

國立交通大學  
應用化學研究所  
碩士論文

**A). Polyfluorene Containing Bipolar Pendent Groups and  
it's Application in Electroluminescent Devices**

具有雙極性側鏈基團聚芴藍光高分子材料於電激發光元件



**B). Highly Efficient Single-Component Polymeric  
White-Light-Emitting Diodes Based on Polyfluorene with  
Benzoselenadizole Moieties**

高效率單一成分白光聚芴高分子材料衍生物的合成與研究

研究生：簡辰翰

指導教授：許慶豐 博士

中華民國 九十五年 六月

## 謝誌

首先，非常感謝我的指導教授許慶豐老師，在我大二升大三的那個暑假讓我加入了這個研究團隊。老師不僅在學術研究上給予我細心的指導並且時常鼓勵我保有著積極與負責的實驗態度，讓我在這四年當中獲益良多。同時感謝中央研究院化學所陳錦地老師與清華大學化學所季昀老師前來參加我的口試，並且給予我指導與鼓勵，使得論文更加的完整。

感謝實驗室吳芳奕學長的指導，另外江志隆學長、周嘉宏學長、張耀德學長、陳靜馨學姊、吳昶慶學長、黃豐貿學長、劉漢康學長、蘇惠真學姊、施秉彝學長、陳冠宇學長的指導以及袁茂川同學、王志翔同學、莊莒瑛同學的互相勉勵，陳璟昆學弟的幫忙以及 NMR 室張秋景小姐與 Mass 室李蘊明小姐與其他系上許多同學們的協助。

最後，我要特別感謝家人在生活上的支持與雅嫻的陪伴，使我能夠順利的完成我碩士的學位，在此將我的努力與成果與大家分享。

# 具有雙極性側鏈基團聚萘藍光高分子材料於電激發光元件的應用

簡辰翰 許慶豐\*

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

具有剛硬雙極性側鏈的高效率藍光聚萘高分子材料已成功被合成，藉由在fluorene的 9 號碳位置導入了有利於傳輸電子的oxdiazole片段與利於傳輸電洞的triphenylamine片段所結合的TPAOXD，不僅增加電荷注入與傳輸能力，同時提高材料的熱穩定性質( $T_g$ : 186 °C)。在氮氣環境下，150 °C加熱處理後，仍然沒有發現分子堆疊與形成激發複合體的現象。最後，製作以PF-TPAOXD為發光層的元件結構，得到最大的外部量子效率為 1.43 %，出現在亮度為 137 cd/m<sup>2</sup>與操作電壓為 6.5 V的情況下。另外，更進一步的將PF-TPAOXD作為主發光材料搭配紅色磷光材料Os(fppz)的元件結構，得到最大的外部量子效率為 7.33 %，出現在亮度為 1747 cd/m<sup>2</sup>與操作電壓為 12.5 V的情況下。

# **Polyfluorene Containing Bipolar Pendent Groups and its Application in Electroluminescent Devices**

Chen-Han, Chien, Ching-Fong, Shu<sup>\*</sup>

*Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsin-Chu,  
Taiwan, 30035, Republic of China*

## **ABSTRACT**

Blue-light-emitting polyfluorene derivatives (PF-TPAOXD) with bulky bipolar pendent groups at C-9 position has been synthesized. The combination of electron-deficient oxadiazole and electron-rich triphenylamine affords a highly efficient light-emitting material by improving charge injection and transport in electroluminescent device. In addition, this polymer possesses thermally stable characteristics ( $T_g$ : 186 °C); no aggregates and excimers were observed even after being annealed at 150 °C under nitrogen for 20 h. The maximum external quantum efficiency of electroluminescent device using this polymer as the emitting layer is 1.43 % (at a brightness of 137 cd/m<sup>2</sup> with driving voltage of 6.5 V). Furthermore, red-emitting device using PF-TPAOXD as the host matrix and red electrophosphorescent material Os(fppz) at the dopant device reached a maximum external quantum efficiency of 7.33 % (at a brightness of 1747 cd/m<sup>2</sup> with driving voltage of 12.5 V).

# 高效率單一成分白光聚萘高分子材料衍生物的合成與研究

簡辰翰 許慶豐\*

國立交通大學應用化學研究所

## 摘要

高效率單一成分白光聚萘高分子材料(TOF-BSeD0.70)已成功的被合成，利用化學鍵結的方式將微量橘光發光片段benzoselenadiazole (BSeD)導入PF-TPA-OXD主鏈。發現當BSeD含量為 0.7 mol %時達到同時具有藍色與橘色放光的白光高分子。其熱穩定表現和PF-TPA-OXD一樣出色。以此高分子的有機電激發光元件有著白色的放射(0.33, 0.33)並且不隨操作電壓不同而改變。最大的外部量子效率為 1.54 %出現在亮度為 394 cd/m<sup>2</sup>與操作電壓為 10 V 的情況下。

# Highly Efficient Single-Component Polymeric White-Light-Emitting Diodes Based on Polyfluorene with Benzoselenadizole Moieties

Chen-Han, Chien, Ching-Fong, Shu<sup>\*</sup>

*Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsin-Chu, Taiwan, 30035, Republic of China*

## ABSTRACT

A highly efficient single-component white-light-emitting fluorene based copolymer (TOF-BSeD0.70) has been synthesized by chemically doped small amount of orange chromaphor benzoselenadizole (BSeD) onto PF-TPA-OXD backbones. The appropriate unit ratio was found with 0.7 mol % BSeD in resulting polymer to achieve white-lighting-emission consisting of both blue-emitting and orange-emitting moieties. Thermal behavior of these polymers are relatively stable as PF-TPA-OXD. A light-emitting device based on this exhibits a voltage-independent and stable white-light emission (0.30, 0.36). The maximum external quantum efficiency of a single layer device using this copolymer as the emitting layer is 1.54 % (at a brightness of 394 cd/m<sup>2</sup> with driving voltage of 10 V).

## 目 錄

謝誌 .....	i
摘要 .....	ii
目 錄 .....	vi
圖目錄 .....	viii
表目錄 .....	x
附圖目錄.....	xi

## A 部分

第一章 序論.....	1
1-1. 前言 .....	1
1-2. Polyfluorene 在有機電激發光元件的簡介 .....	3
1-3. 研究動機 .....	6
第二章 實驗.....	9
2-1. 藥品 .....	9
2-2. 使用儀器 .....	10
2-3. 合成部份 .....	13
第三章 結果與討論.....	23
3-1. 合成部份 .....	23
3-1-1. 單體合成.....	23
3-1-2. 高分子合成.....	24
3-2. 性質測量 .....	27
3-2-1. 聚合物分子量 (GPC) .....	27
3-2-2. 熱穩定性 (TGA & DSC).....	27
3-2-3. 溶解度測試.....	29
3-2-4. 光學性質 (UV-Vis & PL) .....	30
3-2-5. 薄膜熱穩定性值 (Thermal annealing).....	37
3-2-6. 電化學實驗 (CV).....	38
3-3. 元件製成與電激發光性質 (EL).....	40
第四章 結論.....	47
參考文獻.....	48

## B 部分

第一章 序論.....	51
1-1. 前言 .....	51
1-2. 白光有機電激發光元件的簡介 .....	54
1-3. 研究動機 .....	58
第二章 實驗.....	62
2-1. 藥品 .....	62
2-2. 合成部份 .....	65
第三章 結果與討論.....	70
3-1. 合成部份 .....	70
3-1-1. 單體合成.....	70
3-1-2. 高分子合成.....	71
3-2. 性質測量 .....	74
3-2-1. 聚合物分子量 (GPC) .....	74
3-2-2. 熱穩定性 (TGA & DSC).....	74
3-2-3. 溶解度測試.....	78
3-2-4. 光學性質 (UV-Vis & PL) .....	79
3-2-5. 感應耦合電漿質譜分析 (ICP-MS).....	85
3-2-6. 電化學實驗 (CV).....	86
3-3. 元件製成與電激發光性質 (EL).....	88
第四章 結論.....	94
參考文獻.....	95



## 圖 目 錄

圖 A-1 由英國劍橋 Cavendish 實驗室所發表以 PPV 為發光層的黃綠光元件 .....	2
圖 A-2 由 Klaus Müllen 團隊於 <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2001 所發表以樹枝狀枝鏈降低分子鍊間的堆疊 .....	2
圖 A-3 由 Klaus Müllen 團隊於 <i>Adv. Mater.</i> 2002 所發表具有利於電洞注入的 triphenyl-amine 的 polyfluorene .....	3
圖 A-4 由 Yong Cao 團隊於 <i>Macromolecules</i> 2003 所發表具有 benzoselenadiazole 的 polyfluorene .....	3
圖 A-5 Fluorene 分子在 9 號碳的位置有著便利於進行不同取代的能力 .....	4
圖 A-6 文獻中常見的 polyfluorene，並且在 9 號碳的位置有著直鏈烷基取代 .....	4
圖 A-7 本實驗室於 <i>Chem. Mater.</i> 2003 所發表的具有 OXD 片段的 PF-OXD .....	5
圖 A-8 本實驗室於 <i>Macromolecules.</i> 2003 所發表的同時具有 TPA 以及 OXD 片段的 PF-TPA-OXD .....	5
圖 A-9 由 Chin-Ti Chen 團隊於 <i>Adv. Mater.</i> 2001 發表同時具有 TPA 以及 OXD 所組成片段的 Ph <sub>3</sub> Si(PhTPAOXD) .....	7
圖 A-10 利用 FTPAOXD 與 POF 來做 UV-Vis 和 PL 實驗 .....	7
圖 A-11 FTPAOXD 與 POF 的 UV-Vis 和 PL 疊圖 .....	8
圖 A-12 PF-TPAOXD 之 TGA 圖 .....	28
圖 A-13 PF-TPAOXD 之 DSC 圖 .....	28
圖 A-14 PF-TPAOXD 與 FTPAOXD 之吸收/放射/激發光譜圖 .....	32
圖 A-15 PPV-PP 之 Luminance efficiency 及亮度對電流密度圖 .....	39
圖 A-16 PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M)、POF ( $5 \times 10^{-7}$ M) 與 FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M) in THF 之個別吸收光譜圖 .....	33
圖 A-17 PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M)、POF ( $5 \times 10^{-7}$ M) 與 FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M) in THF 之個別放射光譜圖 .....	33
圖 A-18 PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M) 與 POF ( $5 \times 10^{-7}$ M) + FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M) in THF 吸收光譜加成圖比較 .....	34
圖 A-19 PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M) 與 POF ( $5 \times 10^{-7}$ M) + FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$ M) in THF 放射光譜加成圖比較(excited at 370 nm) .....	34
圖 A-20 PF-TPAOXD 薄膜熱穩定性比較 .....	37
圖 A-21 POF 薄膜熱穩定性比較 .....	37
圖 A-22 PF-TPAOXD 之薄膜態 CV 圖 .....	39
圖 A-23 Device I 之元件結構與能階圖 .....	40
圖 A-24 Device I 之 I-V-L 圖，內插：PL 與 EL 疊圖 .....	42
圖 A-25 Device I 之 EQE-I-LE 圖 .....	42
圖 A-26 Device II 之元件結構與能階圖 .....	44
圖 A-27 紅色磷光材料 Os(fppz) 與藍色螢光材料 POF .....	44
圖 A-28 Device II 之 I-V-L 圖，內插：POF 與 PF-TPAOXD 疊圖 .....	45

圖 A-29 Device II 之之 EQE-I-PE 圖 .....	45
圖 B-1 由 Akiyoshi Mikami 等人於 <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> 2005 發表，將 OLED 製作於塑膠基板上.....	51
圖 B-2 由 Stephen R. Forrest 團隊於 <i>Adv. Mater.</i> 2004 發表提生效能的 WOLED 照明元件；彩色濾光片法的 OLED 顯示器雛形 .....	52
圖 B-3 WOLED 的效率近年來以驚人的速度成長，幾乎表現的與一般螢光燈管一樣出色 .....	52
圖 B-4 三成分系(紅、藍、綠)所組成的三波段白光；二成分系(藍、黃橘)所組成的雙波段白光.....	53
圖 B-5 由 Chin-Ti Chen 團隊發表於 <i>Org. Electr.</i> 2006 多層螢光發光層的 WOLED .....	54
圖 B-6 由 Jing-Hua Niu 等人發表於 <i>J. Phys. D.</i> 2005 單層螢光發光層的 WOLED.....	54
圖 B-7 由 Shizuo Tokito 團隊於 <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2003 發表多層發光層所形成的 WOLED .....	55
圖 B-8 由 Stephen R. Forrest 團隊於 <i>Adv. Mater.</i> 2004 發表單一有機發光層共蒸鍍有機金屬錯合物元件的 WOLED .....	55
圖 B-9 由 Junji Kido 團隊於 <i>Appl. Phys. Lett.</i> 1993 發表將不同顏色的 dye 摻混於 PVK 中所形成的 WOLED .....	56
圖 B-10 由 Stephen R. Forrest 團隊於 <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2002 發表的由 PVK 摻混 R、G、B 三種金屬錯合物所形成的 WOLED.....	56
圖 B-11 由 Macro Mazzeo 等人發表於 <i>Adv. Mater.</i> 2005.的單一成分白光的有機分子 ....	57
圖 B-12 由 Lixiang Wang 團隊發表於 <i>Adv. Mater.</i> 2005.的單一成分三波段白光的有機高分子.....	57
圖 B-13 由 Lixiang Wang 團隊發表於 <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2005.的單一成分雙波段白光的有機高分子.....	57
圖 B-14 由 Hong-Ku Shim 團隊發表於 <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2005.的單一成分三波段白光的有機高分子.....	58
圖 B-15 由 Lixiang Wang 團隊發表於 <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2006.的單一成分雙波段白光的有機高分子.....	58
圖 B-16 由本實驗室發表於 <i>Macromolecules</i> 2003.的高效率藍光有機高分子 PF-TPA-OXD .....	59
圖 B-17 由 Yong Cao 團隊發表於 <i>Macromolecules</i> 2005.的 BSeD 形成黃橘光共軛高分子 .....	59
圖 B-18 由本實驗室發表的 TOF-BSeD5.0 以 PF-TPA-OXD 為主體黃橘光的共軛高分子 .....	60
圖 B-19 根據 PF-TPA-OXD 與 TOF-BSeD5.0 的元件數據結果，當 BSeD 的含量適當時，TOF-BSeD 將有機會形成白光放射 .....	61
圖 B-20 TOF-BSeD0.25 之 TGA 圖 .....	75
圖 B-21 TOF-BSeD0.70 之 TGA 圖 .....	75

圖 B-22 TOF-BSeD0.25 之 DSC 圖 .....	76
圖 B-23 TOF-BSeD0.50 之 DSC 圖 .....	76
圖 B-24 TOF-BSeD0.50 之 DSC 圖 .....	77
圖 B-25 TOF-BSeD0.70 之 DSC 圖 .....	77
圖 B-26 PF-TPA-OXD、TOF-BSeD 與 FBSeDF 的溶液吸收/放射光譜 .....	80
圖 B-27 PF-TPA-OXD、TOF-BSeD 與 FBSeDF 的薄膜固態吸收/放射光譜 .....	81
圖 B-28 TOF-BSeD 的薄膜固態吸收/放射/激發光譜 .....	83
圖 B-29 TOF-BSeD0.25、TOF-BSeD0.50、TOF-BSeD0.70 之薄膜態 CV 圖 .....	87
圖 B-30 Device I 之元件結構與能階圖 .....	88
圖 B-31 TOF-BSeD0.70 (1 wt) 的 PL 與 EL 疊圖 .....	90
圖 B-32 TOF-BSeD0.70 (1.2 wt) 的 PL 與 EL 疊圖 .....	90
圖 B-33 TOF-BSeD0.70 (1 wt, 1.2 wt) 的元件 I-V-L 圖 .....	91
圖 B-34 TOF-BSeD0.70 (1 wt%, 1.2 wt%) 的元件 EQE-I-PE 圖 .....	91
圖 B-35 TOF-BSeD0.70 (1 wt) 的元件 V-CIE 與 V-EL 圖 .....	92
圖 B-36 TOF-BSeD0.70 (1.2 wt) 的元件 V-CIE 與 V-EL 圖 .....	92

### 表 目 錄

表 A-1 PF-TPAOXD 之分子量 .....	27
表 A-2 PF-TPAOXD 之熱性質數據分析表 .....	29
表 A-3 PF-TPAOXD 之溶解度測試 .....	29
表 A-4 PF-TPAOXD、POF 與 FTPAOXD 之光學組成與製備濃度表 .....	31
表 A-5 PF-TPAOXD 與 FTPAOXD 之 UV-Vis 吸收與 PL 放射量測表 .....	32
表 A-6 PF-TPAOXD 與 FTPAOXD 之相對量子效率 .....	36
表 A-7 PF-TPAOXD 之能階電位表 .....	40
表 A-8 Device I 之元件表現 .....	43
表 A-9 Device II 之元件表現 .....	46
表 B-1 TOF-BSeD 系列之分子量 .....	74
表 B-2 TOF-BSeD 系列之熱性質數據分析表 .....	78
表 B-3 TOF-BSeD 系列之溶解度測試 .....	78
表 B-4 TOF-BSeD、PF-TPA-OXD 與 FBSeDF 之 UV-Vis 吸收/放射量測表 .....	83
表 B-5 TOF-BSeD 系列之相對量子效率 .....	84
表 B-6 TOF-BSeD 系列之 Se 含量百分比 .....	86
表 B-7 PF-TPA-OXD、TOF-BSeD 系列與 FBSeDF 之能階電位表 .....	86
表 B-8 TOF-BSeD0.70 (1 wt %, 1.2 wt %) 的元件數據 .....	93

## 附圖目錄

附圖 1. 化合物A1 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	100
附圖 2. 化合物A1 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	101
附圖 3. 化合物 A1 之 EI-Mass 圖譜.....	102
附圖 4. 化合物A2 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	103
附圖 5. 化合物A2 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	104
附圖 6. 化合物 A2 之 EI-Mass 圖譜.....	105
附圖 7. 化合物A3 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	106
附圖 8. 化合物A3 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	107
附圖 9. 化合物 A3 之 EI-Mass 圖譜.....	108
附圖 10. 化合物A4 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	109
附圖 11. 化合物A4 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	110
附圖 12. 化合物 A4 之 EI-Mass 圖譜.....	111
附圖 13. 化合物A5 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	112
附圖 14. 化合物A5 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	113
附圖 15. 化合物 A5 之 EI-Mass 圖譜.....	114
附圖 16. 化合物 A5 之 HR-EI 圖譜.....	115
附圖 17. 化合物A6 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	116
附圖 18. 化合物A6 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	117
附圖 19. 化合物 A6 之 EI-Mass 圖譜.....	118
附圖 20. 化合物 A6 之 HR-EI 圖譜.....	119
附圖 21. 化合物A7 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	120
附圖 22. 化合物A7 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	121
附圖 23. 化合物 A7 之 FAB-Mass 圖譜.....	122
附圖 24. 化合物 A7 之 HR-FAB 圖譜.....	123
附圖 25. 高分子PF-TPAOXD 之 <sup>1</sup> H-NMR 光譜.....	124
附圖 26. 高分子PF-TPAOXD 之 <sup>13</sup> C-NMR 光譜.....	125
附圖 27. 高分子TOF-BSeD0.25 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	126
附圖 28. 高分子TOF-BSeD0.25 之 <sup>13</sup> C-NMR 光譜.....	127
附圖 29. 高分子TOF-BSeD0.50 之 <sup>1</sup> H-NMR光譜.....	128
附圖 30. 高分子TOF-BSeD0.50 之 <sup>13</sup> C-NMR 光譜.....	129
附圖 31. 高分子TOF-BSeD0.70 之 <sup>1</sup> H-NMR 光譜.....	130
附圖 32. 高分子TOF-BSeD0.70 之 <sup>13</sup> C-NMR光譜.....	131

# A 部分

## 高效率藍光高分子材料於有機發光二極體的研究與應用

### 第一章 序論

#### 1-1. 前言

隨著科技的日新月異，人類與電腦之間的接觸更加頻繁，顯示螢幕繼而成為了人類與機械不可或缺的溝通橋樑。近年來，面版市場的需求量快速成長，這股強大的力量也同掀起了面版業革命性的改變，從傳統的陰極射線管(CRT)到現今市面上的電漿(Plasma)與液晶(LCD)顯示器，逐漸邁向了輕、薄的目標。在臺灣、韓國等液晶顯示大廠已邁向大規模的 7.5 代廠，高品質、省電以及高效率的顯示器仍然是眾家投入的共同領域，這其中有機發光二極體(OLED)的出現，想必會是繼液晶面版之後，另一掀起面版革命的新興勢力。

電激發光二極體(LED)的出現對於遍佈在面版業所需要的光電材料而言，已經漸漸取代了傳統的發光材料，利用電荷再結合的方式激發放光所消耗能源是非常節省的。在 1963 年Pope等人<sup>1</sup>首先發現了以數百伏偏壓施予蒽(Anthracene)的晶體而放光，進而得到第一個以有機材料為主的發光二極體雛形後，直到 1987 年才由美國柯達鄧青雲的研究團隊<sup>2</sup>，將有機材料以真空蒸鍍的方式製作成薄膜電激發光元件。1990 年，英國劍橋團隊<sup>3</sup>首先發表了以共軛高分子PPV(poly-



(phenylenevinylene))為發光材料的薄膜電激發光元件，這個發現拓展了高分子材料的發展空間，近二十年來高分子電激發光材料的研究也展現了它不容小覷的實力。

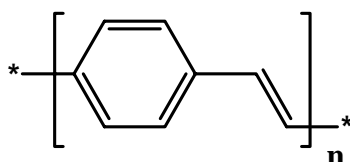


圖 A-1. 由英國劍橋 Cavendish 實驗室所發表以 PPV 為發光層的黃綠光元件

共軛光電高分子材料本身在分子設計工程上具有著相當獨特的變化性，可以利用不同的鍵結形式有效的將不同分子融入同一個母體當中，最常見到的三種形式分別是：

1. 利用在側鏈的形式加入了大型的苯環取代基，有效的防止高分子在固態時因鏈與鏈之間所形成的堆疊而造成元件效率降低<sup>4</sup>。

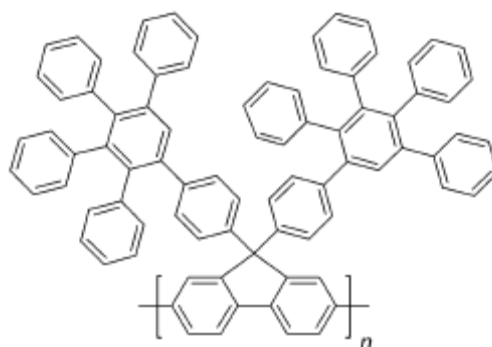


圖 A-2. 由 Klaus Müllen 團隊於 *J. Am. Chem. Soc.* 2001 所發表以樹枝狀枝鏈降低分子鍊間的堆疊

2. 利用在主鏈或側鏈的形式加入了具有幫助電荷注入、傳遞的取代基，有效的幫助電荷注入與傳遞的能力提高元件效率表現<sup>5</sup>。

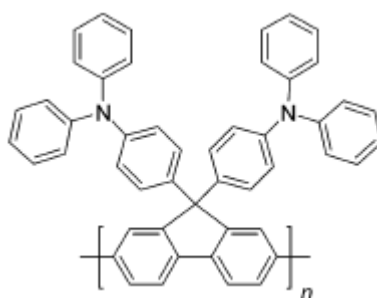


圖 A-3. 由 Klaus Müllen 團隊於 *Adv. Mater.* 2002 所發表具有利於電洞注入的 triphenylamine 的 polyfluorene

3. 藉由在主鏈或側鏈的形式加入了低能量發色團片段，利用主客發光能量轉移的原理得到較高效率元件表現<sup>6</sup>。



圖 A-4. 由 Yong Cao 團隊於 *Macromolecules* 2003 所發表具有 benzoselenadiazole 的 polyfluorene 衍生物

高效率高分子發光材料一直都是本實驗室致力開發的目標，由於在元件的表現上，高分子(PLED)的元件一直不敵小分子(OLED)，高分子藍光元件上最大的外部量子效率~1.5% (小分子~5.0%)<sup>4c,7</sup>，這些結果顯示高分子電激發光的材料與元件上的研究還需要相當的投入，不論改進電荷傳遞不平衡或是高分子純化都是需要進一步去證實的研究方向。

## 1-2. Polyfluorene 在有機電激發光元件的簡介

高分子電激發光材料中，polyfluorene是眾多藍光高分子中相當具

有潛力的高分子二極體材料，不僅在光激發光上具有很好發光的效率，另外在電激發光上的表現也是相當出色。但是在電荷的注入上需要克服著相當的能障，polyfluorene<sup>8</sup>在一般文獻上的記載其HOMO = -5.8 eV與LUMO = -2.1 eV，電洞由陽極ITO/PEDOT(-5.2 eV)<sup>9</sup>注入

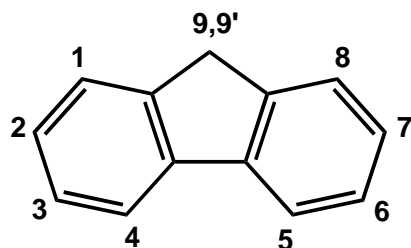


圖 A-5. Fluorene 分子在 9 號碳的位置有著便利於進行不同取代的能力時，得先克服較高的能障( $\sim 0.6$  eV)<sup>5a</sup>，如此結果雖然也可以利用加入不同的電洞注入層而得到改善<sup>10</sup>，但是對於單層元件而言，卻影響了電荷再結合的平衡以及較高的電壓操作。因此，利用不同形式利於氧化的芳香雜環進行取代或以共聚的方式進行聚合，增加電荷注入以及傳遞能力可以有效的提升 polyfluorene 型式的元件效率。另外，polyfluorene 在元件上另一個嚴重的缺陷，本身於固態時分子鏈的堆疊以及在高電壓下因氧化而造成的破壞。如此破壞可以利用加入剛硬

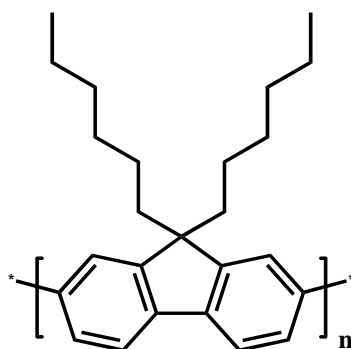


圖 A-6. 文獻中常見的 polyfluorene，並且在 9 號碳的位置有著直鏈烷基取代



的取代基而獲得改善<sup>4a</sup>。

Fluorene是一個在 9 號碳的位置容易進行不同芳香雜環取代的特別分子，在不改變主鏈共軛的情況下增加了polyfluorene在分子設計上的塑性。首先，在Adv. Mater. 2002 由Klaus Müllen團隊發表當中的PTPAF<sup>5a</sup>，成功的改善了電荷注入以及堆疊所產生的問題。在 2003 年本實驗室於Chem. Mater. 發表具有oxadiazole的PF-OXD<sup>5b</sup>，進一步的導入了缺電子的芳香雜環於 9 號碳的位置增加電子的注入與傳遞，同樣的開發出另一個高效率的發光材料。同年本實驗室在Macromolecules 2003，更進一步開發了同時具有多電子的triphenylamine 與缺電子的 oxadiazole 於 polyfluorene 的側鏈，增加電子與電洞

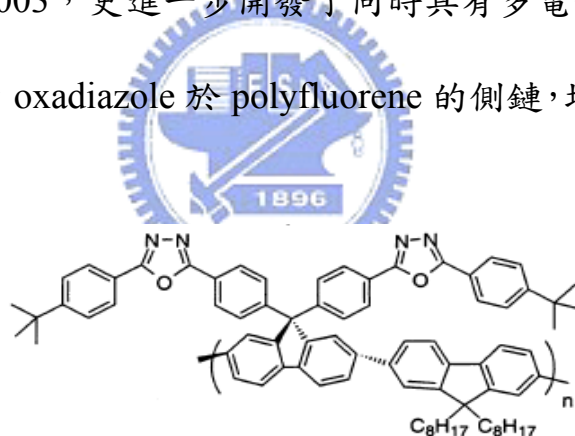


圖 A-7. 本實驗室於 *Chem. Mater.* 2003 所發表的具有 OXD 片段的 PF-OXD

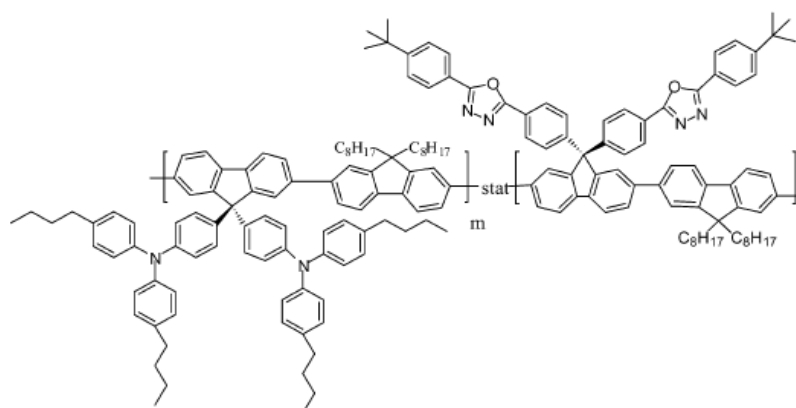


圖 A-8. 本實驗室於 *Macromolecules.* 2003 所發表的同時具有 TPA 以及 OXD 片段的 PF-TPA-OXD

注入以及傳導的能力，得到一高效率的藍光共軛高分子材料 PF-TPA-OXD<sup>5c</sup>。

自從這些以polyfluorene為主體的高效率高分子材料問世以來，越來越多不同的取代基被運用於polyfluorene的側鏈<sup>11</sup>，這些改變提升了元件的效率以及操作時的穩定性。

Polyfluorene 系列的藍光高分子材料至今已經是學術、產業運用廣泛的共軛高分子材料，不僅運用在藍光材料上，更進一步的運用於不同顏色的發光材料、不同形式的螢光、磷光高分子材料，結果表現與 polyfluorene 同樣有著出色的結果表現，可見下一世代的高分子材料當中，polyfluorene 系列的發光材料將會是大家所選的不二人選。



### 1-3. 研究動機

在Adv. Mater. 2001 由中央研究院陳錦地教授<sup>12</sup>所發表的高效率有機藍光材料Ph<sub>3</sub>Si(PhTPAOXD)，發光片段主要來自於由triphenylamine(TPA)與 oxadiazole(OXD)所組成的共軛片段，這樣子的共軛片段藉由電子的 donor(TPA)與電子的 acceptor(OXD)造成光色紅移而得到這個飽和的藍光材料，並且由電化學的實驗結果發現了這個組成的片段並沒有對其原本的氧化(TPA)以及還原(OXD)電位有著顯著的改變，各自的氧化(-5.5 eV)和還原(-2.4 eV)特性。

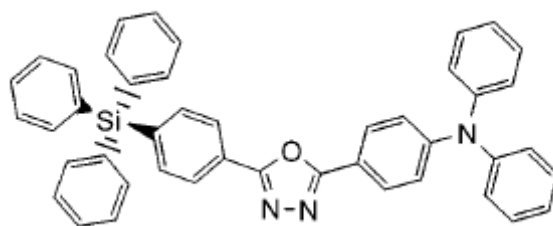


圖 A-9. 由Chin-Ti Chen團隊於*Adv. Mater.* 2001 發表同時具有TPA以及OXD所組成片段的 $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{PhTPAOXD})$

我們預期導入 TPAOXD 由 TPA 與 OXD 組成的共軛片段到 fluorene 9 號碳的位置，作為共軛高分子的聚合單體，這樣子的高分子便同時含有利於電子與電洞注入與傳輸的官能基，簡化合成如 PF-TPA-OXD 需要多步驟的繁雜程序。另一方面，TPAOXD 同時也是一個藍光的發光片段，我們利用 FTPAOXD 這個由本實驗室劉漢康學長所合成的化合物與 POF 去進行 UV-Vis 與 PL 光譜上的測量，發現 POF 的放射與 FTPAOXD 的吸收並沒有重疊，因此能量並不會以 Forster energy transfer 的方式由主鏈轉移至側鏈放光，但是電激發光元件上電荷容易先注入側鏈 TPAOXD 的位置而導致放側鏈的光。預期可以得到一個 polyfluorene 形式的共軛高分子同時兼具利於電荷注入，並且以側鏈形式放光的飽和藍光材料。

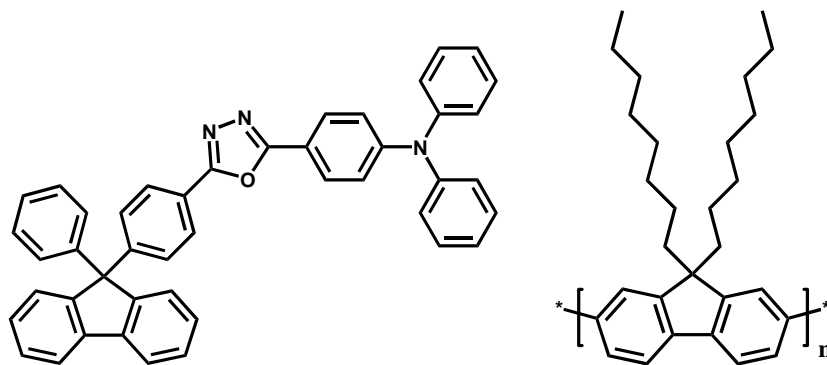


圖 A-10. 利用 FTPAOXD 與 POF 來做 UV-Vis 和 PL 實驗

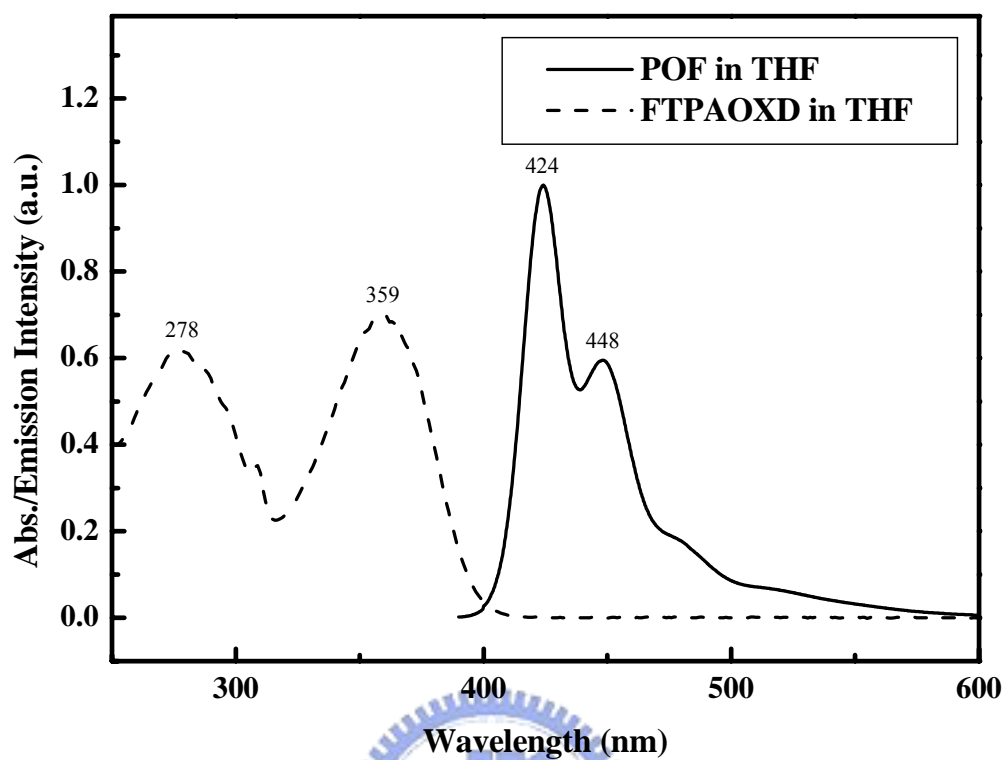


圖 A-11. FTPAOXD 與 POE 的 UV-Vis 和 PL 疊圖

## 第二章 實驗

### 2-1. 藥品部分

diphenylamine	購自 Aldrich
4-fluorobenzaldehyde	購自 ACROS
potassium carbonate	購自 Showa
18-crown-6-ether	購自 TCI
benzene	購自 TEDIA
<i>N,N</i> -dimethyl formamide	購自 TEDIA
hydroxyamine hydrochloride	購自 Showa
pyridine	購自 TEDIA
sodium azide	購自 Rieddel-de Haën
ammonium chloride	購自 Showa
magnesium	購自 Lancaster
toluene	購自 TEDIA
trifluoromethanesulfonic acid	購自 Lancaster
potassium permanganate	購自 Rieddel-de Haën
thionyl chloride	購自 ACROS
aliquat 336	購自 Lancaster
tetrakis(triphenylphosphine) palladium	購自 TCI



bromobenzene	購自 ACROS
benzeneboronic acid	購自 Lancaster
acetone	購自 ECHO

上述所列藥品，不經純化直接使用。溶劑中 toluene 以 calcium hydride 進行純化並蒸餾。其餘的藥品與溶劑皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、TEDIA、聯工等公司。

## 2-2. 使用儀器

### 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 VARIAN INOVA 500 MHz 核磁共振光譜儀、VARIAN UNITY 300 MHz 核磁共振光譜儀與 BRUKER-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。



### 質譜儀 (Mass Spectroscopy, Ms) 與元素分析儀 (Elemental Analysis, EA)

使用交通大學貴重儀器中心的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。成功大學貴重儀器中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer (高效能質譜儀)，以 EI 或 FAB 為游離方法。元素分析儀 (EA) 為交通大學的 HERAEUS CHN-OS RAPID 與成功大學的 Elementar vario EL。

### 薄層色層分析法 (TLC)

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

### 管柱層析法 (Silica Gel)

使用 Merck 製造的 7734 Kieselgel 60 (60~230 mesh ASTM)與 SILICYCLE 製造的 Ultra Pure Silica Gel (70~230 mesh)型矽膠。

### 微量吸管 (Micropipet)

使用 GILSON 製造的 PIPETMAN P200。

### 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

1. 升溫速率：20 °C/min，範圍：30~350 °C，固定 5 min。
2. 降溫速率：50 °C/min，範圍：350~0 °C，固定 5 min。
3. 升溫速率：20 °C/min，範圍：0~350 °C。

### 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA Q500 儀器。

1. 升溫速率：10 °C/min，範圍：30~200 °C。
2. 自然回至 30 °C。
3. 升溫速率：10 °C/min，範圍：30~800 °C。

### 凝膠滲透層析儀 (Gel permeation chromatography, GPC)

使用 Waters 410 Differential Refractometer，Waters 600 Controller，和 Waters 610 Fluid Unit，管柱為 Waters Styragel Column，以 Polystyrene 當標準品，THF 為沖提液。

### 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

## 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy, PL)

使用 Hitachi F-4500 的螢光儀。

## 感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS)

使用 Perkin Elmer , SCIEX ELAN 5000 , 將待測樣品先進行微波消化處理成水溶液方式，再配合載送氣流輸送，經一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，將位於電漿中待分析元素形成單價正離子，再透過真空介面傳輸進入質譜儀，繼而配合質量分析器將各特定荷質比之離子予以分析後，並以電子倍增器加以檢測，進行多元素之定性定量工作。

## 昇華設備

使用 HTF-30SJ 高溫爐。



## 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 W，七賢股份有限公司。

## 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

## 元件測量

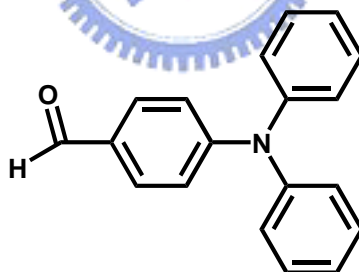
使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。



## 2-2. 合成部分

### 4-(Diphenylamino)benzaldehyde，化合物 A1

架設 50 mL 的雙頸瓶、冷凝管、磁石及 Dean-stark trap。在氮氣系統下將 diphenylamine (8.93 g, 33.7 mmol)、4-fluorobenzaldehyde (4.18 g, 33.7 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.66 g, 33.7 mmol)、18-crown-6-ether (4.43 g, 16.9 mmol)、benzene (15 mL) 置入雙頸瓶中，加入 *N,N*-dimethyl formamide (DMF) (50 mL) 攪拌溶解，反應回流 48 小時。冷卻後，加入 100 mL 的水中，用 ethyl acetate 進行萃取並收集有機層。加入 MgSO<sub>4</sub> 去水，過濾、濃縮、抽乾，得到黃色固體。以 ethyl acetate/hexane = 1/4 進行再結晶純化，烘乾稱重得產物 7.70 g，產率 83.7%。



A1

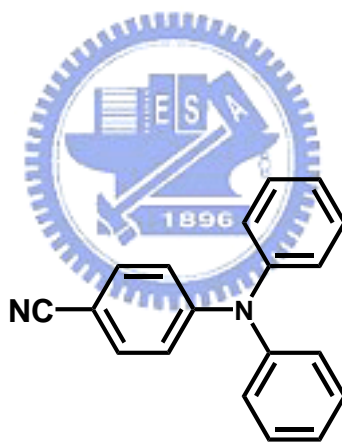
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.02 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.16-7.19 (m, 6H), 7.34 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 7.68 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 9.81 (s, 1H). (附圖 1)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 119.4, 125.2, 126.4, 129.1, 129.8, 131.4, 146.2, 153.4, 190.5. (附圖 2)

