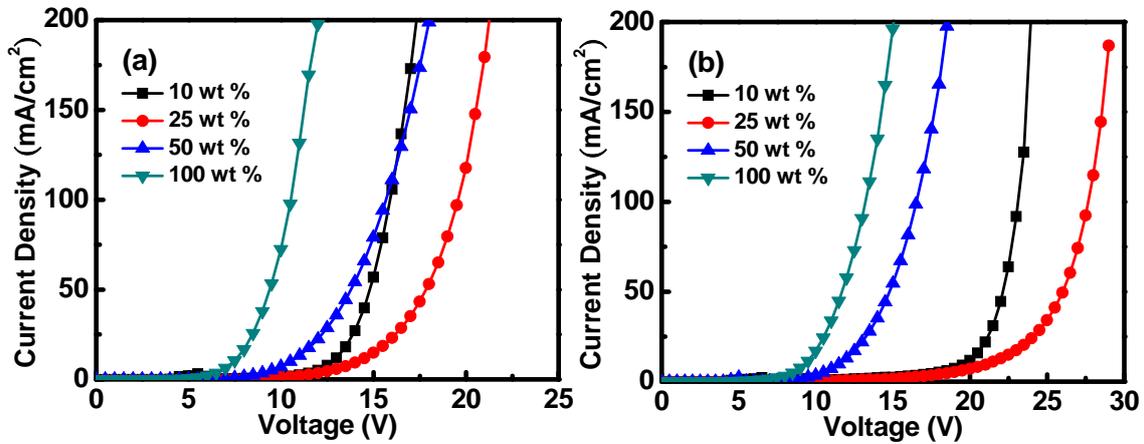


圖 B3-6. (a) $\text{Os(aptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os(abptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，電流密度與電壓關係圖

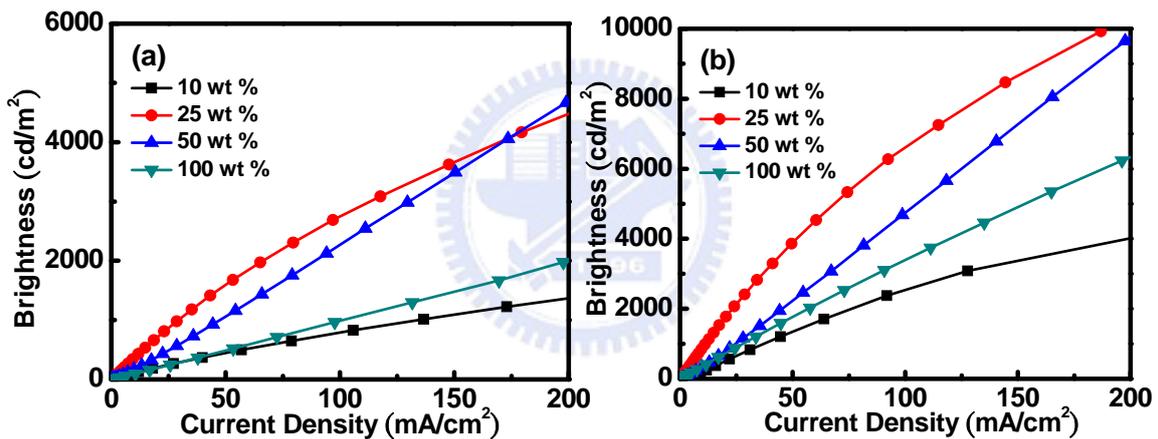


圖 B3-7. (a) $\text{Os(aptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os(abptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，亮度與電流密度關係圖

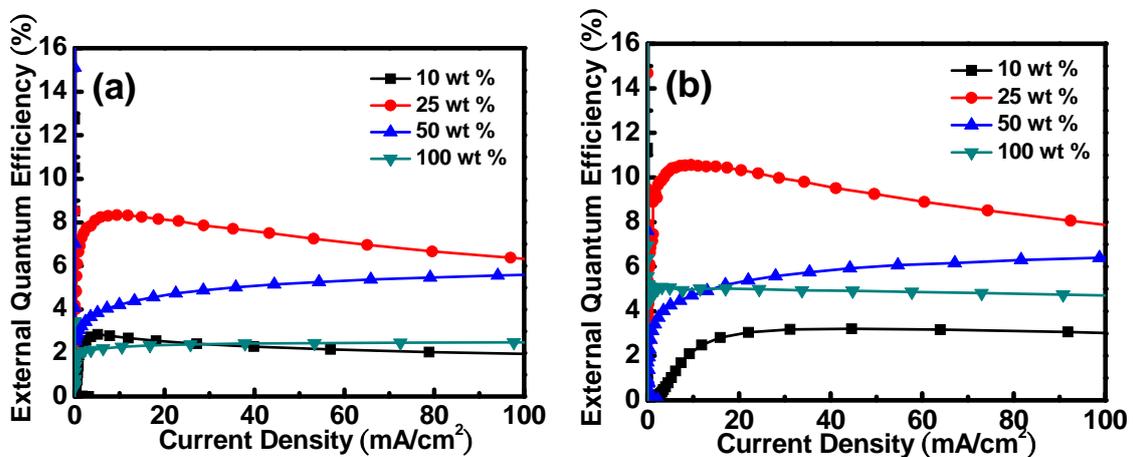


圖 B3-8. (a) $\text{Os(aptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os(abptz)}_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，外部量子效率與電流密度關係圖

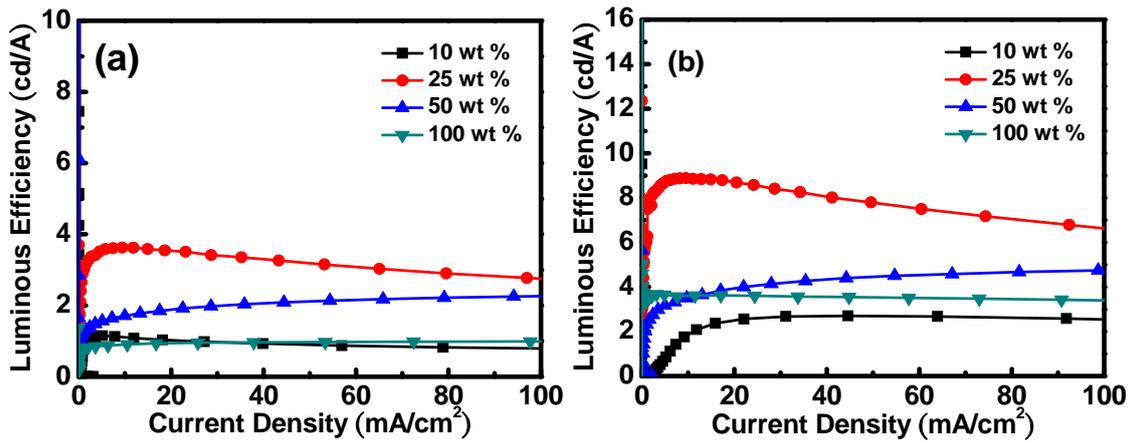


圖 B3-9. (a) $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ (b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 在不同摻雜濃度下，發光效率與電流密度關係圖

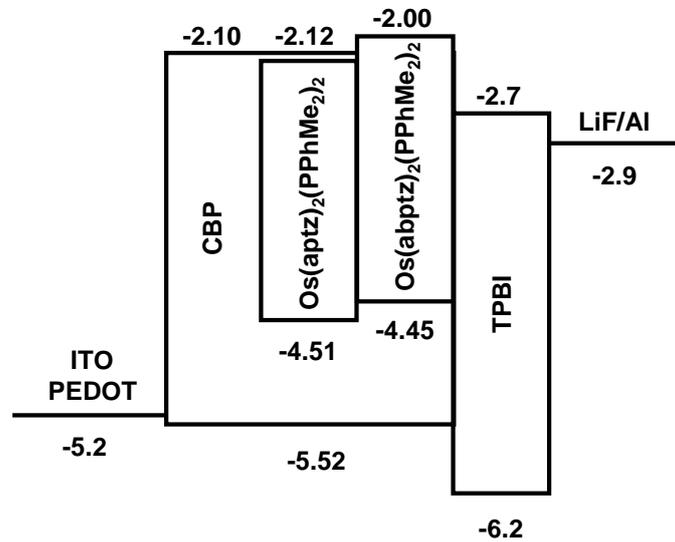


圖 B3-10. 使用材料能階圖

以 CBP 為主發光體，客發光體為 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 摻雜濃度為 10、25、50 wt % 時，最好的元件效率表現在摻雜濃度為 25 wt % 時，最大亮度為 6915 cd m⁻²，最大外部量子效率為 8.3 % (3.6 cd A⁻¹)，在高電流密度 100 mA cm⁻² 下的亮度為 2747 cd m⁻²，外部量子效率為 6.3 % (2.7 cd A⁻¹)。

以 CBP 為主發光體，客發光體為 $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 摻雜濃度為 10、25、50 wt % 時，最好的元件效率表現同樣為摻雜濃度為 25 wt % 時，最大亮度為 9923 cd m⁻²，最大外部量子效率為 10.6 % (8.9 cd A⁻¹)，在高電流密度 100 mA cm⁻²

下的亮度為 6605 cd m^{-2} ，外部量子效率為 7.9% (6.6 cd A^{-1})。

由圖 B3-6(a)電壓對電流密度作圖，當 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 摻雜濃度為 $100 \text{ wt}\%$ 時電荷直接注入(directly charge injection)於發光體(emitter)中沒有看到電荷捕捉(charge trapping)的效應產生，隨著摻雜濃度的減少，產生了電荷捕捉效應，造成操作電壓的提高。在摻雜濃度為 $25 \text{ wt}\%$ 電荷捕捉效應最為嚴重，所以在相同電流密度下摻雜濃度 $50 \text{ wt}\%$ 的電壓比摻雜濃度 $25 \text{ wt}\%$ 來的低。而圖 B3-7(b) $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 電壓對電流密度作圖，在相同的摻雜濃度下，其在相同電流密度下，電壓也與 $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 有相同的趨勢表現。

由於在客發光體摻雜濃度為 $25 \text{ wt}\%$ 下，存在載子捕捉效應，所以電子與電洞有效的在客發光體中再結合，使得外部量子效率大幅度的提升，但是相對的也造成較高的操作電壓，隨著摻雜濃度的增加至 $50 \text{ wt}\%$ ，外部量子效率隨之降低，產生了濃度驟熄的效應。

另外，圖 B3-8、B3-9 為不同濃度客發光體的電流密度對外部量子效率、電流密度對發光效率作圖中，在較高電流密度下($J=100 \text{ mA cm}^{-2}$)元件效率沒有明顯的降低，還是可以維持不錯的效率，因為加入了具有剛硬性 fluorene 基團有效的阻隔發光中心減低分子間的作用力，而抑制在高電流密度下所產生的三重態激發態自我驟熄的現象。

表 B3-4. **Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂** 與 **Os(abptz)₂(PPhMe₂)₂** 元件效率

Compound	Dopant [%]	V _{turn-on} [a][V]	B _{max} [cd m ⁻²]	η _c [b] [cd A ⁻¹]	η _{ext} [b] [%]	Efficiency[c] [%, cd m ⁻² , cd A ⁻¹]
Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂	100	4.0	6853	1.0	2.5	2.4, 987, 1.0
	50	5.5	9671	2.4	5.8	5.6, 2279, 2.2
	25	6.5	6915	3.6	8.3	6.3, 2747, 2.7
	10	7.0	2310	1.1	2.9	2.0, 793, 0.8
Os(abptz)₂(PPhMe₂)₂	100	3.0	15350	3.6	5.0	4.7, 3395, 3.4
	50	5.9	20763	3.5	4.7	6.4, 4748, 4.7
	25	6.0	9923	8.9	10.6	7.9, 6605, 6.6
	10	9.0	4315	2.7	3.2	3.0, 2534, 2.5

[a] At a brightness of 1 cd m⁻². [b] Maximum value [c] Values collected at 100 mA cm⁻².

第四章 結論

我們成功合成出 **Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂** 和 **Os(abptz)₂(PPhMe₂)₂** 兩個以鐵金屬為發光中心的樹枝狀紅色磷光材料，以旋轉塗佈製程，製作成高效率的紅色磷光元件。藉由三苯胺加入，增加了材料電荷傳輸性質，在主發光體 CBP 加入，以 **Os(abptz)₂(PPhMe₂)₂**(25 wt %) 為發光層的元件，其最大外部量子效率可以達到 10.6 %，顯示出不錯的效率表現。因具有的剛硬性與立體障礙的化學結構，使得發光中心間分子的作用力減弱，使得元件在高電流密度下還是可以維持不錯的元件表現。

參考文獻

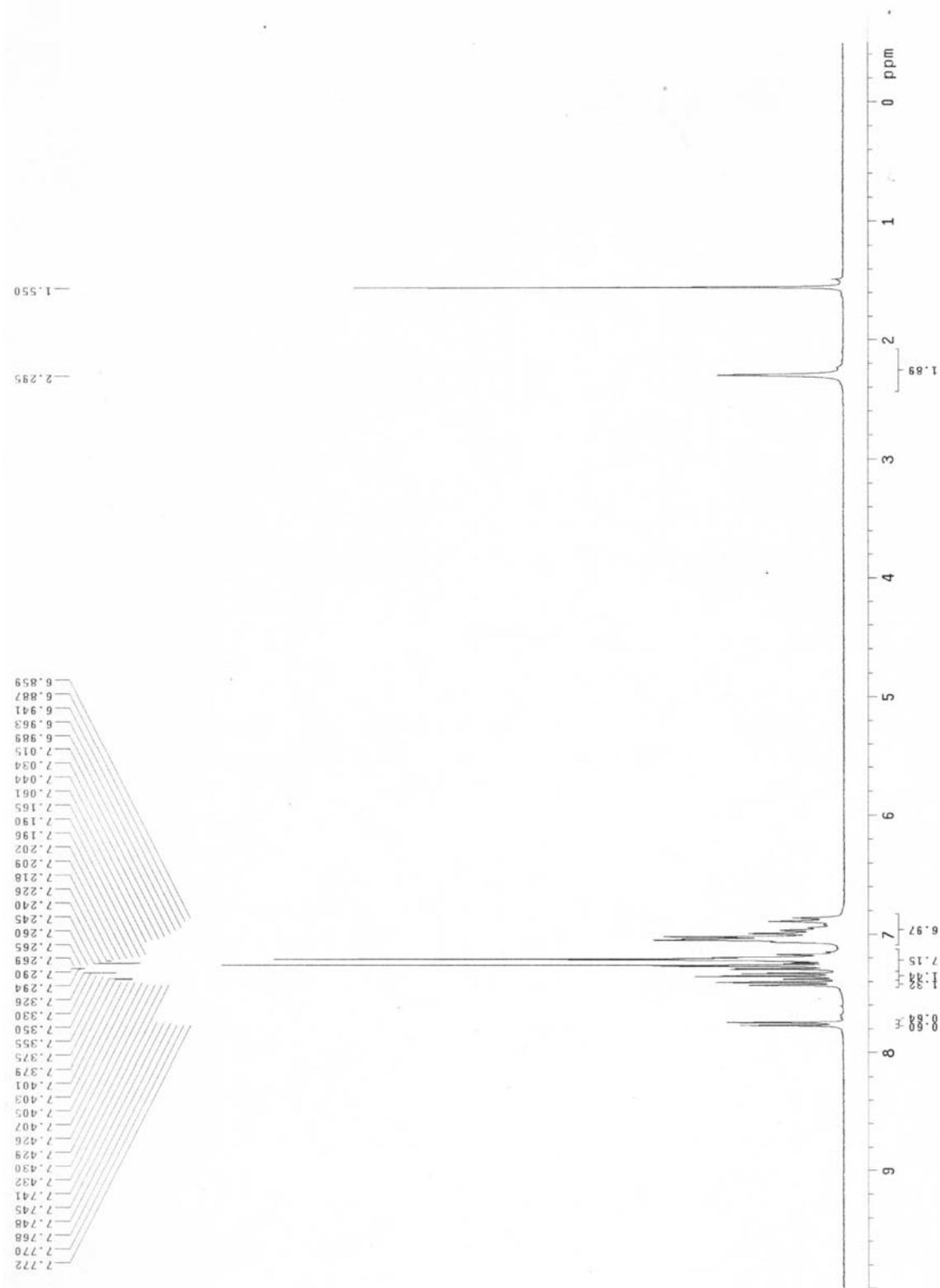
1. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
4. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
5. Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477.
6. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
7. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
8. Su, S. J.; Sasabe, H.; Takeda, T.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1691.
9. Tokito, S.; Iijima, T.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Tsuzuki, T.; Sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569.
10. 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.
11. Tsuzuki, T.; Tokito, S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 276.
12. Lai, M.Y.; Chen, C. H.; Huang, W. S.; Lin, J. T.; Ke, T. H.; Chen, L.Y.; Tsai, M.

