

國立交通大學
應用化學研究所
碩士論文

A). Synthesis and Charaterization of Two Novel Distyrylanthracene Derivatives: High Efficiency Non-doped Blue Light-Emitters

非摻雜型高效率藍光之蔥衍生物發光材料

B). Design & Synthesis of Efficient White Light-Emitting Polymer and its Application in PLEDs

高效率之白光高分子發光二極體

研究生：莊莒瑛
指導教授：許慶豐 博士

中華民國 九十五年 六月

非摻雜型高效率藍光之蔥衍生物發光材料

A). Synthesis and Charaterization of Two Novel
Distyrylanthracene Derivatives: High Efficiency Non-doped Blue
Light-Emitters

高效率之白光高分子發光二極體

B). Design & Synthesis of Efficient White Light-Emitting Polymer
and its Application in PLEDs

研究生：莊莒瑛
指導教授：許慶豐 博士



Student : Chu-Ying Chuang
Advisor : Dr. Ching-Fong Shu

A Thesis
Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao-Tung University
In Partial Fulfillment Requirements
of the Degree of Master
in
Applied Chemistry
June 2006
Hsinchu, Taiwan, Republic China

中華民國 九十五年 六月

非摻雜型高效率藍光之蔥衍生物發光材料

研究生：莊莒瑛

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

我們使用 diphenylanthracene(DPA)作為核心部份，分別在其 9,10-的位置上導入兩個剛硬的取代基：diphenylvinyl 或 triphenylvinyl。此兩個末端取代基可與 DPA 相互扭曲，使其有較佳之熱穩定性，且在薄膜態可避免堆疊，導致光色更趨近飽和藍光；因其具有上述之特性，在元件發光層上可使用非摻雜之製程；當元件結構為：ITO/電洞傳輸層/發光層/TPBI/Mg:Ag，可呈現極佳之效率：最大外部量子效率為 4.11 %、最大發光效率為 4.44 cd/A，光色為飽和藍光其 CIE 座標為 (0.14, 0.11)。

高效率之白光高分子發光二極體

研究生：莊莒瑛

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本論文中合成了一系列以 PF-TPA- OXD (TOF) 作為藍光發光團兼主發光體之白光高分子，因 TOF 為一高效率的藍光高分子，且本身具傳電子、電洞的能力，可幫助電子、電洞的平衡；此外，選用 2,1,3-benzothiadiazole (BT) 及 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothia-diazole (TBT) 分別作為綠光及紅光的客發光體。藉由微調客發光體之含量，使高分子呈現三波段之白光。當元件結構為：ITO/ PEDOT/白光高分子/TPBI/Mg:Ag，可達到良好之效率，其最大外部量子效率為 2.24 %、最大發光效率為 4.61 cd/A，且光色已與標準白光的 CIE 色度座標相同，CIE 座標為 (0.33, 0.33)。

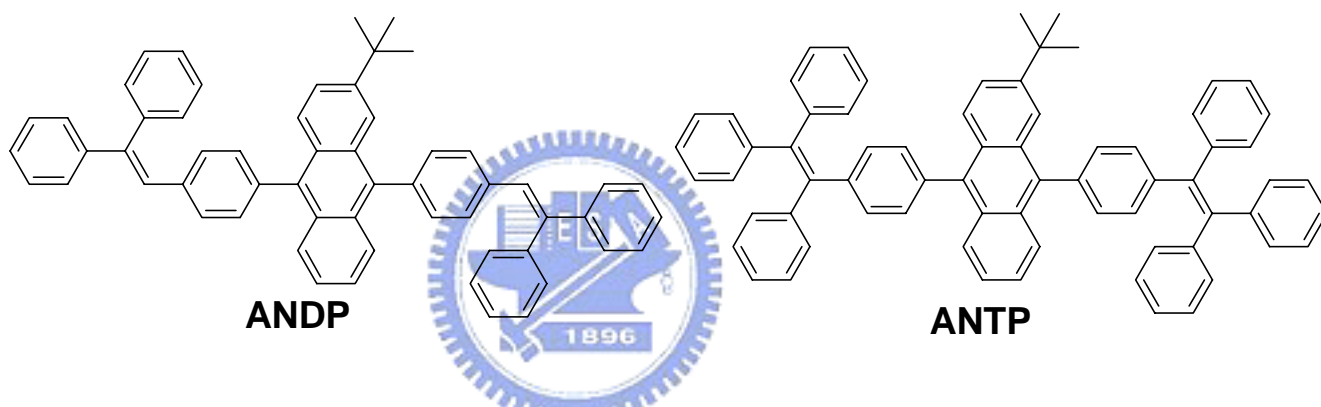
Synthesis and Characterization of Two Novel Distyrylanthracene Derivatives: High Efficiency Non-doped Blue Light-Emitters

Student : Chu Ying Chuang

Advisor : Prof. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract



We have synthesized two novel distyryl-9,10-diphenylanthracene derivatives having 2-*tert*-butyl-9,10-diphenylanthracene molecule at the center which was substituted at both the side by a rigid and bulky 2,2-diphenylvinyl units (for **ANDP**) and by 1,2,2-triphenylvinyl units (for **ANTP**). Due to their non-coplanar orientation, they display an excellent thermal stability (T_g : 114 °C and 153 °C for **ANDP** and **ANTP**, respectively), and color purity. These new distyryldiphenylanthracene derivatives are promising as non-doped, blue-light-emitting materials for application in OLEDs. We fabricated the devices based on the general architecture: ITO (30 nm)/hole transporting layer(30 nm)/emitting layer (40 nm)/ TPBI (40 nm)/ Mg : Ag (100 nm); here different type of devices fabricated by changing the composition of hole

transporting layer as well as by using **ANDP** or **ANTP** as emitting layer. The devices having **ANDP** and **ANTP** as emitting layer have shown a high luminance efficiency as well as a high color purity for the blue; **ANDP**- and **ANTP**-based devices have shown luminance efficiency of 4.57 cd/A and 4.44 cd/A, respectively and CIE color coordinates of (0.14 and 0.13) and (0.14, 0.11), respectively.



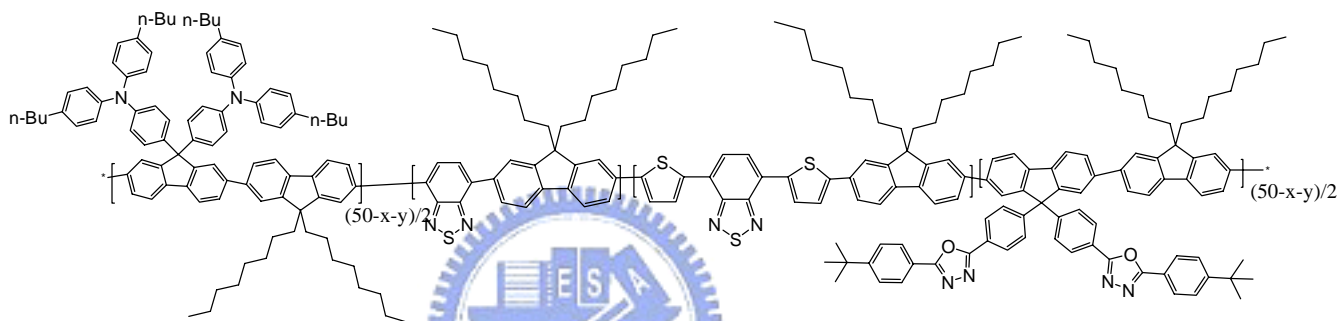
Design & Synthesis of Efficient White Light-Emitting Polymer and its Application in PLEDs

Student : Chu Ying Chuang

Advisor : Prof. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract



A chemically doped, efficient pure white light emitting polymer containing three individual emitting species – PF-TPA-OXD (TOF) as a blue host and back-bone of the polymer, 2,1,3-benzothiadiazole units as a green dopant and, 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole units as a red dopant – have been designed and synthesized. The resulting polymer is found to have highly efficient white electroluminescence by simultaneous emission of blue ($\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}/444 \text{ nm}$), green ($\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$) and red ($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$) from the corresponding components of the polymers. The polymer based white polymeric light-emitting device (PLED) has been fabricated with following architecture: ITO/ PEDOT : PSS/**POLYMER**/TPBI/Mg : Ag. This device exhibited an intense white light emission having CIE coordinate (0.33, 0.33), a high external quantum efficiency of 2.24 % (4.61 cd/A), and a maximum brightness of 4788 cd/m².



謝誌

在碩士的兩年時間中，最感謝的是我的指導老師許慶豐教授，雖然老師有時候很嚴，也有點兇，可是讓我成長很多。有時候在想，如果今天沒有老師的指導，或許也不會成長這麼多，謝謝老師。再來要感謝的實驗室的各位同伴，芳奕學長、大秉、哈比人、學姐、冷翰、阿川、阿爆、吟諺、阿昆、小七、學弟，還有其他實驗室的同學：淑嫩、淑慧學姊、JC、培真、杏嵐、世宗、鈺評、霆琪...，還有之前畢業的學長姐們。系辦美麗大方的小姐們：小阿姨、蔡汶、淑鈞，協助我一些會計及行政的事務，還有 NMR 的張小姐、MASS 的李小姐及材料系 TGA 的蔡小姐，謝謝曾經幫助過我及陪我走過辛苦及快樂的所有人，我愛你們。





目錄


中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	VII
目錄.....	IX
圖目錄.....	XII
表目錄.....	XIV
附圖目錄.....	XV

有機發光二極體簡介

第一章 緒論.....	1
1-1. 有機電激發光原理.....	1
1-2. Organic Light Emitting Diode (OLED)的起源與發展.....	2
1-3. OLED 螢光發光材料之簡述.....	3
1-4. Polymer Light Emitting Diode (PLED)的特性與起源.....	4
1-5. 目前常用的高分子材料.....	6
第二章結論.....	8
參考文獻.....	9

A 部分

第一章 緒論.....	11
1-1. 前言.....	11
1-2. 研究動機.....	15
第二章 實驗.....	17
2-1. 藥品(PartA、B).....	17
2-2. 使用儀器(PartA、B).....	18
2-3. 性質測量.....	19

2-4. 合成部份.....	21
第三章 結果與討論.....	27
3-1. 合成部份.....	27
3-2. 物理性質.....	29
3-2-1. DSC 及 TGA 測量.....	29
3-3. 光學性質.....	32
3-3-1. UV/vis 吸收光譜與 PL 放射光譜.....	32
3-3-2. ANDP 及 ANTP 量子效率的測量(Quantum yield)	34
3-4. 電化學性質-氧化還原電位測量.....	35
3-5. 元件電激發光性質.....	37
第四章 結論.....	43
參考文獻.....	44
	
第一章 緒論.....	46
1-1. OLED 全彩化發展.....	46
1-2. 白光 OLED 之演進.....	47
1-3. 白光高分子應用之近況.....	49
1-4. 研究動機.....	50
第二章 實驗.....	52
第三章 結果與討論.....	64
3-1. 合成部份.....	64
3-2. 物理性質.....	67
3-2-1. GPC 測量.....	67
3-2-2. DSC 及 TGA 測量.....	67
3-2-3. 溶解度測試.....	73
3-3. 光學性質.....	74

3-3-1. UV/vis 吸收光譜與 PL 放射光譜.....	75
3-3-2. 綠光、紅光部分與 Host polymer--TOF 間的能量轉移.....	76
3-3-3. WPLED 系列量子效率的測量(Quantum yield).....	80
3-4. 電化學性質-氧化還原電位測量.....	81
3-5. 元件電激發光性質.....	82
第四章 結論.....	88
參考文獻.....	89



圖目錄

圖 3A-2-1. ANDP 之 DSC.....	30
圖 3A-2-2. ANTP 之 DSC.....	30
圖 3A-2-3. ANDP 之 TGA.....	31
圖 3A-2-4. ANTP 之 TGA.....	31
圖 3A-3-1. DPA、ANDP 及 ANTP 在 THF 吸收/放射光譜.....	33
圖 3A-3-2. ANDP 及 ANTP 在薄膜態吸收/放射光譜.....	33
圖 3-4-1. ANDP 溶液態之 CV 圖.....	36
圖 3-4-2. ANTP 溶液態之 CV 圖.....	36
圖 3A-5-1. 元件 I、II、III、IV 之 EL 圖譜.....	39
圖 3A-5-2. 元件 I、II、III、IV 之色度座標圖.....	39
圖 3A-5-3. 元件 I、II、III、IV 之外部量子效率與亮度對電流密度作圖.....	41
圖 3A-5-4. 元件 I、II、III、IV 之發光效率對電流密度作圖.....	41
圖 3B-2-1. G0.32 之 DSC 圖.....	69
圖 3B-2-2. G0.40 之 DSC 圖.....	69
圖 3B-2-3. G0.43 之 DSC 圖.....	70
圖 3B-2-4. G0.46 之 DSC 圖.....	70
圖 3B-2-5. G0.32 之 TGA 圖.....	71
圖 3B-2-6. G0.40 之 TGA 圖.....	71
圖 3B-2-7. G0.43 之 TGA 圖.....	72
圖 3B-2-8. G0.46 之 TGA 圖.....	72
圖 3B-3-1. WPLED及POF-G0.40 高分子在CHCl ₃ 的吸收/放射光譜.....	76
圖 3B-3-2. G0.32 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜.....	77
圖 3B-3-3. G0.40 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜.....	77
圖 3B-3-4. G0.43 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜.....	78

圖 3B-3-5. G0.46 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜.....	78
圖 3B-3-6. POF-G0.40 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜.....	79
圖 3B-3-7. MG、MR、與 TOF 薄膜態的吸收/放射光譜.....	79
圖 3B-5-1. 白光高分子電激發光之能階圖.....	84
圖 3B-5-2. POF-G0.40 電激發光之能階圖.....	84
圖 3B-5-3. Device I、II、III、IV 之 EL 圖譜.....	85
圖 3B-5-4. POF-G0.40 之 PL 與 EL 圖譜.....	85
圖 3B-5-5. Device I、II、III、IV 之色度座標圖.....	86
圖 3B-5-6. DeviceII 之外部亮子效率與亮度對電流密度作圖.....	86
圖 3B-5-7. Device II 之發光效率對電流密度作圖.....	87



表 目 錄

表 3A-1. ANDP 及 ANTP 之熱性質比較.....	29
表 3A-2. ANDP 及 ANTP 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表.....	32
表 3A-3. ANDP 及 ANTP 之量子效率.....	34
表 3A-4. ANDP 及 ANTP 溶液態的氧化電位起始值及 HOMO、LUMO.....	35
表 3A-5. ANDP 及 ANTP 元件特性比較.....	42
表 1. 白光小分子元件性質.....	48
表 2. 白光高分子元件性質.....	48
表 3B-1. 白光高分子之分子量.....	67
表 3B-2. 白光高分子之 DSC 與 TGA 的數據分析表.....	68
表 3B-3. 白光高分子之溶解度測試.....	73
表 3B-4. 白光高分子、TOF、MG、MR 與 POF-G0.40 之吸收/放射光譜位置比較	74
表 3B-5. 白光高分子之量子效率.....	80
表 3B-6. MG、MR 的薄膜態之 HOMO、LUMO 及能隙.....	81

附圖目錄

附圖 1. 2- <i>tert</i> -Butyl-9,10-bis(4-bromophenyl)anthracene 化合物A1. 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	93
附圖 2. 2,2-diphenylvinylboronic acid化合物A2.的 ¹ H NMR 光譜圖.....	94
附圖 3. 1,2,2-triphenylvinylboronic acid化合物A3. 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	95
附圖 4. 1,2,2-triphenylvinylboronic acid化合物A3. 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	96
附圖 5. ANDP的 ¹ H NMR 光譜圖.....	97
附圖 6. ANDP的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	98
附圖 7. ANTP的 ¹ H NMR 光譜圖.....	99
附圖 8. ANTP的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	100
附圖 9. 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole 化合物B1. 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	101
附圖 10. 4,7-bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3- benzothiadiazole 單體B2. 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	102
附圖 11. 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole 單體B3. 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	103
附圖 12. 2-(1,3,2-dihexyl -2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 化合物 B7. 的 ¹ H NMR 光譜.....	104
附圖 13. 4,7-bis(1,3,2-dihexyl -2-yl)thiophen-2-yl) -2,1,3-benzothiadiazole 化合物 MR. 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	105
附圖 14. 4,7-bis(1,3,2-dihexyl -2-yl)thiophen-2-yl) -2,1,3-benzothiadiazole 化合物 MR. 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	106
附圖 15. 4,7-bis(1,3,2-dihexyl -2-yl) -2,1,3-benzothiadiazole 化合物MG. 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	107

附圖 16. 4,7-bis(1,3,2-dihexyl -2-yl) -2,1,3-benzothiadiazole 化合物MG. 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	108
附圖 17. G0.32 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	109
附圖 18. G0.32 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	110
附圖 19. G0.40 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	111
附圖 20. G0.40 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	112
附圖 21. G0.43 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	113
附圖 22. G0.43 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	114
附圖 23. G0.46 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	115
附圖 24. G0.46 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	116
附圖 25. POF-G0.40 的 ¹ H NMR 光譜圖.....	117
附圖 26. POF-G0.40 的 ¹³ C NMR 光譜圖.....	118

有機發光二極體簡介

第一章 緒論

平面顯示器(Flat Panel Display)的出現可說是改變人類生活習慣的一大進步，並在可預見的未來成為家家戶戶的「日用品」。但從黑白到彩色、從非自發光到自發光，人類對於視覺感官的要求是越來越嚴格；從外觀畫質到功能的整合，平面顯示器可說是所有資訊的介面。而在未來資訊應用產品的設計上，具備自發光特性的顯示器相信是繼液晶顯示器後另一個可能急速成長的產品。傳統的陰極射線管(CRT)顯示技術已無法滿足市場的要求，輕、薄、省電、高畫質的平面顯示器將成為本世紀的主流，有機電激發光(organic electroluminescence, OEL)顯示技術，被認為是下一世代的平面顯示器主流技術，因為它具有自發光、廣視角，高應答速度、低耗電性、對溫度的穩定性、所以近幾年來有機電激發光元件(organic light emitting diode, OLED)已廣為被研究。有機發光二極體(OLED)顯示器依其所使用的有機發光材料之不同，可區分為兩種技術類型，一種是以小分子系(small molecular)作為有機發光層，以OLED作為泛稱；另一種是以 π 共軛高分子系(polymer)作為有機發光層，俗稱為PLED。

1-1. 有機電激發光原理

有機發光二極體的元件結構類似於三明治型態；在正負電極間夾

有單層或多層的有機發光材料。在操作電壓的引導下，電洞從陽極(一般使用具高功函數的ITO(Indium Tin Oxide)玻璃)注入到發光材料的HOMO；同時，電子從陰極(一般使用低功函數的金屬，如：Al(4.3 eV)、Mg(3.7 eV)、Ca(2.9 eV))注入到發光材料的LUMO。當電子電洞在發光層再結合時，能量便以放光的形式釋出，若其能差恰為可見光範圍時，人眼便能透過透明的ITO玻璃基質看到此材料螢光之放射行為。

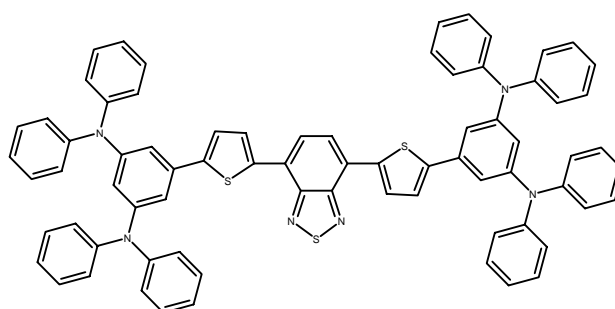
1-2. Organic Light Emitting Diode (OLED)的起源與發展

小分子有機電激發光顯示技術最早可追溯到1950年代，Bernanose等人在1953年將acridine orange與quinacrine薄膜通入高電壓而觀察到發光的現象¹⁻⁴；1963年Pope等人在anthracene單晶上通入百伏以上的高電壓，觀察到發光現象；1966年，Helfrich和Schneideru已含有AlCl₃-anthracene(陰極)和Na-anthracene(陽極)的電解質溶液製備高亮度的EL元件⁵，但此元件需要極高的驅動電壓。爾後有其他有機分子單晶也陸續被發現有電激發光的現象，但受限於單晶的厚度，所以這些元件的驅動電壓都相當高。直到1980年Vincett等人以真空蒸鍍的方式製造非晶相的anthracene薄膜⁶，使得有機發光元件的發展性不再受限於厚度而導致的高驅動電壓；1987年伊士曼柯達公司的C. W. Tang在Applied Physics Letters發表利用真空昇華技術⁷(vacuum sublimation)

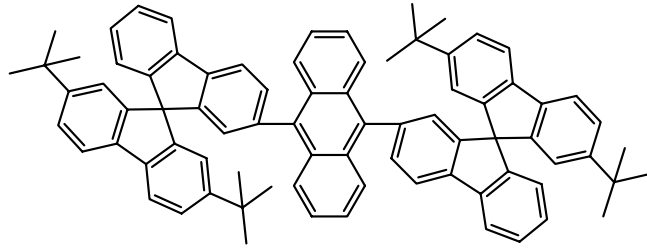
蒸鍍有機電子傳導發光層薄膜和有機電洞傳輸層薄膜，得到雙層式元件結構的高輝度綠光有機發光二極體，其外部量子效率可達1 %、亮度 1000 cd/m^2 ；在元件效率大幅改善之後，OLED的發展與研究自此後備受矚目。

1-3. OLED 螢光發光材料之簡述

在早期OLED螢光材料的發展中，發光層的部分是使用主客摻雜發光體(host guest doped emitter)系統：具有電子傳輸及發光特性的主發光體材料，與各種高度螢光的客發光體結合得到高效率及各種不同的光色。雖然使用主客摻雜發光體系統之元件擁有不錯的效率，但在元件製程方面並不簡便，非摻雜系統發光材料，可簡化元件製程上精確的摻雜濃度的控制，因此非摻雜系統的發光材料逐漸取代主客摻雜發光體系統，成為現今螢光發光材料的主流。



非摻雜型紅光螢光材料 BZTA2⁸



非摻雜型藍光螢光材料 TBSA⁹

1-4. Polymer Light Emitting Diode (PLED)的特性與起源

一般而言PLED 具有下列特性：(1)低溫製程，可製作在任何基板如ITO，可撓式基板、(2)自發光且可設計發出各種顏色的光、(3)因高分子成膜性佳，可用旋轉塗佈(spin-coating)製備大面積的基板、(4)高應答速度(<us)、(6)低操作電壓(<10V)、(7)高流明效率(>10lm/W)、高亮度、(8)製程簡單、低成本。

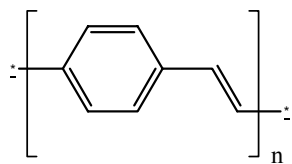
OLED與PLED兩者除了材料本身的差異，最大的不同便是在元件製程方法的不同。OLED需要採用真空蒸鍍製程，其元件包括陰極在內約需蒸鍍5~6層的有機薄膜或電極材料，如果真空設備針對每一層個別以一真空室進行蒸鍍作業，則生產線將相當龐大且成本亦高。蒸鍍方式製作薄膜的有機材料利用效率相當低(僅數個%)，而且蒸鍍速度慢產量低，基板尺寸多在40公分以下，因此製作成本高。另外，使用遮光罩方式蒸鍍RGB畫素時，光罩(shadow mask)擺放位置的精度也影響畫面的品質，要製作高解析度(>200ppi)面板較困難。

但PLED若欲達成全彩化面板之目標，則可以採用噴墨印製方法

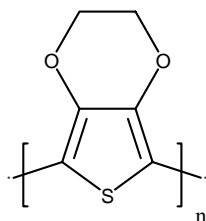
製作RGB畫素。電子注入層與陰極材料的噴製只要使用個別的噴墨頭即可，設備成本遠比小分子系OLED低，而且有機材料只噴在需要定義的畫素上，因此不會造成材料的浪費。單就元件的製程面來說，PLED頗具發展潛力。

PLED的起源可追溯於1990年劍橋大學Buroughes¹⁰教授的研發團隊發表以使用 π 共軛高分子系PPV搭配旋轉塗佈(spin coating)方法製成薄膜以作為有機發光二極體的發光層。為有別於一般以小分子做為發光層之有機發光二極體OLED，以高分子系做為發光層之材料便通稱為PLED。

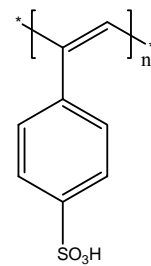
1992年德國拜耳公司研究群發表新型導電高分子，PEDT/PSS¹¹，其具有良好的熱穩定性，高導電度。在PLED元件上可幫助電洞注入，及平滑polymer及ITO之間的介面，以提升元件的效率。此後ITO/PEDT/PSS/light emitting polymer/cathode 此種結構已成為PLED元件的主流。



PPV



PEDT

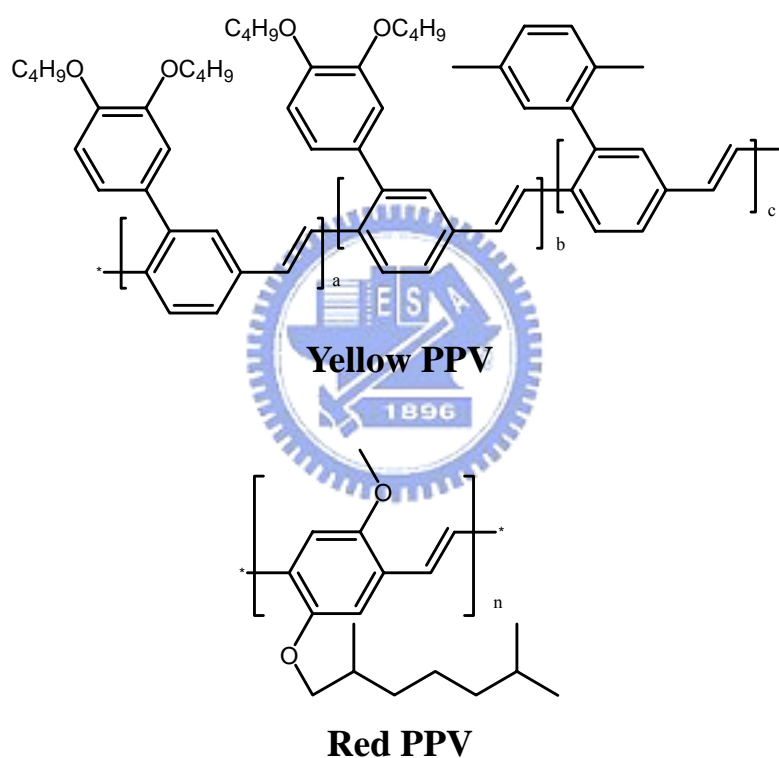


PSS

1-5. 目前常用的高分子材料

1-5-1. 聚對苯乙烯[poly(p-phenylene vinylenes)]及其衍生物

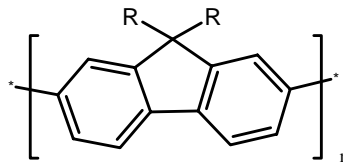
PPV具有很強的電激發光性能，且由於其具較高的分子量，所以可形成高品質的薄膜。沒有取代基的PPV溶解度很差，可利用側鏈基導入來改善其溶解度，而側鏈基的導入會影響其有效共軛長度，因此可利用側鏈基的導入來得到不同顏色的PPV衍生物¹²。



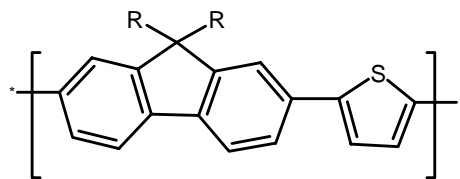
1-5-2. 聚萘(polyfluorene)及其衍生物

聚萘高分子¹³(PFs)是第一個被製成藍光的高分子電激發光元件的高分子材料。由於其大於 2.9 eV 的能隙差，所以使得其可被用於藍光，若再搭配其他的高分子形成共聚物，更可廣泛的被應用到綠光跟紅光範圍。聚萘高分子及其共聚物具有很好的溶解度、化學安定性和

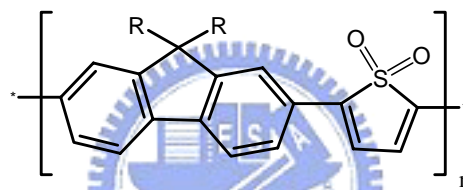
熱穩定性，以及優越的固態量子效率，因此常被用於電激發光材料中。



PFs



Green PFs



Red PFs

第二章 結論

隨著 OLED/PLED 技術逐漸成熟，以 OLED/PLED 自發光、無視角限制、反應速度快、光電效率高等優異特性，在平面顯示器市場的應用將更為廣泛，未來 OLED/PLED 產品將會迅速搶占目前的平面顯示器市場，而對於可達到高資訊量、與高解析度的主動矩陣式 OLED/PLED 更會是下一代平面顯示器最佳的選擇。



參考文獻

1. Bernanose, E.; Comte, M.; Vouaux, P. J. *Chim. Phys.* **1953**, *50*, 64.
2. Bernanose, E.; Vouaux, P. J. *Chim. Phys.* **1953**, *50*, 261.
3. Bernanose, E.; *Chim. Phys.* **1955**, *52*, 396.
4. Bernanose, E.; Vouaux, P. J. *Chim. Phys.* **1955**, *52*, 509.
5. Helfrich, W.; Schneider, W. G. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 2902.
6. Vincett, P. S.; Barlow, W. A.; Hann, R. A.; Robert, G. G. *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171.
7. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 914.
8. Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Velusamy, M.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 83.
9. Kim, Y. H.; Shin, D. C.; Kim, S. H.; Ko, C. H.; Yu, S. H.; Chae, Y. S.; Kwon, S. K. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1690.
10. Buroughes, 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**, *58*, 1982.
11. Arias, A. C.; Granstrom, M.; Thomas, D. S.; Petritsch, K.; Friend, R. H. *Physical Rev. B*, **1991**, *60*, 1854.
12. Hikmet, R. A.; Thomassen, R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 115.
13. Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.



A 部分

非摻雜型高效率藍光之蕙衍生物發光材料

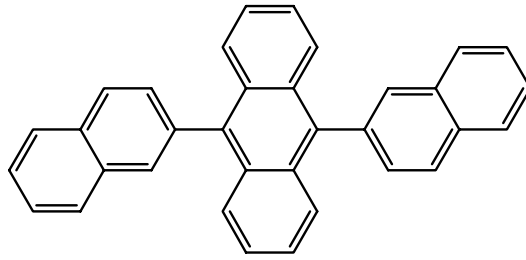
第一章 緒論

1-1. 前言

在OLED研究發展中，最重要的課題就是如何製成全彩面板的技術，而全彩的面板需由紅、綠、藍三原色所組成。現今綠光材料已發展成熟，可以達到很高的效率；但在紅光及藍光方面仍有發展進步的空間，尤其是藍光材料本身具高能隙，要找到具有此特性的材料並不容易，若要達到飽和的藍光更屬不易。許多穩定的藍光主發光體材料已經公開在文獻報導中，而這些材料結構可粗略歸類為下列幾種¹：diarylanthracene²、di(styryl)arylene(DSA)³、fluorene及pyrene等。

1-1-1. Anthracene

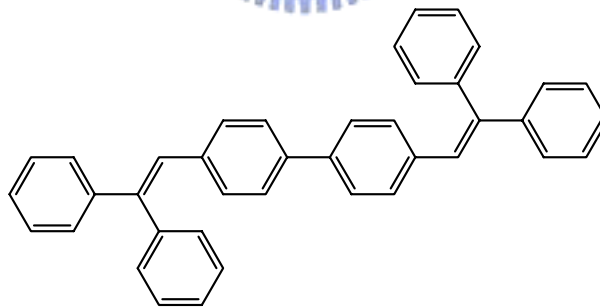
Anthracene可說是有機電激發光的始祖，早在1963年就被Pope等人以單晶形式通入電壓而觀察到發光現象⁴。美國柯達的OLED團隊於美國專利中首次發表以9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene(ADN)為主體的衍生物；在研究中發現ADN不論是在液態或固態均有相當好的螢光效率，目前已成為OLED元件中被廣泛應用的藍光發光材料之一。但ADN的薄膜態不穩定且易結晶，而導致元件光色偏綠，因此如何改善ADN薄膜態的穩定性，成為藍光螢光材料發展中的新課題。



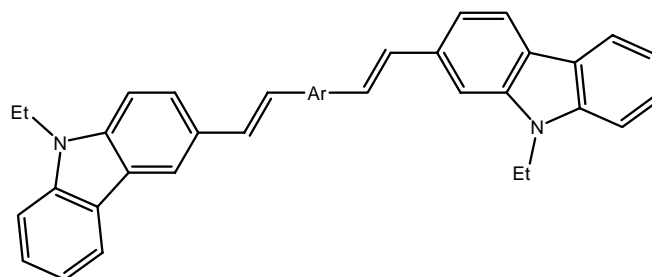
ADN

1-1-2. Distyrylarylene, DSA

DSA 為日本出光公司主發光體材料的專利，當時 **DSA** 為表現相當突出的藍光材料，但受限於商業機密的緣故，一直無法得知 **DSA** 真正的結構，直到 1995 年 Hosokawa 等人揭露以 **DSA** 為主體結構的 **DPVBi**，**DPVBi** 為一非平面的分子結構，具有良好的薄膜穩定性，與 **DSAamine** 摻雜的元件效率表現突出，最大外部量子效率可達 2.4%，發光範圍在藍光區域。



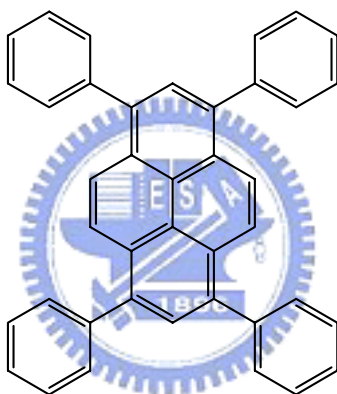
DPVBi



DSAamine--BCzVBi

1-1-3. Pyrene

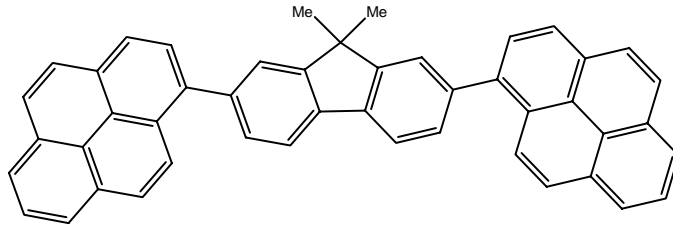
傳統上，最具代表性的藍光發光體結構是架構在多環芳香族化合物。如 1,3,6,8-*tetra*(phenyl)pyrene (**TPP**)，其特性具有高螢光效率($\phi_f = 0.90$)，且發光位置在深藍光區域(420 nm)，卻少有相關文獻的報導⁵，乃因該化合物具有極高的對稱性，在薄膜態容易產生excimer迫使放射峰紅位移，而導致發光效率大幅度的降低，因此限制TPP在藍光OLED元件上的應用發展。



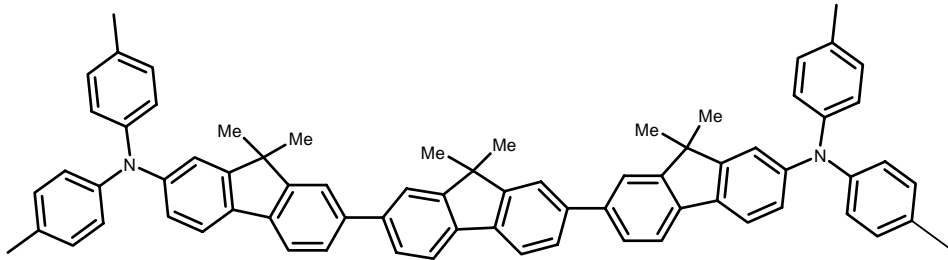
TPP

1-1-4. Fluorene

佳能公司在 2004 年發表新的藍光系統，即是以fluorene之衍生物 **DPYFL01** 為藍光主發光體，該系列化合物具有高热穩定性， T_g 可達 $146\text{ }^\circ\text{C}$ ，再搭配以**BDT3FL**之衍生物為藍光客發光體，其元件具有好的色彩飽和度，CIE色度座標為(0.15, 0.11)。