GC-MS (m/z, EI) : 273. (附圖 3)

#### 4-(Diphenylamino)benzonitrile , 化合物 A2

在氮氣系統下將化合物 A1 (3.00 g, 11.0 mmol)、hydroxyamine hydrochloride (909 mg, 13.2 mmol)、acetic acid (2.25 g)、pyridine (1.28 g) 置於 25 mL 雙頸瓶中，加入 *N,N*-dimethyl formamide (DMF) (8 mL) 攪拌溶解，反應回流 5 小時。冷卻後，加入 50 mL 的水中，過濾、抽乾。以 hexane/toluene = 1/1 為沖提液做管柱層析分離，得到白色固體。以 ethyl acetate/hexane = 1/4 進行再結晶純化，烘乾稱重得產物 2.13 g，產率 73.1%。



A2

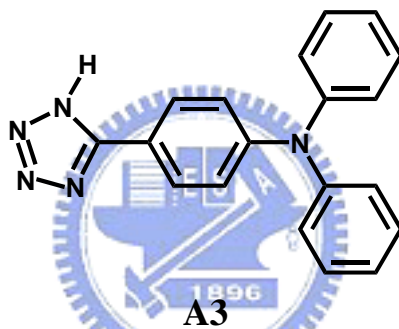
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.97 (d, 2H,  $J = 8.9$  Hz), 7.15 – 7.20 (m, 6H), 7.32 – 7.37 (m, 4H), 7.43 (d, 2H,  $J = 8.9$  Hz). (附圖 4)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  102.4, 119.7, 125.1, 126.1, 129.8, 133.1, 145.9, 151.6. (附圖 5)

GC-MS (m/z, EI) : 270. (附圖 6)

### ***N*-(4-(1*H*-Tetrazol-5-yl)phenyl)-*N*-phenylbenzenamine，化合物 A3**

架設 25 mL 的雙頸瓶、冷凝管及磁石。在氮氣系統下將化合物 A2 (2.00 g, 7.32 mmol)、sodium azide (0.95 g, 14.6 mmol)、ammonium chloride (1.17 g, 21.9 mmol) 置於瓶中，加入 *N,N*-dimethyl formamide (DMF) (15 mL) 攪拌溶解，反應回流 24 小時。冷卻後，加入 100 mL 的水中後，加入 1N 的 HCl (aq)，使 pH 達到 2~3，過濾並且用水清洗，抽乾得到黃色固體，烘乾稱重得產物 1.91 g，產率 83.2 %。



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.03 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 7.10-7.17 (m, 6H), 7.36 (t, 4H,  $J = 7.9$  Hz), 7.88 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz). (附圖 7)

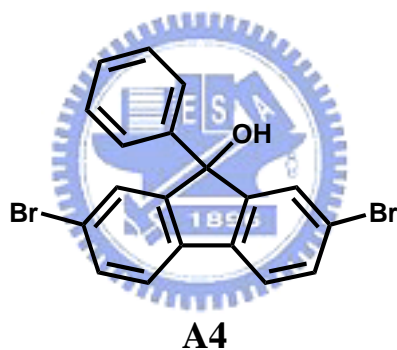
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  116.4, 121.0, 124.4, 125.3, 128.2, 129.9, 146.3, 149.8, 154.8. (附圖 8)

GC-MS ( $m/z$ , EI) : 313. (附圖 9)

### **2,7-Dibromo-9-phenyl-9*H*-9-fluorenol，化合物 A4**

在氮氣系統下將magnesium (1.10 g, 45.3 mmol)置於裝有加液漏斗的 250 mL三頸瓶中，加入的anhydrous diethyl ether (10 mL)攪拌，

室溫下將 bromobenzene (8.37 g, 53.3 mmol) 以 90 mL anhydrous diethyl ether 稀釋後緩緩滴入反應瓶中，並且稍微加熱活化反應，4 小時後，將 2,7-dibromofluorenone (10.0 g, 29.6 mmol) 以固體加料漏斗的方式加入反應瓶中，並加熱回流反應 18 小時。冷卻後，將反應液加入 100 mL 飽和的  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$  中，用 ethyl acetate 進行萃取並收集有機層。加入  $\text{MgSO}_4$  去水，過濾、濃縮、抽乾，得到白色固體。用 hexane/dichloromethane = 4/1 進行再結晶，烘乾稱重得產物 10.3 g，產率 83.7 %。



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.45 (s, 1H), 7.25-7.34 (m, 5H), 7.41-7.42 (m, 2H), 7.48-7.49 (m, 4H). (附圖 10)

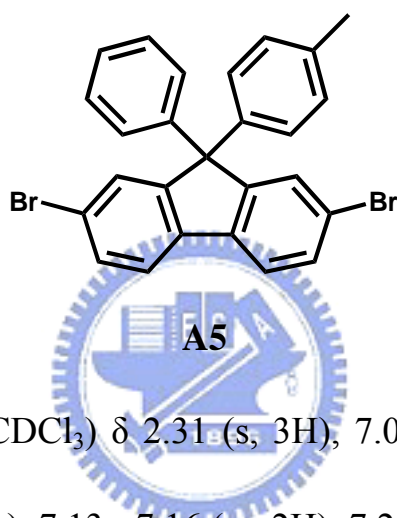
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  83.3, 121.6, 122.5, 125.2, 127.8, 128.3, 128.5, 132.5, 137.5, 141.5, 152.0. (附圖 11)

GC-MS (m/z, EI) : 416. (附圖 12)

### **2,7-Dibromo-9-(4-methylphenyl)-9-phenyl-9H-fluorene , 化合物 A5**

取 50 mL 的雙頸瓶、冷凝管及磁石。在氮氣系統下將化合物 A4

(6.00 g, 14.1 mmol) 置於瓶中，加入 toluene (25 mL) 升溫至 60 °C 攪拌溶解，然後滴加入 trifloromethanesulfonic acid (1.33 mL, 14.4 mmol)，在溫度 120 °C 下回流 2 小時。將反應液加入 50 mL 的飽和 NaHCO<sub>3(aq)</sub> 中，攪拌 2 小時，用 ethyl acetate 進行萃取並收集有機層。加入 MgSO<sub>4</sub> 去水，過濾、濃縮，得到白色固體。用 dichloromethane/hexane = 1/5 進行再結晶，烘乾稱重得產物 6.03 g，產率 80.1 %。



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.31 (s, 3H), 7.03 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.07 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.13 - 7.16 (m, 2H), 7.25 - 7.26 (m, 3H), 7.46 - 7.49 (m, 4H), 7.58 (dd, 2H, *J* = 7.5, 1.2 Hz). (附圖 13)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 21.0, 65.3, 121.5, 121.8, 127.1, 127.8, 127.9, 128.5, 129.2, 129.4, 130.9, 136.9, 138.0, 141.4, 144.5, 153.1. (附圖 14)

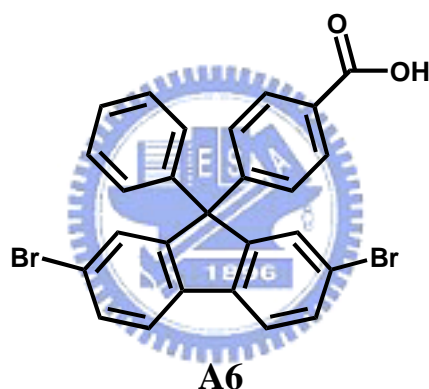
GC-MS (*m/z*, EI) : 490. (附圖 15)

HRMS [*M*<sup>+</sup> + H] : calcd . for C<sub>26</sub>H<sub>19</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub> 488.9853. Found 488.9855. (附圖 16)

Anal. Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> : H, 3.70 ; C 63.70. Found H, 3.75 ; C, 63.42.

#### 4-(2,7-Dibromo-9-phenyl-9H-9-fluorenyl)benzoic acid , 化合物 A6

在氮氣系統下將化合物A5 (4.00 g, 8.16 mmol) 置於 150 mL三頸瓶中，加入pyridine (48 mL)與H<sub>2</sub>O (24 mL)，在外鍋溫度 150 °C下攪拌溶解，然後分四次加入potassium permanganate (12.9 g, 81.6 mmol) 每次加入 3.22 g，加入後將溫度升至回流 24 小時。冷卻後，首先過濾掉黑色的MnO<sub>2</sub>並用熱水清洗，加入 2 N的HCl<sub>(aq)</sub> (100 mL)攪拌兩小時後，然後過濾沈澱，得到白色固體 3.70 g，產率 92.3 %。



<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 7.12 (d, 2H, *J* = 7.0 Hz), 7.23 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.28-7.32 (m, 3H), 7.61-7.65 (m, 4H), 7.86 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.96 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz). (附圖 17)

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 65.2, 121.4, 123.1, 127.4, 127.6, 127.8, 128.7, 128.8, 129.7, 129.8, 131.3, 137.8, 143.7, 149.1, 152.0, 166.9. (附圖 18)

GC-MS (*m/z*, EI) : 520. (附圖 19)

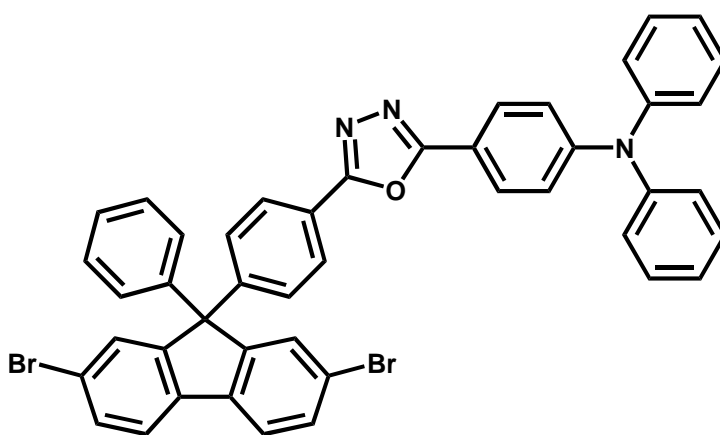
HRMS [*M*<sup>+</sup> + H] : calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>17</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 518.9595. Found 518.9592.

(附圖 20)

Anal. Calcd. for  $C_{26}H_{16}Br_2O_2$ : H, 3.11; C 60.24. Found H, 3.68; C, 60.33.

### Monomer , 單體 A7

在氮氣系統下將化合物A6 (1.00 g, 1.90 mmol) 置於 25 mL 雙頸瓶中，加入 thionyl chloride (10 mL)，回流反應 4 小時，然後再降回室溫，以減壓蒸餾的方式去除 thionyl chloride。將化合物A3 (595 mg, 1.90 mmol) 加入反應瓶中，並加入 pyridine (6 mL) 攪拌溶解，加熱至回流反應 4 小時。冷卻後，加入 20 mL 水中，用 dichloromethane 進行萃取並收集有機層。加入  $MgSO_4$  去水，過濾、濃縮，得到棕色固體粗產物。利用管柱層析分離進行純化，以 dichloromethane 做沖提液，得到黃色固體烘乾稱重得產物 900 mg，產率 60.1%。



Monomer , A7

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.09-7.17 (m, 10H), 7.29-7.34 (m, 9H),

7.51-7.53 (m, 4H), 7.62 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz), 7.90 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz),  
8.00 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz). (附圖 21)

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  66.3, 116.6, 121.8, 122.5, 122.7, 123.8,  
125.1, 126.4, 127.8, 128.2, 128.6, 128.7, 129.3, 129.5, 130.0, 130.3,  
132.0, 138.8, 144.4, 147.3, 149.0, 151.7, 152.9, 164.3, 165.3. (附圖 22)

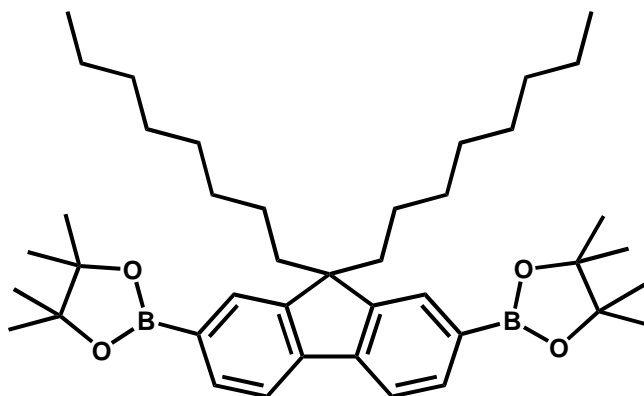
GC-MS ( $m/z$ , FAB) : 787.2(附圖 23)

HRMS [ $\text{M}^+$ ] : calcd. for  $\text{C}_{45}\text{H}_{29}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_3\text{O}$  787.0658. Found 787.0654.

(附圖 24)

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}$  : H, 3.75 ; C, 68.78 ; N, 5.35. Found H,  
3.77 ; C, 68.37 ; N, 5.34.

**2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene**  
ne , 單體 A8



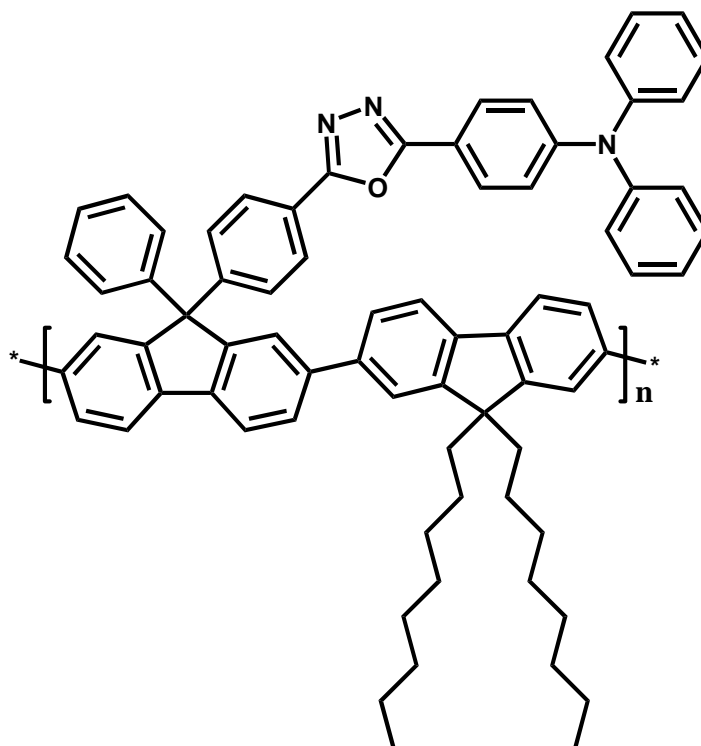
**Monomer , A8**

由實驗室袁茂川同學提供。



## 高分子，PF-TPAOXD

取 25 mL 的雙頸瓶，在氮氣系統下將單體A7 (300 mg, 0.38 mmol)、單體A8 (245 mg, 0.38 mmol)加入反應瓶，同時加入 $K_2CO_3(aq)$  (2.0 M, 0.72 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)與toluene (1.45 mL)。在外鍋 60 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，10 分鐘後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium 並且升溫至外鍋 100~110 °C 反應 48 小時後，冷卻至室溫，加入bromobenzene (126 mg, 0.80 mmol)升溫至外鍋 100~110 °C，反應 12 小時。之後再一次冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid (163 mg, 0.80 mmol)，升溫至外鍋 100~110 °C，反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用water/methanol = 3/7 進行再沈澱，過濾抽乾後再利用methanol進行兩次再沈澱，最後以熱丙酮進行Soxhlet連續萃取清洗 24 小時。烘乾稱重得產物 209 mg，產率 74.8 %。



**PF-TPAOXD**

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.74-0.81 (m, 10H), 1.07-1.14 (m, 20H), 2.02 (br, 4H), 7.08-7.16 (m, 8H), 7.29-7.32 (m, 7H), 7.38 (d, 2H,  $J = 7.0$  Hz), 7.53-7.54 (m, 6H), 7.71-7.74 (m, 6H), 7.90-7.93 (m, 4H), 8.05 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz). (附圖 25)

$^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.4, 22.8, 24.2, 29.5, 30.3, 32.0, 40.6, 55.6, 66.1, 116.3, 120.4, 121.0, 121.4, 121.7, 123.0, 124.7, 125.0, 126.0, 126.5, 127.3, 127.5, 128.3, 128.6, 129.0, 129.3, 129.9, 139.3, 140.2, 140.4, 141.8, 145.6, 147.0, 151.3, 151.8, 152.1, 164.1, 164.9. (附圖 26)

Anal. Calcd. for  $\text{C}_{74}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}$ : H, 7.03; C, 87.27; N, 4.13. Found H, 7.18; C, 87.63; N, 3.65.

## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部分

#### 3-1-1. 單體合成

反應流程如Scheme 1 所示，單體A7 的合成步驟則是參照發表於 Chem. Mater. 1997 與 Adv.Mater. 2001 的文獻<sup>12,13</sup>。首先，將 diphenylamine 與 4-fluorobenzaldehyde 在鹼性的條件下進行反應並且架設了 Dean-stark trap 進行脫水的步驟，得到化合物 A1。接著將化合物 A1 與 hydroxyamine hydrochloride 反應，得到化合物 A2 之後，再與 sodium azide 進行環化反應得到具有 tetrazole 的化合物 A3。

另外，將 2,7-dibromofluorenone 利用製備成 Grignard 試劑的 bromobenzene 來反應得到化合物 A4。接著溶解在 toluene 並加入 trifluoromethanesulfonic acid 進行脫水反應得到化合物 A5。利用 potassium permanganate 作為氧化試劑，氧化存在的 methyl 形成 carbonyl acid。最後，再利用 thionyl chloride 將 carbonyl acid 轉變成 carbonyl chloride，並且加入化合物 A3 在 pyridine 裡進行縮合反應，得到單體 A7。

單體 A8 為聚萸高分子中廣為運用的聚合單體，由化學藥品公司購買的 fluorene 在 2,7 位置進行溴化取代，接著在強鹼的環境下，以正辛烷取代 9 號碳的氫。在低溫的環境下利用 *n*-butyl lithium 與

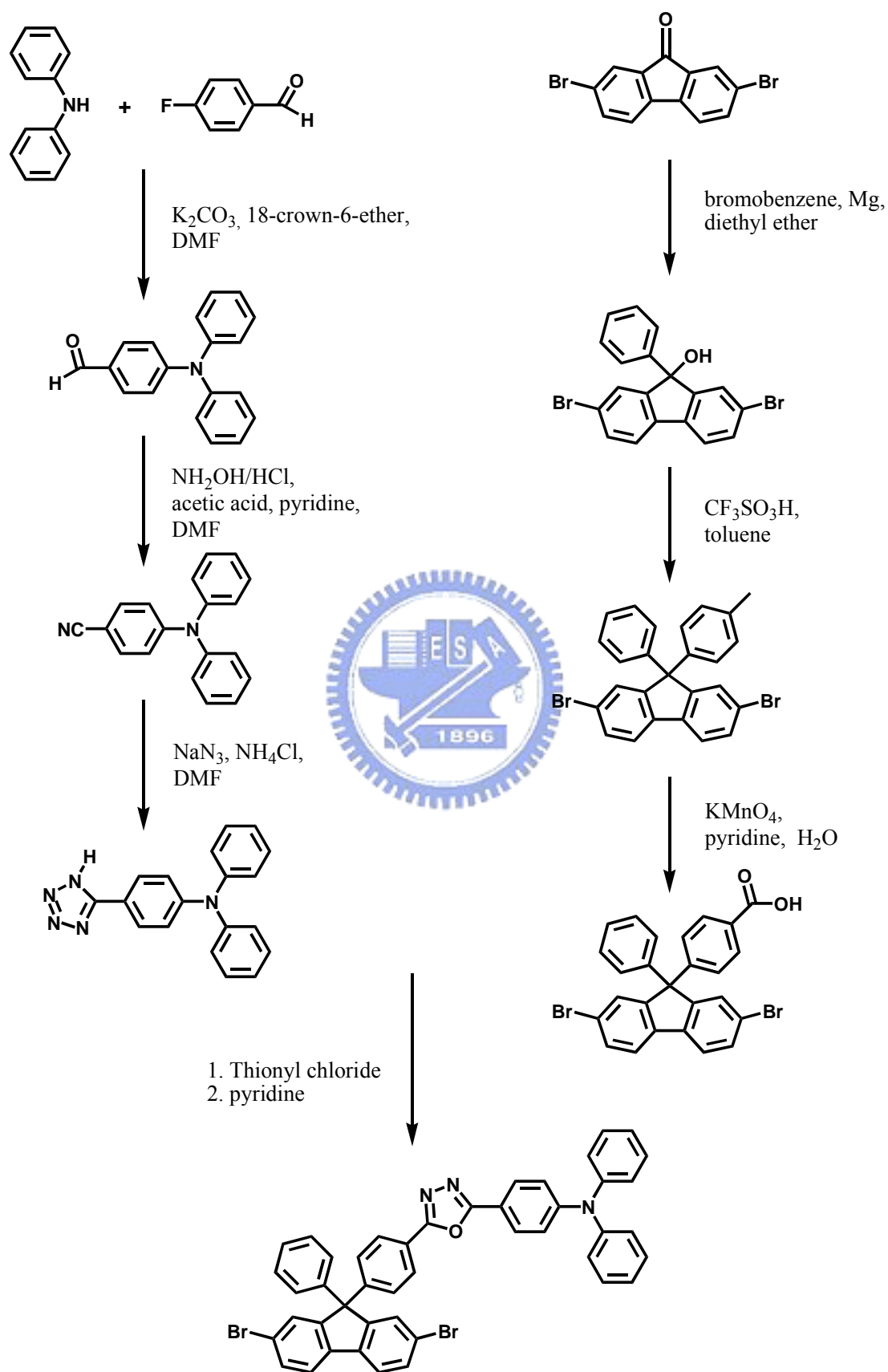
tri-*n*-butyl borate 合成具有硼酸的化合物，最後與 pinacol 脫水反應得到單體 A8。

### 3-1-2. 高分子合成

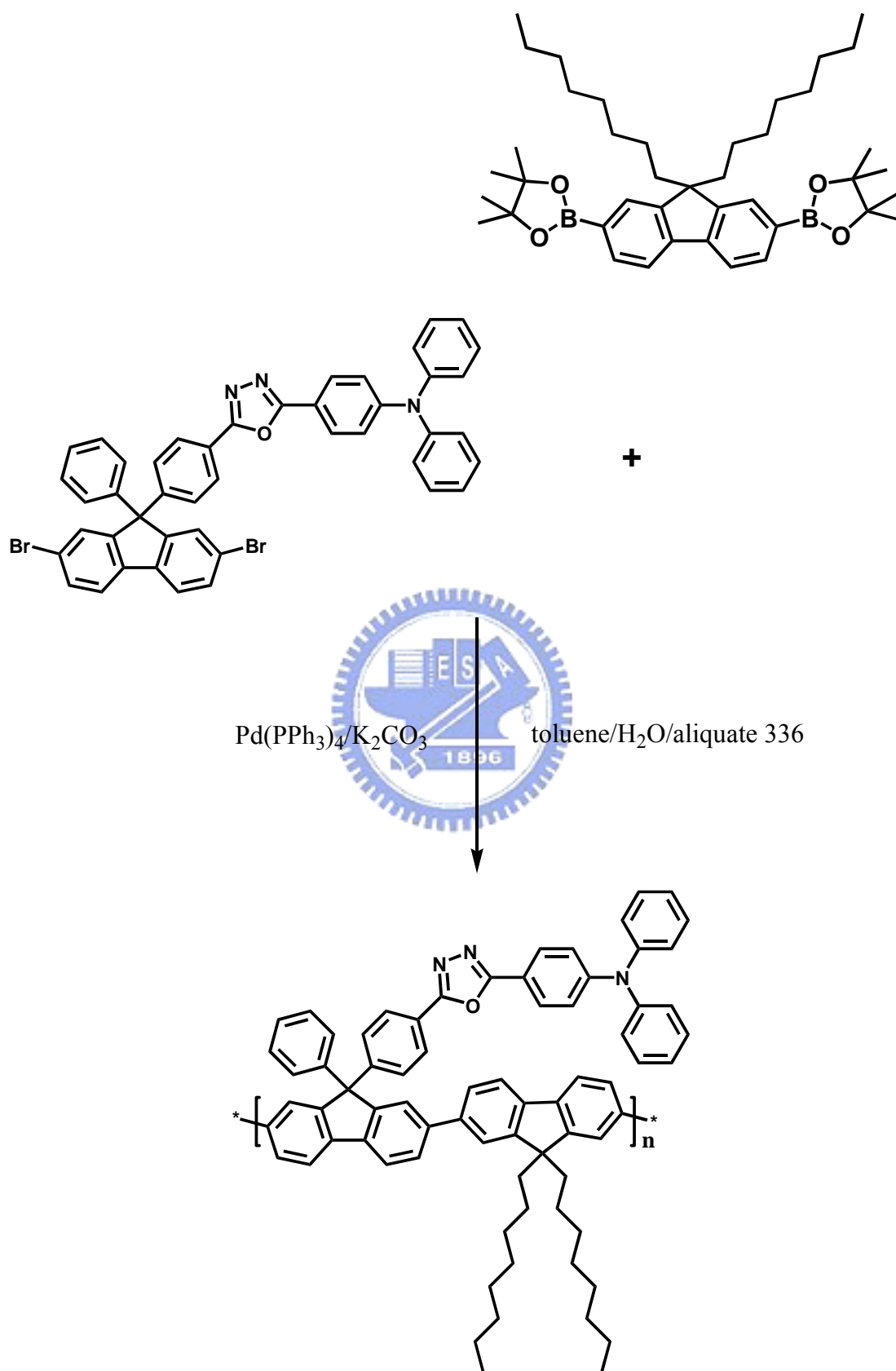
高分子化合物 PF-TPAOXD 的合成反應流程如 Scheme 2 所示，利用 Suzuki coupling 的方式將單體 A7 與單體 A8 共聚形成以 poly-fluorene 為共軛主鏈的高分子。在放置入兩個單體之後，接著再依順序加入剩餘的 toluene、aliquate 336 與 2M 的  $K_2CO_3$  (aq) 水溶液。進行反應之前，在外鍋溫度 60 °C 的情況下，利用氮氣進行除去氧氣的動作，10 分鐘後迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium 並且升溫至外鍋 100~110 °C 進行反應。反應結束前加入 benzenboronic acid 和 bromobenzene 來消除高分子鏈末端未反應的官能基。

在這個研究中的共聚單體 A7 在 9 號碳的位置接上了一個剛硬結構的取代基，很容易會因為聚合反應上的失誤而導致分子量過高或是分子糾結產生反應時析出，所以我們提高了反應時溶劑 toluene 所使用的量，來確保合成高分子 PF-TPAOXD 在反應時並未析出。所有的高分子材料都是經過三次的再沈澱，將高分子溶於 THF 內並以 water/methanol = 3/7、methanol、methanol 進行再沈澱，最後利用 Soxhlet extraction 以熱丙酮回流的方式清洗去除分子量較低的寡聚物 (oligomer) 降低高分子量的分佈性。

# Scheme 1.



## Scheme 2.



## 3-2. 性質測量

### 3-2-1. 聚合物分子量 (GPC)

利用以特定分子量polystyrene製作校正曲線的GPC測量，如表所示發現高分子材料的 $M_n$ 大概約 42000，並且平均分子量的分佈大概為 1.74 左右。

表 A-1. PF-TPAOXD 之分子量

	$M_n \times 10^3$ (Dalton) <sup>a</sup>	$M_w \times 10^3$ (Dalton) <sup>b</sup>	$M_w/M_n$ <sup>c</sup>
PF-TPAOXD	42	73	1.74

a)  $M_n$ ：數目平均分子量 b)  $M_w$ ：重量平均分子量 c)  $M_w / M_n$  (polydispersity)：用以指示分子量分佈的寬度。

### 3-2-2. 熱穩定性 (TGA & DSC)

在熱穩定性TGA的測量上面，PF-TPAOXD有著相當出色的穩定表現，相較於PF-TPA-OXD，5 %與 10 %的重量損失大概分別約是 450 °C與 464 °C左右。而DSC的測量，並沒有測得高分子化合物結晶溫度 ( $T_c$ )與熔點 ( $T_m$ )，但是偵測到了玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )，相較於PF-TPA-OXD的熱穩定性，側鏈加入了剛硬結構的TPAOXD片段有著更高的玻璃轉移溫度 186 °C，如此提升我們可以歸咎於TPA與OXD上少了烷基的取代。此外，也可能是因為分子量較高的影響所導至玻璃轉移溫度的提升。

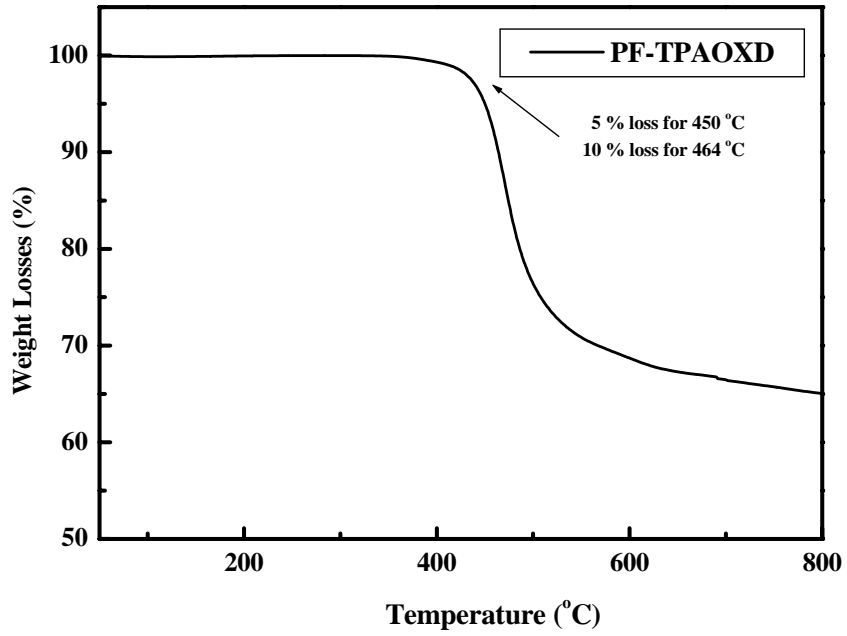


圖 A-12. PF-TPAOXD 之 TGA 圖

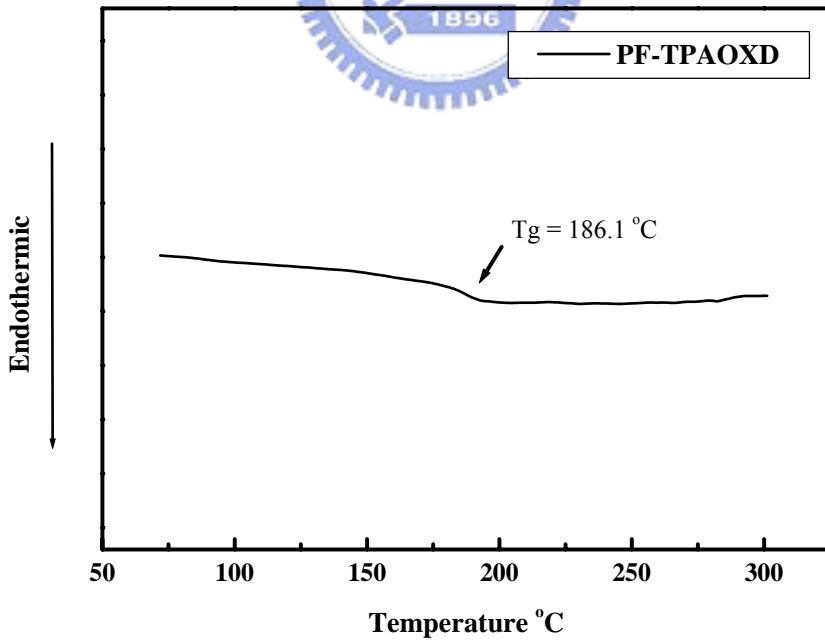


圖 A-13. PF-TPAOXD 之 DSC 圖



表 A-2. PF-TPAOXD 之熱性質數據分析表

	TGA		DSC
	5% loss (°C) <sup>a</sup>	10% loss (°C) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>b</sup>
PF-TPAOXD	450	464	186

a) T<sub>d</sub> : 樣品裂解溫度 b) T<sub>g</sub> : 樣品玻璃轉移溫度。

### 3-2-3. 溶解度測試

由於側鏈TPAOXD本身是一個較剛硬的分子，所以單體A7 在一般有機溶劑的溶解度並不是很好，需要稍微加熱才可全溶，當單體A7 與A8 以 1:1 的比例共聚形成高分子時，也因為含有大量剛硬的TPAOXD而使溶解度受到影響。但是整體而言對於含氯的有機溶劑仍有不錯的溶解度，但是需要稍微加熱才可以完全溶解於toluene當中。相對於已發表文獻中PF-TPA-OXD的溶解度相差不遠<sup>5c</sup>，同樣可溶於一般的有機溶劑。

表 A-3. PF-TPAOXD 之溶解度測試

	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	Toluene	Chlorobenzene	THF
PF-TPAOXD	++	++	+	++	++

++ : 溶解， + : 加熱溶解， -+ : 加熱部分溶解， -- : 不溶

### 3-2-4. 光學性質 (UV-Vis & PL)

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

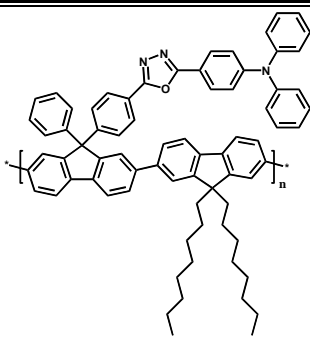
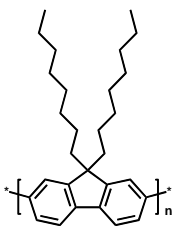
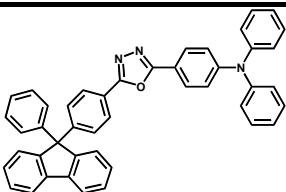
Film：配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 1.0 wt %，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15$   $\text{cm}^3$  的石英玻璃當作基質，以轉速 2500 rpm / 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

首先我們測量了 PF-TPAOXD 薄膜、溶液的吸收與螢光光譜做比較。從薄膜、溶液吸收光譜我們可以發現 TPAOXD 的導入，並沒有使經由 polyfluorene 主鏈轉移給側鏈放光，這是合乎我們所預期的。但是，TPAOXD 這個發光片段的存在，對於整體的發光性質應該有相當程度上的貢獻，因此針對了這問題進一步的去設計了相同濃度的光學加成實驗來做探討。

首先，由 PF-TPAOXD 與 FTPAOXD 的吸收/放射/激發實驗中，PF-TPAOXD 與 FTPAOXD 的吸收峰分別在 290 與 370 nm 附近，利用 290 與 370 nm 激發光源激發 PF-TPAOXD，發現分別的放射光譜是相同，證明了側鏈與主鏈的吸收最終都會轉移至主鏈放光。另外吸收光譜與 450 nm 偵測激發光譜的相似性，再次證明了 TPAOXD 的片段仍有參與 Forster energy transfer 並將能量轉移給了 polyfluorene 的主鏈放光。

為了尋找側鏈貢獻的佐證，利用備製相同組成濃度的 PF-TPAOXD、POF 與 FTPAOXD 進行光學實驗與計算如表 A-4，目的希望藉由兩種成分的發光片段 POF(2 eq)與 FTPAOXD(1 eq)組成的系統，可以模擬高分子 PF-TPAOXD 的放射。

表 A-4. PF-TPAOXD、POF 與 FTPAOXD 之光學組成與製備濃度表

Structure	Name	Concentration
	PF-TPAOXD : 2 POF + 1 FTPAOXD	$2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$
	POF	$5 \times 10^{-7} \text{ M}$
	FTPAOXD	$2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$

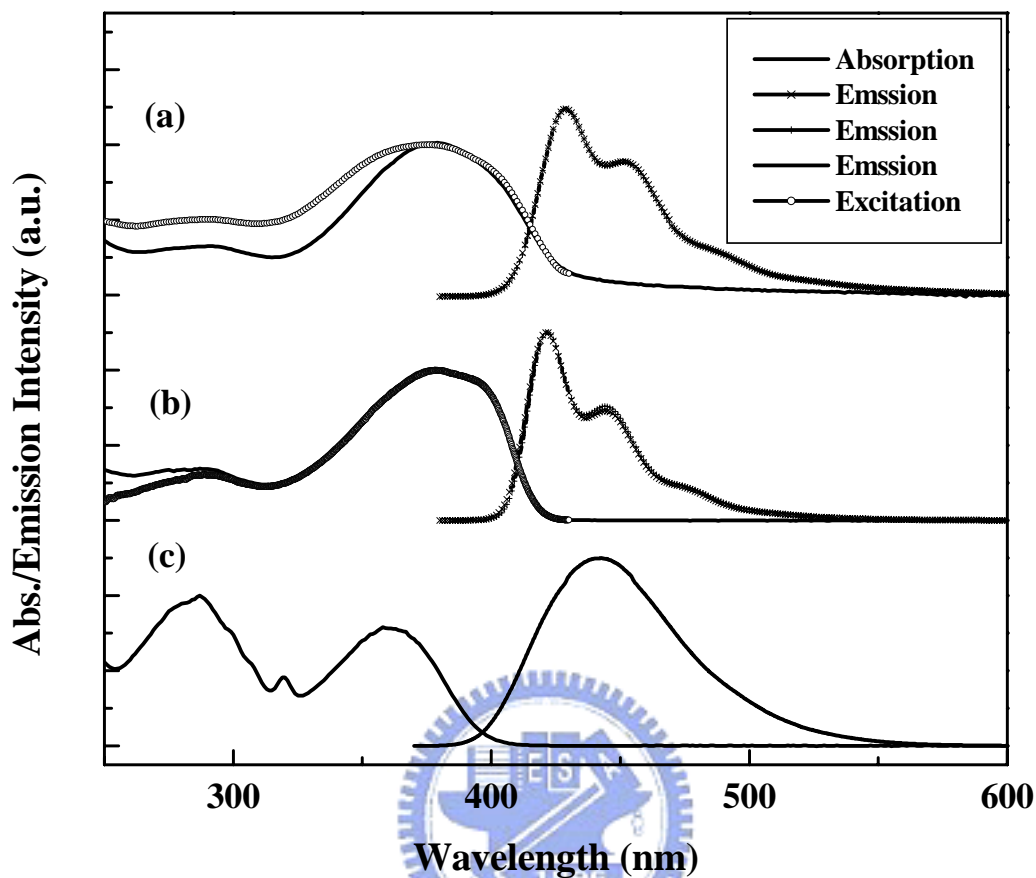


圖 A-14. (a) PF-TPAOXD 之薄膜吸收/放射(excited at 290, 370 nm)/激發光譜圖(monitored at 450 nm). (b) PF-TPAOXD in THF 吸收/放射(excited at 290, 370 nm)/激發光譜圖(monitored at 450 nm). (c) FTPAOXD in THF 吸收/放射(excited at 370 nm)光譜圖

表 A-5. PF-TPAOXD 與 FTPAOXD 之 UV-Vis 吸收與 PL 放射量測表

	Sol'n		Film	
	$\lambda_{\text{abs, max}}$	$\lambda_{\text{em, max}}$	$\lambda_{\text{abs, max}}$	$\lambda_{\text{em, max}}$
PF-TPAOXD	287, 378	419, 443	289, 380	428, 452
FTPAOXD	287, 361	442	--	--

a) Solution : 樣品溶解於 THF 中 b) Film : 1 wt%的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2500 rpm 層膜。

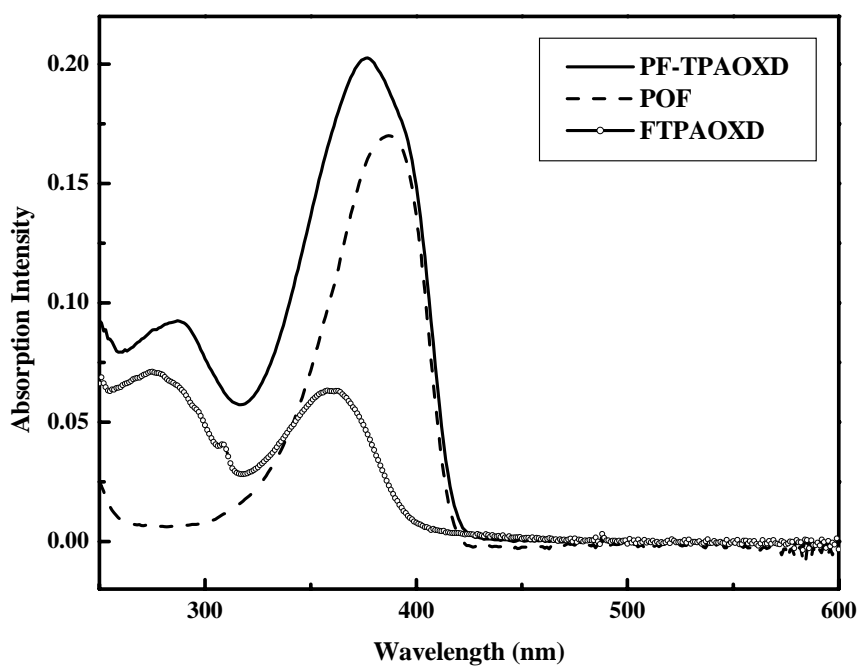


圖 A-16. PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M)、POF ( $5 \times 10^{-7}$  M)與FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M) in THF之個別吸收光譜圖

