

國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

**A). Efficient Blue-Light-Emitting Diodes Based on
Polyfluorene Containing Bipolar Pendant Groups**

雙極性藍光聚芴高分子材料的合成與研究



**B). A Novel Efficient Blue-Light-Emitter with
Improving Electron Injection Property**

具電子傳遞特性之高效率藍光材料的合成與研究

研究生：袁茂川

指導教授：許慶豐 博士

中華民國 九十五年 六月

雙極性藍光聚芴高分子材料的合成與研究

研究生：袁茂川

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

在 fluorene 碳-9 位置上導入具有電洞傳輸特性的 carbazole 基團或具有電子傳輸特性的 oxadiazole 基團之三個高分子材料(PFCzs)已成功被合成。而此系列高分子具有良好的熱穩定性及良好的溶解度。此外，PFECzOXD 因 carbazole 及 oxadiazole 基團的導入，增加了電荷的注入與傳輸能力，使電荷更平衡。在製成元件後，得到最大外部量子效率為 1.09 %，出現在亮度為 137 cd/m^2 與電流為 40 mA/cm^2 的情況下。另外，更進一步將紅光磷光材料 $\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})$ 摻雜進 PFECzOXD 中，在元件上展現了良好的效率，得到最大外部量子效率為 8.63 %，出現在亮度為 2027 cd/m^2 與電流為 23 mA/cm^2 的情況下。

具電子傳遞特性之高效率藍光材料的合成與研究

研究生：袁茂川

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

高效率藍光材料 DPVSBPy 已成功的被合成，藉由在高效率藍光材料(DPVSBF)之碳-9 位置導入高電子親合力的 bipyridine 基團並且不干擾到 DPVSBF 主鏈原本具有的光色。以 DPVSBPy 為發光層之雙層元件，具有低驅動電壓為 2.5 V，最大亮度為 7196 cd/m²，出現在操作電壓為 11.5 V 的情況下。最大外部量子效率為 1.05 %，出現在亮度為 1151 cd/m² 與電流為 110 mA/cm² 的情況下。由元件結果可知，DPVSBPy 因具有較好的電子注入及傳輸能力，使得效率相較於 DPVSBF 有顯著的提升。

Efficient Blue-Light-Emitting Diodes Based on Polyfluorene Containing Bipolar Pendant Groups

Student : Mao-Chuan Yuan

Advisor : Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry

National Chiao-Tung University

Abstract

Three novel blue-light-emitting copolymers (PFCzs series) with bulky hole-transporting carbazole and/or electron-transporting oxadiazole pendant groups attached at the C-9 position of fluorene have synthesized. The results from photoluminescence and electrochemical measurements reveal that both the side chains and the polyfluorene main chain retain their own electronic characteristics in these copolymers. They also possess high thermal stability and good solubility in common organic solvents. Furthermore, PFECzOXD copolymer with both carbazole and oxadiazole pendant groups demonstrate improved charge injection and balanced charge transport in electroluminescence and maximum external quantum efficiency is 1.09 % at 232 cd/m^2 with a current density of 40 mA/cm^2 . In addition, we blend a red Ir complex ($\text{Ir}(\text{FPQ})_2(\text{acac})$) into PFECzOXD copolymer and demonstrate good device performance with maximum external quantum efficiency 8.63 % at 2027 cd/m^2 with a current density of 23 mA/cm^2 .

A Novel Efficient Blue-Light-Emitter with Improving Electron Injection Property

Student : Mao-Chuan Yuan

Advisor : Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry

National Chiao-Tung University

Abstract

An efficient blue emitter DPVSBPy was synthesised by incorporating a high affinity bipyridine group at the C-9 substitution of a fluorene-derivatized blue emitter (DPVSBF) without altering the emission properties of the DPVSBF backbone. A double-layer LED device using DPVSBPy as the emitting layer shows a bright blue emission with a low turn-on voltage at 2.5 V and a high brightness of 7196 cd/m² at a drive voltage of 11.5 V. The maximum external quantum is 1.05 % at 1151 cd/m² with a current density of of 110 mA/cm². The improved device performance of DPVSBPy over DPVSBF may be due to better electron injection and transport .

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
謝誌	v
目錄	vi
圖目錄	viii
表目錄	ix
附圖目錄.....	ix

A 部分

第一章 序論.....	1
1-1. 前言.....	1
1-2. 高分子有機發光二極體(PLED)發展.....	2
1-3. 聚芴(Polyfluorene)	4
1-4. 研究動機.....	5
第二章 實驗.....	8
2-1. 藥品.....	8
2-2. 使用儀器(Part A、B).....	9
2-3. 合成部份.....	12
第三章 結果與討論.....	21
3-1. 合成部份.....	21
3-1-1. 單體 A2~A4 的合成	21
3-1-2. 聚合反應	21
3-2. 物理性質.....	24
3-2-1. 聚合物分子量 (GPC).....	24
3-2-2. 熱穩定性 (TGA & DSC)	24
3-2-3. 溶解度測試	29
3-3. 光學性質.....	30
3-3-1. 吸收放射光譜(UV-vis & PL)	30
3-3-2. 主鏈與側鏈間之能量轉移 (energy transfer).....	33
3-3-3. 量子效率的測量(Quantum Yield)	35
3-4. 電化學測量(CV)	36

3-5. 薄膜熱穩定性測量.....	39
3-6. 元件電激發光性質 (EL).....	42
3-6-1. PFCz 系列高分子元件電激發光性質	42
3-6-2. 以Ir(FPQ) ₂ (acac)物理性摻混在聚合物之元件電激發光性質	46
第四章 結論.....	52

B 部分

第一章 序論.....	53
1-1. 前言.....	53
1-2. 研究動機.....	55
第二章 實驗.....	55
2-1. 藥品.....	57
2-2. 合成部份.....	58
第三章 結果與討論.....	63
3-1. 化合物 DPVSBPy 的合成.....	63
3-2. 物理性質.....	64
3-2-1. 熱穩定性 (TGA & DSC).....	64
3-3. 光學性質.....	66
3-4. 電化學測量(CV).....	68
3-5. 元件電激發光性質 (EL).....	72
第四章 結論.....	77
參考文獻.....	78

圖 目 錄

圖 A-1. PFCz 之 DSC 圖	26
圖 A-2. PFECz 之 DSC 圖	26
圖 A-3. PFECzOX 之 DSC 圖	27
圖 A-4. PFCz 之 TGA 圖	27
圖 A-5. PFECz 之 TGA 圖	28
圖 A-6. PFECzOXD 之 TGA 圖	28
圖 A-7. PFCz 之溶液及固態之吸收放射光譜	31
圖 A-8. PFECz 之溶液及固態之吸收放射光譜	31
圖 A-9. PFECzOXD 之溶液及固態之吸收放射光譜	32
圖 A-10. POF、9-octyl-cz及PFCz系列高分子在CHCl ₃ 之吸收放射光譜	32
圖 A-11. PFCz in CHCl ₃ 之溶液吸收/放射/激發光譜	33
圖 A-12. PFECz in CHCl ₃ 之溶液吸收/放射/激發光譜	34
圖 A-13. PFECzOXD in CHCl ₃ 之溶液吸收/放射/激發光譜	34
圖 A-14. PFCz 之薄膜態 CV 圖	37
圖 A-15. PFECz 之薄膜態 CV 圖	38
圖 A-16. PFECzOXD 之薄膜態 CV 圖	38
圖 A-17. POF 薄膜熱穩定性比較	40
圖 A-18. PFCz 薄膜熱穩定性比較	40
圖 A-19. PFECz 薄膜熱穩定性比較	41
圖 A-20. PFECzOXD 薄膜熱穩定性比較	41
圖 A-21. PFCz 之 PL 與 EL 疊圖	44
圖 A-22. PFECz 之 PL 與 EL 疊圖	44
圖 A-23. PFCzOXD 之 PL 與 EL 疊圖	45
圖 A-24. Device 1~3 電流密度-外部量子效率-亮度圖	45
圖 A-25. Device 1~3 電流密度-發光效率	46
圖 A-26. 以 PFTPAOXD 為主發光體之 PL 與 EL 疊圖	49
圖 A-27. 以 PFECzOXD 為主發光體之 PL 與 EL 疊圖	49
圖 A-28. 以 PFECzOXD 為發光層與 PFECzOXD 為主發光體之 I-V 圖	50
圖 A-29. 分別以 PFECzOXD 與 PFTPAOXD 為主發光體之電流密度-外部量子效率-亮度圖	50
圖 A-30. 分別以 PFECzOXD 與 PFTPAOXD 為主發光體之電流密度-發光效率圖	51
圖 A-31. 能階示意圖	51
圖 B-1. OLED 元件發光原理	54
圖 B-2. DPVSBPy 之 DSC 圖	65
圖 B-3. DPVSBPy 之 TGA 圖	66
圖 B-4. DPVSBPy 之溶液及固態之吸收放射光譜	55
圖 B-5. DPVSBPy 之溶液態 CV 圖	70

圖 B-6. DPVSBF 之溶液態 CV 圖	70
圖 B-7. DPVSBPy 與 DPVSBF 之溶液態 CV 疊圖,內插 DPV 圖	71
圖 B-8. DPVSBF 與 DPVSBPy 之 EL 疊圖	74
圖 B-9. DPVSBF 與 DPVSBPy 之亮度-電壓-電流密度圖	75
圖 B-10. DPVSBF 與 DPVSBPy 之電流密度-外部量子效率圖	75
圖 B-11. DPVSBF 與 DPVSBPy 之電流密度-發光效率圖	76

表 目 錄

表 A-1. PFCzs 系列之分子量	24
表 A-2. PFCzs 系列之熱性質數據分析表	25
表 A-3. PFCzs 系列之溶解度測試	29
表 A-4. PFCzs 系列之 UV-Vis 吸收與 PL 放射量測表	30
表 A-5. PFCzs 系列之量子效率	35
表 A-6. PFCzs 系列之能階電位表	37
表 A-7. Device 1~3 之元件特性	43
表 A-8. Device 4 之元件特性	48
表 B-1. DPVSBPy 與 DPVSBF 之熱性質數據分析表	65
表 B-2. DPVSBPy 與 DPVSBF 之 UV-Vis 吸收與 PL 放射量測表	67
表 B-3. DPVSBPy 與 DPVSBF 之能階電位表	69
表 B-4. Device 1~2 之元件特性	74

附 圖 目 錄

附圖 1. 9-octyl-carbazole, 化合物A1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	82
附圖 2. 9-octyl-carbazole, 化合物A1 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	83
附圖 3. 9-octyl-carbazole, 化合物 A1 之 Mass 圖譜	84
附圖 4. 2,7-dibromo-9,9-bis(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-fluorene, 化合物A2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜	85
附圖 5. 2,7-dibromo-9,9-bis(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-fluorene, 化合物A2 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜	86
附圖 6. 2,7-dibromo-9,9-bis(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-fluorene, 化合物 A2 之 Mass 圖譜	87

附圖 7. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-aceto-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene, 化合物A3 之 ¹ H-NMR 光譜	88
附圖 8. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-aceto-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene, 化合物A3 之 ¹³ C-NMR 光譜	89
附圖 9. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-aceto-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene, 化合物 A3 之 Mass 圖譜	90
附圖 10. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-ethyl-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene, 化合物A4 之 ¹ H-NMR 光譜	91
附圖 11. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-ethyl-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene, 化合物A4 之 ¹³ C-NMR光譜	93
附圖 12. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-ethyl-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene, 化合物 A4 之 Mass 圖譜	93
附圖 13. PFCz之 ¹ H-NMR光譜	94
附圖 14. PFCz之 ¹³ C-NMR光譜	95
附圖 15. PFECz之 ¹ H-NMR光譜	96
附圖 16. PFECz之 ¹³ C-NMR光譜	97
附圖 17. PFECzOXD之 ¹ H-NMR光譜	98
附圖 18. PFECzOXD之 ¹³ C-NMR光譜	99
附圖 19. 2-iodobiphenyl, 化合物B1 之 ¹ H NMR圖	100
附圖 20. 2-iodobiphenyl, 化合物 B1 之 Mass 圖	101
附圖 21. 4,5-diazafluoren-9-one, 化合物B2 之 ¹ H NMR圖	102
附圖 22. 4,5-diazafluoren-9-one, 化合物 B2 之 Mass 圖	103
附圖 23. 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene, 化合物B3 之 ¹ H NMR圖	104
附圖 24. 4,5-diazafluoren-9-one, 化合物 B3 之 Mass 圖	105
附圖 25. 4,5-diaza-2,7,-dibromo-9,9'-spirobifluorene, 化合物B4 之 ¹ H NMR圖	106
附圖 26. 4,5-diaza-2,7,-dibromo-9,9'-spirobifluorene, 化合物 B4 之 Mass 圖	107
附圖 27. DPVSBPy之 ¹ H NMR圖	108
附圖 28. DPVSBPy之 ¹³ C NMR圖	109
附圖 29. DPVSBPy 之 Mass 圖	110

A 部份

雙極性藍光聚萘高分子材料的合成與研究

第一章 序論

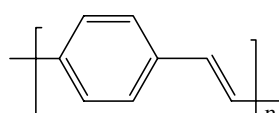
1-1. 前言

近年來，隨著人類生活水準的不斷提升，許多高科技產品如：手機、電腦、電視等顯示器幾乎已成為我們日常生活中不可或缺的物品，因此市場的需求量也因此提升，相對的消費者對於顯示器品質的要求也更佳嚴苛。為此，許多科技公司與學術研究人員也積極地在做相關的研究與材料的開發，也推動了顯示技術的大幅發展，從傳統的陰極射線管、液晶顯示器、電漿顯示器到近年來的電激發光二極體，皆朝輕薄短小、省電、全彩化、高畫質的目標邁進，其中又以近年來相當熱門的有機激發光二極體(Organic Light Emitting Diodes, OLED)為當中之最。

有機電激發光二極體可分為兩類，一是以小分子為主，採用真空蒸鍍方式製程，稱為 OLED(Organic Light Emitting Diodes)；另一類是以共軛高分子為主，採用液態製程，例如旋轉塗佈、噴墨列印...等，稱為 PLED(Polymer Light Emitting Diodes)。

1-2. 高分子有機發光二極體(PLED)發展

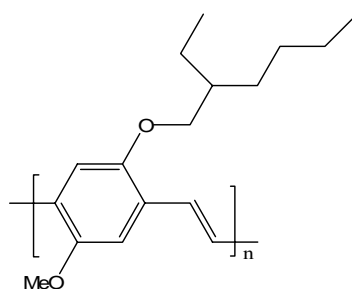
1990 年¹：英國劍橋大學 Cavendish 實驗室首先成功以聚對苯乙烯 (poly(*p*-phenylene vinylene); PPV) 為發光材料，並製成結構為 ITO/PPV/Ca 的黃綠光單層式高分子發光二極體，在直流電壓小於 14V 的條件下，得外部量子效率為 0.05%，此研究也帶動了 PLED 的研究



PPV

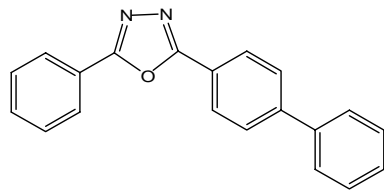
1991 年²：英國劍橋大學研究群於元件結構上多加了一層電子傳輸層，製成雙層結構為 ITO/PPV/PBD-PMMA/Ca，將 butyl-PBD 摻混在 PMMA 中，藉以提升電子傳輸能力，提升外部量子效率為 0.08%。

1991 年²：Heeger 等人合成出 MEH-PPV，主要是在高分子側鏈上增加立體阻礙並且解決原本 PPV 溶解度不佳的問題，也使得在元件製成上獲得改善，進而提升應用性。

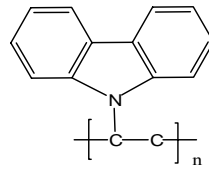


MEH-PPV

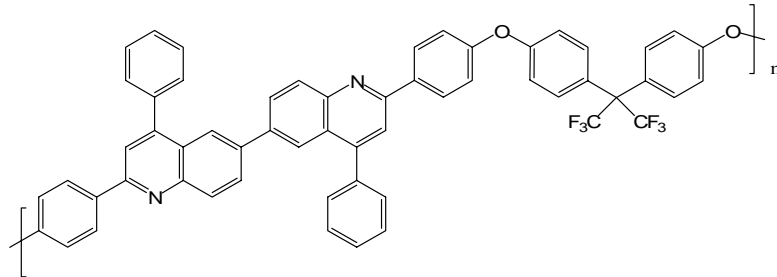
1994 年³：Parker 等人製作出 ITO/PVK/PQ/PBD:PMMA/Ca 的三層結構藍光元件，雖然具有超過 4% 的高量子效率，但因為多層元件製作不易且再現性不佳，所以後來並沒有重大發展。



PBD

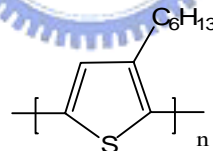


PVK



PQ

1995 年⁴：美國加州大學Heeger等人將Polythiophenes(PTs)之衍生物P3HT與PVK(1:50)摻混作發光層，元件外部量子效率為 0.2 %，雖然沒有很好，但是使摻混的概念逐漸受到注意，使利用摻混來提升元件發光效率的報導陸續被發表出來。



P3HT

另外，PPV或PTs之衍生物也陸續被報導出來，如導入側鏈基團可用來改變其有效共軛長度，進而得到不同光色的PPV衍生物⁵或PTs衍生物⁶。除此之外，其他具有電子傳輸或電洞傳輸功能的高分子也陸續被報導出來。

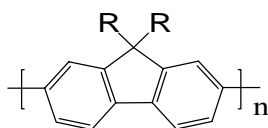
雖PLED的發展較OLED晚，但其發展卻相當快速，目前也已經有單色商品化產品生產，主要用於汽車或手機面板等。雖然PLED仍有驅動電

壓較高、全彩化較困難、光色安定性與光色純度等問題，不過一但材料與製程技術有所突破，PLED將伴隨著其製程簡單、可大面積化與可撓曲性的優勢在平面顯示器中大放異彩。另外要發展一個全彩的平面顯示器，必須具備紅、藍、綠三種發光材料，而目前綠光及紅光高分子發光材料在元件表現上以達到高亮度、高效率及超過一萬小時的壽命，然而藍光高分子材料由於其能階差(band gap)較大，需要較高的驅動電壓，因此藍光高分子材料須具備更佳的熱穩定性、抗氧化能力與高效率。而許多藍光高分子材料已廣泛的被研究過，例如：poly(*p*-phenylene)s、poly(vinylcarbazole)s、poly(oxadiazole)s、polyfluorene⁷等，其中又以polyfluorene系列為最佳的藍光材料。



1-3. 聚萘(Polyfluorene)

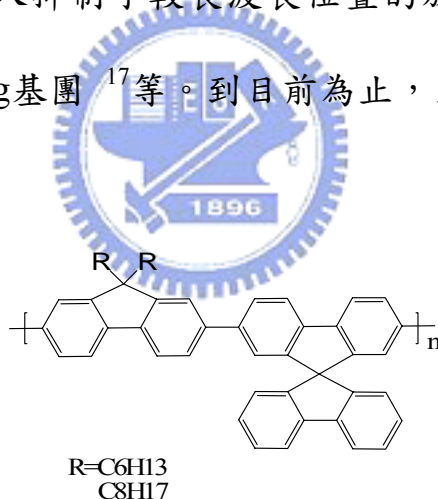
Polyfluorene(PF)由於擁有較大的能階差(~2.9 V)，因此可應用於藍光發光材料，PF為利用一個碳原子(C-9)連接相鄰的兩本環，將其鎖在一個共平面上，確保雙苯環間的高度共軛⁸。



PF

早在 1989 年，Fukuda實驗室利用FeCl₃為催化劑的條件下合成出來⁹，在 1991 年首次被製成單層元件¹⁰，在 1998 年Dow化學公司以polyTPD為電洞傳輸層，製成雙層結構，試圖提升元件效率及熱穩定性¹¹，隨後PF

開始被大量的研究。雖然PF具有良好的溶解度、熱穩定性且優越的固態量子效率等優點，也可與其他高分子形成共聚物，發展出不同光色的高分子材料¹²，但它在高電壓或高溫操作下，由於分子間的堆疊效應或因氧化形成keto effect而在較長波長位置(500~600nm)出現拖尾現象¹³，影響光純度與光色穩定度，為解決此缺點，許多學者開始投入相關的研究與改良，如在本實驗室吳芳亦學長在萘的碳-9 位置進行修飾¹⁴，導入oxadiazole取代基來減少分子鏈與鏈間的交互作用，並提高熱穩定性；導入共聚物來進行修飾¹⁵，如下圖所示，為Heeger所發表之文獻¹⁶，利用剛硬之螺結結構的導入抑制了較長波長位置的放光，且提升其熱穩定性；或導入crosslinking基團¹⁷等。到目前為止，元件的效率已有明顯的提升。



含螺結結構之聚萘高分子衍生物

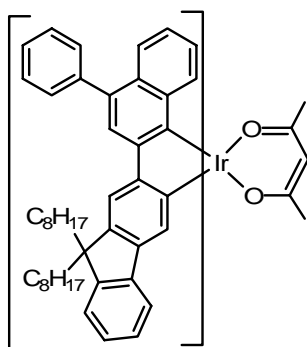
1-4. 研究動機

在藍光高分子材料中，目前最常被使用的主要是聚萘高分子 (polyfluorene)。Polyfluorene具有高化學穩定度及優越的螢光量子效率，但其T_g只有 75 °C¹⁶，且在高電壓操作下，在光譜上會因為分子堆疊效應或

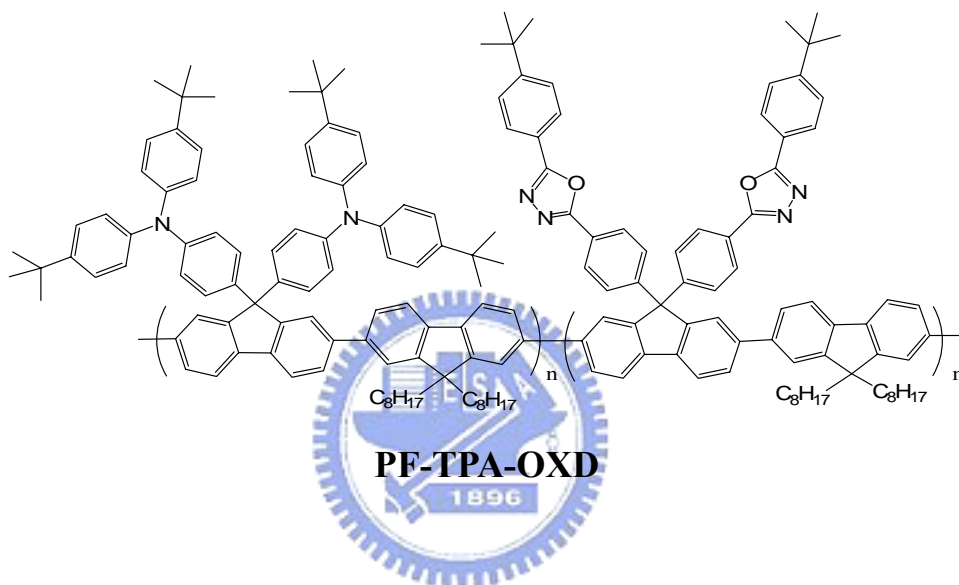
激發複合體(excimer)或因氧化形成keto effect而出現拖尾現象，因而影響光純度和光色穩定度。本實驗室吳芳奕學長合成之PF-TPA-OXD高分子¹⁸在側鏈導入具有電洞傳輸能力的TPA及OXD衍生物，顯示其為一效率不錯的藍光材料。另外我們從許多文獻¹⁹已知含有carbazole之小分子或高分子之衍生物，具有良好的電洞傳輸能力，不論是用於電洞傳輸層、主發光體或發光層皆具有良好的電洞傳輸特性。於是我們進而改變聚芴之側鏈，在fluorene碳-9位置接上具有電洞傳輸能力的carbazole衍生物，構成一個3D-cardo結構，再共聚成PFCz系列高分子。此大型取代基不但有機會減少鏈與鏈間的作用力，減少堆疊效應和激發複合體的形成，對於熱性質也有很大的提升。

我們更進一步將具有電子傳輸能力的 oxadiazole 基團也導入 polyfluorene 的側鏈中，合成出同時具有電洞和電子傳輸能力的 PFCzOXD 共聚高分子，期盼在電荷注入與熱性質方面都能有所提升。

另外根據本實驗室所發表的文獻²⁰，以本實驗室蘇惠真學姊所合成之紅光材料Ir(FPQ)₂(acac)為客發光體，吳芳奕學長所合成之藍光高分子材料PF-TPA-OXD為主發光體的研究顯示，在此PF-TPA-OXD並非一個適合於Ir(FPQ)₂(acac)的主發光體，因此我們嘗試以含有carbazole及oxadiazole基團的PFECzOXD高分子來取代PF-TPA-OXD，期望在元件效率上能有良好的改善。



Ir(FPQ)₂(acac)



PF-TPA-OXD

第二章 實驗

2-1. 藥品

carbazole	購自	Lancaster
Sodium hydroxide	購自	SHOWA
Potassium hydroxide	購自	SHOWA
Sodium Bicarbonate	購自	SHOWA
Sodium carbonate	購自	SHOWA
1-bromooctane	購自	Aldrich
Methanesulfonic acid	購自	Lancaster
Aluminium chloride	購自	Merk
Acetyl chloride	購自	Merk
Hydrazine hydrate	購自	Merk
Diethylene glycol	購自	Merk
Aliquat®336	購自	Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自	Lancaster
Benzenbronic acid	購自	Lancaster
Bromobenzene	購自	Lancaster



上述藥品，不純化直接使用。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

2-2. 使用儀器(Part A、B)

2-2-1. 核磁共振光譜儀(NMR)

使用 VARIAN INOVA 500 MHz 核磁共振光譜儀、Varian Unity-300 MHz 核磁共振光譜、Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。

2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀(Elemental Analysis)

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為遊離方法。以及清大貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer(高效能質譜儀)。元素分析儀(EA)為交大的 HERAEUS CHN-OS RAPID。

2-2-3. 薄層色層分析法(TLC)

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

2-2-4. 管注層析法

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

2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)(Part A)

使用 Du Pont TA 2000 及 Computer/Thermal Analyzer。測試方式為：量取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣為 50mL/min 下，作數階段式升溫 DSC 測試。

1. 升溫速率 15 °C/min，範圍 30~330 °C，固定 5min
2. 升溫速率-40 °C/min，範圍 330~0 °C，固定 5min
3. 升溫速率 15 °C/min，範圍 0~330 °C，固定 5min
4. 升溫速率-40 °C/min，範圍 330~0 °C，固定 5min

5. 升溫速率 15 °C/min，範圍 0~330 °C，固定 5min

6. 升溫速率-40 °C/min，範圍 330~0 °C，固定 5min

2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis,TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA Q500 儀器，測試方法為 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 60mL/min 下，於 40 °C 平衡後，由 40 °C 至 900°C 以每分鐘 20°C 升溫速度，來分析裂解之情形。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀(GPC)(Part A)

使用 Waters 410 Different Refractometer，Waters 600 Controller，和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 Polystyrene 當標準品，THF 為沖提液，樣品濃度為 2mg/1mL THF，流速為 1mL/min，column 溫度設定為 45°C，由樣品的訊號峰內插於標準品可得到一相對於標準品的分子量，進而換算出實際分子量。

2-2-8. 吸收光譜儀(UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

2-2-9. 螢光儀(Fluorecence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4599 的螢光儀。

2-2-10. 循環伏特安培法(CV)

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

2-2-10. 昇華設備

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

2-2-11. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七賢股份有限公司。

2-2-11. 真空薄膜蒸鍍機(Vacuum Coater)

TRC 18 吋旋轉式 coater，含六個機板，兩個機動光罩，八個電熱坩鍋，五個震盪感應器，IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump。

2-2-13. 元件測量

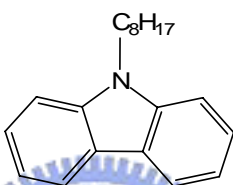
使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其測量之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。



2-3. 合成部份

1. 9-octyl-carbazole，化合物A1²⁸

將carbazole(10.0 g, 60.0 mmol)、DMSO(120 mL)加入三頸瓶中攪伴溶解後，加入氫氧化鈉_(aq)(60 mL, 50 % wt.)及 1-bromooctane(13.5 g, 69.9 mmol)於室溫下攪拌 2 小時，加入蒸餾水(250 mL)中攪拌 20 分鐘，以乙酸乙酯(100 mL × 3)進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水，濃縮後，以正己烷進行管柱層析分離，得黃色液體 15.0 g，產率 93.8 %。



A1(9-octyl-Cz)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.91 (t, 3H, *J* = 6.9), 1.28–1.42 (m, 10H), 1.85–1.95 (m, 2H), 7.26 (td, 2H, *J* = 0.9, 7.8 Hz), 7.42–7.53 (m, 4H), 8.14 (dd, 2H, *J* = 0.6, 7.5 Hz) (附圖 1)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.1, 22.6, 27.3, 28.9, 29.2, 29.4, 31.8, 43.0, 108.6, 118.6, 120.3, 122.8, 125.5, 140.4(附圖 2)

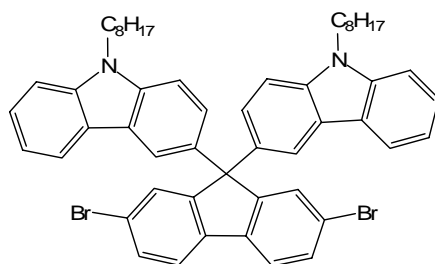
GC-MS(*m/e*) : 279(*M*⁺)(附圖 3)

HRMS [*M*⁺] calcd. for C₂₀H₂₅N 279.1987, found 279.1991

2. 2,7-dibromo-9,9-bis(9-octyl-9H-carbazol-3-yl)-fluorene，化合物 A2

在氮氣下，將本實驗室合成之 2,7-dibromo-9H-fluoren-9-one(3.00 g, 8.88 mmol)、化合物A1(8.93 g, 32.0 mmol)、MeSO₃H(1.04 g, 10.8 mmol)加

入雙頸瓶中，加熱至 140 °C 攪拌 40 分鐘，冷卻後加入 NaHCO_{3(aq)}(50 mL) 攪拌 10 分鐘，以乙酸乙酯(50 mL × 3)進行萃取，收集有機層，以硫酸鎂除水，濃縮，以乙酸乙酯與正己烷體積比為 1 : 100 進行管柱層析分離，再以環己烷在結晶，得產物 1.84 g，產率 23.6 %。



A2

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.86 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz), 1.25–1.40 (m, 20H), 1.83–1.88 (m, 4H), 4.26 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 7.15 (td, 2H, *J* = 0.9, 7.4 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.29 (dd, 2H, *J* = 1.5, 8.7 Hz), 7.37 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.43 (td, 2H, *J* = 1.0, 7.3 Hz), 7.50 (dd, 2H, *J* = 1.5, 8.1 Hz), 7.64–7.66 (m, 4H), 7.93 (d, 4H, *J* = 8.1 Hz) (附圖 4)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.1, 22.6, 27.3, 29.0, 29.1, 29.3, 31.8, 43.2, 65.9, 108.6, 108.7, 118.7, 119.5, 120.5, 121.6, 121.8, 122.5, 122.6, 125.7, 126.0, 129.7, 130.7, 135.4, 138.0, 139.4, 140.8, 154.6 (附圖 5)

GC-MS(*m/e*) : 879(*M*⁺) (附圖 6)

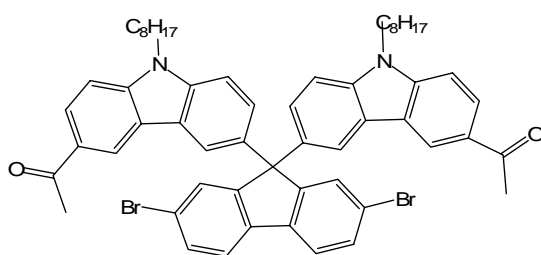
HRMS [*M*⁺ + H] calcd. for C₅₃H₅₅⁷⁹Br₂N₂ 877.2732, found 877.2726

Anal. Calcd for C₅₃H₅₄Br₂N₂ : C, 72.43; H, 6.19; N, 3.19 Found : C, 72.44; H, 5.90; N, 3.43

3, 2,7-dibromo-9,9-bis(3-aceto-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene，化合物

A3

在氮氣下，將化合物 A2(1.50 g, 1.71 mmol)、氯化鋁(1.37 g, 10.3 mmol)、dry benzene(100 mL)加入雙頸瓶中攪拌溶解後，在室溫下緩慢滴入 acetyl chloride(0.60 g, 3.69 mmol)攪拌 3 小時，加入純水(100 mL)攪拌 2 小時，以乙酸乙酯(100 mL × 3)進行萃取，收集有機層並以硫酸鎂除水，濃縮，以乙酸乙酯再結晶，得產物 1.14 g，產率 69.5 %。



A3

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.84 (t, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.32–1.34 (m, 20H), 1.84–1.88 (m, 4H), 2.65 (s, 6H), 4.27 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz), 7.33–7.38 (m, 6H), 7.52 (dd, 2H, $J = 1.5, 8.4$ Hz), 7.61 (d, 2H, $J = 1.5$ Hz), 7.67 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.98 (d, 2H, $J = 0.9$ Hz), 8.07 (dd, 2H, $J = 1.5, 8.7$ Hz), 8.55 (d, 2H, $J = 1.2$ Hz) (附圖 7)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.1, 22.6, 26.7, 27.3, 29.0, 29.1, 29.3, 29.7, 31.7, 43.5, 65.8, 108.3, 109.3, 119.9, 121.8, 121.9, 122.0, 122.4, 123.3, 126.6, 128.7, 129.5, 131.0, 136.7, 138.0, 140.3, 143.6, 154.1, 197.8 (附圖 8)

GC-MS(m/e) : 965(M^+) (附圖 9)

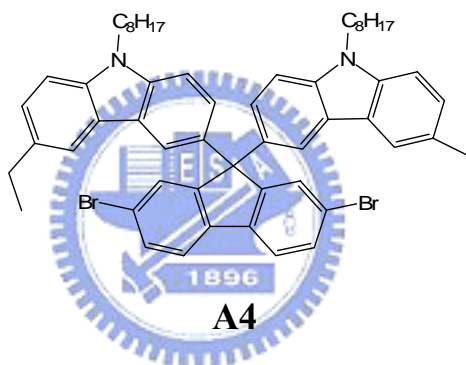
HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{57}\text{H}_{59}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 961.2943, found 961.2933

Anal. Calcd for $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 71.10; H, 6.07; N, 2.91 Found : C, 70.81; H, 6.06; N, 3.30

4. 2,7-dibromo-9,9-bis(3-ethyl-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene，化合物

A4

在氮氣下，將化合物A3(1.13 g, 1.17 mmol)、 N_2H_4 (0.55 mL, 17.6 mmol)、氫氧化鉀(1.20 g, 21.4 mmol)、diethyleneglykol(100 mL)加入雙頸瓶中，加熱至 190 °C 攪拌 12 小時，冷卻後加入純水(100 mL)中攪拌 10 分鐘，以乙酸乙酯(100 mL \times 3)進行萃取，濃縮，以乙酸乙酯與正己烷體積比為 1 : 100 進行管柱層析分離，再以正己烷與乙醇體積比為 1 : 1 再結晶，得產物 0.50 g，產率 45.4 %。



1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0.84 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz), 1.23–1.34 (m, 26H), 1.78–1.85 (m, 4H), 2.70–2.78 (m, 4H, $J = 7.5$ Hz), 4.21 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz), 7.27 (m, 8H), 7.48 (d, 2H, $J = 1.5, 8.1$ Hz), 7.61–7.64 (m, 4H), 7.74 (s, 2H), 7.91 (s, 2H) (附圖 10)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 14.1, 16.6, 22.6, 27.3, 28.9, 29.0, 29.1, 29.4, 31.8, 43.2, 65.9, 108.5, 108.6, 119.3, 119.6, 121.5, 121.8, 122.6, 125.8, 126.0, 129.7, 130.6, 134.8, 135.2, 138.0, 139.2, 139.7, 154.7 (附圖 11)

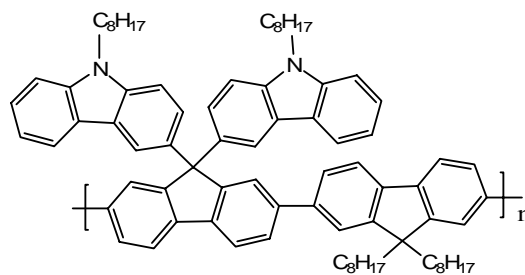
GC-MS(m/e) : 935(M^+) (附圖 12)

HRMS [$M^+ + H$] calcd. for $C_{57}H_{63}^{79}Br_2N_2$ 933.3358, found 933.3370

Anal. Calcd for $C_{57}H_{62}Br_2N_2$: C, 73.23; H, 6.68; N, 3.00 Found : C, 73.30; H, 7.06; N, 3.41

