

國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

以二苯乙烯為主體之藍光摻雜物合成研究
及其在有機電激發光元件上的應用

**Synthetic Study of Stilbene-based Blue Dopants and
Their Application in Organic Electroluminescent Devices**

研究生：吳曜杉

指導教授：陳金鑫 博士

中華民國九十六年七月

以二苯乙烯為主體之藍光摻雜物合成研究
及其在有機電激發光元件上的應用

Synthetic Study of Stilbene-based Blue Dopants and
Their Application in Organic Electroluminescent Devices

研究生：吳曜杉

Student : Yao-Shan Wu

指導教授：陳金鑫 博士

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

國立交通大學
應用化學研究所
博士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Applied Chemistry

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

以二苯乙烯為主體之藍光摻雜物合成研究 及其在有機電激發光元件上的應用

研究生：吳曜杉

指導教授：陳金鑫 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

我們成功地設計且合成出一系列高效率藍光客發光體材料，SK 系列化合物，將其摻雜於高薄膜穩定性之藍光主發光體，2-methyl-9,10-di(1-naphthyl)anthracene (α -MADN) 中，在電流密度為 20 mA/cm² 時，其電激發光波長為 444 ~ 456 nm，效率為 5.2 ~ 7.1 cd/A，外部量子效率達 4.8 ~ 5.0%，且此系列化合物在高/低電流密度操作下，光色並不會隨著改變。

另一方面，4-[N,N-Bis(4-biphenyl)amino]-4'-(4-biphenyl) stilbene (BpSAB) 為一高效率之藍光摻雜物，將其搭配 α -MADN 製成有機電激發光元件，其電激發光波長為 456 nm，效率可達 5.2 cd/A、外部量子效率為 4.1%，且色度座標為偏純藍光的(0.14, 0.16)；為了改善此分子的發光特性，我們在其發光主體 stilbene 的 2 號位置中放入甲基、甲氧基和苯基，並改變其氮上的取代基，藉此，我們得到一系列藍光客發光體材料，將其摻雜於 α -MADN 中，

其 EL 波長為 452 ~ 464 nm，效率為 5.7 ~ 9.4 cd/A，外部量子效率達 4.7 ~ 6.2%。



Synthetic Study of Stilbene-based Dopants and Their Application in Organic Electroluminescent Devices

Student: Yao-Shan Wu

Advisor: Dr. Chin Hsin Chen

Department of Applied Chemistry

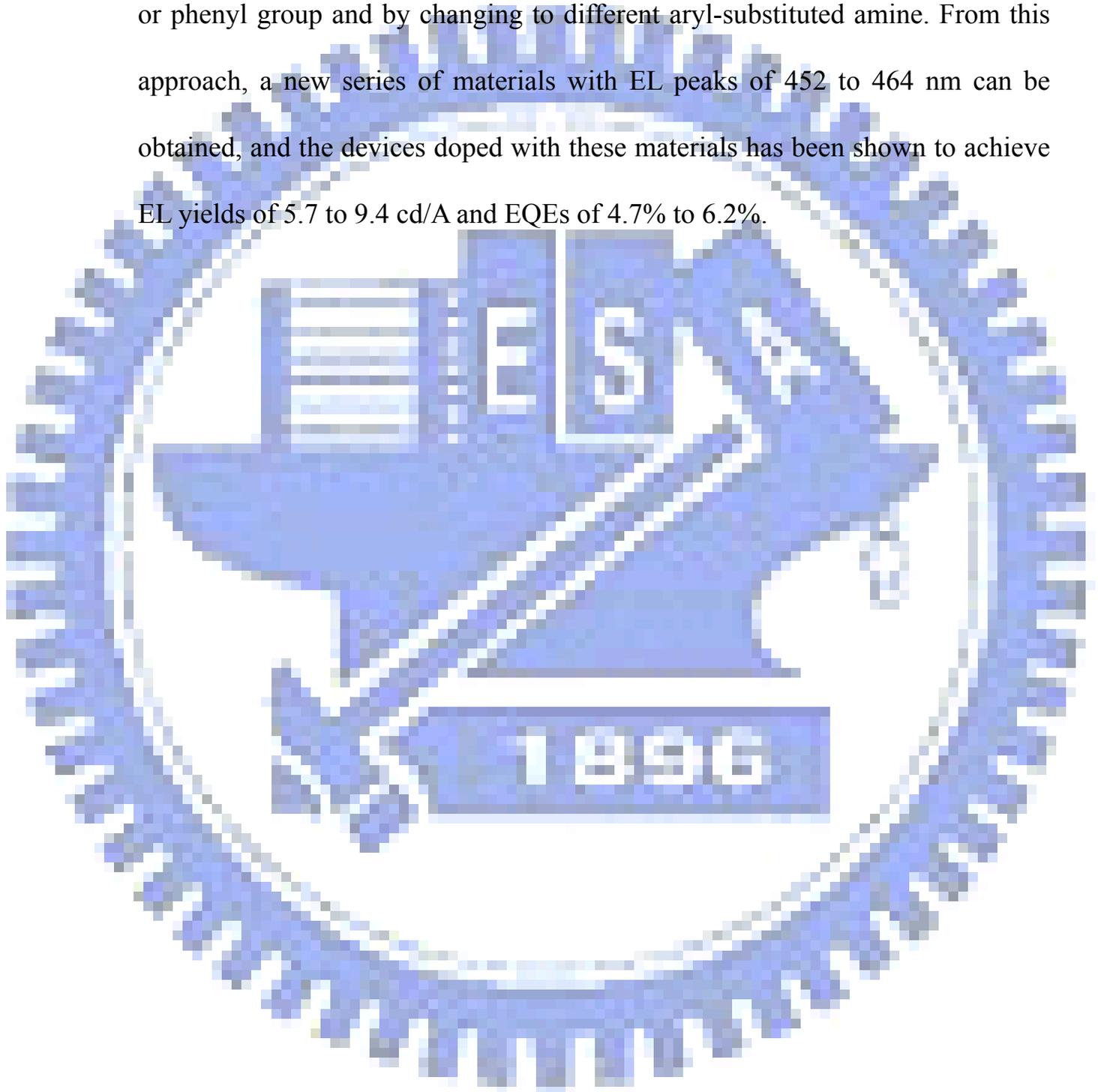
National Chiao Tung University

ABSTRACT

A new series of blue dopants (SK series) has been designed and synthesized. When doped into a morphologically stable blue host material, 2-methyl-9,10-*di*(1-naphthyl)anthracene (α -MADN), the SK series doped blue-emitting devices achieve electroluminescent (EL) yields of 5.2 to 7.1 cd/A and external quantum efficiencies (EQEs) of 4.8 to 5.0% at 20 mA/cm². The EL peaks of these devices are located at 444 to 456 nm. Commission Internationale d'Eclairage coordinates (CIE_{x,y}) of these devices under high/low drive current density remain stable.

On the other hand, 4-[*N,N*-bis(4-biphenyl)amino]-4'-(4-biphenyl)stilbene (BpSAB) is a highly fluorescent blue dopant. When doped in α -MADN, it could achieve an EL yield of 5.2 cd/A and a EQE of 4.1% with a nearly pure blue

$CIE_{x,y}$ of (0.14, 0.16) and EL peak at 456 nm. Further modification has been made by inserting a substituent at C-2 position of stilbene with methyl, methoxy or phenyl group and by changing to different aryl-substituted amine. From this approach, a new series of materials with EL peaks of 452 to 464 nm can be obtained, and the devices doped with these materials has been shown to achieve EL yields of 5.7 to 9.4 cd/A and EQEs of 4.7% to 6.2%.



謝 誌

轉眼間，我在交大的歲月已滿十年。初來時，我是一個典型的南部孩子，到現在，反而比較習慣北部的氣候及生活。從升大三那年的暑假專題研究接觸到 OLED 後，就迷上這個領域了；由一開始只專注於高分子發光化合物的合成，到研究所階段的小分子發光化合物的合成以及元件製作，不知不覺間，OLED 已經成為我生活的一部分。

在研讀碩士與博士的這六年，首先要感謝指導教授陳金鑫博士的耐心指導，無論是實驗上或是生活上的啟發，都讓我獲益良多，也感謝老師提供我多次出國機會，尤其是到德國 Kassel 的 Salbeck 教授實驗室交流的那一個半月，讓我深刻地體會到，自己做實驗的不夠嚴謹；特別感謝口試委員陳登銘教授、謝宗雍教授、吳忠幟教授以及李重君博士對本論文所提出的建議以及指導，這些指教都會使本論文更加完善。

感謝室友兼實驗伙伴的士峯、憲泓、孟寰，以及有機合成高手班如曼(B. Banumathy)，感謝你們願意一直幫助我，陪我解決實驗以及生活中所遭遇的難題；感謝學長世文、孝文、世男、孟庭、醅忻、程翔在實驗技巧上和生活中的協助；也感謝實驗室的其他伙伴們的互相扶持，沒有大家實驗成果的分享以及討論，也不會有後續的進步。

感謝大學同學焙蓀、怡翔、震宇、智凱、俊毅、豪志、振隆，好朋友凱毓、子儀、姿慧、冠臻、志南等人，謝謝你們常常將我帶離實驗桌和電視，讓我知道外面的世界也是很美好的，也感謝你們的信任以及鼓勵，希望我們接下來的人生中，仍能繼續保持聯絡，互相幫忙。

感謝昱鐳光電的伙伴們，謝謝偉雍不辭辛勞地滿足我口腹之慾以及提供我夜晚的消遣活動(打電動和逛夜市)，謝謝鑫凱和蘇媽媽的美味早餐，謝謝江彬、尉修、智鴻、正欣、文華、昆峯、益煥、晃銘等人在實驗上的協助，當然也感謝黃董事長文欽以及 Serge Comtois 的提拔以及照顧。

最後要感謝我的家人，父母親、姊姊、姊夫和可愛的小亮亮，雖然你們一直都說你們幫不上忙，但是你們的關心、信任以及鼓勵，讓我可以研究以及人生這條道路上繼續努力。

博士班畢業，不是結束，而是另一個開始，雖然研讀博士這四年來，並非總是順遂，其中也幾度萌生想放棄的念頭，感謝各位朋友的鼓勵以及支持，讓我能繼續地堅持下去，行百里者半於九十，也希望大家不要怯於踏出那成功的臨門一腳，願共勉之。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
謝誌.....	v
目錄.....	vii
圖示目錄.....	xi
圖目錄.....	xii
表目錄.....	xviii
第一章、緒論.....	1
1.1 有機電激發光二極體(OLED)之簡介.....	1
1.2 有機電激發光原理.....	2
1.3 元件發光效率.....	4
1.4 能量轉移機制.....	5
1.5 自身載子捕捉(carrier trapping).....	8
1.6 全彩化 OLED 顯示器之製備方法.....	9
1.7 藍光主發光體之文獻回顧.....	11
1.8 藍光客發光體之文獻回顧.....	19
1.9 參考文獻.....	30

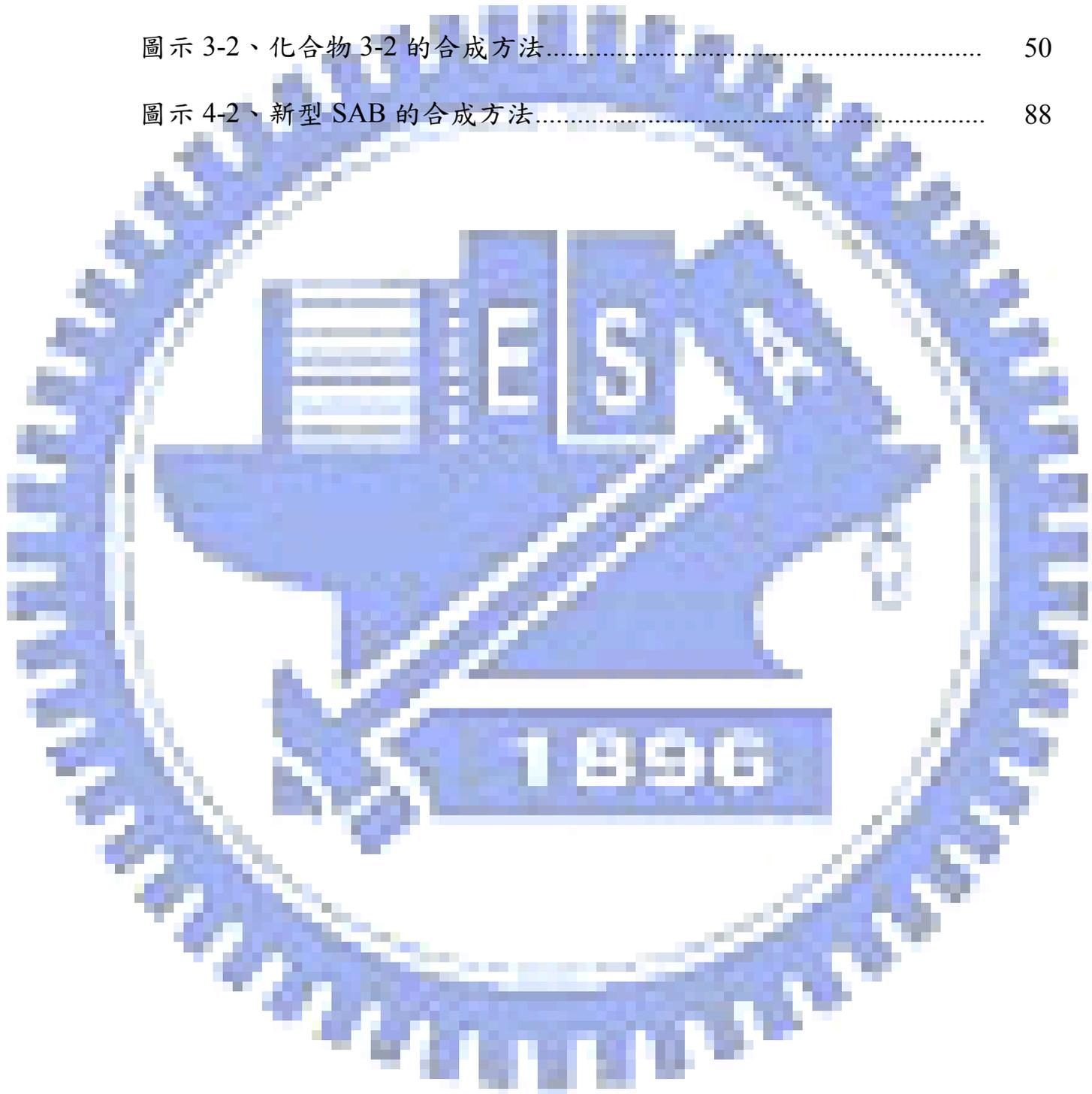
第二章、研究動機.....	35
2.1 研究動機.....	35
2.2 參考文獻.....	42
第三章、結果與討論 (一) – SK 系列化合物.....	44
3.1 分子設計.....	44
3.2 分子模擬.....	48
3.3 化合物合成.....	49
3.4 光物理性質.....	52
3.4.1 紫外-可見光吸收和螢光放光光譜.....	52
3.4.2 螢光量子效率.....	53
3.4.3 主發光體與摻雜物間的能量轉移.....	55
3.5 熱性質.....	57
3.6 HOMO/LUMO 能階.....	58
3.7 元件製作.....	60
3.7.1 電子/電洞直接再結合的元件.....	60
3.7.2 SB-1 與 SK-1@MADN 元件.....	63
3.7.3 SK-1@ α -MADN 元件.....	67
3.7.4 SK-2@ α -MADN 元件.....	71
3.7.5 SK-3@ α -MADN 元件.....	74
3.7.6 SK-4@ α -MADN 元件.....	77

3.8 比較.....	80
3.9 參考文獻.....	83
第四章、結果與討論 (二) – SAB 系列化合物.....	84
4.1 分子設計.....	84
4.2 電腦模擬計算.....	86
4.3 化合物合成.....	87
4.4 光物理性質.....	89
4.4.1 紫外-可見光吸收和螢光放光光譜.....	89
4.4.2 螢光量子效率.....	93
4.4.3 主發光體與摻雜物間的能量轉移.....	95
4.5 熱性質.....	98
4.6 HOMO/LUMO 能階.....	100
4.7 元件製作.....	102
4.7.1 元件結構.....	102
4.7.2 BpSAB-Me 元件.....	103
4.7.3 <i>o</i> -TSAB-Me 元件.....	106
4.7.4 <i>m</i> -TSAB-Me 元件.....	108
4.7.5 <i>p</i> -TSAB-Me 元件.....	111
4.7.6 BpSAB-OMe 元件.....	114
4.7.7 BpSAB-Ph 元件.....	117

4.8 比較.....	119
4.9 參考文獻.....	122
第五章、結論.....	124
第六章、實驗.....	129
6.1 藥品.....	129
6.2 儀器.....	131
6.3 實驗步驟.....	132
6.4 發光體的紫外-可見光吸收與溶液螢光光譜測量.....	150
6.5 氧化還原電位測量.....	150
6.6 固態 DSC 的測量.....	150
6.7 固態 TGA 的測量.....	151
6.8 光譜電化學的測量.....	151
6.9 元件的製作與測量.....	151
附錄.....	153
著作目錄.....	205

圖示目錄

圖示 3-1、SK 系列客發光體之逆合成.....	49
圖示 3-2、化合物 3-2 的合成方法.....	50
圖示 4-2、新型 SAB 的合成方法.....	88



圖目錄

圖 1-1、TFT-LCD 與 AMOLED 的比較.....	2
圖 1-2、OLED 的發光原理.....	3
圖 1-3、全彩化 OLED 技術示意圖.....	11
圖 1-4、第三丁基取代之 ADN 衍生物及其元件效率.....	12
圖 1-5、 α -TMADN 和 β -TMADN 的分子結構.....	13
圖 1-6、(a)TBPSF 結構圖；(b)TBPSF 分子立體結構圖；(c)NCB 結構圖.....	14
圖 1-7、Ter(9,9-diaryfluorene)系列材料的結構圖.....	15
圖 1-8、Pyrene 衍生物之藍光螢光材料.....	16
圖 1-9、TPAOXD 之藍光螢光材料.....	17
圖 1-10、NND 的結構圖.....	17
圖 1-11、BTP 分子結構與元件電激發光圖譜.....	18
圖 1-12、MeC1 和 XTPS 的分子結構.....	19
圖 1-13、(a) ADN, TBADN 和 TBP 之材料結構；(b) ADN 之薄膜穩定性量測.....	20
圖 1-14、DPA 衍生物之藍光發光源材料.....	21
圖 1-15、DPVBi 和 BCzVBi 之化學結構.....	22
圖 1-16、TPA-X-TPA 1 與 TAZ 之化學結構.....	23
圖 1-17、BD102 與 BD052 之化學結構通式.....	23

圖 1-18、單胺基取代之二苯乙烯化合物與主發光體.....	25
圖 1-19、Pyrene 和 fluorene 衍生物之藍光發光源材料.....	26
圖 1-20、Anthanthrene 衍生物的化學結構式.....	27
圖 1-21、(a)以 imidazole 衍生物為配位基和(b)以 benzimidazole 衍生物 為配位基之鎵錯合物.....	28
圖 1-22、做為電子傳輸材料的 Phenanthroline 衍生物.....	29
圖 2-1、藍光光源之 CIE-y 值對顯示器電能消耗量關係圖.....	35
圖 2-2、薄膜穩定測試(a) ADN 和(b)MADN，經 95°C 鍛燒 1 小時.....	37
圖 2-3、MADN 與 ADN 元件穩定性之比較.....	38
圖 2-4、 α -MADN 與 MADN 之溶液螢光光譜圖.....	39
圖 2-5、 α -MADN 之原子力顯微鏡圖.....	39
圖 3-1、DSA-Ph 和 SB-1 的分子結構.....	44
圖 3-2、SB 系列的分子結構.....	45
圖 3-3、Stilbene 中各個碳原子對 HOMO/LUMO 能階影響程度表示圖	46
圖 3-4、圖 3-4、SB 系列化合物的吸收光譜與 MADN 的放射光譜之疊 圖；(a) SB-1；(b) SB-2；(c) SB-3；(d) SB-4.....	47
圖 3-5、SB 系列與 SK 系列的分子結構.....	48
圖 3-6、SB-1 與 SK-1 的電腦模擬立體結構圖(DFT with B3LYP).....	48
圖 3-7、SK 系列的分子結構.....	51

圖 3-8、SK 系列的螢光放光光譜圖.....	52
圖 3-9、SK 系列化合物與 SB-1 的吸收光譜與 MADN 及 α -MADN 的 螢光放光光譜圖的疊圖；(a) SK-1；(b) SK-2；(c) SK-3；(d) SK-4；(e) SB-1.....	56
圖 3-10、SB-1、SK-1 和 NPTAZ 的分子結構及其元件結構.....	61
圖 3-11、NPTAZ 為主發光體之元件能階圖.....	62
圖 3-12、SB-1、SK-1 和 MADN 的分子結構及其元件結構.....	63
圖 3-13、SB-1 與 SK-1 的電激發光圖譜比較圖.....	64
圖 3-14、不同濃度(a)SB-1 與(b)SK-1@MADN 的固態螢光圖譜.....	65
圖 3-15、(a) SB-1@MADN 元件能階圖；(b) SB-1@MADN 元件在高低 電流密度下的電激發光圖譜.....	67
圖 3-16、SK-1 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	68
圖 3-17、SK-1 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效 率的影響.....	70
圖 3-18、SK-1 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密度對色 度座標的影響.....	70
圖 3-19、SK-2 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	71
圖 3-20、SK-2 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效 率的影響.....	72
圖 3-21、 α -MADN 的 SPEL 圖.....	73
圖 3-22、SK-2 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密度對色	

度座標的影響.....	74
圖 3-23、SK-3 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	75
圖 3-24、SK-3 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效率的影響.....	76
圖 3-25、SK-3 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜(b)電流密度對色度座標的影響.....	77
圖 3-26、SK-4 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	78
圖 3-27、SK-4 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效率的影響.....	79
圖 3-28、SK-4 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密度對色度座標的影響.....	80
圖 4-1、DSA-Ph 和 BD-1 的分子結構.....	84
圖 4-2、BpSAB 的分子結構.....	85
圖 4-3、新型 SAB 的分子結構.....	86
圖 4-4、Stilbene 上 2 號位置為不同取代基的立體結構；(a)氫；(b)甲基；(c)甲氧基；(d)苯基.....	86
圖 4-5、X-SAB-Me 系列的螢光放光光譜圖.....	91
圖 4-6、BpSAB-Y 系列的螢光放光光譜圖.....	92
圖 4-7、SAB 系列化合物的紫外-可見光吸收圖譜與 α -MADN 的螢光放光圖譜的疊圖；(a) BpSAB-Me；(b) <i>o</i> -TSAB-Me；(c)	

<i>m</i> -TSAB-Me ; (d) <i>p</i> -TSAB-Me ; (e) BpSAB-OMe ; (f)	
BpSAB-Ph ; (g) BpSAB.....	96
圖 4-8、BpSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	103
圖 4-9、BpSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效率的影響.....	105
圖 4-10、BpSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密度對色度座標的影響.....	105
圖 4-11、 <i>o</i> -TSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	106
圖 4-12、 <i>o</i> -TSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效率的影響.....	107
圖 4-13、 <i>o</i> -TSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密度對色度座標的影響.....	108
圖 4-14、 <i>m</i> -TSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	109
圖 4-15、 <i>m</i> -TSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效率的影響.....	110
圖 4-16、 <i>m</i> -TSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密度對色度座標的影響.....	111
圖 4-17、 <i>p</i> -TSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	112
圖 4-18、 <i>p</i> -TSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密度對效率的影響.....	113
圖 4-19、 <i>p</i> -TSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密	

度對色度座標的影響.....	114
圖 4-20、BpSAB-OMe 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	114
圖 4-21、BpSAB-OMe 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流 密度對效率的影響.....	116
圖 4-22、BpSAB-OMe 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流 密度對色度座標的影響.....	116
圖 4-23、BpSAB-Ph 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖.....	117
圖 4-24、BpSAB-Ph 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；(b)電流密 度對效率的影響.....	118
圖 4-25、BpSAB-Ph 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；(b)電流密 度對色度座標的影響.....	119

表目錄

表 2-1、MADN 和 ADN 之物理特性比較.....	37
表 2-2、摻雜與未摻雜之 α -MADN 及 MADN 的元件表現.....	40
表 3-1、SB 系列化合物與 DSA-Ph 的 HOMO/LUMO 能階表.....	46
表 3-2、SK 系列的 UV-Vis 吸收和 PL 放光性質.....	53
表 3-3、SK 系列和 SB-1 的量子效率.....	55
表 3-4、SK 系列和 SB-1 的相對重疊積分與最大莫耳吸收度.....	57
表 3-5、SK 系列化合物和 SB-1 的熱性質.....	58
表 3-6、SK 系列化合物和 SB-1 的 HOMO/LUMO 以及 E_g 值.....	60
表 3-7、SB-1 和 SK-1 摻雜於 NPTAZ 的元件性質.....	61
表 3-8、SB-1 和 SK-1 摻雜於 MADN 的元件性質.....	64
表 3-9、SB-1 和 SK-1@MADN 的元件在高低電流密度下的差異.....	66
表 3-10、SK-1 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	69
表 3-11、SK-2 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	72
表 3-12、SK-3 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	75
表 3-13、SK-4 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	78
表 3-14、SK 系列和 SB-1 之相對量子效率、相對重疊積分、元件外部 量子效率和電流誘導淬熄效應的比較.....	81

表 4-1、X-SAB-Me 系列的 UV-Vis 吸收和 PL 放光性質.....	90
表 4-2、BpSAB-Y 系列的 UV-Vis 吸收和 PL 放光性質.....	92
表 4-3、SAB 化合物的量子效率.....	94
表 4-4、SAB 系列化合物的相對重疊積分與最大莫耳吸收係數.....	97
表 4-5、X-SAB-Me 系列和 BpSAB 的熱性質.....	99
表 4-6、BpSAB-Y 系列和 BpSAB 的熱性質.....	100
表 4-7、SAB 系列化合物之 HOMO/LUMO 能階及能隙值.....	101
表 4-8、BpSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	104
表 4-9、 <i>o</i> -TSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	107
表 4-10、 <i>m</i> -TSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	109
表 4-11、 <i>p</i> -TSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	113
表 4-12、BpSAB-OMe 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	115
表 4-13、BpSAB-Ph 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	119
表 4-14、X-SAB-Me 系列和 BpSAB 之相對量子效率、相對重疊積分和 元件外部量子效率比較.....	120
表 4-15、BpSAB-Y 系列和 BpSAB 之相對量子效率、相對重疊積分和 元件外部量子效率比較.....	121
表 5-1、SK 系列和 SB-1 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	125
表 5-2、X-SAB-Me 系列和 BpSAB 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	126
表 5-3、BpSAB-Y 系列和 BpSAB 摻雜於 α -MADN 的元件性質.....	127

第一章、緒論

1.1 有機電激發光二極體(OLED)之簡介

有機電激發光(organic electroluminescence)的現象，早在 1963 年就被美國 Pope 教授所發現^[1]，當時他利用蒸鍍 5 mm 厚的單層蒽(anthracene)晶體，並施加了約 400 伏特之偏壓才可觀察到發光現象，因為操作電壓太高及亮度過低的因素，使得這項發現在當時並未受到重視。一直到了 1987 年美國柯達(Kodak)實驗室 C. W. Tang 及 S. A. VanSlyke 發表以真空蒸鍍方式製成雙層式之有機電激發光二極體元件(organic light emitting diode，簡稱 OLED)^[2]，使得電子與電洞被侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層之界面再結合，因此大幅改善元件之物理特性，如：操作電壓僅需 10 伏特、大於 1% 之發光量子效率、增加元件穩定性等；這重要的發展，開啟了全世界對 OLED 的研究風潮。另一方面，英國劍橋研究群於 1990 年時發表了第一個利用共軛高分子 poly(phenylenevinylene) (PPV) 所製作的高分子發光二極體(polymer light emitting diode，簡稱 PLED)^[3]，使得高分子材料繼導電高分子之後，又朝顯示的領域邁進。

有機電激發光二極體元件具備了以下之優點：(1) 自發光性、(2) 廣視角(達 170°以上)、(3) 高對比、(4) 低操作電壓(3~9 VDC)、(5) 高應答速度(~1 μs)、(6) 可全彩化、(7) 面板厚度薄(小於 2 mm)，可製作成大尺寸與具撓曲性的(flexible)面板等。由於這些優點使得 OLED 被視為新世代平面顯示器技術之一，而圖 1-1 為 AMOLED (active matrix OLED)平面顯示器技術與

TFT-LCD 之比較，圖中顯示，AMOLED 在厚度、重量、對比、應答速度以及視角上較 TFT-LCD 優越。

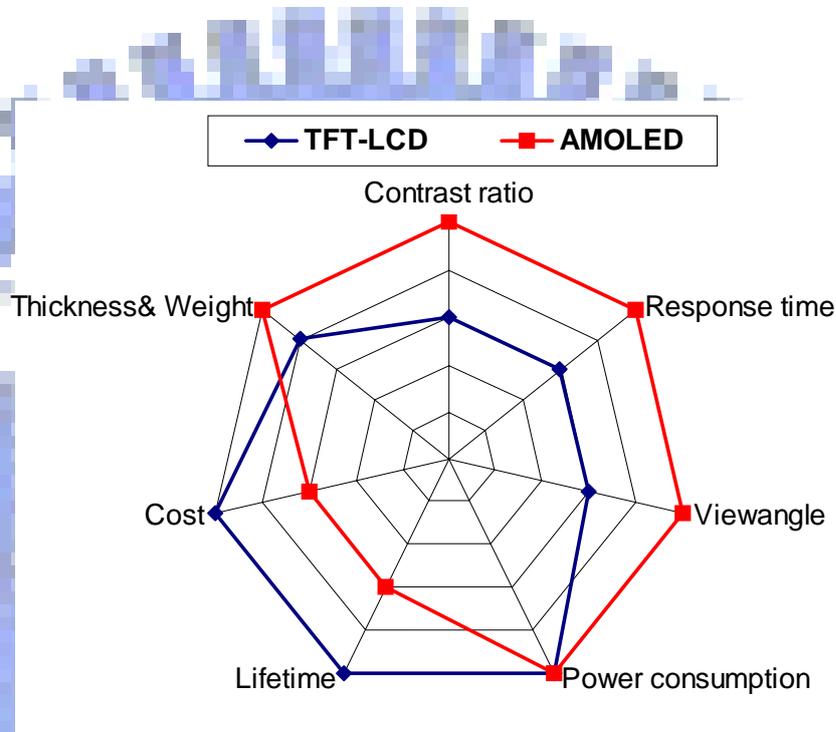


圖 1-1、TFT-LCD 與 AMOLED 的比較

1.2 有機電激發光原理

有機電激發光原理，主要是利用一外加偏壓，使電子與電洞分別經過電子傳輸層(electron transport layer)與電洞傳輸層(hole transport layer)後，進入一具有發光特性的有機物質，於其內再結合，形成一"激發子"(exciton)，再將能量釋放出來而回到基態(ground state)，然而這些被釋放出來的能量中，由於所選擇的發光材料的不同，可使部份能量以不同波長色光的形式釋放，形成 OLED 的發光現象^[4]。這種電子與電洞再結合而產生的電激發光，

根據自旋統計學(spín statistics)^[5]，在單重態(singlet)有機螢光分子中的最高內部量子效率大約是 25%，如圖 1-2 所示，當有機螢光分子受到激發後會有 1/4 的電子形成非對稱自旋 (anti-symmetric spin)的單重態形式，並以螢光方式釋放出能量，然而有 3/4 的激發子會形成對稱自旋(symmetric spin)的三重態 (triplet)，亦即有 3/4 的能量被消耗在非螢光系統的磷光 (phosphorescence)三重態上，或產生非輻射緩解(non-radiative decay)，導致發光效率降低^[5]。

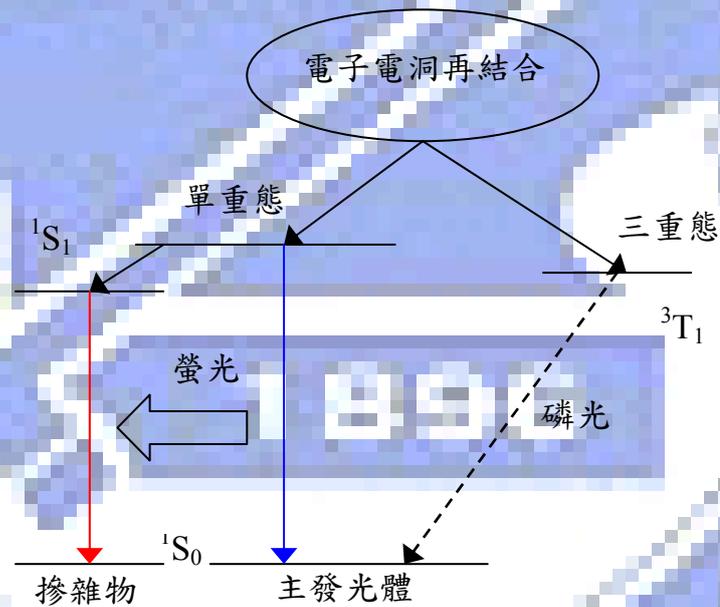


圖 1-2、OLED 發光原理

1.3 元件發光效率

由於 OLED 屬於電流驅動元件，因此用量子效率比較能描述 OLED 內的發光機制好壞，而量子效率的定義為放出光子的數目與所注入電子數目的比率；量子效率又可分為內部量子效率(internal quantum efficiency)和外部量子效率(external quantum efficiency)。其中，外部量子效率為實際量測到的數據，因為 OLED 是多層結構，因此發光層所發出的光從內部到外部時，會遭受波導效應(waveguide)或再吸收而損失，故內部量子效率就是排除此一效應後，發光層實際的發光效率，而出光率(light-coupling efficiency, η_c)即為外部量子效率與內部量子效率的比，而出光率可由以下公式表示：

$$\eta_c = 1/2 n^2$$

其中 n 表示有機材料之折射率，而通常有機材料之折射率大約為 1.5 ~ 1.7，因此經過計算，一般元件大概只有 20% 的光可以被導出。

OLED 的內部量子效率(η_{int})會被下列幾個因子所影響，其中包括：(1) 元件中電子與電洞再結合比率(γ)，(2) 激發子產生機率(η_r)，和(3) 發光量子效率(η_f)；其方程式如下：

$$\eta_{int} = \gamma \times \eta_r \times \eta_f$$

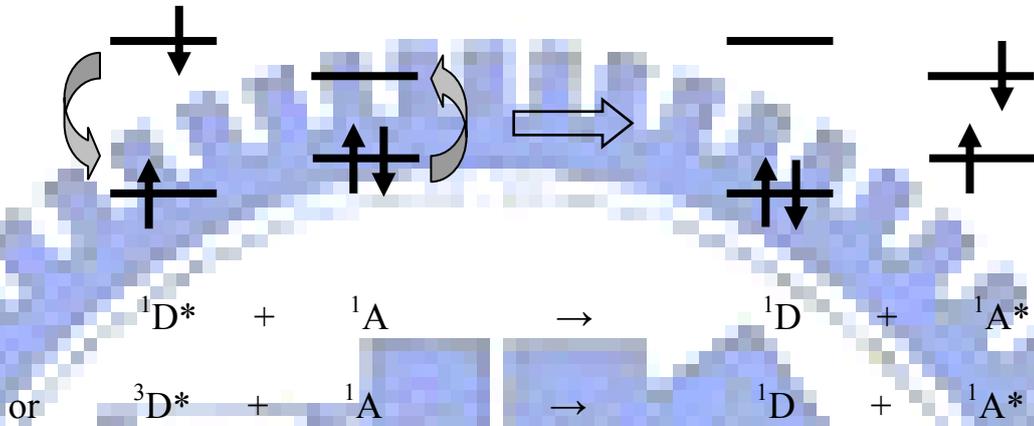
在理想狀態下，電子與電洞再結合比率 $\gamma = 1$ ，這表示所注入的電子和電洞的數目是相同的，且電子和電洞皆可再結合。而激發子產生機率(η_i)則依所使用的發光材料不同而有所區別，一般螢光材料由於只有單重態可發光，因此其激發子產生機率為 25%，相對的，使用過渡金屬錯合物的磷光材料，由於重原子的自旋-軌域偶合作用(spin-orbital coupling)，使得另外 75% 的三重態激發子也參與發光，因此使用磷光材料的激發子產生機率為 100%。而發光量子效率(η_f)就如同分子材料的螢光量子效率(ϕ_f)，在理想狀況下，可視為 100%。整合以上各項因子，可知，當以螢光材料為發光體時，元件的內部量子效率最高可達 25%，而使用磷光材料則可達 100%；如再以出光率為 20%代入，則可得出，使用螢光材料的元件之最高外部量子效率為 5%，而使用磷光材料的則可達到 20%。

1.4 能量轉移機制

在 1989 年時^[6]，C. W. Tang 等人將紅光摻雜物 DCM2 摻雜於綠光主發光體(host emitter)Alq₃ 中，自此開啟了此種主-客(host-guest)式 OLED 的發展；客發光體(guest emitter)又可叫做摻雜物(dopant)，將客發光體摻雜於主發光體中，除了可調色外，主發光體將能量轉移給發光效率更高的客發光體，還可增加元件的發光效率，甚至可以增進元件的壽命。

而能量轉移的方式，可分為 Förster energy transfer 和 Dexter energy transfer 兩種：

(1) Förster energy transfer (庫侖作用力方式)^[7] :



Förster 能量轉移是由分子間偶極-偶極(dipole-dipole)作用所造成的非放射能量轉移，適合的分子間距離達 50-100 Å，屬於一種主-客發光體間之庫侖作用力。此機制的電子由客發光體基態躍遷至激發態，必須遵守電子自旋的一致性，因此最後只能轉移給客發光體的單重激發態。

$$k_{ET} (\text{Coulombic}) = k \frac{\kappa^2 k_D^o}{R_{DA}^6} J(\epsilon_A)$$

k : 由實驗條件決定的常數，例如溶劑的折射率與濃度

κ : 位向因子(orientation factor)

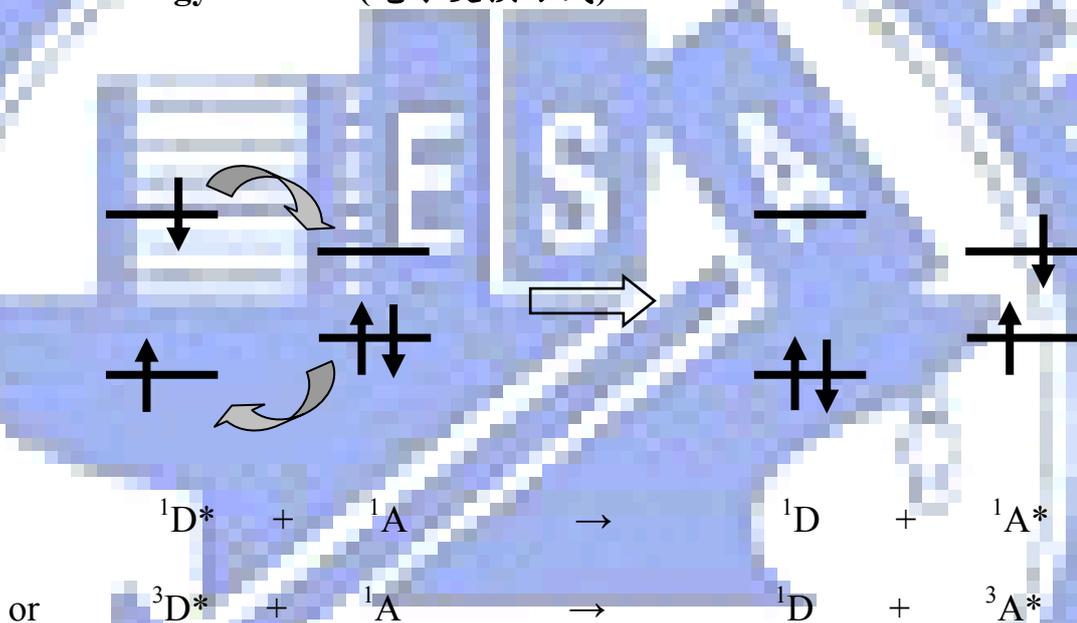
k_D^o : 施體的純放射速率，理論上與 $D^* \rightarrow D$ 轉移的振盪強度 (oscillator strength) 有關

R_{DA} : 施體與受體間的距離

$J(\epsilon_A)$: 施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜之重疊積分

由以上公式可知，如要使 Förster 能量轉移更有效率的進行取決於以下各項因素：(a) 符合 $D^* \rightarrow D$ 和 $A \rightarrow A^*$ 過程的重疊積分 J 的區域要大；(b) 施體的放射速率常數 k_D^o 要盡可能的大；(c) ϵ_A 的值愈大愈好；以及(d) D^* 和 A 的距離盡可能的小。

(2) Dexter energy transfer (電子交換方式)^[8]：



Dexter 能量轉移是利用電子在兩分子間直接交換的方式，因此涉及電子雲的重疊或分子的接觸，只適合兩分子距離在 10-15 Å 以內的短距離，電子交換必須符合 Wigner-Witmer 選擇定則^[9]，即電子交換前後需電子自旋守恆 (spin conservation)，因此只適用於單重態-單重態和三重態-三重態的轉移。

$$k_{ET}(\text{exchange}) = KJ \exp(-2R_{DA} / L)$$

K ：與特定軌域之相互作用參數

J ：施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜之重疊積分對於

受體之莫耳吸收係數歸一化

R_{DA} ：施體與受體間距離

L ：凡得瓦爾半徑

由於 J 是由施體的放射圖譜與受體之吸收圖譜的重疊積分對於受體之莫耳吸收係數歸一化而來，因此 Dexter 能量轉移速率與受體的吸收強度無關。

1.5 自身載子捕捉(carrier trapping)

摻雜型 OLED 的發光機制除了能量由主發光體轉移給客發光體外，還有一種為客發光體的自身載子捕捉，即電子和電洞直接於客發光體上再結合形成 Frenkel 形式的激發子(Frenkel 激發子是指電子-電洞對是在同一個分子內)，進而緩解放光。此機制通常發生於客發光體摻雜於大能隙的主發光體中，且客發光體的最高填滿分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)與最低未填滿分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能階位於主發光體的 HOMO/LUMO 能階內，尤其當主發光體的能隙過大時，電洞/電子因不易進入主發光體的 HOMO/LUMO 能階，轉而注入能隙較小的客發光體內^[10]。如果 HOMO 與 LUMO 只有其中之一在主發光體的能階內，此時，如果是客發光體的 Frenkel 激發子處於較低的能態，則會傾

向於形成客發光體激發子而放光，如果不是，則會形成主-客發光體間的電子電洞對，而產生如激發複體(exciplex)的放光。

通常能量轉移與載子捕捉這兩種放光機制是同時存在的，只是所佔的比例不同。在深藍光磷光系統中，由於深藍光磷光摻雜物有較大的能隙，因此主發光體必須具備更大的能隙以將摻雜物的 HOMO/LUMO 包含在其中，在這種情況下，電子/電洞不易注入主發光體，所以主-客發光體間的能量轉移變得較不重要，而自身載子捕捉便成為此種元件的主要發光機制^[11]。一般來說，高摻雜濃度或低電流密度下，自身載子捕捉會是主要的發光機制。

1.6 全彩化 OLED 顯示器之製備方法

當 OLED 元件步入平面顯示器應用階段，全彩化 OLED 技術是一非常重要關鍵。目前全彩化 OLED 技術大致可分為以下三種方法：

(1) 紅綠藍畫素並置法(RGB side-by-side pixelation)^[12]：

紅綠藍畫素並置法，是利用熱阻絲依序加熱紅、綠、藍光有機發光材料，當在蒸鍍其中之一光色時利用光罩(mask)遮蔽其它二個光色位置，然後利用高精密度的對位系統移動光罩，再進行下一光色之蒸鍍，來達到全彩化 OLED 顯示器之方法，如圖 1-3 所示，此全彩化技術的好處在於能夠完全表現出紅、綠、藍光有機發光材料各別之飽和色純度和發光效率。但缺

點是目前紅、綠、藍色有機發光材料之元件操作穩定性各不相同，當顯示器經一段長時間驅動後將會出現色偏移的問題；再加上當解析度越高時，相對的畫素(pixel)需越小，此時會面臨光罩對位之準確度與光罩材質因熱漲冷縮所導致變形的問題，這將會造成整個全彩化 OLED 製程良率下降。

(2) 白光發光源加上彩色濾光片法(white OLED + color filter array)^[13]：

白光發光源加上彩色濾光片法，此技術與目前全彩化 TFT-LCD 是相同的，首先需有一白光 OLED 發光源；白光發光源可由藍光發光源加上黃光發光源或紅、綠和藍三種光色發光源搭配出，再透過彩色濾光片呈現出所需之紅、綠、藍三種光色，如圖 1-3 所示，此種全彩化技術好處在於只需製作出大面積之白光發光源，可免除精確之光罩對位問題，而畫素大小則可由 TFT 和彩色濾光片來決定，如此整個製程良率可以大幅提昇也可得到較高之解析度。但其缺點是因為彩色濾光片的透光率不佳，大約只有 20~30%，因此透過彩色濾光片後會有 60%以上之發光亮度損失，所以想要提升亮度就必須調高驅動電壓，但這會使得白光 OLED 加速劣化而使元件之操作穩定性大幅降低；因此，如何製作一具有高發光效率和高操作穩定性之白光發光源是此全彩化技術之關鍵之一。

(3) 藍光發光源加上色轉換材料法(color conversion medium, 簡稱 CCM)^[14]

藍光發光源加上色轉換材料法，是利用一個藍光發光源當作激發光源，經由激發綠色和紅色之色轉換材料，透過能量轉移的方式得到紅、綠、

藍三種光色，如圖 1-3 所示，此種全彩化技術之優點在於只需一藍光發光源，不同於白光需要數個光色組成，因此製作上較白光發光源簡單。但其缺點是需要一高效率且高操作穩定性之藍光發光源，且藍光發光源與綠色或紅色之色轉換材料間色轉換率也是一大關鍵；再加上出光時會有光散色與轉換不完全的問題，使得光色產生加成現象導致整個顏色偏移，雖然此問題可以加上一個彩色濾光片來維持其色純度，但是經過能量轉換與濾光後，其發光效率已經大幅下降許多。

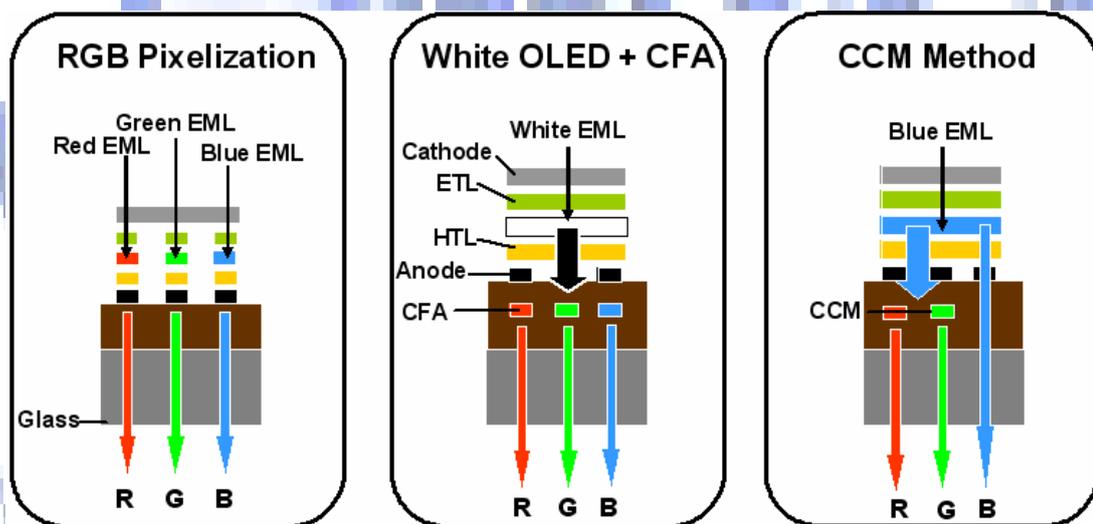


圖 1-3、全彩化 OLED 技術示意圖

1.7 藍光主發光體之文獻回顧

藍光主發光體主要為由碳、氫為主之芳香族基團所組成，可分為三類：

(1) diarylanthracene、(2) fluorene 和(3) pyrene，另外還有(4) 是較特殊的藍光

主發光體材料。

(1) Diarylanthracene 衍生物：

在 2003 年時，本實驗室沈汶鍵發表了一系列第三丁基(*t*-butyl)取代的 9,10-di(2-naphthyl)anthracene (ADN)衍生物^[15]。從 SEM 的觀察中，發現第三丁基的取代，可增加 ADN 的薄膜穩定性，使得原本薄膜穩定性不佳的 ADN，變成即使在 90°C 一小時的退火(annealing)後，薄膜型態仍保持平整 (ADN 薄膜即使在常溫下，仍會因分子堆疊而變得表面不平整)。以元件結構 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(40 nm)/Blue Host(20 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)測試此四個衍生物，由圖 1-4 的元件效率可知，當取代的第三丁基數目增加時，元件的驅動電壓會變大，發光效率會降低，且光色會紅位移。

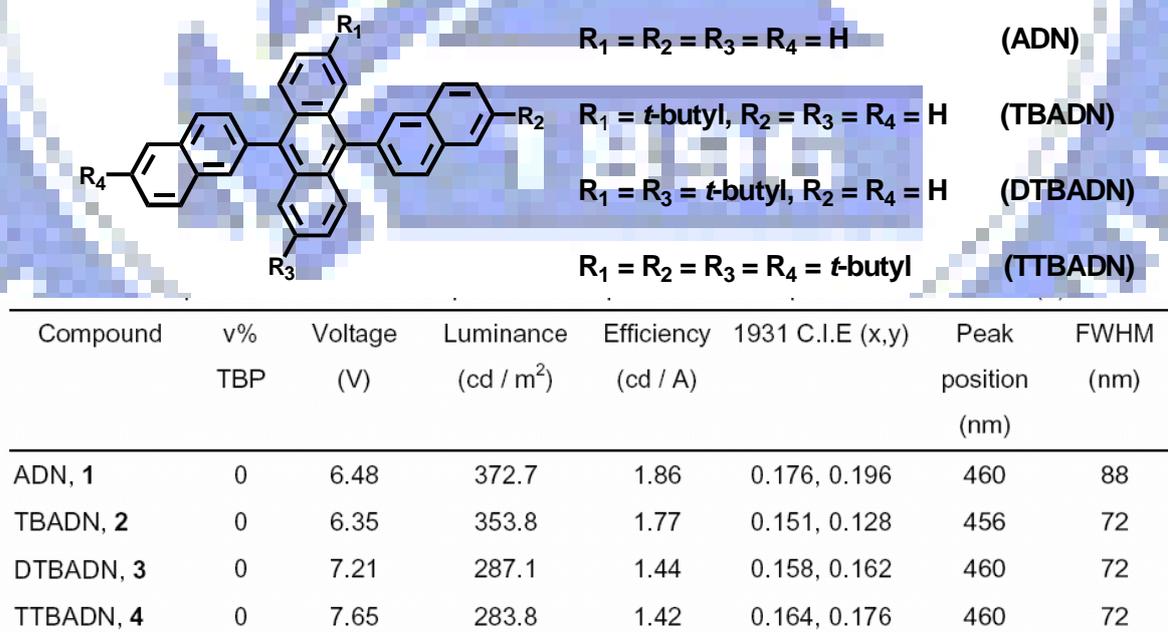


圖 1-4、第三丁基取代之 ADN 衍生物及其元件效率

2004 年時，Y. Qiu 等人合成出以 ADN 為基礎且具有四個甲基取代於 anthracene 主體上之藍光主發光體材料^[16]，2,3,6,7-tetramethyl-9,10-di(1-naphthyl)anthracene (α -TMADN) 和 2,3,6,7-tetramethyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (β -TMADN)，如圖 1-5 所示。當元件結構為 ITO/NPB(50 nm)/ α -TMADN or β -TMADN(15 nm)/BPhen(15 nm)/Mg:Ag 時， α -TMADN 元件之發光效率為 3 cd/A，色度座標為(0.15, 0.21)，而 β -TMADN 之發光效率為 4.5 cd/A，色度座標為(0.16, 0.22)，當以 10%的 β -TMADN 摻雜於 α -TMADN 中時，其元件之發光效率可達 5.2 cd/A，色度座標為(0.15, 0.23)。另外，作者也經由原子力顯微鏡(atomic force microscopy，簡稱 AFM)的量測，證明四個甲基取代之 TMADN 的確有助於改善 ADN 之薄膜穩定性^[17]。

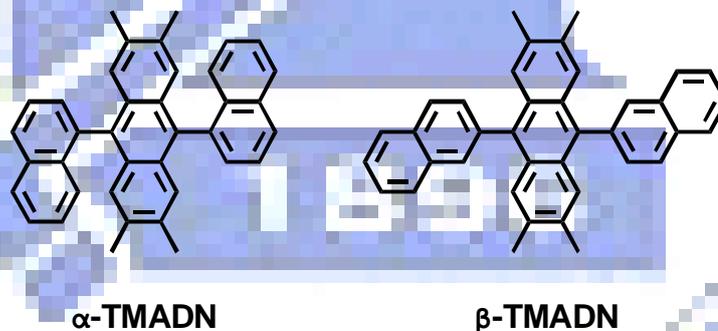


圖 1-5、 α -TMADN 和 β -TMADN 的分子結構

(2) Fluorene 為主體的主發光體：

2002 年時，台灣大學的吳忠幟教授等人以 spirofluorene 為主體的 TBPSF 為藍光主發光體^[18]，在元件結構為 ITO/PEDT-PSS(30nm)/NCB(45nm)/

TBPSF:perylene(30nm)/Alq₃(20nm) /LiF (0.5nm)/Al (TBPSF 和 NCB 的分子結構見圖 1-6)時，其元件最高亮度可達 80000 cd/m²。值得注意的是，TBPSF 的玻璃轉移溫度(T_g)高達 195 °C，而固態薄膜的螢光量子效率高達 80%，顯見此材料的確擁有非常好的熱性質及良好的成膜性，由於這些優良特性，TBPSF 的元件更能承受高達 5000 mA/cm² 的操作電流密度。

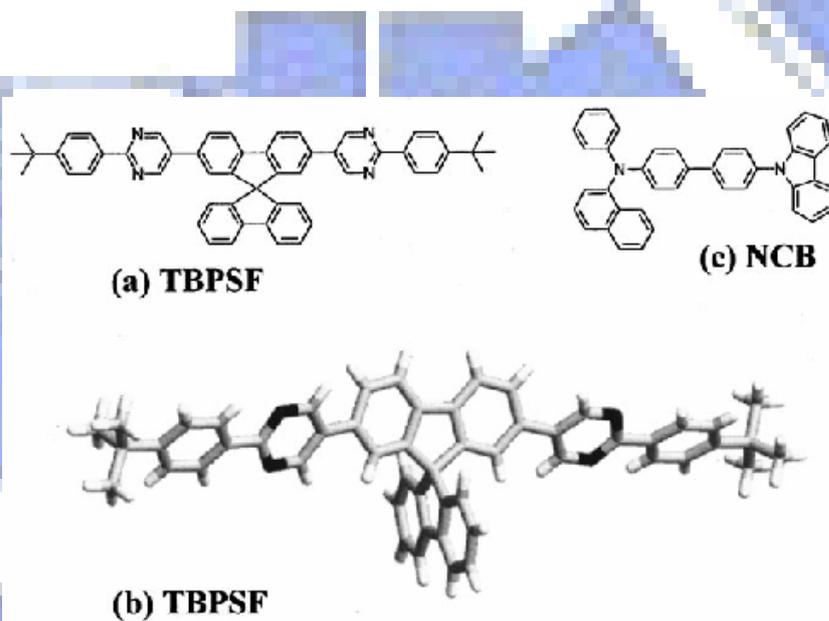


圖 1-6、(a)TBPSF 結構圖；(b)TBPSF 分子立體結構圖(c)；NCB 結構圖

同年台大吳忠幟教授等人又發表了一系列和 9,9'-spirobifluorene 有關的衍生材料^[19]，如圖 1-7。這一系列材料的固態螢光量子效率均高於 66%、玻璃轉移溫度(T_g)也在 189°C 至 231°C，是相當高的溫度範圍，更重要的是 ter(9,9-diaryfluorene)系列材料有良好的熱性質及成膜性。將這系列材料以 ITO/PEDT-PSS(30 nm)/ter(9,9-diaryfluorene)(50 nm)/TPBI(37 nm)/LiF(0.5 nm)/Al 的結構製成元件，在 100 cd/m² 亮度下，元件操作電壓在 6V 左右，

而元件最大亮度也達 5000 cd/m²。

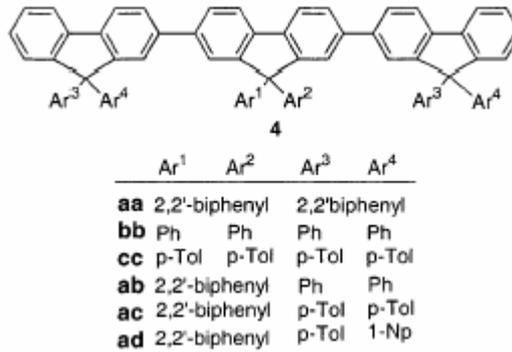


圖 1-7、Ter(9,9-diarylfuorene)系列材料的結構圖

(3) Pyrene 為主體的主發光體：

在 pyrene 衍生物中，1,3,6,8-tetra(phenyl)pyrene (TPP)^[20] 具有高螢光效率 ($\eta_f = 0.90$) 且發光位置在深藍光區域(420 nm)，此化合物應該是非常適合做為藍光主發光體材料的，但是由於分子本身的高對稱性，TPP 在固態薄膜時，分子間容易產生活化複體(excimer)，造成放射波峰紅位移的問題，使其在 OLED 上的應用受到限制。在 2003 年 SID 會議上^[21]，富士電機首次提出一新型之藍光客發光體材料以 TPP 為主體結構之衍生物，摻雜於一主發光體材料 4,4'-bis(9-carbazoyl)-biphenyl (CBP) 中，此元件之發光效率為 1.9 cd/A，色度座標為(0.17, 0.09)。

為了使 TPP 能夠將其具有之大能隙和高螢光效率之特點發揮在藍光主發光體材料上，在 2004 年 SID 會議上交大 OLED 實驗室成功將鄰-甲苯基導入 pyrene 主體，並將其命名為 TOTP^[22]，如圖 1-8 所示，利用分子間立體

阻礙效應有效抑制活化複體的形成，且能保有 TPP 之高螢光效率。在元件結構為 ITO/NPB(70 nm)/TOTP(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)，其發光效率為 1.1 cd/A，色度座標為(0.15, 0.07)，相較於 ADN 或 TBADN 的元件具有更飽和之色純度。

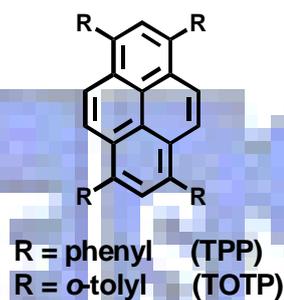
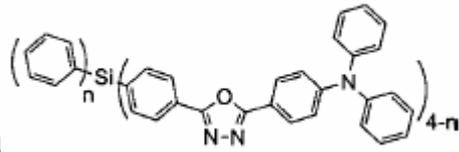


圖 1-8、Pyrene 衍生物之藍光螢光材料

(4) 其他藍光主發光體材料

2001 年時，中研院陳錦地教授等人發表一系列具有 tetraphenylsilane 的材料—TPAOXD^[23]，如圖 1-9 所示。這系列材料皆具有良好的熱性質，由微差掃描卡計(differential scanning calorimeter, 簡稱 DSC)顯示這系列材料均屬非晶性(amorphous)材料。以 ITO/ NPB(40 nm)/Ph₃Si(Ph-TPAOXD)(20 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(50 nm)的結構製成 OLED 元件，元件色度座標為(0.17, 0.17)；且在 200 mA/cm² 的電流密度下，元件發光效率為 2 cd/A；元件最大亮度高達 20000 cd/m²。



n=0 Si(PhTPAOXD)₄

n=1 PhSi(PhTPAOXD)₃

n=2 Ph₂Si(PhTPAOXD)₂

n=3 Ph₃Si(PhTPAOXD)

圖 1-9、TPAOXD 之藍光螢光材料

2002 年時, Y. Qiu 等人發表一新藍光材料 NND^[24], 其分子結構如圖 1-10 所示。將 NPB 的 biphenyl group 改成 naphthalene group, 可將原本的玻璃轉移溫度 (T_g) 由 96 °C 提升至 127 °C, 且仍保有電洞傳輸的能力。由原子力顯微鏡可發現此材料的成膜性非常好, 以 ITO/NPB(30 nm)/NND(30 nm)/PBD (20 nm)/Mg:Ag 的元件結構製成元件, 其電激發光波長位置在 432 nm、在 14 V 的操作電壓下亮度為 250 cd/m², 元件色度座標為(0.17, 0.13)。

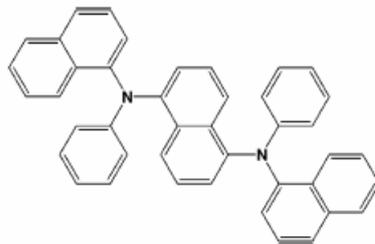


圖 1-10、NND 的結構圖

同年，清華大學鄭建鴻教授等人亦發表一新穎藍光材料 BTP^[25]，其結構如圖 1-11 所示。BTP 擁有非常好的熱性質，其熔點(T_m)高達 348 °C。BTP 的固態薄膜螢光最大放射波長在 440 nm、分子能隙(energy gap)有 3.2 eV。若以 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(40 nm)/BTP(40 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag 的結構製成元件，在 20 mA/cm² 的電流密度下，元件發光效率為 3.3 cd/A、色度座標為(0.16, 0.19)；若以 TPBI 取代 Alq₃ 在相同的元件結構下，發光效率則為 3.0 cd/A，而光色變為較深藍的(0.15, 0.10)，藍光 OLED 元件能有如此飽和的色度座標相當不容易。若用 ITO/TPD(40 nm)/BTP(20 nm)/TPBI(40 nm)/Mg:Ag 的元件結構，則元件效率提高為 4.0 cd/A、色度座標則維持在(0.15, 0.12)。

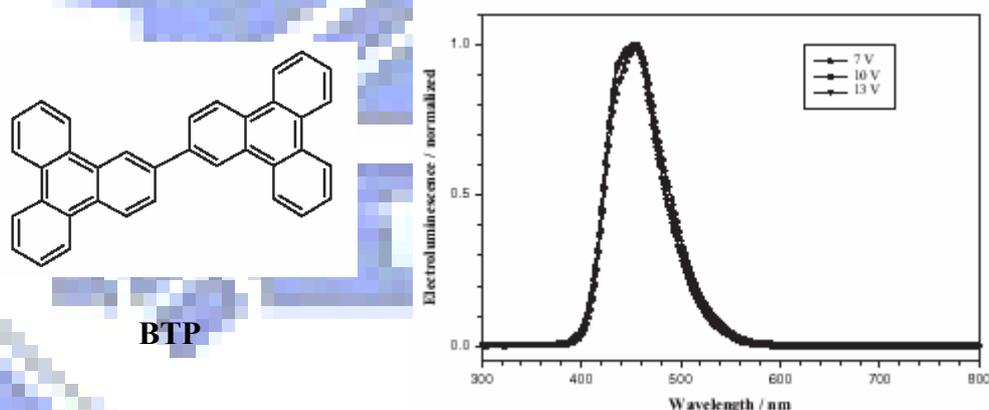


圖 1-11、BTP 分子結構與元件電激發光圖譜

2003 年時，陳錦地教授等人又發表將 arylamine 取代基接在 coumarins 及 stilbenes 上可以提高材料的溶液及固態螢光效率並使螢光波長產生藍位移，其中較具代表性的材料為 MeC1 及 XTPS^[26]，結構如圖 1-12 所示。以

ITO/NPB(40 nm)/MeC1(30 nm)/TPBI(40 nm)/Mg:Ag 結構將 MeC1 製成元件，在 20 mA/cm² 的電流密度下，元件亮度為 640 cd/m²；若以 ITO/XTPS (60nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag 的結構將 XTPS 製成元件，在 20 mA/cm² 的電流密度下，元件亮度達 940 cd/m²。

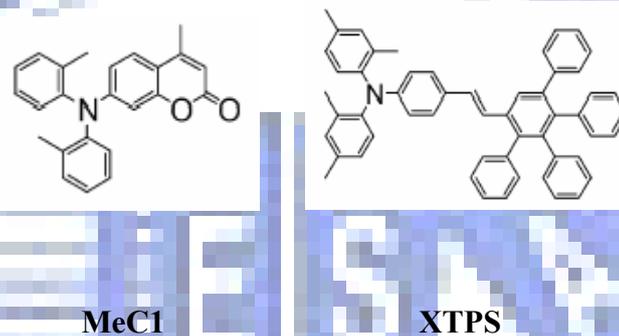


圖 1-12、MeC1 和 XTPS 的分子結構

1.8 藍光客發光體之文獻回顧

(1) Perylene 衍生物之藍光摻雜物：

在 2002 年時，美國柯達 OLED 研究團隊發表以 2,5,8,11-tetra(*t*-butyl)perylene (TBP) 為客發光體材料搭配 9,10-di(2-naphthyl)anthracene (ADN) 為主發光體材料的藍光發光體^[27]，如圖 1-13(a)所示，當元件結構為 ITO(35 nm)/CuPc(25 nm)/NPB(50 nm)/TBP@ ADN (30 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(200 nm)，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，元件發光效率可達 3.5 cd/A，色度座標為(0.15, 0.23)，且元件之操作穩定性在起始亮度為 636 cd/m²，可達 4000 小時。但

交通大學 OLED 實驗室於 IDMC'03^[15]，針對 ADN 之薄膜穩定性進行量測，發現 ADN 薄膜型態並不穩定，而且在經電場加壓所形成的焦耳熱(joule heating)或加入退火(annealing)後，ADN 薄膜在 AFM 觀察下有因為分子堆疊而產生薄膜型態改變的現象，如圖 1-13(b)所示，這可能是造成元件穩定性不佳的因素之一。隨後柯達在一歐洲專利上發表了一新藍光主發光體材料，2-*t*-butyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (TBADN)^[27,28]，如圖 1-13(a)所示，相信其中具立體阻礙之第三丁基是為了改善 ADN 薄膜易結晶之問題，但是專利中未提及任何有關薄膜穩定性的議題。雖然 TBP@TBADN 之元件可得到較飽和之色度座標(0.13, 0.19)，但發光效率也相對較低。

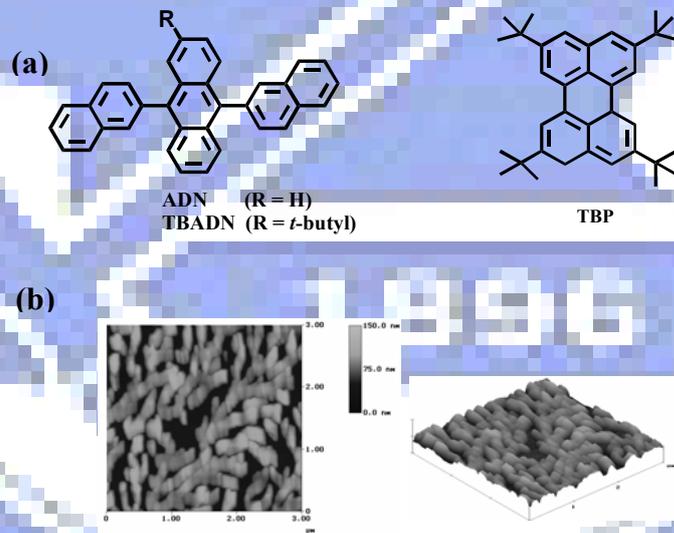


圖 1-13、(a) ADN, TBADN 和 TBP 之材料結構；

(b) ADN 之薄膜穩定性量測

在 2004 年本實驗室沈汶鍵等人利用結合 phenylanthracene 和

9,9'-spirobifluorene 形成一藍光主發光體材料 spiro-FPA^[29]，如圖 1-14 所示，此材料透過 spiro 架構將兩個 9,10-diphenylanthracene (DPA) 之衍生物連結在同一分子上，且兩個 DPA 分子間並不會有共軛性，如此可保有 DPA 之高溶液螢光效率且也改善了 DPA 分子易堆疊的問題。Spiro-FPA 分子之玻璃轉移溫度 (T_g) 高達 226°C，以元件結構 ITO/CuPc(15 nm)/NPB(40 nm)/spiro-FPA(20 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，元件之發光效率為 2.8 cd/A，色度座標為(0.16, 0.14)；當 1% TBP 摻雜於 spiro-FPA 時，其元件發光效率可提升至 4.9 cd/A，而色度座標為(0.13, 0.21)。

