

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

合成含 benzimidazole 配位基之銦金屬磷光體的
樹枝狀分子以及高分子與其在有機發光二極體
的應用

Synthesis of Dendrimers and Copolymers Containing
Benzimidazole-Based Iridium Complexes
and Their Application of Organic Light-Emitting Diodes

研究生：黃偉聖

指導教授：林宏洲 博士

：林建村 博士

中華民國九十八年十月

摘要

本論文討論了兩個系列的樹枝狀磷光化合物以及兩個系列的磷光高分子的合成方法，物理性質，以及有機電機發光的元件特性。

1. 樹枝狀磷光化合物

首先我們合成一系列非共軛由 Fréchet-type dendrons 構成含 benzimidazoles 片段的樹枝狀化合物當配位基，這些化合物可以與三氯化銱以 cyclometalation 的方式配位，形成具有磷光性質的磷光銱金屬樹枝狀分子 (Ir(III))。儘管外圍片段不同，這些樹枝狀分子的放光皆來自於銱金屬中心的綠色光，並且有很高的磷光量子產率。以旋轉塗佈法製成 DLED 元件有不錯的成膜性質。當 TPBI 為電子傳輸層的條件下，可得到不錯的元件效率。第一個系列在元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/CBP+ (G2)₃Ir (20 wt%)/TPBI/LiF/Al，有最佳元件效率為： $\eta_{\text{ext,max}} = 17.6\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 61.5 \text{ cd/A}$ 。相似的結果在第二個系列銱金屬化合物元件結構為 ITO/PEDOT:PSS/CBP+ (G2F)₃Ir (20 wt%)/TPBI/LiF/Al 為結構的元件效率為： $\eta_{\text{ext,max}} = 13.6\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 45.8 \text{ cd/A}$ 。以 Space-charge-limited current (SCLC) 技術測量銱金屬混摻於 CBP 的薄膜，我們發現電洞的傳輸效率會因為樹枝狀分子的增加而減少。而兩個系列元件效率有些許差異，推估為電洞傳導差異所導致。

2. 磷光高分子

我們利用 Suzuki coupling 反應合成了以 2,8 取代的 fluorene-dibenzothiophene (PFD)，2,8 取代 fluorene- dibenzothiophene-S,S-dioxide (PFD_o) 以及 3,6 取代 fluorene- 1,4-bis(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-2,5-dioctyloxy-benzene (PFBCB) 的高分子系列。部分高分子合成以不同比例的銱金屬於高分子主鏈。這些高分子在液態時，不論分子間與分子內的能量從高分子轉移到銱金屬效率都很差。在固態膜時，則能很明顯的觀察出能量轉移的趨勢與銱金屬含量以及各片段的組成成分

有相關性，若 **D (Do)** 與 **BCB** 片段增加，則能量轉移效率增加。在 PL 光譜，將銥金屬標準品以摻混的形式於 host，能量轉移效率皆高於以銥金屬共價連結於主鏈的高分子。因此，我們推測分子間的能量轉移較分子內能量轉移容易發生。在 EL 元件，以銥金屬標準品以摻混於 host，效率皆高於以銥金屬共價連結於主鏈的高分子。因此我們推測，金屬共價連結於主鏈會導致三重態能量回傳 (guest to host)。因此，對元件的效率有不利的影響，因此推測，影響元件效率的最大因素，三重態能量轉移與否以及三重態能量是否回傳有較大的影響性。因此，有較高三重態的高分子有較好的元件效率。另外，我們觀察出以摻混形式相較於將銥金屬共價於高分子主鏈，有較好的元件效率，我們估計是能量轉移效率以摻混系統較佳所致。以旋轉塗佈法製成 PLED 元件，TPBI 為電子傳輸層的條件下，可得到元件效率：ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/10 mol% **34** + **PF₅₀D₅₀** (60-80 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) 為結構，最佳元件效率為： $L = 3697 \text{ cd/m}^2$ ， $\eta_{\text{ext,max}} = 2.32 \%$ ， $\eta_{\text{p,max}} = 2.16 \text{ lm/W}$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 6.20 \text{ cd/A}$ 。第二個系列的 PLED：ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/ 5 mol% **34** + **PF₅₀BCB₅₀** (60-80 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) 為結構的元件效率為： $L = 4874 \text{ cd/m}^2$ ， $\eta_{\text{ext,max}} = 4.09 \%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 10.94 \text{ cd/A}$ 。在 SCLC 所量測到的電子、電洞傳導速度顯示，不含銥金屬的高分子在電子、電洞傳輸上皆接近高於一個 order。

Abstract

The syntheses, physical properties and device characteristics of novel series of phosphorescent dendrimers and novel series copolymers of electroluminescent materials were discussed in this thesis.

1. Phosphorescent dendrimers

A series of novel non-conjugated Fréchet-type functionalized benzimidazole-based dendrimers containing peripheral benzyl ether and fluorenyl surface groups have been synthesized and characterized. These compounds undergo cyclometalation with iridium trichloride to form iridium(III) complexes. These iridium dendrimers were green-emitting with high phosphorescence quantum yield, and can be spin-coated as films of good quality. With a device configuration of ITO/PEDOT:PSS/(G2)₃Ir 20 wt% + CBP/TPBI/LiF/Al had a maximum external quantum efficiency (EQE) of 17.6% and a maximum current efficiency of 61.5 cd/A. Similar, the device structure with ITO/PEDOT:PSS/(G2F)₃Ir 20 wt% + CBP/TPBI/LiF/Al has a maximum external quantum efficiency of 13.6% and a maximum current efficiency of 45.8 cd/A. Space-charge-limited current (SCLC) flow technique was used to measure the mobility of charge carriers in the blend films of the compounds in CBP. Blend films of higher generation dendrimers had lower hole mobility, albeit with higher device efficiencies.

2. Phosphorescent polymers

Dibenzothiophene-co-fluorene (PFD), dibenzothiophene-*S,S*-dioxide-co-fluorene (PFD_o) and 1,4-bis(9-octyl-9*H*-carbazol-3-yl)-2,5-dioctyloxy-benzene-co-fluorene (PFBCB) were synthesized by Suzuki coupling reaction. Some copolymers with various mol% of iridium complexes covalently bonded in polymer backbones were also synthesized. The efficiency of both intramolecular and intermolecular energy transfer was inefficient in the solution for Ir-copolymers. In contrast, there was

efficient and prominent intermolecular energy transfer in the solid films. The relative intensities of phosphorescence and fluorescence were affected by the efficiency of energy transfer from copolymers to the iridium moiety. The efficiency of energy transfer appeared to be higher as **D (Do)** and **BCB** ratio in the polymer backbones increased. Compared with Ir-copolymers, the Ir-doped copolymers doped with a small iridium complex (compound **34**) showed a better energy transfer efficiency, which suggested that intermolecular energy transfer was more facile than intramolecular energy transfer. PLED devices were fabricated using metal-free copolymers, Ir-copolymers, and Ir-doped copolymers with model iridium complexes, respectively. The EL efficiencies of phosphorescent devices increased with the host allowing efficient energy transfer from host to guest, and possessing higher triplet energy level to suppress the back energy transfer. With a device configuration: ITO/PEDOT:PSS/**P3** dopant 10 mol% **34**/TPBI/LiF/Al has a maximum external quantum efficiency (EQE) of 2.32% and a maximum current efficiency of 6.20 cd/A. With a device configuration: ITO/PEDOT:PSS/**P17** dopant 5 mol% **34**/TPBI/LiF/Al has a maximum external quantum efficiency (EQE) of 4.09% and a maximum current efficiency of 10.94 cd/A. Space-charge-limited current (SCLC) flow technique was used to measure the mobility of charge carriers in the solid film of these copolymers. The hole and electron mobility decreased with increasing content of the iridium complex.

目錄

摘要	I
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	X
謝誌	XI
第一章 序論	1
1-1 前言	1
1-2 有機電激發光原理	3
1-3 元件種類以及常用的材料	4
1-4 螢光與磷光	15
1-5 小分子磷光發光二極體材料	18
1-6 樹枝狀分子的介紹與其磷光發光二極體材料	20
1-7 高分子磷光發光二極體材料的介紹	30
第二章 實驗部分	36
2-1 實驗儀器	36
2-2 元件製作所用的儀器	37
2-3 藥品與溶劑	37
2-4 合成流程與步驟	38
2-5 物理性質量測	58
2-6 元件製作與量測	60
第三章 以 1,2-diphenyl-1H-benzimidazole 為配位基之銜金屬樹枝狀分子磷光材料	63

3-0	前言及研究動機	63
3-1	材料的合成方法	64
3-2	光學特徵之探討	68
3-3	電化學特徵	75
3-4	旋轉塗布法所製備的薄膜型態	76
3-5	電激發光特徵	78
3-6	空間電荷限制電流法量測 (Space Charge Limited Current Technique)	85
3-7	結論	87
第四章 含 benzoimidazole 配位基之銻金屬共價鍵結於高分子主鏈與摻混於高		
分子的比較		
4-0	前言及研究動機	88
4-1	高分子化合物與其單體的合成方法	89
4-2	高分子熱分析	95
4-3	電化學特性	97
4-4	高分子光學特性	98
4-5	高分子薄膜型態	106
4-6	電激發光特徵	108
4-7	空間電荷限制電流法量測 (Space Charge Limited Current Technique)	117
4-8	結論	118
第五章 結論與未來展望		
120		
參考文獻		
121		

圖目錄

圖1	OLED元件發光原理示意圖	3
圖2	元件種類的構造圖	4
圖3	常見的電洞注入材料	6
圖4	常見的電洞傳輸材料	7
圖5	電子傳輸材料Alq ₃ 之結構	9
圖6	常見的電子傳輸材料	10
圖7	Förster和Dexter能量轉移的機制	12
圖8	主客摻雜系統的元件能階分佈圖	12
圖9	常見的主發光體材料	13
圖10	常見的螢光客發光體	14
圖11	常見的磷光客發光體	14
圖12	磷光材料之主發光體及電洞阻擋材料	14
圖13	豐田公司開發的電洞阻擋材料	15
圖14	電子能階躍遷及能量轉換	16
圖15	電子的自旋態	17
圖16	紅色磷光發光材料	19
圖17	綠色磷光化合物	19
圖18	藍色磷光化合物	20
圖19	樹枝狀分子的組成以及各部分名稱	21
圖20	發散式合成法與收斂式合成法的示意圖	22
圖21	發散式合成路徑	23
圖22	收斂式合成路徑	24
圖23	phenylenevinyene為主架構的樹枝狀化合物	25
圖24	phenylenevinyene為主架構Fréchet-type dendron的樹枝狀化合物	25

圖 25	含 benzothiadiazole 為核心架構的紅色螢光樹枝狀材料-----	26
圖 26	由 Burn 教授實驗團隊發展了一系列含銨金屬的樹枝狀材料-----	27
圖 27	由 Burn 教授實驗團隊發展外圍含 fluorene 片段的樹枝狀化合物-----	27
圖 28	由 Wang 的實驗團隊發表的含 benzoimidazole 配位基與 carbazolyl dendrons 的樹枝狀分子-----	28
圖 29	由 Wang 的實驗團隊發表配位基含 carbazolyl dendrons 的紅色磷光樹枝狀分子-----	28
圖 30	由 Wang 的實驗團隊發表的含紅色磷光樹枝狀分子-----	29
圖 31	由 Cao 的實驗團隊發表的紅色磷光樹枝狀分子-----	29
圖 32	由 Hong 的實驗團隊發表的含藍色磷光樹枝狀分子-----	30
圖 33	藍，綠，紅三光色 $\text{Ir}(\text{DPF})_3$ 、 Firpic 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、和 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的化學結構以及所使用的元件結構發光基團嫁接於高分子的白光元件-----	31
圖 34	$\text{Ir}(\text{DPF})_3$ 、 Firpic 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、和 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的化學結構以及所使用的元件結構-----	32
圖 35	Park 教授團隊所發表的含藍色磷光化合物的高分子材料-----	32
圖 36	陳壽安老師實驗室發表的一系列含銨金屬磷光基團的 PF 分子-----	33
圖 37	Cao 實驗室發表的紅色磷光銨金屬磷光共價鍵結於 PF 高分子-----	33
圖 38	Cao 等開發的 P(F-alt-C) 含銨金屬化合物的高分子-----	34
圖 39	由紅色磷光物，與綠色，藍色化合物組合的白光高分子材料-----	35
圖 40	由 Holdcroft 教授則發表了兩個高分子載體-----	35
圖 41	第一個系列所含的樹枝狀化合物的化學結構-----	64
圖 42	第二個系列含 fluorene 為外圍的樹枝狀化合物的化學結構-----	64
圖 43	樹枝狀配位基與銨金屬化合物 $(\text{Gn})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ ($n=1-3$)-----	65
圖 44	樹枝狀配位基 21-24 的合成方式-----	67
圖 45	樹枝狀銨金屬化合物 25-28 的合成方式-----	68
圖 46	兩系列配位基的吸收光譜-----	68

圖 47	兩個系列配位基與樹枝狀銱金屬的吸收光譜圖	69
圖 48	第一個系列銱金屬化合物之放光光譜	70
圖 49	第二個系列銱金屬化合物之放光光譜	71
圖 50	第二個樹枝狀化合物與(G0) ₃ Ir 在各個濃度於甲苯溶劑中磷光量子產率比較圖	72
圖 51	銱金屬薄膜之 TEM 與 AFM 影像	77
圖 52	以旋轉塗佈法銱金屬薄膜之 AFM 影像	77
圖 53	EL 元件的構成及其所使用材料之化學結構與其相對能階	78
圖 54	各化合物的 EL 光譜	79
圖 55	在驅動電壓為 12 V 時的元件 EL 圖形	82
圖 56	化合物 16-19 在不含 CBP 的元件光電特性	83
圖 57	化合物 25-28 在不含 CBP 的元件光電特性	83
圖 58	空間電荷限制電流法量測之電流對電位作圖	86
圖 59	配位基與其銱金屬單體的合成	89
圖 60	PFCBC 雙溴取代單體合成方式	91
圖 61	PFD 與 PFD _o 雙溴取代單體合成方式	91
圖 62	所合成 PFD 與 PFD _o 系列高分子化合物結構	92
圖 63	所合成 PFBCB 系列高分子化合物結構	93
圖 64	PFBCB 系列高分子 TGA 測量圖形	95
圖 65	PFD 與 PFD _o 系列的 DSC 掃瞄圖形	95
圖 66	第一個系列高分子化合物的吸收光譜	99
圖 67	第二個系列高分子化合物的吸收光譜	99
圖 68	PFD 與 PFD _o 系列高分子的放光光譜	101
圖 69	PFBCB 系列高分子的 PL 光譜圖	102
圖 70	Metal-free polymer 在濃度 10 ⁻⁵ M toluene 溶液下所測得的三重態	105
圖 71	兩個高分子系列 host、guest 相對能階示意圖	105

圖 72	高分子在固態膜的 AFM 掃瞄圖形-----	107
圖 73	元件結構以及所使用材料的化學結構-----	108
圖 74	PFDo 與 PFBCB 兩個高分子系列的相對能階關係圖-----	109
圖 75	PFDo 系列的 EL 光譜圖-----	110
圖 76	高分子 PFBCB 系列的 EL 光譜圖-----	111
圖 77	PFBCB 系列高分子在不同電壓 EL 光譜-----	112
圖 78	PFBCB 的高分子在 8-15 V 時在 CIE 圖形分佈情形-----	112
圖 79	PFDo 系列元件的亮度 (L) - 電壓 (V) 與電流密度 (η_c) - 電壓 與功率效率 (η_p) - 電壓關係圖-----	113
圖 80	PFBCB 系列高分子元件 A 與 B 特徵圖 (a) 亮度對電流密度作圖與 (b) 功率效率與電流效率對電流密度作圖-----	114
表目錄		
表 1	配位基 Gn ($n = 0-3$)與銨金屬樹枝狀分子(Gn) ₂ Ir(acac) 與(Gn) ₃ Ir ($n = 0-3$) 的光學性質-----	73
表 2	第二個系列的配位基與銨金屬樹枝狀分子的光學性質-----	74
表 3	兩系列銨金屬樹枝狀化合物的氧化還原電位和 HOMO 與 LUMO 能階-----	76
表 4	第一個系列磷光樹枝狀化合物 EL 元件效率特性一覽表-----	82
表 5	第二個系列磷光樹枝狀化合物 EL 元件效率特性一覽表-----	85
表 6	PFDo 高分子的分子量與組成-----	94
表 7	PFBCB 高分子的分子量與組成-----	94
表 8	高分子熱性質一覽表-----	96
表 9	兩個系列的高分子化合物電化學資料-----	98
表 10	高分子的吸收光譜特徵-----	100
表 11	高分子的 PL 光譜與量子產率一覽表-----	103
表 12	PFDo 高分子的 EL 特徵列表-----	115
表 13	PFBCB 高分子元件性質一覽表-----	116
表 14	高分子 SCLC 所量測的數據-----	117

謝 誌

在構思如何寫此謝誌的當下，腦中不斷浮現在這段學習過程中的大小事件，其中受到許多人熱心幫助，心中充滿無限感激，並非三言兩語可以言諭。

特別感謝我的指導教授林宏洲老師及林建村老師，他們對學生關心與照顧，讓我在學習期間可以心無旁騖的從事研究工作，也多虧兩位老師的耐心指導，使此論文得以完成。同時感謝朱志偉老師，吳忠熾老師，孫世勝老師，黃任賢同學，吳映嫻同學以及洪宸彥助理的鼎力相助，在我的實驗上提供寶貴意見以及實質的幫助。當然也要感謝口試委員張豐志老師以及韓建中老師在百忙之中能抽空審閱我的論文，使此論文更加完備。

感謝在林建村老師實驗室陪我一同「長大」的學長姐及學弟妹。泰翔學長在元件方面的指導，志欣學長在論文與人事方面叮嚀，英展學長在生活中對我的照顧，文正學長為我打抱不平，及育嫻學姐在合成上的啟蒙，都讓我獲益良多。另外，印度籍的博士後 Thomas、Valu、Raj，及共同打拼的伙伴：詠聖、憲辛、永忠、俊義、小胖、智偉、勝禹、秀怡、筱涵、惠寧、佑華、義雄、宇軒、虹紋、瓊瑜、欣靚、詠之、薇婷、明志、倫軒及專題生育嫻、坤陽、博安、弘仁，庭輝、嘉珉、意婷、璿瑞、詩雯、婉華，已經離開實驗室的明山、羿貞、青

鳳、冠吉、玫儀、瑞音、家瑋、日新、俊佑…等，都讓我的生活更加充實愉快。也感謝林宏洲老師實驗室大小成員：建民、孝先、昇璋、博仁、冠緯、中文、益裕、光潔、宗琦、伶詠、玄之、任甫、曉萍、威宏、宗穎、馨儀、瑜玲、秀帆…等，儘管沒什麼機會一同實驗，但是精神一直與大家同在，也謝謝大家這麼的幫助我。

好朋友們的鼓勵也是少不了的：秀青在冬夜的宵夜，啟元在精神與物質上的支持，家豪、小猴夫婦的友情贊助，冠琳與玉婷在 MSN 另一端聽我的抱怨訴苦，涵軒在精神上的鼓勵、亦麟在我失意時的傾聽，同窗好友嘉駿、旭生及玉芳的同甘共苦，都總是鼓舞著我，提供我有更前進的動力。

當然最重要感謝的莫過於我的家人。爸、媽給我一個很好的成長環境，小妹也不斷的給予鼓勵與打氣，你們總是給我需要的力量與勇氣，讓我面對種種的考驗與難關。

在此，願所有人分享我的喜悅，也衷心的感謝所有幫助過我的人，希望所有在我身邊的人都幸福平安，福氣安康。

第一章 序論

1-1 前言

近年因科技發展與網際網路普及，人類對資訊需求的也大大的提升。現在常常靠著使用電子郵件或其他 3C 電子通訊交換訊息，已經大大提升了生活的便利性。而在全面電子化的過程，平面顯示器作為人機溝通的重要媒介，因此人類對顯示器需求也激增。

電視是陰極射線管(CRT)的產品之一，是五十多年來家家戶戶的必備家電用品。其優點有快速應答時間，高亮度，廣視角，高壽命，及較低的製造成本，加上技術、良率成熟，因此 CRT 在顯示器的市場佔有一席之地。然而其缺點如：重量過重，體積龐大等，對於大尺寸以及輕量化的需求，是不利於發展的。

近幾十年來，新的平面顯示技術也紛紛的被開發出來，例如：液晶顯示器 (Liquid Crystal Display, LCD)、電漿顯示器 (Plasma Display, PDP)、發光二極體 (Light Emitting Diode, LED)、場發射顯示器 (Field Emission Display, FED)、有機電激發光 (Organic Electroluminescence, OEL)等。其中，液晶顯示器目前已經攻佔傳統 CRT 的市場，成為平面顯示器的主流產品。而 LCD 前期的問題如：視角、應答速度、耐震度在這幾年技術上也得到很重大的突破。LCD 現在不僅可應用在大尺寸的電視或顯示器上，在小尺寸的銀幕如：手機、數位相機、MP3 隨身聽、PDA 現今也俱有相當的市場規模，而其輕薄短小，更是提供行動上的便利性。分析各別顯示器特性：電漿顯示器現在也有薄型化的特性，而大尺寸也已經可以商品化，但是其需要將氣體夾於兩基板間，製程相對複雜，且成本不易降低，且不易於中小型化，其發光元件壽命短；因此，要成為主流顯示器，然有一段距離。而場發射顯示器，其原理與陰極射線管相同，但其捨棄了笨重的陰極射線管，而製定了新的技術，使其也可以達到薄型化要求，但目前仍屬初期研究階段。無機半導體螢光材料的發光二極體 (LED)，早已商品化，然而其畫面不夠細緻，目前的應用以點光源的照明

為主，如：路口紅綠燈，或電器用品指示燈。而有機電激發光(或稱為有機發光二極體，OLED)似乎最有機會成為下一代顯示器的候選者，也於下文細述。

OLED 相較於 LCD，OLED 俱有下列優點：(1) LCD 面板製程需背光源(back light)、彩色濾光片(color filter)，而 OLED 屬於自發光型，其亮度可以隨電流大小控制，因此可以得到高亮度、高對比的畫面。除了在材料上的減少外，在重量及體積方面也可大幅減少，而使 OLED 元件總厚度可以小於 2 mm。(2) OLED 元件的放射光具有寬廣的視角約 170 度；然而過去 LCD 視角過小問題，雖最近也獲得改善，但仍須較複雜的處理程序。(3) 低操作電壓，電壓低於 10 伏特；由於面板的結構簡單化，光的利用效率高，因此降低了操作電壓。且 LCD 的背光源，不論發光與否都需持續照光，而 OLED 僅需必要點發光即可，對於節能更是一大進步。(4) 高解析度，每個畫素(pixel)面積可以低於 0.3 mm^2 ；畫素的尺寸越小，其解析度越高，此一特點對於已經商品化的 LCD 來說是一大優勢。(5) 高應答速度($<10^{-6} \text{ sec}$)：由於 LCD 之應答時間不夠快，導致播放動態畫面會有殘影問題，而 OLED 具有快速應答時間是 LCD 千倍以上，將可解決此問題。(6) 高耐溫及抗震性：OLED 為固態材料，相較 LCD 有較佳的耐溫抗震性質。LCD 在寒冷的環境，液晶分子有機會因溫度過冷而凝結而失去功能，通常需要另加一個加熱器。抗震不佳，則可能在搬運過程損壞，降低品管良率。(7) OLED 最特別處即可利用高分子材料製成可撓曲式(flexible)顯示器面板；也可以將有機發光材料蒸鍍於高分子塑膠基板上。可撓曲式 OLED 面板也是現今全球所共同研究的目標。在顯示器的應用上，具有的高度潛力，符合下一代平面顯示技術的要求與標準，更有機會成為下一代的主流顯示技術。

除了在顯示器外的應用，照明市場也是不可忽視的。現在的市場以燈泡與日光燈管為主，以發光型態而言，電燈泡屬於點光源，而日光燈屬於線光源，而 OLED 則可以做到面光源。若發展 OLED 至全彩，則在照明裝飾上也將有所作為，若配合其可撓式的特性，便可使照明更無死角。而 OLED 的應用性及成熟度也隨眾人的研究與開發，就有更大的發展性。

1-2 有機電激發光原理

光的產生牽涉到能量的吸收與釋放，當分子在基態 (ground state) 吸收入射光子的能量後，其在最高填滿軌域(HOMO)的電子會躍遷至最低未填滿軌域(LUMO)而形成激發態 (excite state)。當此激發態回到基態時，若以光能的形式釋放出能量，此種放光機制成為光激發光(photoluminescence, PL)。

電激發光 (electroluminescence, EL) 就是用電能去激發有機分子使之以光能的形式釋放。其原理與上述之光激發光非常相似。原理為：在兩個電極之間夾有一或多層非晶形 (amorphous) 的有機分子或是高分子薄膜，當陰陽兩極間外加偏壓時，電子 (electron)與電洞 (hole)會克服界面能障，分別由陰極(cathode)與陽極(anode)注入，因而所造成的電位差，如此使得電子與電洞在薄膜內往相反電極方向移動，當它們同時到達具有發光特性的有機層時，電子與電洞會在元件中相互尋找結合的對象進行再結合(recombination) 而回到基態 (ground state)，說明如圖1。

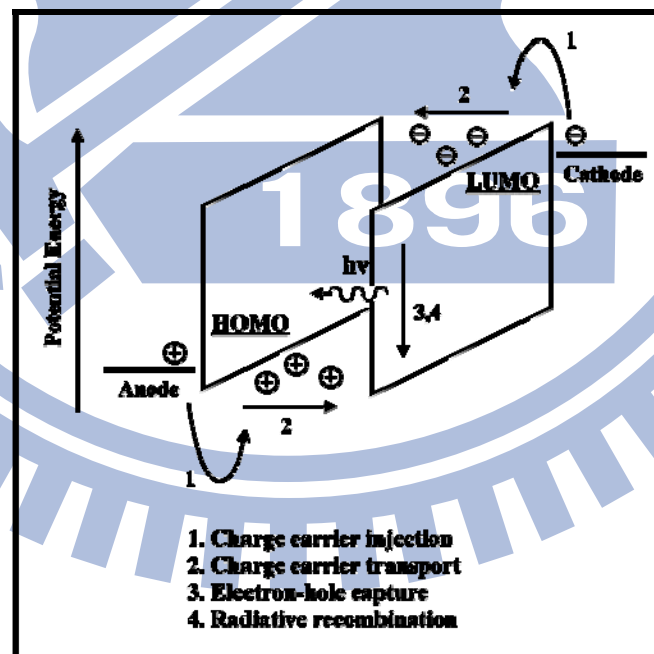


圖1 OLED元件發光原理示意圖

電激發光是利用材料能階差所釋放出來的能量來轉換成光子，因此我們可以選

擇適當的材料當作發光層以得到我們所需要的發光顏色。若添加少量的客發光體 (guest emitter) 於主發光體 (host emitter) 中，藉由能量轉移，可以適當的調整放光的顏色以至於涵蓋整個可見光區域，可以運用的範圍也就更寬廣了，在本論文1-4 章節有更進一步的描述。

1-3 元件的種類以及常用的材料

元件的種類

在製備小分子 OLED 元件是採用真空沉積法 (vacuum deposition) 或稱為真空蒸鍍法 (vacuum evaporation)，根據所需逐漸沉積每一層有機分子。要製作發光效率高的 OLED 元件，除了發光材料本身的量子效率要好之外，電子和電洞流速率在元件內是否能夠匹配，也是非常重要的條件。因此，根據有機薄膜的特性，小分子 OLED 元件的結構目前較常用的大致有下列三類，如圖 2 所示：

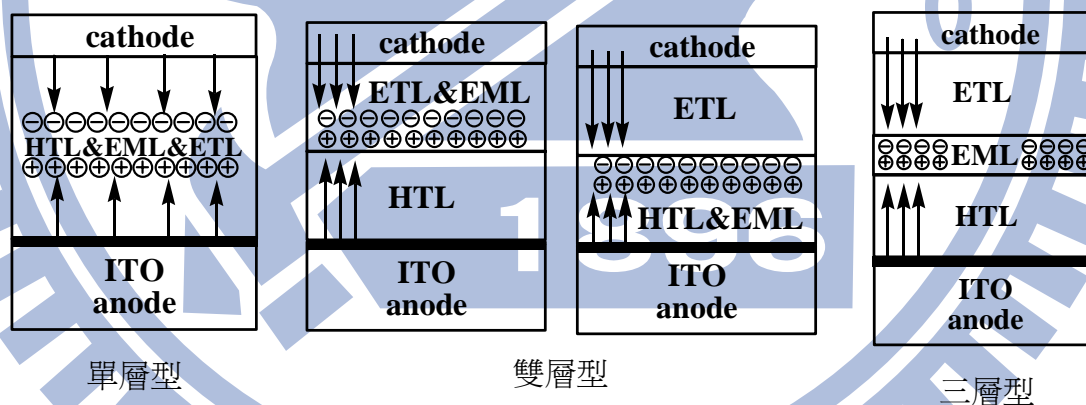


圖 2 元件種類的構造圖

單層型：此類型之製程最為方便且符合經濟效益。不過此有機材料需同時俱有傳電子、電洞及發光之特性，所以材料的開發取得較不容易，也較雙層及三層不常見[1]。此元件結構由下到上為：ITO/HTL&ETL&EML/cathode，也就是陰極陽極之間只有一層有機材料。

雙層型：此類型為最常見也是最基本的兩層組合。元件結構由下到上為：

ITO/HTL/ETL&EML/cathode 或是 ITO/HTL&EML/ETL/cathode。最主要是利用發光體(emitter)本身也兼具電子傳輸 (electron transport)或電洞傳輸 (hole transport)的功能，使其可以在元件中扮演兩種角色。最早是由美國柯達公司發明兼具電子傳輸及發光的材料，而在日本 Kyushu 大學的 Saito 後來也發現兼具電洞傳輸及發光的材料 [2]。證明電子與電洞在界面附近再結合所產生的激發光子(exciton)並不僅限於電子傳輸層，也是可以在電洞傳輸層中發光。

三層型：在雙層型的元件發表後不久，同樣的由日本的 Saito 及 Adachi 等人又發表了一個三層型的元件結構[3,4]。此類元件結構分別由不同功能的電子傳輸層、電洞傳輸層及發光層所組成。此元件典型的構造是 ITO/HTL/EML/ETL/cathode。只需兩層有機色素分子之間夾入薄薄一層發光體，搭配適合的分子能階，即可限制電子、電洞的再結合區於發光層中，進而產生激發光子發光[5]。

除了這三種常見的結構之外，許多研究團隊又嘗試在陰極和電子傳輸層之間加入電子注入層 (Electron Injection Layer, EIL)，或是在陽極和電洞傳輸層之間加入電洞注入層 (Hole Injection Layer, HIL)。其功用是修飾電極和有機層之間的能階差，使得電子或電洞從電極輸入有機層更加容易。此外，也有人會在發光層和電子傳輸層之間引入一層電洞阻擋層 (Hole Blocking Layer, HBL)，其目的是在利用發光層和阻擋層之間較大的能障，使得電洞的傳輸較不易跨越發光層而到達電子傳輸層，而增加了電子和電洞在發光層再結合的機率，也阻止了電子和電洞在電子傳輸層再結合而造成的漏光現象。到目前為止，效率比較好的 OLED 元件都是利用多層的結構，但由於多層的結構在製造時步驟較繁瑣，不利於大量生產。因此，在單層 OLED 有機材料本身性質上，似乎仍有努力的空間。

OLED 材料的選擇除了有機小分子外，有機高分子材料也是可以努力的一個方向。就其元件的結構而言，多以單層為主，因為有機高分子其分子量過大不利於蒸鍍，因此，製成薄膜都是以旋轉塗佈或是噴墨印刷等技術。這些技術都須先將高分子材料溶在有機溶液中，而有機溶液會造成薄膜的溶解。因此，在使用這些製膜技術時都不易製成多層元件，使得 PLED 元件可以做的修飾大幅受到限制。然而，

PLED 由於仍有製成大面板容易及一次製膜所需的材料較少等優勢，只要單層元件的效率和穩定度能達到市場需求，PLED 的研發還是很有商業的價值。

常見的材料

OLED 所需要的材料，若根據其在元件中扮演的角色不同，則大致上可分為下列幾種：陰極、陽極、電洞注入材料、電洞傳導材料、電子注入材料、電子傳輸材料、發光材料、與電洞阻擋材料。這些材料大多根據其分子能階做分類，不同能階的有機材料，必須使電子、電洞對的傳遞匹配才能使元件效率獲得提升。而各項材料也分別敘述如下：

陰極：陰極的選用則需有有利電子傳遞及光反射的低功函數(low work function)金屬，常用金屬如：Ca、Mg/Ag、LiF/Al 或 Li/Al。

陽極：陽極(anode)的需求是要有利於電洞傳輸，高功函數(high work function)及高透光度，因此透明的錫銻氧化物(indium tin oxide, ITO)是最常被使用陽極材料。

電洞注入材料：

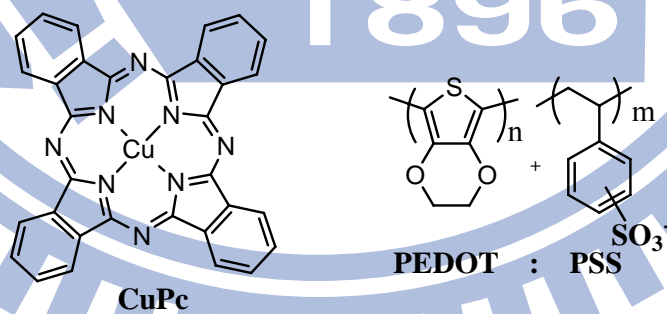


圖 3 常見的電洞注入材料

OLED 元件中載子傳遞的效率主要受限於層與層之間的能障 (energy barrier)。當 ITO 電極與電洞傳輸層的能障過大時，會有電洞注入的困難與電洞傳輸效率低的問題，因此便需要在其間夾入一層電洞注入材料來減少 ITO 電極與電洞傳輸層界面間的能障，就像多一層階梯一樣，使得電洞能順利地從 ITO 電極注入至電洞傳輸層

中。在實際的元件製程上，ITO 表面在蒸鍍有機分子之前都會用 O₂ 電漿或是 UV-臭氧做表面處理。這樣的前處理可以將 ITO 的表面功函數提高到接近 5.0 eV。不過這個值仍低於大部份的電洞傳輸材料，因此，HOMO 能階介於 ITO 及電洞傳輸材料之間且熱穩定性高的有機分子均是作為電洞注入材料不錯的選擇。圖 3 為常見的電洞注入材料，有 CuPc (HOMO = 4.8 eV) [6]及星狀的芳香胺類(arylamines)如 4,4',4''-tris(1-naphthyl-phenylamino)triphenylamine [7] (簡稱 1-TNATA, HOMO = 5.1 eV, T_g = 113 °C)。相似的分子構造還有 tris-(phenoxazinyl)triphenylamine 及 tris-(phenothiazinyl)triphenylamine 的衍生物，據專利的報導這種材料也擁有高度的耐熱及導電性 [8]。另一種有機高分子材料 poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonic acid (簡稱 PEDOT:PSS 或是 PEDOT) 也常用於促進電洞注入。尤其它具水溶性、不易溶於有機溶液的特性，更是廣泛的被使用在 PLED 的元件上[9]，用以將 ITO 表面平整化，減少元件短路的機率，並且降低起始電壓，增加元件的效率及壽命[10]。

電洞傳導材料

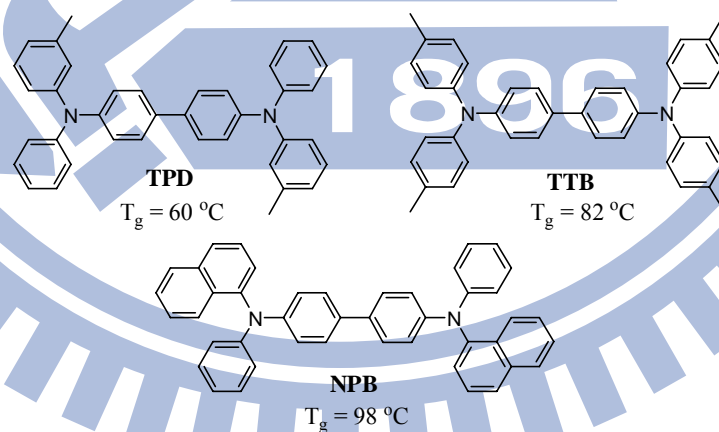


圖 4 常見的電洞傳輸材料

電洞傳輸材料顧名思義需要具有很高的電洞移動率 (hole mobility)，一般約在 $10^{-3}\sim 10^{-4}$ cm²/Vs 之間。以分子能階的角度來看，此類型材料通常具有較高的 HOMO 能階，與陽極之間的功函數差距要小，較利於電洞的傳遞。目前常見或是常用的電洞傳輸材料皆以三芳香族胺類(triarylamines)的結構為基礎來做延伸，其化學結構如

圖 4。其中包括 N,N' -diphenyl- N,N' -bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-amine (TPD)， N,N,N',N' -tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TTB) 和 N,N' -bis(1-naphthyl)- N,N' -diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB) [11]。

電子注入材料

電子注入材料的功能類似於電洞注入材料，主要是幫助電子由陰極注入有機層。一般有機材料的 LUMO 能階在 2.5~3.5 eV 之間，因此，陰極的選擇通常是需要是功函數較低的金屬，如鹼金或鹼土族金屬。不過，這些低功函數的金屬在大氣下的穩定性及抗腐蝕的能力都不好，因此作為電極都容易氧化及剝離。針對這個問題，目前有兩種方法可以改善。一則是使用穩定性較高的金屬合金，如鎂銀合金或鋰鋁合金，另一個方法就是加入電子注入層在高穩定性的高功函數金屬(如：鋁、銀等)之上。目前來說，後者較被採用，其主要的原因是在做熱蒸鍍時，使用單獨一層電子注入層的條件會比合金電極來得好控制，做成元件的再現性也較佳。常用的電子注入材料有鹼金屬氧化物 [12] (如氧化鋰(Li₂O)、氧化鋰硼(LiBO₂)、矽氧化鉀(K₂SiO₃)或碳酸鈯(Cs₂CO₃)或是鹼金屬氟化物(如：氟化鋰(LiF) [13]、氟化鈯(CsF) [14] 等)。其最佳化的厚度通常小於 1.0 nm，製成的元件也都能有效的降低驅動電壓及提升元件效率。

電子傳輸材料

一般而言，有機材料的電子移動率是遠小於電洞移動率的，這樣的現象造成電子電洞的再結合區域會較靠近陰極而減少激發子 (exciton) 產生的速率。所以，一個好的電子傳輸材料必須使電子注入的能障愈小愈好。如此，元件的操作電壓才會小，效率才會高。除此之外，尚需要有較快的電子移動率 (electron mobility)，有較快的電子移動率可以使得在發光層再結合的機率增加，或者電子傳輸材料本身有較高的HOMO能階(> 6.0 eV) 可以兼作為電洞阻擋層，亦可以增加載子在發光層再結

合的機率。此外，高熱穩定性、高 T_g 、不易結晶等條件，如之前所述，均是作為一個優良OLED材料的基本要件，在此也不例外。

目前最普遍的一種可以做電子傳輸層也可以做主發光層的材料是金屬螯合物 Alq_3 (tris(8-hydroxyquinolinyl)-aluminum) (圖5) [15,16]，它的放光波長約在520 nm，發的是綠光。 Alq_3 的優點有熱穩定性佳 ($T_g \sim 172^\circ C$)，能夠利用蒸鍍形成相當穩定的薄膜。而且還具有不錯的電子移動率以及不佳的電洞移動率，使得載子會密集的被拘限在HTL與ETL的界面之間，造成再結合的效率提高[17]。此外 Alq_3 是一種介於有機與無機化合物之間的有機金屬化合物，將它夾在金屬電極與有機材料之間，可能可以調和有機物與無機物之間界面斷裂的現象。加上它合成容易，所以相當廣泛的受到學術界以及工業界的使用。儘管如此，其量子效率及電子移動率仍有改進的空間[18]。

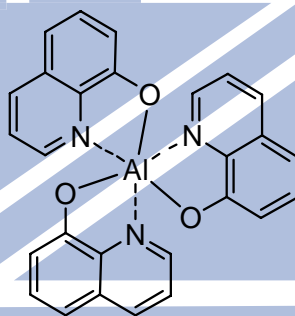


圖5 電子傳輸材料 Alq_3 之結構

另外，許多的非金屬螯合雜環化合物也都可以用來作為電子傳輸材料的使用。其中oxadiazole的衍生物如2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) [19]是最早用於雙層OLED元件的電子傳輸材料。其LUMO能階為 2.16 eV。使用PBD的雙層OLED比沒使用的元件效率高出甚多。不過，PBD的熱穩定性不佳， T_g 只有約 $60^\circ C$ 。因此，之後許多與 oxadiazole相關但相對 T_g 較高的電子傳輸材料也不斷的被開發出來，以圖6所示。其他雜環化合物，如triazole的衍生物 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ, LUMO = 2.30 eV) [20]、1,3,5-triazine的衍生物 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine (TRZ, LUMO = 2.71 eV) [21]、imidazole衍生物 1,3,5-tris(1-phenyl-1*H*-2-benzimidazolyl)benzene (TPBI,

LUMO = 2.70 eV)[22]，quinoline 衍生物 (LUMO = 2.40~2.65 eV) [23]、quinoxaline 衍生物 (TPQ, LUMO = 3.00 eV)[24]、anthrazoline 衍生物 (LUMO = 2.9~3.1 eV) [25] 以及近期開發的含矽雜環化合物 (siloles)[26]等，均可作為電子傳輸材料來使用。

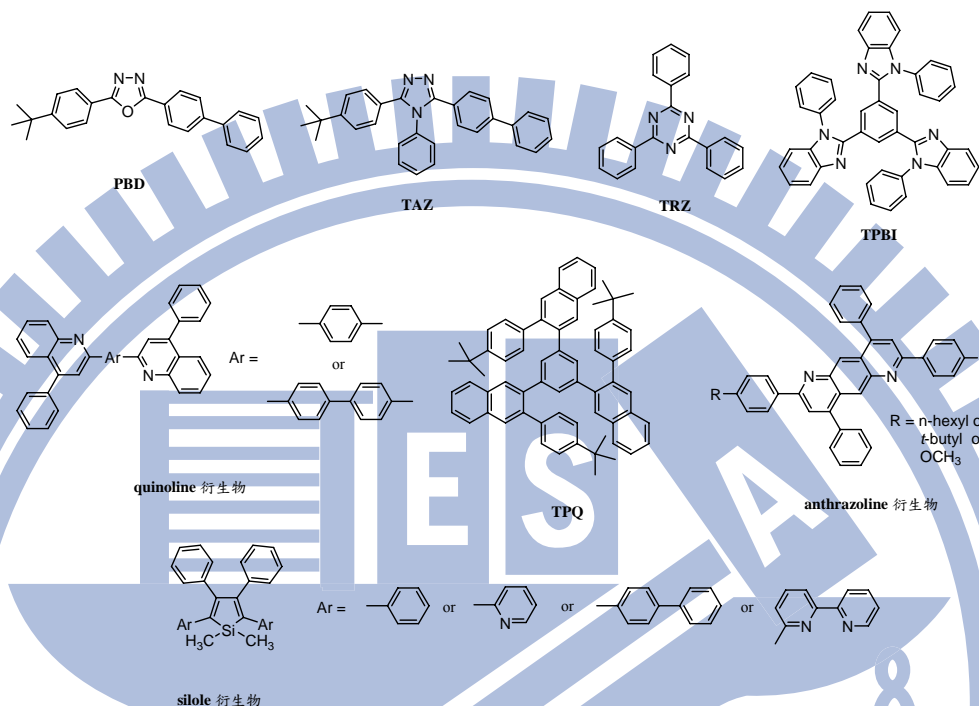


圖 6 常見的電子傳輸材料

發光材料

OLED 最終是將電能轉換成光能，因此發光材料的性質對 OLED 元件之效能有絕對性的影響。好的發光材料除了必需具有良好的成膜性及熱穩定性之外，它還需要同時具有良好的半導體特性，能傳導電子或電洞，兩者都能傳導當然更好。除了以上基本要求之外，發光材料必須要有好的量子產率且發光光譜主要必須要分佈在可見光區域內(400~700 nm)。

主客摻雜發光系統

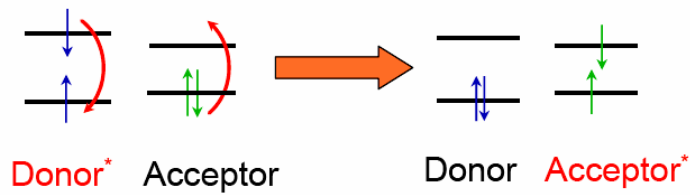
發光材料根據其發光的機制可以分為螢光發光材料和磷光發光材料兩種。若根據其在發光層扮演的角色，又可以分為主發光體材料(host)和客發光體材料(guest)兩類。就如本段剛開始所述，發光層必須兼具載子傳輸及發光的功能。而事實上，要找到同時具備這兩方面均表現良好的有機分子不太容易。從化學的角度來看，其實要同時期待有機分子可以導電又可以放出強光是有矛盾的。有機分子要能導電，

分子的結構必須為扁平的高共軛系統，這樣分子之間才可以有效且有次序的堆疊在一起，也才能在一定的電場下發揮好的載子傳輸效率。然而，OLED 是由固態分子所發出來的光。有機分子要在固態下發光，最好是分子與分子之間沒有相互作用力，也最好分子與分子之間不容易堆疊。因為分子間的堆疊會導致自身能量轉換而造成高濃度下的自我驟息 (self-quenching)。尤其在使用高極性放光材料的螢光系統中(通常是紅光)，存在著偶極之間的作用力，這種現象最為顯著。這也就是為什麼在設計高效率發光材料時常會將一些剛硬且有高立體阻礙的片段引入結構中，目的是將分子與分子間的相互影響降到最低，使每一個放光分子都可以發揮單獨最高的效率。既然具有多功能性的發光分子難尋，科學家研究發明了一種主客摻雜發光系統 (host-guest doped emitter)，可以利用主客發光體不同的分子設計，選擇適當的能階與界面搭配。這其中，主發光體具有好的載子傳輸特性而客發光體具有高的放光量子產率，如此，可以將兩種機制分開，主發光體和客發光體可以各司其職，個別針對其弱點改善以期達到元件的最佳效率。這種摻雜的元件系統中，存在著兩種發光的機制使得元件的放光主要來自於摻雜比例較少的客發光體(也稱為摻雜物 dopant)。

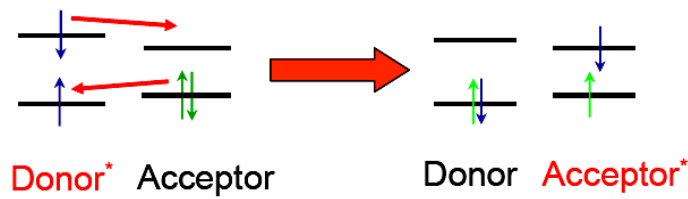
(A) 能量轉移(energy transfer)

能量轉移的機制有兩種：Förster energy transfer 和 Dexter energy transfer。Förster energy transfer 是分子間的庫侖作用力作用所造成的非輻射能量轉移，有效的分子間能量轉移距離約在 50-100 Å。此種快速能量轉移發生的條件是主發光體的放光光譜和客發光體的吸收光譜必須重疊，且兩者之間的躍遷是被允許的。理論上主發光體的放光光譜和客發光體的吸收光譜重疊的部分愈多，能量轉移會愈有效率。此機制中，電子是由客發光體的單重態躍遷至激發態，必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而放光。而 Dexter energy transfer 是利用電子在兩分子間直接交換的方式，涉及到電子雲的重疊或分子接觸，只適合短距離的能量轉移。有效的分子間能量轉移距離約在 10-15 Å。也因為是較短距離的能量轉移，因此速度較慢。此機制中，電子交換必須遵守 Wigner-Witmer 選擇定則，即電

子交換前後其電子自旋(spin conservation)必須不變，因此只適用於單重態-單重態和三重態-三重態間的轉移。



Förster energy transfer



Dexter energy transfer

圖 7 Förster 和 Dexter 能量轉移的機制

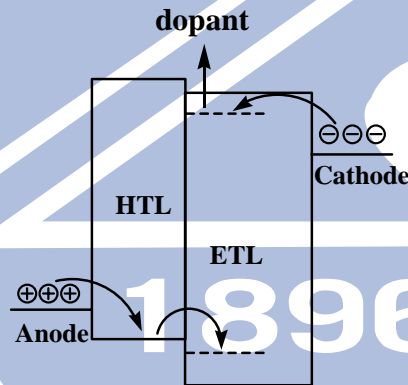


圖 8 主客摻雜系統的元件能階分佈圖

(B) 載子捕捉(carrier trapping)

除了以能量轉移的方式將激發態的能量從主發光體轉移到客發光體之外，電子電洞對也可以不經過主發光體而直接在客發光體上在結合之後形成激發子而放光，這種機制即是所謂的載子捕捉。此種機制發生的條件通常是在客發光體摻雜在能隙較大的主發光體中，且客發光體的 HOMO 及 LUMO 能階均包含在主發光體的 HOMO 及 LUMO 能階之間。如此一來，電子和電洞才會傾向直接注入客發光體。尤其當主發光體的能隙遠大於客發光體的能隙時，載子捕捉的發生機率更高。

一般說來，在主客摻雜發光系統中的放光機制，能量轉移和載子捕捉是同時存在的。依照條件的不同，其中一種會扮演比較吃重的角色。由於載子捕捉的機率牽涉到軌域的多寡，因此在高摻雜濃度下會以載子捕捉為主。又以其本身的能隙較大的藍光發光材料為例，所需要的主發光體相對能隙必須更大，但是能隙太大的分子不但導電度會降低，能量轉移的效率也會變差，所以在使用藍光摻雜材料時，也是以載子捕捉為主。目前來說，這樣的摻雜理論已經在螢光與磷光材料上都有不錯的應用。在主發光體生成的激發態電子可以經由能量轉移或載子捕捉到放光性質較好較穩定的客發光體(也稱為摻雜物 dopant)中來放光，以提高元件的穩定度，同時減少元件的能量由非輻射性衰退途徑而散失的機率。尤其是在磷光的系統中，常會因為放光分子間過靠近且生命週期(lifetime)又太長而有三重態與三重態之間的自我毀滅現象(triplet-triplet annihilation)，所以此種主客摻雜的系統更是顯得重要。