7. PFCz

將化合物 **A2** (200 mg, 230 μ mol)、化合物 **A3** (146 mg, 230 μ mol)、dry toluene (2.7 mL)、 K_2CO_3 (aq) (2.0 M, 1.5 mL)、Aliquat®336(20 mg)加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 $^{\circ}C$ 下攪拌完全溶解。開大氮氣快速加入 $Pd(PPh_3)_4$ (~5 mg)並將反應升溫至 100~110 $^{\circ}C$ ，劇烈攪拌 36 小時後，加入 benzenboronic acid(58.1 mg, 0.48 mmol)攪拌反應 12 小時，再加入 bromobenzene(74.9 mg, 0.48 mmol)攪拌 12 小時，將反應降至室溫，用甲醇進行再沉澱，隨後立即加入等量的蒸餾水，過濾，抽乾。將粗產物溶於 THF 後，以甲醇(100 mL)進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，稱重，得產物 150 mg，產率 59.3 %。



PFCz

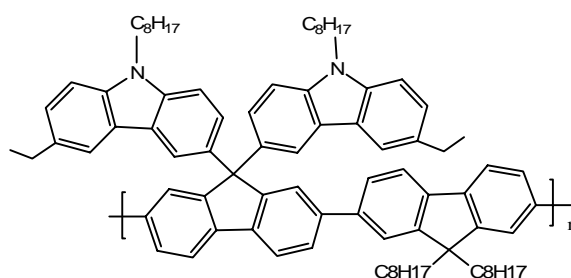
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0.70–0.74 (m, 10H), 0.80–0.82 (m, 6H), 0.99 (br, 20H), 1.21 (br, 20H), 1.83 (br, 8H), 7.09 (br, 2H), 7.28–7.41 (m, 6H), 7.51–7.53 (m, 6H), 7.62–7.70 (m, 4H), 7.87–7.92 (m, 6H), 8.13 (br, 2H) (附圖 13)

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 14.1, 22.5, 22.6, 23.7, 26.5, 27.3, 29.1, 29.3, 30.0, 31.7, 31.8, 40.3, 43.2, 55.2, 65.9, 108.5, 118.6, 119.8, 120.4, 121.4, 122.6, 122.8, 125.1, 125.5, 126.1, 126.6, 127.1, 129.8, 131.9, 137.0, 138.9, 139.3, 139.9, 140.2, 140.7, 141.1, 151.6, 153.7 (附圖 14)

Anal. Calcd for $\text{C}_{82}\text{H}_{94}\text{N}_2$: C, 88.93; H, 8.55; N, 2.53 Found: C, 86.75; H, 8.45; N, 2.81

8. PFECz

將化合物A4(200 mg, 210 μmol)、化合物A5(137 mg, 210 μmol)、dry toluene(2.6 mL)、 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})(2.0 \text{ M}, 1.5 \text{ mL})$ 、Aliquat[®]336 (20 mg)加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 $^\circ\text{C}$ 下攪拌完全溶解。開大氮氣快速加入Pd(PPh_3)₄(~5 mg)並將反應升溫至 100~110 $^\circ\text{C}$ ，劇烈攪拌 36 小時後，加入benzeneboronic acid(55.1 mg, 0.45 mmol)攪拌反應 12 小時，再加入bromobenzene(70.9 mg, 0.45 mmol)攪拌 12 小時，將反應降至室溫，用甲醇進行再沉澱，隨後立即加入等量的蒸餾水，過濾，抽乾。將粗產物溶於THF後，並以甲醇(100 mL)進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，稱重，得產物 202 mg，產率 81.2 %。



PFECz

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.70–0.79 (m, 10H), 0.81–0.83 (m, 6H), 0.98 (br, 20H), 1.22–1.35 (m, 26H), 1.83–1.96 (m, 8H), 2.72–2.74 (m, 4H), 7.26 (br, 6H), 7.50–7.53 (m, 6H), 7.64–7.76 (m, 6H), 7.88–7.95 (m, 4H), 8.15 (br, 2H) (附圖 15)

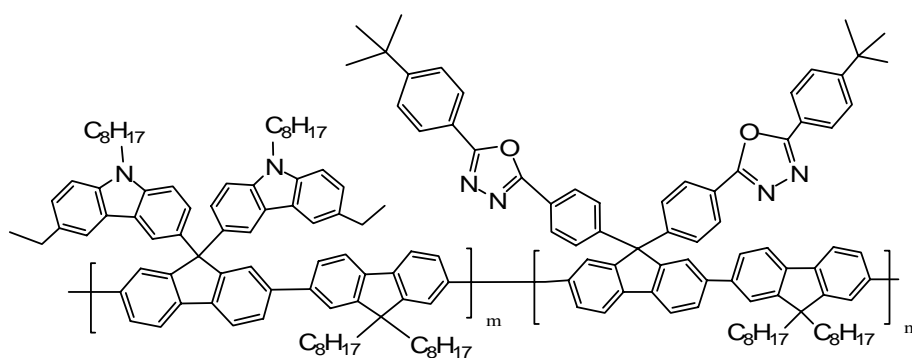
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.0, 14.1, 16.6, 22.5, 22.6, 23.7, 27.3, 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 30.0, 31.6, 31.7, 31.8, 40.3, 43.2, 55.2, 66.0, 108.4, 119.3, 119.7, 120.3, 121.3, 122.5, 122.8, 125.1, 125.8, 126.1, 126.3, 126.6, 127.2, 134.7, 136.8, 138.9, 139.2, 139.6, 139.9, 140.2, 141.1, 151.6, 153.9 (附圖 16)

Anal. Calcd for $\text{C}_{86}\text{H}_{102}\text{N}_2$: C, 88.76; H, 8.83; N, 2.41 Found : C, 87.38; H, 8.71; N, 2.64



9. PFECzOXD

將化合物A4(60 mg, 64 μmol)、化合物A5(82.0 mg, 128 μmol)、化合物A6(56 mg, 64 μmol)、dry toluene(1.5 mL)、 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})(2.0 \text{ M}, 0.8 \text{ mL})$ 、Aliquat®336(20 mg)加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 $^\circ\text{C}$ 下攪拌完全溶解。開大氮氣快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~5 mg)並將反應升溫至 100~110 $^\circ\text{C}$ ，劇烈攪拌 36 小時後，加入benzeneboronic acid(31.1 mg, 0.25 mmol)攪拌反應 12 小時，再加入bromobenzene(40.1 mg, 0.25 mmol)攪拌 12 小時，將反應降至室溫，用甲醇進行再沉澱，隨後立即加入等量的蒸餾水，過濾，抽乾。將粗產物溶於THF後，並以甲醇(100 mL)進行 2 次再沉澱，再用連續萃取裝置(丙酮)清洗 72 小時，烘乾，稱重，得產物 110 mg，產率 75.6 %。



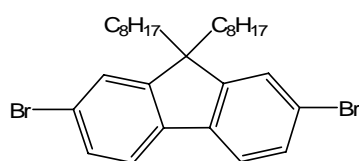
PFECzOXD

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.68–0.77 (m, 20H), 0.79–0.82 (m, 6H), 1.00–1.04 (m, 40H), 1.20–1.50 (s, 44H), 1.82–1.98 (m, 8H) 2.71–2.72 (m, 4H), 4.20 (br, 4H), 7.50–7.52 (m, 20H), 7.63–7.92 (m, 20H), 8.00–8.13 (m, 12H)

(附圖 17)

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 14.0, 14.1, 16.6, 22.5, 22.6, 22.7, 23.8, 27.3, 28.9, 29.1, 29.3, 29.7, 29.9, 30.3, 31.1, 31.6, 31.7, 31.8, 31.9, 35.1, 40.3, 43.2, 55.2, 55.3, 65.8, 66.0, 108.4, 119.3, 119.7, 120.4, 120.8, 121.0, 121.3, 122.5, 122.8, 124.5, 125.1, 125.5, 126.0, 126.5, 126.7, 127.1, 127.2, 127.3, 127.6, 128.3, 128.4, 128.5, 128.7, 128.9, 131.7, 131.9, 132.0, 132.2, 134.7, 136.7, 138.9, 139.2, 139.6, 140.1, 141.1, 141.8, 149.2, 150.7, 151.6, 151.8, 153.9, 155.3, 164.0, 164.7 (附圖 18)

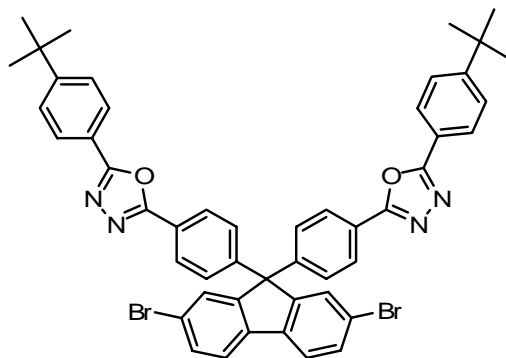
5. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-9,9-dioctylfluorene, 化合物 A5



A5

由本實驗室陳冠宇學長提供。

6. 2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-(9-(4-(5-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenyl)-2,7-dibromo-9H-fluoren-9-yl)phenyl-1,3,4-oxadiazole，化合物 A6



A6

由本實驗室簡辰翰同學所提供。



第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

3-1-1. 單體 A2~A4 的合成

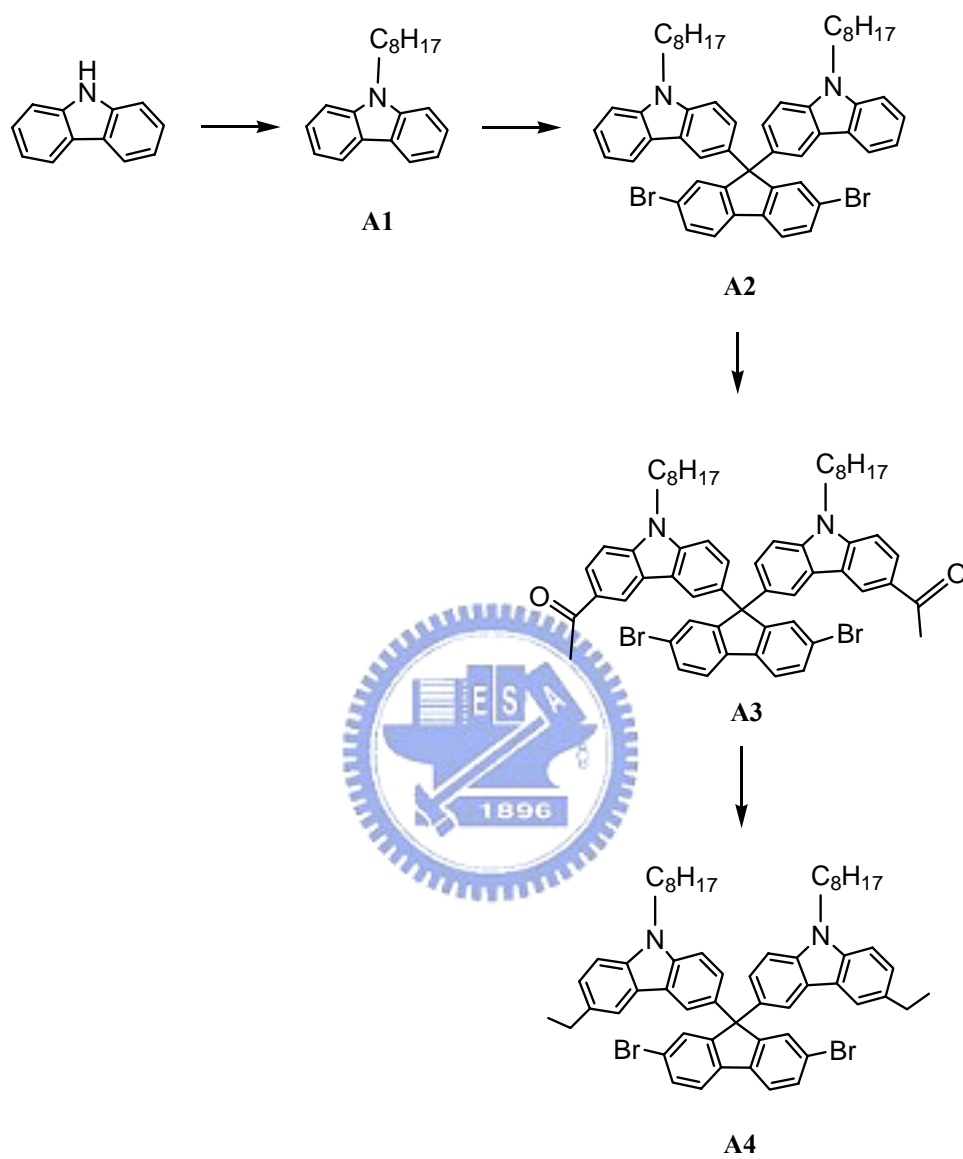
反應流程如**Scheme 1**所示，由carbazole為起始物，在強鹼 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 作用下剝離N上的氫原子並與1-bromooctane進行N-Alkylation, SN_2 反應生成化合物**A1**。化合物**A1**再與本實驗室所合成之2,7-dibromofluorenone於酸性試劑methanesulfonic acid作用下反應生成化合物**A2**。然後化合物**A2**在氯化鋁的催化下，與acetyl chloride進行Acetylation反應生成化合物**A3**，接著再與hydrazine hydrate及強鹼KOH進行Wolff-Kishner reduction，還原生成化合物**A4**。



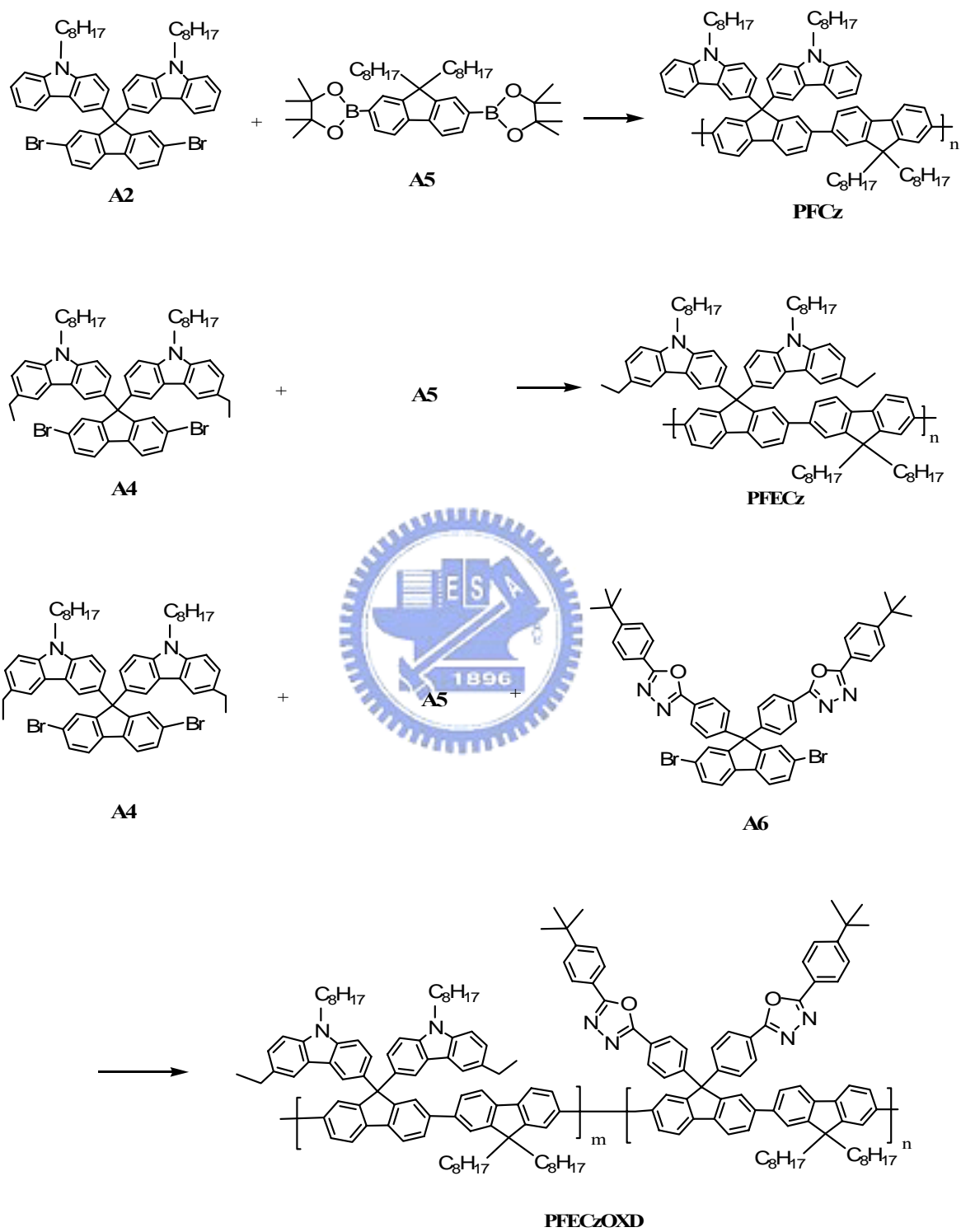
3-1-2. 聚合反應

高分子PFCz系列的合成如**Scheme 2**所示，在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下進行Suzuki coupling反應。並於反應結束前，分別加入benzeneboronic acid與bromobenzene以消去末端尚未反應的官能基。經再沉澱純化後，放入Soxhlet extraction裝置，以熱丙酮連續萃取三天，除去寡聚物(oligomer)及其他不純物。

Scheme 1



Scheme 2



3-2. 物理性質

3-2-1. GPC 測量

高分子的物理性質和分子量大小有關。因此透過 GPC 的測量可以得到一個相對於標準品的相對分子量。此處使用的標準品為 polystyrene，沖提液為 THF，流速為 1 mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，所測試的結果如表 A-1.所示：

表 A-1. PFCzs 系列之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	M_w/M_n
PFCz	1.8	3.5	1.88
PFECz	1.4	2.4	1.77
PFECzOXD	1.6	2.9	1.83

M_n ：數目平均分子量

M_w ：重量平均分子量

M_w/M_n (polydispersity)：用以指示分子量分佈的寬度

3-2-2. DSC 和 TGA 的測量

DSC 和 TGA 主要是用來觀察高分子的熱性質，DSC 可測量到玻璃轉移溫度；TGA 可測量出重量隨溫度的變化判斷高分子的熱穩定性。

我們可藉由 Differential Scanning Calorimetry(DSC)和 Thermogravimetric Analysis(TGA)來觀察高分子的熱性質，結果如表A-2.及圖A-1.~A-6.所示。從TGA測量可知，此系列高分子在 5%與 10%的重量損失溫度分別介於 426~445 °C、430~447 °C、428~444 °C之間，顯示此系列高

分子具有很高的重量損失溫度。在DSC的測量中，PFCz與PFECz之 T_g 分別為 135、130 °C，由於PFECz比PFCz在carbazole側鏈基團上多了ethyl group，因此 T_g 有些微降低(~5 °C)，但仍比POF(75 °C)高出許多，而PFECzOXD因另外含有oxadiazole側鏈基團，使得 T_g 提升至 175 °C。從DSC與TGA測量顯示，此系列高分子之熱性質因在萘的碳-9位置上導入carbazole側鏈基團或進一步導入oxadiazole側鏈基團，形成 3D-cardo結構，提升了分子的剛硬程度，限制分子鏈的擾動，對於高分子的熱穩定度有很大的幫助，使得此系列高分子的玻璃轉移溫度相較於POF有很顯著的提升。



表 A-2. PFCzs 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析

	T_g (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
PFCz	135	426	445
PFECz	130	430	447
PFECzOXD	175	428	444
POF ¹⁶	75		

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度

$T_d(\%)$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

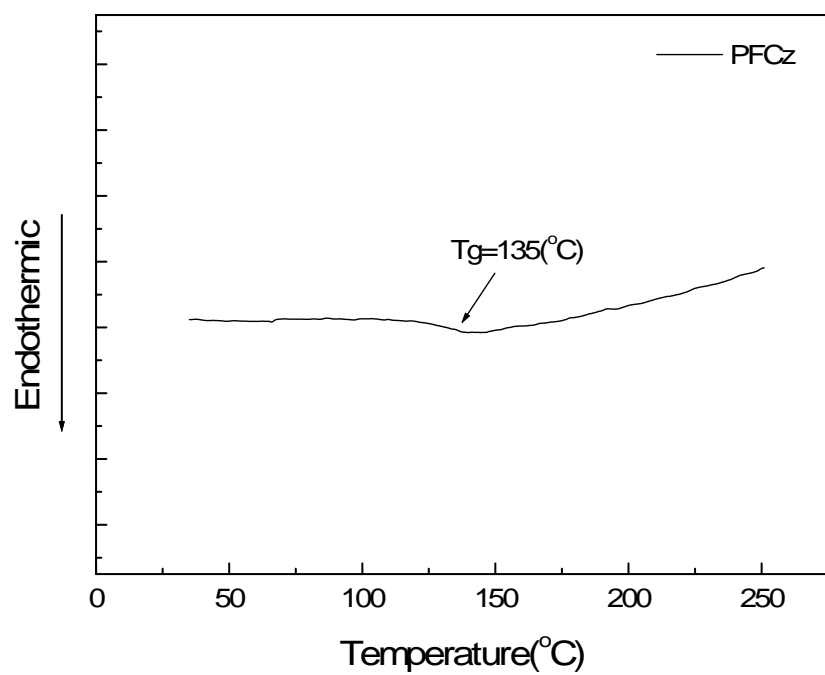


圖 A-1. PFCz 之 DSC 圖

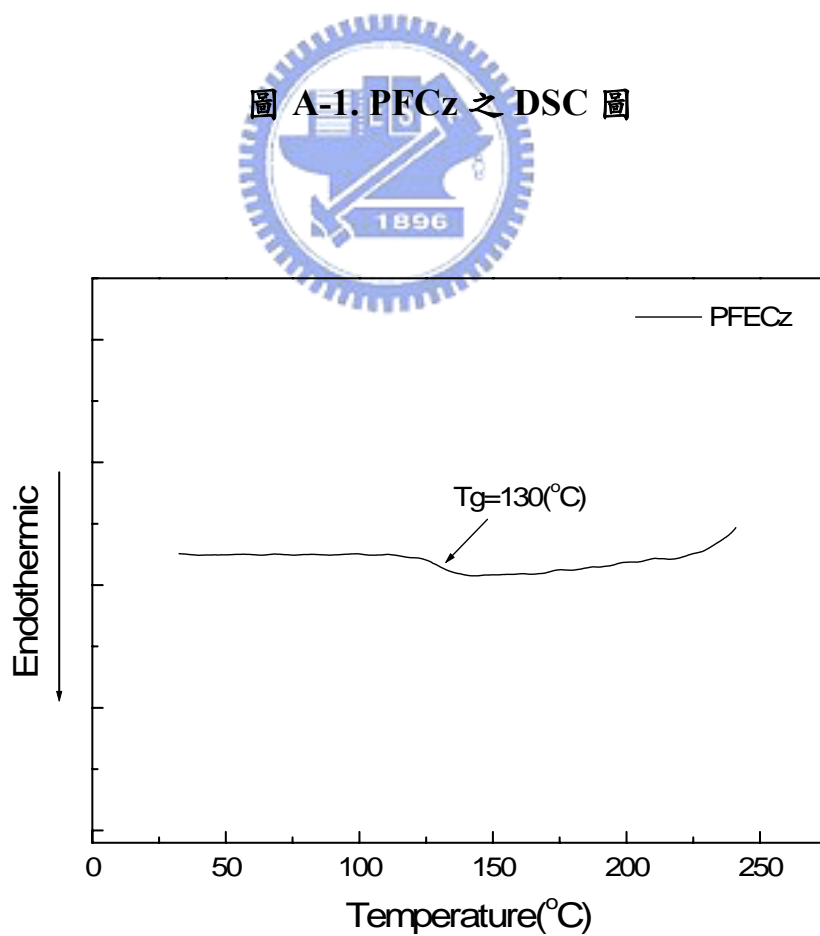


圖 A-2. PFECz 之 DSC 圖

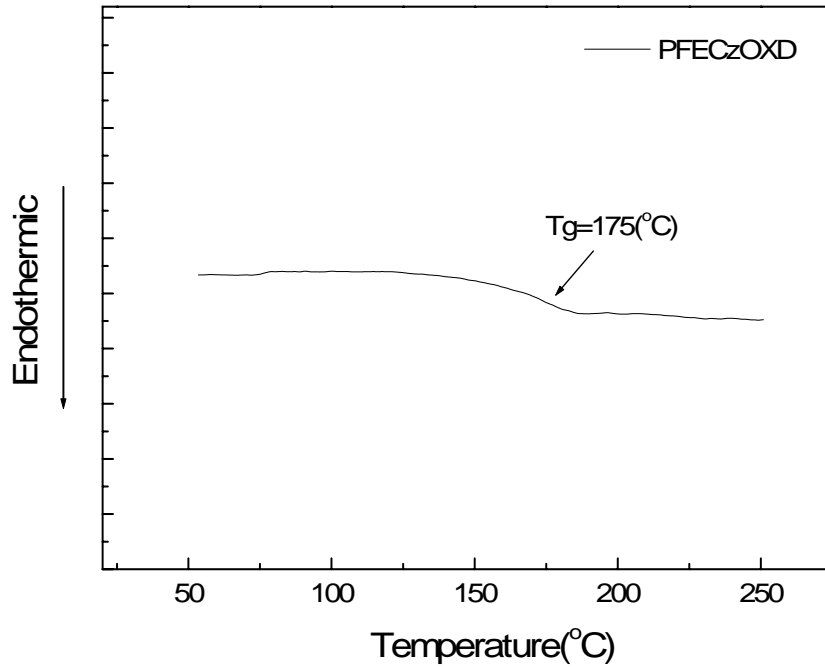


圖 A-3. PFECzOXD 之 DSC 圖

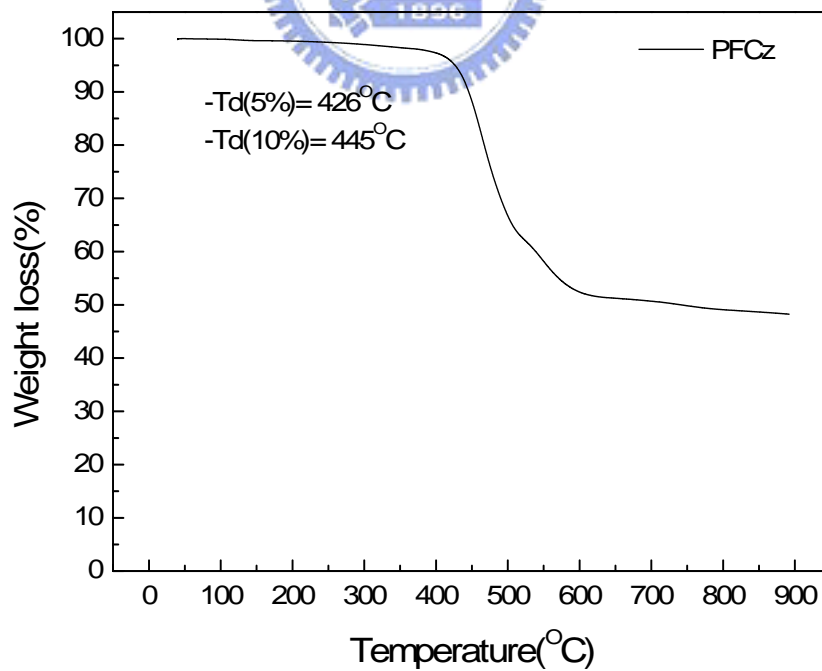


圖 A-4. PFCz 之 TGA 圖

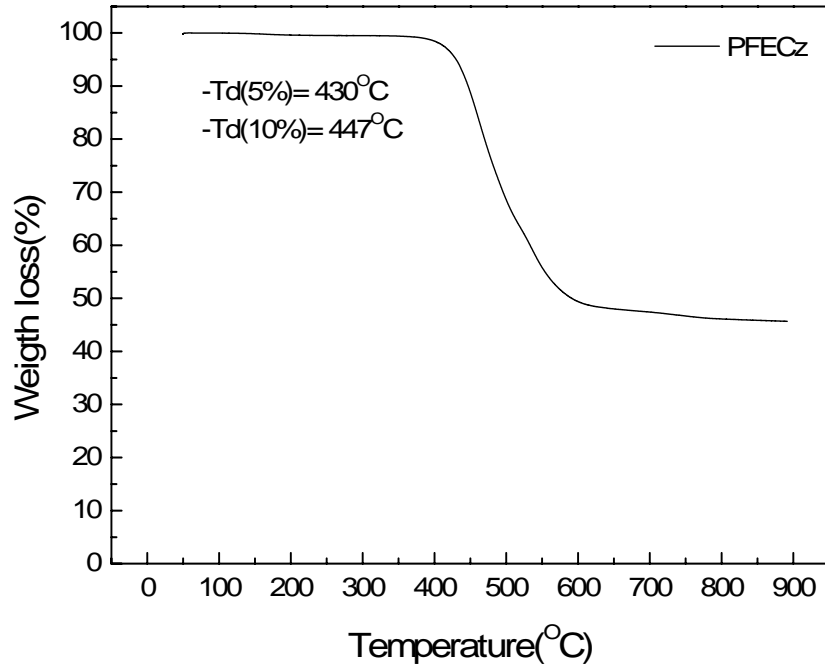


圖 A-5. PFECz 之 TGA 圖

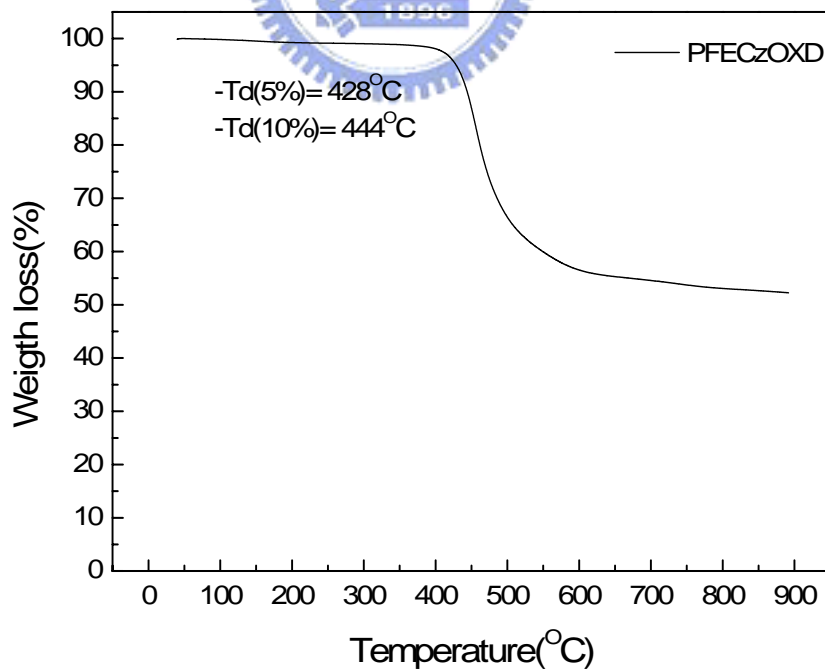



圖 A-6. PFECzOXD 之 TGA 圖

3-2-3. 溶解度測試

此系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 A-3.所示，此系列高分子在常溫下皆可溶於以下的有機溶劑。由於側鏈 9-octyl-carbazole(化合物 A1) 基團含有 octyl-group 長碳鏈，因此提供了高分子良好的溶解度，所以即使此系列高分子具有 3D-cardo 之剛硬結構，甚至在另一側鏈含有剛性的 oxadiazole 基團，但仍具有良好的溶解度。故此系列高分子在碳-9 位置上形成 cardo 結構，不但增加了玻璃轉移溫度，也提供了一個合理的溶解度。

表 A-3. PFCzs 系列之溶解度測試



Solvent	Toluene	Chlorobenzene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF
PFCz	++	++	++	++	++
PFECz	++	++	++	++	++
PFECzOXD	++	++	++	++	++

++:溶解， +:加熱溶解， -:加熱部分溶解， --:不溶

3-3. 光學性質

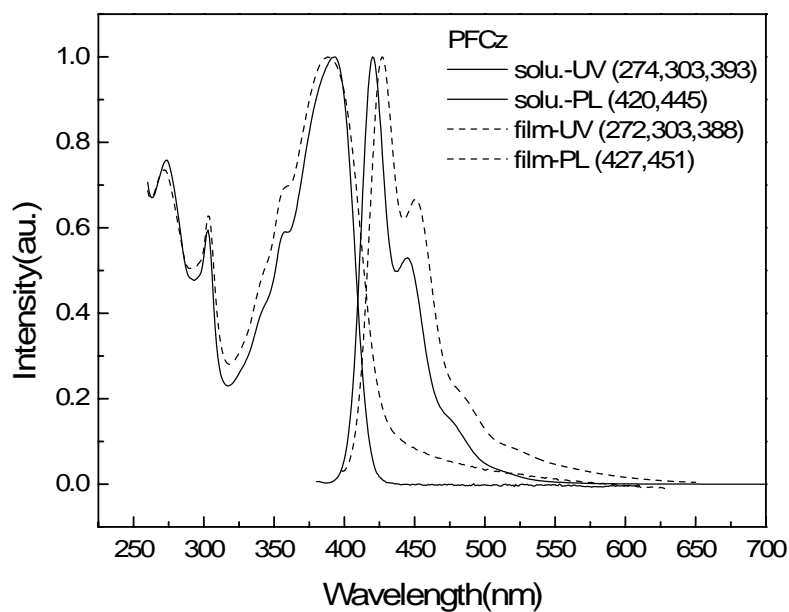
3-3-1. 吸收放射光譜

圖A-7.~A-9.為此系列高分子的吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表A-4.。由圖A7.~A10.可知在CHCl₃溶液狀態下，此PFCz系列高分子在大約 270 nm和 300 nm左右的UV-vis吸收峰主要是來自於側鏈carbazole基團的吸收，而PFCz系列聚芴共軛主鏈上 $\pi - \pi^*$ 電子躍遷所造成的吸收約座落於 392~393 nm，最大放射波長約為 420~421 nm(在 444~445 nm處有shoulder)，和POF的放射光譜相似(如圖A-10.)。由此可知側鏈carbazole或oxadiazole基團的導入並不會對主鏈的放光產生影響。而在薄膜態的最大吸收光譜約為 388~391 nm，放射光譜約為 426~428 nm(在 450~451 nm處有shoulder)，比溶液態最大放射波長有些許紅位移 5~7 nm的現象，主要是因在薄膜態時，分子間的距離較近，會有分子間的作用力，而產生了堆疊現象，造成薄膜態時有某些許紅位移。

表 A-4. PFCzs 系列之 UV-vis 吸收與 PL 放射測量表

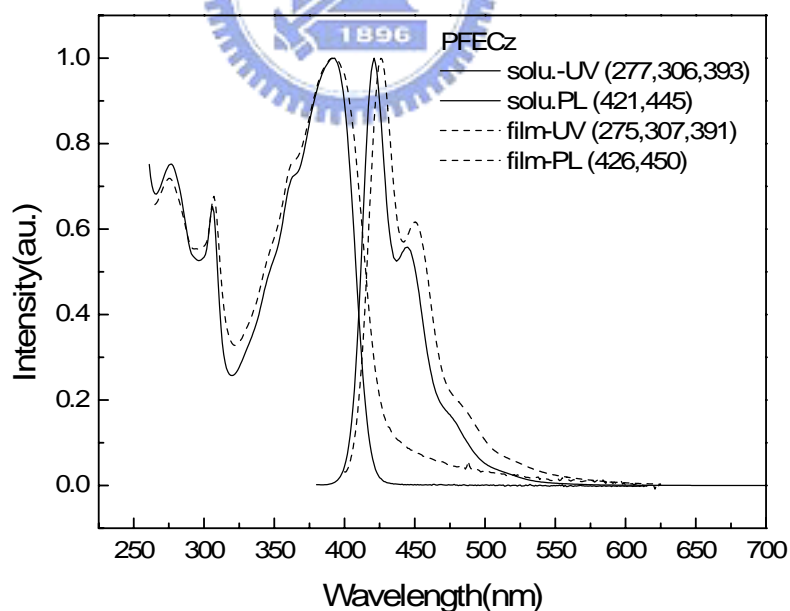
	UV-vis $\lambda_{\max}(\text{nm})$		PL $\lambda_{\max}(\text{nm})$	
	CHCl ₃	Film ^b	CHCl ₃	Film ^b
PFCz	274, 303, 393	272, 303, 388	420, 445(sh)	427, 451(sh)
PFECz	277, 306, 393	275, 301, 391	421, 445(sh)	426, 450(sh)
PFECzOXD	283, 306, 392	306, 390	421, 444(sh)	428, 451(sh)
9-octyl-cz	267, 296, 333, 348	-----	353, 369	-----
POF	390	388	418, 442(sh)	424, 448(sh)

^ash 表示波肩 ^b以甲苯為溶劑製備成膜



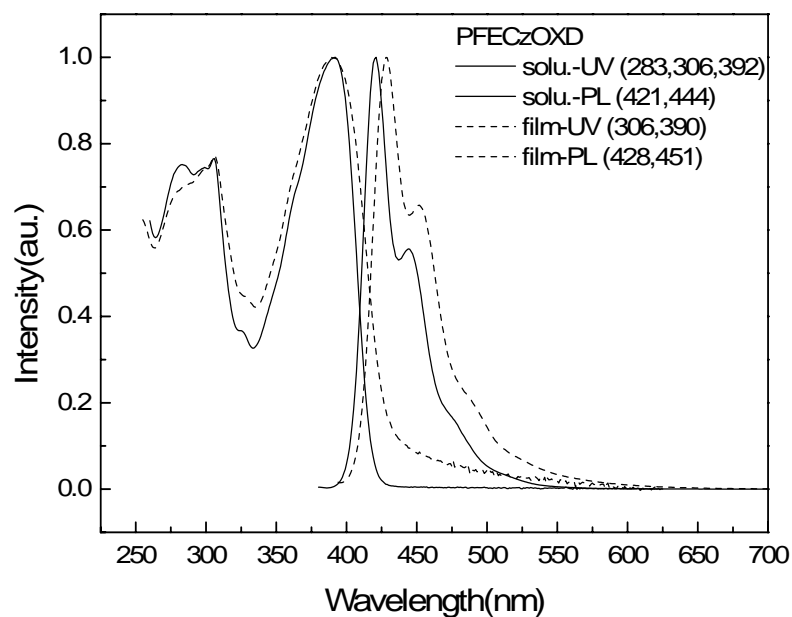
圖A-7. PFCz的 CHCl_3 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、

