

國立交通大學應用化學研究所碩士論文

熱交聯電洞傳遞層材料在
高分子發光二極體上的應用

**Thermally Cross-Linkable Hole-Transporting
Materials for Polymer Light-Emitting Devices**



研究生：廖明鴻 **Ming-Hung Liao**

指導教授：鄭彥如 博士 **Dr. Yen-Ju Cheng**

中華民國九十九年六月

熱交聯電洞傳遞層材料在
高分子發光二極體上的應用

**Thermally Cross-Linkable Hole-Transporting
Materials for Polymer Light-Emitting Devices**

研究生：廖明鴻 Ming-Hong Liao

指導教授：鄭彥如 博士 Dr. Yen-Ju Cheng

國立交通大學應用化學研究所碩士論文



**A Thesis Submitted to Institute of Applied
Chemistry National Chiao Tung University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master in Applied Chemistry
June 2010**

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

誌謝：

碩士的兩年生活很快就過去了，首先感謝鄭老師和許老師在實驗和課業上的指導讓我可以順利地解決實驗上所遇到的問題，同時也給予學生們相當豐富的資源來進行實驗，心中十分由衷感謝。也感謝施學長在百忙之中幫忙製作元件，讓我有充足的時間可以把單體合成和單體性質的量測完成，心中十分由衷感謝。感謝助理小姐們幫助處理行政上的工作，心中由衷感謝。再來感謝實驗室的各位學長在實驗上的指導和賜教，心中也是由衷感謝。感謝我的同梯們，在平時的生活跟你們相處很愉快，希望未來你們事業有成之後不要忘了小弟，對於你們平常的幫助，本人心中十分由衷感謝。再來謝謝平時學弟、學妹平時的照顧，我不知道該說什麼，但是心中仍然十分由衷感謝。再來感謝上述中我沒有感謝到的人，我突然時可能沒有想到你們，但是我心中也是十分由衷感謝。最後最重要的是，我要感謝父母和兄弟姐妹家人，從我外出讀大學後比較少回家，所以很少花時間和家人相處，我十分想念大家，感謝父母和家人辛苦地工作，讓我可以完成學業，希望我可以順利完成未來生活上的挑戰，讓家人覺得我真正有所成長，能夠為我感到驕傲。

摘要

我們合成七個以乙烯為熱交聯官能基的三芳香基胺電洞傳導層材料，這些材料不需要任何的起始劑只需加熱即可進行交聯反應，交聯後可以產生相當平整且抗溶劑侵蝕性好的材料，利於旋轉塗佈的製程(因為不會被上層的發光層溶劑侵蝕)。同時，我們在三芳香基胺的對位處加入推拉電子基，來微調材料的HOMO能階。當元件1結構為(ITO/HTLs/PFO/CsF/Al)，在效率上有明顯的提升。因為電洞傳導層材料，幫助形成階梯狀能梯，可以使電洞較容易注入和傳導，同時也有很好的電子阻擋的能力。最重要的是，不用在高熱的環境就可以交聯，所以可以加入PEDOT:PSS當電洞注入層材料，由於PEDOT:PSS有高導電度的功能，可以有效降低元件起始電壓和增加效率。在元件1和2的電激發光圖中，我們發現除了聚芴高分子藍光的放射峰之外，在長波長處多一個放射峰，這可能是fluorenone和我們的電洞傳導層材料之間產生exciplex所放射出來的紅光。在元件3和4使用黃光的發光層材料SY2，由於SY2是屬於電子傳導的材料，在加入我們的電洞傳導層材料後，由於電洞傳導速度比較慢，造成電子和電洞的傳導不平衡，所以元件的效率下降，然而，亮度卻上升。我們預見未來可以利用苯乙烯當作交聯官能基，有效的運用在不同特性的電洞傳導層上，可以有效地提升元件的效率。

Seven tri-arylamine-based hole-transporting materials (HTMs) bearing thermally cross-linkable vinyl groups have been synthesized and characterized. These HTMs could be *in situ* cross-linked under mild thermal polymerization without any initiator. After cross-linking, the resultant HTMs form robust, smooth, and solvent-resistant networks, which enables the subsequent spin-coating of emissive layer (EML). The HOMO energy levels of the HTMs can be fine-tuned by introducing electron-withdrawing groups or electron-donating groups on the phenyl ring para to the nitrogen. The polymer LED devices with configuration of (ITO/HTLs/PFO/CsF/Al) were fabricated and characterized. The device luminous efficiency is improved because the HTLs can facilitate cascade hole injection and transport, and function as an efficient electron blocker. Most importantly, the milder cross-linking condition for these HTMs allows the commonly used conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), to be incorporated as the bottom hole-injecting layer to reduce the turn-on voltage and improve the luminous efficiency of the devices. In the electroluminescence spectra, in addition to the blue emission from the polyfluorene, we found that these devices showed an emission band at the longer wavelengths, which is proved to be the exciplex emission between the fluorenone species and HTMs. On the other hand, the devices with the configuration of (ITO/HTLs/S2Y/TPBI/LiF/Al) using PPV-type yellow emitting polymer SY2 were also fabricated and evaluated. However, due to the electron-dominating properties of SY2, we found that introduction of the HTLs will slow down the hole transport in the devices, thus resulting in unbalanced charge carriers and reduced luminous efficiency. However, the brightness of the devices is generally improved. We envision that the strategy of using styrene as an efficient cross-linker can also be integrated with various HTMs with different properties for realizing high power efficiency white PLED in the future.

目錄：

誌謝	I
中文摘要	II
英文摘要	III
第一章 緒論	1
1.1.有機電激發光二極體的歷史簡介	1
圖 1-1 電激發光元件示意圖	2
圖 1-2 PVK 以及 PPV 結構示意圖	2
1.2 電激發光原理	3
圖 1-3 能量轉移示意圖	4
圖 1-4 單層電激發光元件和能階示意圖	5
1.3 多層元件結構	5
表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值	6
1.4 電激發螢光發光層	6
圖 1-5 OLED 元件中常見螢光主發光體化學結構	7
圖 1-6 OLED 元件中常見螢光客發光體化學結構	8
圖 1-7 混摻系統的主體-客體之能量傳遞示意圖	9
圖 1-8 Förster 及 Dexter 能量轉移機制	10
圖 1-9 OLED 元件中常見磷光主客發光體化學結構	11
1.5 電子傳導層	11
圖 1-10 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構	12
1.6 增進載子平衡的方法	12
1.7 高分子發光二極體材料簡介	12
圖 1-11 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖	13
圖 1-12 芴(fluorene)分子示意圖	14
圖 1-13 Yamamoto 偶合法	15
圖 1-14 Suzuki 偶合法	15
1.8 電洞傳導層	16
1.8.1 可交聯的電洞傳遞層的發展	17
圖 1-16 常見電洞傳導層材料	18
1.8.2. 以 Perfluorocyclobutane (PFCB) 為官能基的電洞傳遞層材料	18
scheme1	19
scheme2	19
scheme3	21
scheme4	21
scheme5	21
1.8.3. 以 Styrene(苯乙烯) 為官能基的電洞傳遞層材料	22
scheme6	23

scheme7	25
1.8.4. 以 Oxetane(環氧丁烷) 為官能基的電洞傳遞層材料	25
scheme 8	26
scheme 9	27
scheme10	28
scheme11	28
scheme12	30
1.8.5. 以 Siloxane(矽氧烷)為官能基的電洞傳遞層材料	30
scheme13	31
1.8.6. 其它的電洞傳遞層材料	32
scheme14	33
scheme15	33
scheme16	34
1.8.7. 摻入可氧化還原的化學品來提升有機發光二極體的效率	34
1.8.8. 量子點的發光二極體	35
1.8.9. 星形分子、螺旋分子、樹狀分子	36
scheme17	37
scheme18	38
scheme19	39
scheme20	41
scheme21	42
scheme22	43
scheme23	44
1.8.10. 結論	44
1.9. 研究動機	46
圖 1-17 PLED Device 多層結構	46
圖 1-18 發光層的溶液破壞電洞傳導層表面示意圖	47
圖 1.19 電洞傳導層分子結構圖	49
第二章 結果與討論	50
2.1. 合成實驗部分	50
Scheme 1. DV-TPD-Me	51
Scheme 2. DV-TPD-H	51
Scheme 3. DV-TPD-F	52
Scheme 4. DV-TPD-OMe	52
Scheme 5. TV-TPD	53
Scheme 6. DV- α -NPD	54
Scheme 7. DV- β -NPD	54
2.2. 熱性質分析	55



2.2.1 TGA	55
圖 2-1 DV-TPD-Me 之 TGA 圖	55
圖 2-2 DV-TPD-H 之 TGA 圖	55
圖 2-3 DV-TPD-OMe 之 TGA 圖	56
圖 2-4 DV-TPD-F 之 TGA 圖	56
圖 2-5 TV-TPD 之 TGA 圖	56
圖 2-6 DV- α -NPD 之 TGA 圖	57
圖 2-7 DV- β -NPD 之 TGA 圖	57
表一 電洞傳導層材料的熱裂解溫度	57
2.2.2. DSC	58
圖 2-8 苯乙烯從 Diels-Alder reaction 到生成自由基的過程	58
圖 2-9 DV- β -NPD 分子內立體阻礙	59
圖 2-10 DV-TPD-Me 的 DSC 圖	59
圖 2-11 DV-TPD-H-divinyl 的 DSC 圖	60
圖 2-12 DV-TPD-OMe 的 DSC 圖	60
圖 2-13 TV-TPD 的 DSC 圖	61
圖 2-14 DV-TPD-F 的 DSC 圖	61
圖 2-15 DV- α -NPD 的 DSC 圖	62
圖 2-16 DV- β -NPD 的 DSC 圖	62
表二 電洞傳導層材料的玻璃轉移溫度(Tg)和熔點(Tm)	63
2.3. 光物理性質	63
圖 2-17 DV-TPD-Me 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜	64
圖 2-18 DV-TPD-H 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜	64
圖 2-19 DV-TPD-OMe 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜	65
圖 2-20 TV-TPD 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜	65
圖 2-21 DV-TPD-F 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜	66
圖 2-22 DV- α -NPD 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜	66
圖 2-23 DV- β -NPD 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜	67
圖 2-24 DV-TPD-H 的三度空間圖	67
圖 2-25 DV- β -NPD 的三度空間圖	68
表三 電洞傳導層材料在薄膜態和溶液態的吸收光譜	68
2.4. 交聯測試(Solvent resistance test)	68
圖 2-26 氧氣的存在會使反應終止，形成過氧化物或過氧化氫物圖	69
圖 2-27 DV-TPD-Me 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試	69
圖 2-28 DV-TPD-H 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試	70
圖 2-29 DV-TPD-OMe 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試	70
圖 2-30 TV-TPD 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試	71
圖 2-31 DV-TPD-F 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試	71

圖 2-32 DV- α -NPD 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試	72
圖 2-33 DV- β -NPD 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試	72
圖 2-34 DV-TPD-Me 在空氣下行交聯反應，交聯前後對氯苯的抵抗能力測試	73
表四 電洞傳導層材料交聯程度的高低	73
2.5. 電化學性質	74
圖 2-35 DV-TPD-Me 的 CV 圖	75
圖 2-36 DV-TPD-H 的 CV 圖	75
圖 2-37 TV-TPD 的 CV 圖	75
圖 2-38 DV-TPD-OMe 的 CV 圖	76
圖 2-39 DV-TPD-F 的 CV 圖	76
圖 2-40 DV- α -NPD 的 CV 圖	76
圖 2-41 DV- β -NPD 的 CV 圖	77
圖 2-42 電洞傳導層材料的能階示意圖	77
表五 電洞傳導層材料的電化學性質	78
2.6. 紅外線光譜	78
圖 2-43 DV-TPD-Me 的交聯前後 IR 圖	79
圖 2-44 DV-TPD-H 的交聯前後 IR 圖	79
圖 2-45 DV-TPD-OMe 的交聯前後 IR 圖	80
圖 2-46 TV-TPD 的交聯前後 IR 圖	80
圖 2-47 DV-TPD-F 的交聯前後 IR 圖	81
圖 2-48 DV- α -NPD 的交聯前後 IR 圖	81
圖 2-49 DV- β -NPD 的交聯前後 IR 圖	82
2.7. 元件製程與表現	83
2.7.1 元件 1 的表現和討論	83
圖 2-50 聚芴高分子 PFO	83
圖 2-51 電流密度對電壓關係圖	83
圖 2-52 亮度對電壓關係圖	84
圖 2-53 發光效率對電流密度關係圖	84
圖 2-54 在 11 伏特時元件 1 的電激發光圖	85
表六 元件 1 表現參數 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)	85
圖 2-55 元件 1 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)的能階圖	86
2.7.2 元件 2 的表現和討論	88
圖 2-56 電流密度對電壓關係圖	88
圖 2-57 亮度對電壓關係圖	88
圖 2-58 發光效率對電流密度關係圖	89
圖 2-59 在 10 伏特元件 2 的電激發光圖	89
表七 元件 2 表現參數 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF/Al)	90
圖 2-60 元件 2 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF/Al)的能階圖	90

圖 2-61 fluorenone 和 Poly-TPD 在層和層的介面上形成 exciplex	92
圖 2-62 從 11 伏特到 17 伏特不同電壓的電激發光圖	93
圖 2-63 從 11 伏特到 17 伏特不同電壓的電激發光圖	94
圖 2-64 從 9 伏特到 15 伏特不同電壓的電激發光圖	94
圖 2-65 從 9 伏特到 15 伏特不同電壓的電激發光圖	94
2.7.3. 元件 3 的表現和討論	95
圖 2-66 SY2 的高分子結構	95
圖 2-67 電流密度對電壓關係圖，元件 3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	96
圖 2-68 亮度對電壓關係圖，元件 3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	96
圖 2-69 發光效率對電流密度關係圖，元件 3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	97
圖 2-70 在 11 伏特時元件 3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)的電激發光圖	97
表八 元件 3 表現參數 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	98
圖 2-71 元件 3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)能階圖	98
2.7.4. 元件 4 的表現和討論	100
圖 2-72 電流密度對電壓關係圖，元件 4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	100
圖 2-73 亮度對電壓關係圖，元件 4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	100
圖 2-74 發光效率對電流密度關係圖，元件 4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	101
圖 2-75 電激發光圖，在 10 伏特的元件 4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	101
表八 元件 4 (ITO/PETOT:PSS/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)	102
圖 2-76 元件 4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)的能階	102
結論	103
第三章 實驗部分	104
3.1. 試藥與儀器	104
3.2. 元件製作方式	106
3.2.1. ITO 圖形化製作	106
表九 ITO 玻璃清洗程序	106
3.2.2. 元件製作步驟	106
圖 3-1 PEDOT : PSS 分子結構示意圖	107
圖 3-2 TPBI 的分子結構	107
3.3. 合成實驗步驟	108
3.4. NMR 光譜的氫譜和碳譜	122
¹ H-NMR spectrum of 3	123
¹³ C-NMR spectrum of 3	124
¹ H-NMR spectrum of 4	125
¹³ C-NMR spectrum of 4	126

¹ H-NMR spectrum of DV-TPD-Me	127
¹³ C-NMR spectrum of DV-TPD-Me	128
¹ H-NMR spectrum of 6	129
¹³ C-NMR spectrum of 6	130
¹ H-NMR spectrum of 7	131
¹³ C-NMR spectrum of 7	132
¹ H-NMR spectrum of DV-TPD-H	133
¹³ C-NMR spectrum of DV-TPD-H	134
¹ H-NMR spectrum of 9	135
¹ H-NMR spectrum of 10	136
¹³ C-NMR spectrum of 10	137
¹ H-NMR spectrum of DV-TPD-F	138
¹³ C-NMR spectrum of DV-TPD-F	139
¹ H-NMR spectrum of 12	140
¹³ C-NMR spectrum of 12	141
¹ H-NMR spectrum of 13	142
¹³ C-NMR spectrum of 13	143
¹ H-NMR spectrum of DV-TPD-OMe	144
¹³ C-NMR spectrum of DV-TPD-OMe	145
¹ H-NMR spectrum of 15	146
¹³ C-NMR spectrum of 15	147
¹ H-NMR spectrum of 16	148
¹³ C-NMR spectrum of 16	149
¹ H-NMR spectrum of 17	150
¹³ C-NMR spectrum of 17	151
¹ H-NMR spectrum of TV-TPD	152
¹³ C-NMR spectrum of TV-TPD	153
¹ H-NMR spectrum of 20	154
¹ H-NMR spectrum of 22	155
¹³ C-NMR spectrum of 22	156
¹ H-NMR spectrum of 23	157
¹³ C-NMR spectrum of 23	158
¹ H-NMR spectrum of DV- α -NPD	159
¹³ C-NMR spectrum of DV- α -NPD	160
¹ H-NMR spectrum of 25	161
¹³ C-NMR spectrum of 25	162
¹ H-NMR spectrum of 26	163
¹³ C-NMR spectrum of 26	164

¹ H-NMR spectrum of DV-β-NPD.....	165
¹³ C-NMR spectrum of DV-β-NPD.....	166
Reference.....	167



第一章 緒論

1.1.有機電激發光二極體的歷史簡介

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)的發現最早可回溯到 1950 年代，Bernanose 等人於 1953 年將 acridine orange 與 quinacrine 薄膜加上直流高壓電，觀察到發光現象，當時他們解釋此發光原理為類似於傳統 III-V 族元素所組合的薄膜式電激發光板(thin-film electroluminescence panel, TFEL)，例如硫化鋅(ZnS)。目前有機電激發光裝置的雛型則由 1963 年 Pope 等人在蒽(anthracene)單晶兩端跨接 400 伏特以上的直流高壓電，並觀察到發光現象。真正商業化上的突破源自 1987 年柯達 Kodak 公司 C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke 等人利用真空蒸鍍非晶系(amorphous)有機薄膜的技術以及創新的異質介面(hetero-junction)多層有機薄膜之元件結構製作出高效率的 ITO/diamine/Alq3/Mg:Ag 雙層結構的電激發光元件。其中以鎂銀合金為陰極，銻錫氧化物(indium-tin oxide, ITO) 做為陽極，8-hydroxyquinoline aluminium (Alq3) 作為電子傳輸層兼綠光發光層，芳香胺類(aromatic diamine) 化合物做為電洞傳輸層(電激發光元件示意圖如圖 1-1 所示)。此有機電激發光元件的驅動電壓小於 10 伏特，外部量子效率大於 1%，大幅改善了元件的效率表現，從此之後 OLED (organic light emitting diode)發光材料元件開始受到廣泛的重視。

在聚合物電激發光二極體(Polymer light-emitting diodes, PLED)的發展方面，最早是由 Patridge 等人在 1982 年以 poly(*N*-vinyl carbazole) (PVK) 作為材料，利用溶液旋轉塗佈(spin coating)的方式製作第一個高分子的電激發光元件。最有名的是在 1990 年英國劍橋大學卡文迪西實驗室的 Burroughes 等人所發表的有機高分子電激發光元件，其利用 poly(*p*-phenylene vinylene)(PPV)的前驅物高分子塗佈於導電玻璃的表面，再加熱此前驅物，使之經由脫去反應得到 PPV 高分子共軛聚合物做為發光層，製造出 ITO/PPV/Al 單層元件，得到綠光有機電激發光。這是第一個以主鏈為共軛高分子作為發光材料的電激發光元件。(PVK 與 PPV 的結構見圖 1-2 所示)。



圖 1-1 電激發光元件示意圖。

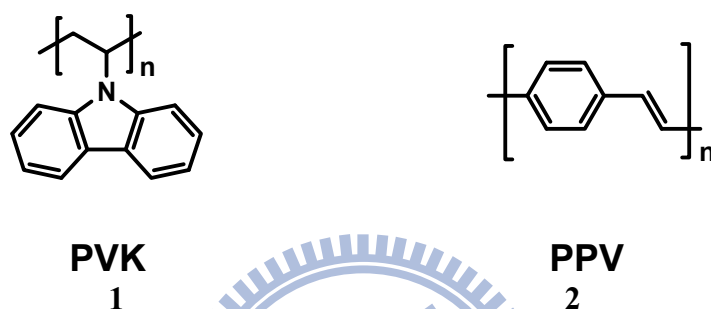


圖 1-2 PVK 以及 PPV 結構示意圖。

接著在 1991 年 Heeger 等利用有側代基的 MEH-PPV，poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyl)-1,4-phenylene vinylene]，其擁有良好的溶解度特性，使高分子發光材料在溼式製程上更加具有實用性。之後在學術界及工業界有更多的人力投入有機電激發光研究，不斷地開發出各種新的材料或元件構造，並在電激發光元件的壽命與發光效率上都有豐碩的成果，使 LED 成為一個熱門的研究領域。對於近年來蓬勃發展的平面顯示器產業而言，小分子的 OLED 顯示器具有自發冷光、高亮度、廣視角、高應答速度、低驅動電壓、低耗電量、製程簡易等優點，極具有潛力成為下一代平面顯示器的主流。而在 1992 年已有可撓曲的高分子的 PLED 元件被研製出來，可望發展成為可撓曲的平面顯示器，極具商業潛力。2005 年韓國三星電子成功研發出全球最大的有機電激發光顯示器電視 (40 吋 OLED TV)，使得 OLED 亦將正式迎接大尺寸化的時代。因此，有機電激發光堪稱二十一世紀的明星產業，相當值得投入精力研究。

1.2 電激發光原理

化學分子在接受光能、電能等能量後，其電子組態將由基態(ground state)轉變為激發態(excited state)，而分子處在此高能的狀態是相當不穩定的，必須將能量釋放以回到基態才會形成穩定的電子組態(如圖 1-3 所示)。有機電激發光材料皆是具有共軛雙鍵的小分子或高分子化合物，其特色為分子內單鍵雙鍵交互共存，且在化合物的分子結構中存在許多非定域化(delocalized)的 π 電子，容易在共軛雙鍵之間作共振與躍遷，因此分子軌域的價帶(valance band)和傳導帶(conduction band)的位能差距較一般有機分子小，並具有類似的半導體性質，故相當適合應用在電激發光元件上。

一般單層有機電激發光元件的基本結構如圖 1-4 所示。將有機發光材料薄膜夾於上端金屬陰極與下端 ITO 陽極之間，ITO 電極為透明電極。當元件加以順向偏壓時，電子由上方的陰極注入發光層中，電洞則由下方的陽極注入發光層中，在電場的作用下，電子、電洞克服各自的能障(energy barrier)，在共軛分子鏈之間傳遞，向相對的方向靠近，之後再於發光層中再結合產生了單重態激子(singlet exciton)及三重態激子(triplet exciton)，激子緩解(relaxation)的過程亦如同圖 1-3 所示。單重態激子經輻射衰退(radiative decay)回到基態而放出螢光，此過程即為電激發光，而三重態激子則會以非放射性的方式釋出能量而大大的降低發光效率。然而形成三重態激子的機率高達 75%，因此 OEL 的內部量子效率(internal quantum efficiency)理論上最大只能達到 25%。

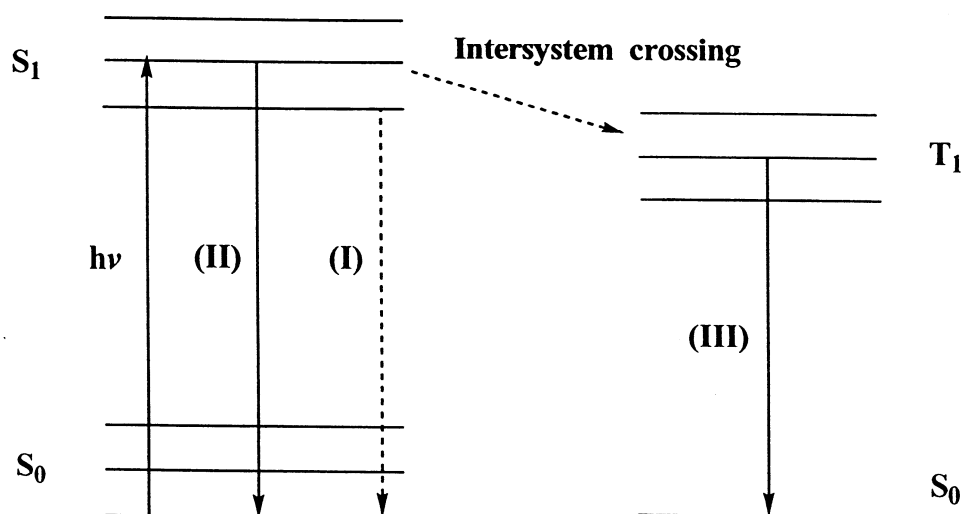


圖 1-3 能量轉移示意圖。

當在基態(S_0)的電子之吸收光子 $h\nu$ 後，由於電子的躍遷，使得分子轉換成具較高位能之激發態(S_1)，此激發態之分子可經由與其它分子或介質碰撞以非輻射性方式(nonradiative)釋放出能量(熱能)回歸到基態(I)。亦可經由釋出輻射能回歸到基態，以 S_1 到 S_0 之轉換釋出輻射能(螢光)(II)；若分子內含重原子(heavy atom)時，因自旋軌域偶合作用(spin-orbital coupling)的影響，使得分子之電子組態將由單重態(singlet state, S_1)和三重態(triplet state, T_1)的能階互相混合，使得原本被禁止的三重態能量緩解，可以用磷光(III)的形式放光(因原子序高的原子其電子自旋與d軌道運轉的作用甚強，自旋方向容易反轉而產生系統間跨越(intersystem crossing)，形成三重激發態，造成發射磷光的機率增加)，所以如果能有效的利用三重態能量可以大大提升發光效率。

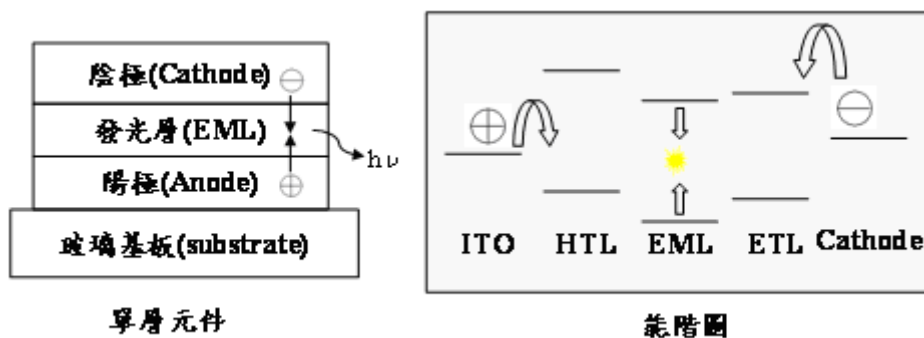


圖 1-4 單層電激發光元件和能階示意圖。

1.3 多層元件結構

近年來，有機發光二極體可能取代液晶成為下一代的平面顯示器^{1,2}。所以近幾十年來，成為學術和產業界的研究重點，目前已經有相當的成果³。目前所知，提高有機發光二極體效率的方法為，使電子和電洞注入達成平衡來提升電子和電洞的再結合率⁴。而這個方法對單一材料而言，不只是材料本身要有好的發光特性，更重要的也要有好的電子和電洞移動能力。但是一個材料很難具備發光效率高、載子傳遞速度高...等，這麼多的優點。所以現今高效率的有機發光二極體大部分是多層結構⁵，而每一層都有其特殊的功能，如載子的注入、傳導，以及發光的功能等，藉由多層的結構可以幫助電子和電洞的注入和傳導的平衡來達到高效率的元件。一個標準的有機發光二極體元件結構常包含了陽極、電洞傳遞層、發光層、電子傳遞層和金屬陰極等。

陽極 (Anode)

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

陰極 (Cathode)

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

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

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值。

理論上低功函數的金屬雖可達較高量子效率，但因其活性較高，在空氣中易氧化而導致元件壽命下降。因此使用較高環境穩定度的金屬，如 Al。若在 Al 陰極和有機層間蒸鍍一極薄的緩衝絕緣層如氟化鋰(lithium fluoride, LiF)、氟化銫(cesium fluoride, CsF)、氟化鈉(sodium fluoride, NaF) 或二氧化矽等，可以有效地增加使用 Al 當陰極的效率，主要因為 Al 與發光層在介面會產生化學反應，而產生較大能障以阻礙電子注入，因此絕緣層的引入可防止介面的化學反應的發生。但絕緣層的厚度不可太厚，否則電子的穿隧能力便會相對的受到影響。

1.4 電激發螢光發光層 (Fluorescence Emitting layer , EML)

許多的有機材料可以應用為螢光發光層，發光顏色幾乎可包含整個可見光 (380nm-780nm)。目前所用的有機螢光發光材料分為兩大系統，一是有機小分子為主的元件，其所用材料的分子量通常來說小於兩千，其元件製作方式通常採

用真空蒸鍍而成；再者則是以高分子為主的元件，其分子量約介於數萬至數百萬之間，主要是具螢光性的共軛高分子，其元件製作方式通常採用旋轉塗佈的方式成膜。不論是選用哪一種材料作為發光層，有機螢光發光元件效率通常都不高。目前有機發光二極體元件中的高效率的發光層，大部分皆使用主客發光體系統的結構，即是在主發光體材料中摻入客發光體材料，由能量較大的主發光體材料傳遞能量給客發光體材料來發光，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。主發光體材料著名的例子有：藍光主發光體材料 ADN(9,10-di(2-naphthyl) anthracene)、DPVBI、PVK 等，如圖 1-5 所示：

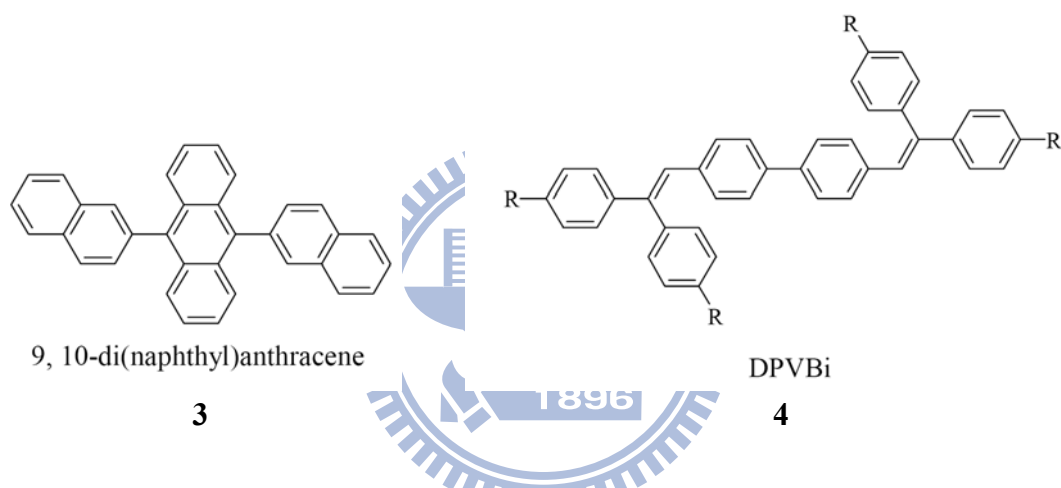


圖 1-5 OLED 元件中常見螢光主發光體化學結構。

客發光體可在主發光體中藉由能量轉移的方式來導致客發光體(dopant)發光。客發光體材料著名的例子有：藍光螢光材料 Perylene(芘)、綠色螢光材料 Coumarin(香豆素)-545TB、紅色螢光材料 DCJT(4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran)、紅色螢光材料 DCM-2 等，如圖 1-6 所示：

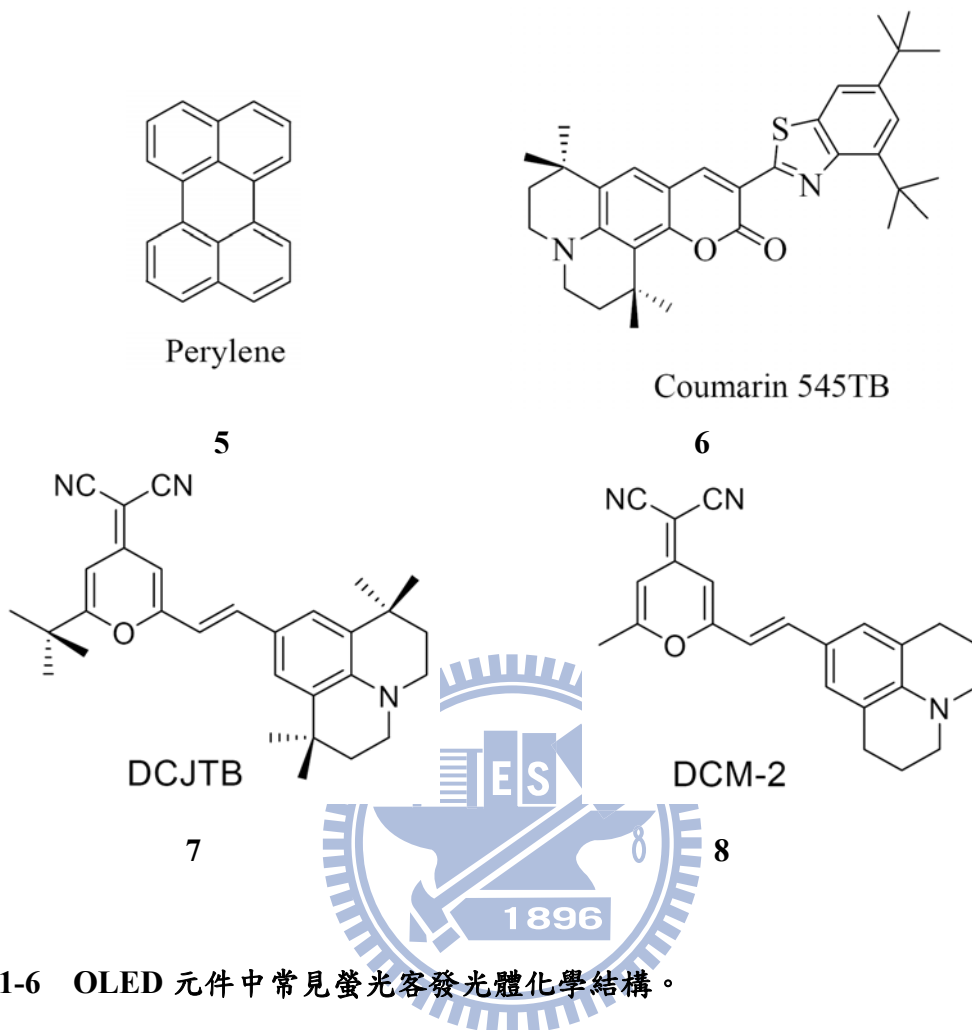
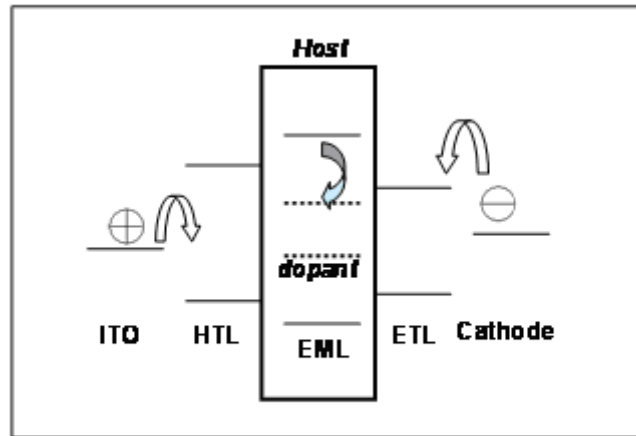


圖 1-6 OLED 元件中常見螢光客發光體化學結構。

主體與客體間的能量轉移 (Energy transfer)

主客體摻雜發光(host-guest dopant emitter)機制，如圖 1-7 所示，通常是藉由具備較大能隙差的主體材料(host)，結合具有高螢光或磷光效率的發光客體材料(guest)，可大幅提高元件整體的再結合與放光效率。主體在經由電激發所吸收的能量可轉移到高發光效率混摻物(dopant)中發光，此舉除了降低能量由非輻射衰減(non-radiative decay)的機率之外，另一方面，低混摻濃度同時亦可減少發光客體發生自我淬熄(self-quenching)的機率。



Energy level diagram

圖 1-7 混摻系統的主體-客體之能量傳遞示意圖。

主體與發光客體之間的能量轉移機制，包含有 Förster 及 Dexter 兩種型式來解釋能量的轉移(如圖 1-8)。

Förster 能量轉移是指藉由主體和發光客體分子之間以偶極-偶極(dipole-dipole)感應來傳遞能量，是屬於長距離(約 30-100 Å)的能量轉移，如果主發光體的放射和客發光體的吸收可以重疊，且兩者的躍遷是被允許的，主客發體間將產生快速且不放光的能量轉移。

而電子交換式的 Dexter 能量轉移則是藉由電子交換的方式來傳遞能量，屬於近距離(約 6-20 Å)之能量傳遞。在 Wigner-Witmer 選擇律下，Dexter 能量轉移需要遵守施體和受體之總自旋量子數守恆(total spin conservation)。故此機制可允許單重態-單重態(singlet-singlet)及三重態-三重態(triplet-triplet)之能量轉移。

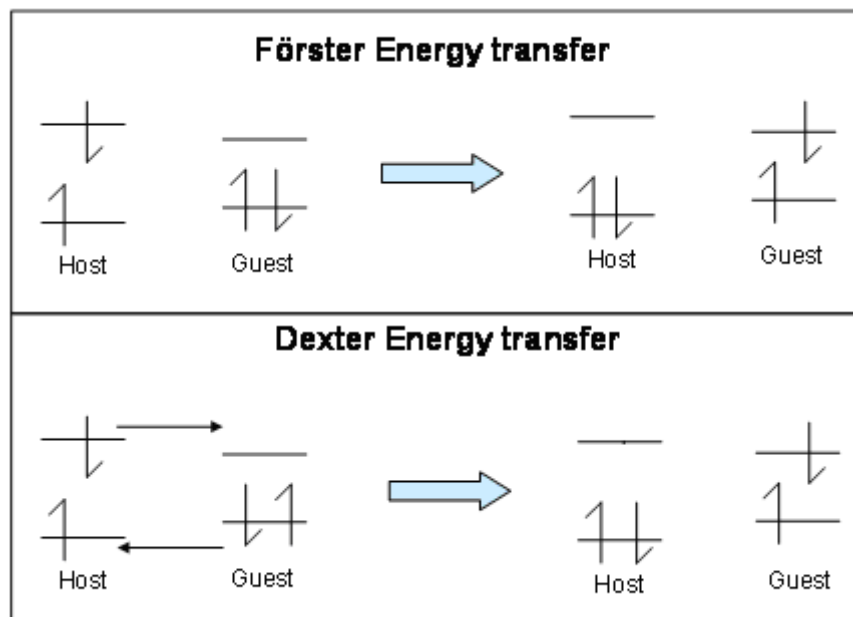


圖 1-8 Förster 及 Dexter 能量轉移機制。

一般而言，有機分子受到激發後會有 1/4 的激發電子形成非對稱自旋的單重態(singlet state)形式，並以螢光方式釋放出能量，但有 3/4 的激態電子會形成對稱自旋的三重態(triplet state)，並以非放射性的磷光釋出能量而大大的損失效能，且降低發光效率。目前而言，能夠將激態電子的三重態以磷光方式發光的材料均是有機金屬化合物，其中中心金屬均是過渡金屬，如：鐵(Os)、銱(Ir)、鉑(Pt)、鎳(Eu)、鈦(Ru)等。而其配位基則是含氮之雜環化合物。以下常見的磷光發光材料。紅光磷光發光材料為 2,3,7,8,12,13,17,18 - octaethyl - 12H ,23H -porphine platinum(II) (PtOEP)。綠光磷光材料材料 [Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)] (Ir(ppy)₃)。藍光磷光材料 bis(4,6-di- fluolophenyl)-pyridinato-N,C2')picolinate (FIrpic) (如圖 1-9)。磷光元件除了要有高效率的磷光發光材料外，還需搭配適當的主發光體材料。目前較常使用的磷光主發光體材料有 CBP 及 TCTA 等(如圖 1-9)。

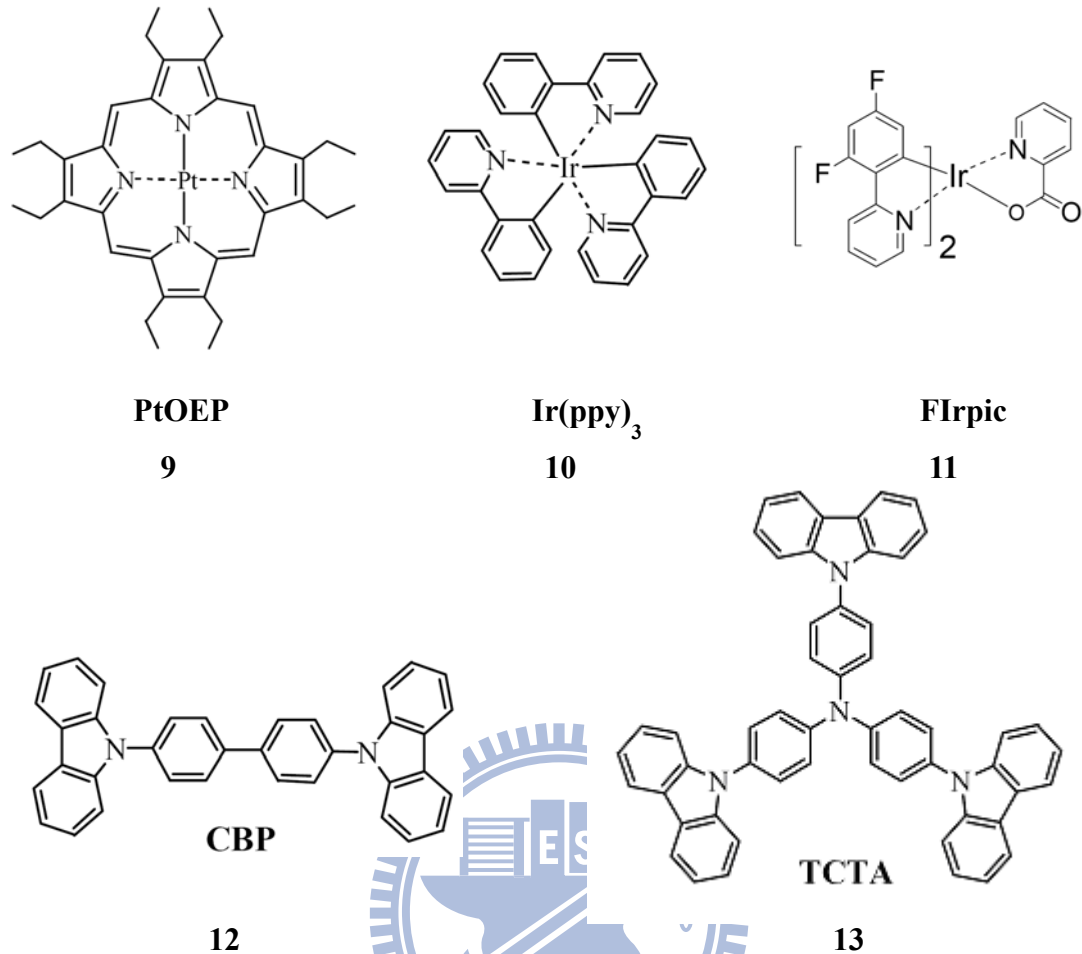


圖 1-9 OLED 元件中常見磷光主客發光體化學結構。

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

一個好的電子傳輸材料需要具備以下性質。

1. 有可逆的電化學還原和夠高的還原電位。
2. 合適的 HOMO 和 LUMO 能階值，使電子有最小的注入能障，使起始和操作電壓減少，而且有電洞阻擋能力(低 HOMO 能階值約 6.0eV)。
3. 高電子移動率，因為現今大部分的電子傳輸材料皆遠小於電洞傳導速率。
4. 有高玻璃轉移溫度才能形成均勻、無微孔的薄膜且非結晶性的薄膜可以避免光散射或結晶所產生的衰變。

現今常用的材料為具有較高電子親和性基團(如噁唑，oxadiazole)，如圖 1-10 所示。

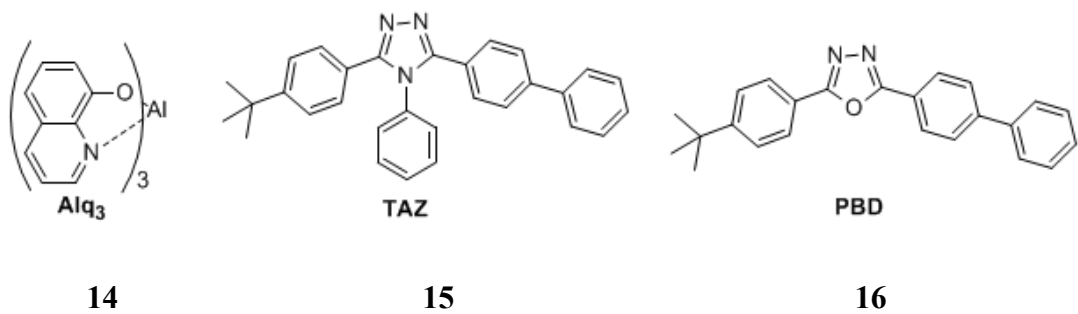


圖 1-10 OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構。

1.6 增進載子平衡的方法

電子、電洞的再結合率(γ)是影響元件發光量子效率其中一個重要的因素，而使得電子、電洞注入和傳遞更平衡是提高量子效率的最好方法。

第一是使適當的電子、電洞注入材料來平衡注入載子。第二是電子、電洞傳輸材料的改良，進而改變載子在有機傳輸材料的移動能力，來達到平衡。第三是由元件結構的改善來達到載子平衡。

1.7 高分子發光二極體材料簡介

自 1990 年代以來已有許多不同的材料被應用在聚合物電激發光元件(PLED)上。為了達到全彩的顯示功能，顯示器需要有紅、綠、藍三種光色來混合，而目前綠光材料在效率、壽命、色彩飽和度等方面的表現皆較為成熟，但在紅光及藍光材料則還有相當大的空間有待改進。PLED 的發光材料可經由結構的修飾，得以改變材料本身 HOMO 與 LUMO 之間的能隙，而發出不同波長的光，這種可藉由修飾局部結構來達到調整發光光色的特性是有機電激發光材料的一項優點。例如 1,4-仲苯基乙烯類衍生物(1,4-phenylene vinylene, PPV)是第一個被應用在 LED 的高分子，隨後許多化學家針對 PPV 的結構進行修飾，發展出各種具不同取代基的 PPV 衍生物，其光色可由原來 PPV 的黃綠色變為紅色或綠色(圖 1-11)。

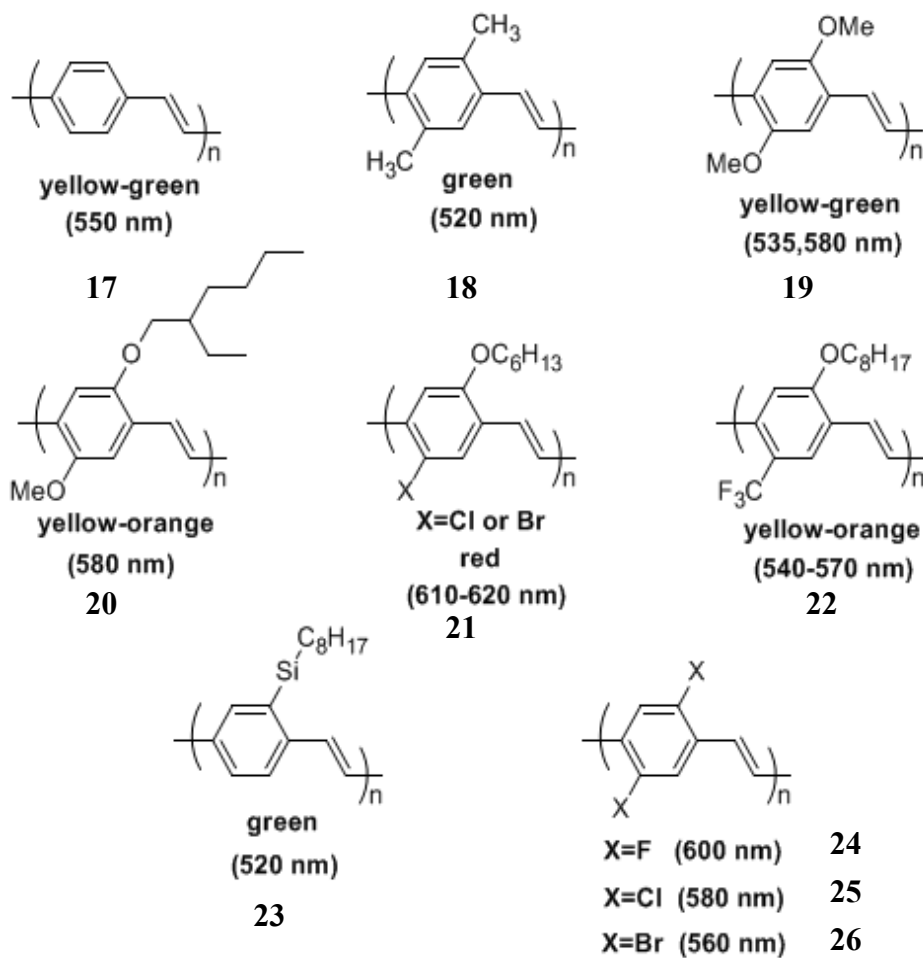


圖 1-11 PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖。

Fluorene(芴)衍生物的發展與性質介紹

芴(flourene)本身為一種多環的芳香族化合物，其英文名字起源於其高規則度且共平面的共軛 π 電子系統，在吸收光子之後將可放射出藍紫光。芴環的 2,7 位置，反應性相當的強(見圖 1-12)，適合攻擊親電子基(electrophile)，之後再配以適當的聚合方法即可合成出堅硬的聚芴高分子(rigid-rod)，其主鏈之間的共軛情形並不會因為聚合過程而有所影響。聚芴高分子擁有高螢光量子效率、優良的熱及化學穩定性，對於一般有機溶劑(如甲苯、氯仿)溶解度佳等特點，相當適合用來做為一藍光發光材料。同時芴環的九號位置擁有兩個酸性氫，可透過鹼性環境來達到官能化，以有效的提高聚合物對於有機溶劑的溶解度，或者達到避免高分

子鏈與鏈之間堆疊的情形發生。若再搭配不同功能性的單體(如傳電子或電洞、樹枝狀側鏈等基團)，即可得到各式各樣的高螢光效率的聚芴高分子。

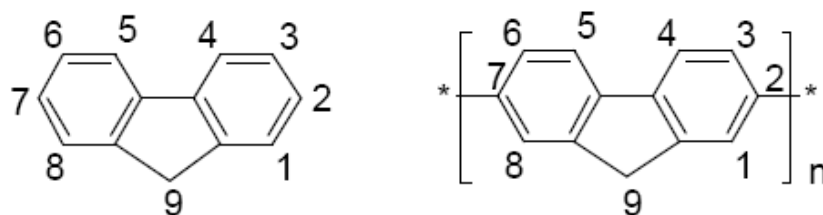


圖 1-12 芴(fluorene)分子示意圖。

合成聚芴高分子的方法，撇開最早的電化學聚合法及以氯化鐵(FeCl_3)進行的氧化聚合法不提，目前最被廣泛使用的為 Yamamoto 聚合法以及 Suzuki 聚合法。Yamamoto 聚合法主要是利用鎳金屬(Ni)做為媒介物(Nickel-mediated reaction)，透過氧化還原機制變成二價的鎳離子 NiCl_2 ，此法得到的分子量通常較 Suzuki 聚合法為高，(M_n 約 14,000-60,000)，但聚合的過程中單體結合較為雜亂而沒有規則性，適合用來聚合同元聚合物(homopolymer)。故進行共聚合反應時要小心的控制反應條件，否則每次的結果可能都大不相同，另外金屬媒介物的用量太大，反應結束後難以除去也是一大困擾之處。Miller 等人於 1998 年，引入 $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{cyclooctadiene}/2,2\text{-bipyridyl}$ 的配方，並將聚合反應於甲苯及 N,N-二甲基甲醯胺(toluene-DMF)的溶劑中進行，可將 poly(9,9-dihexylfluorene)的分子量進一步的提高到 M_n 約 250,000，將近有 500 個單體單元之多(見圖 1-13)。從此之後，Uniax 與 Dow Chemical 兩家公司所販售的商品化聚芴高分子多是以此法合成，且有相當多的專利問世。將 Suzuki 聚合法應用於聚芴最早由 Leclerc 等人所提出，其係利用少量的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 做為催化劑，加入一介面活性劑於水及甲苯的共溶劑中行聚合反應(見圖 1-14)，此舉除了大大的減少上述 Yamamoto 聚合法中大量金屬媒介物的問題之外，單體之間的聚合也是遵行一對一規則結合，即硼酯類單體與含有溴的單體的偶合，反應條件較為穩定，但分子量通常較小， M_n 約 5,000~40,000。值得注意的是，在分子量的控制上，除了聚合方法之外，最重要的是單體的純度究竟夠不夠高，越純的單體所得高分子的分子量越大，當然芴環

的側鏈取代基大小及種類同時也決定了高分子的分子量。

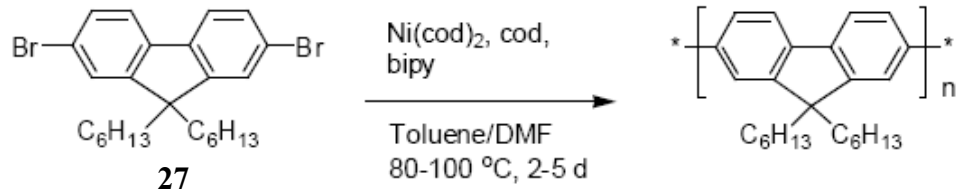


圖 1-13 Yamamoto 偶合法

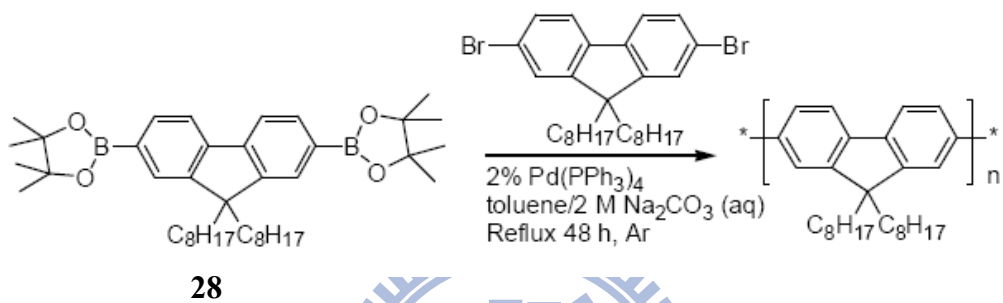


圖 1-14 Suzuki 偶合法

目前文獻上發表的聚芴高分子(polyfluorene)的數量平均分子量(Mn)通常介於 10,000~200,000 之間, PDI 介於 1.5~3 之間。熱裂解溫度(Td)介於 350~400 oC 之間, 甚至某些較為堅硬的結構, Td 亦有可能超過 400 oC。相較於其它的發光材料來說, 在光激發光量子效率方面, 聚芴高分子的值通常較高, 並通常介於 40~80%之間。

1.8 電洞傳導層

製造多層結構的元件的方式，通常為兩種：1.真空蒸鍍(vacuum deposition)¹和 2.旋轉塗佈(spin-coating)。小分子的有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)元件是由真空蒸鍍的方式製作，最大的缺點在於製程昂貴和相當費時，然而高分子的有機發光二極體(Polymer Light Emitting Diode, PLED)元件的製程並不像 OLED 是由真空蒸鍍的方式，而是利用溶液旋轉塗佈的方式，其優點為製程容易，價格便宜且利於大面積的面板製備⁶。但是，因為一般的電洞傳遞層、有機發光層材料都可溶於有機溶液，若是利用溶液旋轉塗佈的方式，在製作發光層的時候會發生溶液會使下層的電洞傳導層部分溶解，破壞表面的平整度，使效率變差。為了解決這個嚴重的問題，科學家找到了一些方法。其中一種方法為利用電洞傳導層材料和發光層材料對於溶劑溶解度的差異性，如電洞注入層材料 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS)^{7a, b}，其特性是水溶性的材料，不會被有機溶液溶解掉。但是這個材料有許多的缺點⁹。第一點：因為含有酸性，特別在高溫時(200°C)會對 ITO 基板產生侵蝕^{9a, b}。第二點：對藍光和綠光材料這些能隙大的材料而言，因為其 HOMO(highest occupied molecular orbital)能階太低和 PEDOT:PSS 相差太大，所以對電洞注入能力並不好，特別是藍光材料其 HOMO 能隙約在-6.0eV。第三點：激子(exciton)會在發光層和 PEDOT:PSS 的介面產生淬熄(quench)^{9c}的現象。第四點：PEDOT:PSS 沒有阻擋電子的功能。

基於上述 PEDOT:PSS 材料的缺點，所以電洞傳遞層材料要能改善電洞的注入和傳導，減少激子被淬熄的能力。另一種解決電洞傳導層被上層溶液溶解，提高抗溶液侵蝕的方法是將電洞傳遞層材料加上可交聯的官能基。許多文獻實驗結果證明電洞傳遞層材料加上可交聯的官能基，在交聯之後可以有效的抵抗溶液的侵蝕，進而可以製作多層且高效率的元件。高效率多層的紅-綠-藍和白光，量子

點的發光二極體元件也可以藉由可交聯的電洞傳遞層材料來達成。在此，我們回顧一些最近幾年來可交聯的電洞傳遞層材料在有機發光二極體上的運用。

1.8.1 可交聯的電洞傳遞層的發展

一、為了把有機發光二極體元件的效率最佳化，電洞傳遞層材料要有這些優點：電洞傳遞層材料的 HOMO 能階要和 ITO 功函數和發光層的 HOMO 能階要相當接近，以利於電洞注入和傳導，並將激子侷限(confinement)在發光層中的功用，原因是高還原電位(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)對電子而言不易注入於該層。

二、有效且易反應的交聯機構。故應需低活化能和快速的反應速率的官能基，以防止多電子的電洞傳遞層材料在加熱或照光交聯反應時發生裂解的情形。最好不需加入起始劑，也不會產生副產物，使元件的壽命加長。

三、一般而言，電洞傳遞層材料為多電子(Electron-rich)的材料，所以適用於傳導電洞，其中含有氮元素，容易進行可逆的氧化還原電化學反應¹⁰。下面三種分子結構為一般常見以三芳香基礎的電洞傳遞層材料 N,N'-(3-methyl-phenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD); 4,4'-bis[N-(1-naphthyl-1)-N-phenyl-amino]-biphenyl (NPD); tri(N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA)¹⁰ 等(圖 1-16)。

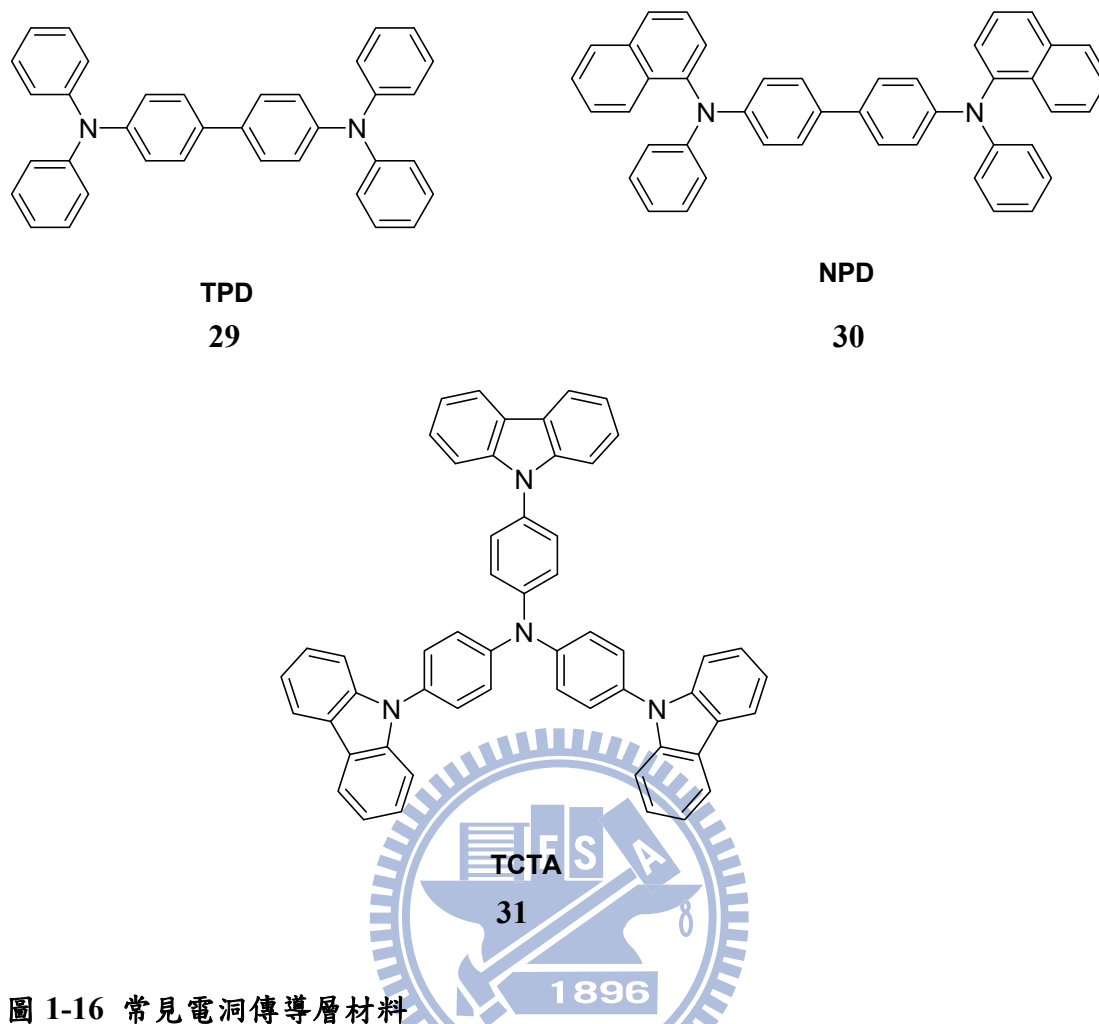


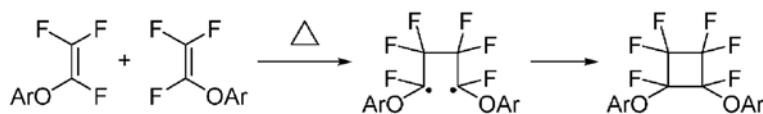
圖 1-16 常見電洞傳遞層材料

這些不同 HOMO 能階的電洞傳遞層材料，常被用來製作高效率的有機發光二極體元件。因此，可交聯的官能基對電洞傳遞層扮演很重要的角色。以下介紹一些常用於電洞傳遞層材料的可交聯官能基。

