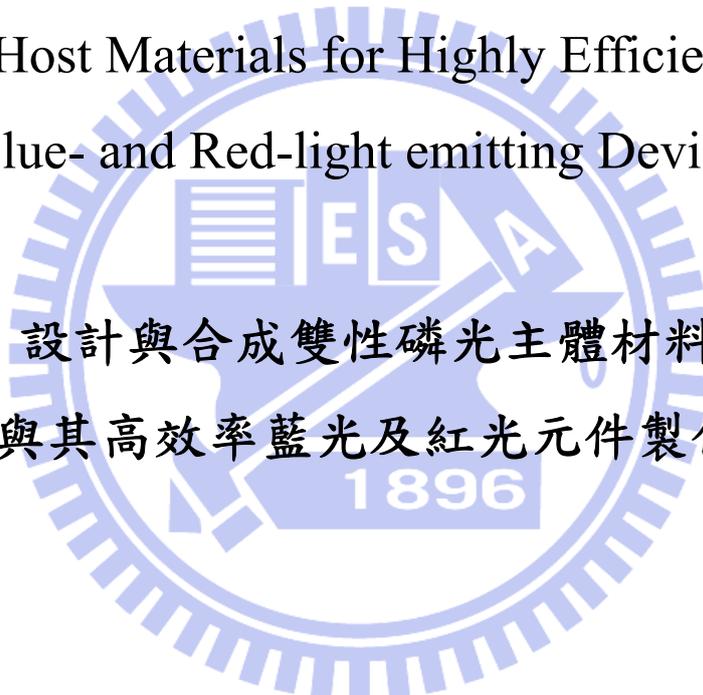


國立交通大學
應用化學研究所
博士論文

Design and Synthesis of Bipolar Phosphorescent
Host Materials for Highly Efficient
Blue- and Red-light emitting Devices

The logo of Tsinghua University is a circular seal with a gear-like outer edge. Inside the seal, there is a stylized building and the letters 'ES' and 'A'. Below the seal, the year '1896' is written.

設計與合成雙性磷光主體材料
與其高效率藍光及紅光元件製作

研究生:許芳銘

指導教授:許慶豐 博士

中華民國九十八年十月

中文摘要

本論文提出了一個新的設計雙性磷光主體材料的架構：分別在芴環 9-與 2,7-位置連接上大而剛硬的電子予體(p 型)與受體(n 型)基團。這樣的分子設計能同時達到材料作為磷光主體的三項要求：首先，利用芴環 sp^3 混成的 9 號碳原子完全隔絕予體與受體之間的 π -電子雲共軛來獲得高的三重態能隙；再者，因為引入巨大且剛硬的基團破壞芴環的平面結構，使得分子具有好的熱穩定性與成膜性；第三，在同一個分子中具有利於電洞與電子注入與傳遞的 p 型與 n 型基團，以降低元件的操作電壓並維持電荷在發光層中的平衡。

在此架構下，我們在本論文中引入不同的電子予體與受體基團，設計並合成出三種不同主體，並在藍色 bis[(4,6-difluorophenyl)pyridinato- $N,C^{2'}$]picolate iridium(III) (FIrpic) 與紅色 tris(1-phenylisoquinolinolato- C^2,N) iridium(III) [Ir(piq)₃] 客體的搭配下，製作成高效率的磷光電激發光元件。

在A與B部分中，我們使用同一種電子受體，二苯磷氧基團，分別搭配9-苯基咪唑與三苯胺兩種不同的電子予體，設計並合成出兩種不同的主體材料，

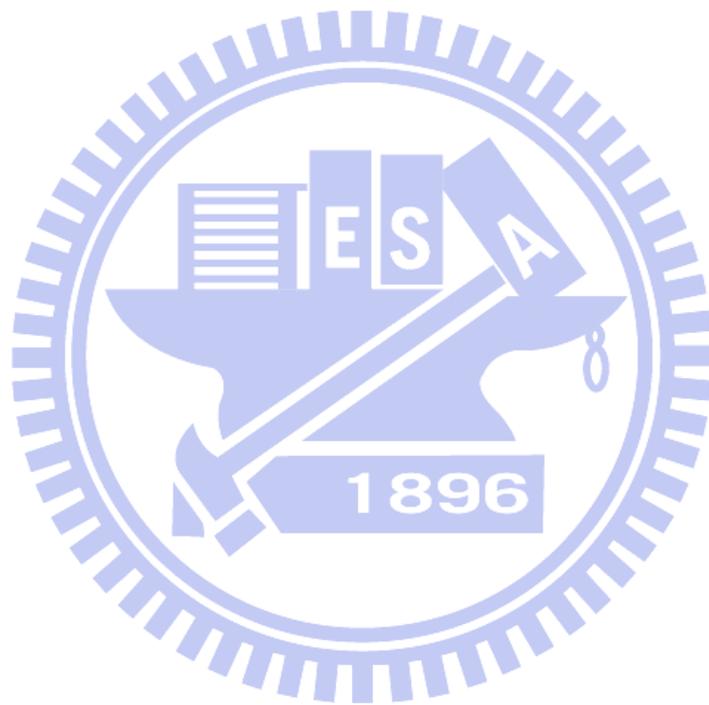
2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-(9-phenylcarbazol-3-yl)-9-phenylfluorene

(PCF)與2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)-9-phenylfluorene (POAPF)，分別摻以市售常用的藍色磷光客體FIrpic來製作元件，皆可達到不錯的效率表現。其中以B部分的POAPF分子在7 wt%的FIrpic摻混下，其元件的表現最為突出，最大外部量子效率(EQE)有20.6%，最大能量效率(PE)與發光效率(LE)亦有36.7 lm W⁻¹與35.4 cd A⁻¹(PCF摻混28 wt%FIrpic的元件效率分別為14.8%、26.2 lm W⁻¹與30.8 cd A⁻¹)。

在C部分中，我們計畫將B部分POAPF分子的二苯磷氧置換成另一種具有更強拉電子能力的電子受體——苯磺，期望能進一步降低與電子傳輸層的能障以降低元件的操作電壓。經由一個不同於POAPF的合成途徑就可以獲得目標分子2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-(4-*N,N*-diphenylamino)phenyl-9-phenylfluorene (SAF)。在7 wt% Ir(piq)₃的摻混下，以SAF為主體的紅色磷光元件，其最大EQE有15.8%，而PE與LE有22.0 lm W⁻¹與19.6 cd A⁻¹的水平。

在D部分中，我們使用B部分雙性POAPF分子，透過一連串元件簡化的過程，最後得到單層元件結構，並使元件的最大EQE(20.3%)保持與B部分多層元件一樣。甚至是，因為單層元件的寬廣發光層而使元件在亮度1000 cd m⁻²仍保持有20.2%的EQE；相對之下，多

層元件因為發光層較狹窄，在相同的亮度下，EQE 只剩下 18.8%。



Abstract

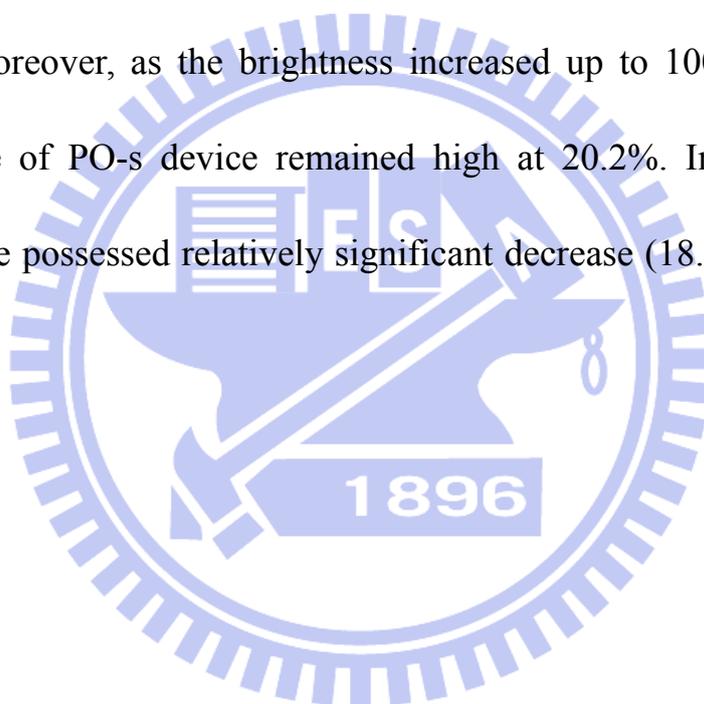
In this thesis, we have explored a new strategy for designing a bipolar phosphorescent host: by introducing bulky electron-donating (p-type) and -withdrawing (n-type) groups into the 9- and 2,7-positions of fluorene, respectively. Through employing this strategy, three accomplished molecules with various p- and n-type groups exhibited three important features for being a phosphorescent host: (1) a high value of triplet energy gap, because of the complete isolation of π -electron of p- and n-type groups provided by the non-conjugated linkage; (2) the capability of forming a stable amorphous thin film as a result of the molecule's bulky nonplanar structure; (3) bipolarity, resulting from the coexistence of p- and n-type groups. This feature not only provided suitable frontier orbital energies for facile hole and electron injection but also improved the balance of charge fluxes in the emissive layer of the devices. As a result, the corresponding devices doping with commercial blue bis[(4,6-difluorophenyl)pyridinato- $N, C^{2'}$]picolate iridium(III) (FIrpic) (in part A and part B) or red tris(1-phenylisoquinolinolato- $C^{2'}$, N) iridium(III) [Ir(piq)₃] (in part C) emitters showed impressive efficiencies.

In part A and part B of this thesis, we presented the synthesis and characterization of two hosts, 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-(9-phenylcarbazol-3-yl)-9-phenylfluorene (**PCF**) and 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)-9-phenylfluorene (**POAPF**). They were composed of the same n-type diphenylphosphoryl-substituted fluorene and two different p-type groups (9-phenylcarbazole for **PCF** and triphenylamine for **POAPF**). The **PCF**-based device doped with 28 wt% FIrpic showed maximum electroluminescent (EL) efficiencies of 14.8%, 26.2 lm W⁻¹ and 30.8 cd A⁻¹. Besides, the **POAPF**-based device doped with 7 wt% FIrpic exhibited superior EL efficiencies of 20.6%, 36.7 lm W⁻¹ and 35.4 cd A⁻¹.

In part C, the target molecule 2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-(4-*N,N*-diphenylamino)phenyl-9-phenylfluorene (**SAF**) was designed with two stronger electron-withdrawing phenylsulfonyl groups attached to the fluorene ring. Consequently, **SAF** exhibited a lower lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level (-2.40 eV) relative to that of **POAPF**, which further facilitated electron injection from the electron-transporting layer. The **SAF**-based device doped with 7 wt% red phosphorescent dye Ir(piq)₃ showed the maximum

EL efficiencies of 15.8%, 22.0 lm W⁻¹ and 19.6 cd A⁻¹.

In part D, through a step-by-step simplifying procedure, the **POAPF**-based device (PO-m) with multi-layered configuration presented in part B was simplified into the device (PO-s) with single-layered architecture. The single-layered device exhibited the comparable maximum external quantum efficiency (20.3%) as the multi-layered one (20.6%). Moreover, as the brightness increased up to 1000 cd m⁻², the performance of PO-s device remained high at 20.2%. In contrast, the PO-m device possessed relatively significant decrease (18.8% at 1000 cd m⁻²).

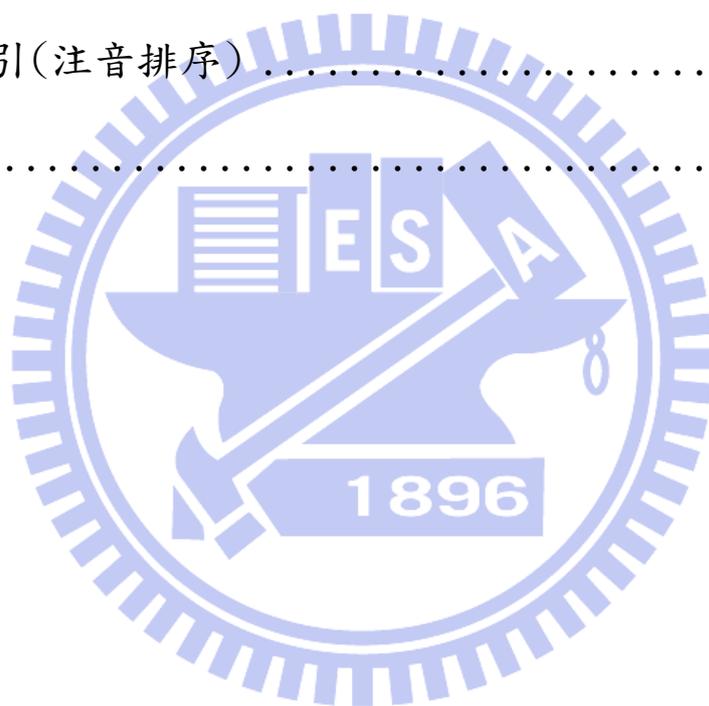


目錄

中文摘要	i
Abstract.....	iv
目錄	vii
圖表目錄	x
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 影響 OLED 發光效率的因子	4
1-3 電激磷光元件的發光效率	8
1-4 主客體的發光機制	10
1-5 磷光主體材料	15
1-6 研究動機	24
第二章 實驗部分	31
2-1 藥品	31
2-2 使用儀器	33
2-3 合成步驟	36
2-3-A 部分	36

2-3-B 部分	39
2-3-C 部分	43
第三章 結果與討論	47
3-1 A 部分	47
3-1-1 合成部分	47
3-1-2 熱性質	47
3-1-3 光學性質	48
3-1-4 電化學性質	52
3-1-5 元件的電激發光性質	54
3-2 B 部分	62
3-2-1 合成部分	62
3-2-2 熱性質	63
3-2-3 光學性質	64
3-2-4 電化學性質	71
3-2-5 元件電激發光性質	74
3-3 C 部分	83
3-3-1 合成部分	83
3-3-2 熱性質	84

3-3-3 光學性質	86
3-3-4 電化學性質	88
3-3-5 元件電激發光性質	90
3-4 D 部分	98
第四章 結論	107
參考文獻	110
中英文索引(注音排序)	120
附錄	124



圖表目錄

圖 1-1-1. OLED 放光機制.....	2
圖 1-1-2. OLED 元件的結構(圖片下載自 http://www.cmel.com.tw/004.asp 網站).....	2
圖 1-1-3. SONY 公司在 2007 年推出的商品化 OLED 電視 XEL-1(圖 片下載自 SONY 網站).....	3
圖 1-2-1. 電子與電洞再結合後至元件向外發光的過程圖.....	4
圖 1-2-2. 光激子緩解的途徑.....	6
圖 1-2-3. 光在不同介面發生的全反射.....	7
圖 1-3-1. 三重態主客體的能量傳遞.....	9
圖 1-4-1. Förster 能量轉移機制(圖片來自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003).....	10
圖 1-4-2. DCM 摻雜在 Alq ₃ 的 Förster 能量轉移機制(圖片來自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003).....	11
圖 1-4-3. Dexter 能量轉移機制的條件與過程(圖片來自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003).....	12
圖 1-5-1. 主客體的能量回傳機制.....	16
圖 1-5-2. 不同類型的主體材料放光區域.....	17