放射光譜(sol. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)

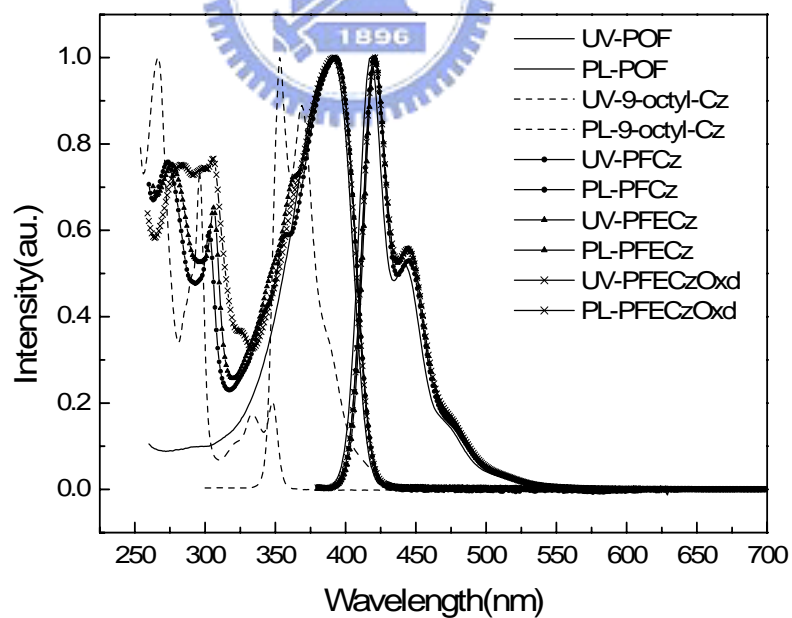


圖A-8. PFECz的 CHCl_3 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、

放射光譜 (sol. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)



圖A-9. PFECzOXD的CHCl₃ 溶液UV-vis吸收光譜(sol. UV)、
放射光譜(sol. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)

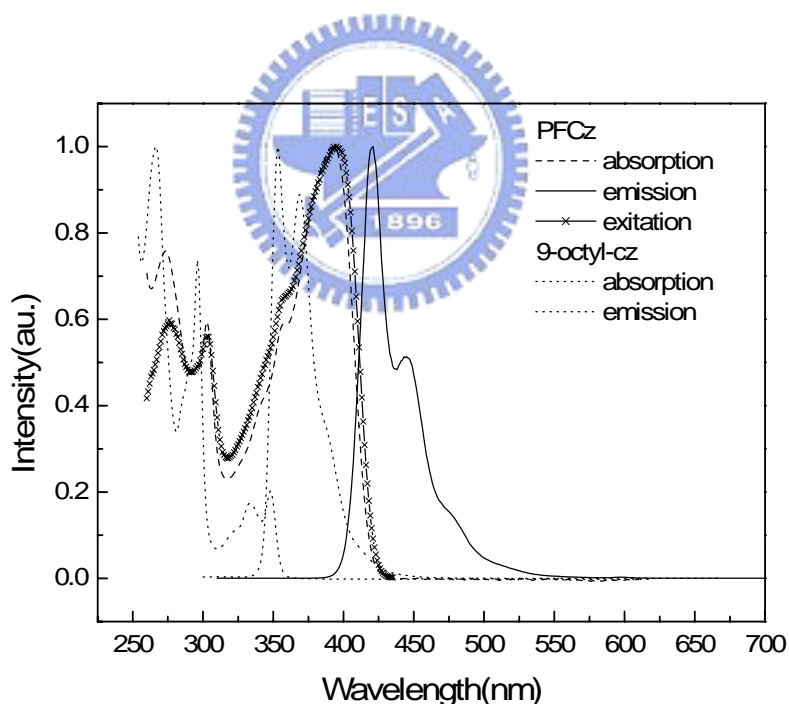


圖A-10. POF、9-octyl-cz、PFCz系列高分子(in CHCl₃)

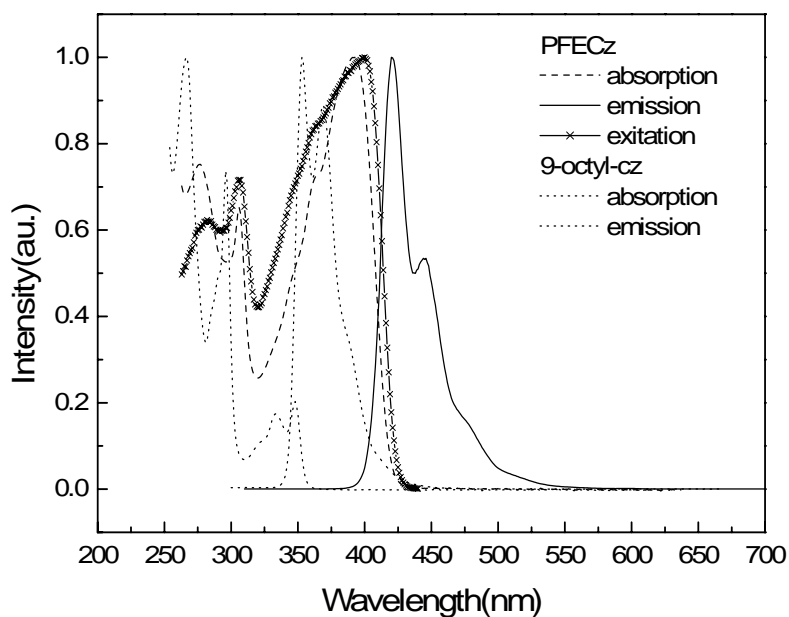
之吸收/放射光譜

3-3-2. 主鏈與側鏈間之能量轉移

如圖 A-11.~13.所示，9-octyl-cz 在 353、369 nm 有明顯的放射峰，且與 PFCz 系列高分子的吸收光譜有相當程度的重疊，為主鏈與側鏈間能量傳輸提供良好的條件。另外，從圖 A-11.~13.發現，PFCz 系列高分子的發光光譜與吸收光譜有很好的重疊性，證明主鏈與側鏈間的確存在有效的能量轉移機制²¹，進一步我們以 300 nm 來激發 PFCz 系列高分子，得到和圖 A-7.~9.相同的螢光光譜，並未發現側鏈 9-octyl-cz 的放射，由此可知，側鏈的能量能有效的傳遞到主鏈上，並由主鏈放光，使能量能完整的被使用到。

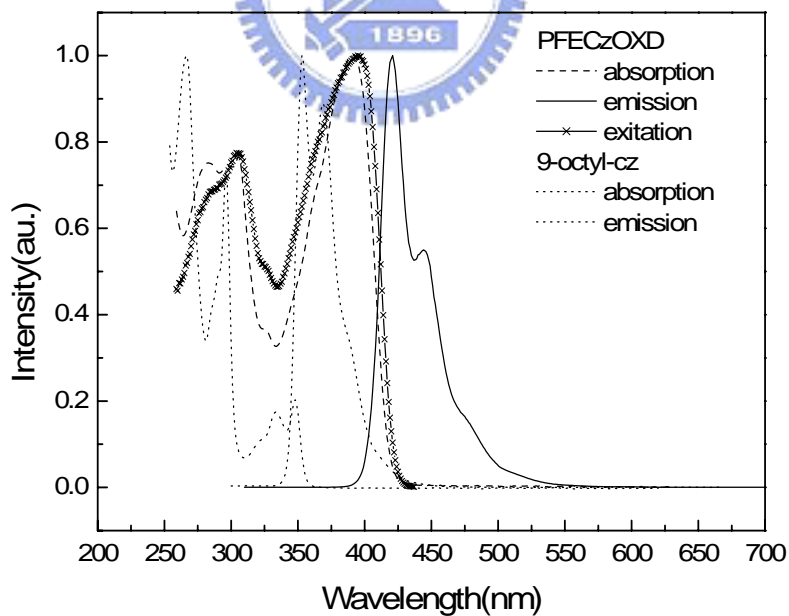


圖A-11. PFCz (in CHCl₃, excited by 300 nm; $\lambda_{em} = 421$ nm)和 9-octyl-cz (in CHCl₃)之溶液吸收／放射／激發光譜



圖A-12. PFECz (in CHCl_3 , excited by 300 nm; $\lambda_{em} = 420$ nm)和

9-octyl-cz (in CHCl_3)之溶液吸收/放射/激發光譜



圖A-13. PFECzOXD (in CHCl_3 , excited by 300 nm; $\lambda_{em} = 421$ nm)和

9-octyl-cz (in CHCl_3)之溶液吸收/放射/激發光譜

3-3-3. 量子效率的測量(Quantum yield)

為了得知各個化合物的量子效率，我們測量待測物及參考標準品的螢光光譜，並將測得的光譜積分面積值及激發波長的吸收度代入下列公式²²，即可求得各化合物的量子效率。

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

r：標準參考品 (standard)

s：待測樣品 (sample)

Φ ：量子效率

A：激發波長的吸收度

I：螢光放光的積分面積

Q：螢光激發光源所提供光的量子



表 A-5. PFCz 系列之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution (in toluene vs. DPA in cyclohexane) ^a	Film (vs.POF) ^b
PFCz	0.99	0.11
PFECz	0.99	0.54
PFECzOXD	1.00	0.41

^a9,10-diphenylanthracene(DPA)在 cyclohexane 中的量子效率為 0.9⁸。

^b以 poly(9,9'-dioctylfluorene)(POF)為標準品，POF 薄膜態量子效率為 0.55²³。

3-4. 電化學性質—氧化還原電位測量

我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值^{21(a)}，其中氧化起始電位(E_{onset}^{ox} & E_{onset}^{red})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc⁺)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階²⁴。

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

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

以 PFCz 為例，經過 ferrocene 標準品校正後所得的 E_{onset}^{ox} 為 0.79 V， E_{onset}^{red} 為 -2.42 V，以上述公式求得 HOMO = -5.59 eV，LUMO = -2.38 eV，其餘氧化還原電位 HOMO、LUMO 計算如表 A-6.所示。

從圖 A-14.~A-16.中可知，POF 的氧化電位起始值(E_{onset}^{ox})為 0.93 V，而此系列高分子之氧化電位起始值(E_{onset}^{ox})為 0.78~0.79 V，此電位是來自於側鏈 carbazole 的氧化，相較於 POF，此系列高分子在側鏈導入多電子的 carbazole 基團，降低了氧化起始電位，故可提升 HOMO，使得此系列高分子具有較強的電洞親合力，有助於電洞的注入或傳輸。

另外，我們也在側鏈導入缺乏電子的 oxadiazole 基團而合成 PFECzOXD 高分子，由圖 A-16.可知還原起始電位(E_{onset}^{red})降至 -2.32 V，LUMO = -2.48 eV，使得此高分子具有良好的電子親合力，有助於電子的注入或傳輸，期望電子與電洞結合能達到較好的平衡。而 PFECzOXD 之 LUMO 值與文獻²⁵(PBD)(-2.4 eV)或含 oxadiazole 基團之聚萘高分子²⁶(-2.47 eV)相符，顯示側鏈 oxadiazole 基團在此高分子中仍保其有原本的

電子特性。

表 A-6. PFCzs 系列的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO 值

	E_{onset}^{ox} , (V) ^a	E_{onset}^{red} , (V) ^a	HOMO (eV) ^b	LUMO (eV) ^c	E_g^{el} , (eV) ^d
PFCz	0.79	-2.42	-5.59	-2.38	3.21
PFECz	0.78	-2.52	-5.58	-2.28	3.30
PFECzOXD	0.79	-2.32	-5.59	-2.48	3.11

^aPotential values are versus Fc/Fc⁺.

^bHOMO determined from onset oxidation.

^cLUMO determined from onset reduction.

^dElectrochemical bandgap $E_g^{el} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$.

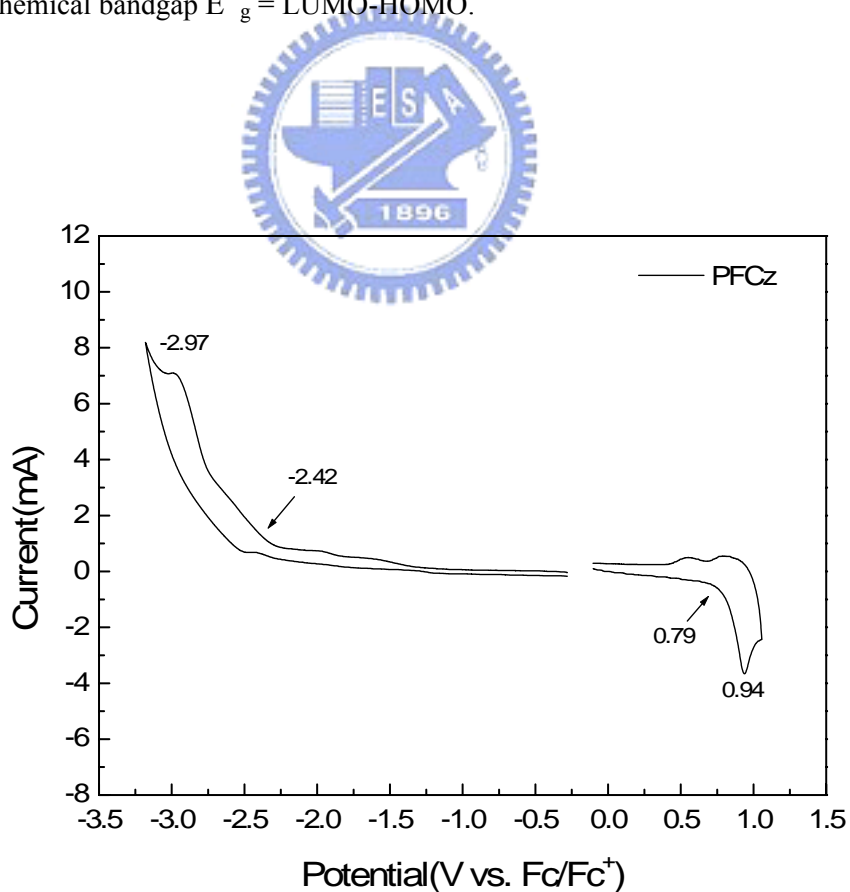


圖 A-14. PFCz 薄膜態之 CV 圖

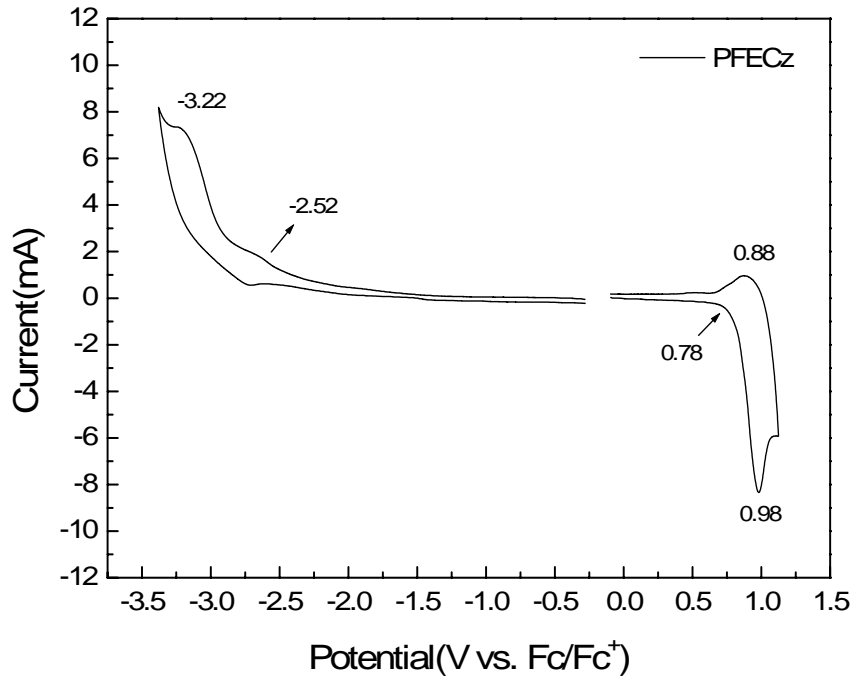


圖 A-15. PFECz 薄膜態之 CV 圖

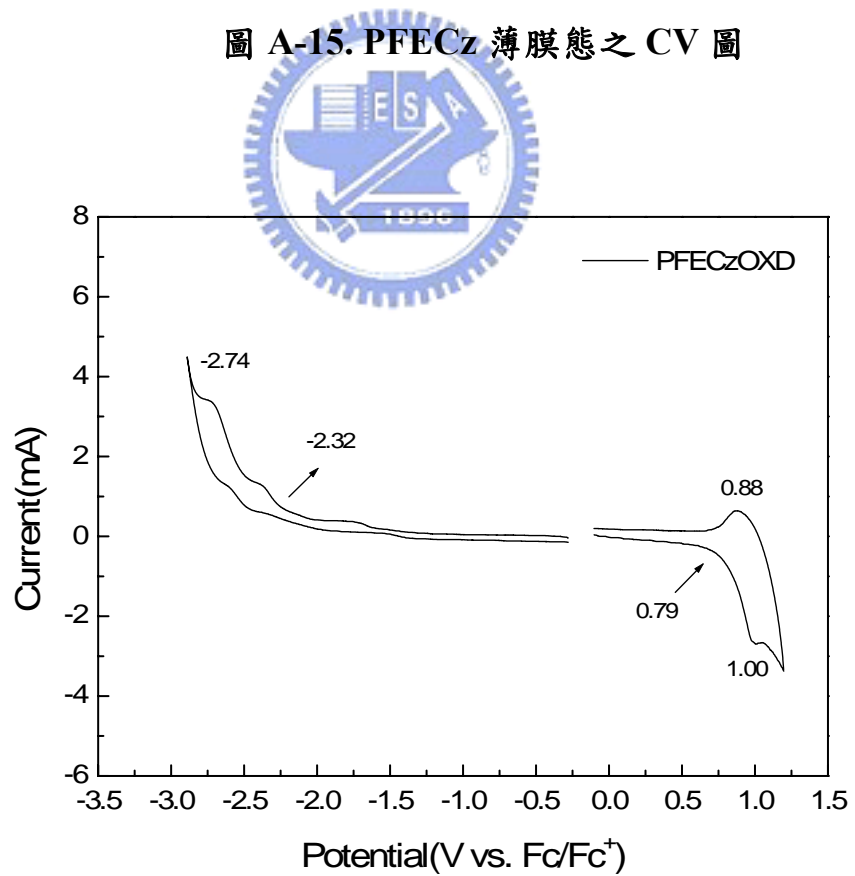


圖 A-16. PFECzOXD 薄膜態之 CV 圖

3-5. 薄膜熱穩定性測量

為比較 POF、PFCz 系列高分子薄膜之熱穩定性，在此比較其熱處理前後，高分子在吸收/放射光譜上的變化。

測量方式：

- (1) 配置樣品濃度在甲苯溶液中的濃度為 1.0 %(w/w)，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{cm}^3$ 的石英玻璃作為基質，以轉速 3000 rpm/40 sec，旋轉塗佈於石英玻璃上。
- (2) 將所製成之薄膜置於灌滿氮氣之烘箱內，將溫度設定為 150°C ，持續加熱 20 小時，測量其加熱前後的吸收/放射光譜，並觀察其變化。

由圖A-17.可知，加熱後，POF薄膜在吸收光譜上分佈變的更為寬廣，表示加熱使得高分子鏈產生了運動，因而增加分子的堆疊效應。放射光譜中，放射峰不但產生了紅位移(red-shift)現象，在 500~600 nm處也有因為堆疊效應及激發複合體所造成的放光出現。相較於POF，如圖A-18.~20.，PFCz系列高分子因具有較高的 T_g ，分子鏈不易擾動，使得在加熱前後吸收/放射光譜波形均無明顯的變化，證明剛硬側鏈基的導入的確能提升熱穩定性，且 3D-cardo的結構阻止了堆疊效應及激發複合體之物理缺陷或是化學性缺陷(keto effect)²⁷的放光產生。

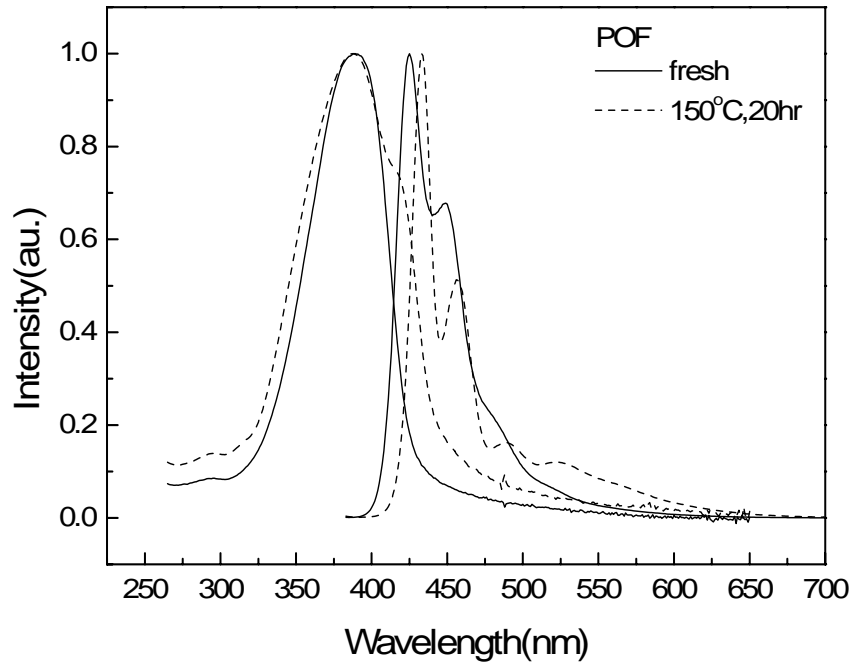


圖 A-17. POF 薄膜熱穩定比較

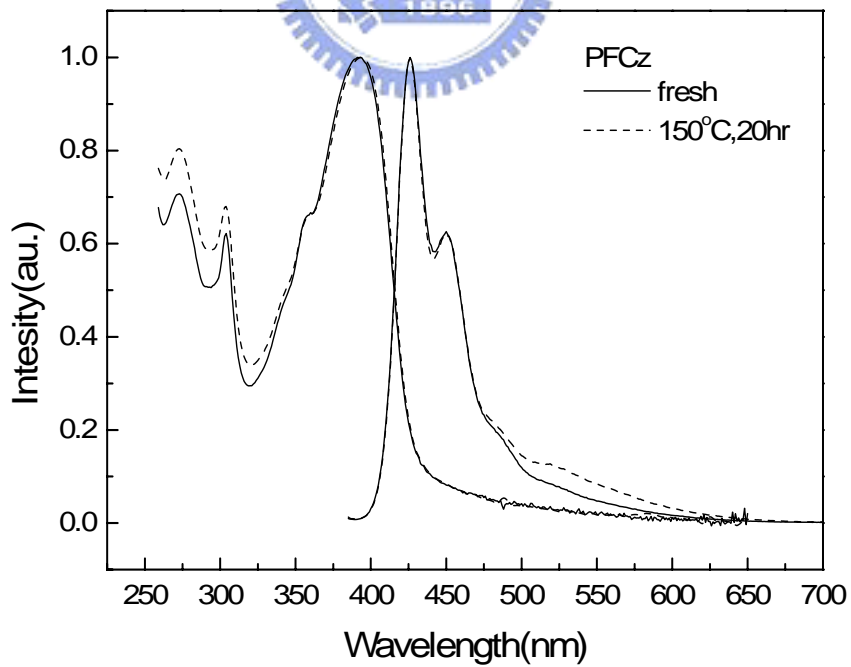


圖 A-18. PFCz 薄膜熱穩定比較

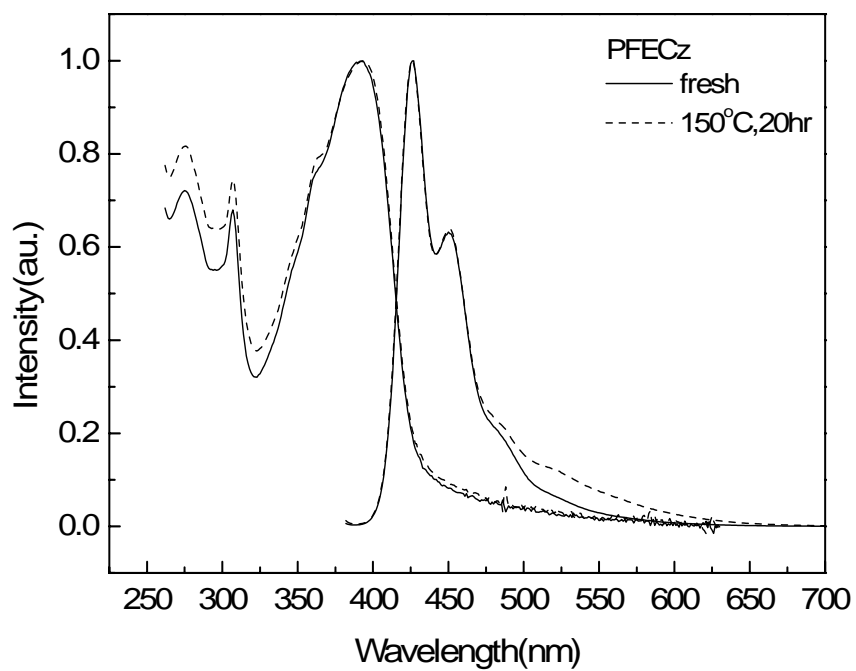


圖 A-19. PFECz 薄膜熱穩定比較

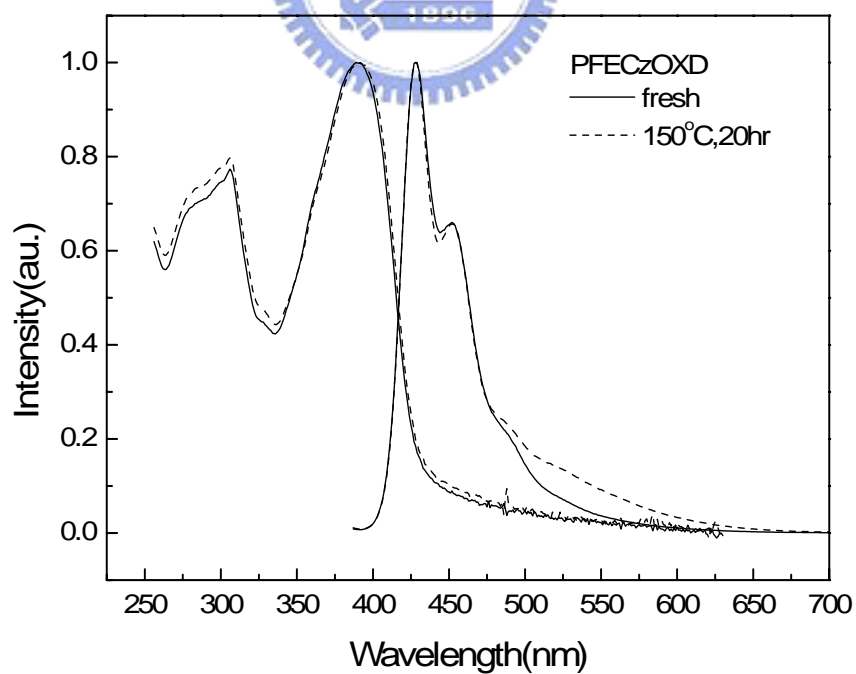


圖 A-20. PFECzOXD 薄膜熱穩定比較

3-6. 元件電激發光性質

3-6-1. PFCz 系列高分子元件電激發光性質

我們將 PFCz 系列高分子製成元件 Device 1~3，並探討其結果性質，結構如下所示：

Device 1：

ITO/PEDOT：PSS(35nm)/PFCz(50~70nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

Device 2：

ITO/PEDOT：PSS(35nm)/PFECz(50~70nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

Device 3：

ITO/PEDOT：PSS(35nm)/PFECzOXD(50~70nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag
(1:10)/Ag

其中，PEDOT 為電動注入層(hole injection layer)，幫助電洞從陽極注入。TPBI 為電洞阻擋及電子傳輸層。Ag 為保護層(protection layer)。

Device 1~3，PL 與 EL 光譜疊圖，如圖 A-21.~A-23.所示，由圖 A-21. 發現 PFCz 在 500~600 nm 處有激發複合體(exciplex)產生，可能是由於側鏈基團 carbazole 在 3 號碳位置無保護基(ethyl group)，導致 carbazole 分子與分子間在此 3 號碳位置上會有 C - C coupling 的作用，造成在電化學為不可逆之氧化過程^{28(a), 29}，對於在製成元件上可能會有一定程度的影響，如 EL 在綠光區有激發複合體(exciplex)產生，與文獻有相似的結果^{30, 31}，因此導致 Device 1 效率不及 Device 2 和 Device 3。而從圖 A-22.~23.發現 PFECz 與 PFECzOXD 元件 EL 和 PL 幾乎重疊，此結果顯示 EL 和 PL 的

輻射緩解過程(radiative decay process)皆來自單重態光激發子(singlet exciton)的放射³²且在 500~600 nm 處也無激發複合體產生。元件結果與特徵圖譜如表 A-7、圖 A-24.~25.所示。由下表可得 Device 1~3 驅動電壓分別為 7 V、4.5 V、4.6 V，最大亮度分別為 356 cd/m²(@ 15 V)、917 cd/m²(@ 10.5 V)、1071 cd/m²(@ 11.5 V)，最大外部量子效率分別為 0.21 %、1.04 %、1.09 %。最大發光效率分別為 0.33 cd/A、0.49 cd/A、0.58 cd/A。

比較 Device 1~3 的結果可發現，由於 Device 1 在 EL 圖譜 500~600nm 處有激發複合體(exciplex)產生，並且 PFCz 在薄膜態的量子效率(0.11)低於 PFECz(0.54)或 PFECzOXD(0.41)(3-3-3.節，表 A-5.)，使得其效率低於 Device 2 與 Device 3，而 PFECzOXD 之側鏈是由具良好電洞傳輸能力的 9-octyl-cz 與具良好電子傳輸能力的 oxadiazole 基團所組成，使電洞與電子結合能達到更好的平衡，提升了電荷再結合效率，使得 Device 3 的效率有所提升。

表 A-7. Device 1、Device 2、Device 3 之元件特性

Device	Turn-on Voltage(V)	Max brightness (cd/m ²)	Max E.Q.E (%)	Max. L.E. (cd/A)	λ_{\max} (nm)	C.I.E. (x,y)
1.	7.0	356(@15V)	0.21	0.33	428	0.20, 0.20
2.	4.5	917(@10.5V)	1.04	0.49	428	0.16, 0.05
3.	4.6	1071(@11V)	1.09	0.58	430	0.16, 0.06

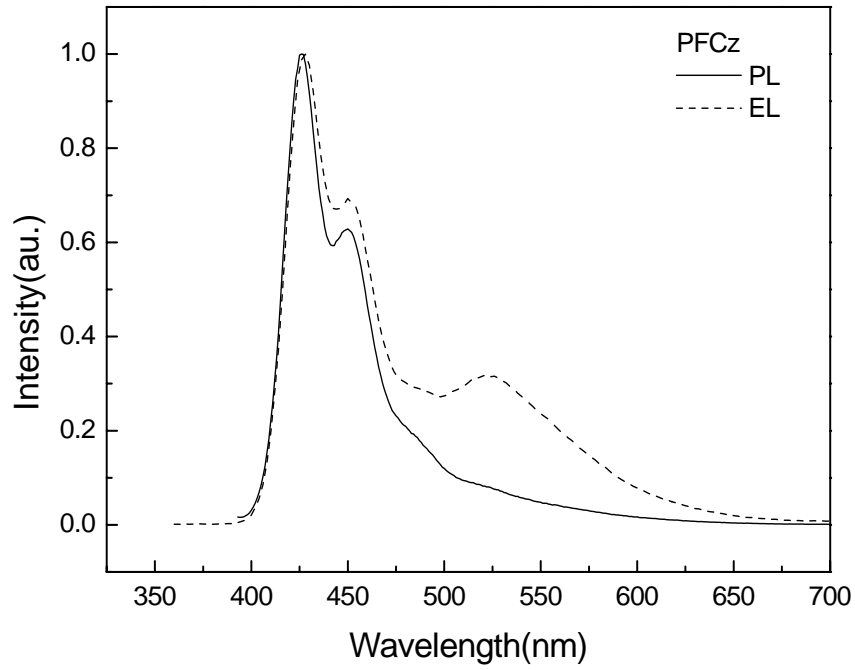


圖 A-21. PFCz 之 PL(in thin film)及 EL 光譜

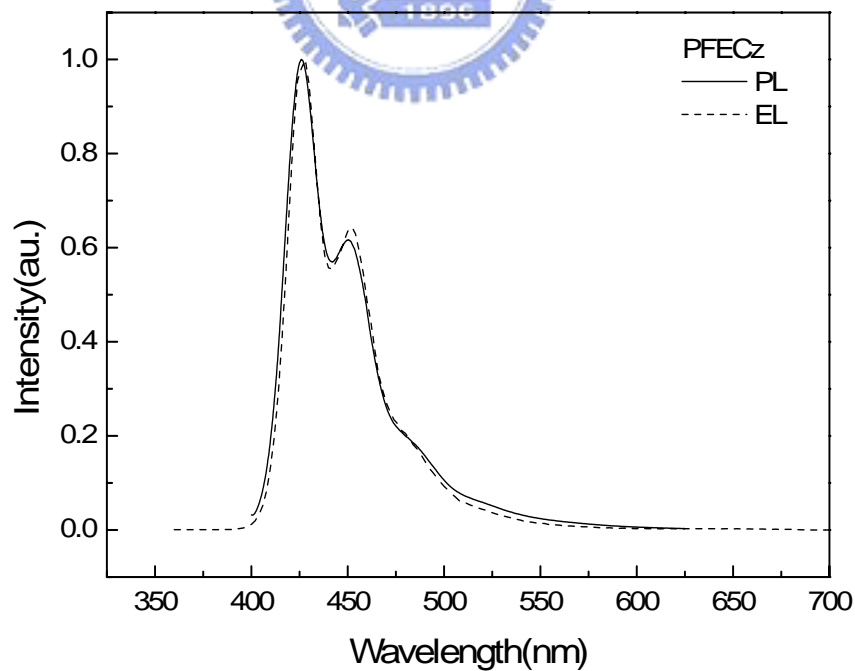


圖 A-22. PFECz 之 PL(in thin film)及 EL 光譜

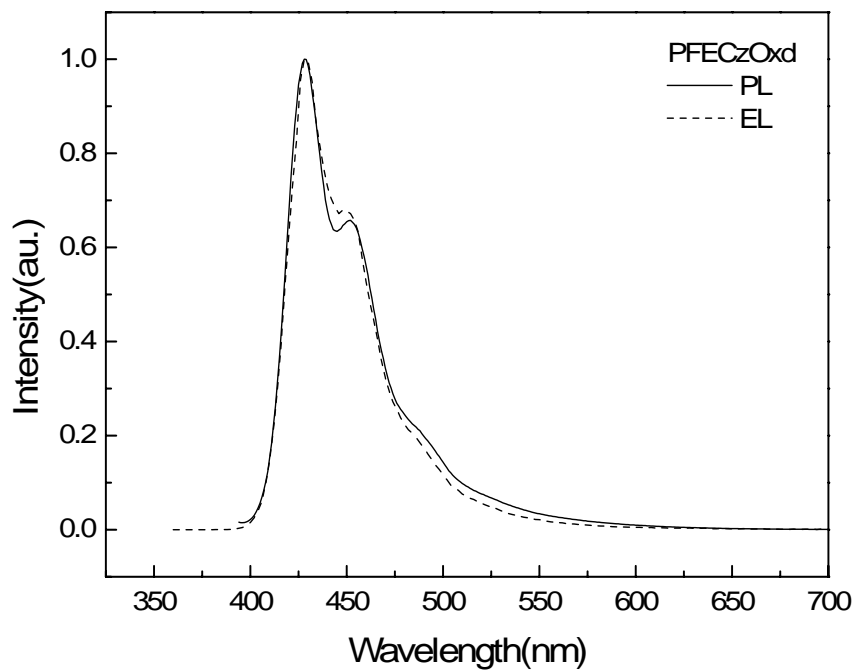


圖 A-23. PFECzOXD 之 PL(in thin film)及 EL 光譜

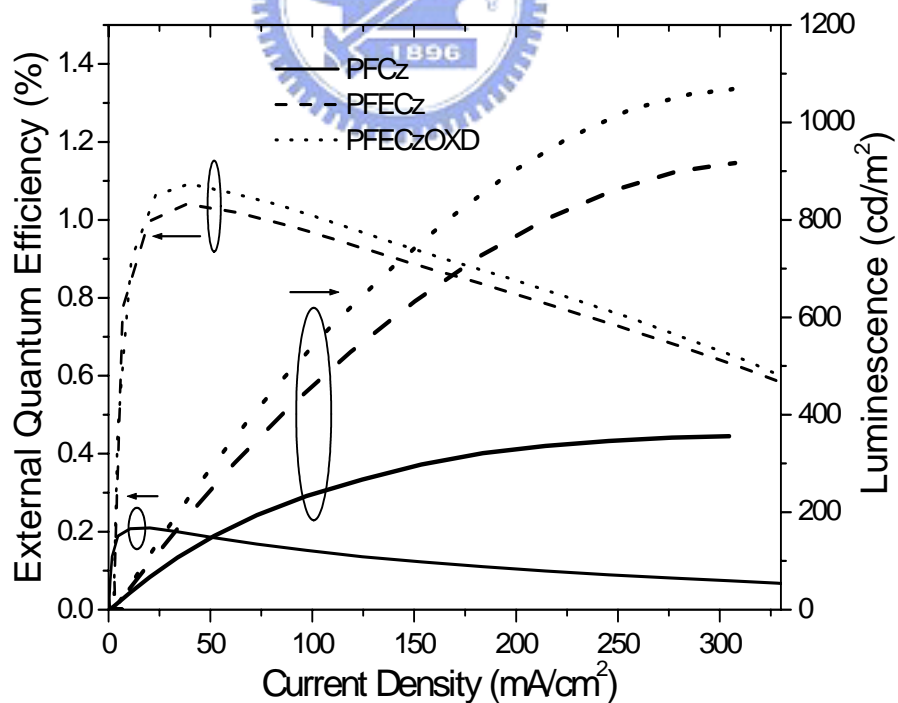


圖 A-24. Device 1~3 之外部量子效率 - 電流密度 - 亮度圖

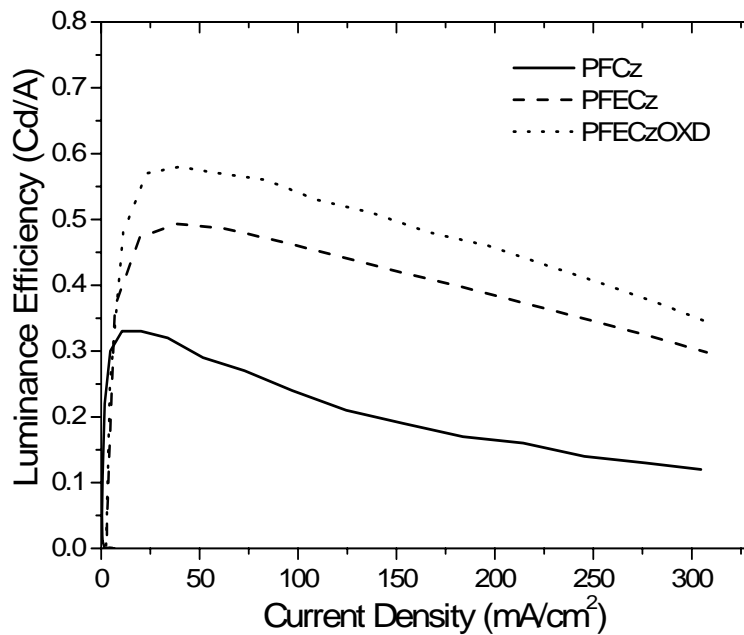


圖 A-25. Device 1~3 之電流密度-發光效率圖

3-6-2. 以Ir(FPQ)₂(acac)物理性摻混在聚合物之元件電激發光性質

為了進一步獲得此系列化合物在電激發光領域之應用，我們選擇以3-6-1.節中，效率較高之PFECzOXD做進一步的元件探討。在本實驗中，以PFECzOXD為主發光體，Ir(FPQ)₂(acac)為客發光體製成元件Device 4，探討其性質並與本實驗室已發表之文獻²⁰，以Ir(FPQ)₂(acac)為客發光體摻混在主發光體PFTPAOXD中的元件做比較。