- H.; Wu, C. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 581.
13. Hung, W. Y.; Tsai, T. C.; Ku, S. Y.; Chi, L. C.; Wong, K. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5822.
14. Tao, Y.; Wang, Q.; Yang, C.; Wang, Q.; Zhang, Z.; Zou, T.; Qin, J.; Ma, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8104.
15. Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
16. Ge, Z.; Hayakawa, T.; Ando, S.; Ueda, M.; Akiike, T.; Miyamoto, H.; Kajita, T.; Kakimoto, M. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 584.
17. Liao, Y. L.; Lin, C. Y.; Wong, K. T.; Hou, T. H.; Hung, W. Y. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4511.
18. Kamtekar, K. T.; Wang, C.; Bettington, S.; Batsanov, A. S.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Ahn, J. H.; Rabinal, M.; Petty, M. C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3823.
19. Ge, Z.; Hayakawa, T.; Ando, S.; Ueda, M.; Akiike, T.; Miyamoto, H.; Kajita, T.; Kakimoto, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2532.
20. Ge, Z.; Hayakawa, T.; Ando, S.; Ueda, M.; Akiike, T.; Miyamoto, H.; Kajita, T.; Kakimoto, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 421.
21. Tsai, M. H.; Hong, Y. H.; Chang, C. H.; Su, H. C.; Wu, C. C.; Matoliukstyte, A.; Simokaitiene, J.; Grigalevicius, S.; Grazulevicius, J. V.; Hsu, C. P. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 862.
22. Zhou, G.; Wong, W. Y.; Zhiyuan, B. Y.; Wang, X. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1149.

23. Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Gao, Z. Q.; Chen, C. H.; Cheah, K. W.; Yao, B.; Xie, Z. Y.; Wang, Q.; Ma, D. G.; Wang, L. X.; Yu, X. M.; Kwok, H. S.; Lin, Z. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 319.
24. Whang, D. R.; You, Y.; Kim, S. H.; Jeong, W. I.; Park, Y. S.; Kim, J. J.; Park, S. *Y. Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 233501.
25. Perepichka, I. I.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Palsson, L. O. *Chem. Commun.* **2005**, 3397.
26. Huang, T. H.; Whang, W. T.; Shen, J. Y.; Wen, Y. S.; Lin, J. T.; Ke, T. H.; Chen, L. Y.; Wu, C. C. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1449.
27. Liu, J.; Zou, J.; Yang, W.; Wu, H.; Li, C.; Zhang, B.; Peng, J.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4499.
28. Chen, C.; Yang, L. M., *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2209.
29. Cha, S. W.; Jin, J. I. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 479.
30. Vougioukalakis, G. C.; Orfanopoulos, M. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8649.
31. Yeh, H. C.; Lee, R. H.; Chan, L. H.; Lin, T. Y. J.; Chen, C. T.; Balasubramaniam, E.; Tao, Y. T. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2788.
32. 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.
33. Chou, P. T.; Yu, W. S.; Cheng, Y. M.; Pu, S. C.; Yu, Y. C.; Lin, Y. C.; Huang; Chen, C. T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6487.
34. Seo, E. T.; Nelson, R. F.; Fritsch, J. M.; Marcoux, L. S.; Leedy, D. W.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3498.

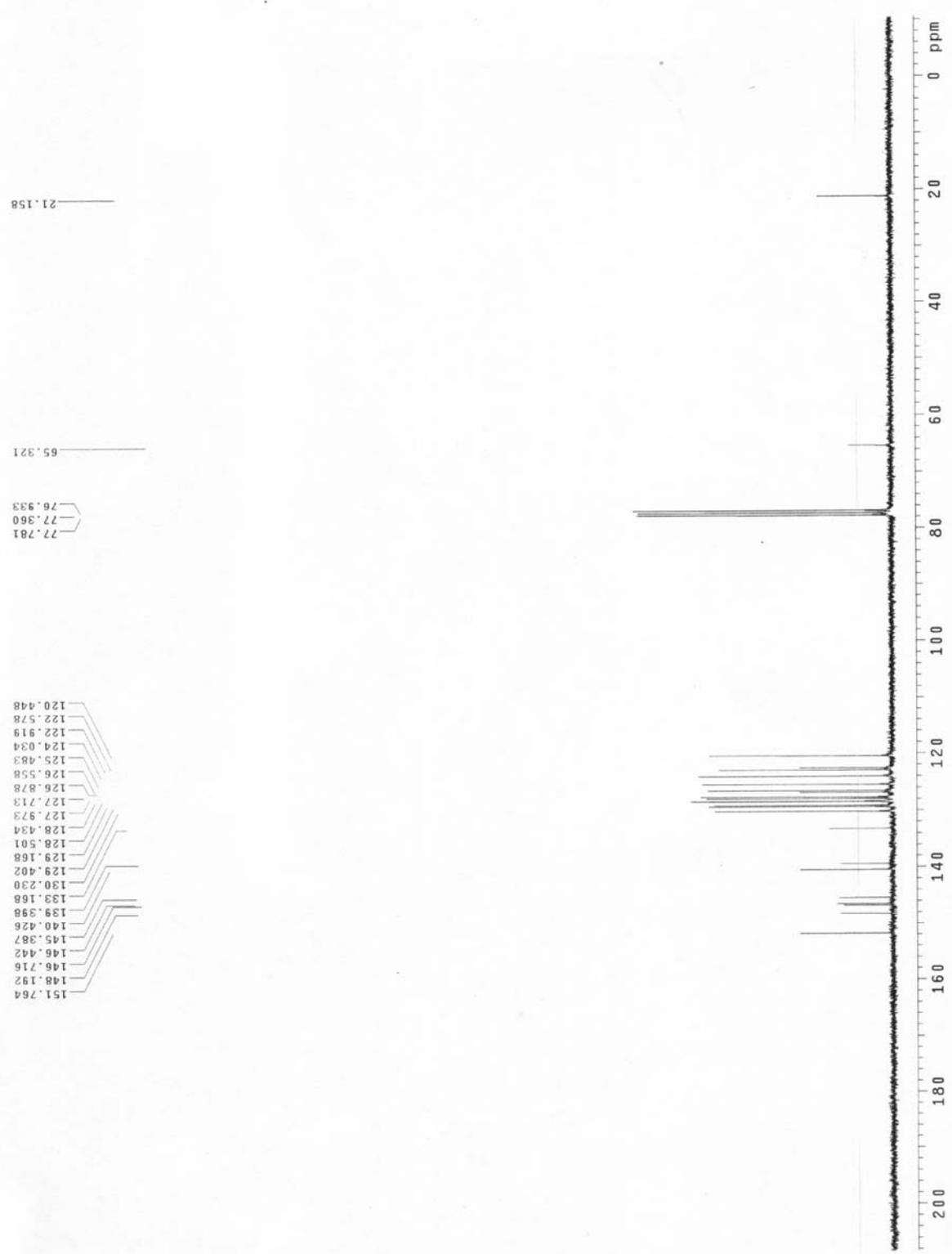
35. Tsai, M. H.; Lin, H. W.; Su, H. C.; Ke, T. H.; Wu, C. C.; Fang, F. C.; Liao, Y. L.; Wong, K. T.; Wu, C. I. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1216.
36. Ku, C. H.; Kuo, C. H.; Chen, C. Y.; Leung, M. K.; Hsieh, K. H. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1296.
37. Zhang, K.; Chen, Z.; Yang, C.; Zhang, X.; Tao, Y.; Duan, L.; Chen, L.; Zhu, L.; Qin, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3451.
38. Yang, X. H.; Wu, F. I.; Neher, D.; Chien, C. H.; Shu, C. F. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1629.
39. Zhang, Y.; Xu, Y.; Niu, Q.; Peng, J.; Yang, W.; Zhu, X.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 992.
40. Tao, Y.; Wang, Q.; Yang, C.; Zhang, K.; Wang, Q.; Zou, T.; Qin, J.; Ma, D. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4091.
41. Ding, J.; Lü, J.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2754.
42. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74.
43. Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C.; Bharathi, P.; Moore, J. S. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.
44. Halim, M.; Pillow, J. N. G.; Samuel, I. D. W.; Burn, P. L. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 371.
45. Adronov, A.; Frechet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
46. Anthopoulos, T. D.; Frampton, M. J.; Nandras, E. B.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 557.

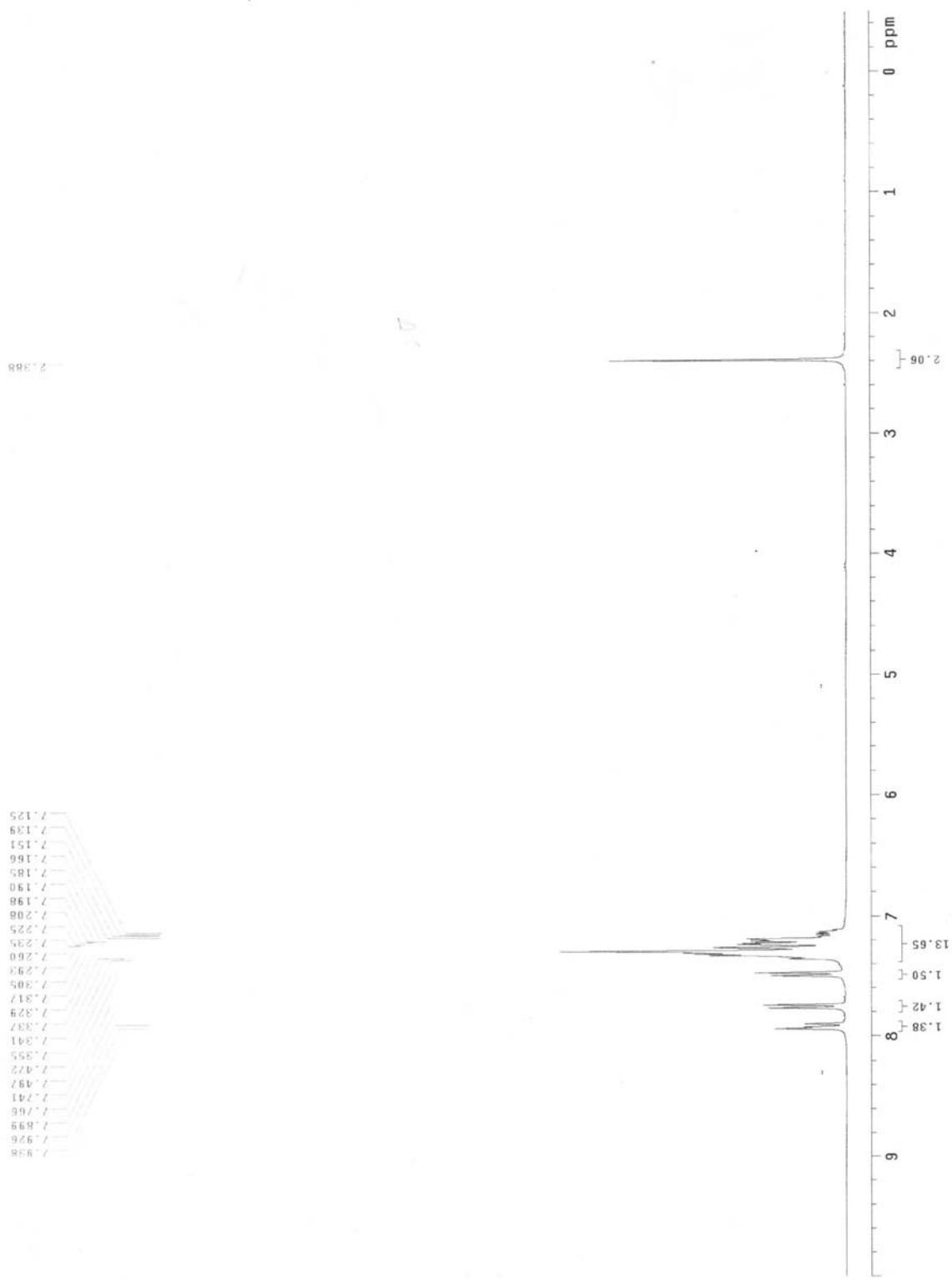
47. Lupton, J. M.; Samuel, I. D. W.; Beavington, R.; Frampton, M. J.; Burn, P. L.; Bässler, H. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (15), 155206.
48. Zhou, G.; Wong, W. Y.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1149.
49. Chou, P. T.; Chi, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380.
50. Chi, Y.; Chou, P. T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1421.
51. Bleicher, K. H.; Wareing, J. R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4591.
52. Henkel, B.; Bayer, E. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9401.
53. Shu, C. F.; Dodda, R.; Wu, F. I.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
54. Cheng, Y. M.; Lee, G. H.; Chou, P. T.; Chen, L. S.; Chi, Y.; Yang, C. H.; Song, Y. H.; Chang, S. Y.; Shih, P. I.; Shu, C. F. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 183.