圖 1-5-3. 電洞傳輸與電子傳輸型主體材料.....	18
表 1-5-1. 各種基團的三重態能隙.....	18
圖 1-6-1. 分子結構設計圖.....	24
圖 3-1-2-1. PCF 的 DSC 與 TGA 圖譜.....	48
圖 3-1-3-1. (a) PCF 分子在不同溶劑下的吸收與放射光譜(b) PCF 分子在固態 2-甲基四氫呋喃的低溫磷光光譜。內插圖為 PCF 分子在薄膜狀態下光致放光與不同 Firpic 摻混濃度下元件的電致放光圖譜.....	51
圖 3-1-3-2. 光致電子轉移機制。位在中央的圓圈代表溶質粒子；周圍的圓圈代表溶劑粒子；圓圈中的線條代表分子極性，並以虛線到粗實線表示溶質粒子極性的增加。.....	51
圖 3-1-3-3. PCF 在不同溶劑下最大放光波數對溶劑極性因子(Δf)的作圖。 $\Delta f = [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$ ， ϵ 與 n 分別為溶劑的介電常數與折射率.....	52
圖 3-1-4-1. PCF 與 CF 的氧化電位圖譜.....	54
表 3-1-4-1. PCF 和 CF 的物理性質.....	54
圖 3-1-5-1. PCF 與 CF 的元件結構與材料的相對能階圖.....	55
圖 3-1-5-2. PCF 與 CF 元件的電流密度、亮度對操作電壓作圖.....	56

圖 3-1-5-3. PCF 與 CF 電洞單獨與電子單獨傳遞元件的電流密度對電壓作圖.....	57
圖 3-1-5-4. 摻混不同濃度 Flrpic 的 PCF 元件之電流密度、亮度對操作電壓的作圖.....	58
圖 3-1-5-5. 摻混不同濃度 Flrpic 的 PCF 元件之外部量子效率、能量效率對電流密度的作圖.....	59
表 3-1-5-1. PCF 與 CF 元件的效率表現.....	59
圖 3-1-5-6. (a)無摻混與(b)摻混 28 wt% Flrpic 的 PCF 薄膜(30 nm，真空蒸鍍在矽晶圓基材上)AFM 測量圖.....	61
Scheme 3-2-1-1. POAPF、APF 與 PODPF 的合成途徑.....	62
圖 3-2-2-1. POAPF、APF 與 PODPF 的 DSC 圖譜.....	64
圖 3-2-3-1. POAPF、APF 與 PODPF 在不同溶劑下[環己烷(○)；苯(□)；四氫呋喃(●)；二氯甲烷(△)與乙腈(■)]的吸收與放光光譜。內插圖為其在低溫固態 2-甲基四氫呋喃的磷光光譜.....	66
表 3-2-3-1. POAPF、APF 與 PODPF 的光學性質.....	67
圖 3-2-3-3. POAPF 在不同溶劑下最大放光波數對溶劑極性(Δf)的作圖.....	68
圖 3-2-3-4. POAPF 在四氫呋喃中的緩解情形(a)在波長 400 nm；(b)	

在波長 515 nm 下觀測。打星號(*)的訊號是來自於儀器的激發波長(350 nm).....	70
圖 3-2-3-5. POAPF 與其摻混不同濃度 Flrpic 的薄膜(30 nm)放光光譜(在波長 335 nm 處激發)	71
圖 3-2-4-1. POAPF 、 APF 與 PODPF 的氧化與還原電位圖譜	72
圖 3-2-4-2. POAPF 在 HOMO 與 LUMO 的電子雲分布圖	74
圖 3-2-4-3. 在 7wt% Flrpic 摻混下,分別以 POAPF 、 APF 與 PODPF 為主體的藍色磷光元件相對能階圖	74
圖 3-2-5-1. POAPF 、 APF 與 PODPF 之(a)電子單獨與(b)電洞單獨傳遞元件的電流密度對電壓作圖。實心數據點為摻混而空心數據點為未摻混 7 wt% Flrpic 的元件	77
圖 3-2-5-2. POAPF 、 APF 、 PODPF 與 mCP 之之電流密度、亮度對操作電壓的作圖.....	78
圖 3-2-5-3. 以 POAPF 、 APF 、 PODPF 與 mCP 為主體的藍色磷光元件的效率表現(a)外部量子效率對電流密度;(b)能量效率對電流密度的作圖.....	79
表 3-2-5-1. 以 POAPF 、 APF 、 PODPF 與 mCP 為主體的藍色磷光發光元件的效率表現.....	80

圖 3-2-5-4. POAPF 元件在不同操作電壓下的電激發光光譜圖	81
圖 3-2-5-5. POAPF 雙層元件外部量子效率與能量效率對電流密度的 作圖。內插圖為其元件結構	82
表 3-2-5-2. 文獻中使用 Flrpic 為客體的元件效率	82
圖 3-3-2-1. SAF 的 DSC 與 TGA 圖譜	85
圖 3-3-2-2. 摻混 7 wt% Ir(piq) ₃ 的薄膜 AFM 圖(a)SAF 烘烤前； (b)SAF 烘烤後；(c)CBP 烘烤前；(d)CBP 烘烤後	86
圖 3-3-3-1. (a)SAF 在不同溶劑[環己烷(■), 甲苯(●), 四氫呋喃(▲)] 與薄膜狀態下(○)的吸收和放光光譜與 Ir(piq) ₃ 薄膜的吸收光譜 (△)；(b)SAF 最大放光波數與溶劑極性因子(Δf)的作圖	87
圖 3-3-3-2. SAF 在四氫呋喃下的吸收和激發(在波長 560 nm 下監測) 光譜.....	88
表 3-3-3-1. SAF 的熱與光學性質	88
圖 3-3-4-1. SAF 與 CBP 的氧化與還原電位圖譜	89
表 3-3-4-1. SAF 與 CBP 的電化學量測數據	90
圖 3-3-5-2. SAF 薄膜載子遷移速度對電場平方根的作圖	93
圖 3-3-5-3. 以 SAF 與 CBP 為主體的紅色磷光元件電流密度-電壓- 亮度的作圖.....	94

圖 3-3-5-4. 以 SAF 與 CBP 為主體的紅色磷光元件(a)外部量子效率 (b)能量效率對電流密度的作圖.....	95
表 3-3-5-1. 摻混 7wt%Ir(piq) ₃ 的 SAF 與 CBP 紅色磷光發光元件數據	95
表 3-3-5-2. 文獻中使用銦金屬螯合物為客體的紅色磷光元件效率表	96
圖 3-3-5-6. SAF 的紅色磷光元件在不同操作電壓下的電激發光光譜 圖.....	97
圖 3-4-1. POAPF 與 BPAF 的化學結構和 PO-m 元件的相對能階圖	98
圖 3-4-2. PO-d1~d4 元件的結構與相對能階圖	101
圖 3-4-3. PO-m 與 PO-d1~d4 元件的(a)電流密度-電壓；(b)亮度-電 壓；(c)EQE-電流密度的作圖.....	101
圖 3-4-4. (a) PO-x 元件的結構與相對能階圖；元件 PO-x 與 PO-s 的 (b)電流密度-電壓；(c)EQE-電流密度-亮度；(d)在 7 V 下的 EL 光譜圖，實線為 POAPF 薄膜的光致發光圖.....	104
圖 3-4-5. 元件 PO-80 在不同電壓下的 EL 光譜圖	104
表 3-4-1. 摻混 7wt%Irpic 的單層與多層磷光元件的效率表現.....	106

第一章 緒論

1-1 前言

網際網路與電視節目已經成為現代人獲取資訊的最主要管道，而顯示器就扮演著人與數位訊號溝通的橋梁。顯示技術為了滿足人類的的需求逐漸朝向輕、薄、可繞曲的特性演進，而其中有機電激發光二極體(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)便是一個備受注目的主角，主要是因為其具有：自發光、廣視角、反應時間快、高發光效率、面板厚度薄、可撓曲性及製程簡單等特性。有機電激發光顯示技術起源於 1963 年 Pope 等人¹將高壓電流外加於蒽(anthracene) 分子之單晶所產生之發光現象。到了 1987 年，Kodak 實驗室²採用蒸鍍方式，製作出含電子電洞傳遞層之有機薄膜元件，該元件具有 1% 的外部量子效率 (external quantum efficiency, EQE，亮度為 1000 cd m^{-2})，因為效率獲得大幅改善而受到重視。一般 OLED 有機電激發光的原理如圖 1-1-1 所示，當對元件施加一正向電壓時，電洞由陽極注入，電子由陰極注入，分別經過電洞傳輸層(hole transporting layer, HTL)與電子傳輸層(electron transporting layer, ETL)後在兩層的介面再結合，形成激子(exciton)，激子是一種具有高能量且不穩定的粒子，會迅速由

激發態回到基態，並將其落差能量以光的形式釋放出來，而達到發光的目的。

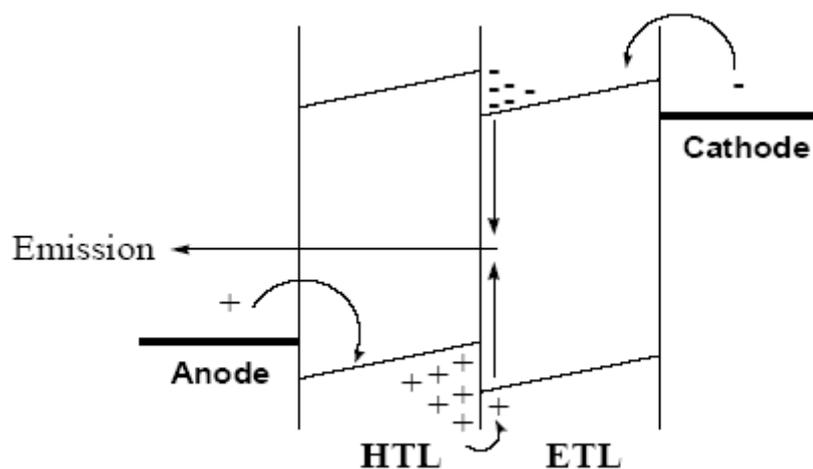


圖 1-1-1. OLED 放光機制

而隨著 OLED 多層元件結構的演進，如圖 1-1-2 所示，除了電洞傳輸層與電子傳輸層之外，再加入電子注入、電洞注入與發光層，讓各層之間各司其職，材料化學家也能針對各層的需要來設計分子，例如發展不同顏色的發光層材料，藉此調控元件的光色。

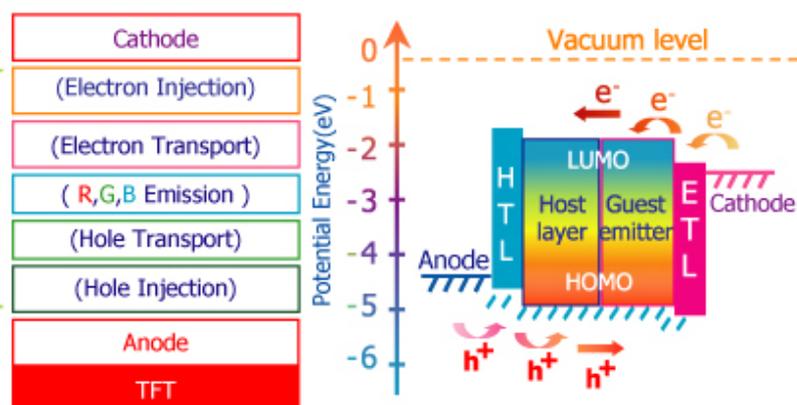


圖 1-1-2. OLED 元件的結構(圖片下載自奇晶光電網站)

自 90 年代以來，OLED 已引起包括學術界及產業界的重視，儼然已成為未來顯示器的代名詞。而近年來，由於在元件製作、封裝技術及材料的研發各方面長足的發展，使得國內外各研發機構和各大廠商陸續投入這方面的研究開發與生產。例如 SONY 公司在 2007 推出以 OLED 顯示技術做成的全彩電視機，其「輕、薄」的程度更是令人驚艷不已(圖 1-1-3)。這些商品化的產品在在證明將 OLED 顯示技術應用於可攜式電子資訊產品的可行性。



圖 1-1-3. SONY 公司在 2007 年推出的商品化 OLED 電視 XEL-1(圖片
下載自 SONY 網站)

1-2 影響 OLED 發光效率的因子

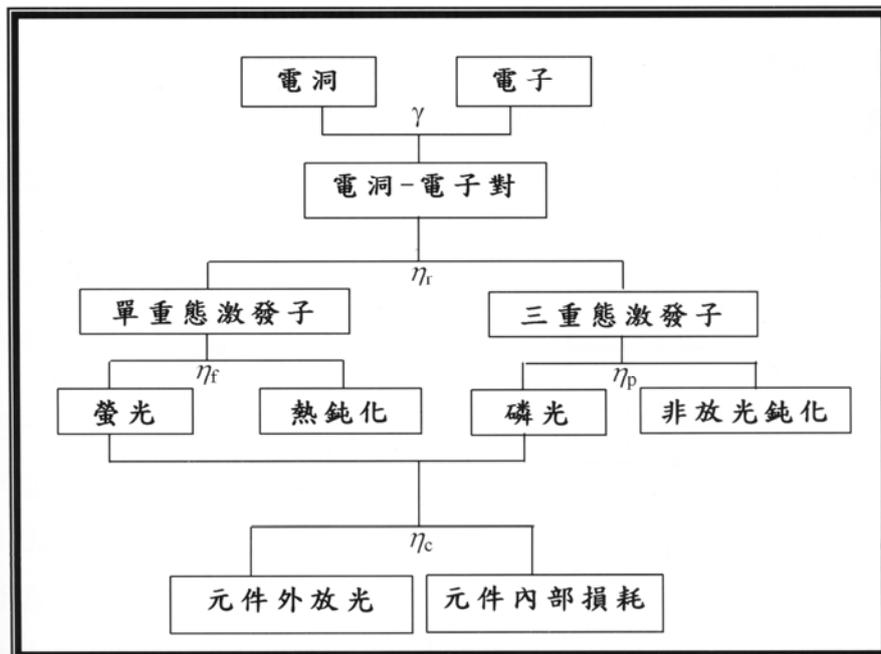


圖 1-2-1. 電子與電洞再結合後至元件向外發光的過程圖³

如上圖 1-2-1，元件的外部量子效率為圖中的各項參數的乘積，表示如下：

$$EQE = \gamma \times \eta_r \times \eta_f(\eta_p) \times \eta_c$$

其中 γ 代表電子與電洞注入的平衡因子或稱為再結合分率； η_r 代表電荷再結合後形成激發子的比率； $\eta_f(\eta_p)$ 表示激子形成後，採螢(磷)光形式回到基態的比例，也就是所謂的螢(磷)光量子效率(Quantum Yield, Φ)； η_c 代表放光後真正射出元件外部的比例，又稱為出光率。

茲就各參數敘述如下：

(一)平衡因子(γ):