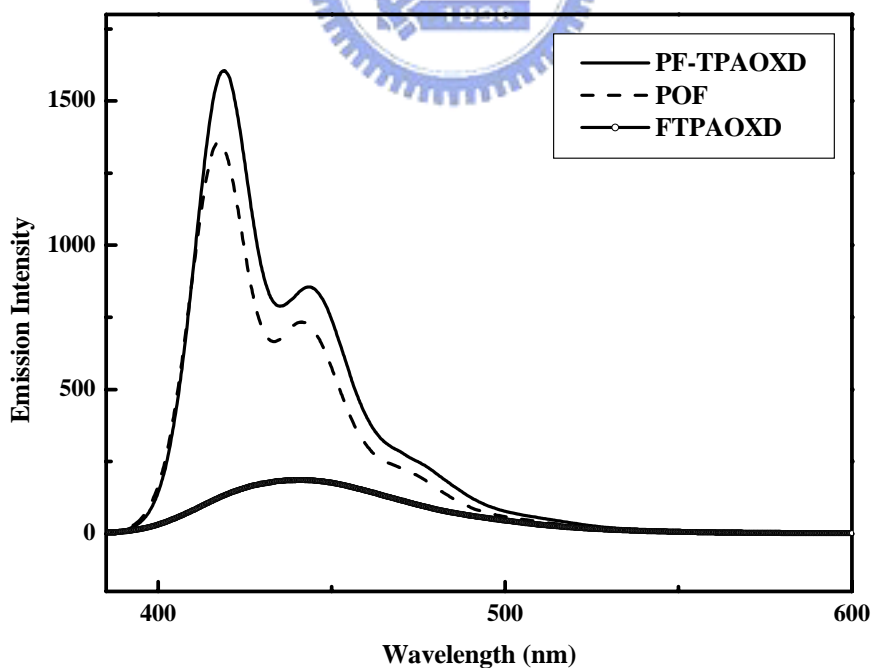


圖 A-17. PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M)、POF ( $5 \times 10^{-7}$  M)與FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M) in THF之個別放射光譜圖(excited at 370 nm)

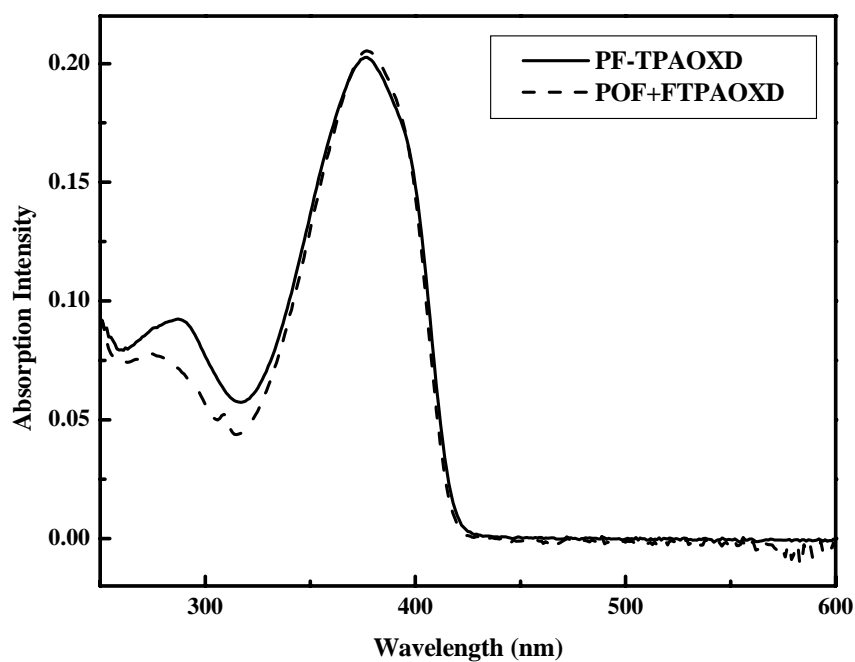


圖 A-18. PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M) 與 POF ( $5 \times 10^{-7}$  M) +FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M) in THF 吸收光譜加成圖比較

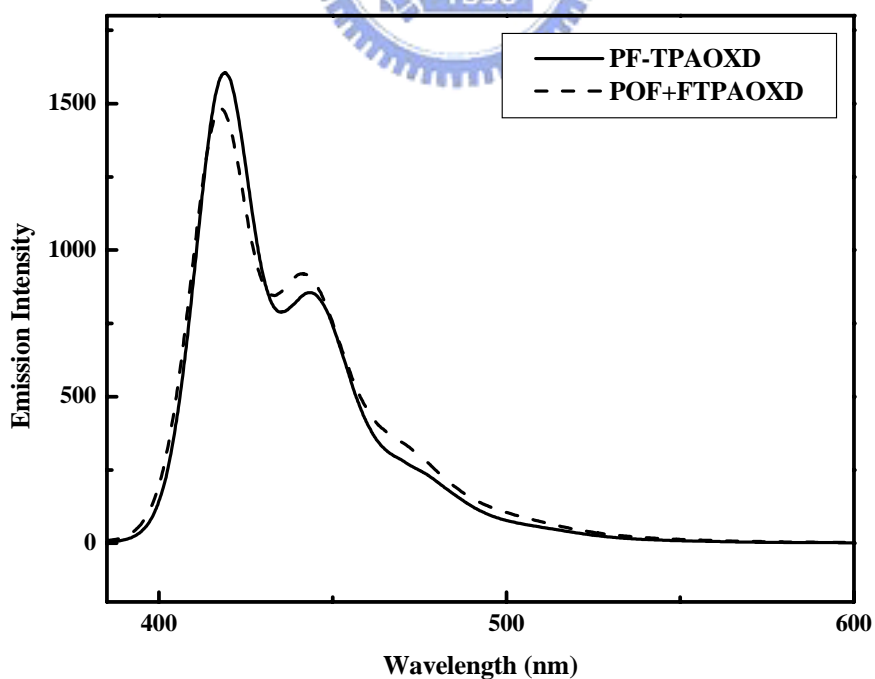


圖 A-19. PF-TPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M) 與 POF ( $5 \times 10^{-7}$  M) +FTPAOXD ( $2.5 \times 10^{-7}$  M) in THF 放射光譜加成圖比較 (excited at 370 nm)

從PF-TPAOXD、POF與FTPAOXD的吸收光譜中，發現在 370 nm 的位置，三者都有著相當的吸收，因此在模擬加成光學實驗中均以 370 nm 的光源進行激發。在PF-TPAOXD的濃度為  $2.5 \times 10^{-7}$  M、POF 的濃度為  $5 \times 10^{-7}$  M 以及FTPAOXD的濃度為  $2.5 \times 10^{-7}$  M 時，其吸收光譜中的吸收值接近儀器比較範圍。

由圖 A-16.個別吸收光譜發現了 PF-TPAOXD 的吸收光譜範圍大於 POF 以及 FTPAOXD，但是由圖 A-18.吸收光譜加成圖中，證實了 PF-TPAOXD 的吸收是來自於 POF 與 FTPAOXD 的加成。同樣在放射光譜中，如圖 A-17、A-19.所示，PF-TPAOXD 的放光的確也是由 POF 與 FTPAOXD 共同組成的結果。由於 POF 的放光效率遠大於 FTPAOXD 的放光，使得加成的結果是看似原本 POF 的放射波形，而沒有 FTPAOXD 的放光，這樣子的實驗結果成功解釋了側鏈 TPAOXD 消失的放射。

為了得知新化合物的量子效率，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<sup>14</sup>，即可求知未知物的絕對量子效率。

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

a) r: reference b) s: sample c)  $\Phi$ : 量子效率 d) A: 激發波長的吸收度 e) I: 螢光放光的積分面積 f) Q: 螢光激發光源所提供光的量子

從量子效率的結果，發現了 PF-TPAOXD 無論是溶液或是薄膜的量子效率都非常出色的，溶液與薄膜態的量子效率分別以 cyclohexane 備製的 9,10-diphenylanthracene (DPA) 溶液與薄膜態的 POF 當作標準品。發現 PF-TPAOXD 溶液態的量子效率為 0.95，薄膜態的量子效率為 0.42；FTPAOXD 溶液態的量子效率為 0.53。這樣的結果可作為先前加成光學實驗中，FTPAOXD 的量子效率較 polyfluorene 系列高分子低的最佳佐證。

表 A-6. PF-TPAOXD 與 FTPAOXD 之相對量子效率

	$\phi_{\text{FL}}$ (Toluene) <sup>a</sup>	$\phi_{\text{FL}}$ (Film) <sup>b</sup>
<b>PF-TPAOXD</b>	<b>0.95</b>	<b>0.42</b>
<b>FTPAOXD</b>	<b>0.53</b>	—

a) DPA 溶於 cyclohexane 的量子效率為 0.90 (excited at 375 nm)<sup>15</sup> b) 1 wt % 的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2500 rpm 層膜。POF 薄膜的量子效率為 0.55 (excited at 380 nm)<sup>16</sup>。



### 3-2-5. 薄膜熱穩定性值 (Thermal annealing)

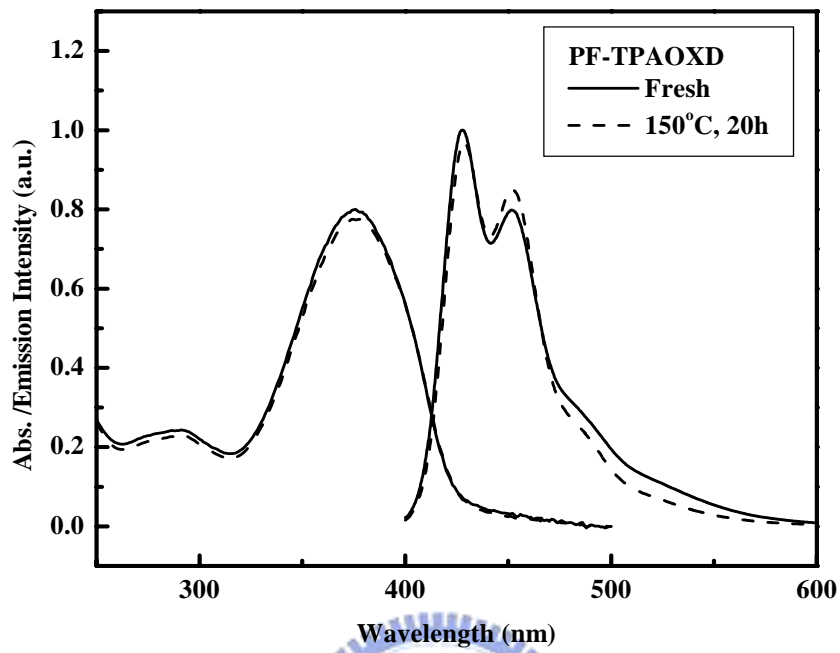


圖 A-20. PF-TPAOXD 薄膜熱穩定性比較

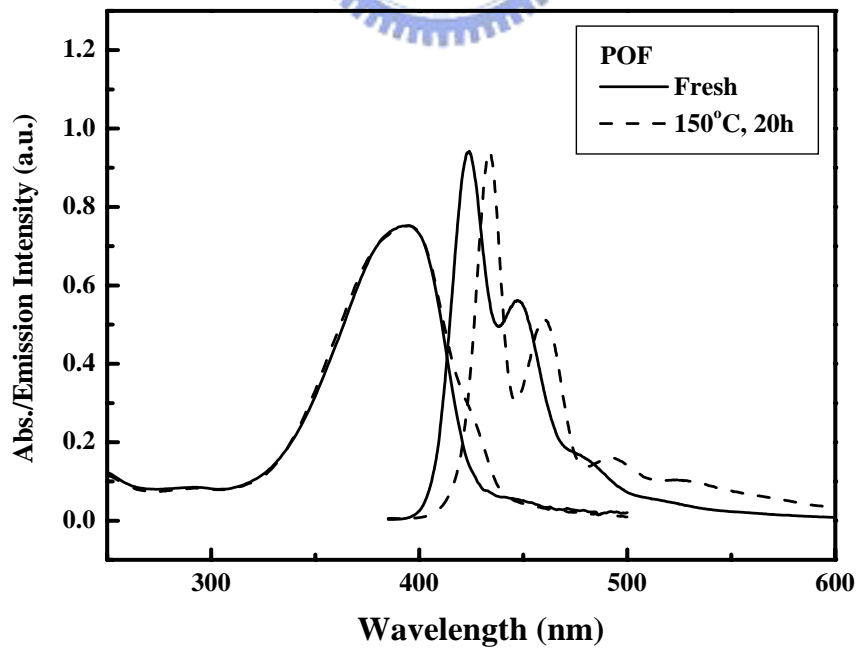


圖 A-21. POF 薄膜熱穩定性比較

PF-TPAOXD熱穩定的測試，利用在氮氣下以 150 °C 加熱 20 小時，測量加熱前後的吸收以及放射光譜做比較。發現了由於PF-TPAOXD具有著較高的 $T_g$ (~186 °C)以及在側鏈上有剛硬TPAOXD的加入有效抑制分子間的堆疊，因此在加熱 20 小時後並沒有產生如POF在 500-600 nm因堆疊所造成的excimer現象。證明了在fluorene的9號碳位置導入了剛硬取代基，能夠有效的抑制激發複合體形成所導致的元件缺陷。

### 3-2-6. 電化學實驗 (CV)

建立能階圖探討用於元件的有機材料，來得知選用的材料特性，預測電子與電洞結合的區域及電荷轉移的機制。我們使用循環伏安法(Cyclic Voltammetry，簡稱 CV)，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改變。而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當電極表面的反應已趨完全時，此時電流即衰減下來。

配置 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF<sub>6</sub>)的 acetonitrile 為電解液 10 mL，通入氮氣 10 分鐘，將待測樣品配置為 1 wt%的toluene溶液，以 2000 rpm/10 sec旋轉塗佈於工作電極上，Ag/Ag<sup>+</sup>為參考電極，並以ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>)為內參考電

位，以石墨電極為工作電極，白金絲為導電電極，掃瞄速率為 100 mV/S，介於 0 ~ 2000 mV 與 0 ~ -3000 mV。

利用電化學測量來測定 PF-TPAOXD 的氧化與還原電位，進一步推算出 HOMO 與 LUMO 所在能階。實驗結果如表 A-6.所示，PF-TPAOXD 中側鏈 TPAOXD 含有 TPA 以及 OXD 的片段，在此經由電化學測量仍然發現了 TPA 的氧化以及 OXD 的還原，如此結果與當初設計是相相符的。起始的氧化與還原能力皆來自於 TPA 與 OXD 的貢獻。在 PF-TPAOXD 中所測得的氧化電位~0.66 eV，還原電位~-2.25 eV 與文獻上報導 PF-TPA-OXD 的氧化與還原電位非常接近，但是由於 TPA 與 OXD 與共軛的形式相連接，彼此推電子與拉電子互相影響

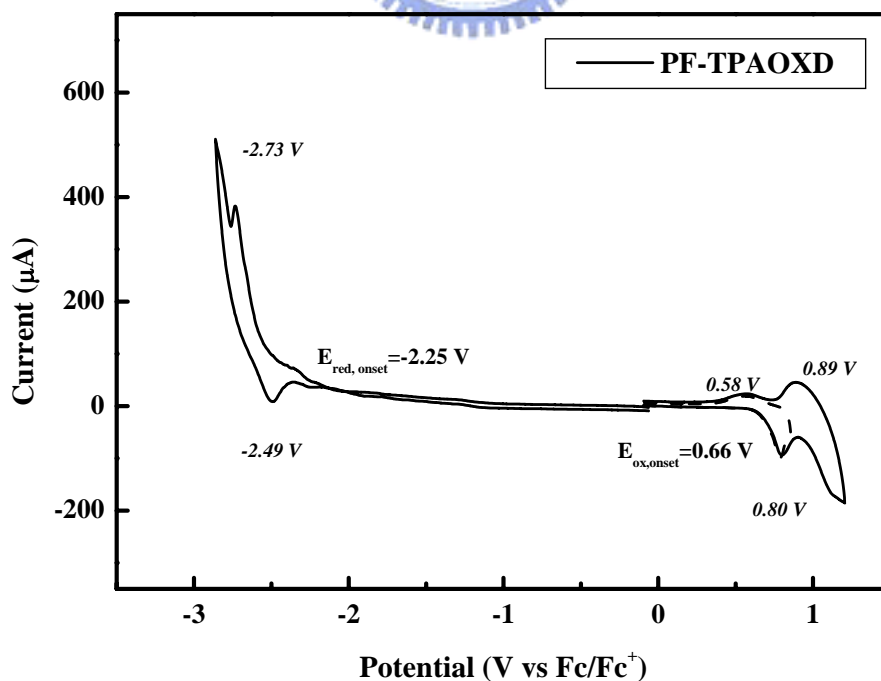


圖 A-22. PF-TPAOXD 之薄膜態 CV 圖

使得無論是TPA以及OXD都較不易氧化與還原，使得HOMO與LUMO各增加了~0.1 eV，從文獻中可以發現如此相同的現象<sup>17</sup>。

最後利用 ferrocene 的測量，對於真空進行校正，所得到分子的HOMO 與 LUMO 如表 A-6.，並利用此結果作為元件製作上的參考。

表 A-7. PF-TPAOXD 之能階電位表

	$E_{onset}^{red}$ (V)	$E_{onset}^{ox}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
PF-TPAOXD	-2.25	0.66	5.46	2.55	2.91

### 3-3. 元件製成與電激發光性質 (EL)

我們將製備好的材料經過結構鑑定與性質測量之後，以旋轉塗佈的方式製作元件，探討材料的電激發光性質以及效率表現。Device I : ITO/PEDOT (~35 nm)/polymer (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/Mg:Ag (10:1) (100 nm)/Ag (100 nm)。

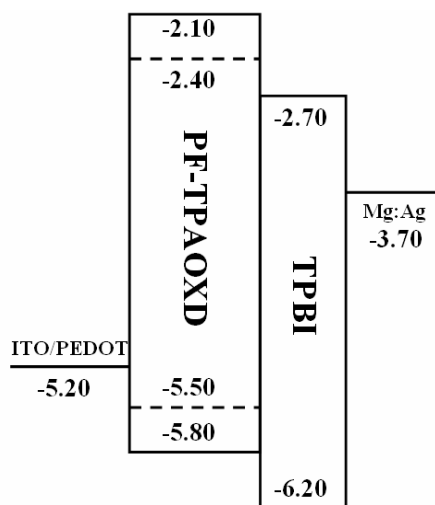


圖 A-23. Device I 之元件結構與能階圖

利用PEDT/PSS作為電洞注入層同時平滑了indium tin oxide表面的平整度<sup>9</sup>，減少元件短路的機會與操作上的缺陷。並且在加熱烘乾後，再塗佈上發光高分子(1.2 wt % in chlorobenzene)。接著以真空蒸鍍的方式鍍上了TPBI做為電子傳輸層與電洞阻擋層，並有效的將電子與電洞侷限於發光層中再結合而放光。最後，蒸鍍上了以鎂銀合金(10:1)的陰極材料與最外層的銀作為保護。

由元件的測量結果可以發現，高分子材料 PF-TPAOXD 在效率上表現相當出色，與之前發表於本實驗室的高效率藍光高分子材料 PF-TPA-OXD<sup>5c</sup>的表現一樣出色。側鏈TPAOXD的導入不但增加了polyfluorene對於電壓操作的穩定性，同時TPA與OXD的片段適當扮演了電荷注入以及傳遞的角色，PF-TPAOXD擁有了相當低的驅動電壓 5.02 V。最大的外部量子效率(external quantum efficiency) 1.43 % (在亮度是 137 cd/m<sup>2</sup>；電壓是 6.49 V)。並且由於fluorene上 9 號碳的位置導入了TPAOXD這個剛硬的取代基，使得電壓操作對CIE座標幾乎沒有改變，EL並沒有因為高分子鏈與鏈間因為自身堆疊或是氧化所造成的破壞<sup>16</sup>。從PL與EL的疊圖中可以發現，PF-TPAOXD並沒有因為電荷直接注入側鏈的TPA與OXD片段而放TPAOXD片段的光，仍然以polyfluorene的形式發光，這和我們當初設計相違。發光層電荷的注入的確因為TPAOXD加入而有明顯的提升，但是如同PL的實驗結果，EL光譜仍然屬於主鏈放光以及側鏈放光的加成結果。

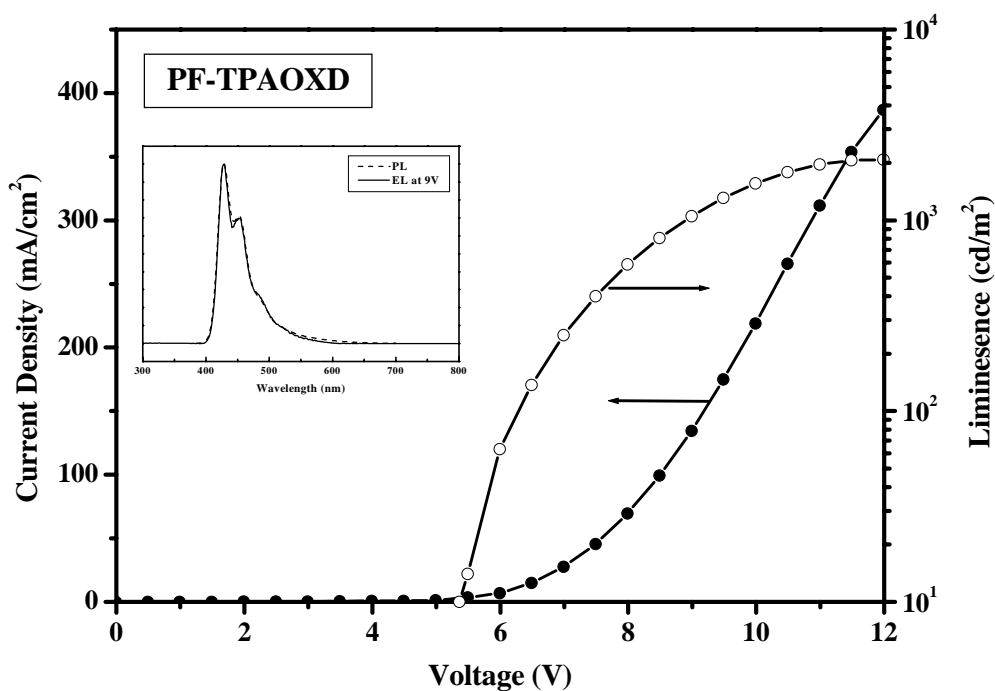


圖 A-24. Device I 之 I-V-L 圖，內插：PL 與 EL 疊圖

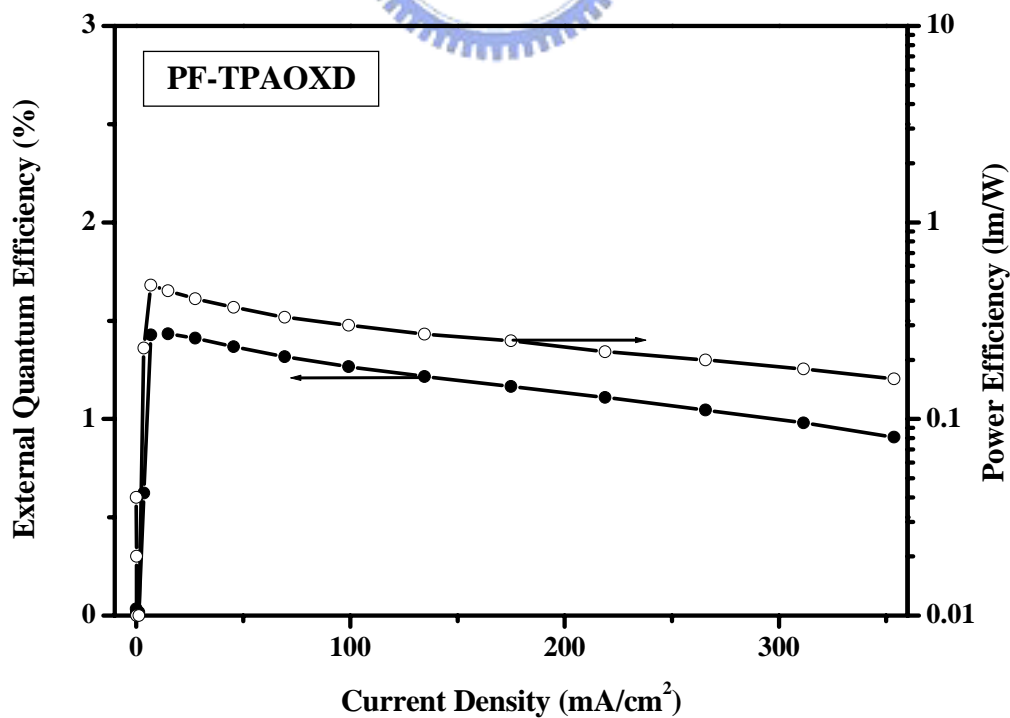


圖 A-25. Device I 之 EQE-I-LE 圖

元件結果如表 A-7.所示。

表 A-8. Device I 之元件表現

	PF-TPAOXD
Turn-on Voltage (V)	5.04
Voltage (V)	6.69 <sup>a</sup> , 8.50 <sup>b</sup>
Brightness (cd/m <sup>2</sup> )	183 <sup>a</sup> , 813 <sup>b</sup>
Luminance efficiency (cd/A)	0.92 <sup>a</sup> , 0.81 <sup>b</sup>
External quantum efficiency (%)	1.43 <sup>a</sup> , 1.27 <sup>b</sup>
Maximum brightness (cd/m <sup>2</sup> )	2080 (@ 12 V)
Maximum luminance efficiency (cd/A)	0.92
Maximum external quantum efficiency (%)	1.43
Maximum power efficiency (lm/W)	0.48
EL maximum (nm)	430, 454 <sup>c</sup>
CIE coordinates, x and y	(0.15, 0.07) <sup>c</sup>

a) 20 mA/cm<sup>2</sup> b) 100 mA/cm<sup>2</sup> c) 9 V

另外，為了證明PF-TPAOXD同時也是穩定性佳的高效率藍光材料，我們也嘗試將PF-TPAOXD作為主發光並摻混 1.5 mol %由清大季昫教授所提供的Os(fppz) 紅光金屬錯合客發光材料<sup>18</sup>來做進一部份的探討。Device II: ITO/PEDOT (~35 nm)/polymer + 1.5 mol % Os(fppz) (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/Mg:Ag (10:1) (100 nm)/Ag (100 nm)。

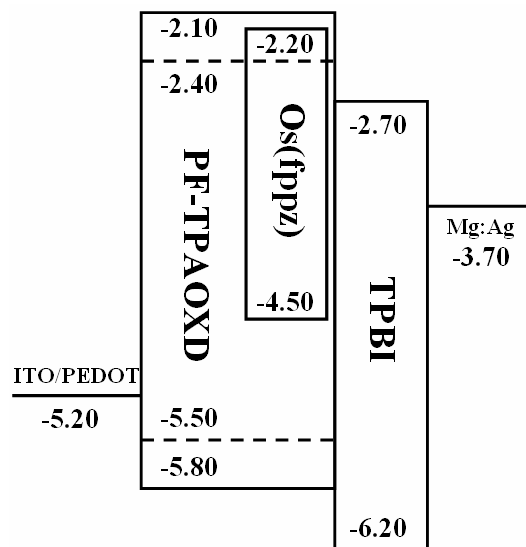


圖 A-26. Device II 之元件結構與能階圖

根據於先前的研究成果指出，具有銱(Os)金屬的紅光金屬錯合物材料的 HOMO 較一般常用的高分子主發光材料的 HOMO 低，很容易因為這樣過大的能隙導致於電洞會參與電荷捕捉的機制，使得電洞被侷限在銱金屬紅光金屬錯合物材料上，而與電子再結合形成激子放光。但是這樣子電荷捕捉的形式，很容易因為濃度的改變導致操作電

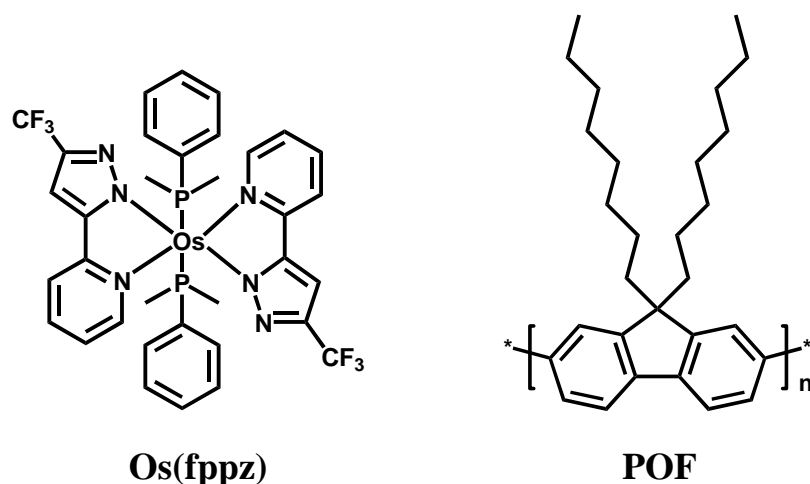


圖 A-27. 紅色磷光材料 Os(fppz)與藍色螢光材料 POF



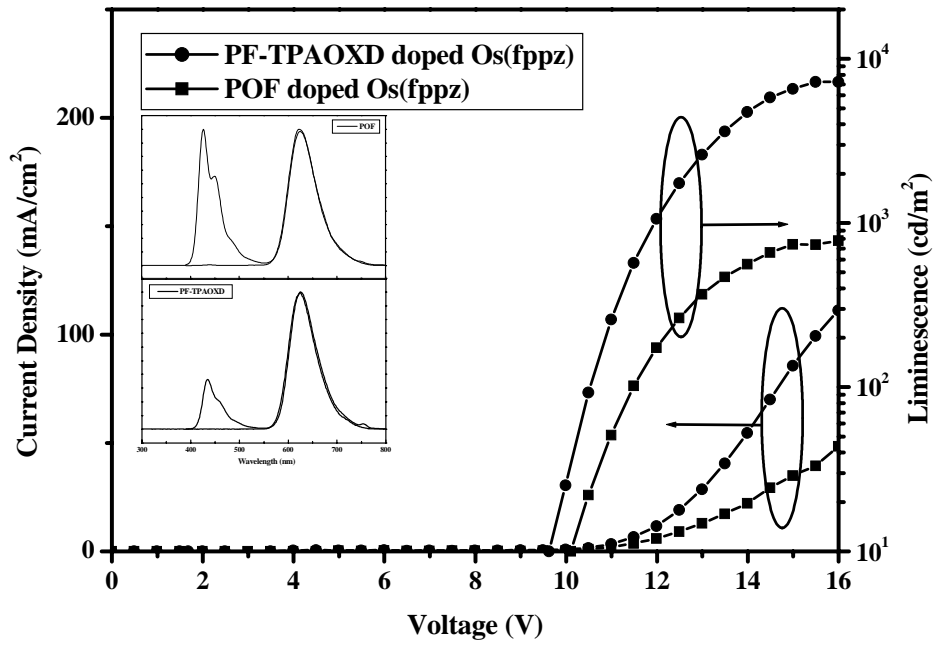


圖 A-28. Device II 之 I-V-L 圖，內插：POF 與 PF-TPAOXD 之 PL、EL 疊圖

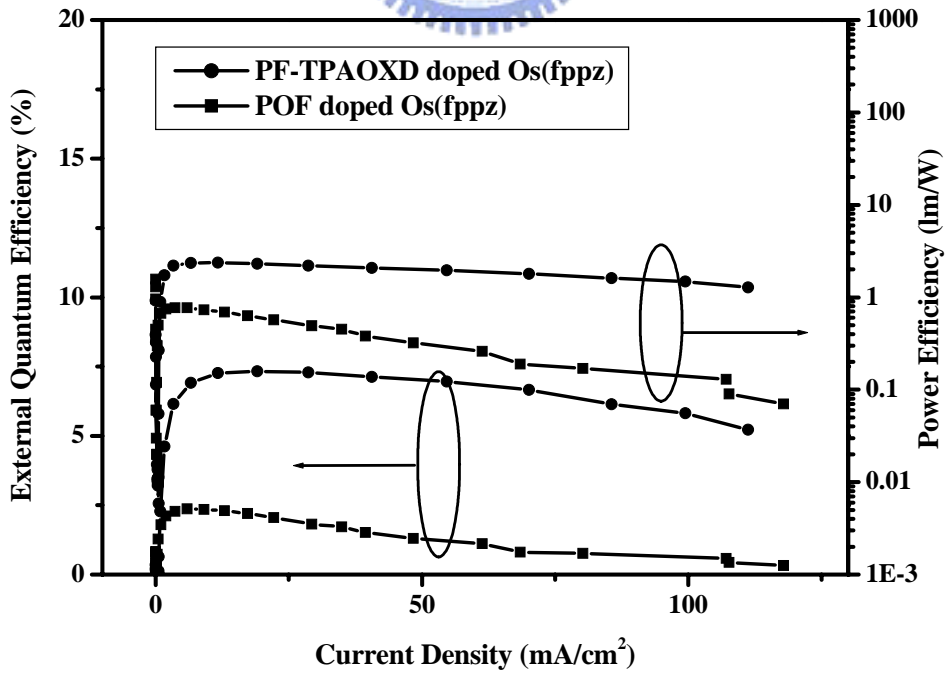


圖 A-29. Device II 之之 EQE-I-PE 圖

壓提升，因此在找出最佳效率所存在的適當濃度，並製作元件。相較於POF而言，發現PF-TPAOXD提供一個更好的環境給Os(fppz)，如此原因從I-V圖中可以發現OXD片段的增加電子注入的能力，在效率以及亮度上，明顯的比POF出色許多，PF-TPAOXD最大的外部量子效率(external quantum efficiency) 7.33 % (在亮度是 1747 cd/m<sup>2</sup>；電壓是 12.5 V)；POF最大的外部量子效率 2.37 % (在亮度是 174 cd/m<sup>2</sup>；電壓是 12.0 V)，如表A-8。

表 A-9. Device II 之元件表現

	<b>PF-TPAOXD</b> (1.5 mol% Os(fppz))	<b>POF</b> (1.5 mol% Os(fppz))
<b>Turn-on Voltage (V)</b>	<b>9.02</b>	<b>8.99</b>
<b>Voltage (V)</b>	<b>12.5<sup>a</sup>, 15.5<sup>b</sup></b>	<b>13.8<sup>a</sup>, 17.9<sup>b</sup></b>
<b>Brightness (cd/m<sup>2</sup>)</b>	<b>1830<sup>a</sup>, 7235<sup>b</sup></b>	<b>522<sup>a</sup>, 769<sup>b</sup></b>
<b>Luminance efficiency (cd/A)</b>	<b>9.15<sup>a</sup>, 7.24<sup>b</sup></b>	<b>2.62<sup>a</sup>, 0.78<sup>a</sup></b>
<b>External quantum efficiency (%)</b>	<b>7.33<sup>a</sup>, 5.80<sup>b</sup></b>	<b>2.11<sup>a</sup>, 0.63<sup>b</sup></b>
<b>Maximum brightness (cd/m<sup>2</sup>)</b>	<b>7244 (@ 16 V)</b>	<b>843 (@ 16.5 V)</b>
<b>Maximum luminance efficiency (cd/A)</b>	<b>9.16</b>	<b>2.94</b>
<b>Maximum external quantum efficiency (%)</b>	<b>7.33</b>	<b>2.37</b>
<b>Maximum power efficiency (lm/W)</b>	<b>2.38</b>	<b>0.77</b>
<b>EL maximum (nm)</b>	<b>624</b>	<b>626</b>
<b>CIE coordinates, x and y</b>	<b>(0.66, 0.34)</b>	<b>(0.66, 0.33)</b>

a) 20 mA/cm<sup>2</sup> b) 100 mA/cm<sup>2</sup> c) 11 V

## 第四章 結論

高分子藍光材料PF-TPAOXD在元件結果表現上相當的出色，剛硬的TPAOXD導入了fluorene中 9 號碳的位置，有效提升了高分子的熱穩定表現，其中玻璃轉移溫度( $T_g$ )也高達 186 °C。熱薄膜穩定實驗中，巨大的取代基TPAOXD有效的防止主鏈因堆疊形成激發複合體所導致的紅位移現象。另外，在電化學實驗裡，分別測量到了TPAOXD中TPA與OXD片段的氧化與還原電位，但是由於彼此共軛的影響使氧化與還原電位比PF-TPA-OXD高了 0.1 eV。最後由元件的製作與測量，證明了TPAOXD的加入的確有效幫助電荷注入能力，提高了polyfluorene系列的元件效率。這樣子的結果與本實驗是先前所發表的PF-TPA-OXD高效率藍光高分子材料相當，此材料便利的合成條件更是深具潛力的藍光高分子材料。最後，將PF-TPAOXD當作主發光材料摻混了Os(fppz)紅色磷光材料，更進一步發現了PF-TPAOXD同樣是一個出色的主發光材料，其元件的表現也和高效率的PF-TPA-OXD同樣的出色。

## 參考文獻

1. Pope, M ; Kallmann, H. P. ; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1962**, *39*, 2042.
2. Tang, C.-W. ; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Burroughes, J. H. ; Bradley, D. D. C. ; Brown, A. R. ; Marks, R. N. ; Mackay, K. ; Friend, R. H. ; Burns, P. L. ; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
4. (a) Setayesh, S. ; Grimsdale, A. C. ; Weil, T. ; Enkelmann, V. ; Müllen, K. ; Meghdadi, F. ; List, E. J. W. ; Leising, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946. (b) Yu, W.-L. ; Pei, J. ; Huang, W. ; Heeger, A. J. ; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 828. (c) Chou, C.-H. ; Shu, C.-F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9673.
5. (a) Ego, C. ; Grimsdale, A. C. ; Uckert, F. ; Yu, G. ; Srdanov, G. ; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 809. (b) Wu, F.-I. ; Reddy, D. S. ; Shu, C.-F. ; Liu, M. S. ; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269. (c) Shu, C.-F. ; Dodda, R. ; Wu, F.-I. ; Liu, M. S. ; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
6. (a) Yang, R. ; Tian, R. ; Hou, Q. ; Yang, W. ; Cao, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7453. (b) Yang, R. ; Tian, R. ; Yan, J. ; Zhang, Y. ; Yang, J. ; Hou, Q. *Macromolecules* **2005**, *38*, 244.
7. Lee, M.-T. ; Liao, C.-H. ; Tsai, C.-H. ; Chen, C.-H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2493.

8. Janietz, S. ; Bradley, D. D. C. ; Grell, M. ; Giebeler, C. ; Inbasekaran, M. ; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453.
9. Brown, T. M. ; Kim, J. S. ; Friend, R. H. ; Cacialli, F. ; Daik, R. ; Feast, W. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1679.
10. Grice, A. W. ; Bradley, D. D. C. ; Bernius, M. T. ; Inbasekaran, M. ; Wu, W. W. ; Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.
11. (a) Chou, C.-H. ; Hsu, S.-L. ; Chiu, M.-Y. ; Wei, K.-H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 745. (b) Fu, Y. ; Li, Y. ; Li, J. ; Yan, S. ; Bo, Z. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6395. (c) Vak, D. ; Chun, C. ; Lee, C. L. ; Kim, J.-J. ; Kim, D.-Y. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1342. (d) Wu, F.-I. ; Dodda, R. ; Jakka, K. ; Huang, J.-H. ; Hsu, C.-S. ; Shu, C.-F. *Polymer*, **2004**, *45*, 4257. (e) Tsemg, Y.-H. ; Shih, P.-I. ; Chien, C.-H. ; Dixit, A. K. ; Shu, C.-F. ; Liu, Y.-H. ; Lee, G.-H. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 10055.
12. (a) Chan, L.-H. ; Yeh, H.-C. ; Chen, C.-T. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1637. (b) Chan, L.-H. ; Lee, R.-H. ; Hsieh, C.-F. ; Yeh, H.-C. ; Chen, C.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6469.
13. Tamoto, N. ; Adachi, C. ; Nagai, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1077.
14. Grosby, G. A. ; Gemas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
15. (a) Rusakowicz, R. ; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2680. (b) Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107.

16. Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
17. Justin, K. R. ; Lin, J.-T. ; Velusamy, M. ; Tao, Y.-T. ; Chuen, C.-H. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83.
18. (a) Tung, Y.-L. ; Wu, P.-C. ; Liu, C.-S. ; Chi, Y. ; Yu, J.-K. ; Hu, Y.-H. ; Chou, P.-T. ; Peng, S.-M. ; Lee, G.-H. ; Tao, Y. ; Carty, A. J. ; Shu, C.-F. ; Wu, F.-I. *Organometallics* **2004**, *23*, 3745. (b) Wu, F.-I. ; Shih, P.-I. ; 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.