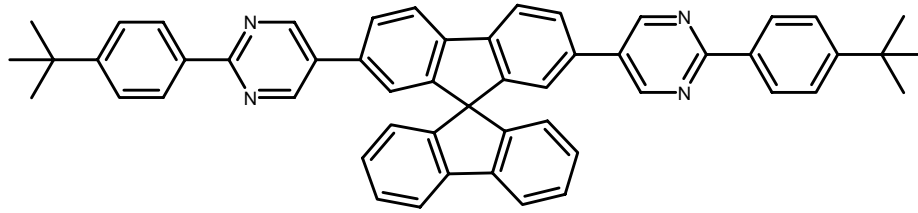
DPYFL01



BDT3FL

1-1-5. Spirofluorene

在藍光OLED的發展中，元件穩定度一直是各很大的問題，為了得到良好的穩定度的藍光元件，藍光發光材料的設計便朝向改良材料熱性質及薄膜穩定度發展。將分子接上一個龐大立體阻礙基團是最常用的方式，而 9,9-*spirobifluorene* 便具有該特性，因此有許多藍光發光材料便利用接上 9,9-*spirobifluorene* 來改善其熱性質及薄膜穩定度。如 **TBPSF** 其 T_g 高達 $195\text{ }^\circ\text{C}^6$ ，固態薄膜的量子效率可達 80%，顯見 9,9-*spirobifluorene* 確實讓材料具有良好的熱性質及薄膜穩定性。因此 9,9-*spirobifluorene* 在發光材料中掀起一股研究熱潮。



TBPSF

1-2. 研究動機

在目前藍光螢光元件中，雖已有可達到高效率的元件，但其結構相當地複雜，除需蒸鍍電子傳輸層、電洞傳輸層等，甚至還需摻混在主發光體材料(host material)，才能達到較佳的效率；就元件的製程面來說，結構太過繁瑣，不利於元件的生產⁷。而非摻雜發光材料在元件製程上較簡便，所以非摻雜發光材料已為現今OLED發光材料的主流。目前已有非摻雜的藍光螢光材料的文獻被報導，但在光色及效率方面仍有可改善的空間⁸⁻¹⁰。因此本篇論文主旨在於設計新穎的非摻雜藍光螢光材料，及其元件效率的改良。

根據文獻報導，蔥衍生物有良好的電化學性質¹¹⁻¹⁷，且放射波長偏向藍光範圍，因而被廣泛地應用在藍光材料。另外，distyrylarylene (DSA)類型的材料不論是在元件穩定性、光色純度和發光效率，在藍光螢光元件中有著相當突出的表現，頗具發展潛力，當中最著名的就是DPVBi。

所以在本篇論文我們結合蔥及DSA兩種結構，以期能合成高效率

的藍光材料。DSA衍生物的基本構造為 $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{Ar}')-\text{CH}=\text{CAr}_2^*$ ，我們使用diphenylanthracene(DPA)作為 Ar' 核心部份，在9,10-位置的取代基則選擇了兩個剛硬的官能基團：diphenylvinyl及triphenylvinyl。這兩個剛硬的官能基團，與核心的DPA在空間中相互扭曲，使整各分子呈現非平面結構；除此之外，我們還在DPA 2 號位置接上*tert*-butyl官能基，可避免DPA的片段發生堆疊的情形¹⁸，更增其做為非摻雜藍光發光材料之潛力。



第二章 實驗

2-1. 藥品 (於本論文 PartA、B 所使用)

1,4-Dibromobenzene	購自 ARCOS
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in hexane)	購自 ALDRICH
2- <i>tert</i> -Butylantheaquinone	購自 TCI
Potassium iodide	購自 SHOWA
Sodium hypophosphite monohydrate	購自 SHOWA
1,1-Diphenylethene	購自 Lancaster
Bromine	購自 ACROS
Tributyl borate	購自 ACROS
1-Bromo-1,2,2-triphenylethene	購自 ACROS
Aliquat 336	購自 ACROS
Potassium carbonate	購自 SHOWA
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium	購自 ALDRICH
Tributyl(2-thienyl)stannane	購自 TCI
<i>N</i> -Bromosuccinimide	購自 ACROS
Bis(triphenylphosphine)palladium dichloride	購自 Lancaster
2,1,3-Benzothiadiazole	購自 TCI

上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑 THF 及 diethyl ether 經過

鈉、鉀合金及 benzophenone 的除水蒸餾，其餘皆購自於 Merck、Aldrich、ACROS、SHOWA、聯工等公司。

2-2. 使用儀器(PartA、B)

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity 300、500 MHz 核磁共振光譜儀、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 為游離方法。以中興大學及貴儀中心的 Finnigan/Thermo Quest MAT 95XL (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. 管柱層析法

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

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

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

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

使用交大材料系 Du Pont Instrument TGA Q500 儀器。

2-2-7. 凝膠滲透層析儀 (GPC) (於本論文 Part B 中使用)

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。

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 (Fluorescence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4599 的螢光儀。

2-2-10. 循環伏特安培計 (CV)

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

2-2-11. 昇華設備 (於本論文 Part A 中使用)

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

2-2-12. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七貿股份有限公司。

2-2-13. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

2-2-14. 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。

2-3. 性質測量

2-3-1. GPC 量測 (於本論文 Part B 中使用)

以 polystyrene 為標準品，衝提液為 THF，樣品濃度為 2 mg/mL THF，流速為 1 mL/min，Column 溫度設定為 45。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。

2-3-2. TGA 測量

取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製 cell 中，在通入氮氣流速為 60 mL/min 的條件下，以 20 °C/min 的升溫速度，從 40 °C 升溫至 800 °C 來觀察裂解情形。

2-3-3. DSC 測量

取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的 cell 中，在通入氮氣流速為 50 mL/min 的條件下，做六階段式升溫 DSC 測試：

1. 升溫速率 20 °C/min，範圍為 50~350 °C，固定 5min
2. 升溫速率 -50 °C/min，範圍為 350~50 °C，固定 5min
3. 升溫速率 20 °C/min，範圍為 50~350 °C，固定 5min
4. 升溫速率 -50 °C/min，範圍為 350~50 °C，固定 5min
5. 升溫速率 20 °C/min，範圍為 50~350 °C，固定 5min
6. 升溫速率 -50 °C/min，範圍為 350~50 °C，固定 5min

2-3-4. 光學性質測量

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 2.5×2.5×0.15

cm³ 的石英玻璃當作基質，以轉速 3000 rpm / 30 sec，旋轉塗佈

於石英玻璃。(於本論文Part B中使用)

2-3-5. 電化學性質--氧化還原電位測量

在此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。

<溶液態>

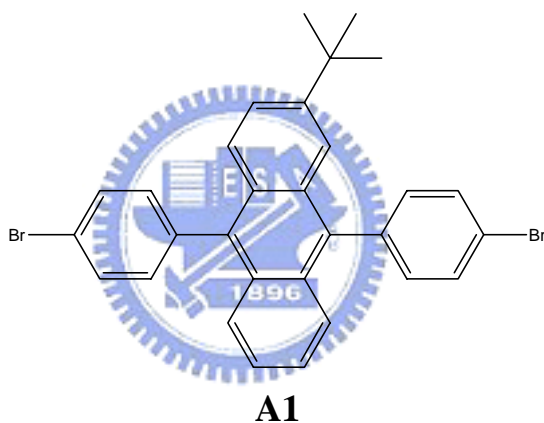
在氧化電位的測量中, 在定量瓶中配置 10^{-3} M 的樣品及 0.1 M 的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 之 CH₂Cl₂ 為電解液 10 mL, 通入氮氣 10 分鐘。以 Ag/Ag⁺ 為參考電極, 並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) 為內參考電位, 白金絲為導電電極, 氧化時以白金電極為工作電極, 掃描速率為 50 mV/S, 範圍 0 ~ 2000 mV。

2-4. 合成部份

1. 2-*tert*-Butyl-9,10-bis(4-bromophenyl)anthracene 化合物A1.¹⁸

在氮氣下, 將 1,4-dibromobenzene (5.30 g, 22.7 mmol) 溶於 215 mL anhydrous diethyl ether 中, 降溫至 -78 °C, 將 *n*-BuLi (9.08 mL, 22.7 mmol, 2.50 M in *n*-hexane) 緩慢滴入, 攪拌約 30 分鐘; 再降溫至 -78°C, 將溶於 diethyl ether (45 mL) 之 2-*tert*-Butylanthraquinone (3.00 g, 11.4

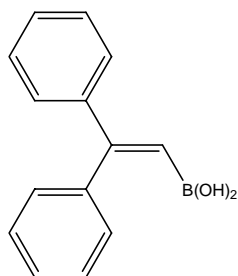
mmol), 加入反應瓶中; 待回到室溫後, 加入水(600 mL), 以 diethyl ether (2×150 mL) 萃取有機層。待移去溶劑後, 混合物與 potassium iodide (6.78 g, 40.8 mmol), 及 sodium hypophosphite monohydrate (6.71 g, 76.1 mmol) 加熱攪拌迴流 2 小時, 收集白色沉澱物, 以大量水清洗沉澱物, 得白色固體 5.50 g, 產率 89.0 %。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.26 (s, 9H), 7.30-7.36 (m, 6H), 7.45 (dd, $J = 9.3, 1.8$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.60-7.64 (m, 3H), 7.70-7.74 (m, 4H). (附圖 1)



2. 2,2-diphenylvinylboronic acid 化合物 A2.¹⁹

在氮氣下將 2-bromo-1,1-diphenylethene (5.00 g, 19.3 mmol) 置於反應瓶中, 加熱抽真空三次, 加入 50.0 mL 的 anhydrous THF, 降溫至 -78 °C 將 $n\text{-BuLi}$ (19.3 mL, 48.2 mmol, 2.50 M in $n\text{-hexane}$) 緩緩滴入, 攪拌約半小時; 再降溫至 -78 °C, 加入 $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ (13.1 mL, 48.2 mmol), 攪拌 8 小時; 終止反應後, 混合物與 2.0 M HCl 進行酸化約 3~4 小時, 用 EtOAc 萃取, 抽乾後靜置待固體析出, 過濾, 用 $n\text{-hexane}$ 洗固體,

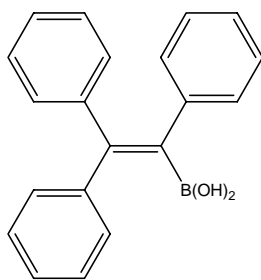
得白色固體 2.20 g, 產率 50.9 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.13 (s, 1H), 7.21-7.32 (m, 8H), 7.42-7.46 (m, 2H). (附圖 2)



A2

3. 1,2,2-triphenylvinylboronic acid 化合物 A3.

在氮氣下將 1-bromo-1,2,2-triphenylethene (2.00 g, 5.99 mmol) 置於反應瓶中，加熱抽真空三次，加入 37.5 mL anhydrous 的 THF，降溫至 -78 °C 將 *n*-BuLi (5.98 ml, 15.0 mmol, 2.50 M in *n*-hexane) 緩緩滴入，攪拌約半小時；再降溫至 -78 °C，加入 B(OBu)₃ (4.05 mL, 15.0 mmol)，攪拌 8 小時；終止反應後，混合物與 2.0 M HCl 進行酸化約 3~4 小時，用 EtOAc 萃取，抽乾後靜置待固體析出，過濾，用 *n*-hexane 洗固體，得白色固體 1.50 g, 產率 83.5 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.13 (s, 2H), 6.88- 6.92 (m, 2H), 7.00-7.19 (m, 8H), 7.29-7.38 (m, 5H). (附圖 3)
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 126.2, 127.0, 127.6, 128.2, 128.4, 128.6, 129.3, 129.8, 130.7, 141.9, 142.2, 143.7, 153.2. (附圖 4)



A3

4. 2-*tert*-butyl-9,10-bis(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)anthracene

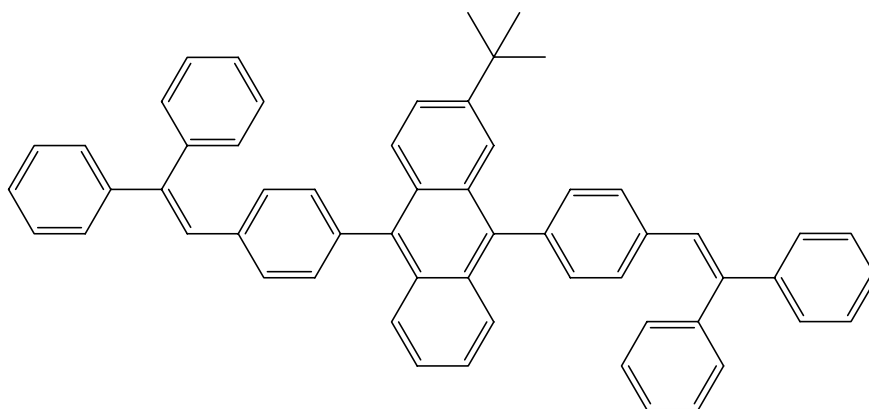
化合物 A4. (ANDP)

在氮氣下，將A1 (200 mg, 0.37 mmol)，A2 (247 mg, 1.10 mmol)， K_2CO_3 (aq) (2.0 M, 2.0 mL)，aliquat 336 (~45.0 mg)及甲苯 6.0 mL加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入Pd(PPh₃)₄ (~5.0 mg)並將反應升溫至 100 °C~110 °C，攪拌 3~4 小時。冷卻至室溫，用甲醇進行再沉澱，再加入等量蒸餾水攪拌，過濾，以甲醇及蒸餾水洗沉澱物，以*n*-hexane做管柱層析分離，得黃色固體 240 mg，產率 88.0 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.27 (s, 9H), 7.13 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 7.20-7.42 (m, 31H), 7.55 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.59 -7.68 (m, 3H). (附圖 5)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 30.8, 34.9, 121.1, 124.4, 124.5, 124.7, 126.5, 126.8, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.1, 128.2, 128.3, 128.6, 128.8, 129.4, 129.7, 129.8, 130.3, 130.5, 130.9, 131.0, 136.3, 136.4, 136.5, 137.5, 140.4, 142.8, 142.9, 143.4, 143.5, 147.1. (附圖 6)

Anal. Calcd for C₅₈H₄₆: C, 93.76; H, 6.24. Found: C, 93.52; H, 6.10.

HRMS(*m/z*): [M⁺+H] calad. For C₅₈H₄₇ 743.3678 ; found 743.3673.



A4

5. 2-*tert*-butyl-9,10-bis(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)anthracene 化合物 A5. (ANTP)

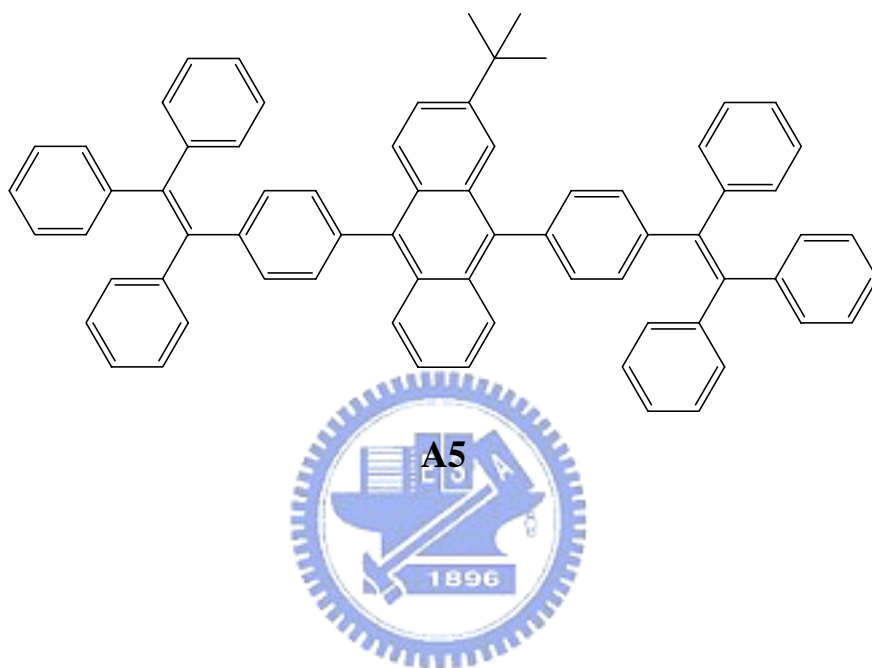
在氮氣下，將A1 (1.00 g, 1.80 mmol)，A3 (1.35 g, 4.51 mmol)， K_2CO_3 (aq) (2.00 M, 10.0 mL)，aliquat 336 (~220 mg)及甲苯 30.0 mL加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入Pd(PPh₃)₄ (~24.8 mg)並將反應升溫至 100 °C~110 °C，攪拌 3~4 小時。冷卻至室溫，用甲醇進行再沉澱，再加入等量蒸餾水攪拌，過濾，以甲醇及蒸餾水洗沉澱物。以*n*-hexane做管柱層析分離，得黃色固體 1.10 g，產率 68.3 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.30 (s, 9H), 7.08-7.22 (m, 37H), 7.26-7.33 (m, 3H), 7.43 (dd, *J* = 9.2, 2.0 Hz, 1H), 7.56-7.62 (m, 4H). (附圖 7)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 30.9, 35.0, 121.2, 124.3, 124.4, 124.7, 126.4, 126.5, 127.6, 126.7, 126.8, 126.9, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 128.3, 129.4, 129.7, 129.9, 130.6, 130.7, 131.2, 131.3, 131.4, 131.5,

131.6, 136.4, 136.6, 137.0, 137.1, 140.9, 141.0, 141.2, 141.4, 142.9,
143.0, 143.4, 143.5, 143.7, 143.8, 143.9, 147.0, (附圖 8)

Anal. Calcd for $C_{70}H_{54}$: C, 93.92; H, 6.08. Found: C, 94.06; H, 6.22.

HRMS(m/z) : $[M^+ + H]$ calad. For $C_{70}H_{55}$ 895.4304 ; found 895.4299



第三章 結果與討論

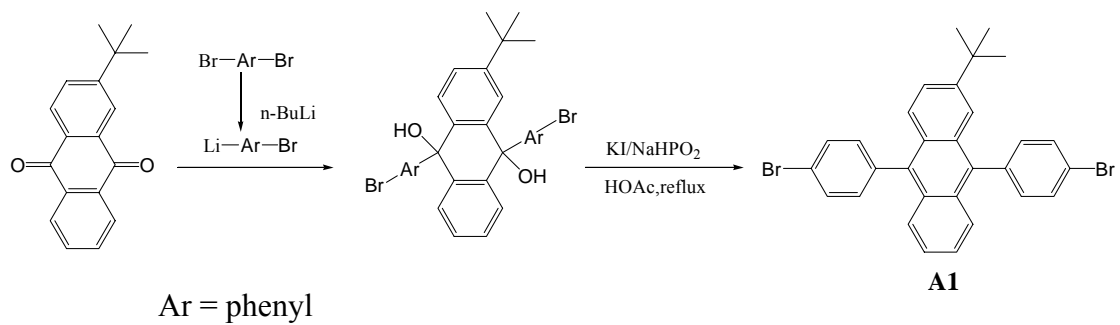
3-1. 合成部份

化合物 **A1** 反應流程為 **Scheme 1**，先將 1,4-dibromobenzene 溶於 anhydrous diethyl ether 以 *n*-BuLi 將溴取代，再對 quinone 進行反應，經由脫水得到化合物 **A1**。

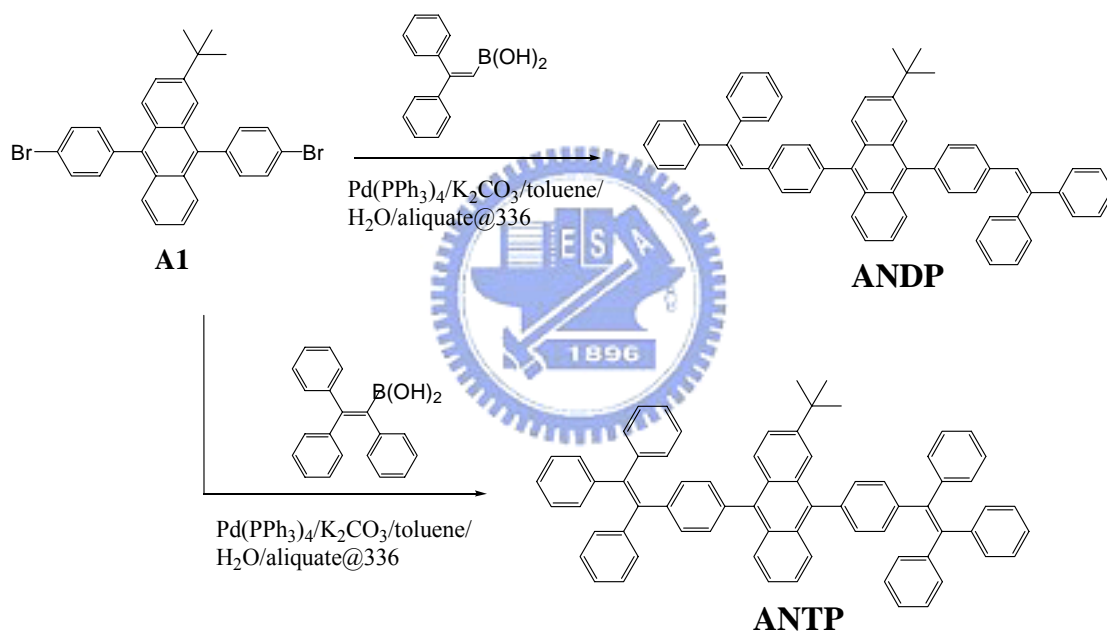
化合物 **A4** 及 **A5** 反應流程如 **Scheme 2** 所示，以本實驗室合成而得的化合物 **A1** 為起始物，分別與 diphenylvinyl 及 triphenylvinyl 的硼化物進行 Suzuki coupling，先經由再沉澱及管柱層析分離，最後再進行昇華的純化，得到產物 **ANDP** 及 **ANTP**。



Scheme 1



Scheme 2



3-2. 物理性質

3-2-1. DSC 及 TGA 測量

在熱性質部分我們使用DSC及TGA進行測量；DSC可測量物質在不同溫度相變化的情形，如玻璃轉移溫度(T_g)、熔融溫度(T_m)等；TGA則可藉由物質重量對溫度的變化，而獲得該物質的裂解溫度。在OLED元件製程中，必須避免在蒸鍍的過程中材料發生結晶或是裂解的情形，所以材料的熱性質是否穩定，對於元件效率的優劣有著相當重要的影響。

表 3A-1. ANDP 及 ANTP 之熱性質比較

	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
ANDP	114	245	435	453
ANTP	155	296	445	463

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度。

T_m ：樣品的熔融溫度。

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

ANDP及ANTP的玻璃轉移溫度分別為114 °C、155 °C，都較DPVBi(4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl, $T_g = 64$ °C)¹⁹高，這是因為DPA的結構較biphenyl剛硬；此外ANTP具比ANDP有較高的玻璃轉移溫度，是因為ANTP在二苯基蒽兩側苯環上具有較剛硬的triphenylvinyl取代基。在TGA測量方面ANDP及ANTP的5%、10%重量損失溫度皆在435 °C以上，顯示ANDP及ANTP都具有良好的熱穩定性質。

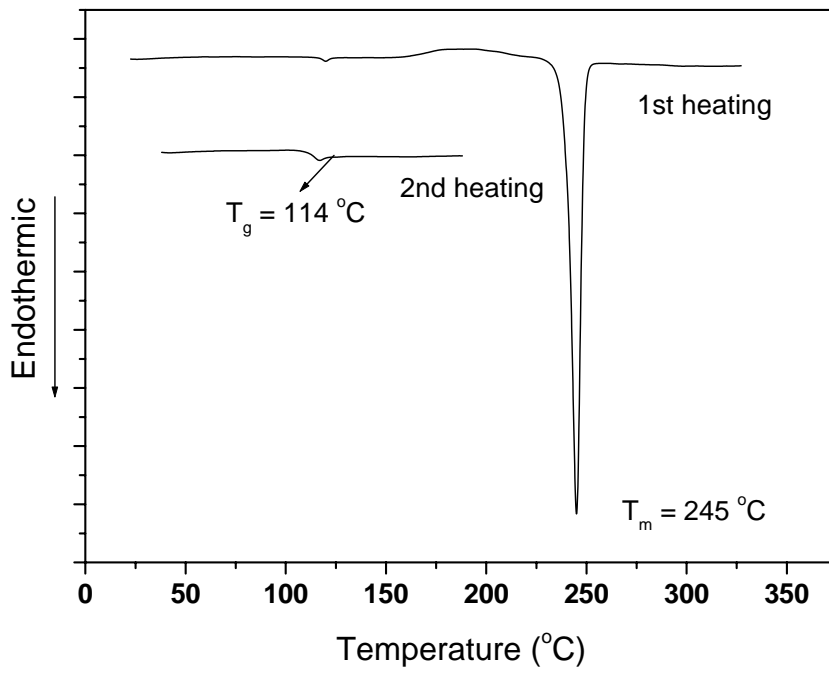


圖 3A-2-1. ANDP 之 DSC

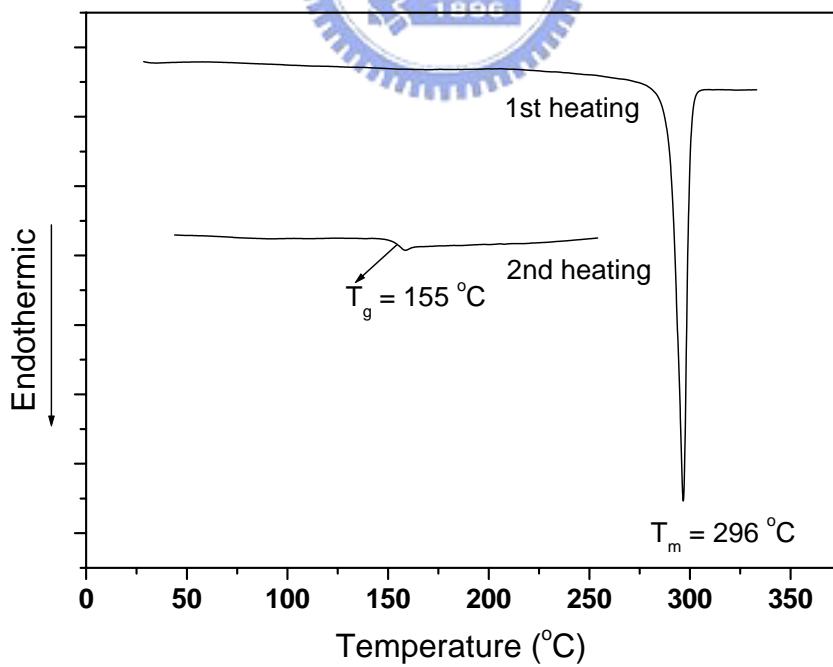


圖 3A-2-2. ANTP 之 DSC

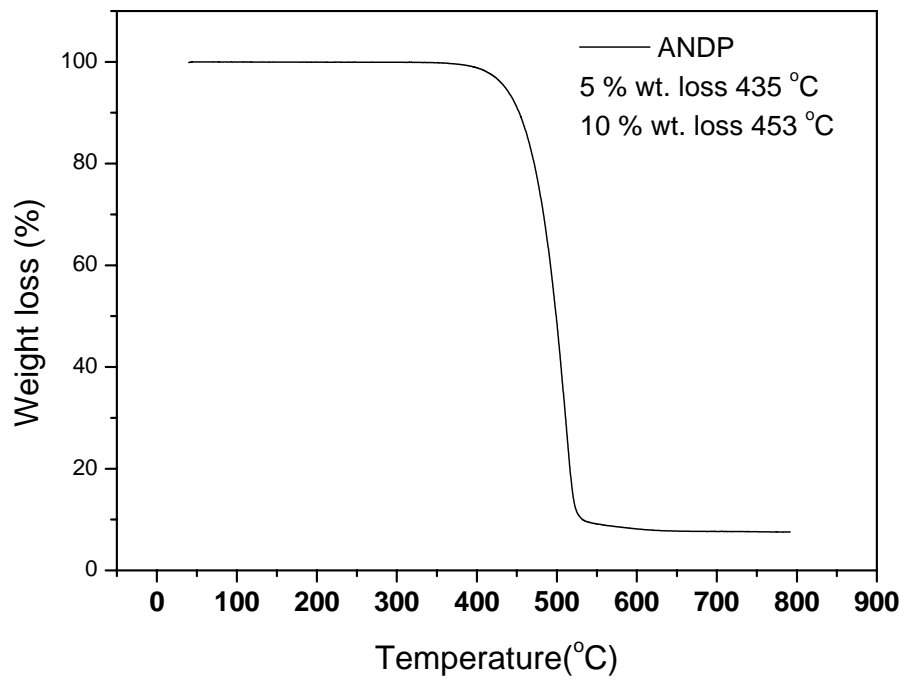


圖 3A-2-3. ANDP 之 TGA

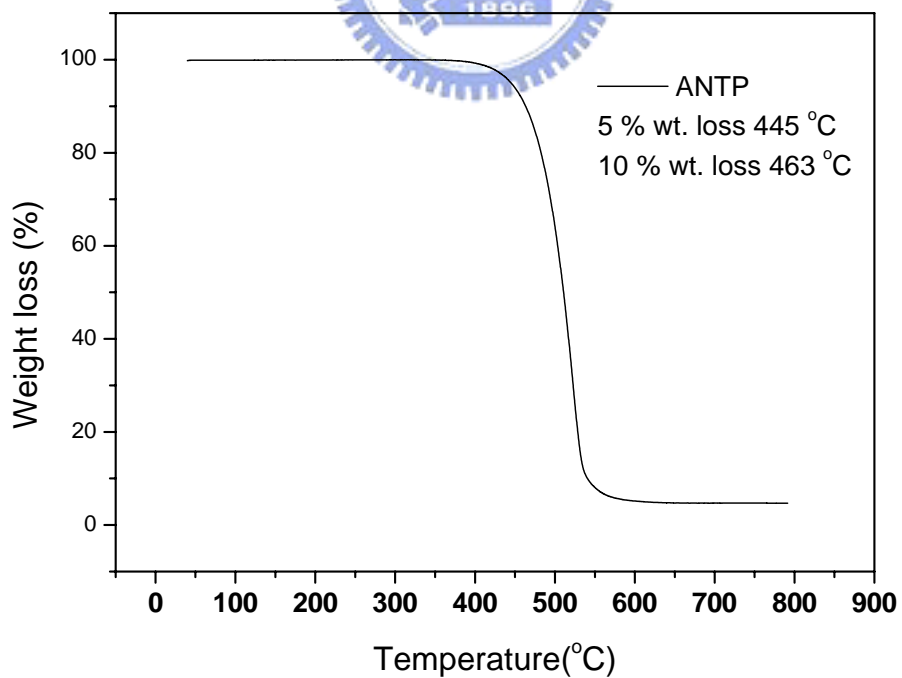


圖 3A-2-4. ANTP 之 TGA

3-3. 光學性質

3-3-1. UV/vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

圖 3A-3-1. 為DPA、ANDP及ANTP的THF溶液態吸收和放射光譜，其光譜的性質總結於表 3A-2。在UV吸收光譜中ANDP和ANTP在~350-400 nm都具有來自anthracene上 π - π^* 電子躍遷的vibronic patterns。在放射光譜中，我們可以觀察到ANTP的最大放射波長較ANDP藍位移，這是因為diphenylanthracene (DPA)兩側苯環上的triphenylvinyl取代基，與diphenylvinyl取代基相比，在空間上會造成較嚴重的扭曲，因而導致ANTP的共軛性較差²⁰，導致ANTP光色較ANDP趨近飽和藍光。圖 3A-3-2. 為ANDP及ANTP的薄膜態吸收和放射光譜，與溶液態的光譜類似，和溶液態之最大放射波長只差約4~6 nm，表示ANDP及ANTP蔥上的*t*-butyl及兩側剛硬的官能基團，可成功地阻擋分子間堆疊，使其放光範圍仍在飽和藍光。

表 3A-2. ANDP 及 ANTP 之 UV-vis 吸收與 PL 放射量測表

	$\lambda_{\text{abs, sol'n}}$ (nm)	$\lambda_{\text{PL, sol'n}}$ (nm)	$\lambda_{\text{abs, film}}$ (nm)	$\lambda_{\text{PL, film}}$ (nm)
ANDP	267, 310, 360, 378, 397	455	271, 309, 363, 382, 403	459
ANTP	267, 316, 360, 377, 497	448	271, 316, 363, 381, 400	454
DPA	260, 354, 372, 393	410, 429	---	---

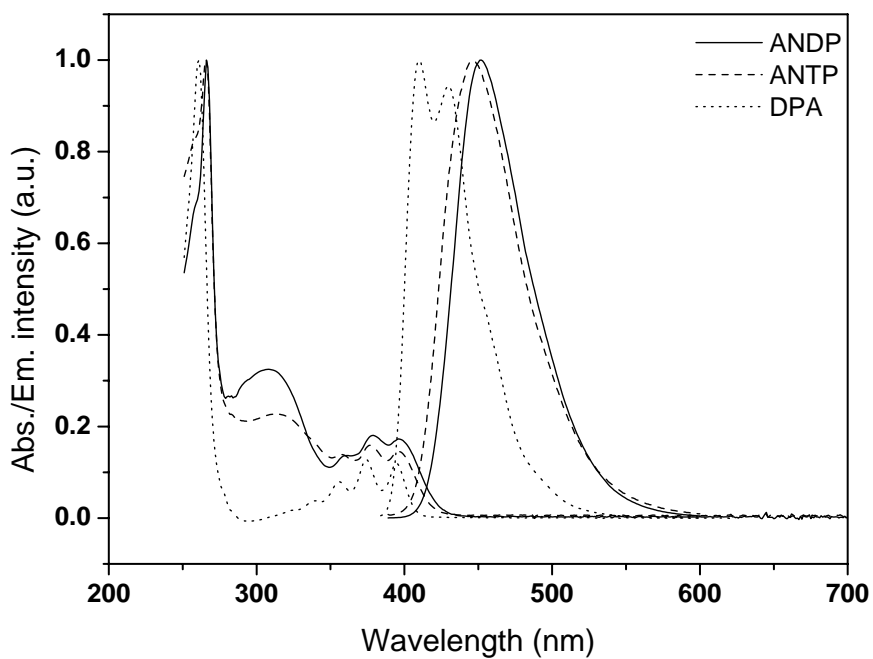


圖 3A-3-1. DPA、ANDP 及 ANTP 在 THF 吸收/放射光譜

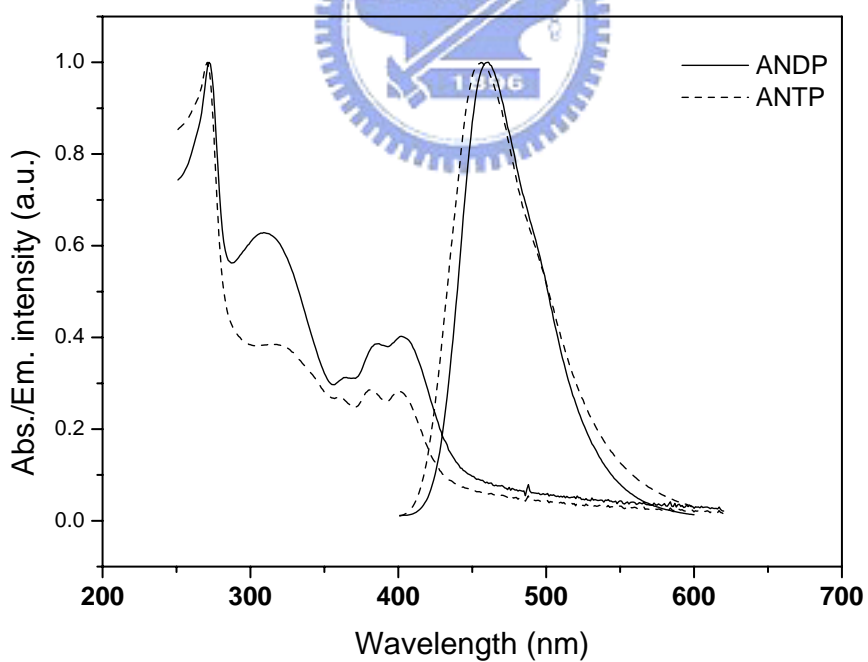


圖 3A-3-2. ANDP 及 ANTP 在薄膜態吸收/放射光譜

3-3-2. ANDP 及 ANTP 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，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 : reference

s : 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 3A-3. ANDP 及 ANTP 之量子效率

	Quantum yield	
	Solution ^a	Film ^b
ANDP	0.83	0.81
ANTP	0.060	0.89

a DPA 在 cyclohexane 中以 365 nm 波長激發的量子效率為 0.9。

b ANDP 及 ANTP 以 1 wt % 摻混在 PMMA 中測得以 365 nm 波長激發，以 DPA 在 PMMA 作為基準值 1。

3-4. 電化學性質-氧化還原電位測量

為了探討用於元件的有機材料，需建立能階圖，做為我們選用材料特性的參考，以便預測電子與電洞結合的位置及能量轉移的效果。

我們利用下列公式來計算HOMO、LUMO值，氧化及還原起始電位皆採用伏特作為單位(vs. Fc/Fc^+)，常數為 4.8 為ferrocene相對於真空能階。

$$\begin{aligned}\text{HOMO} &= -4.8 - E_{\text{onset}}^{\text{ox}} \\ \text{LUMO} &= E_{\text{g}}^{\text{el}} + \text{HOMO}\end{aligned}$$

以ANDP為例，經過ferrocene標準品校正後可得為 $E_{\text{onset}}^{\text{ox}} = 0.59$ eV，代入上述公式求得 $\text{HOMO} = -5.39$ eV。

氧化電位由圖 3A-4-1. 所示。因 ANDP 及 ANTP 的還原電位皆無法由 CV 測得，故藉由吸收光譜訂出 ANDP 及 ANTP 的能隙，再扣除由 CV 測得之 HOMO 而計算出 LUMO。氧化電位及 HOMO、LUMO 計算如表 3A-4.