當有機層中注入過多的電子或是電洞時，這些過多的電荷並沒有參與再結合，而直接於電極中和，換句話說，電子與電洞在此時是不均衡的， γ 值便會小於 1。在一般的有機材料中，電子與電洞遷移的速度相差很多，因此 OLED 元件才會演進到多層的結構，藉由調節電子或是電洞傳輸層的厚度讓電荷傳遞達平衡。但是除了電荷遷移速度與薄膜的厚度之外，如果是在主客摻雜的系統或是多層的元件結構中，電荷捕捉效應(詳述於 1-4 節中)與兩層之間的注入能障亦是影響 γ 的重要因素。

(二)激子形成的比例(η_r):

當電子與電洞再結合時，依自旋多樣性的差異，三重態激子與單重態激子會以 3:1 的比例產生，因此就單重態螢光分子而言， η_r 的理論最大值為 25%，但如果考慮三重態自我猝熄 (triplet-triplet annihilation)⁴ 而重新產生單重態激子的可能性，此值有機會提升到 40%⁵。如果是含重金屬原子的磷光螯合物，除了利用直接產生的 75% 三重態激子外，另外 25% 單重態激子的能量經由快速的系間跨越 (Intersystem crossing) 可再形成三重態激子，理論上，再結合後形成三重態的激子的比率可達 100%⁶⁻⁹。

(三) 螢(磷)光量子效率 η_f (η_p) :

一般來說，一個激發態的分子會經由如下圖 1-2-2 所示的幾種途徑回到基態，這些途徑彼此相互競爭，而放光量子效率主要是反映發光分子本身的特性，也就是說，當高能量的激子形成後，會有多少比例以光子的形式釋放能量。

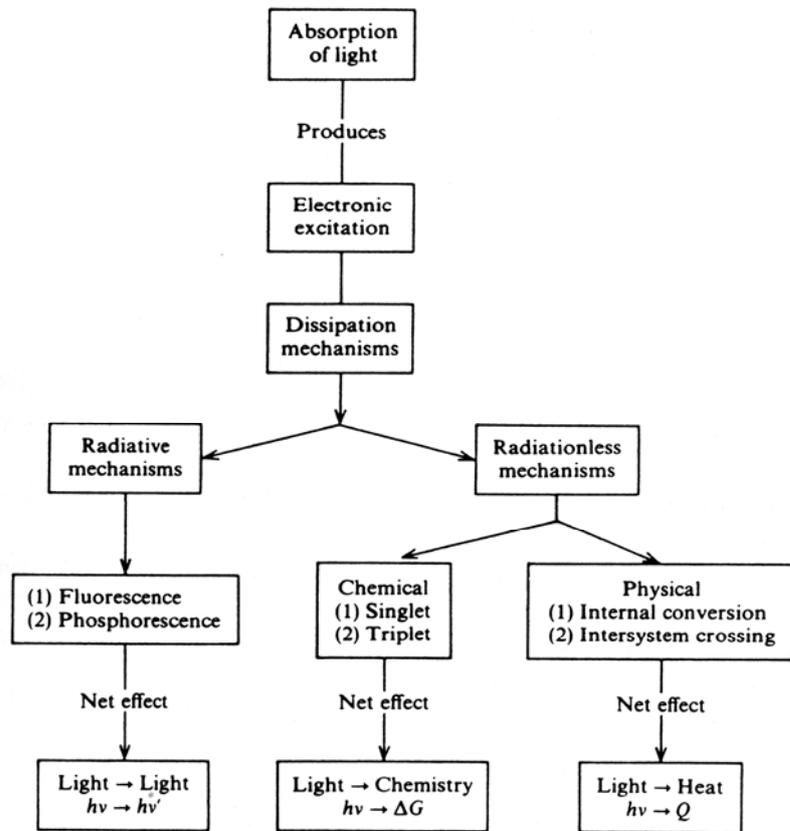


圖 1-2-2. 光激子緩解的途徑¹⁰

(四) 出光率(η_c) :

出光率意指在元件內部產生的光子能夠被外界所接受的比例。而之所以會有出光率的問題最主要是因為光自折射率大的

物質進入折射率小的物質會在介面處產生全反射，只有一部分的光會穿過此一界面(下圖 1-2-3)。Greenham 等人¹¹首先以一簡單的雙層模型計算出 OLED 元件的出光率約為 17.3%，隨後的文獻報導¹²⁻¹⁴亦指出數種改善元件出光率的方法，但這些方法已超出本論文的範疇，故不在此討論。

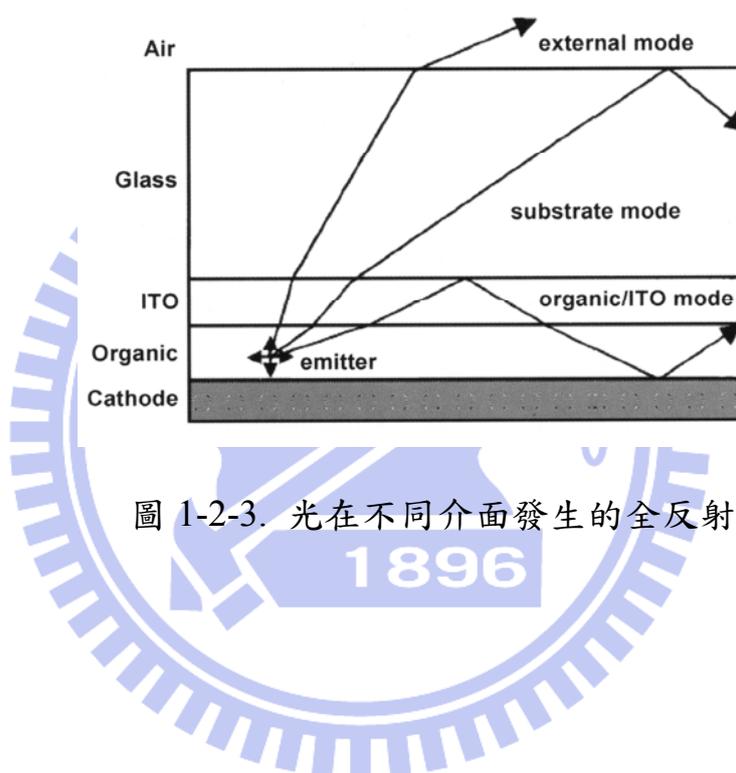


圖 1-2-3. 光在不同介面發生的全反射³

1-3 電激磷光元件的發光效率

當有機分子吸收光的輻射能或是經由電激發形成高能量的激子後，其能量主要以螢光和磷光兩種不同的能量形式釋出。螢光是激發單重態經輻射緩解返回至基態所放出的能量，磷光是激發三重態經輻射緩解返回至基態所放出的能量。由於自旋禁阻(spin-forbidden)的限制，在螢光電激發光元件中，因電子、電洞再結合而形成的激發三重態激子都以非輻射的方式(熱能)緩解，所以元件的內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)理論上最大值為 25%，這大大的限制了元件的外部發光量子效率(EQE< 5%)，因此如果能充份利用激發三重態激子(佔總數的 75%)，減少非輻射緩解的機率，發光效率將會有顯著的提升。而含重金屬原子的磷光材料除了可利用三重態激子外，透過系間跨越亦可利用 25%的單重態激子，理論上可使元件的內部量子效率提高至 100%。

整體來說，磷光電激發光充分利用了激子的能量，可以有效的提高有機電激發光元件的外部量子效率，是很有競爭力的發光材料。但是磷光有機電激發光材料仍有其不足之處。首先，在室溫下磷光材料較少，材料的選擇範圍比螢光材料小很多。再者，磷光三重態激子生命期較長且磷光染料在高電流密度下由於存在三重態自我猝熄而使發

1-4 主客體的發光機制

主、客體之間的發光機制，主要分為能量轉移與客體本身進行電荷捕捉(charge trapping)等兩種機制，而能量轉移機制又可分成與庫倫引力形式的Förster energy transfer以及電子交換形式的Dexter energy transfer兩種方式，分述如下：

(一)Förster energy transfer：

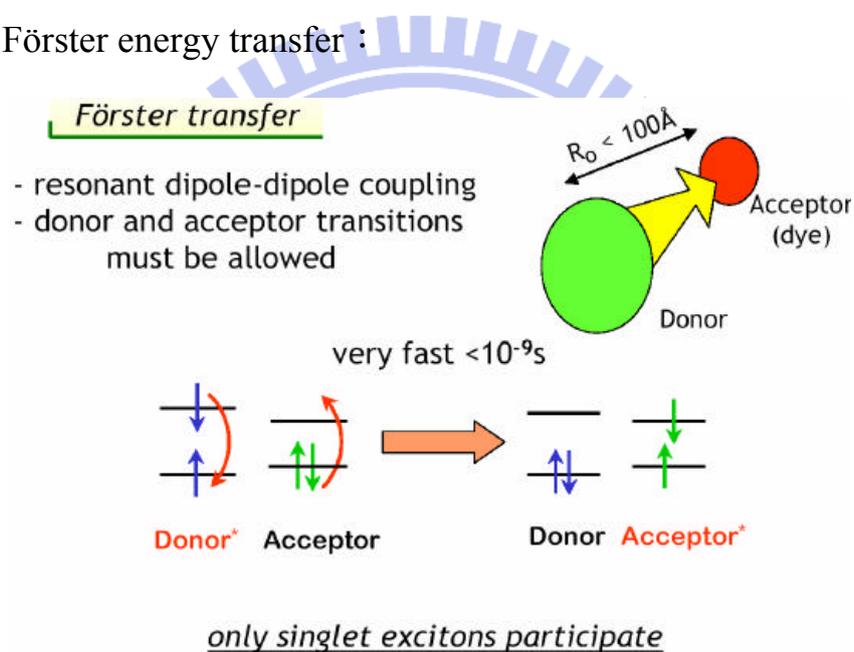


圖 1-4-1. Förster 能量轉移機制(圖片來自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003)

Förster energy transfer 是由分子間距離達50~100 Å的偶極-偶極(dipole-dipole)作用力所形成的非輻射能量轉移形式(圖1-4-1)。最先由Förster 於1948 年所提出^{19, 20}，次年更進一步定義了施體(donor)與受體(acceptor)間之距離對於能量轉移速率的影響:當距離越短表示施

體與受體間能量轉移越容易且速率越快。且能量轉移速率正比於施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜之重疊面積。因為在螢光材料的主-客發光系統中，大部分是以Förster energy transfer 方式進行能量轉移，所以主體之放射圖譜與客體之吸收圖譜間，是否有良好之重疊影響了螢光元件之發光效率。以4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) 摻雜在 aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq_3) 例子為例(圖 1-4-2)，我們可以發現DCM濃度提高時，所呈現的光色就越紅，這表示能量透過Förster能量轉移機制能更完全地轉移到DCM而放出DCM的紅光。

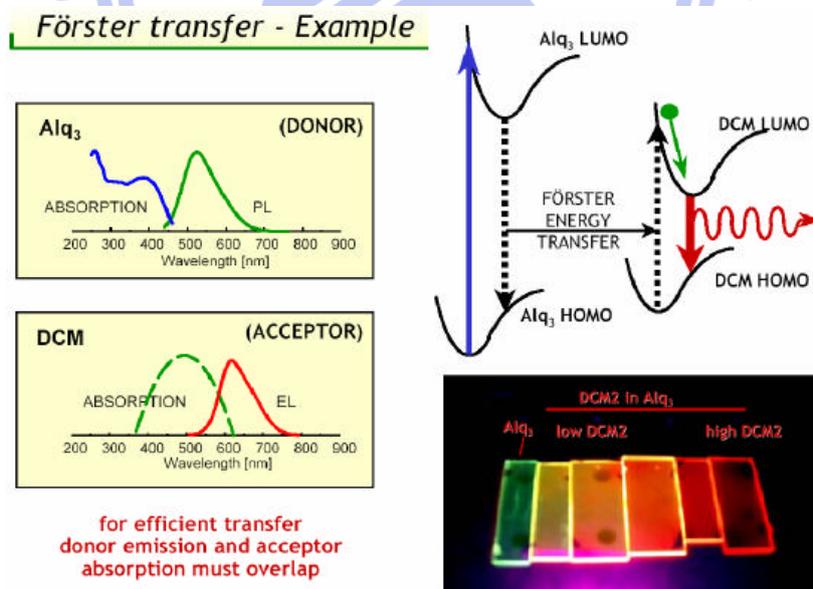


圖 1-4-2. DCM 摻雜在 Alq_3 的 Förster 能量轉移機制(圖片來自 Prof.

Forrest workshop notes at IDMC 2003)

(二) Dexter energy transfer :

Dexter energy transfer 則發生於較短距離(10~15 Å)之主客體間，是以電子交換方式來傳遞能量。此理論是由Dexter 於1953 年提出²¹，其轉移速率與受體吸收強度無關。另外，電子轉移時須遵守Wigner-Witmer 選擇定則，也就是兩者的電子自旋參數在轉移過程前後是保持固定的，因此只發生在單重態對單重態或是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，所以此程序是較緩慢的(圖1-4-3)。

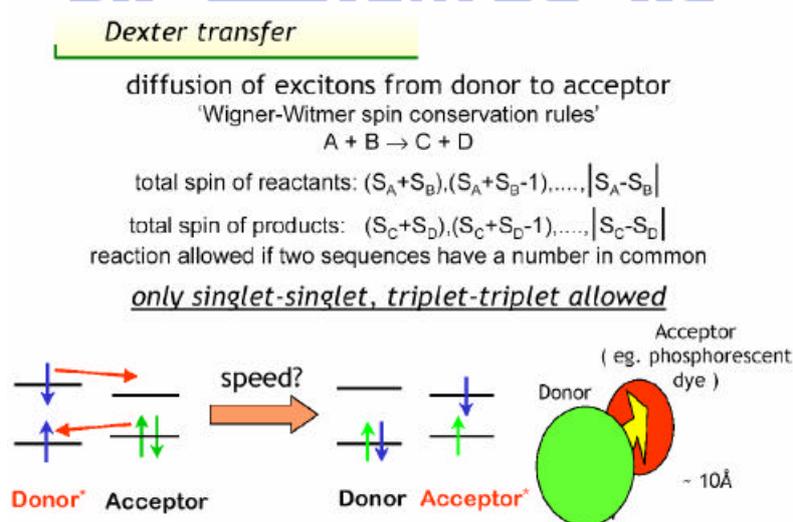


圖 1-4-3. Dexter 能量轉移機制的條件與過程(圖片來自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003)

相較於螢光客體在低摻雜濃度下，仍能以Förster機制達成有效能量轉移；以Dexter energy transfer形式為主的磷光客體，為了有效轉移

三重態激子的能量，必須在較高的摻雜濃度之下(6~10%)，才能有較好的效果。這是因為相較於 Dexter energy transfer 機制而言，Förster energy transfer 的過程十分快速，造成螢光放光所需的時間十分短暫，因此即使是在很低的摻雜濃度，主體的能量能仍可以快速地被螢光客體所吸收，使得處於高能態的螢光光激子，可以十分快速地藉由放光又回到基態，再次吸收來自主體的能量。

