

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

有機發光二極體化學材料的合成與性質研究

Synthesis and Characterization of Chemical
Materials for Organic Light-Emitting Diode

研究生：蘇惠真

指導教授：許慶豐 博士

中華民國九三年六月

有機發光二極體化學材料的合成與性質研究
Synthesis and Characterization of Chemical Materials
for Organic Light-Emitting Diode

研究生：蘇惠真

Student: Huei Jen Su

指導教授：許慶豐 博士

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年六月

有機發光二極體化學材料的合成與性質研究

研究生：蘇惠真

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘 要

本論文分為三部分，分別針對聚萘高分子衍生物與銦金屬紅色磷光材料之合成、性質與元件做討論。

在A部分中，我們在fluorene碳-9的位置上導入具有高熱穩定性與電子傳輸特性的剛硬奎琳基團或具有電洞傳輸特性的三苯胺，形成3D-cardo結構，對於此系列PF-Q高分子之熱穩定性、電荷傳輸以及溶解度有相當程度的提升。

在B部分中，我們嘗試將DSA衍生物(DPVBi和DPAVBi)以spiro-linkage的形式導入聚萘高分子的側鏈上，藉此將主鏈的高能量透過Förster能量轉移機制傳輸到低能量的側鏈，最後將光色微調至人眼較敏感的藍光範圍。另一方面，由於spiro-bifluorene中心剛硬的 sp^3 正交結構，有效的提升 T_g ，阻止分子的堆積，降低激發雙體產生的趨勢。

在C部分中，我們在原本放射波長偏向橘光 $Ir(pq)_2acac$ 的螯合基4號碳位置上加入一苯基取代，合成出 $Ir(dpq)_2acac$ ，藉此令放射波長紅位移至較接近紅光的範圍，並增加立體障礙，減低濃度所造成的驟熄效應。更進一步，為了使銦金屬錯合物能夠有效的使用於高分子摻混中，我們設計出 $Ir(pfq)_2acac$ ，藉由fluorenyl的導入來調整光色至更理想的紅光位置，以及藉

由長碳鏈的導入來增加銜金屬錯合物在分子中的分散性，同時加強立體障礙，降低濃度效應，提升放光效率。



Synthesis and Characterization of Chemical Materials for Organic Light-Emitting Diode

Student: Huei Jen Su

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

This thesis is divided into three parts regarding the synthesis and characterization of polyfluorene derivatives and two new red phosphorescent iridium complexes. We also report the fabrication and performance of the devices based on these materials.

In part A, three novel blue-light-emitting copolymers (PF-Q series) with bulky 2,4-diphenylquinoline and/or triphenylamine pendant groups attached at the C-9 position of fluorene have synthesized. The results from photoluminescence reveal that both the side chains and the polyfluorene main chain retain their own electronic characteristics in these copolymers. Furthermore, they also possess high thermal stability, good charge injection/transport ability and better solubility.

In part B, we report the synthesis, photophysics, electrochemistry, and device performance of two DSA-containing fluorene copolymers, SFD(1/4) and SFA(1/4). As a result of color tuning through efficient Förster energy transfer from the higher-energy polyfluorene backbone to the lower-energy pendants, the emission maxima of these polyfluorenes shift to the wavelength where the human eye is more sensitive; however, the color of emission is still in the pure blue region.

In part C, the synthesis, photophysics, electrochemistry, and device performance of two new iridium complexes, Ir(dpq)₂acac and Ir(pfq)₂acac, are reported. For Ir(dpq)₂acac, one phenyl group has been introduced onto C-4 position of the quinoline to tune the emission color and to improve steric hindrance around the metal center. For Ir(pfq)₂acac, a 9,9-dioctylfluorene group has been replaced with the phenyl group at C-2 position of the quinoline. The extent of conjugation leads to an ideal red phosphorescence, while the presence of bulky ligands results in amorphous materials and prevents self-quenching.