## B 部分

### 高效率雙波段白光高分子於發光二極體的研究與應用

#### 第一章 序論

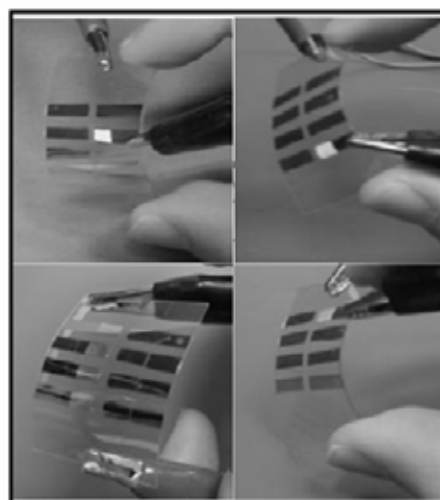
##### 1-1. 前言

過去五年的這段期間，白色形式放光的電激發光元件成為了有機發光二極體這個領域中的明日之星，不論是在材料的設計或者是元件的製程都有著許多值得深入研究的方向。但是在市面上琳瑯滿目的白色光源裡，為什麼還需要去開發白光有機發光二極體？

自從Pope的團隊在 1962 年首先發現了有機發光二極體(OLED)的雛形<sup>1</sup>，以數百伏偏壓施予蒽(Anthracene)的晶體而放光，近半個世紀以來學術與產業界都以自發光形式的顯示器為目標而努力，輕薄是 OLED最大的優點，並且可以製做成繞曲式的顯示螢幕<sup>2</sup>，主動自

**White OLED**  
PVK,PBD,TPB,NR,Rb  
Vth : 4.7 V (@1cd/m<sup>2</sup>)  
Lumi. : 5000 cd/m<sup>2</sup>  
(@100mA/cm<sup>2</sup>)  
Eff. : 4.3 lm/W  
11.3 cd/A  
4.0 % (@100cd/m<sup>2</sup>)  
(x,y): (0.33, 0.33)

**Blue OLED**  
PVK,  $\alpha$ -NPD  
Vth : 3.1 V  
Lumi. : 2065 cd/m<sup>2</sup>  
Eff. : 3.8 lm/W  
4.9 cd/A  
6.0 %  
(x,y): (0.15, 0.07)



**Green OLED**  
PVK, Almq<sub>3</sub>, C6  
Vth : 4.2 V  
Lumi. : 8020 cd/m<sup>2</sup>  
Eff. : 10.3 lm/W  
18.0 cd/A  
5.5 %  
(x,y): (0.20, 0.60)

**Red OLED**  
PVK,PBD,DCM,Rb  
Vth : 4.7 V  
Lumi. : 1750 cd/m<sup>2</sup>  
Eff. : 1.8 lm/W  
3.0 cd/A  
1.8 %  
(x,y): (0.62, 0.38)

圖 B-1. 由 Akiyoshi Mikami 等人於 *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005 發表，將 OLED 製作於塑膠基板上



發光的顯示原理有著更出色的效率表現與逼真的色澤，使得 OLED 深具潛力成為下一代顯示規格。漸漸的在這十年的期間，以白光

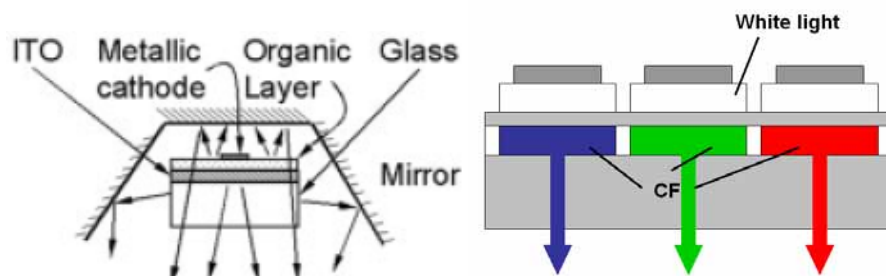


圖 B-2. 由 Stephen R. Forrest 團隊於 *Adv. Mater.* 2004 發表提生效能的 WOLED 照明元件；彩色濾光片法的 OLED 顯示器雛形

形式為放射的 OLED 元件已成功被發展出來，白光元件(WOLED)的用途也一一被利用與實現，不僅利用彩色濾光法(Color Filter)製作有機發光二極體的顯示器，另外，在液晶顯示器的背光模組和下一個世代的照明設備<sup>3</sup>也都少不了有機白光發光二極體的蹤影。

早在 1995 年，Junji Kido 製做出了第一個白光放射的有機發光二

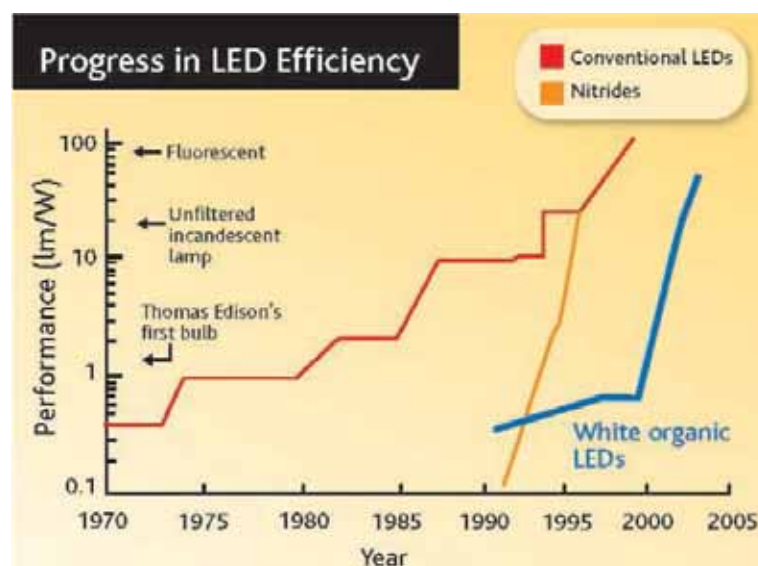


圖 B-3. WOLED 的效率近年來以驚人的速度成長，幾乎表現的與一般螢光燈管一樣出色<sup>4</sup>



極體<sup>4</sup>，利用三明治形式的元件設計，將紅、綠、藍三種不同發光材料摻混至高分子中以旋轉塗佈的方式製成白光元件，其元件的效率結果 $<1\text{ lm/W}$ ，後來經過 10 年漫長的努力，Kido 等人已經可以製做出效率高達  $57\text{ lm/W}$  的 WOLED，如此效率已經是市面上一般白熾燈泡 ( $15\text{ lm/W}$ ) 的 4 倍<sup>5</sup>。白光是由不同發光顏色混合而來，從放射光譜可以清楚得知在可見光範圍內每一段波長都有相當的放射並且針對人眼的敏感程度作校正<sup>6</sup>。因此經由這個原理，目前混合白光的方法大致可以劃分為三波段與雙波段兩種：前者是包含了紅、綠、藍

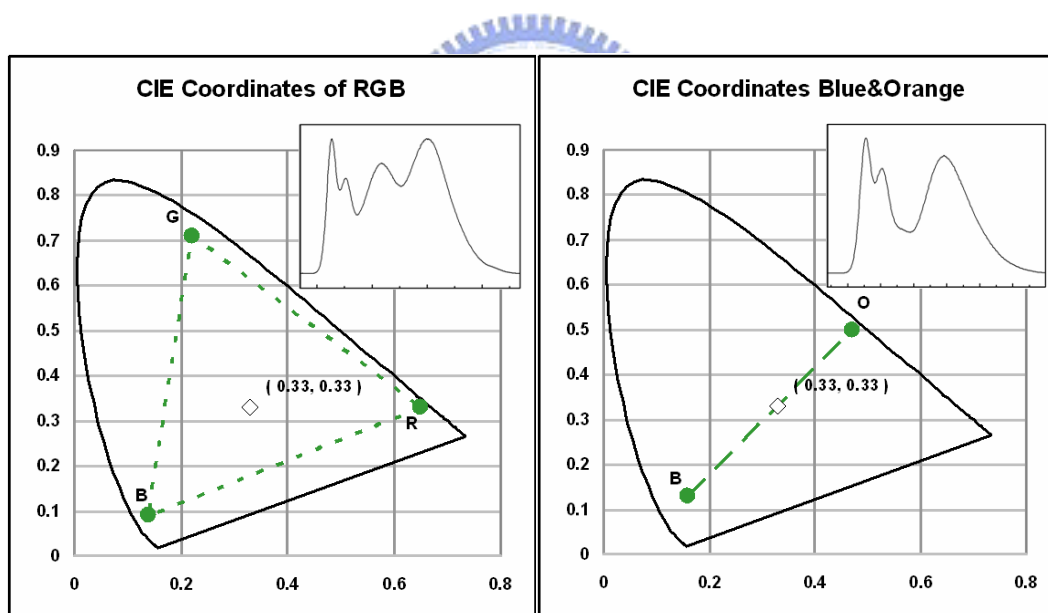


圖 B-4. 三成分系(紅、藍、綠)所組成的三波段白光；二成分系(藍、黃橘)所組成的雙波段白光

三成分<sup>7</sup>；後者是包含了藍、黃橘二成分<sup>8</sup>。CIE<sub>x,y</sub>色度座標上，不論是三波段與雙波段白光都可以有機會座落於CIE<sub>x,y</sub>色度座標(0.33, 0.33)白光的位置，但是在演色性指數(Color Rendering Index, CRI)的定義

裡，由三波段組成元件所放射的白光比雙波段組成元件較接近於日光的演色性指數，因為三波段組成白光的放射圖譜相當接近日光與白熾燈泡等理想的基本光源<sup>9</sup>，因此CRI也比較高。

## 1-2. 白光有機電激發光元件的簡介

有機電激發光元件在白光上的應用於近幾年已經是熱門的研究題目，當然這其中也有著許多不同的形式，主要包含了四種：

1. 有機螢光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機分子以真空蒸鍍的方式製作成多層放光<sup>10</sup>或是單層發光<sup>11</sup>的光元件。

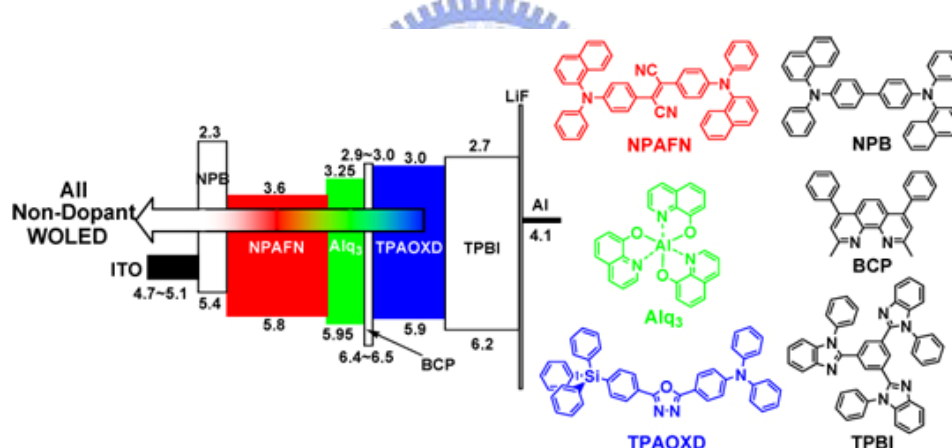


圖 B-5. 由 Chin-Ti Chen 團隊發表於 *Org. Electr.* 2006 多層螢光發光層的

### WOLED

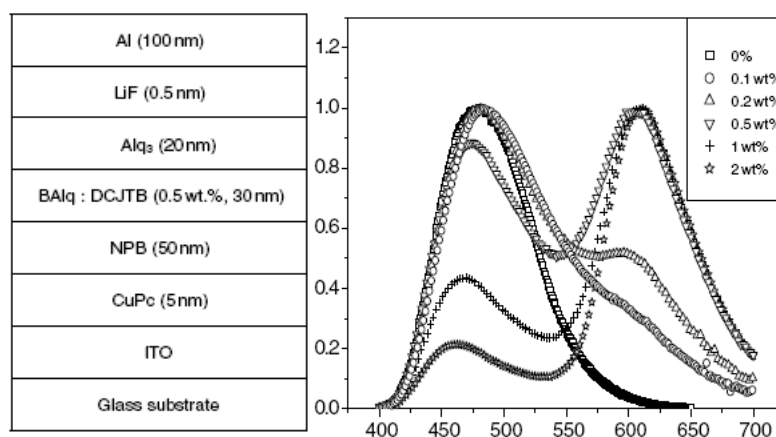


圖 B-6. 由 Jing-Hua Niu 等人發表於 *J. Phys. D.* 2005 單層螢光發光層的

### WOLED

2. 有機金屬磷光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機分子與有機金屬分子以真空蒸鍍的方式製作成多層放光<sup>3a, 12</sup>或是單層發光<sup>13</sup>的白光元件。

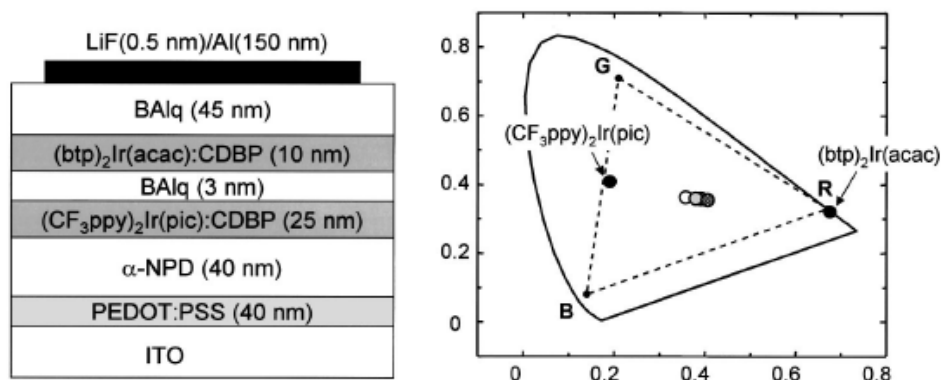


圖 B-7. 由 Shizuo Tokito 團隊於 *Appl. Phys. Lett.* 2003 發表多層發光層所形成的 WOLED

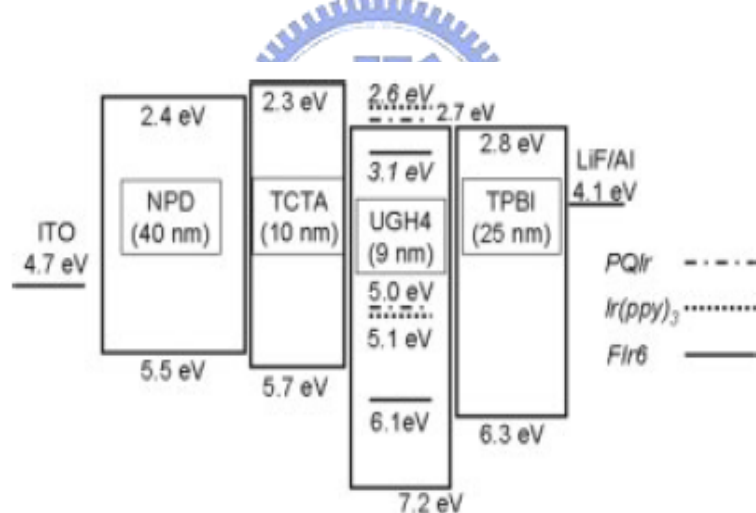


圖 B-8. 由 Stephen R. Forrest 團隊於 *Adv. Mater.* 2004 發表單一有機發光層共蒸鍍有機金屬錯合物元件的 WOLED

3. 高分子有機螢光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機高分子與有機分子摻混塗佈的方式製作成單層發光<sup>4, 7a, 14</sup>的白光元件。

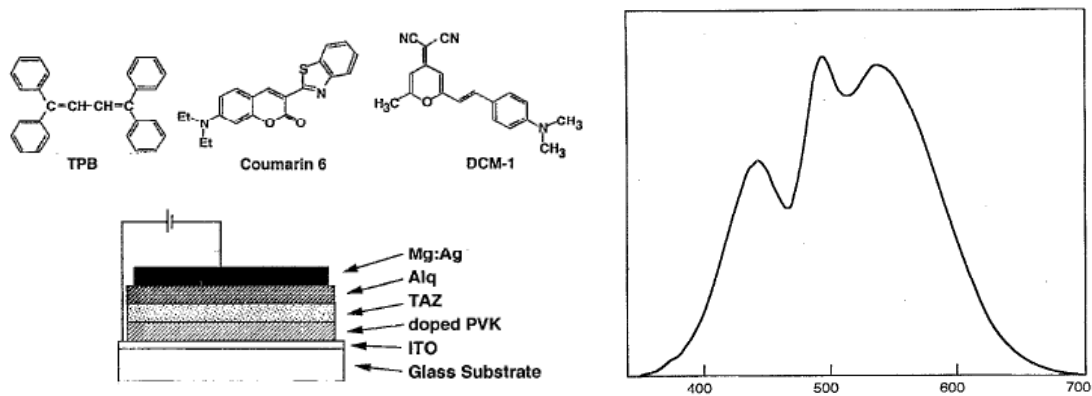


圖 B-9. 由 Junji Kido 團隊於 *Appl. Phys. Lett.* 1993 發表將不同顏色的 dye 摻混於 PVK 中所形成的 WOLED

4. 高分子有機金屬磷光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機高分子與有機金屬分子摻混塗佈的方式製作成單層發光<sup>15</sup>的白光元件。

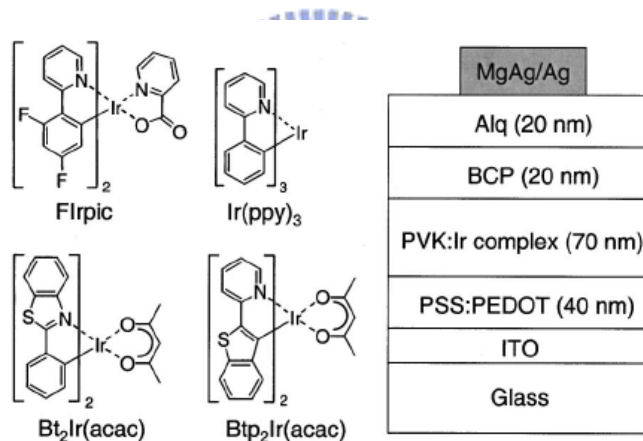


圖 B-10. 由 Stephen R. Forrest 團隊於 *Appl. Phys. Lett.* 2002 發表的由 PVK 摻混 R、G、B 三種金屬錯合物所形成的 WOLED

然而，白光元件的發光層製程上步驟複雜且穩定性不佳，除了在濃度上的控制困難之外，不同電壓驅動下的EL圖譜也容易受到影響而改變CIE的座標<sup>3a, 8b, 10a, 11c</sup>。因此，近年來許多研究團隊開始致力於開發形成白光放射的單一分子材料，這樣的材料又可以分為有機分子材料與有機高分子材料；前者通常是利用分子本身的缺陷，當在固態狀態下，分子與分子形成堆積而產生激發副合體(excimer)，導致在紅

位移的區域形成寬帶(broad band)的放射形成，通常這樣子的材料

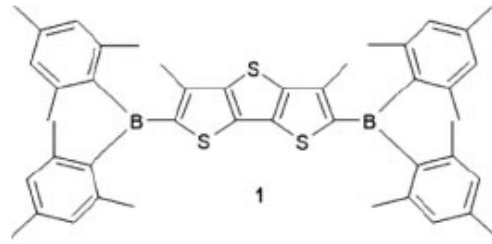


圖 B-11. 由 Macro Mazzeo 等人發表於 *Adv. Mater.* 2005. 的單一成分白光的有機分子

是可遇而不可求的<sup>16</sup>。後者則是利用有機高分子獨特的可塑性，將不同比例的發色團以類似積木的方式，以共價鍵結連接到高分子的主鏈或側鏈，利用分子間與分子內能量轉移不完全的方式，來得到白色放光的有機材料<sup>17, 18</sup>。

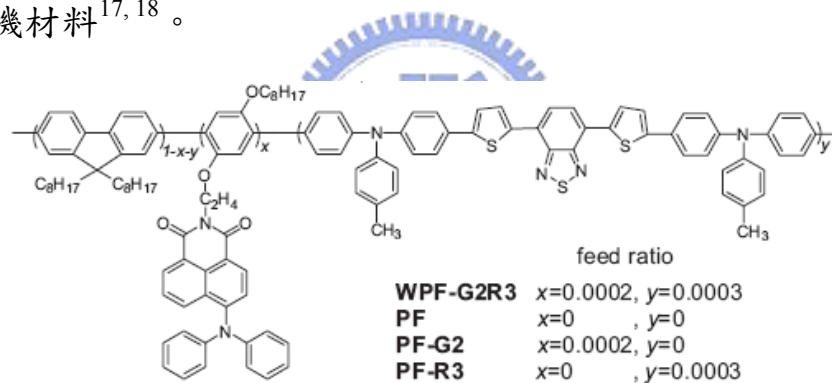


圖 B-12. 由 Lixiang Wang 團隊發表於 *Adv. Mater.* 2005. 的單一成分三波段白光的有機高分子

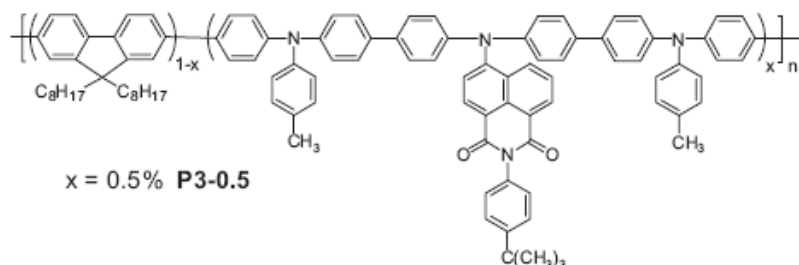


圖 B-13. 由 Lixiang Wang 團隊發表於 *Adv. Funct. Mater.* 2005. 的單一成分雙波段白光的有機高分子

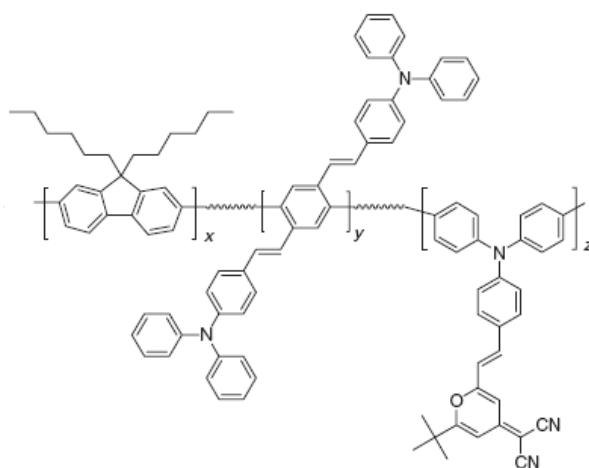


圖 B-14. 由 Hong-Ku Shim 團隊發表於 *Adv. Funct. Mater.* 2005. 的單一成分三波段白光的有機高分子

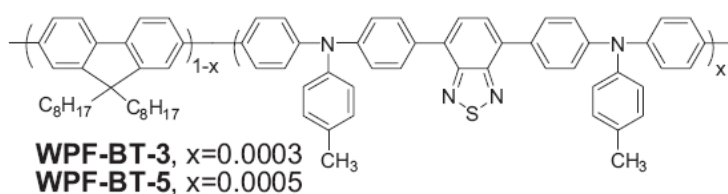


圖 B-15. 由 Lixiang Wang 團隊發表於 *Adv. Funct. Mater.* 2006. 的單一成分雙波段白光的有機高分子

### 1-3. 研究動機

高效率的藍光高分子材料 PF-TPA-OXD 是本實驗室成功開發的藍光高分子材料<sup>19</sup>，藉由利於傳遞電荷的 triphenylamine ( $h^+$ ) 與 oxadiazole ( $e^-$ ) 的導入，提高了 polyfluorene 材料對於電荷的注入能力。同時，在 fluorene 的 9 號碳位置導入 TPA 與 OXD，成功的抑制 polyfluorene 鏈與鏈之間因堆疊所形成的 excimer 或者是在高電壓下氧化形成 keto effect 改變色飽和度等不利的結果<sup>20</sup>。

根據本實驗室先前所發表的研究成果指出<sup>21</sup>，藉由在 polyfluorene 的主鏈中導入不同光色的發色團，可以有效的利用能量傳遞機制

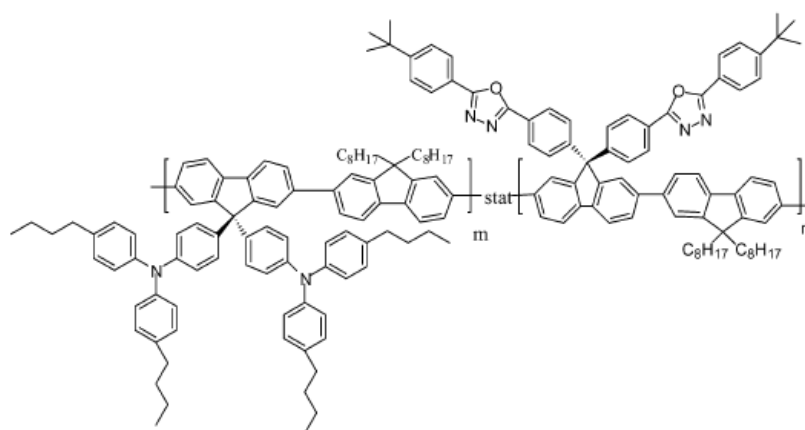


圖 B-16. 由本實驗室發表於 *Macromolecules* 2003. 的高效率藍光有機高分子 PF-TPA-OXD

(Forster & Dexter energy transfer) 或者是利用電荷捕捉機制 (charge trapping) 將 polyfluorene 原本深藍的放射轉移給較低能隙發色團而形成綠色或者紅色放光的高分子材料。為了設計出製作成白光材料，在此，我們選擇了 BSeD 這個化合物利用 Suzuki coupling 的方式導入



圖 B-17. 由 Yong Cao 團隊發表於 *Macromolecules* 2005. 的 BSeD 形成黃橘光共軛高分子

PF-TPA-OXD 的主鏈當中。從先前由 Yong Cao 所發表的期刊結果中指出<sup>22</sup>，當 BSeD 與 fluorene 進行共聚所形成的高分子，有效的將主鏈 polyfluorene 深藍的放射轉移給同樣位於主鏈橘紅的發色團，同樣地在我們所合成的 TOF-BSeD5.0 也是如此。

在 BSeD 在莫爾濃度為 5 % 的時候，EL 的放光已經完全座落於



橘紅光(0.45, 0.52)範圍。在 CIE 座標上可以發現，PF-TPA-OXD 與

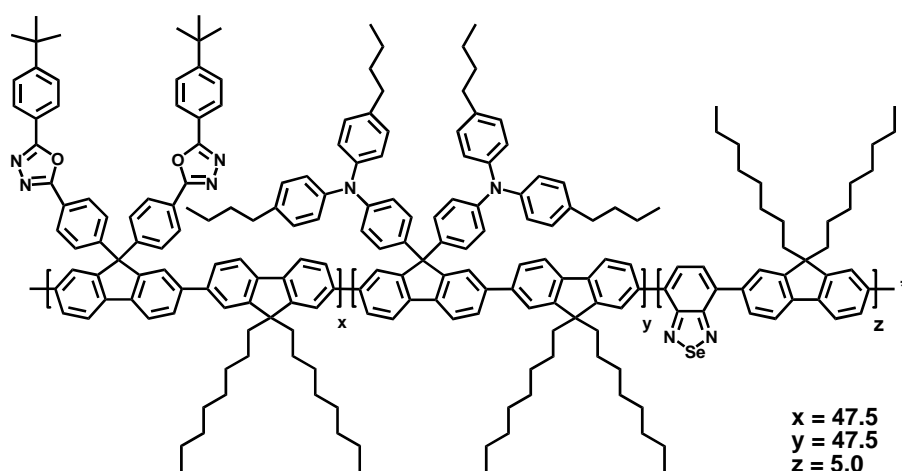


圖 B-18. 由本實驗室發表的 TOF-BSeD5.0 以 PF-TPA-OXD 為主體黃  
橘光的共軛高分子

TOF-BSeD5.0 的組合是有機會形成白光元件，經由不斷的嘗試下找出了 TOF-BSeD5.0 在 PF-TPA-OXD 的重量比例是 7 ~ 11 % 時，光色是座落於白光範圍的，同時效率也如同 PF-TPA-OXD 是相當的出色。如此結果給予了我們合成單一成分白光高分子的靈感，利用 BSeD 在低莫爾濃度的時候能量轉移不完全的結果，得到以 polyfluorene 為主的單一成分高效率白光高分子。



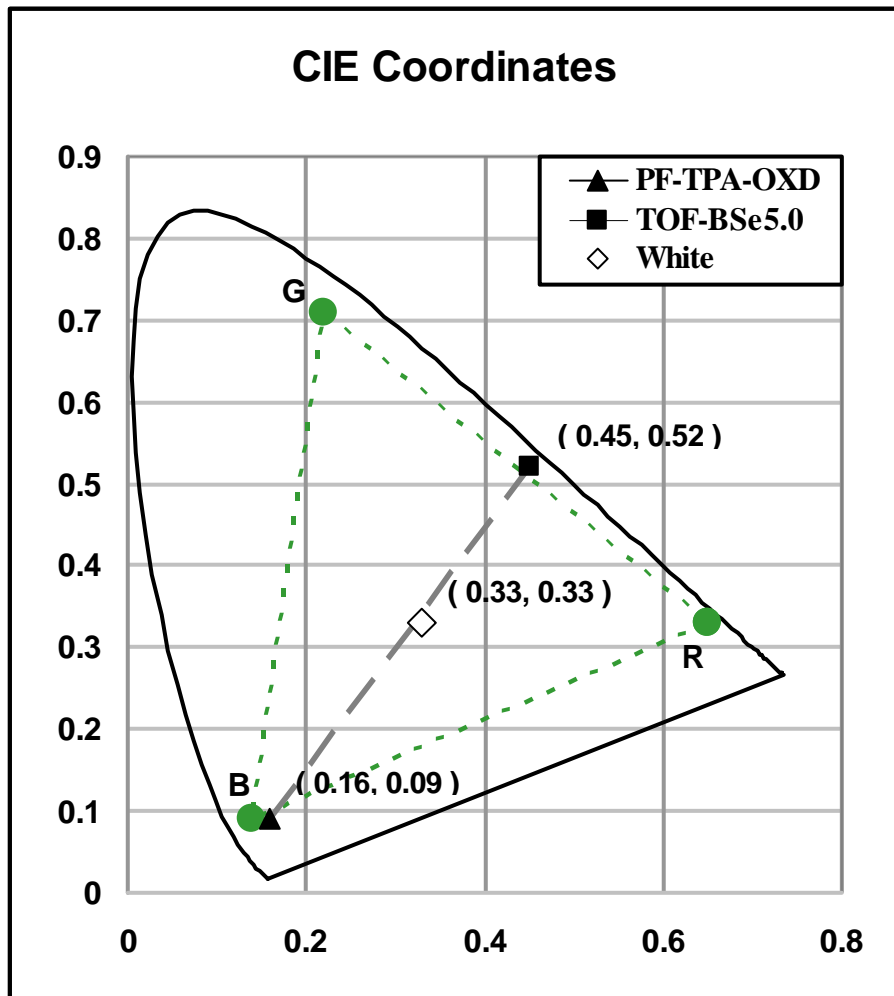


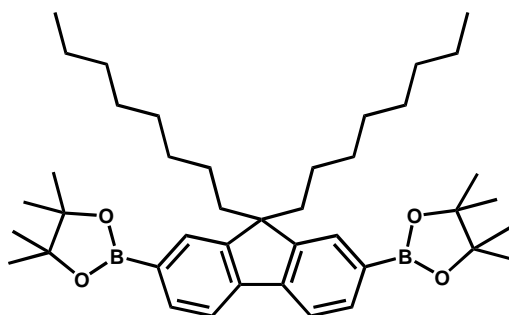
圖 B-19. 根據 PF-TPA-OXD 與 TOF-BSeD5.0 的元件數據結果，當 BSeD 的含量適當時，TOF-BSeD 將有機會形成白光放射

## 第二章 實驗

### 2-1. 藥品部分

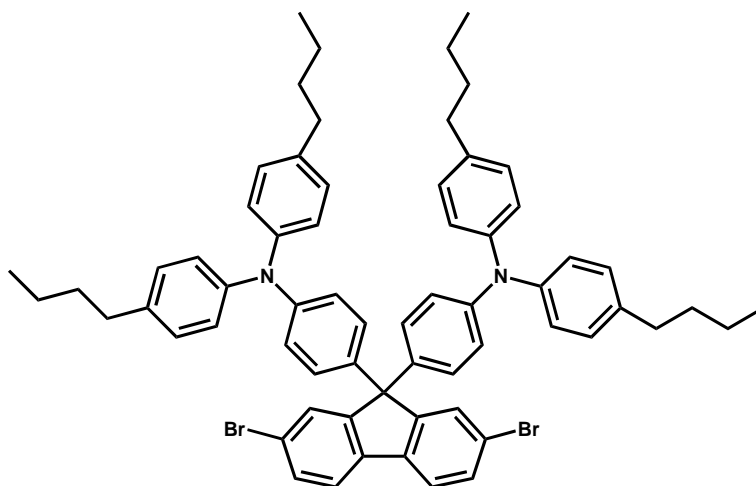
potassium carbonate	購自 Showa
aliquat 336	購自 Lancaster
toluene	購自 TEDIA
tetrakis(triphenylphosphine) palladium	購自 TCI
bromobenzene	購自 ACROS
benzeneboronic acid	購自 Lancaster
acetone	購自 ECHO

**2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene**，單體 B1



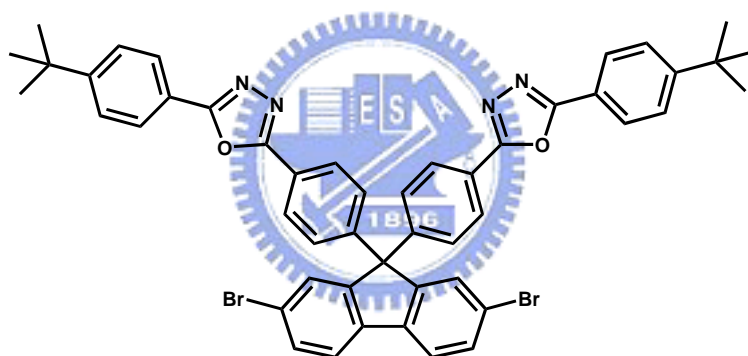
由實驗室袁茂川同學提供。

**9,9-Bis(4-di(4-butylphenyl)aminophenyl)2,7-dibromofluorene**，單體 B2



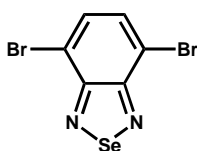
根據本實驗室發表文獻合成而得。

**9,9-Bis(4-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-2-oxadiazolyl)phenyl)-2,7-dibromofluorene**，單體 B3



根據本實驗室發表文獻合成而得。

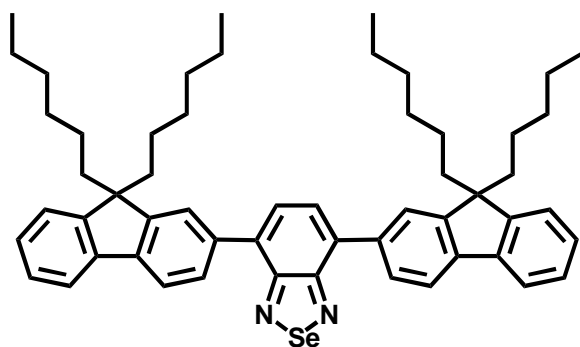
**4,7-Dibromo-2,1,3-benzoselenadiazole**，單體 B4



由實驗室曾雅嫻學姊提供。

## 4,7-Di(9,9-dihexylfluoren-7-yl)-2,1,3-benzoselenadiazole，化合物

### FBS<sub>Se</sub>DF



由實驗室 Dixit 博士提供。

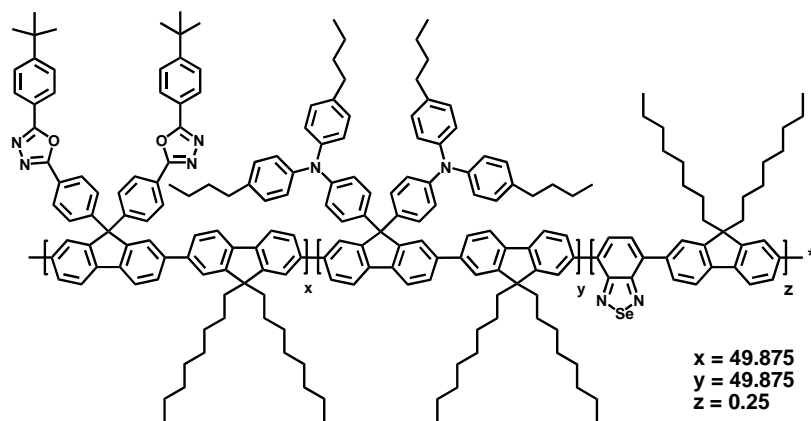
上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑中 toluene 以 calcium hydride 進行純化並蒸餾。其餘的藥品與溶劑皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、TEDIA、聯工等公司。



## 2-2. 合成部分

### 高分子 TOF-BSeD0.25

架設反應裝置，單體B1 (73.3 mg, 114  $\mu\text{mol}$ )、B2 (58.5 mg, 56.7  $\mu\text{mol}$ )和B3 (50.0 mg, 56.7  $\mu\text{mol}$ )，利用toluene配製重量體積濃度 5 mg/mL的B4 (30.0  $\mu\text{L}$ , 0.60  $\mu\text{mol}$ )並加入反應瓶，同時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  (2.0 M, 0.72 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)與toluene (1.44 mL)。在外鍋 $60^\circ\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，10 分鐘後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium並且升溫至外鍋 $100\sim 110^\circ\text{C}$ ，反應 24 小時。冷卻至室溫，加入bromobenzene (35.8 mg, 228  $\mu\text{mol}$ )升溫至外鍋 $100\sim 110^\circ\text{C}$ ，反應 12 小時。之後再一次冷卻至室溫，加入 benzene-boronic acid (27.8 mg, 228  $\mu\text{mol}$ )升溫至外鍋 $100\sim 110^\circ\text{C}$ ，反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用water/methanol = 3/7 進行再沈澱，過濾抽乾後再利用methanol進行兩次再沈澱，最後以熱丙酮進行Soxhlet連續萃取清洗 24 小時。烘乾稱重得產物 101 mg，



TOF-BSeD0.25

產率 75.9 %。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.71-0.76 (m, 20H), 0.89 (t, 12H,  $J = 4$  Hz), 0.91 (m, 40H), 1.28 (m, 26H), 1.62 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 2.53 (m, 8H), 6.91-7.18 (m, 24H), 7.55-7.86 (m, 30H), 7.97-8.11 (m, 10H). (附圖 27)

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.0, 14.1, 22.4, 22.5, 23.8, 29.2, 30.0, 31.1, 31.7, 33.6, 35.0, 35.1, 40.3, 55.3, 64.7, 65.8, 120.0, 121.0, 121.3, 121.8, 122.3, 122.9, 123.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.7, 127.3, 128.0, 128.3, 128.9, 129.1, 129.8, 131.9, 137.5, 138.5, 138.9, 140.3, 145.3, 146.7, 149.2, 150.8, 151.9, 152.8, 155.4, 164.0, 164.7. (附圖 28)

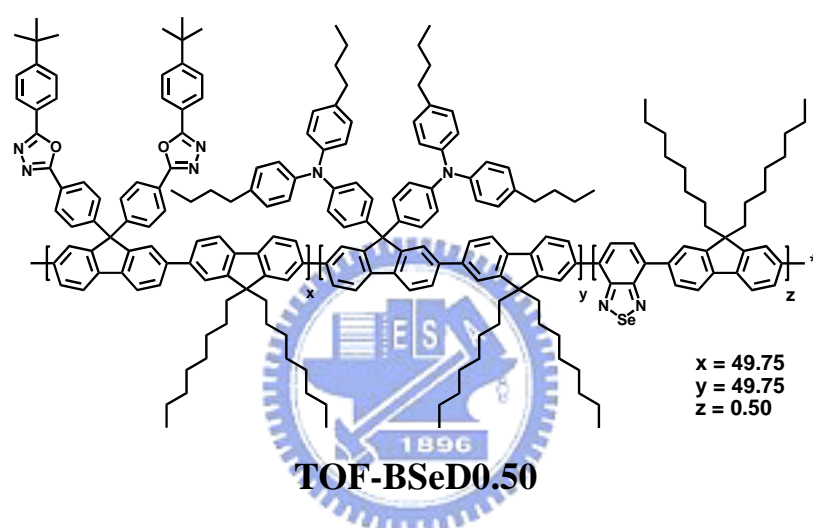
Anal. Calcd. (%): C, 86.86; H, 8.22; N, 3.54. Found: C, 86.12; H, 7.72; N, 3.73.