(三)客體自身電荷捕捉(charge trapping)：

激子的能量除了藉由主體轉移到客體的方式外，也可經由客體本身進行電荷捕捉的方式，讓電子與電洞直接在客體上再結合形成激子，進而放光。此機制發生在當客體摻雜於能隙較大之主體中，尤其當主體之能隙過大時，電子與電洞不易注入到主體，而直接注入到客體上，在客體進行再結合而放光²²⁻²⁶。通常能量轉移與電荷捕捉兩種放光機制是同時存在於同一個摻雜系統中的，只是依情況的不同，某一機制會成為主要的發光機制。例如，在紅色磷光元件系統中，通常因為紅色客體之能隙較小而主體能隙較大，造成主-客體間能量轉移效率較差，使得電荷捕捉成為元件中主要之發光機制²⁵⁻²⁷；另外，在深藍色磷光系統中，由於深藍色磷光客體材料本身具有較大之能隙，因此在一般常見之主體材料中，其客體之電荷捕捉機制不甚明顯；然

而，在搭配某些極大能隙之主體材料時，則仍會產生明顯之電荷捕捉效應^{28,29}。客體自身電荷補捉的發光機制通常可以提高電子與電洞再結合的機率，進而提升元件的 EQE，但亦因為使用大能隙且不易導電的主體或是因為電荷累積在客體上，而使得電荷不易注入，常常使元件伴隨著高操作電壓，而影響到元件的能量效率(power efficiency, PE)。此外，利用電荷捕捉機制來放光的元件，在高電流密度下因三重態自我猝熄而造成元件效率下降的現象也會較明顯。



1-5 磷光主體材料

一個好的磷光主體材料必須具備有下列四個要素：

(一)好的熱穩定性與均勻的成膜性：

對小分子磷光元件來說，其中的有機層狀結構是利用在高真空下分別蒸鍍不同的有機材料而得。因此好的熱穩定性便成為有機材料是否可用作主體材料的先決條件，以避免元件在製作過程中，因蒸鍍造成材料裂解的情況發生。另外，在元件操作的過程中，常常伴隨著熱量的產生使元件的溫度上升，如果主客體的互溶性不佳，或是主體不易形成均勻的(amorphous)薄膜而易形成結晶，會使元件發光層因溫度上升而產生相分離(phase separation)，縮短元件的壽命。

(二)高的三重態能隙(triplet energy gap, E_T)：

主體的 E_T 一定要大於客體，才能避免能量回傳的問題，如下圖 1-5-1 所示。當主體的 E_T 低於客體有機金屬染料時，能量可能由客體回傳至主體，而主體並沒有重金屬原子，不會產生重金屬原子效應，以磷光的型式來緩解回傳所獲得的能量，而是以熱的型式來放出能量，造成能量的損失，亦使元件發光效率大幅的降低。

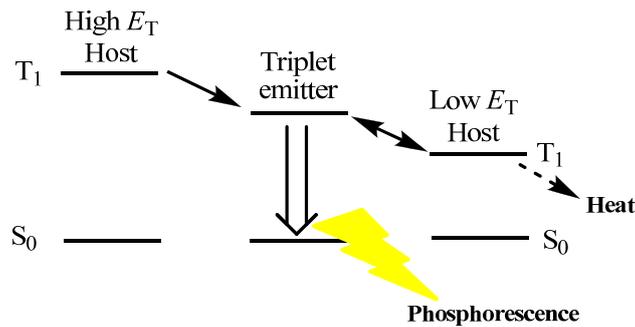


圖 1-5-1. 主客體的能量回傳機制

(三)與電荷傳輸層匹配的能階:

主體材料的最高佔滿/最低未佔滿分子軌域(highest occupied/lowest unoccupied molecular orbital, HOMO/LUMO)如能分別與電洞傳輸層的 HOMO 與電子傳輸層的 LUMO 相互匹配，能有效的降低界面之間的能障(energy barrier)，使電荷容易注入，進而降低元件的操作電壓，而表現在元件的 PE 上，就會產生顯著的提升。

(四)相近的電子與電洞傳輸能力：

電子與電洞在主體材料中的遷移速度必須相近，方能使載子平衡，再結合區域亦會靠近發光層中央且較為寬廣進而增加再結合率，以提升元件的效率。倘若主體材料只利於傳電洞(p 型)或是只利於傳電子(n 型)，將使發光層中的載子失衡，而再結合區域亦會侷限在靠近電子或是電洞傳輸層的介面。如下圖 1-5-2 所示：

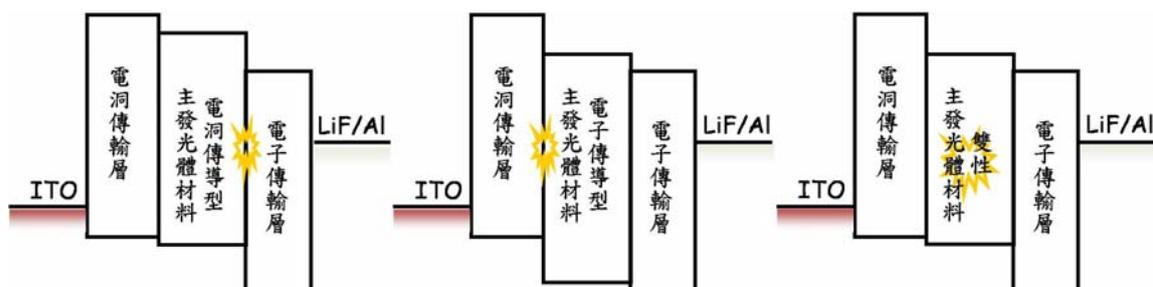


圖 1-5-2. 不同類型的主體材料放光區域

如此一來，將造成大部分的發光層沒有利用到，甚至是，載子滲漏到電子或是電洞傳輸層中放出電子傳輸層或是電洞傳輸層的光，導致元件的效率大打折扣。

不幸的是，要同時滿足此四個條件的主體材料並不容易設計，尤其是對藍色磷光主體材料來說。因為客體的藍色磷光具有很高的 E_T ，以常用的天藍色客發體材料 bis[(4,6-difluorophenyl)pyridinato- N,C^2']picolinate iridium(III) (FIrpic) 來說，其 E_T 高達 2.62 eV，因此所使用主體材料的 E_T 必須高於此一數值方能避免能量回傳的問題發生。但是，對一個有機分子來說，高的 E_T 就意味著短的 π -電子雲共軛(conjugation)長度，而短的 π -電子雲共軛長度就伴隨著不良的有機薄膜導電度，不良的導電度就必須以更大的電壓方能克服，使電流流過整個元件而放光。高的操作電壓常使的藍色磷光元件的 PE 不盡理想。為了克服此一先天的束縛，材料化學家們常使用的策略就是在分子中導入一些擁有高 E_T (表 1-5-1) 且利於傳電子或是電洞的基團來增加有機分子導電的能力。例如早期發展

出以傳電洞基團咔唑(carbazole, 下圖 1-5-3 紅色結構)為主體的 CBP⁷, CDBP³⁰, mCP¹⁶, SimCP³¹, CzSi³², TCz1³³...等, 與傳電子基團二苯磷氧(diphenylphosphine oxide, 下圖 1-5-3 藍色結構)為主體的 PO1³⁴、PO6³⁵、M³⁶與 SPPO1³⁷(圖 1-5-3)。然而這些傳單一載子的主體材料常常因為電荷傳遞的不平均造成其內部量子效率很難到達 100%。

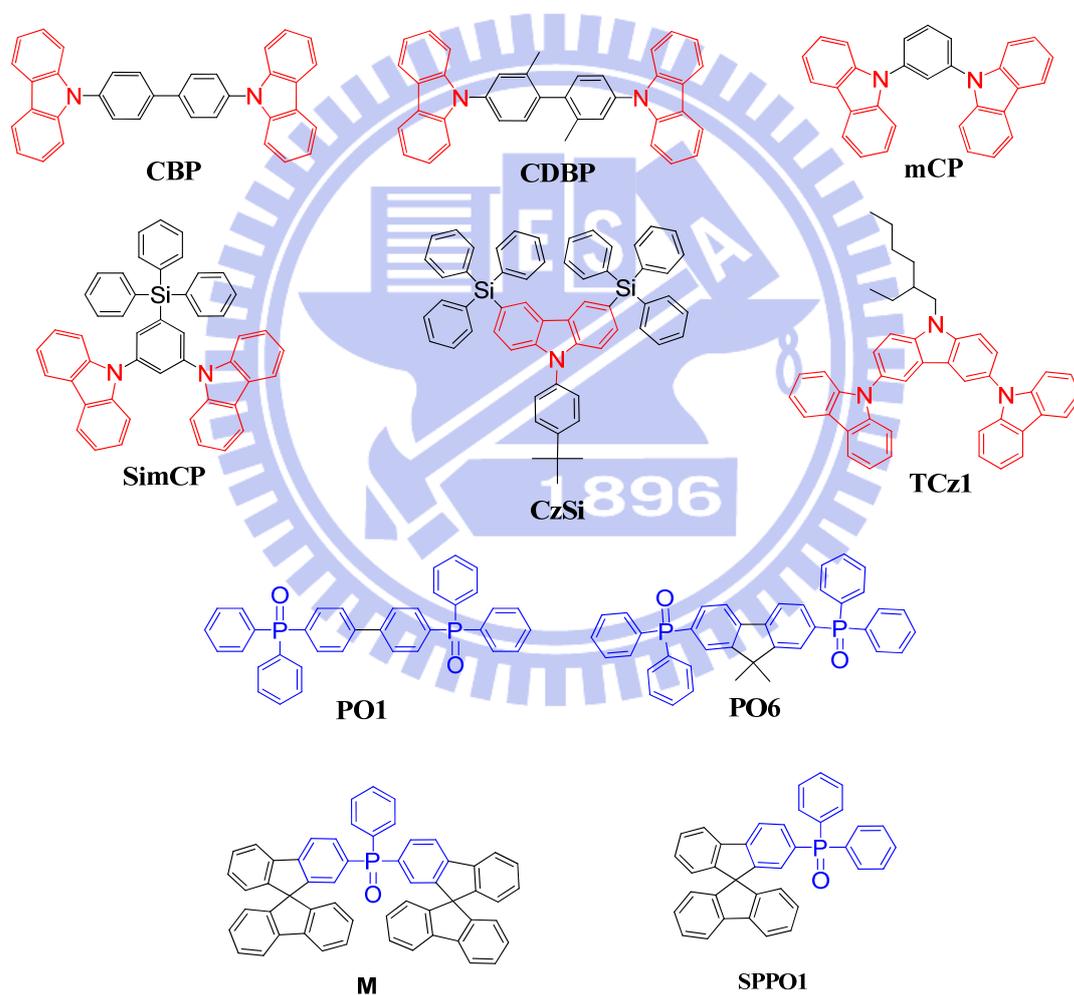
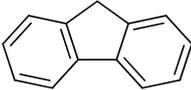
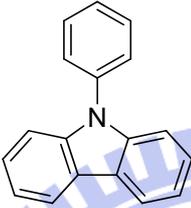
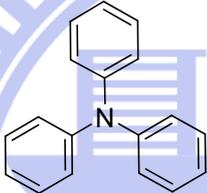


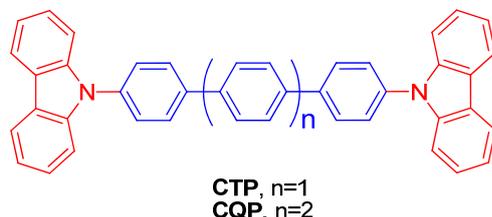
圖 1-5-3. 電洞傳輸與電子傳輸型主體材料

表 1-5-1. 各種基團的三重態能隙

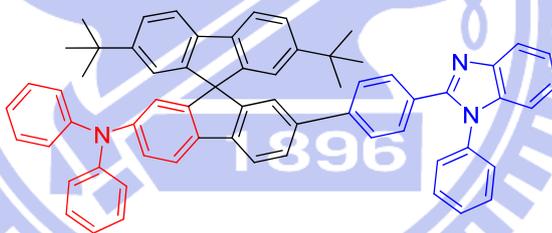
Compound	E_T [eV]	Reference
	3.65	38
	2.94	35
	3.04	39
	3.04	40
	2.72	35

直到最近，材料化學家開始注意到電荷在發光層傳遞不均，使再結合率不高的問題，因而設計出同時能夠傳遞兩種電荷的主體材料，亦即所謂的雙性主體(bipolar host)。例如，2007年，南韓Lee教授等人⁴¹設計出藉由延長4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)的聯苯環成三苯環(CTP)或是四苯環(CQP)來增加材料的電荷注入與傳遞能力，在摻混8%的*fac*-tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) [Ir(ppy)₃]的情

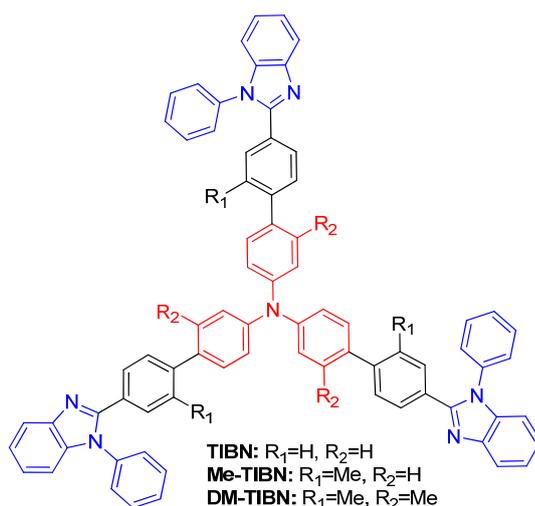
況下，以CTP為主體的綠色磷光元件可以達到 16.28 lm W^{-1} 的能量效率。



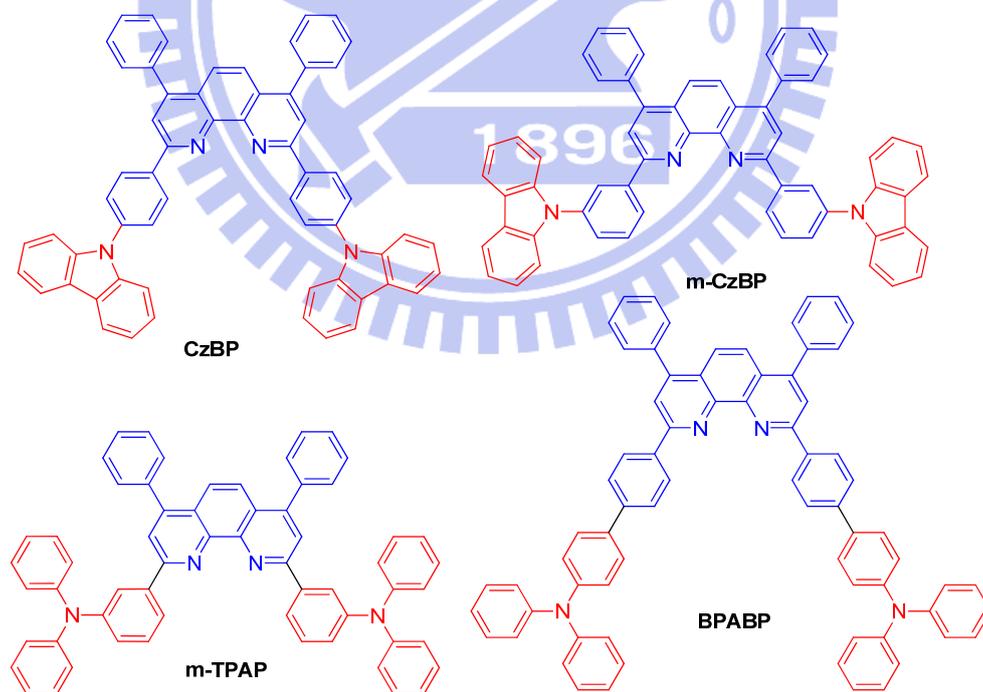
2008年，我國林建村博士等人⁴²以螺旋雙芴(spiro-bifluorene)為主結構，在芴環(fluorene)上連接上傳電洞的二苯胺與傳電子的phenyl-2-benzimidazolyl benzene(如下圖所示)，並以單層的元件結構在摻雜5%的橘紅光材料 $[(\text{fbi})_2\text{Ir}(\text{acac})]$ ⁴³下，於亮度 100 cd m^{-2} 時可得到6.9%的EQE、 4.4 lm W^{-1} 與 20 cd A^{-1} 的元件效率。