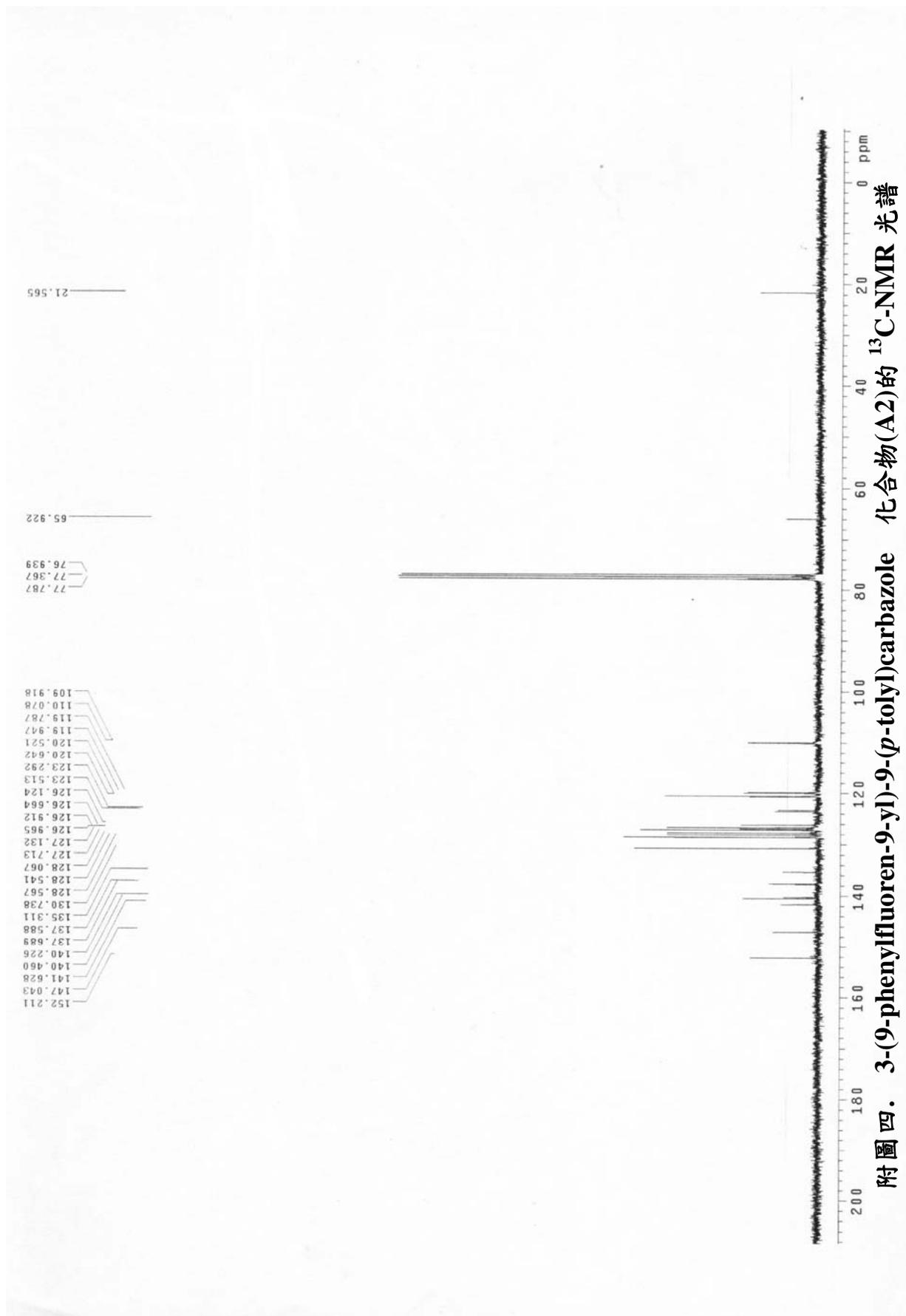
附圖一. 4-(9-phenylfluoren-9-yl)-N-(p-tolyl)-diphenylamine 化合物(A1)的 ¹H-NMR 光譜

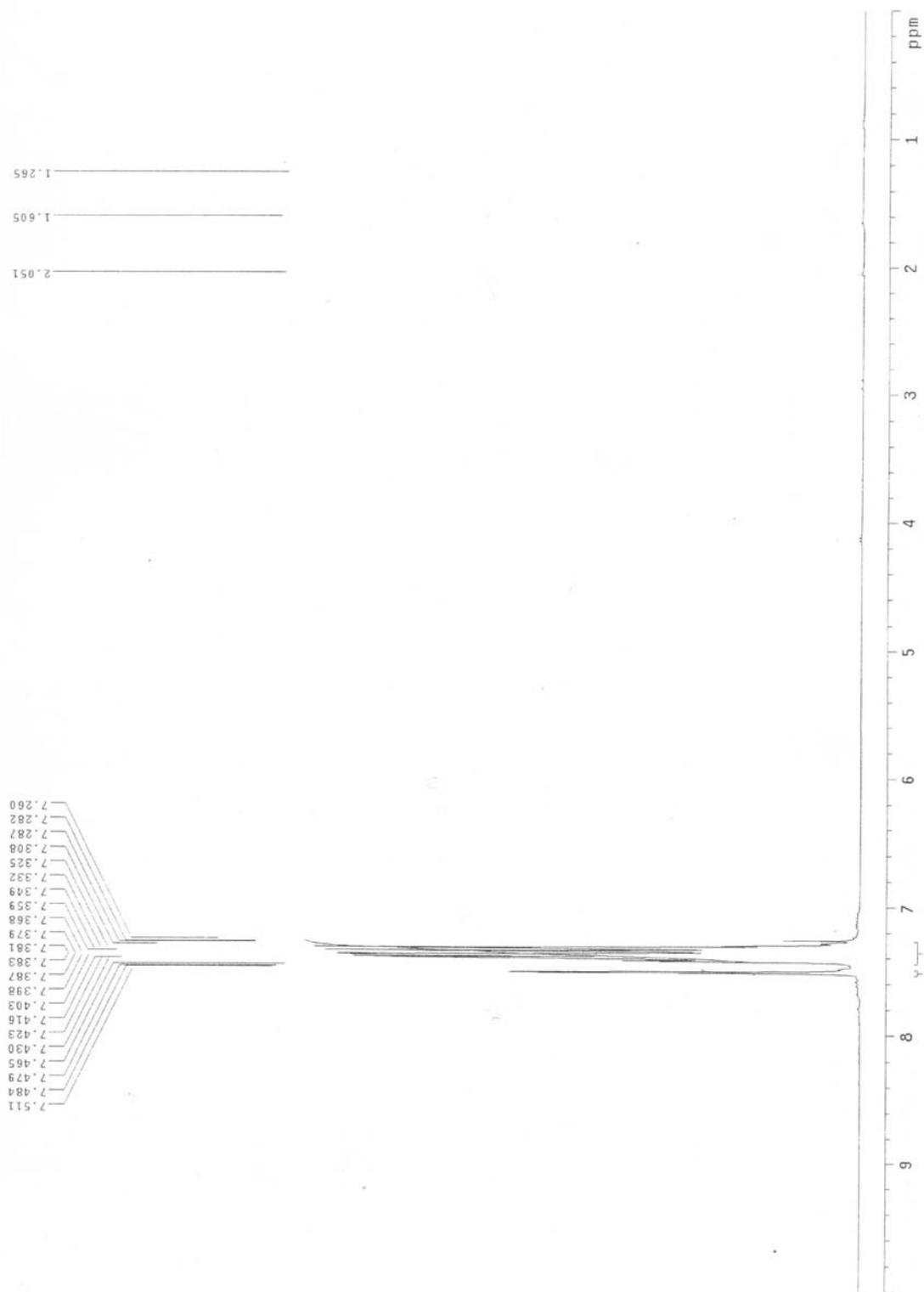
附圖二. 4-(9-phenylfluoren-9-yl)-N-(p-tolyl)-diphenylamine 化合物(A1)的 ¹³C-NMR 光譜



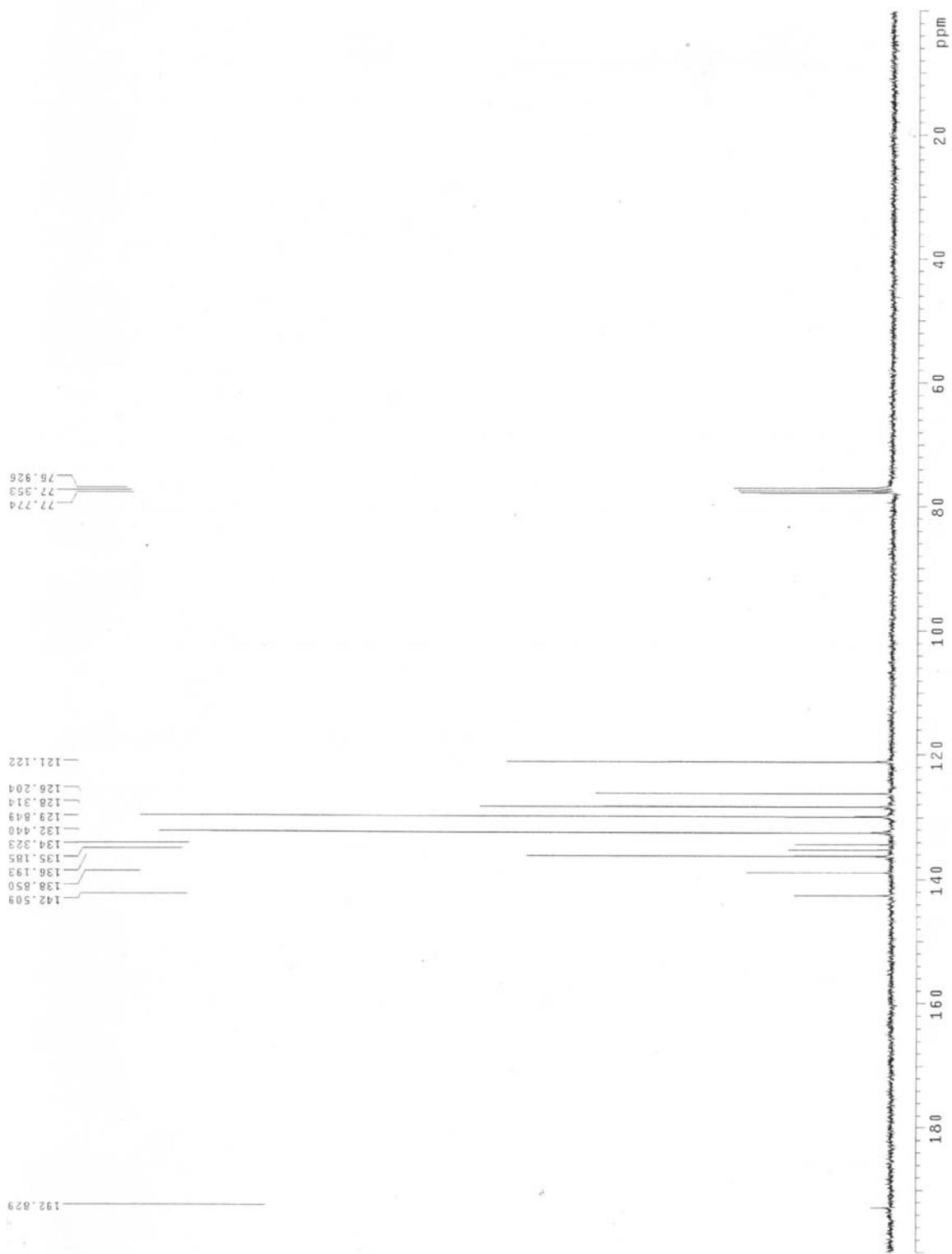


附圖三. 3-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(*p*-tolyl)carbazole 化合物(A2)的 ¹H-NMR 光譜

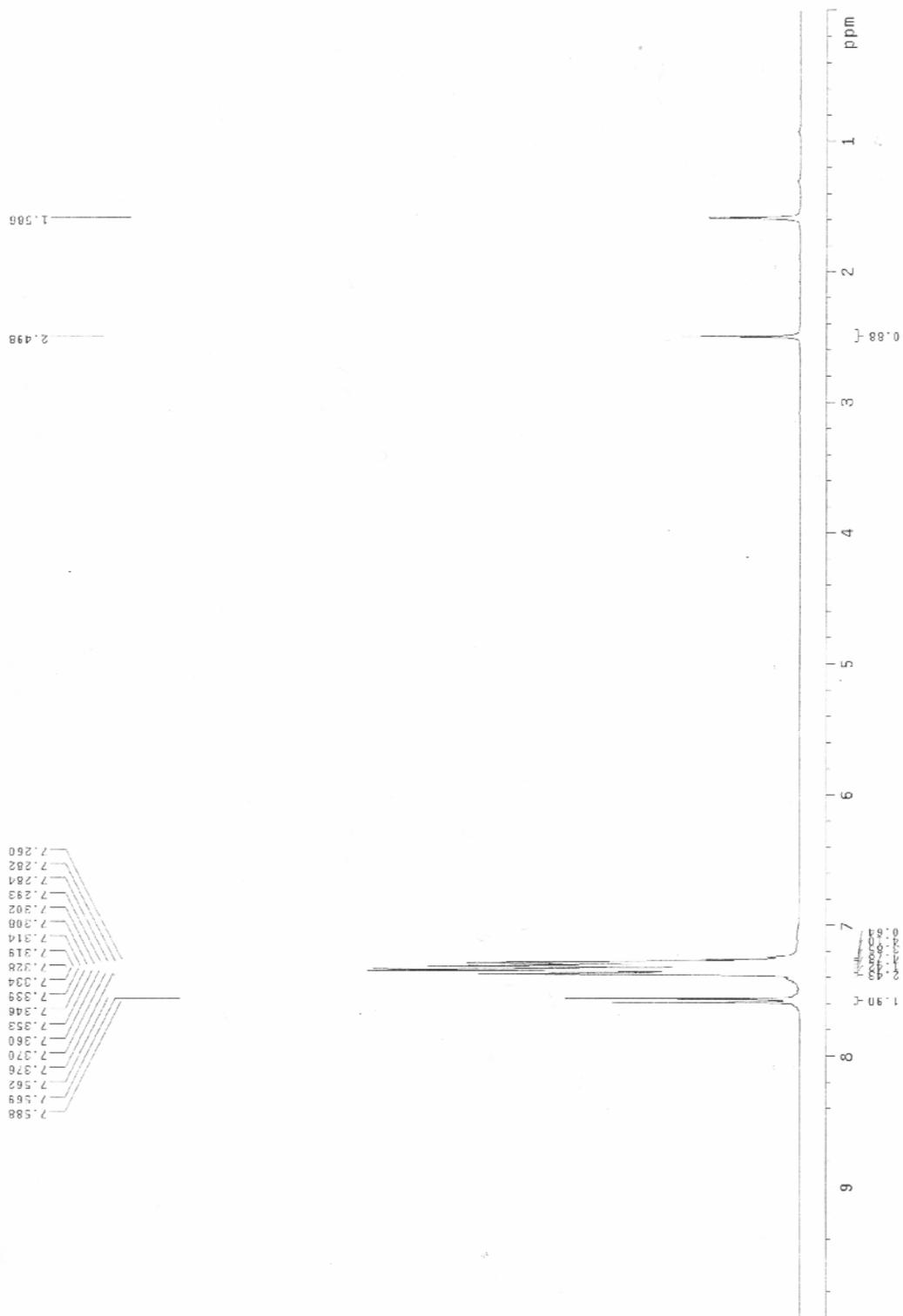




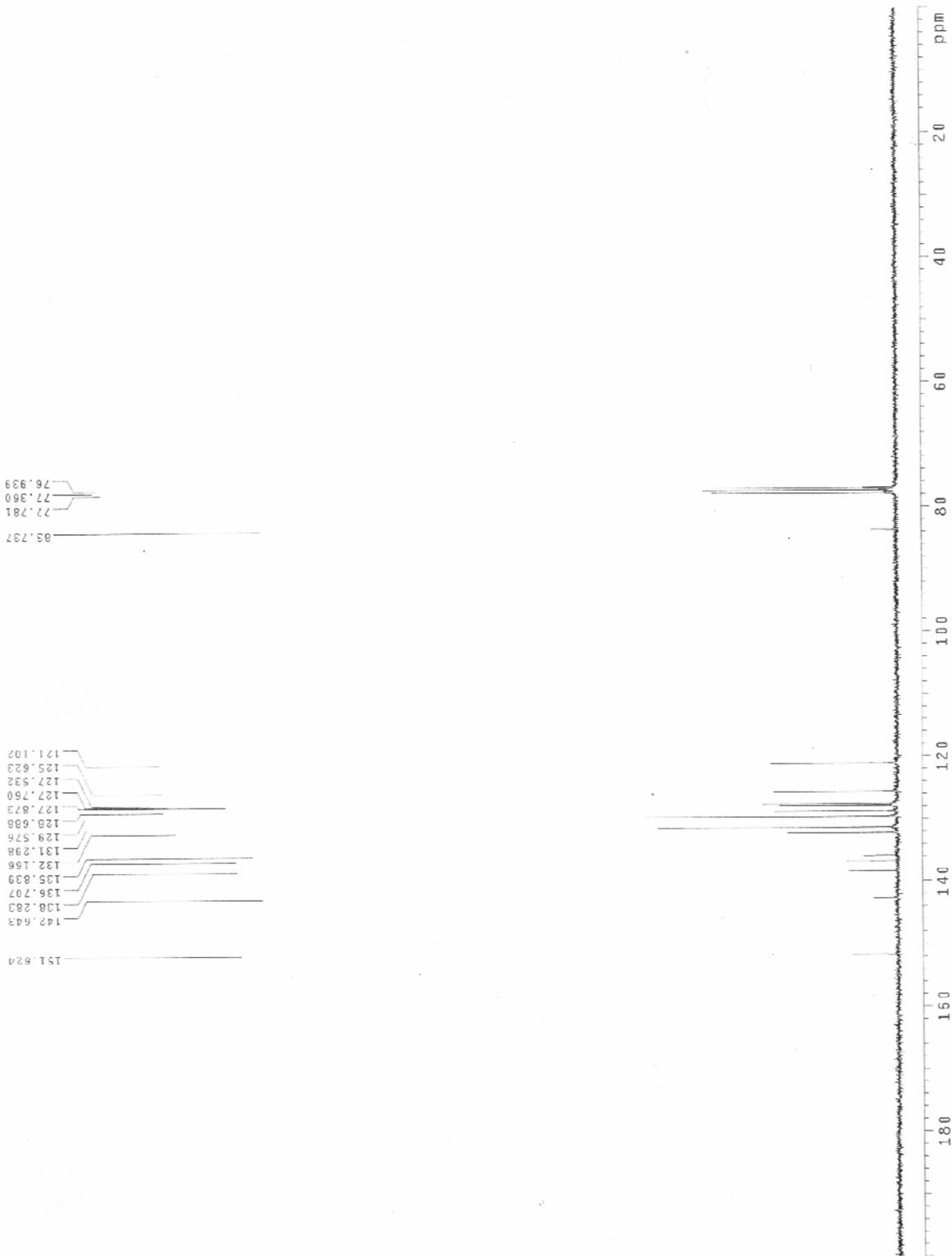
附圖五. 2,7-bis(phenylthio)fluorenone 化合物(A3)的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