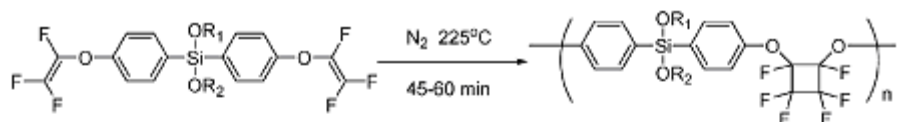
1.8.2. 以 Perfluorocyclobutane (PFCB) 為官能基的電洞傳遞層材料

Jen et al 發表了一系列的以 aromatic trifluorovinyl ether 為交聯官能基的電洞傳遞層材料¹¹⁻¹⁸，aromatic trifluorovinyl ether 能進行熱交聯反應(Scheme 1)¹⁹，形成 Perfluorocyclobutane (PFCB) 高分子量的高分子，具有高玻璃轉移溫度，高熱穩度性，極佳透光性(即非結晶物質特性，amorphous)的材料。除此之外，不需加入起始劑，也不會產生副產物。由於 PFCB 的高分子有良好的熱和機械性質，所以 aromatic trifluorovinyl ether 可當作電洞傳遞層材料的交聯官能基。化合物單體 32-35 包含了 bis-trifluorovinyl phenyl ether 當作交聯官能基，以三芳香基胺或 TPD

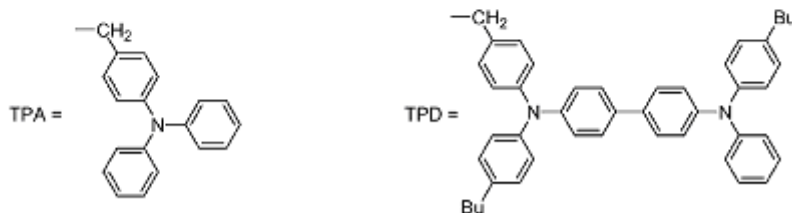
當作電洞傳遞材料，中心為矽原子連接交聯官能基和電洞傳遞材料。由化合物單體 32-35 在氮氣條件下，加熱至 225°C 一個小時(Scheme 2)^{11,12}，反應形成不可溶解的高分子 36-39。這些高分子在循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV) 的測量下，發現可進行可逆氧化還原的電化學反應，和小分子的 triphenylamine (TPA) 或 TPD 相似。高分子 36-39 的 HOMO 能階，在於 -5.17 eV, -5.18 eV, -5.31 eV, -5.32 eV，和 ITO 的功函數(一般約在 -5.0 eV) 相近。



Scheme 1



R ₁	R ₂		R ₁	R ₂
CH ₃	TPA	32	CH ₃	TPA
TPA	TPA	33	TPA	TPA
CH ₃	TPD	34	CH ₃	TPD
TPD	TPD	35	TPD	TPD

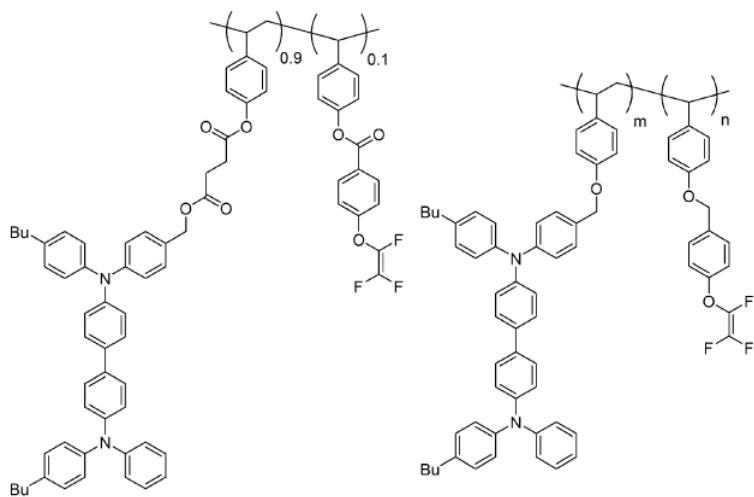


Scheme 2

使用高分子 39 當作電洞傳遞層製作出來的元件，可以製成一個高效率的藍，綠，和發紅光的有機發光二極體。展現出來高分子 39 是一個以三芳香基胺為基礎和 PFCB 所形成良好的高分子電洞傳遞層材料¹²。Fluorene 為基礎的綠光材料，poly[9,9-dihexyl-fluorene]-co-(benzothiadiazole)-co-(2,5-dioctyloxy)phenylene，以鈣金屬為陰極，元件的最大發光效率(maximum luminous efficiency)為

18cd/A¹²。另一方面，只以 PEDOT:PSS 當作電洞傳遞層材料，元件的最大發光效率只有 4.7cd/A。代表高分子 39 有良好的電洞注入能力和電子阻擋能力。此外，使用高分子 39 當作電洞傳遞層和真空蒸鍍 2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tris [1-phenyl-1H-benzimidazole] (TPBI) 為電子傳遞層和電洞阻擋層材料，以發紅光 Ir 錯合物混摻在雙極性(bipolar)共軛高分子(PFO-TPA-OXD)¹⁴，最大的外部量子效率為 7.9%。

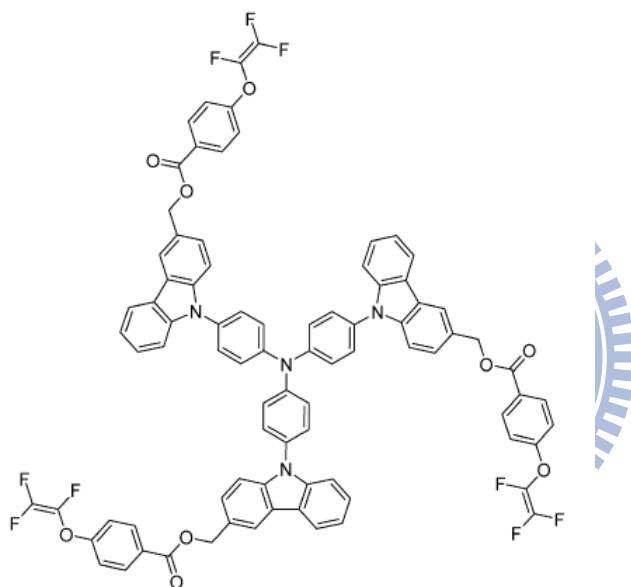
此外小分子的交聯電洞傳遞層材料，以 TPD 為基礎和 trifluorovinyl phenyl ether 所形成的高分子電洞傳遞層材料，40 和 41(Scheme 3)¹⁵⁻¹⁷，可由聚合比例控制傳遞電洞的能力，高分子 40 和 41 的 HOMO 能階相似於 TPD 大約在-5.32eV。並在 230°C，氮氣條件下 30 分鐘，可以形成高交聯程度、平整的薄膜。高分子 40 當作電洞傳遞層和真空蒸鍍 TPBI 為電子傳遞層和電洞阻擋層材料，以發紅光 Os 錯合物混摻在 bipolar 共軛高分子，最大的外部量子效率為 12.8%(CIE x=0.67, y=0.33)¹⁵。相同的結構設計也可用於 TCTA，其 HOMO 能階相似於大約在 -5.7eV(Scheme 4)¹⁶，以酯基連接三個 trifluorovinyl phenyl ether。因為 42 的 HOMO 能階為-5.7 eV，LUMO 能階為 -2.3 eV，可以和上述的材料作為雙層電洞傳遞層材料，以利於電洞注入和傳導和並將激子侷限在發光層中的功用。適合用於發藍光材料，因為 HOMO 能階相似於大約在-6.0eV。例如，以電洞傳遞層材料 40 和 42 作雙層電洞傳遞層結構搭配發藍光的 bis(40,60-difluorophenylpyridinato)-tetrakis pyrazolyl)borate (FIr6) 混摻在 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 中。元件的結構為 ITO/40/42/10% FIr6 in PVK/TPBI/CsF/Al，最大的外部量子效率為 3%，最大發光效率為 6.09cd/A，然而只以 40 作為單層的電洞傳遞層結構，最大的外部量子效率為 1.24%，最大發光效率為 2.39cd/A。



40

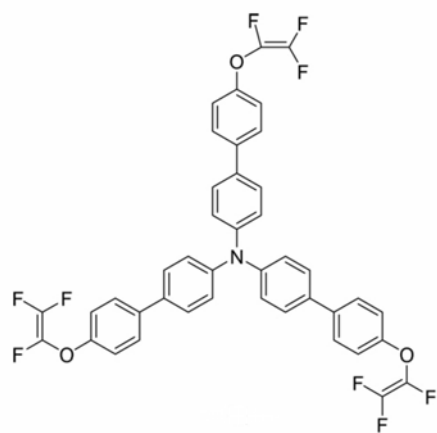
Scheme 3

41



Scheme 4

42



Scheme 5

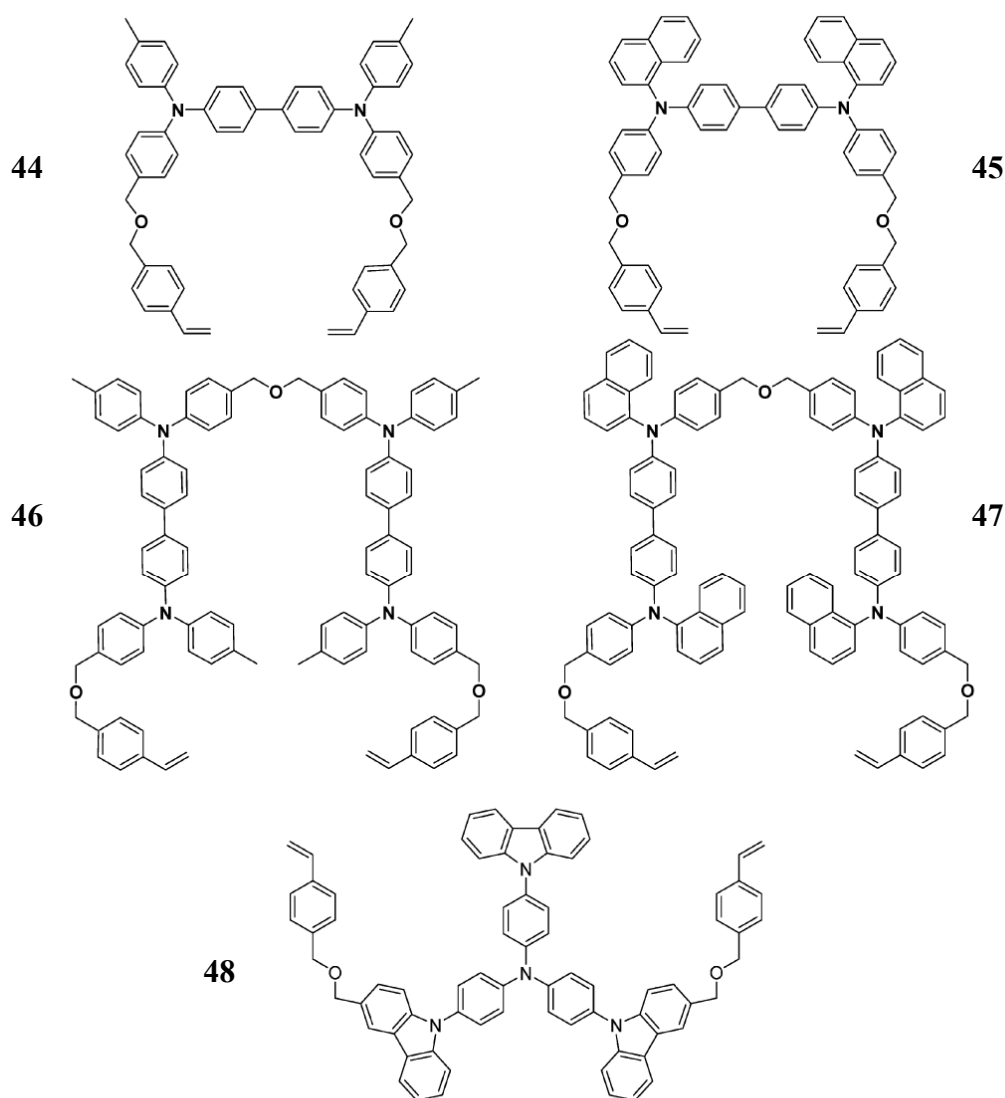
43

Kim et al.發展出以以 PFCB 為基礎的電洞傳遞層材料 43(Scheme 5)²⁰，並在氮氣的條件下 230°C，2 小時，可以形成高交聯程度、平整的薄膜。循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV)的測量下，HOMO 能階相似於大約在-5.06eV。Fluorene 當作發光層，43 當作電洞傳遞層，比以 PEDOT:PSS 當作電洞傳遞層，元件的表現比有比較好的發光效率²⁰。

1.8.3. 以 Styrene(苯乙烯) 為官能基的電洞傳遞層材料

雖然以 Perfluorocyclobutane (PFCB) 為官能基的電洞傳遞層材料，可被用來製作高效率的有機發光二極體元件。但是所要求的溫度過高，要在 225°C 的條件下交聯，對於其它層的材料有不良的影響。例如，常因 PEDOT:PSS 的導電性和機械性^{7b, 21}等優點把 PEDOT:PSS 當作電洞注入層時，可以有效地減低能階差幫助電洞的注入，進而提高元件的效率²²，並使得起動電壓(turn on voltage)下降，元件壽命增長²³，且電洞傳遞層材料在 PEDOT:PSS 和發光層之間²⁴，可以防止激子會在發光層和 PEDOT:PSS 的介面淬熄的現象發生和有電子阻擋的功能²⁵。雖然有許多的優點，但是其過高、長時間的交聯溫度常使 PEDOT:PSS 中的 PSS 分解成酸²⁶，而侵蝕 ITO 基板⁹。因此必須找到一個可替代 PFCB 的官能基，可以降低交聯溫度和時間。根據文獻的報導，Styrene(苯乙烯)可以藉由熱來產生自由基聚合(詳細內容見結果與討論)，快速交聯形成 polystyrene(聚苯乙烯)，且不用任何的起始劑²⁷。以 Styrene(苯乙烯) 為交聯官能基和 TPD, NPD and TCTA 為主體的電洞傳遞層材料(Scheme 6)，已有科學家發表²⁸⁻³⁰。46 和 47 含有兩個雙胺分子(diamine)實際傳導電洞的部分為(75.3 wt% and 77.6wt%)和 44, 45(63.6wt% and 66.6 wt%)比起來只含有一個雙芳香基胺分子來得多。交聯溫度大約在 150-180°C 的條件下，可以形成高交聯程度、平整的薄膜，有效的抗溶劑侵蝕。在循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV)的測量下，在重複 10 次的測量後圖形保持不變，顯示有良好的電化學穩定性。由於萘基(naphthyl group)有比較好的電子非定域化能力(electron delocalization)，可以降低氮上的電子密度，使得

HOMO 能階下降，如 45 和 47(-5.4 eV) 比 44 和 46(-5.3 eV)低。



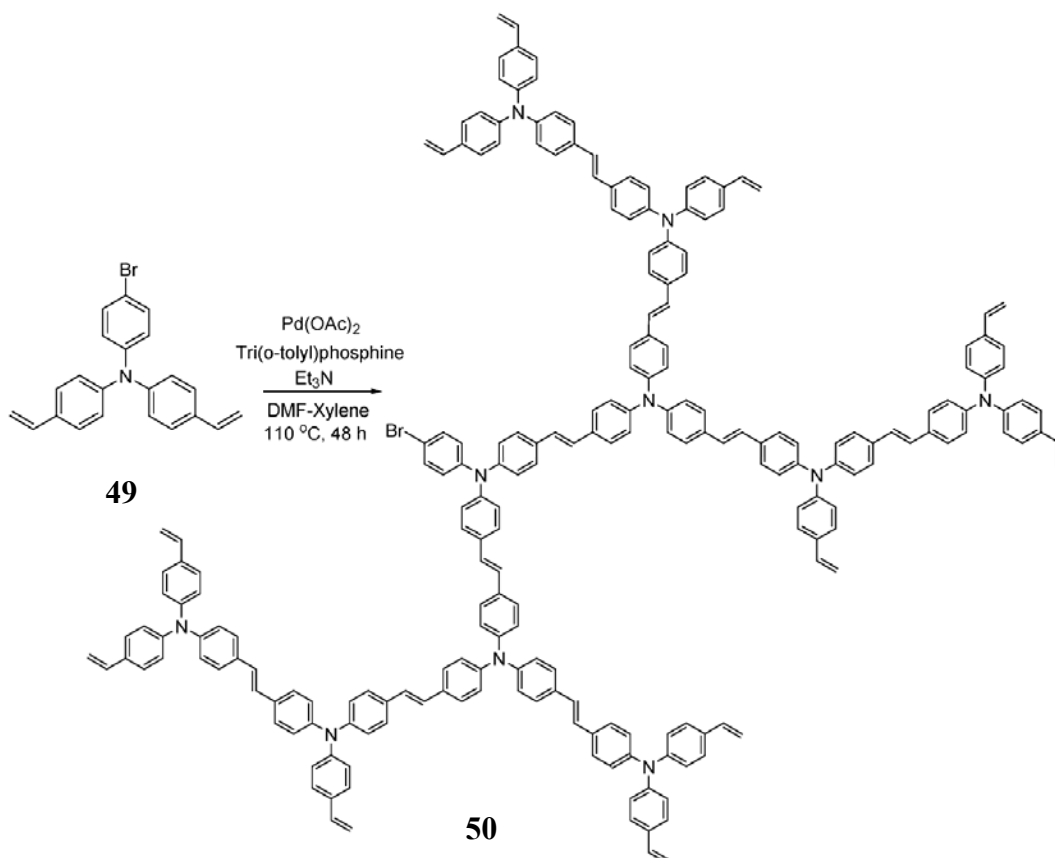
Scheme 6

將 44-47 旋轉塗佈和熱交聯在 ITO 上，以原子力顯微鏡觀察下，形成相當平整的薄膜，沒有任何的缺陷。表面粗糙的程度(surface roughnesses) 44，45，46，47 為 0.91，0.90，0.88，0.81 奈米(Fig. 5)。而 ITO 為 3 奈米左右，顯示交聯後的電洞傳遞層材料可使 ITO 的表面更平整。以綠光材料 poly[2,7-(9,90-dihexylfluorene)-co-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)](PFBT5) 當作發光層，元件結構為(ITO/HTL/PFBT5/CsF/Al)，測試不同電洞傳遞層材料時，元件效率的差異。電洞傳遞層材料 46 和 47 比 44 和 45 展現更好的電洞傳導能力，因為含電洞傳導部分比較多和單位的電洞傳導距離更短的緣故。由於有較低的交聯溫

度，所以可以利用 PEDOT:PSS 當作電洞注入層材料。元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFBT5/CsF/Al 時，有更好的元件效率和更低的起動電壓 (turn on voltage)。電洞傳遞層材料旋轉塗佈在 PEDOT:PSS 上，並 180°C 的條件下熱交聯 30 分鐘。電洞傳遞層材料 46 和 47 仍然比 44 和 45 好。起動電壓 (turn on voltage) 大約 3.3 V，最大的外部量子效率 3.2%，最大發光效率 10.8 cd/A，最大亮度 21 500 cd/m²。

以 Styrene(苯乙烯) 為官能基的電洞傳遞層材料 TCTA 48(HOMO 能階為 -5.7eV)²⁸，在適當的厚度下可當作墊子(spacer)可以阻擋 PEDOT:PSS 分子鏈穿入發光層，防止淬熄(quench)現象產生，加強元件的穩定性²⁸。元件結構為 (ITO/PEDOT:PSS/HTL 48/EML/TPBI/CsF/Al)。(發光層為 R G B 形成的白光材料 {bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C2](picolinato)IrIII(FIrpic), tris[2-(4-tolyl)phenylpyridine]-iridium [Ir(mppy)3], and Os complex} 混摻在 PVK 中)。PEDOT:PSS 和電洞傳遞層材料 48，沒有表面混合(surface-mixing structure)的現象，有利於階梯狀能階形成並降低驅動電壓。

Reynolds 和同事發表了超分支苯胺高分子 50(hyperbranched arylamine polymer)，利用了末端的乙烯基(vinyl group)來聚合(Scheme 7)³¹，超分支苯胺高分子 50，雖然沒有長碳鏈但是還是有非常好的溶解能力，可以溶於大部分的有機溶劑中。超分支苯胺高分子 50 的 HOMO 能階約在 -5.1eV。元件結構使用超分支苯胺高分子 50 當作電洞傳遞層和 MEH-PPV 當作發光層比 PEDOT:PSS 當作電洞傳遞層的效果好。

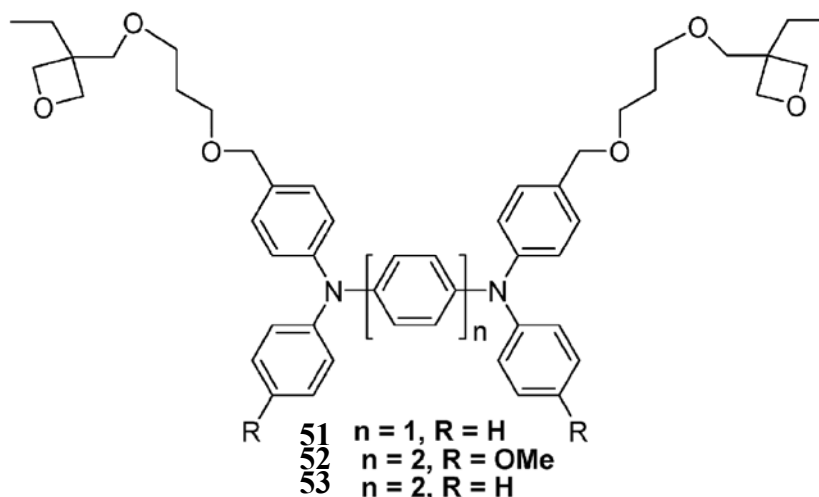


Scheme 7

1.8.4. 以 Oxetane(環氧丁烷) 為官能基的電洞傳遞層材料

Meerholz, Nuyken 和同事³²⁻⁴¹發表了一系列的以 Oxetane(環氧丁烷)為官能基的電洞傳遞層材料，和之前的 trifluorovinyl ether 和 styrene(苯乙烯)不同的地方在於，Oxetane(環氧丁烷)要在有起始劑光酸(photoacid)⁴²的條件下，才可進行反應。在紫外光的照射下，光酸(photoacid)開始分解產生質子(H⁺)催化開環反應。和其它的三環和五環環氧烷類相比，環氧丁烷的環張力和 basicity 達到理想的平衡，可進行快速的聚合反應。此外，在合成過程中，環氧丁烷可以在親核性環境下情況保持穩定。更重要的是，在聚合的過程中，環氧丁烷伴隨著體積的減少，而避免了裂痕的產生。基於上述的優點，一系列的以 Oxetane(環氧丁烷) 為官能基的電洞傳遞層材料因此發展出來。藉由調整電洞傳遞層材料的分子結構 51，52 和 53 發現 HOMO 能階也有所變化 -5.29eV，-5.41eV，-5.48eV(Scheme 8)。一系列的以 Oxetane(環氧丁烷)為官能基的電洞傳遞層材料 51，52 和 53，有不同的

HOMO 能階，有利於階梯狀能階形成並可製作成高效率的藍光元件³³。

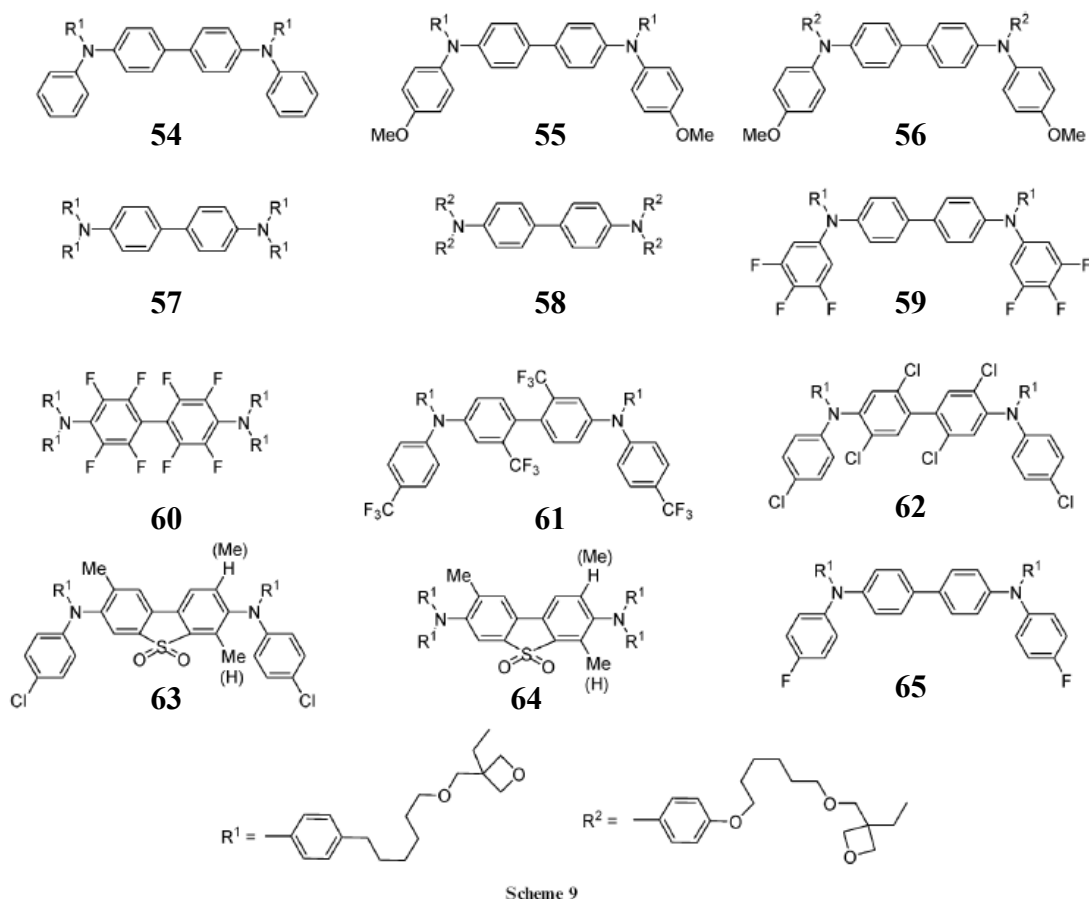


Scheme 8

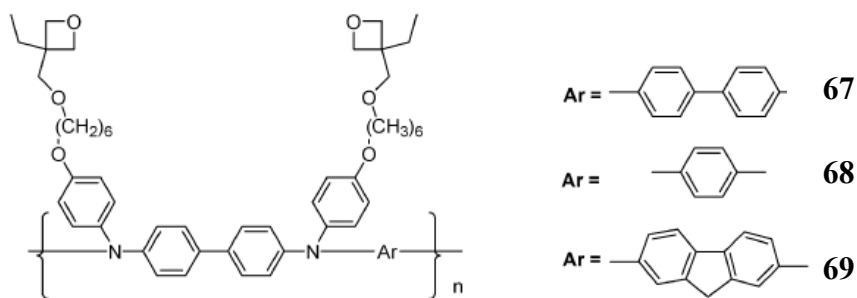
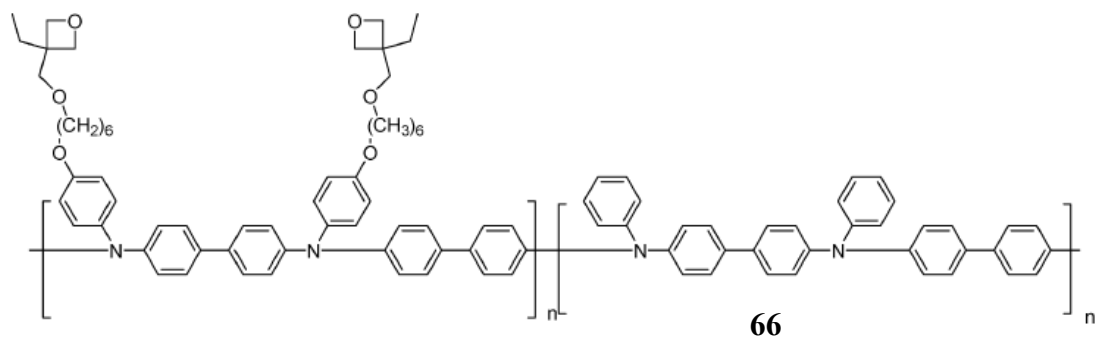
以 Oxetane(環氧丁烷) 為官能基的電洞傳遞層材料，利用推電子基來調整 TPD 分子 54-58 的 HOMO 能階。如烷氧基(alkoxy)為推電子基的電洞傳遞層材料 54, 55, 56 有不一樣的氧化電位 0.23eV, 0.13eV, 0.03eV³⁶。可以利用 54-56 的電洞傳遞層材料，製作高效率的多層元件。如使用 PEDOT:PSS/54/56 當階梯狀能階時，用綠光材料[Ir(ppy)₃]當作發光層時，最大發光效率 59cd/A^{36b}。

藍光材料的 HOMO 能階大約在 -6.0 eV 左右，因為和 PEDOT:PSS 的 HOMO 能階之間，能隙差太大所以電洞不易注入。為了幫助電洞的注入，要減少能隙差的大小，所以利用拉電子基來改變一系列電洞傳遞層材料 59-65 的 HOMO 能階，像是氟，氯，硫來改變能階。使得 HOMO 能階變為 -5.34 eV 到 -5.79 eV(Scheme 9)⁴¹。對元件 ITO/PEDOT/59/PVK:OXD-7:FIrpic/CsF/Al，有電洞傳遞層材料時增加至 19.2cd/A，比沒有電洞傳遞層材料時的最大發光效率 17cd/A 好。起動電壓 (turn on voltage)可減少 1.3V。能源效率(power efficiency)從 7.9lm/W 增加至 10.2lm/W。原因是因為 59 的 HOMO 能階在 PEDOT:PSS(-5.1 eV)和 PVK (-5.85 eV) 之間，可以減少能隙差的大小，幫助電洞的注入。此外為了使元件的效率更加提

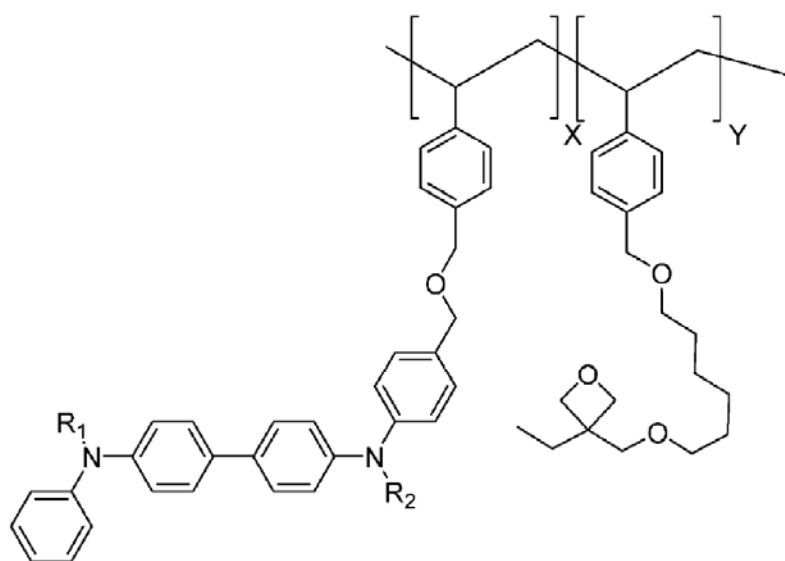
高，可以利用一系列電洞傳遞層材料，形成階梯狀能階，(ITO/PEDOT/56/54/59/PVK:OXD-7:Flrpic/CsF/Al)，起動電壓(turn on voltage)可減少至 2.7V，能源效率(power efficiency)為 15.4lm/W。然而最大發光效率為 18.8cd/A 和只有單層的電洞傳遞層材料 59 時最大發光效率為 19.2cd/A 差不多。因為在不同元件顏色改變所至⁴¹。



以 Oxetane(環氧丁烷) 為官能基的電洞傳遞層材料可以擴展到高分子上。苯胺為基礎的電洞傳遞層材料可以利用鈀金屬(palladium, Pd)催化的方法³⁷(Scheme 10)共聚成高分子(66-69)或是由側邊的官能基如 Styrene(苯乙烯)利用 AIBN 為起始劑，行自由基聚合的方式共聚成高分子(Scheme 11)³⁹。高分子 Oxetane(環氧丁烷)為官能基的電洞傳遞層材料的優點在於可以減少光起始劑(photoinitiator)的量和比較低的交聯溫度。



Scheme 10



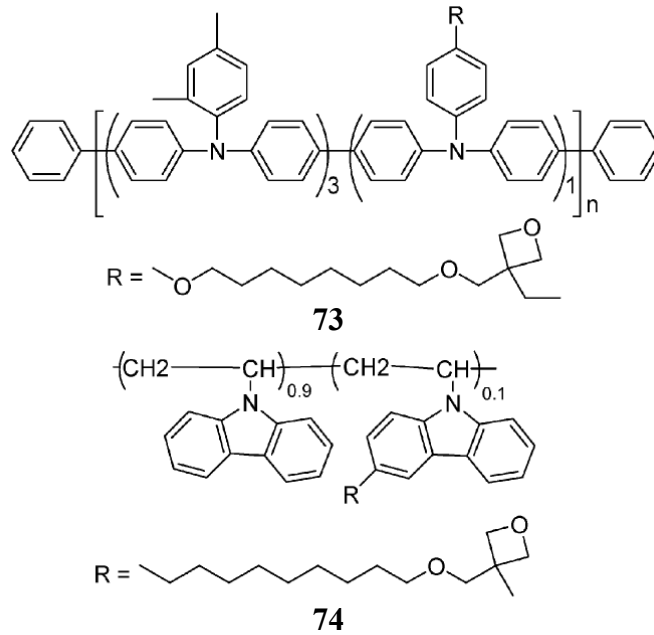
- X:Y = 1:1**
70 R₁ = phenyl R₂ = phenyl
71 R₁ = 1-naphthyl R₂ = 1-naphthyl
72 R₁ = 1-naphthyl R₂ = phenyl

Scheme 11

而元件的表現主要和 HOMO 能階的位置有關，元件結構 ITO/PEDOT:PSS/66 or 67 or 68 or 69/55/spirofluorene blue emitter/Ba/Ag，最大發光效率和氧化電位成正比。66(0.54 V) > 67 (0.43 V) > 69 (0.32 V) > 68 (0.18 V)。使用 66 當作電洞傳遞

層材料的元件，最大發光效率為 3.15cd/A 且驅動電壓小於 4V。而只有電洞傳遞層材料的元件，ITO/70-72/Ag，用來測試電洞傳遞層材料 70-72 的性質。所有的高分子比小分子的材料 54 有比較高的起始電壓。可能是因為高分子的電洞傳遞層材料 70-72 包含有比較多的非電洞傳導能力(即絕緣體如長碳鏈和環氧丁烷)部分。對高分子而言有 35%的分子量是絕緣體，而對小分子 54 只有 25%是絕緣體。

Tessler et al. (Scheme 12)⁴³發展出有比較大能隙差的 Oxetane(環氧丁烷)為官能基的電洞傳遞層高分子材料 73，74。加入了 50%的塑化劑 {bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether}使 74 的玻璃轉移溫度大大的從 177°C 降到了 57°C，達到了更有效的交聯。在加入光起始劑(photoinitiator)之後，以 UV 312 nm 照射可以達到了 97%的交聯程度。以光學顯微鏡(optical microscopy)觀察下，交聯後並沒有收縮(shrinkage)，裂痕(microcrack)和內應力(internal stress)的存在。交聯前的移動率是 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{VS}$ ，交聯後的移動率是 $5.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{VS}$ 。使用混摻的 PPV 為基礎的發光高分子當作發光層，綠光可以達到最大發光效率為 12cd/A，而紅光可以達到最大發光效率為 3.5cd/A^{43a}。74 可以利用 PVK 的先驅物作 post-polymerization 得到^{43b}。可以發現外加可交聯的官能基在咔唑(carbazole)上和沒有交聯的官能基在咔唑上相比並不會對材料有太大的影響。



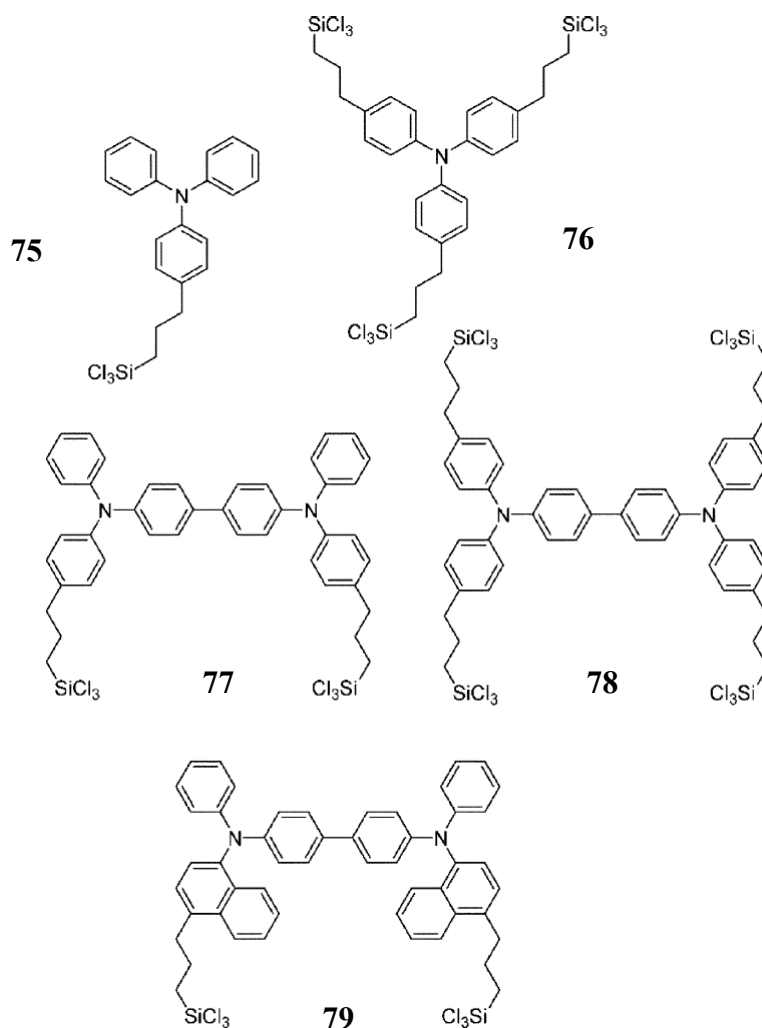
Scheme 12

1.8.5. 以 Siloxane(矽氧烷)為官能基的電洞傳遞層材料

Marks 團隊發表了一系列的以 Siloxane(矽氧烷)為官能基的電洞傳遞層材料 75-79 (Scheme 13)⁴⁴⁻⁵³。高反應性的矽氧烷可以在有水氣的環境下⁵⁴，縮合形成高交聯度的高分子，矽氧烷可以和 ITO 表面上的氫氧基作用，自組裝形成單層或多層結構來改變電洞的注入⁵⁵。

因此，矽氧烷基和它的官能基不同之處在於，矽氧烷可以和 ITO 表面上的氫氧基形成共價鍵可以交聯形成單層或多層結構。由於共價鍵和 ITO 基板有比較好的穩定性和物理上的接觸。當矽氧烷為官能基的電洞傳遞層材料 75-78 和 ITO 作用後當作基板時，接著將 TPD 和 NPB 電洞傳遞層材料利用真空蒸鍍上去，在加熱高於 T_g 後，仍有好的熱穩定性和保持完整的薄膜。但是只有 ITO 或是 ITO 上有一層 CuPc 緩衝層(buffer layer)當作基板時，TPD 和 NPB 電洞傳遞層材料，在加熱高於 T_g 後，開始除濕(dewetting)和結晶，使得陽極和電洞傳遞層的接觸不良、變弱⁵³。此外，自組裝的電洞傳遞層材料可以增加電洞從 ITO 上的注入。當只有電洞傳遞層時，元件結構，ITO/self-assembled monolayer 75-78 (SAM)/NPB(400 nm)/Au/Al，來測試 75-78 自組裝的電洞傳遞層材料對電洞從 ITO

注入到 NPB 的效率⁴⁹。



Scheme 13

從 I-V 特性來看，利用有自組裝特性的電洞傳遞層材料 75-78，電洞的注入明顯的提升了一到二個級數， $76 < 75 < 77 < 78$ 。而相似的現象也可在 79 上發現，在只有電洞傳遞層材料的元件，元件結構一樣是 ITO/77 or 79 SAMs/NPB(400nm)/Au/Al。⁵²發現 77 的電洞注入效率和 79 相近。

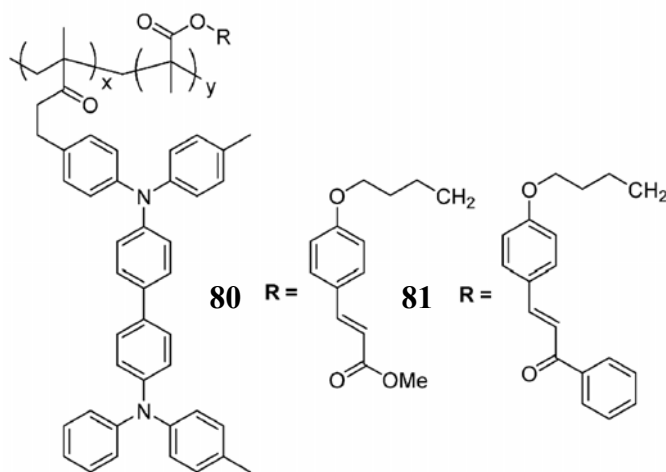
當外加入電子注入層和電洞阻擋層時，元件結構為，ITO/SAM/NPB/tris-(8-hydroxyquinolato)aluminum(AIQ):1%diisoamylquin-acridone (DIQA)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)/Li/Ag:Mg，元件上的效率和自組裝特性的電洞傳遞層材料有很大的關係。由量子效率的大小反應了再

結合率的高低，因為同時在此也代表了電洞注入的多寡。以 78 為基礎有自組裝特性的電洞傳遞層材料，最大發光亮度為 70000cd/m^2 ，外部量子效率為 2.1%，是 75(最大發光亮度為 45000cd/m^2)，76(最大發光亮度為 23000cd/m^2)，77(最大發光亮度為 50000cd/m^2) 的 1.5-3 倍⁴⁸。利用 77 當電洞傳遞層材料時，元件結構為 (ITO/SAM/poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO)/Ca/Al) 時，最大發光亮度為 7000cd/m^2 ，外部量子效率為 0.35%，是沒有 77 這個材料時的 100 倍，即使是利用 PEDOT:PSS 的元件 (ITO/PEDOT:PSS/ poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO)/Ca/Al)，77 當電洞傳遞層材料不論是最大發光亮度和量子效率也是 PEDOT:PSS 的元件三倍，原因是比較好的電洞注入能力。以 Siloxane(矽氧烷) 為官能基的電洞傳遞層材料可以旋轉塗佈在 ITO 上之後退火處理(thermal annealing)，形成平整的單層分子結構，此外也可以和其它的電洞傳遞層材料混和，如 poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-[4-(3-methylpropyl)]diphenylamine，TFB，來形成高交聯度，強附著力，平整不抗溶的薄膜在 ITO 上。Yan et al 近年來發表了一連串以 Siloxane(矽氧烷) 為官能基的電洞傳遞層材料，用於高分子發光二極體上⁵¹。元件的製作方式如(1) 自組裝特性的電洞傳遞層材料 77 旋轉塗佈在 ITO 上層，(2) 自組裝特性的電洞傳遞層材料 77 和其它的電洞傳遞層材料(如 TFB)混合旋轉塗佈在 ITO 上層，(3)先旋轉塗佈 PEDOT:PSS 在 ITO 上層，再把 77 和其它的電洞傳遞層材料(如 TFB)混合旋轉塗佈在 PEDOT:PSS 上面。上述元件上的表現比只使用 PEDOT:PSS 來的好。而在對元件結構 (ITO/PEDOT:PSS/45+TFB/TFB+poly(9,9-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole)blends /Ca/Al) 時，最大發光效率為 17cd/A ，最大發光亮度為 140000cd/m^2 ，主要的原因是比 PEDOT:PSS 能夠提高電洞的注入和電子阻擋能力和減小 PEDOT:PSS 發光淬熄。

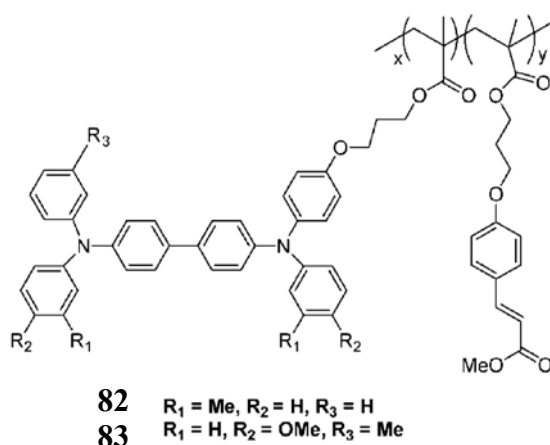
1.8.6. 其它的電洞傳遞層材料

在紫外光照射下進行的[2 + 2] 的環化反應，可以被用於光交聯的電洞傳遞

層材料，不用任何的起始劑。Marder 和同事提出一系列光交聯的電洞傳遞層材料 80-83，以雙三芳香基胺為傳電洞主體，以桂皮酸酯基(cinnamate)或是查耳酮(chalcone)當作光交聯的官能基(Scheme 14 and 15)^{56,57}。此種類型的共聚物高分子，莫耳比例是可以調整的。然而電洞傳遞層材料 80-83 的亮度和量子效率比沒有交聯的高分子薄膜低。原因是紫外光會分解部分傳電洞的材料，改變薄膜的型態。高分子 83(HOMO 能階-5.25eV)先旋轉塗佈在 ITO 上然後光交聯，之後再把高分子 82(HOMO 能階-5.34eV) 然後光交聯在高分子 83 上，之後是 AIQ 和金屬陰極(Mg:Ag)。雙層的元件在電壓 8V 時，外部量子效率為 1.2%，比單層高分子 82 或 83 外部量子效率為 0.65%，0.85%好。原因是有比較好的電洞注入的關係。



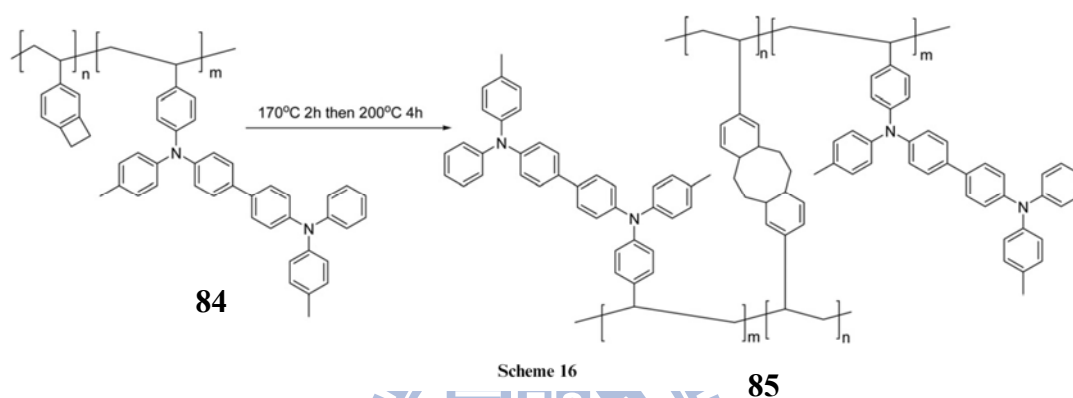
Scheme 14



Scheme 15

最近，Frechet et al 發表了包含有 benzocyclobutene (BCB) 聚苯乙烯的共聚高分子 84 和 TPD (Scheme 16)，熱交聯的 BCB 可以經由加熱將環丁烯開環形成鄰

二甲苯(O-Xylene)中間體，之後進行不可逆的環化反應產生環辛烷(cyclooctane)。高分子 TPD-BCB 在退火 170°C，2 小時，再經 200°C，4 小時熱交聯之後可以有效的對抗大部分的有機溶劑並且薄膜相當平整(rms=0.51nm)，而 HOMO 能階在-5.3eV。元件結構 ITO/crosslinked HTL/AlQ/LiF/Al 的外部量子效率為 0.7%，而小分子 TPD 元件的外部量子效率為 0.89%。當使用這個高分子材料時並使用綠光材料 TPY2Iracac，元件在亮度 350cd/m²，外部量子效率為 10.4%。



1.8.7. 摻入可氧化還原的化學品來提升有機發光二極體的效率

可交聯的電洞傳遞層材料其中一項優點為可以藉由旋轉塗佈作成多層結構，形成階梯能階，來增加電洞的注入。然而那些可交聯的電洞傳遞層材料的導電性不像傳統沒有交聯官能基的電洞傳遞層那麼好，因為有絕緣體的交聯官能基的存在。但是可以由摻入可氧化還原的化學品來大幅的降低驅動電壓，結果顯示能源效率(power efficiency)有明顯的提升⁵⁹。Meerholz 和同事報導了一系列藉由摻入可氧化還原的化學品作成的高效率的高分子發光二極體元件³⁶。NO⁺SbF₆⁻ 加入 56 中當作第一層電洞傳遞層材料，之後可交聯的材料 54 當第二層的電洞傳遞層材料避免摻雜材料層會淬熄發光層，和未摻雜材料的元件比起來，有摻雜材料的元件表現比較好。譬如綠光材料 Ir(mppy)₃ 的元件，ITO/PEDOT:PSS/55/PVK:PBD: Ir(mppy)₃/CsF/Al，最大發光效率為 40cd/A，能源效率為 38 lm/W，而當元件為 ITO/56 (doped)/54/55/PVK:PBD: Ir(mppy)₃/CsF/Al，最大發光效率為 67cd/A，能源效率為 65 lm/W。56 (doped)/54 雙層結構用在紅光

(bis(1-phenylisoquinoline)iridium(acetylacetonate)[Ir(piq)₂(acac)])的元件上，最大發光效率為 11.7cd/A，能源效率為 10.7 lm/W。這些元件上的表現和現今效率最好的小分子有機發光二極體相比⁶⁰⁻⁶³，毫不遜色。然而在藍光材料 FIrpic 元件上，最大發光效率為 11.5cd/A，外部量子效率為 5.7%，比 PEDOT:PSS 當作電洞傳遞層材料⁶⁴的效果差。原因是藍光材料 FIrpic 的 HOMO 能階相當低，使電洞注入不易，造成微弱的三重態能階侷限在 FIrpic 上，這個問題可以由控制電洞傳遞層材料和藍光材料的 HOMO 能階來改善。

1.8.8. 量子點的發光二極體

除了有機的發光二極體外，可交聯的電洞傳遞層材料也可以用在無機量子點的發光二極體上^{17,29}。膠體奈米晶體的量子點發光團可以由控制粒徑大小來決定能隙大小，高螢光效率，穩定的光色，相當窄的放光波光(<30nm)，高的自旋軌道耦合(spin-orbit coupling)值，有這些條件相當有潛力作為下一代的發光二極體材料⁶⁵⁻⁷³和太陽能電池材料⁷⁴⁻⁷⁶，常利用混合的方式同時加入量子點和共軛高分子或小分子材料。雖然早期的量子點發光二極體是低效率的，常會是量子點和有機主體材料同時放射的混合光。而 MIT 團隊發現利用多層的發光二極體結構加上單層的 CdSe/ZnS 量子點，夾在電洞和電子傳導層中間，元件表現上比早期的量子點發光二極體好⁶⁶。原因是這種三明治結構幫助載子的平衡，改善只有單層的量子點元件時過低的載子移動率⁷⁶。但是這種多層的元件結構在有機和無機的介面會淬熄。

然而，無機的量子點的發光二極體上所有的難題都可以藉由加入可交聯的電洞傳遞層材料解決。Jenand 報導了一種製造量子點的發光二極體元件方法，可以不用控制量子點和電洞傳遞層的厚度，元件結構，ITO/41/QDs/TPBI/Ca/Ag，¹⁷首先，可交聯的電洞傳遞層材料高分子 41 旋轉塗佈在 ITO 上面，在作交聯反應，產生可抗溶劑的薄膜，之後將發光層 CdSe/CdS core/shell 旋轉塗佈在電洞傳遞層上面，可以相當容易製作多層元件，不會有介面混合相溶的問題。而發光層量子

點的表面粗糙度方均根值從 1.62nm 變成 0.68nm。由於量子點是相當好的發光材料，元件上有相當好的表現在電激發光和光激發光的光譜圖幾乎一樣且無有機層材料的放射光產生。在照度 100 cd/m^2 的外部量子效率為 0.4%。元件的表現可以藉由加入雙層的可交聯的電洞傳遞層材料達到更好的效果。加入第二層的電洞傳遞層材料 TCTA 48，電洞傳遞層和發光層之間的電洞注入的能障可以有效減少。元件結構，ITO/41/48/QDs/TPBI/Ca/Ag，在照度 100 cd/m^2 的外部量子效率為 0.8%，最大的亮度大於 1000 cd/m^2 。

最近，無機的量子點的發光二極體可以由使用電洞注入和電洞傳遞層和在蒸鍍電子傳遞層之前對發光層量子點作退火處理可以改善元件的效率²⁹。元件結構，ITO/PEDOT:PSS/44/QDs/TPBI/CsF/Al，以 44 作為電洞傳遞層，發光層量子點使用兩種材料 CdSe/CdS 或是 CdSe/CdZnS/ZnS core/shell，並對旋轉塗佈完的發光層量子點作退火處理 15 分鐘，可以發現元件的效率大大的提升。如果沒有退火處理的話，CdSe/CdS 的元件在照度 100 cd/m^2 時最大發光效率為 0.232cd/A，然而有退火處理 140°C ，15 分鐘，元件在照度 100 cd/m^2 時最大發光效率為 1.70cd/A。且有作退火處理的光色純度比沒有作退火處理來的好。CdSe/CdZnS/ZnS 的元件表現不管是光色和效率在退火處理後比沒有作退火處理來的好。沒有作退火處理的元件，在照度 100 cd/m^2 時最大發光效率為 1.37cd/A，有作退火處理的元件，在照度 100 cd/m^2 時最大發光效率為 4.24cd/A。結果發現有作退火處理的元件可以改善發光層量子點的形態和比較有秩序緊密的堆積，因此改善元件效率的原因為好的發光層量子點的薄膜形態和改善載子傳導和注入發光層。

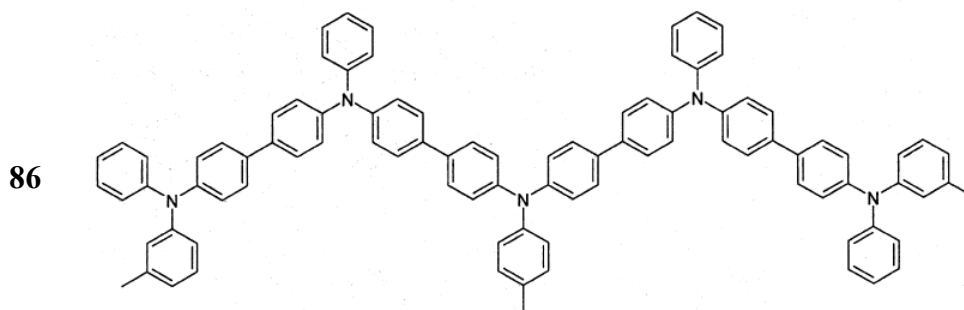
1.8.9. 星形分子、螺旋分子、樹狀分子的電洞傳導層材料

電洞傳導層材料的吸收範圍不應包含可見光區，同時也應對光有高透光度 (high transparency)，不然有可能會使元件的外部量子效率下降。一般而言，三芳基胺 (Triarylamine) 的吸收在 300nm 左右 (可見光大約在 380-780nm)，所以本身有良好的光物理性質。

但是在熱穩定性上來講，因為小分子 TPD， α -NPD 的玻璃轉移溫度(Tg) 都不高，TPD 約為 65°C，而 α -NPD 約為 98 °C。常於元件的操作過程中，因為溫度上升而使原來非結晶性薄膜產生結晶的現象，使得電洞傳導過程受阻，且薄膜形態不佳(poor morphological)，使元件的穩定性下降。因此 Tg 也常是設計有機材料的重點之一，Tg 愈高薄膜的熱性質愈穩定。

星形分子(Star-shaped molecules)

在小分子和高分子的發光兩極體都希望能有高 Tg 點的材料，主要的原因在於希望形成薄膜後，能有高的熱穩定性以避免在操作的過程中產生結晶的現象。除了熱穩定性外，結晶的薄膜對光線會有反射和折射的物理性質，會影響元件的表現。從溶解度來看，相對於線性寡聚物三芳香基胺 86(Linear oligomeric TPA) (Scheme 17)的低溶解度，星形分子三芳香基胺的溶解度比較高，原因在於線性分子有比較好的堆疊能力，而分子體積較大的星形分子排列性較低。而因為排列性較低的特性，所以容易形成為非結晶性的薄膜。



Scheme 17

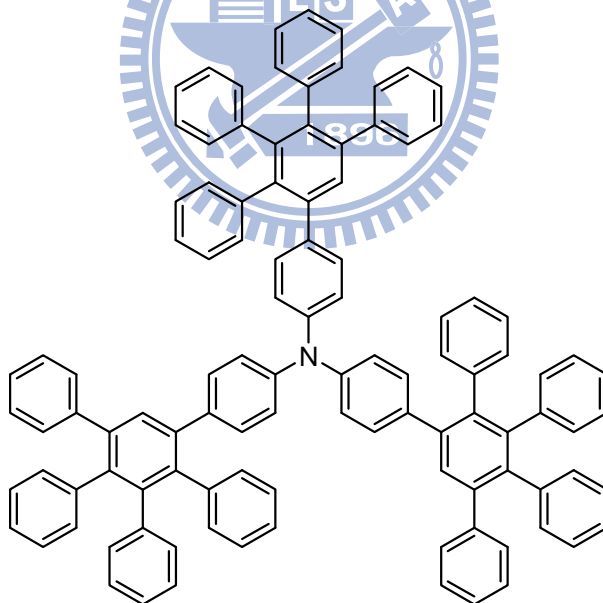
有人利用星形分子的結構希望能有效的提升Tg點。Hoi-Lun Kwong和 Shuit-Tong Lee團隊設計了相高Tg的星形分子電洞傳導層材料87(Scheme 18)，((4,4',4''-tris[(2,3,4,5-tetraphenyl)phenyl] phenylamine)，TTPPPA)⁷⁷，其Tg在於 202°C，有很好的熱穩定性。

在元件上的表現，用Alq3當綠光發光層材料時，分子87當電洞傳導層，元件結構(ITO/87/Alq3/LiF/Al)的最大發光效率為5.3 cd/A，比NPB當電洞傳導層時的

元件(ITO/NPB/Alq3/LiF/Al)還要好(最大發光效率為3cd/A)，主要原因高熱穩定性薄膜和較慢的電洞傳導能力，Alq3傳導電子的能力約為 10^{-5} cm²/Vs，NPB傳導電洞的能力約在 10^{-3} - 10^{-4} cm²/Vs之間，而電洞傳導層材料87傳導電洞的能力約在 5×10^{-5} cm²/Vs，相對於NPB快速的電洞傳導能力而言，較慢的電洞傳導能力更能幫助電洞和電子的平衡，提高元件的效率。

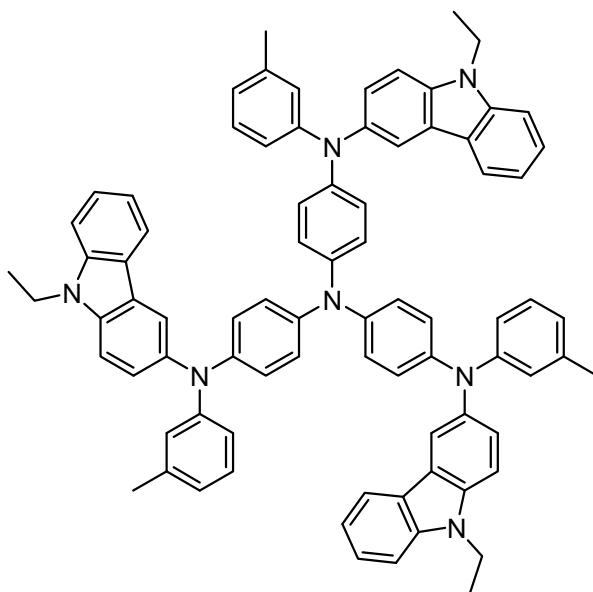
另外同樣的Shuit-Tong Lee團隊，設計了另外一種高T_g的電洞傳導層材料88，PCATA⁷⁸(Scheme 18)，其T_g在於132°C比α-NPD 98 °C高，在元件上的表現也不錯。同樣用Alq3當綠光發光層材料時，分子88當電洞傳導層，元件結構(ITO/88/NPB/Alq3/Mg:Ag) 最大發光效率為5.7 cd/A，是NPB當電洞傳導層時(ITO/NPB/Alq3/Mg:Ag)的兩倍，元件效率好的主要原因也是高熱穩定性的薄膜和較慢的電洞傳導能力，相對於NPB而言，電洞傳導層材料88更能幫助電洞和電子的平衡，提高元件的效率。