同年，日本Kakimoto教授^{44, 45}接連發表了兩篇雙性主體材料，第一篇⁴⁴是以傳電洞的三苯胺(triphenylamine)基作為核心架構(如下圖所示)，並引入傳電子的phenyl-2-benzimidazolyl benzene，同時藉由甲基使分子構形扭曲，阻斷共軛的電子雲，增加三重態能隙。在以DM-TIBN為主體摻雜6 mol % $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的綠色磷光元件中，其最大PE為 3.6 lm W^{-1} ，最大發光效率(luminance efficiency, LE)為 8.2 cd A^{-1} 。

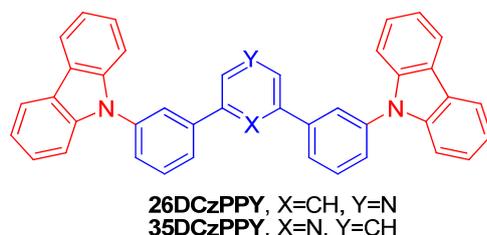


而其第二篇著作⁴⁵是以傳電子的bathophenanthroline為主結構，分別連接傳電洞的咔唑或是三苯胺基(如下圖所示)。在以m-CzBP為主體摻雜6 mol % Ir(ppy)₃的元素中，其最大亮度可達18000 cd m⁻²，而LE也有16.20 cd A⁻¹。

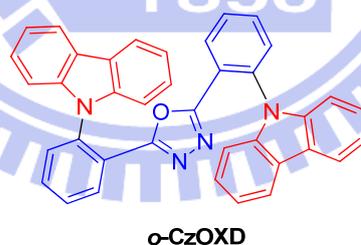


同年，另一位日本教授Kido⁴⁶亦設計出以吡啶(pyridine，傳電子)

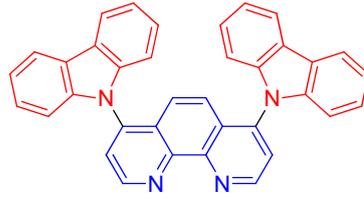
連接兩個咔唑(傳電洞)的雙性主體材料26DCzPPY與35DCzPPY，搭配特殊的電子與電洞傳遞材料，在摻混11 wt%的FIrpic時，以26DCzPPY為主體的元件，效率可達24.3%與46.1 lm W⁻¹。



中國大陸馬博士⁴⁷於同年亦發表了以噁唑(oxadiazole，傳電子)連接兩個傳電洞的咔唑為主體(*o*-CzOXD)的元件，在摻混Ir(ppy)₃的綠光元件中，其最大EQE高達20.2%，即使在亮度10000 cd m⁻²下，仍維持有17.9%的水平；而在摻混6 wt% 紅色磷光客體時，EQE亦高達18.5%，PE也有11.5 lm W⁻¹。

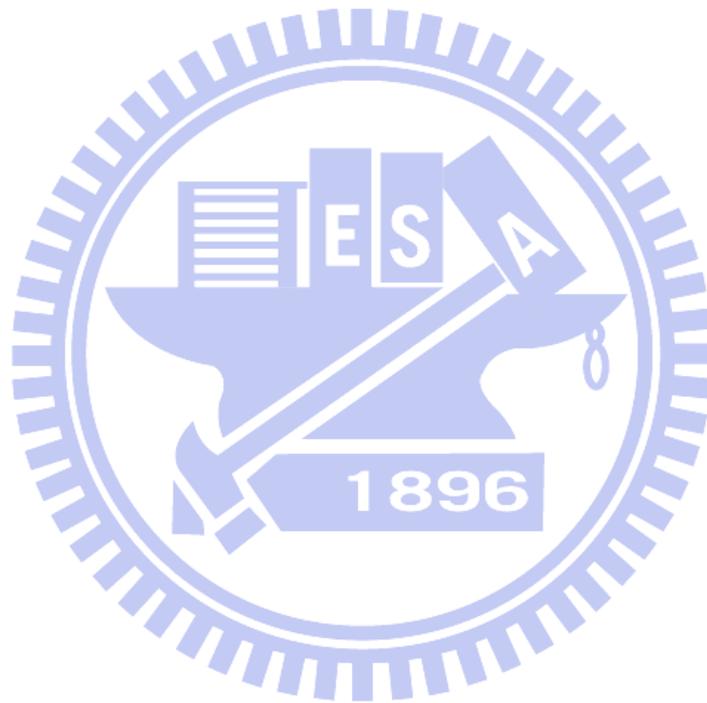


2009年，中國香港Gao博士等人⁴⁸亦發表了以傳電子的Bathophenanthroline為核心結構，在其4與7號位置連接上咔唑的主體材料(BUPH1)，在混摻8% Ir(ppy)₃的元件中，於亮度100與1000 cd m⁻²時，其PE仍有33與20 lm W⁻¹的表現。



BUPH1

這些出色的分子設計與元件表現證明了雙性分子應用於三重態
主體材料的厚實潛力。



1-6 研究動機

本論文計畫以芴環為核心架構，在芴環 2,7-位置導入不同的拉電子(electron-withdrawing)藉以降低芴環的 LUMO，並增加其傳遞電子的能力，同時在芴環 9 號位置引入推電子(electron-donating)基，使分子能夠傳遞電洞，如下圖 1-6-1 所示：

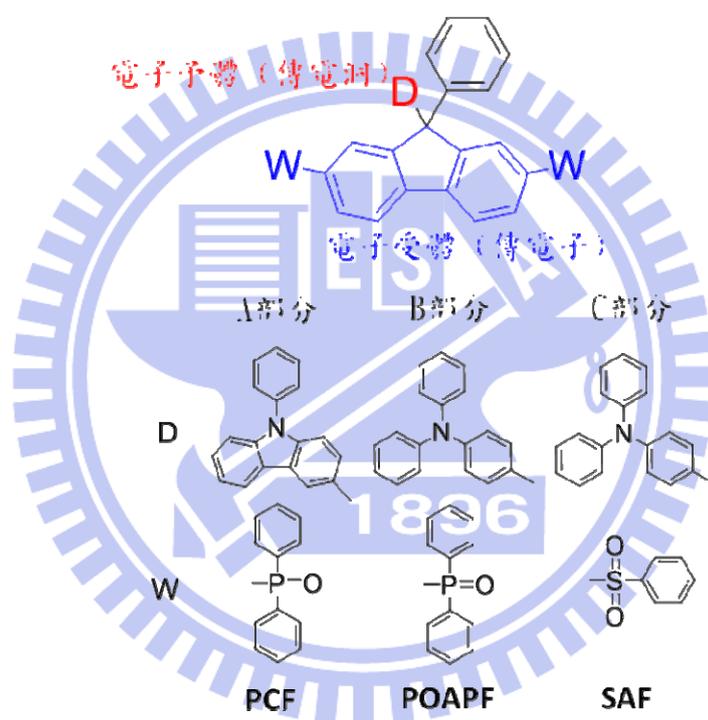


圖 1-6-1. 分子結構設計圖

這樣的主體材料分子設計，可使材料達到上節所述及的條件：

(一)好的熱穩定性與均勻的成膜性：

因為導入大而剛硬的推電子與拉電子基，使得分子整體的分子量介於 766~855 之間。此外，因為引入剛硬且巨大的基

團，破壞整個分子的平面性，使的分子不易結晶，而易於形成均勻的薄膜。

(二)高的 E_T

因為電子予體(electron donor)是以芴環($E_T = 2.94 \text{ eV}$)³⁵ 中 9 號位置 sp^3 混成的碳原子連接在電子受體(electron acceptor)上，這樣的連接方式能完全阻斷彼此之間的 π -電子雲共軛，以維持高的三重態能隙。

(三)與電荷傳輸層匹配的能階

因為分子中具有多電子(electron-rich)的電子予體與缺電子的(electron-deficient)的電子受體基團，能提供與電荷傳輸層搭配的 HOMO/LUMO 能階，降低介面之間的能障。

(四)相近的電子與電洞傳輸能力

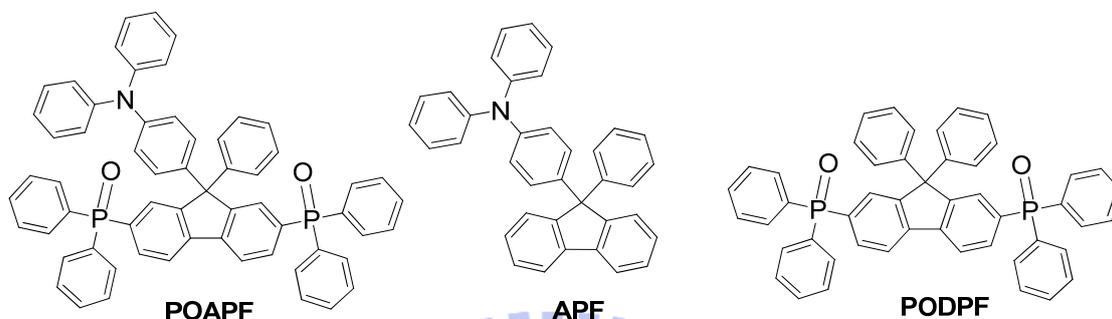
分子中同時存在著傳電洞與傳電子的片段，電子與電洞遷移速度的差距因而縮小，使發光層中的載子更加的平衡。

我們在目標分子中變換不同的拉電子與推電子基，並分別於 A、B 與 C 部分分開討論如下：

(一)A 部分

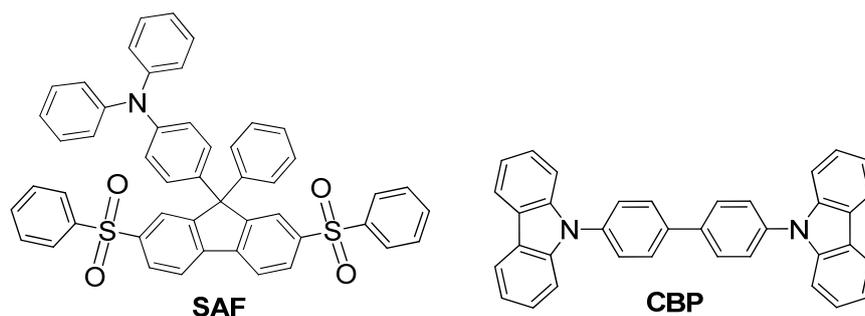
交互比較。

(二)B 部分



在 B 部分中，我們以另一個常用的電洞傳遞基團，三苯胺(triphenyl amine)來取代在 A 部分 **PCF** 的 9-苯基吡嗪基團，設計並合成出 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)-9-phenylfluorene (**POAPF**) 分子。因為三苯胺的 HOMO 能階與常用的芳香胺類電洞傳輸材料較為接近，能進一步降低電洞傳輸層與發光層間的能障，使操作電壓進一步下降，期望能得到更好的元件效率。此外我們亦分別製備了無二苯磷氧基團與無三苯胺基團的對照組材料 9-(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)-9-phenylfluorene (**APF**) 與 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9,9-diphenylfluorene (**PODPF**) 來交叉比較其各項性質。

(三)C 部分



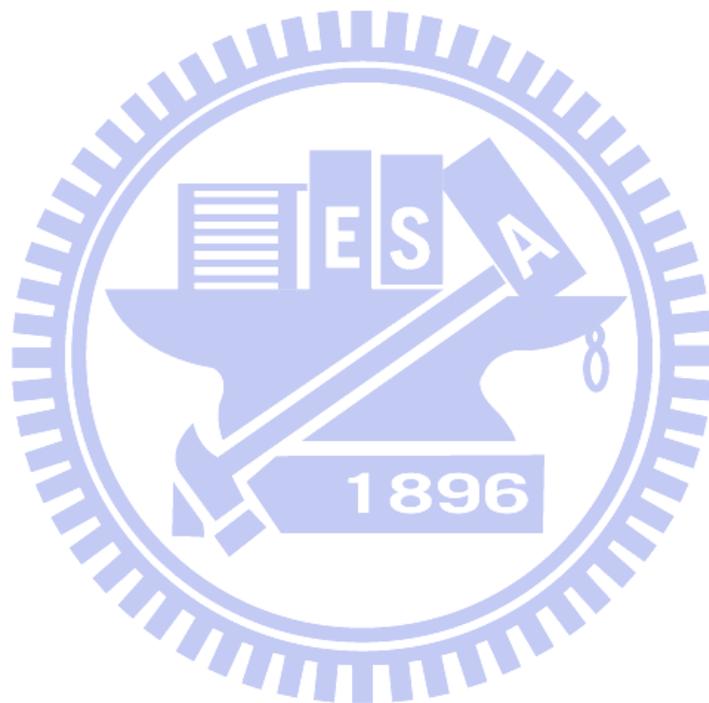
在 C 部分，我們計畫將 B 部分 **POAPF** 分子的二苯磷氧置換成另一個更易合成且拉電子能力更強的苯磺(phenylsulfonyl)，期望苯磺的強拉電子能力能將所設計的 2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-(4-*N,N*-diphenylamino)-phenyl-9-phenylfluorene (**SAF**) 分子之 LUMO 降的更低，同時維持高的三重態能隙。光學實驗的結果顯示，三重態能隙(2.71 eV)僅略微下降，但因為 **SAF** 薄膜的放光紅位移到黃光區，因而與藍光(FIrpic)或是綠光[**Ir(ppy)₃**]客體的薄膜吸收重疊性不好，能量傳遞不完全，而影響到元件的光色和效率。因此，我們將 **SAF** 摻混購得的紅色客體材料 tris(1-phenylisoquinolinolato-*C²,N*) iridium(III) [**Ir(pi_q)₃**]製作成紅色磷光元件，並與常用的主體材料 4,4'-*N,N'*-dicarbazol-biphenyl (**CBP**)作一個交互的比較。