主發光體

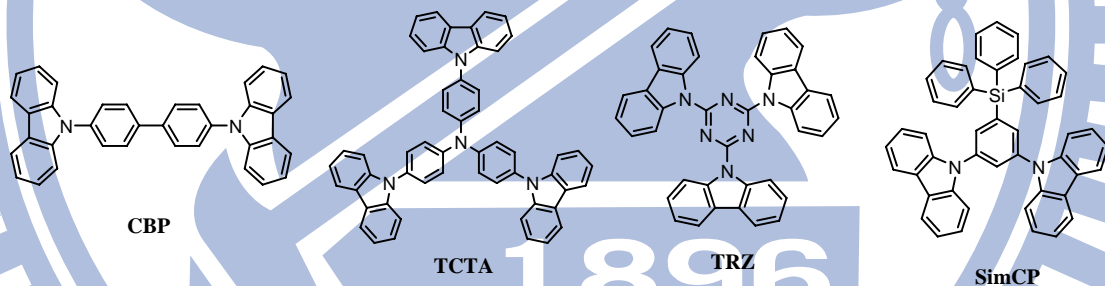


圖 9 常見的主發光體材料

主發光體根據電荷輸送的性質的不同，又分為傳輸電子型(n-type)與傳輸電洞型(p-type)二種。其中，也有一些有機材料兼具兩種特性，也就是既可傳導電子也可輸送電洞。常見的主發光體材料如圖 9。其中有傳電洞的 4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl (CBP)[27]、4,4',4''- tris(9-carbazolyl)triphenylamine (TCTA)[28]，傳電子的 2,4,6-tricarbazolo- 1,3,5-triazine (TRZ)[29]，以及適合藍光材料使用的高能隙主發光體材料 3,5-bis(9-carbazolyl)tetraphenylsilane (SimCP)[30]。

客發光體

客發光體一般都是有高量子產率的有機分子。為了迎合平面顯示器全彩化的需求，

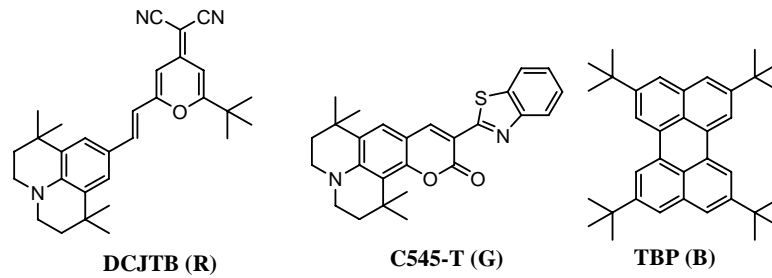


圖 10 常見的螢光客發光體

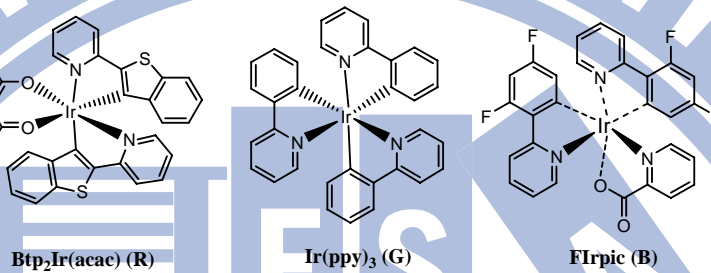


圖 11 常見的磷光客發光體

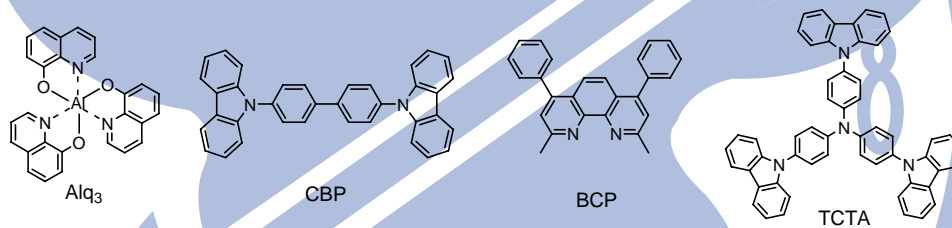


圖 12 磷光材料之主發光體及電洞阻擋材料

發光材料的研發會著重於紅、綠、藍三原色的區塊。其中紅光和綠光的客發光體需要的是綠色主發光體，如 Alq₃。而藍光的客發光體則需要的是能隙更大的藍光或紫光主發光體。圖 10 為一般常用的螢光客發光體材料，分別為紅色的 4-(dicyano-methylene)-2-*t*-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4*H*-pyran (DCJTJB)[31]、綠色的 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*,11*H*-[*l*]-benzopyrano-[6,7,8-*ij*]quinolizin-1-one (C-545T)[32]和藍色的 tetra(*t*-butyl)perylene (TBP)[33]。圖 11 為一般常用的磷光客發光體材料，分別為紅色的 Btp₂Ir(acac)[34]、綠色的 Ir(ppy)₃[35]和藍色的 FIrpic[36]。

電洞阻擋材料

磷光元件還需要搭配好的主體材料及一個適當的電洞及激發子阻擋材料。目前較常使用的磷光主體材料有 Alq₃、CBP 及 TCTA 等，電洞阻擋材料則是 BCP，結構如圖 12。後來日本的豐田公司研發出一系列含氟的電洞阻擋材料[37]，以圖 13 所示，此一電洞阻擋材料可大大提升整個元件的發光效率。

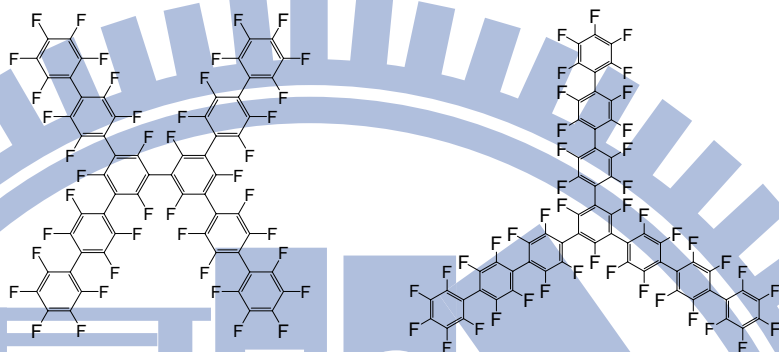
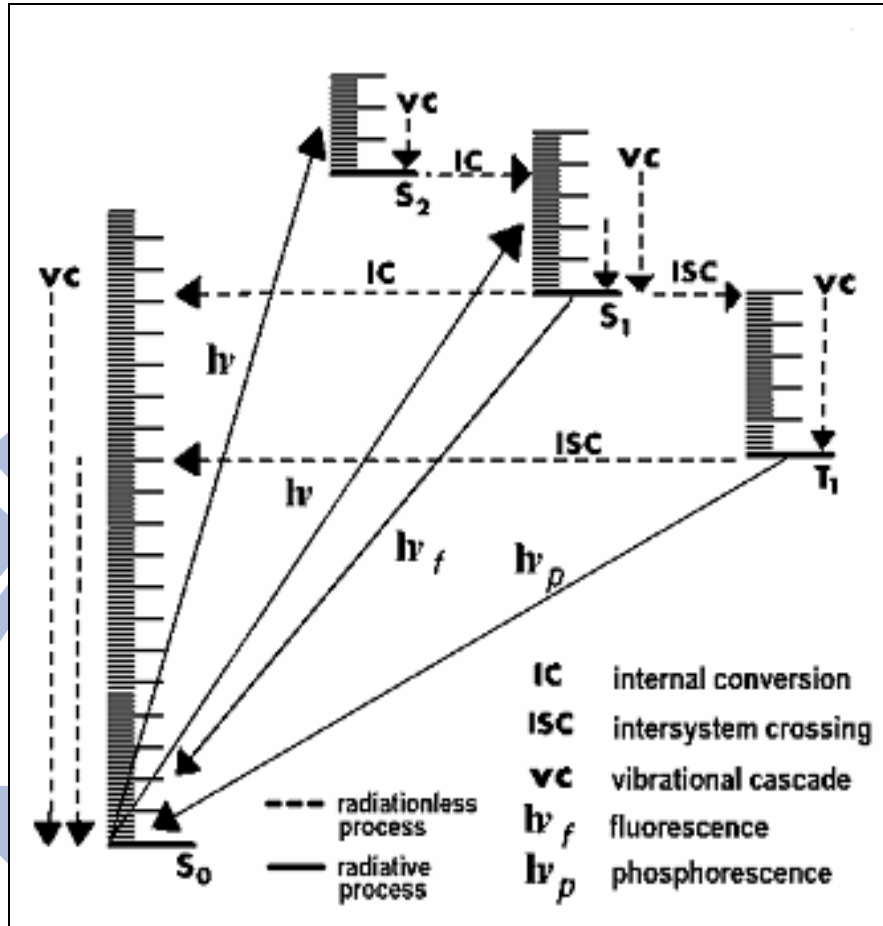


圖 13 豐田公司開發的電洞阻擋材料

1-4 螢光與磷光

在本論文 1-2 章時，描述化學分子在接受光或電激發後，會由激發態回到基態，但仔細說來，這整個能量釋放過程，不僅僅只有一種途徑可以選擇。如圖 14 所示，就由激發態回到基態的路徑，有可能將激發態的能量轉成分子振動能，隨後以熱能散失，也就是所謂的非輻射性衰退(non-radiative decay)。若是以光的形式釋放能量(radiative decay)，有機電激發光還可以分為螢光(fluorescence)和磷光(phosphorescence)兩種。螢光是電子從單重激發態(singlet excited state)，回基態伴隨光能釋放的過程。單重激發態的電子可經內系統轉換(intersystem crossing, ISC)至三重激發態(triplet excited state)，此激發態返回基態釋放出的光能稱為磷光。而其生成的原因及差異，主要是和電子的自旋態(spin)有關。當一個分子的成對電子其中一個電子因吸光被激發到較高能階時，存在著兩種激發態的形式。一種是電子非自旋對稱的單重激發態，另一種則是電子自旋對稱的三重激發態。在三重激發態中，由於電子自旋方式是對稱的，所以電子與電子間的排斥力較不對稱的單重激發態來得小，也因此造成三重激發態的能量會比單重激發態來得小。



- IC 內部轉換(internal conversion) : $S_1 \rightarrow S_0$
 ISC 系統內交錯(intersystem crossing) : $S_1 \rightarrow T_1$
 h_f 螢光(fluorescence) : $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$
 h_p 磷光(phosphorescence) : $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$
 VC 共振衰退(vibrational cascade)

圖 14 電子能階躍遷及能量轉換

但是一般來說，電子受激發後只會先到達單重激發態，不會直接激發到三重激發態，這涉及到電子自旋的轉變，因此直接激發到三重激發態的機率非常低 (spin-forbidden)。不過，當 spin magnetic moment 或 orbital magnetic moment 發生耦合時 (spin-orbital coupling)，單重激發態的電子得經由內系統轉換以轉換到三重激發態，亦即兩個電子的自旋已不成對而是平行的。從量子力學的角度來看，電子從單重激發態回到基態而放出螢光是可允許的。然而，三重激發態的電子要回到基態則是有困難的。根據泡立不相容原理 (Pauli exclusion principle)：在同一個能階之內不能有兩個電子具有完全相同的自旋態。此限制使一個軌域不可填入兩個相同自旋的

電子。也就因為這樣，停留在單重激發態的電子可以很快回到基態，平均生命週期 (life time) 通常是 10^{-5} 到 10^{-8} 秒(螢光)。反之，三重激發態的電子由於受到自旋態的限制，停留在激發態的時間較長，可達 10^{-4} 到數秒(磷光)。電子停留在激發態的時間愈長，分子易藉由化學鍵的轉動、震動、扭動或是分子間相互碰撞，將能量以轉換成熱能，以非輻射性衰退的形式將能量釋出。所以，在一般室溫的條件下是很難觀察到磷光的。

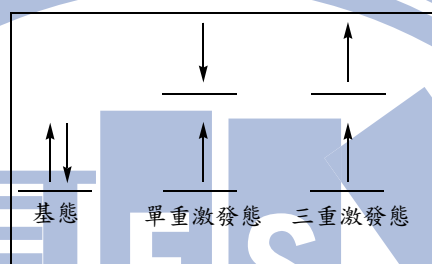


圖 15 電子的自旋態

根據 Pauli 原理的全波函數推測，當施加電場於有機分子時，受到激發的分子形成非對稱自旋的單重激態機會只有四分之一；而相對的形成對稱自旋的三重激態將有四分之三的機會。如前所述，若三重激發態的電子不易以輻射衰退(放光)的方式釋出能量，則所輸入的能量將會有 75% 藉由非發光機制而損失。這樣的結果以放光的角度來看是十分浪費的。進而使得內部量子效率的上限值為 25% (即單重激發態返回基態而釋出螢光)。也就是說，以一百個電子去激發最多只能獲得 25 個光子而已。因此，如何善用這其餘 75% 的能量，一直是近幾年來 OLED 材料發展的重點。根據量子力學，當原子具較多電子數時(即原子序較高)，自旋軌域偶合作用 (spin-orbital coupling) 將會比較容易發生，造成單重激發態與三重激發態的能階互相混合，使得原本不被允許的三重激發態電子不再受制於單純三重激發態的自旋禁錮 (spin-forbidden)，得以磷光的形式放出光，因而大幅增加放光的量子效率。此也可以稱為重原子效應 (heavy atom effect)。有不少的化合物可放出磷光，特別是 4d、5d 的金屬錯化物，如：銱(Os)[38]、銱(Ir)[34-36]、鉑(Pt)[39]、鈺(Ru)[40] 等。這些過渡金屬化合物因為自旋軌域偶合作用較強，且有較一般磷光物質較短的磷光生命週期 (通常至 sub- μ s 間)，導致光可以較快釋出而非輻射衰退(包含自我驟熄)機率大

減，製成元件均有較佳的發光效率。

1-5 小分子磷光發光二極體材料

磷光材料在這幾年來已經有很大的相當受到矚目，因為他可以同時運用單重態 (singlet) 和三重態 (triplet) 的激發子 (excitons)，可使內部量子產率達到理想的 100%，並可以使元件的外部量子產率有機會提高到 20%，而詳細理論基礎已在本論文的 1-4 章敘述。本章節針對紅、綠、藍三色磷光材料分別敘述之。

紅色磷光材料

1999年，Forrest等人最先被報導三重態發光元件的材料之一是發射紅光的 **PtOEP**[41]，其最大放光波長為 650 nm，CIE座標(0.70, 0.30)，功率效率可達 2.4 lm/W，當它摻雜在CBP時可達到 5.6% 的外部量子效率。繼 **PtOEP** 之後，Thompson 及 Forrest 又合成出另一發光效率較高的紅光材料 **btp₂Ir(acac)**[34]，當它混摻於CBP 元件時，在 $J = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ 時，外部量子產率 7.0%，功率效率為 4.6 lm/W，亮度 6.5 cd/m²。最大亮度在 $J=690 \text{ mA/cm}^2$ 時，為 6800 cd/m²。CIE座標為(0.67, 0.33)，與標準紅光的CIE座標為(0.65, 0.35)，**btp₂Ir(acac)**相當接近純紅的座標。之後，Tsuboyama 等人，也發表了一系列紅光材料 [42]，其中以 tris(1-phenylisoquinolino-C2,N) iridium(III) (**Ir(piq)₃**) 效率最好，它摻混於CBP的元件，最大亮度可達 11000 cd/m²，CIE座標為 (0.68, 0.32)。清華大學的鄭建鴻教授團隊，利用了 dibenzoquinoxaline (**DBQ**) 與 2-methyl-dibenzoquinoxaline (**MDQ**)[43]，結構如圖 16。作一系列不同元件結構的探討。這些元件的EL波長在約在 610 nm，值得注意的是其外部量子產率有不錯的表現在 8-12.5%，是相當不錯的紅色磷光材料。劉瑞雄教授與陶雨台教授也共同發表了一系列 iridium isoquinoline complexes 的磷光化合物[44]，這些化合物在EL的波長範圍 600-630 nm，光色是橘到紅的。其中，**Ir(piq)₂(acac)**與**Ir(piq-F)₂(acac)**所製成的元件效率在 20 mA/cm² 時，外部量子產率分別為 8.4% 與 8.6%。

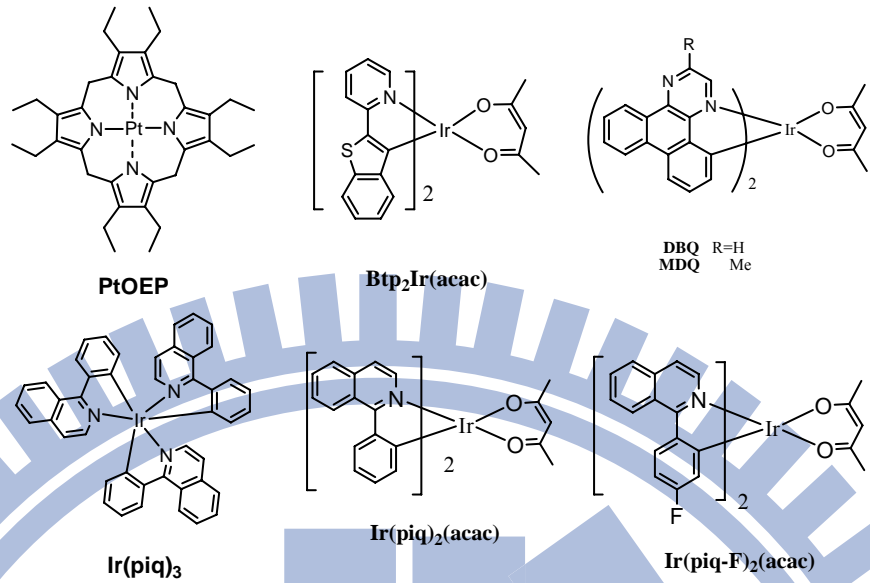


圖 16 紅色磷光發光材料

綠色磷光材料

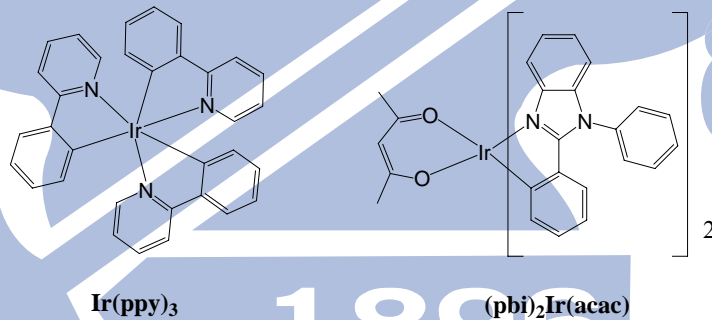


圖 17 綠色磷光化合物

最好的磷光綠光材料之一是 **Ir(ppy)₃**，當其摻入 CBP host 時，其電流效率為 28 cd/A，功率效率為 31 lm/W，在 4.3 V 驅動電壓及 100 cd/m² 下，電流效率及功率分別可達到 26 cd/A 及 19 lm/W[45]。若摻混在 TCTA 下，則外部量子產率可達 19.2%[46]。在 20 mA/cm²，其最大外部量子產率仍可維持 15% 以上。進一步的將材料純化及元件結構的最佳化，含 **Ir(ppy)₃** 的綠色三重態發光體效率在 4 V 時可達到雙倍的改善及 105 cd/m² 的發光強度[47]。而很多研究團隊，針對此材料，進行元件最佳化，而使其外部量子產率達 19%[48]。林建村老師也在 2004 年時，發表了一系列含 benzoimidazole 的銥金屬化合物[49]，這些化合物的放射光可由綠光到紅

光，其中化合物(**pbi**)₂**Ir(acac)** 其結構如圖 17 所示，所製成的元件其 EL 效率為：最大量子產率 16.6%，最大功率效率 20 lm/W，CIE 座標 (0.30, 0.60)。

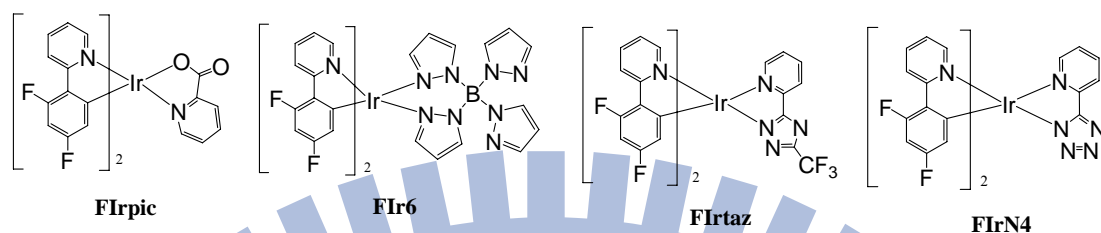


圖 18 藍色磷光化合物

藍光磷光化合物則是由 Thompson 及 Forrest 所發表的 **Firpic**[36]。它的放光波峰在 470 nm，CIE 色度座標為(x=0.16；y=0.29)。元件結構 ITO / CuPc (10 nm)/ NPB(30 nm)/ CBP+6% Firpic(30 nm) / BAq(30 nm)/ LiF(1 nm)/ Al(100 nm)。在 0.1 mA/cm² 時，發光效率為 5.5%、5 lm/W 及 12 cd/A。Thompson 等人，也發表了一系列的藍光磷光材料，其改變了 **FIpic** 輔助基的 picolinate 改為 pyrazoly 和 pyrazolyl-borate 基團，其中 **FIr6** 摻混在 UGH2 中，效率可達 11.6%和 13.9lm/W，CIE 座標為(0.16,0.26)[50]。中研院陳錦地老師也發表了兩個藍光磷光材料，**FIrtaz** 與 **FIrN₄**，將其輔助基改成 triazolate 與 tetrazolate 基團，其放射光分別為 460 nm 與 459 nm [51]。元件摻混在 SimCP 中，EL 效率可達 9.4%，7.2 lm/W，CIE 座標為(0.15, 0.24)。

1-6 樹枝狀分子的介紹與其磷光發光二極體材料

樹枝狀分子與其發展與應用

Paul J. Flory [52]在 1949 年開始理論研究樹枝狀分子大小與性質，而在 1952 年的著作書籍中提出許多官能基的單體，進行聚合或縮合反應可以得到高度樹枝狀構形之高分子。這些分子還是類似於高分子的聚合方式，已隨意拼湊的方式形成分叉點之樹枝狀構形之高分子。到了 70 年代末期，才有第一個成功在實驗室合成樹枝狀分子的例子。Vögtle[53]首先將反覆且固定分之位置的合成概念引入小分子之

中。1985年，Tomalia[54]與 Nwkome[55]等人，以發散式的路徑合成出高度分支的分子，並正式定名為樹枝狀高分子。並定義此類分子的結構，與其組成部分名稱，其結構與尺寸如圖 19 所示。

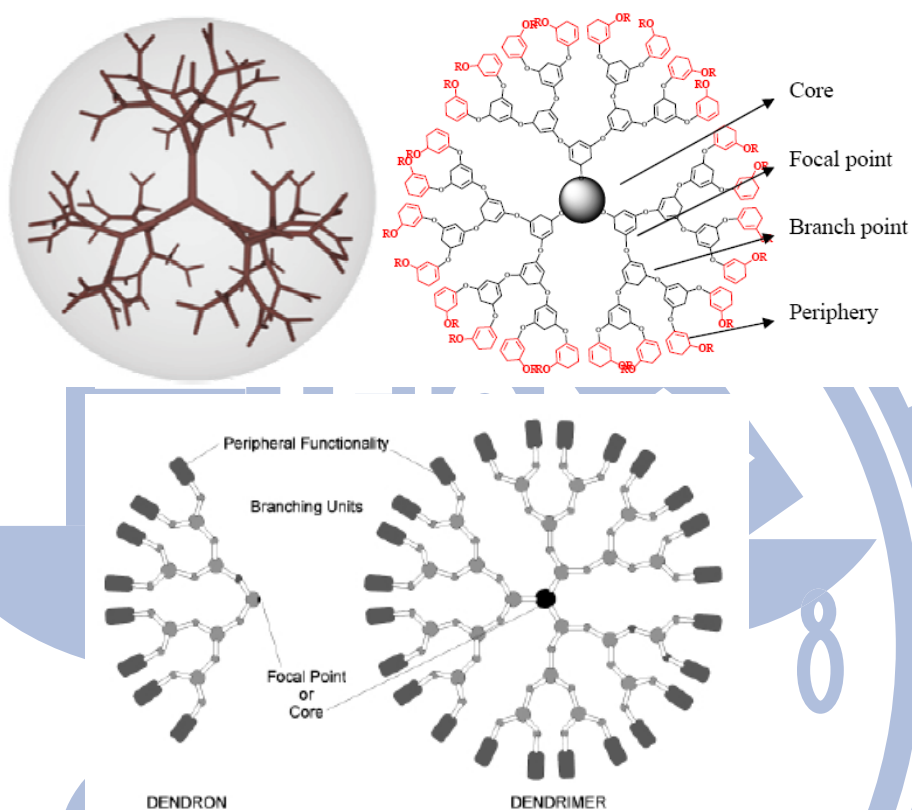


圖 19 樹枝狀分子的組成以及各部分名稱

樹枝狀化合物其構成由內到外分別由核心 (core)，分枝 (branches)，外圍基團 (periphery) 所構成。而其分子量介於小分子與高分子之間，因此兼具有高分子與小分子的特性。常藉由分子的設計，改變其外圍官能機，而可達成不同功能的設計。其應可用在生物感測[56]，催化劑[57]，藥物投遞[58]，太陽能電池[59]，基因傳輸 [60]，可以說是相當的多元化。

樹枝狀分子合成

依其反應路徑可分成兩種。發散式 (divergent) 與收斂式 (convergent)。圖 20 為發

散式與收斂式合成法的示意圖。發散法為分子生成由核心到外層，收斂式則為由外層至核心。

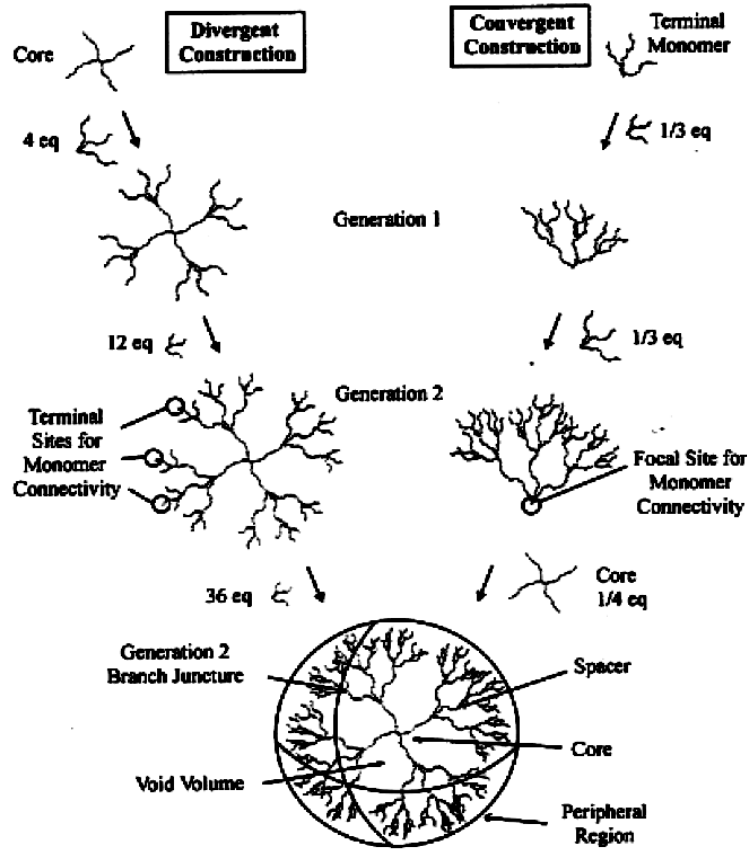


圖20 發散式合成法與收斂式合成法的示意圖

(A)發散式(divergent)合成法

發散式合成法是由 Tomalia 與 Newkome 和 Vögtle 所發表。而目前已經商業化的 PAMAM[61]樹枝狀分子就是由 Dow Chemical 以發散式合成法所製得。

發散式合成法簡單的說就是一連串重複的偶合和活化反應。圖 21 中，左上至左下的偶和反應步驟接上第一層樹枝狀結構後，再經由左下至右上的活化反應將第一代樹枝狀分子外圍的官能基做置換後以便進行下一次的偶合反應。之後，再將已具有六個活化端之樹枝狀分子與另六個單體進行反應生成出第二代的樹枝狀分子。若欲再使其具有更多層的架構，僅需重複此些步驟即可達成目標。就發散式合成法而言，其分子的生成架構是由核心長至樹枝狀外圍，是一種由內而外的逐步增層路

徑。而其增加外層枝狀結構是以級數式的增生方式，故此種方式適合於大分子量的樹枝狀分子合成。其缺點在於此種發散式合成法在合成過程中，無可避免的將以過量的單體進行反應才可得到結構完整之樹枝狀分子。反之，若反應不完全將易造成此高分子結構上的缺陷。

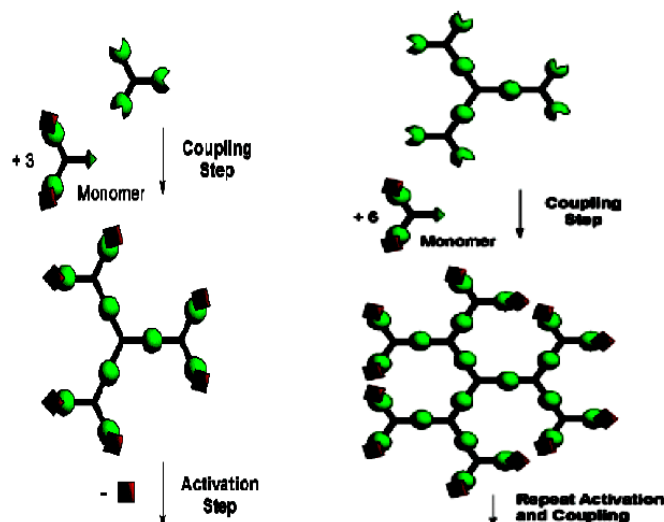


圖 21 發散式合成路徑

(B)收斂式(convergent)合成法

收斂式合成法直至 1989 至 1990 年間，才由 Hawker[62] 和 Fréchet[63] 所發表。它跟發散式合成法類似，也是一連串重複的偶合和活化反應，只是方向順序不同。在圖 22 中，收斂式合成法必須先由重複單元(repeating unit)和外圍單體(periphery)進行偶合反應生成第一代的樹枝狀分支(dendron)，再經由活化反應將第一代的樹枝狀分支之官能基置換後以便進行下一次的偶合反應。之後，再已具有其單一活化端之樹枝狀分支與另一個作為枝狀基團分叉點之重複單元進行再一次偶合反應，合成出第二代的樹枝狀分支。最後再將官能基活化後與核心單元進行偶合即可得到預期的樹枝狀分子。若欲再使其具有更多層的架構，僅需重複此些步驟即可達成目標。就收斂式合成而言，其分子生成架構是由外層結構長至核心，一種由外而內的逐步增層路徑。而此合成方法為一種易於純化，且合成不易有副反應(side reaction)產生；即其能以準確的合成接合出所欲得到之樹枝狀基團，故不易造成樹枝狀分子的結構缺陷。再者，就反應途徑中也不需使用大量樹枝狀單體進行反應，較不會有反

應物或前趨物的損失。在欲得較大分子量之樹枝狀分子合成上，亦能以較省時的合成得到產物。但是此反應的缺點就在於樹枝狀基團上的活化端可能遭受自身材料結構的立體遮蔽效應，既而造成本身反應端的活性降低。利用此收斂式合成法時，需衡量枝狀基團之材料物種選擇和結構上的適切性。否則不易得到代數較高的樹枝狀分子。

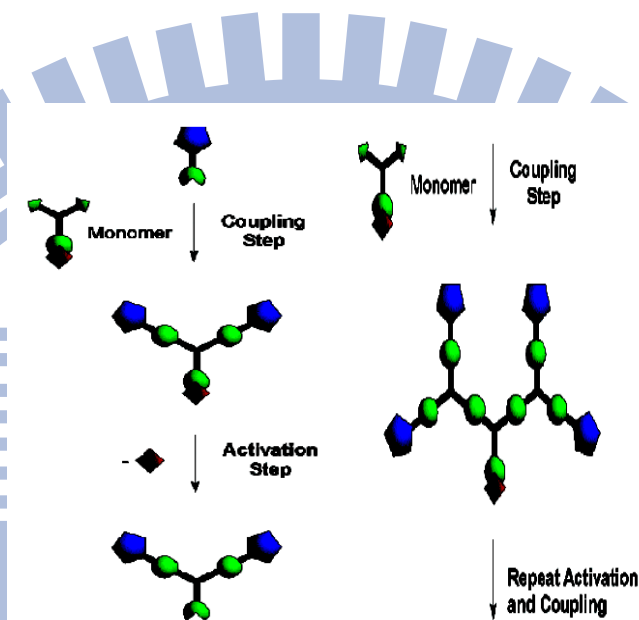


圖22 收斂式合成路徑

樹枝狀分子在有機發光二極體的應用與發展

螢光分子 LED 的應用：

很多樹枝狀螢光分子已經被報導了，我們列舉數個螢光分子在發光二極體上的應用。

Burn 教授曾發表以 phenylenevinylene 為主架構的樹枝狀化合物[64]，如圖 23。其放光波長在藍色光區並且有很好的成膜性質，並可利用溶液製程製造 OLED 元件。然而其單層元件效率皆不佳，其最大量子效率小於 0.1%。由 Wong 等人也有相似概念的報導[65]，其結構於圖 24 所示。以 phenylenevinylene 並以 Fréchet-type 為 dendron，外圍的 periphery 接上 CN 與 oxidazole 官能基並製成單層元件，然而效率依舊不盡理想。

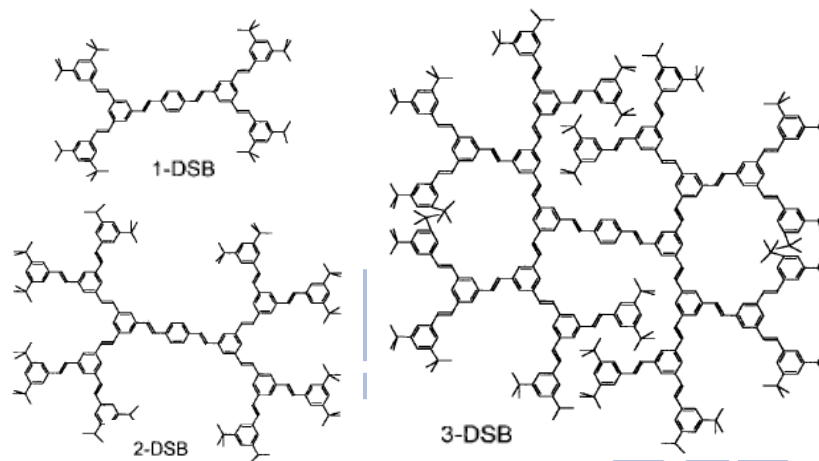


圖 23 phenylenevinylene 為主架構的樹枝狀化合物

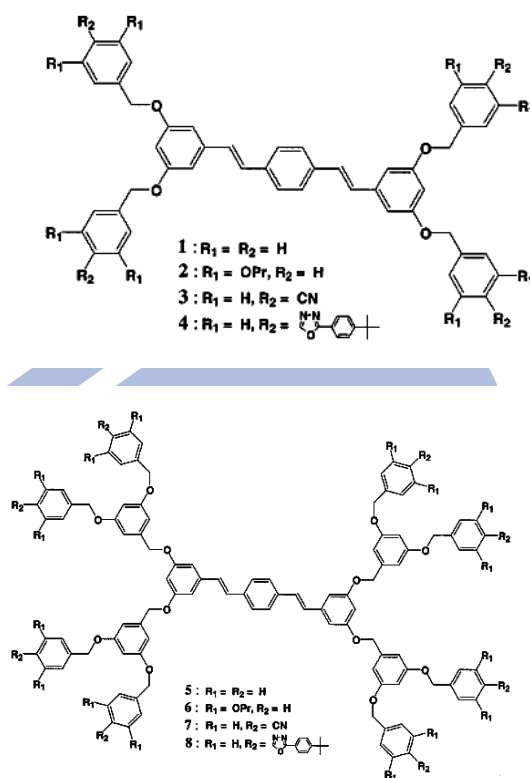


圖 24 phenylenevinylene 為主架構 Fréchet-type dendron 的樹枝狀化合物

林建村老師實驗室也發表一系列含 benzothiadiazole 為核心架構的紅色螢光樹枝狀材料[66]，並且在樹枝狀的外端接上 n-type 或 p-type 官能基團，其結構以圖 25

所示。在樹枝狀外端的官能基能觀測出明顯的分子間與分子內的能量轉移，而以各化合物製成之元件效率也的確因為掛上的官能基團而增加傳導能力，由 $\eta_{\text{ext,max}} = 0.07\%$ ， $\eta_{\text{p,max}} = 0.03\%$ （化合物 **12**）提升到 $\eta_{\text{ext,max}} = 1.88\%$ ， $\eta_{\text{p,max}} = 2.13\%$ （化合物 **2**）與 $\eta_{\text{ext,max}} = 1.50\%$ ， $\eta_{\text{p,max}} = 0.96\%$ （化合物 **3**）。

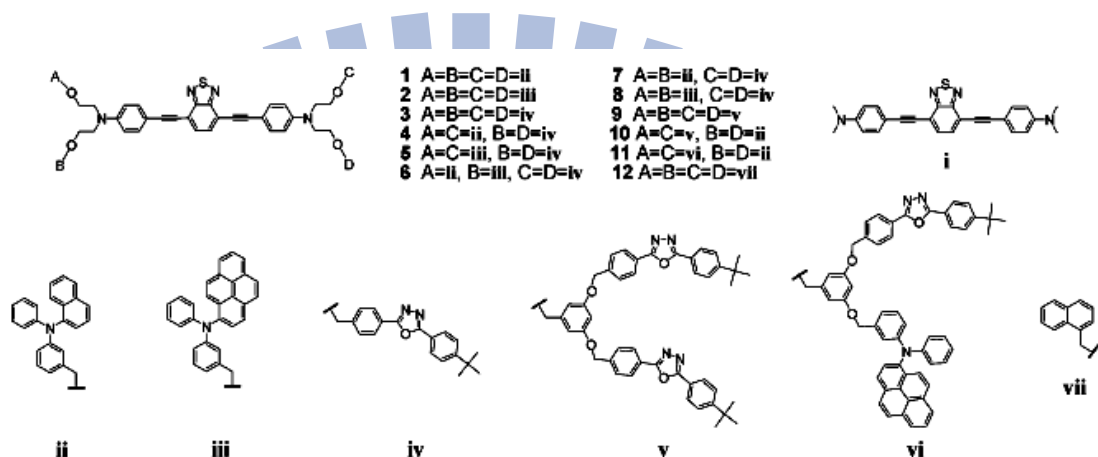


圖 25 含 benzothiadiazole 為核心架構的紅色螢光樹枝狀材料

磷光樹枝狀分子在 OLED 的應用：

由於螢光分子往往得不到效率高的元件，因此很多研究轉向磷光樹枝狀分子的開發，提供更進一步樹枝狀材料的研究，希冀在元件效率上能有所突破。本論文列舉數個磷光樹枝狀分子在 OLED 的應用的例子：

Burn 教授的實驗團隊發展了一系列含銨金屬的樹枝狀材料[67]，將其結構於圖 26 表示。這係化合物可以放射出由藍到紅色光。而將這些材料應用於元件中，則可以得到效率高元件效率，舉例來說紅、綠、藍的元件效率為分別為：紅光元件在亮度達 80 cd/m^2 時，其最大外部量子產率為 5.7%；綠光元件在亮度達 400 cd/m^2 時，其最大電流效率為 55 cd/A 另一個綠光元件，亮度達 3450 cd/m^2 時，其最大外部量子產率為 8.1%；藍光元件則度達 100 cd/m^2 時，其最大外部量子產率為 10.4%。另外，在 Burn 教授也發表了一些保護良好的樹枝狀材料，可不藉由 host 的摻混，仍然可得到最大外部量子產率達 13.6% 的高效率[68]。

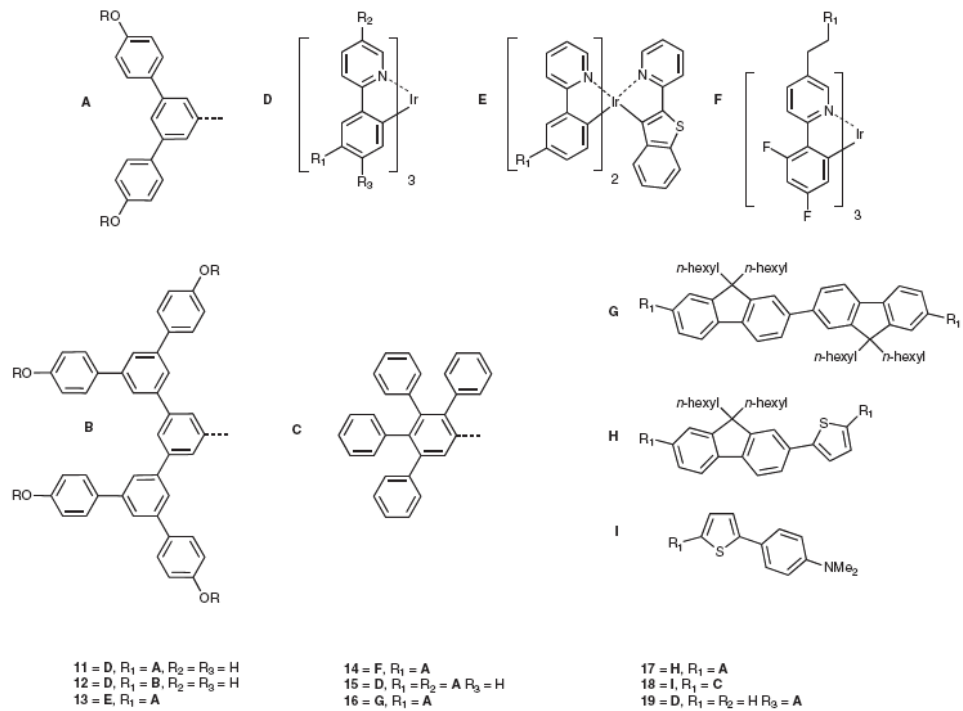


圖 26 由 Burn 教授實驗團隊發展了一系列含銱金屬的樹枝狀材料

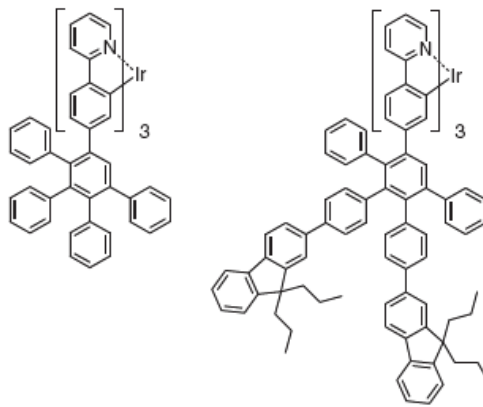


圖 27 由 Burn 教授實驗團隊發展外圈含 fluorene 片段的樹枝狀化合物

另外，他們也發表了藉由外圈 fluorene 片段增加立體障礙[69]，其結構如圖 27。所增加的 fluorene 片段可增加了溶解度與成膜的性質，並可以避免分子之間的交互作用，所製成的元件最大量子產率也由沒有外圍分子的 10% 增加到 13%。Wang 的實驗團隊則發表含 benzoimidazole 配位基含 carbazolyl dendrons 的樹枝狀分子[70]，其結構如圖 28 所示。這些樹枝狀分子，可以得到很好的成膜性質，

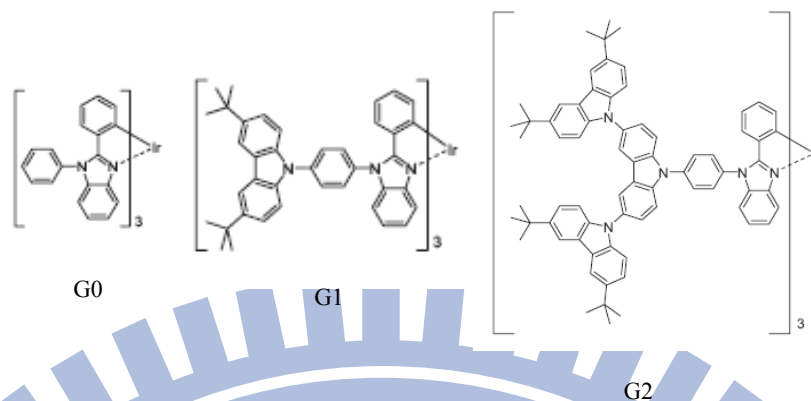


圖 28 由 Wang 的實驗團隊發表的含 benzoimidazole 配位基與 carbazolyl dendrons 的樹枝狀分子

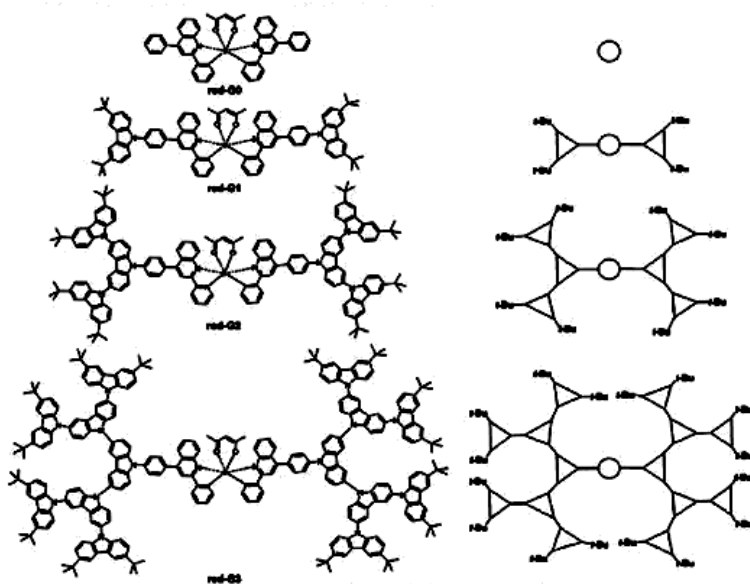


圖 29 由 Wang 的實驗團隊發表配位基含 carbazolyl dendrons 的紅色磷光樹枝狀分子

在不使用 host 摻混時，其最大 EQE 也可達 13%，最大電流效率 34.7 cd/A。若使用 *N*-(4-[9,3';6',9'']tercarbazo-9'-yl)phenyl)carbazole (TCCz) 為 host 材料摻混，則最大 EQE 可達 16.6%。而相似的樹枝狀也用在發紅光的一金屬化合物如圖 29 所示[71]。而此類紅光樹枝狀磷光材料也可藉由樹枝狀分子的保護，最大量子產率可達 11.8% (13.0 cd/A, 7.21 lm/W)。Wong 等人合成了以 1-phenylquinoline 為核心並以 triphenylamine 為 dendron 的紅色磷光材料[72]，其結構如下圖 30 所示。其元件一代與二代化合物具有非晶的特徵，一代化合物

(Ir-G1)所製成的元件具有相當不錯的 EL 效率，例如：元件驅動電壓為 4.4 V，5V 可達最大量子產率 11.65%，在 17V 時達到最大亮度為 7451 cd/m²。而引入的 triphenylamine 具有傳導電洞的功能。因此，可以避免一些樹枝狀化合物在代數增大之後，電荷傳導不易的情形發生。而其元件發射的紅光，在一代與二代元件的色光在 CIE 皆落在純紅的色光的 (0.70, 0.30)，是非常有效率且色純度良好的樹枝狀材料。而相似概念的結構的也由 Cao 等人發表，其結構列於圖 31 [73]。

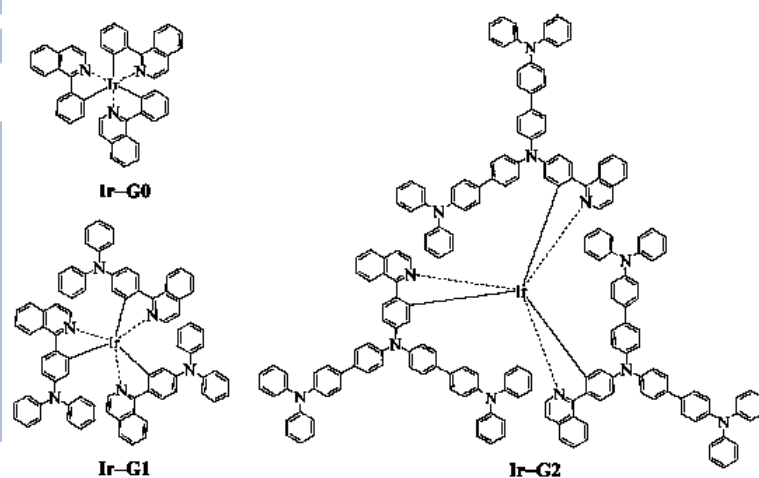


圖 30 由 Wang 的實驗團隊發表的含紅色磷光樹枝狀分子

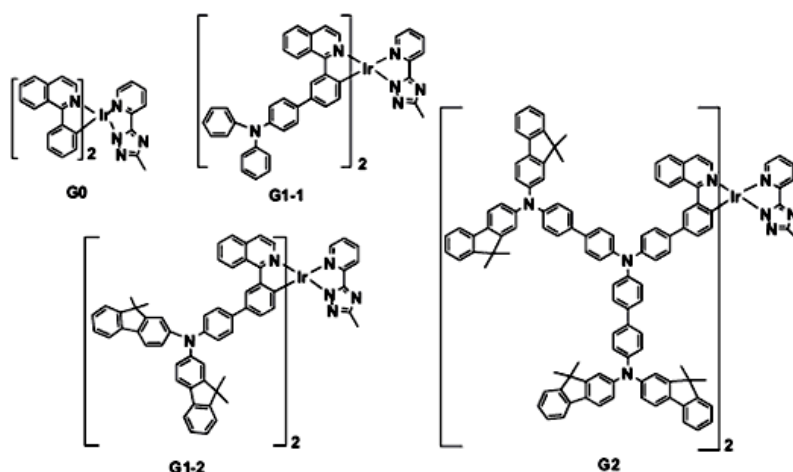


圖 31 由 Cao 的實驗團隊發表的紅色磷光樹枝狀分子

由 Hong 等人發表的樹枝狀分子如圖 32 [74]。他們合成出具有光收成效應 (light-harvesting) 的樹枝狀藍色磷光化合物。其結構構成為常見的藍光銦金屬