表 3A-4. ANDP 及 ANTP 溶液態的氧化電位起始值及 HOMO、LUMO

	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$, (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$, (V) ^a	HOMO, (eV) ^b	LUMO, (eV) ^c	E_{g}^{el} , (eV) ^d
ANDP	-2.40	0.59	-5.39	-2.40	2.99
ANTP	-2.45	0.56	-5.36	-2.35	3.01

^a相對於 Fc/Fc^+ 的電位

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

^c $LUMO = E_{onset}^{ox} - E_g^{el}$

^d Electrochemical bandgap $E_g^{el} =$ 由THF溶液態的吸收光譜所訂得。

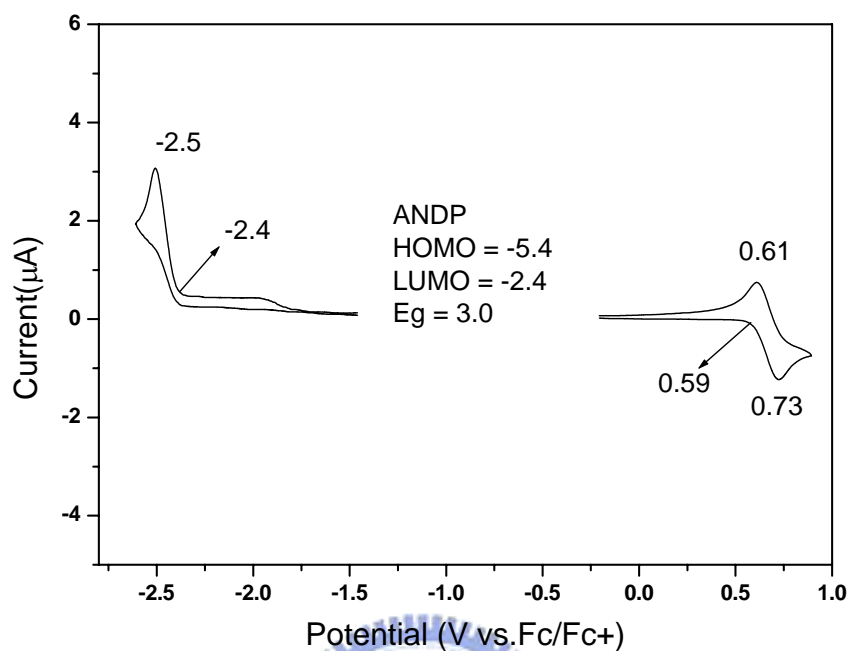


圖 3-4-1. ANDP 溶液態之 CV 圖

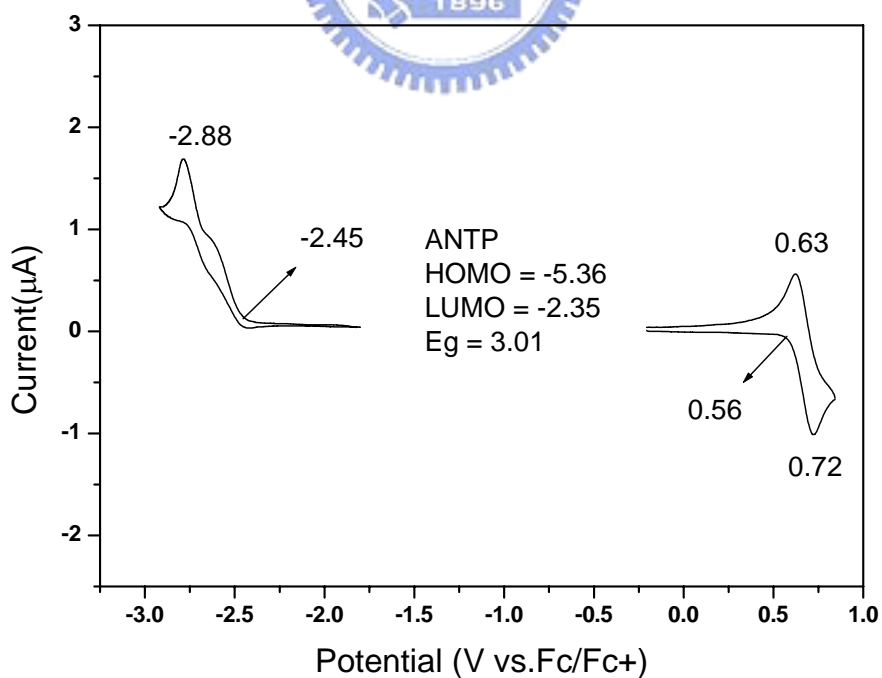
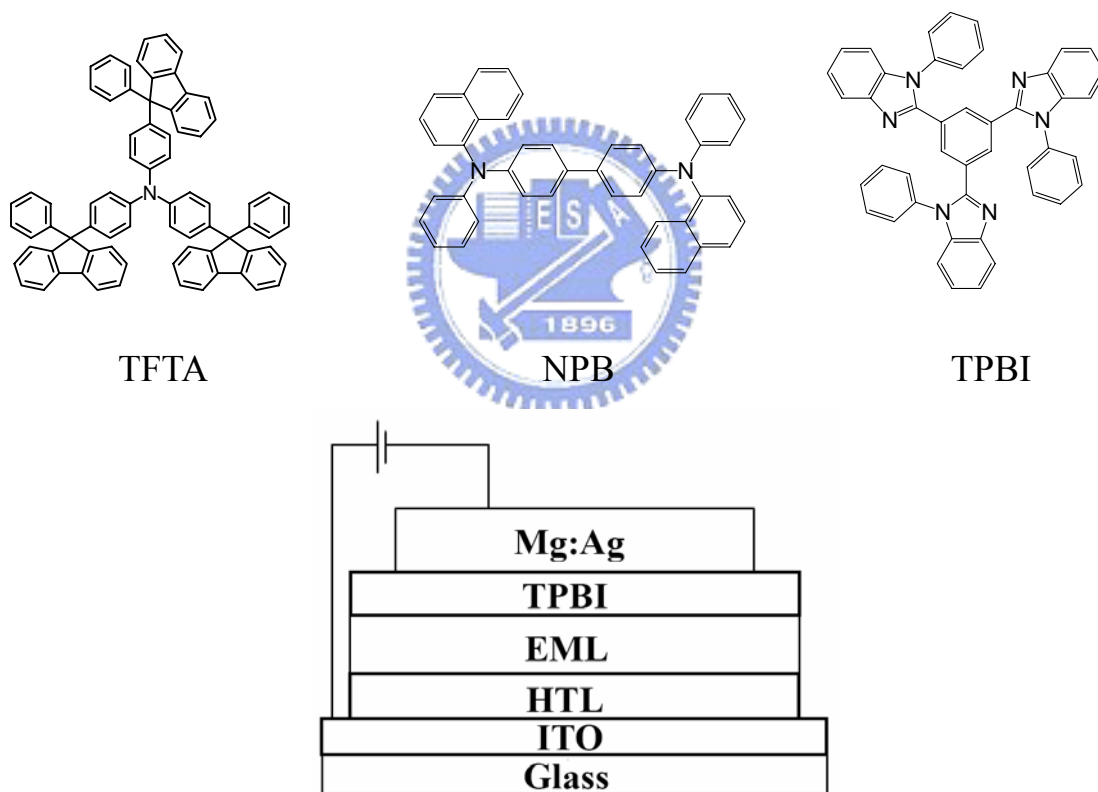


圖 3-4-2. ANTP 溶液態之 CV 圖

3-5. 元件電激發光性質

為了研究 **ANDP** 與 **ANTP** 的電激發光性質，本實驗室分別以此兩種新穎螢光材料作為發光層來製作非摻雜型藍光元件，並探討其元件的表現。在本論文中，製備了四種不同結構之元件，分別為元件 I、II、III、IV；其中 **NPB** 與 **TFTA** 作為電洞傳輸層，**ANDP**、**ANTP** 作為藍光主發光體，**TPBI** 作為電子傳輸層，元件及各材料結構如下：



元件 I：ITO/NPB (30 nm)/ANDP (40 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag (100 nm)/Ag (100 nm)

元件 II：ITO/TFTA (30 nm)/ANDP (40 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag (100 nm)/Ag (100 nm)

元件 III：ITO/NPB (30 nm)/ANTP (40 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag

(100 nm)/Ag (100 nm)

元件 IV : ITO/TFTA (30 nm)/ANTP (40 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag
(100 nm)/Ag (100 nm)

分別比較以 **ANDP** 或 **ANTP** 作為主發光體的元件 EL 圖譜(圖 3A-5-1.)可發現，以 **ANTP** 作為主發光體所製成的藍色 OLED 元件較 **ANDP** 為主發光體的元件藍位移了約 8 nm，因而使其色度座標更接近標準飽和的藍光(圖 3A-5-2.)，此結果與之前在 PL 圖譜上的結果是相符合的，也在一次印證 **ANTP** 因具有較大的 steric hindrance 使整個化合物的共軛長度較短，而造成光色上的藍位移。此外，比較 EL 與 PL 圖譜時可發現，不論是以 **ANDP** 或 **ANTP** 作為主發光體所製成的元件，在 EL 圖譜上並沒有產生因激發複體(excimer)或激發複合體(exciplex)所導致的光色偏移，這意味了 **ANDP** 與 **ANTP** 在電激發過程中相當穩定，因此很適合應用在藍光電發光的元件上。

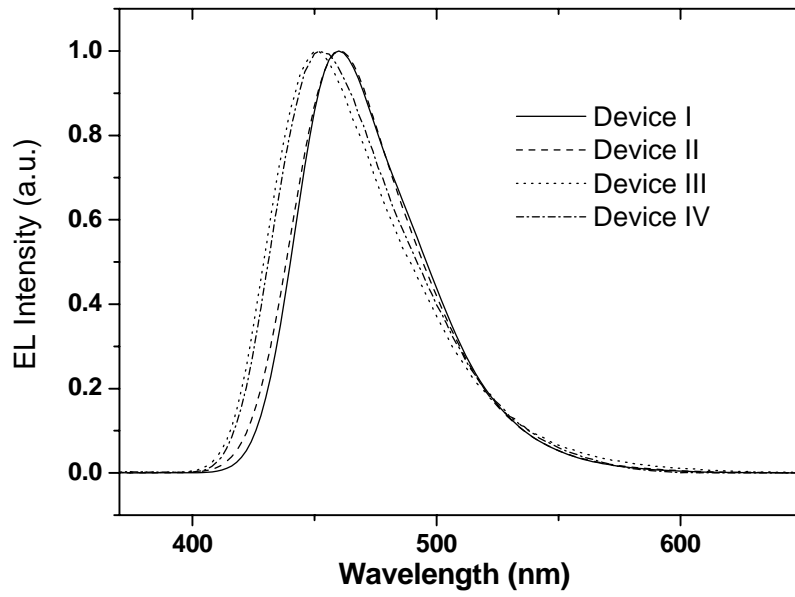


圖 3A-5-1. 元件 I、II、III、IV 之 EL 圖譜

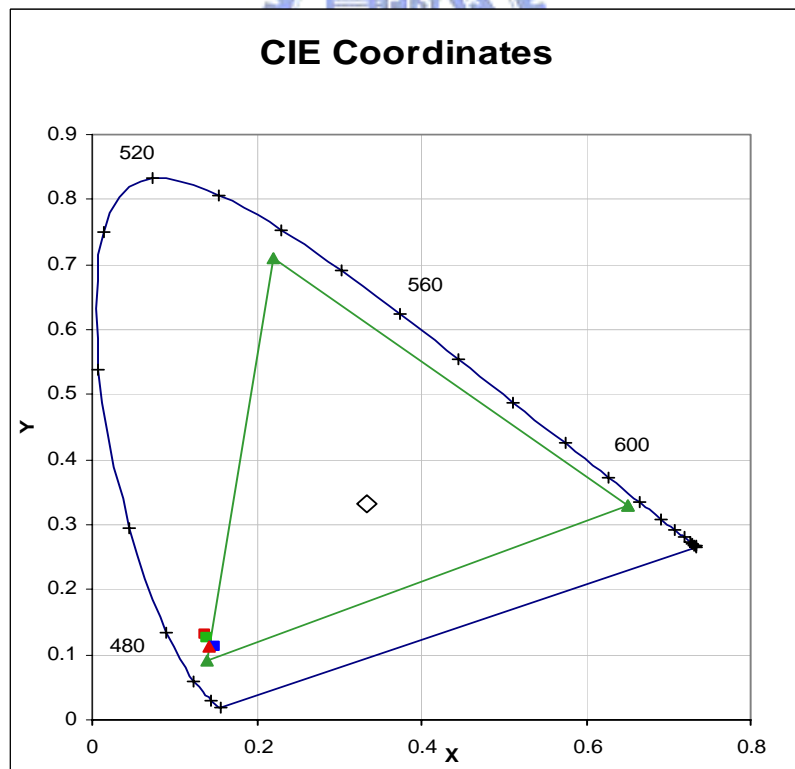


圖 3A-5-2. 元件 I、II、III、IV 之色度座標圖

在元件效率表現上(圖 3A-5-3、4, 表 3A-5.)，以 NPB 當作電洞傳輸層，**ANDP** 作為主發光體時(元件 I)，元件的最大外部量子效率與發光效率分別為 3.73 %、4.08 cd/A；以 NPB 當作電洞傳輸層，**ANTP** 當作主發光體時(元件 III)，元件的最大外部量子效率與發光效率為 3.16 %、3.64 cd/A。為了使 **ANDP** 與 **ANTP** 在元件中展現更佳的效率，我們以本實驗室所合成的高效率電洞傳輸化合物 TFTA 取代 NPB 作為電洞傳輸層來製備元件；當以 TFTA 當作電洞傳輸層，**ANDP** 作為主發光體時(元件 II)，元件的最大外部量子效率與發光效率分別可達到 4.31 %、4.57 cd/A；以 TFTA 當作電洞傳輸層，**ANTP** 當作主發光體時(元件 IV)，元件的最大外部量子效率與發光效率分別可達到 4.11 %、4.44 cd/A。發現以 TFTA 為電洞傳輸層時效率可大幅提升，歸因於 TFTA 傳電洞的速率較 NPB 慢，以致元件中電荷較平衡，電子電洞在發光層再結合之效率提升，因而有較高之效率。當比較不同主發光體的元件結果後發現，不論是以 **ANDP** 或 **ANTP** 作為主發光體的元件，都可達到極高亮度，且其效率表現是目前非摻雜型的藍色螢光元件所能達到的最高效率，且足以與摻雜型藍色螢光元件的效率相匹敵。然而非摻雜型的元件，在製程的簡化上卻是摻雜型元件難以企及的；因此未來在商業化上，**ANDP** 與 **ANTP** 此兩種新穎藍色螢光材料將具有可觀的競爭力。

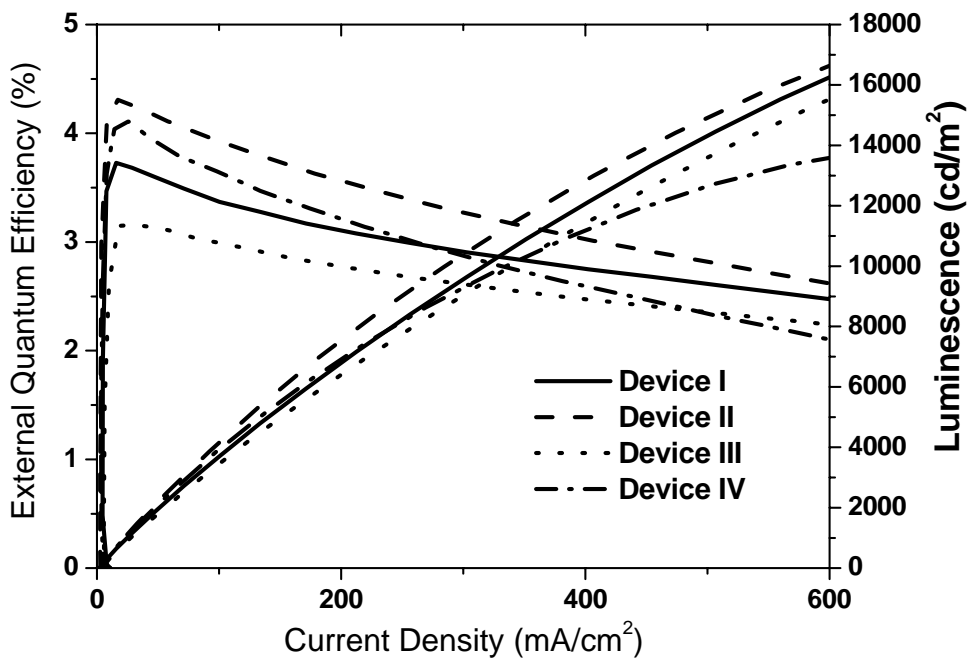


圖 3A-5-3. 元件 I、II、III、IV 之外部量子效率

與亮度對電流密度作圖

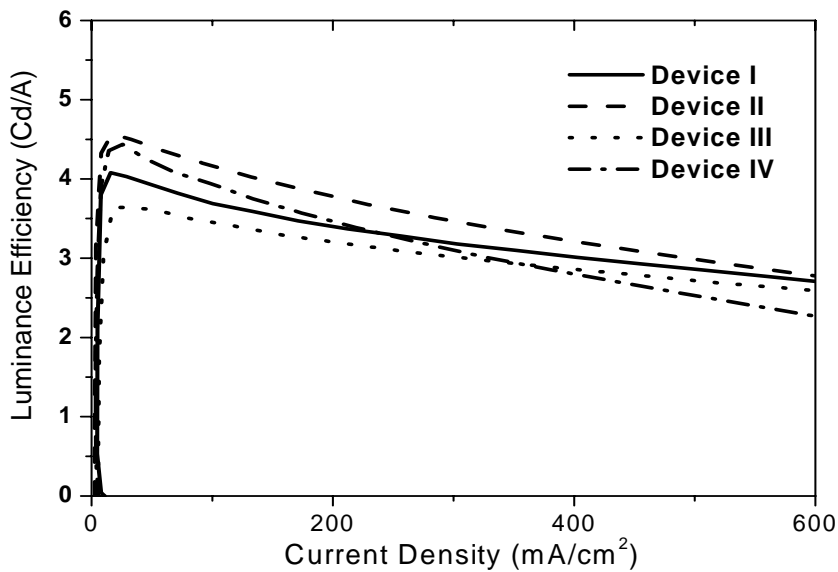


圖 3A-5-4. 元件 I、II、III、IV 之發光效率對電流密度作圖

而 **ANDP** 與 **ANTP** 因為具有極佳的熱穩定性，因此在元件的製作壽命上應會有令人期待的表現，目前元件穩定性與壽命的實驗正在進行中。

表 3A-5. ANDP 及 ANTP 元件特性比較

Device	I	II	III	IV
Turn-on voltage (V) ^a	3.14	3.01	4.05	3.17
Voltage (V) ^b	5.66	5.09	6.57	6.24
Brightness (cd/m ²) ^{b(c)}	812 (3692)	909 (4154)	728 (3448)	882 (3931)
E.Q.E. (%) ^{b(c)}	3.71 (3.37)	4.30 (3.93)	3.15 (2.99)	4.07 (3.65)
L.E. (cd/A) ^{b(c)}	4.07 (3.69)	4.56 (4.17)	3.64 (3.46)	4.40 (3.93)
P.E. (lm/W) ^{b(c)}	2.26 (1.55)	2.82 (1.99)	1.74 (1.32)	2.22 (1.54)
Max Brightness (cd/m ²)	19953(@ 16V)	19300(@ 13V)	19590(@ 16V)	13992(@ 13V)
Max E.Q.E. (%)	3.73	4.31	3.16	4.11
Max L.E. (cd/A)	4.08	4.57	3.64	4.44
Max P.E. (lm/W)	2.39	3.03	1.76	2.28
EL maximum (nm) ^d	462	462	454	456
CIE coordinates, x and y ^d	0.14 and 0.13	0.14 and 0.13	0.15 and 0.11	0.14 and 0.11

^a At 1 cd/m².

^b At 20 mA/cm².

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

^d At 9 V.

第四章 結論

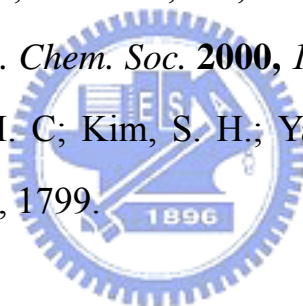
以 DSA(distyrylarylene)為架構，分別將 diphenylvinyl 及 triphenylvinyl 與 DPA 做結合，得到產物 **ANDP** 及 **ANTP**。**ANDP** 及 **ANTP** 本身的非平面性結構導致其光色坐落於飽和藍光範圍，加上 anthracene 本身良好的電化學性質，因此 **ANDP** 及 **ANTP** 在目前非摻雜藍光材料中有相當優異的表現；**ANDP** 元件的最大外部量子效率與發光效率分別可達到 4.31 %、4.57 cd/A，其 CIE 色度座標為(0.14, 0.13)；**ANTP** 元件的最大外部量子效率與發光效率分別可達到 4.11 %、4.44 cd/A，其 CIE 色度座標為(0.14, 0.11)。



參考文獻

1. *OLED/有機電激發光材料與元件*, 1st, ed., 五南圖書出版股份有限公司, 台灣, **2005**.
2. Shi, J.; Tang, C. W.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3201.
3. Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853.
4. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Maghante, P.J. *Chem. Phys.* **1962**, *39*, 2042.
5. Berlman, B.; *Handbook on Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, **1971**.
6. Wu, C. C.; Lin, Y.; Chiang, H. H.; Cho, T. Y.; Chen, C. W.; Wong, K. T.; Liao, Y. L.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 577.
7. Lee, M. T.; Liao, C. H.; Tsai, C. H.; Chen, C. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2493.
8. Kim, Y. H.; Shin, S. H.; Ko, C. K.; Yu, H. S.; Chae, T. S.; Kwon, S. K. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1690.
9. Chiechi, R. C.; Tseng, R. J.; Marchion, F.; Yang, Y.; Wudl, F. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 325.
10. Shih, H. T.; Lin, C. H.; Shih, H. H.; Cheng, C. H. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1409.
11. Kim, Y. H.; Kwon, S. K.; Yoo, D. S.; Rubner, M. F.; Wrighton, M. S. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2699.
12. Horhold, H. H.; Opfermann, J. *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 105.
13. Shi, J.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3201.
14. Liu, T. H.; Shen, W. J.; Balaganesan, B.; Yen, C. K.; Iou, C. Y.; Chen,

- H. H.; Chen, C. H. *Synth. Met.* **1997**, *9*, 2699.
15. Benzman, R.; Faulkner, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6317.
16. Adachi, C.; Takito, S.; Tutsui, T.; Satto, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 269.
17. Garay, R. O.; Naarmann, H.; Mullen, K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1922.
18. Danel, K.; Huang, T. H.; Lin, J. L.; Tao, Y. T.; Chuen, C. H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3860.
19. Wu, F. I.; Shih, P. I.; Yuan, M.C.; Dixit, A. K.; Shu, C. F.; Chungand, Z. M.; Diau, E. W. G. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4753.
20. Wang, S.; Warren, J.; Oldham, Jr., Raymond, A.; Hudack, Jr.; Guillermo, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5695.
21. Kim, Y. H.; Jeong, H. C; Kim, S. H.; Yang, K.; Kwon, S. K. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1799.



B 部分

高效率之白光高分子發光二極體

第一章 緒論

1-1. OLED 全彩化發展

隨著 OLED 技術逐漸成熟，逐漸邁向全彩化發展。在全彩色化方面，一般說來有三種方式：三色發光法、濾光法與色變換法。發光層使用紅、綠、藍三種發光材料分開塗佈配置。優點是充分利用三種顏色的發光材料，但缺點則是當三種材料壽命不同時，則整體的壽命受制於較短壽命的材料。另外在製程中採用光罩分開塗佈時，全體光罩將由於受熱而引起熱膨脹問題，控制頗為困難，此在追求高精細化時將會遇到一些困難。解決三色發光的缺點，近年來開發的新方法有濾光法和色變換法，這兩種方法無須使用光罩，精細度也可以大幅提高。濾光法的原理為發光層部分塗滿白光材料，利用液晶顯示器用的彩色濾光片產生紅、綠、藍三種顏色，不過也由於使用彩色濾光片的緣故使得發光效率減低，因此如何開發高效率白光材料就是重要課題。另外一種色變換法則是與濾光法類似，只是將發光層的白光材料改為藍光材料，彩色濾光片改為螢光膜。

對於白光材料加彩色濾光片的方式，日本山形大學大學院教授兼有機電子學研究所長城戶淳二也曾在研討會中表示，採用三色發光法

技術在大尺寸 TV 用的生產上將有實際上的困難，而採用白光有機 EL 材料和濾光片的組合方式比較可以達到大型化的目標。

1-2. 白光 OLED 之演進

在 1990 年代初期已經有很多小分子及高分子白光元件的文獻，簡述如下：

1-2-1. 白光小分子元件，(性質如表 1.)¹

1995年，Kido等人使用藍、綠、紅發光材料製備多層白光元件²；1999年，Deshpande等人將DCM2摻混在 α -NPD中做為紅光發光層，藍光發光層選用 α -NPD，綠光則選用Alq₃，製成多層白光元件，效率較先前的文獻佳；因多層的白光元件在濃度及厚度調控上不易，增加元件製備的困難度³，所以在2002年，Mazzeo等人使用一對藍光發光材料 *N,N'*-bis(3-methyl-phenyl)*N,N'*-diphenylbenzidine(TPD) 及 2,5-bis(tri-methylsilyl thiophene)-1,1-dioxide，經由exciplex的機制產生白光⁴；2004年，Shao及Yang使用solid solution技術，製備一單層發光層之白光元件，簡化了白光小分子元件的製程⁵。

1-2-2. 白光高分子元件，(性質如表 2.)¹

同樣在1995年，Kido等人使用多種螢光小分子材料與poly-(*N*-vinylcarbazole)(PVK)相互混摻，製備單層白光高分子元件⁶；1996年，

Granstrom等人使用不同能障之高分子相互混摻，藉由能量轉移機制使其達到白光⁷；1998年，Chao等人使用兩個藍光高分子製成雙層元件，藉由exciplex的機制產生白光⁸；Gong等人在2004年發表以導電高分子與有機金屬材料摻混達到高效率的白光元件⁹。

表1. 白光小分子元件性質

性質	白光小分子元件			
	Kido	Deshpande	Mazzeo	Shao、Yang
Year	1995	1999	2002	2004
Voltage (V @ 1cd/m ²)	~6	-	~8	~10
EE _{max} (cd/A)	-	-	-	~2.5
PE _{max} (lm/W)	-	~0.35	-	-
L _{max} (cd/m ²)	~2200	~13500	~150	~15000
Voltage (V @ L _{max})	~16	~18	~14	~13
CIE coordinate	-	(0.33, 0.33)	(0.34, 0.38)	(0.29, 0.33)

表2. 白光高分子元件性質

性質	白光高分子元件		
	Kido	Granstrom	Gong
Year	1995	1996	2004
Voltage (V @ 1cd/m ²)	~8	-	~5
EE _{max} (cd/A)	-	-	~4.3
PE _{max} (lm/W)	-	-	~1.0
L _{max} (cd/m ²)	~4100	-	~12000
Voltage (V @ L _{max})	~20	-	~17
CIE coordinate	(0.43, 0.38)	(0.34, 0.32)	(0.32, 0.33)

1-3. 白光高分子應用之近況

近年來關於白光高分子發光二極體(WPLED)元件越來越受重視，因為其製程便宜又可用旋轉塗佈法做大面積的面板，因而具有很高的應用價值；如搭配彩色濾光片製作全彩畫的顯示器，取代日光燈作為照明器材等。

一般而言，要形成白光，必須具有波段極寬的放射光譜，範圍需囊括藍、綠、紅光的發光波段。此特性在單一成份的小分子或高分子中不容易形成，所以在較早期的文獻比較少有單一分子或高分子發白光被報導；因此一般常見之白光元件，皆用兩種或兩種以上的發光材料製成多層元件；或是高分子與高分子間之物理混摻¹⁰⁻¹²，另一途徑為螢光、磷光材料與一高效率的藍光高分子材料做物理混摻¹³⁻¹⁷。然而前者的製程方式太過於複雜，而且具有相當的困難度，不利於商業上的應用；而後兩者通常有效率低，或因相分離而導致光色不穩定等問題。為解決上述的問題，單一白光高分子逐漸備受重視與發展，因其製程簡單，又可避免相分離的問題。

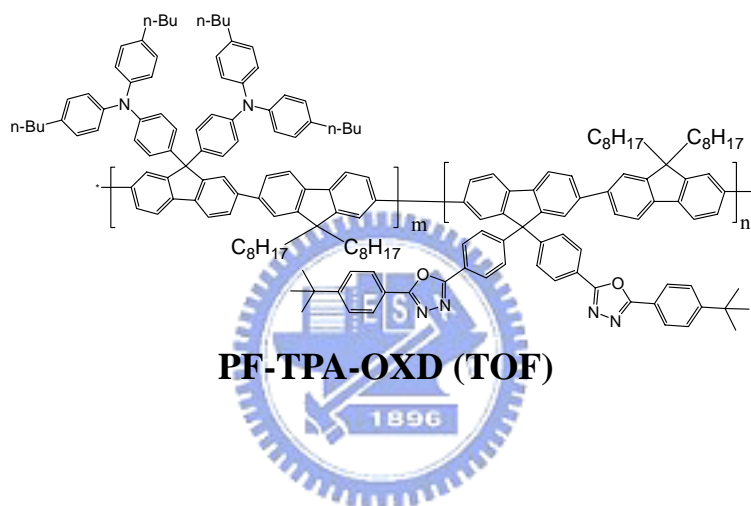
早期已有數種白光高分子被發表，如polyaniline¹⁸、具有OXD基團的PPV與乙醚聯接的共聚物¹⁹等，但其效率並不高；在近兩年來，隨著該領域的發展越趨成熟，已有幾篇單一成份白光高分子的文獻被發表，且具有不錯的效率；如以fluorene及naphthalimide共聚之白光高分

子，其最大亮度效率為3.8 cd/A、最大亮度為11900 cd/m²、CIE座標為(0.32, 0.36)；另篇以fluorene及benzothiadiazole共聚之白光高分子，最大亮度效率可達到7.5 cd/A、最大亮度為12300 cd/m²、CIE座標為(0.35, 0.32)；然而此類高分子是由藍、橘光所組成的雙波段白光²⁰⁻²²；因此，若應用於全彩顯示器上，會因其演色性不足，而造成色飽和度與顏色失真之窘境。目前已有少數之文獻報導三波段之白光高分子：如以DTPA作為綠光之客發光體及TPDCM為紅光客發光體與fluorene共聚之三波段白光高分子，其最大亮度效率僅有0.1 cd/A²³；而分別以naphthalimide及benzothiadiazole作為綠、紅光之客發光體與fluorene共聚之三波段白光高分子，其最大亮度效率則可達1.59 cd/A²⁴；雖上述兩各白光高分子可避免顏色失真，但在效率之改善仍有很大的提升空間。

1-4. 研究動機

本篇論文旨在合成一個同時具有藍、綠、紅三波段的單一白光高分子；POF(polyfluorene)是已知具有高效率的藍光高分子，但在這篇文章，我們選用了PF-TPA-OXD (TOF)，因為TOF除了保有POF的高效率外，在其側鏈上導入TPA、OXD官能基團，因而兼具有傳電子、電洞的能力，可幫助電子、電洞的平衡²⁵，因此選擇TOF作為藍光發

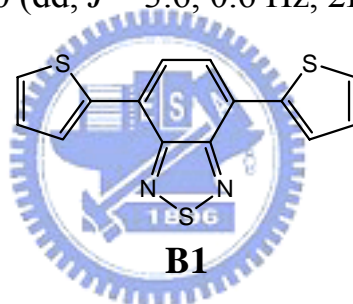
光團兼主發光體高分子；另外；在先前的文獻已報導PFN-BTDZ為具有高效率的黃綠光高分子，其放射波長約在 529~543 nm²⁶；而PFO-DBT則為高效率的紅光高分子，其放射波長約在 635 nm²⁷，因此我們選擇 2,1,3-benzo-thiadiazole(BT) 及 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothia-diazole(TBT)作為綠光及紅光的客發光體，以期得到具有高效率的三波段白光高分子。



第二章 實驗

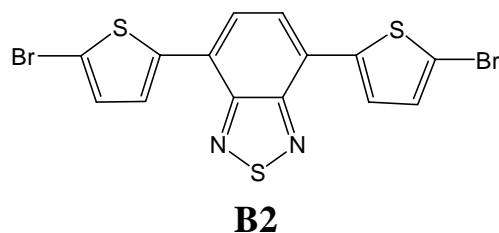
1. 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole 化合物B1.²⁷

將 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (1.00 g, 3.43 mmol)及tributyl-(2-thienyl)stannane (3.08 g, 8.26 mmol)溶於anhydrous THF (25 mL)，除氧後在氮氣下加入PdCl₂(PPh₃)₂ (48 mg, 2.0 mol %)，加熱至迴流，攪拌 3 小時，移除溶劑用*n*-hexane進行管柱層析，再用EtOAc及*n*-hexane做再結晶，得紅色針狀結晶 600 mg，產率 58.3 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.20 (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 2H), 7.44 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2H), 7.86 (s, 2H), 8.10 (dd, *J* = 3.6, 0.6 Hz, 2H). (附圖 9)



2. 4,7-bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3- benzothiadiazole 單體B2.²⁷

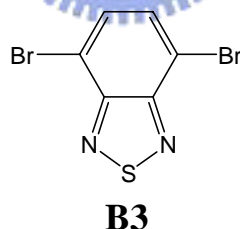
將 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole (200 mg, 0.67 mmol)、CHCl₃ (5.0 mL)、*N*-bromosuccinimide (249 mg, 1.40 mmol) 及 acetic acid (5 mL) 在氮氣下置於反應瓶中，室溫下攪拌 8 小時，直到暗紅色固體產生，過濾收集固體，用CHCl₃做再結晶，得紅色針狀結晶 200 mg，產率 65.5 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.14 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.79 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H). (附圖 10)



3. 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole 單體B3.²⁸

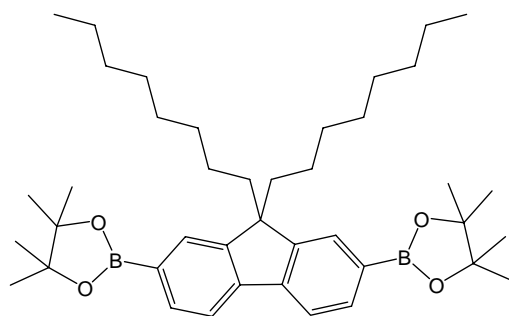
將2,1,3-benzothiadiazole (2.00 g, 14.7 mmol)及47.0 % HBr (4.41 mL) 溶液置於反應瓶中，在氮氣下加熱至迴流、攪拌，再將Bromine (7.04 g, 44.1 mmol) 緩慢加入，攪拌兩小時待反應乾掉，此時再加HBr 3.0 mL，繼續攪拌3小時，過濾用5.0 % sodium bicarbonate 水溶液及水洗固體。用EtOAc : *n*-hexane = 1 : 5 進行管柱層析，最後以再結晶得到產物 2.40 g，產率 55.6 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ7.71 (s, 2H).