謝誌

研究所兩年的日子過的比自己想像中還要快，沒想到我一下子就要畢業了，不過這都要感謝在我週遭的每一個人對我的幫助。首先，感謝我的指導教授許慶豐老師兩年來細心的教導，雖然老師看起來很嚴肅，但是實際上他真的是一個好人，總會盡己所能的幫助學生。兩年來，看著老師的改變，心中充滿了”哇!哇!哇!”的驚嘆聲，改變實在是太大了。同時，也感謝口試委員陶雨台教授和季昀教授百忙之中費心審查這份論文，並在口試當天給我很多的指導和建議。

在實驗室方面，感謝芳奕、老周、老張、小吳、小馨、阿賢、阿慶、桂如等學長姐的幫助，總是在我有疑問的時候，熱心的給予指導。也感謝我的兩位同學翔暘與康哥的相互扶持，以及冷汗、雅嫻、大乘、冠宇、菱均等學弟妹在想法與生活上的刺激，使得我的研究生生涯增添了不少樂趣。在實驗量測方面，感謝NMR是張小姐及Mass室李小姐的幫助；在實驗元件部份，感謝中研院陶雨台教授指導，及簡金雄學長對於C部分的元件製作。另外，還要謝謝隔壁實驗室的郁培常常陪我玩，可愛的豆豆龍(基育)之可愛的笑容，讓我每天都有好心情。在私生活方面，室友可愛佳珍、漂亮卓芳、耍寶如惠讓我的生活充滿了樂趣與與笑聲，還有有氣質又愛生氣的惠文室友不要再那麼容易被我激怒了。

最後要感謝我的家人給予我無比的支持，如果沒有你們，就不會有現在的我。當然，還有很多很多在這段日子幫助過我的人，雖然不能一一詳述，但是我仍然由衷感謝你們，我要大聲的向你們說：

謝謝 ^o^.....

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
謝誌	v
目錄	vi
圖目錄	x
表目錄	xv
附圖目錄	xvii
附表目錄	xx

高分子有機發光二極體簡介

第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 高分子有機發光二極體(PLED)發展	1
1.3 PLED元件裝置與發光原理	4
1.4 高分子發光材料簡介	6
1.5 目前常用的高分子發光材料	8
第二章 結論	12
參考文獻	13

A部分

第一章 緒論	14
1.1 前言	14
1.2 聚芴(Polyfluorene)的歷史回顧	14
1.3 研究動機	15
第二章 實驗	17
2.1 藥品	17
2.2 使用儀器(Part A、B、C)	18

2.3 性質測量(Part A、B、C).....	20
2.4 合成部份.....	23
第三章 結果與討論.....	36
3.1 合成部份.....	36
3.2 物理性質.....	40
3.2.1 GPC測量.....	40
3.2.2 DSC和TGA測量.....	40
3.2.3 溶解度測試.....	44
3.3 光學性質.....	46
3.3.1 PF-Q系列聚萘 - UV-vis吸收光譜與PL放射光譜.....	46
3.3.2 PF-Q1、PF-Q2聚萘 - 主鏈與側鏈間之能量轉移.....	47
3.3.3 量子效率測量.....	51
3.4 電化學性質.....	53
3.5 薄膜熱穩定性測量.....	58
3.6 元件電激發光性質.....	61
3.6.1 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質測量.....	61
3.6.2 PF-Q2元件電激發光性質.....	63
第四章 結論.....	68
參考文獻.....	69

B部分

第一章 緒論.....	70
1.1 前言.....	70
1.2 研究動機.....	72
第二章 實驗.....	73
2.1 藥品.....	73
2.2 合成部份.....	74
第三章 結果與討論.....	83
3.1 合成部份.....	83