化合物 Firpic (如圖 18) 並在輔助的配位基 3-hydroxyisocinchonic acid 接上外圍為 *N,N'*-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) 的 0-3 代的 Fréchet-type 的非共軛 dendron。在 PL 光譜中，激發在 310 nm (外圍 mCP 的吸收)，會增加藍光銥金屬的放光強度，而 EL 效率也有獲得提升。作者提及這是因為有良好的 singlet-singlet 以及 triplet-triplet 能量轉移之故。

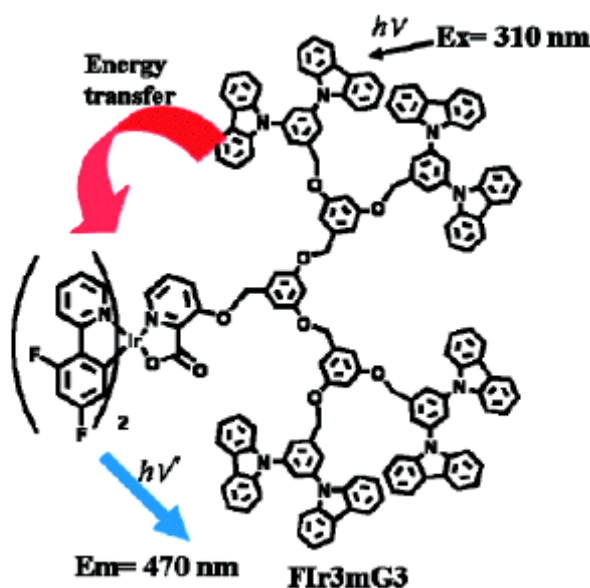


圖 32 由 Hong 的實驗團隊發表的含藍色磷光樹枝狀分子

相較於螢光樹枝狀化合物，磷光分子確實大大提升了 OLED 的元件效率。並能以液態製程製作元件，也大大節省製作的成本，而下章節討論的高分子的 PLED，有相似的優點。

1-7 高分子磷光發光二極體材料的介紹

近年來，高分子發光二極體(polymer light-emitting diodes, PLEDs)吸引了很大的興趣，因為能夠以液態製程(solution processing)得到高效率的元件。比較 OLEDs 與 PLEDs，OLEDs 往往可藉由蒸鍍多層結構得到比較好的效率。然而，蒸鍍則需要較嚴格的環境，例如：高真空的環境等，需要較高的成本及原料。而高分子發光

材料現今仍然受到相當大的重視，是因為有相當多獨特的優勢，例如：可以利用液態製程製造大面積的高分子發光元件 (PLED)[75]，或者如圖 33 利用藍，綠，紅三光色發光基團嫁接於高分子，使獲得白光元件[76]。

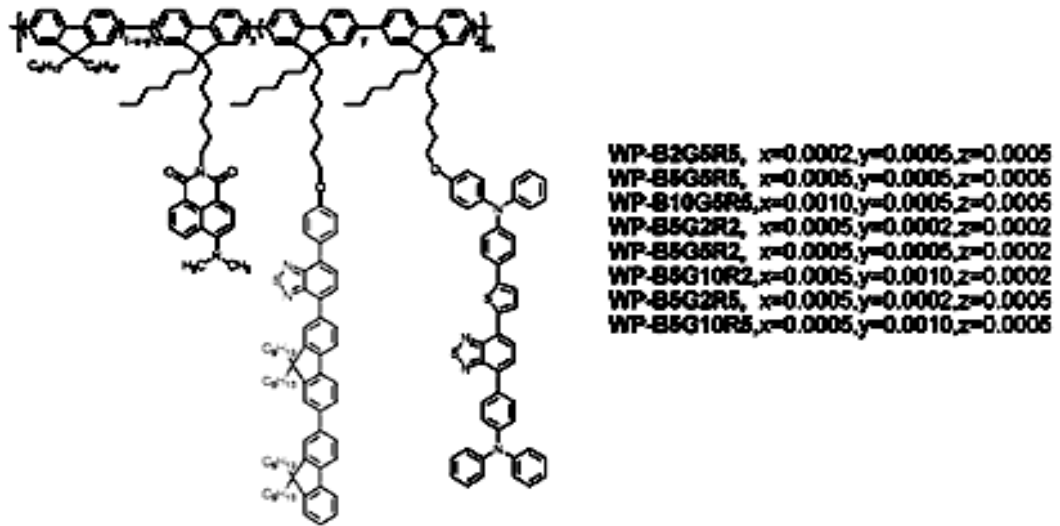


圖 33 藍，綠，紅三光色發光基團嫁接於高分子的白光元件

PLED 雖然有上述優點，其效率依然比不上多層的小分子元件。因此，為了提高 OLEDs 與 PLEDs 的效率，不少研究藉由磷光材料的摻混獲得提升，而將磷光發射團引入高分子 host 已經有很多文獻報導了。舉個例子：Gong 等人，報導一黃綠色的 tris(9,9-dihexyl-2-(pyridinyl-2')fluorene)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{DPF})_3$) 混摻於 poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) 中 [77]，並一同摻入電子傳輸材料 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)，其元件效率可達有最大外部量子效率為 10%和最大電流效率 36 cd/A。相似的研究，以 PVK 為 host 分別摻混藍色磷光物(FIrpic)，綠色磷光物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ，和紅色磷光物(btp)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ ，可分別獲得最大外部量子效率 1.3%，5.1%，和 2.0%，其使用化合物與元件結構於圖 34 [78]。

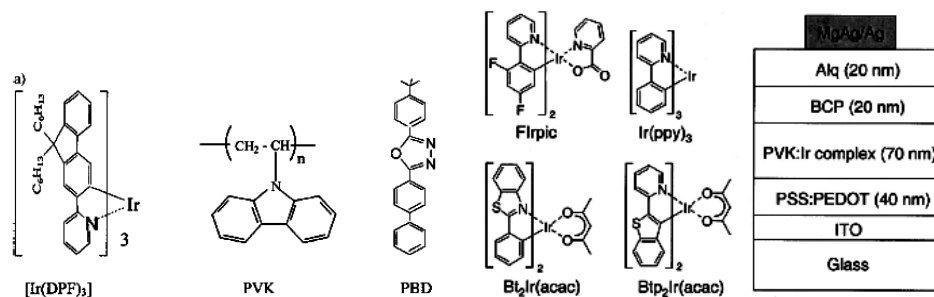


圖 34 $\text{Ir}(\text{DPF})_3$ 、 $\text{F}(\text{irpic})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、和 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的化學結構以及所使用的元件結構

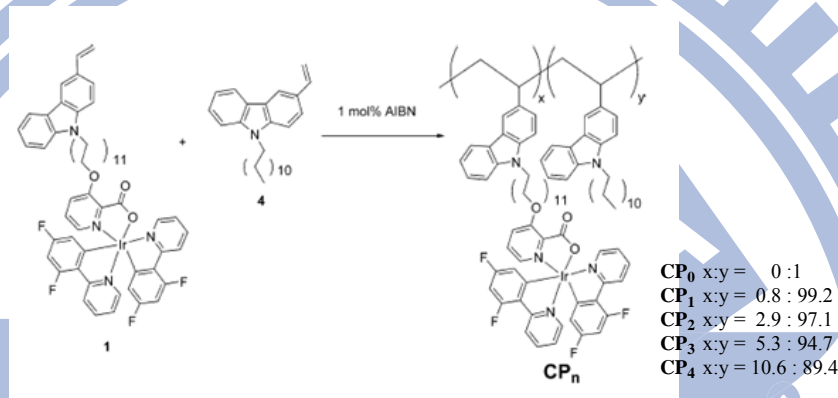


圖 35 Park 教授團隊所發表的含藍色磷光化合物的高分子材料

雖然利用磷光發光團摻混在小分子[79]或高分子 host[80]，已經可以得到很好效率的 O(P)LED 元件。但一些問題仍然可能會限制這類摻混元件的效率與穩定性，例如：磷光體的聚集堆疊，無效的能量轉移，或在高電流密度時元件效率會快速降低，元件薄膜在高電壓產生的相分離，與濃度驟熄(concentration quenching)。因此，不少 PLED 研究團隊，便把磷光基團，直接以共價鍵結的方式，掛在分子的主鏈，側鏈，或末端，以避免上述情況發生。我們也列舉出一些具有代表性的報導：

非共軛分子如 PVK，常被使用於使用於磷光化合物的 host 材料。而 Park 教授團隊使用類似 PVK 的 carbarzole 單元，共聚形成非共軛高分子，圖 35 為其合成的高分子[81]。所合成的 CP_0 有相當高的三重態能階 (triplet energy level, $E_T = 2.6$ eV)，是個寬能階 (wide band-gap) 材料，而其合成的高分子結構如圖 X 所示。並且在接上了藍色磷光材料 $\text{F}(\text{irpic})_2$ 之後，有很好的分子內能量轉移，其元件最大亮

度可達 1450 cd/m^2 ，電流效率 2.23 cd/A 。

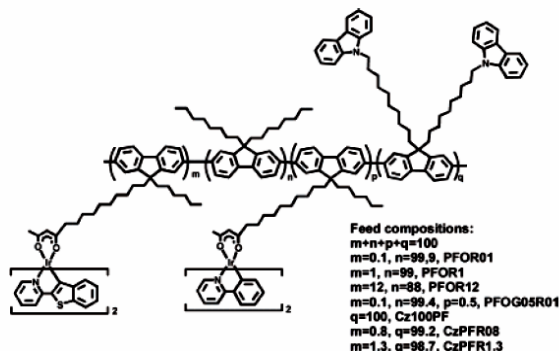


圖 36 陳壽安老師實驗室發表的一系列含銥金屬磷光基團的 PF 分子

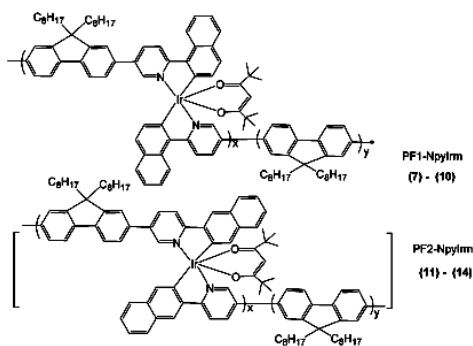


圖 37 Cao 實驗室發表的紅色磷光銥金屬磷光共價鍵結於 PF 高分子

Polyfluorene(PF)或其衍生物是最常使用在 PLED 的材料之一，是很多研究團隊的研究對象。因為 PF 的優點有：高的螢光量子產率、化學、光學、與熱性質穩定，良好的溶解度與成膜性，以及在製備時有良好產率等。因此成為與磷光材搭配的對象，相當數量有關於 PF 與磷光體配合的文獻也相繼被報導。例如：陳壽安老師實驗室曾發表一系列 PF 的分子（圖 36），fluorene 的 9 號碳上可嫁接 carbazole 單元與紅光與綠光的銥金屬磷光基團[82]。其 CzPFR1.3 的元件效率：最大外部量子效率可達 1.59%，功率效率 2.8 cd/A 於 7V，最大亮度在 15 V 時，為 4321 cd/m^2 。

Cao 實驗室團隊引入 2-(1-naphthalene)pyridine-bicycloiridium 與 2-(2-naphthalene)pyridine-bicycloiridium，如圖 37 所示[83]。其紅色磷光分子共價鍵結於 PF 的主鏈上。其元件最佳效率是從 PF1-NPyIrm1 的高分子。在電流密度為 38 mA/cm^2 時，有最大量子產率 6.5%，放射光為 630 nm (0.65, 0.31)，其元件亮

度為 926 cd/m^2 。並宣稱元件效率並不會隨著電流增加而有明顯的降低。

之後又報導 fluorene 交錯 carbazole 為高分子主鏈 (P(F-alt-Cz))，如圖 38 所示 [84]，在側鏈則接上銦金屬化合物。所製成的元件效率其最高 EQE 為 4.90%，其在 7.7V，亮度為 240 cd/m^2 ，電流效率為 4.0 cd/A 。其元件放射波長為 610 nm，屬於紅色光。由同一個實驗室開發以 P(F-alt-Cz) 及 β -diketone 單位為主鏈的含銦金屬高分子 [85]，宣稱其元件在高電流密度時，仍然保有一定的效率。

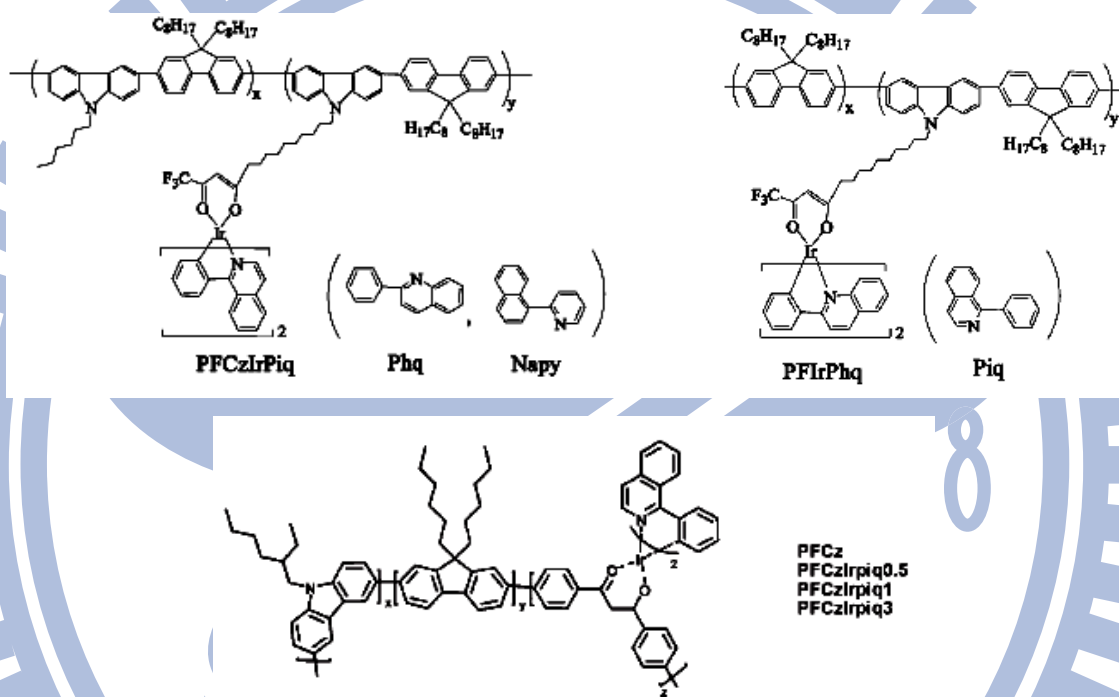


圖 38 Cao 等開發的 P(F-alt-C)含銦金屬化合物的高分子

利用發紅色光的磷光物 (2-phenylquinoline iridium complex) 將其依一定比例掛於高分子的側鏈，而與綠色的螢光物 (benzothiadiazole)，與 fluorene 其主鏈可發藍色光，以適當的比例共聚可以得到白色光的元件 (圖 39) [86]。而元件由 PFBT1P-Phq2 與 PFBT3-Phq2 可得到白光元件 CIE 座標分別為 (0.34, 0.33) 與 (0.32, 0.34)。而最佳的元件效率由 PFBT5-Phq2 獲得，在電流密度 2.2 mA/cm^2 時，最大電流效率為 6.1 cd/A ；在電流密度 345 mA/cm^2 有最大亮度 10110 cd/m^2 。

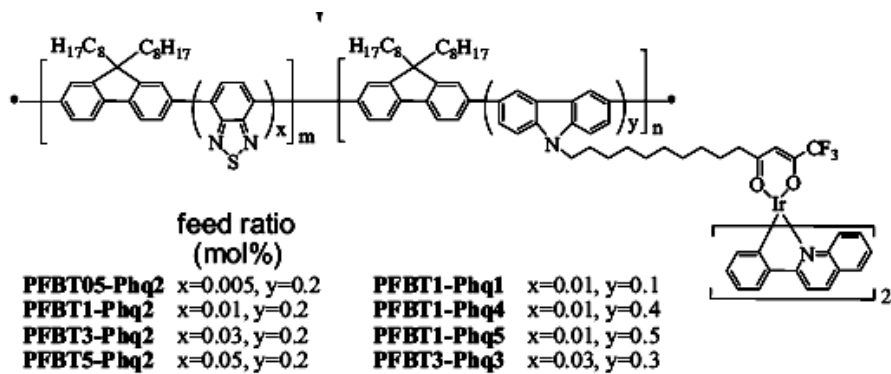


圖 39 由紅色磷光物，與綠色，藍色化合物組合的白光高分子材料

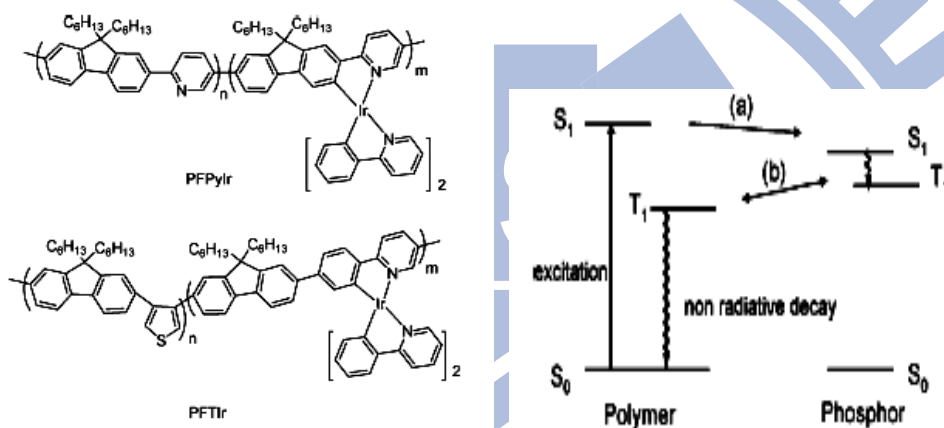


圖 40 由 Holdcroft 教授則發表了兩個高分子載體

然而，一些 PF 本質特色限制了其元件發展。例如：在諸多的討論裡，PF 多為紅色磷光體的載體，其三重態能階 (E_T) 僅 2.10 eV，且 PF 本身不利於平衡電子與電洞流，因此開發新的載體則是有比需要的。而 Holdcroft 教授則發表了兩個高分子系列，fluorene-*alt*-pyridine 與 fluorene-*alt*-thiophene (圖 40) [87]，這兩個高分子的三重態能階分別是 $E_T = 2.04$ eV 與 $E_T = 2.88$ eV，而後者確實因為提高了三重態能階造成 PL 與 EL 效率提升。

第二章 實驗部分

2-1 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)。
2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance spectrometer, NMR): Burker AMX 400 型與 Burker AC-300 型。將待測之樣品溶於 d_3 -chloroform 中，利用所測得之 ^1H 光譜判斷化合物之結構及純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以 CDCl_3 為內標 ($^1\text{H} \delta = 7.24 \text{ ppm}$)。s 代表 singlet，d 代表 doublet，t 代表 triplet，q 代表 quartet，m 代表 multiplet，dd 代表 doublet of doublet。
3. 循環伏安儀 (Cyclic Voltammeter, CV): BAS-100 型分析儀：包括白金電極為工作電極 (working electrode)，白金絲為指示電極 (counter electrode)，銀與硝酸銀 (Ag/AgNO_3) 溶於 CH_3CN 封於半透膜內當作參考電極 (reference electrode)。配置 10^{-1}M 使用 tetra-*n*-butylammonium perchlorate (TBAP) 當電解質，(以 CH_2Cl_2 為溶劑配置 10^{-1}M)，並加入待測樣品 (濃度 10^{-3}M)。
4. 紫外光—可見光光譜儀 (Ultraviolet—Visible Spectrophotometer): Varian Cary 50 型。紫外光—可見光吸收光譜可以用來偵測軌域中之電子被激發而產生躍遷的情況，所以放射光的波長和物質內的電子組態有關。操作方法為先將溶劑放入方形的石英管且放入儀器的樣品槽中，並設定好儀器參數作基線掃描，再放入樣品溶液進行掃描，即得所要之光譜。
5. 螢光光譜儀 (Fluorimeter): Hitachi F-4500、SLM 4800S。螢光光譜可以用來偵測發光團分子之電子被激發後以發光的形式回到基態的情況，所以放射光的波長和物質內的電子組態有關。操作方法為配製適當的濃度並設定其激發波長，再放入螢光光譜儀進行掃描，先測量參考溶液再測量樣品溶液，即得所要之光譜兩者曲線下的面積比即為樣品之量子產率。磷光光譜測量，需先去除溶液中的氧氣，在 298 K 進行測量。磷光量子產率使用 $(\text{ppy})_3\text{Ir}$ ($\Phi_{\text{em}} = 0.4$ in toluene) [88] 為標準品，螢光化合物則以 curmarin 1 ($\Phi_{\text{em}} = 0.99$ in ethyl acetate) 為標準品 [89]。

6. 元素分析儀 (Elemental Analyzer) : Perkin—Elmer 2400 型。
7. 質譜儀 (Mass Spectrometer) : JMS-700 型，即用快速原子撞擊 FAB 或 EI 取得圖譜。

2-2 元件製作所用的儀器

1. 紫外光清潔機 (UVO-Cleaner) : NO.42, Jelight company。
2. 旋轉塗佈機 : SSP-01A, 欣賢股份有限公司。
3. 高真空蒸鍍機 : Auto 168 (Junsun Tech co., LTD.)。
4. 電源供應器 : Keithley 2400 (400 nm cut-off filter)。
5. 光度計 (Multi-Function Optical Meter) : Newport 1835-C Newport 818-SL silicon photodiode。
6. 紫外線光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer) : U3300, Hitach。
7. 螢光儀 (Fluorescence Spectrophometer) : F- 4500, Hitach。
8. 曝光機 : US101, 燈管功率為1000瓦, 七貿股份有限公司。
9. 昇華設備 (高溫爐) : FU0525, 富臨科技股份有限公司。

2-3 藥品及溶劑

本論文在合成部份所使用的藥品，如：*N*-Phenyl-*o*-phenylenediamine、ethyl bromine、potassium carbonate(K_2CO_3)、sodium carbonate(Na_2CO_3)、18-crown-6 ether、*N*-bromosuccinimide (NBS)、fluorene、 $Pd(OAc)_2$ 、triphenylphosphine、iridium trichloride hydrate、2,4-pentanedione、magnesium sulfat4-hydroxybenzaldehyde、*n*-Butyl lithium in hexane、4-Bromobenzaldehyde、Sodium borohydride、celite、silica gel (230-400 mesh)等均可購自於 Acros、Aldrich、Merck、Lancaster、SOWA、TCI 等公司。此外，催化劑 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 的合成方法均依參考文獻[90]。

反應用的溶劑，如：acetone、dichloromethane、hexane、methanol、ethyl acetate (EA)、toluene、benzene、dimethylformamide (DMF)、tetrahydrofuran (THF)、均經由蒸餾除水、除氧後氮氣下保存。除此之外，2-methoxyethanol 及 glycerol 則是試

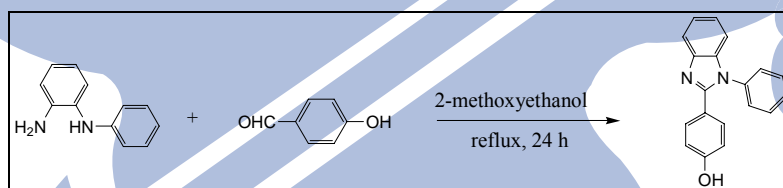
藥級，未經蒸餾除水直接使用。旋轉塗佈所使用的溶劑，如 dichloroethane、chlorobenzene，則屬於 HPLC 級。

在元件製作方面所使用的藥品與材料，如 TPBI (1,3,5-tris(*N*-phenyl-benzimidazol-2-yl)-benzene)之製備方法根據文獻所載[91]，鉭舟(Ta boat)及鎢舟(W boat)購自偉斯科技股份有限公司，進行元件製作所使用的藥品使用前須經由高溫爐進行昇華純化步驟。元件製作所使用基板為鍍有 ITO 的玻璃，購自默克光電(Merck)，玻璃厚度為 1.1 mm，ITO 膜厚為 70 nm，電阻為 75.0(Ω)；光阻劑為 Clariant (AZ 1500 (38 cP))；顯影液為 Clariant(AZ 400K)。

2-4 合成流程與步驟

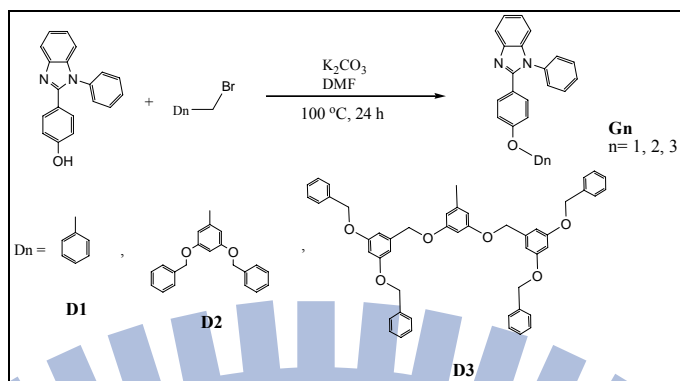
2-4-1 樹枝狀材料的合成

2-(Phenol-4yl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazole 的合成 (化合物 1)



N-Phenyl-*o*-phenylenediamine (9.21 g, 50 mmol)與 4-hydroxybenzaldehyde (6.10 g, 50 mmol) 溶解於 40 mL 的 2-methoxyethanol，此混合物，在氮氣下加熱至回流 48 小時。反應完後，待冷卻後，加入大量清水，產生大量固體，此固體過濾後，再以二氯甲烷洗滌固體，此初產物無須再度純化，產率 35%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.57~7.51 (m, 3H), 7.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.20 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H). FABMS: m/z 287.2 (($M + H$)⁺). Anal. Calcd for C₁₉H₁₄N₂O: C, 79.70; H, 4.93; N, 9.78. Found: C, 79.29; H, 5.04; N, 9.58.

樹枝狀配位基 **G_n** (n= 1-3)的合成 (化合物 2-4)



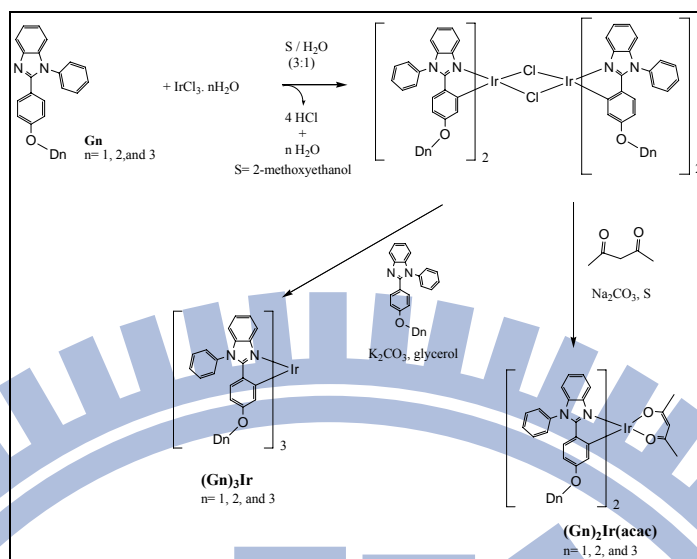
2-(Phenol-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazole (0.73 g, 2.5 mmol), K_2CO_3 (0.35 g, 2.5 mmol), 和 1.0 當量的 **Dn** ($n=1-3$) 溶解於 20 mL 的 DMF。這個混合溶液，加熱至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，維持 24 小時。待其冷卻，加入食鹽水並用二氯甲烷萃取，並收取有機層，利用硫酸鎂乾燥除水後，利用迴旋濃縮移除有機溶劑，可得初產物。粗產物以二氯甲烷-正己烷(1:1 v/v)經矽膠管柱層析可得化合物 **Gn** ($n=1-3$)。

G1 (化合物 2)：白色固體，產率 87 %。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.54~7.52 (m, 3H), 7.39~7.26 (m, 8H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 5.04 (s, 2H). FABMS: m/z 377.2 ($(\text{M} + \text{H})^+$). Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$: C, 82.95; H, 5.35; N, 7.44. Found : C, 82.69; H, 5.40; N, 7.72.

G2 (化合物 3)：白色固體，產率 87 %。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.50~7.45 (m, 5H), 7.39~7.27 (m, 13H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.62 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.55 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.06 (s, 4H), 4.96 (s, 2H). FABMS: m/z 589.2 ($(\text{M} + \text{H})^+$). Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 81.61; H, 5.48; N, 4.76. Found: C, 81.46; H, 5.38; N, 4.74.

G3 (化合物 4)：白色固體，產率 70 %。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.51~7.43 (m, 3H), 7.43~7.29 (m, 23H), 7.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.64 (d, $J = 2.0$ Hz, 4H), 6.60 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.58 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.52 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H), 5.09 (s, 2H), 5.04 (s, 8H), 4.91 (s, 4H). FABMS: m/z 1013.6 ($(\text{M} + \text{H})^+$). Anal. Calcd for $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_7$: C, 80.61; H 5.57; N, 2.76. Found: C, 80.42; H, 5.44; N, 2.87.

樹枝狀銦金屬化合物的合成(**Gn**)₂Ir(acac)與(**Gn**)₂Ir ($n=1-3$) (化合物 5-10)



(Gn)₂Ir(acac)的合成 (化合物 5-7)

將 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (176 mg, 0.5 mmol) 與 1.0 當量的 **Gn**，並在氮氣下加入 3 : 1 的 2-ethoxyethanol 和 water 混合溶液 25 mL。此反應物加熱迴流 48 小時，待其冷卻後，加入適量的水，此時固體析出，過濾之並加入食鹽水與二氯甲烷萃取此固體，收集有機層，利用硫酸鎂乾燥除水後，利用迴旋濃縮移除有機溶劑。粗產物為 μ -chloro-bridged Ir(III) 的二聚物。將此二聚物再與 Na_2CO_3 (0.30 g, 3.0 mmol)，2,4-pentanedione (0.30 g, 3.0 mmol)，和 2-methoxyethanol (20 mL) 置於反應瓶，抽慣三次後，將其加熱回流 24 小時。待其冷卻，加入食鹽水並用二氯甲烷萃取，並收取有機層，利用硫酸鎂乾燥除水後，利用迴旋濃縮移除有機溶劑可得初產物。粗產物以二氯甲烷-正己烷(1:1 v/v)經矽膠管柱層析可得化合物 **(Gn)₂Ir(acac)** (n=1-3)。

(G1)₂Ir(acac) (化合物 5)：黃色固體，產率 = 80%。¹H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.67~7.59 (m, 12H), 7.49~7.45 (m, 2H), 7.25~7.20 (m, 10H), 7.18~7.08 (m, 4H), 6.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.13~6.04 (m, 4H), 5.22 (s, 1H), 4.59 (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 4.56 (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 1.84 (s, 6H). FABMS: m/z 1042.3 (M^+). Anal. Calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ir}$: C, 65.69; H, 4.35; N, 5.38. Found: C, 65.43; H, 4.56; N, 5.51.

(G2)₂Ir(acac) (化合物 6)：黃色固體，產率 = 55%。¹H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.67~7.56 (m, 12H), 7.51~7.49 (m, 2H), 7.40~7.29 (m, 20H), 7.22~7.15 (m, 3H), 7.02 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.49~6.47 (m, 2H), 6.43~6.42 (m, 2H), 6.38 (d, $J = 1.6$ Hz, 3H), 6.20~6.07 (m, 4H), 5.22 (s, 1H), 4.88 (s, 8H), 4.51 (s, 4H), 1.84 (s, 6H).

FABMS: m/z 1466.8 (M^+). Anal. Calcd for $C_{85}H_{69}N_4O_8Ir$: C, 69.61; H, 4.74; N, 3.82. Found: C, 69.13; H, 4.92; N, 3.53.

(G3)₂Ir(acac) (化合物 7): 黃色固體, 產率 = 20%。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ 7.64~7.50 (m, 2H), 7.56~7.52 (m, 4H), 7.50~7.43 (m, 4H), 7.34~7.28 (m, 40H), 7.07~7.01 (m, 4H), 6.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 8H), 6.52 (s, 8H), 6.47~6.37 (m, 6H), 6.24~6.20 (m, 2H), 6.08~6.02 (m, 4H), 5.21 (s, 1H), 4.99~4.93 (s, 16H), 4.81~4.77 (m, 12H), 1.84 (s, 6H). FABMS: m/z 2314.8 (M^+) Anal. Calcd for $C_{141}H_{117}N_4O_{16}Ir$: C, 73.13; H, 5.09; N, 2.42. Found: C 72.84, H 5.00, N 2.30.

(Gn)₃Ir 的合成 (化合物 8-10)

1 當量上敘的二聚物, 混合 2.5 當量的 K_2CO_3 , 2.0 當量的化合物 **Gn**, 與 glycerol 5.0 mL 於圓底瓶。用加熱包加熱此化合物在 190 °C 反應 24 小時。待其冷卻, 加入適量的水停止反應, 並以 dichloromethane 萃取數次。收集有機層, 加入硫酸鎂除水, 並以迴旋濃縮移除溶劑, 可得初產物。進一步以管柱層析純化此粗產物, 以 CH_2Cl_2 -hexane (1:2 v/v) 的比例為沖提液, 可以得到黃色固體化合物。

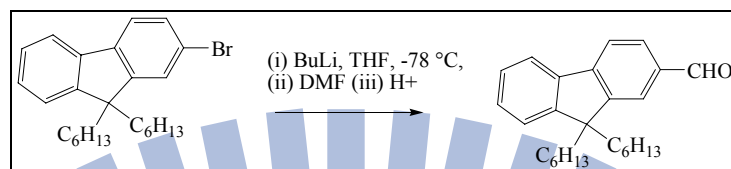
(G1)₃Ir (化合物 8): 黃色固體, 產率 = 78%。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ 7.64~7.55 (m, 9H), 7.47 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.39 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.21~7.15 (m, 15H), 7.02~6.96 (m, 6H), 6.76 (td, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 3H), 6.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 6.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 6.14 (dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 3H), 4.67 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H), 4.62 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H). FABMS: m/z 1319.3 ($(M+H)^+$). Anal. Calcd for $C_{78}H_{57}N_6O_3Ir$: C, 71.05; H, 4.36; N, 6.37. Found: C, 70.70; H, 4.20; N, 6.43.

(G2)₃Ir (化合物 9): 黃色固體, 產率 = 45%。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ 7.54~7.50 (m, 9H), 7.48 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.40~7.35 (m, 3H), 7.29~7.23 (m, 30H), 7.08~6.96 (m, 6H), 6.76 (t, $J = 8.4$ Hz, 3H), 6.57 (d, $J = 2.4$ Hz, 3H), 6.51~6.42 (m, 9H), 6.42~6.37 (m, 6H), 6.11 (dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 3H), 4.87 (m, 12H), 4.61 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H), 4.57 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H). FABMS: m/z 1954.9 (M^+). Anal. Calcd for $C_{120}H_{93}N_6O_9Ir$: C, 73.71; H, 4.79; N, 4.30. Found: C, 73.68; H, 4.86; N, 4.26.

(G3)₃Ir (化合物 10): 黃色固體, 產率 = 18%。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ 7.49~7.41 (m, 15H), 7.34~7.26 (m, 60H), 7.01~6.97 (m, 6H), 6.89~6.80 (m, 6H), 6.66~6.57 (m, 12H), 6.57~6.52 (m, 6H), 6.52~6.48 (m, 6H), 6.48~6.45 (m, 6H), 6.45~6.41 (m, 6H), 5.06 (s, 12H), 4.96~4.93 (m, 12H), 4.79~4.77 (m, 12H), 4.66~4.63 (m, 6H). MADLI-TOF: m/z 3223.1 (M^+). Anal. Calcd. for $C_{204}H_{165}N_6O_{21}Ir$:

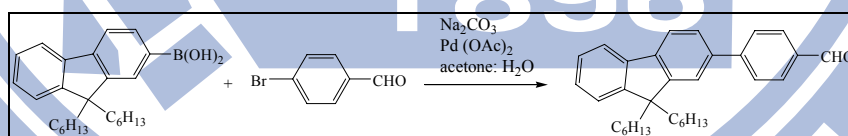
C, 75.89; H, 5.15; N, 2.60. Found: C 75.67, H 5.33, N 2.50.

9,9-Dihexyl-9H-fluorene-2-carbaldehyde (化合物 11)



2-Bromo-9,9-dihexyl-9H-fluorene (20.2 g, 48.9 mmol) 溶解於 100 毫升的 THF，並在 -78 °C 下冰浴 30 分鐘。之後加入緩慢滴入 *n*-Butyl lithium 於 hexane 溶劑 (1.6 M, 30.5 mL, 48.9 mmol) 於上述混合物，並在保持冰浴 30 分鐘。此混合物待其回溫至 -20 °C 一小時後，加入 DMF 溶劑 3.8 毫升，並使此化合物在室溫攪拌 12 小時。之後，加入適量的水停止反應，並加入 50 毫升乙醚溶劑萃取此混合物。萃取三次後，取其有機層，並加入硫酸鎂乾燥除水，最後以迴旋濃縮移除溶劑，可以得到粗產物。進一步以管柱層析純化此粗產物，CH₂Cl₂-hexane (1:1 v/v) 的比例為沖提液，可以得到白色固體化合物 **11** (13.4 g, 75%)。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 10.04 (s, 1H, CHO), 7.85 (s, 1H), 7.83~7.80 (m, 2H), 7.76~7.74 (m, 1H), 7.37~7.33 (m, 3H), 2.00~1.97 (m, 4H, CH₂), 1.07~0.97 (m, 12H, CH₂), 0.75 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH₃), 0.56~0.53 (m, 4H, CH₂)。

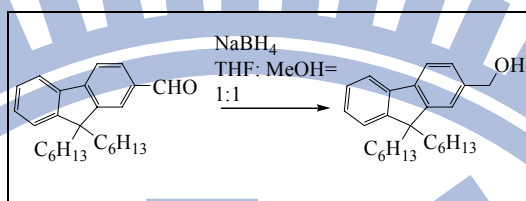
4-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)benzaldehyde (化合物 12)



4-Bromobenzaldehyde (9.25 g, 50 mmol), 9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl-boronic acid (22.5 g, 1.2 equiv.), Na₂CO₃ (12.0 g, 2 equiv.)，與催化劑 Pd(OAc)₂ (112 mg, 0.01 equiv.) 置於 125 毫升圓底瓶，並加入混合溶液丙酮 30 毫升與水 35 毫升。此混合物在室溫攪拌 16 小時後，加入適量的水停止反應，並加入 50 毫升乙醚溶劑萃取此混合物。萃取三次後，取其有機層，並加入硫酸鎂乾燥除水，最後以迴旋濃縮移除溶劑，可以得到粗產物。萃取三次後，取其有機層，並加入硫酸鎂乾燥除水，最後以迴旋濃縮移除溶劑，可以得到粗產物。進一步以管柱層析純化此粗產物，以 CH₂Cl₂-hexane (1:1 v/v) 的比例為沖提液，可以得到白色固體化合物 **12** (16.0 g, 73%)。¹H NMR

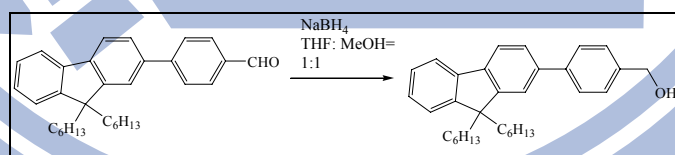
(CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 10.06 (s, 1H, CHO), 7.97 (d, J = 8.4 Hz, 2H, C₆H₄), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 2H, C₆H₄), 7.78 (d, J = 8.0 Hz, 1H, fluorene), 7.75~7.73 (m, 1H, fluorene), 7.62~7.60 (m, 2H, fluorene), 7.38~7.30 (m, 3H, fluorene), 2.04~1.99 (m, 4H, CH₂), 1.12~1.04 (m, 12H, CH₂), 0.75 (t, J = 7.2 Hz, 6H, CH₃), 0.68~0.66 (m, 4H, CH₂).

(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)methanol (化合物 13)



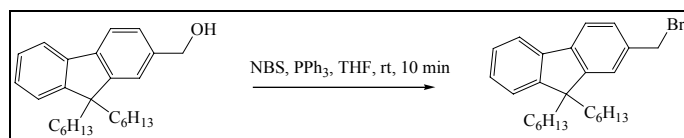
將化合物 **11** 溶解於 40mL 的 THF 和 40mL 的甲醇。Sodium borohydride (2 equiv.) 緩慢分次加入上述溶劑，反應過程會產生氫氣，並攪拌 24 小時。反應加入適當的水停止反應，並加入 50 毫升乙醚萃取三次，並收集有機層，再加入硫酸鎂除水，過濾，以迴旋濃縮移除溶劑，可得白色固體。進一步以管柱層析純化此粗產物，以 CH₂Cl₂-hexane (1:1 v/v) 的比例為沖提液，可以得到白色固體化合物 **13**，產率 75%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.67~7.64 (m, 2H), 7.32~7.25 (m, 5H), 4.75 (s, 2H, OCH₂), 1.96~1.91 (m, 4H, CH₂), 1.11~1.00 (m, 12H, CH₂), 0.75 (t, J = 7.2 Hz, 6H, CH₃), 0.61~0.55 (m, 4H, CH₂).

4-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)methanol (化合物 14)



合成化合物 **14** 的方法與化合物 **13** 方法相同，僅將反應物 **11** 置換成為 **12**。管柱分離後得化合物 **14**，產率為 75%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.77~7.73 (m, 2H, fluorene), 7.69 (d, J = 8.4 Hz, 2H, C₆H₄), 7.59~7.57 (m, 2H), 7.48 (d, J = 8.4 Hz, 2H, C₆H₄), 7.39~7.31 (m, 3H, fluorene), 4.74 (d, J = 2.0 Hz, 2H, OCH₂) 1.99~1.96 (m, 4H, CH₂), 1.09~1.01 (m, 12H, CH₂), 0.73 (t, J = 7.2 Hz, 6H, CH₃), 0.66~0.64 (m, 4H, CH₂).

2-(Bromomethyl)-9,9-dihexyl-9H-fluorene (化合物 15)



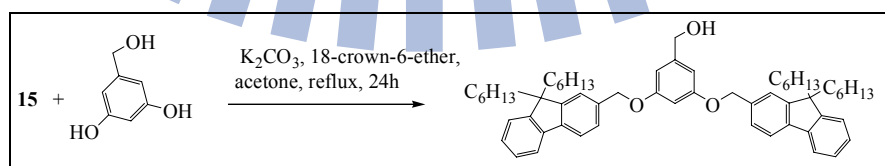
將反應物 **13** 與 triphenylphosphine (1.1 當量)使其溶解於 15 毫升的 THF 溶劑並在 15 °C 水浴 15 分鐘。N-bromosuccinimide (1.1 equiv.)一次加入反應瓶，會產生快速反應。此反應攪拌 10 分鐘後加入適當的水停止反應。此時微量固體析出，使用 dichloromethane 萃取三次並收集有機層並加入硫酸鎂除水，過濾，迴旋濃縮移除溶劑，可得白色固體。進一步以管柱層析純化此粗產物，以 CH₂Cl₂-hexane (1:5 v/v) 的比例為沖提液，可以得到白色固體化合物 **15**，產率 85%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.67~7.61 (m, 2H, fluorene), 7.36~7.30 (m, 5H, fluorene), 4.59 (s, 2H, CH₂Br), 1.98~1.90 (m, 4H, CH₂), 1.12~1.05 (m, 12H, CH₂), 0.75 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH₃), 0.59~0.50 (m, 4H, CH₂).

2-(4-(Bromomethyl)phenyl)-9,9-dihexyl-9H-fluorene (化合物 16)



合成的化合物的 **16** 方法與化合物 **15** 方法相同，僅將化合物 **13** 置換成為化合物 **14**。管柱分離後的產率為 80%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, fluorene), 7.70 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, fluorene), 7.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, C₆H₄), 7.54 (dd, *J* = 8.0 Hz and 1.6 Hz, 1H, fluorene), 7.51 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, fluorene), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, C₆H₄), 7.34~7.28 (m, 3H, fluorene), 4.55 (s, 2H, CH₂Br), 1.99~1.96 (m, 4H, CH₂), 1.09~1.01 (m, 12H, CH₂), 0.73 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH₃), 0.66~0.64 (m, 4H, CH₂).

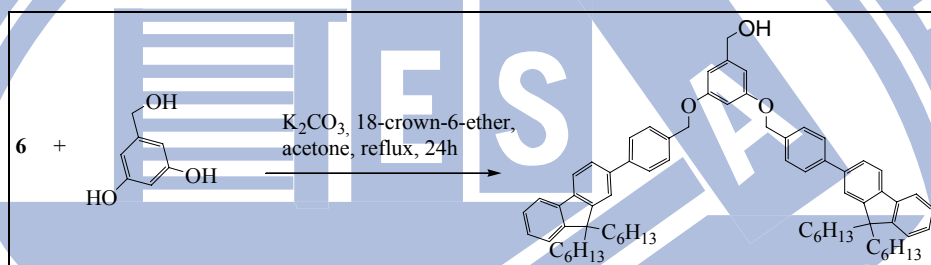
(3,5-Bis((9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)methoxy)phenyl)methanol (化合物 17)



混合 3,5-dihydroxybenzyl alcohol (2.80 g, 20 mmol)，potassium carbonate (6.67 g, 40 mmol)，化合物 **15** (2.1 當量)，與 18-crown-6-ether (0.52 g, 0.2 mmol)於丙酮溶劑

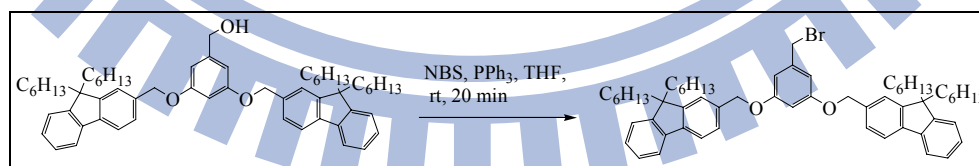
30 毫升並且加熱至迴流溫度反應 48 小時。加入適當的水停止反應，並使用 dichloromethane 萃取三次並收集有機層並加入硫酸鎂除水，過濾，迴旋濃縮移除溶劑，可得白色固體。進一步以管柱層析純化此粗產物，以 CH₂Cl₂-hexane (1:1 v/v) 的比例為沖提液，可以得到白色固體化合物 **17**，產率 70%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, fluorene), 7.37~7.28 (m, 10H, fluorene), 6.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, C₆H₃), 6.62 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, C₆H₃), 5.10 (s, 4H, OCH₂), 4.62 (s, 2H, OCH₂), 1.95~1.91 (m, 8H, CH₂), 1.12~0.97 (m, 24H, CH₂), 0.74 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H, CH₃), 0.64~0.56 (m, 8H, CH₂).

(3,5-Bis(4-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)benzyloxy)phenyl)methanol (化合物 18)



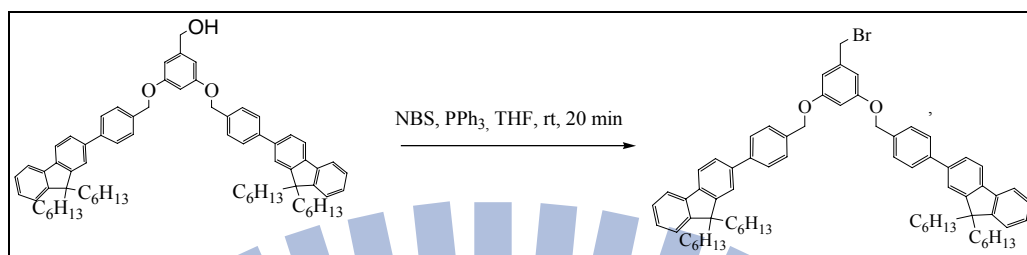
合成的化合物的 **18** 方法與化合物 **17** 方法相同，僅將化合物 **15** 置換成為化合物 **16**。管柱分離後的產率為 70%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.74~7.68 (m, 4H, fluorene), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, C₆H₄), 7.56~7.49 (m, 4H, fluorene), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, C₆H₄), 7.33~7.25 (m, 6H, fluorene), 6.67 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, C₆H₃), 6.60 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, C₆H₃), 5.07 (s, 4H, OCH₂), 4.61 (s, 2H, OCH₂), 1.95~1.91 (m, 8H, CH₂), 1.12~0.97 (m, 24H, CH₂), 0.74 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H, CH₃), 0.64~0.56 (m, 8H, CH₂).

G2F-Br 的合成(化合物 19)



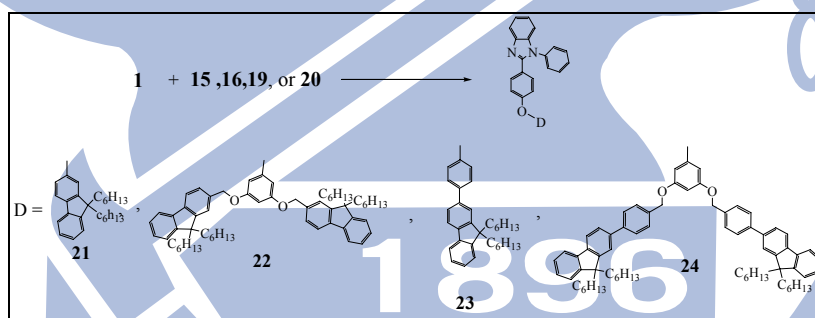
化合物 **19** 合成方式與化合物 **15** 相同，除了化合物 **13** 以化合物 **17** 置換。可拿到白色固體產率 70% 取代。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, fluorene), 7.41~7.25 (m, 10H, fluorene), 6.66 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H, C₆H₃), 6.62 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, C₆H₃), 5.09 (s, 4H, OCH₂), 4.39 (s, 2H, OCH₂), 1.95~1.91 (m, 8H, CH₂), 1.09~1.00 (m, 24H, CH₂), 0.74 (t, *J* = 7.2 Hz, 12H, CH₃), 0.56~0.53 (m, 8H, CH₂).

PhFG2-Br 的合成 (化合物 20)



化合物 20 合成方式與化合物 15 相同，除了化合物 13 以化合物 18 取代。可拿到白色固體產率 72%。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ 7.74~7.69 (m, 4H, fluorene), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, C_6H_4), 7.56~7.54 (m, 4H, fluorene), 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, C_6H_4), 7.34~7.26 (m, 6H, fluorene), 6.67 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, C_6H_3), 6.61 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H, C_6H_3), 5.09 (s, 4H, OCH_2), 4.43 (s, 2H, OCH_2), 1.99~1.95 (m, 8H, CH_2), 1.11~1.03 (m, 24H, CH_2), 0.73 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H, CH_3), 0.67~0.63 (m, 8H, CH_2).