### 高分子 TOF-BSeD0.50

架設反應裝置，單體B1 (73.7 mg, 115  $\mu\text{mol}$ )、B2 (58.7 mg, 56.9  $\mu\text{mol}$ ) 和B3 (50.0 mg, 56.9  $\mu\text{mol}$ )，利用toluene配製重量體積濃度 5 mg/mL 的B4 (82.0  $\mu\text{L}$ , 1.14  $\mu\text{mol}$ )並加入反應瓶，同時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  (2.0 M, 0.72 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)與toluene (1.44 mL)。在外鍋 60  $^\circ\text{C}$  的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，10 分鐘後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium並且升溫至外鍋 100~110  $^\circ\text{C}$ ，反應 24 小時。冷卻至室溫，加入bromobenzene (36.1 mg, 230  $\mu\text{mol}$ )升

溫至外鍋 100~110 °C，反應 12 小時。之後再一次冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid (28.0 mg, 230 μmol) 升溫至外鍋 100~110 °C，反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用 water/methanol = 3/7 進行再沈澱，過濾抽乾後再利用 methanol 進行兩次再沈澱，最後以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾稱重得產物 111 mg，產率 83.5 %。



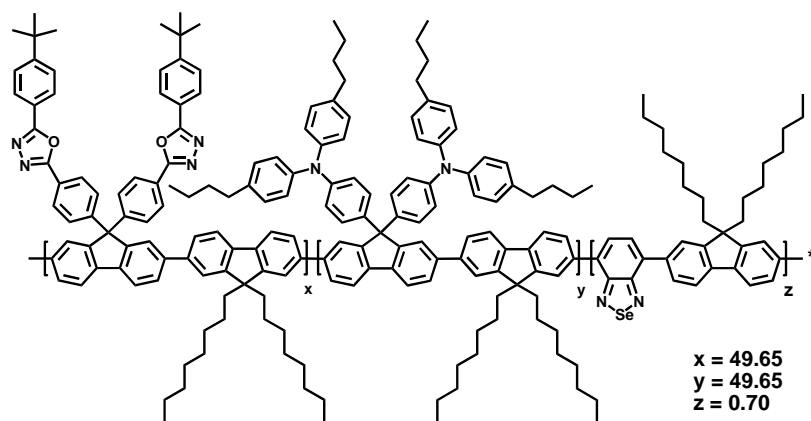
$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.76 (m, 20H), 0.98 (t, 12H,  $J = 7.5$  Hz), 1.10 (m, 40H), 1.37 (m, 26H), 1.69 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 2.58 (m, 8H), 6.93-7.20 (m, 24H), 7.58-7.88 (m, 30H), 7.99-8.13 (m, 10H). (附圖 29)

$^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.0, 14.1, 22.4, 22.5, 23.8, 29.2, 30.0, 31.1, 31.7, 33.6, 35.0, 35.1, 40.3, 55.3, 64.7, 65.8, 120.1, 120.3, 121.0, 121.5, 121.8, 122.3, 122.9, 123.9, 124.6, 124.6, 126.0, 126.7, 127.3, 127.6, 128.0, 128.3, 128.9, 129.1, 129.7, 129.8, 103.7, 131.2, 131.9, 137.5, 137.9, 138.5, 138.9, 140.2, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 147.8, 149.2, 150.8, 151.7, 152.8, 155.4, 164.0, 164.7. (附圖 28)

Anal. Calcd. (%): C, 86.83; H, 8.22; N, 3.54. Found: C, 85.95; H, 7.90; N, 4.48.

### 高分子 TOF-BSeD0.70

架設反應裝置，單體B1 (74.3 mg, 116  $\mu\text{mol}$ )、B2 (59.0 mg, 57.2  $\mu\text{mol}$ )和B3 (50.3 mg, 57.2  $\mu\text{mol}$ )，利用toluene配製重量體積濃度 5 mg/mL的B4 (110  $\mu\text{L}$ , 1.60  $\mu\text{mol}$ )並加入反應瓶，同時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$  (2.0 M, 0.72 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)與toluene (1.45 mL)。在外鍋 60  $^\circ\text{C}$  的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，10 分鐘後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium並且升溫至外鍋 100~110  $^\circ\text{C}$ ，反應 24 小時。冷卻至室溫，加入bromobenzene (36.4 mg, 232  $\mu\text{mol}$ )升溫至外鍋 100~110  $^\circ\text{C}$ ，反應 12 小時。之後再一次冷卻至室溫，加入 benzenboronic acid (28.3 mg, 232  $\mu\text{mol}$ )升溫至外鍋 100~110  $^\circ\text{C}$ ，反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用water/methanol = 3/7 進行再沈澱，過濾抽乾後再利用methanol進行兩次再沈澱，最後以熱丙



TOF-BSeD0.70



酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾稱重得產物 108 mg，產率 81.2 %。

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.77 (m, 20H), 0.93 (t, 12H,  $J = 8$  Hz), 0.96 (m, 40H), 1.37 (m, 26H), 1.69 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 2.59 (m, 8H), 6.94-7.20 (m, 24H), 7.56-7.88 (m, 30H), 7.99-8.13 (m, 10H). (附圖 29)

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.0, 22.4, 22.5, 23.9, 29.1, 30.0, 31.1, 31.7, 33.6, 35.0, 35.1, 40.3, 55.3, 64.7, 65.8, 120.0, 121.0, 121.4, 121.8, 122.3, 122.9, 123.9, 124.6, 126.0, 126.7, 127.3, 128.0, 128.3, 128.9, 129.1, 129.7, 129.8, 130.7, 131.2, 131.9, 137.5, 138.5, 138.9, 139.8, 140.2, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 149.3, 150.8, 151.7, 152.8, 155.4, 164.0, 164.7. (附圖 30)

Anal. Calcd. (%): C, 86.80; H, 8.22; N, 3.54. Found: C, 85.02; H, 8.13; N, 3.93.

## 第三章 結果與討論

### 3-1. 合成部分

#### 3-1-1. 單體合成

單體 B1 為聚萘高分子中廣為運用的聚合單體，由化學藥品公司購買來的 fluorene 在 2,7 位置進行溴化取代，接著在強鹼的環境下，以正辛烷取代 9 號碳上的氫。在低溫的環境下利用 *n*-butyl lithium 與 tri-*n*-butyl borate 合成具有 boronic acid 的化合物，最後與 pinacol 反應得到單體 B1。

單體 B2 的合成步驟參照本實驗室於 Macromolecules 2003 發表的文獻<sup>19</sup>。首先，將蒸餾過的 aniline 與 4-bromo-*n*-butylbenzene 在鹼性環境下並且加入了 Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 做為催化劑，得到液狀化合物。接著將化合物與 2,7-dibromofluorenone 在乾燥的環境下，以強酸進行反應得到單體 B2。

單體 B3 的合成步驟則是參照本實驗室於 Chem. Mater. 2003 發表的文獻並且做部分修飾<sup>23</sup>。在此以 2,7-dibromofluorene 為起始物，接著同樣的在鹼性環境下，以 4-fluorobenzonitrile 與 9 號碳的氫進行反應。之後，再與 sodium azide 反應得到具有 tetrazole 的化合物在和 4-*tert*-butyl benzoyl chloride 進行縮合環化得到單體 B3。

單體 B4 的合成步驟參照 Yong Cao 於 Macromolecules 2003 與 2005

發表的文獻<sup>22</sup>。

### 3-1-2. 高分子合成

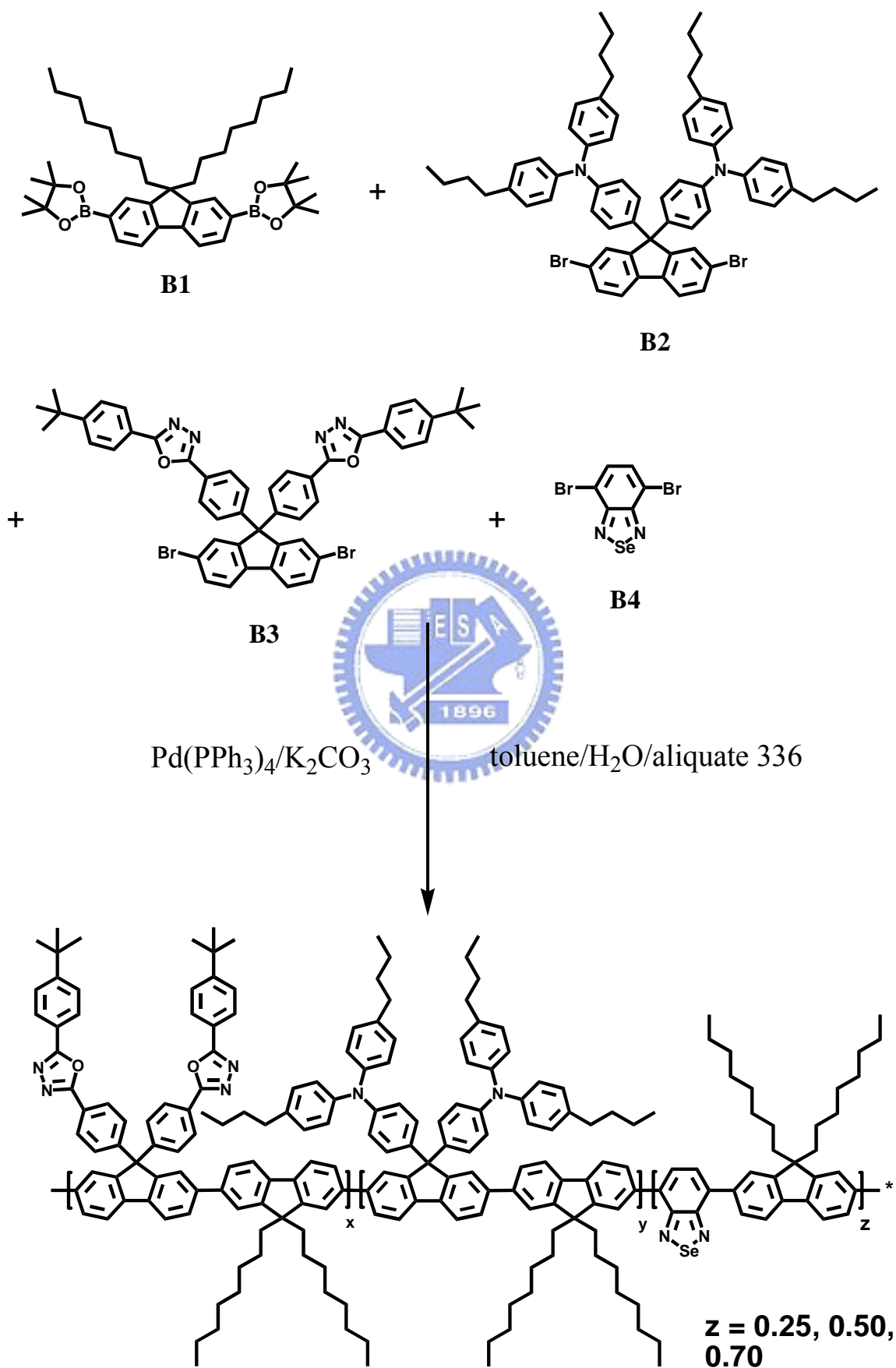
高分子化合物 TOF-BSeD0.25、TOF-BSeD0.50、TOF-BSeD0.70 合成方法是利用 Suzuki coupling 的方式將單體 B1、單體 B2、單體 B3、單體 B4 共聚形成以 polyfluorene 為共軛主鏈的高分子。由於在此 BSeD 所需要的量相當的少，無法利用天平的方式來稱量，所以我們以溶劑稀釋單體 B4 來進行載入的動作。將 5 mg 的單體 B4 溶解在 1 mL 的 toluene，在放置入其他三個單體之後，利用微量吸管進行單體 B4 溶液的取樣以及滴加，接著再依順序加入剩餘的 toluene、aliquate 336 與 2M 的  $K_2CO_3$  (aq) 水溶液。進行反應之前，在外鍋溫度 60 °C 的情況下，利用氮氣進行除去氧氣的動作，10 分鐘後迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium 並且升溫至外鍋 100~110 °C 進行反應。反應結束前加入 benzenboronic acid 和 bromobenzene 來消除高分子鏈末端未反應的官能基。

由於在這份研究中的高分子所含 BSeD 的含量相當稀少，很容易會因為聚合反應上的失誤而導致 BSeD 含量上有明顯的偏差，因此反應上要避免因為分子量過高或是分子糾結產生反應時析出的可能，我們提高了反應時溶劑 toluene 所使用的量，來確保合成高分子中 BSeD 含量與預期是吻合的。所有的高分子材料都是經過三次的再沈澱，將

高分子溶於 THF 內並以 water/methanol = 3/7、methanol、methanol 進行再沈澱，最後利用 Soxhlet extraction 以熱丙酮回流的方式清洗去除分子量較低的寡聚物(oligomer)降低高分子量的分佈性。



# Scheme



## 3-2. 性質測量

### 3-2-1. 聚合物分子量 (GPC)

利用以特定分子量 polystyrene 製作校正曲線的 GPC 做測量，如表所示發現高分子材料的  $M_n$  大概介於 30000~60000 之間，並且平均分子量的分佈大概為 1.6~1.9 左右。

表 B-1. TOF-BSeD 系列之分子量

	$M_n \times 10^3$ (Dalton) <sup>a</sup>	$M_w \times 10^3$ (Dalton) <sup>b</sup>	$M_w/M_n$ <sup>c</sup>
TOF-BSe0.25	58	106	1.82
TOF-BSe0.50	33	55	1.67
TOF-BSe0.70	31	58	1.88

a)  $M_n$ ：數目平均分子量 b)  $M_w$ ：重量平均分子量 c)  $M_w/M_n$  (polydispersity)：用以指示分子量分佈的寬度。

### 3-2-2. 熱穩定性 (TGA & DSC)

在熱穩定性 TGA 測量上，BSeD 的加入對 TOF-BSeD 等四個高分子化合物的穩定性仍然保持不變，承襲了 PF-TPA-OXD 的穩定表現，5% 與 10% 的重量損失大概分別約是 410 °C 與 420 °C 左右。而在 DSC 的測量上，TOF-BSeD 等四個高分子化合物並沒有測得結晶 ( $T_c$ ) 與熔點 ( $T_m$ )，但是相同的都偵測到了玻璃轉移溫度 ( $T_g$ )，相較於 PF-TPA-OXD 的熱穩定性，TOF-BSeD 有著更出色的玻璃轉移溫度 (180~190 °C)，這樣的原因可能是本系列高分子的分子量增加所導致玻璃轉移溫度

提升。

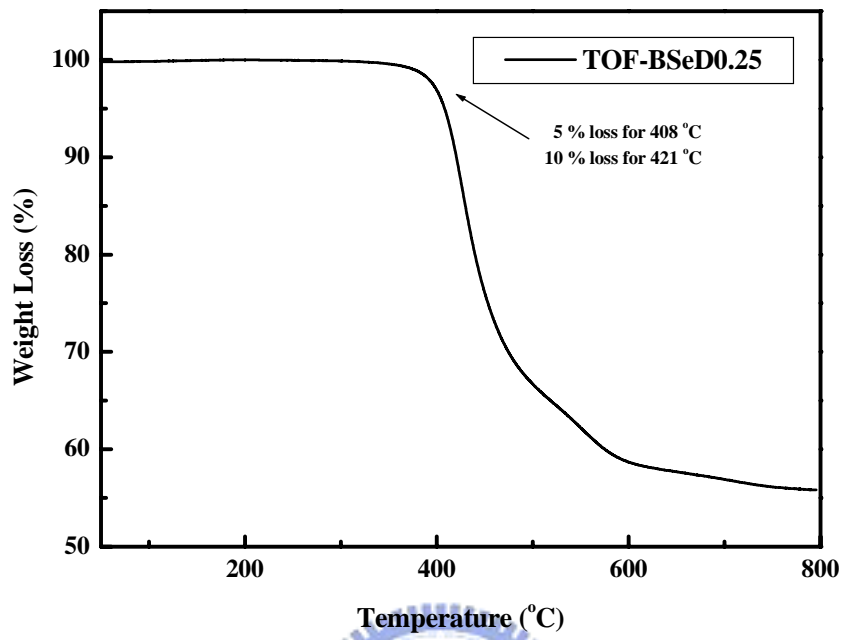


圖 B-20. TOF-BSeD0.25 之 TGA 圖

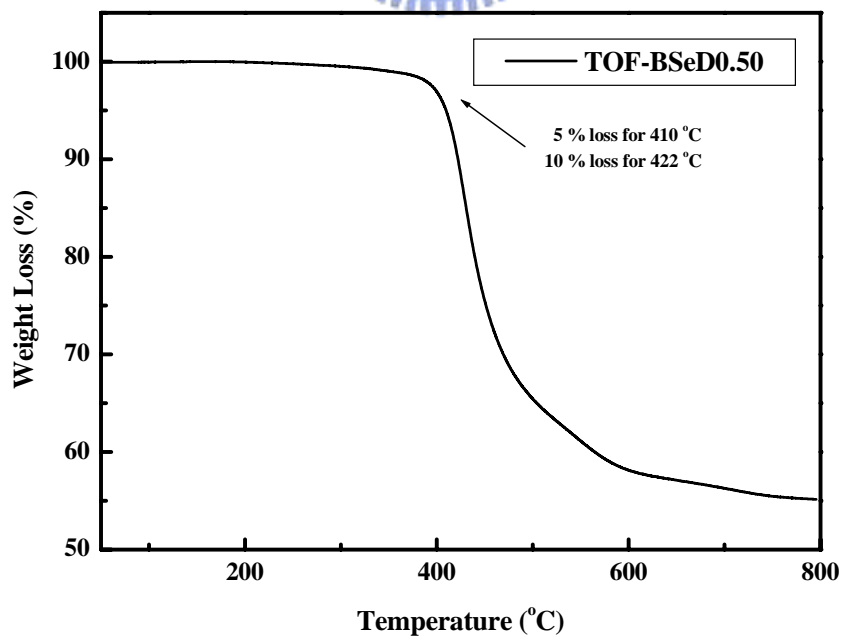


圖 B-21. TOF-BSeD0.50 之 TGA 圖

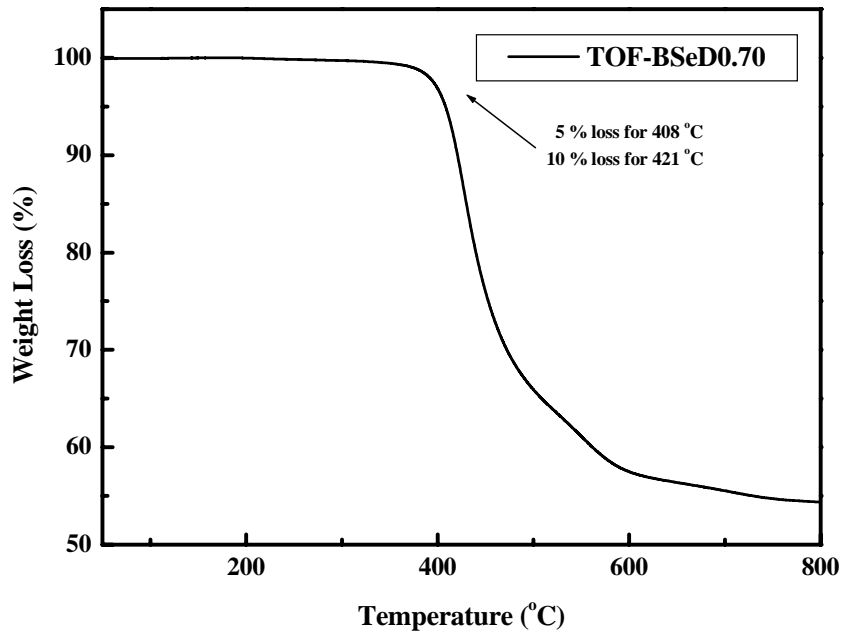


圖 B-22. TOF-BSeD0.70 之 TGA 圖

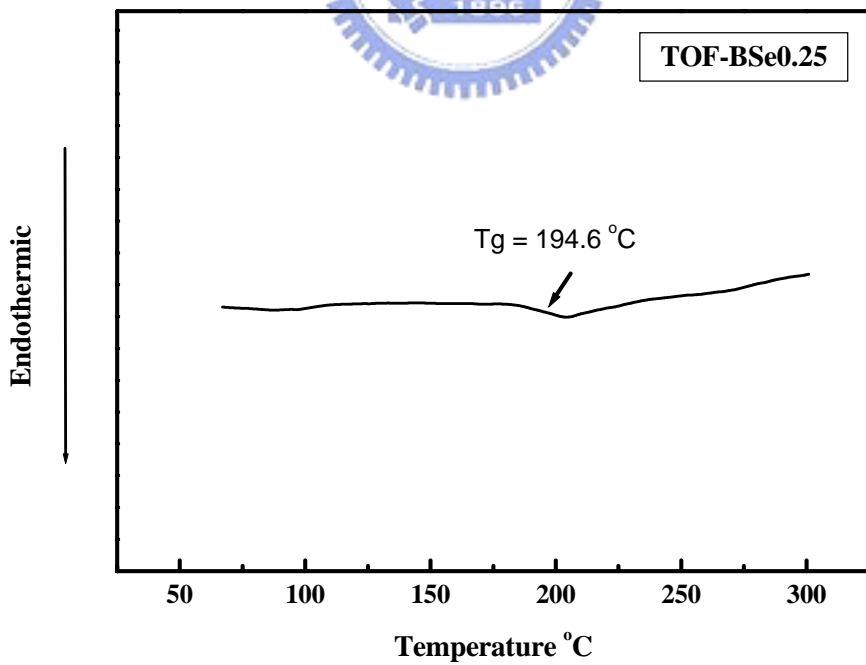


圖 B-23. TOF-BSeD0.25 之 DSC 圖



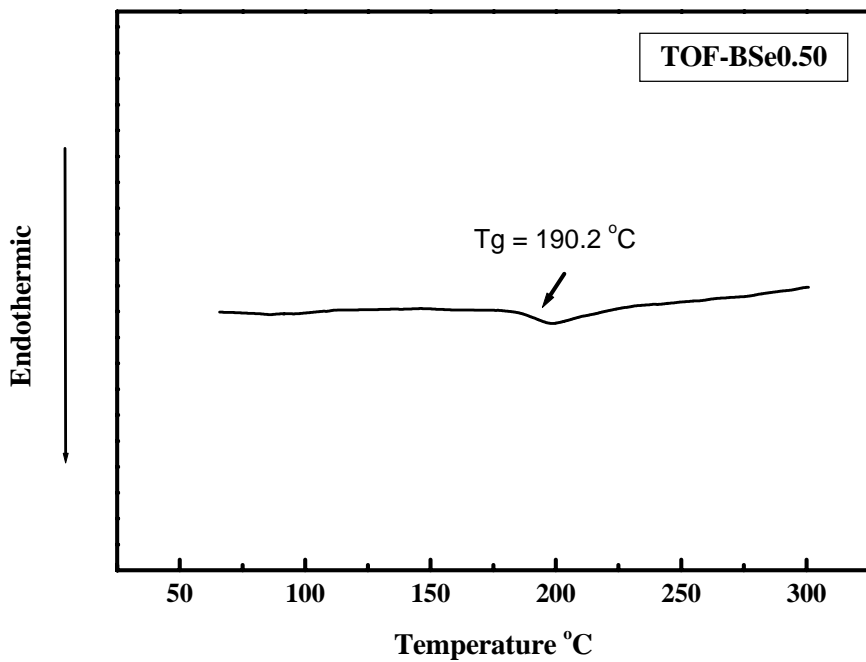


圖 B-24. TOF-BSeD0.50 之 DSC 圖

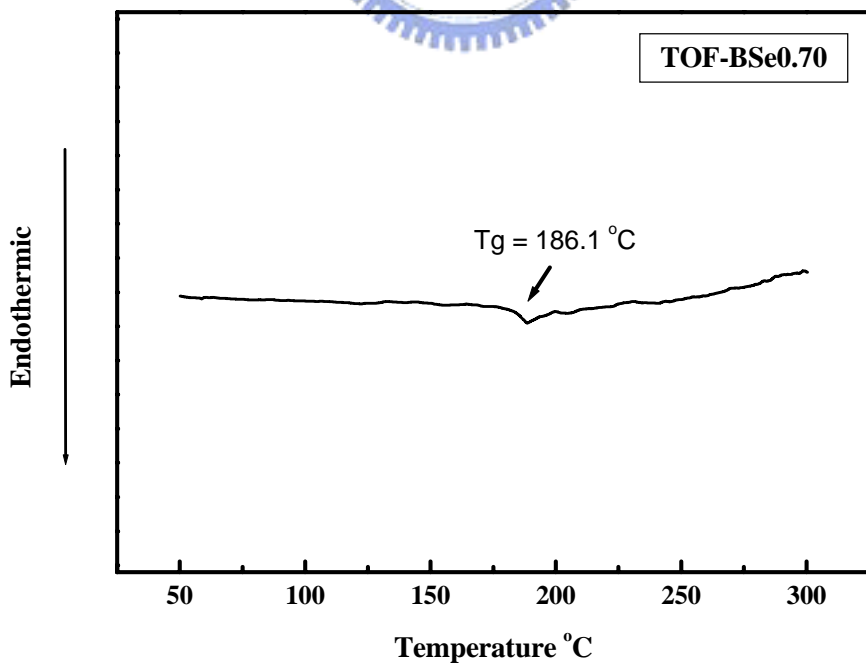


圖 B-25. TOF-BSeD0.70 之 DSC 圖

表 B-2. TOF-BSeD 系列之熱性質數據分析表

	TGA		DSC
	T <sub>d, 5% loss</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>d, 10% loss</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>b</sup>
TOF-BSeD0.25	408	421	194.6
TOF-BSeD0.50	410	422	190.2
TOF-BSeD0.70	408	421	186.1

a) T<sub>d</sub>：樣品裂解溫度 b) T<sub>g</sub>：樣品玻璃轉移溫度。

### 3-2-3. 溶解度測試

由於BSeD本身是一個平面性的分子，所以在一般的有機溶劑的溶解度並不是很好，需要稍微加熱才可全溶，但是TOF-BSeD系列的溶解度並沒有因為接上了少量的BSeD而改變，對於一般的有機溶劑仍有相當不錯的溶解度。相對於已發表文獻中PF-TPA-OXD的溶解度相當<sup>19</sup>，可能是因為BSeD片段的含量小於 1 mol %，所以並不影響整個高分子原有的溶解性質。

表 B-3. TOF-BSeD 系列之溶解度測試

	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	Toluene	Chlorobenzene	THF
TOF-BSeD0.25	++	++	++	++	++
TOF-BSeD0.50	++	++	++	++	++
TOF-BSeD0.70	++	++	++	++	++

++：溶解， +：加熱溶解， -+：加熱部分溶解， --：不溶

### 3-2-4. 光學性質 (UV-Vis & PL)

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

Film：配置樣品濃度在個別溶液中的濃度為 1.0 wt %，以  $2.5 \times 2.5 \times 0.15$   $\text{cm}^3$  的石英玻璃當作基質，以轉速 2500 rpm / 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

首先測量 PF-TPA-OXD、三個 TOF-BSeD 以及 FBSeDF 的溶液、薄膜吸收與螢光光譜做比較。從溶液、薄膜吸收光譜可以發現 TOF-BSeD 中微量 BSeD 的加入並沒有發現到吸收波峰，其吸收光譜的波形與 PF-TPA-OXD 相同。相對的在薄膜螢光光譜裡發現了 BSeD 放射的存在。由於能量在分子間與分子內的傳遞有效存在於薄膜螢光放射中，因此從溶液與薄膜螢光放射光譜發現了明顯的波形改變。除此之外，同時發現在薄膜螢光放射光譜中，黃橘光 BSeD 的放射波峰隨著了濃度增加有著紅位移的趨勢，從表 B-4 發現，隨著 BSeD 濃度 0.25、0.50、0.70 的改變，黃橘光 BSeD 的放射波峰也跟著改變 539、552、553 nm，這樣子的趨勢在先前由 Yong Cao 的發表中同樣可以觀察到<sup>22b</sup>，由於 BSeD 含量增加改變了高分子整體的極性導致在橘光部分的放射受到相當的影響。

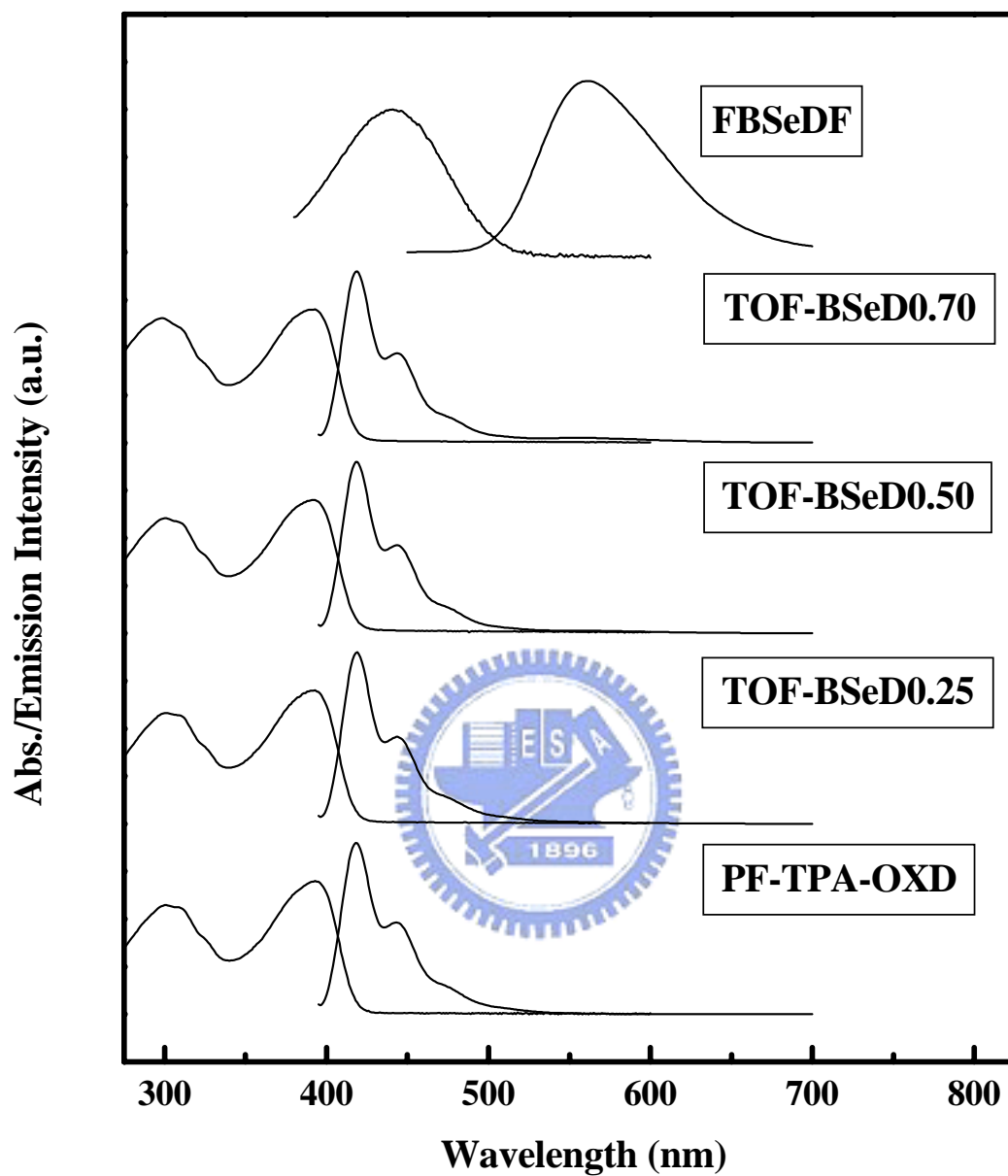


圖 B-26. PF-TPA-OXD、TOF-BSeD 與 FBSeDF 的 THF 溶液吸收/放射光譜疊圖(Excited at 380 nm, FBSeDF is excited at 440 nm)

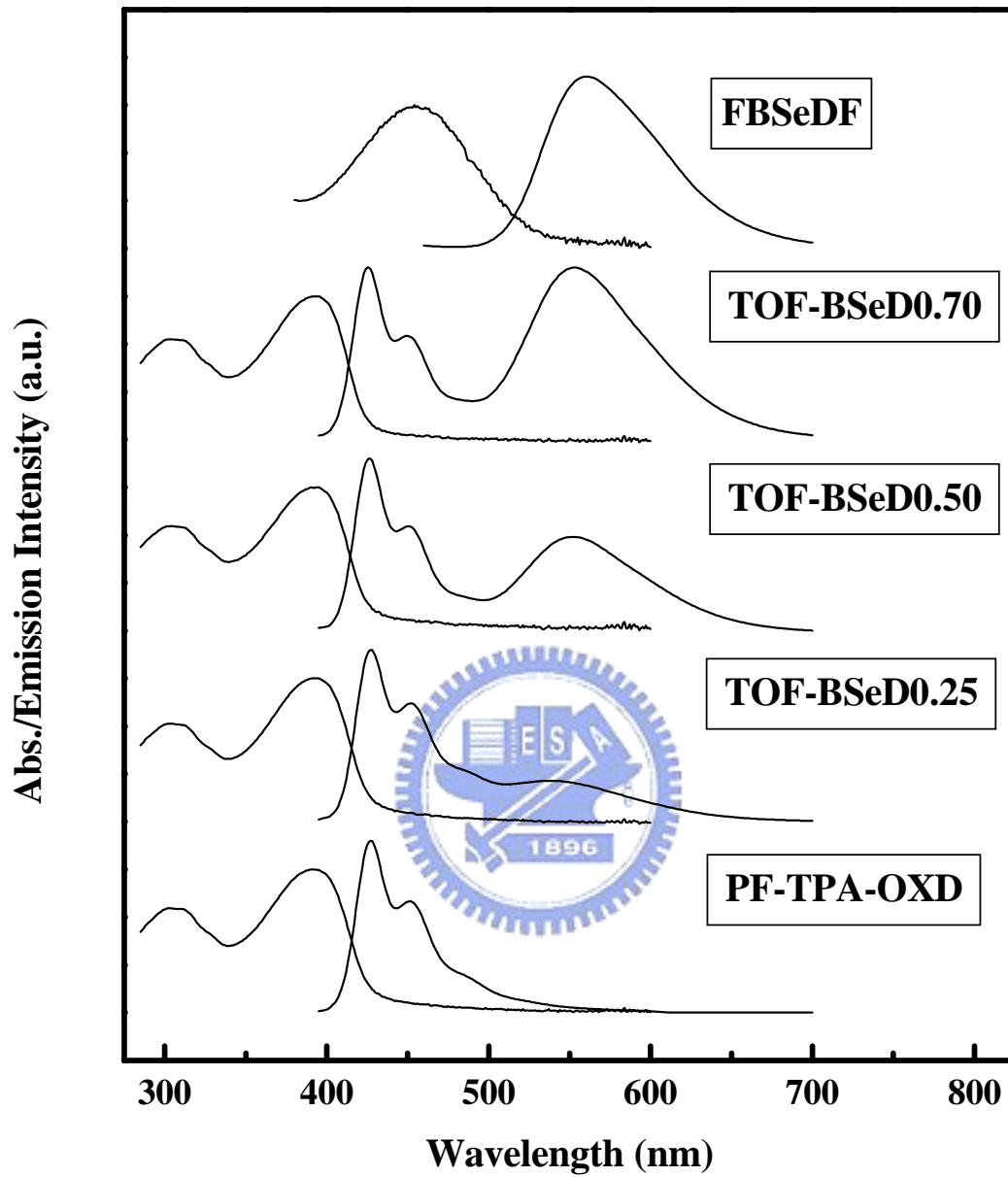


圖 B-27. PF-TPA-OXD、TOF-BSeD 與 FBSeDF 的薄膜固態吸收/放射光譜疊圖(Excited at 380 nm, FBSeDF is excited at 440 nm)

另外，針對於能量轉移機制所進行的實驗，從圖 B-26、27 發現了 polyfluorene 的放射波與 FBSeDF 的吸收波有著很好的重疊性，能量的轉移可以利用 Forster energy transfer 的方式從 polyfluorene 往

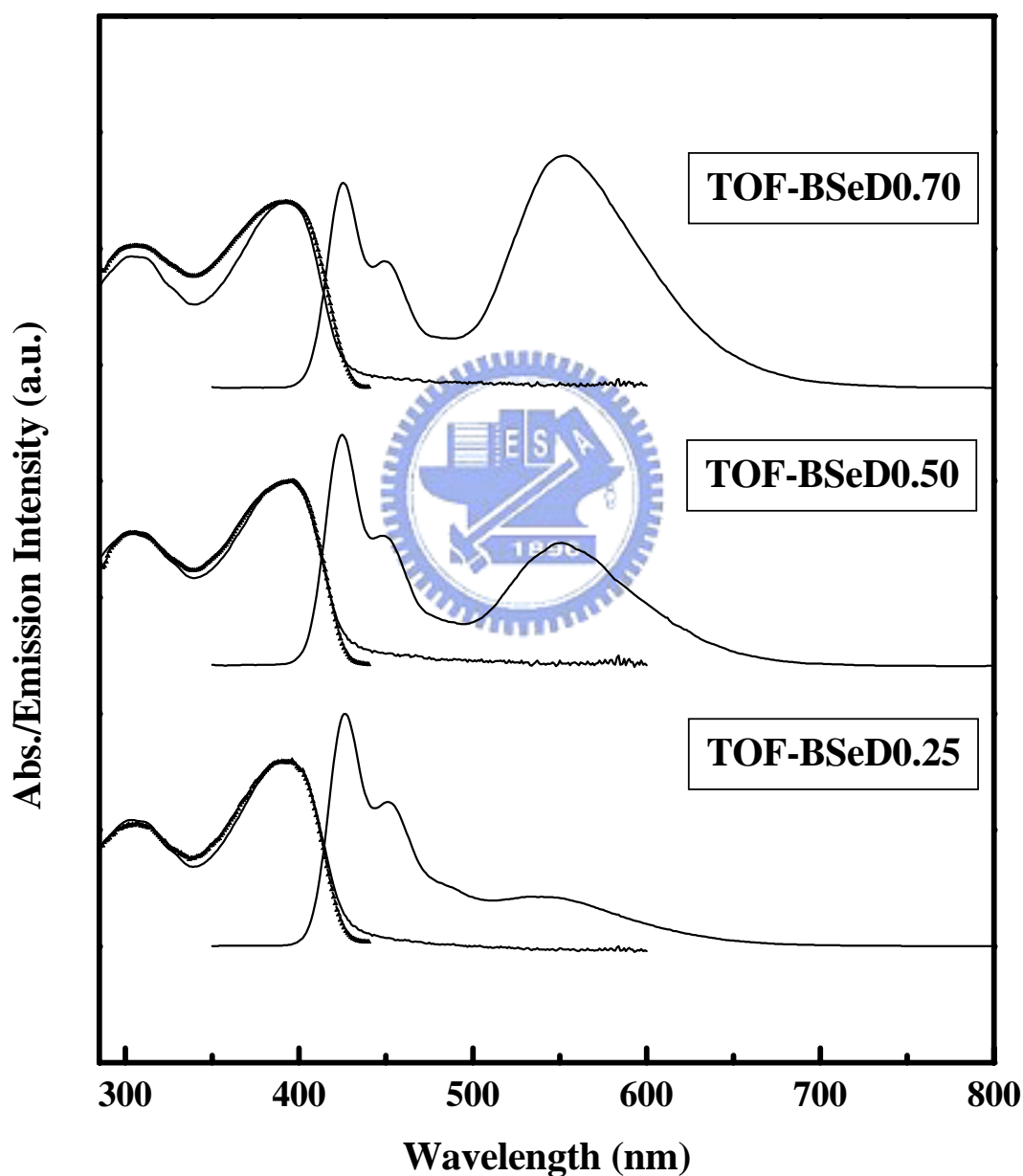


圖 B-28. TOF-BSeD 的薄膜固態吸收/放射(excited at 300 nm)/激發 (monitor at 550 nm)光譜

BSeD 傳遞。由先前的發表裡可以知道，TPA 與 OXD 的放射和 polyfluorene 的吸收同樣有很好的重疊性，因此能量可以利用 Forster energy transfer 的方式由 TPA 與 OXD 的放射轉變為 polyfluorene 的放射。所以具有 TPA 與 OXD 側鏈的 TOF-BSeD，利用 300 nm 與 390 nm 光源激發得到放射光譜波形是相同的，由此可以推論出這樣二成分系的雙波段白光，利用了 TPA 與 OXD 將能量完全轉移給了 polyfluorene，接著再部分的轉移給了 BSeD 而形成白光。進一步利用 550 nm 波峰來偵測放射的 excitation，發現不論是藍光部分或是黃橘光部分，兩者其吸收上的貢獻相同與其吸收光譜是相吻合的。因此再一次的證明了具有 TPA 和 OXD 這樣二成分系的雙波段白光，利用 TPA 與 OXD 完全轉移給 polyfluorene 後，再不完全轉移給了 BSeD 而形成單一成分雙波段白光高分子。

表 B-4. TOF-BSeD 系列、PF-TPA-OXD 與 FBSeDF 之  
UV-Vis 吸收/PL 放射量測表

	Sol'n <sup>a</sup>		Film <sup>b</sup>	
	$\lambda_{\text{abs, max}}$	$\lambda_{\text{em, max}}$	$\lambda_{\text{abs, max}}$	$\lambda_{\text{em, max}}$
PF-TPA-OXD	298, 391	418, 443	301, 392	418, 443
TOF-BSe0.25	301, 391	419, 444	303, 391	427, 452, 539
TOF-BSe0.50	301, 391	419, 443	304, 390	426, 450, 552
TOF-BSe0.70	297, 391	419, 443	304, 393	426, 450, 553
FBSeDF	442	559	457	561

a) Solution：樣品溶解於 THF 中 b) Film：1 w t%的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2500 rpm 層膜。

為了得知新化合物的量子效率，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<sup>23</sup>，即可求知未知物的絕對量子效率。

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

a) r : reference b) s : sample c)  $\Phi$  : 量子效率 d) A : 激發波長的吸收度 e) I : 螢光放光的積分面積 f) Q : 螢光激發光源所提供光的量子