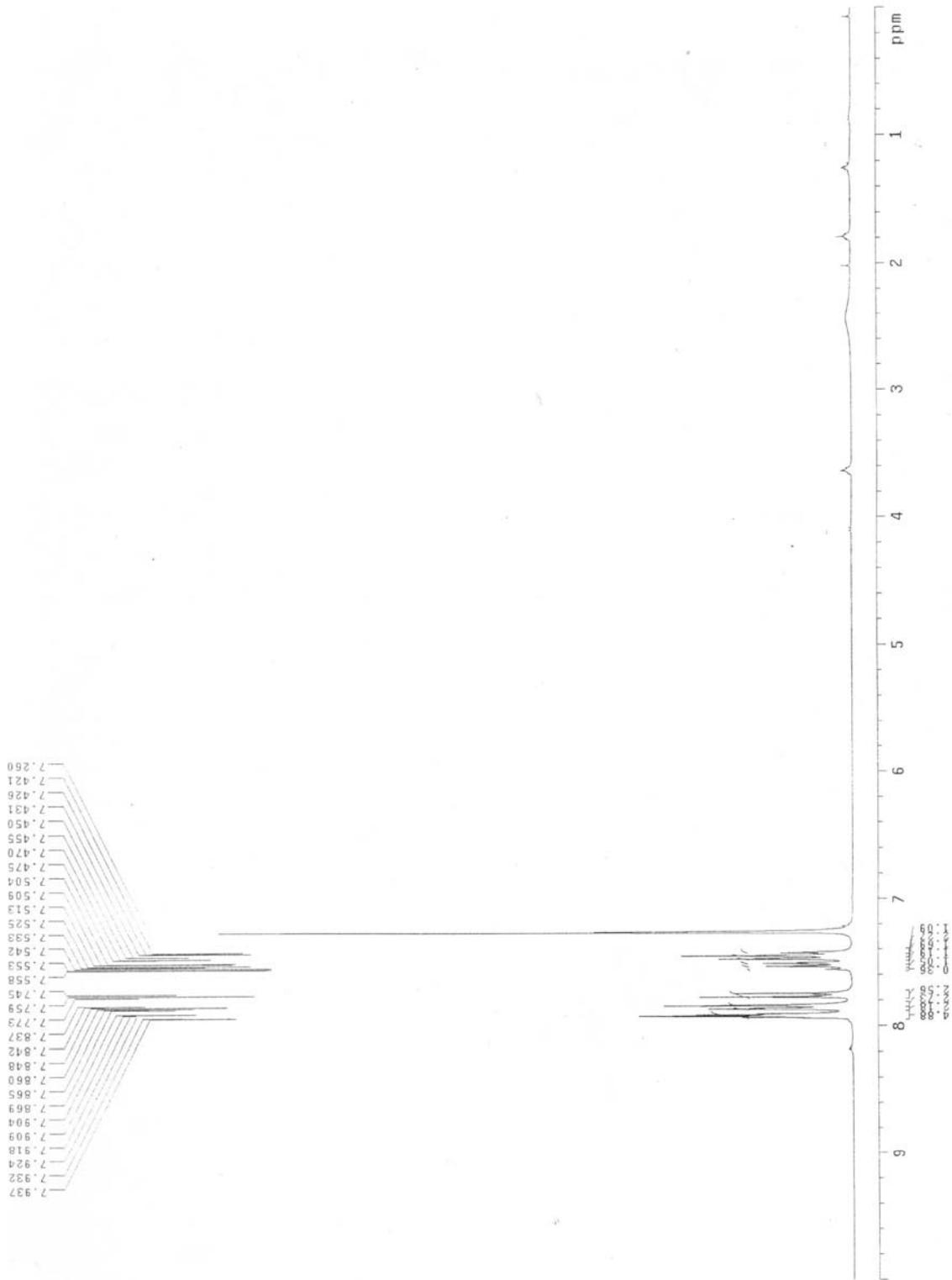
附圖六. 2,7-bis(phenylthio)fluorenone 化合物(A3)的 ¹³C-NMR 光譜



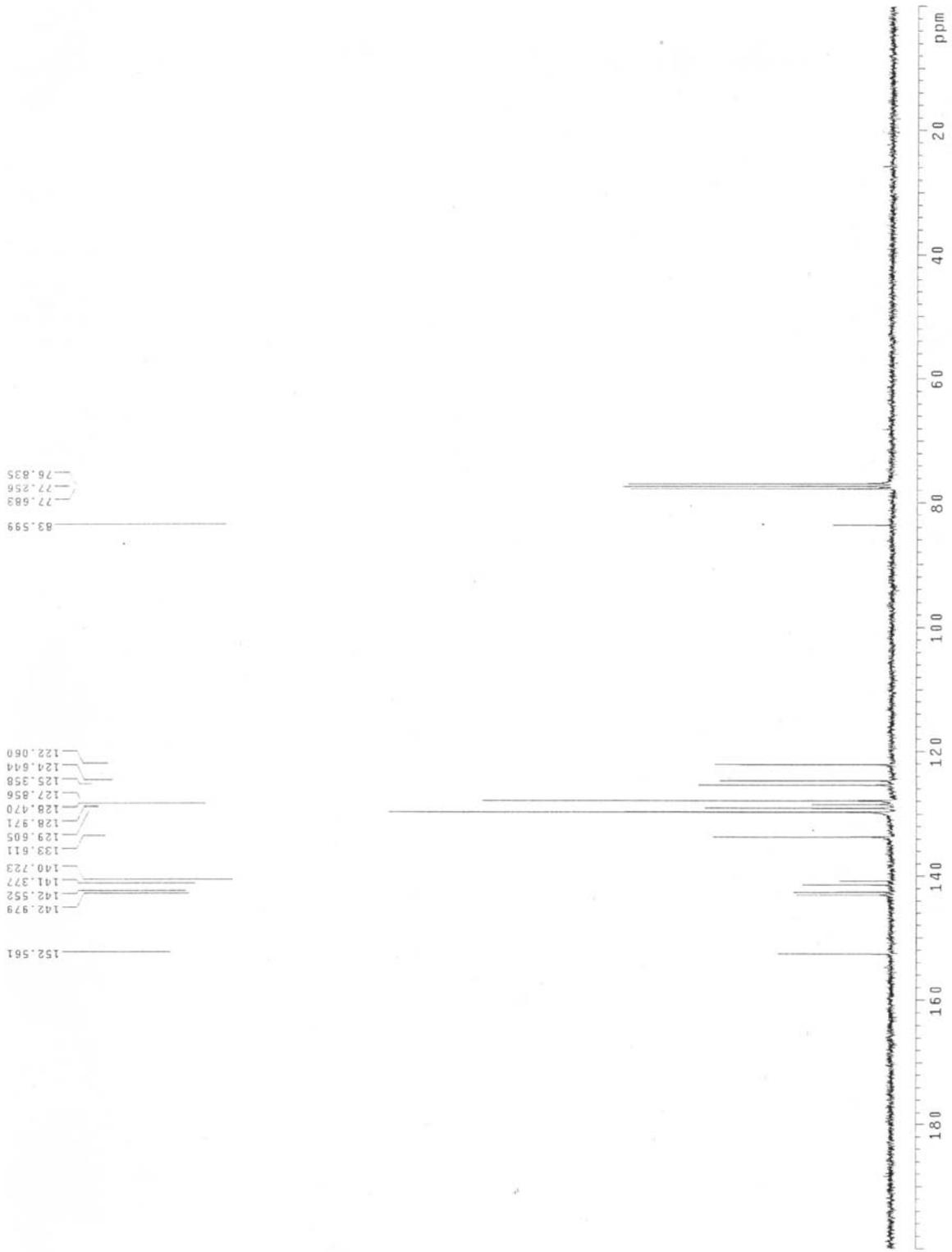
附圖七. 2,7-bis(phenylthio)-9-phenylfluorene 化合物(A4)的 ¹H-NMR 光譜



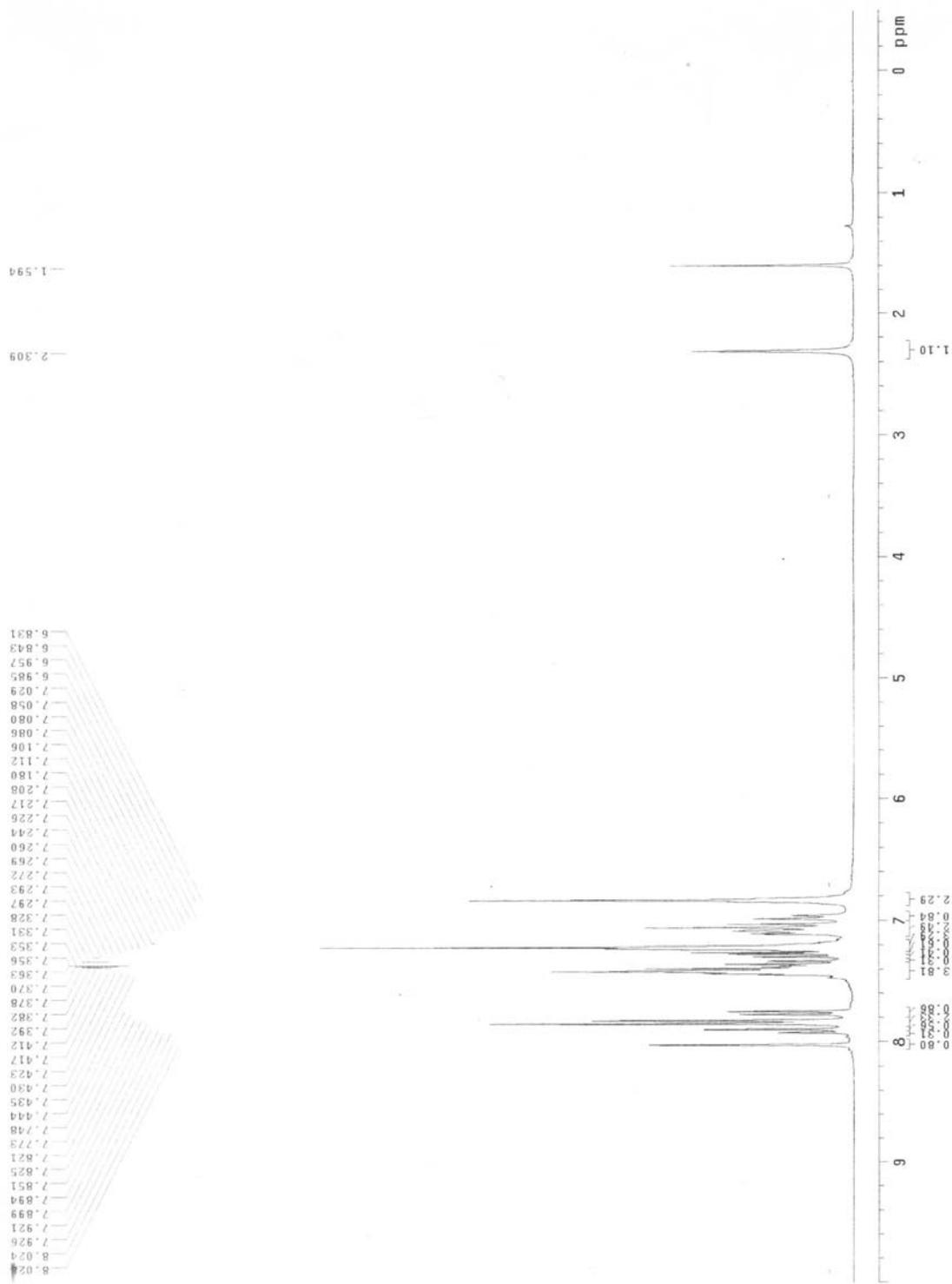
附圖八. 2,7-bis(phenylthio)-9-phenylfluorene 化合物(A4)的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜



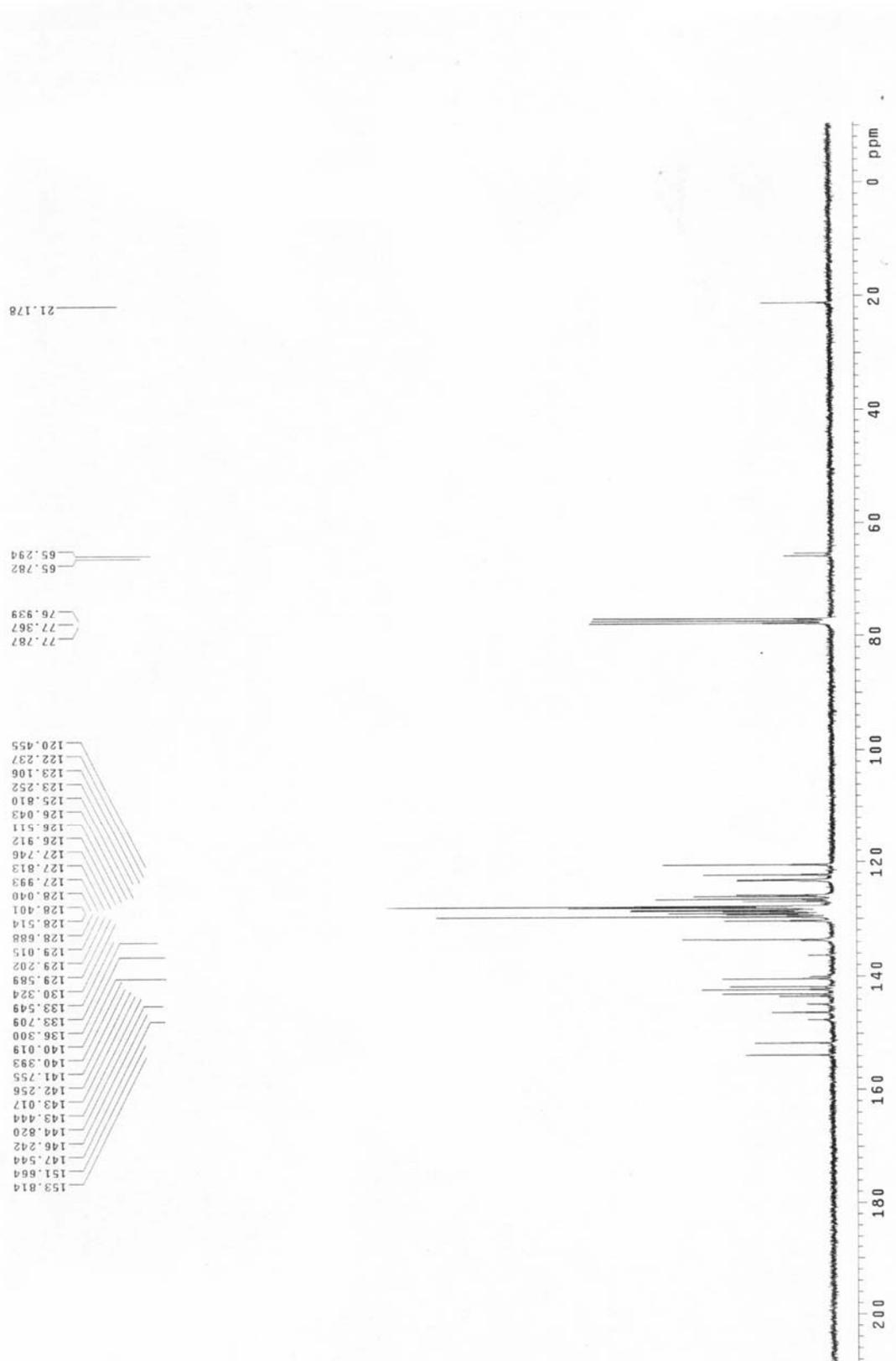
附圖九. 2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluorene 化合物(A5)的 ¹H-NMR 光譜



