

第一章、序論

進入二十一世紀資訊爆炸時代，顯示器在人機互動介面功能愈形重要。隨著科技的迅速發展，傳統的陰極射線管(cathode ray tube, CRT)顯示技術已無法滿足大眾需求，輕薄省電、高畫質的平面顯示器 (flat panel display, FPD)，將成為未來平面顯示器的主流。

近年來，液晶顯示器 (liquid crystal display, LCD) 在大、中、小尺寸面板應用極廣，已成為FPD的主流。但LCD 並非沒有缺點。因為LCD 本身並不發光，必須加裝背光模組及彩色濾光片才能達成全彩，對其重量、厚度、耗電與成本自然產生不利的影響。受限於液晶分子偏轉速度影響，LCD 有低應答速度的缺點，造成在播放動畫時有殘影的問題；在大角度觀看時，也有影像模糊的缺點。

有機發光二極體 (organic light emitting diode, OLED) 是另一種全新的顯示器體系。雖然起步較晚，但夾帶著自發光、廣視角、快速應答、輕薄、可撓曲及製程簡單等優勢，使得各國大廠競相研發，產品也陸續問世量產。因此OLED被譽為次世代的明星平面顯示技術。

1-1 電致發光簡介與歷史回顧

有機電激發光元件的技術依所使用的載子傳遞層與發光層等有機薄膜

材料之不同可概分成兩系統，一是以染料及顏料為材料之小分子元件，另一個是以共軛性高分子為材料之高分子元件系統；前者真空蒸鍍膜製作元件，後者則採溶液塗膜方式。由於有機電激發光元件具有發光二極體（light-emitting diode, LED）整流與發光的特性，因此小分子有機電激發光元件亦被稱為 OLED（organic light emitting diode），高分子有機電激發光元件則被稱為 PLED（polymeric light-emitting diode）。

1963 年，Pope 等人在 20mm 厚的 anthracene 單晶上，施以高達 400V 外加電壓，觀察到電致發光（electroluminescence）現象¹，此為有機材料應用於電致發光的濫觴。由於單晶成長以及大面積化困難，限制了其商業化的發展，因此在接下來的二十年中，對有機電激發光的發展只停留在學術研究。直到 1987 年，美國柯達公司的 Tang 與 VanSlyke² 以簡易的熱蒸鍍方式將 Alq₃ [Tris-(8-hydroxyquinolinol)aluminum] 及 diamine 製成一種雙層非晶質（amorphous）有機薄膜的元件（圖 1-1），此元件具有高量子效率（1%）與低驅動電壓（< 10 V），OLED 才有革命性的發展。1990 年，英國劍橋大學研究團對發表，以共軛高分子 PPV（圖 1-2）作為發光層之 PLED 元件（ITO/PPV/Ca）³，自此高分子材料也開始投身於電致發光的應用。不但再引發第二波研究熱潮，更確立了 OLED 在二十一世紀產業中所佔有的重要地位。

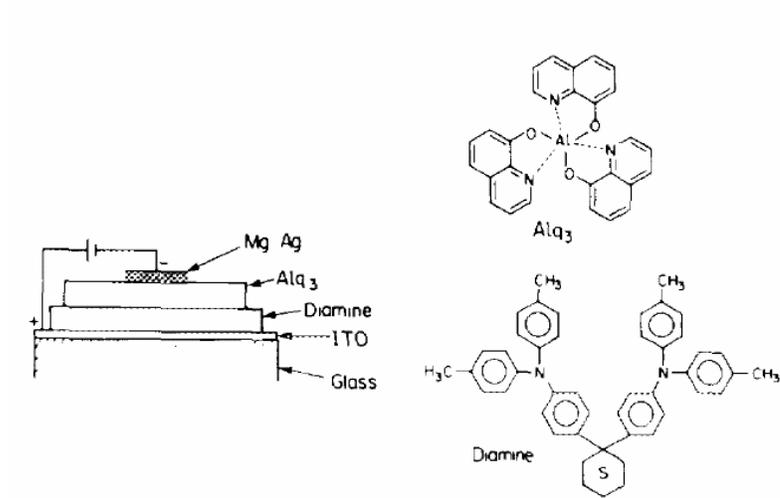


圖 1-1 Tang 與 VanSlyke 所用元件結構²

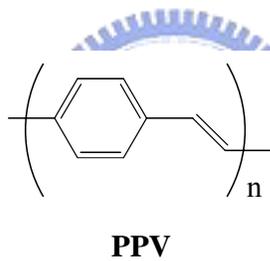


圖 1-2 PPV 化學結構

1-2 常見有機發光二極體材料

1-2-1 電洞傳輸材料 (hole transporting material, HTM)

電洞傳輸材料能幫助電洞由陽極注入並傳輸電洞往陰極方向移動層。一般而言，電洞傳輸材料擁有高的電洞遷移率 (hole mobility) 及容易失去電子的特性。常見的這些有機材料幾乎都是 triarylamines 的結構例如，*N,N'*-di-*m*-tolyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) 和

為廣泛應用的紅、綠磷光主發光體材料。高分子主發光體中，以 Polyfluorenes (PFs)¹³ 最為廣泛應用，因 PF 具有良好化學安定性及熱穩定性外，在電激發及光激發下，皆有優越的發光效率，也可當作紅磷光主發光體材料¹⁴。

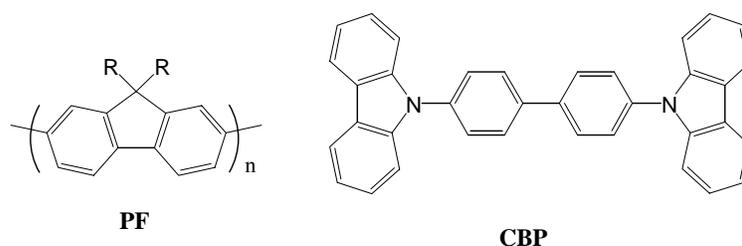
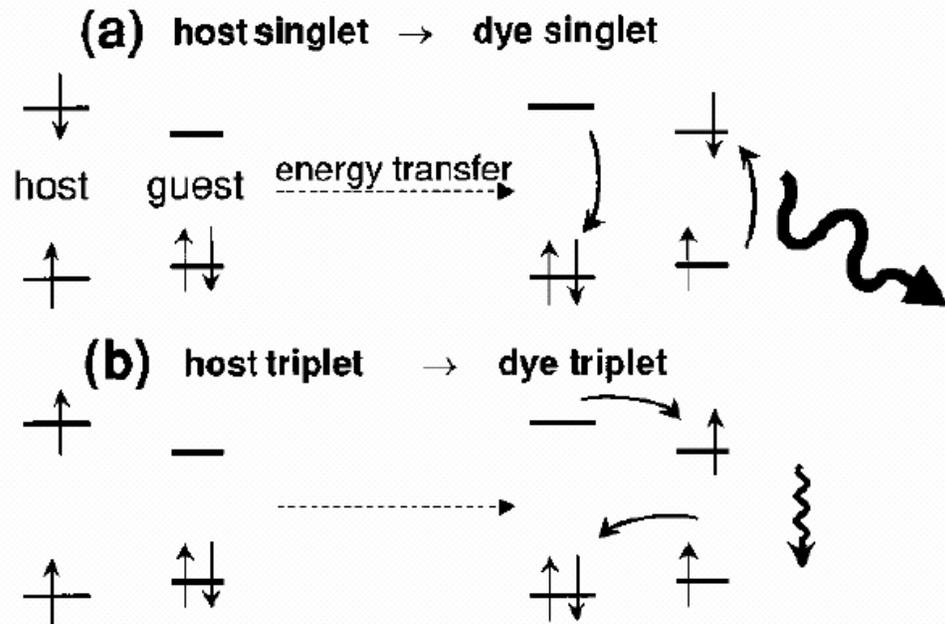


圖 1-5 PF 和 CBP 化學結構

1-2-4 磷光發光材料 (phosphorescence material)

根據理論推測，有機分子受電場激發後會有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)，並以非放輻射方式釋出能量而損失大部分的效能，降低發光效率。使用磷光客發光體，能回收此三重態能量成為成為光子貢獻到元件的發光效率¹⁵。比較摻雜螢光與磷光客發光體 (圖 1-6)，當前者獲得主發光體的三重態能量後，仍然以非輻射方式釋放能量 (路徑 b)；反觀後者獲得主發光體的單重或三重態能量後，最後都能夠以輻射方式緩解 (路徑 c、d)，將能量全部轉為光子。最典型的磷光材料就非 Ir(ppy)₃ 莫屬，以 Ir(ppy)₃ 客發光體的小

Energy transfer to fluorescent dyes



Energy transfer to phosphorescent dyes

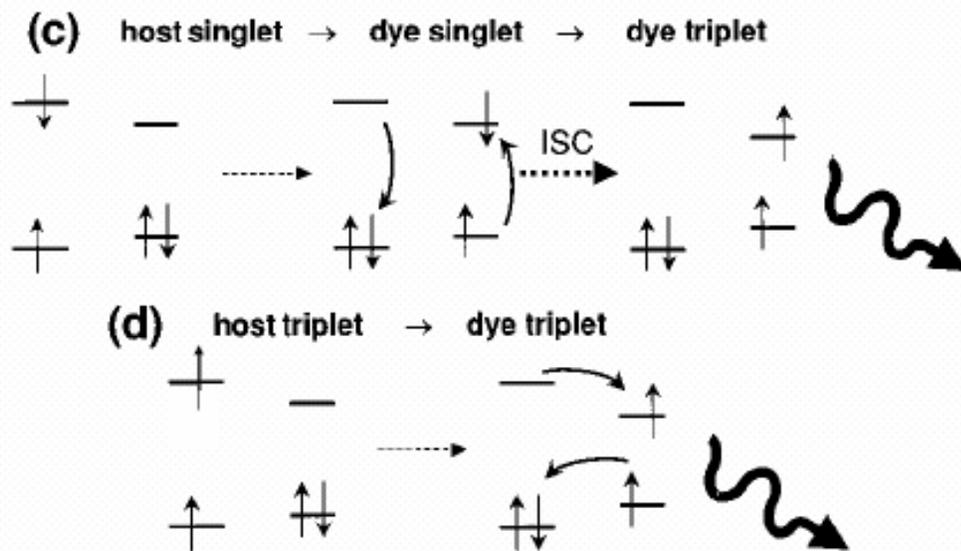


圖 1-6 主/客發光體間能量傳輸示意圖¹⁵

分子¹⁶和高分子¹⁷元件都已經逼近元件效率的極限值，有此可見磷光材料的重要性。

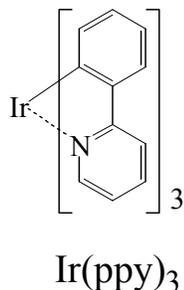


圖 1-7 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 化學結構

1-3 研究內容提要

本文第三章針對藍光主發光體 **DPVBi** ($T_g = 64\text{ }^\circ\text{C}$) 熱穩定性不足之缺失進行改進。我們導入 spiro 骨幹，並保留 **DPVBi** 優異的發光特性，合成出高熱穩定性的 **DPVSBF** ($T_g = 115\text{ }^\circ\text{C}$)，並比較兩者元件壽命的優劣。第四章中，延續上一章基礎，我們引入咔唑 (carbazole) 官能團取代 **DPVBi** 中心的聯苯基團 (biphenyl) 希望得到具有電洞傳輸性之藍光發光體。比較咔唑環上之 2,7 和 3,6 位置取代對物性、化性與元件特性的影響；並於咔唑上 N 原子上進行不同取代基之修飾。第五章則偏向元件放光機制的探討：透過具有不同電荷傳輸側鏈之 PF 高分子主發光體與紅色磷光材料的搭配，使磷光材料成為深層或淺層載子陷阱，造成元件內部為能量轉移 (energy transfer) 機制或電荷捕捉 (charge trapping) 機制主宰紅色發光；同時也找到最佳的

主/客發光體組合，得到高效率的紅光磷光元件。第六章我們僅利用兩種單體進行聚合，便得到一含有電子與電洞傳輸官能團之藍光高分子 **PFA-OXD**。此高分子具備高熱穩定性 ($T_g = 306\text{ }^\circ\text{C}$) 且未喪失溶液加工性；元件結果顯示，**PFA-OXD**不但是優異的藍光材料更適合作為紅色磷光材料的主發光體。最後一章，對本文實驗進行總結並提出未來的可能工作方向。



参考文献

1. Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2024.
2. Tang, C.W.; VanSlyke, S.A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Burroughes, J. H. ;Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, *347*, 539.
4. O'Brien, D. F.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Koene, B. E.; Loy D. E.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1108.
5. Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Burn, P. L.; Holmes, A. B., Kraft, A. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793.
6. Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, J.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1489
7. Bettenhausen, J.; Strohrriegl, P. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 507.
8. Salbeck, J.; Weissörtel, F. *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 121.
9. Wang, J. F.; Jabbour, G. E.; Mash, E. A.; Anderson, J.; Zhang, Y.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N.; Kippelen, B. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1266.
10. Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853.
11. Shi, J.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3201.
12. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.;

- Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
13. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
14. Jiang, C.; Yang, W.; Peng, J.; Xiao, S.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 537.
15. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.
16. Ilkai, M.; Ichinosawa, S.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 156.
17. Yang, X.; Müller, D. C.; Neher, D.; Meerholz K. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 948.



第二章、實驗方法與步驟

2-1 藥品

Aliquate® 336	購自 Lancaster
Bromine	購自 ACROS
Bromobenzene	購自 JANSSEN
2-Bromopropane	購自 Lancaster
Tributyl borate	購自 ACROS
<i>n</i> -Butyl lithium (2.5 M in hexane)	購自 ALDRICH
Copper(II) bromide	購自 SHOWA
18-Crown 6-ether	購自 TCI
Copper	購自 ALDRICH
4,4'-Dibromobiphenyl	購自 ACROS
1,1-Diphenylethylene	購自 ALDRICH
4-Iodotoluene	購自 TCI
Trimethyl borate	購自 ACROS
Phenylboronic acid	購自 Lancaster
Potassium carbonate	購自 Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)	購自 Lancaster



上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑中 THF 經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾，其餘皆購自於 Merck、TEDIA、Fisher Scientific 和聯工等公司。

2-2 使用儀器及測量方法

◆ 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity-300 MHz 或 UNITY INOVA AS500 (500 MHz) 核磁共振光譜儀以及 Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。

◆ 薄層色層分析法 (TLC)

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



◆ 管柱層析法

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

◆ 微差掃描卡計 (DSC)

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC。測試方式為：量取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣為 100 mL/min 下，升溫速率 20 °C/min，降溫速率 40 °C/min；玻璃轉移溫度由第二段升溫決定。

◆ 熱重量分析儀 (TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器，測試方法為取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 100 mL/min 下，由 35 °C 至 800 °C 以每分鐘 20 °C 升溫速率，來分析裂解之情形。

◆ 凝膠滲透層析儀 (GPC)

使用 Waters 410 Differential Refractometer，Waters 600 Controller，和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 polystyrene 當標準品，THF 為沖提液，樣品濃度為 2 mg/1 mL THF，流速為 1 mL/min，column 溫度設定為 45 °C。

◆ 質譜儀 (Mass Spectroscopy)

使用 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer (高效能質譜儀)。

◆ 元素分析儀 (Elemental analyzer, EA)

Heraeus CHN-O-Rapid 元素分析儀。

◆ 電子吸收光譜儀 (UV/vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 diode-array spectrophotometer，配製液體樣品置於 10 mm 的石英樣品槽，或將樣品旋轉塗佈於石英片上進行測量。

◆ 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4500 luminescence spectrometer。

◆ 原子力顯微鏡

使用 Digital Nanoscope IIIa instrument。

◆ 循環伏特安培計 (Cyclic Voltammetry, CV)

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

- I. 小分子樣品: 還原電位測量，首先配置含有 10^{-3} M 樣品及 0.1M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) 的 THF 電解液，通入氮氣 1 分鐘， Ag/AgNO_3 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) 為內參考電位，白金絲為導電電極，而工作電極以金電極浸入汞中 (~ 1 min)，製成汞覆蓋表面之修飾電極，掃瞄速率為 50 mV/S。氧化電位測量: 首先配置含有 10^{-3} M 樣品及 0.1M (TBAHFP) 的 CH_2Cl_2 電解液，以白金工作電極進行測量。
- II. 高分子樣品: 將高分子直接旋轉塗佈於石墨工作電極上，於內含 0.1 M TBAHFP 的 acetonitrile 電解液進行氧化還原電位量測。

以循環伏安 (CV) 法求得還原起始電位 ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) 和氧化起始電位 ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$)。再利用下列公式¹來計算最高已填滿分子軌域 (HOMO)、最低未填滿分子軌域 (LUMO) 值，其中還原起始電位 ($E_{\text{onset}}^{\text{red}}$) 和氧化起

始電位(E_{onset}^{ox})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc^+)，常數為 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階²。

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

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

◆ 相對量子效率的測量

為了得知新化合物的量子效率，我們取用一已知量子效率，且類似光色的化合物來做標準品。測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得光譜的積分面積值及激發波長的吸收度代入下列公式³，即可求出未知物的相對量子效率。

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

s 和 r 分別代表待測樣品 (s) 和標準參考品 (r)， Φ 是量子效率，A 是激發波長處的吸收度，I 為螢光放光強度的積分面積，Q 是螢光激發光源所提供光的量子。

- I. 溶液態標準物：我們所使用的標準物為 9,10-diphenylanthracene (DPA)，激發波長為 365 nm，在 cyclohexane 中的量子效率設為 0.9。⁴
- II. 薄膜態標準物：我們使用 poly-2,7-(9,9-dioctylfluorene) 為標準品，其激發波長為 384 nm，量子效率為 0.55。⁵

2-3 有機發光二極體元件製作與光電性質量測（清大鄭建鴻老師實驗室之元件製程設備）

◆ ITO 玻璃前置清潔

截取尺寸為 3.9×3.9 cm 的 ITO 玻璃，置於中性清潔劑：去離子 = 1 : 50 的溶劑中，置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘，在依序於去離子水、丙酮中震盪 5 分鐘，最後以氮氣吹乾。

◆ 光阻劑之旋轉塗佈

取清潔後之 ITO 玻璃，置於旋轉塗佈機上，先滴上數滴光阻劑，啟動開關使之旋轉，轉速為 2000 rpm，時間為 20 秒，旋轉期間再滴入適量光阻劑以確保完整覆蓋，接著將完成的玻璃置於烘箱內於黑暗中 90°C 烘烤 15 分鐘，以除去光阻劑中的溶劑。

◆ 曝光顯影

將上述 ITO 玻璃置於曝光機中，以製備好的光罩圖形覆蓋在 ITO 玻璃上，曝光能量及時間為全光 18 秒；將曝光完成的 ITO 玻璃浸泡於顯影液（去離子水:顯影劑=3:1）中 30 秒，取出玻璃以去離子水沖乾淨。

◆ ITO 玻璃之蝕刻

配製去離子水：濃鹽酸：硝酸 = 50 : 45 : 5 (V/V/V) 之溶液，將曝光顯影之 ITO 玻璃浸泡於蝕刻液中，15 分鐘後取出 ITO 玻璃並以去

離子水將酸液去除，接著以丙酮將光阻劑洗去，在以氮氣吹乾。

◆ 高分子有機發光元件之製作與量測

本實驗所利用的元件結構為 ITO/PEDOT(35 nm)/emitting layer (50-70 nm)/TPBI (30 nm)/Mg₁₀Ag₁ (100 nm)/Ag (100 nm)。其中 ITO 基材與 Mg:Ag 分別為陽極和陰極，Ag 為保護層。為了改善 ITO 表面平整度並增加電洞注入效率，所以在 ITO 表面塗佈上一層具有高導電度及良好熱穩定性的 PEDOT [poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene) sulfonate)] 為電洞注入層。我們採用 25 Ω/□ 的 ITO 玻璃，經過裁切為 3.9 × 3.9 cm 大小，並經過適當的清洗程序(中性清潔劑清洗=>超音波震盪=>丙酮沖洗=>超音波震盪=>乙醇沖洗=>氮氣吹乾=>UV/Ozone Cleaning)。將 PEDOT 與乙醇以體積比 2:1 混合，以 2500 (20/s) /4000 (20/s) 的轉速變化將 PEDOT 旋轉塗佈於 ITO 玻璃上，塗佈完成後，於 80 °C 真空下烘烤 12 小時。以 chlorobenzene 調配所需高分子溶液，再以 4.5 μm 的 Teflon 過濾板進行過濾，並以 1500 (20 秒)/4000 (20 秒) 的轉速變化將過濾所得濾液旋轉塗佈於 PEDOT 層上，塗佈完成後，於 60 °C 真空下烘烤 3 小時。最後將上述 ITO 玻璃放入蒸鍍機中抽真空，直到腔體的真空度達到 3×10^{-6} torr 才可進行蒸鍍薄膜之動作。蒸鍍薄膜之條件為：TPBI 鍍膜速率控制在 2 ~ 3 Å/s 之間，而鎂銀電極鍍膜之速率鎂為 3 Å/s，銀為 0.3 Å/s，鎂：銀 = 10：

1，鎂、銀共蒸鍍之金屬膜厚為 100 nm，最後再鍍上一層 100 nm 的銀為保護層。於鍍膜期間，元件之旋轉速率為 20 rpm，蒸鍍結束後需等待 15 分鐘讓金屬電極降溫，才可將腔體回充氮氣使之回復常壓。蒸鍍完成後，以 Keithley 2400 source meter、Newport 1835C optical meter 與 818ST silicon photodiode 搭配電腦程式進行元件電流、電壓以及亮度測量。

◆ 小分子有機發光元件之製作

本文第四章中，小分子元件結構為 ITO/emitting layer (65 nm)/TPBI (15 nm)/Mg₁₀Ag₁ (100 nm)/Ag (100 nm)。小分子有機層於真空度達到 3×10^{-6} torr 後，依序蒸鍍，速率為 2~4 Å/s 之間。後續電極蒸鍍與元件量測法與上述高分子元件步驟一樣。其中 TPBI 按照文獻方法合成⁶。

2-4 化合物合成步驟與光譜數據

本節按照化合物出現順序，將相關合成方法與光譜數據排列如下，並依照所屬章節對化合物進行編號。

2-4-1 第三章化合物之合成

化合物 3-3⁷ 取自本實驗室。

2-(2,2-Diphenylvinyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane，化合物 **3-2**。在氮氣下，將化合物 **3-1** (13.0 g, 50.2 mmol) 及無水 THF (80 mL) 置入 250 mL 三頸瓶中，在 -78°C ，用加料漏斗將 *n*-BuLi (2.5 M, 40 mL) 慢慢加到攪拌中的反應液，於此溫度下攪拌 2 小時。在

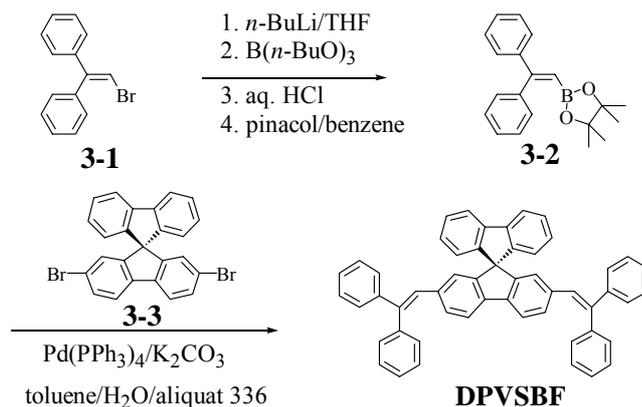


圖 2-1 DPVSBF 之合成方法

-78°C ，用加料漏斗將 Tributyl borate (30 mL, 111 mmol) 快速加到攪拌中的反應液，自然回溫後攪拌 overnight。加入 50 mL 蒸餾水，后用濃鹽酸調整酸鹼值至 $\text{pH} = 2$ ，於室溫下攪拌 2 小時。用 EA 萃取，用 MgSO_4 除水、過濾、濃縮。架好 100 mL 二頸瓶、Dean-stark trap、冷凝管及磁石。在氮氣系統下，加入此粗產物及 pinacol (8.50 g, 72.0 mmol) 於 benzene 溶液中加熱迴流 3 小時。抽乾後用以 Hexane/EA 溶液系統系統進行管柱層析分離，得產物得產物 7.53 克，產率 49.0%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.18 (s, 12H). 6.03 (s, 1H), 7.28-7.36 (m, 10 H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 24.7, 83.2, 127.6, 127.7, 128.0,

128.1, 129.9, 141.9, 143.2, 159.9. HRMS [M⁺]: calcd. For C₂₀H₂₃BO₂, 306.1791; found 306.1796.