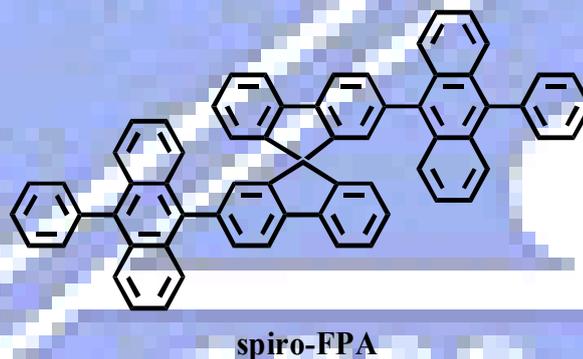


圖 1-14、DPA 衍生物之藍光發光源材料

(2) Distyrylarylene 或 stilbene 衍生物之藍光摻雜物：

日本出光興業(Idemitsu Kosan)公司於 1995 年時由 Hosokawa 等人首度發表以 distyrylarylene(DSA)為主體結構之藍光主發光體材料(DPVBi)，在其中摻雜一含有雙胺基取代之雙苯乙烯架構(distyrylarylamine, DSA-amine)之藍光客發光體材料(BCzVBi)^[30]，其結構如圖 1-15 所示，其中主發光體材料

DPVBi 具有非平面之分子結構，因此具有良好之薄膜穩定性，在元件結構為 ITO/CuPc(20 nm)/TPD(60 nm)/BCzVBi@DPVBi(40 nm)/Alq₃/Mg:Ag，其元件發光效率為 1.5 lm/W，最大亮度可達 10000 cd/m²@14 V。

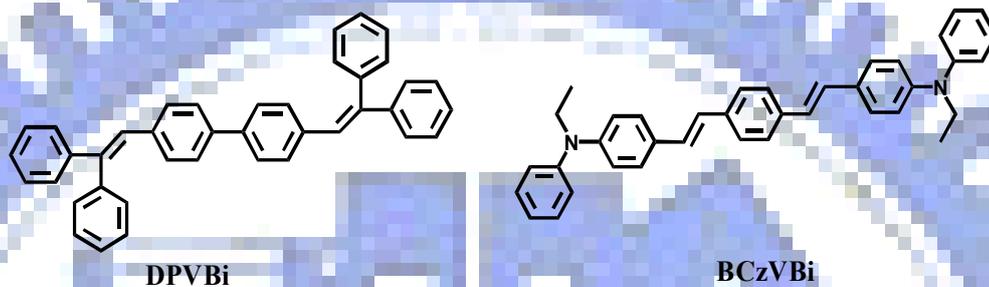


圖 1-15、DPVBi 和 BCzVBi 之化學結構

接著日本出光興業在 1996 年時，於一日本專利中提出以 DSA 系列衍生物為藍光主發光體材料搭配 DSA-amine 衍生物之客發光體材料^[31]，其結構如圖 1-17 所示，此藍光發光源的發光效率高達 10 cd/A，色度座標為(0.17, 0.32)，備受各界注意。

1997 年時，Pfeiffer 等人^[32]發表縮短 distyrylbenzene 共軛鏈為二苯乙烯 (stilbene) 的材料，4,4'-bis(diphenylamino)stilbene (TPA-X-TPA 1)(如圖 1-16)，並將其摻雜於電子傳輸材料 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ) 中，在元件結構為 ITO/TPD(25 nm)/ TPA-X-TPA 1@TAZ (45 nm)/ TAZ(25 nm)/Ca(15 nm)/Al(120 nm)下，其最大亮度為 450 cd/m² @15 V，而

在驅動電壓為 7 V 時，亮度為 50 cd/m²。色度座標為(0.158, 0.149)。

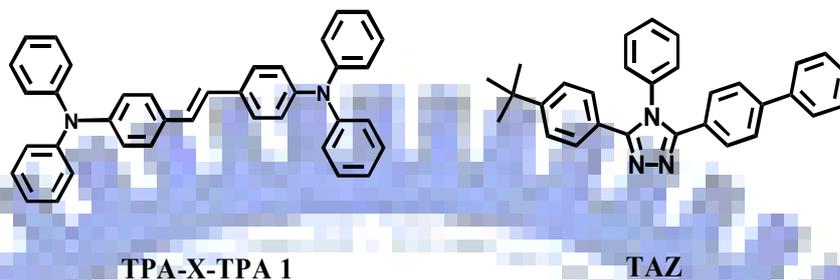


圖 1-16、TPA-X-TPA 1 與 TAZ 之化學結構

2002 年時的 SID 會議上 Hosokawa 等人將一新型 oligo-amine 衍生物之電洞傳輸材料加入其藍光元件中^[33]，可大幅提升淺藍(BD102@BH120)和深藍(BD052@BH120)光發光源之元件操作穩定性達 10000 小時，在起始亮度分別為 500 和 200 cd/m²；而淺藍光發光源其發光效率為 10.2 cd/A，色度座標為(0.17, 0.33)，而深藍色光光源其發光效率為 4.7 cd/A，色度座標為(0.15, 0.17)。在 2003 年的美國專利中，日本出光興業公開在 2002 年所發表之深藍光發光源的材料之基本架構^[34](如圖 1-17)，與 Pfeiffer 等人^[32]的方法相同，是利用縮短雙胺基取代間苯乙烯(styrene)數目來達到縮短共軛鏈長，進而使發光波長藍位移。

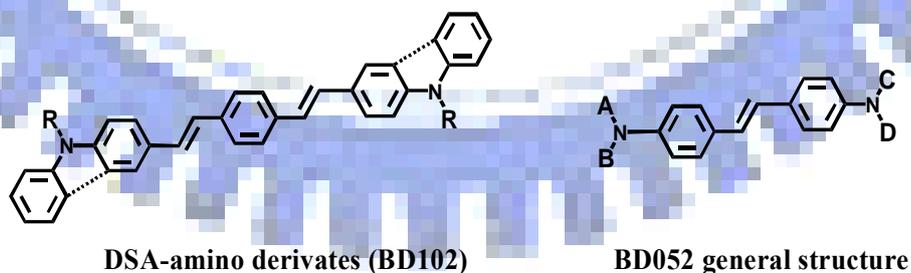


圖 1-17、BD102 與 BD052 之化學結構通式

在 2005 年時，本實驗室李孟庭等人發表了一系列以單胺基取代之二苯乙
烯衍生物^[35](如圖 1-18)，並將其摻雜於藍光主發光體 MADN 中，以元件結
構為 ITO/CF_x/NPB(50 nm)/3% BD1@MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/
Al(200 nm)，在電流密度為 20 mA/cm² 下，發光效率可達 2.2 cd/A，色度座
標為(0.15, 0.11)；如果再搭配以 1:1 混合之 NPB/CuPc 的複合電洞傳輸層
(composite hole transport layer, c-HTL)^[36]，在元件結構為 ITO/CF_x/c-HTL(40
nm)/NPB(10 nm)/5% BD1@MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200
nm)時，因 c-HTL 減慢電洞傳輸速率，進而使電子/電洞更為平衡，因此在
電流密度為 20 mA/cm² 時，發光效率達到 5.4 cd/A，色度座標為(0.14, 0.13)，
且元件穩定性估計在起始亮度為 100 cd/m² 下，可達約 10000 小時。

而在 2006 年底和 2007 年時，本實驗室何孟震^[37]以及香港浸會大學 Z. Q.
Gao 等人^[38]分別發表將 BD1 摻雜於 α -MADN 和 α,β -ADN(分子結構如圖 1-18)
的元件；將 BD1 摻雜於 α -MADN，以元件結構為 ITO/CF_x/NPB(50 nm)/3%
BD1@ α -MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)，在 20 mA/cm² 的
電流密度下，操作電壓為 6.5 V、效率為 3.3 cd/A 和 1.6 lm/W、色度座標為
(0.15, 0.13)，而外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)為 3.0%；如
以 BD1 摻雜於 α,β -ADN，元件結構 ITO/2-TNATA(40 nm)/NPB(10
nm)/BD1@ α,β -ADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)，在 BD1 濃度
為 3%，電流密度 20 mA/cm² 下，操作電壓為 7.6 V，效率為 4.7 cd/A，色度
座標為(0.15, 0.16)，EQE 為 3.7%，若將 BD1 濃度增加到 8%，則其操作電
壓為 7.7 V，效率增加為 6.3 cd/A，顏色稍為紅位移到(0.15, 0.17)，EQE 更

增加至 4.8%。

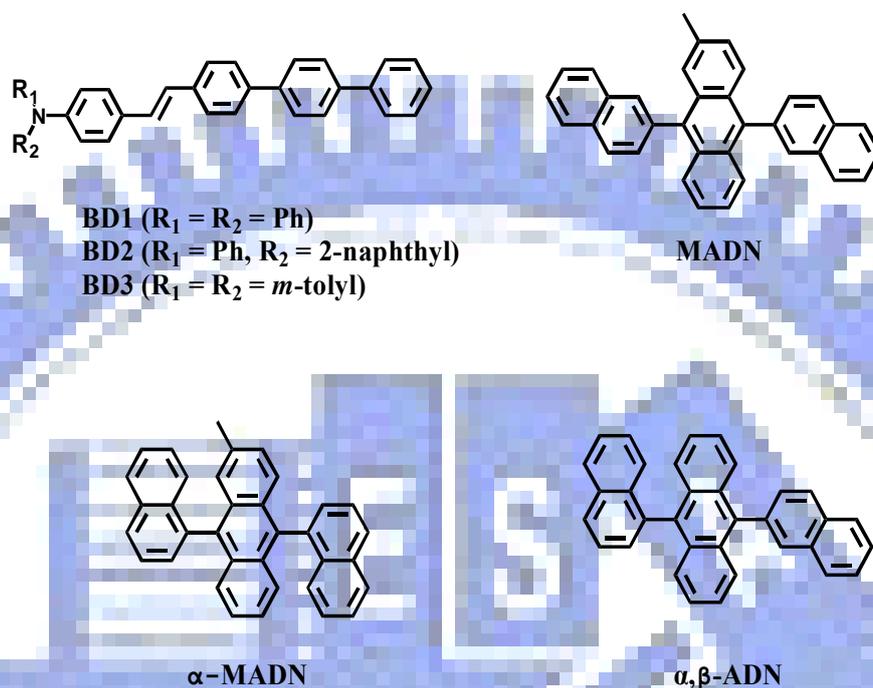


圖 1-18、單胺基取代之二苯乙烯化合物與主發光體

(3) Fluorene 衍生物之藍光摻雜物

日本佳能公司在 2004 年 SID 上發表一系列新藍光發光源系統^[39]，以 fluorene 為主體，並在兩端接上 pyrene 做為藍光主發光體材料，稱為 DPYFL01，如圖 1-19 所示，其玻璃轉移溫度(T_g)高達 146 °C，且具有寬廣之能隙，HOMO/LUMO 分別為 5.7/2.78，所以非常適合做為主發光體材料使用。而其藍光客發光體材料則是以雙胺基取代之 fluorene 為主體，且研究也指出當雙胺基間 fluorene 數目由 1 個增加至 3 個時，可以有效提高分子之吸光強度，如此可使得在相同的主發光體下能有較好之能量轉移效率。文獻中所使用的元件結構為 ITO/DFLDPBi(11 nm)/BDT3FL@DPYFL01(20

nm)/C-ETL (40 nm)/Al-Li (5 nm)/Al (其中 DFLDPBi 和 BDT3FL 之化學結構如圖 1-19 所示，而在文中並未提及 C-ETL 之化學結構)，當以 20% 的高濃度將 BDT3FL 摻雜於 DPYFL01 中時，元件效率高達 4.6 lm/W 且操作電壓只有 3.1 V，色度座標為(0.15, 0.15)；元件之操作穩定性在起始亮度 200 cd/m²，可超過 10000 小時。

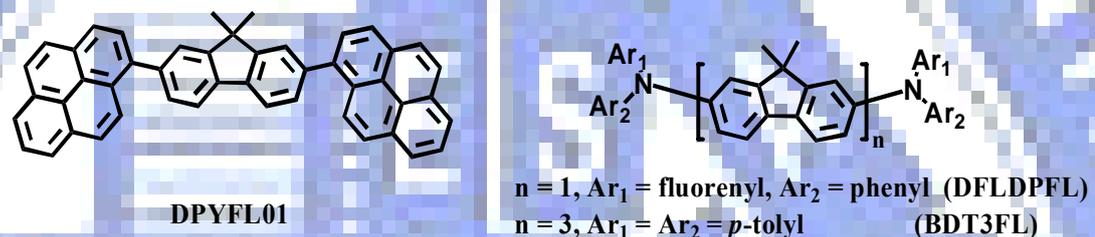
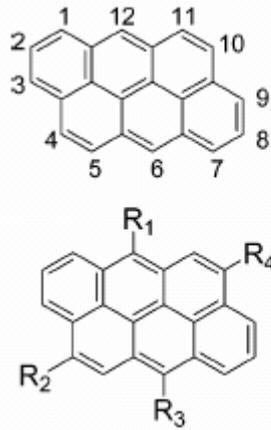


圖 1-19、Pyrene 和 fluorene 衍生物之藍光發光源材料

(4) 其他藍光摻雜物

在 2005 年時，B. K. Shah 等人^[40]發表了一系列以 anthanthrene 為主體，並在其 4, 6, 10, 12 號位置放入不同取代基，可調節出 432 到 468 nm 的放光，其分子結構如圖 1-20 所示；當以化合物 5 為客發光體摻雜於 TBADN 中，並以元件結構為 ITO/CF_x/NPB(50 nm)/2% 5@TBADN(30 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(200 nm)，在 20 mA/cm² 的電流密度操作下，元件的發光效率為 3.0 cd/A，色度座標為(0.13, 0.25)，而在起始亮度為 600 cd/m² 時，元件的操作穩定性達 3500 小時。



1. $R_1, R_2, R_3, R_4 = H$
2. $R_1, R_3 = H; R_2, R_4 = \text{phenyl}$
3. $R_1, R_3 = \text{phenyl}; R_2, R_4 = H$
4. $R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{phenyl}$
5. $R_1, R_2, R_3, R_4 = p\text{-tert-butylphenyl}$
6. $R_1, R_2, R_3 = H; R_4 = o\text{-tolyl}$
7. $R_1, R_3 = H; R_2, R_4 = o\text{-tolyl}$
8. $R_1, R_2, R_3, R_4 = o\text{-tolyl}$
9. $R_1, R_3 = 1\text{-naphthyl}; R_2, R_4 = o\text{-tolyl}$
10. $R_1, R_3 = p\text{-trifluoromethylphenyl}; R_2, R_4 = o\text{-tolyl}$
11. $R_1, R_3 = p\text{-biphenyl}; R_2, R_4 = o\text{-tolyl}$

圖 1-20、Anthanthrene 衍生物的化學結構式

在 2004 年 SID 會議上 Hosokawa 等人發表利用一新藍光主發光體材料 (BH215X)^[41]，使淺藍光和深藍光元件操作穩定性分別達 21000 和 7000 小時 (在起始亮度為 1000 cd/m² 下)，為以 BH140 為主發光體元件穩定性的 2~3 倍；淺藍光發光系統(BD102@BH215X)其發光效率為 12 cd/A，色度座標為 (0.17, 0.30)，深藍光發光系統(BD052@BH215X)其發光效率為 5.9 cd/A，色度座標為(0.15, 0.15)。但在演講中，他們發表了另一新藍光主發光體 NBH，此主發光體摻雜 BD052 的元件效率可達 7.0 cd/A，色度座標在(0.15, 0.18)，操作穩定性在起始亮度為 1000 cd/m² 時，達 10000 小時，是 BD052@BH140 元件的五倍。接著在 2006 年時^[42]，出光興業利用其新發光體 NBH，搭配新藍光摻雜物 BD1、BD2 以及 BD3，以 Alq3 為電子傳輸層製作 OLED 元件，其中 BD3@NBH 元件在電流密度為 10 mA/cm² 時，效率為 7.2 cd/A，色度座標在(0.14, 0.16)，元件操作穩定性更高達 12000 小時(@1000cd/m²)。

美國柯達於 2006 年^[43]SID 會議上發表了其藍光發光體的組合“BD3@EK-BH109”，當以 Alq₃ 為電子傳輸層時，其發光效率可達 4.78 cd/A，色度座標為(0.14, 0.14)；而其淺藍光系統”EK9@BH3”的效率為 7.4 cd/A，色度座標為(0.14, 0.17)，而如果將淺藍光系統的電子傳輸材料由 Alq₃ 換為 EK-BH109，則其效率會增加到 11.3 cd/A，但光色也紅位移到(0.14, 0.19)。而到 2007 年^[44]，美國柯達揭露其電子傳輸材料的主要結構；其一為以 imidazole 和 benzimidazole 為配位基的鎵錯合物，結構如圖 1-21，以此化合物(EK-ET230)為電子轉輸層，搭配藍光發光體 BD3@EK-BH109，其發光效率可達 6.9 cd/A，色度座標值為(0.14, 0.15)，而若是將電子轉輸層改為 Alq₃/EK-ET230，則光色會藍位移到(0.14, 0.13)，但發光效率會降為 5.5 cd/A。

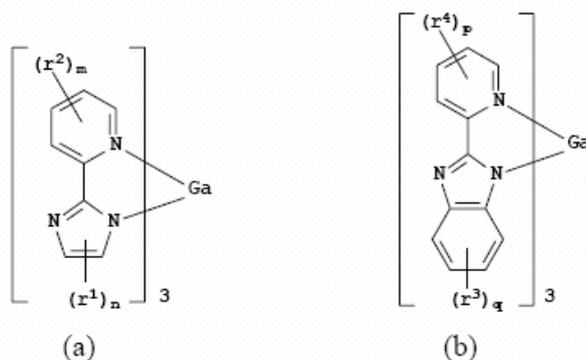


圖 1-21、(a)以 imidazole 衍生物為配位基和(b)以 benzimidazole 衍生物為配位基之鎵錯合物

而另一個電子轉輸材料的主要結構為 phenanthroline(結構如圖 1-22 所示)，其中 PH2 搭配藍光發光體“BD3@EK1”，其效率為 4.95 cd/A，色度座

標(0.14, 0.12)，而以 Alq₃ 為電子傳輸層的元件，其效率為 3.44 cd/A，色度座標為(0.15, 0.16)。

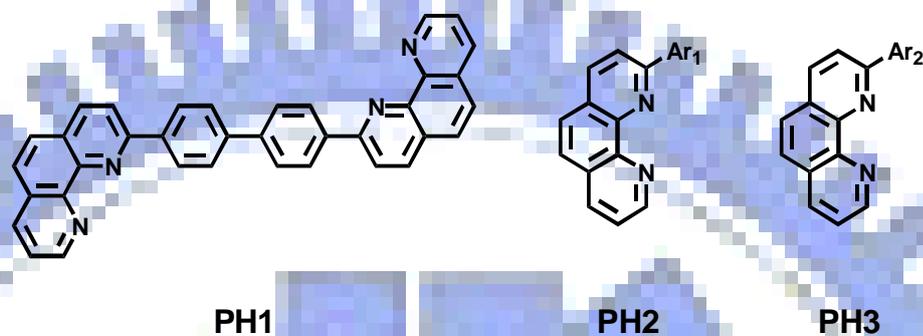


圖 1-22、做為電子傳輸材料的 Phenanthroline 衍生物

1.9 參考文獻

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [4] Köhler, J. S. Wilson, R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **14**, 701 (2002).
- [5] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 14422.
- [6] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
- [7] T. Förster, "Fluoreszenz Organische Verbindungen", Vandenhoech and Ruprech, Gottingen (1951).
- [8] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953).
- [9] M. Klessinger, J. Michel, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", VCH Publishers, New York (1995).
- [10] (a) H. Suzuki, A. Hoshino, *J. Appl. Phys.*, **79**, 8816 (1996). (b) M. Uchida, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1680 (1999). (c) S. Lamansky, R. C. Kwong, M. Nugent, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Org. Electron.*, **2**, 33 (2001). (d) S. Lamansky, P. I. Djurovich, F. Abdel-Razzaq, S. Garon, D. Murphy, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **92**, 1579 (2002). (e) G. He, Y. Li, H. Liu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4247 (2002). (f) X. J.

- Wang, M. R. Anderson, M. E. Thompson, O. Inganäs, *Synth. Met.*, **137**, 1019 (2003). (g) X. Gong, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 439 (2003).
- [11] (a) R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3818 (2003). (b) X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **16**, 4743 (2004).
- [12] S. Miyaguchi, et al., *Extended Abstracts 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, 137(1998).
- [13] J. Kido, K. Hongawa, K. Okutama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815(1994).
- [14] C. Hosokawa, E. Eida, M. Matuura, F. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *SID Digest*, 1037(1997).
- [15] W. J. Shen, B. Banumathy, H. H. Chen, C. H. Chen, Proceedings of International Display Manufacturing Conference and FPD Expo, p.741, 2003, Taipei, ROC.
- [16] Y. Kan, L. Wang, L. Duan, G. Wu and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1513 (2004).
- [17] Y. Kan, L. Wang, Y. Gao, L. Duan, G. Wu, and Y. Qiu, *Synth. Met.*, **141**, 245 (2004).
- [18] C. C. Wu, Y. T. Lin, H. H. Chiang, T. Y. Cho, C. W. Chen, K. T. Wong, Y.

- L. Liao, G. H. Lee, S. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 577 (2002).
- [19] K. T. Wong, Y. Y. Chien, R. T. Chen, C. F. Wang, Y. T. Lin, H. H. Chiang, P. Y. Hsieh, C. C. Wu, C. H. Chou, Y. O. Su, G. H. Lee, S. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11576 (2002).
- [20] B. Berlman, "Handbook on Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Academic Press, New York (1971).
- [21] W. Sotoyama, H. Sato, M. Kinoshita, T. Takahashi, A. Matsuura, J. Kodama, N. Sawatari, H. Inoue, *SID Digest*, 453 (2003).
- [22] C. C. Yeh, M. T. Lee, H. H. Chen, and Chin H. Chen, *SID Digest*, 788 (2004).
- [23] L. H. Chan, H. C. Yeh, C. T. Chen, *Adv. Mater.*, **13**, 1637 (2001).
- [24] Y. Oiu, J. Qiao, Y. Gao, D. Zhang, L. Wang, *Synth. Met.*, **129**, 25 (2002).
- [25] H. T. Shih, C. H. Lin, H. H. Shih, C. H. Cheng, *Adv. Mater.*, **14**, 1409 (2002).
- [26] C. T. Chen, C. L. Chiang, Y. C. Lin, L. H. Chan, C. H. Huang, Z. W. Tsai, C. T. Chen, *Org. Lett.*, **5**, 1261 (2003).
- [27] J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3201 (2002).
- [28] J. Shi, *EP 1 156 536 A2* (2001).
- [29] W. J. Shen, D. Rajasekhar, C. C. Wu, F. I. Wu, T. H. Liu, H. H. Chen, C. H. Chen and F. C. Shu, *Chem. Mater.*, **16**, 930 (2004).
- [30] C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **67**,

3853 (1995).

- [31] H. Higashi, C. Hosokawa and Y. Hironaka, *JP* 8-239655 (1996).
- [32] S. Pfeiffer, H. -H. Hörhold, H. Boerner, H. Nikol, W. Busselt, *Proc. SPIE*, **2476**, 258 (1998).
- [33] C. Hosokawa, S. Toshio, K. Fukuoka, H. Tokailin, Y. Hironaka, H. Ikada, M. Funahashi, and T. Kusumoto, *SID Digest*, 522 (2002).
- [34] M. Funahashi, H. Arai and C. Hosokawa, *US* 2003/0044640 A1.
- [35] (a) M. -T. Lee, C. -H. Liao, C. -H. Tsai and C. H. Chen, *Adv. Mater.*, **17**, 2493 (2005). (b) M. -T. Lee, C. -H. Liao, C. -H. Tsai and C. H. Chen, *J. Soc. Inf. Display*, **14**, 61 (2006).
- [36] C. -H. Liao, M. -T. Lee, C. -H. Tsai and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 203507 (2005).
- [37] M. -H. Ho, Y. -S. Wu, S. -W. Wen, M. -T. Lee, T. -M. Chen, C. H. Chen, K. -C. Kwok, S. -K. So, K. -T. Yeung, Y. -K. Cheng, Z. -Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252903 (2006).
- [38] Z. Q. Gao, B. X. Mi, C. H. Chen, K. W. Cheah, Y. K. Cheng, S. W. Wen, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123506 (2007).
- [39] A. Saitoh, N. Yamada, M. Yashima, K. Okinaka, A. Senoo, K. Ueno, D. Tanaka and R. Yashiro, *SID Digest*, 150 (2004).
- [40] (a) J. Shi, E. Forsythe, D. Morton, D. Chiu, S. M. Blomquist, K. Dedeian, B. Shah, D. C. Neckers, *SID digest*, 1760 (2005). (b) B. K. Shah, D. C.

Neckers, J. Shi, E. W. Forsythe, D. Morton, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7677 (2005). (c) B. K. Shah, D. C. Neckers, J. Shi, E. W. Forsythe, D. Morton, *Chem. Mater.*, **18**, 603 (2006).

[41] C. Hosokawa, K. Fukuoka, H. Kawamura, T. Sakai, M. Kubota, M. Funahashi, F. Moriwaki, and H. Ikeda, *SID Digest*, 780 (2004).

[42] T. Arakane, M. Funahashi, H. Kuma, K. Fukuoka, K. Ikeda, H. Yamamoto, F. Moriwaki, C. Hosokawa, *SID Digest*, 37 (2006).

[43] (a) T. L. Royster, M. Ricks, D. Kondakov, *SID Digest*, 41 (2006). (b) L. -S. Liao, K. P. Klubek, M. J. Helber, L. Cosimbescu, D. L. Comfort, *SID Digest*, 1197 (2006).

[44] (a) T. L. Royster, M. Ricks, M. Helber, *SID Digest*, 1197 (2007). (b) W. J. Begley, T. K. Hatwar, *SID Digest*, 1286 (2007). (c) K. P. Klubek, D. Y. Kondakov, *SID Digest*, 1290 (2007).

第二章、研究動機

2.1 研究動機

有機電激發光二極體元件在全彩化的過程中，不論以何種製程方式：如紅綠藍畫素並置法^[1]、白光發光源加彩色濾光片法^[2]或藍光發光源加色轉化法^[3]，一個高效率且操作穩定性佳之藍光發光系統是不可或缺的。而藍光發光系統之色純度也明顯反應在全彩 OLED 顯示器之電能消耗量(power consumption)上，如圖 2-1 所示，具有越飽和色純度之藍光光源，越能減少顯示器電能消耗量^[4]，因此本論文的研究動機在於如何發展出具高發光效率、高色純度和高穩定性之藍光發光源所需之有機發光材料。

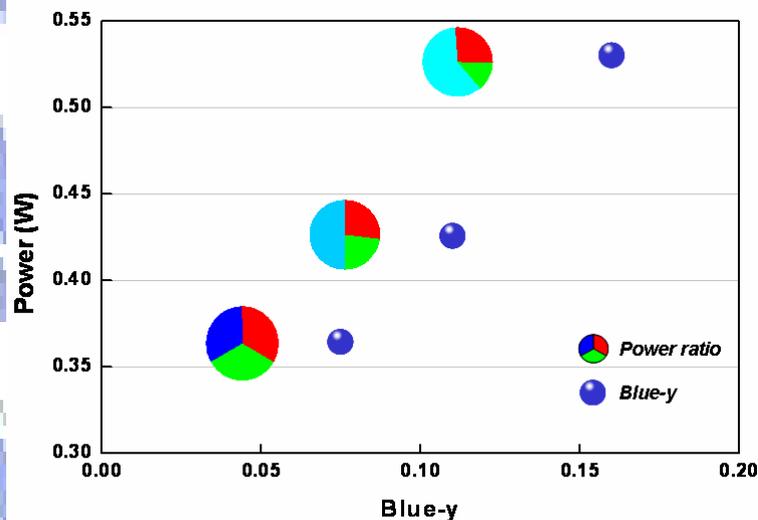


圖 2-1、藍光光源之 CIE-y 值對顯示器電能消耗量關係圖

首先，必須選擇使用螢光或磷光系統。雖然磷光有機電激發光系統的元件量子效率理論值是螢光系統的四倍，但是直至今日，藍光磷光元件的操

作穩定性仍是不足^[5]；且相較於藍光螢光元件，藍光磷光摻雜物必須在能量效率上多付出約 0.8 eV 來與主發光體作能量交換，這是因為能量緩解(energetic relaxation)必須經由 intersystem crossing 到三重態；且藍光磷光系統的主發光體也是問題之一，因為其必須具有極大的三重態能隙(> 3 eV)來避免能量回傳(energy back transfer)，這代表著分子幾乎是要以隔離的苯環(isolated benzene)存在著(如 UGH^[6])，而隨之而來的問題便是熱穩定性的不足；反觀螢光系統，要設計一個能隙大於 3 eV 的材料相對地簡單多了。

而要完成一高效率且穩定的藍光元件，除了藍光摻雜物外，一個好的主發光體材料是必須的；藍光主發光體除了需具有較寬廣之能隙($E_g \geq 3$ eV)外，且需具有良好之電荷傳導性和穩定之薄膜特性。本實驗室在 2004 年 SID 會議上發表一高薄膜穩定性之藍光主發光體材料 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)^[7]，如圖 2-2 所示，其能隙達 3 eV，HOMO/LUMO 為 5.5/2.5 eV，溶液螢光放射波長位於 430 nm、半波寬(full width at half maxima, FWHM)為 54 nm，且在甲苯溶液下 MADN 之相對溶液螢光量子效率為 ADN 之 1.2 倍，其餘有關 MADN 和 ADN 之物理特性整理於表 2-1 中。

表 2-1、MADN 和 ADN 之物理特性比較

	$\lambda_{ab, max}$	$\lambda_{em, max}$	FWHM	Relative Quantum Yield	HOMO/LOMO	Band gap
	(nm)	(nm)	(nm)	(Φ_f)	(eV)	(eV)
ADN	377	426	53	1	5.5/2.5	3
MADN	380	430	54	1.2	5.5/2.5	3

值得注意的是，由於在 MADN 分子中 anthracene 的 C-2 上置入甲基而破壞分子的對稱性，因此解決了 ADN 固態薄膜在室溫環境下易堆疊之問題；MADN 的固態薄膜在 95°C 退火(annealing) 一小時後，經由原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)觀察下，相較於 ADN 薄膜，MADN 仍保持非常平整的狀態，如圖 2-2 所示；從此可見，MADN 的分子設計不但不影響原 ADN 之物理特性，反而改善了 ADN 固態薄膜之穩定性。

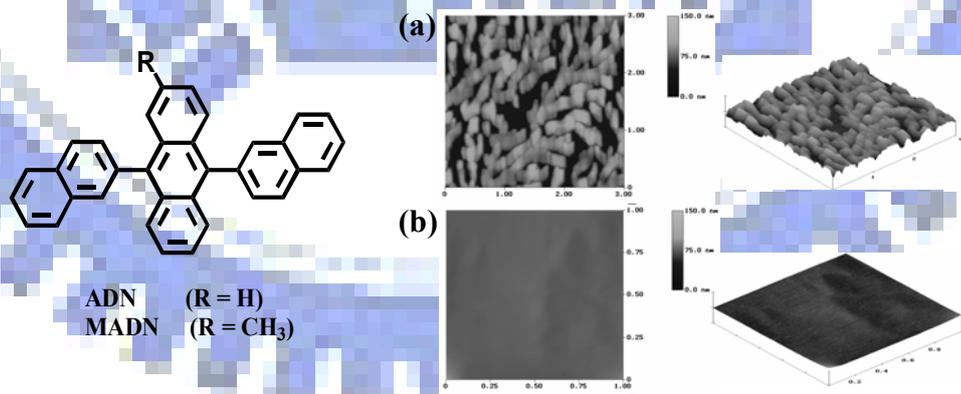


圖 2-2、薄膜穩定測試(a) ADN 和(b)MADN，經 95°C 鍛燒 1 小時

在元件表現方面，以相同的元件結構 ITO/CF_x/NPB (70 nm)/blue host (40 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 下，分別以 ADN 和 MADN 為藍光主發光體做比較，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，MADN 元件之操作電壓、發光效率和色度座標分別為 6.2 V、1.8 cd/A 和 (0.15, 0.10)，而 ADN 為 6.7 V、1.7 cd/A 和 (0.17, 0.17)，由此可知，MADN 不僅操作電壓低於 ADN，元件效率及光色也較 ADN 適合作為一個藍光主發光體；且在經由外插法及換算後，MADN 元件在起始亮度為 100 cd/m² 下，元件穩定性(*t*_{1/2})可達 5000 小時而 ADN 只有 2500 小時。圖 2-3 為 MADN 及 ADN 元件在 20 mA/cm² 的電流密度下，亮度隨著時間衰退的圖。

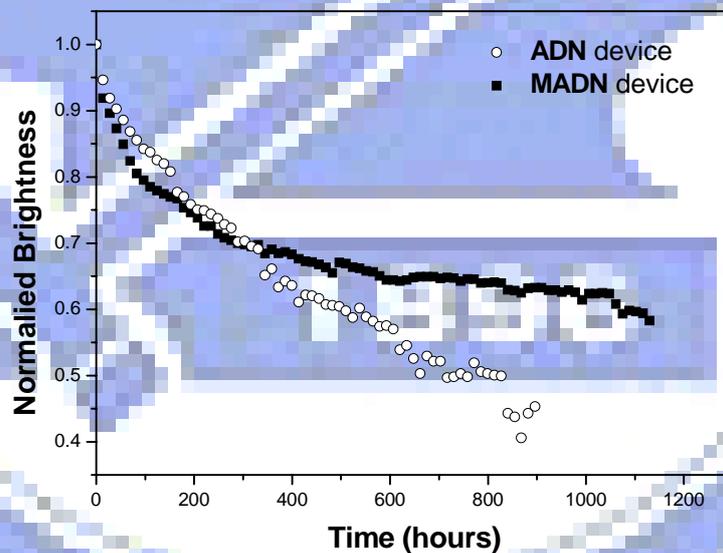


圖 2-3、MADN 與 ADN 元件穩定性之比較

但在純藍光的系統中，MADN 的能隙及放光波長稍顯不足，因此繼 MADN 後，本實驗室開發了另一藍光主發光體 – 2-methyl-9,10-

di(1-naphthyl)anthracene (α -MADN)^[8]，此化合物是將 MADN 的 anthracene 之 9,10 號位置上的 2-naphthyl 取代，改為 1-naphthyl 取代，則其溶液螢光光譜的最大波長由 430 nm (MADN) 藍位移到 413 nm (α -MADN)，其溶液螢光光譜圖如圖 2-4 所示。

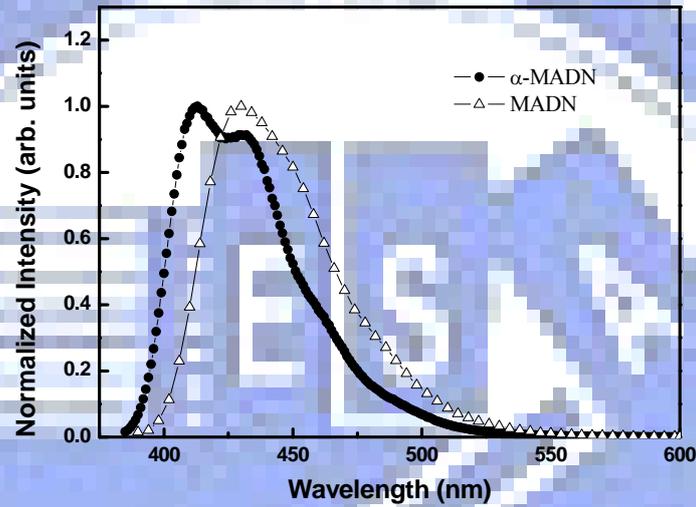


圖 2-4、 α -MADN 與 MADN 之溶液螢光光譜圖

而 α -MADN 也展現了良好的薄膜穩定性，在經過 95 °C 一小時的退火後，以原子力顯微鏡觀察，其薄膜型態(morphology)仍保持平整，如圖 2-5 所示。

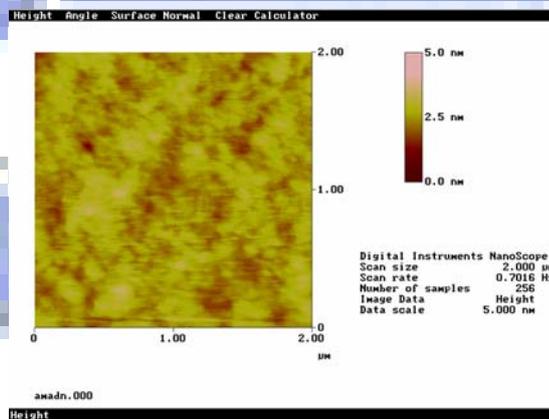


圖 2-5、 α -MADN 之原子力顯微鏡圖

在元件表現方面，以元件結構為 ITO/CF_x/NPB(50 nm)/Blue host(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)下，其元件表現如表 2-2 所示，從表中可知，以 α -MADN 為藍光主發光體，其元件效率在 20 mA/cm² 的電流密度下為 0.7 cd/A、0.3 lm/W，較 MADN 元件的 1.3 cd/A、0.6 lm/W 低，但 α -MADN 元件的色度座標在(0.15, 0.08)較 MADN 元件的(0.15, 0.10)深藍；而在摻雜了 3%的藍光摻雜物 BD-1 後，使用 α -MADN 為主發光體的元件效率為 3.3 cd/A、1.3 lm/W，較以 MADN 為主發光體的元件的 2.2 cd/A、1.1 lm/W 高出許多，這顯示出，想達成一個好的藍光系統，藍光主發光體是重要的因素之一。

表 2-2、摻雜與未摻雜之 α -MADN 及 MADN 的元件表現

	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE (%)	CIE _{x,y}
α -MADN	6.7	0.7	0.3	1.0	(0.15, 0.08)
MADN	6.4	1.3	0.6	1.7	(0.15, 0.10)
3%BD-1 @ α -MADN	6.5	3.3	1.3	3.0	(0.15, 0.13)
3%BD-1 @MADN	6.1	2.2	1.1	2.3	(0.15, 0.12)

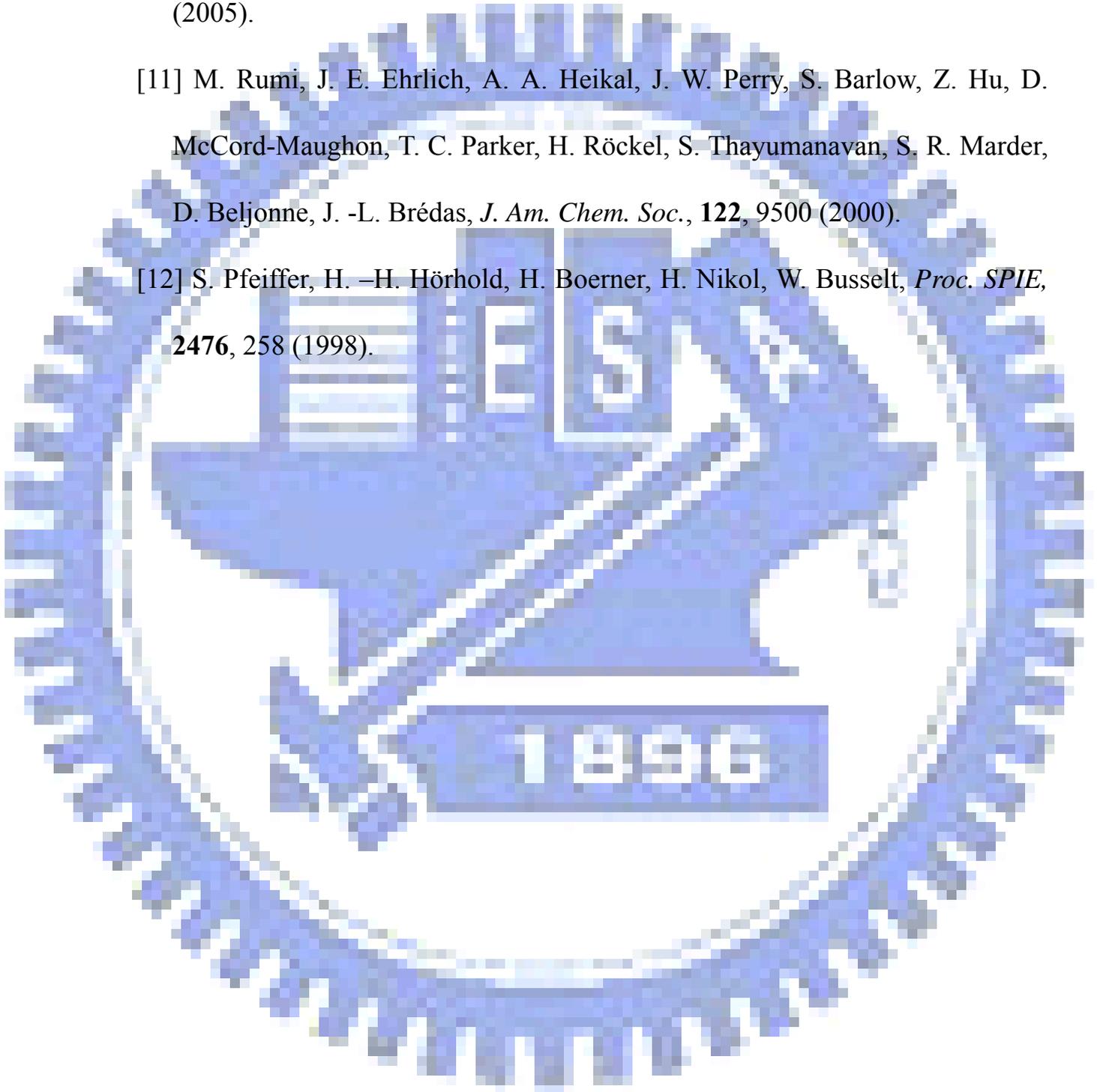
本論文為研究以 stilbene 為主體的藍光摻雜物；雖然 trans-stilbene 分子在室溫下、具流動性的 methylcyclohexane-isohehexane 溶液中，其發光量子效

率只有 0.05，但當溫度降到 77 K，溶液變為較堅固(rigid)時，量子效率會增加為 0.75，或將溶劑改為黏滯性較高的 glycerol，量子效率也會增加為 0.15^[9]，這顯示 trans-stilbene 分子的量子效率與分子中的雙鍵扭轉程度有關(即平面性)，因為在低溫及黏滯性高的狀況下，trans-stilbene 分子中的雙鍵是不易扭轉的；而 OLED 是固態元件，因此 stilbene 衍生物在 OLED 中，應能發揮不錯的效率。本論文將分為兩部分，第一部分以 4,4'-bis(diphenylamino)stilbene(簡稱為 SB-1^[10])為初期之藍光客發光體材料，由先前的文獻可知，將兩個二苯胺接在 stilbene 的對位後，其量子效率為 0.87(甲苯溶液)^[11]，且此種雙胺基取代之二苯乙烯化合物摻雜於電子傳輸層 TAZ 中，具有純藍光的光色，其色度座標為(0.158, 0.149)^[12]，如果搭配本實驗室的主發光體 MADN 或 α -MADN，應該會有不錯的表現；第二部分則是改良藍光摻雜物 BD-1 的結構，希望發光效率有更進一步的提昇。

2.2 參考文獻

- [1] S. Miyaguchi, et al., *Extended Abstracts 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, 137(1998).
- [2] J. Kido, K. Hongawa, K. Okutama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815(1994).
- [3] C. Hosokawa, E. Eida, M. Matuura, F. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *SID Digest*, 1037(1997).
- [4] Y. Kijima, N. Asai and S.-i. Tamura, *Jan. J. Appl. Phys.*, Part 1 **38**, 5274 (1999).
- [5] B. W. D'Andrade, J. -Y. Tsai, C. Lin, M. S. Weaver, P. B. Mackenzie, J. J. Brown, *SID Digest*, 1026 (2007).
- [6] R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3818 (2003).
- [7] M. T. Lee, Y. S. Wu, H. H. Chen, C. H. Tsai, L. C. Liao and C. H. Chen, *SID Digest*, 710 (2004).
- [8] M. -H. Ho, Y. -S. Wu, S. -W. Wen, M. -T. Lee, T. -M. Chen, C. H. Chen, K. -C. Kwok, S. -K. So, K. -T. Yeung, Y. -K. Cheng, Z. -Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252903 (2006).
- [9] (a) D. Gegion, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 12 (1968).
(b) S. Sharafy, K. A. Muszkat, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4119 (1971).

- [10] M. -H. Ho, Y. -S. Wu, T. -Y. Chu, J. -F. Chen and C. H. Chen, Proceedings of the *International Display Manufacturing Conference and FPD Expo*, 726 (2005).
- [11] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J. -L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9500 (2000).
- [12] S. Pfeiffer, H. -H. Hörhold, H. Boerner, H. Nikol, W. Busselt, *Proc. SPIE*, **2476**, 258 (1998).



第三章、結果與討論 (一) — SK 系列化合物

3.1 分子設計

p-Bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl)benzene, 簡稱為 DSA-Ph^[1](如圖 3-1 所示), 是由本實驗室學長李孟庭所合成之一具有高效率之藍光客發光體, 其溶液螢光發光波長在 457 nm (溶劑為 toluene), 將其搭配主發光體 MADN 製成元件, 可得到一發光效率高達 9.7 cd/A 的藍光, 但美中不足的是, 其色度座標為(0.16, 0.32), 屬淺藍光; 為了得到一較純的藍光光色, 我們縮短其主體的共軛鏈長, 移除了一個苯乙烯, 由 distyrylbenzene 改為 stilbene, 就如同 Pfeiffer 等人^[2]的用法般(SB-1, 結構式如圖 3-1), 此舉確實可使光色藍位移, 但其最大亮度卻只有 450 cd/m² (摻雜於電子傳輸材料 TAZ 中)。

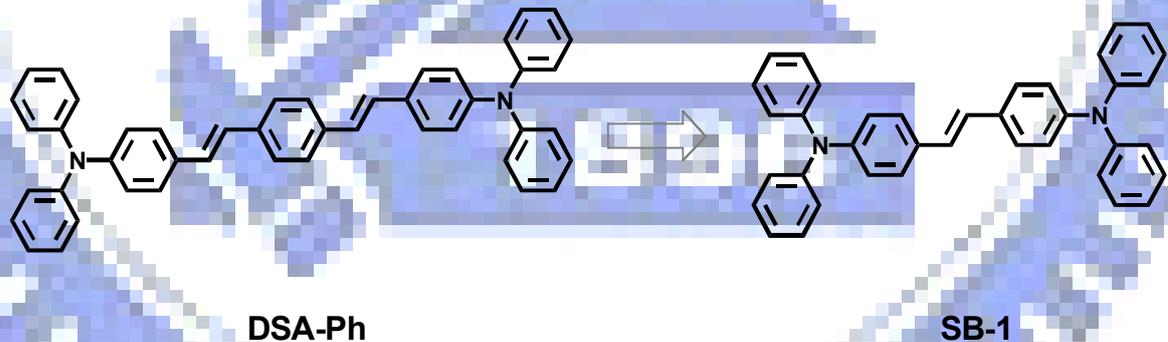


圖 3-1、DSA-Ph 和 SB-1 的分子結構

接著我們合成了一系列以不同芳香族胺基取代之 stilbene 衍生物(如圖 3-2), 在以 toluene 為溶劑的溶液螢光測量中, 此四個化合物之放光波長皆小於 450 nm, 其中尤其以 SB-2 的放光波長最短, 為 401 nm (SB-1 ~ SB-4

的溶液螢光放光波長依序為 430、401、442 和 411 nm)；雖然得到此一一系列的藍光客發光體，但將其製成 OLED 元件後，卻發現它們的發光效率都不佳。

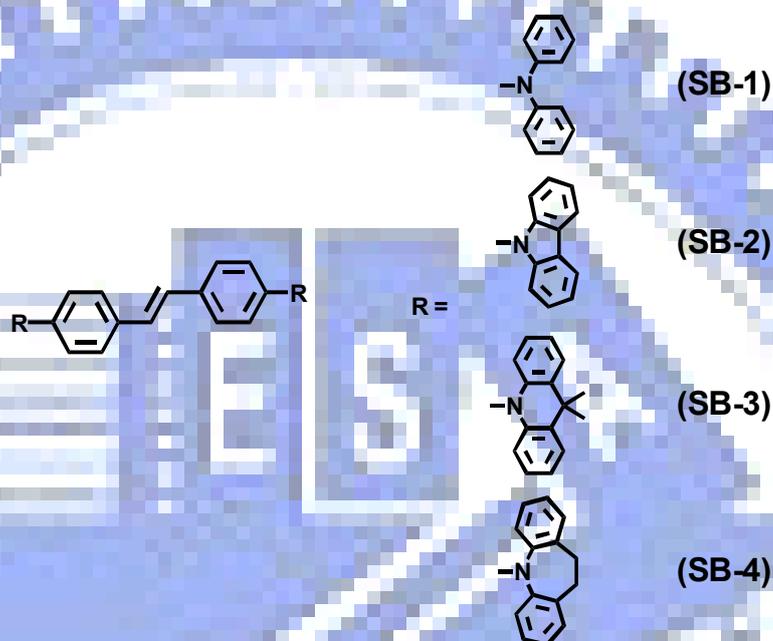


圖 3-2、SB 系列的分子結構

為了深究其原因，我們利用電腦模擬計算 stilbene 分子(結果如圖 3-3)，從此圖可發現在 stilbene 的 C1 和 C17 位置上放置推電子基團，會使其 HOMO/LUMO 位置上升；因為我們使用的主發光體為 MADN，而 MADN 的 HOMO/LUMO 為 5.5/2.5，而此一系列化合物在經由循環伏安法(cyclic voltammetry, 簡稱 CV)測量後(見表 3-1)，其 LUMO 能階皆高於 MADN 的 LUMO，且遠高於電子傳輸層 Alq₃ 的 LUMO 能階(2.8 eV)，而這是非常不利於電子/電洞直接再結合放光的。

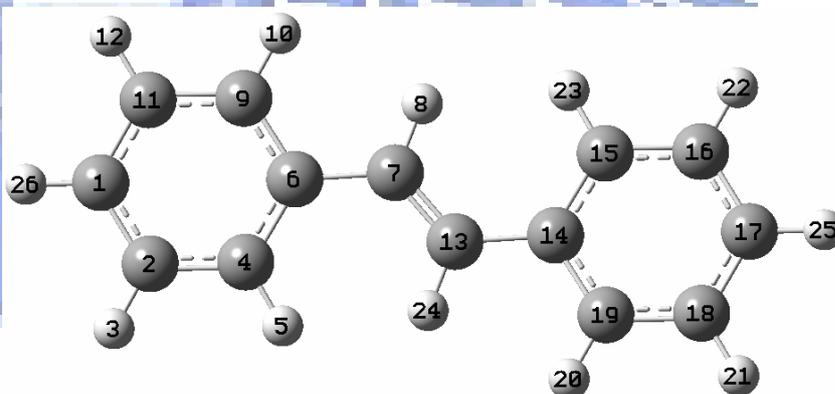
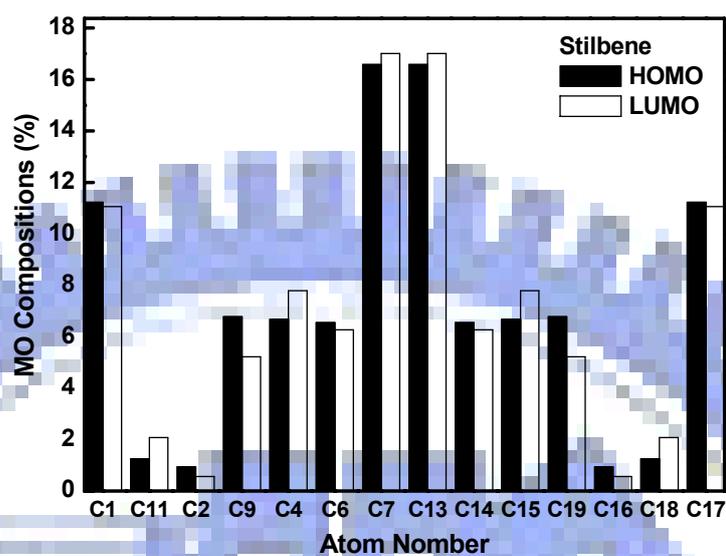


圖 3-3、Stilbene 中各個碳原子對 HOMO/LUMO 能階影響程度表示圖

表 3-1、SB 系列化合物與 DSA-Ph 的 HOMO/LUMO 能階表

	SB-1	SB-2	SB-3	SB-4	DSA-Ph
HOMO (eV)	5.0	5.4	5.1	4.9	5.4
LUMO (eV)	2.1	2.4	2.3	1.9	2.7

雖然除了電子/電洞直接再結合放光外，還有能量轉移這種發光機制，但在我們將 MADN 的螢光放射(PL)光譜與 SB 系列客發光體的紫外-可見光(UV-Vis)吸收光譜疊圖(見圖 3-4)後發現，SB 系列的吸收圖譜和 MADN 的放射圖譜重疊的部分相當少，而根據 Förster 能量轉移的公式，此重疊面積的大小會影響能量轉移的速率與效率，因此，這也是造成其 SB 系列衍生物之元件效率不佳的原因之一。

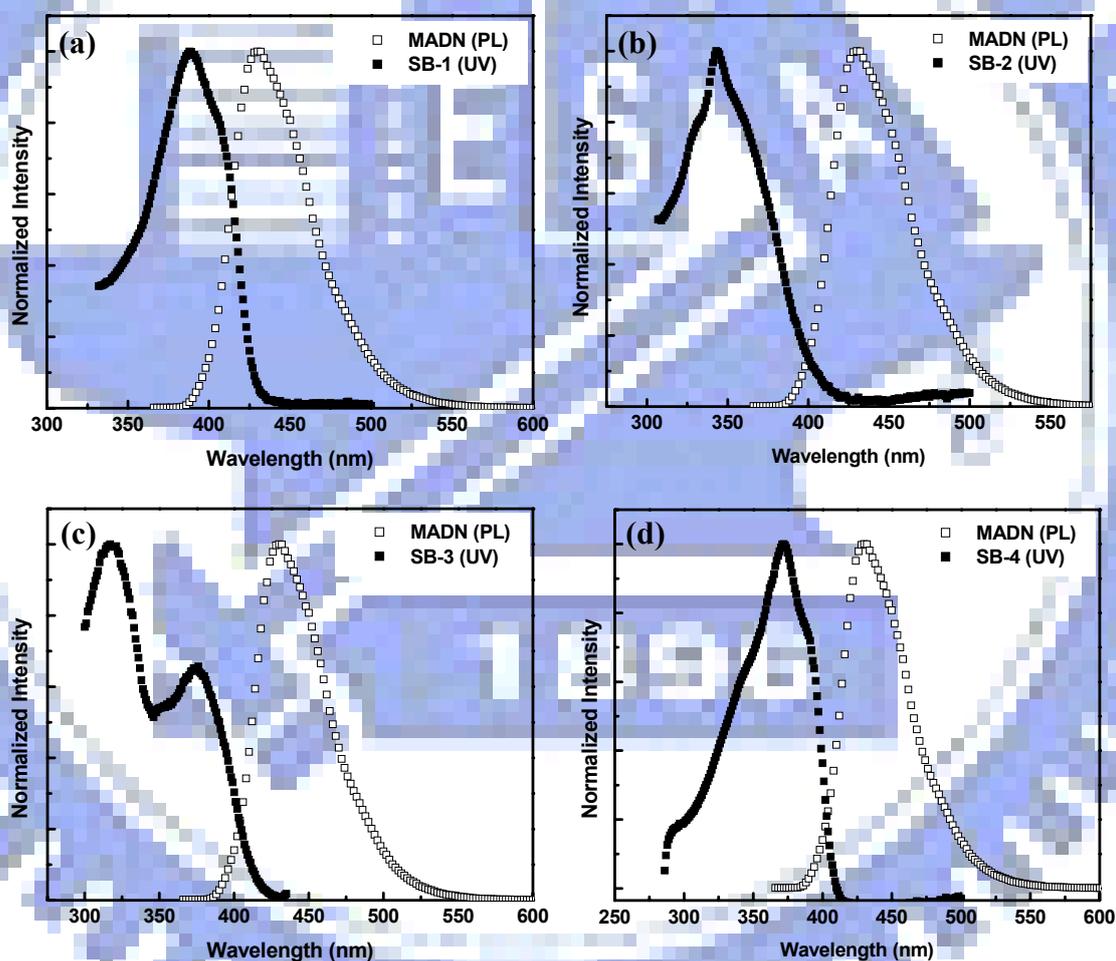


圖 3-4、SB 系列化合物的吸收光譜與 MADN 的放射光譜之疊圖；

(a) SB-1；(b) SB-2；(c) SB-3；(d) SB-4

而在了解 SB 系列分子的問題之後，為了改善 HOMO/LUMO 能階的問題，我們將一苯基置入 stilbene 和芳香族胺基取代間，希望藉此降低芳香族胺基的推電子能力對發光主體 stilbene 的影響，使化合物的 HOMO/LUMO 能階不至於上升太多，並縮小其與 MADN 在 LUMO 能階上的能障。而在此我們稱此一新系列化合物為 SK 系列。

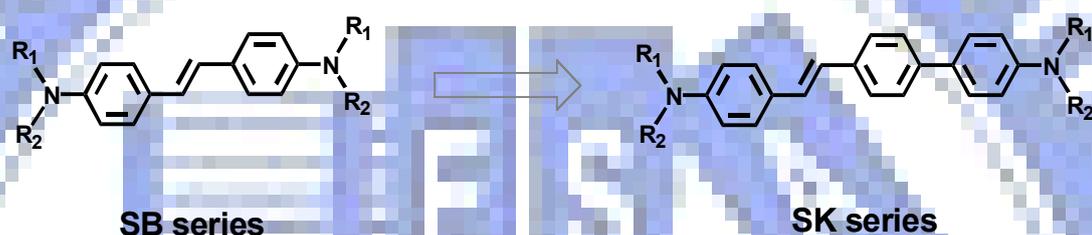


圖 3-5、SB 系列與 SK 系列的分子結構

3.2 分子模擬

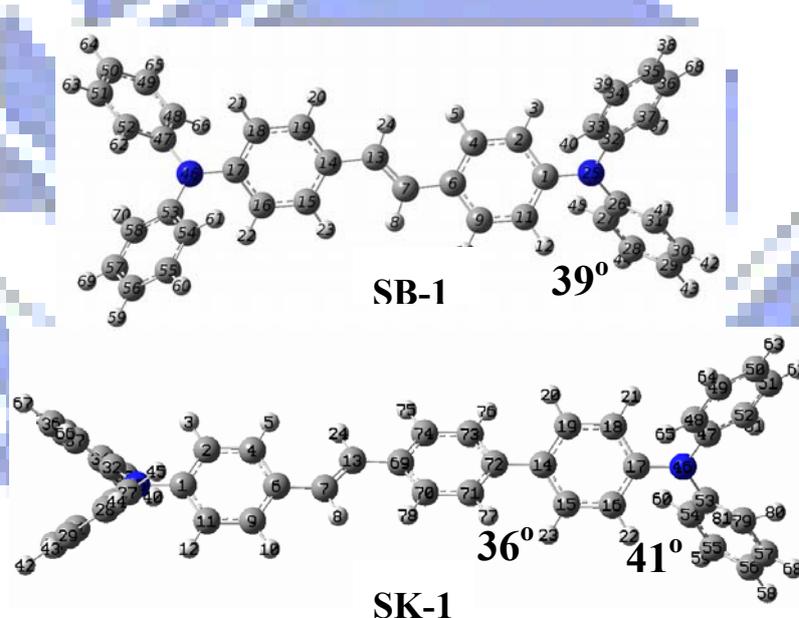
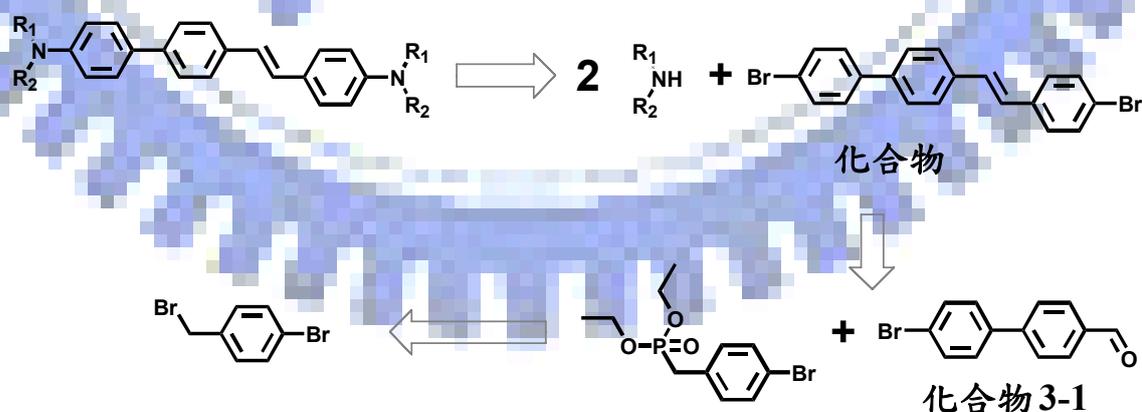


圖 3-6、SB-1 與 SK-1 的電腦模擬立體結構圖(DFT with B3LYP)

接著，我們利用電腦模擬計算 SB-1 和 SK-1 分子的立體結構；圖 3-6 為電腦模擬計算出的結果；從圖 3-6 發現，在 stilbene 和芳香族胺基取代間置入苯基後會增加芳香族胺基團和 stilbene 間的扭轉角度，預期這會減輕 SK-1 上的芳香族胺基團對 stilbene 主體的影響，因而使 HOMO/LUMO 能階下降；且苯基的置入會破壞原本為平面的 stilbene 結構，相信這有助於改善分子間堆疊的情況。

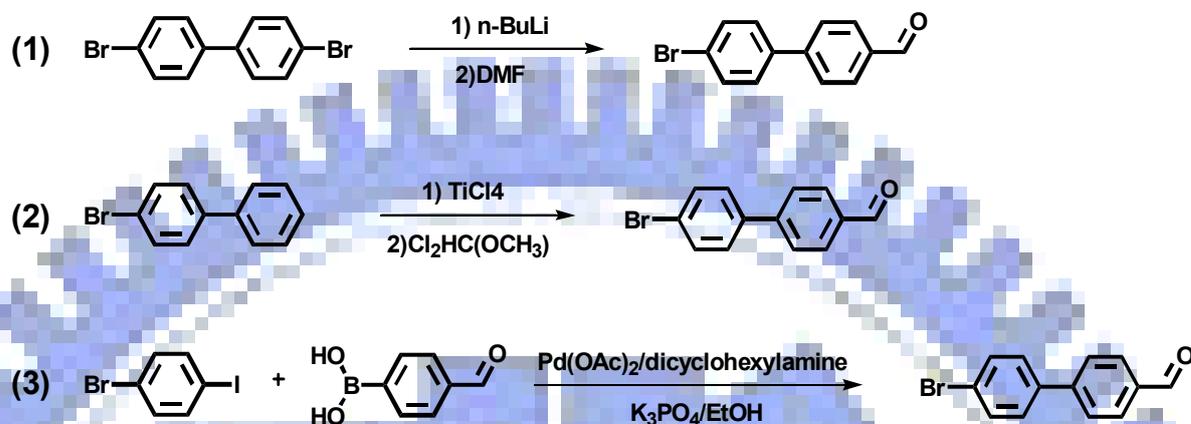
3.3 化合物合成

首先，我們利用逆合成拆解我們所欲合成的 SK 系列化合物；如圖示 3-1 所示，SK 系列化合物可先拆解成 diarylamine 和 4'-bromo-4[2-(4-bromophenyl)-vinyl]-biphenyl (即化合物 3-2)，而化合物 3-2 可進一步拆解成 diethyl-4-bromobenzyl phosphonate 以及 4-bromo-4'-formyl-biphenyl (化合物 3-1)，diethyl-4-bromobenzyl phosphonate 可由 4-bromobenzyl bromide 製備，而化合物 3-1 為此系列化合物的重要中間體。



圖示 3-1、SK 系列客發光體之逆合成

在搜尋文獻過後，發現化合物 3-1 有三種合成方法，如圖示 3-2 所示。



圖示 3-2、化合物 3-2 的合成方法

第一種方法^[3]是利用 4,4'-dibromobiphenyl 和 n-butyl lithium，反應初期需要在 -78 °C 的低溫下進行，且溶劑及試劑皆必須除水，反應條件較為嚴苛，產率為 65%；而第二種方法^[4]是利用 4-bromobiphenyl 以及 titanium(IV) chloride (TiCl_4) 和 α,α -dichloromethyl methyl ether [$\text{Cl}_2\text{HC}(\text{OCH}_3)$]，此方法的反應條件較為簡單，溶劑是使用二氯甲烷，且反應初期只需在 0 °C 下即可，此方法的問題是在於 TiCl_4 是個不太好處理的試劑， TiCl_4 極易揮發，一接觸到空氣即會產生 TiO_2 和 HCl ，因此不易控制劑量，此方法產率約為 53%；第三種方法^[5]是利用 Suzuki coupling 來合成化合物 3-2，此方法只需在室溫下即可反應，且溶劑是使用乙醇，在經過純化後，可得到產率接近 80% 的產物。

在得到關鍵的中間體，化合物 3-1 後，利用 Horner-Wadsworth-Emmons 反應，將其與 diethyl-4-bromobenzyl phosphonate 溶於 DMF 中，於冰浴下加

入 potassium *tert*-butoxide，即可得到化合物 3-2；接著再於甲苯中，以二當量的 diarylamine，催化量的 palladium(II) acetate 及 tri-*tert*-butylphosphine，和三當量的 sodium *tert*-butoxide，即可合成出 SK 系列化合物，圖 3-7 為所合成出之四個 SK 系列化合物，其中 SK-1 為 diphenylamine 取代，SK-2 為 N-phenyl-1-naphthylamine 取代，SK-3 為 N-phenyl-2-naphthylamine 取代，而 SK-4 為 bis(4-biphenyl)amine 取代。