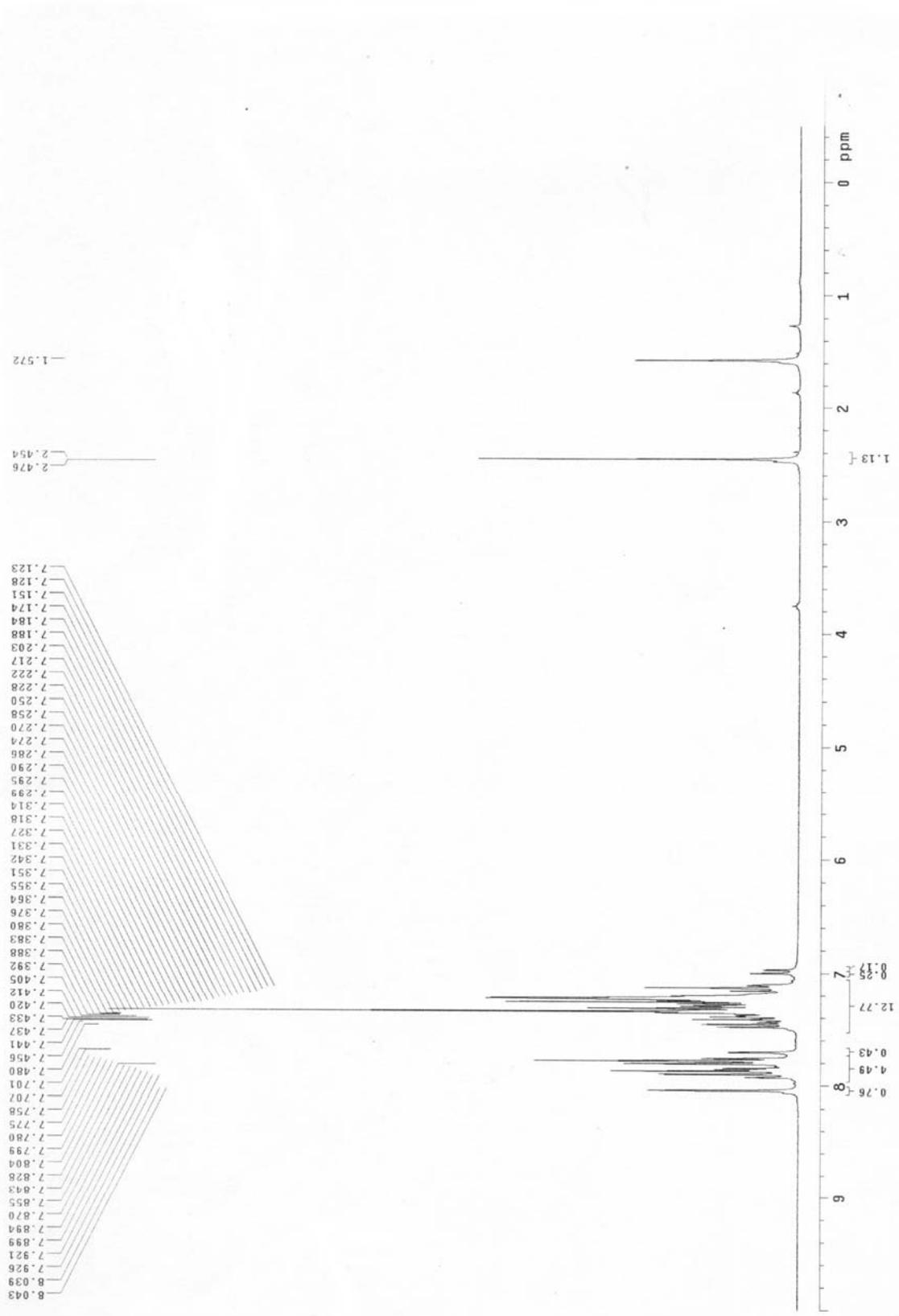
附圖十. 2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluorene 化合物(A5)的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜



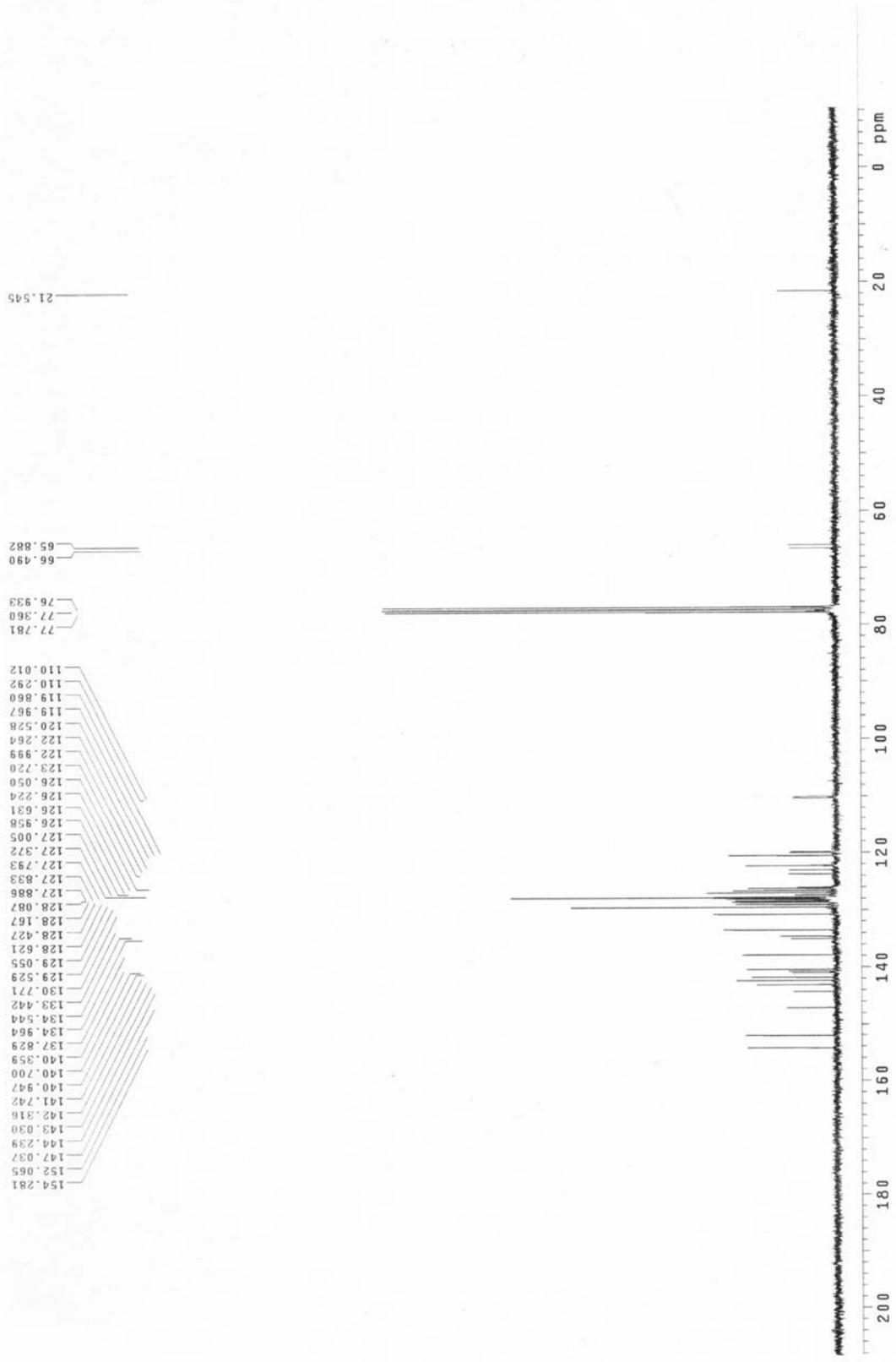
附圖十一. 4-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]phenyl-4'-(9-phenylfluoren-9-yl)phenyl-N-(*p*-tolyl)amine 化合物 SFTA 的 ¹H-NMR 光譜



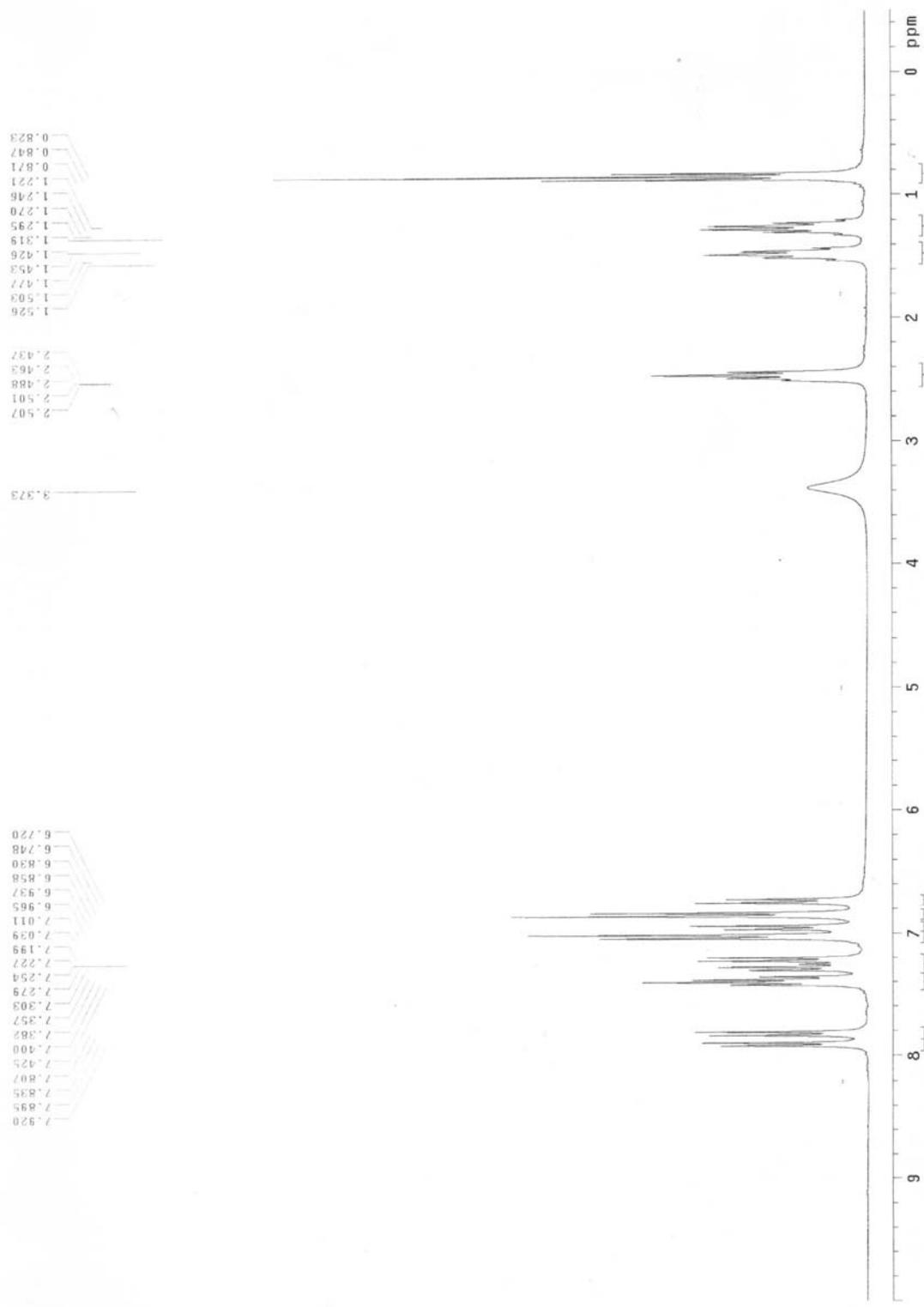
附圖十二. 4-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]phenyl-4'-(9-phenylfluoren-9-yl)phenyl-N-(*p*-tolyl)amine 化合物 SFTA 的 ^{13}C -NMR 光譜



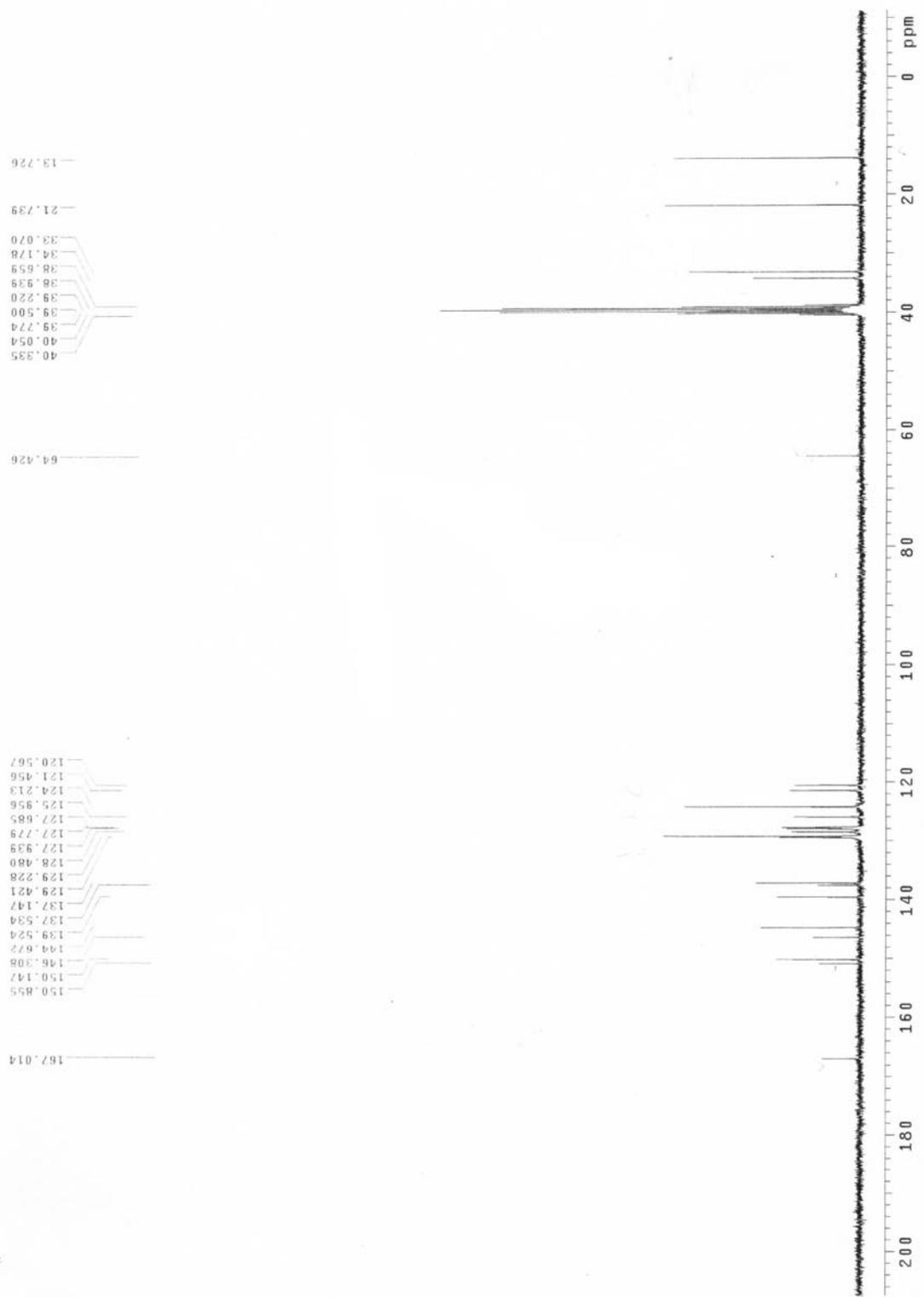
附圖十三. 3-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]-6-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(*p*-tolyl)carbazole 化合物 SFTC 的 ¹H-NMR 光譜