(附圖 11)



4. 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-9,9-dioctyl-fluorene 單體 B4.

由本實驗室廖松甫學弟所提供。

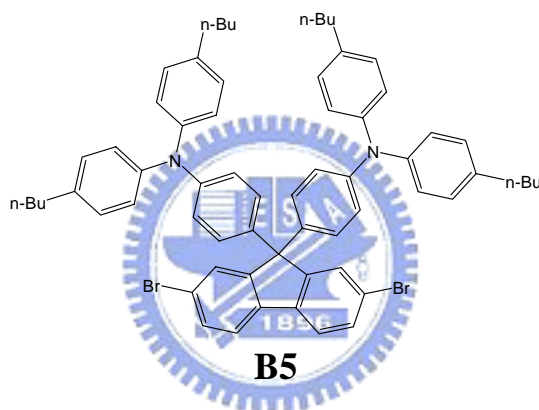


B4

5. 9,9-bis(4-di(4-butylphenyl)aminophenyl)-2,7-dibromofluorene

單體 B5.

由本實驗室簡辰翰同學所提供。

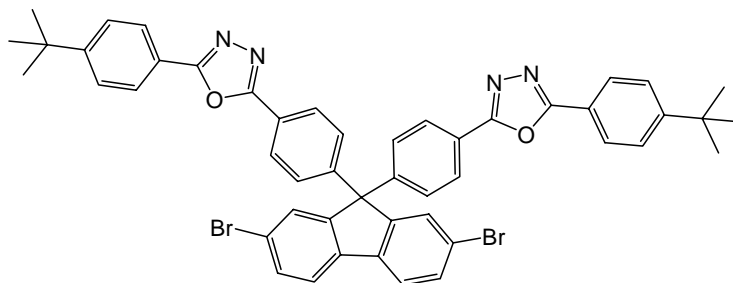


B5

6. 9,9-Bis(4-(5-(4-tert-butylphenyl)-2-oxadiazolyl)phenyl)-fluorene

單體 B6.

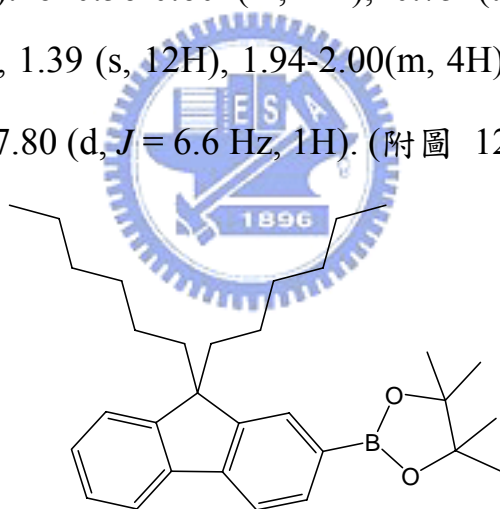
由本實驗室葉桓綺學妹所提供。



B6

7. 2-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-7-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 化合物 B7.²⁹

將 2-bromo-9,9-dihexyl-fluorene (2.00 g, 4.85 mmol)、bis(pinacolato)diboron (1.35 g, 5.34 mmol)、K₂OAc (1.56 g, 16.0 mmol) 及 anhydrous DMF 30.0 mL 置於反應瓶中，在氮氣下加熱至 70 °C 除氧約 10 分鐘，再將 PdCl₂(dppf) (114 mg, 0.14 mmol) 加入，恆溫在 70 °C~80 °C，反應 7~8 小時；加水終止反應，以 EtOAc 萃取，EtOAc : *n*-hexane = 2 : 98 進行管柱層析，得黃色油狀液體 1.00 g，產率 44.8 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.56-0.60 (m, 4H), 0.75 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.00-1.12 (m, 12H), 1.39 (s, 12H), 1.94-2.00 (m, 4H), 7.30-7.34 (m, 3H), 7.68-7.74 (m, 3H), 7.80 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H). (附圖 12)



B7

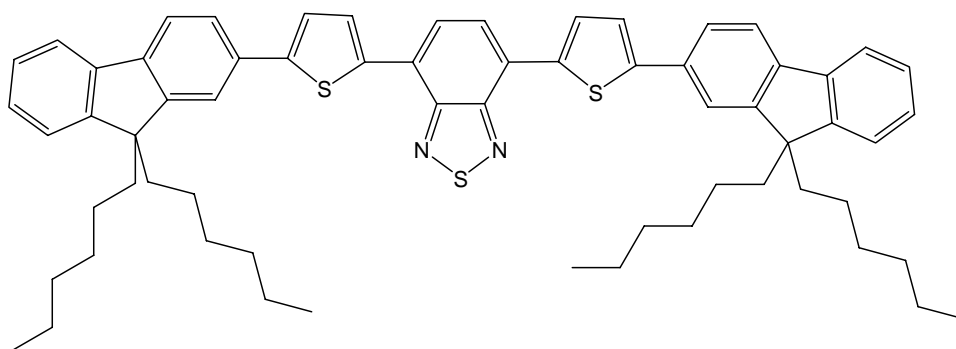
8. 4,7-bis(5-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole 化合物 MR.

在氮氣下，將 **B7** (221 mg, 0.48 mmol)，**B2** (100 mg, 0.22 mmol)，K₂CO₃ (aq) (2.0 M, 2.0 mL)，aliquat 336 (~5.36 mg) 及 甲苯 3 mL 加入雙

頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入Pd(PPh₃)₄(~3.0 mg)並將反應升溫至 100 °C~110 °C，攪拌 3~4 小時。冷卻至室溫，用EtOAc萃取，EtOAc : *n*-hexane = 1 : 10 進行管柱層析，*n*-hexane做再結晶，烘乾，得紅色粉狀固體 85.0 mg，產率 42.5 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.58-0.66 (m, 8H), 0.74 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H), 1.05- 1.13 (m, 24H), 1.98-2.04 (m, 8H), 7.29-7.35 (m, 6H), 7.48 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.70 (m, 6H), 7.93 (s, 2H), 8.14 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H). (附圖 13)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0, 22.6, 23.7, 29.7, 31.5, 40.4, 51.2, 119.8, 120.0, 120.1, 122.9, 123.9, 124.7, 125.3, 125.7, 126.8, 127.2, 128.6, 132.8, 138.3, 140.5, 141.1, 146.5, 150.9, 151.6, 152.6. (附圖 14)

HRMS(*m/z*) : [M⁺+H] calcd. For C₆₄H₇₃N₂S₃ 9654.4936 ; found 965.4943.



MR

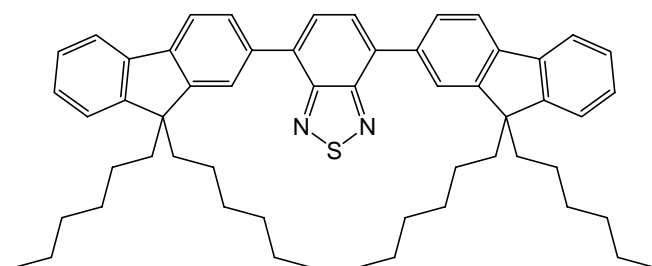
9. 4,7-bis(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole

化合物 **MG**. 由本實驗室博士後研究 Dr. Dixit 所提供。

在氮氣下，將 **B7** (330 mg, 0.70 mmol)，**B3** (90.0 mg, 0.30 mmol)， K_2CO_3 (aq) (2.0 M, 2.0 mL)，aliquat 336 (~9.0 mg) 及甲苯 10 mL 加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C 下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入 $Pd(PPh_3)_4$ (~4.09 mg) 並將反應升溫至 100 °C~110 °C，攪拌 3~4 小時。冷卻至室溫，用 EtOAc 萃取， $CHCl_2/n$ -hexane 進行管柱層析，烘乾，得黃色粉狀固體 52.0 mg，產率 65.0 %。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.69 (m, 20H), 1.05-1.09 (m, 24H), 1.88-2.03 (m, 8H), 7.22-7.32 (m, 6H), 7.70 (dd, $J = 5.9, 1.7$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.88 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H), 7.94 (dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, 2H). (附圖 15)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 14.0, 22.6, 23.8, 29.7, 31.5, 40.3, 55.2, 119.7, 119.9, 122.9, 123.9, 126.8, 127.2, 127.9, 128.1, 133.6, 136.1, 140.6, 141.3, 151.1, 151.3, 154.3. (附圖 16)

HRMS(m/z) : $[M^+ + H]$ calad. For $C_{56}H_{68}N_2S$ 800.5103 ; found 800.5109.



MG

10. 高分子 G0.32

在氮氣下，將單體**B2** (440 μL , 2.18×10^{-3} M in toluene, 4.80×10^{-4} mmol)，單體**B3** (103 μL , 6.80×10^{-3} M in toluene, 7.02×10^{-4} mmol)，單體**B4** (70.0 mg, 0.11 mmol)，單體**B5** (55.6 mg, 5.39×10^{-2} mmol)，單體**B6** (47.3 mg, 5.39×10^{-2} mmol)， K_2CO_3 (aq) (2.0 M, 2.0 mL)，aliquat 336 (~13.0 mg)及甲苯 1.50 mL加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 $^\circ\text{C}$ 下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~1.50 mg)並將反應升溫至 100 $^\circ\text{C}$ ~110 $^\circ\text{C}$ ，攪拌 36 小時。加入 benzenboronic acid (26.6 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，再加入bromobenzene (34.2 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，冷卻至室溫，滴入MeOH做再沉澱，用THF將固體溶解，先後分別滴入水及MeOH中做再沉澱，最後用熱丙酮沖洗約 2 天，抽乾、秤重，得粉紅色粉狀固體 94.9 mg，產率 73.7 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.70-0.74 (m, 20H), 0.88-0.90 (m, 12H), 1.06 (m, 40H), 1.33 (m, 26H), 1.55 (m, 8H), 2.03 (m, 8H), 2.50 (m, 8H), 6.90-7.15 (m, 24H), 7.52-7.72 (m, 30H), 8.00-8.07 (m, 10H). (附圖 17)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 13.8, 13.9, 14.0, 22.4, 22.5, 23.9, 29.1, 30.0, 31.1, 31.7, 33.6, 35.0, 35.1, 40.3, 55.2, 55.3, 64.7, 64.8, 120.1, 120.3, 120.9, 121.0, 121.3, 121.4, 121.8, 122.9, 124.5, 124.6, 124.8, 126.0, 126.2, 126.7, 127.3, 127.6, 128.8, 128.9, 129.1, 137.5, 138.5, 139.0, 139.8, 140.2, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 149.2, 150.8, 151.7,

151.8, 152.8, 155.4, 164.0, 164.7. (附圖 18)

Anal. Calcd : C, 87.14; H, 7.91; N, 3.55. Found: C, 85.50; H, 8.00; N, 3.32.

11. 高分子 G0.40

在氮氣下，將單體**B2** ($440\ \mu\text{L}$, $2.18\times 10^{-3}\ \text{M}$ in toluene, $4.80\times 10^{-4}\ \text{mmol}$)，單體**B3** ($128\ \mu\text{L}$, $6.80\times 10^{-3}\ \text{M}$ in toluene, $8.72\times 10^{-4}\ \text{mmol}$)，單體**B4** (70.0 mg, 0.11 mmol)，單體**B5** (55.3 mg, $5.38\times 10^{-2}\ \text{mmol}$)，單體**B6** (47.3 mg, $5.38\times 10^{-2}\ \text{mmol}$)， K_2CO_3 (aq) (2.0 M, 2.0 mL)，aliquat 336 (~13.0 mg)及甲苯 1.50 mL加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (~1.50 mg)並將反應升溫至 100 °C~110 °C，攪拌 36 小時。加入 benzenboronic acid (26.6 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，再加入bromobenzene (34.2 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，冷卻至室溫，滴入MeOH做再沉澱，用THF將固體溶解，先後分別滴入水及MeOH中做再沉澱，最後用熱丙酮沖洗約 2 天，抽乾、秤重，得粉紅色粉狀固體 95.9 mg，產率 74.4 %。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.68-0.74 (m, 20H), 0.86-0.91 (m, 12H), 1.05 (m, 40H), 1.33 (m, 26H), 1.55 (m, 8H), 2.02 (m, 8H), 2.50 (m, 8H), 6.90-7.14 (m, 24H), 7.50 -7.82 (m, 30H), 7.93-8.08 (m, 10H). (附圖 19)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 13.9, 14.0, 14.1, 22.4, 22.5, 23.9, 29.1, 30.0, 31.1, 31.7, 31.8, 33.6, 35.0, 35.1, 40.2, 55.2, 55.3, 64.7, 65.8, 120.1,

120.3, 121.0, 121.4, 121.5, 121.8, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.2, 126.7, 127.3, 127.6, 128.4, 128.8, 128.9, 129.1, 132.1, 137.5, 138.5, 139.0, 139.8, 140.2, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 149.2, 150.8, 151.9, 152.8, 155.4, 164.0, 164.7. (附圖 20)

Anal. Calcd : C, 87.13; H, 7.91; N, 3.55. Found: C, 86.56; H, 7.92; N, 3.41.

12. 高分子 G0.43


在氮氣下，將單體**B2** (520 μL , 2.18×10^{-3} M in toluene, 5.66×10^{-4} mmol)，單體**B3** (138 μL , 6.80×10^{-3} M in toluene, 9.37×10^{-4} mmol)，單體**B4** (70.0 mg, 0.11 mmol)，單體**B5** (55.4 mg, 5.37×10^{-2} mmol)，單體**B6** (47.2 mg, 5.37×10^{-2} mmol)， K_2CO_3 (aq) (2.0 M, 2.0 mL)，Aliquat®336 (~13.0 mg)及甲苯 1.50 mL加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入Pd(PPh₃)₄ (~1.50 mg)並將反應升溫至 100 °C~110 °C，攪拌 36 小時。加入 benzeneboronic acid (26.6 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，再加入bromobenzene (34.2 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，冷卻至室溫，滴入MeOH做再沉澱，用THF將固體溶解，先後分別滴入水及MeOH中做再沉澱，最後用熱丙酮沖洗約 2 天，抽乾、稱重，得粉紅色粉狀固體 98.2 mg，產率 76.3 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.68 -0.74 (m, 20H), 0.86-0.90 (m, 12H), 1.05 (m, 40H), 1.33 (m, 26H), 1.55 (m, 8H), 2.00 (m, 8H), 2.50 (m, 8H), 6.90-7.14 (m, 24H),

7.49-7.83 (m, 30H), 7.99-8.07 (m, 10H). (附圖 21)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 13.9, 14.0, 14.1, 22.4, 22.5, 23.8, 29.2, 30.0, 31.1, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.1, 40.3, 55.2, 55.3, 64.7, 65.8, 120.0, 120.3, 120.9, 121.0, 121.3, 121.4, 121.8, 122.9, 124.5, 124.6, 124.8, 126.0, 126.2, 126.7, 127.3, 127.6, 128.8, 128.9, 129.1, 137.5, 138.5, 139.0, 139.8, 140.2, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 149.2, 150.8, 151.7, 151.8, 152.8, 155.4, 164.0, 164.7. (附圖 22)

Anal. Calcd : C, 87.13; H, 7.91; N, 3.56. Found: C, 85.58; H, 7.43; N, 3.53.

13. 高分子 G0.46



在氮氣下，將單體**B2** ($580\ \mu\text{L}$, $2.18 \times 10^{-3}\ \text{M}$ in toluene, $6.32 \times 10^{-4}\ \text{mmol}$)，單體**B3** ($148\ \mu\text{L}$, $6.80 \times 10^{-3}\ \text{M}$ in toluene, $1.00 \times 10^{-3}\ \text{mmol}$)，單體**B4** ($70.0\ \text{mg}$, $0.11\ \text{mmol}$)，單體**B5** ($55.4\ \text{mg}$, $5.37 \times 10^{-2}\ \text{mmol}$)，單體**B6** ($47.2\ \text{mg}$, $5.37 \times 10^{-2}\ \text{mmol}$)， K_2CO_3 (aq) ($2.0\ \text{M}$, $2.0\ \text{mL}$)，aliquat 336 ($\sim 13.0\ \text{mg}$)及甲苯 $1.50\ \text{mL}$ 加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。 $60\ ^\circ\text{C}$ 下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ($\sim 1.5\ \text{mg}$)並將反應升溫至 $100\ ^\circ\text{C}$ ~ $110\ ^\circ\text{C}$ ，攪拌 36 小時。加入 benzenboronic acid ($26.6\ \text{mg}$, $0.22\ \text{mmol}$)攪拌 8 小時，再加入 bromobenzene ($34.2\ \text{mg}$, $0.22\ \text{mmol}$)攪拌 8 小時，冷卻至室溫，滴入 MeOH 做再沉澱，用 THF 將固體溶解，先後分別滴入水及 MeOH 中做再沉澱，最後用熱丙酮沖洗約 2 天，抽

乾、秤重，得粉紅色粉狀固體 80.9 mg，產率 62.9 %。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.70-0.74 (m, 20H), 0.85-0.90 (m, 12H), 1.05 (m, 40H), 1.33 (m, 26H), 1.54 (m, 8H), 2.03(m, 8H), 2.50 (m, 8H), 6.87-7.14 (m, 24H), 7.49-7.82 (m, 30H), 7.99-8.07 (m, 10H). (附圖 23)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 13.8, 13.9, 14.0, 22.4, 22.5, 23.9, 29.1, 30.0, 31.1, 31.7, 33.6, 35.0, 35.1, 40.3, 55.2, 55.3, 64.7, 64.8, 120.1, 120.3, 120.9, 121.0, 121.3, 121.4, 121.8, 122.9, 124.5, 124.6, 124.8, 126.0, 126.2, 126.7, 127.3, 127.6, 128.8, 128.9, 129.1, 137.5, 138.5, 139.0, 139.8, 140.2, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 149.2, 150.8, 151.7, 151.8, 152.8, 155.4, 164.0, 164.7. (附圖 24)

Anal. Calcd : C, 87.12; H, 7.91; N, 3.56. Found: C, 85.16; H, 8.12; N, 3.45.



14. 高分子 POF-OXD-G0.40

在氮氣下，將單體**B2** (440 μL, 2.18×10^{-3} M in toluene, 4.80×10^{-4} mmol)，單體**B3** (128 μL, 6.80×10^{-3} M in toluene, 8.72×10^{-4} mmol)，單體**B4** (70.0 mg, 0.11 mmol)，單體**B6** (94.5 mg, 0.11 mmol)，K₂CO₃(aq) (2.0 M, 2.0 mL)，aliquat 336(~13.0 mg)及甲苯 1.50 mL加入雙頸瓶中，進行除氧充氮氣。60 °C下，攪拌至完全溶解。開大氮氣，快速加入 Pd(PPh₃)₄(~1.50 mg)並將反應升溫至 100 °C~110 °C，攪拌 36 小時。加入 benzenboronic acid (26.6 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，再加入 bromobenzene (34.2 mg, 0.22 mmol)攪拌 8 小時，冷卻至室溫，滴入

MeOH做再沉澱，用THF將固體溶解，先後分別滴入水及MeOH中做再沉澱，最後用熱丙酮沖洗約2天，抽乾、秤重，得粉紅色粉狀固體88.0 mg，產率73.2%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.67-0.75 (m, 10H), 1.03 (m, 20H), 1.32 (m, 18H), 2.01 (m, 4H), 7.48-7.51 (m, 12H), 7.69-7.73 (m, 6H), 7.92-8.01 (m, 10H). (附圖 25)

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 13.9, 14.0, 14.1, 22.4, 22.6, 23.9, 29.2, 29.8, 30.0, 31.2, 31.8, 33.7, 35.0, 35.1, 40.3, 55.3, 55.4, 64.8, 65.9, 120.1, 120.3, 121.0, 121.1, 121.4, 121.5, 121.8, 122.9, 124.5, 124.6, 124.7, 124.9, 126.1, 126.2, 126.8, 127.3, 127.7, 128.5, 128.8, 128.9, 129.1, 137.6, 138.5, 139.0, 139.8, 140.3, 141.0, 141.9, 145.4, 146.8, 149.3, 150.8, 151.8, 151.9, 152.9, 155.4, 164.1, 164.8. (附圖 26)

Anal. Calcd : C, 84.7; H, 7.30; N, 5.07. Found : C, 83.5; H, 7.36; N, 5.04.

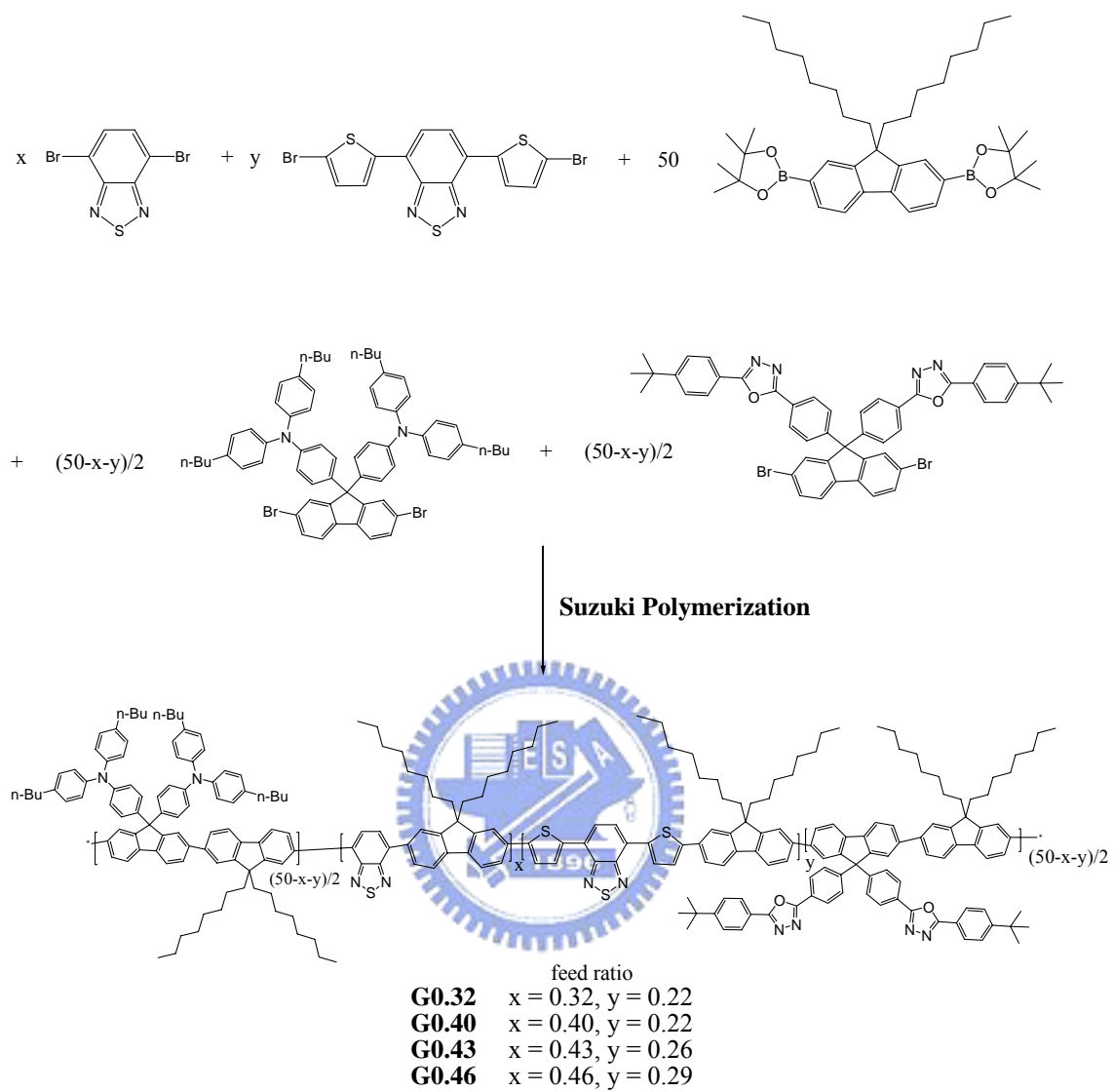
第三章 結果與討論

3-1. 合成部份

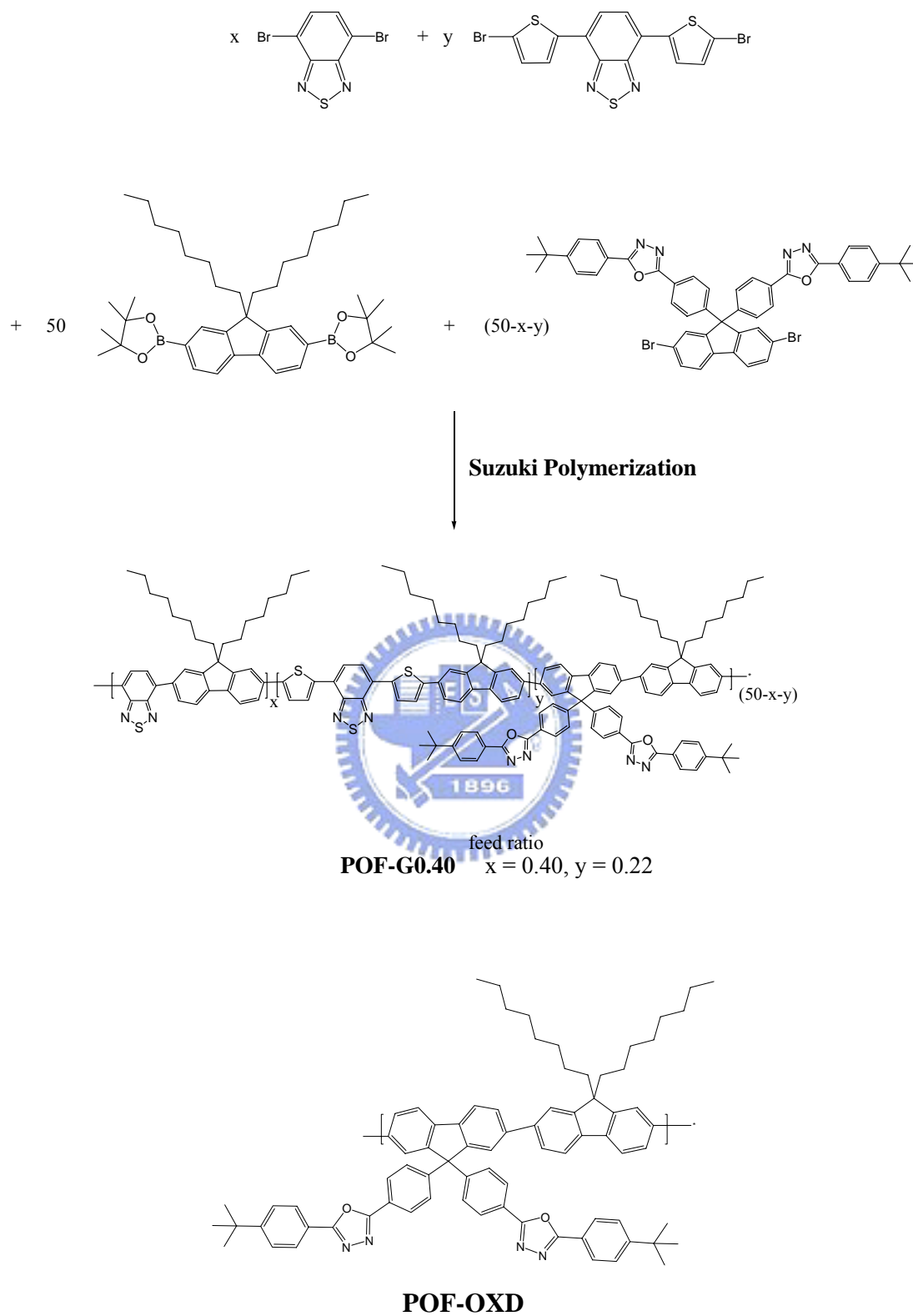
高分子**G0.32**、**G0.40**、**G0.43**、**G0.46**及**POF-G0.40**的合成，如**Scheme 1**及**Scheme 2**所示，在Pd(PPh₃)₄的催化下進行Suzuki Coupling反應；由於這五各高分子所導入綠光及紅光的單體的量相當小，為減低誤差，我們先取單體**B2** 2.00 mg 溶於 4.00 mL 甲苯，單體**B3** 2.00 mg 溶於 1.00 mL 甲苯，將所需單體的重量換算成甲苯的體積，再加入到反應瓶內，進行反應。並在反應結束前加入 benzene boronic acid及bromobenzene 來終止高分子鏈末端未反應的官能基。經過再沉澱純化後，再放入Soxhlet extraction裝置中，以熱丙酮進行連續萃取，以除去寡聚物(Oligomer)及雜質。



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的大小有關，故藉由 GPC 的測量可得到一個相對於標準品的相對分子量。在此所用的標準品是 polystyrene，沖提液為 THF，流速為 1mL/min，分子量訊號由標準品內插而得相對值，所測試的結果如表 3B-1.：

表 3B-1. 白光高分子之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	M_w / M_n
G0.32	2.97	5.78	1.95
G0.40	2.25	4.71	2.09
G0.43	2.45	4.02	1.64
G0.46	2.41	4.80	1.99
POF-OXD-G0.40	2.16	4.02	1.86

M_n ：數目平均分子量

M_w ：重量平均分子量

M_w / M_n (polydispersity)：用以指示分子量分布的寬度

3-2-2. DSC 和 TGA 測量

DSC 和 TGA 主要是用來觀察高分子的熱性質，DSC 可測到玻璃轉移溫度；TGA 則依重量隨溫度的變化來判斷高分子的熱穩定性。

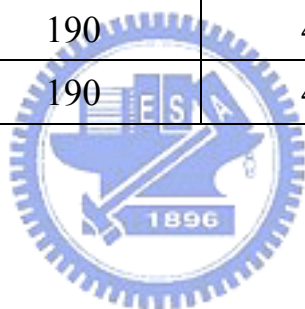
由 TGA 的測量結果可知如圖 3A-2-5.~3A-2-8.，在氮氣環境下，5% 和 10% 的重量損失溫度分別在 427 °C 及 440 °C 附近。與 TOF 5% 的

重量損失溫度 440 °C，並無太大的差異。因導入單體**B2**、**B3** 的量極少所以不會明顯影響高分子的熱裂解溫度。

在萘的碳-9 位置導入較剛性、且巨大的OXD及TPA側鏈基，取代柔軟的長碳鏈，使得白光高分子的玻璃轉移溫度(T_g)可提升至 188 °C~190 °C，較POF之 T_g (75 °C) 高上許多。

表 3B-2.白光高分子之 DSC 與 TGA 的數據分析表

	T_g (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
G0.32	188	426	440
G0.40	188	426	440
G0.43	190	427	441
G0.46	190	427	441