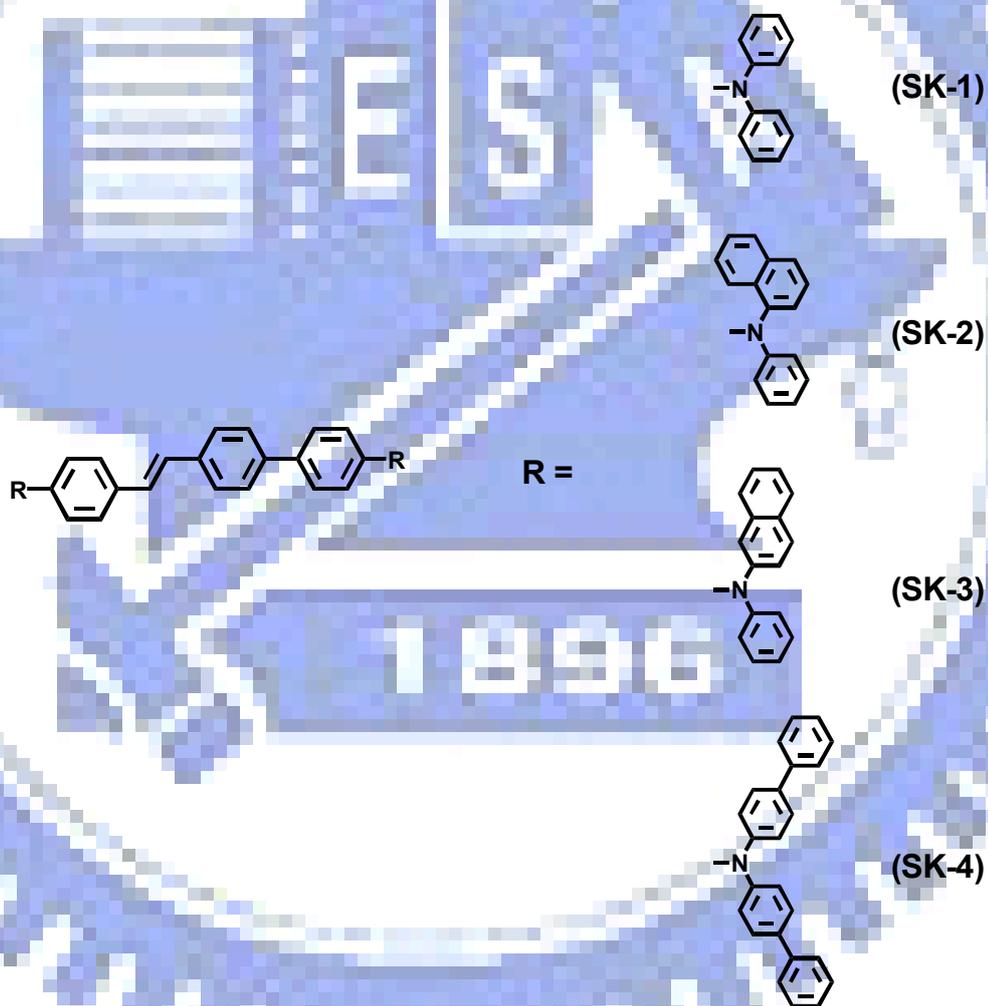


圖 3-7、SK 系列的分子結構

3.4 光物理性質

3.4.1 紫外-可見光吸收和螢光放光光譜

在得到此 SK 系列化合物後，為了初步了解其光物理性質，可利用紫外-可見光光譜儀得到其在各波長的吸收值，同時利用螢光光譜儀可得到此化合物的放光波長範圍、最大放光波長，以及放光光譜的半高寬；在此我們利用甲苯為溶劑，量測 SK 系列化合物在溶液態下的紫外-可見光吸收和螢光放光的光譜，圖 3-8 為螢光放光光譜圖，表 3-2 為 SK 系列與 SB-1 的比較，其中 $\lambda_{ab, max}$ 為紫外-可見光光譜儀所測量得到的最大吸收波長； $\lambda_{em, max}$ 為螢光放光光譜儀所測量得到的最大放光波長，Stokes shift 為最大放光波長和最大吸收波長的差，而 FWHM(full width at half maxima)則為螢光放光光譜的半高寬。

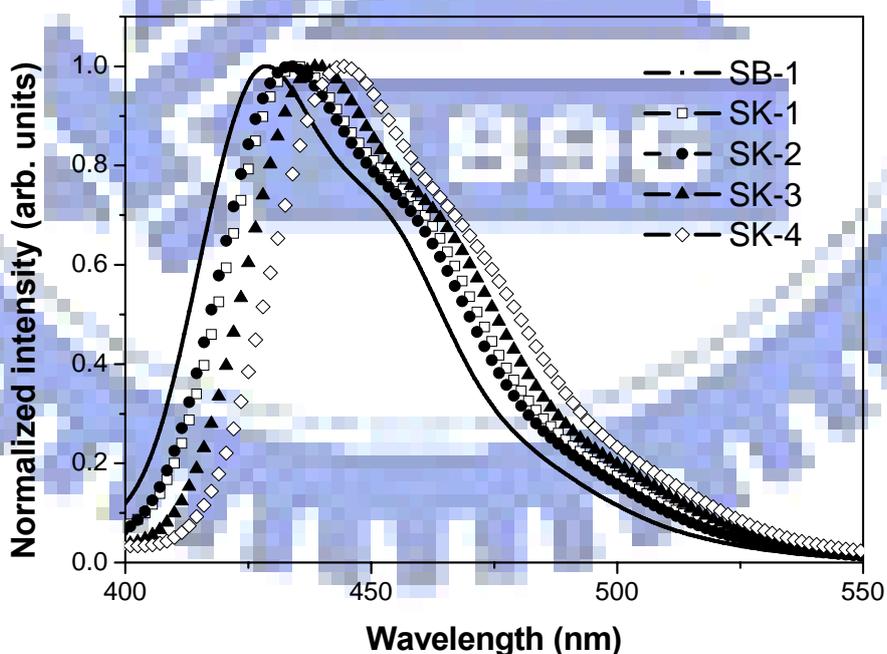


圖 3-8、SK 系列的螢光放光光譜圖

從表 3-2 可知，將 SB-1 的 stilbene 和 diphenylamine 間插入一苯基，變成 SK-1 後，其吸收波長幾乎沒變，顯示出即使加入了苯環，但共軛鏈並沒有增長；但放光波長卻紅位移了 6 nm，而這是因為加入苯基後，破壞了 stilbene 分子的平面性(見圖 3-6)，使得分子剛硬性(rigidity)變差，進而造成 Stokes shift 的增加；SK 系列的放光波長在 435 到 444 nm，而半高寬也維持在 52 nm 左右。

表 3-2、SK 系列的 UV-Vis 吸收和 PL 放光性質

	$\lambda_{ab, max}$	$\lambda_{em, max}$	Stokes shift	FWHM
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
SB-1	303, 387	429	42	51
SK-1	302, 386	435	49	53
SK-2	388	434	46	52
SK-3	322, 392	439	47	52
SK-4	353, 395	444	49	52

3.4.2 螢光量子效率

利用紫外-可見光光譜儀和螢光光譜儀可初步量測材料的吸收度、溶液螢光，如此可得到材料之最大吸收波長、最大螢光放射波長及放射波半高寬等資訊。另外，若指定一已知材料為標準品，經由下列公式^[6]則可算出新

有機發光材料和標準品間的量子效率，經過比較後便可預測新有機發光材料的好壞。

$$\frac{\Phi_s}{\Phi_{st}} = \frac{A_{\text{rea},s}}{A_{\text{rea},st}} \times \frac{OD_{,st}}{OD_{,s}} \times \frac{Q_{st}}{Q_s}$$

Φ_s ：待測品的螢光量子效率

Φ_{st} ：標準品的螢光量子效率

$A_{\text{rea},s}$ ：待測品在螢光光譜下所圍成的面積

$A_{\text{rea},st}$ ：標準品在螢光光譜下所圍成的面積

$OD_{,s}$ ：待測品在 UV-Vis 下 λ_{max} 的吸收度

$OD_{,st}$ ：標準品在 UV-Vis 下 λ_{max} 的吸收度

Q_{st} ：螢光激發光源對標準品所提供光的量子

Q_s ：螢光激發光源對待測品所提供光的量子

在相同光源下，公式中 Q_{st}/Q_s 可視為 1，因此只需要考慮螢光光譜儀所測得的曲線面積與 UV-Vis 所測得的吸收度(需小於 0.05)，將此數據代入上述公式中，即可得到相對量子效率。

在此我們以 SB-1 為標準品，SB-1 在甲苯中的量子效率為 0.87^[7]，利用此公式，可求出 SK 系列化合物量子效率(見表 3-3)。從表 3-3 可知，SK 系列化合物的量子效率皆不如 SB-1，而這可能也是因為多加入了一個苯基的原故，因為轉動的自由度增加，而使得分子激發態的緩解(relaxation)多了其他途徑，因此造成發光量子效率的降低。

表 3-3、SK 系列和 SB-1 的量子效率

	SB-1	SK-1	SK-2	SK-3	SK-4
Quantum efficiency	0.87	0.81	0.74	0.74	0.69

3.4.3 主發光體與摻雜物間的能量轉移

要使用有機電激發光元件中的摻雜物發光，除了電子/電洞直接於摻雜物再結合放光外，更重要的是主客發光體間能有較好的能量轉移，因為如果主發光體無法有效率地將能量轉移給摻雜物，而摻雜物不形成激發子的話，那就算摻雜物有再高的量子效率，也是無濟於事。

在此我們利用 Förster 能量轉移^[8]的公式來估算主客發光體間的能量轉移大小。Förster 能量轉移的公式如下：

$$k_{ET}(\text{Coulombic}) = k \frac{\kappa^2 k_D^0}{R_{DA}^6} J(\epsilon_A)$$

其中

$$J(\epsilon_A) = \int_0^\infty I_D \epsilon_A d\bar{\nu}$$

首先我們可先由主發光體的螢光放光圖譜和摻雜物的吸收圖譜來估計其重疊面積的多寡，圖 3-9 為 SB-1 與 SK 系列化合物的吸收光譜和 MADN 與 α -MADN 的放光光譜的疊圖。

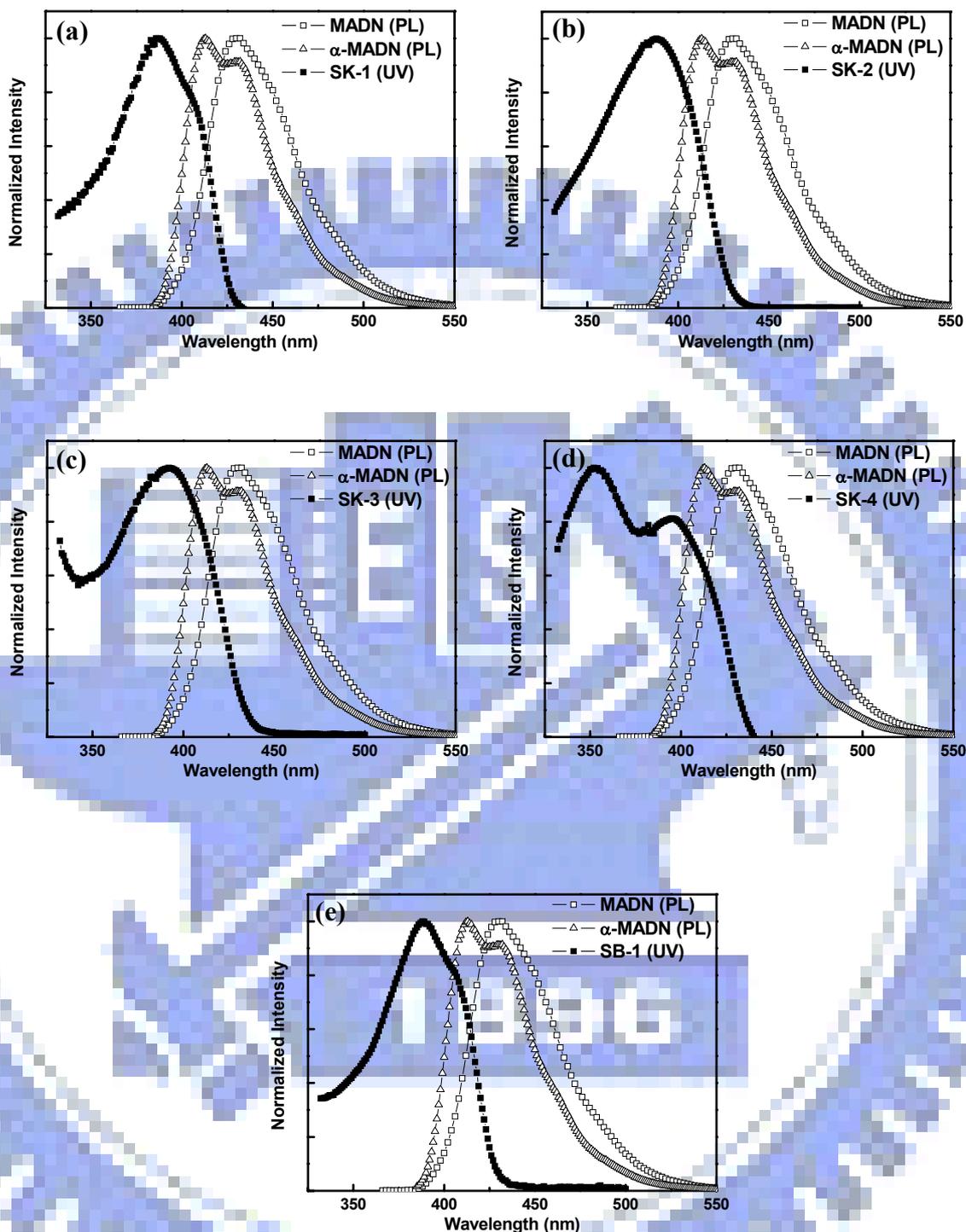


圖 3-9、SK 系列化合物與 SB-1 的吸收光譜與 MADN 及 α -MADN 的螢光放光光譜圖的疊圖；(a) SK-1；(b) SK-2；(c) SK-3；(d) SK-4；(e) SB-1

從圖 3-9 中，只能約略看出 SK-3 和 SK-4 與 α -MADN 的重疊面積大約

其他三個摻雜物，因此如果要精確的求出數值，我們仍是需要利用公式；上述公式中， $J(\varepsilon_A)$ 為受體的紫外-可見光光譜圖和施體的螢光放光光譜圖的重疊積分(overlap integral)，公式中的 I_D 為施體的螢光放光強度，而 ε_A 為受體的莫耳吸光係數(extinction coefficient)，可利用 Beer's law，在不同濃度下的吸收度求得；這裡我們將施體設定為 α -MADN，而受體為 SB-1 及 SK 系列化合物。計算結果如下表(表 3-4)：

表 3-4、SK 系列和 SB-1 的相對重疊積分與最大莫耳吸收度

	SB-1	SK-1	SK-2	SK-3	SK-4
Relative $J(\varepsilon_A)$	1	1.31	1.18	1.45	1.79
Max. ε_A	23651 (387 nm)	37252 (386 nm)	28919 (388 nm)	30473 (392 nm)	31736 (395 nm)

由此表可知，SK 系列化合物與 α -MADN 間有較好的能量轉移，這應該可歸功於 SK 系列有較高的莫耳吸光係數；因為 SK 系列化合物與 α -MADN 有較好的光譜重疊，所以相較於 SB-1，SK 系列化合物應該可由主發光體 α -MADN 處得到更多能量。

3.5 熱性質

在製作元件之前，可利用 TGA 與 DSC 來測量材料的熱性質，其中 DSC 可測得材料的玻璃轉移溫度(T_g)和熔點(T_m)，而 TGA 可測得材料的熱裂解

溫度(T_d)，這些數據可以提供我們來判斷一個材料熱穩定性的好與壞；具有較高的玻璃轉移溫度，可使元件操作較穩定，而高的熱分解溫度，則可避免在真空蒸鍍時材料分解的問題。SK 系列化合物與 SB-1 的熱性質整理於表 3-5 中。

表 3-5、SK 系列化合物和 SB-1 的熱性質

	SB-1	SK-1	SK-2	SK-3	SK-4
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	258	246	218	---	272
T_d ($^{\circ}\text{C}$)	454	414	412	409	424

經由以上的熱性質測試後發現，SB-1 與 SK 系統材料均無 T_g ；且除了 SK-4 外，SK-1 和 SK-2 的熔點皆低於 SB-1，其中 SK-3 測不到熔點，顯示 SK-3 為一非晶相材料；而 SK 系列和 SB-1 的熱裂解溫度均高於 400°C 。

3.6 HOMO/LUMO 能階

摻雜物材料的 HOMO/LUMO 能階位置為決定發光效率的因素之一。在此我們利用循環伏安法(CV)來測量 SK 系列化合物的氧化/還原電位，並以 ferrocene 為標準品，來計算出其 HOMO/LUMO 能階。

CV 的原理是使用一直流電，來觀察在不同電位時，電流值的變化，當外加電位達到待測物的反應電位時，氧化或還原反應隨即發生，此時電流將隨著電位的變化而變化，電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所

控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率時，表示電極表面的反應已趨近完全，此時電流即衰退下來；利用此原理，我們就可以得到待測物的氧化還原電位。從 CV 的圖譜中，我們可以得到陰極峰電位 (E_{pc})、陽極峰電位 (E_{pa})、陰極峰電流 (I_{pc})、陽極峰電流 (I_{pa})，再配合 UV-Vis 的吸收光譜圖，利用下列公式，即可求得 HUMO 與 LOMO 的值。計算公式如下：

$$\text{HOMO} = E_{ox} \text{ (or } E_{ox, onset}) + 4.8$$

$$\text{LOMO} = \text{HOMO} - E_g$$

其中氧化電位 (E_{ox}) 或氧化起始電位 ($E_{ox, onset}$) 以伏特為單位，式子中的 4.8 為內標準品 ferrocene 之氧化電位與真空帶的差值， E_g 為 UV-Vis 光譜開始吸收位置的能隙值。

一開始先測量只含有電解質 (Bu_4NPF_6) 的空白溶液，確認電極狀況是否正常，以及溶液是否有汙染；接著放入待測物且掃描，以獲得其氧化電位，測量完畢後，再於溶液中加入 ferrocene，再掃描一次即可得到兩者的氧化電位，兩者相減即為上式中的 E_{ox} ，加上常數 4.8 即可得到待測物 HOMO 值；另外，由 UV-Vis 光譜中，取吸收波長邊緣，即吸收波峰的右側與水平線的交點，其在橫軸上所代表的值，經由公式 $E = h\nu = hc / \lambda$ ，可以求出待測物的能隙 E_g ，再將 HOMO 減去 E_g 即可得到待測物的 LUMO 值。

表 3-6、SK 系列化合物和 SB-1 的 HOMO/LUMO 以及 E_g 值

	SB-1	SK-1	SK-2	SK-3	SK-4
HOMO (eV)	5.0	5.2	5.2	5.2	5.2
LUMO (eV)	2.1	2.3	2.3	2.4	2.4
E_g (eV)	2.9	2.9	2.9	2.8	2.8

SK 系列化合物和 SB-1 的 HOMO/LUMO 能階以及能隙值整理於表 3-6 中。表 3-6 顯示，除了 SB-1 外，SK 系列化合物的 HOMO 值皆在 5.2 eV，這表示在 stilbene 和芳香族胺基間置入苯基，確實可有效將 HOMO/LUMO 能階往下移，相信此舉可增加電子/電洞直接在 SK 系列化合物再結合的機率，並藉此讓元件的發光效率提昇。

3.7 元件製作

3.7.1 電子/電洞直接再結合的元件

此實驗我們利用一具有大能隙的材料 NPTAZ(結構式如圖 3-10)為主發光體，NPTAZ 為一以 triazole 為主體的材料，其 HOMO/LUMO 能階在 6.1/2.3 eV，能隙值為 3.8 eV，其最大放光波長(於 THF 溶液中)為 362 nm。此實驗的元件結構為 ITO/EHI608 (60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)，其中 EHI608 為電洞注入層，購自昱鐳光電科技股份有限公司，其 HOMO/LUMO 為 5.1/2.1 eV；EML 為發光層(emitting

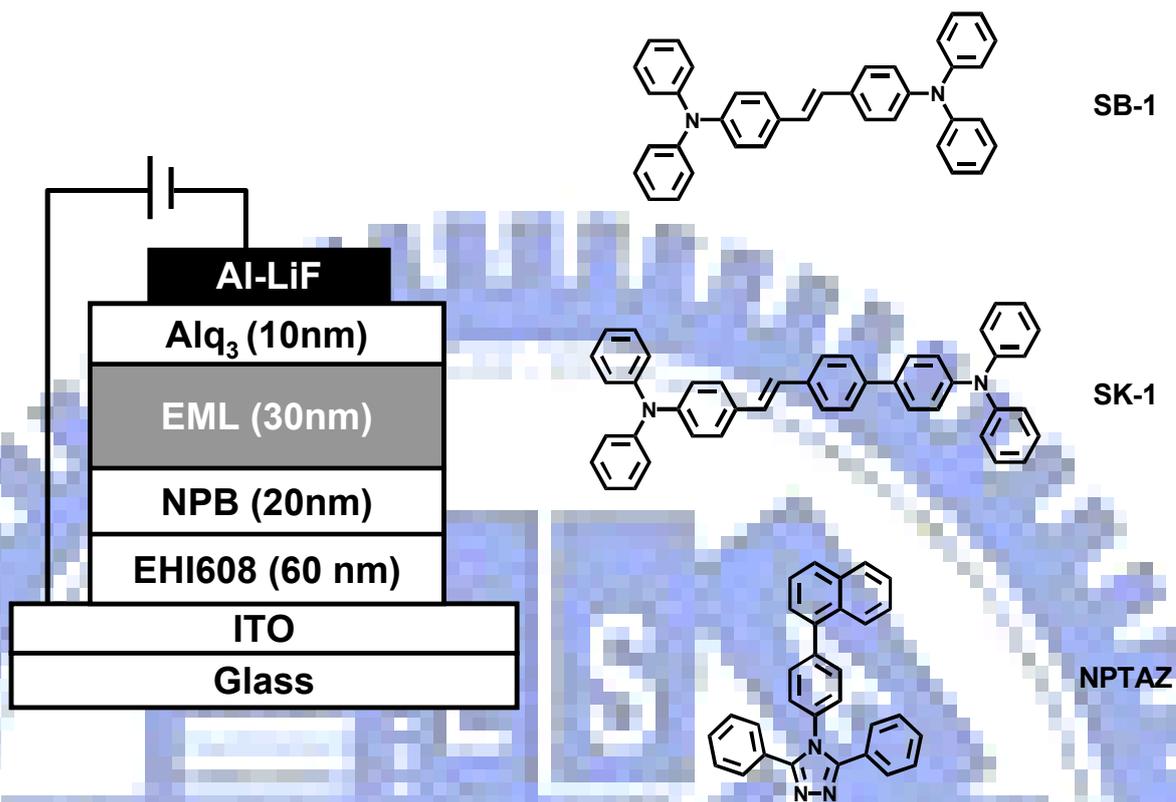


圖 3-10、SB-1、SK-1 和 NPTAZ 的分子結構及其元件結構

表 3-7、SB-1 和 SK-1 摻雜於 NPTAZ 的元件性質

Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
SB-1@NPTAZ (20 mA/cm²)						
0	9.7	0.3	(0.16, 0.11)	444	0.1	0.3
3	10.1	0.2	(0.15, 0.11)	444	0.1	0.2
5	8.9	0.3	(0.15, 0.12)	444	0.1	0.3
7	7.8	0.5	(0.16, 0.13)	444	0.2	0.4
SK-1@NPTAZ (20 mA/cm²)						
3	8.6	0.9	(0.15, 0.13)	452	0.3	0.8
5	7.7	1.2	(0.15, 0.15)	452	0.5	1.0
7	6.9	1.2	(0.15, 0.15)	452	0.6	0.9

layer)的簡稱，此實驗之發光層的主發光體為 NPTAZ，摻雜物為 SB-1 和 SK-1。元件結構和發光層材料如圖 3-10 所示。

表 3-7 為 SB-1 和 SK-1 依不同濃度摻雜於 NPTAZ 中的元件性質，其中 Pow. Eff. 為 power efficiency 的縮寫，而 EQE 為 external quantum efficiency (外部量子效率)的縮寫。從表 3-7 可發現，未摻雜的 NPTAZ 元件也會發出深藍光，經推測這應該是由電洞傳輸層 NPB 所發出的光；另一方面，隨著摻雜濃度的增加，SB-1 和 SK-1 元件的操作電壓都會下降，這可由元件能階圖(圖 3-11)得到解釋，因為 NPTAZ 的 HOMO 在 6.1 eV，而 NPB 的 HOMO 為 5.3 eV，所以電洞並不容易注入到 NPTAZ 中，但是當摻雜物(SB-1 或 SK-1)的濃度增加時，為電洞提供了另一個傳輸的途徑，因此操作電壓會因為摻雜物濃度的增加而下降；而且，由於 SK-1 的 LUMO 能階位置較 SB-1 來得低，這使得電子比較容易注入到 SK-1 中，因此從表 3-7 可發現，SK-1 的外部量子效率大約是 SB-1 元件的 2 ~ 4 倍，這顯示出 SK-1 元件的電子/電洞直接再結合的機率較 SB-1 元件高。

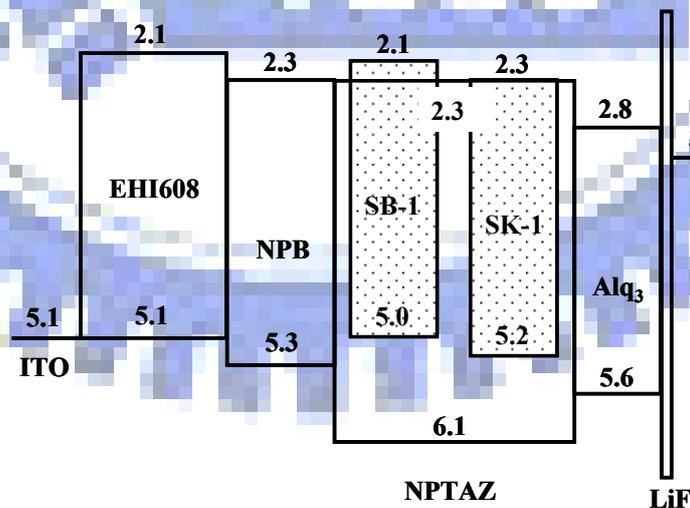


圖 3-11、NPTAZ 為主發光體之元件能階圖

3.7.2 SB-1 與 SK-1@MADN 元件

接著我們比較 SB-1 與 SK-1 在以 MADN 為主發光體的有機電激發光元件中的效能，其元件結構為 ITO/CF_x/NPB (50 nm)/EML (40 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)，EML 為主發光體 MADN 摻雜 SB-1 或 SK-1。元件結構及主發光體所使用材料如圖 3-12 所示。

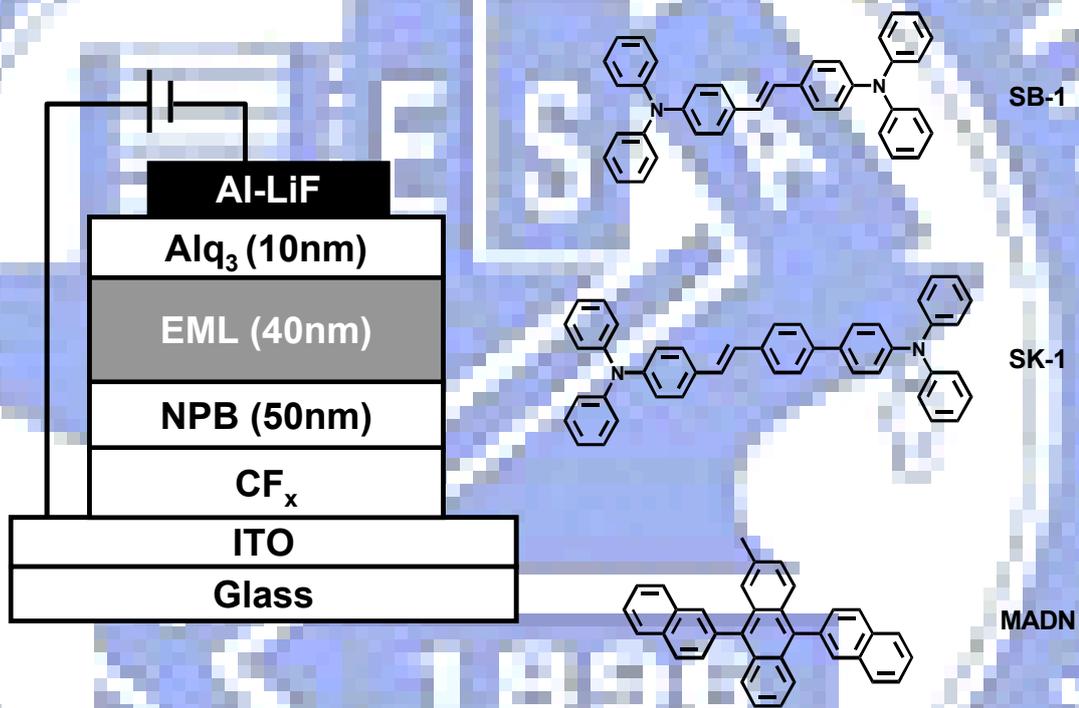


圖 3-12、SB-1、SK-1 和 MADN 的分子結構及其元件結構

表 3-8 為 SB-1 和 SK-1 摻雜於 MADN 的元件性質比較，從表中的數據可知，SK-1 的元件有較高的外部量子效率，且 SK-1@MADN 元件在摻雜濃度增加時，其色度座標的 y 值並無顯著的增加，反觀 SB-1@MADN 元件卻在摻雜濃度增加時，y 值顯著上升；在觀察電激發光(EL)圖譜(圖 3-13)後，我們發現 SB-1 元件的電激發光半高寬較 SK-1 元件的寬，且 SB-1 的電激發

光波形和其在溶液螢光時的波形並不相同，其第二波峰的強度明顯高於主峰，為了檢驗此現象是否來自固態和溶液態的不同，我們做了固態螢光的實驗。

表 3-8、SB-1 和 SK-1 摻雜於 MADN 的元件性質

Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
SB-1@MADN (20 mA/cm²)						
0	6.7	1.4	(0.15, 0.10)	452	0.6	1.6
3	6.7	3.6	(0.15, 0.17)	468	1.7	2.7
5	6.8	4.2	(0.16, 0.19)	468	1.9	2.8
7	6.7	4.2	(0.16, 0.21)	472	2.1	2.8
SK-1@MADN (20 mA/cm²)						
3	6.9	3.1	(0.15, 0.13)	448	1.4	2.8
5	6.6	3.8	(0.15, 0.14)	448	1.8	3.3
7	7.0	4.4	(0.15, 0.15)	452	1.9	3.5

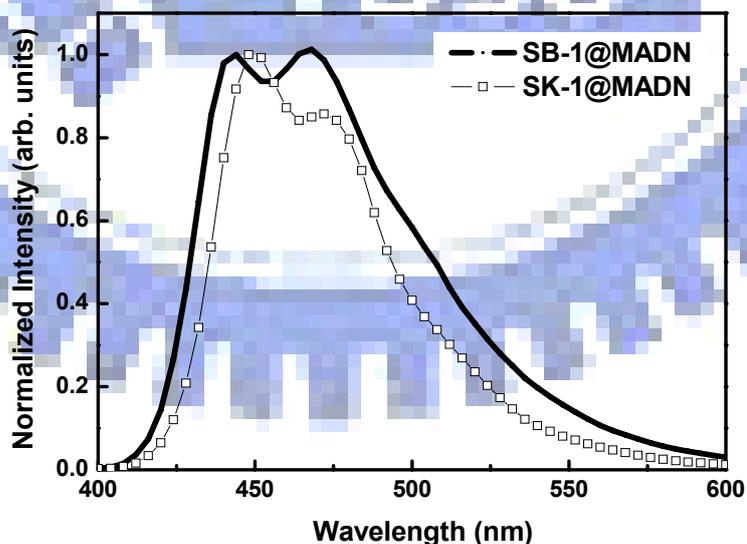


圖 3-13、SB-1 與 SK-1 的電激發光圖譜比較圖

在此固態螢光實驗中，我們將 3~7% 的 SB-1 或 SK-1 摻雜於 MADN 薄膜中，並利用螢光光譜儀量測其固態螢光光譜，結果如圖 3-14 所示。

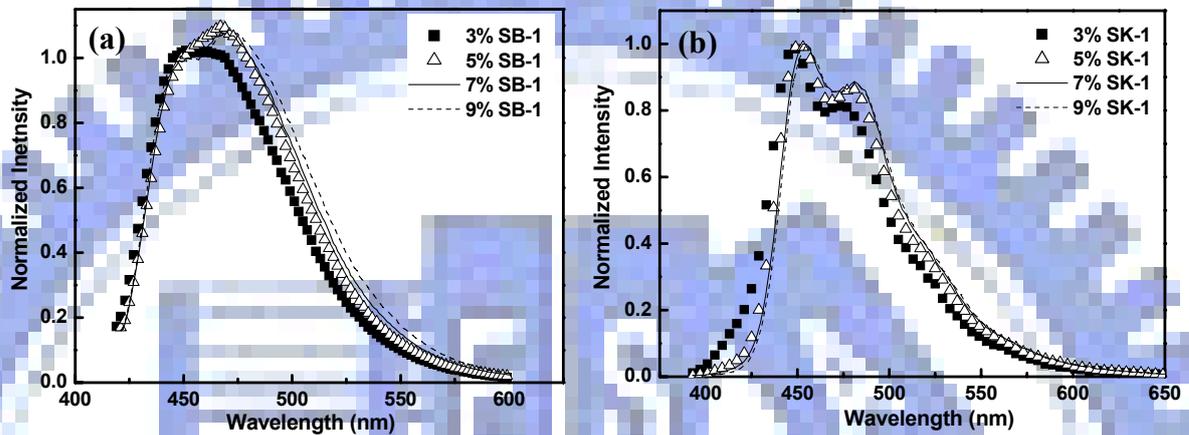


圖 3-14、不同濃度(a)SB-1 與(b)SK-1@MADN 的固態螢光圖譜

從圖 3-14(a)中可清楚看到，當 SB-1 於 MADN 中的濃度增加時，其第二波峰強度會很明顯的變大，且半波寬也會變寬，推測這是由 excimer 所造成的；反觀 SK-1 於 MADN(圖 3-14(b))中，雖然在 3% 的摻雜濃度時，能量尚未完全轉移，但 5~7% 的摻雜濃度下，其螢光光譜幾乎沒有改變，而這也顯示出，SK-1 的分子結構確實較 SB-1 不易堆疊。

SB-1 元件的另一問題是其在高低電流密度的驅動下，效率及色度座標的差異很大(見表 3-9)，反觀 SK-1 則較小，例如 7% SB-1@MADN 的元件，當從 20 mA/cm^2 的電流密度增加到 400 mA/cm^2 時，損失將近 60% 的效率(由 4.2 cd/A 降低到 1.8 cd/A)，且其色度座標 y 值也從 $0.21 \rightarrow 0.16$ ，變化了 0.05 ；反觀 7% SK-1@MADN 的元件，當電流密度從 20 mA/cm^2 增加到 400

mA/cm² 時，其效率只降低了約 20%(由 4.4 cd/A 到 3.5 cd/A)，且色度座標 y 值也只改變了 0.01(從 0.15 變化到 0.14)。

表 3-9、SB-1 和 SK-1@MADN 的元件在高低電流密度下的差異

Conc. (%)	Yield(cd/A) @20 mA/cm ²	CIE _{x,y} @20 mA/cm ²	Yield(cd/A) @400 mA/cm ²	CIE _{x,y} @400 mA/cm ²
SB-1@MADN				
3	3.6	(0.15, 0.17)	1.8	(0.15, 0.13)
5	4.2	(0.16, 0.19)	1.9	(0.15, 0.14)
7	4.2	(0.16, 0.21)	1.8	(0.15, 0.16)
SK-1@MADN				
3	3.1	(0.15, 0.13)	1.9	(0.15, 0.12)
5	3.8	(0.15, 0.14)	2.8	(0.15, 0.13)
7	4.4	(0.15, 0.15)	3.5	(0.15, 0.14)

圖 3-15(b)為 7% SB-1@MADN 元件在電流密度為 20 mA/cm² 及 400 mA/cm² 驅動下的 EL 圖譜，為何此元件在高低電流密度的驅動下，會有如此巨大的改變呢？這可能是因為 SB-1 的 HOMO/LUMO 能階所致，從 SB-1@MADN 的元件能階圖(圖 3-15(a))中可發現，SB-1 的 LUMO 值較 MADN 的 LUMO 值高了 0.4 eV，且從先前的”電子/電洞直接再結合的元件”實驗中也可証實，電子/電洞於 SB-1 直接再結合而放光的效率非常低，因此在低電流密度時，SB-1 激發子的產生大多是依靠能量轉移；但是當電流密度變大時，電子/電洞直接在 SB-1 再結合的機率也會變高，這會使得電激發

光波峰藍位移且半波寬變窄，但效率也會變低，而且由於 MADN 能量轉移給 SB-1 的效率也不佳，因此在高電流密度驅動時，可能會有過多的 MADN 激發子因為無法將能量轉移掉而自行放光，這也會使得 EL 光譜往較深藍的方向偏移，且使得半高寬及效率變小。

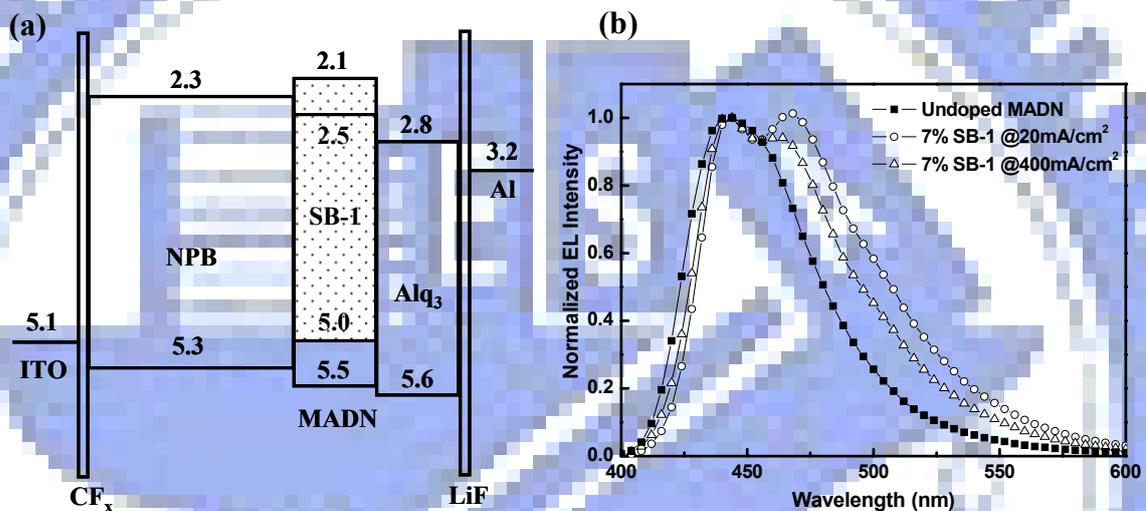


圖 3-15、(a) SB-1@MADN 元件能階圖；

(b) SB-1@MADN 元件在高低電流密度下的電激發光圖譜

3.7.3 SK-1@ α -MADN 元件

從圖 3-8 的 MADN 和 α -MADN 的螢光光譜與 SK-1 的紫外-可見光吸收光譜的疊圖可發現， α -MADN 與 SK-1 的重疊面積明顯比 MADN 與 SK-1 的重疊面積大，這表示 α -MADN 對 SK-1 的能量轉移效率較 MADN 好，因此我們將主發光體由 MADN 改為 α -MADN，而元件結構為 ITO/EHI608(60

nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)，其中 EML 為 0~9% SK-1 摻雜於 α -MADN 中。元件能階圖與 EML 材料如圖 3-16 所示。

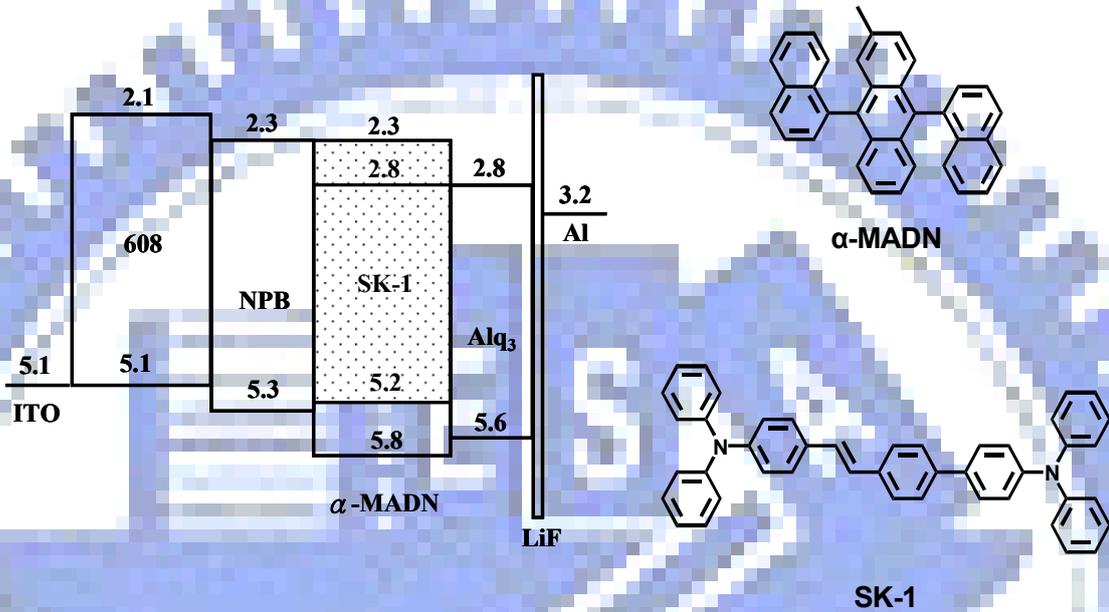


圖 3-16、SK-1 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

表 3-10 列出以 0~9% 的 SK-1 摻雜於 α -MADN 的元件性質；SK-1 摻雜於 α -MADN 的 EL 波峰在 448 nm，而半高寬約在 60 nm，且從這個表可知，當摻雜濃度增加時，元件的驅動電壓會慢慢下降，但是色度座標 y 值卻會增加，不過從 3% 到 9% 也只增加了 0.02，這是因為當摻雜濃度增加時，此元件的 EL 半高寬會稍為變寬，從圖 3-17(a) 即可發現，濃度增加時，EL 曲線的左半部幾乎不變，但是右半部卻會漸漸紅位移；外部量子效率在摻雜濃度為 5% 時，達到 4.8%，逼近螢光外部量子效率理論值的 5%，顯示 SK-1 以 α -MADN 為主發光體可得到更佳的能量轉移。

表 3-10、SK-1 摻雜於 α -MADN 的元件性質

SK-1@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	6.6	1.0	(0.16, 0.10)	444	0.5	1.3
3	6.5	5.0	(0.15, 0.13)	448	2.4	4.7
5	6.3	5.2	(0.15, 0.13)	448	2.6	4.8
7	6.2	4.3	(0.15, 0.14)	448	2.2	3.7
9	5.8	2.7	(0.15, 0.15)	448	1.4	2.1

但從表 3-10 也可看出，SK-1 元件在隨著摻雜濃度增加時，會有濃度淬熄(concentration quenching)的現象，其外部量子效率從最佳的 4.8% (5%的 SK-1 摻雜時)會降到 2.1% (9%的 SK-1 摻雜時)。接著比較高低電流密度下的差異，圖 3-17 (b)為電流密度對效率的影響(5% SK-1@ α -MADN)，從此圖可發現，當電流密度達到 450 mA/cm²時，元件效率仍維持在 4.4 cd/A，外部量子效率為 4.2%，但是因為操作電壓會大幅上升，所以能量效率(power efficiency)降至 1.0 lm/W。圖 3-18(b)為電流密度由 20 mA/cm²增加至 450 mA/cm²時，色度座標的變化，由此圖可知，當電流密度增高時，色度座標 x 值幾乎沒有改變，而色度座標 y 值也只從 0.13 降低至 0.12，而這個改變是因為 EL 圖譜在高電流密度時，稍微的藍位移所造成(見圖 3-18(a))。

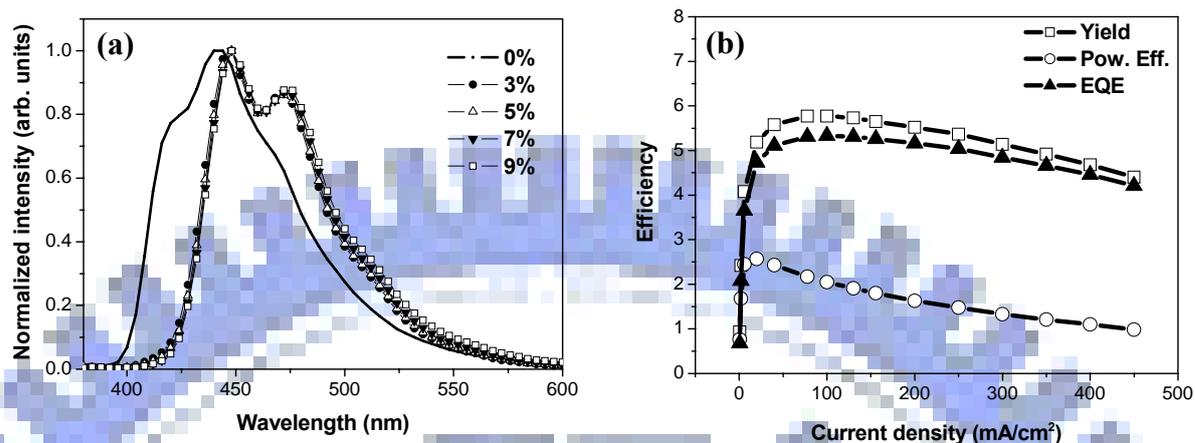


圖 3-17、SK-1 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；
(b)電流密度對效率的影響

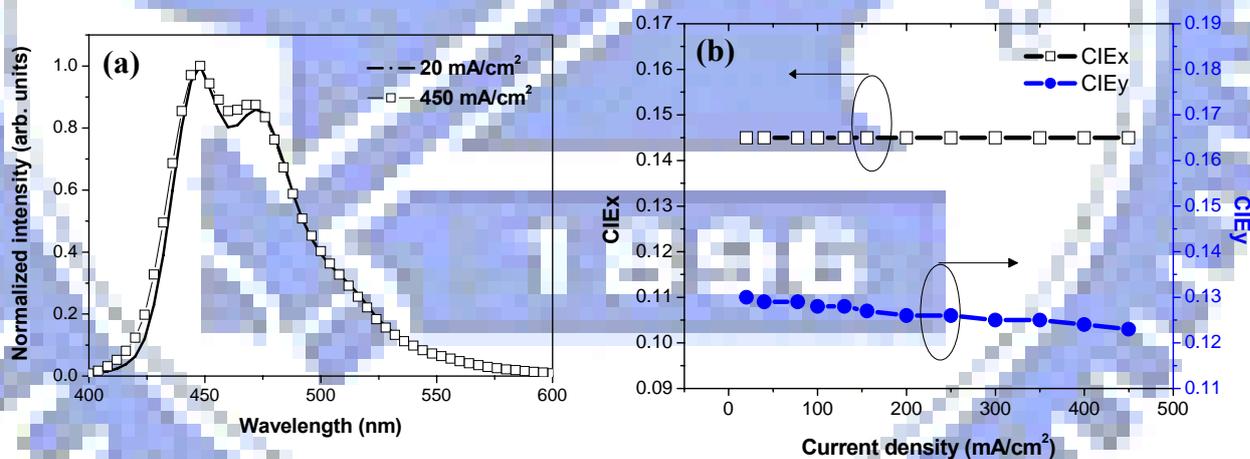


圖 3-18、SK-1 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；
(b)電流密度對色度座標的影響

3.7.4 SK-2@ α -MADN 元件

接著我們將摻雜物由 SK-1 改為 SK-2，相樣地以 α -MADN 為主發光層，製作 OLED 元件，而元件結構同樣是 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)，元件能階圖與發光層所使用之材料的分子結構如圖 3-19 所示。

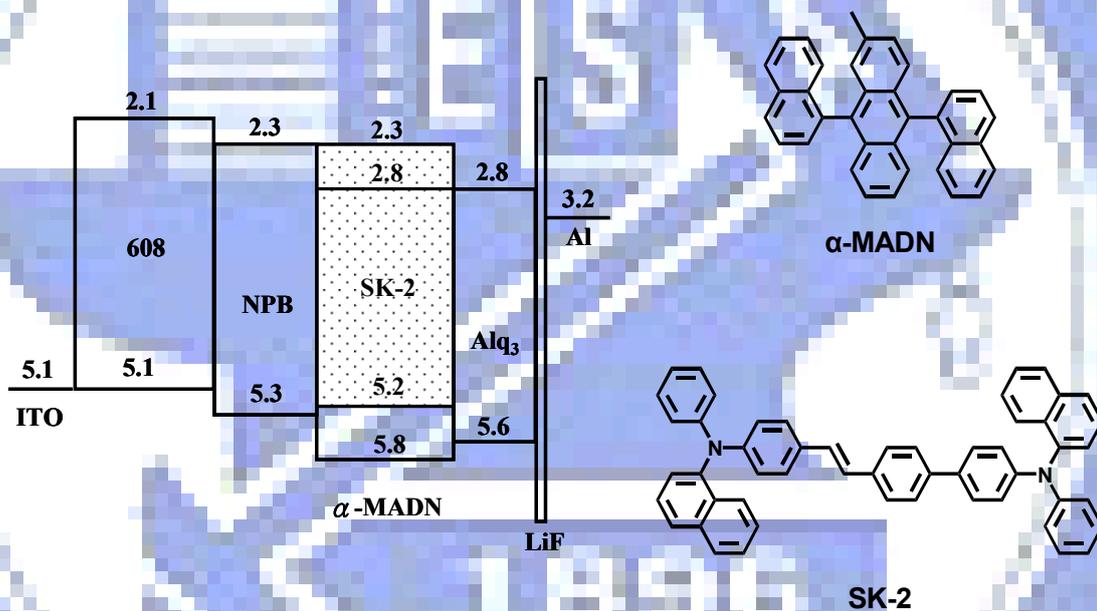


圖 3-19、SK-2 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

表 3-11 為 SK-2 摻雜於 α -MADN 的元件性質，從此表可發現，當摻雜濃度增加時，SK-2 元件的色度座標值的變化很小，只有 y 值增加 0.01；但是 SK-2 元件仍有濃度淬熄的問題，效率在摻雜濃度為 5% 時達到最高值，之後隨著便摻雜濃度的增加而下降。

表 3-11、SK-2 摻雜於 α -MADN 的元件性質

SK-2@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	6.0	0.9	(0.16, 0.09)	444	0.5	1.2
3	6.4	4.1	(0.15, 0.11)	444	2.0	4.4
5	6.1	4.6	(0.15, 0.11)	444	2.4	4.8
7	6.1	4.3	(0.15, 0.11)	448	2.2	4.3
9	6.0	3.5	(0.15, 0.12)	448	1.8	3.4

圖 3-20(a)為 0 ~ 9% 的 SK-2 摻雜於 α -MADN 元件的 EL 圖譜(於電流密度 20 mA/cm²)，此圖可解釋表 3-11 中色度座標對摻雜濃度的增加，幾乎沒改變的現象，因為從圖中可發現，當摻雜濃度增加時，SK-2 的 EL 圖譜幾乎是沒有改變。

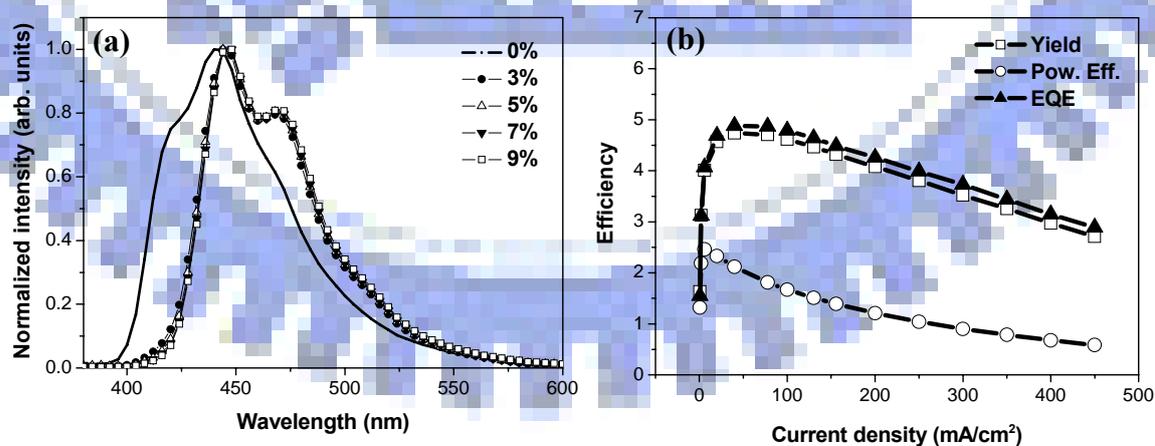


圖 3-20、SK-2 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；

(b)電流密度對效率的影響

而圖 3-20(b)為效率對電流密度的作圖，此圖說明了 SK-2 在高電流密度下有嚴重的電流誘導淬熄效應(current-induced quenching)，當電流密度增加到 450 mA/cm^2 ，其外部量子效率降到只剩 2.9%，與電流密度 20 mA/cm^2 時的外部量子效率相比，減少了約 40%，這顯示此元件的電子/電洞在高電流密度時並不平衡，且根據光譜電化學 (spectral electrochemistry, 簡稱 SPEL) 的研究， α -MADN 在氧化形成陽離子(cation radical)時，會吸收 450 nm 左右的光(如圖 3-21)，因此當電流密度增加時，過多的電洞會累積在 NPB 和 α -MADN 的界面，使得 α -MADN 形成陽離子，進而使元件的發光效率減少；而電流誘導淬熄效應也會因為摻雜物的濃度增加而減輕。

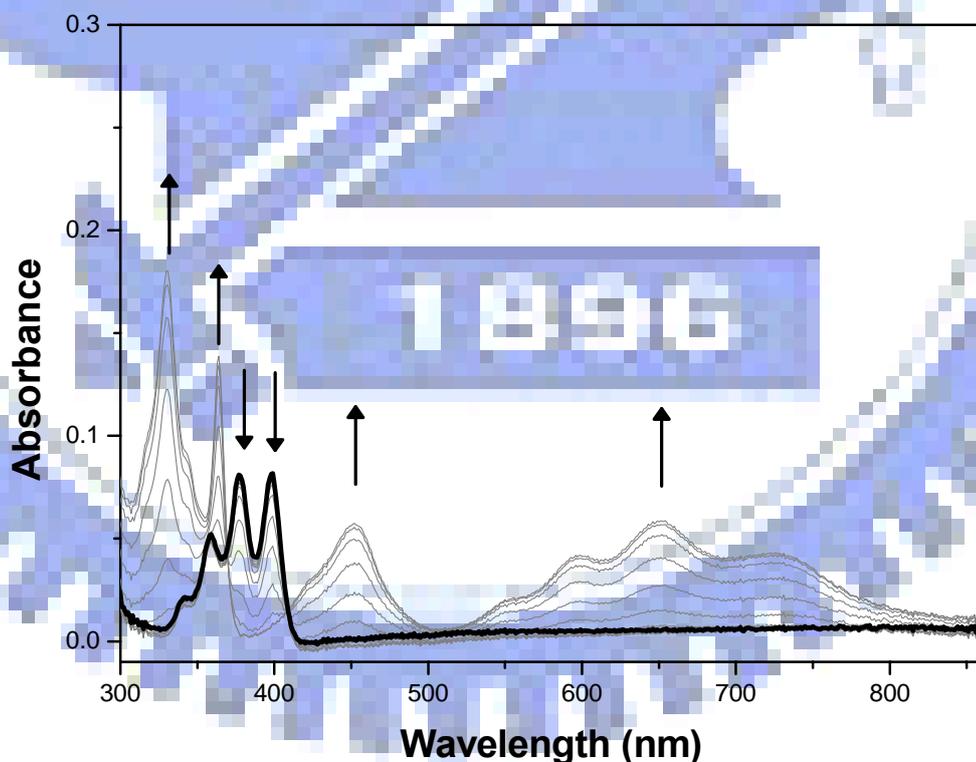


圖 3-21、 α -MADN 的 SPEL 圖

圖 3-22 為在電流密度對光色的影響，從圖 3-22(b)可發現，SK-2@ α -MADN 元件在操作電流密度增加時，其色度座標 x 和 y 值幾乎沒有改變，維持在(0.15, 0.11)，而比較當電流密度為 20 mA/cm² 和 450 mA/cm² 時的 EL 圖譜(圖 3-22(a))後也可發現，SK-2@ α -MADN 元件的光色並不會隨著電流密度的改變而變化。

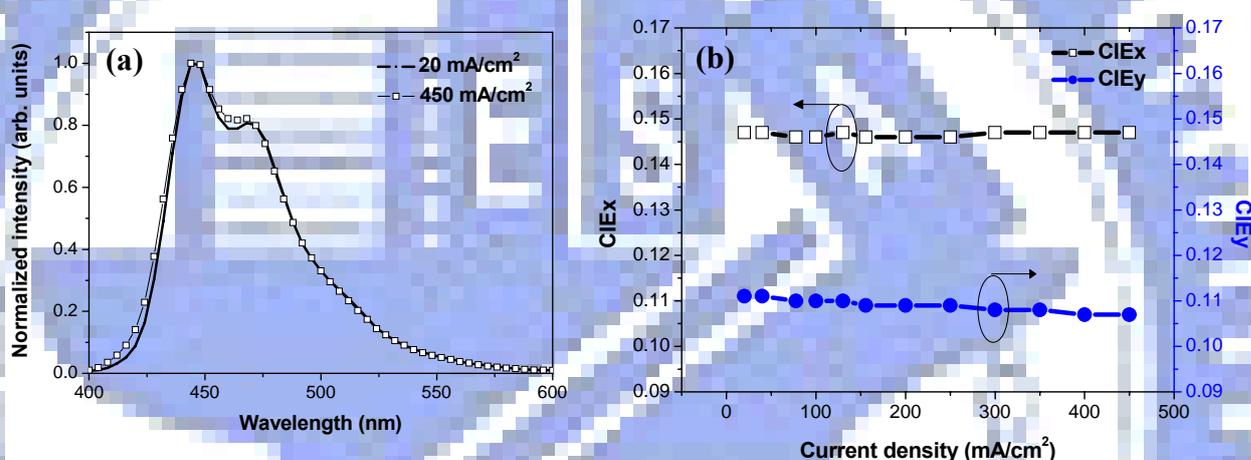


圖 3-22、SK-2 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；
(b)電流密度對色度座標的影響

3.7.5 SK-3@ α -MADN 元件

SK-3@ α -MADN 的元件結構和前兩個實驗相同，皆為 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)。圖 3-23 為此元件的能階圖和發光層所使用之材料，比較不同的是，SK-3 的 LUMO 較 SK-1 和 SK-2 低了 0.1 eV。

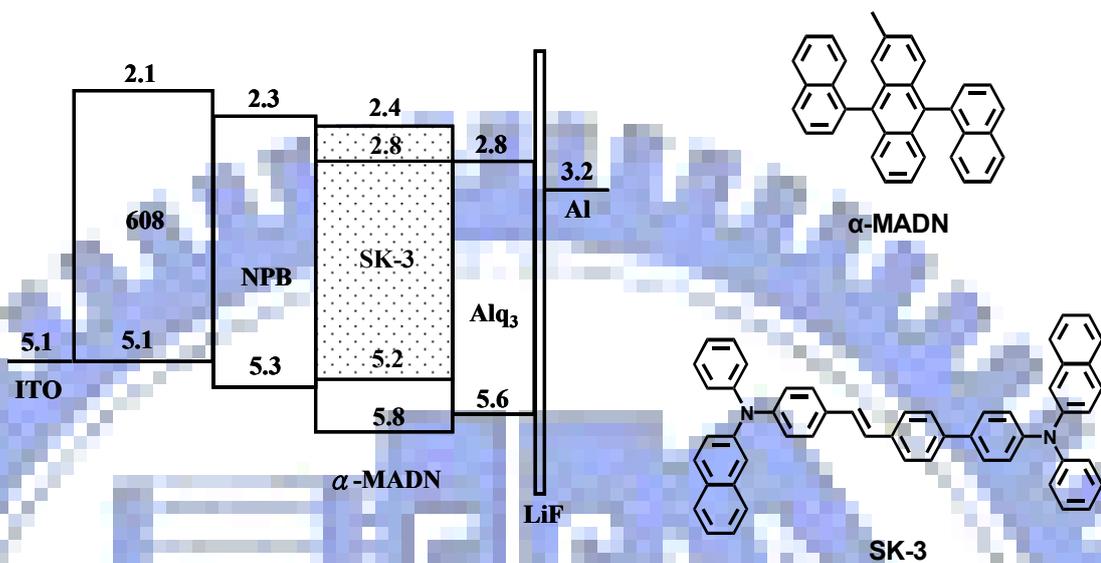


圖 3-23、SK-3 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

表 3-12、SK-3 摻雜於 α -MADN 的元件性質

SK-3@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	6.3	0.9	(0.16, 0.09)	440	0.4	1.2
3	6.3	5.3	(0.15, 0.13)	452	2.6	4.9
5	5.9	4.7	(0.15, 0.13)	452	2.5	4.2
7	5.6	3.3	(0.15, 0.14)	452	1.8	2.8
9	5.3	2.0	(0.15, 0.16)	452	1.2	1.5

表 3-12 為 SK-3 依不同濃度摻雜於 α -MADN 的元件性質。和先前的 SK 系列摻雜物一樣，SK-3@ α -MADN 元件在摻雜濃度增加時，其元件驅動電壓也會隨著下降，而且效率也會降低；特別的是，此元件的最佳摻雜濃度

是在 3% 時，外部量子效率為 4.9%，但是只要將摻雜濃度增加為 9%，則外部量子效率會下降到 1.5%，減少了約 69%，顯示 SK-3 的濃度淬熄現象較 SK-1 和 SK-2 嚴重。

圖 3-24(a) 為 SK-3@ α -MADN 元件在不同摻雜濃度下的 EL 圖譜，此圖譜搭配表 3-12 的色度座標來看可知，SK-3@ α -MADN 元件在摻雜濃度增加時，其色度座標 y 值會有顯著的增加(由摻雜濃度 3% 時的 0.12，增加到 9% 摻雜時的 0.16)，這是因為 EL 圖譜的半高寬會隨著摻雜濃度的增加而稍微紅位移，且 EL 圖譜的右半部會漸漸變寬所致。圖 3-24(b) 為 5% 的 SK-3 摻雜於 α -MADN 時，其效率對電流密度的變化，與 SK-2@ α -MADN 元件不同，SK-3 元件在電流密度為 450 mA/cm^2 時，其外部量子效率仍有 3.6%，只比在 20 mA/cm^2 時少了約 14%。

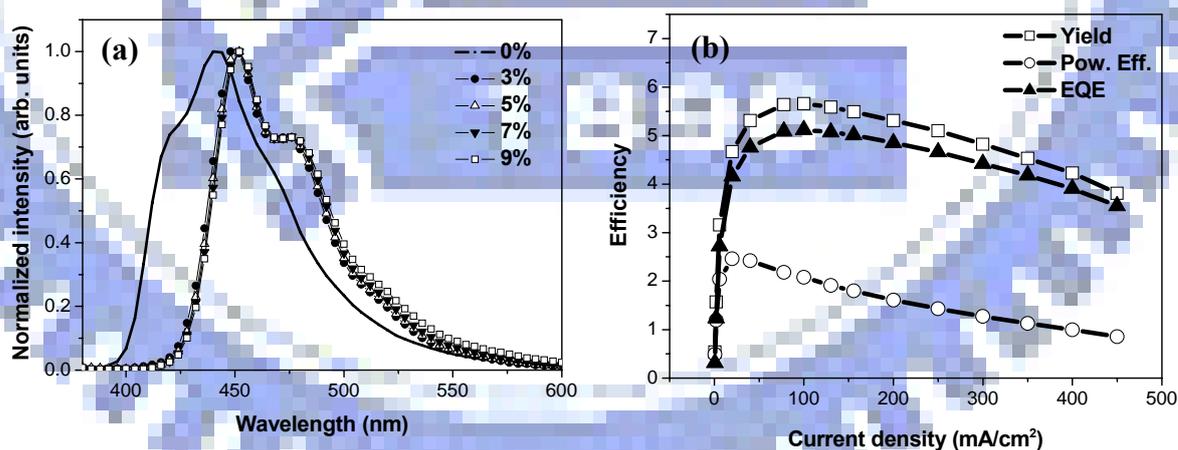


圖 3-24、SK-3 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；

(b)電流密度對效率的影響

而如要比較高低電流密度時的光色差異，可從圖 3-25(b)的色度座標對電流密度的作圖可知，SK-3@ α -MADN 元件的色度座標從 20 mA/cm² 到 450 mA/cm² 的電流密度操作下，其色度座標一直維持在(0.15, 0.13)，而圖 3-25(a) 的 EL 圖譜也反映出這個現象，SK-3@ α -MADN 元件的 EL 圖譜在高低電流密度驅動下，幾乎相同。

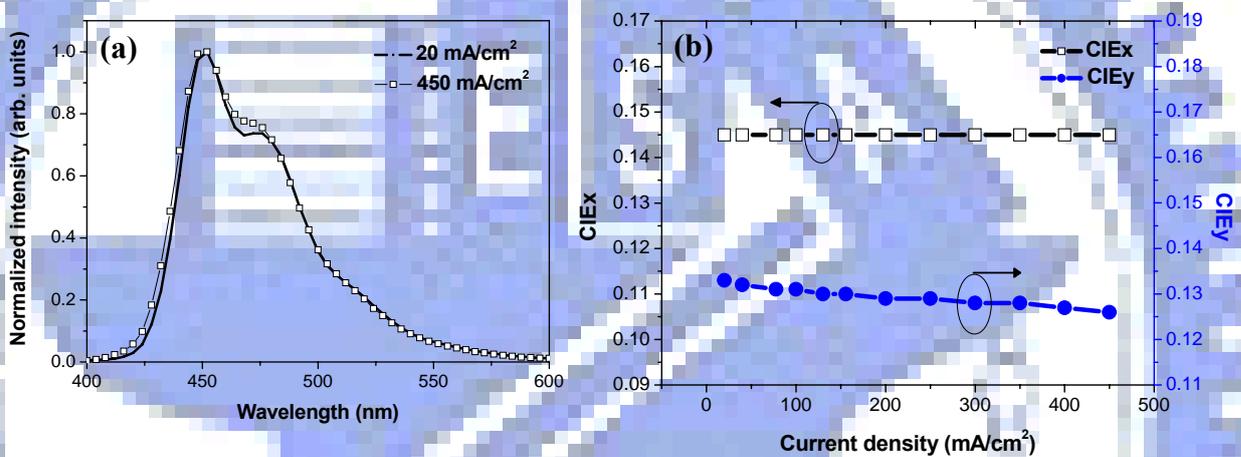


圖 3-25、SK-3 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜
(b)電流密度對色度座標的影響

3.7.6 SK-4@ α -MADN 元件

接著為 SK 系列的最後一個材料，SK-4，實驗所使用的元件結構同樣是 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)。發光層所使用的材料的分子結構及元件的能階圖如圖 3-26 所示，其中 SK-4 的 HOMO/LUMO 能階與 SK-3 相同。

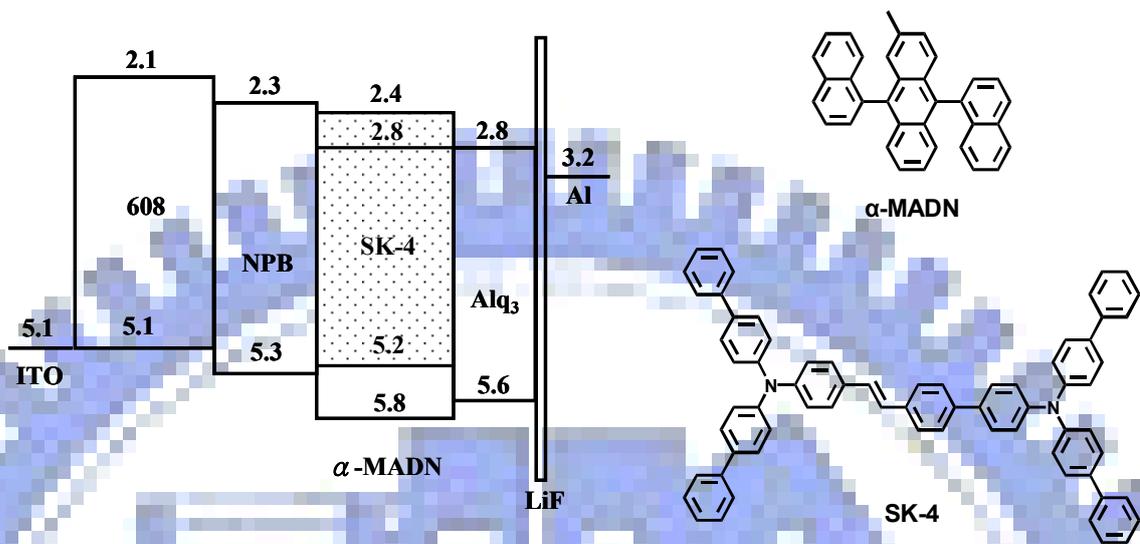


圖 3-26、SK-4 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

表 3-13、SK-4 摻雜於 α -MADN 的元件性質

SK-4@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	7.6	1.2	(0.16, 0.10)	440	0.5	1.4
3	7.3	6.4	(0.15, 0.18)	452	2.8	4.7
5	7.5	7.1	(0.15, 0.19)	456	3.0	5.0
7	7.2	7.4	(0.15, 0.19)	456	3.2	5.1
9	7.1	7.6	(0.15, 0.19)	456	3.4	5.3

表 3-13 為 SK-4 依不同濃度摻雜於 α -MADN 的元件性質；比較特殊的是，SK-4@ α -MADN 元件並不會因為摻雜濃度高而產生濃度淬熄現象，效率反而會隨著摻雜濃度而升高，當摻雜濃度為 9% 時，其外部量子效率高達

5.3%，但美中不足的是，SK-4@ α -MADN 元件的色度座標已偏離純藍光，為(0.15, 0.19)。

同樣比較摻雜濃度對 EL 圖譜的影響(見圖 3-27(a))，結果如同表 3-13 的色度座標般，顯示 SK-4@ α -MADN 元件的光色並不會因為摻雜濃度增加而改變太多。接著我們觀察 5% 的 SK-4 摻雜於 α -MADN 的元件效率隨著電流密度增加的變化，從圖 3-27(b)可發現此元件幾乎沒有電流誘導淬熄效應，而當電流密度高達 450 mA/cm^2 時，SK-4@ α -MADN 元件的外部量子效率仍有 4.7%，相較於電流密度為 20 mA/cm^2 的外部量子效率(5.0%)，只減少了 6% 而已。

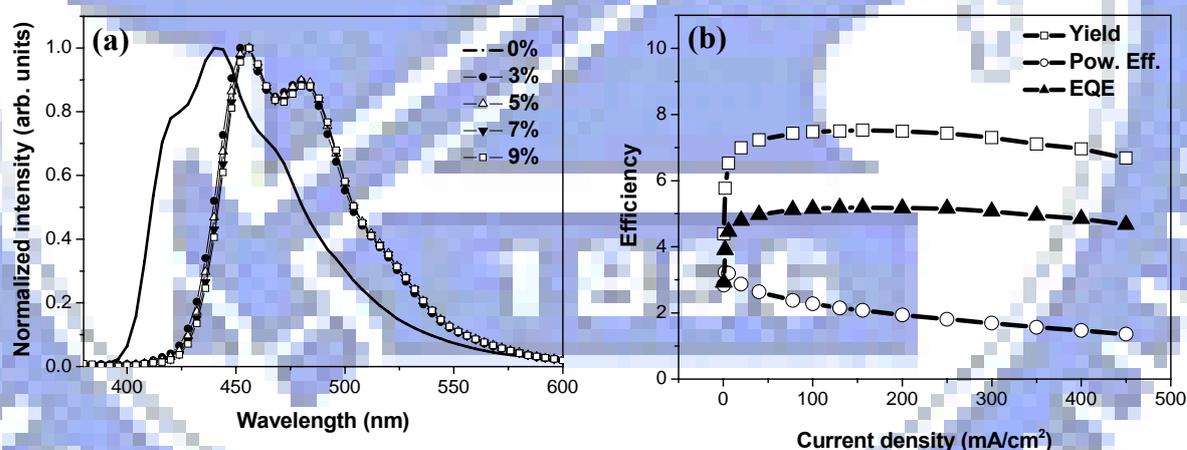


圖 3-27、SK-4 元件的(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；

(b)電流密度對效率的影響

而 SK-4@ α -MADN 元件的光色在不同電流密度驅動下，同樣沒有很大的變化(見圖 3-28)，其色度座標從電流密度 20 mA/cm^2 到 450 mA/cm^2 皆維

持在(0.15, 0.19)。

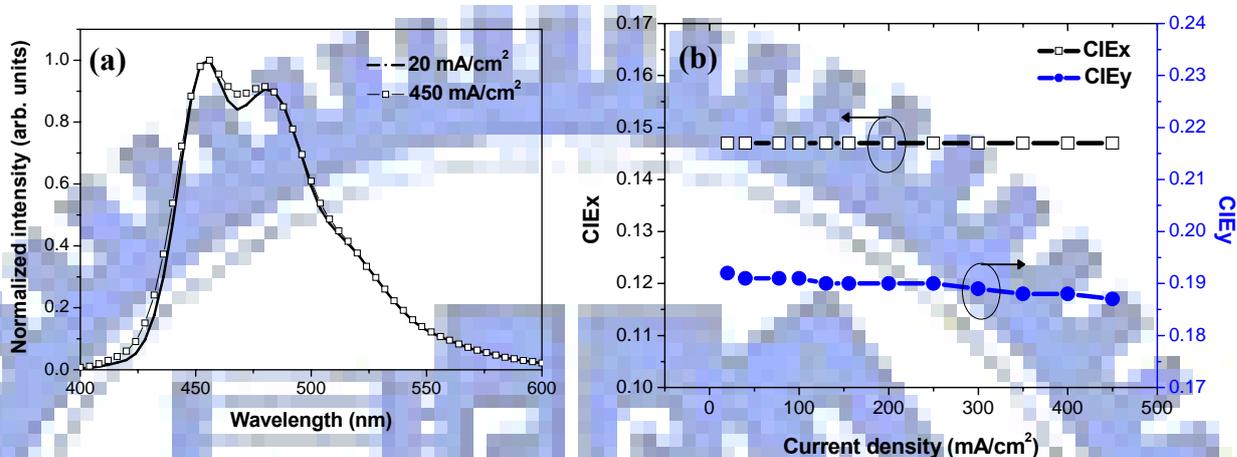


圖 3-28、SK-4 元件的(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；
(b)電流密度對色度座標的影響

3.8 比較

在製作完 SK 系列化合物和 SB-1 的 OLED 元件後，在此我們比較相對量子效率、相對重疊積分和外部量子效率之間的關係，數據整理於表 3-14；從表 3-14 中可看出，雖然 SK 系列化合物的相對量子效率較 SB-1 的差，但是在相對重疊積分上，SK 系列化合物是勝過 SB-1 的，而此也表現在元件的外部量子效率上；但是因為在此我們只能比較相對重疊積分的大小，而影響能量轉移效率除了重疊積分的大小外，還有位向因子等因素；且在此的實驗數據皆是在溶液狀態下測量的，在製作成 OLED 元件後，分子與分子之間的距離更近，相互之間的影响是更難估計的，且 OLED 元件除了光

激發的考量外，還需考慮到電激發的影響，因此造成預估 OLED 元件效率上的困難。

表 3-14、SK 系列和 SB-1 之相對量子效率、相對重疊積分、元件外部量子效率和電流誘導淬熄效應的比較

Dopant	Relative quantum yield	Relative overlap integral	EQE (%)	Current-induced quenching (%)
SB-1	1	1	4.5	- 38
SK-1	0.93	1.31	4.8	- 13
SK-2	0.85	1.18	4.8	- 40
SK-3	0.85	1.45	4.9	- 14
SK-4	0.79	1.79	5.0	- 6

表 3-14 同樣列出電流誘導淬熄效應和相對重疊積分的關係；此表中的“current-induced quenching (%)”為元件的外部量子效率在電流密度為 20 mA/cm² 和 450 mA/cm² 時的變化百分比，例如 SB-1@ α -MADN 元件的外部量子效率在 20 mA/cm² 時為 4.5%，但當電流密度增高到 450 mA/cm² 時，其外部量子效率則降低到 2.8%，因此 SB-1@ α -MADN 元件的 current-induced quenching (%) 為- 36。如同 3.7.4 中所討論的，當電流密度增加時，可能造成有過多的電洞聚集在 NPB/ α -MADN 的界面，使得 α -MADN 形成 cation radical，而 α -MADN 的 cation radical 會吸收藍光，因此會造成效率下降；而電流誘導淬熄效應的另一個可能性是，因為摻雜物的能量轉移效率不

佳，因此當電流密度增高時，有過多的主發光體激發子無法將能量轉移給摻雜物，因此造成量子效率的下降。從表 3-14 可看出，相對重疊積分較小的 SB-1 和 SK-2，其電流誘導淬熄效應較嚴重，而相對重疊積分較大的 SK-4，則是電流誘導效應最小的。



3.9 参考文献

- [1] J. M. Kauffman, G. Moyna, *J. Org. Chem.*, **68**, 839 (2003).
- [2] S. Pfeiffer, H. –H. Hörhold, H. Boerner, H. Nikol, W. Busselt, *Proc. SPIE*, **2476**, 258 (1998).
- [3] P. S. Van Heerden, B. C. B. Bezuidenhoudt, D. Ferreira, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1141 (1997).
- [4] P. A. J. Link, H. C. Van der Plas, F. Müller, *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 873 (1985).
- [5] B. Tao, D. W. Boykin, *J. Org. Chem.*, **69**, 4330 (2004).
- [6] G. A. Grosby, J. N. Demas, *Physical Chemistry*, **75**, 991 (1971).
- [7] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J. -L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9500 (2000).
- [8] T. Förster, “Fluoreszenz Organische Verbindungen”, Vandenhoech and Ruprech, Gottingen (1951).

