

高效率磷光聚萸材料之合成與性質研究及其元件上的應用

學生：廖崧甫

指導教授：許慶豐 博士

摘要

我們成功地將磷光金屬錯合物以化學鍵結的方式接在聚萸高分子主鏈上，合成了一系列單一成分的高分子發光二極體材料，並詳細探討其化學合成、光物理性質以及元件表現。藉由在聚萸高分子主鏈上導入具有電荷傳輸特性的側基，有效幫助電荷注入或傳輸到發光層，增加元件效率；同時也提高了高分子的熱穩定性。

本主題共分為四個章節。首先，我們將銥金屬錯合物 **Ir(dpq)₂acac** 導入高分子 **PFECzOXD** 中，合成 **COF-Ir** 系列紅光高分子。**PFECzOXD** 同時具有 carbazole (Cz)及 oxadiazole (OXD)側基，增加了電荷注入與傳輸能力，使電荷有效的在發光層中再結合而提升元件效率。在製成元件後，**COF-Ir500** 展現了良好的效率，在 3.5 mA/cm² 電流密度下，最大外部量子效率(EQE)為 1.8 %，同時最大放光效率為 1.7 cd/A。

第二、三章我們將三種銱金屬錯合物 **Os(fppz)₂(PET₂BP)₂**、**Os(fptz)₂(PET₂BP)₂** 以及 **Os(bftz)₂(PET₂BP)₂** 分別與藍光聚萸高分子 **PF-TPA-OXD** 結合，合成 **TOF-Os**、**TOF-tOs** 和 **TOF-terOs** 等三組紅色磷光高分子。**PF-TPA-OXD** 含有具電洞傳輸能力的

triphenylamine (TPA)及具電子傳輸能力的 oxadiazole (OXD)二個側基，可以增進電荷注入及傳輸，使這一系列含鐵金屬錯合物的磷光聚萸材料展現極佳之元件效率。

TOF-Os100 在電流密度 2.4 mA/cm^2 時得到最大外部量子效率 (EQE)為 10.2 %，同時最大放光效率為 10.5 cd/A；**TOF-tOs150** 在電流密度 3.5 mA/cm^2 時得到最大外部量子效率(EQE)為 11.1 %，最大放光效率為 11.2 cd/A；**TOF-terOs150** 在電流密度 3.5 mA/cm^2 時得到最大外部量子效率(EQE)為 15.4 %，最大放光效率為 23.0 cd/A，是目前效率最高的紅色磷光高分子。

最後一部分，我們合成了同時具有螢光及磷光混成放射的高效率單一白光高分子材料 **TOF-BT-terOs**。該材料是以聚萸高分子 **PF-TPA-OXD** 作為主發光體提供藍光；主鏈上導入客發光體綠色螢光分子 **benzothiadiazole (BT)**以及紅色磷光分子 **Os(bftz)₂(PEt₂BP)₂** 共聚組成白光高分子，其中 **TOF-BT01-terOs02** 藉由 **benzothiadiazole (BT)**及 **Os(bpftz)₂(PPhEt₂)₂** 的含量調整，而達到涵蓋可見光區域的白光放射。其最佳的元件表現在電流密度 3.4 mA/cm^2 下，最大外部量子效率(EQE)為 4.9 %；最大放光效率為 9.3 cd/A；最大亮度 7400 cd/m²；並且在操作電壓 9 V 的驅使下，其 CIE 座標為(0.37, 0.30)相當接近標準白光(0.33, 0.33)的位置。

Synthesis and Characterization of Highly Efficient Electrophosphorescent Polyfluorenes and their Applications in Electroluminescent Devices

Student : Song-Fu, Liao

Advisor : Dr. Ching-Fong, Shu

Abstract

Highly efficient phosphorescent polymers are realized by covalently attaching red phosphors into the backbone of polyfluorene in different molar content.

In this report, the synthetic routes and characteristics of these resulting copolymers are discussed in detail. The presence of charge-transporting pendants improves carrier injection and transport so that these copolymers perform an outstanding device efficiency and good thermal stability

In the first part, we have developed red-emitting polymer (**COF-Ir**) through the incorporation of **Ir(dpq)₂acac** moieties into the backbone of a polyfluorene, which contains hole-transporting carbazole (Cz) and electron-transporting oxadiazole (OXD) pendant groups to improve the charge injection and balance charge recombination. Among these copolymers, **COF-Ir500** shows the best device performance which reached a maximum external quantum efficiency of 1.8 % and the maximum luminescence efficiency of 1.7 cd/A at the current density of 3.5 mA/cm².

Secondly, we synthesized three types of phosphorescent copolymers

(**TOF-Os**, **TOF-tOs**, and **TOF-terOs**) by chemically doping different Os complex (**Os(fppz)₂(PEt₂BP)₂** , **Os(fptz)₂(PEt₂BP)₂** and **Os(bftz)₂(PEt₂BP)₂** into the polyfluorene, which contains hole-transporting triphenylamine (TPA) and electron-transporting oxadiazole (OXD) pendant groups. We found that the device based on **TOF-Os100** shows the best performance with the maximum external quantum efficiency of 10.2 % and the maximum luminescence efficiency of 10.5 cd/A at the current density of 2.4 mA/cm² ; **TOF-tOs150** shows a maximum external quantum efficiency of 11.1 % and the maximum luminescence efficiency of 11.2 cd/A at the current density of 3.5 mA/cm² ; **TOF-terOs150** reaches a maximum external quantum efficiency of 15.4 % and the maximum luminescence efficiency of 23.0 cd/A at the current density of 3.5 mA/cm².

In the last topic, we demonstrate a strategy to generate an efficient white-light emission through fluorescence and phosphorescence hybrid emission from a single polymer (**TOF-BT-terOs**). Polyfluorene is served as the blue-emission component; **benzothiadiazole (BT)** and the osmium complex **Os(bftz)₂(PEt₂BP)₂** are served as green- and red-emissive chromophores. By adjusting the feed ratio of **benzothiadiazole (BT)** and **Os(bftz)₂(PEt₂BP)₂**, the white-light emission covering entire visible region was achieved. **TOF-BT01-terOs02** shows a maximum external quantum efficiency of 4.9 % ; the maximum luminous efficiency of 9.3 cd/A at the current density of 3.4 mA/cm² and the maximum luminance of 7400 cd/m² with the CIE coordinates of (0.37, 0.30) at 9 V.

謝誌

博愛校區的蟬聲在六月的早晨中顯得精神奕奕，二年的碩士班生活在夏天開始也在夏天結束，若不曾去留意，這些日子快的就彷彿是隔夜一般。還記得從恩師許慶豐教授手中接下那本全新的實驗紀錄簿開始，忙碌的研究生生活就在實驗紀錄簿中一字一字地記下來了。

非常感謝 許慶豐教授這些年的教導，他不僅是一位智識豐富的學者更是一位富有教育熱誠的老師。他總是以嚴謹審慎的態度與我們探討研究工作上的每一個細節，更不厭其煩地教導我們在材料化學領域該具備的知識，同時也訓練我們解決問題的能力。他永遠在意的，是我們在實驗工作場合的安全，關心我們工作環境；提醒我們要從工作中得到收穫；鼓勵我們不要懼怕實驗失敗所帶來的挫折，而去體會克服重重困難後所獲得的成就感……。老師又是一個相當感性的人，記得他曾經帶我們到南寮海邊看夕陽，輕鬆地和我們聊些跟研究工作無關的生活經驗。我想，除了老師的知識外，我所得到的最大收穫該是從他身上學得的處世智慧。非常謝謝您，老師。

在此，我也要感謝口試委員 季昫教授及 徐秀福教授費心審查我的論文，並給予建議和指導，使這本論文的內容更加的完善。同時感謝清華大學化學所張昇原學長提供鉞金屬錯合物單體，使我的研究工作完整而豐富。

感謝交大貴儀中心張秋景小姐、李蘊明小姐；清大貴儀中心林淑琪小姐、張文峰先生；中興大學貴儀中心許麗梅小姐以及台大貴儀中心陸靖蔚小姐細心檢測我的樣品，研究工作才能夠如期完成。

在實驗室奮鬥的這些日子，我要感謝實驗室的芳奕學長、大乘學長、冷汗學長、阿川學長、阿魯咪學姊、志翔學長、芳銘學長、振豪學長以及 A. K. Dixit 博士和龔亮仁博士。有你們的指導，開啟了我對合成的認識及興趣，也謝謝你們對我的包容。同時也要感謝陳奎百博士、張智為學長、林亞玄學長以及何敏碩學長在實驗以及儀器上的支援。

冷汗學長，謝謝你從我碩一開始便帶領我做實驗，總是很有耐心地陪我討論實驗、期刊，並給予我建議，一直到本論文修改及完成。更要謝謝你常常開車帶我們到處吃好料、還有去大聯盟打棒球。也要謝謝阿川學長在離開實驗室後常常回來看我們順便借藥品，特別懷念有你在日子，因為我總是可以與你產生奇怪的共鳴。感謝我的好同學桓綺和書伊。難忘和桓綺一起做實驗、聽廣播電台時，我們認真討論主持人和聽眾的心情故事，然後訴說彼此的感想，增進了彼此的了解。而和書伊一起上課修學分的日子也常常讓我感到懷念，雖然妳不常在我們身邊，433 室也一直都有三個座位，我們永遠珍惜相處的日子。希望桓綺能夠找到一個好的男朋友(老公)過著幸福快樂的生活，書伊也是。感謝好學弟阿昆、好學妹吟諺，有你們分擔實驗室的工作，學長姊做起事來事半功倍，祝福你們未來的研究工作都能順順利利。

還要感謝士宗、鈺評、霆琪、淑嫩學姊、凱傑學長，有你們陪伴的休息室才

會充滿歡樂笑語。謝謝怡碩、錫元、培真、阿茂、阿吉、小珊珊、淑芬、嘉芳、逸豐還有季勳和其他好朋友。尤其是怡碩、錫元和培真，跟你們在一起的時候總是可以自由自在的說說心裡話，雖然多半是抱怨吐苦水，然而因為彼此的信任，我們才能無話不說無所不談。謝謝怡碩常騎車載我兜風、吃遍新竹小吃還有一起漂流到南寮看海；錫元命比較苦一點，那就吃滷味釋放壓力吧！祝福你，希望以後能再一起練太極拳；至於培真，妳是最隨和的了，珍惜妳的好人緣，願妳的努力為妳帶來永遠的快樂滿足。

陪我度過漫漫長夜的前後任室友，資訊科學所的任烽和生命科學所的秉熹，和你們同居的日子一起打電動、看電影、吃宵夜，真是無比快樂，多虧有你們的照顧，讓寢室特別的溫暖。在異鄉的日子裡，你們就是我最珍貴的家人。

謝謝北工同學阿寶、五十號和笨小孩常常約我在台北見面玩樂，在我最需要你們的時候，你們總是會出現在我身邊，讓我不曾感到寂寞。雖然我明白如果橋牌對家是我的話，你們都會感到很苦惱。還有以君，希望妳能再快樂點，自由自在的，要相信、要抱著希望，總有一天幸福將會來臨。至於讓我深深懷念的其他五專同學們，謝謝你們一路情義相挺，我們將會一起成長到最後，連阿聞的份也一起努力吧！

藉此機會，我要特別感謝乾媽 陳淑賢女士對我的愛護，您給予我的幫助讓我一路求學都沒有後顧之憂，我一定會更努力來報答您的栽培之恩。

最後，我要感謝我的父親 廖金波先生和母親 鐘明花女士，謝謝您們開明、信任兒女的教育方式，我們幾個兄妹才能擁有自由自在的求學過程。您們所教導我的，是我這一生最有益、最受用的，您們讓我明白知識不等同於智慧，要讓自己的心時時刻刻光明開朗，謝謝您們對我的鼓勵，建立了我的人生觀，我將更努力來回報您們，永遠陪在您們身邊。大哥偉翔和小妹珮名對我的關心也從來不曾停歇，在新竹求學的日子，謝謝你們照顧家裡。

謝謝有緣相聚的師長、同學和朋友們，我從你們身上得到的太多，給的卻不夠，希望你們談起我的時候，能為我說一些好話，謝謝你們的包容和體諒。

幸好我的實驗紀錄簿沒有留下太多空白，寫到了最後一頁，然後闔上滿滿的回憶。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
謝誌	v
目錄	vii
圖目錄	ix
附圖目錄	xiii
表目錄	xiv
主鏈含鐵或鈹金屬錯合物的高效率磷光聚萸材料之合成與性質研究	1
第一節 緒論	1
1-1. 前言	1
1-2. 磷光發光原理	1
1-3. 電激發磷光發光機制	2
1-4. 化學混摻高分子磷光材料之發展	3
1-5. 磷光分子與高分子主發光體化學混摻之材料	4
1-6. 總結	7
參考文獻	11
第一章	13
主鏈含鈹金屬錯合物的高效率紅色磷光聚萸材料之合成與性質研究	13
第一節 緒論	13
1-1. 前言及研究動機	13
第二節 實驗	15
2-1. 藥品	15
2-2. 合成部份	17
第三節 結果與討論	28
3-1. 合成部分	28
3-1-1. 單體合成	28
3-1-2. 高分子合成	30
3-2. 性質測量	34
3-2-1. 聚合物分子量(GPC)	34
3-2-2. 熱穩定性(TGA & DSC)	34
3-2-3. 溶解度測試(Solubility)	38
3-2-4. 感應耦合電將質譜分析(ICP-MS)	39
3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)	40
3-2-6. 量子效率測量(Quantum Yield)	47
3-2-7. 電化學實驗(CV)	48
3-2-8. 元件電激發光性質(EL)	52

3-2-9. 薄膜相(Film Morphology).....	61
第四節 結論.....	62
參考文獻.....	63
第二章	65
主鏈含鐵金屬錯合物的高效率紅色磷光聚萸材料之合成與性質研究Part I.....	65
第一節 緒論.....	65
1-1. 前言及研究動機	65
第二節 實驗.....	67
2-1. 藥品	67
2-2. 合成部份	69
第三節 結果與討論.....	76
3-1. 合成部分	76
3-1-1. 單體合成.....	76
3-1-2. 高分子合成.....	77
3-2. 性質測量	81
3-2-1. 聚合物分子量(GPC)	81
3-2-2. 熱穩定性(TGA & DSC)	81
3-2-3. 溶解度測試.....	85
3-2-4. 感應耦合電漿質譜分析(ICP-MS).....	86
3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)	87
3-2-6. 量子效率測量(Quantum Yield).....	93
3-2-7. 電化學實驗(CV).....	94
3-2-8. 元件電激發光性質(EL)	99
3-2-9. 薄膜相(Film Morphology).....	107
第四節 結論.....	109
參考文獻.....	110
第三章	112
主鏈含鐵金屬錯合物的高效率紅色磷光聚萸材料之合成與性質研究Part II	112
第一節 緒論.....	112
1-1. 前言及研究動機	112
第二節 實驗.....	114
2-1. 藥品	114
2-2. 合成部份	116
第三節 結果與討論.....	127
3-1. 合成部分	127
3-1-1. 單體合成.....	127
3-1-2. 高分子合成.....	128
3-2. 性質測量	132

3-2-1. 聚合物分子量(GPC)	132
3-2-2. 熱穩定性(TGA & DSC)	132
3-2-3. 溶解度測試.....	139
3-2-4. 感應耦合電漿質譜分析(ICP-MS).....	140
3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)	140
3-2-6. 量子效率測量(Quantum Yield).....	149
3-2-7. 電化學實驗(CV).....	150
3-2-8. 元件電激發光性質(EL)	157
3-2-9. 薄膜相(Film Morphology).....	170
第四節 結論.....	172
第四章	176
高效率螢光與磷光混成之單一白光高分子材料之合成與性質研究	176
第一節 緒論.....	176
1-1. 前言及研究動機	176
第二節 實驗.....	180
2-1. 藥品	180
2-2. 合成部份	182
第三節 結果與討論.....	186
3-1. 合成部分	186
3-1-1. 單體合成.....	186
3-1-2. 高分子合成.....	186
3-2. 性質測量	190
3-2-1. 聚合物分子量 (GPC)	190
3-2-2. 熱穩定性 (TGA & DSC)	190
3-2-3. 溶解度測試.....	193
3-2-4. 感應耦合電漿質譜分析(ICP-MS).....	193
3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)	194
3-2-6. 量子效率測量(Quantum Yield).....	198
3-2-7. 電化學實驗(CV).....	199
3-2-8. 元件電激發光性質(EL)	203
第四節 結論.....	211
參考文獻.....	212

圖目錄

圖A-1. POF及PVK之化學結構.....	4
圖A-2. Lee發表之綠色磷光高分子之化學結構	4
圖A-3. Tokito發表之不同光色的磷光高分子之化學結構.....	5
圖A-4. 陳壽安教授發表之不同光色的磷光高分子之化學結構	5

圖A-5. 曹鏞教授發表之紅色磷光高分子之化學結構	6
圖A-6. Sandee發表之POF共軛主鏈上含銨金屬錯合物的共聚物	6
圖A-7. 曹鏞發表之POF共軛主鏈上含銨金屬錯合物的共聚物	7
圖 1- 1. COF-Ir050 的TGA圖	36
圖 1- 2. COF-Ir100 的TGA圖	36
圖 1- 3. COF-Ir200 的TGA圖	37
圖 1- 4. COF-Ir500 的TGA圖	37
圖 1- 5. COF-Ir系列的DSC圖	38
圖 1- 6. Ir(dpq) ₂ acac於THF中的吸收及PFECzOXD在film狀態下的放射 疊圖	43
圖 1- 7. PFECzOXD、COF-Ir、POF在film狀態下吸收以及放射的疊圖	45
圖 1- 8. PFECzOXD、COF-Ir、POF在film狀態下之吸收疊圖	45
圖 1- 9. PFECzOXD、COF-Ir、POF在film狀態下之放射疊圖	46
圖 1- 10. COF-Ir050 之CV圖	50
圖 1- 11. COF-Ir100 之CV圖	50
圖 1- 12. COF-Ir200 之CV圖	51
圖 1- 13. COF-Ir500 之CV圖	51
圖 1- 14. COF-Ir之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖	53
圖 1- 15. COF-Ir元件之能階圖	54
圖 1- 16. COF-Ir之I-V圖	56
圖 1- 17. COF-Ir之亮度與操作電壓做圖	58
圖 1- 18. COF-Ir之外部量子效率與電流密度作圖	58
圖 1- 19. COF-Ir之外部發光效率與電流密度作圖	59
圖 1- 20. COF-Ir之power efficiency與電流密度作圖	59
圖 1- 21. COF-Ir500 之AFM圖	61
圖 2- 1. TOF-Os050 的TGA圖	83
圖 2- 2. TOF-Os075 的TGA圖	83
圖 2- 3. TOF-Os100 的TGA圖	84
圖 2- 4. TOF-Os130 的TGA圖	84
圖 2- 5. TOF-Os系列的DSC圖	85
圖 2- 6. Os(fppz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 於CH ₂ Cl ₂ 中的吸收與放射及PF-TPA-OXD在 film狀態下的疊圖	89
圖 2- 7. PF-TPA-OXD、TOF-Os、POF在solution狀態下吸收以及放射的 疊圖	91
圖 2- 8. PF-TPA-OXD、TOF-Os、POF在film狀態下之吸收疊圖	91

圖 2- 9. PF-TPA-OXD、TOF-Os、POF在film狀態之放射疊圖	92
圖 2- 10. Os(fppz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 之CV圖	95
圖 2- 11. TOF-Os050之CV圖	97
圖 2- 12. TOF-Os075之CV圖	97
圖 2- 13. TOF-Os100之CV圖	98
圖 2- 14. TOF-Os130之CV圖	98
圖 2- 15. TOF-OS之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖	100
圖 2- 16. TOF-Os元件之能階圖	101
圖 2- 17. TOF-Os之I-V圖	102
圖 2- 18. TOF-Os之亮度與操作電壓作圖	104
圖 2- 19. TOF-Os之外部量子效率與電流密度作圖	105
圖 2- 20. TOF-Os之發光效率與電流密度作圖	105
圖 2- 21. TOF-Os之Power efficiency與電流密度作圖	106
圖 2- 22. TOF-Os130之AFM圖	108
圖 3- 1. TOF-taOs050的TGA圖	135
圖 3- 2. TOF-taOs100的TGA圖	135
圖 3- 3. TOF-taOs150的TGA圖	136
圖 3- 4. TOF-taOs系列的DSC圖	136
圖 3- 5. TOF-terOs050的TGA圖	137
圖 3- 6. TOF-terOs100的TGA圖	137
圖 3- 7. TOF-terOs150的TGA圖	138
圖 3- 8. TOF-terOs系列的DSC圖	138
圖 3- 9. Os(fptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 於CH ₂ Cl ₂ 中的吸收與放射及PF-TPA-OXD在 film狀態下的疊圖	143
圖 3- 10. Os(bftz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 於CH ₂ Cl ₂ 中的吸收與放射及PF-TPA-OXD在 film狀態下的疊圖	143
圖 3- 11. PF-TPA-OXD、TOF-taOs、POF在solution狀態下吸收以及放射 的疊圖	145
圖 3- 12. PF-TPA-OXD、TOF-terOs、POF在solution狀態下吸收以及放射 的疊圖	146
圖 3- 13. PF-TPA-OXD、TOF-taOs、POF在film狀態之吸收圖	146
圖 3- 14. PF-TPA-OXD、TOF-terOs、POF在film狀態下之吸收	147
圖 3- 15. PF-TPA-OXD、TOF-taOs、POF薄膜態之放射疊圖	148
圖 3- 16. PF-TPA-OXD、TOF-terOs、POF薄膜態之放射疊圖	149
圖 3- 17. Os(fptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 之CV圖	152
圖 3- 18. Os(bftz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ 之CV圖	152
圖 3- 19. TOF-taOs050之CV圖	154

圖 3- 20. TOF-taOs100 之CV圖.....	154
圖 3- 21. TOF-taOs150 之CV圖.....	155
圖 3- 22. TOF-terOs050 之CV圖.....	155
圖 3- 23. TOF-terOs100 之CV圖.....	156
圖 3- 24. TOF-terOs150 之CV圖.....	156
圖 3- 25. TOF-taOs之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖.....	158
圖 3- 26. TOF-terOs之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖.....	159
圖 3- 27. TOF-taOs元件之能階圖.....	160
圖 3- 28. TOF-terOs元件之能階圖.....	160
圖 3- 29. TOF-taOs之I-V圖.....	162
圖 3- 30. TOF-terOs之I-V圖.....	162
圖 3- 31. TOF-taOs之亮度與操作電壓作圖.....	165
圖 3- 32. TOF-terOs之亮度與操作電壓作圖.....	165
圖 3- 33. TOF-taOs之外部量子效率與電流密度作圖.....	166
圖 3- 34. TOF-terOs之外部量子效率與電流密度作圖.....	166
圖 3- 35. TOF-taOs之發光效率與電流密度作圖.....	167
圖 3- 36. TOF-terOs之發光效率與電流密度作圖.....	167
圖 3- 37. TOF-taOs之Power efficiency與電流密度作圖.....	168
圖 3- 38. TOF-terOs之Power efficiency與電流密度作圖.....	168
圖 3- 39. TOF-taOs150 之AFM圖.....	171
圖 3- 40. TOF-terOs150 之AFM圖.....	171
圖 4- 1. TOF-BT01-terOs02 的TGA圖.....	191
圖 4- 2. TOF-BT02-terOs04 的TGA圖.....	192
圖 4- 3. TOF-BT-terOs系列高分子的DSC疊圖.....	192
圖 4- 4. POF、PF-TPA-OXD、TOF-BT-terOs系列高分子在solution狀態下 吸收以及放射的疊圖.....	196
圖 4- 5. POF、PF-TPA-OXD、TOF-BT-terOs系列高分子在film狀態之吸 收圖.....	196
圖 4- 6. POF、PF-TPA-OXD、TOF-BT-terOs系列高分子在film狀態之放 射圖.....	197
圖 4- 7. TOF-BT-terOs系列高分子元件之能階圖.....	201
圖 4- 8. 高分子TOF-BT01-terOs02 之CV圖.....	201
圖 4- 9. 高分子TOF-BT02-terOs04 之CV圖.....	202
圖 4- 10. TOF-BT-terOs系列高分子之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL) 圖譜.....	204
圖 4- 11. TOF-BT01-terOs02 不同操作電壓下的電機發光(EL)圖譜.....	206
圖 4- 12. TOF-BT-terOs系列高分子之I-V圖.....	207

圖 4- 13. TOF-BT-terOs系列高分子之亮度與操作電壓作圖.....	207
圖 4- 14. TOF-BT-terOs系列高分子之亮度與電流密度作圖.....	208
圖 4- 15. TOF-BT-terOs系列高分子之外部量子效率與電流密度圖.....	208
圖 4- 16. TOF-BT-terOs系列高分子之發光效率與電流密度作圖.....	209
圖 4- 17. TOF-BT-terOs系列高分子Power efficiency電流密度圖.....	209

附圖目錄

附圖 1. 化合物 A1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	214
附圖 2. 化合物 A1 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	215
附圖 3. 化合物 A1 的 HRMS 圖譜.....	216
附圖 4. 化合物 A3 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	217
附圖 5. 化合物 A3 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	218
附圖 6. 化合物 A3 的 DEPT 光譜圖.....	219
附圖 7. 化合物 A3 的 HRMS 圖譜.....	220
附圖 8. 高分子 COF-Ir050 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	221
附圖 9. 高分子 COF-Ir050 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	222
附圖 10. 高分子 COF-Ir100 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	223
附圖 11. 高分子 COF-Ir100 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	224
附圖 12. 高分子 COF-Ir200 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	225
附圖 13. 高分子 COF-Ir200 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	226
附圖 14. 高分子 COF-Ir500 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	227
附圖 15. 高分子 COF-Ir500 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	228
附圖 16. 高分子 TOF-Os050 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	229
附圖 17. 高分子 TOF-Os050 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	230
附圖 18. 高分子 TOF-Os075 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	231
附圖 19. 高分子 TOF-Os075 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	232
附圖 20. 高分子 TOF-Os100 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	233
附圖 21. 高分子 TOF-Os100 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	234
附圖 22. 高分子 TOF-Os130 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	235
附圖 23. 高分子 TOF-Os130 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	236
附圖 24. 高分子 TOF-taOs050 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	237
附圖 25. 高分子 TOF-taOs050 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	238
附圖 26. 高分子 TOF-taOs100 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	239
附圖 27. 高分子 TOF-taOs100 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	240
附圖 28. 高分子 TOF-taOs150 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	241
附圖 29. 高分子 TOF-taOs150 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	242
附圖 30. 高分子 TOF-terOs050 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	243
附圖 31. 高分子 TOF-terOs050 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	244

附圖 32. 高分子 TOF-terOs100 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	245
附圖 33. 高分子 TOF-terOs100 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	246
附圖 34. 高分子 TOF-terOs150 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	247
附圖 35. 高分子 TOF-terOs150 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	248
附圖 36. 高分子 TOF-BT01-terOs02 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	249
附圖 37. 高分子 TOF-BT01-terOs02 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	250
附圖 38. 高分子 TOF-BT02-terOs04 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	251
附圖 39. 高分子 TOF-BT02-terOs04 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖.....	252

表目錄

表 1- 1. COF-Ir系列之分子量	34
表 1- 2. COF-Ir系列之DSC與TGA的數據分析	35
表 1- 3. COF-Ir系列之溶解度測試	38
表 1- 4. COF-Ir系列之Ir含量百分比.....	40
表 1- 5. COF-Ir系列之UV-vis吸收與PL放射測量表	42
表 1- 6. COF-Ir系列高分子之量子效率	48
表 1- 7. CV的測量值與換算後之能階.....	49
表 1- 8. COF-Ir系列高分子之元件表現比較	60
表 2- 1. TOF-Os系列高分子之分子量	81
表 2- 2. TOF-Os系列之DSC與TGA的數據分析	82
表 2- 3. TOF-Os系列之溶解度測試.....	86
表 2- 4. TOF-Os系列之Os含量百分比	87
表 2- 5. TOF-Os系列之UV-Vis吸收與PL放射測量表	88
表 2- 6. TOF-Os系列高分子之量子效率	94
表 2- 7. CV的測量值與換算後之能階.....	95
表 2- 8. TOF-Os系列高分子之元件表現比較	107
表 3- 1. TOF-taOs及TOF-terOs系列高分子之分子量.....	132
表 3- 2. TOF-taOs系列之DSC與TGA的數據分析	134
表 3- 3. TOF-terOs系列之DSC與TGA的數據分析.....	134
表 3- 4. TOF-taOs以及TOF-terOs系列之溶解度測試.....	139
表 3- 5. TOF-taOs以及TOF-terOs系列之Os含量百分比	140
表 3- 6. TOF-taOs及TOF-terOs之UV-Vis吸收與PL放射測量表.....	142
表 3- 7. TOF-taOs及TOF-terOs系列高分子之量子效率.....	150
表 3- 8. CV的測量值與換算後之能階.....	151
表 3- 9. TOF-taOs系列高分子之元件表現比較.....	169
表 3- 10. TOF-terOs系列高分子之元件表現比較.....	169

表 4- 1. TOF-BT-terOs 系列高分子之分子量.....	190
表 4- 2. TOF-BT-terOs 系列高分子之 DSC 與 TGA 的數據分析.....	191
表 4- 3. TOF-BT-terOs 系列高分子之溶解度測試.....	193
表 4- 4. TOF-BT-terOs 系列高分子之 Os 含量百分比	194
表 4- 5. TOF-BT-terOs 系列高分子之 UV-Vis 吸收與 PL 放射表.....	195
表 4- 6. TOF-BT-terOs 系列高分子之量子效率.....	199
表 4- 7. CV 的測量值與換算後之能階.....	200
表 4- 8. TOF-BT-terOs 系列高分子之元件表現比較.....	210





主鏈含鐵或銨金屬錯合物的高效率磷光聚萸材料之合成與性質研究

第一節 緒論

1-1. 前言

近年，有機發光二極體(organic light-emitting diodes, OLED)在平面顯示器上的應用，因材料設計及元件製程的快速發展而受到各界廣泛注意。然而，在元件的製程上，小分子有機發光二極體材料必須以蒸鍍的方式鍍在元件基板上，其缺點為過程較複雜且需要耗費較高成本。1990年英國劍橋大學的 J. Burroughes 及 Richard Friend¹ 成功的開發出將共軛高分子 PPV (poly-p-phenylene vinylene) 應用在 OLED 上，於是高分子發光二極體材料(polymer light-emitting diodes, PLED)便應運而生。高分子材料由於成膜性良好，可使用旋轉塗佈 (spin coating)、噴墨印刷 (ink-jet printing) 等方式製成元件，已引起廣泛的研究興趣。近年共軛高分子在光電產業的應用如太陽能電池、有機薄膜電晶體、高分子晶體等研究也陸續展開。

1-2. 磷光發光原理

有機電激發光是利用電子與電洞再結合所產生的激子(exciton)，擴散到發光層中激發材料而發光。其中，會有四分之一形成單重態激子，四分之三形成三重態激子。若在單重態經輻射緩解回到基態所放

的光為螢光(fluorescence)，三重態經輻射緩解回到基態所放的光為磷光(phosphorescence)。螢光材料由於只利用到單重態的能量，因此能量使用率只達 25%，磷光材料則高達 75%。磷光材料通常都是由重金屬原子(heavy atom)所組成的錯合物，可利用重原子效應強烈的 spin-orbital coupling 造成單重態及三重態能階混成，並藉由 intersystem crossing 將能量由單重態轉移至三重態，再由三重態有效率的以光的形式釋出能量。因此，利用正確的元件搭配有效讓內部能量使用率可達 100 %²。

1-3. 電激發磷光發光機制

目前有機發光二極體元件中的發光層，幾乎都使用主客發光體系統的結構³，即是在主發光體材料中摻雜客發光體材料，能量由較大的主發光體材料傳遞給客發光體材料來發光，所以元件的光色可由選擇不同的客發光體材料來調控，並提升元件的效率。

主、客發光體之間的能量傳遞，主要分為庫倫引力形式的 Förster 能量轉移以及電子交換形式的 Dexter 能量轉移兩種⁴。Förster 能量轉移是藉由較長距離的偶極-偶極感應的方式來傳遞能量，如果主發光體的放射與客發光體的吸收有相當程度的重疊，則主客發光體之間將產生快速且不放光的能量轉移機制。而 Dexter 能量轉移機制則是透過主、客發光體間電子的交換，而達到能量傳遞的目的。由於電子傳

遞的過程須符合自旋量子數守恆，因此只發生在單重態對單重態和三重態對三重態間的能量轉移，也因為此機制只與較鄰近的分子有作用，因此此程序是較緩慢的。

電激發光元件的操作機制中，除了藉由主發光體轉移到客發光體的方式外，也可能經由電荷捕捉(charge trapping)⁵的方式來激發客發光體。此機制會發生在當客發光體混摻在能隙較大的主發光體中，且客發光體的 HOMO 與 LUMO 能階能被包含在主發光體的 HOMO/LUMO 能階內。尤其當主發光體的能隙過大時，電子與電洞不易注入到主發光體，而容易直接注入客發光體上進行再結合使得客發光體放光。

1-4. 化學混摻高分子磷光材料之發展

就發展上，物理性混摻已廣泛的被利用。雖然，將小分子磷光材料以物理混摻的方式摻雜在聚合物材料中，可得到不錯的元件表現，但仍存在一些缺點，例如在混摻的濃度極低的情況之下，也可能會因為主客發光體間之相分離導致磷光小分子堆疊造成 triplet-triplet annihilation⁶，而使效率降低。此外，物理性混摻元件的製程也較為繁瑣、複雜。這些因素皆顯示物理性混摻元件之不穩定性。為了解決這些問題，便發展將磷光分子直接以共價鍵鍵結在聚合物鏈上，進行化學混摻而形成單一磷光高分子，不但有利於元件製作，同時也可以改

善磷光分子於物裡混摻時易造成相分離的缺點。

1-5. 磷光分子與高分子主發光體化學混摻之材料

高能隙的藍光高分子如 poly(9,9-dioctylfluorene] (**POF**) 或 poly(N-vinylcarbazole) (**PVK**)(如圖 A-1.所示)是目前最常被拿來作為磷光分子的主發光體。

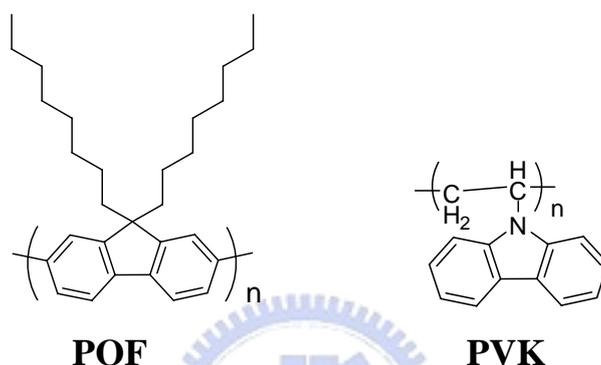


圖 A-1. POF 及 PVK 之化學結構

Lee⁷ 等人於 2003 年發表了將 Ir(ppy)₃ 用化學鍵結的方式，接在主發光體 PVK 上的綠光磷光高分子(圖 A-2.)，其最大放射波長為 512 nm，最大外部量子效率可達 4.4 %。

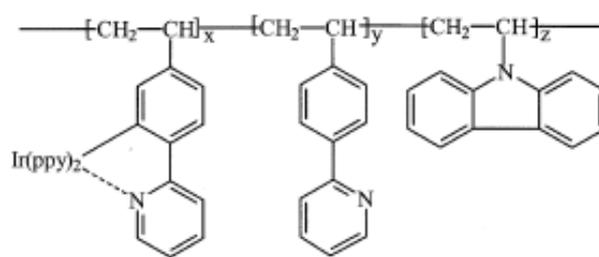


圖 A-2. Lee 發表之綠色磷光高分子之化學結構

與前例類似的作法，Tokito⁸ 分別將 Ir(btp)₂acac、Ir(ppy)₂acac、FIrpic 等金屬錯合物連接在 PVK 上，而合成出紅色、綠色及藍色的磷光高

分子(圖 A-3.)，其外部量子效率分別為 5.5 %、9 %及 3.5 %。

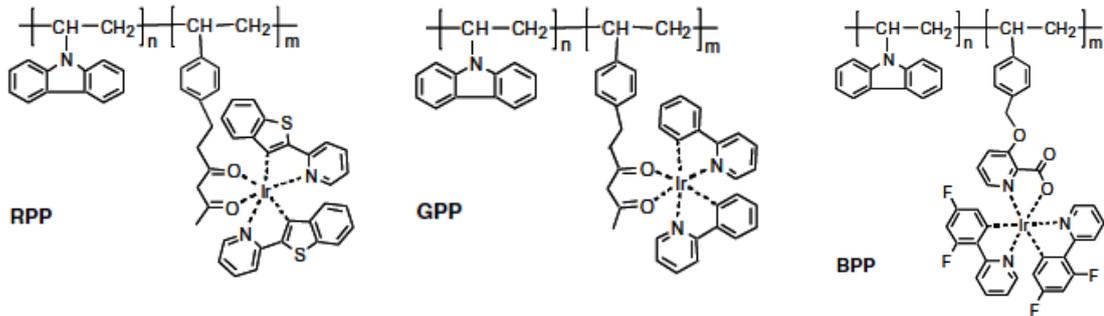


圖 A-3. Tokito 發表之不同光色的磷光高分子之化學結構

不同於前述非共軛的高分子主鏈，清華大學陳壽安教授是在主鏈共軛的 POF 側端，以長碳鏈做為橋樑，將 Ir(btp)₂acac、Ir(ppy)₂acac 及 carbazole 以不同比例同時鍵結在 POF 側鏈上而形成磷光高分子⁹(圖 A-4.)，在操作電壓 7 V 下，可得到最佳發光效率為 2.8 cd/A 的紅色磷光元件。

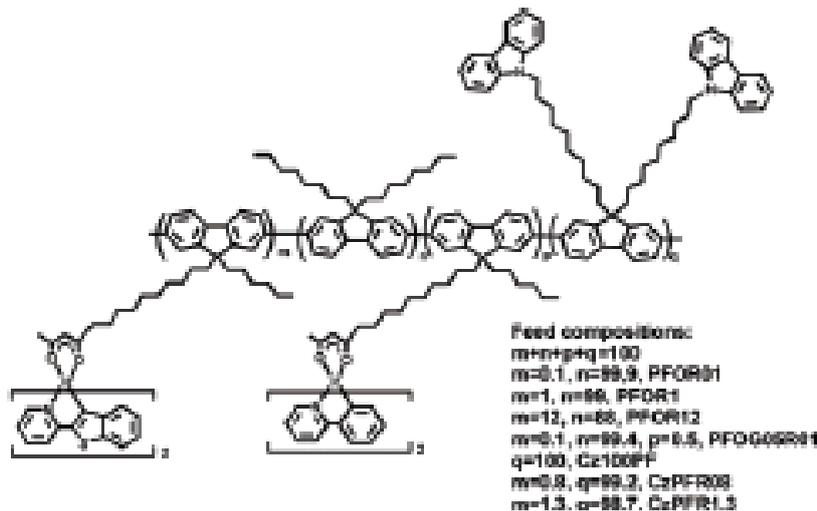


圖 A-4. 陳壽安教授發表之不同光色的磷光高分子之化學結構

在 2005 年則有曹鏞教授將 IrPiq、IrPhq、IrNapy 三種不同發紅光的磷光材料同樣以長碳鏈做為橋樑，分別接在以 carbazole 及

fluorene 為交替共聚高分子的 carbazole 單元側端¹⁰(圖 A-5.)，其中高分子 PFCzIrPiq05 有出色的元件表現，最大外部量子效率可達 4.9 %。

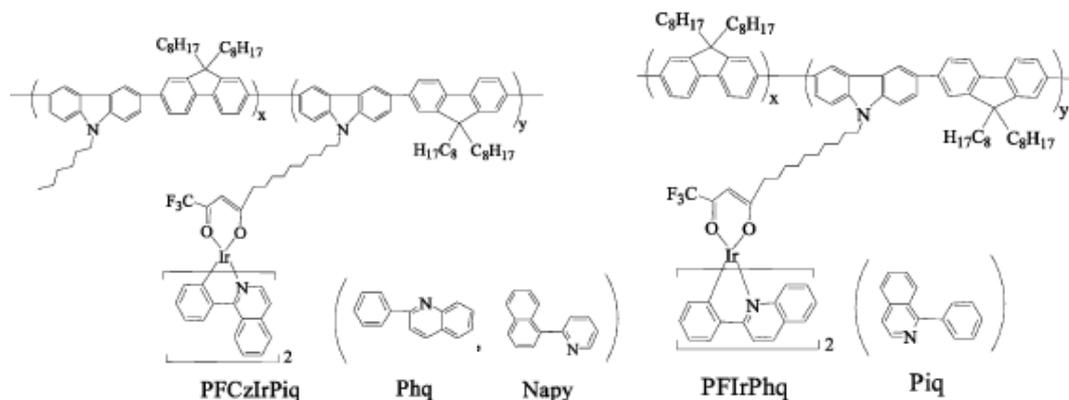


圖 A-5. 曹鏞教授發表之紅色磷光高分子之化學結構

2004 年，Sandeep 等人在二種紅色磷光錯合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 及 $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ 的配位基(ligand)上修飾 Br 基團，並以此與不同數目的 fluorene 單體進行 Suzuki coupling，形成一系列具不同數目 fluorene 單元的寡聚物或高分子(圖 A-6.)，並探討錯合物配位基接上不同數目 fluorene 後，對其共軛長度及光色的影響¹¹。

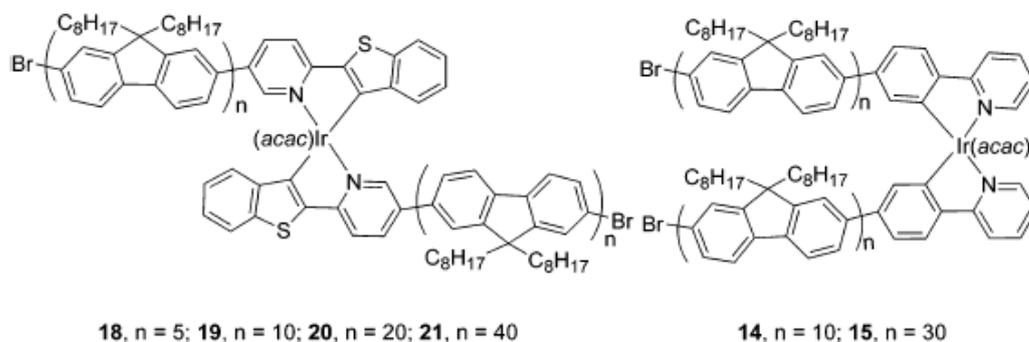


圖 A-6. Sandeep 發表之 POF 共軛主鏈上含銥金屬錯合物的共聚物

到了 2006 年曹鏞教授也發表了在聚芴(POF)共軛主鏈上分別導入 $(1\text{-npyBr})_2\text{Ir}(\text{tmd})$ 及 $(2\text{-npyBr})_2\text{Ir}(\text{tmd})$ 二種異構物單體的紅光聚芴高

分子¹²(圖 A-7.)，並探討異構物結構上的差異對其共軛長度及元件效率的影響。最佳的元件性能以主鏈導入(1-npyBr)₂Ir(tmd)之高分子 PF1-NpyIrm1 所製成的元件表現最好，在電流密度為 38 mA/cm² 時，最大外部量子效率達到 6.5 %，亮度為 926 cd/m²。

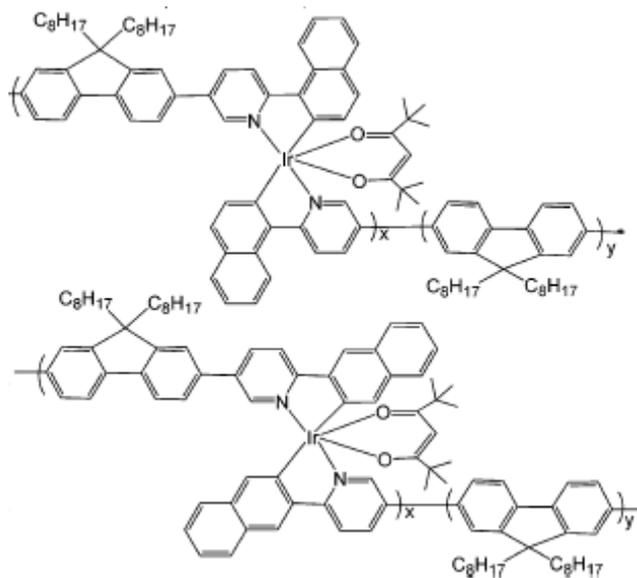


圖 A-7. 曹鏞發表之 POF 共軛主鏈上含銨金屬錯合物的共聚物

1-6. 總結

將磷光金屬錯合物以共價鍵結的方式導入高分子側鏈或主鏈中已提供了一個新的研究課題。由於主、客發光體在聚合反應時就已均勻混合，所以不會造成主客分子間相分離的情形，減少因集聚而導致 triplet-triplet annihilation⁶，使元件效率大幅提高。透過合適的主客發搭配，可以合成單一的磷光高分子材料，以簡化並改善元件的製程。

第二節 使用儀器及實驗方法

1. 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。

2. 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。清華大學貴重儀器中心的 MAT-95XL HRMS，以 EI 為游離方法。元素分析儀 (EA) 為交通大學的 HERAEUS CHN-OS RAPID 與台灣大學的 Heraeus varioIII-NCH 元素分析儀。

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。

4. 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。

5. 微量吸管 (Micropipet)

使用 GILSON 製造的 PIPETMAN P200。

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

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

實驗方法如下所述：

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

7. 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA Q500 儀器。

實驗方法如下所述：

1. 升溫速率：10 °C/min，範圍：50~750 °C。
2. 自然回至 30 °C。

8. 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。

9. 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

10. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy, PL)

使用 Hitachi F-4500 的螢光儀。

11. 循環伏特安培儀(CV)

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

12. 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。

13. 昇華設備

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

14. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 W，七賢股份有限公司。

15. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

16. 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。

17. 原子力顯微鏡 (AFM)

使用交大奈米科技中心的 Digital Instrument，MultiMode 原子力顯微鏡。實驗方法為 tapping mode。

參考文獻

1. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N. Mackey, K. D.; Friend, R. H.; Brun, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
2. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature (London)* **1998**, *395*, 151.
3. (a) Holmes, R. J.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R.; Ren, X.; Li, J.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818. (b) Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4743.
4. Narsaiah, B.; Sivaprasad, A.; Venkataratnam, R. V. *J. Fluor. Chem.* **1994**, *66*, 47.
5. (a) Suzuki, H.; Hoshino, A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 8816. (b) Uchida, M.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1680 (c) Lane, P. A.; Palilis, L. C.; O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Cadby, A. J.; Lidzey, D. G.; Campbell, A. J.; Blau, W.; Bradley, D. D. C. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235206. (d) Gong, X.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 439.
6. (a) Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967. (b) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082. (c) Chen, F.-C.; Yang, Y.; Thompson, M. E.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2308.
7. Lee, C. L.; Kang, N. G.; Cho, Y. S.; Lee, J. S.; Kim, J. J. *Opt. Mater.* **2003**, 21119.

8. Tokito, S.; Suzuki, M.; Sato, F.; Kamachi, M.; Shirane, K. *Organ. Electron.* **2003**, *4*, 105.
9. Chen, X.; Liao, J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H.-E.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636.
10. Jiang, J. X.; Jiang, C. Y.; Yang, W.; Zhen, H. Y.; Huang, F.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4072.
11. Sandee, A. J.; Williams, C. K.; Evans, N. R.; Davies, J. E.; Boothby, C. E.; Köhler, A.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7041.
12. Zhen, H.; Luo, C.; Yang, W.; Song, W.; Du, B.; Jiang, J.; Jiang, C.; Zhang, Cao, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1693.



第一章

主鏈含銨金屬錯合物的高效率紅色磷光聚萸材料之合成與性質研究

第一節 緒論

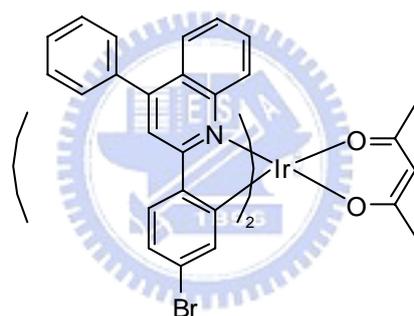
1-1. 前言及研究動機

物理性混摻的高分子磷光元件，由於客發光體在聚合物中的分散性較差，在元件操作下易造成相分離而使效率下降¹，所以近年來有許多研究致力於改善這些缺點，而發展出化學性鍵結的高分子磷光材料以改善主客發光體間的相分離現象而提升元件效率²，另外，這類型的高分子材料也同時降低了元件製程上的困難度。

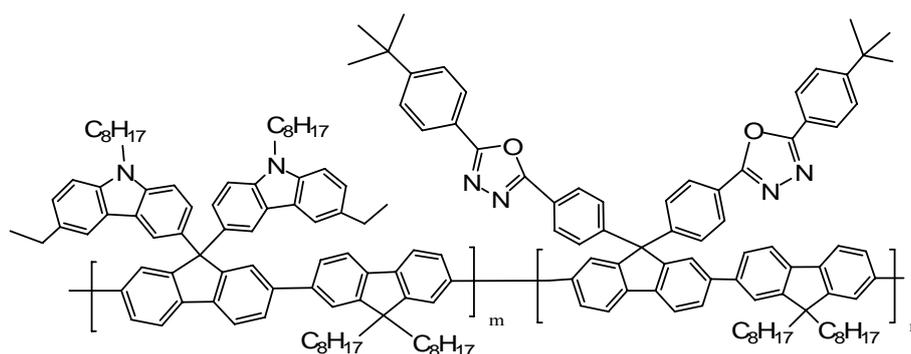
與目前廣泛使用的高分子主發光體材料 poly(9,9-dioctylfluorene) (POF)不同，在本章中我們嘗試將本實驗室先前發表過的高效率的紅色銨金屬錯合物 Ir(dpq)₂acac 作為客發光體磷光分子³，以化學混摻的方式導入藍光高分子發光體材料 PFECzOXD⁴ 的共軛主鏈中形成 COF-Ir 系列高分子共聚物。不同於將磷光金屬錯合物利用長碳鏈以側鏈形式接在高分子上，在金屬錯合物的主要 ligand 上修飾反應官能基團，直接與高分子共軛主鏈聚合可使 ligand 的共軛長度增加，可以藉此將紅光光色較不飽和的金屬錯合物單體紅位移到較飽和的紅光區域。此外，直接將金屬錯合物導入於高分子共軛主鏈中，於合成上也

較為方便、簡單。

PFECzOXD 在側鏈上導入了具有電洞傳遞特性的 carbazole(Cz) 及電子傳輸特性的 oxadiazole(OXD)，可以幫助電荷的注入與傳遞，並且可提升高分子的熱穩定性，在製成藍光高分子元件時，其最大外部量子效率可達 1.1 %。另外，我們藉由在 Ir(dpq)₂acac 的二個 ligand 上修飾合成出具有 Br 基團 Ir(bppq)₂acac 單體，使其能以 Suzuki coupling 的聚合方式與 PFECzOXD 中的其他單體聚合成聚芴磷光高分子，並探討其合成及物理性質。



Ir(bppq)₂acac



PFECzOXD

第二節 實驗

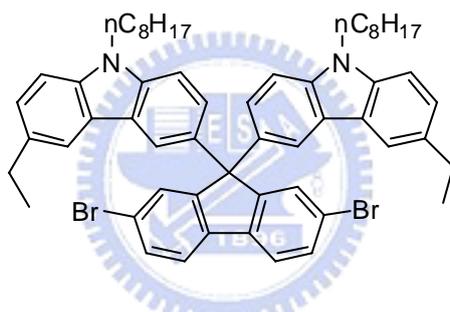
2-1. 藥品

2-Aminobenzophenone	購自	ACROS
4-Bromoacetophenone	購自	Lancaster
Sodium carbonate	購自	SHOWA
2-Ethoxyethanol	購自	Lancaster
Diphenyl phosphate	購自	Lancaster
Sodium hydroxide	購自	SHOWA
Acetyl acetone	購自	Lancaster
Sodium hydrogen carbonate	購自	SHOWA
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	購自	PMO (Pty) Ltd
m-Cresol	購自	Rieddel-de Haën
Potassium carbonate	購自	SHOWA
Aliquat 336	購自	Lancaster
Toluene	購自	TEDIA
Tetrakis(triphenylphosphine) palladium	購自	TCI
Bromobenzene	購自	ACROS
Phenylboronic acid	購自	Lancaster

上述藥品，不純化直接使用。溶劑 2-ethoxyethanol 先充氮氣除氧；溶劑 m-cresol 事先經過減壓蒸餾；溶劑 toluene 以 calcium hydride 進行純化並蒸餾；而 tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF₆) 用乙酸乙酯做再結晶三次，並在 60 °C 真空下烘乾。

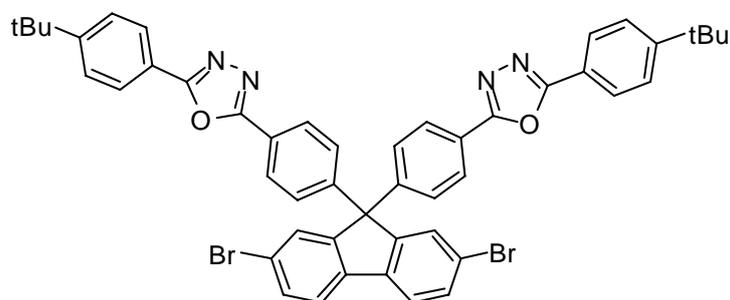
其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、ECHO、聯工等公司。

2,7-Dibromo-9,9-bis(3-ethyl-9-octyl-9H-carbazol-6-yl)-fluorene，單體 M1¹



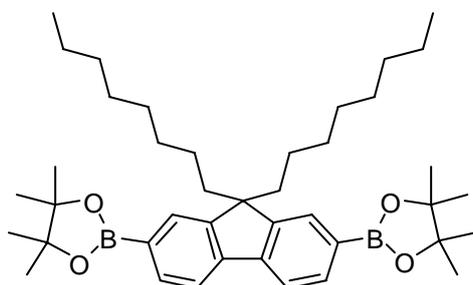
根據本實驗室發表文獻合成而得

9,9-Bis(4-(5-(4-tert-butylphenyl)-2-oxadiazolyl)phenyl)-2,7-dibromofluorene，單體 M2²



由本實驗室葉桓綺同學提供

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene, 單體 M3

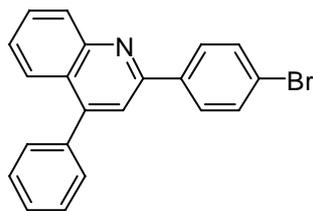


根據本實驗室發表文獻合成而得

2-2. 合成部份

2-(4-Bromophenyl)-4-phenylquinoline (A1)⁶

將 2-aminobenzophenone (1.00 g, 5.07 mmol)、4-bromoacetophenone (1.10 g, 5.53 mmol)、diphenyl phosphate (6.34 g, 25.3 mmol) 置於雙頸瓶中，在氮氣系統下攪拌並除氧 20 分鐘後，加入 m-cresol (3.88 mL) 攪拌並升溫至 90 °C。1 小時後，將溫度升至 140 °C，反應 24 小時。冷卻至室溫後，加入二氯甲烷於雙頸瓶中稀釋，再將反應混合物倒入 10 wt% 的 NaOH_(aq) 水溶液 (100 mL) 中攪拌 1 小時，然後用乙酸乙酯萃取有機層。有機層再用 10 wt% 的 NaHCO_{3(aq)} 水溶液攪拌清洗數次之後，將有機層用硫酸鎂除水，過濾後減壓蒸餾除去溶劑。以二氯甲烷：正己烷 = 1：6 的混合溶劑為沖提液做管柱層析分離；用純正己烷做再結晶，過濾烘乾得白色結晶產物 1.39 g，產率 77 %。



A1

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.47-7.57 (m, 6H), 7.66 (dt, $J=4.5$, 2.1 Hz, 2H), 7.72-7.78 (m, 2H), 7.91 (dd, $J=8.4$, 0.9 Hz, 1H), 8.09 (dt, $J=6.6$, 2.1 Hz, 2H), 8.26 (d, $J=8.4$ Hz, 1H) (附圖 1)

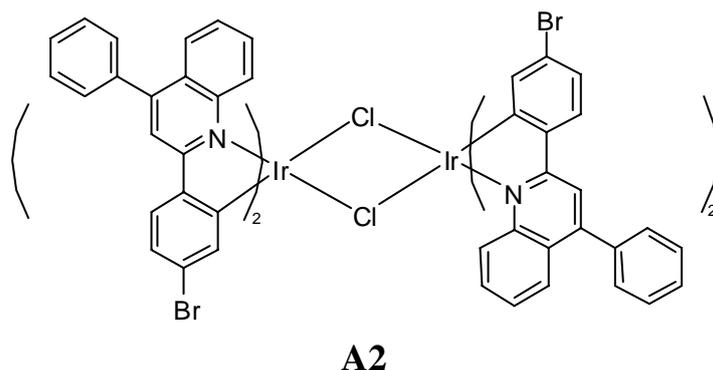
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 118.8, 124.0, 125.7, 125.8, 126.6, 128.5, 128.6, 129.1, 129.5, 129.8, 129.8, 131.9, 138.1, 138.2, 148.5, 149.6, 155.4 (附圖 2)

GC-MS (m/z, EI) : 360

HRMS (m/z): $[\text{M}^+]$ calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrN}$, 359.0310; found, 359.0310. (附圖 3)

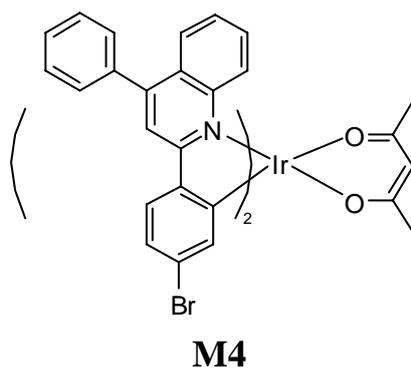
$[\text{Ir}(\text{bppq})_2\text{Cl}]_2$ ，化合物 A2

在氮氣下，將 **A1** (1.02 g, 2.84 mmol) 置於雙頸瓶中，用 2-ethoxyethanol (24 mL) 升溫至 70 °C 攪拌溶解後，加入 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.50 g, 1.58 mmol)，升溫至 145 °C 反應 24 小時。反應結束後，降至室溫，用去離子水清洗反應混合物，過濾得橘紅色粗產物，於 60 °C 下真空烘乾。將乾燥之粗產物用純二氯甲烷做管柱層析分離去除不純物後，再用純丙酮將產物沖提出。烘乾後得乾燥橘紅色固體產物 0.98 g，產率 73 %。



Ir(bppq)₂acac (M4)

將 **A2** (0.98 g, 0.52 mmol) 置於雙頸瓶中，用 2-ethoxyethanol (25 mL) 升溫至 60 °C 攪拌溶解後，加入 acetyl acetone (0.15 g, 1.54 mmol) 以及 sodium carbonate (0.66 g, 6.19 mmol)，攪拌並升溫至 90 °C 反應 24 小時。反應結束後，先降至室溫，將反應混合物倒入純甲醇 (100 mL) 中洗滌 1 小時，此時有紅色固體沉澱，過濾後烘乾，以純二氯甲烷作為沖提液將粗產物做管柱層析分離。再以二氯甲烷：甲醇=1：1 之混合溶劑做再結晶，得紅色結晶產物 0.94 g，產率 90 %。



¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ 1.59 (s, 6H), 4.77 (s, 1H), 6.72 (d, *J*=2 Hz, 2H), 7.17 (dd, *J*=8.5, 2.0 Hz, 2H), 7.49-7.53 (m, 4H), 7.59-7.66 (m, 6H), 7.71 (dd, *J*=8.5, 1.5 Hz, 4H), 7.75 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.92 (dd, *J*=8.0, 1.5 Hz, 2H), 8.01 (s, 2H), 8.44 (dd, *J*=8.5, 1.5 Hz, 2H) (附圖 4)

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ 28.3, 100.5, 117.6, 124.1, 124.8, 126.5, 126.6, 126.6, 126.8, 127.7, 129.1, 129.3, 130.1, 131.0, 137.9, 138.3, 147.0, 149.6, 151.3, 152.3, 168.9, 186.3 (附圖 5)

DEPT(附圖 6)

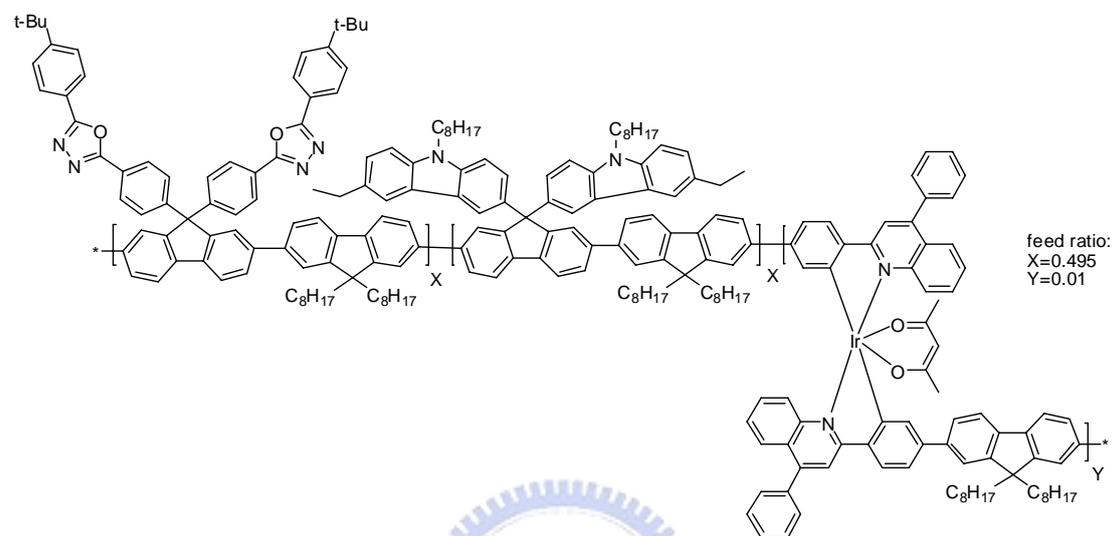
HRMS (m/z): $[\text{M}^+]$ calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{IrN}_2\text{O}_2$, 1008.0538; found, 1008.0529 (附圖 7).

Anal. Calcd for $\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{IrN}_2\text{O}_2$: C, 55.90; H, 3.29; N, 2.77. Found: C, 55.57; H, 3.51; N, 2.80.

高分子，COF-Ir050

在氮氣下，將單體 **M1** (72.2 mg, 77.2 μmol)、**M2** (67.7 mg, 77.2 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 1.0×10^{-3} M 的 **M4** (1.60 mL, 1.60 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (4.8 mL)，攪拌並加熱至 110 $^\circ\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^\circ\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^\circ\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3:7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，

再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 141 mg，產率 80%。



COF-Ir050

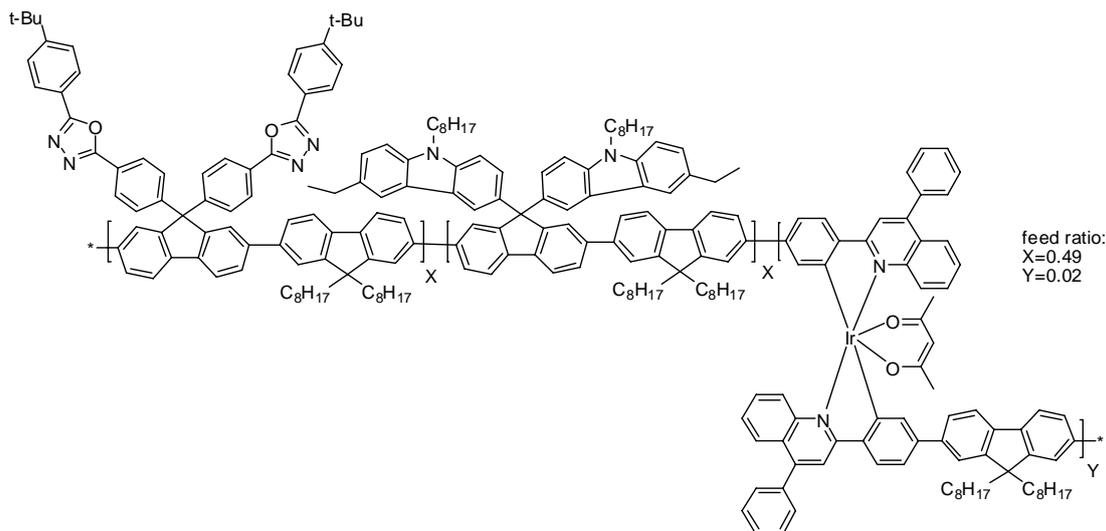
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.71–0.74 (m, 18H), 0.82–0.85 (m, 6H), 1.02–1.11 (m, 48H), 1.22–1.26 (m, 18H), 1.36 (s, 24H), 1.83–1.98 (m, 8H), 2.74 (br, 4H), 4.21 (br, 4H), 7.52–7.54 (m, 20H), 7.72–7.94 (m, 20H), 8.02–8.15 (m, 12H) (附圖 8)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 14.0, 16.6, 22.5, 22.5, 23.7, 27.3, 28.8, 29.1, 29.3, 29.9, 31.0, 31.6, 31.7, 31.7, 35.0, 40.2, 43.2, 55.2, 55.2, 55.3, 65.8, 66.0, 108.3, 119.7, 120.3, 120.8, 121.0, 121.3, 122.5, 122.8, 126.0, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 134.7, 136.7, 139.2, 139.6, 150.7, 151.6, 151.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 9)

Anal. Calcd. (%) : C, 86.66 ; H, 8.06 ; N, 3.69. Found : C, 85.76 ; H, 8.10 ; N, 3.71.

高分子，COF-Ir100

在氮氣下，將單體 **M1** (71.4 mg, 76.4 μmol)、**M2** (67.0 mg, 76.4 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 1.0×10^{-3} M 的 **M4** (3.20 mL, 3.20 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (3.2 mL)，攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 134mg，產率 76%。



COF-Ir100

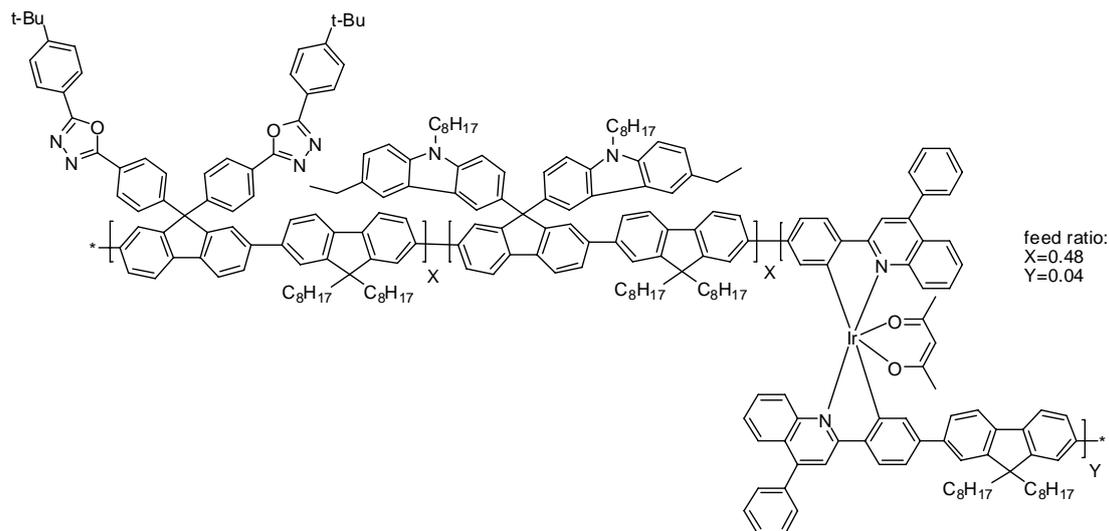
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.71–0.78 (m, 18H), 0.82–0.85 (m, 6H), 1.02–1.11 (m, 48H), 1.22–1.26 (m, 18H), 1.36 (s, 24H), 1.83–1.98 (m, 12H) 2.73 (br, 4H), 4.21 (br, 4H), 7.52–7.54 (m, 20H), 7.72–7.94 (m, 20H), 8.02–8.15 (m, 12H) (附圖 10)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 14.0, 16.6, 22.5, 22.5, 23.7, 27.3, 28.8, 29.1, 29.3, 29.6, 29.9, 31.0, 31.6, 31.7, 35.0, 40.2, 43.2, 55.2, 55.2, 55.3, 65.8, 66.0, 108.4, 119.2, 119.7, 120.1, 120.3, 120.8, 121.0, 121.3, 122.5, 124.5, 125.1, 125.7, 126.0, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 134.7, 136.7, 138.9, 139.2, 139.6, 140.1, 149.2, 150.7, 151.6, 151.8, 153.9, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 11).

Anal. Calcd. (%) : C, 86.52 ; H, 8.03 ; N, 3.67. Found : C, 84.65 ; H, 8.03 ; N, 3.69.

高分子，COF-Ir200

在氮氣下，將單體 **M1** (70.0 mg, 74.8 μmol)、**M2** (65.5 mg, 74.8 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 1.0×10^{-4} M 的 **M4** (6.40 mL, 6.40 μmol)以微量滴管加入反應瓶。攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 147 mg，產率 83 %。



COF-Ir200

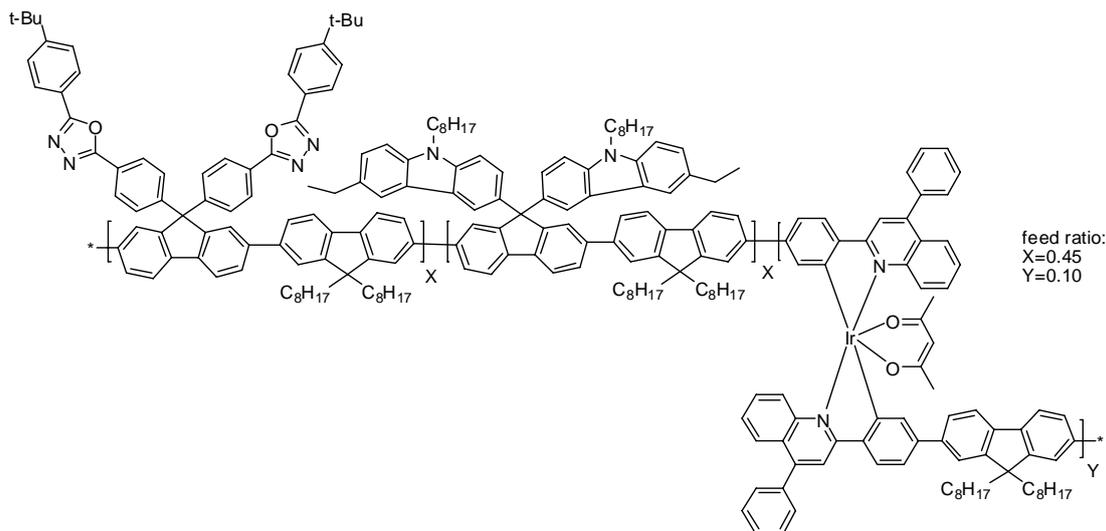
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.72–0.80 (m, 18H), 0.82–0.91 (m, 6H), 1.02–1.11 (m, 48H), 1.23–1.27 (m, 18H), 1.36 (s, 24H), 1.84–2.03 (m, 12H) 2.74 (br, 4H), 4.22 (br, 4H), 7.43–7.47 (m, 20H), 7.65–7.95 (m, 20H), 8.02–8.15 (m, 12H) (附圖 12)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 14.0, 16.6, 22.5, 22.5, 23.7, 27.3, 28.8, 29.1, 29.3, 29.9, 30.9, 31.0, 31.6, 31.7, 35.0, 40.2, 43.2, 55.2, 55.2, 55.3, 65.7, 66.0, 108.4, 119.2, 119.7, 121.0, 121.3, 122.5, 122.8, 124.5, 125.0, 126.0, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 134.7, 136.7, 139.2, 139.6, 140.1, 141.1, 149.2, 150.7, 151.6, 153.9, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 13)

Anal. Calcd. (%) : C, 86.23 ; H, 7.99 ; N, 3.64. Found : C, 85.24 ; H, 7.69 ; N, 3.91.

高分子，COF-Ir500

在氮氣下，將單體 **M1** (65.5 mg, 70.0 μmol)、**M2** (61.3 mg, 70.0 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)以及 **M4** (16.2 mg, 16.0 μmol)置於雙頸瓶中，toluene (6.5 mL)，攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇= 3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 142mg，產率 80%。



COF-Ir500

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.72–0.77 (m, 18H), 0.82–0.85 (m, 6H), 1.03–1.12 (m, 48H), 1.23–1.27 (m, 18H), 1.36 (s, 24H), 1.84–2.00 (m, 12H) 2.75 (br, 4H), 4.23 (br, 4H), 7.53–7.54 (m, 20H), 7.72–7.94 (m, 20H), 8.03–8.16 (m, 12H) (附圖 14)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 14.0, 16.6, 22.5, 22.5, 23.7, 27.3, 28.8, 29.1, 29.3, 29.3, 31.0, 31.6, 31.7, 35.0, 40.2, 43.2, 55.2, 65.7, 66.0, 105.3, 119.2, 119.7, 121.0, 121.3, 122.5, 122.8, 124.5, 125.1, 126.0, 126.7, 127.2, 128.8, 134.7, 136.7, 139.2, 139.6, 149.2, 150.7, 151.6, 151.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 15)

Anal. Calcd. (%) : C, 85.39 ; H, 7.85 ; N, 3.55. Found : C, 83.46 ; H, 7.83 ; N, 3.54.