(四)D 部分

一般而言，有機電機磷光元件通常以兩種不同的方式來製作：第一種俗稱為溼式製程(solution process)，是將高分子(polymer)^{36, 50-53}或是樹狀物(dendrimer)⁵⁴溶在適當的溶劑中，再以旋轉塗佈(spin-coating)或是噴墨技術(ink-jet printing)在基材上形成薄膜；第二種是在高真空下，直接將有機小分子加熱蒸鍍在基材上形成薄膜^{47, 55, 56}。兩種製程最大的差異是在溼式製程的元件中，通常只包括單一的有機發光層，在其上下就直接接上陰陽兩電極，製作成單層(single layer)元件；而在真空蒸鍍製程的元件上，通常除了發光層外，還會加上激子阻擋層、電子\電洞傳遞層、電子\電洞注入層....等等，製作成多層的元件，藉由多層元件結構來調控電子與電洞的注入與傳遞，使發光層中的載子能達到平衡的狀態，增加載子再結合的機率；亦或是使用具有高三重態能隙的激子阻擋層，將在結合後產生的三重態激子侷限在發光層中，增加元件發光效率。因此，多層真空蒸鍍的元件效率通常要比單層溼式塗佈的元件要高出許多。然而，多層結構就意謂著多道的蒸鍍手續，每多一道蒸鍍手續，元件的製作成本就上升許多，相對地，商品化的產品競爭力就下降許多。因此，簡化元件結構並同時維持元件的高效率是小分子磷光元件是否能夠成功商品化的重要決定因素之一，而這並不是一項不可能的任務，假如我們使用如 B 部分 **POAPF**

分子這種能夠同時傳遞電子與電洞的多功能有機材料的話。

在 D 部分中，我們計畫透過一連串簡化元件的過程，一步步簡化 B 部分以 **POAPF** 為主體的多層藍色磷光元件，最後達到單層的元件結構，並維持元件在效率上的表現。



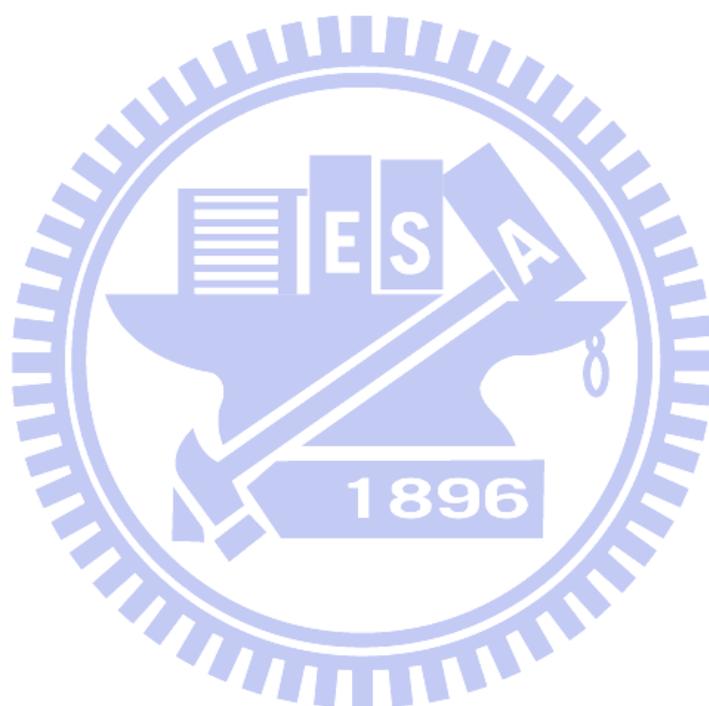
第二章 實驗部分

2-1 藥品

英文名稱	中文名稱	供應商
Bromobenzene	溴化苯	Acros
<i>n</i> -Butyllithium 2.5 M in <i>n</i> -hexane	正丁基鋰	Chemetall
Cholodiphenylphosphine	氯化二苯基磷	TCI
2,7-dibromofluorenone	2,7-二溴芴酮	Acros
Fluorenone	芴酮	Acros
Hydrogen peroxide (30 %)	雙氧水	Showa
Magnesium	鎂粉	Acros
9-Phenylcarbazole	9-苯基咔唑	Aldrich
Thiophenol	苯硫醇	TCI
Trifluoromethanesulfonic acid	三氟甲基磺酸	Alfa Aesar
Triphenylamine	三苯胺	Alfa Aesar

其餘常用未表列之藥品與有機溶劑皆購自於 Merck、Aldrich、Fisher Scientific、聯工和 Showa 等公司，不純化直接使用。
tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 經過乙酸乙酯再

結晶三次，並在 60 °C 的真空下烘乾。



2-2 使用儀器

1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity Ynavo 500 MHz 和 Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。

2. 質譜儀(Mass Spectroscopy)

使用交通大學貴儀中心的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法，以及清華大學貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer (高效能質譜儀)。

3. 元素分析儀 (Elemental Analysis)

元素分析儀為交通大學貴儀中心的 HERAEUS CHN-OS RAPID 及成功大學貴儀中心的 Elementar vario EL III。

4. 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。

5. 管柱層析法

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

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

在氮氣下使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer，以 10 °C/min 的升溫速度及 50 °C/min 的降溫速度偵測。

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

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器，在氮氣下以 20 °C/min 的升溫速度偵測。

8. 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

9. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4500 的螢光儀。量子效率是以硫酸奎寧(quinine sulfate)的 0.1 N 硫酸水溶液($\Phi = 0.53 \pm 0.02$)⁵⁷ 為參考標準在濃度小於 5×10^{-6} M 的溶液下測量而得。

10. 磷光光譜

使用 Jobin Yvon, CCD-1024x256-open-1LS 光譜儀，在脈衝光延遲 5 ms 後，記錄光譜訊號。

11. 環伏特安培計 (CV)

使用美國 Bioanalytical Systems Inc. 型號 100B 之電化學分析儀，以 100 mV/s 的速度掃描，Ag/Ag⁺(0.01 M AgNO₃)為參考電極，並以二茂鐵(ferrocene)為內標準校正電位。

12. 光電子光譜儀(photo-electron spectrometer)

感謝中研院陳錦地老師提供 Riken-Keiki AC-2 光電子光譜儀，以量測薄膜樣品之表面游離能(HOMO)。

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 瓦，七貿股份有限公司。

15. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

16. 原子力學顯微鏡(Atom Force Microscopy, AFM)

在室內的環境下，以 Digital Nanoscope III a (tapping mode)測量。

17. 元件測量

使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST

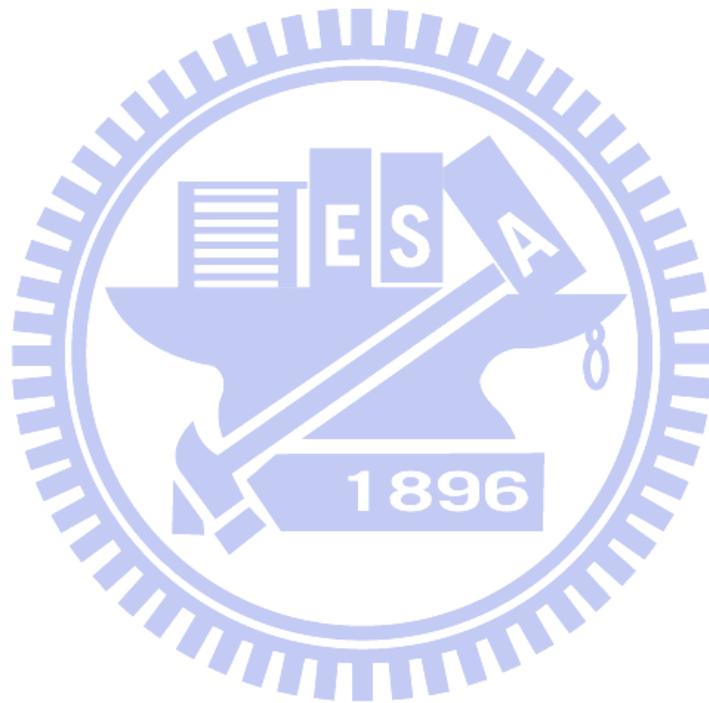
silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

18. 光動力學與分子模擬計算

感謝台大周必泰老師實驗室協助相關數據的測量與計算。

19. 載子遷移速度的測量

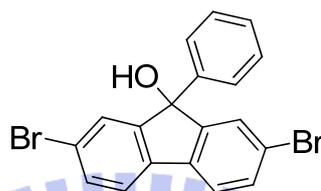
感謝中研院陳錦地老師實驗室協助相關數據的測量。



2-3 合成步驟

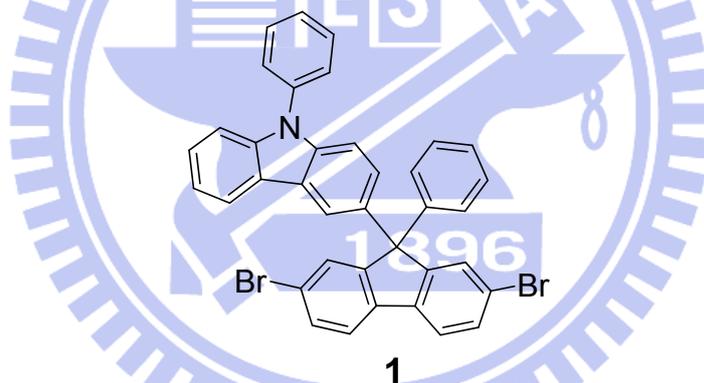
2-3-A 部分

2,7-dibromo-9-phenyl-9-fluoreno



此化合物的合成參照文獻⁵⁸。

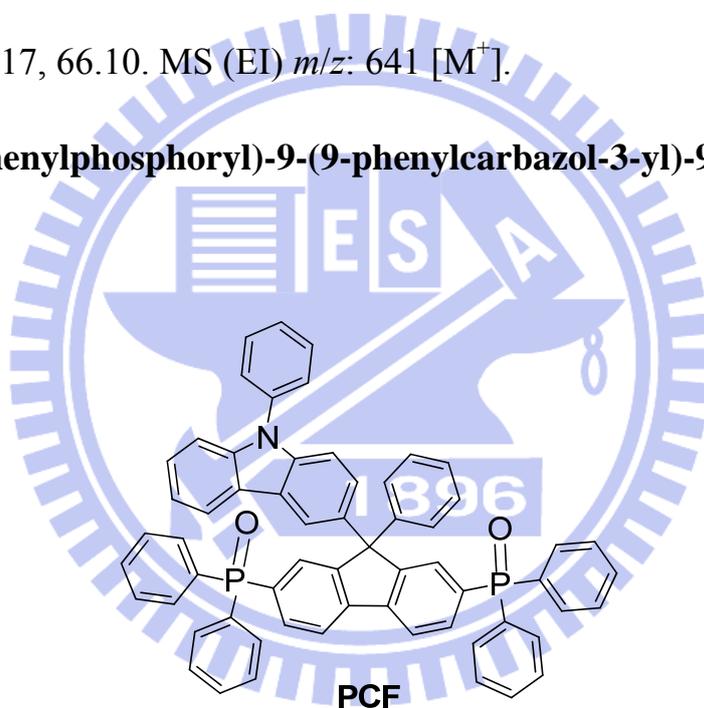
2,7- dibromo -9-(9-phenylcarbazol-3-yl)-9-phenylfluorene (1)



將三氟甲基磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 2.14 mL, 24.4 mmol)慢慢滴加進9-苯基咔唑(5.92 g, 24.3 mmol)與2,7-dibromo-9-phenylfluoreno (5.04 g, 12.1 mmol)的100 mL二氯甲烷溶液中，在室溫下攪拌30分鐘後以100 mL 飽和碳酸氫鈉水溶液中中和，有機層以100 mL水萃取兩次後，經硫酸鎂乾燥，減壓濃縮後以管柱層析（矽膠，乙酸乙酯/正己烷=1/10）純化，可得白色固體 3.74 g，產率48%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.00 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.59–7.42 (m, 9H), 7.38 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H) 7.32–7.21 (m, 5H), 7.19 (dd, $J = 8.7, 1.8$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 154.03, 145.44, 141.57, 140.31, 138.39, 137.86, 136.27, 131.23, 130.20, 129.87, 128.91, 128.41, 127.84, 127.50, 127.33, 126.66, 126.46, 123.59, 123.41, 122.21, 121.96, 120.78, 120.29, 119.70, 110.29, 110.17, 66.10. MS (EI) m/z : 641 [M^+].

2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-(9-phenylcarbazol-3-yl)-9-phenylfluorene (PCF)



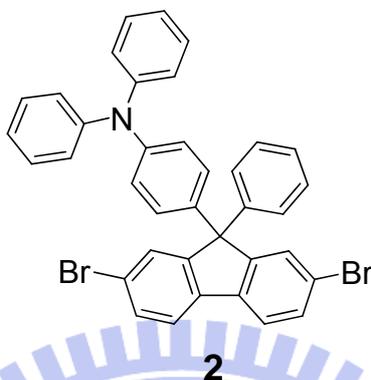
在丙酮/液氮浴下將正丁基鋰(2.5 M於正己烷, 3.40 mL, 8.50 mmol)緩慢滴加進化合物**1**(2.61 g, 4.07 mmol)的200 mL無水四氫呋喃溶液中，約30分鐘滴加完畢後，維持在低於 -60 °C氮氣的環境下攪拌3小時，此時溶液呈淡黃色混濁狀，在加入氯化二苯基磷(1.58 mL, 8.59 mmol)，溶液轉為黃色澄清，移去丙酮/液氮浴讓溫度慢慢回至室溫，

並在室溫下繼續攪拌4小時。然後以100 mL水終止反應，並以100 mL乙酸乙酯萃取3次。有機層以硫酸鎂乾燥，減壓濃縮後再將殘留物直接溶於150 mL二氯甲烷，再以50 mL 30%的雙氧水在室溫攪拌下氧化3小時。氧化完後，以100 mL二氯甲烷萃取二次，有機層以硫酸鎂乾燥，減壓濃縮後以高真空昇華和管柱層析(矽膠，ethyl acetate /MeOH = 50/1)進行純化，可得白色固體2.56 g，產率71%。

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8) δ 8.05 (dd, $J = 7.8, 2.4$ Hz, 2H), 7.93 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.82–7.74 (m, 4H), 7.69–7.53 (m, 12H), 7.48–7.41 (m, 5H), 7.38–7.33 (m, 10H), 7.21–7.11 (m, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8) δ 153.72 [d, $J(\text{C,P}) = 12.1$ Hz], 147.14, 143.91, 142.67, 141.38, 139.19, 137.81, 135.61 [d, $J(\text{C,P}) = 101.6$ Hz], 135.53 [d, $J(\text{C,P}) = 101.7$ Hz], 133.34 [d, $J(\text{C,P}) = 9.5$ Hz], 133.12 [d, $J(\text{C,P}) = 10.0$ Hz], 132.83, 131.69 [d, $J(\text{C,P}) = 10.5$ Hz], 131.69, 129.70 [d, $J(\text{C,P}) = 11.6$ Hz], 129.67 [d, $J(\text{C,P}) = 11.5$ Hz], 129.23, 128.92, 128.36, 128.25, 128.04, 127.38, 124.69, 124.63, 122.57, 122.40, 121.76, 121.19, 120.17, 111.29, 111.00, 67.28. ^{31}P NMR (202 MHz, THF- d_8) δ 24.23. HRMS (FAB, m/z): calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{P}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 884.2847; found, 884.2856.