含 Fluorene 外圍的樹枝狀配位基 G1F, G2F, PhFG1, 和 PhFG2 的合成 (化合物 21-24)



化合物 21-24 為相似的合成方式，僅以化合物 21 例說明：化合物 1 (0.73 g, 2.5 mmol), K_2CO_3 (0.35 g, 2.5 mmol), 與化合物 15 (1.06 g, 2.5 mmol) 溶解於 30 mL 的 DMF。此化合物在 $100^\circ C$ 加熱 24 小時。待其冷卻，加入適量的水，並以 dichloromethane 萃取三次，收集有機層並加入硫酸鎂除水，過濾，並以迴旋濃縮移除溶劑，可得白色固體。進一步以管柱層析純化此粗產物，以 CH_2Cl_2 -hexane (1:5 v/v) 的比例為沖提液，可以得到白色固體化合物 21 產率 73%。 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): δ 7.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.55~7.43 (m, 5H), 7.35~7.27 (m, 8H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, C_6H_4), 5.10 (s, 2H, OCH_2), 1.94~1.90 (m, 4H, CH_2), 1.10~1.00 (m, 12H, CH_2), 0.74 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, CH_3), 0.60~0.58 (m, 4H, CH_2). FABMS: m/z 633.3 ($M+H$)⁺. Anal. Calcd. for $C_{45}H_{48}N_2O$: C

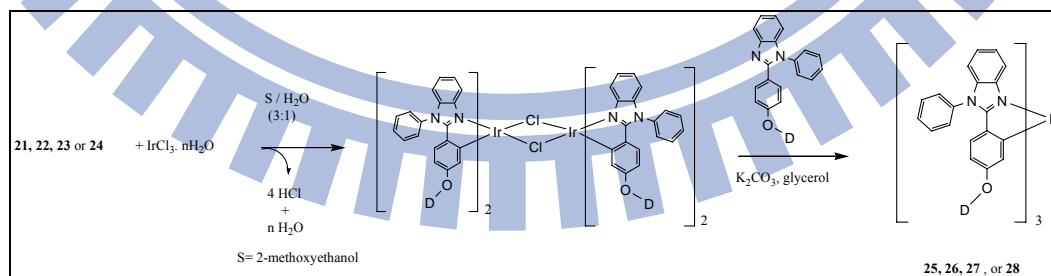
85.40, H 7.64, N, 4.43. Found: C 85.24, H 7.79, N 4.35。

G2F (化合物 **22**): 白色固體, 產率 75%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.68~7.60 (m, 8H), 7.54~7.46 (m, 3H), 7.38~7.18 (m, 13H), 6.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, C_6H_3), 6.62 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H, C_6H_3), 5.09 (s, 4H, OCH_2), 4.99 (s, 2H, OCH_2), 1.94~1.86 (m, 8H, CH_2), 1.09~0.99 (m, 24H, CH_2), 0.73 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H, CH_3), 0.65~0.54 (m, 8H, CH_2). FABMS: m/z 1101.9 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{78}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_3$: C 85.05, H 8.05, N, 2.54. Found: C 85.15, H 8.22, N 2.60.

PhFG1 (化合物 **23**): 白色固體, 產率 56%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.55~7.45 (m, 9H), 7.31~7.28 (m, 6H), 7.22~7.18 (m, 2H), 6.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 5.09 (s, 2H, OCH_2), 1.99~1.96 (m, 4H, CH_2), 1.09~1.01 (m, 12H, CH_2), 0.73 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 0.66~0.64 (m, 4H, CH_2). FAB MS: m/z 709.5 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}$: C 86.40, H 7.39, N, 3.95. Found: C 86.54, H 7.40, N 3.67.

PhFG2 (化合物 **24**): 白色固體, 產率 56%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.02 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.71~7.61 (m, 10H), 7.55~7.47 (m, 12H), 7.34~7.27 (m, 9H), 7.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, C_6H_3), 6.62 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H, C_6H_3), 5.11 (s, 4H, OCH_2), 4.43 (s, 2H, OCH_2), 1.99~1.96 (m, 8H, CH_2), 1.09~1.01 (m, 24H, CH_2), 0.73 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H, CH_3), 0.66~0.64 (m, 8H, CH_2). FABMS: m/z 1253.8 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_3$: C 86.22, H 7.72, N, 2.23. Found: C 85.88, H 7.58, N 2.00.

Tris-銥金屬化合物 (**G1F**) $_3\text{Ir}$ 、(**G2F**) $_3\text{Ir}$ 、(**PhFG1**) $_3\text{Ir}$ 和 (**PhFG2**) $_3\text{Ir}$ 的合成 (化合物 **25-28**)



化合物 **25-28** 的合成方式請參考化合物 **8-10** 的合成步驟。

(**G1F**) $_3\text{Ir}$ (化合物 **25**): 黃色固體, 產率 56%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.57~7.45 (m, 21H), 7.28~7.24 (m, 12H), 7.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.06~7.02 (m, 6H),

6.81 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H), 6.72 (s, 3H), 6.60 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 6.39 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 6.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 4.87 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 4.79 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 1.90~1.86 (m, 12H, CH₂), 1.04~0.97 (m, 36H, CH₂), 0.74 (t, $J = 7.2$ Hz, 18H, CH₃), 0.60~0.56 (m, 12H, CH₂). MADLI-TOF: m/z 2087.5 (M+H)⁺. Anal. Calcd. for C₁₃₅H₁₄₁N₆O₃Ir: C 86.22, H 7.72, N, 2.23. Found : C 85.97, H 7.42, N 2.20.

(G2F)₃Ir (化合物 26) : 黃色固體, 產率 15%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.63~7.56 (m, 18H), 7.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 9H), 7.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 3H), 7.30~7.26 (m, 30H), 7.00~6.94 (m, 6H), 6.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 6.57~6.54 (m, 12H), 6.30 (s, 3H), 6.04 (s, 3H), 4.95 (s, 12H, OCH₂), 4.74 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 4.68 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 1.92~1.88 (m, 24H, CH₂), 1.06~0.97 (m, 72H, CH₂), 0.71~0.67 (m, 36H, CH₃), 0.58~0.53 (m, 24H, CH₂). MADLI-TOF: m/z 3494.8 (M+H)⁺. Anal. Calcd. for C₂₃₄H₂₆₁N₆O₉Ir: C 80.44, H 7.53, N, 2.41. Found: C 80.21, H 7.33, N, 2.25.

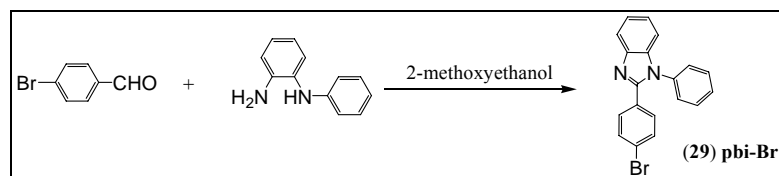
(PhFG1)₃Ir (化合物 27) : 黃色固體, 產率 40%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.67~7.63 (m, 6H), 7.52~7.46 (m, 12H), 7.41 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 7.40~7.32 (m, 9H), 7.32~7.28 (m, 9H), 7.24~7.22 (m, 9H), 7.00 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 6.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 3H), 6.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 6.66 (d, $J = 2.4$ Hz, 3H), 6.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 6.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H), 6.22 (dd, $J = 8.4$ and 2.4 Hz, 3H), 4.77 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 4.74 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 1.88~1.80 (m, 12H, CH₂), 1.10~1.02 (m, 36H, CH₂), 0.72 (t, $J = 7.2$ Hz, 18H, CH₃), 0.66~0.63 (m, 12H, CH₂). MADLI-TOF: m/z 2316.4 (M+H)⁺. Anal. Calcd. for C₁₅₃H₁₅₃N₆O₃Ir: C 79.34, H 6.66, N, 3.63. Found: C 78.97, H 6.33, N, 3.35.

(PhFG2)₃Ir (化合物 28) : 黃色固體, 產率 10%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.74~7.69 (m, 12H), 7.65~7.60 (m, 12H), 7.57~7.50 (m, 21H), 7.45~7.42 (m, 15H), 7.36~7.28 (m, 21H), 6.98~6.92 (m, 6H), 6.88~6.83 (m, 3H), 6.71~6.64 (m, 6H), 6.54~6.45 (m, 15H), 4.95 (s, 12H, OCH₂), 4.74 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 4.68 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, OCH₂), 1.92~1.88 (m, 24H, CH₂), 1.06~0.97 (m, 72H, CH₂), 0.71~0.67 (m, 36H, CH₃), 0.58~0.53 (m, 24H, CH₂). MADLI-TOF: m/z 3951.3 (M+H)⁺. Anal. Calcd. for C₂₇₀H₂₈₅N₆O₉Ir: C 82.09, H 7.27, N, 2.13. Found : C 81.71, H 7.23, N, 2.25.

2-4-2 高分子化合物的合成

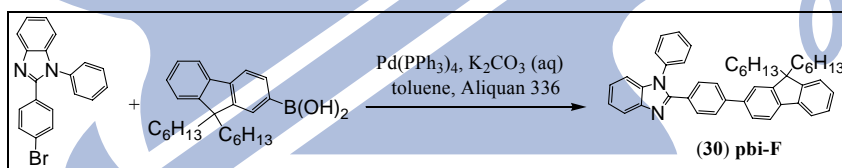
單體合成

2-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-1*H*-benzoimidazole (化合物 29, 代號 pbi-Br)



等當量的 *N*-Phenyl-*o*-phenylenediamine (50 mmol)和 4-bromobenzaldehyde (50 mmol)溶解於 50 毫升的 2-methoxyethanol。此混合物在氮氣下迴流 48 小時。冷卻至 60 °C 後，在真空系統下移除溶劑，並且將析出的固體以 100 毫升 dichloromethane 萃取三次。收集有機層並利用硫酸鎂乾燥除水後，利用迴旋濃縮移除有機溶劑，可得初產物。粗產物以二氯甲烷-正己烷 (1:1 v/v)經矽膠管柱層析可得化合物 **29**，產率約 60%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.35-7.29 (m, 4H), 7.24~7.20 (m, 1H), 7.15-7.02 (m, 7H). FABMS: *m/z* 348.9 (M)⁺. Anal. calcd. for C₁₉H₁₃BrN₂: C, 65.35; H, 3.75; N, 8.02. Found : C, 65.22; H, 3.78; N, 8.01

2-(4-(9,9-Dihexyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzimidazole (化合物 **30**，代號 **pbiF**)



在 250 毫升的雙頸瓶置入化合物 **29** (1.39 g, 4 mmol)，與 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene (1.73 g, 4 mmol)，與催化劑 tetrakis(triphenylphosphine)palladium (100 mg, 0.04 mmol) 並在真空下攪拌 30 分鐘。之後此混和物在抽慣氮氣之後加入 40 毫升混何溶液 (甲苯溶液: 2 M K₂CO₃ (aq) = 1:1))，然後加熱至迴流溫度 24 小時。待其冷卻後，加入少許水停止反應，並且用二氯甲烷萃取數次。收集有機層並利用硫酸鎂乾燥除水後，利用迴旋濃縮移除有機溶劑，可得粗產物。粗產物以二氯甲烷-正己烷 (1:4 v/v) 經矽膠管柱層析可得化合物 **30**，產率約 40%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 8.19 (s, 1H), 7.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.58~7.53 (m, 4H), 7.41~7.27 (m, 8H), 2.01~1.97 (m, 4H), 1.13~1.03 (m,

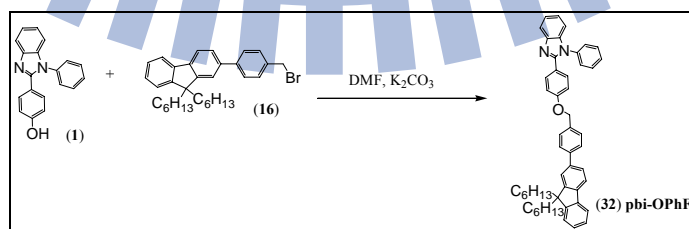
20H), 0.75 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 0.66~0.63 (m, 4H). FABMS: m/z 659.2 (M+H)⁺ Anal. calcd. for C₄₄H₄₆N₂: C, 87.66; H, 7.69; N, 4.65. Found : C, 87.42; H, 7.78; N, 4.41

2-(4-(4-Bromobenzoyloxy)phenyl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazole (化合物 **31**, 代號 **pbiOPh-Br**)



化合物**1** (1.66 g, 5.8 mmol), K₂CO₃ (1.0 g, 5.88 mmol), 與4-bromobenzyl bromide (1.45 g, 5.88 mmol) 溶解於30毫升DMF溶劑並加熱到100°C反應24個小時。待其冷卻後，以真空系統移除DMF溶劑。加入少許水停止反應，並且用二氯甲烷萃取數次。收集有機層並利用硫酸鎂乾燥除水後，利用迴旋濃縮移除有機溶劑，可得粗產物。粗產物以二氯甲烷-正己烷 (1 : 3 v/v) 經矽膠管柱層析可得化合物**31**，產率約73%。
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ 7.88 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.54~7.46 (m, 7H), 7.35~7.21 (m, 7H), 6.86 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.97 (s, 2H). FABMS: m/z 455.1 (M+H)⁺ Anal. calcd. for C₂₆H₁₉BrN₂O: C, 68.58; H, 4.21; N, 6.15. Found : C, 68.32; H, 4.18; N, 6.21

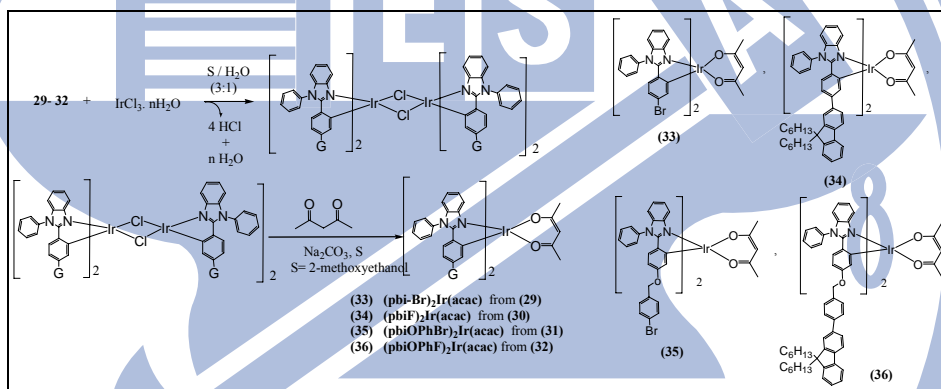
2-(4-(4-(9,9-Dihexyl-9*H*-fluoren-2-yl)benzyloxy)phenyl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazole (化合物 **32**, 代號 **pbiOPhF**)



化合物**32**合成方式與化合物**31**相同，除了將化合物4-bromobenzyl bromide以化

化合物**16**取代。可拿到白色固體產率72%。White solid. Yield = 56%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.55~7.45 (m, 9H), 7.31~7.28 (m, 6H), 7.22~7.18 (m, 2H), 6.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 5.09 (s, 2H, OCH_2), 1.99~1.96 (m, 4H, CH_2), 1.09~1.01 (m, 12H, CH_2), 0.73 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 0.66~0.64 (m, 4H, CH_2). FAB MS: m/z 709.5 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$. Anal. Calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}$: C 86.40, H 7.39, N, 3.95. Found: C 86.54, H 7.40, N 3.67.

合成**(pbi-Br) $_2$ Ir(acac)**、**(pbiF) $_2$ Ir(acac)**、**(pbiOPh-Br) $_2$ Ir(acac)**與**(pbiOPhF) $_2$ Ir(acac)**
(化合物 **33-36**)



這四個化合物與化合物**5-7**有相同的合成步驟，請參考本論文化合物**5**的合成步驟。

(pbi-Br) $_2$ Ir(acac) (化合物**33**): 黃色固體，產率75%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.68-7.63 (m, 8H), 7.60-7.58 (m, 4H), 7.32-7.27 (m, 4H), 7.14-7.11 (m, 2H), 6.64 (dd, $J = 8.0$ Hz and $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.49 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 6.38 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 5.25 (s, 1H), 1.84 (s, 6H). FABMS: m/z 986.0 (M) $^+$. Anal. calcd. for $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{IrN}_4\text{O}_2$: C, 52.29; H, 3.16; N, 5.67. Found: C, 52.55; H, 3.26; N, 5.56.

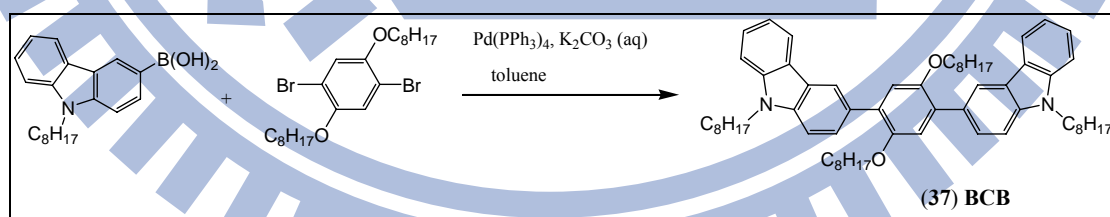
(pbiF) $_2$ Ir(acac) (化合物**34**): 橘色固體，產率70%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.87 (s, 2H), 7.88 (dd, $J = 7.2$ Hz and 1.6 Hz, 2H), 7.69-7.55 (m, 10H), 7.50-7.48 (m, 2H), 7.46 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.37-7.34 (m, 4H), 7.24-7.15 (m, 8H), 7.01 (s, 2H), 6.82 (s,

2H), 6.80 (dd, $J = 8.0$ Hz and 1.6 Hz, 2H), 6.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 5.29 (s, 1H), 1.91 (s, 6H), 1.90~1.58 (m, 8H), 1.13~1.03 (m, 24H), 0.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 12H), 0.66~0.63 (m, 8H). FABMS: m/z 1495.8 (M)⁺. Anal. calcd. for C₉₃H₉₃IrN₄O₂: C, 74.71; H, 6.54; N, 3.75. Found: C, 74.24; H, 6.75; N, 3.42.

(pbiOPh-Br)₂Ir(acac) (化合物 35): 黃色固體, 產率 40%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.70~7.60 (m, 8H), 7.46~7.41 (m, 2H), 7.27~7.18 (m, 10H), 7.10~7.05 (m, 4H), 6.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.46~6.44 (m, 2H), 6.12~6.02 (m, 4H), 5.21 (s, 1H), 4.57~4.54 (m, 4H), 1.83 (s, 6H). FABMS: m/z 1200 (M)⁺. Anal. calcd. for C₅₇H₄₃Br₂IrN₄O₄: C, 74.71; H, 6.54; N, 3.75. Found: C, 74.52; H, 6.35; N, 3.71.

(pbiOPhF)₂Ir(acac) (化合物 36): 黃色固體, 產率 42%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.73~7.69 (m, 6H), 7.63~7.56 (m, 6H), 7.50~7.45 (m, 14H), 7.30~7.28 (m, 8H), 7.13 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.07 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.49 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.15 (dd, $J = 8.8$ and 1.6 Hz, 2H), 6.12 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 5.23 (s, 1H), 4.65~4.62 (m, 4H), 1.96~1.90 (m, 8H), 1.84 (s, 6H), 1.17~1.01 (m, 24H), 0.74~0.70 (m, 12H), 0.70~0.63 (m, 8H). FABMS: m/z 1706.8 (M)⁺. Anal. calcd. for C₁₀₇H₁₀₉IrN₄O₄: C, 75.28; H, 6.44; N, 3.28. Found: C, 75.72; H, 6.57; N, 3.06.

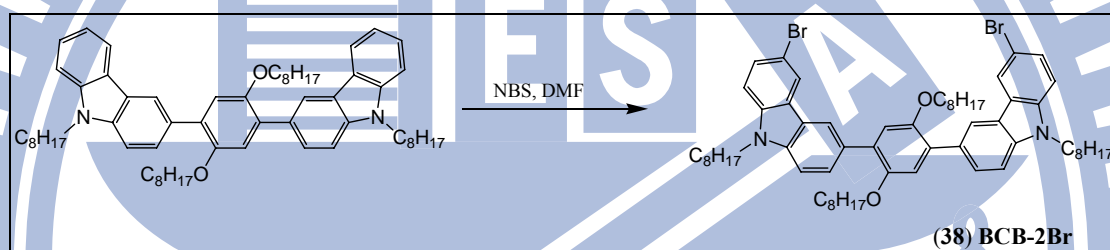
合成 **1,4-Bis(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-2,5-dioctyloxy-benzene** (化合物 37, BCB)



將 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene (4.92 g, 10 mmol) , 9-octyl-9H-carbazol-3-ylboronic acid (3.23 g, 10 mmol) 與 tetrakis(triphenylphosphine)palladium (120 mg) , 置於 250 毫升的雙頸瓶中然後在真空條件下攪拌 30 分鐘。然後在在氮氣下抽灌三次並置入 toluene 與水 H₂O (1:1, 40 mL)的混合溶液, 並加熱至迴流溫度。待其反應 24 小時後, 靜置冷卻, 加水

中止反應並以二氯甲烷萃取有機層數次，並以硫酸鎂除水，旋轉濃縮移除溶劑。所得的初產物可利用管柱層析法進行純化，沖提液使用 CH_2Cl_2 和 *n*-hexane (1:20 體積比)。產物 **37** 為黃色油狀物，產率 75%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.36 (s, 2H), 8.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.47-7.39 (m, 6H), 7.24-7.19 (m, 2H), 7.15 (s, 2H), 4.31 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.96 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 1.92-1.88 (m, 4H), 1.70-1.66 (m, 4H), 1.41-1.16 (m, 40H), 0.86 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 0.80 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H). FABMS: m/z 889.4 (M)⁺.

合成 1,4-Bis(6-bromo-9-octyl-9*H*-carbazol-3yl)-2,5-dioctyloxy-benzene (化合物 **38**, **BCB-2Br**)



將化合物 **9** (7.3 g, 8.2 mmol) 溶解於 20 毫升的 DMF 溶液中置入 250 毫升圓底瓶，然後將 *N*-bromosuccinimide (NBS) (3.06 g, 17.2 mmol) 溶解於 20 毫升 DMF，然後慢慢滴入上述溶液中。兩者混合後，在室溫攪拌 12 小時後，加水中止反應並以二氯甲烷萃取有機層數次，並以硫酸鎂除水，旋轉濃縮移除溶劑。所得的初產物可利用管柱層析法進行純化，沖提液使用 CH_2Cl_2 和 *n*-hexane (1:10 體積比) 可化合物 **38** 為白色固體，產率 80%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.29 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 8.20 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.77 (dd, $J = 8.4$ and $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J = 8.7$ and 1.8 Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.12 (s, 2H), 4.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.97 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 1.89-1.81 (m, 4H), 1.73-1.64 (m, 4H), 1.41-1.16 (m, 40H), 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 0.79 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H). FABMS: m/z 1044.4 (M)⁺.

利用 Suzuki cross-coupling 合成高分子聚合物

所有高分子化合物合成如下：在一個 50 毫升的雙頸瓶，置入

tricaprylylmethylammonium chloride (Aliquat 336) (依總反應物的 20 wt%), 1 mmol 的雙硼單體, 1 mmol 的雙溴單體, 與催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.005 當量) 在真空下攪拌 30 分鐘。在真空系統抽灌氮氣三次後, 加入一毫升的 toluene 溶劑與 1 毫升的 2M K_2CO_3 水溶液, 然後加熱到 100°C 在氮氣下反應 48 小時。加熱過後, 先後再分別加入 100 毫克的 2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene 與 0.5 毫升的 bromobenzene 再分別反應 12 小時, 以接在所反應完的高分子兩端。待其冷卻後, 將此混合溶液以甲醇與水 (100 mL, 2:1 v/v) 做再沈降, 此時高分子會從溶液中析出。將此高分子過濾後, 再分別以丙酮, 與正己烷洗滌高分子, 此時未反應單體會隨溶劑移除。最後以快速的管柱層析 (flash chromatography) 分離不同分子量大小的高分子以及催化劑。(溶解度不好的高分子如: $\text{PF}_{50}\text{D}_{50}$, $\text{PF}_{50}\text{D}_{47}(\text{pbi})\text{Ir}_3$, $\text{PF}_{50}\text{D}_{40}(\text{pbi})\text{Ir}_{10}$ 不以管柱層析分離。)

PF_{95}D_5 (P1): 綠色固體, 產率 60%。Anal. Calcd for $(\text{C}_{29}\text{H}_{40})_{95}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S})_5$: C, 89.38; H, 10.20. Found: C, 88.78; H, 9.86。 $M_w = 20700$ Da, PDI = 1.95。

$\text{PF}_{80}\text{D}_{20}$ (P2): 綠色固體, 產率 58%。Anal. Calcd for $(\text{C}_{29}\text{H}_{40})_{80}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S})_{20}$: C, 88.53; H, 9.63. Found: C, 87.63; H, 9.04。 $M_w = 28000$ Da, PDI = 1.70。

$\text{PF}_{50}\text{D}_{50}$ (P3): 綠色固體, 產率 43%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.54 (s, dibenzothiophene ring), 7.97 (d, $J = 8.8$ Hz, dibenzothiophene ring), 7.90~7.77 (m, dibenzothiophene and fluorine ring), 7.69~7.60 (m, fluorine ring), 2.12 (br, $\beta\text{-CH}_2$), 1.15~1.00 (m, CH_2), 0.90~0.75 (m, CH_2 and CH_3). Anal. Calcd for $(\text{C}_{29}\text{H}_{40})_{50}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S})_{50}$: C, 86.27; H, 8.11. Found: C, 85.77; H, 7.98。 $M_w = 8560$ Da, PDI = 1.42。

$\text{PF}_{95}\text{D}_{05}$ (P4): 灰色固體, 產率 70%。Anal. Calcd for $(\text{C}_{29}\text{H}_{40})_{95}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{S})_5$: C, 89.00; H, 10.15. Found: C, 88.24; H, 9.73。 $M_w = 49000$ Da, PDI = 1.85。

$\text{PF}_{80}\text{D}_{020}$ (P5): 灰色固體, 產率 55%。Anal. Calcd for $(\text{C}_{29}\text{H}_{40})_{80}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{S})_{20}$: C, 86.93; H, 9.45. Found: C, 86.34; H, 9.03。 $M_w = 19600$ Da, PDI = 1.86。

$\text{PF}_{50}\text{D}_{050}$ (P6): 灰色固體, 產率 70%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 8.17~8.10 (m, dibenzothiophene-*S,S*-dioxide ring), 7.96~7.87 (m, dibenzothiophene-*S,S*-dioxide

ring), 7.84~7.81 (m, dibenzothiophene-*S,S*-dioxide and fluorine ring), 7.69~7.60 (m, fluorine ring), 2.12 (br, β -CH₂), 1.15~1.00 (m, CH₂), 0.90~0.75 (m, CH₂ and CH₃). Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₁₂H₆O₂S)₅₀: C, 81.69; H, 7.68. Found: C, 80.78; H, 7.56. M_w = 5310 Da, PDI = 1.32.

PF₇₇D₂₀(pbi)Ir₃ (P7): 棕色固體, 產率 60%。 Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₇₇(C₁₂H₆S)₂₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₃: C, 86.69; H, 9.20; N, 0.47. Found: C, 87.59; H, 9.13; N, 0.39. M_w = 20900 Da, PDI of 1.83.

PF₇₀D₂₀(pbi)Ir₁₀ (P8): 黃色固體, 產率 55%。 Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₇₀(C₁₂H₆S)₂₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₁₀: C, 82.88; H, 8.32; N, 1.43. Found: C, 82.59; H, 8.49; N, 1.59. M_w = 9110 Da, PDI of 1.61.

PF₅₀D₄₇(pbi)Ir₃ (P9): 橘色固體, 產率 55%。 Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₁₂H₆S)₄₇(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₃: C, 84.45; H, 7.85; N, 0.55. Found: C, 84.24; H, 7.68; N, 0.43. M_w = 20900 Da, PDI = 1.83.

PF₅₀D₄₀(pbi)Ir₁₀ (P10): 橘色固體, 產率 45%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 8.54 (s, dibenzothiophene ring), 7.97 (d, J = 8.8 Hz, dibenzothiophene ring), 7.90~7.77 (m, dibenzothiophene and fluorine ring), 7.69~7.60 (m, fluorine ring), 2.12 (br, β -CH₂), 1.15~1.00 (m, CH₂), 0.90~0.75 (m, CH₂ and CH₃). Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₁₂H₆S)₄₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₁₀: C, 80.99; H, 7.34; N, 1.60. Found: C, 80.59; H, 7.49; N, 1.59. M_w = 8000 Da, PDI = 1.33.

PF₇₇D₄₀(pbiOPh)Ir₁₀ (P11): 黃色固體, 產率 55%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 8.54 (s, dibenzothiophene ring), 7.97 (d, J = 8.8 Hz, dibenzothiophene ring), 7.90~7.77 (m, dibenzothiophene and fluorine ring), 7.69~7.60 (m, fluorine ring), 2.12 (br, β -CH₂), 1.15~1.00 (m, CH₂), 0.90~0.75 (m, CH₂ and CH₃). Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₁₂H₆S)₄₀(C₅₇H₄₁IrN₄O₄)₁₀: C, 80.93; H, 7.20; N, 3.46. Found: C, 79.59; H, 7.49; N, 3.14. M_w = 10500 Da, PDI = 1.42.

PF₇₇Do₂₀(pbi)Ir₃ (P12) : 棕色固體，產率 55%。Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₇₇(C₁₂H₆SO₂)₂₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₃: C, 85.17; H, 9.05; N, 0.46. Found: C, 85.71; H, 8.60; N, 0.39。M_w = 16700 Da，PDI = 1.63。

PF₇₀Do₂₀(pbi)Ir₁₀ (P13) : 棕色固體，產率 63%。Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₇₀(C₁₂H₆SO₂)₂₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₁₀: C, 81.54; H, 8.19; N, 1.41. Found: C, 82.06; H, 8.16; N, 1.29。M_w = 17400 Da，PDI = 1.65。

PF₅₀Do₄₇(pbi)Ir₃ (P14) : 橘色固體，產率 45%。Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₁₂H₆SO₂)₄₇(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₃: C, 80.48; H, 7.48; N, 0.53. Found : C, 79.77; H, 7.24; N 0.34. M_w = 5600 Da，PDI = 1.51。

PF₅₀Do₄₀(pbi)Ir₁₀ (P15) : 橘色固體，產率 43%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 8.17~8.10 (m, dibenzothiophene-*S,S*-dioxide ring), 7.96~7.87 (m, dibenzothiophene-*S,S*-dioxide ring), 7.84~7.81 (m, dibenzothiophene-*S,S*-dioxide and fluorine ring), 7.69~7.60 (m, fluorine ring), 2.12 (br, β-CH₂), 1.15~1.00 (m, CH₂), 0.90~0.75 (m, CH₂ and CH₃). Anal. Calcd for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₁₂H₆SO₂)₄₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₁₀: C, 78.13; H, 7.08; N, 1.54. Found: C, 77.52; H, 6.78; N, 1.34。M_w = 3690 Da，PDI = 1.51。

PF₇₅BCB₂₅ (P16) : 亮綠色固體，產率 75%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 8.45~8.42 (d, carbarzole ring), 7.85~7.78 (m, fluorene or carbarzole ring), 7.72~7.65 (m, fluorene or carbarzole ring), 7.50~7.40 (m, fluorene ring), 7.19 (s, -C₆H₂-), 4.39~4.31 (m, N-CH₂), 4.00~3.95 (m, O-CH₂), 2.19~2.05 (fluorene-CH₂), 2.01~1.94 (m, -C₈H₁₇), 1.70~1.53 (m, -C₈H₁₇), 1.46~1.10 (m, -C₈H₁₇), 0.86~0.60 (m, -C₈H₁₇). Anal. calcd. for (C₂₉H₄₀)₇₅(C₆₂H₈₂N₂O₂)₂₅: C, 87.16; H, 9.92; N, 1.36. Found: C, 86.86; H, 9.82; N, 1.24. M_w = 33900 Da，DPI = 1.65。

PF₅₀BCB₅₀ (P17) : 灰色固體，產率 78%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 8.45~8.42 (d, carbarzole ring), 7.85~7.78 (m, fluorene or carbarzole ring), 7.72~7.65 (m, fluorene or carbarzole ring), 7.50~7.40 (m, fluorene ring), 7.19 (s, -C₆H₂-), 4.39~4.31 (m,

N-CH₂), 4.00~3.95 (m, O-CH₂), 2.19~2.05 (fluorene-CH₂), 2.01~1.94 (m, -C₈H₁₇), 1.70~1.53(m, -C₈H₁₇), 1.46~1.10 (m, -C₈H₁₇), 0.86~0.60 (m, -C₈H₁₇). Anal. calcd. for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₆₂H₈₂N₂O₂)₅₀: C, 85.66; H, 9.64; N, 2.20. Found: C, 84.32; H, 9.32; N, 2.24. $M_w = 10700$ Da, DPI = 2.08.

PF₇₄BCB₂₄(pbi)Ir₂ (P18) : 黃綠色固體, 產率 72 %。 Anal. calcd. for (C₂₉H₄₀)₇₄(C₆₂H₈₂N₂O₂)₂₄(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₂: C, 86.40; H, 9.73; N, 1.52. Found : C, 85.44; H, 9.32; N, 1.43。 $M_w = 14400$ Da, DPI = 1.93。

PF_{72.5}BCB_{22.5}(pbi)Ir₅ (P19) : 黃色固體, 產率 72 %。 Anal. calcd. for (C₂₉H₄₀)_{72.5}(C₆₂H₈₂N₂O₂)_{22.5}(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₅: C, 85.29; H, 9.45; N, 1.74. Found: C, 84.82; H, 9.22; N, 1.44。 $M_w = 17900$ Da, DPI = 1.53。

PF₇₀BCB₂₀(pbi)Ir₁₀ (P20) : 黃色固體, 產率 72 %。 Anal. calcd. for (C₂₉H₄₀)₇₀(C₆₂H₈₂N₂O₂)₂₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₁₀: C, 83.49; H, 8.99; N, 2.11. Found: C, 82.87; H, 9.12; N, 2.20。 $M_w = 16300$ Da, DPI = 1.69。

PF₆₀BCB₂₀(pbi)Ir₂₀ (P21) : 黃色固體, 產率 72%。 ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 8.45~8.42 (d, carbarzole ring), 7.80~7.65 (m, fluorene or carbarzole ring), 7.54~7.38 (m, fluorene ring), 7.19~7.16 (m, -C₆H₂-), 7.04~7.03 (m, benzoimidazole ring), 6.75~6.70 (m, benzoimidazole ring), 6.44~6.43 (m, benzoimidazole ring), 4.39~4.31(m, N-CH₂), 4.00~3.95 (m, O-CH₂), 2.19~2.05 (fluorene-CH₂), 2.01~1.94 (m, -C₈H₁₇), 1.70~1.53(m, -C₈H₁₇), 1.46~1.10 (m, -C₈H₁₇), 0.86~0.60 (m, -C₈H₁₇). Anal. calcd. for (C₂₉H₄₀)₆₀(C₆₂H₈₂N₂O₂)₂₀(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₂₀: C, 80.04; H, 8.15; N, 2.92. Found: C, 78.24; H, 9.75; N, 2.42。 $M_w = 13600$ Da, DPI = 1.56。

PF₅₀BCB₄₈(pbi)Ir₂ (P22) : 棕色固體, 產率 85 %。 Anal. calcd. for (C₂₉H₄₀)₅₀(C₆₂H₈₂N₂O₂)₄₈(C₄₃H₃₁IrN₄O₂)₂: C, 85.10; H, 9.49; N, 2.29. Found: C, 84.41; H, 9.24; N, 1.79. A weight-average molecular weight (M_w) of 11400 Da and a DPI of 1.62 were obtained.

PF₅₀BCB₄₅(pbi)Ir₅ (P23) : 黃色固體, 產率 76 %。 Anal. calcd. for

$(C_{29}H_{40})_{50}(C_{62}H_{82}N_2O_2)_{45}(C_{43}H_{31}IrN_4O_2)_5$: C, 84.26; H, 9.28; N, 2.43. Found: C, 84.41; H, 9.24; N, 2.39. A weight-average molecular weight (M_w) of 10000 Da and a DPI of 1.66 were obtained.

PF₅₀BCB₄₀(pbi)Ir₁₀ (P24) : 棕色固體，產率 74 %。Anal. calcd. for $(C_{29}H_{40})_{50}(C_{62}H_{82}N_2O_2)_{40}(C_{43}H_{31}IrN_4O_2)_{10}$: C, 82.85; H, 8.91; N, 2.66. Found: C, 82.41; H, 8.64; N, 2.38。 $M_w = 10400$ Da，DPI = 2.08。

PF₅₀BCB₃₀(pbi)Ir₂₀ (P25) : 棕色固體，產率 74%。¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 8.45~8.42 (d, carbarzole ring), 7.80~7.65 (m, fluorene or carbarzole ring), 7.54~7.38 (m, fluorene ring), 7.19~7.16 (m, -C₆H₂-), 7.04~7.03 (m, benzoimidazole ring), 6.75~6.70 (m, benzoimidazole ring), 6.44~6.43 (m, benzoimidazole ring), 4.39~4.31(m, N-CH₂), 4.00~3.95 (m, O-CH₂), 2.19~2.05 (fluorene-CH₂), 2.01~1.94 (m, -C₈H₁₇), 1.70~1.53(m, -C₈H₁₇), 1.46~1.10 (m, -C₈H₁₇), 0.86~0.60 (m, -C₈H₁₇). Anal. calcd. for $(C_{29}H_{40})_{50}(C_{62}H_{82}N_2O_2)_{30}(C_{43}H_{31}IrN_4O_2)_{20}$: C, 79.99; H, 8.18; N, 3.13. Found: C, 77.41; H, 7.14; N, 2.88。 $M_w = 11400$ Da，DPI = 1.96。

2-5 物理性質量測

2-5-1 氧化還原電位

CV 的原理是使用一直流電流，來觀察電位隨電流上升或下降的變化，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，我們可以得陰極峰電位(E_{pc})、陽極峰電位(E_{pa})、陰極峰電流(I_{pc})及陽極峰電流(I_{pa})，再配合 UV-Vis 的吸收光譜圖，利用下公式，即可求得 HOMO 及 LUMO 的值。

$$\text{HOMO} = E_{ox} + 4.8$$

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

其中氧化電位(E_{ox})以伏特為單位，式子中的 4.8 為以 ferrocene 為內標準或外標準之參考值， E_g 為 UV-Vis 光譜起始吸收位值，定為振動態為零之能量間隙。 E_{ox} 的求法為待測物之氧化電位與 ferrocene 之能量差，而的 E_g 求法則是利用 UV-Vis 光譜中吸收波長的值代入公式： $E_g = hv = hc/\lambda$ 。

2-5-2 量子產率的計算

在螢光中，量子產率(quantum yield)，是指發光分子的數目與被激發分子的總數比率，在這裡激發分子指的是激發態(singlet state)。一個高分子如螢光黃(fluorescein)，其量子產率在某條件下趨近於 1。根據 Beer-Lambert Law 的推導，可得到下列方程式：

$$F(\lambda) = \varepsilon(\lambda e) \phi_F f(\lambda) C l I_0 k$$

$F(\lambda)$ 螢光強度； $\varepsilon(\lambda e)$ 是在激發波長 λe 的莫耳吸收係數； ϕ_F 是量子產率， $f(\lambda)$ 是在波長 λ 下所有發射出螢光的比率； C 是螢光分子的濃度； l 是光徑長； I_0 是激發光強度； k 是常數。

此方程式成立的條件為 $\varepsilon(\lambda e) C l \ll 1$ 。根據上方程式，將標準物質與未知物質，調整在激發波長(λe)的吸收值相同的條件下，未知物質的量子產率為：

$$\phi_U = (A_S / A_U) \phi_S$$

A_S 、 A_U 分別表示 unknown 及 standard 物質在發射光譜的積分面積值。而本論文配位基 **bi** 使用 Coumarin 1 當作標準物質量子產率，用來與含有 diarylamine 的 **bi** 化合物比較。

2-5-3 外部量子效率的計算

由發光原理知 OEL 元件理論的外部量子效率(external quantum efficiency)可以式四表示：

$$\eta_{EL} = \alpha \cdot \gamma \cdot \eta_r \cdot \phi_f \dots\dots\dots(\text{式四})$$

α : 光子從元件放射的分率 $\alpha = 1 / (2n^2) \sim 20\%$

n : 材料的折射率 ($n=1.7$ in Alq_3 - based devices)

γ : 電子與電洞於發光層再結合的機率

最大值 $\gamma \sim 100\%$

η_r : 激發子形成的機率

單態 (single state) : 25% (fluorescence)

三重態 (triplet state) : 75% (phosphorescence)

ϕ_f : 螢光或磷光的量子產率

對大部分有機化合物而言為 50%~100%

由上式得知，在最理想的情形下，對於螢光材料而言，實際所能得到的外部量子效率約為 5%。對於磷光材料而言，實際所能得到的外部量子效率也大約有 20%。

2-6 元件製作與量測

2-6-1 ITO 玻璃的製作 (pattern)

1. ITO 玻璃之清潔

取裁尺寸為 $7.3 \times 8.5 \text{ cm}^2$ 的 ITO 玻璃，在室溫下，以中性清潔液：去離子水=1：10 的混合溶液，去離子水，與異丙醇先後再超音波震盪器中震盪 10 分鐘，最後以氮氣吹乾。

2. 光阻劑 (photoresist, PR) 之旋轉塗佈 (spin coating)

取清潔過後之 ITO 玻璃，在旋轉塗佈機上，均勻將光阻劑塗佈在 ITO 玻璃表面上，啟動旋轉塗佈機，以轉數 2500 轉，時間 40 秒，接著在烤箱以 100°C 烘烤 30 分鐘，待其冷卻後進行曝光顯影。

3. 曝光顯影 (exposure and development)

將上述處理之塗佈光阻劑之 ITO 玻璃，在曝光機中以 mask 覆蓋在 ITO 表面上，曝

光時間為 40 秒，曝光之後，浸泡於所配製之顯影劑，待其顯影完成後，以清水清潔，再置於 120 °C 的烘箱 30 分鐘。

4. ITO 玻璃之蝕刻 (etching)

配製去離子水：濃鹽酸：硝酸=50：45：5 (v/v) 之溶液，將完成曝光顯影之 ITO 玻璃浸泡於上述溶液，15 分鐘後取出 ITO 玻璃後以清水清潔 ITO 玻璃，待其乾燥後，保持在乾淨的地方。

2-6-2 元件之製作

於元件製作前，蒸鍍機的膜厚偵測器必須先進行 tooling factor 的校正，以確保所蒸鍍的膜厚與實際的膜厚一致，所使用的材料為 TPBI，偵測膜厚的儀器為石英震盪器。若所合成的材料需用旋轉塗佈的方式製成薄膜，則在清洗 ITO 玻璃之後，玻璃經電漿清潔過後，將 ITO 玻璃置於旋轉塗佈機上，將 PEDOT 溶液以 0.2 μm 的過濾頭過濾後平均滴在 ITO 玻璃上，以 6000 rpm/40 秒之後放入烘箱中以 100 °C 烘 1 小時。等玻璃回到室溫後，再將化合物溶液以 0.5 (樹枝狀分子) 或 0.2 (高分子材料) μm 的過濾頭過濾後平均滴在 ITO 玻璃上，以 2800 rpm/40 秒的條件(轉速可依所需膜厚而改變)將化合物旋轉塗佈在 ITO 玻璃上，隨即將 ITO 玻璃固定在基板上，放入蒸鍍機中抽真空。等到腔體的真空度達到 2×10^{-5} torr 方可進行蒸鍍薄膜之步驟。蒸鍍薄膜之條件為有機物鍍膜速率控制在 2-3 $\text{\AA}/\text{s}$ 之間，將我們所期望的有機膜依序蒸鍍，而 LiF 之速率為 0.1-0.2 $\text{\AA}/\text{s}$ 其膜厚為 1 nm，陰極金屬鍍膜之速率鋁為 20 $\text{\AA}/\text{s}$ 其膜厚為 120 nm。蒸鍍結束後須等待金屬電極降溫，才可將腔體回充氮氣使之回復常壓。打開腔體後，取出元件時需要帶橡膠手套進行，以免影響元件性質。

2-6-3 Hole-only 與 electron-only 元件製作

Hole-only 與 electron-only 元件的製作方式如同 OLED 元件，為三明治的架構將待測物置於陰陽兩極之間。

Hole-only 元件在洗淨的 ITO 玻璃上，以旋轉塗佈法鋪上一層約 50 nm 厚的 PEDOT:PSS，在 100 °C 烘烤一小時候，置入手套箱。緊接著，將待測物利用旋轉

塗佈法以轉速 1000 rpm，40 秒使其成膜於 PEDOT 上層。最後，將 MoO_3 與鋁電極以真空蒸鍍法，分別鍍上 10 nm 與 120 nm，即為 Hole-only 元件。

Electron-only 元件的製作方式則用 2 nm 的 Cs_2CO_3 取代 hole-only 元件的 PEDOT，然後利用旋轉塗佈法，將待測物置於上述含 Cs_2CO_3 的 ITO 玻璃後，在以真空蒸度法分別鍍上 40 及 70 nm 的鈣與鋁電極，即為 electron-only 元件。



第三章 以 1,2-diphenyl-1*H*-benzimidazole 為配位基之銻金屬樹枝狀分子磷光材料

3-0 前言及研究動機

樹枝狀材料應用在發光二極體，我們已經在本論文的 1-6 章節介紹一些近幾年文獻報導。本論文也將分別討論所合成的兩個系列的樹枝狀化合物。先前，我們曾合成一系列 benzimidazole 配位基的小分子高磷光效率的銻金屬化合物[49]。這些化合物放光範圍可以從綠色光到紅色光，其電激發光 (electroluminescence, EL) 元件也有不錯的效率。

而有機電激發光材料中，樹枝狀分子之所以令人感到興趣的，主因為下：(1) 我們可以将立體阻礙較大的分子連接在發光團的附近，阻絕分子間相互的影響，這樣子的保護作用可以有效的避免螢光或磷光材料在濃度高或製成薄膜時因為分子與分子之間距離太近所產生的自我驟息現象 (self-quenching)；(2) 核心的放光可以經由能量轉移將外圍片段 (peripheries) 所吸收的能量傳到發光團而有增強的效果。這種經由能量轉移而將能量集中到中央的效應又可以稱作光收成 (light-harvesting)[92] 或是天線效應 (antenna effect)[93]；(3) 有電子或電洞傳遞能力的分子與結合發光團，則在原件中可以簡化元件的結構；(4) 同時也可以將特定的基團設計在樹枝狀分子的結構中來修飾分子的成膜性和溶解度，使得大分子量的樹枝狀分子可以用比較經濟的旋轉塗佈方式製成元件的薄膜而不會有相分離的問題。(5) 若可以合成出不同顏色的樹枝狀分子，只要給予適當的保護，使分子與分子之間不會能量轉移，即可以摻雜的方式將不同顏色的樹枝狀分子混合成白光。

在本論文中，我們將含 benzimidazole 配位基的磷光化合物延伸於樹枝狀分子，並且利用可液態製程 (solution-process) 的方式製作 OLED 元件。使用非共軛的 Fréchet-type 的 dendrons 在銻金屬的外端，是避免改變由銻金屬核心放光的光色。發綠光的 bis- 與 tris-cyclometalated 的銻金屬化合物，都以配位基 1,2-diphenyl-1*H*-benzimidazole 為架構。在本論文將討論其樹枝狀代數與元件效率之

間的關係。而增加 fluorene 的片段在樹枝狀外端，則是希望增加立體阻礙，避免分子之間的堆疊，造成元件能量的損失。

3-1 材料的合成方法

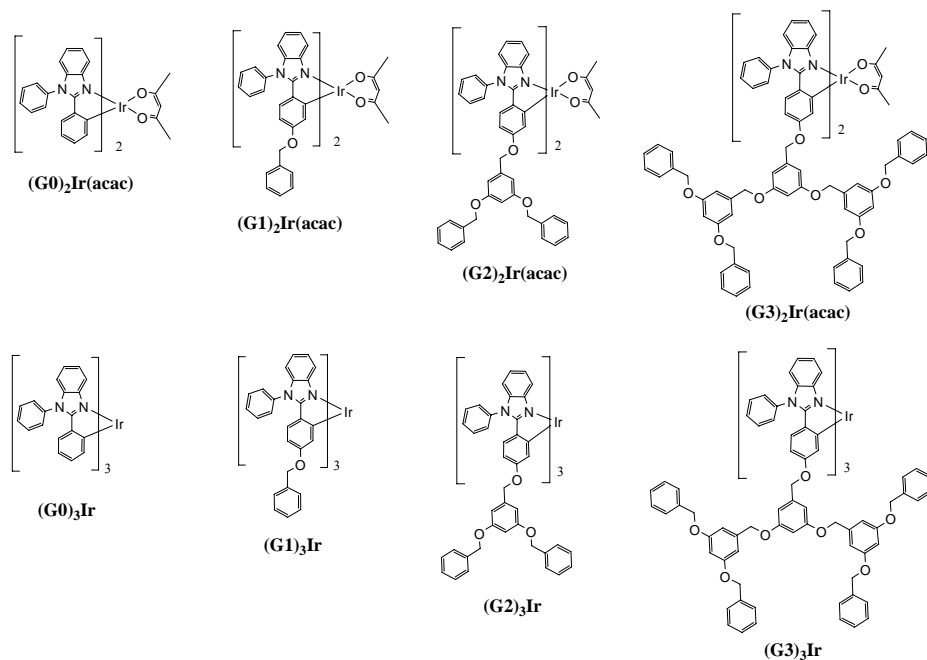


圖 41 第一個系列所含的樹枝狀化合物的化學結構

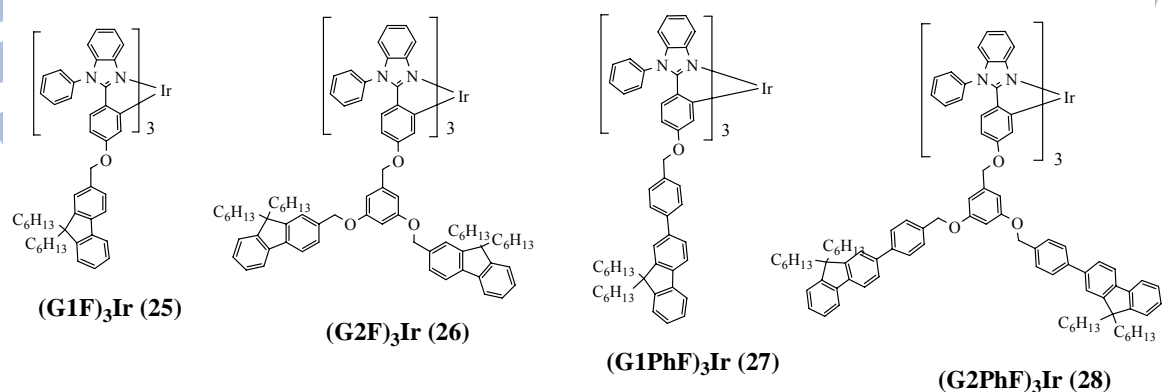


圖 42 第二個系列含 fluorene 為外圍的樹枝狀化合物的化學結構

本章將化合物分成兩個系列討論：第一個系列以 benzyl ether 為外圍 (periphery)，而第二個系列則將其外圍的 benzyl ether 部分改為立體位較大的 fluorene 取代，而化合物的結構列於圖 41 與圖 42。