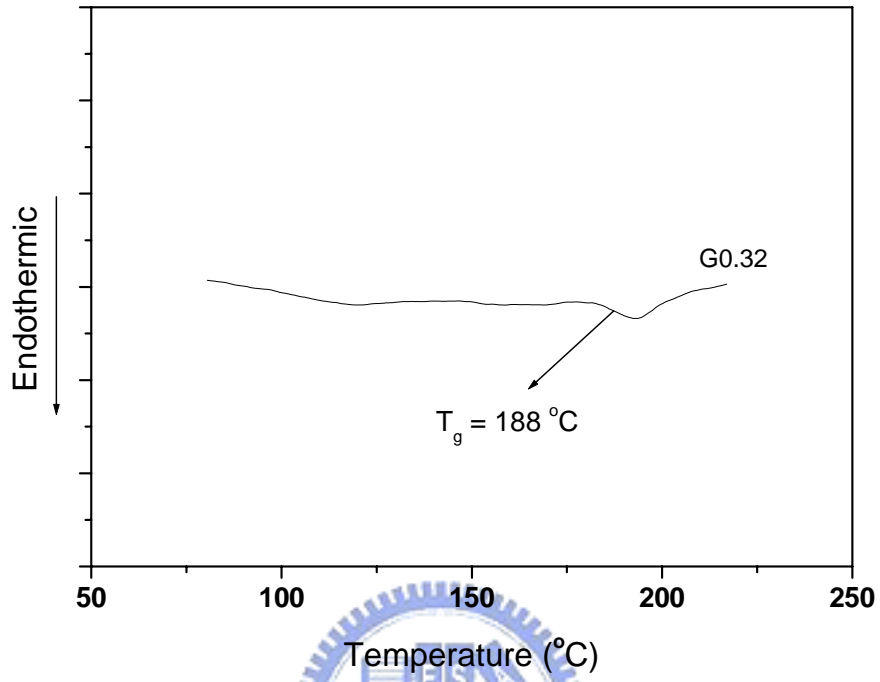


圖 3B-2-1. G0.32 之 DSC 圖

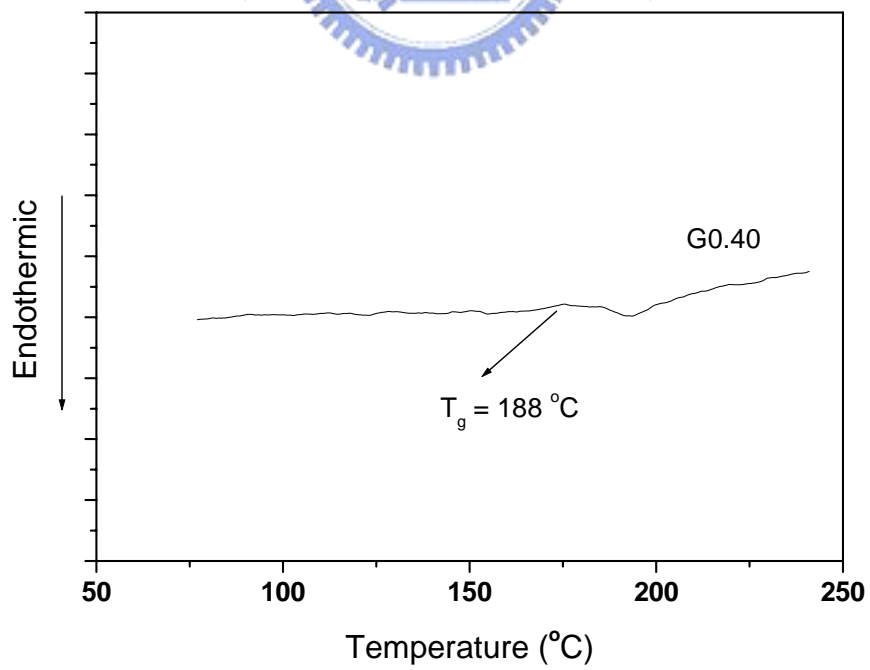


圖 3B-2-2. G0.40 之 DSC 圖

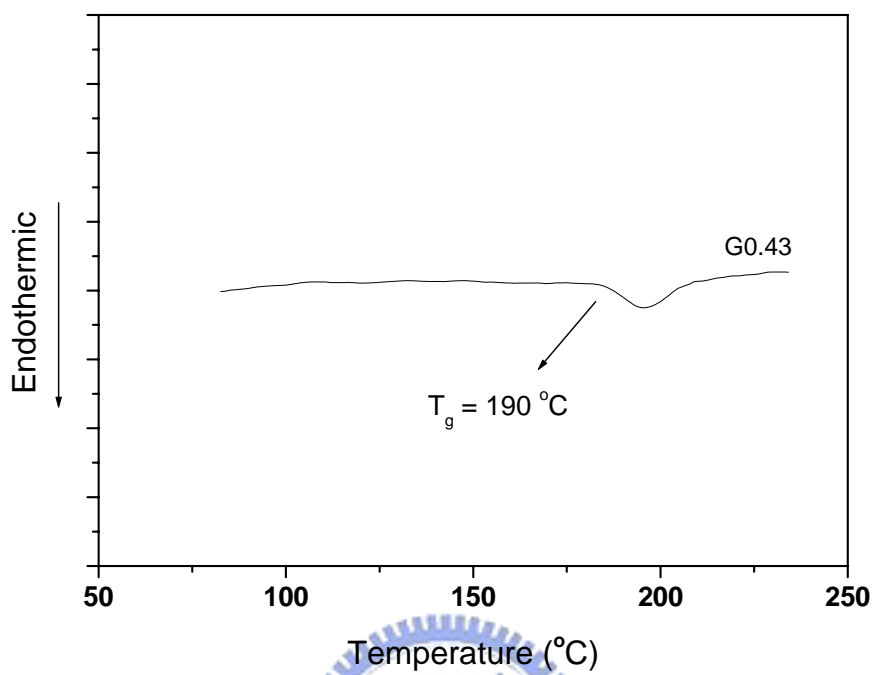


圖 3B-2-3. G0.43 之 DSC 圖

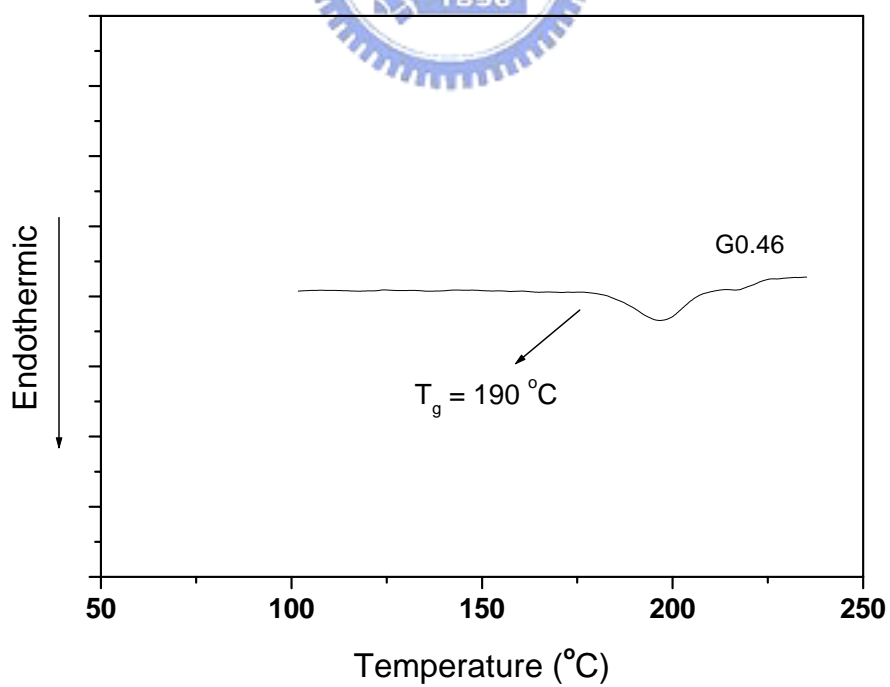


圖 3B-2-4. G0.46 之 DSC 圖

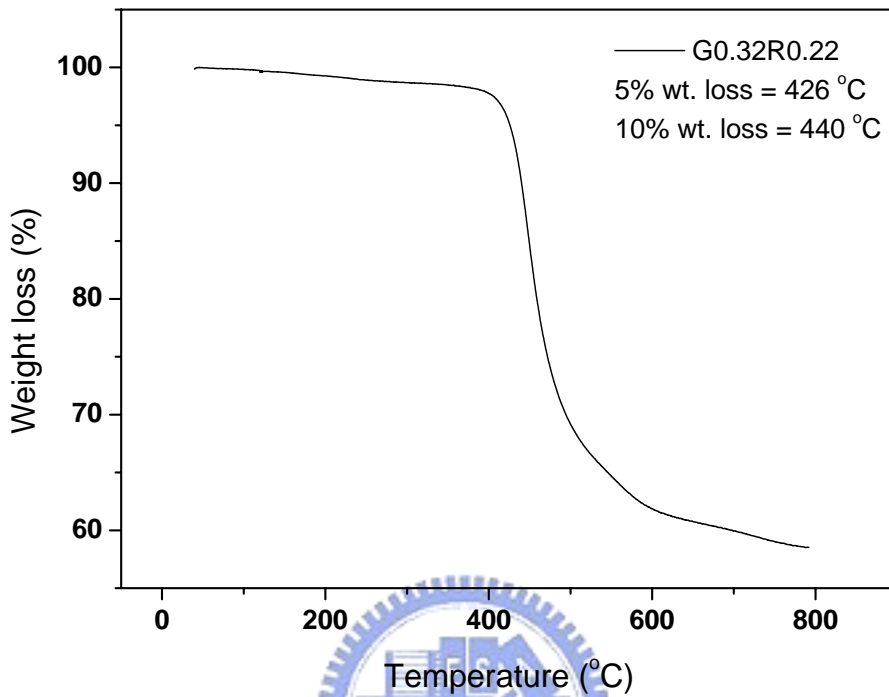


圖 3B-2-5. G0.32 之 TGA 圖

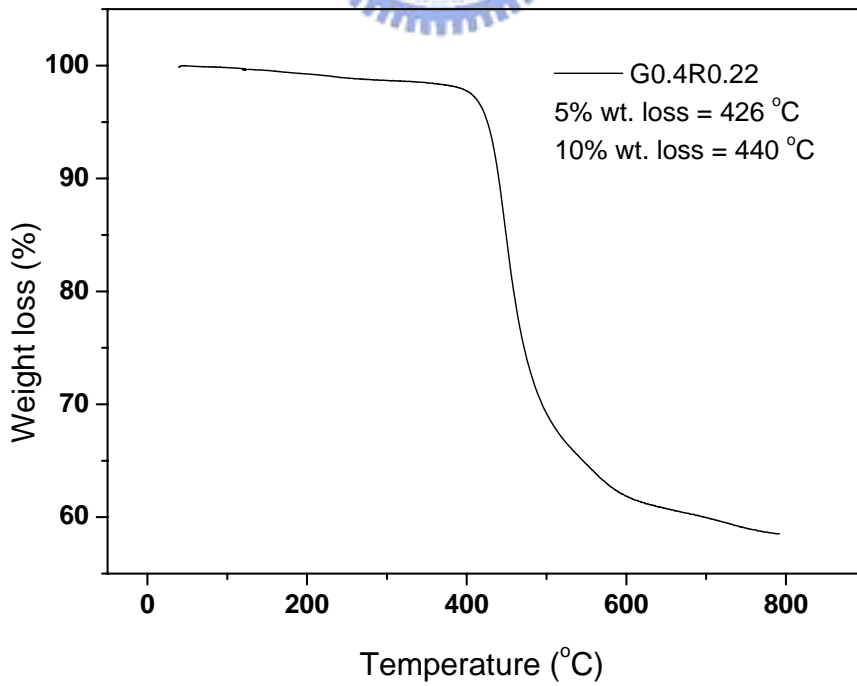


圖 3B-2-6. G0.40 之 TGA 圖

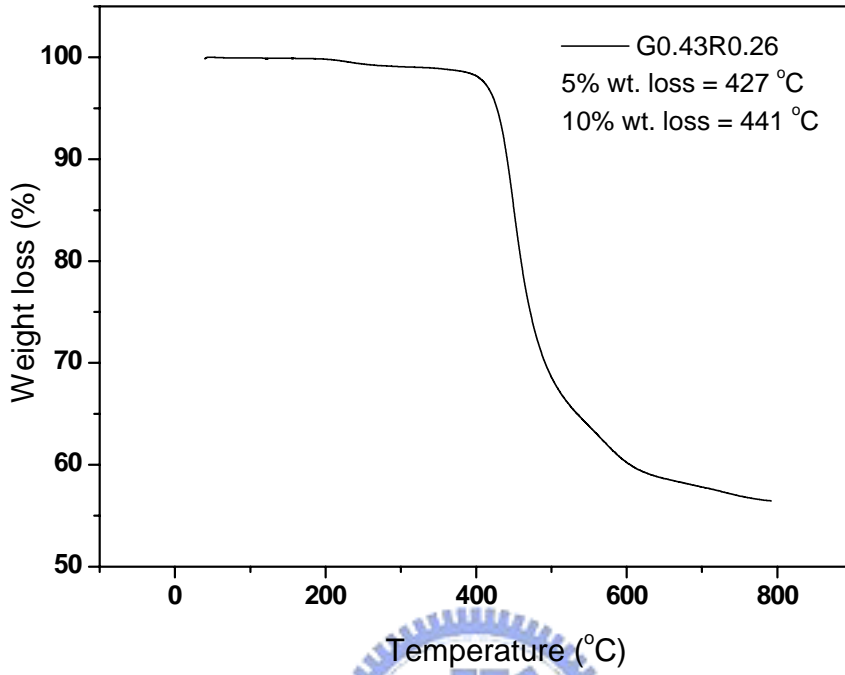


圖 3B-2-7. G0.43 之 TGA 圖

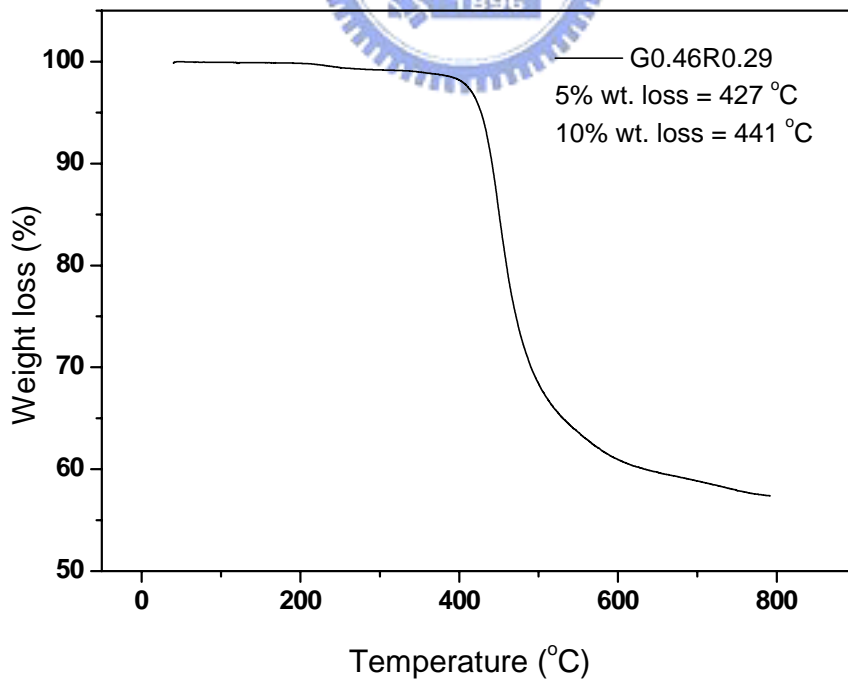


圖 3B-2-8. G0.46 之 TGA 圖

3-2-3. 溶解度測試

PLED 元件發光層的部份是使用旋轉塗佈法，通常是使用有機溶劑來溶解高分子，所以需要有適當的溶劑來溶解高分子。表 3B-3. 為白光高分子對有機溶劑的溶解度測試。白光高分子雖然側鏈上有較剛硬的 OXD 基團，但也具有自由度較佳帶長碳鏈的三苯胺(TPA)側鏈，及萘的碳-9 位置上長碳鏈，此兩基團皆可提升溶解度；致使白光高分子皆具有不錯的溶解度。

表 3B-3. 白光高分子之溶解度測試

solvent	CHCl ₃	THF	chlorobenzene	toluene
G0.32	++	++	++	++
G0.40	++	++	++	++
G0.43	++	++	++	++
G0.46	++	++	++	++

++：溶解， +：加熱溶解， -：加熱部分溶解， --：不溶。

3-3. 光學性質

3-3-1. UV/vis 吸收光譜與 PL 放射光譜

溶液態：利用逐步稀釋法被制樣品濃度在 CHCl_3 溶液中，使其最大吸收在 0.05 左右，溶液的螢光放射光譜使用最大吸收波長作為激發光源。

薄膜態：配置樣品濃度在toluene為 1.0 wt %，以 $2.5 \times 2.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 的石英片當做基質，以轉速 3000 rpm/30 sec，旋轉塗佈於石英片上。測量結果如表 3B-4.

TOF、POF-G0.40 及白光高分子之溶液、薄膜態吸收放射光譜，及 MG、MR 的薄膜態吸收放射光譜整理如表 3B-4.：

表 3B-4. 白光高分子、TOF、MG、MR 與 POF-G0.40

之吸收/放射光譜位置比較

	$\lambda_{\text{abs,sol}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{PL,sol}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{abs,film}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{PL,film}}(\text{nm})$
TOF	301, 393	419, 443	302, 390	426,451
G0.32	298, 393	420, 445	301, 389	425, 450, 517, 611
G0.40	300, 393	421, 444	301, 390	425, 451, 517, 610
G0.43	298, 391	421, 444	301, 389	425, 450, 516, 610
G0.46	298, 391	420, 444	301, 389	425, 450, 517, 611
POF-G0.40	297, 392	420, 443	300, 391	425, 451, 514, 609
MG	--	--	208, 323, 432	524
MR	--	--	209, 292, 374, 535	652

在溶液及薄膜態的吸收光譜中，如圖 **3B-3-1~5**，白光高分子在約 300 nm 和 390 nm 都各有一個吸收峰，390 nm 吸收是來自於主鏈上 poly-fluorene 的 $\pi-\pi^*$ 電子躍遷；300 nm 吸收則來自於側鏈上 TPA 及 OXD 官能基團的吸收。POF-G0.40 與白光高分子有相似之吸收光譜，如圖 **3B-3-1、6**，390 nm 吸收來自於主鏈上之 $\pi-\pi^*$ 電子躍遷；300 nm 吸收則來自側鏈上之 OXD 取代基。

在放射光譜溶液態部份，以 390 nm 波長去激發白光高分子，如圖 **3B-3-1** 所示，每各高分子都只能觀察到 TOF 或 POF-OXD 的放射峰 418 nm、443 nm，這是因為導入紅、綠光的部份過於稀少，所以無法在溶液態觀察到其放射波峰；但在薄膜態則可觀察到每各高分子都有四個放射峰(在放射光譜薄膜態部份，亦以 390 nm 波長去激發白光高分子)，分別為 425 nm、451 nm、517 nm、610 nm，在白光高分子前面兩個放射峰屬於 TOF，而在 POF-G0.40 之高分子前面兩個放射峰則屬 POF-OXD；不論白光高分子或 POF-G0.40 之綠光放射來自於單體 **B3 (BT)**，紅光部份則來自於單體 **B2 (TBT)**。白光高分子及 POF-G0.40 在溶液態時皆無法測得綠、紅光的放射峰，但在薄膜態卻可很清楚的觀察到兩個客發光體的放光，這表示白光高分子及 POF-G0.40 具有有效之分子間能量轉移。

3-3-2. 綠光、紅光部分與 Host polymer--TOF 間的能量轉移

當我們分別測量白光高分子及 POF-G0.40 薄膜在 517 nm、610 nm 的激發光譜時，前者可得到與 TOF 相似之吸收波峰，而後者可得與 POF-OXD 相似之吸收波峰，證明導入的綠、紅光發光團與 TOF 或 POF-OXD 間具有有效之能量轉移，如圖 3B-3-2~6。

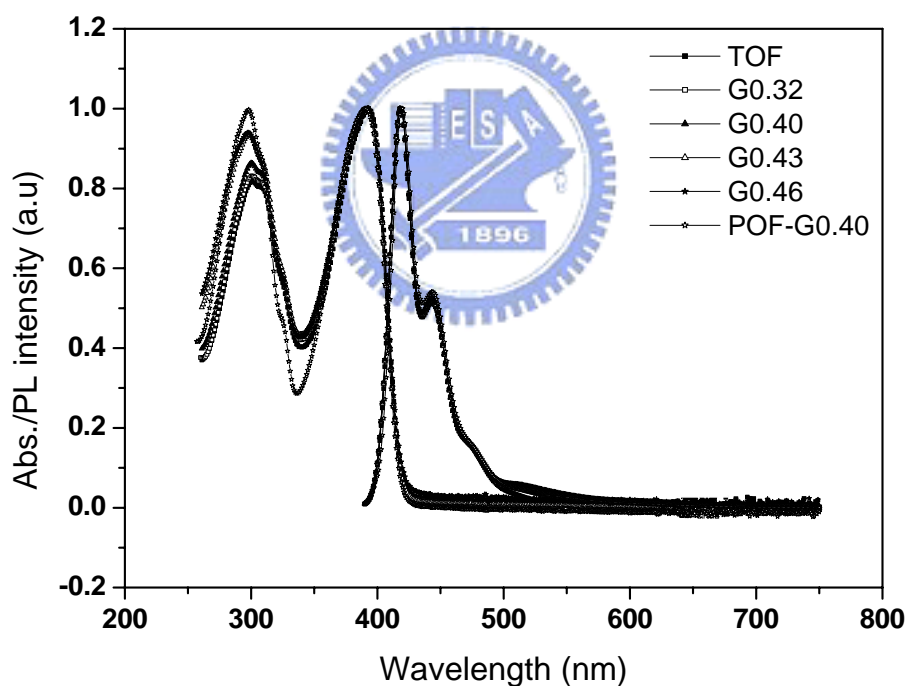


圖 3B-3-1. WPLED及POF-G0.40 高分子在CHCl₃的吸收/放射光譜

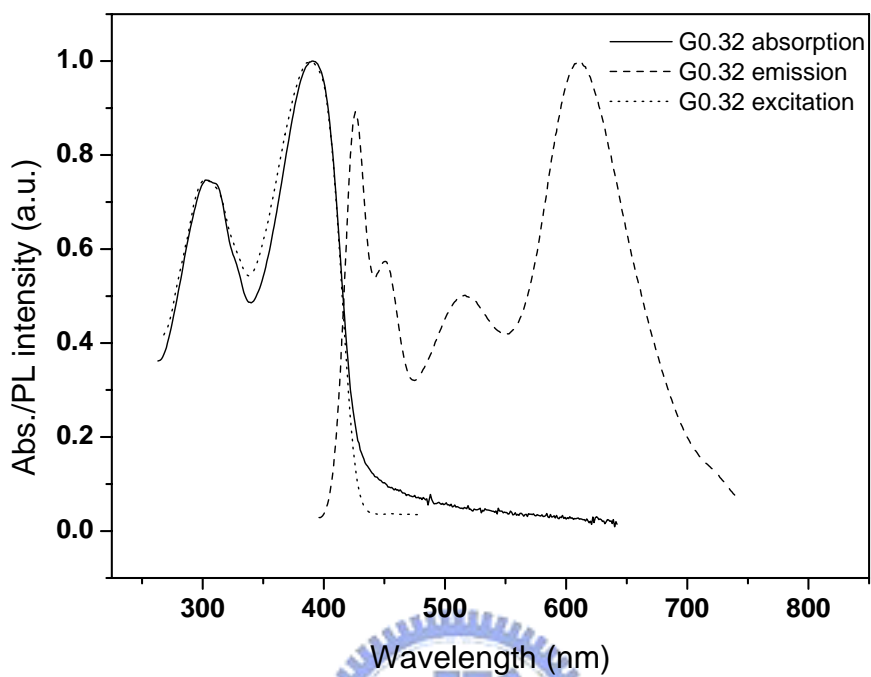


圖 3B-3-2. G0.32 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜

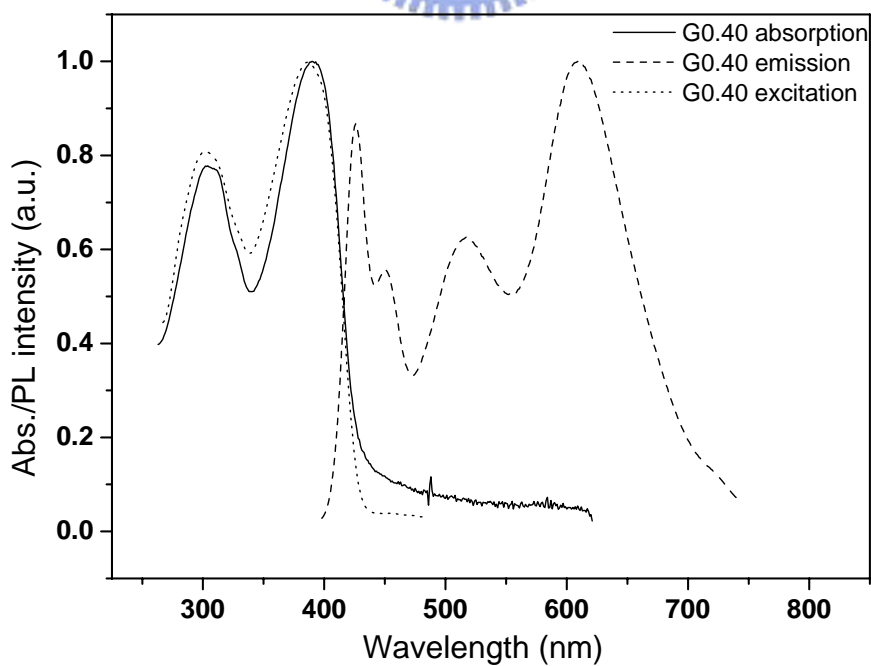


圖 3B-3-3. G0.40 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜

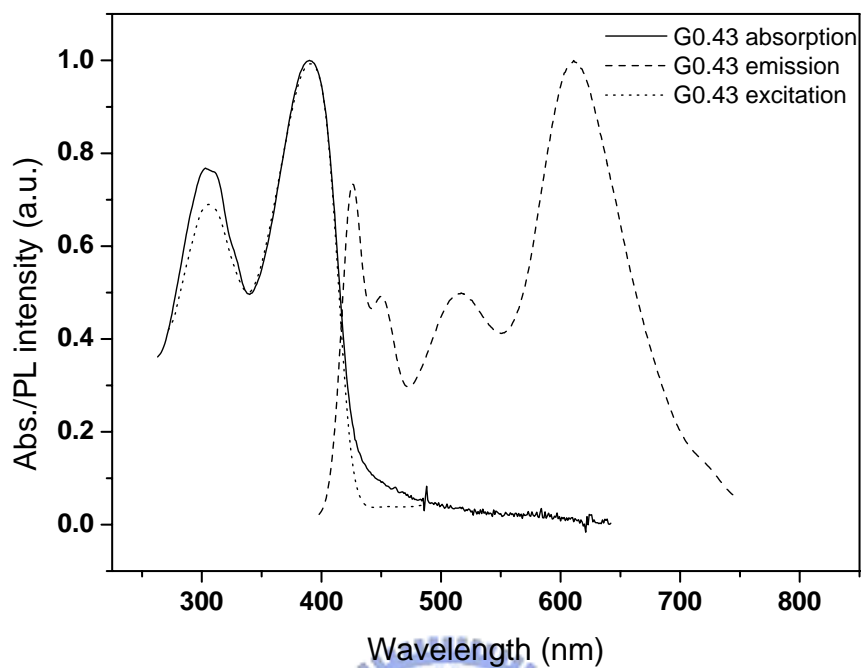


圖 3B-3-4. G0.43 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜

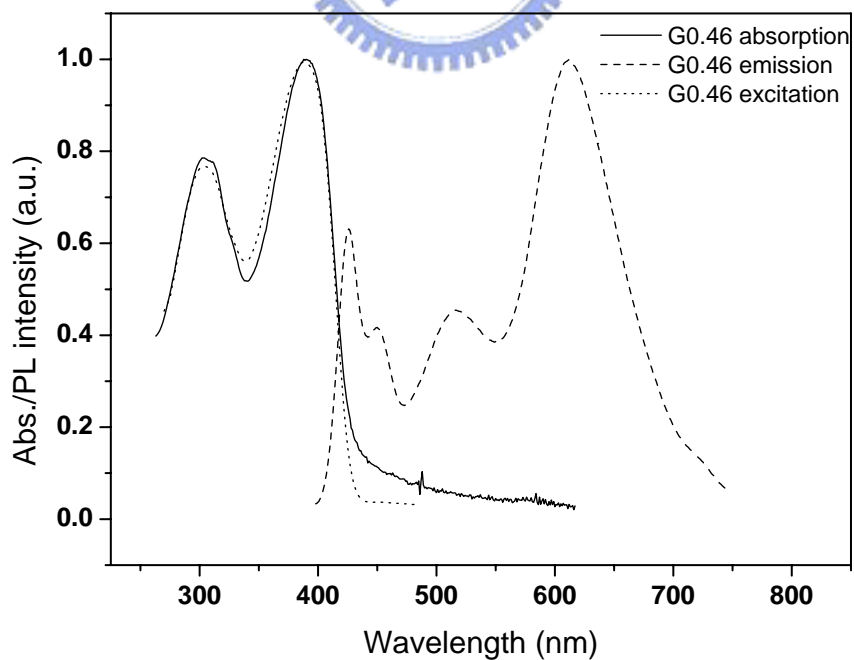


圖 3B-3-5. G0.46 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜

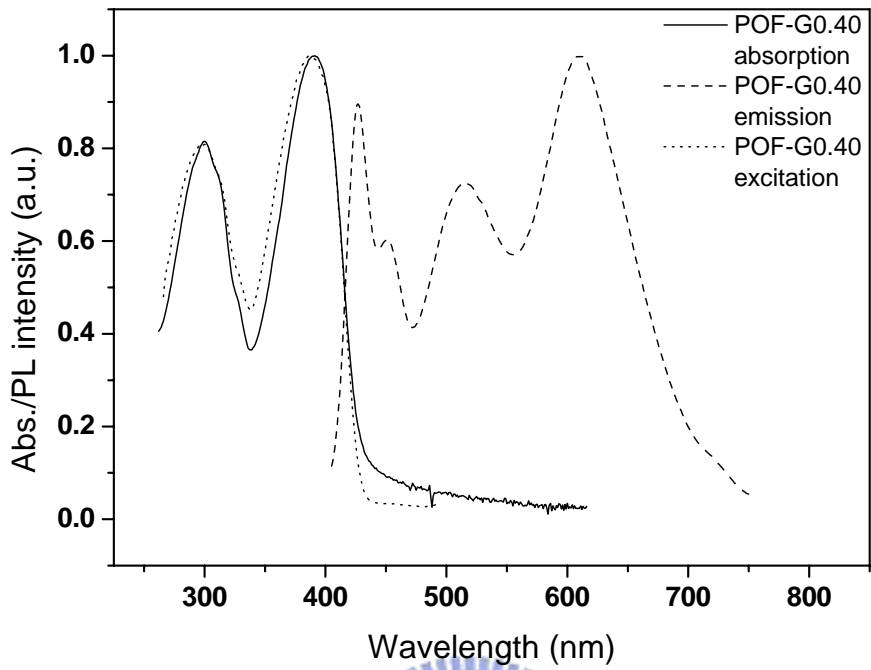


圖 3B-3-6. POF-G0.40 高分子在薄膜態的吸收/放射/激發光譜

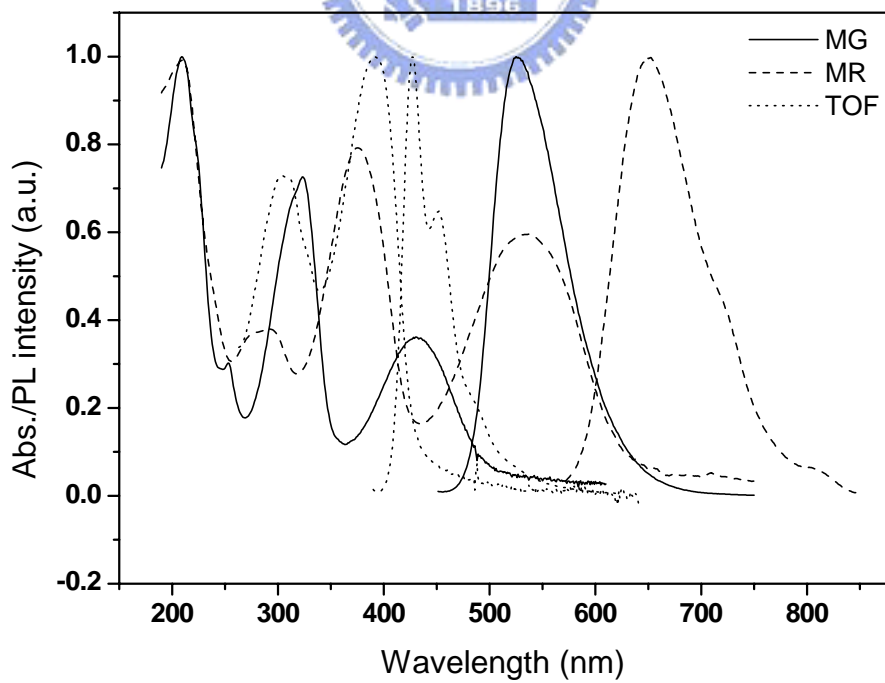


圖 3B-3-7. MG、MR、與 TOF 薄膜態的吸收/放射光譜

3-3-3. WPLED 系列量子效率的測量(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，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 : reference

s : 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 3B-5. 白光高分子之量子效率

	Quantum yield	
	Solution ^a	Film ^b
G0.32	0.81	0.29
G0.40	0.80	0.32
G0.43	0.80	0.31
G0.46	0.78	0.28

a TOF 在 toluene 中以 380 nm 波長激發的量子效率為 0.95。

b TOF 薄膜態以 380 nm 波長激發的量子效率為 0.42。

由表 3B-5. 得知白光高分子與 TOF 的量子效率只有些微的差異，因此導入微量的 BT、TBT 單體並不會對量子效率有重大的改變。

3-4. 電化學性質-氧化還原電位測量

為了探討用於元件的有機材料，需建立能階圖，做為我們選用材料特性的參考，以便預測電子與電洞結合的位置及能量轉移的效果。

在薄膜態的量測上，我們則利用 AC-2 測得化合物之 HOMO，而還原電位則是藉由吸收光譜訂出 MG 及 MR 的能隙，再扣除由 AC-2 測得之 HOMO 而計算得 LUMO，計算如表 3B-6。

表 3B-6. MG、MR 的薄膜態之 HOMO、LUMO 及能隙

	HOMO, (eV)	LUMO, (eV)	E_g^{el} , (eV)
MG _(film)	-5.6	-3.11	2.49 ^a
MR _(film)	-5.5	-3.52	2.00 ^a

^aElectrochemical bandgap E_g^{el} = 由薄膜態的吸收光譜所訂得。

3-5 元件電激發光性質

為了研究白光高分子的電激發光性質，我們分別以 G0.32、G0.40、G0.43 及 G0.46 為發光層製成 Device I、II、III、IV，元件結構如下：

ITO/PEDOT : PSS (35 nm)/ 白光高分子 (50–70 nm)/TPBI (30 nm)/Mg : Ag (10:1) (100 nm)/Ag (100 nm)

其中 PEDOT 為電洞注入及傳輸層；TPBI 為電子傳輸及電洞阻隔層，平衡電子電洞傳輸速度，以提升元件效能。

圖 3B-5-3. 與圖 3B-5-5. 分別為 Device I – IV 之 EL 圖譜與 CIE 色度座標圖；如圖所示，藉由微調綠光與紅光材料在分子中的相對比例，使得白光高分子在 EL 圖譜與 CIE 色度座標上能更趨近標準白光的位置；在驅動電壓為 9 V 下，Device I – IV 的 CIE 色度坐標分別為(0.32, 0.30)、(0.33, 0.33)、(0.35, 0.34)、(0.37, 0.35)，其中又以 Device II 的 CIE 色度座標(0.33, 0.33)最佳，已經與標準白光的 CIE 色度座標相同。

在 PL 光譜中可觀察到綠、紅光對藍光的相對強度較低電壓的 EL 來得高，這是因 MG 與 MR 的 HOMO 能階較 TOF 低(圖 3B-5-1.)，導致在電激發光時，電洞不易越過 MG 與 MR 的能障，將其傳至 MG 及 MR 與電子結合放光。為了進一步證實上述的論點，我們製備了一不含 TPA 側鏈之三波段高分子(POF-G0.40)；此高分子因為不含 TPA

的官能團，因此相較於白光高分子，POF-G0.40 之 HOMO 能階顯著降低(-5.8 eV)。當以 POF-G0.40 為發光層去製備元件，並比較 POF-G0.40 之 PL 與 EL 圖譜時可發現，在 EL 時，紅光之強度遠高於在 PL 時的強度，這顯示了在以 POF-G0.40 為發光層的元件中，電洞會有效的被侷限 MR 的 HOMO 上(圖 3B-5-2.)，待與電子形成光激子而放出 MR 的光，此現象與白光高分子系列的元件呈現相反的結果，也進一步印證了在電激發光元件中，白光高分子與 POF-G0.40 高分子之間因為 HOMO 能階的不同所造成的不同放光機制。

此外，Device II 在元件效率表現上(圖 3B-5-6、7.)，其最大外部量子效率與發光效率分別可達到 2.24 %、4.61 cd/A，最大亮度為 4788 cd/m²；與文獻值相較，為目前三波段單一高分子白光所能達到之最佳效率，即使與文獻上藉由物理混摻所得到的高分子白光原件相比也毫不遜色。利用白光高分子所製備的白光元件，因為分別具有藍、綠、紅三種發光團在同一高分子上，因此在 EL 圖譜上展現出三種來自於不同發光團的發光波段；有別於常見的雙波段白光元件，此三波段白光應具有較高的演色性指數(CRI)，因此在照明或是顯示器的背光源上會有較佳的應用。