3.2 物理性質	88
3.2.1 GPC測量	88
3.2.2 DSC和TGA測量	88
3.2.3 溶解度測試	92
3.3 光學性質	93
3.3.1 SFD系列聚萘 - UV-vis吸收光譜與PL放射光譜	93
3.3.2 SFD(1/4)- 主鏈與鏈間的能量轉移	96
3.3.3 SFA(1/4) - UV-vis吸收光譜與PL放射光譜	98
3.3.4 SFA(1/4)摻雜在PF-TPA-OXD中的光學性質研究	100
3.3.5 量子效率測量	102
3.4 電化學性質	104
3.5 薄膜熱穩定性測量	109
3.6 元件電激發光性質	112
3.6.1 高分子有機發光二極體元件製作與光電性質量測	112
3.6.2 SFD(1/4)元件電激發光性質	112
3.6.3 以SFD(1/4)與MEH-PPV製成白光高分子發光二極體	115
3.6.4 SFA(1/4)元件電激發光性質	119
第四章 結論	124
參考文獻	125
C部分	
第一章 緒論	126
1.1 前言	127
1.2 磷光材料發光原理	127
1.3 磷光材料簡介	128
1.4 研究動機	134
第二章 實驗	137
2.1 藥品	137
2.2 合成部份	138
第三章 結果與討論	144

3.1 合成部份	144
3.2 X-ray單晶繞射	147
3.3 熱性質-DSC和TGA測量	151
3.4 光學性質	153
3.4.1 UV-vis吸收光譜與PL放射光譜	153
3.4.2 量子效率與半生期	154
3.5 電化學性質	156
3.6 元件電激發光性質	159
3.6.1 Ir(dpq) ₂ acac元件電激發光性質	159
3.6.2 Ir(pfq) ₂ acac混摻在PBD-PVK(30 wt.%)中的元件電激發光性質	161
第四章 結論	169
參考文獻	170



圖目錄

圖 1	單層式發光二極體元件	5
圖 2	影響高分子能隙的五個因素	6
圖 3	以fluorene為核心，共聚不同分子而產生RGB三種激發光高分子	7
圖 4	構成聚合物 π 共軛的主要電激發光基團	8
圖 5	電激發光聚合物的主要類別	8
圖 6	不同側鏈取代基PPV衍生物	9
圖 7	PTs的衍生物	10
圖 7	PTs的共聚物	11
圖 A-1	PF-Q1之DSC圖	41
圖 A-2	PF-Q2之DSC圖	42
圖 A-3	PF-QA之DSC圖	42
圖 A-4	PF-Q1之TGA圖	43
圖 A-5	PF-Q2之TGA圖	43
圖 A-6	PF-QA之TGA圖	44
圖 A-7	PF-Q1的CHCl ₃ 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis吸收光譜(film UV)、CHCl ₃ 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)	48
圖 A-8	PF-Q2的CHCl ₃ 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis吸收光譜(film UV)、CHCl ₃ 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)	48
圖 A-9	PF-QA的CHCl ₃ 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis吸收光譜(film UV)、CHCl ₃ 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)	49
圖 A-10	POF、PF-Q1、PF-Q2、PF-QA(in CHCl ₃)之吸收/放射光譜	49
圖 A-11	PF-Q1(solution, excited by 340 nm; λ_{em} =418 nm)& dpq(in CHCl ₃)之吸收/放射/激發光譜	50
圖 A-12	PF-Q2(solution, excited by 340 nm; λ_{em} =418 nm)& dpq(in CHCl ₃)之吸收/放射/激發光譜	50