第三節 結果與討論

3-1. 合成部分

3-1-1. 單體合成

單體 M4 的反應流程如 Scheme 1.所示，合成步驟則是參照本實驗室於 2005 發表於 J. Mater. Chem. 的文獻³。首先，將 2-aminobenzophenone 與 4-bromoacetophenone 在強脫水試劑 DPP (diphenyl phosphate)的酸性催化下，進行 Friedländer condensation 反應⁷得到化合物 A1。此反應在完成時的純化必須著重在 DPP 的除去，因此我們使用鹼性水溶液分多次洗滌反應混合物，使 DPP 能盡量移除，始能進行管柱層析分離。

接著將 A1 與 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶於 2-ethoxyethanol 溶劑中在 145 °C 下進行反應。反應期間溶液顏色由暗褐色逐漸轉為暗紅色，加入去離子水後有紅色固體析出。而進行管柱層析分離的目的是為了除去分子量較小的副產物，最後用丙酮將產物沖出，得到銥金屬雙體錯合物 A2。

將 A2 與 acetyl acetone 溶於 2-ethoxyethanol 中然後加入碳酸鈉於 90 °C 下反應 24 小時，得到單體 M4。單體 M4 進行管柱層析分離時要盡量在短時間內完成，否則會損失較多產物，最後將產物溶於二氯甲烷與甲醇的混合溶劑中進行再結晶，而得到紅色針狀結晶。

單體 M1 的合成是由 carbazole 為起始物，使其在強鹼 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$

作用下剝離 N 上的氫原子並與 1-bromooctane 進行 alkylation 反應生成化合物 9-octyl-9H-carbazole，接著再與本實驗室所合成之 2,7-dibromofluorenone 於酸性試劑 methanesulfonic acid 作用下反應生成 2,7-Dibromo-9,9-bis(9-octylcarbazol-3-yl)-fluorene。然後在氯化鋁的催化下，與 acetyl chloride 進行反應，生成 2,7-dibromo-9,9-bis(3-ethyl-9-octylcarbazol-6-yl)-fluorene，最後再與 hydrazine hydrate 及強鹼 KOH 進行 Wolff-Kishner reduction 還原生成單體 M1。

單體 M2 的合成步驟則是參照本實驗室於 2003 發表在 Chem. Mater. 的文獻並且做部分修飾⁵。在此先以 2,7-dibromofluorene 為起始物，接著在鹼性環境下，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 M2。

單體 M3 為聚萘高分子中廣為運用的聚合單體，先將自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。然後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，最後再與 pinacol 脫水反應得到單體 M3。

3-1-2. 高分子合成

COF-Ir 系列紅色磷光高分子材料由於所摻入的銥金屬錯合物單體 M4 之含量極微，為了使進料量能夠更精確掌控，我們將單體 M4 與 toluene 製備成體積莫爾濃度為 1.0×10^{-3} M 的溶液，再以微量滴管抽取出，加入反應系統中，以確保不會產生因進料量上的誤差，而影響研究的結果。

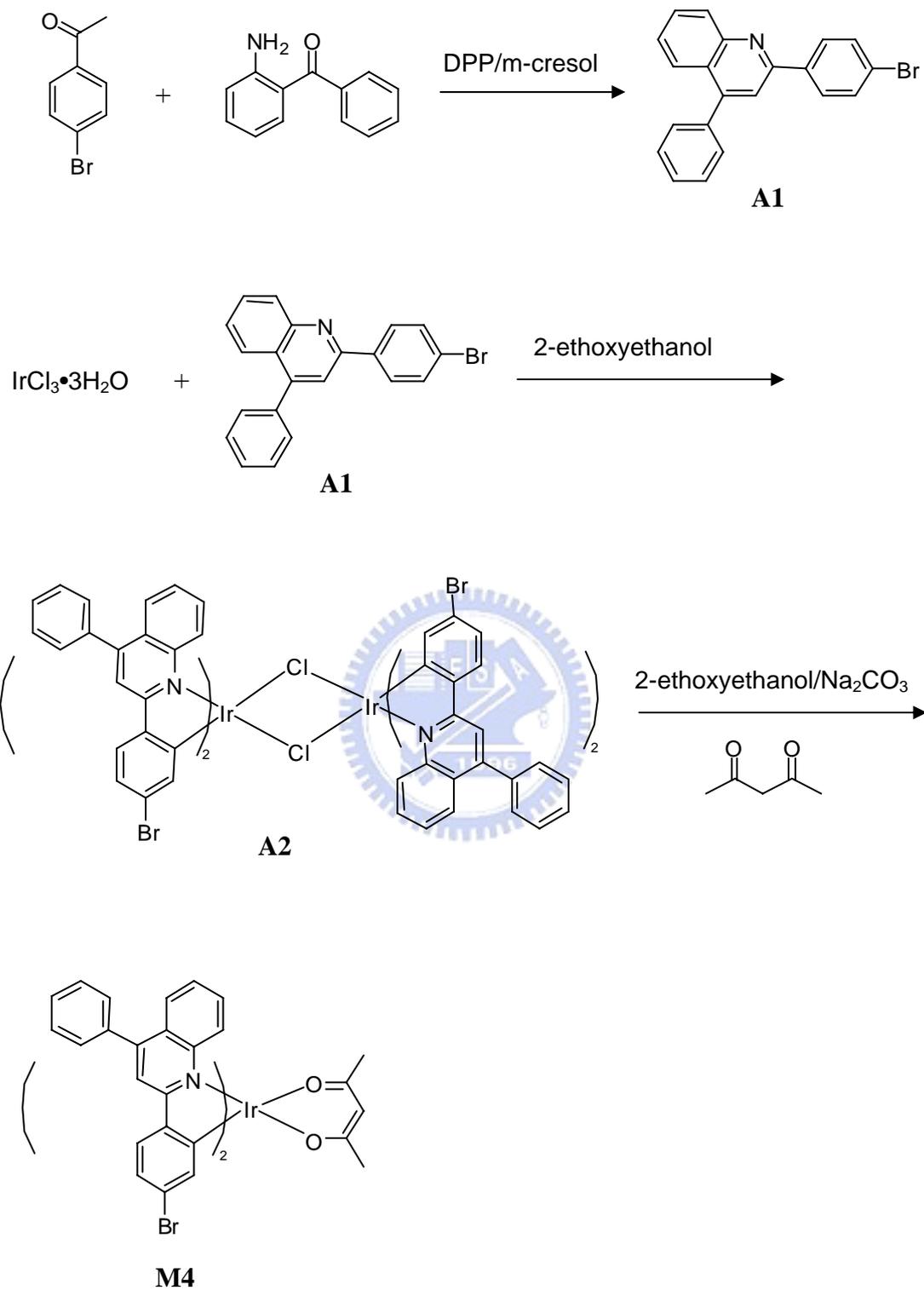
合成此系列高分子之反應流程如 Scheme 2.所示。利用 Suzuki coupling 的方式，以單體 M4 作為紅色磷光來源，再與單體 M1、M2 和 M3 共聚合，而合成 COF-Ir 系列紅色磷光高分子。由於單體 M2 對 toluene 的溶解度較差，因此在放入單體之後，先以 toluene 加熱至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溶解使成澄清透明狀態，再慢慢降溫至 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，接著再依順序加入 aliquate 336 與 2M 的 K_2CO_3 (aq) 水溶液。進行反應之前，在外鍋溫度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的情況下，灌入氮氣進行除氧 1 小時，而後迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium 進行反應，維持油浴鍋溫度為 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。反應結束前加入 phenylboronic acid 和 phenylboronic acid 來消除高分子鏈末端未反應的官能基。

在這個研究中我們企圖讓銥金屬錯合物 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{acac}$ 擁有 Br 基團以進行 Suzuki coupling，因而設計並合成出單體 M4 ($\text{Ir}(\text{bppq})_2\text{acac}$)，使其能夠與其他單體(M1~M3)進行共聚而形成 COF-Ir 系列之紅光高

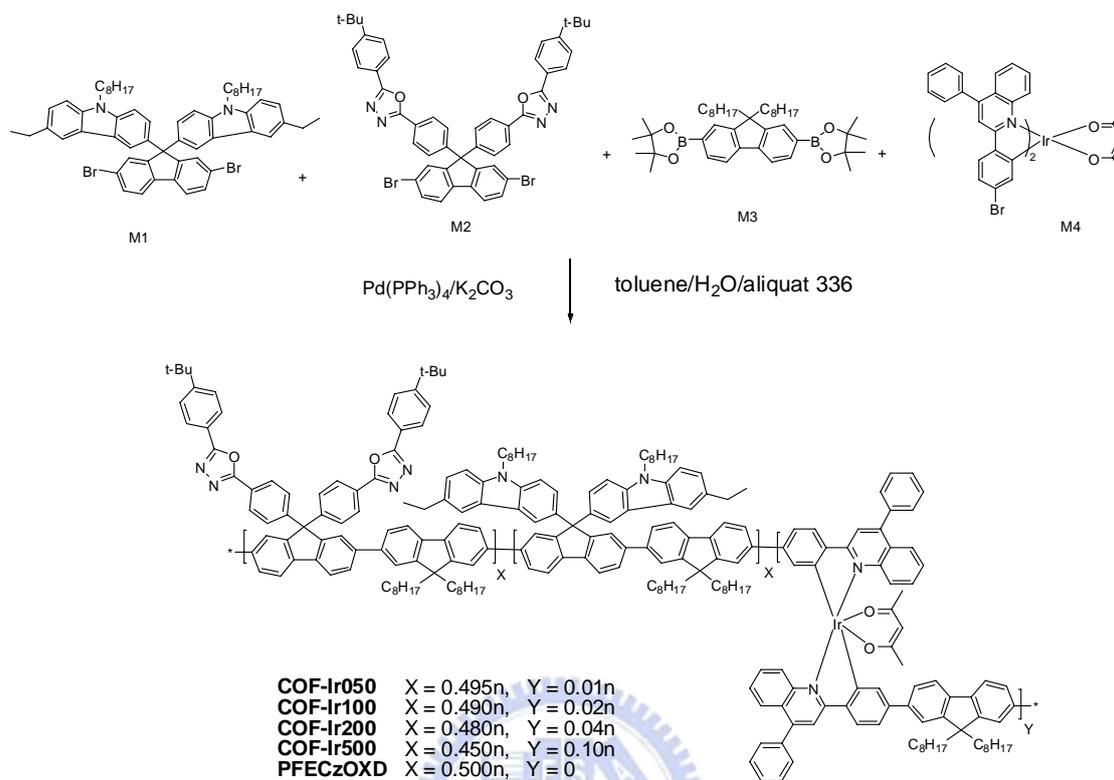
分子材料。由於單體 M4 的二個配位基團上之 Br 在立體結構上不是處於同一平面，很容易會因為聚合反應上的失誤而導致分子量過高或是分子糾結而造成膠化(gelation)，所以我們提高了反應時溶劑 toluene 所使用的量，並且降低反應溫度(75 °C)來確保合成之高分子 COF-Ir 在反應時不會析出。所有的高分子材料都是經過四次的再沈澱，處理方式為將高分子以 water/methanol = 3/7 的混合溶劑做第一次再沉澱；過濾烘乾後再溶於 THF，以 methanol 進行再沈澱二次；然後再以 methanol/acetone=1/1 做最後一次再沉澱。過濾後收集固體，使用熱丙酮以 Soxhlet extraction 回流方式清洗高分子，以去除分子量較低的寡聚物(oligomer)來降低分子量的分佈性。



Scheme 1.



Scheme 2.



3-2. 性質測量

3-2-1. 聚合物分子量(GPC)

高分子的機械性質和分子量大小有關。在本研究中使用 GPC 作為高分子分子量測量的方式。此處使用特定分子量的 polystyrene 標準品製成校正曲線，以進行樣品的測量。沖提液為 THF，流速為 1 mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，所得到的結果如表 1-1 所示：

表 1-1. COF-Ir 系列之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	<i>PDI</i>
COF-Ir050	4.9	7.8	1.59
COF-Ir100	5.1	8.0	1.55
COF-Ir200	5.3	11.1	2.09
COF-Ir500	3.0	5.5	1.80

M_n ：數目平均分子量

M_w ：重量平均分子量

PDI:(polydispersity)即 M_w/M_n ：用以指示分子量分佈的情形

結果顯示，此系列高分子之分子量皆可以達到 30000 Daltons 以上，也反映出各單體之間具有良好的反應性。

3-2-2. 熱穩定性(TGA & DSC)

在聚合物熱穩定性方面我們使用 TGA 及 DSC 作為探討工具。TGA 可以測量樣品受熱而隨溫度所造成的重量損失；DSC 主要用來

測量樣品的相轉移溫度。COF-Ir 系列高分子的熱性質如表 1-2.以及圖 1-1.~1-5.所示。TGA 的測量上面，COF-Ir 有著相當出色的穩定表現，5%與 10%的重量損失大概分別約在 430 °C 至 457 °C 左右。隨著導入銥金屬錯合物的含量增加，熱重損失發生的溫度有下降的趨勢，這可能是因為高分子之熱裂解發生在銥金屬錯合物片段所導致。

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)。COF-Ir 系列高分子與 PFECzOXD 相同，皆有著很高的玻璃轉移溫度約為 190 °C，如此熱穩定性的提升可以歸因於 COF-Ir 系列高分子於側鏈所導入的剛硬立體結構而限制了分子鏈的擾動。此外，又因為此系列高分子之分子量較高所以提昇了玻璃轉移溫度。

表 1- 2. COF-Ir 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析

	T_g (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
COF-Ir050	187	440	457
COF-Ir100	187	439	457
COF-Ir200	190	438	456
COF-Ir500	188	427	450

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

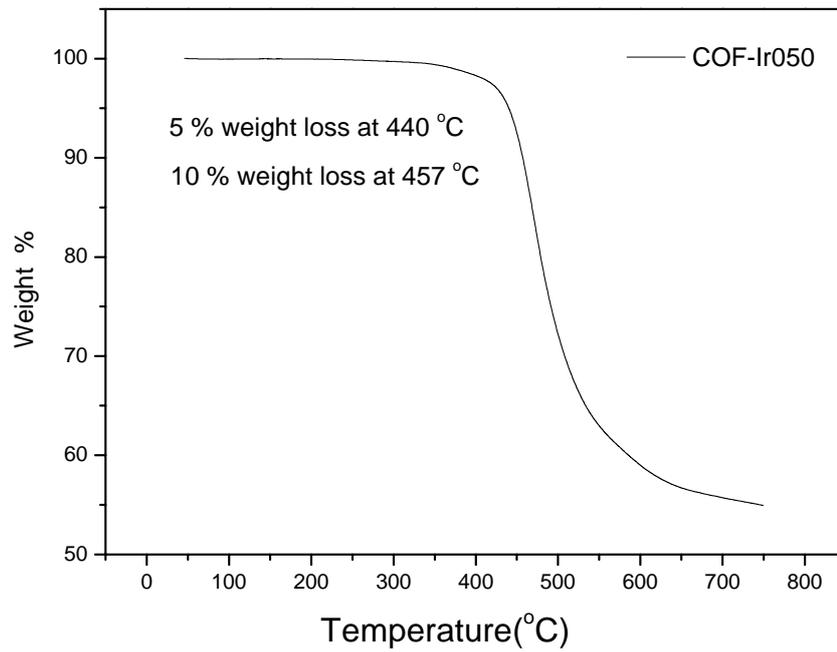


圖 1-1. COF-Ir050 的 TGA 圖

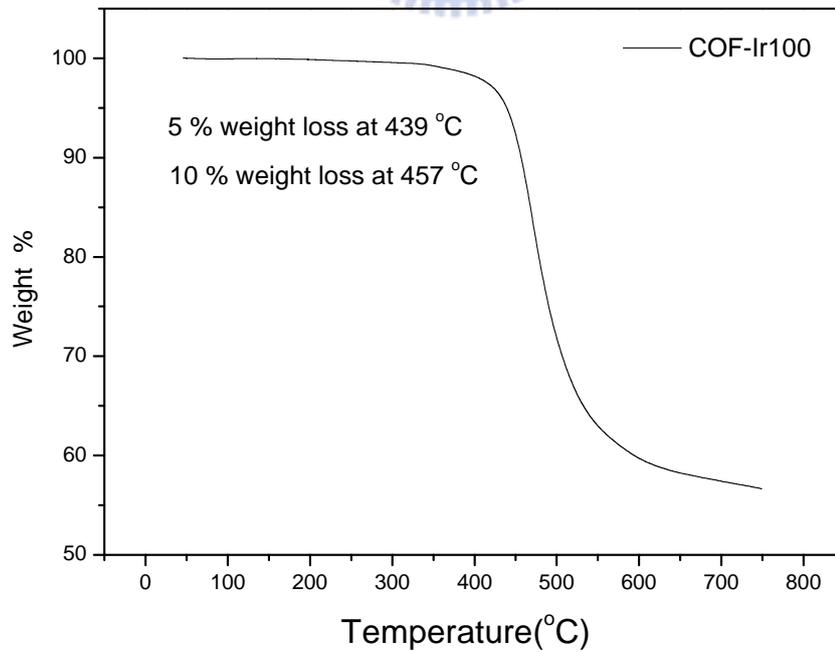


圖 1-2. COF-Ir100 的 TGA 圖

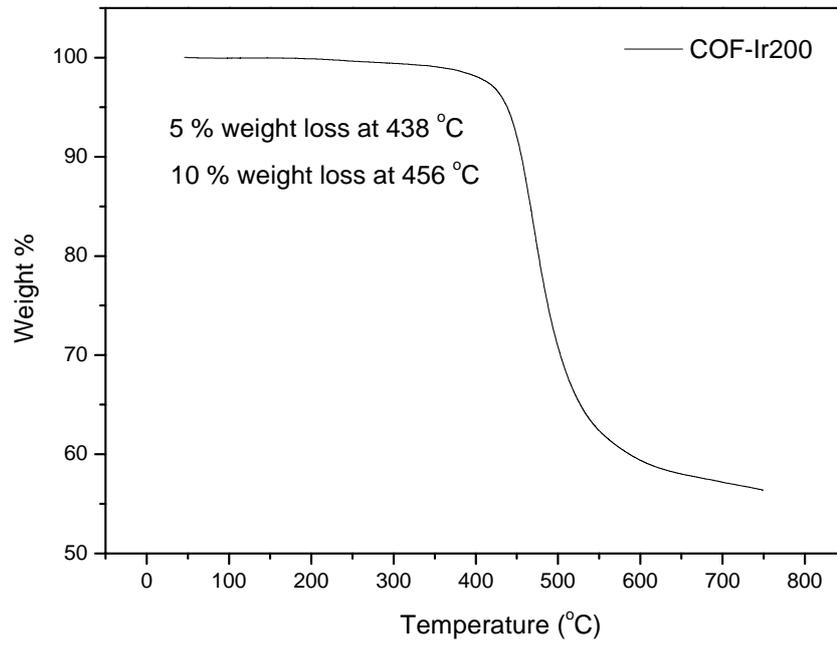


圖 1- 3. COF-Ir200 的 TGA 圖

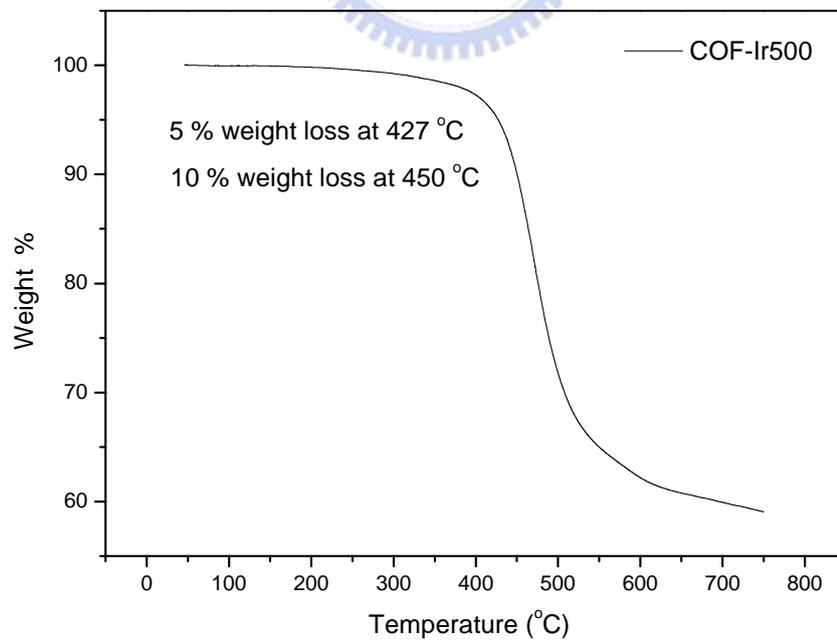


圖 1- 4. COF-Ir500 的 TGA 圖

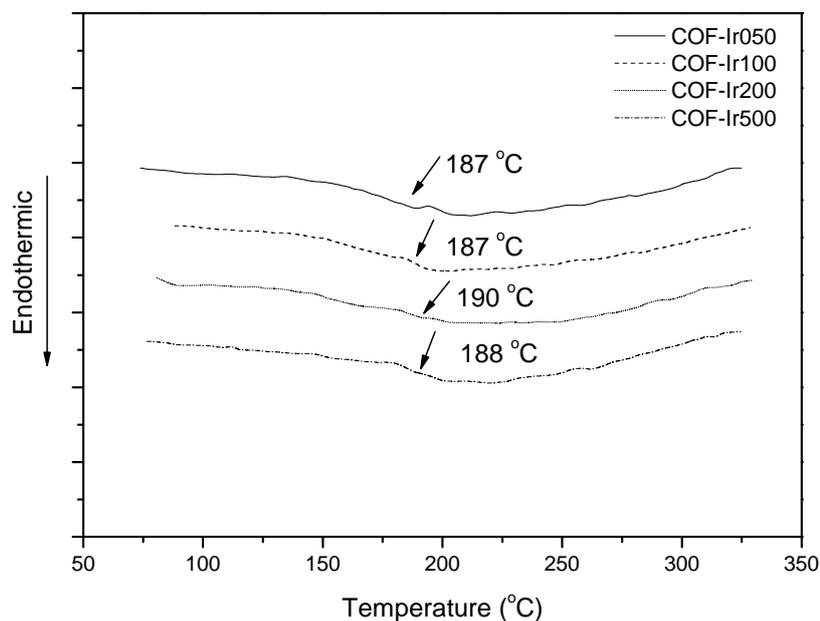


圖 1-5. COF-Ir 系列的 DSC 圖

3-2-3. 溶解度測試(Solubility)

COF-Ir 系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 1-3.所示，此系列高分子在常溫下皆可溶於表 1-3.所示的有機溶劑。

表 1-3. COF-Ir 系列之溶解度測試

Solvent	toluene	chlorobenzene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF
COF-Ir050	++	++	++	++	++
COF-Ir100	++	++	++	++	++
COF-Ir200	++	++	++	++	++
COF-Ir500	++	++	++	++	++

++：溶解， +：加熱溶解， -+：加熱部分溶解， --：不溶

由於側鏈 carbazole 基團含有長碳鏈，加上在分子鏈中佔最多數的單體 M3 所組成的 fluorene 片段在其 9 號碳位置上亦修飾有二條長碳鏈，所以即使此系列高分子具有芳香族苯環之剛硬結構，甚至含有剛性的 oxadiazole 基團，仍然具有良好的溶解度。

而導入的銥金屬錯合物鏈段，由於含量在整個高分子中是非常微小的，故對高分子的溶解度之影響並不會很大。

3-2-4. 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：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。此後，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。

在 COF-Ir 系列高分子中，銱(Iridium)金屬的含量如表 1-4.所示。其結果顯示，高分子鏈所具有的銱金屬含量之實驗值與計算值相當接近，且含量增加之趨勢與進料濃度增加之趨勢大致符合。

表 1- 4.COI-Ir 系列之 Ir 含量百分比

	Ir calculated	Ir found
COF-Ir050	0.169 %	0.179 %
COF-Ir100	0.338 %	0.256 %
COF-Ir200	0.675 %	0.546 %
COF-Ir500	1.678 %	1.395 %

3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)

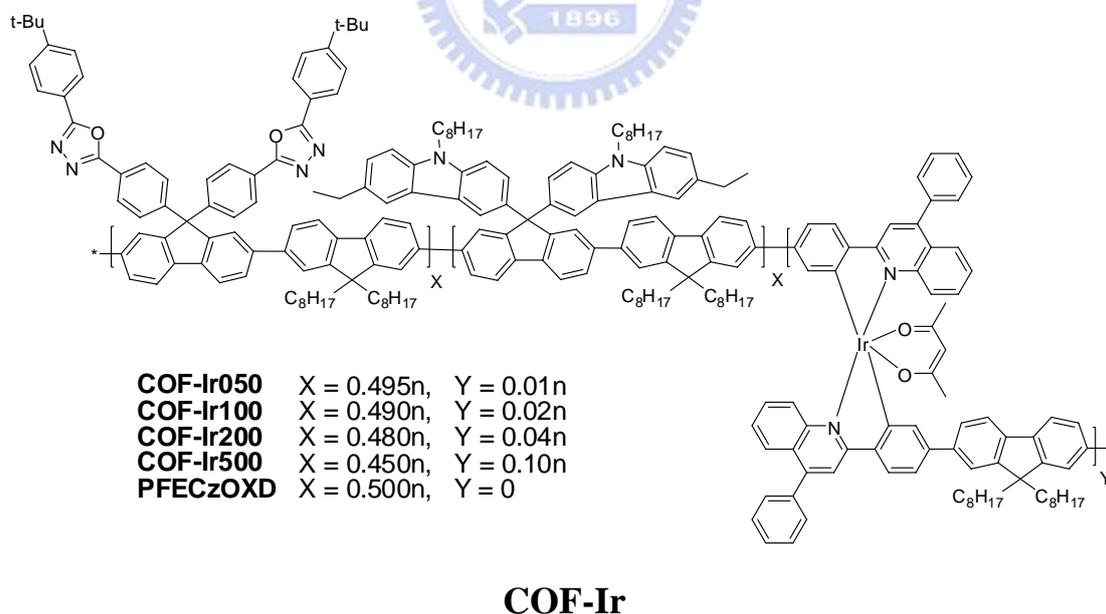
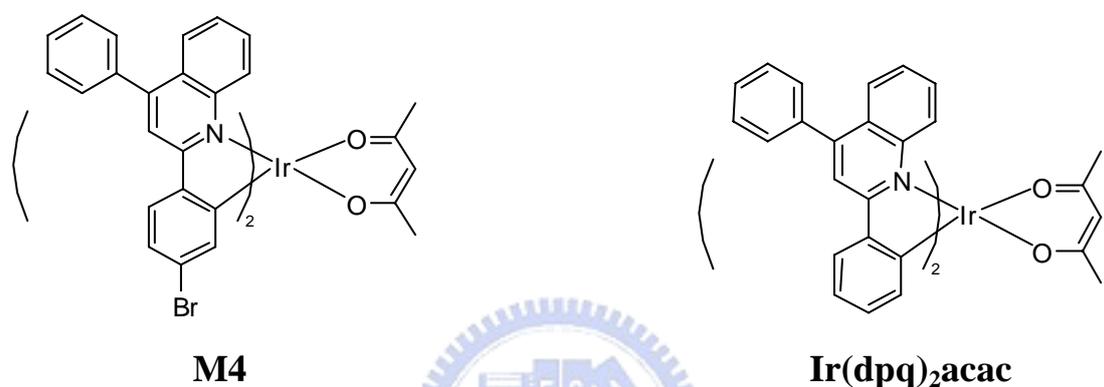
本小節所使用之光性質測量方法以及樣品準備方式簡述如下。

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 的速度持續 30 秒，旋轉塗佈於石英玻璃。

首先，在本章中所合成之 COF-Ir 系列紅光高分子材料可看做是將不同比例的銱金屬錯合物以化學共價鍵結的方式導入藍光高分子的主發光體材料中而形成單一高分子共聚物。所以，我們必須從光學

性質上去探討關於主、客發光體之間的能量轉移的機制。在此，選用單體 M4 做光學性質的測量是不適宜的。因為在 COF-Ir 高分子鏈上，M4 實際上已不具有 Br 基團，所以我們選擇 Ir(dpq)₂acac 作為 model compound，因為其結構更接近鍵結於高分子主鏈上的銥金屬錯合物片段。



我們測量了 PFECzOXD、Ir(dpq)₂acac 以及 COF-Ir 系列高分子的溶液、薄膜之吸收與螢光光譜(圖 1-6.~1-9.)，以討論其光學性質。並將結果整理於表 1-5.。

表 1- 5.CO-F-Ir 系列之 UV-vis 吸收與 PL 放射測量表

	UV-Vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	Solution	Film ^c	Solution	Film ^c
Ir(dpq) ₂ acac ^a	275, 352, 441, 480, 522, 564	-----	614	-----
PFECzOXD ^b	283, 306, 392	306, 390	420, 444(sh)	428, 451(sh)
COF-Ir050 ^b	286, 305, 393	306, 392	422, 445(sh)	427, 450(sh), 617
COF-Ir100 ^b	286, 306, 393	306, 390	422, 445(sh)	426, 451(sh), 620
COF-Ir200 ^b	285, 306, 393	306, 391	422, 445(sh)	428, 449(sh), 620
COF-Ir500 ^b	286, 306, 393	306, 391	422, 445(sh), 618	424, 448(sh), 621
POF ^b	389	393	420, 442(sh)	425, 449(sh)

a：以 THF 為溶劑。

b：以 CHCl₃ 作為溶劑，高分子部分皆以 380 nm 的波長激發；sh 則表示波肩。

c：以 toluene 作為溶劑，再以轉速 2500 rpm 持續 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

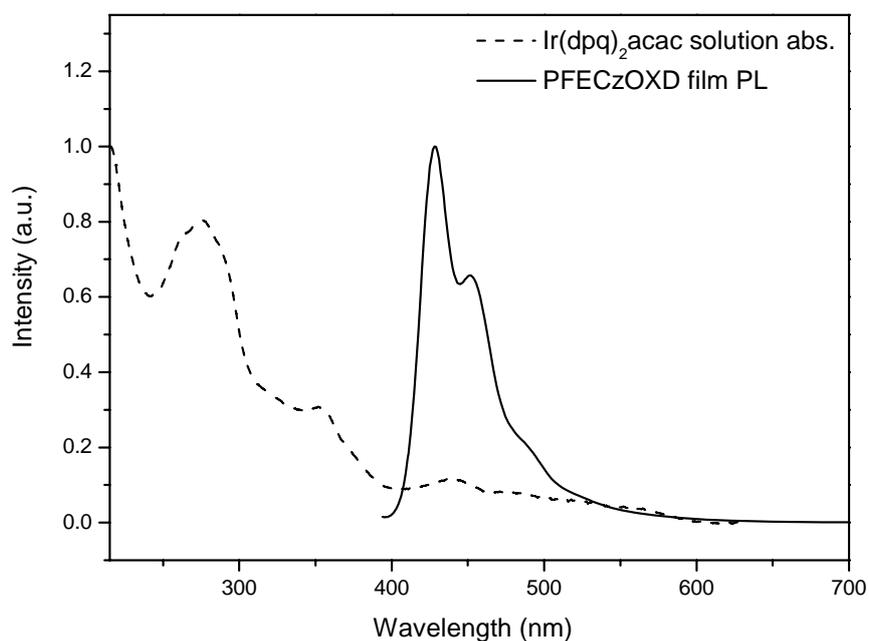


圖 1- 6. Ir(dpq)₂acac 於 THF 中的吸收及 PFECzOXD 在 film 狀態下的放射疊圖

如圖 1-6.所示，Ir(dpq)₂acac 於溶液狀態下在 400 nm~550 nm 波長範圍內之吸收為 metal-to-ligand charge transfer (MLCT) state 的吸收，其與 PFECzOXD 於薄膜狀態下之放射有很好的重疊性，可能將能量自主發光體高分子以 Förster 能量機制轉移到客發光體而放光^{2e}。因此，根據 Förster 能量轉移機制，我們也可以預期在 COF-Ir 系列高分子中，受激發電子可以經由能量轉移，而到能態較低的三重激態再直接以輻射緩解方式(radiation decay)放出磷光，回到基態。

由表 1-5.可以發現，COF-Ir 系列紅光高分子與 PFECzOXD 在 solution、film 狀態下的吸收波長以及溶液狀態下的放射波長幾乎完全

相同。在溶液狀態下，此系列高分子在大約自 285 nm 到 306 nm 左右的 UV-Vis 吸收峰主要是來自於側鏈 Cz (carbazole)基團⁴ 以及 OXD(oxadiazole)基團⁵ 的吸收，這是 POF 所不具有的(圖 1-7.)。而 PFECzOXD 以及 COF-Ir 系列聚萘高分子共軛主鏈上 π - π^* 電子躍遷所造成的吸收約座落於 390 nm，最大放射波長約為 420~422 nm(shoulder 座落在 443~445 nm)，則和 POF 的放射光譜相似(圖 1-7.)，由此可知側鏈 carbazole 或 oxadiazole 基團的導入並不會對主鏈的放光產生影響。

同時當我們混摻濃度高達 5 mol%時，COF-Ir500 之 solution 放射圖譜中可觀察到 618 nm 處有紅光放射，而在其他混摻比例時則無法看到該處放光，這可歸因於 COF-Ir 系列高分子中所導入的 Ir(dpq)₂acac 含量太少，並且在 solution 狀態下，能量的傳遞只能進行分子內的能量轉移(intra-molecular energy transfer)，而無法藉由分子間的能量轉移(inter-molecular energy transfer)所致(圖 1-7.)。

PFECzOXD 以及 COF-Ir 系列高分子在薄膜態於 280 nm 到 306 nm 左右的 UV-Vis 吸收峰主要是來自於側鏈 carbazole(Cz)基團以及 oxadiazole(OXD)基團的吸收，共軛主鏈之最大吸收波長皆約為 390 nm，與溶液狀態下的吸收波長大約相同(圖 1-8.)。

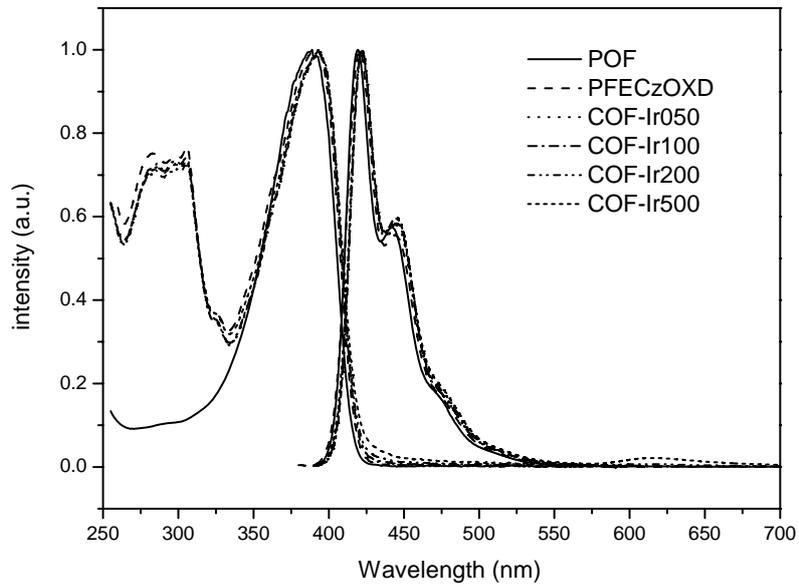


圖 1- 7. PFECzOXD、COF-Ir、POF 在 solution 狀態下吸收以及放射

的疊圖

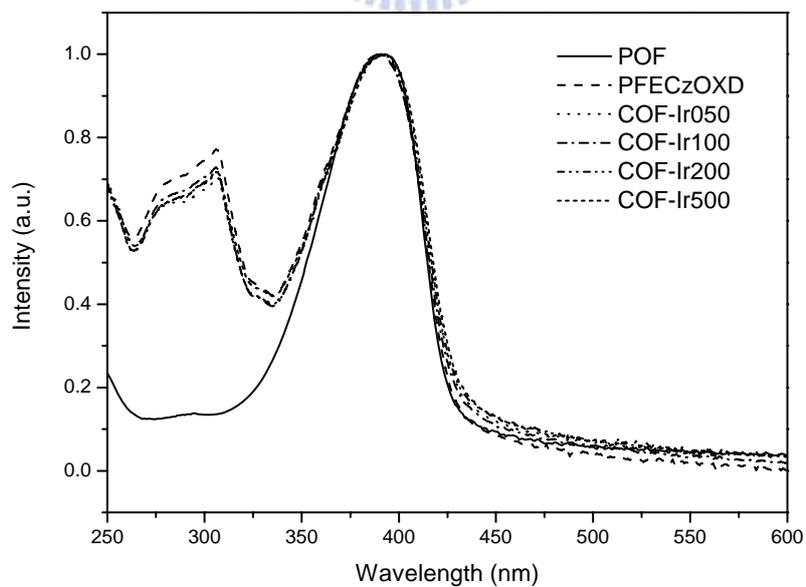


圖 1- 8. PFECzOXD、COF-Ir、POF 在 film 狀態下之吸收疊圖

如圖 1-9.所示，薄膜態的放射光譜在藍光區段約為 424~428 nm(shoulder 座落在 448~451 nm)，比溶液態最大放射波長有些許紅位移(6~8 nm)的現象，主要是因在薄膜態時，分子間的距離較近，會有分子間的作用力，而產生了些許紅位移的現象。

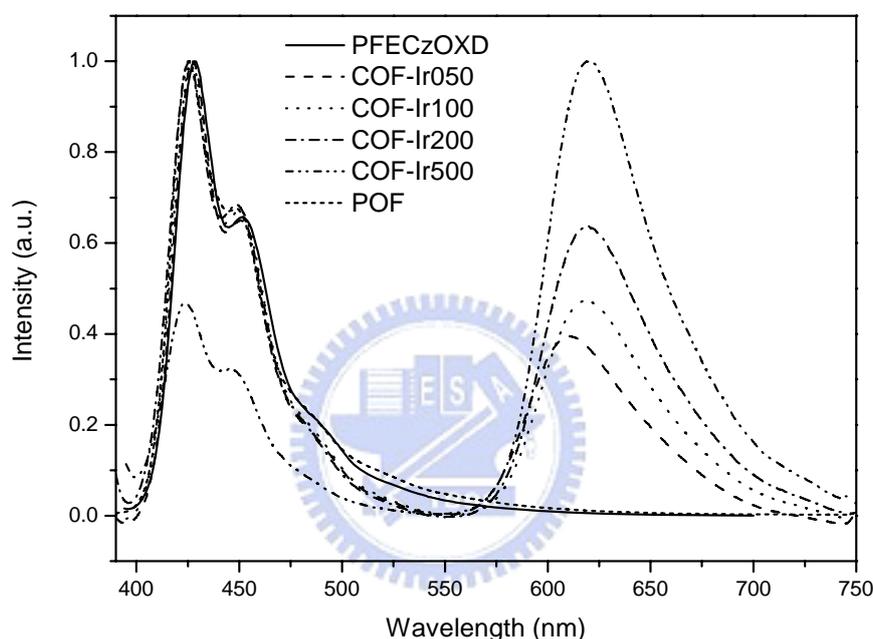


圖 1-9. PFECzOXD、COF-Ir、POF 在 film 狀態下之放射疊圖

相較於溶液態的放射光譜，COF-Ir 高分子在薄膜態時於紅光區域有放射，其波長範圍約在 615~621 nm 左右，此紅光放射乃是源自於高分子主鏈上的銜金屬錯合物片段。由此可知，在薄膜態下，由於高分子鏈彼此靠近，使得能量可以藉由分子間的能量轉移 (inter-molecular energy transfer) 有效的傳遞到客發光體處，而放出紅光。我們亦觀察到當導入的銜金屬錯合物單體愈多時，其紅光區域的

放射強度也隨之增強，相對地，藍色區域的放光就隨之減弱。這種消長的現象，是因為銨金屬錯合物濃度增加，使得高分子主發光體鏈段(聚蒽)有更多機會將能量轉移給較低能態的客發光體(銨金屬錯合物)。

3-2-6. 量子效率測量(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⁸，即可求得各化合物的量子效率。

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

其中，r：標準參考品 (standard)，s：待測樣品 (sample)， Φ ：量子效率，A：激發波長的吸收度，I：螢光放光的積分面積，Q：螢光激發光源所提供光的量子。

由表 1-6.可以觀察到 COF-Ir 系列高分子的量子效率與 PFECzOXD 相比，有明顯下降，這可能是因為銨金屬錯合物的磷光生命期(lifetime)較長(約 $1.33 \mu s$)³，而造成三重態與三重態間的自我毀滅現象(triplet-triplet annihilations)導致。同時，隨著銨金屬錯合物混摻濃度增加，量子效率亦有下降的趨勢，這可能是因為濃度淬熄效應(concentration quenching)⁹所造成。

表 1- 6. COF-Ir 系列高分子之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution ^a	Film ^b
PFECzOXD	1.00	0.41
COF-Ir050	0.42	0.08
COF-Ir100	0.40	0.06
COF-Ir200	0.31	0.03
COF-Ir500	0.16	0.03

^a 以 POF 為標準品，POF 在 toluene 中以 380 nm 波長激發的量子效率為 0.9¹⁰。

^b 以 POF 為標準品，POF 薄膜態量子效率為 0.55¹⁰。

3-2-7. 電化學實驗(CV)

為了探討有機材料於元件製作上的應用，需要建立能階圖，做為選用元件組成材料的參考，以便評估電子電洞再結合區域及能量轉移的效果。我們使用循環伏特儀(CV)測量樣品的氧化還原電位，再推算出樣品的 HOMO 與 LUMO 能階，其方法如下：

利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值¹¹，其中氧化起始電位 (E_{onset}^{ox} & E_{onset}^{red}) 採用伏特為單位(vs. Fc/Fc+)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階¹²。實驗結果如圖 A1-10.~A1-13.所示，並整理數據於表 1-7.。

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

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

表 1- 7.CV 的測量值與換算後之能階

	E_{onset}^{red} (V)	E_{onset}^{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^b (eV)
PFECzOXD	-2.32	0.79	-5.59	-2.48	3.11
COF-Ir050 ^a	-2.33	0.79	-5.59	-2.47	3.12
COF-Ir100 ^a	-2.32	0.78	-5.58	-2.48	3.10
COF-Ir200 ^a	-2.30	0.78	-5.58	-2.50	3.08
COF-Ir500 ^a	-2.31	0.79	-5.59	-2.49	3.10

^a1 wt%的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2000 rpm 之速度用旋轉塗佈方式將樣品成膜於石墨工作電極上。

^bLUMO=HOMO+E_g

由於我們所導入的磷光分子濃度極低，因此在 CV 圖上，無法觀察到磷光分子的氧化或還原峰，我們所觀察到 COF-Ir 系列高分子的氧化及還原起始值均符合文獻上主發光體 PFECzOXD 的數值⁴。

由圖 1-10.~1-13. 可以看到來自主鏈聚萘的氧化電位約為 0.93~0.96 V，而 COF-Ir 系列高分子之氧化電位起始值(E_{onset}^{ox})則為 0.80 V。相較於 POF¹³，此系列高分子在側鏈導入多電子的 carbazole 基團，因而降低了氧化起始電位，以該電位計算 COF-Ir 系列高分子之 HOMO 值為-5.59 eV，使得此系列高分子具有較 POF 強的電洞親合力，有助於電洞的注入或傳輸。

另外，從圖中可知還原起始電位(E_{onset}^{red})降至-2.32 V，以此計算 COF-Ir 系列高分子之 LUMO 為-2.48 eV，顯示側鏈導入缺乏電子的 oxadiazole 基團可使此系列高分子具有良好的電子親合力，有助於電子的注入或傳輸，並預期電子與電洞結合能達到較好的平衡。

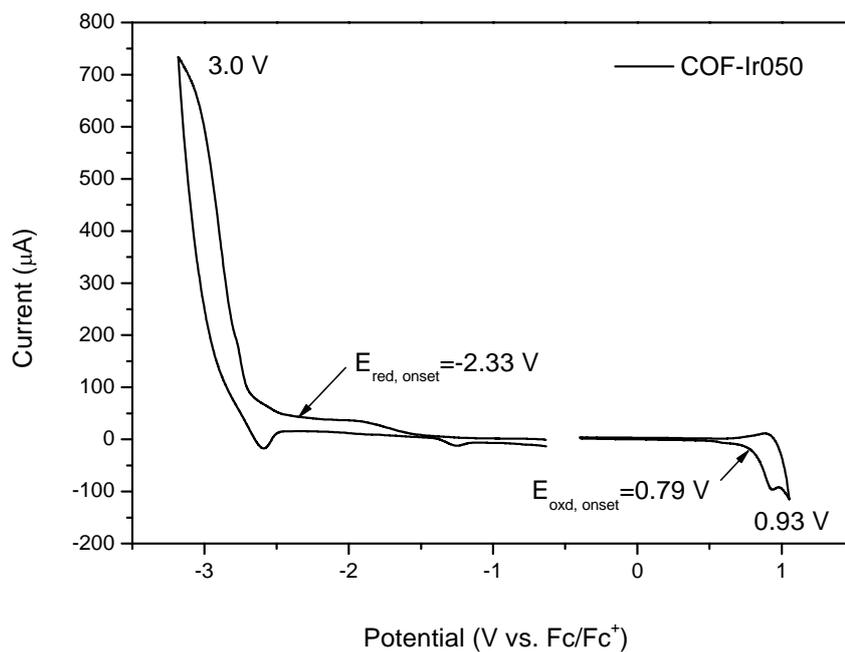


圖 1- 10. COF-Ir050 之 CV 圖

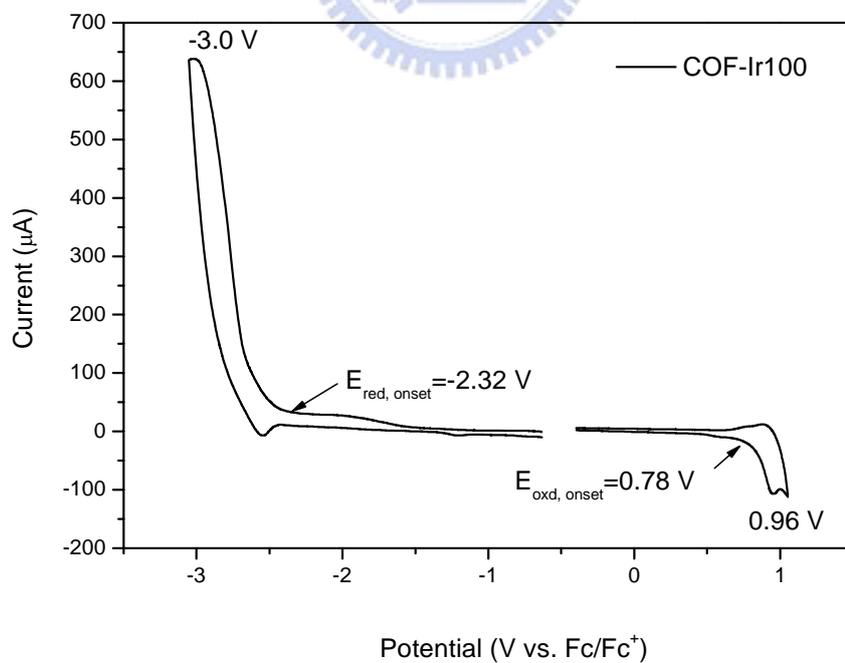


圖 1- 11. COF-Ir100 之 CV 圖

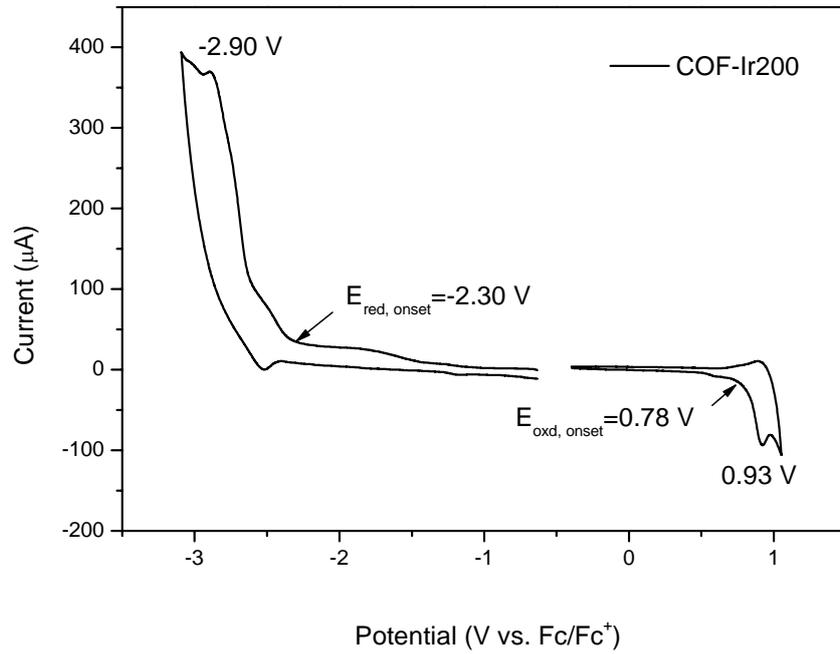


圖 1-12. COF-Ir200 之 CV 圖

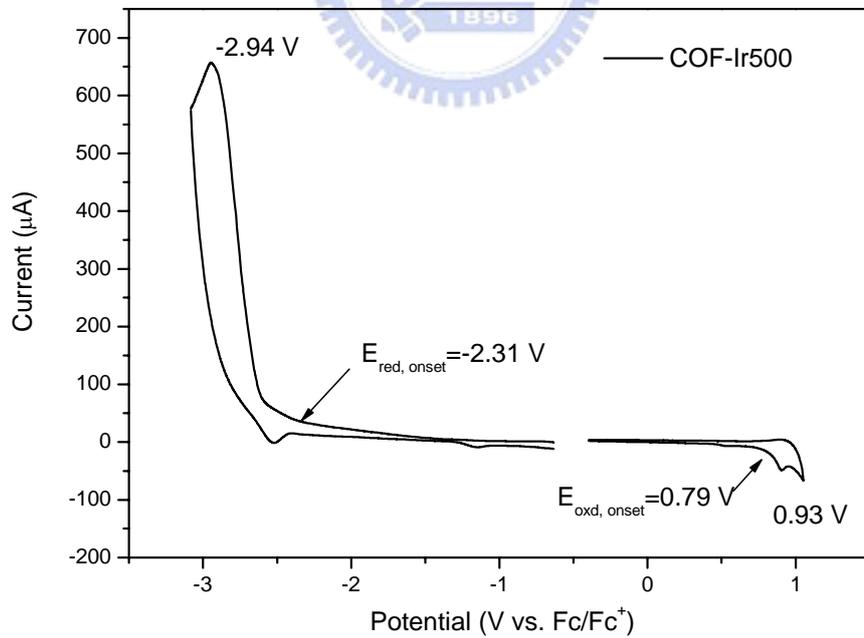


圖 1-13. COF-Ir500 之 CV 圖

3-2-8. 元件電激發光性質(EL)

我們將 COF-Ir 系列高分子製成元件，並探討其電激發光性質及效率表現，元件結構如下所示：

ITO/PEDOT/COF-Ir(50~70nm)/CsF(15 Å)/Ca(20nm)/Al(100 nm)

首先比較光激發光與電激發光的異同，見圖 1-14。

從光激發光(PL)與電激發光(EL)圖譜中，我們都可以觀察得到藍色區域以及紅色區域的放射，二者放射波長位置幾乎完全相同。隨著紅色磷光分子混摻的濃度增加，紅光的放射強度也隨之增加，藍光的放射強度則相對減弱。

但是在電激發光圖譜(EL)中，即使磷光分子在很少濃度的混摻之下，藍色放光波段之放射峰強度已經遠低於紅色波段的放射峰。這顯示除了能量轉移機制外，可能還存在有電荷捕捉機制(charge trapping)¹⁴。

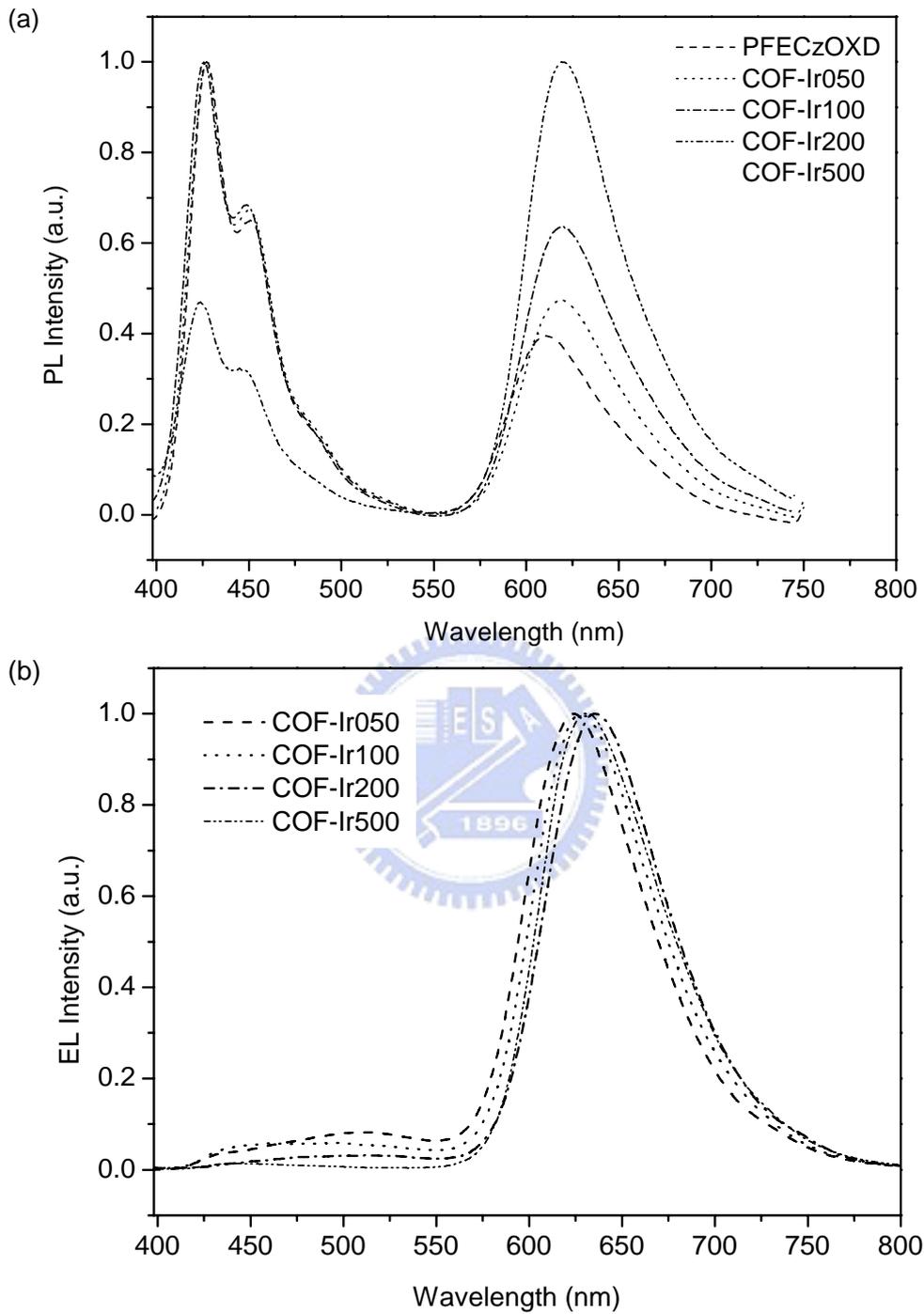


圖 1- 14.CO F-Ir 之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖

為了幫助我們更容易了解元件的放光機制，以釐清客發光體在主發光體中是否存在電荷捕捉機制，我們以Ir(dpq)₂acac 作為model compound建立了此元件的能階圖，如圖1-15.所示。由於PFECzOXD 導入了具電荷傳輸特性的carbazole及oxadiazole側鏈，可以有效的縮小主發光體與陽極及陰極間之能障，使電荷更容易注入並傳遞到發光層中，以降低元件操作電壓並提升元件效率。

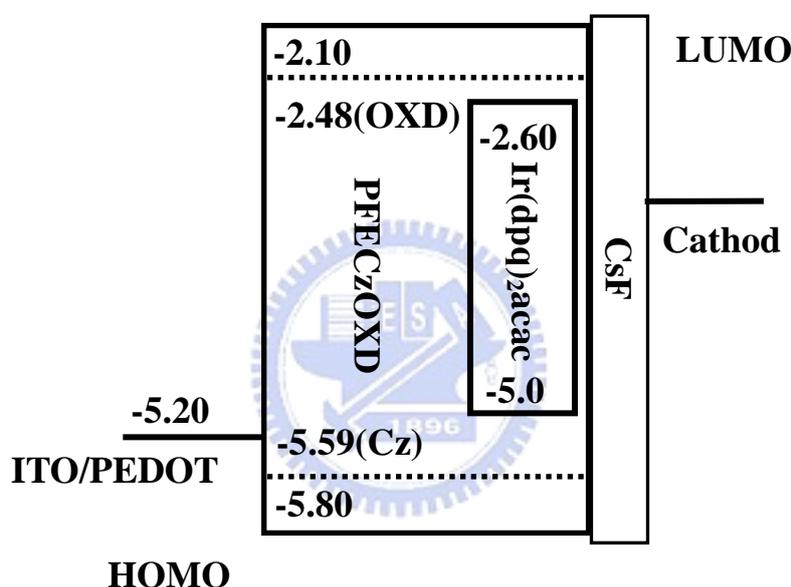


圖 1- 15. COF-Ir 元件之能階圖

接著討論主客發光體間的能階差異。主發光 PFECzOXD 的 HOMO 及 LUMO 能階分別為-5.59 eV(源自於 carbazole 側鏈)及-2.48 eV(源自於 oxadiazole 側鏈);而 Ir(dpq)₂acac 的 HOMO 及 LUMO 能階則分別為-5.00 eV 及-2.60 eV。從圖 1-15.中可以明顯看見 Ir(dpq)₂acac 在 PFECzOXD 系統中，具有電洞陷阱(0.59 eV)，使電洞可以被束縛在 Ir(dpq)₂acac 中，因此可能會存在有電荷捕捉機制。

當電洞從 ITO/PEDOT 注入到發光層後能有效的使電洞被束縛在 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{acac}$ 中，等待與電子相遇進行電荷再結合，而使電荷在主發光體再結合的機會降低，轉而在客發光體處放光。此電荷捕捉機制的存在可以使混摻濃度極低的情況下，就可以達到藍光放射(源自主發光體)大幅下降，而紅光放射(源自客發光體)強度提升的結果。觀察比較 PL 及 EL 圖譜(圖 1-14.)，我們可以看到在 EL 圖中主發光體的藍色放光較 PL 圖中的藍色放光有非常明顯的下降，在混摻濃度 0.5 mol% 時就已經幾乎要消失，混摻濃度達到 5 mol% 時，則藍色波段完全消失，證明在此系統中除了有能量轉移機制外，尚有電荷捕捉機制。

當元件的主客發光體間存在有較深層的電洞陷阱時，會使得電洞自陽極注入到發光層後，被侷限在客發光體處等待與電子再結合，而這些被侷限的電洞會造成一內部空間電場(space-charge field)，此正電場會抑制電洞自陽極注入，而使操作電壓上升。然而我們從元件的 I-V(電流-電壓)圖(圖 1-16.)中可以發現驅動電壓並未隨著銥金屬錯合物的導入而往高電壓位置移動(表 1-8.)，所以我們認為此系統僅具有一較淺層的電洞陷阱(0.59 eV)。意即縱使電洞被 $\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{acac}$ 束縛住，也很容易跳脫出此陷阱，元件 I-V 特性沒有明顯往高電壓位移，表示電洞的注入沒有受到嚴重的阻礙，這可歸因於淺層的電荷捕捉機制所造成的結果^{14a}。

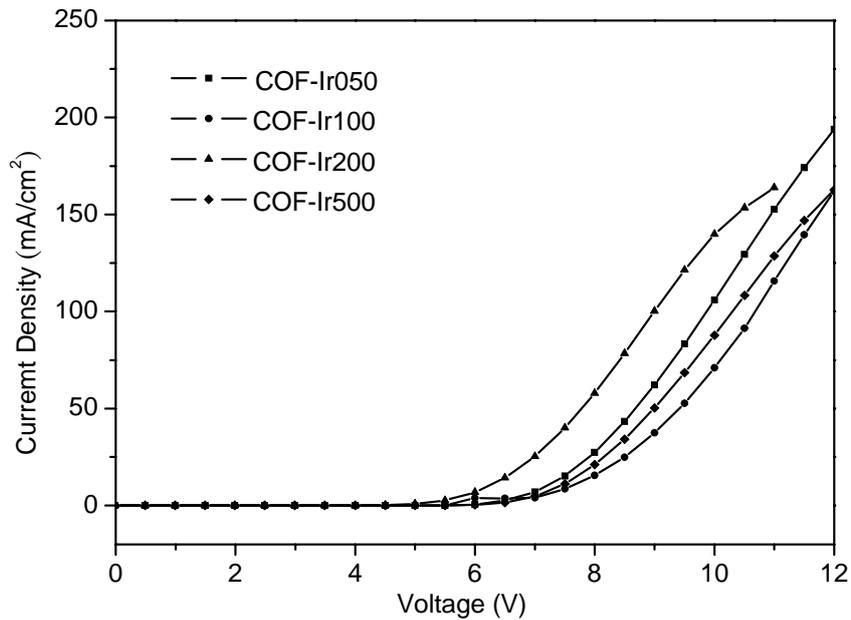


圖 1-16. COF-Ir 之 I-V 圖

圖 1-17.~1-20.顯示此一系列高分子之元件表現，並將結果整理成表 1-8.。混摻濃度為 0.5 mol% 時之 COF-Ir050 雖有較高的元件效率，但是仍有藍光區域的放射，並不是一個良好的飽和紅光元件；而混摻濃度為 5.0 mol% 之 COF-Ir500 元件已無藍光放射，只呈現紅光放射 (圖 1-14.)。當其操作電壓為 9 V 時，CIE 座標(Commission Internationale d'Enclairage chromaticity coordinates)為 (0.66, 0.32) 則是相當接近 National Television Systems Committee (NTSC) 定義的 CIE 飽和紅光 (0.67, 0.33)。

整體上，COF-Ir500 有最佳紅光元件表現，其起始電壓(turn-on voltage)為 5.6 V(定義為產生 1 cd/m² 亮度所需之電壓)；最大亮度為

1735 cd/m^2 (操作電壓為 12 V)；而在電流密度為 21 mA/cm^2 時，出現最大外部量子效率為 1.8 % (同時發光效率為 1.7 cd/A ，亮度為 368 cd/m^2)。

從圖 1-18. 中可以觀察到外部量子效率會隨著電流密度增加而有稍微下降的趨勢，這是由於磷光放射具有較長的生命期，三重態激子 (exciton) 緩解 (relax) 所需時間較長，所以在電流增加時，造成激子在三重態放光處產生飽和，Baldo 等人證實此一消光機制為三重態與三重態間的自我毀滅現象 (triplet-triplet (T-T) annihilation)¹ 所導致。

COF-Ir500 在電流密度增加到 100 mA/cm^2 時 (亮度為 1365 cd/m^2)，仍維持 ~80 % 的發光效率 (1.4 cd/A)，效率下降的程度不大，顯示此一元件具有良好的穩定性。可能是因為磷光分子是以共價鍵結的方式，在聚合反應時就已均勻的分散在聚合物鏈上，因此在成膜時有較均勻的分散相，不易因磷光分子堆疊而發生消光的現象。

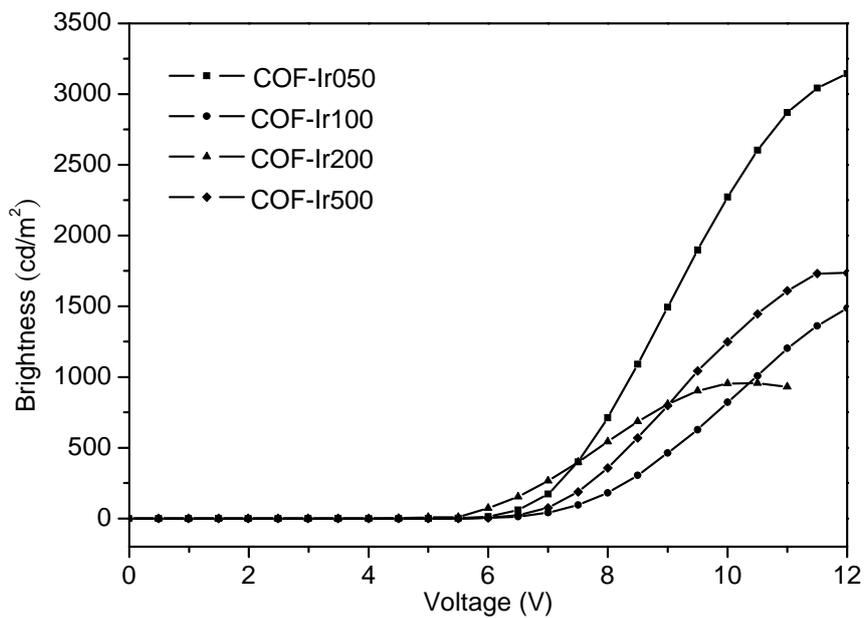


圖 1-17. COF-Ir 之亮度與操作電壓作圖

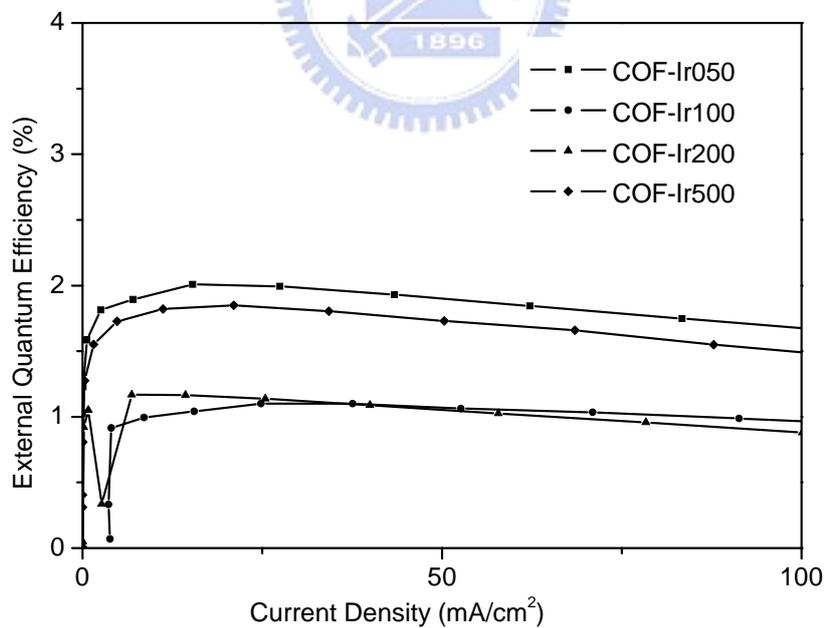


圖 1-18. COF-Ir 之外部量子效率與電流密度作圖

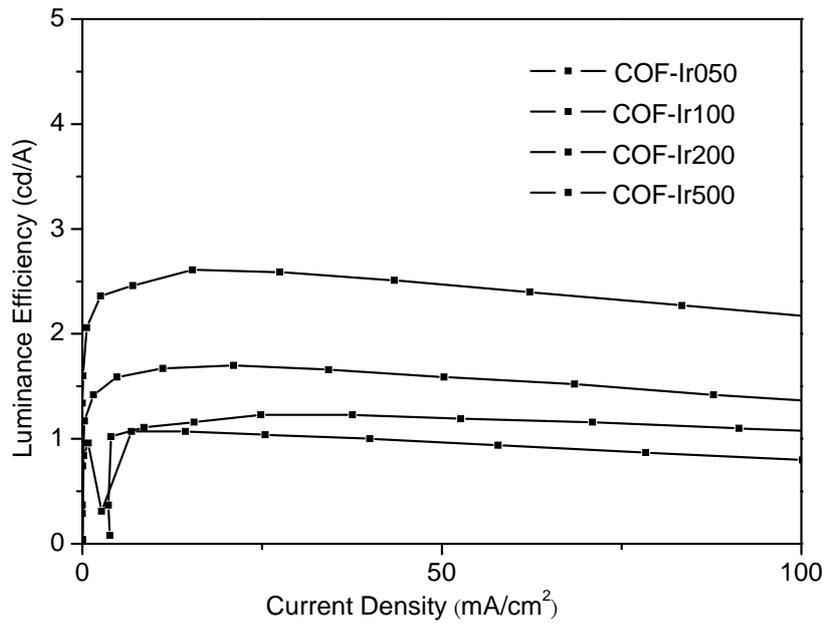


圖 1- 19. COF-Ir 之發光效率與電流密度作圖

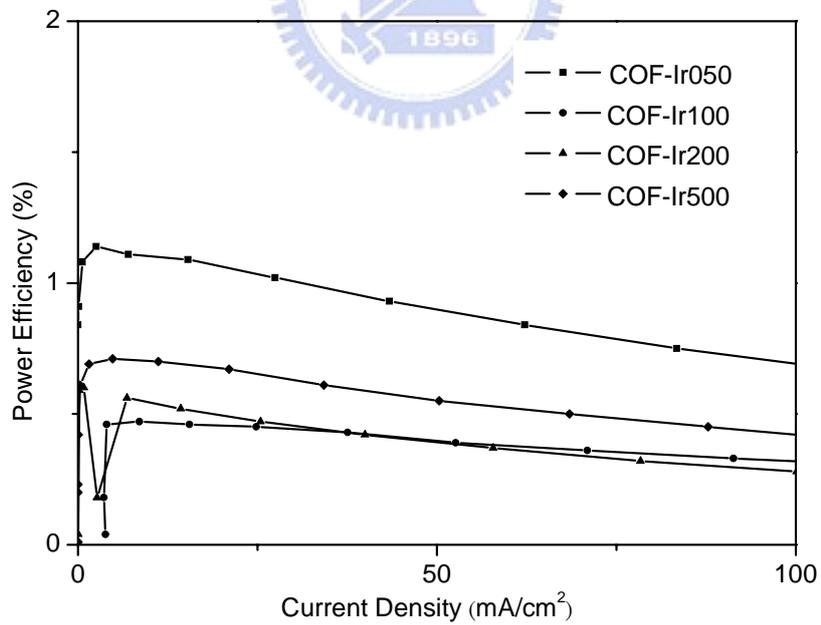


圖 1- 20. COF-Ir 之 Power efficiency 與電流密度作圖

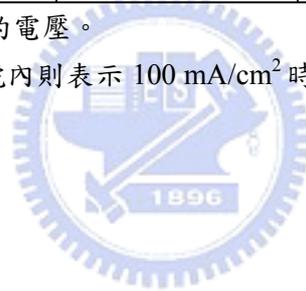
表 1- 8. COF-Ir 系列高分子之元件表現比較

	COF-Ir050	COF-Ir100	COF-Ir200	COF-Ir500
Turn-on voltage(V) ^a	5.2	5.6	5.1	5.6
Voltage (V) ^b	7.68 (9.82)	8.24 (10.69)	6.75 (8.96)	7.95 (10.28)
Brightnesss (cd/m ²) ^b	509 (2132)	242 (1093)	200 (806)	337 (1365)
E.Q.E (%) ^b	2.01 (1.68)	1.05 (0.98)	1.18 (0.88)	1.85 (1.48)
L.E. (cd/A) ^b	2.62 (2.16)	1.18 (1.08)	1.05 (0.81)	1.68 (1.37)
P.E. (lm/W) ^b	1.06 (0.68)	0.45 (0.32)	0.50 (0.28)	0.67 (0.42)
Max. Brightness (cd/m ²)	3145 (@ 12 V)	1486 (@ 12 V)	956 (@ 10.5 V)	1735 (@ 12 V)
Max. E.Q.E. (%)	2.01	1.10	1.17	1.85
Max. L.E. (cd/A)	2.61	1.23	1.07	1.70
Max. P.E. (lm/W)	1.14	0.47	0.56	0.71
EL maximum (nm) ^c	624	628	635	630
CIE ^c	(0.59, 0.35)	(0.60, 0.33)	(0.64, 0.33)	(0.66, 0.32)

a：定義為產生 1cd/m² 亮度時的電壓。

b：於 20 mA/cm² 時之值，括號內則表示 100 mA/cm² 時之值。

c：操作電壓為 9 V。



3-2-9. 薄膜相(Film Morphology)

薄膜相與元件之表現有一定的關係，因此我們使用原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM) 直接觀察高分子成膜時的表面相，在此選用混摻濃度最高的 COF-Ir500 來做探討。由圖 1-21. 中可以看到 COF-Ir500 高分子於成膜時有非常均勻的相，root-mean-square surface roughness 為 0.302 nm，沒有觀察到明顯的相分離現象。

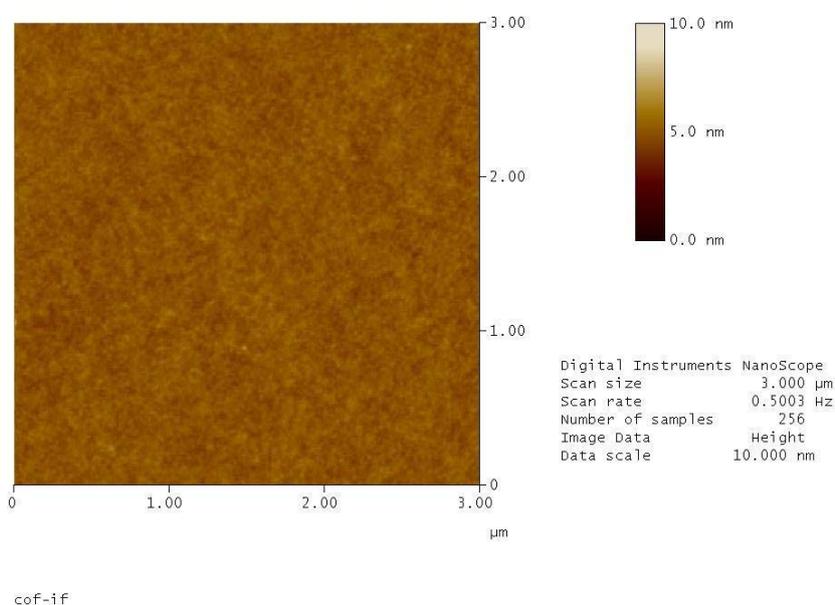


圖 1- 21. COF-Ir500 之 AFM 圖

這表示磷光金屬錯合物片段在聚合反應時於高分子鏈中已經平均分散，避免了因磷光分子(客發光體)堆疊，而造成效率下降的現象發生¹⁵。由此可見，使用化學鍵結混摻的系統的確可以有效使客發光體更均勻的分散於主發光體中，減少相分離的現象，進一步使元件的穩定性增加，並改善元件的效率。

第四節 結論

我們成功的以 Suzuki coupling 方式合成了一系列主鏈含銥金屬錯合物 Ir(bpq)₂acac 的聚萘磷光高分子 COF-Ir。透過化學及光學性質探討，證明了銥金屬錯合物確實以共價鍵結的方式導入於聚萘高分子主鏈中。藉由調整銥金屬錯合物的混摻濃度，改變 COF-Ir 的光色達到接近飽和紅光。其中 COF-Ir500 在製成紅光元件後，有最佳元件表現。在電流密度為 21 mA/cm² 時，出現最大外部量子效率為 1.8 % (同時發光效率為 1.7 cd/A，亮度為 368 cd/m²)，CIE 座標為(0.66, 0.32)。

以化學混摻的方式將磷光分子平均分散於高分子主發光體中形成紅色磷光高分子，可以直接用旋轉塗佈方式製成發光層而簡化元件製程。最後，利用 AFM 的量測觀察到其薄膜態沒有明顯的相分離與集聚的現象，因此減少磷光分子間的作用力進而提高元件性能。新型態的主鏈共價鍵結磷光高分子材料將成為此領域的進一步研究課題。

參考文獻

1. (a) Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967. (b) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082. (c) Chen, F.-C.; Yang, Y.; Thompson, M. E.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2308.
2. (a) Lee, C. L.; Kang, N. G.; Cho, Y. S.; Lee, J. S.; Kim, J. J. *Opt. Mater.* **2003**, 21119. (b) Tokito, S.; Suzuki, M.; Sato, F.; Kamachi, M.; Shirane, K. *Organ. Electron.* **2003**, *4*, 105. (c) Chen, X.; Liao, J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H.-E.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 636. (d) Jiang, J. X.; Jiang, C. Y.; Yang, W.; Zhen, H. Y.; Huang, F.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4072. (e) Sandee, A. J.; Williams, C. K.; Evans, N. R.; Davies, J. E.; Boothby, C. E.; Köhler, A.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7041. (f) Zhen, H.; Luo, C.; Yang, W.; Song, W.; Du, B.; Jiang, J.; Jiang, C.; Zhang, Cao, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1693.
3. Wu, F.-I.; Su, H.-J.; Shu, C.-F.; Luo, L.; Diao, W.-G.; Cheng, C.-H.; Duan, J.-P.; Lee, G.-H. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1035.
4. Yuan, M.-C. Master thesis, National Chiao Tung University, 2006
5. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.
6. Lu, L.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6249.
7. Stille, J. K. *Macromolecules* **1981**, *14*, 870.
8. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
9. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg.*

- Chem.* **2001**, *40*, 1704
10. (a) Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2680. (b) Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107.
11. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
12. Koepp, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Z. *Electrochem.* **1960**, *64*, 483.
13. Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433.
14. (a) Wu, F.-I.; Shih, P.-I.; Tseng, Y.-H.; Chen, G.-Y.; Chien, C.-H.; Shu, C.-F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14000. (b) Chen, F.-C.; Chang, S.-C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2681. (c) Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J.; Yase, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853. (d) Uchida, M.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1680.
15. Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853.