2-3-B 部分

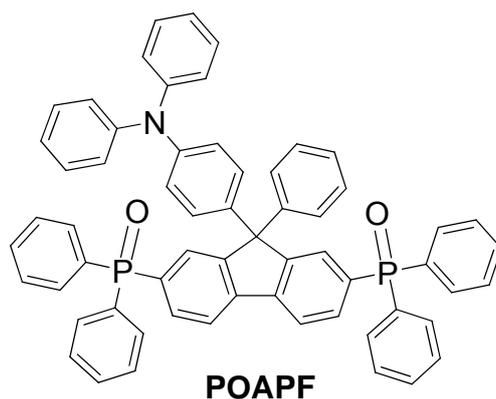
2,7-dibromo-9-(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)-9-phenylfluorene (2)



化合物2的合成步驟類似A部分的化合物1:以三氟甲基磺酸 (0.90 mL, 10.2 mmol)、三苯胺 (3.35 g, 13.7 mmol)、2,7-dibromo-9-phenyl-9-fluorene (2.85 g, 6.85 mmol) 和 100 mL 的二氯甲烷可得白色固體 3.61 g, 產率 82%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, THF- d_8 , δ): 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 2H), 7.25–7.15 (m, 9H), 7.07–7.03 (m, 6H), 7.00–6.95 (m, 2H), 6.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, δ): 155.03, 149.17, 148.42, 146.35, 139.78, 139.24, 132.37, 130.75, 130.64, 130.26, 129.85, 129.33, 128.39, 126.08, 124.47, 124.09, 123.40, 123.10, 66.79; EIMS (m/z): 643 [M^+].

2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)-9-phenylfluorene (POAPF)

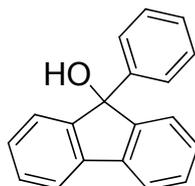


POAPF的合成步驟類似A部分的化合物**PCF**：以正丁基鋰 (4.00 mL, 10.0 mmol, 2.5 M in hexane)、**2** (2.75 g, 4.28 mmol)、四氫呋喃 200 mL 和氯化二苯基磷 (2.00 mL, 10.9 mmol) 可得白色固體2.69 g，產率71%。

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , δ): 8.02 (dd, $J = 7.8, 2.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 11.7$ Hz, 2H), 7.75 (dd, $J = 11.4, 7.8$ Hz, 2H), 7.67–7.59 (m, 8H), 7.50–7.44 (m, 4H), 7.41–7.35 (m, 8H), 7.24–7.19 (m, 4H), 7.15–7.09 (m, 5H), 7.02–6.98 (m, 6H), 6.96–6.92 (m, 2H), 6.83 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8 , δ): 153.30 [d, $J(\text{C,P}) = 12.0$ Hz], 149.21, 148.24, 146.35, 143.84, 139.88, 135.73 [d, $J(\text{C,P}) = 101.1$ Hz], 135.64 [d, $J(\text{C,P}) = 102.2$ Hz], 133.34 [d, $J(\text{C,P}) = 9.5$ Hz], 133.19 [d, $J(\text{C,P}) = 13.6$ Hz], 132.84, 131.51 [d, $J(\text{C,P}) = 10.5$ Hz], 130.63, 130.04, 129.74, 129.66 [d, $J(\text{C,P}) = 11.6$ Hz], 129.18, 128.29, 125.77, 124.55, 124.33, 122.42 [d, $J(\text{C,P}) = 13.1$ Hz], 66.69; ^{31}P NMR (202 MHz, THF- d_8 , δ):

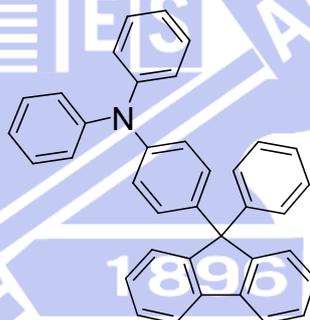
25.98. HRMS (FAB, m/z): calcd for $C_{61}H_{46}NO_2P_2$ $[M + H]^+$, 886.3004; found, 886.3011. Anal. Calcd for $C_{61}H_{45}NO_2P_2$: C 82.70, H 5.12, N, 1.58; found: C 82.67, H 5.17, N 1.56.

9-phenyl-9-fluorenol



此化合物的合成參照文獻⁴⁹。

9-(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)-9-phenylfluorene (APF)



APF

APF的合成步驟類似A部分的化合物1: 以三氟甲基磺酸 (0.90 mL, 10.2 mmol)、三苯胺(3.93 g, 16.0 mmol)、9-phenyl-9-fluorenol (2.05 g, 7.94 mmol)和100 mL的二氯甲烷可得白色固體2.89 g, 產率75%。

1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , δ): 7.80 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.32 (dt, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 2H), 7.24 (dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz,

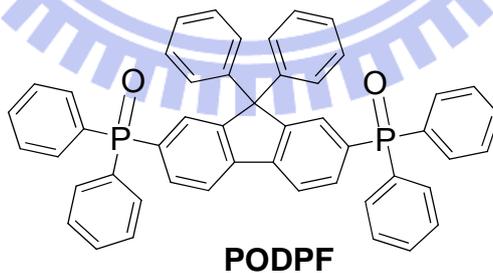
2H), 7.21–7.12 (m, 9H), 7.08 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.03–6.99 (m, 4H), 6.97–6.91 (m, 2H), 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8 , δ): 152.93, 149.33, 147.88, 147.79, 141.73, 141.32, 130.55, 130.41, 129.46, 129.44, 128.93, 128.76, 127.81, 127.62, 125.71, 124.43, 124.16, 121.47, 66.53; HRMS (EI, m/z): calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}$ [M^+], 485.2144; found, 485.2137. Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{N}$: C 91.51, H 5.60, N 2.88; found: C 91.36, H 5.58, N 2.87.

2,7-dibromo-9,9-diphenylfluorene



此化合物的合成參照文獻⁵⁹。

2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9,9-diphenylfluorene (PODPF)



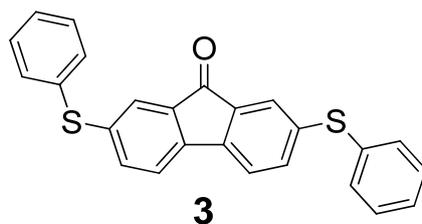
PODPF的合成步驟類似A部分的化合物**PCF**：以正丁基鋰 (4.00 mL, 10.0 mmol, 2.5 M in hexane)、2,7-dibromo-9,9-diphenylfluorene (2.23 g, 4.67 mmol)、四氫呋喃 200 mL和氯化二苯基磷 (2.00 mL, 10.9

mmol) 可得白色固體2.61 g，產率78%。

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , δ): 8.02 (dd, $J = 7.8, 2.1$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 12.0$ Hz, 2H), 7.74–7.68 (m, 2H), 7.62 (dd, $J = 11.4, 8.1$ Hz, 8H), 7.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.41–7.36 (m, 8H), 7.17–7.03 (m, 10H); ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8 , δ): 153.07 [d, J (C,P) = 12.5 Hz], 146.33, 143.93, 135.76 [d, J (C,P) = 101.2 Hz], 135.62 [d, J (C,P) = 102.2 Hz], 133.34 [d, J (C,P) = 9.5 Hz], 133.20 [d, J (C,P) = 11.0 Hz], 132.83, 131.57 [d, J (C,P) = 10.1 Hz], 129.73, 129.65 [d, J (C,P) = 12.0 Hz], 129.21, 128.29, 122.41 [d, J (C,P) = 12.5 Hz], 67.16; ^{31}P NMR (202 MHz, THF- d_8 , δ): 25.52; HRMS (FAB, m/z): calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{P}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 719.2269; found, 719.2268. Anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2$: C 81.88, H 5.05; found: C 81.58, H 5.03.

2-3-C 部分

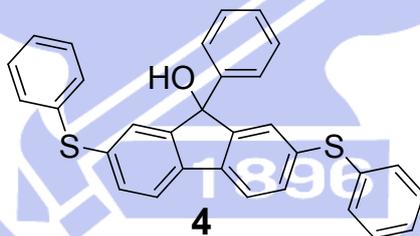
2,7-bis(phenylthio)fluorenone (3)



將 2,7-二溴芴酮(3.06 g, 9.05 mmol)、碳酸鉀 (2.76 g, 20.0 mmol) 與苯硫醇(1.95 mL, 19.0 mmol)置於 *N,N*-二甲基甲醯胺 (DMF, 150 mL)中，加熱至 130 °C 並攪拌 6 小時。反應完後將溶液冷卻至室溫，再倒入 600 mL 蒸餾水中，大量的橘色固體生成，過濾並真空乾燥後，以乙酸乙酯/正己烷再結晶，可得橘色針狀固體 2.94 g，產率 82%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.51 (s, 2H), 7.43–7.28 (m, 14H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 192.83, 142.51, 138.85, 136.19, 135.19, 134.32, 132.44, 129.85, 129.31, 126.20, 121.12; MS (EI, m/z): 396 [M^+].

2,7-bis(phenylthio)-9-phenyl-9-fluorenol (4)

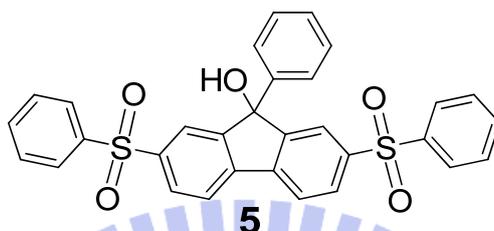


利用鎂粉(0.37 g, 15.2 mmol)與溴化苯(1.71 mL, 16.2 mmol)在 150 mL 乙醚下製備葛里納試劑(Grignard reagent)。再將化合物 3 (5.08 g, 12.8 mmol) 在冰浴下緩慢加入葛里納試劑中。將反應在室溫下持續攪拌 8 小時後，將溶液倒入 150 mL 飽和氯化銨水溶液，以 100 mL 乙酸乙酯萃取三次，將有機層以硫酸鎂乾燥後，減壓濃縮，殘留物以熱的正己烷(70 mL)清洗，可得淡橘色固體 5.50 g，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.38–7.24 (m,

19H), 2.50 (s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 151.62, 142.64, 138.28, 136.71, 135.84, 132.17, 131.30, 129.58, 128.69, 127.87, 127.76, 127.53, 125.62, 121.10, 83.74; MS (EI, m/z): 474 [M^+].

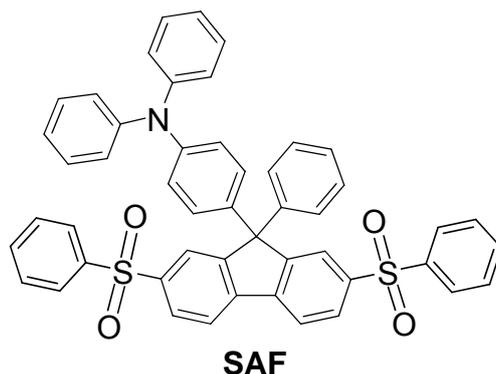
2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-phenyl-9-fluorenol (5)



將化合物 **4** (2.58 g, 5.43 mmol) 溶解在 70 mL 的冰醋酸中，加入 30% 雙氧水 30 mL。將溶液在 80 °C 下攪拌 24 小時。反應冷卻至室溫後以食鹽 (約 15 g) 飽和水層，再以 70 mL 二氯甲烷萃取四次，以硫酸鎂乾燥後減壓濃縮，殘留物再以氯仿/正己烷再結晶，可得白色固體 2.76 g，產率 95%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.94–7.90 (m, 5H), 7.87–7.84 (m, 5H), 7.77–7.73 (m, 3H), 7.56–7.42 (m, 8H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ): 152.56, 142.98, 142.55, 141.38, 140.72, 133.61, 129.61, 128.97, 128.47, 127.86, 125.36, 124.64, 122.06, 83.60; MS (EI, m/z): 538 [M^+].

2,7-bis(phenylsulfonyl)-9-(4-*N,N*-diphenylamino)phenyl-9-phenylfluorene (SAF)



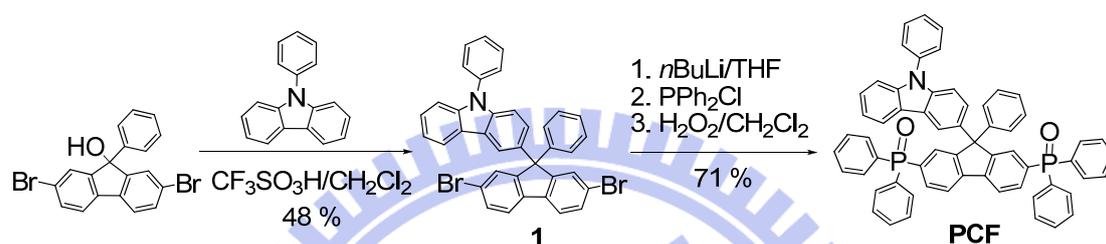
SAF 的合成步驟類似 A 部分的化合物 **1**: 以三氟甲基磺酸 (1.10 mL, 12.5 mmol)、三苯胺 (4.85 g, 19.8 mmol)、化合物 **5** (5.26 g, 9.78 mmol) 和 200 mL 的二氯甲烷可得黃色固體 6.14 g, 產率 82%。

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , δ): 8.11 (s, 2H), 8.07 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.98 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 7.55–7.43 (m, 6H), 7.25–7.14 (m, 9H), 7.04–6.98 (m, 8H), 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8 , δ): 153.48, 147.79, 147.33, 144.12, 143.05, 142.99, 142.69, 137.26, 133.08, 129.34, 128.72, 128.69, 127.89, 127.86, 127.69, 127.39, 125.89, 124.62, 123.18, 123.11, 122.35, 65.67; HRMS (FAB, m/z): calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{S}_2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 766.2086; found, 766.2073; Anal. Calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{S}_2$: C 76.84, H 4.61, N, 1.83; found: C 76.46, H 4.70, N 1.72.