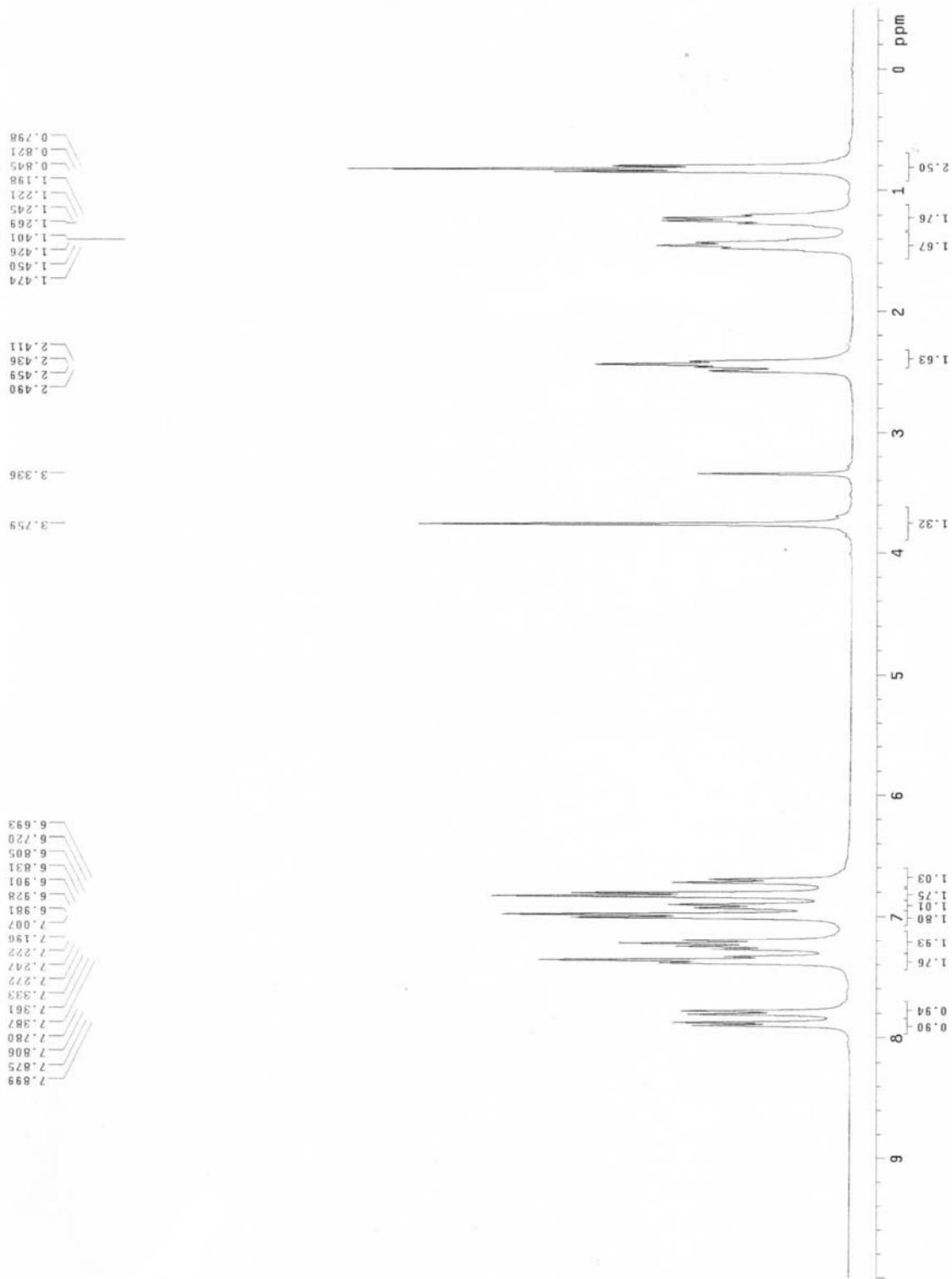
附圖十四. 3-[2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenylfluoren-9-yl]-6-(9-phenylfluoren-9-yl)-9-(*p*-tolyl)carbazole 化合物 SFTC 的 ^{13}C -NMR 光譜



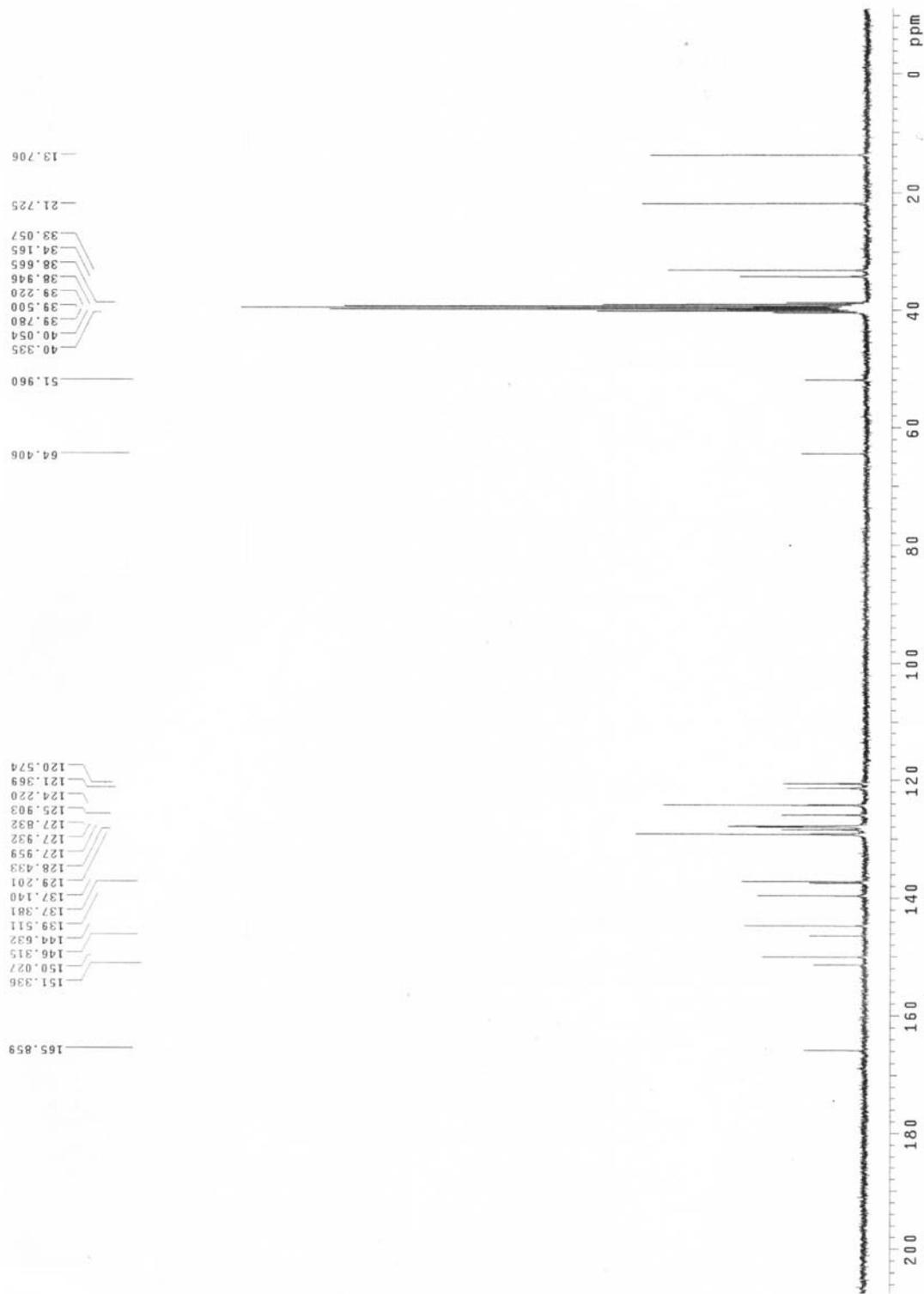
附圖十五. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-(4-carboxyphenyl)fluorene 化合物(B1)的 ¹H-NMR 光譜



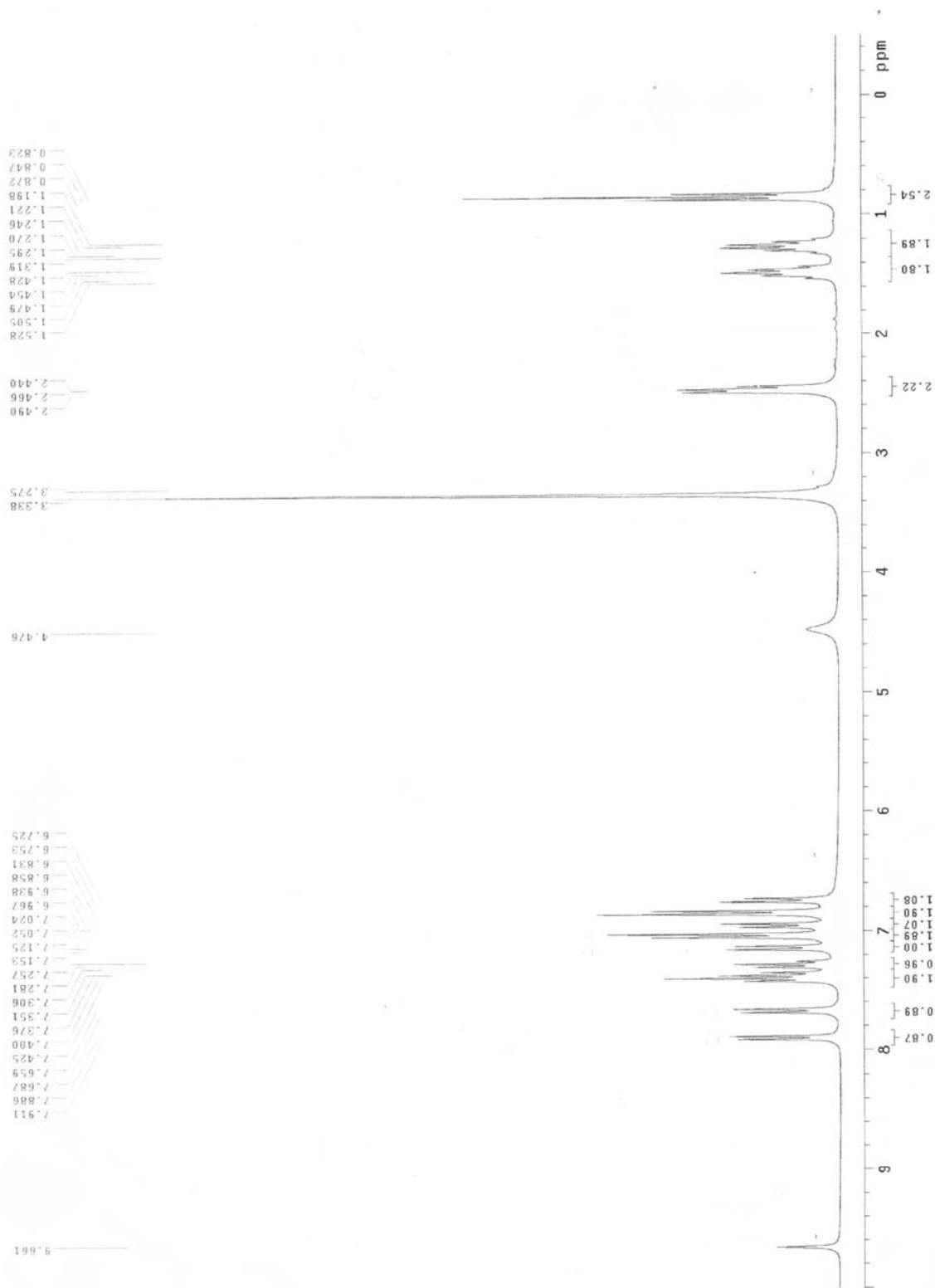
附圖十六. 9-(N,N-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-(4-carboxyphenyl)fluorene 化合物(B1)的 ¹³C-NMR 光譜



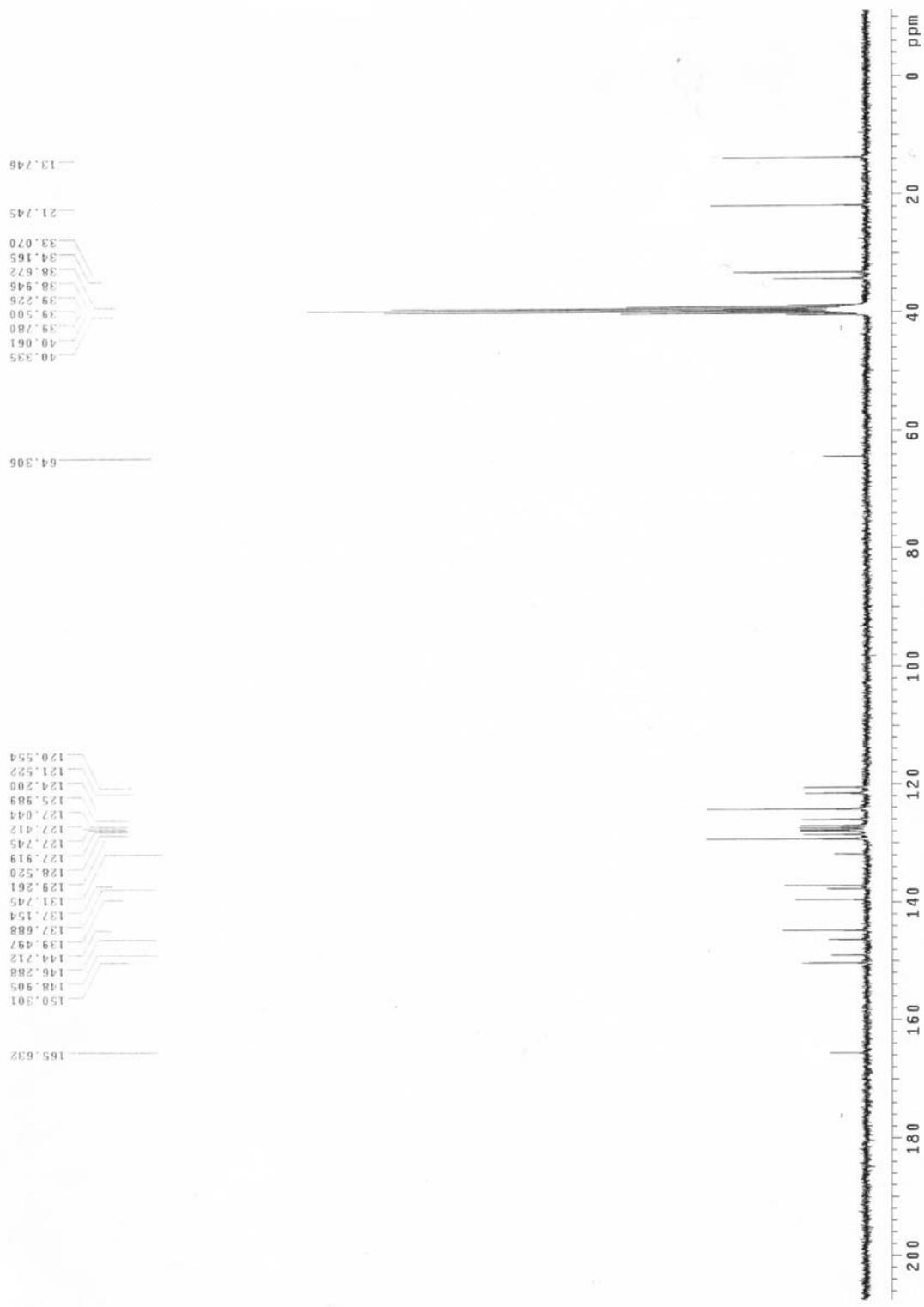
附圖十七. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[(4-methylcarbonyl)phenyl]fluorene 化合物(B2)的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