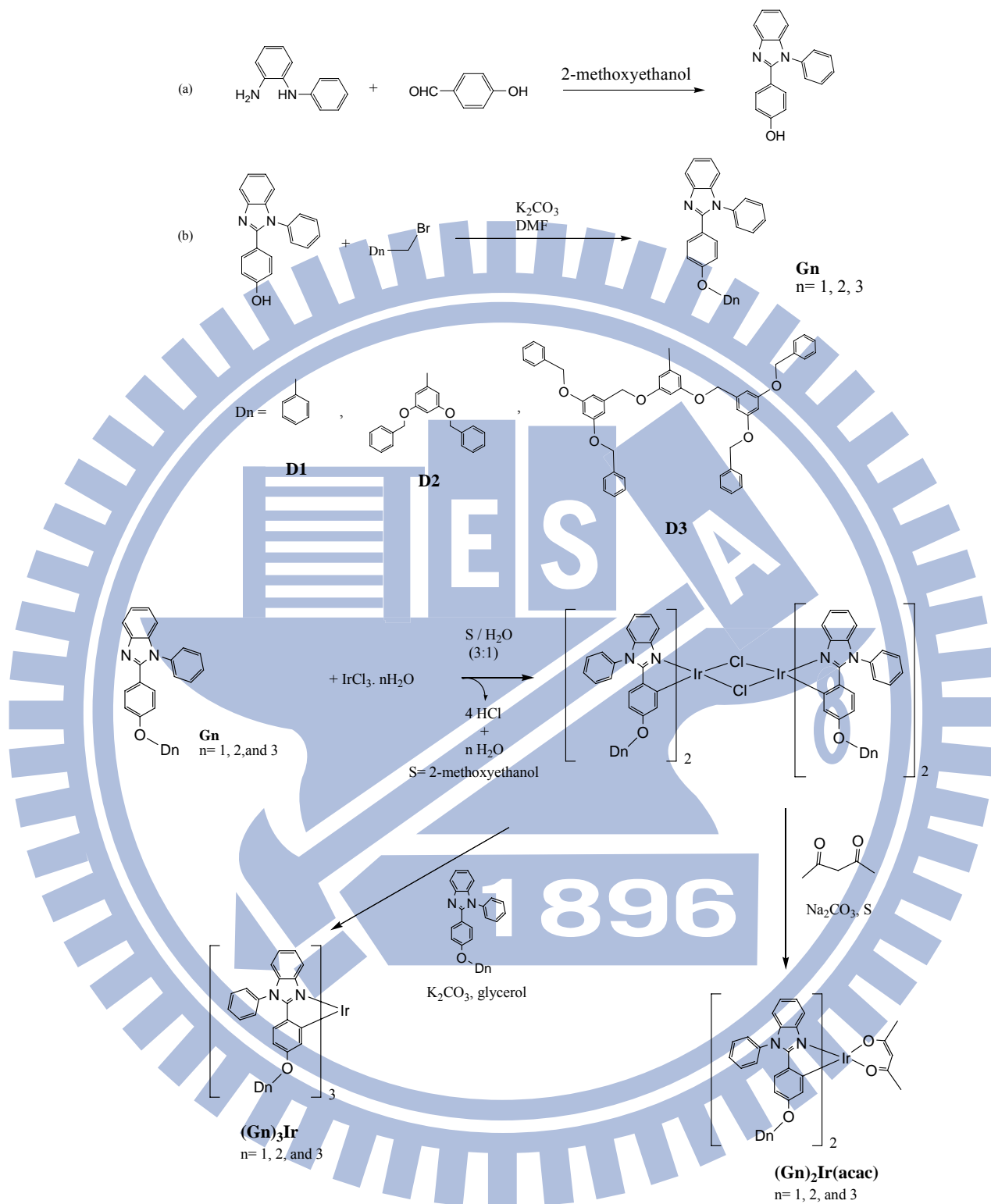
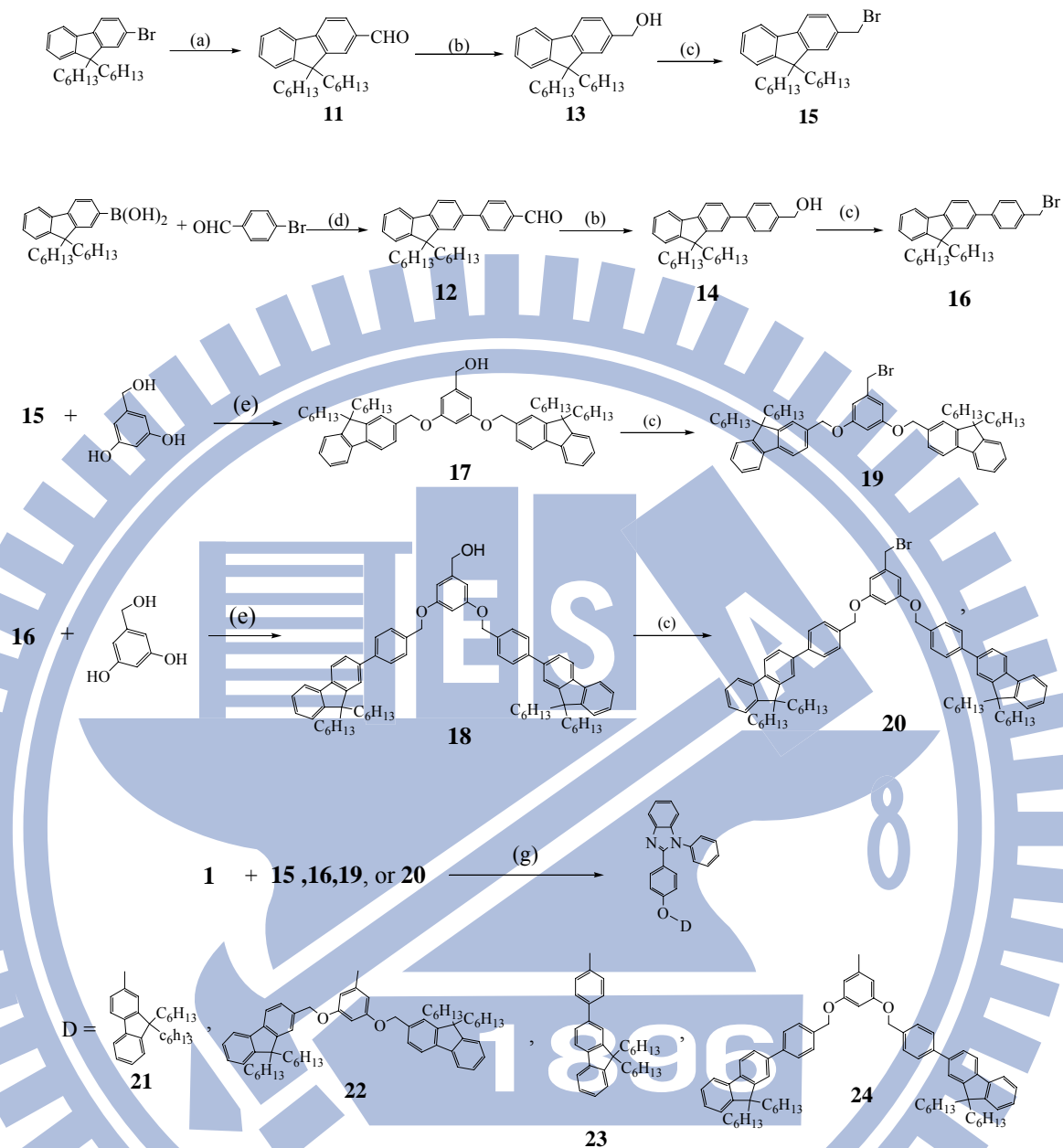


圖 43 樹枝狀配位基與銥金屬化合物 $(\text{Gn})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 和 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ ($n=1-3$)

本論文所合成的第一個系列的樹枝狀磷光材料 $(\text{Gn})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 與 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ ($n = 0, 1, 2, \text{ and } 3$)其化學結構表示圖 41，其樹枝狀的配位基合成過程表示於圖 43，

而 0 代的化合物，**G0**，**(G0)₂Ir(acac)**，與**(G0)₃Ir**，也已經在文獻中發表[49]。反應物 *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine 與 4-hydroxybenzaldehyde 可形成化合物 2-(phenol-4-yl)-1-phenyl-1*H*-benzimidazole (化合物 **1**)，並與 benzyl bromide dendrons (**Dn-CBr**) (**n = 1-3**) 於 DMF at 100 °C 可以形成樹枝狀配位基 **Gn** (化合物 **2-4**) (Scheme 1(b))，在此處的(**Dn-CBr**)可依照 Fréchet and Hawker 的文獻條件所得[94]。製備銱金屬樹枝化合物(**Gn**)₂Ir(acac)和(**Gn**)₃Ir(**n=1-3**)的合成步驟列於 Scheme 2。其合成方式分成兩個步驟：首先，IrCl₃·*n*H₂O 和 **G0-G3** 形成氯架橋的雙聚物，而後此雙聚物與 2,4-pentanedione 反應可得(**Gn**)₂Ir(acac) (化合物 **5-7**)，或加入額外的 **Gn** 與 glycerol 在反應溫度 190 °C 的反應可得(**Gn**)₃Ir (化合物 **8-10**)。

第二個系列為含 fluorene 為外圍的樹枝狀化合物，其樹枝狀配位基與銱金屬的合成策略，如下圖 44 所示。化合物 **11** 與化合物 **12** 可經起始物經 Bouveault aldehyde synthesis 與醋酸鈹催化的 Suzuki reaction 獲得。然後，化合物 **11** 與 **12** 用 NaBH₄ 將醛基還原成醇類，而分別得化合物 **13** 與 **14**。再將化合物 **13** 與 **14**，其用 NBS (*N*-bromosuccinimide)與 triphenylphosphine 將 hydroxymethyl 基團溴化成為 benzyl bromide 衍生物可分別得化合物 **15** 與 **16**。二代的樹枝狀分子的製備則由化合物 **15** 或 **16** 與 3,5-dihydroxybenzyl alcohol 反應，可以分別獲得含 hydroxymethyl 的化合物 **17** 和 **18**。然後將化合物 **17** 與 **18** 依化合物 **15** 的方式溴化成為含 benzyl bromide derivative 的化合物 **19** 與 **20**。化合物 **1** 則由等當量的 *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine 與 4-hydroxybenzaldehyde 合環而得。樹枝狀的配位基 **21-24** 則分別利用 benzyl bromide derivative 化合物 **15**、**16**、**19**、與 **20** 與化合物 **1** 經由 Williamson ether syntheses 而獲得，產率 30-90%。



(a) (i) BuLi, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, (ii) DMF (iii) H^+ ; (b) NaBH_4 , THF: MeOH = 1: 1, rt, 16h; (c) NBS, PPh_3 , THF, rt, 20 min; (d) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, acetone, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 16 h; (e) K_2CO_3 , 18-crown-6-ether, acetone, reflux, 24h; (f) 2-methoxyethanol, reflux, 16 h; (g) K_2CO_3 , DMF, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 16 h.

圖 44 樹枝狀配位基 21-24 的合成方式

含 fluorene 的樹枝狀銻金屬化合物 (化合物 25-28) 則與第一個系列中的銻金屬化合物 $(\text{Gn})\text{Ir}_3$ 合成方法相同，其以圖 45 表示。

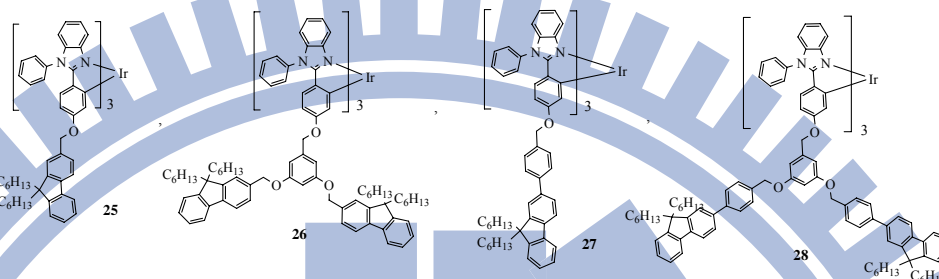
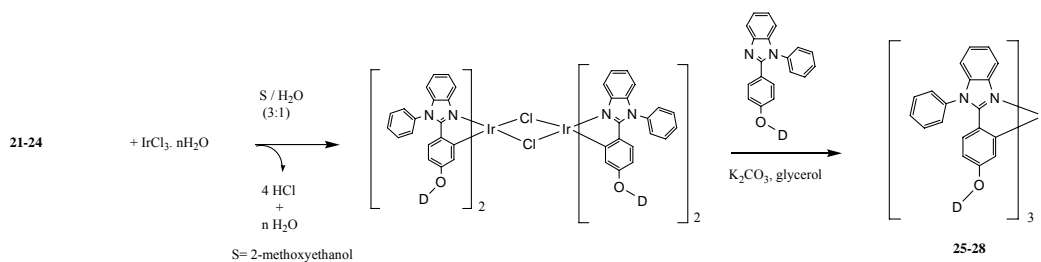


圖 45 樹枝狀銦金屬化合物 25-28 的合成方式

3-2 光學特徵之探討

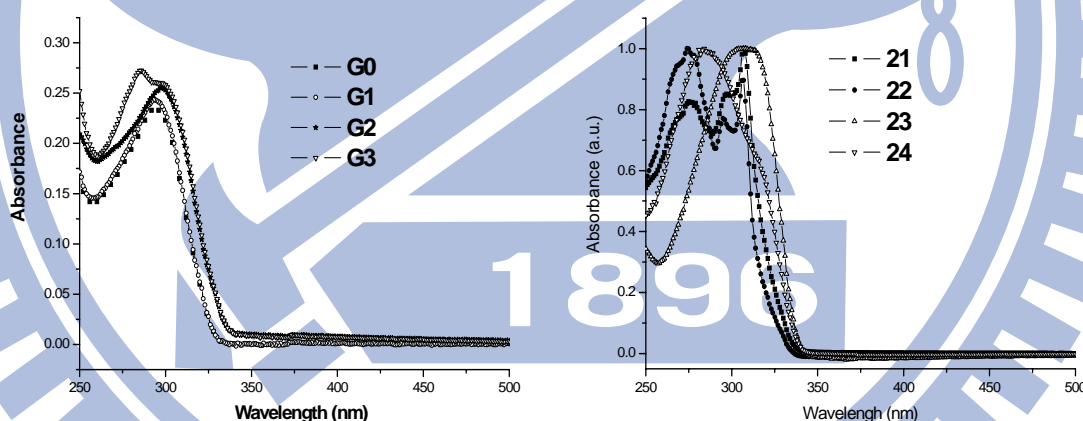


圖 46 兩系列配位基的吸收光譜

兩個系列之樹枝狀配位基與其銦金屬樹枝狀化合物其光物理特性分別列於表 1 與表 2。圖 46 為兩個系列配位基典型的吸收光譜，吸收光譜在約波長 300 nm ($\epsilon \sim 10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 我們將其特徵歸於 benzimidazoly 單位的 $\pi\text{-}\pi^*$ 躍遷。而 G3 觀察出在約波長 285 nm 為 benzenoids 的躍遷。第二個系列的配位基，則在波長 285 nm 有樹枝狀 fluorene 的吸收被觀測其消光係數 $\epsilon \sim 10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。圖 47 為兩個系列的銦金屬化合物，除了與配位基有相似的吸收特徵外，還可在

350-500 nm 觀察出微小的 metal-to-ligand charge transfer transitions，如： $^1\text{MLCT}$ and $^3\text{MLCT}$ 。

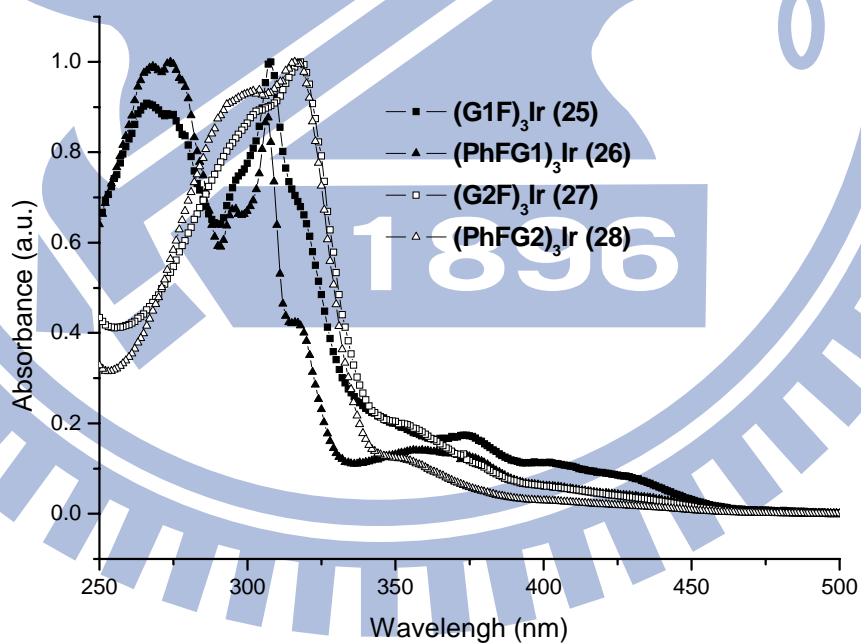
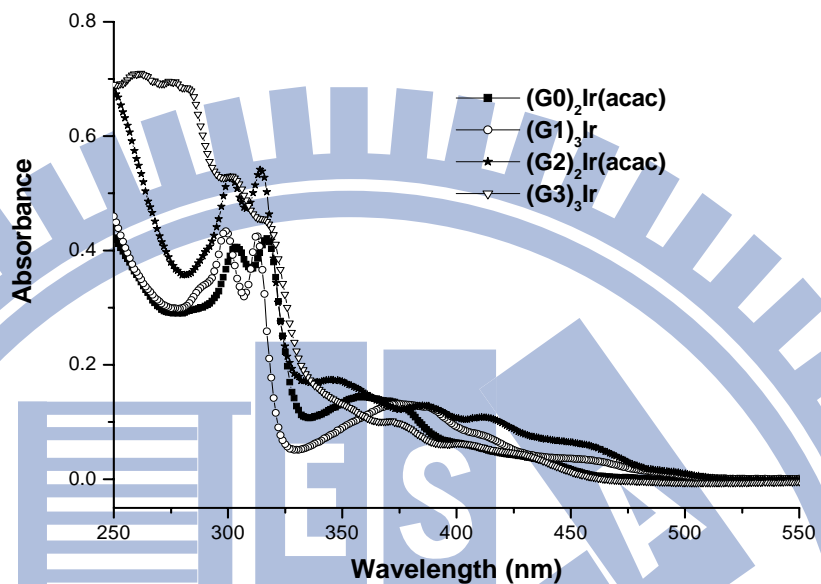


圖 47 兩個系列配位基與樹枝狀銱金屬的吸收光譜圖

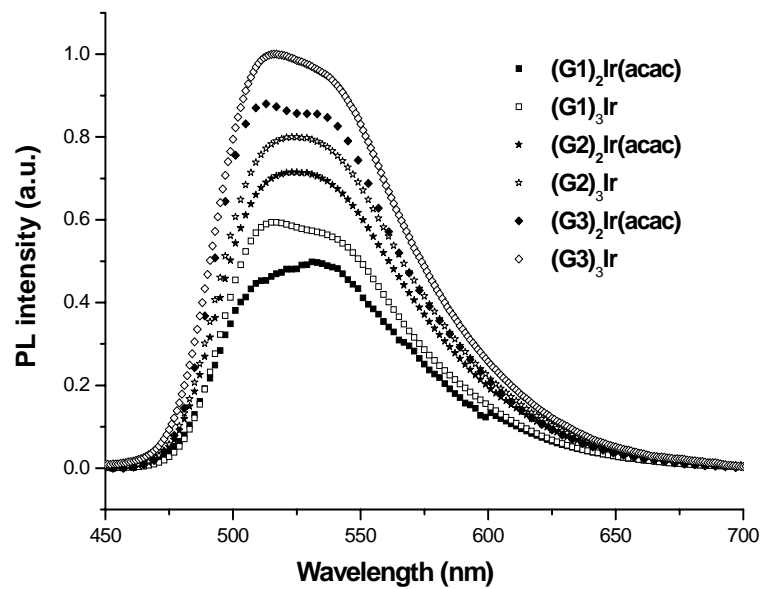
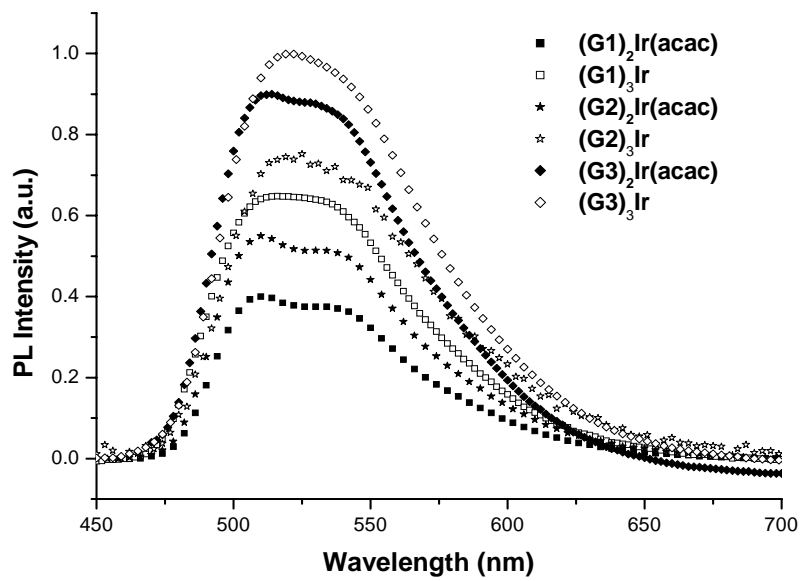


圖 48 第一個系列銱金屬化合物之放光光譜 (a)於甲苯溶劑 298 K 所量測，(b)固態薄膜

兩個系列的配位基在二氯甲烷溶液下，皆放射出紫藍色的色光。比較其銱金屬化合物，在甲苯溶劑與其固態薄膜均為綠色光，放光範圍在 510-530 nm。圖 48 與圖 49 為兩個系列銱金屬樹枝狀化合物在溶液與薄膜的放光光譜。所有的銱金屬化合物，在甲苯溶液中有不錯的量子產率($\Phi_p = 0.45-0.80$)，這說明單重態和三重態經軌域自旋耦合(spin-orbit coupling)是很有效率的。而薄膜的磷光量子產率 $\Phi_p =$

0.16-0.45 較液態低，則因為磷光分子堆疊增加分子間的相互作用力，因此量子產率相較較低。在實驗的觀察，不論是溶液或薄膜之中，代數較高化合物量子產率都明顯優於代數低的，我們推測是因為代數高的化合物，可以避免分子間的作用力之故。其銱金屬化合物的磷光的半生期在 $\tau = 1.25-1.97 \mu\text{s}$ 範圍與非樹枝狀的 $(\text{G0})_2\text{Ir}(\text{acac})$ ($\tau = 1.82 \mu\text{s}$)和 $(\text{G0})_3\text{Ir}$ ($\tau = 1.07 \mu\text{s}$)相差不多。

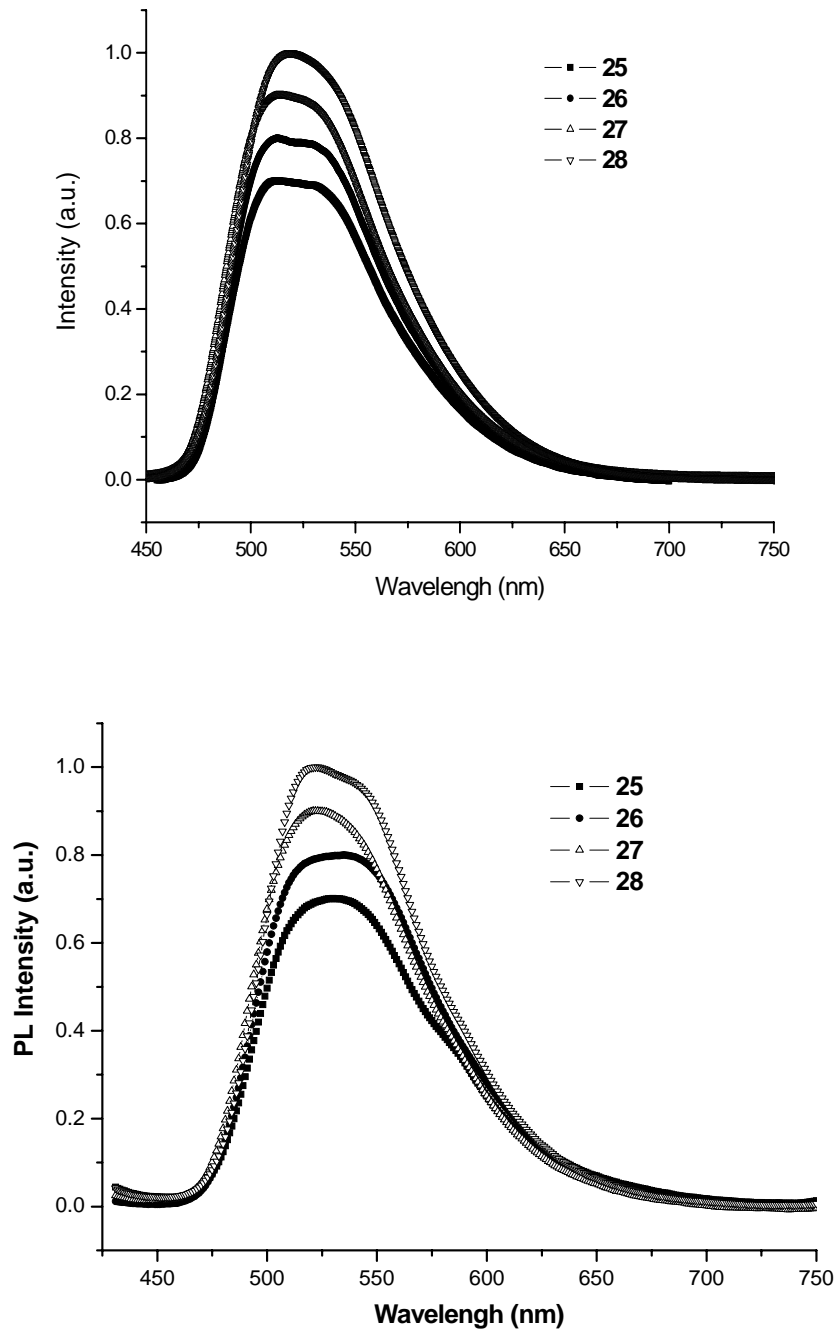


圖 49 第二個系列銱金屬化合物之放光光譜 (a)於甲苯溶劑 298 K 所量測，(b)固態薄膜

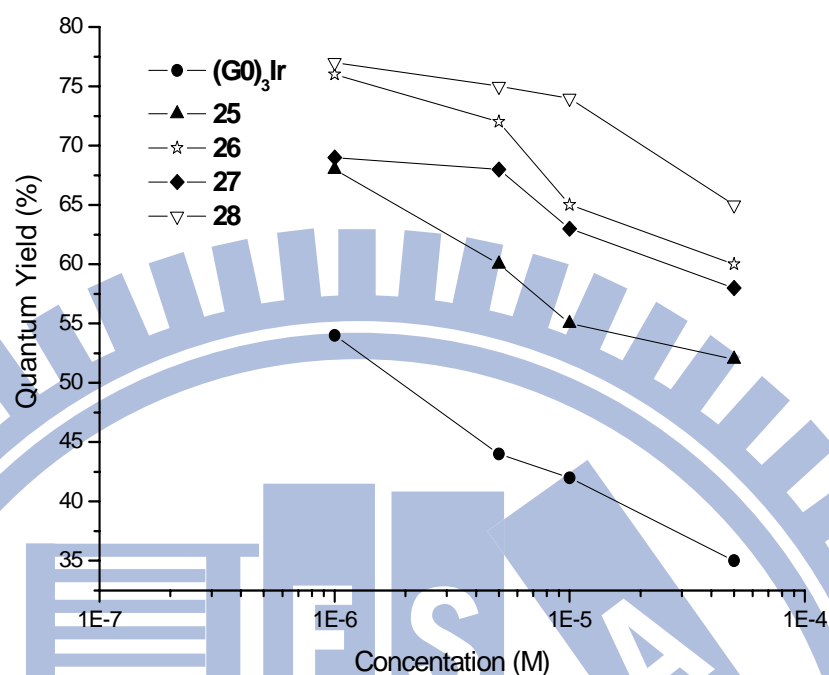


圖 50 第二個樹枝狀化合物與(G0)₃Ir 在各個濃度(10⁻⁶ M 到 10⁻⁴ M)於甲苯溶劑中磷光量子產率比較圖

我們量測第二個系列的銥金屬化合物磷光化合物半生期皆在 1.02 到 1.46 μ s 的範圍，比較其零代化合物，(G0)₃Ir，其半生期並無重大改變，顯然的樹枝狀外端的烷基(alkyl group)或乙醚基(alkyl group)並不會導致非輻射路徑(non-radiative decay pathways)的改變。而磷光效率隨著化合物大小增加而增加(如： $\Phi_P(27) > \Phi_P(25)$ 和 $\Phi_{PL}(28) > \Phi_{PL}(26)$)，或著隨著樹枝狀代數成長而增加(如： $\Phi_P(26) > \Phi_P(25)$ 和 $\Phi_P(28) > \Phi_P(27)$)。圖 50 表示化合物 25-28 在各濃度(10⁻⁶ M 到 5 \times 10⁻⁴ M)與(G0)₃Ir 做比較，更進一步指出樹枝狀分子能有效的避開分子堆疊，進而提升其磷光量子效率。與溶液中磷光效率相比較，在固態膜中則會因濃度產生驟熄(concentration quenching)，導致磷光效率下降，其範圍在 $\Phi_{PL}=0.15-0.33$ 的範圍。

表 1 配位基 Gn (n = 0-3)與銜金屬樹枝狀分子(Gn)₂Ir(acac) 與(Gn)₃Ir (n = 0-3)的光學性質

compound	λ_{abs}^a (log ϵ), (nm)	λ_{em} , (nm)	Φ_{PL}^c , (%)	λ_{em}^d , (nm)	Φ_{PL} (film), ^e (%)	τ_r^f , (μs)	τ_r^g , (μs)
G0	294 (4.3)	360 ^a					
G1	296 (4.4)	354 ^a					
G2	296 (4.4)	354 ^a					
G3	285(4.4), 297(4.4)	354 ^a					
(G0)₂Ir(acac)^h	300(4.6), 314(4.6), 348(4.1), 387(4.0), 415(3.6), 459(3.6)	523 ^b	71	530	16	1.82	2.56
(G1)₂Ir(acac)	302(4.6), 314(4.6), 350(4.1), 385(4.0), 420(3.6), 450(3.6)	510 ^b	70	530	16	1.0	1.43
(G2)₂Ir(acac)	305(4.6), 316(4.6), 372(4.1), 404(3.8), 429(3.6)	510 ^b	80	524	32	1.10	1.25
(G3)₂Ir(acac)	261(4.8), 279(4.8), 300(4.6), 315(4.6), 372(4.1), 406(3.8), 434(3.6)	510 ^b	68	513	41	1.13	1.66
(G0)₃Irⁱ	298(4.6), 313(4.6), 375(4.1), 410(3.8), 453(3.5)	517 ^b	45	534	15	1.07	2.37
(G1)₃Ir	299(4.6), 312(4.6), 376(4.1), 385(4.0), 411(3.8), 454(3.5)	523 ^b	64	527	28	1.26	1.97
(G2)₃Ir	303(4.6), 317(4.6), 357(4.1), 374(4.1), 405(3.8), 432(3.5)	523 ^b	65	524	40	1.11	1.71
(G3)₃Ir	278(4.8), 299(4.6), 313(4.6), 351(4.3), 408(3.8), 428(3.4)	523 ^b	75	516	45	1.37	1.83

^a 10⁻⁵ M 於二氯甲烷於 298 K. ϵ 為消光係數. ^b 於甲苯溶液 298 K 測量, 激發波長為 410 nm. ^c 量子產率相對於 Ir(ppy)₃ ($\Phi_r = 0.4$ in toluene). ^d 薄膜測量於 298 K, 激發波長 350 nm. ^e PL 量子產率使用積分球儀測量. ^f 於甲苯溶液 298 K 測量. ^g $\tau_r = \tau / \Phi_r$. ^h ref 13. ⁱ ref 12.

表 2 第二個系列的樹枝狀化合物光學資料一覽表

cpd	$\lambda_{\text{abs}}(\log \varepsilon),^a$	$\lambda_{\text{em}}(\Phi_p)$	$\lambda_{\text{em}}(\Phi_p)$	$\tau,^d$	$\tau_r,^e$
	nm	in solution	film	μs	μs
21	275 (4.63), 307 (4.73)	354 ^a			
22	273 (4.82), 306 (4.67)	355 ^a			
23	308 (4.69)	356 ^a			
24	282 (4.90), 314 (4.70)	357 ^a			
(G0) ₃ Ir ^j	298 (4.6), 313 (4.6), 375 (4.1), 410 (3.8), 453 (3.5)	517 (45)	534 (15)	1.07	2.37
25	268 (4.66), 308 (4.69), 374 (3.96), 407 (3.74), 432 (3.57)	512 ^b (55)	529 (16)	1.46	1.78
26	271 (4.87), 306 (4.64), 366 (3.88), 427 (3.34)	512 ^b (63)	525 (30)	1.46	2.31
27	292 (4.60), 317 (4.69), 356 (3.99), 420 (3.34)	513 ^b (65)	522 (17)	1.05	1.78
28	296 (4.83), 312 (4.77), 354 (3.77), 407 (3.07)	519 ^b (74)	523 (33)	1.02	1.37

^a 10⁻⁵ M 於二氯甲烷於 298 K. ε 為消光係數

^b 於甲苯溶液 298 K 測量，激發波長為 410 nm，量子產率相對於 Ir(ppy)₃ ($\Phi_p = 0.4$ in toluene)。

^c PL 量子產率使用積分球儀測量

^d 於甲苯溶液 298 K 測量。

^e $\tau_r = \tau/\Phi_p$.

^f 氧化電位相對於 ferrocene ($E_{1,2} = 270$ mV vs Ag/AgNO₃)。

^g E_g : bandgap. E_g 由 UV 光譜 0-0 轉移而得。

^h HOMO 能階經 CV 電位計算，參考物為 ferrocene [HOMO = 4.8 + ($E_{\text{ox}} - E_{\text{Fc}}$)].

ⁱ LUMO 取得經由公式 $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$.

^j ref. 7.

3-3 電化學特徵

利用循環伏安法(CV)，我們將兩個系列的化合物的電化學特性列於表三。單電子的類可逆半波氧化還原對，可分別觀測(Gn)₂Ir(acac)在~550 mV 與 (Gn)₃Ir 在~370 mV 對 Ag/AgNO₃ 電極。(Gn)₂Ir(acac)和 (Gn)₃Ir，因為受到不同代數的非共軛的 dendrons 影響，可忽略些微差異。最高填滿軌域(energies of the highest occupied molecular orbitals, HOMO)能量，計算乃是相對於 ferrocene (Fc=4.8 eV) 參考物的相對能量[95]。化合物 HOMO 的能量合併吸收光譜所取得的光學能階(optical band gaps)，能計算出銻金屬化合物的最低的未鍵結軌域(lowest unoccupied molecular orbitals, LUMOs)。HOMO 和 LUMO 兩者的資料也列於表三。這些化合物沒有任何還原電位在-2.0 V 的範圍被偵測到。

而第二個系列的配位基 21-24 與銻金屬化合物 25-28 以循環伏安法(CV)所測得電化學資料列於表三。所有的配位基表現出不可逆的氧化電位在約 1.42-1.58 V 對 Ag/AgNO₃，被認為是外圍 fluorene 基團所表現出來的。銻金屬化合物則可量測出類可逆的單電子氧化，其氧化電位範圍在約 0.39-0.41 mV vs Ag/AgNO₃。樹枝狀分子對電化學電位影響極小可排除其影響。相同的，第二個系列的銻金屬化合物也沒有任何還原訊號在-2.0 V 之後被發現。其化合物 21-28 最高填滿分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能量經 CV 測量，以 ferrocene (4.8 eV) 為參考物，測得其相對能量如下：化合物 21-24 約 6.0 eV，化合物 25-28 約 4.95 eV。合併化合物的 UV-vis 光譜的 0-0 transition 光學能量，可以延伸得到化合物的能隙(band gap)，而推得化合物之 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 能量。HOMO 和 LUMO 的資料皆列於表 3。

表 3 兩系列銜金屬樹枝狀化合物的氧化還原電位和 HOMO/LUMO 能階

Compound	E_{ox} (ΔE_p) (mV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Gap (eV)
第一個系列				
(G0) ₂ Ir(acac)	550 (81)	5.12	2.44	2.68
(G1) ₂ Ir(acac)	555 (70)	5.11	2.44	2.67
(G2) ₂ Ir(acac)	560 (72)	5.11	2.44	2.67
(G3) ₂ Ir(acac)	562 (53)	5.10	2.44	2.66
(G0) ₃ Ir	370 (76)	4.95	2.44	2.51
(G1) ₃ Ir	377 (80)	4.95	2.44	2.51
(G2) ₃ Ir	362 (76)	4.95	2.44	2.51
(G3) ₃ Ir	365 (102)	4.93	2.44	2.49
第二個系列				
G1F (21)	1580	6.11	2.47	3.64
PhFG1 (22)	1520	6.05	2.41	3.64
G2F (23)	1420	5.95	2.31	3.64
PhFG2 (24)	1420	5.95	2.31	3.64
(G1F) ₃ Ir (25)	394 (63)	4.92	2.44	2.48
(PhFG1) ₃ Ir (26)	397 (76)	4.92	2.44	2.48
(G2F) ₃ Ir (27)	413 (93)	4.94	2.44	2.50
(PhFG2) ₃ Ir (28)	414 (124)	4.94	2.44	2.50

氧化電位是以 ferrocene ($E_{1/2} = 230$ mV vs Ag/AgNO₃) 參考物。工作環境：以玻璃碳為工作電極，銀/硝酸銀為參考電極。掃瞄速率 100 mV/s。電解質：tetrabutylammonium hexafluorophosphate。HOMO 能階的計算以 ferrocene 為參考物 [$HOMO = 4.8 + (E_{ox} - E_{Fc})$]。LUMO 能階經公式 $E_g = HOMO - LUMO$ ，在此 E_g 是從吸收光譜所得。

3-4 旋轉塗布法所製備的薄膜型態

在 LED 的元件當中，化合物的成膜性，是決定元件效率優良與否的重要條件之一，對旋轉塗佈法的元件更為重要。因此，我們用 TEM (穿透式電子顯微鏡) 和 AFM (原子力顯微鏡) 來檢視我們所製備發光層的成膜性質。

由 TEM 影像圖 51a 中我們發現，在 PVK 為 host 的薄膜有明顯的 20-50 nm 的黑點聚集，推測為銜金屬聚集。因為銜金屬相較碳原子有較強的

electron-scattering cross section 現象，造成薄膜相分離。對照圖 51b，CBP 薄膜，則相對 PVK 為均一化(homogeneous)，沒有聚集被觀測到。

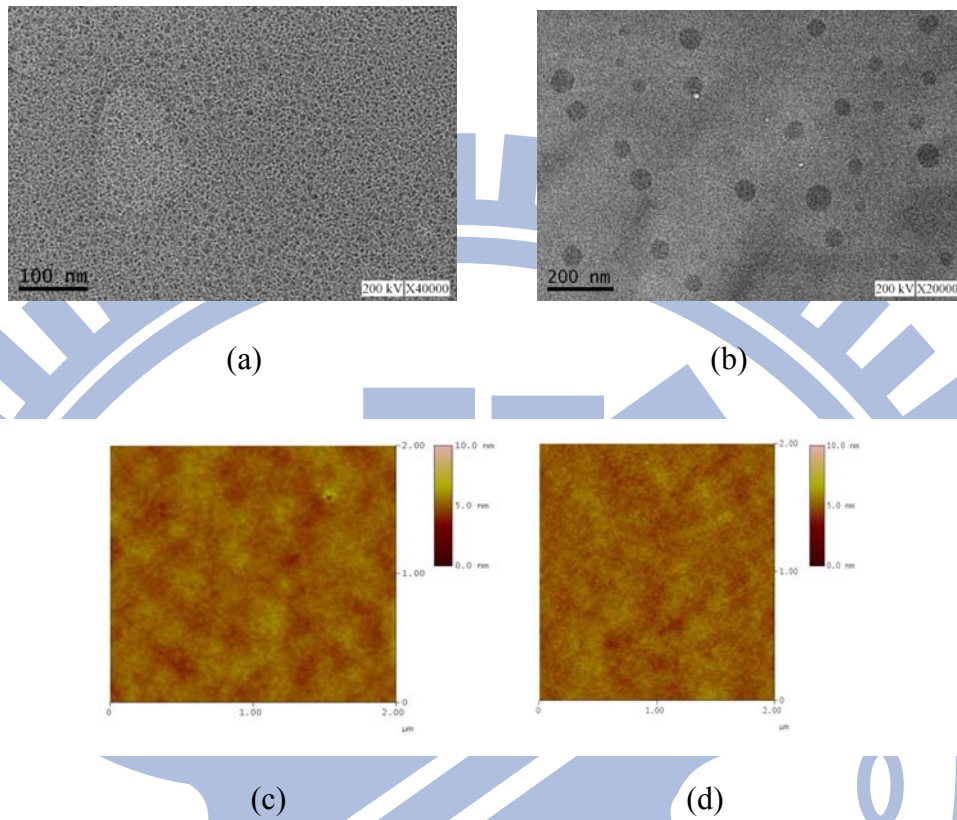


圖 51 銱金屬薄膜之 TEM 影像：(a) 20 wt% $(G2)_3Ir$ 於 CBP，(b) 20 wt% $(G2)_3Ir$ 於 PVK 與銱金屬薄膜之 AFM 影像：(c) 20 wt% $(G2)_3Ir$ 於 CBP，and (d) 20 wt% $(G2)_3Ir$ 於 PVK。

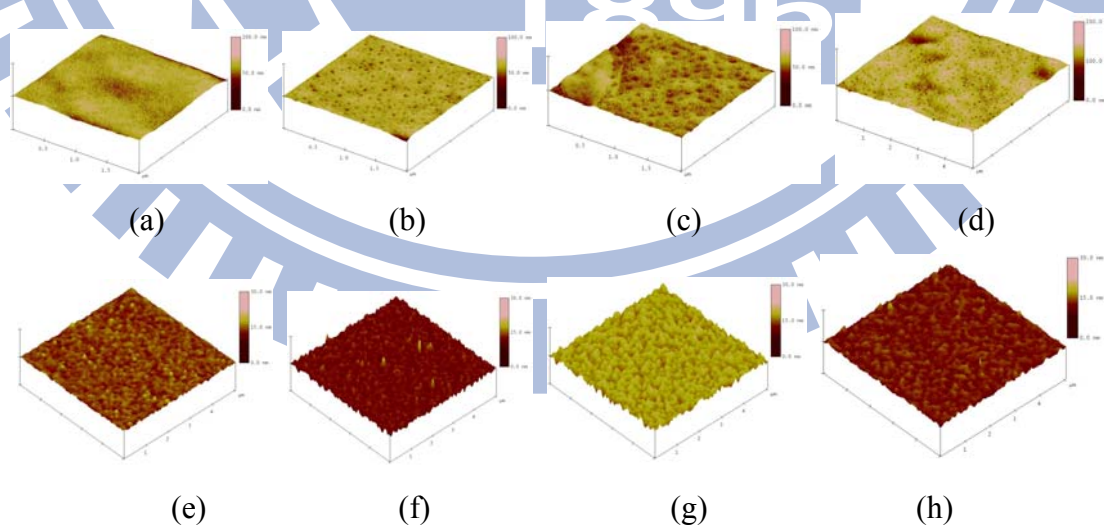


圖 52 以旋轉塗佈法銱金屬薄膜之 AFM 影像：(a) 25，(b) 26，(c) 27，(d) 28，(e) 20 wt% 25 + CBP，(f) 20 wt% 26 + CBP，(g) 20 wt% 27 + CBP，(h) 20 wt% 28 + CBP。

以 AFM 來檢測我們旋轉塗佈法製作的薄膜的平整度，可以得到表面型態。實驗測量結果，我們發現在這兩個系列的化合物以旋轉塗佈法，不論是銻金屬化合物本身，或與 CBP 混摻的成膜性都相當的不錯。在 ITO 玻璃上先塗佈一層 PEDOT:PSS 之後在將兩個系列的化合物旋轉塗佈上(厚約 30-70 nm)。其表面粗糙度(root mean square, RMS)在第一個系列約為 0.24 nm。其第二個系列的 25-28 純的薄膜 RMS 測量值分別為 0.489, 1.055, 1.287, 和 0.667 nm(圖 52)。而化合物 25-28 以 20 wt% 比例摻混 CBP 得到的 RMS 值分別為 1.175, 0.741, 2.264, and 3.121 nm。

3-5 電激發光特徵

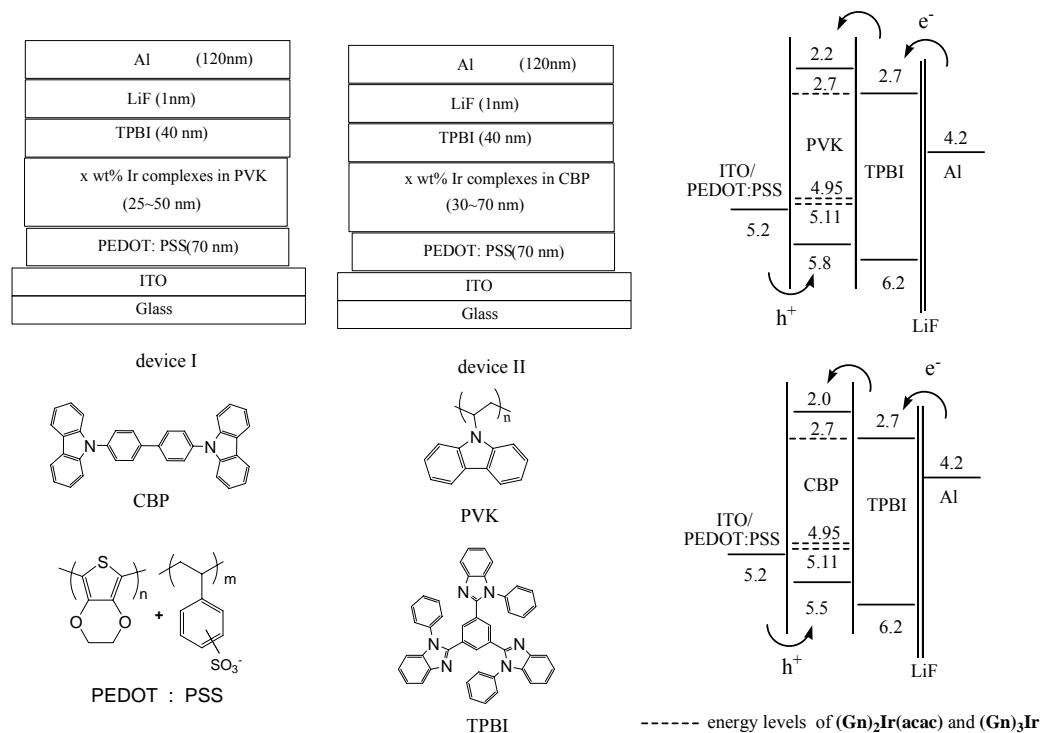


圖 53 EL 元件的構成及其所使用材料之化學結構與其相對能階

我們將所合成兩個系列的樹枝狀分別討論，在第一個系列的樹枝狀化合物元件製造，主體材料(Host)我們選用較高三重態能階的 PVK ($T_1 = 2.5$ eV)[96]與 CBP ($T_1 = 2.56$ eV)[97]，很多文獻報導並合應用在綠色磷光體，而適當大小的能階是激發子在經能量轉移被幽禁在客發光體生成的必要條件。而我們依所建構兩組元件元件

為：(I) ITO/PEDOT:PSS(70 nm)/PVK:(Gn)₃Ir 或 (Gn)₂Ir(acac) (25-50 nm)/1,3,5-tris(*N*-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene (TPBI) (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)和 (II) ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/CBP:(Gn)₃Ir 或(Gn)₂Ir(acac) (30-70 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)，如元件建構與相對能階如圖 53 所示。元件的效率，我們將其在表 4。

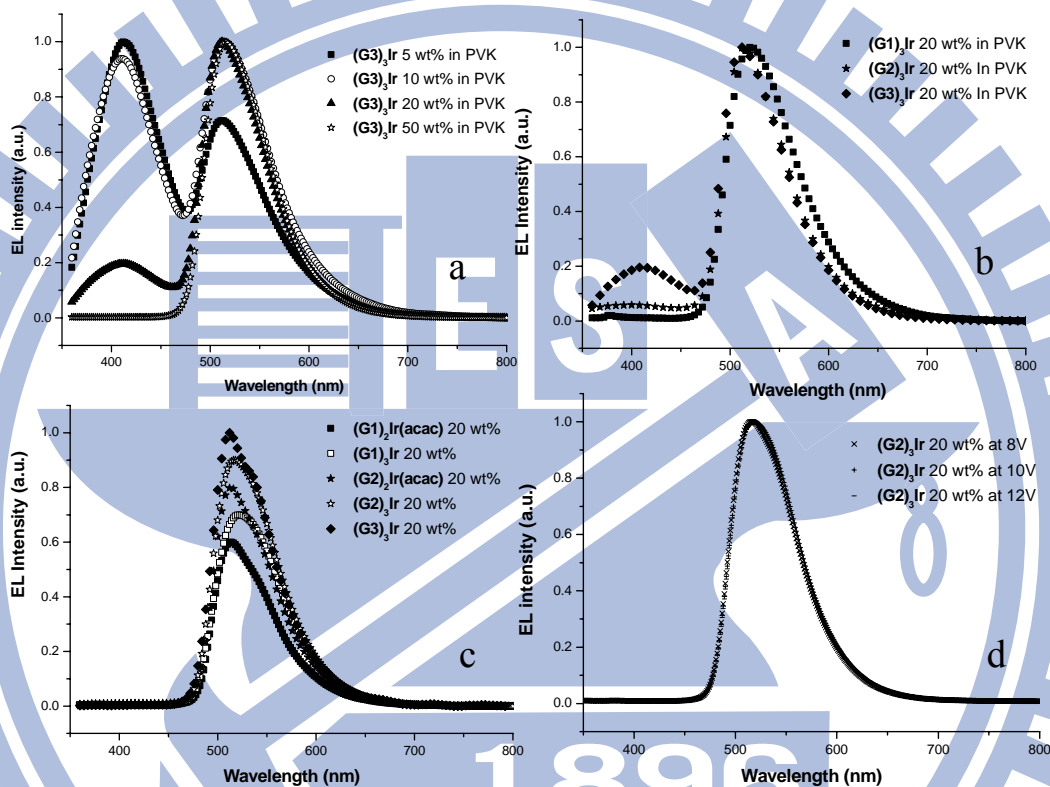


圖 54 各化合物的 EL 光譜 (a) 不同比例的(G3)₃Ir in PVK 於 12 V, (b) (Gn)₃Ir in PVK 於 12 V, (c) 20 wt%的 (Gn)₃Ir 與 (Gn)₂Ir(acac) in CBP 於 12 V, (d) (G2)₃Ir in CBP 於 8-12V