第二章

主鏈含鐵金屬錯合物的高效率紅色磷光聚萸材料之合成與 性質研究 Part I

第一節 緒論

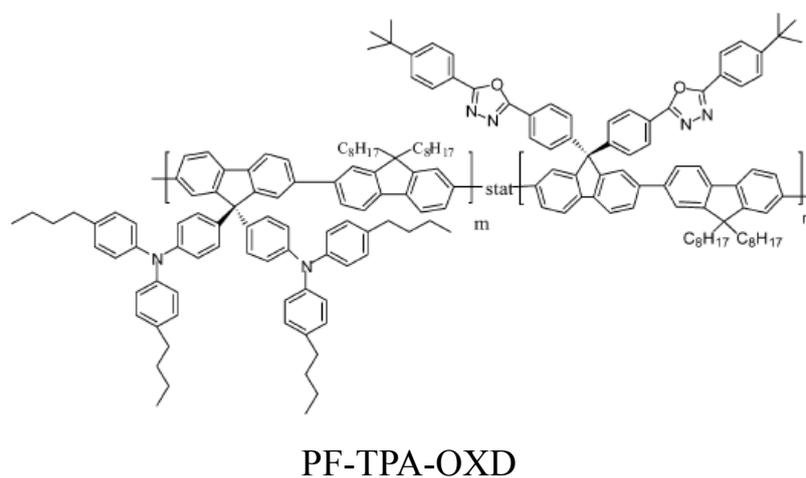
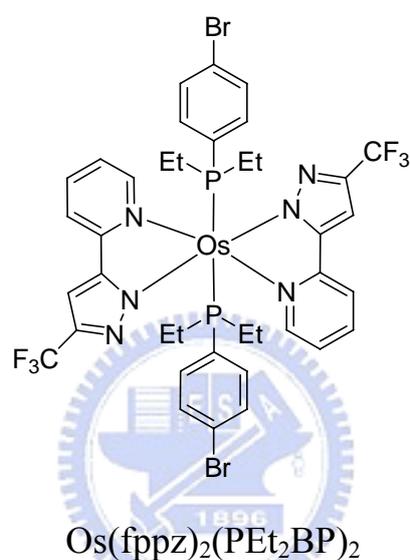
1-1. 前言及研究動機

目前已經發表的化學混摻磷光高分子，其所使用的磷光金屬錯合物幾乎是以銨(Ir)為中心重原子¹，本研究主題則是將銨(Os)金屬錯合物導入高分子主鏈中合成新型的紅色磷光聚萸材料。本章使用的鐵金屬錯合物為 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ ，並將之導入於本實驗室所開發的藍光聚萸高分子 PF-TPA-OXD² 主鏈上。

PF-TPA-OXD 在側鏈上導入了具有電洞傳遞特性的 triphenylamine(TPA)及電子傳輸特性的 oxadiazole(OXD)，可以幫助電荷的注入與傳輸，並且可提升高分子的熱穩定性，在製成藍光高分子元件時，其最大外部量子效率達 1.2 %。我們以 Suzuki coupling 的方式，將 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 單體與 PF-TPA-OXD 的其他單體聚合成 TOF-Os 紅光高分子，並研究調整不同混摻濃度對材料元件性質的影響。

$\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 單體的特點是將 Br 基團修飾在錯合物的次要 ligand 上而非在主要的 ligand，藉由這樣的設計，可能使磷光單體在

導入於高分子主鏈上時不會造成錯合物主要 ligand 共軛長度的增加，而不產生紅位移，使得光色維持與未聚合單體的本光色相同。並且，以結構上來看，這樣的設計於聚合成高分子時其高分子鏈也較具有直線性，在分子鏈成長過程中較不易產生糾結而導致聚合反應失敗。



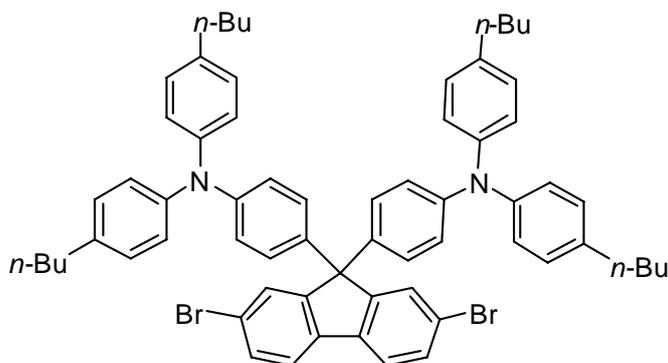
第二節 實驗

2-1. 藥品

Potassium carbonate	購自 SHOWA
Aliquat 336	購自 Lancaster
Toluene	購自 TEDIA
Tetrakis(triphenylphosphine) palladium	購自 TCI
Bromobenzene	購自 ACROS
Phenylboronic acid	購自 Lancaster
Acetone	購自 ECHO

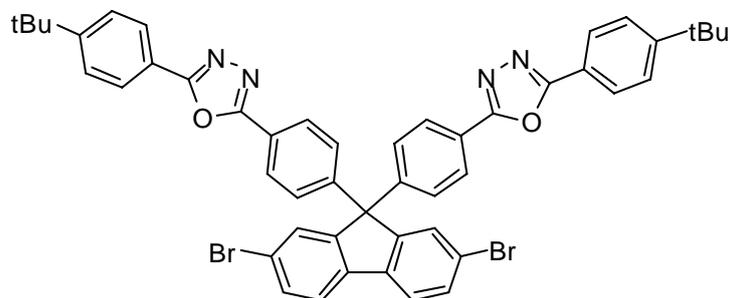
上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑 toluene 以 calcium hydride 進行純化並蒸餾。其餘的藥品與溶劑皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、TEDIA、聯工等公司。

9,9-Bis(4-di(4-butylphenyl)aminophenyl)2,7-dibromofluorene，單體 M1²



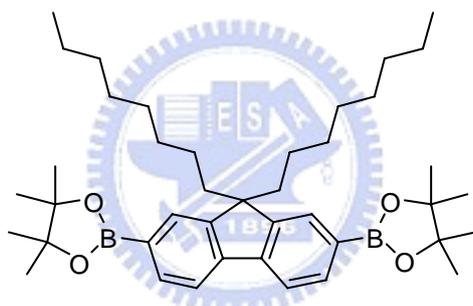
根據本實驗室發表文獻合成而得

9,9-Bis(4-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-2-oxadiazolyl)phenyl)-2,7-dibromofluorene，單體 M2³



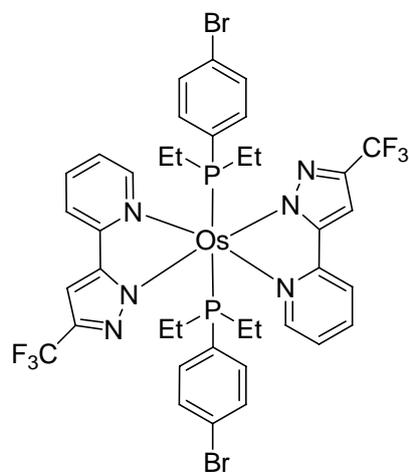
由本實驗室葉桓綺同學提供

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene，單體 M3



根據本實驗室發表文獻合成而得

Os(fppz)₂(PEt₂BP)₂，單體 M4^{4,5}

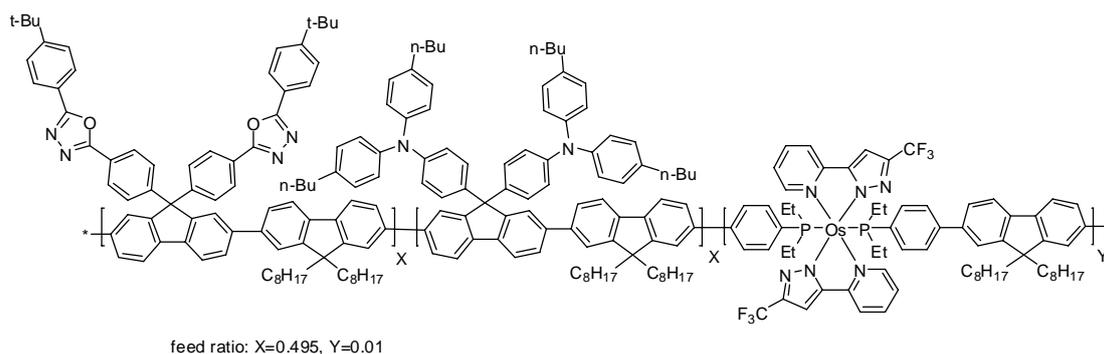


由清華大學李昀實驗室張昇原學長提供

2-2. 合成部份

高分子，TOF-Os050

在氮氣下，將單體 **M1** (79.9 mg, 77.2 μmol)、**M2** (67.7 mg, 77.2 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 9.0×10^{-4} M 的 **M4** (1.77 mL, 1.60 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (4.2 mL)，攪拌並加熱至 110 °C 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 °C，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 143 mg，產率 77%。



TOF-Os050

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.72–0.78 (m, 12H), 0.89–0.93 (m, 12H), 1.08 (m, 48H), 1.36 (s, 26H), 1.69 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 2.53 (m, 8H), 6.91–7.18 (m, 24H), 7.53–7.86 (m, 30H), 7.97–8.11 (m, 10H) (附圖 16)

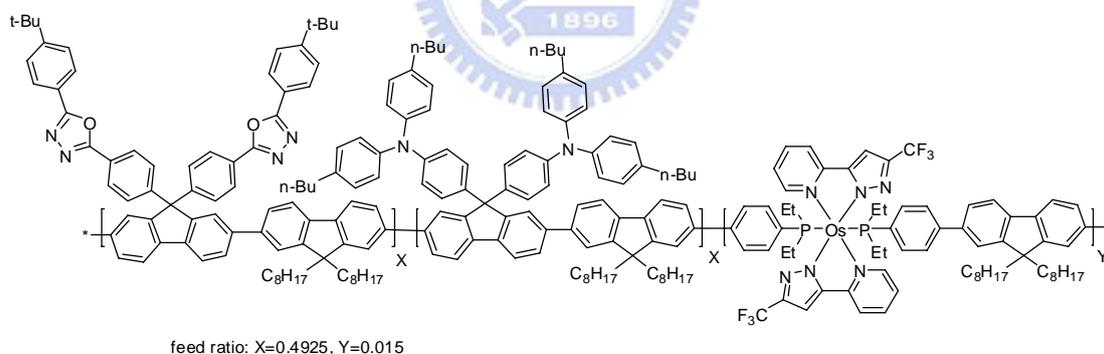
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 22.5, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 30.3, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 22.3, 64.7, 65.8, 120.0, 121.0, 121.3, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 128.9, 129.0, 137.4, 138.5, 138.8, 140.1, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 149.2, 150.7, 151.7, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 17)

Anal. Calcd. (%) : C, 86.89 ; H, 7.89 ; N, 3.58. Found : C, 85.83 ; H, 7.57 ; N, 3.77.

高分子，TOF-Os075

在氮氣下，將單體 **M1** (79.5 mg, 76.8 μmol)、**M2** (67.2 mg, 76.8 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 9.0×10^{-4} M 的 **M4** (2.65 mL, 2.40 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (3.4 mL)，攪拌並加熱至 110°C 使所有

反應物溶解後，慢慢降溫至 75 °C，此時加入 $K_2CO_{3(aq)}$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μ mol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μ mol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 160 mg，產率 87%。



TOF-Os075

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ 0.71–0.78 (m, 12H), 0.88–0.92 (m, 12H), 1.07 (m, 48H), 1.35 (s, 26H), 1.56 (m, 8H), 2.04 (m, 8H), 2.52 (m, 8H), 6.90–7.18 (m, 24H), 7.52–7.85 (m, 30H), 7.96–8.10 (m, 10H) (附圖 18)

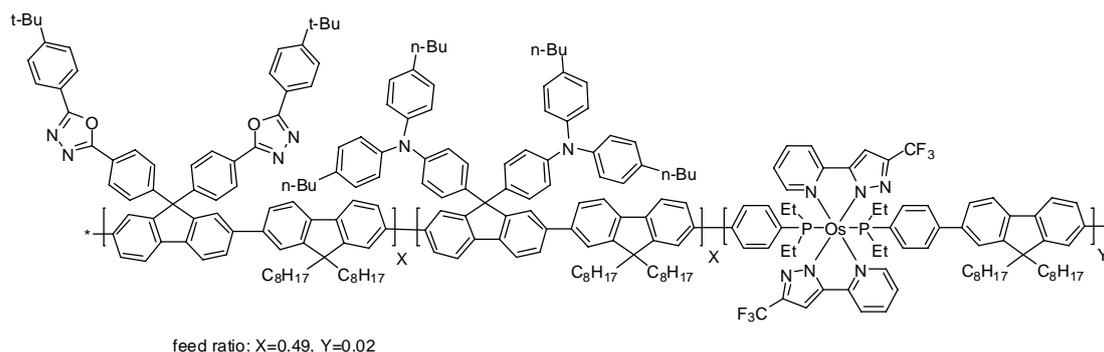
^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 22.5, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2,

64.7, 65.8, 120.0, 121.0, 121.3, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.7, 127.2, 128.8, 128.8, 129.0, 137.4, 138.5, 139.0, 140.1, 145.3, 146.7, 149.2, 150.7, 151.7, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 19)

Anal. Calcd. (%) : C, 86.70 ; H, 7.88 ; N, 3.59. Found : C, 85.18 ; H, 7.74 ; N, 3.93.

高分子，TOF-Os100

在氮氣下，將單體 **M1** (79.1 mg, 76.4 μmol)、**M2** (67.0 mg, 76.4 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 9.0×10^{-4} M 的 **M4** (3.54 mL, 3.20 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (2.5 mL)，攪拌並加熱至 110 °C 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 °C，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 159 mg，產率 87 %。



TOF-Os100

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.72–0.79 (m, 12H), 0.90–0.94 (m, 12H), 1.08 (m, 48H), 1.36 (s, 26H), 1.56–1.57 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 2.53 (m, 8H), 6.91–7.19 (m, 24H), 7.53–7.86 (m, 30H), 7.97–8.11 (m, 10H) (附圖 20)

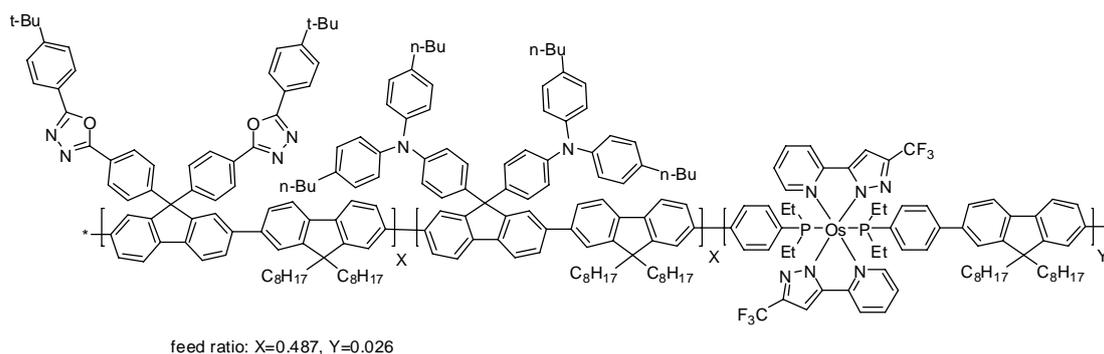
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2, 55.2, 64.7, 65.8, 120.0, 120.8, 121.0, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 124.8, 126.0, 126.2, 126.7, 127.2, 127.5, 128.2, 128.4, 128.8, 128.9, 129.0, 137.4, 138.5, 138.8, 140.2, 145.3, 146.7, 150.7, 151.7, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 21)

Anal. Calcd. (%) : C, 86.58 ; H, 7.86 ; N, 3.61. Found : C, 85.08 ; H, 7.81 ; N, 3.70.

高分子，TOF-Os130

在氮氣下，將單體 **M1** (78.7 mg, 76.0 μmol)、**M2** (66.6 mg, 76.0 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之重量體積濃度為體積莫爾濃度為 9.0×10^{-4} M 的 **M4** (4.41 mL,

4.0 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (1.6 mL)，攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 152 mg，產率 82 %。



TOF-Os130

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 0.72–0.78 (m, 12H), 0.89–0.93 (m, 12H), 1.08 (m, 48H), 1.36 (m, 26H), 1.56–1.59 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 2.53 (m, 8H), 6.92–7.19 (m, 24H), 7.50–7.86 (m, 30H), 7.97–8.11 (m, 10H) (附圖)

22)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 30.9, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.3, 55.2, 55.3, 64.7, 65.8, 120.0, 120.2, 120.8, 121.0, 121.3, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 124.8, 126.0, 126.1, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 128.8, 129.0, 137.4, 138.5, 139.0, 140.2, 141.0, 141.8, 145.3, 146.7, 149.2, 150.7, 151.7, 151.8, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 23)

Anal. Calcd. (%) : C, 86.40 ; H, 7.85 ; N, 3.63. Found : C, 85.32 ; H, 7.96 ; N, 3.94.



第三節 結果與討論

3-1. 合成部分

3-1-1. 單體合成

單體 M4 是由國立清華大學化學所季昀實驗室張昇原學長所合成，茲將反應流程示於 Scheme 1，合成步驟參考文獻^{4,5}。首先，將 1,4-dibromobenzene 與 *n*-butyllithium 在低溫下進行取代反應，再與 diethylphosphine chloride 反應生成 (4-bromophenyl)diethylphosphine (PEt₂BP)。

將 Os₃(CO)₁₂ 與 3-trifluoromethyl-5-(2-pyridyl)pyrazole (fppzH) 溶於 diethylene glycol monomethyl ether (DGME) 中加熱至 190~200 °C 反應一天，待降溫至 110 °C 左右時，打入 trimethylamine N-oxide (Me₃NO) 反應 1 小時，最後加入 (4-bromophenyl)diethylphosphine (PEt₂BP)，於 190~200 °C 下反應一天，得到粗產物，經過管柱層析分離、再結晶等純化步驟後，得到單體 M4。

單體 M1 的合成步驟參照本實驗室於 2003 年發表在 *Macromolecules* 的文獻²。首先，將蒸餾過的 aniline 與 4-bromo-*n*-butylbenzene 在鹼性環境下，加入 Pd₂(dba)₃ 做為催化劑，得到膏狀化合物。接著將化合物與 2,7-dibromofluorenone 在乾燥的環境下，以 Lewis 酸進行 Friedel Crafts 反應得到單體 M1。

本章所使用之單體 M2 以及 M3 與第一章所使用之單體 M2、M3 相同，其合成方法與討論可參閱第一章所述。

3-1-2. 高分子合成

本章高分子之合成反應流程如 Scheme 2.所示，利用 Suzuki coupling 的方式，以單體 M4 作為紅色磷光來源，再與單體 M1、M2 和 M3 共聚合，而合成以 PF-TPA-OXD 為主發光體的 TOF-Os 系列紅色磷光高分子。由於單體 M2 對 toluene 的溶解度較差，因此在放入單體之後，先以 toluene 加熱至 110 °C 溶解使成澄清透明狀態，再慢慢降溫至 75 °C，接著加入 aliquate 336 與 2M 的 K_2CO_3 (aq) 水溶液。進行反應之前，在外鍋溫度 75 °C 的情況下，利用氮氣進行除氧 1 小時，然後迅速地加入催化劑 tetrakis(triphenylphosphine) palladium ($Pd(PPh_3)_4$) 進行反應，並維持油浴鍋溫度為 75 °C。反應結束前加入 phenylboronic acid 和 bromobenzene 來消除高分子鏈末端未反應的官能基。

在此反應中，催化劑 $Pd(PPh_3)_4$ 扮演非常重要的角色，由於其極易氧化，因此反應前除氧的工作非常重要，此外，反應過程也必須在氮氣下進行，避免氧氣進入反應系統。

在這個研究中我們將具有 Br 基團之鐵金屬錯合物 $Os(fppz)_2(PEt_2BP)_2$ 與其他單體(M1~M3)進行 Suzuki coupling 共聚反

應而形成 TOF-Os 一系列紅色磷光高分子材料。

此一系列高分子材料由於所摻入的鐵金屬錯合物單體 M4 之含量極微，為了使進料量能夠更精確；更容易控制實驗變因，我們將單體 M4 與 toluene 製備成體積莫爾濃度為 9.0×10^{-4} M 的溶液，再以微量滴管抽取出，加入反應系統中，以確保不會產生進料誤差，而影響研究的結果。

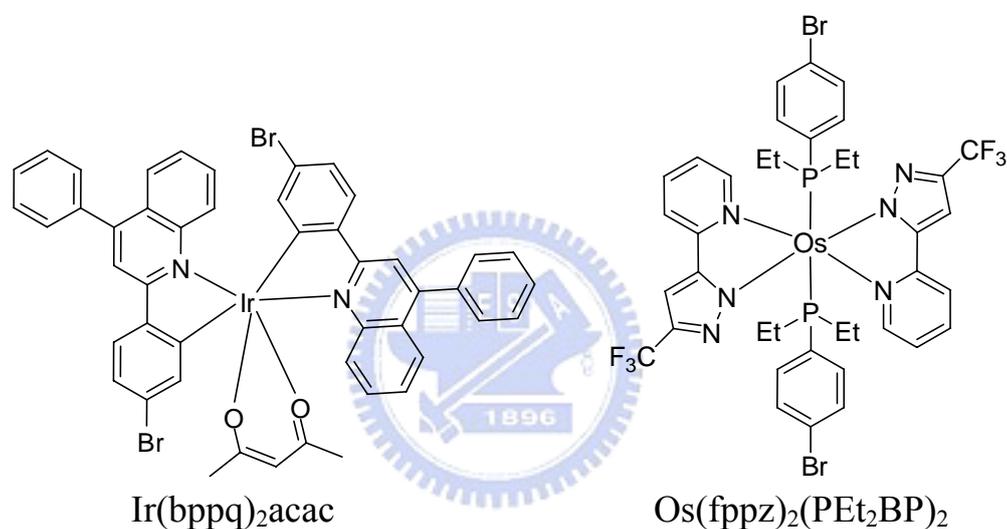
合成結果也發現，這一系列含不同比例鐵金屬錯合物單體的高分子，其 NMR ^1H 及 ^{13}C 圖譜幾乎完全相同，且與未摻混 M4 時的高分子 PF-TPA-OXD 也幾乎完全相同。這是由於導入的單體 M4 在整個反應中的比例很少，所以無法從圖譜中看到單體 M4 的訊號。

由於 TOF-Os 系列的高分子反應性十分良好，產率約在 80~90 % 左右，所以我們仍舊提高了反應時溶劑 toluene 所使用的量，並且降低反應溫度(維持在 $75\text{ }^\circ\text{C}$)來穩定合成之高分子的分子量，使聚合反應之分子量不至於在短時間內過高而析出(gelation)。

所有的高分子材料都是經過四次的再沈澱，處理方式為將高分子以 water/methanol = 3/7 的混合溶劑做第一次再沉澱；過濾烘乾後再溶於 THF，以 methanol 進行再沈澱二次；然後再以 methanol/acetone=1/1 做最後一次再沉澱。過濾後收集固體，使用熱丙酮以 Soxhlet extraction 回流方式清洗高分子，以去除分子量較低的寡聚物(oligomer)來降低

分子量的分佈性。

與第一章我們所合成的銥金屬錯合物單體 $\text{Ir}(\text{bppq})_2\text{acac}$ 不同， $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ (單體 M4) 的二個 Br 基團是位於銥金屬錯合物的次要配位基(ligand)上，比起第一章銥金屬錯合物單體 $\text{Ir}(\text{bppq})_2\text{acac}$ 的二個主要配位基團上之 Br 基團，在聚合成高分子時較具線性，所以較不易造成分子糾結而於反應中途膠化(gelation)。



3-2. 性質測量

3-2-1. 聚合物分子量(GPC)

高分子的機械性質和分子量大小有關。在本研究中使用 GPC 作為高分子分子量測量的方式。先使用特定分子量的 polystyrene 做成校正曲線，再進行樣品的測量。沖提液為 THF，流速為 1 mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，所測試的結果如表 2-1.所示：

表 2- 1.TOF-Os 系列高分子之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	<i>PDI</i>
TOF-Os050	6.3	12.7	2.0
TOF-Os075	5.7	9.3	1.62
TOF-Os100	4.2	6.7	1.59
TOF-Os130	4.9	7.9	1.61

M_n ：數目平均分子量

M_w ：重量平均分子量

PDI:(polydispersity)即 M_w/M_n ：用以指示分子量分佈的情形

由上表可知，此一系系列高分子各單體間呈現良好的反應性，在控制適宜的反應條件情況下，可使聚合反應達到很高的分子量。

3-2-2. 熱穩定性(TGA & DSC)

在聚合物熱穩定性方面我們使用 TGA 及 DSC 作為探討工具。

TGA 可以測量樣品受熱而隨溫度所造成的重量損失；DSC 主要用來測量樣品的相轉移溫度。TOF-Os 系列高分子的熱性質如表 2-2.以及

圖 2-1.~2-5.所示。TGA 的測量方面，TOF-Os 有著相當出色的穩定表現，5%與 10%的重量損失大概分別約在 410 °C 至 450 °C 左右。我們可以觀察到隨著導入鐵金屬錯合物的含量增加，熱重損失發生的溫度有下降的趨勢，這可能是因為高分子加熱裂解先發生在鐵金屬錯合物片段所導致。

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)，TOF-Os 系列高分子與 PF-TPA-OXD 相同，有著很高的玻璃轉移溫度約為 180 °C，如此熱穩定性的提升，可以歸因於 TOF-Os 系列高分子於側鏈所導入的剛硬立體結構限制了分子鏈的擾動。此外，又因為此系列高分子之分子量較高所以提昇了玻璃轉移溫度。

表 2-2. TOF-Os 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析

	T_g (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
TOF-Os050	179	431	453
TOF-Os075	179	412	445
TOF-Os100	180	410	440
TOF-Os130	182	410	449

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度

$T_{d(\%)}$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

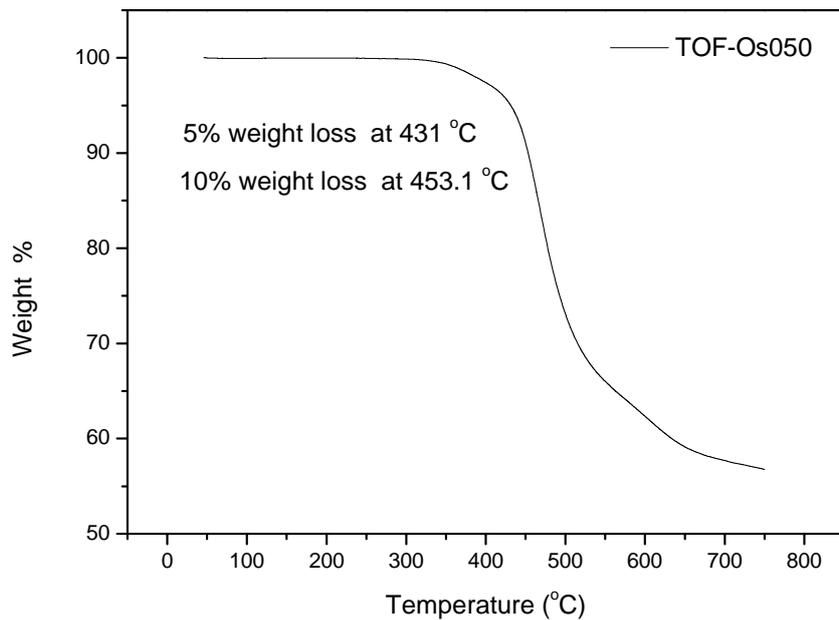


圖 2- 1. TOF-Os050 的 TGA 圖

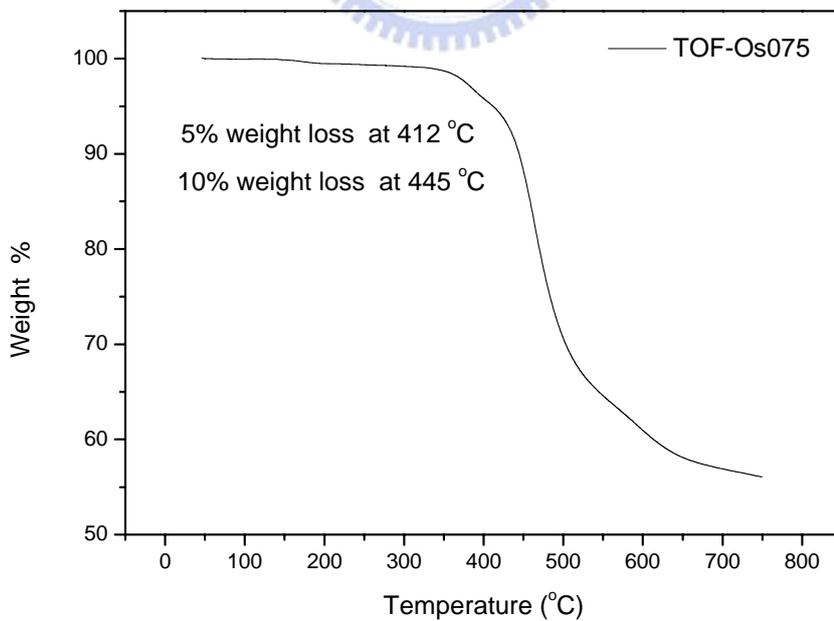


圖 2- 2 TOF-Os075 的 TGA 圖

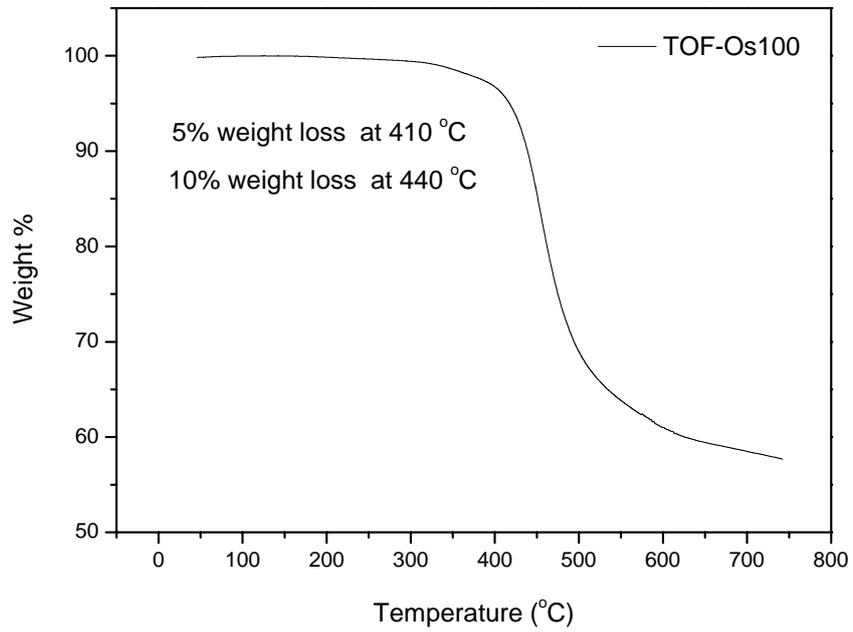


圖 2- 3. TOF-Os100 的 TGA 圖

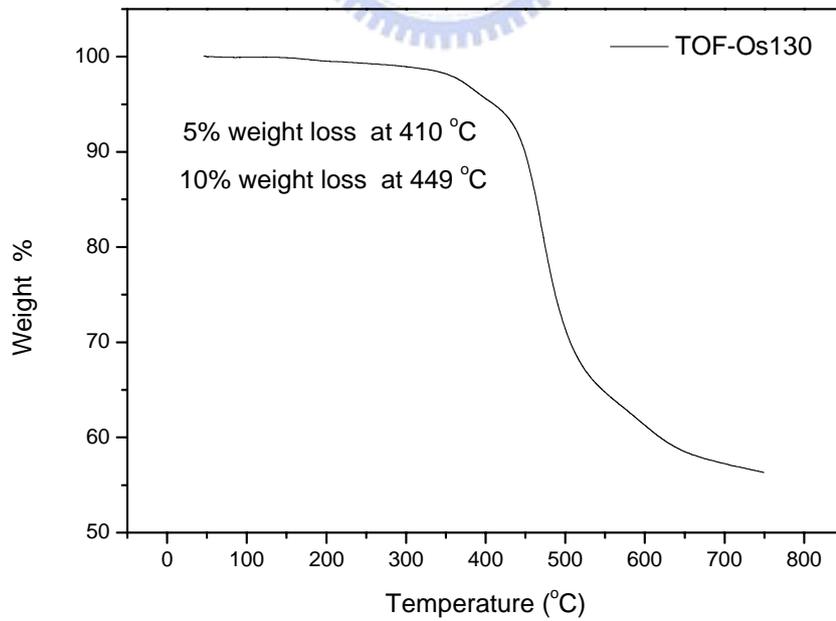


圖 2- 4. TOF-Os130 的 TGA 圖

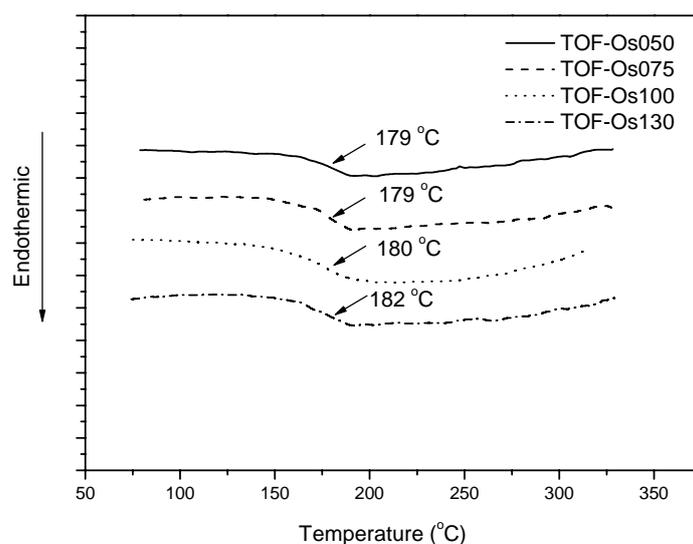


圖 2-5. TOF-Os 系列的 DSC 圖

3-2-3. 溶解度測試

TOF-Os 系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 2-3.所示，此系列高分子在常溫下皆可溶於以下的有機溶劑。

由於側鏈 TPA 基團含有長碳鏈，加上在分子鏈中佔最多數的單體 M3 所組成的 fluorene 片段在其 9 號碳位置上亦修飾有二條長碳鏈，因此提供了高分子良好的溶解度，所以即使此系列高分子具有芳香族苯環之剛硬結構，甚至含有剛性的 oxadiazole 基團，仍具有良好的溶解度。而導入的鐵金屬錯合物鏈段，由於含量在整個高分子中是非常微小的，故對高分子的溶解度之影響並不會很大。

表 2- 3. TOF-Os 系列之溶解度測試

Solvent	toluene	chlorobenzene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF
TOF-Os050	++	++	++	++	++
TOF-Os075	++	++	++	++	++
TOF-Os100	++	++	++	++	++
TOF-Os130	++	++	++	++	++

++：溶解， +：加熱溶解， -+：加熱部分溶解， --：不溶

3-2-4. 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：硝酸、過氧酸、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。此後，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。

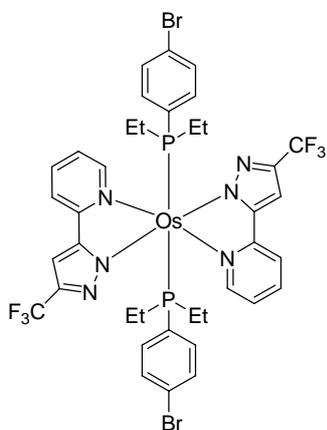
在 TOF-Os 系列高分子中，銻(Osmium)金屬的含量如表 2-4.所示。其結果顯示，高分子鏈所具有的銻金屬含量之實驗值與計算值相當接近，且含量增加之趨勢與進料濃度增加之趨勢大致符合。

表 2- 4.TOF-Os 系列之 Os 含量百分比

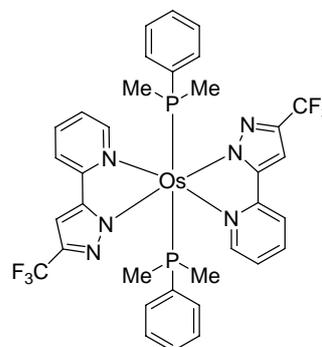
	Os calculated	Os found
TOF-Os050	0.160 %	0.123 %
TOF-Os075	0.240 %	0.201 %
TOF-Os100	0.320 %	0.260 %
TOF-Os130	0.416%	0.376 %

3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)

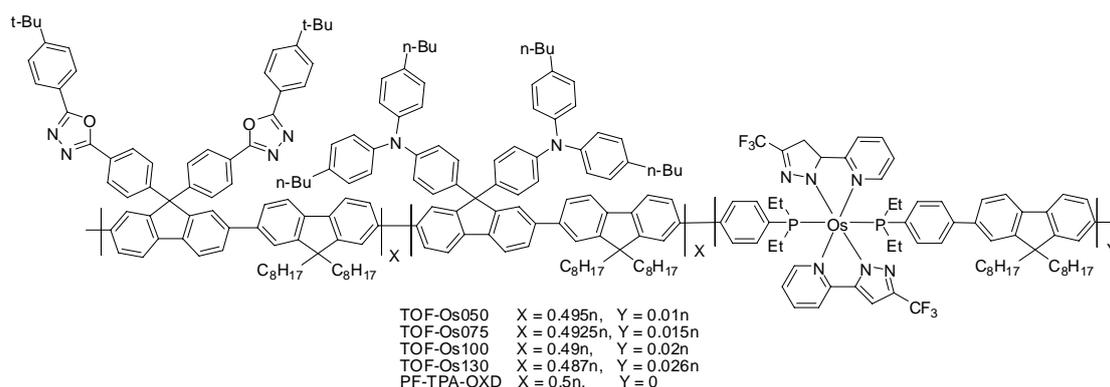
我們必須從光學性質上去探討關於主、客發光體之間的能量轉移的機制。在此，選用單體($\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$)做光學性質的測量是不適宜的。因為，在 TOF-Os 高分子裡， $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 實際上已不具有 Br 基團，所以我們選 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 作為 model compound，其結構上更貼近在 TOF-Os 高分子主鏈上的銻金屬錯合物鏈段。



$\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$



$\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$



TOF-Os

以下測量了(Os(fppz)₂(PEt₂BP)₂)、PF-TPA-OXD、以及 TOF-Os 系列高分子的溶液、薄膜之吸收與螢光光譜，結果整理於表 2-5。

表 2-5. TOF-Os 系列之 UV-Vis 吸收與 PL 放射測量表

	UV-Vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	Solution	Film ^c	Solution	Film ^c
Os(fppz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ ^a	410, 469, 551	-----	630	-----
PF-TPA-OXD ^b	301, 393	304, 392	422, 445(sh)	427, 452(sh)
TOF-Os050 ^b	301, 393	303, 390	422, 445(sh)	427, 451(sh), 630
TOF-Os075 ^b	302, 392	305, 392	422, 445(sh)	427, 451(sh), 632
TOF-Os100 ^b	300, 393	302, 392	422, 445(sh)	427, 450(sh), 632
TOF-Os130 ^b	302, 393	306, 392	422, 445(sh)	426, 450(sh), 634
POF ^b	389	393	420, 442(sh)	425, 449(sh)

a：以 CH₂Cl₂ 為溶劑。

b：以 CHCl₃ 作為溶劑，高分子部分皆以 380 nm 的波長激發；sh 則表示波肩。

c：以 toluene 作為溶劑，再以轉速 2500 rpm 持續 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

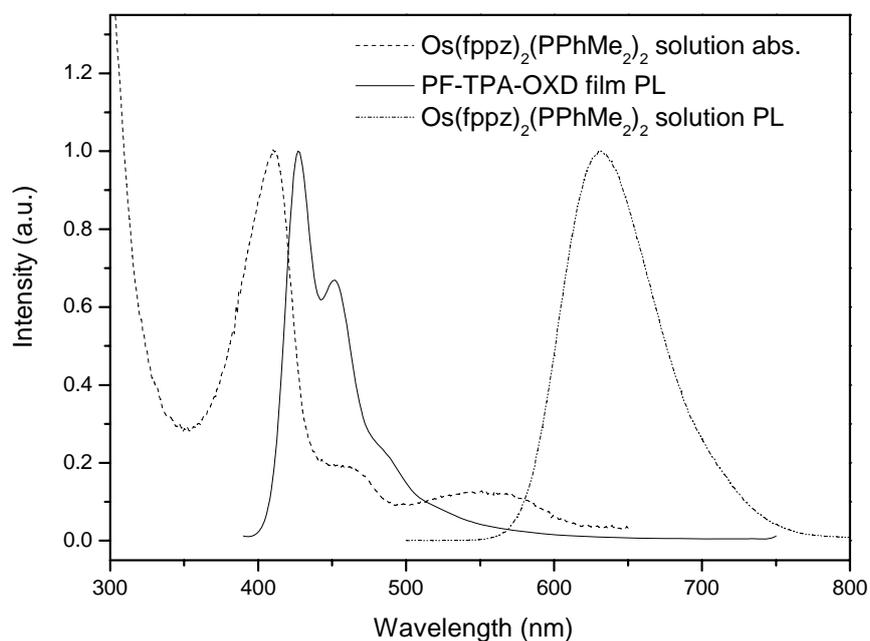


圖 2- 6. Os(fppz)₂(PPhMe₂)₂ 於 CH₂Cl₂ 中的吸收與放射及 PF-TPA-OXD 在 film 狀態下的疊圖

如圖 2-6. 所示，Os(fppz)₂(PPhMe₂)₂ 於溶液狀態下之吸收與 PF-TPA-OXD 薄膜狀態下之放射有相當程度上的重疊重疊，可將高分子之能量以 Förster 能量轉移的方式轉移到客發光體而放光。而根據 Förster 能量轉移機制，我們可以預期在 TOF-Os 系列高分子中，受激發電子可以經由能量轉移，而到能態較低的三重激態再直接以輻射緩解方式(radiation decay)放出磷光，回到基態。

由表 2-5. 可以發現，TOF-Os 系列紅光高分子與 PF-TPA-OXD 在 solution、film 狀態下的吸收波長以及溶液狀態下的放射波長幾乎完全相同。在溶液狀態下，此系列高分子在大約 300 nm 左右的 UV-Vis

吸收峰主要是來自於側鏈 TPA (triphenyl amine) 基團以及 OXD(oxadiazole)基團²的吸收，這是 POF 所不具有的(圖 2-7.)。而 PF-TPA-OXD 以及 TOF-Os 系列聚萘高分子共軛主鏈上 π - π^* 電子躍遷所造成的吸收約座落於 390 nm，最大放射波長約為 422 nm(shoulder 座落在 445 nm)，則和 POF 的放射光譜相似(圖 2-7.)，由此可知側鏈 TPA 或 OXD 基團的導入並不會對主鏈的放光產生影響。

我們無法從圖 2-7.中看到紅光區域之放射，這可歸因於 TOF-Os 系列高分子於反應時所導入的 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 含量太少，在 solution 狀態下，能量傳遞的方式只能依靠分子內的能量轉移 (intra-molecular energy transfer)，而無法進行分子間的能量轉移 (inter-molecular energy transfer)，所以在 solution 狀態下，我們只能從圖中觀察到屬於主發光體高分子的藍光放射。

PF-TPA-OXD 以及 TOF-Os 系列高分子在薄膜態下的吸收圖譜與溶液態下的吸收圖譜大致相同(圖 2-8.)。來自於側鏈 TPA 基團以及 OXD 基團的 UV-Vis 吸收約在 303~306 nm 附近；聚萘主鏈之最大吸收位置則在 390 nm。與 POF 相比較，POF 僅具有共軛主鏈上的吸收(約在 390 nm)。

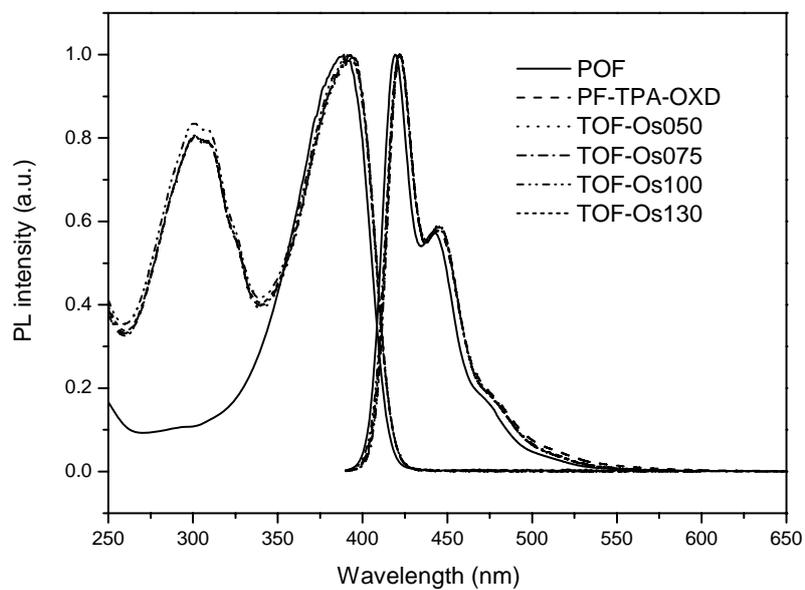


圖 2- 7. PF-TPA-OXD、TOF-Os、POF 在 solution 狀態下吸收以及放

射的疊圖

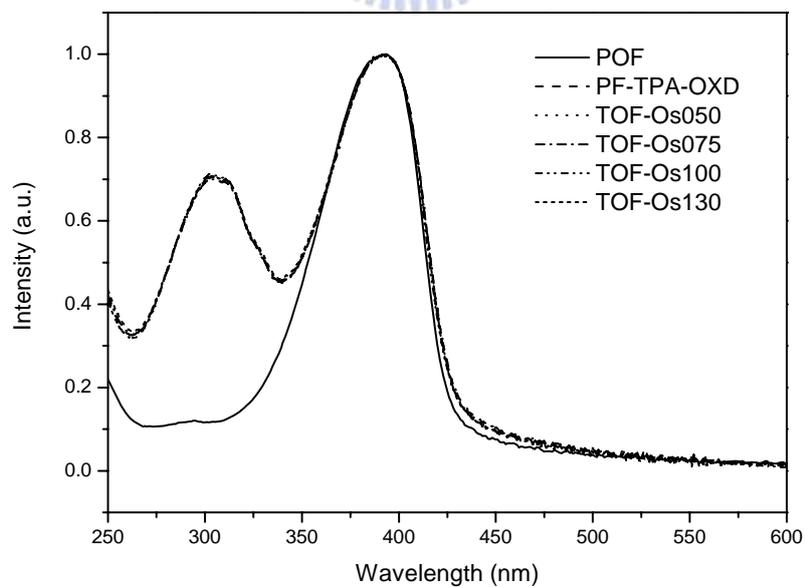


圖 2- 8. PF-TPA-OXD、TOF-Os、POF 在 film 狀態下之吸收疊圖

如圖 2-9.所示，TOF-Os 系列高分子的薄膜態放射光譜在藍光區段約為 427 nm(shoulder 座落在 451 nm)，比溶液態最大放射波長有些許紅位移(約 5 nm)的現象，主要是因在薄膜態時，分子間的距離較近，會有分子間的作用力，造成薄膜態時有其些許紅位移的現象。

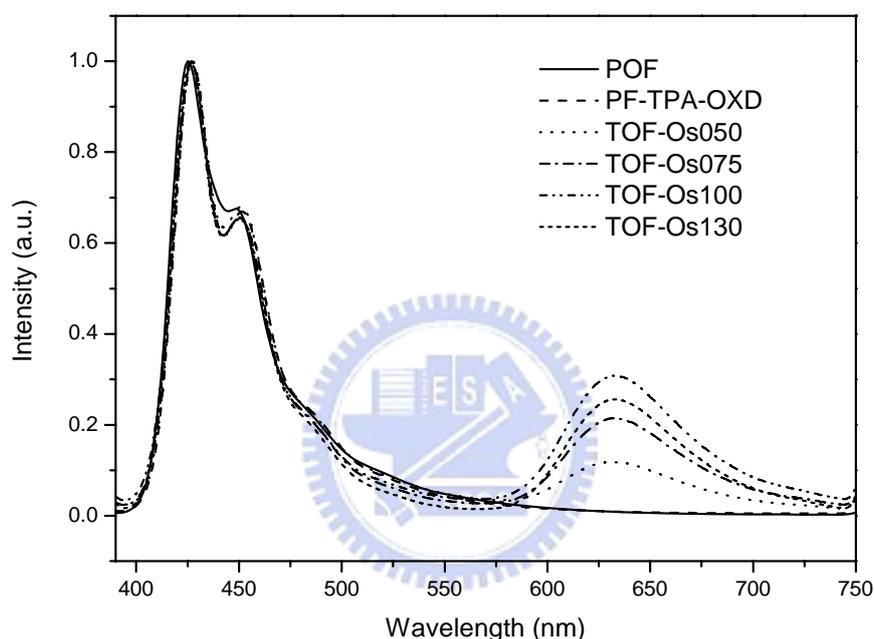


圖 2- 9. PF-TPA-OXD、TOF-Os、POF 在 film 狀態之放射疊圖

與溶液態的放射光譜相比，TOF-Os 高分子在薄膜態時有紅光放射，其最大放射波長約在 630~634 nm 附近，此紅光放射乃是源自於高分子主鏈上的鐵金屬錯合物片段。由此可知，在薄膜態下，由於高分子鏈彼此靠近，使得能量可以藉由分子間的能量轉移 (inter-molecular energy transfer) 有效的傳遞到客發光體處，而放出紅光。同時亦觀察到當導入的鐵金屬錯合物單體愈多時，其紅光區域的

放射強度也隨之增強，相對地，藍色區域的放光就隨之減弱。這種消長的現象，是因為銻金屬錯合物濃度增加，使得高分子主發光體聚萘鏈段有更多機會將能量轉移給較低能態的客發光體銻金屬錯合物。

3-2-6. 量子效率測量(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⁶，即可求得各化合物的量子效率。

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

其中，r：標準參考品 (standard)，s：待測樣品 (sample)， Φ ：量子效率，A：激發波長的吸收度，I：螢光放光的積分面積，Q：螢光激發光源所提供光的量子。

由表 2-6. 可以發現 TOF-Os 系列高分子的量子效率與 PF-TPA-OXD($\Phi_{FL}=0.95$)¹ 相比有些微下降，這可能是因為磷光放射生命期(lifetime)較螢光放射長，而造成三重態與三重態間的自我毀滅現象(triplet-triplet annihilations)。同時，隨著銻金屬錯合物混摻濃度增加，量子效率亦有下降的趨勢，則可能是因為濃度淬熄效應(concentration quenching)⁷ 所造成。

表 2- 6. TOF-Os 系列高分子之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution ^a	Film ^b
TOF-Os050	0.89	0.23
TOF-Os075	0.84	0.21
TOF-Os100	0.82	0.18
TOF-Os130	0.68	0.16

^a以 PF-TPA-OXD 為標準品，PF-TPA-OXD 在 toluene 中以 380 nm 波長激發的量子效率為 0.95²。

^b以 PF-TPA-OXD 為標準品，PF-TPA-OXD 薄膜態量子效率為 0.42²。

3-2-7. 電化學實驗(CV)

為了探討有機材料於元件製作上的應用，需要建立能階圖，做為選擇元件組成材料的參考，以便評估電子電洞再結合區域及能量轉移的效果。我們使用循環伏特儀(CV)測量樣品的氧化還原電位，再推算出樣品的 HOMO 與 LUMO 能階，其方法如下：

利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值⁸，其中氧化起始電位 (E_{onset}^{ox} & E_{onset}^{red})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc+)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階⁹。實驗結果如圖 A2-9.~A2-12.所示，並整理成數據於表 2-7.。

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

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

表 2-7. CV 的測量值與換算後之能階

	E_{onset}^{red} (V)	E_{onset}^{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^b (eV)
PF-TPA-OXD	-2.26	0.50	-5.30	-2.54	2.76
TOF-Os050 ^a	-2.34	0.50	-5.30	-2.46	2.84
TOF-Os075 ^a	-2.33	0.52	-5.32	-2.47	2.85
TOF-Os100 ^a	-2.31	0.50	-5.30	-2.49	2.81
TOF-Os130 ^a	-2.31	0.50	-5.30	-2.49	2.81
Os(fppz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ ^c	-2.85	-0.17	-4.63	-1.95	2.68

a. 1 wt% 的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2000 rpm 之速度用旋轉塗佈方式將樣品成膜於石墨工作電極上。

b. $LUMO = HOMO + E_g$

c. 以 0.1M TBAPF₆/THF 為溶液，Ag/AgNO₃ 為參考電極，氧化部份以 Pt 為工作電極，還原部分以 Au(Hg) 合金為工作電極

在這個研究中，我們同樣使用 Os(fppz)₂(PPhMe₂)₂ 作為 model compound，測量其氧化還原電位，並計算其 HOMO、LUMO 能階，以作為建立能階圖的參考(圖 2-10.)。

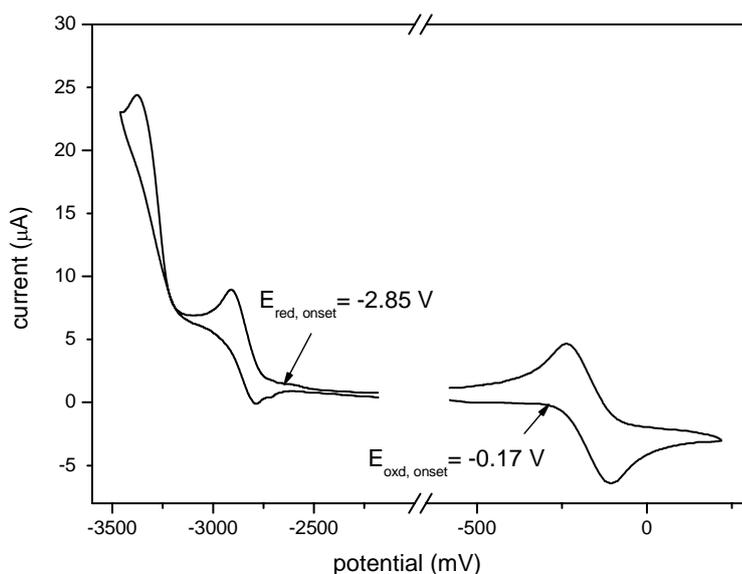


圖 2- 10. Os(fppz)₂(PPhMe₂)₂ 之 CV 圖

由於我們所導入的磷光分子濃度極低，因此在 TOF-Os 系列高分子 CV 圖上，無法觀察到磷光分子的氧化或還原峰，我們所測量到的 TOF-Os 系列高分子之氧化及還原起始值皆來自於 TPA 與 OXD 的貢獻。而與文獻上主發光體 PF-TPA-OXD 的數值相似²。

由圖 2-11.~2-14. 可以看到 TOF-Os 系列高分子之氧化電位起始值 (E_{onset}^{ox}) 約為 0.50 V，這是源自於 TPA 的貢獻；而在 1.10 V 附近的氧化峰則是屬於聚萘主鏈(polyflourene)。可見此系列高分子因在側鏈導入多電子的 TPA 基團，而降低了氧化起始電位，經計算 HOMO 為 -5.30 eV，使得此系列高分子具有較 POF 強的電洞親合力，有助於電洞的注入或傳輸。

另外，由圖中亦可知 TOF-Os 系列高分子還原起始電位 (E_{onset}^{red}) 約為 -2.30 V，這是來自於 OXD 的貢獻，而在 -2.90 V 附近的還原峰則是來自於聚萘主鏈(polyflourene)。經計算此系列高分子的 LUMO 為 -2.54 eV，顯示側鏈導入缺乏電子的 OXD 基團，使得此高分子具有具有較 POF 良好的電子親合力，有助於電子的注入或傳輸，因此可預期電子與電洞結合能達到較好的平衡。

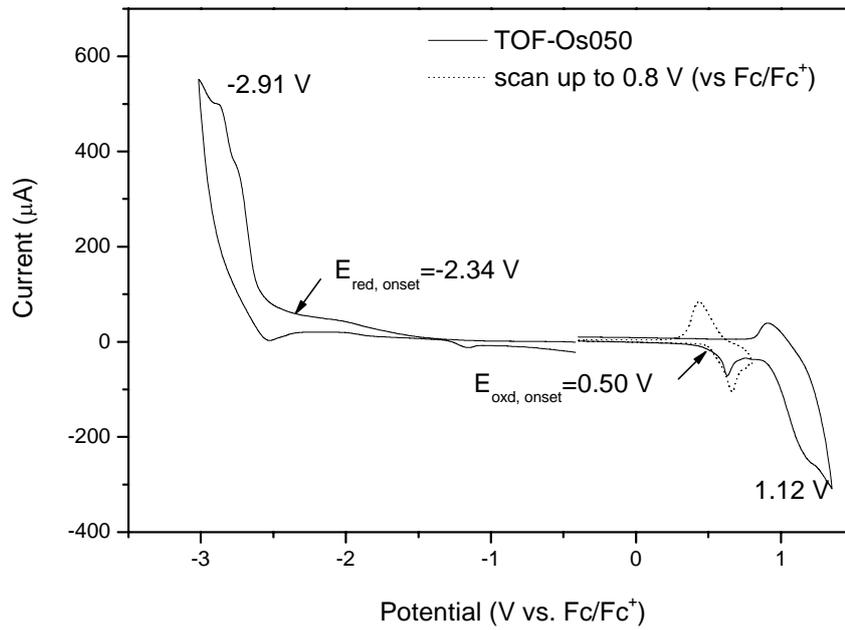


圖 2- 11. TOF-Os050 之 CV 圖

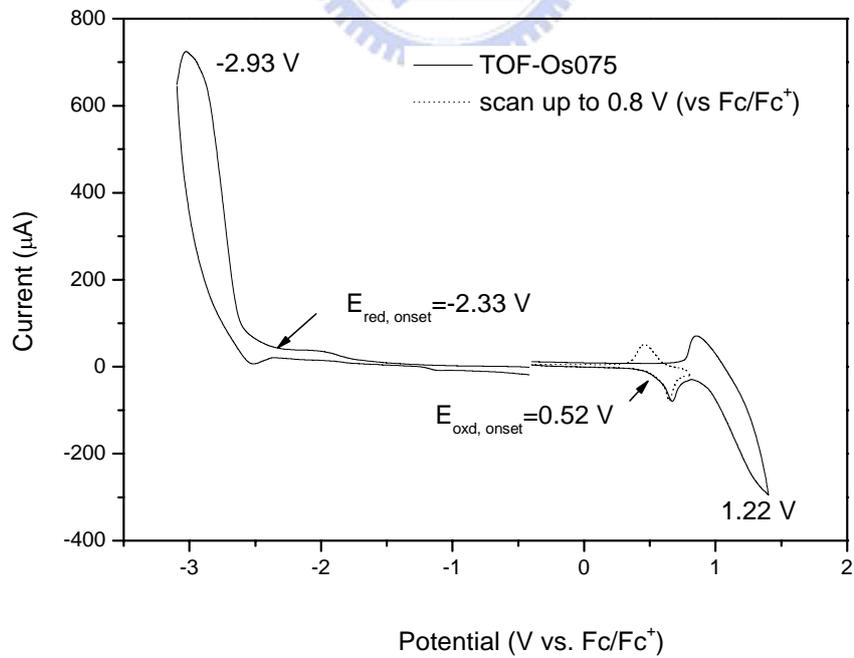


圖 2- 12. TOF-Os075 之 CV 圖

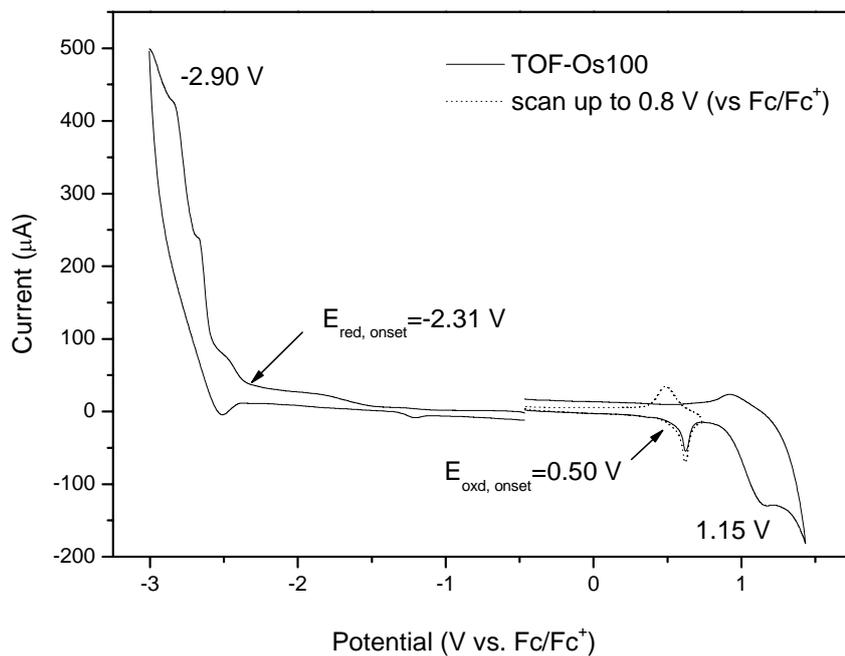


圖 2- 13. TOF-Os100 之 CV 圖

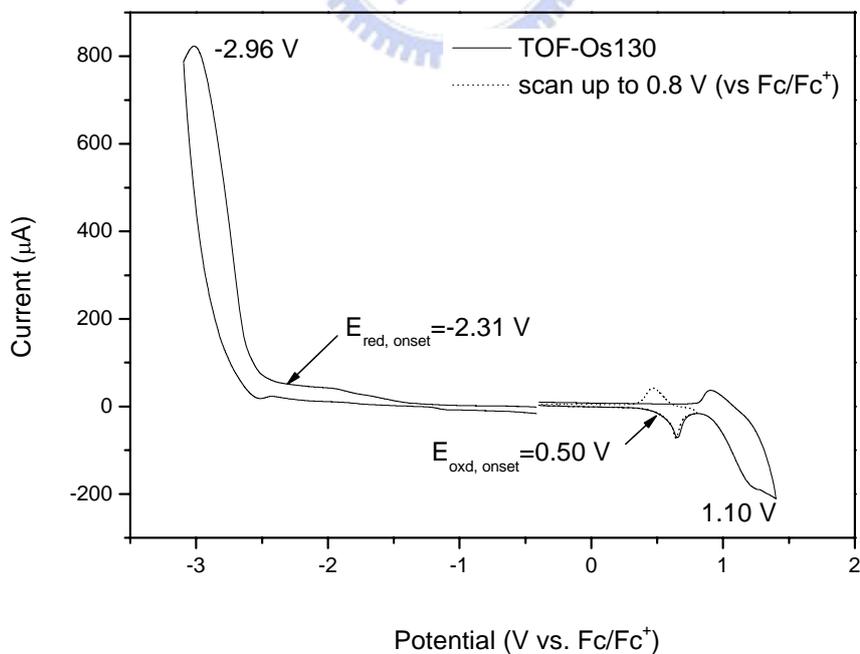


圖 2- 14. TOF-Os130 之 CV 圖

3-2-8. 元件電激發光性質(EL)

我們將 TOF-Os 系列高分子製成元件，並探討其電激發光性質及元件效率表現，元件結構如下所示：

ITO/PEDOT (35 nm)/**TOF-Os** (50–70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

如圖 2-15.所示，從光激發光(PL)與電激發光(EL)圖譜中，我們都可以觀察藍色區域以及紅色區域的放射，二者放射波長位置幾乎完全相同。並且隨著紅色磷光分子混摻的濃度增加，紅光的放射強度也隨之增加，藍光的放射強度則相對減弱。

但是在電激發光圖譜(EL)中，即使磷光分子在很少濃度的混摻之下，藍色放光波段之放射峰強度已經遠低於紅色波段的放射峰。這顯示除了能量轉移機制外，還存在有電荷捕捉機制(charge trapping)¹⁰。

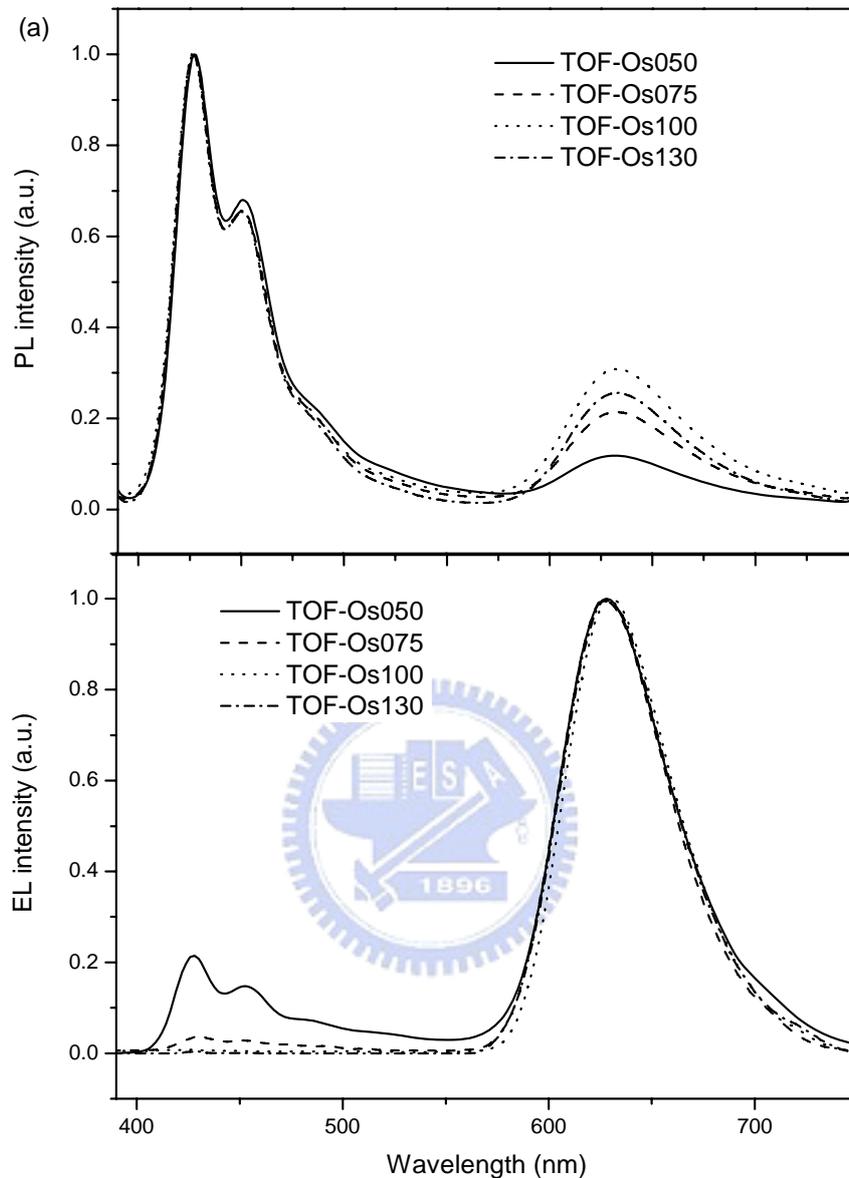


圖 2-15. TOF-OS 之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖

為了幫助我們更容易了解元件的放光機制，以釐清客發光體在主發光體中是否存在電荷捕捉機制，我們以 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPhMe}_2)$ 做為 model compound，建立了此系列高分子元件能階圖，如圖 2-16。由於 PF-TPA-OXD 導入了具電荷傳輸特性的 TPA 及 OXD 側鏈，可以

有效的縮小主發光體與陽極及陰極間之能障，使電荷更容易注入並傳遞到發光層中，以降低元件操作電壓並提升元件效率。

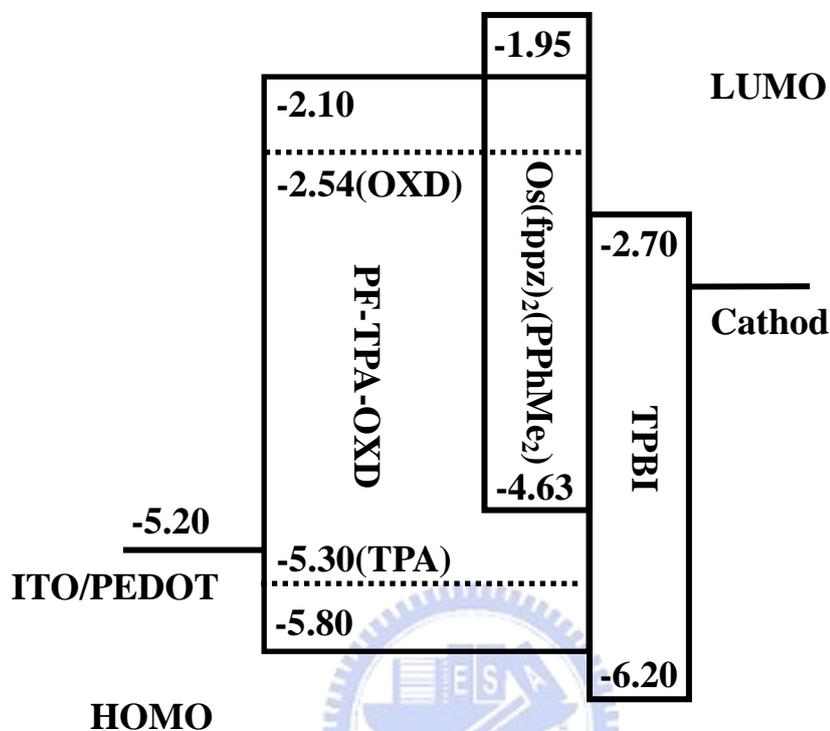


圖 2- 16. TOF-Os 元件之能階圖

接著討論主客發光體間的能階差異。主發光體 PF-TPA-OXD 的 HOMO 及 LUMO 能階分別為 -5.30 eV (源自於 TPA 側鏈) 及 -2.54 eV (源自於 OXD 側鏈)；而 Os(fppz)₂(PPhMe₂) 的 HOMO 及 LUMO 能階則分別為 -4.63 eV 及 -1.95 eV。從能階圖中可以明顯看見 Os(fppz)₂(PPhMe₂) 在 PF-TPA-OXD 系統中，存在一深層的電洞陷阱 (深度為 0.76 eV)，即電洞從 ITO/PEDOT 注入到發光層後能有效的使電洞被束縛在 Os(fppz)₂(PPhMe₂) 中，等待與電子相遇進行電荷再結合，而使電荷在主發光體再結合的機會降低，轉而在客發光體處放光。據此，電荷捕

捉機制可以在混摻濃度極低的情況下，就達到藍光放射大幅下降，而紅光強度提升的結果。從 EL 圖中我們可以看到混摻濃度到達 1.3 mol%時，藍色波段已完全消失。

當元件的主客發光體間存在電洞陷阱時，會使得電洞自陽極注入到發光層後，被侷限在客發光體處等待與電子再結合，而這些被侷限的電洞會造成一內部空間電場(space-charge field)，此正電場會抑制電洞自陽極注入，而使操作電壓上升。

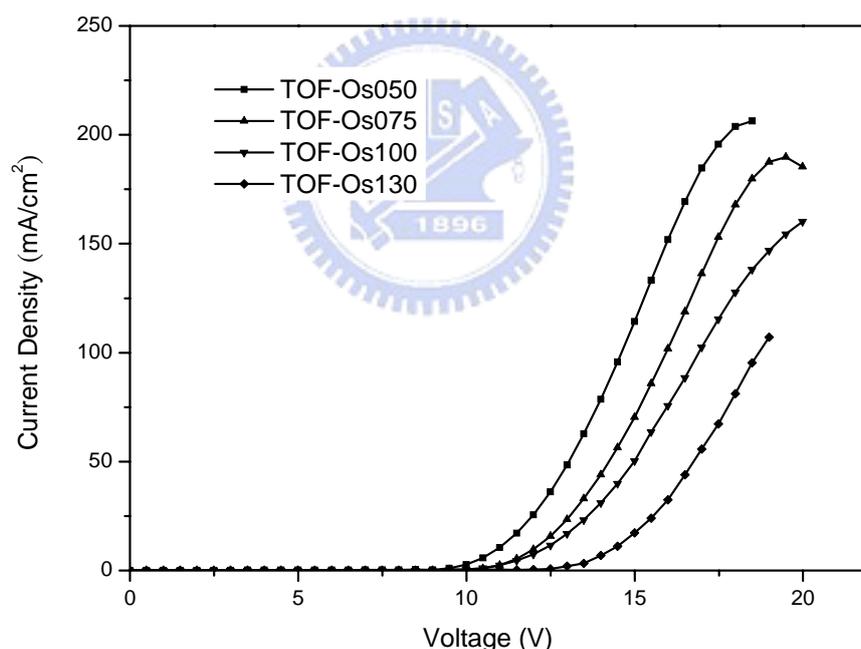


圖 2- 17. TOF-Os 之 I-V 圖

從元件的 I-V(電流-電壓)圖(圖 2-17.)中可以觀察到這一系列高分子的驅動電壓約為 8.0 V~10.5 V 之間，較 PF-TPA-OXD 的 4.4 V 來的高出許多。此外，從圖中可以發現驅動電壓並隨著混摻濃度增加而往

高電壓的位置移動，更證明了鐵金屬錯合物扮演著電荷捕捉的重要因子。

圖 2-18.~2-21.顯示此一系列高分子之元件表現，並將結果整理成表 2-8.。TOF-Os100 有最佳之元件表現，其起始電壓(turn-on voltage)為 8.2 V(定義為產生 1 cd/m^2 亮度所需之電壓)；最大亮度為 8791 cd/m^2 (操作電壓為 19 V)；而在電流密度為 2.4 mA/cm^2 時，出現最大外部量子效率為 10.2 %(同時發光效率為 10.5 cd/A ，亮度為 252 cd/m^2)。當其操作電壓為 11 V 時，CIE 座標(Commission Internationale d'Enclairage chromaticity coordinates)為(0.67, 0.33)則是相當接近 National Television Systems Committee (NTSC)定義的 CIE 飽和紅光(0.67, 0.33)。

從圖 2-19.中可以觀察到外部量子效率會隨著電流密度增加而有稍微下降的趨勢，這是由於磷光放射具有較長的生命期，三重態激子(excitons)緩解(relax)所需時間較長，所以在增加電流時，造成激子在三重態放光處產生飽和，Baldo 等人證實此一消光機制為三重態與三重態間的自我毀滅現象(triplet-triplet (T-T) annihilation)¹¹ 所導致。

TOF-Os100 在亮度超過 1000 cd/m^2 時仍維持~95 %的外部量子效率(9.69 %)，其下降的程度不大，顯示此元件具有良好的穩定性。可能是因為磷光分子是以共價鍵結的方式，均勻的分散在高分子鏈上，

因此在成膜時有較均勻的分散相，不易因磷光分子堆疊而發生消光的現象。

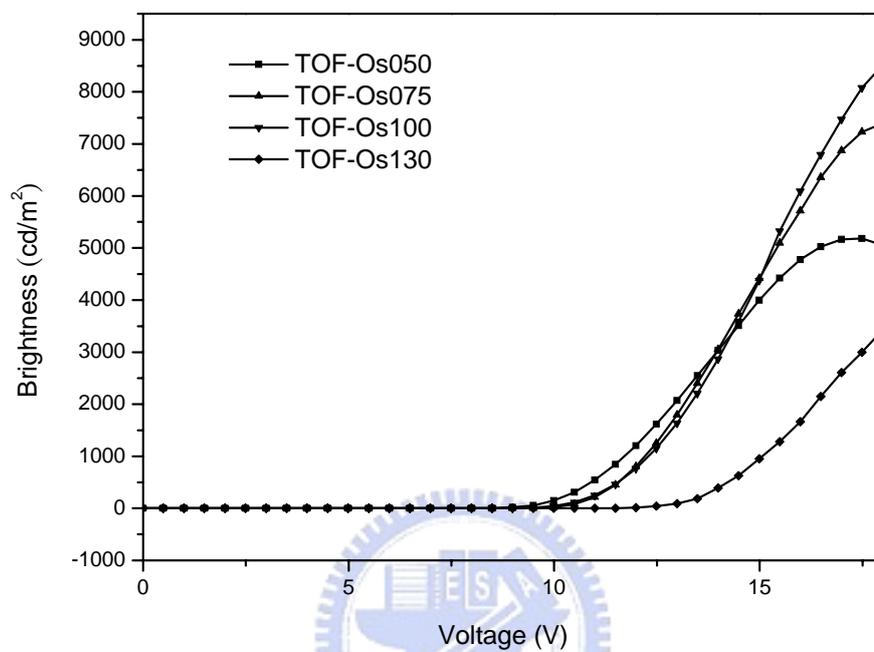


圖 2- 18. TOF-Os 之亮度與操作電壓作圖

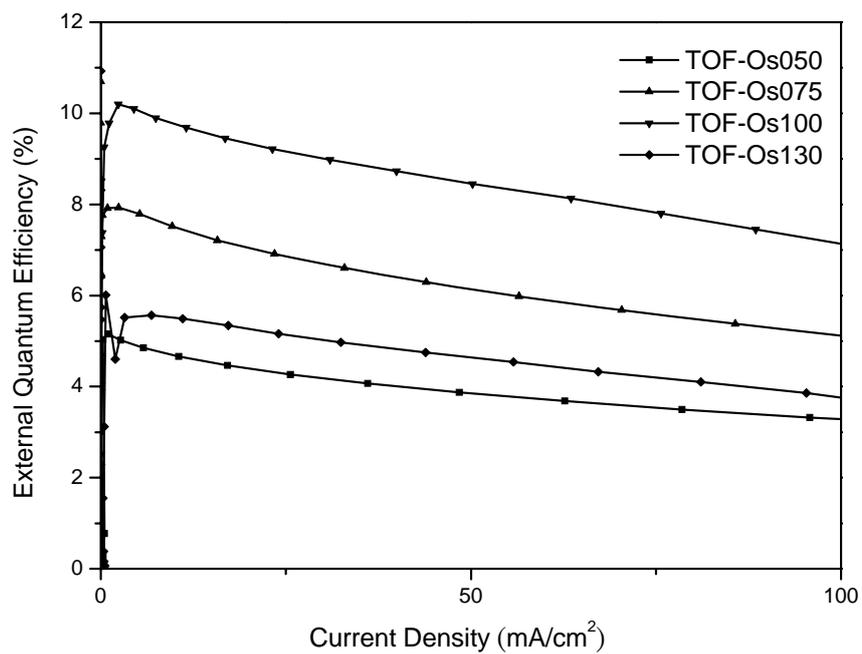


圖 2- 19. TOF-Os 之外部量子效率與電流密度作圖

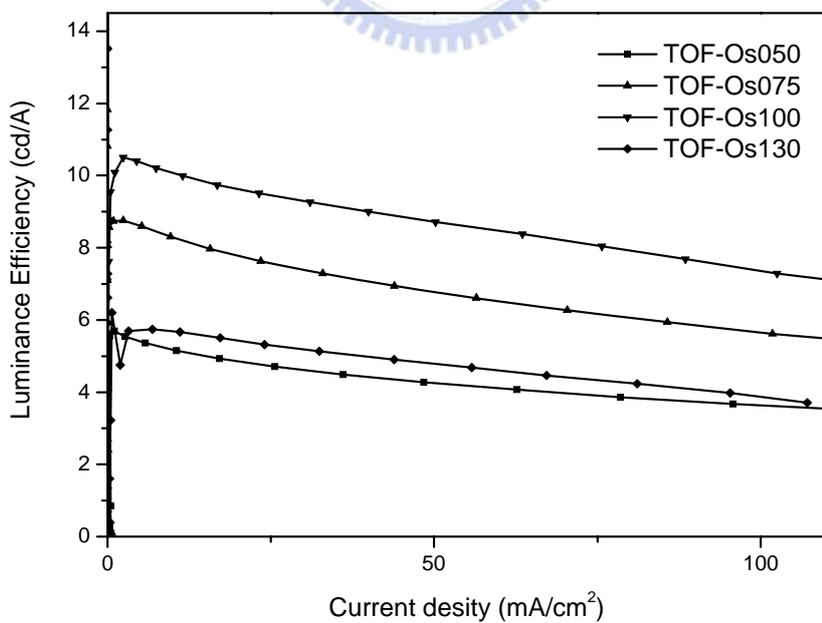


圖 2- 20. TOF-Os 之發光效率與電流密度作圖

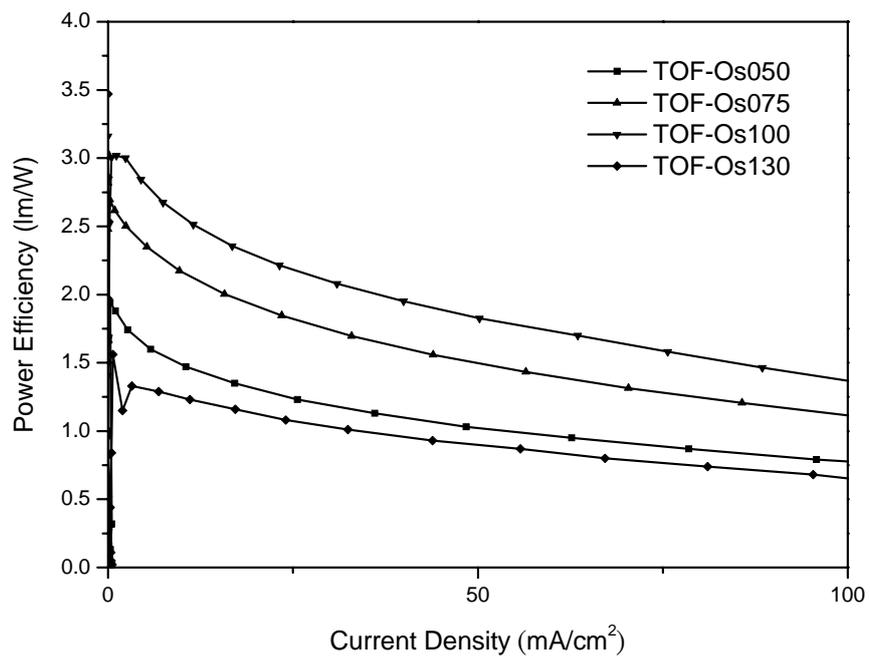


圖 2- 21. TOF-Os 之 Power efficiency 與電流密度作圖



表 2- 8.TOF-Os 系列高分子之元件表現比較

	TOF-Os050	TOF-Os075	TOF-Os100	TOF-Os130
Turn-on voltage (V) ^a	8.0	8.7	8.2	10.5
Voltage (V) ^b	10.3 (14.6)	12.8 (15.9)	13.2 (16.9)	15.2 (18.7)
Brightness (cd/m ²) ^b	967 (3624)	1550 (5646)	1921 (7353)	1084 (3866)
Luminance efficiency (cd/A) ^b	4.9 (3.6)	8.2 (6.0)	9.6 (7.4)	5.4 (3.9)
External quantum efficiency (%) ^b	4.4 (3.3)	7.3 (5.3)	9.3 (7.1)	5.3 (3.8)
Max. brightness (cd/m ²)	5184 (@ 17.5 V)	7804 (@ 18 V)	8791 (@ 19 V)	3979 (@ 19 V)
Max. luminance efficiency (cd/A)	5.7	9.2	10.5	5.7
Max. external quantum efficiency (%)	5.2	8.2	10.2	5.6
EL maximum (nm) ^c	430, 454, 630	630	632	632
CIE coordinates, <i>x</i> and <i>y</i> ^c	(0.54, 0.28)	(0.64, 0.32)	(0.67, 0.32)	(0.67, 0.33)

^a Recorded at 1 cd/m².