第四章、結果與討論 (二) – SAB 系列化合物

4.1 分子設計

如同第三章所介紹的，DSA-Ph^[1](如圖 4-1 所示)是一個具高效率的藍光客發光材料，其溶液螢光發光波長在 457 nm (溶劑為 toluene)，將其搭配主發光體 MADN 製成元件，可得到一發光效率高達 9.7 cd/A 的藍光，但美中不足的是，其色度座標為(0.16, 0.32)，屬淺藍光；而為了得到一較純的藍光光色，李孟庭學長縮短 DSA-Ph 主體的共軛鏈長(去除掉一個苯乙烯)，並移除掉一邊的芳香族胺基取代，將此化合物稱之為 SA，將 SA 分子的放光波長成功地藍位移到 416 nm，但是因為分子量太小，使得其熱性質很差，為了提昇熱性質，李孟庭學長在 SA 分子中 stilbene 上的四號位置加入 4-biphenyl，即為 BD-1 (SA-biph)^[2]，其分子結構式如圖 4-1 所示，此化合物在元件結構為 ITO/CF_x/NPB(50 nm)/3% BD1@ α -MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)^[3]，20 mA/cm² 的電流密度操作下，其操作電壓為 6.5 V、效率為 3.3 cd/A、色度座標在(0.15, 0.13)，而外部量子效率(EQE)為 3.0%，但是此材料在摻雜濃度為 5%時，就會出現分子堆疊的現象。

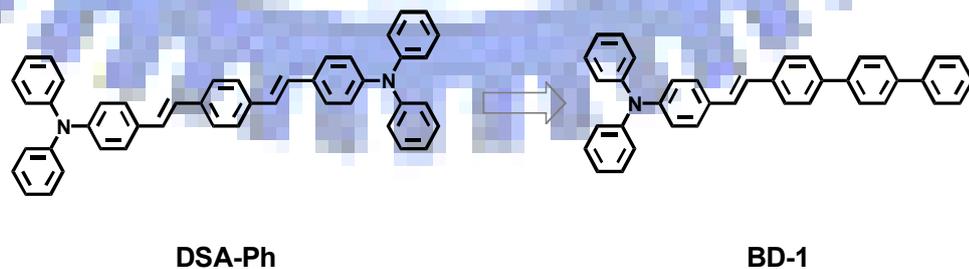


圖 4-1、DSA-Ph 和 BD-1 的分子結構

為了進一步提昇 BD-1 的效率及改善其分子堆疊現象，李孟庭學長將氮上的苯基取代改為 4-聯苯，即 2BpSA-biph (在此簡稱為 BpSAB)，其結構式如圖 4-2 所示，BpSAB 在甲苯中的溶液螢光放光波長，相較於 BD-1，紅位移了 7 nm，在 445 nm，而在元件結構為 ITO/CF_x/NPB(50 nm)/5% BpSAB@ α -MADN(40 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)，20 mA/cm² 的電流密度操作下，BpSAB 元件的電壓為 6.3 V，效率提昇到 4.6 cd/A，且色度座標仍維持在純藍光的(0.14, 0.15)。

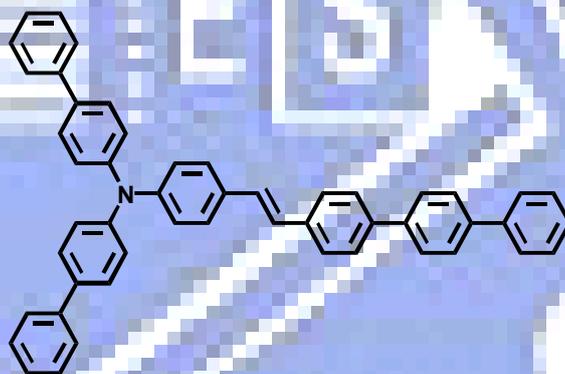
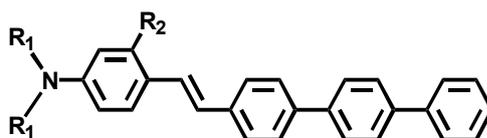


圖 4-2、BpSAB 的分子結構

由於 stilbene 分子太過於平面，因此此分子容易堆疊而產生活化雙體的放光和高濃度時效率驟減，許多文獻^[4a-d]致力於改良 stilbene 分子這方面的問題，而這些方式不外乎加入側邊取代基^[4a-c]、形成雙體使兩分子成相交狀^[4d]、或如同 BpSAB 般，加入龐大的取代基；而在此我們嘗試著以側邊加取代基的方式，將甲基(methyl)、甲氧基(methoxy)和苯基(phenyl)置入 stilbene 的 2 號位置(如圖 4-3，稱其為 SAB 系列)，並研究其光物理、熱性質和有機電激發光元件的表現。



R_1 = aryl group
 R_2 = methyl, methoxy, or phenyl

圖 4-3、新型 SAB 的分子結構

4.2 電腦模擬計算

只在 stilbene 的 2 號位置加入取代基，是為了避免所加入的取代基影響到 stilbene 的扭轉角度，因為 stilbene 的平面性為影響到 Stokes shift 的大小 (如 SK 系列)，且加入過多取代基可能會嚴重影響到光色；而在此我們以電腦模擬計算的方式，畫出在 stilbene 的 2 號位置為氫、甲基、甲氧基和苯基的化合物之立體結構，結果如圖 4-4 所示：

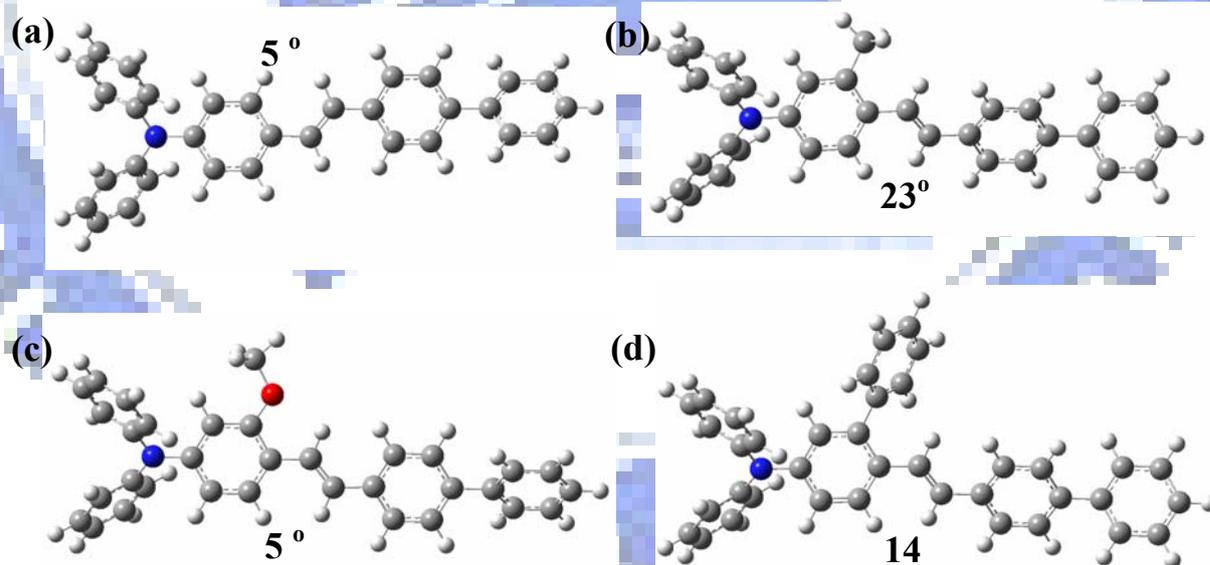


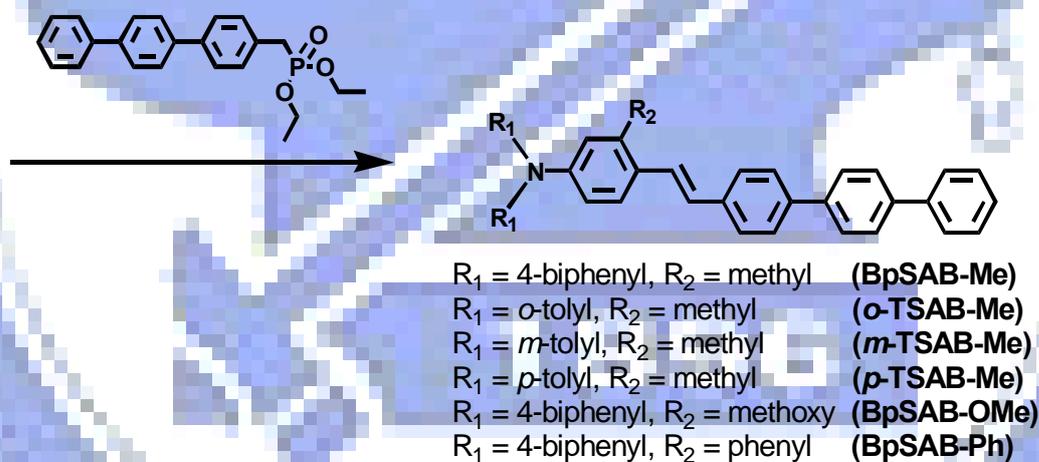
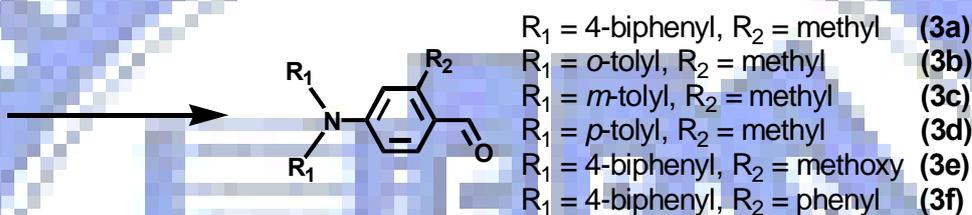
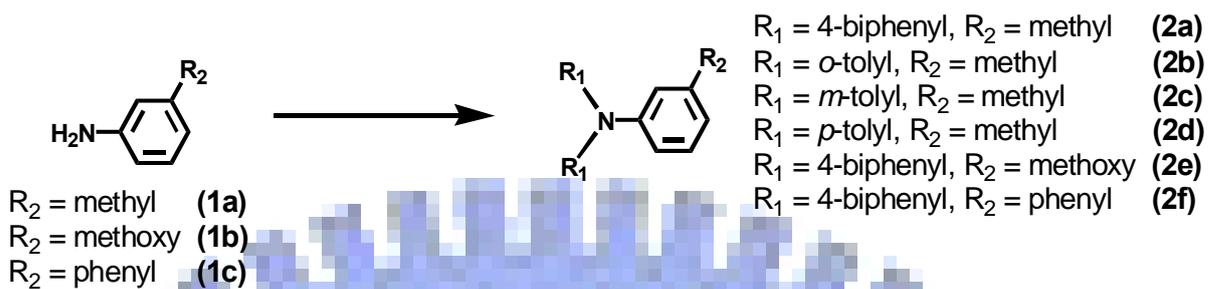
圖 4-4、Stilbene 上 2 號位置為不同取代基的立體結構；

(a) 氫；(b) 甲基；(c) 甲氧基；(d) 苯基

圖 4-4 為 stilbene 上 2 號位置放入不同取代基之電腦模擬立體結構，圖中的角度為 stilbene 的苯基與乙烯基間的扭轉角度(dihedral angle)；如圖中所示，在 stilbene 的 2 號位置放入甲氧基(圖 4-4(c))，和 2 號位置為氫原子之化合物(圖 4-4(a))的扭轉角度是相同的，這與一些具有烷氧基取代之 PPV 衍生物的研究成果相符^[5]，而文獻中也說明，這可能是與烷氧基上的氧原子和乙烯基上的氫原子具有弱氫鍵有關；stilbene 的 2 號位置為甲基的化合物(圖 4-4(b))的扭轉角度最大，這與甲基上的氫原子(α -proton)距離乙烯基太近有關；而雖然苯基取代的化合物(圖 4-4(d))，其苯基與 stilbene 間的具一夾角，但苯基對於乙烯基仍是具有影響，只是影響不如甲基大。由於 stilbene 的剛性與 Stokes shift 有關，而根據電腦模擬的結果，此四種不同取代基的化合物的扭轉角度大小為甲基 > 苯基 > 甲氧基 \approx 氫，相信 Stokes shift 的大小也會與這順序一樣。

4.3 化合物合成

這些新型的 SAB 化合物的合成方式，如同舊有的 SAB 化合物般，其合成步驟如圖示 4-1 所示；SAB 的合成從化合物 1 開始，而其中只有化合物 1c 需要自己製備，製備化合物 1c 可利用 Suzuki coupling 將 3-bromoaniline 和 benzenboronic acid 結合，催化劑是使用 palladium(II) acetate 和 dicyclohexylamine，溶劑為乙醇，在室溫下即可反應^[6]；化合物 2 的製備是將化合物 1 與所欲接上之 R_1 基團的溴化物混合於甲苯中，再加入催化劑



圖示 4-1、新型 SAB 的合成方法

palladium(II) acetate、tri-*tert*-butylphosphine 和鹼 sodium *tert*-butoxide，加熱迴流後，即可獲得，產率為 80~90%；化合物 3 的製備是利用 Vilsmeier 反應，將化合物 2 先溶於 DMF 中，於冰浴下滴入 phosphorus oxychloride，然

後移去冰浴，於常溫下至反應完成即可，產率為 70 ~ 90%；而最終產物的製備則是利用 Horner-Wadsworth-Emmons 反應，將化合物 3 和 [1,1';4',1'']terphenyl-4-ylmethyl-phosphonic acid diethyl ester 溶於 DMF 中，再於冰浴下加入鹼 potassium *tert*-butoxide，接著讓反應溶液在室溫下持續攪拌，直至反應完成，於進一步純化後，最終的 SAB 化合物的產率約在 70 ~ 80%。

在此我們將新型的 SAB 化合物分為兩類來討論：第一類為 stilbene 的 2 號位置為甲基，而氮上的取代基不同的 SAB 衍生物，即 BpSAB-Me、*o*-TSAB-Me、*m*-TSAB-Me 及 *p*-TSAB-Me，統稱為 **X-SAB-Me** 系列；第二類為氮上皆是 4-biphenyl 取代，而 stilbene 的 2 號位置取代不同，即 BpSAB-Me、BpSAB-OMe 及 BpSAB-Ph，統稱為 **BpSAB-Y** 系列。

4.4 光物理性質

4.4.1 紫外-可見光吸收和螢光放光光譜

材料製備完成後，首先我們利用紫外-可見光(UV-vis)吸收和螢光放光(PL)光譜儀來測量此新型 SAB 系列化合物；紫外-可見光吸收光譜儀可測量材料在每個波長的吸收度，而螢光放光光譜儀則是測量在一特定波長激發下，材料在特定波長範圍內每個波長的放光強度；表 4-1 和表 4-2 整理出 X-SAB-Me 系列和 BpSAB-Y 系列的最大吸收波長($\lambda_{ab, max}$)、最大放光波長($\lambda_{em, max}$)、半高寬(FWHM)以及 Stokes shift。

(1) X-SAB-Me 系列

從表 4-1 與圖 4-5 的 X-SAB-Me 系列的螢光放光光譜圖可發現，此系列化合物的半波寬為 56 ~ 60 nm；其中以 *o*-TSAB-Me 的最大放光波長最短(440 nm)，這可能是因為 *o*-tolyl 基團上甲基的立體阻礙造成 *o*-tolyl 基團偏轉，使共軛鏈減短的關係，而 *p*-TSAB-Me 的最大放光波長最長(454 nm)，這顯示 *p*-tolyl 基團對能隙的影響比 4-biphenyl 基團大；在 stilbene 的 2 號位置加入甲基後，可發現其 Stokes shift 都變大了(約 64 nm)，相較於 BpSAB 只有 55 nm，而這可符合 4.2 的電腦模擬計算結果，甲基上的氫原子會影響 stilbene 的平面性，進而破壞其剛硬性(rigidity)並使 Stokes shift 增大。

表 4-1、X-SAB-Me 系列的 UV-Vis 吸收和 PL 放光性質

	$\lambda_{ab, max}$	$\lambda_{em, max}$	Stokes shift	FWHM
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
BpSAB	349, 387	442	55	56
BpSAB-Me	351, 387	451	64	56
<i>o</i>-TSAB-Me	296, 378	440	62	60
<i>m</i>-TSAB-Me	304, 384	448	64	58
<i>p</i>-TSAB-Me	305, 390	454	64	58

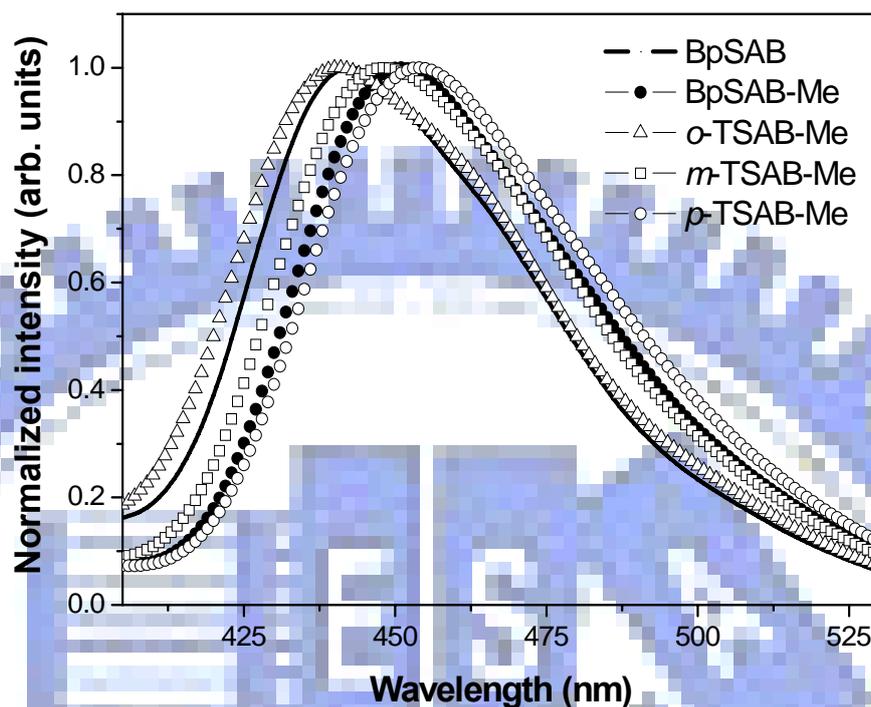


圖 4-5、X-SAB-Me 系列的螢光放光光譜圖

(2) BpSAB-Y 系列

表 4-2 與圖 4-6 分別為 BpSAB-Y 系列的 UV-vis 吸收和 PL 放光性質表及 PL 放光圖譜。從圖 4-6 中可看出，BpSAB-OMe 和 BpSAB-Ph 的螢光放光圖譜幾乎重疊，而 BpSAB-Me 的最大放光波長最長，BpSAB 的最大放光波長最短；從表 4-2 中發現，BpSAB-Y 系列的半高寬在 56 nm 左右，而 Stokes shift 的大小為 $\text{BpSAB} = \text{BpSAB-OMe} < \text{BpSAB-Ph} < \text{BpSAB-Me}$ ，與 4.2 的電腦模擬結果一致，這顯示了甲基上的氫原子確實會影響 stilbene 的平面性，將其換成不具有 α -proton 的甲氧基或苯基，則可將此影響性減小。雖然 BpSAB 和 BpSAB-OMe 有相同的 Stokes shift 值，但甲氧基還是讓 BpSAB-OMe 的能階縮小。

表 4-2、BpSAB-Y 系列的 UV-Vis 吸收和 PL 放光性質

	$\lambda_{ab, max}$	$\lambda_{em, max}$	Stokes shift	FWHM
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)
BpSAB	349, 387	442	55	56
BpSAB-Me	351, 387	451	64	56
BpSAB-OMe	356, 392	447	55	55
BpSAB-Ph	353, 389	448	59	56

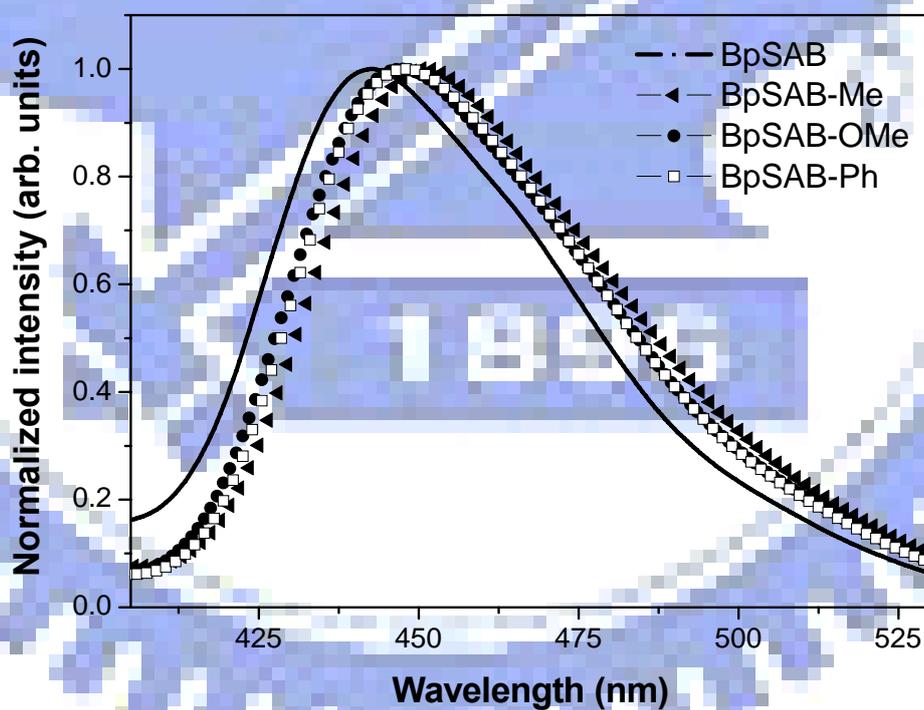


圖 4-6、BpSAB-Y 系列的螢光放光光譜圖

4.4.2 螢光量子效率

除了最大吸收波長、最大放光波長和半高寬外，我們還可以利用紫外-可見光光譜儀和螢光光譜儀所測得的數據，來計算這些摻雜物的量子效率。螢光量子效率的計算公式^[7]如下所示：

$$\frac{\Phi_s}{\Phi_{st}} = \frac{A_{rea,s}}{A_{rea,st}} \times \frac{OD_{,st}}{OD_{,s}} \times \frac{Q_{st}}{Q_s}$$

其中

Φ_s ：待測品的螢光量子效率

Φ_{st} ：標準品的螢光量子效率

$A_{rea,s}$ ：待測品在螢光光譜下所圍成的面積

$A_{rea,st}$ ：標準品在螢光光譜下所圍成的面積

$OD_{,s}$ ：待測品在 UV-Vis 下 λ_{max} 的吸收度

$OD_{,st}$ ：標準品在 UV-Vis 下 λ_{max} 的吸收度

Q_{st} ：螢光激發光源對標準品所提供光的量子

Q_s ：螢光激發光源對待測品所提供光的量子

在此我們以 SB-1 為標準品(SB-1 的甲苯溶液之量子效率為 0.87)^[8]，將其他的化合物相對於它作比較，因為實驗的光源和條件是一樣的，所以 Q_{st} / Q_s 這項可視為 1，接著只要測量標準品與待測物的紫外-可見光光譜(吸收

度要小於 0.05)，並以一相同的激發波長測量這兩者的螢光放光光譜，計算其螢光光譜所圍成的面積，再配合該激發波長的吸收度，便可計算出量子效率。

所計算出的結果如表 4-3 所示，從結果可知，X-SAB-Me 系列化合物的量子效率中，以接 *o*-tolyl 的 *o*-TSAB-Me 最高，而接 4-biphenyl 的 BpSAB-Me 最低，雖然如此，BpSAB-Me 的量子效率仍有 BpSAB 的九成以上；而 BpSAB-Y 系列化合物，則也以接 methyl 的 BpSAB-Me 為最低，接 phenyl 的 BpSAB-Ph 和接 methoxy 的 BpSAB-OMe 的量子效率則與 BpSAB 相當。

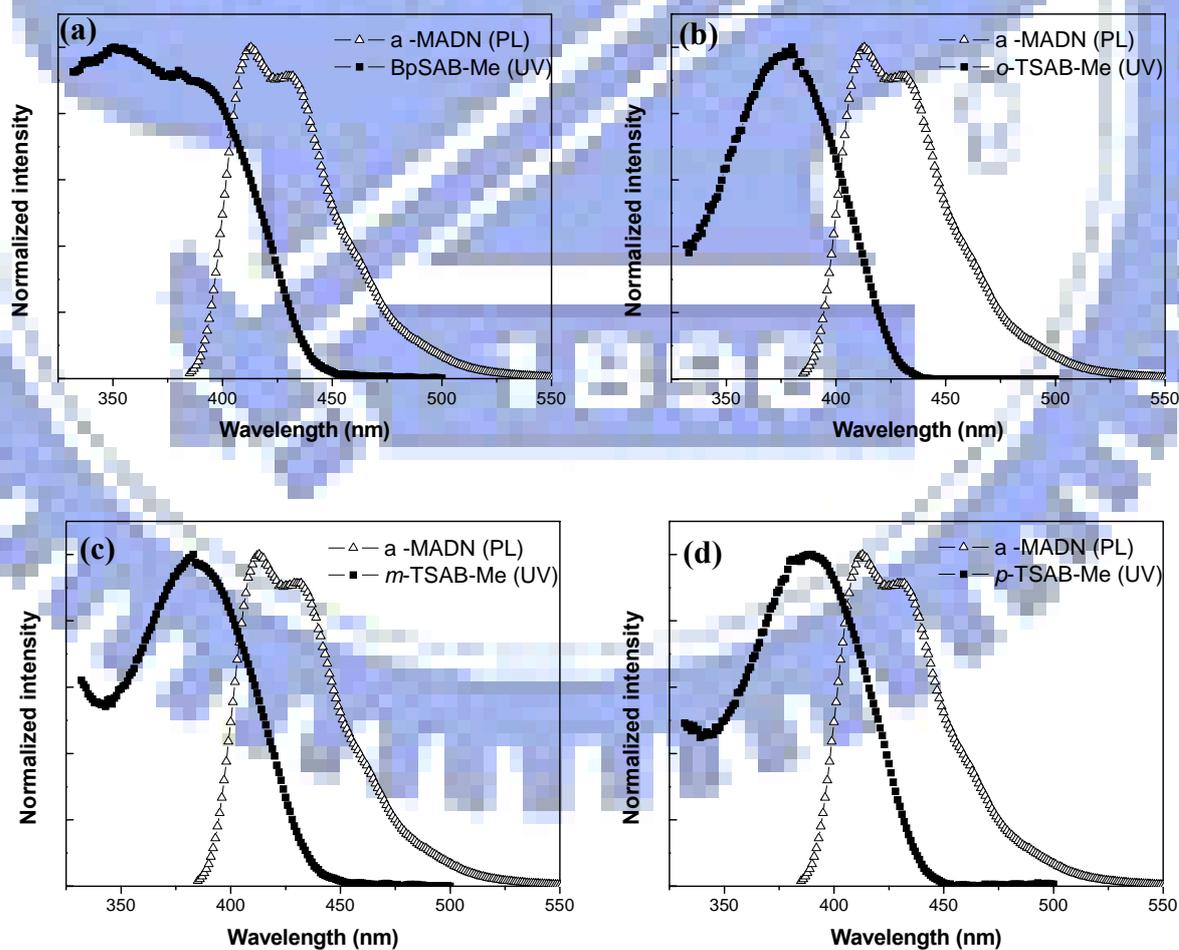
表 4-3、SAB 系列化合物的量子效率

Quantum efficiency	
BpSAB	0.68
BpSAB-Me	0.63
<i>o</i> -TSAB-Me	0.86
<i>m</i> -TSAB-Me	0.75
<i>p</i> -TSAB-Me	0.76
BpSAB-OMe	0.67
BpSAB-Ph	0.70

4.4.3 主發光體與摻雜物間的能量轉移

要估計主客發光體中，主發光體與客發光體(摻雜物)間的能量轉移大小，我們可以主發光體的螢光放光圖譜與客發光體的紫外-可見光吸收圖譜的疊圖來判斷。圖 4-7 為 SAB 系列化合物的紫外-可見光吸收圖譜與 α -MADN 的螢光放光圖譜的疊圖。

從圖 4-7 的疊圖面積比較中可發現，其中 *p*-TSAB-Me、BpSAB-OMe 和 BpSAB-Ph 的疊圖面積都較 BpSAB 大；而 BpSAB-Me 和 *m*-TSAB-Me 的疊圖面積和 BpSAB 的幾乎相同；*o*-TSAB-Me 的疊圖面積則是最小的。



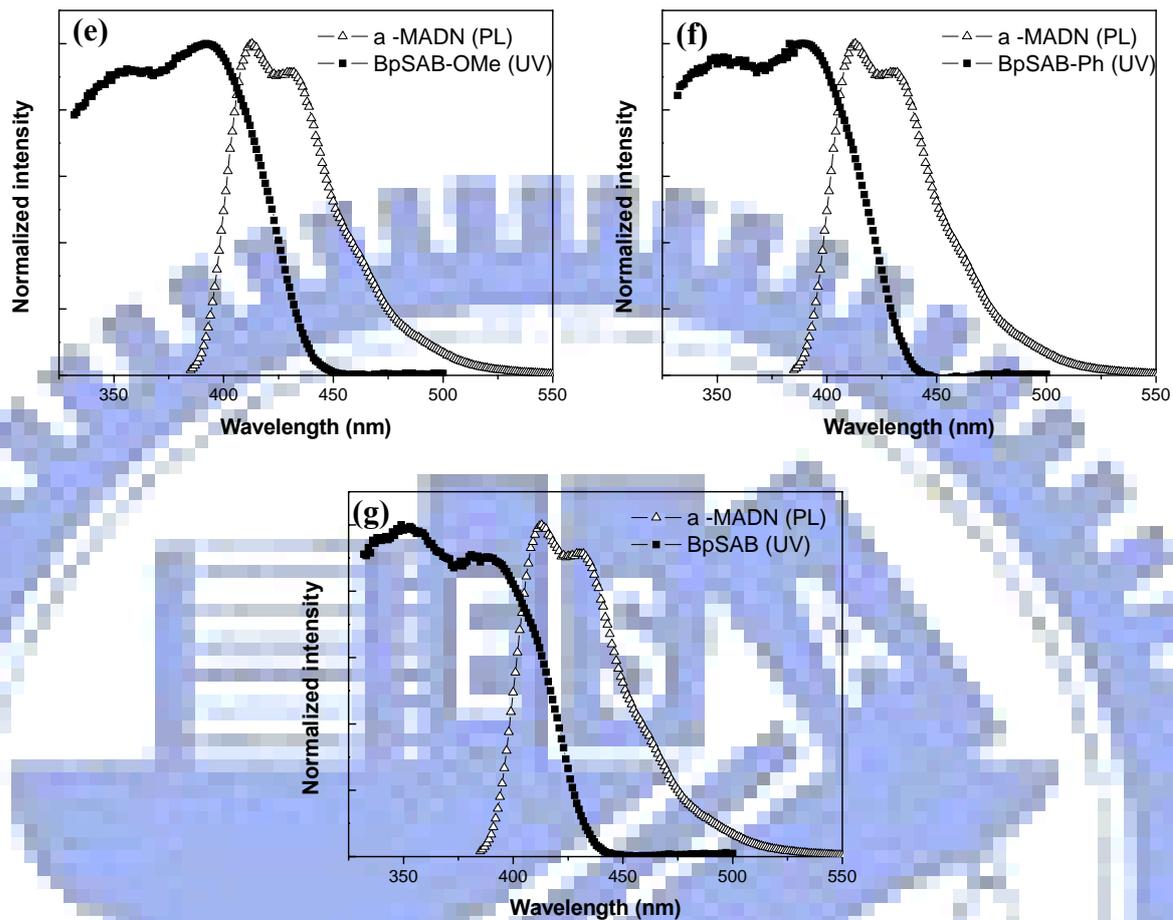


圖 4-7、SAB 系列化合物的紫外-可見光吸收圖譜與 α -MADN 的螢光放光圖譜的疊圖；(a) BpSAB-Me；(b) *o*-TSAB-Me；(c) *m*-TSAB-Me；(d) *p*-TSAB-Me；(e) BpSAB-OMe；(f) BpSAB-Ph；(g) BpSAB

從紫外-可見光光譜圖和螢光放光光譜圖的疊圖中，我們只能互相比較相對的大小，如要知道確實的比例，則可利用公式計算；在 Förster 能量轉移的公式^[9]中的 $J(\epsilon_A)$ 即是紫外-可見光光譜圖和螢光放光光譜圖的重疊積分，公式如下：

$$k_{ET} (\text{Coulombic}) = k \frac{\kappa^2 k_D^0}{R_{DA}^6} J(\epsilon_A)$$

其中

$$J(\varepsilon_A) = \int_0^\infty I_D \varepsilon_A d\bar{\nu}$$

I_D 為施體的螢光放光強度；而 ε_A 為受體的莫耳吸光係數，可將在不同濃度的吸收度代入 Beer's law 求得，從公式中可知，能量轉移的速率是與受體的紫外-可見光光譜圖和施體的螢光放光光譜圖的重疊積分(overlap integral)成正比的；在此我們將施體設定為 α -MADN，受體則為 SAB 系列化合物。計算結果如表 4-4 所示。

表 4-4、SAB 系列化合物的相對重疊積分與最大莫耳吸收係數

	Relative $J(\varepsilon_A)$	Max. ε_A
BpSAB	1	42215 (387 nm)
BpSAB-Me	1.17	45610 (387 nm)
<i>o</i>-TSAB-Me	0.70	42763 (378 nm)
<i>m</i>-TSAB-Me	0.95	49591 (384 nm)
<i>p</i>-TSAB-Me	1.17	38156 (390 nm)
BpSAB-OMe	1.43	41915 (392 nm)
BpSAB-Ph	1.15	38300 (389 nm)

表 4-4 列出 SAB 系列化合物的相對重疊積分與莫耳吸收係數，從表中可知，SAB 系列化合物中，以 BpSAB-OMe 對 α -MADN 的相對重疊積分值

最大，而最小的是 *o*-TSAB-Me；而從最大莫耳吸收係數來看，雖然 *m*-TSAB-Me 的值是最高的，但是此最大莫耳吸收係數的值是在 384 nm，與 α -MADN 的放光重疊較小，反觀 *p*-TSAB-Me 的最大莫耳吸收係數值雖然低，但是此最大值發生在 390 nm，與 α -MADN 可有較好的重疊性，因此得到較大的相對重疊積分值。比較疊圖(圖 4-7)與相對值(表 4-4)可看出，雖然疊圖可約略看出相對之間的大小，但是要知道真正的數值，還是必須依靠公式的計算。

4.5 熱性質

在材料昇華和製作元件之前，我們必須先了解材料的熱性質，以了解熱會對材料所造成的影響。利用微差掃描卡計(簡稱 DSC)可測量材料的玻璃轉移溫度(T_g)和熔點(T_m)；熱重量分析儀(簡稱 TGA)可測得材料的熱裂解溫度(T_d)。在此我們分成 X-SAB-Me 和 BpSAB-Y 兩系列來討論。

(1) X-SAB-Me 系列

在經過 DSC 和 TGA 的測量後，此系列材料皆沒有觀察到玻璃轉移溫度，而所測得的熔點和熱裂解溫度的數值，整理在表 4-5 中。

從表 4-5 可知，BpSAB 的熔點是最高的，這顯示出，在 stilbene 的 2 號位置加入甲基，會破壞分子的對稱性與平面性，使分子之間的距離變大，因而造成熔點變低；而在分子量相同的 *o*-TSAB-Me、*m*-TSAB-Me 和

p-TSAB-Me 三者中，熔點以最對稱的 *p*-TSAB-Me 最高；比較熱裂解溫度時可發現，4-biphenyl 取代的化合物(BpSAB 和 BpSAB-Me)會較 tolyl 取代的化合物(*o*-TSAB-Me、*m*-TSAB-Me 和 *p*-TSAB-Me)高。

表 4-5、X-SAB-Me 系列和 BpSAB 的熱性質

	T_m (°C)	T_d (°C)
BpSAB	272	467
BpSAB-Me	234	466
<i>o</i>-TSAB-Me	236	373
<i>m</i>-TSAB-Me	243	418
<i>p</i>-TSAB-Me	250	328

(2) BpSAB-Y 系列

表 4-6 列出 BpSAB-Y 系列化合物和 BpSAB 的熔點及熱裂解溫度，此系列化合物在 DSC 的掃描下也是沒發現玻璃轉移溫度。

從表 4-6 的數據中可知，BpSAB-Y 系列和 BpSAB 都有相當高的熱裂解溫度，顯示其在昇華純化或元件製作上可使用較高的蒸鍍速率而不致於裂解；比較熔點那一欄，可看出 stilbene 的 2 號位置為氫原子取代的 BpSAB 具有較高的熔點，而為 phenyl 取代的 BpSAB-Ph 的熔點為最低，這可能是因為 phenyl 取代的 BpSAB-Ph 可有效的分開發光主體 stilbene 之間的距離，

使分子間的作用力變小，因而造成熔點下降。

表 4-6、BpSAB-Y 系列和 BpSAB 的熱性質

	T_m (°C)	T_d (°C)
BpSAB	272	467
BpSAB-Me	234	466
BpSAB-OMe	242	458
BpSAB-Ph	209	467

4.6 HOMO/LUMO 能階

材料的 HOMO 和 LUMO 能階位置可以決定元件內部的電子與電洞再結合區域及主客發光體間能量轉移的效果。HOMO 和 LUMO 的能階值，可以利用循環伏安法（簡稱 CV）所測得的氧化還原電位，再經由公式換算，來求到待測物 HOMO 與 LUMO 能階值。計算公式如下：

$$\text{HOMO} = E_{ox} \text{ (or } E_{ox, onset}) + 4.8$$

$$\text{LOMO} = \text{HUMO} - E_g$$

其中氧化電位 (E_{ox}) 或氧化起始電位 ($E_{ox, onset}$) 以伏特為單位，式子中的 4.8 為內標準品 ferrocene 之氧化電位與真空帶的差值， E_g 為紫外-可見光光

譜開始吸收位置的能隙值。表 4-7 列出 SAB 系列化合物的 HOMO/LUMO 能階以及能隙值。

表 4-7、SAB 系列化合物之 HOMO/LUMO 能階及能隙值

	HOMO	LUMO	E_g
	(eV)	(eV)	(eV)
BpSAB	5.2	2.4	2.8
BpSAB-Me	5.1	2.3	2.8
<i>o</i>-TSAB-Me	5.1	2.3	2.8
<i>m</i>-TSAB-Me	5.1	2.3	2.8
<i>p</i>-TSAB-Me	5.1	2.3	2.8
BpSAB-OMe	5.0	2.2	2.8
BpSAB-Ph	5.2	2.4	2.8

從上表中顯示，X-SAB-Me 系列化合物的能隙值都在 2.8 eV，而因為 stilbene 上二號位置的甲基取代，使得 HOMO/LUMO 上升到 5.1/2.3，但改變此系列氮上的取代基並不太會影響 HOMO/LUMO 值；而 BpSAB-Y 系列化合物的能隙值也都在 2.8 eV，只是接較強推電子基甲氧基的 BpSAB-OMe 的 HOMO/LUMO 值被往上推，為 5.0/2.2，而接苯基的 BpSAB-Ph 則可能是因為苯基與 stilbene 主體有相當角度的扭轉，因此苯基對 HOMO/LUMO 較

無影響。

4.7 元件製作

4.7.1 元件結構

在製作元件之前，我們首先必須確定欲使用之材料。在此，我們決定使用 EHI608 為電洞注入層(hole injection layer，簡稱 HIL)，EHI608 為昱鐳光電科技股份有限公司的產品，其 HOMO/LUMO 值分別為 5.1/2.1；電洞傳輸層(hole transport layer，簡稱 HTL)使用 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (NPB)，其 HOMO/LUMO 值在 5.3/2.3；電子傳輸層(electron transport layer，簡稱 ETL)材料使用 aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq_3)，其 HOMO/LUMO 在 5.6/2.8，電子注入層(electron injection layer，簡稱 EIL)使用 lithium fluoride (LiF)，而陰極材料為金屬鋁，發光層(emitting layer，簡稱 EML)則是使用主發光體 α -MADN，摻雜 SAB 系列化合物。

接著我們利用這些材料來製作 OLED 元件，發光層使用摻雜了 5%的 BpSAB 的 α -MADN，在最佳化各層後，決定元件結構為 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/ Alq_3 (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)，此時驅動電壓為 6.5 V，效率為 5.2 cd/A，色度座標在(0.14, 0.16)，外部量子效率為 4.1%。

4.7.2 BpSAB-Me 元件

首先我們製作不同摻雜濃度的 α -MADN 的元件，元件結構依先前的實驗為 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al(200 nm)；此元件的能階圖和發光層所使用之材料如圖 4-8 所示。

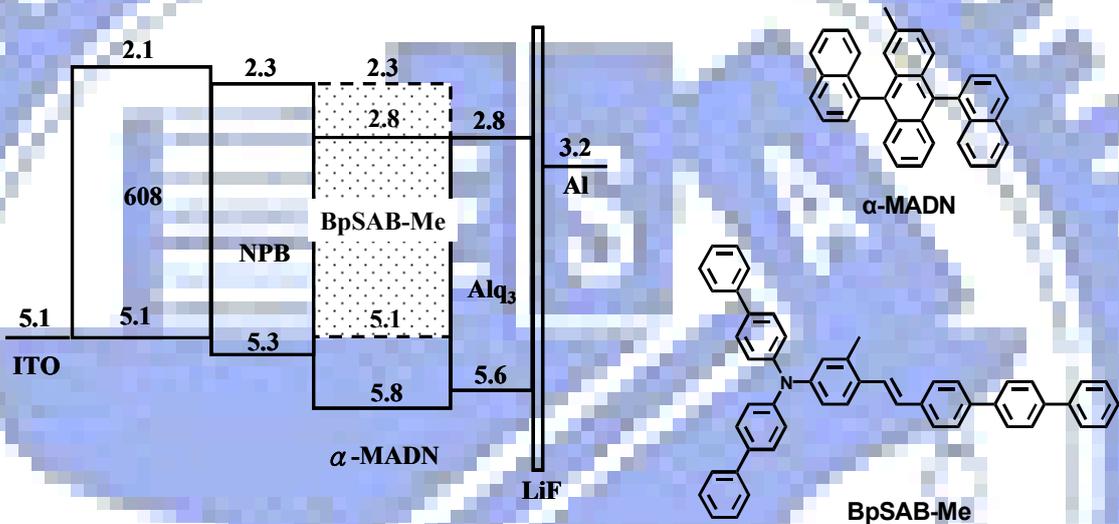


圖 4-8、BpSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

表 4-8 為 BpSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質，從此表中可發現，當摻雜濃度增加時，此元件的驅動電壓會降低，且色度座標 y 值也會隨著增加；而從效率上來看，當摻雜濃度增加時，不論是 yield、power efficiency 或是 EQE 都是隨著上升，且當摻雜濃度到 9% 時，外部量子效率可達到 5.2%；當我們比較相同濃度 5% 的 BpSAB 和 BpSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件時可發現，BpSAB-Me 元件的驅動電壓雖然稍高於 BpSAB 元件，但外部量子效率從 4.1% 增加到 4.7%，提升了約 15%，這可能是因為 BpSAB-Me 的相對能量轉移效率較 BpSAB 高的關係；不過因為在 stilbene 的 2 號位置

加入了甲基取代，因此造成較大的 Stokes shift，所以 BpSAB-Me 的光色較 BpSAB 紅位移了許多，色度座標在摻雜濃度為 5%時為(0.15, 0.22)。

表 4-8、BpSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質

BpSAB-Me@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	7.2	1.2	(0.16, 0.11)	440	0.5	1.3
3	7.3	6.5	(0.15, 0.20)	460	2.8	4.3
5	7.2	7.4	(0.15, 0.22)	464	3.2	4.7
7	7.0	8.0	(0.15, 0.22)	464	3.6	5.0
9	6.8	8.5	(0.15, 0.23)	464	3.9	5.2

圖 4-9(a)為摻雜濃度對 EL 波峰的影響；結果如同表 4-8 的色度座標所示，BpSAB-Me@ α -MADN 元件在摻雜濃度增加時，其波峰會紅位移，因此造成色度座標 y 值的增加。圖 4-9(b)為效率對電流密度的作圖，由此圖可知，當電流密度增加時，BpSAB-Me@ α -MADN 元件的效率幾乎沒有下降，當電流密度為 450 mA/cm² 時，該元件的外部量子效率仍有 4.6%，與 20 mA/cm² 時的外部量子效率相比只有降低了 2%，這顯示出 BpSAB-Me 仍保有 BpSAB 化合物的優點(BpSAB@ α -MADN 元件於電流密度 450 mA/cm² 時，其外部量子效率為 4.0%)。

圖 4-10 為光色對電流密度的變化；從圖 4-10(b)可看出，當電流密度增高時，BpSAB-Me@ α -MADN 元件的色度座標值幾乎是沒有變化，當電流密

度為 450 mA/cm^2 時，其色度座標仍為(0.15, 0.22)，而比較圖 4-10(a)的 EL 圖譜也可驗證，電流密度在 20 和 450 mA/cm^2 時的 EL 圖譜變化並不大。由這實驗可發現，於 BpSAB 中 stilbene 的 2 號位置加入甲基，除了會造成光色紅位移外，效率與光色在高低電流密度驅動下仍保持不變的特性是保留下來的

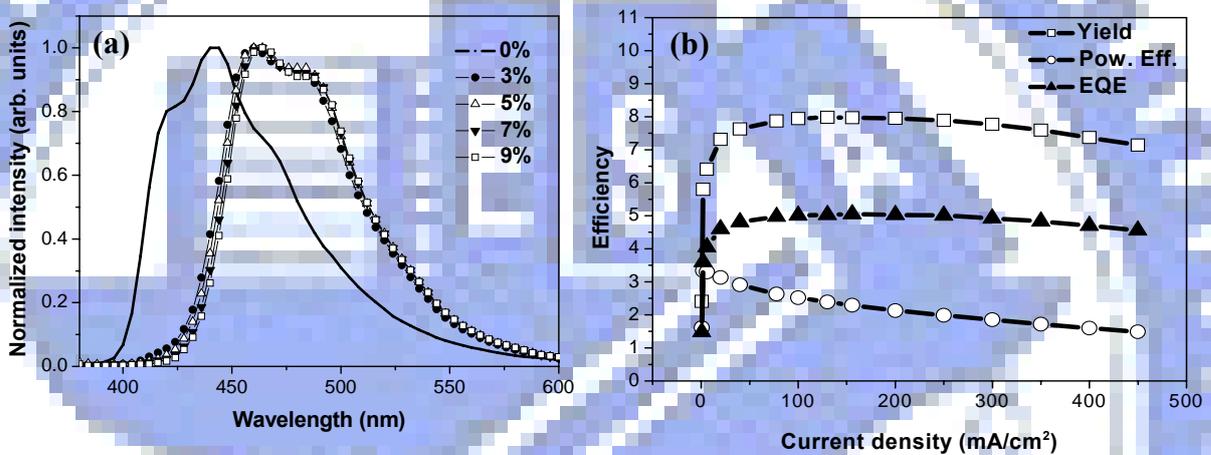


圖 4-9、BpSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；
(b)電流密度對效率的影響

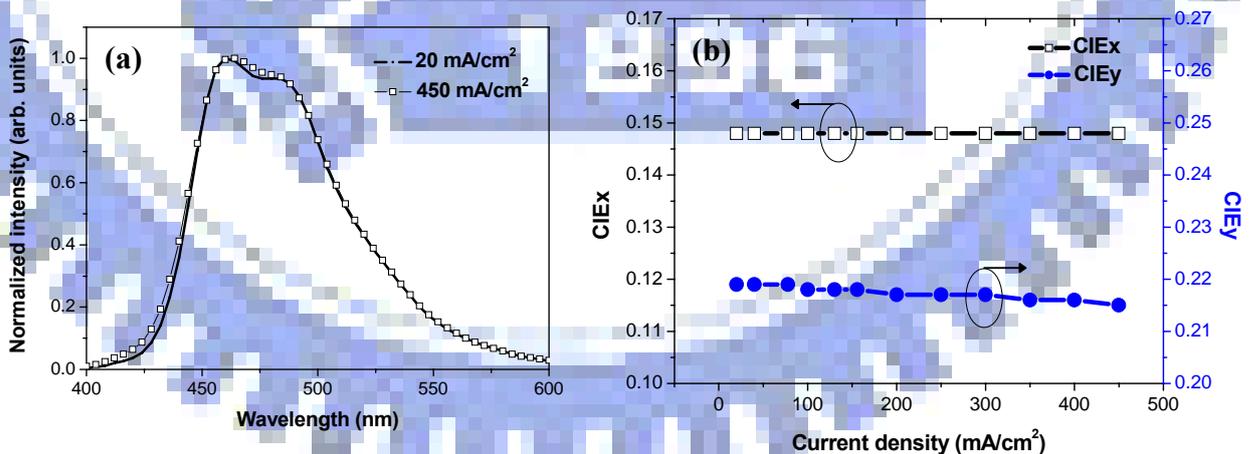


圖 4-10、BpSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；
(b)電流密度對色度座標的影響

4.7.3 *o*-TSAB-Me 元件

接著我們將摻雜物由 BpSAB-Me 改為以 *o*-tolyl 取代的 *o*-TSAB-Me，同樣是以元件結構 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)製作元件，*o*-TSAB-Me 的溶液螢光放光波長較 BpSAB-Me 小，因此我們期望它能放出較深藍的光色。此元件的能階圖與發光層所使用材料如圖 4-11 所示。

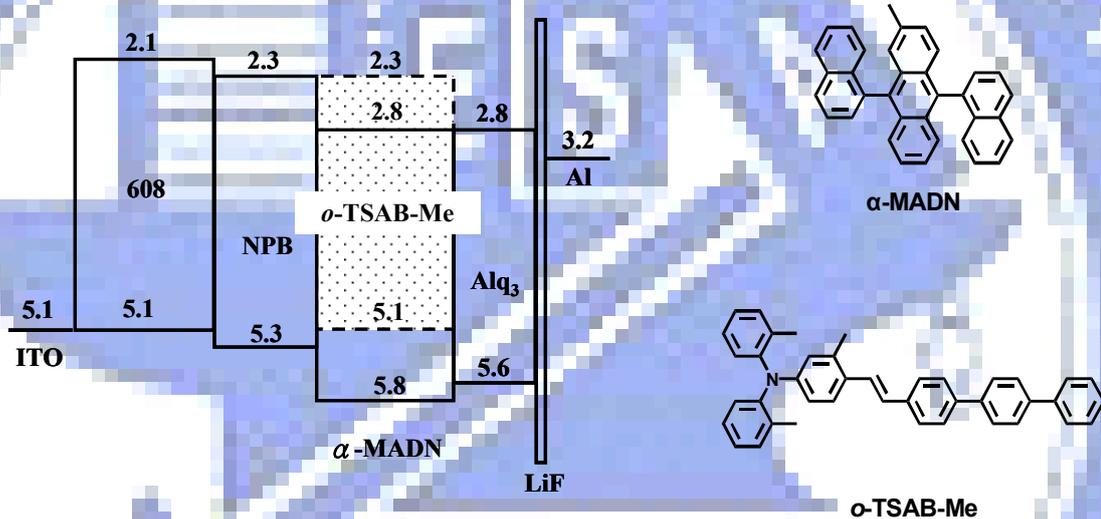


圖 4-11、*o*-TSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

表 4-9 為 *o*-TSAB-Me@ α -MADN 元件的性質；從此表中可知，*o*-TSAB-Me@ α -MADN 元件的驅動電壓會隨著 *o*-TSAB-Me 的摻雜濃度增加而下降，但不同於 BpSAB-Me 元件的是，此元件在摻雜濃度增加時，會有濃度淬熄的現象，最佳摻雜濃度為 5%；當 5% 的 *o*-TSAB-Me 摻雜於 α -MADN 時，此元件的驅動電壓為 6.3 V，效率可達 5.7 cd/A，而外部量子效率 4.7%，與 5% BpSAB-Me@ α -MADN 相同。

表 4-9、*o*-TSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質

<i>o</i> -TSAB-Me@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	6.3	0.9	(0.16, 0.09)	440	0.4	1.2
3	6.6	5.2	(0.15, 0.14)	452	2.5	4.4
5	6.3	5.7	(0.15, 0.15)	452	2.9	4.7
7	6.1	5.4	(0.15, 0.15)	452	2.8	4.4
9	5.8	4.5	(0.15, 0.16)	452	2.4	3.6

圖 4-12(a)為不同摻雜濃度下，*o*-TSAB-Me 元件的 EL 圖譜，由此圖可發現，當 *o*-TSAB-Me 的摻雜濃度增加時，其元件 EL 圖譜會稍微紅位移，而這也使得色度座標 *y* 值因此增加，從摻雜濃度為 3% 時的 0.14 增加到 9% 時的 0.16。

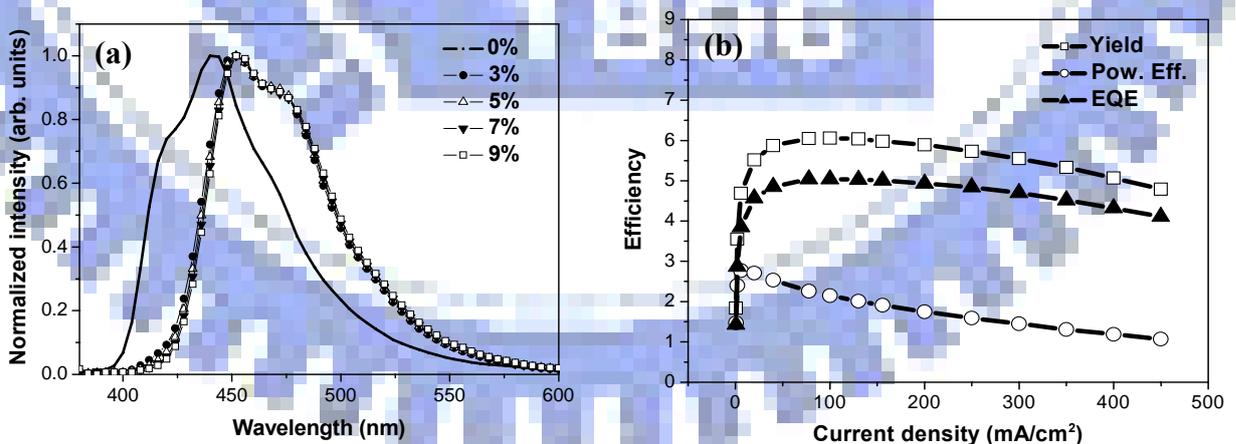


圖 4-12、*o*-TSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；

(b)電流密度對效率的影響

圖 4-12(b)為在不同電流密度驅動下，5%摻雜的 *o*-TSAB-Me@ α -MADN 元件的效率變化；此圖顯示 *o*-TSAB-Me@ α -MADN 元件在高電流密度驅動下，仍保有不錯的效率，當電流密度是 450 mA/cm^2 時，其外部量子效率為 4.1%，與 20 mA/cm^2 時相比，大約少了 13%。

圖 4-13 為光色對電流密度的變化；當電流密度增加時，*o*-TSAB-Me@ α -MADN 元件的光色只有些微改變，色度座標 *y* 值從 0.15 (@ 20 mA/cm^2) 減少為 0.14 (@ 450 mA/cm^2)。

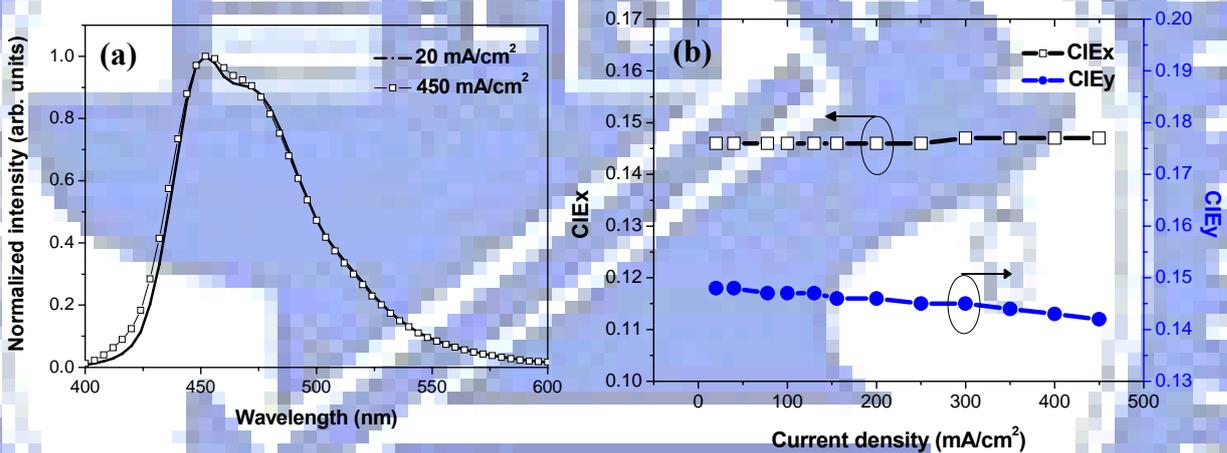


圖 4-13、*o*-TSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；
(b)電流密度對色度座標的影響

4.7.4 *m*-TSAB-Me 元件

m-TSAB-Me 是將 BpSAB-Me 氮上的 4-biphenyl 取代換成 *m*-tolyl 取代，從溶液螢光光譜的結果來看，此舉會讓放光波長稍微藍位移，從 451 nm 到 448 nm。在此我們仍以元件結構 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30

nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)來製作 OLED 元件，此元件的能階圖和發光層所使用材料之分子結構如圖 4-14 所示。