2,7-Bis(2,2-diphenylvinyl)-9,9'-spirobifluorene, 化合物 DPVSBF. 取一 150 mL 之雙頸瓶，加入 化合物 3-2 (11.6 g, 37.9 mol)、化合物 3-3 (6.50 g, 13.7 mol)、aliquate 336 (1.00 g)、toluene (60 mL)及 2M K₂CO₃ (20 mL)，除氧後。冷卻後加入 Pd(PPh₃)₄ (197 mg, 1.25 mol%)，並將反應升溫至 90 °C，攪拌 8 小時。將反應降至室溫，倒入 MeOH (300 mL) 中再沉澱，並已蒸餾水和甲醇清洗，抽乾後以 EA/toluene (5:1)再結晶得產物，再以真空昇華方式純化得到適合元件製成之產物，秤重得產物 5.10 g，產率 55.4 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.12 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H), 6.57 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.78 (s, 2 H), 6.90–7.02 (m, 12 H), 7.06 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 2H), 7.15–7.22 (m, 10 H), 7.31 (ddd, *J* = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 7.58 Hz, 2H).¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 65.4, 119.5, 119.8, 124.0, 125.1, 127.3, 127.4, 127.7, 128.1, 128.2, 128.4, 129.4, 129.9, 137.0, 140.0, 140.1, 141.6, 142.3, 143.2, 148.2, 148.8. HRMS [M + H]⁺: calcd. for C₅₃H₃₆, 672.2817; found 672.2815. Anal. Calcd. for C₅₃H₃₆: C, 94.60; H, 5.40. Found: C, 94.61; H, 5.42.

2-4-2 第四章化合物之合成

2,7-dibromo-9*H*-carbazole⁸ 和 3,6-Dibromo-9-*p*-tolylcarbazole⁹ 取自本實驗室。

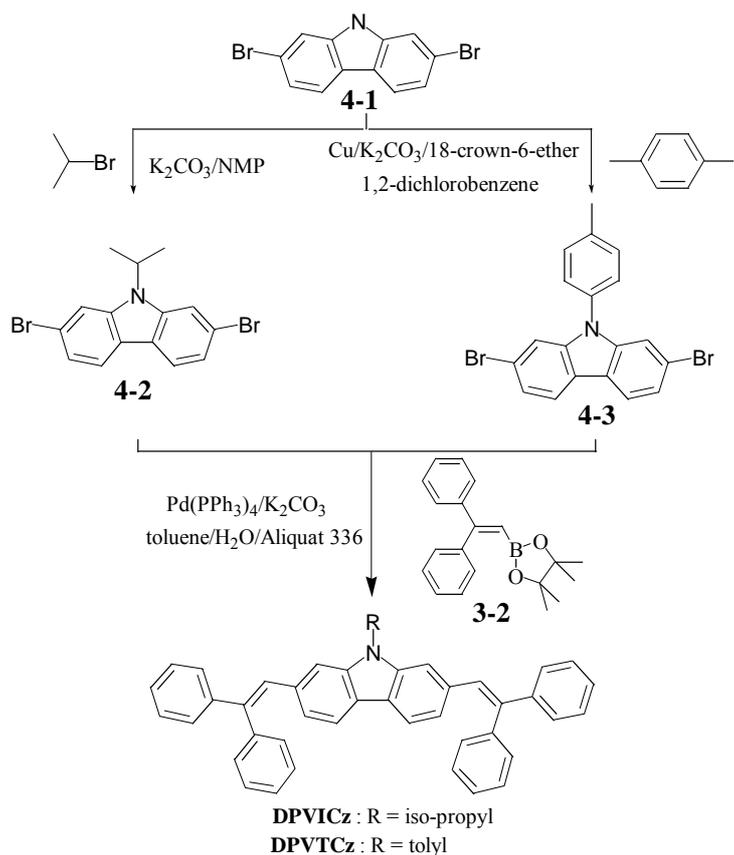


圖 2-2 2,7-linked carbazole derivatives 之合成途徑

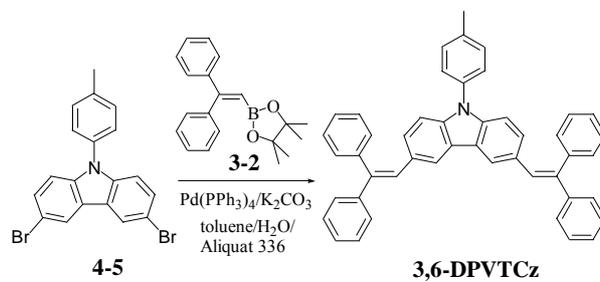


圖 2-3 3,6-linked carbazole derivatives 之合成途徑

2,7-Dibromo-9-isopropylcarbazole，化合物 4-2。 取 50 mL 之雙頸瓶，將 2,7-dibromo-9*H*-carbazole (化合物 4-1; 2.00 g, 6.15 mmol)，2-bromopropane (2.3 mL, 24.6 mmol)，K₂CO₃ (3.40 g, 24.6 mmol) 與 NMP (20 mL) 在 75 °C 下加熱反應 12 小時。把反應液倒入蒸餾水(300 mL)中，過濾、收集沉澱。用乙醇再結晶得產物 1.00 g，產率 44.3 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.67 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H), 4.85 (septet, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H) 7.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 20.7, 47.2, 113.2, 119.4, 121.4, 121.7, 122.3, 140.3. HRMS [M⁺]: calcd. for C₁₅H₁₃N⁷⁹Br₂ 364.9415, found 364.9407.



2,7-Dibromo-9-*p*-tolylcarbazol，化合物 4-3。 取 25 mL 之雙頸瓶，將 2,7-dibromo-9*H*-carbazole (0.45 g, 1.38 mmol)、4-iodotoluene (1.52 g, 6.97 mmol)、copper (0.12 g, 1.89 mmol)、[18]crown-6 (25.0 mg, 0.09 mmol)、K₂CO₃ (0.52 g, 3.77 mmol) 和 1,2-dichlorobenzene (10 mL) 在 180 °C 下加熱反應 16 小時。把反應液過濾後，將濾液濃縮，抽乾後用以 Hexane 進行管柱層析分離，得產物，0.35 克，產率 59.6 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.48 (s, 3H) 7.35 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.37 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 21.4,

113.1, 120.0, 121.5, 121.6, 123.5, 127.0, 130.9, 133.8, 138.5, 142.1.

HRMS [M^+]: calcd. for $C_{19}H_{13}N^{79}Br_2$ 412.9415, found 412.9413

2,7-Bis(2,2-diphenylvinyl)-9-isopropylcarbazole, DPVICz. 以化合物

4-2 和化合物 **3-2** 為起始物利用和 **DPVSBF** (2-4-1) 相同的合成法和

純化方法製備 **DPVICz**。產率 70.1 %。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ

1.17 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 4.27 (septet, $J = 7.0$ Hz, 1H), 6.98–7.02 (m, 4H),

7.17 (s, 2H), 7.26–7.41 (m, 20H), 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H). ^{13}C NMR

(75 MHz, $CDCl_3$): δ 20.4, 46.0, 110.6, 119.6, 121.5, 122.0, 127.26,

127.34, 127.5, 128.2, 128.8, 129.3, 130.5, 134.5, 139.8, 141.0, 141.6,

143.5. HRMS [M^+]: calcd. for $C_{43}H_{35}N$ 565.2769, found 565.2766.

Anal. Calcd for $C_{43}H_{35}N$: C, 91.29; H, 6.24; N, 2.48. Found: C, 91.31; H,

6.29; N, 2.20.

2,7-Bis(2,2-diphenylvinyl)-9-p-tolylcarbazole，化合物 **DPVTCz**。以

化合物 **4-3** 和化合物 **3-2** 為起始物利用和 **DPVSBF** (2-4-1) 相同的合

成法和純化方法製備 **DPVTCz**，產率 67.7%。 1H NMR (300 MHz,

$CDCl_3$): δ 2.42 (s, 3H), 6.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H),

7.01 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 2H), 7.07 (s, 2H), 7.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H),

7.16–7.20 (m, 4H), 7.25–7.31 (m, 16H), 7.82 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H). ^{13}C

NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 21.3, 110.8, 119.6, 121.9, 122.3, 126.0, 127.1, 127.4, 127.5, 128.2, 128.6, 129.1, 130.1, 130.6, 134.2, 135.2, 136.3, 140.7, 141.0, 142.1, 143.5. HRMS [M^+]: calcd. for C₄₇H₃₅N 613.2769, found 613.2775. Anal. Calcd for C₄₇H₃₅N: C, 91.97; H, 5.75; N, 2.28. Found: C, 91.84; H, 6.07; N, 2.26.

3,6-Bis(2,2-diphenylvinyl)-9-*p*-tolylcarbazole，化合物 **3,6-DPVTcz**.

以化合物 **4-5** 和化合物 **3-2** 為起始物利用 **DPVSBF** (2-4-1) 相同的合成法和純化方法製備 **3,6-DPVTcz**。產率 51.6 %。 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 2.43 (s, 3H), 7.00 (dd, $J = 8.9, 1.8$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.14 (s, 2H), 7.24–7.40 (m, 24H), 7.57 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 21.2, 109.2, 121.4, 123.0, 126.6, 127.1, 127.2, 127.4, 127.7, 128.2, 128.7, 128.8, 129.5, 130.3, 130.5, 134.6, 137.3, 140.1, 140.4, 140.8, 143.7. HRMS [M^+]: calcd. for C₄₇H₃₅N 613.2769, found 613.2767. Anal. Calcd for C₄₇H₃₅N: C, 91.97; H, 5.75; N, 2.28. Found: C, 91.63; H, 5.84; N, 2.14.

2-4-3 第六章化合物之合成

單體 **6-3**¹⁰ 取自本實驗室。

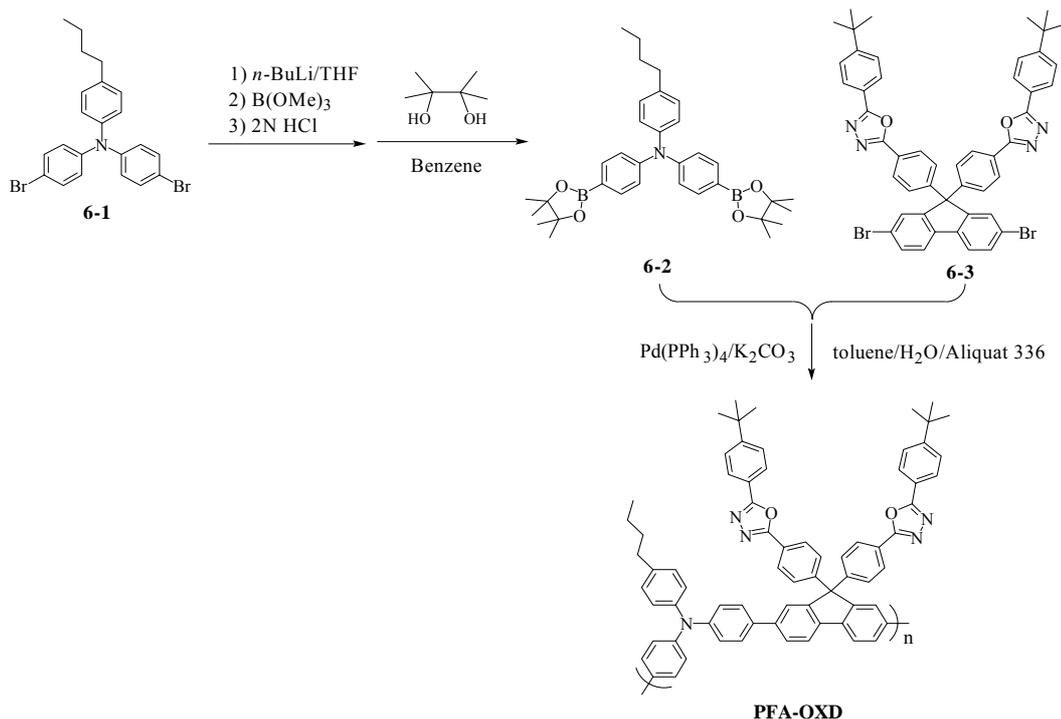


圖 2-4 高分子 PFA-OXD 之合成

4-Butyl-*N,N*-bis(4-bromophenyl)aniline，化合物**6-1**。在氮氣下，將 4-butyl-*N,N*-diphenylaniline¹¹ (0.93 g, 3.09 mmol)和CuBr₂/Al₂O₃ (10.0 g)¹² 於四氯化碳溶劑 (25 mL) 加熱至60 °C 後攪拌2小時。冷卻後，抽氣過濾，並收集濾液。濃縮後，以 hexane進行管柱層析分離，得到產物 0.93 g，產率65.5 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 1.31–1.43 (m, 2H), 1.53–1.64 (m, 2H), 2.57 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.1, 22.5, 33.7, 35.1, 115.0, 125.0, 125.1, 129.6, 132.3, 138.9, 144.5, 146.8。

MS: m/z 459 $[M]^+$.

4-Butyl-*N,N*-bis[(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]

aniline, 單體 **6-2**. 在氮氣下，將化合物 **6-1** (3.70 g, 8.06 mmol) 及無水 THF (30 mL) 置入 100 mL 三頸瓶中，在 -78°C ，用加料漏斗將 *n*-BuLi (2.5 M, 8.0 mL) 慢慢加到攪拌中的反應液，於此溫度下攪拌 1 小時。在 -78°C ，用加料漏斗將 Trimethyl borate (2.2 mL, 19.4 mmol) 快速加到攪拌中的反應液，自然回溫後攪拌 1 小時。將反應液倒入 2M HCl_(aq) (100 mL)，於室溫下攪拌 overnight。用乙醚萃取，用 MgSO₄ 除水、過濾、濃縮。架好 25 mL 二頸瓶、Dean-stark trap、冷凝管及磁石。在氮氣系統下，加入此未純化產物及 pinacol (1.00 g, 8.47 mmol) 於 benzene 溶液中加熱迴流 overnight。抽乾後用 EA 沖提讓粗產物跑過一支短管柱，再以 THF/hexane (1:8) 再結晶得產物 2.18 克，產率 49.0%。 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.27–1.39 (m, 26 H), 1.56–1.61 (m, 2H), 2.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.07 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0, 22.4, 24.8, 33.6, 35.1, 83.6, 122.4, 125.8, 129.3, 135.8, 138.9, 144.5, 150.2. HRMS $[M]^+$: calcd. for C₃₄H₄₅B₂NO₄, m/z 553.3535; found 553.3536. Anal. Calcd for C₃₄H₄₅B₂NO₄: C, 73.80; H, 8.20; N, 2.53. Found: C, 73.50; H,

8.36; N, 2.87.

聚合物 PFA-OXD. 取一 25 mL 之雙頸瓶，加入 **單體 6-2** (253 mg, 456 μmol)、**單體 6-3** (400 mg, 456 μmol)、aliquate 336 (約 70 mg)，toluene (8 mL)及 2M K_2CO_3 (5.0 mL)，升溫至 90°C 快速攪拌 5 分鐘，並以氮氣排出反應瓶內氣體。冷卻後加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg, 1.9 mol%)，並將反應升溫至 110 °C，攪拌 72 小時。加入 benzenboronic (130 mg, 1.07 mmol)，反應 12 小時後，再加入 bromobenzene (170 mg, 1.07 mmol)，持續反應 12 小時。將反應降至室溫，滴入 MeOH/ H_2O (2:1 v/v, 150 mL) 中再沉澱，再以 CHCl_3 溶解，滴入水及 MeOH 進行再沉澱兩次，最後用熱丙酮沖洗 2 天，抽乾、秤重得產物 **PFA-OXD**，326 mg，產率 70.4 %。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.88–0.93 (m, 3H), 1.27–1.38 (m, 20H), 1.53–1.61 (m, 2H), 2.53–2.57 (m, 2H), 7.01–7.09 (m, 4H), 7.09–7.14 (m, 4H), 7.39–7.48 (m, 8H), 7.48–7.53 (m, 4H), 7.59 (s, 2H), 7.62–7.65 (m, 2H), 7.82–7.86 (m, 2H), 7.95–8.06 (m, 8H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 14.0, 22.4, 31.1, 33.6, 35.0, 65.7, 120.8, 121.0, 122.7, 123.6, 124.0, 125.2, 126.0, 126.7, 127.1, 127.7, 128.8, 129.3, 134.5, 138.6, 138.7, 140.6, 144.7, 147.2, 149.2, 150.6, 155.3, 164.0, 164.6. Anal. Calcd for $\text{C}_{71}\text{H}_{61}\text{N}_5\text{O}_2$: C, 83.91; H, 6.05; N, 6.89. Found: C, 82.83; H, 6.14; N, 6.56.

參考文獻

1. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
2. Koepp, H. -M.; Wendt, H.; Strehlow, H. *Z. Electrochem.* **1960**, *64*, 483.
3. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Physical Chemistry* **1971**, *75*, 991.
4. Eaton, D. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *60*, 1107.
5. Grice, A. W.; Bradey, D. D. C.; Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.
6. Shi, J; Tang, C. W.; Chen, C. H. U.S. Patent 5645948, 1997.
7. Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X. H.; Cao, X. Y.; Lai, Y. H. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4924.
8. Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis.* **2003**, *16*, 2470.
9. Cha, S. W.; Jin, J.-I. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 479.
10. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.
11. Wenseleers, W.; Stellacci, F.; Meyer-Friedrichsen, T.; Mangel, T.; Bauer, C. A.; Pond, S. J. K.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6853.