Device 4 :

ITO/PEDOT : PSS(35 nm)/Ir(FPQ)₂(acac)(1.1mol %): PFECzOXD/TPBI (35 nm)/ Mg:Ag(1:10) /Ag

如圖A-26.~27.所示，以PF-TPA-OXD與PFECzOXD為主發光體時，其

PL放射光譜皆具有兩個主要的放射峰，在 450 nm附近的放射是來自於主發光體的放光，另一位於 620 nm附近的放射則是來自於客發光體 Ir(FPQ)₂(acac)的放光。而在EL光譜中，以PF-TPA-OXD為主發光體時，其主鏈的放光並未完全轉移給客發光體Ir(FPQ)₂(acac)，且與PL相似，顯示主要只藉由Forster energy transfer 的能量轉移機制，將能量傳遞到銥金屬錯合物Ir(FPQ)₂(acac)，因此導致元件效率不佳；而當以PFECzOXD為主發光體時，從EL光譜可知主鏈放光已完全淬熄(quench)，其能量皆轉由客發光體Ir(FPQ)₂(acac)放光，顯示在EL中能量傳遞的效率較PL佳，這是因為兩者存在不同機制所致³³。在光激發中，主鏈藉由Forster energy transfer 的能量轉移機制將能量傳遞到銥金屬錯合物Ir(FPQ)₂(acac)，而電激發光中，除了Forster energy transfer的能量轉移機制外，還有電荷捕捉(charge trapping)機制³⁴，使得能量的傳遞效率較光激發佳。且由圖A-28可知，以Ir化合物摻混在PFECzOXD時，其驅動電壓比未摻混Ir化合物時(Device 3.)有明顯的增加，更證實此電荷捕捉機制在EL中的貢獻。

Device 4 與以 PFTPAOXD 為主發光體的元件效率與特徵如表 A-8、圖 A-29~30.所示，Device 4 驅動電壓為 5.7 V，最大亮度為 8626 cd/m²(@14 V)，最大外部量子效率為 8.63 %，最大發光效率為 8.81 cd/A，相較於以 PF-TPA-OXD 為主發光體之元件，其驅動電壓為 4.2 V，最大亮度為 5488 cd/m²(@ 14 V)，最大外部量子效率為 4.6 %，最大發光效率為 4.95 cd/A，我們可以發現以 PFECzOXD 為客發光體時，由於有電荷捕捉機制的貢獻，

使其效率皆增加了近兩倍，顯示 PFECzOXD 確實是一個良好的主發光體材料。

另外從電化學測量所得之能階，如圖 A-31.所示，當以 PF-TPA-OXD 為主發光體時，因其 HOMO(-5.3 eV)較靠近客發光體之 HOMO(-5.0 eV)，故並無電荷捕捉效應產生，而 PFECzOXD 因 carbazole 基團的導入，使得 HOMO 降為-5.6 eV，因此有電荷捕捉效應產生，可完全將電激子(exciton)侷限在客發光體中，使得 EL 完全來自於客發光體的放光，而提升了整體元件的效率。



表 A-8. Device 4 之元件特性

Device	Turn-on Voltage(V)	Max brightness (cd/m ²)	Max E.Q.E (%)	Max. L.E. (cd/A)	λ_{\max} (nm)	C.I.E. (x,y)
4.	5.7	8626	8.63	8.81	632	0.67, 0.32

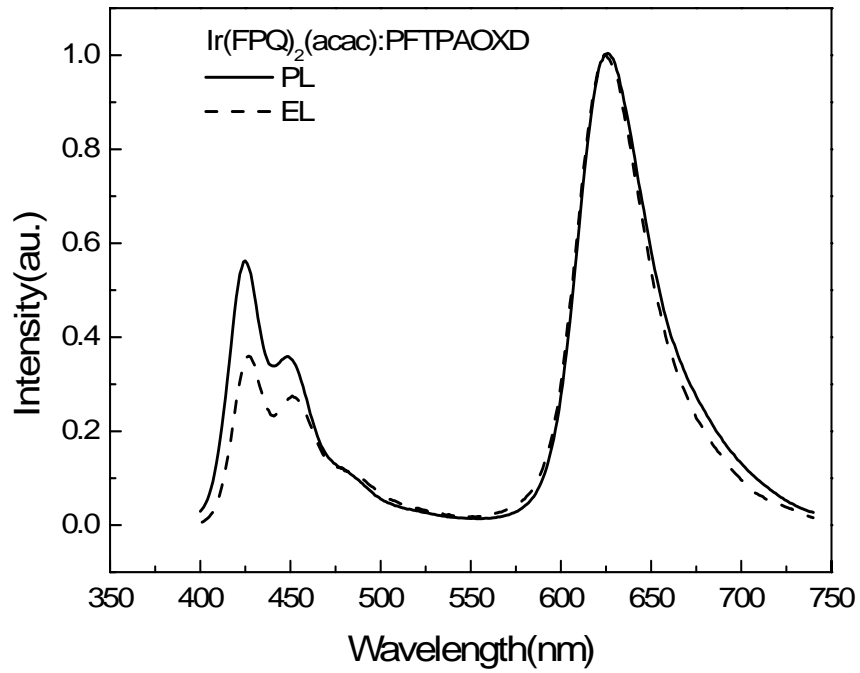


圖 A-26.以 PF-TPA-OXD 為主發光體的 PL(in thin film)與 EL 光譜

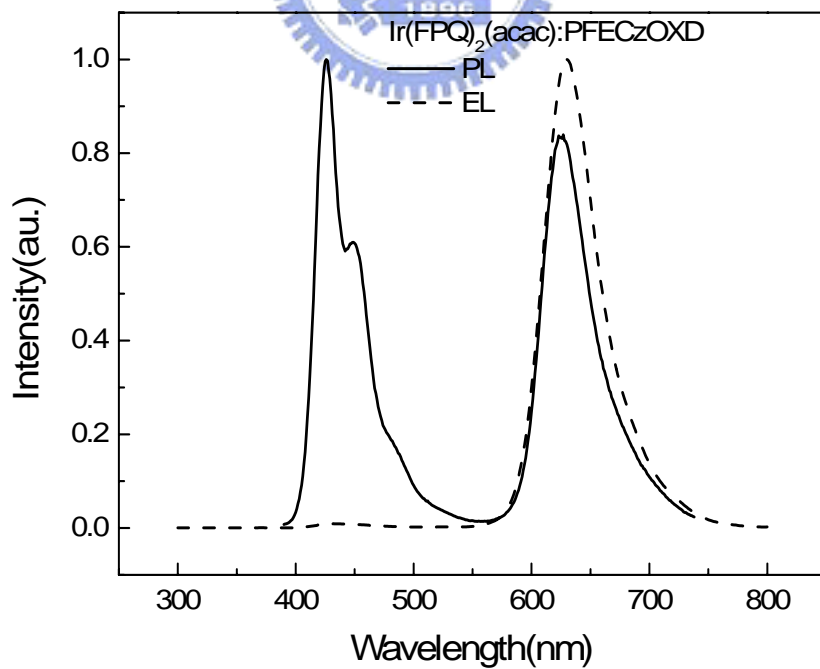


圖 A-27.以 PFECzOXD 為主發光體的 PL(in thin film)與 EL 光譜

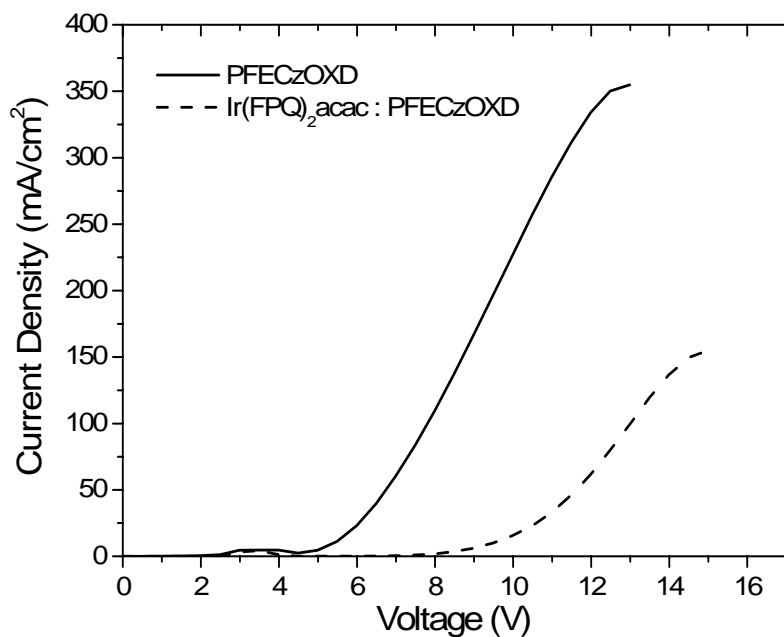


圖 A-28. 以 PFECzOXD 為發光層與 PFECzOXD 為主發光體的 I-V 圖

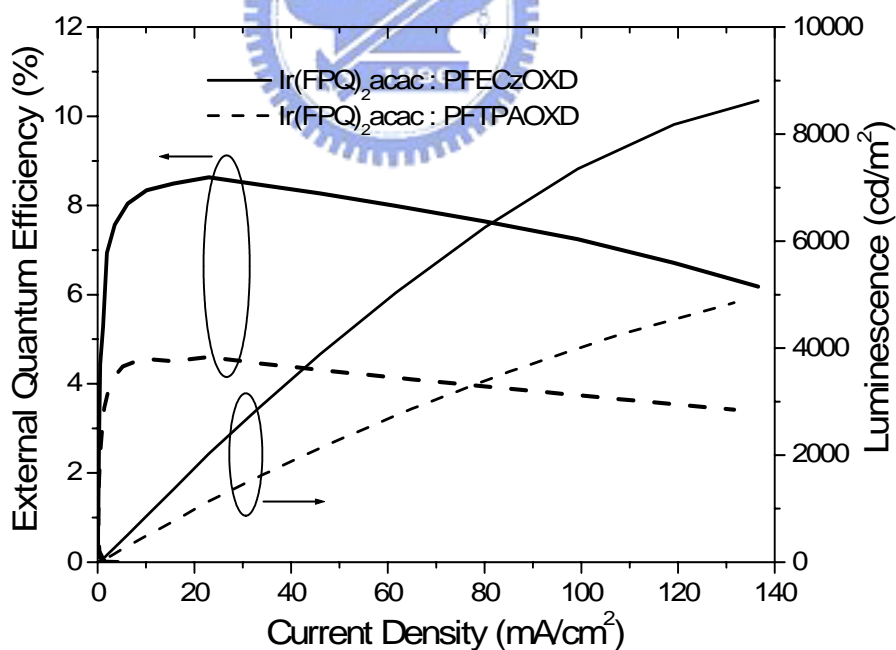


圖 A-29. 分別以 PFECzOXD 與 PF-TPA-OXD 為主發光體的之

外部量子效率 - 電流密度 - 亮度圖

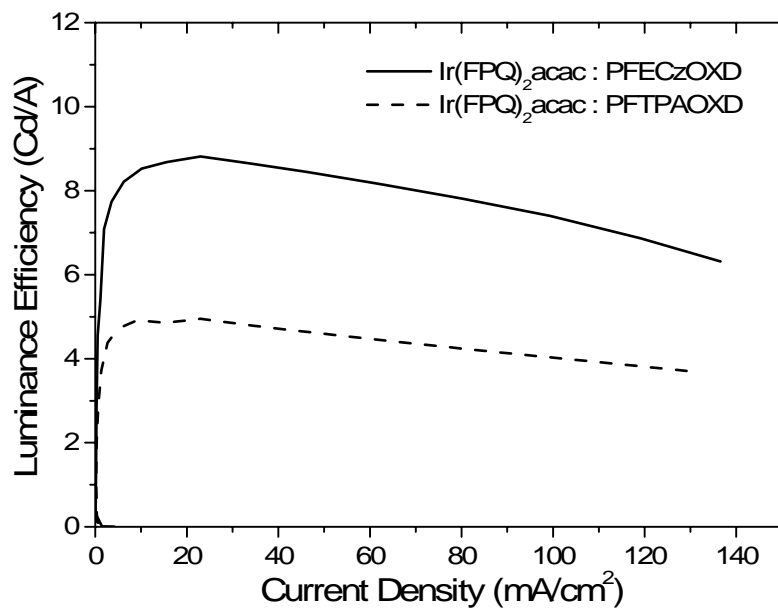


圖 A-30. 分別以 PFECzOXD 與 PF-TPA-OXD 為主發光體的之
電流密度-發光效率圖

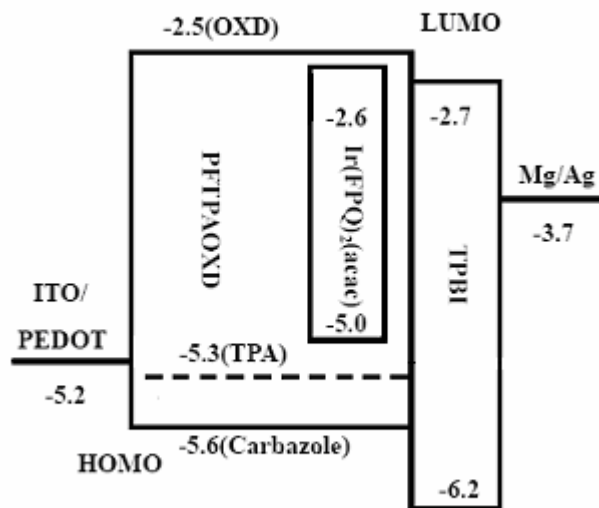


圖 A-31. 能階示意圖

第四章 結論

在本論文中成功的合成PFCz系列高分子，藉由在聚萘側鏈導入多電子的 9-octyl-cz，形成 3D-cardo剛硬結構高分子，由熱性質的測量可發現，此系列高分子 T_g 分別提升至 130~175 °C，且薄膜熱穩性的測量，在加熱 150 °C 經 20 小時後的螢光光譜皆無明顯的變化，顯示形成 3D-cardo的剛硬分子確實提升了材料的熱穩定性，並且因carbazole的導入增加了電洞傳輸能力，且PFECzOXD額外導入缺乏電子的oxadiazole基團，增加了電子傳輸能力，使電洞與電子結合能達到較好的平衡，提升整體元件的電荷再結合效率，使元件整體效率有所提升。

當製成元件後，PFECzOXD展現最好的元件效率，進一步我們選擇以PFECzOXD為主發光體，摻混客發光體Ir(FPQ)₂(acac)，藉由能量轉移及電荷捕機制捉機制展現了良好的效率，元件之最大亮度為 8626 cd/m² (@ 14 V)，最大外部量子效率為 8.63 %，最大發光效率為 8.81 cd/A，改善了以PFTPAOXD為主發光體時，效率不佳的缺點。

B 部份

具電子傳遞特性之高效率藍光材料的合成與研究

第一章 序論

1-1. 前言

小分子有機電機發光材料顯示技術起源於1963年Pope等人將高電壓電流外加anthracene分子之單晶所產生之發光製成半導體³⁵，但因其所需的驅動電壓太高，因此當時發表時並未受到重視。到了1987年，Kodak實驗室採用蒸鍍方式，製作出含電子與電洞傳遞層之有機薄膜元件³⁶，該元件具有1%的外部量子效率(亮度為1000 cd/m²)與低驅動電壓，在特性獲得改善的情形下，使有機發光二極體開始逐漸受到重視。尤其當Kodak實驗室1996年在國際資訊顯示協會上，公佈一個亮度1,400 cd/m²，在20 mA/cm²的電流驅動下，連續操作的半壽命已長達7,000小時的元件後，小分子有機發光二極體便從一個研究室裡的新發現，朝實用化、商品化的顯示技術邁進。

近年來，有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diode；OLED)³⁷由於材料設計與元件製程快速進展，使得有機發光二極體逐漸在平面顯示器應用上受到矚目，且國內外各研究機構和各家大廠陸續投入這方面的研究開發與生產，在在證明瞭其在顯示器市場上的競爭能力和潛力，甚至被認為是下一波新興顯示器。

基本上OLED的元件運作與傳統半導體LED相似，其發光的原理如圖 B-1 所示，在一外加偏壓下，電洞與電子各自從正負極注入(Injection)，在電場作用下，電洞與電子相向移動，經過電洞傳輸層(Hole transport layer)與電子傳輸層(electron transport layer)，然後電洞與電子在有機發光層進行再結合(Recombination)，形成光激子(exciton)，光激子是一種高能量且不穩定的粒子，會迅速由激發態回到基態，並將其落差能量以光或熱的形式釋放出來，而達到發光的功能。

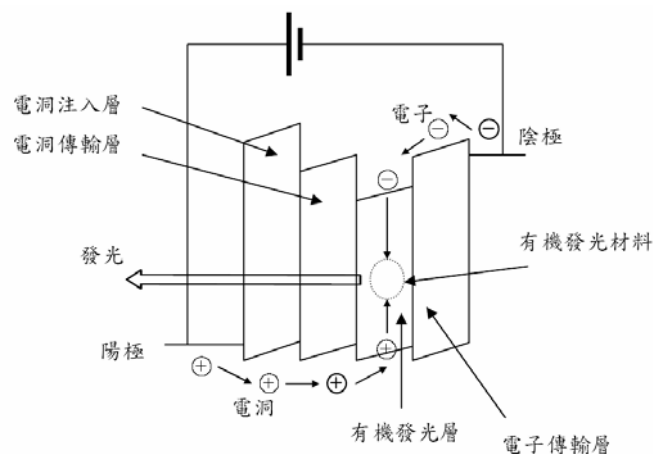


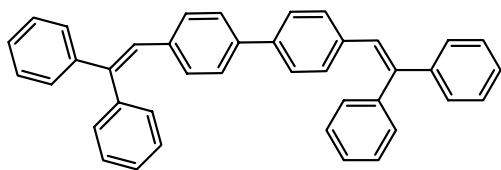
圖 B-1 OLED 元件發光原理

由於全彩顯示器的需求量越來越大，因此發展出高效率之三元色或白光之有機發光材料已成為重要的研究課題，尤其以具高效率的藍色有機發光材料可進一步應用在白光元件或全彩的顯示器上而受到矚目，另外藍色有機發光材料則具有較大的能階差可提供能量予較低能量的發光體 (energy-transfer donors)³⁸。因此發展出高效率的藍光發光材料與元件儼然

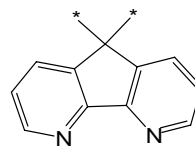
已成為必要的研究課題。

1-2. 研究動機

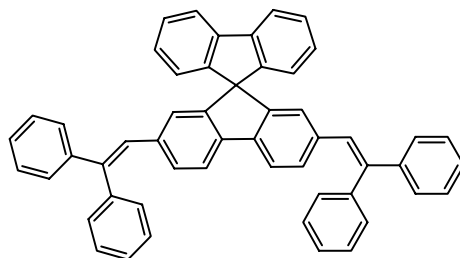
近年來以許多文獻以效率不錯的藍色材料 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) 為發光層³⁹，以真空蒸鍍製成了藍光或白光有機發光二極體，但 DPVBi 卻有容易結晶的缺點⁴⁰，因而破壞了薄膜的平整性，而限制了此分子在元件上的發展與應用。於是本實驗室修飾 DPVBi 的結構，由吳芳奕學長合成出 DPVSBF 化合物，且在 2005 年於期刊 *Synthetic Metals* 發表⁴¹，證實 DPVSBF 為一個更穩定且元件效率良好的藍色發光材料，另外根據汪根權教授在 2005 年於期刊 *Organic Letters* 發表之文獻⁴²，證實在 fluorene 碳-9 位置導入具高電子親合力之 bipyridine 基團，在製成元件後，其元件效率比未導入 bipyridine 基團的元件高出許多，主要原因是因為 bipyridine 基團的導入，幫助了電子的注入或增強了電子的傳輸能力，使得元件效率提升。因此，我們修飾了藍光材料 DPVSBF，導入 bipyridine 基團，合成出化合物 DPVSBPy，期望在元件的效率上能比 DPVSBF 有更好的展現。



DPVBi

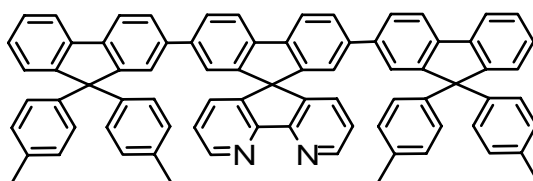


Bipyridine



DPVSBF

本實驗室發表之高效率藍光材料⁴¹



汪根權教授發表之高效率藍光材料⁴²



第二章 實驗

2-1. 藥品

2-Aminobiphenyl	購自	TCI
Sodium nitrile	購自	SHOWA
Sodium iodide	購自	SHOWA
Sodium thiosulfate	購自	SHOWA
Magnesium	購自	Aldrich
Tributyl borate	購自	Acros
N-butyllithium 2.5M in Hexane	購自	Acros
1,1-diphenylethene	購自	Acros
Iron chloride	購自	Lancaster
phenanthrene	購自	Acros
Bromine	購自	Acros
Aliquat®336	購自	Lancaster
Tetrakis(triphenylphosphine) Palladium	購自	Lancaster



上述藥品，不純化直接使用。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。THF 及乙醚經過鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾。

2-3. 合成部份

1. 2-iodobiphenyl，化合物 B1

將鹽酸(48 mL)、蒸餾水(240 mL)與 2-aminobiphenyl(30.0 g, 177 mmol) 加入 2L 燒杯中攪拌溶解後冰浴。將亞硝酸鈉(13.5 g, 193 mmol)溶於蒸餾水(240 mL)中，並置入加液漏斗中，使其緩慢滴入冰浴之反應燒杯內，在室溫攪拌約 1 小時，將反應燒杯冰浴且將碘化鉀(58.8 g, 354 mmol)溶解在蒸餾水(600 mL)中，置入加液漏斗使其緩慢滴入反應燒杯，攪拌 24 小時。以乙酸乙酯(300 mL × 3)萃取反應液，取有機層，以硫代硫酸鈉水溶液攪拌清洗，再收集有機層。加入硫酸鎂除水、過濾、濃縮。以正己烷進行管柱層析分離，濃縮，再以減壓蒸餾純化，得透明液體，產率 35.7 g，產率 71.9 %。



B1

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ 7.04 (td, 1H, $J = 2.1, 7.5$ Hz), 7.29–7.46 (m, 7H), 7.96 (dd, $J = 1.2, 7.8$ Hz) (附圖 19)

GC-MS(m/e) : 280(M^+) (附圖 20)

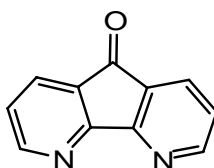
2. 4,5-diazafluoren-9-one，化合物 B2^{42, 43}

由本實驗室劉昱廷學弟提供。

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ 7.34 (dd, 2H, $J = 5.1, 7.5$ Hz), 7.98 (dd, 2H, $J =$

1.5, 7.2 Hz), 8.78 (dd, 2H, $J = 1.5, 5.1$ Hz) (附圖 21)

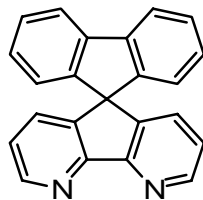
GC-MS(m/e) : 182(M^+) (附圖 22)



B2

3. 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene，化合物 B3⁴²

將鎂片(0.58 g, 23.9 mmol)置入三頸瓶，在氮氣系統下，加入無水乙醚(40 mL)。將化合物 **B1**(6.76 g, 24.1 mmol)以無水乙醚(20 mL)稀釋後置入加液漏斗中，緩慢滴入三頸瓶內，室溫下攪拌 1 小時，將化合物 **B2**(2.00 g, 10.9 mmol)溶於 THF(80 mL)中，並置入加液漏斗中，緩慢滴入三頸瓶內，待完全滴入後，升溫至 70 °C 攪拌 12 小時，加入氯化銨水溶液中中和，以三氯甲烷萃取(100 mL × 3)，收集有機層，以硫酸鎂除水、過濾、濃縮。以正己烷清洗固體，過濾，抽乾得淡褐色固體。將形成之產物及醋酸(100 mL)置入雙頸瓶中攪拌溶解，滴入 8 mL 濃硫酸，加熱至 135 °C 攪拌 2 小時，降至室溫，減壓濃縮後倒入純水(50 mL)中，並以氫氧化鈉水溶液中中和，以三氯甲烷(100 mL × 3)萃取，收集有機層，以硫酸鎂除水，濃縮，以乙酸乙酯與正己烷體積比為 2 : 1 進行管柱層析分離，濃縮，再以乙酸乙酯再結晶得白色固體 1.50 g，產率 42.9 %。



B3

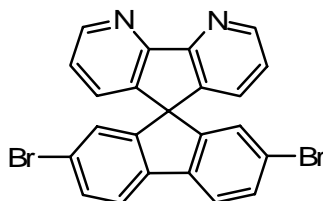
$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) : δ 6.71 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.10–7.15 (m, 6H), 7.37–7.42 (m, 2H), 7.85 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 8.71–8.74 (m, 2H) (附圖 23)

GC-MS(m/e) : 318(M^+) (附圖 24)

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_2$: C, 86.77; H, 4.43; N, 8.80 Found: C, 86.78; H, 4.60; N, 8.81

4. 4,5-diaza-2,7,-dibromo-9,9'-spirobifluorene，化合物 B4⁴²

在氮氣下，將化合物 **B3**(1.00 g, 3.14 mmol)、氯化鐵(2.00 g, 12.3 mmol) 與二氯甲烷(30 mL)加入三頸瓶中，冰浴，將 Bromine(1.06 g, 6.63 mmol) 以 10 mL 二氯甲烷稀釋置入加液漏斗中，將其緩慢滴入三頸瓶內，室溫下攪拌 4 小時，將反應液加入飽和碳酸氫鈉水溶液攪拌 30 分鐘，以三氯甲烷(50 mL x 3)萃取，收集有機層，以硫酸鎂除水，濃縮，以乙酸乙酯與正己烷體積比為 1:1 進行管柱層析分離，濃縮，以三氯甲烷與正己烷體積比為 1:1 再結晶，得白色固體 0.98 g，產率 65.5 %。



B4

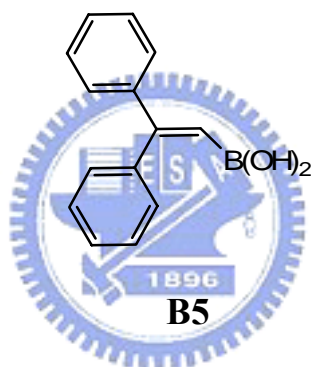
^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : δ 6.85 (d, 2H, $J = 1.8$ Hz), 7.15–7.23 (m, 4H), 7.37–7.55 (dd, 2H, $J = 1.8, 8.1$ Hz), 7.70 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.80 (d, 2H, $J = 3.9$ Hz) (附圖 25)

GC-MS(m/e) : 476(M^+) (附圖 26)

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 58.02; H, 2.54; N, 5.88 Found : C, 57.73; H, 2.82; N, 5.77

5. 2,2-diphenylvinylboronic acid，化合物 B5

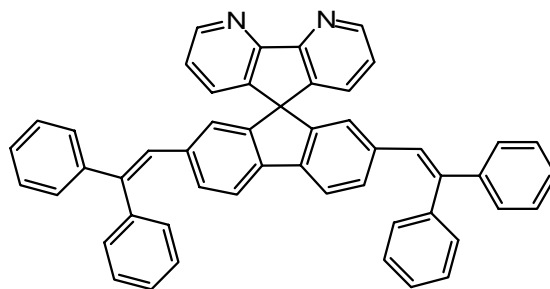
由本實驗室根據文獻合成^{19(g), 44}。



6. 合成 DPVSBPy 化合物

將化合物B4(0.70 g, 1.47 mmol)、化合物B5(1.40 g, 6.24 mmol)、dry toluene(20 mL)、 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})(2.0$ M, 10 mL)、Aliquat®336(0.14 g, 0.35 mmol) 加入雙頸瓶中，進行除氧通氮氣。60 °C下攪拌完全溶解。開大氮氣快速加入Pd(PPh_3)₄(~20 mg)並將反應升溫至 100~110 °C，劇烈攪拌 4 小時後，將反應降至室溫，加入純水中攪拌 5 分鐘，以二氯甲烷(20 mL × 3)進行萃取，收集有機層，以硫酸鎂除水，濃縮，用乙酸乙酯與正己烷體積比為 1 : 1 進行管柱層析分離，抽乾，然後以 270 °C昇華，得黃色固體產物 0.60 g，

產率 63.6 %。



DPVSBPy

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 5.98 (s, 2H), 6.81(s, 2H), 6.90 (ddd, 6H, $J = 1.5$, 5.7, 7.2 Hz), 6.95–7.07 (m, 8H), 7.11 (dd, 2H, $J = 1.5$, 8.1 Hz), 7.17–7.20 (m, 10H), 7.55 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.68 (dd, 2H, $J = 1.5$, 4.8 Hz) (附圖 27)

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) : δ 60.9, 119.7, 123.4, 124.5, 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 128.1, 128.4, 129.6, 130.2, 131.5, 137.4, 139.6, 139.9, 142.6, 142.9, 143.0, 146.0, 149.8, 158.6 (附圖 28)

GC-MS(m/e) : 675(M^+) (附圖 29)

HRMS [$\text{M}^+ + \text{H}$] calcd. for $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{N}_2$ 674.2722, found 674.2716

Anal. Calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{N}_2$: C, 90.77; H, 5.08; N, 4.15 Found: C, 90.75; H, 5.17; N, 4.16

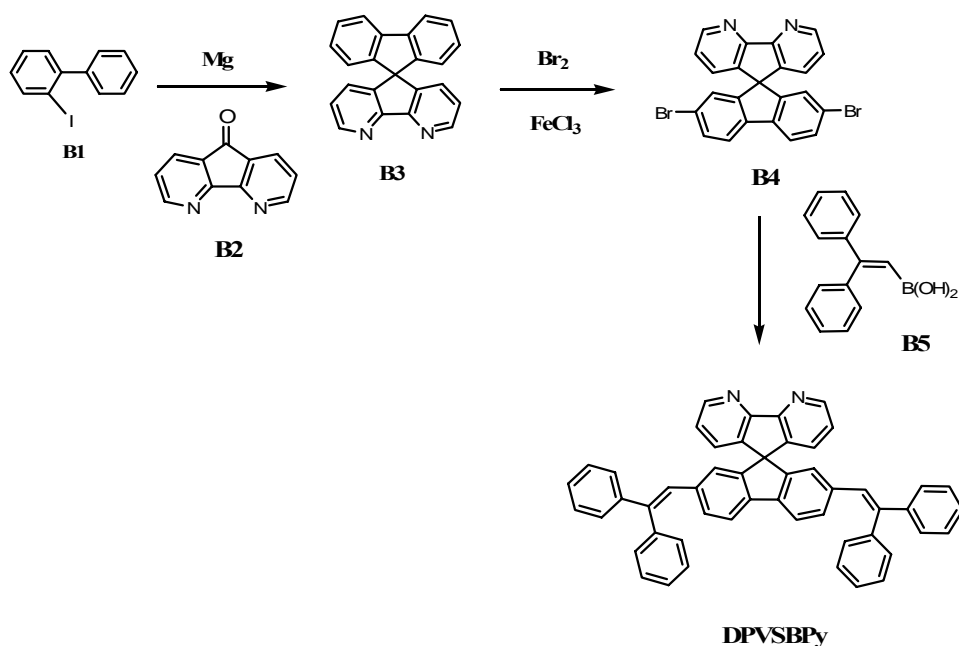
第三章 結果與討論

3-1. 化合物 DPVSBPy 的合成

反應流程如 Scheme1 所示，我們將化合物 **B1** 製備成 Grignard reagent，與具 ketone 官能基之化合物 **B2** 進行 Grignard reaction，所得產物以濃硫酸進行脫水縮合反應生成 spiro 結構之化合物 **B3**，接著在氯化鐵的催化下進行溴化反應生成化合物 **B4**，再經由 Suzuki coupling 反應合成化合物 DPVSBPy，且經昇華純化後，仍具有不錯之產率。

另外以氫譜、碳譜、質譜及元素分析來鑑定其結構正確性。如在氫譜中，化學位移 6.81 ppm 處是來自於 vinyl 上的氫，以及在碳譜中，化學位移 60.9 ppm 處則是來自於 spiro 結構上的 9 號碳^{41, 45}。此與本實驗室已發表之文獻^{41, 45}，含 vinyl 及 spiro 結構之化合物，在 vinyl 上的氫及 spiro 上的 9 號碳有相似的化學位移。

Scheme1.