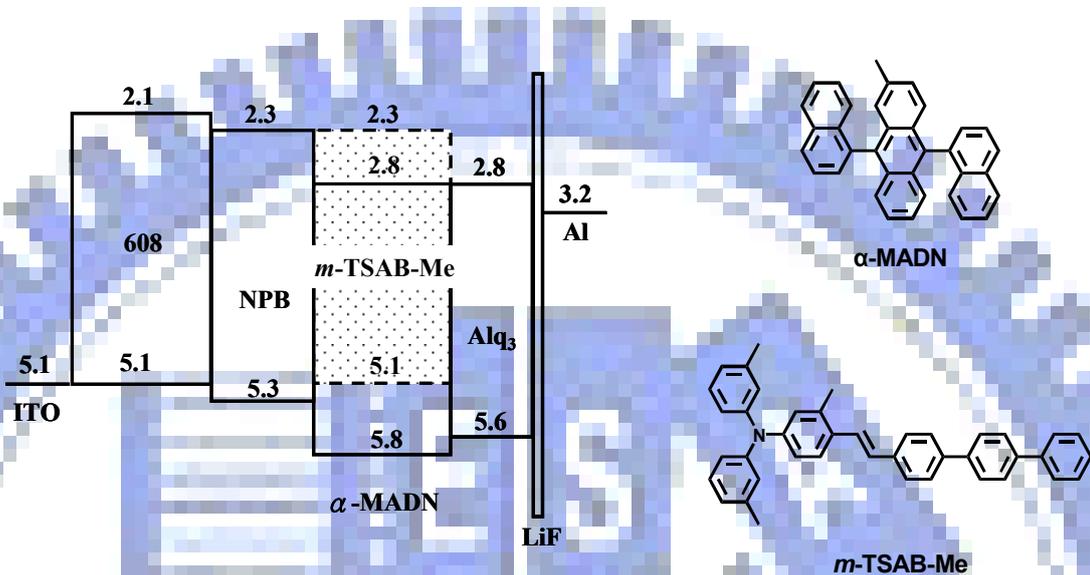


圖 4-14、*m*-TSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

表 4-10、*m*-TSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質

<i>m</i> -TSAB-Me@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	6.8	1.0	(0.16, 0.10)	444	0.5	1.3
3	6.7	7.4	(0.14, 0.18)	456	3.5	5.4
5	6.5	8.0	(0.14, 0.19)	460	3.9	5.6
7	6.4	7.7	(0.14, 0.20)	460	3.8	5.2
9	6.1	6.5	(0.15, 0.21)	460	3.4	4.3

表 4-10 列出未摻雜與摻雜 3~9% 之 *m*-TSAB-Me 於 α -MADN 元件之性質；*m*-TSAB-Me 元件仍與先前所製作的元件一樣，在摻雜濃度增加時，元件的驅動電壓會下降，且此元件和 *o*-TSAB-Me 元件一樣，有濃度淬熄的現象，但此元件的色度座標隨著濃度增加有較大的變化，不只色度座標 *y* 值從摻雜濃度 3% 的 0.18 增加到摻雜濃度 9% 的 0.21，且色度座標 *x* 值亦增加了 0.01；而這現象也可從圖 4-15(a) 和圖 4-12(a) 觀察到，*m*-TSAB-Me@ α -MADN 元件在摻雜濃度增加時，有較 *o*-TSAB-Me@ α -MADN 元件明顯的紅位移。

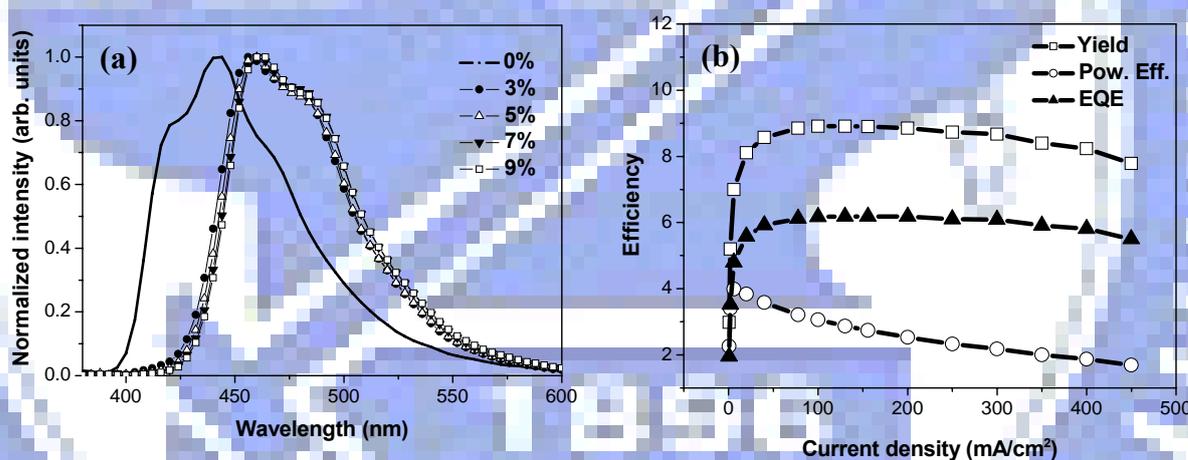


圖 4-15、*m*-TSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；
(b)電流密度對效率的影響

m-TSAB-Me 元件的最佳摻雜濃度為 5%，此時該元件在電流密度為 20 mA/cm² 時的外部量子效率可達 5.6%，可惜色度座標值在(0.15, 0.19)；該片元件的效率對電流密度的變化圖如圖 4-15(b)所示，從此圖可看出，5%的

m-TSAB@ α -MADN 元件的外部量子效率在電流密度增加時，幾乎沒有下降，在電流密度為 450 mA/cm² 時，外部量子效率仍有 5.5%。

圖 4-16 為光色對電流密度的變化，從此圖可看出，*m*-TSAB-Me@ α -MADN 元件在高電流密度驅動下，光色只有微小的改變；電流密度由 20 mA/cm² 到 450 mA/cm²，色度座標都維持在(0.14, 0.19)。

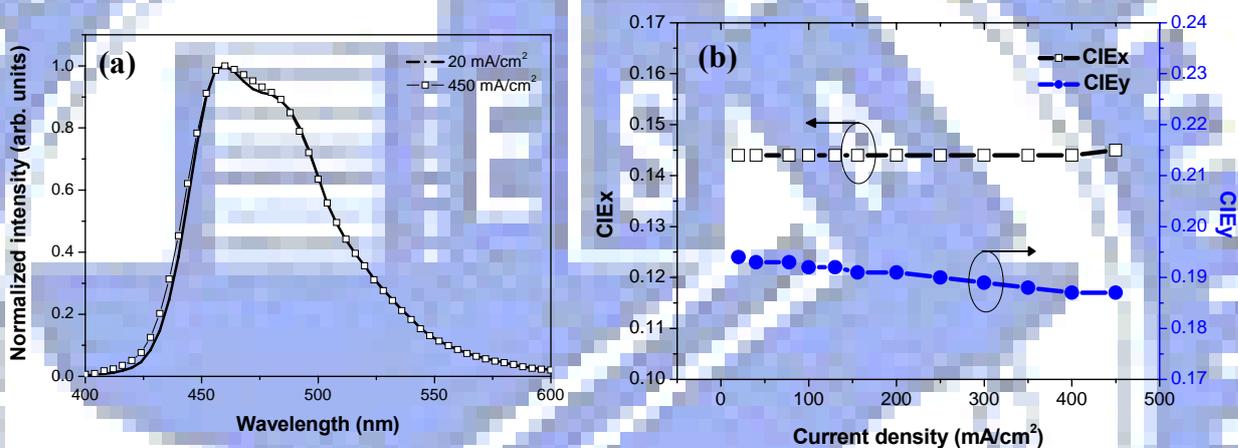


圖 4-16、*m*-TSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；

(b)電流密度對色度座標的影響

4.7.5 *p*-TSAB-Me 元件

接下來是 X-SAB-Me 系列的最後一個化合物，*p*-TSAB-Me，在此仍是以 α -MADN 為主發光體，元件結構仍是 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)，*p*-TSAB-Me 的 HOMO/LUMO 與 *o*-TSAB-Me 和 *m*-TSAB-Me 相同，都是 5.1/2.3，圖 4-17

為元件能階圖和發光層中所使用之材料。

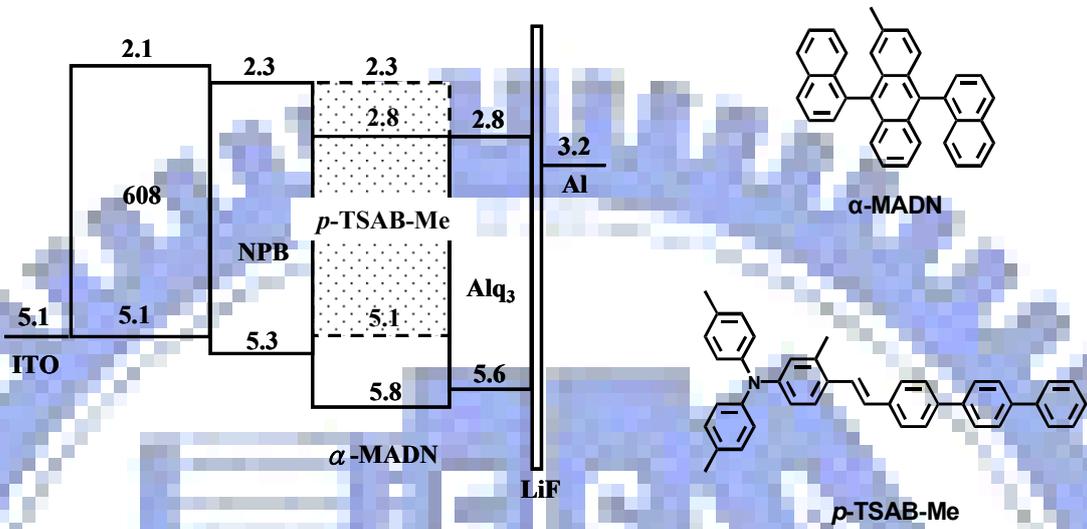


圖 4-17、*p*-TSAB-Me 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

p-TSAB-Me 以不同濃度摻雜於 α -MADN 的 OLED 元件性質整理於表 4-11 中；與先前的客發光體相同，當 *p*-TSAB-Me 的摻雜濃度增加時，元件的操作電壓會下降，但是此元件的色度座標有較大的變化，從摻雜濃度 3% 的(0.14, 0.20)紅位移到 9%的(0.15, 0.24)，色度座標 *y* 值增加了 0.04，從圖 4-18(a)也可看出 EL 圖譜有明顯的紅位移。*p*-TSAB-Me@ α -MADN 元件的最佳摻雜濃度仍是在 5%，此時外部量子效率可達到 6.2%，遠遠超出理論值的 5%，但是色度座標已偏離純藍光，達(0.14, 0.21)。

圖 4-18(b)為 5%的 *p*-TSAB-Me@ α -MADN 元件的效率對電流密度的變化，由此圖可看出，*p*-TSAB-Me@ α -MADN 元件在高電流密度下，沒有電流誘導淬熄效應，且特別的是，此元件在電流密度為 450 mA/cm² 操作下，外部量子效率為 6.7%，相較於 20 mA/cm² 時的 6.2%，反而增加了 0.5%。

表 4-11、*p*-TSAB-Me 摻雜於 α -MADN 的元件性質

<i>p</i> -TSAB-Me@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	6.3	0.9	(0.16, 0.09)	444	0.5	1.2
3	6.6	9.2	(0.14, 0.20)	464	4.4	6.1
5	6.0	9.4	(0.14, 0.21)	464	4.9	6.2
7	5.6	7.7	(0.15, 0.22)	468	4.3	4.8
9	5.5	5.2	(0.15, 0.24)	468	3.0	3.1

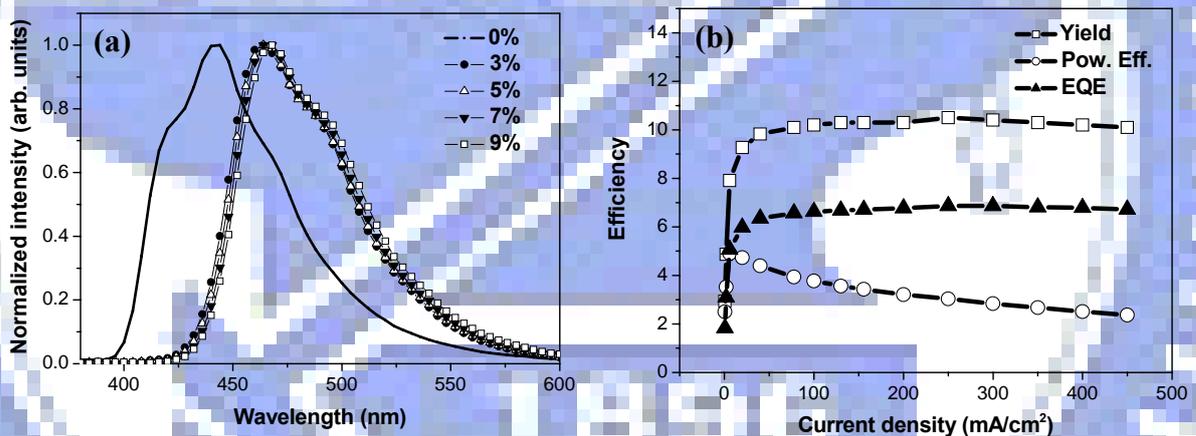


圖 4-18、*p*-TSAB-Me 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；

(b)電流密度對效率的影響

圖 4-19 為電流密度對光色的影響；從右圖中可看出，當電流密度增加時，*p*-TSAB@ α -MADN 元件的色度座標 *x* 值並不會改變，但是 *y* 值會隨著電流密度增加而變小，約減少 0.01。

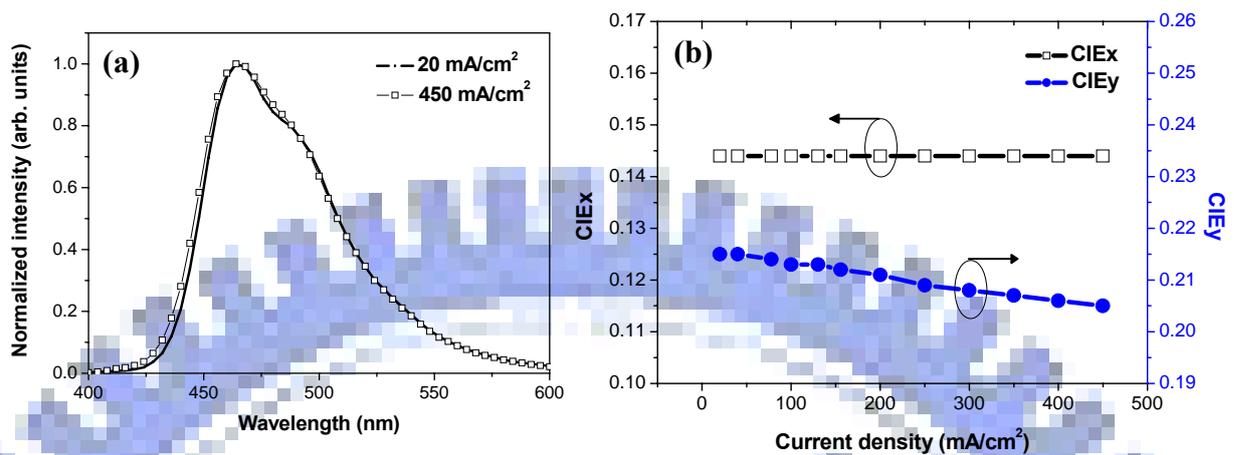


圖 4-19、*p*-TSAB-Me 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；

(b)電流密度對色度座標的影響

4.7.6 BpSAB-OMe 元件

接著為 BpSAB-Y 系列中的 BpSAB-OMe。BpSAB-OMe 由於 methoxy 取代基的影響，使得其 HOMO 值較 X-SAB-Me 系列少 0.1 eV，因此，BpSAB-OMe 的 HOMO/LUMO 為 5.0/2.2 eV。

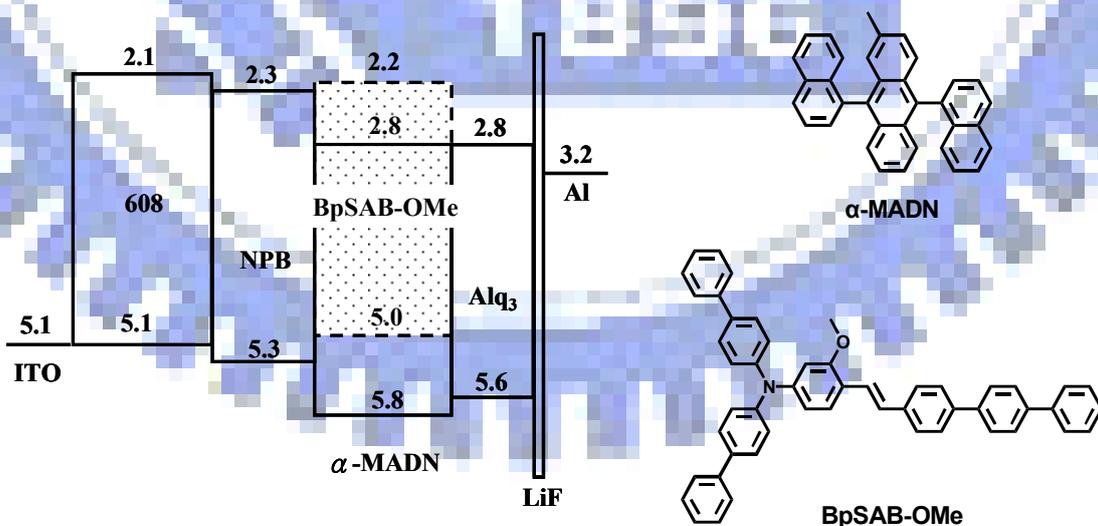


圖 4-20、BpSAB-OMe 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

圖 4-20 為 BpSAB-OMe 和 α -MADN 的分子結構及此實驗的元件能階圖，其元件結構為 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)，其中 BpSAB-OMe 和 α -MADN 分別為發光層中之摻雜物及主發光體。

BpSAB-OMe@ α -MADN 的元件性質整理於表 4-12 中；BpSAB-OMe 與 X-SAB-Me 系列材料相同，其元件的驅動電壓會隨著摻雜濃度的增加而下降，且 BpSAB-OMe@ α -MADN 元件與 BpSAB-Me@ α -MADN 元件一樣，其元件效率並不會隨著摻雜濃度的上升而減少，但 BpSAB-OMe@ α -MADN 元件的光色會由 3%摻雜的(0.14, 0.19)紅位移到 9%摻雜的(0.15, 0.22)，而由 EL 圖譜(圖 4-21(a))來看，EL 波峰確實會隨著摻雜濃度增加而稍微紅位移。

表 4-12、BpSAB-OMe 摻雜於 α -MADN 的元件性質

BpSAB-OMe@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	6.5	0.9	(0.16, 0.09)	444	0.4	1.2
3	7.2	7.3	(0.14, 0.19)	456	3.2	5.1
5	7.1	8.6	(0.15, 0.20)	460	3.8	5.8
7	6.8	9.0	(0.15, 0.21)	460	4.2	5.9
9	6.7	9.3	(0.15, 0.22)	460	4.3	5.9

圖 4-21(b)顯示 BpSAB-OMe@ α -MADN 元件在增高電流密度後，效率的變化；如圖所示，BpSAB-OMe@ α -MADN 元件在高電流密度時，仍保有不

錯的效率，其外部量子效率在 450 mA/cm^2 時和 20 mA/cm^2 時相比，降幅大約為 6%。

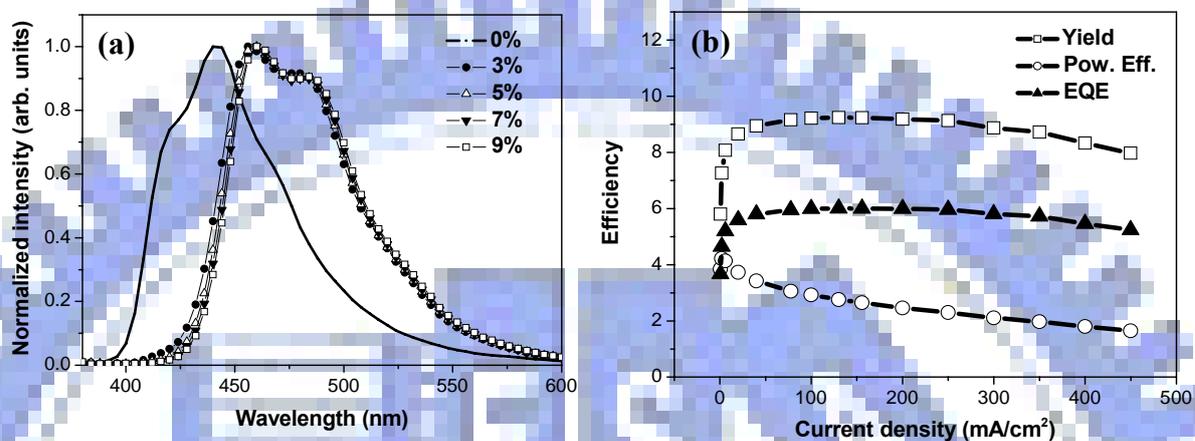


圖 4-21、BpSAB-OMe 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；
(b)電流密度對效率的影響

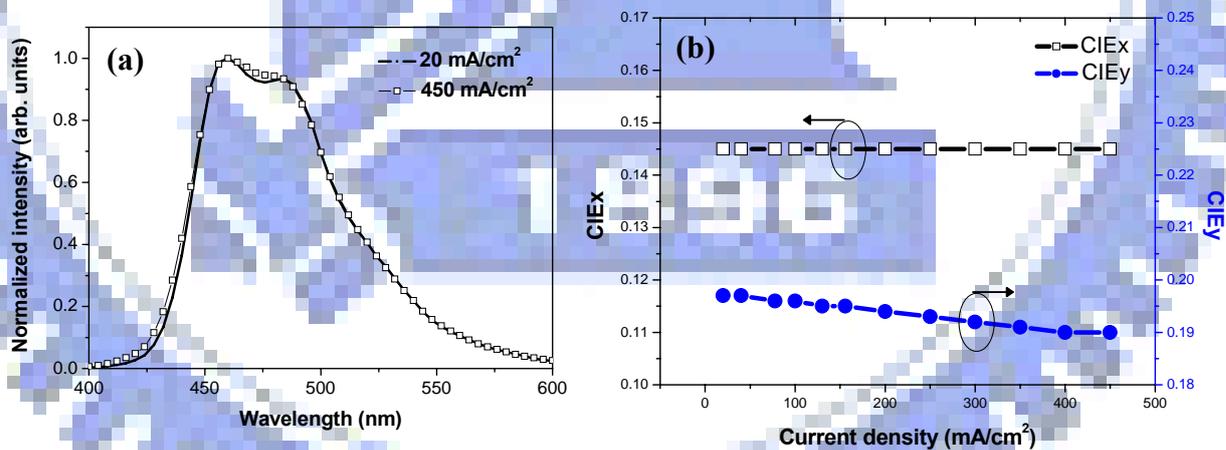


圖 4-22、BpSAB-OMe 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；
(b)電流密度對色度座標的影響

圖 4-22 為電流密度對 BpSAB-OMe@ α -MADN 元件光色的影響；從此圖

中可看出，當電流密度增高時，EL 圖譜只有些微的變化，且色度座標值的變化亦不大，只有色度座標 y 值有稍微下降。

4.7.7 BpSAB-Ph 元件

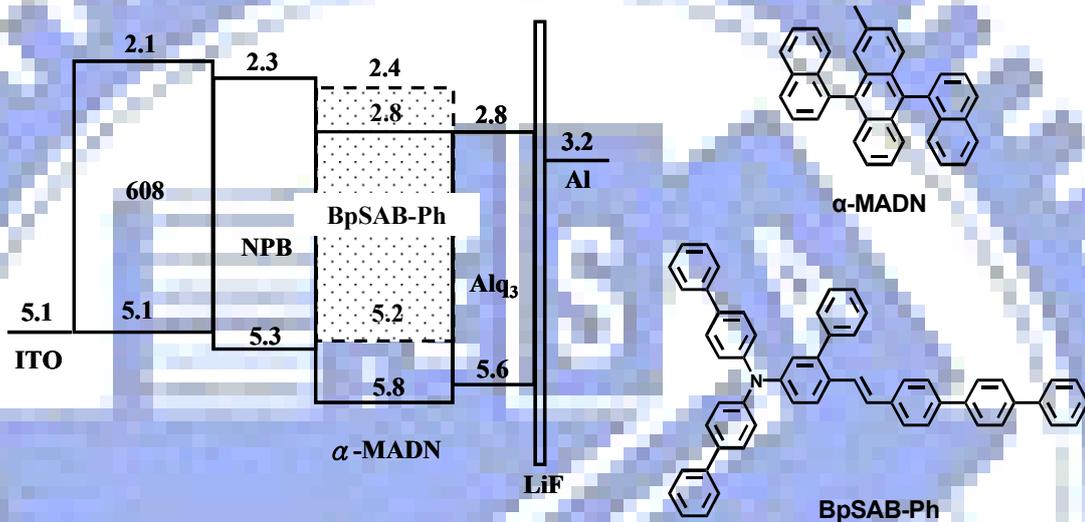


圖 4-23、BpSAB-Ph 與 α -MADN 的分子結構及其元件能階圖

SAB 系列的最後一個材料為 BpSAB-Ph，BpSAB-Ph 的 HOMO/LUMO 值與 BpSAB 相同，在此仍舊是以元件結構 ITO/EHI608(60 nm)/NPB (20 nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 製作 OLED 元件，圖 4-23 為此元件之能階圖與發光層所使用材料之分子結構。

表 4-13 列出 BpSAB-Ph@ α -MADN 元件之性質；此元件的操作電壓亦會隨著摻雜濃度的增加而下降，且光色亦是隨著摻雜濃度的增加而紅位移(圖 4-24(a))，且和氮上同是 4-biphenyl 取代的 BpSAB-Me 和 BpSAB-Me 元件一樣，BpSAB-Ph@ α -MADN 元件的濃度淬熄現象較輕微。

表 4-13、BpSAB-Ph 摻雜於 α -MADN 的元件性質

BpSAB-Ph@ α -MADN (20 mA/cm ²)						
Conc. (%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
0	7.0	1.2	(0.16, 0.10)	444	0.5	1.5
3	7.0	6.4	(0.15, 0.18)	456	2.9	4.7
5	7.0	6.9	(0.15, 0.19)	456	3.1	4.9
7	7.0	6.9	(0.15, 0.20)	460	3.1	4.7
9	6.8	7.0	(0.15, 0.20)	460	3.3	4.7

圖 4-24(b)為效率對電流密度的作圖；從圖中可知，BpSAB-Ph@ α -MADN 元件在高電流密度時，電流誘導淬熄效應是很小的，元件的外部量子效率在電流密度為 450 mA/cm² 和 20 mA/cm² 時相比，只下降了約 2%。

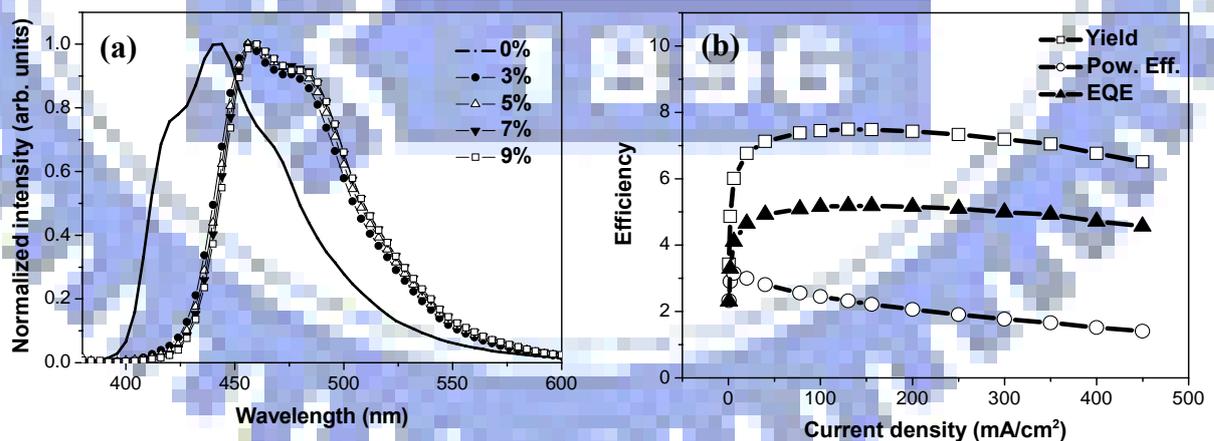


圖 4-24、BpSAB-Ph 元件之(a)摻雜濃度對 EL 波峰的影響；

(b)電流密度對效率的影響

圖 4-25 為電流密度變化對光色的影響；從色度座標和 EL 圖譜皆可看出，當電流密度變大時，BpSAB-Ph@ α -MADN 元件的光色的變化很小，色度座標直至 450 mA/cm^2 時，仍維持在(0.15, 0.19)。

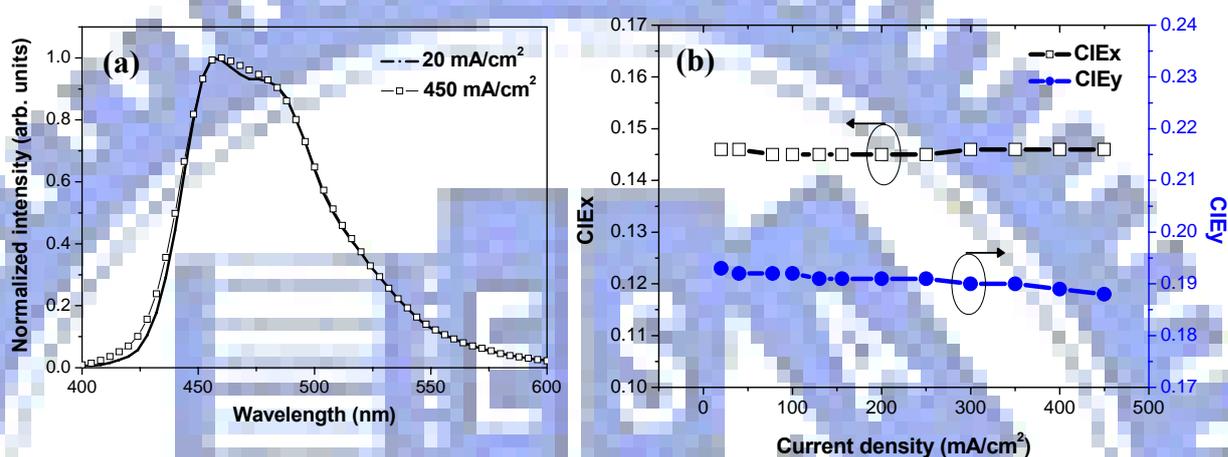


圖 4-25、BpSAB-Ph 元件之(a)高低電流密度下的 EL 圖譜；
(b)電流密度對色度座標的影響

4.8 比較

(1) X-SAB-Me 系列

首先我們比較 X-SAB-Me 系列化合物和 BpSAB 的相對量子效率、相對重疊積分和元件外部量子效率(表 4-14)；X-SAB-Me 系列化合物有相同的 HOMO 值(5.1 eV)和能隙(2.8 eV)，且其 LUMO 值也都在 2.3 eV；比較表 4-14 內的數據可看出，雖然 BpSAB-Me 的相對量子效率較 BpSAB 差，但是因為 BpSAB-Me 和 α -MADN 有較好的光譜重疊積分，這表示 BpSAB-Me 和 α -MADN 之間的能量轉移較 BpSAB 和 α -MADN 好，而此也反映在元件上，

BpSAB-Me@ α -MADN 元件的外部量子效率較 BpSAB@ α -MADN 的高；此系列材料中，外部量子效率最高的為 *p*-TSAB-Me，從表 4-14 可知，*p*-TSAB-Me 無論是相對量子效率或是相對重疊積分，皆比 BpSAB 高；但是從表 4-14 中，只可判斷出 X-SAB-Me 系列化合物的元件外部量子效率可能比 BpSAB 高，至於高出多少，卻沒辦法判斷。

表 4-14、X-SAB-Me 系列和 BpSAB 之相對量子效率、相對重疊積分和元件外部量子效率比較

Dopant	Relative quantum yield	Relative overlap integral	EQE (%)
BpSAB	1	1	4.1
BpSAB-Me	0.92	1.17	4.7
<i>o</i> -TSAB-Me	1.27	0.70	4.7
<i>m</i> -TSAB-Me	1.10	0.95	5.6
<i>p</i> -TSAB-Me	1.12	1.17	6.2

(2) BpSAB-Y 系列化合物

同樣地，我們將 BpSAB-Y 系列化合物和 BpSAB 之相對量子效率、相對重疊積分和元件外部量子效率的數據整理於表 4-15；此表中顯示，這四個氮上以 4-biphenyl 為取代的化合物，其相對量子效率以 stilbene 的 2 號位置接甲基的 BpSAB-Me 為最低，而接苯基和接甲氧基的 BpSAB-Ph 和 BpSAB-OMe 則與 BpSAB 相當；由於此 BpSAB-Y 系列和 BpSAB 的相對量

子效率值接近，所以元件的外部量子效率的大小就取決於摻雜物和主發光體間的能量轉移，表 4-15 中，相對重疊積分的大小順序為 BpSAB-OMe > BpSAB-Ph > BpSAB-Me > BpSAB，和元件的外部量子效率大小順序相同。

表 4-15、BpSAB-Y 系列和 BpSAB 之相對量子效率、相對重疊積分和元件外部量子效率比較

Dopant	Relative quantum yield	Relative overlap integral	EQE (%)
BpSAB	1	1	4.1
BpSAB-Me	0.92	1.17	4.7
BpSAB-OMe	0.99	1.43	5.8
BpSAB-Ph	1.03	1.33	4.9

4.9 參考文獻

- [1] J. M. Kauffman, G. Moyna, *J. Org. Chem.*, **68**, 839 (2003).
- [2] (a) M. -T. Lee, C. -H. Liao, C. -H. Tsai and C. H. Chen, *Adv. Mater.*, **17**, 2493 (2005). (b) M. -T. Lee, C. -H. Liao, C. -H. Tsai and C. H. Chen, *J. Soc. Inf. Display*, **14**, 61 (2006).
- [3] M. -H. Ho, Y. -S. Wu, S. -W. Wen, M. -T. Lee, T. -M. Chen, C. H. Chen, K. -C. Kwok, S. -K. So, K. -T. Yeung, Y. -K. Cheng, Z. -Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252903 (2006).
- [4] (a) C. -T. Chen, C. -L. Chiang, Y. -C. Lin, L. -H. Chan, C. -H. Huang, Z. -W. Tsai, C. -T. Chen, *Org. Lett.*, **5**, 1261 (2003). (b) Z. Xie, B. Yang, F. Li, G. Cheng, L. Liu, G. Yang, H. Xu, L. Ye, M. Hanif, S. Liu, D. Ma, Y. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14152 (2005). (c) H. -J. Su, F. -I. Wu, Y. -H. Tseng, C. -F. Shu, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1209 (2005). (d) F. He, H. Xu, Y. Duan, L. Tian, K. Huang, Y. Ma, S. Liu, S. Feng, J. Shen, *Adv. Mater.*, **17**, 2710 (2005).
- [5] (a) O. Lhost, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5279 (1992). (b) M. Fahlman, M. Lögdlund, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, K. Kaeriyama, Y. Sonoda, O. Lhost, F. Meyers, J. L. Brédas, *Macromolecules*, **28**, 1959 (1995). (c) M. G. Harrison, J. Grüner, G. C. W. Spencer, *Phys. Rev. B*, **55**, 7831 (1997). (d) M. L. Vande Velde, F. Blockhuys,

C. Van Alsenoy, A. T. H. Lenstra, H. J. Geise, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1345 (2002).

[6] B. Tao, D. W. Boykin, *J. Org. Chem.*, **69**, 4330 (2004).

[7] G. A. Grosby, J. N. Demas, *Physical Chemistry*, **75**, 991 (1971).

[8] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J. -L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9500 (2000).

[9] T. Förster, "Fluoreszenz Organische Verbindungen", Vandenhoech and Ruprech, Gottingen (1951).

第五章、結論

由於藍光有機電激發光材料在有機電激發光元件於全彩化的過程中扮演一重要角色，因此本實驗室對發展藍光有機電激發光材料及元件亦投入很多心力，在經過學長、同學和學弟的努力研究後，我們從較淺藍光的 DSA-Ph@MADN 元件，發展到偏純藍光的 BpSAB@ α -MADN 元件，而此論文延續著這些研究，希望藉著對有機分子的設計，而進一步使藍光有機電激發光元件能往更深藍、更高效率發展。

本論文分為兩個主軸，其一為改良藍光摻雜物 SB-1；SB-1 為縮短 DSA-Ph 的共軛鏈長度而得到的化合物，DSA-Ph 的溶液螢光發光波長在 457 nm (溶劑為甲苯)，而 DSA-Ph@MADN 元件在電流密度為 20 mA/cm² 時的效率高達 9.7 cd/A，但色度座標值為淺藍光的(0.16, 0.32)，在經由縮短共軛鏈後，可得到在甲苯中溶液螢光發光波長為 429 nm 的 SB-1，但 SB-1@MADN 元件的電激發光波長卻為不相符的 468 nm，且色度座標為偏淺藍的(0.16, 0.19)，追根究底下，發現這是因為 SB-1 的發光主體 stilbene 太過平面而易於堆疊的關係，且 SB-1 的 HOMO/LUMO 太偏離主發光體 MADN，這會使得電子/電洞直接相結合的效率較差，因此我們利用電腦模擬計算，重新設計了新的藍光摻雜物 SK-1；SK-1 為於 SB-1 分子中的 stilbene 主體和雙苯基胺基間置入一苯基，此舉可減少雙苯基胺基對 HOMO/LUMO 的影響；雖然 SK-1 在甲苯中的溶液螢光發光波長為 435 nm，但是相較於 SB-1，其 HOMO/LUMO 較適合於 MADN，且因為苯基的置入，使得 stilbene

基團產生扭轉，也因此減輕了 SB-1 分子容易產生活化複體的現象；SK-1@MADN 元件在 5% 摻雜、20 mA/cm² 電流密度下，其效率為 3.8 cd/A，電激發光波長在 448 nm，色度座標為(0.15, 0.14)，顯示此化合物為一成功的設計。

表 5-1、SK 系列和 SB-1 摻雜於 α -MADN 的元件性質

X-SAB-Me series (20 mA/cm ²)					
dopant	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
5% SB-1	5.7	(0.15, 0.16)	468	2.8	4.4
5% SK-1	5.2	(0.15, 0.13)	448	2.6	4.8
5% SK-2	4.6	(0.15, 0.11)	444	2.4	4.8
3% SK-3	5.3	(0.14, 0.13)	452	2.6	4.9
5% SK-4	7.1	(0.15, 0.19)	456	3.0	5.0

接著我們將主發光體改為較深藍的 α -MADN，其元件性質整理於表 5-1；從表 5-1 可看出，將主發光體由 MADN 改為 α -MADN 後，SB-1 元件的效率和色度座標值都有所改善，而 SK-1@ α -MADN 元件的效率更是從原本以 MADN 為主發光體的 3.8 cd/A 提高到 5.2 cd/A；比較 SK 系列化合物和 SB-1，雖然 SK 系列化合物的量子效率不如 SB-1，但是 SK 系列化合物對主發光體的相對重疊積分卻強過 SB-1，且因為 SK 系列化合物在分子結構上的改良，使得 SK 系列化合物在製成有機電激發光元件後，其光色並不會因活化複體的影響而偏移；比較表 5-1 中的 SK 系列化合物於主發光體

α -MADN 中的元件性質，其中以 N-phenyl-1-naphthylamine 取代的 SK-2 有最深藍的光色，其色度座標值為(0.15, 0.11)，而取代基最龐大的 bis(4-biphenyl)amine 的 SK-4，其色度座標值為偏淺藍光的(0.15, 0.19)，且 SK-4 因為具有龐大的取代基(如 BpSAB-Y 系列般)，相較於其他 SK 系列化合物，SK-4@ α -MADN 元件的濃度淬熄效應較小。

本論文的第二主軸是改良 BpSAB 的結構，希望藉著在 stilbene 的 2 號位置上置入取代基及改變氮上的取代，以改良 stilbene 分子易於堆疊而產生光色變化的問題及研究氮上的取代基對藍光有機電激發光材料的影響。

表 5-2、X-SAB-Me 系列和 BpSAB 摻雜於 α -MADN 的元件性質

X-SAB-Me series (20 mA/cm ²)					
dopant	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
5% BpSAB	5.2	(0.14, 0.16)	456	2.5	4.1
5% BpSAB-Me	7.4	(0.15, 0.22)	464	3.2	4.7
5% <i>o</i> -TSAB-Me	5.7	(0.15, 0.15)	452	2.9	4.7
5% <i>m</i> -TSAB-Me	8.0	(0.14, 0.19)	460	3.9	5.6
5% <i>p</i> -TSAB-Me	9.4	(0.14, 0.21)	464	4.9	6.2

從表 5-2 可看出，僅在 BpSAB 的 stilbene 主體上置入一個甲基 (BpSAB-Me, X-SAB-Me 系列化合物)，就可使得元件的外部量子效率由 4.1% 提昇到 4.7%，而如果在變換氮上的取代基，則可由原本淺藍光的 BpSAB-Me 變為純藍光的 *o*-TSAB-Me，且外部量子效率仍維持不變；而隨

著甲苯基以鄰位(ortho)、間位(meta)和對位(para)接在氮上的變化，此藍光有機電激發光材料又由純藍光的 *o*-TSAB-Me 紅位移到淺藍光的 *m*-TSAB-Me 和 *p*-TSAB-Me，顯見甲苯基的取代位置會影響材料的光色，儘管如此，在外部量子效率的表現上，*p*-TSAB-Me 是勝過其他兩者的。

表 5-3、BpSAB-Y 系列和 BpSAB 摻雜於 α -MADN 的元件性質

BpSAB-Y series (20 mA/cm ²)					
dopant	Yield (cd/A)	CIE _{x,y}	Peak (nm)	Pow. Eff. (lm/W)	EQE (%)
5% BpSAB	5.2	(0.14, 0.16)	456	2.5	4.1
5% BpSAB-Me	7.4	(0.15, 0.22)	464	3.2	4.7
5% BpSAB-OMe	8.6	(0.15, 0.19)	460	3.8	5.8
5% BpSAB-Ph	6.9	(0.15, 0.19)	456	3.1	4.9

而在固定氮上取代基為 4-biphenyl，改變 stilbene 上的 2 號位置取代基的研究上(BpSAB-Y 系列，其元件性質整理於表 5-3)顯示，甲氧基和苯基取代的化合物，其 Stokes shift 會較小於甲基取代的化合物，這是因為甲基上的 α -proton 會造成 stilbene 上的乙烯基團有較大的偏轉角度，而這也表現在元件的光色上，從表 5-3 中的色度座標欄可看出，BpSAB-OMe 和 BpSAB-Ph 的光色相似，且色度座標 y 值都較 BpSAB-Me 小，但是儘管甲氧基和苯基取代的化合物可有效減小 Stokes shift，可是甲氧基和苯基取代在發光主體 stilbene 上，仍是影響到了共軛鏈的長度，因此 BpSAB-OMe 和 BpSAB-Ph 的光色仍是偏淺藍；在效率上的表現，由於 BpSAB-Y 系列材料都有和

BpSAB 相近的量子效率，且 BpSAB-Y 系列材料與 α -MADN 的相對重疊積分都較 BpSAB 的大，因此在元件外部量子效率的表現上，BpSAB-Y 系列材料都是贏過 BpSAB 的；且因為氮上 4-biphenyl 取代較龐大(bulky)，所以此系列化合物的濃度淬熄現象都較小。

從本論文的化合物中，雖然可大略看出量子效率和相對重疊積分值與元件的外部量子效率和電流誘導淬熄效應的大小相關，但畢竟量子效率和相對重疊積分值皆是由很稀薄的溶液中求得，而 OLED 屬於一固態元件，其中的能量轉移機制必不完全相同，且 OLED 的放光不單單只是能量轉移，載子捕捉以及其他電學、光學方面的效應，也會影響到其發光效率和性質，因此只利用量子效率和相對重疊積分值並不足以準確決定 OLED 元件的表現，但仍是可利用來做為一預先判斷 OLED 發光效率的依據。

第六章、實驗

6.1 藥品

m-Toluidine : Aldrich, 99%

4-Bromobiphenyl : Aldrich, 98%

Phosphorus oxychloride (POCl_3) : Riedel-de Haën

2-Bromotoluene : Lancaster, 99%

3-Bromotoluene : Lancaster, 99%

4-Bromotoluene : ACROS, 99%

Potassium *tert*-butoxide : ACROS, 98+%

m-Anisidine : ACROS, 99%

3-Bromoaniline : Aldrich, 98%

Benzeneboronic acid : Lancaster, 98+%

Palladium(II) acetate : ACROS, 47.5% Pd

Dicyclohexylamine : ACROS, 99%

Potassium phosphate, anhydrous : Alfa Aesar, 97%

4,4'-Dibromobiphenyl : Aldrich, 98%

n-Butyl lithium : Aldrich, 2.5 M in hexane

Titanium(IV) chloride : SHOWA, 99%

α,α -Dichloromethyl methyl ether : Aldrich, 98%

1-Bromo-4-iodobenzene : Lancaster, 98%

4-Formylbenzeneboronic acid : Alfa Aesar, 97%

Diphenyl amine : ACROS, 99%

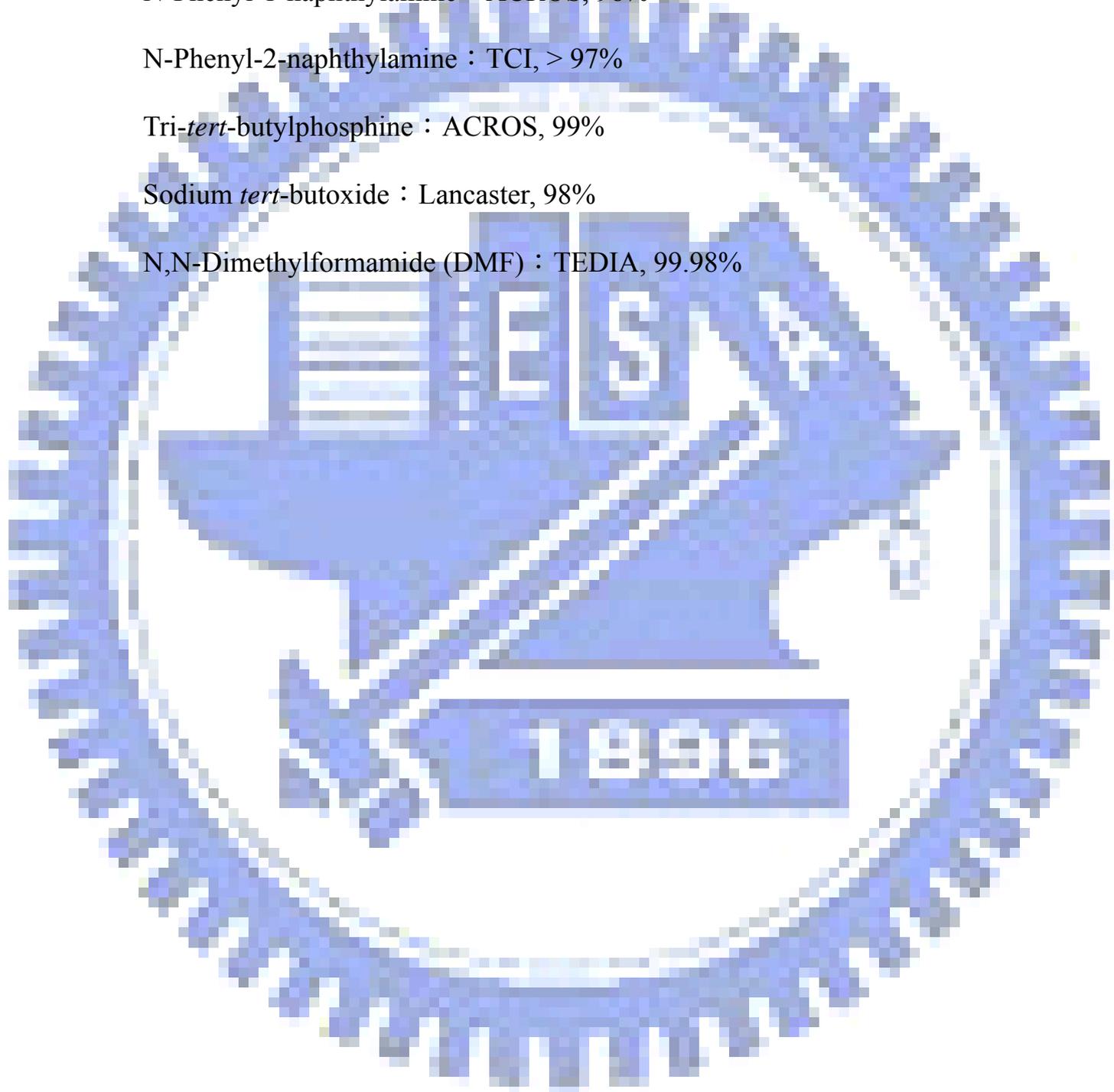
N-Phenyl-1-naphthylamine : ACROS, 98%

N-Phenyl-2-naphthylamine : TCI, > 97%

Tri-*tert*-butylphosphine : ACROS, 99%

Sodium *tert*-butoxide : Lancaster, 98%

N,N-Dimethylformamide (DMF) : TEDIA, 99.98%



6.2 儀器

- (1) 薄層色層分析法 (TLC) : Merck 5735 DC Silica Gel 60 F254
- (2) 管柱層析法 (Chromatography) : Merck 7734 Kiesel gel 60 (60~230 mesh)
- (3) 高效能液相層析法 (HPLC) : HEWLETT PACKARD SERIES 1100
- (4) 核磁共振光譜儀 (NMR) : VARIAN Unity-300 MHz
- (5) 質譜儀 (mass spectroscopy) : T-200 GC-Mass
- (6) 元素分析儀 (EA) : HERAEUS CHN-OS RAPID
- (7) 微差掃描卡計 (DSC) : PERKIN ELMER Pyris 1 DSC
- (8) 熱重量分析儀 (TGA) : PERKIN ELMER Pyris 1 TGA
- (9) 紫外-可見光吸收光譜儀 (UV-vis) : PERKIN ELMER Lambda 20
- (10) 螢光儀 (fluorometer) : PERKIN ELMER LS55
- (11) 循環伏特安培計 (CV) : CH INSTRUMENT CHI 604A
- (12) 真空薄膜蒸鍍機 (coater) : TRC 18 吋旋轉式 coater, 含六個基板, 兩個機動光罩, 八個電熱坩鍋, 五個震盪感應器, IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump
- (13) 分光光度計 (colorimeter) : PhotoResearch PR-650
- (14) 電源供應器 (programmable power supply) : KEITHLEY 2400

6.3 實驗步驟

4'-Bromo-biphenyl-4-carbaldehyde (化合物 3-1)

方法(1)

將 10 克的 4,4'-dibromobiphenyl (32.05 毫莫耳)放入裝置著氮氣球和加料管的三頸瓶中，利用真空幫浦置換氮氣數次後，加入除水過的 THF，之後利用乙酸乙酯和液態氮將溫度控制在 -78°C 以下；慢慢加入 14 毫升，2.5M 的 n-butyl lithium (35 毫莫耳)，加完後，將溫度控制在 -78°C 左右一小時，慢慢加入 6 毫升除水過的 DMF，攪拌一小時後，將反應回到室溫，在室溫下攪拌三小時；以 TLC 判斷反應狀況，反應完後，加水稀釋反應溶液，以 ether 萃取三次，ether 層以 Na_2SO_4 除水，濃縮掉溶劑後，以 hexane – acetone 9:1 的條件進行快速管柱層析，濃縮掉溶劑後，可得白色固體 5.4 克(產率約 65%)。參考 J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1141 (1997)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.95 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.71 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.60 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.49 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 191.8, 145.8, 138.5, 135.4, 132.1, 130.3, 128.8, 127.4, 122.9. **EIMS**: calcd MW = 259.98, $m/e = 260$ (M^+)

方法(2)

將 10 克的 4-bromobiphenyl (42.9 毫莫耳)放入裝置著氮氣球和加料管的三頸瓶中，利用真空幫浦置換氮氣數次後，加入除水過的 CH_2Cl_2 ，利用冰

浴將溫度控制在 0°C 左右；利用加料管慢慢滴入 5 毫升的 titanium(IV) chloride (45.6 毫莫耳)，攪拌一小時後，加入 4.3 毫升的 α,α -dichloromethyl methyl ether (47.54 毫莫耳)，反應物在室溫下攪拌至隔天後，倒入冰水中，以 EA 萃取，濃縮後，以 hexane – acetone 為 9:1 的條件進行快速管柱層析，濃縮掉溶劑後，可得白色固體 5.9 克 (產率約 53%)。參考 J. Heterocyclic Chem., **22**, 873 (1985)。

方法(3)

將 0.5 克的 1-bromo-4-iodobenzene (1.77 毫莫耳)和 0.29 克的 4-formylbenzeneboronic acid (1.93 毫莫耳)放入裝置氮氣球的三頸瓶中，加入 0.02 克的 palladium(II) acetate (0.09 毫莫耳)、0.03 克的 dicyclohexylamine (0.18 毫莫耳)及 0.04 克的 potassium phosphate (4.4 毫莫耳)，加入 50 毫升的乙醇，於室溫下攪拌；三小時後，以 TLC 片確定反應是否已完全；待完全反應後，將乙醇濃縮掉，以 EA 和水萃取，取有機層，以 EA – acetone 為 9:1 的比例進行快速管柱層析，濃縮掉溶劑後，可得白色固體 0.35 克 (產率為 76%)。

4'-Bromo-4-[2-(4-bromo-phenyl)-vinyl]-biphenyl (化合物 3-2)

取 250 毫升單頸瓶，將 5.2 克的化合物 4-1 (19.91 毫莫耳)和 6.1 克的 diethyl-4-bromobenzyl phosphonate (19.91 毫莫耳)溶於 DMF 中，在冰浴下慢慢加入 3.5 克的 potassium *tert*-butoxide (31.25 毫莫耳)，攪拌至隔天後，倒

入冰水中，過濾，以水和甲醇洗固體，乾燥，得淡黃色固體 6.1 g(產率約 74%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6) δ [ppm]: 7.71 (s, 4H), 7.65 (s, 4H), 7.57 (d, 4H, $J = 4.2$ Hz), 7.33 (d, 2H, $J = 4.2$ Hz). **EIMS**: calcd MW = 411.95, $m/e = 412$ (M^+).

4-*N,N*-Diphenylamino-4'-[2-(4-*N,N'*-diphenylamino-phenyl)-vinyl]biphenyl (SK-1)

取 100 毫升三頸瓶，將 0.3 克之化合物 4-2 (0.72 毫莫耳)、0.27 克之 diphenylamine (1.59 毫莫耳)、8 毫克之 palladium(II) acetate (0.04 毫莫耳)、16 毫克之 *tri-tert*-butylphosphine (0.08 毫莫耳) 及 0.21 克之 sodium *tert*-butoxide (2.16 毫莫耳) 於 50 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以二氯甲烷進行快速管柱層析，得黃色固體約 0.4 克 (產率約 94%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.54-7.55 (m, 4H), 7.49 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.40 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.25-7.39 (m, 9H), 7.11-7.14 (m, 10H), 7.02-7.07 (m, 7H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.6, 147.5, 147.3, 147.2, 139.4, 136.2, 134.6, 131.6, 129.3, 127.9, 127.5, 127.3, 126.74, 126.7, 126.6, 124.5, 124.4, 123.8, 123.6, 123.0, 122.9. **FABMS**: calcd MW = 590.27, $m/e = 590$ (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_2$: C, 89.46; H, 5.80; N, 4.74. Found: C, 89.61; H, 6.07; N, 4.47.

4-*N,N*-(2-Naphthylphenylamino)-4'-{2-[4-*N',N'*-(2-naphthylphenylamino-phenyl)]-vinyl}biphenyl (SK-2)

取 100 毫升三頸瓶，將 0.3 克之化合物 4-2(0.72 毫莫耳)、0.35 克之 *N*-phenyl-1-naphthylamine (1.59 毫莫耳)、8 毫克之 palladium(II) acetate (0.04 毫莫耳)、16 毫克之 tri-*tert*-butylphosphine (0.08 毫莫耳)及 0.21 克之 sodium *tert*-butoxide (2.16 毫莫耳)於 50 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以二氯甲烷進行快速管柱層析，得黃色固體約 0.3 克 (產率約 60%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.89-7.96 (m, 4H), 7.78 (dd, 2H, J = 8, 2.5 Hz), 7.32-7.54 (m, 16H), 7.19-7.22 (m, 4H), 6.94-7.12 (m, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 148.2, 148.1, 148.0, 147.8, 143.3, 143.2, 139.4, 136.1, 135.3, 133.6, 131.3, 131.2, 130.6, 129.1, 128.4, 127.9, 127.4, 127.3, 127.2, 126.9, 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 126.3, 126.2, 126.1, 124.2, 124.1, 122.3, 122.2, 122.1, 122.0, 121.6, 121.4. FABMS: calcd MW =690.30, *m/e* = 691 (M+1)⁺. Anal. Calcd for C₅₂H₃₈N₂: C, 90.40; H, 5.54; N, 4.05. Found: C, 90.50; H, 5.99; N, 4.01.

4-*N,N*-(2-Naphthylphenylamino)-4'-{2-[4-*N',N'*-(2-naphthylphenylamino-phenyl)]-vinyl}biphenyl (SK-3)

取 100 毫升三頸瓶，將 0.3 克之化合物 4-2 (0.72 毫莫耳)、0.35 克之 *N*-phenyl-2-naphthylamine (1.59 毫莫耳)、8 毫克之 palladium(II) acetate (0.04

毫莫耳)、16 毫克之 tri-*tert*-butylphosphine (0.08 毫莫耳)及 0.21 克之 sodium *tert*-butoxide (2.16 毫莫耳)於 50 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以二氯甲烷進行快速管柱層析，得黃色固體約 0.31 克 (產率約 60%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.72-7.77 (m, 4H), 7.51-7.62 (m, 8H), 7.46-7.48 (m, 2H), 7.27-7.43 (m, 12H), 7.15-7.19 (m, 6H), 7.02-7.12 (m, 6H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 147.6, 147.5, 147.3, 147.1, 145.3, 145.2, 139.4, 136.2, 134.8, 134.4, 134.4, 131.8, 130.2, 130.1, 129.4, 129.0, 128.0, 127.6, 127.5, 127.4, 127.0, 126.8, 126.7, 126.3, 124.7, 124.6, 124.6, 124.5, 124.1, 123.9, 123.3, 123.2, 120.7, 120.6. **FABMS**: calcd MW =690.30, *m/e* = 691 (M+1)⁺. Anal. Calcd for C₅₂H₃₈N₂: C, 90.40; H, 5.54; N, 4.05. Found: C, 90.49; H, 5.84; N, 4.05.

4-*N,N*-[Bis(4-biphenyl)amino]-4'-{2-[4-*N',N'*-Bis(4-biphenyl)amino-phenyl]-vinyl}biphenyl (SK-4)

取 100 毫升三頸瓶，將 0.5 克之化合物 4-2 (1.21 毫莫耳)、0.85 克之 bis(4-biphenyl)amine (2.66 毫莫耳)、13 毫克之 palladium(II) acetate (0.06 毫莫耳)、24 毫克之 tri-*tert*-butylphosphine (0.12 毫莫耳)及 0.35 克之 sodium *tert*-butoxide (3.63 毫莫耳)於 50 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以二氯甲烷進行快速管柱層析，得黃色固體約 0.95 克 (產率約 88%)。¹H NMR (500 MHz,

CDCl₃) δ [ppm]:7.51-7.60 (m, 22H), 7.41-7.46 (m, 10H), 7.30-7.33 (m, 4H), 7.21-7.25 (m, 10H), 7.04-7.17 (m, 4H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 147.0, 146.9, 146.8, 146.7, 140.6, 140.5, 139.4, 136.3, 135.8, 135.7, 135.0, 132.0, 128.8, 127.9, 127.6, 127.5, 126.9, 126.8, 126.8, 126.7, 124.5, 124.5, 124.4, 124.1. **FABMS**: calcd MW = 894.40, *m/e* = 895 (M+1)⁺. Anal. Calcd for C₆₈H₅₀N₂: C, 91.24; H, 5.63; N, 3.13. Found: C, 91.28; H, 5.83; N, 3.09.

Bis-biphenyl-4-yl-*m*-tolyl-amine (2a)

取 500 毫升三頸瓶，將 5 毫升之 *m*-toluidine (46.85 毫莫耳)、24 克之 4-bromobiphenyl (103.07 毫莫耳)、0.52 克之 palladium(II) acetate (2.34 毫莫耳)、0.95 克之 tri-*tert*-butylphosphine (4.68 毫莫耳)及 13.5 克之 sodium *tert*-butoxide (140.55 毫莫耳)於 250 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以二氯甲烷進行快速管柱層析，最後以丙酮清洗固體，得白色固體約 17.14 克 (產率約 89%)。 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.56-7.60 (m, 4H), 7.47-7.52 (m, 4H), 7.40-7.45 (m, 4H), 7.28-7.34 (m, 4H), 7.15-7.21 (m, 5H), 6.97-7.01 (m, 2H), 6.89 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 2.30 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 147.4, 147.1, 140.6, 139.2, 135.2, 129.1, 128.7, 127.8, 126.8, 126.6, 125.4, 124.2, 124.0, 122.0, 21.4. **EIMS**: calcd MW = 411.20, *m/e* = 411 (M⁺).

4-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-2-methyl-benzaldehyde (3a)

取 250 毫升三頸瓶，將 5 克 2a (12.17 毫莫耳) 溶於 100 毫升的二氯甲烷中，於此溶液中，加入 10 毫升 DMF，並在冰浴下，以加料管緩慢滴入 1.5 毫升之 POCl₃ (15.82 毫莫耳)，滴入完成後，反應溶液繼續攪拌至隔天；將反應溶液倒入冰塊及飽和醋酸鈉水溶液中，以二氯甲烷萃取，將有機層濃縮，並以甲醇清洗固體，可得淡黃色固體 4.91 克 (產率 92%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 10.09 (s, 1H), 7.67 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.56-7.63 (m, 6H), 7.31-7.52 (m, 8H), 7.25-7.29 (m, 3H), 7.18 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 6.99 (dd, 1H, J = 8.4, 2.4 Hz), 6.89 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 2.57 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 190.8, 152.1, 145.4, 142.5, 140.2, 137.6, 133.8, 128.8, 128.3, 127.8, 127.6, 127.3, 126.8, 126.6, 126.3, 124.0, 122.4, 117.8, 19.9. EIMS: calcd MW = 439.19, *m/e* = 439 (M⁺).

Bis-biphenyl-4-yl-[3-methyl-4-(2-[1,1',4',1'']terphenyl-4-yl-vinyl)-phenyl]amine (BpSAB-Me)

取 250 毫升單頸瓶，將 1 克 3a (2.28 毫莫耳) 和 0.87 克 [1,1',4',1'']terphenyl-4-ylmethyl-phosphonic acid diethyl ester (2.28 毫莫耳) 溶於 50 毫升的 DMF 中，待兩者溶解後，緩慢加入 0.5 克之 potassium *tert*-butoxide (4.56 毫莫耳)，在氮氣下攪拌至隔天；將溶液倒入水中，會有黃色固體析出，過濾，並以甲醇清洗固體，接著以二氯甲烷進行快速管柱層析，濃縮後，可得黃色固體 1.24 克 (產率 82%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.65-7.73 (m,

8H), 7.57-7.62 (m, 7H), 7.53 (d, 4H, $J = 9$ Hz), 7.42-7.49 (m, 6H), 7.31-7.38 (m, 4H), 7.22 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.01-7.04 (m, 3H), 2.40 (s, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 146.8, 146.7, 140.7, 146.6, 140.2, 139.6, 139.5, 137.1, 135.6, 131.1, 128.8, 128.7, 128.1, 127.9, 127.5, 127.4, 127.2, 127.0, 126.9, 126.7, 126.2, 126.0, 125.8, 124.4, 122.2, 20.1. **FABMS**: calcd MW = 665.31, $m/e = 666$ ($\text{M}+1$)⁺. Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{39}\text{N}$: C, 91.99; H, 5.90; N, 2.43. Found: C, 91.99; H, 6.20; N, 1.78.

***m*-Tolyl-di-*o*-tolyl-amine (2b)**

取 500 毫升三頸瓶，將 4 毫升之 *m*-toluidine (37.48 毫莫耳)、9.9 毫升之 2-bromotoluene (82.46 毫莫耳)、0.42 克之 palladium(II) acetate (1.87 毫莫耳)、0.76 克之 tri-*tert*-butylphosphine (3.74 毫莫耳) 及 10.8 克之 sodium *tert*-butoxide (112.44 毫莫耳) 於 250 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以乙酸乙酯-正己烷為 1:3 進行快速管柱層析，將溶劑濃縮後，得淡黃色液體約 8.54 克 (產率約 79%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.18 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.01-7.14 (m, 5H), 6.95 (dd, 2H, $J = 7.8, 1.5$ Hz), 6.68 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 6.45-6.51 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.00 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 148.6, 146.2, 138.6, 134.6, 131.5, 128.6, 127.4, 126.8, 124.5, 121.3, 120.8, 117.4, 21.5, 18.9. **EIMS**: calcd MW = 287.17, $m/e = 287$ (M^+).

4-(Di-*o*-tolyl-amino)-2-methyl-benzaldehyde (3b)

取 250 毫升三頸瓶，將 2 克 2b (6.96 毫莫耳) 溶於 50 毫升的二氯甲烷中，於此溶液中，加入 10 毫升 DMF，並在冰浴下，以加料管緩慢滴入 0.9 毫升之 POCl₃ (9.66 毫莫耳)，滴入完成後，反應溶液繼續攪拌至隔天；將反應溶液倒入冰塊及飽和醋酸鈉水溶液中，以二氯甲烷萃取，將有機層濃縮，並以甲醇清洗固體，可得淡黃色固體 1.98 克 (產率 90%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 10.02 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.25-7.28 (m, 2H), 7.14-7.20 (m, 4H), 7.05 (m, 2H), 6.46 (dd, 1H, J = 8.4, 2.4 Hz), 6.36 (s, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.09 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 190.7, 152.4, 144.1, 142.6, 135.1, 134.1, 131.8, 128.1, 127.3, 126.2, 119.2, 114.7, 20.0, 18.9. EIMS: calcd MW = 315.16, m/e = 315 (M⁺).

[3-Methyl-4-(2-[1,1';4',1'']terphenyl-4-yl-vinyl)-phenyl]-di-*o*-tolyl-amine (*o*-TSAB-Me)

取 250 毫升單頸瓶，將 1 克 3b (3.17 毫莫耳) 和 1.2 克 [1,1';4',1'']terphenyl-4-ylmethyl-phosphonic acid diethyl ester (3.17 毫莫耳) 溶於 50 毫升的 DMF 中，待兩者溶解後，緩慢加入 0.53 克之 potassium *tert*-butoxide (6.34 毫莫耳)，在氮氣下攪拌至隔天；將溶液倒入水中，會有黃色固體析出，過濾，並以甲醇清洗固體，接著以二氯甲烷進行快速管柱層析，濃縮後，可得黃色固體 1.24 克 (產率 73%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.62-7.71 (m, 8H), 7.57 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.44-7.47 (m, 3H), 7.30-7.37 (m, 2H), 7.21 (d, 2H,

$J = 7.5$ Hz), 7.07-7.15 (m, 4H), 6.92-7.00 (m, 3H), 6.49-6.53 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.04 (s, 6H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 148.7, 145.8, 140.7, 140.5, 139.7, 139.2, 137.4, 136.7, 134.8, 131.6, 128.8, 128.4, 127.5, 127.5, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.7, 126.3, 125.9, 124.8, 121.3, 117.9. **FABMS**: calcd MW = 541.28, $m/e = 542$ ($\text{M}+1$)⁺. Anal. Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}$: C, 90.90; H, 6.51; N, 2.59. Found: C, 90.88; H, 6.86; N, 2.45.