12. Kodomari, M.; Satoh, H.; Yoshitomi, S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*,
2093.



第三章、含有旋環雙苊基之高熱穩定性藍光二苯乙烯 芳香族衍生物之製備與其元件研究

3-1 前言與研究動機

自從 Tang 等人¹發現能採用多層元件結構能有效提升電激發光二極體元件性能後，為 OLED 的研究開創了嶄新的一頁，也吸引了更多的學者積極投入研究。藍光小分子發光材料一直是研究發展的重點之一，因為它除了是實現全彩化不可或缺的藍光來源外，更常被作為主客發光體系統 (host and guest system) 傳輸能量的授體，也是實現白光 OLED 不可或缺的要角。²



文獻上最具代表性的小分子藍光材料就屬日本 Idemitsu 的 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi)³，結構如圖 3-1 所示。它具有優異的固態螢光發光效率，因為兩側的末端 2,2-diphenylvinyl 取代基，垂直於分子平面，能有效的降低因分子間堆疊所導致之發光效率減弱。雖然 DPVBi 已問世十幾年，但是近年來，許多藍光或白光元件上的改進，仍然是以 DPVBi 為藍光主發光體的相關研究⁴，由此可見 DPVBi 的重要性。但是 DPVBi 的玻璃轉移溫度只有 64 °C，⁵導致成膜後易結晶的缺點，使元件壽命的縮短⁶。

為了改善 **DPVBi** 的薄膜穩定性，並保留 **DPVBi** 優異的發光特性，我們選擇導入旋環雙芴（spirobifluorene）骨幹取代 **DPVBi** 中心之聯苯基（biphenyl），因為 spirobifluorene 骨幹的 3-D 立體結構能夠增加分子的剛硬性並降低分子間的相互作用力^{7,8}；我們選擇於 spirobifluorene 之 2、7 位置上取代兩個 2,2-diphenylvinyl 基團，合成出 **DPVSBF** 化合物。此外 spirobifluorene 中心骨幹的四級碳能夠有效阻斷共軛，保住 **DPVBi** 原本的發光光色⁹。進行本研究時，我們發現 Spreitzer 等人¹⁰ 同樣利用 spirobifluorene 核心，接上四個 2,2-diphenylvinyl 取代基製備出 Spiro-DPVBi。雖然 Spiro-DPVBi 能夠

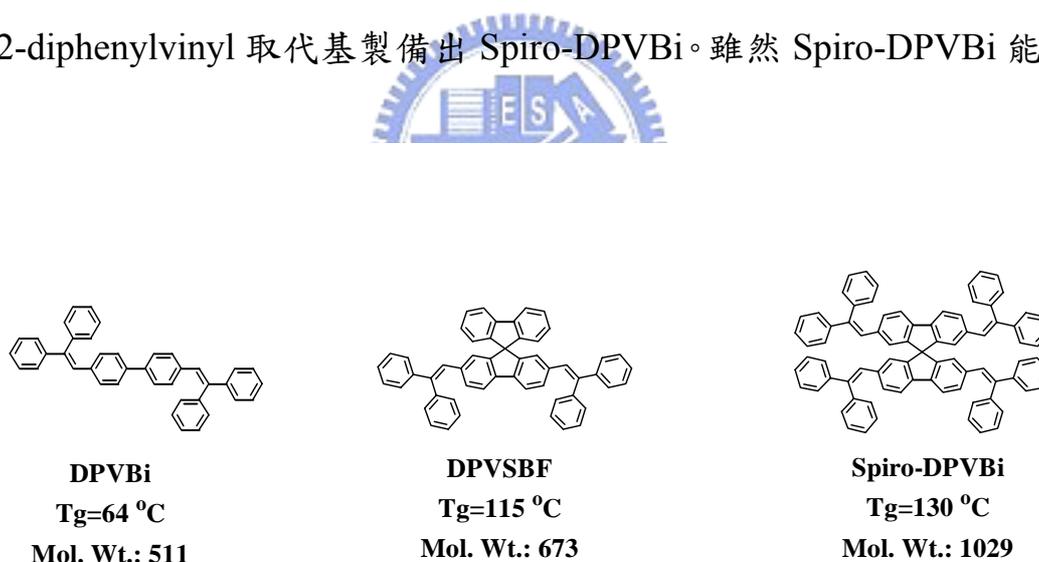


圖 3-1 DPVBi 相似化合物之分子量與玻璃轉移溫度

提升玻璃轉移溫度（130 °C）及薄膜熱穩定性，但其分子量與 **DPVBi** 相比增加了近一倍，高達 1029 g/mole，導致 Spiro-DPVBi 要求嚴苛的昇華條件（375 @ 1*10⁻⁵ mbar），增加製造成本。

3-2 結果與討論

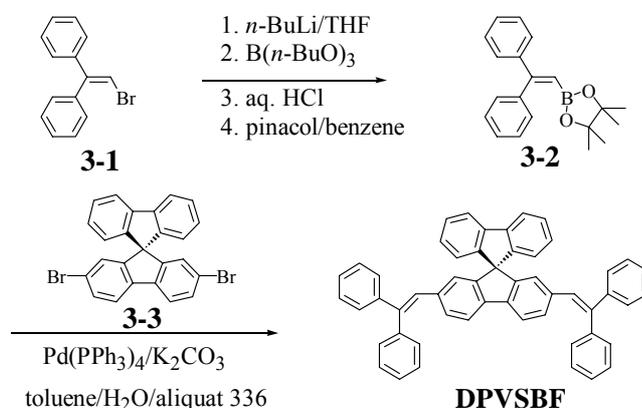


圖 3-2 DPVSBF 之合成方法

3-2-1 合成部分



DPVSBF 的合成途徑如圖 3-2 所示。化合物 3-1 按照文獻的方法製備¹¹：把 1,1-diphenylethylene 溶於 CCl₄ 溶劑中，室溫下，慢慢滴入溴進行溴化反應，以 Hexane 進行管柱層析分離，對照文獻光譜值確認得到目標物（產率 95%）。製備化合物 3-2 時，加入 *n*-BuLi 後需要把溫度保持在 -78 °C，否則會有負反應發生。合成 DPVSBF 時，過量化合物 3-2 的加入能確保反應完全，使後續純化步驟更順利。DPVSBF 的 vinylic protons 於氫譜上化學位移為 6.78 ppm，spirobifluorene 基團中心的四級碳於碳譜中的訊號位在 65.4 ppm，因此判定 spirobifluorene 的確接上 2,2-diphenylvinyl 取代基。另外，高

解析質譜和元素分析結果也支持此結構的正確性。

3-2-2 熱性質測量

如圖 3-3 所示，DSC 加熱實驗中，測得 DPVSBF 之玻璃轉移溫度為 115 °C，隨溫度增加陸續觀察到結晶點 ($T_c = 161$ °C)

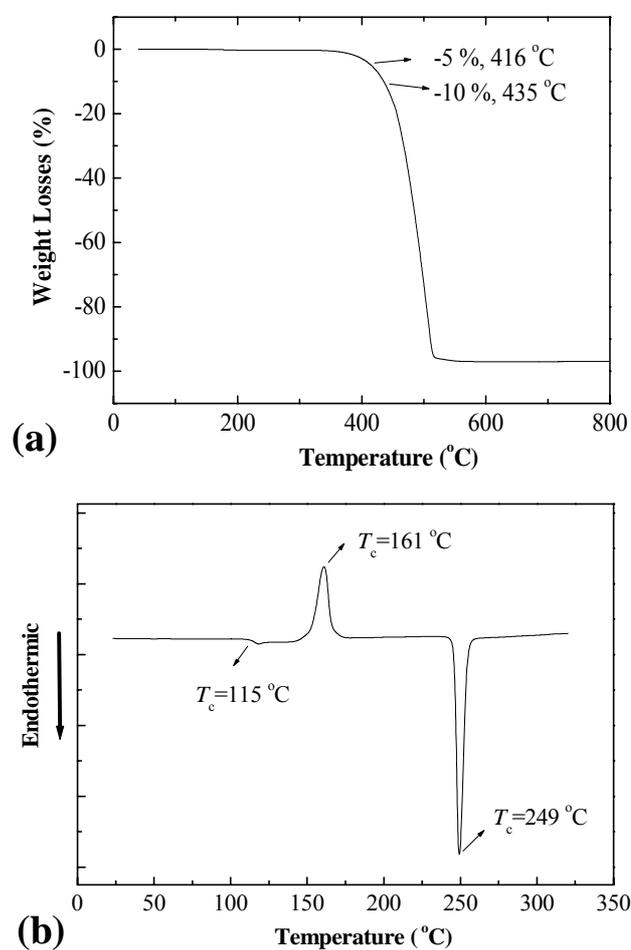


圖 3-3 DPVSBF 之(a)TGA 與(b)DSC 圖

與熔點 ($T_m = 249\text{ }^\circ\text{C}$)。與 **DPVBi** 相比較，**DPVSBF** 只增加了約三成的分子量，卻把玻璃轉移溫度提升了近乎一倍的量；顯然 spiro 結構的導入是造成 T_g 上升的主因。⁸ 相形之下，Spiro-DPVBi 以一倍的分子量子增加換取一倍的 T_g 的增加，顯得十分不經濟。此外 TGA 側量結果顯示，其 5% 的熱重損失發生在 $416\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3-2-3 薄膜熱溫定性測量 (中央研究院化學所陶雨台老師實驗室製作)

為了進一步了解導入 spiro 結構後，**DPVSBF** 薄膜的形態穩定性是否獲得提升，我們以真空蒸鍍法製備了 **DPVBi** 與 **DPVSBF** 兩種薄膜，利用光學顯微鏡進行表面形貌觀察。室溫下放置兩天後，整個 **DPVBi** 薄膜顯示明顯的結晶現象，再者於 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下，加熱約 1 分鐘表面就起了明顯的變化 (圖 3-4)。反觀 **DPVSBF** 薄膜，於 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加

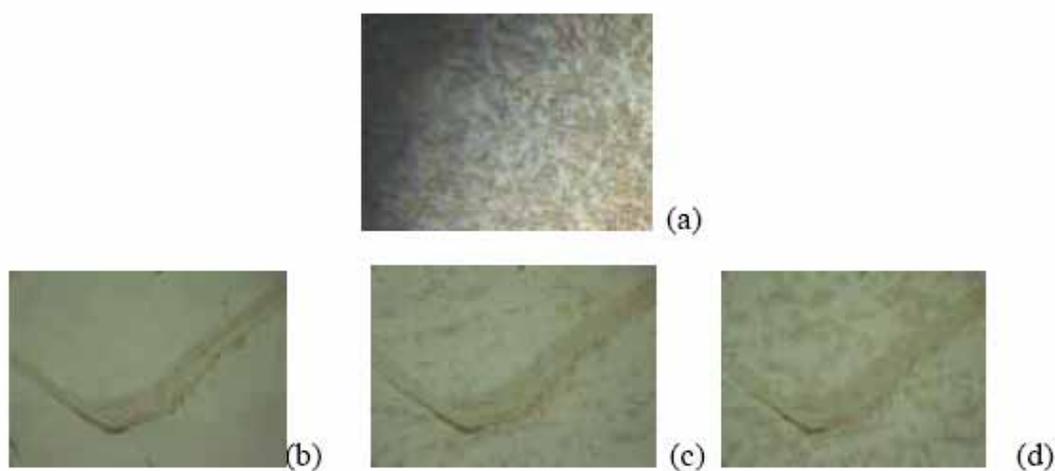


圖 3-4 **DPVBi** 薄膜於不同加熱條件下之光學顯微鏡圖 (a) 室溫靜置兩天, $85\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱條件下 (b) 30 s, (c) 120 s, 或 (d) 240 s

熱 3 小時後，顯微鏡下仍未見表面形貌的變化(圖 3-5)證實 DPVSBF 的確有良好的薄膜穩定度。

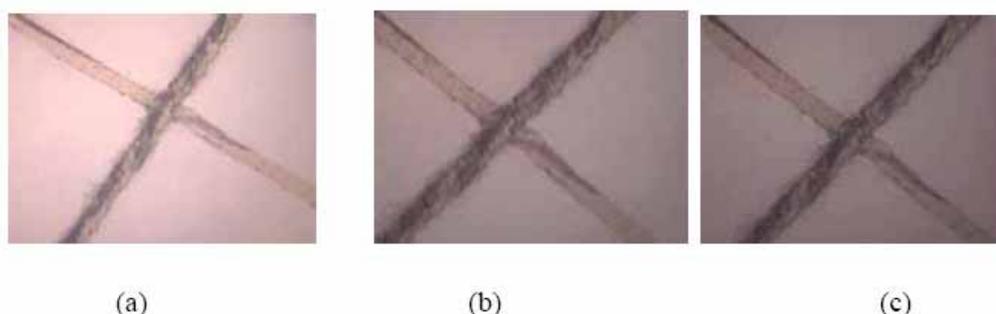


圖 3-5 DPVSBF 薄膜於加熱 100 °C 條件下之光學顯微鏡圖(a) 3 min, (b) 30 min, and (c) 3 h

3-2-4 光學性質測量

Solution: 利用逐步稀釋法配置樣品濃度在 toluene 溶液中，使其 UV-vis 的最大吸收值在 0.05 左右。

Film: 配置樣品濃度 CHCl_3 溶液中的濃度約為 1.5 wt %，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

圖 3-6 所示，在 toluene 溶液中，DPVSBF 的最大吸收峰為 377 nm，放射光譜的最大放射峰為 451 nm；DPVBi 的最大吸收峰為 353 nm，放射光譜的最大放射峰為 444 nm。前者的吸收最大值較後者紅位移 (red shift) 了 24 nm，這是因為平面性的 fluorenyl 基團，提升了整個分子的 π 共軛性，縮小 HOMO-LUMO 之間的能隙差¹²。相對 DPVBi 之放射光譜，DPVSBF 卻只有 7 nm 的紅位移，換句話說，

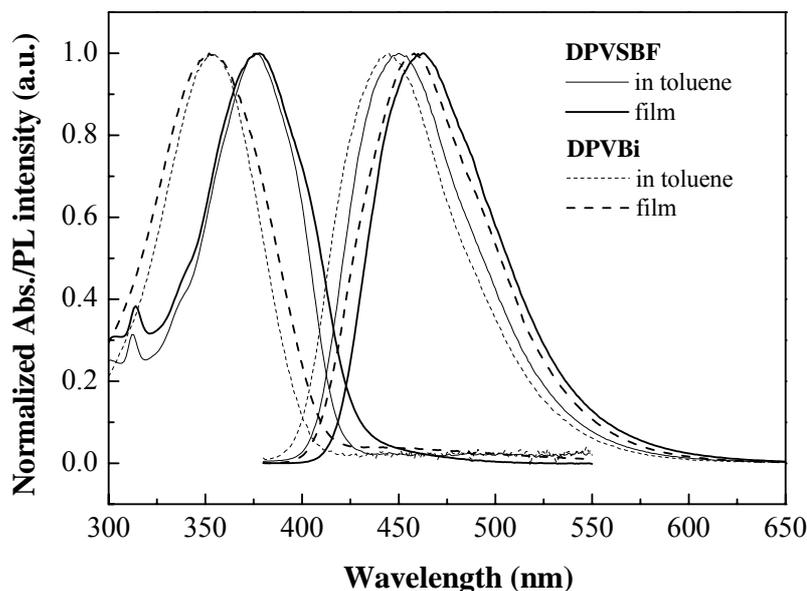


圖 3-6 DPVSBF 和 DPVBi 之吸收與放射光譜比較

DPVSBF 分子具有較小的 Stokes shift ($\lambda_{em} - \lambda_{abs}$)，這是因為 DPVSBF 具有較剛硬的分子結構，激發與緩解過程並未偏離 Franck-Condon geometry 太多¹³。DPVSBF 的薄膜態之吸收波長和溶液態差不多，但放薄膜態射波峰較溶液態時紅位移了 11 nm 成為 462 nm (表 3-1)。

表 3-1 DPVSBF 和 DPVBi 光學性質比較

	Absorption, λ_{max} (nm)		PL, λ_{max} (nm)		$\Phi_f^{a,c}$
	solution ^a	film ^b	solution ^a	film ^b	
DPVSBF	377	378	451	462	0.73
DPVBi	353	353	444	458	0.28

^a In toluene.

^b Spin-coated from their CHCl₃ solutions.

^c The relative quantum yield was measured with reference to 9,10-diphenylanthracene in cyclohexane ($\Phi = 0.90$).

3-2-5 電化學性質測量

圖 3-7 為 DPVSBF 和 DPVBi 之循環伏安圖。由 CV 實驗計算出 DPVSBF 的 HOMO 和 LUMO 能階分別為 -5.45 eV 和 -2.38 eV; DPVBi 的 HOMO 和 LUMO 能階分別為 -5.59 eV 和 -2.41 eV。比較 HOMO 與 LUMO 估算出能階差為 DPVSBF: 3.07 eV, DPVBi: 3.18 eV (與從吸收光譜估算出的能隙大小趨勢一致, 參見表 3-2)。很明顯, DPVSBF 因為引入平面性的 fluorenyl 基團, 提升整的分子共軛性, 因此具有較小的能隙。

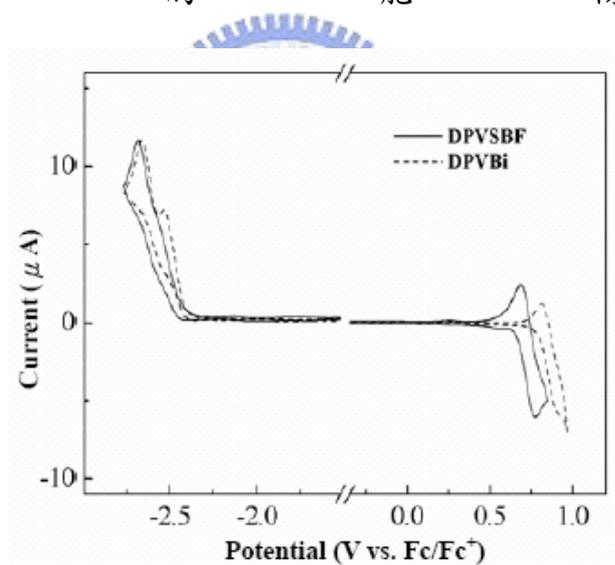


圖 3-7 DPVSBF 和 DPVBi 之循環伏安圖

表 3-2 DPVSBF 和 DPVBi 電化學性質比較

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V) ^a	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^c (eV)	E_{g}^{el} (eV) ^d	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV) ^e
DPVSBF	0.65	-2.42	-5.45	-2.38	3.07	2.94
DPVBi	0.79	-2.39	-5.59	-2.41	3.18	3.07

^a Potential values are given versus Fc/Fc⁺.

^b Determined from the onset oxidation potential.

^c Determined from the onset reduction potential.

^d Electrochemical band gap estimated using $E_{\text{g}}^{\text{el}} = E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$.

^e Optical band gap, calculated from the absorption edge of the UV-Vis spectrum.

3-2-6 元件電致發光性質研究 (中央研究院化學所陶兩台老師實驗室製作)

我們以元件結構：ITO/NPB(40 nm)/DPVSBF (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1nm)/Al (150 nm)，來研究 DPVSBF 的電激發光特性，並與 DPVBi 以相同元件結構，進行比較研究。圖 3-8 顯示其元件電流-電壓-亮度(I-V-L)特性作圖，詳細數值比較列於表 3-3。如預期 DPVSBF 元件能夠獲得高效率的藍光，其 CIE 色度座標為 (0.16, 0.24)，而電激發下，放射峰值也比 DPVBi 紅位移 (圖 3-8 之插圖)。在電流密度為 100 mA/cm² 時，DPVSBF 元件得到亮度為 4108 cd/m²，伴隨著外部量子效率(EQE)為 2.54 %，隨著外加電場持續增加亮度也隨之升

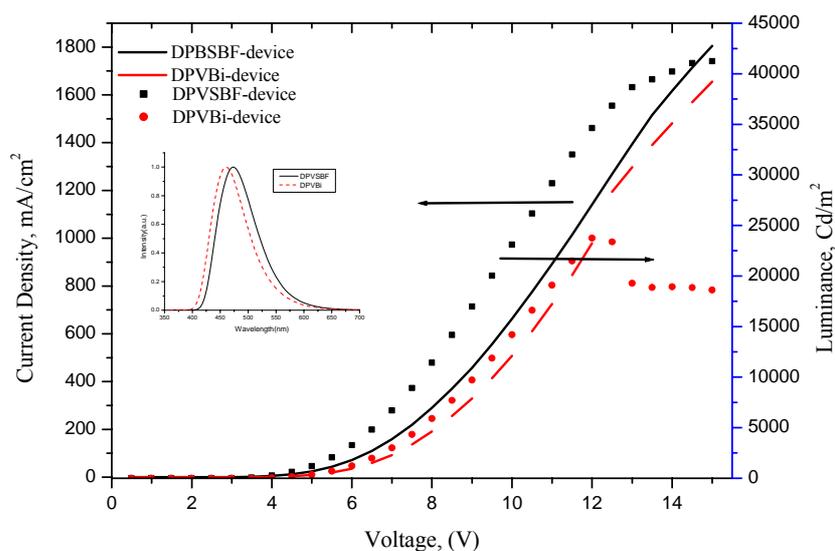


圖 3-8 DPVSBF 和 DPVBi 之元件性能比較

高，約 15 V (ca. 1800 mA/cm²) 時，亮度可以超過 40,000 cd/m²。DPVBi 元件在電流密度為 100 mA/cm² 時，得到亮度為 3238 cd/m²，伴隨著 EQE 為 2.38%，與 DPVSBF 元件的性能差距不大，但當外加電壓超過 12 V (ca. 1,000 mA/cm²)，其亮度開始衰退。進一步去比較此兩元件之壽命 (圖 3-9)，當期使亮度為 10,000 cd/m²，DPVSBF 可以持續操作達 1280 分鐘才衰減到原本亮度的一半 (相當於起始亮度 100 cd/m² 時，半衰期為 2133 小時)¹⁴；同樣起始亮度下 DPVBi 之元件半衰期只有 78 分鐘 (相當於起始亮度 100 cd/m² 時，半衰期為 130 小時)。我們推測此 16 倍元件壽命的提升，應該歸結於 DPVSBF 薄膜型態穩定度的加強。

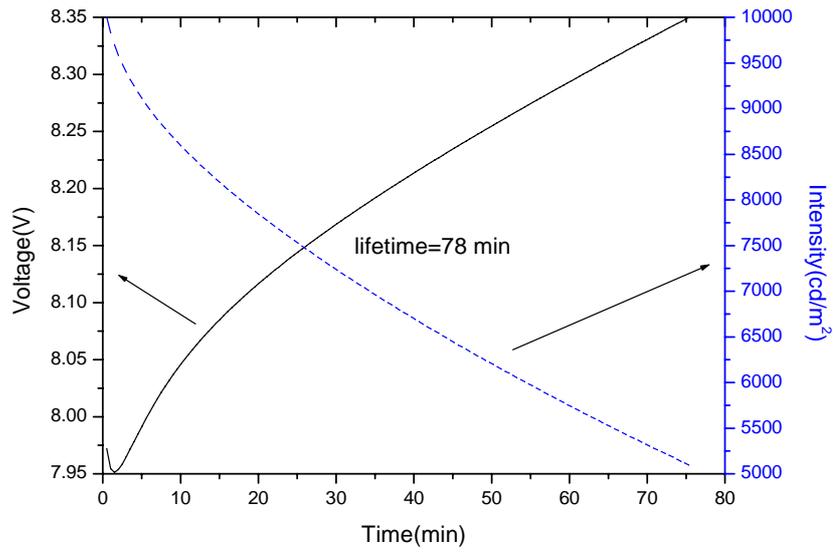
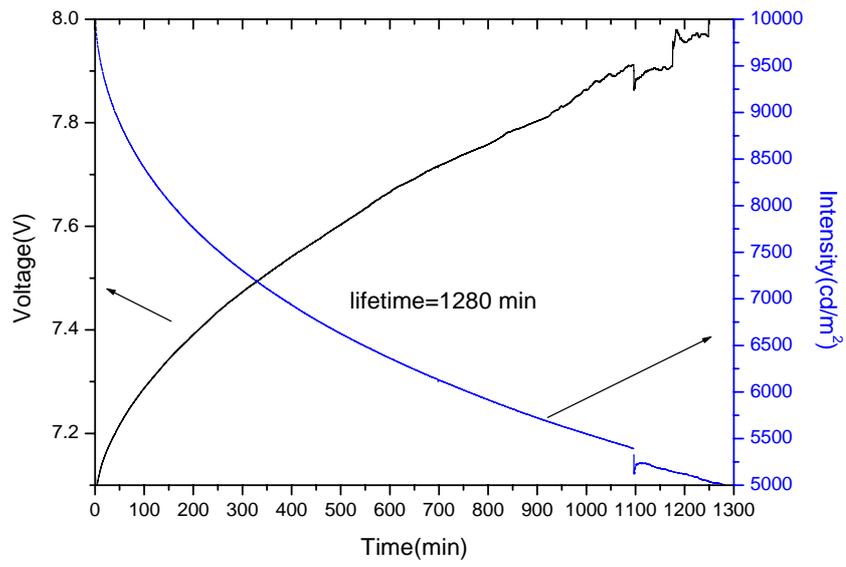


圖 3-9 DPVSBF (上圖) 和 DPVBi (下圖) 之元件壽命比較

表 3-3 DPVSBF 和 DPVBi 元件性能比較

	Brightness (cd/m ²)	η_{ext} (%)	Lum. Eff.(Cd/A)	Power Eff.(lm/W)	V _{drive} (V)	V _{turn-on} (V)	Peak/ FWHM (nm)	CIE (x, y)
DPVSBF	928 ^a	2.87 ^a	4.67 ^a	2.04 ^a	4.82 ^a	2.7	474/82	0.16, 0.24
	4108 ^b	2.54 ^b	4.12 ^b	3.05 ^b	6.37 ^b			
	41247 ^c	3.03 ^c	5.33 ^c	4.76 ^c				
DPVBi	714 ^a	2.62 ^a	3.57 ^a	2.03a	5.52a	3.3	460/76	0.16, 0.17
	3238 ^b	2.38 ^b	3.24 ^b	1.44 ^b	7.08 ^b			
	23753 ^c	3.01 ^c	4.12 ^c	3.5 ^c				

^a Values recorded at 20 mA/cm².