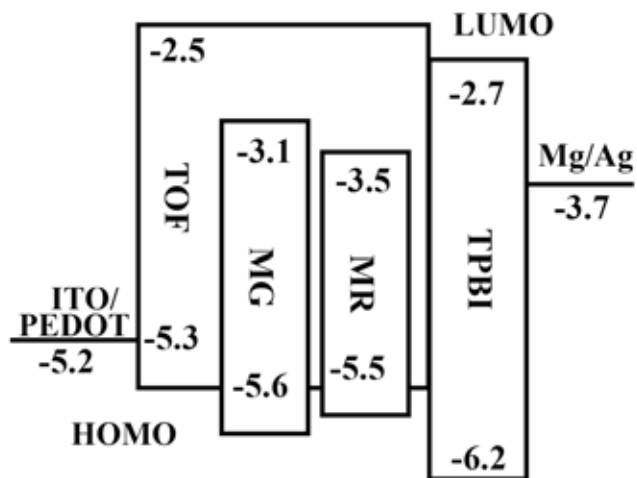


圖 3B-5-1. 白光高分子電激發光之能階圖

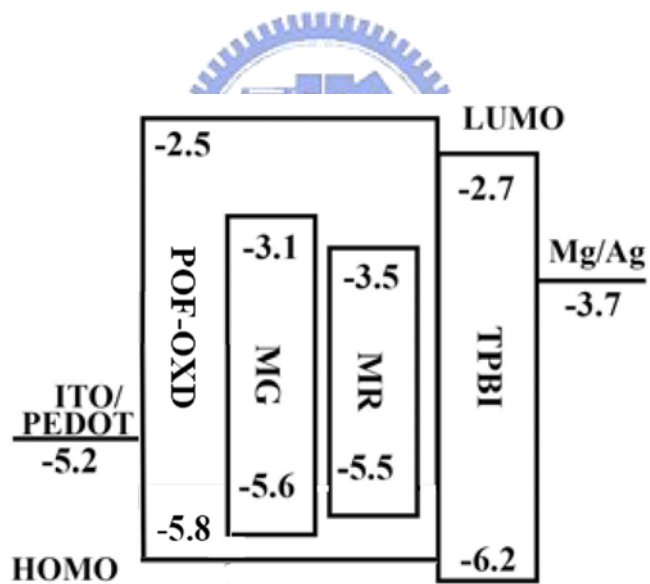


圖 3B-5-2. POF-G0.40 電激發光之能階圖

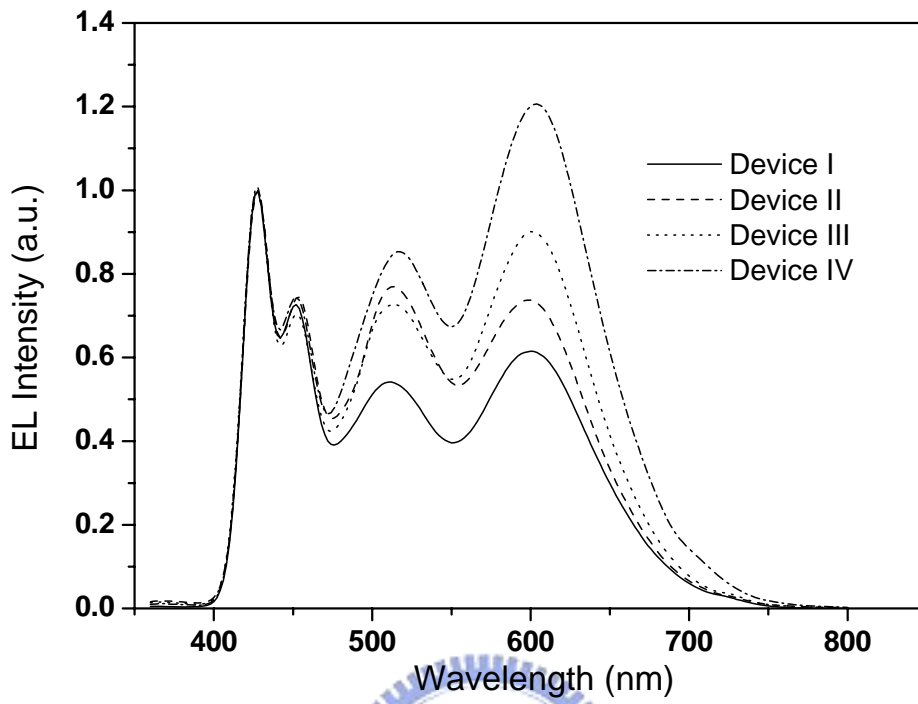


圖 3B-5-3. Device I、II、III、IV 之 EL 圖譜

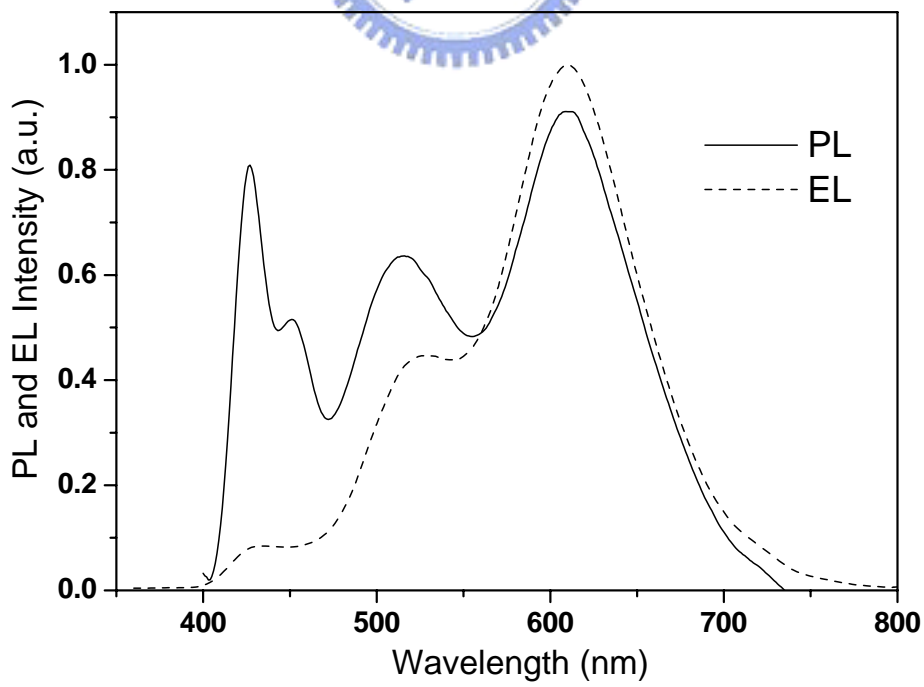


圖 3B-5-4. POF-G0.40 之 PL 與 EL 圖譜

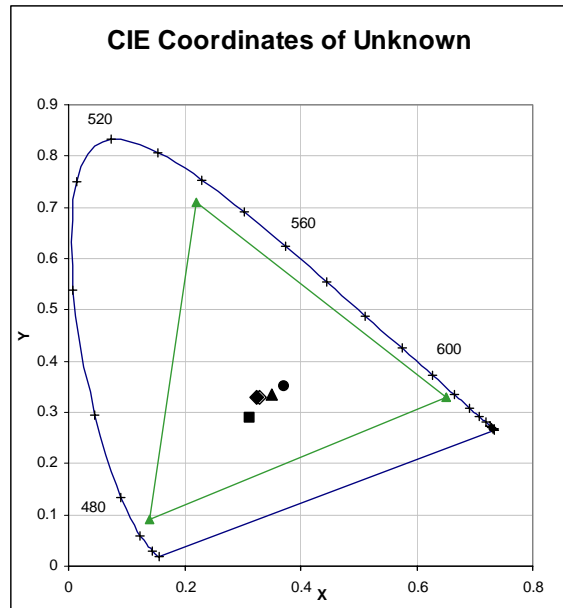


圖 3B-5-5. Device I、II、III、IV 之色度座標圖，

■:G0.32，◆:G0.40，▲:G0.43，●:G0.46

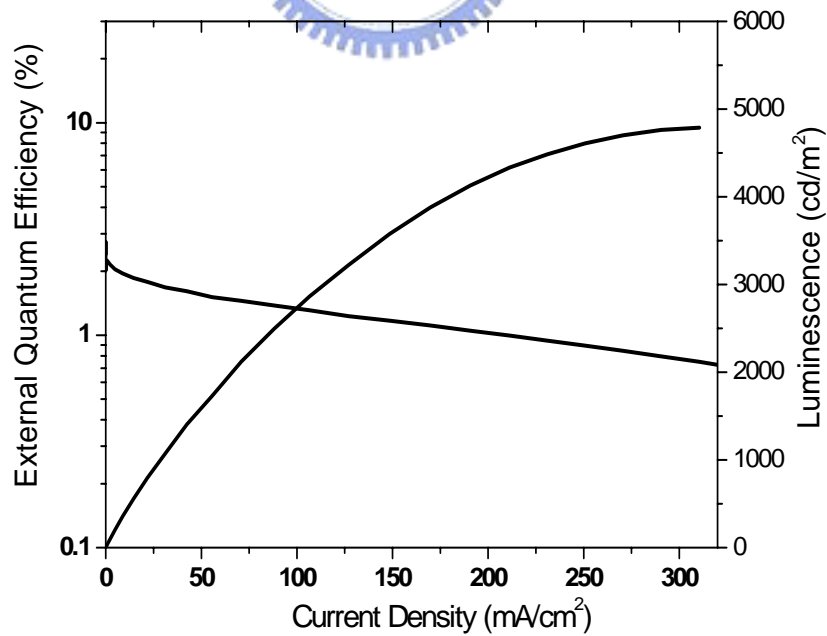


圖 3B-5-6. DeviceII 之外部亮子效率與亮度對電流密度作圖

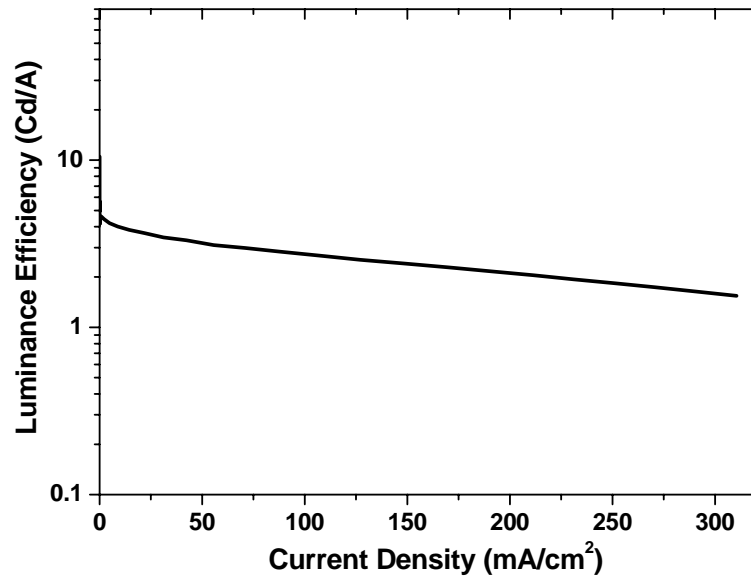


圖 3B-5-7. Device II 之發光效率對電流密度作圖



第四章 結論

使用化學鍵結的方式導入綠光發光團(BT)及紅光發光團(TBT)在TOF藍光高分子的主鏈上，可成功地形成兼具藍、綠、紅三波段的單一白光高分子。尤其是高分子G0.40 在元件上的表現最佳，其CIE色度座標為(0.33, 0.33)，已經與標準白光的CIE色度座標相同；其最大外部量子效率與發光效率分別可達到 2.24 %、4.61 cd/A，最大亮度為 4788 cd/m²；為目前三波段單一高分子白光所能達到之最佳效率。



參考文獻

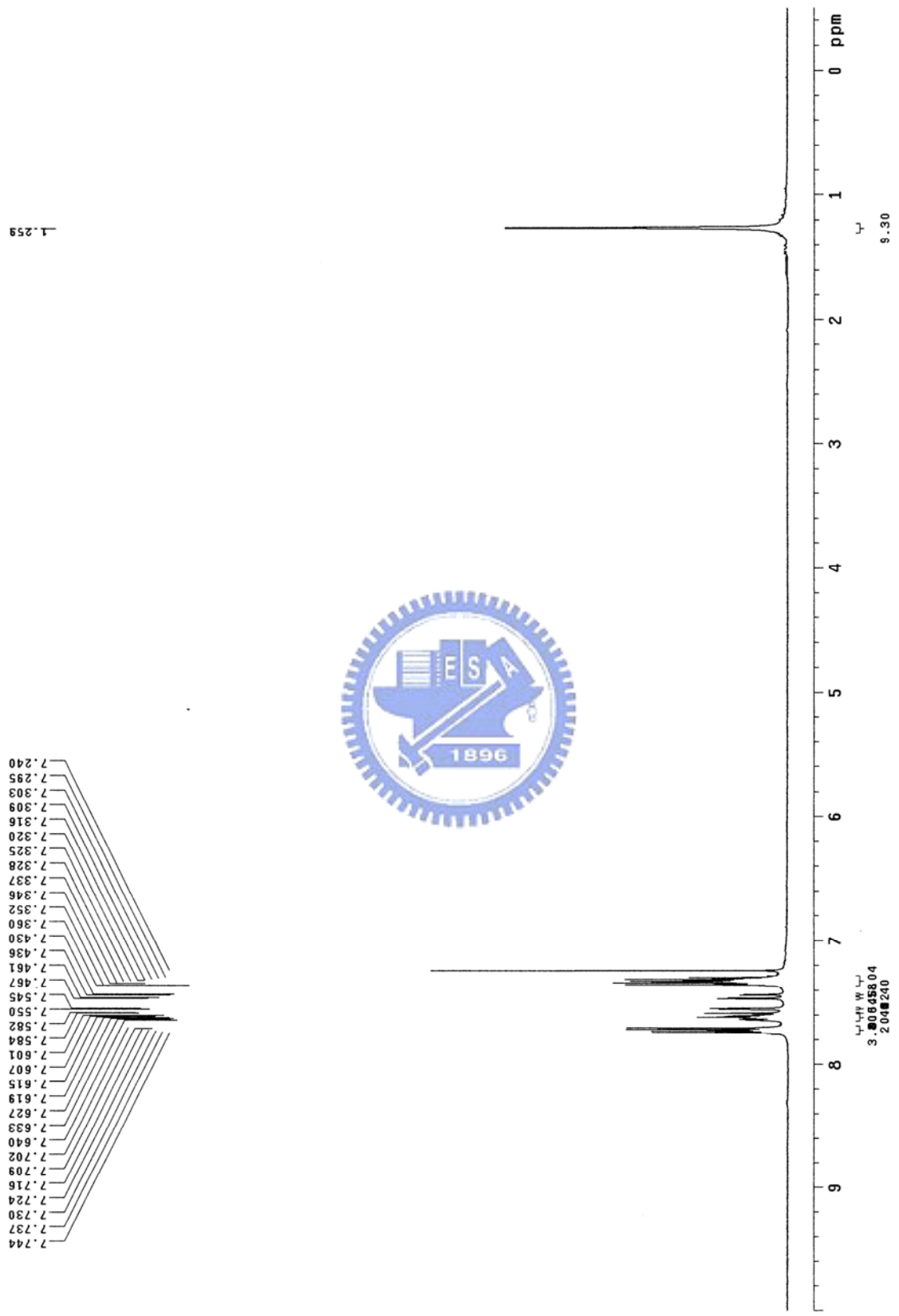
1. Lee, H.; Johnson, A. R.; Kanicki, J. *IEEE, Transactions on Electron Devices* **2006**, *53*, 427.
2. Kido, J.; Kimura, M. *Science* **1995**, *207*, 5202.
3. Deshpande, R. S.; Bulovic, V.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 888.
4. Mazzeo, M.; Thompson, J.; Blyth, R. I. R.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *physicaE* **2002**, *13*, 1243.
5. Shao, Y.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *86*, 073 510.
6. Kido, J.; Shinoya, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2281.
7. Granstrom, M.; Inganas, O. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 147.
8. Chao, C.; Chen, S. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 426.
9. Gong, X.; Ma, W.; Ostrowski, J. C.; Bazan, G. C.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 8601.
10. Berggren, M.; Inganas, O.; Gustrasson, G.; Rasmusson, J.; Andersson, M. R.; Hjerberg, T.; Wennerstrom, O. *Nature* **1994**, *372*, 444.
11. Tasch, S.; Lisit, E. J.W.; Ekstrom, O.; Graopner, W.; Leising, G.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Scherf, U.; Mullen, K. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2883.
12. Xu, Y. H.; Peng, J. B.; Mo, Y. Q.; Hou, Q.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 163 502.
13. Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 815.
14. Kim, J. H.; Herguth, P.; Kang, M. S.; Jen, A. K. Y.; Tseng, Y. H.; Shu, C. F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1116.

15. Xu, Q. F.; Duong, H. M.; Wudl, F.; Yang, Y.; *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3357.
16. Kawamura, Y.; Yanagida, S.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 87.
17. Al Atter, H. A.; Monkman, A. P.; Tavasli, M.; Bettington, S.; Brtce, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 121 101.
18. Chen, S. A.; Chuang, K. R.; Chao, C. I.; Lee, H. T. *Synth. Met.* **1996**, *82*, 207.
19. Lee, Y. Z.; Chen, X. W.; Chen, M. C.; Chen, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 308.
20. Tu, G.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2172.
21. Tu, G.; Mei, C.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 101.
22. Liu, J.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 957.
23. 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.
24. Liu, J.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Geng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2974.
- 25.25. Dodda, R.; Wu, F. I.; Shu, C. F.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Marcromolecules* **2003**, *36*, 6698.
26. Huang, F.; Hou, L.; Wu, H.; Wang, X.; Shen, H.; Cao, W.; Yang, W.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9845.
27. Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W.; Yuan, M.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887.

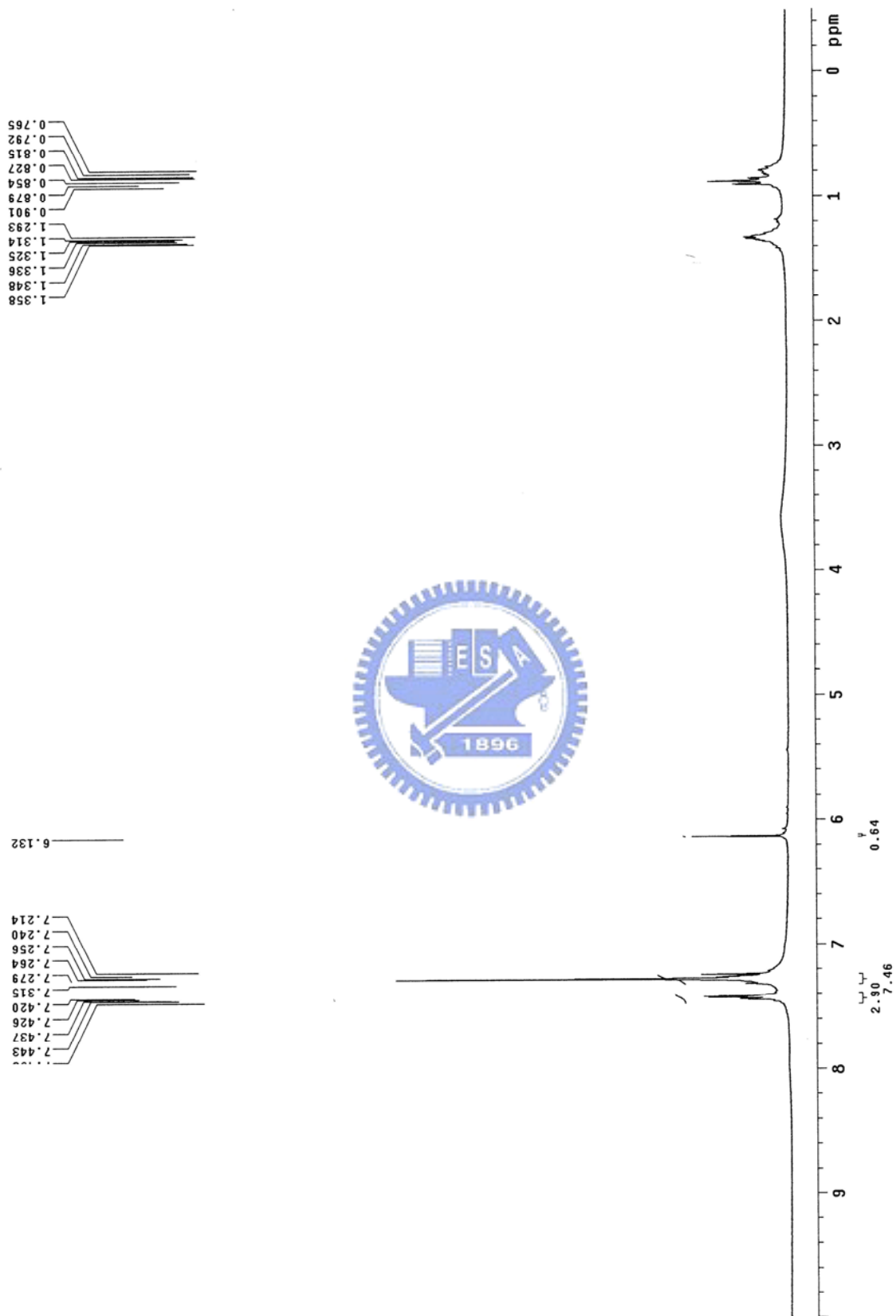
28. Liu, B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1942.
29. Read, M. W.; Escobedo, J. O.; Willis, D. M.; Beck, P. A.; Strongin, R.
M. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3201.





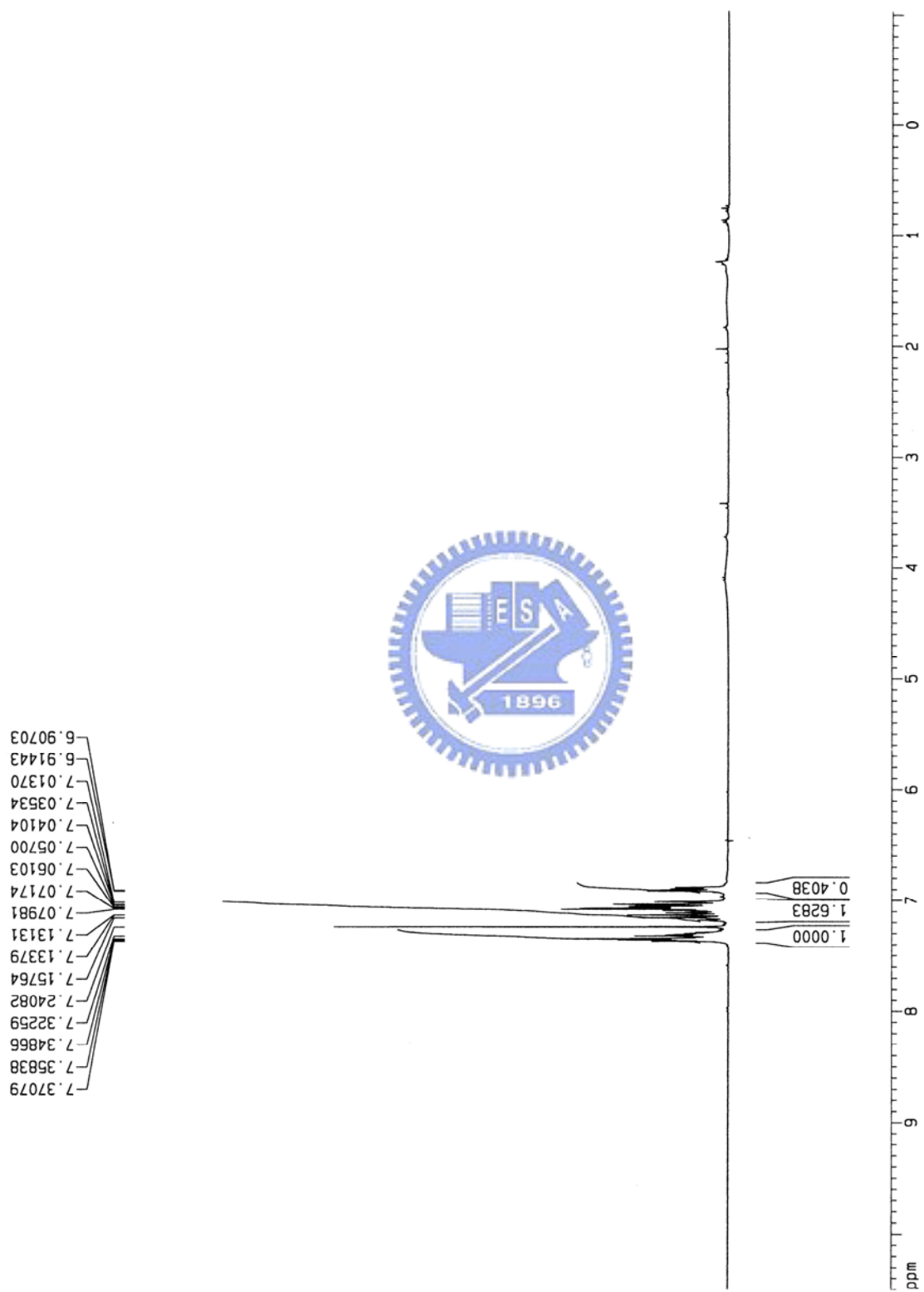


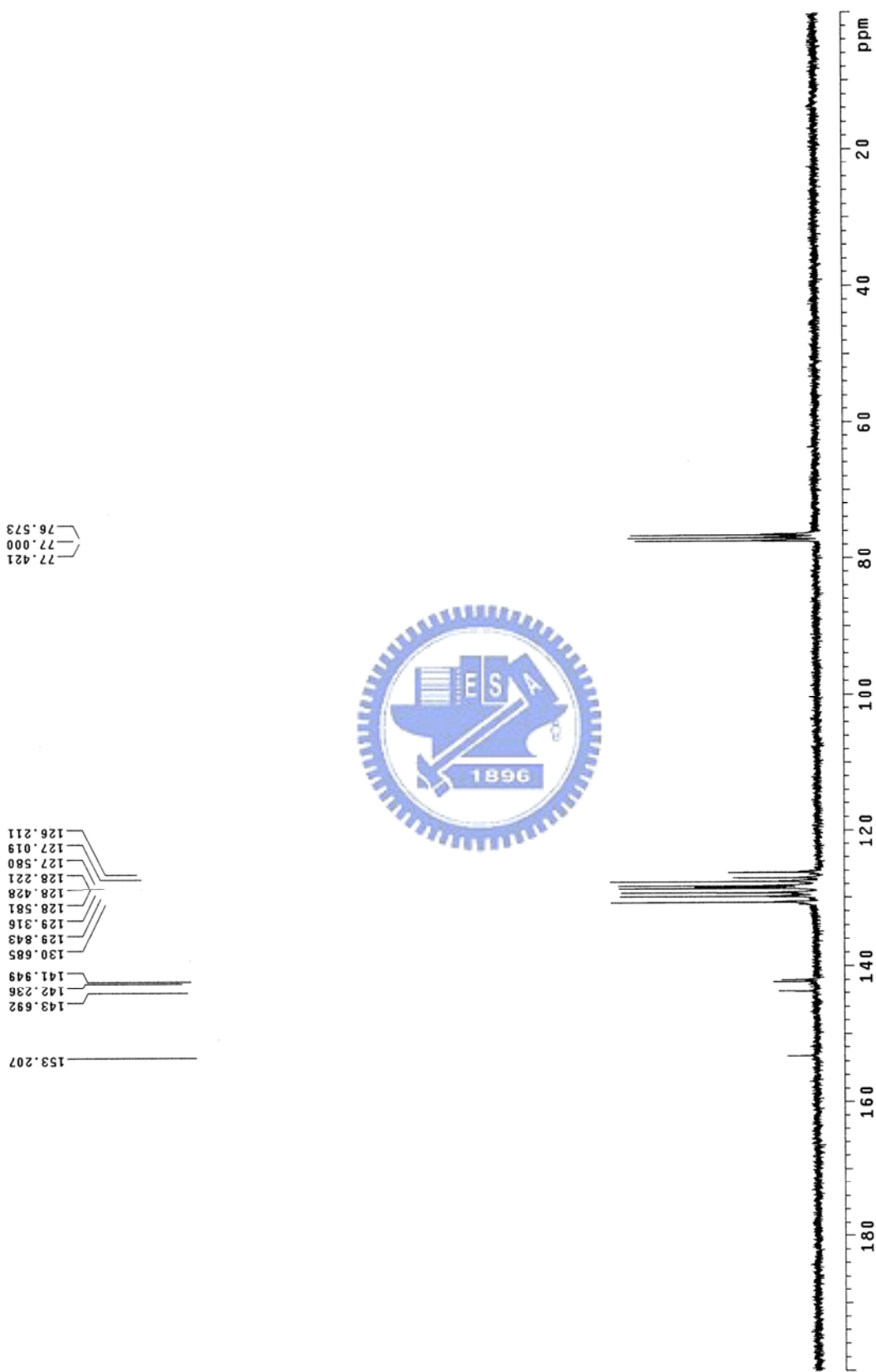
附圖 1. 2-*tert*-Butyl-9,10-bis(4-bromophenyl)anthracene 化合物A1. 的 ^1H NMR 光譜圖



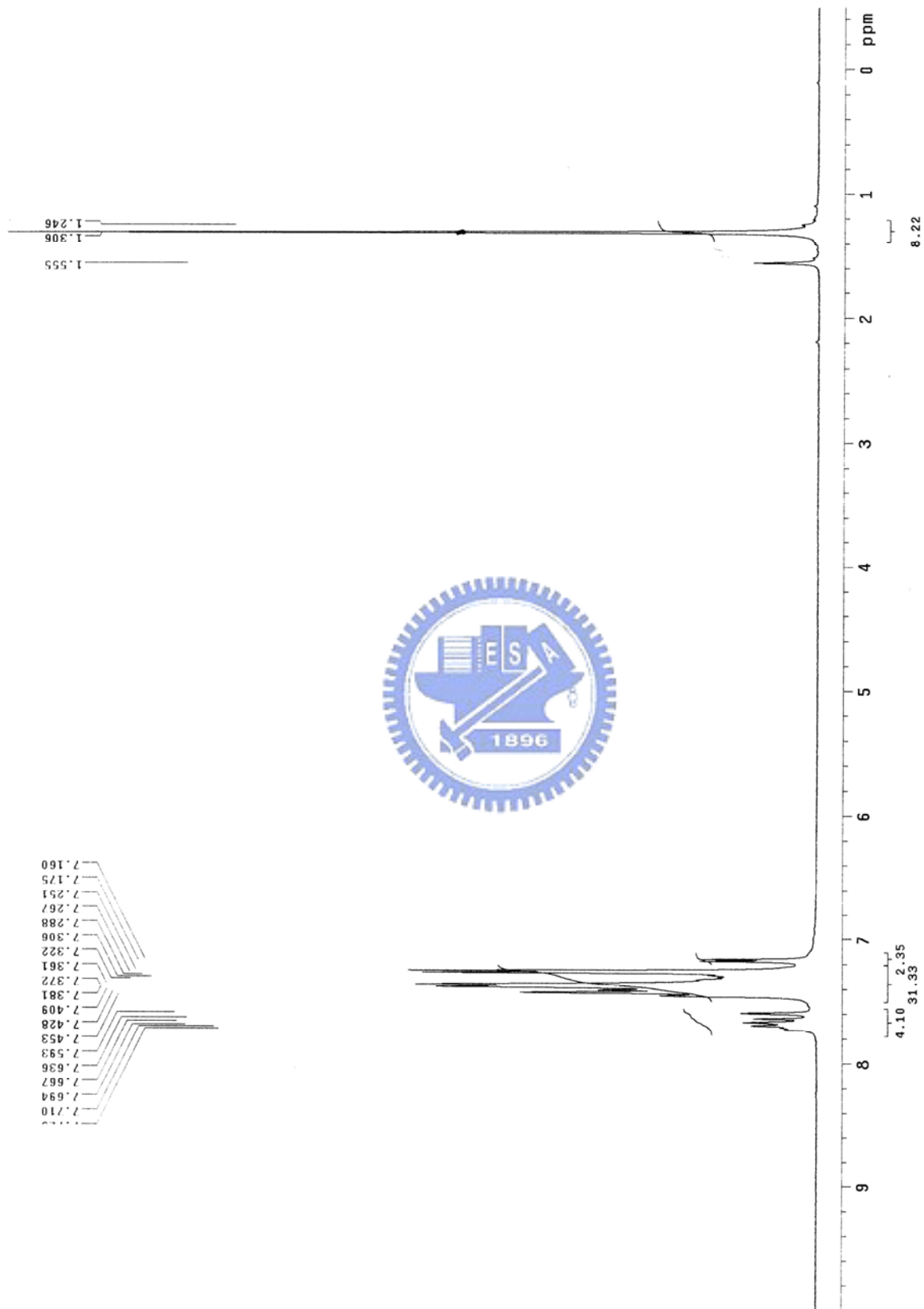
附圖 2. 2,2-diphenylvinylboronic acid化合物A2.的 ^1H NMR 光譜圖

^1H NMR 光譜圖

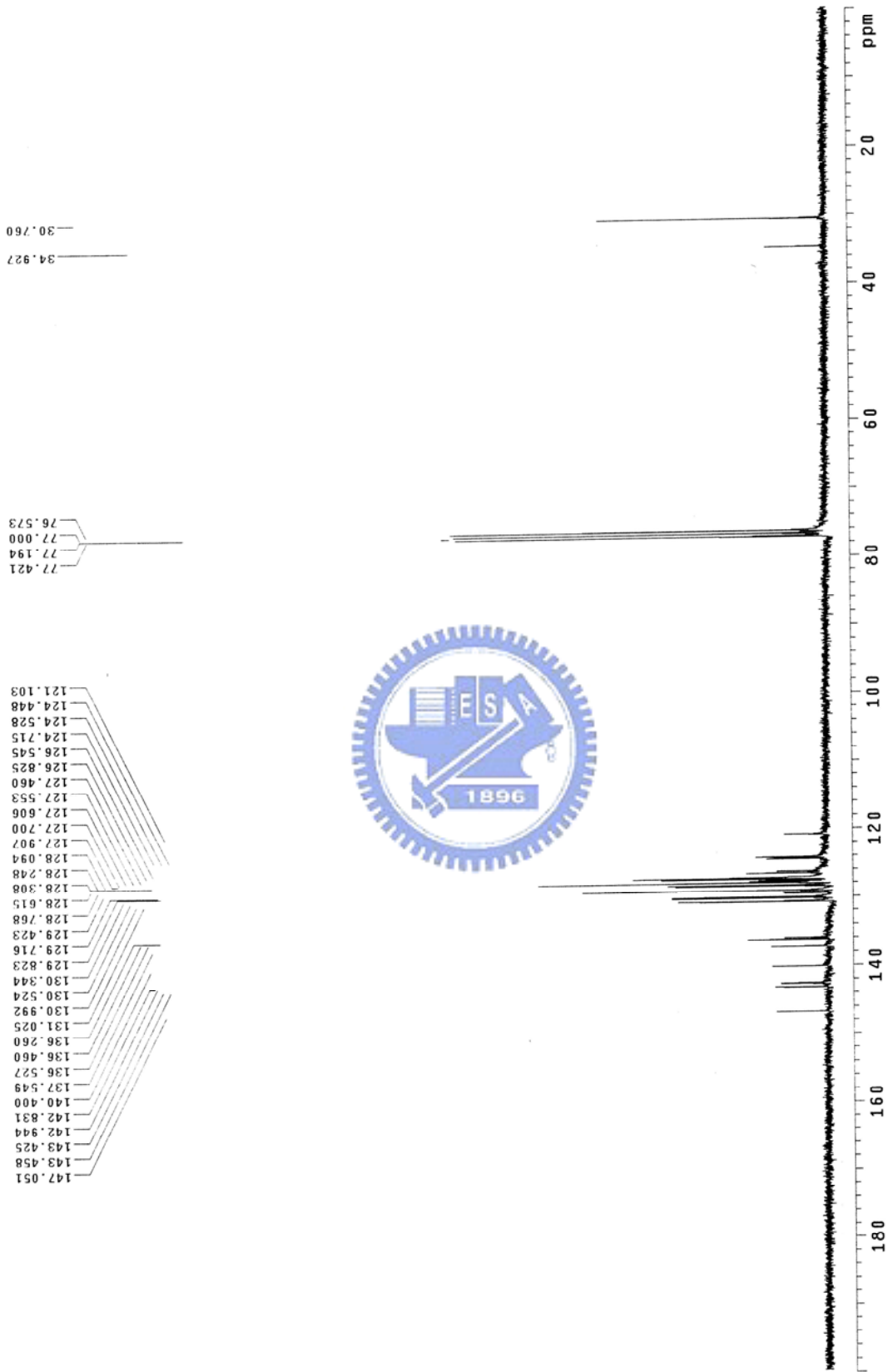




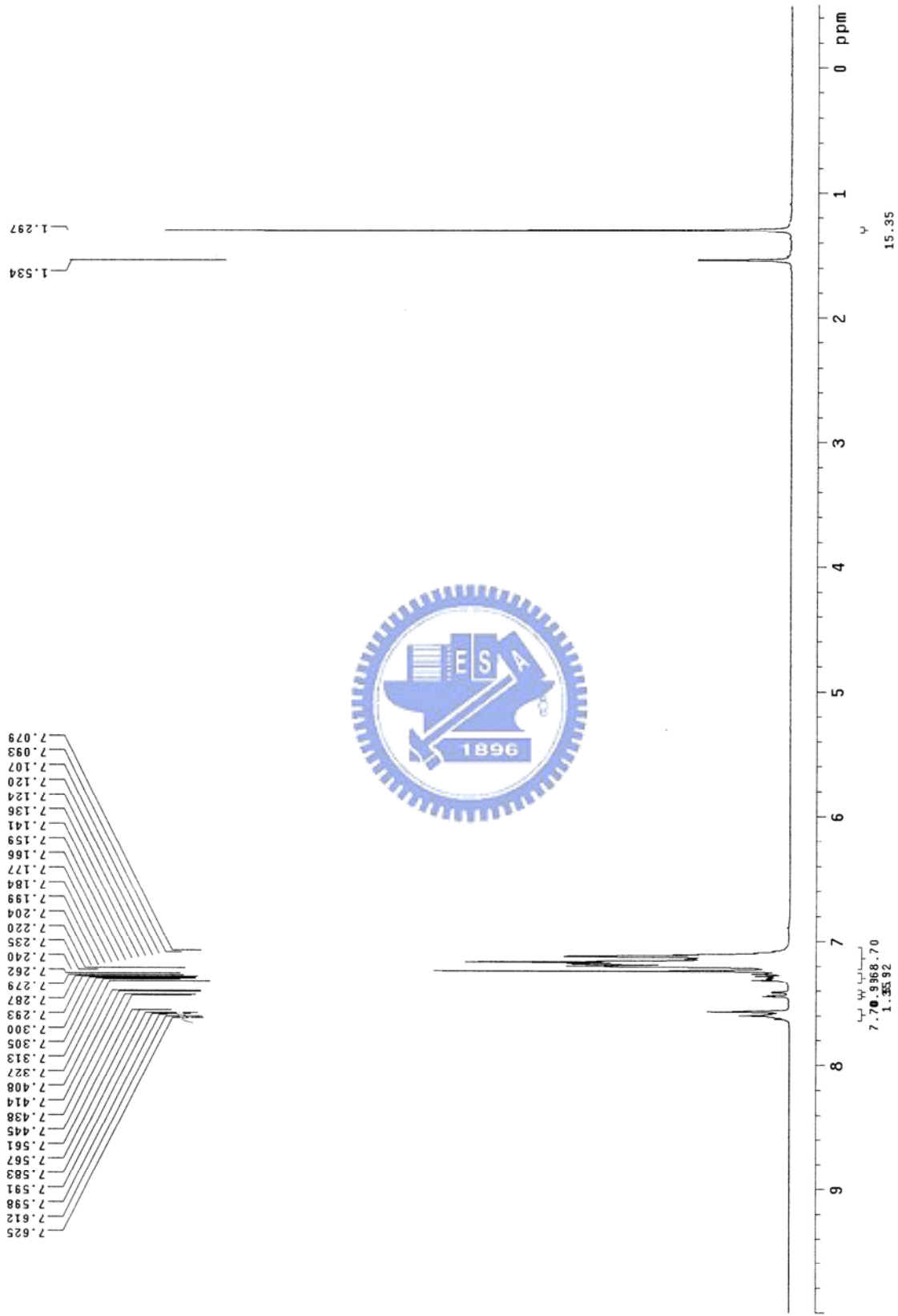
附圖 4. 1,2,2-triphenylvinylboronic acid 化合物 A3. 的 ^{13}C NMR 光譜圖