^b Recorded at 20 mA/cm²; data in parentheses were recorded at 100 mA/cm².

^c Recorded at 11 V.

3-2-9. 薄膜相(Film Morphology)

薄膜相與元件之表現有一定的關係，因此我們使用原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM) 直接觀察高分子成膜時的表面相，在此選用混摻濃度最高的 TOF-Os130 來做探討。由圖 2-22. 中可以看到 TOF-Os 高分子於成膜時有非常均勻的相，root-mean-square surface roughness 為 0.355 nm，沒有觀察到明顯相分離及鐵金屬錯合物集聚的現象。

這表示磷光金屬錯合物片段於聚合反應時在聚合物鏈中已經平均分散，避免了因磷光分子(客發光體)堆疊，而造成效率下降的現象發生¹²。由此可見，使用化學鍵結混摻的系統的確可以有效使客發光體更均勻的分散於主發光體中，減少相分離的現象，進一步使元件的

穩定性增加，並改善元件的效率。

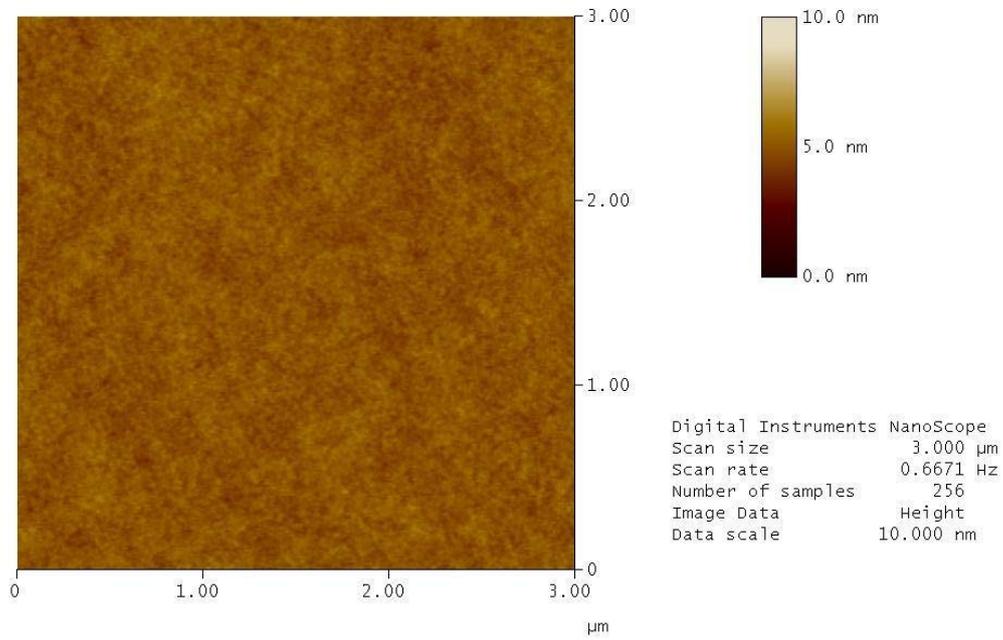


圖 2- 22. TOF-Os130 之 AFM 圖

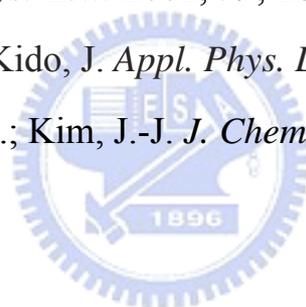
第四節 結論

我們成功的以 Suzuki coupling 方式合成了主鏈含鐵金屬錯化合物的聚萘磷光高分子 TOF-Os，不同混摻比例皆展現不錯的反應性。透過化學及光學的性質探討，證明了鐵金屬錯合物確實以共價鍵結的方式導入於聚萘高分子 PF-TPA-OXD 主鏈中。TOF-Os100 有最佳之元件表現，其起始電壓(turn-on voltage)為 8.2 V(定義為產生 1 cd/m² 亮度所需之電壓)；最大亮度為 8791 cd/m²(操作電壓為 19 V)；而在電流密度為 2.4 mA/cm² 時，出現最大外部量子效率為 10.2 %(同時發光效率為 10.5 cd/A，亮度為 252 cd/m²)。當其操作電壓為 11 V 時，CIE 座標為(0.67, 0.33)以化學混摻的方式將磷光分子平均分散於高分子主發光體中形成紅色磷光高分子，可以直接用旋轉塗佈方式製成發光層而簡化元件製程。另外，利用 AFM 的量測更進一步的觀察到其薄膜態沒有明顯的相分離與集聚的現象，因此減少磷光分子間的作用進而提高元件性能。

參考文獻

1. (a) Lee, C. L.; Kang, N. G.; Cho, Y. S.; Lee, J. S.; Kim, J. J. *Opt. Mater.* **2003**, 21119. (b) Tokito, S.; Suzuki, M.; Sato, F.; Kamachi, M.; Shirane, K. *Organ. Electron.* **2003**, 4, 105. (c) Chen, X.; Liao, J.-L.; Liang, Y.; Ahmed, M. O.; Tseng, H.-E.; Chen, S.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 636. (d) Jiang, J. X.; Jiang, C. Y.; Yang, W.; Zhen, H. Y.; Huang, F.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, 38, 4072. (e) Sandee, A. J.; Williams, C. K.; Evans, N. R.; Davies, J. E.; Boothby, C. E.; Köhler, A.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7041. (f) Zhen, H.; Luo, C.; Yang, W.; Song, W.; Du, B.; Jiang, J.; Jiang, C.; Zhang, Cao, Y. *Macromolecules* **2006**, 39, 1693.
2. Shu, C.-F.; Dodda, R.; Wu, F.-I.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2003**, 36, 6698.
3. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 269.
4. Wu, P. C.; Yu, J. K.; Song, Y. H.; Chi, Y.; Chou, P. T.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Organometallics* **2003**, 22, 4938.
5. 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.
6. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, 75, 991.
7. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1704.
8. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2001**, *123*, 2296.
9. Koepp, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Z. *Electrochem.* **1960**, *64*, 483.
10. (a) Wu, F.-I.; Shih, P.-I.; Tseng, Y.-H.; Chen, G.-Y.; Chien, C.-H.; Shu, C.-F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14000. (b) Chen, F.-C.; Chang, S.-C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2681. (c) Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J.; Yase, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853. (d) Uchida, M.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1680.
11. (a) Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967. (b) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082. (c) Chen, F.-C.; Yang, Y.; Thompson, M. E.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2308
12. Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853.



第三章

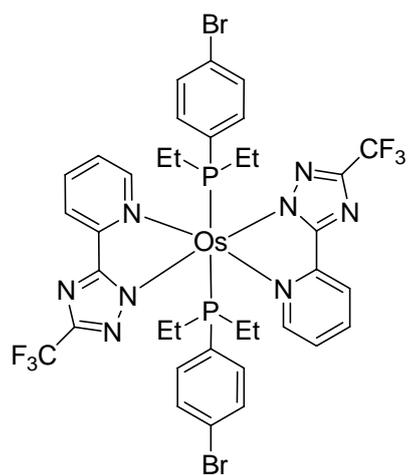
主鏈含鐵金屬錯合物的高效率紅色磷光聚萘材料之合成與 性質研究 Part II

第一節 緒論

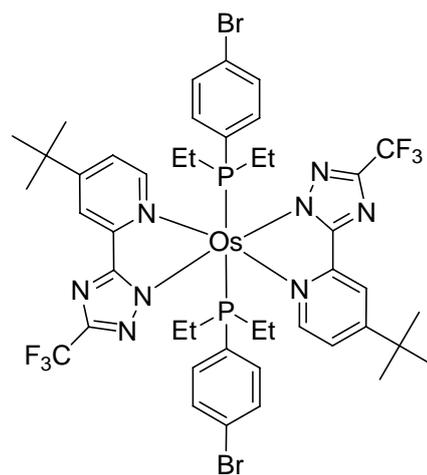
1-1. 前言及研究動機

根據前章的研究經驗，在本章延續前章的主題，而選用了另外二種不同的鐵金屬錯合物單體 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 及 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 作為客發光體，將它們分別導入主發光體 PF-TPA-OXD 中合成了 TOF-taOs 及 TOF-terOs 二系列不同混摻濃度的聚萘高分子。 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 及 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 二種單體結構僅在主要配位基上有所不同，後者較前者多了 *ter-butyl* 的基團。

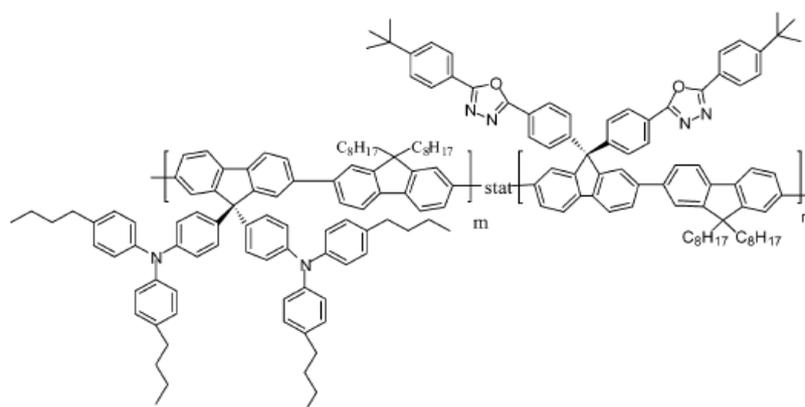
而結構微小的不同除了光色的改變外可能也影響了元件的性質，最明顯的不同是此二種單體在主要 ligand 位置上較前章的 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 多了一個 N 原子，而造成它們的 HOMO 能階降低，在製成元件時，縮短了與主發光體 PF-TPA-OXD 的 HOMO 能階差，造成較淺層的 charge trapping 效應，可使元件的起始電壓下降，而提升元件效率。在第四節結論中我們將與前章的 TOF-Os 系列高分子一併做比較。



Os(fptz)₂(PEt₂BP)₂



Os(bftz)₂(PEt₂BP)₂



1896
PF-TPA-OXD

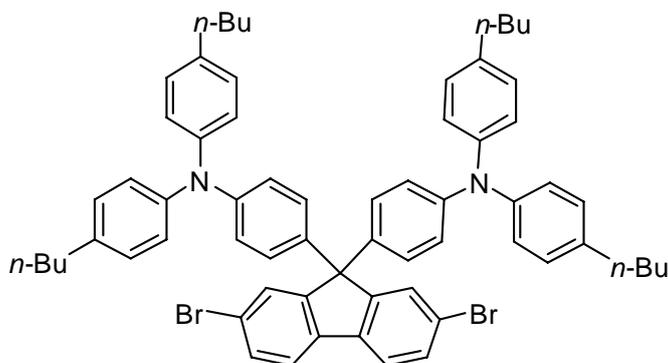
第二節 實驗

2-1. 藥品

Potassium carbonate	購自 SHOWA
Aliquat 336	購自 Lancaster
Toluene	購自 TEDIA
Tetrakis(triphenylphosphine) palladium	購自 TCI
Bromobenzene	購自 ACROS
Phenylboronic acid	購自 Lancaster
Acetone	購自 ECHO

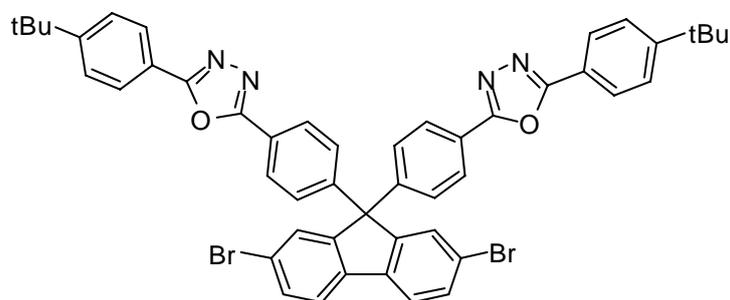
上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑 toluene 以 calcium hydride 進行純化並蒸餾。其餘的藥品與溶劑皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、TEDIA、聯工等公司。

9,9-Bis(4-di(4-butylphenyl)aminophenyl)2,7-dibromofluorene，單體 M1¹



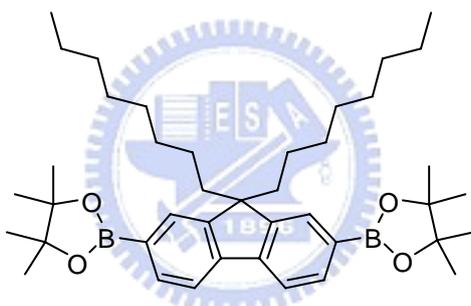
根據本實驗室發表文獻合成而得

9,9-Bis(4-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-2-oxadiazolyl)phenyl)-2,7-dibromofluorene，單體 M2²



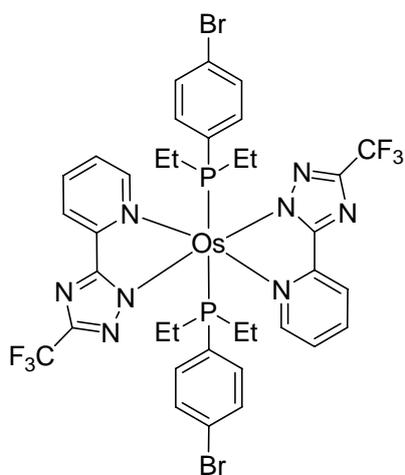
由本實驗室葉桓綺同學提供

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene，單體 M3



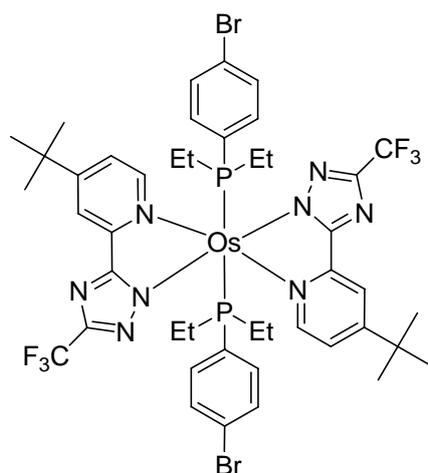
根據本實驗室發表文獻合成而得

Os(fptz)₂(PEt₂BP)₂，單體 M4^{3,4}



由清華大學季昀實驗室張昇原學長提供

Os(bftz)₂(PEt₂BP)₂, 單體 M5^{4,5}



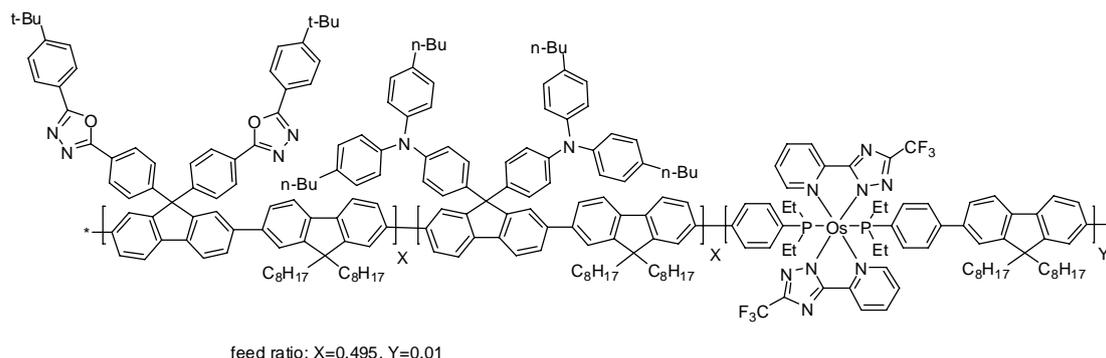
由清華大學季昀實驗室張昇原學長提供

2-2. 合成部份

高分子，TOF-taOs050

在氮氣下，將單體 **M1** (79.9 mg, 77.2 μmol)、**M2** (67.7 mg, 77.2 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 $9.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 的 **M4** (1.77 mL, 1.60 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (4.23 mL)，攪拌並加熱至 110 °C 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 °C，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用

去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再
 再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑
 做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連
 續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 171 mg，產率 92%。



TOF-taOs050

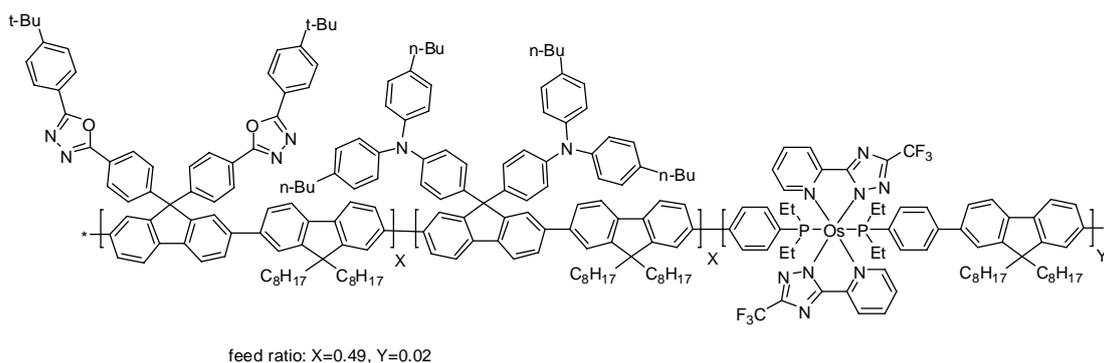
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.71–0.81 (m, 12H), 0.89–0.94 (m, 12H),
 1.08 (m, 48H), 1.32–1.36 (s, 26H), 1.56–1.60 (m, 8H), 2.04–2.06 (m,
 8H), 2.51–2.53 (m, 8H), 6.91–7.18 (m, 24H), 7.53–7.86 (m, 30H),
 7.96–8.11 (m, 10H) (附圖 24)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 22.5,
 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2,
 65.8, 120.0, 121.0, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.7, 127.2,
 127.5, 128.8, 128.8, 129.0, 137.4, 138.4, 145.3, 146.7, 150.7, 151.7,
 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 25)

Anal. Calcd (%) : C, 86.87 ; H, 7.89 ; N, 3.60. Found : C, 86.17 ; H,
 7.82 ; N, 3.81.

高分子，TOF-taOs100

在氮氣下，將單體 **M1** (79.1 mg, 76.4 μmol)、**M2** (67.0 mg, 76.4 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 9.0×10^{-4} M 的 **M4** (3.54 mL, 3.20 μmol) 加入 toluene (2.2 mL)，攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 166 mg，產率 89 %。



TOF-taOs100

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.72–0.78 (m, 12H), 0.89–0.94 (m, 12H), 1.08 (m, 48H), 1.32–1.36 (s, 26H), 1.56–1.60 (m, 8H), 2.05–2.06 (m, 8H), 2.53–2.54 (m, 8H), 6.91–7.19 (m, 24H), 7.53–7.86 (m, 30H), 7.97–8.11 (m, 10H) (附圖 26)

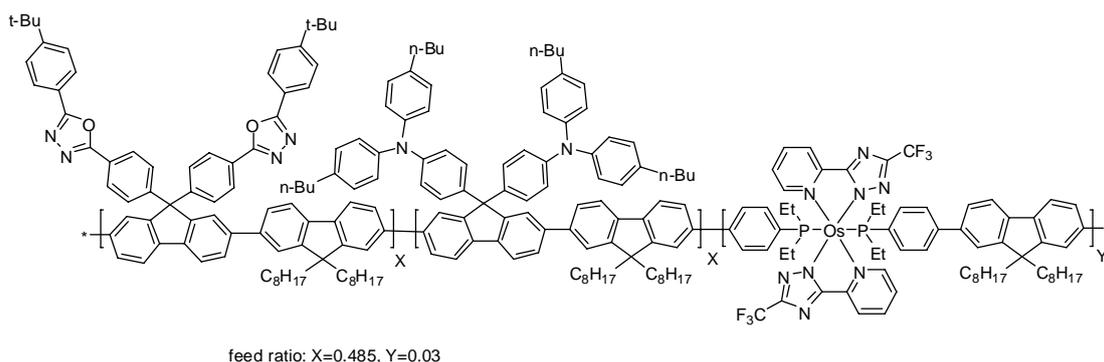
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2, 64.7, 65.8, 120.0, 120.8, 121.0, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.2, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 128.9, 129.0, 137.4, 138.4, 138.8, 140.2, 141.0, 145.3, 146.7, 149.2, 150.7, 151.7, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 27)

Anal. Calcd (%) : C, 86.55 ; H, 7.86 ; N, 3.66. Found : C, 85.68 ; H, 7.93 ; N, 3.88.

高分子，TOF-taOs150

在氮氣下，將單體 **M1** (78.4 mg, 75.7 μmol)、**M2** (66.4 mg, 75.7 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製

而得之體積莫爾濃度為 9.0×10^{-4} M 的 **M4** (5.09 mL, 4.60 μ mol) 加入 toluene (1.0 mL), 攪拌並加熱至 110 °C 使所有反應物溶解後, 慢慢降溫至 75 °C, 此時加入 $K_2CO_3(aq)$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟, 1 小時後, 迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg), 進行反應。24 小時後, 加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μ mol), 持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μ mol) 再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫, 利用去離子水: 甲醇=3:7 之混合溶劑進行再沈澱; 過濾抽乾後溶於 THF, 再利用純甲醇進行兩次再沈澱; 最後以 甲醇: 丙酮=1:1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體, 再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 166 mg, 產率 90%。



TOF-taOs150

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 0.71–0.79 (m, 12H), 0.85–0.95 (m, 12H), 1.09 (m, 48H), 1.36 (s, 26H), 1.51–1.61 (m, 8H), 2.06–2.08 (m, 8H), 2.52–2.56 (m, 8H), 6.91–7.20 (m, 24H), 7.53–7.86 (m, 30H), 7.96–8.13

(m, 10H) (附圖 28)

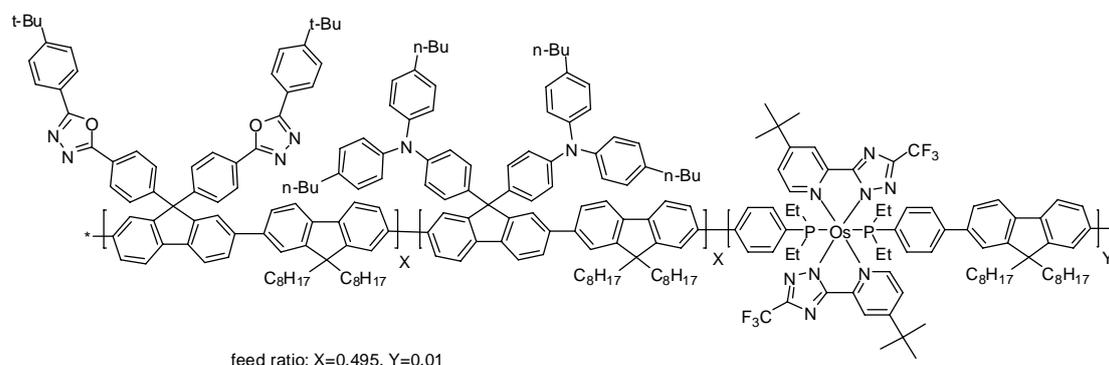
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2, 64.7, 65.7, 119.9, 121.0, 121.7, 122.8, 124.6, 126.0, 126.7, 127.2, 128.8, 129.0, 132.0, 137.4, 138.4, 140.2, 140.9, 145.2, 146.7, 149.2, 150.7, 151.8, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 29)

Anal. Calcd (%) : C, 86.22 ; H, 7.84 ; N, 3.71. Found : C, 85.28 ; H, 7.64 ; N, 3.76.

高分子，TOF-terOs050

在氮氣下，將單體 **M1** (79.9 mg, 77.2 μmol)、**M2** (67.7 mg, 77.2 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 8.0×10^{-4} M 的 **M4** (2.00 mL, 1.60 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (4.0 mL)，攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3:7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，

再利用純甲醇進行兩次再沉澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 173 mg，產率 93 %。



TOF-terOs050

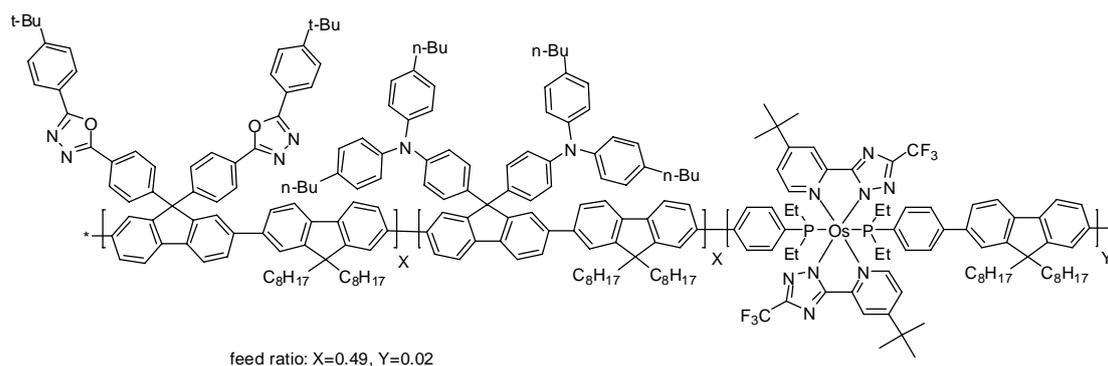
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.71–0.78 (m, 12H), 0.88–0.93 (m, 12H), 1.07 (m, 48H), 1.35 (s, 26H), 1.55–1.60 (m, 8H), 2.04 (m, 8H), 2.52 (m, 8H), 6.91–7.18 (m, 24H), 7.52–7.86 (m, 30H), 7.96–8.10 (m, 10H) (附圖 30)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2, 64.7, 65.8, 120.0, 120.2, 120.8, 121.0, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.2, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 128.9, 129.0, 137.4, 138.5, 138.8, 140.1, 145.3, 146.7, 149.2, 150.7, 151.7, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 31)

Anal. Calcd (%) : C, 86.87 ; H, 7.89 ; N, 3.60. Found : C, 86.45 ; H, 8.04 ; N, 3.64.

高分子，TOF-terOs100

在氮氣下，將單體 **M1** (79.1 mg, 76.4 μmol)、**M2** (67.0 mg, 76.4 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 8.0×10^{-4} M 的 **M4** (4.00 mL, 3.20 μmol) 加入 toluene (2.0 mL)，攪拌並加熱至 110 °C 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 °C，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇=3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 179 mg，產率 96 %。



TOF-terOs100

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) : δ 0.71–0.78 (m, 12H), 0.88–0.93 (m, 12H), 1.07 (m, 48H), 1.35 (s, 26H), 1.56–1.59 (m, 8H), 2.04 (m, 8H), 2.53 (m, 8H), 6.91–7.18 (m, 24H), 7.52–7.86 (m, 30H), 7.96–8.10 (m, 10H) (附圖 32)

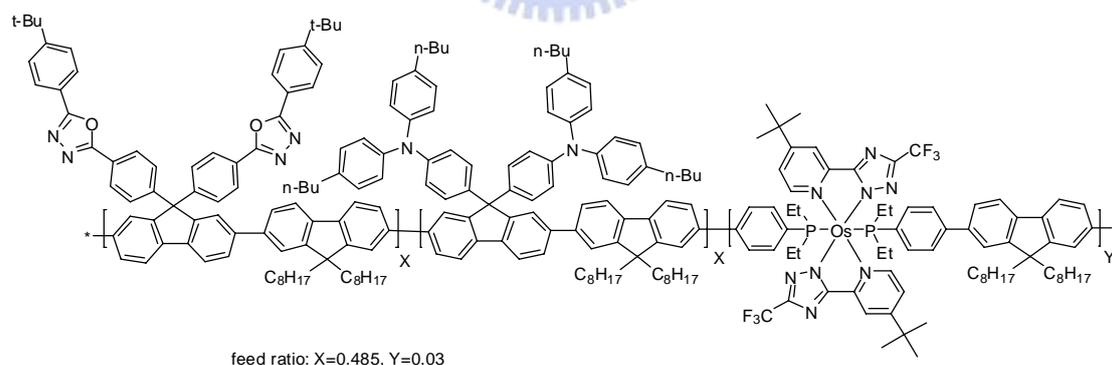
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 14.0, 22.3, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2, 55.3, 64.7, 65.8, 120.1, 121.0, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.2, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 128.9, 129.0, 137.4, 138.4, 138.8, 140.2, 145.3, 146.7, 149.2, 150.7, 151.8, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 33)

Anal. Calcd (%) : C, 86.54 ; H, 7.87 ; N, 3.65. Found : C, 86.24 ; H, 8.07 ; N, 3.86.

高分子，TOF-terOs150

在氮氣下，將單體 **M1** (78.4 mg, 75.7 μmol)、**M2** (66.4 mg, 75.7 μmol)和 **M3** (100 mg, 156 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 8.0×10^{-4} M 的 **M4** (5.75 mL, 4.60 μmol) 加入

toluene (1.0 mL), 攪拌並加熱至 110 °C 使所有反應物溶解後, 慢慢降溫至 75 °C, 此時加入 $K_2CO_3(aq)$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 °C 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟, 1 小時後, 迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg), 進行反應。24 小時後, 加入 bromobenzene (49.0 mg, 312 μ mol), 持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (38.1 mg, 312 μ mol) 再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫, 利用去離子水: 甲醇=3:7 之混合溶劑進行再沈澱; 過濾抽乾後溶於 THF, 再利用純甲醇進行兩次再沈澱; 最後以 甲醇: 丙酮=1:1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體, 再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 166 mg, 產率 89%。



TOF-terOs150

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ 0.71–0.78 (m, 12H), 0.88–0.93 (m, 12H), 1.07 (m, 48H), 1.35 (s, 26H), 1.55–1.56 (m, 8H), 2.04 (m, 8H), 2.52 (m, 8H), 6.91–7.18 (m, 24H), 7.49–7.85 (m, 30H), 7.96–8.10 (m, 10H) (附圖)

34)

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) : δ 13.9, 14.0, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 22.5, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 30.6, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2, 64.7, 65.8, 120.0, 121.0, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 126.0, 126.2, 126.7, 127.2, 128.8, 128.8, 129.0, 130.0, 131.5, 137.4, 138.4, 138.9, 140.1, 145.3, 146.7, 149.1, 150.7, 151.8, 152.8, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 35)

Anal. Calcd (%) : C, 86.22 ; H, 7.85 ; N, 3.70. Found : C, 85.28 ; H, 7.78 ; N, 3.98.



第三節 結果與討論

3-1. 合成部分

3-1-1. 單體合成

本章所使用之單體 M1、M2 以及 M3 與第二章所使用之單體 M1、M2、M3 相同，其合成方法與討論可參閱第一章所述。

單體 M4 是由國立清華大學化學所季昫實驗室張昇原學長所合成，茲將反應流程示於 Scheme 1，合成步驟可參考文獻³⁻⁵。首先，將 1,4-dibromobenzene 與 *N*-butyllithium 在低溫下進行取代反應，再與 diethylphosphine chloride 反應生成 (4-Bromophenyl)diethylphosphine(PEt₂BP)。

將 Os₃(CO)₁₂ 與 3-trifluoromethyl-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (fptzH) 溶於 diethylene glycol monomethyl ether (DGME) 中加熱至 190~200 °C 反應一天，待降溫至 110 °C 左右時，打入 trimethylamine N-oxide (Me₃NO) 反應 1 小時，最後加入 (4-bromophenyl)diethylphosphine (PEt₂BP)，於 190~200 °C 下反應一天，得到粗產物，經過管柱層析分離、再結晶等純化步驟後，得到單體 M4。

單體 M5 的合成步驟如 Scheme 2 所示，與單體 M4 類似。乃是在前述步驟中，將化合物 3-trifluoromethyl-5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole (fptzH) 置換成 3-trifluoromethyl-5-(4-tert-butylpyridyl)-1,2,4-triazole

(bpftzH)，其於合成步驟皆相同。

3-1-2. 高分子合成

本節討論高分子 TOF-taOs 以及 TOF-terOs 之合成，其反應流程分別如 Scheme 3.及 Scheme 4.所示，利用 Suzuki coupling 的方式，以不同的客發光體 M4、M5 作為紅色磷光片段，將 M4 或 M5 分別與單體 M1、M2 和 M3 共聚合，而合成 TOF-taOs 以及 TOF-terOs 二組高分子。

由於單體 M2 對 toluene 的溶解度較差，因此在放入單體之後，先以 toluene 加熱至 110 °C 溶解使成澄清透明狀態，再慢慢降溫至 75 °C，接著再加入 aliquate 336 與 2M 的 K_2CO_3 (aq) 水溶液。進行反應之前，在外鍋溫度 75 °C 的情況下，利用氮氣進行除氧 1 小時，然後迅速地加入催化劑 tetrakis(triphenylphosphine) palladium ($Pd(PPh_3)_4$) 進行反應，維持油浴鍋溫度為 75 °C。反應結束前加入 benzenboronic acid 和 phenylboronic acid 來消除高分子鏈末端未反應的官能基。

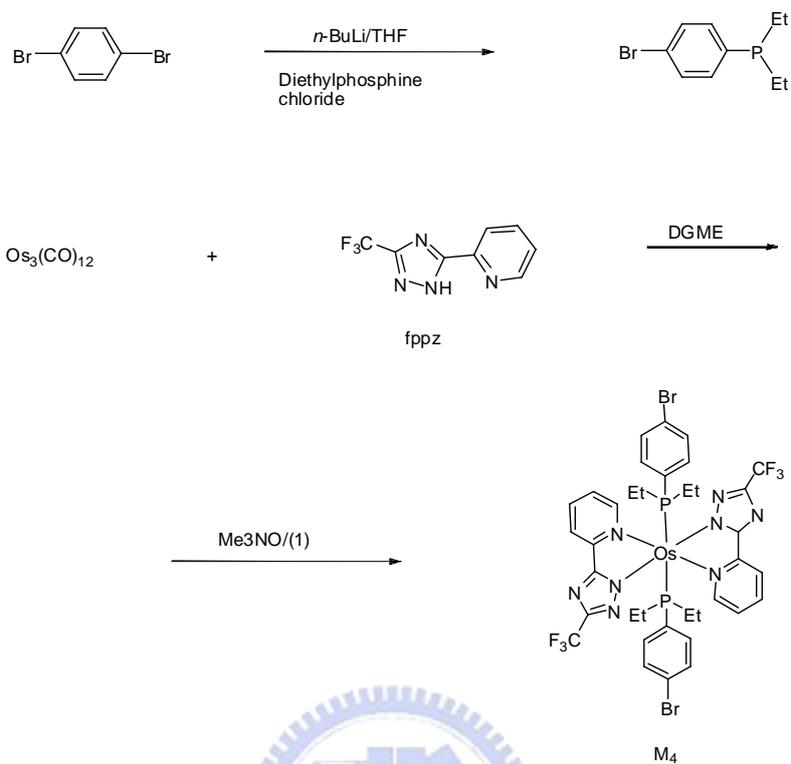
本章所討論之二組不同單一磷光高分子材料由於所摻入的磷光分子銜金屬錯合物單體 M4 及 M5 之含量極微，同樣的，為了使進料量能夠更精確，我們將單體 M4、M5 分別配製成體積莫爾濃度分別為 9.0×10^{-4} M 及 8.0×10^{-4} M，再以微量滴管抽取出，加入反應系統中，以確保不會產生因進料量上的誤差，而影響研究的結果。

與第二章討論相同，從 NMR ^1H 或者 ^{13}C 圖譜上來看，這二組不同混摻比例的高分子材料幾乎得到完全相同圖譜，而且與完全未混摻之 PF-TPA-OXD 的圖譜也幾乎完全相同。所以我們亦無法從圖譜中看到單體 M4 或 M5 的訊號。

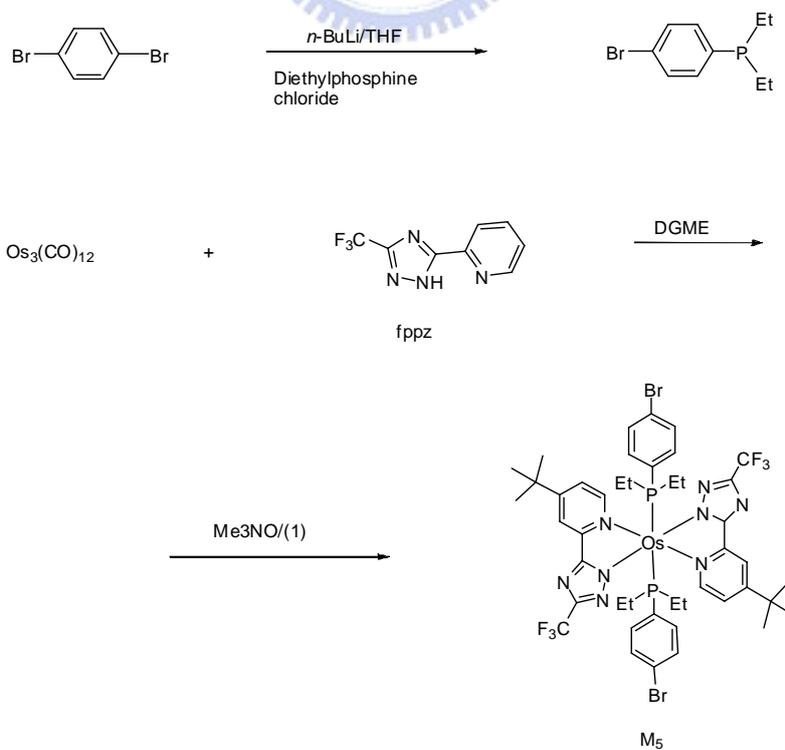
由於 TOF-taOs 以及 TOF-terOs 系列高分子反應性十分良好，產率約在 80~90 % 左右，所以我們仍舊提高了反應時溶劑 toluene 所使用的量，並且降低反應溫度(維持在 $75\text{ }^\circ\text{C}$)來穩定合成之高分子的分子量，使聚合反應不至於在短時間內膠化、析出(gelation)。

所有的高分子材料都是經過四次的再沈澱，處理方式為將高分子以 water/methanol = 3/7 的混合溶劑做第一次再沉澱；過濾烘乾後再溶於 THF，以 methanol 進行再沈澱二次；然後再以 methanol/acetone=1/1 做最後一次再沉澱。過濾後收集固體，使用熱丙酮以 Soxhlet extraction 回流方式清洗高分子，以去除分子量較低的寡聚物(oligomer)來降低分子量的分佈性。未有更進一步的純化方式。

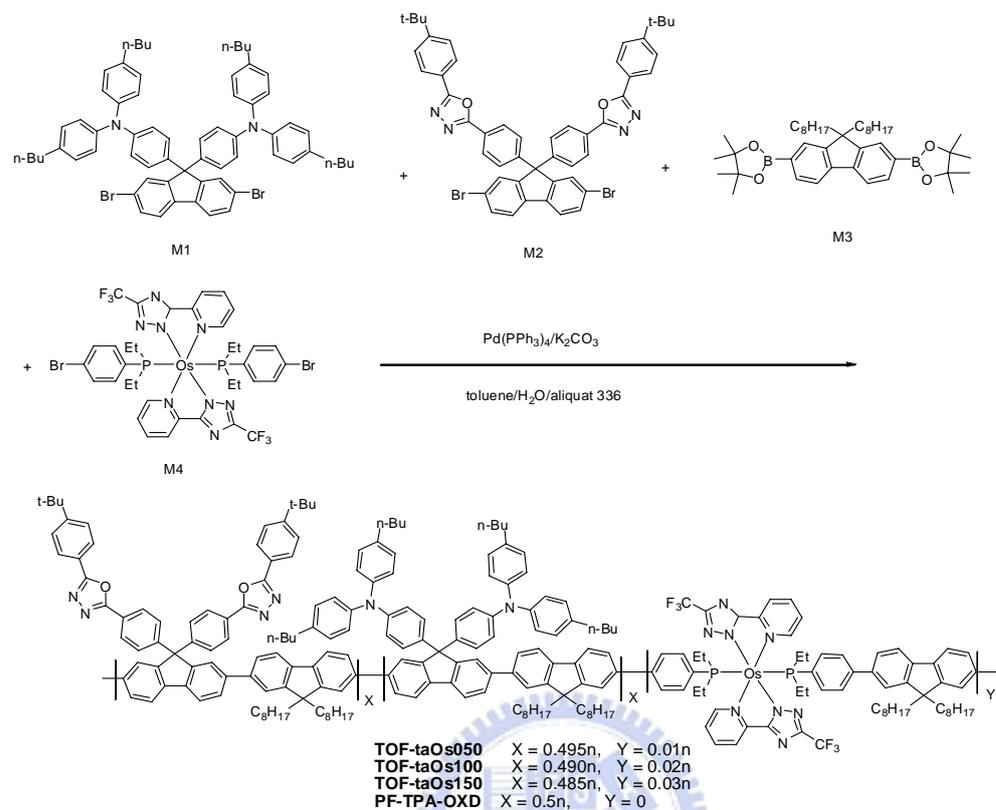
Scheme 1.



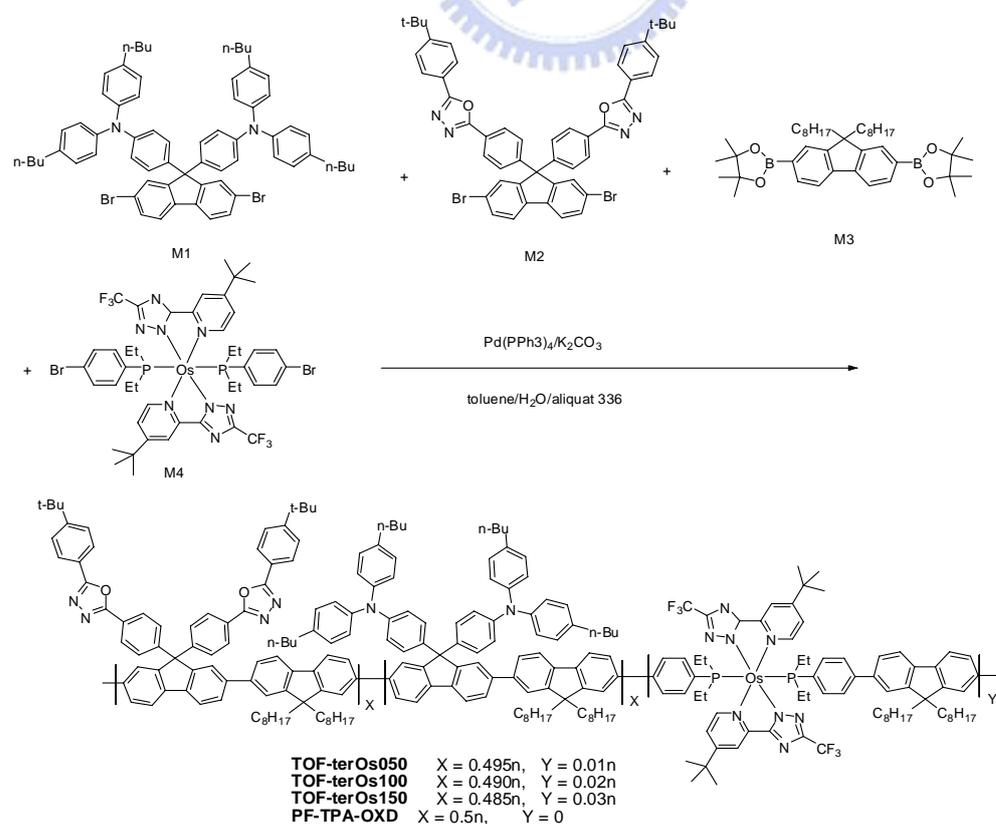
Scheme 2.



Scheme 3.



Scheme 4.



3-2. 性質測量

3-2-1. 聚合物分子量(GPC)

在本研究中使用 GPC 作為高分子分子量測量的方式。此處使用的標準品為特定分子量的 polystyrene，製成校正曲線後再進行樣品的測量。沖提液為 THF，流速為 1 mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，所測試的結果如表 3-1.所示：

表 3- 1. TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	<i>PDI</i>
TOF-taOs050	6.6	9.5	1.44
TOF-taOs100	5.1	7.3	1.41
TOF-taOs150	5.7	8.6	1.51
TOF-terOs050	4.0	8.1	1.99
TOF-terOs100	5.8	8.0	1.67
TOF-terOs150	5.4	7.8	1.46

M_n ：數目平均分子量

M_w ：重量平均分子量

PDI:(polydispersity)即 M_w/M_n ：用以指示分子量分佈的情形

由上表可知，此一系系列高分子各單體呈現良好的反應性，使得高分子數量平均分子量(M_n)都有 40000 Daltons 以上。

3-2-2. 熱穩定性(TGA & DSC)

在高分子熱穩定性方面我們使用 TGA 及 DSC 作為探討工具。

TGA 可以測量樣品受熱而隨溫度所造成的重量損失；DSC 主要用來測量樣品的相轉移溫度。TOF-taOs 系列高分子的熱性質如表 3-2.以及圖 3-1.~3-4.所示；TOF-terOs 系列高分子的熱性質則整理如表 3-3.並示於圖 3-5.~3-8.。TGA 的測量方面，TOF-taOs 和 TOF-terOs 同樣有著相當出色的穩定表現，比較二者的數據，可以發現 TOF-terOs 比 TOF-taOs 有更好的耐熱性質，然而當鐵金屬錯合物單體含量高到一定量時，二者沒有太大差異。我們可以觀察到隨著導入鐵金屬錯合物的含量增加，熱重損失發生時的溫度有下降的趨勢，這可能是因為這些高分子是從金屬錯合物處開始發生熱烈解。

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)，此二系列高分子與 PF-TPA-OXD 相同，有著很高的玻璃轉移溫度約為 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ，如此熱穩定性的提升，可以歸因於側鏈所導入的剛硬立體結構限制了分子鏈的擾動。此外，又因為這些高分子之分子量較高所以提昇了玻璃轉移溫度。

而 TOF-terOs 較 TOF-taOs 有較高的玻璃轉移溫度，可能與單體 M5 較單體 M4 於主要配位基上多加了 *ter-butyl* 基團，造成立體障礙更大，更不易使分子鏈擾動有關。

表 3- 2. TOF-taOs 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析

	T_g (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
TOF-taOs050	179	425	445
TOF-taOs100	178	413	443
TOF-taOs150	178	409	436

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度

$T_d(\%)$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

表 3- 3. TOF-terOs 系列之 DSC 與 TGA 的數據分析

	T_g (°C)	$T_{d(-5\%)}$ (°C)	$T_{d(-10\%)}$ (°C)
TOF-terOs050	183	441	458
TOF-terOs100	182	419	447
TOF-terOs150	179	404	436

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度

$T_d(\%)$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

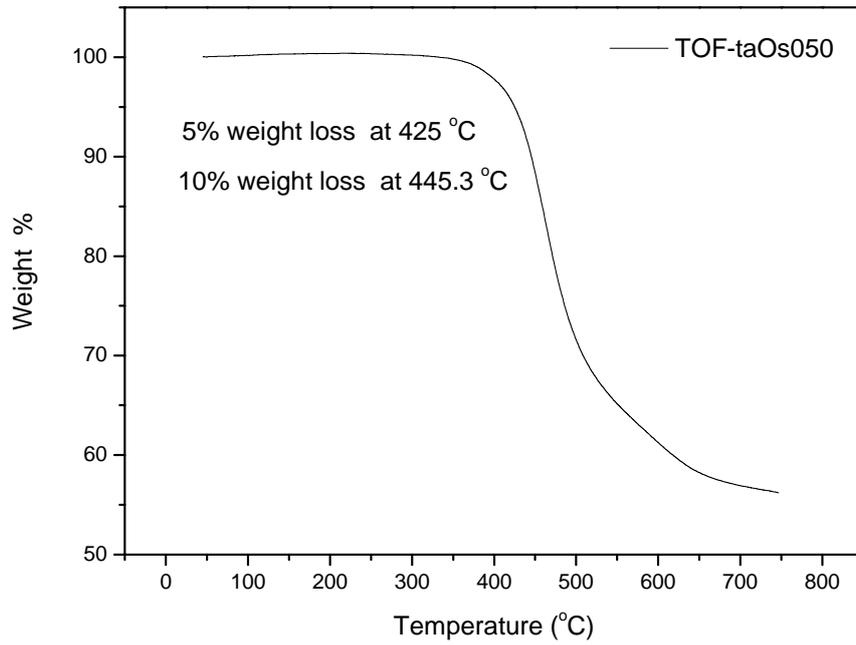


圖 3- 1. TOF-taOs050 的 TGA 圖

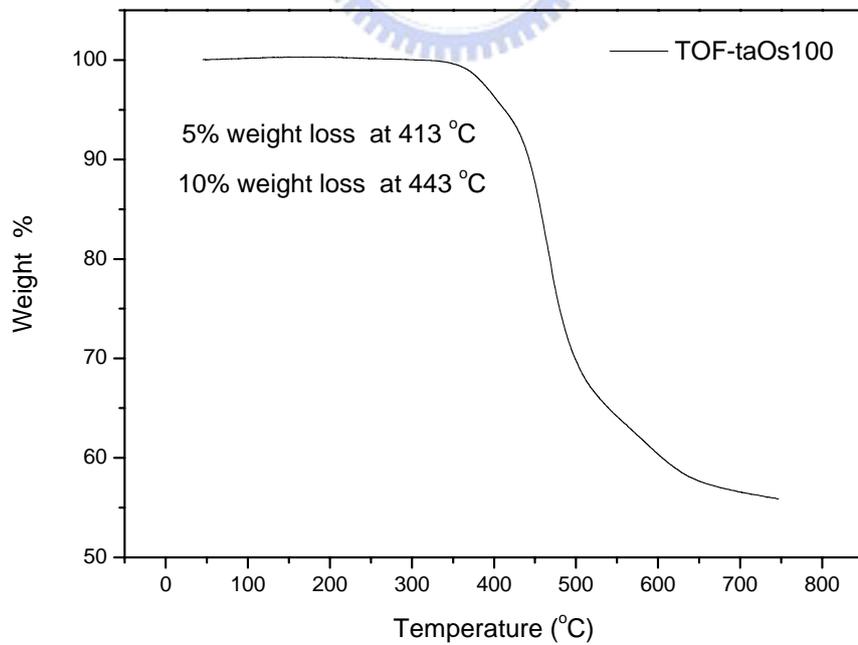


圖 3- 2. TOF-taOs100 的 TGA 圖

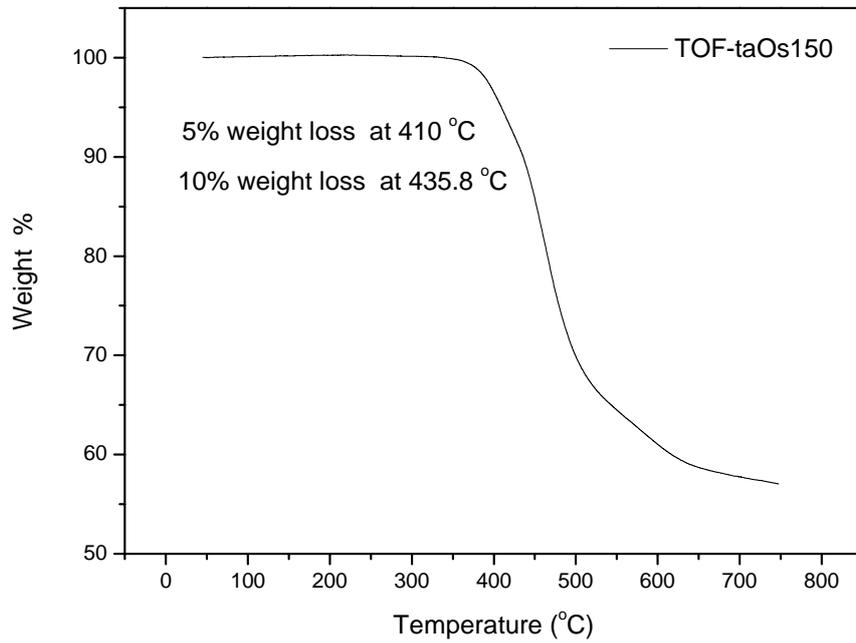


圖 3- 3. TOF-taOs150 的 TGA 圖

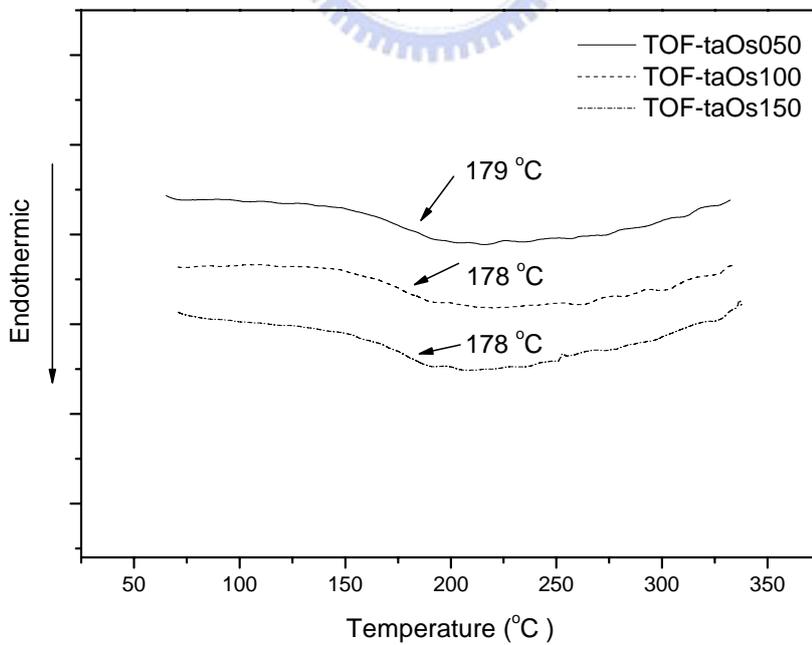


圖 3- 4. TOF-taOs 系列的 DSC 圖

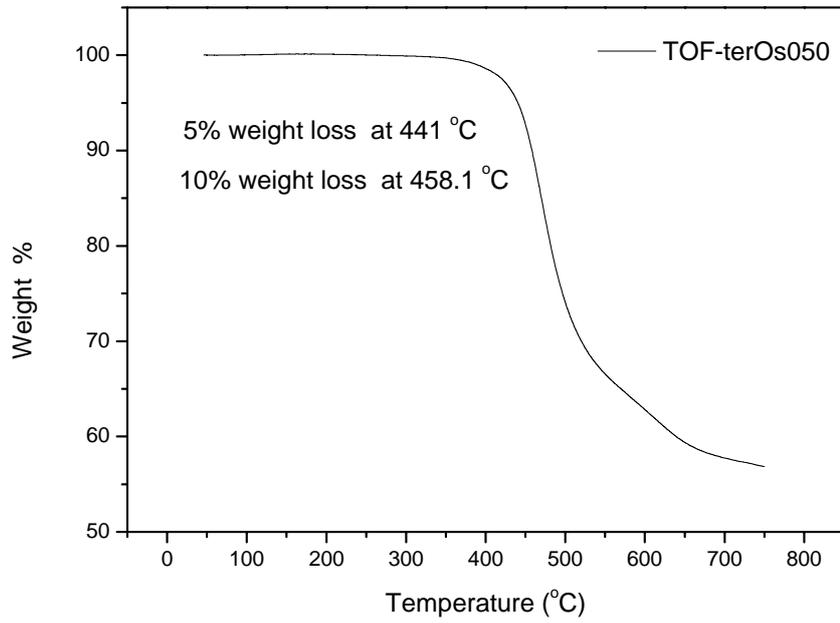


圖 3- 5. TOF-terOs050 的 TGA 圖

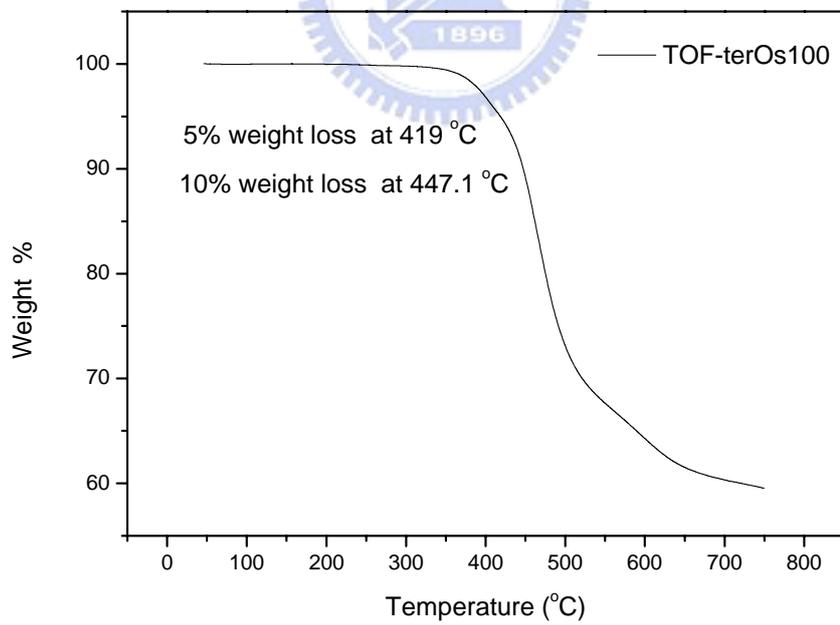


圖 3- 6. TOF-terOs100 的 TGA 圖

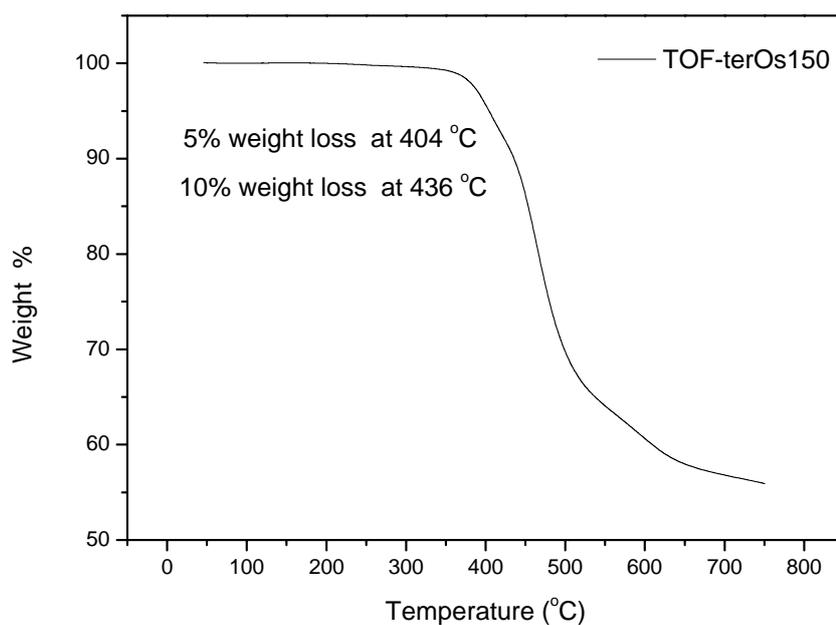


圖 3-7. TOF-terOs150 的 TGA 圖

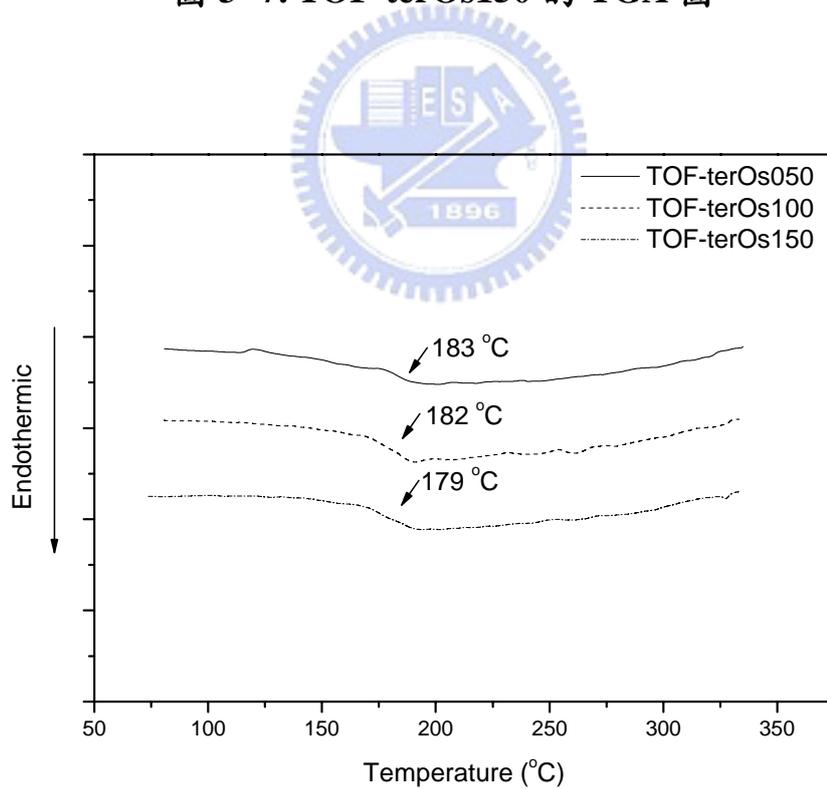


圖 3-8. TOF-terOs 系列的 DSC 圖

3-2-3. 溶解度測試

本章探討之高分子對於有機溶劑的溶解度如表 3-4.所示，此系列高分子在常溫下皆可溶於以下的有機溶劑。

由於側鏈 TPA 基團含有長碳鏈，加上在分子鏈中佔最多數的單體 M3 所組成的 fluorene 片段在其 9 號碳位置上亦修飾有二條長碳鏈，因此提供了高分子良好的溶解度，所以即使此系列高分子具有芳香族苯環之剛硬結構，甚至含有剛性的 oxadiazole 基團，仍具有良好的溶解度。而導入的鐵金屬錯合物鏈段，由於含量在整個高分子中是非常微小的，故對高分子的溶解度之影響並不會很大。

表 3- 4. TOF-taOs 以及 TOF-terOs 系列之溶解度測試

Solvent	Toluene	Chlorobenzene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF
TOF-taOs050	++	++	++	++	++
TOF-taOs100	++	++	++	++	++
TOF-taOs150	++	++	++	++	++
TOF-terOs050	++	++	++	++	++
TOF-terOs100	++	++	++	++	++
TOF-terOs150	++	++	++	++	++

++：溶解， +：加熱溶解， -+：加熱部分溶解， --：不溶

3-2-4. 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。

在本研究中，銱(Osmium)金屬的含量如表 3-5.所示。其結果顯示，高分子鏈所具有的銱金屬含量之實驗值較計算值略高，然而在相同的誤差條件下，實驗值含量增加之趨勢與進料濃度增加之趨勢大致符合。可證明銱金屬錯合物的確已經成功的導入高分子主鏈中

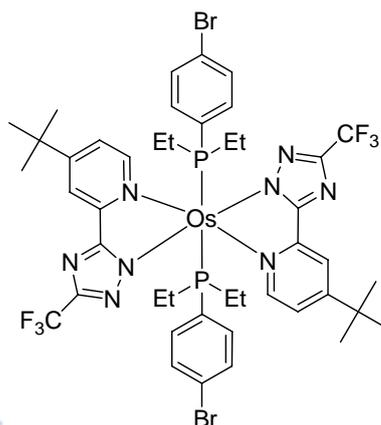
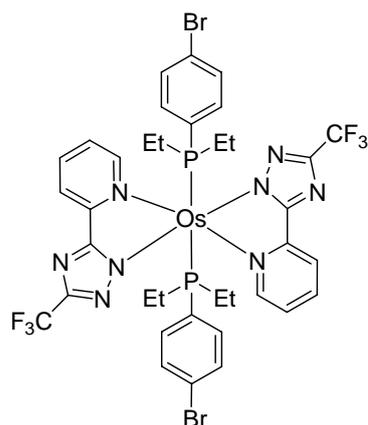
表 3- 5. TOF-taOs 以及 TOF-terOs 系列之 Os 含量百分比

	Os calculated	Os found
TOF-taOs050	0.16 %	0.17 %
TOF-taOs100	0.32 %	0.26 %
TOF-taOs150	0.48 %	0.46 %
TOF-terOs050	0.16 %	0.18 %
TOF-terOs100	0.32 %	0.36 %
TOF-terOs150	0.48 %	0.51 %

3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)

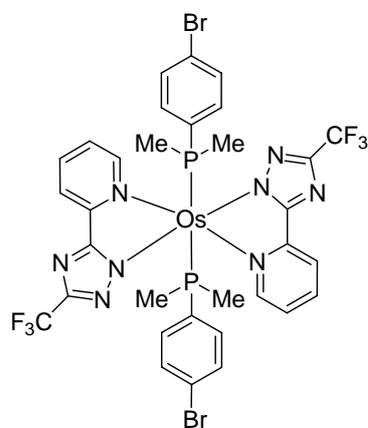
我們從光學性質上去探討關於主、客發光體之間的能量轉移的機制。本章研究的二種不同的銱金屬錯合物 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 以及 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 在分別與其單體聚合成 TOF-taOs 以及 TOF-terOs

後，就不再具有 Br 基團，所以我們選擇了 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 及 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 二種結構與前述聚合反應單體類似，又不具有 Br 基團的錯合物作為 model compound，並測量其性質。因為在結構上它們比反應單體更接近接在高分子主鏈上的鐵金屬錯合物鏈段。

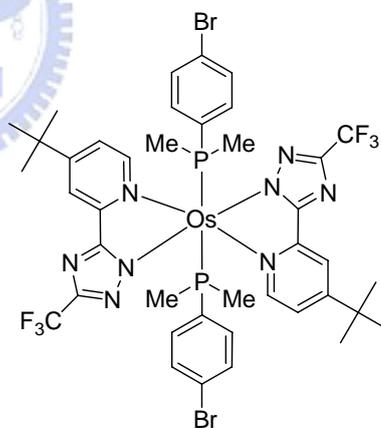


單體 M4， $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$

單體 M5， $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$



$\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$



$\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$

我們測量了 PF-TPA-OXD、Os(fptz)₂(PPhMe₂)₂、Os(bftz)₂(PPhMe₂)₂ 以及 TOF-taOs 系列和 TOF-terOs 系列高分子的溶液、薄膜之吸收與螢光光譜，並整理於表 3-6。

表 3- 6. TOF-taOs 及 TOF-terOs 之 UV-Vis 吸收與 PL 放射測量表

	UV-Vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	Solution	Film ^c	Solution	Film ^c
Os(fptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ ^a	409, 463, 551	-----	631	-----
TOF-taOs050 ^b	302, 393	303, 391	422, 445(sh)	427, 450(sh), 630
TOF-taOs100 ^b	301, 394	305, 392	422, 445(sh)	427, 450(sh), 632
TOF-taOs150 ^b	302, 393	303, 391	422, 445(sh)	426, 450(sh), 632
Os(bftz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ ^a	407, 453, 535	-----	612	-----
TOF-terOs050 ^b	301, 393	305, 392	422, 445(sh)	427, 451(sh), 618
TOF-terOs100 ^b	302, 392	305, 391	422, 445(sh)	427, 450(sh), 618
TOF-terOs150 ^b	301, 393	305, 391	422, 445(sh)	427, 451(sh), 619
PF-TPA-OXD ^b	301, 393	304, 392	422, 445(sh)	427, 452(sh)
POF ^b	389	393	420, 442(sh)	425, 449(sh)

a：以 CH₂Cl₂ 為溶劑。

b：以 CHCl₃ 作為溶劑，高分子部分皆以 380 nm 的波長激發；sh 則表示波肩。

c：以 toluene 作為溶劑，再以轉速 2500 rpm 持續 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

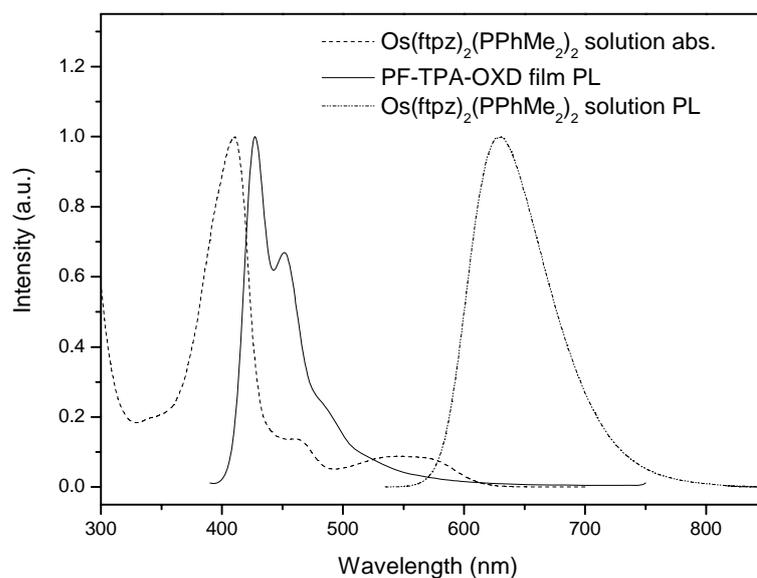


圖 3- 9. $\text{Os}(\text{ftpz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 於 CH_2Cl_2 中的吸收與放射及

PF-TPA-OXD 在 film 狀態下的疊圖

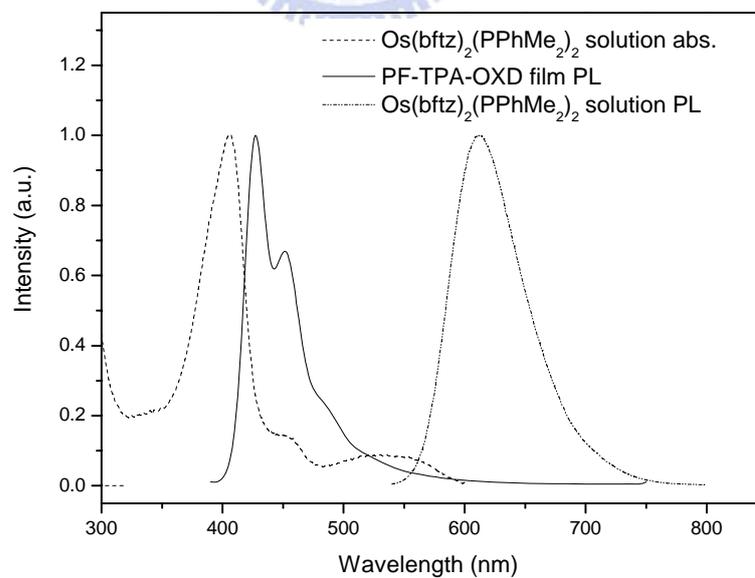


圖 3- 10. $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 於 CH_2Cl_2 中的吸收與放射及

PF-TPA-OXD 在 film 狀態下的疊圖

如圖 3-9.及圖 3-10.所示， $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 、 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 於溶液狀態下之吸收與 PF-TPA-OXD 薄膜狀態下之放射有相當程度上的重疊，可將主發光體高分子之能量以 Förster 能量轉移的方式轉移到客發光體而放光。