Tri-*m*-tolyl-amine (2c)

取 500 毫升三頸瓶，將 4 毫升之 *m*-toluidine (37.48 毫莫耳)、9.9 毫升之 3-bromotoluene (82.46 毫莫耳)、0.42 克之 palladium(II) acetate (1.87 毫莫耳)、0.76 克之 tri-*tert*-butylphosphine (3.74 毫莫耳) 及 10.8 克之 sodium *tert*-butoxide (112.44 毫莫耳) 於 250 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以乙酸乙酯-正己烷為 1:3 進行快速管柱層析，將溶劑濃縮後，得棕色固體約 8.91 克 (產率約 83%)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.11 (m, 3H), 6.85-6.89 (m, 6H), 6.80 (d, 3H, 7.5 Hz), 2.25 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.9, 138.9, 128.9, 124.8, 123.3, 121.4, 21.4. **EIMS**: calcd MW = 287.17, $m/e = 287$ (M^+).

4-(Di-*m*-tolyl-amino)-2-methyl-benzaldehyde (3c)

取 250 毫升三頸瓶，將 2 克 2c (6.96 毫莫耳) 溶於 50 毫升的二氯甲烷中，

於此溶液中，加入 10 毫升 DMF，並在冰浴下，以加料管緩慢滴入 0.9 毫升之 POCl₃ (9.66 毫莫耳)，滴入完成後，反應溶液繼續攪拌至隔天；將反應溶液倒入冰塊及飽和醋酸鈉水溶液中，以二氯甲烷萃取，將有機層濃縮，並以甲醇清洗固體，可得淡黃色固體 1.84 克 (產率 84%)。 ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 10.03 (s, 1H), 7.59 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.22 (m, 2H), 6.95-6.99 (m, 6H), 6.81 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 6.72 (s, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.30 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 191.0, 152.9, 146.3, 142.6, 139.9, 134.0, 129.7, 127.3, 127.1, 126.1, 123.8, 121.7, 117.1, 21.6, 20.2. EIMS: calcd MW = 315.16, m/e = 315 (M⁺).

[3-Methyl-4-(2-[1,1';4',1'']terphenyl-4-yl-vinyl)-phenyl]-di-*m*-tolyl-amine
(*m*-TSAB-Me)

取 250 毫升單頸瓶，將 1 克 **3c** (3.17 毫莫耳) 和 1.2 克 [1,1';4',1'']terphenyl-4-ylmethyl-phosphonic acid diethyl ester (3.17 毫莫耳) 溶於 50 毫升的 DMF 中，待兩者溶解後，緩慢加入 0.53 克之 potassium *tert*-butoxide (6.34 毫莫耳)，在氮氣下攪拌至隔天；將溶液倒入水中，會有黃色固體析出，過濾，並以甲醇清洗固體，接著以二氯甲烷進行快速管柱層析，濃縮後，可得黃色固體 1.3 克 (產率 76%)。 ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.64-7.71 (m, 8H), 7.59 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.51 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.45-7.48 (m, 2H), 7.32-7.38 (m, 2H), 7.13-7.16 (m, 2H), 6.99 (d, 1H, J = 16 Hz), 6.84-6.93 (m, 8H), 2.35 (s, 3H), 2.27 (s, 6H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 147.6,

147.4, 140.7, 140.1, 139.6, 139.4, 139.1, 137.2, 136.8, 130.3, 129.0, 128.8, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.1, 126.0, 125.2, 125.1, 123.7, 121.7, 121.5, 21.4, 20.0. **FABMS**: calcd MW = 541.28, $m/e = 542 (M+1)^+$. Anal. Calcd for $C_{41}H_{35}N$: C, 90.90; H, 6.51; N, 2.59. Found: C, 90.58; H, 6.48; N, 2.56.

***m*-Tolyl-di-*p*-tolyl-amine (2d)**

取 500 毫升三頸瓶，將 4 毫升之 *m*-toluidine (37.48 毫莫耳)、14.1 克之 4-bromotoluene (82.44 毫莫耳)、0.25 克之 palladium(II) acetate (1.11 毫莫耳)、0.5 克之 tri-*tert*-butylphosphine (2.47 毫莫耳)及 10.8 克之 sodium *tert*-butoxide (112.44 毫莫耳)於 250 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以乙酸乙酯-正己烷為 1:3 進行快速管柱層析，將溶劑濃縮後，得黃色固體約 9.33 克 (產率約 87%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.10 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.04 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 6.97 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz), 6.86 (s, 1H), 6.82 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 6.76 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 148.2, 145.5, 138.8, 132.1, 129.7, 128.8, 124.3, 123.7, 122.7, 120.3, 21.4, 20.8. **EIMS**: calcd MW = 287.17, $m/e = 287 (M^+)$.

4-(Di-*p*-tolyl-amino)-2-methyl-benzaldehyde (3d)

取 250 毫升三頸瓶，將 2 克 2d (6.96 毫莫耳)溶於 50 毫升的二氯甲烷中，

於此溶液中，加入 10 毫升 DMF，並在冰浴下，以加料管緩慢滴入 0.9 毫升之 POCl₃ (9.66 毫莫耳)，滴入完成後，反應溶液繼續攪拌至隔天；將反應溶液倒入冰塊及飽和醋酸鈉水溶液中，以二氯甲烷萃取，將有機層濃縮，並以甲醇清洗固體，可得淡綠色固體 1.78 克 (產率 81%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 10.01 (s, 1H), 7.57 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.14 (d, 4H, J = 8.1 Hz), 7.04-7.08 (m, 4H), 6.78 (dd, 1H, J = 8.7, 2.4 Hz), 6.68 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 2.51 (s, 3H), 2.35 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 190.6, 152.7, 143.5, 142.4, 134.8, 133.8, 130.3, 126.4, 120.5, 115.9, 20.9, 19.9. EIMS: calcd MW = 315.16, m/e = 315 (M⁺).

[3-Methyl-4-(2-[1,1';4',1'']terphenyl-4-yl-vinyl)-phenyl]-di-*p*-tolyl-amine
(*p*-TSAB-Me)

取 250 毫升單頸瓶，將 1 克 **3d** (3.17 毫莫耳) 和 1.2 克 [1,1';4',1'']terphenyl-4-ylmethyl-phosphonic acid diethyl ester (3.17 毫莫耳) 溶於 50 毫升的 DMF 中，待兩者溶解後，緩慢加入 0.53 克之 potassium *tert*-butoxide (6.34 毫莫耳)，在氮氣下攪拌至隔天；將溶液倒入水中，會有黃色固體析出，過濾，並以甲醇清洗固體，接著以二氯甲烷進行快速管柱層析，濃縮後，可得黃色固體 1.21 克 (產率 70%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.63-7.71 (m, 8H), 7.58 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.45-7.49 (m, 3H), 7.31-7.38 (m, 2H), 7.07 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 7.01 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 6.96 (d, 1H, J = 16 Hz), 6.85-6.88 (m, 2H), 2.33 (s, 9H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 147.6, 145.2, 140.7, 140.1,

139.6, 139.3, 137.2, 136.8, 132.5, 129.9, 129.7, 128.8, 127.5, 127.3, 127.3, 127.2, 127.2, 127.0, 126.8, 126.1, 125.9, 124.7, 124.0, 120.5, 20.8, 20.1.

FABMS: calcd MW = 541.28, $m/e = 542 (M+1)^+$. Anal. Calcd for $C_{41}H_{35}N$: C, 90.90; H, 6.51; N, 2.59. Found: C, 90.50; H, 6.86; N, 2.42.

Bis-biphenyl-4-yl-(3-methoxy-phenyl)-amine (2e)

取 250 毫升三頸瓶，將 2 毫升之 *m*-anisidine (17.8 毫莫耳)、8.7 克之 4-bromobiphenyl (37.38 毫莫耳)、0.2 克之 palladium(II) acetate (0.89 毫莫耳)、0.4 克之 tri-*tert*-butylphosphine (1.78 毫莫耳) 及 5.1 克之 sodium *tert*-butoxide (53.4 毫莫耳) 於 100 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以二氯甲烷進行快速管柱層析，將溶劑濃縮後，得棕色固體約 6.16 克 (產率約 81%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.58 (d, 4H, J = 7.5 Hz), 7.50 (d, 4H, J = 8.7 Hz), 7.43 (m, 4H), 7.29-7.34 (m, 2H), 7.17-7.22 (m, 5H), 6.72-6.77 (m, 2H), 6.62 (dd, 1H, J = 8.1, 2.4 Hz), 3.75 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 148.8, 146.8, 140.6, 135.5, 129.9, 128.7, 127.8, 126.9, 126.7, 124.4, 116.9, 110.2, 108.4, 55.3. **EIMS:** calcd MW = 427.19, $m/e = 427 (M^+)$.

4-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-2-methoxy-benzaldehyde (3e)

取 250 毫升三頸瓶，將 2 克 2e (4.68 毫莫耳) 溶於 50 毫升的二氯甲烷中，於此溶液中，加入 10 毫升 DMF，並在冰浴下，以加料管緩慢滴入 0.6 毫升

之 POCl_3 (6.44 毫莫耳)，滴入完成後，反應溶液繼續攪拌至隔天；將反應溶液倒入冰塊及飽和醋酸鈉水溶液中，以二氯甲烷萃取，將有機層濃縮，並以甲醇清洗固體，可得淡綠色固體 1.56 克 (產率 73%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 10.26 (s, 1H), 7.57-7.72 (m, 9H), 7.43-7.48 (m, 4H), 7.33-7.38 (m, 2H), 7.26-7.30 (m, 4H), 6.66 (dd, 1H, $J = 8.7, 1.5$ Hz), 6.58 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz), 3.74 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 187.9, 145.3, 140.1, 137.8, 130.0, 128.8, 128.2, 127.3, 126.8, 126.4, 118.6, 112.9, 102.4, 55.5. **EIMS**: calcd MW = 455.19, $m/e = 455$ (M^+).

Bis-biphenyl-4-yl-[3-methoxy-4-(2-[1,1';4',1'']terphenyl-4-yl-vinyl)-phenyl]-amine (BpSAB-OMe)

取 250 毫升單頸瓶，將 0.5 克 **3e** (1.1 毫莫耳)和 0.42 克[1,1';4',1'']terphenyl-4-ylmethyl-phosphonic acid diethyl ester (1.1 毫莫耳)溶於 50 毫升的 DMF 中，待兩者溶解後，緩慢加入 0.2 克之 potassium *tert*-butoxide (1.65 毫莫耳)，在氮氣下攪拌至隔天；將溶液倒入水中，會有黃色固體析出，過濾，並以甲醇清洗固體，接著以二氯甲烷進行快速管柱層析，濃縮後，可得黃色固體 0.59 克 (產率 79%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.60-7.72 (m, 14H), 7.51-7.54 (m, 5H), 7.42-7.48 (m, 6H), 7.31-7.38 (m, 3H), 7.23-7.26 (5H), 7.11 (d, 1H, $J = 16.5$ Hz), 6.73-6.77 (m, 2H), 3.77 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 157.7, 148.1, 146.6, 140.7, 140.5, 140.0, 139.7, 139.2, 137.5, 135.8, 128.8, 128.7, 127.8, 127.5, 127.3, 127.2, 127.1, 127.1, 127.0, 126.9,

126.8, 126.7, 124.6, 123.2, 121.4, 116.6, 107.0, 55.7. **FABMS**: calcd MW = 681.30, $m/e = (M+2)^+$. Anal. Calcd for $C_{51}H_{39}NO$: C, 89.83; H, 5.77; N, 2.05. Found: C, 89.94; H, 5.81; N, 2.05.

Biphenyl-3-ylamine (1c)

取 250 毫升三頸瓶，將 5 毫升之 3-bromoaniline (45.92 毫莫耳)、6.72 克 benzenboronic acid (55.1 毫莫耳)、0.31 克 palladium(II) acetate (1.38 毫莫耳)、0.5 克 dicyclohexylamine (2.76 毫莫耳)及 29.25 克 potassium phosphate (137.76 毫莫耳)加入 100 毫升的乙醇中，在室溫下攪拌約三小時；反應完全後，將溶液濃縮乾，以乙酸乙酯及水萃取，將有機層濃縮乾後，以乙酸乙酯-正己烷為 1:10 之沖提液進入管柱層析，可得淡黃色液體 7.22 克 (產率 93%)。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.52-7.55 (m, 2H), 7.36-7.40 (m, 2H), 7.27-7.32 (m, 1H), 7.16-7.22 (m, 1H), 6.95-6.98 (m, 1H), 6.85 (d, 1H, $J = 1.2$ Hz), 6.61 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 3.64 (s, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 146.6, 142.3, 141.2, 129.6, 128.6, 127.1, 127.0, 117.5, 114.0, 113.8. **EIMS**: calcd MW = 169.09, $m/e = 169$ (M^+).

Biphenyl-3-yl-bis-biphenyl-4-yl-amine (2f)

取 250 毫升三頸瓶，將 2 克之 1c (11.83 毫莫耳)、5.8 克之 4-bromobiphenyl (24.84 毫莫耳)、0.13 克之 palladium(II) acetate (0.59 毫莫耳)、0.26 克之 tri-*tert*-butylphosphine (1.18 毫莫耳)及 3.4 克之 sodium *tert*-butoxide (35.49 毫

莫耳)於 100 毫升之甲苯中，在氮氣下，加熱迴流八小時；待回至室溫，以乙酸乙酯和水萃取，取有機層，濃縮乾，再以二氯甲烷進行快速管柱層析，將溶劑濃縮後，以丙酮清洗固體，得棕色固體約 4.71 克 (產率約 84%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.59 (d, 4H, J = 8.1 Hz), 7.50-7.54 (m, 6H), 7.22-7.45 (m, 16H), 7.15 (d, 1H, J = 7.8 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 148.0, 146.9, 142.5, 140.6, 135.5, 129.7, 128.8, 128.7, 127.9, 127.4, 127.1, 126.9, 126.7, 124.2, 123.4, 123.2, 121.9. EIMS: calcd MW = 473.21, *m/e* = 473 (M⁺).

5-(Bis-biphenyl-4-yl-amino)-biphenyl-2-carbaldehyde (3f)

取 250 毫升三頸瓶，將 2 克 2f (4.22 毫莫耳)溶於 50 毫升的二氯甲烷中，於此溶液中，加入 10 毫升 DMF，並在冰浴下，以加料管緩慢滴入 0.71 毫升之 POCl₃ (7.60 毫莫耳)，滴入完成後，反應溶液繼續攪拌至隔天；將反應溶液倒入冰塊及飽和醋酸鈉水溶液中，以二氯甲烷萃取，將有機層濃縮，並以甲醇清洗固體，可得淡綠色固體 1.71 克 (產率 81%)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 9.80 (s, 1H), 7.93 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.57-7.61 (m, 8H), 7.29-7.47 (m, 15H), 7.13 (dd, 1H, J = 8.7, 2.4 Hz), 7.04 (d, 1H, J = 2.4 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 190.7, 152.0, 147.8, 145.3, 140.2, 137.9, 137.8, 129.9, 129.2, 128.8, 128.3, 128.2, 128.0, 127.3, 126.9, 126.8, 126.3, 121.1, 119.4. EIMS: calcd MW = 501.21, *m/e* = 501 (M⁺).

Bis-biphenyl-4-yl-[6-(2-[1,1';4',1'']terphenyl-4-yl-vinyl)-biphenyl-3-yl]-amine (BpSAB-Ph)

取 250 毫升單頸瓶，將 1 克 **3f** (2.0 毫莫耳) 和 0.76 克 [1,1';4',1'']terphenyl-4-ylmethyl-phosphonic acid diethyl ester (2.0 毫莫耳) 溶於 50 毫升的 DMF 中，待兩者溶解後，緩慢加入 0.34 克之 potassium *tert*-butoxide (3.0 毫莫耳)，在氮氣下攪拌至隔天；將溶液倒入水中，會有黃色固體析出，過濾，並以甲醇清洗固體，接著以二氯甲烷進行快速管柱層析，濃縮後，可得黃色固體 1.14 克 (產率 78%)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.72 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.67 (s, 4H), 7.64 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 7.58-7.61 (m, 6H), 7.53 (d, 4H, J = 8.5 Hz), 7.31-7.47 (m, 15H), 7.25-7.28 (m, 5H), 7.13-7.20 (m, 3H), 7.03 (d, 1H, J = 15 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 146.6, 140.7, 140.6, 140.5, 140.1, 139.6, 139.4, 137.0, 135.8, 129.8, 128.8, 128.7, 128.1, 127.9, 127.5, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.8, 126.7, 125.2, 124.6, 123.1. **FABMS**: calcd MW = 727.32, *m/e* = 728 (M+1)⁺. Anal. Calcd for C₅₆H₄₁N: C, 92.40; H, 5.68; N, 1.92. Found: C, 91.57; H, 5.93; N, 1.73.

6.4 發光體的紫外-可見光吸收與溶液螢光光譜測量

取微量的待測物溶於 HPLC 級的甲苯(toluene)中，利用紫外-可見光吸收光譜儀測量發光體之吸收度，並稀釋配置的溶液濃度以控制吸收度 < 0.05，再將此溶液放入螢光光譜儀中，量測溶液螢光光譜。兩者的測量範圍分別為 300 ~ 600 nm 及 380~600 nm。

6.5 氧化還原電位測量

取 10^{-3} 莫耳的 $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ 做為電解質，溶劑為 10 毫升的 dichloromethane，以氮氣除氧 5 分鐘，以此溶液測試儀器狀況是否可行且是否有污染，在確認無污染後，放置 10^{-5} 莫耳的待測物於此溶液中，除氧 5 分鐘，測量其 CV 圖譜，待量測完所有欲掃描的圖譜後，再放置 10^{-5} 莫耳的 ferrocene 於相同溶液中，同樣需除氧 5 分鐘，再測量此溶液的 CV 圖，得 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc^+) 的氧化電位以做為內部參考電位，取圖譜上的值加以運算即可得所需資料。本實驗以白金電極為工作電極 (working electrode)，細白金絲為輔助電極 (counter electrode)，在透明 cell 內裝入銀絲及空白試劑作為參考電極 (reference electrode)，以每秒 0.05 V 的速率進行掃描。

6.6 固態 DSC 的測量

取 5~10 mg 的樣品裝入鋁製的樣品槽中，在通入氮氣 (50 ml/min) 下，以 10 °C/min 二段式升溫和冷卻即可以得到 DSC thermograms。並由圖譜判斷一些熱性質，如：玻璃轉移溫度 (T_g) 和熔點 (T_m)。

6.7 固態 TGA 的測量

取 5~10 mg 的樣品裝入白金製的樣品槽中，在通入氮氣 (100 ml/min) 下，以 10 °C/min 的升溫速率由 30 °C 升至 700 °C，即可得熱重量損失對溫度的關係圖，可得到材料的裂解溫度 (T_d)

6.8 光譜電化學的測量

光譜電化學是結合了循環伏安法和紫外-可見光吸收光譜的測量方式，其工作電極為金箔，輔助電極為不鏽鋼片，而參考電極為表層是氯化銀的銀；同樣是準備 10^{-3} 莫耳的電解質和 10^{-5} 莫耳的待測物溶於 10 毫升的二氯甲烷中，在放入電極後，每增加 0.05 V 測一次紫外-可見光吸收光譜，如此可得知待測物在氧化或還原狀況時的吸收光譜。

6.9 元件的製作與測量

將厚度 0.7 mm，面電阻 $10 \Omega/\square$ 的 ITO 玻璃切割成 40 mm × 40 mm 的大小，經過有機溶液、清潔劑及去離子水的超音波震盪與清洗、電漿的表

面處理及活化後，置於高真空($<10^{-6}$ torr)下，以 2 Å/sec 的速率蒸鍍 NPB 與 Alq₃ 則分別以 4 Å/sec 的速率蒸鍍，在 NPB 與 Alq₃ 間的發光層，是以 1Å/sec 的速率蒸鍍主發光體材料 MADN，同時以不同的相對速率蒸鍍摻雜材料以得到不同的摻雜濃度。最後再以 0.1 Å/sec 的速率蒸鍍 LiF、以 10 Å/sec 的速率蒸鍍 Al。

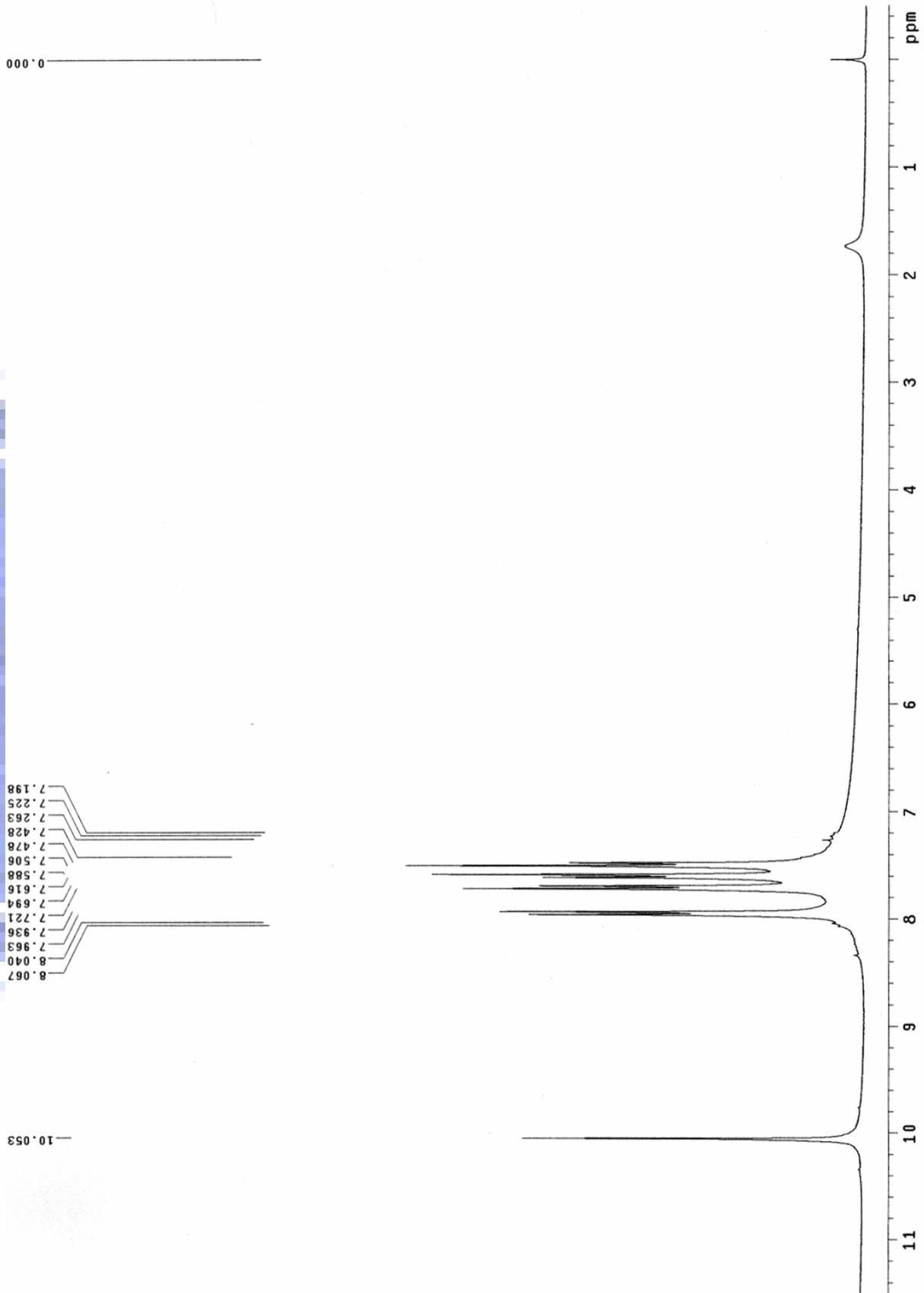
元件製成後，在 LabVIEW 程式控制下，以 KEITHLEY 供給電流，PR-650 量測元件光譜、亮度與色度等性質，並記錄相關數據。

附錄

化合物 3-1 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	156
化合物 3-1 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	157
化合物 3-2 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	158
SK-1 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	159
SK-1 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	160
SK-2 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	161
SK-2 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	162
SK-3 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	163
SK-3 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	164
SK-4 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	165
SK-4 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	166
化合物 2a 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	167
化合物 2a 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	168
化合物 3a 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	169
化合物 3a 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	170
BpSAB-Me 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	171
BpSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	172
化合物 2b 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	173

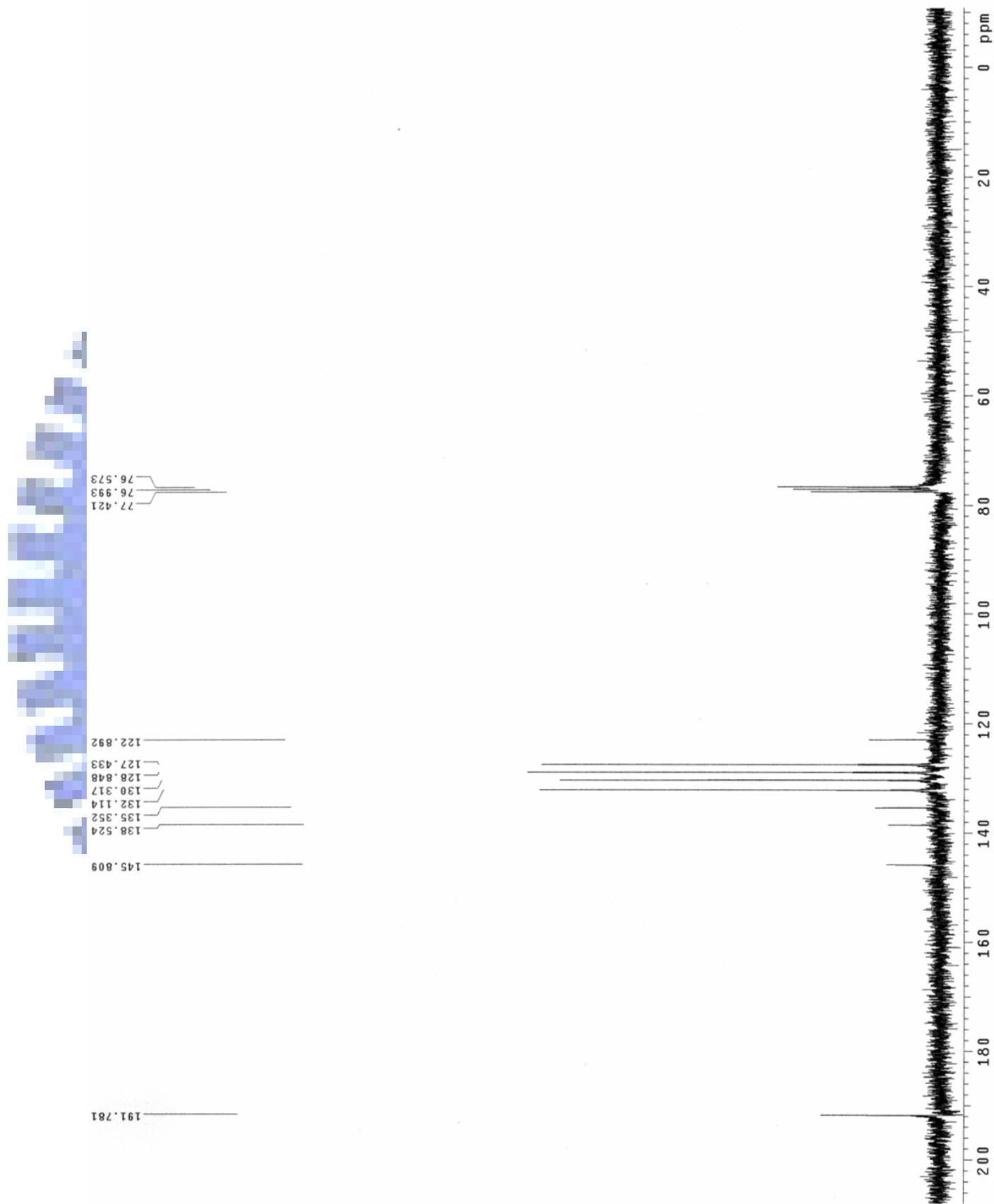
化合物 2b 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	174
化合物 3b 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	175
化合物 3b 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	176
<i>o</i> -TSAB-Me 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	177
<i>o</i> -TSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	178
化合物 2c 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	179
化合物 2c 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	180
化合物 3c 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	181
化合物 3c 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	182
<i>m</i> -TSAB-Me 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	183
<i>m</i> -TSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	184
化合物 2d 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	185
化合物 2d 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	186
化合物 3d 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	187
化合物 3d 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	188
<i>p</i> -TSAB-Me 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	189
<i>p</i> -TSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	190
化合物 2e 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	191
化合物 2e 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	192

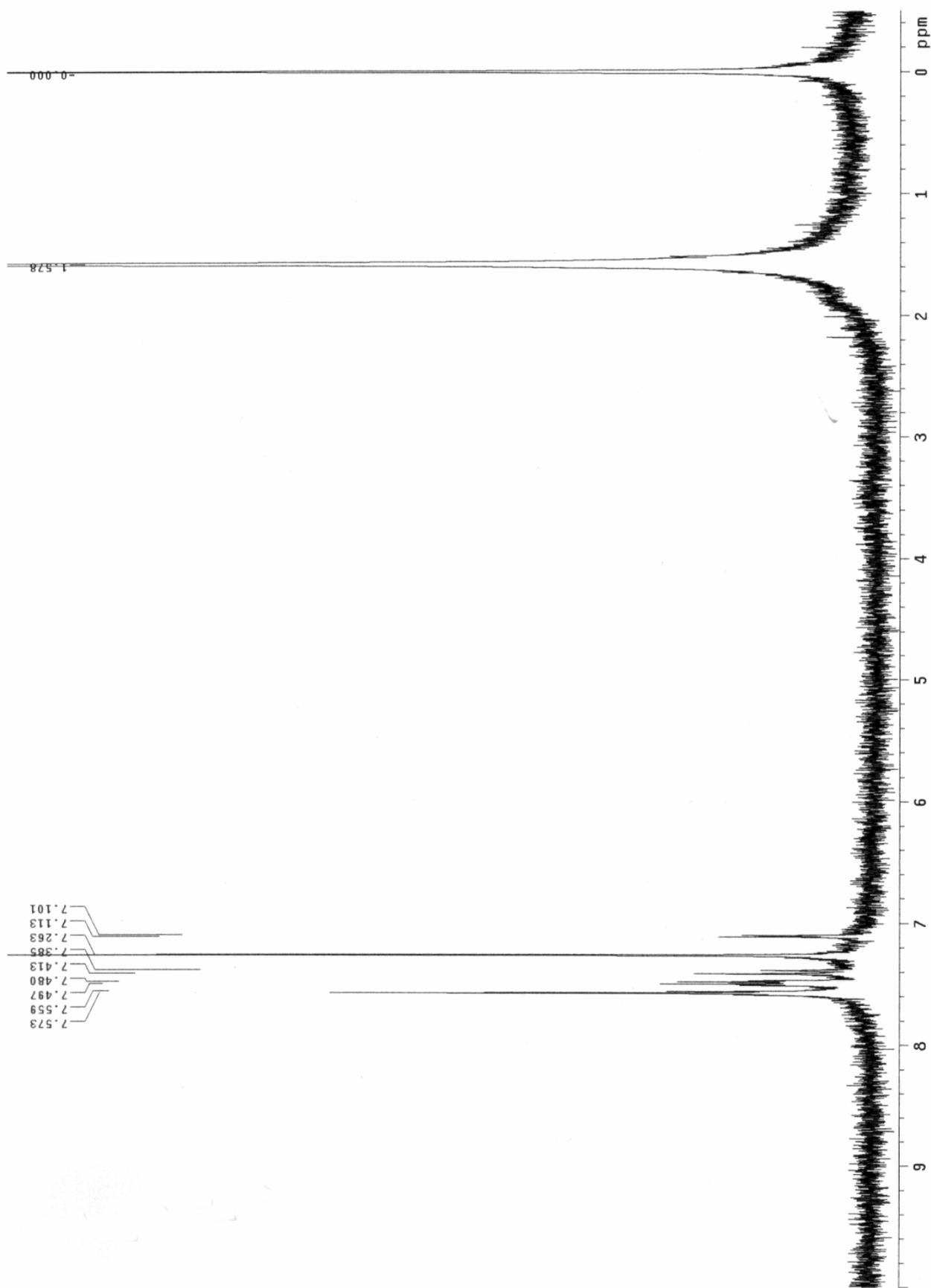
化合物 3e 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	193
化合物 3e 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	194
BpSAB-OMe 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	195
BpSAB-OMe 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	196
化合物 1c 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	197
化合物 1c 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	198
化合物 2f 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	199
化合物 2f 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	200
化合物 3f 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	201
化合物 3f 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	202
BpSAB-Ph 之 ^1H 核磁共振圖譜.....	203
BpSAB-Ph 之 ^{13}C 核磁共振圖譜.....	204



化合物 3-1 之 ^1H 核磁共振光譜圖

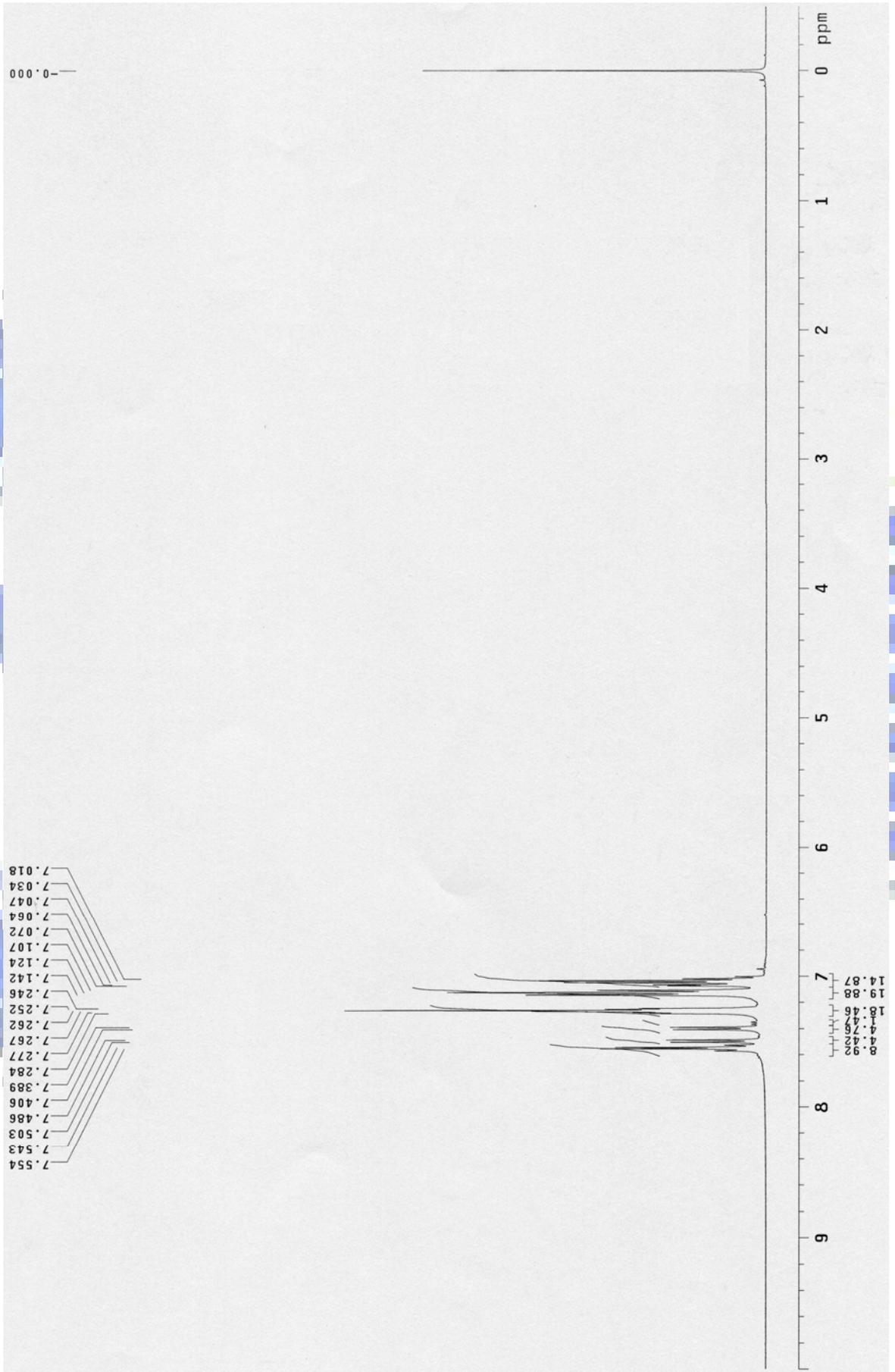
化合物 3-1 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