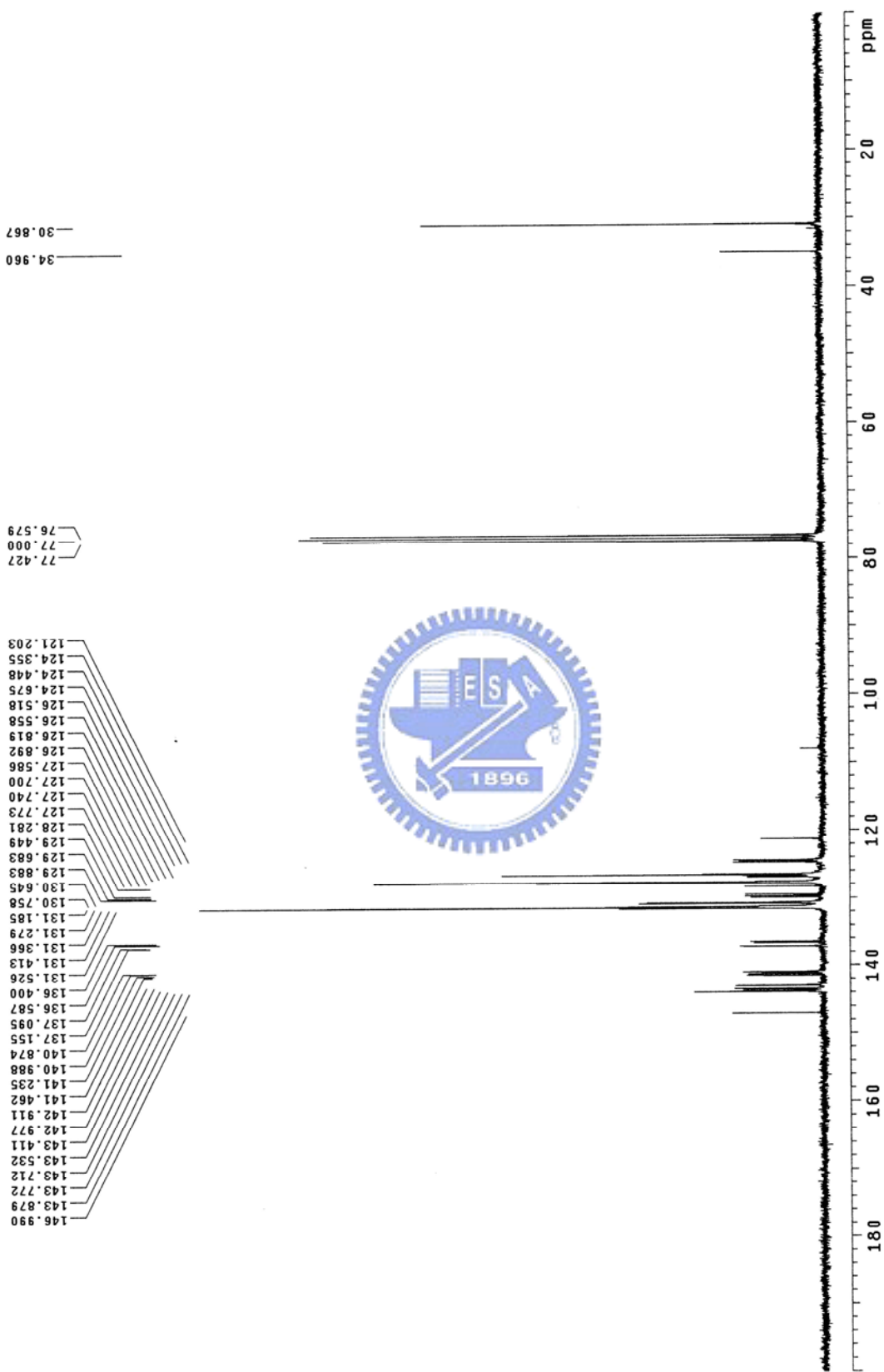
附圖 5. ANDP的¹H NMR 光譜圖



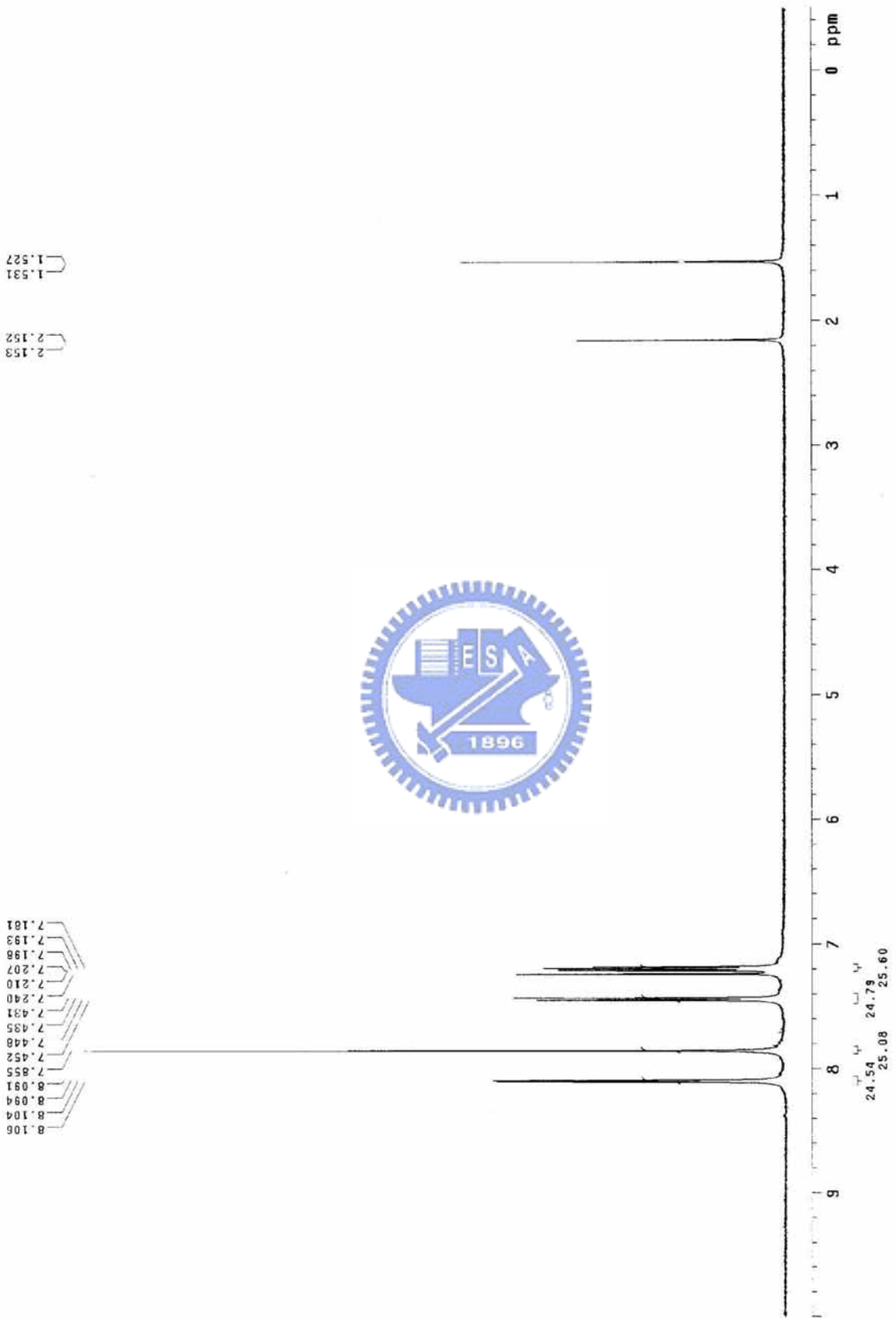
附圖 6. ANDP的¹³C NMR 光譜圖



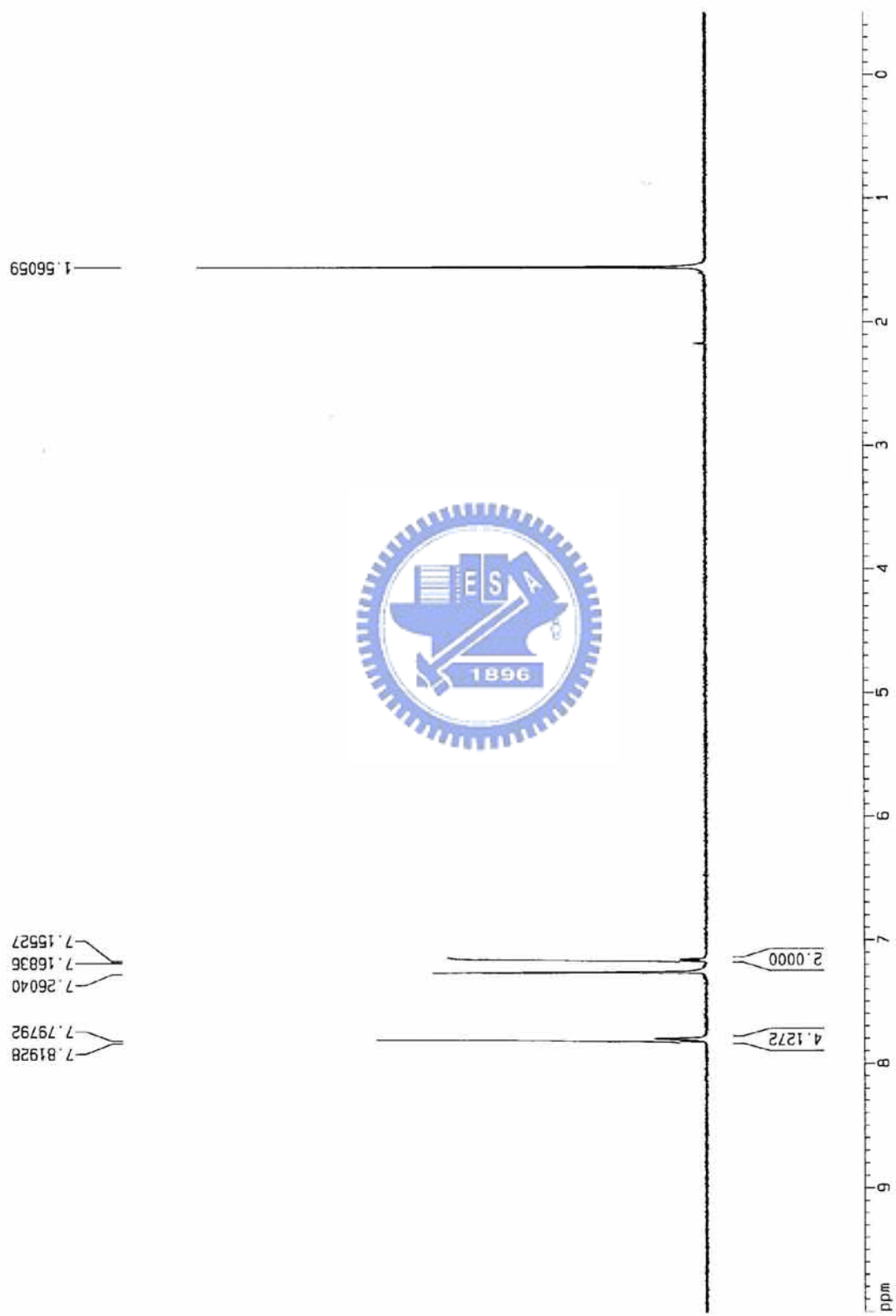
附圖 7. ANTP的¹H NMR 光譜圖



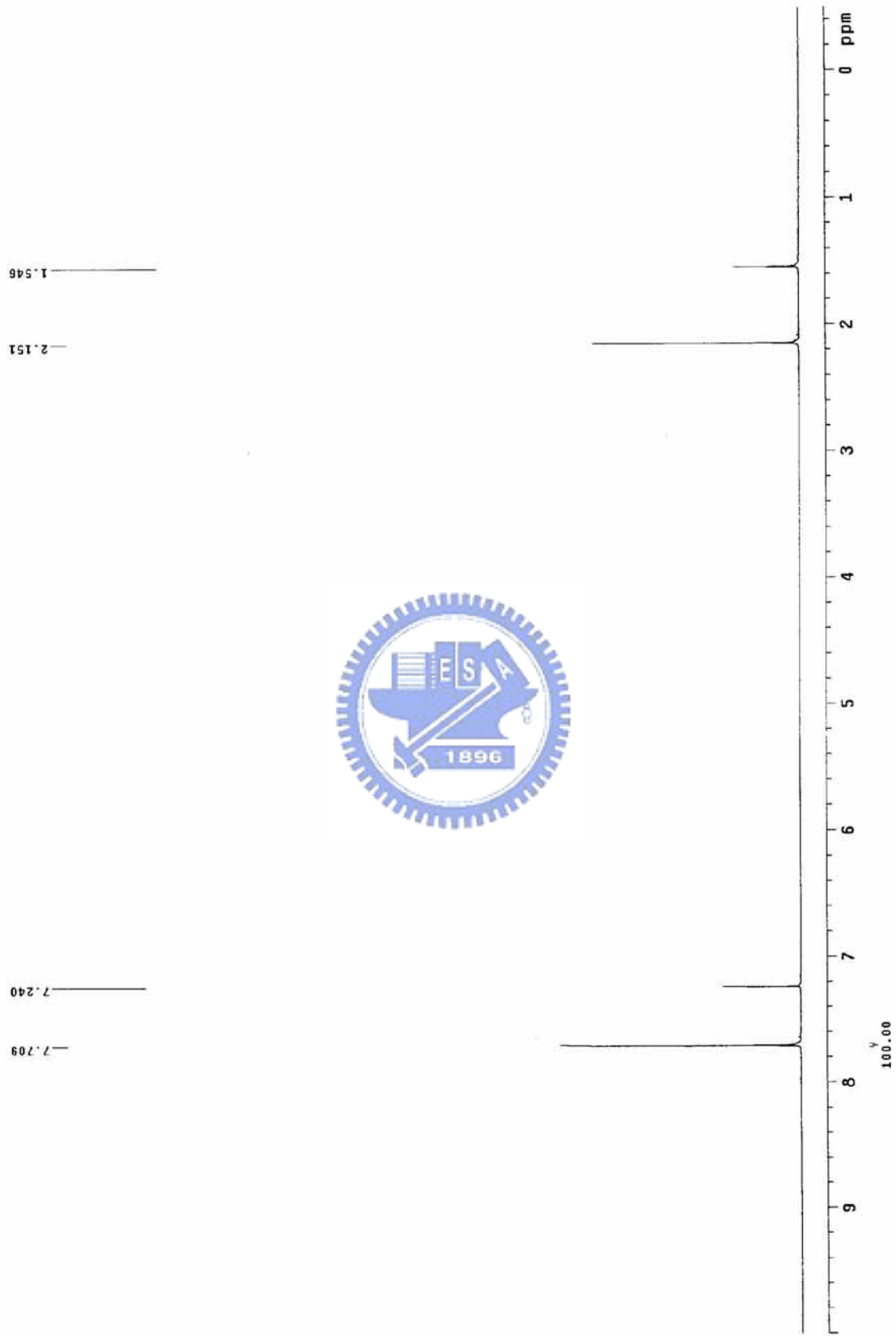
附圖 8. ANTP的 ^{13}C NMR 光譜圖



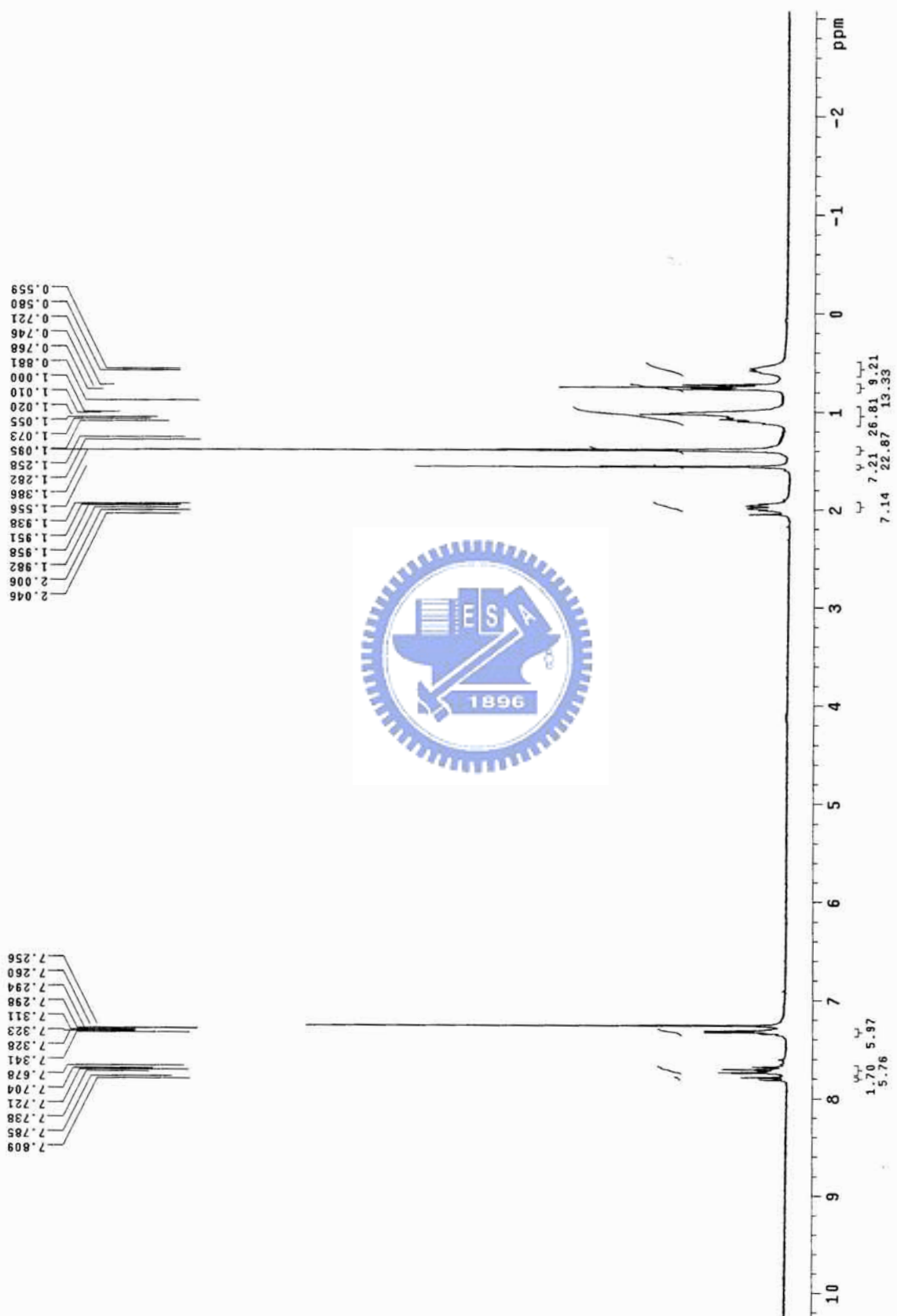
附圖 9. 4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole 化合物B1. 的¹H NMR 光譜圖



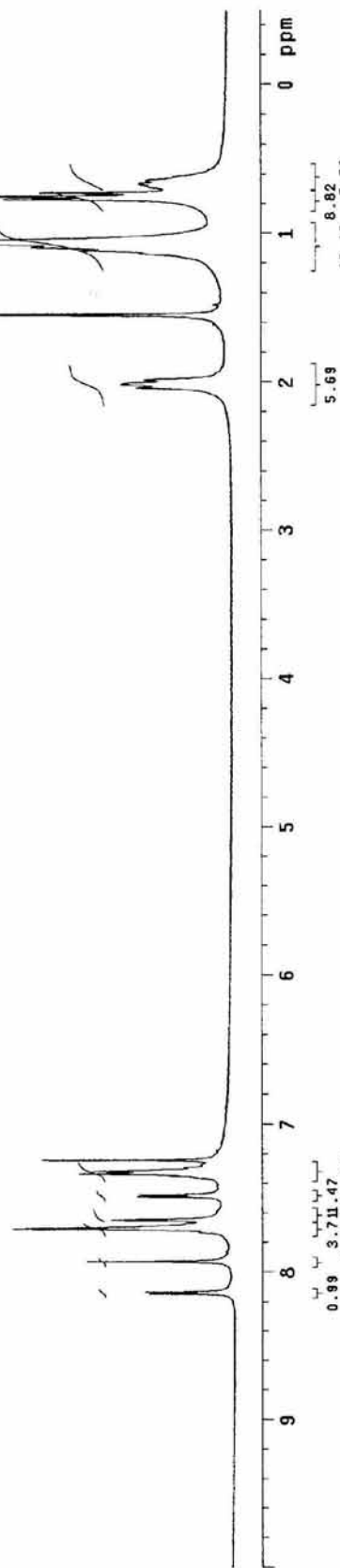
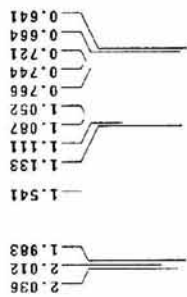
附圖 10. 4,7-bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole 單體B2. 的¹H NMR 光譜圖



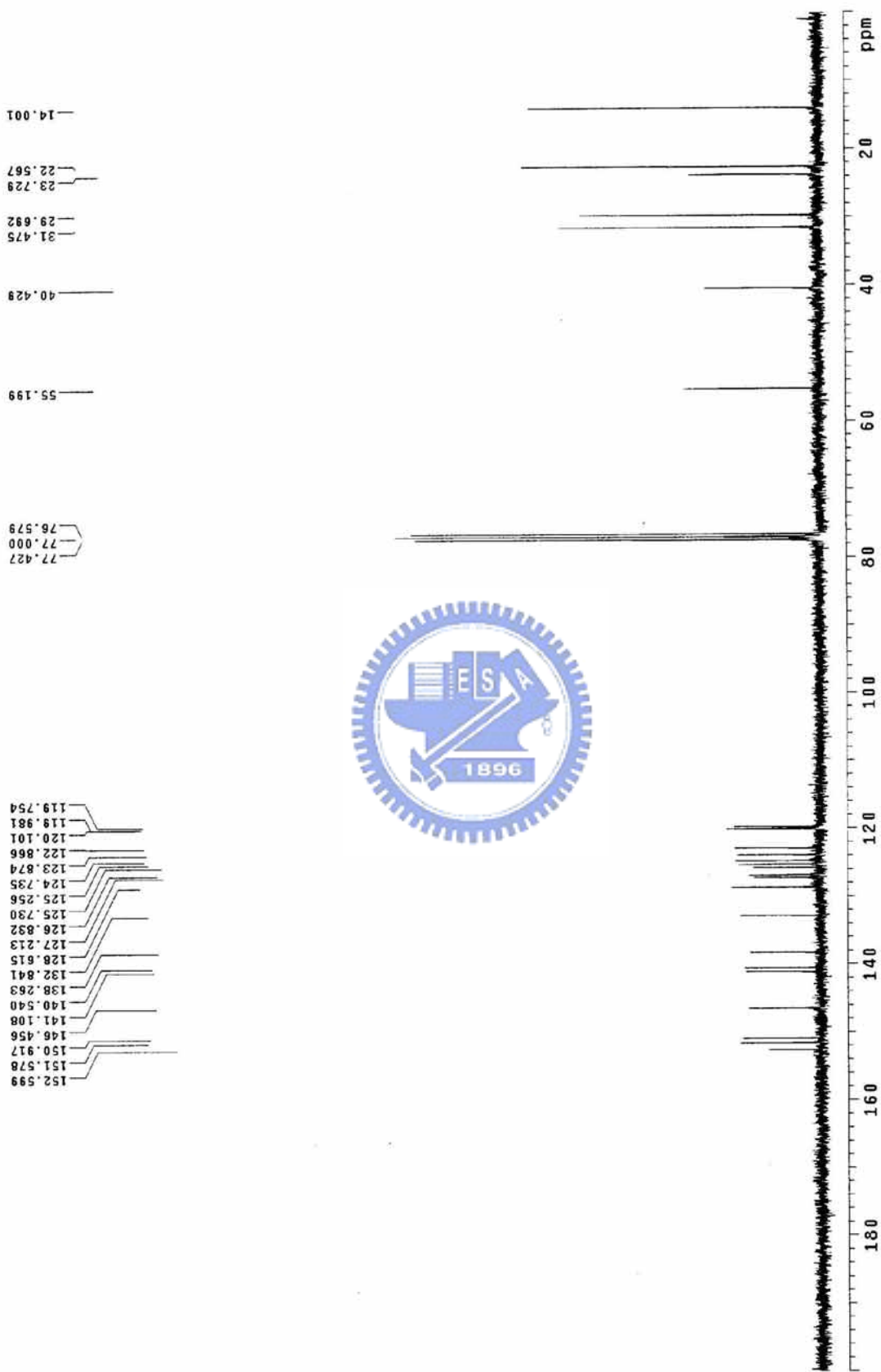
附圖 11. 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole 單體B3. 的 ^1H NMR 光譜圖



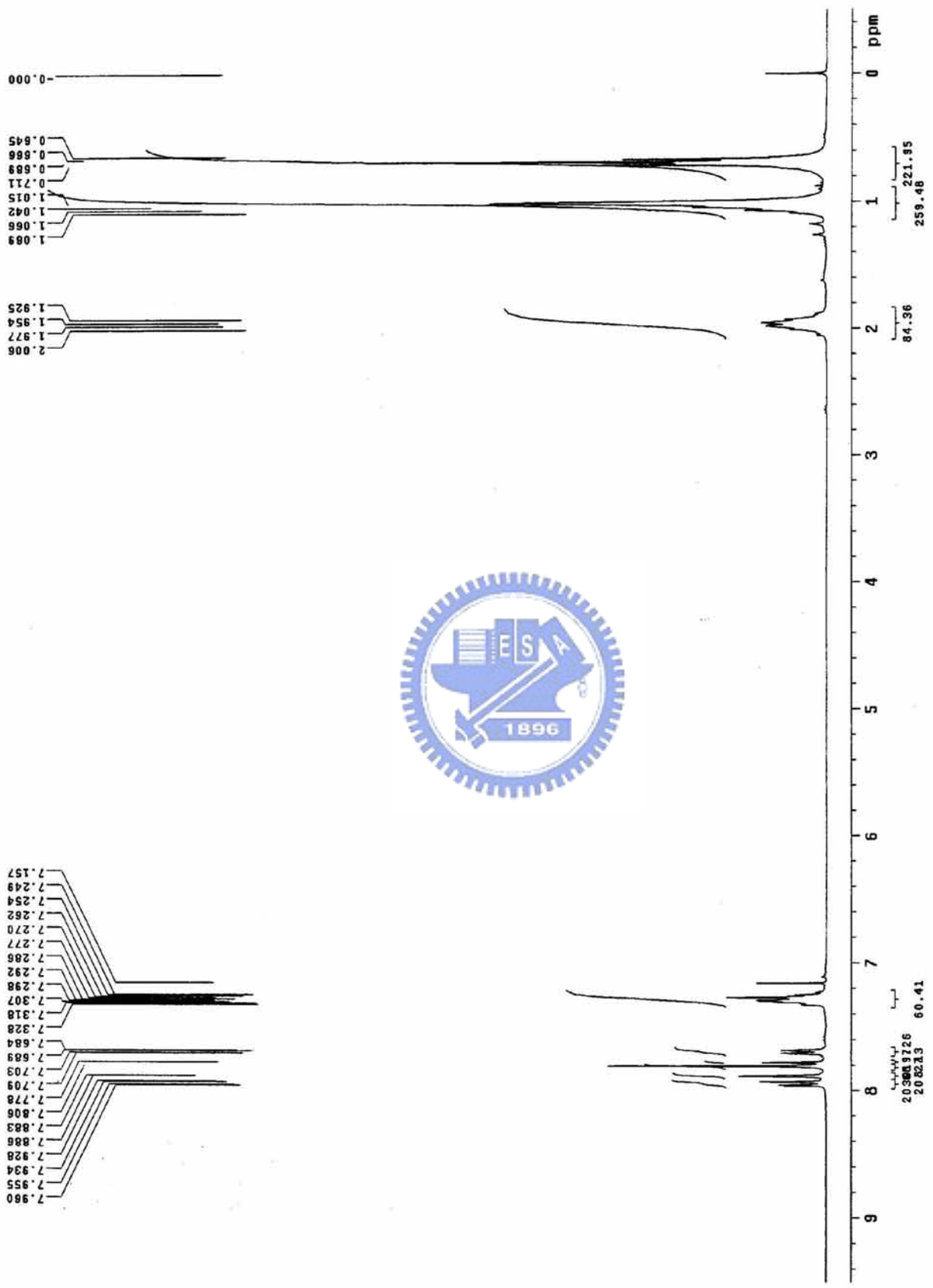
附圖 12. 2-(1,3,2-dihexyl -2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 化合物B7. 的¹H NMR 光譜



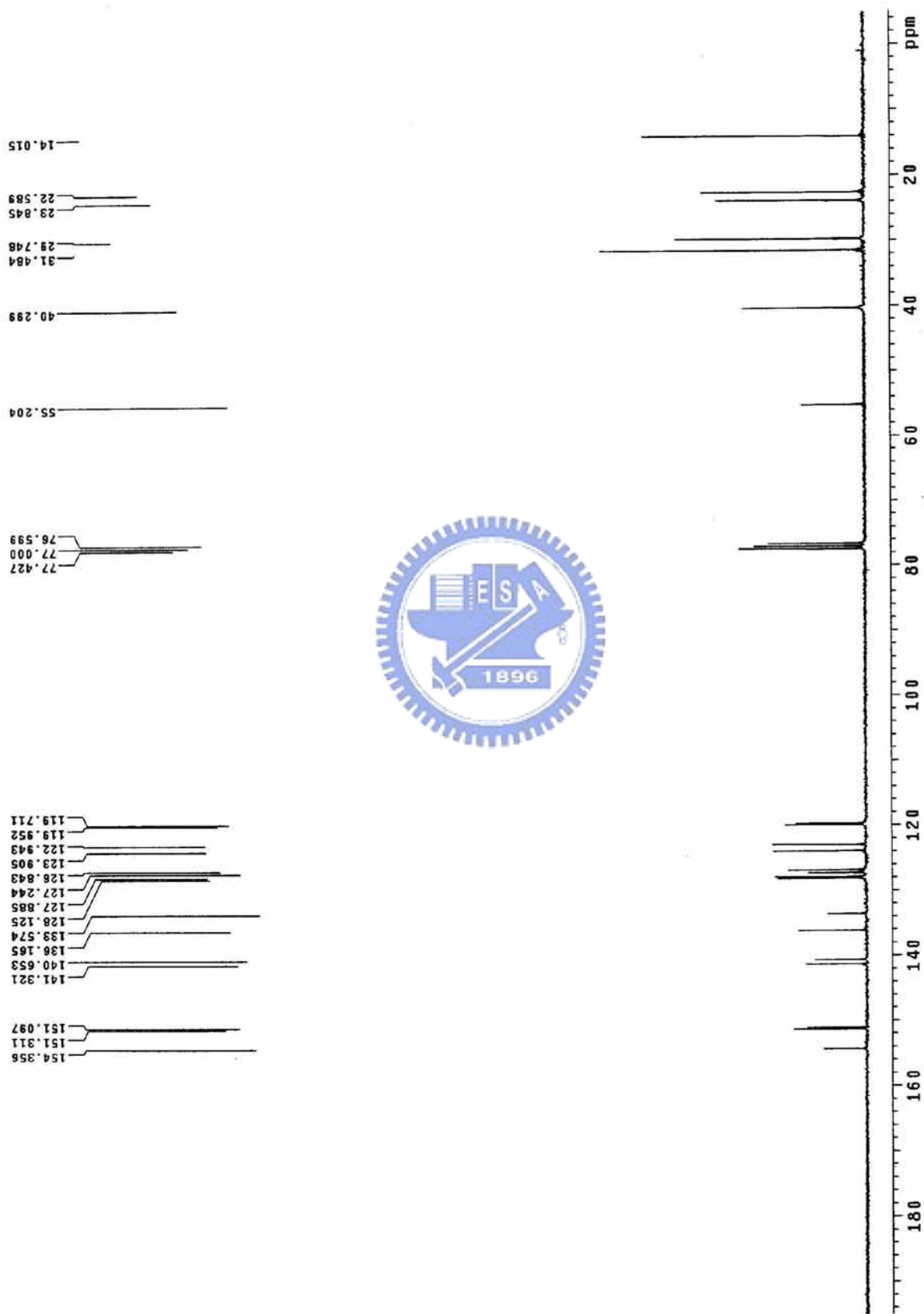
附圖 13. 4.7-bis(1,3,2-dihexyl-2-vl)thiophen-2-vl)-2.1,3-benzothiadiazole化合物的¹H NMR 光譜圖



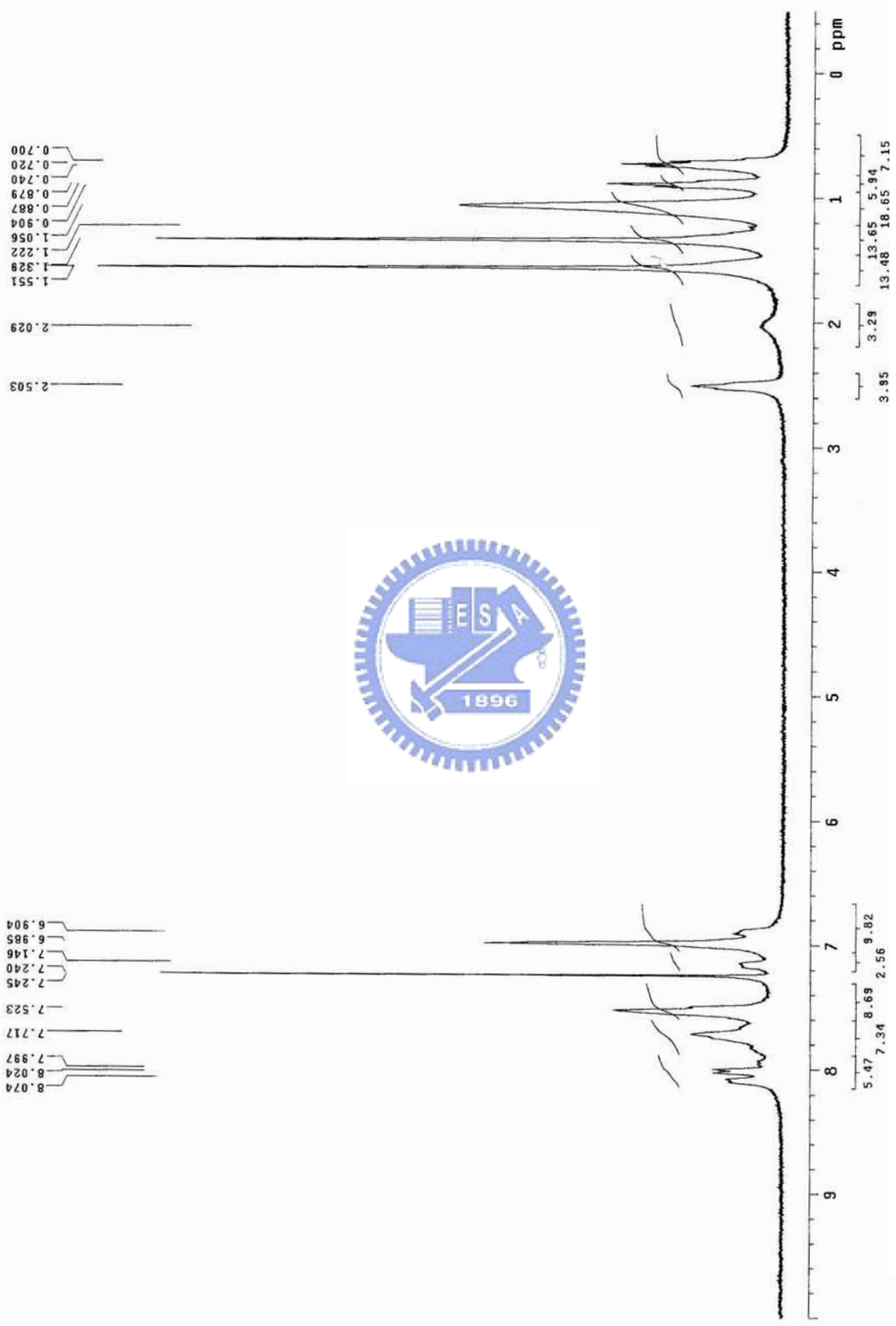
附圖 14.4.7-bis(1.3.2-dihexyl-2-vl)-2.1.3-benzothiadiazole化合物的 ^{13}C NMR 光譜圖