87



TTPPPA

88



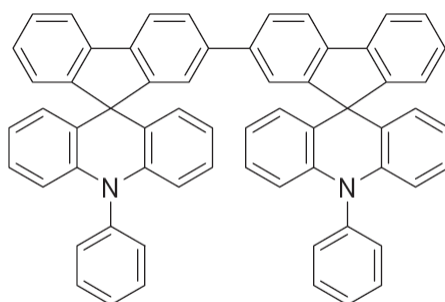
PCATA

Scheme 18

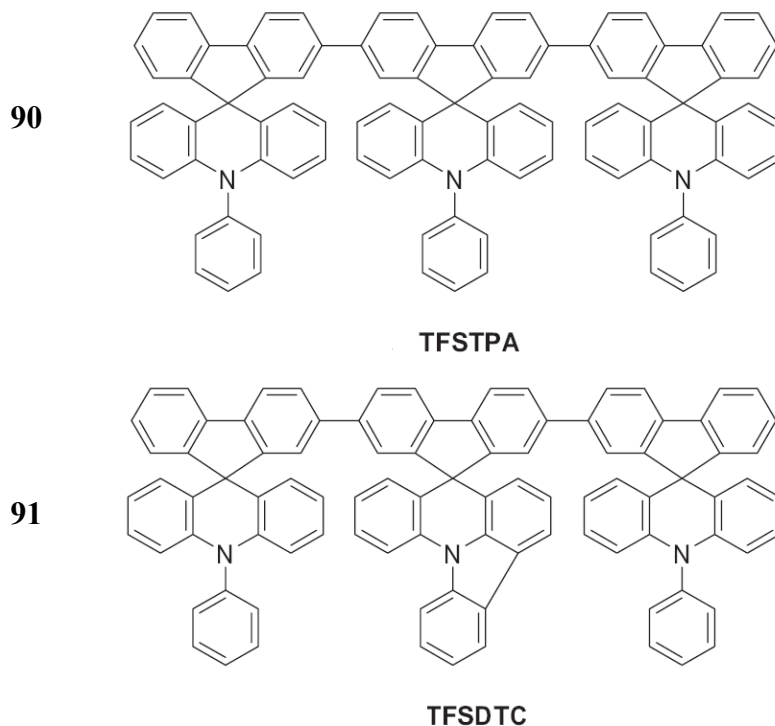
螺旋分子(Spiro molecules)

常有人利用在fluorene的九號位置，加上交叉鏈接結構(spiro-type linkages)，形成分子非共平面、垂直的幾何構造(orthogonal structural)，以利形成非結晶態的電洞傳導層材料，使Tg上升來增加熱穩定性。Yunqi Liu團隊結合了fluorene和三芳香基胺結構的形成螺旋分子DFSTPA(89)、TFSTPA(90)、TFSBTC(91)⁷⁹等(Scheme 19)，作成新的電洞傳導層材料，同時也可當藍光發光層材料。

89



DFSTPA



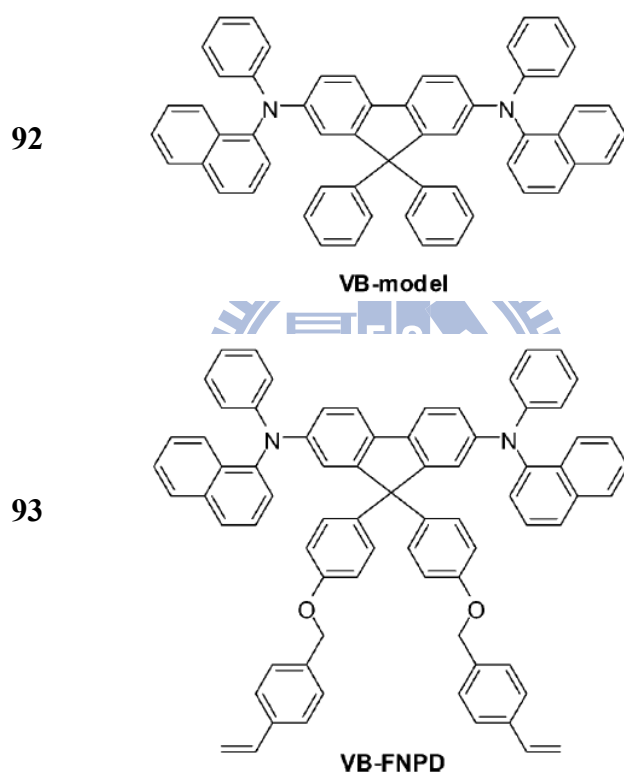
Scheme 19

在元件的表現上，用Alq3當綠光發光層材料時，89當電洞傳導層元件結構(ITO/89/Alq3/LiF/Al)的最大發光效率為5.56cd/A，最大發光亮度為14047cd/m²，而NPB當電洞傳導層時(ITO/NPB/Alq3/LiF/Al)的最大發光效率為3.97cd/A，最大發光亮度為11738 cd/m²。原因在於加了螺旋結構之後，分子的熱穩定性上升，電洞傳導層材料89的T_g在197°C比NPB好。NPB的載子傳導速度是Alq3的兩倍，所以激子的再結合區會接近發光層和陰極的介面處，會增加淬熄的機率。分子89加了螺旋結構，分子間的距離增加，使載子跳躍距離(hopping distance)變長，載子傳導速度變慢。相對於NPB而言，電洞傳導層材料89更能幫助電洞和電子的平衡，提高元件的效率。

Ken-Tsung Wong和Chih-I Wu發表了一系列和螺旋結構相似的分子，他們在fluorene的九號位置加上苯環結構，同時也在分子的外側加上交聯官能基，分子VB-model(92)和VB-FNPD(93)⁸⁰(如Scheme 20所示)。電洞傳導層材料92的T_g在129°C，分子93的T_g在113°C，熱穩定性都比NPB高，兩個分子的HOMO能階都在-5.3 eV和一般的三芳香基胺差不多，在電洞傳導能力方面分子92(10⁻³ cm²/V s)大

了分子93($10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$)約一個級數。

元件結構(ITO/PETOT/93/Alq3/LiF/Al) 的最大外部量子效率為1.4%，比元件結構(ITO/PETOT/92/Alq3/LiF/Al) 的最大外部量子效率為1.1%好，主要原因分子93加上了交聯官能基，交聯後的官能基為不導電性，使載子傳導速度變慢。但是Alq3傳導電子的能力約為 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，反而93當電洞傳導層時能幫助電洞和電子的平衡，提高元件的效率。

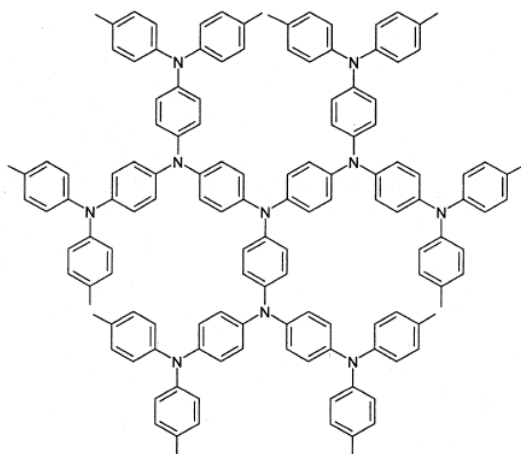


Scheme 20

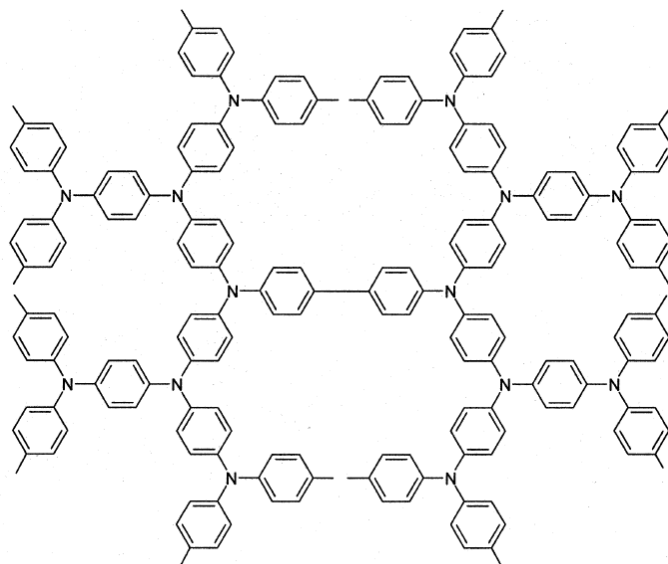
樹狀分子(dendrimers)

John F. Hartwig 把三芳香基胺做成樹狀結構，形成樹狀的電洞傳導層材料⁸¹，如分子 94 和 95(Scheme 21)。

94



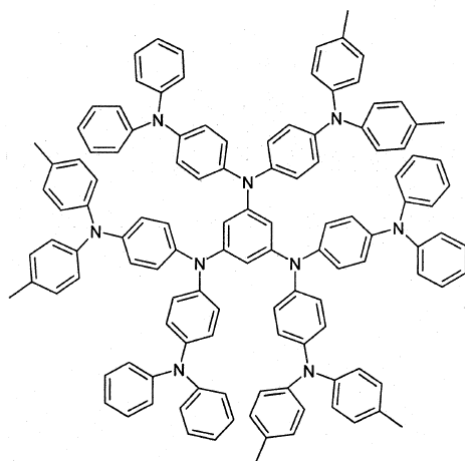
95



Scheme 21

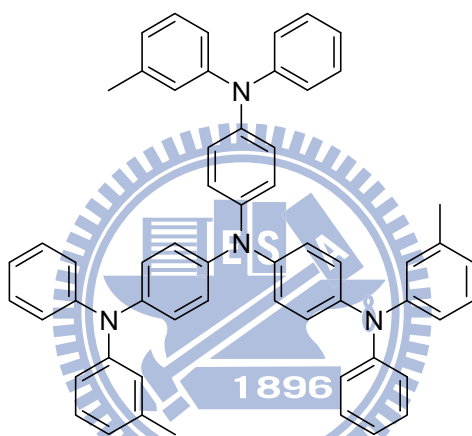
不過，文獻上比較少人利用樹狀的電洞傳導層材料，作在有機發光兩極體元件上。Yasuhiko Shirota 教授用樹狀的電洞傳導層材料 96(Scheme 22)，作在有機發光兩極體元件上⁸²，元件結構為 (ITO/96/5 wt.-% rubrene-doped TPD/Alq3/MgAg)，96 為電洞傳導層，5 wt.-% rubrene-doped TPD 為黃光發光層，Alq3 當電子傳導層，在元件上的表現，電流密度為 10 mA/cm²，亮度為 516 cd/m²，發光效率為 2.6 lm/W 和使用 97(Scheme 22)為電洞傳導層的元件表現差不多。

96



TDAB-G1(b)

97



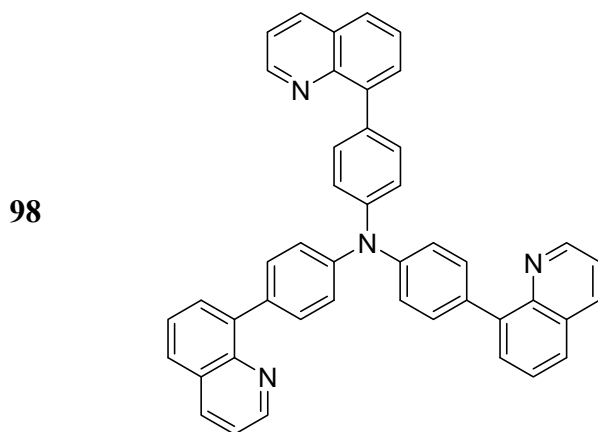
m-MTDATA

Scheme 22

雙極性(Bipolar)分子

也有人故意把電洞傳導速率降低，來提升電洞和電子的再結合率，進而增升元件的效率。如雙極性(Bipolar)分子同時擁有傳電洞和電子的能力，所以可當電洞傳導層和電子傳導層，如分子 98(Scheme 23)⁸³ 在三芳香基胺(Triarylamine)的對位處接上有電子傳導能力的喹啉(quinoline)，實驗結果顯示電洞傳導速率明顯地降低，但是電洞傳導能力還是優於電子傳導能力(但是電子傳導能力比 Alq3 好)，所以適合當電洞傳導層材料。其 T_g 在於 130°C 比 α-NPD 98°C 高，HOMO 能階都在 -5.3 eV 和一般的三芳香基胺差不多，分子 98 當電洞傳導層時，元件結構為 (ITO/98/Alq3/LiF/MgAg)) 時最大發光效率為 5.6cd/A 比 NPB 當電洞傳導層時，

元件結構(ITO/NPB/Alq3 /LiF/MgAg) 最大發光效率為 3.8cd/A 好。主要原因也是分子 98 可形成高熱穩定性的薄膜和較慢的電洞傳導能力，相對於 NPB 而言，分子 98 更能幫助電洞和電子的平衡，提高元件的效率。



TQTPA

Scheme 23

1.8.10. 結論

在此，我們回顧了許多不同種的可交聯的電洞傳遞層材料，大部分都以三芳香基胺為基礎，有適當的能階介於 ITO 的功函數和發光層的 HOMO 能階之間並且這些材料有不同的交聯官能基，交聯後可以產生有效可抗溶劑的薄膜並且有好的熱穩定性，可以允許其它的電洞傳遞層或是發光層旋轉塗佈在交聯後的電洞傳遞層上，形成多層結構達到最大的效率和發光亮度。從元件上來看，電洞傳遞層的功能不只能幫助電洞從 ITO 注入和傳導到發光層，也可以當電子阻擋層有效的把電子阻擋在發光層，和電洞形成激子發光，有效提高量子效率。

為了克服藍光和白光有機發光二極體和無機的量子點的發光二極體相當大的 ITO 的功函數和發光層的 HOMO 能階之間的能障，因為常使用高能隙的主體材料(host)和高 HOMO 能階的客體發光材料，使用多層的電洞傳遞層可以形成有如階梯狀的能階，幫助電洞注入和傳導到發光層，減少起始電壓(turn-on voltage)和增加量子效率。

摻入可氧化還原的化學品電洞傳遞層材料，可以增加大量的載子、增加電洞

傳導能力，有效克服能隙差。可氧化還原的化學品電洞傳遞層材料可以使載子傳導能力的增加，未來可能用在太陽電池上，來增加電洞傳遞和激子分離能力。當許多可交聯的電洞傳遞層材料被發現後，仍然需要新型的材料和更有效交聯官能基來形成更平整漂亮的薄膜，並有好的電化學和熱穩定性來增加元件效率和穩定性。此外這些可交聯非共軛的官能基常是載子的絕緣體，造成了電洞傳導能力比沒有交聯官能基的電洞傳遞層材料低的原因，因此找出新方法來最小化可交聯官能基在電洞傳遞層材料上的負作面是非常重要的。



1.9. 研究動機

現今高效率的 PLED 大部分是多層結構(如圖一所示)，每一層都有其特殊的功能，如載子的注入、傳導，以及發光的功能。並且藉由多層的結構可以幫助電子和電洞的注入和傳導的平衡來達到高效率的元件。然而 PLED 在元件的製程並不像 OLED 一樣是由真空蒸鍍(vacuum deposition)的方式，而是利用溶液旋轉塗佈(spin-coating)的方式，其優點為製程容易，價格便宜且利於大面積的面板製備。但是若是利用此方式製作元件時，當溶液旋轉塗佈發光層的時候，常會發生發光層的溶液會使下層的電洞傳導層部分溶解(如圖二所示)，破壞表面的平整度，使效率變差。為了解決這個問題，科學家們發現一些方法，如利用溶液對發光層和電洞傳導層溶解度的差異，防止電洞傳導層溶解，或由特殊的官能基來進行自組裝(self-assembly)和玻璃基板形成共價鍵，形成單分子層結構(monolayer)，以及利用光(photochemical)，電化學(electrochemical)，熱(thermal treatment)的交聯方式，使電洞傳導層形成網狀交聯結構產生對溶液的抗溶解性。

在本實驗是利用苯乙烯(styryl group)進行熱交聯來達到目的地。此外，對熱交聯的電洞傳導層材料，交聯所需要的溫度也是重點之一。在文獻上顯示過高的交聯溫度對電洞注入層(PEDOT:PSS)會造成不良的影響，如 trifluorovinylphenyl ether 必須在攝氏溫度 230 度才能交聯。但是苯乙烯(styryl group)來進行熱交聯，在本實驗只需要攝氏溫度 130-200 度，大大的降低交聯所需的溫度。

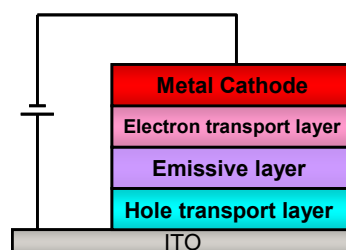


圖1-17 PLED Device 多層結構。

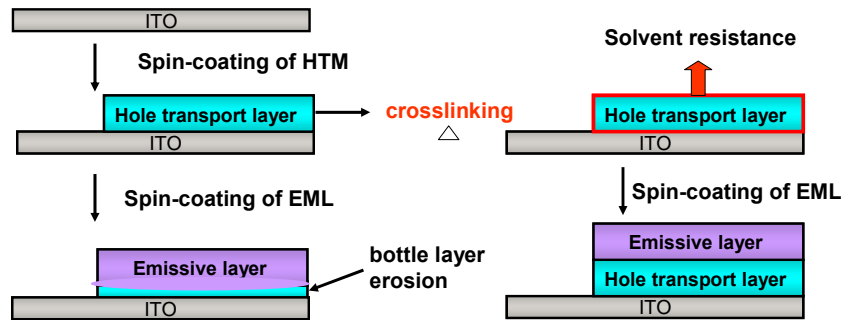


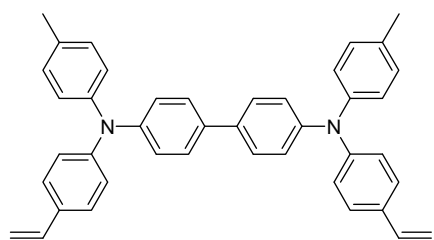
圖1-18 發光層的溶液會使下層的電洞傳導層部分溶解，破壞電洞傳導層表面示意圖。

我們從傳統的電洞傳導層材料(Hole transporting materials)，以三芳香基胺(Triarylamine)為設計的基本結構，因為三芳香基胺(Triarylamine) 含有氮元素為多電子(Electron-rich)的材料，容易進行氧化故適用於傳導電洞，且有穩定的電化學特性可進行重覆氧化還原的反應。之前有許多的文獻報導，以三芳香基胺(Triarylamine)為核心的電洞傳導層材料如TPD， α -NPD，TCTA等材料直到現今仍常被做為電洞傳導層材料，其功能常不止於傳導電洞，也有阻止電子穿透發光層而流入電洞傳導層的功能，但在PLED製程裡，只是單純的 TPD， α -NPD，TCTA 在多層元件的製備裡，會被發光層的溶液溶解。我們從文獻中找到可以加入可交聯的官能基團在電洞傳導層材料上，如苯乙烯(styryl group)。利用 ether linkage(-CH₂-O-CH₂-) 來把苯乙烯(styryl group)和TPD的主體結合在一起且 ether linkage具有相當程度可撓曲性(flexibility)的能力，使苯乙烯之間在固體薄膜(solid film)中能夠進行反應，但是交聯後的交聯基團就像是一個絕緣體，對其傳導電洞的能力並沒有幫助。所以我們設計TPD為主體，但是沒有使用醚基作為把苯乙烯(styryl group)和TPD的主體結合在一起的官能基，而是直接把乙烯基(Vinyl)接在TPD或NPD上面，增加電洞傳導層材料實際上傳導電洞的能力。

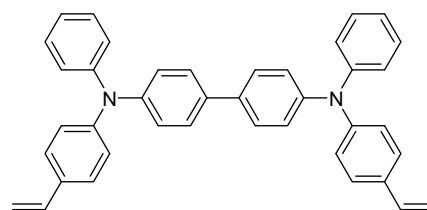
除此之外，在高分子導電材料裡，層和層之間能階差是常被認為是影響元件的效率的原因之一，因為能階之間的差異，會影響載子是否容易注入和傳導，所以層和層之間的能隙差的大小也是研究的重點，因此理論上我們希望能夠減少能隙差，使載子愈容易注入和傳導。在此我們利用拉、推電子基

(Electron-withdrawing group and Electron releasing group)的觀念，設計一系列的TPD和NPD材料，我們在TPD的側取代基加上推、拉電子基來調整HOMO電位，推電子基團如甲氧基(-OME)， 甲基(-Me)會提升HOMO，拉電子基如氟(-F)會使HOMO能階下降，來控制層和層之間能隙差的大小，而觀察元件的表現。我們的目標為合成七種可熱交聯電洞傳導材料，下列是合成的單體，並以這些單體做為討論。

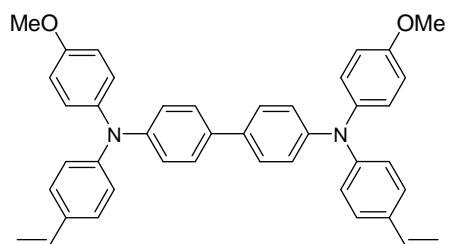




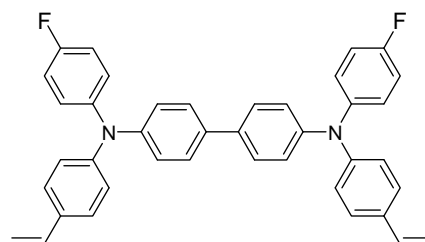
DV-TPD-Me



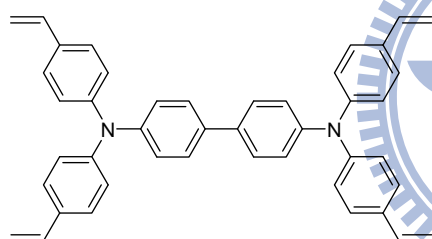
DV-TPD-H



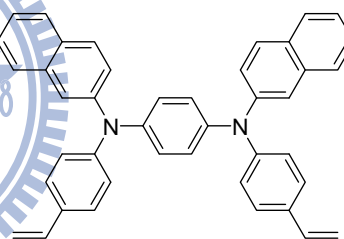
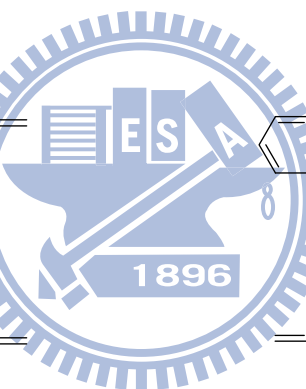
DV-TPD-OMe



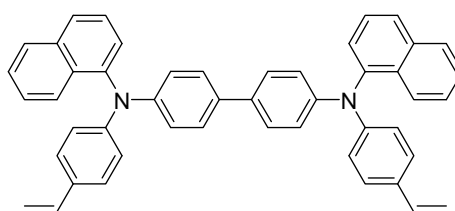
DV-TPD-F



TV-TPD



DV-β-NPD



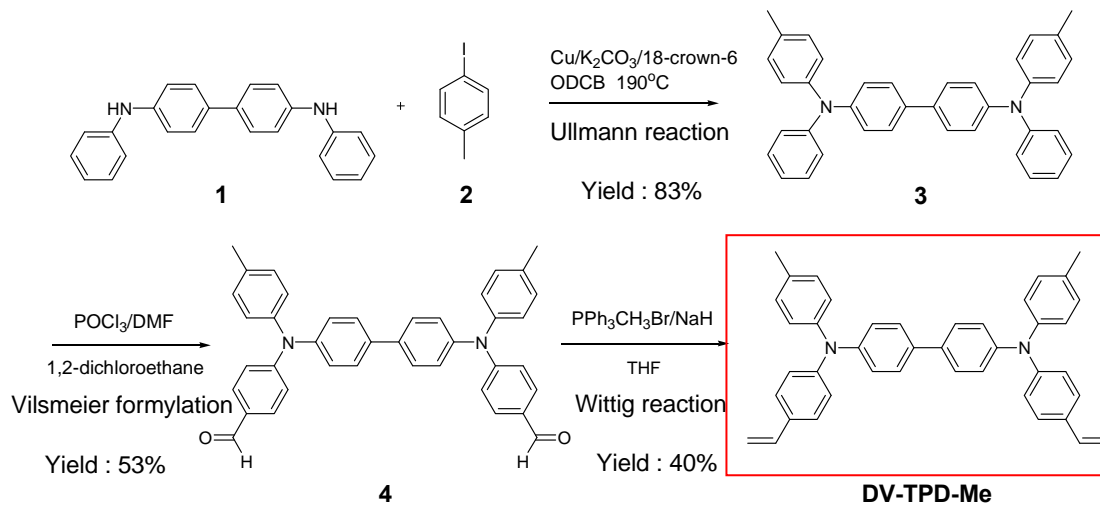
DV-α-NPD

圖1-19 電洞傳導層分子結構圖

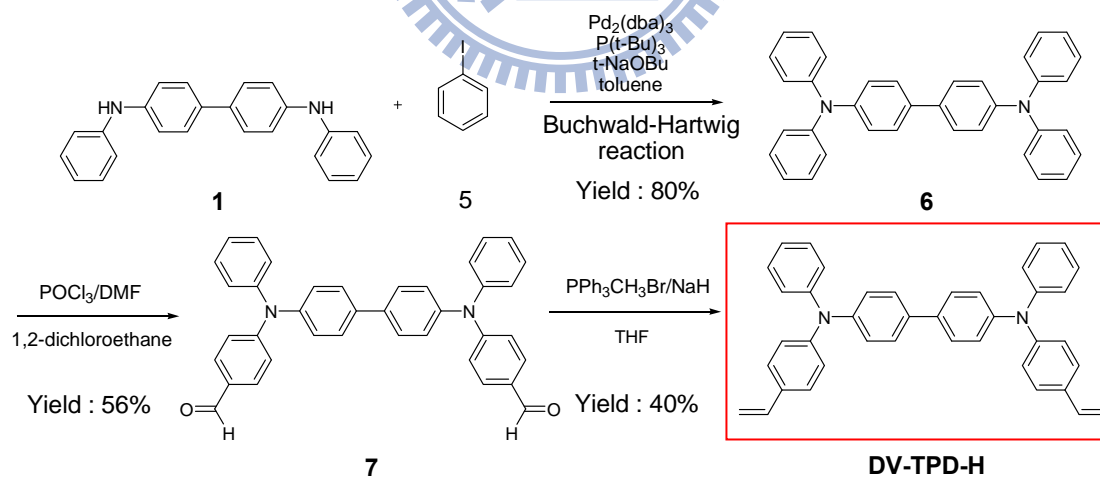
第二章 結果與討論

2.1. 合成實驗部分

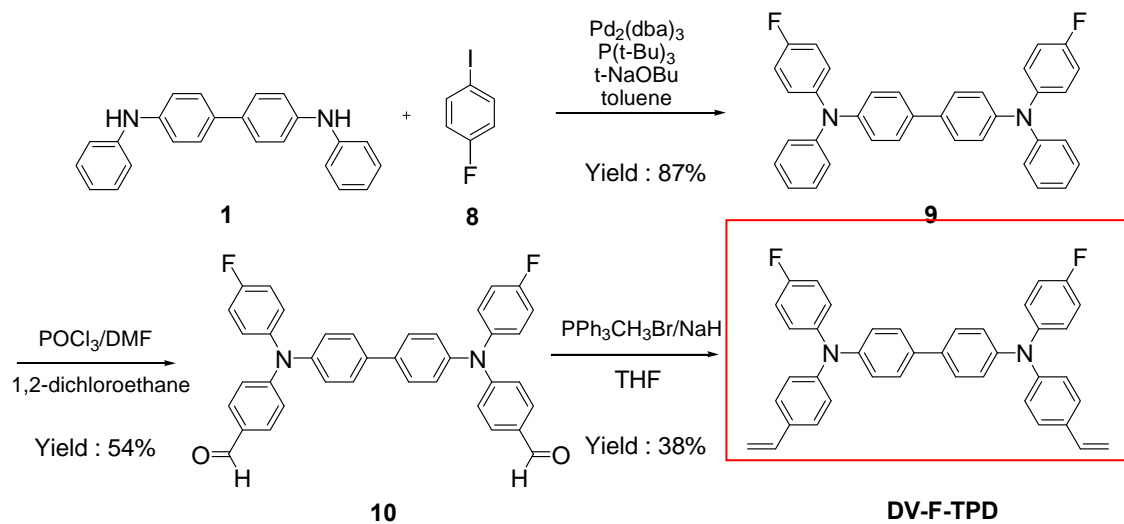
有關合成單體的詳細方法，見 Scheme 1 ~ 7。首先利用 Ullmann reaction 將 *N,N'*-Diphenylbenzidine (1) 和 4-Iodotoluene (2) 作碳和氮之間的胺化反應，得到產物 **3**，之後 **3** 和兩當量的 POCl₃ 和 *N,N'*-dimethylformamide 經由 Vilsmeier formylation reaction (因三芳香基胺為多電子材料，利於反應)，得到了產物 **4** (Scheme 1)。之後利用 Wittig reaction 將 PPh₃CH₃Br 和 NaH 當鹼和 **4** 反應，生成產物 **DV-TPD-Me**。合成 **DV-TPD-OMe** 的方法和 **DV-TPD-Me** 相似，不同在於不是使用 4-Iodotoluene (2)，而是使用 4-Iodoanisole (11) (Scheme 4)。而合成 **TV-TPD** 時是使用 1-Bromo-4-iodobenzene (14) 和 *N,N'*-Diphenylbenzidine (1) 作碳和氮之間的胺化反應，1,10-Phenanthroline 當催化劑，得到產物 **15**。之後利用正丁基鋰和 **15** 行 halogen metal exchange，再加入 *N,N'*-dimethylformamide 行 addition elimination，可得到產物 **16**，再由過當量 (10eq) 的 POCl₃ 和 *N,N'*-dimethylformamide 經由 Vilsmeier formylation reaction，得到了產物 **17** (Scheme 1)，之後也是經由 Wittig reaction 得到產物 **TV-TPD** (Scheme 5)。而合成 **DV-TPD-H** 是由 Hartwig-Buchwald，以鈀金屬催化的反應，*N,N'*-Diphenylbenzidine (1) 和 Iodobenzene (5) 作碳和氮之間的胺化反應，得到產物 **6** (Scheme 2)，合成 **DV-TPD-F** (Scheme 3)，**DV- α -NPD** (Scheme 6)，**DV- β -NPD** (Scheme 7) 和上述的方法相似。



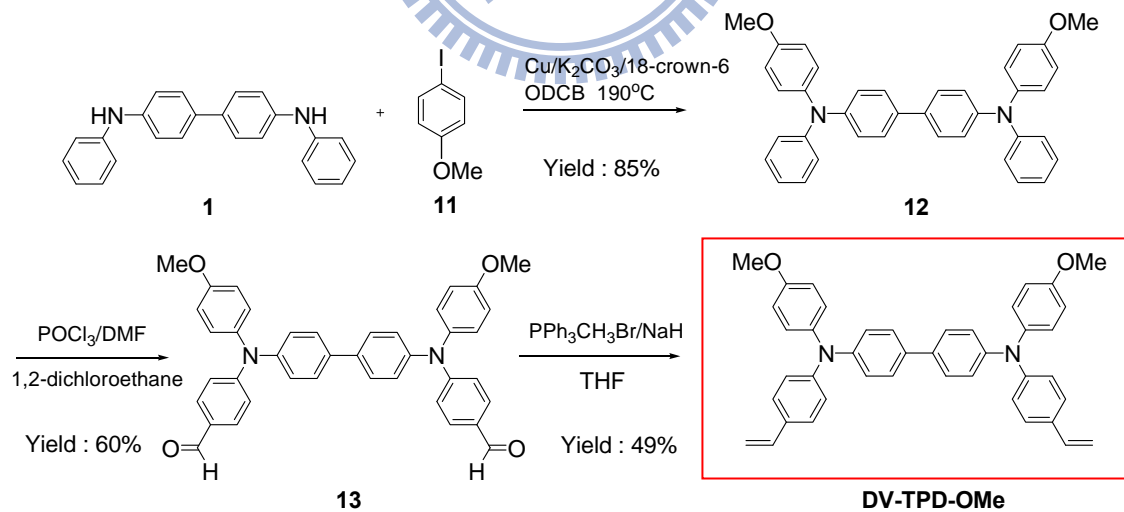
Scheme 1. DV-TPD-Me



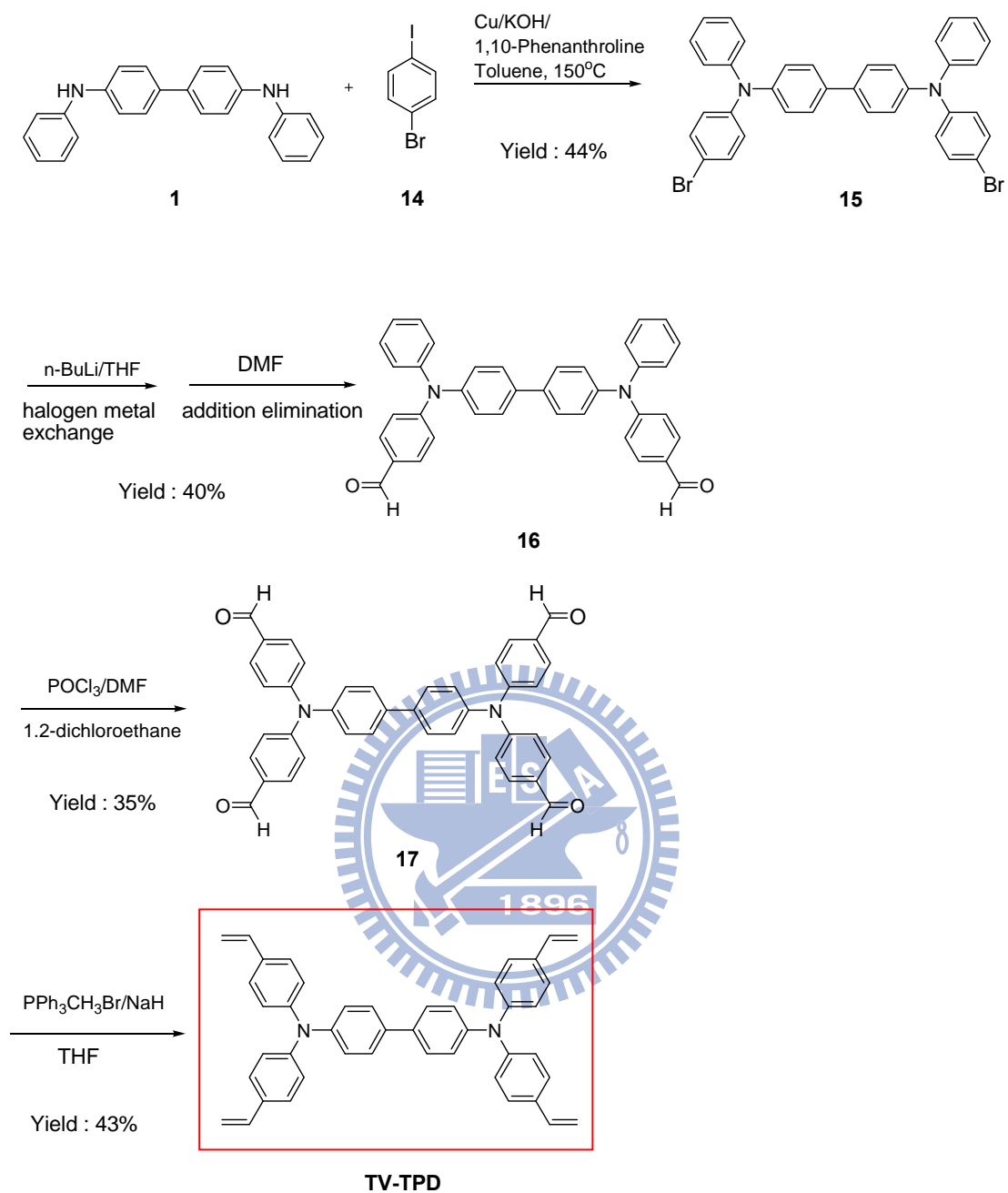
Scheme 2. DV-TPD-H



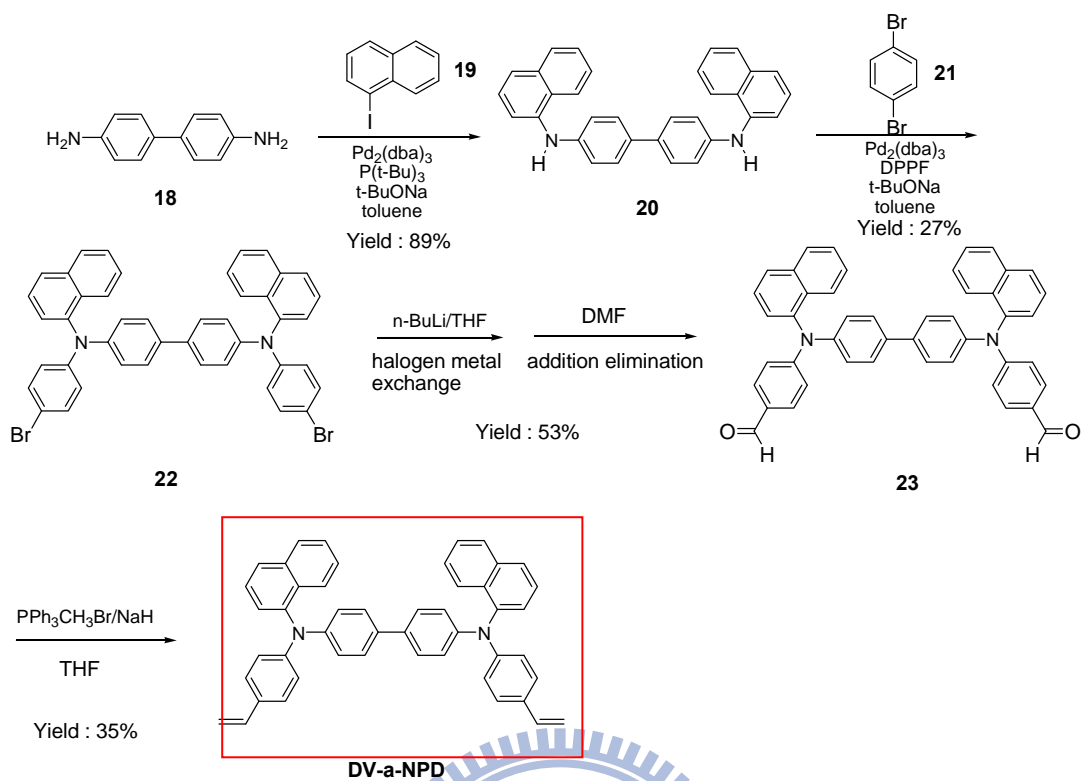
Scheme 3. DV-TPD-F



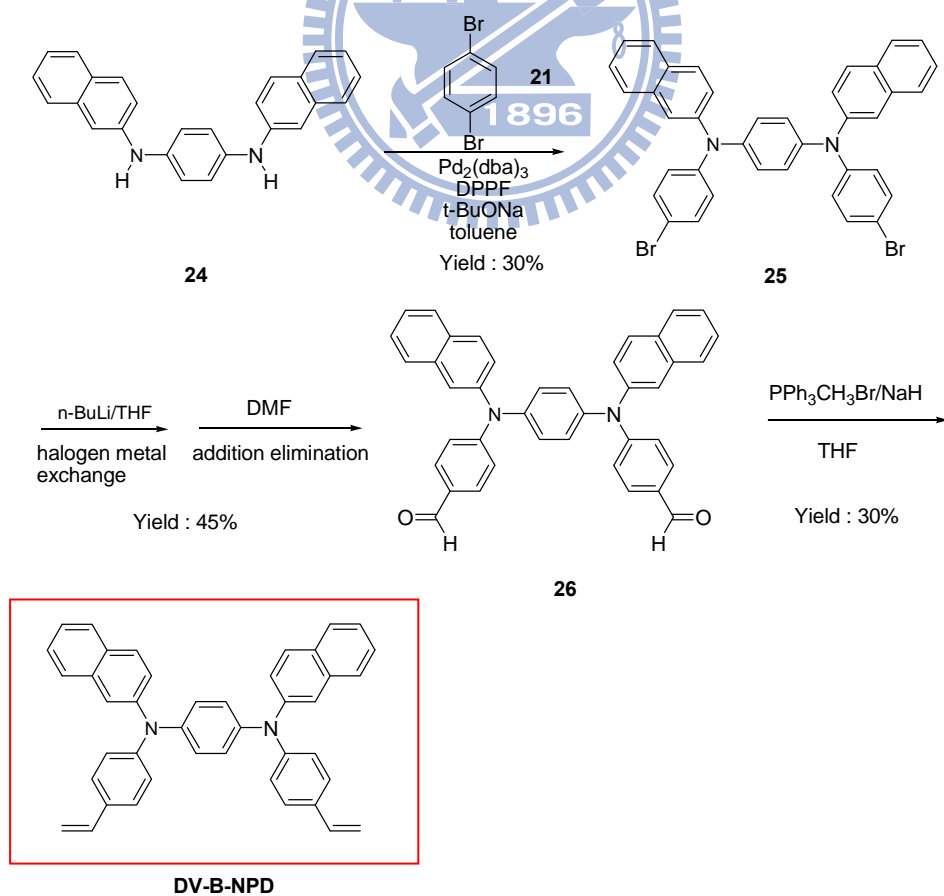
Scheme 4. DV-TPD-OMe



Scheme 5. TV-TPD



Scheme 6. DV- α -NPD



Scheme 7. DV- β -NPD

2.2. 熱性質分析

現今對有機高分子材料的熱性質分析，最常使用的儀器為熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA) 和微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)。

2.2.1 TGA 主要在測量有機高分子的熱裂解溫度(decomposition temperature, T_d)。當加熱的溫度超過高分子的 T_d 點時，高分子的化學鍵會斷裂分解。測量其溫度對於樣品剩餘重量百分比的關係圖。我們取重量百分比損失 5% 時為該材料的熱裂解溫度。這一系列電洞傳導層材料的熱裂解溫度(T_d)大約分佈在 450~480 °C 之間(見圖 2-1 至 2-7)，具有不錯的熱穩定性。表一為電洞傳導層材料的熱裂解溫度。

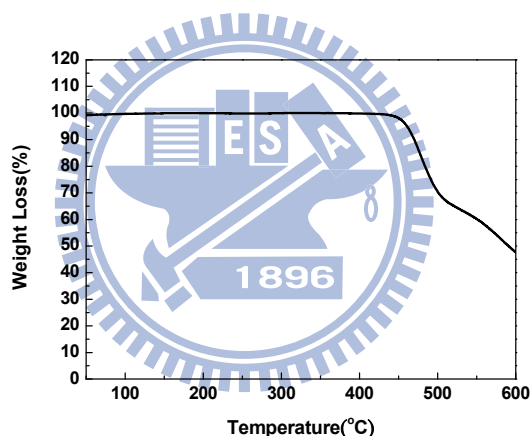


圖 2-1 DV-TPD-Me 之 TGA 圖，以 10 °C/min 掃描至 600 °C， T_d 為 462 °C。

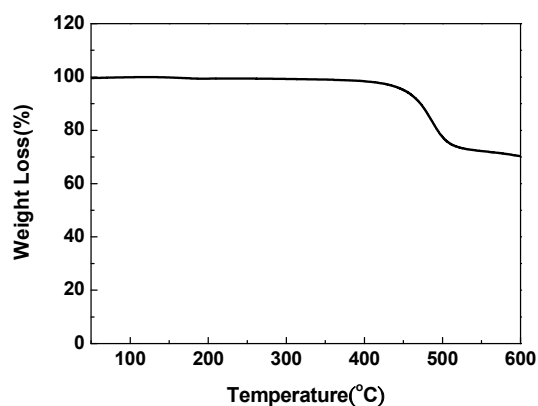


圖 2-2 DV-TPD-H 之 TGA 圖，以 10 °C / min 掃描至 600 °C， T_d 為 455 °C。

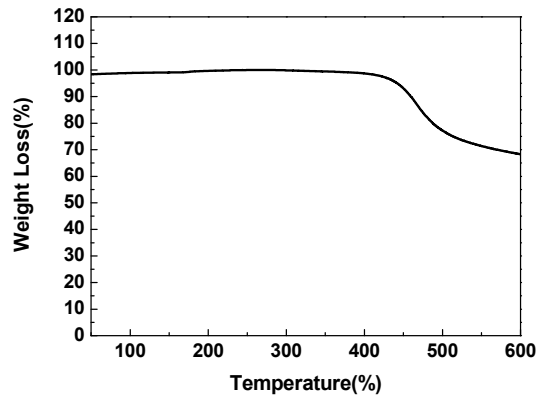


圖 2-3 DV-TPD-OMe 之 TGA 圖，以 10 °C/min 掃描至 600 °C， T_d 為 448 °C。

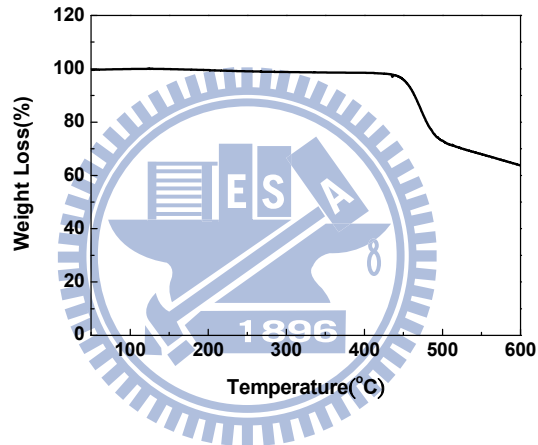


圖 2-4 DV-TPD-F 之 TGA 圖，以 10 °C/min 掃描至 600 °C， T_d 為 454 °C。

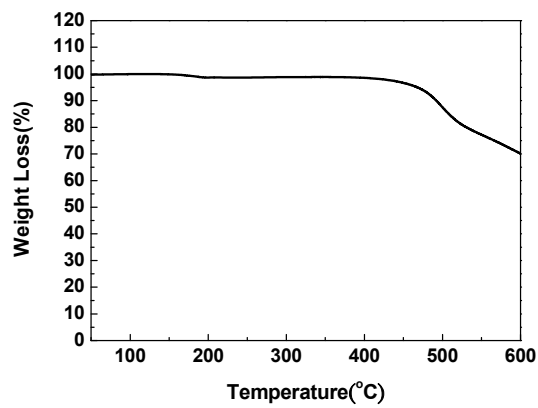


圖 2-5 TV-TPD 之 TGA 圖，以 10 °C/min 掃描至 600 °C， T_d 為 470 °C。

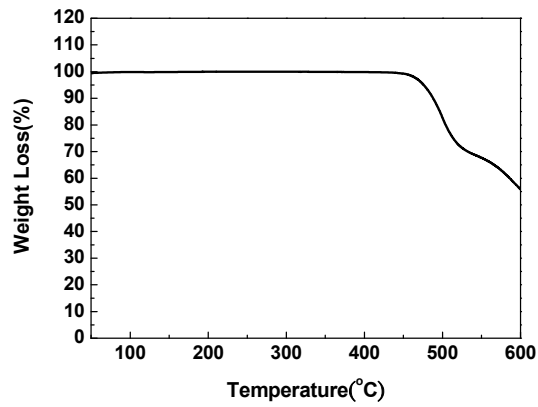


圖 2-6 DV- α -NPD 之 TGA 圖，以 10 °C/min 掃描至 600 °C， T_d 為 477 °C。

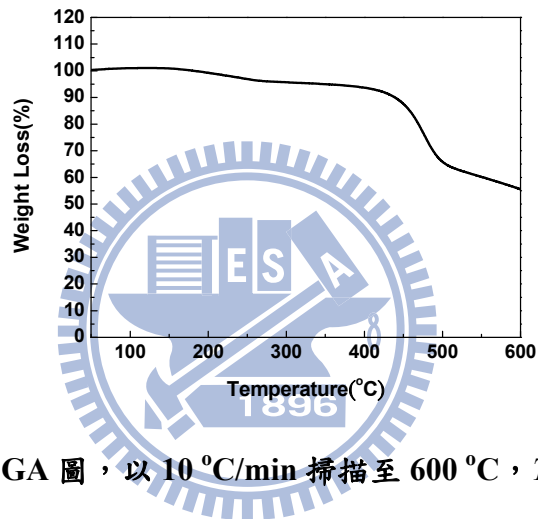


圖 2-7 DV- β -NPD 之 TGA 圖，以 10 °C/min 掃描至 600 °C， T_d 為 348 °C。

表一 電洞傳導層材料的熱裂解溫度。

HTMs	T_d (°C)
DV-TPD-OMe	448
DV-TPD-Me	462
DV-TPD-H	455
DV-TPD-F	454
TV-TPD-	470
DV- α -NPD	477
DV- β -NPD	348

2.2.2. DSC 可以讓樣品在升溫的過程中，產生吸熱和放熱的現象，來了解樣品的熱性質特性，如玻璃轉移溫度 (glass transition temperature, T_g)、結晶 (crystallization, T_c)、熔點 (melting point, T_m)、或是交聯溫度 (crosslinking temperature) 等。因為我們是以苯乙烯為熱交聯官能基的電洞傳導層材料，故我們比較需要了解的是交聯溫度。我們先簡單介紹苯乙烯的交聯反應機構，Mayo 認為苯乙烯的聚合反應機構為分子之間先進行 Diels-Alder reaction，再由氫自由基的轉移生成自由基，之後才產生自由基聚合(見圖 2-8)。

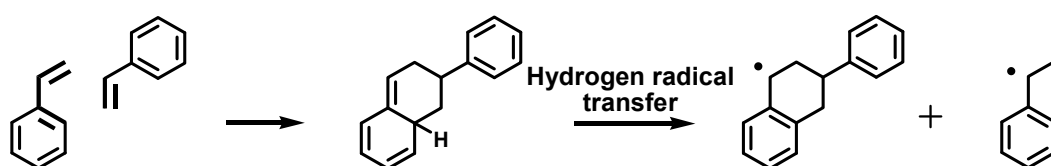


圖 2-8 苯乙烯從 Diels-Alder reaction 到生成自由基的過程。

在固態交聯的溫度，除了與交聯官能基本質的反應速率，形成自由基的穩定度有關之外，TPD 和 NPD 衍生物的 T_g 和 T_m 具有決定性之影響。當溫度在 T_g 點以下時，分子呈現固態，無法進行擾動。而當溫度升高至 T_g 點以上時，此時分子開始可以慢慢蠕動。當溫度更高時，蠕動速度加快，在溫度高於 T_m 時，分子可以流動，進而行交聯反應。對我們的材料 TV-TPD(圖 2-13)，它的對稱性高，分子排列性好，使得 T_m 點比大部分的材料高，造成交聯溫度也比較高。而對 DV- β -NPD 這個分子而言，因為氮和氮之間只有一個苯環，外側的有兩個萘環，所以分子主軸旋轉能力會受外側萘環間的立體阻礙而下降(剛硬性強，見圖 2-9)，導致 T_g 點的提升(圖 2-16)。相反的，其它的材料在氮和氮之間有兩個苯環，所以不會有立體阻礙的問題產生。在第一輪的掃描中，我們可以看到在玻璃轉移溫度(T_g)或熔點(T_m)之後，會有一個極大的放熱峰，此放熱峰為交聯反應所產生的放熱現象。在第二輪的掃描中我們看不到任何的放熱峰，代表完全的交聯(圖 2-10 至圖 2-16)。表二為電洞傳導層材料的玻璃轉移溫度(T_g)和熔點(T_m)。

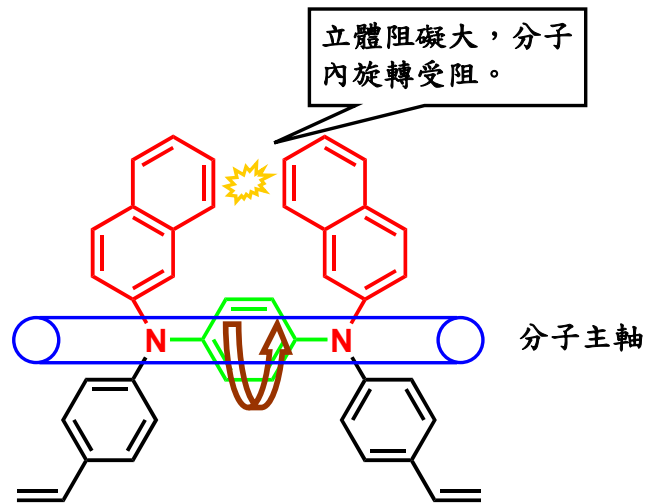


圖 2-9 DV- β -NPD 分子內立體阻礙，造成不利內旋轉，造成分子的剛硬性，提升 T_g 。

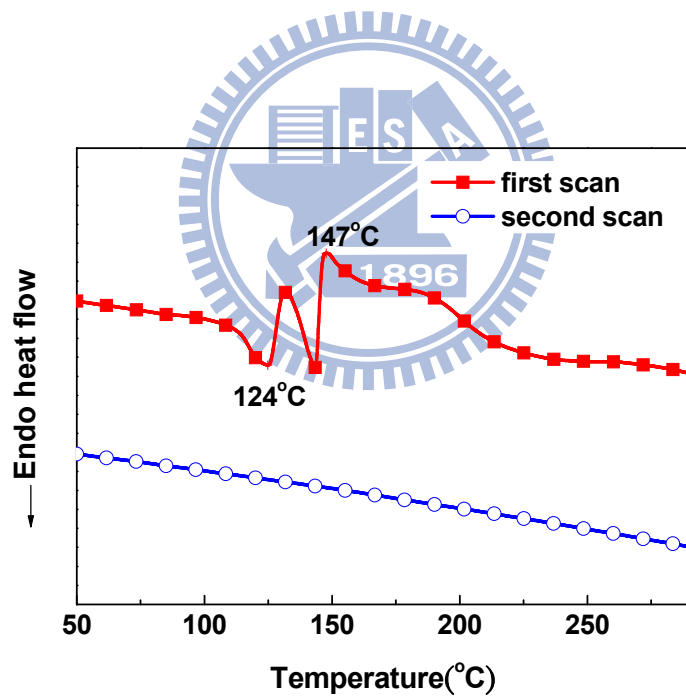


圖 2-10 DV-TPD-Me 的 DSC 圖，以 10 °C/min 加熱至 300 °C。實心方形為第一次掃描，空心圓形為第二次掃描。

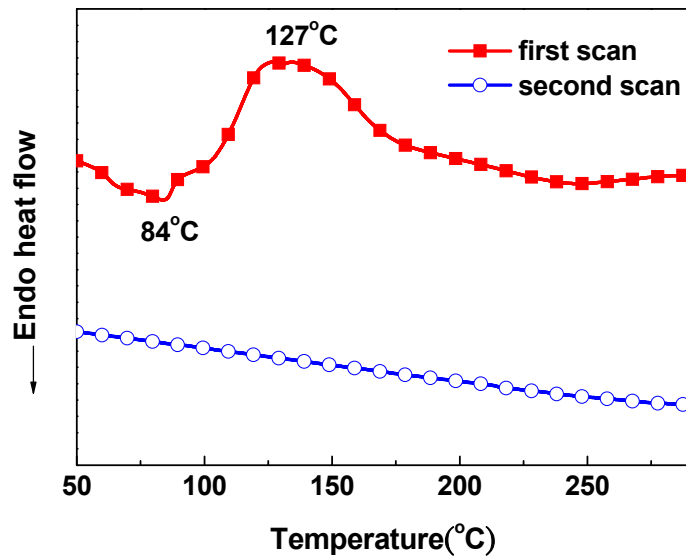


圖 2-11 DV-TPD-H-divinyl 的 DSC 圖，以 10 °C/min 加熱至 300 °C。實心方形為第一次掃描，空心圓形為第二次掃描。

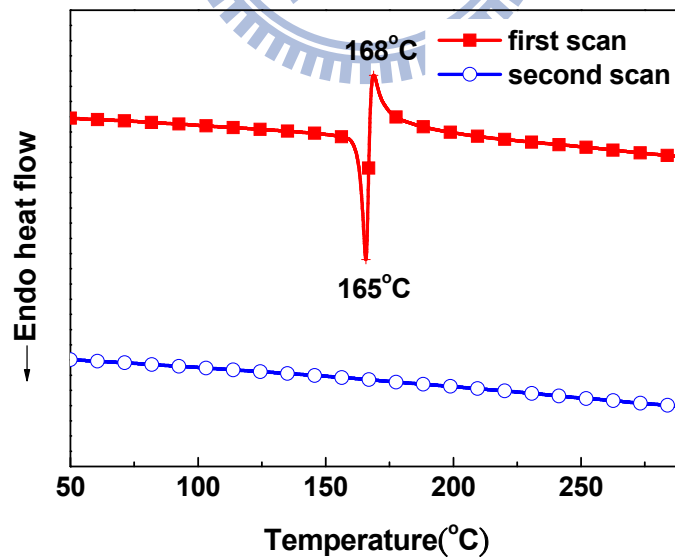


圖 2-12 DV-TPD-OMe 的 DSC 圖，以 10 °C/min 加熱至 300 °C。實心方形為第一次掃描，空心圓形為第二次掃描。

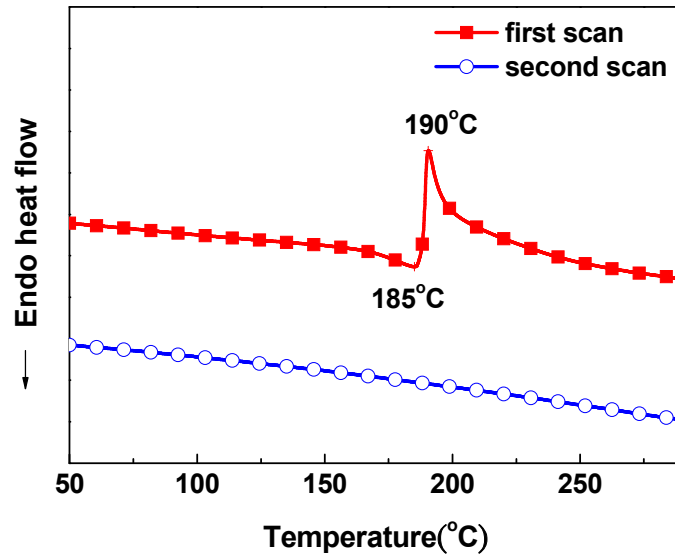


圖 2-13 TV-TPD 的 DSC 圖，以 10 °C/min 加熱至 300 °C。實心方形為第一次掃描，空心圓形為第二次掃描。

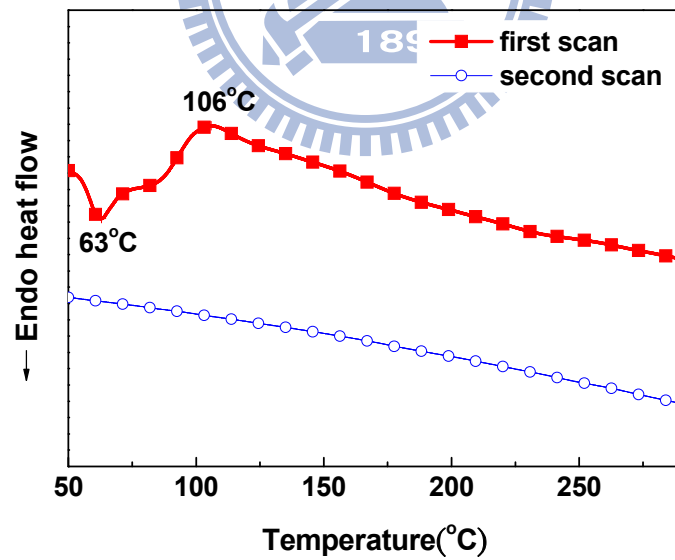


圖 2-14 DV-TPD-F 的 DSC 圖，以 10 °C/min 加熱至 300 °C。實心方形為第一次掃描，空心圓形為第二次掃描。

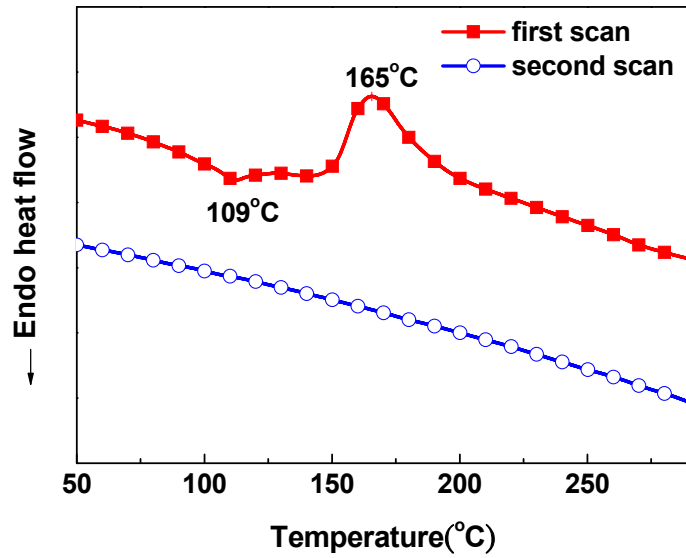


圖 2-15 DV- α -NPD 的 DSC 圖，以 10 °C/min 加熱至 300 °C。實心方形為第一次掃描，空心圓形為第二次掃描。

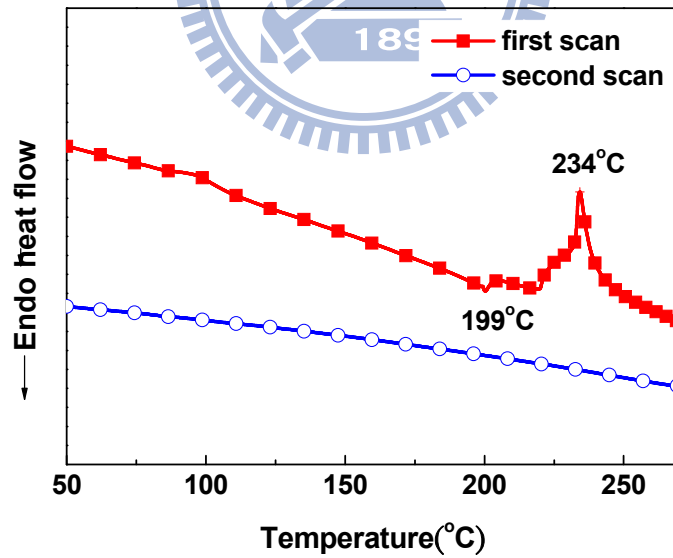


圖 2-16 DV- β -NPD 的 DSC 圖，以 10 °C/min 加熱至 300 °C。實心方形為第一次掃描，空心圓形為第二次掃描。

表二 電洞傳導層材料的玻璃轉移溫度(T_g)和熔點(T_m)。

HTMs	T_g (°C)	T_m (°C)
DV-TPD-OMe	-	165
DV-TPD-Me	124	-
DV-TPD-H	84	-
DV-TPD-F	63	-
TV-TPD-	-	185
DV-α-NPD	109	-
DV-β-NPD	199	-