3-2. 物理性質

3-2-1. DSC 和 TGA 的測量

DSC 和 TGA 主要用來觀察化合物的熱性質，DSC 可測量玻璃轉移溫度，TGA 可測量重量隨溫度變化和裂解溫度，由其重量損失百分率可觀察 DPVSBPy 的熱穩定性，並用以控制其昇華溫度。

我們藉由 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 和 Thermogravimetric Analysis (TGA) 可得知此兩分子的熱性質，結果如表 B-1. 及 (圖 B-2. ~ B-3.) 所示。DSC 的升溫速率為 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，範圍為 $30\sim 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，降溫速率為 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在 DSC 的測量中可知，於第一段加熱中觀察到 DPVSBPy 之玻璃轉移溫度 T_g 為 $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，接著出現結晶點 T_c 為 $188\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，熔點 T_m 為 $267\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。從熔點冷卻後，DPVSBPy 形成玻璃態，於是在第二段或第三段加熱中，皆無觀察到結晶點與熔點，顯示 DPVSBPy 為一良好的非結晶性材料，不會因元件在操作過程，因高熱而有結晶的出現而破壞薄膜的平整度，影響了元件的光色及穩定度。在 TGA 的測量中可知，5% 與 10% 的重量損失溫度分別 429 、 $447\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由本實驗室發表之文獻⁴¹ 已知，具 9-9'-spirobifluorene 剛硬結構之 DPVSBF 分子具有良好的熱穩定性質 (DSC : $T_g=115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $T_c=161\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $T_m=249\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，TGA : $T_{d(-5\%)}=416\text{ }^{\circ}\text{C}$)，提升了製成元件的穩定度，而此部分在 fluorene 碳-9 位置導入 bipyridine 基團合成的 DPVSBPy 則具有更高的玻璃轉移溫度與熱裂解溫度 ($T_g=132\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，TGA : $T_{d(-5\%)}=429\text{ }^{\circ}\text{C}$)，顯示此分子仍保有良好的熱穩定性，對於製成元件將更加的穩定。

表 B-1. DPVSBPy 與 DPVSBF 之 DSC 與 TGA 的數據分析

	T_g ()	$T_{d(-5\%)}$ ()	$T_{d(-10\%)}$ ()
DPVSBPy	132	429	447
DPVSBF ⁴¹	115	416	----

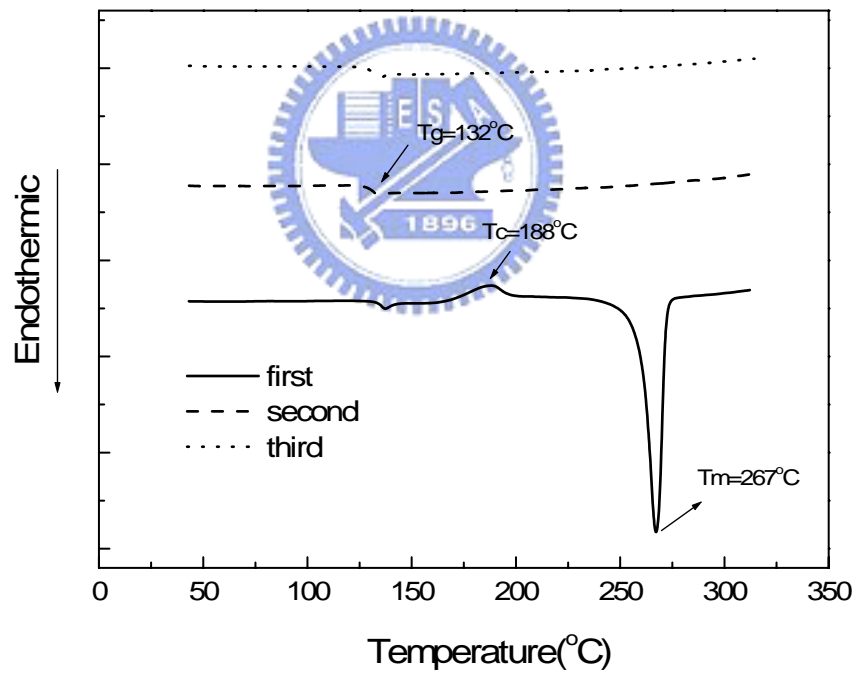


圖 B-2. DPVSBPy 之 DSC 圖

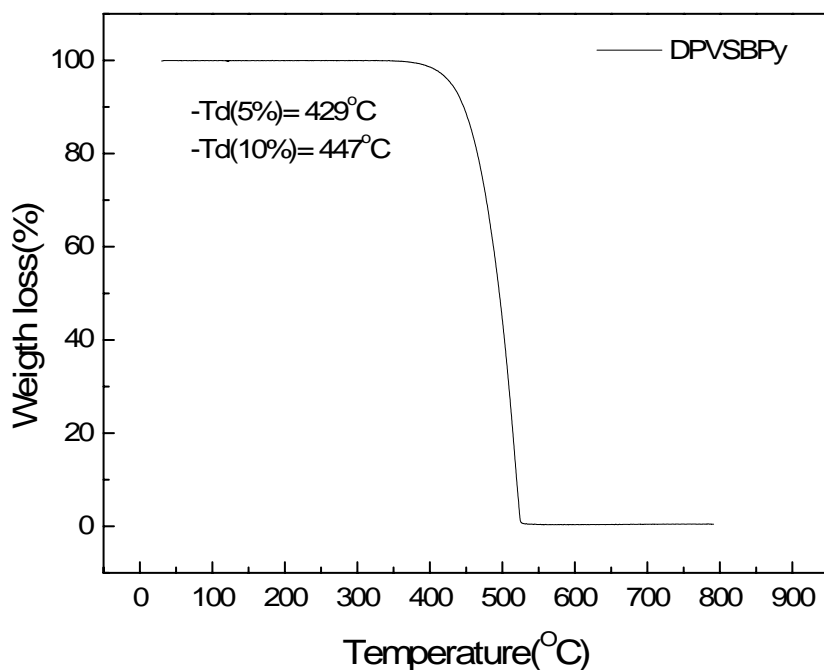


圖 B-3. DPVSBPy 之 TGA 圖



3-3. 光學性質

3-3-1. 吸收放射光譜

圖 B-4. 為 DPVSBPy 分子的溶液與薄膜態之吸收放射光譜，其光譜的性質總結於表 B-2.。由表 B-2. 可知在 Toluene 溶液狀態下，DPVSBPy 與 DPVSBF 的最大吸收波長分別為 375、377 nm，最大放射波長皆為 451 nm，在薄膜狀態下，最大吸收波長分別為 382 nm、378 nm，最大放射波長分別為 460 nm、462 nm，由此可知，DPVSBPy 與 DPVSBF 不論在溶液態或薄膜態的吸收與放射光譜幾乎一致，顯示在 fluorene 碳-9 位置導入具高電子親合力的 bipyridine 基團並不會對主鏈的放光造成影響⁴²。由圖 B-4. 可發現

DPVSBPy 之最大放射波長在薄膜態比溶液態有些許紅位移 9 nm 的現象，是因為在薄膜態時，分子間的距離較近，會有分子間的作用力而產生堆疊，造成其些許紅位移現象。

表 B-2. DPVSBPy 與 DPVSBF 之 UV-vis 吸收與 PL 放射測量表

	UV-vis $\lambda_{\max}(\text{nm})$		PL $\lambda_{\max}(\text{nm})$		Quantum Yield
	Solution ^a	Film	Solution ^a	Film	
DPVSBPy	313, 375	319, 382	451	460	0.45
DPVSBF ⁴¹	377	378	451	462	0.73

^a. In toluene.

^bReference to 9,10-diphenylanthracene in cyclohexane (Quantum yield = 0.90)。

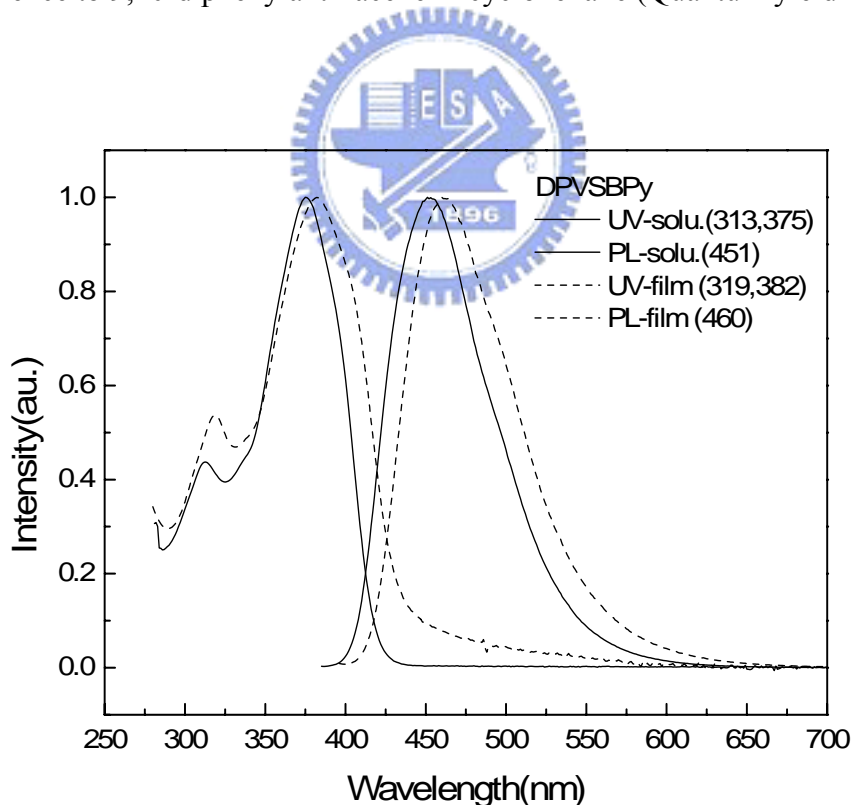


圖 B-4. 的 DPVSBPy 的 Toluene 溶液 UV-vis 吸收光譜(sol. UV)、放射光譜(sol. PL)、固態 UV-vis 吸收光譜(film UV)、放射光譜(film PL)

3-4. 電化學性質—氧化還原電位測量

我們利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值，其中氧化起始電位 (E_{onset}^{ox} & E_{onset}^{red}) 採用伏特為單位(vs. Fc/Fc⁺)，常數為 ferrocene 相對於真空能階。

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

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

DPVSBPy 與 DPVSBF 的 E_{onset}^{ox} 、 E_{onset}^{red} 如表 B-3.與圖 B-5~6.所示。經過 ferrocene 校正後 DPVSBPy 與 DPVSBF 的 E_{onset}^{ox} 分別為 0.67 V、0.65 V，利用上述公式求得 HOMO 分別為 -5.47 eV、-5.45 eV； E_{onset}^{red} 分別為 -2.38 V、-2.46 V，求得 LUMO 分別為 -2.42 eV、-2.34 eV；Band gap(E_g^{el})分別為 3.05 eV、3.11 eV。如圖 B-5~7.所示，在氧化電位方面，DPVSBPy 與 DPVSBF 具有相似的氧化電位起始值，而在還原電位方面，DPVSBPy($E_{onset}^{red} = -2.38$ V)較 DPVSBF ($E_{onset}^{red} = -2.46$ V)具有較低之還原電位起始值，主要是因在 fluorene 碳-9 位置導入了具有高電子親合力之 bipyridine 基團，增加了 DPVSBPy 親電子的能力，因此降低了還原電位起始值。

另外從圖B-7.內插之DPV(Differential pulse voltammetry)疊圖可進一步看出DPVSBPy具有三個還原電位值($E_{1/2}^{red}$)，分別為-2.46 V、-2.57 V及-2.69 V；而DPVSBF具有的兩個還原電位值($E_{1/2}^{red}$)，分別為-2.55 V及-2.69 V。由DPV顯示DPVSBPy第二個與第三個還原電位值($E_{1/2}^{red}$)與DPVSBF之兩個還原電位值($E_{1/2}^{red}$)幾乎重疊，顯示這兩個還原電位主要是來自於DPVSBF的貢

獻，而DPVSBPy的第一個還原電位應是來自於bipyridine基團的還原電位，此與文獻⁴²具有相同之結果。由電化學測量得知，DPVSBPy因在fluorene碳-9位置導入了bipyridine基團，有效的降低了還原起始電位及LUMO值，在元件上有助於電子的注入，因此可預期在元件效率上能比DPVSBF有進一步的改善。

表 B-3. DPVSBPy 與 DPVSBF 的氧化還原電位起始值及 HOMO、LUMO 值

	$E_{onset}^{ox}, (V)^a$	$E_{onset}^{red}, (V)^a$	HOMO(eV) ^b	LUMO(eV) ^c	$E_g^{el}, (eV)^d$	$E_g^{opt}, (eV)^e$
DPVSBPy	0.67	-2.38	-5.47	-2.42	3.05	2.97
DPVSBF	0.65	-2.46	-5.45	-2.34	3.11	2.94

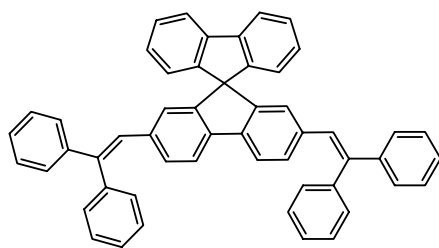
^aPotential values are versus Fc/Fc⁺.

^b Determined from the onset oxidation.

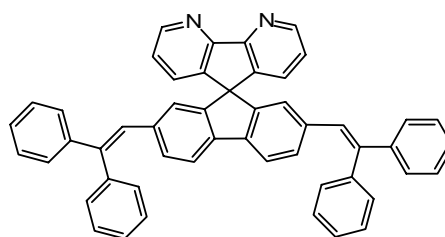
^c Determined from the onset reduction.

^d Electrochemical band gap estimated using $E_g^{el} = \text{LUMO} - \text{HOMO}$.

^e Optical band gap E_g^{opt} , calculated from the absorption edge of the UV-vis spectrum.



DPVSBF



DPVSBPy

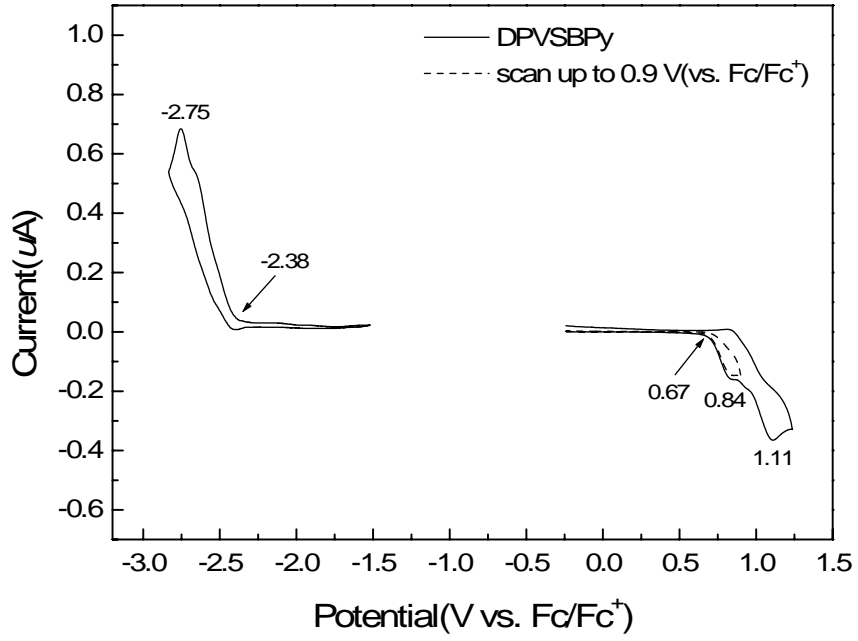


圖 B-5. DPVSBPy 溶液態之 CV 圖

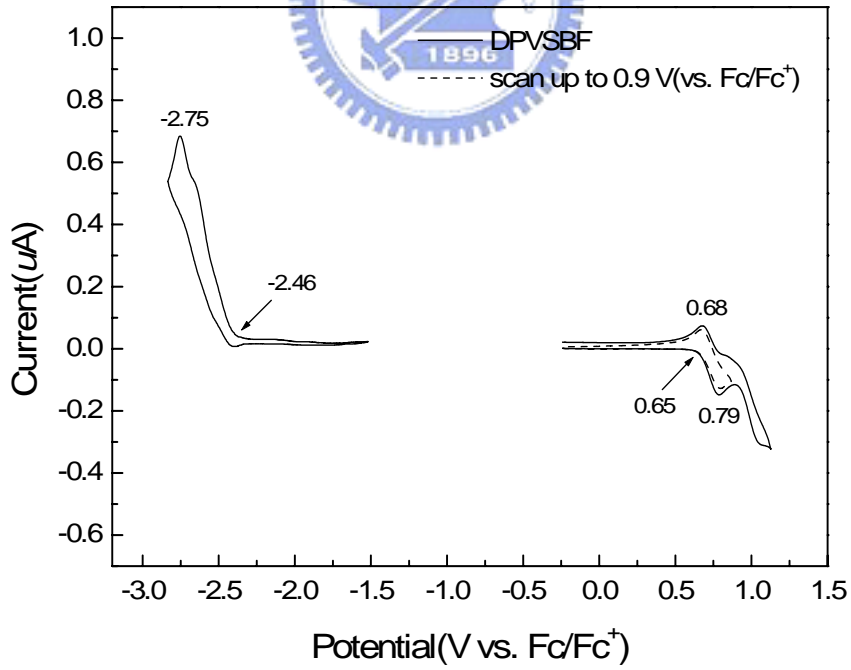


圖 B-6. DPVSBF 溶液態之 CV 圖

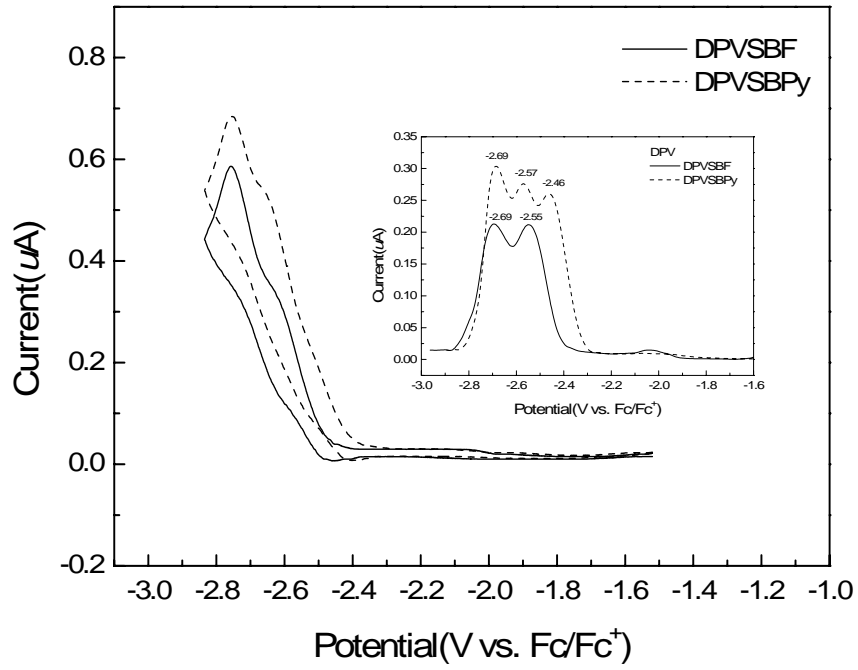


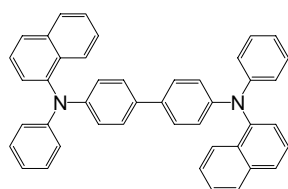
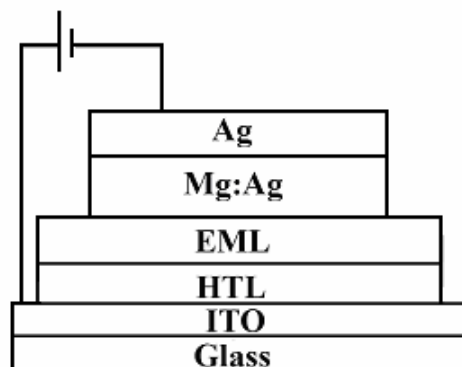
圖 B-7. DPVSBPy 與 DPVSBF 溶液態之還原 CV 疊圖

內插：DPV 圖



3-5. 元件電激發光性質

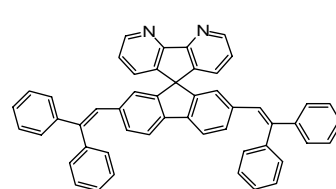
我們分別以 DPVSBPy 與 DPVSBF 為發光層(EML)而製成元件並探討其結果性質。



HTL : NPB



DPVSBF



DPVSBPy

Device 1 : ITO/NPB(50nm)/DPVSBPy(50nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

Device 2 : ITO/NBP(50nm)/DPVSBF(50nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag

其中，NPB 為電洞傳輸層(hole transport layers)，Ag 為保護層(protection layer)。

元件結果與特徵圖譜如表 B-4、圖 B-8~11.所示。從圖 B-8.可知，Device 1 與 Device 2 之 EL 光譜幾乎重疊，顯示 DPVSBPy 在 fluorene 碳-9 位置導入 bipyridine 基團對光色並不會造成影響。圖 B-9.為 Device 1 與 Device 2 之亮度及電流密度對驅動電壓作圖，從圖中可發現，DPVSBPy 因具有高電子親合力的 bipyridine 基團，使得電子較容易從陰極注入，而使元件的電荷較

平衡，故其驅動電壓較低，Device 1 與 Device 2 的驅動電壓分別為 2.5 V、2.6 V，此外在元件的亮度表現上，Device 2 之最大亮度為 2454 cd/m²(@ 10.5 V)，然而 Device 1 之最大亮度可達 7196 cd/m²(@ 15 V)。圖 B-10、B-11 分別為外部量子效率及發光效率對電流密度之作圖，從圖中可發現 Device 1 與 Device 2 的最大外部量子效率分別為 1.05 %、0.48 %，最大發光效率分別為 1.05 cd/A、0.54 cd/A。由此顯示 Device 1 具有較低之驅動電壓且不管在亮度或是效率上皆比 Device 2 成長了近 2~3 倍，主要原因是由於 DPVSBPy 具有高電子親合力的 bipyridine 基團，增加了電子的注入能力，使電子與電洞於發光層結合達到更好的平衡，增加了電荷再結合效率，進而提升元件之整體效率。

另外，雖然在 3-3-1 節，表 B-2 可知，DPVSBPy 在溶液態的量子效率 (0.45) 比 DPVSBF 在溶液態的量子效率 (0.73) 要來的低，但製成元件後，可以發現 DPVSBPy 確實因具高電子親合力之 bipyridine 基團的導入，使得元件的整體效率比 DPVSBF 提升了許多。

表 B-4. Device 1、Device 2 之元件特性

Device	Turn-on Voltage(V)	Max brightness (cd/m ²)	Max E.Q.E (%)	Max. L.E. (cd/A)	λ_{\max} (nm)	C.I.E. (x,y)
1.	2.5	7196(@11.5V)	1.05	1.05	454	0.14, 0.12
2.	2.6	2454(@11V)	0.48	0.54	454	0.15, 0.13

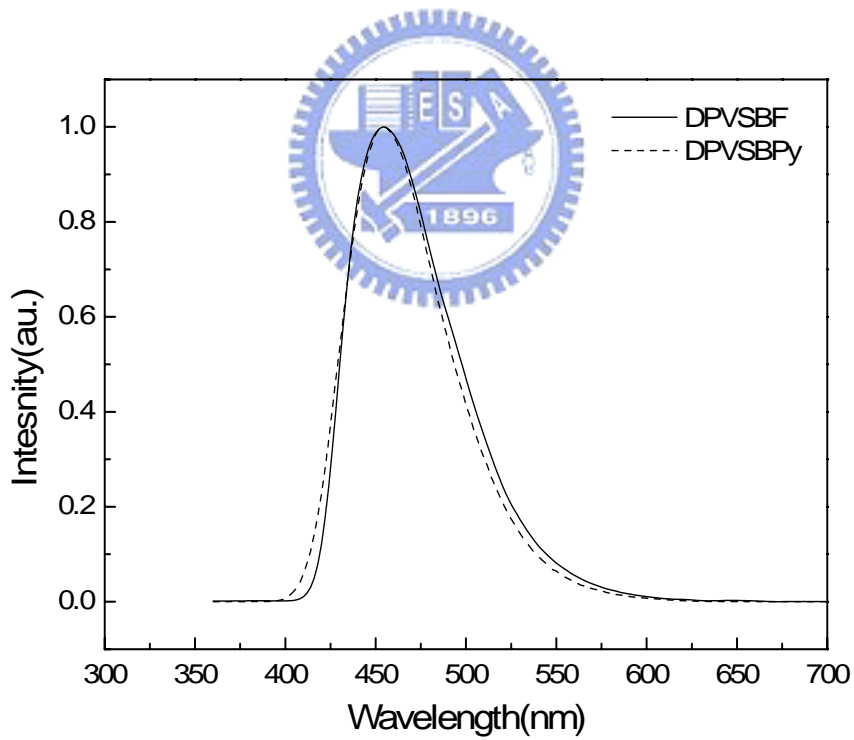


圖 B-8. DPVSBF 與 DPVSBPy 之 EL 光譜

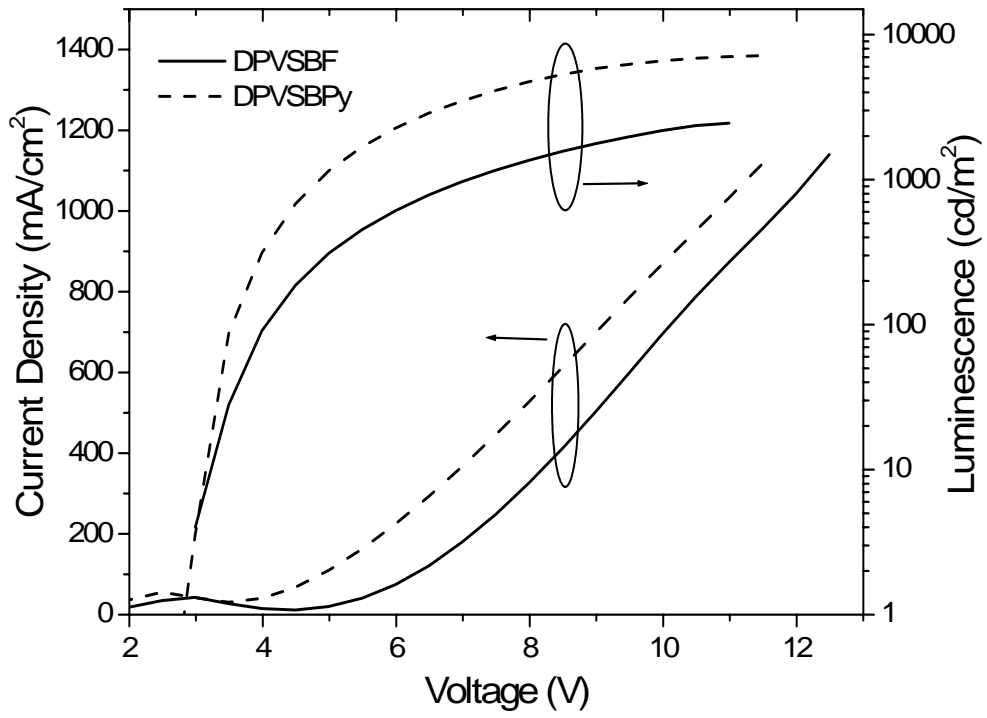


圖 B-9. DPVSBPF 與 DPVSBPy 之亮度 - 電壓 - 電流密度圖

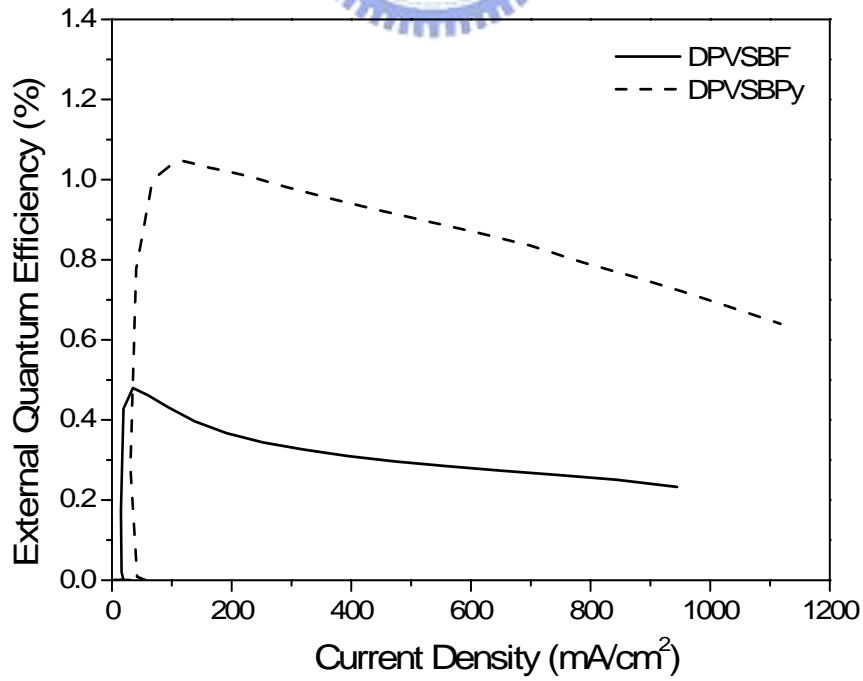


圖 B-10. DPVSBF 與 DPVSBPy 之電流密度 - 外部量子效率圖

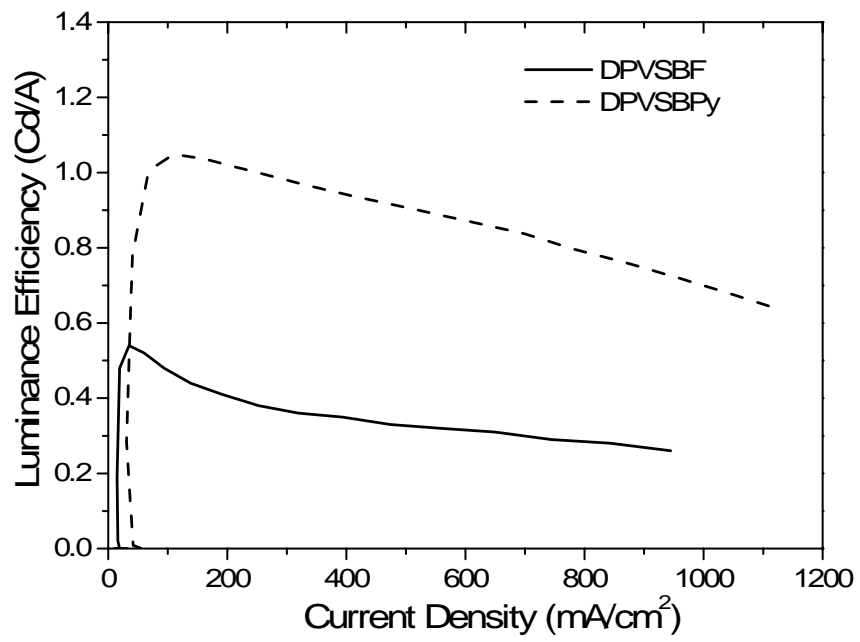


圖 B-11. DPVSBF 與 DPVSBPy 之電流密度－發光效率圖



第四章 結論

在本論文中我們成功的修飾了DPVSBF化合物，藉由導入具高電子親合力之bipyridine基團而合成出DPVSBPy化合物，且從放射光譜可知此基團的導入並不會干擾DPVSBF原本的光色，且從熱性質測量可知 T_g 有些許上升($\sim 17^\circ\text{C}$)，顯示DPVSBPy仍然保有很好的熱穩定性。而從電化學測量得知，DPVSBPy因含有高電子親合力之bipyridine基團，降低了還原起始電位及LUMO值，增加了電子的注入能力。另外我們將其製成雙層元件：ITO/NPB(50nm)/DPVSBPy(50nm)/Mg:Ag(1:10)/Ag，驅動電壓為 2.5 V，最大亮度為 7196 cd/m^2 (@ 15 V)、最大外部量子效率為 1.05 %、最大發光效率為 1.05 cd/A 。相較於本實驗室已發表之效率不錯的藍光材料DPVSBF，我們由元件可知，不僅降低了驅動電壓且不論在最大亮度、最大外部量子效率及最大發光效率上都有很顯著的提升，顯示bipyridine基團在此扮演著相當重要的橋樑，使電子更易從陰極注入發光層中，增加電荷再結合效率，使得元件的效率有進一步的提升。

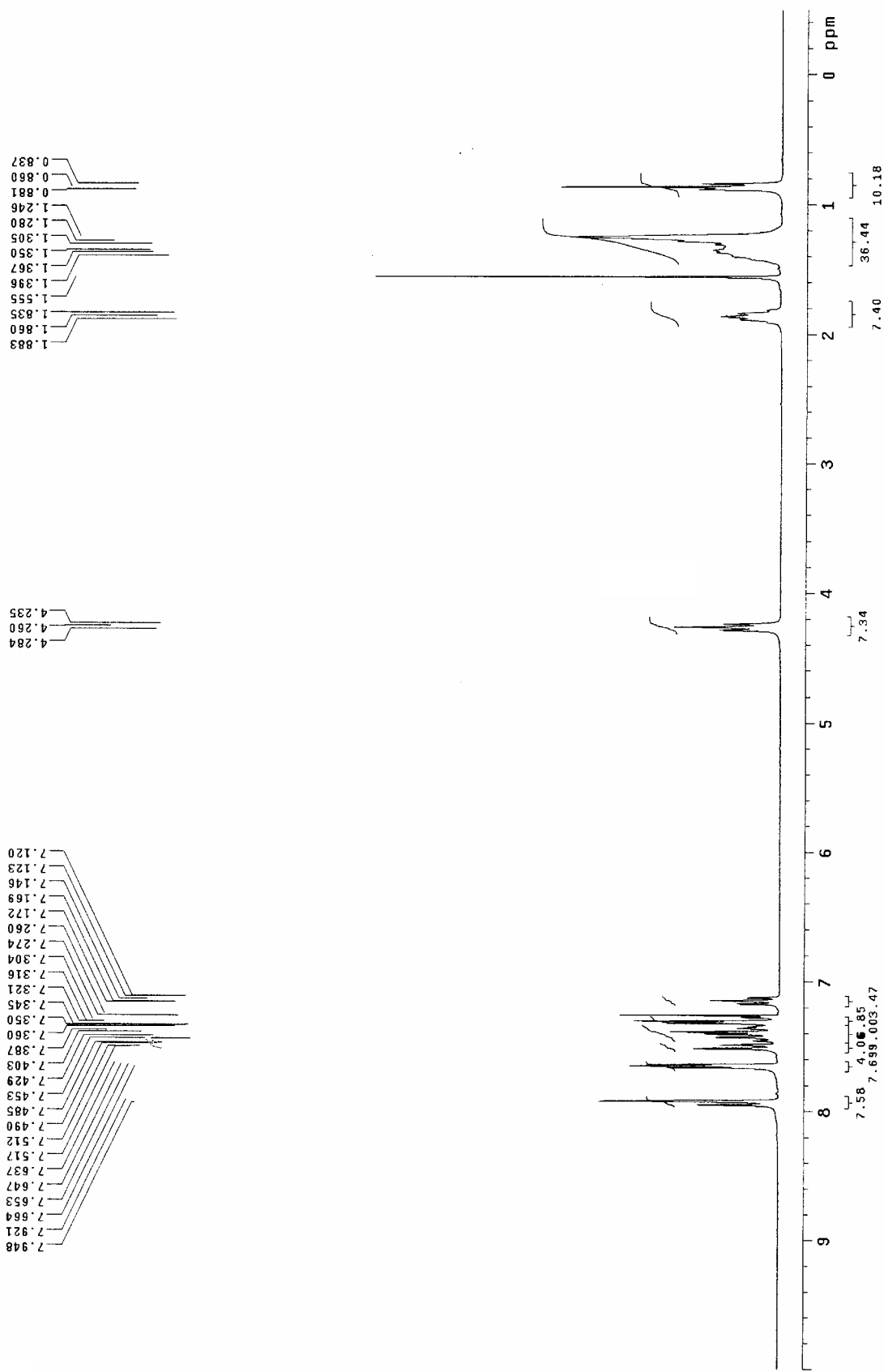
參考文獻

1. Buroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Bums, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 345, 359.
2. Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982.
3. Parker, I. D.; Pei, Q. *J. Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 1272.
4. Nishino, H.; Yu, G.; Heeger, A. J.; Chen, T. A.; Rieke, R. D. *Synth. Met.* **1995**, 68, 243.
5. Hikmet, R. A. M.; Thomassen, R. *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 115.
6. (a) Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. *Macromol. Chem.* **1989**, 190, 3150. (b) Mao, H.; Holdcroft, S. *Macromolecules.* **1992**, 25, 554. (c) Gill, R. E.; Malliaras, G. G.; Wennerstorm, O. *Nature* **1994**, 372, 444. (d) Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Andwersson, M. R.; Hjerberg, T.; Wennerstorm, O. *Nature* **1994**, 372, 444. (e) Berggren, M.; Gustafsson, G.; Inganas, O.; Andwersson, M. R.; Hjerberg, T.; Wennerstorm, O. *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 7530. (f) Andwersson, M. R.; Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson, J. C. C.; Selse, D.; Hjerberg, T.; Wennerstorm, O. *Macromolecules.* **1995**, 28, 7525.
7. Organic Light-Emitting Device, Shinar, J. **2002**.
8. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1365.
9. Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, 28, L1433.
10. Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30, L1941.
11. Grice, A. W.; Bradley, D. D. C. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 629.
12. Peng, Q.; Lu, Z.-Y.; Huang, Y.; Xie, M.-G.; Han, S.-H.; Peng, J.-B.; Cao, Y. *Macromolecules.* **2004**, 37, 260.
13. (a) Yu, W. L.; Pei, J.; Huang, W.; Strehlow, H. *Z. Electrochem.* **1960**, 64, 483. (b) Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 447.