由表 3-6.可以發現，TOF-taOs 以及 TOF-terOs 系列紅光高分子與 PF-TPA-OXD 在 solution、film 狀態下的吸收波長以及溶液狀態下的放射波長幾乎完全相同。在溶液狀態下，此系列高分子在大約 300 nm 左右的 UV-Vis 吸收峰主要是來自於側鏈 TPA (triphenyl amine)基團以及 OXD(oxadiazole)基團的吸收¹，這是 POF 所不具有的(圖 3-11.及圖 3-12.)。而 PF-TPA-OXD、TOF-taOs 以及 TOF-terOs 系列聚萘高分子共軛主鏈上 π - π^* 電子躍遷所造成的吸收約座落於 390 nm，最大放射波長約為 422 nm(shoulder 座落在 445 nm)，則和 POF 的放射光譜相似(圖 3-11.及圖 3-12.)，由此可知側鏈 TPA 或 OXD 基團的導入並不會對主鏈的放光產生影響。

我們無法從圖 3-11.及圖 3-12.中看到紅光區域之放射，這可歸因於 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子於反應時所導入的鐵金屬錯合物單體含量太少，在 solution 狀態下，能量傳遞的方式只能依靠分子內的能量轉移(intra-molecular energy transfer)，而無法進行分子間的能量轉移(inter-molecular energy transfer)，所以在 solution 狀態下，我們

只能從圖中觀察到屬於主發光體高分子的藍光放射。

PF-TPA-OXD、TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子在薄膜態下的吸收圖譜與溶液態下的吸收圖譜大致相同(圖 3-13.及圖 3-14.)。有來自於側鏈 TPA 基團以及 OXD 基團的 UV-Vis 吸收約在 300 nm 附近；而來自於聚萘主鏈之最大吸收位置則在 390 nm。與 POF 相比較，POF 僅具有共軛主鏈上的吸收(約在 390 nm)。

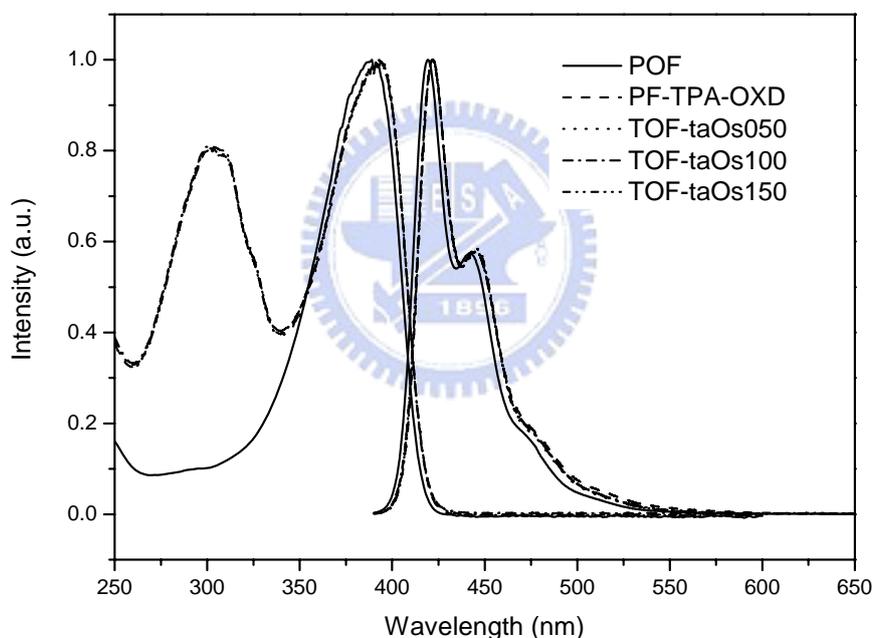


圖 3- 11. PF-TPA-OXD、TOF-taOs、POF 在 solution 狀態下吸收以及放射的疊圖

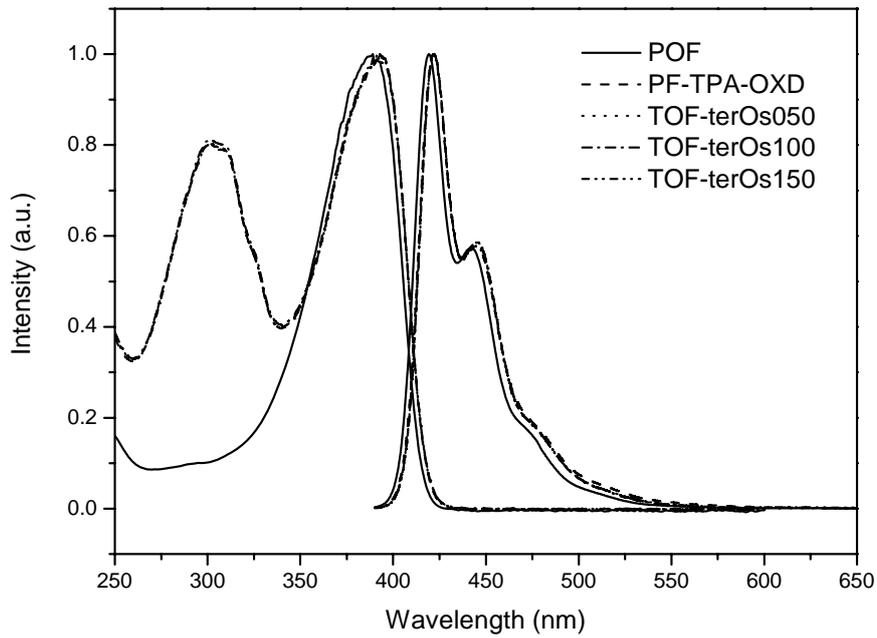


圖 3- 12. PF-TPA-OXD、TOF-terOs、POE 在 solution 狀態下吸收以及放射的疊圖

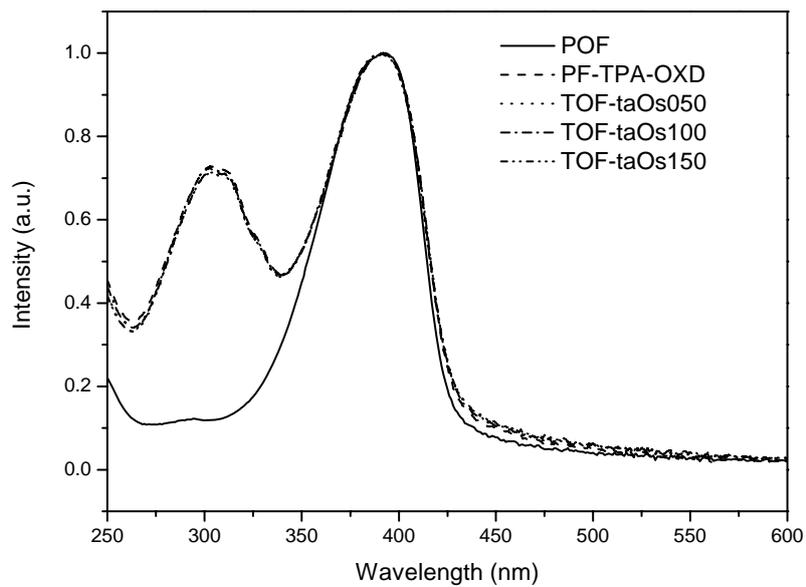


圖 3- 13. PF-TPA-OXD、TOF-taOs、POE 在 film 狀態下之吸收圖

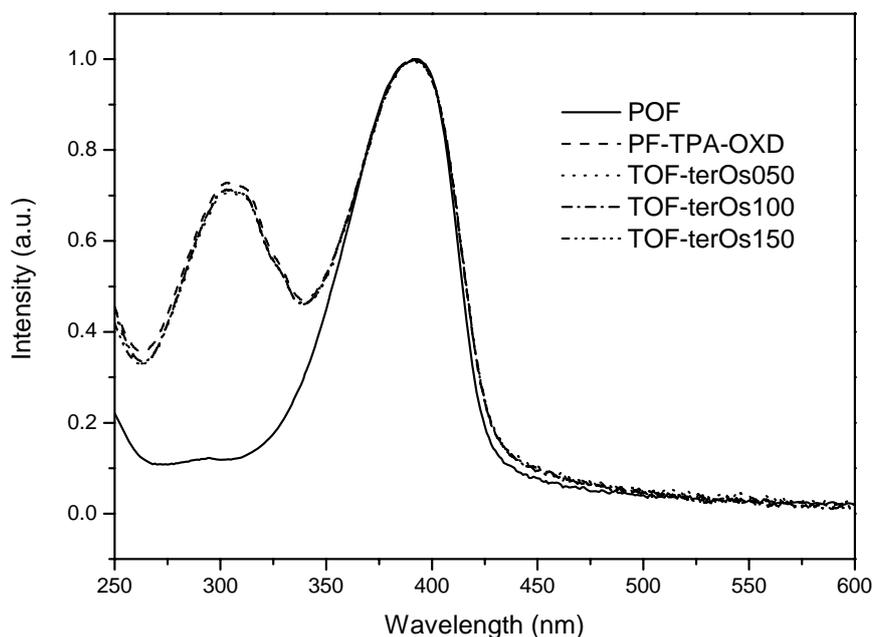


圖 3-14. PF-TPA-OXD、TOF-terOs、POF 在 film 狀態下之吸收圖

如圖 3-15.及圖 3-16.所示，TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子的薄膜態放射光譜在藍光區段約為 427 nm(shoulder 座落在 450 nm)，比溶液態(圖 3-11.及圖 3-12.)最大放射波長有些許紅位移(約 5 nm)的現象，主要是因在薄膜態時，分子間的距離較近，會有分子間的作用力，而產生了堆疊現象，造成薄膜態時有某些許紅位移。

與溶液態的放射光譜相比，TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子在薄膜態時皆有紅光放射(圖 3-14.及圖 3-15.)，前者最大放射波長約在 630 nm 附近；而後者最大放射波長則是在 618 nm，該紅光放射乃是源自於高分子主鏈上的鐵金屬錯合物片段。由此可知，在薄膜態下，由於高分子鏈彼此接觸，使得能量可以藉由分子間的能量轉移

(inter-molecular energy transfer)有效的傳遞到客發光體處，而放出紅光。同時亦觀察到當導入的銥金屬錯合物單體愈多時，其紅光區域的放射強度也隨之增強，相對地，藍色區域的放光就隨之減弱。這種現象，是因為銥金屬錯合物濃度增加，使得高分子主發光體聚萘鏈段有更多機會將能量轉移給較低能態的客發光體銥金屬錯合物。

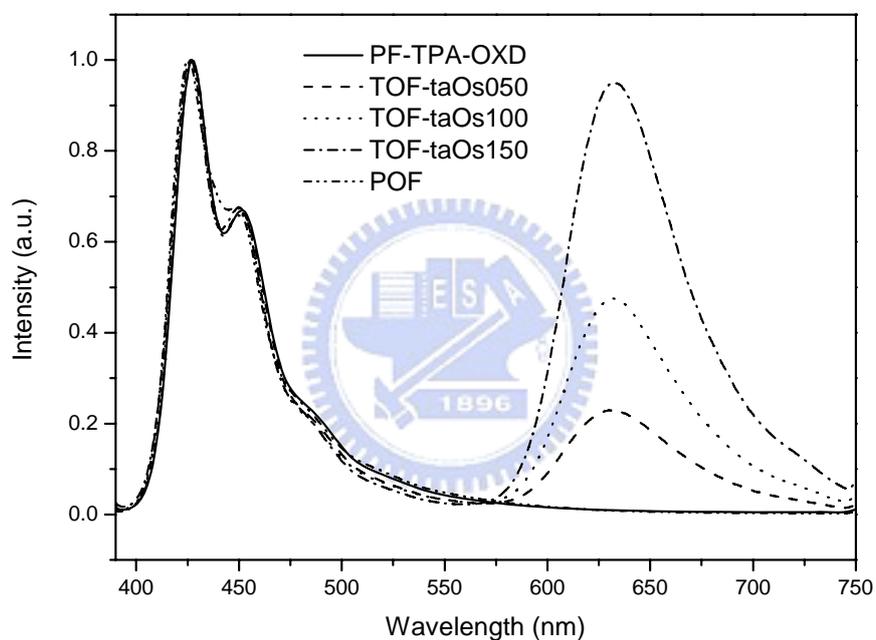


圖 3- 15. PF-TPA-OXD、TOF-taOs、POF 薄膜態之放射疊圖

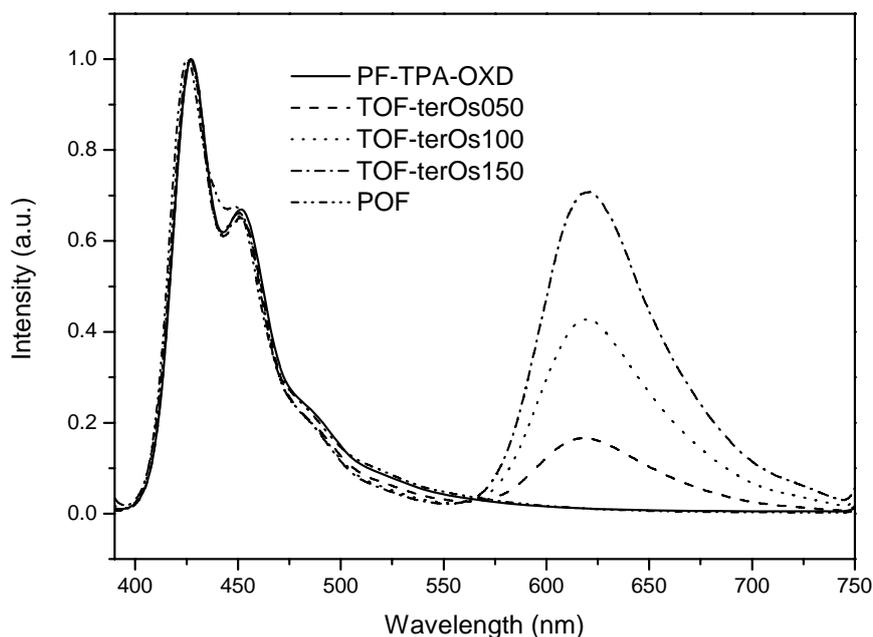


圖 3- 16. PF-TPA-OXD、TOF-terOs、POF 薄膜態之放射疊圖

3-2-6. 量子效率測量(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⁶，即可求得各化合物的量子效率。

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

其中，r：標準參考品 (standard)，s：待測樣品 (sample)， Φ ：量子效率，A：激發波長的吸收度，I：螢光放光的積分面積，Q：螢光激發光源所提供光的量子。

由表 3-7.可以發現 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子的量子效率與 PF-TPA-OXD($\Phi_{FL}=0.95$)¹ 相比有些微下降，這可能是因為磷光放射生命

期(lifetime)較螢光放射長，而造成三重態與三重態間的自我毀滅現象(triplet-triplet annihilations)所導致。同時，隨著鐵金屬錯合物混摻濃度增加，量子效率亦有下降的趨勢，則可能是因為濃度淬熄效應(concentration quenching)⁷所造成。

表 3- 7.TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution ^a	Film ^b
TOF-taOs050	0.94	0.25
TOF-taOs100	0.82	0.23
TOF-taOs150	0.77	0.19
TOF-terOs050	0.83	0.30
TOF-terOs100	0.78	0.23
TOF-terOs150	0.67	0.20

^a以 PF-TPA-OXD 為標準品，PF-TPA-OXD 在 toluene 中以 380 nm 波長激發的量子效率為 0.95¹。

^b以 PF-TPA-OXD 為標準品，PF-TPA-OXD 薄膜態量子效率為 0.42¹。

3-2-7. 電化學實驗(CV)

為了探討有機材料於元件製作上的應用，需要建立能階圖，做為選擇元件組成材料的參考，以便評估電子電洞再結合區域及能量轉移的效果。我們使用循環伏特儀(CV)測量樣品的氧化還原電位，再推算出樣品的 HOMO 與 LUMO 能階，其方法如下：

利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值⁸，其中氧化起始電位

(E_{onset}^{ox} & E_{onset}^{red}) 採用伏特為單位(vs. Fc/Fc+), 常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階⁹。實驗結果如圖 3-19.~3-24.所示, 並整理成數據於表 3-8.。

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

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

表 3-8. CV 的測量值與換算後之能階

	E_{onset}^{red} (V)	E_{onset}^{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^b (eV)
PF-TPA-OXD	-2.26	0.50	-5.30	-2.54	2.76
Os(fptz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ ^c	-2.60	0.10	-4.90	-2.20	2.70
TOF-taOs050 ^a	-2.32	0.50	-5.30	-2.48	2.82
TOF-taOs100 ^a	-2.33	0.50	-5.30	-2.47	2.83
TOF-taOs150 ^a	-2.31	0.50	-5.30	-2.49	2.81
Os(bftz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ ^c	-2.70	0.04	-4.84	-2.10	2.74
TOF-terOs050 ^a	-2.35	0.50	-5.30	-2.45	2.85
TOF-terOs100 ^a	-2.34	0.50	-5.30	-2.46	2.84
TOF-terOs150 ^a	-2.33	0.52	-5.32	-2.47	2.85

a. 1 wt% 的樣品溶於 toluene 中, 以轉速 2000 rpm 之速度用旋轉塗佈方式將樣品成膜於石墨工作電極上。

b. $LUMO = HOMO + E_g$

c. 以 0.1M TBAPF₆/THF 為溶液, Ag/AgNO₃ 為參考電極, 氧化部份以 Pt 為工作電極, 還原部分以 Au(Hg)合金為工作電極

在這個研究中, 我們同樣使用 Os(fptz)₂(PPhMe₂)₂、Os(bftz)₂(PPhMe₂)₂ 作為 model compound, 測量其氧化還原電位, 並計算其 HOMO、LUMO 能階, 以作為建立能階圖的參考(圖 3-17.及圖 3-18.)。

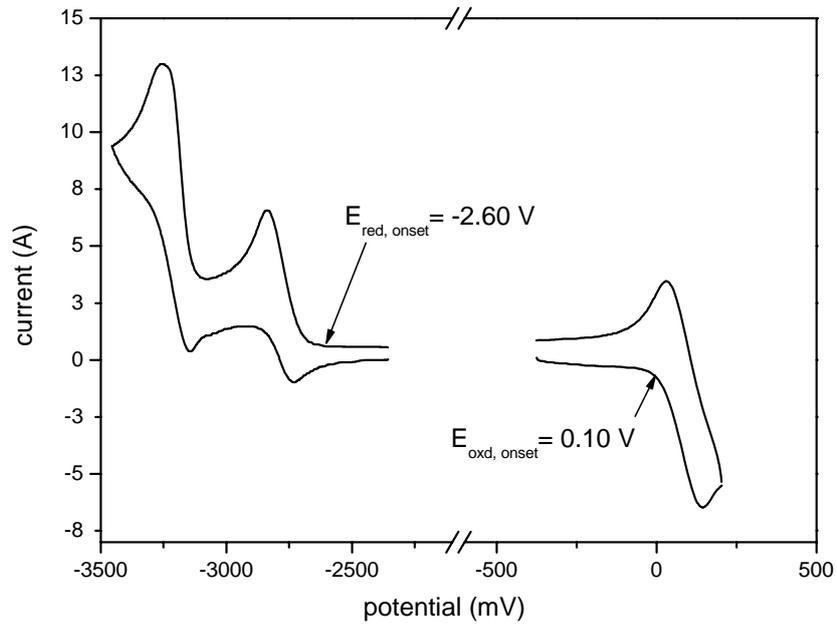


圖 3- 17. $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 之 CV 圖

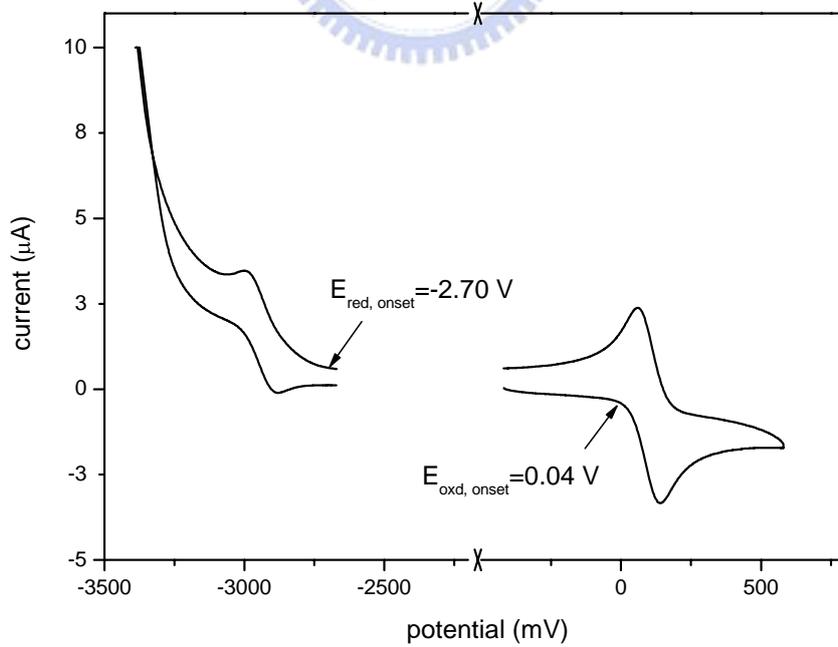


圖 3- 18. $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PPhMe}_2)_2$ 之 CV 圖

由於我們所導入的磷光分子濃度極低，因此在 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子 CV 圖上，皆無法觀察到磷光分子的氧化或還原峰，我們所測量到的高分子之氧化及還原起始值皆來自於 TPA 與 OXD 的貢獻。而與文獻上主發光體 PF-TPA-OXD 的數值¹相似。

由圖 3-19.~3-24. 可以看到 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子之氧化電位起始值(E_{onset}^{ox})皆約為 0.50 V，此乃貢獻自 TPA；而在 1.10 V 附近的氧化峰則是來自於聚萘主鏈(polyflourene)。可見此二系列高分子因在側鏈導入多電子的 TPA 基團，而降低了氧化起始電位，經計算 HOMO 值為-5.30 eV，使得此系列高分子具有較 POF 強的電洞親合力，有助於電洞的注入或傳輸。

另外，由圖中亦可知 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子之還原起始電位(E_{onset}^{red})約為-2.30 V，此乃是來自於 OXD 的貢獻，而在-2.90 V 附近的還原峰則是來自於聚萘主鏈(polyflourene)。經計算此二系列高分子的 LUMO 為-2.54 eV，顯示側鏈導入缺乏電子的 OXD 基團，使得此高分子具有具有較 POF 良好的電子親合力，有助於電子的注入或傳輸，因此可預期電子與電洞結合能達到較好的平衡。

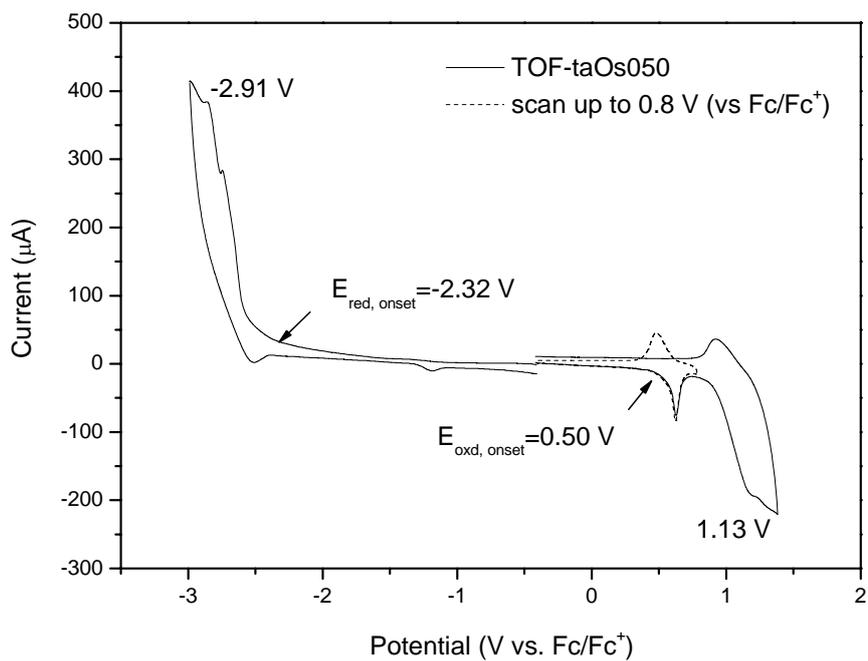


圖 3-19. TOF-taOs050 之 CV 圖

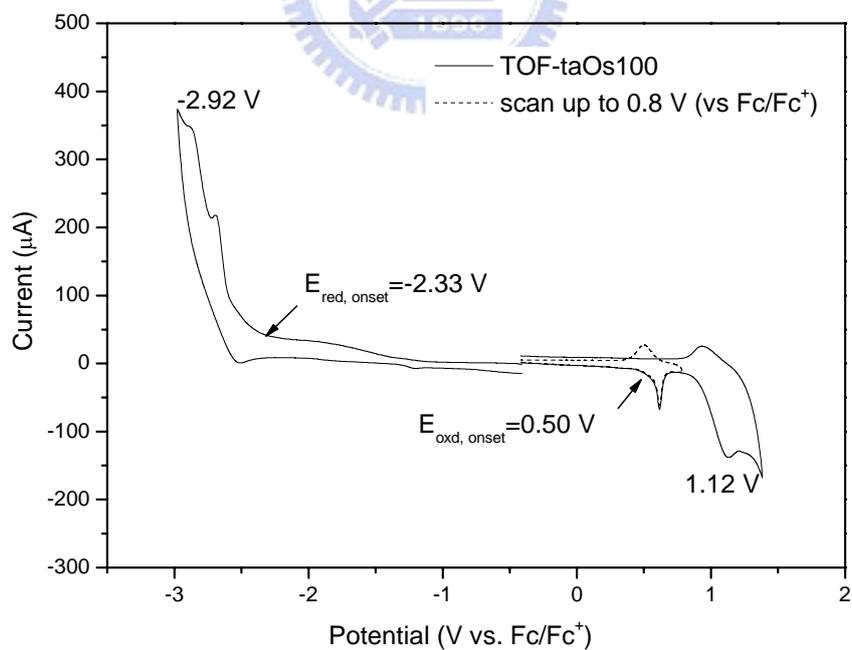


圖 3-20. TOF-taOs100 之 CV 圖

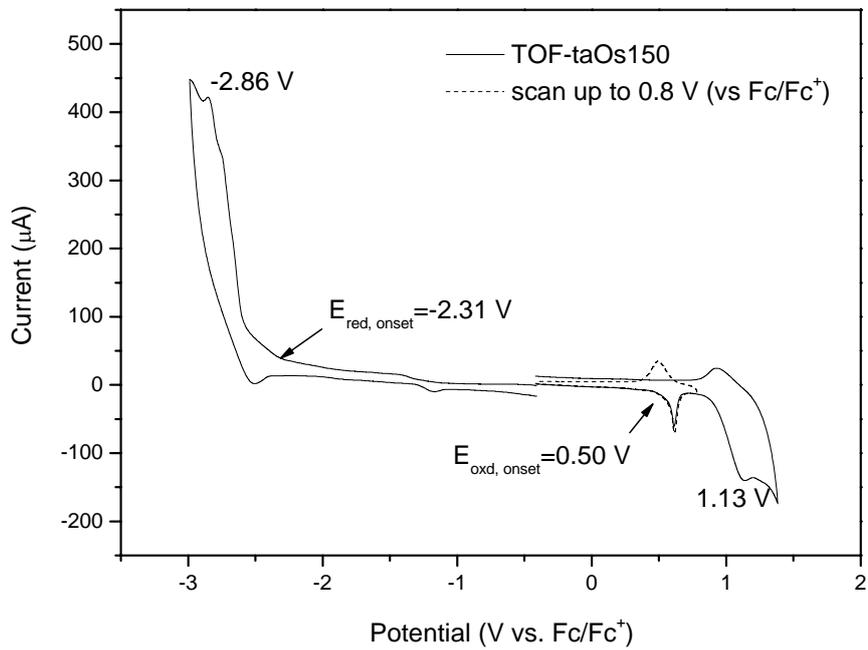


圖 3- 21. TOF-taOs150 之 CV 圖

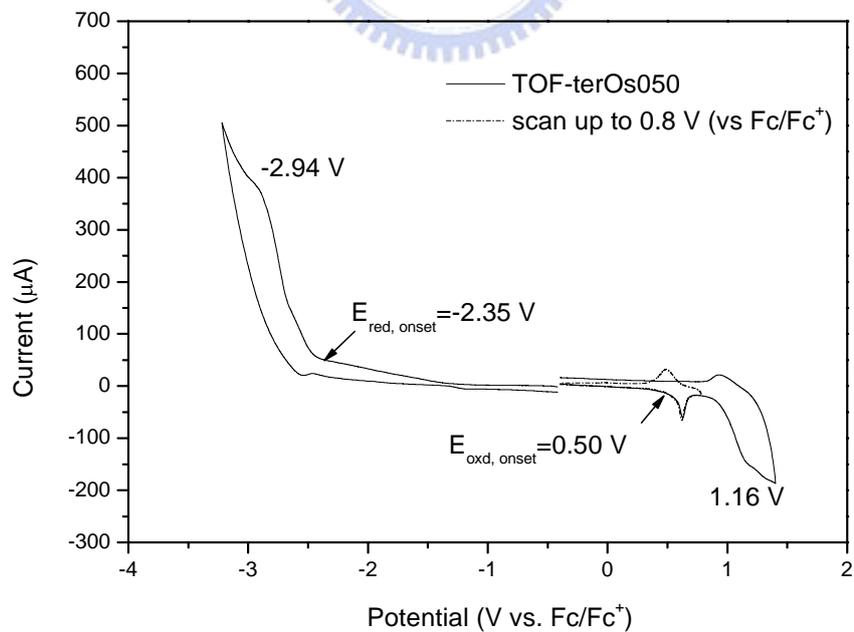


圖 3- 22. TOF-terOs050 之 CV 圖

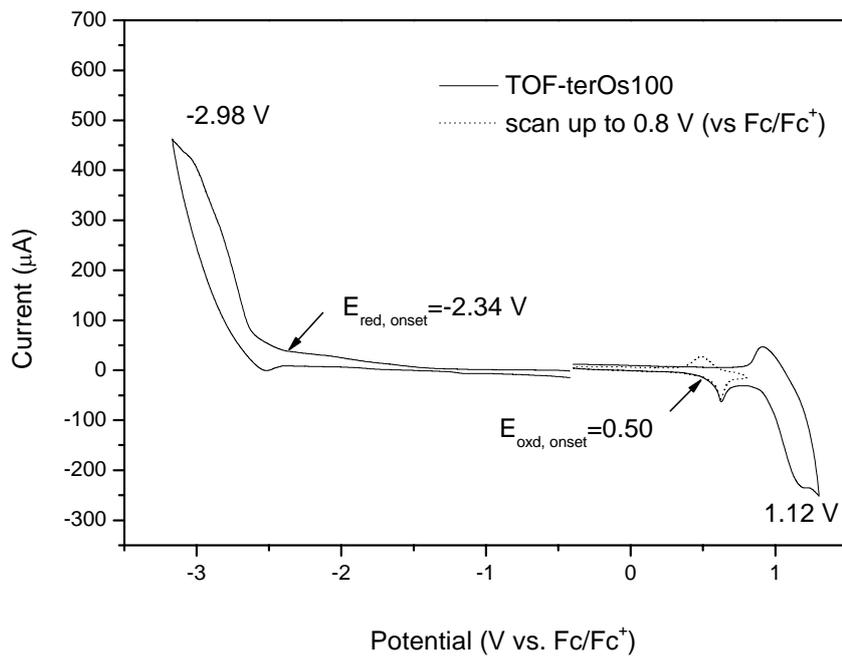


圖 3- 23. TOF-terOs100 之 CV 圖

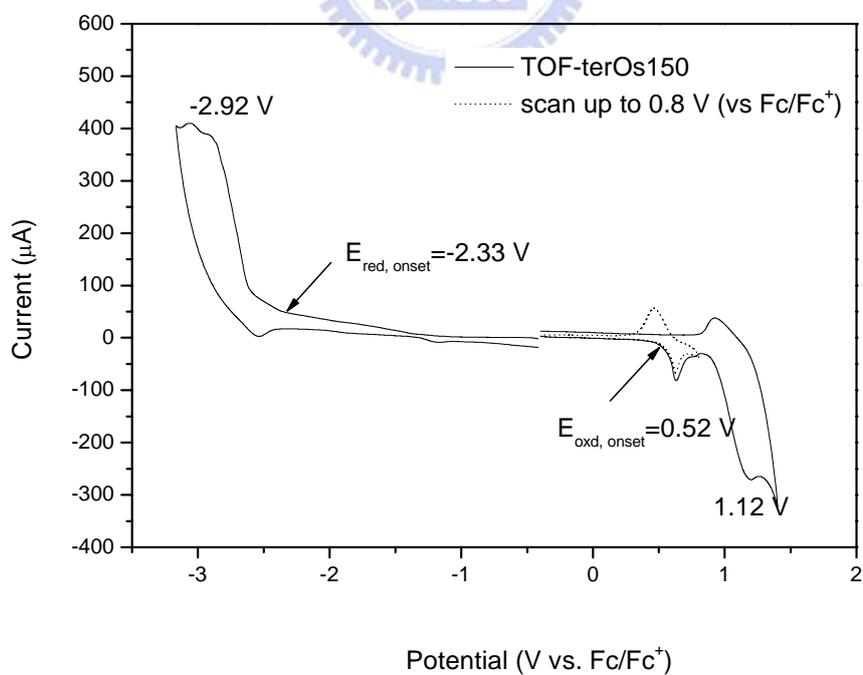


圖 3- 24. TOF-terOs150 之 CV 圖

3-2-8. 元件電激發光性質(EL)

我們將 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子製成元件，並探討其電激發光性質及元件效率表現，元件結構如下所示：

ITO/PEDOT (35 nm)/**Polymer** (50–70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

如圖 3-25.及圖 3-26.所示，二系列高分子不論從光激發光(PL)與電激發光(EL)圖譜中，我們都可以觀察藍色區域以及紅色區域的放射，而放射波長位置幾乎完全相同。並且隨著紅色磷光分子混摻的濃度增加，紅光的放射強度也隨之增加，藍光的放射強度則相對減弱。

但是在電激發光圖譜(EL)中，即使磷光分子在很少濃度的混摻之下，藍色放光波段之放射峰強度已經遠低於紅色波段的放射峰。這顯示除了能量轉移機制外，可能還存在有電荷捕捉機制(charge trapping)¹⁰。

為了幫助我們更容易了解元件的放光機制，以釐清客發光體在主發光體中是否存在電荷捕捉機制，我們以分別以 Os(ftz)₂(PPhMe₂) 及 Os(bftz)₂(PPhMe₂)做為 model compound，建立了 TOF-taOs 及 TOF-terOs 二系列高分子元件能階圖，如圖 3-27.及圖 3-28.所示。由於 PF-TPA-OXD 導入了具電荷傳輸特性的 TPA 及 OXD 側鏈，可以有效的縮小主發光體與陽極及陰極間之能障，使電荷更容易注入並傳遞到發光層中，所以可以降低元件操作電壓並提升元件效率。

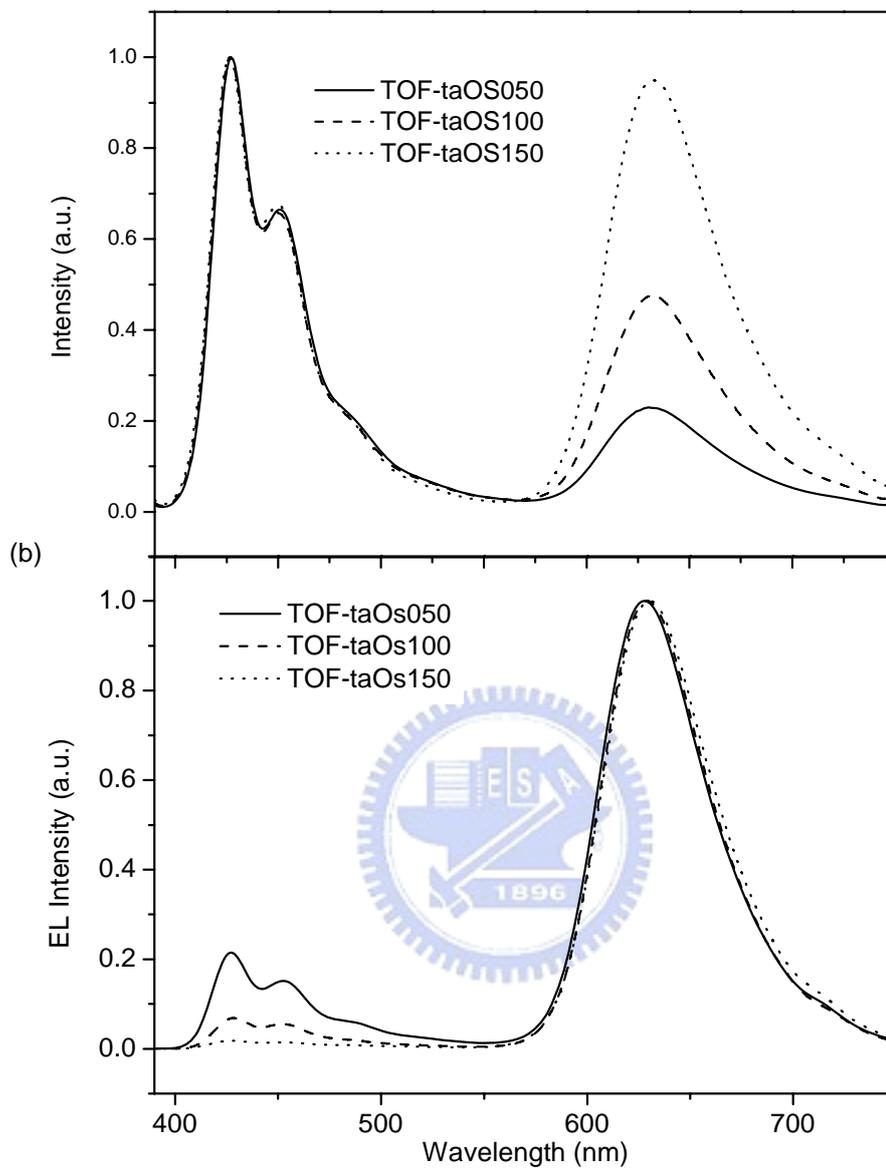


圖 3- 25. TOF-taOs 之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖

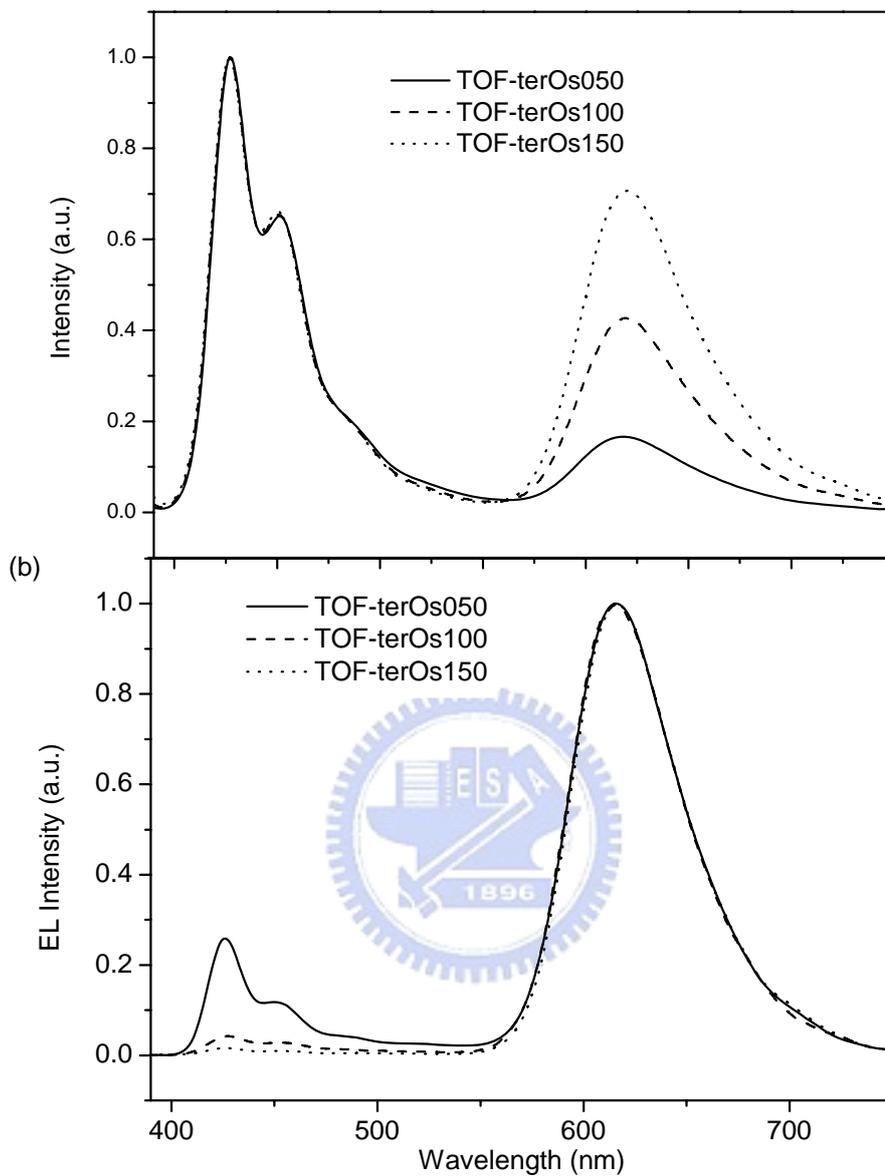


圖 3- 26. TOF-terOs 之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光(EL)光譜圖

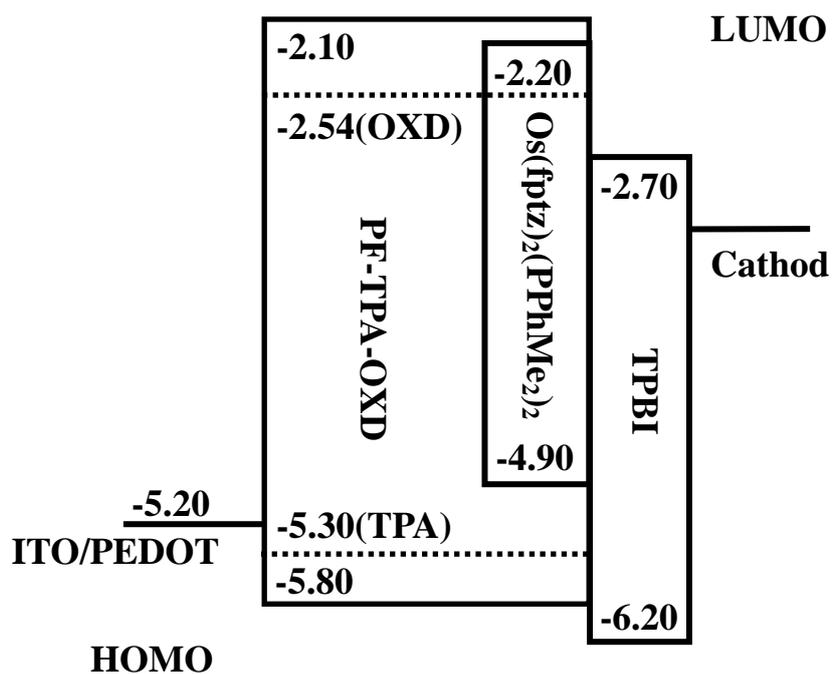


圖 3- 27. TOF-taOs 元件之能階圖

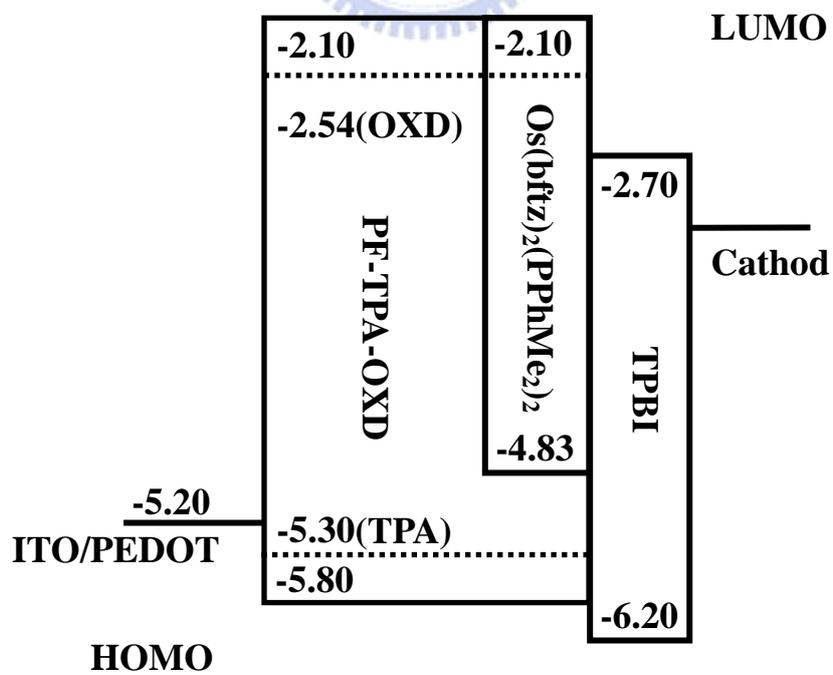


圖 3- 28. TOF-terOs 元件之能階圖

接著討論主客發光體間的能階差異。主發光體 PF-TPA-OXD 的 HOMO 及 LUMO 能階分別為-5.30 eV(源自於 TPA 側鏈)及-2.54 eV(源自於 OXD 側鏈)；而 Os(fptz)₂(PPhMe₂)的 HOMO 及 LUMO 能階分別為-4.90 eV 及-2.20 eV；Os(bftz)₂(PPhMe₂)的 HOMO 及 LUMO 能階則分別為-4.83 eV 及-2.10 eV。從能階圖中可以明顯看見二種磷光分子在 PF-TPA-OXD 系統中，皆存在電洞陷阱(其 HOMO 的電位差距分別為 0.4 eV 及 0.47 eV)，即電洞從 ITO/PEDOT 注入到發光層後有效的使電洞被束縛在磷光分子中，等待與電子相遇進行電荷再結合，而使電荷在主發光體再結合的機會降低，轉而在客發光體處放光。據此，電荷捕捉機制可以在混摻濃度極低的情況下，就達到藍光放射大幅下降，而紅光強度提升的結果。從 EL 圖中我們可以看到混摻濃度到達 1.5 mol%時，藍色波段已完全消失。

當元件的主客發光體間存在電洞陷阱時，會使得電洞自陽極注入到發光層後，被侷限在客發光體處等待與電子再結合，而這些被侷限的電洞會造成一內部空間電場(space-charge field)，此正電場會抑制電洞自陽極注入，而使操作電壓上升。TOF-taOs 系列高分子的起始電壓在 5.0~5.6 eV 之間；TOF-terOs 系列高分子則在 6.2~7.0 eV 之間，二者的起始電壓皆高於 PF-TPA-OXD 的 4.4 eV，且由於 TOF-terOs 系列高分子具有相對較深的電洞陷阱，故整體起始電壓較 TOF-taOs

系列高分子來的大。

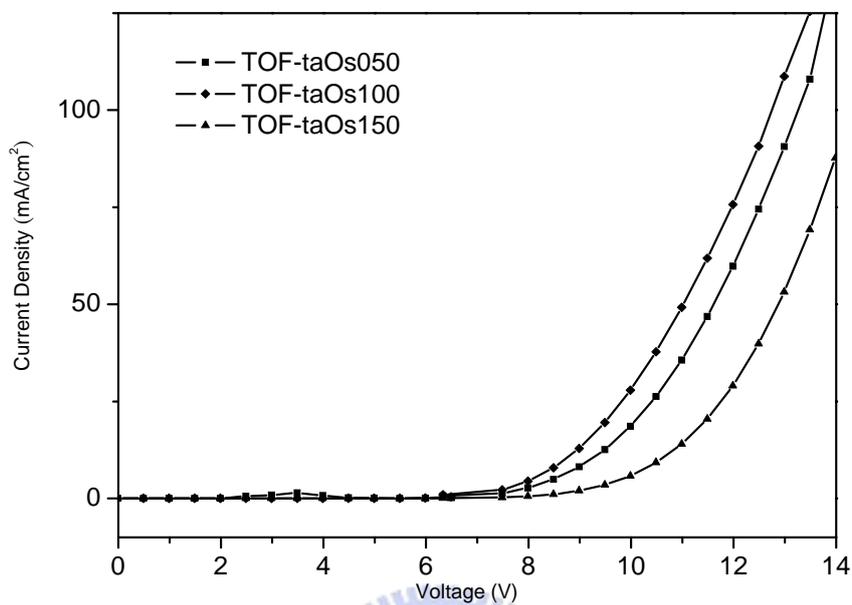


圖 3-29. TOF-taOs 之 I-V 圖

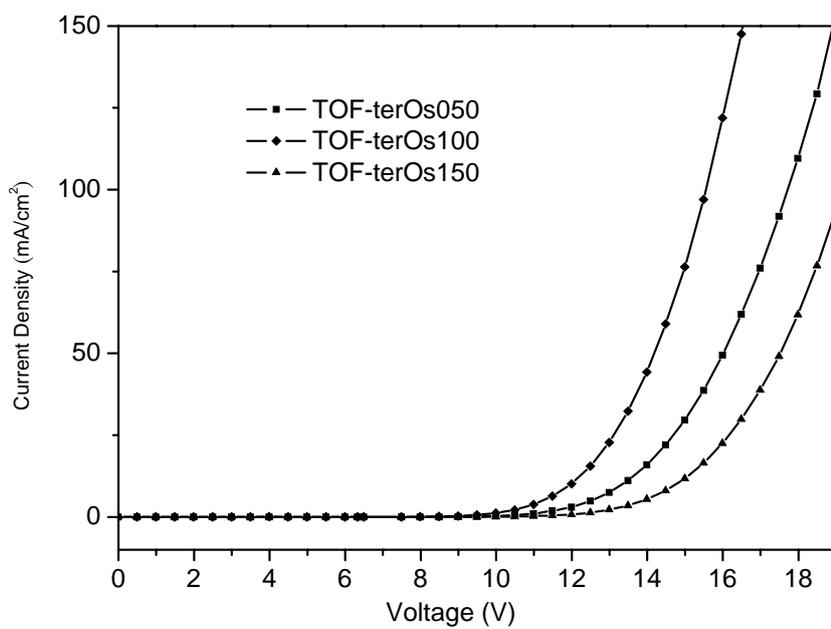


圖 3-30. TOF-terOs 之 I-V 圖

若與第二章的 TOF-Os 系列高分子做比較，TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子元件的起始電壓比 TOF-Os 系列高分子的起始電壓低了許多 (TOF-Os 系列高分子的起始電壓為 8.0 V~10.5 V)，這可歸因於 TOF-Os 系列高分子具有較深層的電洞陷阱所造成的結果。與 TOF-Os 不同，從 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子元件的 I-V (電流-電壓) 圖 (圖 3-29. 及圖 3-30.) 中可以觀察到驅動電壓並未隨著混摻濃度增加而往高電壓的位置移動，表示電洞的注入沒有受到嚴重的阻礙，這可歸因於淺層的電荷捕捉機制所造成的結果¹¹。圖 3-31.~3-38. 顯示 TOF-taOs 及 TOF-terOs 系列高分子之元件表現，並將結果分別整理成表 3-9. 及表 3-10.。

在 TOF-taOs 系列高分子中，TOF-taOs150 有最佳之元件表現，其起始電壓 (turn-on voltage) 為 5.6 V (定義為產生 1 cd/m² 亮度所需之電壓)；最大亮度為 13573 cd/m² (操作電壓為 15.5 V)；而在電流密度為 3.5 mA/cm² 時，出現最大外部量子效率為 11.1 % (發光效率為 11.3 cd/A，亮度為 410 cd/m²)。當其操作電壓為 9 V 時，CIE 座標 (Commission Internationale d'Enclaireage chromaticity coordinates) 為 (0.66, 0.32) 則是相當接近 National Television Systems Committee (NTSC) 定義的 CIE 飽和紅光 (0.67, 0.33)。

在 TOF-terOs 系列高分子中，TOF-terOs150 有最佳之元件表現，

其起始電壓為 6.5 V；最大亮度為 22469 cd/m²(操作電壓為 20.0 V)；而在電流密度為 3.5 mA/cm²時，出現最大外部量子效率為 15.4%(發光效率為 23.0 cd/A，亮度為 883 cd/m²)。當其操作電壓為 9 V 時，CIE 座標 (Commission Internationale d'Enclairage chromaticity coordinates) 為(0.64, 0.35)。

從圖 3-33.及 3-34.中可以觀察到外部量子效率會隨著電流密度增加而有稍微下降的趨勢，這是由於磷光放射具有較長的生命期，三重態激子(exciton)緩解(relax)所需時間較長，所以在增加電流時，造成激子在三重態放光處產生飽和，Baldo 等人證實此一消光機制為三重態與三重態間的自我毀滅現象(triplet-triplet (T-T) annihilation)¹²所導致。TOF-taOs150 在電流密度增加到 100 mA/cm²時(亮度為 9530 cd/m²)，仍維持~86%的發光效率(9.5 cd/A)；而 TOF-terOs150 在電流密度增加到 100 mA/cm²時(亮度為 19550 cd/m²)，仍維持~85%的發光效率(19.6 cd/A)，二者效率皆僅些微下降，顯示此一元件具有良好的穩定性。可能是因為磷光分子是以共價鍵結的方式，在聚合反應時就已均勻的分散在聚合物鏈上，因此在成膜時有較均勻的分散相，不易因磷光分子堆疊而發生消光的現象，造成效率下降。

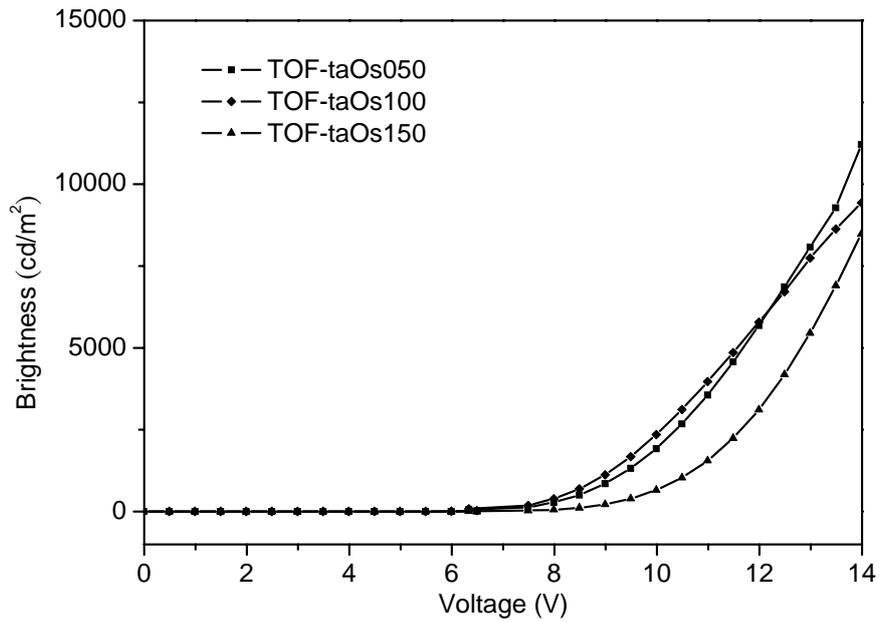


圖 3- 31. TOF-taOs 之亮度與操作電壓作圖

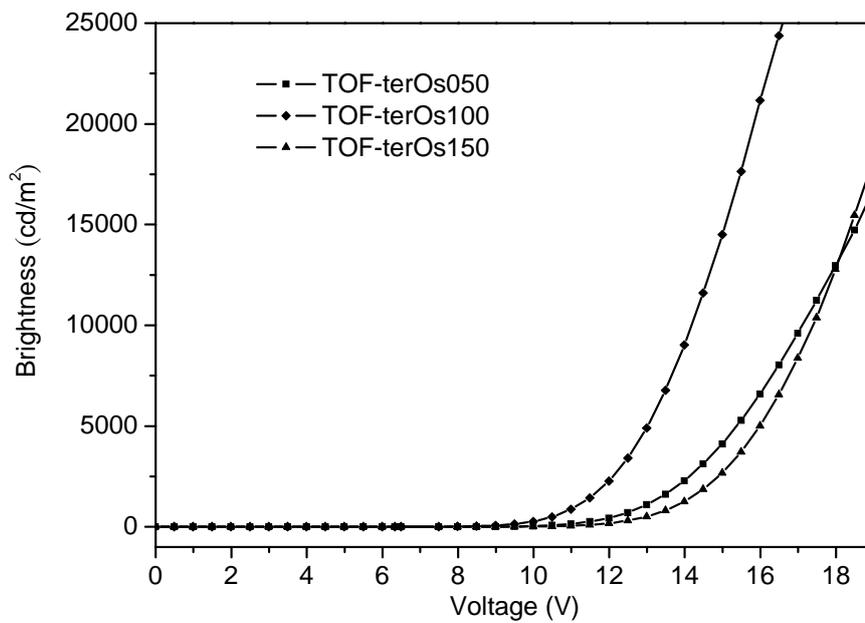


圖 3- 32. TOF-terOs 之亮度與操作電壓作圖

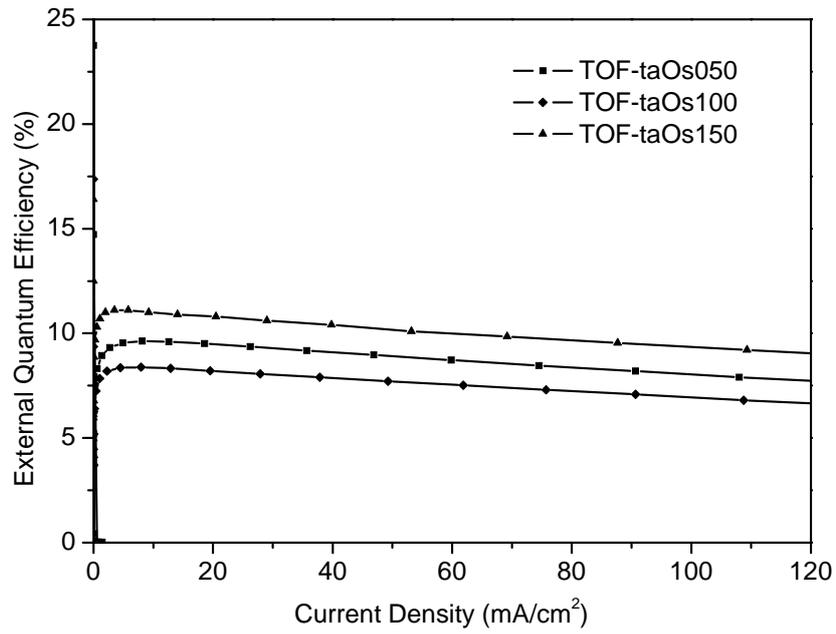


圖 3-33. TOF-taOs 之外部量子效率與電流密度作圖

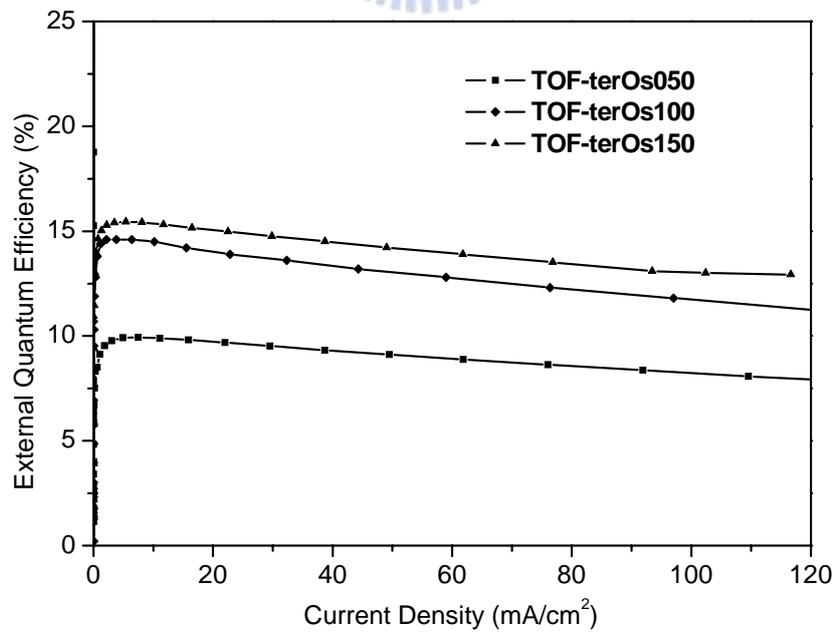


圖 3-34. TOF-terOs 之外部量子效率與電流密度作圖

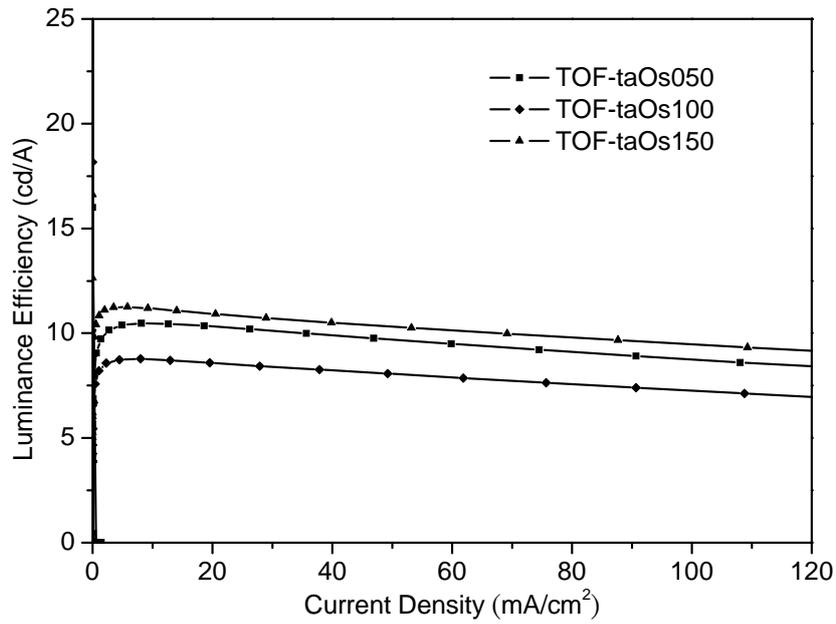


圖 3- 35. TOF-taOs 之發光效率與電流密度作圖

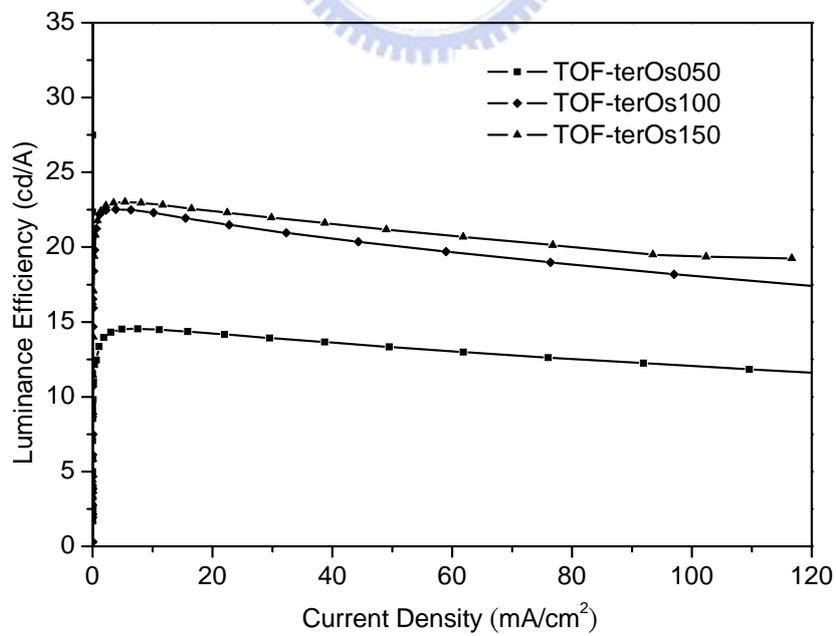


圖 3- 36. TOF-terOs 之發光效率與電流密度作圖

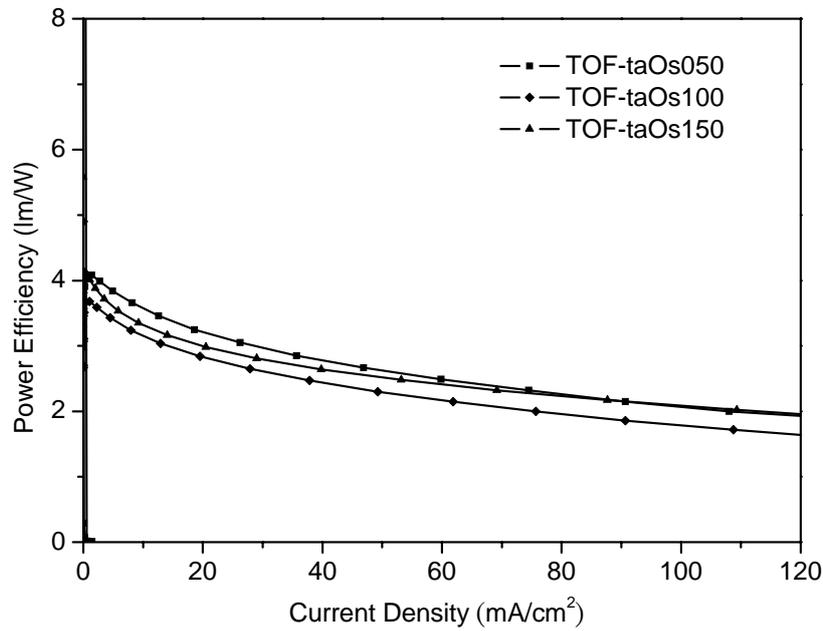


圖 3- 37. TOF-taOs 之 Power efficiency 與電流密度作圖

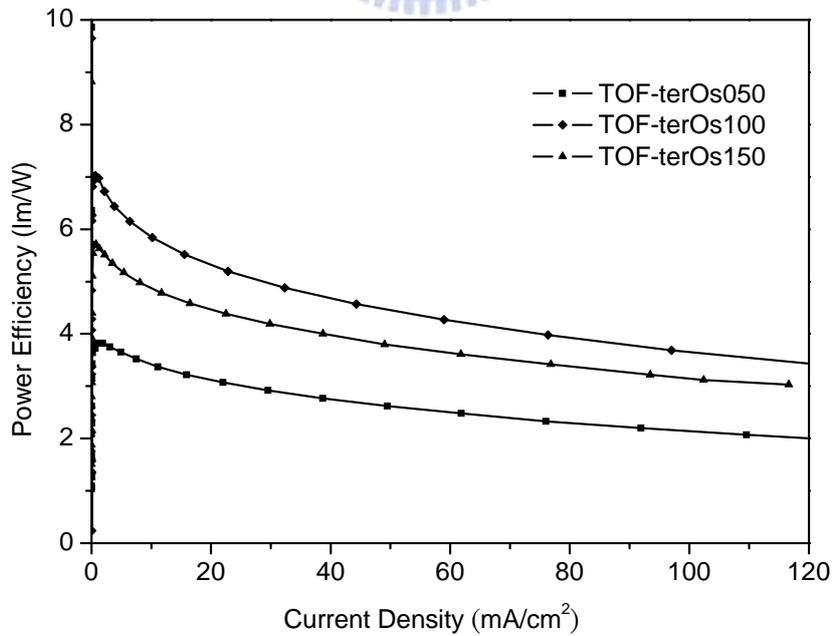


圖 3- 38. TOF-terOs 之 Power efficiency 與電流密度作圖

表 3- 9. TOF-taOs 系列高分子之元件表現比較

	TOF-taOs050	TOF-taOs100	TOF-taOs150
Turn-on voltage (V) ^a	5.3	5.0	5.6
Voltage (V) ^b	10.1 (13.2)	9.5 (12.8)	11.4 (14.3)
Brightness (cd/m ²) ^b	1295 (9284)	1678 (7745)	2240 (10192)
Luminance efficiency (cd/A) ^b	10.3 (8.8)	8.6 (7.3)	10.9 (9.5)
External quantum efficiency (%) ^b	9.5 (8.1)	8.2 (6.9)	10.8 (9.4)
Max. brightness (cd/m ²)	11207 (@ 14 V)	10495 (@ 15 V)	13572 (@ 15.5 V)
Max. luminance efficiency (cd/A)	10.5	8.8	11.2
Max. external quantum efficiency (%)	5.2	7.9	5.8
EL maximum (nm) ^c	427, 452, 630	428, 452, 632	632
CIE coordinates, <i>x</i> and <i>y</i> ^c	(0.54, 0.27)	(0.63, 0.31)	(0.66, 0.32)

^a Recorded at 1 cd/m².

^b Recorded at 20 mA/cm²; data in parentheses were recorded at 100 mA/cm².

^c Recorded at 9 V.

表 3- 10. TOF-terOs 系列高分子之元件表現比較

	TOF-terOs050	TOF-terOs100	TOF-terOs150
Turn-on voltage (V) ^a	7.0	6.2	6.5
Voltage (V) ^b	14.3 (17.7)	12.8 (15.6)	15.8 (19.4)
Brightness (cd/m ²) ^b	2804 (12088)	4217 (18557)	4588 (19648)
Luminance efficiency (cd/A) ^b	14.3 (12.2)	21.8 (18.2)	22.5 (19.4)
External quantum efficiency (%) ^b	9.8 (8.3)	14.0 (11.8)	15.1 (13.1)
Max. brightness (cd/m ²)	19891 (@ 20V)	27451 (@ 17 V)	22468 (@ 20 V)
Max. luminance efficiency (cd/A)	14.5	22.5	23.0
Max. external quantum efficiency (%)	10.0	14.6	15.4
EL maximum (nm) ^c	426, 450, 616	428, 616	616
CIE coordinates, <i>x</i> and <i>y</i> ^c	(0.56, 0.31)	(0.62, 0.34)	(0.64, 0.35)

^a Recorded at 1 cd/m².

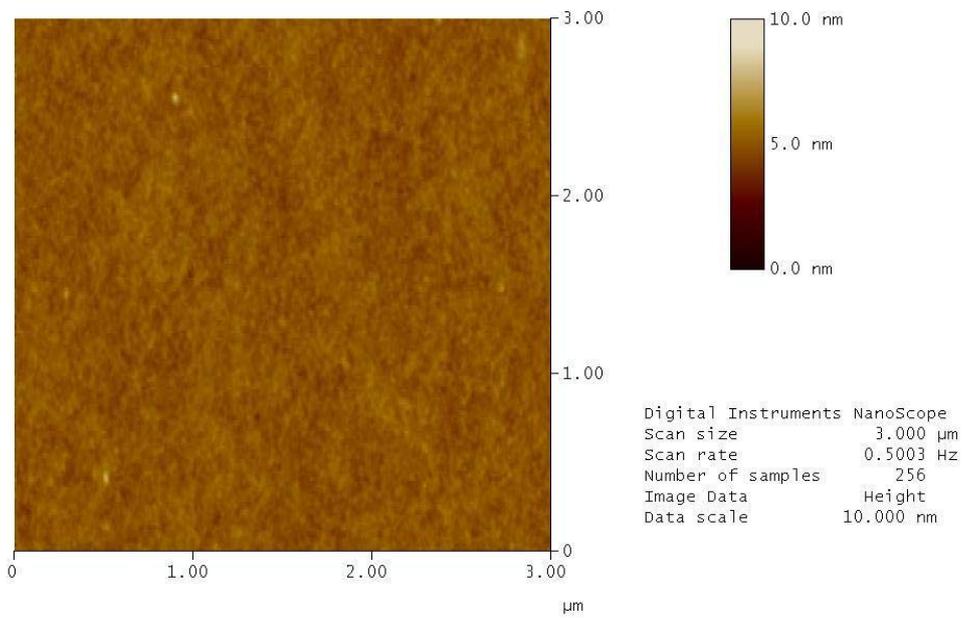
^b Recorded at 20 mA/cm²; data in parentheses were recorded at 100 mA/cm².

^c Recorded at 9 V.

3-2-9. 薄膜相(Film Morphology)

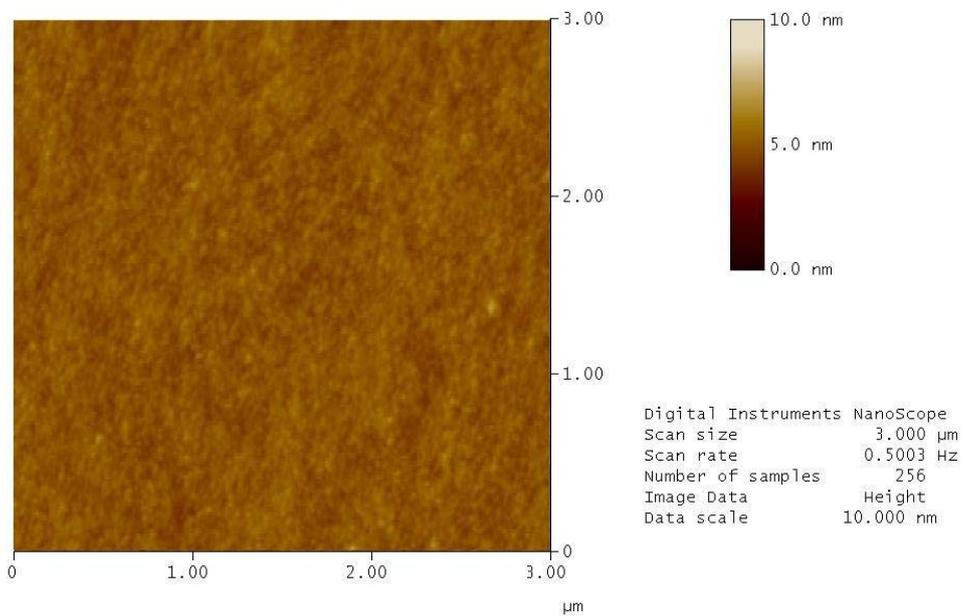
薄膜相與元件之表現有一定的關係，因此我們使用原子力顯微鏡 (atomic force microscopy, AFM) 的測量觀察高分子成膜時的表面相，在此分別選用混摻濃度最高的 TOF-taOs150 及 TOF-terOs150 來做探討。由圖 3-39. 及圖 3-40. 中可以看到 TOF-taOs150 及 TOF-terOs150 高分子於成膜時有非常均勻的相，root-mean-square surface roughness 分別為 0.333 nm 及 0.343 nm，沒有明顯的相分離及堆疊現象。

這表示磷光金屬錯合物片段在高分子鏈中已經平均分散，避免了因磷光分子(客發光體)集聚，而造成效率下降的現象發生¹³。由此可見，使用化學鍵結混摻的系統的確可以有效使客發光體更均勻的分散於主發光體中，減少相分離的現象，進一步使元件的穩定性增加，並改善元件的效率。



tos

圖 3- 39. TOF-taOs150 之 AFM 圖



tbu-os

圖 3- 40. TOF-terOs150 之 AFM 圖

第四節 結論

我們可以使用 Suzuki coupling 的方式將鐵磷光金屬錯合物導入聚萘高分子主鏈中，成功合成了 TOF-taOs 及 TOF-Os 等二種磷光高分子。

在 TOF-taOs 系列高分子中，TOF-taOs150 有最佳之元件表現，其起始電壓為 5.6 V(定義為產生 1 cd/m^2 亮度所需之電壓)；最大亮度為 13573 cd/m^2 (操作電壓為 15.5 V)；而在電流密度為 3.5 mA/cm^2 時，出現最大外部量子效率為 11.1 %(發光效率為 11.3 cd/A ，亮度為 410 cd/m^2)。當其操作電壓為 9 V 時，CIE 座標則是相當接近 National Television Systems Committee (NTSC)定義的 CIE 飽和紅光(0.67, 0.33)

在 TOF-terOs 系列高分子中，TOF-terOs150 有最佳之元件表現，其起始電壓為 6.5 V；最大亮度為 22469 cd/m^2 (操作電壓為 20.0 V)；而在電流密度為 3.5 mA/cm^2 時，出現最大外部量子效率為 15.4 %(發光效率為 23.0 cd/A ，亮度為 883 cd/m^2)。當其操作電壓為 9 V 時，CIE 座標為(0.66, 0.32)。

在第二章中我們所合成的 TOF-Os 系列高分子，最佳的元件表現是 TOF-Os100(最大外部量子效率為 10.2 %)，而在本章二系列高分子中，以 TOF-taOs150(最大外部量子效率為 11.1 %)及 TOF-terOs150(最大外部量子效率為 15.4 %)為最佳，它們之間的差別主要是鐵金屬錯

合物的主配位基結構不同。在 TOF-taOs 所使用的 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPhMe}_2)$ 及 TOF-terOs 所使用的 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PPhMe}_2)$ 其 HOMO 能階分別為 -4.90 eV 及 -4.83 eV；而 TOF-Os 所使用的 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPhMe}_2)$ 則為 -4.63 eV。前者較後者在主配位基上多了一個 N 原子，而造成 HOMO 能階下降，使得電洞注入發光層所需克服的能障少了 0.2 eV，自然就提高了元件效率。而 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PPhMe}_2)$ 在主配位基上又比 $\text{Os}(\text{fptz})_2(\text{PPhMe}_2)$ 多了 ter-butyl 基團，增加了立體障礙則可能因此而減少了磷光分子堆疊消光的現象發生，故 TOF-terOs 又較 TOF-taOs 系列高分子效率來得高些。

以化學混摻的方式將磷光分子平均分散於高分子主發光體中形成紅色磷光高分子，可以直接用旋轉塗佈方式製成發光層而簡化元件製程。利用 AFM 可以觀察到其薄膜態沒有明顯的相分離，能減少磷光分子堆疊的情形進而提高元件性能。

參考文獻

1. Shu, C.-F.; Dodda, R.; Wu, F.-I.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
2. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.
3. K. Funabiki, N. Noma, G. Kuzuya, M. Matsui, K. Shibata, *J. Chem. Res. Miniprint* **1999**, 1301.
4. 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.
5. Y.-L. Tung, Ph.D. thesis, National Tsing Hua University, 2005.
6. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
7. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.
8. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
9. Koeppe, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Z. *Electrochem.* **1960**, *64*, 483.
10. (a) Wu, F.-I.; Shih, P.-I.; Tseng, Y.-H.; Chen, G.-Y.; Chien, C.-H.; Shu, C.-F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14000. (b) Chen, F.-C.; Chang, S.-C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2681. (c) Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J.; Yase, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853. (d) Uchida, M.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1680.
11. Wu, F.-I.; Shih, P.-I.; Tseng, Y.-H.; Chen, G.-Y.; Chien, C.-H.; Shu,

- C.-F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14000.
12. (a) Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967. (b) Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082. (c). Chen, F.-C.; Yang, Y.; Thompson, M. E.; Kido, J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2308
13. Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853.