圖 A-13 PF-QA(solution, excited by 310 nm; $\lambda_{em}=418$ nm) 、tpa(in CHCl_3) & dpq(in CHCl_3)之吸收/放射/激發光譜.....	51
圖 A-14 PF-Q1 薄膜態之CV圖.....	55
圖 A-15 PF-Q2 薄膜態之CV圖.....	56
圖 A-16 PF-QA 薄膜態之CV圖.....	56
圖 A-17 POF 薄膜態之CV圖.....	57
圖 A-18 POF薄膜熱穩定性比較.....	58
圖 A-19 PF-Q1 薄膜熱穩定性比較.....	59
圖 A-20 PF-Q2 薄膜熱穩定性比較.....	59
圖 A-21 PF-QA 薄膜熱穩定性比較.....	60
圖 A-22 ITO清洗流程.....	63
圖 A-23 Device I L-V-I圖，內插:不同電壓下的EL.....	66
圖 A-24 PF-Q2的放射光譜與Ir(pfq) ₂ acac的吸收/放射光譜疊圖.....	66
圖 A-25 Device II L-V-I圖，內插:不同電壓下的EL.....	67
圖 B-1 DSA分子模型圖.....	70
圖 B-2 DPVBi之結構.....	71
圖 B-3 DPAVBi之結構.....	71
圖 B-4 SFD(1/4)之DSC圖.....	89
圖 B-5 SFA(1/4)之DSC圖.....	90
圖 B-6 SFD(1/2)之TGA圖.....	90
圖 B-7 SFD(1/4)之TGA圖.....	91
圖 B-8 SFA(1/4)之TGA圖.....	91
圖 B-9 POF之化學結構.....	94
圖 B-10 sp-DPVBi之化學結構.....	94
圖 B-11 B4之化學結構.....	95
圖 B-12 SFD(1/2)的 CHCl_3 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis吸收光譜(film UV)、 CHCl_3 溶液放射發光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL).....	95

圖 B-13 SFD(1/4)的CHCl ₃ 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis吸收光譜(film UV)、CHCl ₃ 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)	96
圖 B-14 SFD(1/2), POF & sp-DPVBi之薄膜吸收/放射光譜	97
圖 B-15 SFD(1/4), POF & sp-DPVBi之薄膜吸收/放射光譜	97
圖 B-16 相同吸收(@ 380nm)的條件下，4*POF、sp-DPVBi、4*POF+sp-DPVBi與SFD(1/4)的放射強度比較	98
圖 B-17 SFA(1/4)的CHCl ₃ 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、固態UV-vis吸收光譜(film UV)、CHCl ₃ 溶液放射光譜(sol. PL)、固態放射光譜(film PL)	99
圖 B-18 SFA(1/4) (solution, excited by 380 nm; λ_{em} =467 nm), POF & B4之溶液態(in CHCl ₃)吸收/放射光譜/激發光譜	100
圖 B-19 SFA(1/4)摻雜在PF-TPA-OXD中(重量比)，最大放射波長的變化	101
圖 B-20 SFA(1/4)摻雜在PF-TPA-OXD(重量比)中放射強度的變化	102
圖 B-21 sp-DPVBi、POF和化合物B4能階圖	105
圖 B-22 SFD(1/4)溶液態之CV圖	106
圖 B-23 sp-DPVBi溶液態之CV圖	106
圖 B-24 POF溶液態之CV圖	107
圖 B-25 SFA(1/4)溶液態之CV圖	107
圖 B-26 化合物B4溶液態之CV圖	108
圖 B-27 POF薄膜熱穩定性比較	110
圖 B-28 SFD(1/4)薄膜熱穩定性比較	110
圖 B-29 SFA(1/4)薄膜熱穩定性比較	111
圖 B-30 Device I、Device II之電流密度-電壓-亮度圖	113
圖 B-31 Device II在不同電壓下EL，內插: Device I在7 V時的EL	114
圖 B-32 Device II 電流密度-外部量子效率圖	114
圖 B-33 (a)0.5 wt% MEH-PPV摻混在SFD(1/4)中的PL與MEH-PPV溶液態(in toluene)的吸收/放射光譜(b) Device III在不同電壓下EL圖	117
圖 B-34 Device III電流密度vs. 外部量子效率圖	117
圖 B-35 Device III亮度-電壓-電流密度圖	118