2.3. 光物理性質

從吸收光譜圖 2-17 至圖 2-23，我們發現在溶液態(THF)的時候，所有的電洞傳導層材料的最高峰的吸收值在 360 nm 左右和一般的雙三芳香基胺差不多，在薄膜態(未交聯)時因為分子間的距離較近，分子間的作用力加強，使得最高峰吸收更紅位移(red-shift)。但在交聯後的薄膜態因為分子間產生共價鍵結，使分子間的距離更加接近，立體阻礙變大使分子內的共平面性變差，反而最高峰吸收更藍位移(blue-shift)。

而交聯前和交聯後的吸收光譜形狀外觀上並無明顯的差異。證明交聯反應只在苯乙烯中進行，並不影響電洞傳導層材料的主體。表三為電洞傳導層材料在薄膜態和溶液態的最大吸收值。

比較特別的是 DV- β -NPD 的能隙差比較小，原因可能是氮和氮之間只有一個苯環，而其它的電洞傳導層材料因為氮和氮之間有兩個苯環，之間電子非定域化能力的差別。圖 2-24 和圖 2-25 是利用化學軟體 Chem 3D，選擇以最低能量時的分子形態(MM2)。

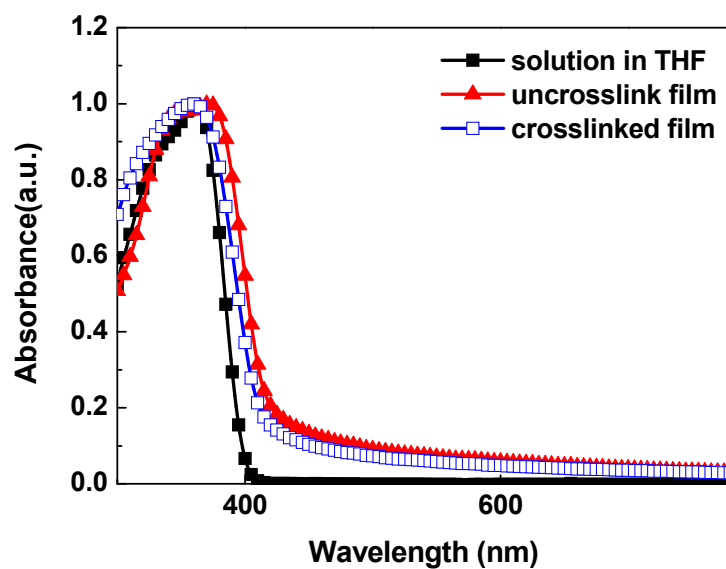


圖 2-17 DV-TPD-Me 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜。

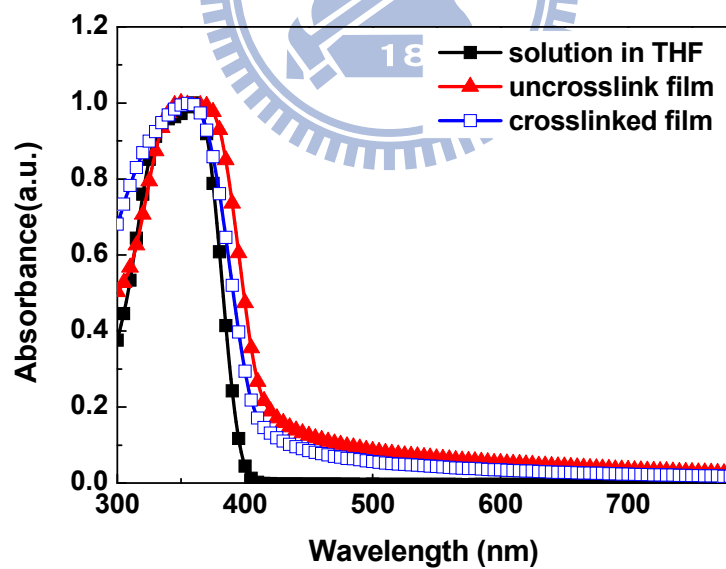


圖 2-18 DV-TPD-H 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜。

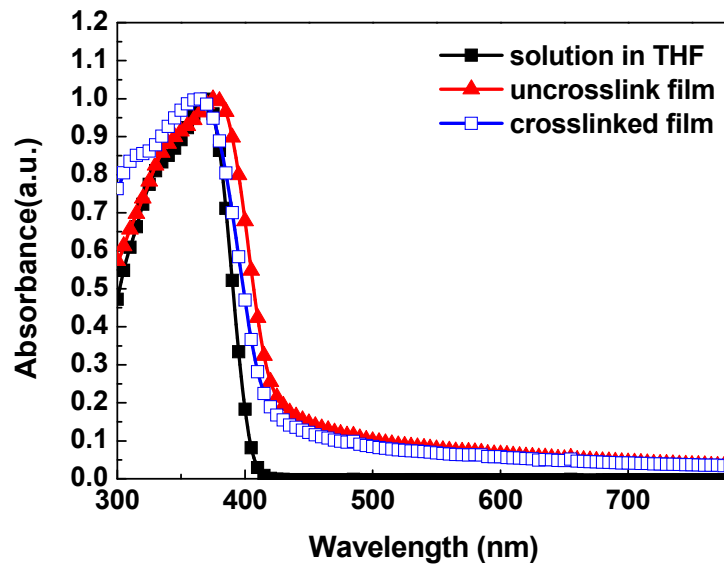


圖 2-19 DV-TPD-OMe 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜。

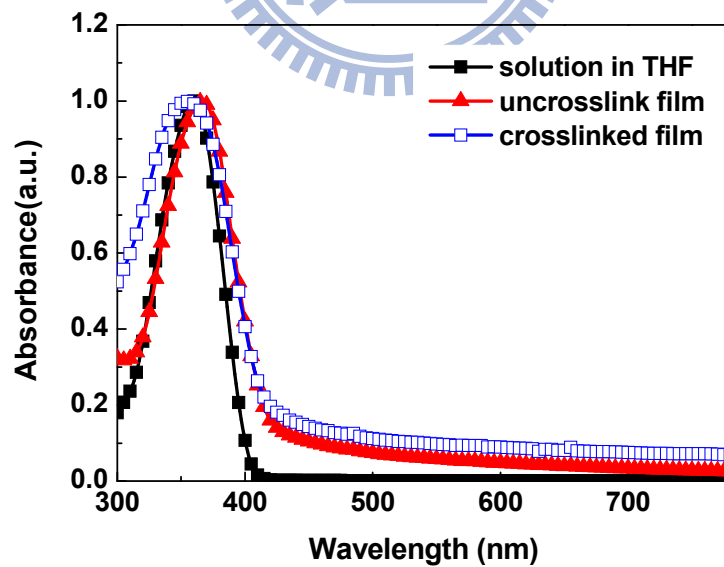


圖 2-20 TV-TPD 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜。

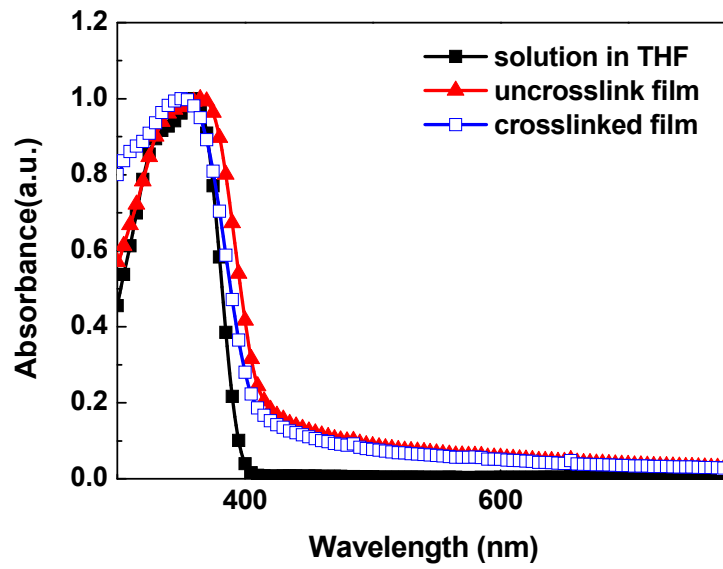


圖 2-21 DV-TPD-F 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜。

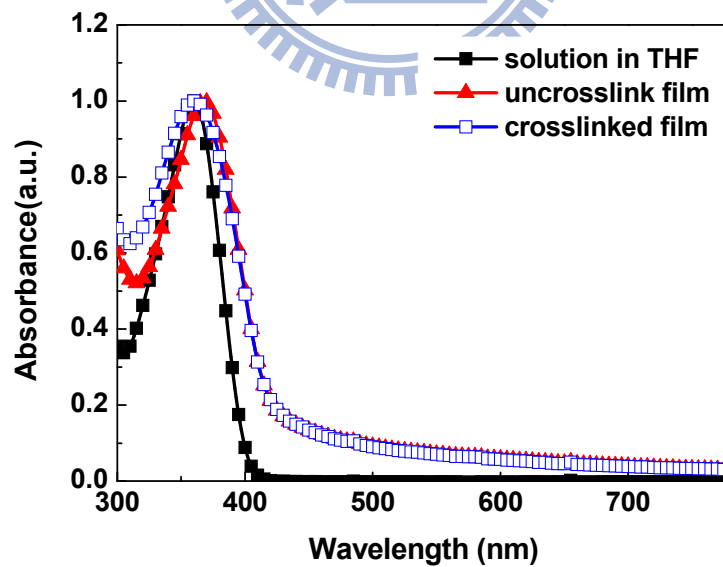


圖 2-22 DV- α -NPD 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜。

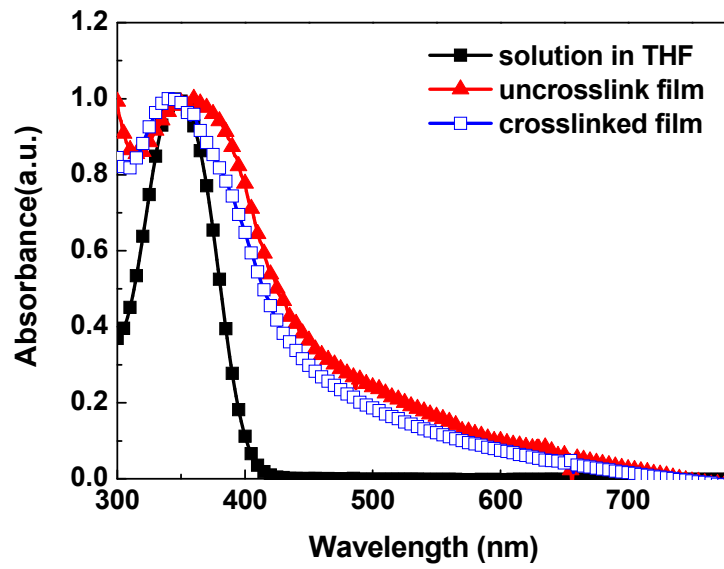


圖 2-23 DV-β-NPD 的溶液態和交聯前後薄膜的吸收光譜。

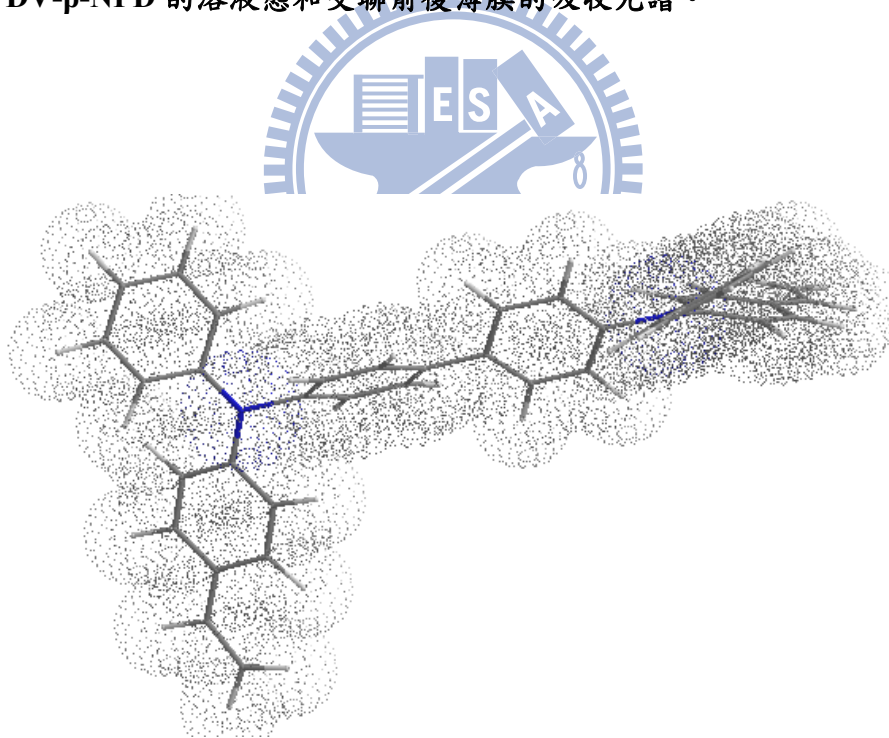


圖 2-24 DV-TPD-H 的三度空間圖，兩個苯環面之間有一個夾角(Dihedral angle)約 120 °C。

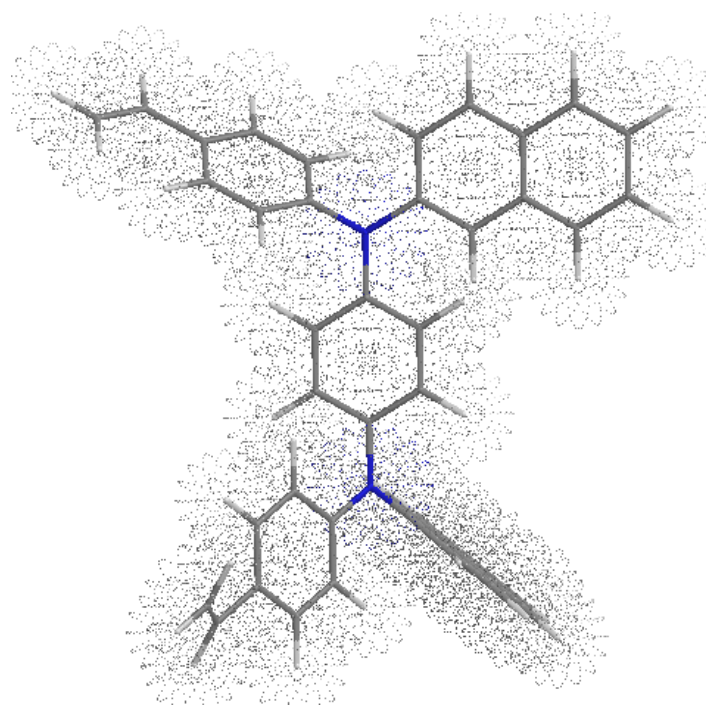


圖 2-25 DV-β-NPD 的三度空間圖。

表三 電洞傳導層材料在薄膜態和溶液態的吸收光譜。

HTMs	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ crosslink	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ solution	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ uncrosslink	Eg (eV)
DV-TPD-OMe	363	369	377	3.00
DV-TPD-Me	359	362	372	3.02
DV-TPD-H	356	361	366	3.05
DV-TPD-F	351	359	367	3.05
TV-TPD-	356	360	366	2.98
DV-α-NPD	359	360	368	2.97
DV-β-NPD	340	347	360	2.79

2.4. 交聯測試(Solvent resistance test)

我們利用吸收光譜做為交聯程度測試，這是最簡便且靈敏的方法。觀察交聯前後，對溶劑的抗溶解力。由吸收峰的最大值的變化，來判斷交聯程度的高低。

我們由這項實驗了解到，如果電洞傳導層沒有作交聯處理的話，直接在上層旋轉塗佈發光層的話，電洞傳導層材料可能會被完全洗掉或和發光層有相當嚴重的界面混合現象(interfacial mixing)產生。我們以氯苯為交聯測試的溶劑，設定交聯程度為，吸收峰最高值相除，即 $\text{abs}(\text{crosslink after rinsing})_{\lambda_{\text{max}}} / \text{abs}(\text{crosslink before rinsing})_{\lambda_{\text{max}}} \times 100\% = \text{交聯程度}$ 。(圖 2-27 至圖 2-33)

交聯必需在氮氣的保護下，因為交聯過程中會形成自由基(free radical)，如果有氧氣或水氣的存在會使反應終止，形成過氧化物或過氧化氫物(peroxides or hydroperoxides)(圖 2-26)因氧有雙自由基(di-radical)的特性，可以當抑制劑、遲緩劑(Inhibitors and Retarders)。交聯程度會大大減弱，對溶劑的抵抗能力下降。因此我們做一個對照組實驗，將 DV-TPD-Me 在空氣下進行交聯反應，之後我們進行對溶劑抵抗能力的測試，發現在空氣下進行交聯反應者，可以被洗掉大部分(圖 2-34)。表四為電洞傳導層材料交聯程度的數據。

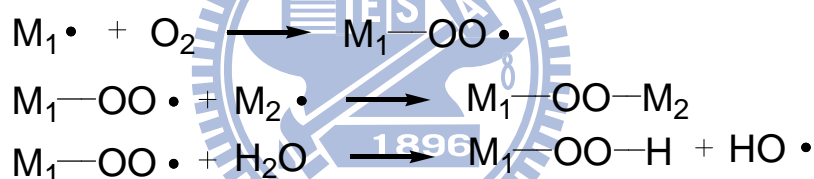


圖 2-26 氧氣的存在會使反應終止，形成過氧化物或過氧化氫物圖

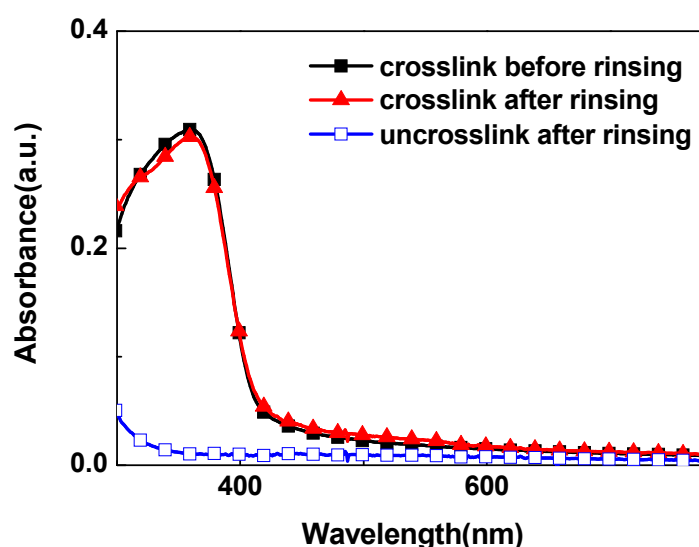


圖 2-27 DV-TPD-Me 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試，交聯程度為 97 %。

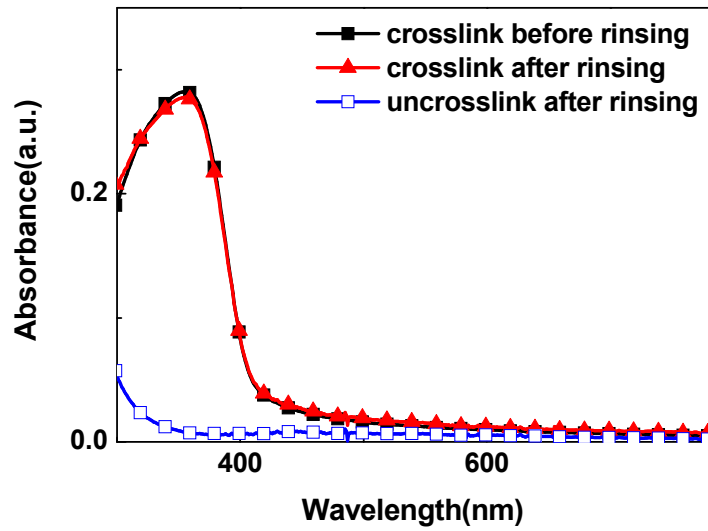


圖 2-28 DV-TPD-H 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試，交聯程度為 98 %。

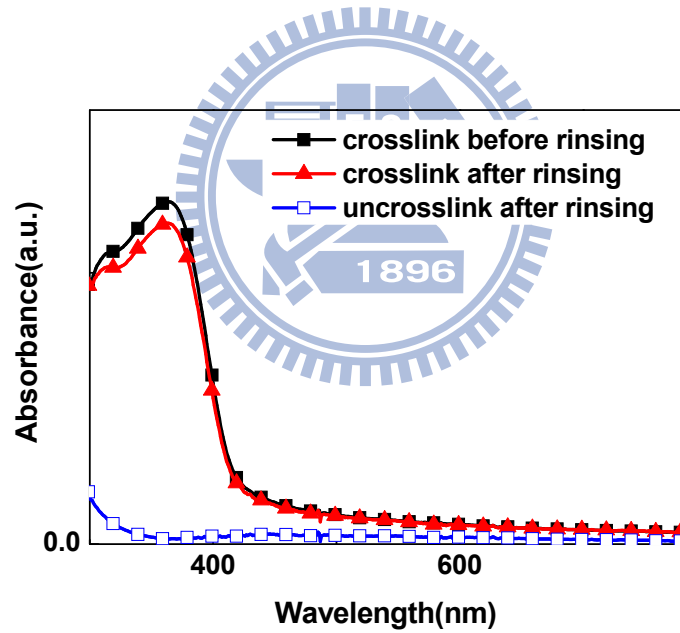


圖 2-29 DV-TPD-OMe 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試，交聯程度為 94 %。

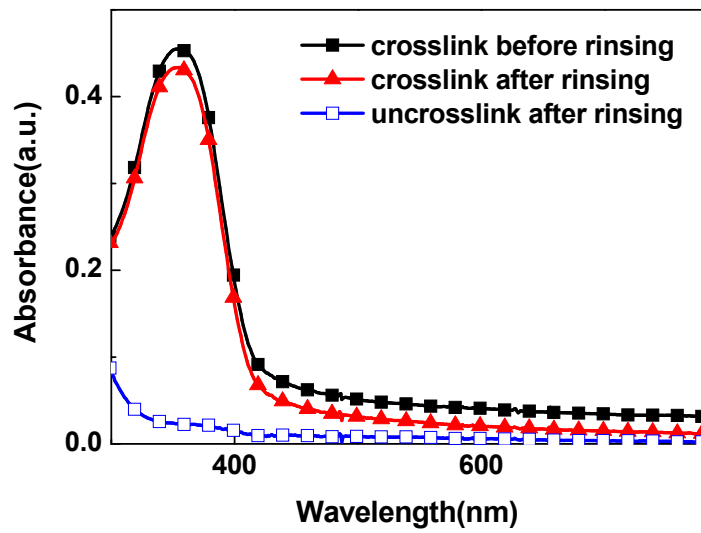


圖 2-30 TV-TPD 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試，交聯程度為 95 %。

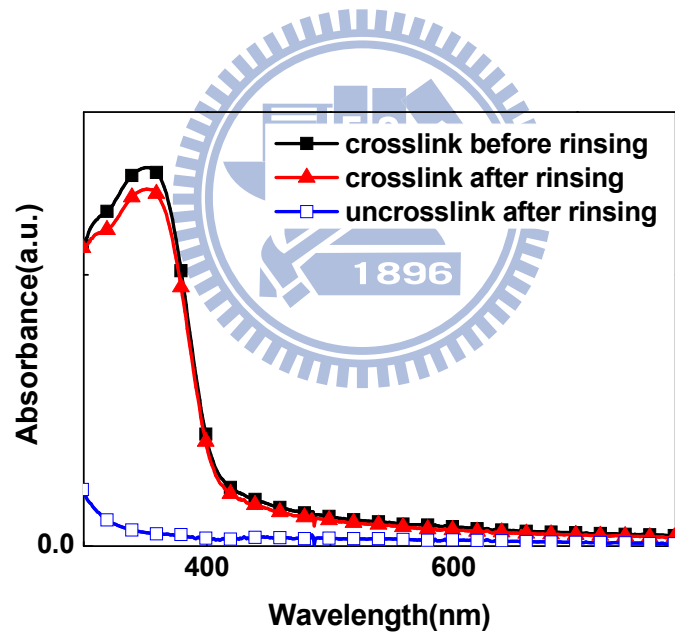


圖 2-31 DV-TPD-F 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試，交聯程度為 94 %。

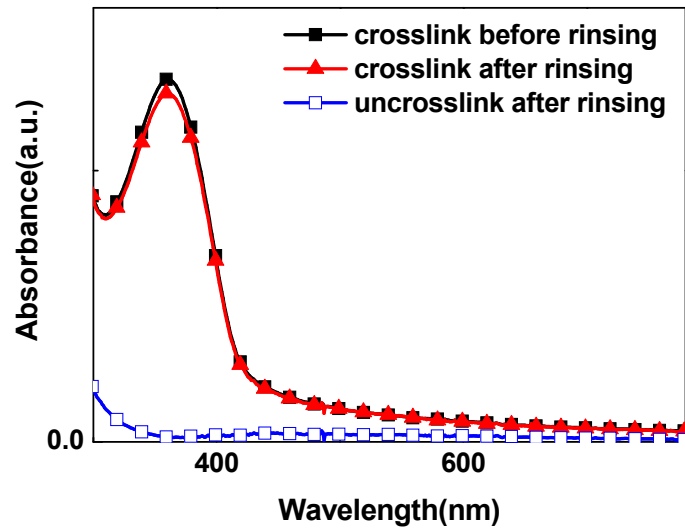


圖 2-32 DV- α -NPD 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試，交聯程度為 97 %。

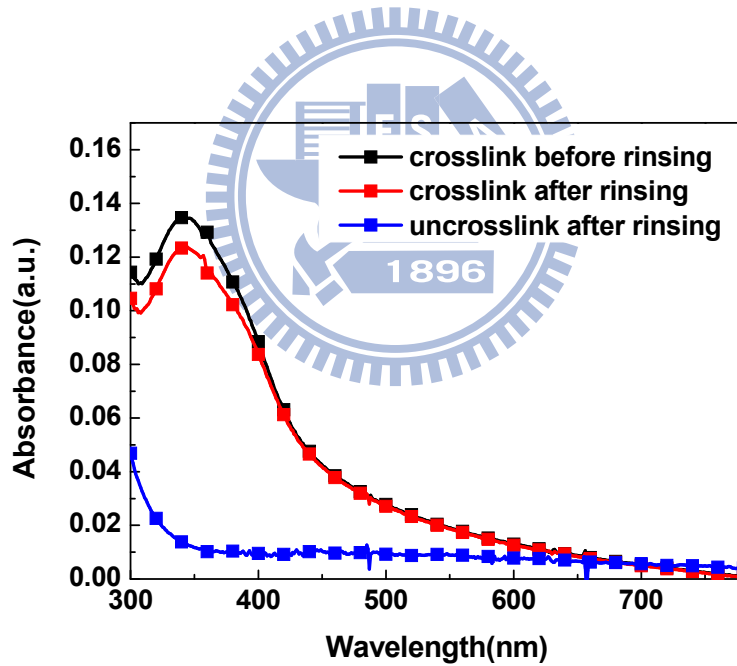


圖 2-33 DV- β -NPD 在交聯前後對氯苯抵抗能力的測試，交聯程度為 92 %。

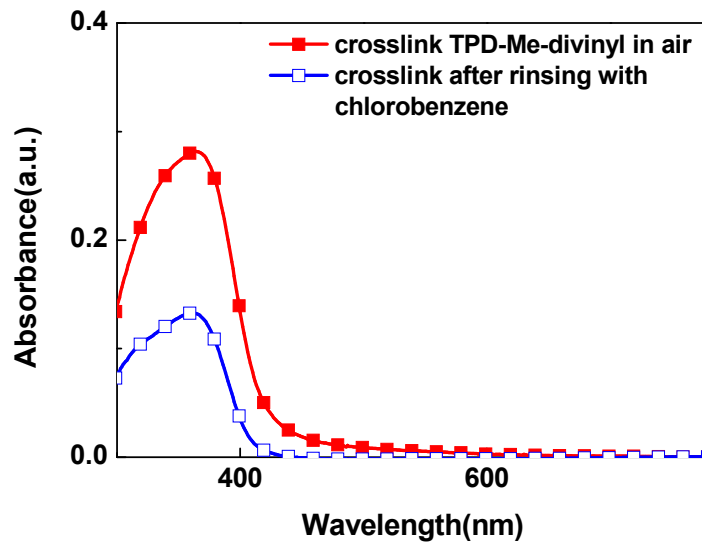


圖 2-34 DV-TPD-Me 在空氣下行交聯反應，在交聯前後對氯苯的抵抗能力測試，交聯程度為 47 %，顯示大部分 DV-TPD-Me 都被洗掉了。

表四 電洞傳導層材料交聯程度的高低。

HTMs	Crosslink degree(%)
DV-TPD-OMe	94
DV-TPD-Me	97
DV-TPD-H	98
DV-TPD-F	94
TV-TPD-	95
DV- α -NPD	97
DV- β -NPD	92
DV-TPD-Me in Air condition	47

2.5. 電化學性質

利用循環伏安計量(Cyclic Voltammetry)來分析材料的HOMO能階，並以50 mV/sec的速率掃描。標準品Ferrocene $E_{\text{ox,onset}} = 0.39$ 。計算HOMO能階的公式 $\text{HOMO} = - | 4.8 - 0.39 + E_{\text{ox,onset}} |$ 。

TPD或NPD衍生物的氧化是氮元素上的孤對電子失去電子的反應，所以氧化電位的高低，決定於氮元素上的孤對電子失去電子的難易度。當外側有拉電子基的存在時，氮元素上的孤對電子受到吸引所以相對於比較缺電子(electron poor)，理論上較不易氧化，即氧化電位高。當外側有推電子基的存在時，氮元素上的孤對電子相對於比較多電子(electron rich)，理論上較易氧化，即氧化電位低。

我們在TPD的側取代基加上推、拉電子基來調整HOMO能階，推電子基團如甲氧基(-OMe)，甲基(-Me)會提升HOMO能階，而拉電子基如fluoro(-F)會使HOMO下降，而氫(-H)屬於不推和不拉電子基所以HOMO能階位於中間。另一方面DV- α -NPD和DV- β -NPD這兩個材料，由於加入萘環(Naphthalene)的結構，相較於苯環而言，萘環有比較好電子非定域化(electron delocalization)的能力，所以可以更有效的把HOMO能階下降(圖2-35至圖2-41)。另外，我們測試的結果發現這些材料是非常穩定的可以重複的進行氧化還原的電化學反應。我們發現實驗結果和我們的預測一樣，我們以能階圖(圖2-42)來表示。表五為各電洞傳導層材料的電化學性質。

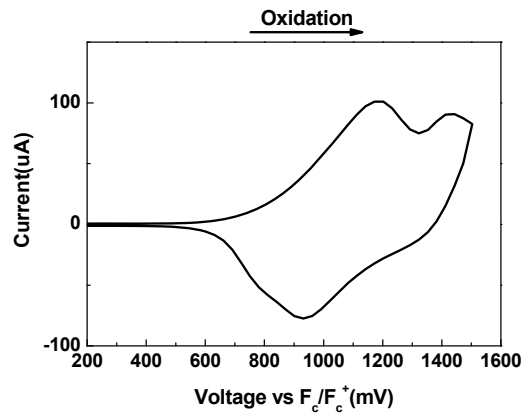


圖 2-35 DV-TPD-Me 的 CV 圖，以 50 mV/S 的速率掃描。

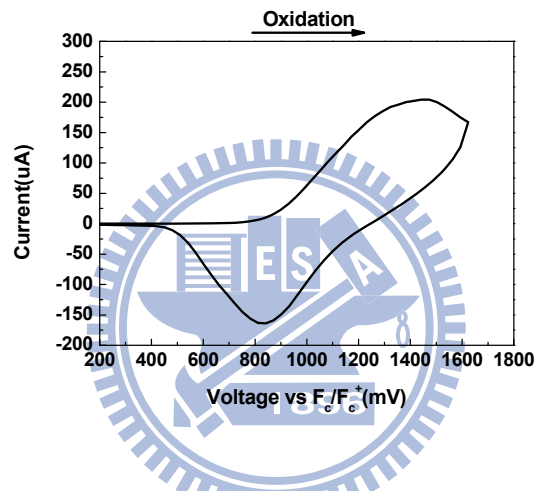


圖 2-36 DV-TPD-H 的 CV 圖，以 50 mV/S 的速率掃描。

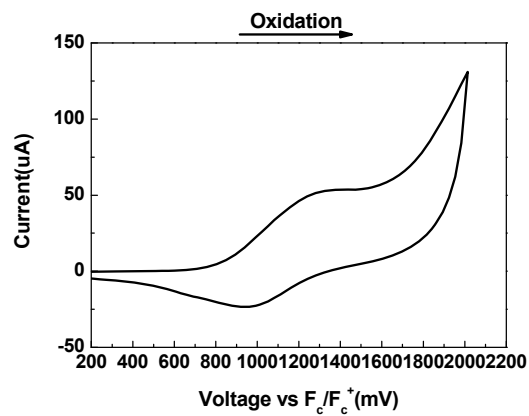


圖 2-37 TV-TPD 的 CV 圖，以 50 mV/S 的速率掃描。

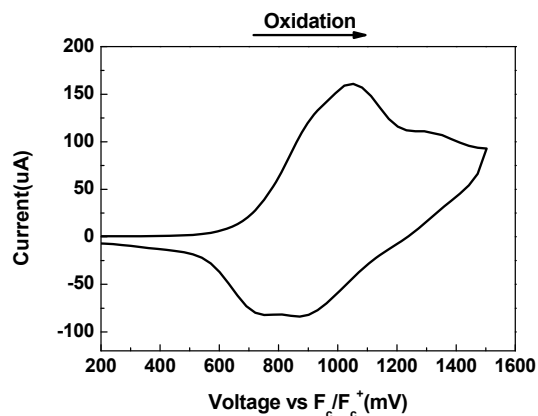


圖 2-38 DV-TPD-OMe 的 CV 圖，以 50 mV/S 的速率掃描。

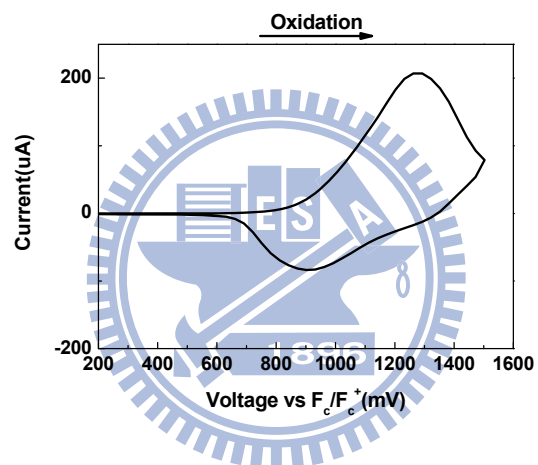


圖 2-39 DV-TPD-F 的 CV 圖，以 50 mV/S 的速率掃描。

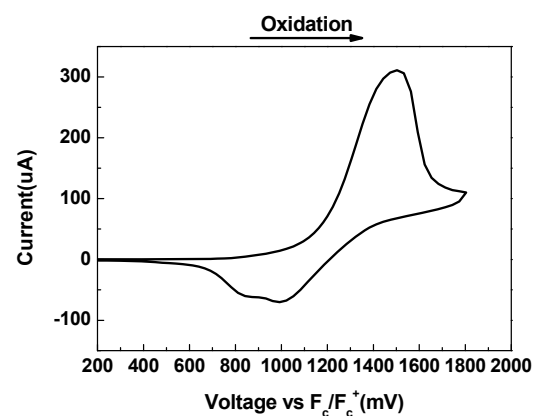


圖 2-40 DV- α -NPD 的 CV 圖，以 50 mV/S 的速率掃描。

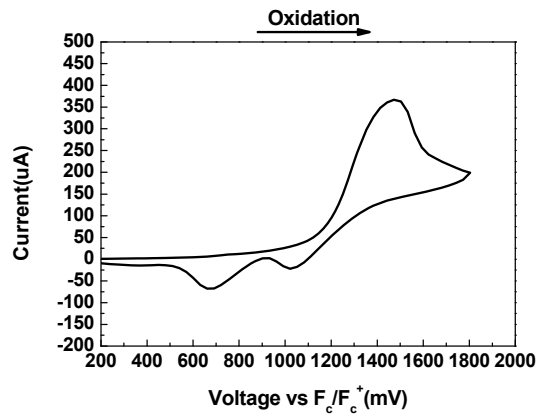


圖 2-41 DV-β-NPD 的 CV 圖，以 50 mV/S 的速率掃描。



電洞傳導層材料可由取代基的推拉電子基來調整HOMO能階

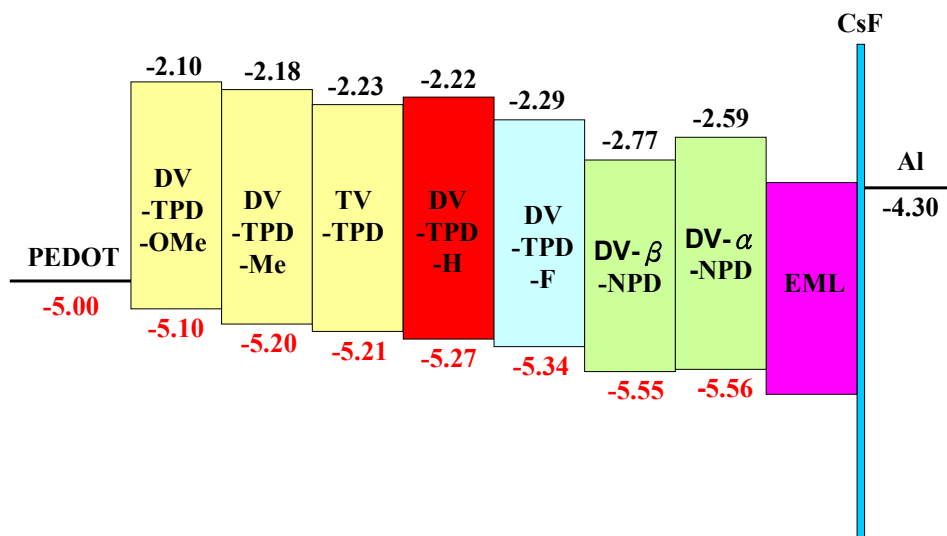


圖 2-42 電洞傳導層材料的能階示意圖

表五 電洞傳導層材料的電化學性質。

HTMs	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
DV-TPD-OMe	-5.10	-2.10	3.00
DV-TPD-Me	-5.20	-2.18	3.02
DV-TPD-H	-5.27	-2.22	3.05
DV-TPD-F	-5.34	-2.29	3.05
TV-TPD-	-5.21	-2.23	2.98
DV-α-NPD	-5.56	-2.59	2.97
DV-β-NPD	-5.55	-2.77	2.79

2.6. 紅外線光譜 (Infrared Spectroscopy, IR)

通常有機官能基的化學鍵能夠吸收有特殊頻率的紅外線。即當紅外線的頻率與分子運動，如擺動和伸縮(bending and stretching)的頻率互相契合時，紅外線光就會被吸收。因此，紅外線區域的吸收帶現象，可用來辨識分子可能有哪些官能基，我們除了利用吸收光譜來測試交聯後的電洞傳導材料吸收強度和在經由溶劑測試後的吸收強度是差不多的，來證明電洞傳導材料的抵抗溶劑的能力強之外。另一方面我們也可以利用紅外線光譜去觀察在交聯前後特殊化學官能基的改變，證明確實是交聯反應。這裡應是乙烯基由雙鍵轉變為單鍵的反應，所以在波數 (wavenumber) 1626 cm^{-1} (vibrational stretching)左右的吸收峰位置應該有明顯的減弱現象發生。實驗結果在波數 1626 cm^{-1} 左右確實有明顯的減弱現象發生，所以證明了確實是乙烯鍵之間的聚合、交聯反應(圖 2-43 至 2-49)。

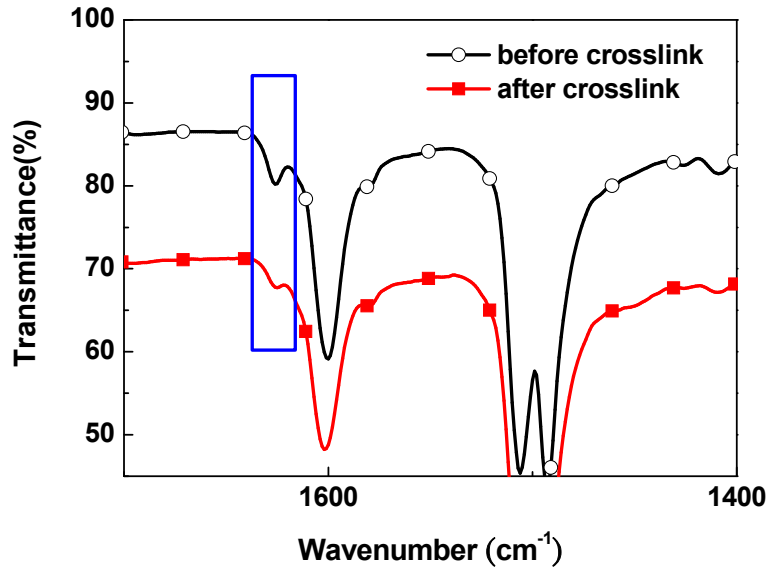


圖 2-43 DV-TPD-Me 的交聯前後 IR 圖，在 1626 cm⁻¹ 有明顯的減弱現象。

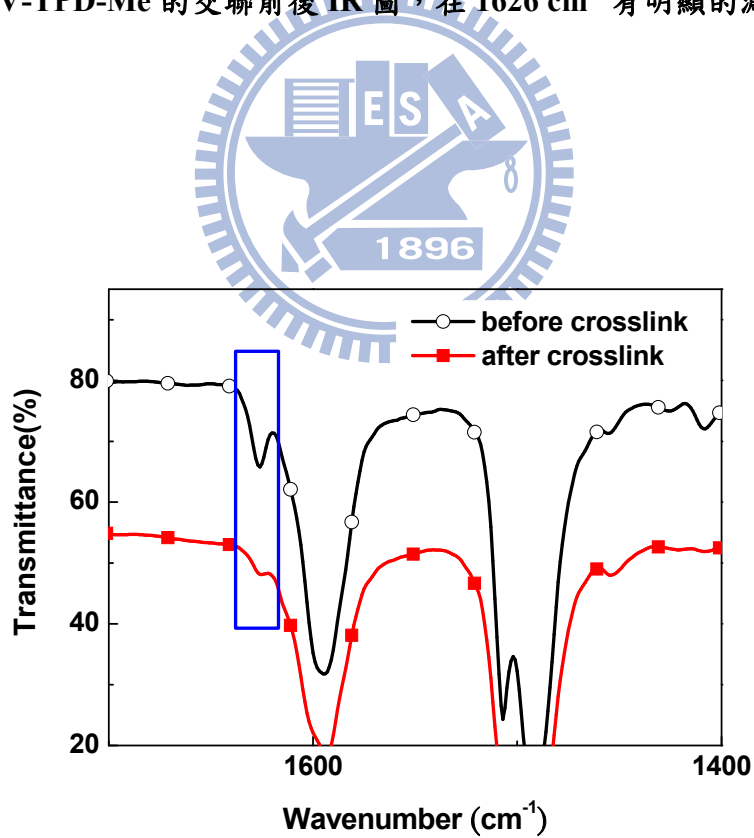


圖 2-44 DV-TPD-H 的交聯前後 IR 圖，在 1627 cm⁻¹ 有明顯的減弱現象。

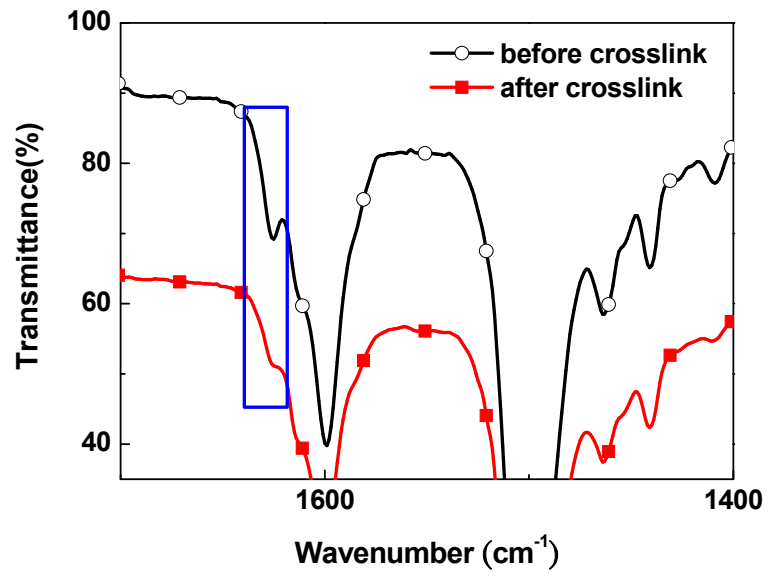


圖 2-45 DV-TPD-OMe 的交聯前後 IR 圖，在 1625 cm^{-1} 有明顯的減弱現象。

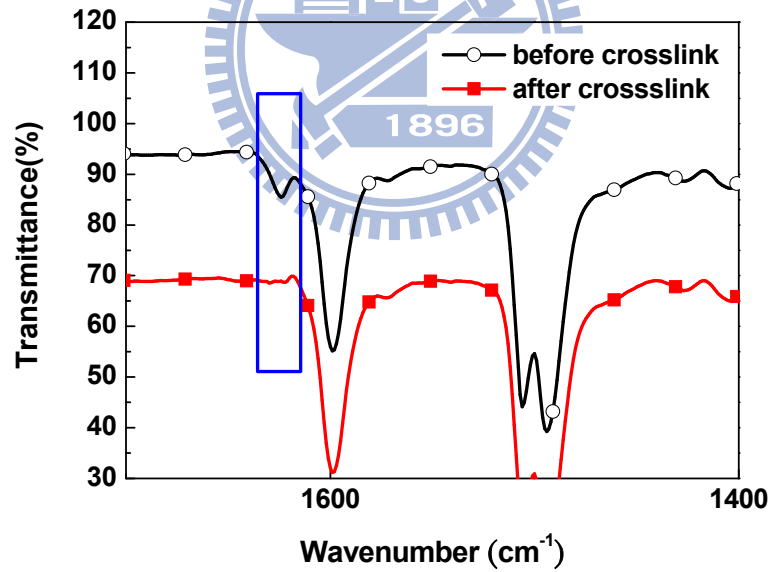


圖 2-46 TV-TPD 的交聯前後 IR 圖，在 1623 cm^{-1} 有明顯的減弱現象。

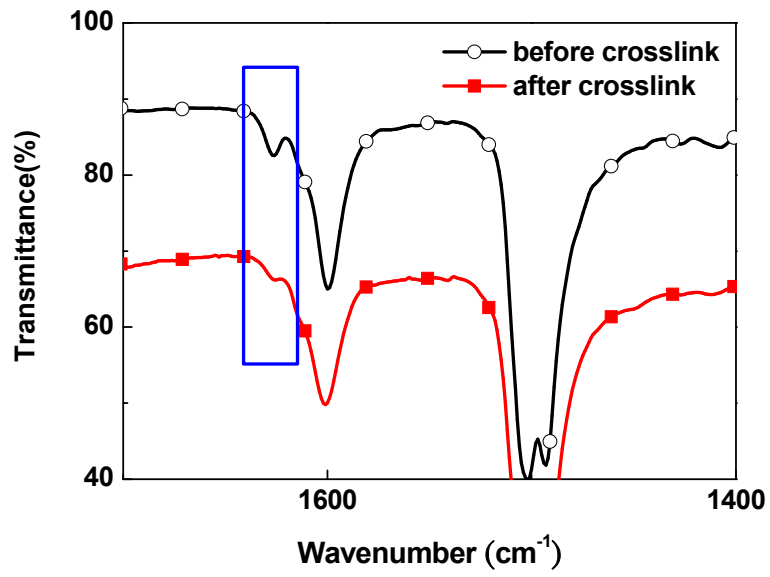


圖 2-47 DV-TPD-F 的交聯前後 IR 圖，在 1627 cm⁻¹ 有明顯的減弱現象。

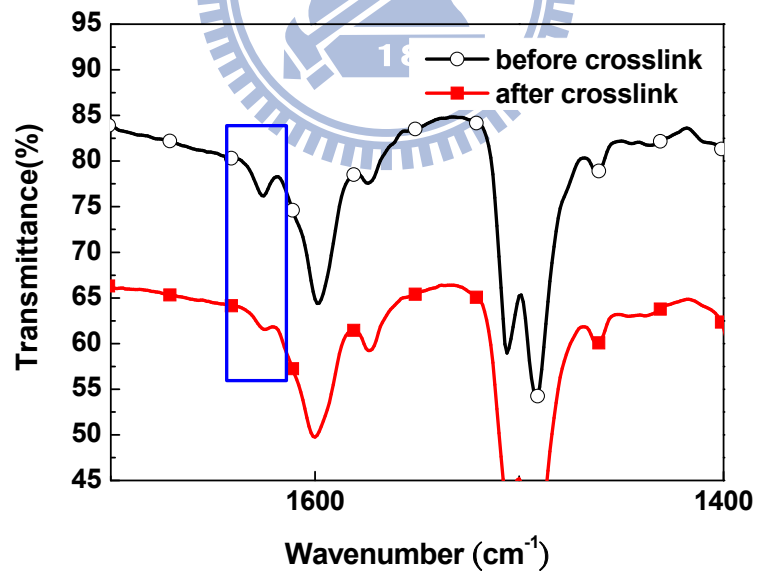


圖 2-48 DV-α-NPD 的交聯前後 IR 圖，在 1625 cm⁻¹ 有明顯的減弱現象。

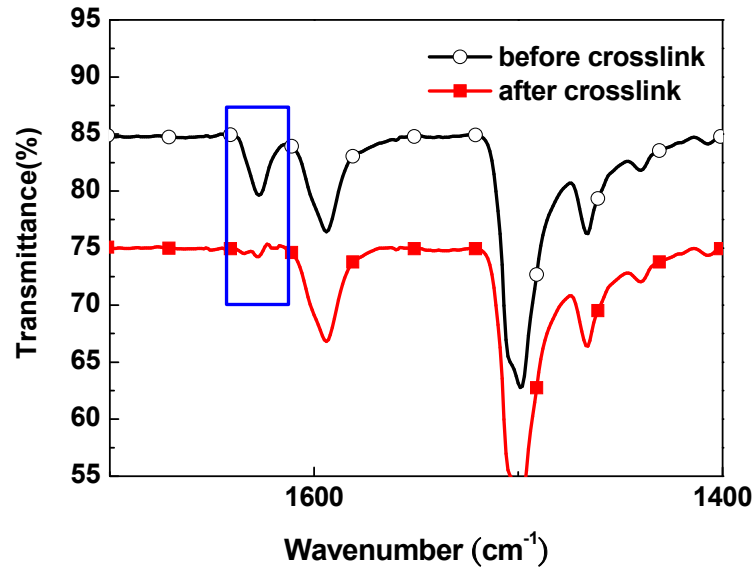


圖 2-49 DV-β-NPD 的交聯前後 IR 圖，在 1627 cm⁻¹ 有明顯的減弱現象。



2.7. 元件製程與表現

2.7.1 元件1的表現和討論

元件1的結構為(ITO/HTL (25 nm)/PFO (70 nm)/CsF (2 nm)/Al (100 nm))，我們選用聚芴高分子PFO(Polyfluorene)為發光層(圖2-50)材料，其為常見的藍光材料。並且加入我們合成的電洞傳輸層材料，ITO當陽極，CsF當電子注入層材料，Al當陰極。圖2-51為電流密度對電壓關係圖，圖2-52為亮度對電壓關係圖，圖2-53為發光效率對電流密度關係圖，圖2-54為在11伏特時元件1的電激發光圖，表六為元件1表現參數。

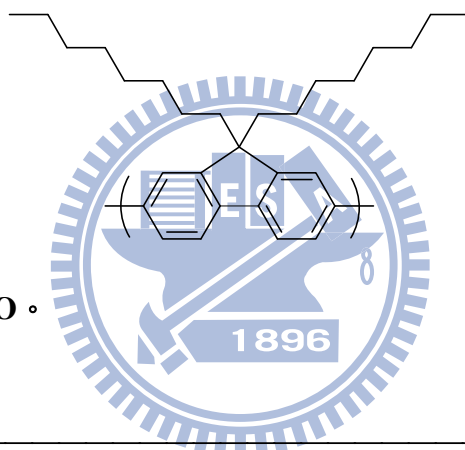


圖2-50 聚芴高分子PFO。

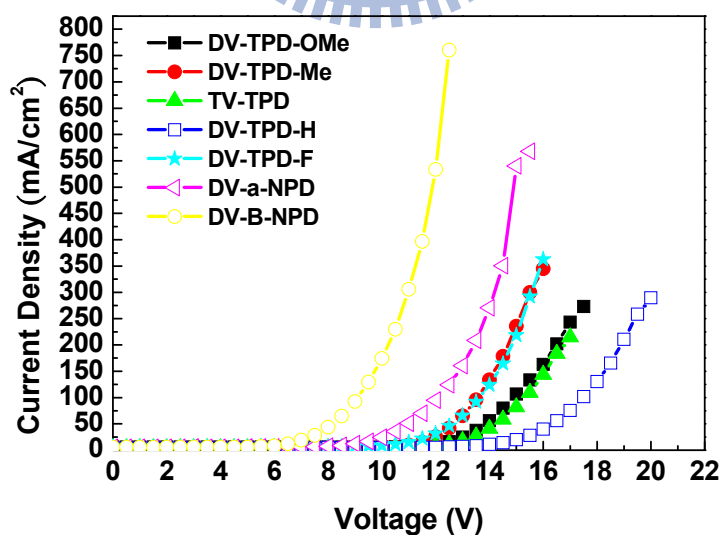


圖2-51 電流密度對電壓關係圖，元件1 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)。

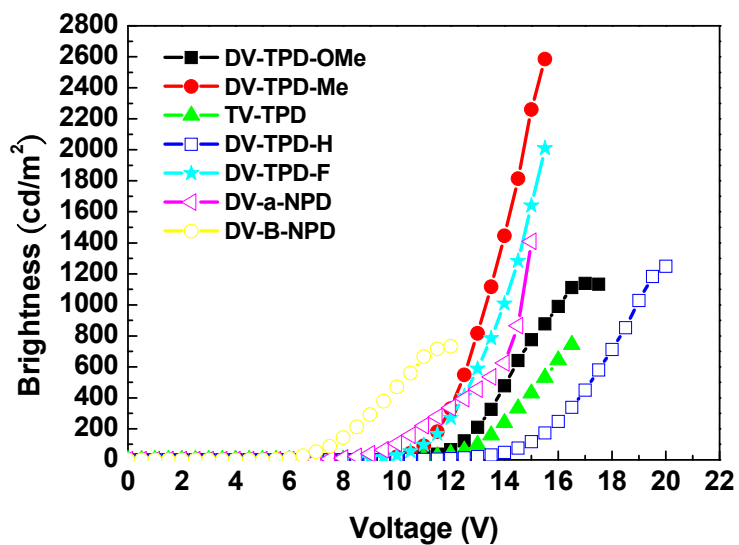


圖2-52 亮度對電壓關係圖，元件1 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)。

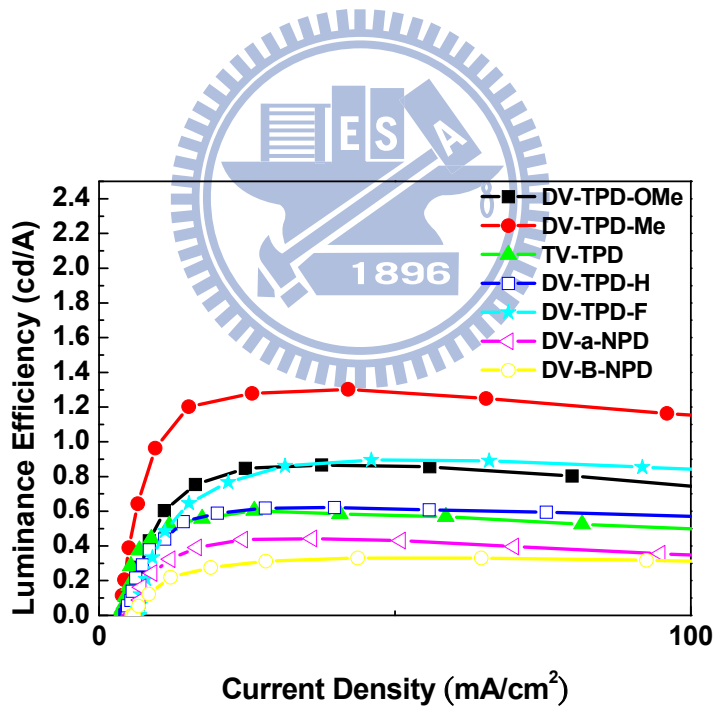


圖2-53 發光效率對電流密度關係圖，元件1 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)。

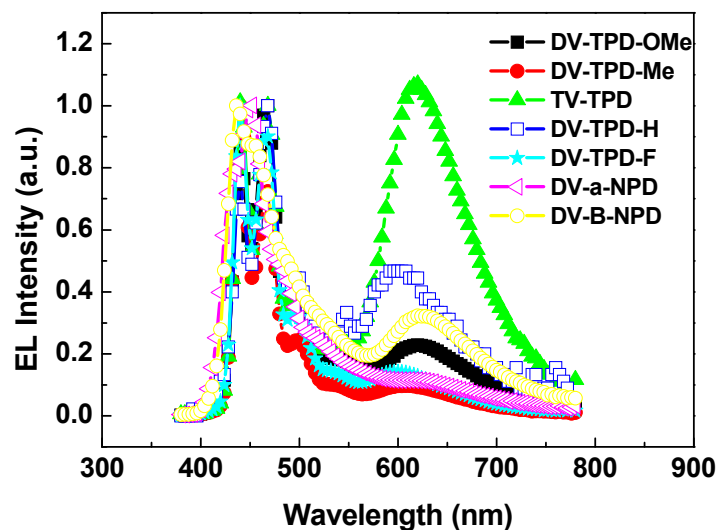


圖2-54 在11伏特時元件1的電激發光圖 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)。

表六 元件1表現參數 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)。

HTL	V_{on}^a (V)	B^b (cd/m^2)	LE^b (cd/A)	B_{max} (cd/m^2)	LE_{max} (cd/A)
PEDOT:PSS	5.7	39 (@ 7.5 V)	0.19	1071 (@ 10.5 V)	0.28
DV-TPD-Me	8.6	250 (@ 12 V)	1.24	2586 (@ 15.5 V)	1.30
TV-TPD	8.5	115 (@ 13.1 V)	0.57	742 (@ 16.5 V)	0.60
DV-TPD-H	10.0	118 (@ 15 V)	0.59	1249 (@ 20 V)	0.62
DV- α -NPD	7.5	83 (@ 9.7 V)	0.41	1409 (@ 15 V)	0.44
DV-TPD-OMe	8.1	161 (@ 12.7 V)	0.79	1138 (@ 17 V)	0.87
DV-TPD-F	7.7	148 (@ 11.4 V)	0.73	2011 (@ 15.5 V)	0.89
DV- β -NPD	5.5	57 (@ 7.1 V)	0.28	732.2 (@ 12 V)	0.33

^a Recorded at 1 cd/m^2 .

^b Recorded at 20 mA/cm^2 .