從量子效率的結果，發現了無論是溶液或是薄膜的量子效率均無太大改變，幾乎是和標準品 PF-TPA-OXD 一樣的。能量由於微量的 BSeD 存在而形成雙波段的白光，並且在如此能量轉移中並沒有形成非輻射緩解或是其他的途徑而浪費，所以保有著與標準品一般的量子效率。

表 B-5. TOF-BSeD 系列之相對量子效率

	$\phi_{PL}$ (toluene) <sup>a</sup>	$\phi_{PL}$ (Film) <sup>b</sup>
PF-TPA-OXD	0.95	0.42
TOF-BSe0.25	1.05	0.43
TOF-BSe0.50	0.93	0.38
TOF-BSe0.70	0.90	0.47

a) PF-TPA-OXD 溶於 toluene 的量子效率為 0.95 (excited at 380 nm) b) 1 wt % 的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2500 rpm 層膜。PF-TPA-OXD 層膜的量子效率為 0.42 (excited at 380 nm)<sup>19</sup>。



### 3-2-5. 感應耦合電漿質譜分析 (ICP-MS)

感應耦合電漿質譜分析儀(Inductively coupled plasma-mass spectrometry)是以感應耦合電漿(Inductively coupled plasma)為離子源的一種質譜分析儀，具有快速、靈敏及多元素同時測定的功能，能檢測樣品中微量元素。

將待測樣品先進行微波消化處理成水溶液方式，再配合載送氣流輸送，經一系列去溶劑、分解、原子化/離子化等反應，將位於電漿中待分析元素形成單價正離子，再透過真空介面傳輸進入質譜儀，繼而配合質量分析器將各特定荷質比之離子予以分析後，並以電子倍增器加以檢測，進行多元素之定性定量工作。

一般來說，樣品在分析前，需以適當的方法將固體或液體樣品轉變為水溶液，去除樣品的顆粒，所以必須進行微波消化，而硝酸、過氯酸、高熱濃硫酸等氧化性的酸類，是最常使用來破壞有機物質及分解金屬化合物的消化試劑，如無法直接以上述酸液溶解的，則需另再配合鹽酸、氫氟酸或過氧化氫來完全予以溶解。

在 TOF-BSeD 等高分子中，硒(Selenium)的含量分稀釋非常重要，因為在這樣子微量的反應條件下，是否硒的含有量與目標值相同也同時牽涉到這系列高分子的光學性質，利用 ICP-MS 發現所合成四個高分子中硒含有量已經非常的接近目標的含量，見表 B-6.，並且在不同濃度間也偵測到了相同的趨勢。

表 B-6. TOF-BSeD 系列之 Se 含量百分比

	Se calculated	Se found
TOF-BSeD0.25	0.03	0.029
TOF-BSeD0.50	0.07	0.049
TOF-BSeD0.70	0.09	0.105

### 3-2-6. 電化學實驗 (CV)

利用電化學的測量來測定 TOF-BSeD 與 FBSeDF 的氧化與還原電位，進一步的推算出 HOMO 與 LUMO 的所在能階。實驗結果如表 B-7 所示，TOF-BSeD 中由於 BSeD 的含量非常的少，因此在這一系列高分子中並測不到其氧化與還原電位，其起始的氧化與還原能力皆來自於 TPA 與 OXD 的貢獻。在 TOF-BSeD 中所測得的氧化電位~0.5 eV，還原電位~-2.3 eV 與文獻上報導 PF-TPA-OXD 的氧化與還原電

表 B-7. PF-TPA-OXD、TOF-BSeD 系列與 FBSeDF 之能階電位表

	$E_{onset}^{red}$ (V)	$E_{onset}^{ox}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
PF-TPA-OXD	-2.26	0.50	5.30	2.54	2.76
TOF-BSeD0.25	-2.36	0.50	5.30	2.44	2.86
TOF-BSeD0.50	-2.30	0.53	5.33	2.50	2.83
TOF-BSeD0.70	-2.32	0.47	5.27	2.48	2.76
FBSeDF	na	0.76	5.6	3.14 <sup>c</sup>	2.46 <sup>d</sup>

a) 1wt%的樣品溶於toluene中，以轉速 2000rpm層膜 b) 以石墨為工作電極 c) LUMO = HOMO +  $E_g$  d) 吸收光譜的起始值。

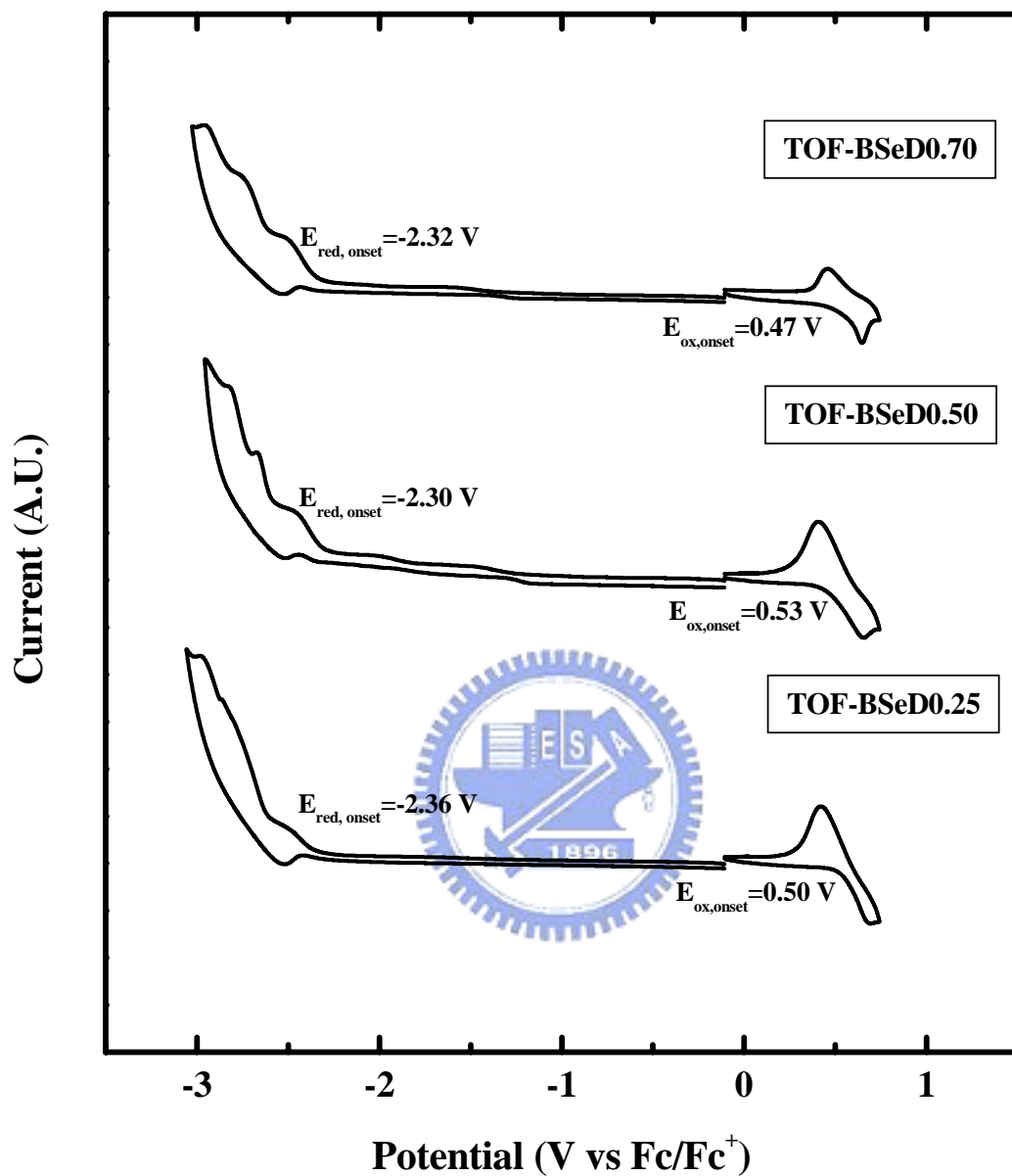


圖 B-29. TOF-BSeD0.25、TOF-BSeD0.50、TOF-BSeD0.70 之薄膜態 CV 圖

位非常相似。另外，FBSedF的氧化電位 $\sim 0.8 \text{ eV}$ <sup>21</sup>，但是並未測得還原電位，因此利用光學上面的能隙與HOMO做推算得到LUMO。最後利用ferrocene的測量，相對於真空進行校正，所得到各分子的HOMO

與LUMO如表B-7，並利用此結果作為元件製作上的參考。

### 3-3. 元件製成與電激發光性質 (EL)

我們將製備好的材料經過結構鑑定與性質測量之後，以旋轉塗佈的方式製作元件，探討材料的電激發光性質以及效率表現。在這份研究裡三個 BSeD 濃度不同的高分子中，選擇了最接近白光放射組成的高分子材料 TOF-BSeD0.70 來製備元件。Device I：ITO/PEDOT (~35 nm)/polymer (60-80 nm)/TPBI (30 nm)/Mg:Ag (10:1) (100 nm)/Ag (100nm)。

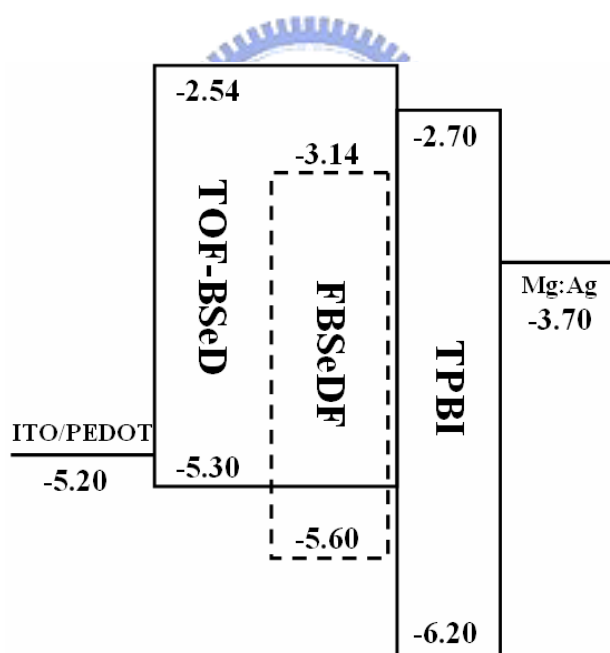


圖 B-30. Device I 之元件結構與能階圖

利用PEDT/PSS作為電洞注入層同時平滑了indium tin oxide表面的平整度<sup>24</sup>，減少了元件短路的機會與操作上的缺陷。並且在加熱烘乾後，再塗佈上發光高分子(1.0 & 1.2 wt % in chlorobenzene)。接著以真空蒸鍍的方式鍍上了TPBI做為電子傳輸層與電洞阻擋層，並有效

的將電子與電洞侷限於發光層中形成再結合而放光。最後，蒸鍍上了以鎂銀合金(10:1)的陰極材料與最外層的銀作為保護。

由元件的測量結果可以發現，效率上高分子材料TOF-BSeD0.70保持了PF-TPA-OXD的優良血統，維持了相當低的驅動電壓分別是5.71 V與6.72 V。最大的外部量子效率(external quantum efficiency)前者是1.34 % (在亮度是530 cd/m<sup>2</sup>;電壓是9.0 V下);後者是1.54 % (在亮度是394 cd/m<sup>2</sup>;電壓是10.0 V下)，兩者均已達到目前單一高分子白光的最高效率<sup>18b</sup>。並且由於fluorene上9號碳的位置導入了TPA與OXD兩種剛硬的取代基，使得在不同電壓的驅使下，EL並沒有因為高分子鏈與鏈間因為自身堆疊所造成的破壞<sup>20</sup>。從PL與EL的疊圖中可以發現，BSeD的加入並沒有觀察到電荷捕捉的機制，這個結果也證明了電化學實驗的計算，白光高分子材料TOF-BSeD0.70中能量傳遞機制仍是以Froster energy transfer的形式，從polyfluorene主鏈部分轉移到同樣位於主鏈的BSeD。最後，從電壓相對EL與CIE座標中，發現電壓對白光的波形並沒有太大的影響，當電壓由5-11伏CIE座標上是幾乎維持一樣的，因此我們發現這樣子的高分子白光材料不僅效率相當出色，同時在顏色的穩定度上面也是相當的穩定。

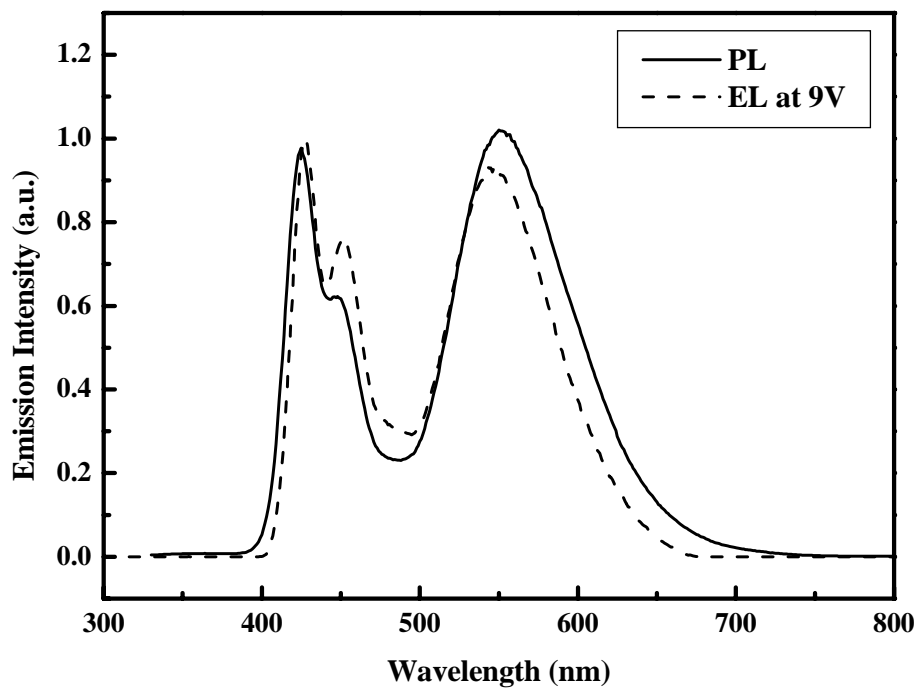


圖 B-31. TOF-BSeD0.70 (1 wt %) 的 PL 與 EL 疊圖

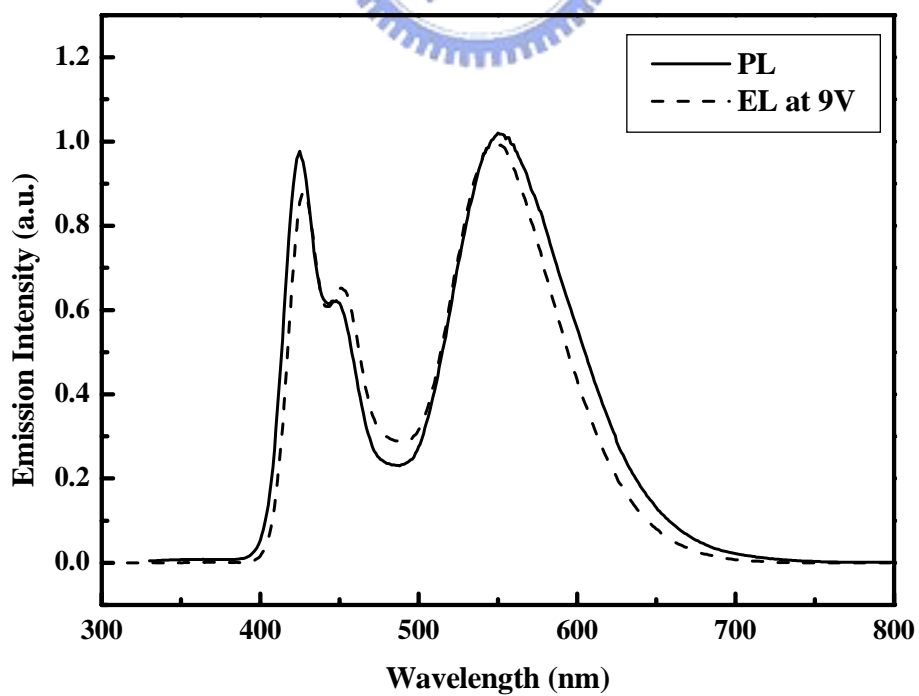


圖 B-32. TOF-BSeD0.70 (1.2 wt %) 的 PL 與 EL 疊圖

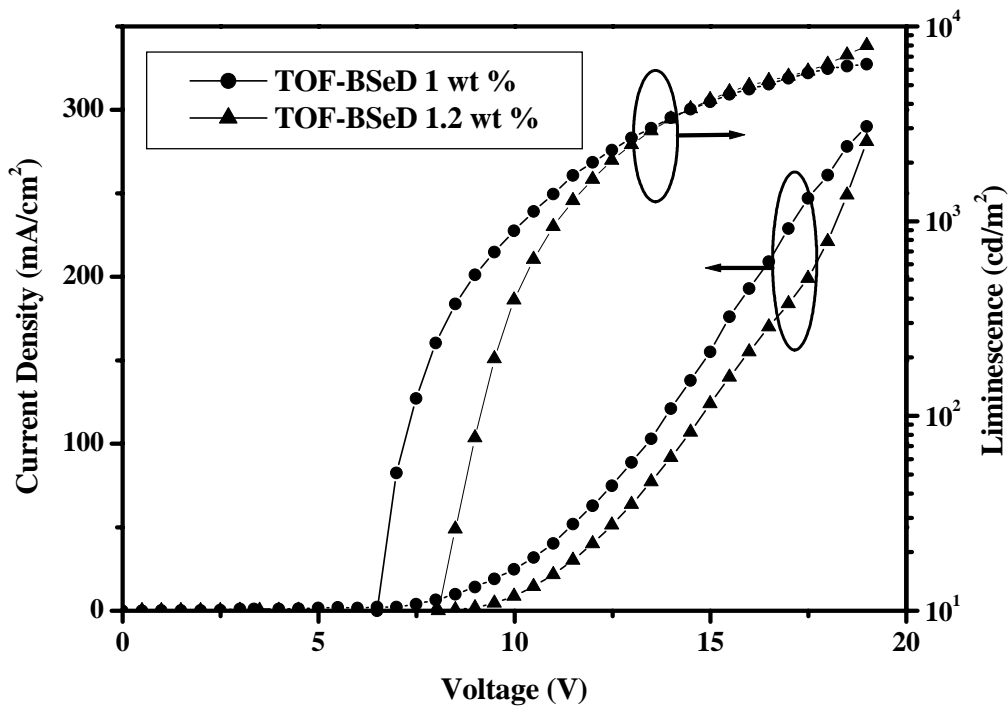


圖 B-33. TOF-BSeD0.70 (1 wt %, 1.2 wt %) 的元件 I-V-L 圖

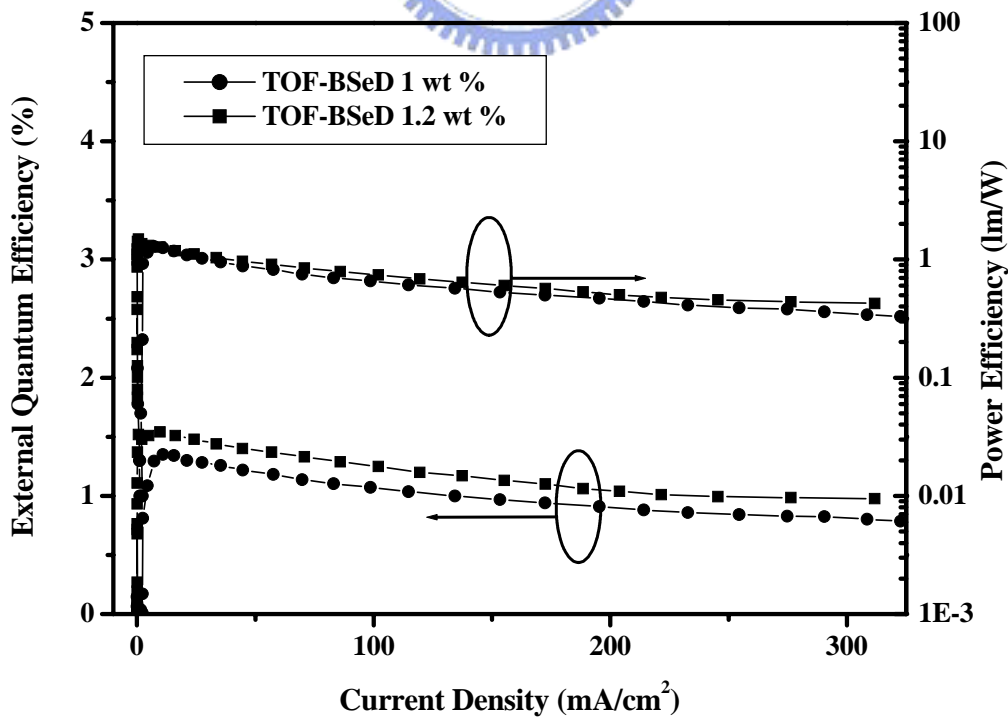


圖 B-34. TOF-BSeD0.70 (1 wt %, 1.2 wt %) 的元件 EQE-I-PE 圖

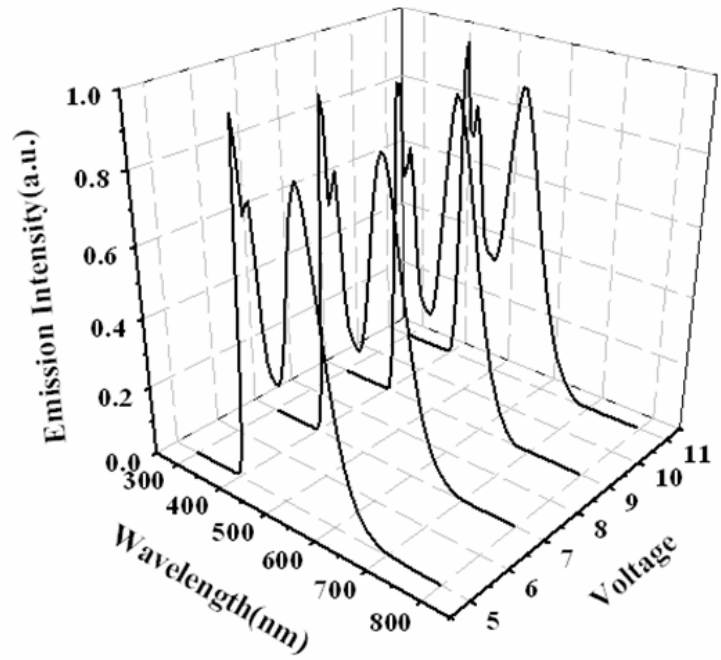
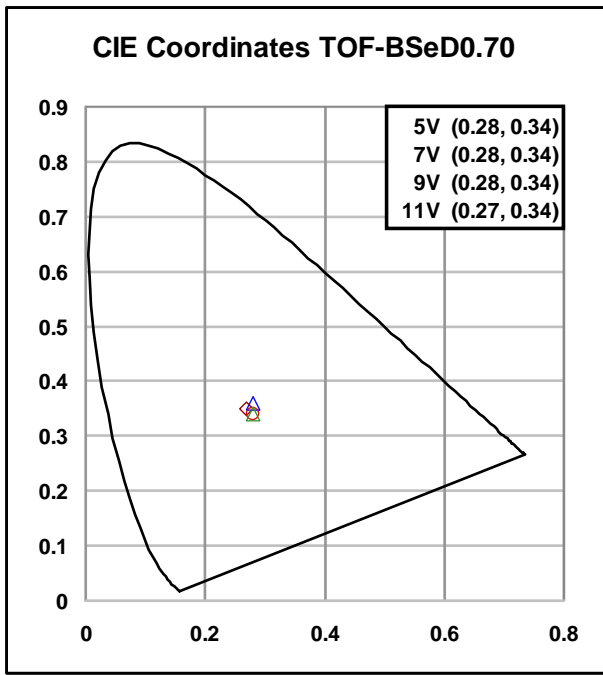


圖 B-35. TOF-BSeD0.70 (1 wt %) 的元件 V-CIE 與 V-EL 圖

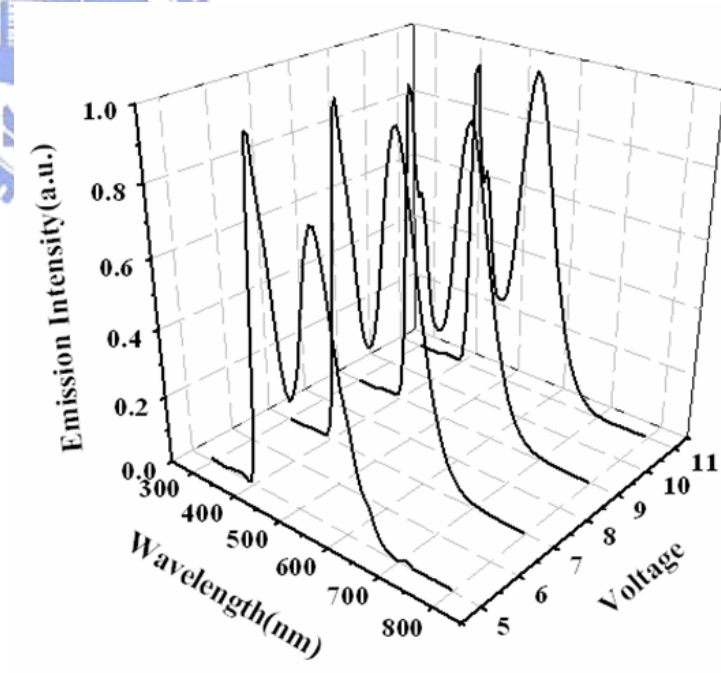
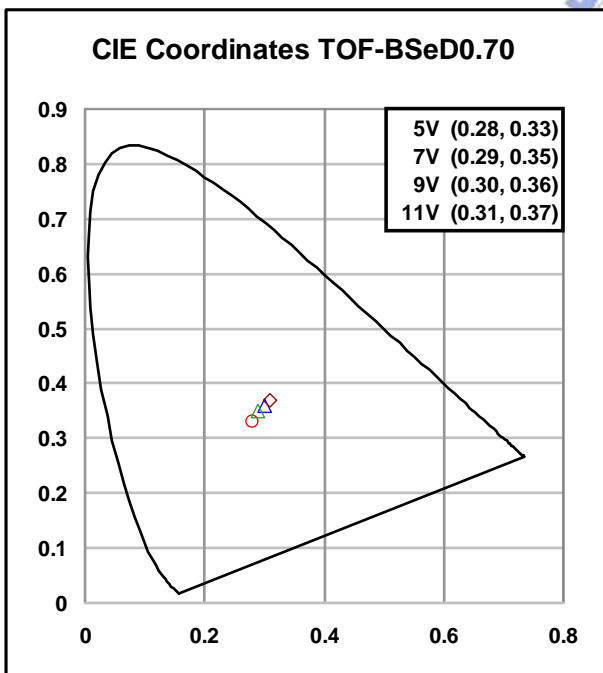


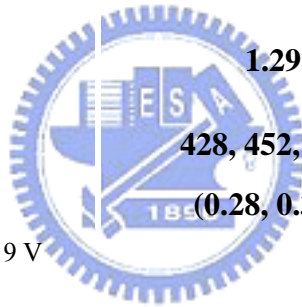
圖 B-36. TOF-BSeD0.70 (1.2 wt %) 的元件 V-CIE 與 V-EL 圖



表 B-8 TOF-BSeD0.70 (1 wt %, 1.2 wt %) 的元件數據

	TOF-BSeD0.70 (1 wt %)	TOF-BSeD0.70 (1.2 wt %)
Turn-on Voltage (V)	5.71	6.72
Voltage (V)	9.39 <sup>a</sup> , 13.0 <sup>b</sup>	10.7 <sup>a</sup> , 13.9 <sup>b</sup>
Brightness (cd/m <sup>2</sup> )	661 <sup>a</sup> , 2704 <sup>b</sup>	784 <sup>a</sup> , 3300 <sup>b</sup>
Luminance efficiency (cd/A)	3.31 <sup>a</sup> , 2.71 <sup>b</sup>	3.92 <sup>a</sup> , 3.30 <sup>b</sup>
External quantum efficiency (%)	1.31 <sup>a</sup> , 1.07 <sup>b</sup>	1.49 <sup>a</sup> , 1.26 <sup>b</sup>
Maximum brightness (cd/m <sup>2</sup> )	6403 (@ 19 V)	9065 (@ 20 V)
Maximum luminance efficiency (cd/A)	3.41	4.05
Maximum external quantum efficiency (%)	1.34	1.54
Maximum power efficiency (lm/W)	1.29	1.42
EL maximum (nm)	428, 452, 548 <sup>c</sup>	428, 452, 550 <sup>c</sup>
CIE coordinates, x and y	(0.28, 0.34) <sup>c</sup>	(0.30, 0.36) <sup>c</sup>

a) 20 mA/cm<sup>2</sup> b) 100 mA/cm<sup>2</sup> c) 9 V



## 第四章 結論

單一成分白光高分子近來不斷的搶佔了在材料工程期刊的版面，也因此我們設計並且合成了已發表PF-TPA-OXD的衍伸物TOF-BSeD，利用微量黃橘光片段BSeD於主鏈的導入能量不完全的傳遞，最後同時存在著藍光與黃橘光的放射而得到雙波段白光高分子材料。由數據的結果與光譜的資料中，我們發現了當BSeD的濃度為 0.7 的高分子材料，其放光已經相當的接進NTSC的標準白光。材料元件表現也相當的出色，效率上最大的 $\eta_{\text{ext}}$ 分別是 1.34 和 1.54 與現今已經發表的二成分單一白光高分子不分軒輊。由於組成白光的光譜，通常都是具有三波段或是雙波段所形成的白光，早在以往利用摻混以及共蒸鍍型式的元件中，就以發現隨著電壓的升高白光的光譜會產生很大的變動。在TOF-BSeD的材料中，隨著電壓由 5-11 V其光譜與CIE座標都幾乎不變，因此利用共價性鍵結的雙波段白光高分子化合物TOF-BSeD成功的達到高效率的白光高分子，同時提升了材料的穩定性並降低了因形態所造成的缺陷。相信未來單一成分白光高分子的突破將會掀起白光材料上的一大革命。

## 參考文獻

1. Pope, M ; Kallmann, H. P. ; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1962**, *39*, 2042.
2. Mikami, A. ; Koshiyama, T. ; Tsubokawa, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 608.
3. (a) D'Andrade, B. W. ; Holmes, R. J. ; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 624. (b) D'Andrade, B. W. ; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585.
4. Kido, J. ; Shionoya, H. ; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2281.
5. Organic LEDs Look Forward to a Bright, White Future *Science*, **2005**, *310*, 1762.
6. Gong, X ; Ma, W. ; Ostrowski, J. C. ; Bazan, G. C. ; Moses, D. ; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 615.
7. (a) Tesch, S. ; List, E. J. ; Ekström, O. ; Graupner, W. ; Leising, G. ; Schlichting, P. ; Rohr, U. ; Geerts, Y. ; Scherf, U. ; Müllen K. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2883. (b) Huang, J. ; Li, G. ; Wu, E. ; Xu, Q. ; Yanag, Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 114. (c) Chen, G.-T. ; Su, S.-H. ; Yokoyama, M *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, H68.
8. (a) Kim, J.-H. ; Herguth, P. ; Kang, M.-S. ; Jen, A. K.-Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1116. (b) Gong, X. ; Wang, S. ; Moses, D. ; Bazan, G. C. ; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2053. (c) Xu, Y. ; Peng, J. ;

- Jiang, J. ; Xu, W. ; Yang, W. ; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 193502. (d) Kim, T.-H. ; Lee, H.-K. ; Park, O. O. ; Chin, S.-H. ; Kim, J.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 611.
9. Commission Internationale de L'éclairage (CIE), *Method of measuring and specifying colour rendering properties of light sources*, Publication Report No. 13.2, **1974**.
10. (a) Kim, C.-H. ; Shinar, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2201. (b) Park, J.-S. ; Lee, J.-W. ; Kim, Y.-M. ; Bae, S.-J. ; Jang, J. ; Kim, J.-K. ; Ju, B.-K. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, H196. (c) Yeh, S.-J. ; Chen, H.-Y. ; Wu, M.-F. ; Chan, L.-H. ; Chiang, C.-L. ; Yeh, H.-C. ; Chen, C.-T. ; Lee, J.-H. *Org. Electr.* **2006**, *7*, in press.
11. Niu, J.-H. ; Li, W.-L. ; Wei, H.-Z. ; Li, M.-T. ; Su, W.-M. ; Xin, Q. ; Zhang, Z.-Q. ; Hu, Z.-Z. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **2005**, *38*, 1136. (b) Ko, Y.-W. ; Chung, C.-H. ; Lee, J.-H. ; Kim, Y.-H. ; Sohn, C.-Y. ; Kim, B.-C. ; Hwang, C.-S. ; Song, Y.-H. ; Lim, J. ; Ahn, Y.-J. ; Kang, G.-W. ; Lee, J. ; Lee, C. *Thin Solid Films* **2003**, *426*, 246. (c) Duan, Y. ; Jiang, W. ; Li, J. ; Chen, G. ; Zhao, Y. ; Hou, J. ; Liu, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 7501.
12. (a) Tokito, S. ; Iijima, T. ; Tsuzuki, T. ; Sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2459. (b) Kanno, H. ; Sun, Y. ; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 263502. (c) Lei, G. ; Wang, L. ; Qiu, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*,

103508.

13. Sun, Y. ; Giebink, N. C. ; Kanno, H. ; Ma, B. ; Thompson, M. E. ; Forrest, S. R. *Nature*, **2006**, *440*, 908.
14. Huang, J. ; Li, G. ; Wu, E. ; Xu, Q. ; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 114.
15. (a) Kawamura, Y. ; Yanagida, S. ; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 87. (b) Tanaka, I. ; Suzuki, M. ; Tokito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 2737. (c) Attar, H. A. A. ; Monkman, A. P. ; Tavasli, M. ; Bettington, S. ; Bryce, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 121101. (d) Xu, Y. ; Peng, J. ; Jiang, J. ; Xu, W. ; Yang, W. ; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 193502.
16. Mazzeo, M. ; Vitale, V. ; Sala, F. D. ; Anni, M. ; Barbarella, G. ; Favaretto, L. ; Sotgiu, G. ; Cingolani, R. ; Gigli, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 34.
17. (a) Lee, S.-K. ; Hwang, D.-H. ; Jung, B.-J. ; Cho, N.-S. ; Lee, J. ; Lee, J.-D. ; Shim, H.-K. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1647. (b) Liu, J. ; Zhou, Q. ; Cheng, Y. ; Geng, Y. ; Wang, L. ; Ma, D. ; Jing, X. ; Wang, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2974.
18. (a) Tu, G. ; Zhou, Q. ; Cheng, Y. ; Wang, L. ; Ma, D. ; Jing, X. ; Wang, F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2172. (b) Tu, G. ; Mei, C. ; Zhou, Q. ; Cheng, Y. ; Geng, Y. ; Wang, L. ; Ma, D. ; Jing, X. ; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 101. (c) Liu, J. ; Zhou, Q. ; Cheng, Y. ; Wang, L. ;

- Ma, D. ; Jing, X. ; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 957.
19. Shu, C.-F. ; Dodda, R. ; Wu, F.-I. ; Liu, M. S. ; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
20. (a) V. N. Bilznyuk ; S. A. Carter ; J. C. Scott ; Klärner, G. ; Miller, R. D. ; Miller, D. C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 361. (b) Prieto, I ; Teetsov, J. ; Fox, M. A. ; Bout, D. A. V. ; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 520. (c) List, E. J. W. ; Guemtner, R. ; Freitas, P. S. D. ; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374. (d) Romaner, L. ; Pogantsch, A. ; Freitas, P. S. D. ; Scherf, U. ; Gaal, M. ; Zojer, E. ; List, E. J. W. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597. (e) Martin, C. M. ; Guha, S. ; Chandrasekhar, M. ; Chandrasekhar, H. R. ; Guentner, R. ; Freitas, P. S. D. ; Scherf, U. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 115203.
21. Shih, P.-I. ; Wu, F.-I. ; Tseng, Y.-H. ; Shu, C.-F. *Adv. Funct. Mater.* in press.
22. (a) Yang, R. ; Tian, R. ; Hou, Q. ; Yang, W. ; Cao, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7453. (b) Yang, R. ; Tian, R. ; Yan, J. ; Zhang, Y. ; Yang, J. ; Hou, Q. ; Yang, W. ; Zhang, C. ; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 244.
23. Grosby, G. A. ; Gemas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
24. Brown, T. M. ; Kim, J. S. ; Friend, R. H. ; Cacialli, F. ; Daik, R. ; Feast,

*W. J. Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1679.