第四章

高效率螢光與磷光混成之單一白光高分子材料之合成與性質研究

第一節 緒論

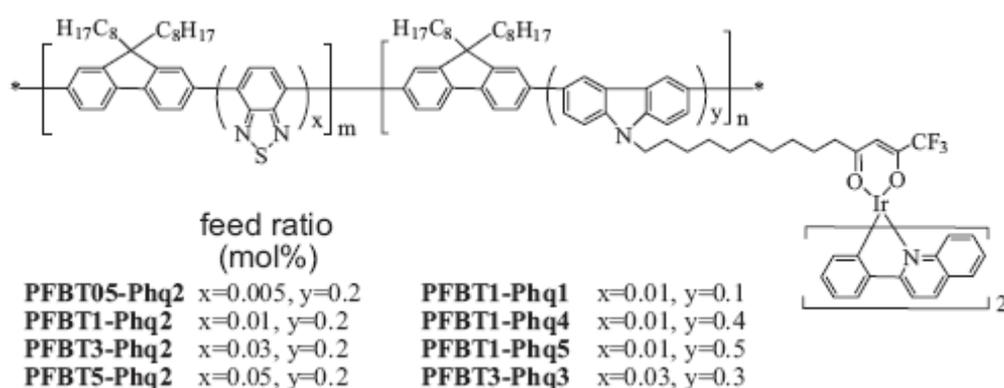
1-1. 前言及研究動機

白光有機發光二極體材料近來引起很多學者的研究興趣，因為其乃一種很好的固態光源，可以應用在照明或者液晶螢幕的背光源¹。白光高分子發光二極體材料由於有好的成膜性，可以利用濕式製程做大面積的塗佈更被視為有潛力應用在大尺寸 OLED 顯示器的製作²。

2006 年曹鏞的研發團隊發表了二種白光高分子材料，是將螢光發色團的 **benzothiadiazole(BT)** 以及紅色磷光分子 **Os(btz)₂(PEt₂BP)₂** 以共價鍵結的方式混摻進高能隙的藍光高分子主發光體中，而形成單一的白光高分子發光層材料。其中螢光分子 BT 作為綠色光源，銥金屬錯合物則是作為紅色光源，在搭配主發光體的藍色光源，經改變不同比例的混摻濃度後可得到三波段的白色發光高分子。

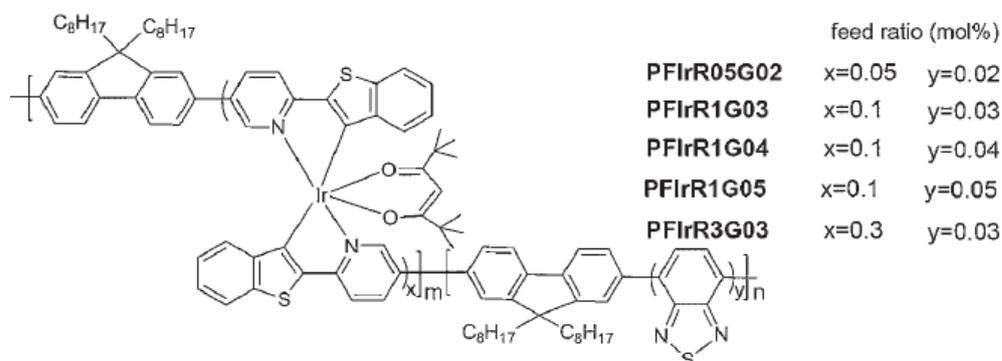
他們所開發的第一種白光高分子³，是先將 carbazole 利用長碳鏈與銥金屬錯合物(Phq)鍵結後所得之單體，再與 BT 單體和 fluorene 單體進行共聚合，而得到主鏈含有綠色螢光單元(BT)，側鏈接上紅色磷光單元(Phq)的白色磷光高分子 PFBT-Phq，如下圖所示。其中

PFBT1-Phq2 及 PFBT3-Phq2 的 CIE 座標分別為(0.34, 0.33)及(0.32, 0.33)非常接近標準白光的(0.33, 0.33)，可是元件效率分別僅有 1.9 cd/A 及 1.8 cd/A。元件效率較高的則為 PFBT5-Phq2，達到 6.1 cd/A，其 CIE 座標為(0.32, 0.44)較偏離標準白光。



曹鏞團隊發表之 PFBT-Phq 系列白光高分子

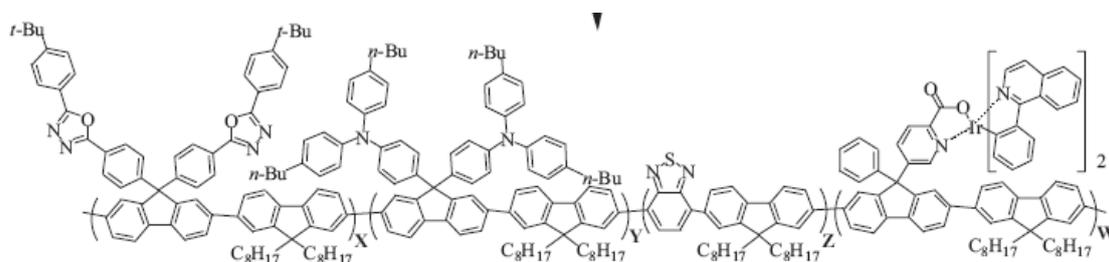
第二種白色磷光高分子則是以綠色螢光分子(BT)單體以及紅色磷光錯合物[(btp)2Ir(tmd)]單體與 fluorene 單體進行 Suzuki coupling 共聚反應而得到一系列主鏈同時含有螢光及磷光發色基團的三波段白光高分子⁴PFIrRG，其結構如下所示。其中 PFIrR1G03 具有高發光效



曹鏞團隊發表之 PFIrRG 系列白光高分子

率 3.9 cd/A，CIE 座標為(0.33, 0.34)非常接近標準白光光色。

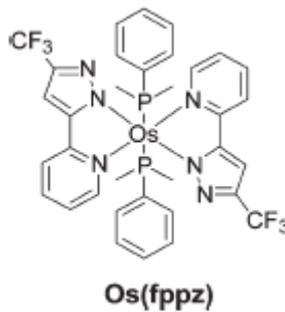
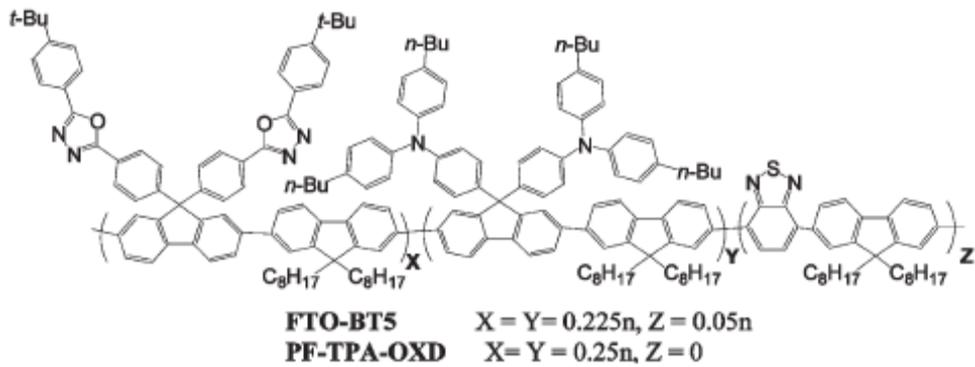
本實驗室於 2007 年亦發表了聚萘高分子主鏈含綠光單元(BT)及紅光單元(銥金屬錯合物)的一系列單一白光高分子⁵W1、W2 及 W3。將此三種白光高分子 W1、W2 及 W3 製成元件後，展現極佳的元件性質，起始電壓約在 3 V，最佳發光效率在 7~8.5 cd/A，最大外部量子效率則為 3~4 %。其中 W3 的 CIE 座標為(0.34, 0.38)相當靠近標準白光區域。其結構如下所示。



W1 X=Y=0.247n, Z=0.002n, W=0.004n;
W2 X=Y=0.2485n, Z=0.0015n, W=0.0015n;
W3 X=Y=0.2496n, Z=0.0004n, W=0.0004n.

本實驗室所開發之白色磷光高分子 W1、W2 及 W3

另外本實驗室於同年又發表了另一種白光高分子的組成方式。乃是先將 BT 分子導入於 PF-TPA-OXD⁶ 主鏈中形成一綠光高分子 FTO-BT5，再將之與藍光高分子 PF-TPA-OXD 以及小分子紅光銥金屬錯合物 Os(fppz)在一個適當比例下以物理混摻的方式所得到的白光元件⁷，其 CIE 座標為(0.34, 0.32)，發光效率可達 7.5 cd/A，最大外部量子效率為 3.7 %。其材料化學結構如下圖所示。



本實驗所使用於物理混摻白光高分子發光層之材料化學結構

本章的研究動機就是根據如前述本實驗室發表的物理混摻系統白光元件，進一步使用化學鍵結的方式將綠色螢光分子及紅色磷光金屬錯合物共價鍵結於藍色聚萘高分子 PF-TPA-OXD 上，合成出 TOF-BT-terOs 系列單一白色磷光分子。其中 TOF-BT01-terOs02 有較佳的元件表現其光色也較為接近白光區域，起使電壓為 6.0 V，最大量度達到 6523 cd/m^2 (操作電壓 12.5 V)，最佳發光效率為 9.3 cd/A，最大外部量子效率為 4.9 % (電流密度 3.4 mA/cm^2)，而 CIE 座標為 (0.37, 0.30)。

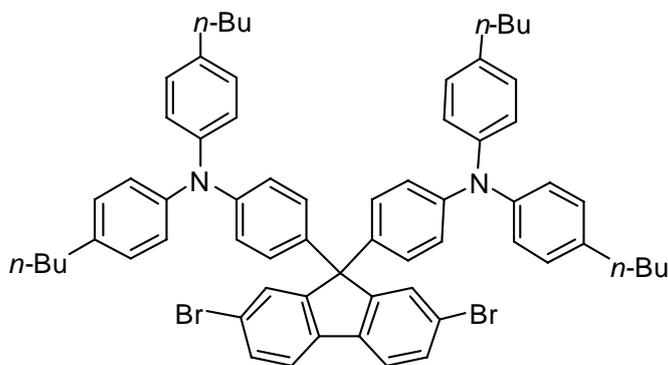
第二節 實驗

2-1. 藥品

Potassium carbonate	購自 SHOWA
Aliquat 336	購自 Lancaster
Toluene	購自 TEDIA
Tetrakis(triphenylphosphine) palladium	購自 TCI
Bromobenzene	購自 ACROS
Phenylboronic acid	購自 Lancaster
Acetone	購自 ECHO

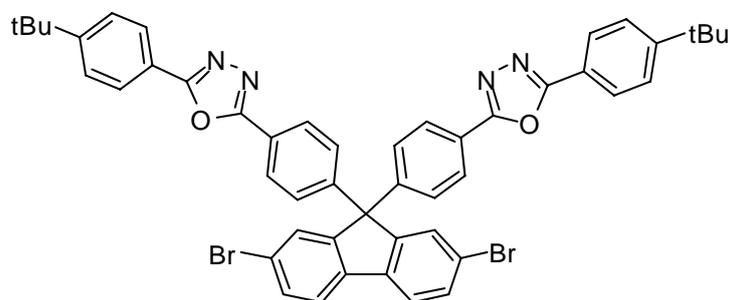
上述所列藥品，不純化直接使用。溶劑 toluene 以 calcium hydride 進行純化並蒸餾。其餘的藥品與溶劑皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、TEDIA、聯工等公司。

9,9-Bis(4-di(4-butylphenyl)aminophenyl)2,7-dibromofluorene，單體 M1⁶



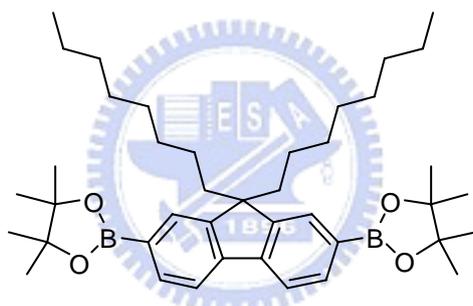
根據本實驗室發表文獻合成而得

9,9-Bis(4-(5-(4-*tert*-butylphenyl)-2-oxadiazolyl)phenyl)-2,7-dibromofluorene，單體 M2⁸



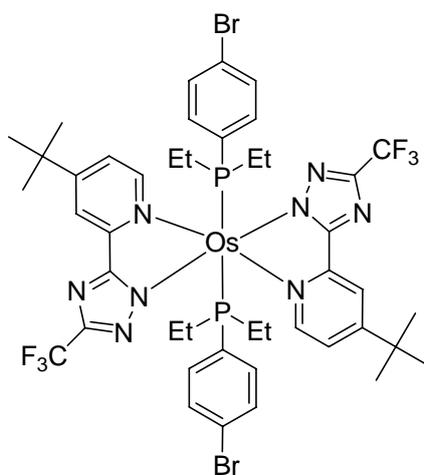
由本實驗室葉桓綺同學提供

2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene，單體 M3



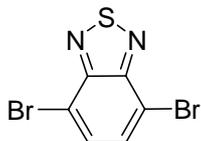
根據本實驗室發表文獻合成而得

Os(bftz)₂(PEt₂BP)₂，單體 M4^{9, 10}



由清華大學季昀實驗室張昇原學長提供

4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole(BT) , 單體 M5¹¹



由本實驗室許芳銘學長提供

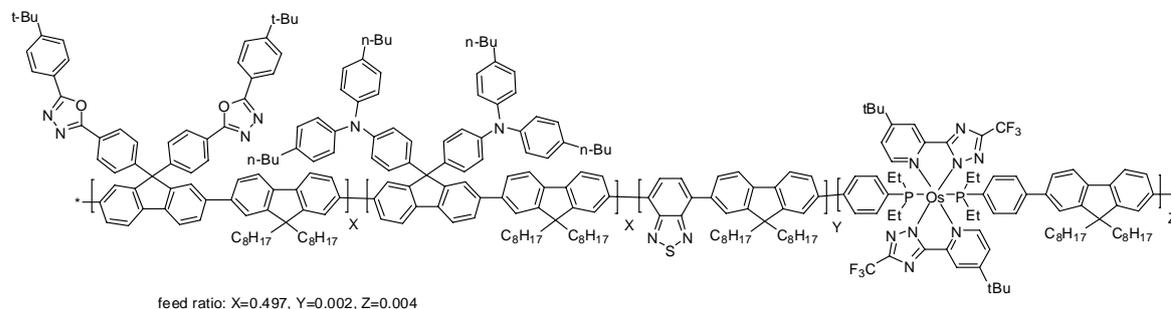
2-2. 合成部份

高分子，TOF-BT01-terOs02

在氮氣系統下，將單體 **M1** (88.1 mg, 85.0 μmol)、**M2** (74.6 mg, 85.0 μmol)和 **M3** (110 mg, 171 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 8.0×10^{-4} M 的 **M4** (0.84 mL, 0.67 μmol)和體積莫爾濃度為 3.0×10^{-3} M 的 **M5** (0.11 mL, 0.33 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (6.0 mL)，攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (53.8 mg, 342.4 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (41.8 mg, 342.4 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇= 3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做

最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續

萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 190 mg，產率 94 %。



TOF-BT01-terOs02

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ 0.72–0.78 (m, 12H), 0.89–0.94 (m, 12H), 1.08 (m, 48H), 1.36 (s, 26H), 1.56–1.57 (m, 8H), 2.05 (m, 8H), 2.53 (m, 8H), 6.91–7.18 (m, 24H), 7.53–7.86 (m, 30H), 7.97–8.11 (m, 10H) (附圖 36)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 13.9, 13.9, 14.0, 14.0, 22.3, 22.5, 22.5, 23.8, 29.1, 29.9, 31.0, 31.6, 31.6, 31.7, 33.6, 35.0, 35.0, 40.2, 55.2, 55.2, 120.0, 120.2, 121.0, 121.3, 121.4, 121.7, 122.9, 124.5, 124.6, 124.8, 126.0, 126.2, 126.7, 127.2, 127.5, 128.8, 128.8, 129.0, 137.4, 145.3, 146.7, 150.7, 155.3, 164.0, 164.6 (附圖 37)

Anal. Calcd (%) : C, 87.06 ; H, 7.90 ; N, 3.57. Found : C, 86.11 ; H, 7.58 ; N, 3.45.

高分子，TOF-BT02-terOs04

在氮氣系統下，將單體 **M1** (87.6 mg, 84.5 μmol)、**M2** (74.2 mg, 84.5 μmol)和 **M3** (110 mg, 171 μmol)置於雙頸瓶中，再將利用 toluene 配製而得之體積莫爾濃度為 8.0×10^{-4} M 的 **M4** (1.68 mL, 1.34 μmol)和體積莫爾濃度為 3.0×10^{-3} M 的 **M5** (0.22 mL, 0.66 μmol)以微量滴管加入反應瓶。加入 toluene (6.0 mL)，攪拌並加熱至 110 $^{\circ}\text{C}$ 使所有反應物溶解後，慢慢降溫至 75 $^{\circ}\text{C}$ ，此時加入 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (2.0 M, 1.80 mL)、aliquat 336 (~20.0 mg)。在油浴鍋為 75 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度下以氮氣沖提進行除氧的步驟，1 小時後，迅速的加入 tetrakis(triphenylphosphine) palladium (~10.0 mg)，進行反應。24 小時後，加入 bromobenzene (53.8 mg, 342.4 μmol)，持續反應。12 小時之後加入 phenylboronic acid (41.8 mg, 342.4 μmol)再繼續反應 12 小時。終止反應並且冷卻至室溫，利用去離子水：甲醇= 3：7 之混合溶劑進行再沈澱；過濾抽乾後溶於 THF，再利用純甲醇進行兩次再沈澱；最後以甲醇：丙酮=1：1 的混合溶劑做最後一次再沉澱。然後過濾收集固體，再以熱丙酮進行 Soxhlet 連續萃取清洗 24 小時。烘乾秤重得產物 183 mg，產率 90 %。

第三節 結果與討論

3-1. 合成部分

3-1-1. 單體合成

本章所使用之單體 M1、M2 以及 M3 其合成方法與討論可參閱第一章及第二章所述。單體 M4 是由國立清華大學化學所季昀實驗室張昇原學長所合成，其合成方法描述於第三章。單體 M5 的合成是參考文獻¹¹的方法製成。將 2,1,3-benzothiadiazole 與 47% hydrobromic acid 充份混合後，加入 bromine，加熱回流 2 小時後得到 M5。

3-1-2. 高分子合成

本章以 PF-TPA-OXD 作為白光高分子的主發光體材料，其主要提供藍光波段；另外我們導入了 $\text{Os}(\text{bftz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ (單體 M4) 作為紅色波段的光源；4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (單體 M5) 則貢獻綠色波段。由於導入了 M4 及 M5 二個單體，各單體之間的進料比例必須經過仔細的調整，才能在元件表現上得到我們所期望的三波段白光單一高分子材料，其合成流程圖如 scheme 1. 所示。經過數次嘗試之後，我們得到當單體 M4 佔所有單體的 0.2 mol% 以及單體 M5 佔所有單體的 0.1 mol% 時，於元件上可得到 CIE 座標 (Commission Internationale d'Enclairage chromaticity coordinates) 為 (0.37, 0.30) 的白光元件，接近 National Television Systems Committee (NTSC) 定義的標準白光 CIE 座

標(0.33, 0.33)。

單體 M4 及 M5 於反應中的含量極微，同樣的，為了使進料量能夠更精確，幫助我們調整進料比例，避免錯誤發生，我們將單體 M4、M5 分別備製成體積莫爾濃度為 8.0×10^{-4} M 及 3.0×10^{-3} M，再以微量滴管抽取出，加入反應系統中進行聚合反應。

從 NMR ^1H 或者 ^{13}C 圖譜上 TOF-BT01-terOs02 及 TOF-BT02-terOs04 與 PF-TPA-OXD 的圖譜幾乎完全相同。由於 M4、M5 佔高分子鏈中的莫爾比太少，我們亦無法從圖譜中看到單體 M4 或 M5 的訊號。

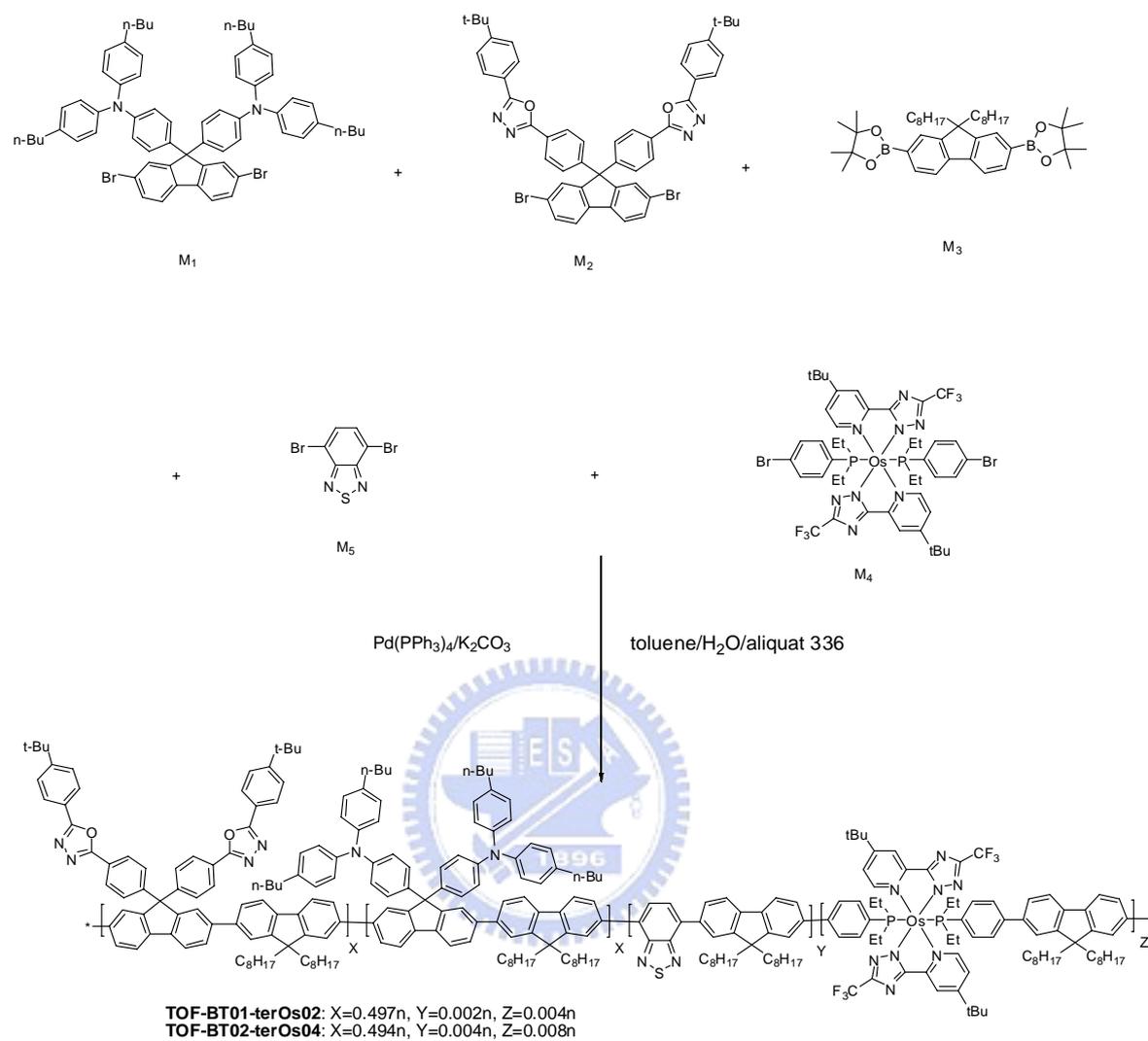
因為單體 M2 對 toluene 的溶解度較差，所以在放置入單體之後，先以 toluene 加熱至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 溶解使成澄清透明狀態，再慢慢降溫至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ ，接著再加入 aliquate 336 與 2M 的 $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 水溶液。進行反應之前，在外鍋溫度 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 的情況下，利用氮氣進行除氧 1 小時，然後迅速地加入催化劑 tetrakis(triphenylphosphine) palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 進行反應，維持油浴鍋溫度為 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 。反應結束前加入 benzenboronic acid 和 phenylboronic acid 來消除高分子鏈末端未反應的官能基。

本章所使用的各單體在聚合反應中的反應性皆相當好，聚合而得之 TOF-BT-terOs 系列高分子產率高達 90%，為了避免反應太快造成分子量太高或者膠化析出，我們將溶劑的量提高，確保反應順利進行。

TOF-BT-terOs 系列高分子的純化方式經過了四次的再沈澱，處理方式為將高分子以 water/methanol = 3/7 的混合溶劑做第一次再沉澱；過濾烘乾後再溶於 THF，以 methanol 進行再沈澱二次；然後再以 methanol/acetone=1/1 做最後一次再沉澱。過濾後收集固體，使用熱丙酮以 Soxhlet extraction 回流方式清洗高分子，以去除分子量較低的寡聚物(oligomer)來降低分子量的分佈性。



Scheme 1.



3-2. 性質測量

3-2-1. 聚合物分子量 (GPC)

高分子的機械性質和分子量大小有關。在本研究中使用 GPC 作為高分子分子量測量的方式。此處使用的標準品為特定分子量的 polystyrene，並用以做成校正曲線，進行樣品的測量。沖提液為 THF，流速為 1 mL/min，分子量訊號由標準品內插得相對值，所測試的結果如表 4-1.所示：

表 4-1. TOF-BT-terOs 系列高分子之分子量

	$M_n \times 10^4$ (Daltons)	$M_w \times 10^4$ (Daltons)	<i>PDI</i>
TOF-BT01-terOs02	3.5	6.6	1.89
TOF-BT02-terOs04	4.2	6.8	1.63

M_n ：數目平均分子量

M_w ：重量平均分子量

PDI:(polydispersity)即 M_w/M_n ：用以指示分子量分佈的情形

3-2-2. 熱穩定性 (TGA & DSC)

在聚合物熱穩定性方面我們使用 TGA 及 DSC 作為探討工具。TGA 可以測量樣品受熱裂解所造成的重量損失；DSC 主要用來測量樣品的相轉移溫度。TOF-BT-terOs 系列高分子的熱性質如表 4-2.以及圖 4-1.~4-3.所示。TGA 的測量方面，TOF-BT-terOs 系列高分子有著相當出色的穩定表現，5%與 10%的重量損失大概分別約在 440 °C 及 455 °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)，TOF-BT-terOs 系列高分子與 PF-TPA-OXD 相同，有著很高的玻璃轉移溫度約為 $190\text{ }^\circ\text{C}$ ，如此熱穩定性的提升，可以歸因於 TOF-BT-terOs 系列高分子於側鏈所導入的剛硬立體結構限制了分子鏈的擾動。此外，又因為此系列高分子之分子量較高所以提昇了玻璃轉移溫度。

表 4-2. TOF-BT-terOs 系列高分子之 DSC 與 TGA 的數據分析

	T_g ($^\circ\text{C}$)	$T_{d(-5\%)}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{d(-10\%)}$ ($^\circ\text{C}$)
TOF-BT01-terOs02	190	439	455
TOF-BT02-terOs04	191	436	452

T_g ：樣品的玻璃轉移溫度

$T_d(\%)$ ：樣品重量損失百分率的溫度。

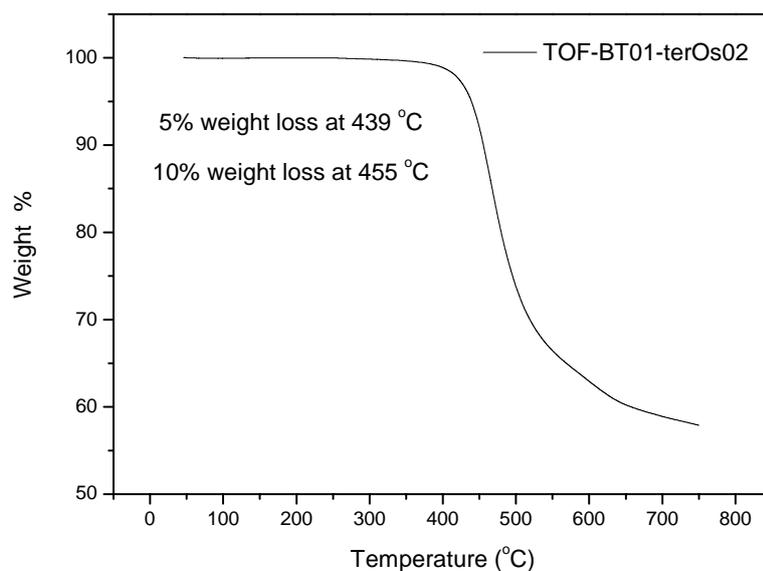


圖 4-1. TOF-BT01-terOs02 的 TGA 圖

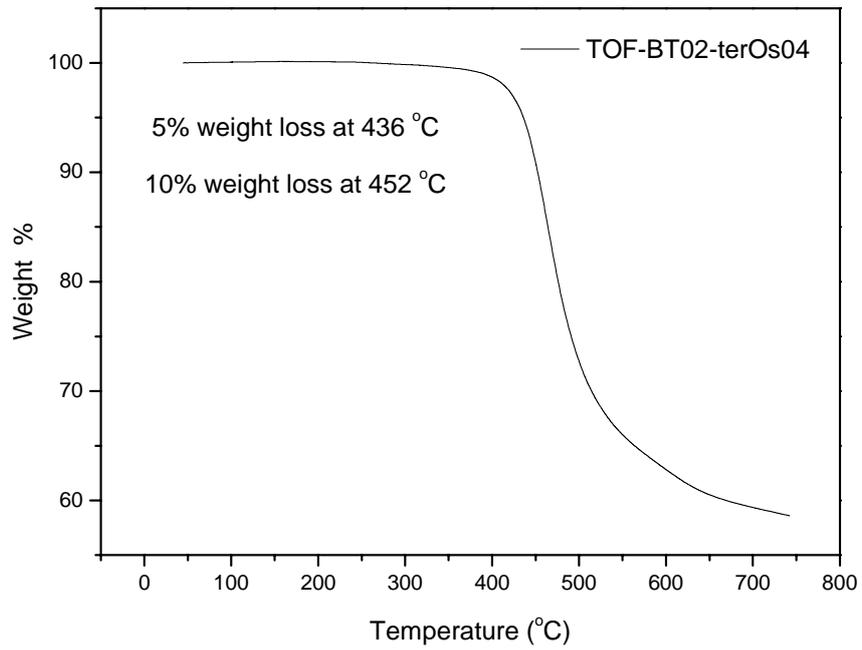
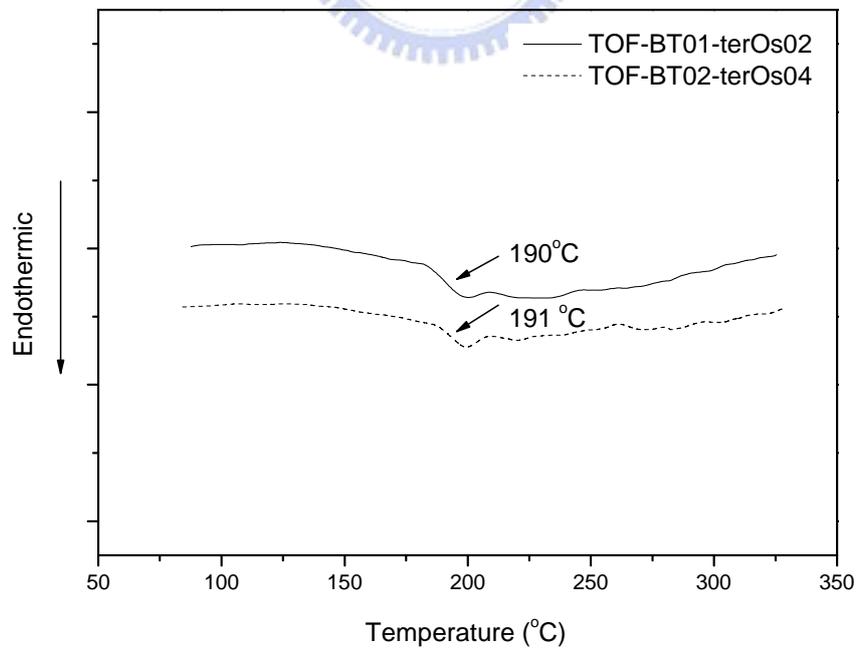


圖 4- 2. TOF-BT02-terOs04 的 TGA 圖



4- 3. TOF-BT-terOs 系列高分子的 DSC 疊圖

3-2-3. 溶解度測試

TOF-BT-terOs 系列高分子對於有機溶劑的溶解度如表 4-3.所示，在常溫下皆可溶於以下的有機溶劑。

表 4-3.TOF-BT-terOs 系列高分子之溶解度測試

Solvent	Toluene	Chlorobenzene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF
TOF-BT01-terOs02	++	++	++	++	++
TOF-BT02-terOs04	++	++	++	++	++

++：溶解， +：加熱溶解， -+：加熱部分溶解， --：不溶

由於側鏈 TPA 基團含有長碳鏈，加上在分子鏈中佔最多數的單體 M3 所組成的 fluorene 片段在其 9 號碳位置上亦修飾有二條長碳鏈，因此提供了高分子良好的溶解度，所以即使此系列高分子具有芳香族苯環之剛硬結構，甚至含有剛性的 oxadiazole 基團，仍具有良好的溶解度。而導入的鐵金屬錯合物鏈段，由於含量在整個高分子中是非常微小的，故對高分子的溶解度之影響並不會很大。

3-2-4. 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。其數據整理成表 4-4.。結果實驗值與預測值相當吻合，含量比例符合進料比例，更可證明我們的確有效的將鐵金屬錯

合物導入到高分子主鏈中。

表 4-4. TOF-BT-terOs 系列高分子之 Os 含量百分比

	Os calculated	Os found
TOF-BT01-terOs02	0.06 %	0.06 %
TOF-BT02-terOs04	0.12 %	0.13 %

3-2-5. 光學性質(UV-Vis & PL)

我們測量了 PF-TPA-OXD、POF、及 TOF-BT-terOs 系列高分子在薄膜態及溶液態下的 UV-Vis 吸收及 PL 放射(圖 4-4.~圖 4-6.)，並將這些光學性質整理如表 4-5.。

由表 4-5.可以發現，TOF-BT-terOs 系列高分子與 PF-TPA-OXD 在 solution、film 狀態下的吸收波長以及溶液狀態下的放射波長幾乎完全相同。在溶液狀態下，此系列高分子在大約 300 nm 左右的 UV-Vis 吸收峰主要是來自於側鏈 TPA (triphenyl amine) 基團以及 OXD(oxadiazole)基團⁶的吸收，這是 POF 所不具有的(圖 4-4.)。而 PF-TPA-OXD 以及 TOF-BT-terOs 系列高分子系列聚萘高分子共軛主鏈上 π - π^* 電子躍遷所造成的吸收約座落於 390 nm，最大放射波長約為 422 nm(shoulder 座落在 445 nm)，則和 POF 的放射光譜相似(圖 4-4.)，由此可知側鏈 TPA 或 OXD 基團的導入並不會對主鏈的放光產生影響。

表 4-5. TOF-BT-terOs 系列高分子之 UV-Vis 吸收與 PL 放射測量表

	UV-Vis λ_{\max} (nm)		PL λ_{\max} (nm)	
	Solution	Film ^c	Solution	Film ^c
PF-TPA-OXD ^b	301, 393	304, 392	422, 445(sh)	427, 452(sh)
TOF-BT01-terOs02 ^b	301, 392	303, 391	422, 445(sh)	427, 451(sh), 519, 607
TOF-BT02-terOs04 ^b	301, 393	303, 392	422, 445(sh)	427, 452(sh), 519, 608
POF ^b	389	393	420, 442(sh)	425, 449(sh)

a : 以 CH_2Cl_2 為溶劑。

b : 以 CHCl_3 作為溶劑，高分子部分皆以 380 nm 的波長激發；sh 則表示波肩。

c : 以 toluene 作為溶劑，再以轉速 2500 rpm 持續 30 sec，旋轉塗佈於石英玻璃。

我們無法從圖 4-4. 中看到紅光區域之放射，這可歸因於 TOF-BT-terOs 系列高分子於反應時所導入的 BT 及 $\text{Os}(\text{bfpz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 含量太少，在 solution 狀態下，能量傳遞的方式只能依靠分子內的能量轉移 (intra-molecular energy transfer)，而無法進行分子間的能量轉移 (inter-molecular energy transfer)，所以在 solution 狀態下，我們只能從圖中觀察到屬於主發光體高分子的藍光放射。

PF-TPA-OXD 以及 TOF-BT-terOs 系列高分子在薄膜態下的吸收圖譜與溶液態下的吸收圖譜大致相同(圖 4-5.)。來自於側鏈 TPA 基團以及 OXD 基團的 UV-Vis 吸收約在 300 nm 附近；聚萸主鏈之最大吸收位置則在 390 nm 左右。與 POF 相比較，POF 僅具有共軛主鏈上的吸收(約在 390 nm)。

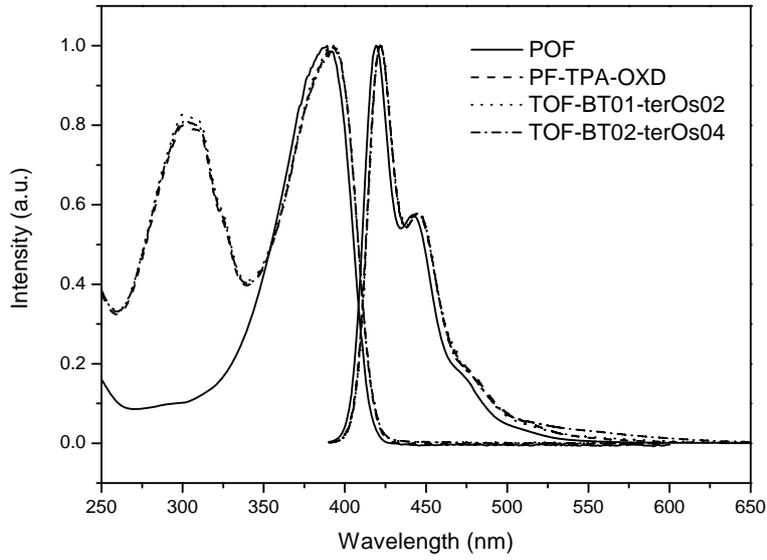


圖 4- 4. POF、PF-TPA-OXD、TOF-BT-terOs 系列高分子在 solution

狀態下吸收以及放射的疊圖

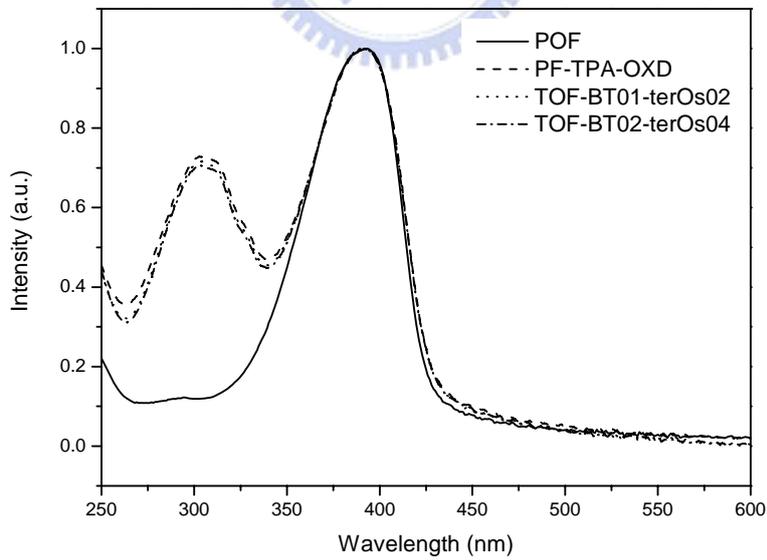


圖 4- 5. POF、PF-TPA-OXD、TOF-BT-terOs 系列高分子在 film 狀

態之吸收圖

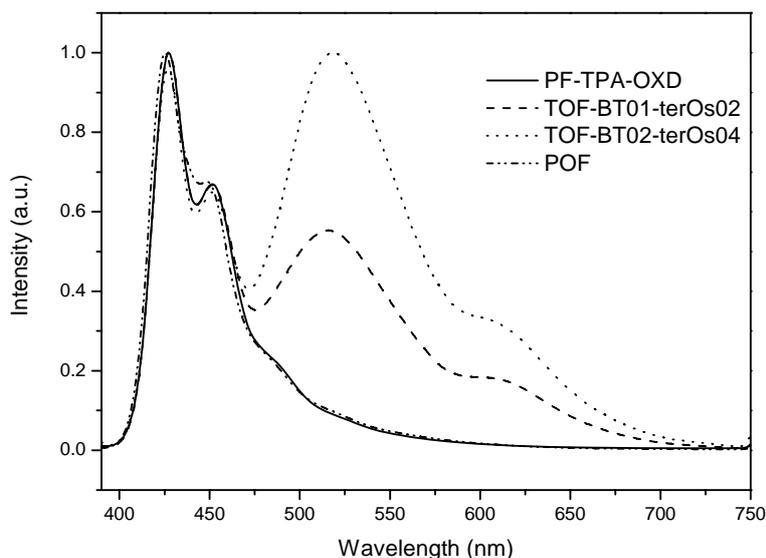


圖 4-6. POF、PF-TPA-OXD、TOF-BT-terOs 系列高分子在 film 狀

態之放射圖

與溶液態的放射光譜相比，TOF-BT-terOs 系列高分子於薄膜態時，在 519 nm 及 608 nm 左右有放射(圖 4-6.)，其中在綠光的位置(519 nm)之放射是源自於高分子鏈上之 BT 片段；而紅光位置(608 nm)之放射主要是來自高分子主鏈上的鐵金屬錯合物片段。我們可以發現即使所導入的 BT 及 $\text{Os}(\text{bfpz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 的含量極少，在薄膜態下仍然可以看到綠色及紅色區域的放射，由此可知能量可以有效的自聚萸主鏈傳遞給較低能量的發色片段，在此過程中除了有分子內的能量轉移，更由於高分子鏈彼此接觸，使得能量可以藉由分子間的能量轉移 (inter-molecular energy transfer) 更有效的傳遞到客發光體處，而自客發光體放光。而 PF-TPA-OXD 在此除了扮演主發光體能量轉移的角色，

同時也提供了一個好的藍色發光源。

比較 TOF-BT01-terOs02 和 TOF-BT02-terOs04 於薄膜態下的放射圖可以發現，TOF-BT02-terOs04 在非藍光區域的放射強度約為 TOF-BT01-terOs02 的二倍，此現象符合此二種高分子於聚合反應時進料上的差異。

3-2-6. 量子效率測量(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¹²，即可求得各化合物的量子效率。

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

其中，r：標準參考品 (standard)，s：待測樣品 (sample)， Φ ：量子效率，A：激發波長的吸收度，I：螢光放光的積分面積，Q：螢光激發光源所提供光的量子。

由表 4-6. 可以發現 TOF-BT01-terOs02 及 TOF-BT02-terOs04 高分子的量子效率與 PF-TPA-OXD($\Phi_{FL}=0.95$)⁶ 相比幾乎是一樣的。由於所導入的 BT 及 Os(bfpz)₂(PEt₂BP)₂ 的含量極少，在能量轉移的過程當中並沒有形成非輻射緩解或是其他消耗能量的途徑，所以保有與未混摻客發光體的 PF-TPA-OXD 主發光體幾乎相同的量子效率。

表 4- 6.TOF-BT-terOs 系列高分子之量子效率

	Quantum Yield	
	Solution ^a	Film ^b
TOF-BT01-terOs02	0.94	0.49
TOF-BT02-terOs04	0.94	0.49

^a以 PF-TPA-OXD 為標準品，PF-TPA-OXD 在 toluene 中以 380 nm 波長激發的量子效率為 0.95⁶。

^b以 PF-TPA-OXD 為標準品，PF-TPA-OXD 薄膜態量子效率為 0.42⁶。

3-2-7. 電化學實驗(CV)

為了探討有機材料於元件製作上的應用，需要建立能階圖，做為元件組成材料的參考，以便評估電子電洞再結合區域及能量轉移的效果。我們使用循環伏特儀(CV)測量樣品的氧化還原電位，再推算出樣品的 HOMO 與 LUMO 能階，其方法如下：

利用下列公式來計算 HOMO、LUMO 值¹³，其中氧化起始電位 (E_{onset}^{ox} & E_{onset}^{red}) 採用伏特為單位(vs. Fc/Fc+)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階¹⁴。實驗結果如圖 4-8.~4-9.所示，並整理成數據於表 4-7.。

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

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

表 4-7. CV 的測量值與換算後之能階

	E_{onset}^{red} (V)	E_{onset}^{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^b (eV)
PF-TPA-OXD	-2.26	0.50	-5.30	-2.54	2.76
TOF-BT01-terOs02 ^a	-2.36	0.50	-5.30	-2.44	2.86
TOF-BT02-terOs04 ^a	-2.34	0.50	-5.30	-2.46	2.84
Os(bftz) ₂ (PPhMe ₂) ₂ ^c	-2.70	0.03	-4.83	-2.10	2.73

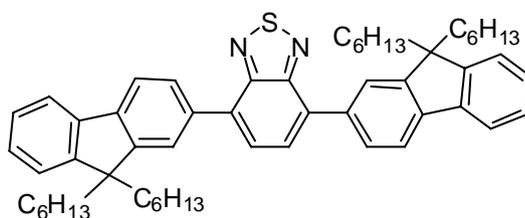
a. 1 wt%的樣品溶於 toluene 中，以轉速 2000 rpm 之速度用旋轉塗佈方式將樣品成膜於石墨工作電極上。

b. LUMO=HOMO+E_g

c. 以 0.1M TBAPF₆/THF 為溶液，Ag/AgNO₃ 為參考電極，氧化部份以 Pt 為工作電極，還原部分以 Au(Hg)合金為工作電極

由於在聚合物鏈中，我們所導入的 Os(bfpz)₂(PEt₂BP)₂ 實際上已不具有 Br 基團，所以在此選用 Os(bftz)₂(PPhMe₂)₂ 作為 model compound，並測量其氧化還原電位，其結果如第三章圖 3-18.所示，並整理於表 4-7.中。

同理，單體 BT 則是參考本實驗室於 2007 年在 *Adv. Funct. Mater.* 所發表的文獻⁵，以 DFBT 作為 model compound，因為其結構相當於 BT 單體聚合後在聚合物主鏈上的型態。其 HOMO 為-5.62 eV；LUMO 能階為-2.96 eV，DFBT 結構如下圖所示：



DFBT

我們以 PF-TPA-OXD、Os(bftz)₂(PPhMe₂)₂ 及 DFBT 的

HOMO/LUMO 數據建立了元件的能階圖，如圖 4-7.所示：

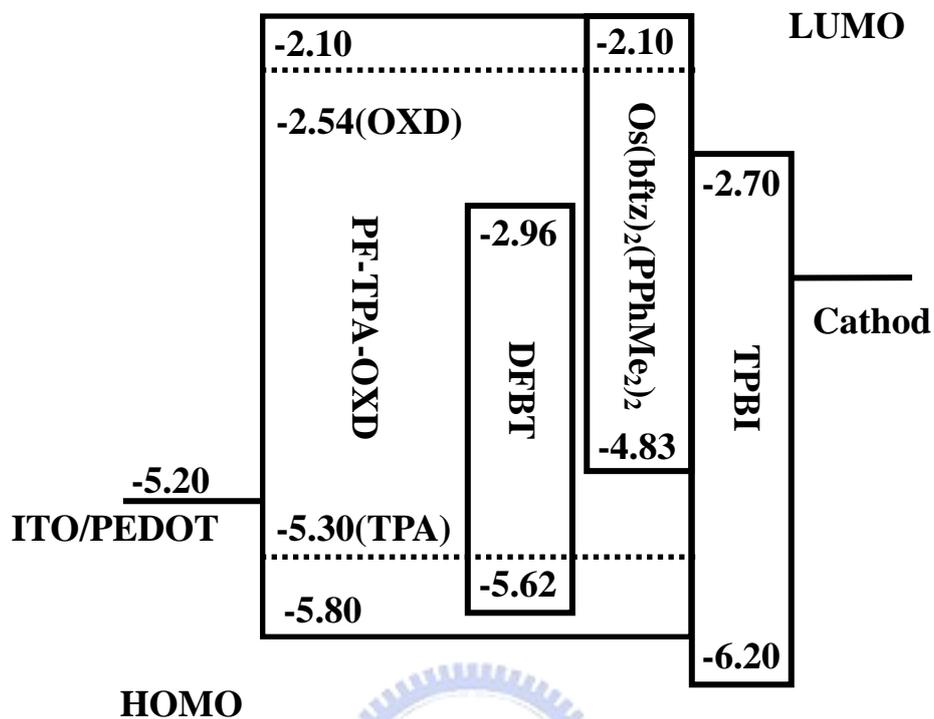


圖 4- 7. TOF-BT-terOs 系列高分子元件之能階圖

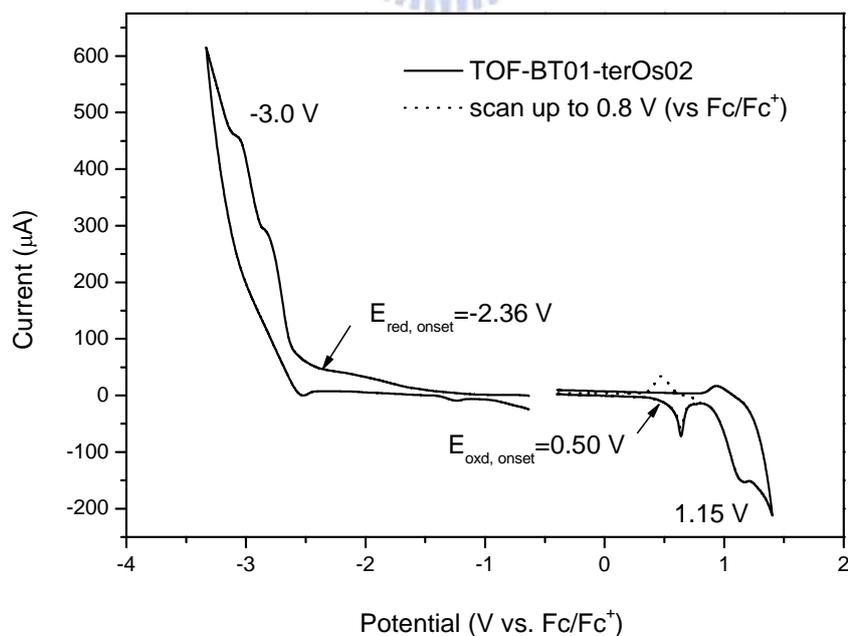


圖 4- 8. 高分子 TOF-BT01-terOs02 之 CV 圖

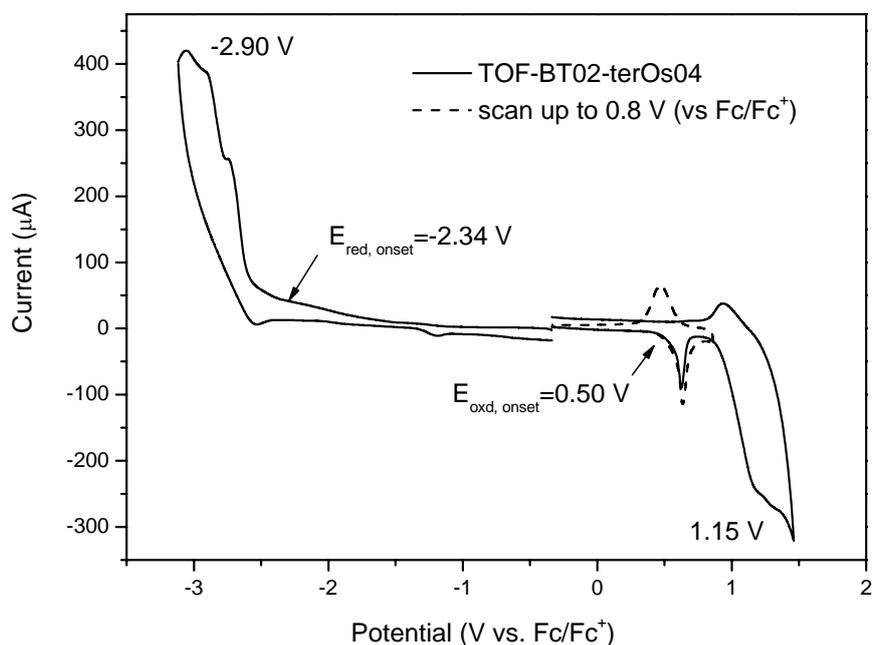


圖 4-9. 高分子 TOF-BT02-terOs04 之 CV 圖

由於我們所導入的 BT 及 $\text{Os}(\text{bfpz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 濃度極低，因此在 TOF-BT01-terOs02 及 TOF-BT02-terOs04 高分子 CV 圖上，皆無法觀察到磷光分子的氧化或還原峰，我們所測量到的高分子之氧化及還原起始值皆來自於 TPA 與 OXD 的貢獻。而與文獻上主發光體 PF-TPA-OXD 的數值⁶相似。

由圖 4-8.、4-9. 可以看到 TOF-BT-terOs 系列高分子之氧化電位起始值 (E_{onset}^{ox}) 約為 0.50 V，這是源自於 TPA 的貢獻；而在 1.15 V 附近的氧化峰則是屬於聚萘主鏈 (polyfluorene)。可見此系列高分子因在側鏈導入多電子的 TPA 基團，而降低了氧化起始電位，經計算 HOMO 為 -5.30 eV，使得此系列高分子具有較 POF 強的電洞親合力，有助於

電洞的注入或傳輸。

另外，TOF-BT-terOs 系列高分子還原起始電位(E_{onset}^{red})約為-2.34 V，這是來自於 OXD 的貢獻，而在-2.90 V 附近的還原峰則是來自於聚萘主鏈(polyflourene)。經計算此系列高分子的 LUMO 為-2.54 eV，顯示側鏈導入缺乏電子的 OXD 基團，使得此高分子具有具有較 POF 良好的電子親合力，有助於電子的注入或傳輸。

3-2-8. 元件電激發光性質(EL)

我們將 TOF-BT01-terOs02 及 TOF-BT02-terOs04 高分子分別製成元件，並探討其電激發光性質及元件效率表現，元件結構如下所示：
ITO/PEDOT (35 nm)/**Polymer** (50–70 nm)/TPBI (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

如圖 4-10.所示，從光激發光(PL)與電激發光(EL)圖譜中，我們都可以觀察藍、綠以及紅光的放射，二者放射波長位置幾乎完全相同。從 EL 圖中可以看出藍、綠、紅三色的放射波長分別是 428 nm、518 nm 及 612 nm。我們發現隨著混摻的濃度增加，在 EL 光譜中，綠光和紅光的放射強度也隨之增加。與光激發光圖譜(PL)不同，從電激發光圖譜(EL)中可以發現，在電場作用下紅色區域的放光強度比光激發作用下的放光強度有明顯的增強。這顯示除了高分子本身的能量轉移機制外，還存在著因鐵金屬錯合物有著較高的 HOMO 能階而形成電荷捕捉機制(charge trapping)¹⁵。

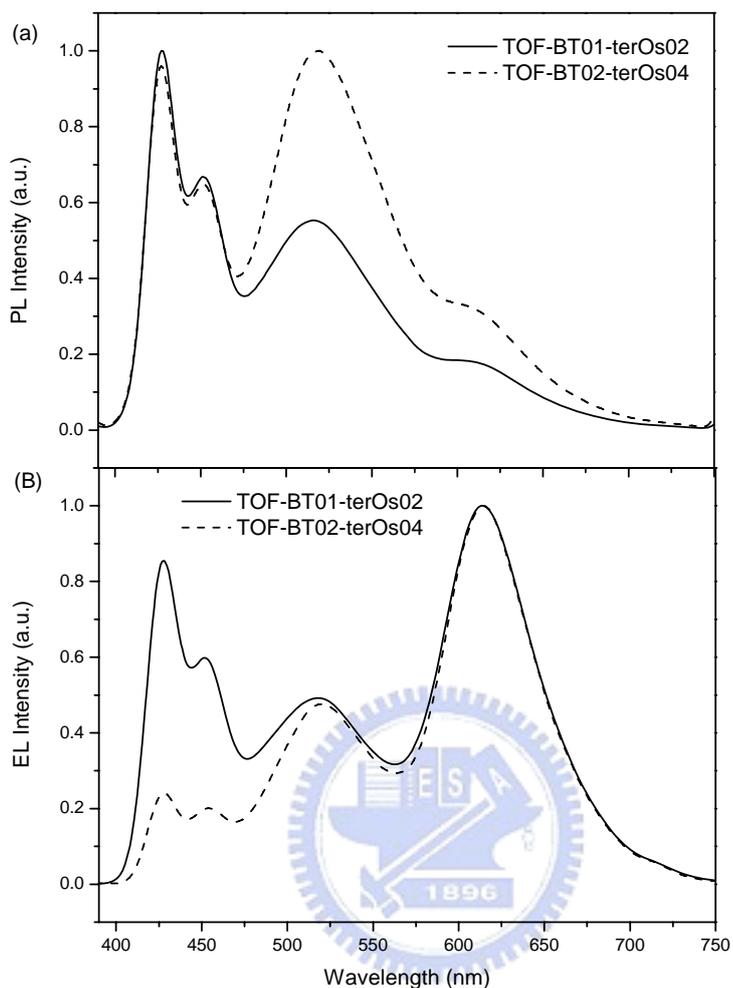


圖 4- 10. TOF-BT-terOs 系列高分子之(a)光激發光(PL)及(b)電激發光 (EL)圖譜

二種高分子所導入的綠色單元濃度皆比紅色單元的濃度要少，在 PL 圖譜中，我們發現主發光體 PF-TPA-OXD 與 BT 間有較佳的能量轉移，而能量轉移機制在此是最主要的放光機制。此外，從文獻上⁷得知 BT 的放射波長範圍在 500 nm~600 nm 之間，而我們所使用的 model compound Os(bftz)₂(PPhMe₂)₂ 恰好在此波長範圍之內有一吸收

(見本論文第三章圖 3-10.)，二者的放射與吸收圖譜具有很好的重疊性，可見 BT 在此也可以視為是一個能量傳遞的橋樑，可以幫助能量傳遞到鐵金屬錯合物單元。

然而，在電場作用下，從 EL 圖中可以看出紅光的放射強度大幅上升而超越藍光和綠光，尤其是 TOF-BT02-terOs04，可以看出藍光及綠光放射已經遠低於紅光。對照能階圖(圖 4-7.)，可以預測電洞自陽極注入發光層後會被侷限在鐵金屬錯合物處。然而，TOF-BT01-terOs02 在製成元件後，可得到藍、綠、紅三波段平衡的白光，如圖 4-11. 所示，其 CIE 座標 (Commission Internationale d'Enclairement chromaticity coordinates) 在操作電壓 9 V 下為(0.37, 0.30) 則是相當接近 National Television Systems Committee (NTSC) 定義的 CIE 飽和白光(0.33, 0.33)。

如圖 4-12. 所示，當操作電壓自 7 V 逐步增加到 13 V 時，CIE 座標由(0.36, 0.29) 遷移到(0.39, 0.32)，僅有些微的位移，仍舊在白光放射的範圍內，其光色的改變不大，展現不錯的穩定性。可見，以化學鍵的方式有效將 BT 及 $\text{Os}(\text{bfpz})_2(\text{PEt}_2\text{BP})_2$ 導入高分子的主鏈當中，可以得到接近三波段放射平衡且同時相當穩定的白光高分子材料。

早期的研究中，就已發現利用物理混摻共蒸鍍形式的白光元件會隨著操作電壓的上昇，而偏離白光範圍，主要可能因為產生薄膜相分

離所導致。而 TOF-BT01-terOsS02 元件穩定的光色表現，可歸因於此材料是將客發光體以化學混摻的方式導入主發光體高分子主鏈中，形成單一成分的白光高分子，所以較不會造成相分離的現象，而提升了光色的穩定性。

從圖中亦可以觀察到隨著操作電壓的上昇，白光放射強度有些微改變的趨勢。圖 4-12.~4-15. 展現 TOF-BT01-terOs02 及 TOF-BT02-terOs04 的元件特性，其結果整理於表 4-8. 中。

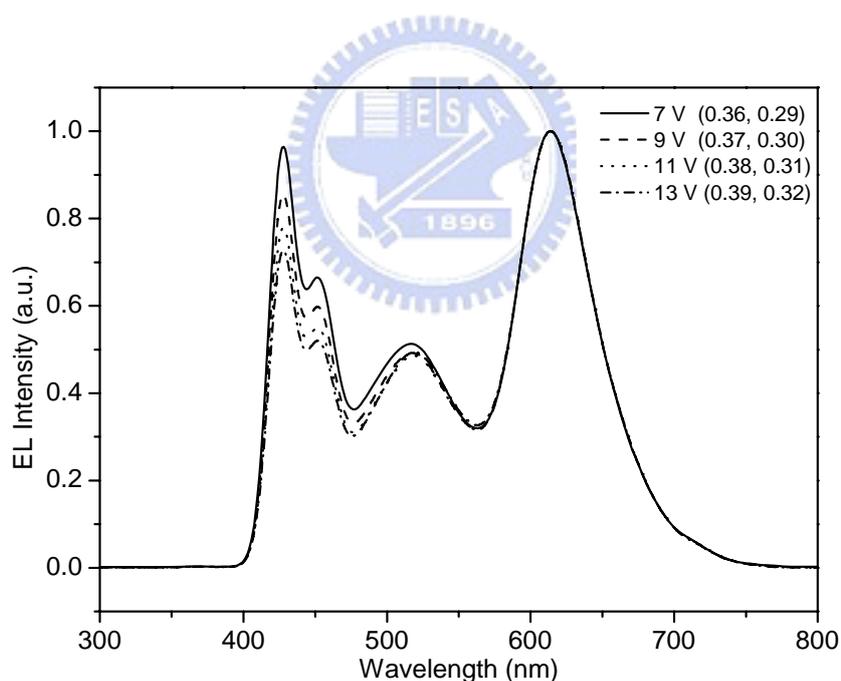


圖 4- 11. TOF-BT01-terOs02 不同操作電壓下的電機發光(EL)圖譜

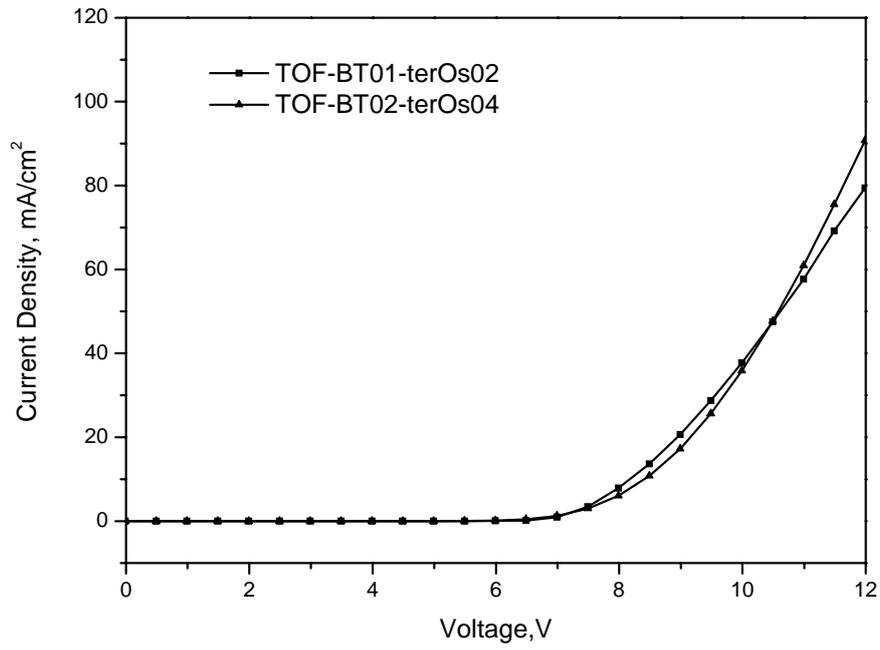


圖 4- 12. TOF-BT-terOs 系列高分子之 I-V 圖

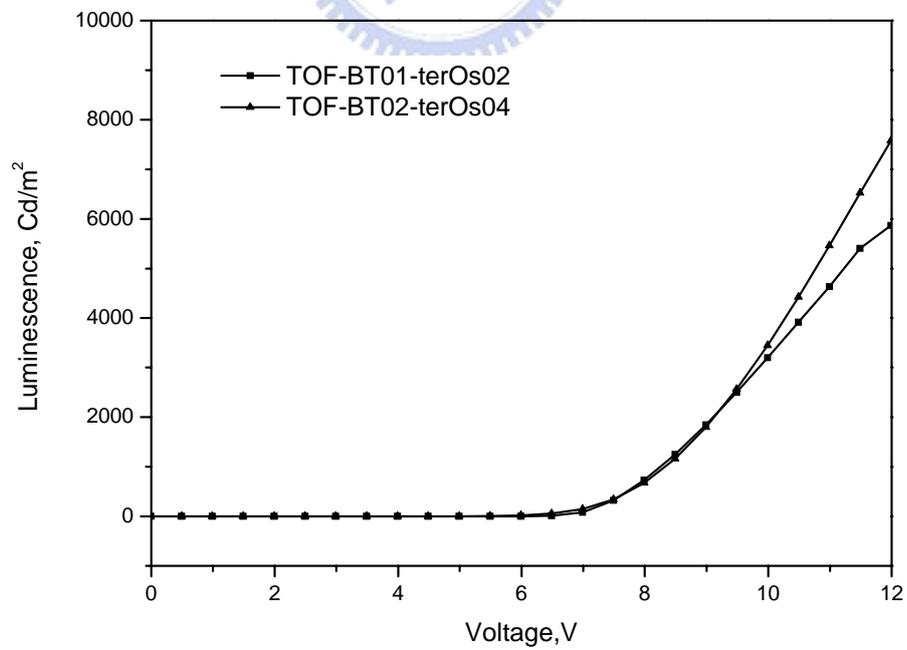


圖 4- 13. TOF-BT-terOs 系列高分子之亮度與操作電壓作圖

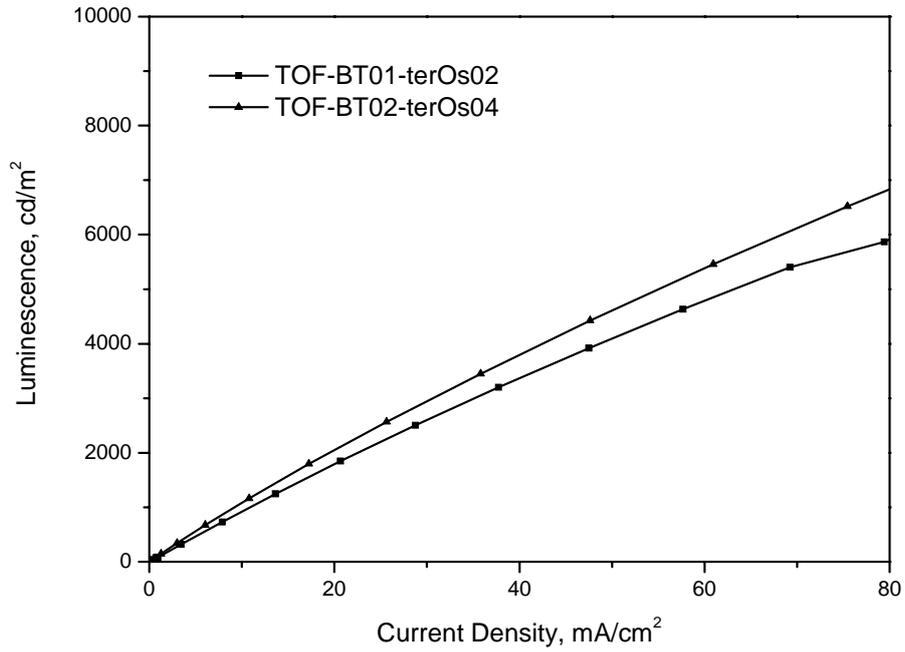


圖 4- 14. TOF-BT-terOs 系列高分子之亮度與電流密度作圖

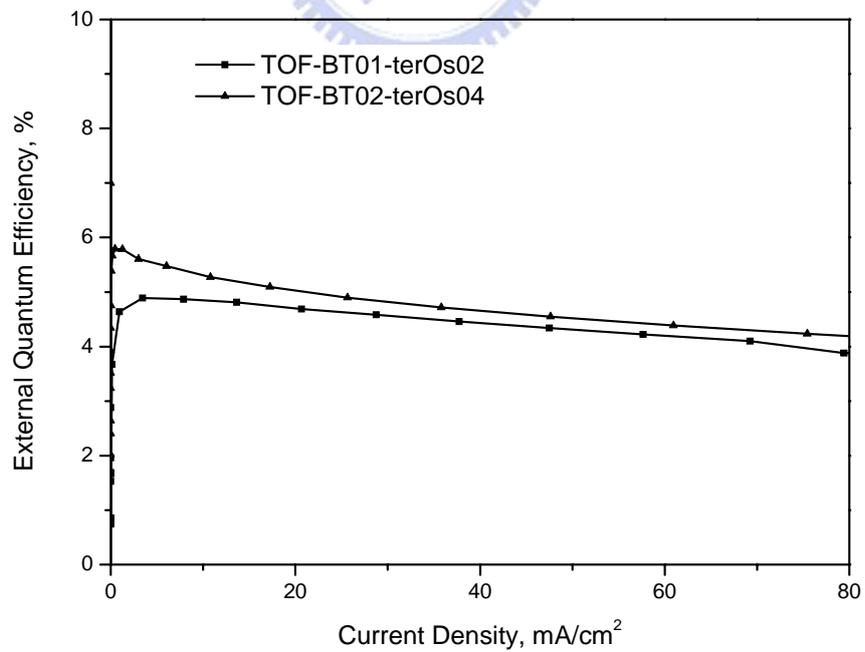


圖 4- 15. TOF-BT-terOs 系列高分子之外部量子效率與電流密度圖

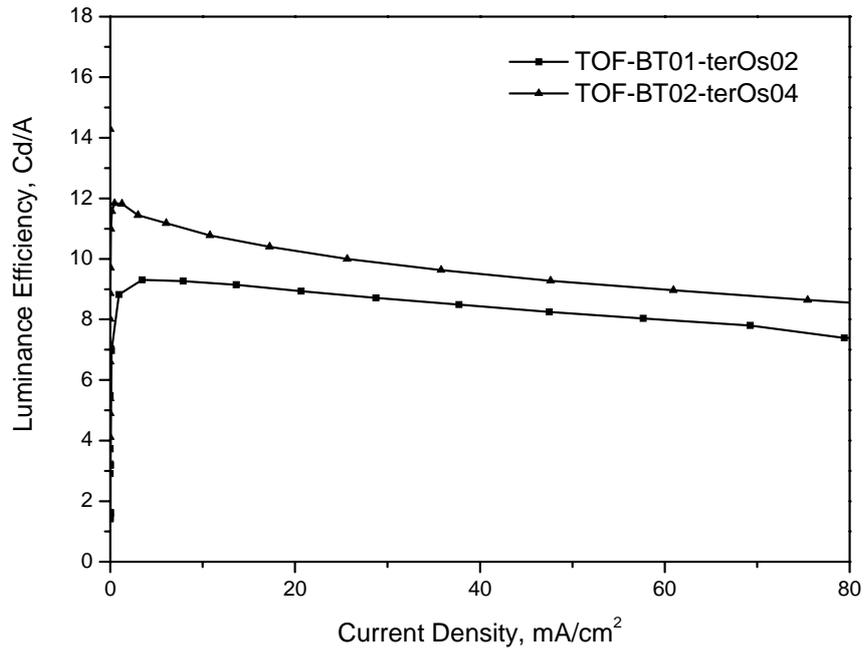


圖 4-16. TOF-BT-terOs 系列高分子之發光效率與電流密度作圖

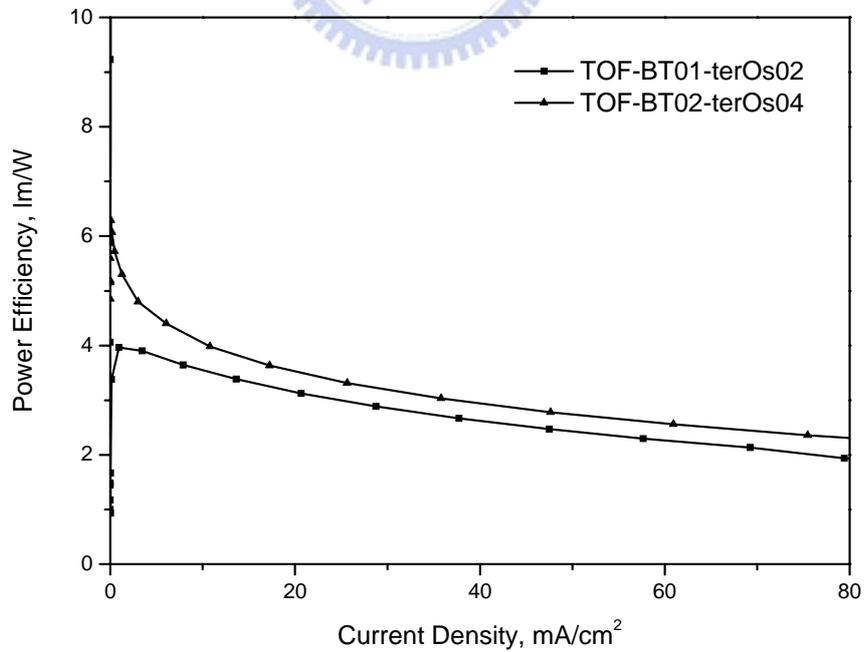


圖 4-17. TOF-BT-terOs 系列高分子 Power efficiency 與電流密度圖

表 4- 8.TOF-BT-terOs 系列高分子之元件表現比較

	TOF-BT01-terOs02	TOF-BT02-terOS04
Turn-on voltage (V) ^a	6.0	4.5
Max. brightness (cd/m ²)	6523 (@ 12.5 V)	9660 (@ 13.0 V)
Max. luminance efficiency (cd/A)	9.3	11.8
Max. external quantum efficiency (%)	4.9	5.8
EL maximum (nm) ^b	428, 454, 518, 612	428, 454, 520, 616
CIE coordinates, <i>x</i> and <i>y</i> ^b	(0.37, 0.30)	(0.45, 0.39)

^aRecorded at 1.0 cd/m².