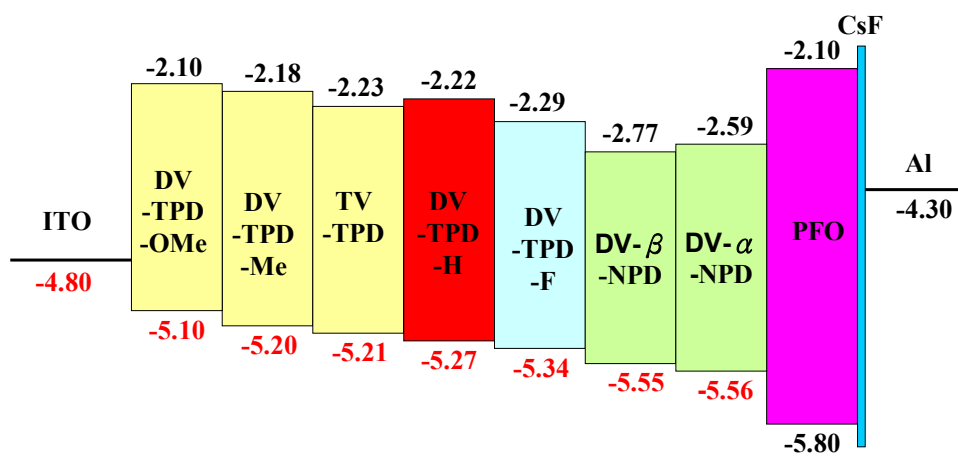


圖2-55 元件1 (ITO/HTL/PFO/CsF/Al)的能階圖。

由能階圖(圖2-55)可知，對元件1而言我們所有的電洞傳導層材料的HOMO能階，都在ITO和發光層材料PFO之間，理論上電洞傳導層材料減少ITO和發光層之間的能隙差，可以幫助電洞的注入和傳導，進而提高元件的效率。

當元件1使用我們的電洞傳導層材料比使用PEDOT:PSS當電洞傳導層時，起始電壓較大(表六)，主要的原因是PEDOT:PSS是高導電度材料，可以高速傳導載子，而相對之下，我們的電洞傳導層材料是有機半導體物質，導電度介於絕緣體和導體之間，所以導電性不像PEDOT:PSS那麼好，次要的原因是電洞傳導層材料的HOMO能階和ITO的功函數相差較大，電洞較不易注入，所以起始電壓也因此而提高。

大部分使用我們電洞傳導層材料的元件在亮度和效率有稍微提升，原因是藍光發光層PFO有相當低的HOMO能階約在-5.8 eV，而PEDOT:PSS的能階大約在-5.0 eV左右，之間的能階差為0.8 eV，要克服這個能隙差對載子是相當大的挑戰，而我們的電洞傳導層材料的HOMO能階比PEDOT:PSS低，比PFO的HOMO

能階高，雖然這樣會加大和ITO功函數的相距，但是相對會減少和PFO的HOMO能階差，即載子不用克服巨大的能隙差(0.8 eV)，所以電洞的注入發光層會較容易，雖然我們的電洞傳導層材料的導電度比PEDOT:PSS差，但是能隙差補償了這個缺點。使得元件的亮度和效率上升。

另外一點，我們無法利用層和層之間的能隙差，來說明在PFO當發光層時元件效率上為何DV-TPD-Me是最好的，而其它的材料比較差。Klaus Meerholz 在2007年發表了一系列利用推拉電子基的概念來改變HOMO能階的電洞傳導層材料⁴¹，他們指出確實可以利用這種推拉電子基來改變電洞傳導層的HOMO能階，但是在此同時也改變了材料的電洞傳導能力和薄膜的形態(morphology)，所以無法單以HOMO能階的高低來決定元件效率的好壞。

而在電激發光圖上，我們了解放光的波光因為加了電洞傳導層材料而產生了紅光的現象，原因稍後解釋。



2.7.2 元件2的表現和討論

元件2的結構為(ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/HTL (25 nm)/PFO (70 nm)/CsF (2 nm)/Al (100 nm))，基本結構和元件1相同，唯一不同之處為加入PEDOT:PSS和我們合成的材料做成雙層的電洞傳導層元件。圖2-56為電流密度對電壓關係圖，圖2-57為亮度對電壓關係圖，圖2-58為發光效率對電流密度關係圖，圖2-59為在10伏特時元件2的電激發光圖，表七為元件2表現參數。

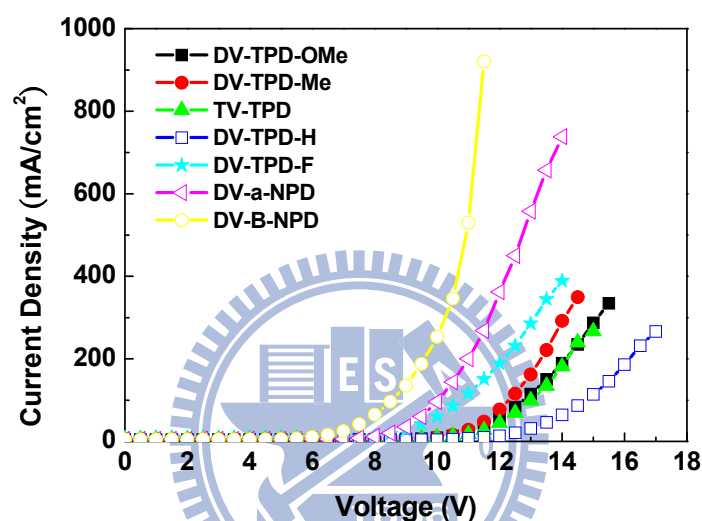


圖2-56 電流密度對電壓關係圖，元件2 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF/Al)。

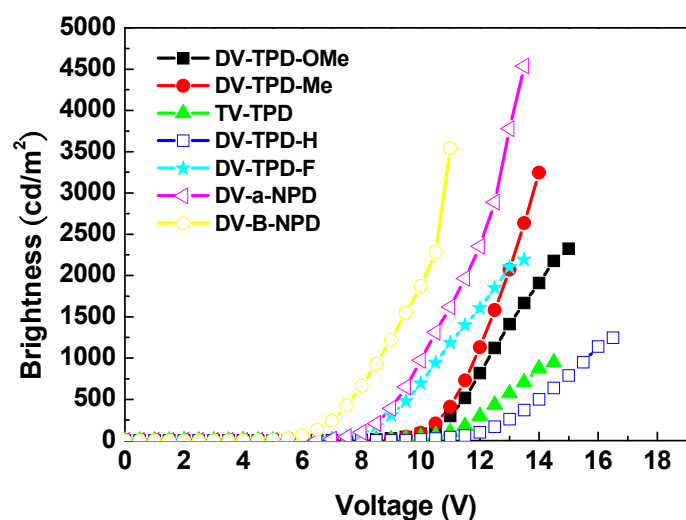


圖2-57 亮度對電壓關係圖，元件2 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF/Al)。

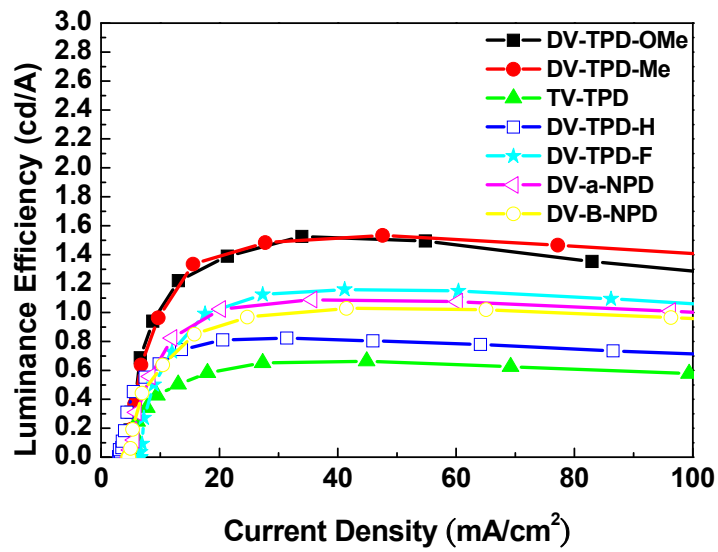


圖2-58 發光效率對電流密度關係圖，元件2 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF /Al)。

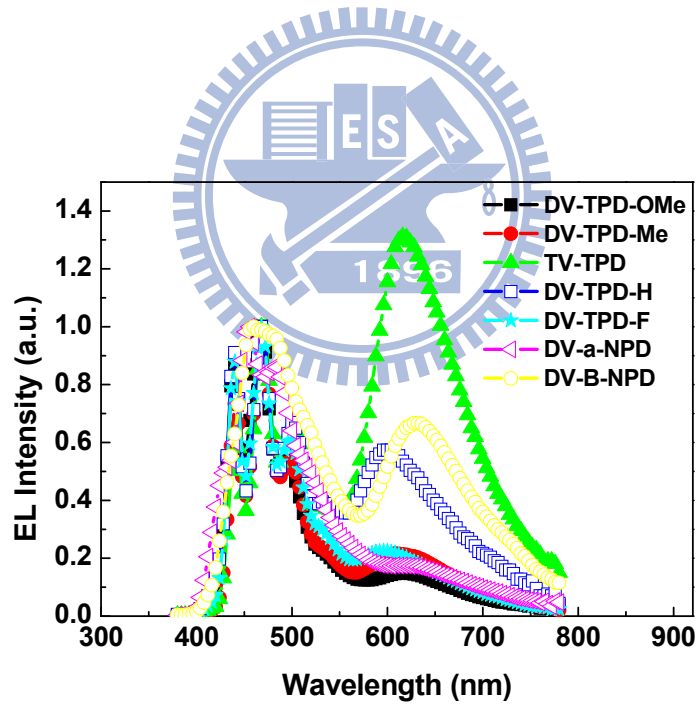


圖2-59 在10伏特元件2的電激發光圖 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF/Al)。

表七 元件2表現參數 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF/Al)

HTL	V_{on}^a (V)	B^b (cd/m ²)	LE^b (cd/A)	B_{max} (cd/m ²)	LE_{max} (cd/A)
TPD-Me-divinyl	6.7	282 (@ 10.7 V)	1.39	3245 (@ 14 V)	1.53
TPD-tetra-vinyl	6.9	121 (@12.1 V)	0.60	946 (@ 14.5 V)	0.66
TPD-H-divinyl	7.4	161 (@ 12.5 V)	0.80	1246 (@ 16.5 V)	0.82
α -NPD-divinyl	6	204 (@ 8.5 V)	1.02	4537 (@ 13.5 V)	1.09
TPD-OMe-divinyl	5.7	274 (@ 10.9 V)	1.36	2325 (@ 15 V)	1.53
TPD-F-divinyl	5.7	193 (@ 9.4 V)	0.95	2193 (@ 13.5 V)	1.16
β -NPD-divinyl	4.5	184 (@ 6.7 V)	0.91	3540 (@ 11 V)	1.03

^a Recorded at 1 cd/m².

^b Recorded at 20 mA/cm².

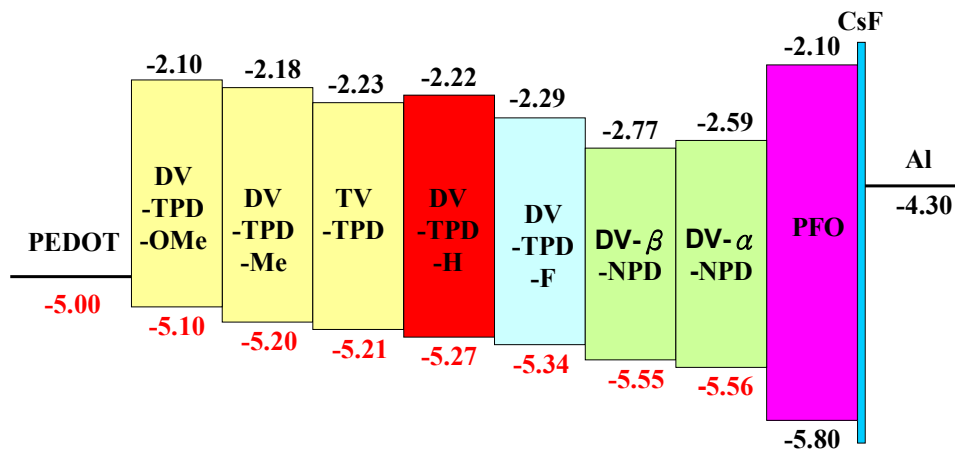


圖2-60 元件2 (ITO/PEDOT:PSS/HTL/PFO/CsF/Al)的能階圖。

由能階圖(圖2-60)可知，對元件2而言我們所有的電洞傳導層材料的HOMO能階，都在PEDOT:PSS和發光層材料PFO之間，理論上是可以幫助電洞的注入和傳導。元件2為雙層的電洞傳導層結構，而元件1為單層的電洞傳導層結構，對同一種電洞傳導材料在元件2的效率和亮度是上升的，可能是多加了PEDOT:PSS之後，幫助形成階梯狀能階(cascade)，可幫助電洞注入，使電洞和電子的再結合率上升，進而元件效率和亮度上升，同時因能隙差變小也會讓起始電壓下降。我們舉其中的一個例子，就DV-TPD-Me而言，只有PEDOT:PSS層時，而沒有電洞傳導層材料時，即元件結構(ITO/PEDOT:PSS/PFO/CsF/Al)最大的亮度1071 (cd/m^2)，而最大的效率只有0.28 (cd/A)。在沒有PEDOT:PSS層時，只有電洞傳導層材料DV-TPD-Me，元件結構(ITO/DV-TPD-Me/PFO/CsF/Al)，最大的亮度有2586 (cd/m^2)，而最大的效率有1.3 (cd/A)，有明顯的提高。如果同時加入PEDOT:PSS層和DV-TPD-Me，元件結構(ITO/PEDOT:PSS/DV-TPD-Me/PFO/CsF/Al)，最大的亮度有3425 (cd/m^2)，而最大的效率有1.53 (cd/A)。明顯的提高到比上述兩者大。其它的電洞傳導層材料也有這個趨勢。

對DV- β -NPD而言，它的交聯溫度要240度，有可能會對PEDOT:PSS有不良的影響。DV- β -NPD對氯苯的溶解度差，造成成膜性不好且厚度會比較薄，因厚度薄的原因所以載子有可能快速穿越電洞傳導層DV- β -NPD造成擊穿的現象，同時元件也會隨著電壓上升加速敗壞，另外因為溶液旋轉塗佈的製程，所以有時會有膜厚不均勻的現象，若同時成膜性也差時，露出ITO基板的尖端突起物(ITO的roughness約3 nm)，會造成尖端放電，同時會聚集成高密度的電流會產生焦耳熱，也會使元件加速敗壞⁸⁴。我們可以從元件的亮度對電壓作圖(圖2-57)上了解使用DV- β -NPD的電洞傳導層材料，起始電壓會比較小(因厚度比較薄)而且元件敗壞的速度也很快(元件1約12伏特就敗壞了)。

另外，在元件1和元件2的電激發光圖上(圖2-54和圖2-59)，我們了解放光的波光因為加了電洞傳導層材料而產生的紅光現象。在620 nm左右有一相當大的放射峰，使得元件發光並不是單純的藍光，而是藍光和紅光的混合光。我們從文

獻中找出Y. Yang 教授發表於2006的資料⁸⁵中，他們發現高分子的poly-TPD當電洞傳導層和PFO為主體的發光層材料時，在層和層的介面處，會形成exciplex放出紅光(如圖2-61所示)，原因是PFO是不穩定的藍光材料，即使在此九號碳的位置上加上長碳鏈，在外加電場和受熱的環境下有可能會氧化成keto形成fluorenone，而fluorenone的LUMO能階和poly-TPD的HOMO能階之間的能階差為2 eV，剛好是紅光放射波長相同。我們假設元件1、2所放出的紅光也是由exciplex所造成的。我們取各個元件所放出的紅光波長，看是否符合fluorenone的LUMO能階和電洞傳導層材料HOMO能階之間的能階差，來證明我們的假設是正確的。

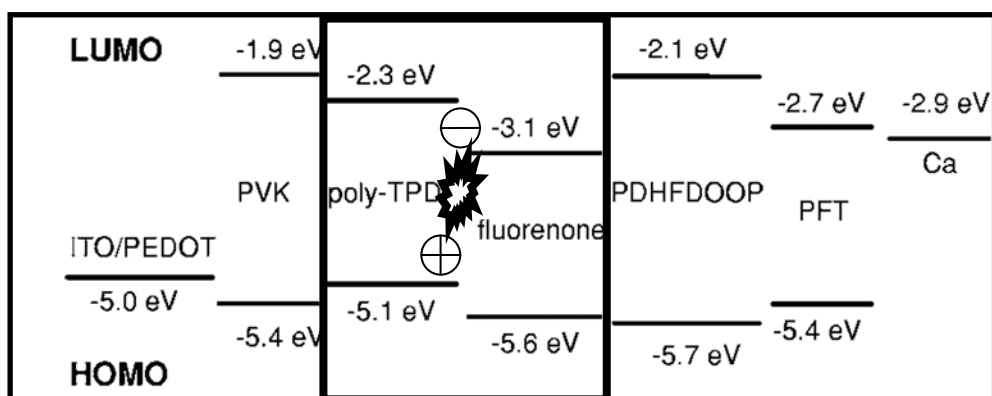


圖2-61 fluorenone和Poly-TPD在層和層的介面上形成exciplex。

在元件1結構(ITO/HTL/PFO/CsF/Al)時，在電激發光圖看到的所放出的紅光(以波長長短排列，由長到短)，DV-TPD-OMe ($\lambda_{\max}=620$ nm)，DV-TPD-Me ($\lambda_{\max}=610$ nm)，DV-TPD-H ($\lambda_{\max}=603$ nm)，DV-TPD-F ($\lambda_{\max}=596$ nm)。而從能階圖上fluorenone的LUMO能階和電洞傳導層材料的HOMO能階之間的理論差值為(由能隙小到大)，DV-TPD-OMe (2.0 eV)，DV-TPD-Me (2.1 eV)，DV-TPD-H (2.17 eV)，DV-TPD-F (2.24 eV)。放出的紅光波長和能階差是成正相關的。不只在元件1是如此，在元件2也是有一樣的情況產生。在電激發光圖看到的所放出的紅光(以波長由長到短)，DV-TPD-OMe (621 nm)，DV-TPD-Me (613 nm)，DV-TPD-H (600 nm)，DV-TPD-F (596 nm)。放出的光色和能階差也是成正相關的。所以基本上我們的假設是正確的。

我們對元件以不同電壓去作電激發光圖時，我們發現當電壓上升時，紅光相對於藍光而言強度有明顯地下降(圖2-62至圖2-65)。我們可以用兩種方式來解釋這種現象，其一去陷阱化(detrapping)，當載子注入時理論上會先把低能量的exciplex state填滿，之後再填滿高能量的exciton state，但是當電壓加大後，電子和電洞受電場的作用力下，電子和電洞未結合前，電子可能會從陷阱中再獲得足夠能量，回到PFO之exciton state，再放出高能量的藍光，所以藍光放射會加強而紅光會減弱。其二為陷阱飽合(trap saturated)，雖然載子會先填滿低能量的exciplex，但是濃度上來講exciplex state相當地低，在電壓加大後電流量快速增加，載子濃度快速提升後，會把低能量的exciplex state快速填滿，所以大部分的載子再去填滿高能量的exciton state，此時也會使藍光放射會增強但紅光並不會減弱。在DV-TPD-H以不同電壓去作電激發光圖(圖6-62)中，我們看到在11、13、15、17伏特下，紅色放射有很大的差異，在電壓加大時，紅光相對於藍光是減弱的。其它的元件也都有這個趨勢(圖2-63至圖2-65)。這種特別的現象，或許我們可以利用此藍、紅混合光的發光機制，加入少許的綠光材料，有機會調控來形成白光。

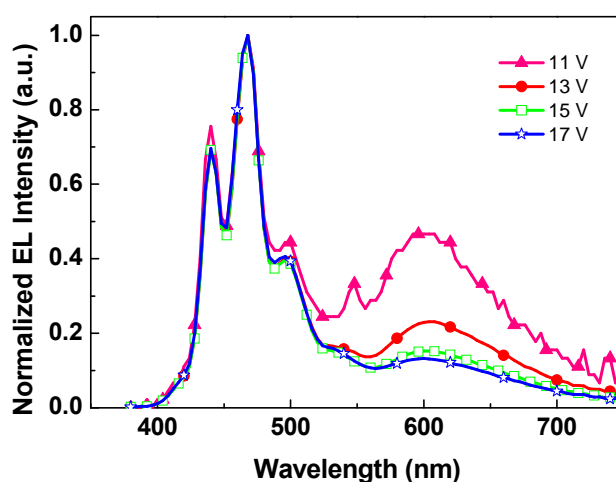


圖2-62 從11伏特到17伏特不同電壓的電激發光圖，元件1 (ITO/DV-TPD-H/PFO /CsF/AI)。

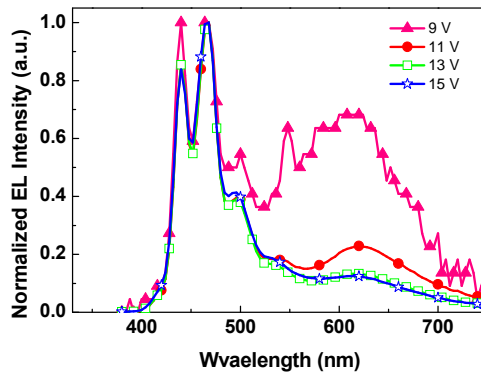


圖2-63 從11伏特到17伏特不同電壓的電激發光圖，元件1 (ITO/DV-TPD-OMe/PFO/CsF/Al)。

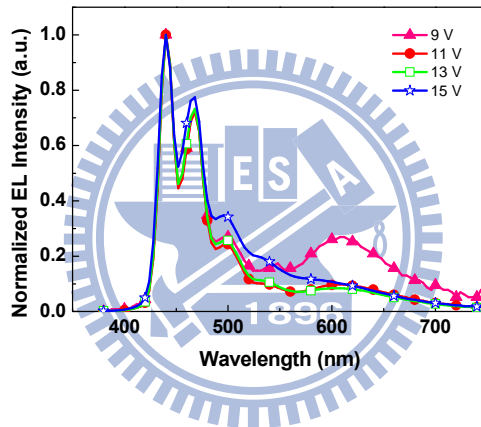


圖2-64 從9伏特到15伏特不同電壓的電激發光圖，元件1 (ITO/DV-TPD-Me/PFO/CsF/Al)。

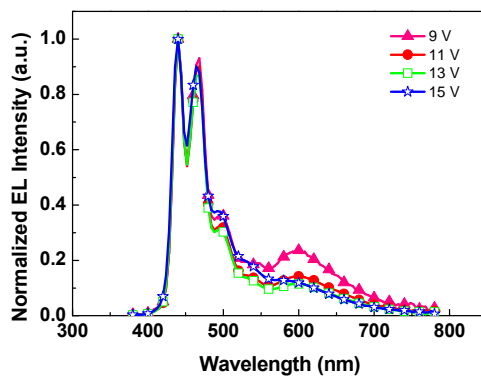


圖2-65 從9伏特到15伏特不同電壓的電激發光圖，元件1 (ITO/DV-TPD-F/PFO/CsF/Al)。

2.7.3. 元件3的表現和討論

我們設計不同HOMO能階的電洞傳導層材料的目的一，是為了用於不同的發光層材料。所以除了聚芴藍光高分子外，我們也利用黃光的PPV材料作為發光層。元件3的結構為(ITO/HTL (25 nm)/SY2 (50 nm)/TPBI (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm))。我們選用黃光材料SY2為發光層(圖2-66)材料，並且加入我們合成的電洞傳導層材料，ITO當陽極，TPBI為電子傳導層材料，LiF當電子注入層材料，Al當陰極。圖2-67為電流密度對電壓關係圖，圖2-68為亮度對電壓關係圖，圖2-69為發光效率對電流密度關係圖，圖2-70為在11伏特時元件3的電激發光圖，表八為元件3表現參數。

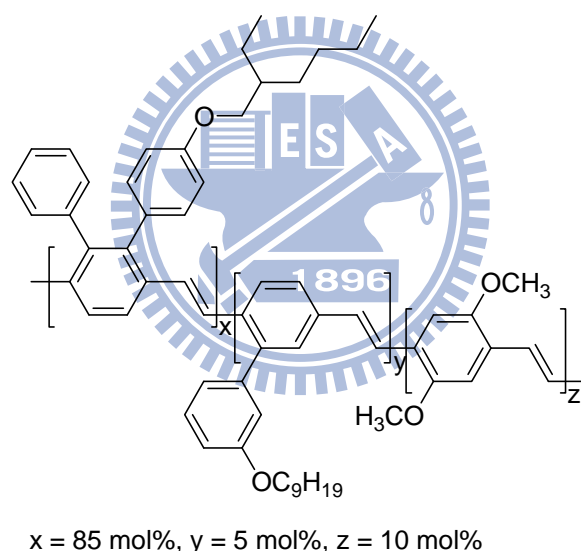


圖 2-66 SY2 的高分子結構。

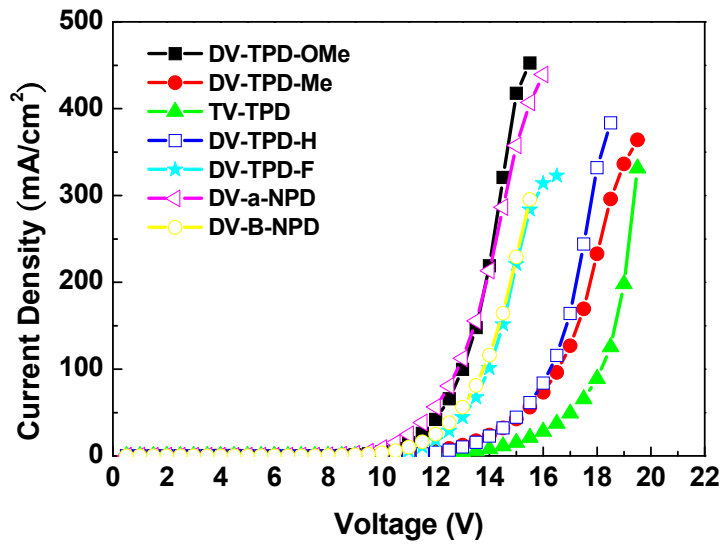


圖2-67 電流密度對電壓關係圖，元件3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)。

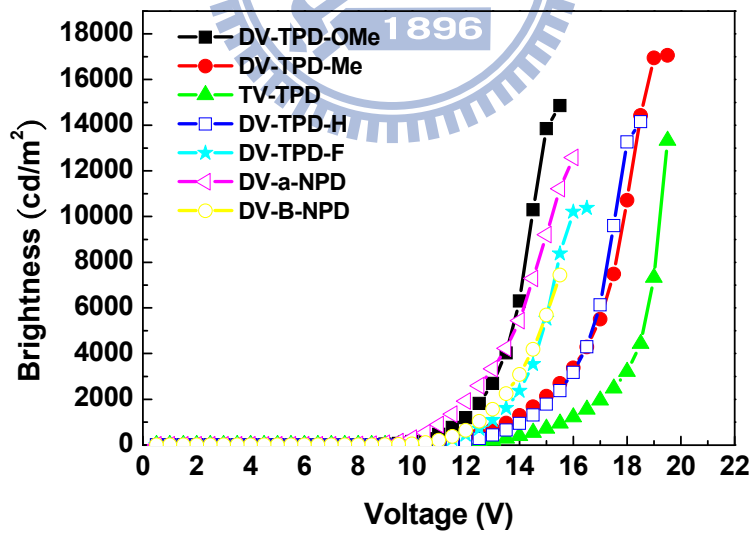


圖2-68 亮度對電壓關係圖，元件3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)。

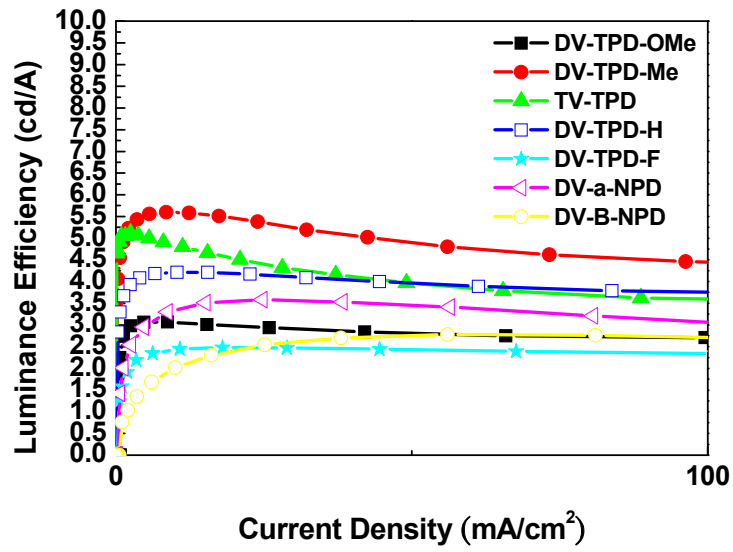


圖2-69 發光效率對電流密度關係圖，元件3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)。

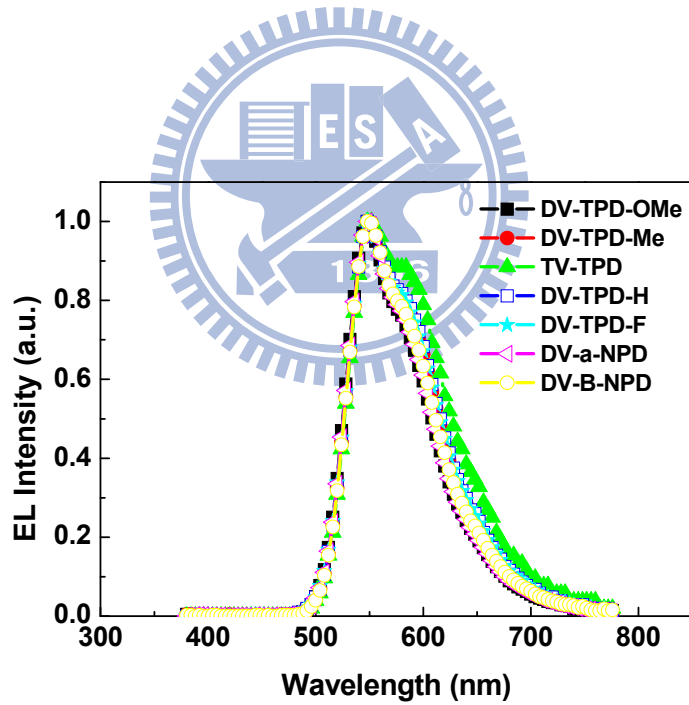


圖2-70 在11伏特時元件3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)的電激發光圖。

表八 元件3表現參數 (ITO/HTL (25 nm)/SY2 (50 nm)/TPBI (25 nm)/LiF (1 nm) /Al (100 nm)。

HTL	V_{on}^a (V)	B^b (cd/m ²)	LE^b (cd/A)	B_{max} (cd/m ²)	LE_{max} (cd/A)
PETOT:PSS	4.5	1088 (@ 8.0 V)	5.44	2280 (@ 11 V)	5.93
DV-TPD-Me	9	1089 (@ 13.7 V)	5.46	17060 (@ 19.5 V)	5.60
TV-TPD	10	906 (@ 15.4 V)	4.54	13320 (@ 19.5 V)	5.12
DV-TPD-H	10	836 (@ 13.8 V)	4.18	14150 (@ 18.5 V)	4.21
DV- α -NPD	8	711 (@ 10.8V)	3.55	12580 (@ 16 V)	3.58
DV-TPD-OMe	8	594 (@ 11.2 V)	2.98	14860 (@ 15.5 V)	3.32
DV-TPD-F	9	496 (@ 12.1 V)	2.48	10380 (@ 16.5 V)	3.25
DV- β -NPD	9	487 (@ 11.7 V)	2.40	7438 (@ 15.5 V)	2.78

^a Recorded at 1 cd/m².

^b Recorded at 20 mA/cm².

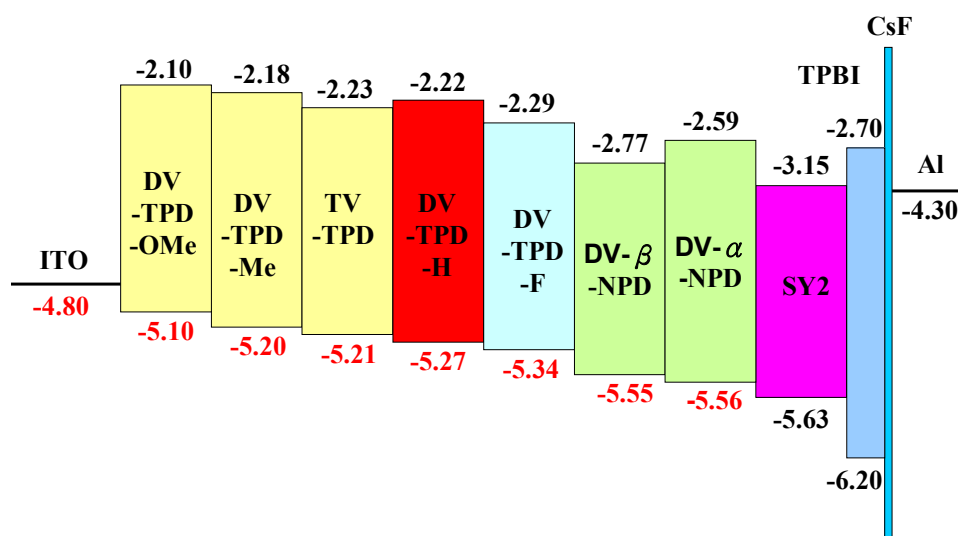


圖 2-71 元件 3 (ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)能階圖。

由能階圖(圖2-71)可知，對元件3而言我們所有的電洞傳導層材料的HOMO能階，都在ITO和發光層材料SY2之間，理論上電洞傳導層材料可以幫助減少ITO和發光層之間的能隙差，幫助電洞的注入和傳導，另外較高LUMO能階可把電子侷限在發光層中，這些優點可以幫助提高元件的效率。

元件3結構為(ITO/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)時。使用我們的電洞傳導層材料的起始電壓比PETOT:PSS當電洞傳導層較大(表八)，主要的原因是PETOT:PSS是高導電度材料，可以高速傳導載子，而相對之下，我們的電洞傳導層材料比較像有機半導體物質，導電度介於絕緣體和導體之間，所以導電性不像PETOT:PSS那麼好，次要的原因是電洞傳導層材料的HOMO能階和ITO的功函數相差比較大，電洞比較不易注入，所以起始電壓要比較大。

除了電洞傳導層材料DV-TPD-Me的亮度大大提升和效率是和PETOT:PSS差不多之外，其它的材料在效率上是下降的。因為SY2是比較屬於電子傳輸材料，所以電洞傳導層材料傳導愈快的，電子和電洞會愈平衡，使再結合率上升，發光效率愈好所以在效率方面是傳導電洞能力最強的PETOT:PSS最好。我們了解到在使用不同發光層時，我們的電洞傳導層材料在PFO系統時表現好，不一定在SY2系統表現也好。因為在PFO為發光層時，主導元件效率的是層和層之間的能隙差，其次才是傳導速度。而在SY2為發光層時，其HOMO能階沒有像PFO那麼低，所以層和層之間的能隙差較小，所以能隙大小在這個SY2系統裡不是主要影響效率的原因，而是電洞傳導速度才是決定效率的重點。在電激發光圖上，我們觀察到放光的波光沒有因加了電洞傳導層材料而產生紅光的現象，原因是形成的exciplex放光範圍被黃光所覆蓋住了。

2.7.4. 元件4的表現和討論

元件4的結構為(ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/HTL (25 nm)/SY2 (50 nm)/TPBI (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm))，基本結構和元件3相同，唯一不同之處為加入 PEDOT:PSS和我們合成的材料做成雙層的電洞傳導層元件。圖2-72為電流密度對電壓關係圖，圖2-73為亮度對電壓關係圖，圖2-74為發光效率對電流密度關係圖，圖2-75為在10伏特時元件4的電激發光圖，表八為元件4表現參數。

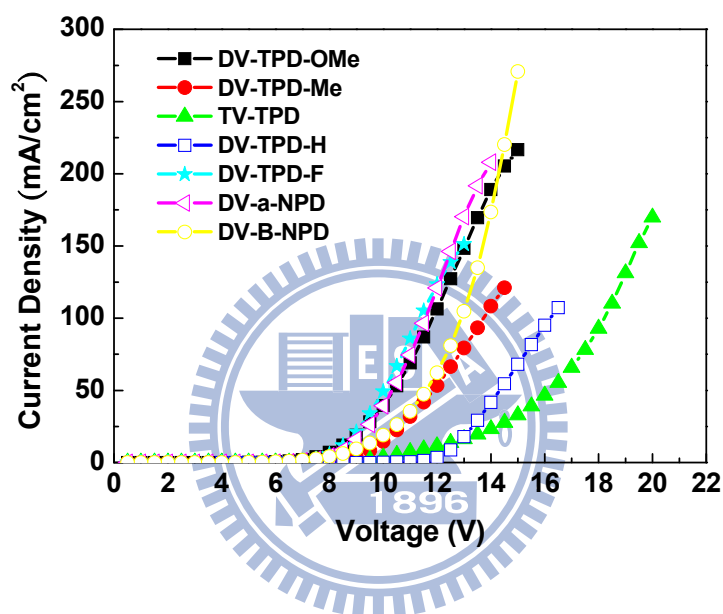


圖2-72 電流密度對電壓關係圖，元件4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)

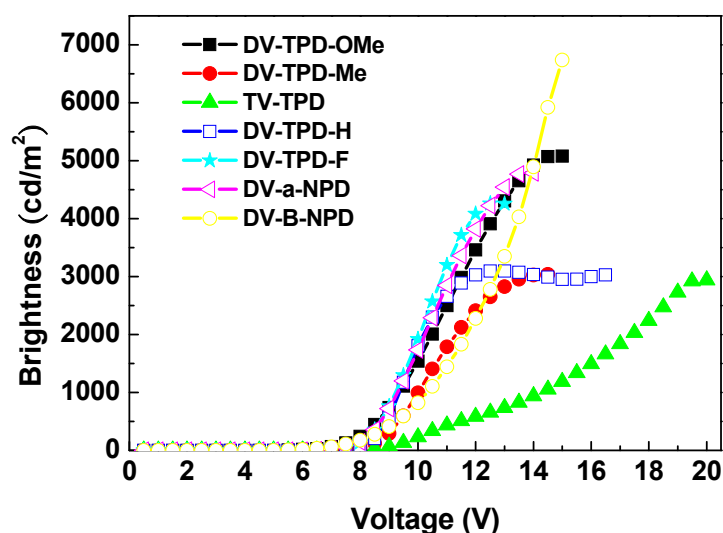


圖2-73 亮度對電壓關係圖，元件4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)

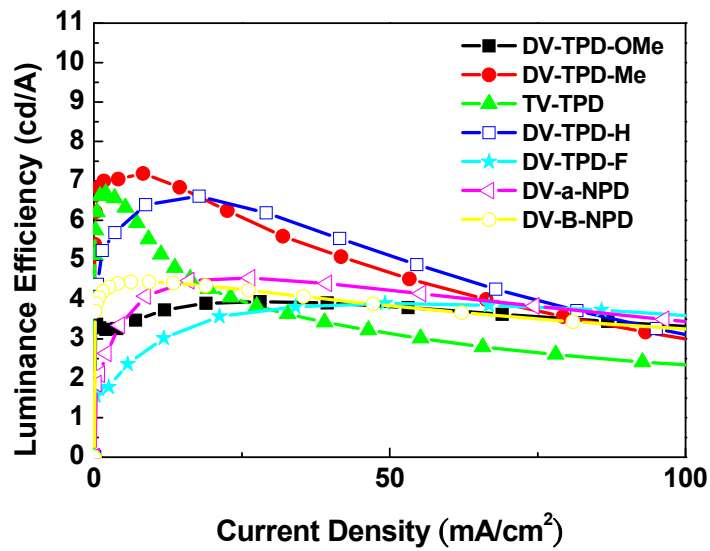


圖2-74 發光效率對電流密度關係圖，元件4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)

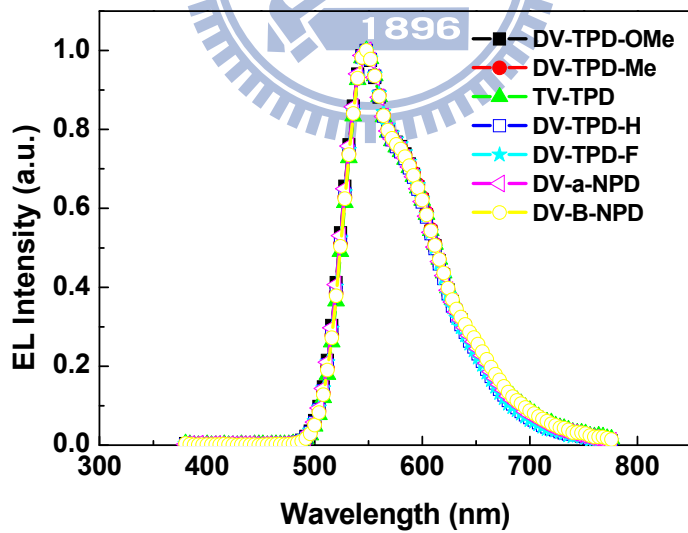


圖2-75 電激發光圖，在10伏特的元件4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)

表八 元件4 (ITO/PETOT:PSS (40 nm)/HTL (25 nm)/SY2 (50 nm)/TPBI (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm))

HTL	V_{on}^a (V)	B^b (cd/m ²)	LE^b (cd/A)	B_{max} (cd/m ²)	LE_{max} (cd/A)
DV-TPD-Me	7	1277 (@ 10.3 V)	6.44	3038 (@ 14.5 V)	7.19
TV-TPD	7.5	846 (@ 13.6 V)	4.24	2938 (@ 20 V)	6.69
DV-TPD-H	7	1298 (@ 9.6 V)	6.53	3099 (@ 13 V)	6.61
DV- α -NPD	6.5	901 (@ 9.2 V)	4.50	4787 (@ 14 V)	4.54
DV- β -NPD	5.5	864 (@ 10.1 V)	4.32	6741 (@ 15 V)	4.44
DV-TPD-OMe	5.5	782 (@ 9.1 V)	3.90	5079 (@ 15 V)	3.94
DV-TPD-F	6.5	705 (@ 8.9 V)	3.50	4262 (@ 12.5 V)	3.90

^a Recorded at 1 cd/m².

^b Recorded at 20 mA/cm².

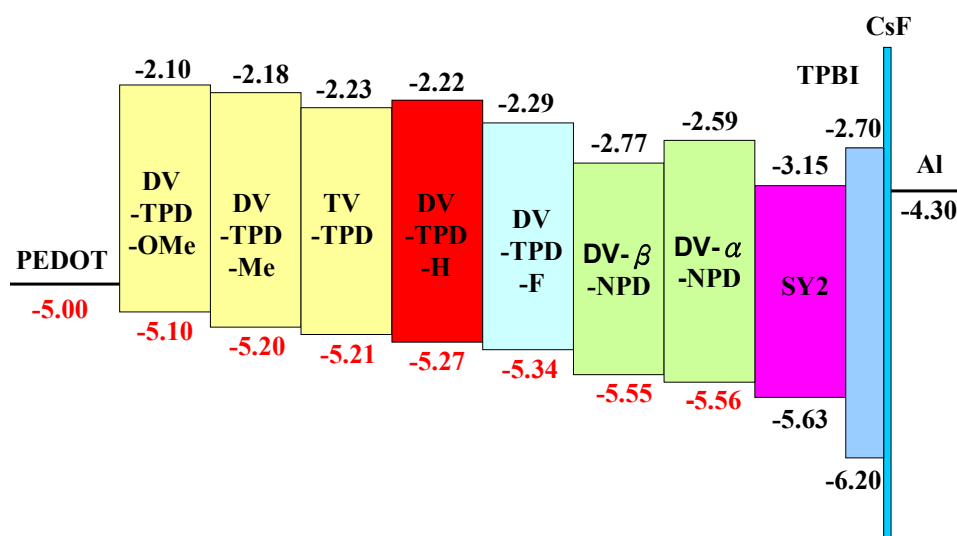


圖2-76 元件4 (ITO/PEDOT/HTL/SY2/TPBI/LiF/Al)的能階

由能階圖(圖2-76)可知，對元件4而言，我們所有的電洞傳導層材料的HOMO能階，都在PEDOT:PSS和發光層材料SY2之間，理論上是可以幫助電洞的注入和傳導。對不同種結構的元件時，當元件4為雙層的電洞傳導層結構，而元件3為單層的電洞傳導層結構。對同一種電洞傳導材料在元件4的效率是上升的，可能是多加了PEDOT:PSS之後，幫助形成階梯狀能階(cascade)，除了幫助電洞的注入也可以平整(smooth)ITO表面。使得電洞和電子達到平衡的狀態，因此電洞和電子的再結合率上升、元件效率上升，同時起始電壓(turn on voltage)也因加PEDOT:PSS而下降，可加大材料本身容許電壓的操作範圍。對元件4而言，電洞傳導層材料DV-TPD-Me(最大發光效率7.19 cd/A，最大亮度3038 cd/m²)，TV-TPD(最大發光效率6.69 cd/A，最大亮度2938 cd/m²)，DV-TPD-H(最大發光效率6.61 cd/A，最大亮度3099 cd/m²)比元件3的效率確實有明顯提升。

另外，對DV-β-NPD的交聯溫度要240 °C，有可能會對PEDOT:PSS有不良的影響且DV-β-NPD對氯苯的溶解度差，形成的薄膜性不好，所以可能對元件表現有所影響，詳細內容之前已講過。

結論

我們合成一系列的電洞傳導層材料，並藉由苯乙烯(styryl group)來進行熱交聯，在元件上的表現而言，最大的亮度和發光的效率在有我們的電洞傳導層時，有明顯的提升。由能階圖(Energy-diagram)我們可知TPD和NPD衍生物的HOMO大致位於PEDOT:PSS和發光層(PFO和SY2)之間，可減少PEDOT:PSS和發光層之間的能隙差，幫助電洞的注入和傳導的平衡。且TPD或NPD在現今高效率的PLED的材料是不或缺的。因為它的傳導電洞能力好，合成容易。且藉由苯乙烯(styryl group)來進行熱交聯之後，它的抗溶劑的能力非常的好，交聯的溫度不高和好的熱穩定性，在製成多層元件時有一定的好處。雙層電洞傳導的元件比單層電洞傳導的元件在效率上表現較好，原因可能是上述的減少能階間的差異和還有能把電子和exciton侷限在發光層的緣故。

第三章 實驗部分

3.1. 試藥與儀器

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

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

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

使用 Varian-300 MHz 核磁共振光譜儀。其中以 d-chloroform 作為溶劑，化學位移單位為 ppm，氫譜分別以 $\delta = 0.00$ (TMS) or 7.26 (D-CHCl₃) ppm 作為內部基準，碳譜則以 $\delta = 77.00$ ppm (D-CHCl₃) 作為內部基準。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰 (doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰 (quartet)，m 則表示多重峰 (multiplet)。

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

使用 TA Instruments Unpacking the Q Series DSC 及 RCS 冷卻系統提供低溫環境。實驗所需秤取樣品 2 ~ 5 mg，加熱及冷卻的掃描速率分別為 10 °C/min，以溫度對熱流作圖，取圖形的最大反曲點(inflexion point)為玻璃轉移溫度 T_g ，取放熱峰的最高點溫度為交聯溫度 T_c 。

熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

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

循環伏安計量儀 (Cyclic Voltammetry, CV)

利用循環伏安計量(Cyclic Voltammetry)來分析材料的HOMO能階，使用Autolab ADC 164 型電位儀來記錄氧化-還原電位。以0.1M (n-Bu₄)NBF₄的乙腈(acetonitrile)當電解液，將我們的1wt%單體溶液旋轉塗佈在ITO上，加熱到交聯溫度使其交聯。之後ITO片當工作電極，以飽和甘汞電極當參考電極，ferrocene/ferrocenium當標準品(standard)，白金絲為對應電極。並以50mV/sec的速率掃描。標準品Ferrocene $E_{ox,onset} = 0.39$ 。

$$\text{HOMO} = - | 4.8 - 0.39 + E_{ox,onset} |$$

紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。溶液態的吸收光譜以四氫呋喃做為溶劑，量測時將樣品溶解置於石英槽內。薄膜態的吸收光譜皆是以氯苯為溶劑，配成 1wt%濃度的溶液、1000 rpm 的轉速旋轉塗佈在乾淨石英玻璃上，分別作沒有交聯和交聯的薄膜。沒有交聯的薄膜在加熱板上加熱 100°C，10 分鐘，以利去除溶劑。交聯的薄膜在氮氣的條件下 180°C，加熱 30 分鐘(除了 β -NPD-divinyl 在 240°C 和 TPD-tetra-vinyl 在 190°C 下加熱 30 分鐘)。

紅外線光譜 (Infrared Spectroscopy, IR)

使用 Perkin Elmer Instruments Spectrum One 光譜儀。測試方式為取一乾燥後的 KBr 鹽片設為空白片(blank)，之後將此空白片滴上 1 wt%我們的材料溶液，加熱 100 °C，十分鐘去除溶劑，利用紅外線光譜儀測試未交聯前的穿透值，之後在氮氣的條件下加熱至 180 °C，三十分鐘，再利用紅外線光譜儀測試交聯後的穿透值。除了 TPD-tetra-vinyl 要加熱至 190 °C，DV- β -NPD 要加熱至 240 °C，因為 DSC 證明這兩個交聯溫度要比較高。

3.2. 元件製作方式

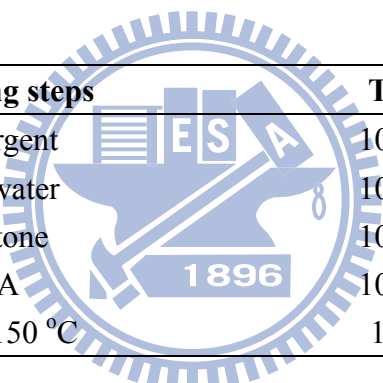
3.2.1. ITO 圖形化製作

本實驗所使用的玻璃基板為 Merck Display Technology 公司所有，其電阻值為 $20 \Omega/\text{square}$ 的銦錫氧化物(indium-tin oxide, ITO)玻璃，切割成為 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 之正方形。在製作高分子發光二極體元件前，我們先將 ITO 圖形化(patterning)，步驟如下。

- (1) 上光阻：本研究所使用之光阻為長春人造樹脂股份有限公司的 AF5040 乾式光阻。
- (2) 曝光：依照所需圖形，在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 波長的紫外光下曝光 30 秒。
- (3) 顯影：以 $1 \sim 2\%$ 重量百分濃度之碳酸鈉水溶液顯影。
- (4) 蝕刻：將顯影過後的 ITO 玻璃基板浸入 50°C 的濃鹽酸溶液蝕刻約 30 秒。
- (5) 去光阻：以 $1 \sim 3\%$ 重量百分濃度之氫氧化鈉水溶液剝除光阻。

圖形化後的 ITO 玻璃，再經過以下溶劑(見表九)在超音波環境下進行清洗步驟之後，即可用來作為發光元件的基板。

表九 ITO 玻璃清洗程序。



Cleaning steps	Time
Detergent	10 min
D.I. water	10 min
Acetone	10 min
IPA	10 min
Oven 150°C	12 hr

3.2.2. 元件製作步驟

高分子電激發光二極體元件採用以下結構：元件 1(ITO/HTL (25 nm)/PFO (70 nm)/CsF (2 nm)/Al (100 nm))和元件 2(ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/HTL (25 nm)/PFO (70 nm)/CsF (2 nm)/Al (100 nm))，先將圖案化後的 ITO 玻璃基板利用 UV ozone，作 20 分鐘的清潔處理。在元件 1 的部分，將電洞傳導層材料配置成 $1 \text{ wt}\%$ 的氯苯溶液，在 2000 rpm 旋轉 30 秒，旋轉塗佈成膜於 ITO 上面，在氮氣的環境下加熱至 180°C ，30 分鐘，厚度約 25 nm。元件 2 比元件 1 多加一層 PEDOT:PSS 作為電洞注入層(結構如圖 3-1 所示)，在 2500 rpm 旋轉 30 秒，旋轉塗佈在 ITO 玻璃上成膜，完成後於 120°C 下烘烤 24 小時去除水，厚度約 40nm。之後將 $1 \text{ wt}\%$ 氯苯的電洞傳導層材料溶液， 2000 rpm 旋轉 30 秒，旋轉塗佈成膜於 PEDOT:PSS 上面，厚度約 25 nm。

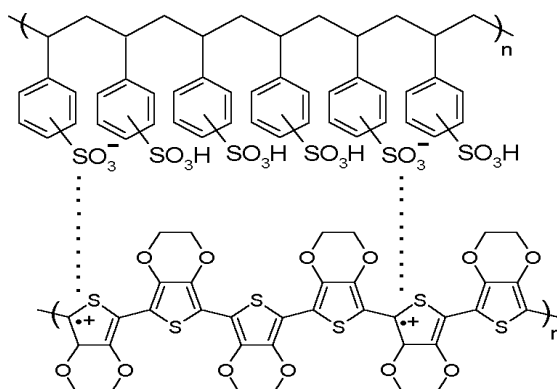


圖 3-1 Poly (3,4-dioxyethylene thiophene):Poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS)分子結構示意圖。

發光層 PFO 配成 1 wt % 的高分子氯苯溶液，經由超音波震盪 2 小時之後，將溶液以 4.5 μm 的鐵氟龍(teflon)分子過濾板過濾，在 1500 rpm 旋轉 30 秒，旋轉塗佈成膜於電洞傳導層上面，之後在真空烘箱內抽真空並在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 30 分鐘，厚度約 70 nm。之後用氟化鈯(CsF)做為電子注入層，鋁(Al)金屬作為陰極。將基板送入蒸鍍腔體內作蒸鍍。以真空幫浦抽至真空使腔體內壓力達到 9×10^{-7} torr，即可進行 CsF 與 Al 的蒸鍍，厚度分別為 2 nm 及 100 nm。

在元件 3(ITO/HTL (25 nm)/SY2 (50 nm)/TPBI (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm))，在製作電洞傳導層部分和元件 1、2 一樣，在此利用 SY2 當作發光層，將 SY2 配成 0.5 wt % 的氯苯溶液，經由超音波震盪 2 小時之後，將溶液以 4.5 μm 的鐵氟龍(teflon)分子過濾板過濾，在 2000 rpm 旋轉 30 秒旋轉塗佈成膜於電洞傳導層上面，之後在真空烘箱內抽真空並在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 30 min，厚度約 50 nm。之後將 TPBI 當作電子傳導層(圖 3-2 所示)，氟化鋰(LiF)當電子注入層，鋁(Al)金屬作為陰極。將基板送入蒸鍍腔體內作蒸鍍。以真空幫浦抽至真空，使腔體內壓力達到 9×10^{-7} torr，即可進行 TPBI、LiF 與 Al 的蒸鍍，厚度分別為 25nm，1 nm 及 100 nm。而元件 4(ITO/PETOT:PSS (40 nm)/HTL (25 nm)/SY2 (50 nm)/TPBI (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm))和元件 3 的不同之處，在於多加一層 PEDOT:PSS 當作電洞注入層，在此 PEDOT:PSS 的製程和元件 2 一樣。

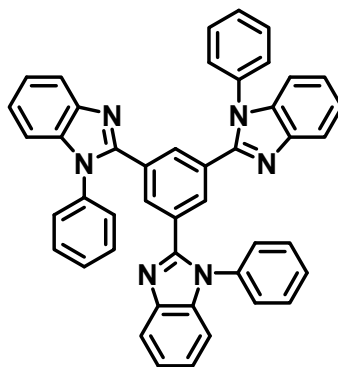
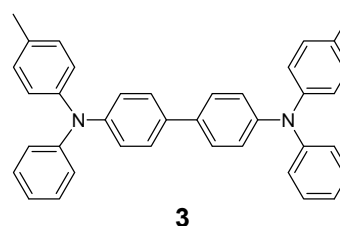


圖 3-2 TPBI 的分子結構。

3.3. 合成實驗步驟

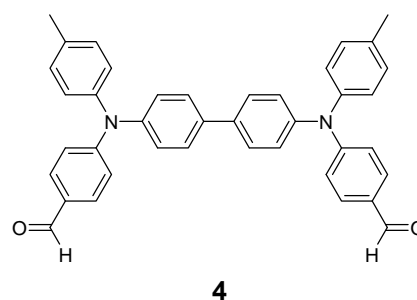
各化合物相關的光譜鑑定見附圖



化合物單體 M_1 (DV-TPD-Me)

Compound 3

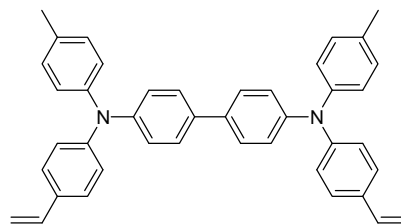
將 N,N'-Diphenylbenzidine (5 g, 14.8 mmol)和 4-Iodotoluene (9.7g, 44.4mmol), Cu(10.34g, 162.8mmol), K_2CO_3 (22.5g, 162.8mmol), 18-crown-6 ether(200mg) 置於 250 mL 雙頸瓶中，並加入 o-dichlorobenzene (約 100 ml)溶解，之後在氮氣環境下約 190°C 加熱迴流 24 hr。反應完成後趁熱抽氣過濾，並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機，去除 THF，之後利用減壓蒸餾去 o-dichlorobenzene，最後用管柱層析(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 6.34 g，產率: 83 %。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 2.32(s, 6H), 6.95-7.10(m, 18H), 7.20-7.24(m, 4H), 7.41(d, $J=8.4$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$): δ 21.1, 122.6, 123.8, 124.0, 125.3, 127.4, 129.4, 130.2, 133.1, 134.6, 145.4, 147.1, 148.1.



Compound 4

將 $POCl_3$ (1.76g, 11.6 mmol)加入雙頸瓶中並保持 0°C 下，加入 DMF(0.85g, 11.6 mmol)。並且在 0°C 的條件下，均勻攪拌 30 分鐘。之後將 3(3g, 5.8 mmol)用 1,2-dichloroethane(約 50 ml)溶解，加入上述的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 6 hr 後，反應回溫，再用 CH_2Cl_2 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水

MgSO₄ 除水後濃縮，最後用管柱層析(Hexane:EA=6:1) 純化可得黃色固體 1.76g，產率: 53 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ2.37 (s, 6 H), 7.05 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 7.10 (d, *J*=8.4Hz, 4H), 7.17-7.23 (m, 8 H), 7.53 (d, *J*=8.1 Hz, 4H), 7.68 (d, *J*=8.7 Hz, 4H), 9.81 (s, 2H). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ21.2, 119.5, 126.2, 126.9, 128.1, 129.3, 130.7, 131.6, 135.6, 136.7, 143.6, 145.7, 153.5, 190.6.

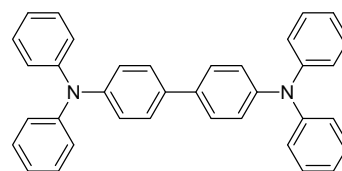


DV-TPD-Me

DV-TPD-Me

將 PPh₃CH₃Br(1.24g, 3.5mmol)和 NaH(0.084g, 3.5mmol)加入雙頸瓶中，並加入適量的 dry THF 溶解，在室溫下均勻攪拌 60 分鐘。之後將 4(1g, 1.7mmol)用 dry THF (約 50 ml)溶解之後，加到 PPh₃CH₃Br 和 NaH 的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 12 hr 後，反應回溫，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF。再用 EA 與 H₂O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO₄ 除水後濃縮，最後用管柱層析 (Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 0.38g，產率: 40%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):δ2.33(s, 6H), 5.15(d, *J*=11.4Hz, 2H), 5.64(d, *J*=17.4,2H), 6.67(dd, *J*₁=11.1Hz, *J*₂=17.4Hz, 2H), 7.04(d, *J*=8.7Hz, 8H), 7.10(d, *J*=8.7Hz, 8H), 7.29(d, *J*=8.7Hz, 4H), 7.39-7.45(m, 4H). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃):δ=21.1, 122.2, 123.4, 124.1, 125.4, 127.3, 127.5, 130.2, 131.8, 133.4, 134.8, 136.5, 145.1, 146.8, 147.7. MS (FAB-MS) *m/z* : 569. Anal. Calcd. for C₄₂H₃₆N₂ : C, 88.69 ; H, 6.38 ; N, 4.93. Found: C, 88.46 ; H, 6.41 ; N,5.08.

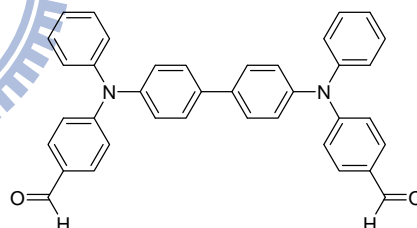
化合物單體 M₂(DV-TPD-H)



6

Compound 6

將 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.6g, 0.66mmol) 和 *tri-tert*-butylphosphane (0.8g, 4mmol) 加入一雙頸瓶中，並加入 dry toluene 20ml，在室溫下均勻攪拌 10 分鐘。之後，取另一個雙頸瓶，並加入 *N,N'*-Diphenylbenzidine (5 g, 14.8 mmol)，Iodobenzene (6g, 29.6 mmol)， NaO^tBu (3.5g, 37mmol)，利用針加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 *tri-tert*-butylphosphane 的混合液，並加入 100ml 的 dry toluene 溶解，之後 degase 約 20 分鐘，才開始加熱 100°C ，20 小時。反應完成後趁熱抽氣過濾，並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機，去除溶劑。最後用管柱層析 (Hexane:EA=20:1) 純化可得固體 5.8 g，產率: 80%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.03(\text{t}, J=6.9\text{Hz}, 4\text{H})$, $7.12\text{-}7.15(\text{m}, 12\text{H})$, $7.25\text{-}7.30(\text{m}, 8\text{H})$, $7.46(\text{d}, J=8.4\text{Hz}, 4\text{H})$. ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): $\delta=123.1$, 124.3 , 124.5 , 127.5 , 129.5 , 135.0 , 147.0 , 148.0 .

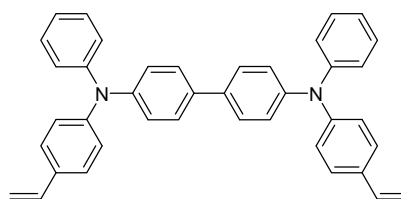


7

Compound 7

將 POCl_3 (1.87g, 12.2 mmol) 加入雙頸瓶中並保持 0°C 下，加入 DMF (0.89g, 12.2 mmol)。並且在 0°C 的條件下，均勻攪拌 30 分鐘。之後將 6 (3g, 6.1mmol) 用 1,2-dichloroethane (約 50 ml) 溶解，加入上述的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 6 hr 後，反應回溫，再用 CH_2Cl_2 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO_4 除水後濃縮，最後用管柱層析 (Hexane:EA=6:1) 純化可得黃色固體 1.86g，產率: 56%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.08(\text{d}, J=8.7\text{Hz}, 4\text{H})$, $7.20\text{-}7.26(\text{m}, 10\text{H})$, $7.37(\text{t}, J=7.2\text{Hz}, 4\text{H})$, $7.55(\text{d}, J=8.4\text{Hz}, 4\text{H})$, $7.71(\text{d}, J=8.7\text{Hz}, 4\text{H})$. ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): $\delta=120.0$, 125.5 , 126.4 , 126.6 , 128.2 , 129.6 , 130.1 , 131.6 , 136.9 ,

145.7, 146.3, 153.4, 190.7. MS (FAB-MS) m/z : 545.

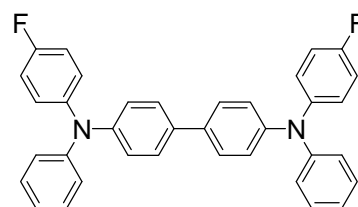


DV-TPD-H

TPD-H-divinyl

將 $\text{PPh}_3\text{CH}_3\text{Br}$ (1.3g, 3.66mmol) 和 NaH (0.087g, 3.66mmol) 加入雙頸瓶中，並加入適量的 dry THF 溶解，在室溫下均勻攪拌 60 分鐘。之後將 7 (1g, 1.83mmol) 用 dry THF (約 50 ml) 溶解之後，加到 $\text{PPh}_3\text{CH}_3\text{Br}$ 和 NaH 的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 12 hr 後，反應回溫，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF。再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO_4 除水後濃縮，最後用管柱層析 (Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 0.39g，產率:40%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =5.18(d, J =11.1Hz, 2H), 5.66(d, J =17.4Hz, 2H), 6.68(dd, J_1 =10.8Hz, J_2 =17.7Hz, 2H), 7.025-7.161(m, 14H), 7.25-7.33(m, 8H), 7.45-7.48(m, 4H) ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): δ =112.5, 123.3, 124.0, 124.5, 124.8, 127.3, 127.6, 129.5, 132.3, 135.2, 136.5, 146.8, 147.6, 147.7. MS (FAB-MS) m/z : 540. Anal. Calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2$: C, 88.85 ; H, 5.97 ; N, 5.18. Found: C, 88.33 ; H, 6.26 ; N, 5.17.