而元件 I 的 EL 光譜以圖 54a 表示，以 PVK 為 host 材料我們觀察出，當所使用的樹枝狀分子代數增大時，非共軛的樹枝狀外端，會減小 Förster 能量轉移，直接影響激發子在樹枝狀分子內生成。因此，在元件一 (PVK 為 host) 中，其最佳效率的條件為：在 3.4 mol%的(G1)₃Ir，4.6 mol% (G2)₃Ir 和 6.9 mol%(G3)₃Ir，其最大外部量子效率($\eta_{\text{ext, max}}$) 依序為 8.6, 9.7 %,和 4.45%，而最大電流效率($\eta_{\text{c, max}}$) 為 29.4, 32.5,和 15.3 cd/A。元件 I 的效率低於後面要討論的元件 II (CBP 為 host)，

可能的原因之一，為相分離所造成，已由上章節描述，元件效率列於表四。

我們選用另一個廣泛使用的 host 材料，CBP。此材料與 PVK 相較，有相似的三重態能階，但使用 CBP 則有下列更多的優勢：(1)相較 PVK，CBP 有約~0.3 eV 的較高 HOMO 能階，有利於電洞由 PEDOT:PSS 注入，這有可能有利於主客發光體的能量轉移。(2) CBP 被報導為一雙極性(同時可導電子與電洞)的材料 [98]，而 PVK 僅具有導電洞的能力。(3)銦金屬化合物與 CBP 的成膜性，無相分離現象，如前節所討論。CBP 也確實是一個是適當的綠色磷光的 host 材料，並非常有效率的使用於 Ir(ppy)_3 的摻雜。

在實驗結果，我們發現含 acac 的銦金屬化合物，可能因為樹枝狀分子保護較不完整，造成固體膜的磷光量子產率 $(\text{Gn})_2\text{Ir(acac)}$ 皆低於 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ 。同樣的，此結果也表現在元件效率上。由 $(\text{G1})_2\text{Ir(acac)}$ 與 $(\text{G2})_2\text{Ir(acac)}$ 所構成的元件其最佳元件效率為最大外部量子產率 $(\eta_{\text{ext,max}}) = 7.8-8.1\%$ ，和最大電流效率 $(\eta_{\text{c,max}}) = 26.8-27.7 \text{ cd/A}$ ，低於 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ 所製造的元件。因此，在往後之討論，我們僅討論由 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ 所構成的元件。 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ 這些樹枝狀銦金屬材料，最理想的元件效率所摻混的濃度是約 5.0-9.8 mol%，而類似的研究，也在 Burn 的實驗室 [67b]，利用 $\text{IrppyD}:\text{CBP blends}$ (IrppyD 為一具有 *fac*-tris(2-phenylpyridine) iridium 核心，phenylene 為連結基，和 2-ethylhexyloxy 為表面基團)。我們得到的最佳元件效率條件如下：(1) $(\text{G1})_3\text{Ir}$ 在 20 wt% (7.36 mol%) 混摻入 CBP 時， $\eta_{\text{ext,max}} = 12.6\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 44.2 \text{ cd/A}$ ，最大功率效率 $(\eta_{\text{p,max}}) = 30.8 \text{ lm/W}$ ，其驅動電壓 (V_{ON}) 為 4.0 V ；(2) $(\text{G2})_3\text{Ir}$ 在 20 wt% (4.92 mol%) 混摻入 CBP 時， $\eta_{\text{ext,max}} = 17.6\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 61.7 \text{ cd/A}$ ， $\eta_{\text{p,max}} = 32.2 \text{ lm/W}$ ， $V_{\text{ON}} = 3.5 \text{ V}$ ；(3) $(\text{G3})_3\text{Ir}$ 在 50 wt% (8.7 mol%) 混摻入 CBP 時， $\eta_{\text{ext,max}} = 8.7\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 27.6 \text{ cd/A}$ ， $\eta_{\text{p,max}} = 8.7 \text{ lm/W}$ ， $V_{\text{ON}} = 7.5 \text{ V}$ 。在元件 II 的 E 效率大小，依序是 $(\text{G3})_3\text{Ir} < (\text{G1})_3\text{Ir} < (\text{G2})_3\text{Ir}$ 。 $(\text{G2})_3\text{Ir}$ 所構成的元件優於 $(\text{G1})_3\text{Ir}$ ，是由於 $(\text{G2})_3\text{Ir}$ 的樹枝狀外端提供了較佳的保護效應。這個優勢也反應相較於在 $(\text{G1})_3\text{Ir}$ 高濃度的驟熄現象，抑制因高濃度所產生的 concentration quenching。而樹枝狀的保護效應也影響了元件效率。例如，由 $(\text{G1})_3\text{Ir}$ 所構成的

元件，在 100 wt% 摻混時，元件效率為 $\eta_{\text{ext,max}} = 7.6\%$ 。比較 $(\text{G2})_3\text{Ir}$ 元件，在相同濃度，其元件效率為 $\eta_{\text{ext,max}} = 13.4\%$ 。顯然的， $(\text{G2})_3\text{Ir}$ 擁有較佳的樹枝狀分子覆蓋率，可以控制分子間作用力和分子堆疊，因此有較佳的元件效率。理論上， $(\text{G3})_3\text{Ir}$ 會有較 $(\text{G2})_3\text{Ir}$ 完整的保護效應，然而其元件效率，甚至低於 $(\text{G1})_3\text{Ir}$ 所構成的元件。從 $(\text{G3})_3\text{Ir}$ 元件的高驅動電壓，和低的電流密度(圖)，我們推論，由 peripheral benzyl ether 所構成的樹枝狀外端有絕緣的行為，因而阻礙了電子流從樹枝狀的外端到銻金屬的核心。相較於元件 I，由 $(\text{Gn})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 或 $(\text{Gn})_3\text{Ir}$ 所構成的元件二 EL 光譜圖較接近薄膜的 PL 光譜圖，有此可看出，能量轉移由 CBP 到客發光體銻金屬是相當有效率的。而由 $(\text{G2})_3\text{Ir}$ 所構成的元件二，有相當穩定性，在 8-12 伏特時，光色在 CIE 表現上並沒有任何的改變(圖 54d)。綜合各項觀察，在我們的實驗中，CBP 是相較 PVK 適當的 host，並有效的應用在綠色磷光的樹枝狀化合物。

第二個系列樹枝狀化合物元件效率的討論

有了前一個系列化合物的元件製作經驗，我們製作的 EL 元件結構相似於前一個系列。ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/neat **25-28** 或 x wt% **25-28** 摻混入 host CBP (45-70 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)，此元件的發光層以旋轉塗佈方式在 ITO 玻璃上形成薄膜。而 TPBI 在此為電子傳輸層並兼當電洞阻擋層，以蒸鍍的方式應用在元件上。在所有的元件效率中，我們也嘗試製作單層元件，但沒 TPBI 電子傳輸層則效率差了兩個 orders，因此在此不做討論。而元件結構的能階關係圖如圖 53 所示，元件效率列於表 5，其 EL 光譜圖則於圖 55。

所有樹枝狀化合物 EL 的色光皆為綠色光，相似於其薄膜的 PL 光譜。所有元件幾乎沒有觀測到 CBP 的漏光，這表示能量由主發光體的 CBP 轉移到客發光體的銻金屬化合物是相當有效率，抑或者電子與電洞容易在元件中被禁錮(trapping)在銻金屬化合物上而產生激發子(excitons)。雖然使用純的樹枝狀化合物 (不含 host CBP 之元件)以旋轉塗佈法能得到較佳的固態膜(如前 AFM 所描述)，但元件的效率卻不

盡理想，其最高效率外部量子產率 ($\eta_{\text{ext,max}}$)僅 7.1%。

表 4 第一個系列磷光樹枝狀化合物 EL 元件效率特性一覽表

emitting-layer	V_{ON} V	L_{max} (at V) cd/m ²	$\eta_{ext,max}$ %	$\eta_{c,max}$ cd/A	$\eta_{p,max}$ lm/W	$J = 20 \text{ mA/cm}^2$;		$J = 100 \text{ mA/cm}^2$		$\lambda_{em,max}$ (fwhm) nm	CIE x,y
						L (at V) cd/m ²	η_{ext} %	η_c cd/A	η_p lm/W		
device I											
PVK + 20 wt% (G1) ₃ Ir	3.5	6066 (14.5)	8.6	29.4	12.3	3239 (10.9) 6061 (14.0)	4.8 1.8	16.2 6.0	4.6 1.3	522 (80)	0.32, 0.59
PVK + 50 wt% (G2) ₃ Ir	3.5	6059 (12.5)	9.7	32.5	20.4	3485 (8.0) 6046 (12.2)	5.2 1.8	17.5 6.0	6.8 1.5	522 (82)	0.32, 0.60
PVK + 20 wt% (G3) ₃ Ir	4.0	996 (14.0)	4.5	15.3	6.9	873 (12.7) 683 (18.1)	1.3 0.2	4.41 0.68	1.1 0.12	516 (74)	0.28, 0.61
device II											
CBP + 20 wt% (G1) ₃ Ir	3.5	22000 (16.5)	12.6	44.2	30.8	4540 (8.8) 13661 (12.4)	6.5 3.9	22.8 13.7	8.1 3.5	522 (78)	0.31, 0.61
CBP + 20 wt% (G2) ₃ Ir	3.0	20618 (15.5)	17.6	61.5	32.2	6213 (10.1) 16923 (13.4)	8.9 4.9	31.2 17.0	9.7 4.0	518 (74)	0.29, 0.62
CBP + 20 wt% (G2) ₃ Ir	3.5	13234 (17.5)	16.7	48.8	25.6	6213 (10.1) 12912 (15.8)	10.4 4.4	30.5 13.0	9.6 2.7	518 (76)	0.29, 0.61
CBP + 100 wt% (G2) ₃ Ir	3.0	12064 (13.0)	13.4	46.5	32.5	4617 (10.3) 11556 (12.3)	6.8 3.4	23.4 11.7	7.1 3.0	524 (80)	0.31, 0.60
CBP + 20 wt% (G3) ₃ Ir	7.5	5680 (18.0)	8.7	27.6	8.7	3279 (15.0) 5551 (19.0)	5.2 1.8	16.4 5.6	3.4 0.9	510 (64)	0.24, 0.61
CBP + 20 wt% (G3) ₃ Ir	9.5	3851 (20.0)	4.9	15.9	4.0	1876 (15.7) 3833 (19.8)	2.7 1.1	9.5 3.8	1.9 0.7	528 (80)	0.30, 0.60

V_{on} , 驅動電壓, 當亮度為 1 cd/m^2 ; L , 亮度; V , 電壓; η_{ext} , 量子產率; η_c , 電流效率; η_p , 功率效率; fwhm, 半波寬。

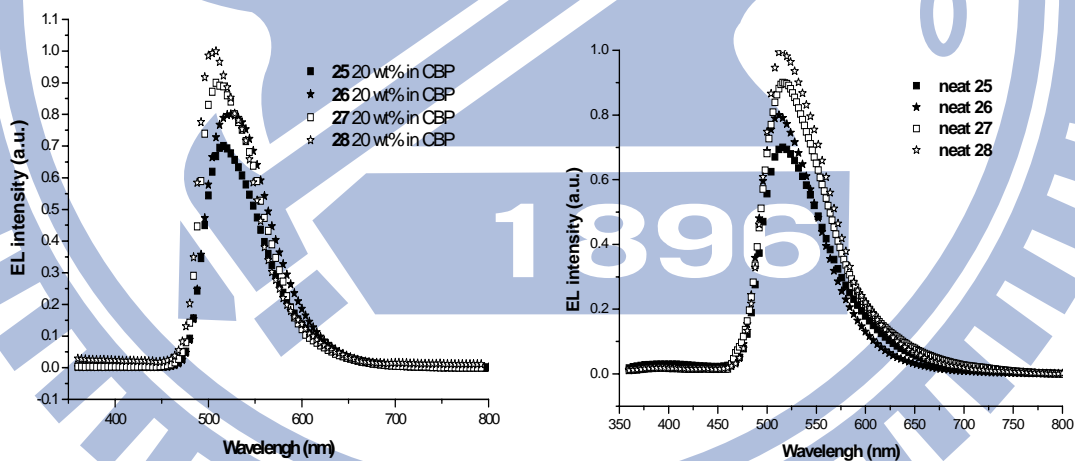


圖 55 在驅動電壓為 12 V 時的元件 EL 圖形(a) 化合物 25-28 以 20 wt% 摻混於 CBP, (b) 純的化合物 25-28 薄膜。

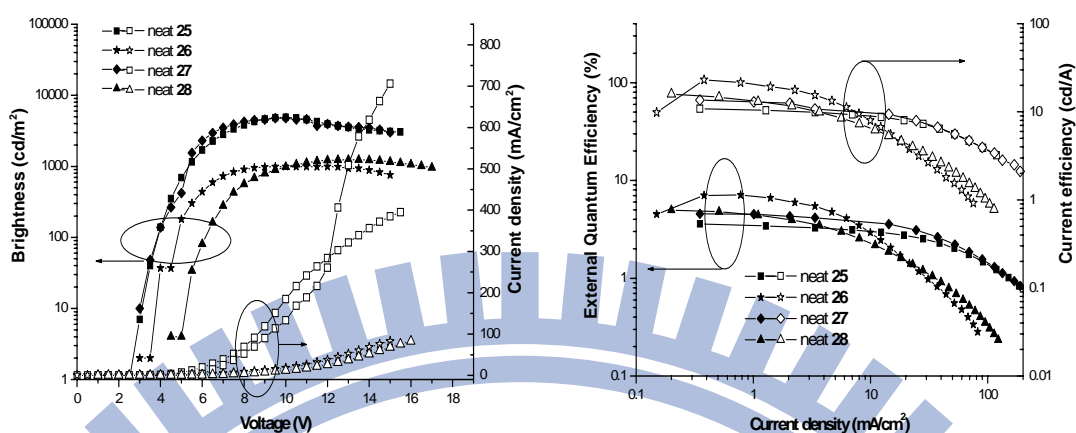


圖 56 化合物 16-19 在不含 CBP 的元件光電特性(a)亮度-電流密度-電壓關係圖與(b)量子產率及電流效率對電流密度作圖

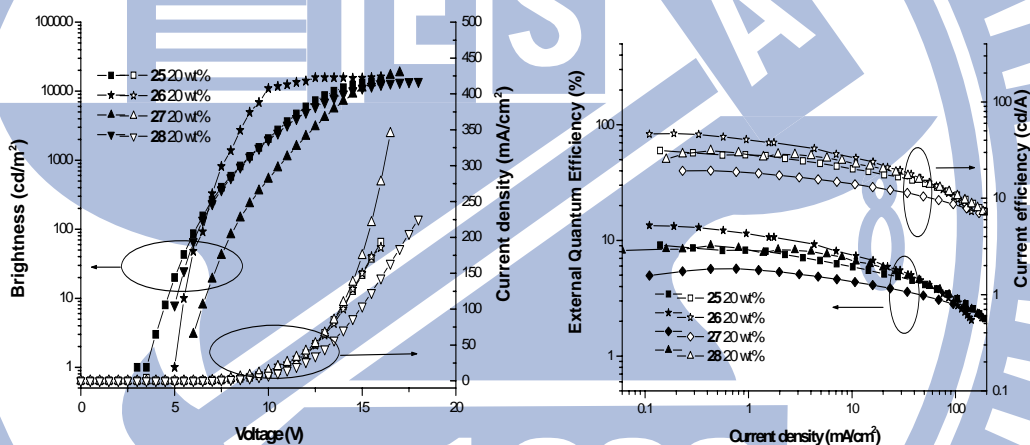


圖 57 化合物 25-28 在不含 CBP 的元件光電特性(a)亮度-電流密度-電壓關係圖與(b)量子產率及電流效率對電流密度作圖

我們推測兩個可能不利於元件效率的因素：(1) 外圍的 fluorenyl 的基團有很高的氧化電位，因而有較高的 HOMO 能階，這可能使電洞由 PEDOT:PSS 注入到發光層時受到阻礙，(2) 樹枝狀分子可能因之間立體空間造成無效的載子傳輸。將元件的電流-電壓-亮度(I - V - L)作圖 (圖 57a) 及量子產率-電流效率對電流密度(圖 57b)作圖表示。在不含 CBP 的薄膜元件，二代樹枝狀化合物 26 與 28 表現出較低的亮度與電流密度。從其他樹枝狀化合物的文獻[99]也有一致的結果—樹枝狀代數的增加而載子傳遞會降低。

若將化合物 **25-28** 摻混於 CBP 的元件時，其電流-電壓-亮度 ($I-V-L$)關係圖與量子產率-電流效率對電流密度關係圖於圖 **56a** 與圖 **56b** 表示。在元件之中，我們獲得各化合物的最佳效率的條件於下：最大外部量子產率依序為 9.8，13.6，5.7，和 9.0%，而最大電流效率 33.8, 45.8, 19.3, 和 31.1 cd/A 分於化合物 **25-28** 的莫耳百分率濃度為 4.65，2.77，4.20，和 2.45 mol%。

相較於一代化合物，二代化合物必須在低濃度才有較佳的元件效率，原因可能為外圍的 fluorene 分子造成無效率的載子傳遞。無效的載子傳遞可以明顯的可以在各個不同濃度的一，二代化合物 **25** 與 **28** 的電流-電壓作圖被比較出來。不論一，與二代的樹枝狀分子，當摻混比例上升而造成電流密度下降皆被觀測，然而化合物 **28** 尤為明顯。雖然化合物 **27** 的電流密度優於化合物 **28**，而化合物 **25** 優於 **27**，在此載子傳遞可能與旋轉塗佈的固態膜形態(morphology)有關。不過，元件效率還是被觀察出化合物 **26** > **25**, **28** > **27**。在別的文獻含 stilbene dendrons 的 arylamine-based 樹枝狀化合物已經被報導當代數增加有較好元件效率，而載子傳遞降低[99]。這可以解釋為如果增大樹枝狀分子，會增加載子跳躍的間距(hopping sites distance)，如此便會抑止多數的電荷的傳遞和形成降低電荷的傳導效率。因此，dendron 在我們的元件扮演著重要的角色。而僅用純的化合物 **25-28**(host free)也有相似的結果。

表 5 第二個系列磷光樹枝狀化合物 EL 元件效率特性一覽表

polymer	V_{ON} V	$J = 20 \text{ mA/cm}^2$;		$J = 100 \text{ mA/cm}^2$		L (at V) cd/m ²	η_{ext} %	η_c cd/A	η_p lm/W	$\lambda_{em,max}$ (fwhm) nm	CIE x,y
		max. L (at V) cd/m ²	max. η_{ext} %	max. η_c cd/A	max. η_p lm/W						
blend film											
20 wt% 25 (4.65 mmol)	4.0	14005 (16.0)	9.8	33.8	21.2	3434 (11.6); 10954 (14.4)	5.7; 3.2	19.5; 11.2	5.3; 2.4	516 (74)	0.29, 0.62
20 wt% 26 (2.77 mmol)	5.0	16229 (16.0)	13.6	45.8	20.6	6926 (8.7); 15711 (12.5)	10.4; 4.7	35.1; 15.7	12.7; 3.9	514 (72)	0.27, 0.61
40 wt% 26 (5.54 mmol)	5.5	6127 (19.5)	9.4	33.0	9.4	3766 (16.2); ---	5.2; ---	18.4; ---	3.5; ---	520 (76)	0.30, 0.62
20 wt% 27 (4.20 mmol)	5.0	11054 (20.0)	7.4	25.9	9.0	3332 (12.5); 9221 (18.1)	4.8; 2.7	16.7; 9.2	4.2; 1.6	520 (74)	0.31, 0.61
20 wt% 28 (2.45 mmol)	6.0	13876 (18.0)	9.0	31.1	15.0	4025 (11.5); 10830 (14.8)	5.8; 3.2	15.0; 20.1	5.5; 2.3	514 (72)	0.28, 0.62
40 wt% 28 (4.91 mmol)	8.0	5814 (20.0)	8.6	26.5	7.6	3073 (15.8); ---	5.0; ---	31.1; ---	3.1; ---	514 (72)	0.28, 0.61
neat film											
25	3.0	4895 (10.0)	3.6	11.4	10.3	1735 (6.0); 4375 (8.6)	2.7; 1.4	8.7; 4.4	4.5; 1.6	516 (76)	0.30, 0.58
26	3.0	993 (10.5)	7.1	23.1	14.5	990 (10.3); 502 (16.9)	1.5; 0.15	5.0; 0.5	1.5; 0.1	516 (74)	0.30, 0.60
27	3.0	5711 (11.5)	4.6	13.7	12.3	1964 (5.8); 4340 (8.2)	3.3; 1.5	10.0; 4.4	5.5; 1.7	516 (76)	0.30, 0.57
28	5.0	1235 (13.5)	5.0	16.6	9.5	1013 (10.2); 1081 (15.8)	1.5; 0.33	5.1; 1.1	1.6; 0.22	512 (70)	0.26, 0.60

V_{on} , 驅動電壓, 當亮度為 1 cd/m^2 ; L , 亮度; V , 電壓; η_{ext} , 量子產率; η_c , 電流效率; η_p , 功率效率; fwhm, 半波寬。

3-6 空間電荷限制電流法量測 (Space Charge Limited Current Technique)

Space-charge-limited current (SCLC) flow 這個技術已經可以使用於量測固態膜的電傳遞效率[100]。雖然 CBP 被認為具有雙極性傳導的特性[98]，但在的 electron-only 的元件，我們並沒有偵測到電流訊號，因此 CBP 電子的傳導能力在這裡的薄膜是可以忽略的—這也可以說明在沒有 TPBI 的元件上，這些分子的元件效率不高的原因。相較之下，hole-only 的元件測量電洞的傳導則更能夠被精確的運用 SCLC 方法，藉由電流對電壓的曲線圖取得[101]。我們運用的公式為

$J = 9\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2 / 8L^3$ [102], 在這裡 $\epsilon_0\epsilon_r$ 樹枝狀分子的電容率, μ 為載子速率, 與 L 為原件厚度。從電容量-電壓測量法, 我們可以獲得相對介電係數 ϵ_r 分別為 3.74, 9.79, 0.65, 1.81, 1.30, 與 1.98, 分別對應於以 20 wt% 混摻的 (G1)₃Ir, (G2)₃Ir, 25, 26, 27, and 28 於 CBP 的固態膜元件。因此, 我們可以出其電洞傳導率為 2.7×10^{-6} , 9.20×10^{-7} , 1.85×10^{-7} , 9.80×10^{-8} , 4.76×10^{-8} , and 2.43×10^{-8} cm²/Vs 對分別應於 (G1)₃Ir, (G2)₃Ir, 25, 26, 27 and 28 所製成的元件。

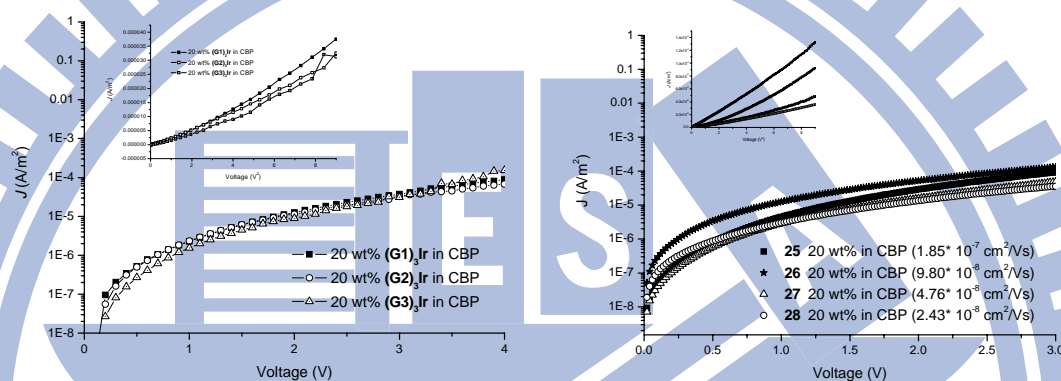


圖 58 空間電荷限制電流法量測之電流對電位作圖

我們可以從 EL 元件觀察出電流密度以化合物 26 製作元件小於 25 製作的元件, 而化合物 28 之於化合物 27 也又相似結果。而以較大的樹枝狀分子 26 或 28 製成的元件, 有較低的電洞傳遞速率, 我們推測可能原因為大的樹枝狀分子增加了電洞傳遞時的 hopping sites distance。推測較大樹枝狀分子製成的元件有較好的效率, 則可能是因為大的樹枝狀分子增加了電荷傳遞的等待的時間, 因此增加了電子電洞再結合的機率, 也有相似的報導出現在以 triarylamine distyrylbenzene 為核心的樹枝狀分子。這也呼應了我們以純用磷光樹枝狀分子固態膜所製造的元件效率較摻混 CBP 元件差的可能原因有: (1) 磷光分子本身不傳導電洞且 (2) 電子-電洞對再 TPBI 與固態膜中間再結合面積較小。而第一個系列樹枝狀分子測到的電洞傳導與第二個樹枝狀分子系列相比較, 第一個系列的樹枝狀分子大概多了一個 order。可能是外端的 fluorene 片段增加了 hopping site distance, 導致電洞傳導效率的降低。第二個系列的磷光樹枝狀略低於第一個系列, 可能是後者略小的電洞傳導效率所

致。而 TPBI 的電子傳導效率約 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

3-7 結論

在第一個系列的樹枝狀化合物，我們成功合成出以 benzyl ether 為樹枝狀外圍的 **G0-G3** 三代的銦金屬樹枝狀化合物，這些化合物在甲苯溶劑中有很好的量子產率 (0.45-0.80)。並利用旋轉塗佈法製作電激發光元件，在成膜性質上，CBP 較 PVK 為佳，因 PVK 會產生銦金屬聚集，造成相分離，而影響元件效率。在這個系列，元件最佳的為包含 20-50 wt% (4.5-9.8 mol%) 的銦金屬樹枝狀化合物 (**Gn**)₃Ir (n = 1-3) 混摻入 CBP host，其中 20 wt% 的 (**G2**)₃Ir 有最佳的發光效率，其最大 EQEs 可達 17.6 % 和最大發光效率 61.5 cd/A。

第二個系列的化合物則延伸第一個系列的化合物，引入 fluorene 在樹枝狀分子的外端。這系列化合物與第一個系列有許多相似之處，例如：有高的量子產率，好的成膜性質，相似的光學性質，且也有不錯的元件效率。元件表現最好的效率為：最大 EQEs 可達 13.6 % 和最大發光效率 45.8 cd/A。但相較於第一個系列，這個系列 EL 效率些許較不佳，可能的原因推測是外圍的 fluorene 片段造成電洞傳導較為不好所致。

第四章 含 benzimidazole 配位基之銨金屬共價鍵結於高分子主鏈與摻混於高分子的比較

4-0 前言及研究動機

如前 1-4 節所述，磷光材料可以同時涵蓋單重態與三重態的激發子，可使 OLED 元件達到 100% 的內部量子產率[103]。因此，使用磷光材料在高分子上是有其發展性的。在分子發光二極體(polymer LED, PLED)的製程裡，經常只用旋轉塗佈法製作單層元件。在效率上，往往較多層的小分子元件來的差，也因為如此，更需要由磷光材料來增加其放光效率。因此利用磷光材料來提高效率，是一個可行的方法。

如序論 1-7 節，很多研究已經報導了將小分子磷光材料摻混到高分子或小分子的 host 中，而其元件效率也確實被大大的提高了[77-78]。但是伴隨而來些許問題，例如：主、客分子之間的相分離情形，磷光發射團的堆疊，無效的能量轉移，或磷光體自我驟熄[104]。可見這種混摻系統仍然有其改進的空間。許多研究團隊，開始傾向將小分子的磷光體以共價鍵結的方式將小部分的磷光體嫁接在高分子的主鏈[105]、側鏈[106]、以及兩端[107]，這樣的作法可以驅散銨金屬在高分子內的空間分佈。所嫁接的高分子主體常見的有 polyfluorene (PF)，其三重態能階 ($E_T = 2.10$ eV) [107]與高分子 P(F-alt-C) ($E_T = 2.18$ eV) [107]，但這樣的共軛高分子常因其三重態能階(triplet energy level)太低，造成摻混的 guest 能量又回傳(back energy transfer)到高分子的三重態上而造成能量上的損失。因而，往往大多數的研究只看到報導嫁接紅色光的磷光體。在本章節，我們發展兩個系列的共軛高分子，並且試著調高其三重態的能階，希冀此類高分子能應用更短波段的磷光體，例如黃光，或者甚至綠光。另外，高分子材料另一個使人感到有興趣的地方在於，藉由不同波段的發光團在高分子中，可以調控其光色。例如：白光可藉由適當比例的紅、綠、藍三光色而混成[76]或適當比例的黃、藍色光調控[86]。利用上述作法，若能使單一個分子(高分子)發出白光，那麼白光的應用性將更加的廣泛。

4-1 高分子化合物與其單體的合成方法

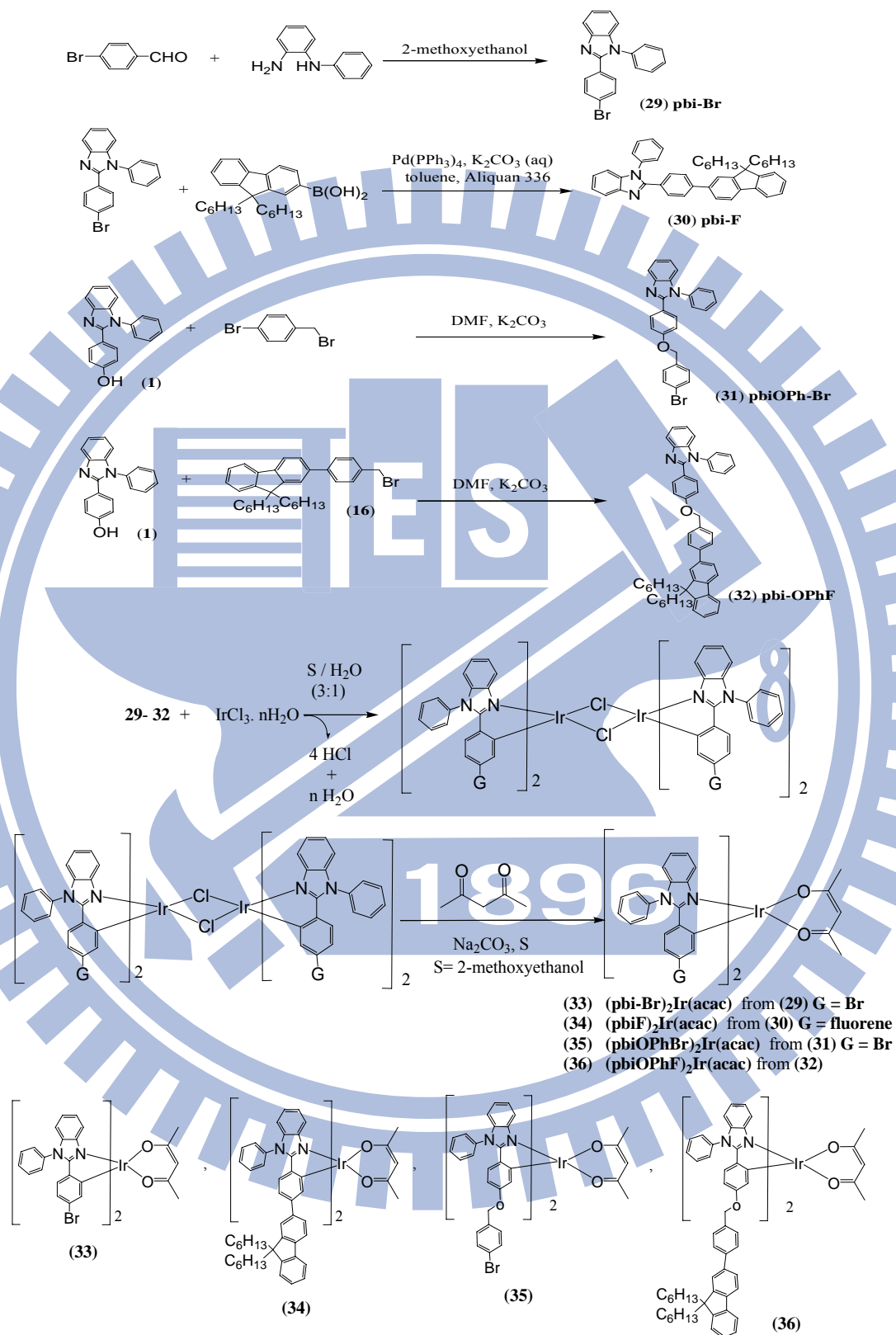


圖 59 配位基(化合物 29-32)與其銱金屬化合物 (Ir-complexes 33-36) 的合成

在本章節，我們合成了四個含 benzimidazole 配位基的銥金屬化合物 (Ir-complexes **33-36**)，其中 Ir-complexes **33** 與 **35** 這兩個配位基含有 Br 的官能基，可提供聚合；而另外兩個相似的化合物 (Ir-complexes **34** 與 **36**) 則作為標準品。我們合成了不含銥金屬的高分子 (metal-free copolymers)，銥金屬共價連結的高分子 (Ir-copolymers) 與摻混於不含金屬的高分子 (Ir-doped copolymers) 比較其 PLED 元件效率。在合成高分子方面，我們的高分子主鏈組成分別以 dibenzothiophene (代號 **D**)，dibenzothiophene-*S,S*-dioxide (代號 **Do**)，1,4-bis(9-octyl-9*H*-carbazol-3yl)-2,5-dioctyloxy-benzene (代號 **BCB**) 與 fluorene (代號 **F**)，合成出了兩個系列的高分子。第一個系列含 fluorene-co-dibenzothiophene (**PFD**) 與 fluorene-co-dibenzothiophene-*S,S*-dioxide (**PFD_o**) 的主鏈高分子，而第二系列為 fluorene-co-1,4-bis(9-octyl-9*H*-carbazol-3yl)-2,5-dioctyloxy-benzene (**PFBCB**) 內含 carbazole 單元的高分子主鏈；將其單體以及高分子合成方法與結構描述於下：

單體的合成

配位基與銥金屬的合成方式

二溴取代的銥金屬化合物 Ir-complexes **33** 與 **35** 其合成方法於圖 59 所示，更詳盡的步驟請參考文獻[49]。而化合物 **33** 與 **35** 被選用置入於高分子的主鏈的原因，是因為這兩個化合物俱有不錯的磷光量子產率以及光電性質。

主鏈單元的合成方式

雙溴取代的 1,4-bis(9-octyl-9*H*-carbazol-3yl)-3,6-dibromo-2,5-dioctyloxy-benzene (**BCB-2Br**，compound **38**) 單體的合成方式，可經兩步反應所獲得：(1) 9-octyl-9*H*-carbazol-3-ylboronic acid 與 1,4-dibromo-2,5-bis(octyloxy)benzene 經 Suzuki coupling reaction 可以得到化合物 **BCB** (化合物 **37**)；(2) 用 NBS (*N*-bromosuccinimide) 溴化 **BCB**，可得雙溴取代的 **BCB-2Br** (化合物 **38**)，而

carbazole 片段的引入預期會提升高分子的 E_T (三重態能階)，其合成流程如圖 60 所示。

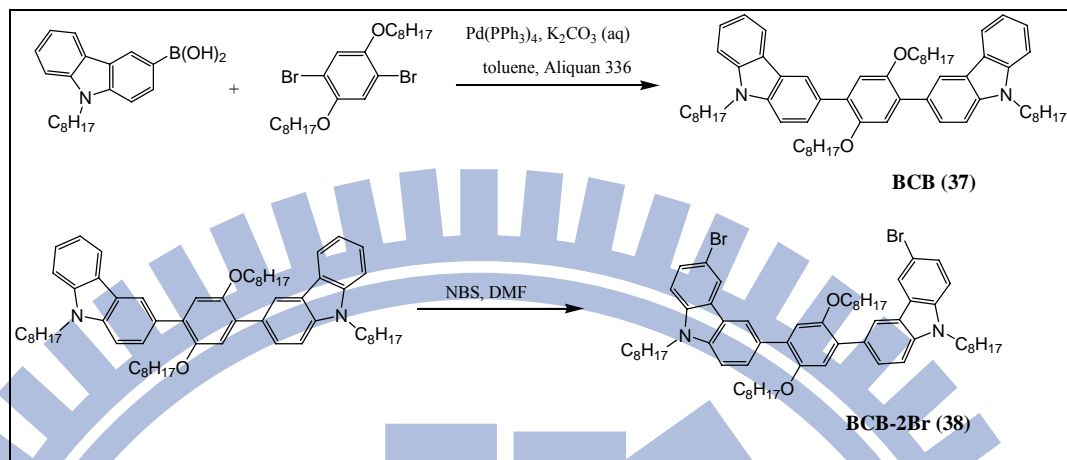


圖 60 PFBCB 雙溴取代單體合成方式

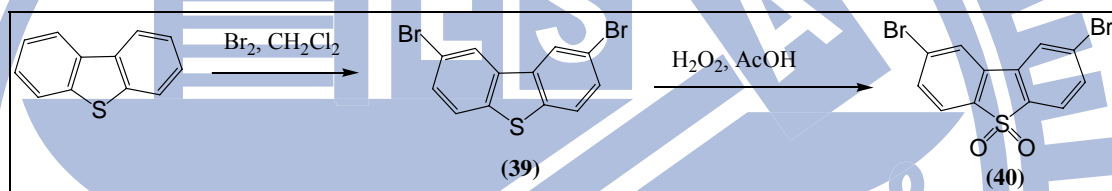


圖 61 PFD 與 PFD₀ 雙溴取代單體合成方式

而單體 2,8-dibenzothiophene (compound 39)與 2,8-dibenzothiophene-*S,S*-dioxide (compound 40)其雙溴合成方式，依照參考相關文獻[108]所合成，合成流程如圖 61 所示。

高分子化合物的合成

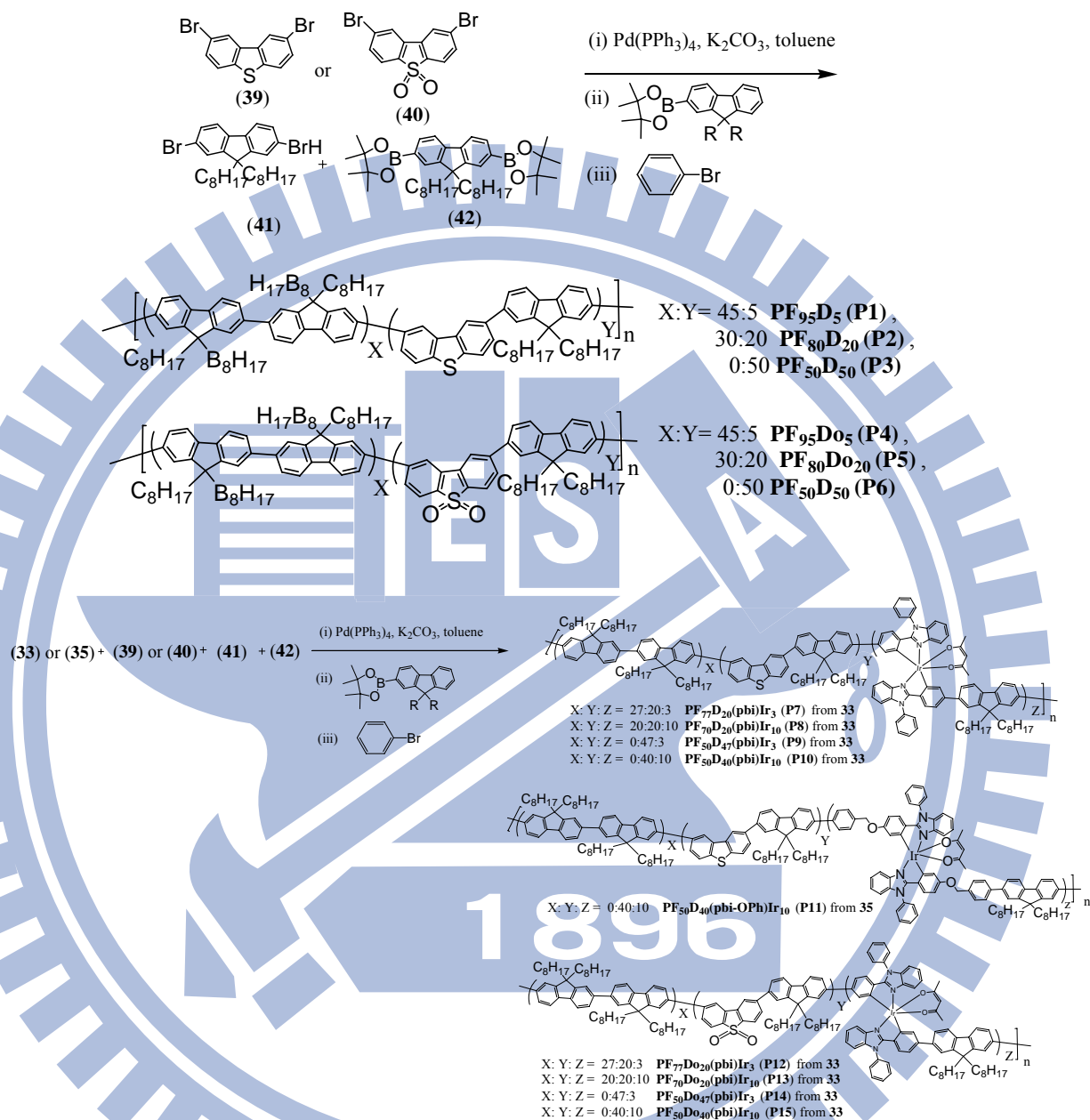


圖 62 所合成 PFD 與 PFDo 系列高分子化合物結構

兩個高分子系列皆利用 Suzuki coupling 反應聚合，高分子 PFD 與 PFDo 利用雙溴取代的 Ir-complexes 33 或 35，化合物 39 或 40，與 2 種 fluorenes (化合物 41 與 42) 共聚而成，並於圖 62 所示。而所聚合之高分子命名則依投入各單體組成之莫耳百分率 (mol%) 命名。例如：**PF₇₇D₂₀(pbi)Ir₃ (P7)** 組成分別為 77 mol% 的 F, 20 mol%

的 **D**，及 3 mol% 的 $(\text{pbi-Br})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 。而為了知道不同含量 **D** (或 **Do**) 片段效應，因此 5，20，與 50 mol% 分別合成比較之。銥金屬化合物調控在 3 與 10 mol%，以瞭解銥金屬在元件中所扮演的角色。所有高分子經 ^1H NMR 光譜儀，gel permeation chromatography (GPC)，和元素分析鑑定化合物結構，分子量，元素組成。其高分子的重量平均分子量 (weight-average molecular weights, M_w) 於 5600 到 49000 g/mol 其 polydispersity index (PDI) 範圍從 1.32 到 1.95，實際的組成與摻混的比例則列於表 6。

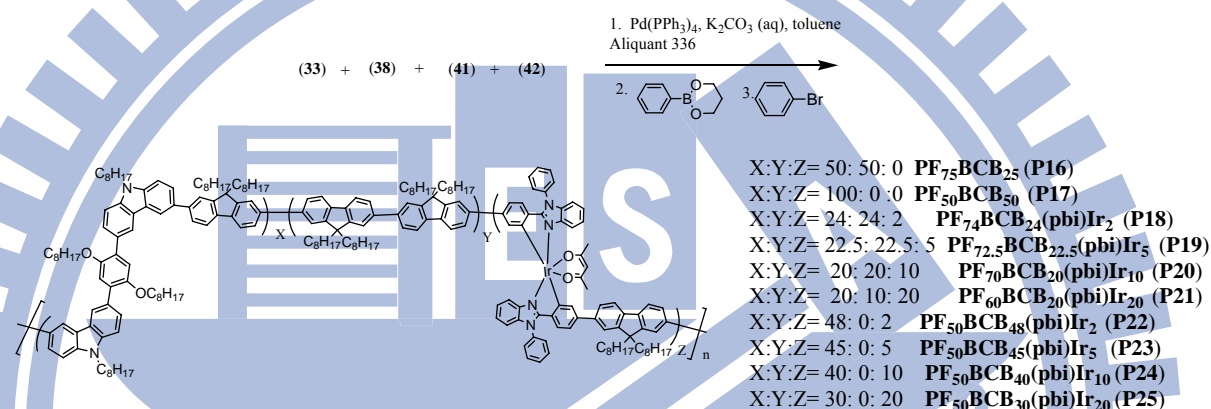


圖 63 所合成 PFBCB 系列高分子化合物結構

PFBCB 的高分子也以同樣方式合成，將雙溴取代的 Ir-complex **35**，化合物 **38**，與 2 種 fluorenes (化合物 **41** 與 **42**)，表示於圖 63，命名方式則如同前一個系列。BCB 片段摻入的量約為 20-50 mol%，而銥金屬化合物分別控制在 2，5，10 與 20 mol%，以瞭解銥金屬含量其在元件中所扮演的角色。所有高分子經 ^1H NMR 光譜儀，gel permeation chromatography (GPC)，和元素分析鑑定化合物結構，分子量，元素組成。其高分子的重量平均分子量 (weight-average molecular weights, M_w) 於 9800 to 33900 g/mol，其 PDI 範圍從 1.53 到 2.08，實際的組成與摻混的比例則列於表 7。

表 6 PFD 與 PFD_o 高分子的分子量與組成

高分子	<i>M_n</i> [a]	<i>M_w</i> [a]	PDI	F : D or Do: Ir complexes(molar ratio) [b]	
				co-monomer in feed ratio	Composition in copolymer [b]
PF₉₅D₅ (P1)	10600	20700	1.95	95: 5: 0	94: 6 : 0
PF₈₀D₂₀ (P2)	16400	28000	1.70	80: 20: 0	83: 17: 0
PF₅₀D₅₀ (P3)	6030	8560	1.42	50: 50: 0	53: 47: 0
PF₉₅D_{o5} (P4)	26400	49000	1.85	95: 5: 0	97: 3: 0
PF₈₀D_{o20} (P5)	10500	19600	1.86	80: 20: 0	88: 12: 0
PF₅₀D_{o50} (P6)	4000	5310	1.32	50: 50: 0	51: 49: 0
PF₇₇D₂₀(pbi)Ir₃ (P7)	11400	20900	1.83	77: 20: 3	77.5: 19.5: 3
PF₇₀D₂₀(pbi)Ir₁₀ (P8)	5650	9110	1.61	70: 20: 10	72: 18.7: 9.3
PF₅₀D₄₇(pbi)Ir₃ (P9)	6000	8000	1.33	50: 47: 3	49.5: 48.2: 2.3
PF₅₀D₄₀(pbi)Ir₁₀ (P10)	5000	7380	1.47	50: 40: 10	52.2: 38.5: 9.3
PF₅₀D₄₀(pbiOPh)Ir₁₀ (P11)	7400	10500	1.42	50: 40: 10	56.4 :35 :8.6
PF₇₇D_{o20}(pbi)Ir₃ (P12)	10200	16700	1.63	77: 20: 3	80: 18.2: 1.8
PF₇₀D_{o20}(pbi)Ir₁₀ (P13)	10500	17400	1.65	70 20: 10	71.8: 20: 8.2
PF₅₀D_{o47}(pbi)Ir₃ (P14)	3700	5600	1.51	50: 47: 3	51.5: 46.5: 2
PF₅₀D_{o40}(pbi)Ir₁₀ (P15)	2440	3690	1.51	50: 40: 10	53: 37.5: 9.5

[a] 分子量以 GPC 所測得，所用的參考物為 polystyrene

[b] 各片段組成比例則由 ¹H NMR 所判斷

表 7 PFBCB 高分子的分子量與組成

copolymer	<i>M_n</i> [a]	<i>M_w</i> [a]	PDI	monomer feed ratio F: BCB: Ir	monomer composition observed [b]
PF₇₅BCB₂₅ (P16)	20500	33900	1.65	75:25: 0	75.4: 24.6: 0
PF₅₀BCB₅₀ (P17)	5120	10700	2.08	50:50: 0	48.8: 51.2: 0
PF₇₄BCB₂₄(pbi)Ir₂ (P18)	7400	14400	1.93	74: 24: 2	75: 25: 0
PF_{72.5}BCB_{22.5}(pbi)Ir₅ (P19)	11700	17900	1.53	72.5: 22.5: 5	70.2 :25: 4.8
PF₇₀BCB₂₀(pbi)Ir₁₀ (P20)	9630	16300	1.69	70: 20: 10	71.3: 20: 8.7
PF₆₀BCB₂₀(pbi)Ir₂₀ (P21)	8700	13600	1.56	60: 20: 20	65: 22: 13
PF₅₀BCB₄₈(pbi)Ir₂ (P22)	7000	11400	1.62	50: 48: 2	50: 50: 0
PF₅₀BCB₄₅(pbi)Ir₅ (P23)	6000	10000	1.66	50: 45: 5	50.3: 45.5: 4.2
PF₅₀BCB₄₀(pbi)Ir₁₀ (P24)	5000	10400	2.08	50: 40: 10	55: 36.6: 8.4
PF₅₀BCB₃₀(pbi)Ir₂₀ (P25)	5800	11400	1.96	50: 30: 20	53: 31: 16