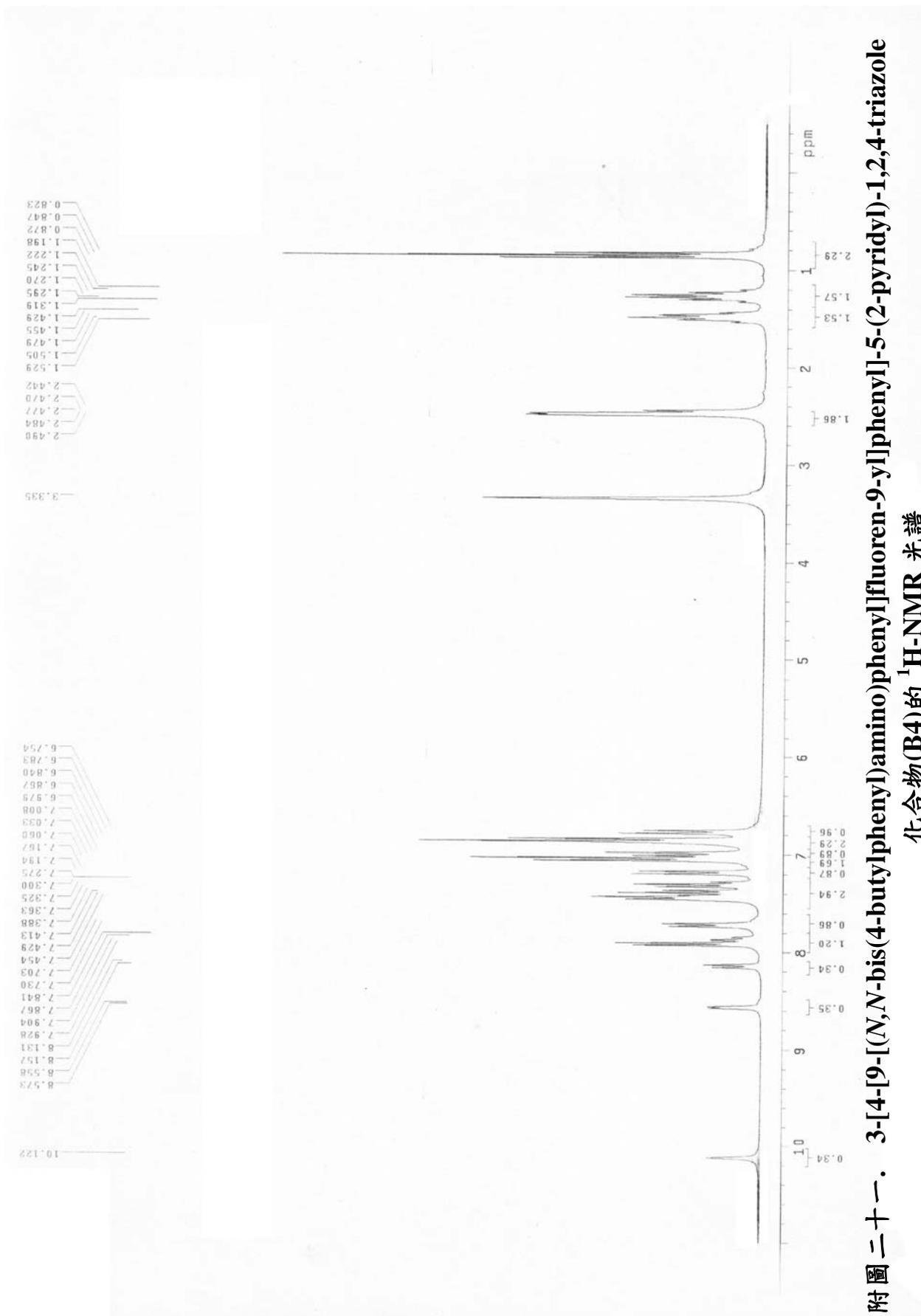
附圖十八. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[(4-methylcarbonyl)phenyl]fluorene 化合物(B2)的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



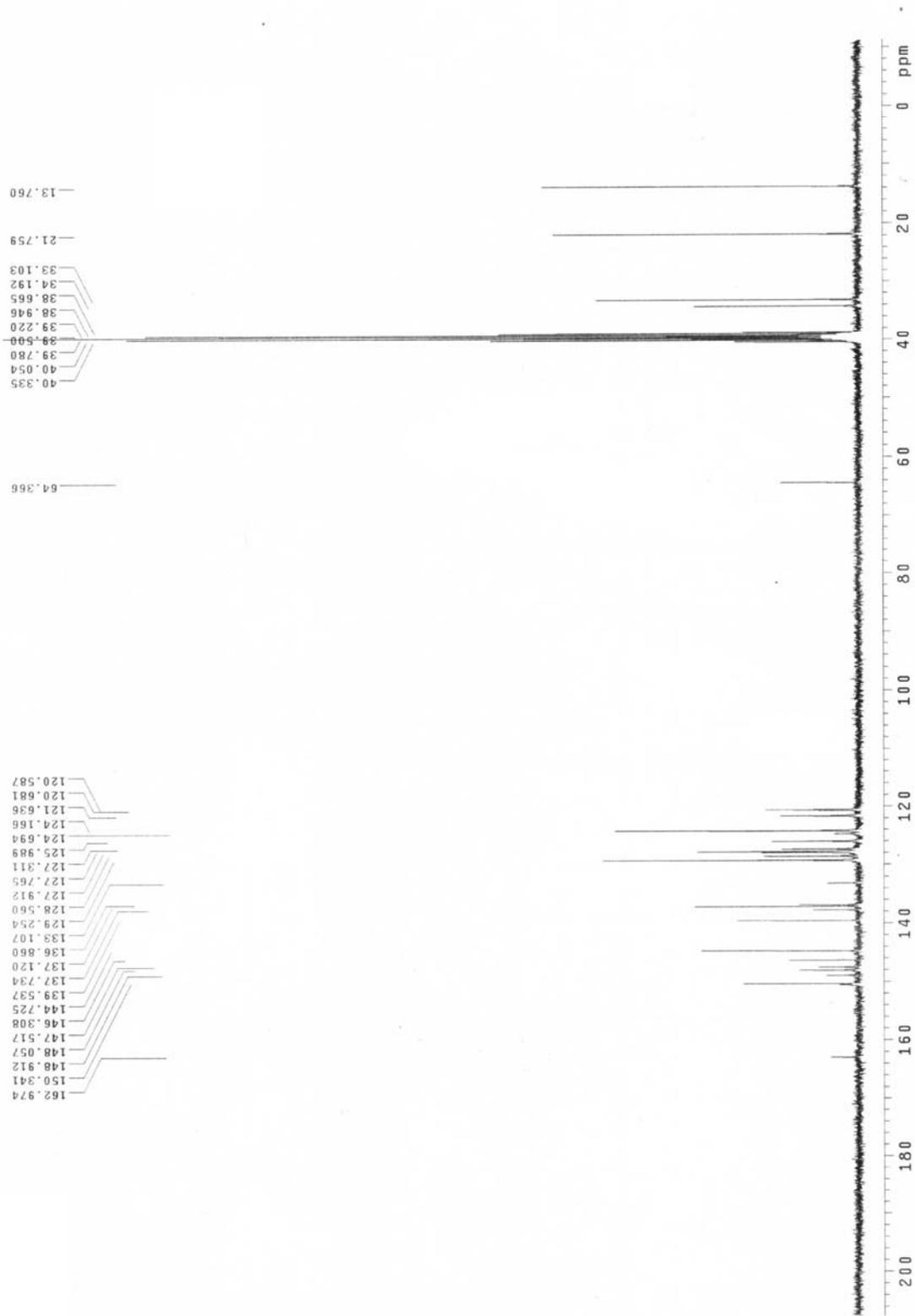
附圖十九. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[4-(hydrazinecarbonyl)phenyl]fluorene 化合物(B3)的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



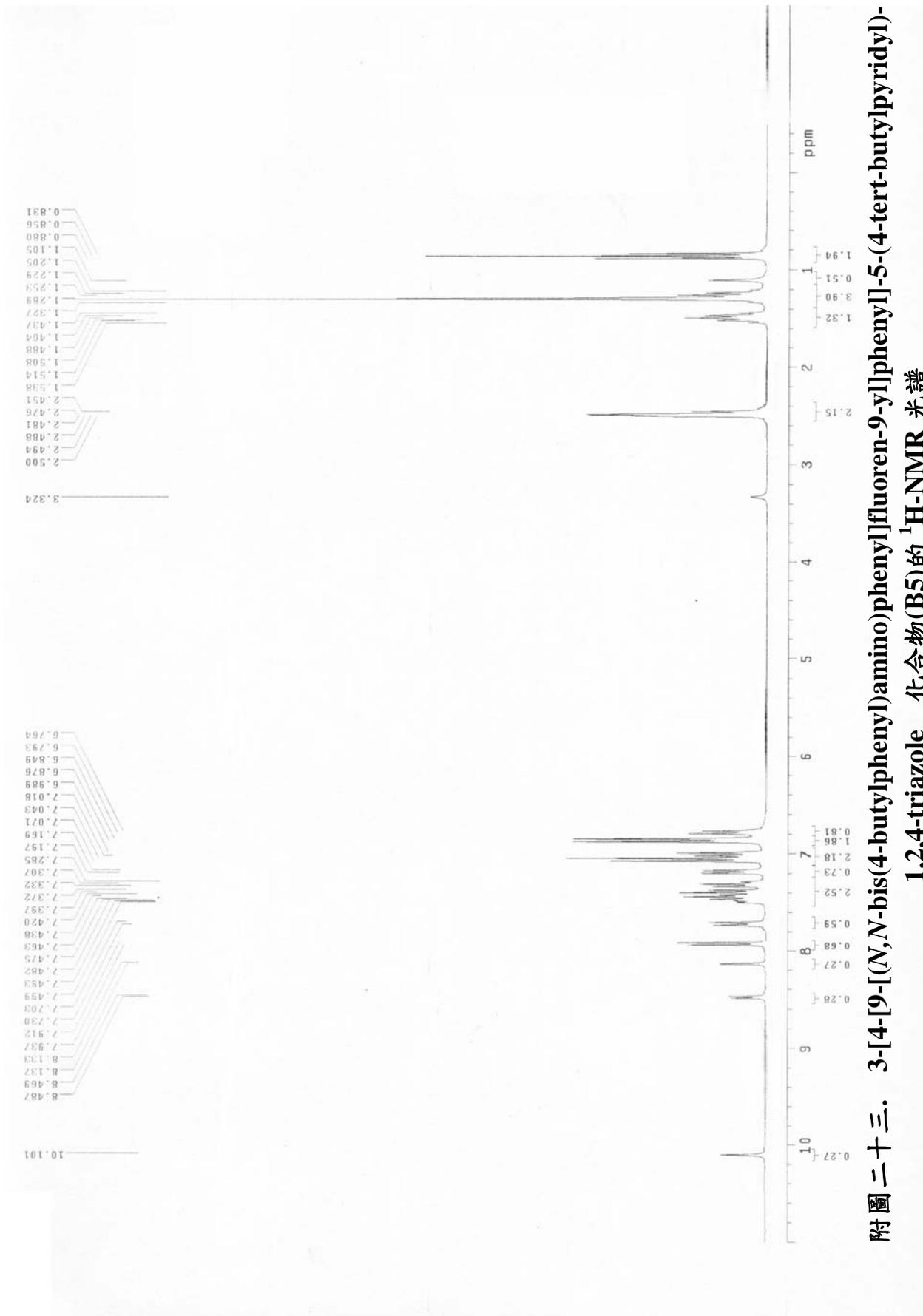
附圖二十. 9-(*N,N*-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl-9-[4-(hydrazinecarbonyl)phenyl]fluorene 化合物(B3)的 ^{13}C -NMR 光譜



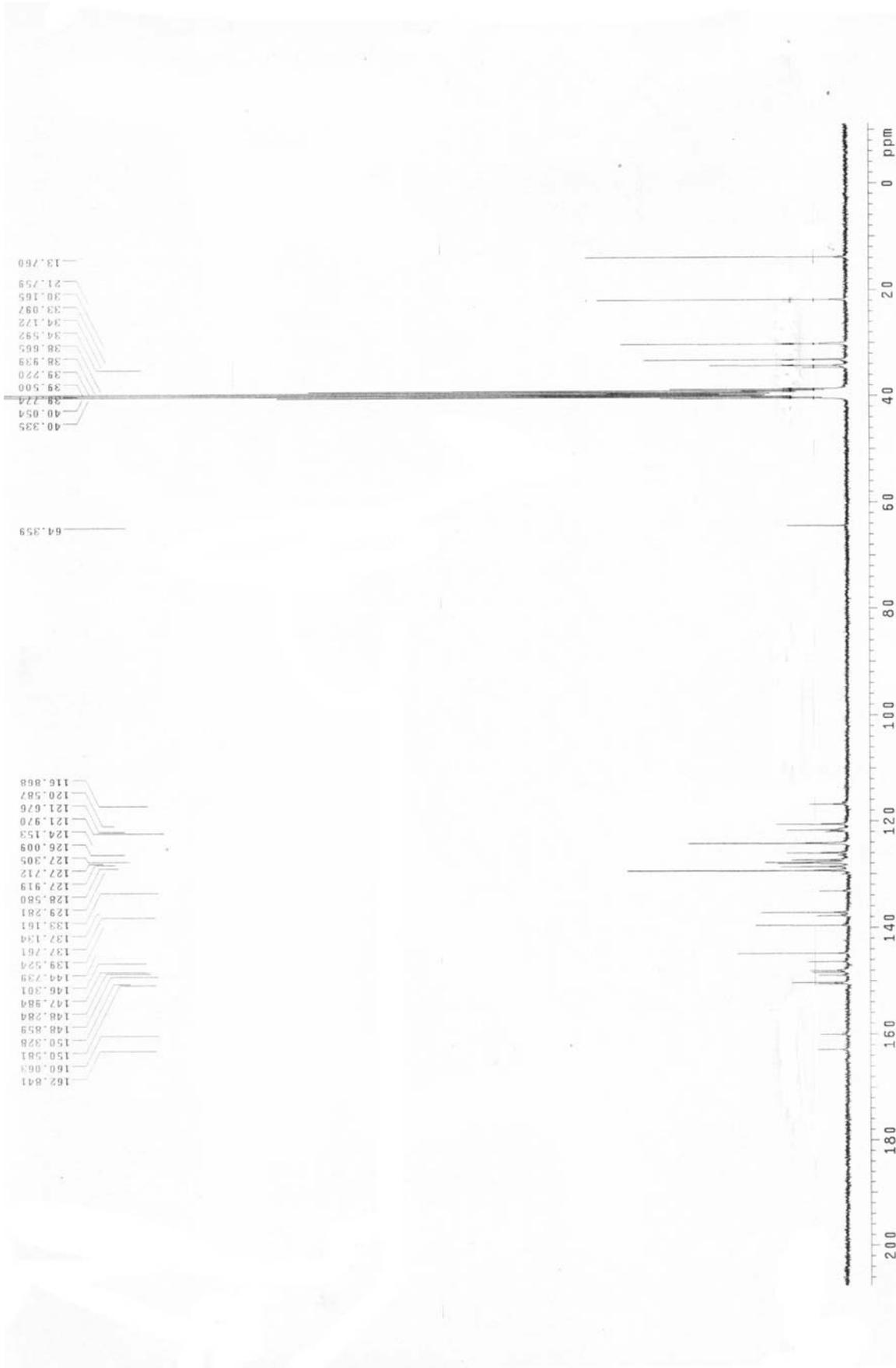
附圖二十一. 3-[4-[9-[(N,N-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole 化合物(B4)的 ¹H-NMR 光譜