^b Values recorded at 100 mA/cm².

^c Maximum values of the devices.

3-3 結論

我們成功的合成出高熱穩定性的 DPVBi 相似化合物，DPVSBF。它除了延襲 DPVBi 優異的發光特性外，並同步改進其熱穩定性不佳的缺點，並將 T_g 提升至 115 ；與 Spior-DPVBi 相比較，DPVSBF 更握有易昇華的優勢，對於元件的製程有正面的幫助。如預期 DPVSBF 在電場作用下，提供了高效率的藍色放光。在電流密度為 100 mA/cm²，DPVSBF 元件得到亮度為 4108 cd/m²，伴隨著外部量子效率為 2.54 %。在薄膜加熱實驗和元件壽命比較顯示，DPVSBF 比 DPVBi 有大幅度的改進，其中元件壽命更提升了近 16 倍。

参考文献

1. Tang, C. -W.; Van Slyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
2. (a) Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 815. (b) Kido, J.; Shionoya, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2281. (c) Chen, F. -C.; Yang, Y.; Thompson, M. E.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2308.
3. (a) Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853. (b) Shaheen, S. E.; Jabbour, G. E.; Morrell, M. M.; Kawabe, Y.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Nabor, M. -F.; Schlaf, R.; Mash, E. A.; Armstrong, N. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2324.
4. (a) Huang, Y. -S.; Jou, J. -H.; Weng, W. -K.; Liu, J. -M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2782. (b) Cheon, K. O.; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1738. (c) Li, G.; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5359. (d) Zheng, X. Y.; Zhu, W. Q.; Wu, Y. Z.; Jiang, X. Y.; Sun, R. G.; Zhang, Z. L.; Xu, S. H. *Displays* **2003**, *24*, 121. (e) Xie, W.; Hou, J.; Liu, S. *Semicond. Sci. Technol.* **2003**, *18*, L42. (f) Xie, W.; Liu, S.; Zhao, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 1246.
5. Wang, S.; Oldham, W. J., Jr.; Hudack, R. A., Jr.; Bazan, G. C. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5695.
6. Joswick, M. D.; Cambell, I. H.; Barashkov, N. N.; Ferraris, J. P. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2883.
7. (a) Salbeck, J.; Bauer, J.; Weissörtel, F. *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 121. (b) Salbeck, J.; Yu, N.; Bauer, J.; Weissörtel, F.; Bestgen, H. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 209. (c) Johansson, N.; dos Santos, D. A.; Guo, S.; Cornil, J.; Fahlman, M.; Salbeck, J.; Schenk, H.; Arwin, H.; Brédas, J. L.; Salenek, W. R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2542. (d) Johansson, N.; Salbeck, J.; Bauer, J.; Weissörtel, F.; Bröms, P.; Andersson, A.; Salaneck, W. R. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1136. (e) Tian, H.; Chen, B.; Liu, P. H. *Chem. Lett.* **2001**, 990. (f) Shen, W.-J.; Dodda, -R.; Wu, C. -C.; Wu, F. -I.; Liu, T. -H.; Chen, H. -H.; Chen C. -H.; Shu, C. -F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 930. (g) Chen, C. -H.; Wu, F. -I.; Shu, C. -F.; Chien C. -H.; Tao, Y. -T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1585.
8. Wu, C. -C.; Lin, Y. -T.; Chiang, H. -H.; Cho, T. -Y.; Chen, C. -W.; Wong, K. -T.; Liao, Y. -L.; Lee, G. -H.; Peng, S. -M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 577.
9. Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.*

1996, 61, 6906.

10. (a) Spreitzer, H.; Schenk, H.; Salbeck, J.; Weissöertel, F.; Riel, H.; Riess, W. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1999**, 3797, 316. (b) Spreitzer, H.; Vestweber, H.; Stößel, P.; Becker, H. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 4105, 125.
11. Korneev, S. M.; Kaufmann, D. E. *Synthesis* **2002**, 491.
12. Wong, K. T.; Wang, Z. J.; Chien, Y. Y.; Wang, C. L. *Org. Lett.* **2001**, 3, 2285.
13. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed.; KA/PP: New York, **1999**; Chapter 6-7, pp 185–236, and other related references cited therein.
14. Van Slyke, S. A.; Chen, C. -H.; Tang, C. -W. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2160.

第四章、含有咔唑之藍光二苯乙烯芳香族衍生物的製備與其元件研究

4-1 前言與研究動機

藍光小分子發光材料是實現全彩化不可或缺的藍光來源外，更常被作為主客發光體系統（host and guest system）傳輸能量的授體，也是達成白光 OLED 不可或缺的要角。但是藍光材料具有高能隙的特性，使得電荷的注入更加困難，尤其應用在製程簡單的單層或雙層的元件結構。

上一章所介紹的高效率的藍色發光材料 **DPVBi** 為二苯乙烯芳香族 distyrylarylene (DSA) 衍生物之一，¹若將 DSA 結構與 arylamine 結合在一起，便可以得到具備電洞傳輸性的發光材料，例如 **BCZVBi**² 就是個典型的例子（結構如下圖所示）。BCZVBi 於分子結構的兩端

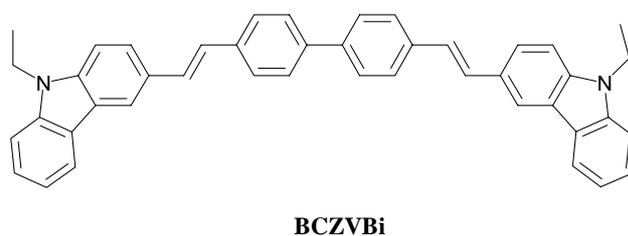
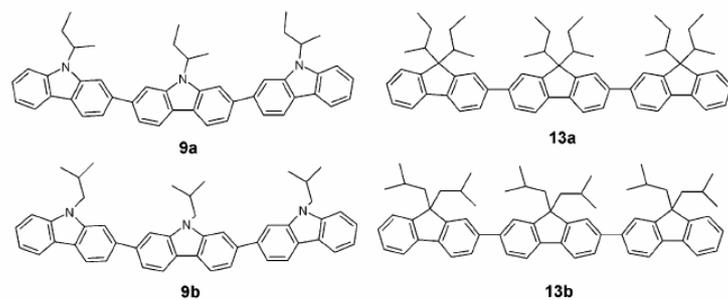


圖 4-1 BCZVBi 之化學結構

鍵結上咔唑 (carbazole) 官能團，讓它具有良好的電洞傳輸能力(10^{-3} cm^2/Vs @ $E= 1\sim3 \text{ MV/cm}$)^{2b}。以 BCZVBi 在簡單的雙層元件 (ITO/BCzVBi/PBD/Mg:Ag) 擔任發光層兼電洞傳輸層，於低電壓區 (5 V) 便得到良好的亮度與效率 (135 cd/m^2 , 2.1 lm/W)，可惜其藍綠光色限制它在藍色發光體的應用。

許多含有咔唑基團的小分子或高分子材料，³ 具有良好的電洞傳輸性，因此廣泛被應用在 OLED 材料。分析文獻資料發現，若將發光材料上，2,7 位置取代的 fluorene 基團以 2,7 位置取代的 carbazole 基團取代掉，則放光位置不會有太大的位移。例如，和 fluorene trimer 相比較 carbazole trimer 之吸收與放射峰位置只有 2-3



compd	$\lambda_{\text{max,fluorescence}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{max,absorption}}^b$ (nm)
9a	394.4	354
9b	394.6	356
13a	392.8	352
13b	391.6	351

圖 4-2 Fluorene 和 carbazole trimers 最大吸收和放射位置比較⁴

nm 的紅位移⁴ (圖 4-2)。第三章中，我們已經成功把 **DPVBi** 的中心基團由 biphenyl 換成 spirobifluorene 得到藍光材料 **DPVSBF**。我們推測：若繼續把中心結構換成 carbazole 基團，仍然可以在藍光區域內放光。

因此在本研究中，我們希望將 **DPVBi** 的聯苯中心結構置換成咪唑基團，進而得到兼具洞傳輸性之藍光電材料。此外我們比較了 2,2-diphenylvinyl 取代基在咪唑的 2,7 位置與 3,6 位置鍵結對於材料特性於元件性能的影響，並於 N 原子上進行不同取代基之修飾。



4-2 結果與討論

4-2-1 合成部分

我們按照文獻的方法製備本實驗之重要起始物 2,7-dibrom-9*H*-ocarbazole：把 4,4'-dibromobiphenyl 於濃硝酸中進行硝基化，將產物溶於 P(OEt)₃ 進行 Cadogan ring-closure 得到 2,7-dibrom-9*H*-ocarbazole (總產率 62.0%)。⁵ 如圖 4-3 與圖 4-4 所示，2,7-dibrom-9*H*-ocarbazole 於 NMP/K₂CO₃ 中進行烷基化反應得到化合物 4-2；利用 copper-catalyzed Ullman coupling 於 N 原子上鍵結甲基基

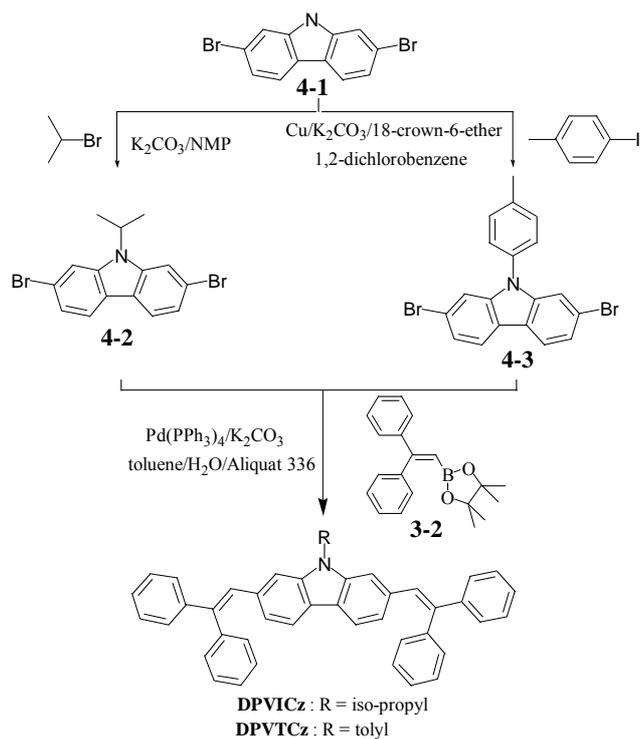


圖 4-3 2,7-linked carbazole derivatives 之合成途徑

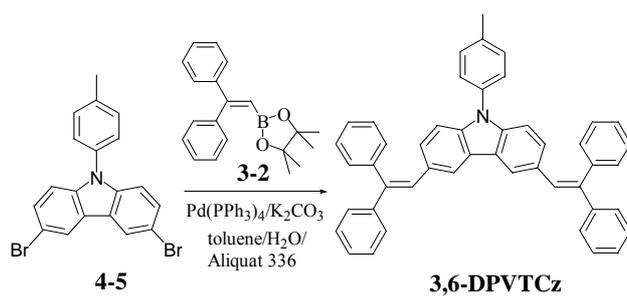


圖 4-4 3,6-linked carbazole derivatives 之合成途徑

得到化合物 4-3。利用 dibromo 化合物和化合物 3-2 進行 Suzuki coupling 得到 2,7 取代和 3,6 取代的目標產物。以氫譜、碳譜、高解析質譜和元素分析鑑定此三個藍光 distyrylcarbazole 衍生物結構的正確性。

4-2-2 光學性質測量

從圖 4-5，我們發現 DPVICz 和 DPVTCz 的吸收和放射光譜十分的相似。在 toluene 溶液中，DPVICz 的最大吸收峰為 378 nm，放射

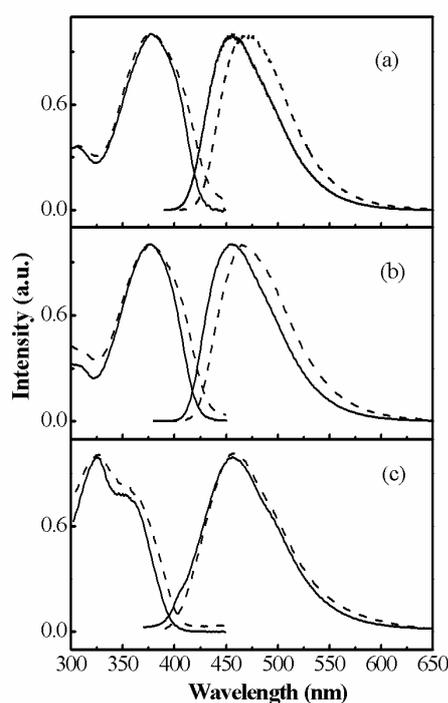


圖 4-5 (a) DPVICz、(b) DPVTCz 和(c) 3,6-DPVTCz 之吸收與放射光譜於 toluene 溶液中（實線）和薄膜態（虛線）的比較

表 4-1 DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 光學性質比較

	Q.Y. (Φ) ^{a,b}	absorption,		photoluminescence, ^c	
		max / nm		max / nm	
		solution (log ϵ) ^a	film ^d	solution ^a	film ^d
DPVICz	0.37	378 (4.71)	378	457	470
DPVTCz	0.51	376 (4.71)	378	456	469
3,6-DPVTCz	0.01	325 (4.70)	327	456	459

^a Measured in toluene.

^b The relative quantum yield was measured in toluene with reference to 9,10-diphenylanthracene in cyclohexane.

^c The photoluminescence maximum was recorded upon irradiation at the absorption maximum.

^d Prepared by spin-coating from their CHCl₃ solutions.

光譜的最大放射峰為 457 nm；DPVTCz 的最大吸收峰為 376 nm，PL 光譜的最大放射峰為 456 nm。因此，在 carbazole 的 N 原子上導入甲基，並未延伸整個分子的共軛性。3,6-DPVTCz 於 toluene 溶液的吸收最大值為 325，較 2,7- 取代的 DPVTCz 藍位移 (blue shift) 了 51 nm，顯示後者分子的共軛程度比較好，這與文獻所觀察的結果相符合⁴。雖然 3,6-DPVTCz 溶液態發射峰為 456 nm，亦在藍光區，但是發光效率卻大不相同；DPVICz 與 DPVTCz 發光效率分別為 37% 和 51%，但是 3,6-DPVTCz 發光效率卻只有 1% (表 4-1)。經由交通大學應用化學所刁維光老師實驗室所進行光物理測量與理論計算顯示⁶，carbazole 基團上 3,6-位置上各別相鄰的 C-C 單鍵之扭轉，在稀溶液中成為有效的非輻射緩解路徑，使得在 3,6-取代之 carbazole 衍生物在溶液態具極低之螢光量子效率。相反的，在 2,7-取代之 carbazole 衍生物則可觀察到很強的放射，歸因於在激發態時，此類的鈍化現象對 2,7- 取代之衍生物並不活躍。

4-2-3 熱性質測量

如圖 4-6 所示，DSC 加熱實驗中，**DPVTCz** 之玻璃轉移溫度為 92 °C，隨溫度增加陸續觀察到結晶點 ($T_c = 142$ °C) 與熔點 ($T_m = 244$ °C)；若 N 原子上，以異丙基取代甲苯基，則 T_g 降至 80 °C ($T_c = 121$ °C, $T_m = 193$ °C)。若取代在 3,6-位置上，所得到的 T_g 又比 **DPVTCz** 高了 8 °C ($T_g = 100$ °C)，且持續加熱到 320 °C 時，仍然不見 T_c 與 T_m 。這可能是因為分子結構的對稱性不同所致⁷；相對於 **DPVTCz** 的棒狀分子構造，**3,6-DPVTCz** 彎曲的分子構造能夠阻礙分子間的堆疊排列，使分子不容易結晶。

由於導入了剛硬的 carbazole 中心，使此三個 DSA 衍生物得到比 **DPVBi** ($T_g = 64$ °C) 高的玻璃轉移溫度 (80 – 100 °C)，這對於 OLED

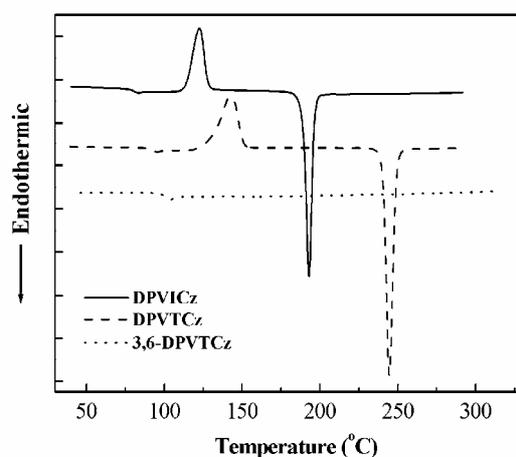


圖 4-6 DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 之 DSC 圖

的應用，是一項利多的因素。TGA 實驗顯示，此三個化合物，其 5% 的熱重損失皆高於 350 °C（表 4-2）。

表 4-2 DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 熱性質比較

	DSC ^a			TGA ^b	
	T_g , °C	T_c , °C	T_m , °C	5 % loss	10 % loss
DPVICz	80	121	193	351	368
DPVTCz	92	142	244	380	395
3,6-DPVTCz	100	nb	nb	376	394

^a Measured under nitrogen at heating rates 20 °C min⁻¹ and cooling rates 40 °C min⁻¹.

^b Measured under nitrogen at a heating rate 20 °C min⁻¹.

4-2-4 電化學性質測量

圖 4-7 為含咔唑有之 DSA 衍生物的循環伏安圖，表 4-3 為實驗結

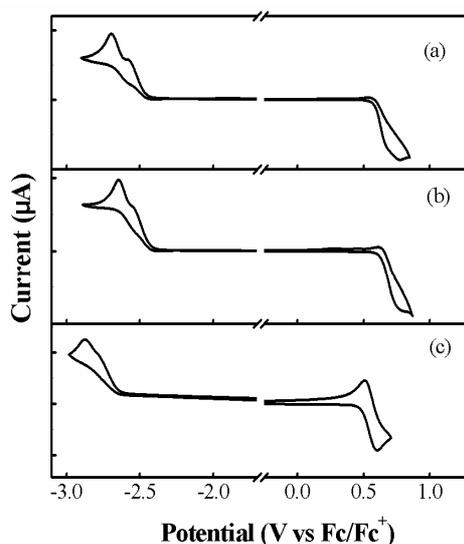


圖 4-7 (a) DPVICz、(b) DPVTCz 和(c) 3,6-DPVTCz 之循環伏安圖

果數值、能皆位置和能隙大小之比較表。從 CV 圖可以明顯發現，將 3,6 位置以取代基保護的話能得到可逆的氧化特性，且較易被氧化。

這可能是因為 3,6 位置有取代基保護的 3,6-DPVTCz 於溶夜中進實行氧化循環伏安實驗時，能防止於此兩位置上發生化學反應。^{4,8} 此三個具有咪唑中心結構的 DSA 衍生物，其 HOMO 能階明顯較 DPVBi 之 HOMO (-5.59 eV) 的向上移，降低元件內電洞注入的能障。由 CV 測量所推算之能隙大小與吸收光譜低能量邊緣所得之能隙差值，也相當吻合；3,6-DPVTCz 有最大的能隙，這樣的結果再次呼應它具有較差的共軛長度。

表 4-3 DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 電化學性質比較

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}} / \text{V}^a$	$E_{\text{onset}}^{\text{red}} / \text{V}^a$	HOMO / eV ^b	LUMO / eV ^c	$E_g^{\text{el}} / \text{eV}^d$	$E_g^{\text{opt}} / \text{eV}^e$
DPVICz	0.58	-2.44	-5.38	-2.36	3.02	2.90
DPVTCz	0.62	-2.41	-5.42	-2.39	3.03	2.92
3,6-DPVTCz	0.48	-2.64	-5.28	-2.16	3.12	3.12

^a Potential values are listed versus Fc/Fc⁺.