化合物單體 M_3 (DV-TPD-F)

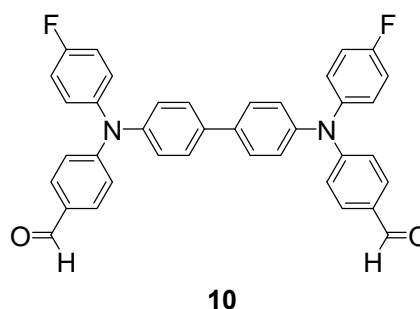


9

Compound 9

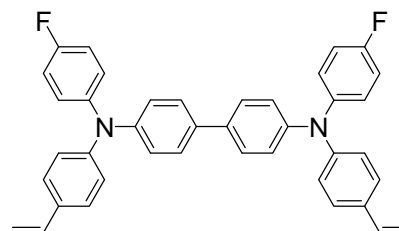
將 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.6g, 0.66mmol) 和 tri-*tert*-butylphosphane (0.8g, 4mmol) 加入一雙頸瓶中，並加入 dry toluene 20ml，在室溫下均勻攪拌 10 分鐘。之後，取另一個雙頸瓶，並加入 $\text{N,N}'$ -Diphenylbenzidine (5 g, 14.8 mmol)，4-Fluoroiodobenzene

(6.5g, 29.6mmol), NaO^tBu(3.5g, 37mmol), 利用針加入 Pd₂(dba)₃ 和 tri-*tert*-butylphosphane 的混合液, 並加入 100ml 的 dry toluene 溶解, 之後 degase 約 20 分鐘, 才開始加熱 100°C, 20 小時。反應完成後趁熱抽氣過濾, 並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機, 去除溶劑。最後用管柱層析(Hexane:EA=20:1) 純化可得固體 6.8g, 產率: 87%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):δ=7.06-7.25(m, 18H), 7.34-7.40(m, 4H), 7.53-7.56(m, 4H)



Compound 10

將 POCl₃(1.75g, 11.4 mmol)加入雙頸瓶中並保持 0°C 下, 加入 DMF(0.83g, 11.4 mmol)。並且在 0°C 的條件下, 均勻攪拌 30 分鐘。之後將 9(3g, 5.7mmol)用 1,2-dichloroethane(約 50 ml)溶解, 加入上述的混合液中, 在氮氣環境下約 80°C 加熱, 迴流 6 hr 後, 反應回溫, 再用 CH₂Cl₂與 H₂O 萃取, 收集有機層並以無水 MgSO₄ 除水後濃縮, 最後用管柱層析(Hexane:EA=6:1) 純化可得黃色固體 1.8g, 產率:54%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):δ=7.03-7.10(m, 8H), 7.17-7.258(m, 8H), 7.54(d, *J*=8.4Hz, 4H), 7.71(d, *J*=8.4Hz, 4H), 9.82(s, 2H). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃):δ=116.6, 116.9, 119.4, 125.9, 128.0, 128.3, 128.4, 129.4, 131.4, 136.6, 142.0, 142.0, 145.3, 153.1, 158.6, 161.8, 190.4. MS (EI-MS) *m/z*: 581.

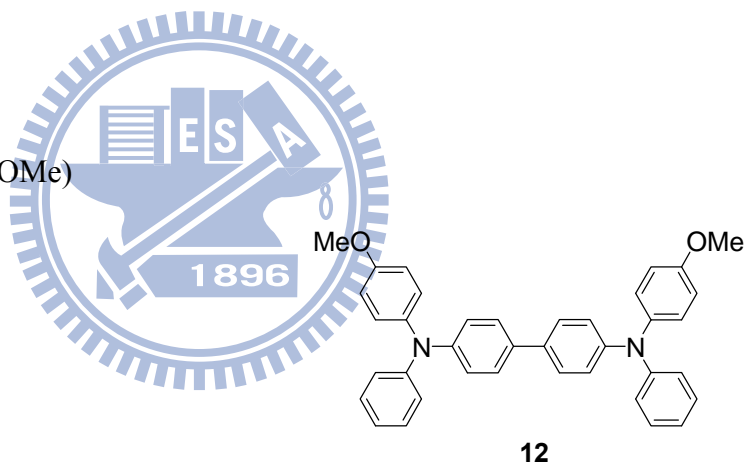


TPD-F-divinyl

將 PPh₃CH₃Br(1.23g, 3.4mmol)和 NaH(0.08g, 3.4mmol)加入雙頸瓶中, 並加入適

量的 dry THF 溶解，在室溫下均勻攪拌 60 分鐘。之後將 10(1g, 1.72mmol)用 dry THF (約 50 ml)溶解之後，加到 PPh₃CH₃Br 和 NaH 的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 12 hr 後，反應回溫，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF。再用 EA 與 H₂O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO₄ 除水後濃縮，最後用管柱層析 (Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 0.38g，產率: 38%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =5.17(d, *J*=10.8Hz, 2H), 5.65(d, *J*=17.4Hz, 2H), 6.67(dd, *J*₁=10.8Hz, *J*₂=17.7Hz, 2H), 6.959-7.141(m, 16H), 7.31(d, *J*=8.4Hz, 4H), 7.42-7.46(m, 4H). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ =112.5, 116.3, 116.6, 123.5, 123.9, 126.9, 127.0, 127.4, 127.6, 132.2, 135.0, 136.4, 143.7, 146.8, 147.5. MS (FAB-MS) *m/z*: 577. Anal. Calcd. for C₄₀H₃₀F₂N₂: C, 83.31; H, 5.24; N, 4.89. Found: C, 82.73; H, 5.86; N, 4.91.

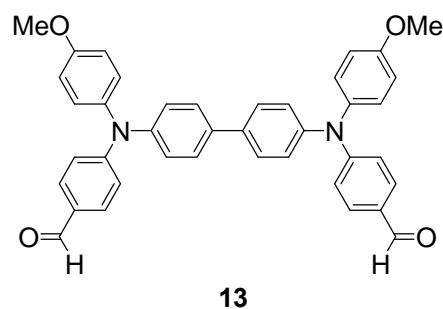
化合物單體 M₄ (DV-TPD-OMe)



Compound 12

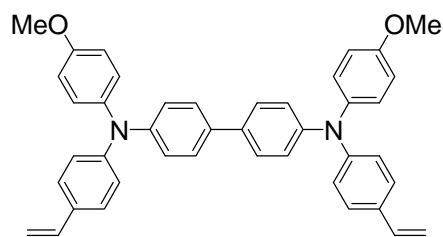
將 N,N'-Diphenylbenzidine (5 g, 14.8 mmol)和 4-Iodoanisole (10.4g, 44.4mmol), Cu(10.34g, 162.8mmol), K₂CO₃(22.5g, 162.8mmol), 18-crown-6 ether(200mg) 置於 250 mL 雙頸瓶中，並加入 o-dichlorobenzene (約 100 ml)溶解，之後在氮氣環境下約 190°C 加熱迴流 24 hr。反應完成後趁熱抽氣過濾，並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機，去除 THF，之後利用減壓蒸餾去 o-dichlorobenzene，最後用管柱層析(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 6.89 g，產率: 85 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =3.79(s, 6H), 6.84(d, *J*=9Hz, 4H), 6.95(t, *J*=6.9Hz, 2H), 7.04-7.11(m, 12H), 7.19-7.24(m, 4H), 7.40(d, *J*=8.4Hz, 4H). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ =55.7, 115.0, 122.2, 123.1, 123.3, 127.4, 127.6, 129.4, 134.3, 140.9, 147.2,

148.3, 156.4. MS (FAB-MS) m/z : 549.



Compound 13

將 POCl_3 (1.65g, 10.8 mmol) 加入雙頸瓶中並保持 0°C 下，加入 DMF (0.79g, 10.8 mmol)。並且在 0°C 的條件下，均勻攪拌 30 分鐘。之後將 12 (3g, 5.4 mmol) 用 1,2-dichloroethane (約 50 ml) 溶解，加入上述的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 6 hr 後，反應回溫，再用 CH_2Cl_2 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO_4 除水後濃縮，最後用管柱層析 (Hexane:EA=6:1) 純化可得黃色固體 1.95g，產率: 60%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =3.83(s, 6H), 6.92(d, J =9Hz, 4H), 7.01(d, J =9Hz, 4H), 7.14-7.23(m, 8H), 7.52(d, J =8.7Hz, 4H), 7.18(d, J =8.7Hz, 4H), 9.80(s, 2H). ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): δ =55.5, 115.2, 118.6, 125.7, 127.8, 128.5, 128.8, 131.4, 136.4, 138.7, 145.4, 153.4, 157.6, 190.4. MS (FAB-MS) m/z : 604.

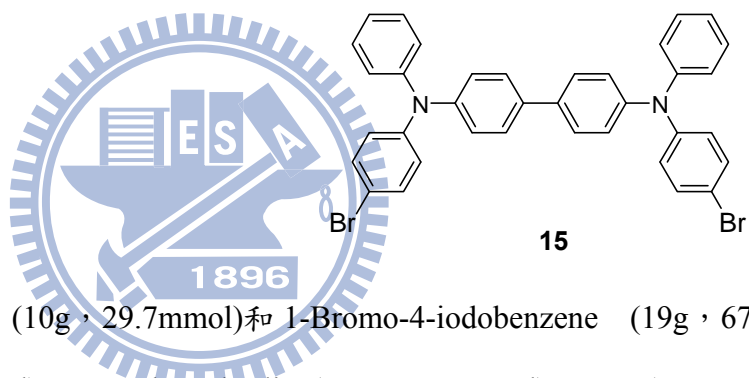


DV-TPD-OMe

將 $\text{PPh}_3\text{CH}_3\text{Br}$ (1.18g, 3.3mmol) 和 NaH (0.079g, 3.3mmol) 加入雙頸瓶中，並加入適量的 dry THF 溶解，在室溫下均勻攪拌 60 分鐘。之後將 13 (1g, 1.6mmol) 用 dry THF (約 50 ml) 溶解之後，加到 $\text{PPh}_3\text{CH}_3\text{Br}$ 和 NaH 的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 12 hr 後，反應回溫，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF。再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO_4 除水後濃縮，最後用管柱層析

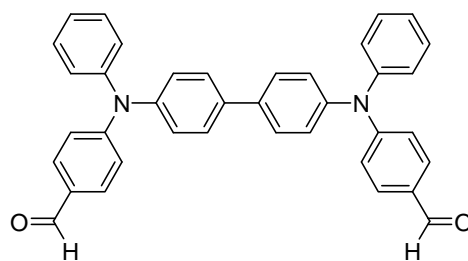
(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 0.47g，產率：49%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =3.81(s, 6H), 5.13(d, J =11.7Hz, 2H), 5.62(d, J =18.3Hz), 6.65(d, J_1 =10.8Hz, J_2 =17.4Hz, 2H), 6.86(d, J =15.9Hz, 4H), 7.00-7.13(m, 16H), 7.27(d, J =9.9Hz, 4H), 7.41(d, J =9Hz, 4H). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ =55.5, 111.8, 114.8, 122.5, 123.2, 127.0, 127.2, 127.4, 131.2, 134.3, 136.2, 140.4, 146.7, 147.6, 156.3. MS (FAB-MS) m/z : 601. Anal. Calcd. for C₄₂H₃₆N₂O₂ : C, 83.97 ; H, 6.04 ; N, 4.66. Found: C, 83.62 ; H, 6.31 ; N, 4.78.

化合物單體 M₅(TV-TPD)



Compound 15

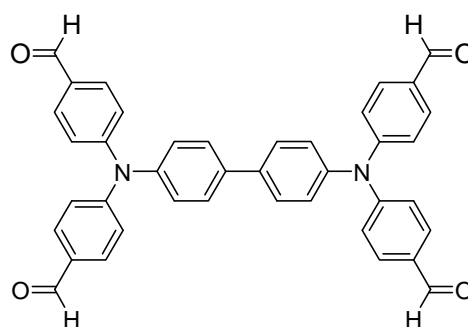
將 N,N'-Diphenylbenzidine (10g, 29.7mmol)和 1-Bromo-4-iodobenzene (19g, 67 mmol), Cu(0.2g, 3.15 mmol), 1,10-Phenanthroline(0.5g, 2.78mmol), KOH(13.3g, 237mmol)置於 250 mL 雙頸瓶中，並加入 toluene (約 100 ml)溶解，之後在氮氣環境下約 150°C 加熱迴流 24 hr。反應完成後趁熱抽氣過濾，並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機，去除溶劑，最後用管柱層析(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 8.5g，產率:44%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =6.98-7.06(m, 6H), 7.09-7.14(m, 8H), 7.26-7.37(m, 8H), 7.43-7.48(m, 4H). ¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ =115.2, 123.6, 124.5, 124.8, 125.6, 127.7, 129.7, 132.5, 135.4, 146.6, 147.1, 147.5.



16

Compound 16

將 15(4g, 6.2mmol)加入雙頸瓶中，抽真空烤瓶三次，通 N₂，加入 40ml THF 溶解，之後降溫至 -78°C。加入 2.5M 的 n-BuLi(24.7ml, 62mmol)，之後回溫至 0°C 並保持 1 小時。之後降溫至 -78°C，加入 DMF(7.2ml, 92mmol)，加完後回至室溫。反應完成後，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF，再用 EA 與 H₂O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO₄ 除水後濃縮。最後用管柱層析(Hexane:EA=6:1) 純化可得黃色固體 1.34g，產率:40%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):δ=7.08(d, *J*=8.7Hz, 4H), 7.20-7.26(m, 10H), 7.37(t, *J*=7.2Hz, 4H), 7.55(d, *J*=8.4Hz, 4H), 7.71(d, *J*=8.7Hz, 4H)
¹³C NMR (75MHz, CDCl₃):δ=120.0, 125.5, 126.4, 126.6, 128.2, 129.6, 130.1, 131.6, 136.9, 145.7, 146.3, 153.4, 190.7. MS (FAB-MS) *m/z* : 545..

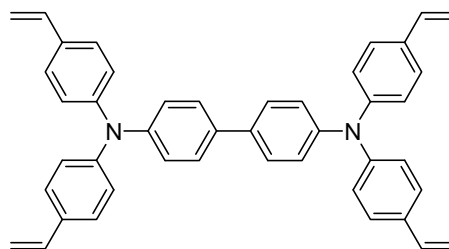


17

Compound 17

將 POCl₃(1.1 g, 7.3mmol)加入雙頸瓶中並保持 0°C 下，加入 DMF(0.53g, 7.3mmol)。並且在 0°C 的條件下，均勻攪拌 30 分鐘。之後將 16(1g, 1.83mmol) 用 1,2-dichloroethane(約 20ml)溶解，加入上述的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 6 hr 後，反應回溫，再用 CH₂Cl₂ 與 H₂O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO₄ 除水後濃縮，最後用管柱層析(Hexane:EA=6:1) 純化可得黃色固體

0.38g, 產率:35%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =7.22-7.26(m, 12H), 7.61(d, J =8.7Hz, 4H), 7.80(d, J =8.4Hz, 8H), 9.90(s,4H).¹³C NMR (75MHz,CDCl₃): δ =123.0, 127.0, 128.4, 131.3, 131.4, 137.5, 144.9, 151.8, 190.5. MS (FAB-MS) m/z : 601.

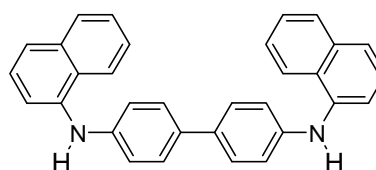


TV-TPD

TV-TPD

將 PPh₃CH₃Br(1g, 2.9 mmol)和 NaH(0.07g, 2.9mmol)加入雙頸瓶中，並加入適量的 dry THF 溶解，在室溫下均勻攪拌 60 分鐘。之後將 17(0.35g, 0.58 mmol)用 dry THF (約 15 ml)溶解之後，加到 PPh₃CH₃Br 和 NaH 的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 12 hr 後，反應回溫，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF。再用 EA 與 H₂O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO₄除水後濃縮，最後用管柱層析(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 0.14g, 產率: 43%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =5.18(d, J =11.1Hz, 4H), 5.66(d, J =17.4Hz, 4H), 6.68(dd, J_1 =10.8Hz, J_2 =17.7Hz, 4H), 7.08(d, J =8.4Hz, 8H), 7.14(d, J =8.4Hz, 4H), 7.32(d, J =8.7Hz, 8H), 7.46(d, J =8.7Hz, 4H).¹³C NMR (75MHz,CDCl₃): δ =112.4, 124.0, 124.4, 127.1,127.4, 132.3, 135.1, 136.2, 146.3, 147.0. MS (FAB-MS) m/z : 592. Anal. Calcd. for C₄₄H₃₆N₂: C, 89.15; H, 6.12; N, 4.73. Found: C, 88.89; H, 6.30; N,4.57.

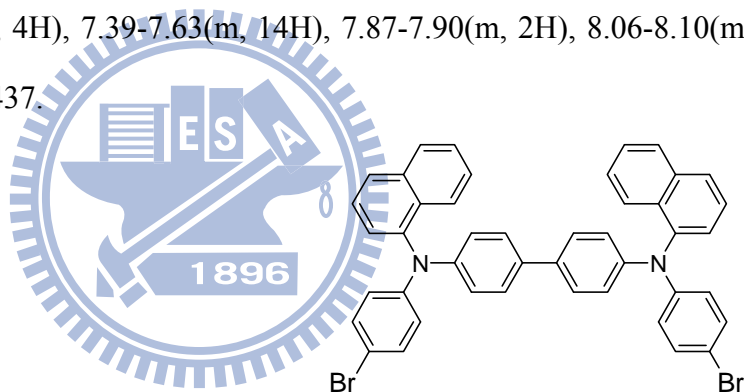
化合物單體 M₆ (DV- α -NPD)



Compound 20

20

將 Pd₂(dba)₃(0.76g, 0.83mmol)和 tri-*tert*-butylphosphane(1g, 4.9mmol)加入一雙頸瓶中，並加入 dry toluene 20ml，在室溫下均勻攪拌 10 分鐘。之後，取另一個雙頸瓶，並加入 benzidine(3.4g, 18mmol)，Iodonaphthalene(9.4g, 37mmol)，NaO^tBu(4.4g, 45.8mmol)，利用針加入 Pd₂(dba)₃ 和 tri-*tert*-butylphosphane 的混合液，並加入 100ml 的 dry toluene 溶解，之後 degase 約 20 分鐘，才開始加熱 100°C，20 小時。反應完成後趁熱抽氣過濾，並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機，去除溶劑。將得到的固體用適量的 THF 完全溶解，慢慢加入 500ml 的 Hexane 中，可看見大量的固體沉出，抽氣過濾收集固體。將得到的固體用適量的 THF 完全溶解，慢慢加入 500ml 的水中，可看見大量的固體沉出，抽氣過濾收集固體，再沉入 Hexane 中，抽氣過濾收集綠色固體 7g，產率: 89%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):δ=7.10(d, *J*=7.5Hz, 4H), 7.39-7.63(m, 14H), 7.87-7.90(m, 2H), 8.06-8.10(m, 2H). MS (FAB-MS) *m/z* : 437.

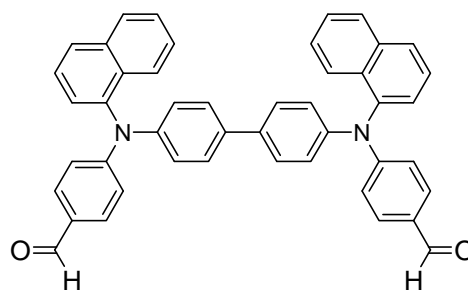


Compound 22

22

將 20(3g, 6.8mmol)，Pd₂(dba)₃(0.21g, 0.22mmol)，NaO^tBu (1.98g, 20mmol)，1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene(0.18g, 0.32mmol)，1,4-Dibromobenzene (3.39g, 14.3mmol)加入一雙頸瓶中，並加入 dry toluene 50ml，在均勻攪拌並升溫 100°C，20 小時。反應完成後趁熱抽氣過濾，並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機，去除溶劑最後用管柱層(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 1.38g，產率 : 27%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):δ=6.89(d, *J*=8.7Hz, 4H), 7.04(d, *J*=8.7Hz, 4H), 7.24-7.49(m, 16H), 7.78(d, *J*=8.1Hz, 2H), 7.88(d, *J*=9Hz, 4H). ¹³C NMR (75MHz,CDCl₃):δ=114.0, 122.6, 123.2, 124.3, 126.5, 126.6, 126.8, 127.1, 127.4, 127.5, 128.7, 131.2, 132.3, 134.6, 135.5, 143.1, 147.0, 147.7. MS (FAB-MS)

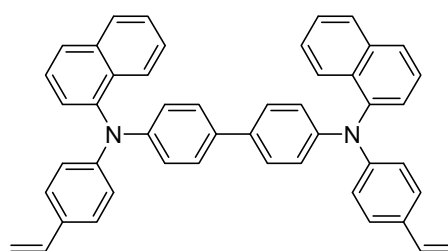
m/z : 747.



23

Compound 23

將 22(1g, 1.34mmol)加入雙頸瓶中，抽真空烤瓶三次，通 N_2 ，加入 10ml THF 溶解，之後降溫至 $-78^\circ C$ 。加入 2.5M 的 $n-BuLi$ (5.4ml, 13.4mmol)，之後回溫至 $0^\circ C$ 並保持 1 小時。之後降溫至 $-78^\circ C$ ，加入 DMF(1.56ml, 20mmol)，加完後回至室溫。反應完成後，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF，再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 $MgSO_4$ 除水後濃縮。最後用管柱層析(Hexane:EA=6:1) 純化可得白色固體 0.46g，產率:53%。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ =6.95(d, J =9Hz, 4H), 7.25-7.28(m, 2H), 7.40-7.56(m, 14H), 7.66(d, J =8.7Hz, 4H), 7.87(d, J =8.1Hz, 4H), 7.93(d, J =7.8Hz, 2H), 9.79(s, 2H). ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$): δ =118.4, 123.0, 123.8, 124.9, 126.6, 126.8, 127.3, 127.8, 128.0, 128.9, 129.1, 131.1, 131.7, 135.5, 136.5, 141.9, 145.7, 153.8, 190.7. MS (FAB-MS) m/z : 645.



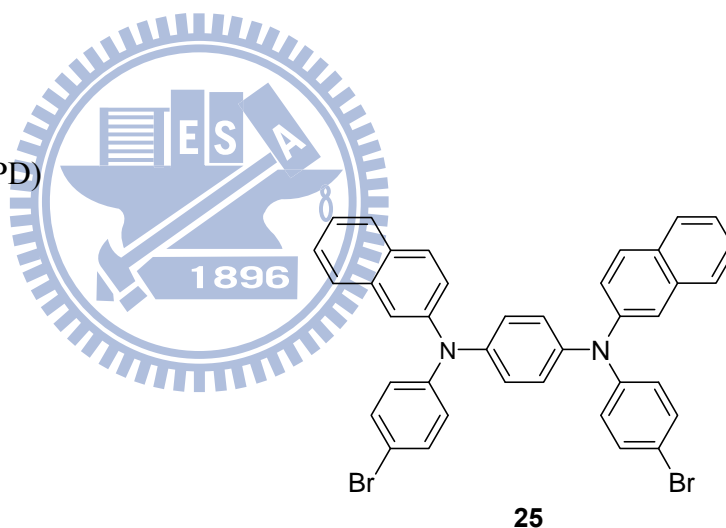
DV-a-NPD

DV- α -NPD

將 PPh_3CH_3Br (1g, 2.85mmol)和 NaH (0.07g, 2.85mmol)加入雙頸瓶中，並加入適量的 dry THF 溶解，在室溫下均勻攪拌 60 分鐘。之後將 23(0.46g, 0.71mmol)用 dry THF (約 15 ml)溶解之後，加到 PPh_3CH_3Br 和 NaH 的混合液中，在氮氣環境下約 $80^\circ C$ 加熱，迴流 12 hr 後，反應回溫，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF。再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 $MgSO_4$ 除水後濃縮，最後用管柱層析

(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 0.16g，產率：35%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =5.11(d, J =11.7Hz, 2H), 5.59(d, J =18.3Hz, 2H), 6.63(dd, J_1 =10.8Hz, J_2 =17.7Hz, 2H), 6.96-7.07(m, 8H), 7.23-7.49(m, 16H), 7.77(d, J =8.1Hz, 2H), 7.90(t, J =9.3Hz, 4H). ¹³C NMR (75MHz,CDCl₃): δ =112.0, 121.7, 122.5, 124.4, 126.4, 126.6, 126.7, 126.9, 127.3, 127.4, 127.4, 128.7, 131.2, 131.4, 134.3, 135.5, 136.5, 143.4, 147.2, 148.2. MS (FAB-MS) m/z : 641. Anal. Calcd. for C₄₈H₃₆N₂ : C, 89.97 ; H, 5.66 ; N, 4.73. Found: C, 88.49 ; H, 5.76 ; N,4.65.

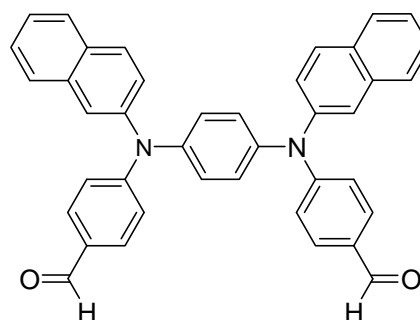
化合物單體 M₇ (DV- β -NPD)



Compound 25

將 N,N'-Di-2-naphthyl-1,4-phenylenediamine (2.45g, 6.8mmol), Pd₂(dba)₃(0.21g, 0.22mmol), t-BuONa(1.98g, 20mmol), 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene(0.18g, 0.32mmol), 1,4-Dibromobenzene(3.39g, 14.3mmol)加入一雙頸瓶中，並加入 dry toluene 50ml，在均勻攪拌並升溫至 100°C，20 小時。反應完成後趁熱抽氣過濾，並用 THF 沖洗。收集有機層利用減壓濃縮機，去除溶劑最後用管柱層析(Hexane :EA=20:1) 純化可得白色固體 1.36g，產率：30%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =7.02(s, 8H), 7.26-7.44(m, 12H), 7.63(d, J =8.1Hz, 2H), 7.75(t, J =7.5Hz, 4H). ¹³C NMR (75MHz,CDCl₃): δ =115.2, 120.7, 124.5, 125.0, 125.4, 125.7, 126.7,

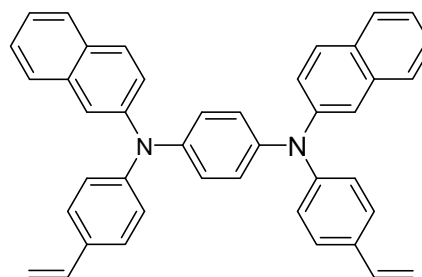
127.2, 127.9, 129.4, 130.4, 132.5, 134.6, 143.0, 145.1, 147.1. MS (FAB-MS) m/z : 670.



26

Compound 26

將 25(1g, 1.49mmol)加入雙頸瓶中，抽真空烤瓶三次，通 N_2 ，加入 10ml THF 溶解，之後降溫至 $-78^\circ C$ 。加入 2.5M 的 $n-BuLi$ (5.9ml, 14.9 mmol)，之後回溫至 $0^\circ C$ 並保持 1 小時。之後降溫至 $-78^\circ C$ ，加入 DMF(1.73ml, 22.35 mmol)，加完後回至室溫。反應完成後，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF，再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 $MgSO_4$ 除水後濃縮。最後用管柱層析(Hexane:EA=6:1) 純化可得白色固體 0.38g，產率: 45%。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ =7.11-7.17(m, 8H), 7.32-7.36(m, 2H), 7.45-7.49(m, 4H), 7.63(d, J =2.1Hz, 2H), 7.70-7.75(m, 6H), 7.81-7.87(m, 4H), 9.84(s, 2H). ^{13}C NMR (75MHz, $CDCl_3$): δ =120.2, 124.0, 125.5, 126.0, 127.0, 127.2, 127.6, 128.0, 129.8, 130.1, 131.4, 131.6, 134.5, 143.0, 143.6, 153.3, 190.7. MS (FAB-MS) m/z : 569.



DV-B-NPD

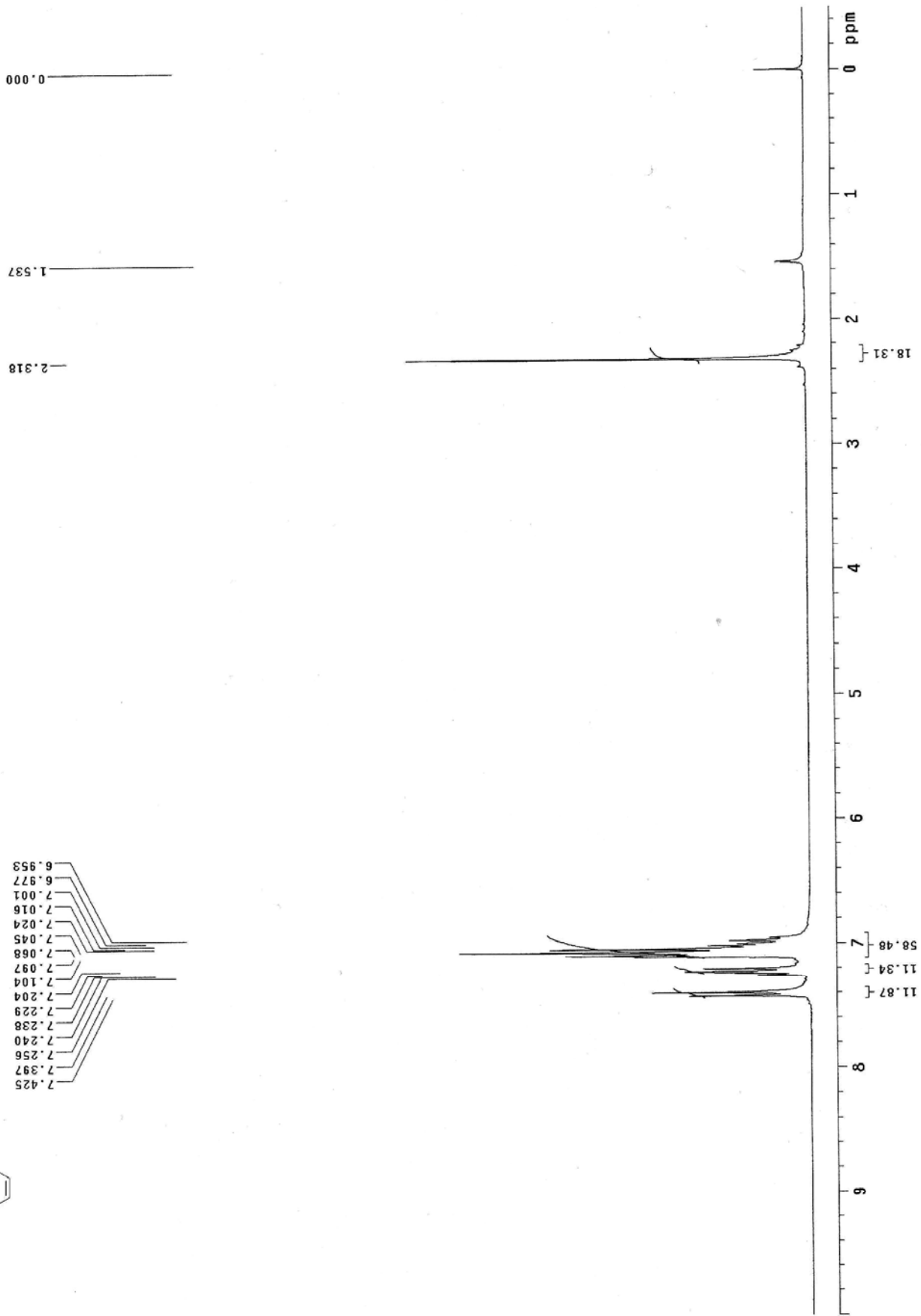
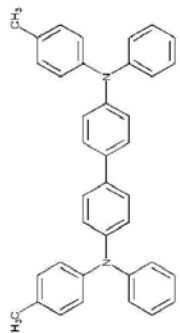
DV- β -NPD

將 PPh_3CH_3Br (0.95g, 2.67mmol)和 NaH (0.06g, 2.67 mmol)加入雙頸瓶中，並加入適量的 dry THF 溶解，在室溫下均勻攪拌 60 分鐘。之後將 26(0.38g, 0.67 mmol)

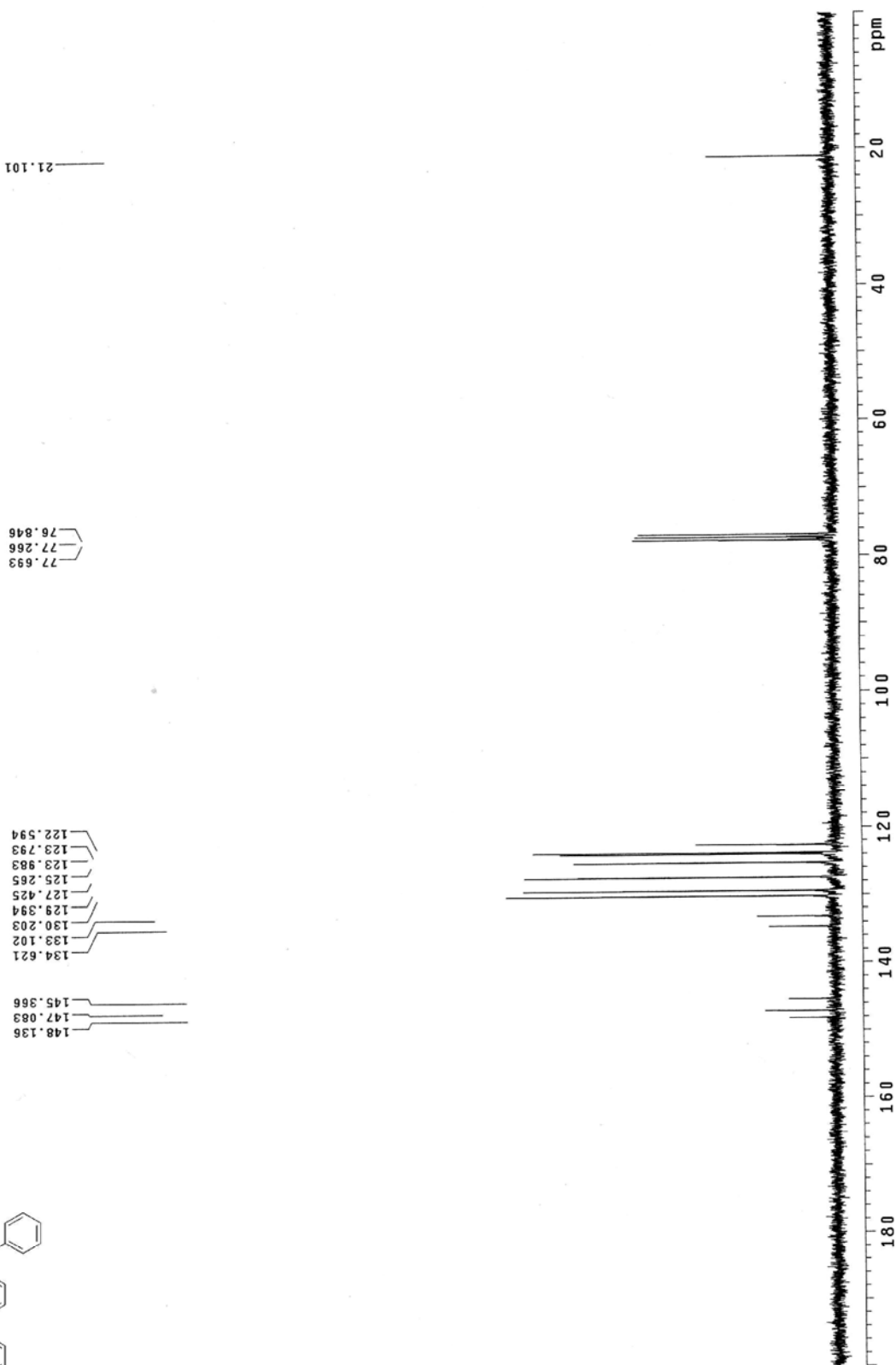
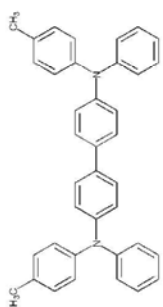
用 dry THF (約 15 ml)溶解之後，加到 $\text{PPh}_3\text{CH}_3\text{Br}$ 和 NaH 的混合液中，在氮氣環境下約 80°C 加熱，迴流 12 hr 後，反應回溫，加入 5ml 的水，濃縮去除 THF。再用 EA 與 H_2O 萃取，收集有機層並以無水 MgSO_4 除水後濃縮，最後用管柱層析(Hexane:EA=20:1) 純化可得白色固體 0.11g，產率: 30%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =5.17(d, J =10.8Hz, 2H), 5.66(d, J =17.4Hz, 2H), 6.68(dd, J_1 =10.8Hz, J_2 =17.7Hz, 2H), 7.03(s, 4H), 7.09(d, J =8.4Hz, 4H), 7.29-7.45(m, 12H), 7.61(d, J =8.1Hz, 2H), 7.73(t, J =8.4Hz, 4H) ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): δ =112.5, 120.4, 123.0, 123.8, 124.6, 124.8, 125.8, 126.6, 127.2, 127.4, 127.8, 129.2, 130.3, 132.2, 134.6, 136.4, 143.0, 147.6. MS (FAB-MS) m/z : 564.



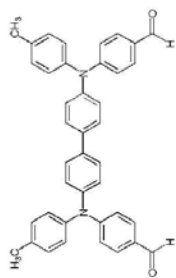
3.4. NMR光譜的氫譜和碳譜



$^1\text{H-NMR}$ spectrum of 3



$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of 3



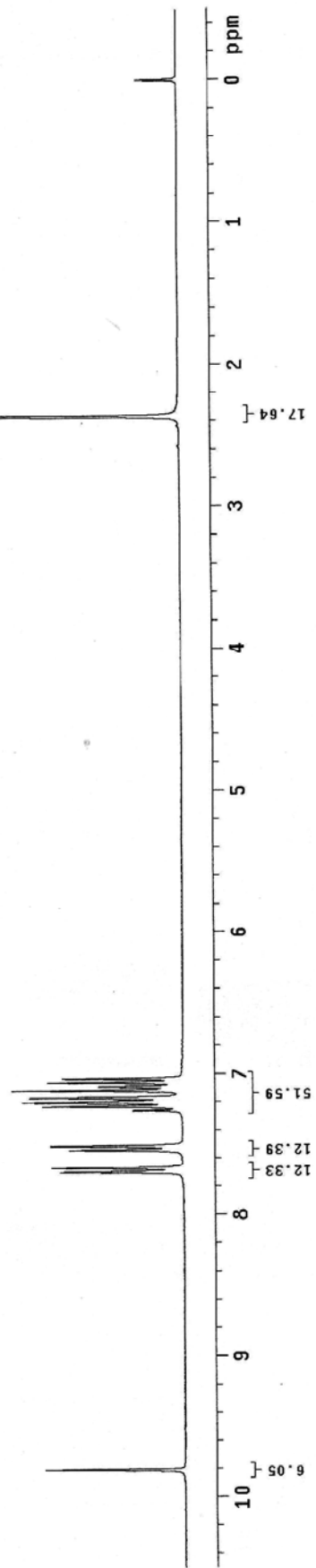
9.808

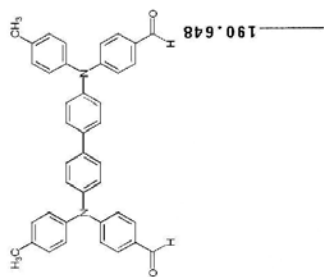
7.699
7.670
7.539
7.512
7.258
7.230
7.201
7.169
7.118
7.090
7.062
7.034

2.369

0.000

$^1\text{H-NMR}$ spectrum of 4





190.648

153.529

145.650

143.614

136.763

135.628

131.568

130.747

129.258

128.123

126.881

126.213

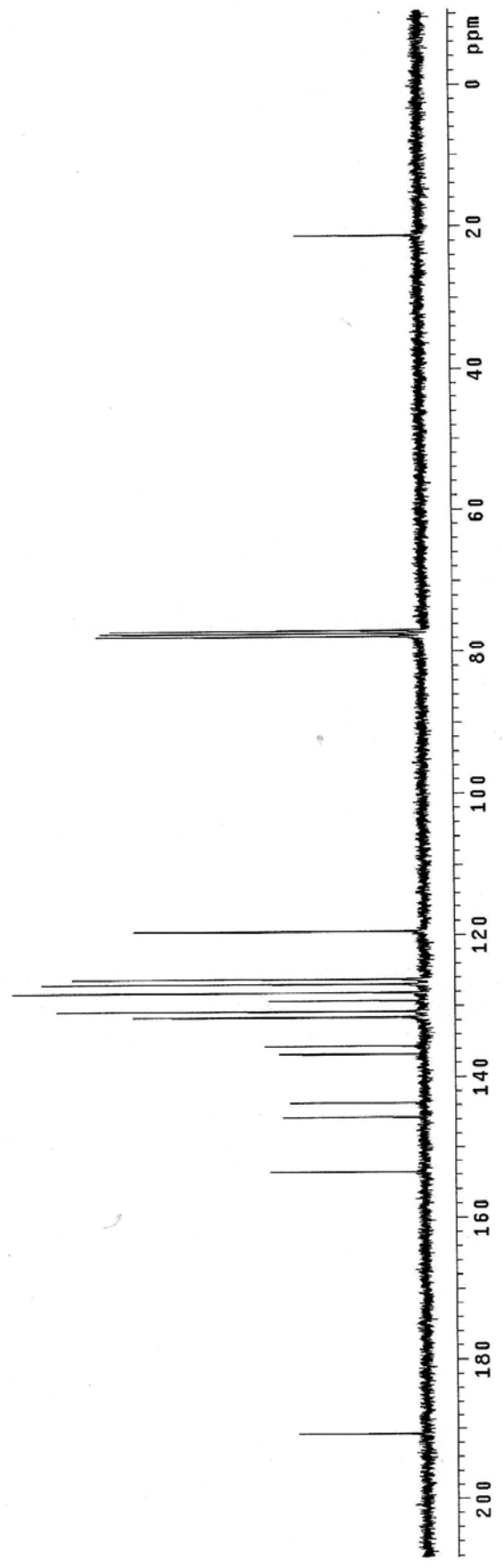
119.476

77.689

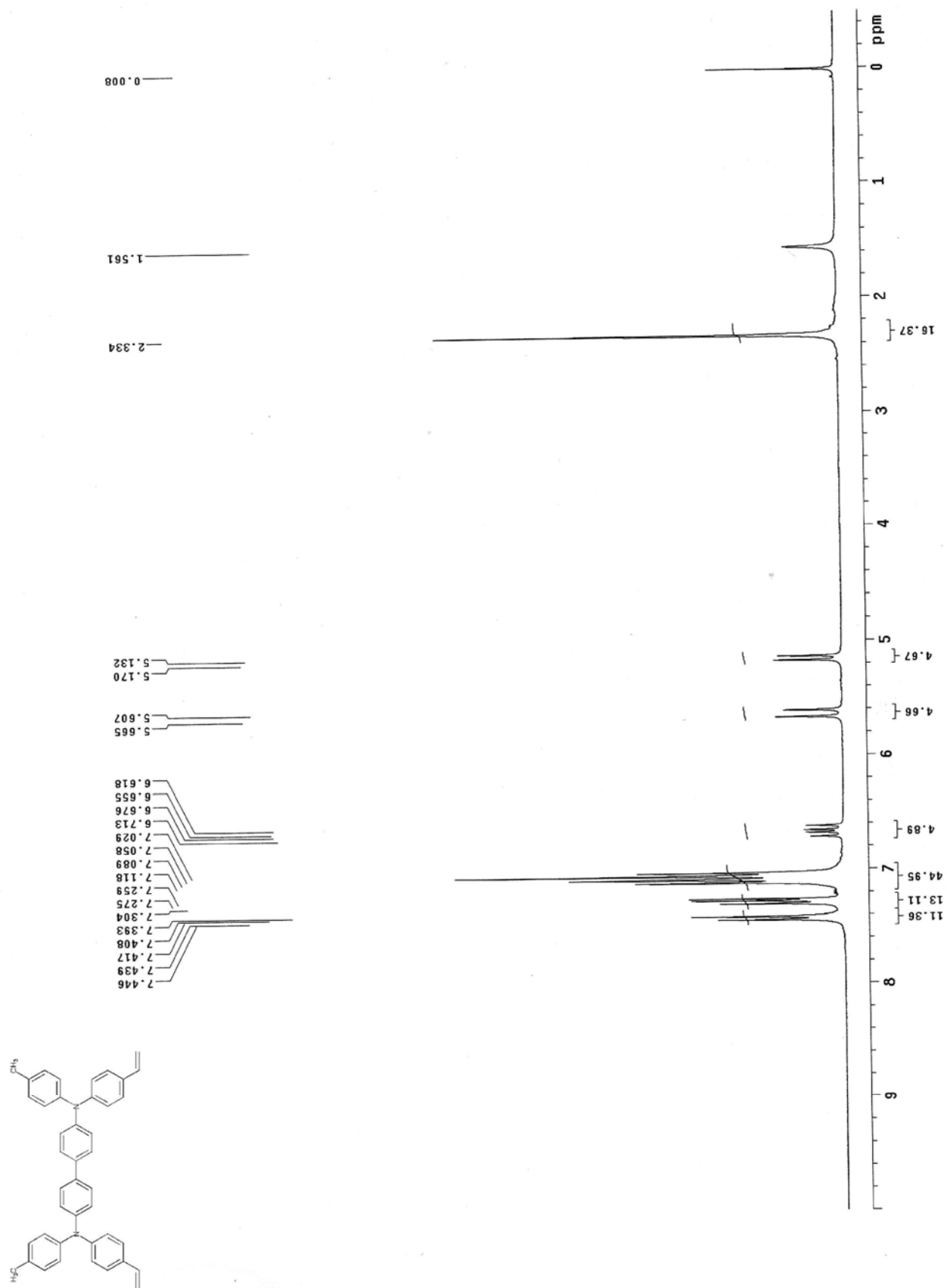
77.262

76.835

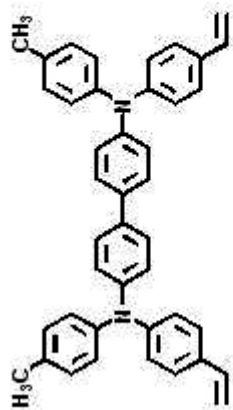
21.234



$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of 4



¹H-NMR spectrum of DV-TPD-Me

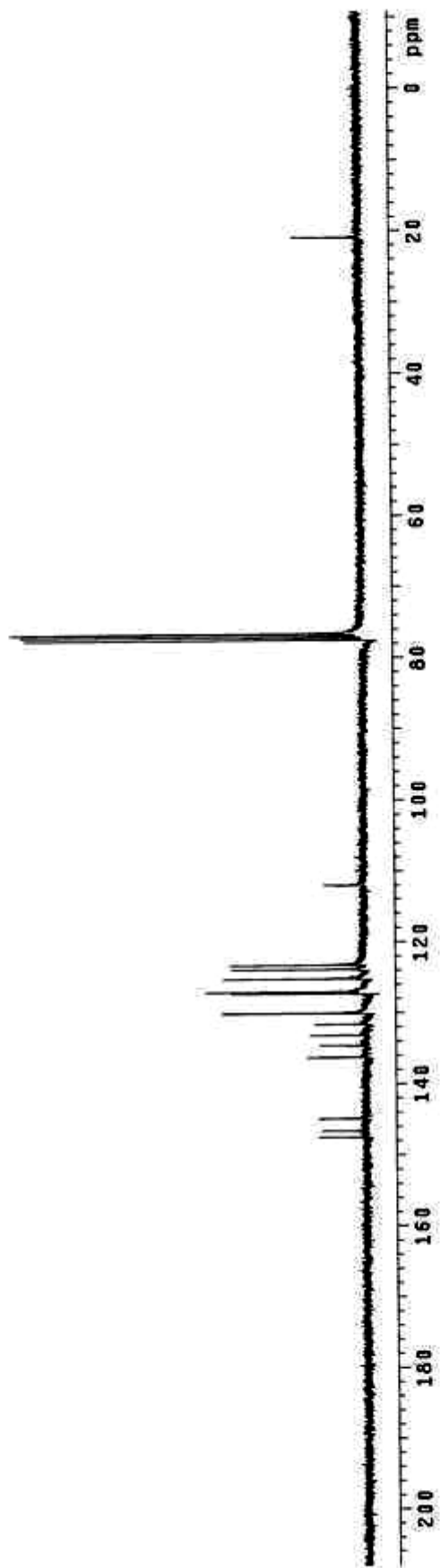


20.845

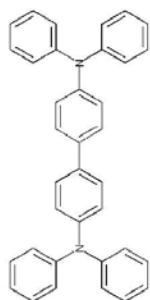
77.421
77.000
76.579

111.948

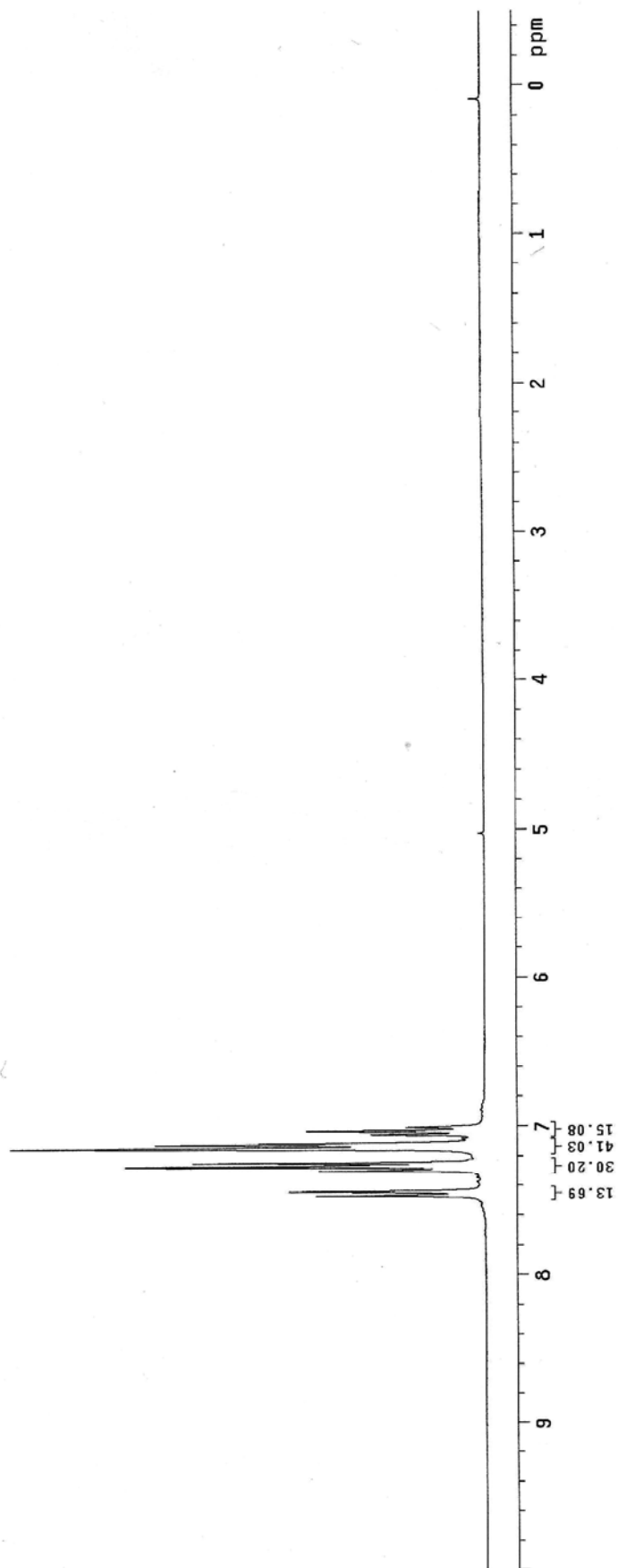
123.193
123.794
125.136
126.999
127.218
128.890
131.579
133.115
134.577
136.227
144.840
146.580
147.481



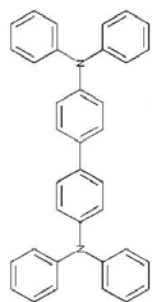
^{13}C -NMR spectrum of DV-TPD-Me



7.469
7.441
7.297
7.270
7.261
7.259
7.245
7.148
7.121
7.055
7.030
7.007



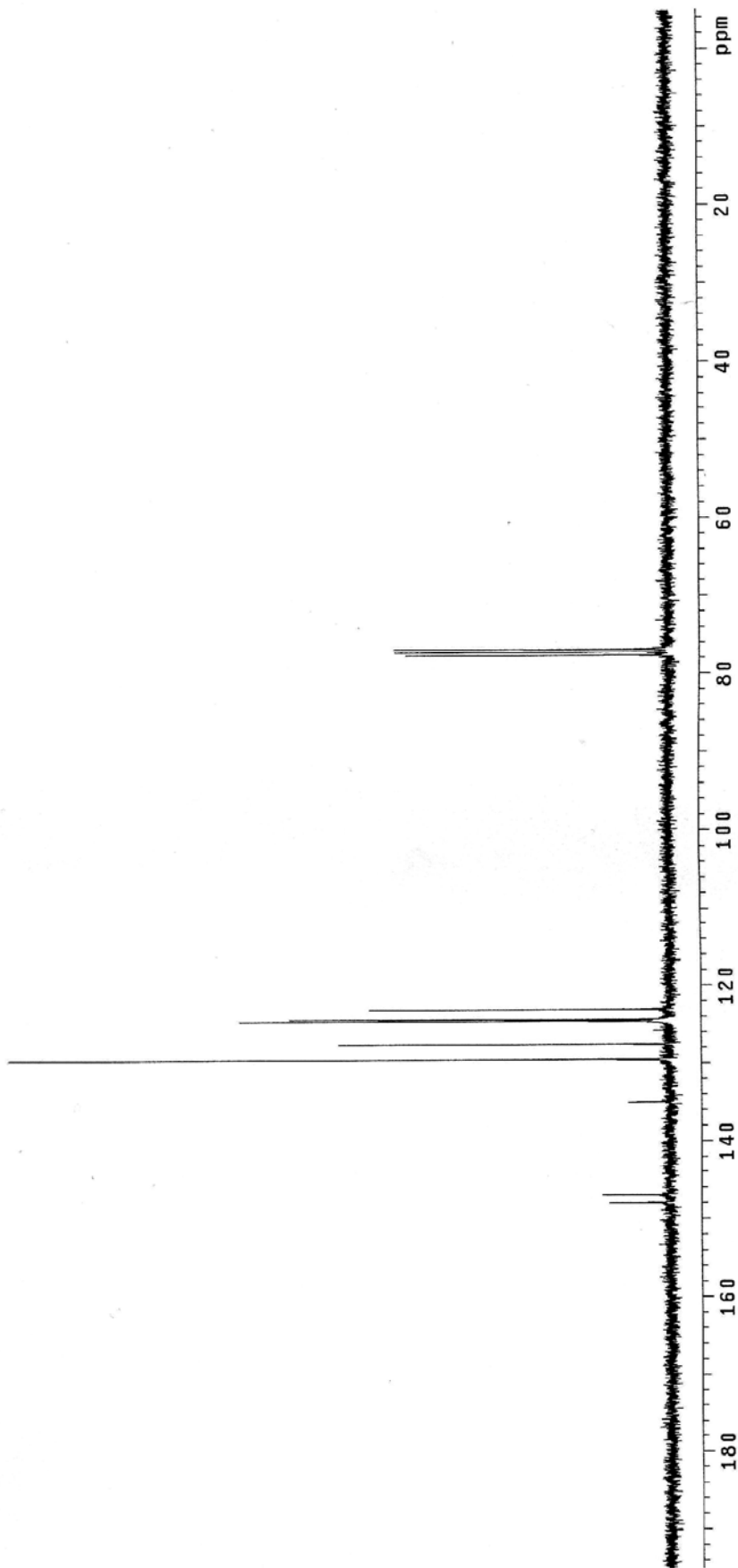
$^1\text{H-NMR}$ spectrum of 6



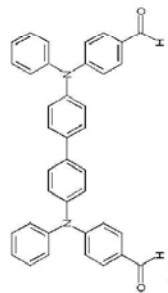
77.685
77.258
76.838

134.980
129.493
127.532
124.540
124.319
123.052

147.960
146.968

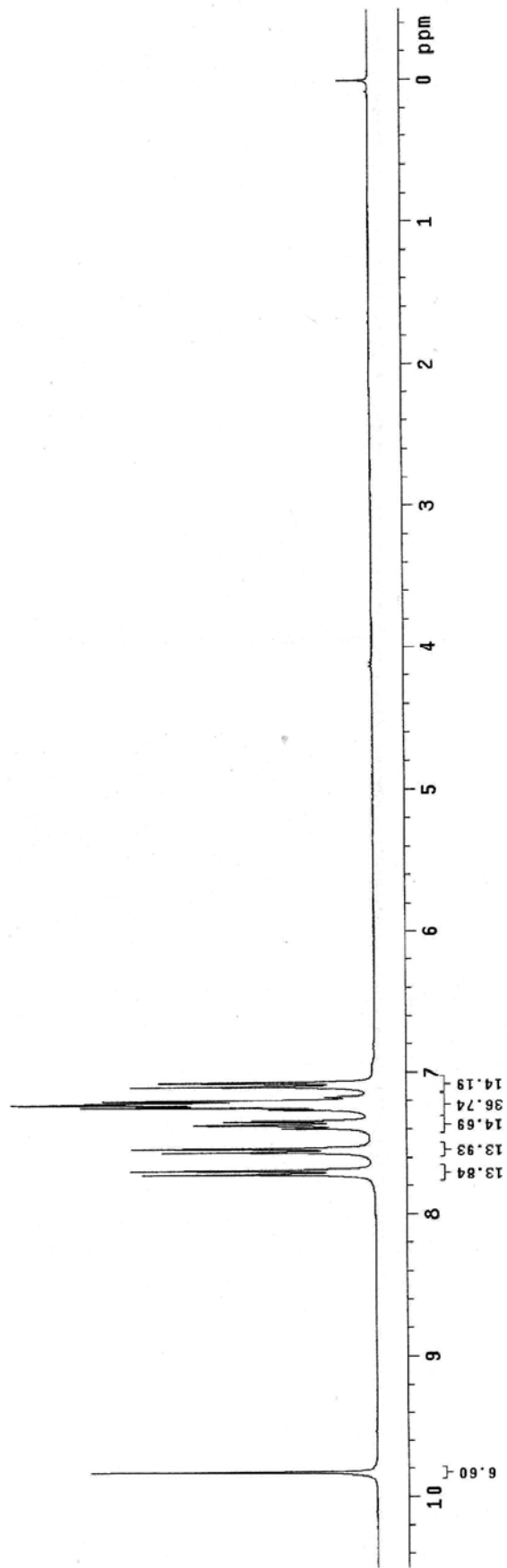


^{13}C -NMR spectrum of 6

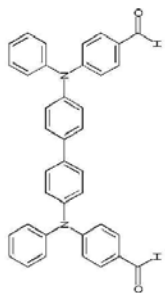


9.825

7.721
7.692
7.561
7.533
7.394
7.366
7.342
7.261
7.241
7.224
7.213
7.198
7.099
7.070