附圖二十二. 3-[4-[9-[(N,N-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole 化合物(B4)的 ^{13}C -NMR 光譜

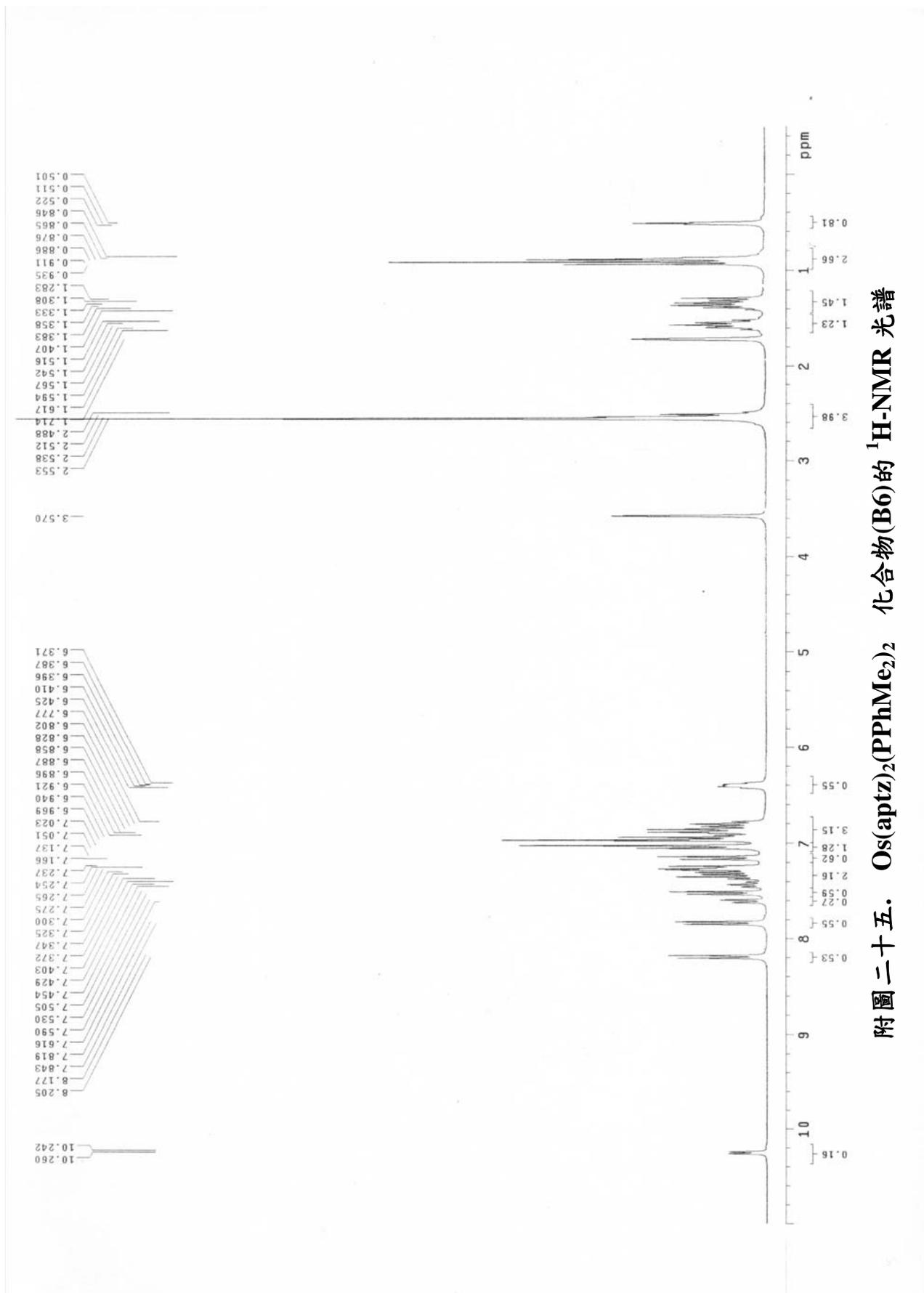


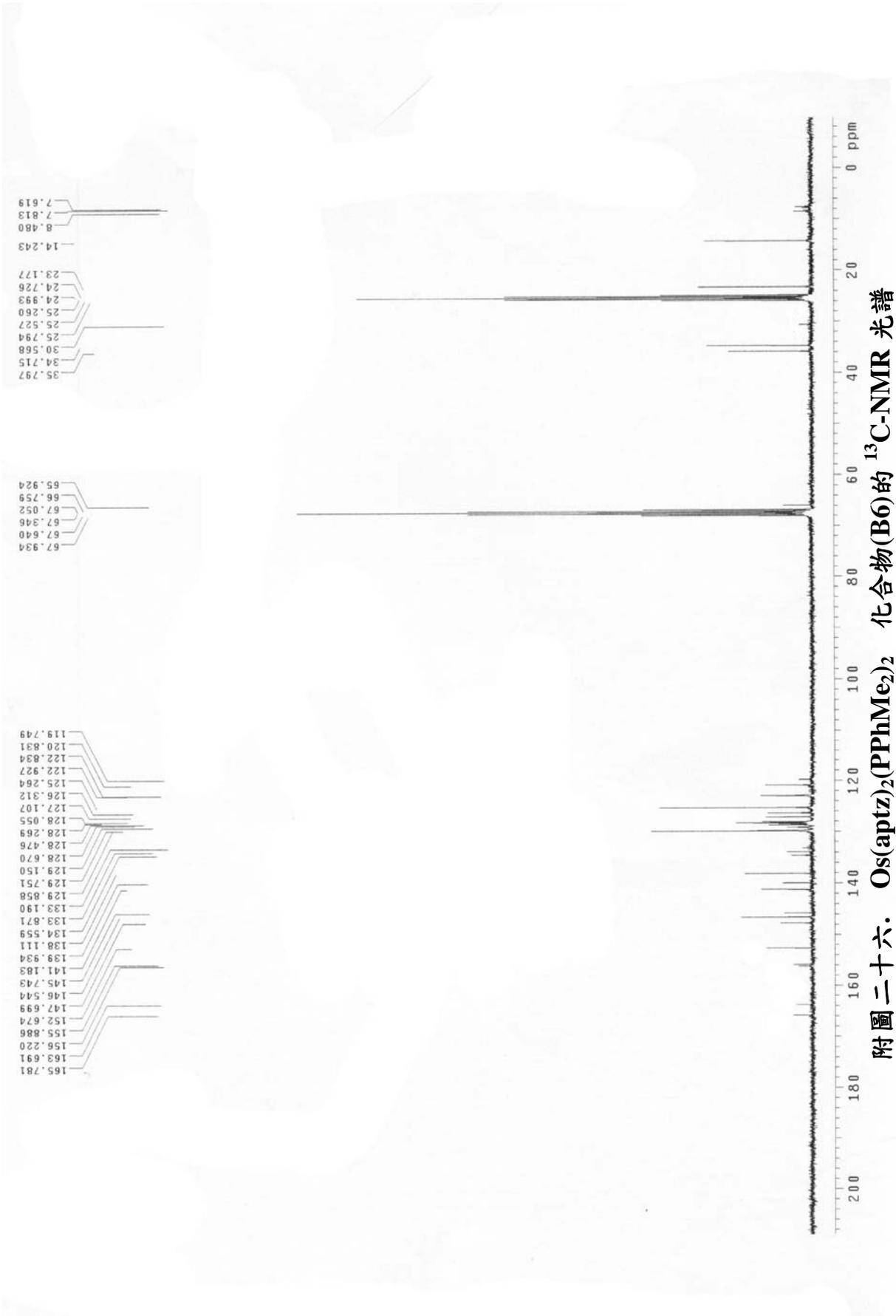
附圖二十三. 3-[4-[9-[(N,N-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(4-tert-butylpyridyl)-1,2,4-triazole 化合物(B5)的 ¹H-NMR 光譜



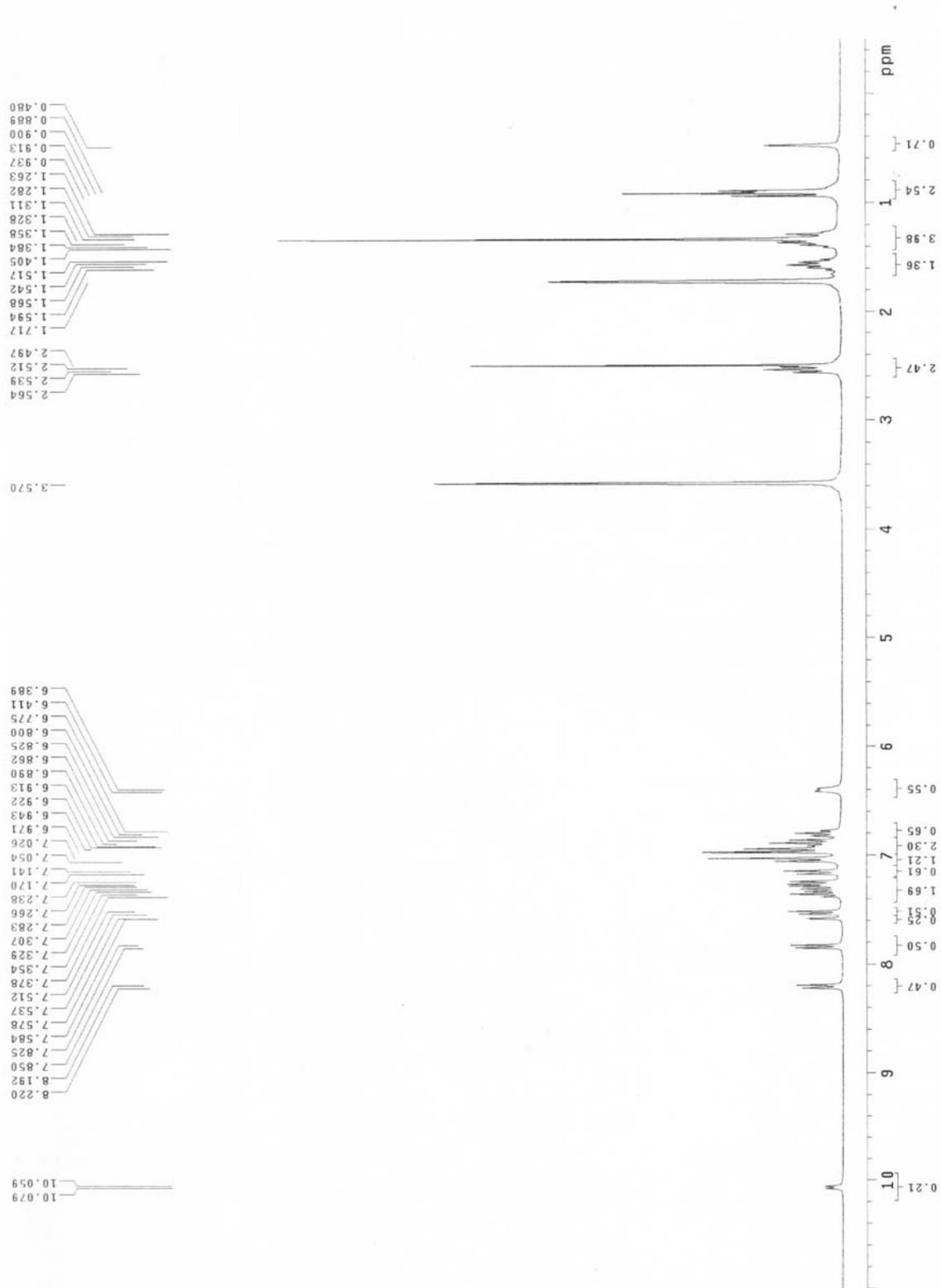
附圖二十四. 3-[4-[9-[(N,N-bis(4-butylphenyl)amino)phenyl]fluoren-9-yl]phenyl]-5-(4-tert-butylpyridyl)-1,2,4-triazole 化合物(B5)的 ^{13}C -NMR 光譜

附圖二十五. Os(aptz)₂(PPhMe₂)₂ 化合物(B6)的 ¹H-NMR 光譜

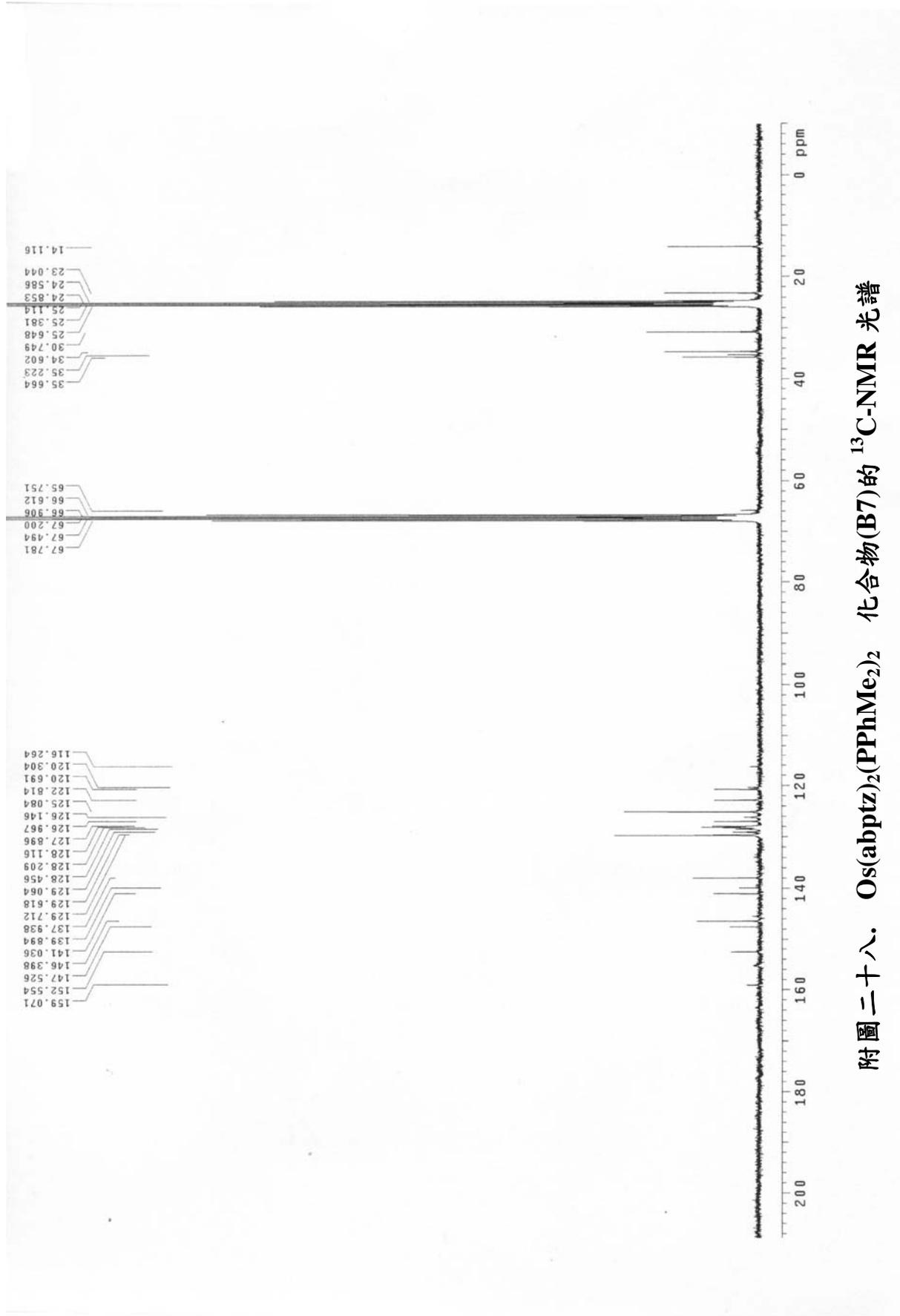




附圖二十六. $\text{Os}(\text{aptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 化合物(B6)的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜



附圖二十七. $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 化合物(B7)的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



附圖二十八. $\text{Os}(\text{abptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 化合物(B7)的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