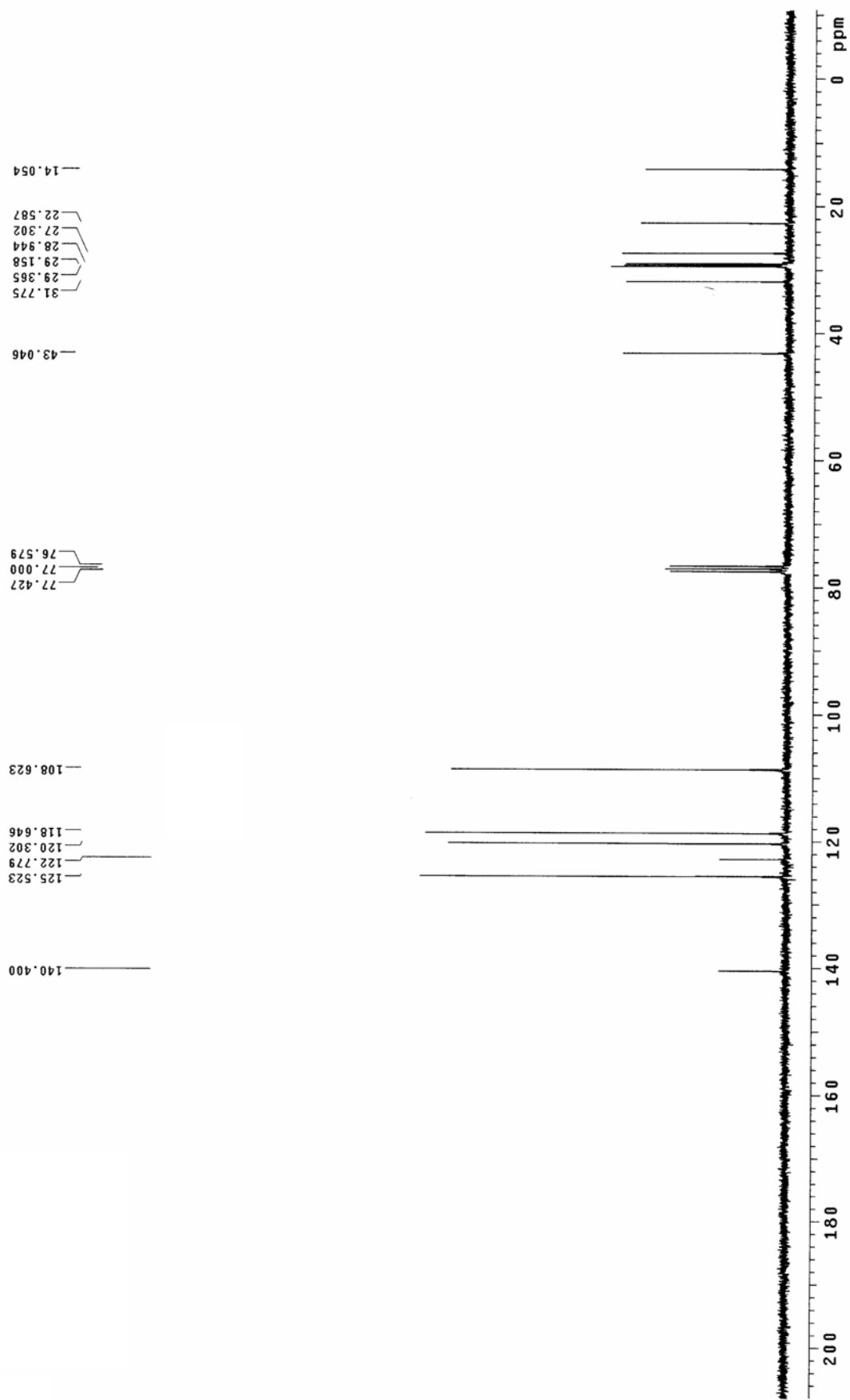
14. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 269.
15. Wu, F.-I.; Dodda, R.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2893.
16. Yu, W. L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A.J. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 828.
17. Marsitzky, D.; Murray, J.; Scott, J. C.; Carter, K. R. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4285.
18. Shu, C.-F.; Wu, F.-I.; Dodda, R.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules.* **2003**, 36, 6698.
19. (a) Kim, K.; Hong, Y.-R.; Jin, J.-I. *Synth. Met.* **2001**, 121, 1705. (b) Zhang, Q.; Hu, Y. F.; Cheng, Y. X.; Su, G. P.; Ma, D. G.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Synth. Met.* **2003**, 137, 1111. (c) Grigalevicius, S.; Ma, L.; Grazulevicius, J. V.; Xie, Z.-Y. *Synth. Met.* **2006**, 156, 46. (d) Kundu, P.; Thomas K. R. J.; Lin, J.-T.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 445. (e) Niu, Y.-H.; Huang, J.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 807. (f) Li, J.; Liu, D.; Li, Y.; Lee, C.-S.; Kwong, H.-L.; Lee, S. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1208. (g) Wu, F.-I.; Shih, P.-I.; Yuan M.-C.; Dixit, A. K.; Shu, C.-F.; Chung, Z.-M.; Diau, E. W.-G. *J. Mater. Chem.* **2005**, 44, 4753 (h) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Ko, C.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9404.
20. Wu, F.-I.; Shih, P.-I.; Tseng, Y.-H.; Chen, G.-Y.; Chien, C.-H.; Shu, C.-F.; Tung, Y.-L.; Chi, Y.; Jen, A. K.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14000.
21. (a) Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2296. (b) Sato, T.; Jiang, D. L.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10658. (c) Bao, Z.; Peng, Z.; Galvin, M. E.; Chandross, E. A. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1201. (d) Peng, Z. *J. Synth. Met.* **1999**, 105, 73.
22. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
23. (a) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2680. (b) Eaton, D.

- F. Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1107.
24. Koepp, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. *Z. Electrochem.* **1960**, 64, 483.
25. Janietz, S.; Wedel, A. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 403.
26. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 269.
27. Gong, X.; Iyer, P. K.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 325.
28. (a) Brunner, K.; Dijken, A. V.; Borner, H.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kikken, N. M. M.; Langeveld, B. M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6035. (b) Wei, Z.-L.; Petukhov, P. A.; Bizik, F.; Teixeira, J. C.; Mercola, M.; Volpe, E. A.; Glazer, R. I.; Willson, T. M.; Kozikowski, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16714.
29. Ambrose, J. F.; Nelson, R. F.; *J. Electrochem. Soc.* **1968**, 115, 1159.
30. Chen, X.; Liao J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, Hao-En, Chen S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 636.
31. Granlund, T.; Pettersson, L. A.; Anderson, M. R.; Inganäs, O. *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 8097.
32. Baigent, D. R.; Friend, R. H.; Lee, J. K.; Schrock, R. R. *Synth. Met.* **1995**, 71, 2171.
33. McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanow, V. I.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1349.
34. (a) Gong, X.; Ostrowski, J. C.; Bazan, G. C.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 3711. (b) Yang, X. H.; Neher, D.; Scherf, U.; Bagnich, S. A.; Bäessler, H. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 4413. (c) Lane, P. A.; Palilis, L. C.; O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Cadby, A. J.; Lidzey, D. G.; Campbell, A. J.; Blau, W.; Bradley, D. D. C. *Phys. Rev. B.* **2001**, 63, 235206.
35. Pope, M.; Kallman, H. & Magnante, P. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* 1963, **38**, 2042.

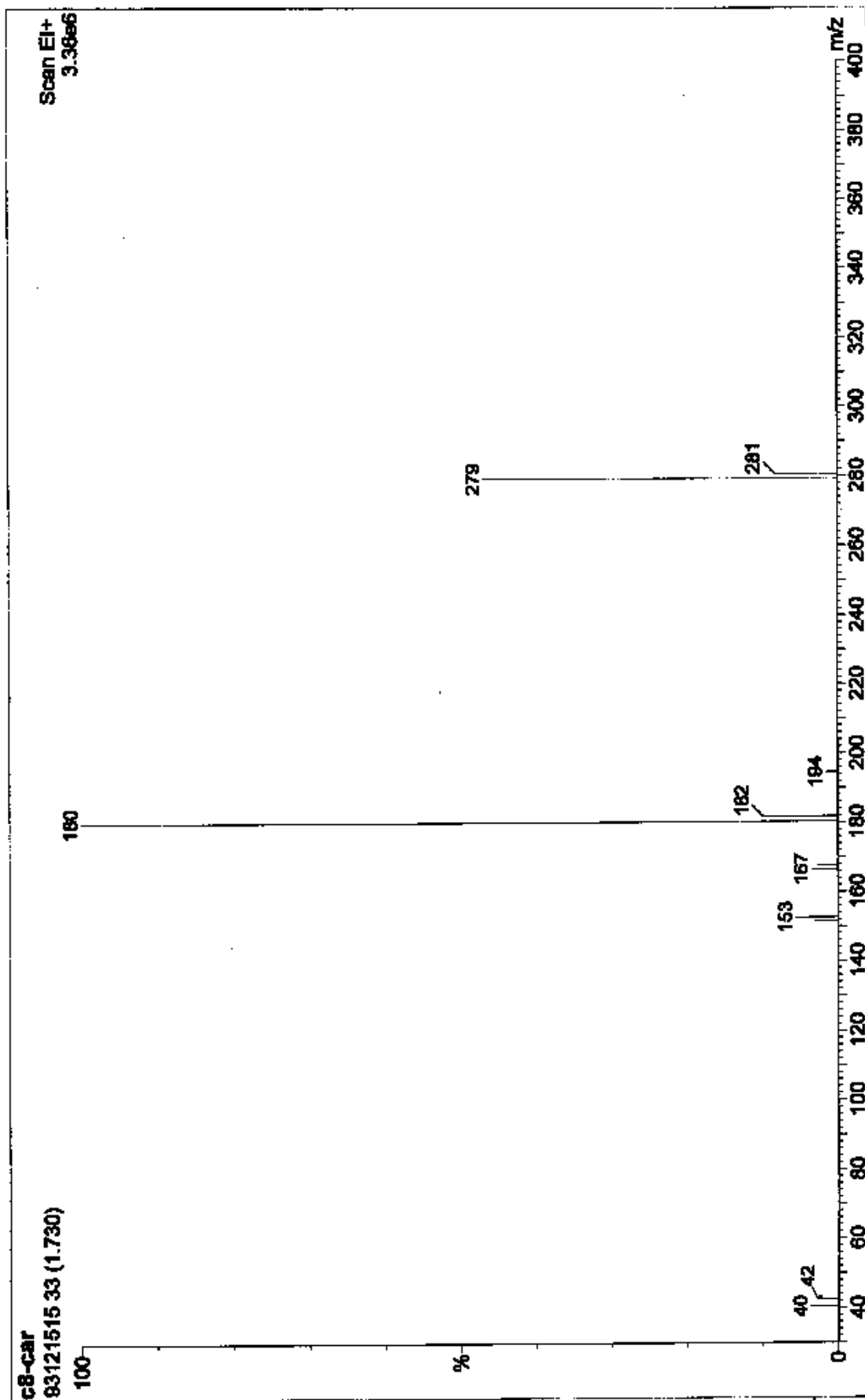
36. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- 37.(a) Tang, C.W.; Vanklyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
(b) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 1489. (c) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 799. (d) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 531.
- 38.(a) Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 815. (b) Kido, J.; Shionoya, H.; Nakamura, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2281. (c) Chen, F. C.; Yang, Y.; Thompson, M. E.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2308.
- 39.(a) Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3853. (b) Huang, Y.-S.; Jou, J.-H.; Weng, W.-K.; Liu, J.-M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2782. (c) Li, G.; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1738. (d) Xie, W.; Hou, J.; Liu, S.; *Semicond. Sci. Tech.* **2003**, 18, 42.
40. Wang, S.; Jr Oldham, W. J.; Jr. Hudack R. A.; Bazan, G. C. *J Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5695.
41. Wu, F.-I.; Shu, C.-F.; Wang, T.-T.; Diao, Eric W.-G.; Chein, C.-H.; Chuen, C.-H.; Tao, Y.-T. *Synth. Met.* **2005**, 151, 285.
42. Wong, K.-T.; Chen, R.-T.; Fang, F.-C.; Wu, C.-C.; Lin, Y.-T. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1979.
43. Plater, M. J.; Kemp, S.; Lattmann, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **2000**, 971.
44. Korneev, S. M.; Kaufmann, D. E. *Synthesis* **2002**, 4, 491.
- 45.(a) Su, H.-J.; Wu, F.-I.; Shu, C.-F. *Macromolecules.* **2003**, 37, 7197.



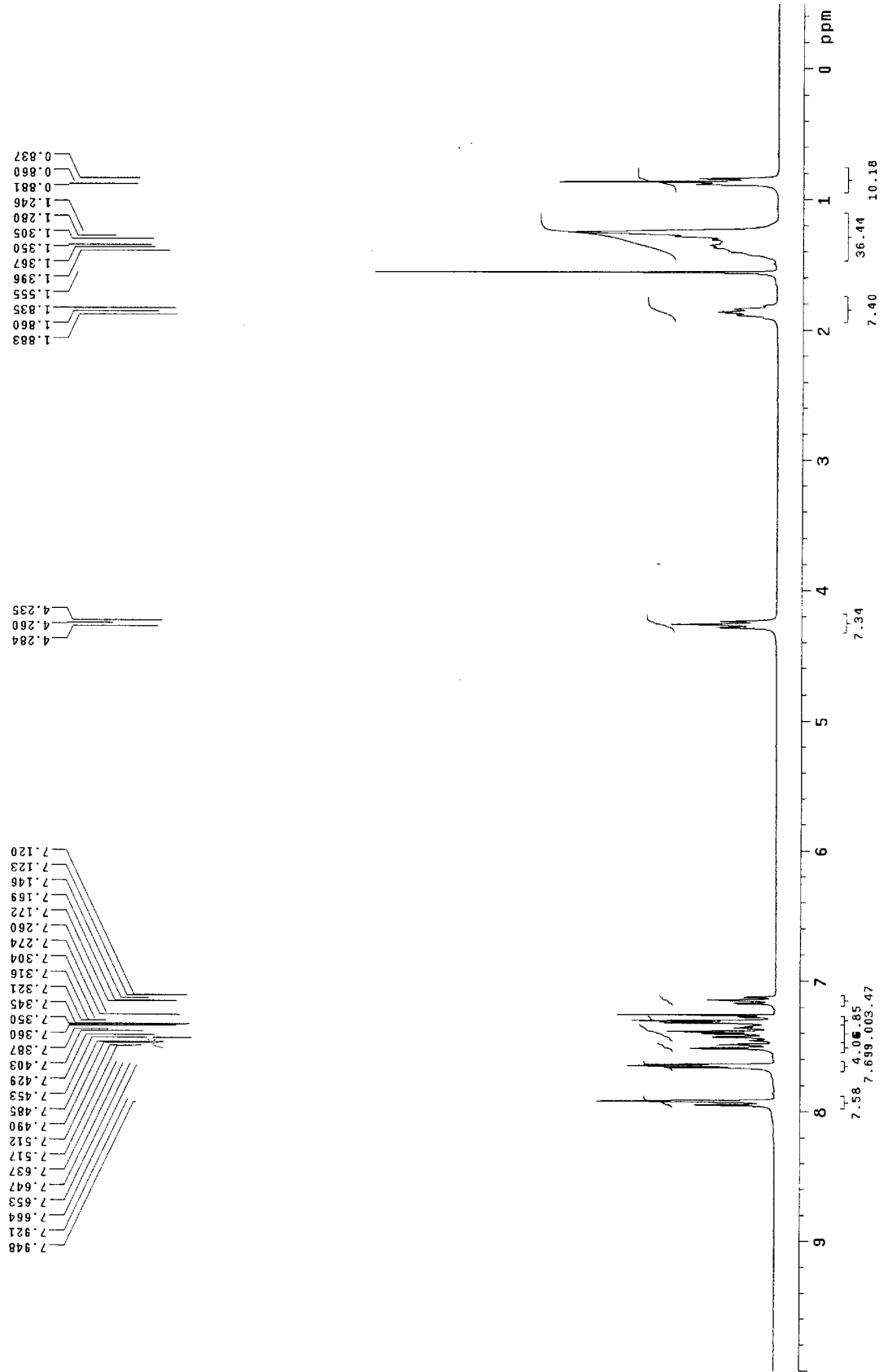
附圖 1. 9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A1 的 ¹H-NMR 光譜圖



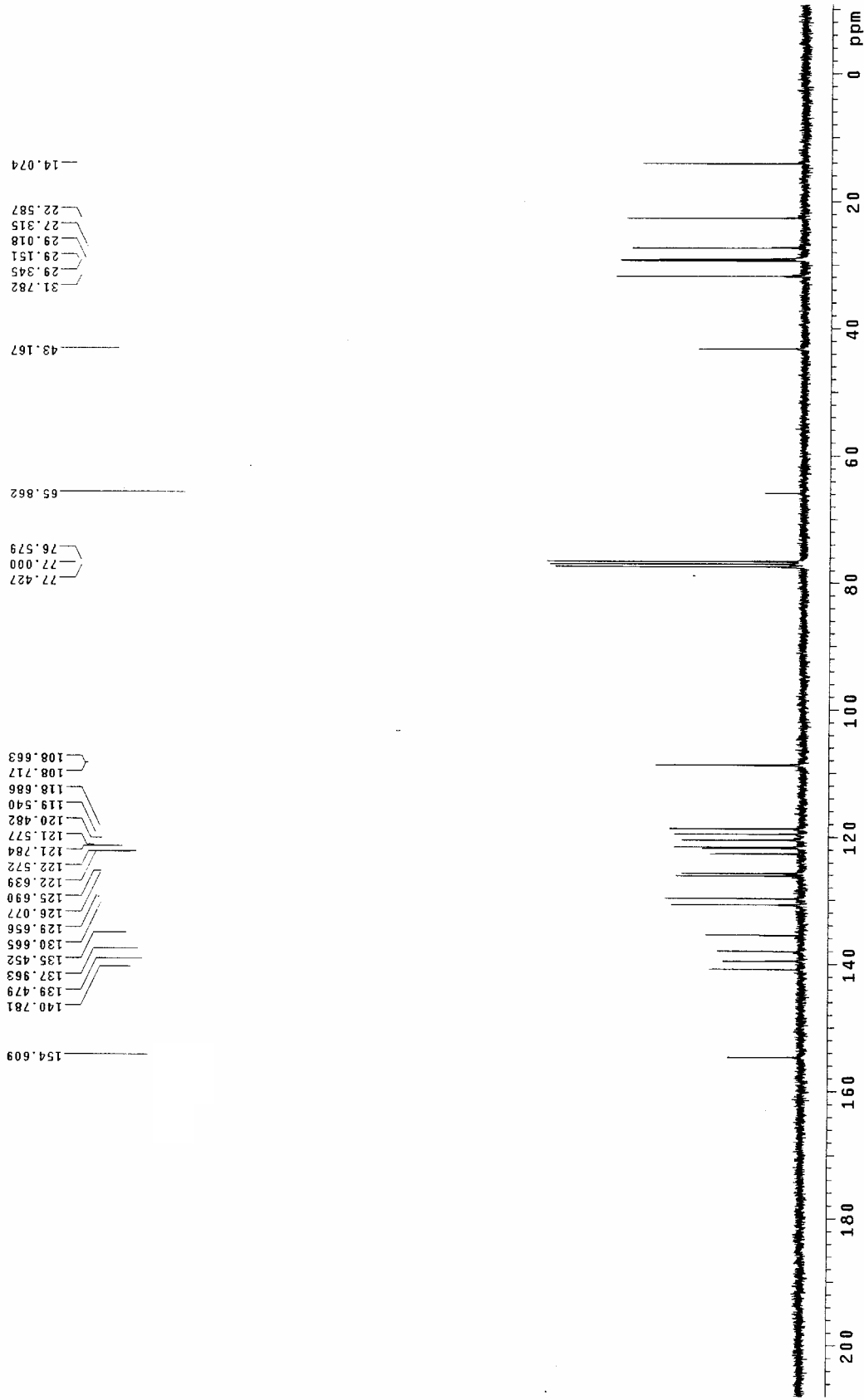
附圖 2. 9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A1 的 ^{13}C -NMR 光譜圖



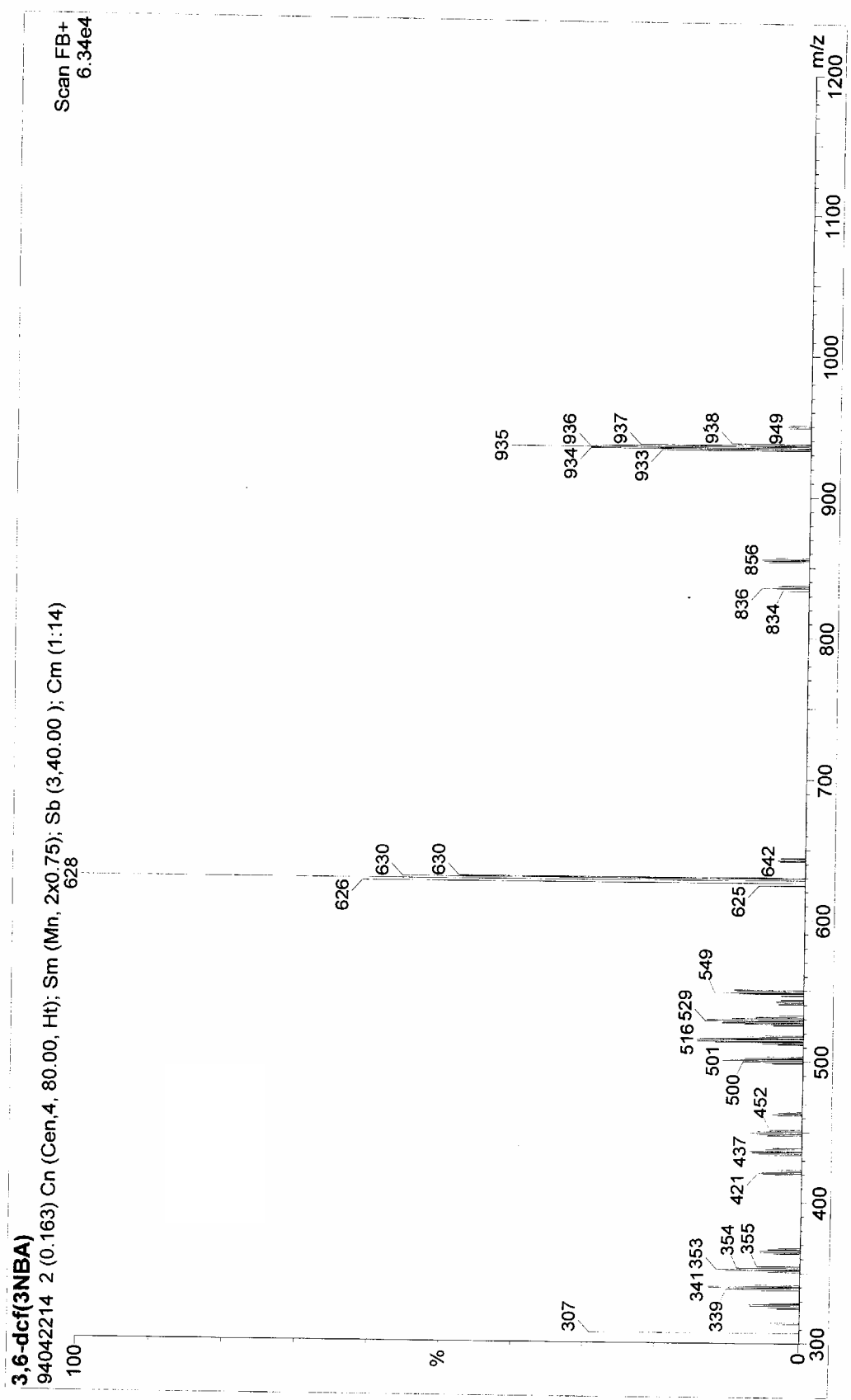
附圖 3. 9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A1 的 Mass 圖



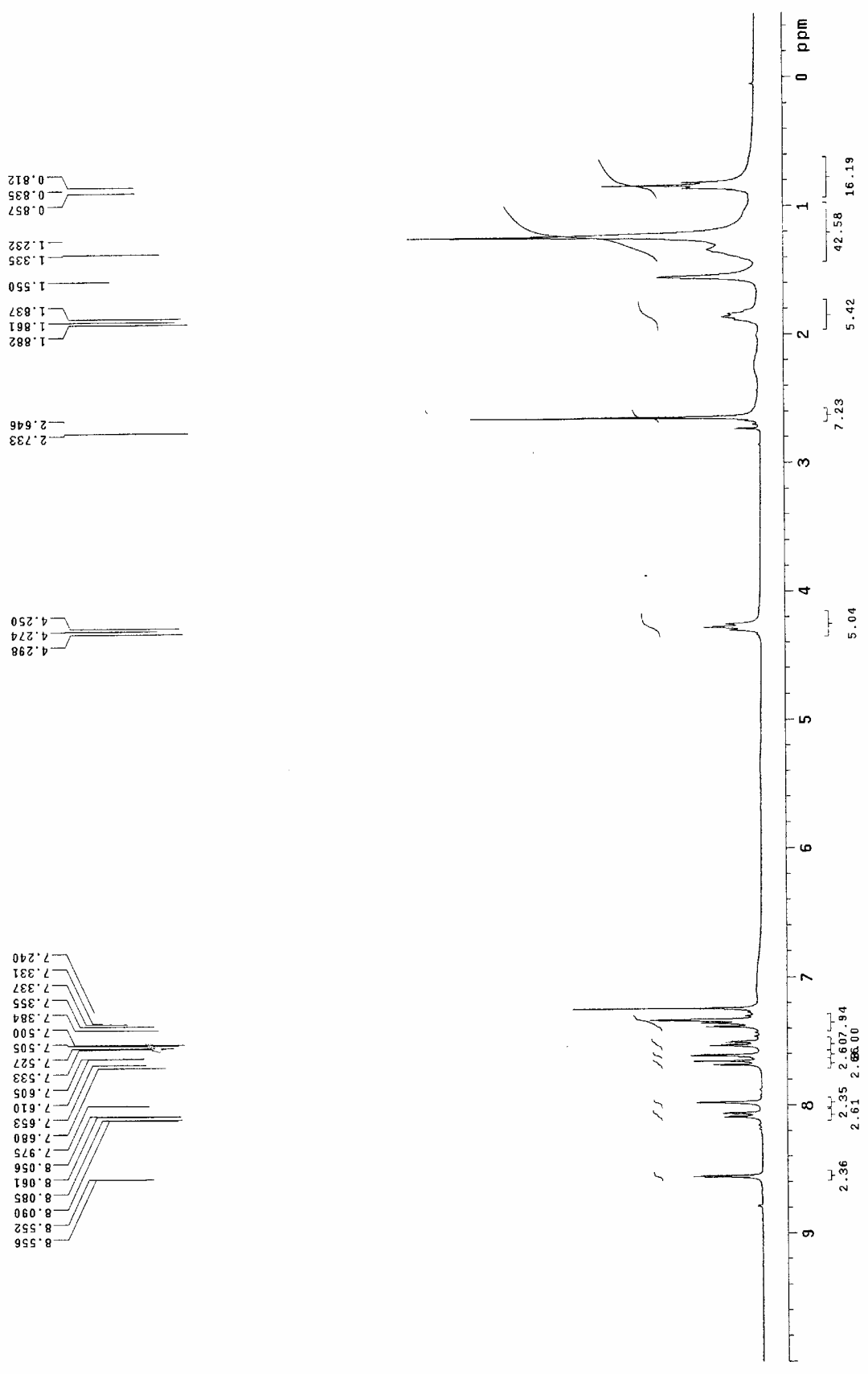
附圖 4.3-(2,7-二溴-9-(9-辛基-9H-咔唑-6-基)-9H-芴-9-基)-9-辛基-9H-咔唑, 化合物 A2 的 ¹H-NMR 光譜



附圖 5. 3-(2,7-dibromo-9-(9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-9H-fluoren-9-yl)-9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A2 的 ^{13}C -NMR 光譜

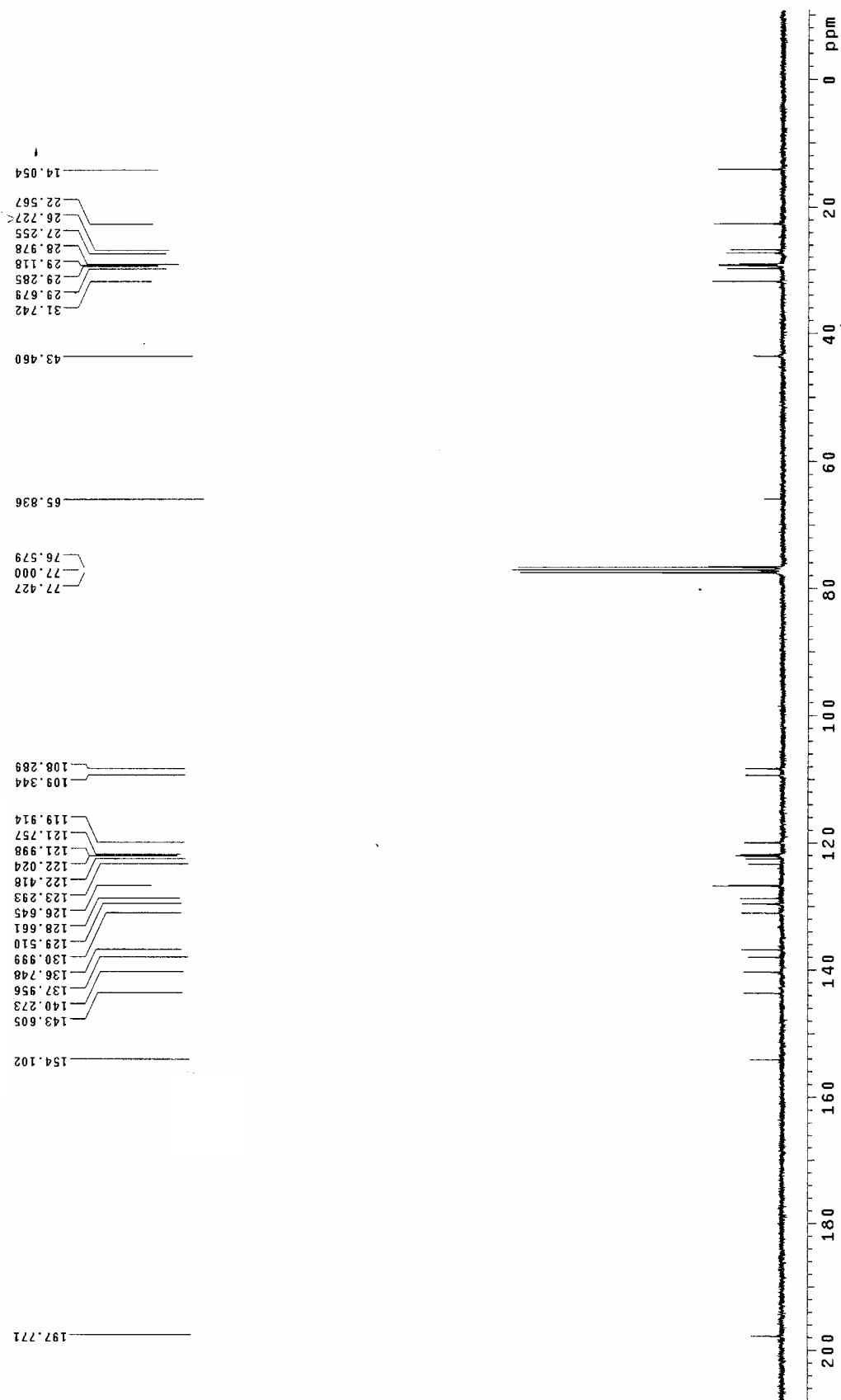


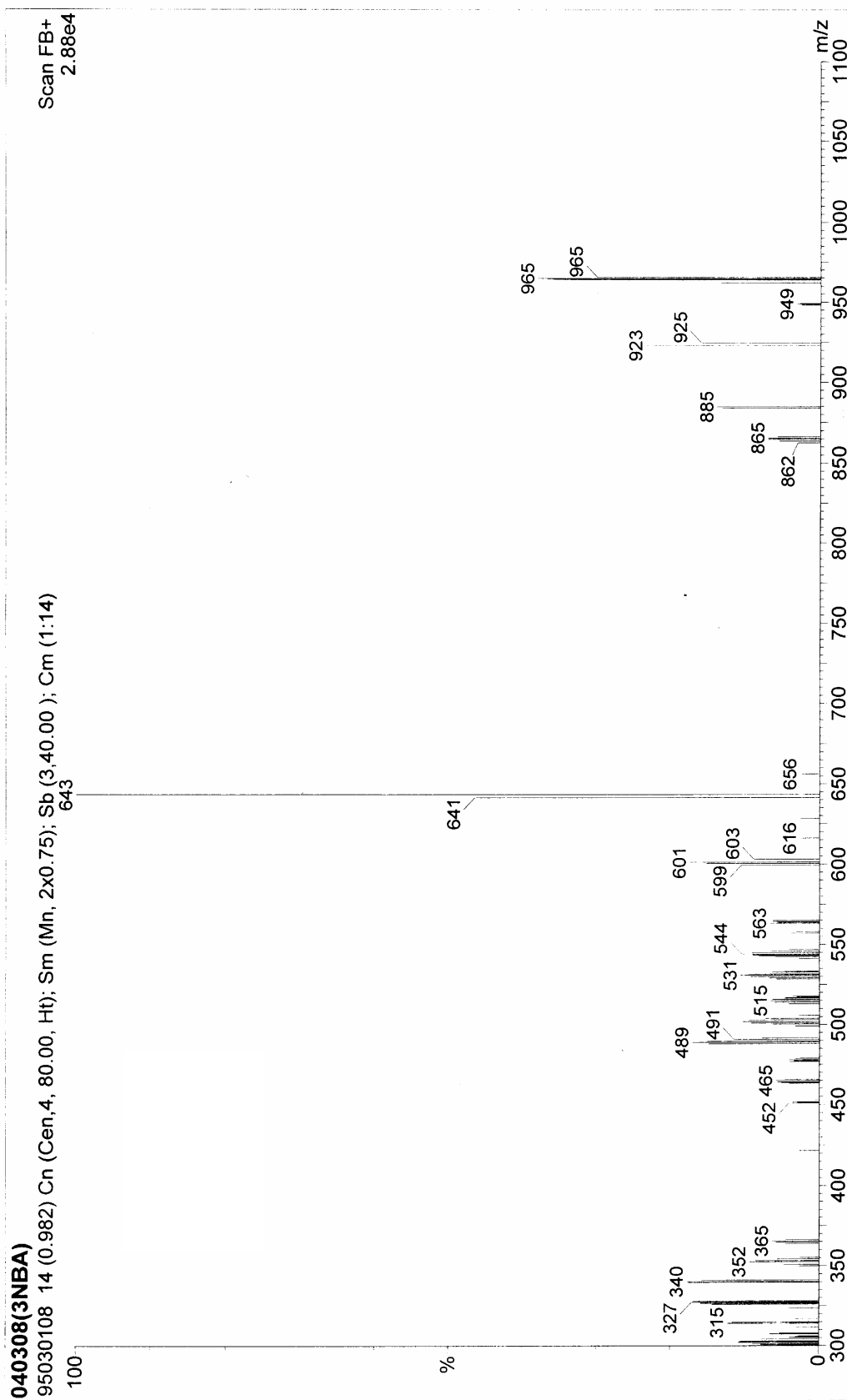
附圖 6. 3-(2,7-dibromo-9-(9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-9H-fluoren-9-yl)-9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A2 的 Mass 圖



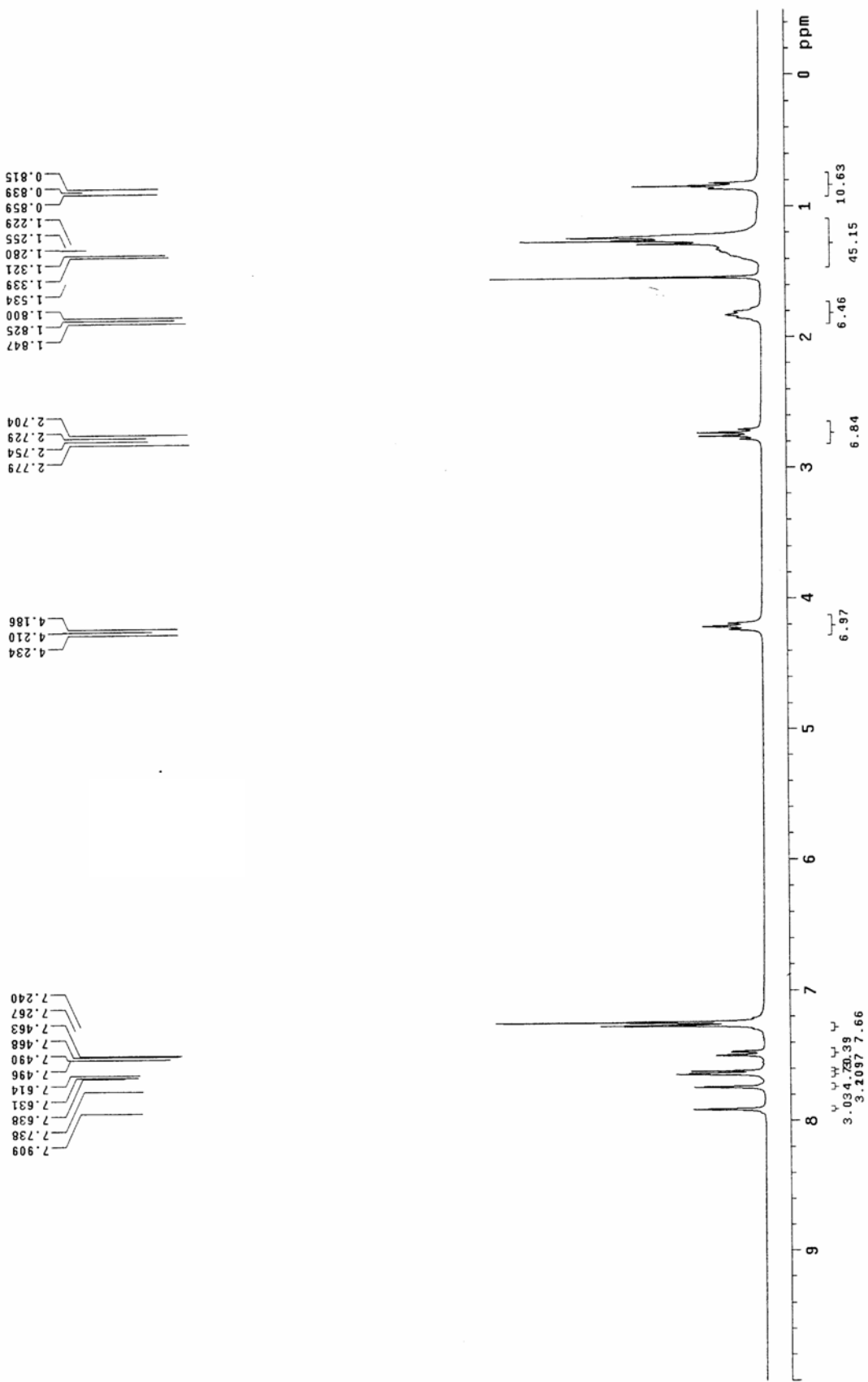
附圖 7.3-(2,7-dibromo-9-(3-aceto-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-6-aceto-9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A3 的 ¹H-NMR 光譜