[a] 分子量以 GPC 所測得，所用的參考物為 polystyrene [b] 各片段組成比例則由 ¹H NMR 所判斷。

4-2 高分子熱分析

所有的高分子皆使用熱重分析 (thermal gravimetric analysis, TGA) 與熱差掃描卡計 (differential scanning calorimeter, DSC) 二者皆在氮氣下進行熱分析，並將熱分析所得的數據列於表 8。在 TGA 的分析中，我們可以測得 **PFDo** 與 **PFDo** 兩系列高分子的熱分解溫度 (decomposition temperature, T_d)，這些化合物的分解溫度範圍約在 357 到 442 °C 間。而 **PFBCB** 這個系列的 T_d 點的範圍在 310-409 °C (圖 64)。兩系列的高分子都有不錯的熱穩定性質。但這兩個系列化合物的 T_d 似乎隨著鈹金屬比例上升而下降的趨勢，表示鈹金屬在聚合物中會降低 T_d 。

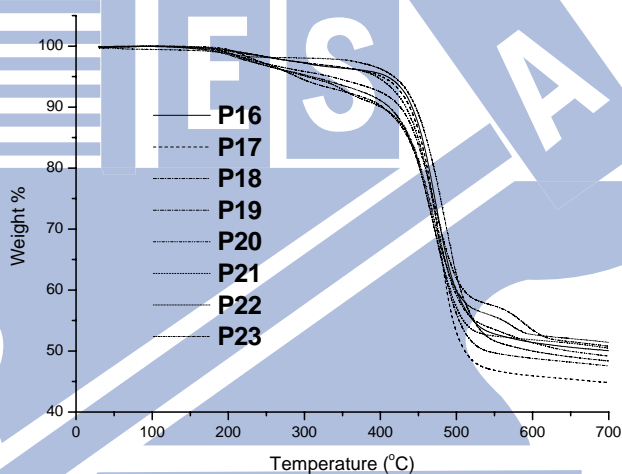


圖 64 PFBCB 系列高分子 TGA 測量圖形

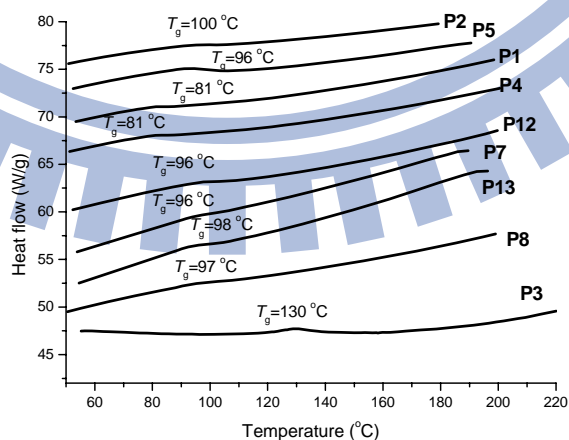


圖 65 PFDo 與 PFDo 系列高分子的 DSC 掃描圖形

DSC 量測方面，**PF** 與 **PFDo** 系列的高分子的玻璃轉移溫度 (T_g) 範圍在 71-130 °C，其 T_g 會隨著 **D** 或 **Do** 比例上升而有所提升 (圖 65)。顯示 **D** (**Do**) 在主鏈上對熱穩定有幫助，推測是少了 fluorene 在 9 號碳上的長碳鏈所致。而 **PFBCB** 系列高分子，在 30-300 °C 則沒有觀測到 T_g 點或其他相變化的狀態。

表 8 銱金屬化合物與高分子熱性質一覽表

Copolymer or complexes	T_g [a]	T_d [b] (°C)	Copolymer or complexes	T_g [a]	T_d [b] (°C)
Ir-complexes					
(pbi-Br) ₂ Ir(acac) (33)	n.o.	363	(pbiF) ₂ Ir(acac) (34)	n.o.	322
(pbiOPh-Br) ₂ Ir(acac) (35)	n.o.	330	(pbiOPhF) ₂ Ir(acac) (36)	n.o.	325
metal-free copolymers					
PF ₉₅ D ₅ (P1)	81	410	PF ₉₅ Do ₅ (P4)	81	423
PF ₈₀ D ₂₀ (P2)	100	428	PF ₈₀ Do ₂₀ (P5)	96	430
PF ₅₀ D ₅₀ (P3)	130	442	PF ₅₀ Do ₅₀ (P6)	n.o.	420
PF ₇₅ BCB ₂₅ (P16)	n.o.	409	PF ₅₀ BCB ₅₀ (P17)	n.o.	410
Ir-copolymers					
PF ₇₇ D ₂₀ (pbi) Ir ₃ (P7)	96	420	PF ₇₇ Do ₂₀ (pbi) Ir ₃ (P12)	96	425
PF ₅₀ D ₄₇ (pbi) Ir ₃ (P8)	n.o.	415	PF ₅₀ Do ₄₇ (pbi) Ir ₃ (P13)	n.o.	410
PF ₇₀ D ₂₀ (pbi) Ir ₁₀ (P9)	97	375	PF ₇₀ Do ₂₀ (pbi) Ir ₁₀ (P14)	98	362
PF ₅₀ D ₄₀ (pbi) Ir ₁₀ (P10)	n.o.	357	PF ₅₀ Do ₄₀ (pbi) Ir ₁₀ (P15)	n.o.	365
PF ₅₀ D ₄₀ (pbi) Ir ₁₀ (P11)	96	350			
PF ₇₄ BCB ₂₄ (pbi) Ir ₂ (P18)	n.o.	401	PF ₅₀ BCB ₄₈ (pbi) Ir ₂ (P22)	n.o.	385
PF _{72.5} BCB _{22.5} (pbi) Ir ₅ (P19)	n.o.	334	PF ₅₀ BCB ₄₅ (pbi) Ir ₅ (P23)	n.o.	365
PF ₇₀ BCB ₂₀ (pbi) Ir ₁₀ (P20)	n.o.	310	PF ₅₀ BCB ₄₀ (pbi) Ir ₁₀ (P24)	n.o.	343
PF ₆₀ BCB ₂₀ (pbi) Ir ₂₀ (P21)	n.o.	305	PF ₅₀ BCB ₃₀ (pbi) Ir ₂₀ (P25)	n.o.	332

[a] 由 DSC 所測量；[b] 由 TGA 所測量。n.o. 無觀測。

4-3 電化學特性

銜金屬化合物與所有的高分子皆用循環伏安法 (cyclic voltammetric, CV) 檢測其電化學特性，並將所得數據列於表九。CV 的測量是在含 0.1 M 的 tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) 於二氯甲烷溶液中，室溫，經氮氣曝氣後進行量測，掃瞄速率 100 mV/s。

Ir-complexes **33**, **34**, **35**, 與 **36** 則可觀測得可逆的氧化電位在 0.43, 0.32, 0.30 與 0.29 V 相對參考電極 Fc/Fc^+ 。在 **PFD** 與 **PFDo** 的高分子 CV 量測中，因高 **Do** 片段組成的高分子溶解度不佳，如：**P6**, **P14**, 和 **P15**，而其他所有的高分子在二氯甲烷溶液中都有很好的溶解度。**PFD** 與 **PFDo** 高分子可以觀測到不可逆的氧化電位：0.90–1.10 V 相對 Fc/Fc^+ 參考電極。實驗結果可觀察出 **PFDo** 與 **PFD** 這兩個系列的氧化電位大於 **PF**。而高分子 **PFBCB**，經 CV 量測其氧化電位則落在 0.59–0.66 V vs. Fc/Fc^+ ，相較 **PF** 為低。這說明了當 carbarzole 分子引入高分子主鏈時，有利降低氧化電位，這有可能使電洞較易注入到發光層。

高分子之最高填滿軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能量相對於 ferrocene (HOMO = 4.8 eV)，可經計算求得。合併吸收光譜的 0-0 transition 推得最小能隙 (optical band gaps, E_g)，因而求得 LUMO 數值。將 HOMO 與 LUMO 能量數值列於表九。**PF** 的 HOMO = 5.77 eV [109]，**PFD** 與 **PFDo** 高分子則 HOMO 氧化電位範圍為 5.52 eV 到 5.74 eV，增加了高分子的氧化電位。而高氧化電位的原因可能為 **D (Do)** 與主鏈非共軛所造成的影響。併入銜金屬並未改變或僅輕微增加 HOMO 能階。**PFBCB** 片段的高分子，其 HOMO 氧化電位約在 5.38 eV，而 **PF** 的氧化電位在 5.76 eV，引入 carbarzole 片段很明顯的提升氧化電位。類似的結果，在 高分子 **P(F-alt-Cz)** 上，有相似的報導[110]。HOMO 與 LUMO 資料皆列於表 9。

表 9 兩個系列的高分子化合物電化學資料

Copolymer or complexes	$E_{ox}(V)^a$	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	E_g^c	Copolymer or complexes	$E_{ox}(V)^a$	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	E_g^c
Ir-complexes									
33	0.43	5.27	2.25	3.02	35	0.30	5.10	2.0	3.10
34	0.32	5.12	2.02	2.40	36	0.29	5.09	2.0	3.10
metal-free copolymers									
P1	0.98	5.78	2.84	2.94	P4	1.01	5.81	2.89	2.92
P2	1.01	5.81	2.89	2.95	P5	1.03	5.83	2.89	2.94
P3	1.07	5.89	2.71	3.18	P6	n.o.	n.o.	n.o.	3.10
P16	0.60	5.40	2.48	2.92	P17	0.58	5.38	2.28	3.10
Ir-copolymers									
P7	0.91	5.71	2.76	2.95	P12	0.93	5.73	2.78	2.95
P8	0.91	5.71	2.76	2.95	P13	0.93	5.73	2.78	2.95
P9	1.12	5.92	2.74	3.18	P14	n.o.	n.o.	n.o.	3.10
P10	1.10	5.90	2.72	3.18	P15	n.o.	n.o.	n.o.	3.10
P11	1.02	5.82	2.64	3.18					
P18	0.62	5.42	2.30	2.92	P22	0.61	5.41	2.31	3.10
P19	0.65	5.45	2.50	2.92	P23	0.66	5.46	2.36	3.10
P20	0.63	5.43	2.51	2.92	P24	0.63	5.43	2.33	3.10
P21	0.62	5.44	2.51	2.93	P25	0.64	5.45	2.33	3.10

^a CV 測量條件：白金工作電極，參考物 ferrocene 測量電位 $E_{1/2} = 490$ mV vs Ag/AgNO₃; Ag/AgNO₃ 參考電極。掃瞄速率：100 mV/s。電解質：Electrolyte: tetrabutylammonium hexafluorophosphate. n.o. = 沒有偵測。^b HOMO 能階用 CV 電位是與參考物 ferrocene 依公式 $[HOMO = 4.8 + (E_{ox} - E_{Fc})]$ 所得。

^c LUMO 能階依公式 $E_g = HOMO - LUMO$ 而得，這裡的 E_g 是由化合物的吸收光譜的 0-0 躍遷而得到

4-4 高分子光學特性

我們在光學性質方面分別以吸收光譜，放光光譜，三重態能階，光半生期，及量子產率五個部分分別討論。

4-4-1 吸收光譜

PFD 與 **PFD_o** 高分子的吸收光譜於圖 66 所示，其吸收光譜性質也列於表十。圖 66(a) 與圖 66(b) 為 metal-free polymers 在二氯甲烷的吸收光譜特徵，其最大吸收波長範圍約在 336-385 nm，歸因於高分子主鏈的吸收。而高分子 **P3** ($\lambda_{abs,max} = 336$ nm) 與 **P6** ($\lambda_{abs,max} = 348$ nm) 指出吸收光譜與放射光譜皆較 **PF** ($\lambda_{abs,max} = 385$ nm) 有藍位移的現象。此藍位移現象是由於 2,8-取代的 **D** 或 **Do** 單位合併於高分子的主鏈後，其共軛被打斷，破壞電子的非定域性之故。相似的情形也發生在 Ir-copolymers 當中。第二個系列的高分子 **PFBCB** 的吸收光譜於圖 67 所示，其吸收光譜也因為 **BCB** 含量多

而有藍位移的現象，其吸收光譜特徵列於表 10。

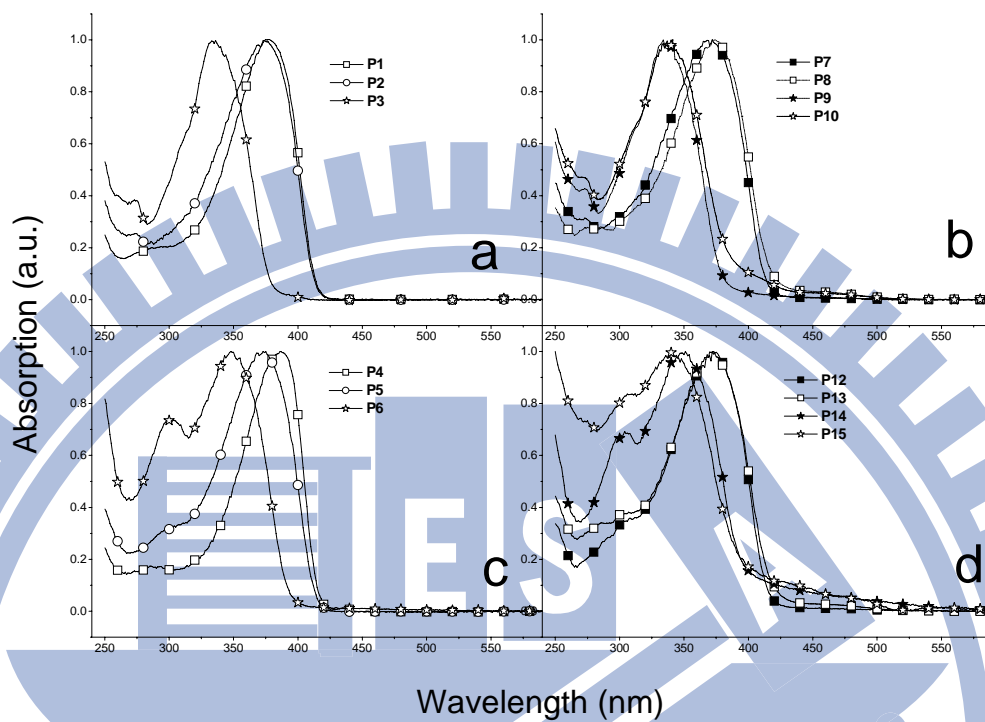


圖 66 高分子化合物的吸收光譜: (a) P1-P3, (b) P7-P10, (c) P4-P6 與 (d) P12-15.

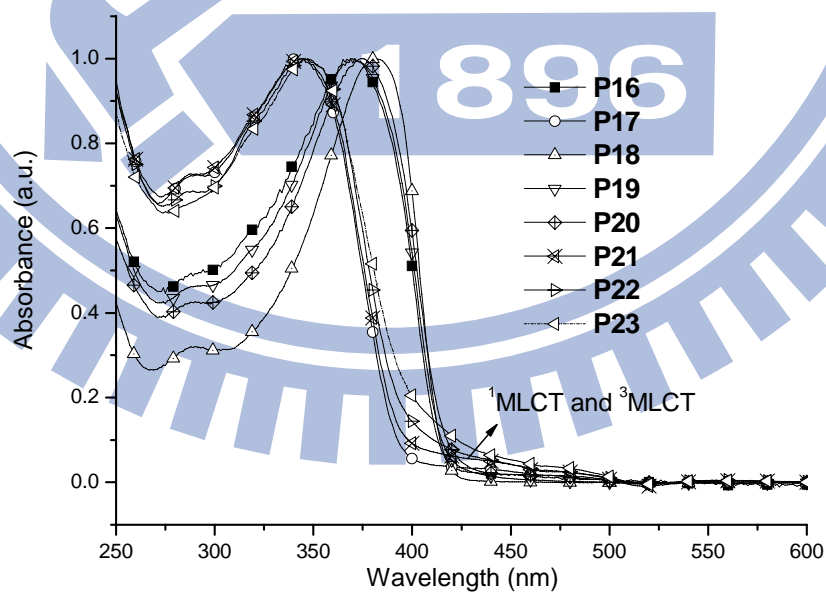


圖 67 PFBCB 系列高分子化合物的吸收光譜

表 10 高分子的吸收光譜特徵

	$\lambda_{\text{abs, max}} \text{ (nm)}^a$		$\lambda_{\text{abs, max}} \text{ (nm)}^a$
Ir-complexe			
33	303, 316, 388, 416, 450	34	340, 400, 452, 472
35	256, 304, 315, 372, 403, 430	36	295, 317, 376, 400, 428
metal-free copolymers			
P1	375	P4	385
P2	375	P5	373
P3	336	P6	348
P16	371	P17	343
Ir-copolymers			
P7	370	P12	370
P8	374	P13	373
P9	335	P14	350
P10	336	P15	342
P11	334		
P18	382	P22	343
P19	368	P23	344
P20	372	P24	347
P21	343	P25	345

a 測量於 CH_2Cl_2 溶劑

PFBCB 也同 **PFD (PFDo)** 系列，因為高分子的共軛鏈以 carbazole 的 3,6-位子的取代，而影響其共軛程度，使整個分子的極性變小，因此有藍位移的現象發生。舉例來說，**PF₅₀BCB₅₀** ($\lambda_{\text{abs,max}} = 343 \text{ nm}$) 其藍位移程度大於 **PF₇₅BCB₂₅** ($\lambda_{\text{abs,max}} = 371 \text{ nm}$)，我們觀察出吸收光譜隨著 carbazole 片斷增加而藍位移現象明顯。**PFBCB** 高分子主鏈的 $\pi\text{-}\pi^*$ transition 在波長範圍在 343-382 nm。除了高分子主鏈 $\pi\text{-}\pi^*$ transition band 外，在部分銥金屬含量高的高分子 (10 mol% 銥金屬含量)，可以觀測到非常微弱的 MLCT 的吸收，發生在波長 400-500 nm 的範圍 (圖 67)。

4-4-2 放光光譜

兩個系列的銥金屬化合物與高分子在溶液中的放光光譜於分別於圖 68 與圖 69 所示。其 PL 光譜資料列於表 11。**PFD** 與 **PFDo** 系列的高分子，在稀薄的 THF 溶液中，metal-free copolymers 之放光光譜在紫藍色的色光之內 ($\lambda_{\text{max}} = 374$ 到 450 nm)，源自於高分子本身的 $\pi\text{-}\pi^*$ 激發態 (圖 68b)。如同吸收光譜，藍位移的現象也出現於 PL 光譜上，**P3** 和 **P6** 在固態與液態均表現出相較於 **P1** 和 **P4** 藍位移，在液態時分別約波長差了 34 與 3 nm，而在固態膜時約 29 與 12 nm。在溶液狀態下，**PFD (PFDo)** 系

列含有銨金屬的高分子或將 Ir-complexes 34 與 36 以等量摻混在 metal-free polymers，二者皆表現出與 metal-free polymers 相似的 PL 光譜，即放光波長範圍為藍色光區（圖 68b）。由此可知，不管分子內或分子間的能量轉移在溶液狀態都是效率不佳的。

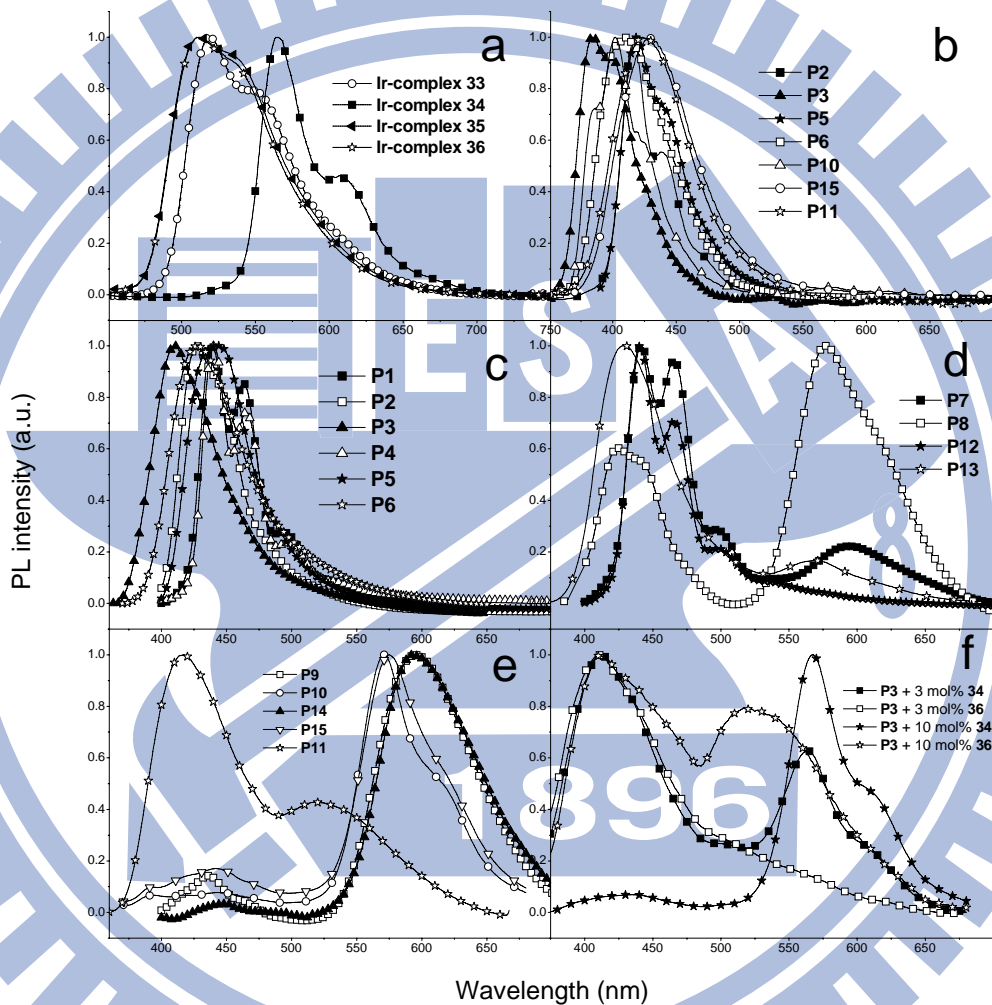


圖 68 PFD 與 PFD0 系列高分子的放光光譜：(a) 銨金屬於甲苯溶液，(b) 於 THF 溶液中，(c) - (f) 固態膜。

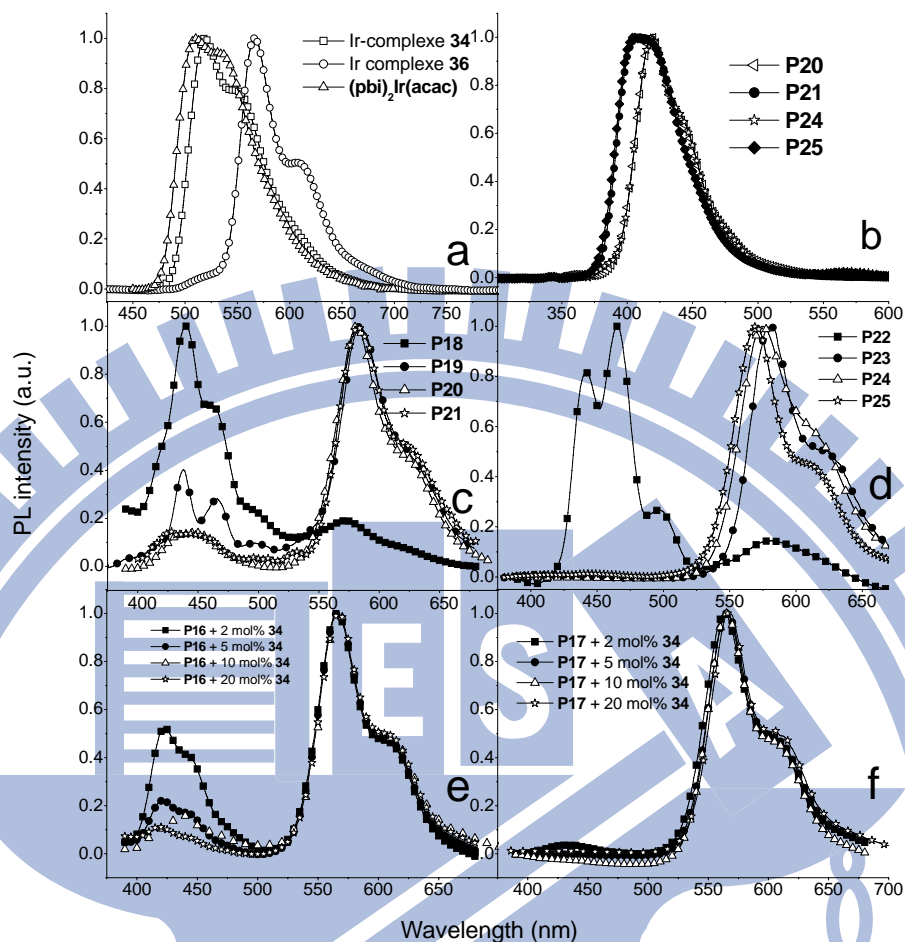


圖 69 PFBCB 系列高分子的 PL 光譜圖：(a) 銜金屬於甲苯溶液，(b) 於 THF 溶液中，(c) - (f) 固態膜。

固態膜時，則有很大的差異性，如：Ir-copolymers 因有 Förster 能量轉移從藍光的範圍轉移到銜金屬的黃橘色色光（圖 68d、圖 68e）。Ir-copolymers 其能量轉移效率可以看出在銜金屬含量 3 mol% 時，仍然有部分能量轉移不完全的情形發生；在 10 mol% 時，則較趨近於橘黃色由銜金屬發出的色光。另外，若將 Ir-copolymers 與等量銜金屬之 Ir-doped copolymers 相互比較，可以觀察出能量轉換效率上，以後者的轉換效率較為優異。能量轉移常考慮的因素有三：(1) 是 doner 的放光光譜與 accept 的吸收光譜重疊面積；(2) 是 doner 與 accept 之間的相對距離；(3) 是 doner 與 accept 之間的方位。從結果我們推測，將銜金屬共價接於高分子的主鏈上，這樣的鍵結方式，是不利於能量轉移。

表11 高分子的PL光譜，光半生期與量子產率一覽表

	$\lambda_{\text{PL, max}}, \Phi_f$ (nm, %) 溶液		$\lambda_{\text{PL, max}}, \Phi_f/\Phi_p$ ^c (nm, %) 固態膜		τ^d	$\lambda_{\text{PL, max}}, \Phi_f$ (nm, %) 溶液		$\lambda_{\text{PL, max}}, \Phi_f/\Phi_p$ (nm, %) 固態膜 ^c		τ^d	
33	518 ^a	30 ^a	539	--/ 3.6		34	566 ^a	25 ^a	578	--/ 2.5	
35	510 ^a	22 ^a	523	--/ 2.3		36	510 ^a	40 ^a	520	--/ 3.3	
metal-free copolymers											
P1	418 ^b	75 ^b	439	30/--	0.22 ns	P4	418 ^b	70 ^b	440	34/--	0.33 ns
P2	418 ^b	45 ^b	436	25/--	0.28 ns	P5	417 ^b	48 ^b	440	28/--	0.49 ns
P3	384 ^b	30 ^b	410	12/--	0.51 ns	P6	383 ^b	37 ^b	428	15/--	0.60 ns
P16	418 ^b	80 ^b	446	30/--	0.26 ns	P17	409 ^b	75 ^b	422	25/--	0.38 ns (75.8%) 1.69 ns (24.2%)
Ir-copolymers											
P7	418 ^b	25 ^b	576	--/ 2.3	0.32 μs	P12	442 ^b	25 ^b	435	--/ 3.5	0.30 μs
P8	418 ^b	15 ^b	595	--/ 1.5	0.08 μs	P13	424 ^b	13 ^b	593	--/ 2.0	0.10 μs
P9	384 ^b	23 ^b	567	--/ 4.8	0.45 μs	P14	420 ^b	18 ^b	430	--/ 5.0	0.31 μs
P10	400 ^b	14 ^b	570	--/ 3.2	0.30 μs	P15	425 ^b	12 ^b	575	--/ 3.8	0.39 μs
P11	387 ^b	14 ^b	418	--/ 0.5	0.12 μs						
P18	418 ^b	46 ^b	568	--/ 1.3	0.10 μs	P22	409 ^b	53 ^b	568	--/ 5.5	1.17 μs (78.8%) 0.33 ns (21.3%)
P19	418 ^b	42 ^b	583	--/ 0.6	0.29 μs	P23	410 ^b	38 ^b	568	--/ 2.0	1.12 μs
P20	418 ^b	21 ^b	587	--/ 0.3	0.85 μs	P24	410 ^b	26 ^b	568	--/ 2.4	1.12 μs
P21	419 ^b	20 ^b	582	--/ 0.5	0.80 μs	P25	410 ^b	21 ^b	568	--/ 2.1	1.12 μs
Ir-doped copolymers											
P3 + 3 mol% 34			576	--/ 7.5	0.44 μs	PVK + 3 mol% 34			564	--/ 10.6	1.17 μs
P3 + 3 mol% 36			410	--/ 1.8	0.12 μs	PVK + 3 mol% 36			568	--/ 9.7	1.04 μs
P3 + 10 mol% 34			567	--/ 4.5	0.40 μs	PVK + 10 mol% 34			511	--/ 30	0.94 μs
P3 + 2 mol% 36			410	--/ 1.1	0.07 μs	PVK + 10 mol% 36			515	--/ 20	1.17 μs
P16 + 5 mol% 34			565	--/ 3.8	0.82 μs	P17 + 3 mol% 34			563	--/ 8.4	1.07 μs
P16 + 10 mol% 34			565	--/ 2.1	0.75 μs	P17 + 3 mol% 36			563	--/ 6.9	1.15 μs
P16 + 10 mol% 36			564	--/ 2.0	0.77 μs	P17 + 10 mol% 34			564	--/ 5.8	1.12 μs
P3 + 10 mol% 36			564	--/ 2.1	0.69 μs	P17 + 10 mol% 36			564	--/ 5.0	0.97 μs

^a 測量於除氧 toluene 溶液，參考物為 Ir(ppy)₃ ($\Phi_{\text{PL}} = 0.40$ in toluene)，激發波長為 410 nm 下測量。^b

測量於 THF 溶液，參考物為 curmarin 1 ($\Phi_{\text{PL}} = 0.99$ in ethyl acetate)，激發波長為 350 nm 下測量。^c

固態膜，高分子塗佈於石英玻璃上利用積分球儀在激發波長為 350 nm 下測量。^d 固態膜，測量於 298K。

因為將銱金屬鍵結於主鏈上限制其能量轉移的方位。對於綠光的銱金屬，不論以共價連結的高分子**P11**或是將Ir-complex **36**摻混於**P3**，兩者的能量轉移被發現效率相當的差（圖68e，圖68f）。

而PFBCB系列高分子，PL光譜也有相似於第一個系列的藍位移現象，如：**P17**相較於**P16**有較明顯的藍位移現象，在溶液與固態膜分別約藍位移9與24 nm。在二氯甲烷溶液中，這系列的高分子放出紫藍色光，源自於高分子主鏈的 π - π^* 激發態（圖69b）。**P16**與**P17**皆在固態膜時放出紫藍色的色光，而**P18**—**P25**放射光則從藍到橘的色光，橘光色會依照銱金屬在分子的比例，而有所改變。在2 mol%時，期能量轉移相當的差，因此放出的光色，以高分子主鏈的紫藍色光為主；當比例提高到10 mol%的含量，放出銱金屬特徵的橘色光（圖69c、圖69d）。相較Ir-complex **33**的綠色光，當共聚反應發生後，2個溴原子被fluorene的片段取代後，銱金屬的光色會因為共軛鏈的延伸有紅位移到橘黃光的現象。當比例提高到BCB含量高的**P22**與**P23**表現出相較於**P19**與**P20**能量效率為佳。而Ir-copolymers與混摻的Ir-doped copolymer **P16**與**P17**相比較，結果則與第一個系列的高分子有相似的結果，混摻系統的能量轉移效率較佳（圖69e、圖69f）。

4-4-3 三重態能階

由實驗中可以觀察出能量轉移效率隨著高分子 **D** (**Do**)，或 **BCB** 組成數量增加而增加。因此，我們測量 metal-free polymers 在 toluene 溶劑下的三重態的能階 (E_T)，其結果如下：**P1**，**P2**，**P3**，**P4**，**P5**，與 **P6** 的 E_T 分別為 2.25, 2.25, 2.39, 2.24, 2.26 與 2.36 eV。

而在 PFBCB 的高分子中，**P17** 與 **P18** 的 E_T 在 toluene 溶劑下分別量測到 2.22 eV 與 2.38 eV。兩個高分子系列的 E_T 皆高於文獻報導的 **PF** (2.10 eV) [107] 與 **P(F-alt-Cz)** (2.18 eV) [107]。高的 E_T 能階能避免銱金屬的三重態回傳至高分子主鏈的 E_T ，因而造成能量的損失，進而降低量子產率及元件效率。圖 70 為磷光光譜，而圖 71 為所合成了兩個銱金屬參考物（化合物 **34** 與 **36**）其三重態與 metal-free copolymers 三

重態的相對能階示意圖。

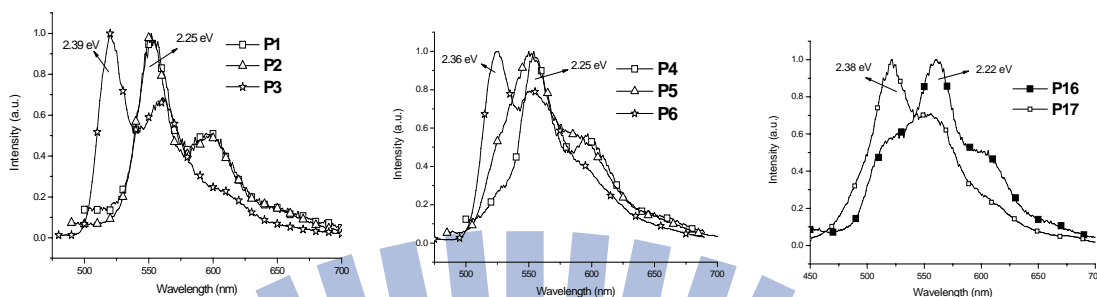


圖 70 Metal-free polymer 在濃度 10^{-5} M toluene 溶液下所測得的三重態能階

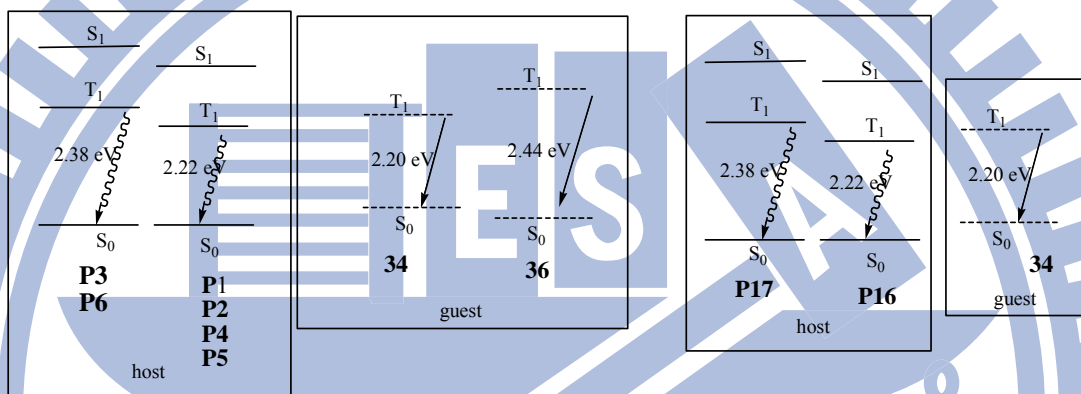


圖 71 兩個高分子系列 host、guest 相對能階示意圖

4-4-4 光半生期 (lifetimes)

利用 PL 的光半生期可以探索高分子在激發態的狀態以及瞭解能量轉移的情況。因此我們將所有高分子進行光半生期的測量，並將測量結果列於表 11。由實驗數據，我們發現不論是 Ir-copolymers 或 Ir-doped copolymers 其磷光半生期皆與其高分子三重態能階高低有正相關。以 Ir-doped copolymers 為例，三重態能階較低的 P1, P2, P4, P5 與 P16，其銻金屬磷光之光半生期則衰退的較快；反觀，三重態能階高的 P3, P6 與 P17 則銻金屬磷光之光半生期衰退的較慢。這符合我們的推論，因為光半生期短的因素，可以歸因於能量從銻金屬回傳到高分子三重態而造成的非輻射衰退。這也會影響到 PL 及 EL 的效率。我們也以把相似的結論套用在 Ir-copolymers 的系統上。

4-4-5 量子產率 (quantum yield)

Ir-complexes **33-36**，其在室溫除氧於甲苯溶劑環境下所測量的磷光量子產率分別為 30，25，22，與 40%，在固態薄膜則分別為 3.6，2.5，2.3，與 3.3%。所有的銱金屬化合物與高分子化合物的量子產率皆列於表 11。二個系列的高分子在 THF 溶液中的螢光量子產率 (Φ_f) 分別為 30-75%與 14-70%，而固態膜之磷光量子產率 (Φ_p) 為 0.4-1.0%與 1.6-12%。第一個系列的 metal-free polymers 會隨著 **D (Do)** 片段比例增加而降低螢光量子產率，這可能導因於 **D** 與 **Do** 分子中硫原子所造成的重原子效應[111]，而導致 PL 效率不佳。而第二個系列，**BCB** 片段的含量則較不影響高分子的螢光量子產率。

相較於 metal-free copolymers，兩個系列的 Ir-copolymers 磷光量子產率皆隨銱金屬比例上升而下降，可能是三重態-三重態驟熄 (triplet-triplet annihilation) 或濃度驟熄 (concentration quenching) 所導致。Ir-copolymers 或 Ir-doped copolymers 磷光量子產率會因為三重態能量回傳至高分子，造成非輻射散失。因此，我們可以看到高量子產率的皆是擁有高三重態能階的高分子。光半生期的量測，也證明了高三重態的高分子光的半生期比較穩定。因此我們推估，三重態能階較高的高分子也會有利於元件的 EL 效率。

4-5 高分子薄膜型態

對於旋轉塗佈法的元件來說，良好的成膜性，是製作高效率元件的必要條件之一。因此，對我們以 AFM (atomic force microscope) 對所製備的高分子進行的測量，觀測利用旋轉塗佈法所得薄膜之型態。我們選擇元件效率較好的高分子，如：**P17**, **P23**，與 **P17 + 10 mol% 34** 進行 AFM 的測量。

洗淨之 ITO 玻璃，覆蓋一層 PEDOT:PSS 烘乾後，高分子旋轉塗佈於其上，膜厚約 60-80 nm。以 AFM 觀測到的表面平整度 (root mean square, RMS) 測得的數值對 **P17**，**P23**，與 **P17 + 10 mol% (pbiF)₂Ir(acac)** 分別為 2.197，0.826，與 1.426

nm。而 **PFD** 系列，我們則量測到 0.822，0.968，0.739，1.110，0.854 nm 則分別對應於 **P3**，**P9**，**P10**，**P3 + 3 mol% 34**，**P3 + 10 mol% 化合物 34**。我們可以看到，由共價鍵連結銜金屬於主鏈之高分子，其薄膜型態優於摻混的系統。但所有的高分子都具有相當不錯的成膜性質。

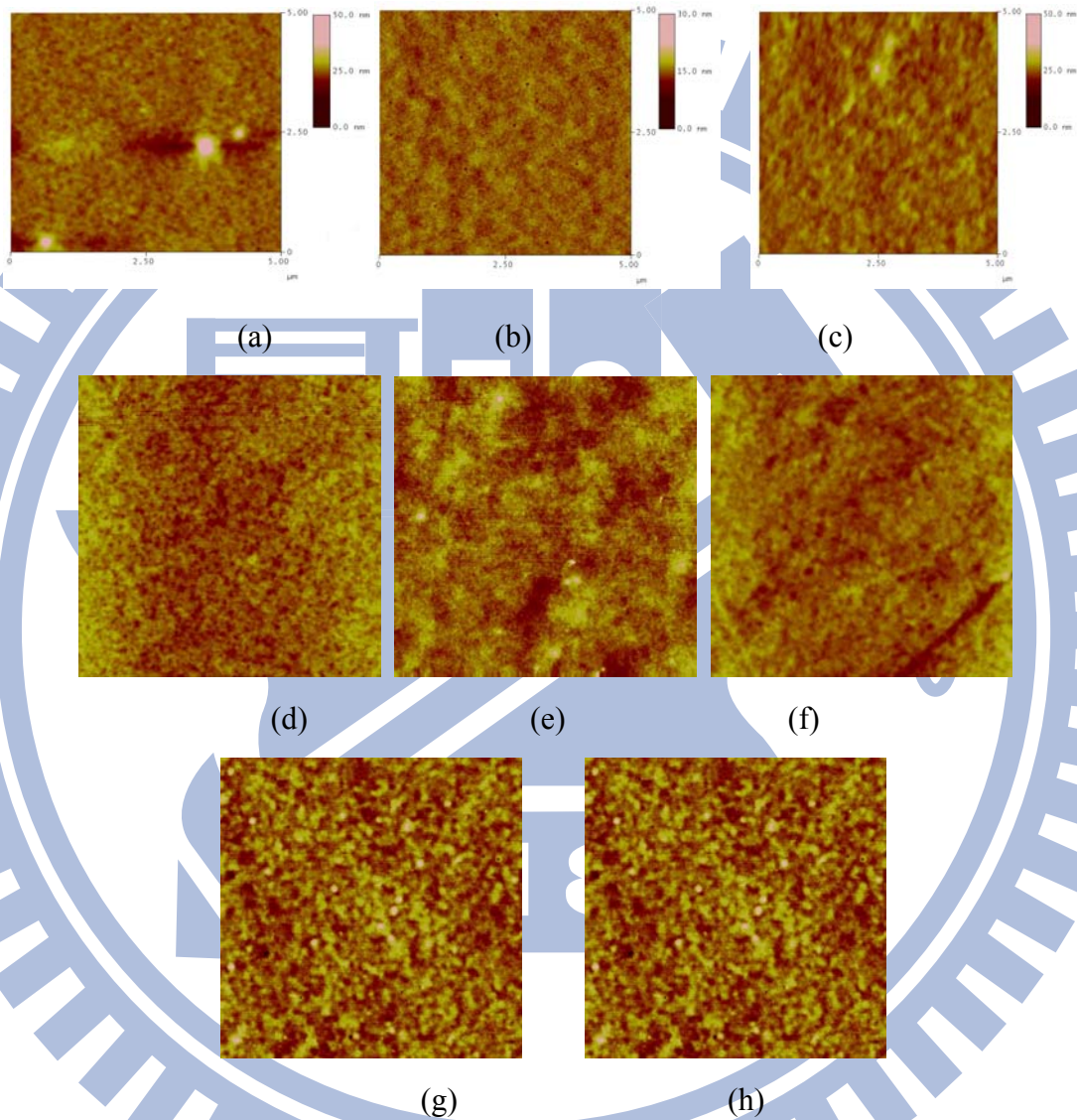


圖 72 高分子在固態膜的 AFM 掃瞄圖形 (a) **P17**, (b) **PF₅₀BCB₄₀(pbi)Ir₁₀**, (c) **P17 + 10 mol% 化合物 34** (d) **P3**, (e) **P9**, (f) **P10**, (g) **P3 + 3 mol% 化合物 34**, (h) **P3 + 10 mol% 化合物 34**.