^bRecorded at 9 V.

從圖 4-15.~4-17.可以發現，元件的效率不會隨著操作電壓的上昇而有明顯的衰退，呈現很好的穩定性，可能是因為導入的客發光體之量極微，加上是採用化學共價鍵結的方式將客發光體導入到主發光體中，成膜時不易形成相分離所導致的結果。TOF-BT01-terOs02 有較佳的白光元件表現，其光色較接近白光區域。起使電壓為 6.0 V，最大亮度達到 6523 cd/m²(操作電壓 12.5 V)，最佳發光效率為 9.3 cd/A，最大外部量子效率為 4.9 %(電流密度 3.4 mA/cm²)。

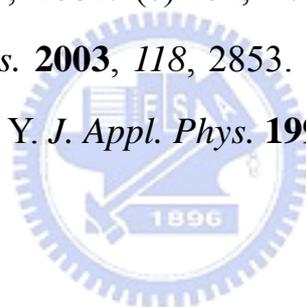
第四節 結論

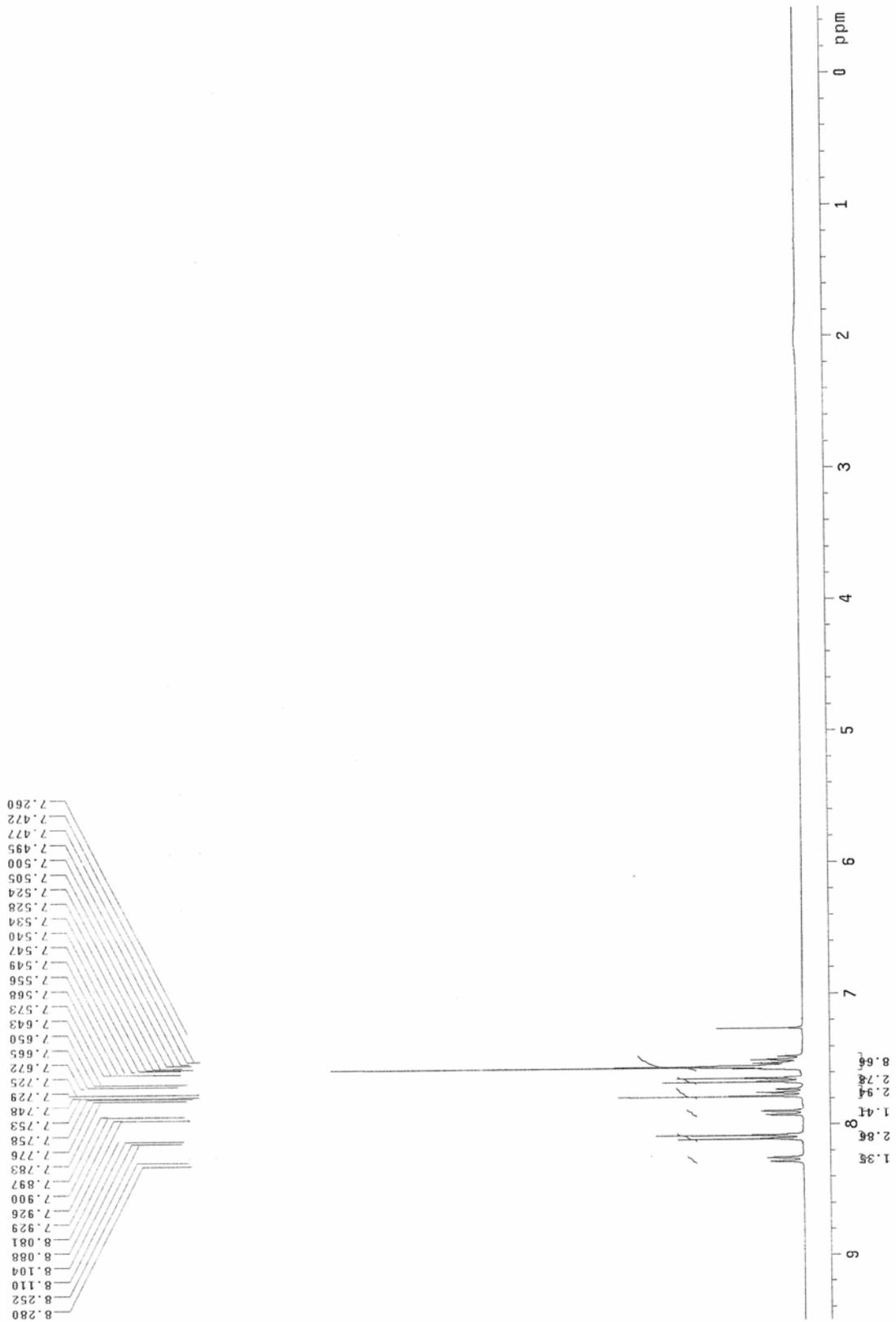
我們成功的以 Suzuki coupling 方式合成了二個主鏈含鐵金屬錯合物及螢光發色團(BT)的聚萘磷光高分子 TOF-BT01-terOs02 及 TOF-BT02-terOs04。雖然後者較前者有較高的元件效率，然而作為白光用途，則 TOF-BT01-terOs02 為較佳的白光元件，因其光色較接近白光區域。起使電壓為 6.0 V，最大量度達到 6523 cd/m^2 (操作電壓 12.5 V)，最佳發光效率為 9.3 cd/A，最大外部量子效率為 4.9%(電流密度 3.4 mA/cm^2)，而 CIE 座標為(0.37, 0.30)。隨著操作電壓改變的情況下(7 V~13 V)其白光仍維持相當好的穩定性。極佳的元件效率表現可歸因於利用化學混摻的方式可以避免相分離，進而使元件效率與穩定度提升。

參考文獻

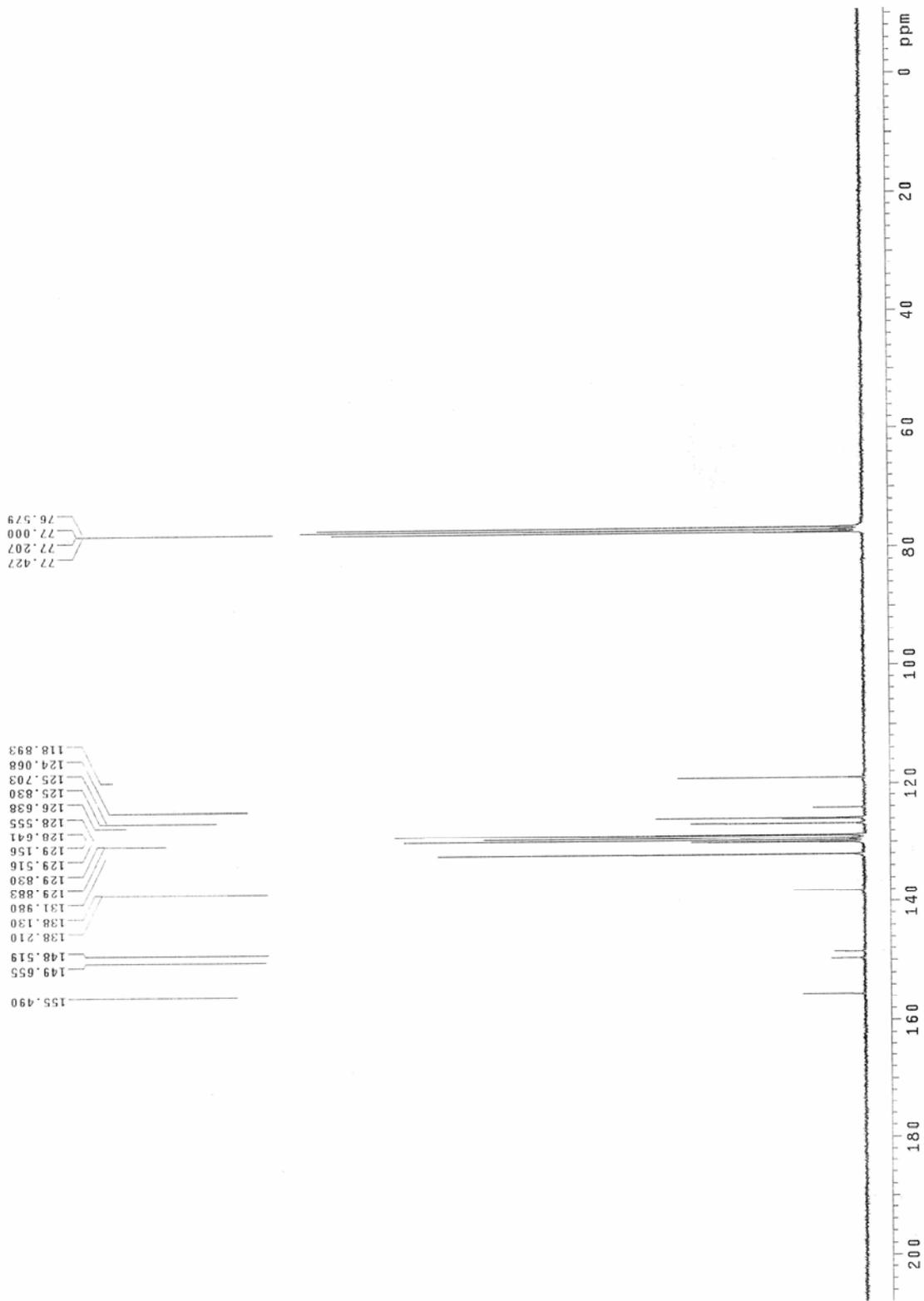
1. (a) Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. *Science* **1995**, *267*, 1332. (b) Tasch, S.; List, E. J. W.; Ekström, O.; Graupner, W.; Leising, G.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Scherf, U.; Müllen, K. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2883.
2. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bre´das, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
3. Jiang, J.; Xu, Y.; Guan, R.; Liu, Z.; Zhen, H.; Cao, Y. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1769.
4. Zhen, H.; Xu, W.; Yang, W.; Chen, Y.; Jiang, J.; Peng, J.; Cao, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 2095.
5. Wu, F. I.; Yang, X. H.; Neher, D.; Dodda, R.; Tseng, Y. H.; Shu, C. F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1085.
6. Shu, C.-F.; Dodda, R.; Wu, F.-I.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6698.
7. Wu, F. I.; Shih, P. I.; Tseng, Y. H.; Shu, C. F.; Tung, Y. L.; Chi, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 167.
8. Wu, F.-I.; Reddy, D. S.; Shu, C.-F.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 269.
9. 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.
10. Tung, Y.-L.; Ph.D. thesis, National Tsing Hua University, 2005.
11. a) Huang, J.; Niu, Y.; Yang, W.; Mo, Y.; Yuan, M.; Cao, Y.;

- Macromolecules* **2002**, *35*, 6080. b) Herguch, P.; Jiang, X.-Z.; Liu, M. S.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6094.
12. Grosby, G. A.; Demas, J. N. *Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991
13. Lee, Y. Z.; Chen, X.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2296.
14. Koeppe, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Z. *Electrochem.* **1960**, *64*, 483.
15. (a)Wu, F.-I.; Shih, P.-I.; Tseng, Y.-H.; Chen, G.-Y.; Chien, C.-H.; Shu, C.-F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14000. (b)Chen, F.-C.; Chang, S.-C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. *J. Polym. Sci. PartB: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2681. (c)Noh, Y.-Y.; Lee, C.-L.; Kim, J.-J.; Yase, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853. (d)Uchida, M.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1680.





附圖 1. 2-(4-bromophenyl)-4-phenylquinoline，化合物 A1 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

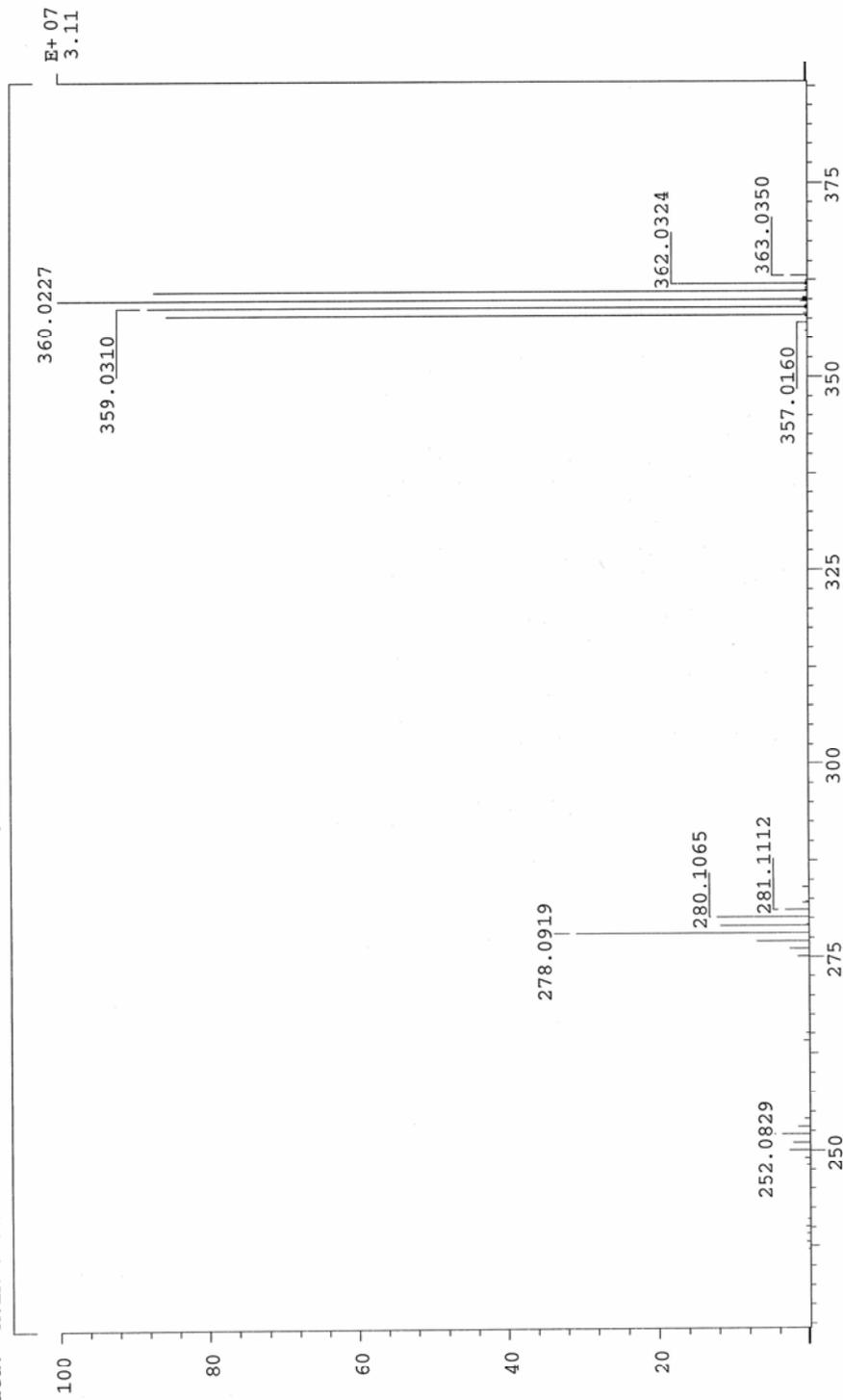


附圖 2. 2-(4-bromophenyl)-4-phenylquinoline，化合物 A1 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

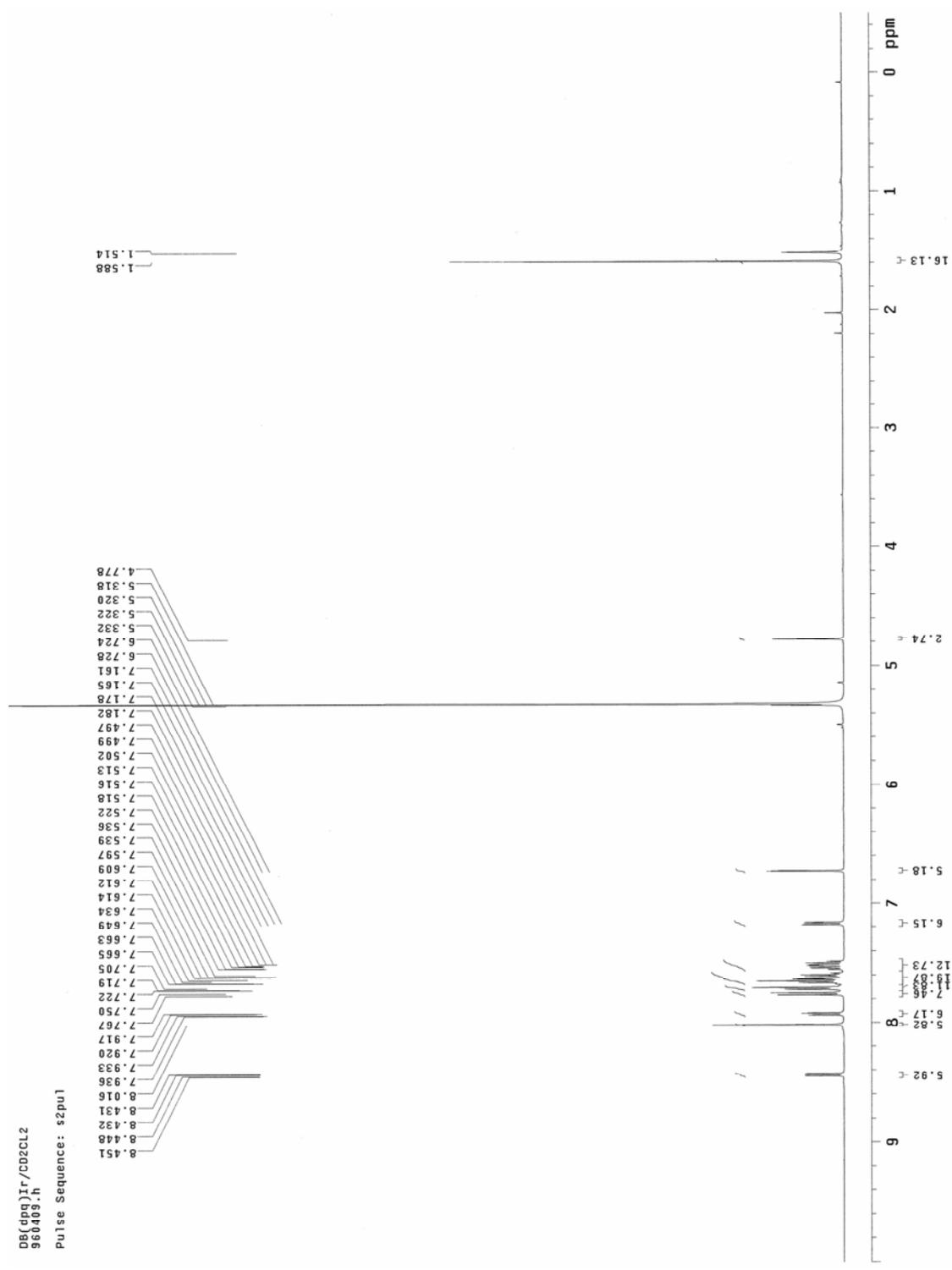
SPEC: 6eihr-25-c2-a
 Samp: A1
 Comm: FINNIGAN MAT-95XL
 Mode: EI +VE +LMR ESCAN (EXP) UP HR NRM
 Oper: SCLIN
 Base: 360.0
 Norm: 360.0
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: AVER : Scans 9-10 from /usr/users/finnigan/data/LIN-07-06/6eih

13-Jun-07 Elapse: 00:26.9 2
 Start : 09:52:47 2

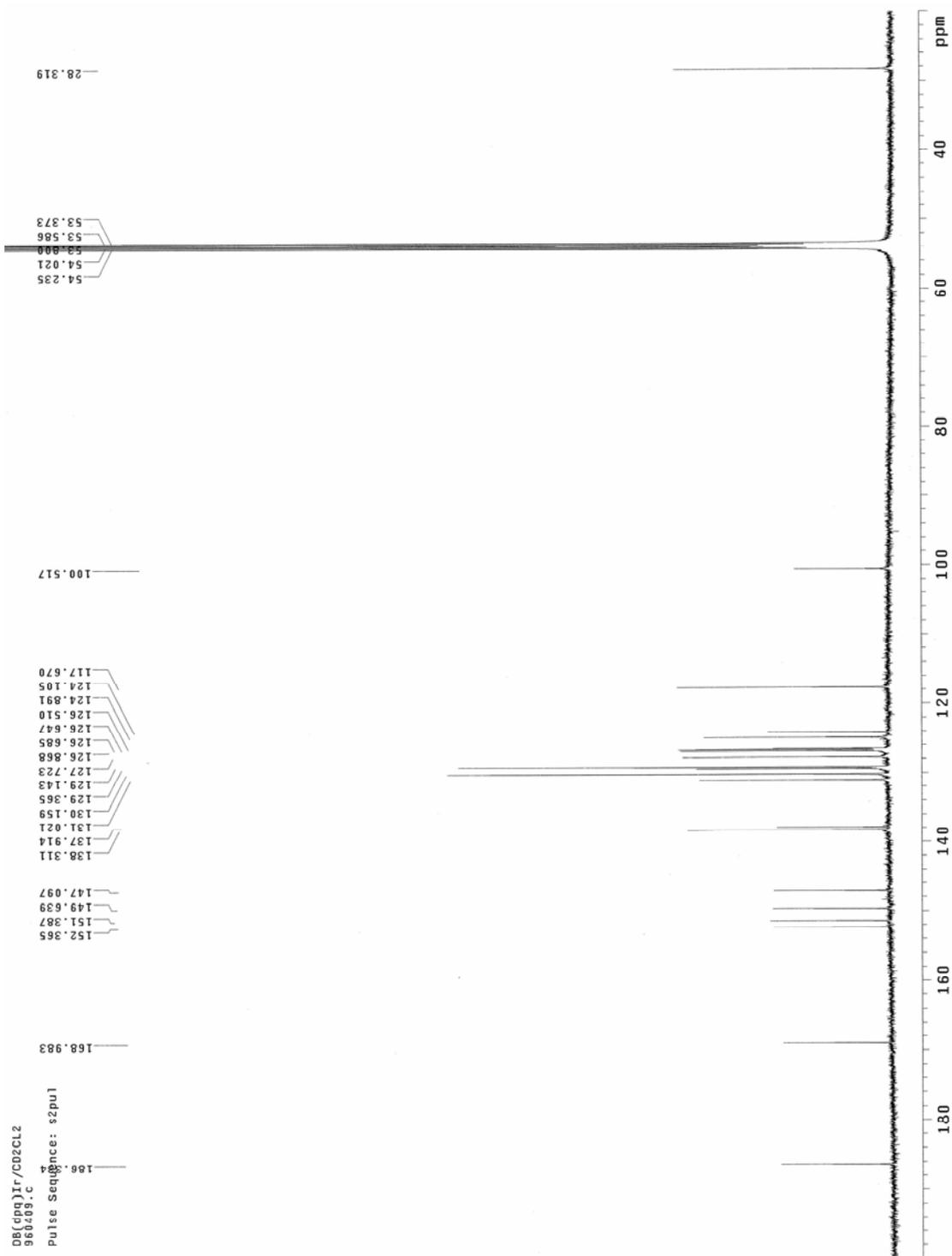
Inlet :
 Masses: 230 > 384
 #peaks: 920



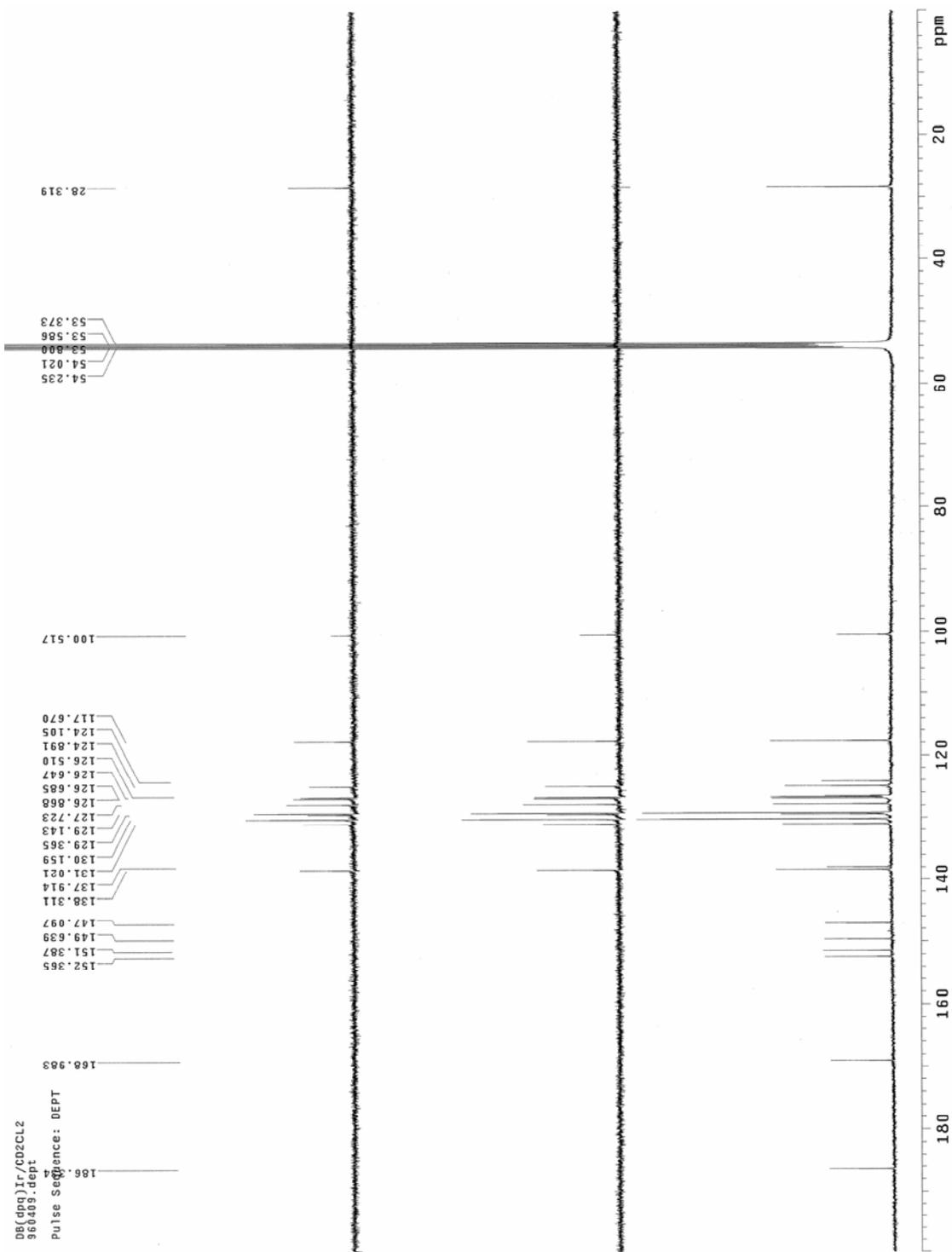
附圖 3. 2-(4-bromophenyl)-4-phenylquinoline，化合物 A1 的 HRMS 圖譜



附圖 4. Ir(bppq)₂，化合物 M4 的 ¹H-NMR 光譜圖

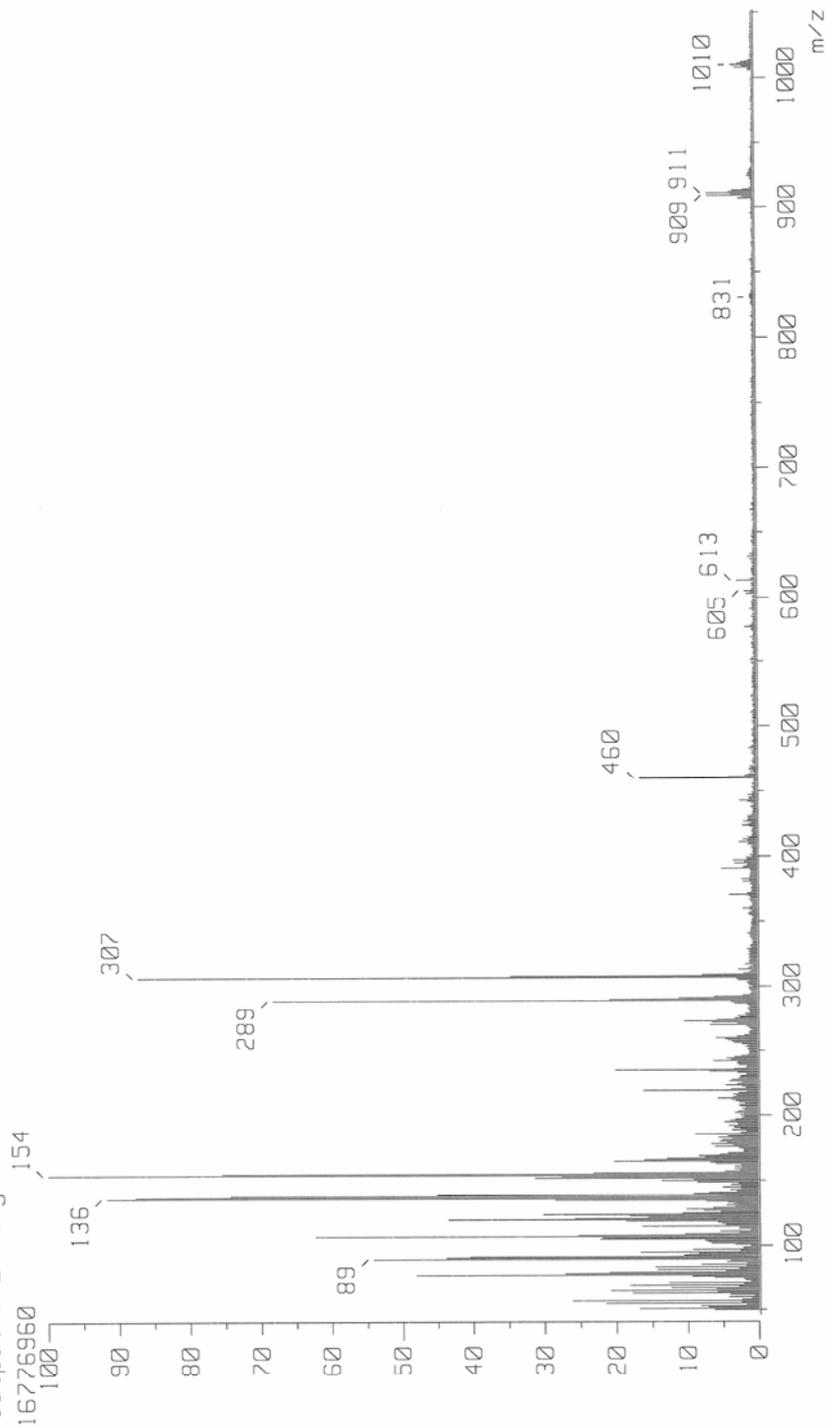


附圖 5. Ir(bppq)₂，化合物 M4 的 ¹³C-NMR 光譜圖



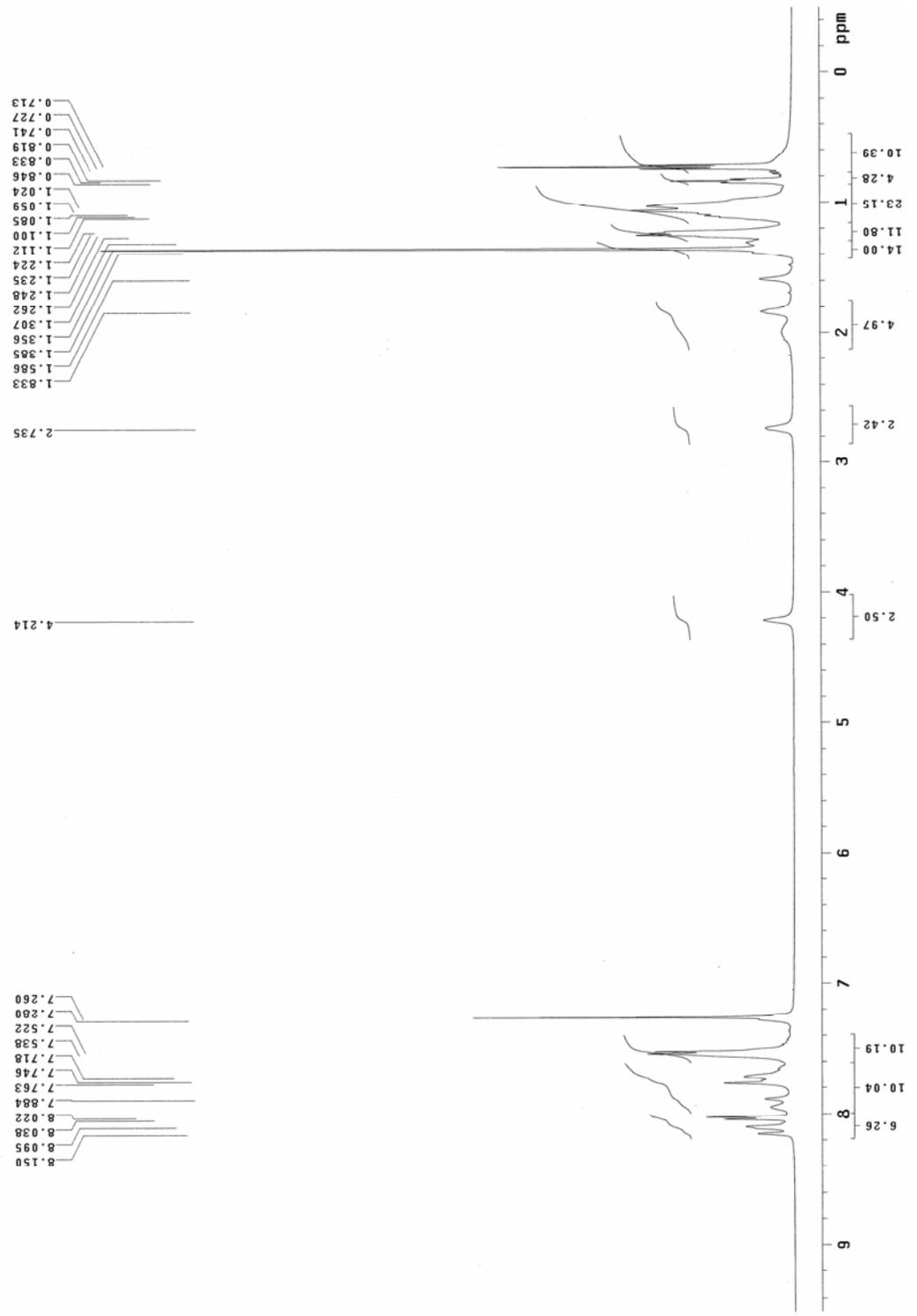
附圖 6. $\text{Ir}(\text{bppy})_2$ ，化合物 M4 的 DEPT 光譜圖

[Mass Spectrum]
 Date : 28-Aug-106 14:52
 Data : FAB-2092
 Sample: (Brp9)2Ir(acac)(NBA)
 Note : *
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 1.29 min Scan# : (9,15) Temp : 13.2 deg.C
 BP : m/z 154.0000 Int. : 1599.98
 Output m/z range : 45.0000 to 1051.8900 Cut Level : 0.00 %

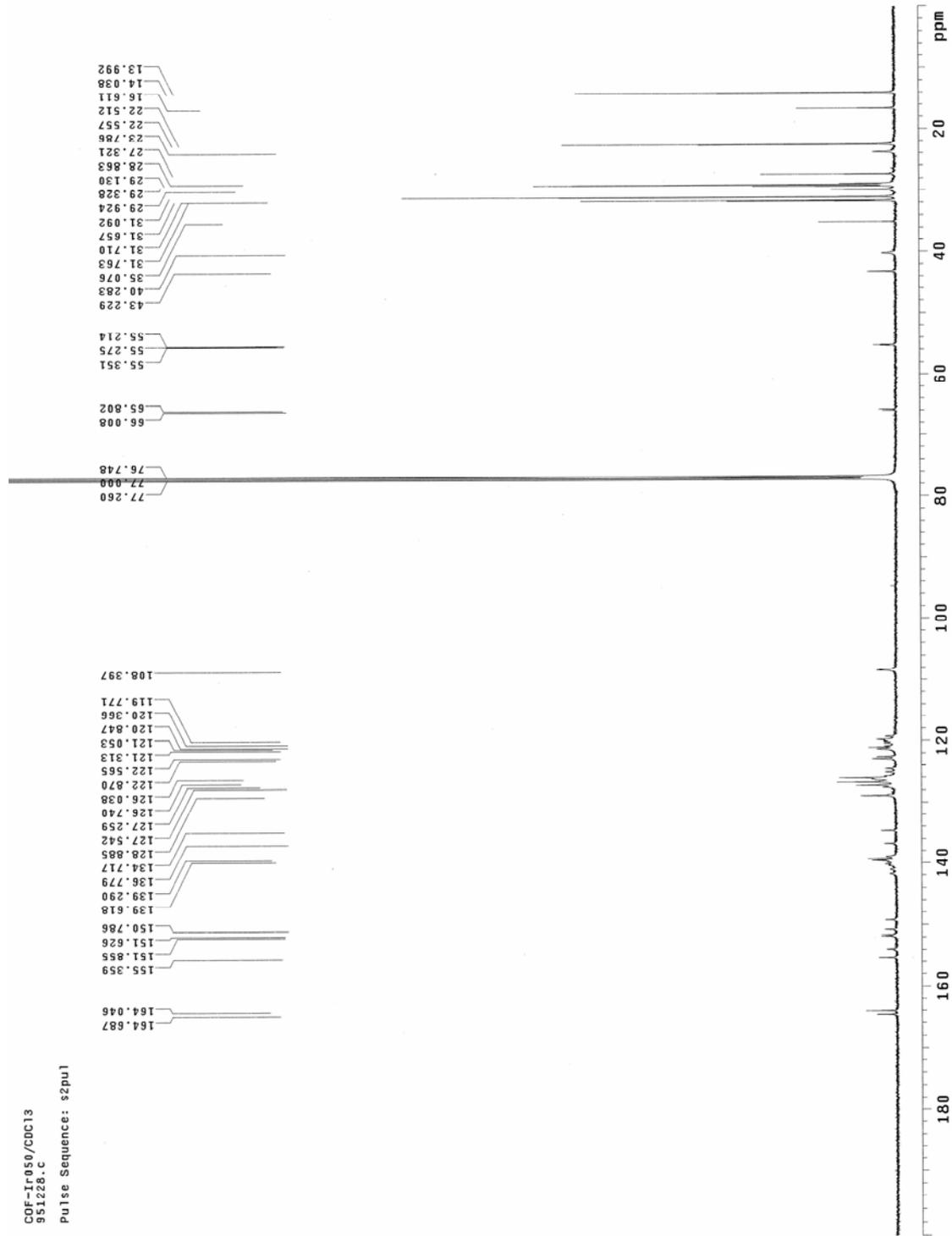


附圖 7. Ir(bppq)₂，化合物 M4 的 HRMS 圖譜

COF-Ir050/CDC13
 951228.h
 Pulse Sequence: s2pu1



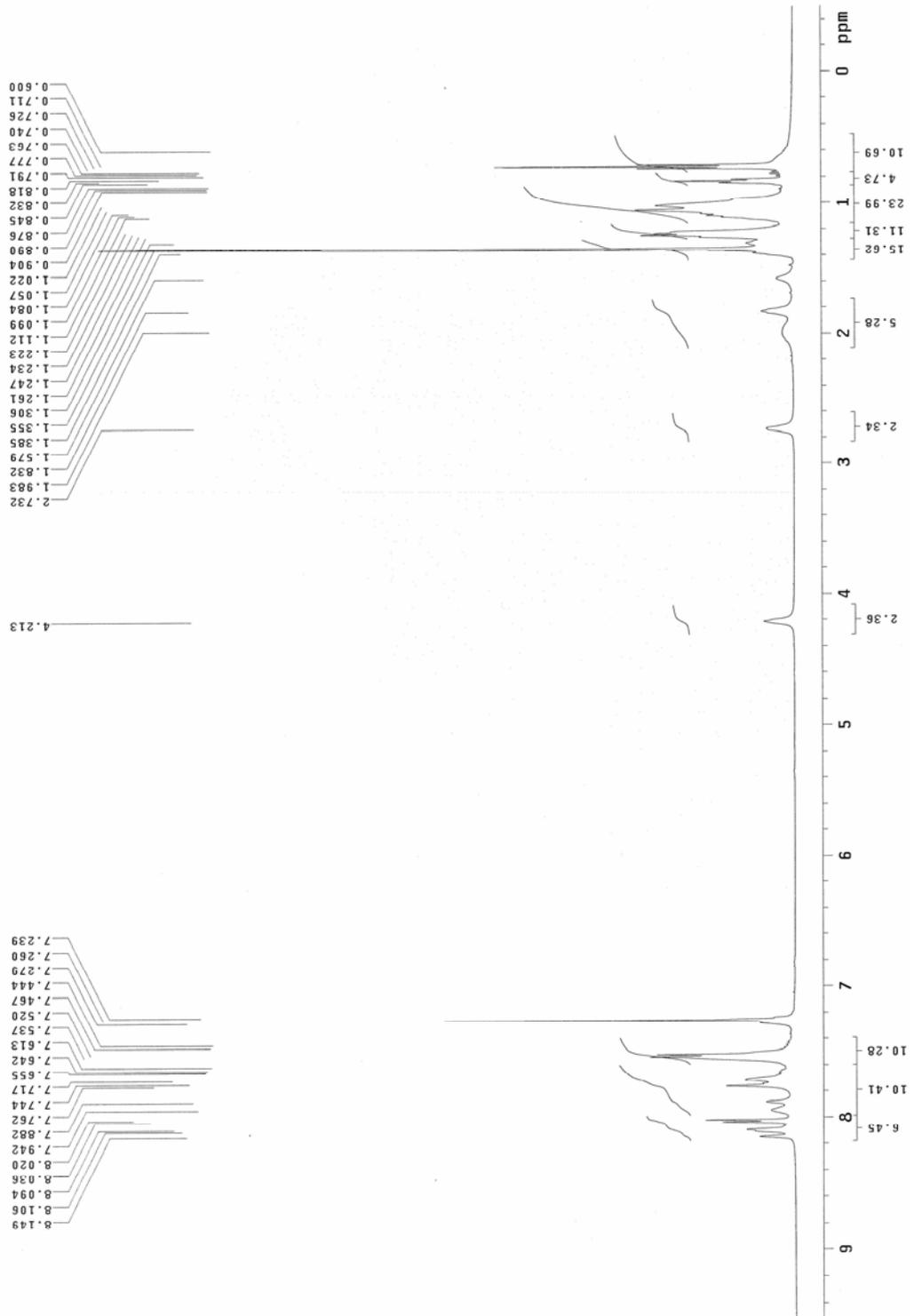
附圖 8. 高分子 COF-Ir050 的 ¹H-NMR 光譜圖



附圖 9. 高分子 COF-Ir050 的 ¹³C-NMR 光譜圖

COF-Ir100/COC13
960101.h

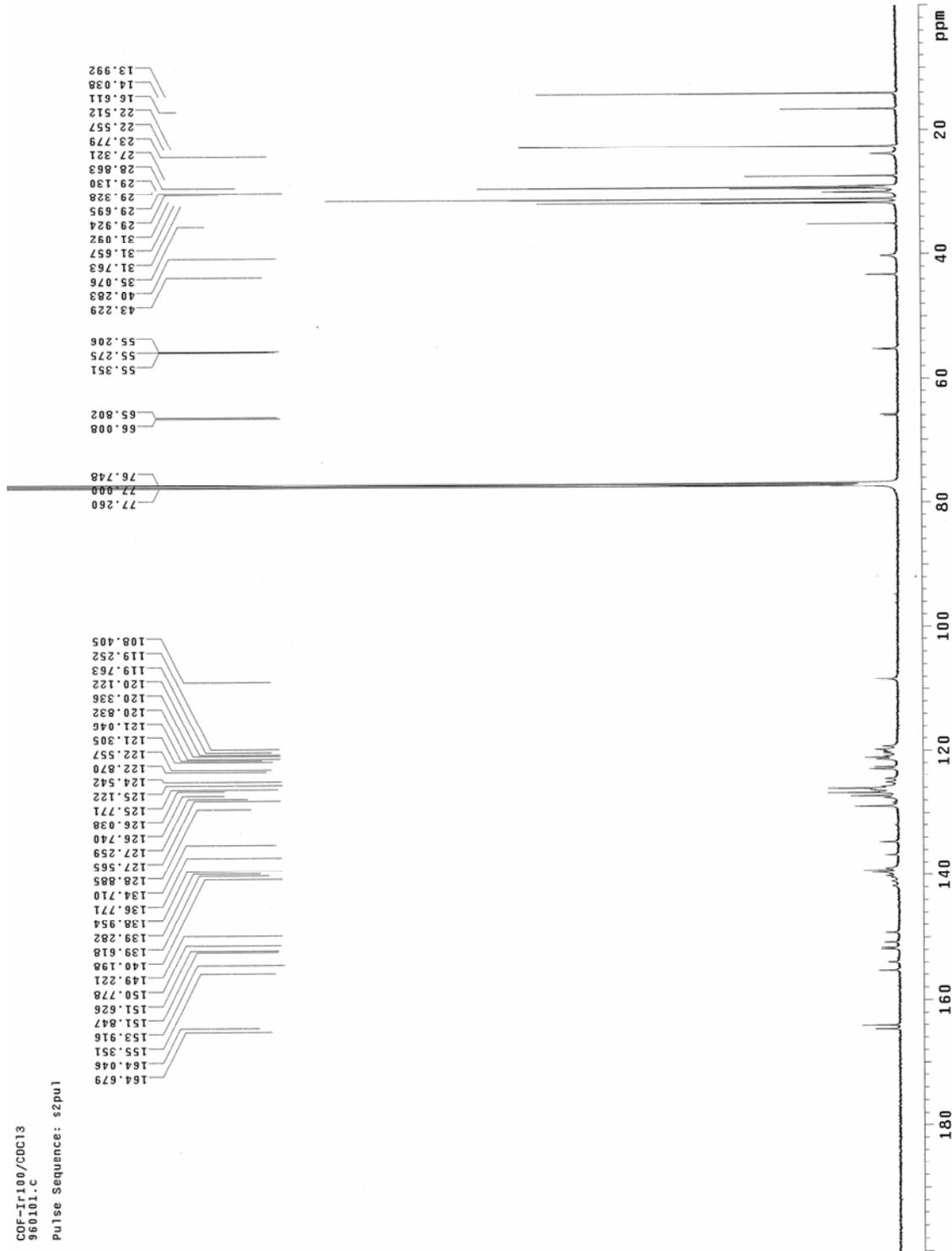
Pulse Sequence: s2pu1



附圖 10. 高分子 COF-Ir100 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

COF-Ir100/CDC13
360101.c

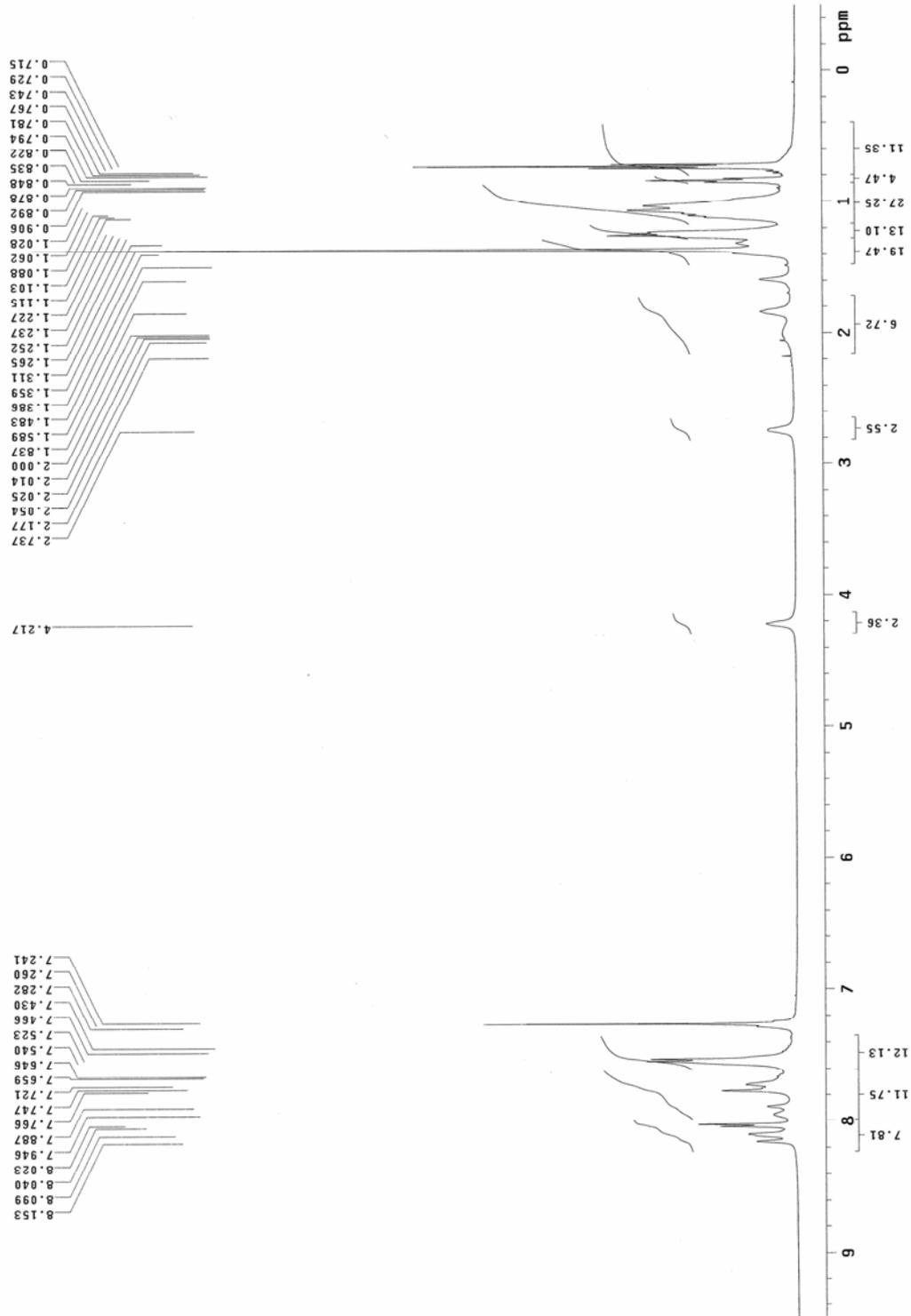
Pulse Sequence: s2pu1



附圖 11. 高分子 COF-Ir100 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

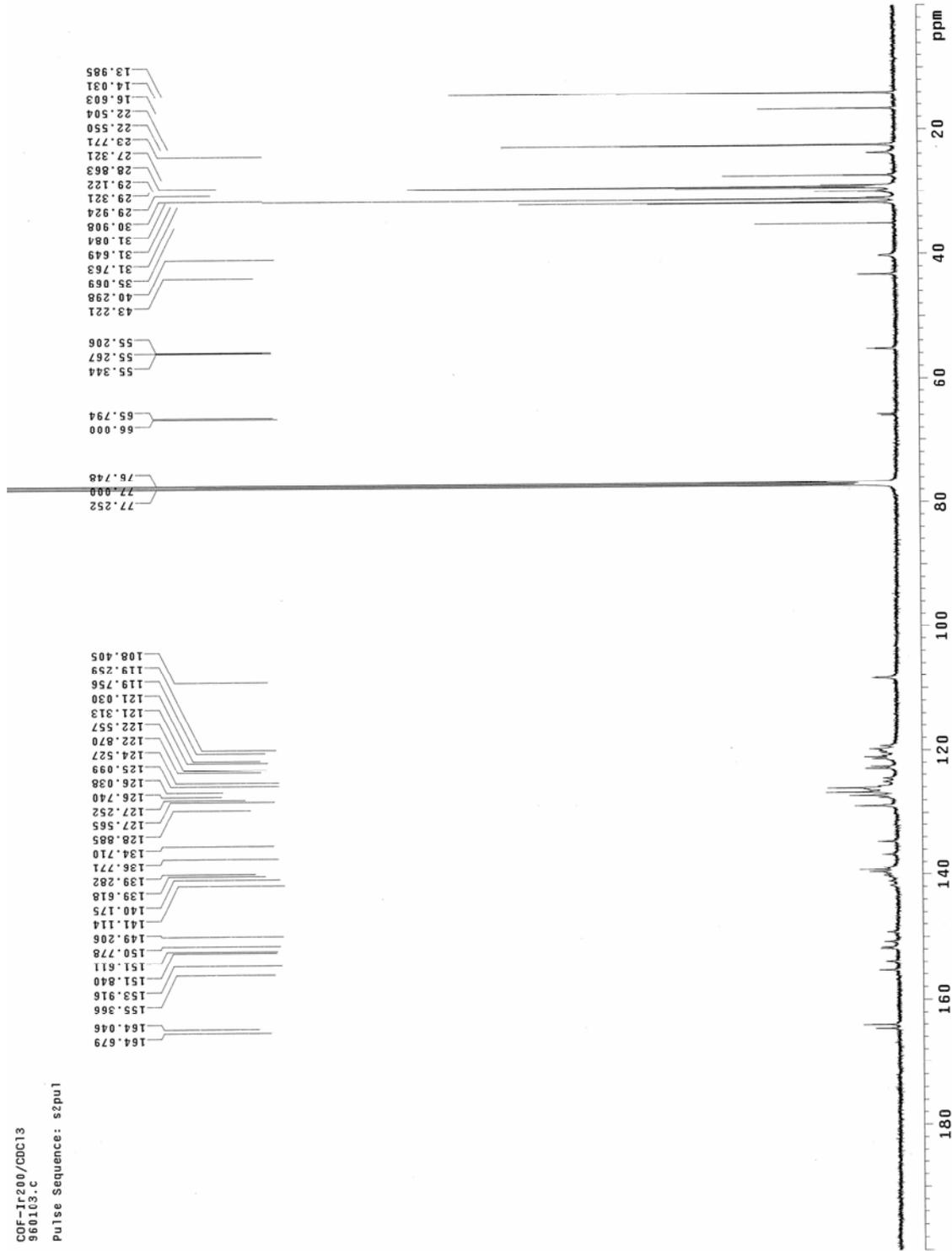
COF-Ir200/CDC13
360105.h

Pulse Sequence: s2pu1



附圖 12. 高分子 COF-Ir200 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

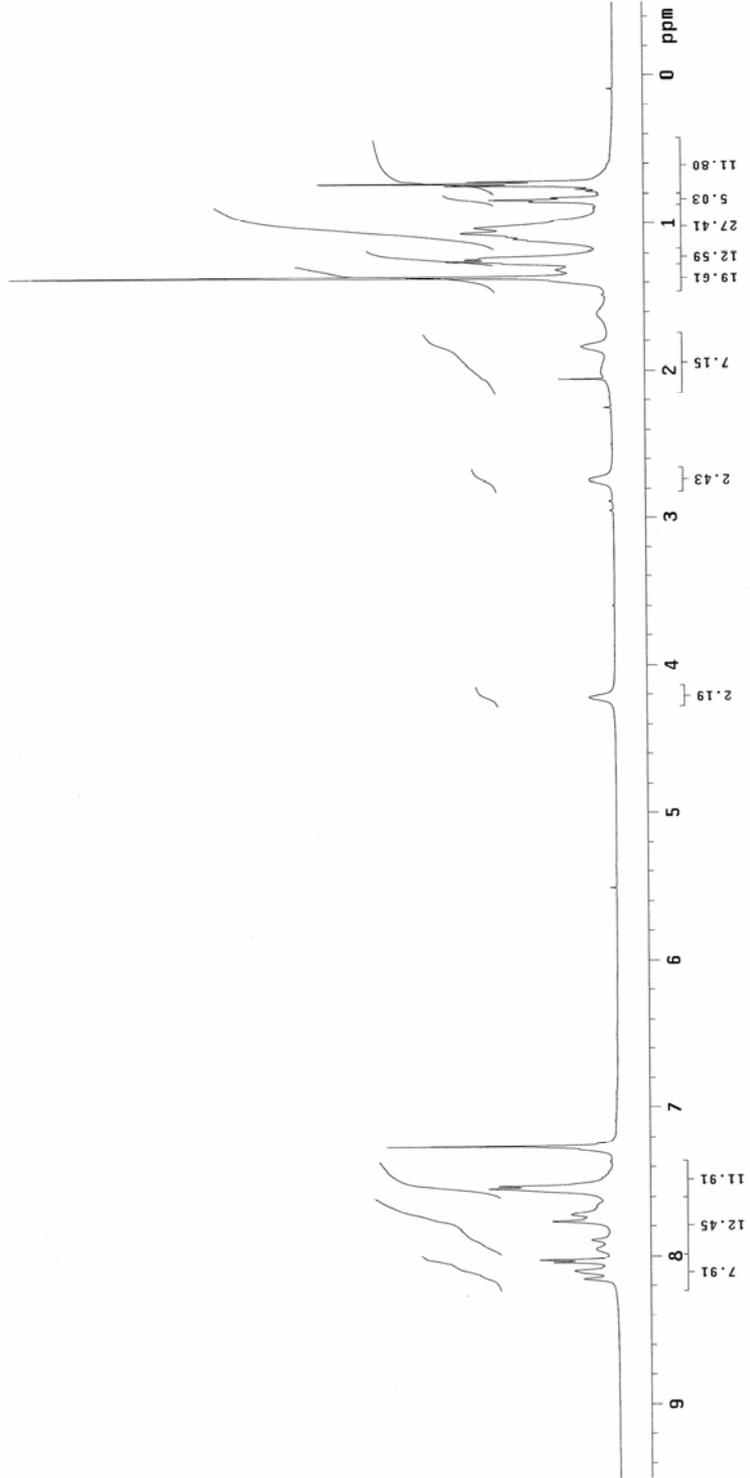
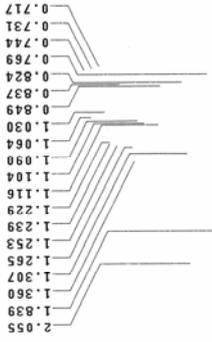
COF-Ir200/CDC13
360165.c
Pulse Sequence: s2pu1



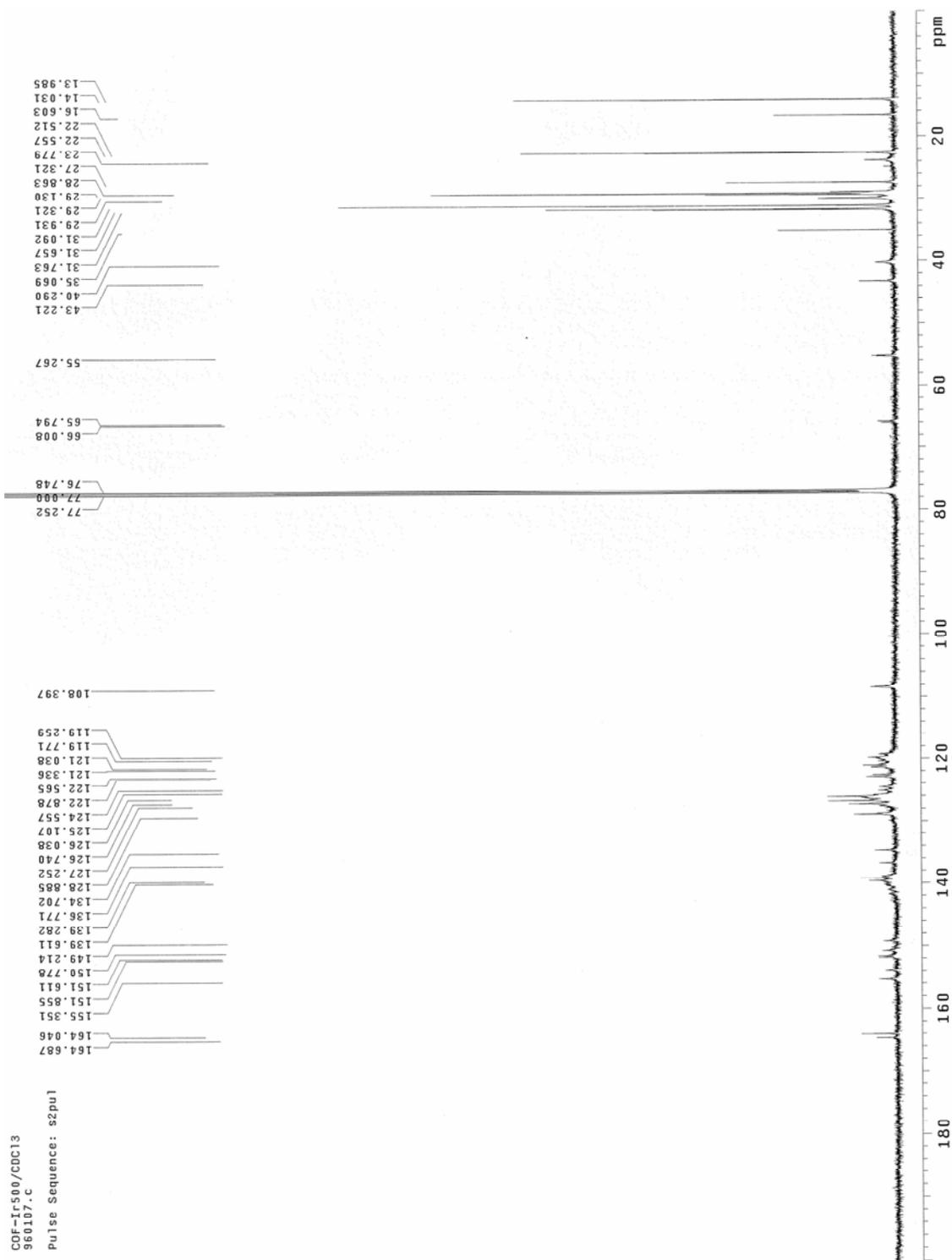
附圖 13. 高分子 COF-Ir200 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

COF-Ir-500/CDC13
960107.N

Pulse Sequence: s2pu1



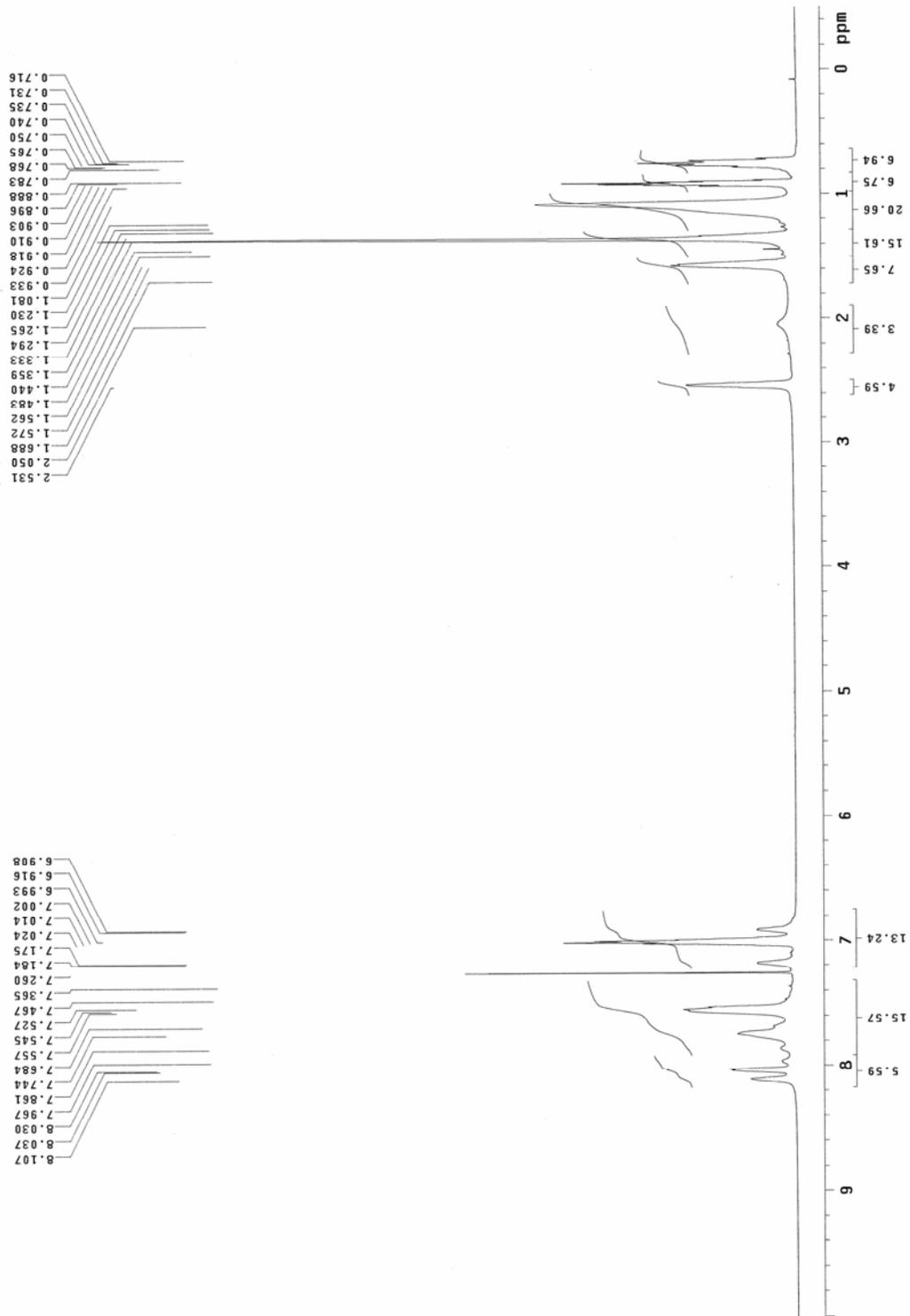
附圖 14. 高分子 COF-Ir-500 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



附圖 15. 高分子 COF-Ir-500 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

TOF-Os050/00C13
951227.h

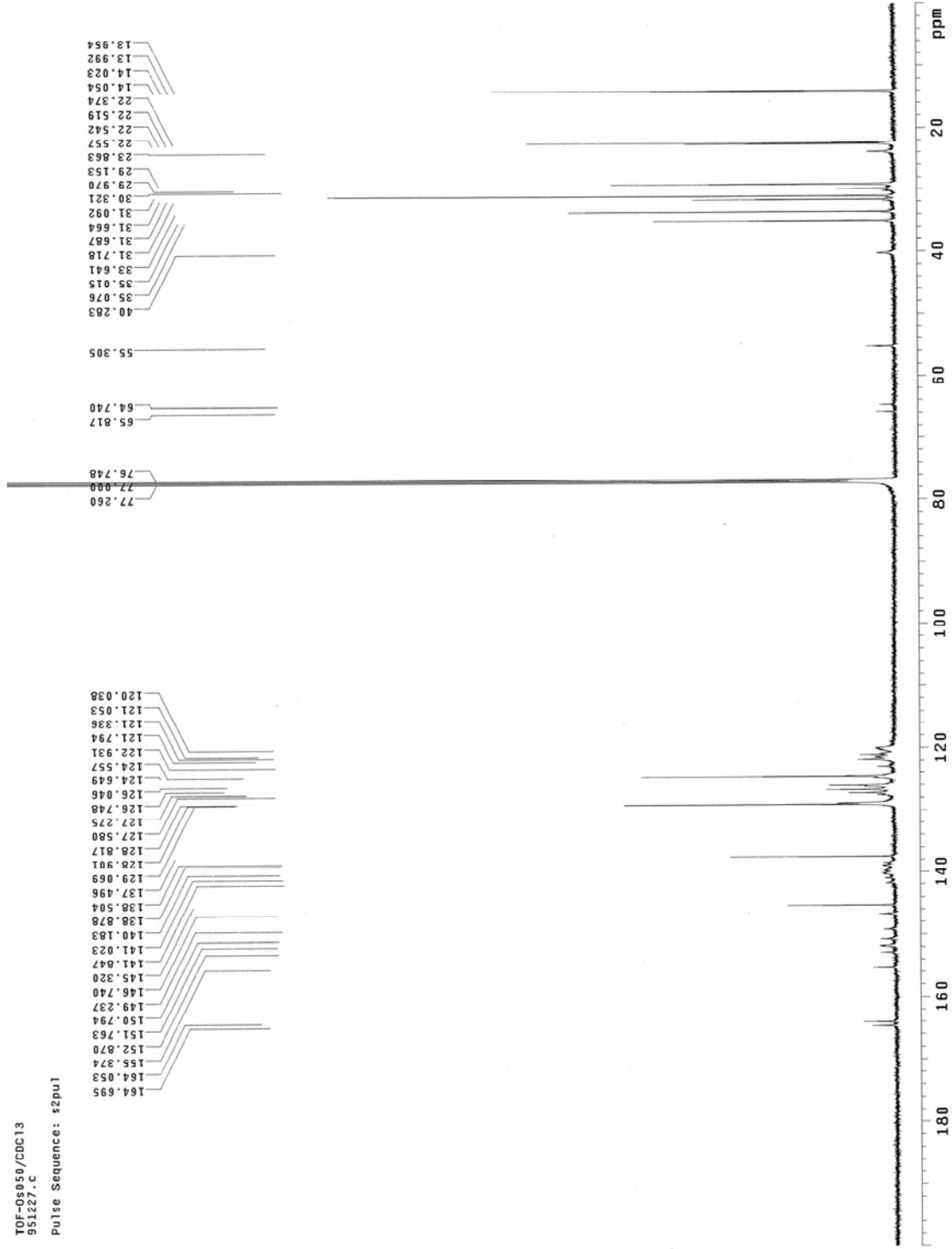
Pulse Sequence: s2pu1



附圖 16. 高分子 TOF-Os050 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

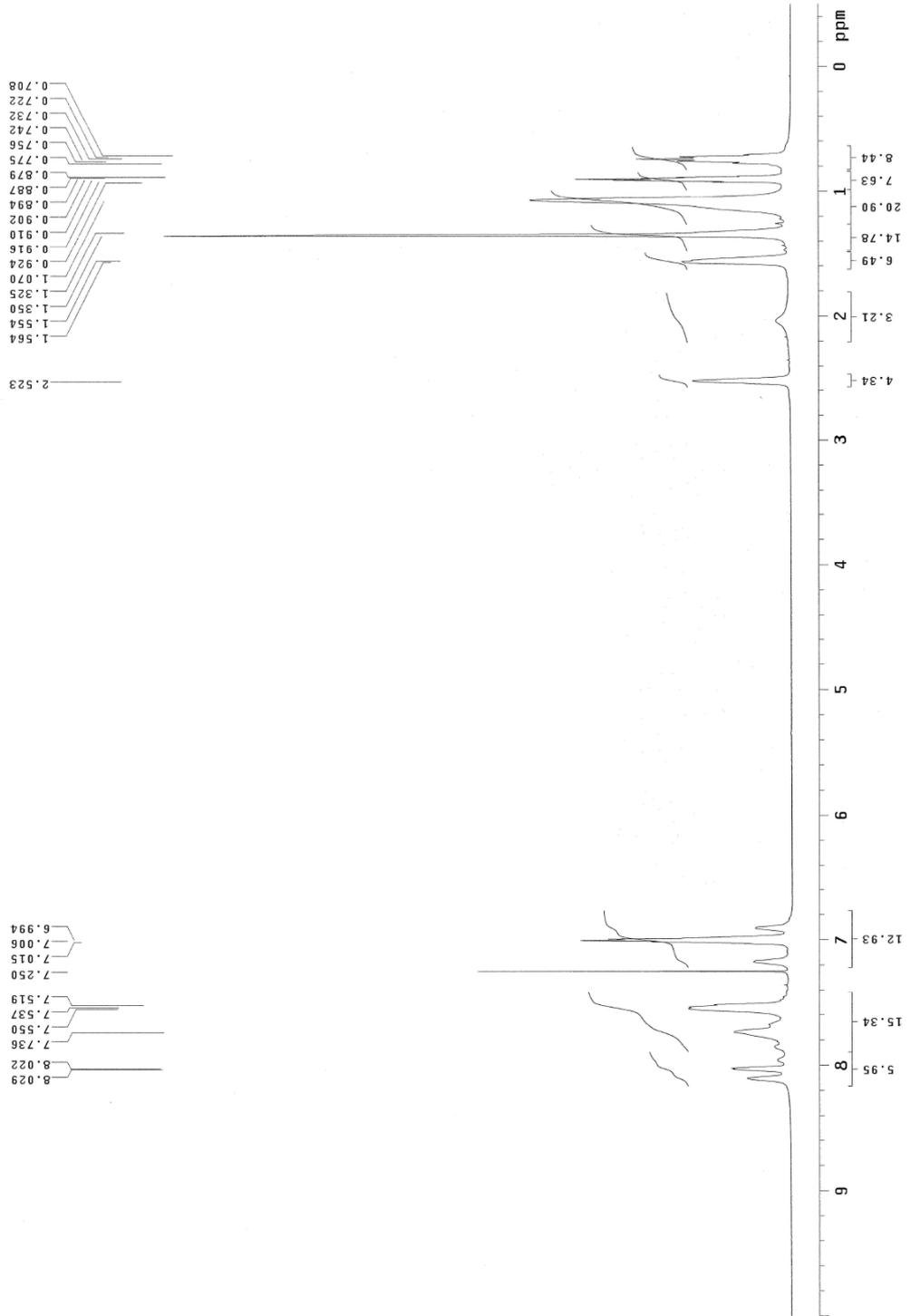
TOF-06050/CDC13
951227.c

Pulse Sequence: s2pul

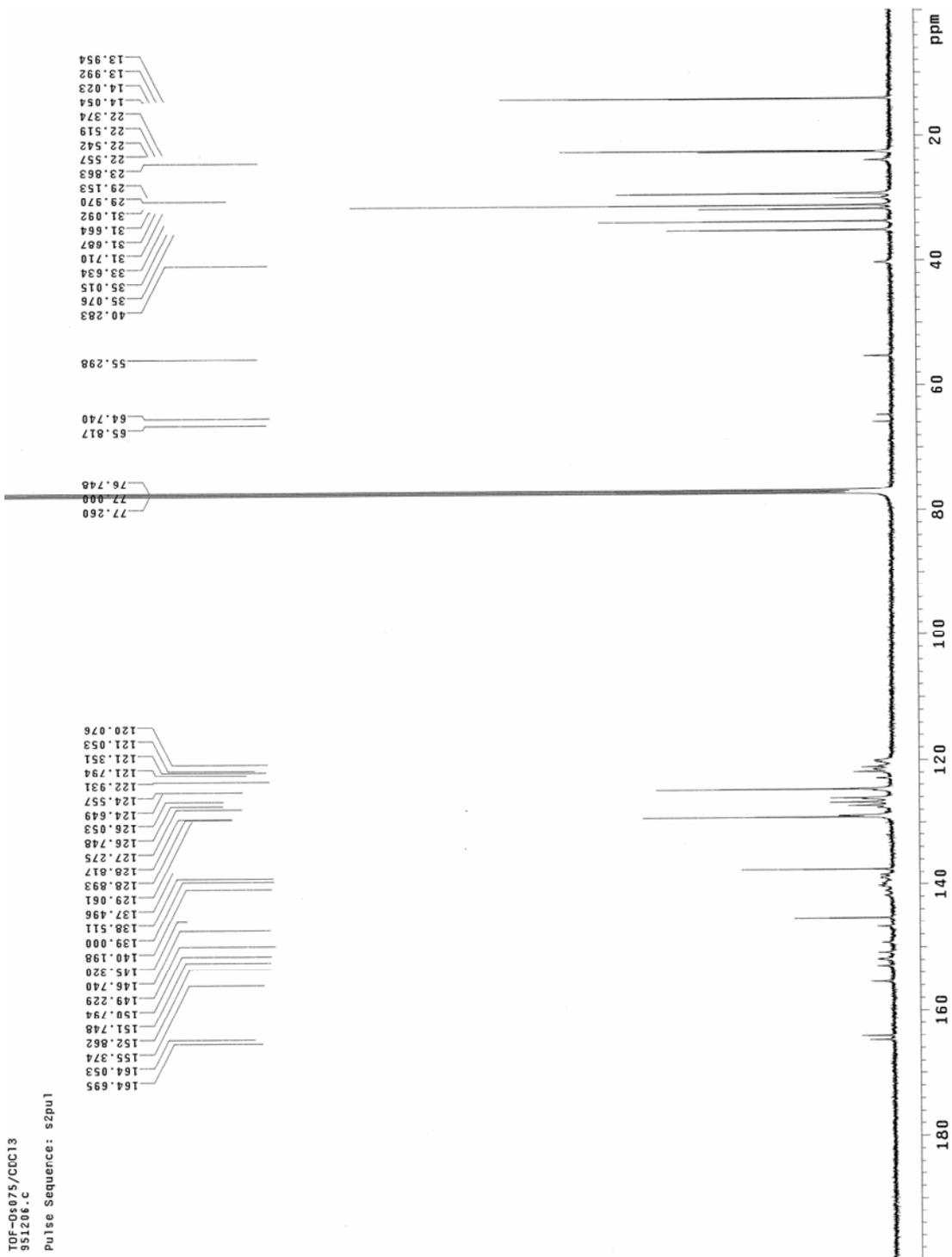


附圖 17. 高分子 TOF-Os050 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

TOF-Os075/CDC13
951206.h
Pulse Sequence: s2pu1



附圖 18. 高分子 TOF-Os075 的 ¹H-NMR 光譜圖



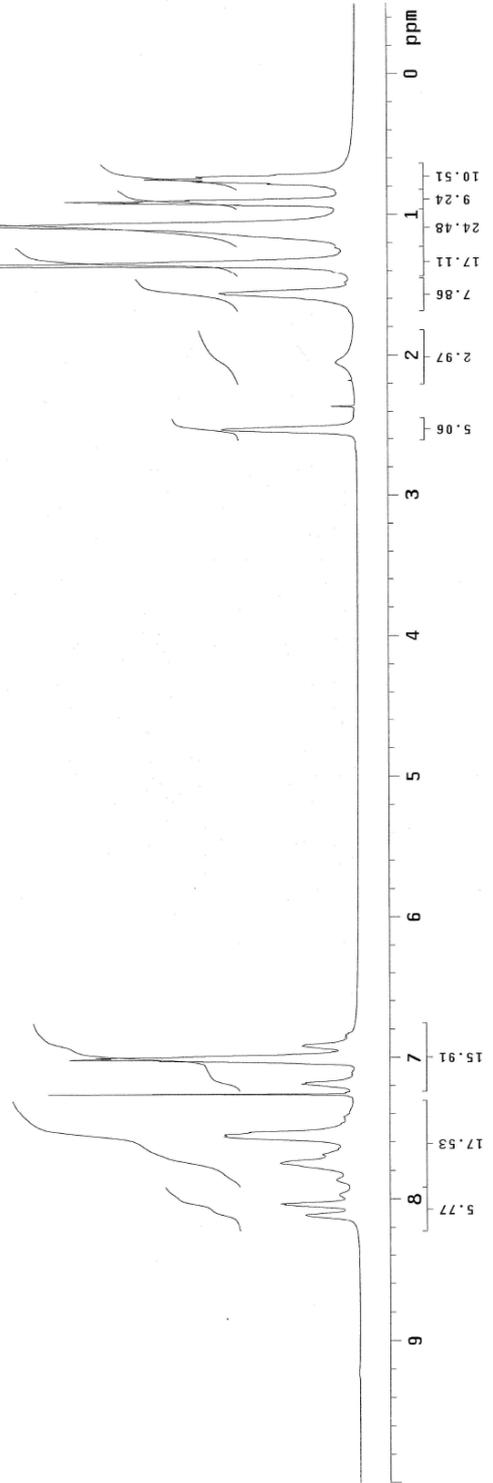
附圖 19. 高分子 TOF-Os075 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