附圖 15. 4.7-bis(1.3.2-dihexyl -2-vl) -2.1.3-benzothiadiazole 化合物MG. 的¹H NMR 光譜圖



附圖 16. 4.7-bis(1.3.2-dihexyl-2-vl)-2.1.3-benzothiadiazole 化合物MG. 的 ^{13}C NMR 光譜圖



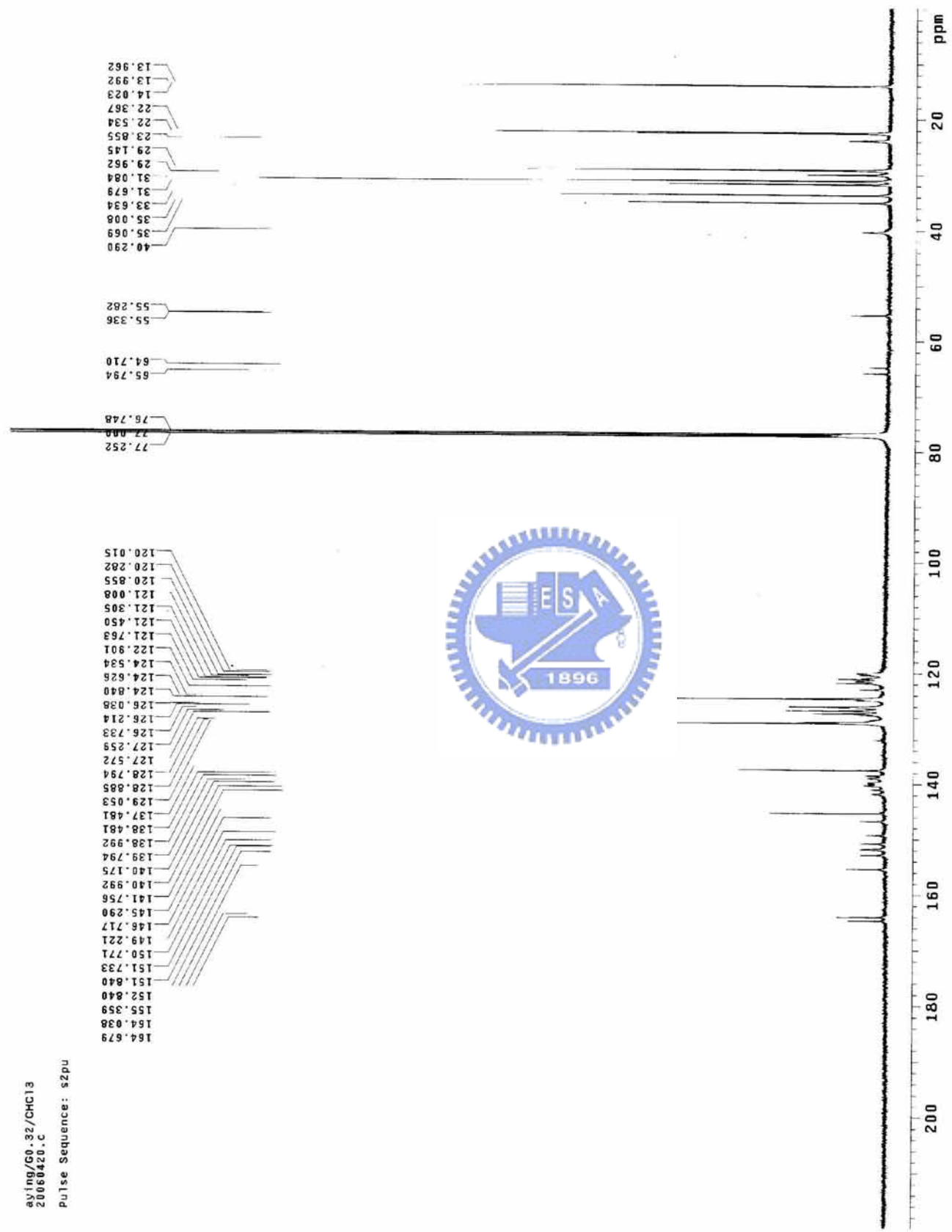
附圖 17. G0.32 的 ^1H NMR 光譜圖

avg/G0.32/CHC13
20060420.C

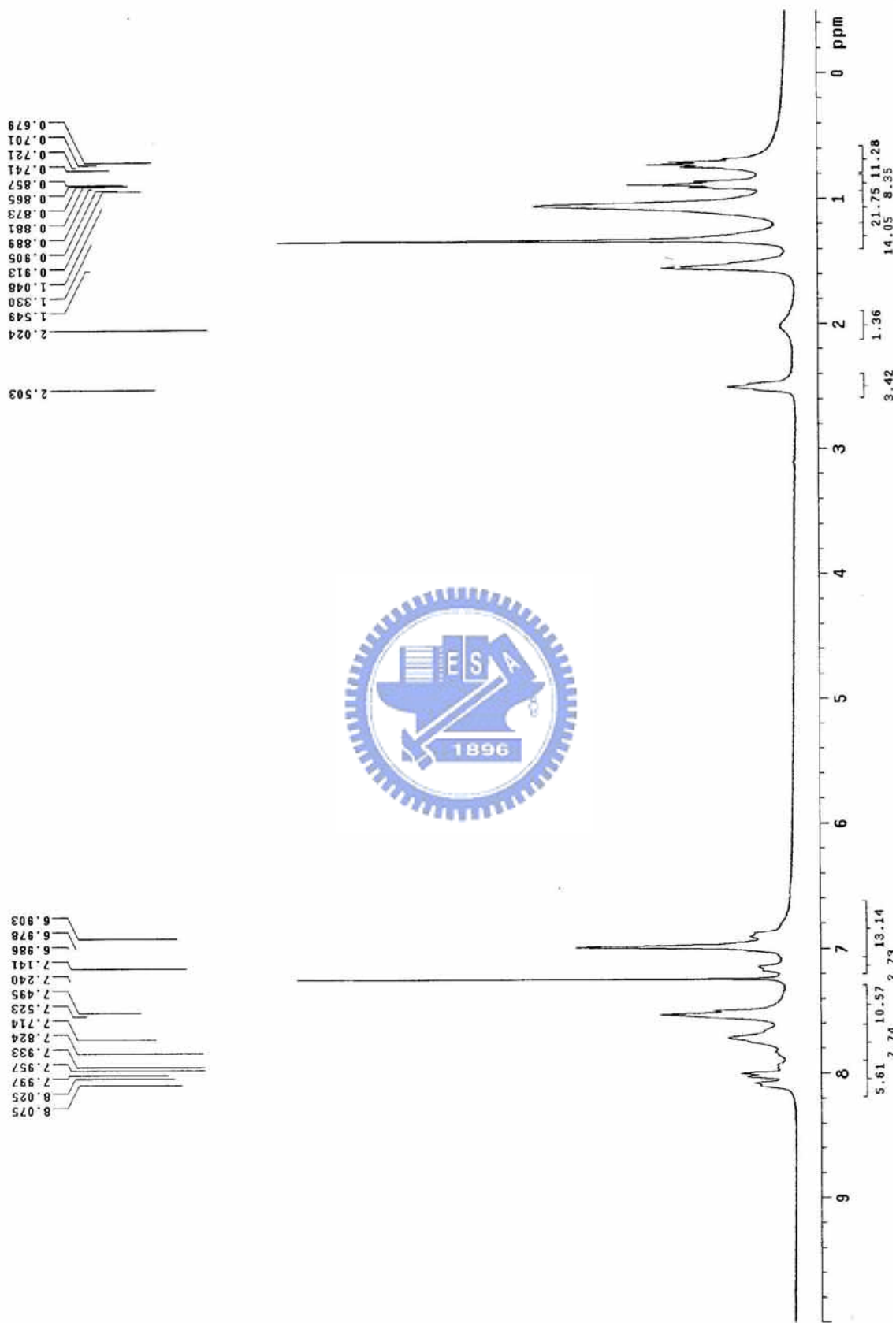
Pulse Sequence: s2pu

164.679
164.038
155.359
152.840
151.840
151.733
150.771
149.221
148.717
145.290
141.756
140.992
140.175
139.794
138.992
138.481
137.481
129.053
128.885
128.794
127.572
127.259
126.733
126.214
126.038
124.840
124.626
124.534
122.901
121.763
121.450
121.305
121.008
120.855
120.202
120.015

77.252
77.000
76.748
65.794
64.710
55.336
55.282
40.290
35.069
35.008
33.634
31.679
31.084
29.962
29.145
23.855
22.534
22.367
14.023
13.992
13.962

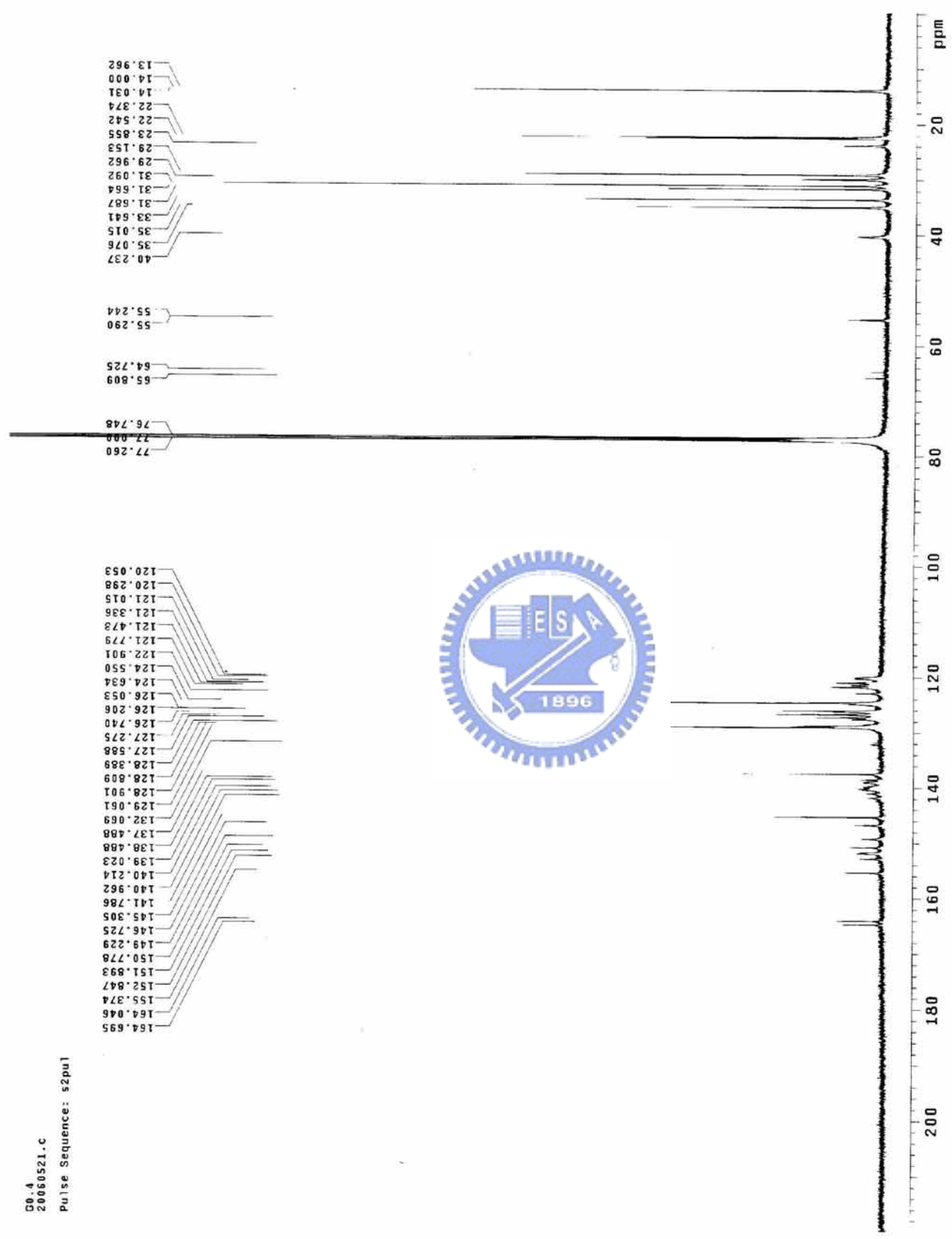


附圖 18. G0.32 的¹³C NMR 光譜圖

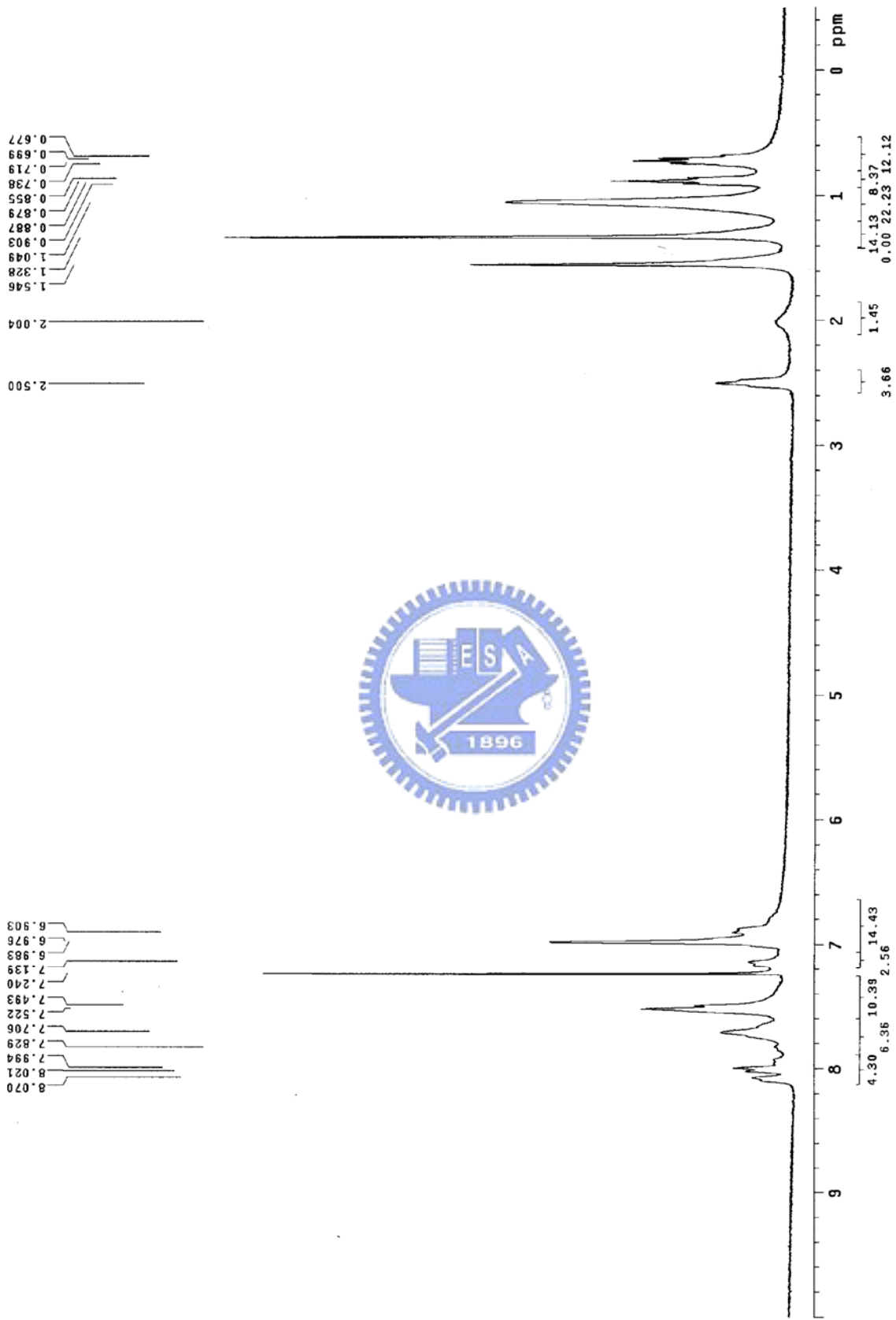


附圖 19. G0.40 的¹H NMR 光譜圖

G0.4
20060521.c
Pulse Sequence: s2pul

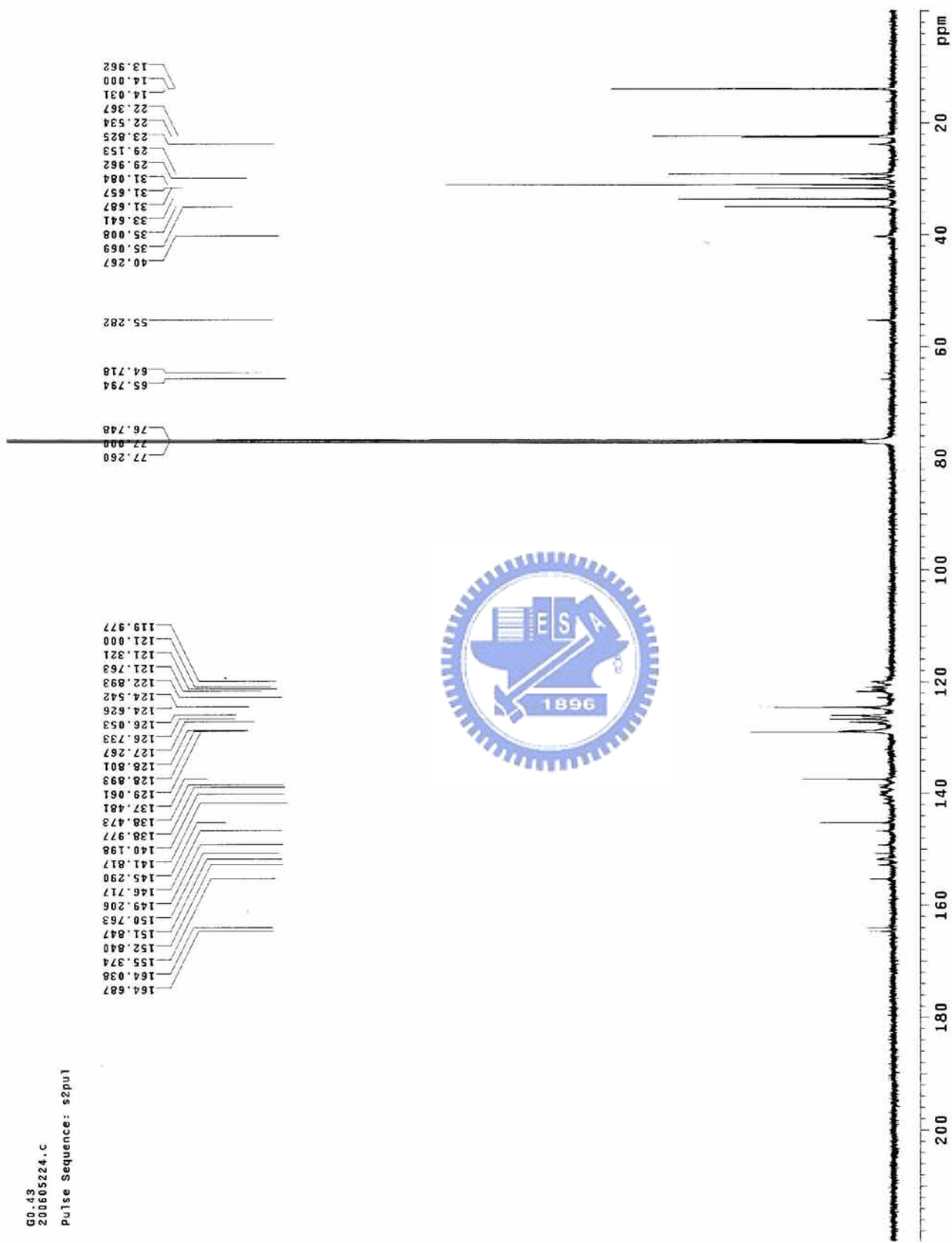


附圖 20. G0.40 的 ¹³C NMR 光譜圖

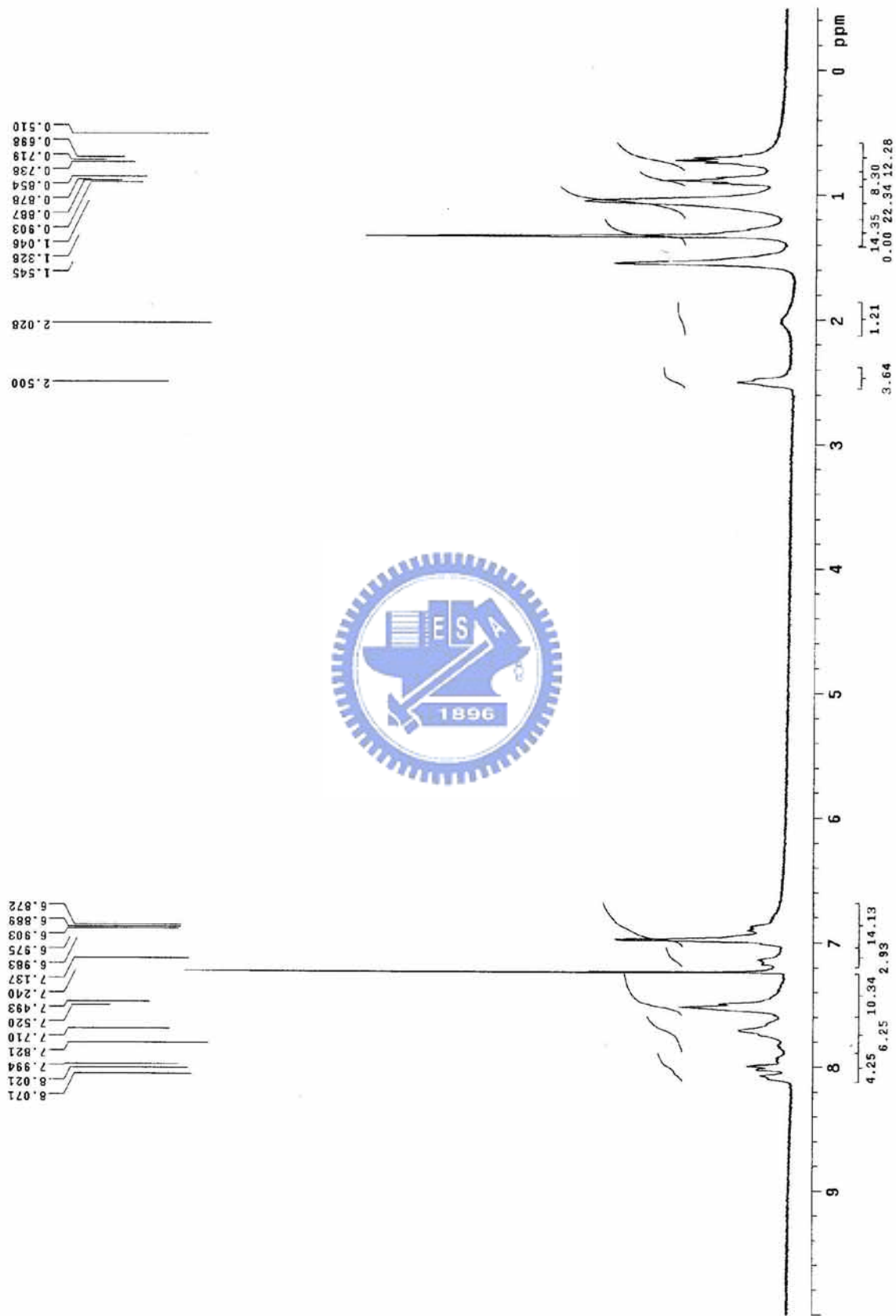


附圖 21. G0.43 的¹H NMR 光譜圖

G0_43
200605224.c
Pulse Sequence: s2put

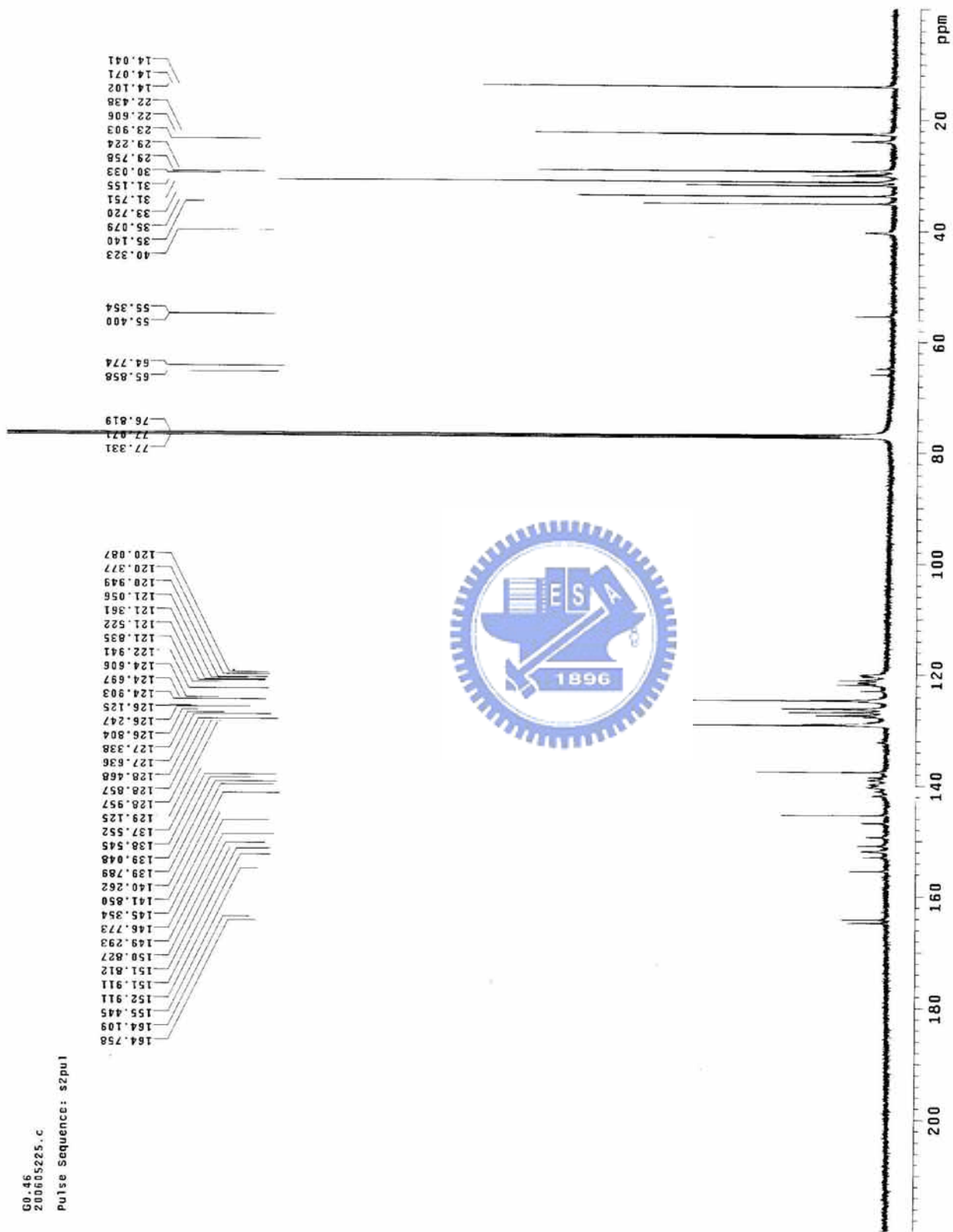


附圖 22. G0.43 的 ^{13}C NMR 光譜圖

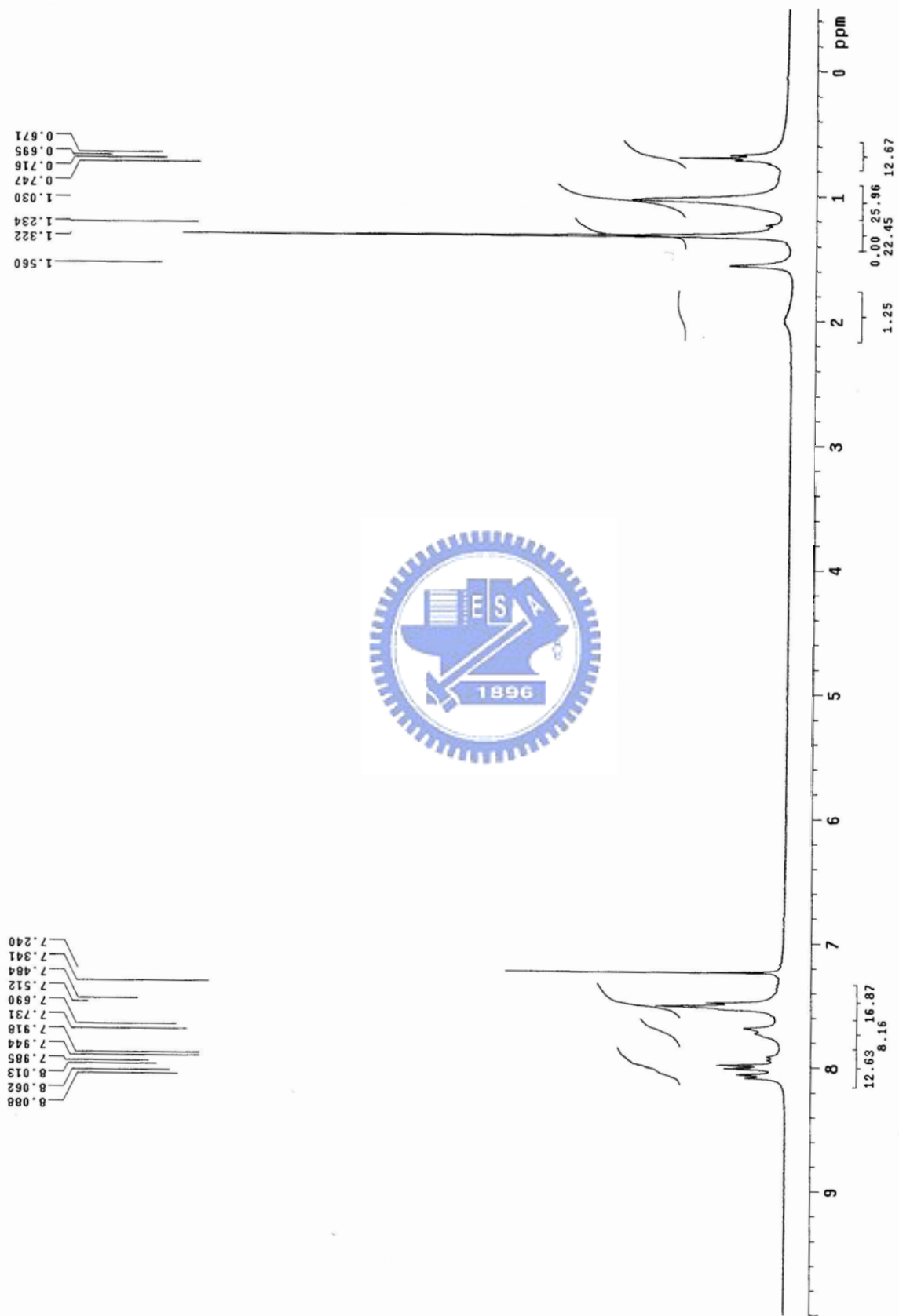


附圖 23. G0-46 的¹H NMR 光譜圖

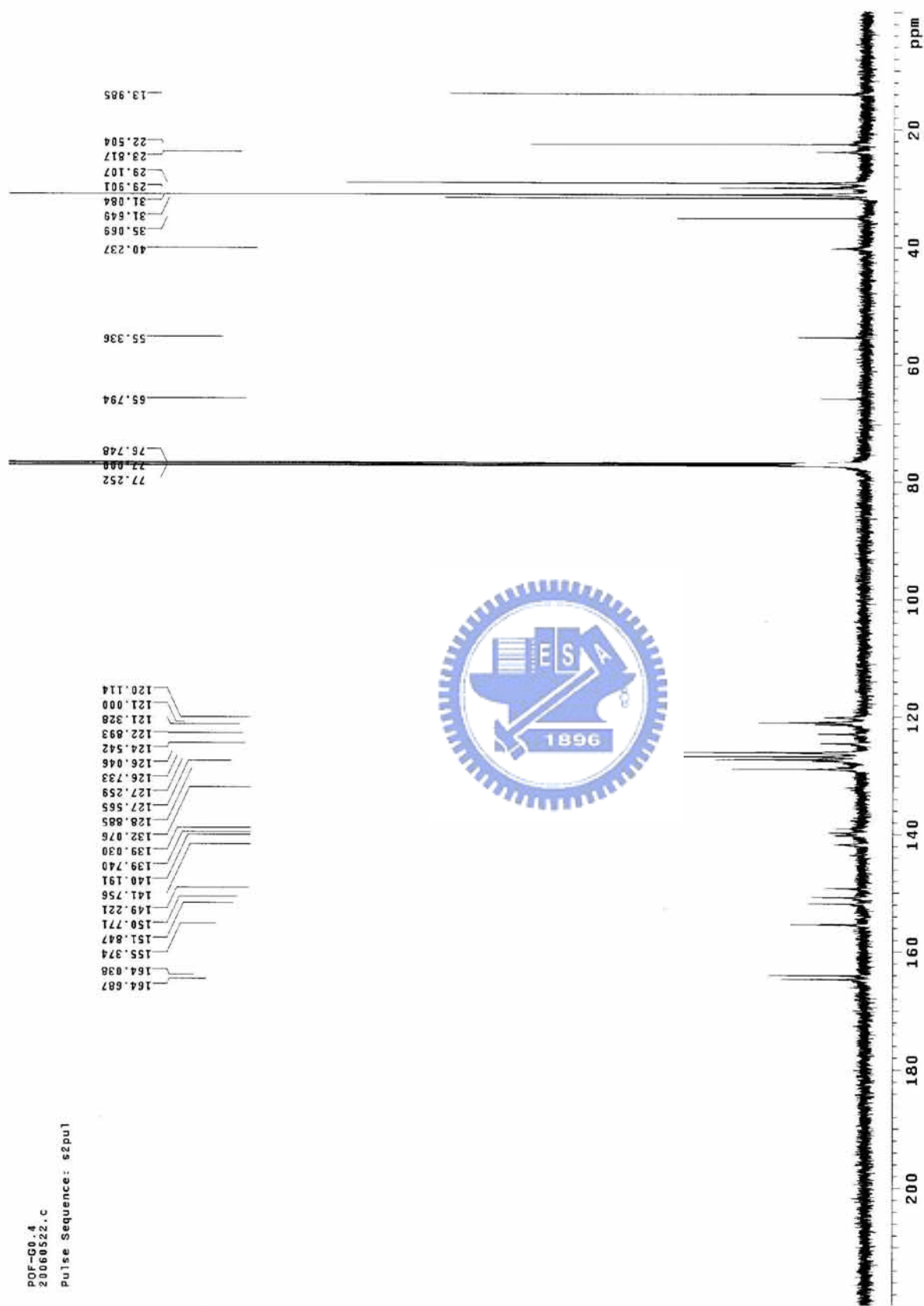
G0.46
200605225.c
Pulse Sequence: szpul



附圖 24. G0.46 的 ^{13}C NMR 光譜圖



附圖 25. POF-G0.40 的¹H NMR 光譜圖



附圖 26. POF-G0.40 的¹³C NMR 光譜圖