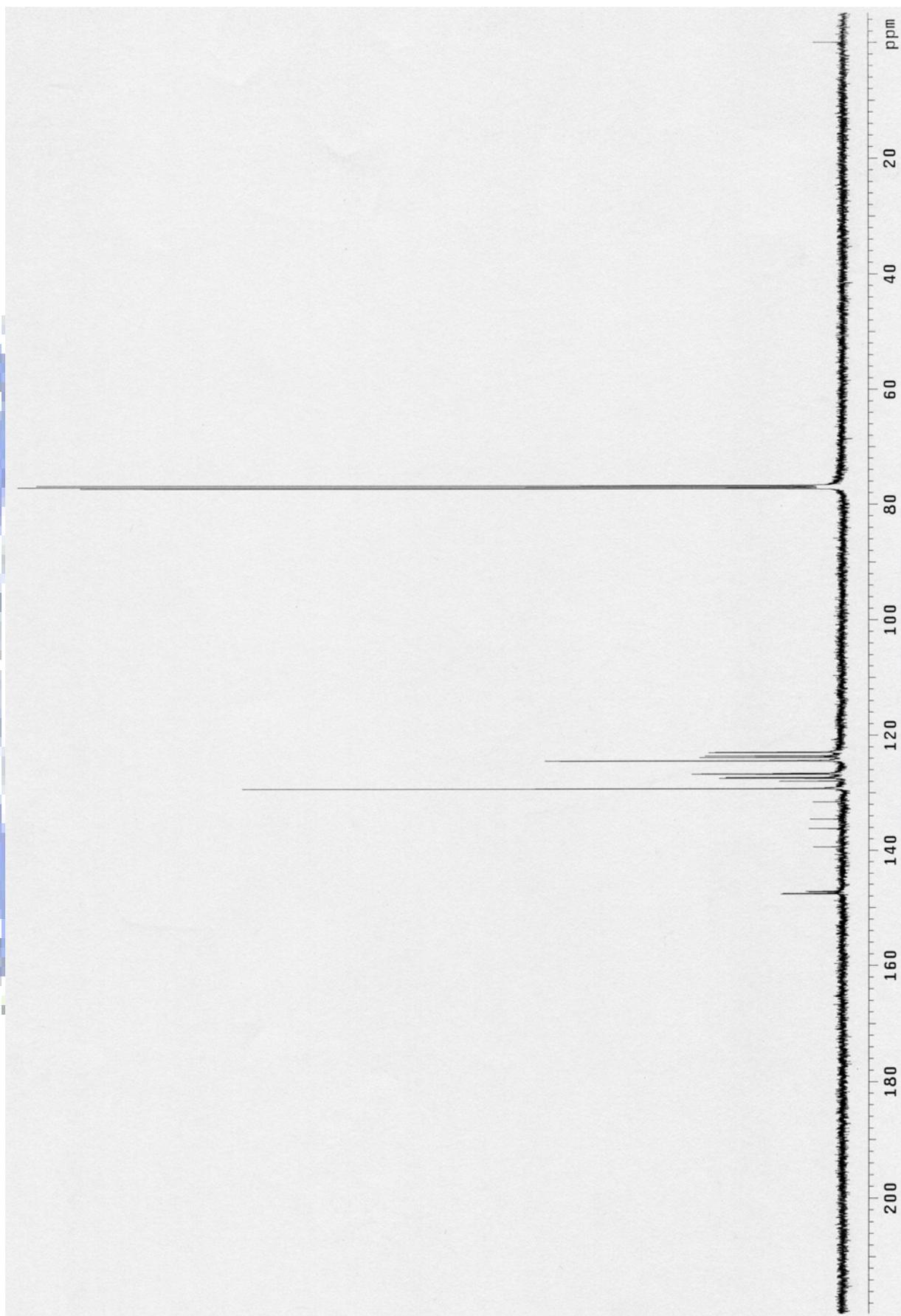




化合物 3-2 之 ^1H 核磁共振光譜圖

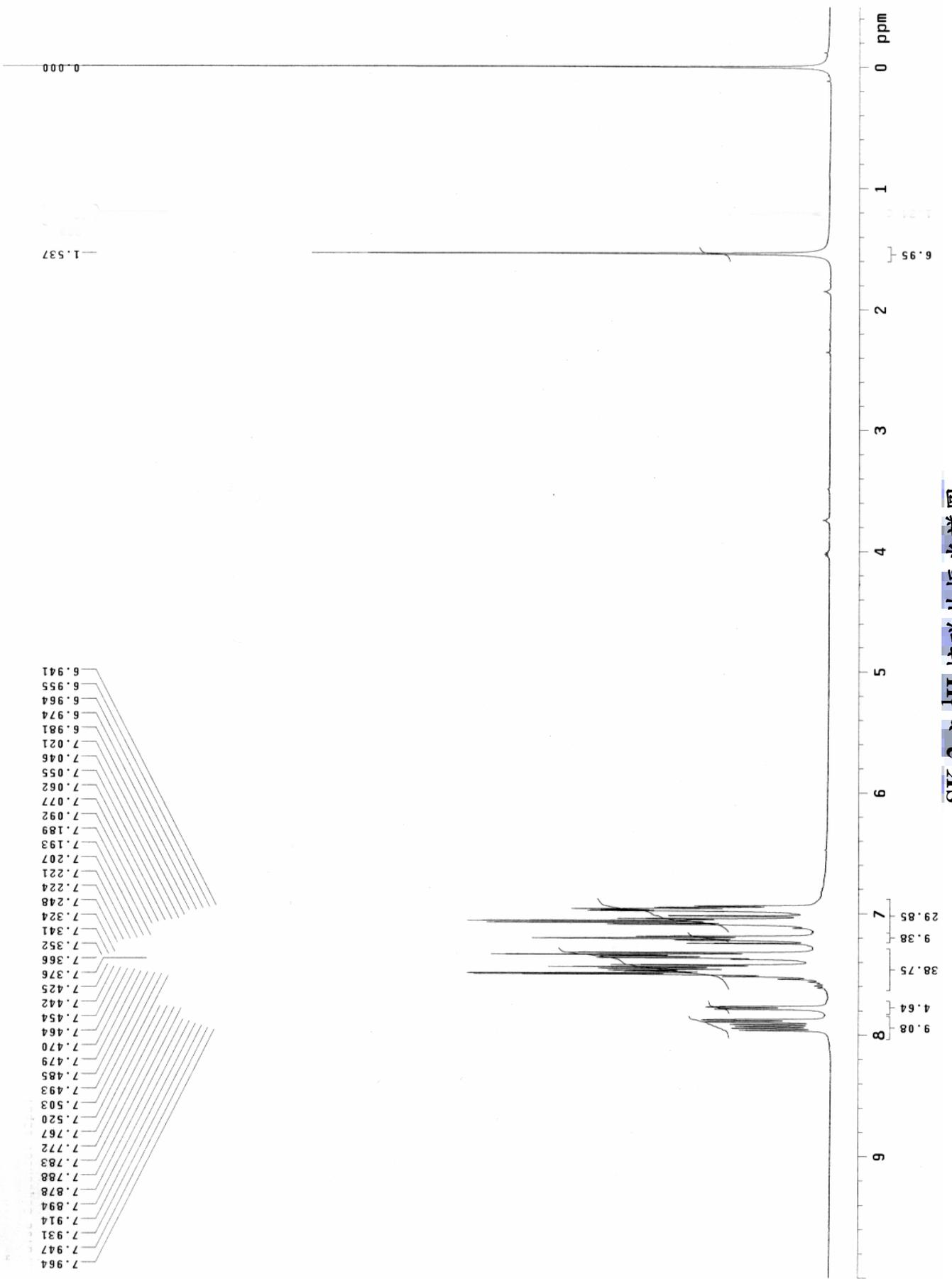
SK-1 之 ^1H 核磁共振光譜圖

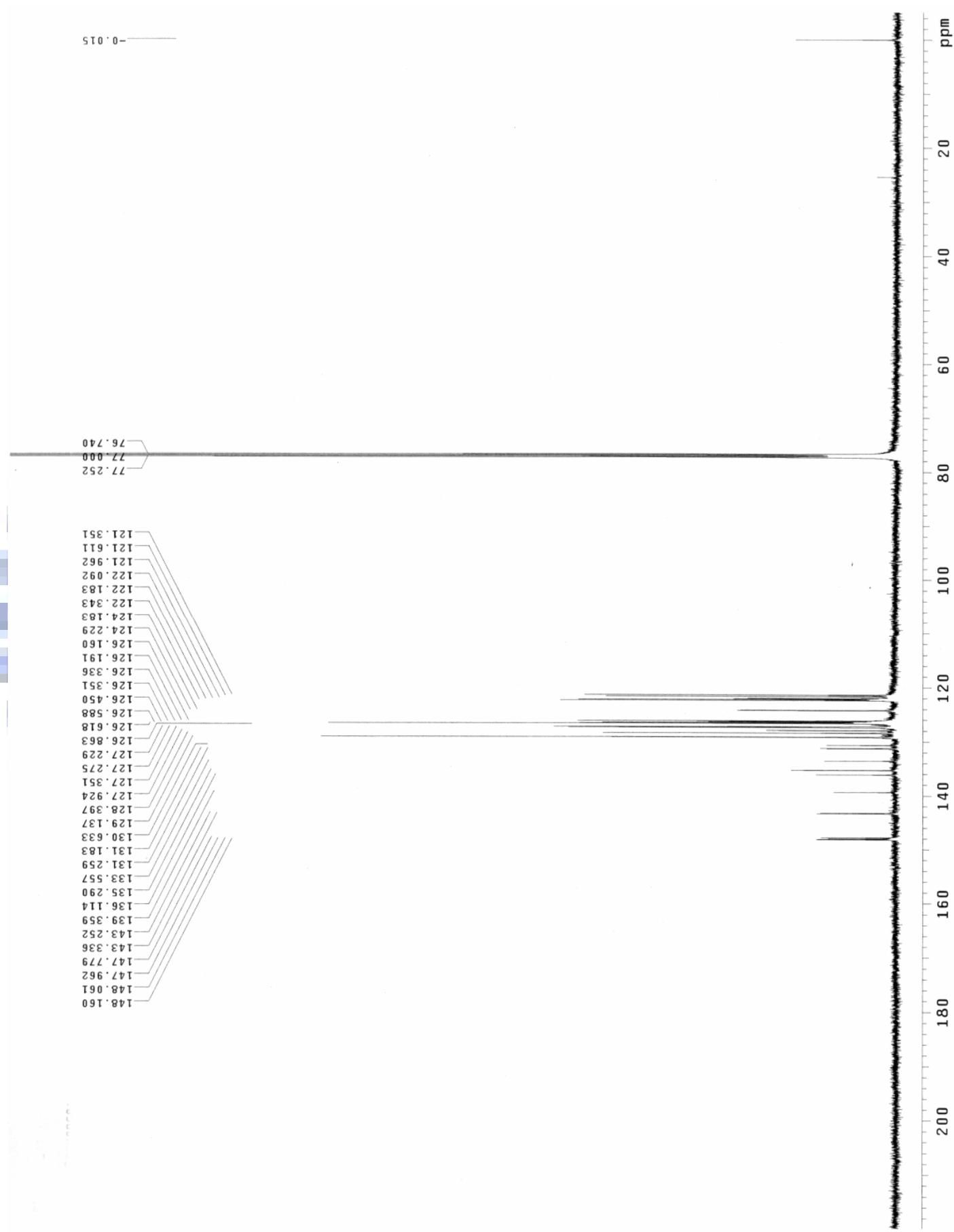




SK-1 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

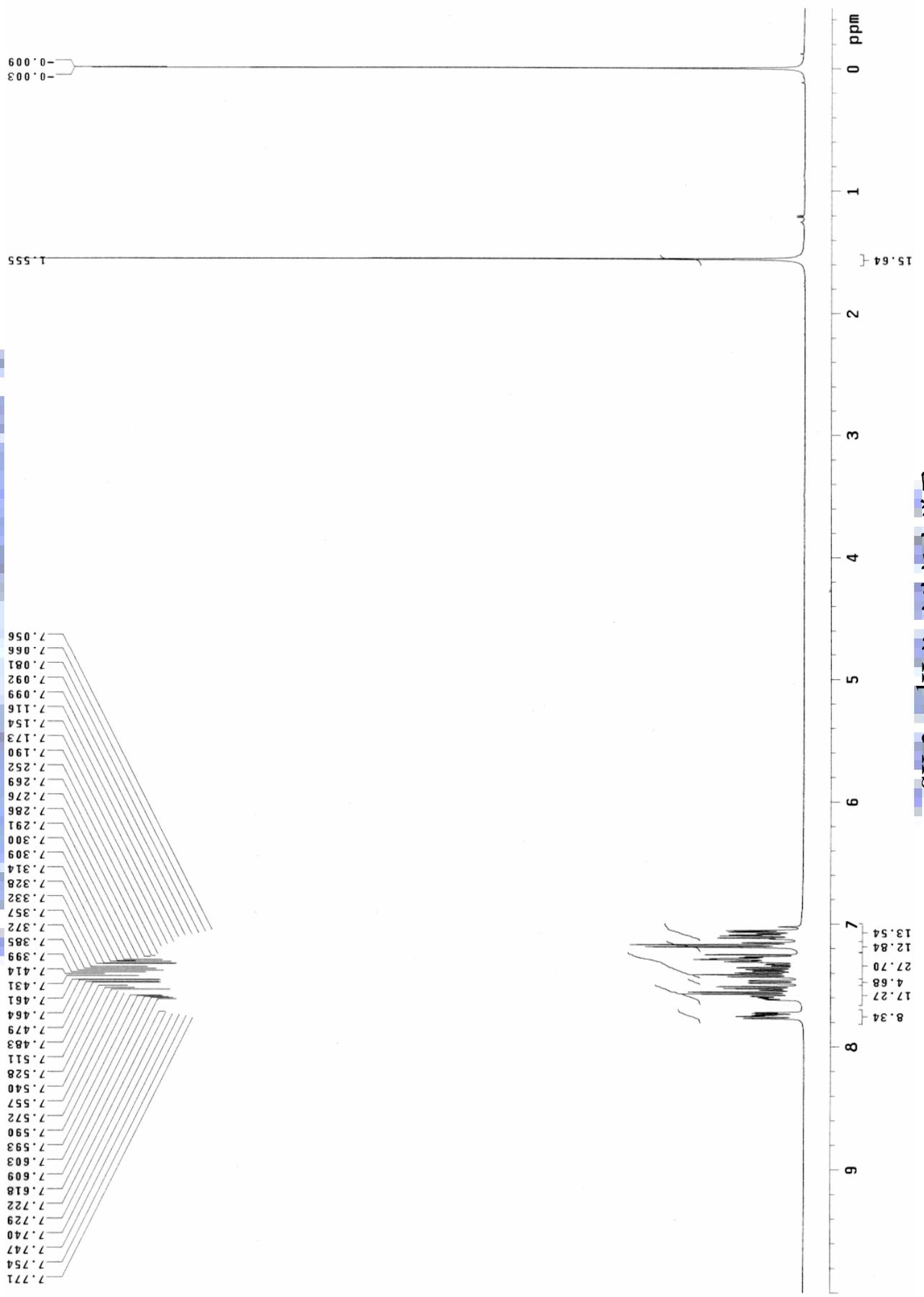
SK-2之¹H核磁共振光譜圖

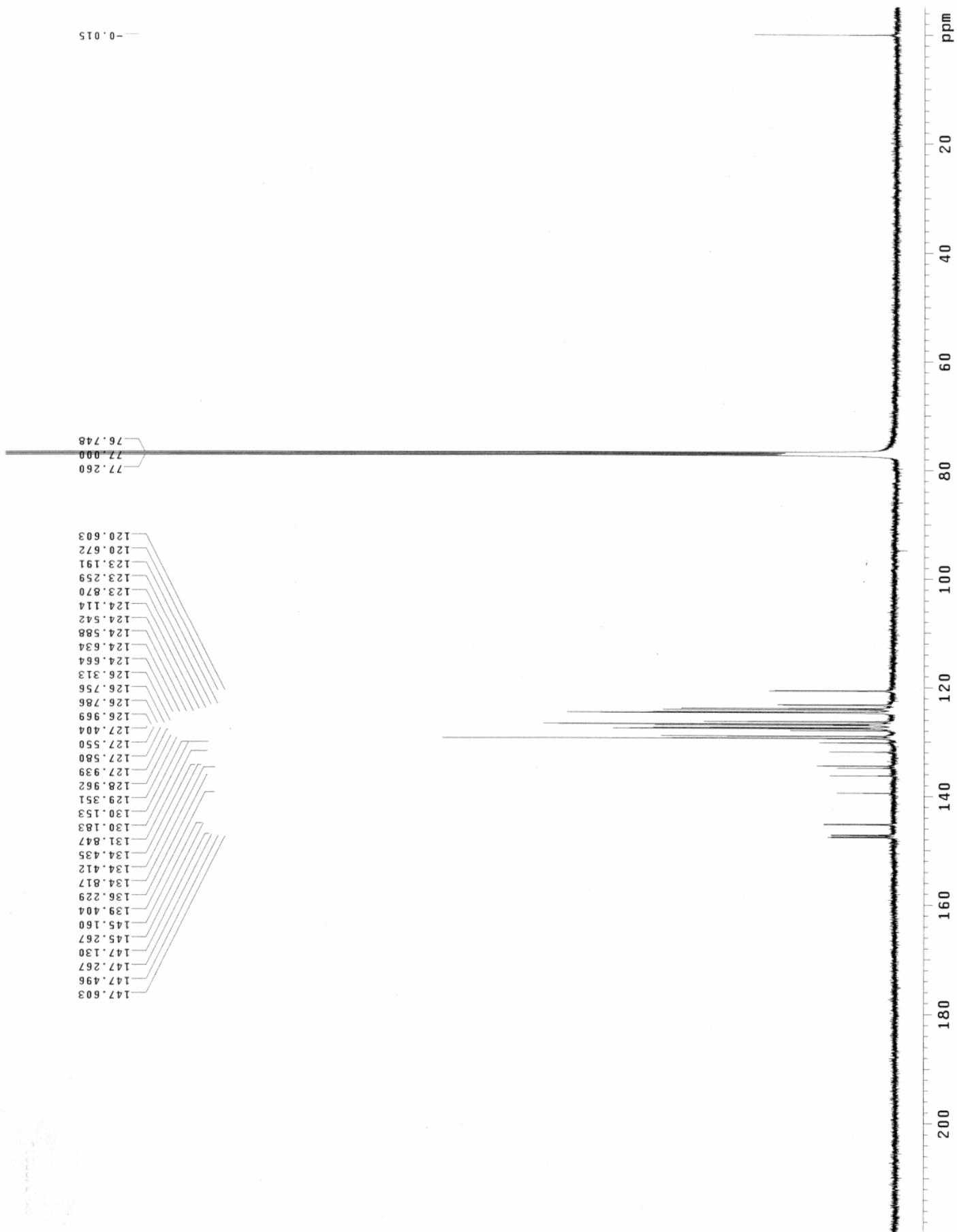




SK-2之¹³C核磁共振光谱图

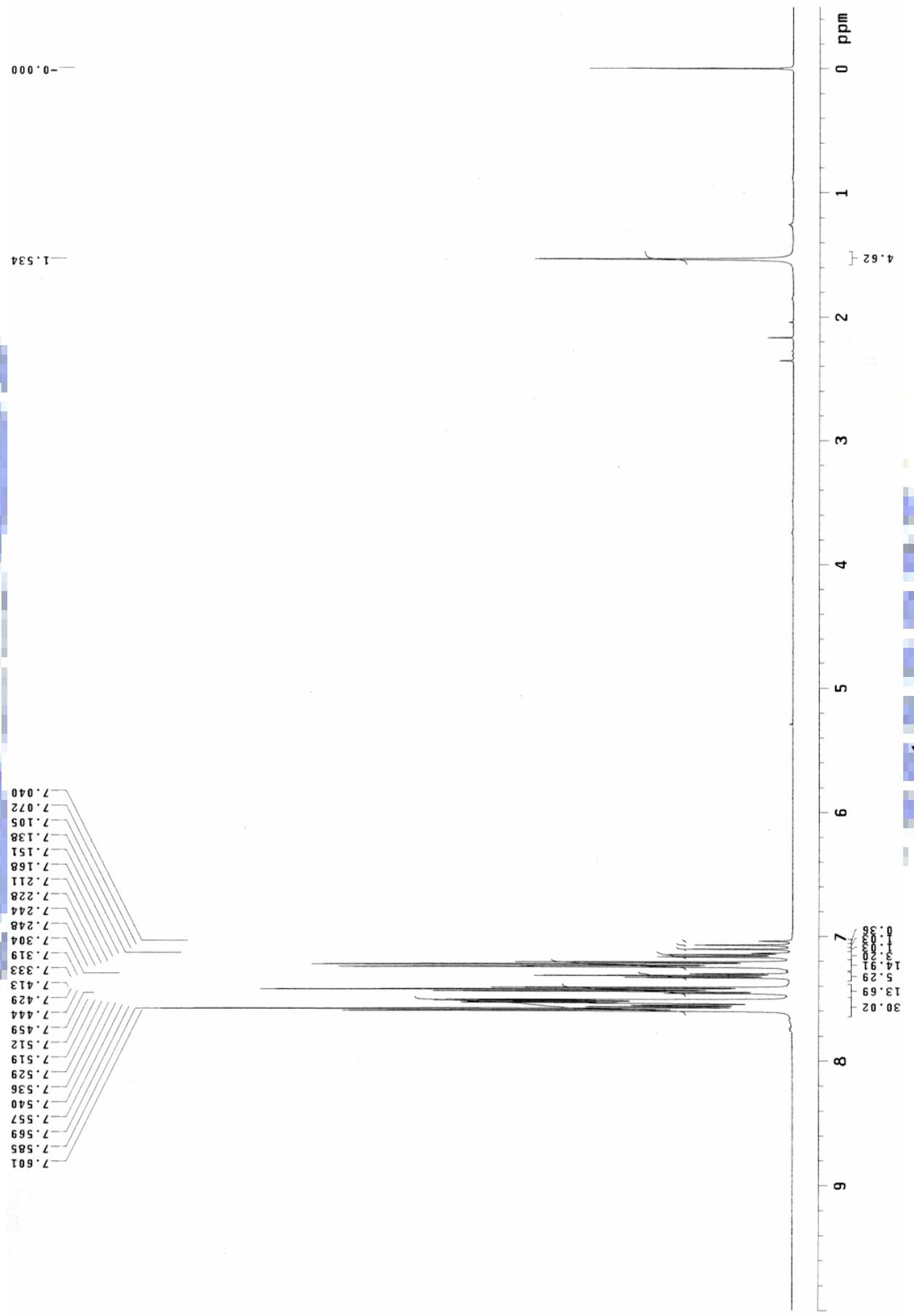
SK-3 之 ¹H 核磁共振光譜圖

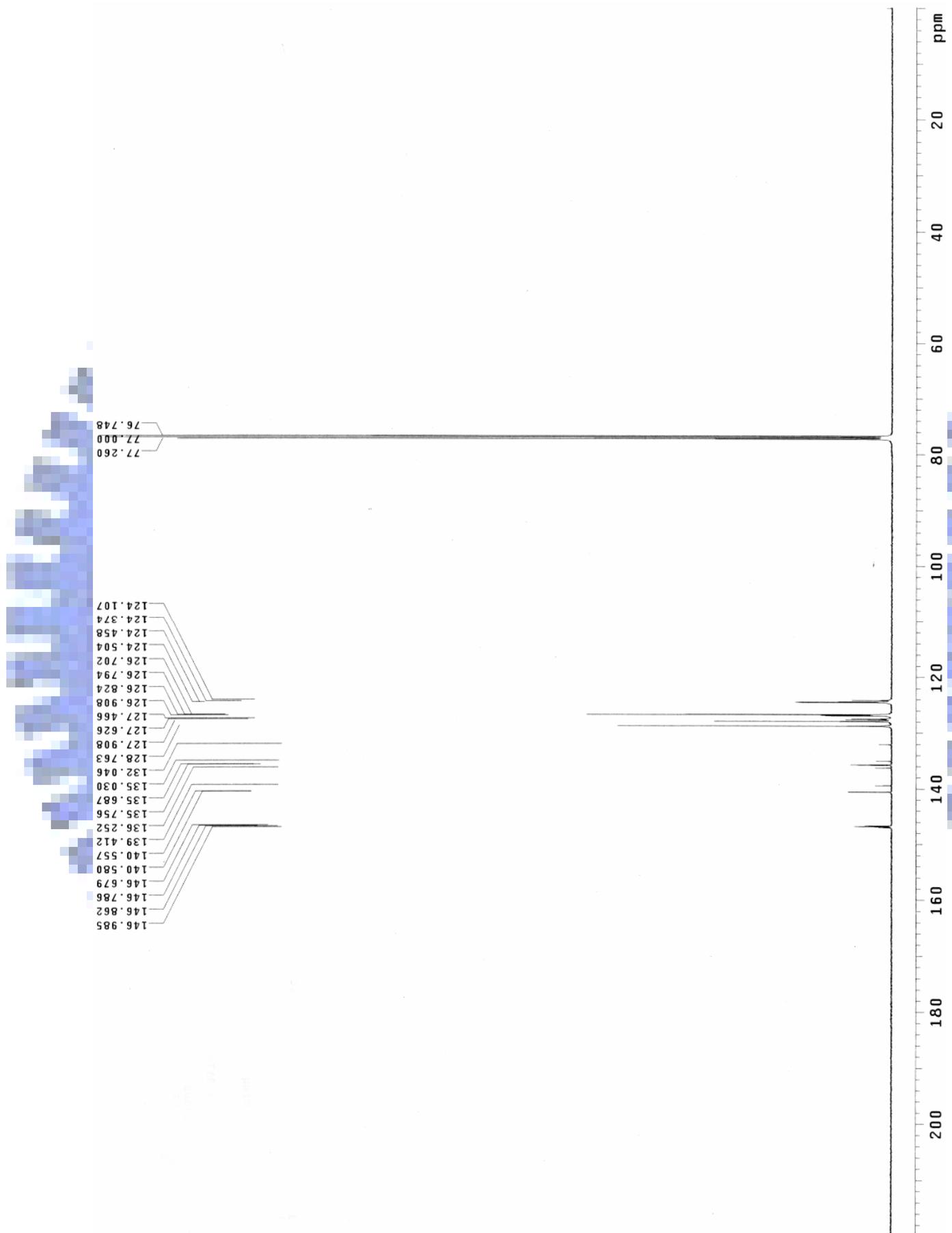




SK-3 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

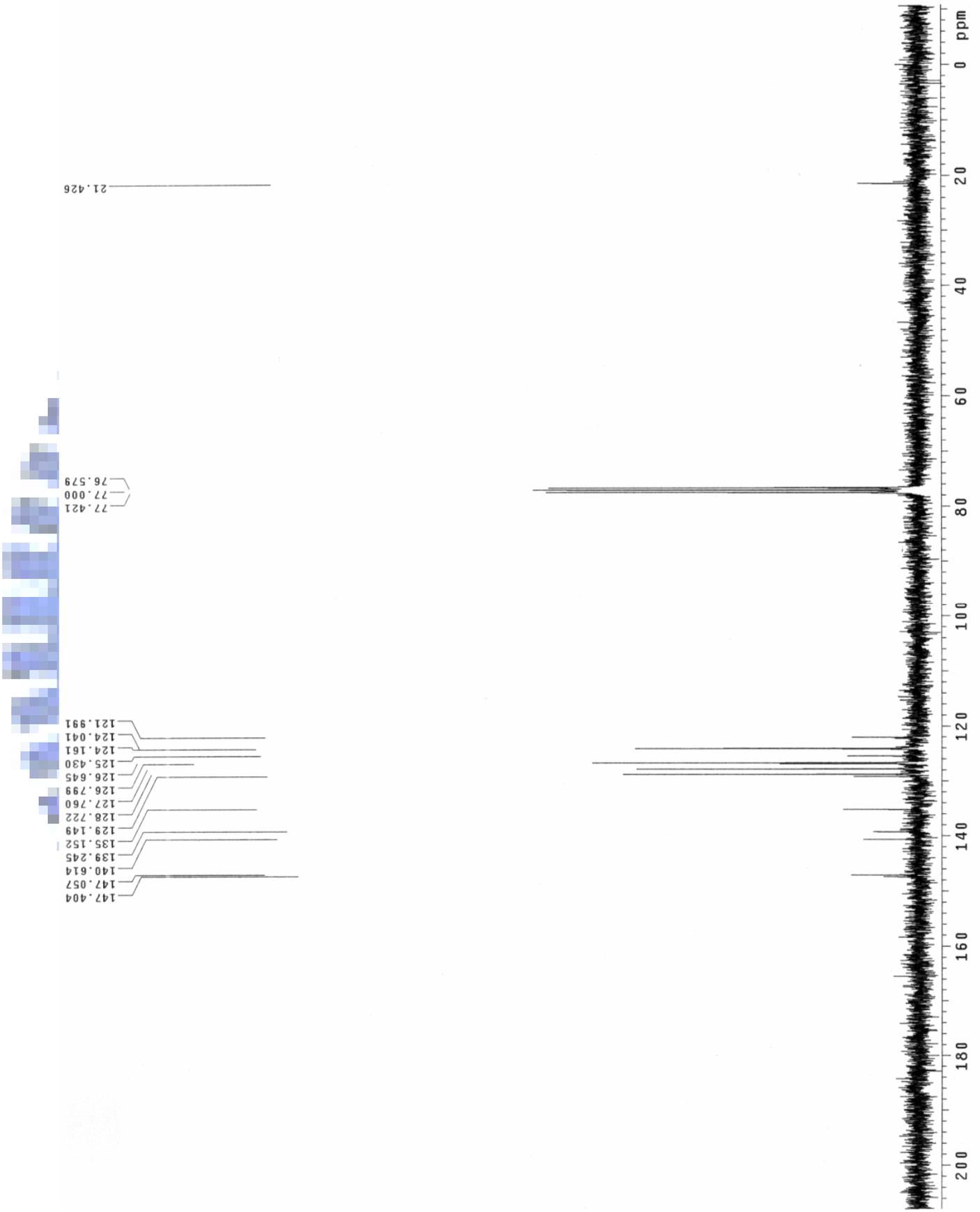
SK-4 之 ^1H 核磁共振光譜圖



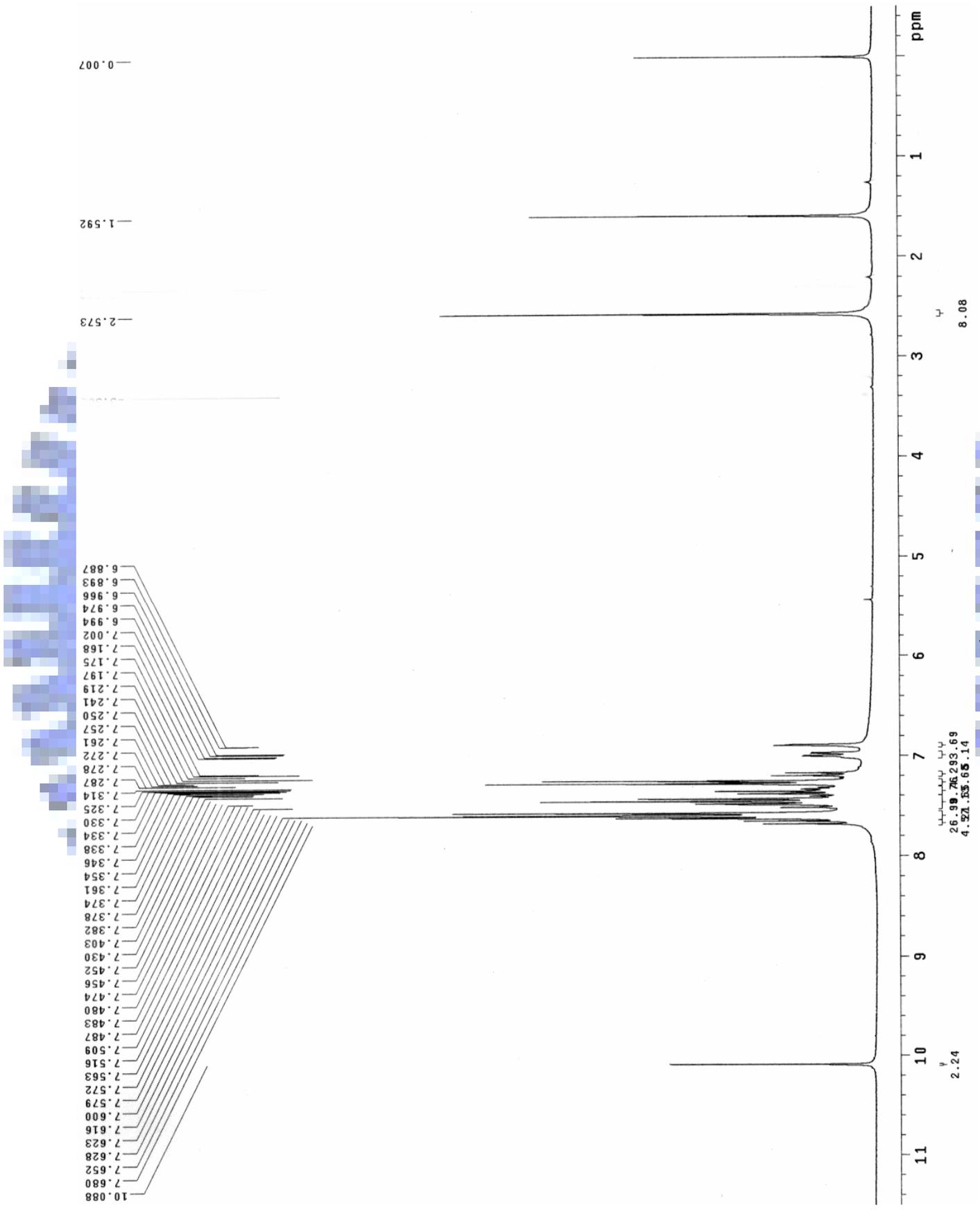


SK-4之¹³C核磁共振光譜圖

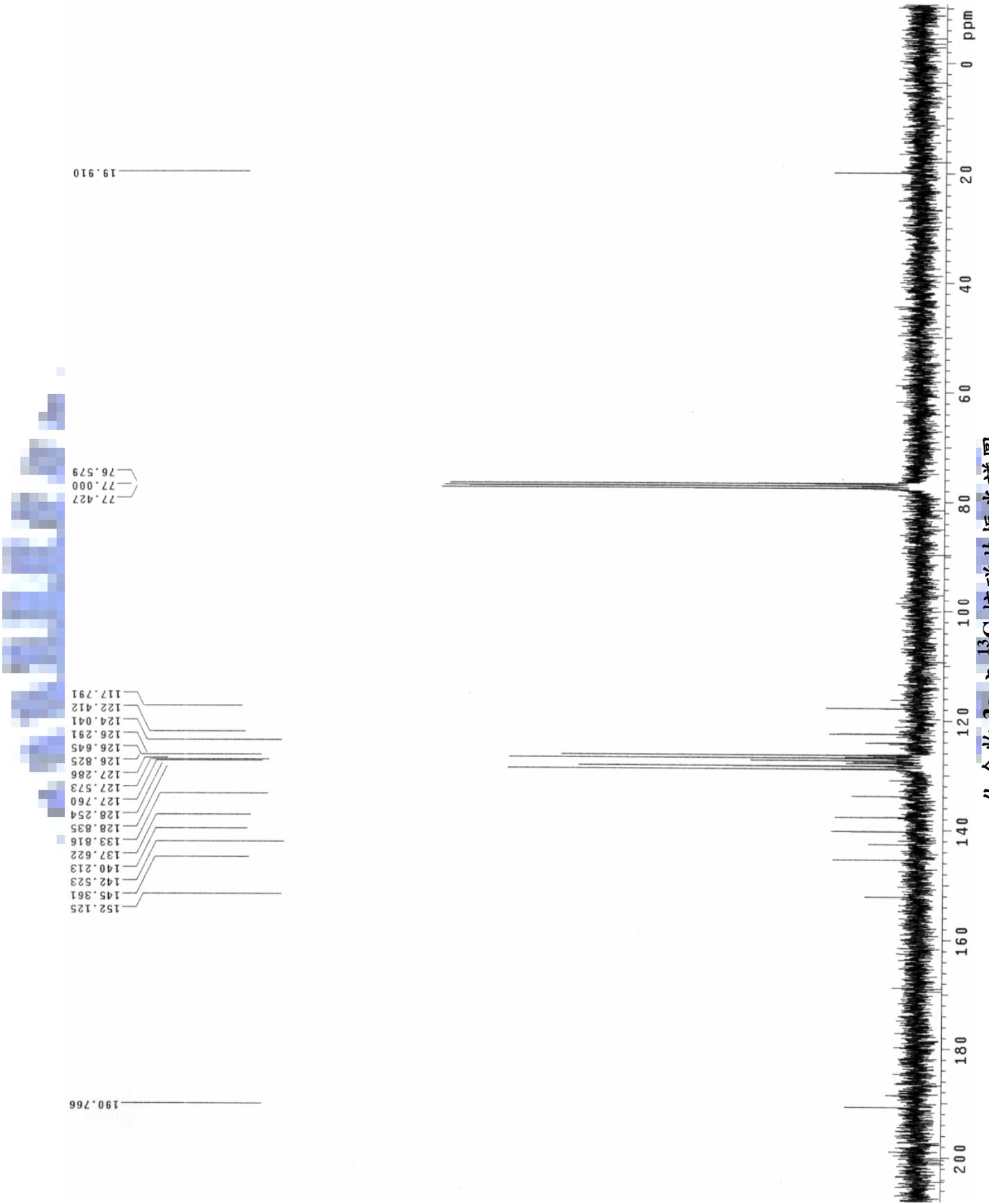
化合物 2a 之 ^{13}C 核磁共振光谱图



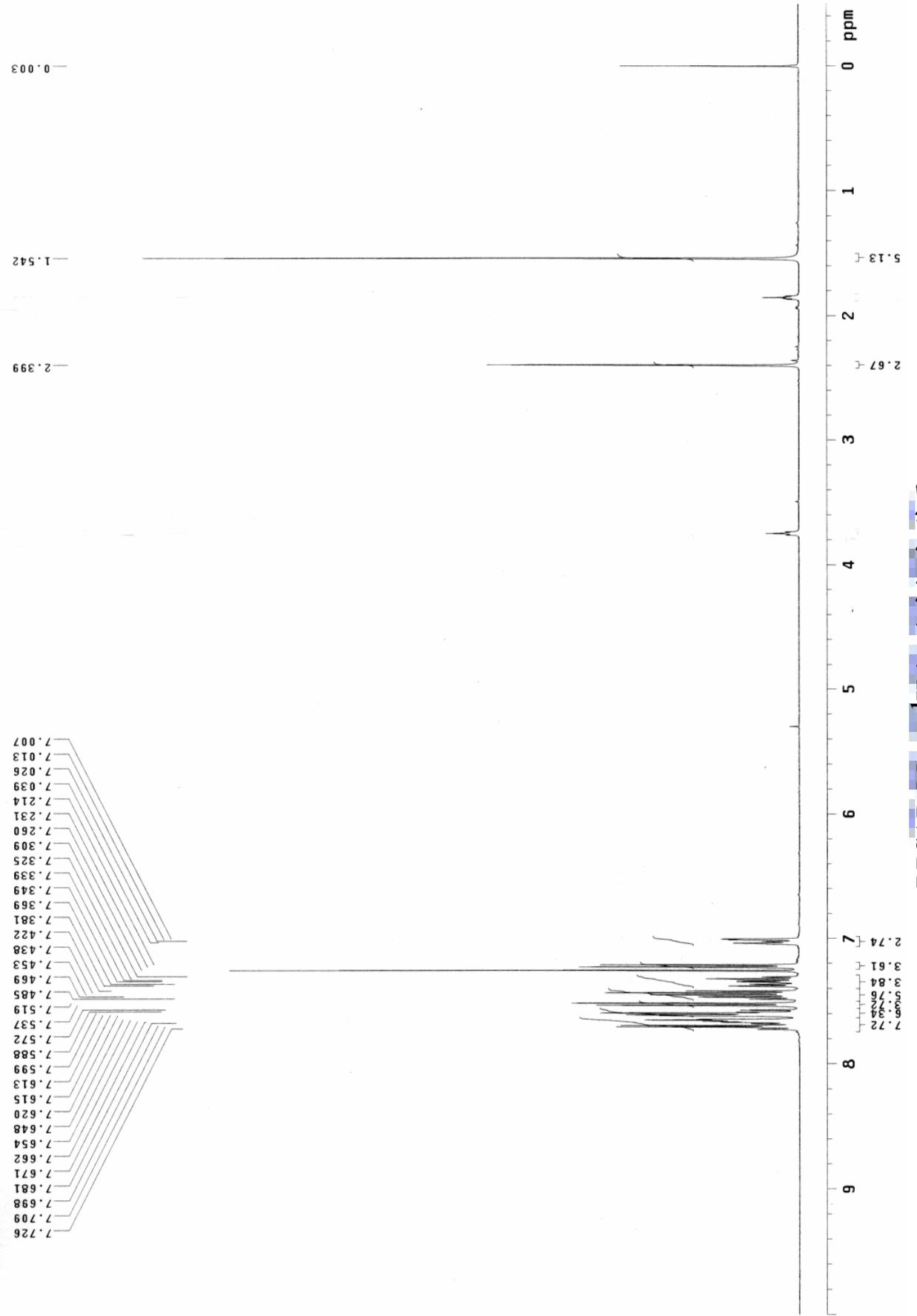
化合物 3a 之 ^1H 核磁共振光谱图

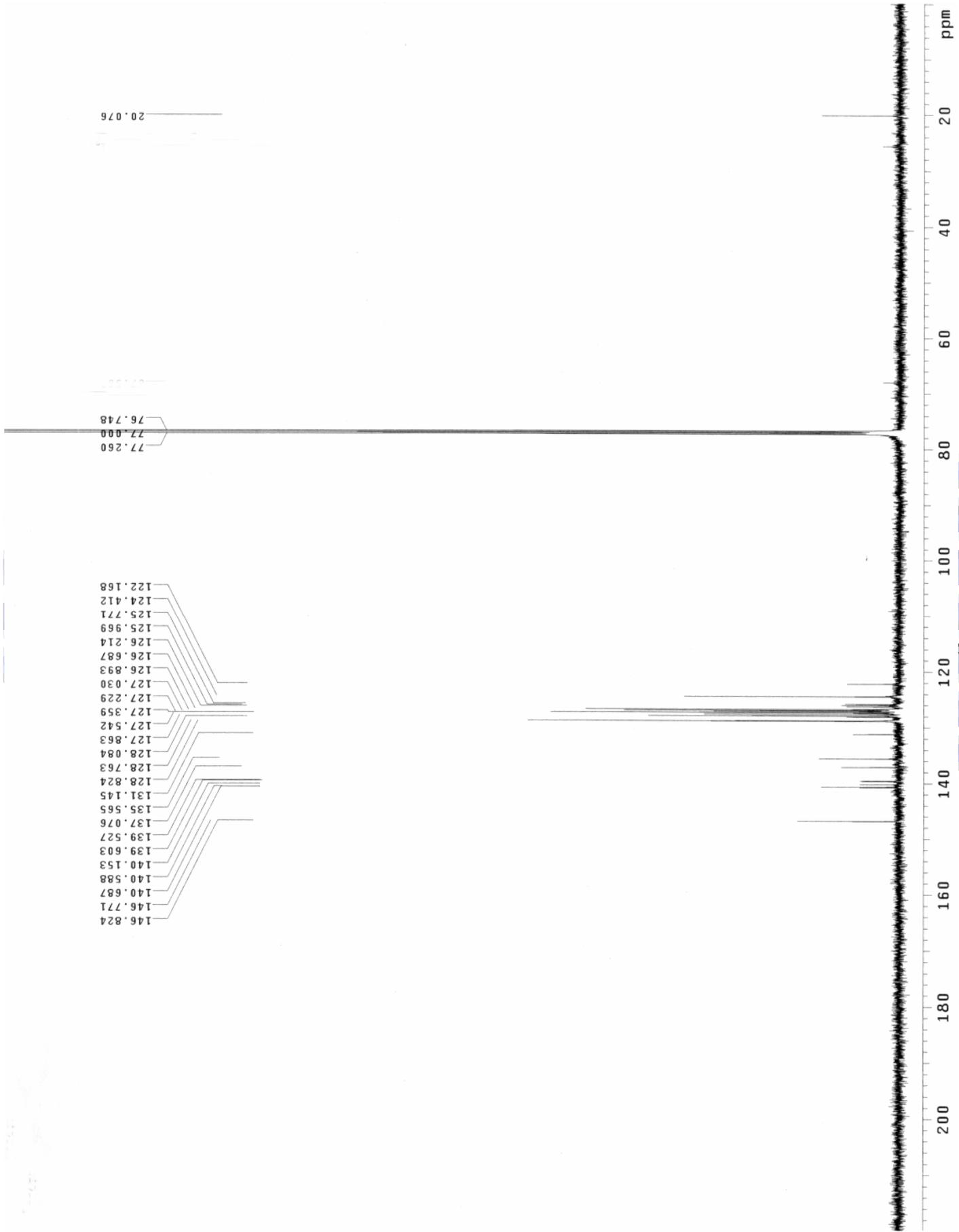


化合物 3a 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

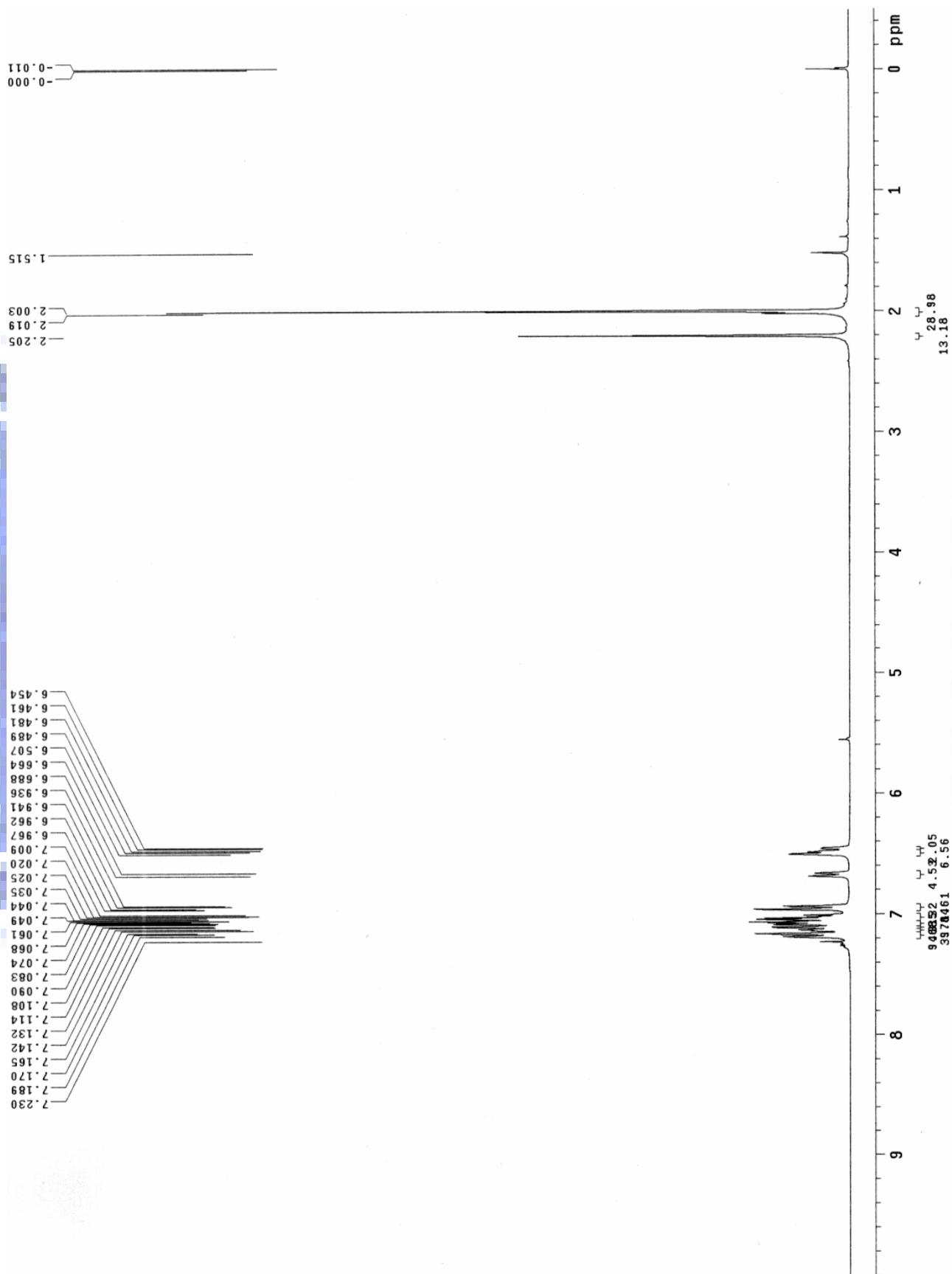


BPSAB-Me 之 ^1H 核磁共振光譜圖



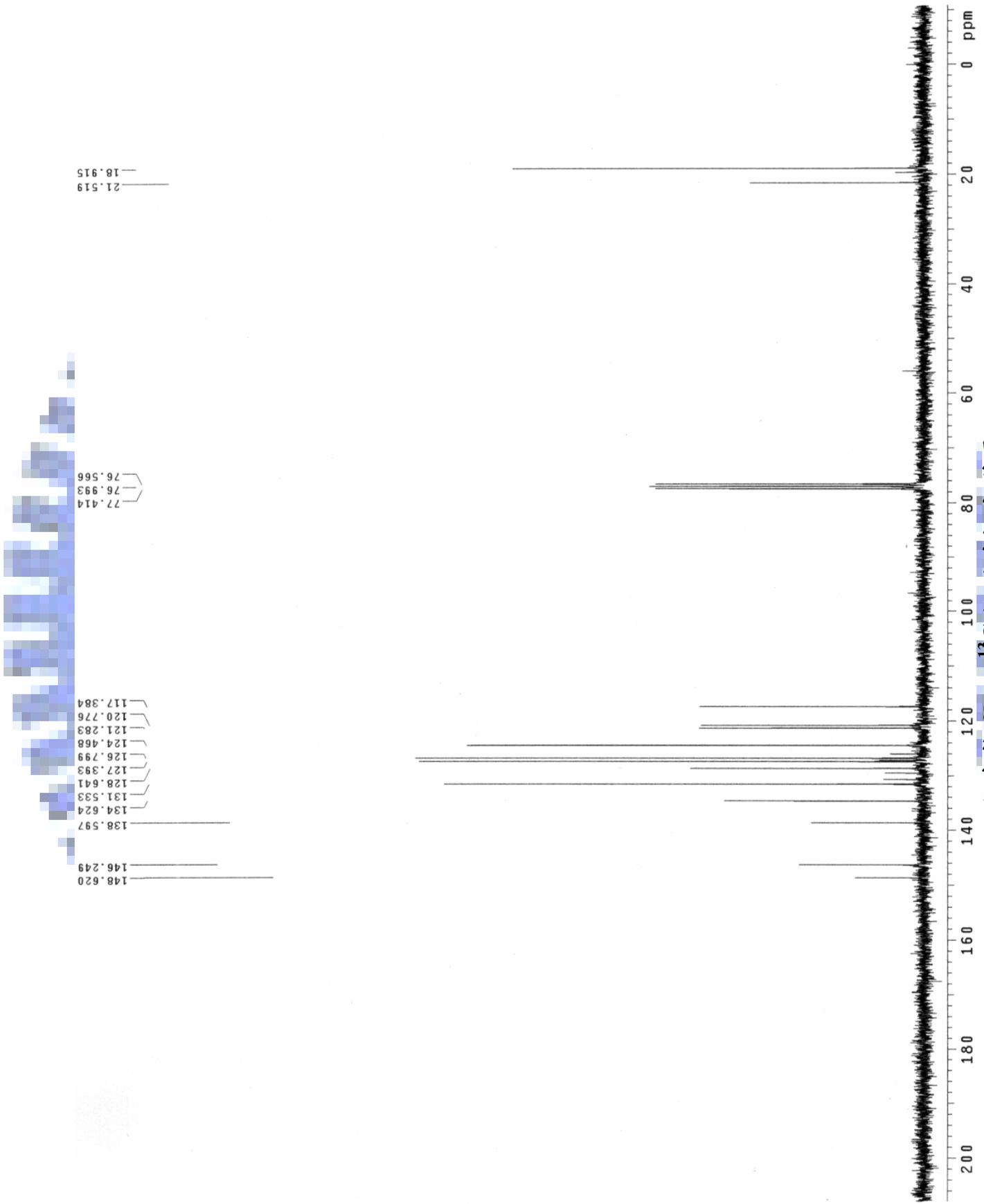


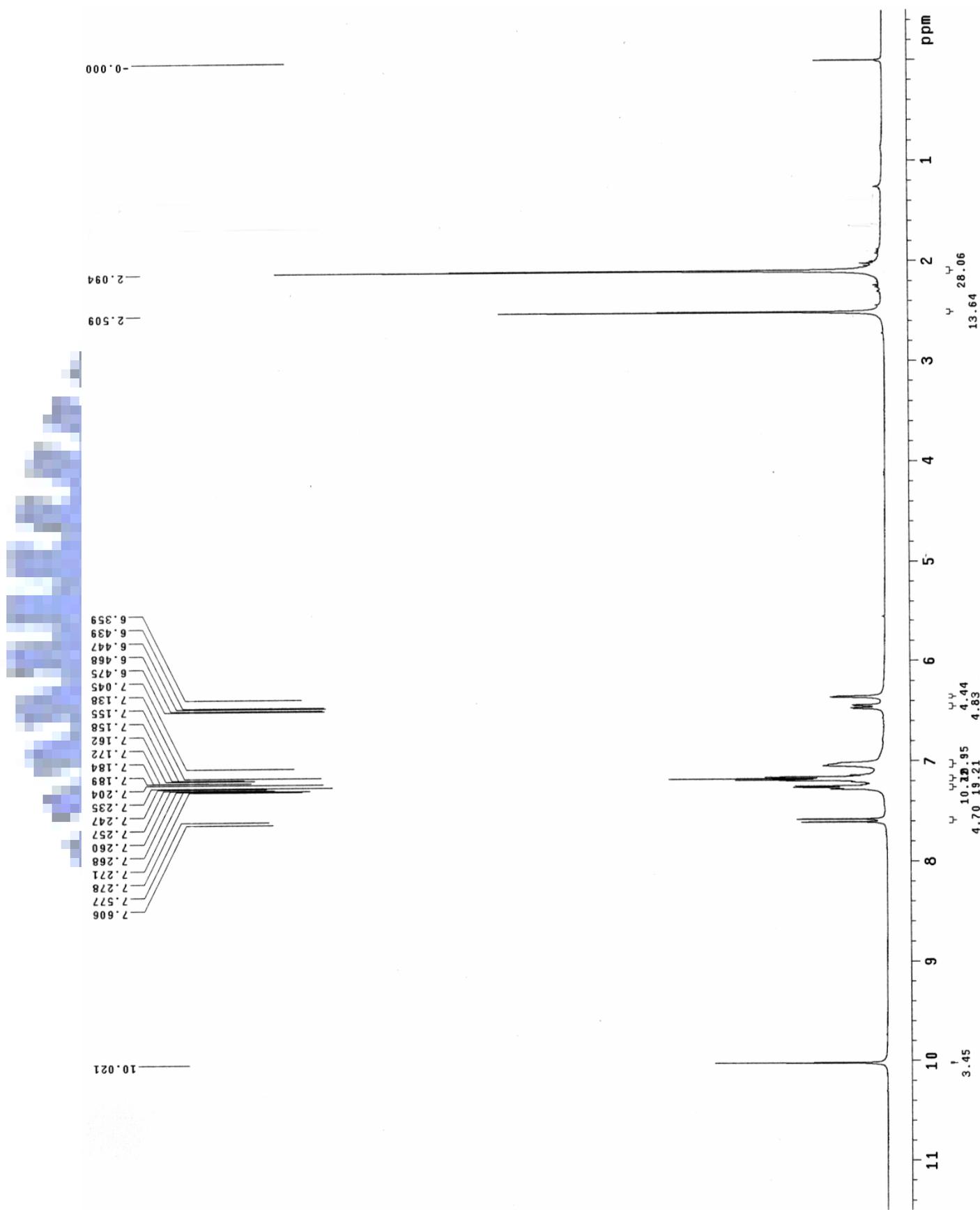
BpSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振光谱图



化合物 2b 之 ^1H 核磁共振光谱图

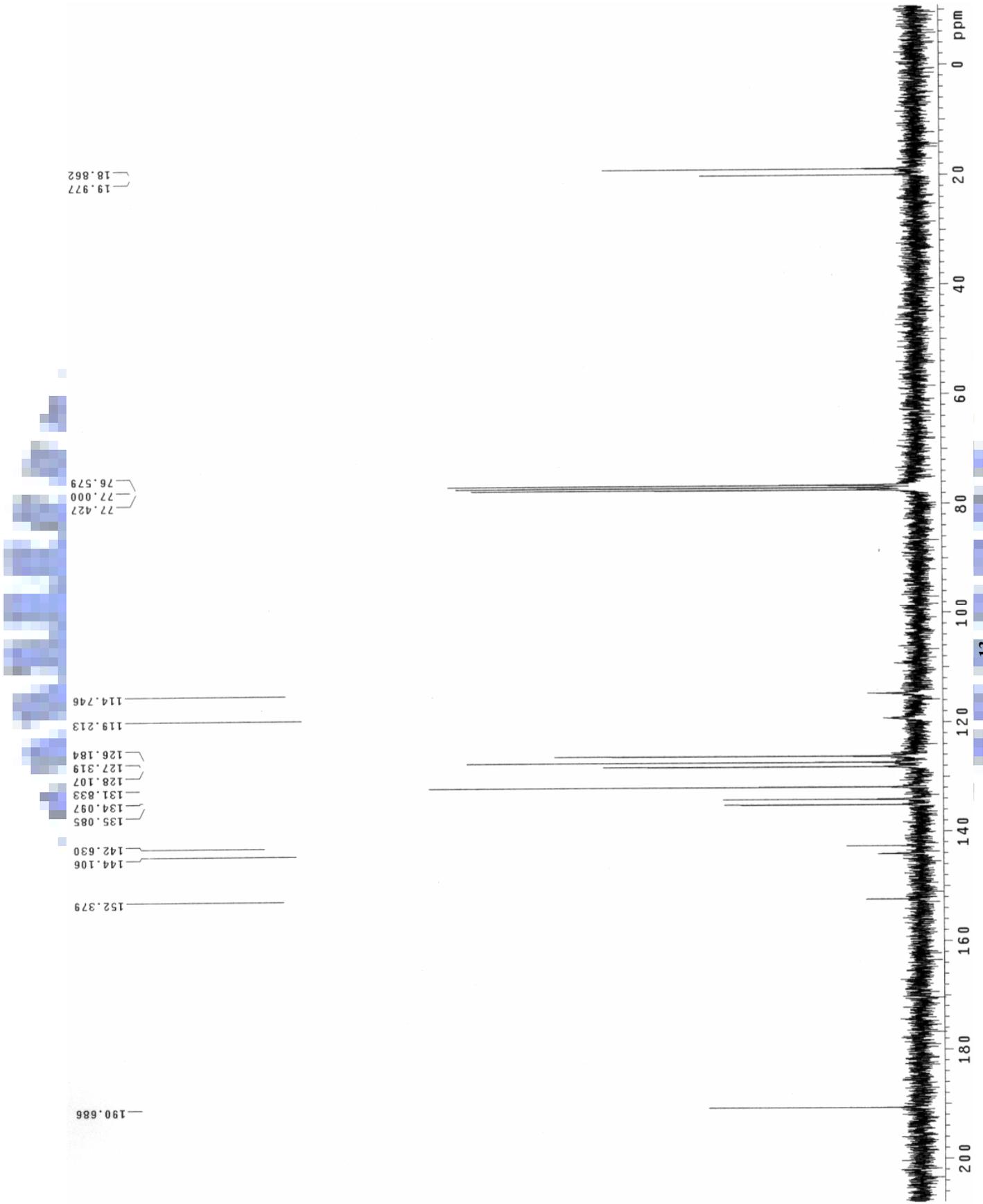
化合物 2b 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



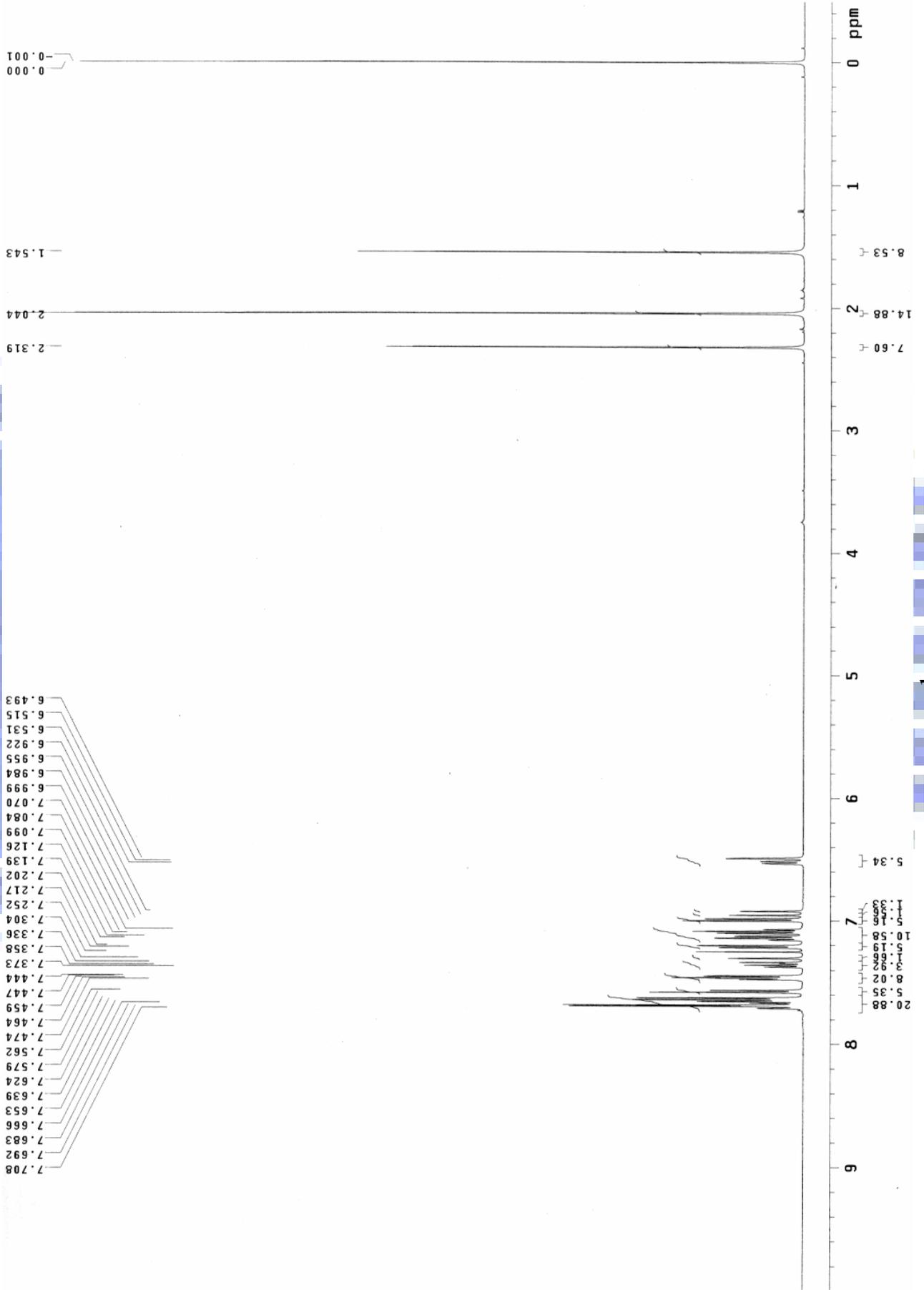


化合物 3b 之 ^1H 核磁共振光譜圖

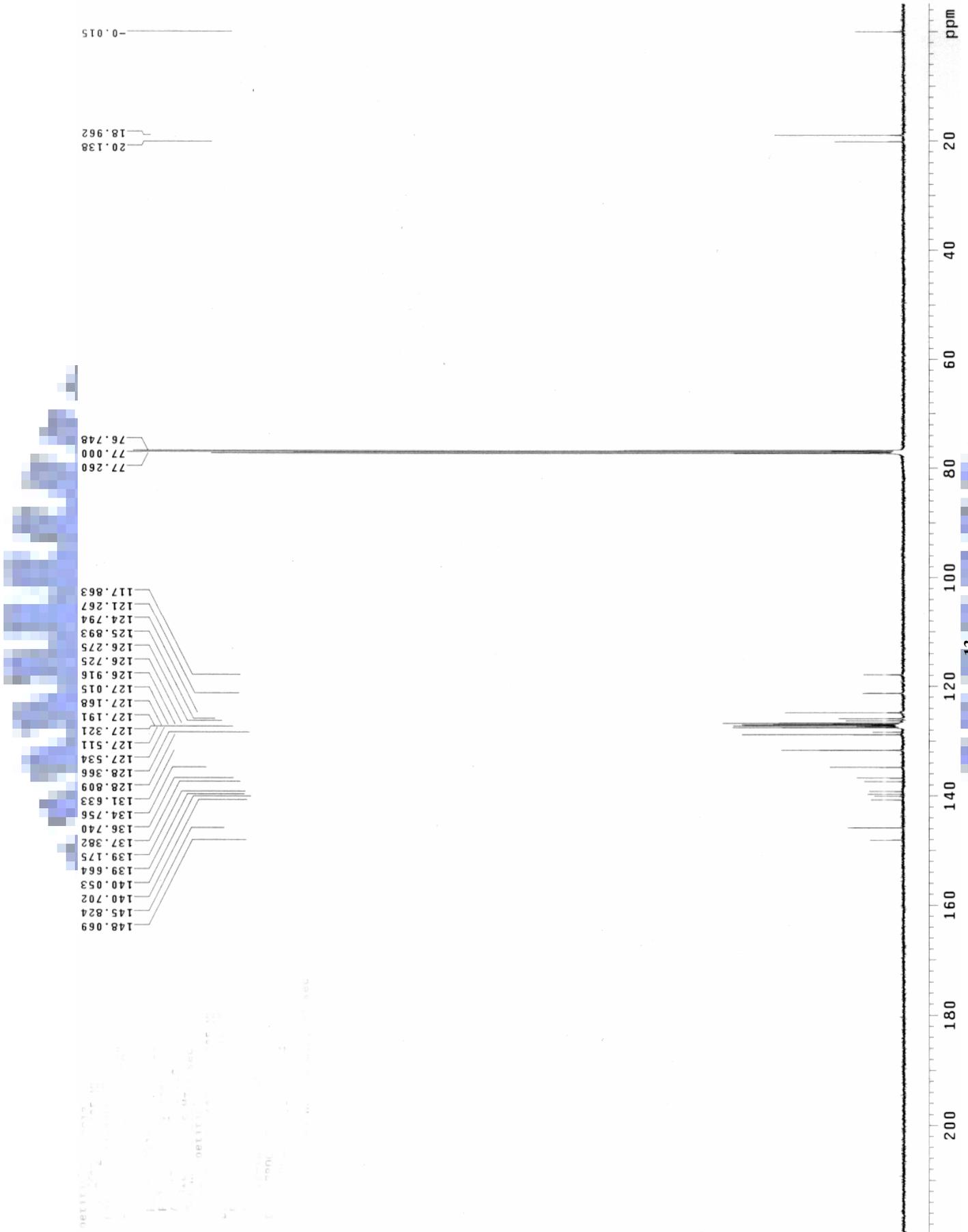
化合物 3b 之 ^{13}C 核磁共振光谱图

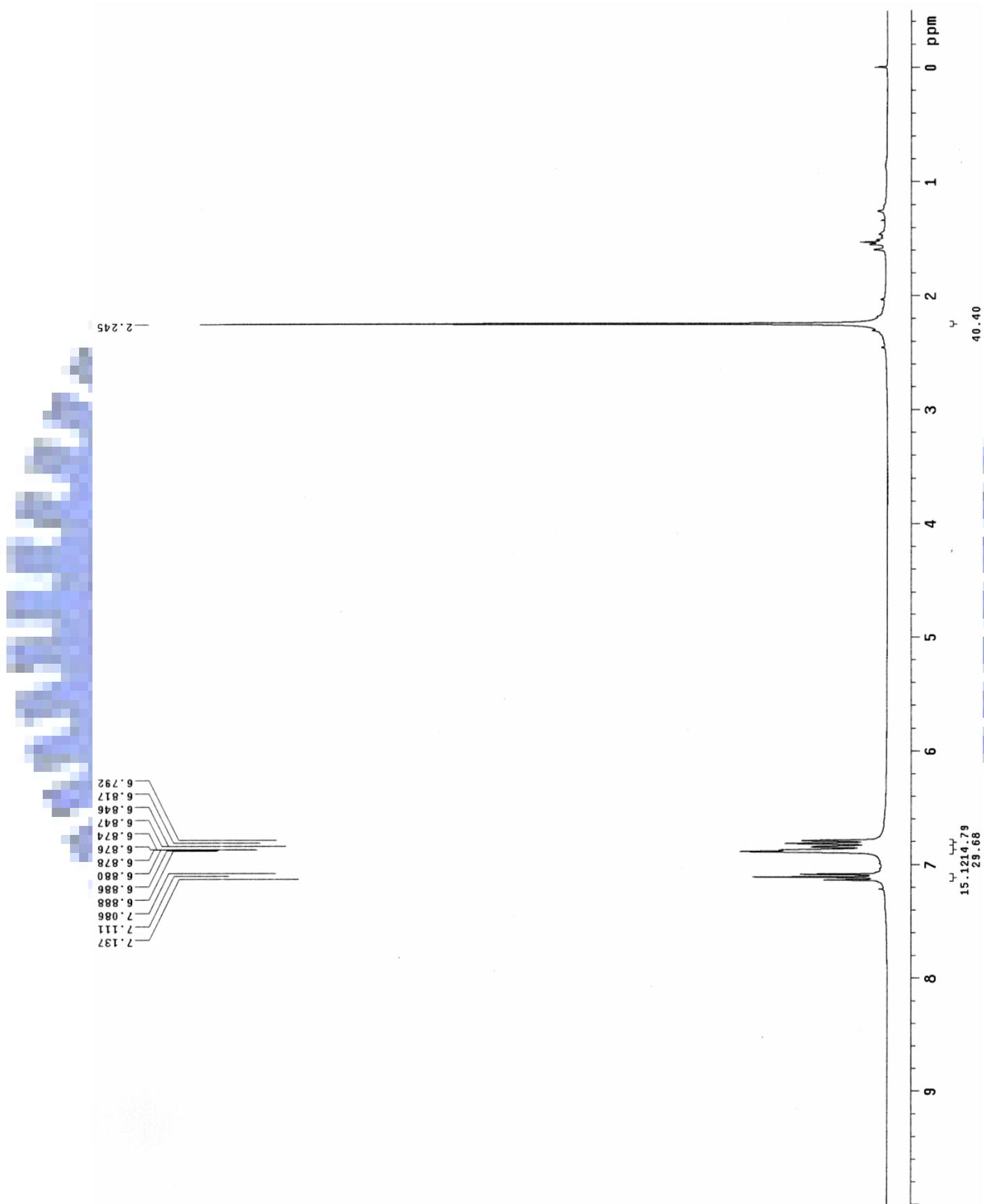


o-TSAB-Me 之 ^1H 核磁共振光譜圖



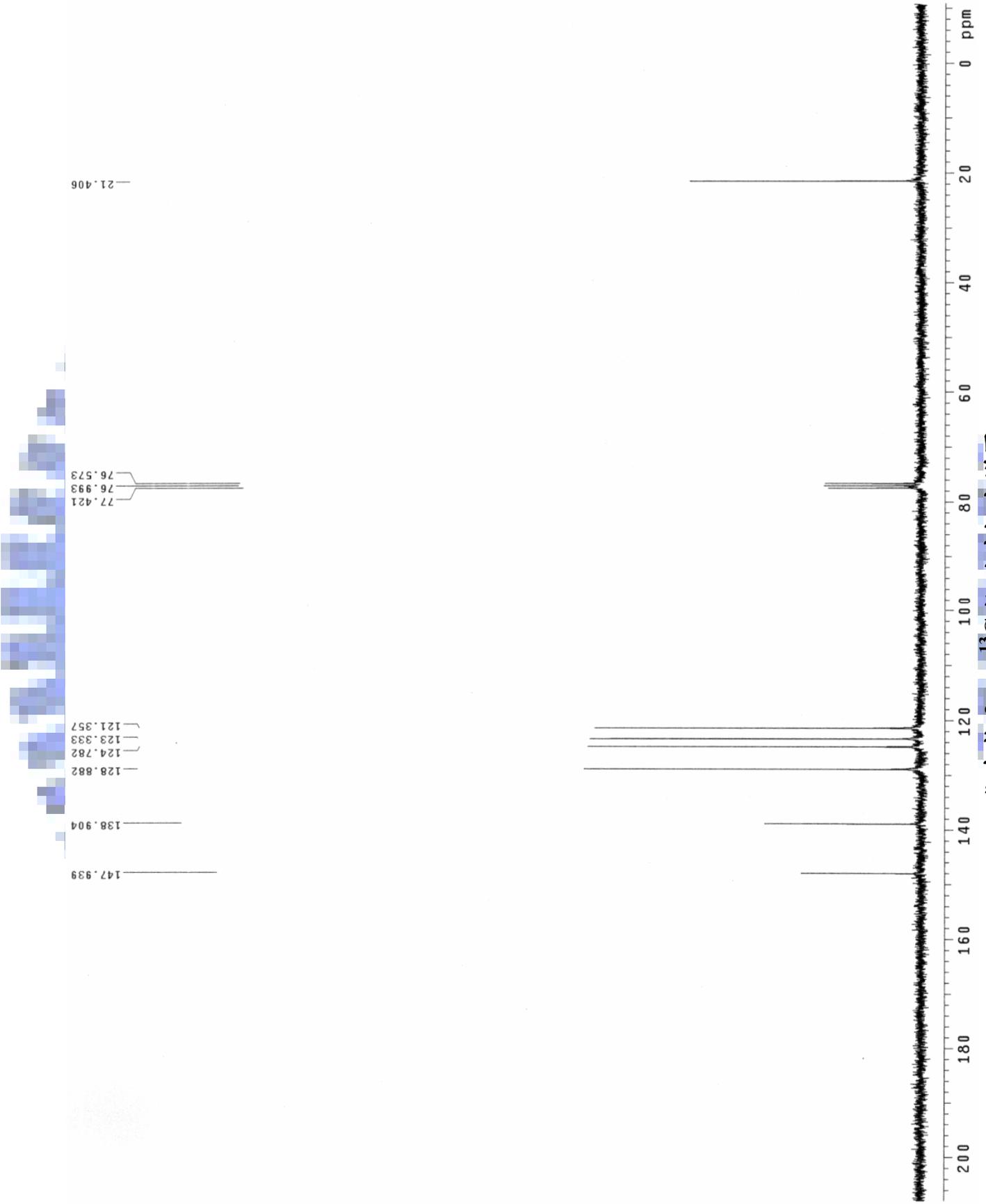
***o*-TSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振光谱图**



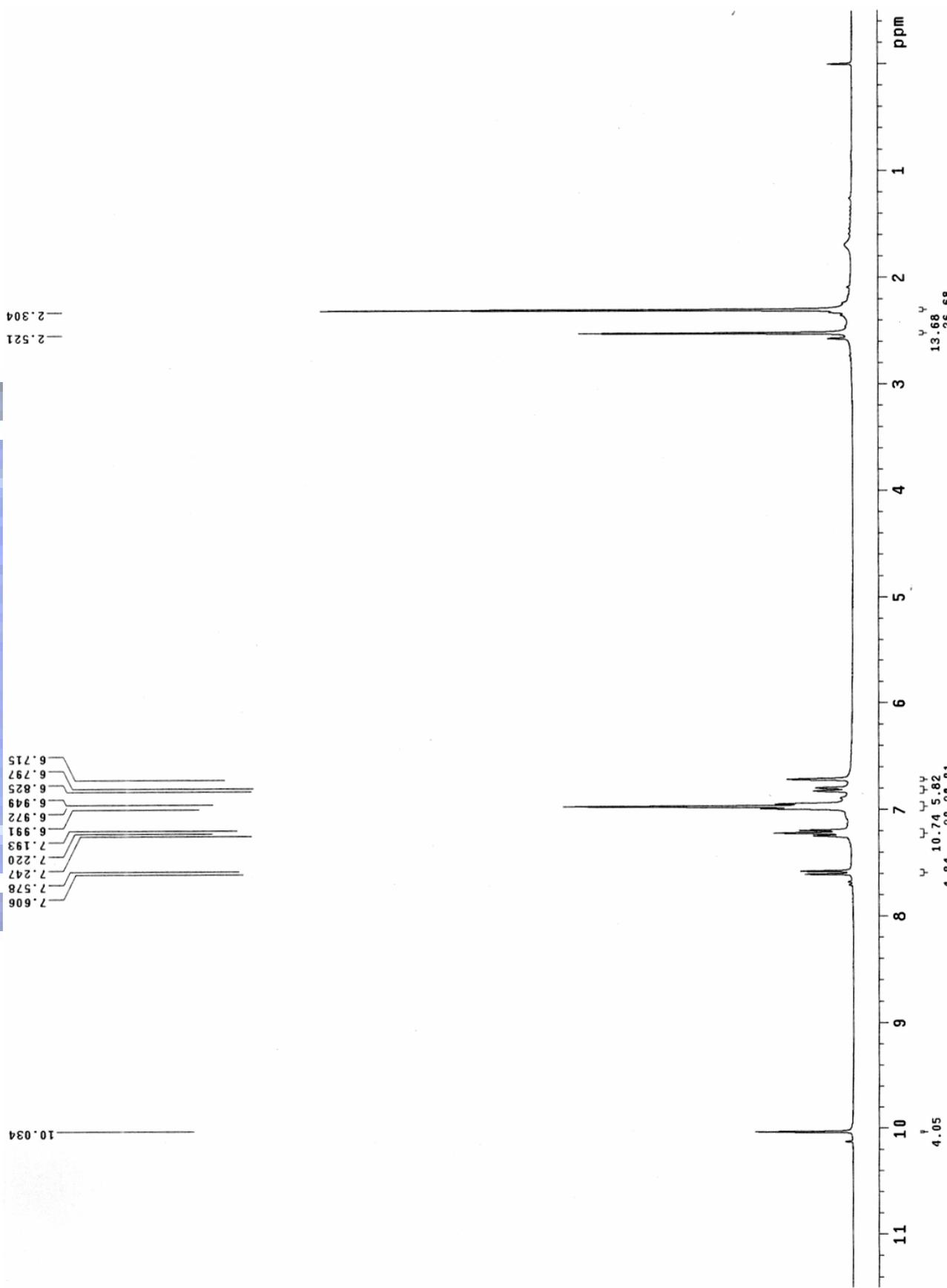


化合物 2c 之 ^1H 核磁共振光譜圖

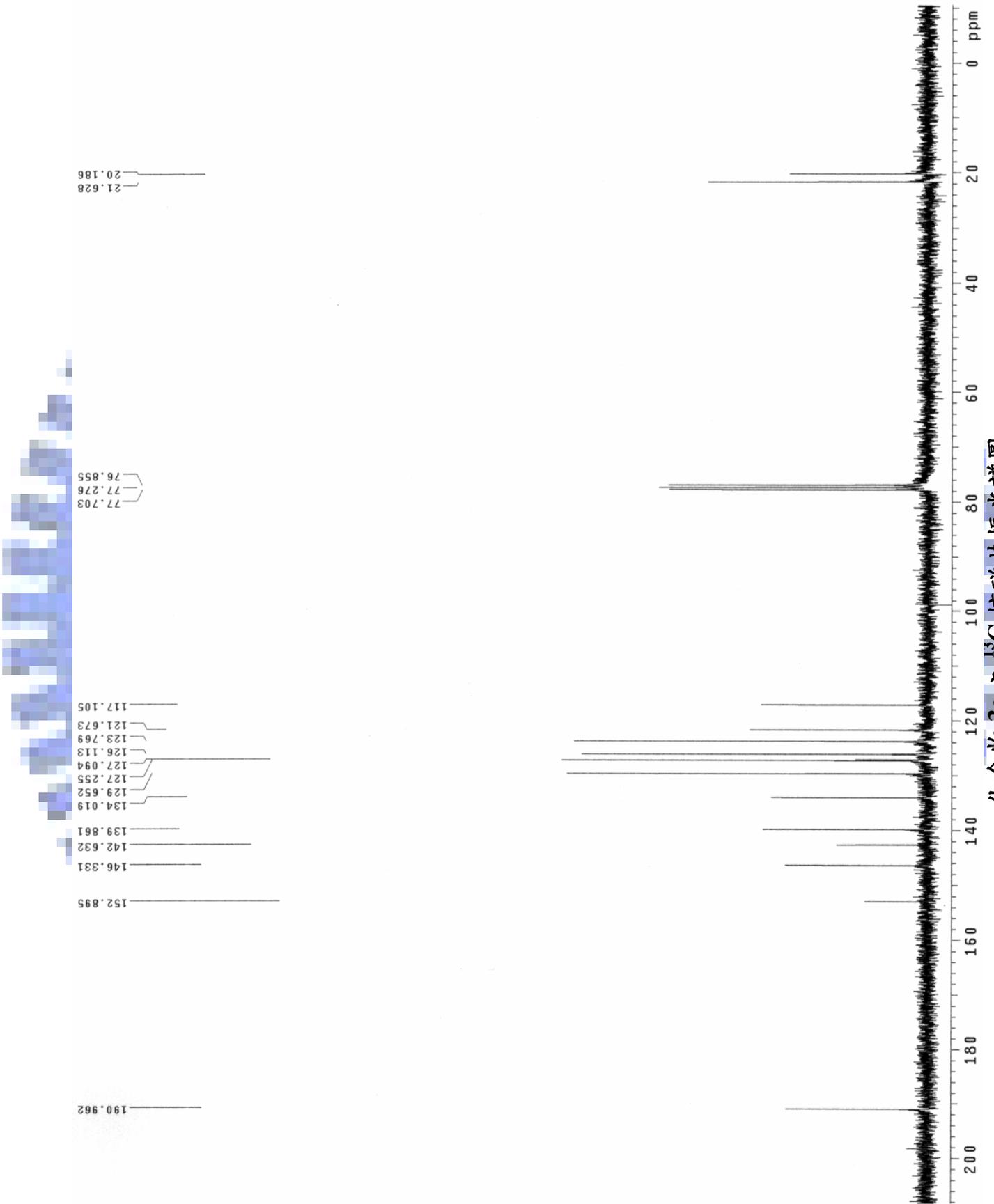
化合物 2c 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



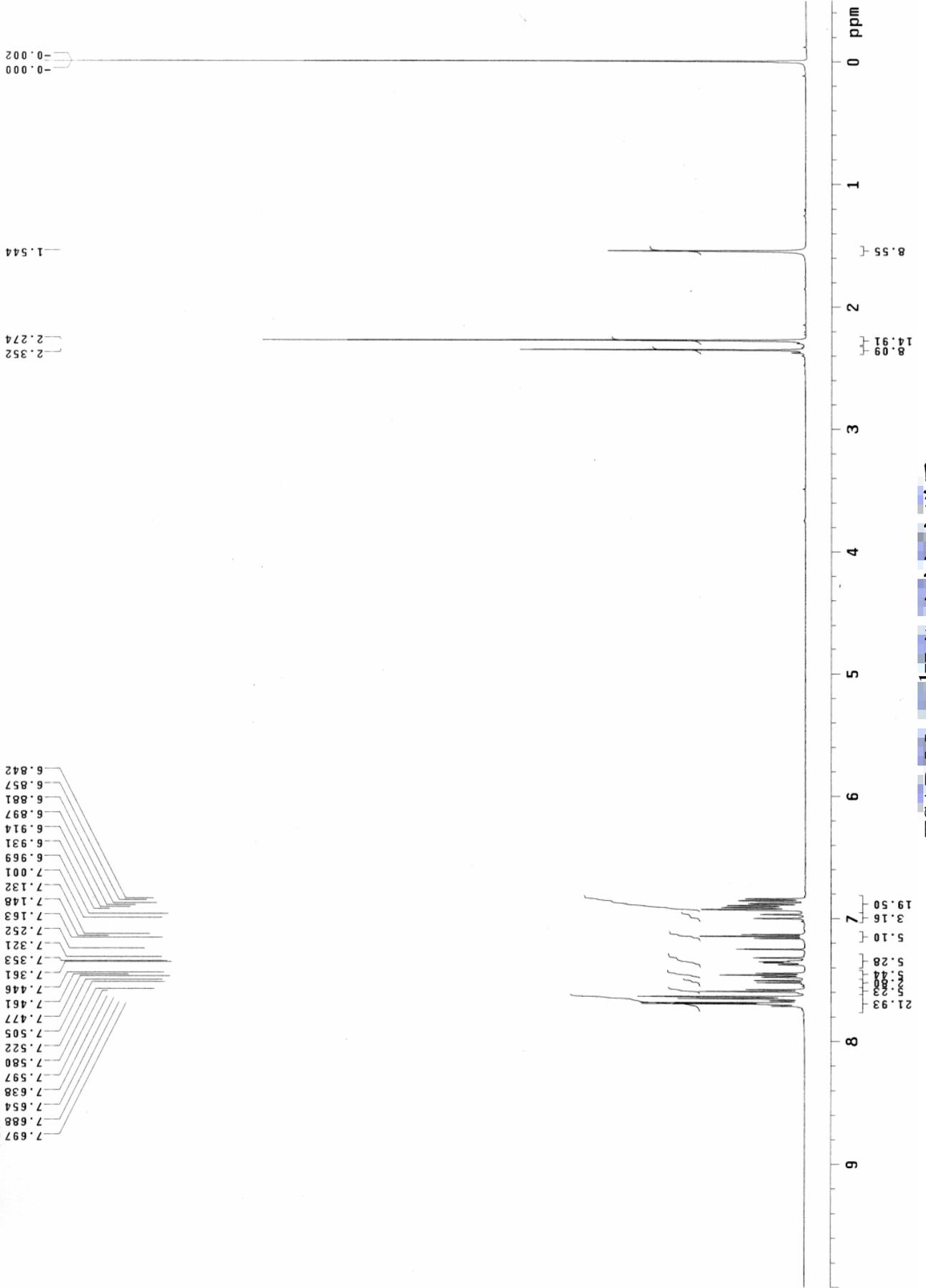
化合物 3c 之 ¹H 核磁共振光譜圖



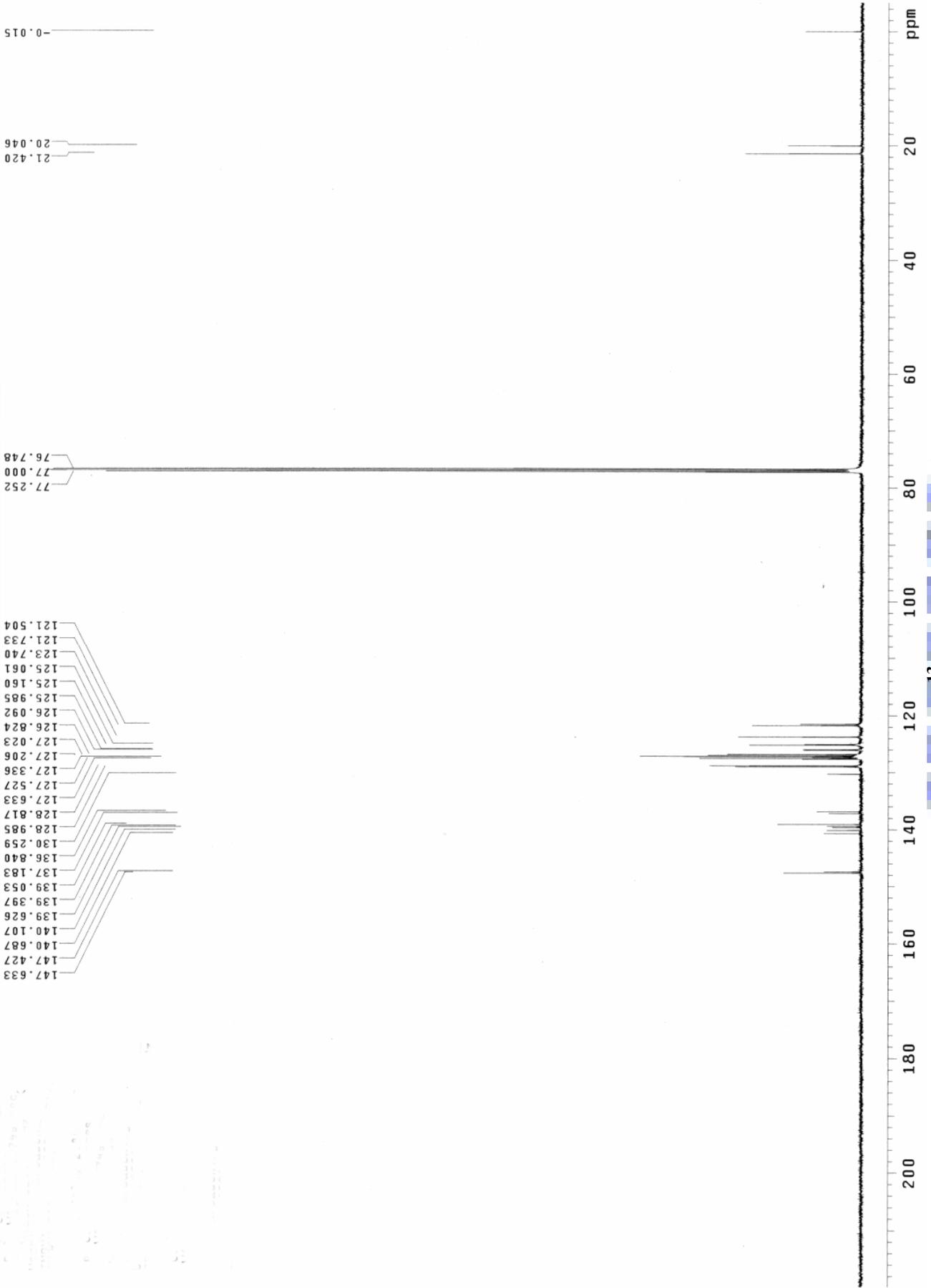
化合物 3c 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

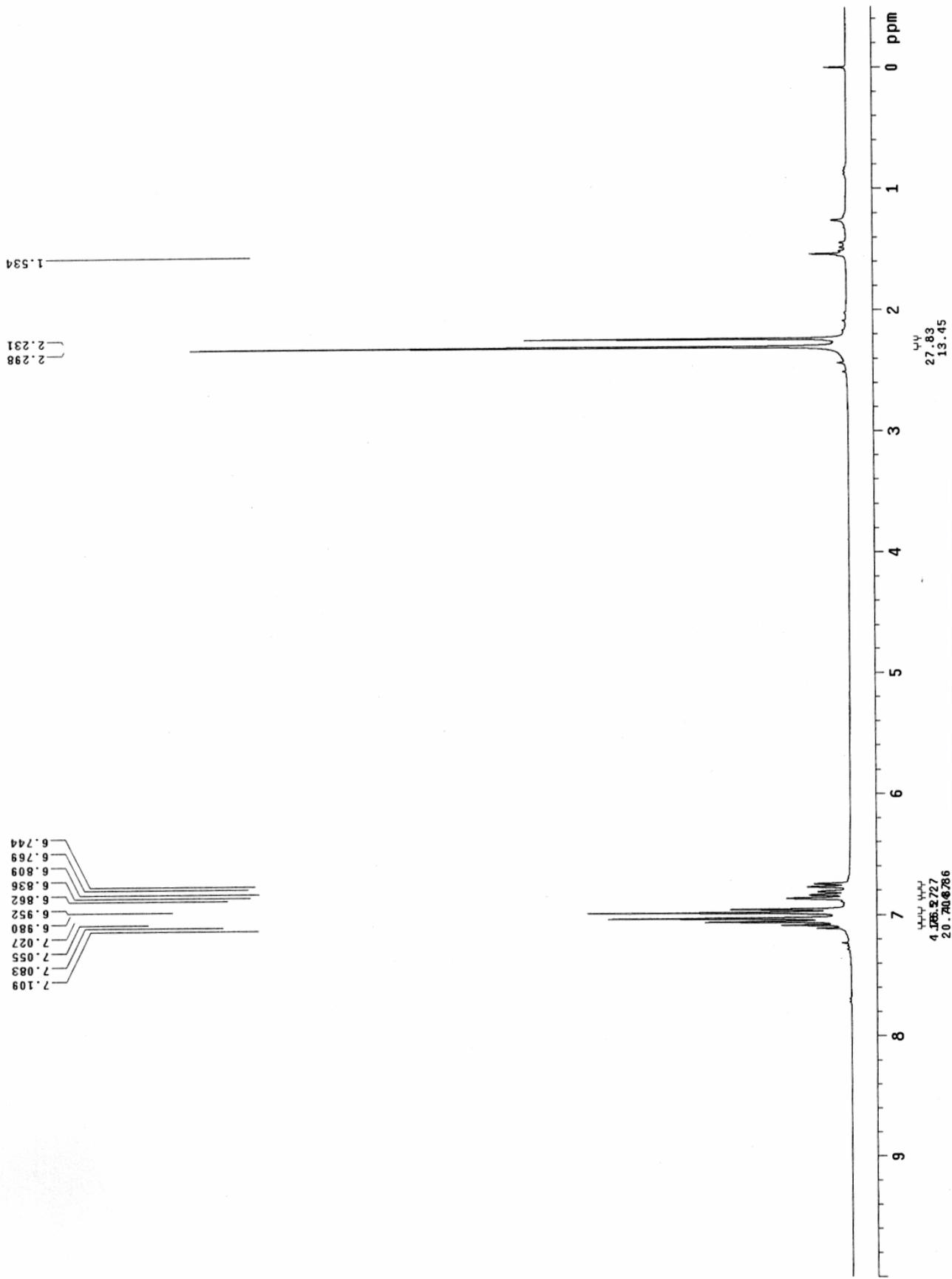


m-TSAB-Me 之 ¹H 核磁共振光譜圖



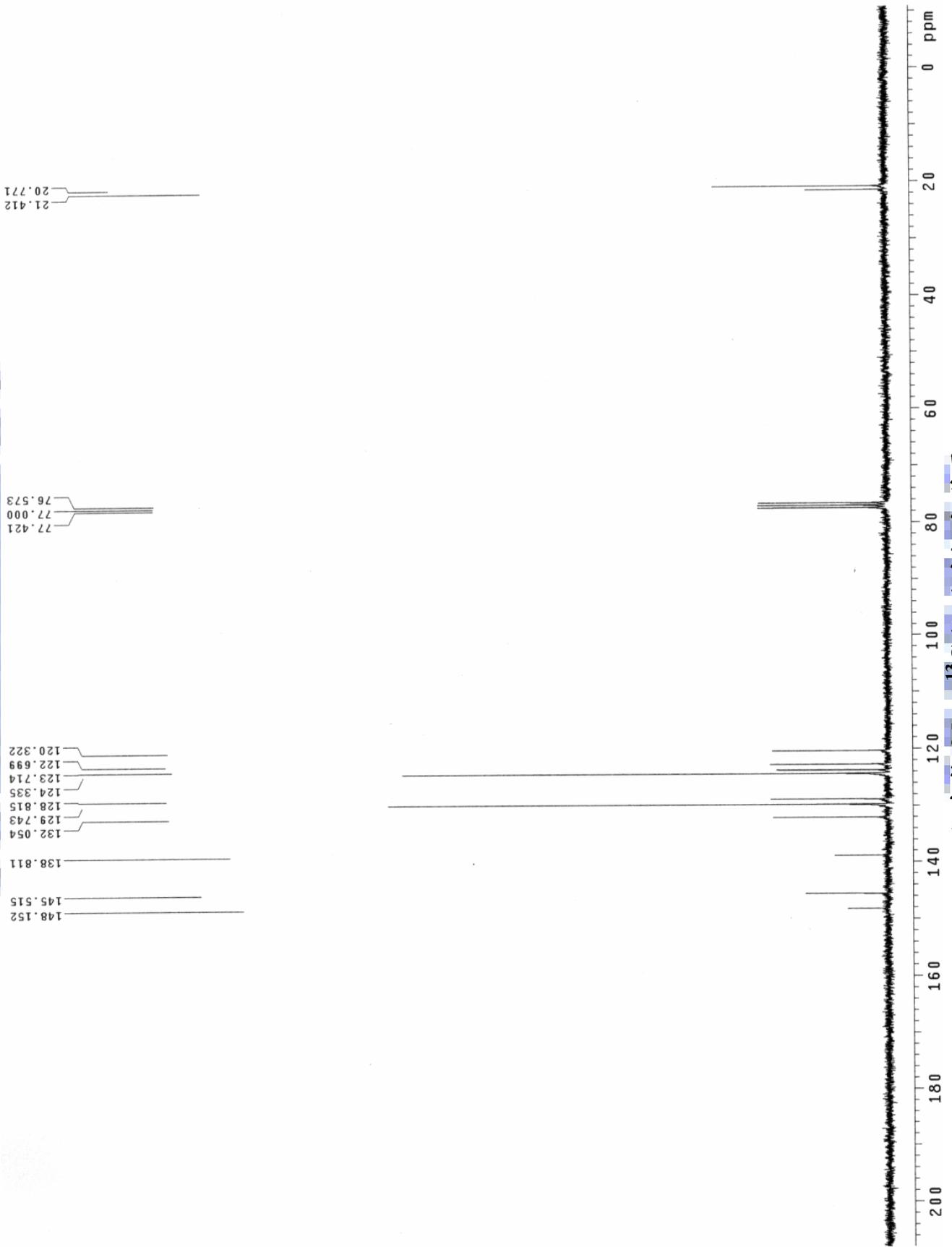
m-TSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振光谱图