TOF-d0s1-0
960530.h

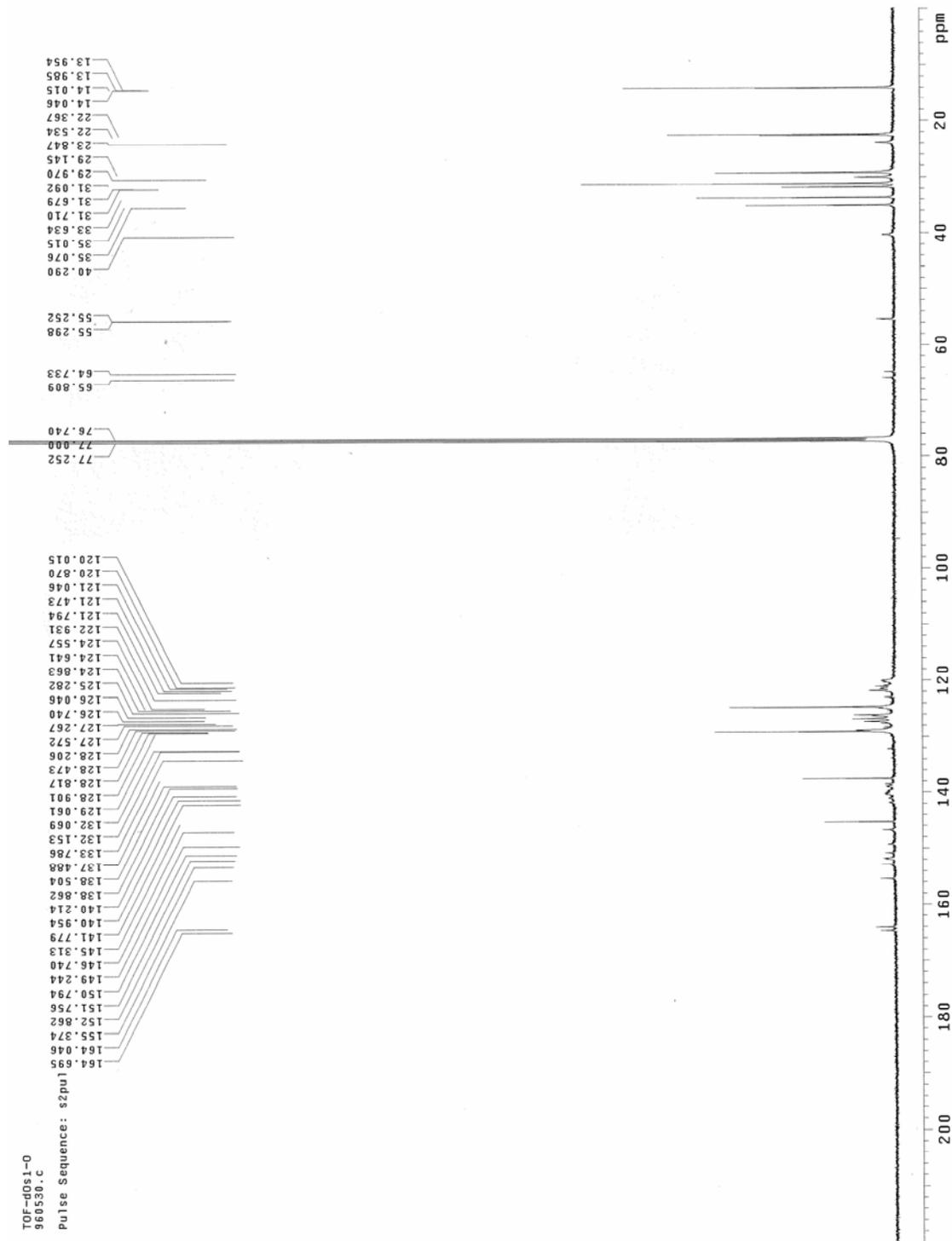
Pulse Sequence: s2pu1

8.111
8.040
8.033
7.969
7.864
7.748
7.687
7.646
7.561
7.549
7.531
7.467
7.437
7.422
7.261
7.245
7.188
7.178
7.126
7.017
7.006
6.919
6.911
6.855
6.838

2.533
2.362
2.052
1.572
1.564
1.361
1.267
1.232
1.082
0.936
0.921
0.913
0.906
0.899
0.786
0.767
0.763
0.753
0.743
0.738
0.734
0.719



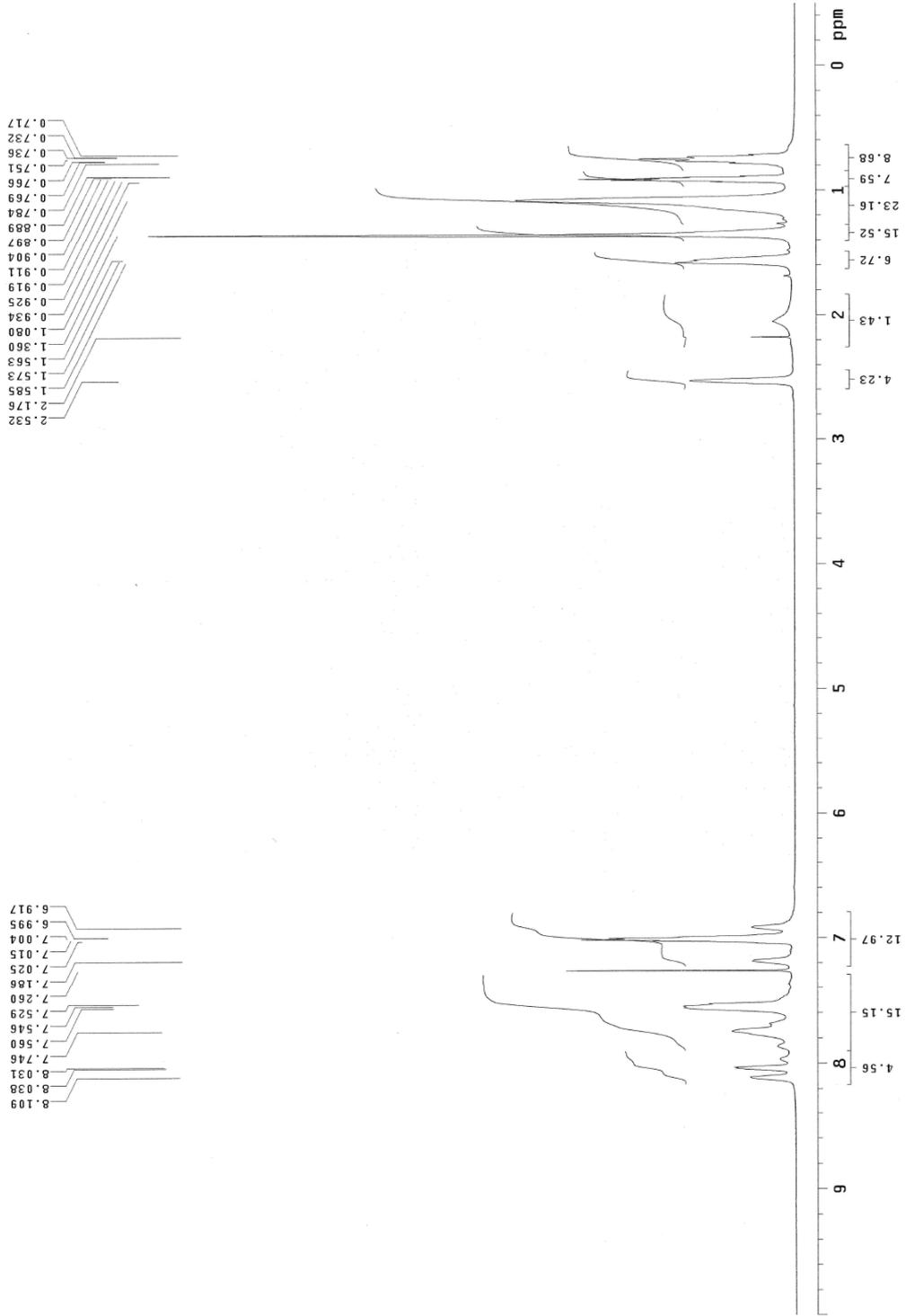
附圖 20. 高分子 TOF-Os100 的 ¹H-NMR 光譜圖



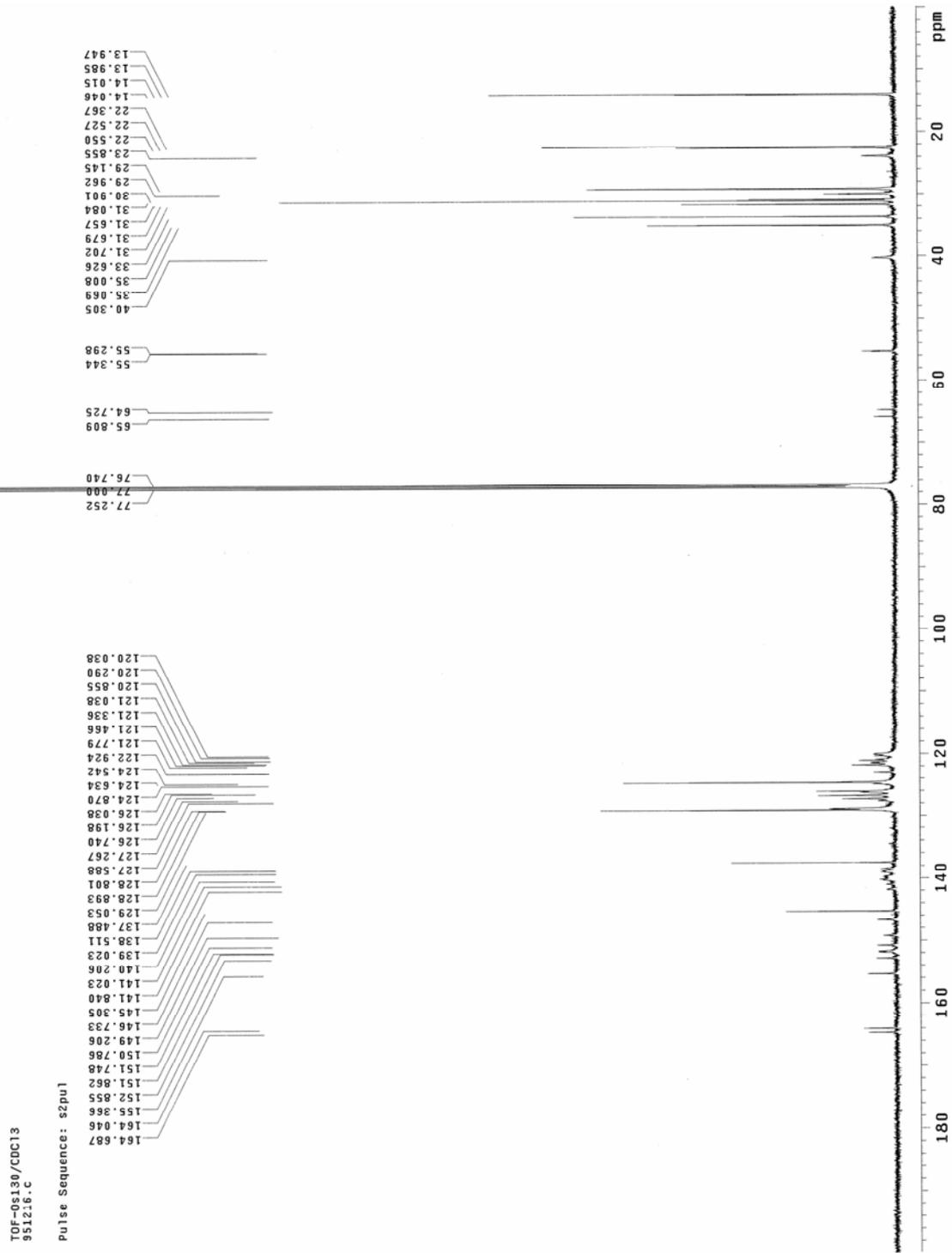
附圖 21 高分子 TOF-Os100 的 ¹³C-NMR 光譜圖

TOF-Os130/CDC13
951216.h

Pulse Sequence: s2pu1



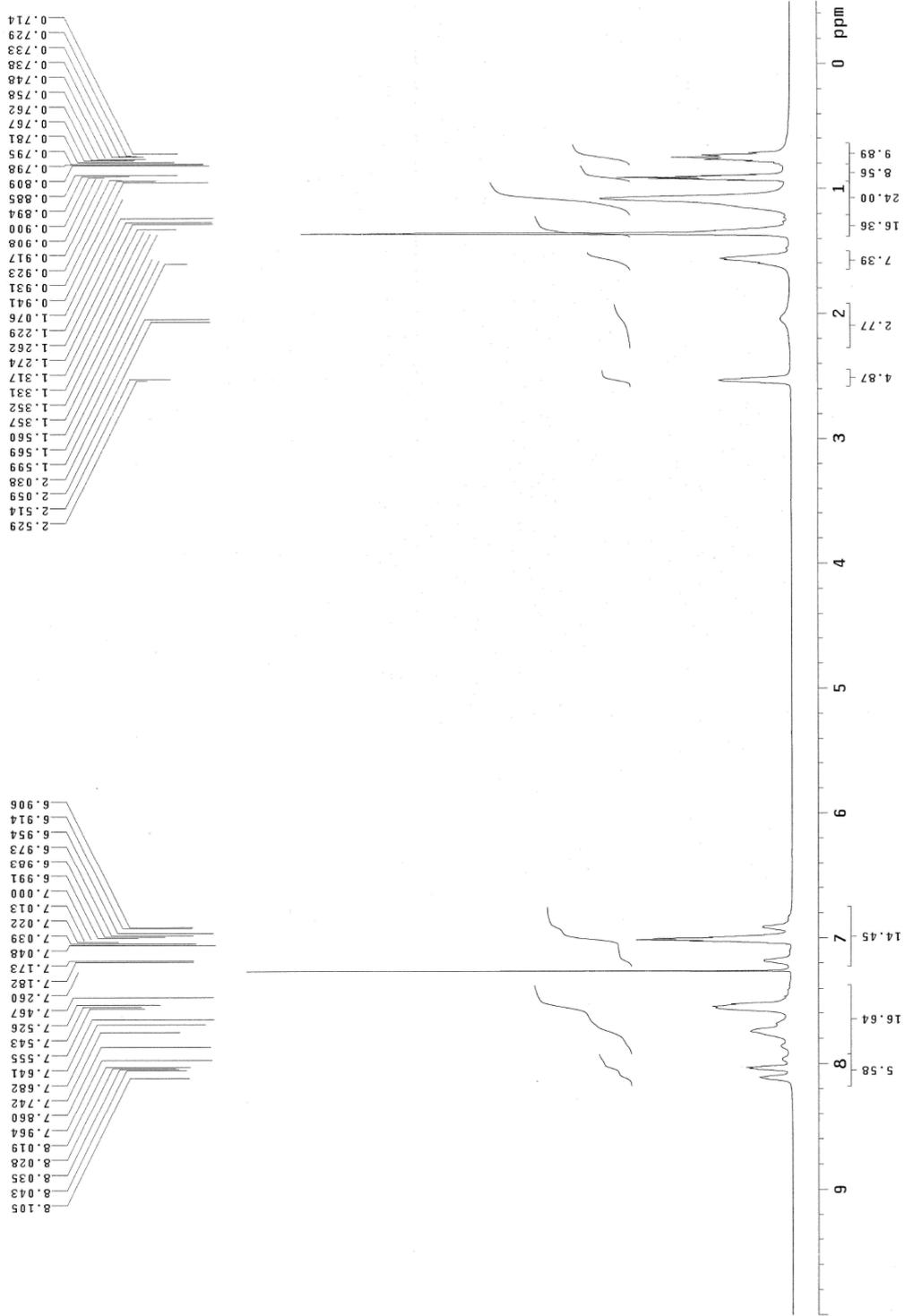
附圖 22. 高分子 TOF-Os130 的 ¹H-NMR 光譜圖



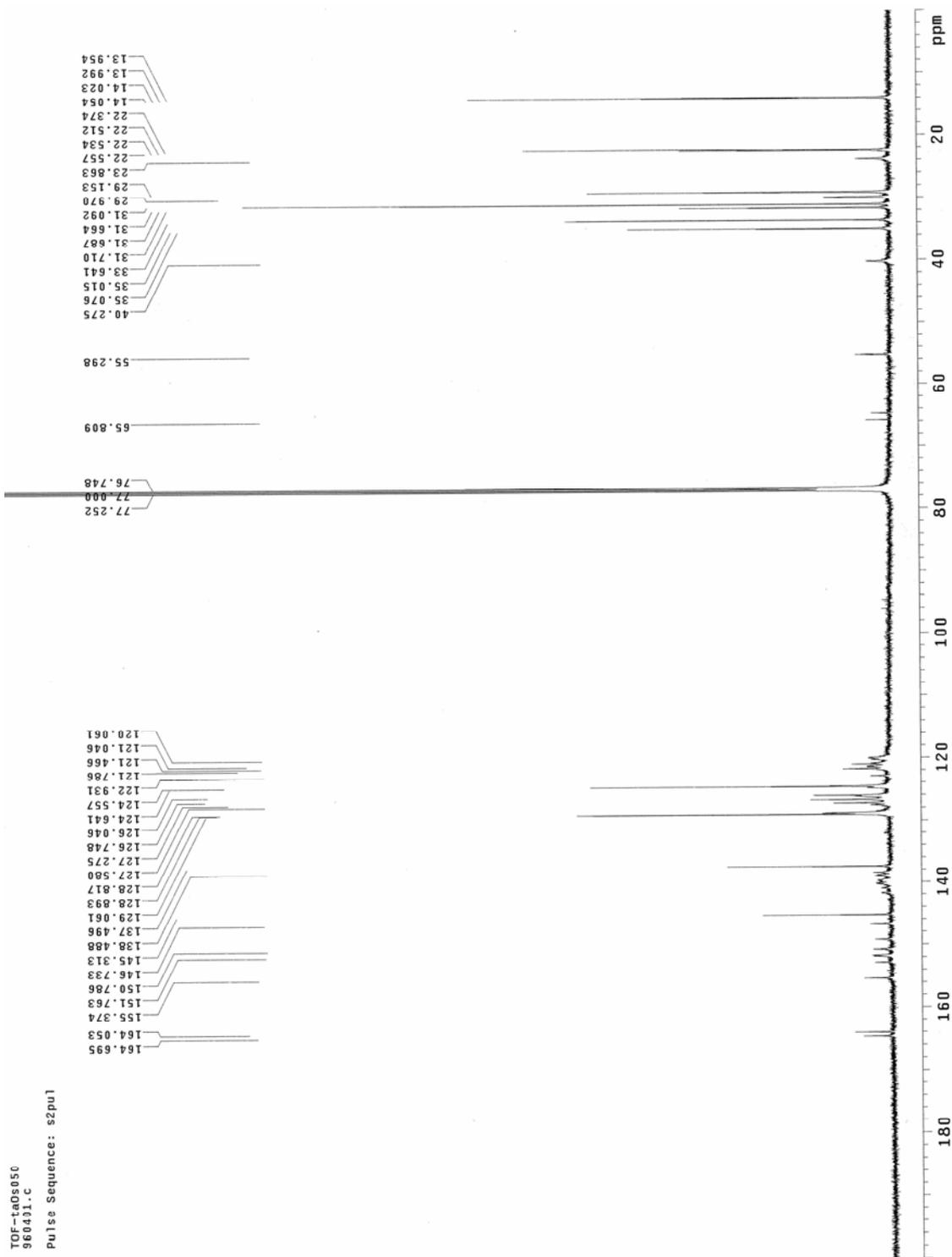
附圖 23 高分子 TOF-Os130 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

TOF-taOs050
960401.h

Pulse Sequence: s2pu1



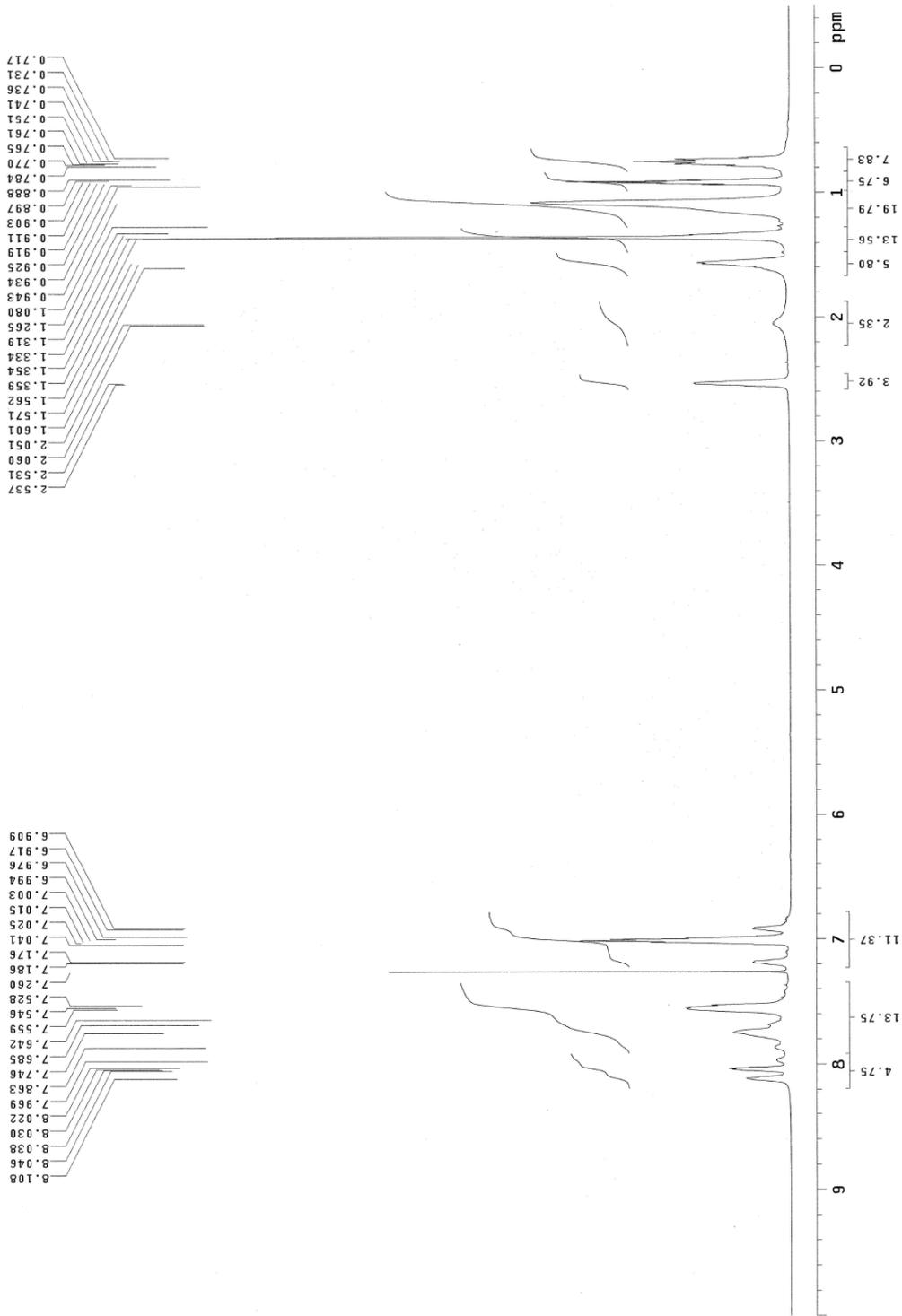
附圖 24. 高分子 TOF-taOs050 的 ¹H-NMR 光譜圖



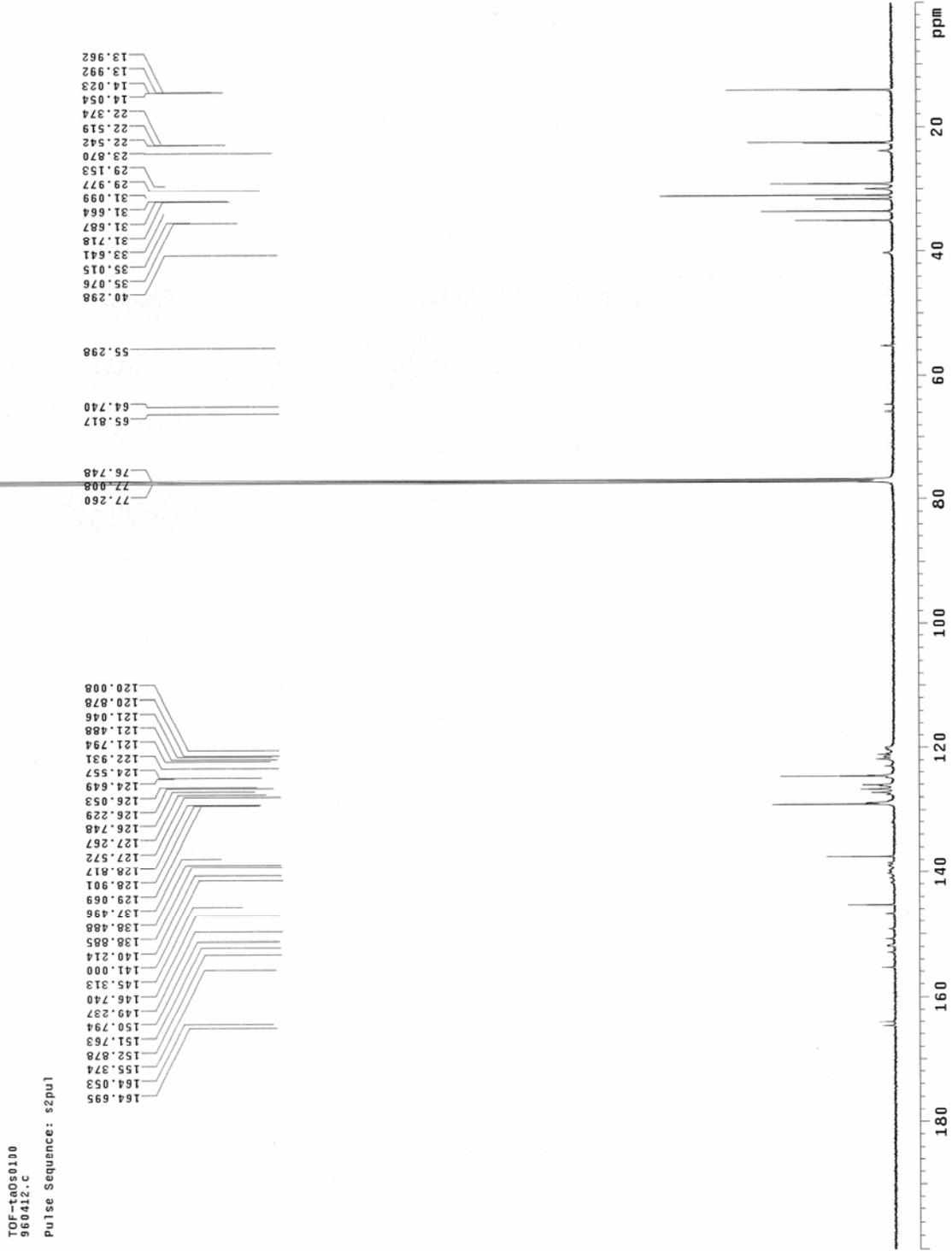
附圖 25. 高分子 TOF-taOs050 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

TOF-taOs0100
960412.h

Pulse Sequence: s2pu1



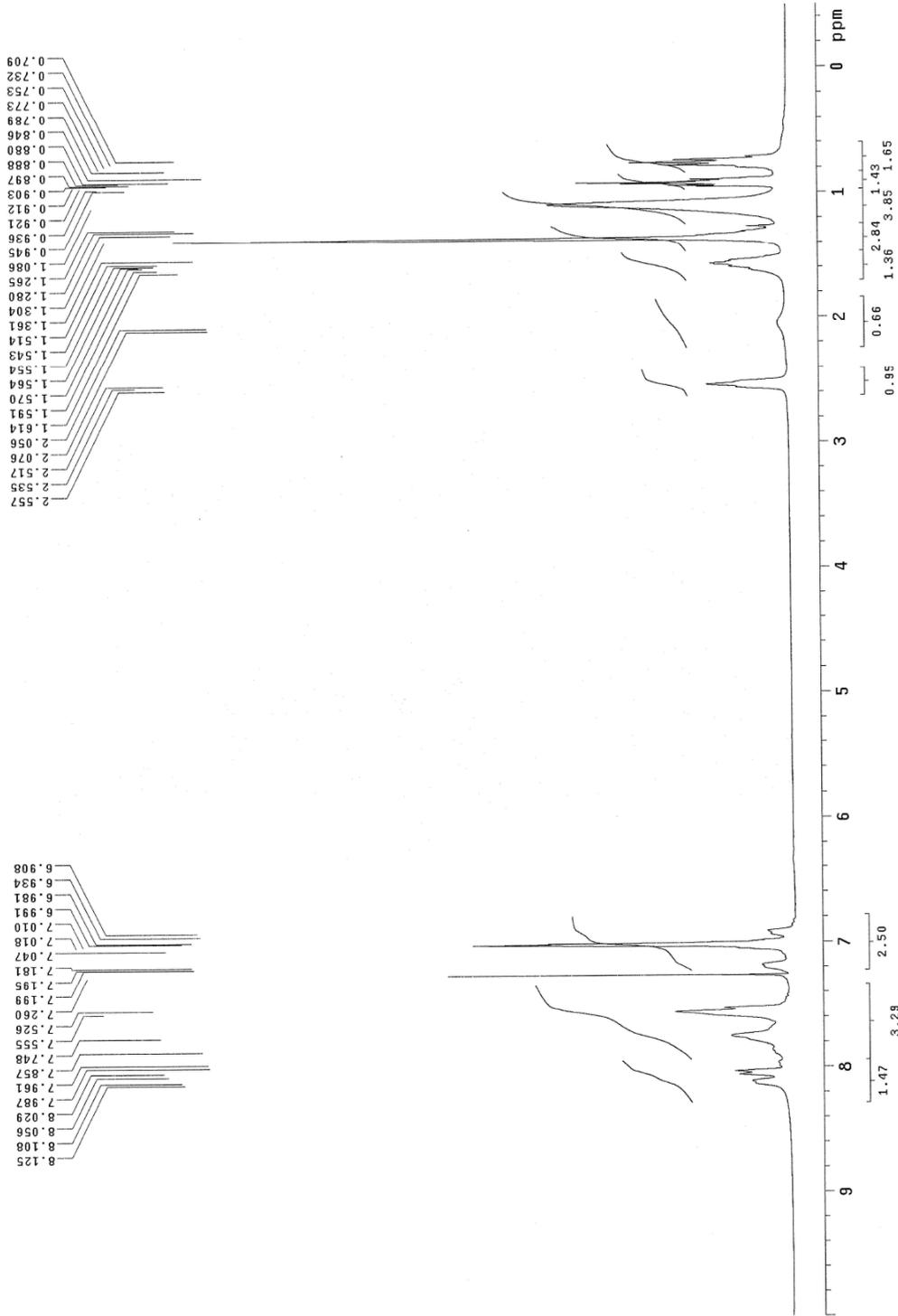
附圖 26. 高分子 TOF-taOs100 的 ¹H-NMR 光譜圖



附圖 27. 高分子 TOF-taOs100 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

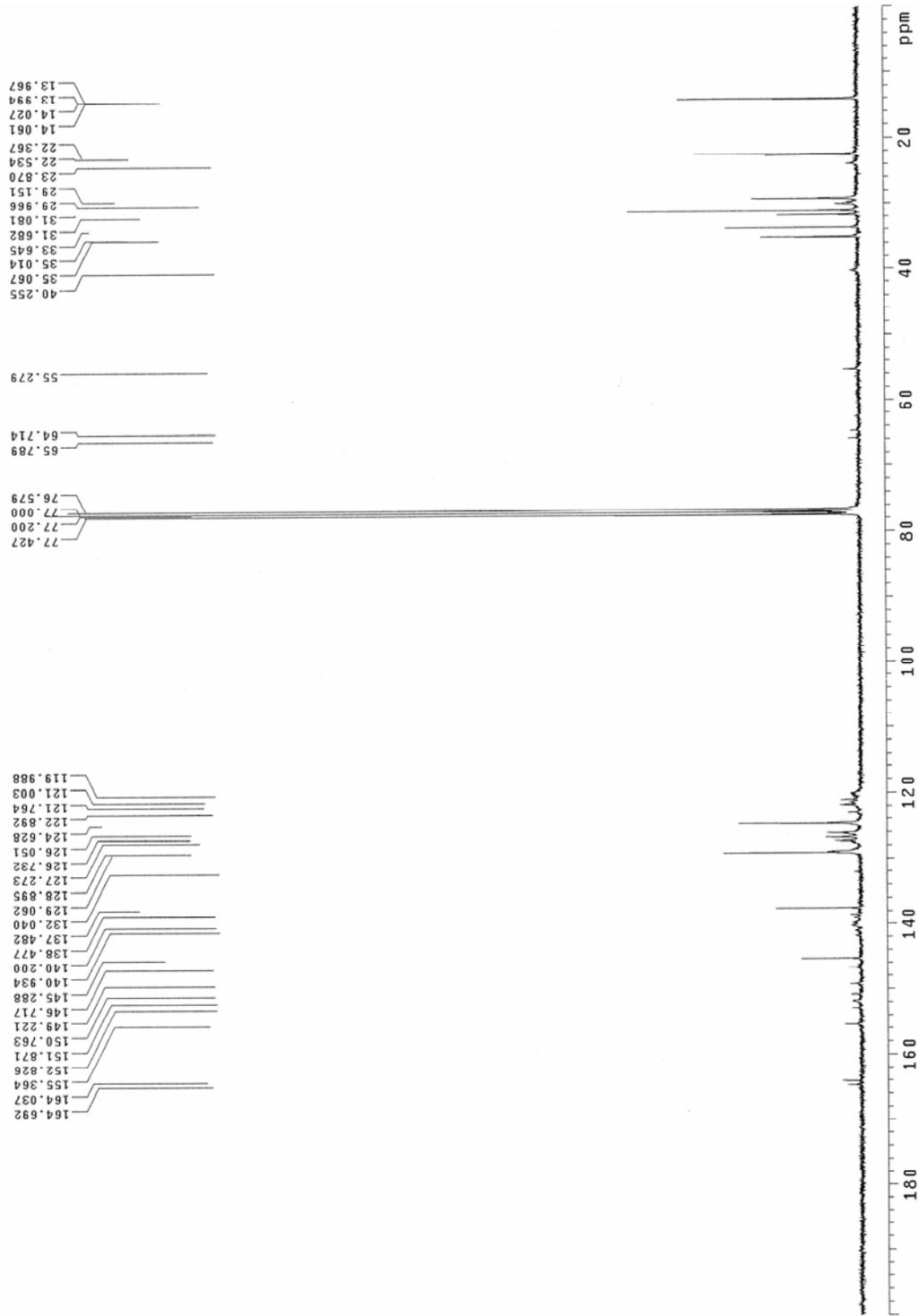
TOF-ta0s150

Pulse Sequence: s2pul



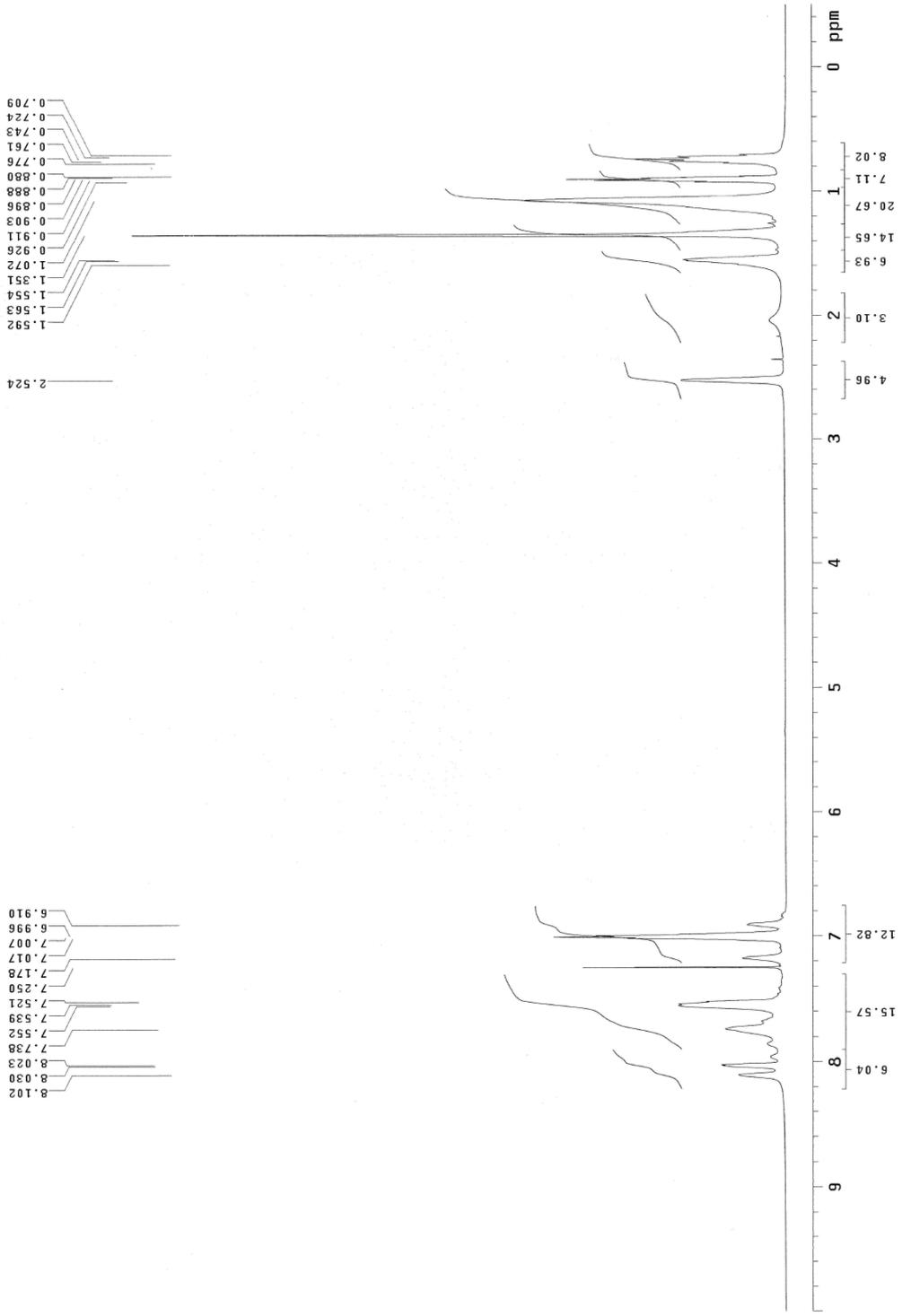
附圖 28. 高分子 TOF-taOs150 的 ¹H-NMR 光譜圖

TOF-ta0s150
Pulse Sequence: s2pu1

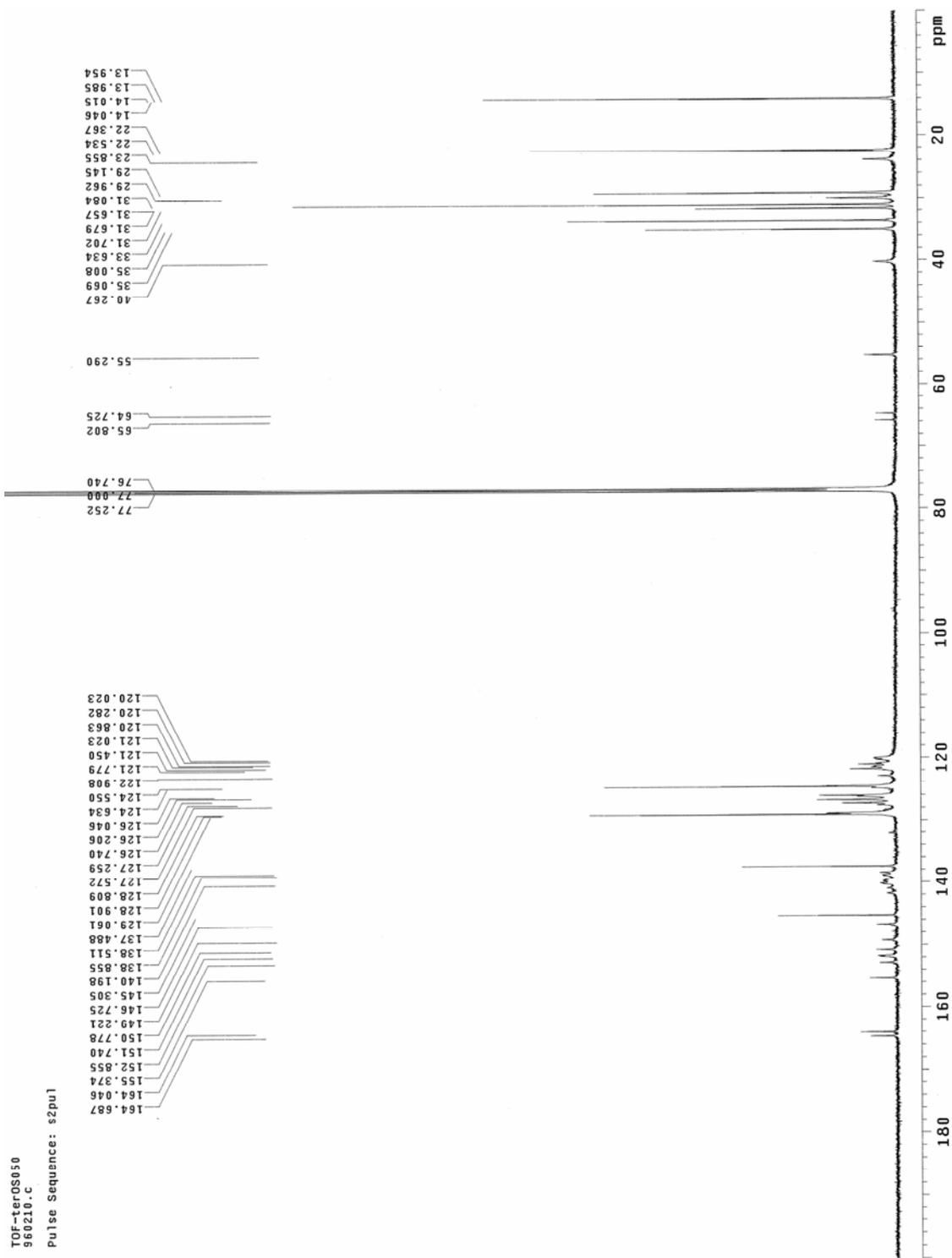


附圖 29. 高分子 TOF-taOs150 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

TOF-terOs050
960210.h
Pulse Sequence: szpu1



附圖 30. 高分子 TOF-terOs050 的 ¹H-NMR 光譜圖

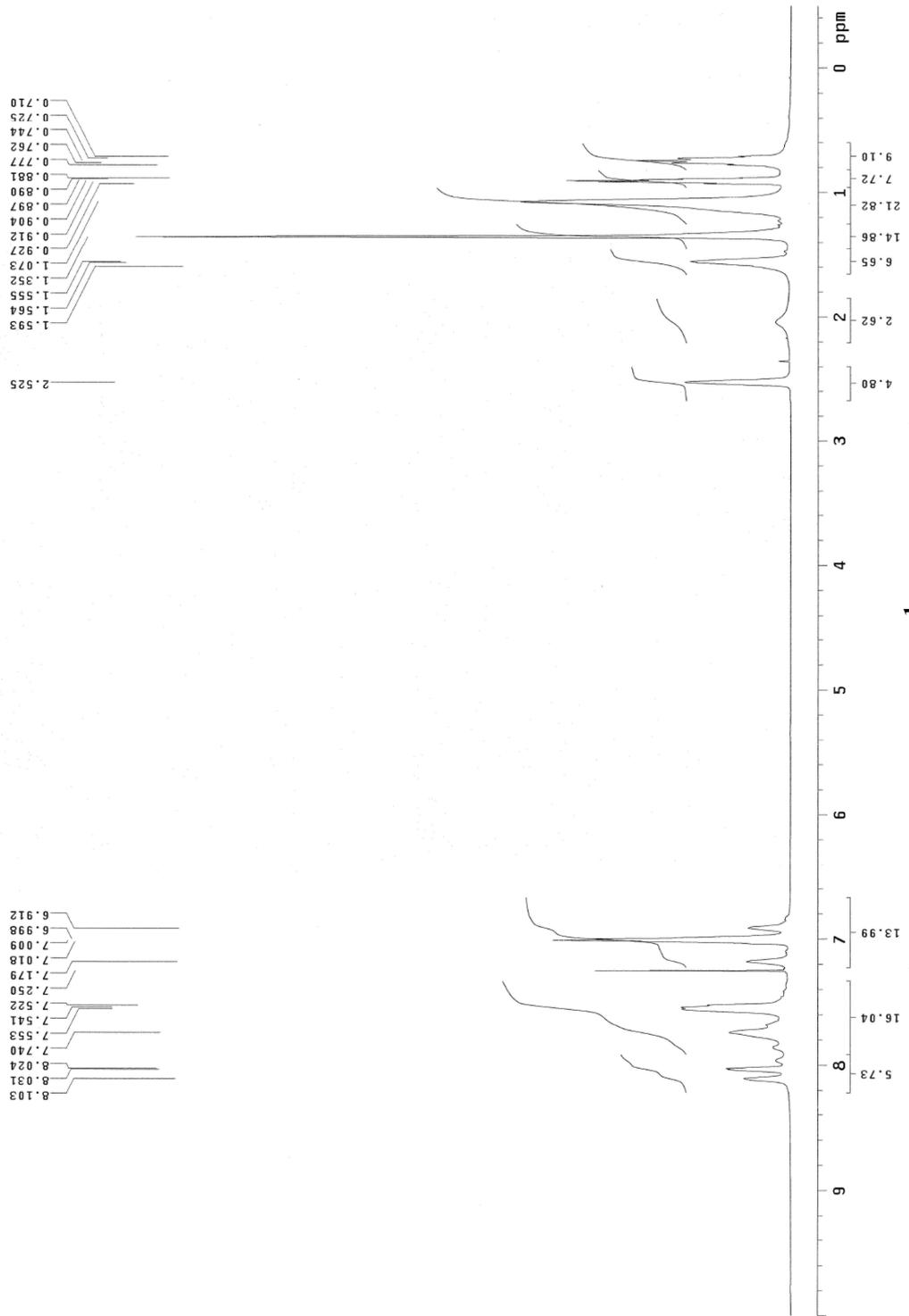


附圖 31. 高分子 TOF-terOs050 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

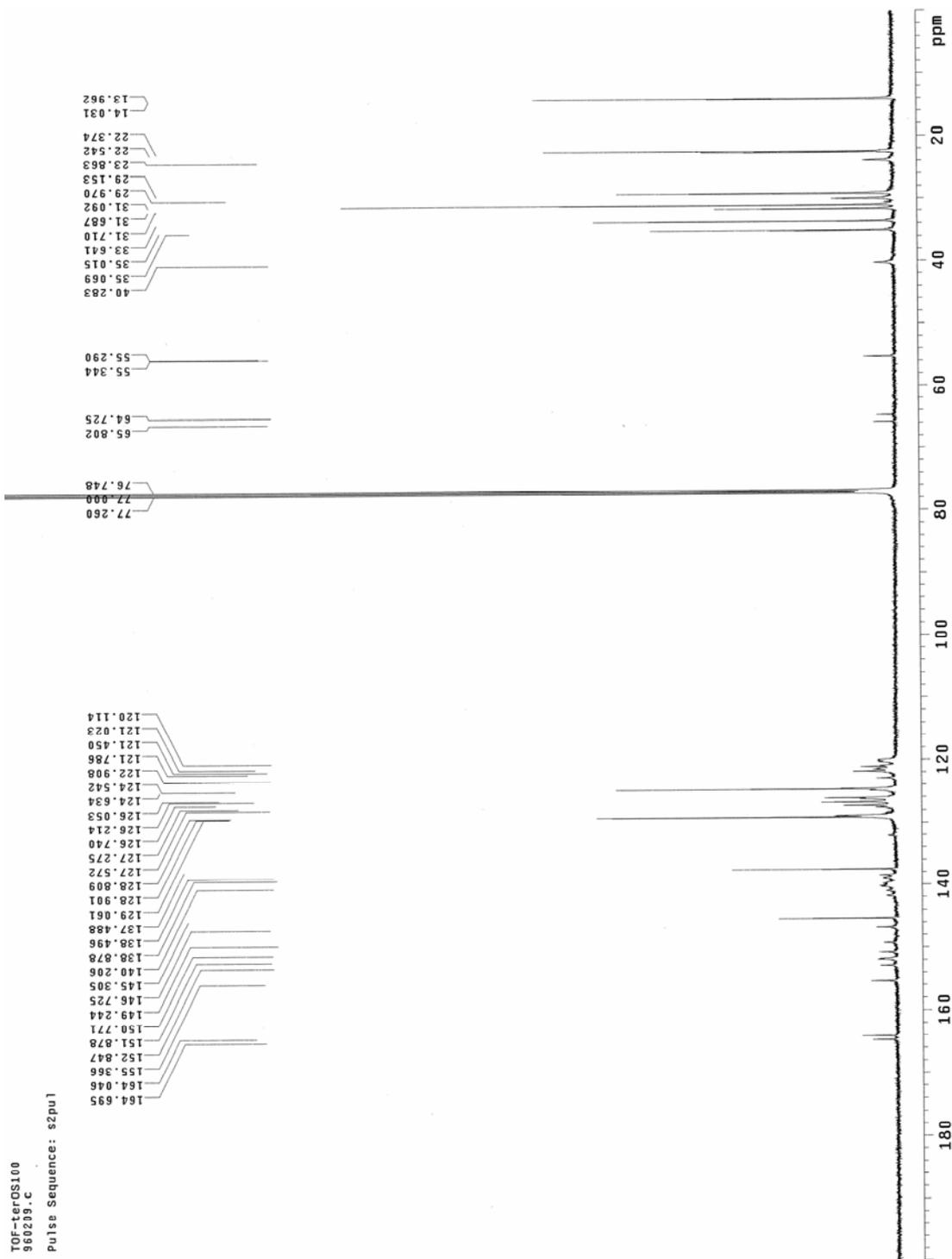
TOF-terOS100

960209.h

Pulse Sequence: s2pu1



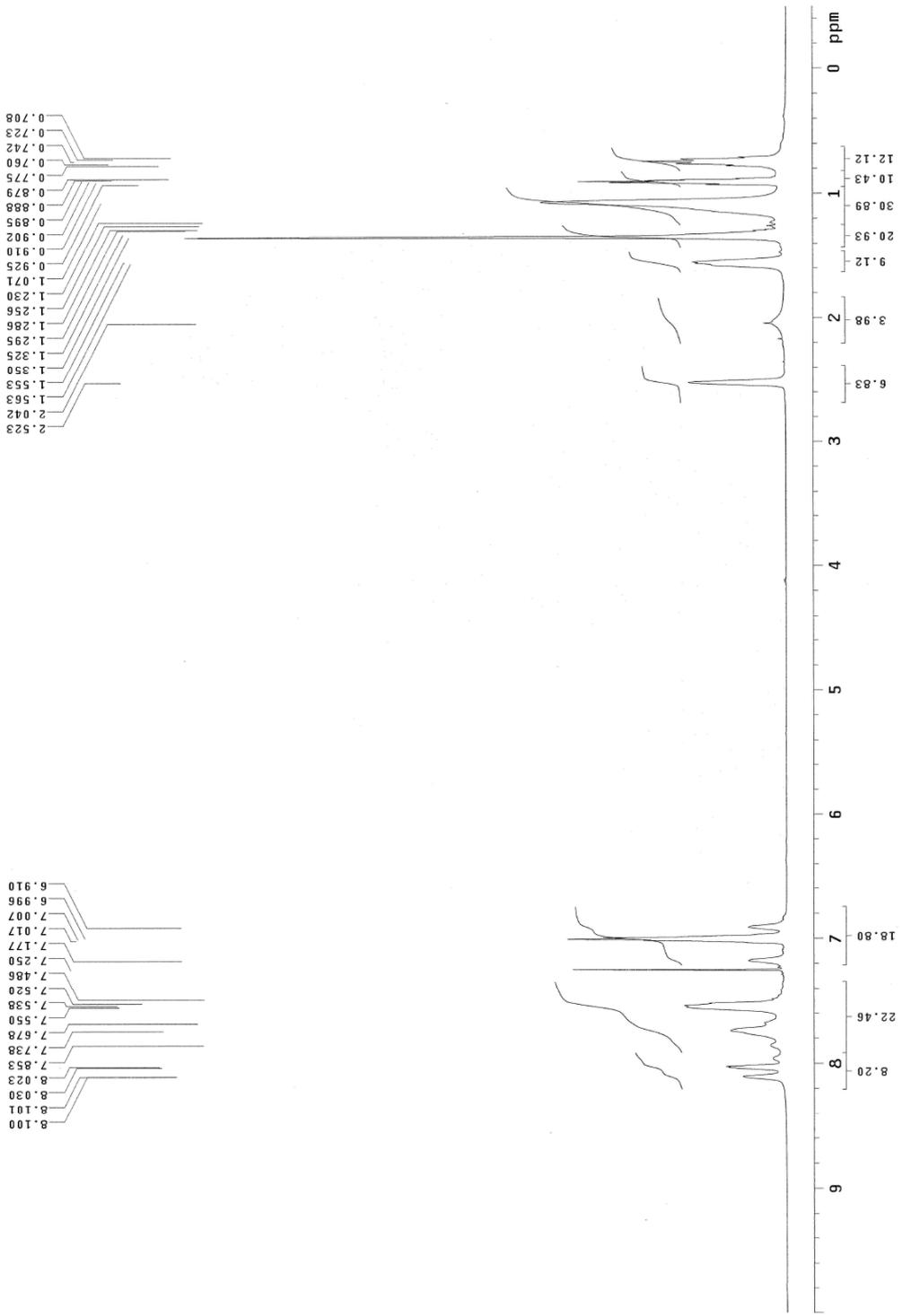
附圖 32. 高分子 TOF-terOS100 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



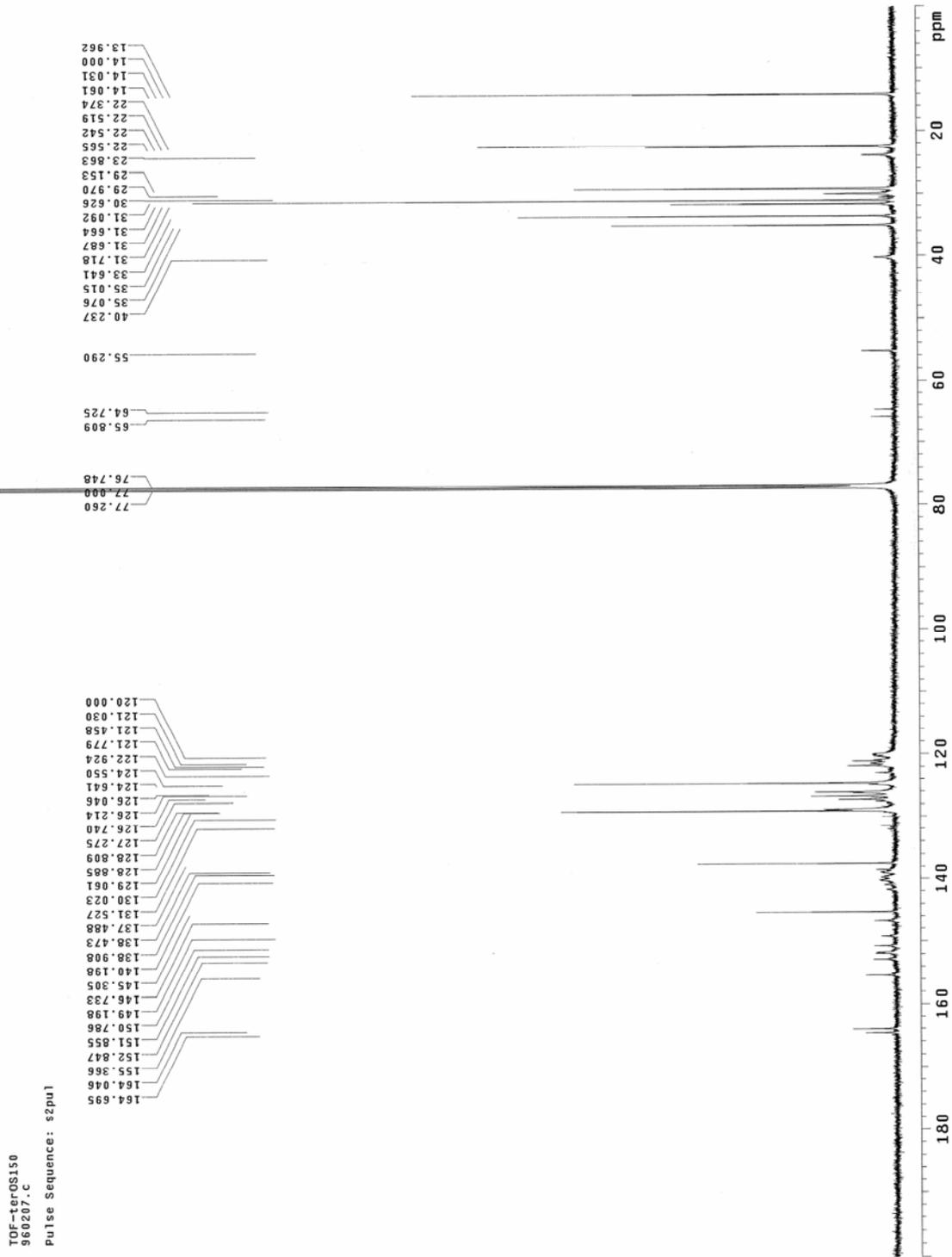
附圖 33. 高分子 TOF-terOs100 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

TOF-terOs150
960207.h

Pulse Sequence: szpu1

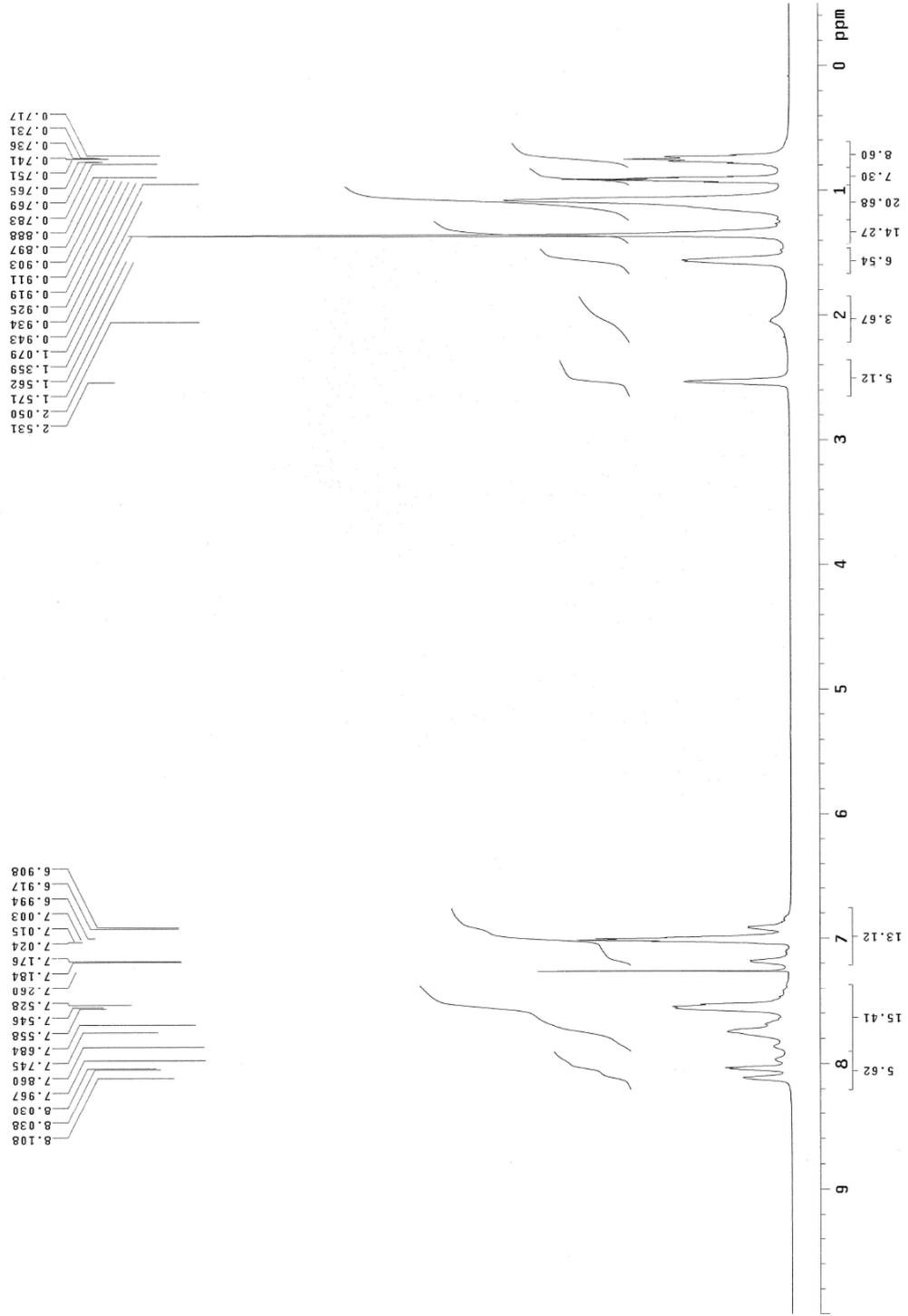


附圖 34. 高分子 TOF-terOs150 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

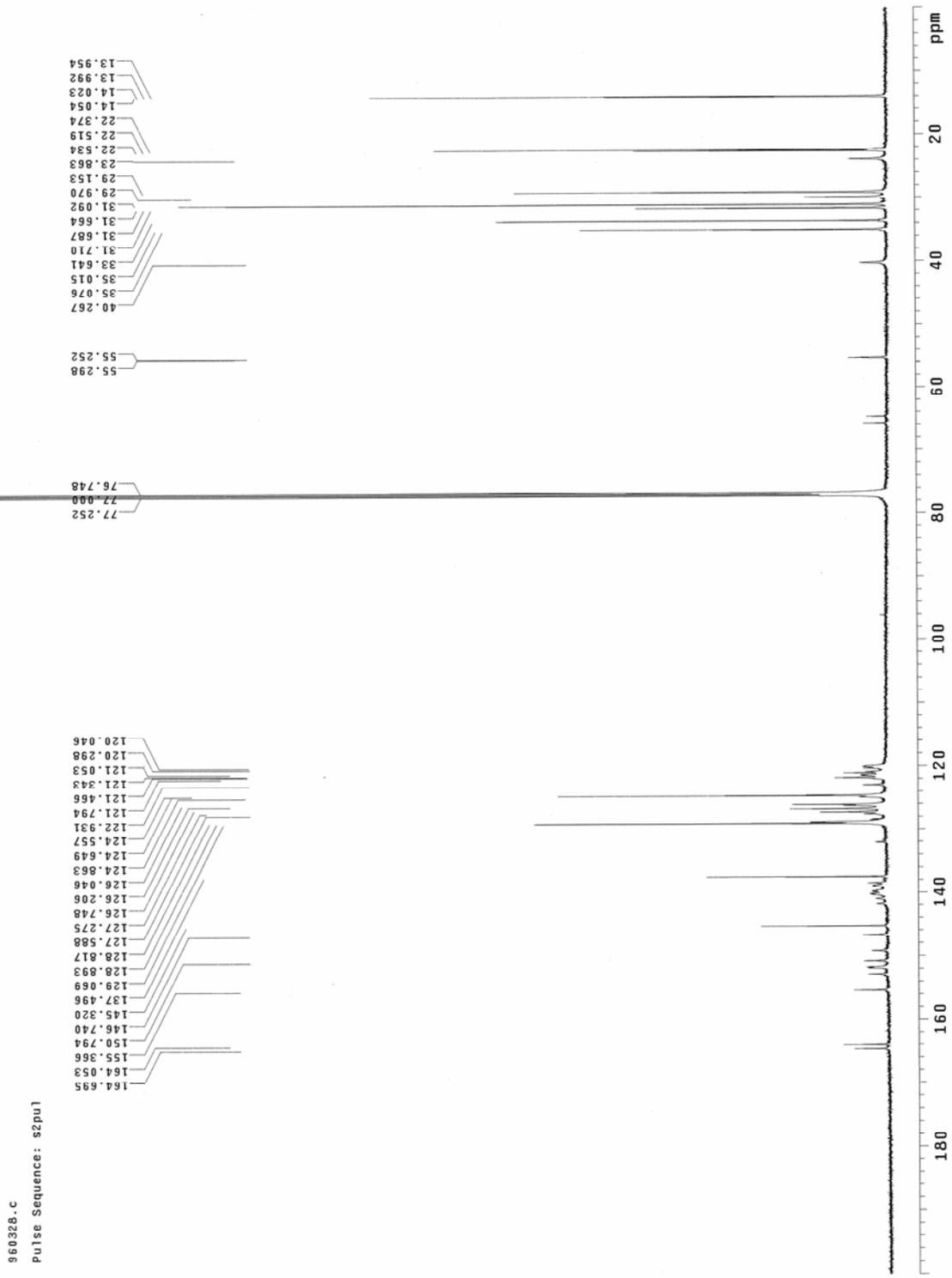


附圖 35. 高分子 TOF-terOs150 的 ^{13}C -NMR 光譜圖

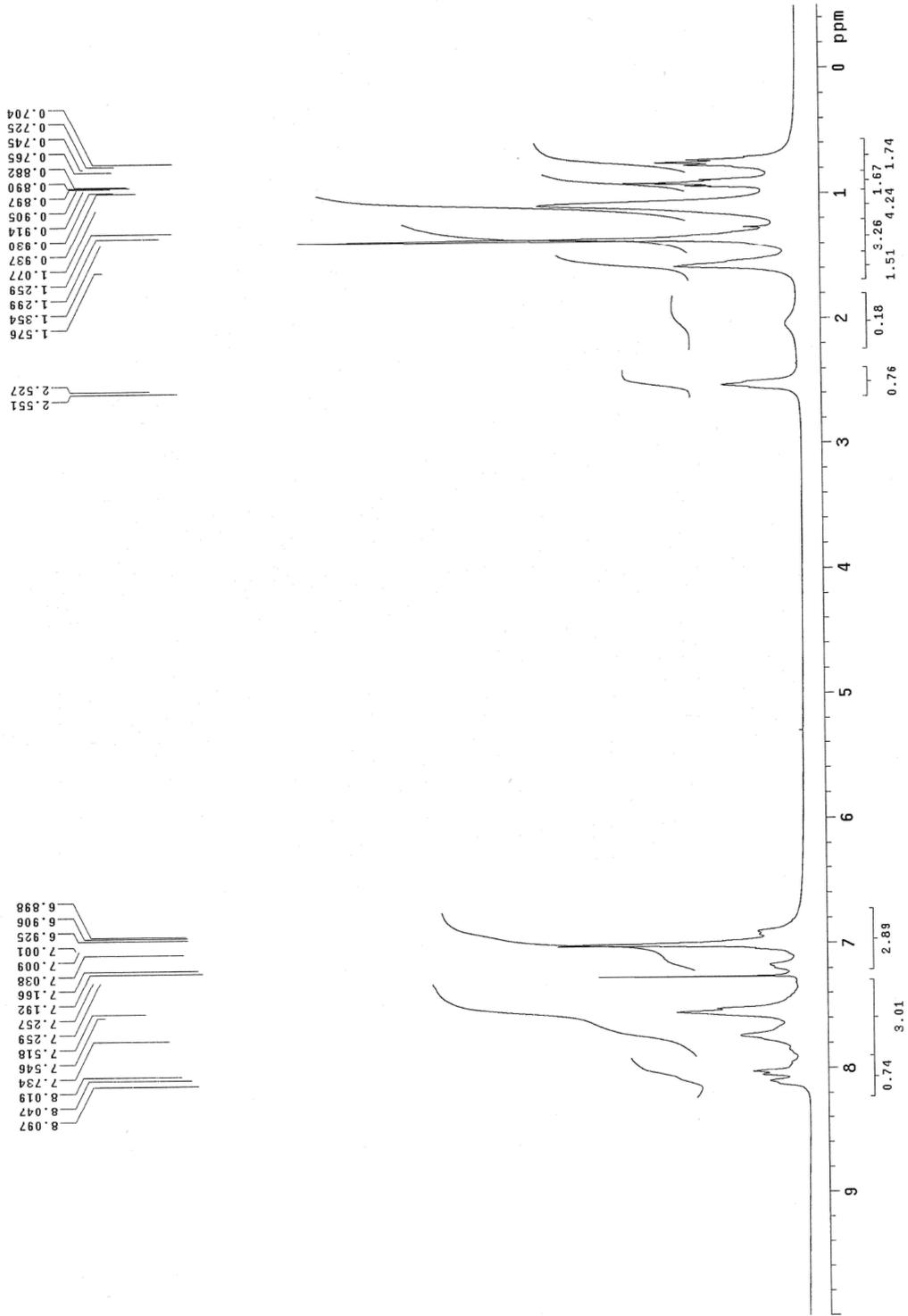
W02
960328.h
Pulse Sequence: s2pu1



附圖 36. 高分子 TOF-BT01-terOs02 的 ¹H-NMR 光譜圖

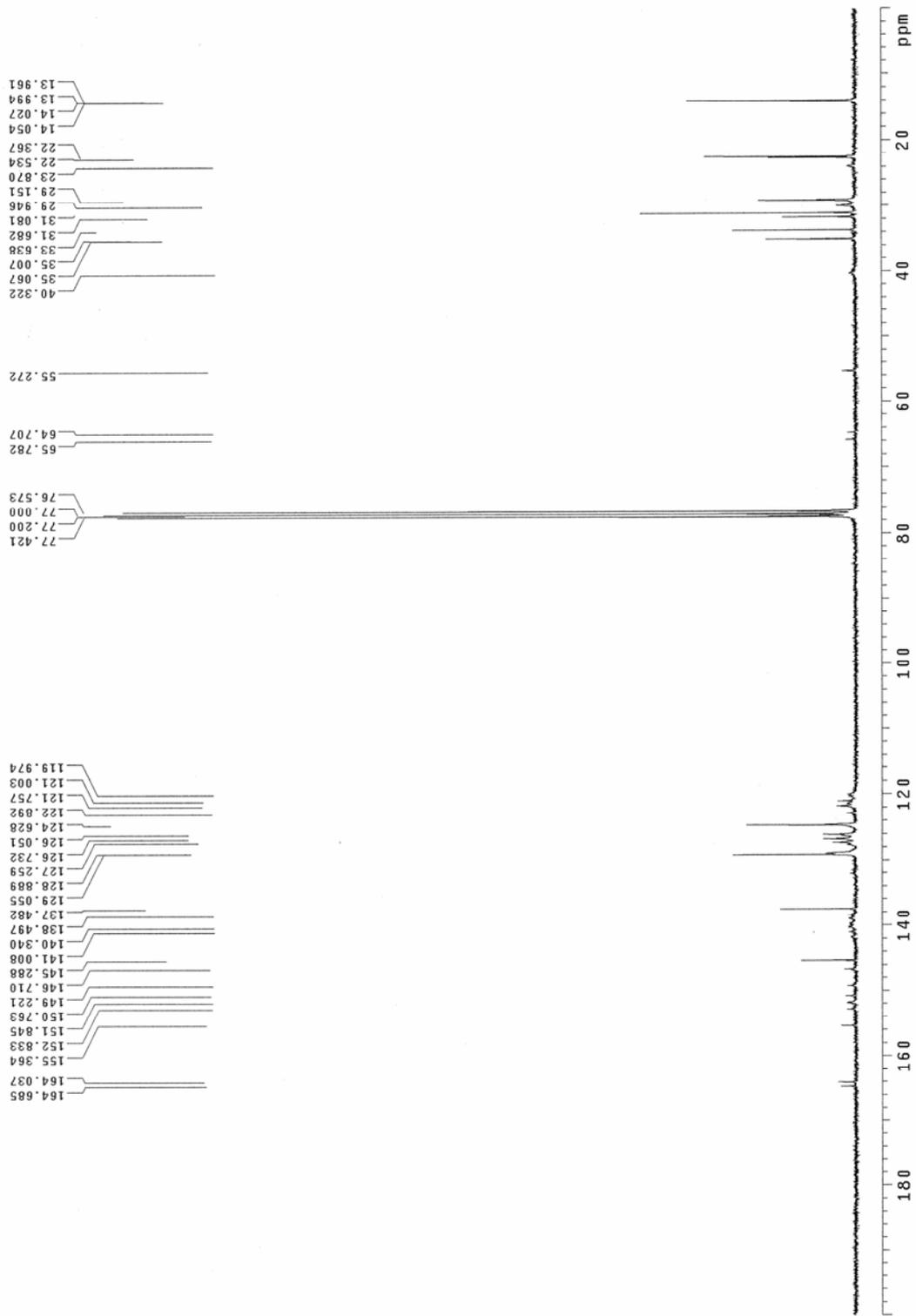


附圖 37. 高分子 TOF-BT01-terOs02 的 ¹³C-NMR 光譜



附圖 38. 高分子 TOF-BT02-terOs04 的 ¹H-NMR 光譜圖

Pulse Sequence: s2pu1



附圖 39. 高分子 TOF-BT02-terOs04 的 ^{13}C -NMR 光譜