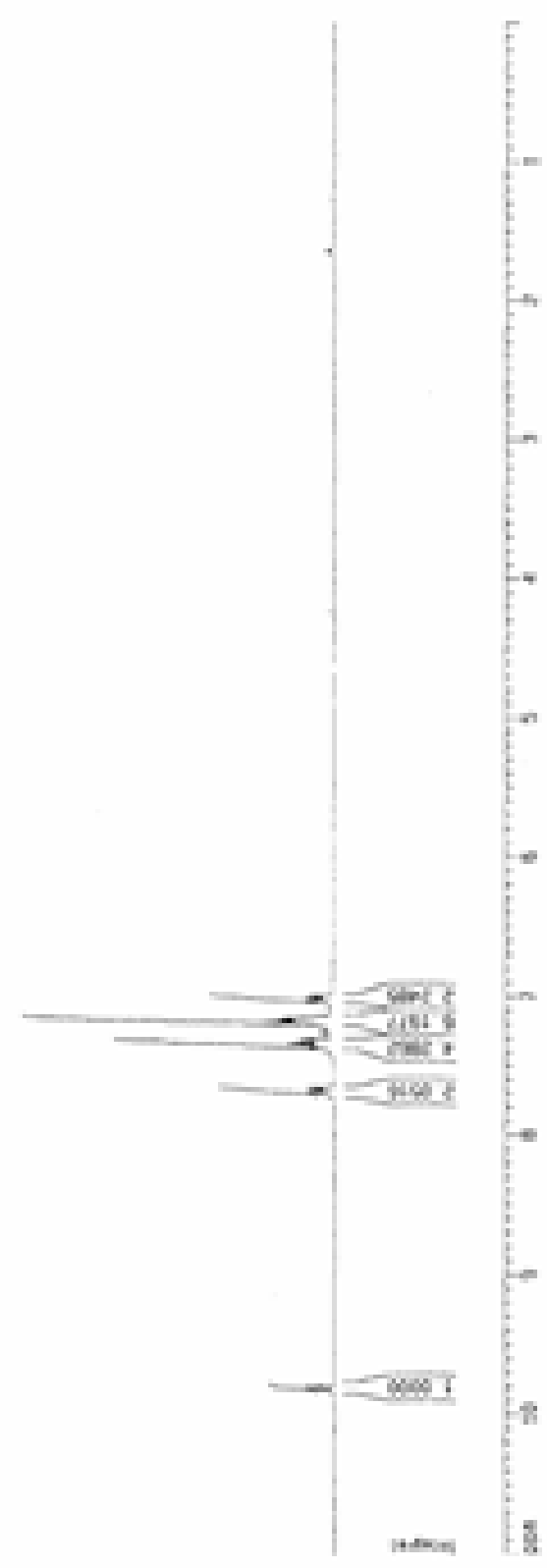




6.000' 2  
 5.950' 2  
 5.900' 2  
 5.850' 2  
 5.800' 2  
 5.750' 2  
 5.700' 2  
 5.650' 2  
 5.600' 2  
 5.550' 2  
 5.500' 2  
 5.450' 2  
 5.400' 2  
 5.350' 2  
 5.300' 2  
 5.250' 2  
 5.200' 2  
 5.150' 2  
 5.100' 2  
 5.050' 2  
 5.000' 2

5.000' 2

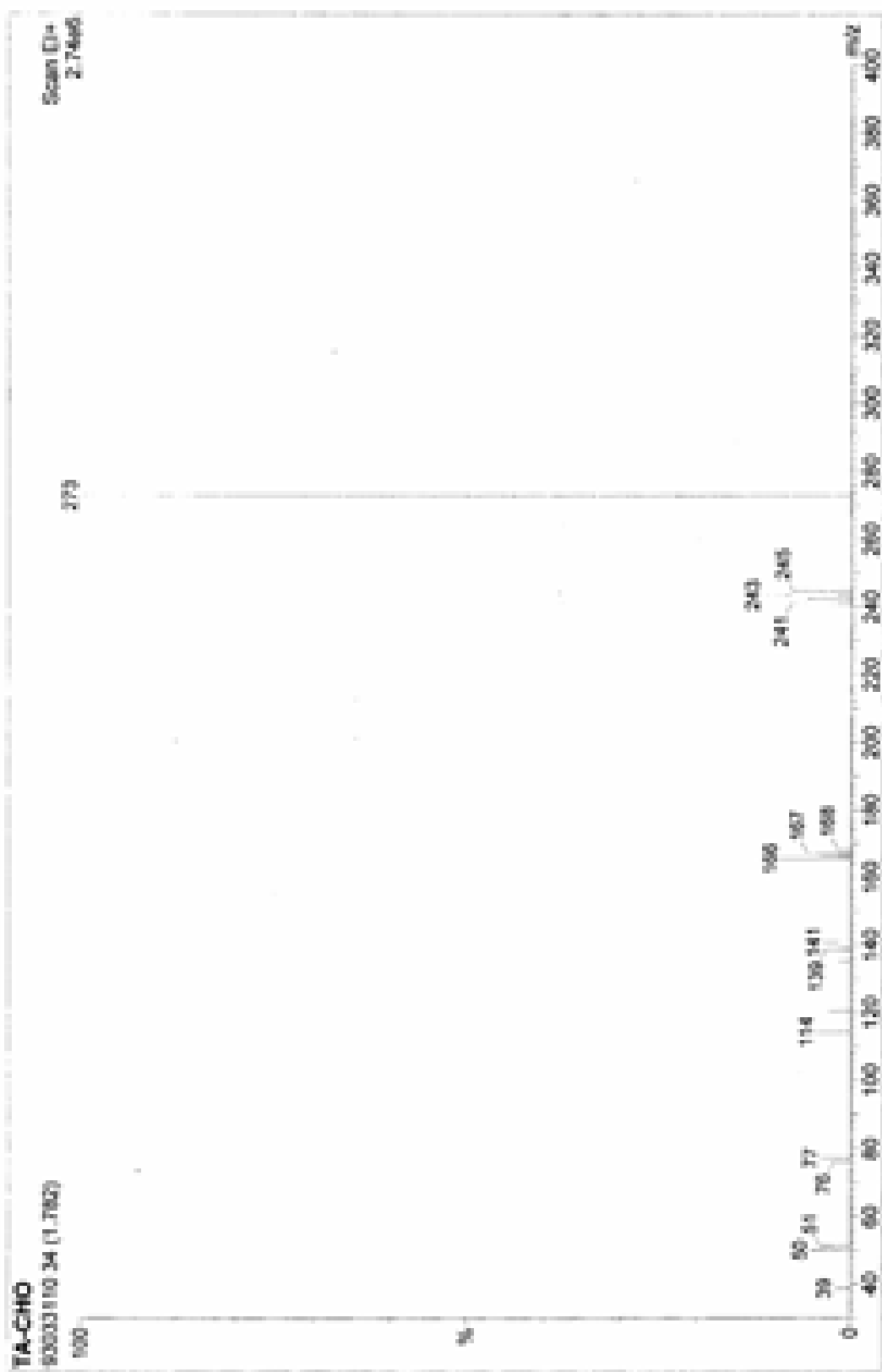
100



附圖 1. 化合物A1 之<sup>1</sup>H-NMR光譜







附圖 3. 化合物A1 之<sup>13</sup>C-NMR光譜



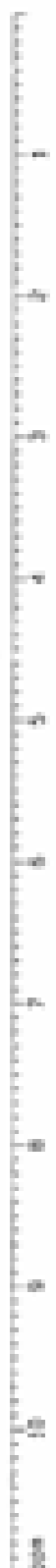
7.000 (s, 1H)  
 6.950 (s, 1H)  
 6.900 (s, 1H)  
 6.850 (s, 1H)  
 6.800 (s, 1H)  
 6.750 (s, 1H)  
 6.700 (s, 1H)  
 6.650 (s, 1H)  
 6.600 (s, 1H)  
 6.550 (s, 1H)  
 6.500 (s, 1H)  
 6.450 (s, 1H)  
 6.400 (s, 1H)  
 6.350 (s, 1H)  
 6.300 (s, 1H)

6.600 (s, 1H)

1.000 (s, 3H)  
 0.800 (s, 3H)  
 0.600 (s, 3H)

100%

100%



附圖 4. 化合物A2 之<sup>1</sup>H-NMR光譜

13C NMR spectra of sample in solvent at Bruker 500 MHz spectrometer

100.00  
100.00  
100.00

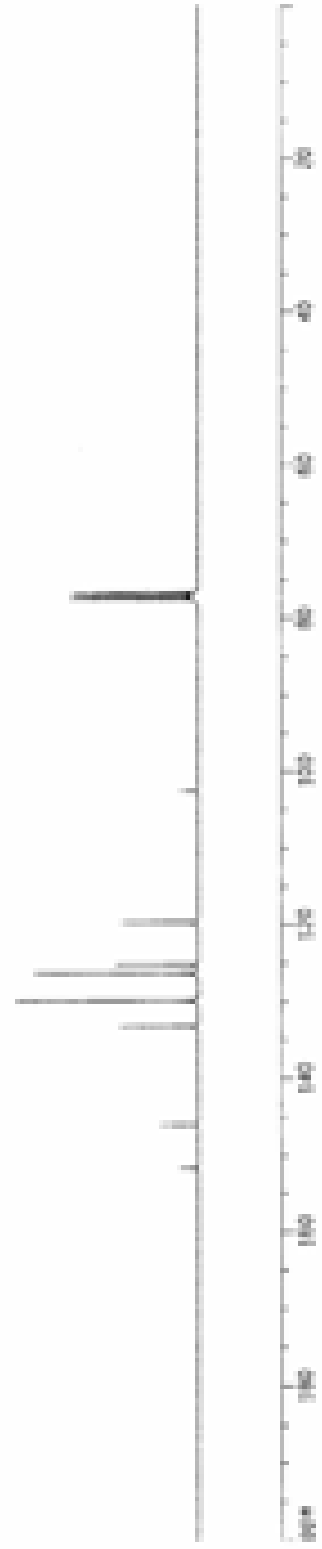
100.00

100.00  
100.00  
100.00  
100.00  
100.00

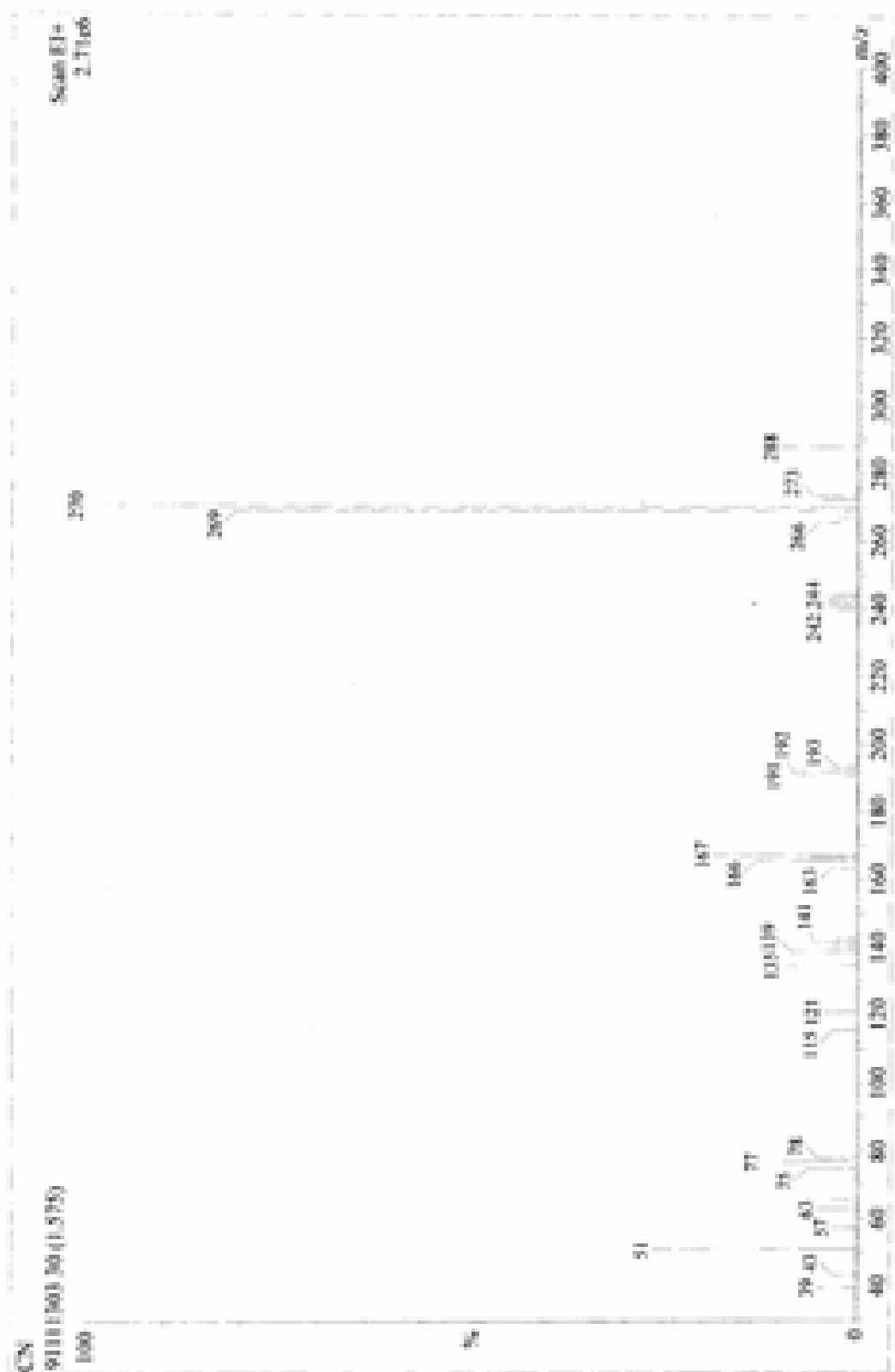
100.00

100.00

100



附圖 5. 化合物A2 之<sup>13</sup>C-NMR光譜



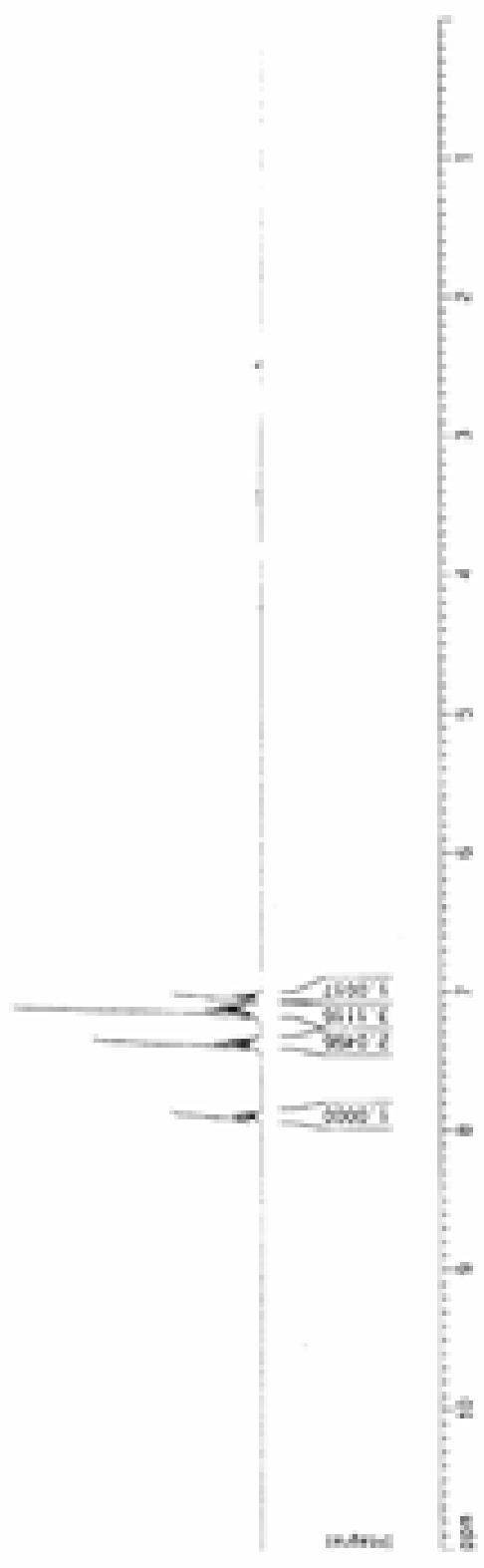
附圖 6. 化合物 A2 之 EI-Mass 圖譜



C100P 2  
 C100P 2  
 C100P 2

F1P10 2  
 D1D10 2  
 G1G10 2  
 D1D10 2  
 F1P10 2  
 B0D1 2  
 G1G10 2  
 G1G10 2  
 F1P10 2  
 G1G10 2  
 D1D10 2  
 B0D1 2  
 G1G10 2