^b Determined from the onset oxidation potential.

^c Determined from the onset reduction potential.

^d Electrochemical band gap, estimated with a relation $E_g^{\text{el}} = E_{\text{onset}}^{\text{ox}} - E_{\text{onset}}^{\text{red}}$.

^e Optical band gap, calculated from the absorption edge of the UV-Vis spectrum.

4-2-5 元件電激發光性質研究

由前述光學性質的測量，證實此系列具有咪唑官能團之 DSA 化合物，皆為藍色發光體，而且它們的 HOMO 能階和 DPVBi 相比較下，明顯往上移（使電洞較易注入後）。接著，我們以簡單的雙層元件結構：ITO/DSA(65 nm)/TPBI (15 nm)/Mg:Ag (100nm)/Ag (100 nm)，來

研究它們是否能兼具電激藍色發光特性與電洞傳輸特性，並與 **DPVBi** 於相同元件結構下進行比較。為了方便比較，我們將此元件之能階圖繪製於圖 4-8。TPBI 具有很低的 HOMO (-6.2 eV) 能階⁹，因此能有

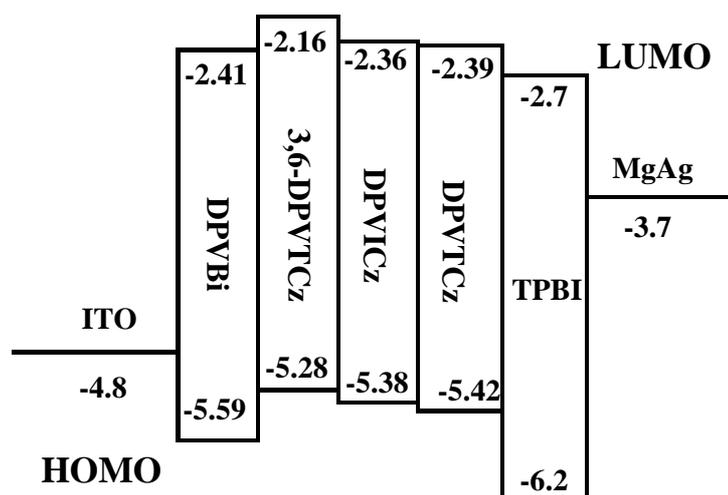


圖 4-8 雙層元件 (ITO/DSA/TPBI/Mg:Ag) 材料之能階圖

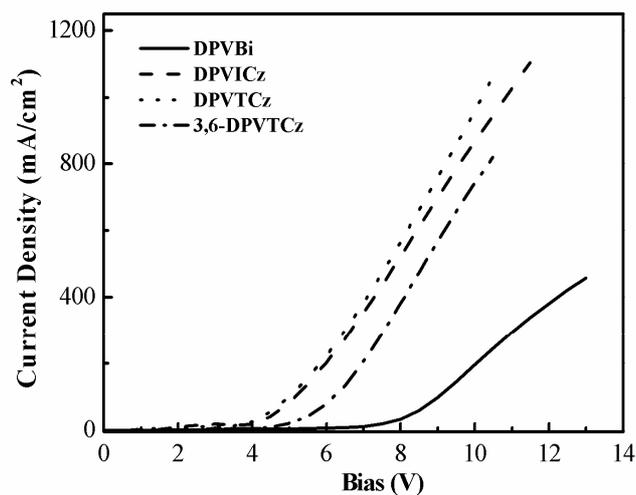


圖 4-9 DSA 化合物元件之電流-電壓特性圖

效地把電洞阻擋在發光層內；另一方面，一但電子傳遞到 TPBI 的 LUMO (-2.7 eV)，也能容易地跨越介面能障 (0.3 – 0.5 eV) 到達發光層。圖 4-9 顯示其元件電流-電壓 (I-V) 特性作圖，在此雙層元

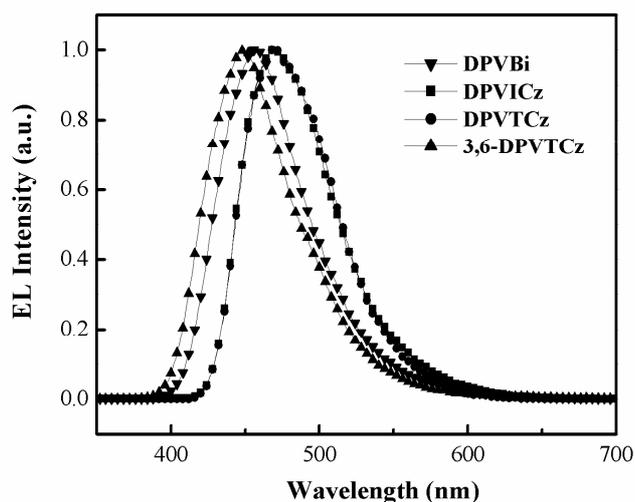


圖 4-10 DSA 化合物元件之電激發光圖譜

件結構下，此三個含有咔唑化合物為主的元件，明顯具有較小的操作電壓，歸因於此三咔唑化合物具有較小的電洞注入能障所造成。如圖 4-10 所示，DPVICz 和 DPVTCz 具有相似的電激發光譜（與光激發情況相同），最大放射峰皆位在 470 nm，CIE 色度座標分別為 (0.15, 0.22) 和 (0.14, 0.22)；擁要較大能隙的 3,6-DPVTCz 化合物其最波峰位在 449 nm，色度座標為 (0.15, 0.11)，三者都在藍光區域。顯示此三種咔唑化合物為主的元件中，發光層與 TPBI 之介面並沒有激發複合體的產生。藉由降低的電洞注入能障，本實驗的三個咔唑化合物

元件起始電壓 (V_{on} , 1 cd/m^2 所需的外加電壓) 低於 4 V , **DPVTCz** 的 V_{on} 更低達 2.5 V (圖 4-11)。

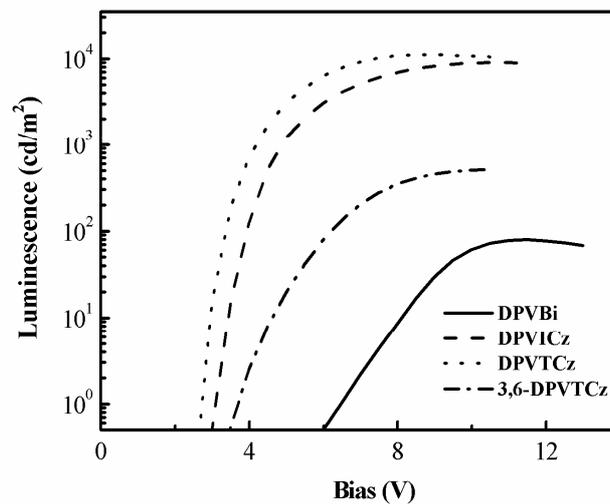


圖 4-11 DSA 化合物元件之亮度-電壓特性圖

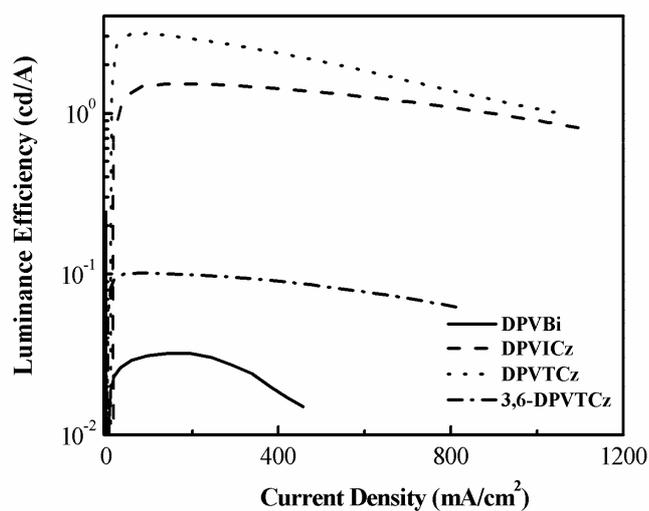


圖 4-12 DSA 化合物元件之亮度效率-電流特性圖

表 4-4 雙層元件 ITO/DSA/TPBI/Mg:Ag 之性能比較

EML	DPVBi	DPVICz	DPVTCz	3,6-DPVTCz
Activating voltage (V) ^a	6.5	3.0	2.5	3.6

表 4-4 為本實驗元件的性能比較表。這樣的雙層元件中，大部分的電洞被侷限在 DSA/TPBI 介面，等待與電子再結合，累積在此介面上的電洞所造成的正電場，能幫助誘發電子的注入，中和此內部正電場，增加電荷再結合率，提升發光效率。¹⁰ DPVTCz 元件在電壓為 5 V 時，得到最高外部量子效率為 1.94%，此時亮度為 3062 cd/m²；DPVICz 元件在 6 V 時，得到最大外部量子效率為 0.92%，相對應亮度為 3059 cd/m²。由於 3,6-DPVTCz 本身的低發光效率，使它元件最大效率只有 0.11% (@ 6.0 V and 80 cd/m²)。DPVBi 的螢光量子效率比 3,6-DPVTCz 高，但是所獲得的元件發光效率卻更低，只有 0.03% (9.5 V)，而且隨著電流增加 DPVBi 元件效率衰減的非常快 (圖 4-12)。據上面元件結果顯示，以咔唑為中心的 DSA 衍生物，在簡單的雙層元件結構下，比以聯苯為中心的 DPVBi 更能在低操作電壓時，獲得高亮度及高效率的元件特性。舉 DPVTCz 元件為例，操作電壓為 4 V 時，亮度為 708 cd/m²，並得到最大功率效率 (power efficiency) 為 2.18 lm/W，此功率效率與其他多層藍光元件¹¹ 幾乎不相上下。另外，操作電壓增加到 7.5 V 時，藍光亮度已經突破 10⁴ cd/m²。

4-3 結論

我們把 **DPVBi** 的聯苯核心置換成咔唑核心，合成出一系列具有的電洞傳輸功能的 DSA 藍色發光體。實驗結果顯示，2,7 位置和 3,6 位置取代的咔唑化合物皆比 **DPVBi** 擁有更高的玻璃轉移溫度（80 ~ 100 °C）；其中 2,7 位置取代的咔唑化合物（**DPVICz** 和 **DPVTCz**）具有較優異的藍光發光效率。**DPVBi** 相比較，具有咔唑之 DSA 衍生物於簡單的雙層元件中（ITO/DSA/TPBI/Mg:Ag），能得到優異的元件性能，且在低電壓時，即獲得高效率及高亮度的藍光，此有助於提升元件的功率效率。例如 **DPVTCz** 元件，最大功率效率為 2.18 lm/W (@ 4 V)，此時亮度為 708 cd/m²。



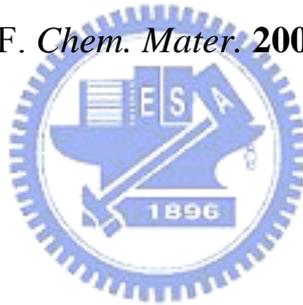
參考文獻

1. Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853.
2. (a) Hosokawa, C.; Tokailin, H.; Higashi, H.; Kusumoto, T. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 5831. (b) Hosokawa, C.; Tokailin, H.; Higashi, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1322.
3. (a) Kuwabara, Y.; Ogawa, H.; Inada, H.; Noma, N.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 677. (b) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Tao, Y. -T.; Ko,

- C. –W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9404. (c) Justin, K. R. J.; Velusamy, M.; Lin, J. T.; Tao, Y. –T.; Chuen, C. –H. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 387. (d) Li, Y.; Ding, J.; Day, M.; Tao, Y.; Lu, J.; D’iorio, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2165.
4. Sonntag, M.; Strohhriegl, P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4736.
5. Dierschke, F.; Grimdsdale, A. C.; Müllen, K., *Synthesis*, **2002**, 491.
6. Wang, T. –T.; Chung, S. –M.; Wu, F. –I.; Shu, C. –F.; Diao, E. W. –G. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 23827.
7. Zhang, Q.; Chen, J.; Chen, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 895.
8. Brunner, K.; van Dijken, A.; Börner, H.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035.
9. Chen, B.; Zhang, X. H.; Lin, X. Q.; Kwong, H. L.; Wong, N. B.; Lee, C. S.; Gambling, W. A.; Lee, S. T. *Synth. Met.* **2001**, *118*, 193.
10. (a) Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Burroughes, J. H.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2793. (b) Tak, Y.-H.; Bäessler, H. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 6963. (c) Crone, B. K.; Davids, P. S.; Campbell, I. H.;

Smith, D. L. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1947.

11. (a) Danel, K.; Huang, T.-H.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Chuen, C.-H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3860. (b) Shih, H.-T.; Lin, C.-H.; Shih, H.-H.; Cheng, C.-H. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1409. (c) He, F.; Cheng, G.; Zhang, H.; Zheng, Y.; Xie, Z.; Yang, B.; Ma, Y.; Liu, S.; Shen, J. *Chem. Commun.* **2003**, 2206. (d) Kan, Y.; Wang, L.; Duan, L.; Hu, Y.; Wu, G.; Qiu, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1513. (e) Shen, W.-J.; Dodda, R.; Wu, C.-C.; Wu, F.-I.; Liu, T.-H.; Chen, H.-H.; Chen, C.-H.; Shu, C.-F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 930.



第五章、紅色磷光元件放光機制研究：能量轉移機制 與電荷捕捉機制

5-1 前言與研究動機

高分子發光材料具備可濕式成膜的優點，可以利用旋轉塗佈法 (spin-casting) 或是噴墨法 (ink-jet printing) 等易量產製程將高分子轉移基上材上。透過小分子發色團摻雜入高能隙高分子，能夠輕易的調控元件光色；摻雜小分子磷光材料時更可同步提升發光效率。

高能隙的藍光高分子例如 poly[9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl] (POF) 或 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) (結構如圖 5-1 所示) 常被拿來當作小分子磷光材料的主發光體¹。根據文獻的報導，此類磷光客發光體/高分子主發光體系統中，有兩種發光機制能支配磷光放射：能量傳輸機制 (energy transfer mechanism) 或者電荷捕捉機制 (charge trapping mechanism)。²

為了達到電荷的傳輸平衡，通常需要共混入大量的電子傳輸材料 例如 PBD 或 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole，簡稱 TAZ (結構如圖 5-1 所示) 來彌補主發光體電子傳遞能力之不足的缺點³。進一步混入電洞傳輸材料 (例如 TPD)，能幫助提高元件亮度 (電流)⁴。但是，摻雜大量

的小分子電荷傳輸材料進入高分子主發光體，卻有增加相分離發生機率的潛在危險。於是，Gong 等人提出在 PF 高分子鏈末端鍵結上電荷傳輸基團，來提升紅色磷光元件性能⁵。但這種方法所能負載的電荷傳輸基團比例有限，離最佳電荷傳輸基團比例^{3a}還有很大的差距。

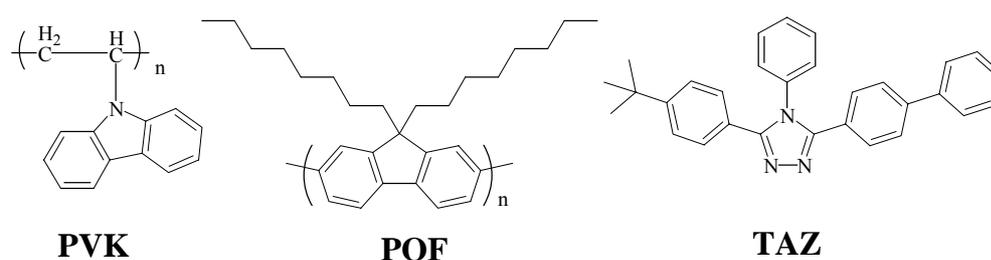


圖 5-1 PVK、POF 與 TAZ 之化學結構

本實驗室所開發的 **PF-OXD**⁶ 高分子（結構如圖 5-2 所示），為含有大量電子傳輸噁唑（oxadiazole, OXD）側鏈基之聚芴（polyfluorene, PF）高分子，此高分子在光激發或電場激發下能得到且穩定的藍色螢光。為了提升電荷傳輸平衡，我們進一步導入了三苯胺（triphenylamine, TPA）在 PF 側鏈，合成同時具有電子與電洞傳輸官能團的 PF 衍生物，**PF-TPA-OXD**⁷。此兩高分子，本身具有大量的電荷傳輸基團，非常適合作為磷光材料的主發光體，如此可免去額外共混電荷傳輸小分子的不便，更避免發生相分離的潛在危險。

本實驗中，我們利用 **PF-OXD** 與 **PF-TPA-OXD** 高分子，摻雜入高效率且具有短三重態生命週期（0.7 ~ 1.3 μ s）之紅色磷光體 **Os(fppz)**⁸ 和 **Ir(FPQ)₂(acac)**⁹，期望能以單一主發光體來達成高效率紅色磷光元

件之目的，並且與 **POF** 為主發光體的元件進行比較，探討不同電荷傳輸基團的導入對於元件性能所造成的影響。

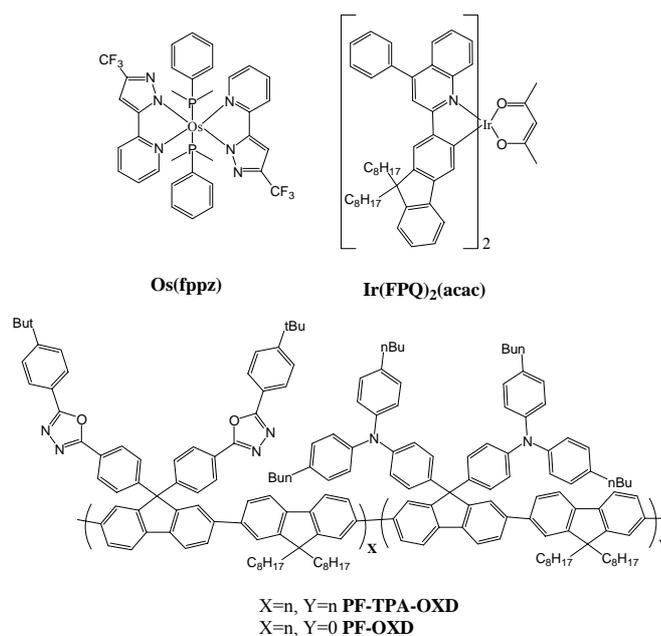


圖 5-2 **Os(fppz)**、**Ir(FPQ)₂(acac)**、**PF-TPA-OXD** 和 **PF-OXD** 化學結構

5-2 使用之材料

PF-TPA-OXD、**PF-OXD**、**Ir(FPQ)₂(acac)**和 TPBI 取自本實驗室；**Os(fppz)**由清大化學系季昀老師實驗室提供。主客發光體結構如圖 5-2 所示。

5-3 結果與討論

圖 5-3 顯示此兩紅色磷光體吸收光譜和 **PF-TPA-OXD** 放光光譜

間有相互重疊的情況發生，提供主客發光體間能量傳輸機制的利基。

為了進一步確認 **PF-TPA-OXD** 與 **Os(fppz)** 或 **Ir(FPQ)₂(acac)** 間是否能

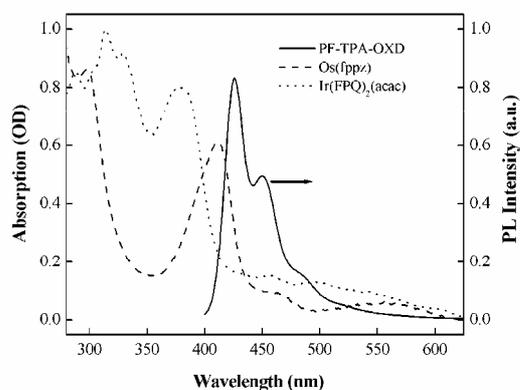


圖 5-3 **Os(fppz)**和 **Ir(FPQ)₂(acac)**之溶夜態吸收與 **PF-TPA-OXD** 固態放射光譜

進行能量傳輸。我們依不同比例 (0.3、1.1、1.5 mol%，相對應於主鏈上所有 fluorene 單元) 分別把兩紅色磷光體摻雜到 **PF-TPA-OXD** 進行光激發光實驗。如圖 5-4a 和圖 5-5a 所示，光激發 **PF-TPA-OXD** 時，**Os(fppz)** 或 **Ir(FPQ)₂(acac)** 在光譜中的發光比例隨著濃度的增加而提高；這也表示 **PF-TPA-OXD** 的確能將能量傳遞給此兩磷光體造成紅光貢獻。在 **Os(fppz)** 的例子中，其光激發光譜包含兩個個放光波段，425 nm 和 620 nm，前者為主發光體的 PF 特性放光；後者為 **Os(fppz)** 的三重態放射。當摻雜濃度為 1.5 mol% 時，其光激發光譜仍然有將近一半的 PF 放光貢獻。接著我們以相同的溶液製作成電激發光元件進行比對後發現，於電場激發下，PF 藍光在 1.1 mol% 時已被