¹H-NMR spectrum of 7



190.701

153.396

146.291

145.664

136.903

131.581

130.059

129.598

128.209

126.634

126.447

125.519

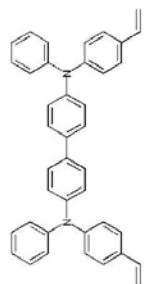
120.030

77.710

77.262

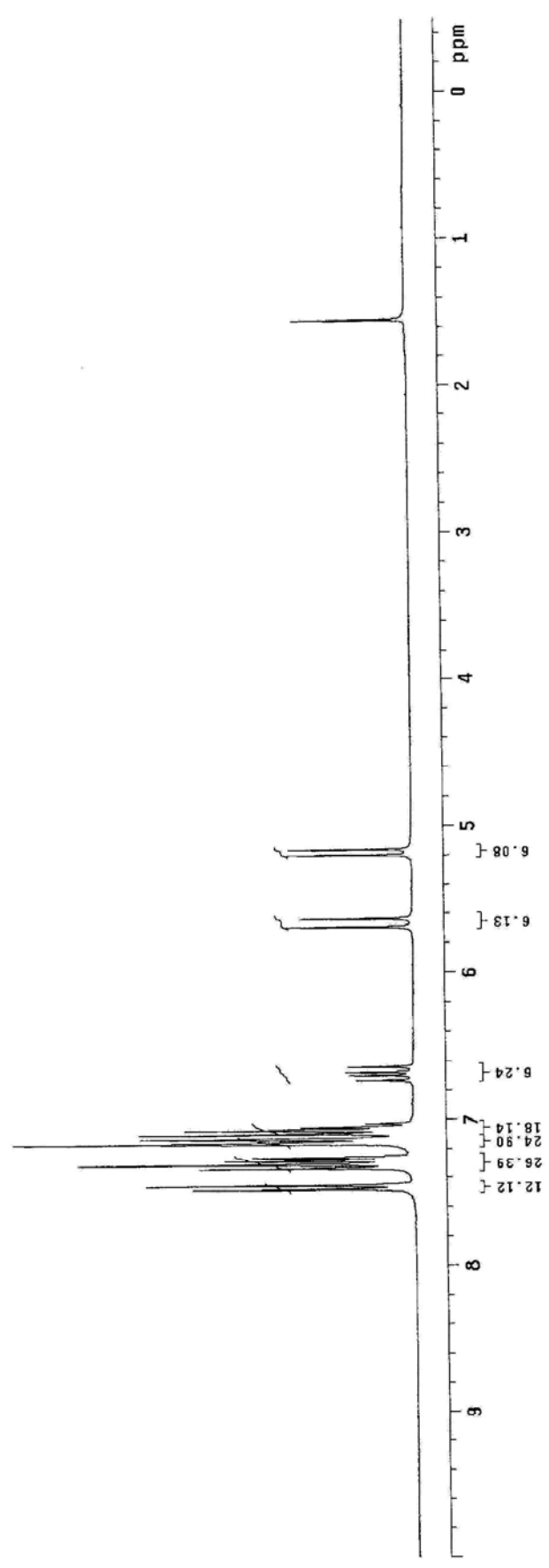
76.862

^{13}C -NMR spectrum of 7

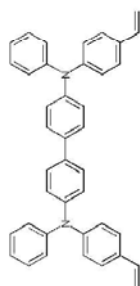


1.553

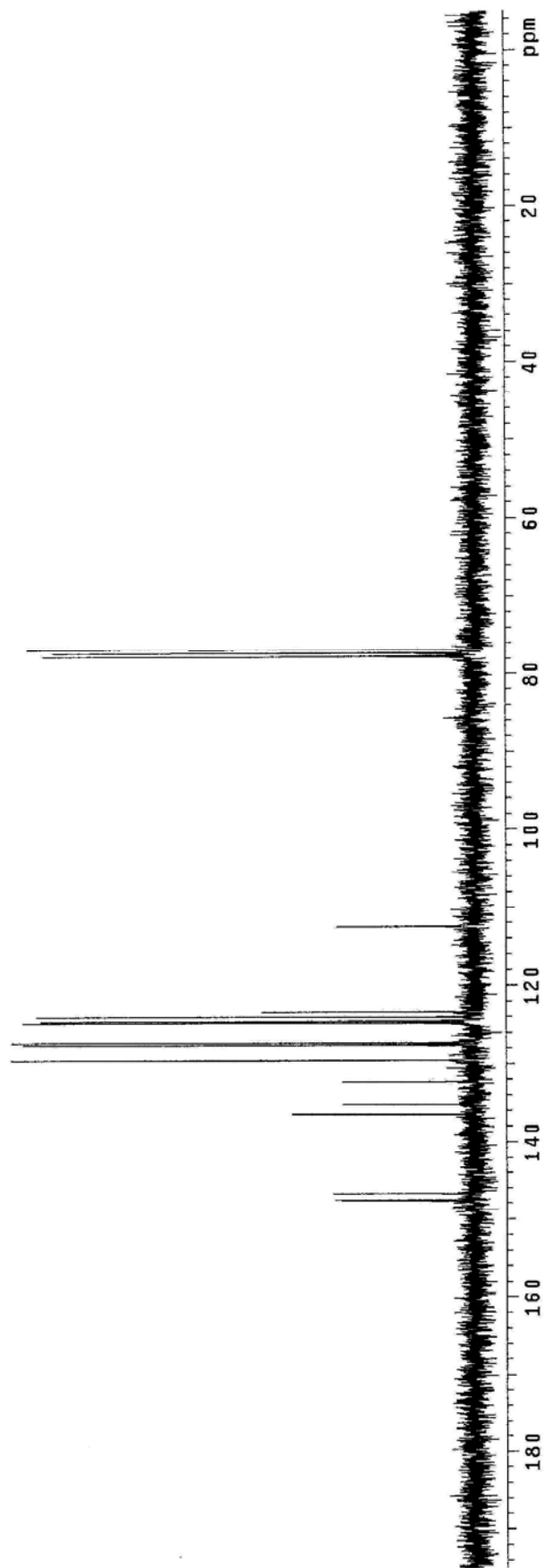
7.478
7.472
7.455
7.448
7.333
7.305
7.279
7.265
7.254
7.161
7.154
7.132
7.125
7.098
7.071
7.065
7.049
7.025
6.731
6.695
6.672
6.636
5.689
5.631
5.195
5.158



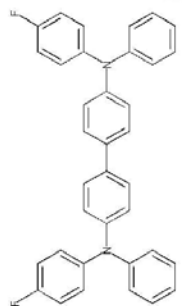
¹H-NMR spectrum of DV-TPD-H



147.708
147.563
146.754
136.452
135.155
132.278
129.548
127.593
127.391
124.754
124.525
124.028
123.319
112.483
77.685
77.258
76.838

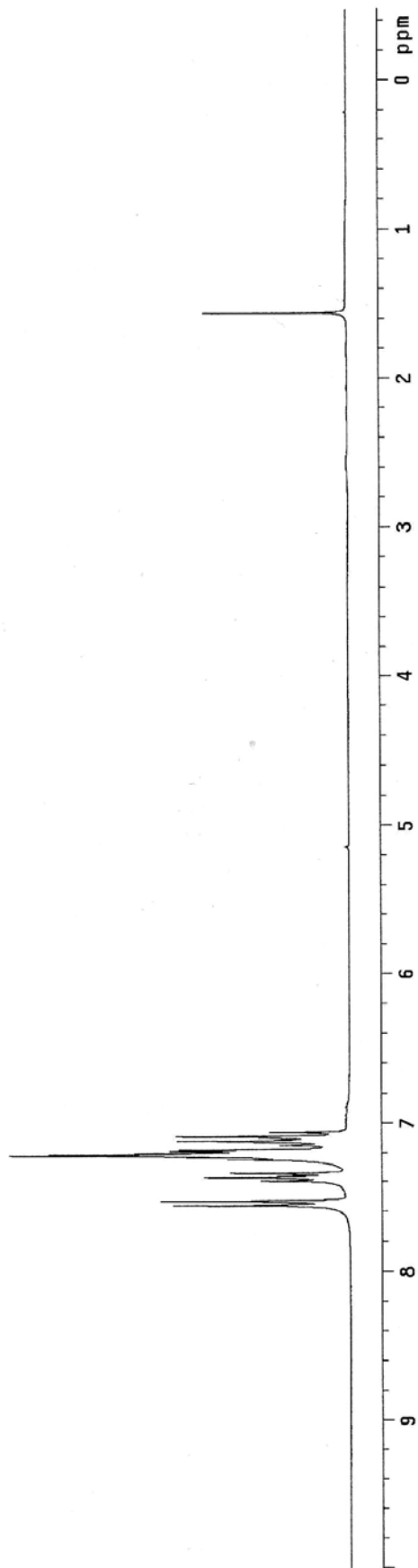


^{13}C -NMR spectrum of DV-TPD-H

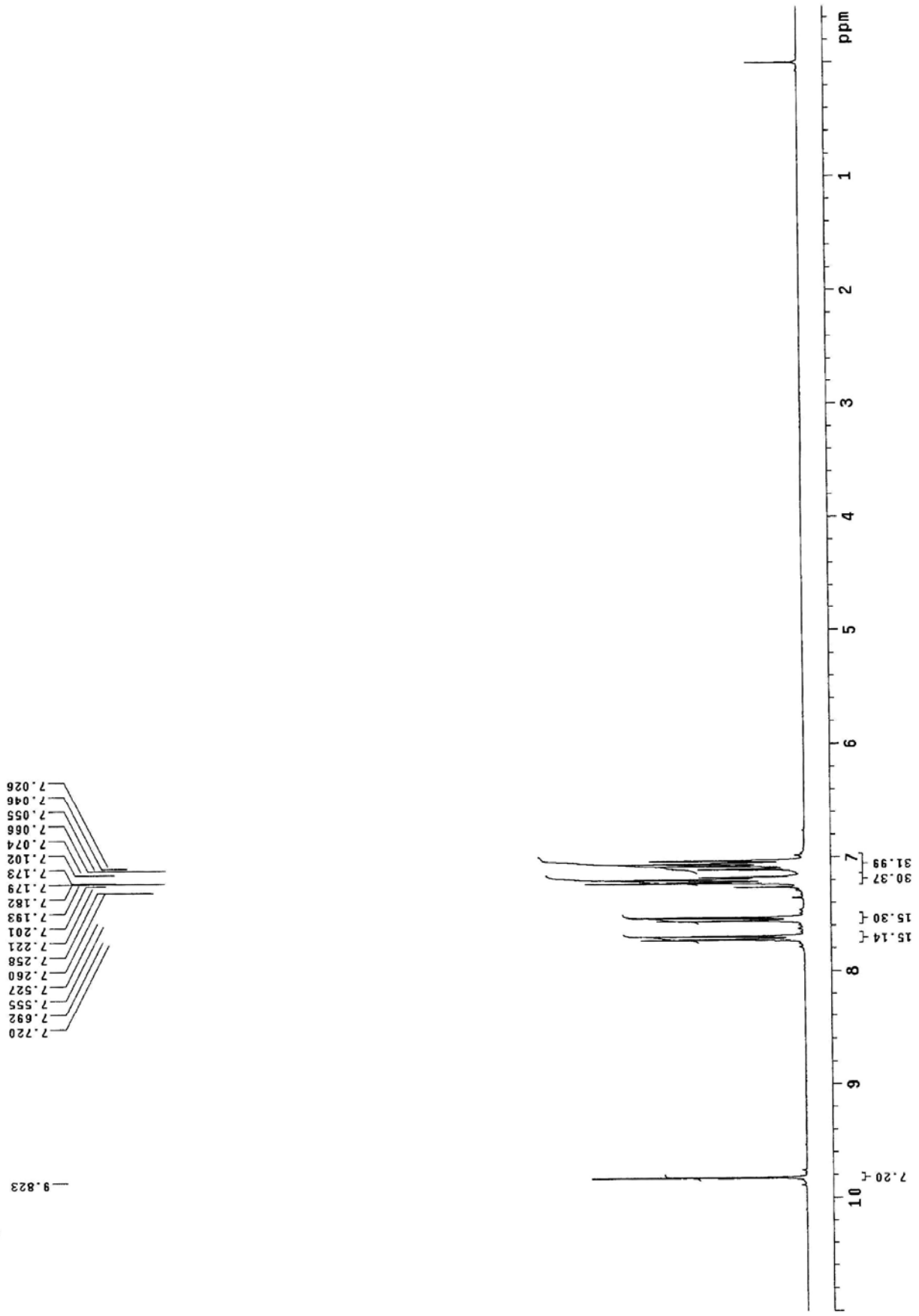


7.559
7.537
7.530
7.895
7.871
7.867
7.858
7.842
7.245
7.238
7.229
7.214
7.207
7.199
7.192
7.188
7.185
7.178
7.128
7.123
7.118
7.099
7.095
7.090
7.060

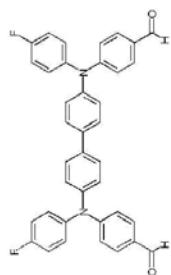
1.560



¹H-NMR spectrum of 9



¹H-NMR spectrum of 10



190.372

161.847

153.067

145.314

141.969

136.627

131.366

129.369

128.401

128.288

128.000

125.877

119.347

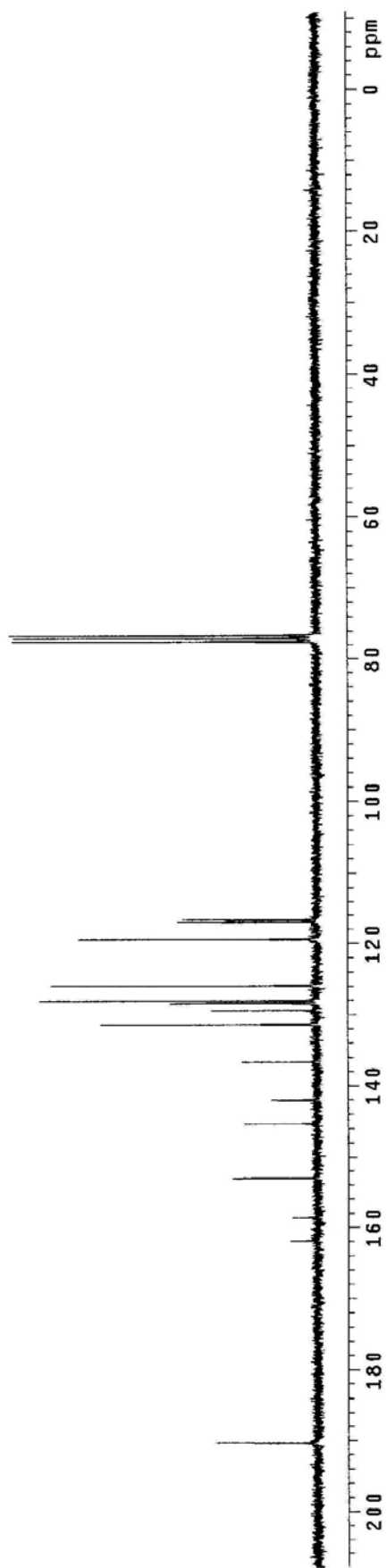
116.930

116.629

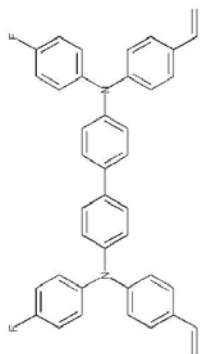
77.421

77.000

76.573

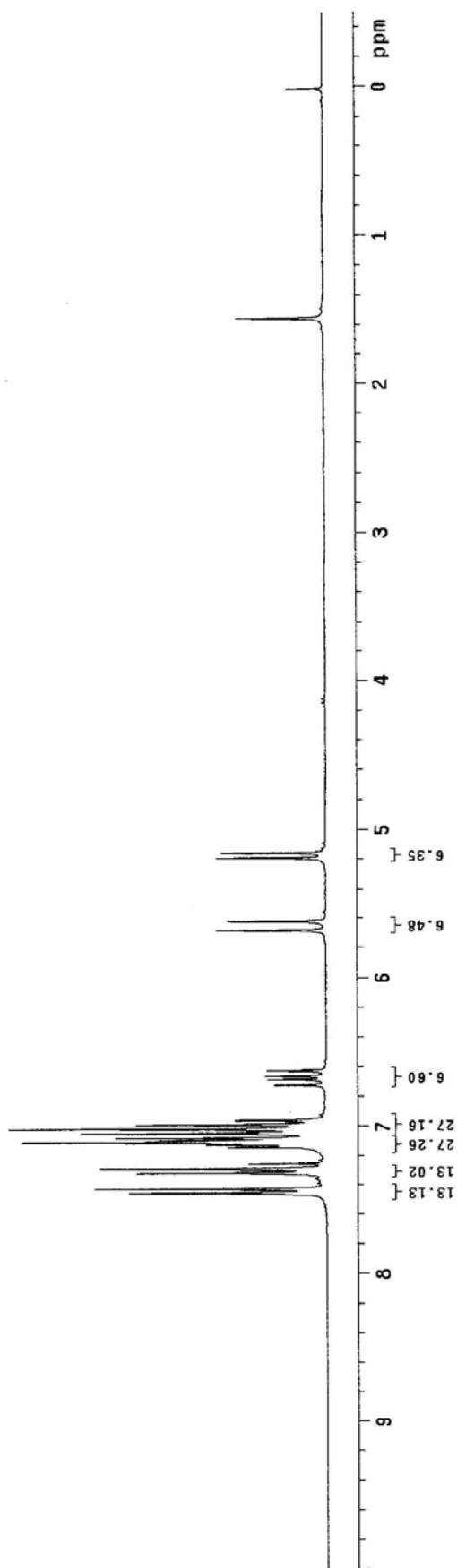


$^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of 10

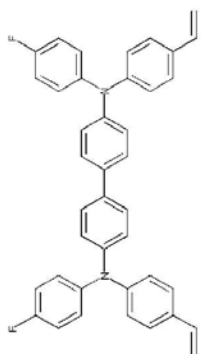


1.560

7.458
7.452
7.430
7.421
7.322
7.294
7.259
7.141
7.134
7.125
7.117
7.109
7.095
7.079
7.047
7.018
7.009
7.001
6.989
6.967
6.959
6.959
6.920
6.884
6.861
6.825
5.681
5.623
5.191
5.155



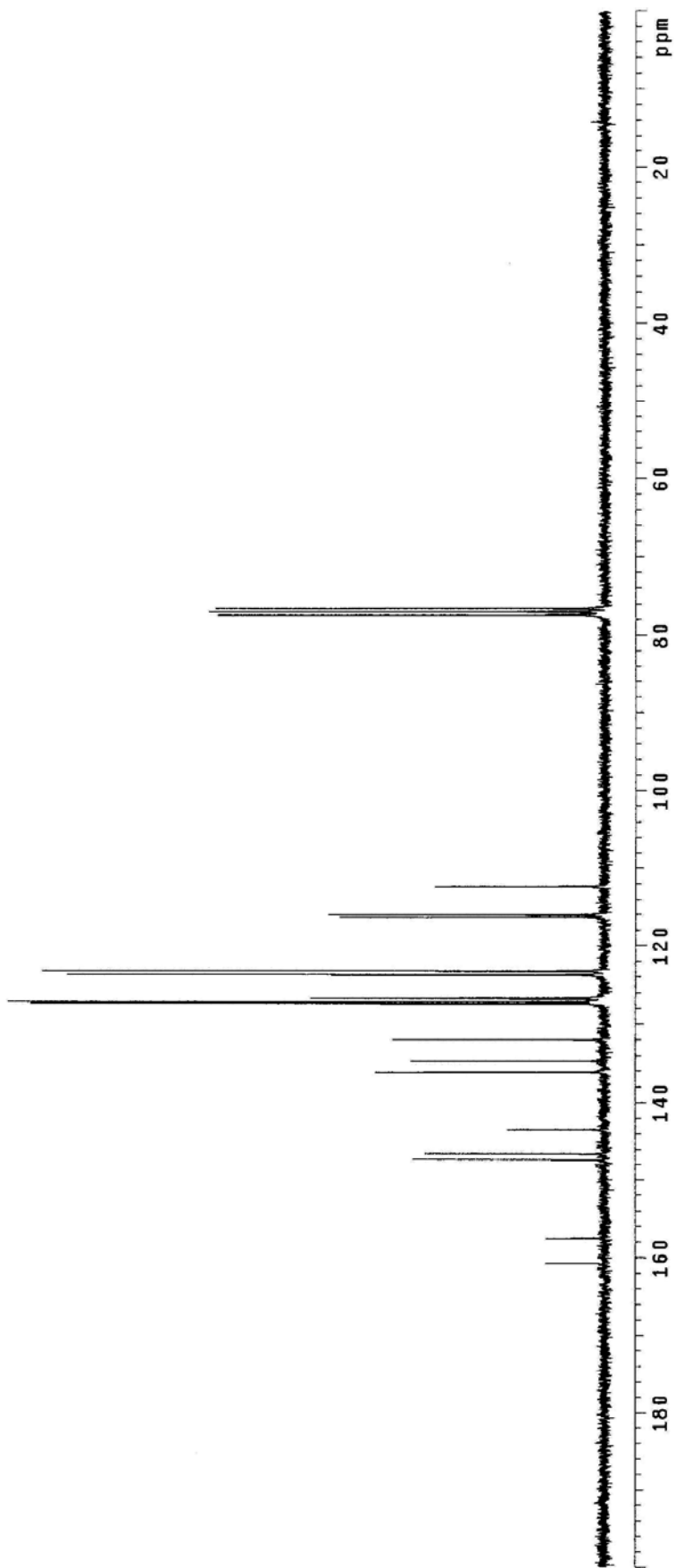
¹H-NMR spectrum of DV-TPD-F



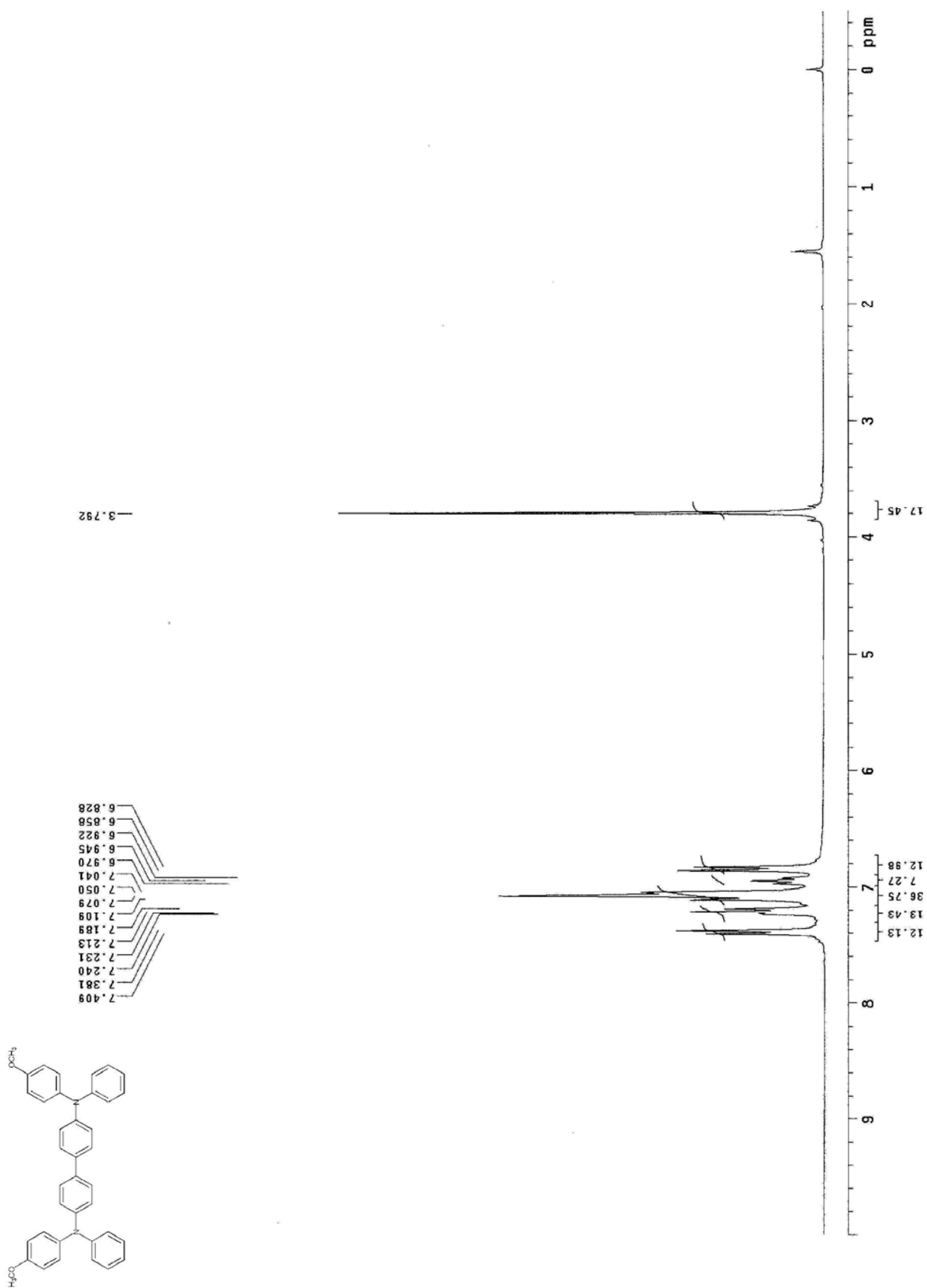
77.421
76.993
76.573

147.284
146.523
143.465
143.431
138.113
134.711
131.940
127.339
127.119
126.732
126.625
123.687
123.206
116.309
116.015
112.262

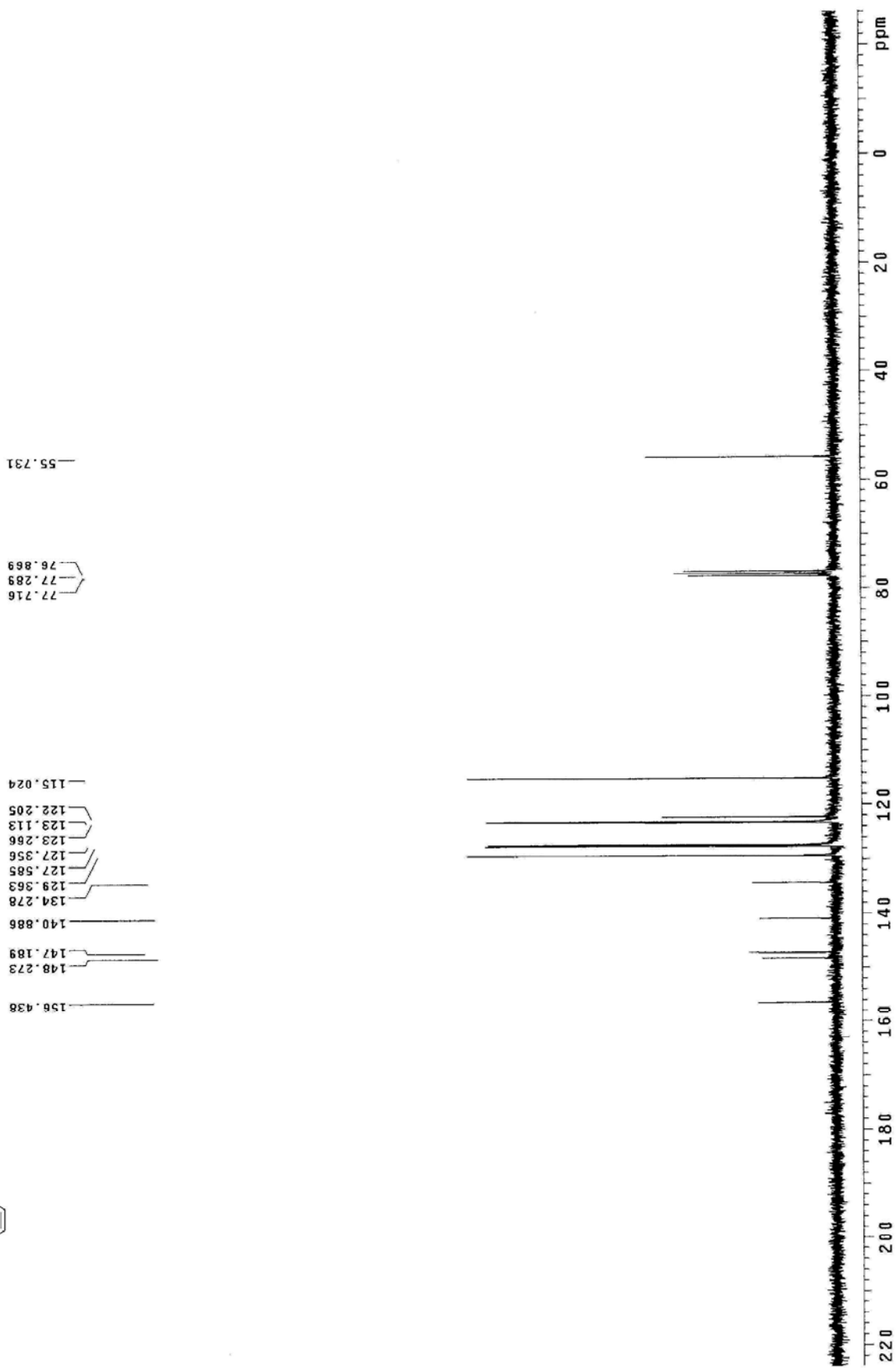
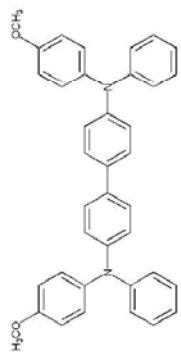
160.705
157.474



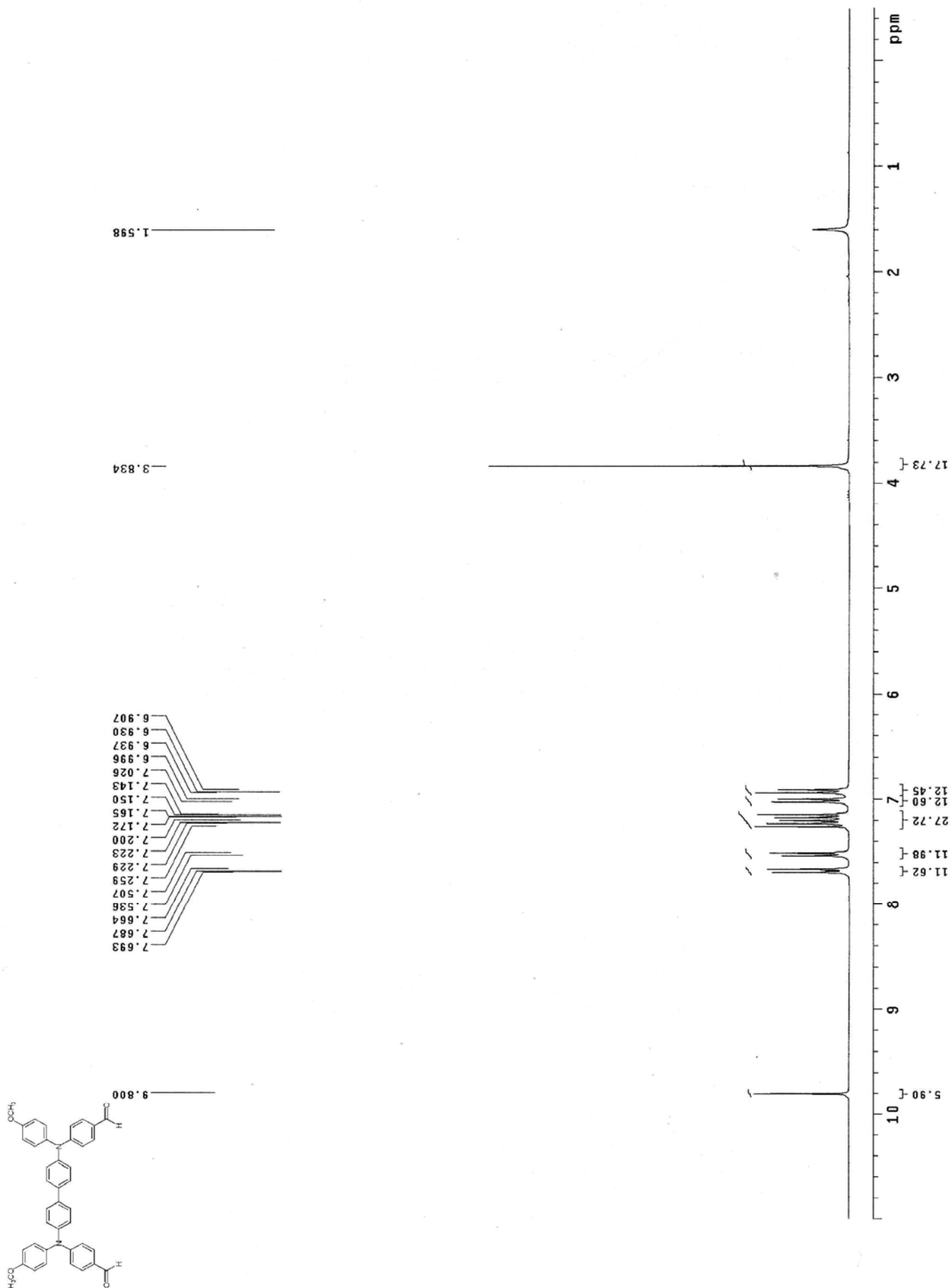
^{13}C -NMR spectrum of DV-TPD-F



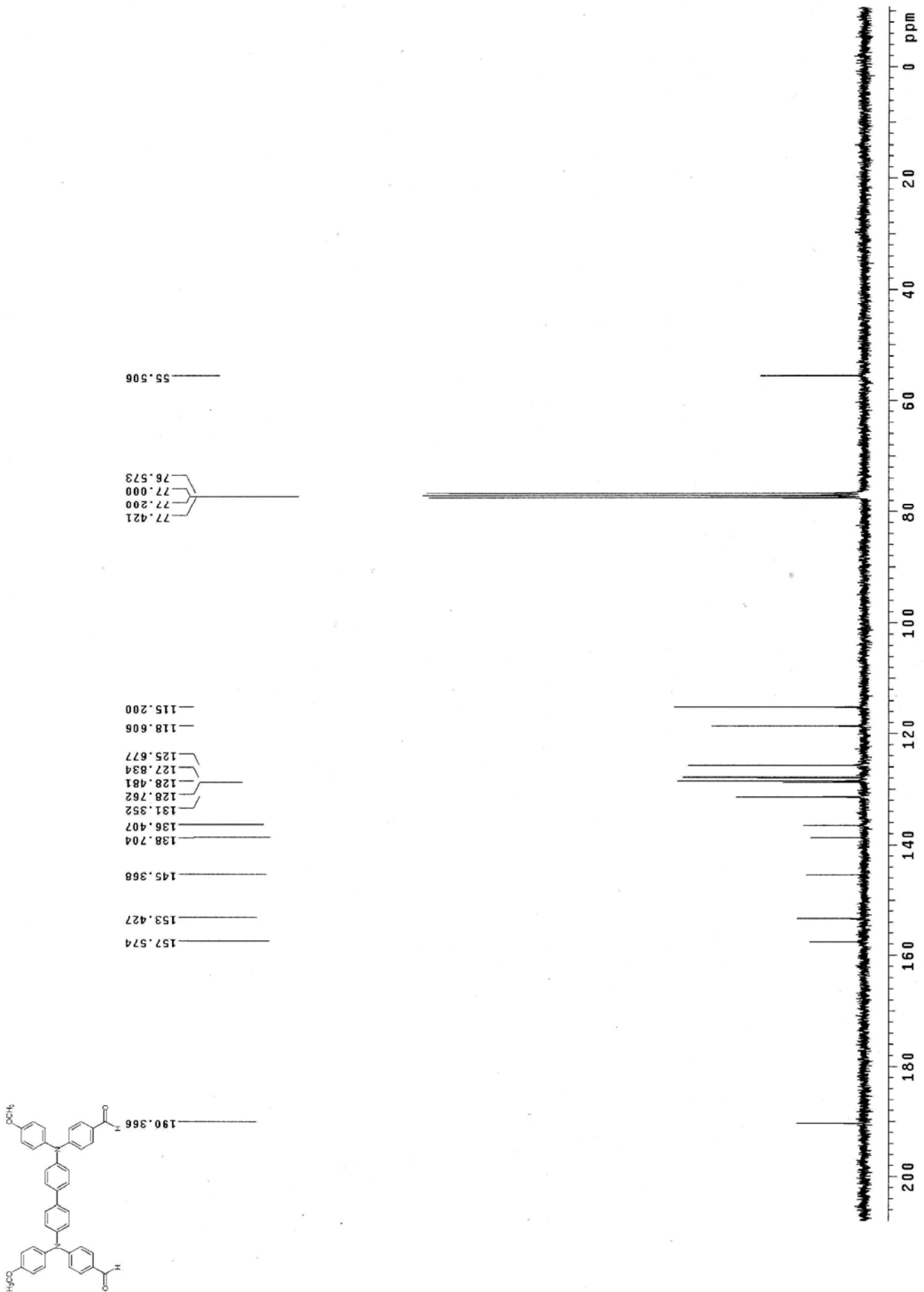
¹H-NMR spectrum of 12



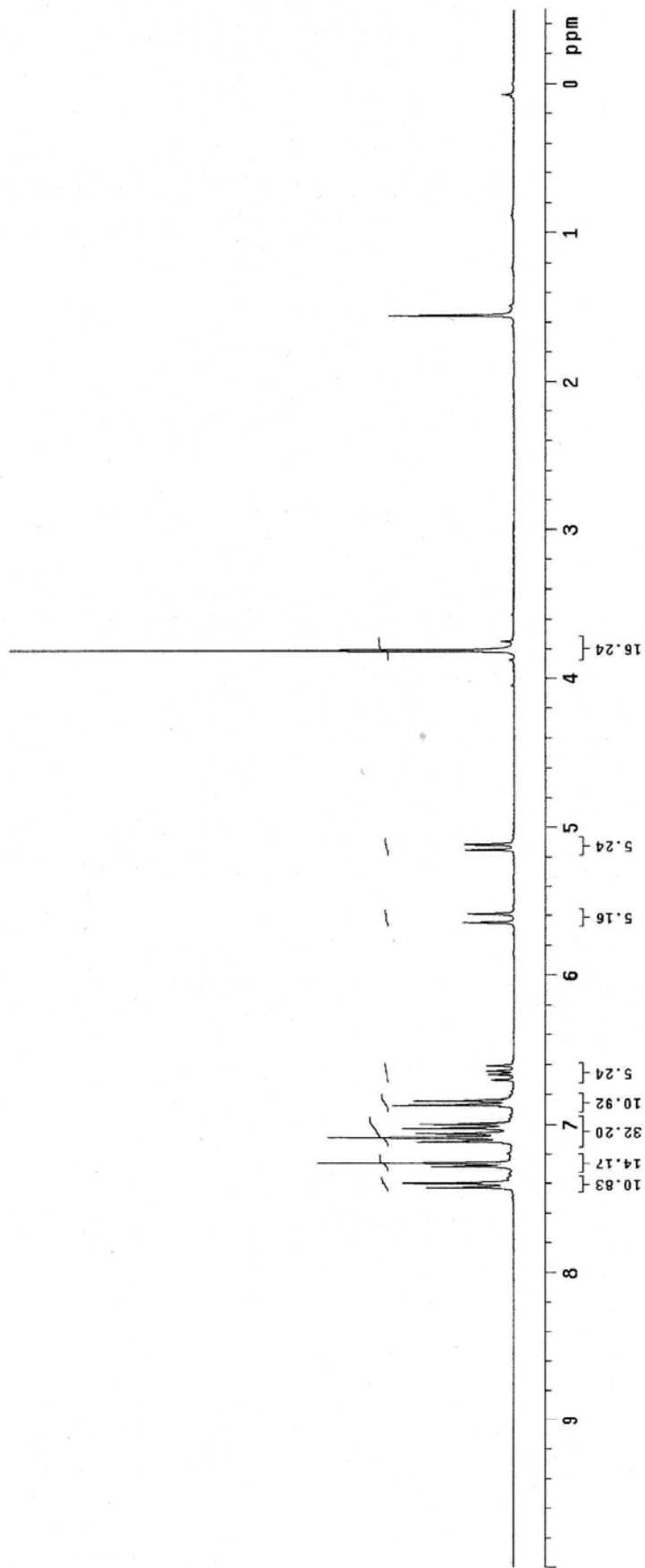
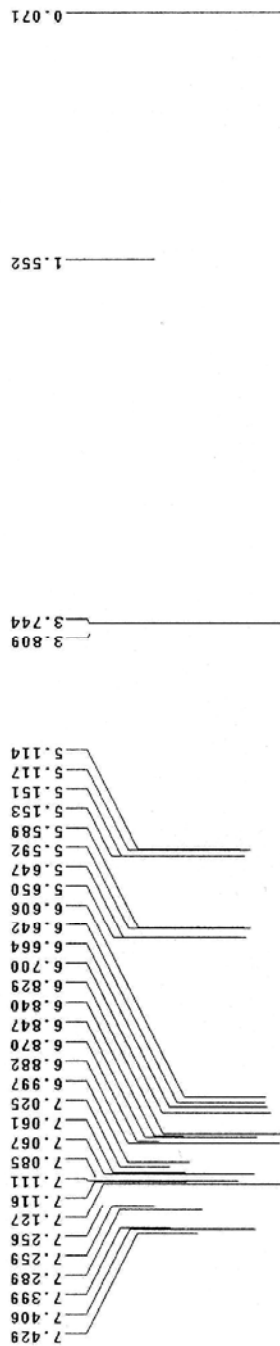
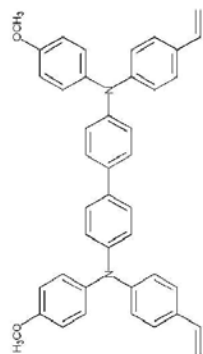
¹³C -NMR spectrum of 12



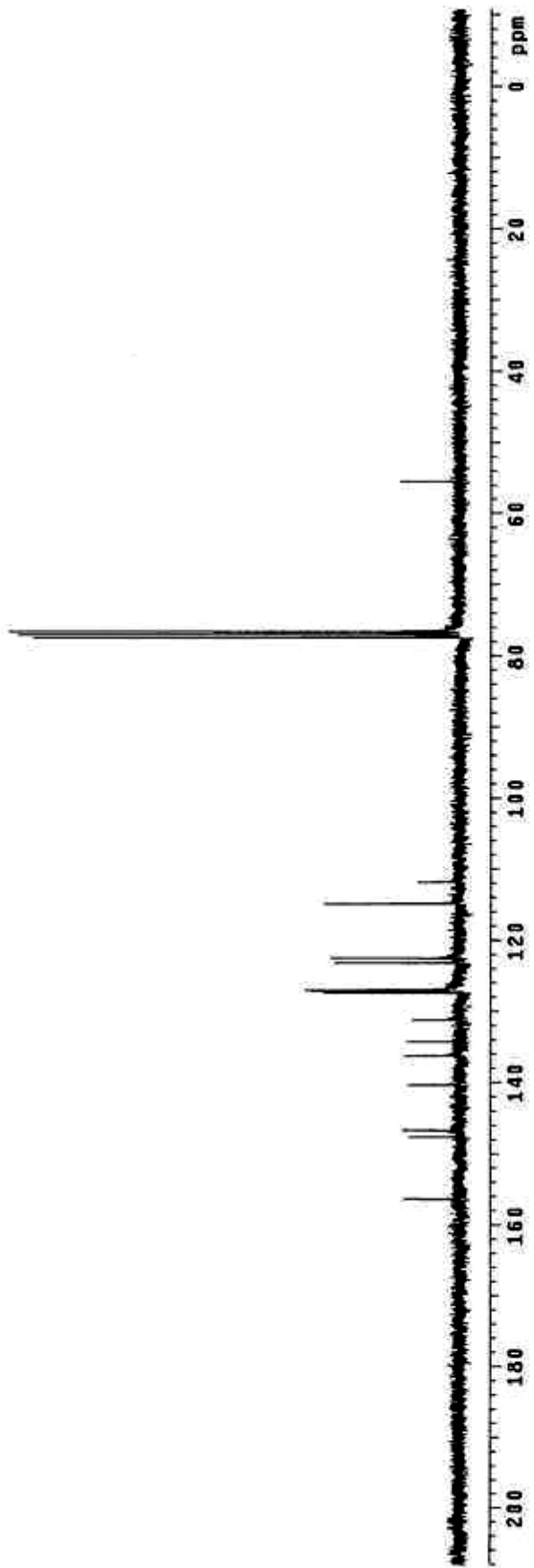
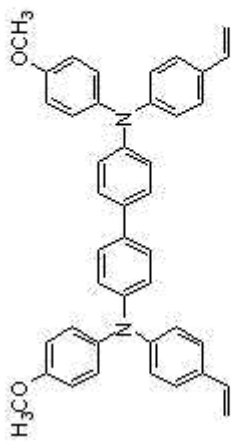
¹H-NMR spectrum of 13



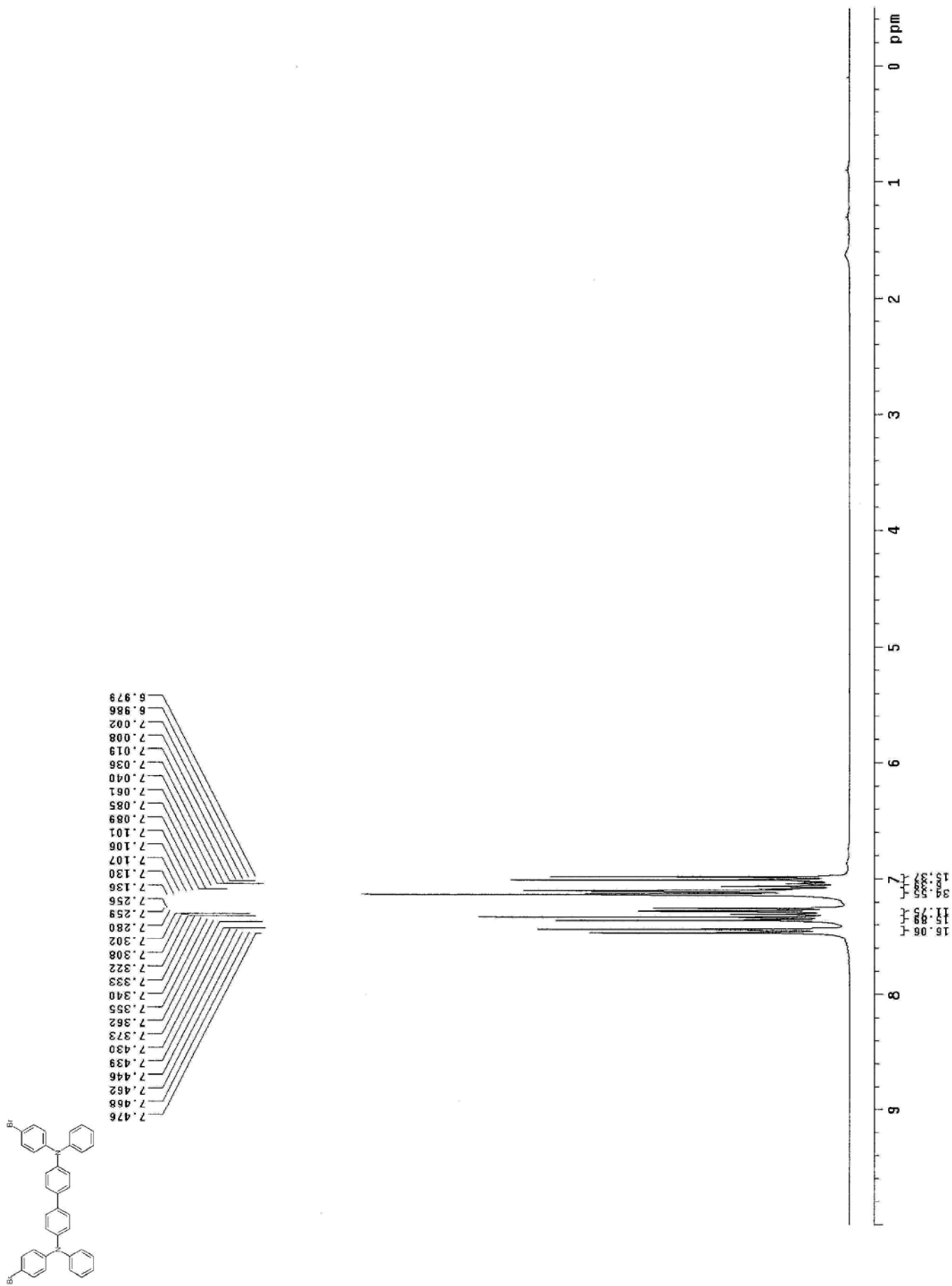
^{13}C -NMR spectrum of 13



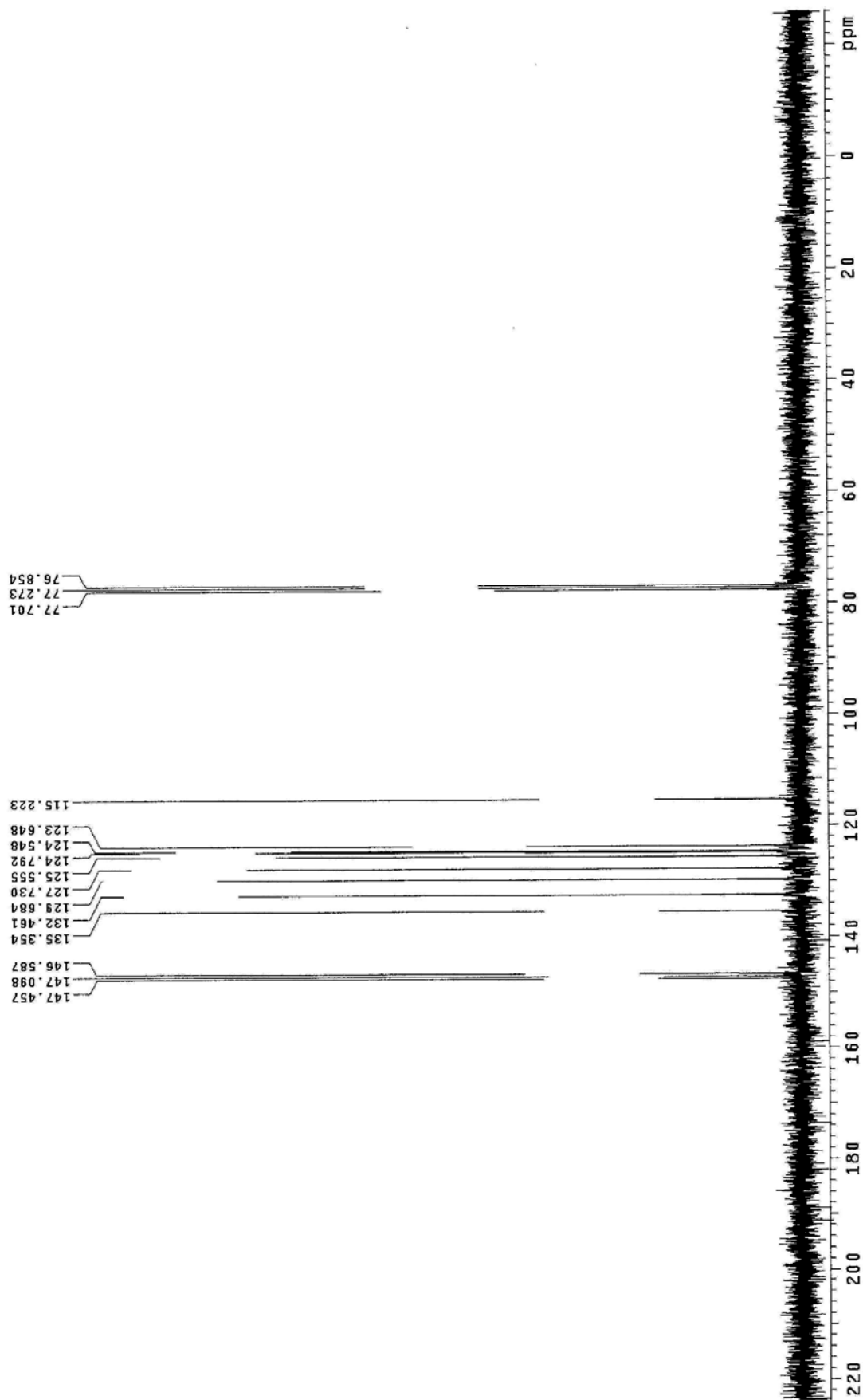
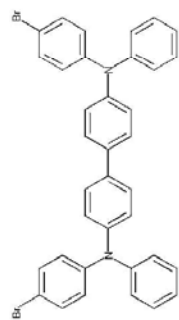
$^1\text{H-NMR}$ spectrum of DV-TPD-OMe



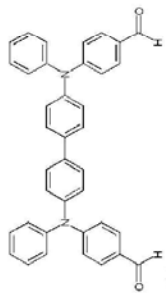
¹³C -NMR spectrum of DV-TPD-OMe



¹H-NMR spectrum of 15

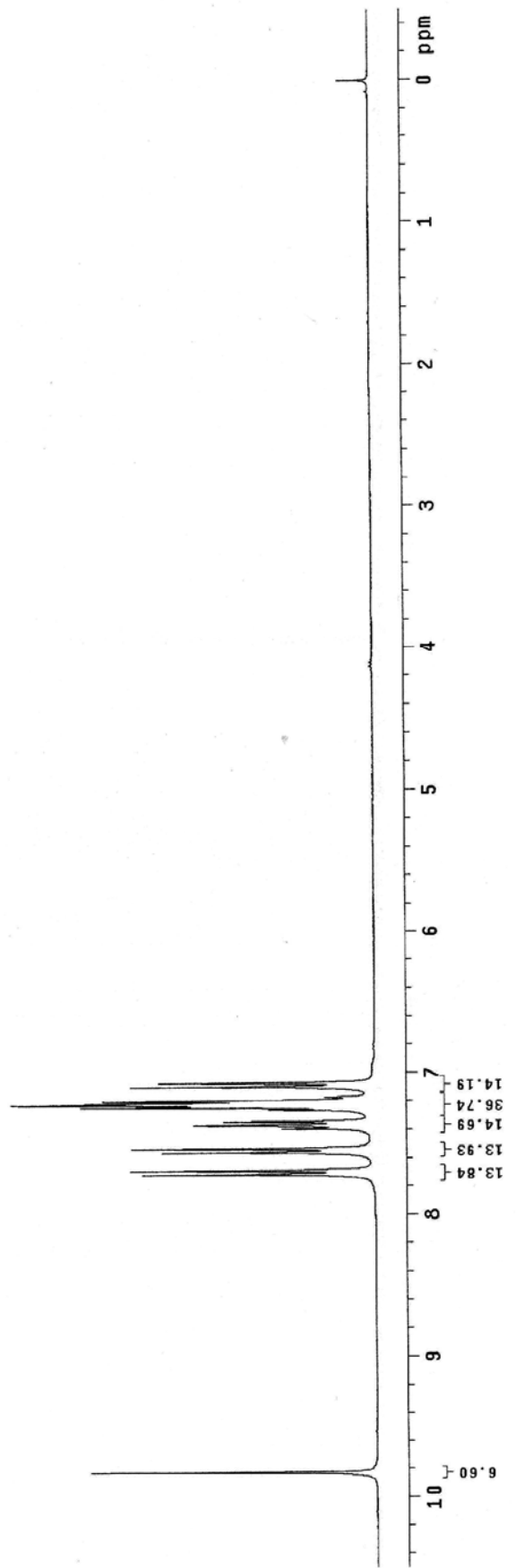


^{13}C -NMR spectrum of 15

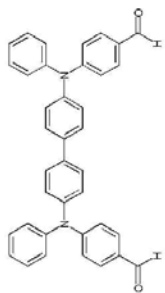


9.825

7.721
7.692
7.561
7.533
7.394
7.366
7.342
7.261
7.241
7.224
7.213
7.198
7.099
7.070