圖 B-36 SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在PF-TPA-OXD中的EL	121
圖 B-37 SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在PF-TPA-OXD中的C.I.E.....	121
圖 B-38 SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在PF-TPA-OXD中的亮度-電壓	122
圖 B-39 SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在PF-TPA-OXD中不同電壓下EL ; (a) 1:0,(b)1:5,(c)1:10,(d)1:20	122
圖 B-40 SFA(1/4)以不同比例摻混(w/w)在PF-TPA-OXD中電流密度-外部量子效率 圖	123
圖 C-1 磷光材料發光原理	127
圖 C-2 Ir(mppy) ₃ 與m-PF-ph之結構	129
圖 C-3 FIrpic與FIr6之結構	129
圖 C-4 PtOEP與Ir(btp) ₂ acac之結構	130
圖 C-5 Ir(piq) ₃ 之結構	130
圖 C-6 成功大學孫亦文老師實驗室發表之磷光材料結構	131
圖 C-7 陳壽安教授實驗室發表之高分子磷光材料結構	132
圖 C-8 Tokito發表之高分子磷光材料結構	133
圖 C-9 S. R. Forrest和M. E. Thompson發表之磷光材料結構	135
圖 C-10 銥金屬雙體錯合物與C [^] N ₂ Ir(LX)的立體結構	144
圖 C-11 Ir(dpq) ₂ acac之ORTEP圖	147
圖 C-12 Ir(pfq) ₂ acac之DSC圖	151
圖 C-13 Ir(dpq) ₂ acac之TGA圖	151
圖 C-14 Ir(pfq) ₂ acac之TGA圖	152
圖 C-15 Ir(dpq) ₂ acac、dpq、Ir(pfq) ₂ acac與pfq在THF中的吸收光譜	154
圖 C-16 Ir(pq) ₂ acac、Ir(dpq) ₂ acac、Ir(pfq) ₂ acac在THF溶液UV-vis吸收/放射光譜	155
圖 C-17 Ir(pq) ₂ acac溶液態之CV圖	157
圖 C-18 Ir(dpq) ₂ acac溶液態之CV圖	158
圖 C-19 Ir(pfq) ₂ acac溶液態之CV圖	158
圖 C-20 Ir(dpq) ₂ acac元件結構圖	159

圖 C-21 NPB、CBP、BCP、Alq結構	160
圖 C-22 Ir(btp) ₂ acac、Ir(pfq) ₂ acac吸收/放射光譜與PBD-PVK(30 wt.%)的放射光譜疊圖	164
圖 C-23 Ir(pfq) ₂ acac以不同濃度摻混在PBD-PVK(30 wt.%)的PL	165
圖 C-24 Ir(pfq) ₂ acac以不同濃度摻混在PBD-PVK(30 wt.%)的EL	165
圖 C-25 ITO/PEDOT:PSS/Ir complex(x mol%):PBD-PVK(30 wt.%) /TPBI/ Mg:Ag/Ag的能階圖	166
圖 C-26 Ir(pfq) ₂ acac在不同濃度(mol%)的I-V圖	166
圖 C-27 ITO/PEDOT:PSS/Ir complex(0.5 mol%):PBD-PVK(30 wt.%) /TPBI/ Mg:Ag/Ag電流密度-外部量子效率圖	167
圖 C-28 ITO/PEDOT:PSS/Ir complex(0.5 mol%):PBD-PVK(30 wt.%) /TPBI/ Mg:Ag/Ag在不同電壓下的EL	167