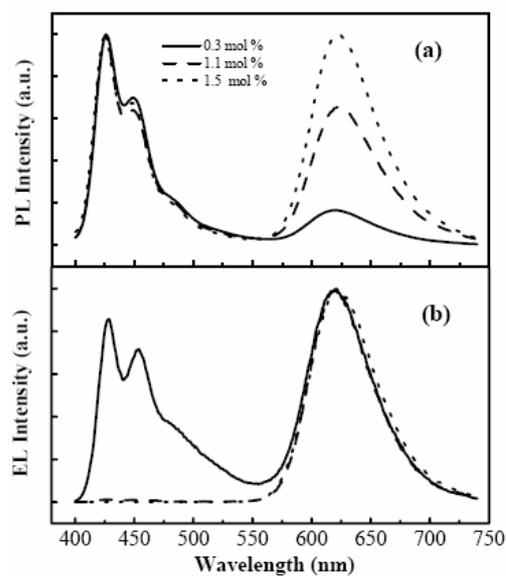


圖 5-4 Os(fppz):PF-TPA-OXD 共混體系之 (a) 光激與 (b) 電激發光譜

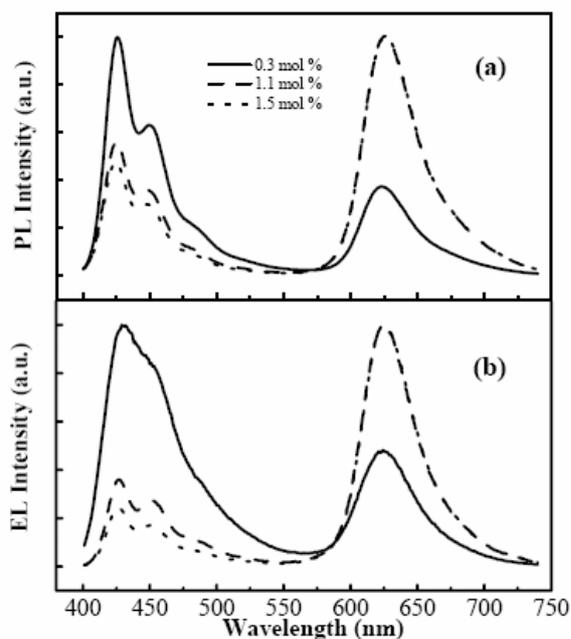


圖 5-5 Ir(FPQ)₂(acac):PF-TPA-OXD 共混體系之 (a) 光激與 (b) 電激發光譜

完全消滅，EL 光譜上只有 Os(fppz)的三重態放光 (圖 5-4b)。相同濃度下，EL 光譜與 PL 光譜有如此大的差異性，暗示電場作用下仍有其他的發光機制支配著此系統，且極有可能為電荷捕捉機制。

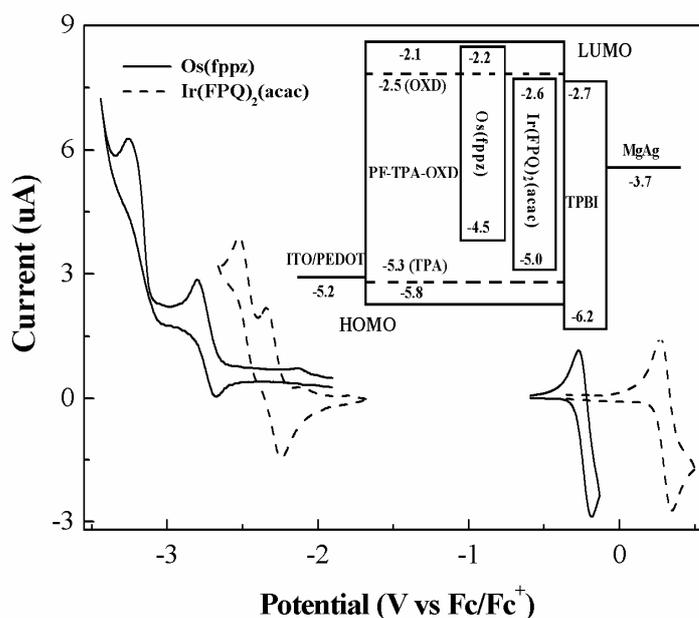


圖 5-6 Os(fppz)和 Ir(FPQ)₂(acac)之 CV 圖。插圖：本元件材料之能階圖

在 Ir(FPQ)₂(acac): PF-TPA-OXD 系統中，EL 光譜與 PL 光譜卻有著相似的結果，此現象意味著，電場激發下能量傳輸機制仍是此系統中造就紅光的主要貢獻者。

為了釐清客發光體於主發光體中是否擔任載子捕捉者，我們利用循環伏安法，測量 Os(fppz)和 Ir(FPQ)₂(acac)之氧化還原電位，推算出 HOMO 及 LUMO 能階，並建立起元件能階圖。如圖 5-6 所示，PF-TAP-OXD 之 HOMO 及 LUMO 能階分別為-5.3 eV (源自於 TPA 側鏈)和-2.5 eV(源自於 OXD 側鏈); Os(fppz)之 HOMO 及 LUMO 能階分別為-4.5 eV 和-2.2 eV ; Ir(FPQ)₂(acac)之 HOMO 及 LUMO 能階分別為-5.0 eV 和-2.6 eV 。從能階圖可以很明顯發現，Os(fppz)在

PF-TPA-OXD 中，是一深層的電洞陷阱（陷阱深度為 0.8 eV）；即電洞從 ITO/PEDOT 注入到發光層後，能有效的被侷限在 Os(fppz)，等待電子相遇進行電荷再結合，使得於主發光體發生再結合的機會降低

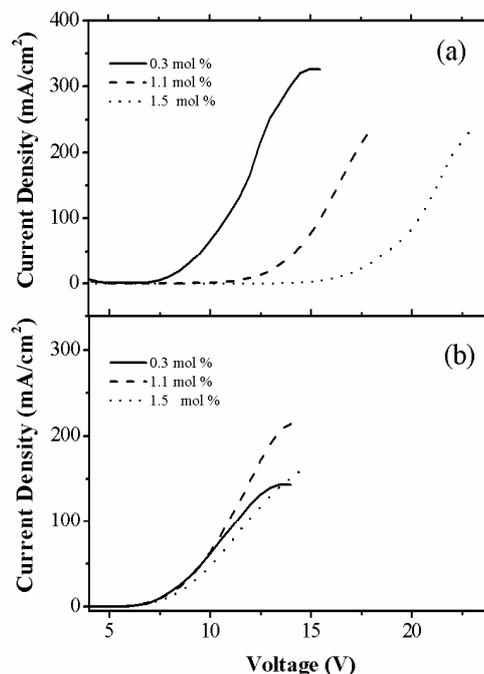


圖 5-7 (a) Os(fppz):PF-TPA-OXD 共混體系和(b) Ir(FPQ)₂(acac):PF-TPA-OXD 共混體系元件之電流-電壓特性圖

許多。此外，隨著 Os(fppz)的濃度增加，其 I-V(電流-電壓)特性越往高電壓移動（圖 5-7a），這是由於侷限在 Os(fppz)的電洞會造成一個內部空間電場（space-charge field），此正電場會壓抑電洞的注入，造成操作電壓的上升。^{3a,10} 另一方面，Ir(FPQ)₂(acac)：PF-TPA-OXD 系統中，Ir(FPQ)₂(acac)為淺層的電洞陷阱（0.3 eV），縱使電洞被 Ir(FPQ)₂(acac)束縛住，也很容易跳脫此淺陷阱，導致最後激發數量

較多的主發光體後再能量傳輸給 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})$ ，所以光激發與電激發光譜並未有很大的差異。隨著濃度從 0.3 mol % 增加到 1.5 mol%，元件 I-V 特性並未有明顯的位移（圖 5-7b），顯示電洞的注入並未受到嚴重的阻礙。

根據上述的結果，若把 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})$ 摻雜入 PF-OXD (HOMO = -5.8 eV, 對應於主鏈 HOMO 能階)，將形成較深的電洞陷阱，應能造成較強的電荷捕捉效應，使得藍光完全消失。因此我們摻雜 1.0 mol% 的 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})$ 進入 PF-OXD，並進行光激與電激發光特性研究。

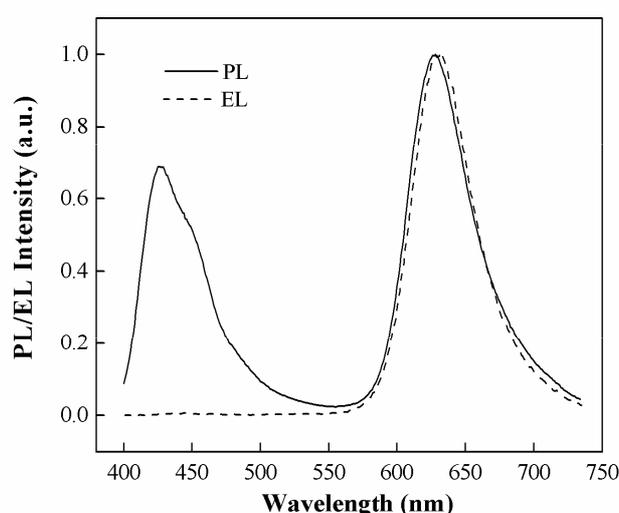


圖 5-8 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})$:PF-OXD 共混體系之光激與電激發光譜

其 PL 放射光譜與 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})$ (1.1 mol%):PF-TPA-OXD 系統的光激發光譜相似，PF 藍光比例依然很高；但其 EL 光譜卻已觀察不到藍光貢獻（圖 5-8）。另外，I-V 特性也比用 PF-TPA-OXD 為主發光體時往高電壓位移（圖 5-9）；效率也從原本的 4.81 % 增加到 8.66%，提

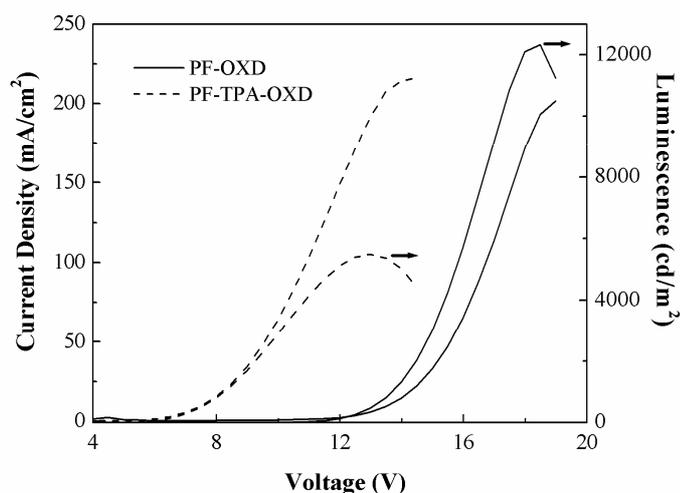


圖 5-9 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})\text{:PF-TPA-OXD}$ 共混體系和 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})\text{:PF-OXD}$ 共混體系元件之電流-電壓-亮度特性圖
升了近兩倍。

藉由導入不同電荷傳輸特性之官能團於 PF 側鏈，除了能改變高
分子的 HOMO/LUMO 能階，亦能改變電荷傳導特性。我們以 $\text{Os}(\text{fppz})$

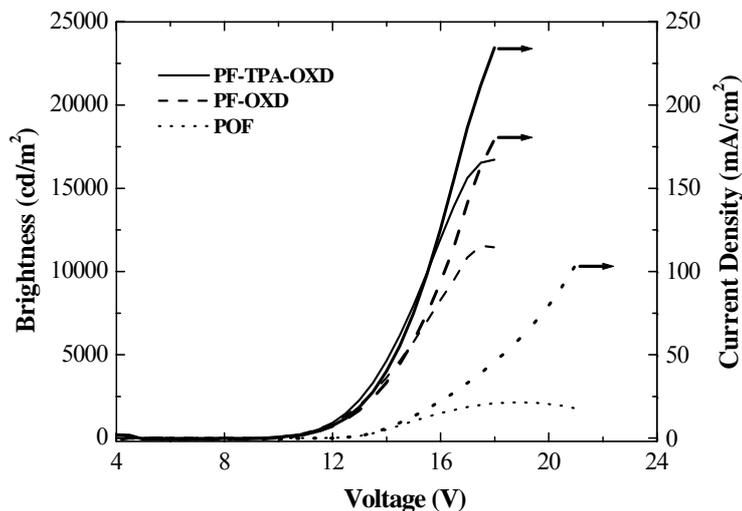


圖 5-10 $\text{Os}(\text{fppz})$ 摻雜入不同主發光體 (PF-TPA-OXD 、 PF-OXD 和 POF) 元件之電流-電壓-亮度特性比較圖。

為客發光體比較三種 PF 衍生物，**PF-TPA-OXD**、**PF-OXD** 和 **POF** 為主發光體時元件性能的差異。如圖 5-10 所示，在同樣的摻雜濃度下 (1.1 mol%)，前兩者的發光效率和 I-V 特性不沒有太大的差別[與 **Ir(FPQ)₂(acac)** 的情況不同]；起始電壓約在 7.7 V，元件最大外部量子效率皆約 8.4 % 左右。當 **POF** 為主發體時，元件性能明顯劣於其他具有電荷傳輸官能團之主發光體 (**PF-TPA-OXD/ PF-OXD**)，

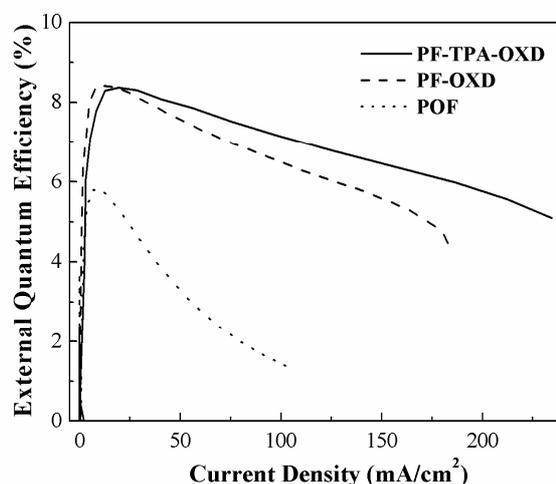


圖 5-11 **Os(fppz)** 摻雜入不同主發光體 (**PF-TPA-OXD**、**PF-OXD** 和 **POF**) 元件之外部量子-電流特性比較圖

而其紅光的最大外部量子效率只有 5.81% ，且隨著電流增加，其效率的衰減的速率比其他兩者快的多 (圖 5-11)，可能是被捕捉的電洞，一直無法等到有效的電子注入而再結合；同樣的電壓下，**POF** 元件所能得到的電流明顯比其他兩者小的多。我們推測這是由於 **Os(fppz):POF** 系統中，被捕捉的電洞被侷限在 1.3 eV 深的陷阱時，

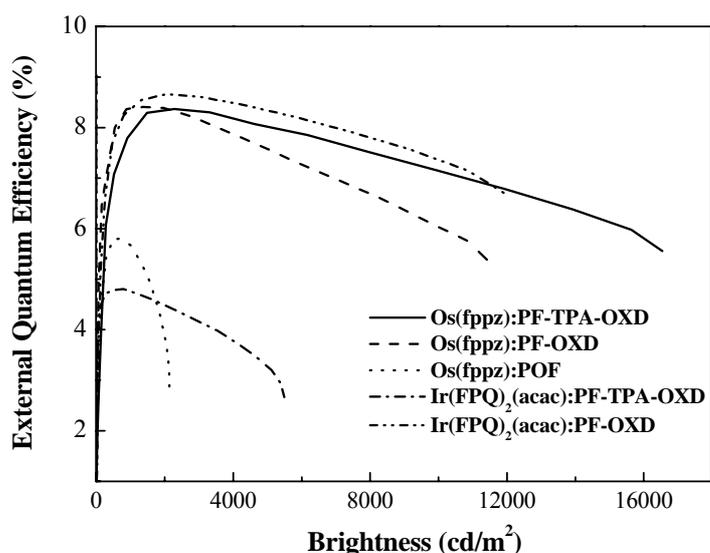


圖 5-12 紅光元件（摻雜濃度約 1 mol%）之外量子效率對亮度作圖

POF 無法有效地使電子注入與傳遞，進而與被捕捉的電洞相遇並中和內部正電場。進一步的比較發現，引入 OXD 基團能增加元件發光效率（POF vs. PF-OXD），進一步導入 TPA 基團，似乎對於亮度的提升有正面的助益（PF-OXD vs PF-TPA-OXD）。我們將所有的元件性能整理於表 5-1。藉由電荷捕捉機制的應用，我們可以得到高效率（ $EQE_{\max} \sim 8.5\%$ ）的紅光磷光元件，且這些元件在亮度超過 10^4 cd/m^2 時仍保有 70% 的發光效率（圖 5-12）。

5-4 結論

在本研究中，我們以 Os(fppz) 或 Ir(FPQ)₂(acac) 之紅色磷光體搭配不同電荷傳輸側鏈取代之 PF 共聚物（PF-TPA-OXD、PF-OXD、

POF) 來研究主/客發光體間能階位置差異對元件性能的影響，同時尋求具有高元件效率的組合。由於 **Os(fppz)** 擁有較高的 HOMO 能階，使他在三種主發光體中皆為有效的電洞捕捉陷阱，且於 **PF-TPA-OXD** 和 **PF-OXD** 兩主發光體中皆能獲得高效率的紅色磷光 ($EQE \sim 8.5\%$ 亮度 $>10^4 \text{ cd/m}^2$); 而 **Ir(FPQ)₂(acac)** 僅能在 **PF-OXD** 中得到與 **Os(fppz)** 匹配的元件效率，此時 **Ir(FPQ)₂(acac)** 在此系統中亦擔任有效的電洞捕捉陷阱。

表 5-1 各個紅色磷光混摻系統之元件性能比較

Dopant (ca. 1 mol%)	Os(fppz)			Ir(FPQ) ₂ (acac)		
	Host	PF-TPA-OXD	PF-OXD	POF	PF-TPA-OXD	PF-OXD
Turn-on voltage (V) ^a		7.7	7.6	11.0	4.2	9.8
Voltage (V) ^b		13.0 (15.5)	13.2 (16.1)	15.7 (20.8)	8.3 (10.9)	14.4 (16.7)
Brightness (cd/m ²) ^b		2342 (9999)	2217 (8622)	1345 (1839)	1022 (4045)	1838 (8228)
Luminance efficiency (cd/A) ^b		11.71 (10.00)	11.10 (8.65)	6.75 (1.85)	5.12 (4.05)	9.18 (8.25)
External quantum efficiency (%) ^b		8.36 (7.15)	8.34 (6.49)	5.27 (1.44)	4.75 (3.76)	8.63 (7.76)
Maximum brightness (cd/m ²)		16720(@ 18V)	11548(@ 17.5V)	2144(@ 19V)	5488(@ 13V)	12324(@ 18.5V)
Maximum luminance efficiency (cd/A)		11.72	11.19	7.44	5.18	9.12
Maximum external quantum efficiency (%)		8.37	8.41	5.81	4.81	8.66
EL maximum (nm) ^d		620	624	622	624	630
CIE coordinates (x and y) ^d		0.65 and 0.34	0.64 and 0.34	0.63 and 0.33	0.48 and 0.23	0.67 and 0.32

^a Recorded at 1 cd/m².

^b Recorded at 20 mA/cm².

^c The data in parentheses were recorded at 100 mA/cm².

^d Recorded at 13 V.

參考文獻

1. (a) Gong, X.; Robinson, M. R.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 581. (b) Chen, F.-C.; Chang, S.-C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2681. (c) Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J.; Yase, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853. (d) Chen, F.-C.; He, G.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1006.
2. (a) Lane, P. A.; Palilis, L. C.; O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Cadby, A. J.; Lidzey, D. G.; Campbell, A. J.; Blau, W.; Bradley, D. D. C. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235206. (b) Yang, X. H.; Neher, D.; Scherf, U.; Bagnich, S. A.; Bäessler, H. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 4413. (c) Gong, X.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 439.
3. (a) Yang, X.; Neher, D.; Hertel, D.; Däubler, T. K. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 161. (b) Jiang, C.; Yang, W.; Peng, J.; Xiao, S.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 537.
4. Yang, X. H.; Neher, D. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2476.
5. Gong, X.; Ma, W.; Ostrowski, J. C.; Bechgaard, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Xiao, S.; Moses, D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 393.
6. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.
7. Shu, C.-F.; Dodda, R.; Wu, F.-I.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y.

Macromolecules, **2003**, *36*, 6698.

8. Tung, Y.-L.; Wu, P.-C.; Liu, C.-S.; Chi, Y.; Yu, J.-K.; Hu, Y.-H.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Tao, Y.; Carty, A. J.; Shu, C.-F.; Wu, F.-I.; *Organometallics* **2004**, *23* 3745.
9. Wu, F.-I.; Su, H.-J.; Shu, C.-F.; Luo, L.; Diao, W.-G.; Cheng, C.-H.; Duan, J.-P.; Lee, G.-H, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1305.
10. (a) Virgili, T.; Lidzey, D. C.; Bradley, D. D. C. *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 203. (b) O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Fletcher, R. B.; Cadlby, A. J.; Palilis, L. C.; Lidzey, D. C.; Lane, P. A.; Bradley, D. D. C.; Blau, W. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 379.