4-6 電激發光特性

元件結構

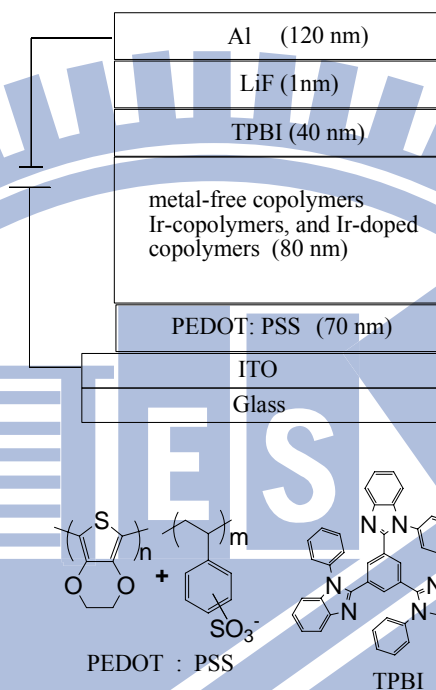


圖 73 元件結構以及所使用材料的化學結構

在 PFD 與 PFD_o 高分子中，除了 P6、P14 和 P15 這幾個化合物對 chlorobenzene 溶解度不佳，不利元件製作，其餘的高分子化合物皆可以旋轉塗佈法獲得高品質的固態膜。PFD (PFD_o) 系列元件我們依材料製備為：ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/metal-free copolymers (60-80 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)；ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/Ir-copolymers (60-80 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm) 與 ITO/PEDOT:PSS (70 nm)/Ir-doped copolymers (60-80 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)。第二個系列的高分子也與前一個系列元件製作相同。在這邊 TPBI 使用為電子傳輸層並兼電洞阻擋層，若元件少了 TPBI，則元件效率皆少 1 到 2 個 order。元件結構及所使用材料的相對能階關係則於圖 74。

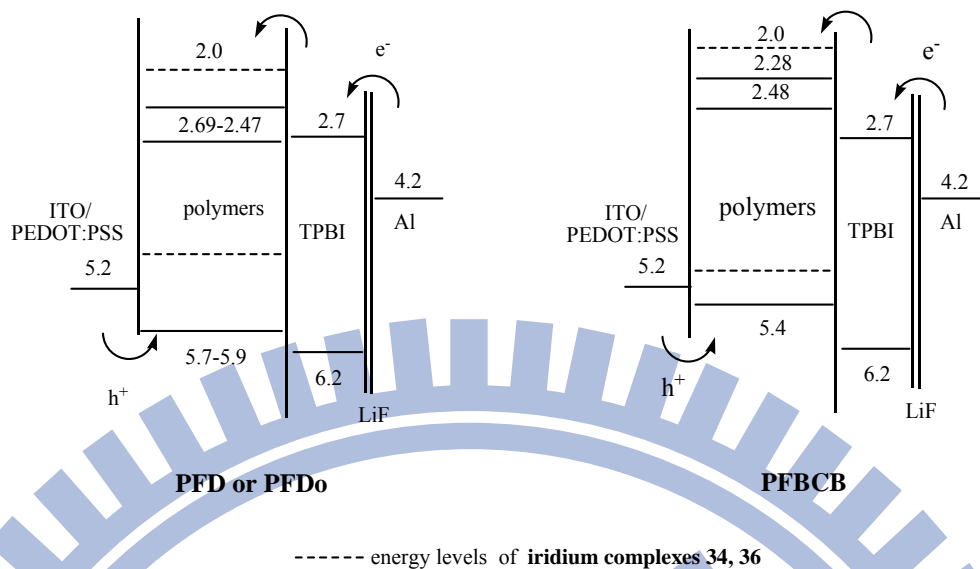


圖 74 PFD(PFD0)與 PFBCB 兩個高分子系列的相對能階關係圖

高分子的 EL 光譜

PFD (Do) 典型的 EL 光譜於圖 75 所示。在我們使用 metal-free copolymers 做發光層，EL 光譜如圖 75a 與圖 75b 所示，EL 光譜乃是由高分子所發出之特徵深藍色光，其波長範圍在 400-500 nm 之間，且 CIE 座標 (x, y) 中，x, y 皆小於 0.2，是屬於深藍光色的發光材料。在 PFD (PFD0) 共軛高分子為主鏈的 Ir-copolymers，EL 光譜特徵於圖 75c 與圖 75d 所表示。當 3 mol% 銥金屬化合物鍵結於高分子時，可觀測到由高分子主鏈波長 400-500 nm 以及伴隨銥金屬的放光約 550-650 nm，放光為橘黃色的光，銥金屬在這個含量時，能量轉移尚未完全轉移；而含量高的 D(Do) 則傾向於能量轉移到銥金屬所放射的橘色光。在這邊可以觀察 EL 光譜與 PL 光譜非常相似，然而，我們可以比較二者光譜中螢光與磷光的相對強度仍然有些許的差異。一般而言，EL 光譜產生的機制常被討論歸因於能量轉移 (energy transfer) 或者是電荷捕捉 (charge trapping)。若 EL 光譜若與固態膜 PL 光譜相似，我們通常歸因於其機制是以能量轉移為主。反之，若 EL 與 PL 光譜有差異，往往歸因於 charge trapping。而 charge trapping 常發生於一個系統內有不同的能階所致，並且電洞與電子常侷限在低的能階。在這個系列，我們觀察出在相同的高分子，由於有 charge

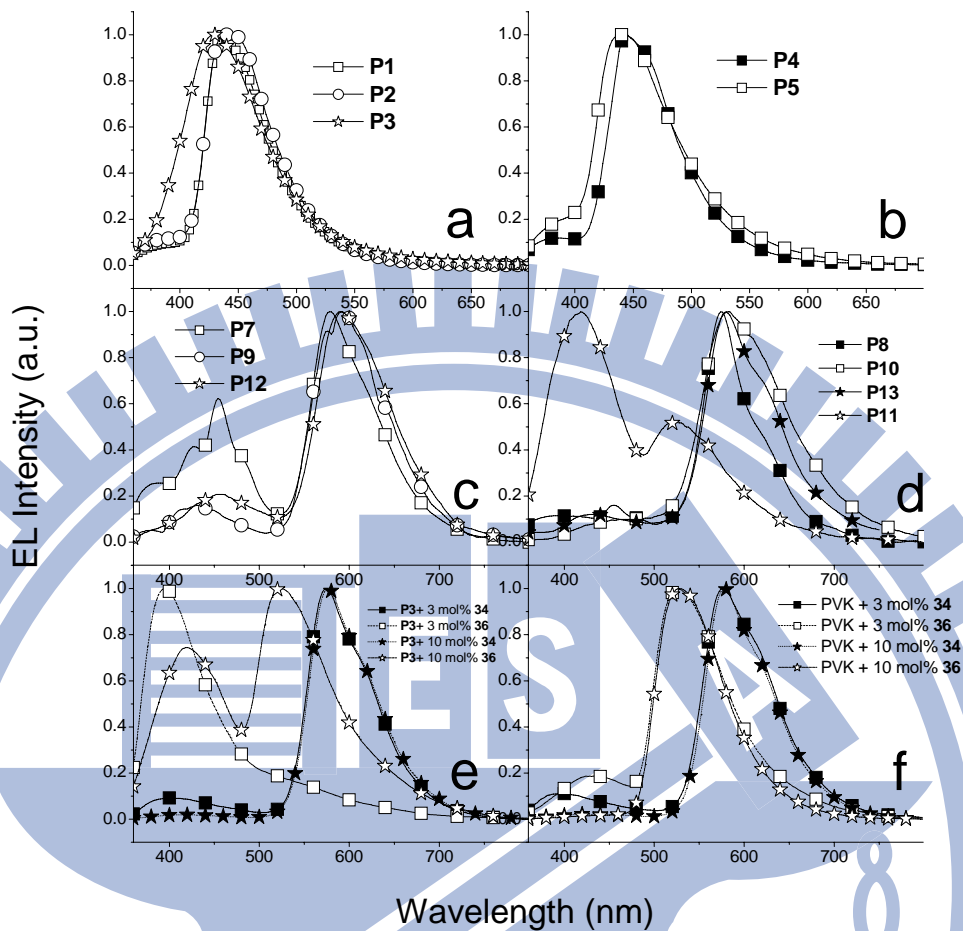


圖 75 PFD 與 PFD0 系列的 EL 光譜圖

trapping 的效應，因此其 EL 光譜在藍光的螢光部分，相對 PL 光譜弱了許多。其中藍光比較凸顯的元件，如 **P7**，**P12** 所建構的元件，則可能因為 host 的低 E_T 約 2.25 eV，較不利能量轉移有關。在 10 mol% 時，則可以觀察出，皆傾向於銻金屬的放光。而 **P11** 中，共價連結綠光銻金屬（化合物 **36**）在高分子主鏈，即使濃度在 10 mol%，其能量轉移效率，相對於橘光共價連結高分子，其能量轉移效率相當的不理想，可歸因於綠光銻金屬的高 E_T 約 2.44 eV（圖 75d）。而 Ir-doped copolymers 的 EL 光譜則與 Ir-copolymers 相似，但在能量轉移 guest 上則前者相較於後者佔有一些優勢，其 EL 光譜圖於圖 75e。如果將 host 以 PVK 取代，則綠光銻金屬的能量轉移也獲得了較好的結果，圖 75f。

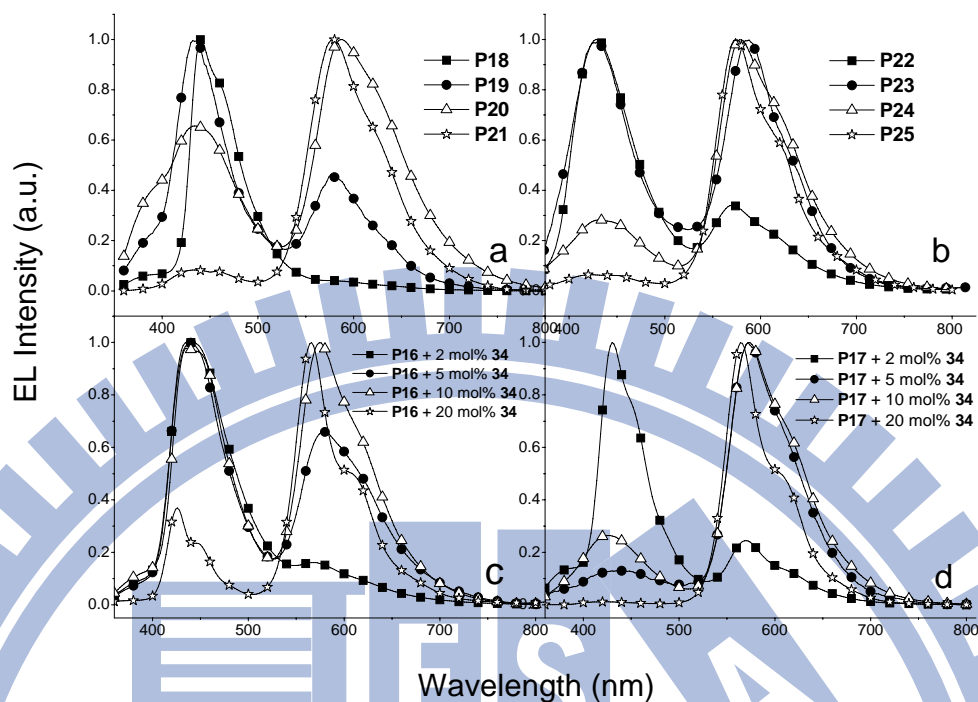


圖 76 高分子 PFBCB 系列的 EL 光譜圖 (a), (b) Ir-copolymers, (c), (d) Ir-doped copolymers

PFBCB 這系列的高分子，其 EL 光譜也相似於固態膜的 PL 光譜。其結果也同一個系列，如果 host E_T 不夠高，由磷光分子核心經分子內或分子間能量回傳到螢光分子是可能發生的。而我們觀察 P17、P16 與 Ir-complex 34 的 E_T 分別為 2.38，2.22，與 2.20 eV。因此能量從 Ir-complex 34 回傳到 P16 是比 P17 容易發生的。在 Ir-copolymers 也有同樣的情況，如：P22 與 P23 轉移效率優於 P19 及 P20 轉移效率優於。其 EL 光譜則於圖 76 所表示之。

在 PFBCB 這個系列的元件，我們以 P19 與 P22 為例，觀察到其 EL 光譜會隨著電壓改變而改變 EL 光譜，如圖 77 所示。將其 EL 光譜歸一化在黃橘光的範圍(波長約 586 nm)，而其 CIE (Commission Internationale d'Eclairage) coordinate distribution 如圖 78 所示。在低電壓時，charge trapping 主要發生於低能階的銻金屬上，所以黃橘光為主要放射光。當給的偏壓上升時，過多的電荷則不侷限於銻金屬上，而往高能階的高分子主鏈上再結合，因此導致藍色光的比例漸漸增加。從 P19

與 **P22** 的例子，我們還可以觀察出 **P22** 能量轉移優於 **P19**，這可能與其 E_T 能階有關係。

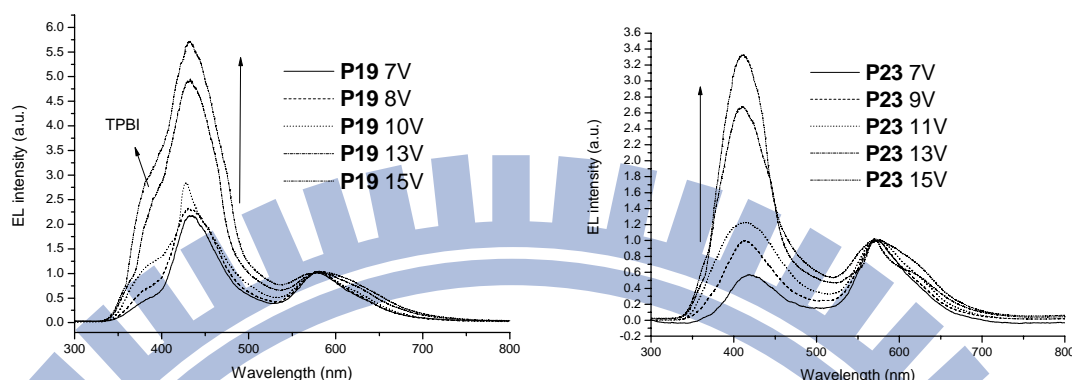


圖 77 PFBCB 系列高分子在不同電壓 EL 光譜

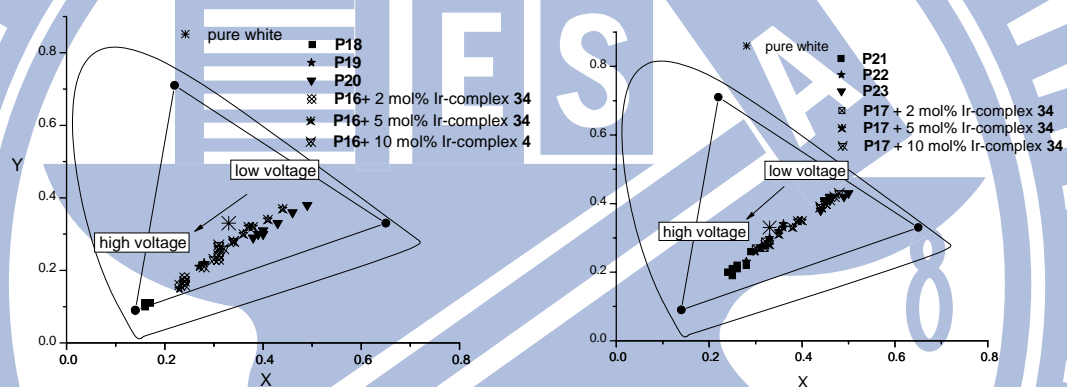


圖 78 PFBCB 的高分子在 8-15 V 時在 CIE 圖形分佈情形

元件 EL 效率

將兩個系列的高分子化合物元件效率列於表 12 與表 13。在第一個系列使用 metal-free copolymers 的元件其最大量子產率($\eta_{\text{ext,max}}$)，最大功率效率($\eta_{\text{p,max}}$)，最大亮度(L_{max})表現最好的是從 **P2** 高分子中被觀測最佳效率分別為 $\eta_{\text{ext}} = 1.77\%$ ， $\eta_{\text{p}} = 0.71 \text{ lm/W}$ ， $L_{\text{max}} = 1726 \text{ cd/m}^2$ at 14 V，而相似的效率也從 **P5** 獲得 ($\eta_{\text{ext}} = 1.53\%$ ， $\eta_{\text{p}} = 0.95 \text{ lm/W}$ ， $L_{\text{max}} = 2330 \text{ cd/m}^2$ at 14 V)。在使用 Ir-copolymers 時，我們所獲得的元件效率依序從 **P9** ($\eta_{\text{ext}} = 0.90\%$ ， $\eta_{\text{p}} = 0.73 \text{ lm/W}$) 與 **P10** ($\eta_{\text{ext}} = 0.94\%$ ， $\eta_{\text{p}} = 0.94 \text{ lm/W}$) > **P7** ($\eta_{\text{ext}} = 0.80\%$ ， $\eta_{\text{p}} = 0.48 \text{ lm/W}$) 與 **P8** ($\eta_{\text{ext}} = 0.60\%$ ， $\eta_{\text{p}} = 0.64 \text{ lm/W}$)。

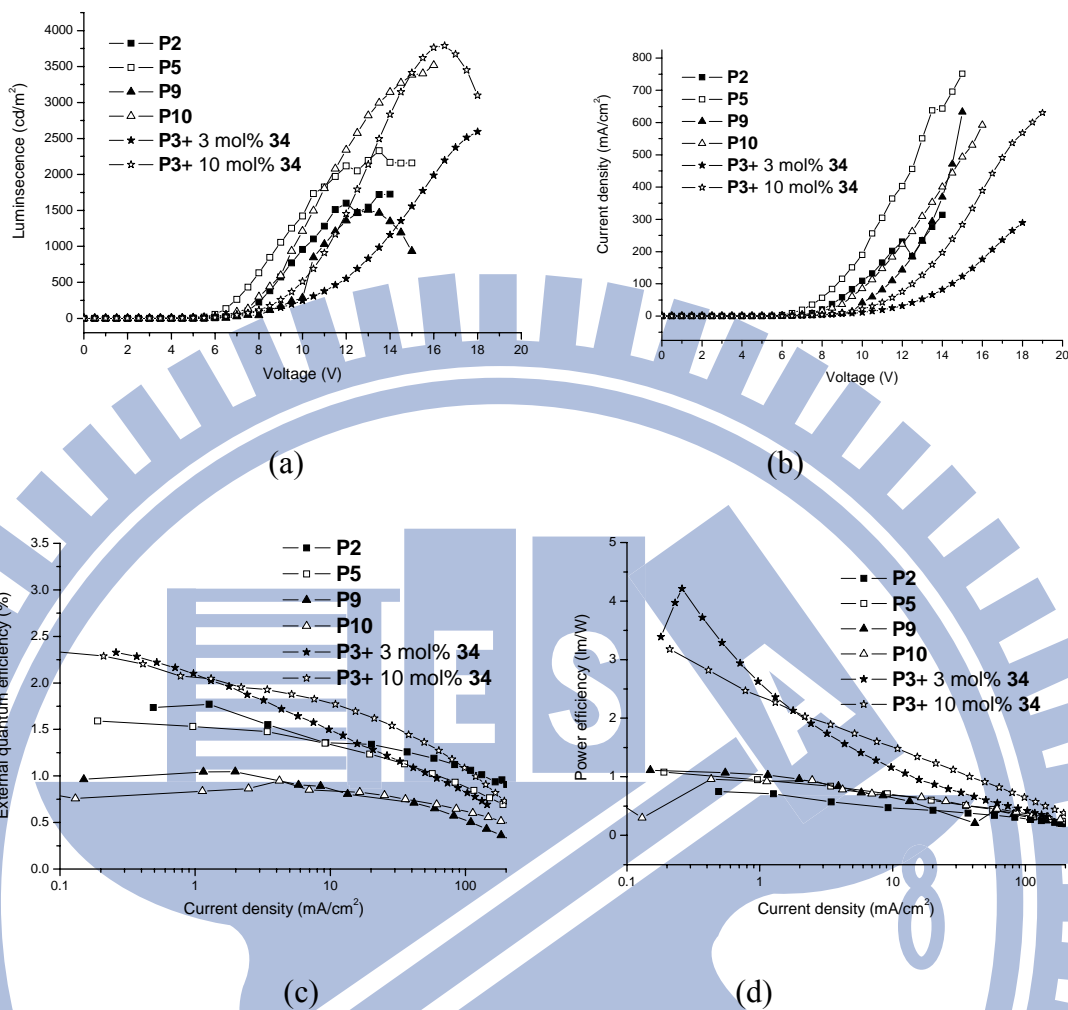


圖 79 PFD 與 PFD₀ 系列元件特徵圖 (a)亮度-電壓，(b)電流密度-電壓與功率效率，(c)量子產率-電流密度與(d)功率效率-電流密度關係圖

顯示增加 **D** 片段於高分子，會增加從 host 到 guest 三重態的轉移效率，並且可以避免能量的從 guest 回傳到 host。而使用 Ir-doped copolymers，我們分別摻混 Ir-complexes **34** 與 **36** 於 **P3**，並與 PVK 作為比較。當 **P3** 為 host 並與 3 或 10 mol% 的 Ir-complex **34** 混摻時，其效率分別為 ($\eta_{\text{ext}} = 2.09\%$, $\eta_{\text{p}} = 2.63 \text{ lm/W}$) 以及 ($\eta_{\text{ext}} = 2.32\%$, $\eta_{\text{p}} = 2.16 \text{ lm/W}$)。與 Ir-copolymers 元件相比較，Ir-doped copolymers 的元件表現出較好的 EL 效率。我們推測的可能原因有：(1) 較佳的能量轉移，(2) 固態膜的量子產率較高，以及 (3) 減少能量從 guest 回傳 host 高分子。我們將此系列相關的 EL 效率以圖 79 表示之。而混摻 3, 10 mol% Ir-complex **36** 於 **P3** 時，效率僅 ($\eta_{\text{ext}} = 0.23\%$, $\eta_{\text{p}} = 0.27 \text{ lm/W}$) 以及 ($\eta_{\text{ext}} = 0.21\%$, $\eta_{\text{p}} = 0.05 \text{ lm/W}$)。效率差

的原因，是由於 Ir-complex **36** 的 $E_T = 2.44$ eV，而 **P3** 的 $E_T = 2.39$ eV，能量不足以轉移到的 guest。因而，不論是共價連結或混摻系統，表現皆不理想。

PFBCB 高分子與 **PFD** 高分子有著相似的情形，其元件效率也與能量轉移與否有關。不論共價連結或混摻系統，元件效率增加於能量轉移增加。換句話說，當銨金屬濃度與 **BCB** 片段在分子的比例則扮演重要角色。我們可以從 Ir-copolymers 的元件中觀察出，元件效率依序為 **P20** ($\eta_{\text{ext,max}} = 1.15\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 2.87$ cd/A) > **P19** ($\eta_{\text{ext,max}} = 0.82\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 1.53$ cd/A) > **P18** ($\eta_{\text{ext,max}} = 0.59\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 0.61$ cd/A) 與 **P23** ($\eta_{\text{ext,max}} = 1.39\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 3.45$ cd/A) > **P22** ($\eta_{\text{ext,max}} = 0.93\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 1.88$ cd/A) > **P21** ($\eta_{\text{ext,max}} = 0.59\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 0.61$ cd/A)。由上述我們可以知道 **BCB** 含量高的高分子因有較高的 E_T 能階，避免能量回傳到高分子的三重態能階。元件 EL 的效率我們觀察出以 Ir-complex **34** 混摻於 **P17** 時，觀察出有最佳的元件效率：以 5 mol% 混摻時： $\eta_{\text{ext,max}} = 4.09\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 10.94$ cd/A，和 10 mol% 混摻時： $\eta_{\text{ext}} = 3.55\%$ ， $\eta_{\text{c,max}} = 8.59$ cd/A。混摻系統也同上一個系列，有好的能量轉移效率，固態膜有較好的量子產率，以及較少的 guest 能量回傳因而效率較佳。

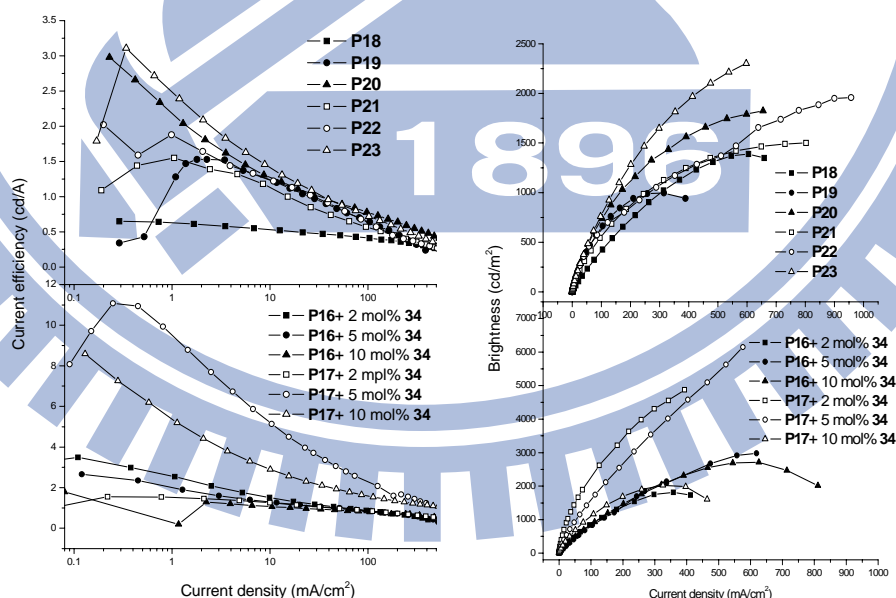


圖 80 **PFBCB** 系列高分子元件特徵圖 (a) 亮度對電流密度作圖與 (b) 功率效率與電流效率對電流密度作圖

表 12 PFD 與 PFD_o 高分子的 EL 特徵列表

polymer	V_{ON} V	L_{max} (at V) cd/m ²	$\eta_{ext,max}$ %	$\eta_{c,max}$ cd/A	$\eta_{p,max}$ lm/W	$J = 20 \text{ mA/cm}^2$		$J = 100 \text{ mA/cm}^2$		$\lambda_{em,max}$ nm	CIE x,y
						L (at V) cd/m ²	η_{ext} %	η_c cd/A	η_p lm/W		
metal-free copolymers											
P1	6.0	1995 (14.5)	1.46	1.23	0.64	200 (7.6) 787 (9.7)	1.20 0.94	1.00 0.79	0.42 0.26	436 (60)	0.16, 0.10
P2	6.0	1726 (14.0)	1.77	1.46	0.71	221 (8.0) 889 (9.2)	1.34 1.08	1.10 0.89	0.43 0.28	440 (64)	0.15, 0.10
P3	5.5	390 (12.0)	0.85	0.62	0.23	122 (8.3) 328 (11.6)	0.82 0.45	0.60 0.33	0.27 0.09	428 (80)	0.16, 0.10
P4	5.5	694 (14.0)	0.97	0.98	0.41	155 (8.8) 504 (11.5)	0.78 0.50	0.78 0.50	0.28 0.14	444 (64)	0.15, 0.12
P5	5.0	2330 (14.0)	1.53	1.66	0.95	266 (7.0) 953 (8.8)	1.23 0.89	1.33 0.96	0.60 0.35	440 (78)	0.17, 0.14
Ir-copolymers											
P12	5.5	499 (18.5)	0.45	0.93	0.21	130 (13.1) 398 (16.5)	0.32 0.19	0.65 0.40	0.12 0.06	590	0.49, 0.38
P13	5.0	2274 (17.0)	0.80	1.88	0.79	257 (10.3) 818 (12.6)	0.55 0.35	1.29 0.83	0.39 0.20	580	0.49, 0.42
P7	5.0	827 (18.0)	0.80	1.59	0.48	222 (13.0) 708 (16.5)	0.56 0.36	1.11 0.70	0.22 0.11	578	0.40, 0.33
P8	5.5	1449 (17.5)	0.60	1.42	0.64	174 (10.5) 550 (12.9)	0.37 0.23	0.87 0.55	0.26 0.13	588	0.41, 0.30
P9	6.0	1505 (13.0)	0.90	1.98	0.73	248 (9.6) 1146 (11.3)	0.69 0.53	1.51 1.15	0.50 0.32	592	0.50, 0.40
P10	4.0	3517 (16.0)	0.94	2.09	0.94	440 (7.8) 1496 (9.5)	0.79 0.60	1.75 1.32	0.65 0.40	584	0.50, 0.44
P11	5.0	336 (15.0)	0.15	0.44	0.17	81 (9.0) 257 (12.0)	0.14 0.09	0.41 0.26	0.14 0.07	538	0.34, 0.50
Ir-doped copolymers											
P3 + 3 mol% 34	4.0	2595 (19.0)	2.09	5.45	2.63	689 (12.5) 2197 (16.5)	1.28 0.82	3.33 2.13	0.87 0.42	574 (82)	0.54, 0.44
P3 + 10 mol% 34	5.0	3697 (15.0)	2.32	6.20	2.16	962 (11.0) 2917 (13.5)	1.80 1.09	4.82 2.92	1.37 0.88	572 (82)	0.47, 0.43
PVK + 3 mol% 34	4.0	3980 (14.5)	3.98	9.68	3.80	812 (14.5) 2622 (18.5)	1.85 1.11	4.52 2.71	0.98 0.46	576 (88)	0.51, 0.44
PVK + 10 mol% 34	4.5	5146 (17.0)	2.90	7.51	2.79	833 (12.3) 3009 (5.2)	1.62 1.17	4.19 3.02	1.07 0.62	578 (82)	0.53, 0.45
P3 + 3 mol% 36	4.0	149 (18.0)	0.21	0.18	0.05	23 (12.5) 134 (17.0)	0.20 0.14	0.18 0.13	0.04 0.02	394	0.21, 0.18
P3 + 10 mol% 36	6.0	491 (17.0)	0.23	0.68	0.27	113 (12.2) 408 (15.6)	0.19 0.14	0.56 0.40	0.15 0.08	526 (92)	0.33, 0.51
PVK + 3 mol% 36	5.0	3980 (14.5)	5.36	18.24	6.37	2338 (11.8) 3895 (16.2)	3.46 1.15	11.78 3.90	3.14 0.76	514 (68)	0.28, 0.61
PVK + 10 mol% 36	5.0	3356 (18.0)	4.58	15.58	4.89	2195 (13.2) 3318 (16.0)	3.23 0.98	11.0 3.32	2.77 0.59	528 (86)	0.34, 0.59

V_{on} , 驅動電壓, 當亮度為 1 cd/m^2 ; L , 亮度; V , 電壓; η_{ext} , 量子產率; η_c , 電流效率; η_p , 功率效率; fwhm, 半波寬。

表 13 PFBCB 高分子元件性質一覽表

polymer	V_{ON} V	max L (at V) cd/m ²	max η_{ext} %	max η_c cd/A	$J = 20 \text{ mA/cm}^2$ $J = 100 \text{ mA/cm}^2$			$\lambda_{em, max}$ at 10 V nm	CIE at 10 V x,y
					L (at V) cd/m ²	η_{ext} %	η_c cd/A		
Ir-copolymers									
P18	5.0	471 (18.0)	0.59	0.61	88 (13.4) 311 (15.8)	0.49 0.30	0.44 0.31	436 (54)	0.16, 0.10
P19	4.5	996 (18.0)	0.82	1.53	211 (12.3) 646 (15.4)	0.56 0.34	1.06 0.65	428 (94)	0.27, 0.21
P20	4.5	1035 (17.5)	1.15	2.87	274 (13.0) 834 (15.6)	0.55 0.33	1.37 0.83	580 (82)	0.40, 0.30
P21	4.5	1501 (15.0)	0.89	1.55	183 (8.2) 561 (10.0)	0.54 0.32	0.93 0.56	422 (190)	0.25, 0.19
P22	5.0	1957 (18.0)	0.93	1.88	217 (9.2) 626 (11.2)	0.54 0.31	1.09 0.63	576 (178)	0.35, 0.32
P23	4.0	2302 (18.0)	1.39	3.45	220 (10.5) 776 (13.0)	0.45 0.32	1.10 0.77	576 (66)	0.45, 0.38
Ir-doped copolymers									
P16+ 2 mol% 4	4.5	1813 (12.5)	1.83	2.99	254 (8.1) 862 (10.0)	0.78 0.53	1.28 0.86	414 (162)	0.31, 0.26
P16+ 5 mol% 4	4.5	2028 (12.5)	1.62	2.66	230 (8.0) 861 (9.9)	0.70 0.53	1.15 0.86	420 (70)	0.36, 0.25
P16+ 10 mol% 4	5.0	1981 (17.0)	1.48	2.20	198 (9.7) 809 (12.4)	0.67 0.53	1.00 0.81	434 (62)	0.28, 0.21
P17₀+ 2 mol% 4	3.5	2711 (12.5)	1.27	1.55	226 (6.5) 854 (8.3)	0.93 0.70	1.13 0.86	430 (52)	0.23, 0.16
P17+ 5 mol% 4	4.0	4874 (17.0)	4.09	10.94	825 (10.8) 2263 (13.7)	1.56 0.87	4.17 2.32	572 (76)	0.40, 0.35
P17+ 10 mol% 4	4.0	6149 (17.0)	3.55	8.59	480 (9.8) 1588 (12.2)	1.00 0.66	2.42 1.60	574 (82)	0.45, 0.44

V_{on} , 驅動電壓, 當亮度為 1 cd/m²; L , 亮度; V , 電壓; η_{ext} , 量子產率; η_c , 電流效率; η_p , 功率效率; fwhm, 半波寬。

4-7 空間電荷限制電流法量測 (Space Charge Limited Current Technique)

我們已經在 3-6 章應用此技術測量樹枝狀磷光化合物電洞傳輸速度[100]。在此，我們將 **PF3** 與 **PFDo** 系列的高分子進行測量，將而所測量的結果列於表 14。

表 14 高分子 SCLC 所量測的數據

polymer	J/V^2	ϵ_r	L	μ	J/V^2	ϵ_r	L	μ
	hole-only device				electron-only device			
			(nm)	($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)			(nm)	($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
P2	3.34	5.40	150	2.10×10^{-6}	1.11	3.60	100	3.10×10^{-7}
P3	14.6	6.48	150	7.76×10^{-6}	0.62	4.32	100	1.46×10^{-7}
P5	21.7	6.05	130	2.55×10^{-6}	8.63	4.14	100	2.09×10^{-6}
P3+ 3 mol% 6	2.43	4.32	150	1.27×10^{-6}	1.26	1.73	60	1.58×10^{-7}
P3 + 10 mol% 6	2.31	4.03	140	1.05×10^{-6}	1.02	2.59	90	2.89×10^{-7}
P9	1.63	10.3	150	7.98×10^{-7}	1.15	4.79	70	8.28×10^{-8}
P10	1.41	10.8	150	4.42×10^{-7}	0.69	5.04	70	4.75×10^{-8}
P12	4.49	9.22	140	1.34×10^{-6}	3.82	4.61	70	2.86×10^{-7}
P13	1.93	7.56	140	7.05×10^{-7}	1.63	3.78	70	1.48×10^{-7}

J 電流; V 電壓; ϵ_r 高分子介電係數 (dielectric constant), μ 載子傳導率, L 為元件厚度

在 hole-only 的元件測量電洞的傳導，其能夠被精確的運用 SCLC 方法[101]，藉由電流對電壓的曲線圖取得。我們運用的公式為 $J = 9\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2 / 8L^3$ [102]，在這裡 $\epsilon_0\epsilon_r$ 樹枝狀分子的電容率， μ 為載子速率，與 L 為原件厚度。從電容量-電壓測量法，我們可以獲得相對介電係數 ϵ_r 分別為 5.40, 6.48, 6.05, 4.32, 4.03, 10.3, 10.8, 9.22, 與 7.56，分別對應於以 **P2**, **P3**, **P5**, 3 mol% **6** + **PF3**, 10 mol% **6** + **P3**, **P9**, **P10**, **P12** and **P13** 所製成的固態薄膜。因此，我們可以算出其電洞傳導速率為 2.10×10^{-6} , 7.76×10^{-6} , 2.55×10^{-6} , 1.27×10^{-6} , 1.05×10^{-6} , 7.98×10^{-7} , 4.42×10^{-7} , 1.34×10^{-6} ，與 $7.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 分別對應於 **P2**, **P3**, **P5**, 3 mol% **34** + **P3**, 10 mol% **34** + **P3**, **P9**, **P10**, **P12**, and **P13**。不論是直接鍵結銻金屬於高分子，或以混摻於高分子主體，其電洞傳輸的速率皆隨著銻金屬片段增加而降低。這可以被解釋為，若銻金屬在高分子系統中，則會增加電洞在高分子中的躍遷點距離 (hopping site distance); 高分子

主體與發光體 HOMO 能階的不協調。這使得銱金屬由於禁錮(hole trapping)電洞，因而降低傳導速度。

電子傳輸速率測量為 3.10×10^{-7} , 1.46×10^{-7} , 2.09×10^{-6} , 1.58×10^{-7} , 2.89×10^{-7} , 8.28×10^{-8} , 4.75×10^{-8} , 2.86×10^{-7} 與 $1.48 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 分別對應於 **P2**, **P3**, **P5**, 3 mol% **34 + P3**, 10 mol% **34 + P3**, **P9**, **P10**, **P12**, and **P13** 所製成的固態薄膜。相似於電洞傳輸速率。在此，若高分子含有銱金屬時，在電子傳輸速率上相較於無金屬的高分子也接近低於一個 order。由於銱金屬會增加電子躍遷的距離，因此造成電子傳輸的變慢。但不同於電洞傳導之處，銱金屬的 LUMO 能階高於高分子的 LUMO 能階，因此不會形成電子禁錮。

大致上，含銱金屬的高分子的電子傳輸速率相較於電洞傳輸速率接近下降了一個 order，因此，製備元件仍有需要使用俱有電子功用的 TPBI (電子傳輸速率為約 $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) 作為電子傳輸層。雖然含銱金屬高分子的電子與電洞的傳輸速率相較於無金屬的高分子皆接近小於一個 order，而電子傳導與電洞傳導也接近小於一個 order，我們相信元件 Ir-copolymers 與 Ir-dipod copolymers 的元件 EL 效率應該決定在能量轉移，而電子與電洞流的之間的傳導較能量轉移不重要。

4-8 結論

我們成功的分別以與利用 Suzuki-coupling reaction 合成兩個系列的高分子化合物。第一個系列為以 **PFD** 與 **PFD_o** 為架構的高分子。部分的高分子銱金屬化合物則以 3 和 10 mol% 共價連結於高分子的主鏈上。高分子的熱穩定性因為增加 **D (Do)** 片段而穩定。相較於固態膜，不論分子間與分子內的能量轉移在液態時都幾乎是沒效率的。我們推測，三重態能量轉移 (host to guest) 以及三重態能量回傳 (guest to host) 對元件的效率皆有重大的影響。SCLC 所量測到的電子電洞傳導速度顯示，不含銱金屬的化合物在電子電洞傳輸上皆接近高於一個 order。**PFD** 系列的高分子，其電洞傳導也接近高於一個 order 於電子傳輸。因此我們推測能量轉移效率決定了 EL 的效率高於電子與電洞之間的相關性。在所有元件中，我們觀察以 **P3** 摻

混以黃橘色的磷光有較好的元件效率，而要使用綠光的磷光物的主體，則效率依然不佳。

在第二個系列，我們合成以 **PFBCB** 為主鏈的高分子。在分子主鏈中增加 **BCB** 的片段會提高化合物的 HOMO 能階，並且增加高分子的三重態的能階。如此可以增加能量轉移效率，並且減少三重態能量從銥金屬回傳至高分子。部份高分子能同時觀察出從高分子主鏈與銥金屬單位的色光。元件效率則如同上一個系列，將銥金屬直接連結於主鏈的高分子與標準品磷光化合物以混摻的形式於無金屬的高分子中，結果是以摻混系統的 EL 效率表現較佳。



第五章 結論與未來展望

在本論文中，我們以 benzimidazole 的配位基的銻金屬化合物，並利用此化合物分別合成了兩個系列的樹枝狀磷光材料以及高分子磷光材料。而這些材料皆可使用液態製程（旋轉塗佈法）製作有機發光元件。

我們所合成的樹枝狀磷光分子大多放出綠色磷光。因為有樹枝狀的構型，可以避免其分子之間的堆疊，因此在液態或固態多有不錯的磷光量子產率。其樹枝狀由 benzyl ether 所構成，使其分子對一般有機溶劑都有很好的溶解度，並且有良好的成膜性質。兩個系列的銻金屬樹枝狀材料加上電子傳導層 TPBI，皆可製作高效率的 OLED 元件—其最大量子效率可達 13% 以上。雖然這系列的化合物，我們可以得到相當高效率的元件，但我們觀察到，當其樹枝狀分子代數增加時，會有類似絕緣的性質出現，造成電流密度偏低，同時亦發現其電洞傳遞速率也隨著代數增加而降低。因此，未來在分子的設計上，對樹枝狀分子而言，我們希望樹枝狀的外端或樹枝狀本身即擁有可傳導電子或電洞的官能機，這樣便可以增加樹枝狀分子的載子傳導能力。若電子與電洞對能在元件內達到平衡，製作單層的樹枝狀元件也是一個可以努力的目標。

對我們所合成的高分子材料而言，兩個系列同樣的可以利用 Suzuki-coupling reaction 合成高分子化合物。兩個系列的高分子皆有一些共通點，例如：相較於固態膜，高分子在溶液中，含銻金屬的高分子的分子間與分子內的能量轉移都是很差的；兩個系列的高分子其固態時三重態能階最高都約 2.30 eV 上下，若三重態能階太低，往往造成能量回傳；在元件效率上皆以摻混系統的 EL 效率佳。顯然的，這兩個高分子系列的元件效率都不算太高。我們推測，三重態能量轉移以及三重態能量回傳階對元件的效率皆有重大的影響。因此，往後我們對高分子的設計，必須避免能量的回傳，並且需要使其擁有更高的三重態能階。經 SCLC 測量電子與電洞的傳遞速率，發現銻金屬若共價鍵結於主鏈，則其載子速率皆會下降。因此，以後也要發展出適合的取代基，使其元件能夠平衡電子電洞對。

参考文献

- [1] S. Barth, P. Muller, H. Riel, P.F. Seidler, W. Riess, H. Vestweber, H. Bassler, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3711.
- [2] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1489.
- [3] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 27 (1988) L269.
- [4] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 27 (1988) L713.
- [5] M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, Chem. Phys. Lett. 178 (1999) 488.
- [6] S.A. VanSlyke, C.W. Tang, L.C. Roberts, US Patent 4,720,432, 1998.
- [7] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 807.
- [8] K. Imai, T. Wakimoto, Y. Shirota, H. Inada, T. Kobata, US Patent 5,374,489, 1994.
- [9] A. Elschner, F. Bruder, H.-W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, Synth. Met. 111 (2000) 139.
- [10] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1679.
- [11] S.A. VanSlyke, C.W. Tang, US Patent 5,061,569, 1991.
- [12] T. Wakimoto, Y. Fukada, Y. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, M. Tsuchida, IEEE Trans. Electron. Devices 44 (1997) 1245.
- [13] M. Stöbel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 115.
- [14] T.M. Brown, R.H. Friend, I.S. Millard, D.J. Lacey, T. Butler, J.H. Burroughes, F.J. Cacialli, Appl. Phys. 93 (2003) 6159.
- [15] U. Mitschke, P.J.J. Bäuerle, Mater. Chem. 10 (2000) 1471.
- [16] D.C. Freeman, C.E. White, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 2678.

- [17] 陳金鑫, 石建民, 鄧青雲, 化學, 54 (1996) 125.
- [18] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, Chem. Phys. Lett. 178 (1991) 488.
- [19] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1489.
- [20] J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, N. Nagai, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 32 (1993) L917.
- [21] R. Fink, Y. Heischkel, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, C. Jonda, M. Huppauff, Chem. Mater. 1998, 10, 3620.
- [22] J. Shi, C.W. Tang, C.H. Chen, US Patent 5,646,948, 1997.
- [23] A.S. Shetty, E.B. Liu, R.J. Lachicotte, S.A. Jenekhe, Chem. Mater. 11 (1999) 2292.
- [24] M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Jandke, P. Strohriegl, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 109.
- [25] C.J. Tonzola, M.M. Alam, W. Kaminsky, S.A. Jenekhe, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 13548.
- [26] B.Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P.P.S. Lee, Y. Liu, D.J. Zhu, Mater. Chem. 11 (2001) 2974.
- [27] H. Kanai, S. Ichinosawa, Y. Sato, Synth. Met. 91 (1997) 195.
- [28] M. Ikai, S. Ichinosawa, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 156.
- [29] H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sababe, J.J. Brown, C. Adachi, Chem. Mater. 16 (2004) 1285.
- [30] S. J. Yeh, W.C. Wu, W. C.T. Chen; Y.H. Song, Y. Chi. M.H. Ho, S.F. Hsu, C.H. Chen, Adv. Mater. 17 (2005) 285.
- [31] C.H. Chen, C.W. Tang, K.P. Klubek, Thin Solid Films 363 (2000) 327.
- [32] J.L. Fox, C.H. Chen, US Patent 4,736,032, 1997.
- [33] J. Shi, C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 3201.

- [34] C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest, S. Lamansky, M.E. Thompson, R.C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1662.
- [35] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4.
- [36] C. Adachi, R.C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2082.
- [37] S.B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito, Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10240.
- [38] (a) Y. Ma, H. Zhang, J. Shen, C.-M. Che, *Synth. Met.* 94 (1998) 245.
(b) J. Lu, Y. Tao, Y. Chi, Y.-Y. Tung, *Synth. Met.* 155 (2005) 56.
(c) Y.-H. Niu, Y.-L. Tung, Y. Chi, C.-F. Shu, J.H. Kim, B. Chen, J. Luo, A.J. Carty, A.K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3532
- [39] (a) W. Lu, B.-X. Mi, M.C.W. Chan, Z. Hui, N. Zhu, S.-T. Lee, C.-M. Che, *Chem. Commun.* (2002) 206.
(b) B.W. D'Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1032.
- [40] (a) H. Xia, C. Zhang, X. Liu, S. Qiu, P. Lu, F. Shen, J. Zhang, Y.J. Ma, *Phys. Chem. B* 108 (2004) 3185.
(b) G.G. Frank, J.B. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7426.
- [41] D.F. O'Brien, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 442.
- [42] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, D. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Gkada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 12971.
- [43] J.P. Puan, P.P. Sun, C.H. Cheng, *Adv. Mater.* 15 (2003) 224.
- [44] Y.J. Sn, H.L. Huang, C.L. Li, C.H. Chien, Y.T. Tao, P.T. Chou, S. Patta, R.-S. Liu,

Adv. Mater. 15 (2003) 884.

[45] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrow, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. B 75 (1999) 4.

[46] M. Ikai, S. Ichinosawa, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 156.

[47] T. Watanabe, K. Nakamura, S. Kawami, Y. Fukuda, T. Tsuji, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, M. Yahiro, M.J. Yang, T. Tsutsui, Synth. Met. 122 (2001) 203.

[48] C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5048.

[49] W.-S. Huang, J.T. Lin, C.-H. Chien, Y.-T. Tao, S.-S. Sun, Y.-S. Wen, Chem. Mater. 16 (2004) 2480.

[50] J. Li, P.I. Djurovich, B.D. Alleyne, I. Tsyba, N.N. Ho, R. Bau, M.E. Thompson, polyhedron 23 (2004) 419.

[51] S.J. Yeh, W.C. Wu, C.T. Chen, Y.H. Song, Y. Chi, M.H. Ho, S.F. Hsu, C.H. Chen, Adv. Mater. 17 (2005) 285.

[52] (a) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 3083.

(b) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 3096.

(c) P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 2205.

[53] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, Synthesis (1978) 155.

[54] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Ryder, P.J. Smith, Polym. 17 (1985) 117.

[55] G.R. Newkome, Z. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta, J. Org. Chem. 50 (1985) 2003.

[56] J.L. Mynar, T.J. Lowery, D.E. Wemmer, A. Pines, J.M.J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6334.

[57] E. Delort, T. Darbre, J.L. Reymond, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 15642.

[58] R.J. Amir, N. Pessah, M. Shamis, D. Shabat, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003)

4494.

[59] N. Satoh, T. Nakashima, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13030.

[60] (a) U. Boas, P.M.H. Heegard, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 43.

(b) M.J. Cloninger, *Curr. Opin. Chem. Bio.* 6 (2002) 742.

(c) J. Dennig, E.J. Duncan, *Biotechnol.* 2002, 90, 339.

[61] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* 19 (1986) 2466.

[62] C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7638.

[63] J.M.J. Fréchet, Y. Jiang, C.J. Hawker, A.E. Philippides, *Proc. IUPAC Int. Symp., Macromol. (Seoul)* (1989) 19.

[64] M. Halim, J.N.G. Pillow, I.D.W. Samuel, P.L. Burn, *Adv. Mater.* 11 (1999) 371.

[65] C.C. Kwok, M.S. Wong, *Macromolecules* 34 (2001) 6821.

[66] C.-H. Chen, J.T. Lin, M.-C. P. Yeh, *Org. Lett.* 8 (2006) 2233

[67] (a) T.D. Anthopoulos, M.J. Frampton, E.B. Namdas, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, *Adv. Mater.* 16 (2004) 557.

(b) S.-C. Lo, N.A.H. Male, J.P.J. Markham, S.W. Magennis, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, *Adv. Mater.* 14 (2002) 975.

(c) J.P.J. Markham, S.-C. Lo, S.W. Magennis, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2645.

(d) S.-C. Lo, G.J. Richard, J.P.J. Markham, E.B. Namdas, S. Sharma, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1451.

[68] Lo, S.-C.; Anthopoulos, T. D.; Namdas, E. B.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. *Adv. Mater.* 17 (2005) 1945.

[69] R.N. Bera, N. Cumpsty, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1149.

- [70] J. Ding, J. Lü, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2754.
- [71] J. Ding, J. Gao, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006), 575.
- [72] G. Zhou, W.-Y. Wong, B. Yao, Z. Xie, L. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1149.
- [73] B. Liang, L. Wang, Y. Xu, H. Shi, Y. Cao, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3580.
- [74] T.-H. Kwon, M.K. Kim, J. Kwon, D.-Y. Shin, S.J. Park, C.-L. Lee, J.-J. Kim, J.I. Hong, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3673.
- [75] (a) J.R. Carlise, X.-Y. Wang, M. Weck, *Macromolecules* 38 (2005) 9000. (b) Y. You, S.H. Kim, H.K. Jung, S.Y. Park, *Macromolecules* 39 (2006) 349.
- (c) C.L. Schulz, X. Chen, S.-A. Chen, S. Holdcroft, *Macromolecules* 39 (2006) 9157.
- (d) N.R. Evans, L.S. Devi, C.S.K. Mak, S.E. Watkins, S. I. Pascu, A. Köhler, R.H. Friend, C.K. Willans, A.B. Holms, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6647.
- [76] J. Liu, L. Chen, S. Shao, Z. Xie, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4224.
- [77] X. Gong, M.R. Robinson, J.C. Ostrowski, D. Moses, G.C. Bazan, A.J. Hegger, *Adv. Mater.* 14 (2002) 581.
- [78] Y. Kawamura, S. Yanagida, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 87.
- [79] (a) B.W.D. Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1034.
- (b) V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A.M. Alexander, P.I. Djurovich, B.W. D'Andrade, C. Adachi, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *New J. Chem.* 26 (2002) 1171.
- (c) B.W.D. Andrade, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Adv. Mater.* 14 (2002) 147.
- (d) J. Feng, F. Li, W. Gao, S. Liu, Y. Liu, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3947.

(e) X. Jiang, Z. Zhang, W. Zhao, W. Zhu, B. Zhang, S. Xu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 473.

doped in polymer [80] (a) J. Kido, H. Shionoya, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2281

(b) Y.Z. Wang, R.G. Sun, F. Meghdadi, G. Leising, A.J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3613.

(c) K.L. Paik, N.S. Baek, H.K. Kim, *Macromolecules* 35 (2002) 6782.

(d) X. Gong, D. Moses, A.J. Heeger, S. Xiao, *J. Phys. B* 108 (2004) 8601.

[81] Y. You, S.H. Kim, H.K. Jung, S.Y. Park, *Macromolecules* 39 (2006) 349.

[82] X.W. Chen, J.L. Liao, Y.M. Liang, M.O. Ahmed, H.E. Tseng, S.-A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 636.

[83] H. Zhen, C. Luo, W. Yang, W. Song, B. Du, J. Jiang, C. Jiang, Y. Zhang, Y. Cao, *Macromolecules* 39 (2006) 1693.

[84] J. Jiang, C. Jiang, W. Yang, H. Zhen, F. Huang, Y. Cao, *Macromolecules* 38 (2005) 4072.

[85] (a) K. Zhang, Z. Chen, Y. Zou, C. Yang, J. Qin, Y.; Cao, *Organometallics* 26 (2007) 3699.

(b) K. Zhang, Z. Chen, Y. Zou, C. Yang, S. Gong, J. Qin, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 1926.

[86] (a) J.X. Jiang, Y.H. Xu, W. Yang, R. Guan, Z.Q. Lin, H.Y. Zhen, Y. Cao, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1769.

(b) F.-I. Wu, X.-H. Yang, D. Neher, R. Dodda, Y.-H. Tseng, C. F. Shu, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1085.

[87] Y. You, S.H. Kim, H.K. Jung, S.Y. Park, *Macromolecules* 39 (2006) 349.

[88] A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, *J. Am. Chem.*

Soc. 125 (2003) 12971

[89] G. Jones II, W.R. Jackson, C.Y. Choi, W.R. Bwrgmark, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 294.

[90] R.J. Malpass, A.D. Hemmings, L.A. Wallis, R.S. Fletcher, S. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* (2001) 1044.

[91] I.-Y. Wu, J.T. Lin, Y.-T. Tao, E. Balasubramaniam, *Adv. Mater.* 12 (2000) 668.

[92] J.-L. Wang, J. Luo, L.-H. Liu, Q.-F. Zhou, Y. Ma, J. Pei, *Org. Lett.* 8 (2006) 2281.

[93] (a) T. Goodson III, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 99.

(b) T. Goodson III, *Annual Rev. of Phys. Chem.* 56 (2005) 581.

(c) M. Kawa, T. Takahagi, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2282.

(d) L. Zhu, X. Tong, M. Li, E. Wang, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2461.

[94] (a) M. Kawa, J.M.J. Fréchet, *Chem. Mater.* 10 (1998), 286.

(b) C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), 286.

[95] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, *J. Daub, Adv. Mater.* 7 (1995), 551.

[96] (a) G. Rippen, G. Kaufmann, W. Klöpffer, *Chem. Phys.* 52 (1980), 152.

(b) C.L. Lee, K.B. Lee, J.J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000), 2280.

(c) S. Lamansky, R.C. Kwong, M. Nugent, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, *Org. Electron.* 2 (2001), 53.

(d) Y. Kawamura, S. Yanagida, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 92 (2002), 87.

[97] (a) V.I. Adamovich, S.R. Cordero, P.I. Djurovich, A. Tamayo, M.E. Thompson, B.W. D'Andrade, S.R. Forrest, *Org. Electron.* 4 (2003), 77.

(b) K. Brunner, A.V. Dijken, H. Börner, J.J.A.M. Bastiaansen, N.M.M. Kiggen, B.M.W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 6035.

[98] H. Kanai, S. Ichinosawa, Y. Sato, *Synthetic Metals.* 91 (1997), 195.

[99] (a) J. M. Lupton, I.D.W. Samuel, R. Beavington, P.L. Burn, H. Bässler, *Adv.*

Mater. 13 (2001) 258. (b) J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, R. Beavington, M.J. Frampton, P.L. Burn, H. Bässler, Phys. Rev. 63 (2001) 155206.

[100] D. Hertel, H. Bässler, ChemPhysChem 9 (2008) 666.

[101] (a) P.W.M. Blom, M.J.M. De Jong, M.G. Van Munster, Phys. Rev. B 55 (1997) R656.

(b) D.H. Dunlap, P.E. Parris, V.M. Kenkre, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 542.

[102] W.D. Gill, J. Appl. Phys. 43 (1972) 5033.

[103] (a) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Nature (London) 1998, 395, 151. (b) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Phys. Rev. B 1999, 60, 14422.

[104] (a) H.Y. Zhen, C.Y. Jiang, W. Yang, J.X. Jiang, F. Huang, Y. Cao, Chem. Eur. J. 11 (2005) 5007.

(b) A.J. Sandee, C.K. Williams, N.R. Evans, J.E. Davies, C.E. Boothby, A. Köhler, R.H. Friend, A.B. Holmes, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 7041.

[105] (a) X.W. Chen, J. L. Liao, Y.M. Liang, M.O. Ahmed, H.-E. Tseng, S.-A. Chen, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 636.

(b) H. Zhen, C. Luo, W. Yang, W. Song, B. Du, J. Jiang, C. Jiang, Y. Zhang, Y. Cao, Macromolecules 39 (2006) 1693.

[106] (a) S. Tokito, M. Suzuki, F. Sato, M. Kamachi, K. Shirane, Org. Electron. 4 (2003) 105.

(b) X.-Y. Wang, R.N. Prabhu, R.H. Schenehl, M. Weck, Macromolecules 39 (2006) 3140.

[107] K. Zhang, Z. Chen, C. Yang, Y. Zou, S. Gong, Y. Tao, J. Qin, Y. Cao, J. Mater. Chem. 18 (2008) 3366.

[108] C.R. Neumoyer, E.D. Amstutz, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 1920.

[109] H.Y. Zhen, C.Y. Jiang, W. Yang, J.X. Jiang, F. Huang, Y. Cao, Chem. Eur. J. 11 (2005) 5007.

[110] Li, Y.; Ding, J. F.; Day, M.; Tao, Y.; Lu, J. P.; D'iorio, M. Chem. Mater. 16 (2004) 2165.

[111] D. Beljonne, J. Cornil, R.H. Friend, R.A.J. Janssen, J.L. Bredas, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6453.