¹H-NMR spectrum of 16



190.701

153.396

146.291

145.664

136.903

131.581

130.059

129.598

128.209

126.634

126.447

125.519

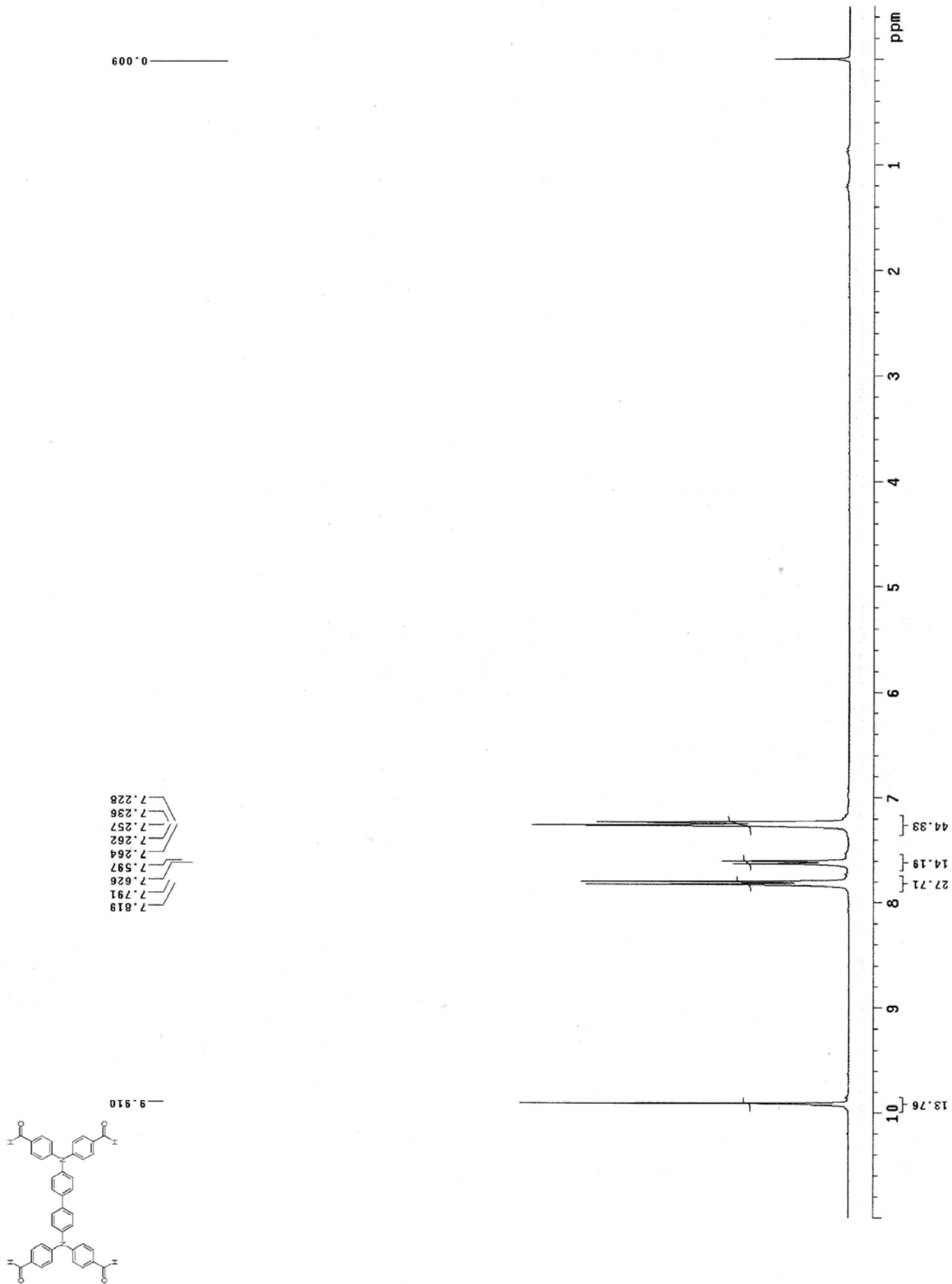
120.030

77.710

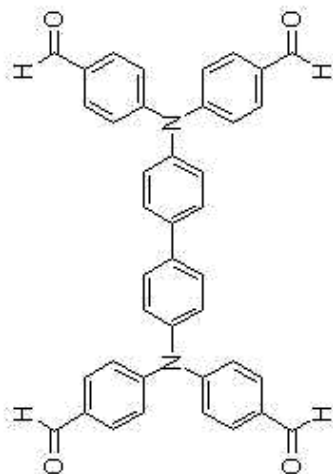
77.262

76.862

^{13}C -NMR spectrum of 16



¹H-NMR spectrum of 17



77.427
77.000
76.579

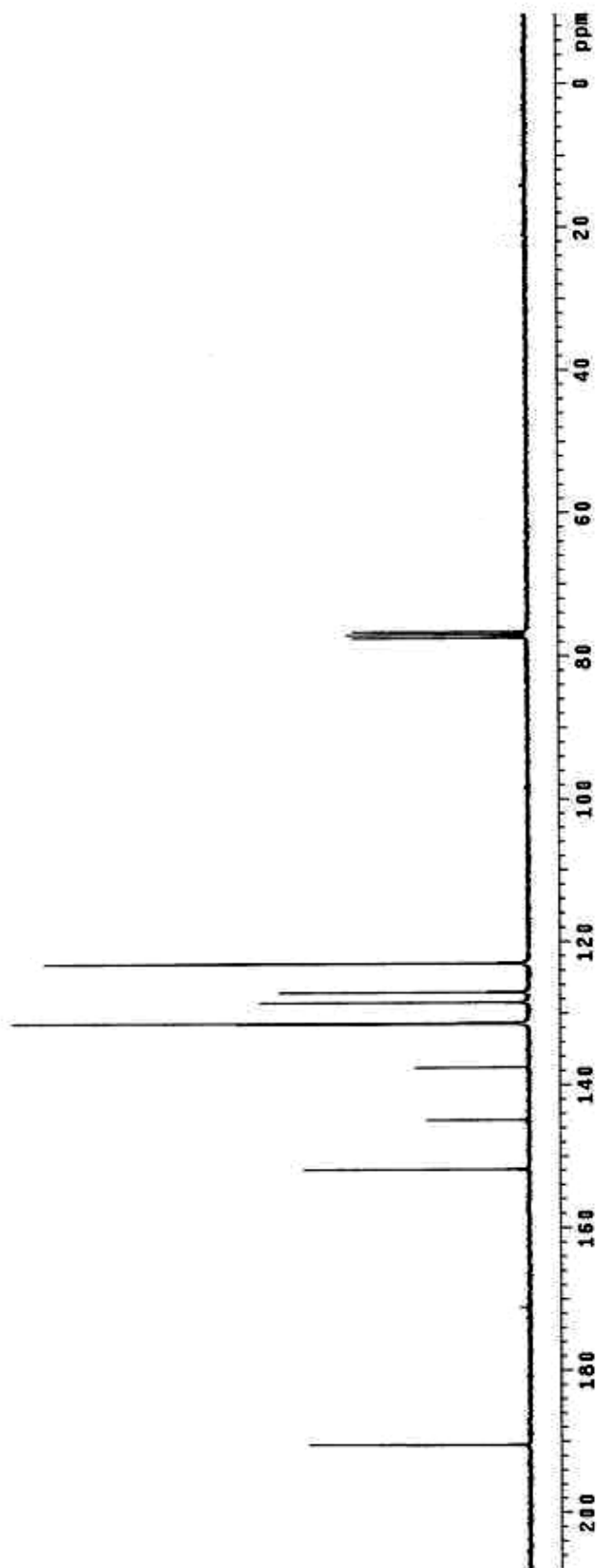
131.413
131.306
128.994
128.898
122.958

137.508

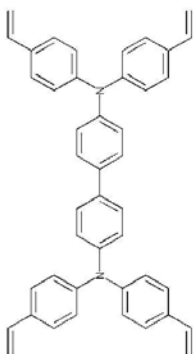
144.874

151.771

180.458



^{13}C -NMR spectrum of 17



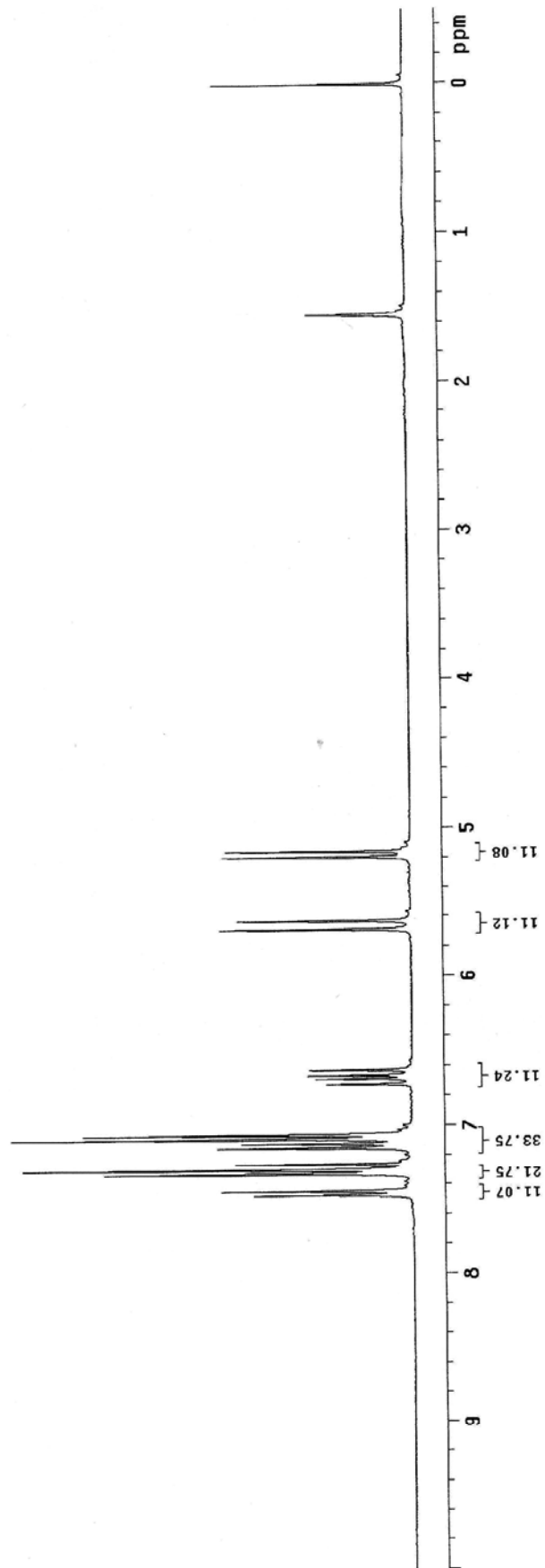
0.007
0.002

1.552

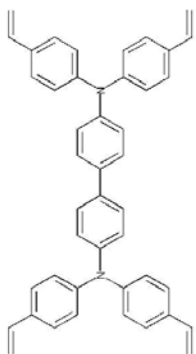
5.159
5.196

5.630
5.688

6.631
6.667
6.690
6.726
7.064
7.092
7.124
7.152
7.260
7.302
7.331
7.447
7.476



$^1\text{H-NMR}$ spectrum of TV-TPD

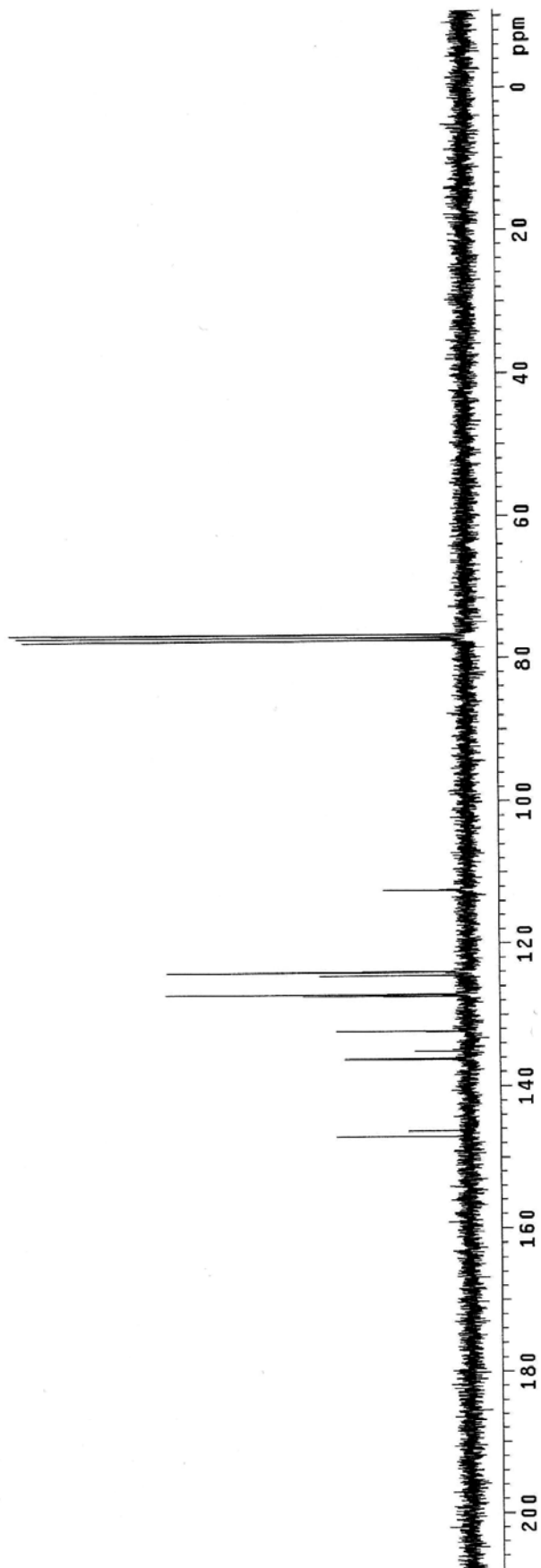


77.421
77.000
76.573

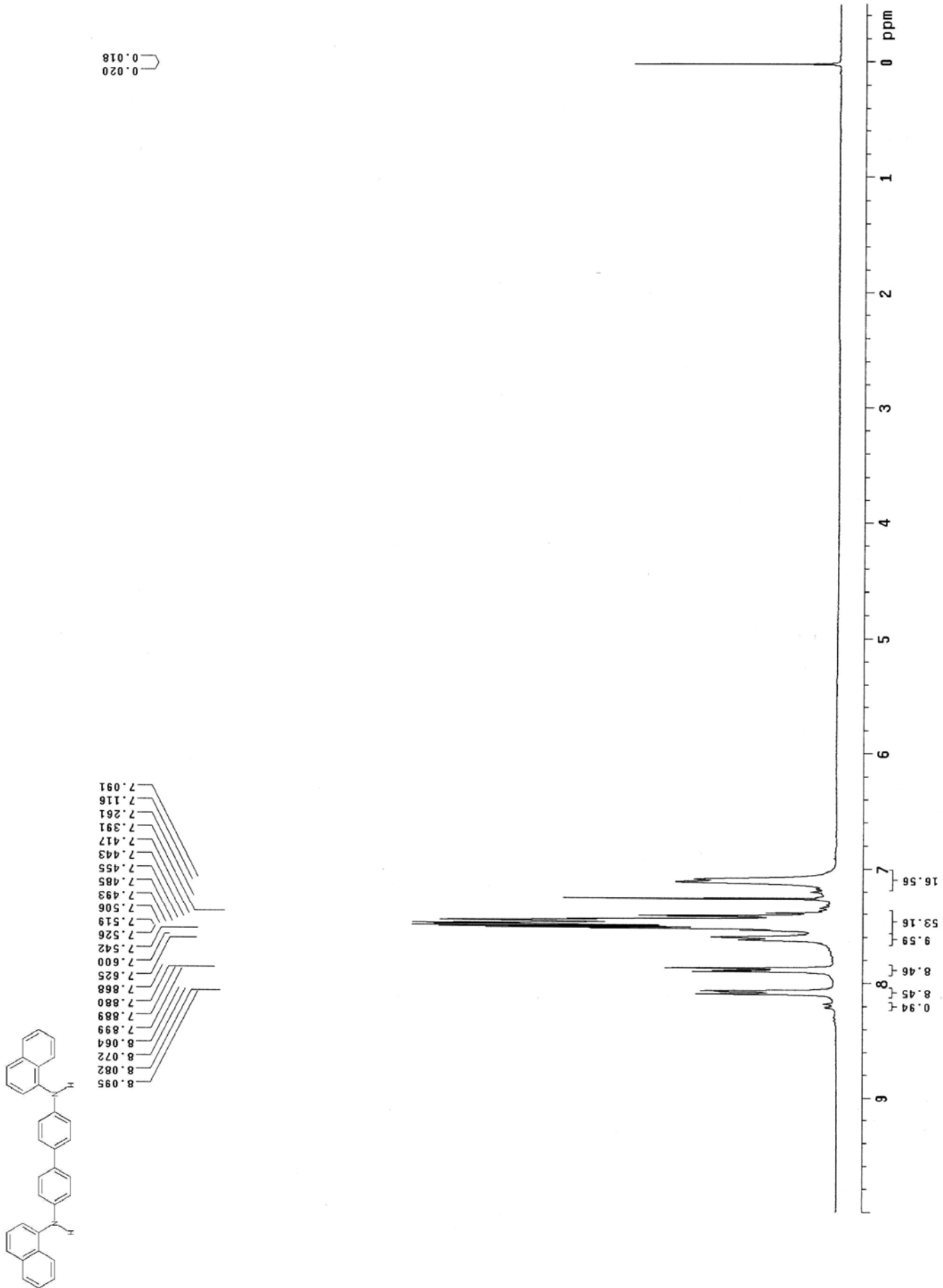
112.376

124.001
124.448
127.126
127.386
132.287
135.078
136.160

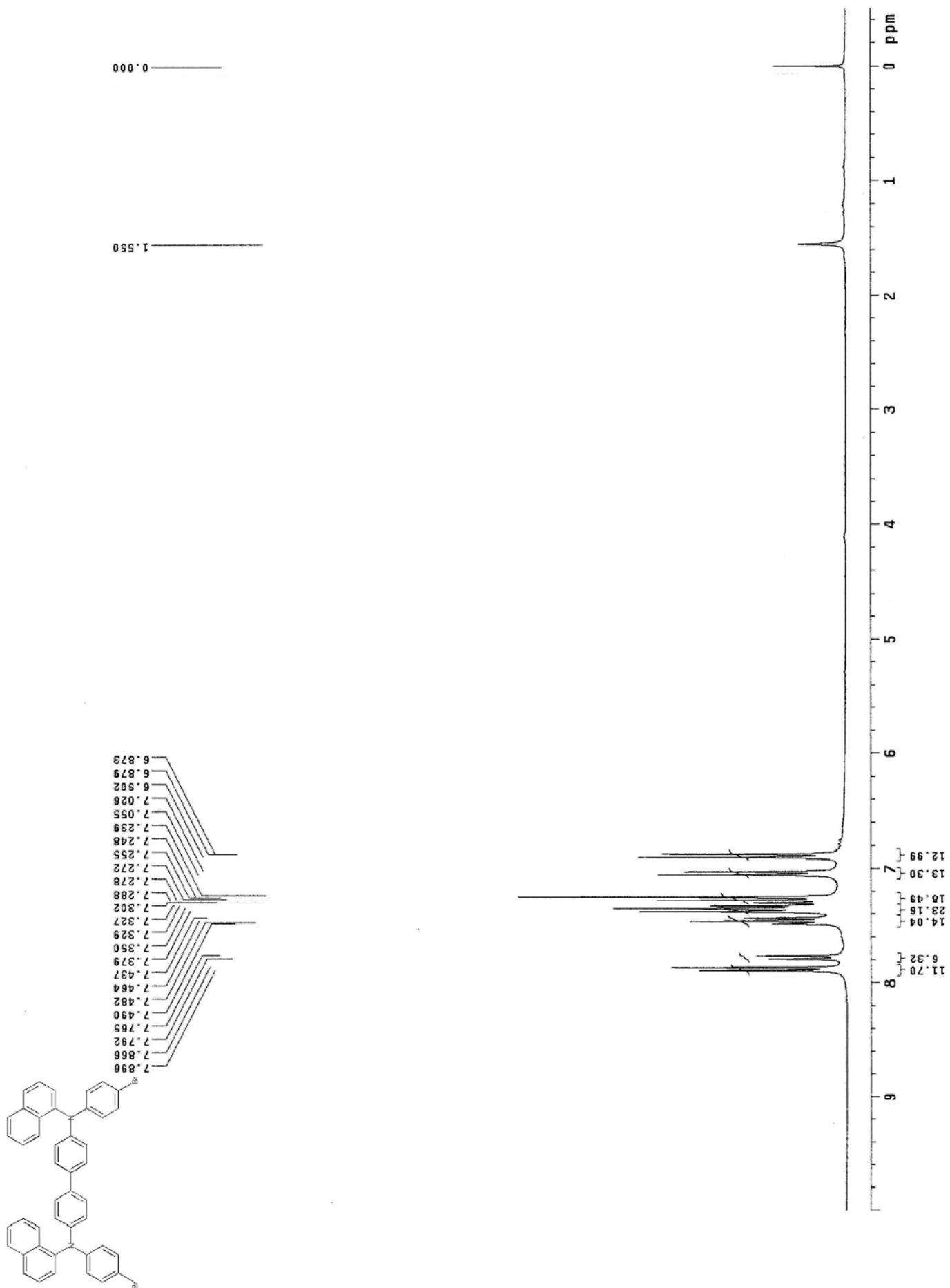
147.037
146.296



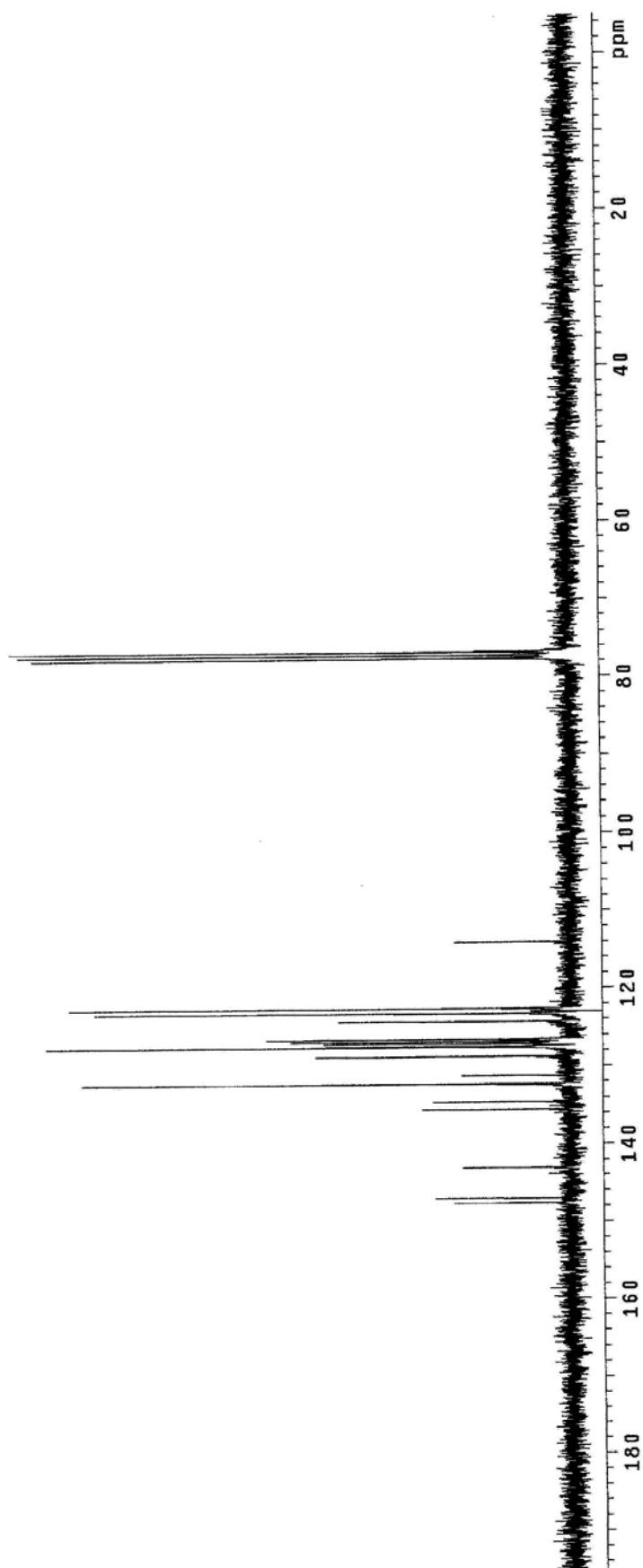
^{13}C -NMR spectrum of TV-TPD



$^1\text{H-NMR}$ spectrum of 20

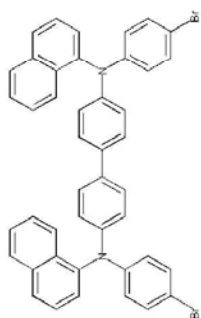


$^1\text{H-NMR}$ spectrum of 22

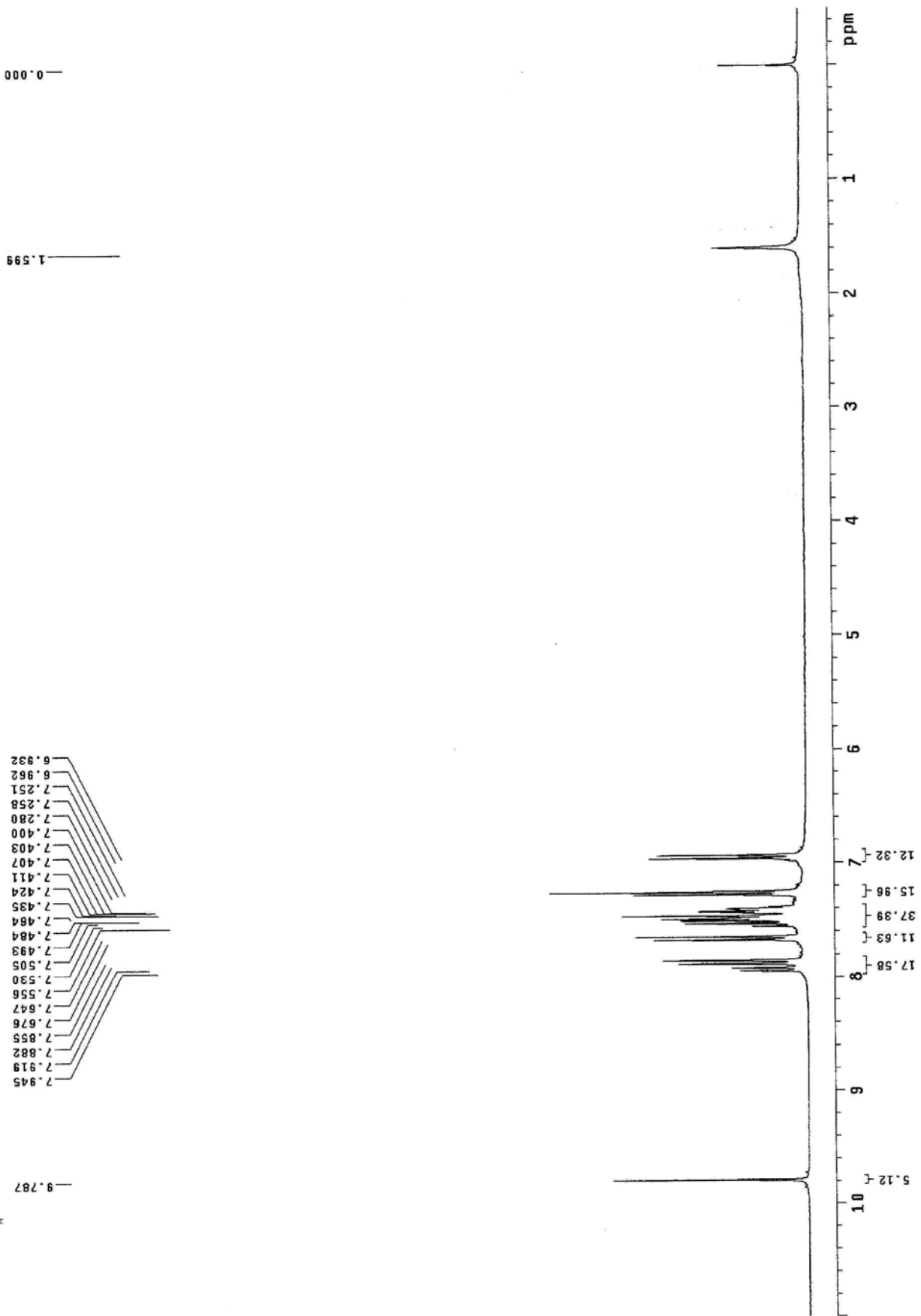
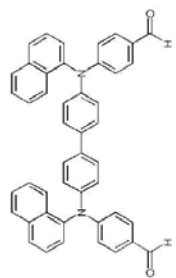


76.831
77.258
77.678

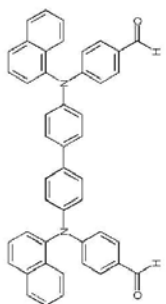
114.017
122.579
123.220
124.250
126.524
126.593
126.845
127.082
127.410
127.532
128.730
131.210
132.271
134.588
135.537
143.122
147.029
147.663



^{13}C -NMR spectrum of 22



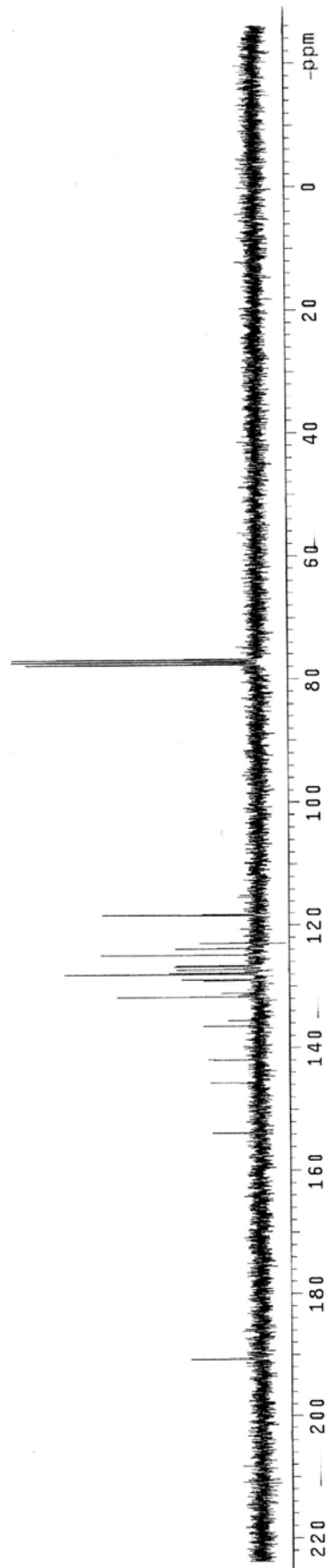
$^1\text{H-NMR}$ spectrum of 23



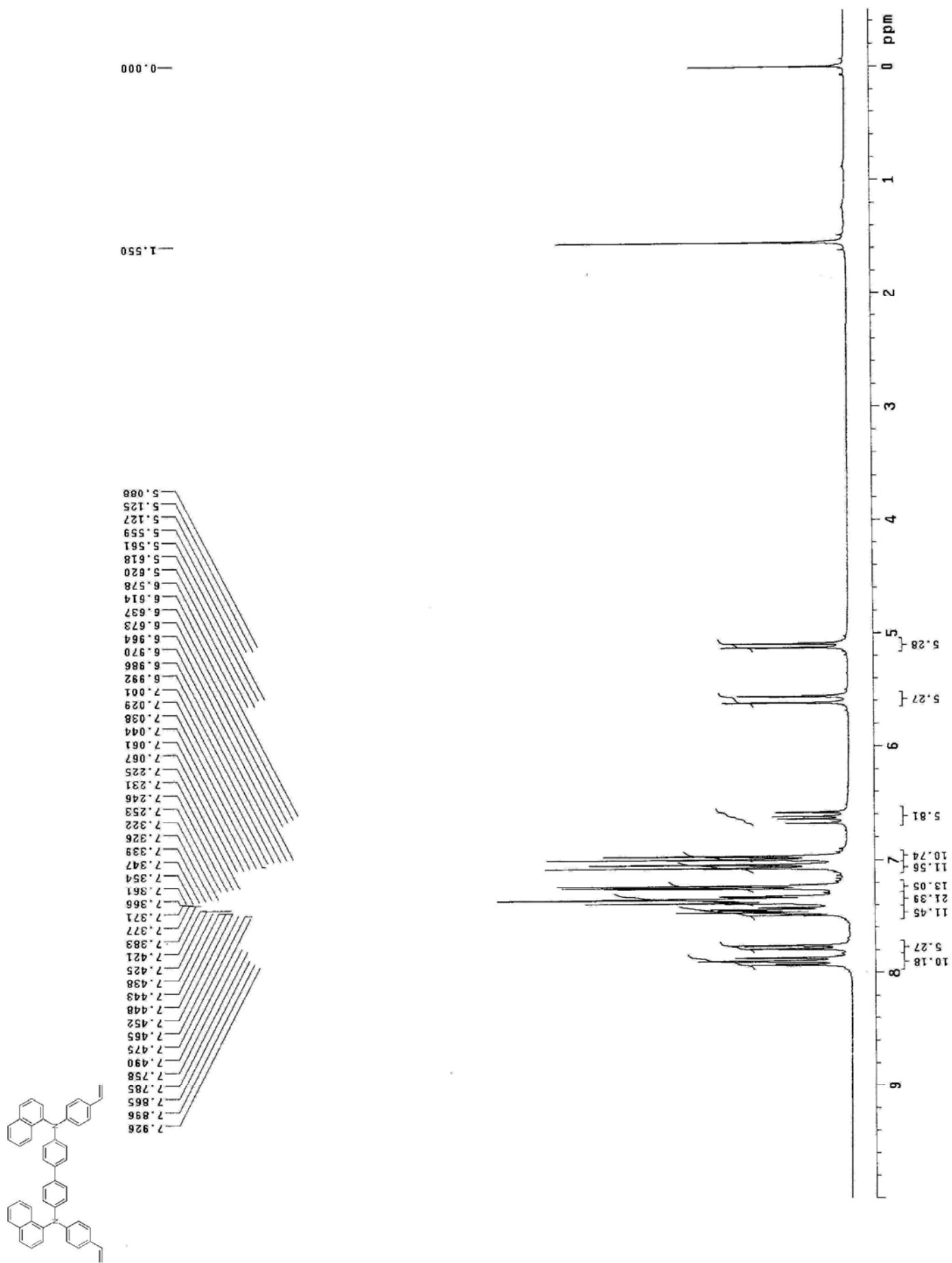
190.664

153.790
145.663
141.932
136.491
135.544
131.698
131.080
129.066
128.913
128.028
127.829
127.288
126.776
126.631
124.922
123.808
122.953
118.352

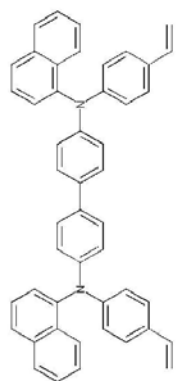
77.670
77.243
76.823



^{13}C -NMR spectrum of 23

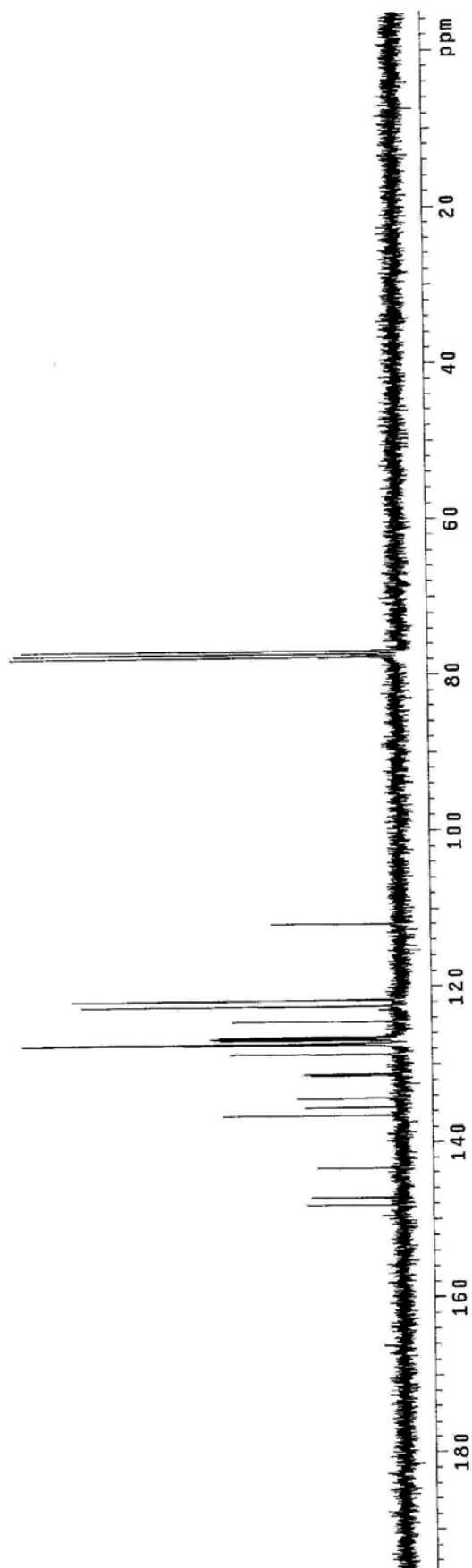


¹H-NMR spectrum of DV- α -NPD

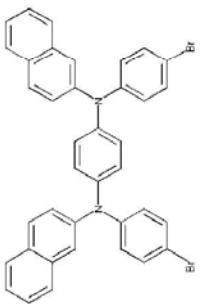


77.685
77.258
76.836

148.181
147.220
149.412
136.483
135.514
134.301
131.385
131.240
128.654
127.448
127.387
127.257
126.860
126.708
126.593
126.425
124.434
122.480
121.702
111.964

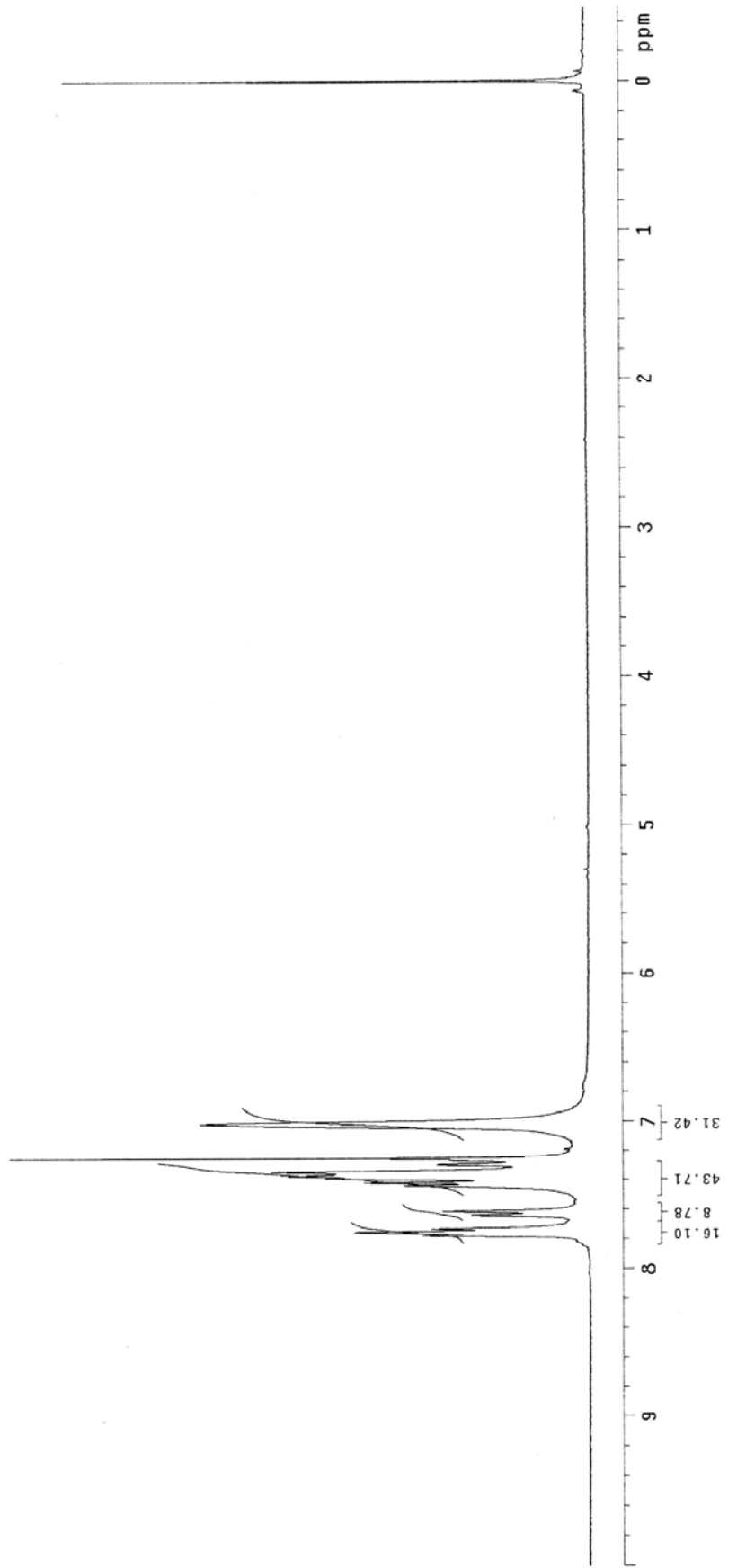


¹³C -NMR spectrum of DV- α -NPD

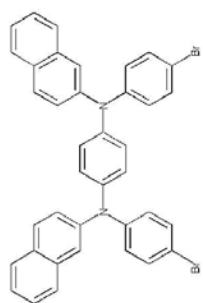


7.776
7.751
7.730
7.640
7.613
7.442
7.420
7.390
7.376
7.348
7.297
7.255
7.019

0.000

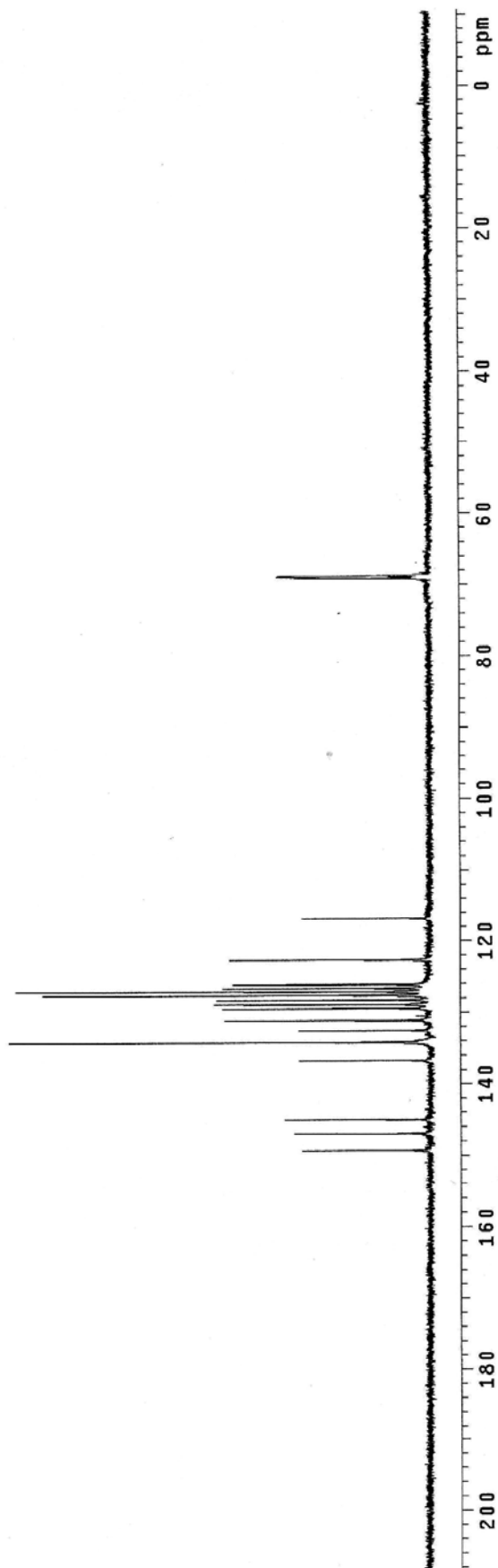


$^1\text{H-NMR}$ spectrum of 25

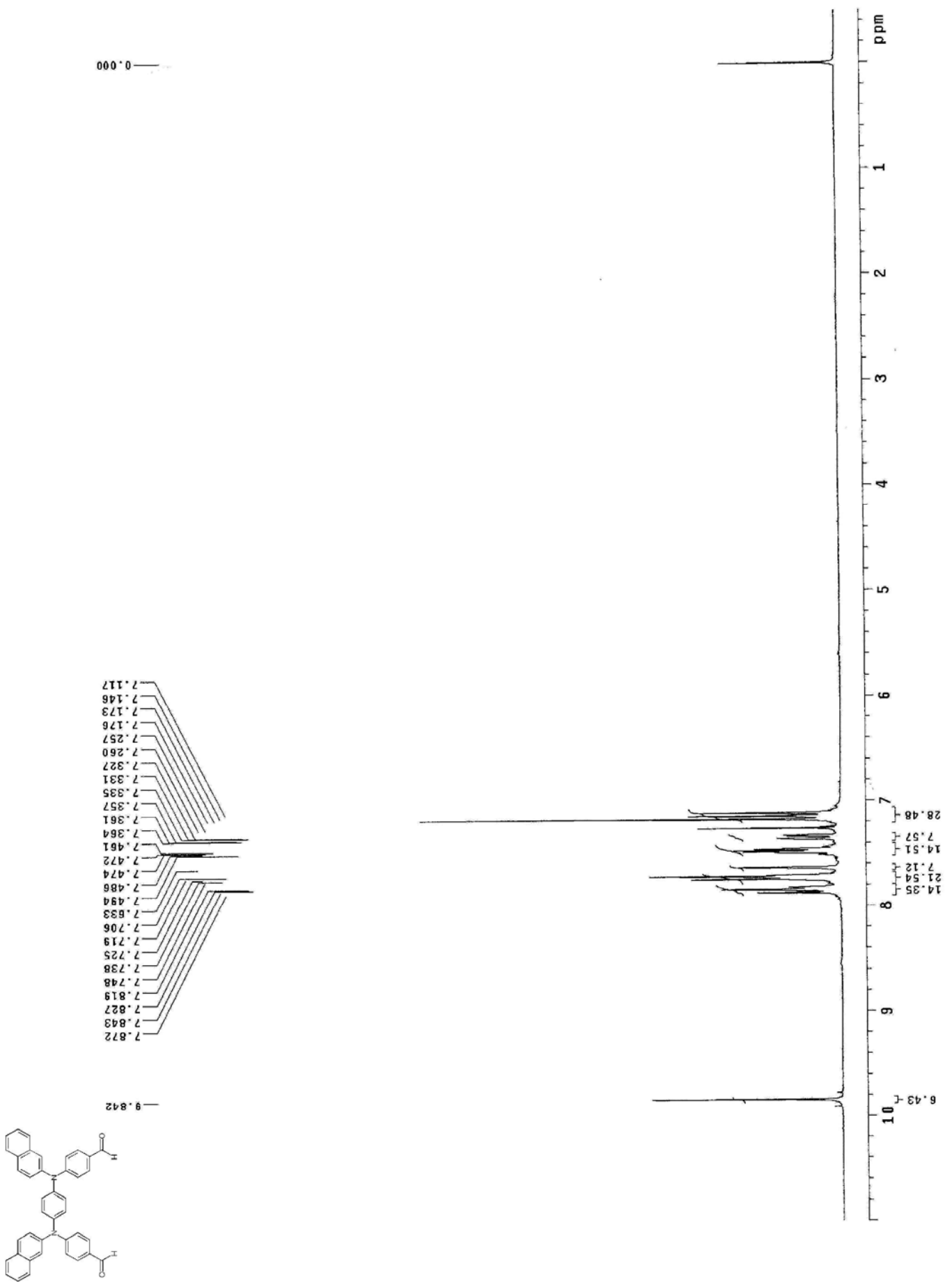


77.678
77.258
76.831

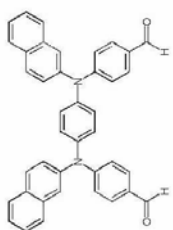
149.263
146.946
144.983
136.717
134.206
132.577
131.108
129.432
128.898
128.243
127.589
127.108
126.641
126.086
122.648
116.698



^{13}C -NMR spectrum of 25



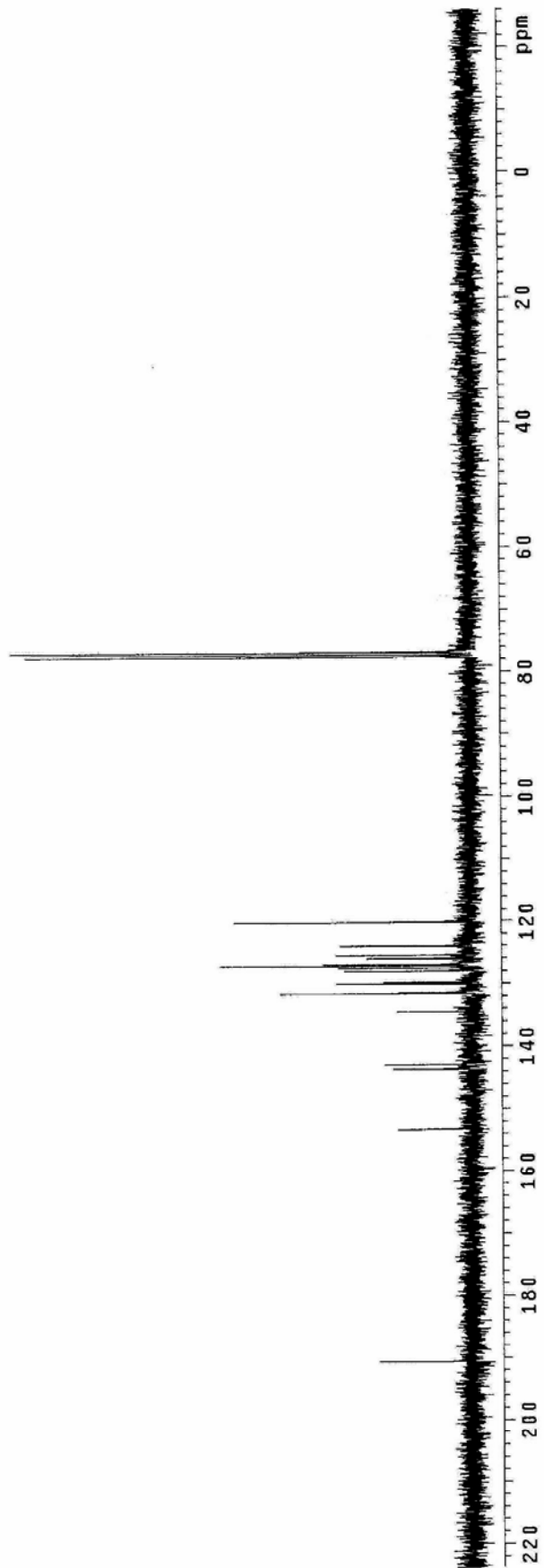
¹H-NMR spectrum of 26



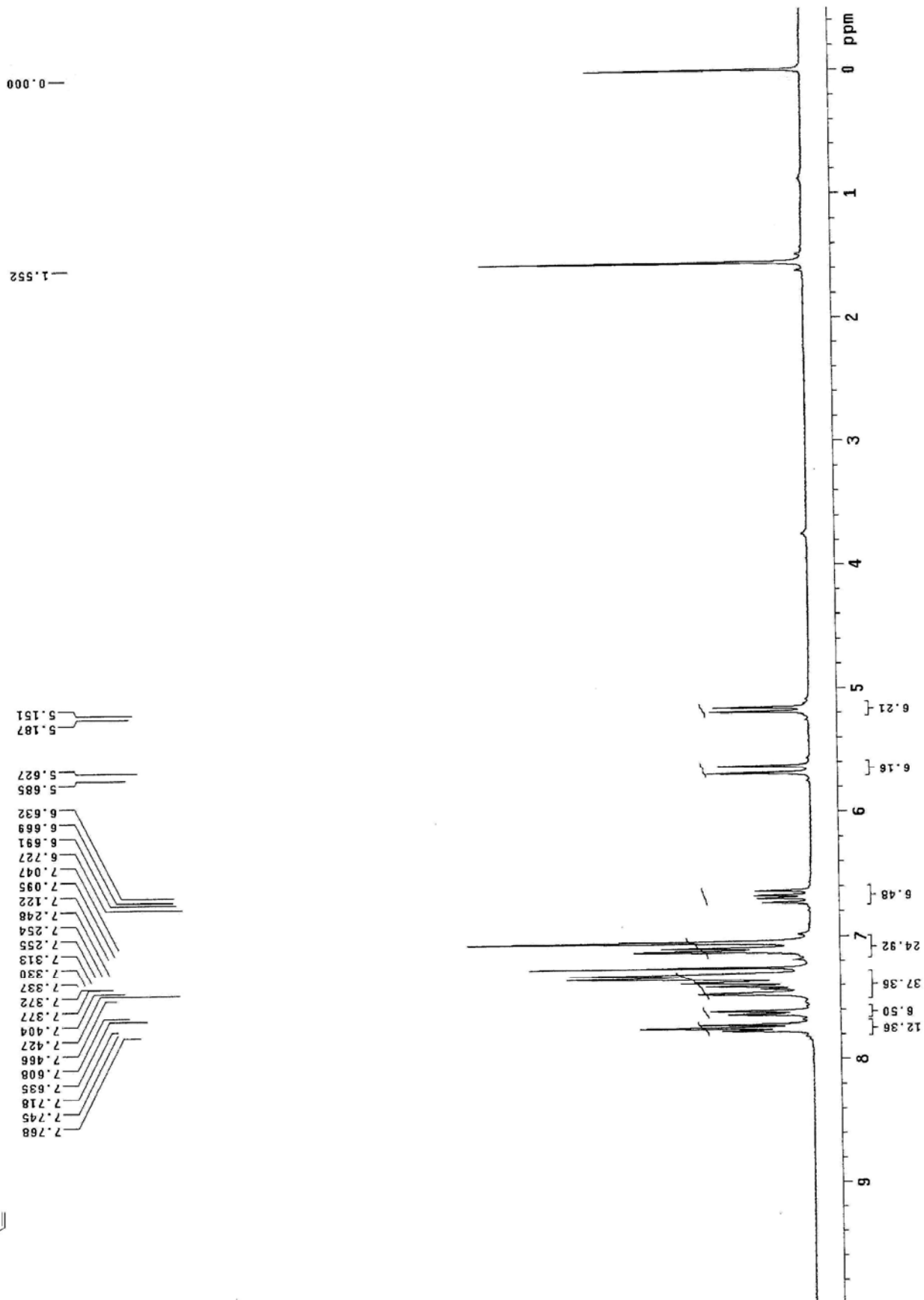
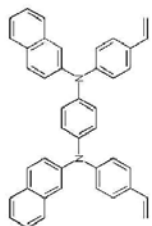
190.671

159.302
149.649
143.015
134.484
131.637
131.446
130.058
129.813
127.990
127.578
127.234
126.967
126.044
125.502
123.999
120.168

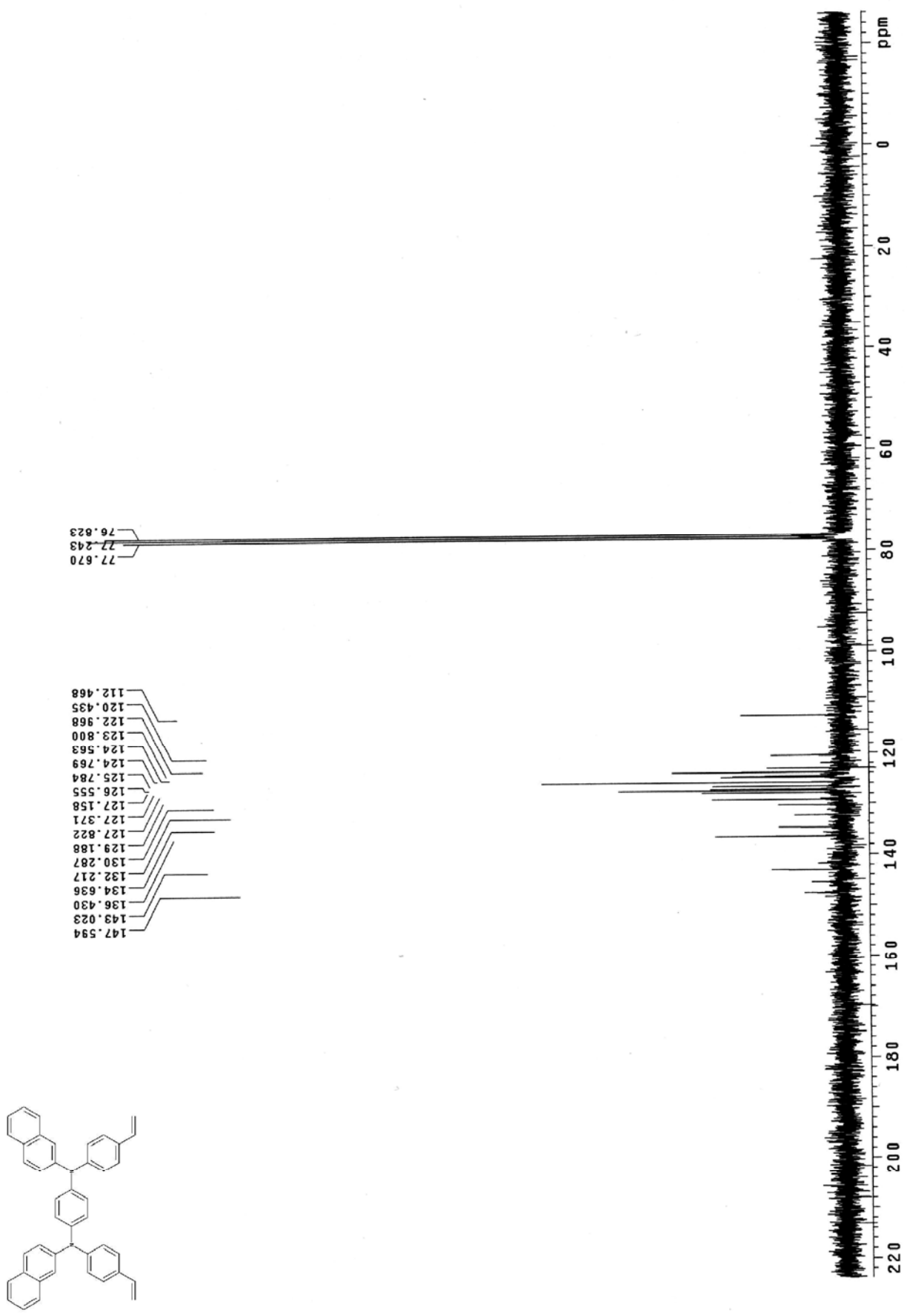
77.678
77.258
76.831



¹³C -NMR spectrum of 26



¹H-NMR spectrum of DV-β-NPD



¹³C -NMR spectrum of DV-β-NPD

References

- 1 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
- 2 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539.
- 3 (a) A. Kraft, A. C. Grimsdale and A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int.Ed.*, **1998**, *37*, 402; (b) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bre´das, M. Loˆgdlund and W. R. Salaneck, *Nature*, **1999**, *397*, 121; (c) U. Mitschke and P. Baˆuerle, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1471; (d) W. E. Howard, *Sci. Am.*, February 2004, 64; (e) S. R. Forrest, *Nature*, **2004**, *428*, 911; (f) M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. Oˆbrien and W. Wu, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1737.
- 4 (a) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, *57*, 531; (b) D. OˆBrien, A. Bleyer and D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.*, **1997**, *82*, 2662.
- 5 (a) J. Morgado, R. H. Friend and F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 2436; (b) A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4556; (c) G. Hughes and M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 94.
- 6 (a) T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu and J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*, 519; (b) S. C. Chang, J. Liu, J. Bharathan, Y. Yang, J. Onohara and J. Kido, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 734; (c) J. Birnstock, J. Blaˆssing, A. Hunze, M. Scheffel, M. Stoˆbel, K. Heuser, G. Wittmann and J. Woˆrle, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 3905; (d) N. C. van der Vaart, H. Lifka, F. P. M. Budzelaar and J. E. J. M. Rubingh et al., *J. Soc. Inf. Display*, **2005**, *13*, 9.
- 7 (a) Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **1995**, *77*, 694; (b) Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **1997**, *87*, 171; (c) X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 2053; (d) W. Shi, S. Q. Fan, F. Huang, W. Yang, R. S. Liu and Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2387.
- 8 (a) F. Huang, H. B. Wu, D. L. Wang, W. Yang and Y. Cao, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 708; (b) H. B. Wu, F. Huang, Y. Q. Mo, W. Yang, D. L. Wang, J. B. Peng and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1826; (c) F. Huang, L. T. Hou, H. B. Wu, X. H. Wang, H. L. Shen, W. Cao, W. Yang and Y. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9845; (d) W. L. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Mose, G. C. Bazan and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 274; (e) F. Huang, L. T. Hou, H. L. Shen, J. X. Jiang, F. Wang, H. Y. Zhen and Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2499; (f) F. Huang, Y. H. Niu, Y. Zhang, J.-W. Ka, M. S. Liu and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2010.
- 9 (a) M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn and M. J. A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 2255; (b) K. W. Wong, H. L. Yip, Y. Luo, K. Y. Wong, W. M. Lau, K. H. Low, H. F. Chow, Z. Q. Gao, W. L. Yeung and C. C. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,

- 80, 2788; (c) J. S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi and J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 023506.
- 10 (a) D. F. O'Brien, P. E. Burrows, S. R. Forrest, B. E. Koene, D. E. Loy and M. E. Thompson, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1108; (b) S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *69*, 2160; (c) J. Kid and Y. Lizumi, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 2721; (d) Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 677; (e) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1.
- 11 S. Liu, X. Jiang, H. Ma, M. S. Liu and A. K.-Y. Jen, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3514.
- 12 X. Jiang, S. Liu, M. S. Liu, P. Herguth, A. K.-Y. Jen, H. Fong and M. Sarikaya, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 745.
- 13 X. Gong, D. Moses, A. J. Heeger, S. Liu and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 183.
- 14 Y.-H. Niu, B. Q. Chen, S. Liu, H. Yip, J. Bardecker, A. K.-Y. Jen, J. Kavitha, Y. Chi, C. F. Shu, Y. H. Tsemg and C. H. Chien, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 1619.
- 15 Y.-H. Niu, Y. L. Tung, Y. Chi, C. F. Shu, J. H. Kim, B. Q. Chen, J. D. Luo, A. J. Carty and A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 3532.
- 16 Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 093505.
- 17 J. Zhao, J. A. Bardecker, A. M. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I.-K. Ding, J. Luo, B. Chen, A. K.-Y. Jen and D. S. Ginger, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 463.
- 18 M. S. Liu, Y.-H. Niu, J. Luo, B. Chen, T. D. Kim, J. A. Bardecker and A. K.-Y. Jen, *Polym. Rev.*, **2006**, *46*, 7.
- 19 J. Ji, S. Narayan-Sarathy, R. H. Neilson, J. D. Oxley, D. A. Babb, N. G. Rondon and D. W. Jr. Smith, *Organometallics*, **1998**, *17*, 783.
- 20 B. Lim, J.-T. Hwang, J. Y. Kim, J. Ghim, D. Vak, Y.-Y. Noh, S.-H. Lee, K. Lee, A. J. Heeger and D.-Y. Kim, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4703.
- 21 A. Berntsen, Y. Croonen, C. Liedenbaum, H. Schoo, R.-J. Visser, J. Vleggaar and P. van de Weijer, *Opt. Mater.*, **1998**, *9*, 125.
- 22 S. A. Choulis, V.-E. Choong, M. K. Mathai and F. So, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 113503.
- 23 (a) A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer and S. Thurm, *Synth. Met.*, **2000**, *111*, 139; (b) T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik and W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 1679.
- 24 J.-S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi and J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*, 023506.
- 25 J. Morgado, R. H. Friend and F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 2436.
- 26 G. Greczynski, Th. Kugler and W. R. Salaneck, *Thin Solid Films*, **1999**, *354*, 129.

- 27 (a) K. S. Khuong, W. H. Jones, W. A. Pryor and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1265; (b) F. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1289; (c) Y. K. Chong, E. Rizzardo and D. H. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 7761.
- 28 Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka, J. Bardeker, M. T. Zin, R. Schofield, Y. Chi and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 300.
- 29 Y.-H. Niu, A. M. Munro, Y.-J. Cheng, Y. Tian, J. Zhao, J. A. Bardecker, J.-L. Plante, D. S. Ginger and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 3371.
- 30 (a) Y.-J. Cheng, M. S. Liu, Y. Zhang, Y.-H. Niu, F. Huang, J.-W. Ka, H.-L. Yip and A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 413; (b) M. S. Liu, Y.-H. Niu, J.-W. Ka, H.-L. Yip, F. Huang, J. D. Luo, T. D. Kim, A. K.-Y. Jen, *Macromolecules*, submitted.
- 31 G. K. Paul, J. Mwaura, A. A. Argun, P. Taranekar and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 7789.
- 32 M. S. Bayerl, T. Braig, O. Nuyken, D. C. Müller, M. Grob and K. Meerholz, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 224.
- 33 T. Braig, D. C. Müller, M. Gross, K. Meerholz and O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 583.
- 34 D. C. Müller, T. Braig, H. G. Nothofer, M. Arnoldi, M. Gross, U. Scherf, O. Nuyken and K. Meerholz, *ChemPhysChem*, **2000**, *1*, 207.
- 35 E. Bacher, S. Jungermann, M. Rojahn, V. Wiederhirn and O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, *25*, 1191.
- 36 (a) X. Yang, D. C. Müller, D. Neher and K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 948; (b) N. Rehm, D. Hertel, K. Meerholz, H. Becker and S. Heun, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 103507.
- 37 S. Jungermann, N. Riegel, C. Müller, K. Meerholz and O. Nuyken, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8911.
- 38 D. C. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker and K. Meerholz, *Nature*, **2003**, *421*, 829.
- 39 E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Müller, K. Meerholz and O. Nuyken, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1640.
- 40 M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker and K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 191.
- 41 P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken and K. Meerholz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4388.
- 42 (a) J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, *18*, 2697; (b) H. Sasaki and J. V. Crivello, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1992**, *A29*, 915.
- 43 (a) O. Solomeshch, V. Medvedev, P. R. Mackie, D. Cupertino, A. Razin and N. Tessler, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 2095; (b) O. Solomeshch, Y. Yu, V. Medvedev,

- A. Razin, B. Blumer-Ganon, Y. Eichen, J. Jin and N. Tessler, *Synth. Met.*, **2007**, *157*, 841.
- 44 W. Li, Q. Wang, J. Cui, H. Chou, S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, J. Anderson, P. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 730.
- 45 J. Cui, Q. Wang and T. J. Marks, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2000**, *83*, 239.
- 46 J. Cui, Q. Huang, Q. Wang and T. J. Marks, *Langmuir*, **2001**, *17*, 2051.
- 47 J. Cui, Q. Huang, J. C. G. Veinot, H. Yan, Q. Wang, G. R. Hutchison, A. G. Richter, G. Evmenenko, P. Dutta and T. J. Marks, *Langmuir*, **2002**, *18*, 9958.
- 48 J. Cui, Q. Huang, J. C. G. Veinot, H. Yan and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 565.
- 49 Q. Huang, G. Evmenenko, P. Dutta and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14704.
- 50 H. Yan, B. J. Scott, Q. Huang and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1948.
- 51 H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. Evmenenko, P. Dutta and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3172.
- 52 Q. Huang, G. Evmenenko, P. Dutta, P. Lee, N. R. Armstrong and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10227.
- 53 J. C. G. Veinot and T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 632.
- 54 (a) R. J. P. Corriu and D. Leclercq, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1420;
(b) U. Schubert, N. Hu \ddot{u} sing and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 2010.
- 55 J. E. Malinsky, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, A. G. Richter, T. J. Marks, N. R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta and N. Peyghambarian, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 227.
- 56 Y.-D. Zhang, R. D. Hreha, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian and S. R. Marder, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1703.
- 57 B. Domercq, R. D. Hreha, Y.-D. Zhang, N. Larribeau, J. N. Haddock, C. Schultz, S. R. Marder and B. Kippelen, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 1491.
- 58 B. Ma, F. Lauterwasser, L. Deng, S. Zonte, B. J. Kim and J. M. J. Fre \acute{c} chet, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4827.
- 59 K. Walzer, B. Maennig and Pfeiffer K. Leo, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1233.
- 60 C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2001**, *90*, 5048.
- 61 G. F. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich and J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *85*, 3911.
- 62 A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12971.

- 63 Y. J. Su, H. L. Huang, C. L. Li, C. H. Chien, Y. T. Tao, P. T. Chou, S. Datta and R. S. Liu, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 884.
- 64 A. Nakamura, T. Tada, M. Mizukami and S. Yagyu, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 130.
- 65 V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Alivisatos, *Nature*, **1994**, *370*, 354.
- 66 S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi and V. Bulovic', *Nature*, **2002**, *420*, 800.
- 67 M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske and V. I. Klimov, *Nature*, **2004**, *429*, 642.
- 68 N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan and U. Banin, *Science*, **2002**, *295*, 1506.
- 69 B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka and M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*, 1316.
- 70 H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi and M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **1998**, *83*, 7965.
- 71 S. Chaudhary, M. Ozkan and W. C. W. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 2925.
- 72 R. A. M. Hikmet, P. T. K. Chin, D. V. Talapin and H. Weller, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1436.
- 73 J. L. Zhao, J. Y. Zhang, C. Y. Jiang, J. Bohnenberger, T. Basche' and A. Mews, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *295*, 2425.
- 74 N. C. Greenham, X. Peng and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*, 17628.
- 75 D. S. Ginger and N. C. Greenham, *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, 10622.
- 76 D. S. Ginger and N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, 1361.
- 77 Q-X Tong, S-L Lai, M-Y Chan, K-H Lai, Jian-Xin Tang, H-L Kwong, C-S Lee, and S-T Lee, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5851–5855.
- 78 J. Li, C. Ma, J. Tang, C-S Lee, and S. Lee, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 615-619.
- 79 Z. Jiang, Z. Liu, C. Yang, C. Zhong, J. Qin, G Yu, and Y. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3987–3995.
- 80 C-Y Lin, Y-C Lin, W-Y Hung, K-T Wong, R. C. Kwong, S. C. Xia, Y-H Chend and C-I Wu, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3618–3623.
- 81 J. Louie and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11695-11696.
- 82 K. Katsuma and Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 223.
- 83 S. Tao, L. Li, J. Yu, Y. Jiang, Y. Zhou, C-S Lee, S-T Lee, X Zhang, and O. Kwon, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1284.
- 84 LED 夢幻顯示器-OLED 材料與元件，陳金鑫教授、黃孝文註。
- 85 Q. J. Sun, B. H. Fan, Z. A. Tan, C. H. Yang, and Y. F. Lia , Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 163510.
- 86 F. Huang, Y-J Cheng, Y. Zhang, M. S. Liu and Alex K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4495–4509.