第六章、新穎高熱穩定性藍光高分子之合成與 元件製作

6-1 前言及研究動機

在紅綠藍三原色中，綠光及紅光的高分子發光材料在發光元件上已有不錯的表現。相較之下，高分子藍光材料仍然有相當的改善空間。這是由於藍光元件具有較大的能階差 (band gap)，需要較高的操作電壓，因此藍光材料必須滿足更嚴苛的穩定性要求。

眾多藍光高分子材料，以聚芴高分子 (polyfluorenes, PFs) 最具發展潛力。PFs 除了有良好的化學安定性及熱穩定性外，在電激發及光激發下，皆有優越的發光效率。¹ 但是 PFs 成膜加熱後或製程元件施加電壓後，卻容易在低能的綠光區有額外的放光現象產生。此綠光的形成可歸咎於高分子鏈間堆疊效應 (aggregation) 所導致的放光。² 針對此成因，許多研究著重在導入剛硬或大型的基團到 fluorene C9 位置上，進而降低高分子鏈間的相互作用³；或共聚其他類型單體進入高分子主鏈，破壞 PF 的棒狀主鏈結構 (rigid-rod backbone)，⁴ 抑制高分子鏈間堆疊產生。

另外，有一部分的學者認為此綠光是來自於 PF 主鏈上 keto defects 放光造成。⁵ 其成因是單體製備過程中，C9 位置上未完全烷

基化的 fluorene 單元，於電場作用下，能被氧化成 fluorenone（為有效的電子捕捉陷阱），而造成低能量放光的產生，因此製備 fluorene 單體時要避免未烷基化完全的情況發生。

除了光色不穩定的缺點外，藍光 PF 亦有電洞不易被注入的缺點。PF 的 HOMO 能階為 -5.8 eV ⁶，使得電洞注入需要克服 0.6 eV 的能障（energy barrier）方能從 ITO/PEDOT 電極（ -5.2 eV ）⁷ 進入 PF 發光層，導致操作電壓上升的結果^{3a}。雖然將電洞傳輸材料摻雜入 PF 高分子，能夠達成調降元件電壓的目的⁸，相對的，也增加發光層內發生相分離的機率。若把電洞傳輸官能團直接導入高分子結構中，應該是比較可行的方法。Bernius 等人發現將含有三芳胺（triarylamine）基團以共軛方式導入 PF 主鏈所合成之 fluorene-triarylamine 共軛高分子能有效提升高分子之 HOMO 能階位置（ $-5.0 \sim -5.3 \text{ eV}$ ）⁹，使得電洞注入能障減小，並降低元件的操作電壓¹⁰。相較於 POF，此類高分子其電洞的傳輸速度也有近一個量級（order）的提升，為 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ （at a bias field of $2.5 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ ）。¹¹

為了平衡電子與電洞的傳輸與電荷於發光層內的再結合率。我們企圖在 fluorene-triarylamine 共軛高分子結構中，導入電子傳輸基團，合成出具有電子與電洞傳輸特性的藍光高分子材料。如圖 2-4 所示，利用新合成出的具有三苯胺（triphenylamine，TPA）結構之單體

6-2 與本實驗室已開發出含有噁唑之單體 **6-3**，進行 Suzuki coupling 聚合反應，合成出 **PFA-OXD** 高分子。透過此合成途徑，我們僅以兩種單體進行聚合，便得到一含有電子與電洞傳輸官能團之雙偶極傳輸性 (bipolar charge-transporting) 藍光高分子。

6-2 結果與討論

6-2-1 合成部分

高分子 **PFA-OXD** 的合成如圖 **6-1** 所示，在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下進行 Suzuki Coupling 反應，並於反應結束前，分別加入 phenylboronic acid 與 bromobenzene 以消去末端尚未反應之官能基。再沉澱純化

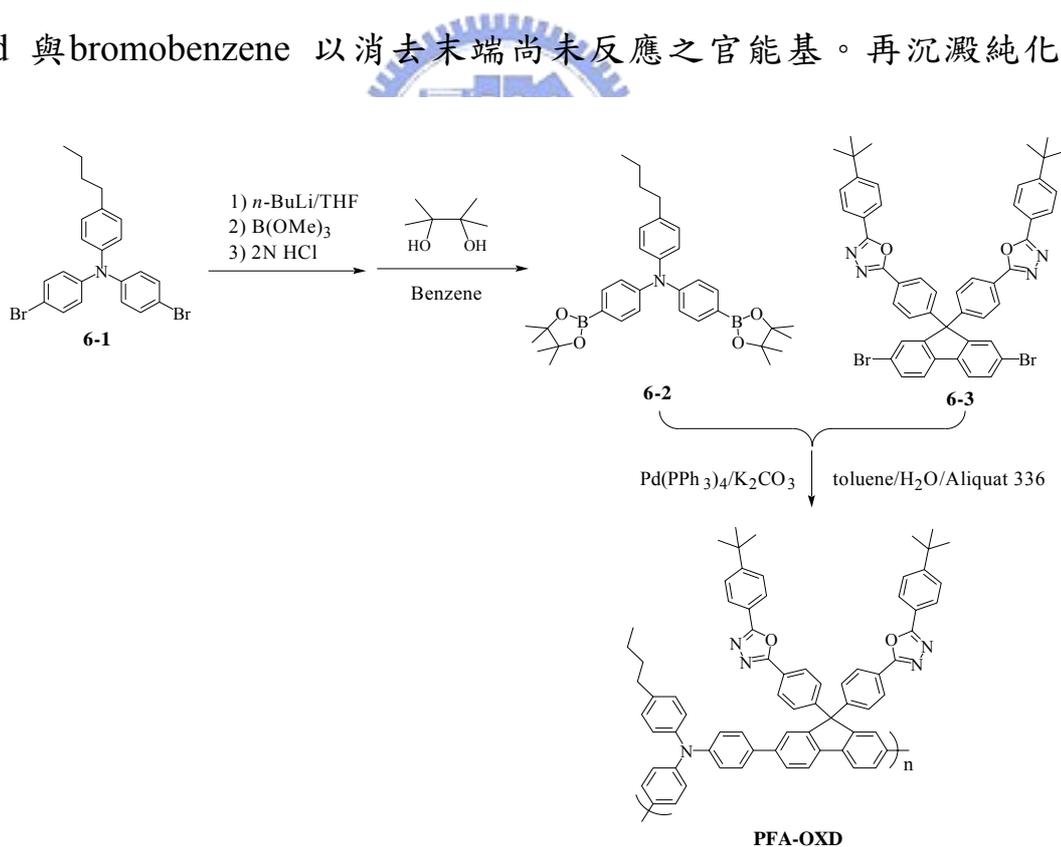


圖 6-1 高分子 PFA-OXD 之合成

後，放入 Soxhlet extraction 裝置，以熱丙酮連續萃取 **PFA-OXD**，除去寡聚體 (oligomer) 及其他不純物，真空下加熱抽乾後，進行結構鑑定與特性研究。從 **PFA-OXD** 氫譜分析可觀察於 TPA 上正丁

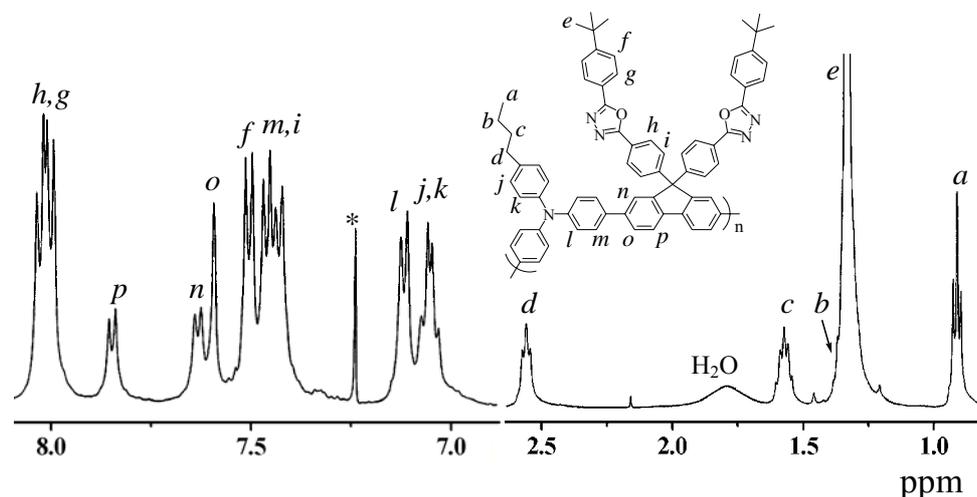


圖 6-2 **PFA-OXD** 之氫譜與結構關係

烷鏈上的氫其化學位移分別落在 0.91, 1.35, 1.57 和 2.55 ppm；噁唑基團上末端甲基的氫其化學位移落在 1.33 ppm。證明的確聚合成由兩重複單元 (repeating units) 組成的 **PFA-OXD** 高分子。進一步，我們以 ^1H - ^1H COSY 及 ^1H - ^{13}C HMBC 光譜技術，找出氫譜中化學位移訊號與結構間的關係 (圖 6-2)。GPC 測量得到重量平均分子量 (M_w) 為 $3.8 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$; 分子量分佈 (polydispersity, PDI) 為 2.4。

6-2-2 熱性質測量

由圖 6-3 顯示，從 TGA 實驗中，我們可以發現 **PFA-OXD** 具有良

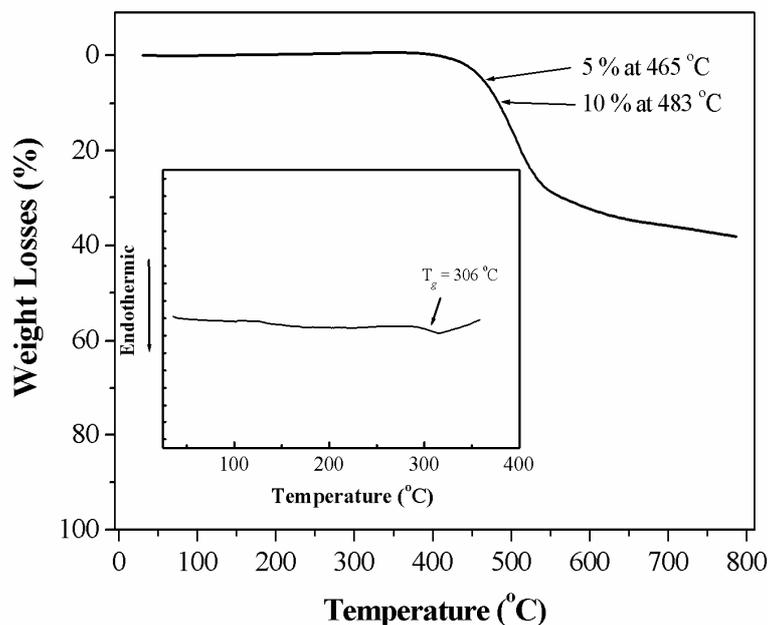


圖 6-3 PFA-OXD 之 TGA 圖與 DSC 圖 (插圖)

好的熱穩定性：當加熱到 400 °C 才開始有重量損失，持續加熱至 465 °C 時，有 5% 重量損失。從 DSC 實驗中，我們測得 **PFA-OXD** 之玻璃轉移溫度高達 306 °C，繼續升溫至 370 °C 時，並未觀察到結晶或熔點的放熱/吸熱訊號。反觀，**POF** (結構參見上一章) 的玻璃轉移溫度只有 67 °C，加熱到 94 °C 開始結晶，並於 152 °C 時觀察到熔點。^{4c} 這是因為 **PFA-OXD** 結構中，在 fluorene C-9 位置導入了剛性、巨大的 OXD 側鏈基，形成 cardo 結構；而主鏈上的 TPA 具有風扇形(propeller-like) 結構¹²，兩者能抑制高分子鏈間的堆疊，並提升分子整體的剛性 (rigidity)，使 **PFA-OXD** 具備高於 300 °C 的玻璃轉移溫度。與同樣具備電子電洞傳輸性高分子 **PF-TPA-OXD** ($T_g = 166^\circ\text{C}$ ，結構參見上

一章) 相比較, **PFA-OXD** 的 T_g 提升了近一倍, 主要因為前者含有烷基鏈的比例較後者高, 降低了分子整體的剛硬度。儘管烷基鏈的比例較小, **PFA-OXD** 仍然可於室溫下溶解在常見的溶劑, 例如 chloroform、chlorobenzene、THF 以及 NMP。因此我們歸結: 此風扇狀 TPA 的導入使得 **PFA-OXD** 能在不犧牲溶解度的情況下, 將玻璃轉移溫度推升至 306°C。

表 6-1 PFA-OXD、POF 和 PF-TPA-OXD 之熱性質比較

	DSC ^a	TGA ^b	
	T_g (°C)	5 % loss	10 % loss
PFA-OXD	306	465	483
POF^{4c}	67		
PF-TPA-OXD	166	440	453

^a Measured under nitrogen at heating rates 20 °C min⁻¹ and cooling rates 40 °C min⁻¹.

^b Measured under nitrogen at a heating rate 20 °C min⁻¹



6-2-3 光學性質

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

Film: 配置樣品濃度在氯苯溶液中的濃度為 1 wt %, 以 2.5×2.5×0.15 cm³ 的石英玻璃當做基質, 以轉速 3000 rpm / 25 sec, 旋轉塗佈於石英玻璃。測量結果如。

6-2-3-1 溶液態光學性質

圖 6-4 為 PFA-OXD、POF 和 OXD-M¹³ (化學結構如圖 6-5 所示) 在溶液中的吸收與放射光譜，而數值比較列於表 6-2 中。PFA-OXD 吸收光譜中，在 297 nm 和 397 nm 各有一個吸收峰。前者和 OXD 吸收峰值 (298 nm) 十分相近，因此推論此 297 nm 吸收則來自側鏈 oxadiazole 的取代基。低能量的 397 nm 吸收則來自於主鏈上 π - π^* 電子躍遷。THF 溶液中，激發 fluorene-triarylamine 主鏈時得到 449 nm 的放光，較 POF 的放射峰紅位移約 30 nm，與文獻上具有相同 fluorene-triarylamine 主鏈的高分子螢光位置相仿 (427 ~ 491 nm)⁹。

OXD-M 於 THF 溶液的放射峰位在 347 nm，與 PFA-OXD 主鏈的吸收光有相互重疊，此情況暗示，側鏈與主鏈間應該有能量傳輸 (energy transfer) 機制存在。於 PFA-OXD 的稀溶液中 (10^{-6} M)，以 300 nm 光源直接激發 oxadiazole 側鏈，所得到的放射光譜與激發主鏈後所得到的光譜幾乎完全一樣 (圖 6-4a)。暗示此系統中，存在有效的分子內能 (intramolecular) 量傳輸機制。因此，不論激發主鏈或側鏈，最終都是由主鏈放光。以 DPA 為標準品，測得 PFA-OXD 溶液態發光效率為 0.72。

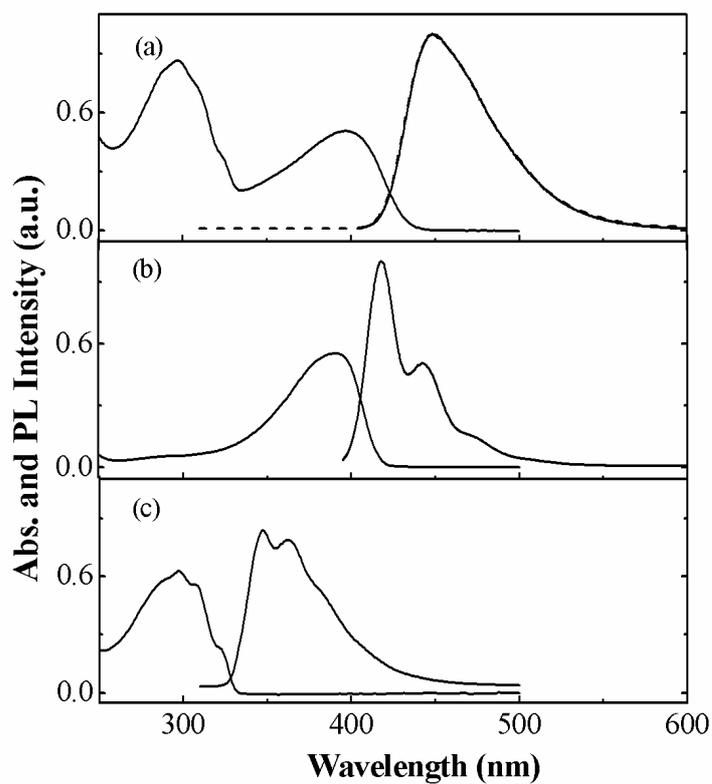


圖 6-4 (a) PFA-OXD (虛線：由 300 nm 激發)、(b) POF 和 (c)

OXD-M 於 THF 溶夜中之吸收與螢光光譜

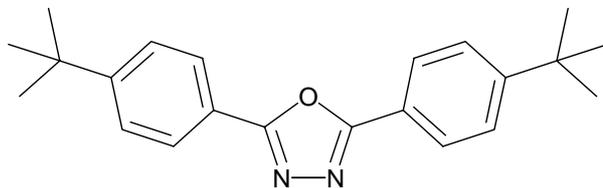


圖 6-5 OXD-M 分子結構

表 6-2 PFA-OXD、POF 和 OXD-M 之光學性質比較

	solution ^a			film ^b		
	Abs (nm)	PL (nm)	Φ_f^d	Abs (nm)	PL (nm)	Φ_f
PFA-OXD	297, 397	449 ^c	0.72	300, 397	462 ^c	0.43
D						
POF	391	418		393	425	0.55 ^e
OXD-M	298	347				

^a Evaluated in THF.

^b Evaluated in the solid state and prepared from solutions in chlorobenzene.

^c Excited at 397 nm.

^d Quantum yield (Φ_f) determined in THF, relative to 9,10-diphenylanthracene in cyclohexane (0.9), upon excitation at 365 nm.

^e The thin film quantum efficiency of **POF**, as measured in an integrating sphere, was 0.55.

6-2-3-2 固態光學性質與薄膜熱穩定性測量

相較於 **POF** 的藍紫光薄膜放射峰 (425 nm)，**PFA-OXD** 薄膜放射峰紅位移了 37 nm 來到 462 nm 位在人眼較敏感的藍光區(圖 6-6)。與 **POF** 相比 ($\Phi_f = 0.55$)，**PFA-OXD** 的固態螢光效率為 0.43。為了研究 **POF** 和 **PFA-OXD** 薄膜在加熱前後光色之變化，我們比較高分子薄膜於氮氣下在 150 °C 加熱 20 小時前後之吸收/放射光譜變化。加熱後，**POF** 薄膜在吸收光譜中 (圖 6-6)，吸收分布更為廣泛，顯示加熱使高分子鏈運動，而增加了堆疊效應；放射光譜中，放射峰不但有紅位移現象，而且 500 - 600 nm 處有重要的放光貢獻²。相反地，因為 **PFA-OXD** 具有較高的 T_g ，阻礙了高分子鏈的運動，使得 **PFA-OXD** 薄膜在加熱前後吸收/放射光譜皆無明顯變化，而且 fluorene 單元上剛硬的 cardo 結構和風扇型的 TPA 單元，能進一步防止高分子鏈間的

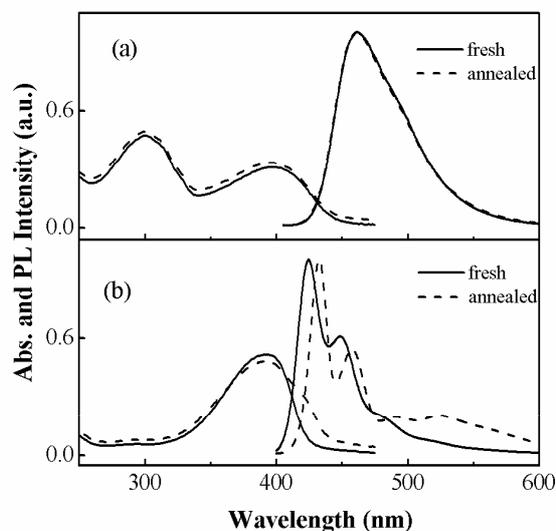


圖 6-6 (a) PFA-OXD 和(b) POE 薄膜加熱 150 °C /20 小時，吸收和放射光譜的變化

作用力，阻礙堆疊效應及激發複合體的發光形成。此外，PFA-OXD 導入 TPA 進入主鏈，此舉減少了 fluorene 單體的使用比例，也降低 C-9 位置上形成 keto 的機會。

6-2-4 電化學性質測量

PFA-OXD 經過 ferrocene 標準品校正後所得 E_{onset}^{ox} 為 0.40 V, E_{onset}^{red} 為 -2.42 V (圖 6-7); 計算得到 HOMO 能階為 -5.20 eV, LUMO 能階為 -2.38 eV。POE 的 HOMO/LUMO 文獻值為 -5.80 eV / -2.1 eV⁶。和 POE 的 HOMO 相比 PFA-OXD 的 HOMO 提升了 0.6 eV, 顯示導入 TPA 進入 PF 主鏈能有效的降低電洞注入能障。

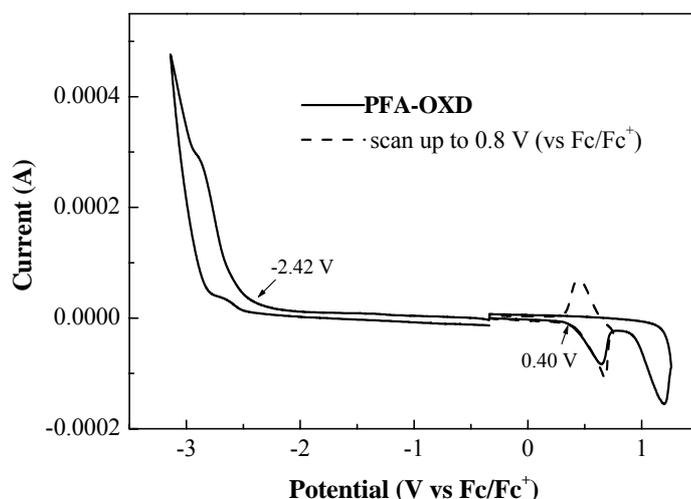


圖 6-7 PFA-OXD 之循環伏安圖

另外，oxadiazole 側鏈基的導入，LUMO 能階 (-2.38 eV)比 POF 的 LUMO 能階(-2.10 eV)更容易使電子注入。因此，**PFA-OXD** 能夠同時降低電子與電洞的注入能障，對於元件內正負載子的再結合平衡，具有正面的作用。