附圖 8. 3-(2,7-二溴-9-(3-乙酰-9-辛基-9H-咔唑-6-基)-6-乙酰-9-辛基-9H-咔唑) 的 ¹³C-NMR 光譜圖

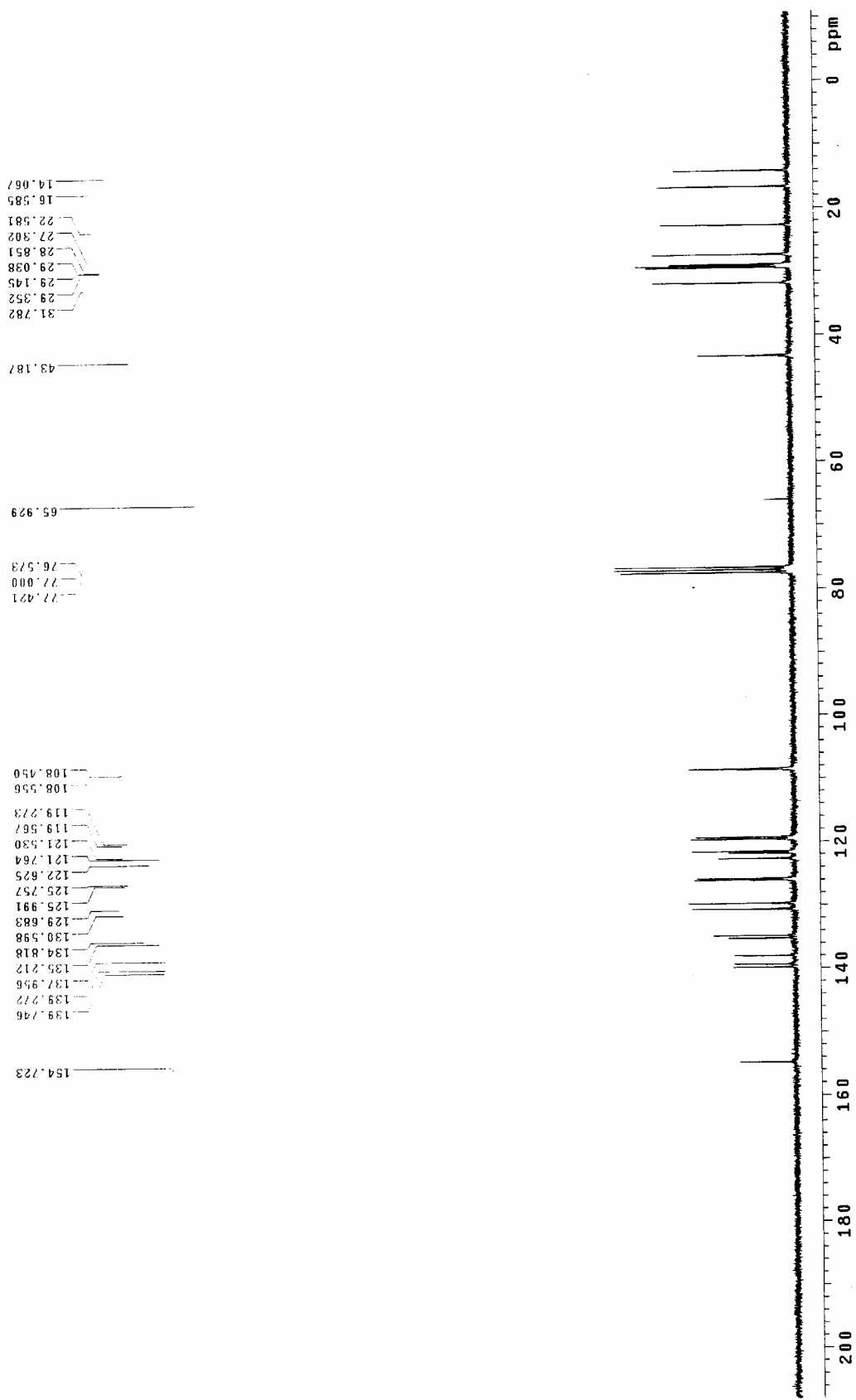




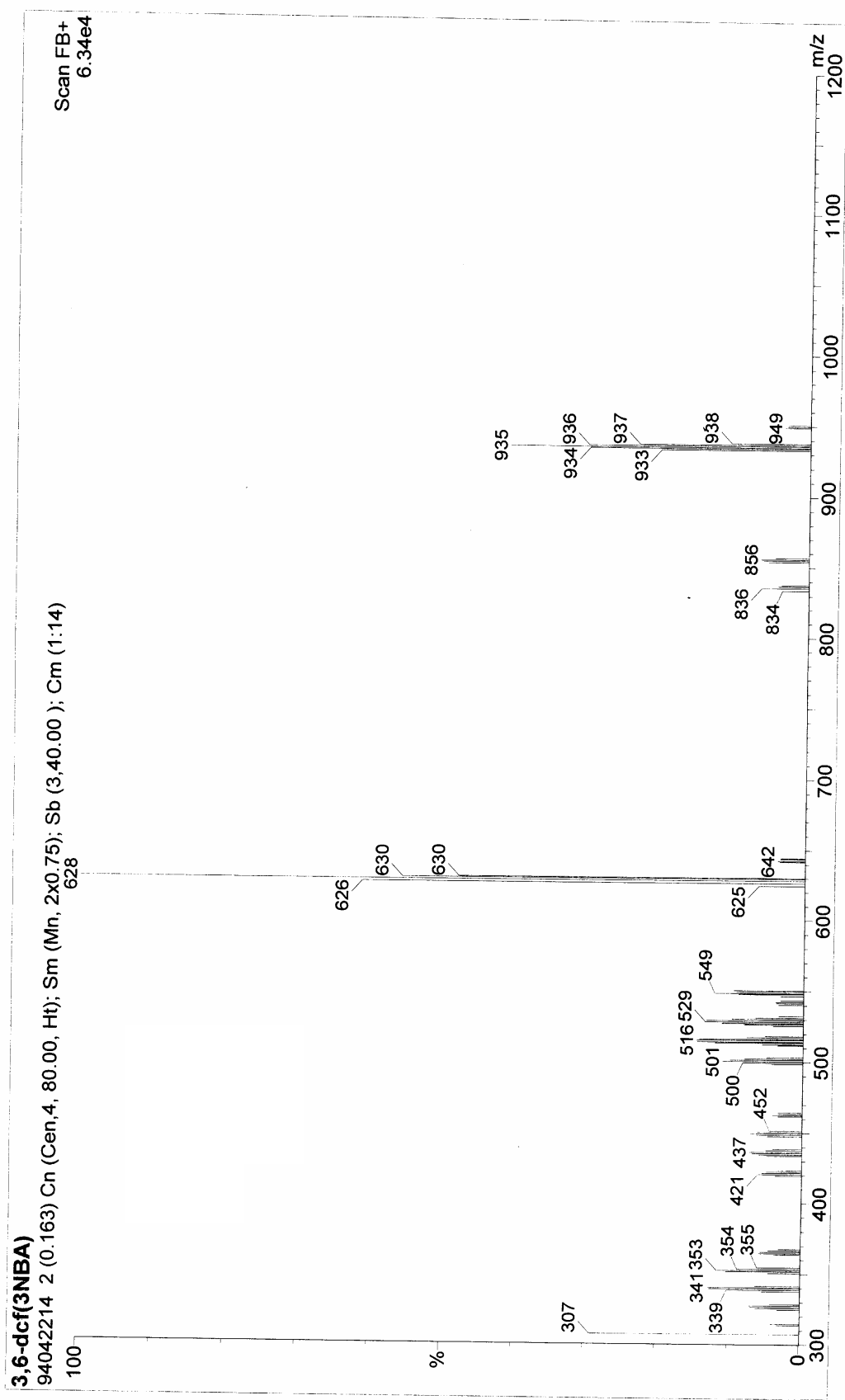
附圖 9.3-(2,7-dibromo-9-(3-aceto-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-6-aceto-9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A3 的 Mass 圖



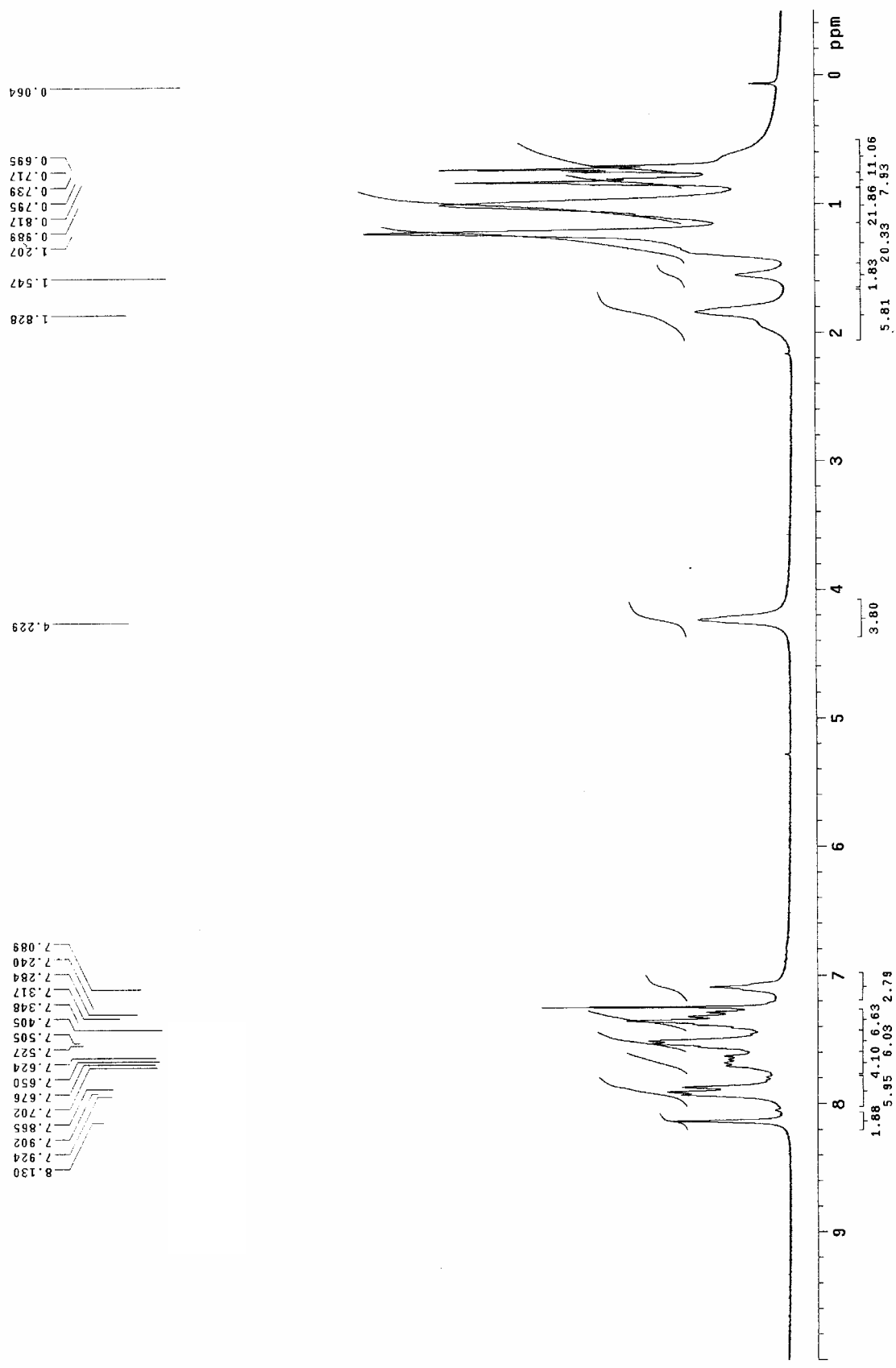
附圖 10. 3-(2,7-二溴-9-(3-乙基-9-辛基-9H-咔唑-6-基)-6-乙基-9-辛基-9H-咔唑) 化合物 A4 的 ¹H-NMR 光譜



附圖 11. 3-(2,7-dibromo-9-(3-ethyl-9H-carbazol-6-yl)-6-ethyl-9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A4 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

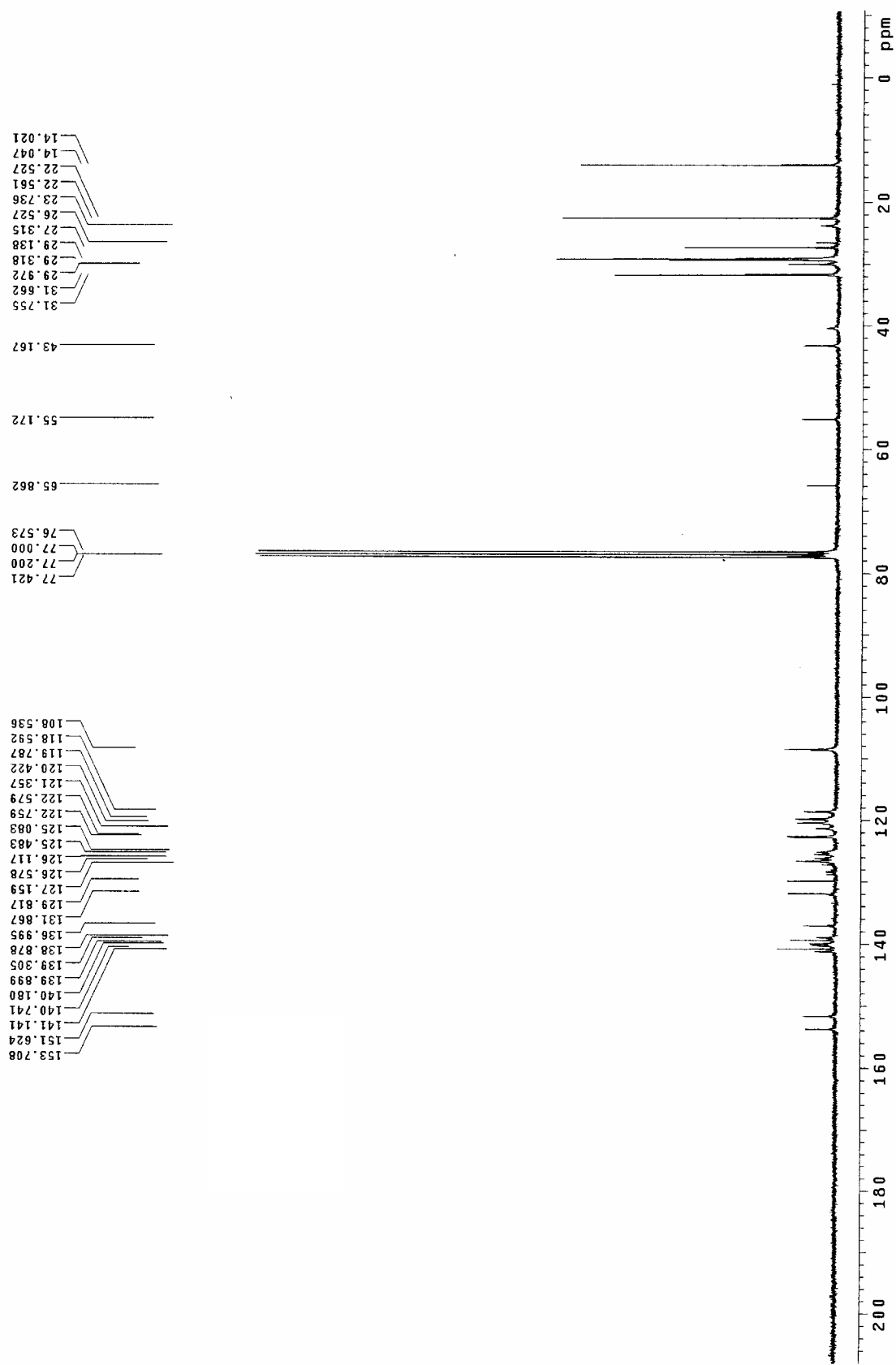


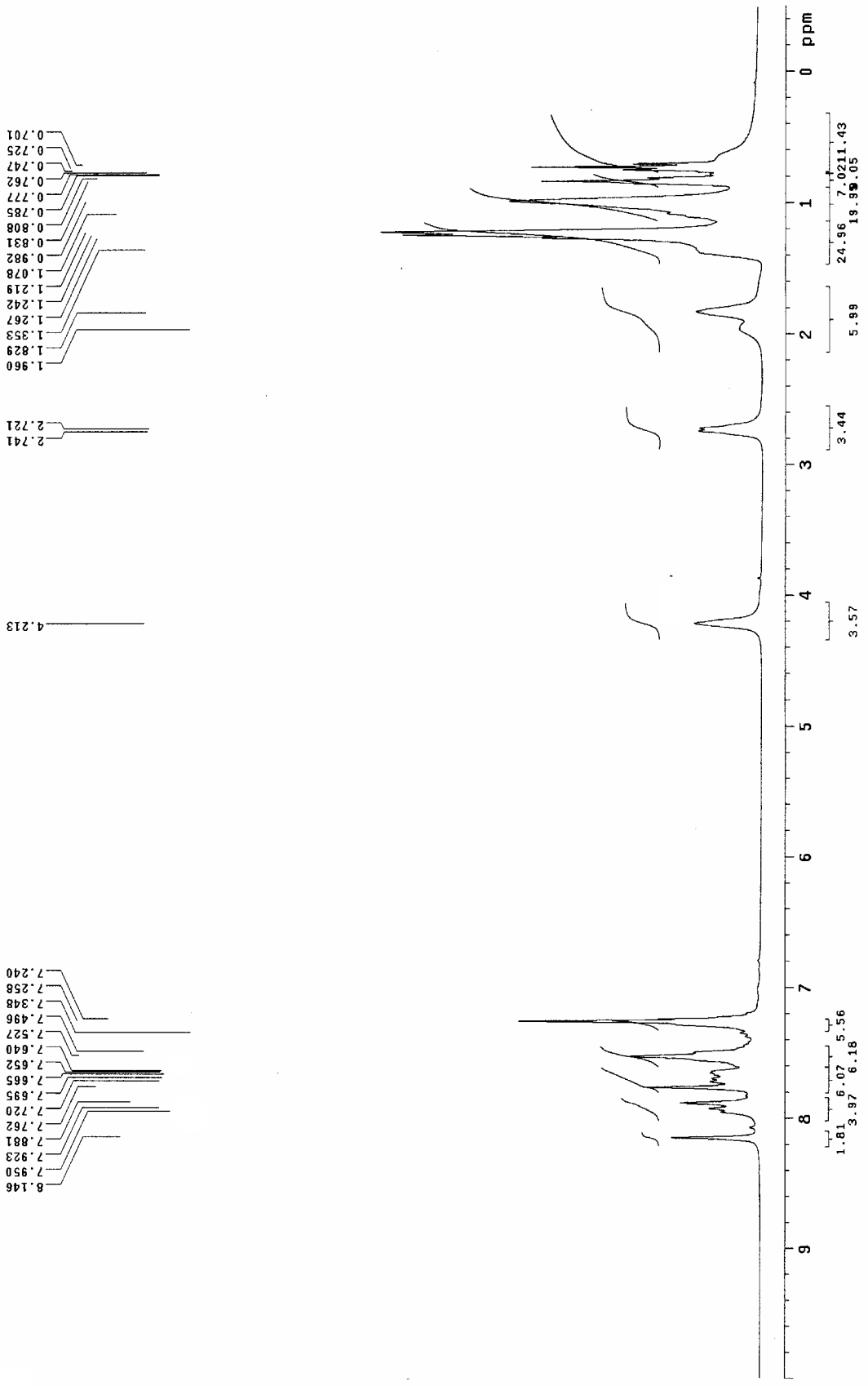
附圖 12. 3-(2,7-dibromo-9-(3-ethyl-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-6-ethyl-9-octyl-9H-carbazole, 化合物 A4 的 Mass 圖



附圖 13. PFCz 的 ¹H-NMR 光譜圖

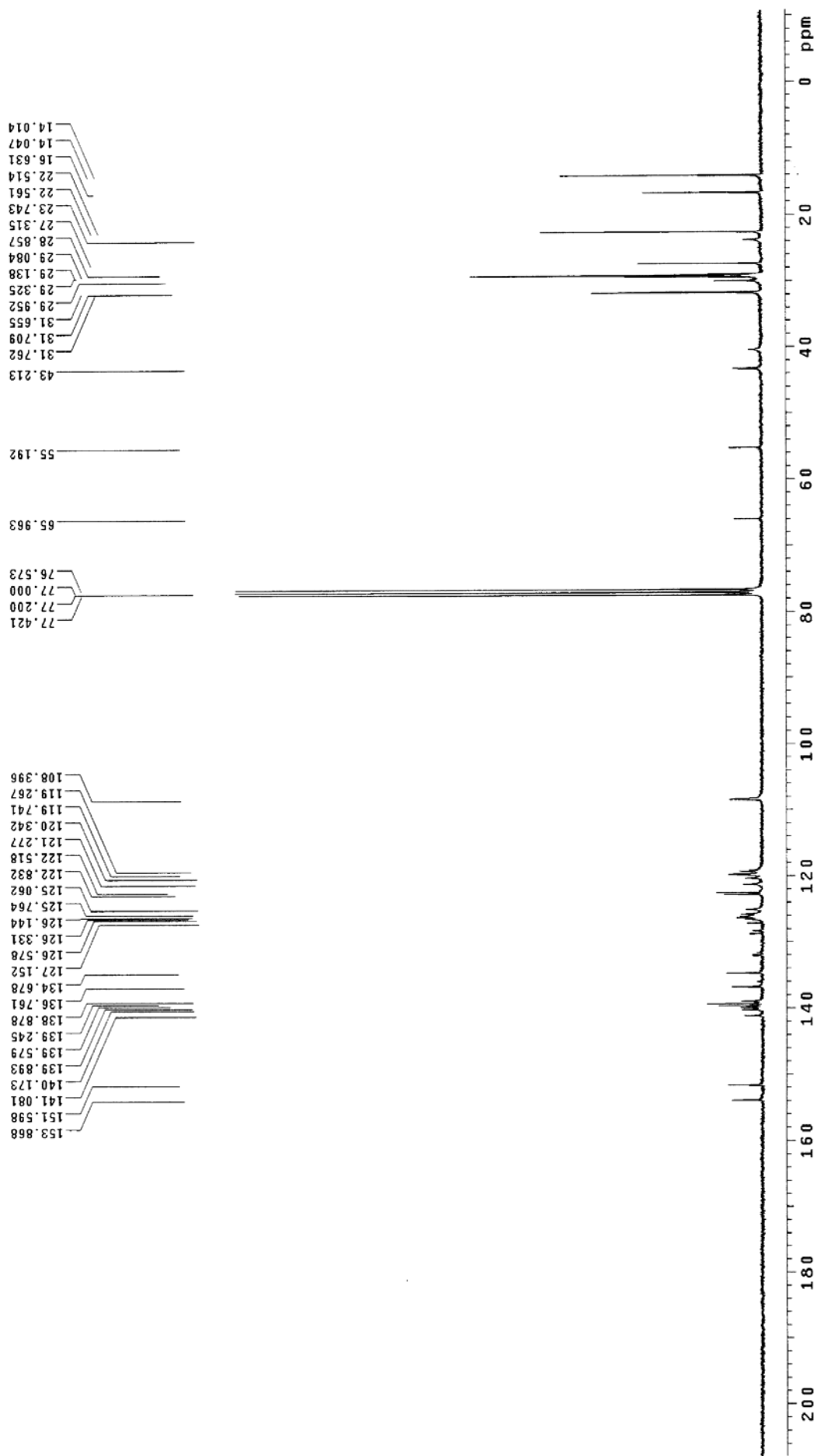
附圖 14. PFCz 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

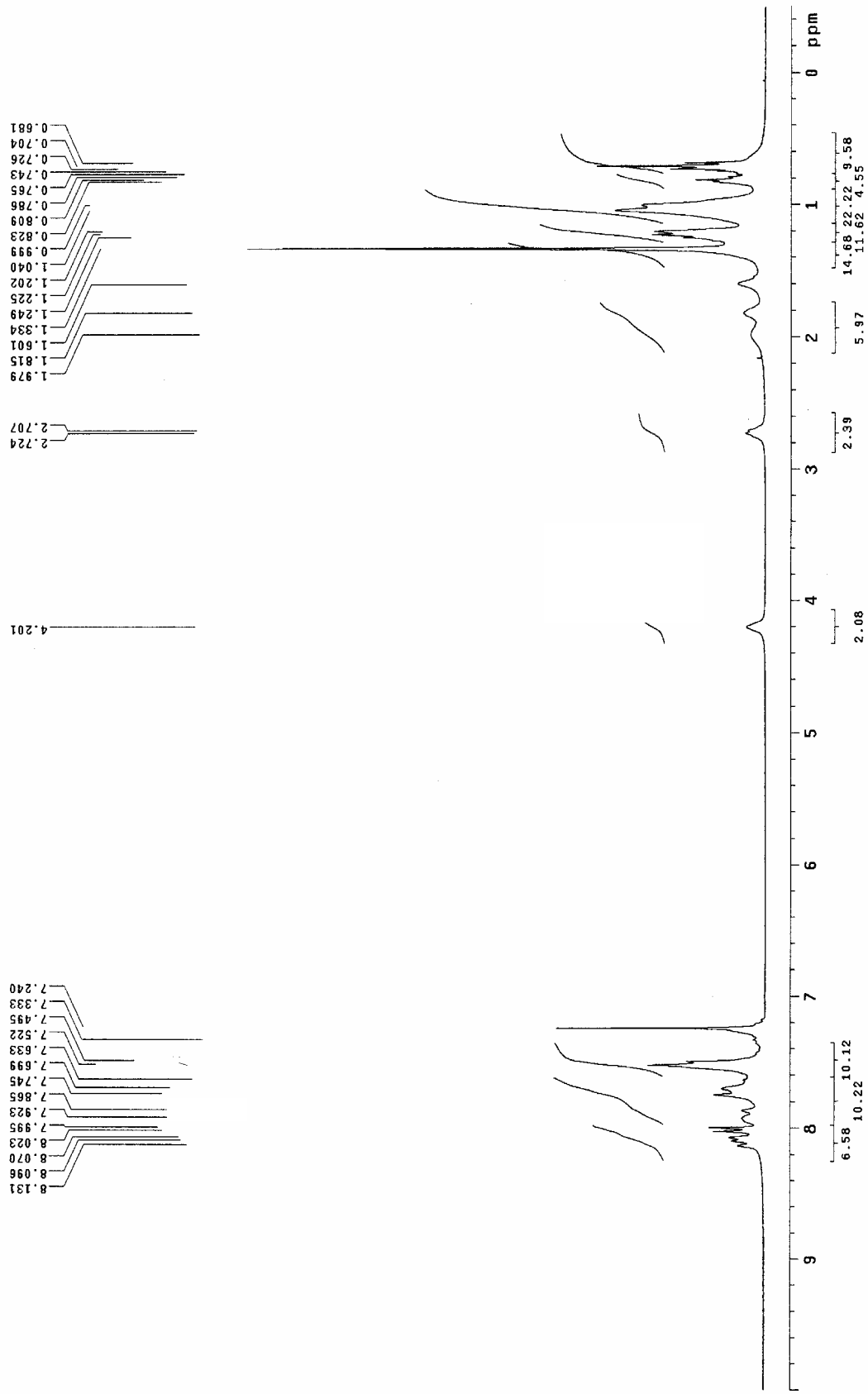




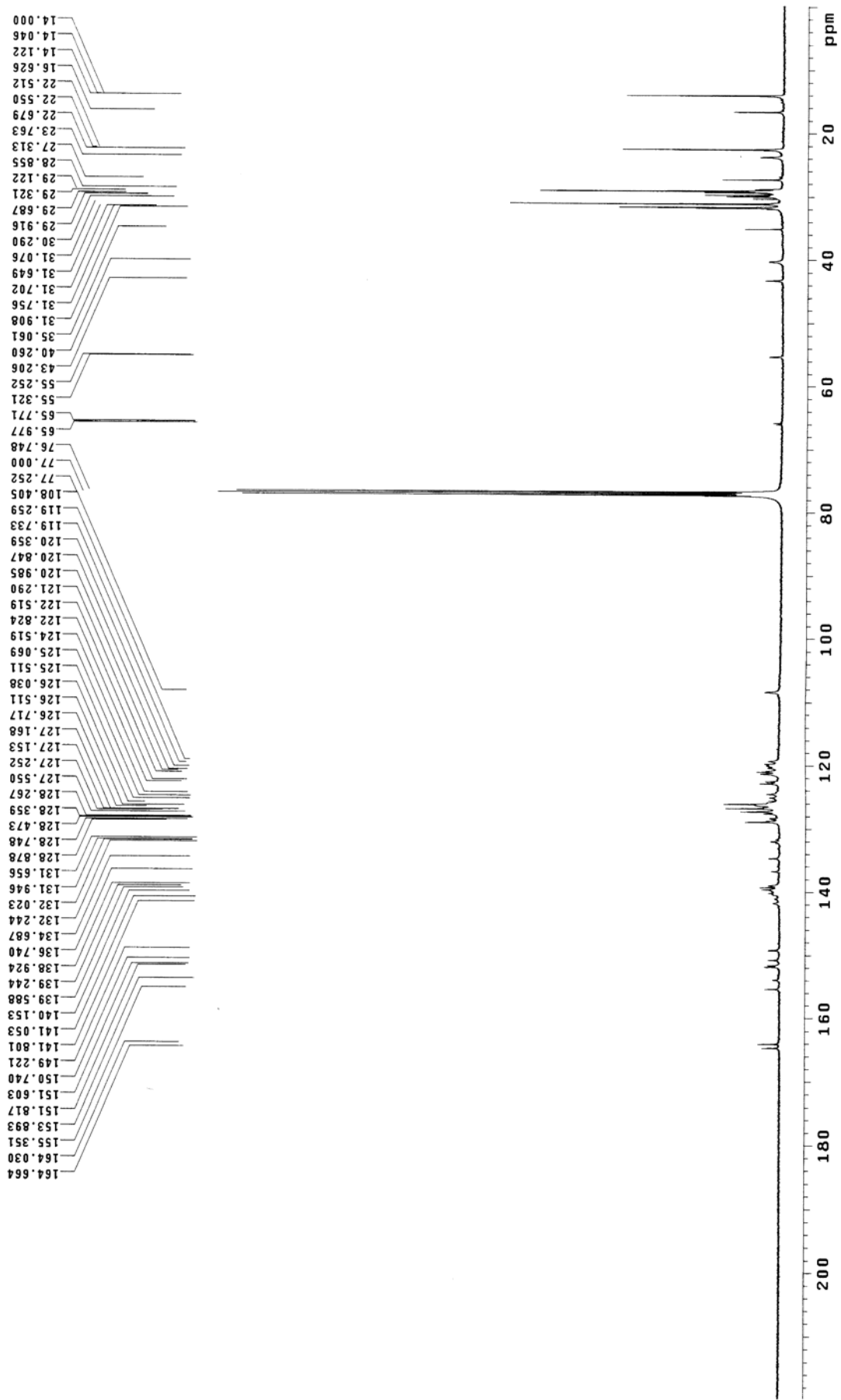
附圖 15. PFECz 的 ¹H-NMR 光譜圖

附圖 16. PFECz 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

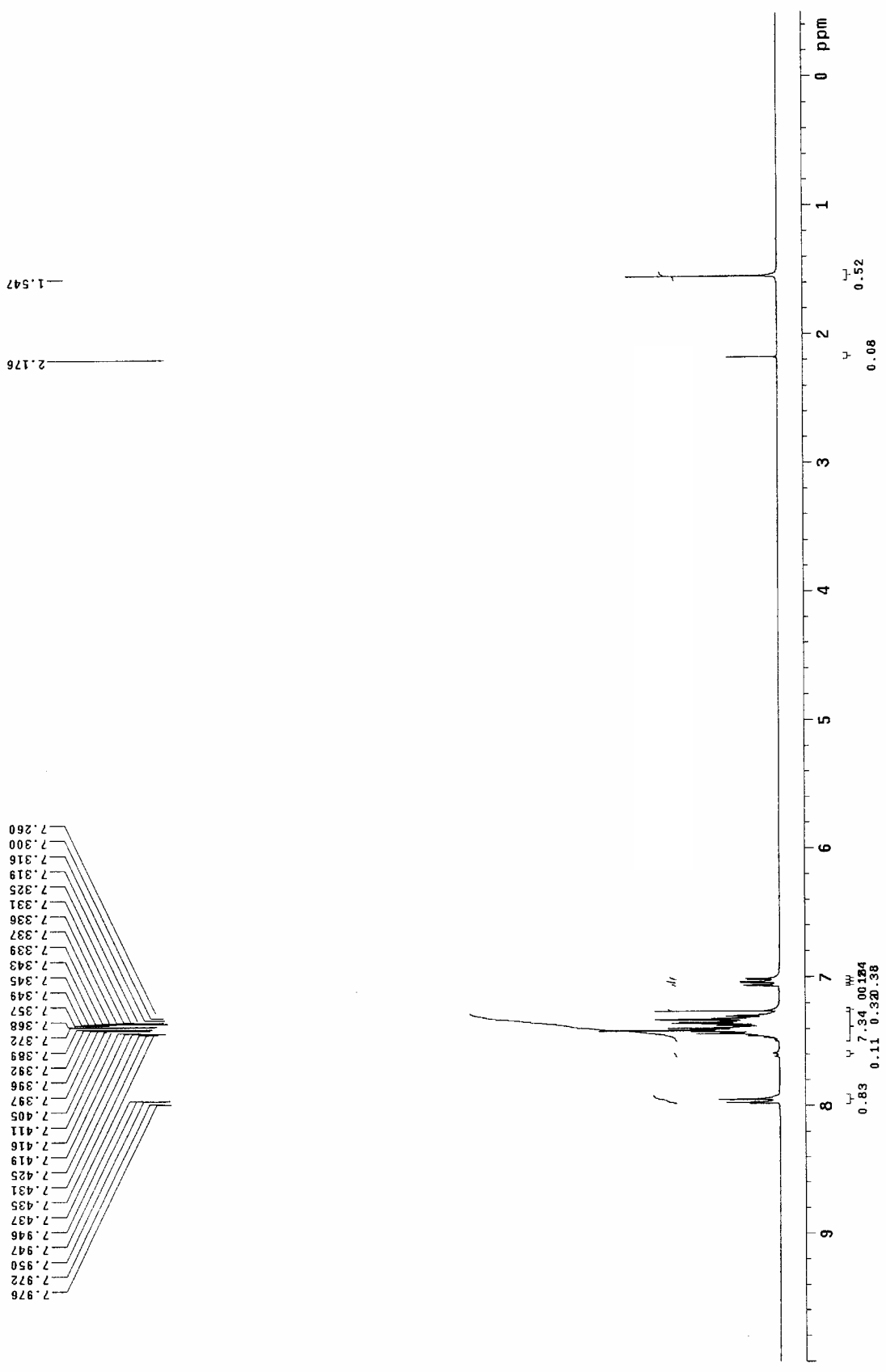




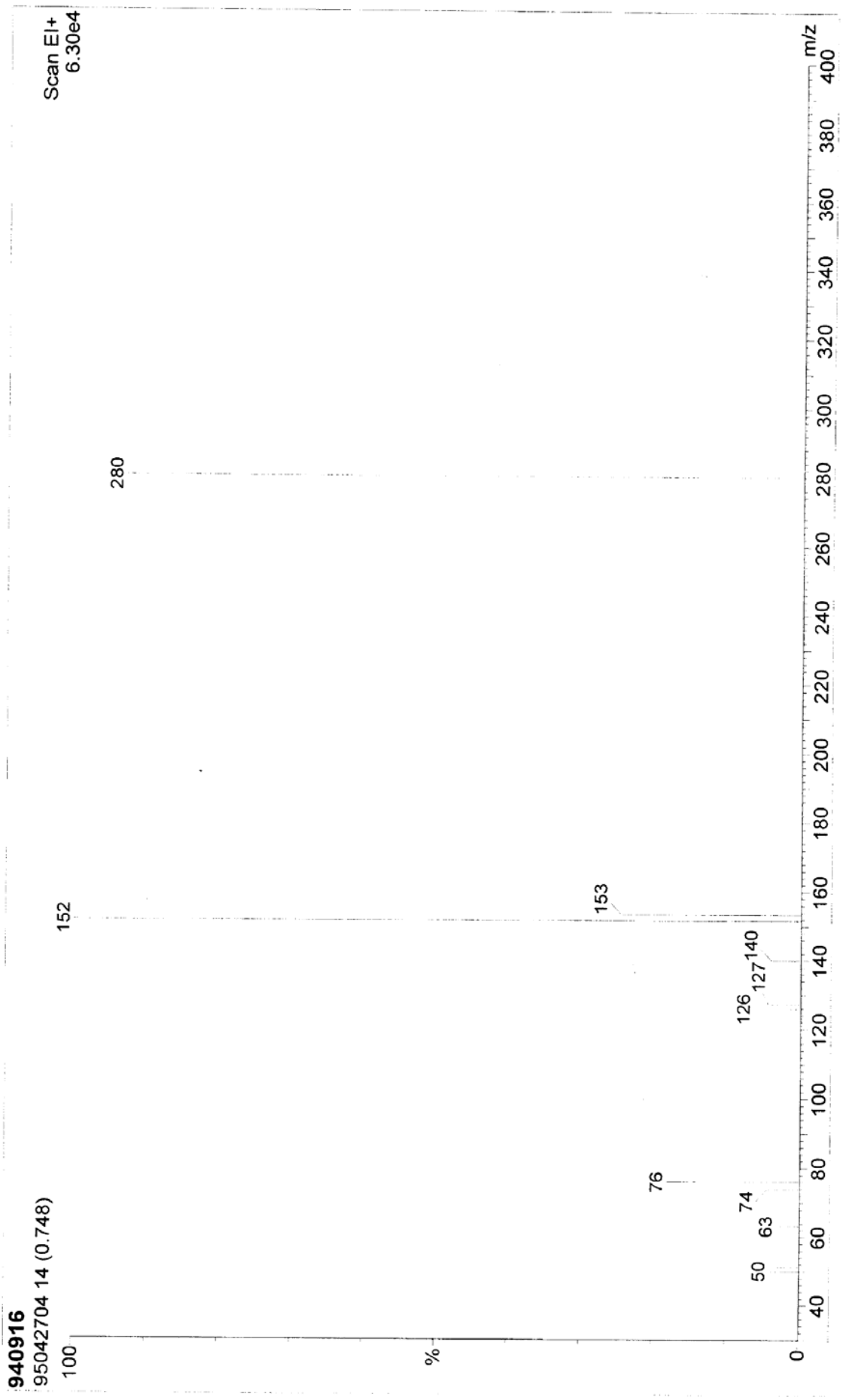
附圖 17. PFEcOXD 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