表 目 錄

表 A-1 PF-Q系列之分子量.....	40
表 A-2 PF-Q系列之DSC與TGA的數據分析表.....	41
表 A-3 PF-Q系列之溶解度測試.....	45
表 A-4 PF-Q系列、dpq、tpa與POF之UV-vis吸收與PL放射量測表.....	47
表 A-5 PF-Q系列之量子效率.....	52
表 A-6 PF-Q系列薄膜態的氧化還原電位及HOMO、LUMO.....	55
表 A-7 ITO/PEDOT:PSS/Polymer/TPBI/Mg:Ag/Ag之元件特性.....	65
表 B-1 SFD系列與SFA(1/4)的分子量.....	88
表 B-2 SFD系列、SFA(1/4)之DSC與TGA的數據分析表.....	89
表 B-3 SFD(1/2)、SFD(1/4)、SFA(1/4)之溶解度測試.....	92
表 B-4 SFD系列、sp-DPVBi、SFA(1/4)、DPAVBi與POF之UV-vis吸收與PL放射量測表.....	94
表 B-5 SFD(1/4)和SFA(1/4)之量子效率.....	101
表 B-6 SFD(1/4)、sp-DPVBi、POF、SFA(1/4)、化合物B4溶液態的氧化還原電位及HOMO、LUMO.....	105
表 B-7 ITO/PEDOT/EL/(TPBI)/Mg:Ag/Ag的元件效率.....	118
表 B-8 ITO/PEDOT/SFA(1/4):PF-TPA-OXD/TPBI/Mg:Ag/Ag的元件效率.....	123
表 C-1 Ir(dpq) ₂ acac晶格數據.....	148
表 C-2 Ir(dpq) ₂ acac特殊位置之鍵長、鍵角與扭曲角度.....	149
表 C-3 Ir(dpq) ₂ acac、Ir(pfq) ₂ acac之熱性質.....	150
表 C-4 Ir(pq) ₂ acac、Ir(dpq) ₂ acac、Ir(pfq) ₂ acac、Ir(btp) ₂ acac之吸收/放射光譜位置、半生期、量子效率.....	153
表 C-5 Ir(pq) ₂ acac、Ir(dpq) ₂ acac與Ir(pfq) ₂ acac的溶液態氧化還原電位及HOMO、LUMO.....	157
表 C-6 Ir(btp) ₂ acac 與Ir(dpq) ₂ acac元件數據比較.....	161

表 C-7 Ir(btp)₂acac、Ir(dpq)₂acac與Ir(pfq)₂acac以不同濃度摻雜在PBD-PVK(30 wt.%)
的元件數據168



附圖目錄

附圖 1. 2,7-Dibromo-9,9-di(4-nitrophenyl)fluorene，化合物A1的 ¹ H-NMR光譜圖	172
附圖 2. 2,7-Dibromo-9,9-di(4-nitrophenyl)fluorene的，化合物A1的 ¹³ C-NMR光譜圖	173
附圖 3. 2,7-Dibromo-9,9-bis[5-(3-phenyl-2,1-benzisoxazolyl)]fluorene，化合物A2的 ¹ H-NMR光譜圖.....	174
附圖 4. 2,7-Dibromo-9,9-bis[5-(3-phenyl-2,1-benzisoxazolyl)]fluorene，化合物 A2 ¹³ C-NMR光譜圖.....	175
附圖 5. 2,7-Dibromo-9,9-bis(4-amino-3-benzoylphenyl)fluorene，化合物A3的 ¹ H-NMR光譜圖.....	176
附圖 6. 2,7-Dibromo-9,9-bis(4-amino-3-benzoylphenyl)fluorene，化合物A3的 ¹³ C-NMR光譜圖.....	177
附圖 7. 2,7-Dibromo-9,9-bis(4-acetylphenyl)fluorene，化合物A4的 ¹ H-NMR光譜圖	178
附圖 8. 2,7-Dibromo-9,9-bis(4-acetylphenyl)fluorene，化合物A4的 ¹³ C-NMR光譜圖	179
附圖 9. 單體Q1的 ¹ H-NMR光譜圖.....	180
附圖 10. 單體Q1的 ¹³ C-NMR光譜圖.....	181
附圖 11. 單體Q2的 ¹ H-NMR光譜圖.....	182
附圖 12. 單體Q2的 ¹³ C-NMR光譜圖.....	183
附圖 13. 高分子PF-Q1的 ¹ H-NMR光譜圖.....	184
附圖 14. 高分子 PF-Q1的 ¹³ C-NMR光譜圖.....	185
附圖 15. 高分子PF-Q2的 ¹ H-NMR光譜圖.....	186
附圖 16. 高分子PF-Q2的 ¹³ C-NMR光譜圖.....	187
附圖 17. 高分子PF-QA的 ¹ H-NMR光譜圖.....	188
附圖 18. 高分子PF-QA的 ¹³ C-NMR光譜圖.....	189