6-2-5 藍光 PFA-OXD 元件之電激發光性質

我們以元件結構：ITO/EPDOT(35 nm)/**PFA-OXD** (50-70 nm)/TPBI (30 nm)/Mg₁₀:Ag₁/Ag 來研究 **PFA-OXD** 電激發光特性。如圖 6-8 所示，此元件的起始電壓為 3.7 V，電壓增加到 12 V 時得到最大亮度 7128 cd/m²。電激發光譜與光激發光譜極為相似 (圖 6-9)；且最大放射峰位在 461 nm。這顯示 **PFA-OXD** 在電激發與光激發情況下，皆由相同的途徑進行輻射緩解，而且 **PFA-OXD**/TPBI 介面並未有激發複合

體 (exciplexes) 的形成。當電壓從 7 V 增加到 13 V (超過最大亮度所在電壓) 時, CIE 色度座標從 (0.14,0.14) 稍微位移到 (0.15,0.18)。

因此 **PFA-OXD** 薄膜加熱後或製成元件後, 其放光光譜圖皆有

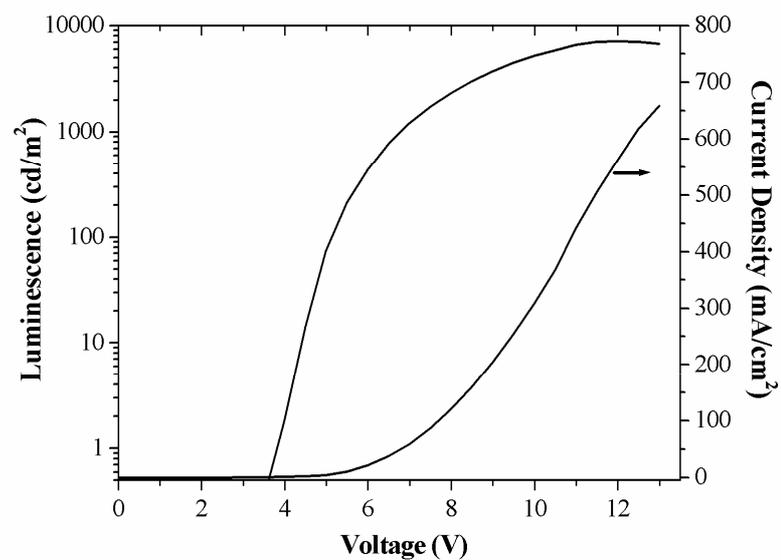


圖 6-8 PFA-OXD 元件之電流-電壓-亮度特性

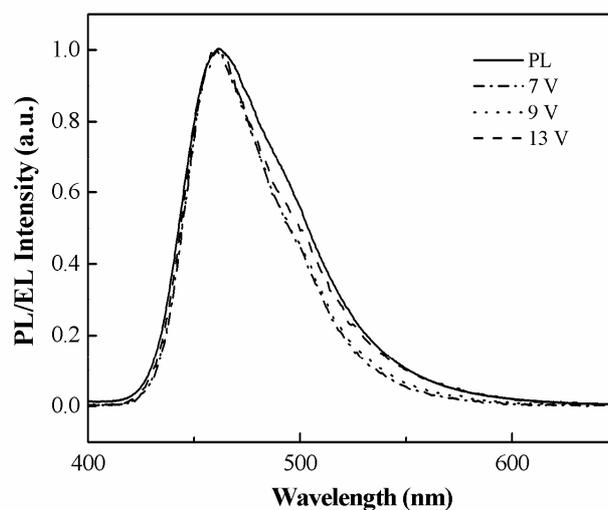


圖 6-9 PFA-OXD 之光激與電激發光譜 (7 V ~ 13 V) 之比較

良好的穩定性。此元件的最大外部量子效率可達 1.59 % 和 **PF-TPA-OXD** ($EQE = 1.21\%$)¹⁴ 在同樣元件結構下比較，有顯著的提升（表 6-3）。

表 6-3 PFA-OXD 和 PF-TPA-OXD 在相同元件結構 (ITO/PEDOT/ Polymer/TPBI/Mg:Ag) 性能比較表

	PFA-OXD	PF-TPA-OXD
Turn-on voltage (V) ^a	3.7	4.7
Voltage (V) ^b	5.9 (7.7)	7.1 (9.7)
Brightness (cd m ⁻²) ^b	407 (1966)	295 (1590)
Luminance efficiency (cd A ⁻¹) ^b	2.04 (1.97)	1.46 (1.59)



6-2-6 以 PFA-OXD 為主發光體之紅色磷光元件

我們借重 **PFA-OXD** 高分子之電子與電洞傳輸能力，利用它作為紅色磷光材料 **Os(fppz)**（結構參見上一章）的主發光體，期望能以單一主發光體來達成高效率紅色磷光元件之目的。圖 6-10 顯示此紅色磷光體吸收光譜和 **PFA-OXD** 放光光譜間有相互重疊的情況發生，此現象提供主客發光體間能量傳輸機制的利基。圖 6-11 是摻雜濃度為 0.9、2.6 以及 4.4 wt% 時，樣品的電激與光激發光譜比較。以光激發

主發光體時，620 nm 磷光放射峰之相對強度隨參雜濃度增加而提高；當參雜濃度為 4.4 wt%時，光激發光譜仍然有超過一半的藍光貢獻；相對的，在電激發光譜中，參雜濃度為 2.6 wt%時，藍光已經完全被

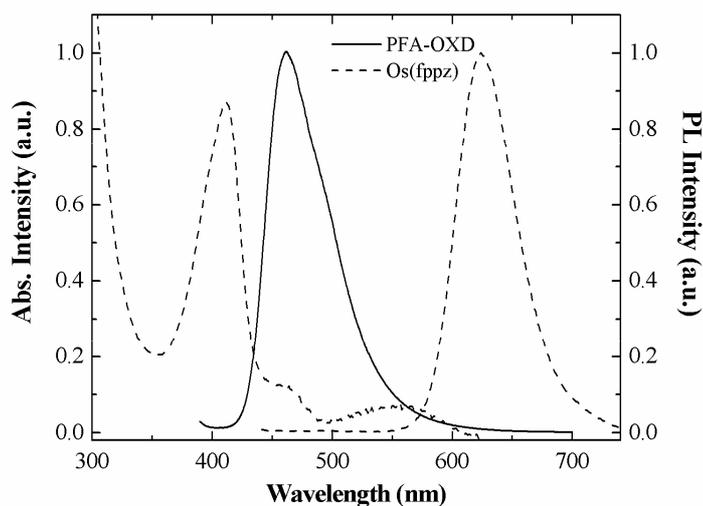


圖 6-10 Os(fppz)之溶夜態吸收/放射光譜與 PFA-OXD 固態放射光譜

消滅，造成完全由 Os(fppz) 放光。此一現象暗示，在 Os(fppz):PFA-OXD 共混系統有電荷捕捉效應的貢獻。比較元件的電流-電壓特性，發現其 I-V 隨著濃度增加而往高電壓方向的位移（圖 6-12），此現象呼應 Os(fppz)在元件中具備電荷捕捉的能力。進一步分析此元件的能階圖（圖 6-13），Os(fppz)在 PFA-OXD 中是個有效的電洞陷阱，其陷阱深度達 0.7 eV。因此當電洞注入後，容易被侷限在 Os(fppz)的 HOMO 能階，進而產生一空間電場（space-charge field）。此空間電場會抑制後續電洞的注入，造成操作電壓的提高¹⁵。

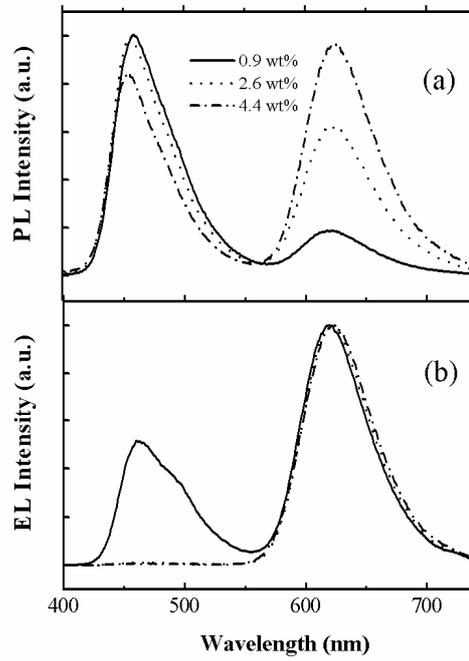


圖 6-11 Os(fppz):PFA-OXD 共混體系之光激與電激發光譜

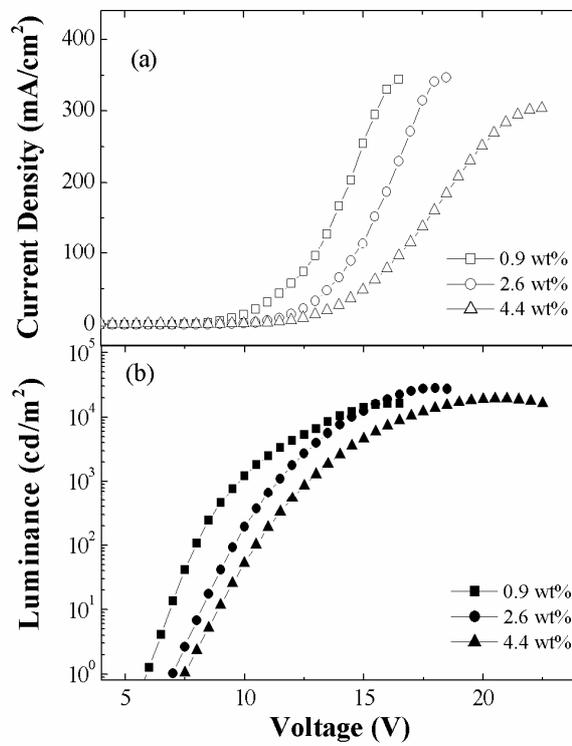


圖 6-12 不同摻雜濃度下 Os(fppz):PFA-OXD 共混體系元件性能

因為大部分的電洞被 **Os(fppz)** 捕捉，因此載子的再結合自然多發生在客發光體，使電激發時，於發光光譜中，紅光有較大的貢獻度。

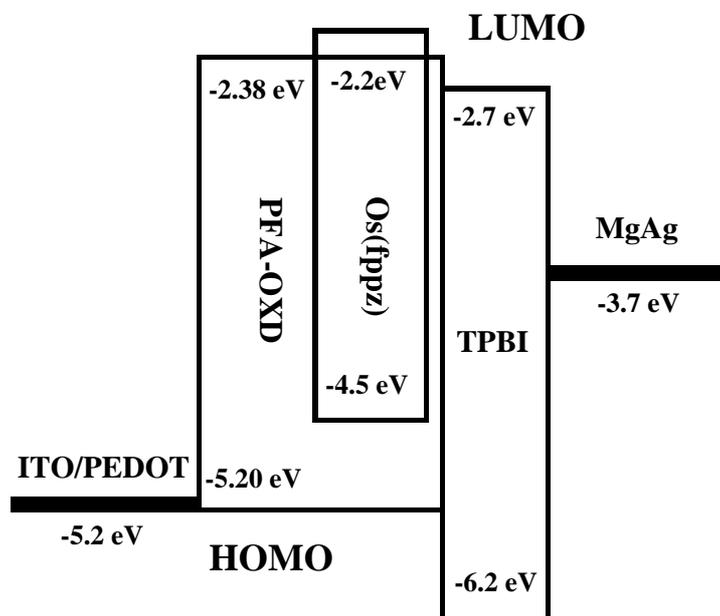


圖 6-13 紅光元件(ITO/PEDOT/Os(fppz):PFA-OXD /TPBI/MgAg) 之能階圖

摻雜濃度為 2.6 wt%時，可以達到最大的外部量子效率 9.30% (@ 658 cd/m², 5.2 mA/cm² and 11 V)，電壓上升到 18 V 時，獲得最大亮度為 28440 cd/m²，此紅光的 CIE 色度座標為 (0.65, 0.34)；摻雜濃度增加為 4.4 wt%時，最高外部量子效率降稍微下降至 7.17%；在此濃度時，以原子力顯微鏡觀察表面形貌，並未發現相分離，其均方根粗糙度 (root-mean-square roughness) 為 0.30 nm 與純 **PFA-OXD** 膜測得的值 (0.26 nm) 相差不大。所以於此高濃度下 **Os(fppz)** 仍然均勻分散在 **PFA-OXD**。因為 **Os(fppz)** 具有較短的 triplet life-time (0.7 μs)，高電流時，可以抑制因三重態自我毀滅效應 (triplet-triplet annihilation)

¹⁶所產生之發光效率降低的現象。例如 2.6 wt%之元件，即使電流加升到 100 mA/cm²，仍可保持 90%以上的元件效率（表 6-4）。

表 6-4 不同 Os(fppz)濃度摻雜之元件比較 (ITO/PEDOT/Os(fppz):PFA-OXD/TPBI/Mg:Ag)

Os(fppz) (wt% in PFA-OXD)	0.9 wt%	2.6 wt%	4.4 wt%
Turn-on voltage (V) ^a	5.8	7.0	7.5
Voltage (V) ^b	10.4 (13.1)	12.4 (14.7)	13.5 (16.6)

6-3 結論

我們在 PF 的主鏈導入電洞傳輸特性的三苯胺基團；同時於側鏈導入電子傳輸特性的噁唑基團，形成具有雙極性電荷傳輸能力的高分子 **PFA-OXD**。由於主鏈風扇狀的三苯胺單元與剛硬的噁唑側鏈基在不改變溶解度的情況下，賦予此高分子非常高的玻璃轉移溫度（306°C）與熱穩定性。在溶液態與薄膜態的放射光譜中，無論激發主鏈或是側鏈，均得到出色的藍光放射，如此結果可以歸功於主、側鏈間有效的能量轉移機制。以此高分子作為主發光層製成元件，得到穩定的藍光螢光。提升外加電壓過程中，並未發現有低能量綠光區有放光現象，且電激和光激發光譜幾乎完全重疊，顯示兩者都循同樣路徑來釋放能量，此藍光元件色度座標為(0.14, 0.15)；而最大亮度和最大外部量子效率分別為 7128 cd/m²和 1.59%。另外，將 **PFA-OXD** 當作主發光體摻雜 2.6 wt%的紅色磷光材料 **Os(fppz)**得到高亮度與高效

率的紅色磷光元件，其色度座標為(0.65, 0.34)，而最大亮度和最大外部量子效率分別為 28440 cd/m² 和 9.30 %。



參考文獻

1. (a) Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416. (b) Kreyenschmidt, M.; Klaerner, G.; Fuhrer, T.; Ashenhurst, J.; Karg, S.; Chen, W. D.; Lee, V. Y.; Scoot, J. C.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099. (c) Leclerc, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867. (d) Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365. (e) Becker, S.; Ego, C.; Grimsdale, A. C.; List, E. J. W.; Marsitzky, D.; Pogantsch, A.; Setayesh, S.; Leising, G.; Müllen, K. *Synth. Met.* **2002**, *125*, 73.
2. Teetsov, J.; Fox, M. A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117.
3. (a) Ego, C.; Grimsdale, A. C.; Uckert, F.; Yu, G.; Srdanov, G.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 809. (b) Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269. (c) Shu, C.-F.; Dodda, R.; Wu, F.-I.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698. (d) Su, H.-J.; Wu, F.-I.; Shu, C.-F. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7197. (e) Su, H.-J.; Wu, F.-I.; Shu, C.-F.; Tung, Y.-L.; Chi, Y.; Lee, G.-H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 859.
4. (a) Xia, C.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854. (b) Vamvounis, G.; Schulz, G. L.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **2004**,

- 37, 8897. (c) Kulkarni, A. P.; Zhu, Y.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553.
5. (a) List, E. J. W.; Guentner, R.; De Freitas, P. S.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374. (b) Romaner, L.; Pogantsch, A.; De Freitas, P. S.; Scherf, U.; Gaal, M.; Zojer, E.; List, E. J. W. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597.
6. Janietz, S; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453.
7. Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F.; Daik, R.; Feast, W. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1679.
8. Sainova, D.; Miteva, T.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Glowacki, I.; Ulanski, J.; Fujikawa, H.; Neher, D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1810.
9. Bernius, M.; Inbasekaran, M.; Woo, E.; Wu, W.; Wujkowski, L. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **2000**, *11*, 111.
10. (a) Palilis, L. C.; Lidzey, D. G.; Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Wu, W. W. *Synth. Met.* **2000**, *111–112*, 159. (b) Woo, E. P.; Bernus, M. T.; Inbasekaran, M.; Wu, W. US Patent 6,309,763, 2001.
11. Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Wu, W. W.; Woo,

- E. P. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 241.
12. Chen, S. -H.; Hsiao, S. -H.; Su, T. -H.; Liou, G. -S. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 307.
13. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.
14. Su, H.-J.; Wu, F.-I.; Tseng, Y.-H.; Shu, C.-F. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1209.
15. (a) O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Fletcher, R. B.; Cadlby, A. J.; Palilis, L. C.; Lidzey, D. C.; Lane, P. A.; Bradley, D. D. C.; Blau, W. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 379. (b) Virgili, T.; Lidzey, D. C.; Bradley, D. D. C. *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 203. (c) Yang, X.; Neher, D.; Hertel, D.; Daubler, T. K. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 161.
16. Baldo, M. A.; Adachi C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 10967.

第七章、總結與展望

於本文中我們成功地合成兼具熱穩定性之小分子與高分子主發光體材料（如表 7-1 所示）：

表 7-1 本文合成發光體與文獻目標發光體熱性質比較

欲比較目標物	DPVBi ($T_g = 64\text{ }^\circ\text{C}$)				POF ($T_g = 67\text{ }^\circ\text{C}$)
	DPVSBF	DPVICz	DPVTCz	3,6DPVTCz	PFA-OXD
T_g ($^\circ\text{C}$)	115	80	92	100	306

其未來的後續研究可著重在以下幾點：

◆ 改善 DPVSBF 藍光純度

我們於第三章中介紹了高熱穩定性的藍色發光體 DPVSBF，固態最大放射峰為 462 nm，較 DPVBi 螢光紅位移。為了在 spirobifluorene 的框架（高熱穩定性）下將光色推向深藍光，我們可以嘗試在乙烯取代基上，掛上第三種取代基 R（如圖 7-1 所示），增加立體阻礙，降低分子的共軛性，提高其能隙差。

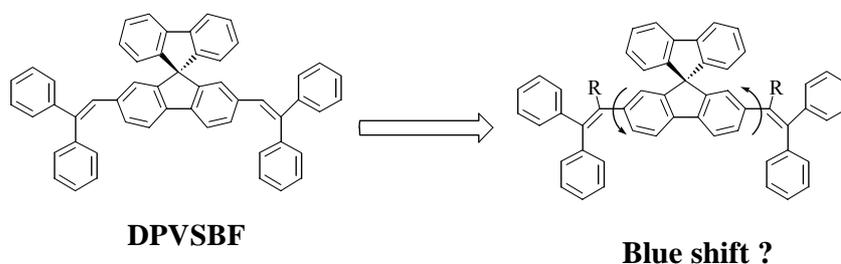


圖 7-1 改善 DPVSBF 藍光純度可能方案

◆ 電子傳輸能力之藍光 DSA 衍生物

我們於第四章中成功合成電洞傳輸性藍光 DSA 衍生物 (*p*-type DSA)，若能繼續合成具備電子傳輸能力之藍光 DSA 衍生物 (*n*-type DSA)，則有機會製程藍光雙層元件 (ITO/ *p*-type DSA/ *n*-type DSA/metal cathode)，且能得到不錯效率；因為此元件結構下，載子只在 *p*-type DSA/ *n*-type DSA 介面再結合，而此介面兩側結為發光區域。若此介面產生 exciplex 放光，則有機會達成白光元件

◆ 單一高分子白色發光體

第六章中我們合成了主鏈具有 TPA、側鏈具有 OXD 的藍光高分子 **PFA-OXD**，由於主鏈 TPA 具有給予電子的特性，若加入少量具親電子基團進行共聚 (如圖 7-2 所示)，於聚合過程直接形成低能量的發色團，與原本藍光組合，便有機會構成白光。



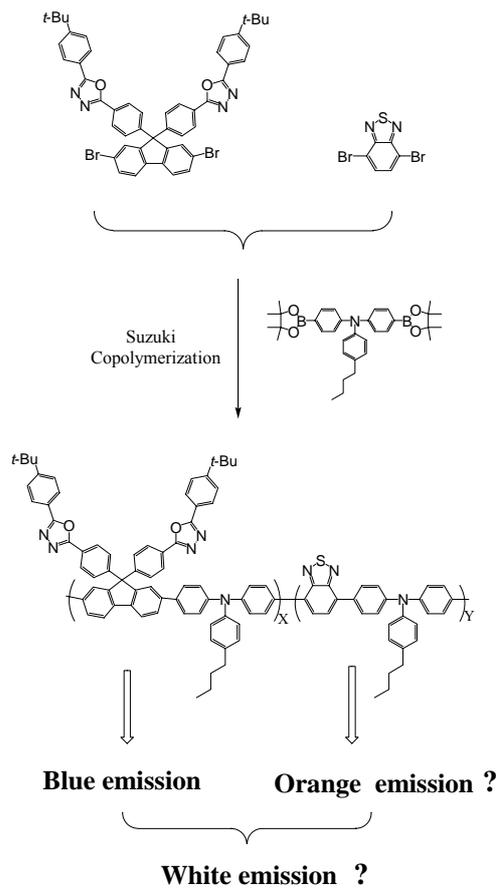


圖 7-2 單一高分子白色發光體可能合成途徑