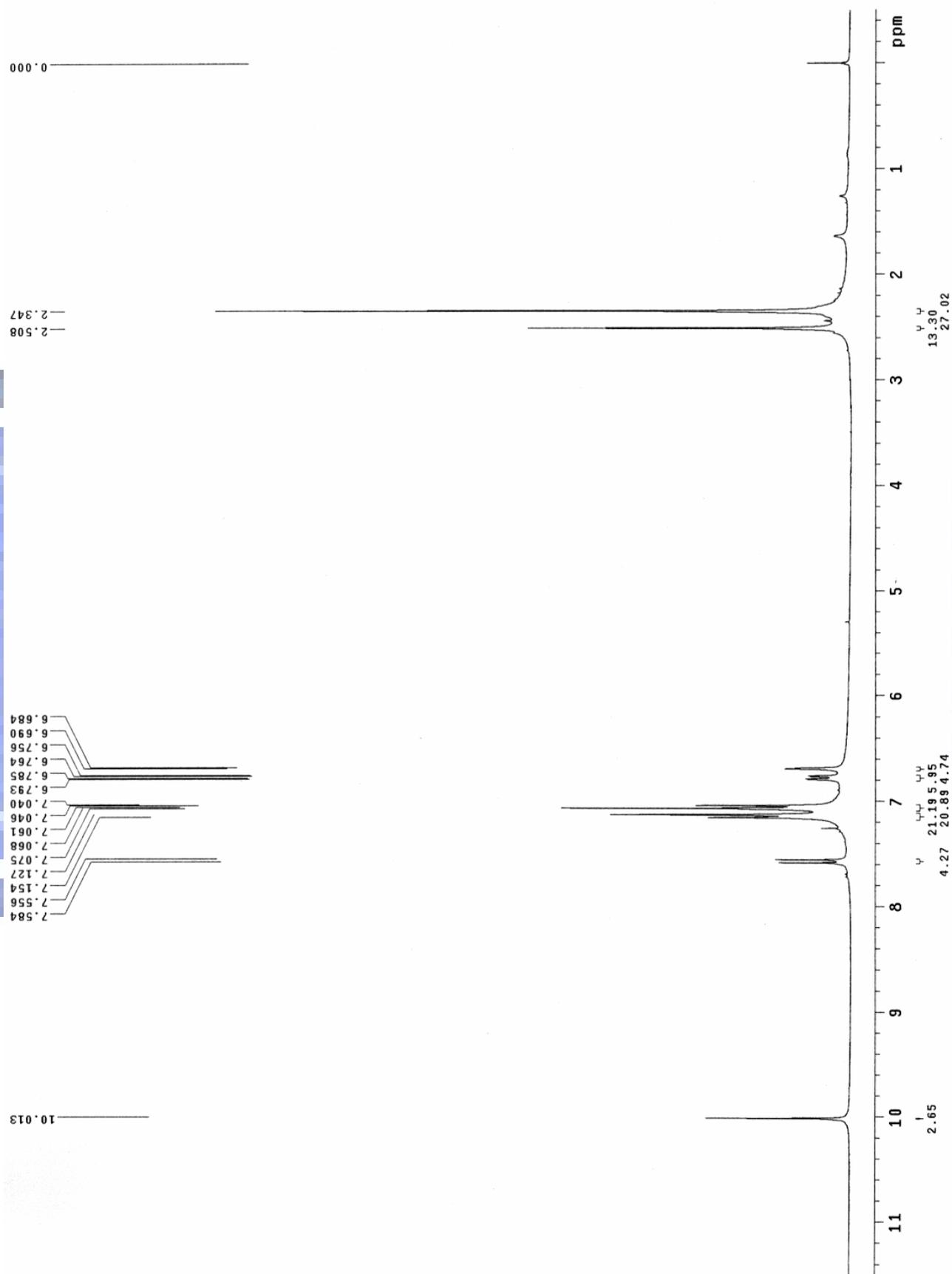




化合物 2d 之 ^1H 核磁共振光谱图

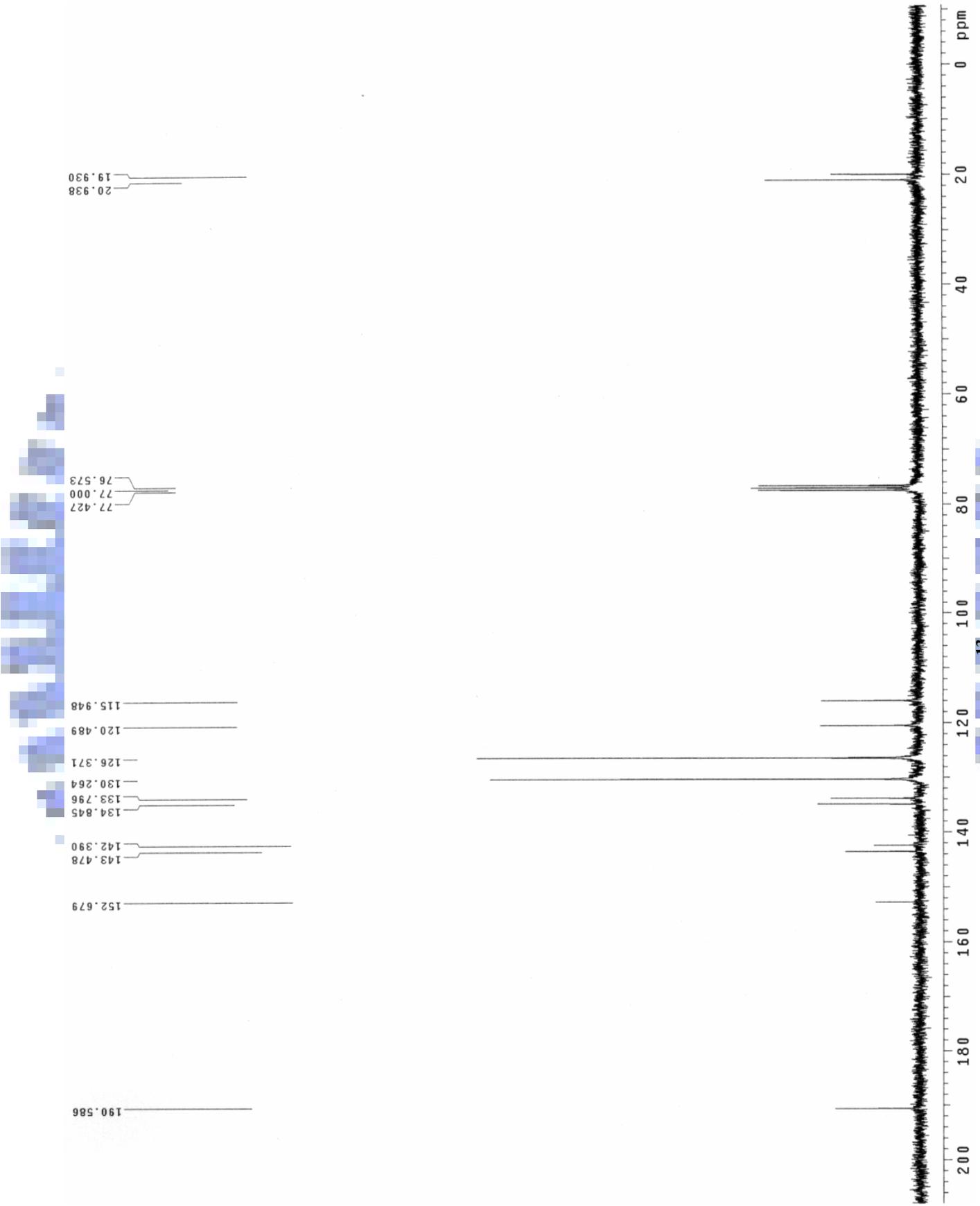
化合物 2d 之 ^{13}C 核磁共振光谱图



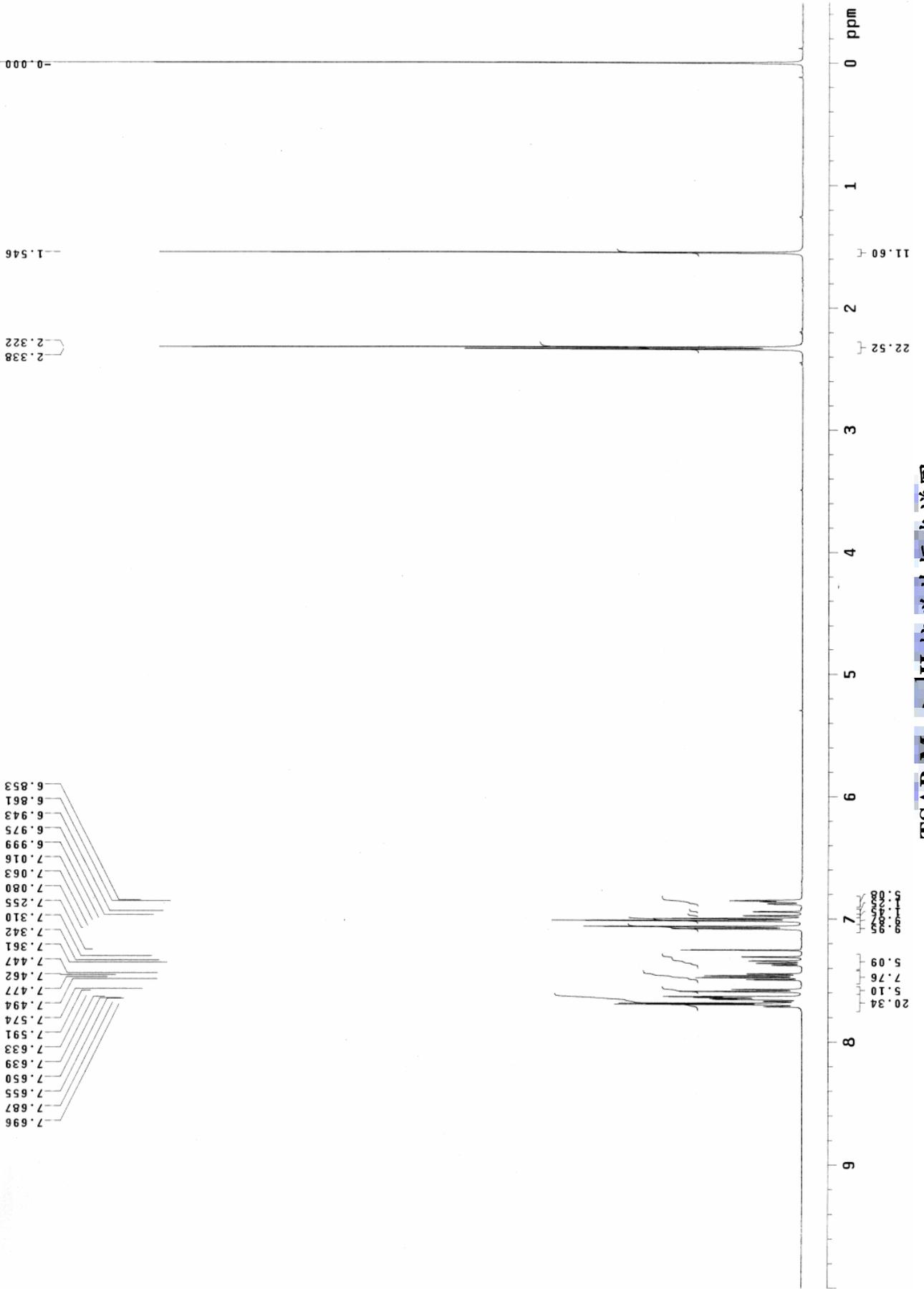


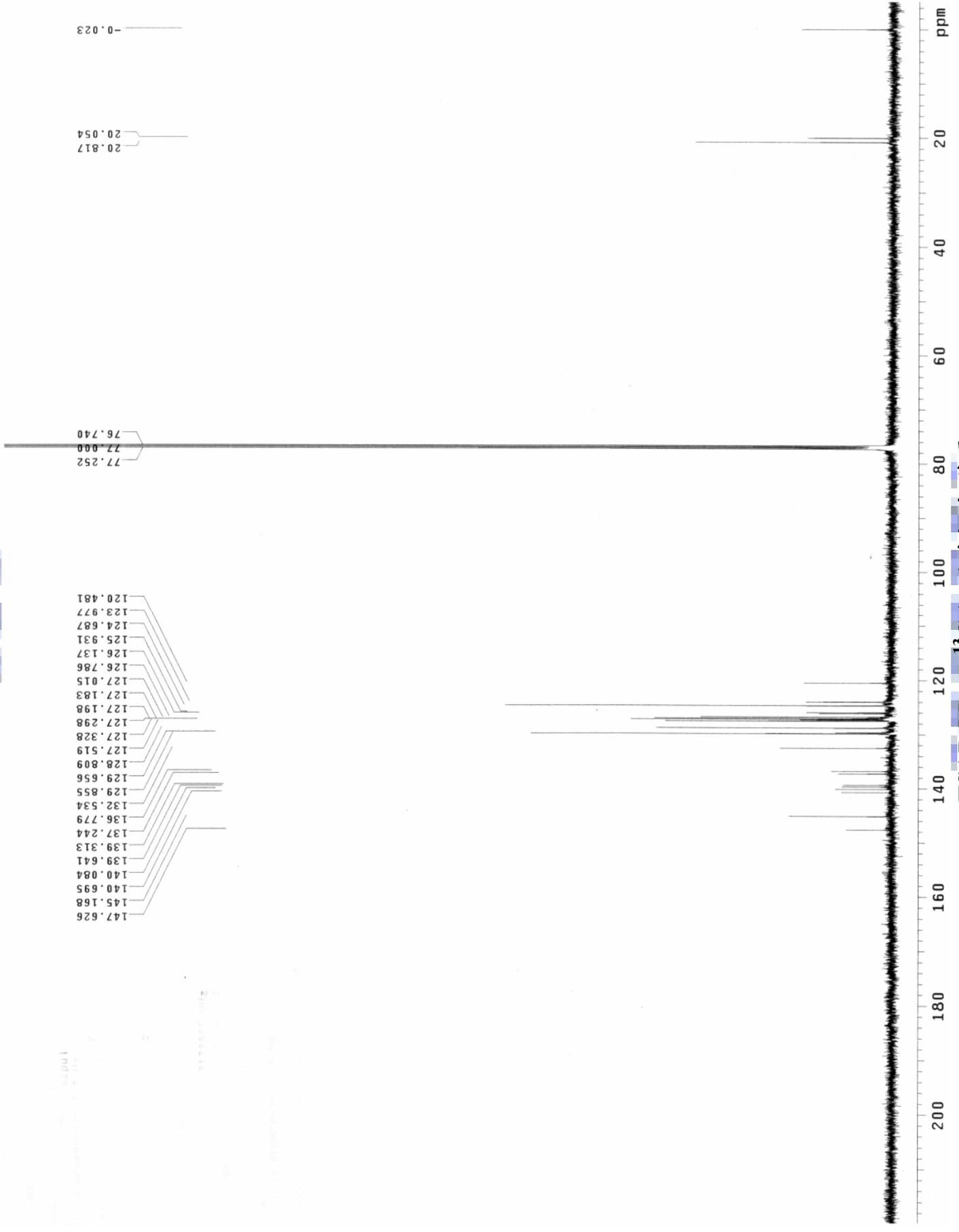
化合物 3d 之 ^1H 核磁共振光谱图

化合物 3d 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

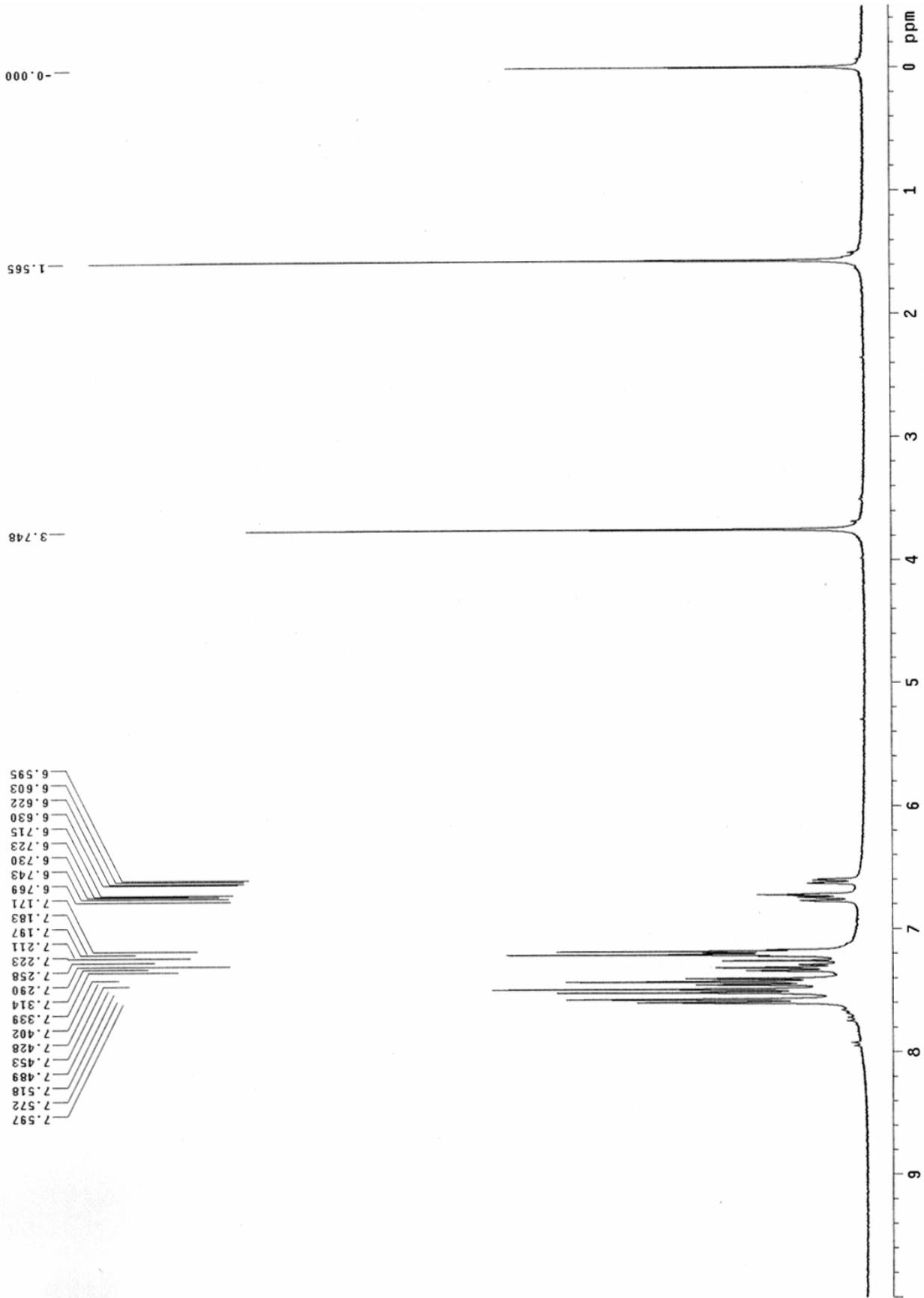


p-TSAB-Me 之 ¹H 核磁共振光譜圖



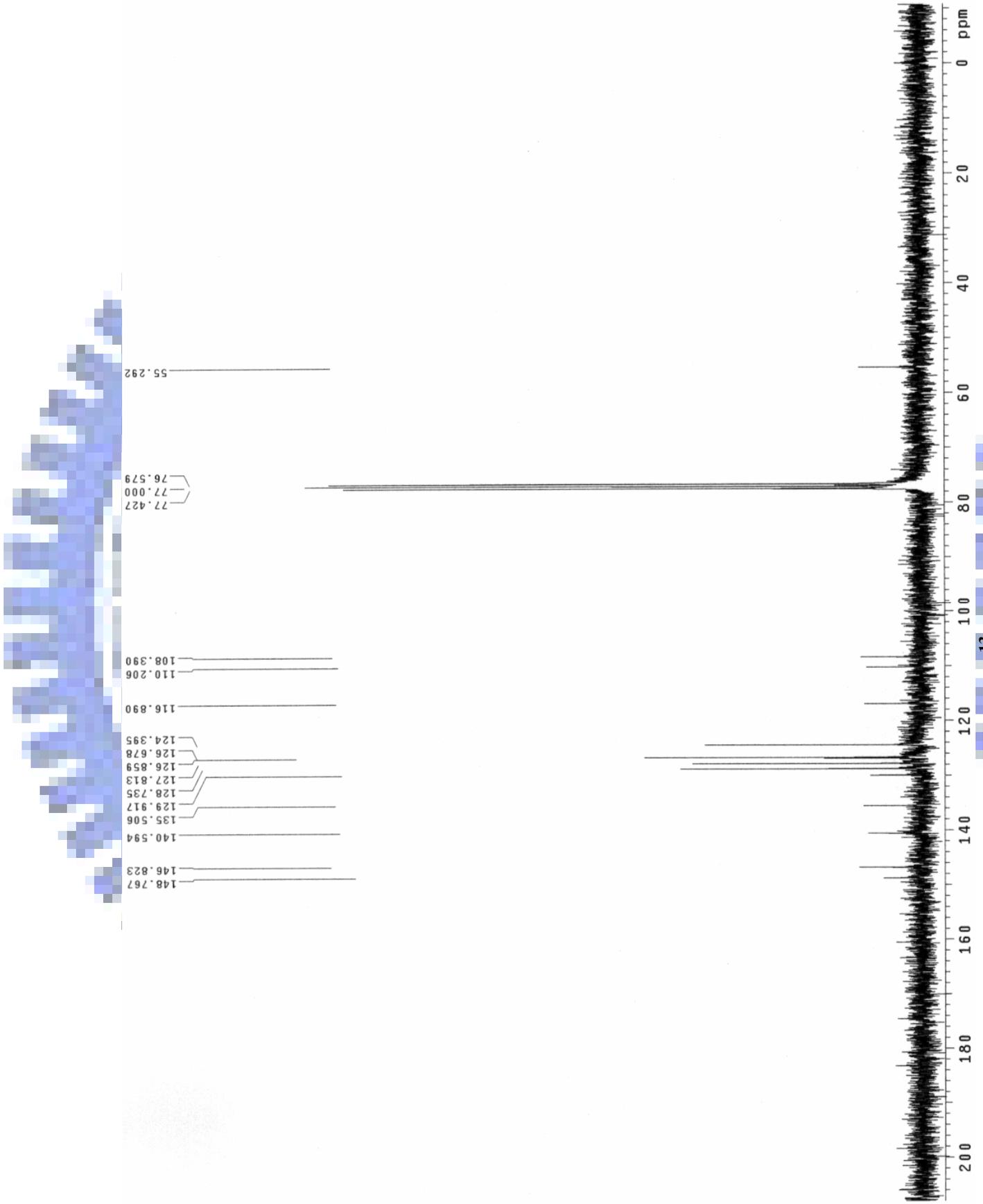


p-TSAB-Me 之 ^{13}C 核磁共振光谱图

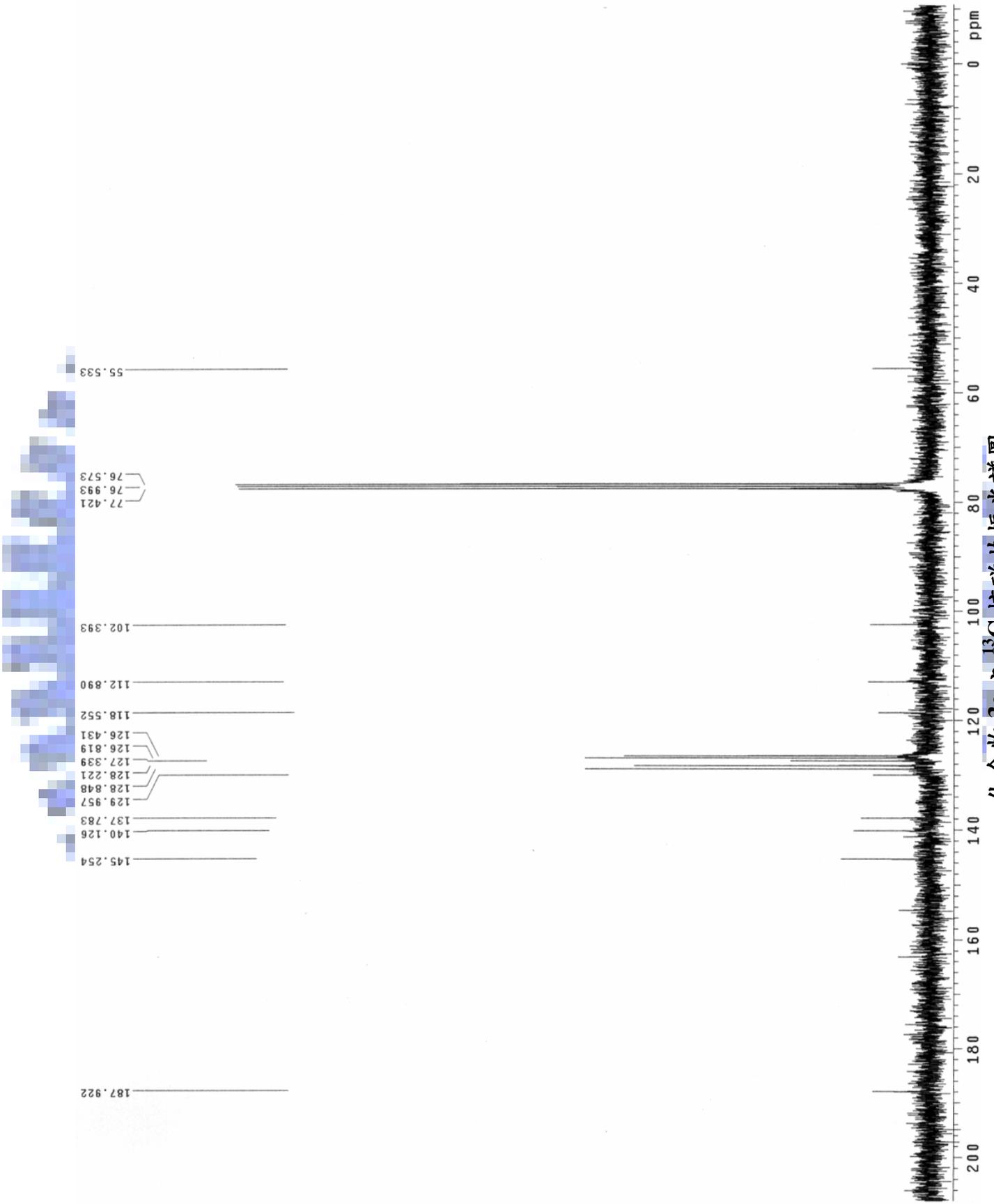


化合物 2e 之 ^1H 核磁共振光谱图

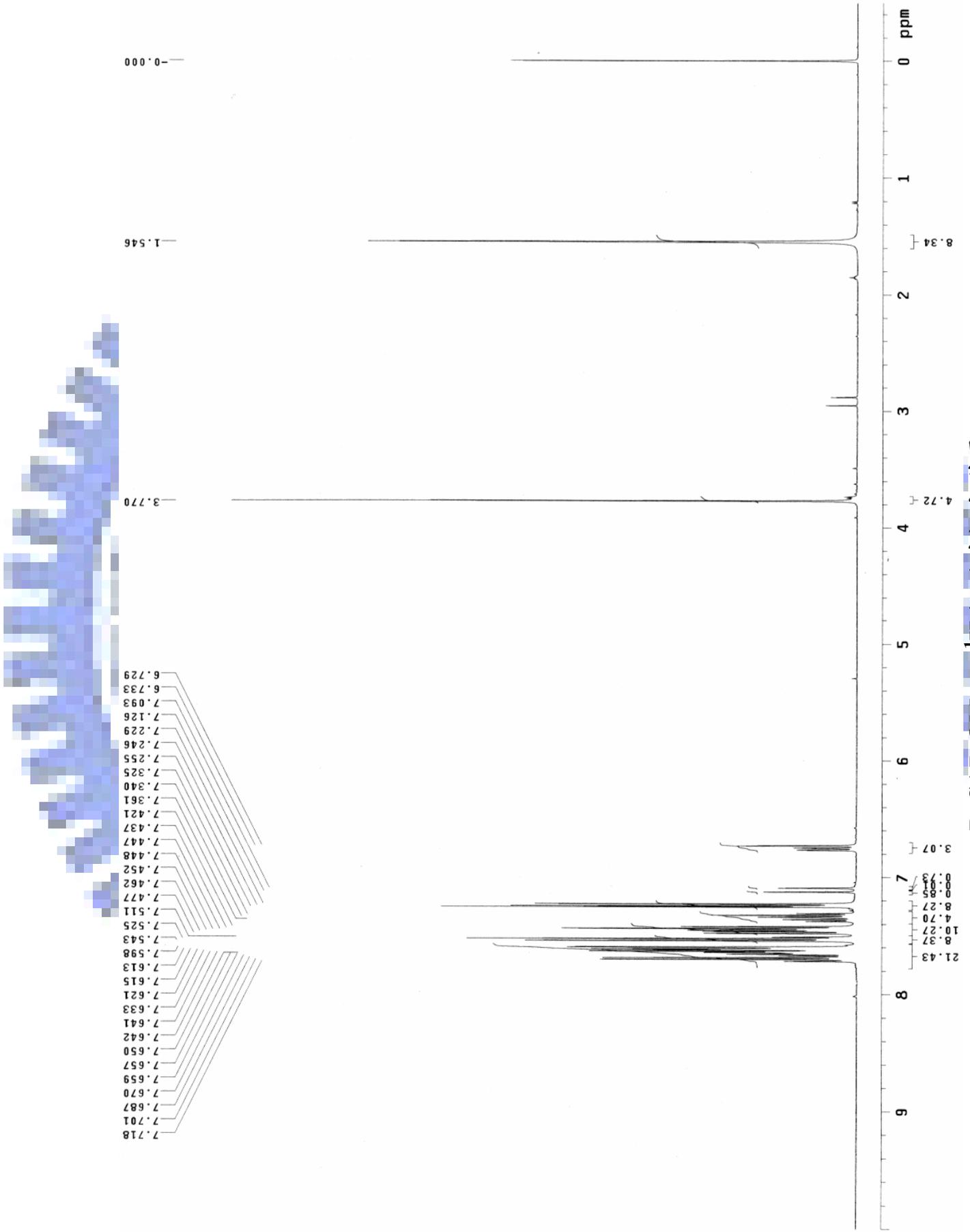
化合物 2e 之 ^{13}C 核磁共振光谱图

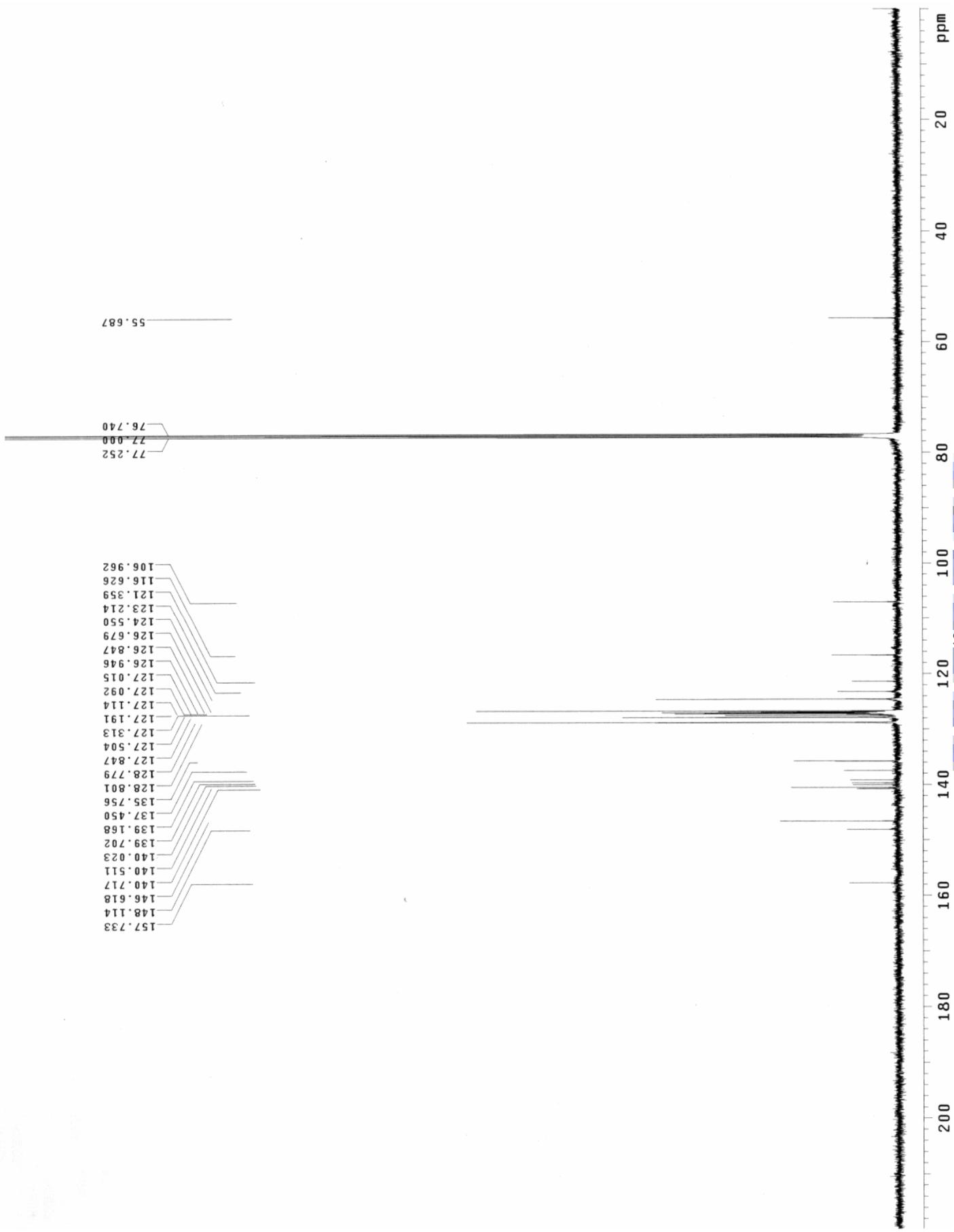


化合物 3e 之 ^{13}C 核磁共振光谱图

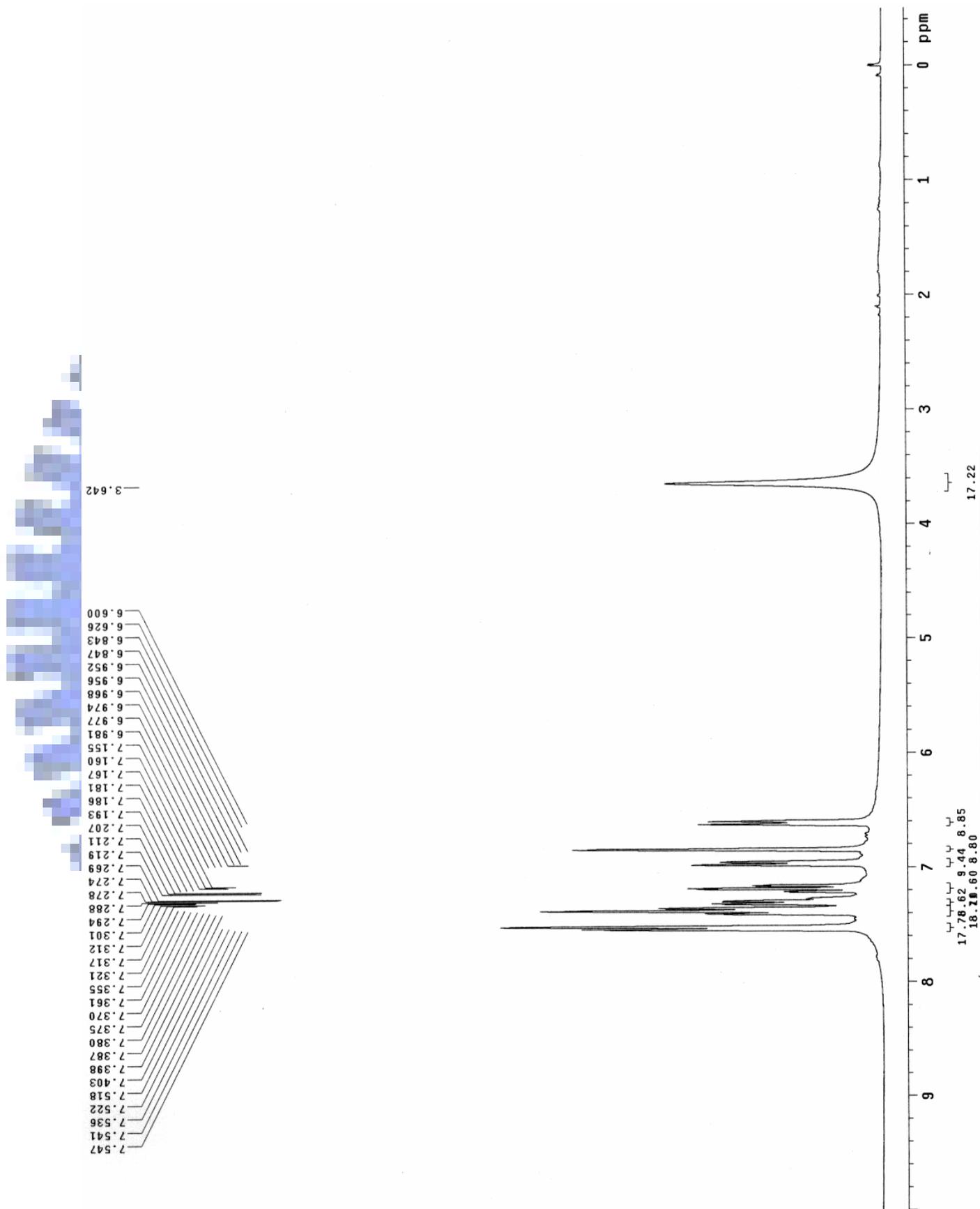


BpSAB-OMe 之 ¹H 核磁共振光譜圖



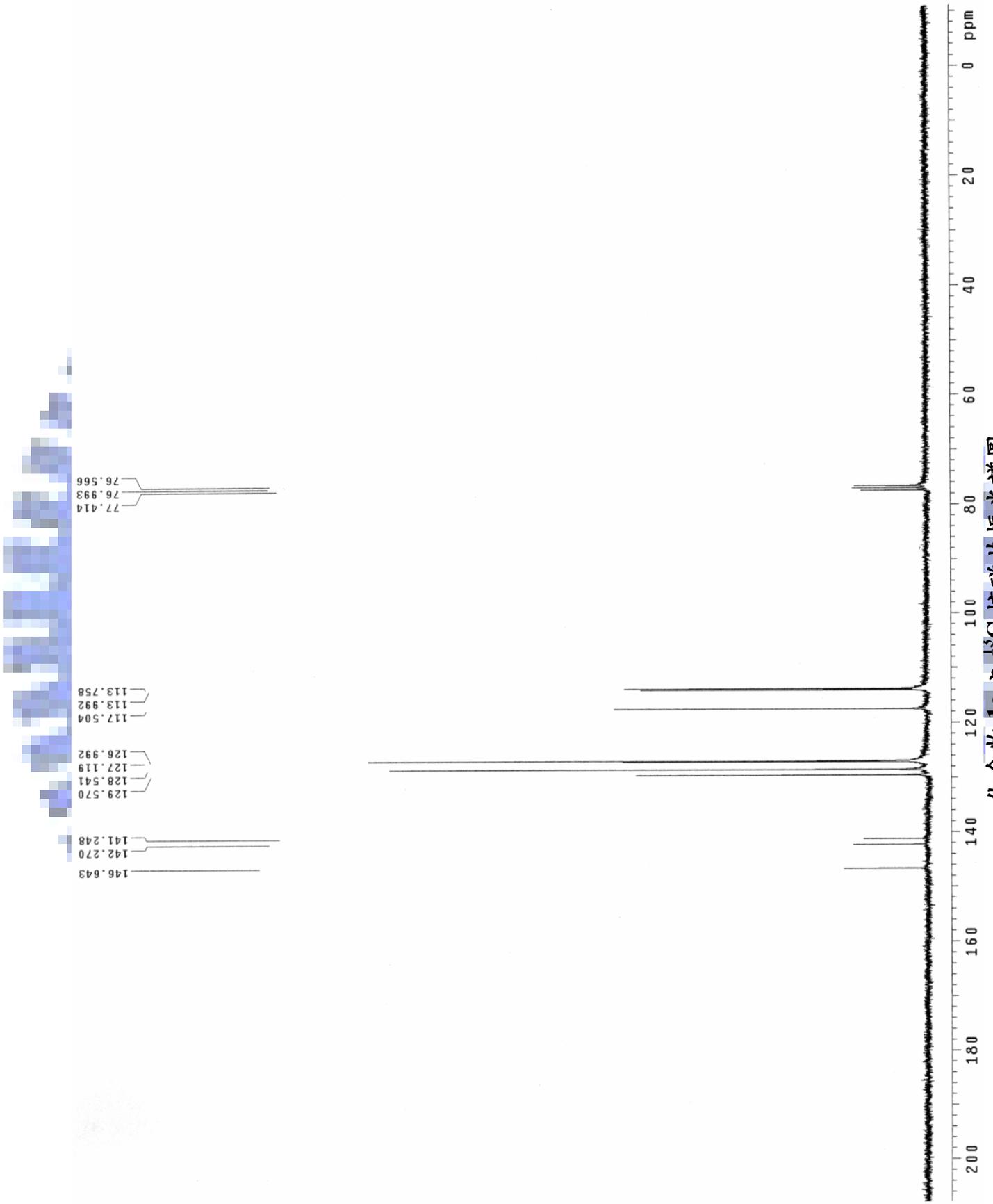


BpSAB-OMe 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

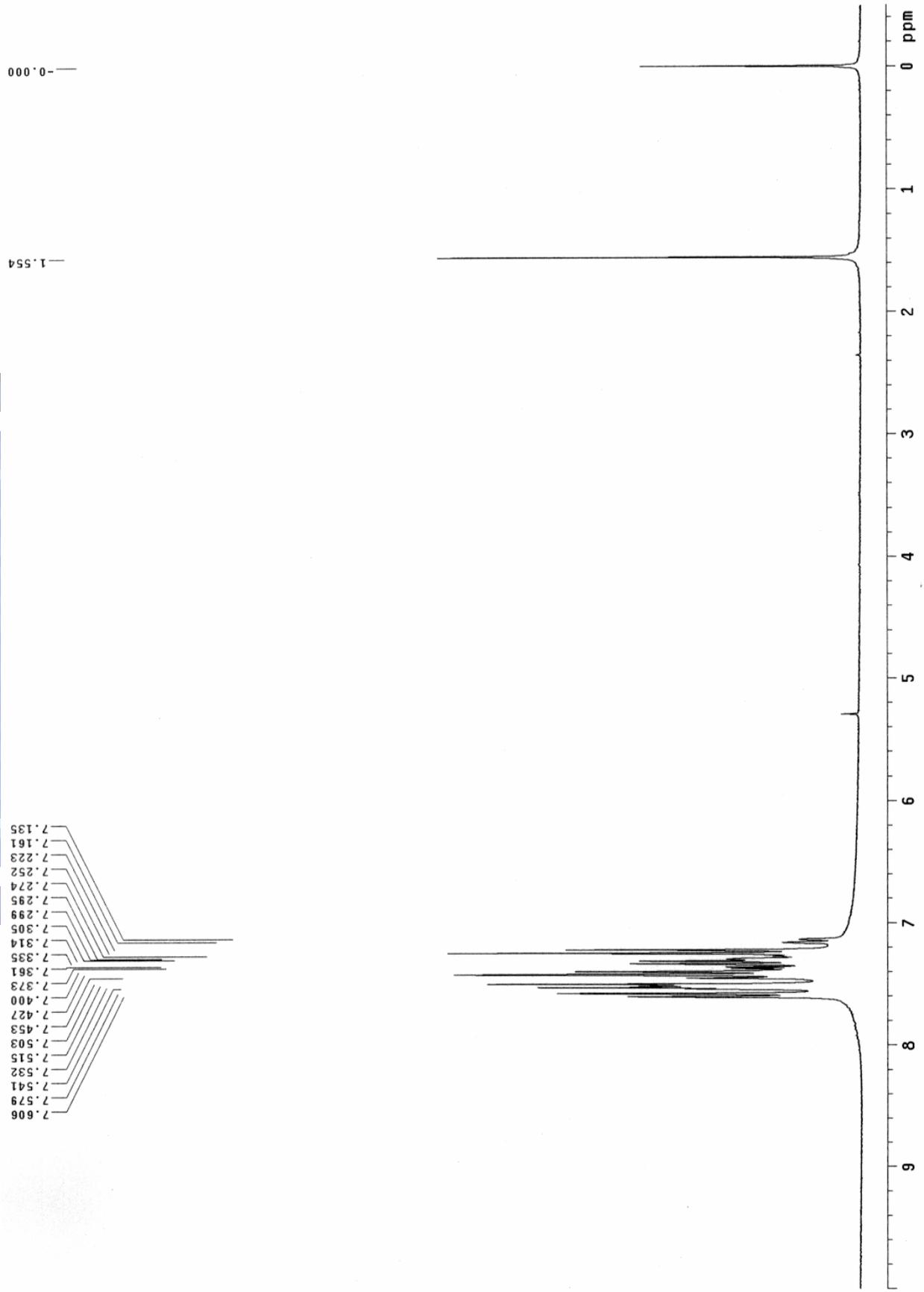


化合物 1c 之 ^1H 核磁共振光譜圖

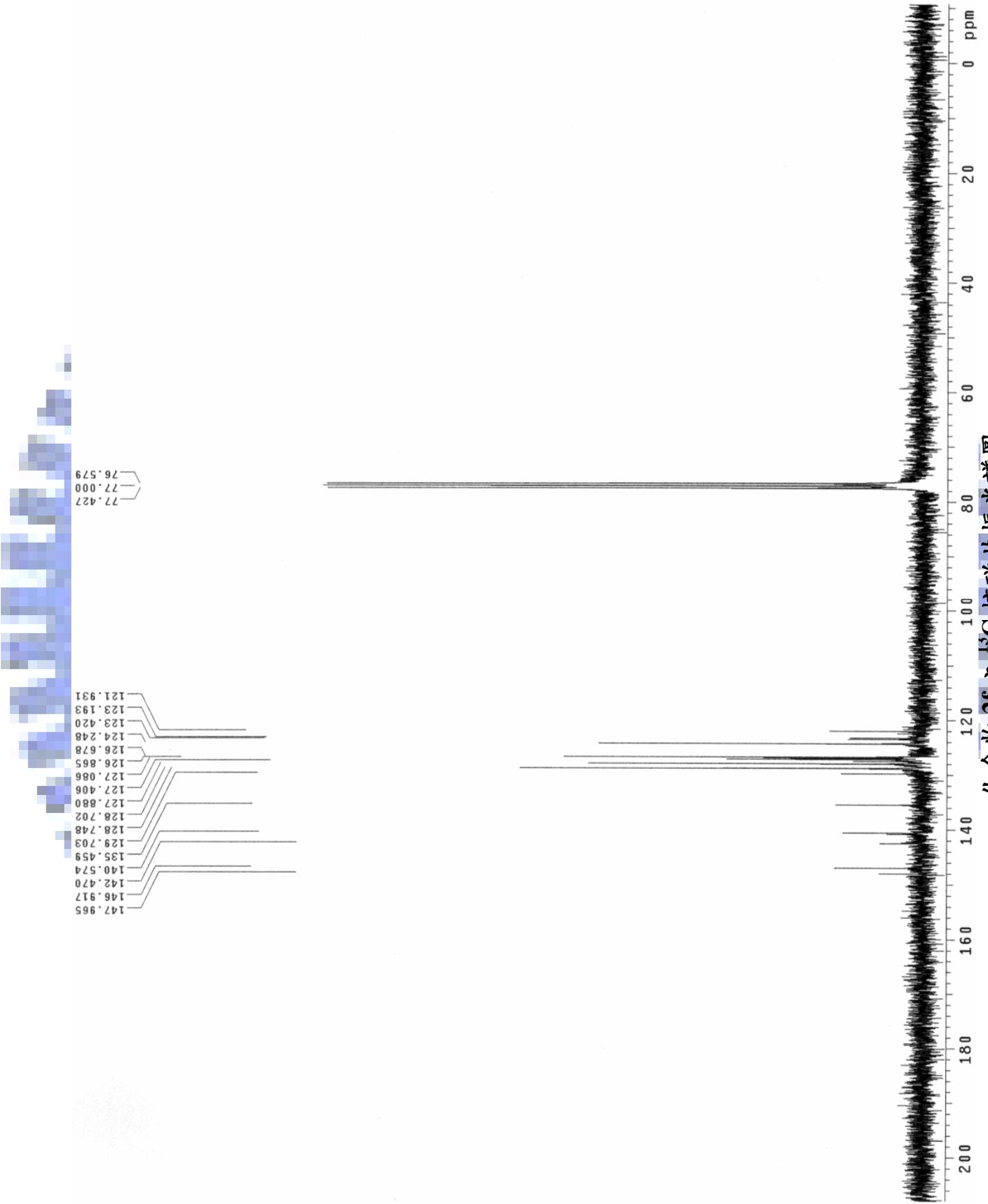
化合物 1c 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

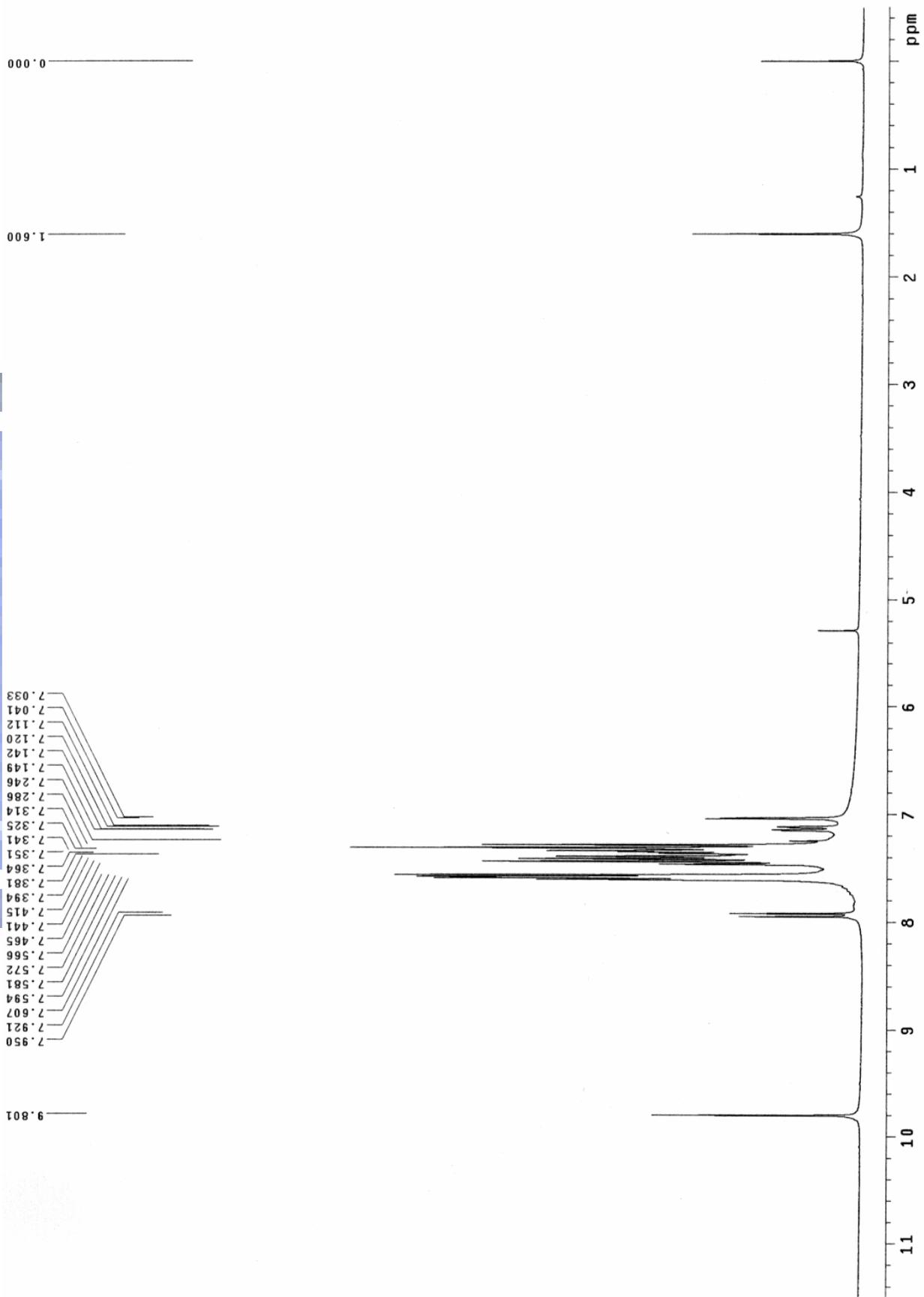


化合物 2f 之 ^1H 核磁共振光譜圖



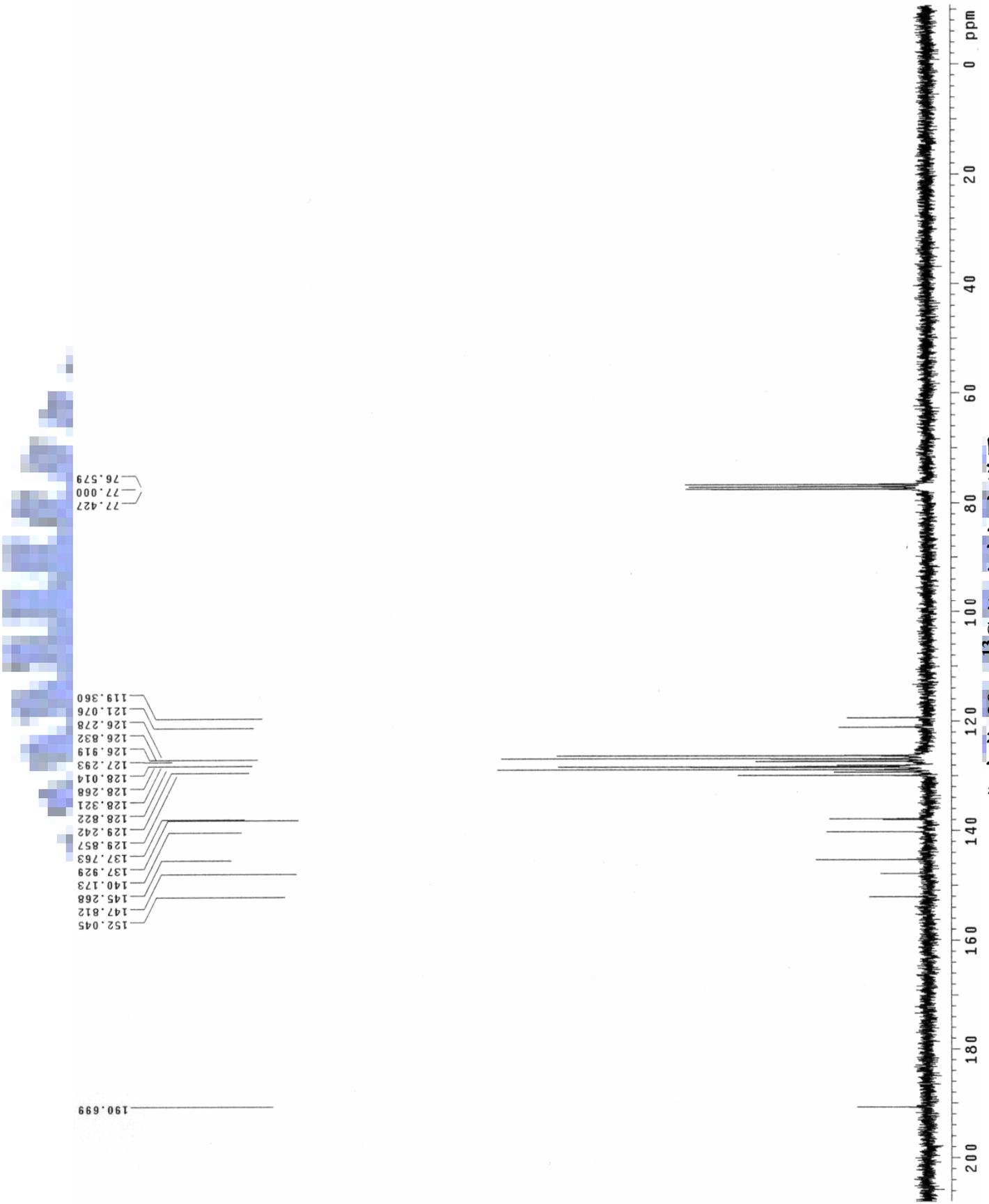
化合物 2f 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



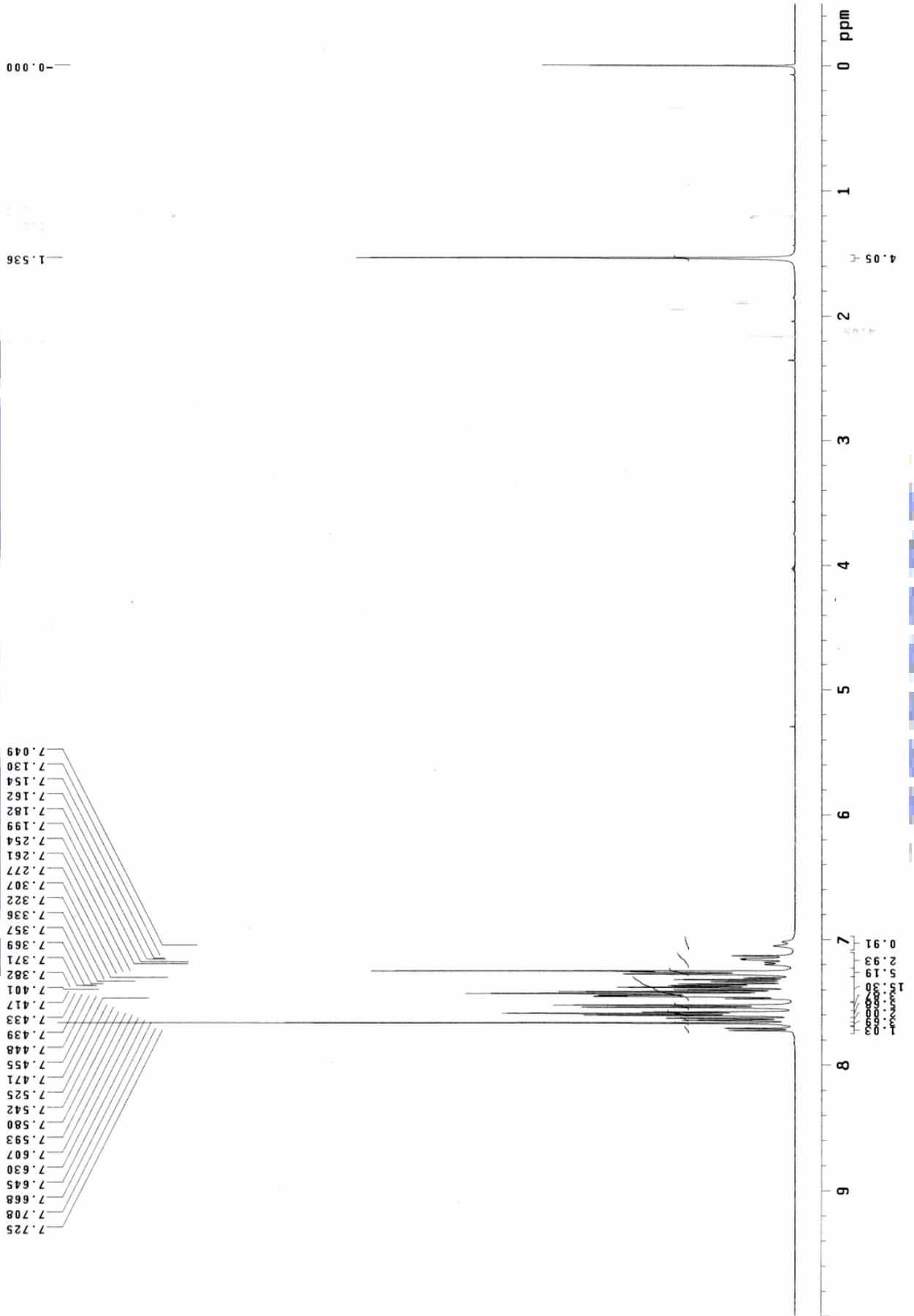


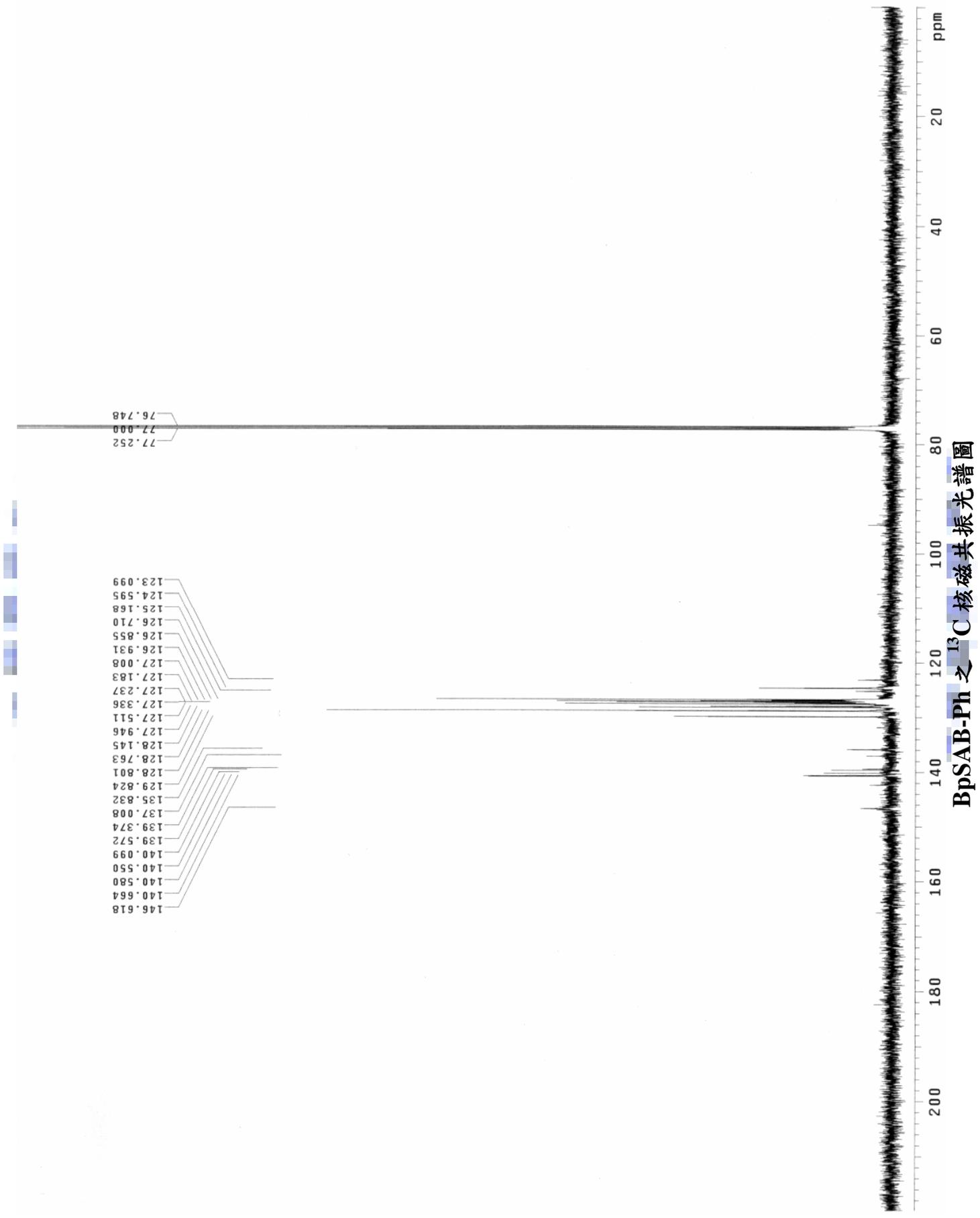
化合物 3f 之 ^1H 核磁共振光譜圖

化合物 3f 之 ^{13}C 核磁共振光谱圖



BpSAB-Ph 之 ^1H 核磁共振光谱图





著作目錄

(A) Journal Papers

1. H. H. Fong, S. K. So, W. Y. Sham, C. F. Lo, Y. S. Wu, and C. H. Chen, *Chem. Phys.*, **298**, 119-123 (2004) — “Effects of tertiary butyl substitution on the charge transporting properties of rubrene-based films”.
2. T. H. Liu, Y. S. Wu, M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Chen, *Applied Physics Letters*, **85**, 19 (2004) — “Highly efficient yellow and white organic electroluminescent devices doped with 2,8-di(t-butyl)-5,11-di[4-(t-butyl)-phenyl]-6,12-diphenylnaphthacene”.
3. T. Y. Chu, Y. S. Wu, J. F. Chen, C. H. Chen, *Chemical Physics Letters*, **404**, 121 (2005) — “Characterization of electronic structure of aluminum (III) bis(2-methyl-8-quinolinato)-4-phenylphenolate (BALq) for phosphorescent organic light emitting devices”.
4. Y. S. Wu, S. W. Hwang, H. H. Chen, M. T. Lee, W. J. Shen, C. H. Chen, *Thin Solid Films*, **488/1-2**, 265 (2005) — “Highly efficient white organic light emitting devices with dual emitting layers”.
5. W. C. H. Choy, Y. S. Wu, C. H. Chen and K. W. Cheah, *Appl. Phys. A* **81**, 517-521 (2005) — “Optical properties of a novel yellow fluorescent dopant for use in organic LEDs”.
6. Y. S. Wu, T. H. Liu, H. H. Chen, and C. H. Chen, *Thin Solid Films* **496**, 626 (2006) — “A new yellow fluorescent dopant for high-efficiency organic light-emitting devices”.
7. M. H. Ho, Y. S. Wu, S. W. Wen, M. T. Lee, T. M. Chen, C. H. Chen, K. C.

- Kwok, S. -K. So, K. -T. Yeung, Y. -K. Cheng, Z. -Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252903 (2006). — “Highly efficient deep blue organic electroluminescent device based on 1-methyl-9,10-di(1-naphthyl)anthracene”.
8. M. -H. Ho, Y. -S. Wu, S. -W. Wen, T. -M. Chen, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 083515 (2007) — “Efficient deep blue emitters for organic electroluminescent devices”.

(B) Conference Papers

1. Y. S. Wu, T. H. Liu, C. Y. Iou and C. H. Chen, *Proceedings: 11th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2002 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting*, p.273 (2002) — “A New Yellow Fluorescent Dopant for High-Efficiency OLEDs”.
2. C. Y. Iou, T. H. Liu, Y. S. Wu, H. H. Chen and C. H. Chen, *Proceedings: International Display Manufacturing Conference and FPD Expo*, p.755 (2003) — “Highly Efficient Red Organic Light Emitting Device with a Novel Co-Host System”.
3. Y. S. Wu, S. F. Hsu, H. H. Chen, C. H. Chen, *Proceedings: The 10th International Display Workshop (IDW'03)*, p.1343 (2003) — “Structural Effect of BAIs on the EL performance of Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices”.
4. M. T. Lee, Y. S. Wu, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao and C. H. Chen, *Proceedings: Society for Information Display 2004*, p.710 (2004) — “Efficient Blue Organic Electroluminescent Devices Based on a Stable Blue Host Material”.

5. 陳憲泓、李孟庭、吳曜杉、廖啟宏、黃孝文、陳金鑫, *Proceedings: Taiwan Display Conference (TDC)*, p.325 (2004) — “高效率雙層式白光有機電激發光元件”。
6. 吳曜杉、李孟庭、陳憲泓、蔡志鴻、廖啟宏、陳金鑫, *Proceedings: Taiwan Display Conference (TDC)*, p.354 (2004) — “應用穩定的藍光主發光材料之高效率藍光有機電激發光元件”。
7. M. H. Ho, Y. S. Wu, S. F. Hsu, T. Y. Chu, J. F. Chen and C. H. Chen, *Proceedings: The 11th International Display Workshops*, p.1319 (2004) — “Novel Host Materials for Phosphorescent Organic Light Emitting Devices”。
8. M. H. Ho, Y. S. Wu, T. Y. Chu, J. F. Chen, C. H. Chen, *Proceedings: International Display Manufacturing Conference & Exhibition*, p.726 (2005) — “Stilbene-Based Materials for Blue Organic Light Emitting Devices”。
9. M. H. Ho, Y. S. Wu, and C. H. Chen, *Proceedings: Society for Information Display 2005*, p.802 (2005) — “Novel Deep Blue Dopants for Organic Light Emitting Devices”。
10. M. H. Ho, Y. S. Wu, S. W. Wen, and C. H. Chen, *Proceedings: Society for Information Display 2007*, p.1768 (2007) — “Highly Efficient Deep Blue Electroluminescent Devices”。

(C) Patents

1. 陳金鑫、吳曜杉 — “高效率黃色有機電激發光元件”(發明第二四二五九五號)。

2. 溫世文、吳曜杉、郭晃銘 — “新穎胺類化合物、其製法及其於有機電激發光裝置之用途”(專利申請號碼 95129292，申請中)。
3. 陳金鑫、吳曜杉、何孟寰、溫世文 — “藍光有機化合物和有機電激發光元件裝置”(專利申請號碼 96117874，申請中)。