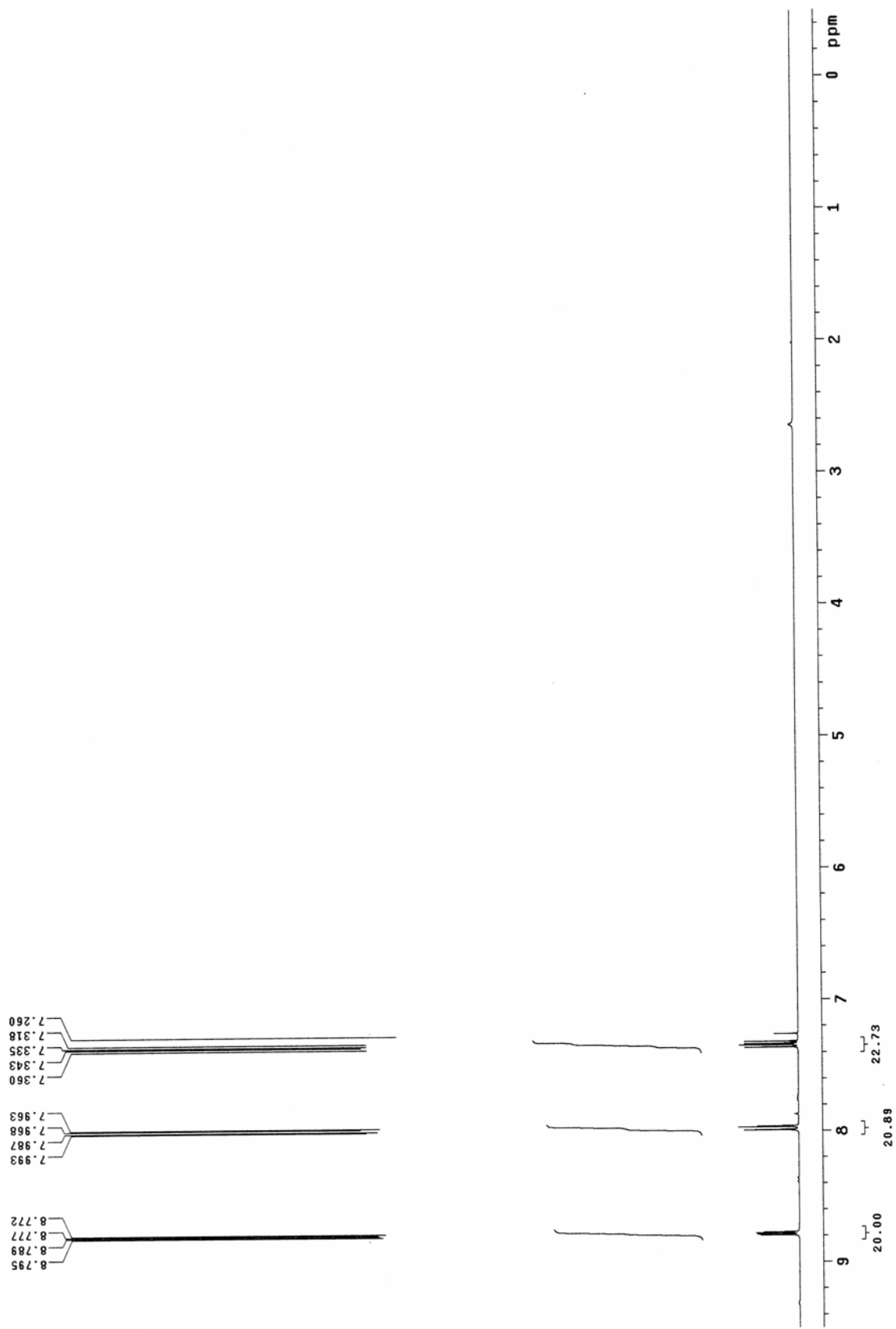
附圖 18. PFECzOXD 的 ^{13}C -NMR 光譜圖



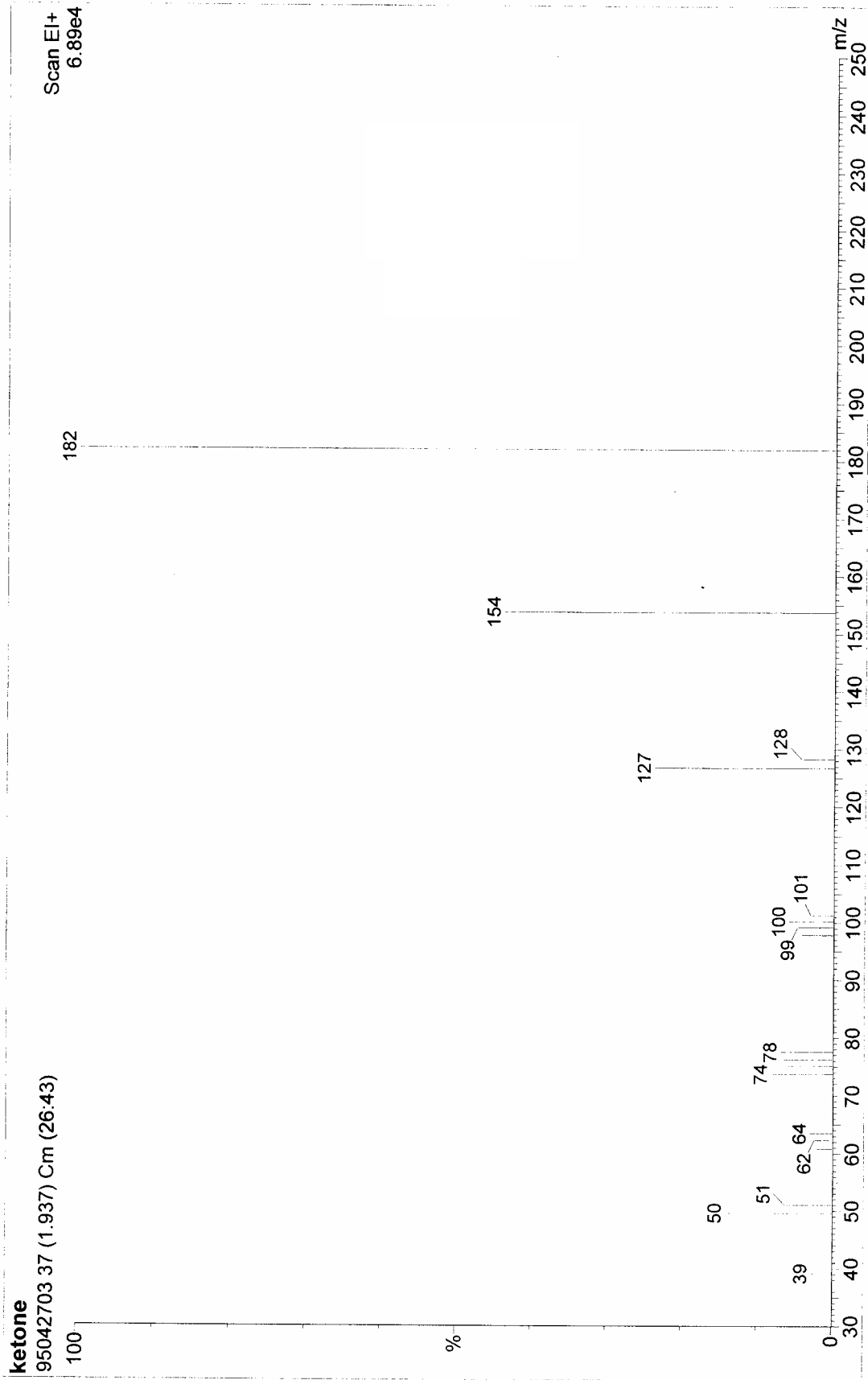
附圖 19. 2-iodobiphenyl, 化合物 B1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



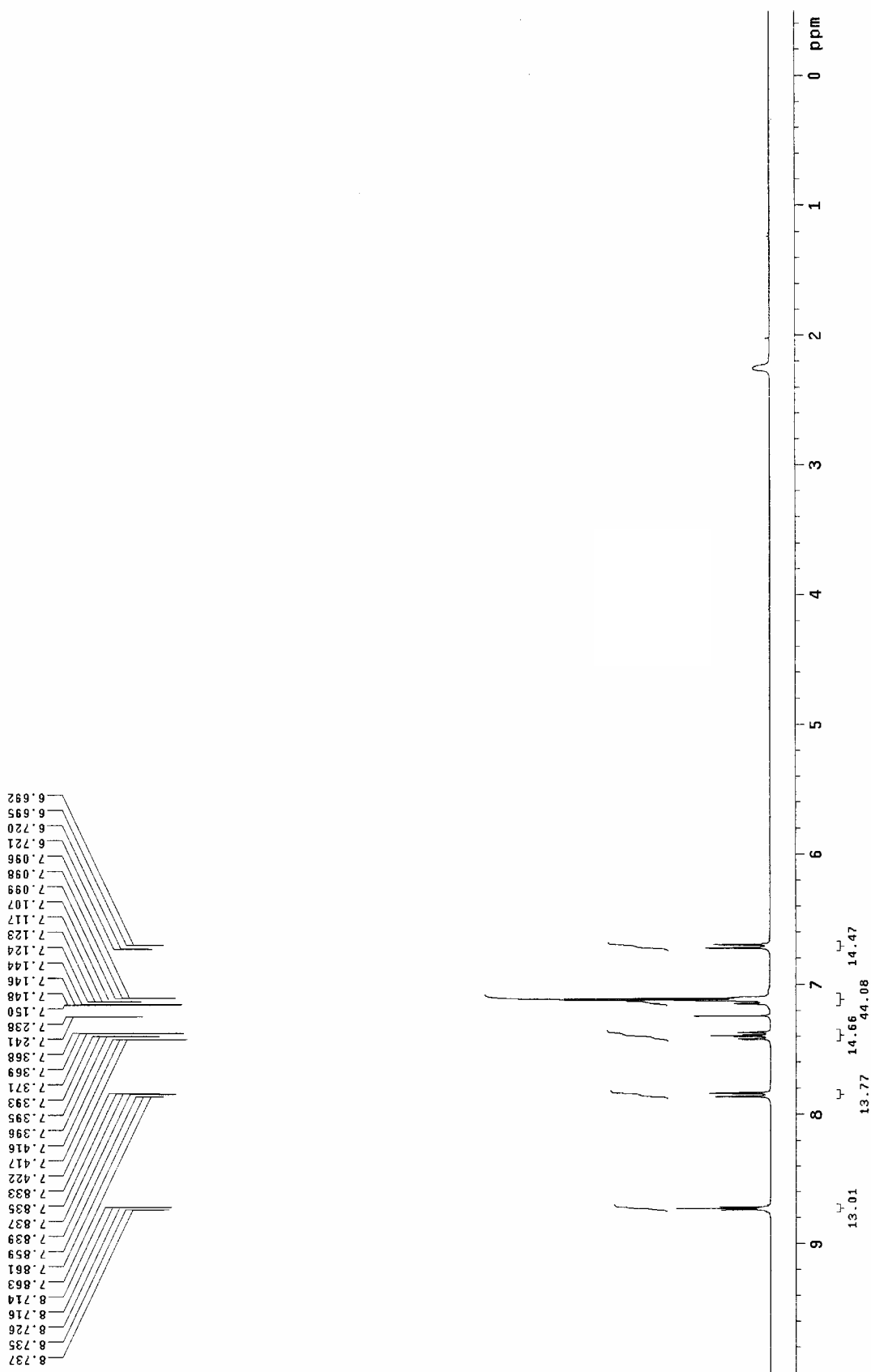
附圖 20. 2-iodobiphenyl, 化合物 B1 的 Mass 圖



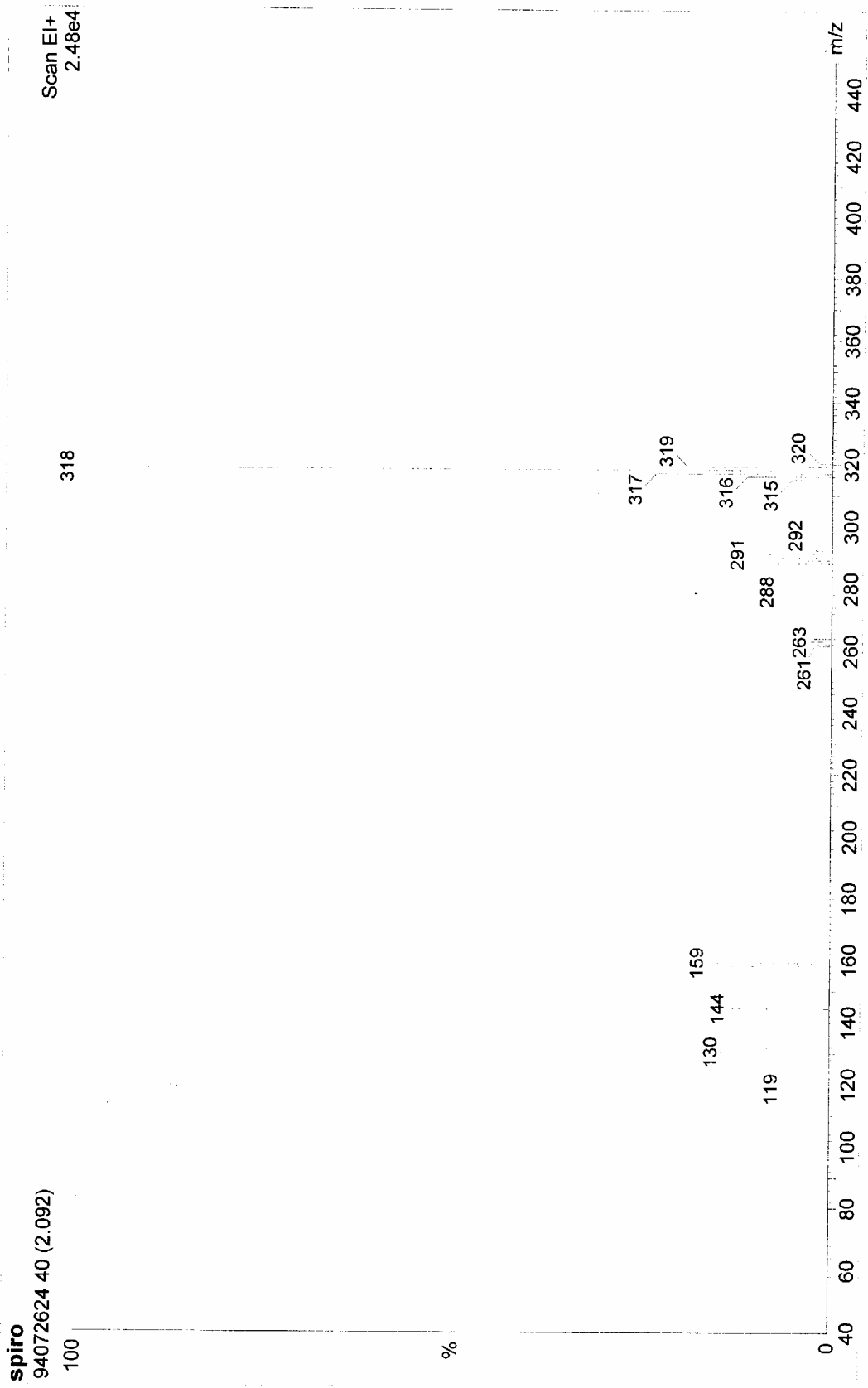
附圖 21. 4,5-diazafluoren-9-one, 化合物 B2 的 ¹H-NMR 光譜圖



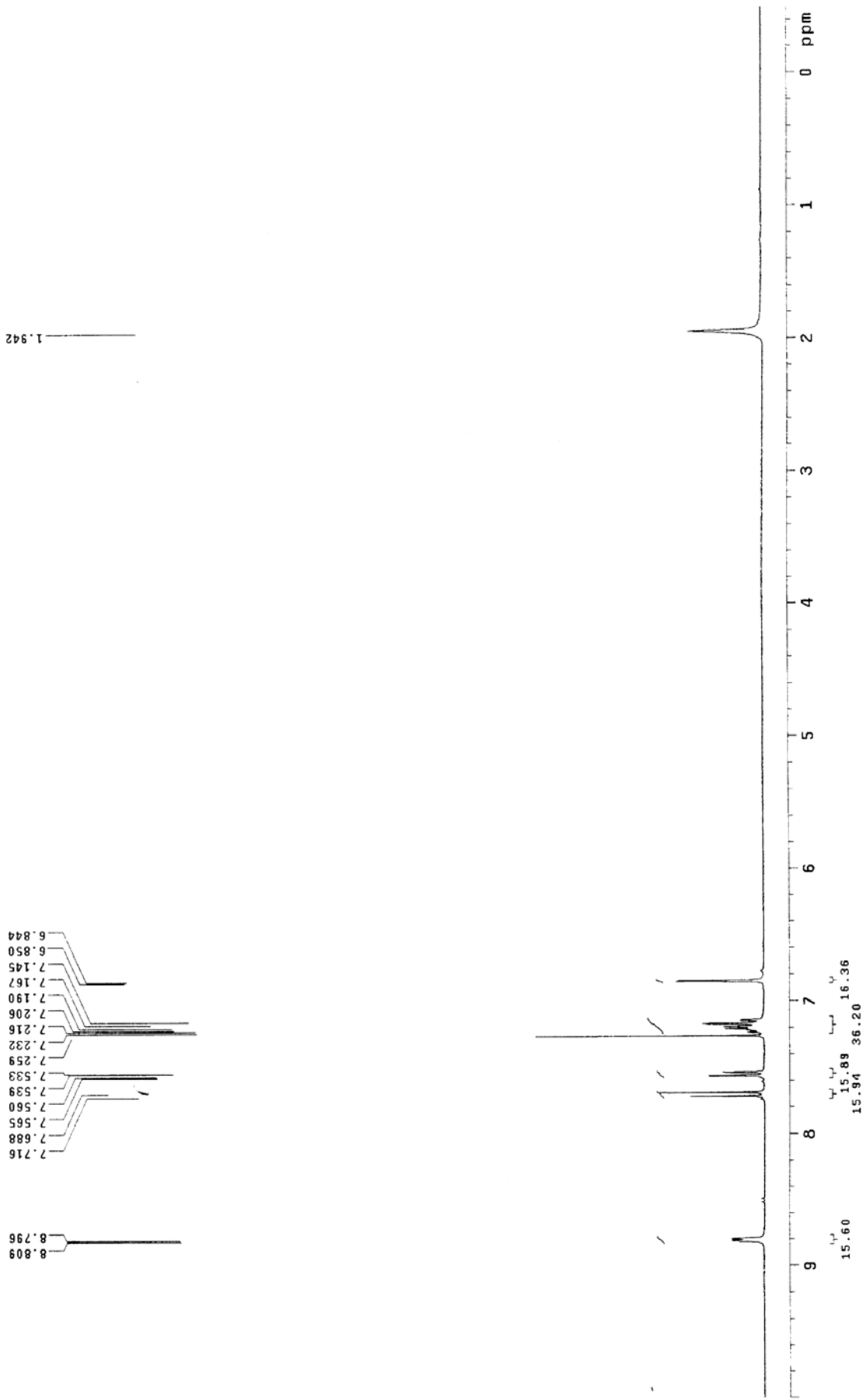
附圖 22. 4,5-diazafluoren-9-one, 化合物 B2 的 Mass 圖



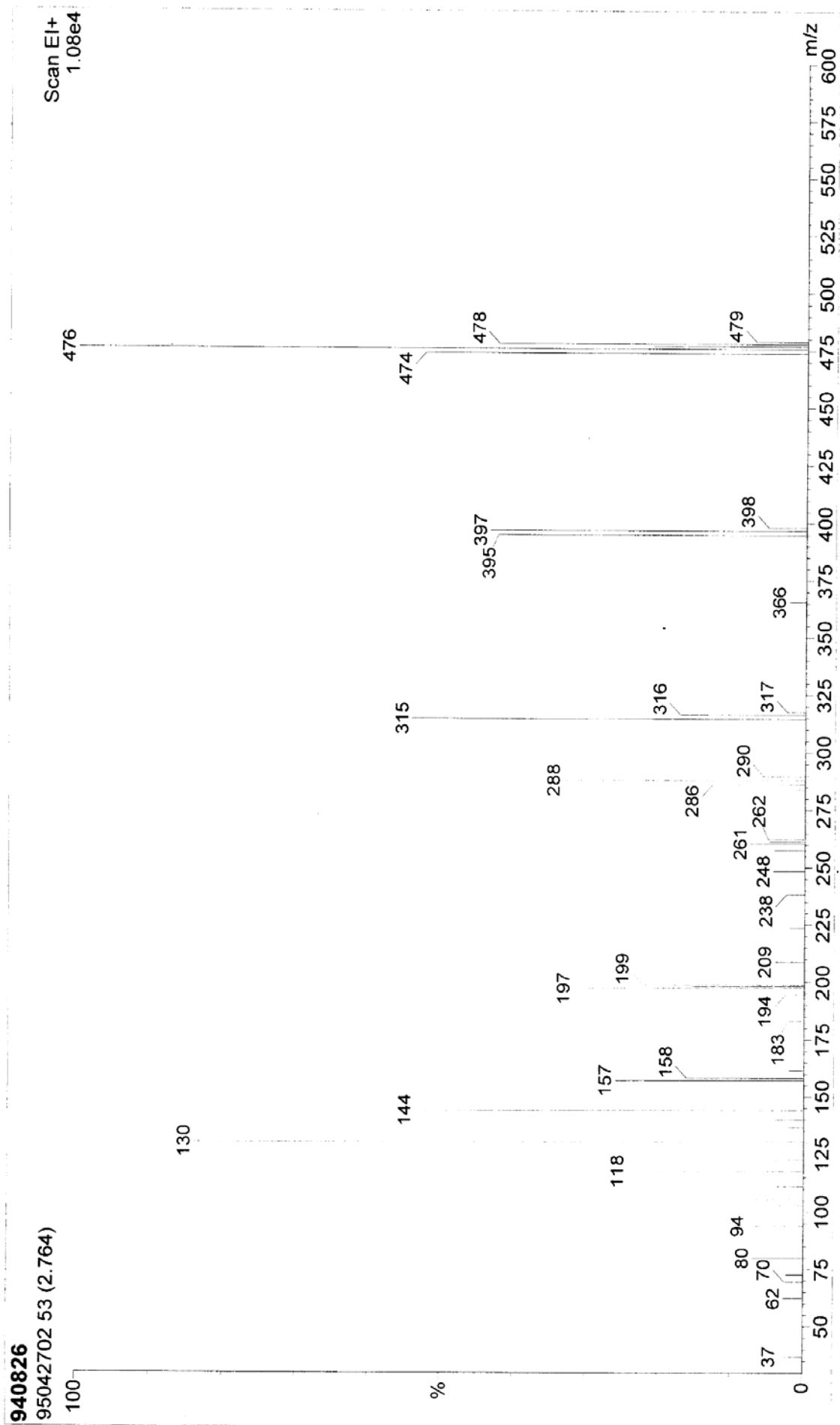
附圖 23. 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene, 化合物 B3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



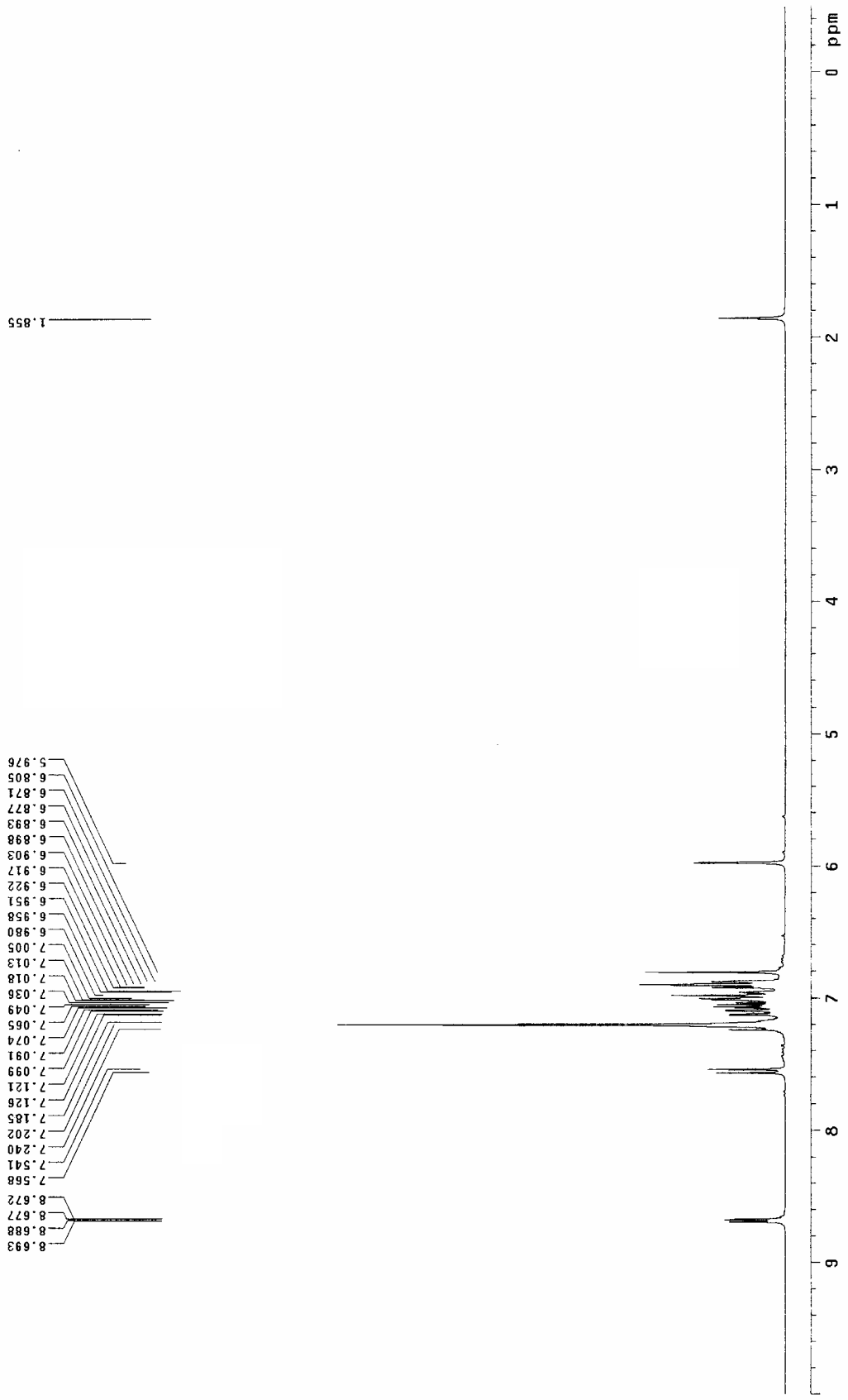
附圖 24. 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene,化合物 B3 的 Mass 圖



附圖 25. 4,5-diaza-2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene, 化合物 B4 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

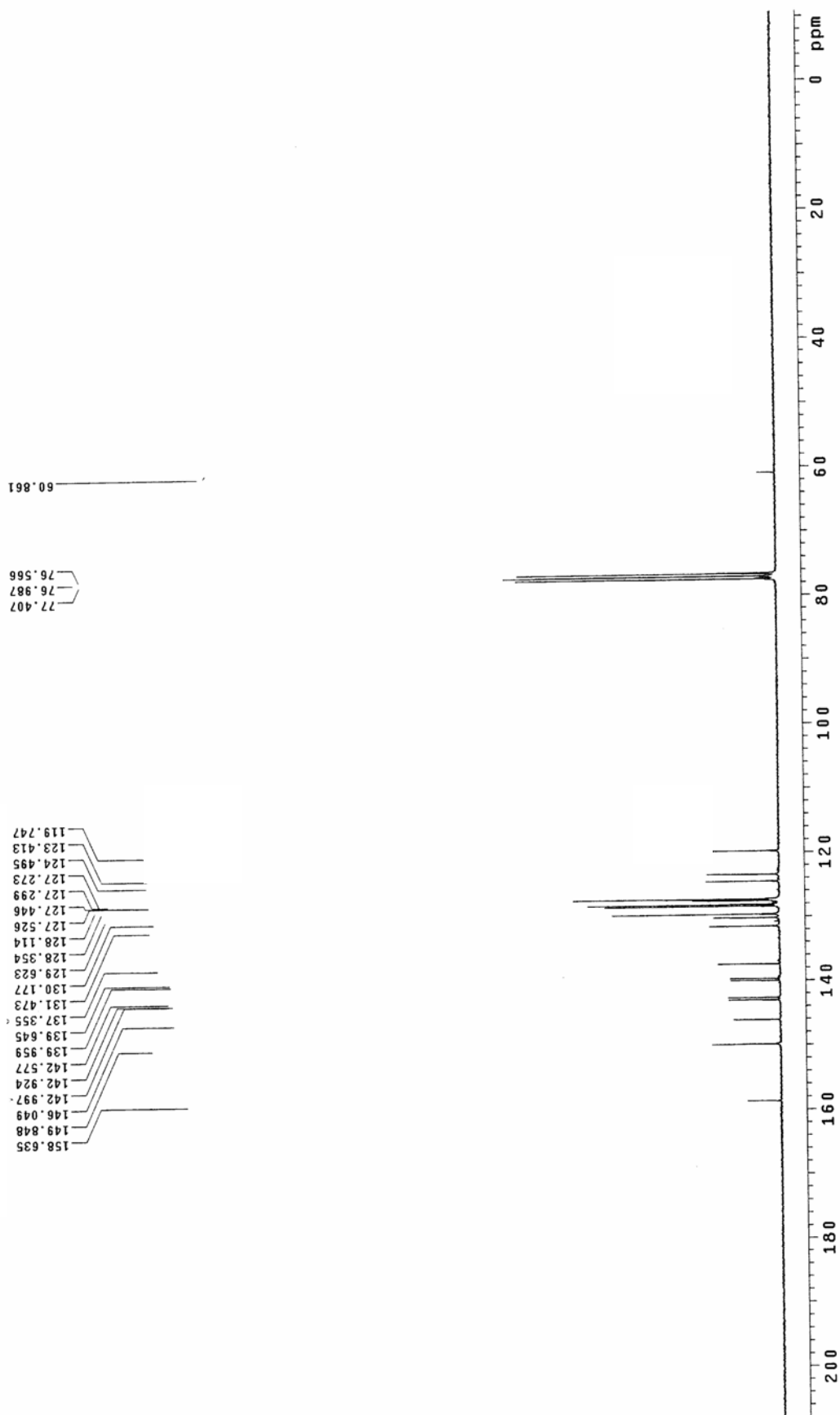


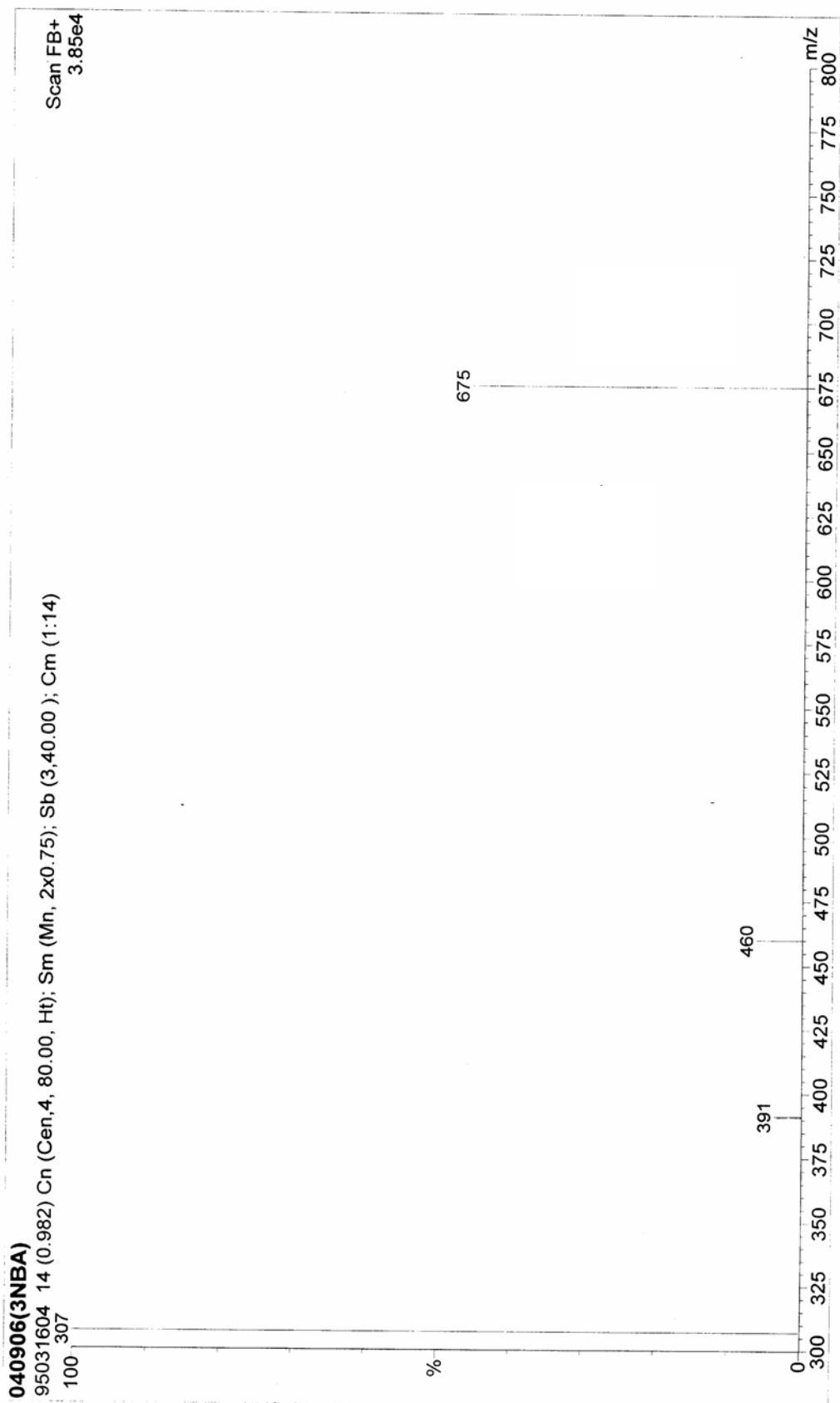
附圖 26. 4,5-diaza-2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorene, 化合物 B4 的 Mass 圖



附圖 27. 化合物 DPVSBPy 的 ¹H-NMR 光譜

附圖 28. 化合物 DPVSBPy 的 ^{13}C -NMR 光譜





附圖 29. 化合物 DPVSBPy 的 Mass 圖