附圖 19. 2,4-Diphenylquinoline的 ¹ H-NMR光譜圖	190
附圖 20. 2,4-Diphenylquinoline的 ¹³ C-NMR光譜圖	191
附圖 21. 2,7- Dibromo -2',7'- bis(bromomethyl)-9,9'-spirobifluorene , 化合物B1的 ¹ H-NMR光譜圖	192
附圖 22. 2,7- Dibromo -2',7'- bis(bromomethyl) -9,9'-spirobifluorene , 化合物B1的 ¹³ C-NMR光譜圖	193
附圖 23. 2,7-Dibromo-2',7'-bis(diethoxyphosphorylmethyl)-9,9'- spirobifluorene 化合 物B2的 ¹ H-NMR光譜圖	194
附圖 24. 2,7-Dibromo-2',7'-bis(diethoxyphosphorylmethyl)-9,9'- spirobifluorene 化合 物B2的 ¹³ C-NMR光譜圖	195
附圖 25. 2,7-Dibromo-2',7'-bis(2,2-diphenylvinyl)- 9,9'-spirobifluorene , 化合物B3的 ¹ H-NMR光譜圖	196
附圖 26. 2,7-Dibromo-2',7'-bis(2,2-diphenylvinyl)- 9,9'-spirobifluorene , 化合物B3的 ¹ H- ¹ H COSY光譜圖	197
附圖 27. 2,7-Dibromo-2',7'-bis(2,2-diphenylvinyl)-9,9'- spirobifluorene , 化合物B3的 ¹³ C-NMR光譜圖	198
附圖 28. 2,7-Dibromo-2',7'- bis[4'-(diphenylamino)styryl]- 9,9'-spirobifluorene , 化合 物B4的 ¹ H-NMR光譜圖	199
附圖 29. 2,7-Dibromo-2',7'- bis[4'-(diphenylamino)styryl]- 9,9'-spirobifluorene , 化合 物B4的 ¹ H- ¹ H COSY光譜圖	200
附圖 30. 2,7-Dibromo-2',7'- bis[4'-(diphenylamino)styryl]- 9,9'-spirobifluorene , 化合 物B4的 ¹³ C-NMR光譜圖	201
附圖 31. 高分子SFD(1/2)的 ¹ H-NMR光譜圖	202
附圖 32. 高分子SFD(1/4)的 ¹ H-NMR光譜圖	203
附圖 33. 高分子SFD(1/4)的 ¹³ C-NMR光譜圖	204
附圖 34. 高分子SFA(1/4)的 ¹ H-NMR光譜圖	205
附圖 35. 高分子SFA(1/4)的 ¹³ C-NMR光譜圖	206
附圖 36. Ir(dpq) ₂ acac的 ¹ H-NMR光譜圖	207
附圖 37. Ir(dpq) ₂ acac的 ¹³ C-NMR光譜圖	208

附圖 38. 2-Acetyl-9,9-dioctylfluorene，化合物C1的 ¹ H-NMR光譜圖	209
附圖 39. 2-Acetyl-9,9-dioctylfluorene，化合物C1的 ¹³ C-NMR光譜圖.....	210
附圖 40. 2-(9,9-dioctyl-9H-2-fluorenyl)-4-phenylquinoline，化合物C2的 ¹ H-NMR光譜 圖	211
附圖 41. 2-(9,9-dioctyl-9H-2-fluorenyl)-4-phenylquinoline，化合物C2的 ¹³ C-NMR光 譜圖	212
附圖 42. Ir(pfq) ₂ acac的 ¹ H-NMR光譜圖.....	213
附圖 43. Ir(pfq) ₂ acac的 ¹³ C-NMR光譜圖	214



附表目錄

附表一 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{acac}$ X-ary 晶格繞射數據215