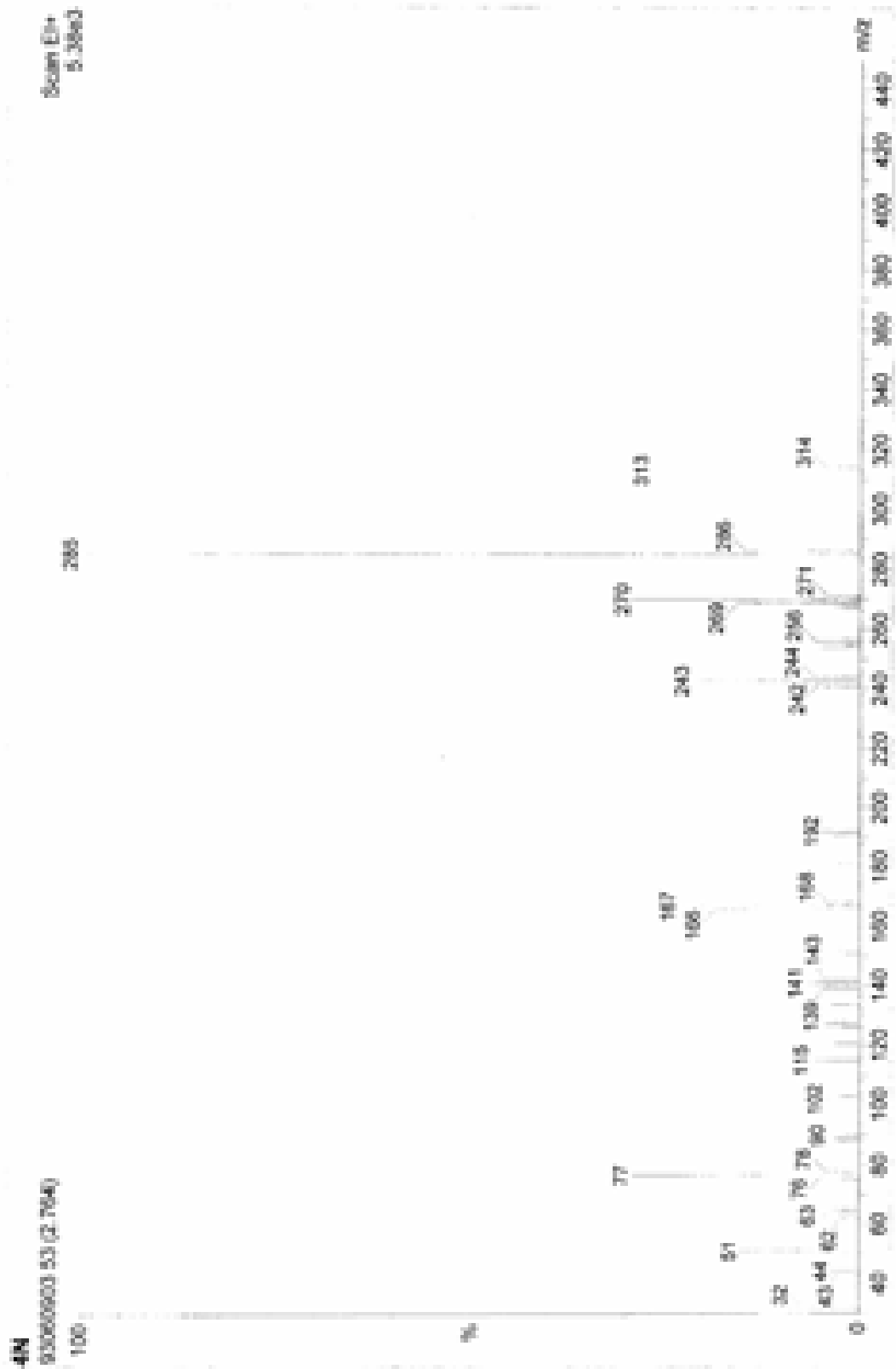
100



100

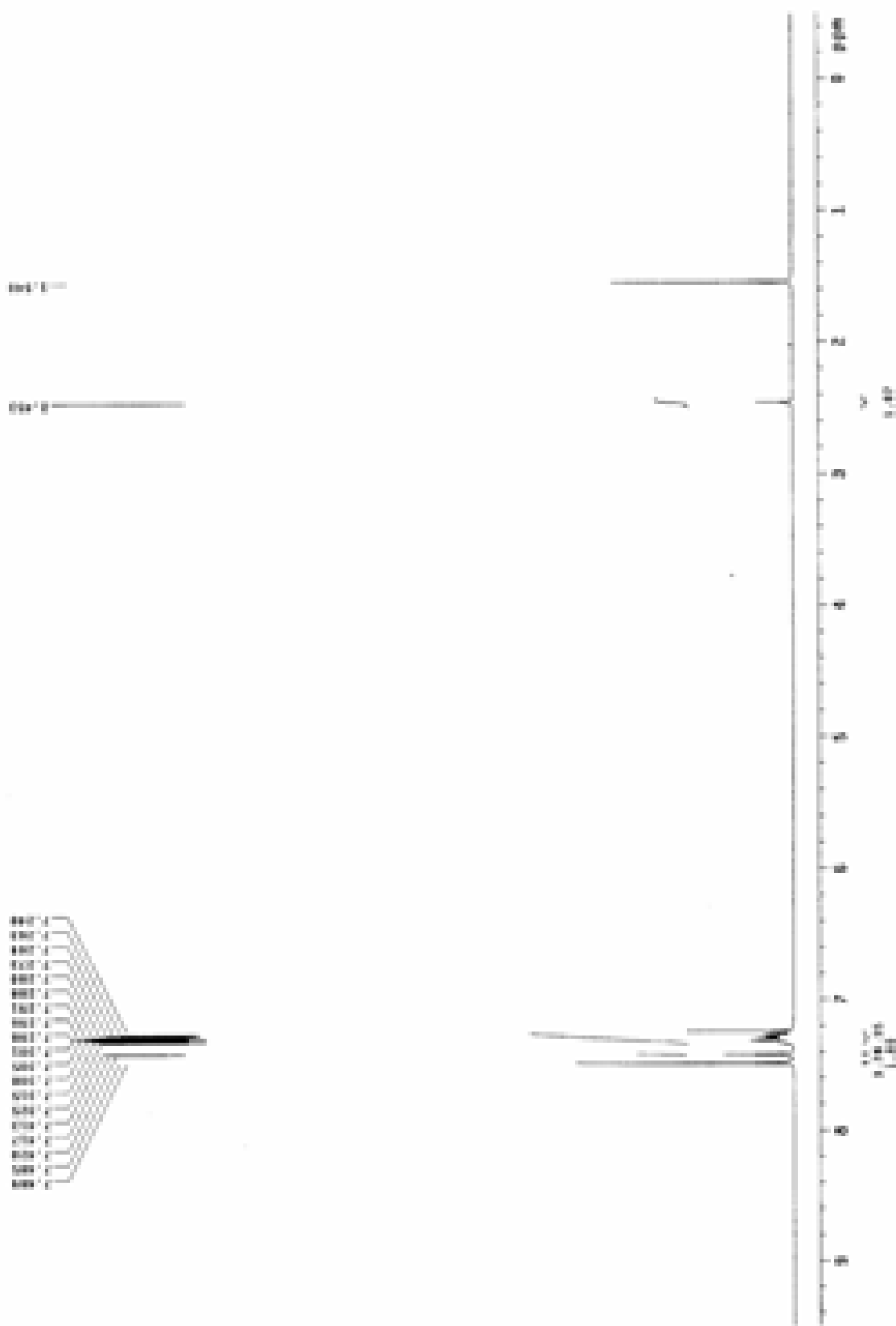
附圖 7. 化合物A3 之<sup>1</sup>H-NMR 光譜



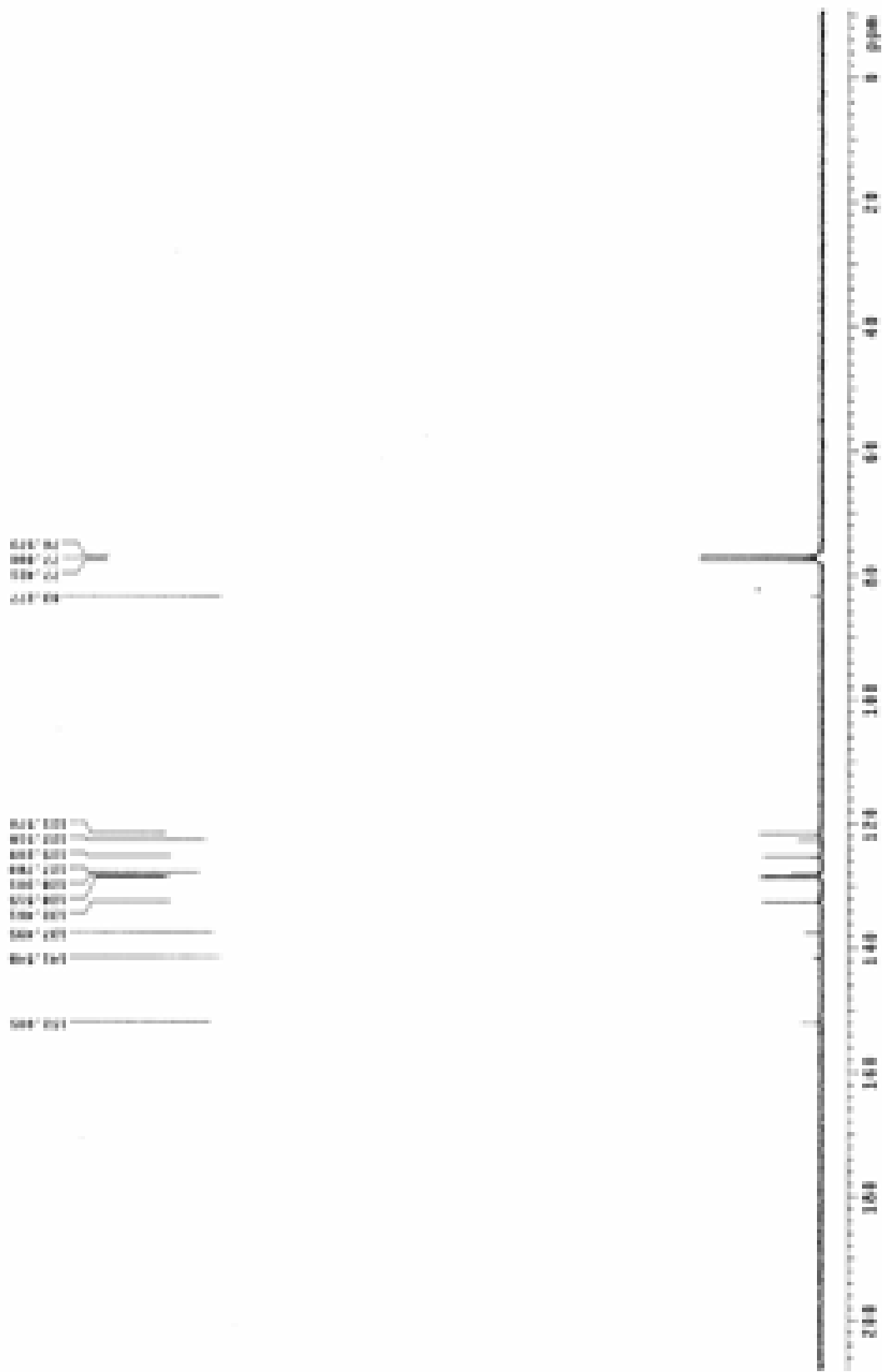


附圖 9. 化合物 A3 之 EI-Mass 圖譜

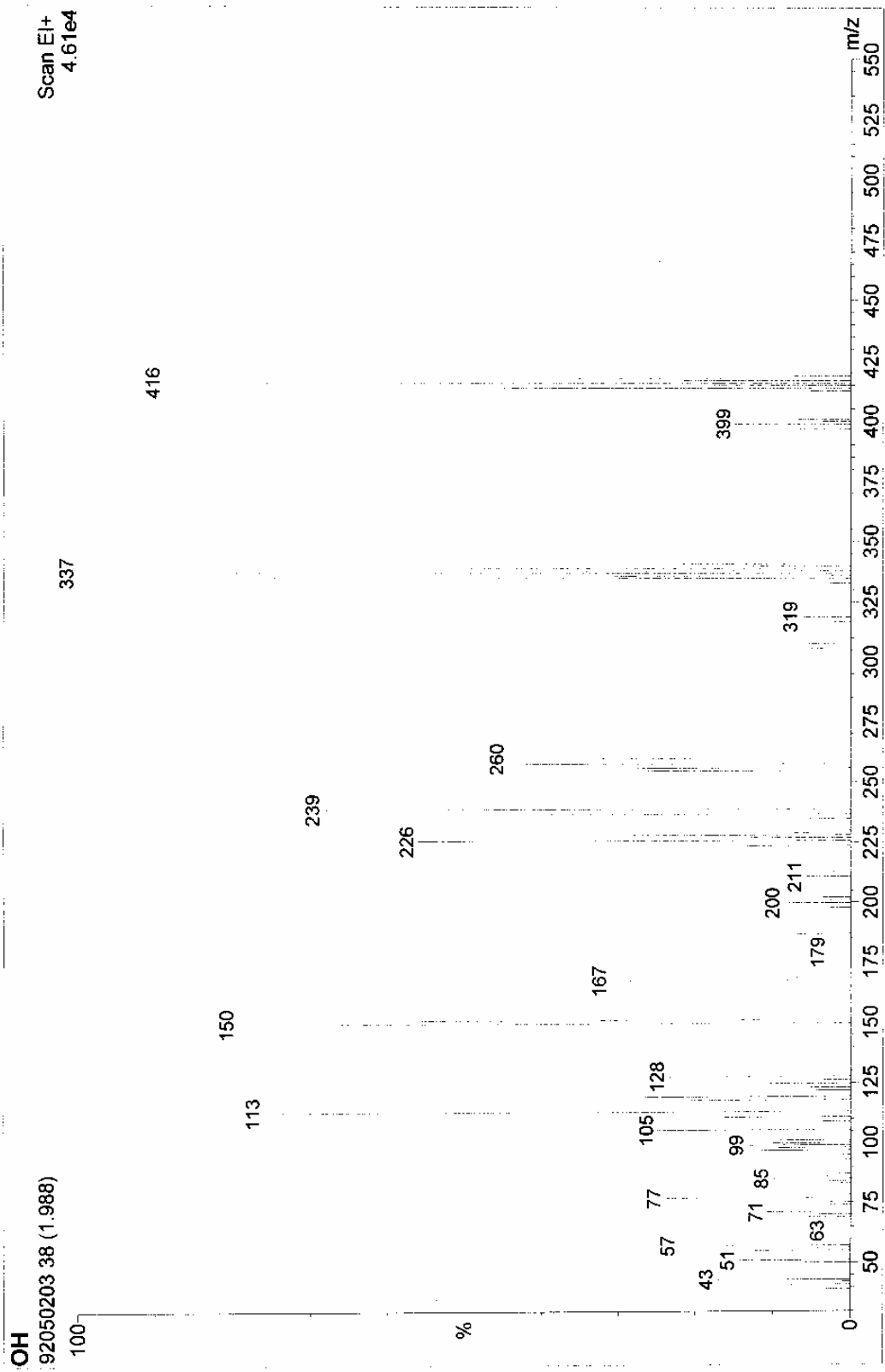




附圖 10. 化合物A4 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

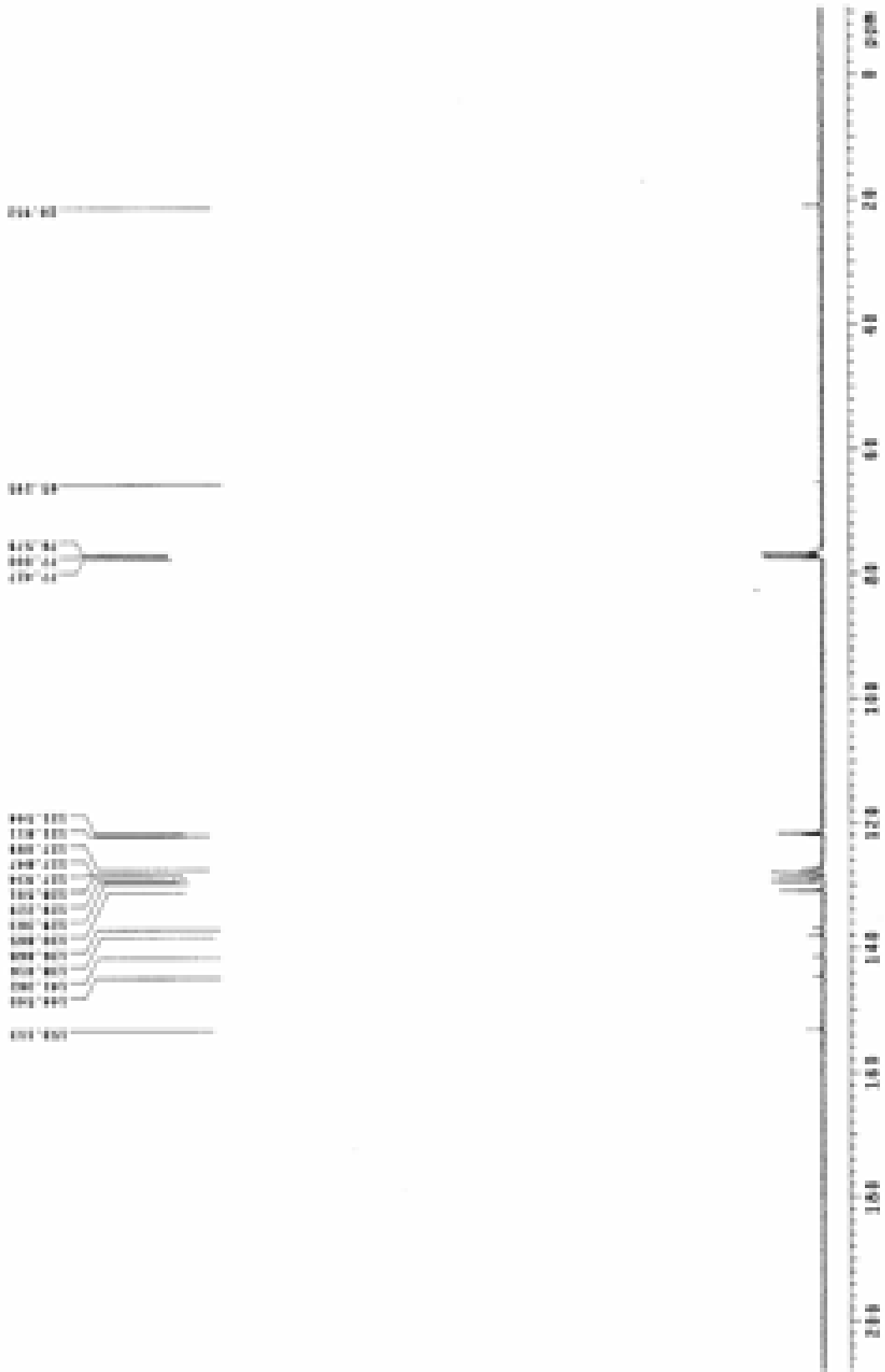


附圖 11. 化合物A4 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜

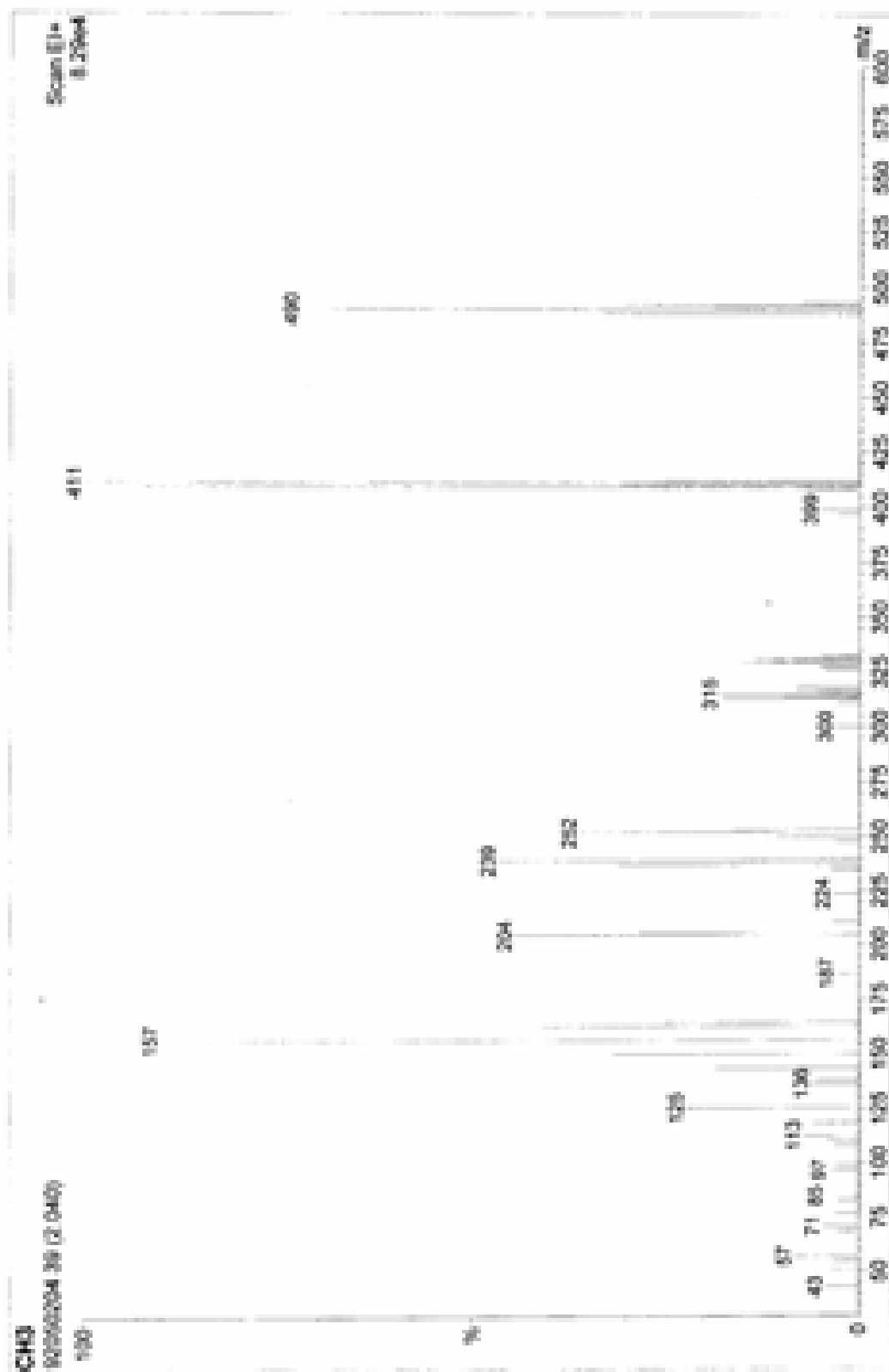


附圖 12. 化合物 A4 之 EI-Mass 圖譜

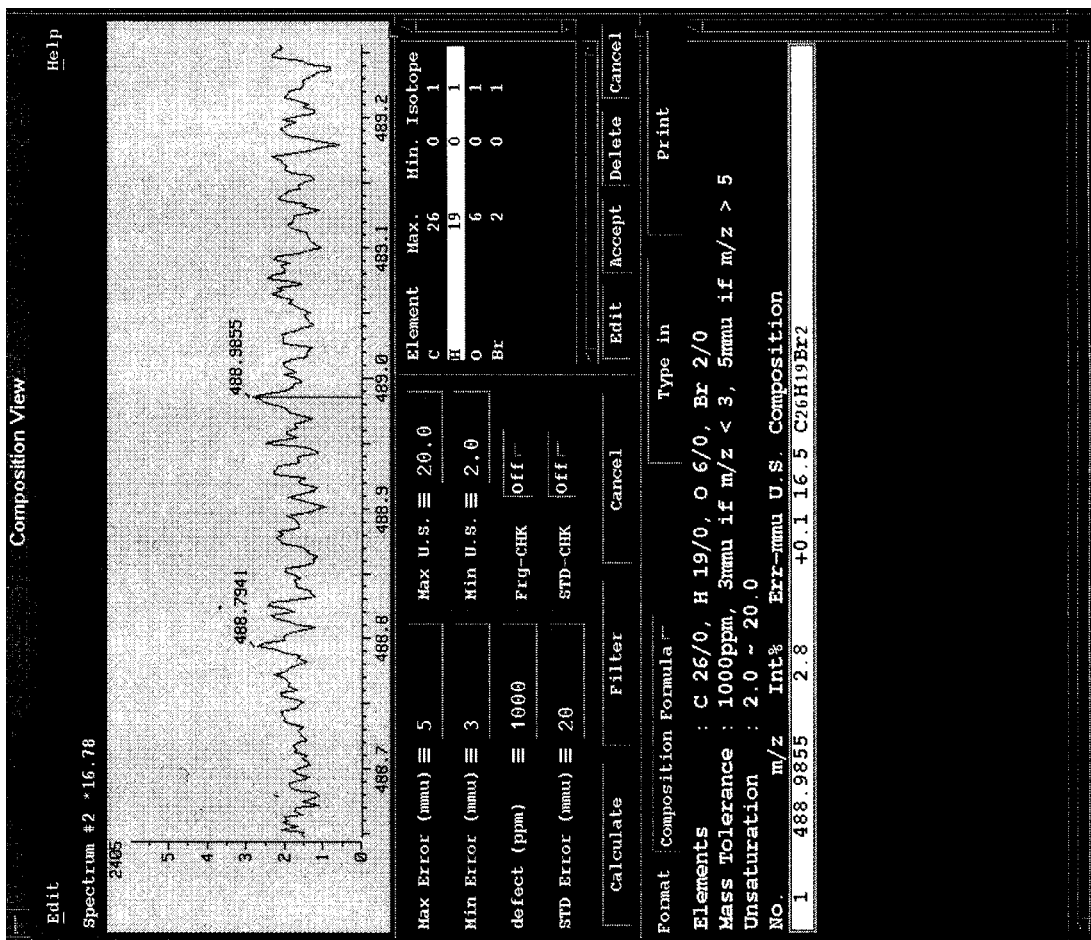




附圖 14. 化合物A5 之<sup>13</sup>C-NMR光譜



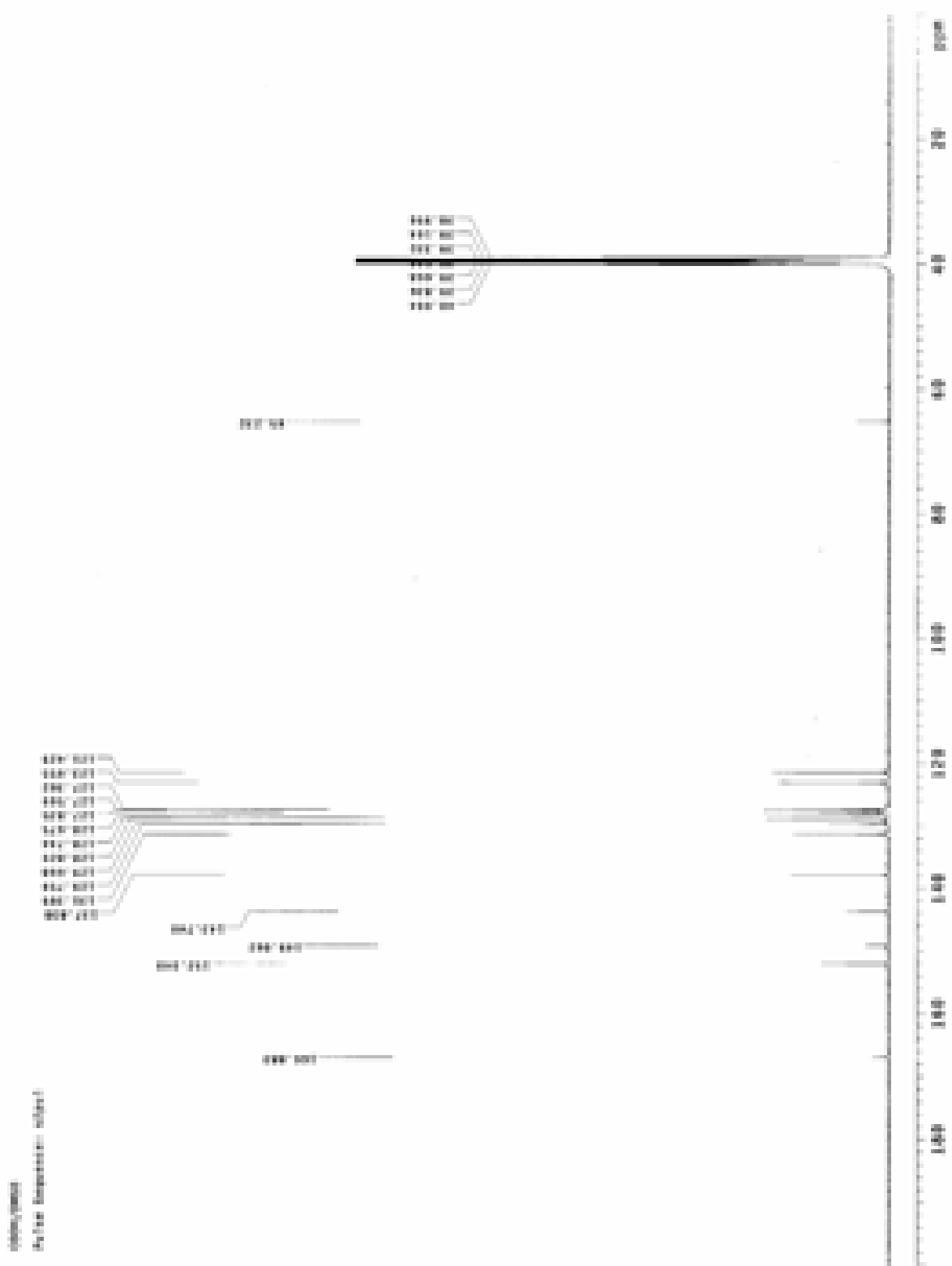
附圖 15. 化合物 A5 之 EI-Mass 圖譜



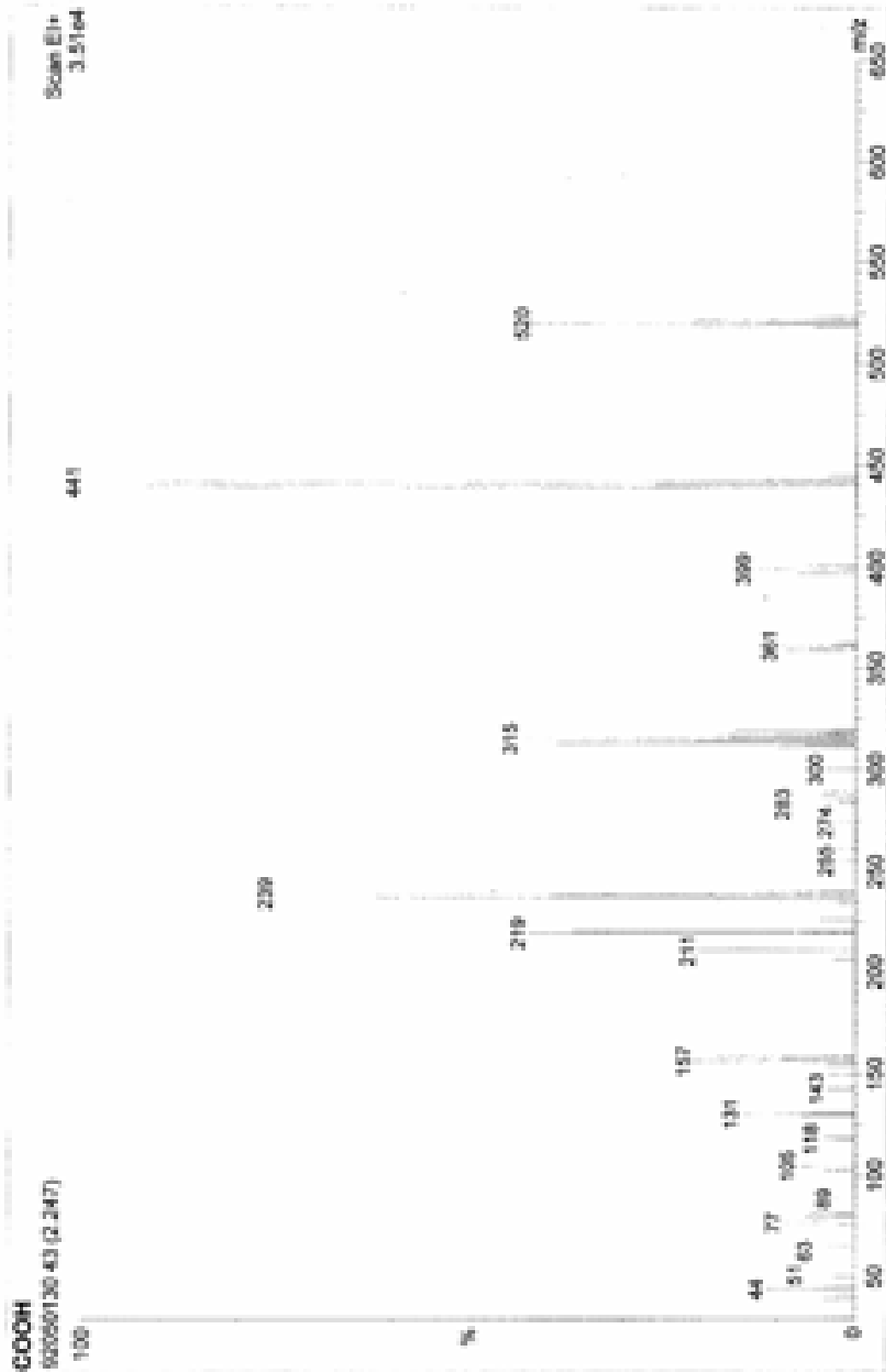
附圖 16. 化合物 A5 之 HR-EI 圖譜



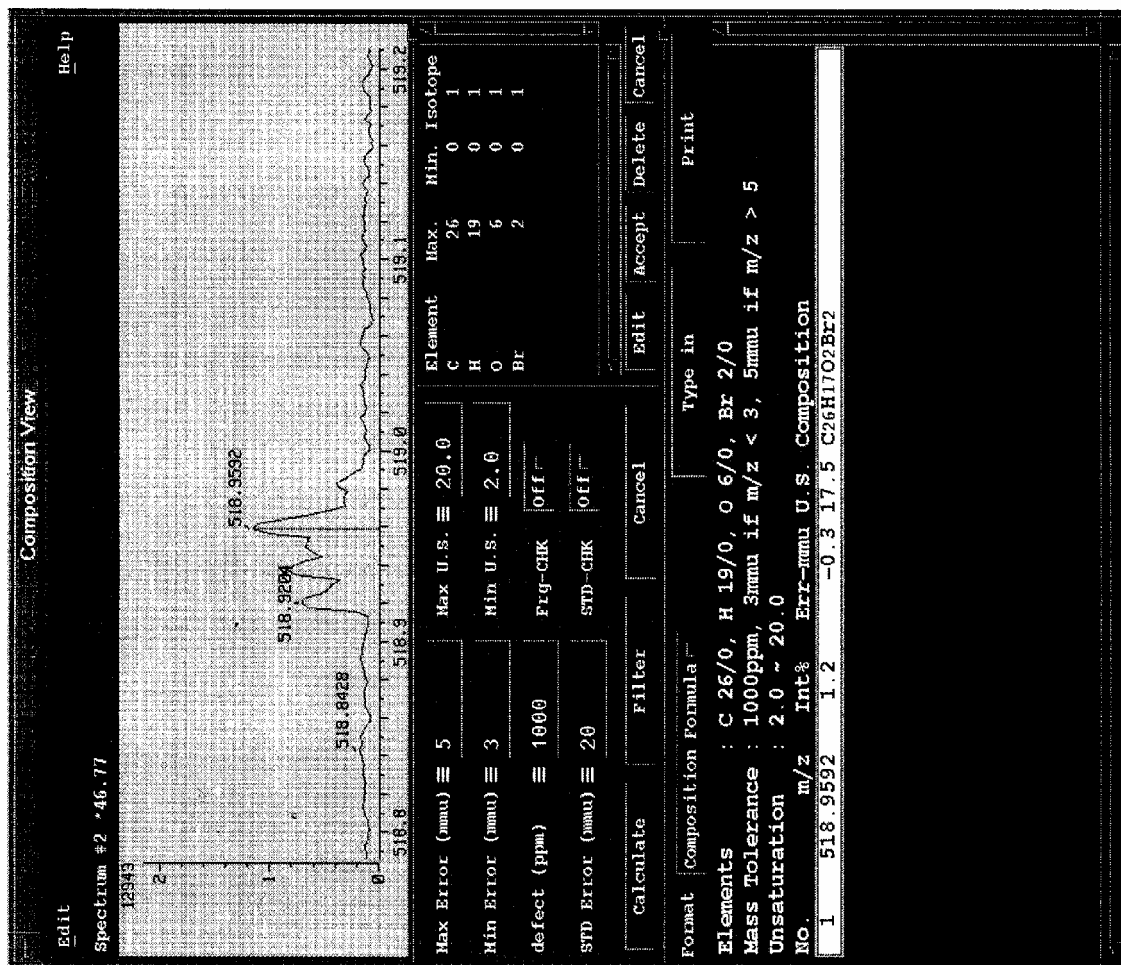




附圖 18. 化合物A6 之<sup>13</sup>C-NMR光譜

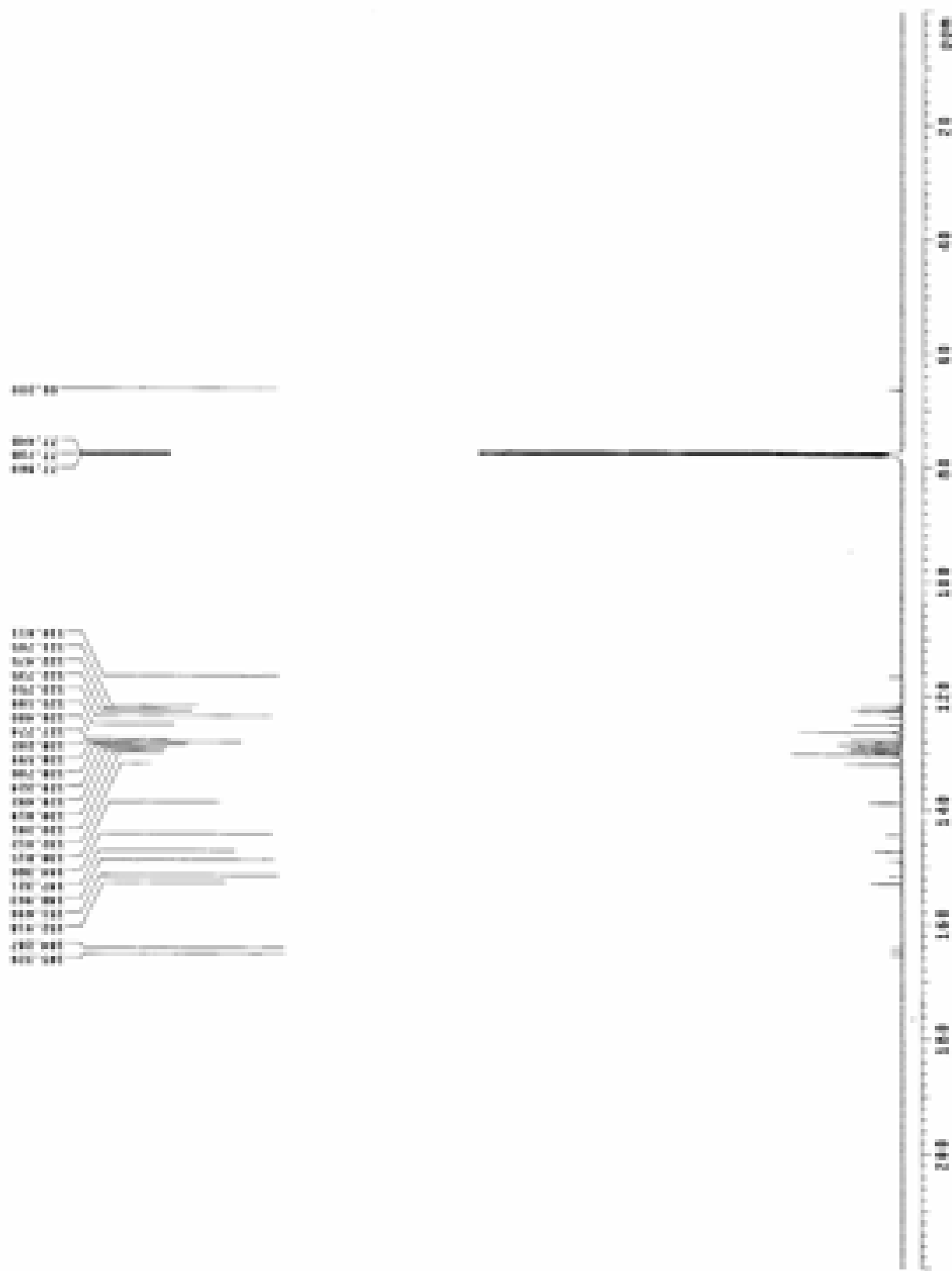


附圖 19. 化合物 A6 之 EI-Mass 圖譜

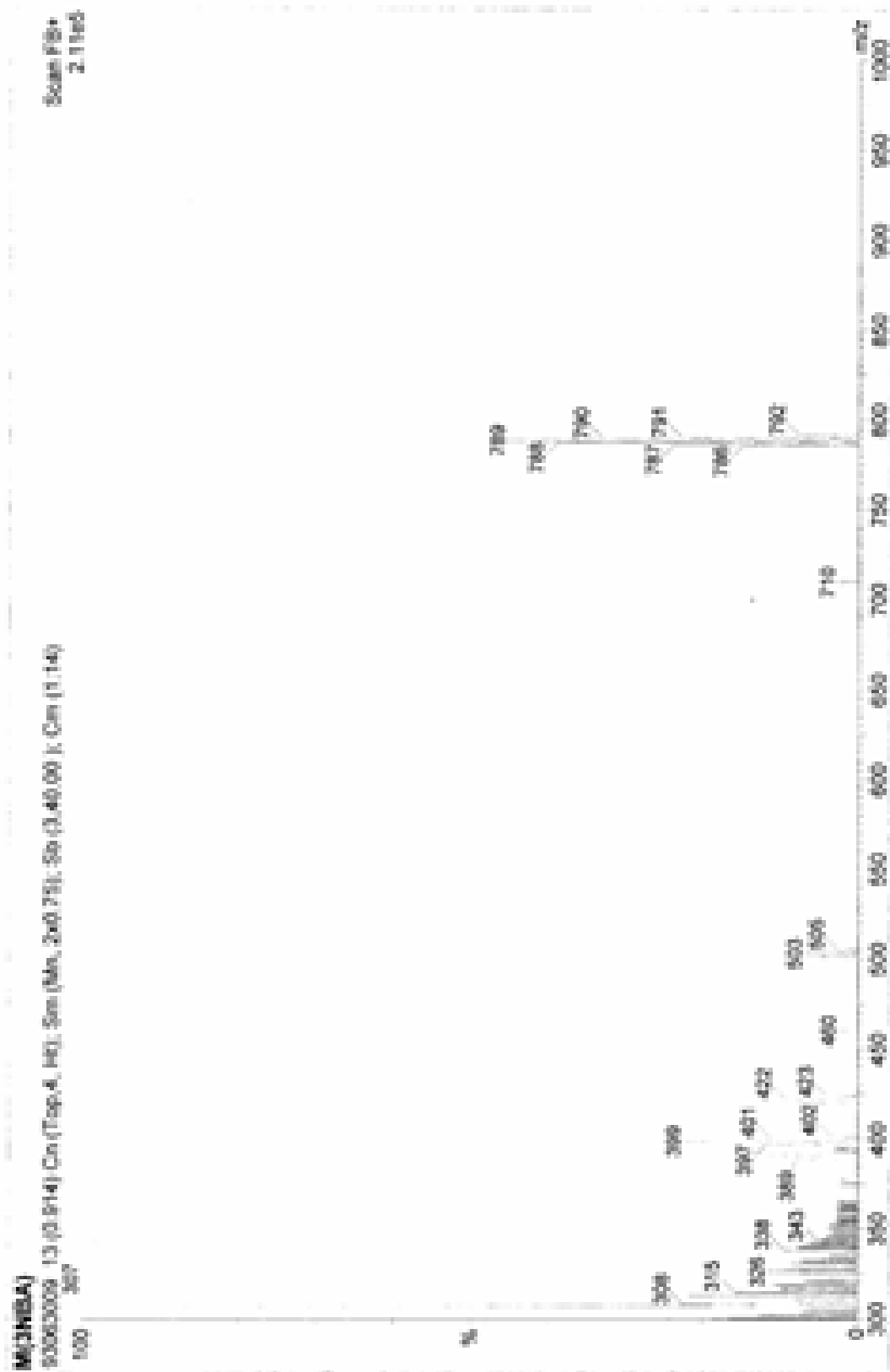


附圖 20. 化合物 A6 之 HR-EI 圖譜



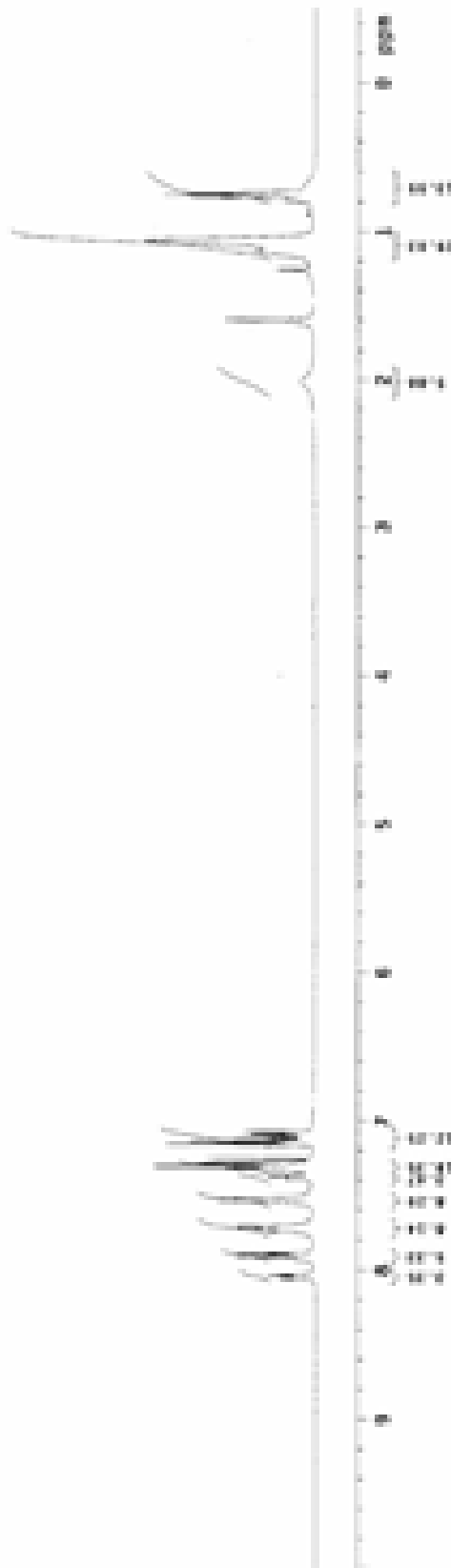


附圖 22. 化合物A7 之  $^{13}\text{C}$ -NMR光譜



附圖 23. 化合物 A7 之 FAB-Mass 圖譜

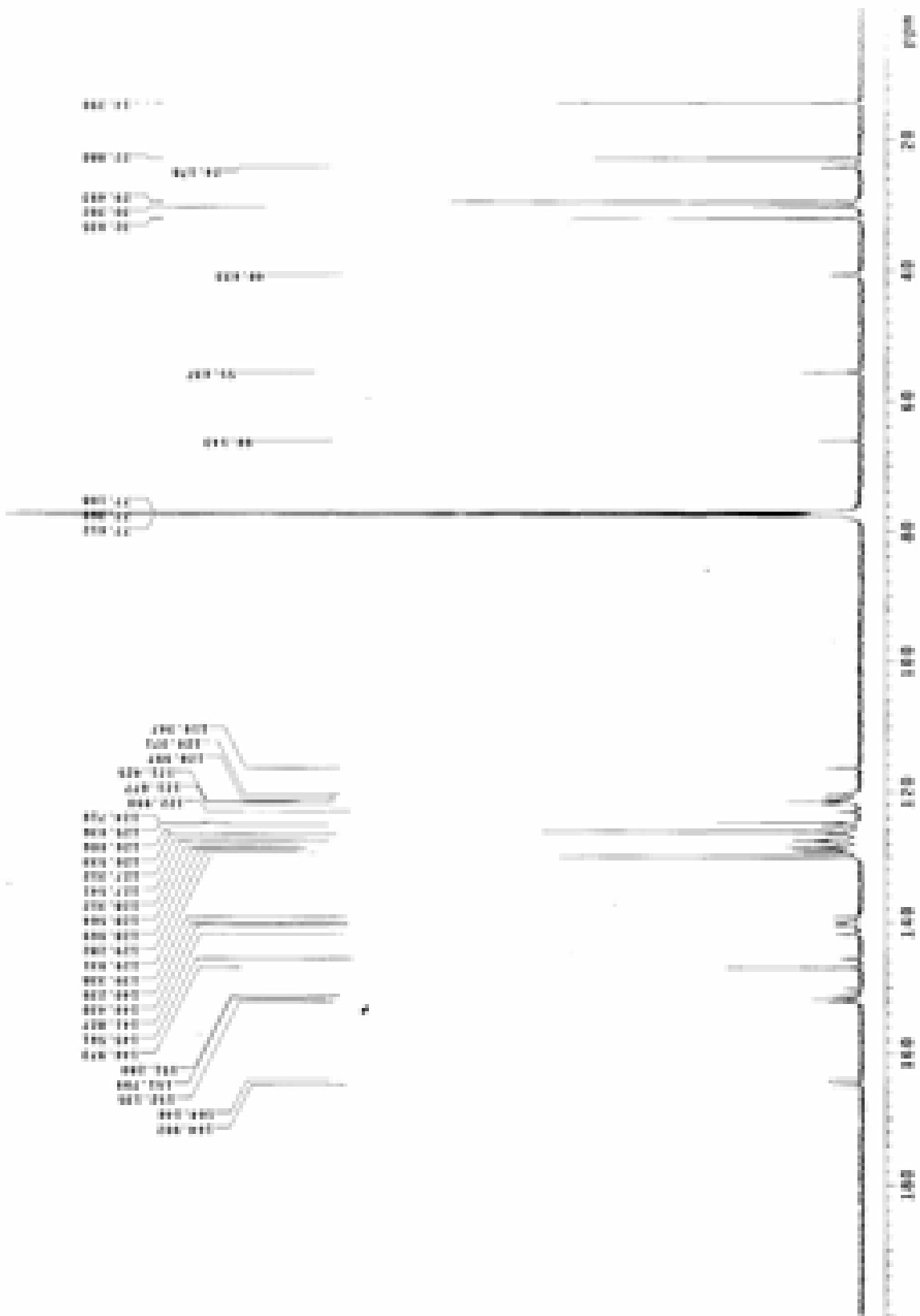




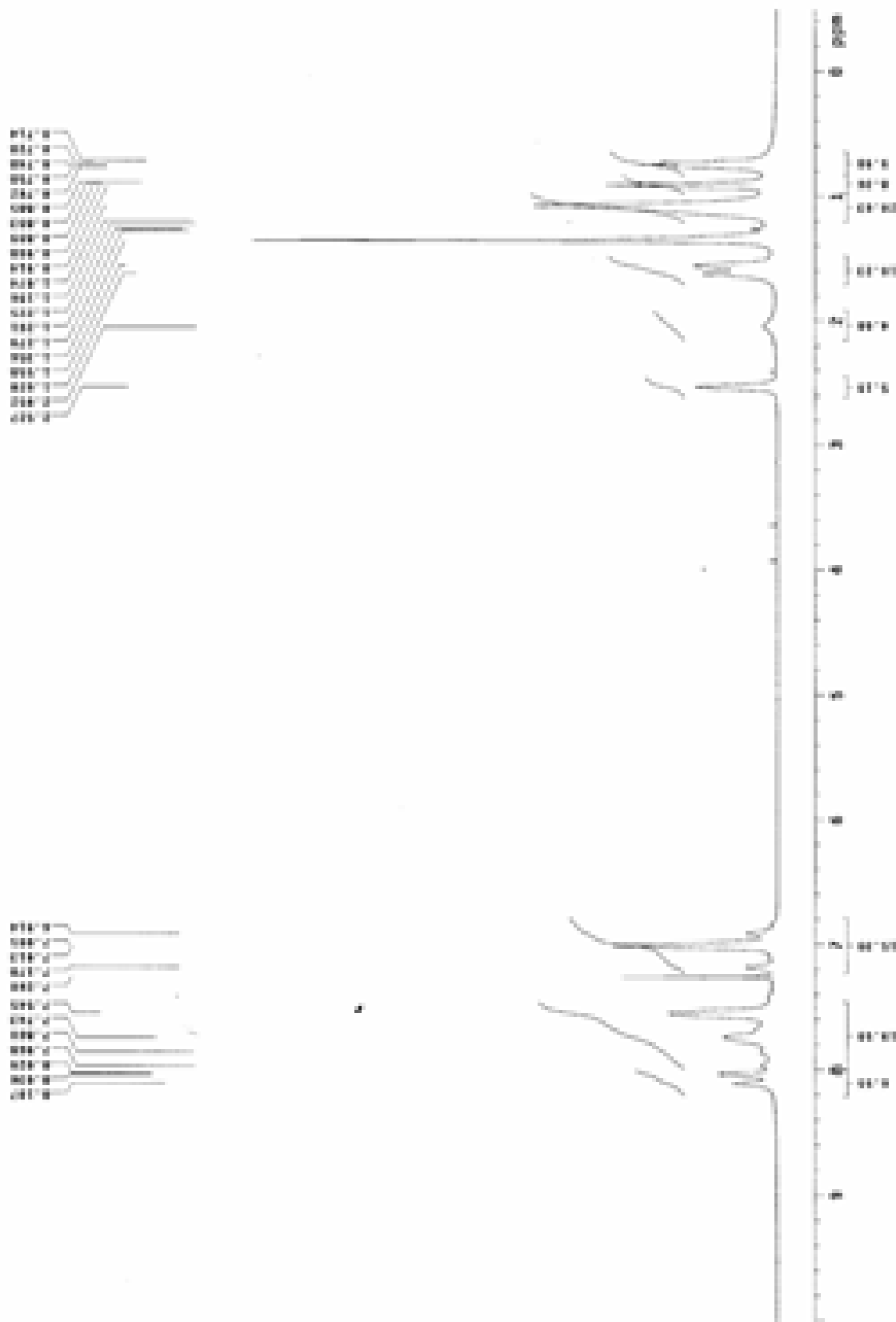
附圖 25. 高分子PF-TPAOXD之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



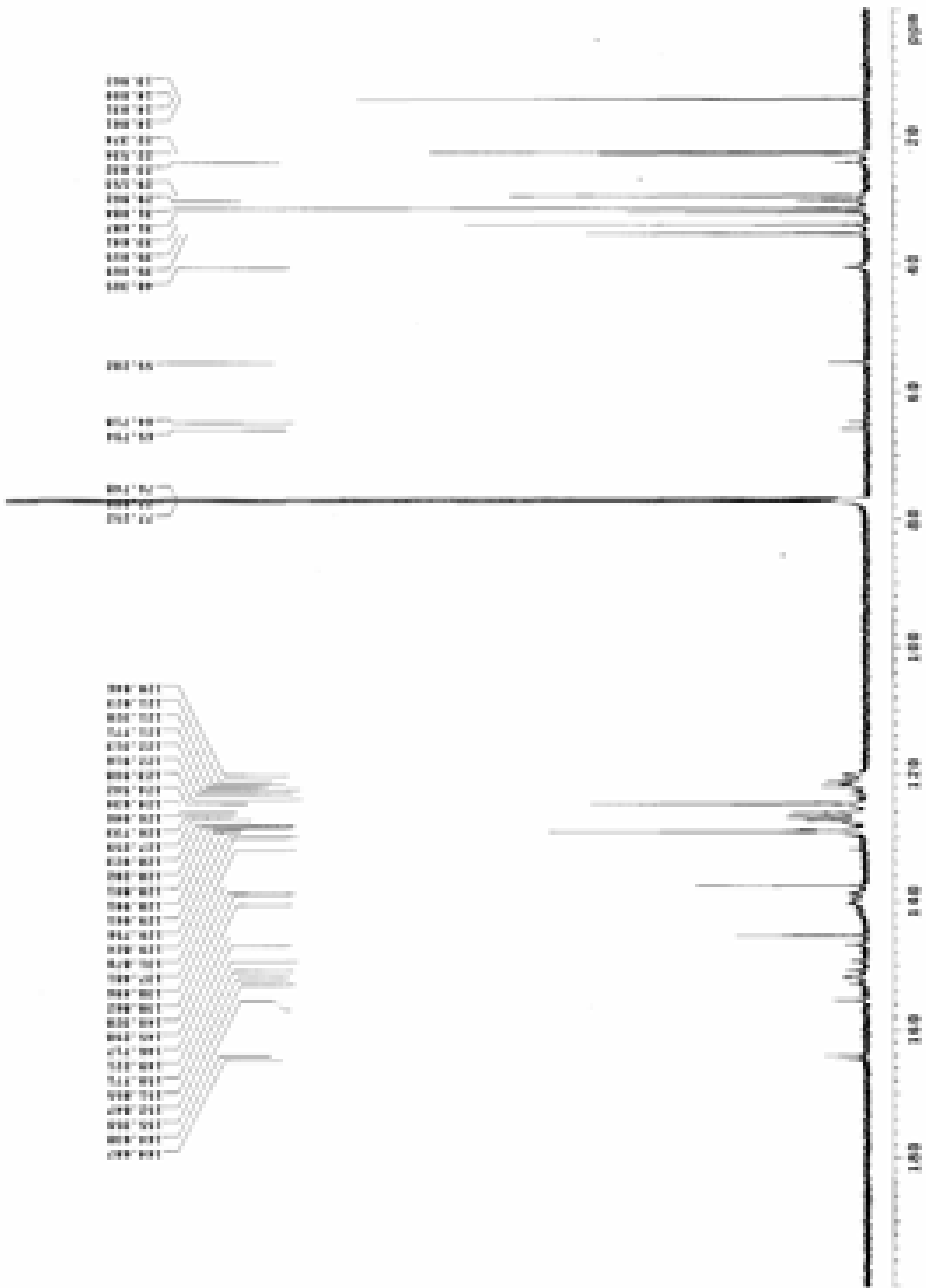
Pulse Sequence: zgpg30



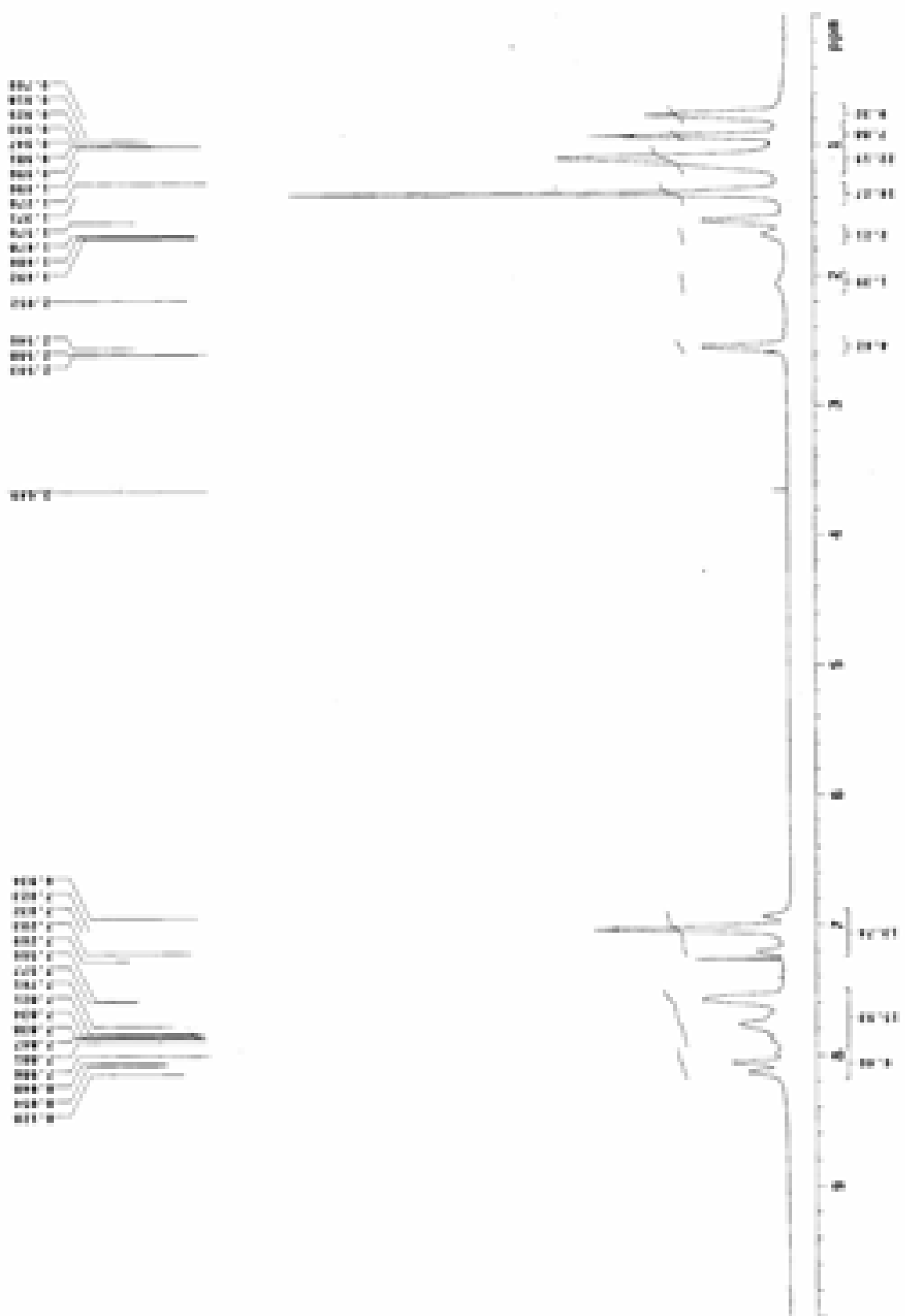
附圖 26. 高分子PF-TPAOXD之 $^{13}\text{C}$ -NMR光譜



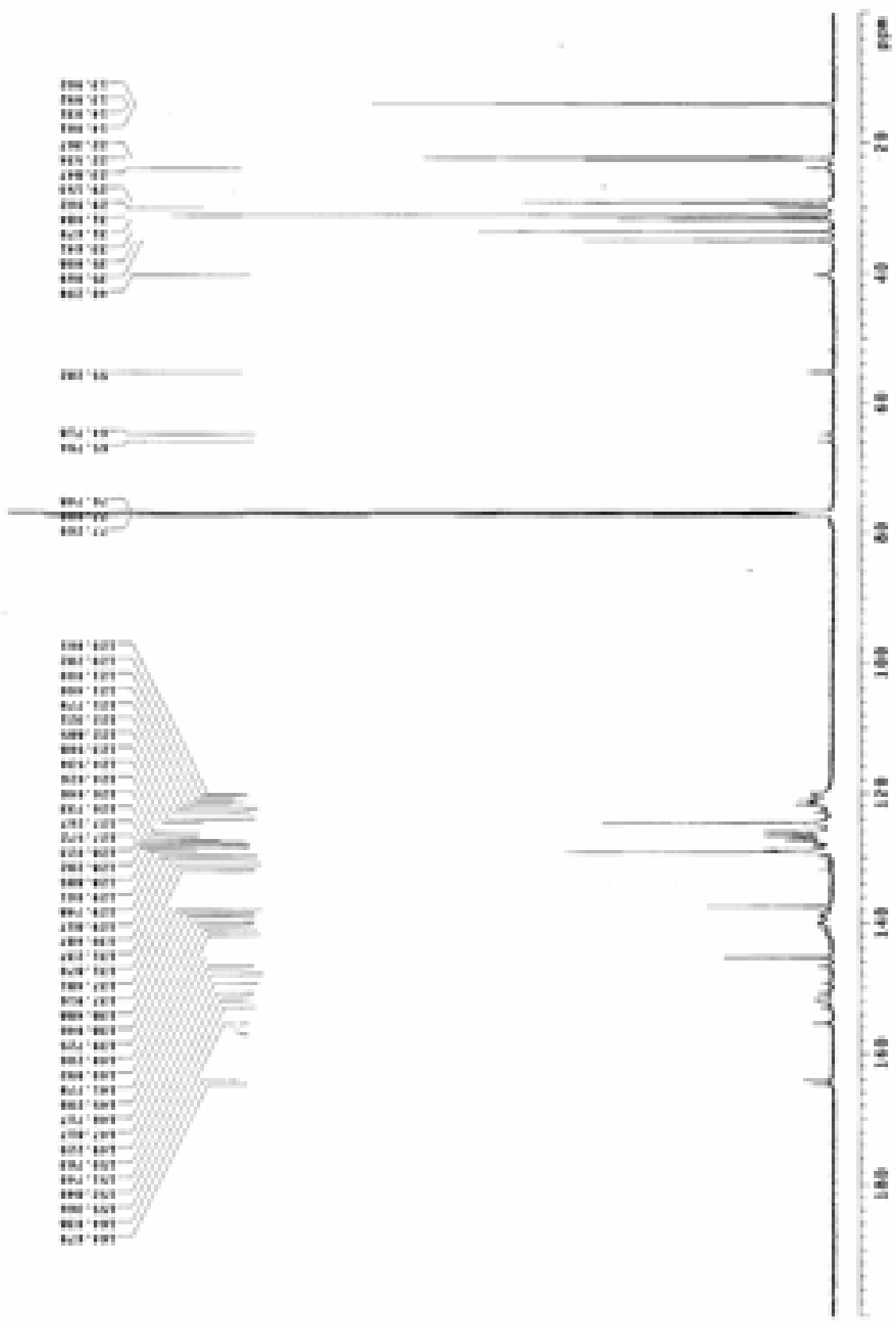
附圖 27. 高分子TOF-BSeD0.25 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



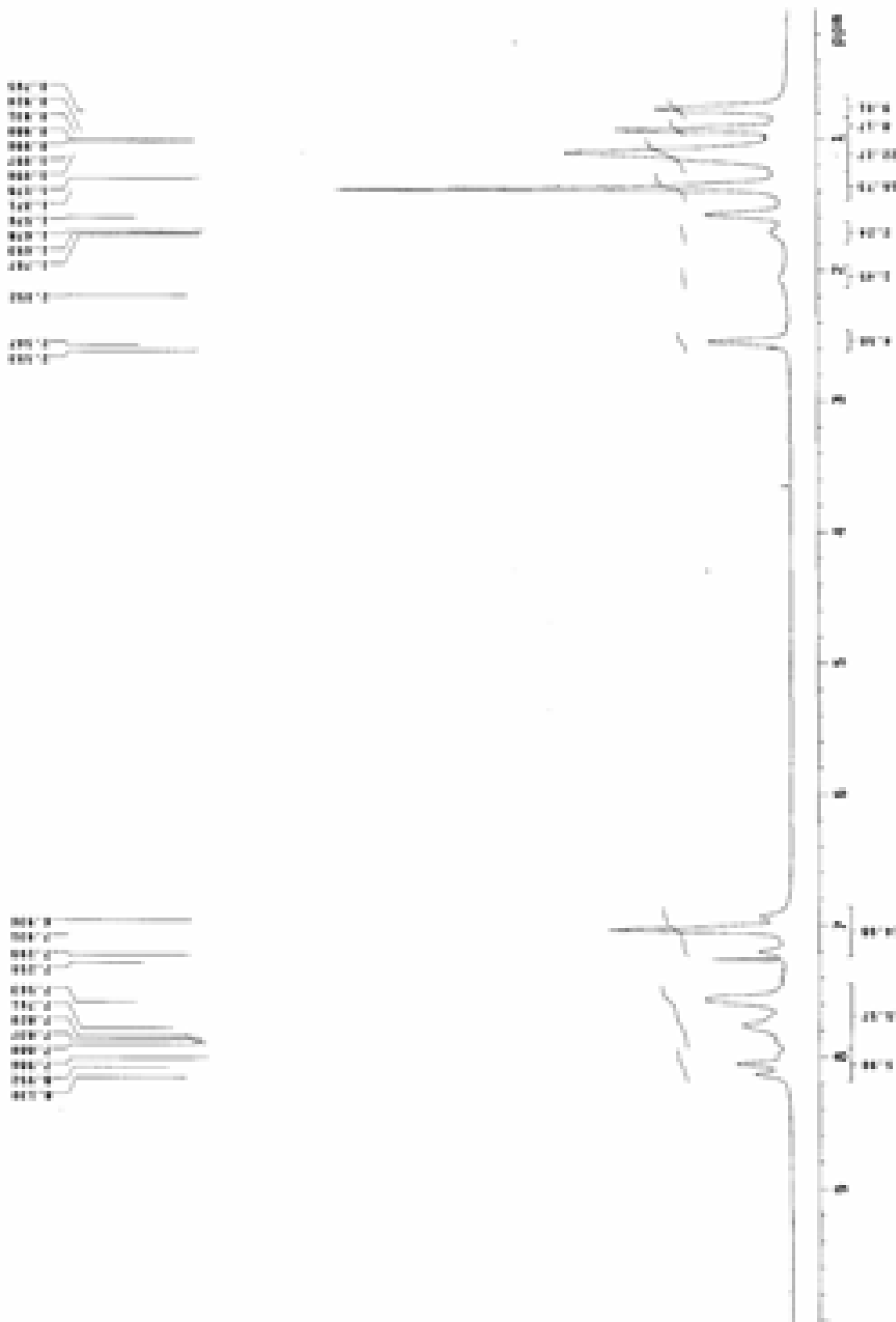
附圖 28. 高分子TOF-BSeD0.25 之  $^{13}\text{C}$ -NMR光譜



附圖 29. 高分子子TOF-BSeD0.50 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜



附圖 30. 高分子TOF-BSeD0.50 之 $^{13}\text{C}$ -NMR光譜



附圖 31. 高分子子TOF-BSeD0.70 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