第三章 結果與討論

3-1 A 部分

3-1-1 合成部分



Scheme 3-1-1-1. PCF 的合成途徑

PCF 的合成步驟如 Scheme 3-1-1-1 所示，先依照文獻⁵⁸合成出 2,7-dibromo-9-phenyl-9-fluorenol 再與過量的 9-苯基咔唑在三氟甲基磺酸的催化下進行 Friedel-Crafts 反應就可得到化合物 **1**。再將 **1** 與正丁基鋰在低溫下進行鹵素與鋰的置換反應後，和氯化二苯基磷進行反應即可得到含磷的中間物，此未純化的中間物直接以雙氧水氧化，即可得到目標物 **PCF**，之後以管柱層析或是高真空昇華的方式進行純化。

3-1-2 熱性質

如下圖 3-1-2-1 的內插圖所示，化合物 **PCF** 的玻璃轉移溫度(glass

transition temperature, T_g) 為 $147\text{ }^\circ\text{C}$ ，比無二苯磷氧的對照組化合物 **CF** 的文獻值⁴⁹ 高出了 $39\text{ }^\circ\text{C}$ 。這個結果顯示導入二苯磷氧基團可破壞整體 **PCF** 分子的平面性，並使分子變得更加剛硬。因此，**PCF** 元件在操作所伴隨的溫度上升狀況下更能保持材料的均勻性。圖 3-1-2-1 的 TGA 分析亦顯示 **PCF** 擁有高熱穩定性，其 5% 熱裂解溫度 (decomposition temperature, T_d) 為 $440\text{ }^\circ\text{C}$ ，此高熱穩定性有助於該化合物之昇華純化，在元件製備之真空熱蒸鍍過程中也可有效減少因化合物劣化所造成的困擾。

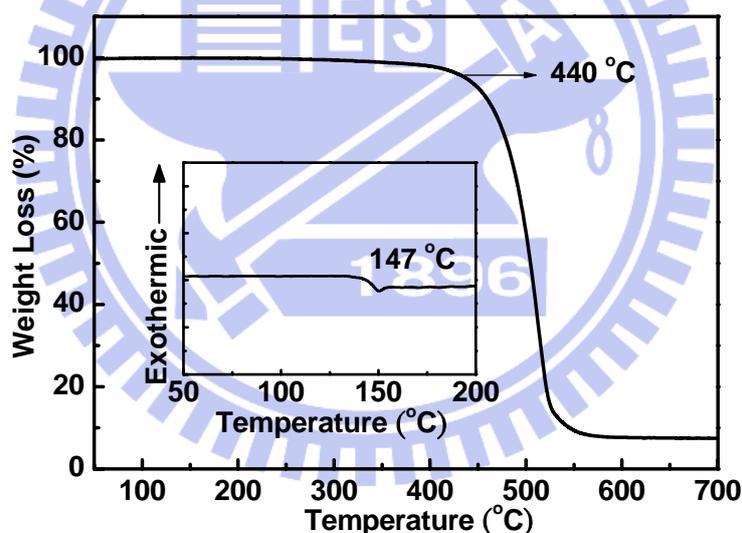


圖 3-1-2-1. **PCF** 的 DSC 與 TGA 圖譜

3-1-3 光學性質

下圖 3-1-3-1a 為 **PCF** 在環己烷、四氫呋喃與乙腈等溶劑下的吸收與放射光譜圖。由在不同極性溶劑下的吸收光譜幾乎完全相同可知，

PCF 分子在 Franck-Condon 激發態(excited state)與基態(ground state)時的極性變化不大。反之，其放射光譜卻隨著溶劑極性有非常明顯的紅位移(最大放光波長在環己烷下為 374 nm，在四氫呋喃下為 446 nm，在乙腈下為 472 nm)。我們進一步在四氫呋喃溶劑下，改變 **PCF** 的濃度從 10^{-4} 到 10^{-6} M，發現不論是吸收或是放射光譜的波形都沒有改變，因此，可以排除這樣的紅位移現象是來自於活化雙體(excimer)或者是活化錯合物(exciplex)。我們歸咎這個隨溶劑極性增加放光光譜紅位移的現象可能是由於 **PCF** 同時擁有電子予體的 9-苯基吡唑基團與電子受體的雙二苯磷氧取代的芴環基團，造成分子內的光致電子轉移(photoinduced electron transfer, PET)機制(圖 3-1-3-2)所造成。因為電子予體與受體的影響使電子轉移後的 **PCF** 分子極性大增，受高極性溶劑緩解作用而引起明顯的紅位移。我們將最大放光的波數對溶劑極性作圖(圖 3-1-3-3)，可得到一個線性的關係，其斜率為 -13200 cm^{-1} ，這樣的結果符合我們對放光光譜的紅位移現象是屬於電荷轉移(charge transfer)的解釋。同樣的現象在一些雙性分子的文獻^{60, 61}中也有所述及。相較之下，只具有電子予體的 **CF** 分子無論是吸收或是放射光譜，其不同極性溶劑下的變化就相對的不明顯(表 3-1-4-1)。圖 3-1-3-1b 為 **PCF** 在 77 K 固態 2-甲基四氫呋喃下的磷光放光光譜，由

最高能量的磷光放光峰波長可推得其 E_T 為 2.75 eV。此高 E_T 值印證了最初分子設計的想法：藉由芴環 9 號位置 sp^3 混成的碳來連接 9-苯基吡啶，並在芴環的 2,7-位置引入二苯磷氧，如此一來便能完全阻斷吡啶與芴環的 π -電子雲共軛以維持高的 E_T 。在圖 3-1-3-1b 的內插圖中我們放置了 PCF 的薄膜光致放光 (Photoluminescence, PL) 與其元件電致放光 (Electroluminescence, EL) 圖。由此內插圖我們不難看出在 7 wt% 的 FIrpic 摻混下，能量就能完全轉移到 FIrpic 來放光。甚至在高達 28 wt% 的 FIrpic 摻混的情況，其放光光圖仍與 7 wt% 一致，這可說明即使在高摻混濃度下，仍未見活化雙體或是活化錯合物的放光，或者是說，PCF 的分散性非常好，能承受高的摻混濃度。我們在稍後元件電激發光性質中會以原子力學顯微鏡 (AFM) 的照片來佐證此一說法。

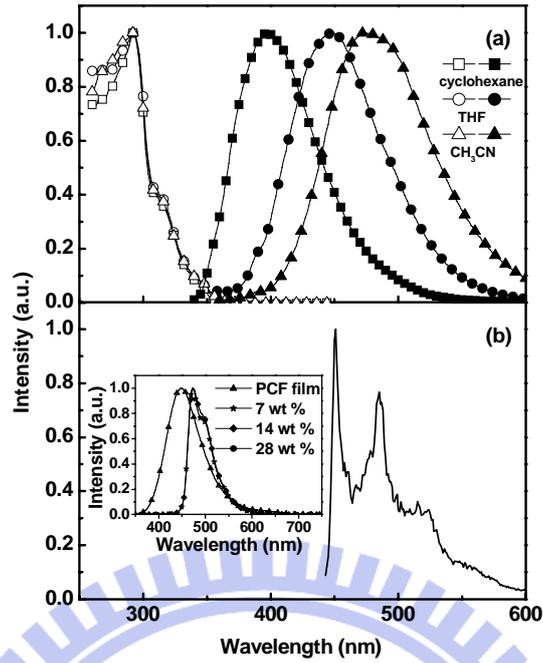


圖 3-1-3-1. (a) PCF 分子在不同溶劑下的吸收與放射光譜(b)PCF 分子在固態 2-甲基四氫呋喃的低溫磷光光譜。內插圖為 PCF 分子在薄膜狀態下光致放光與不同 Flrpic 摻混濃度下元件的電致放光圖譜

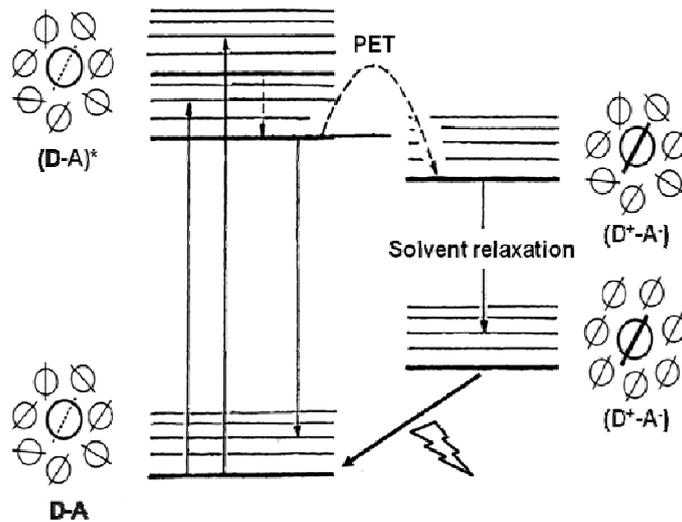


圖 3-1-3-2. 光致電子轉移機制。位在中央的圓圈代表溶質粒子；周圍

的圓圈代表溶劑粒子；圓圈中的線條代表分子極性，並以虛線到粗實線表示溶質粒子極性的增加。

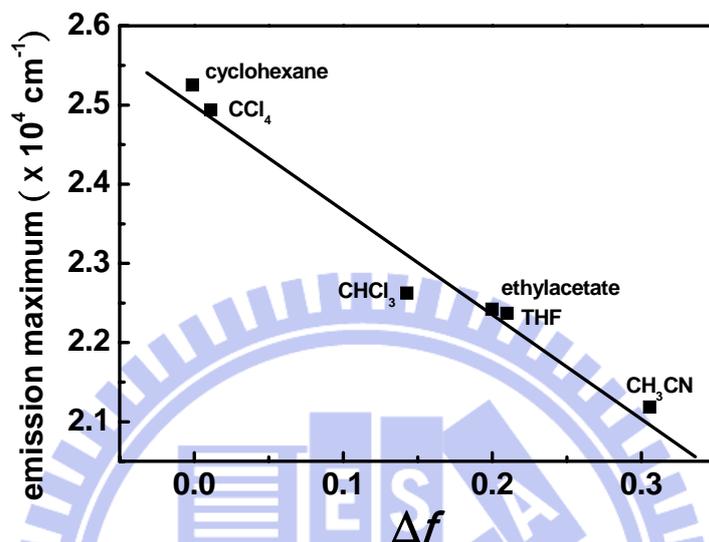


圖 3-1-3-3. PCF 在不同溶劑下最大放光波數對溶劑極性因子(Δf)的作圖。 $\Delta f = [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] - [(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)]$ ^{60, 61}， ϵ 與 n 分別為溶劑的介電常數與折射率

3-1-4 電化學性質

下圖 3-1-4-1 為 PCF 與 CF 使用 CV 測量並以 $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0.01 \text{ M AgNO}_3)$ 為參考電位的氧化還原電位圖譜。在四氫呋喃溶液下的還原電位掃描中 PCF 出現一個來自於電子受體(以雙二苯磷氧取代的芴環)而其起始電位在 -2.11 V 的可逆還原訊號，相反的，無電子受體的對

照化合物 **CF** 即使掃描電位到了 -3.10 V，仍然沒有訊號出現。而在二氯甲烷溶液下的氧化電位掃描中，**PCF** 和 **CF** 都出現相似的氧化訊號，其起始電位分別在 0.99 和 0.97 V，因為在其分子中都擁有相同的多電子基團—9-苯基吡啶。

我們使用光電子光譜(Riken-KeiKi AC-2)來測量 **PCF** 與 **CF** 在薄膜下相對於真空的 HOMO 電位，而其結果分別為 -5.86 與 -5.87 eV，這樣相近的數據顯示：這兩個化合物的 HOMO 都決定於多電子的 9-苯基吡啶上，和我們在 CV 量測上所得到的結果一致。而在這兩個分子的 LUMO 電位估算上，我們使用不同的計算方式：在 **PCF** 分子中，因為氧化與還原決定在不同的基團上，因此我們使用 CV 所量測到的能隙(energy gap, 3.10 eV)來估算其 LUMO(-2.76 eV);而在 **CF** 分子中，我們使用其吸收光譜的起始位置所換算出的能隙(3.44 eV)來計算其 LUMO 值(-2.43 eV)，並將其結果整理於表 3-1-4-1 中。

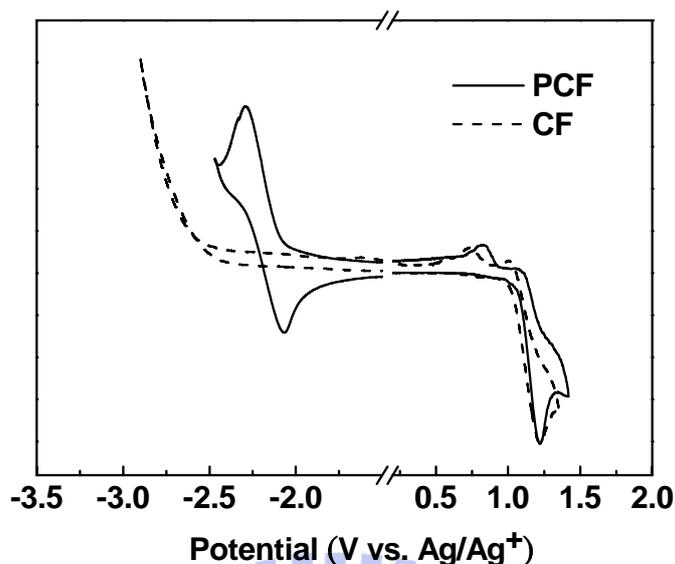


圖 3-1-4-1. PCF 與 CF 的氧化電位圖譜

表 3-1-4-1. PCF 和 CF 的物理性質

Host	λ_{abs}^a (nm)			λ_{em} (nm)			E_T (eV)	E_g (eV)	HOMO ^d (eV)	LUMO ^e (eV)	T_g (°C)
	<i>c</i> -Hex	THF	CH ₃ CN	<i>c</i> -Hex	THF	CH ₃ CN					
PCF	293,	293,	292,	396	446	472	2.75	3.10 ^b	-5.86	-2.76	147
	312,	312,	312,								
	345	345	345								
CF	297,	298,	297,	353,	357,	358,	2.88	3.44 ^c	-5.87	-2.43	108
	310,	310,	309,								
	348	348	348								

^a Measured in cyclohexane (*c*-Hex), tetrahydrofuran (THF), and acetonitrile (CH₃CN); ^b based on electrochemical results; ^c estimated from the optical absorption threshold; ^d measured using a Riken-Keiki AC-2 photoelectron spectrometer; ^e calculated by adding the energy gaps to the HOMO energies.

3-1-5 元件的電激發光性質

我們以 **PCF** 與對照化合物 **CF** 為主體材料，FIrpic 為客體材料、9,9-bis(4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl)fluorene (BPAF) 為電洞傳輸層、3-(4-biphenyl-yl)-4-phenyl-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ) 為

電子傳輸層來製作發光元件，其元件結構與所使用材料之相對能階如下圖 3-1-5-1 所示：

下圖 3-1-5-1 所示：

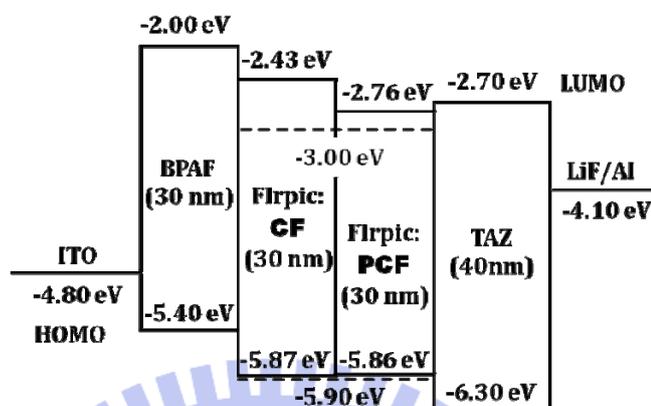


圖 3-1-5-1. PCF 與 CF 的元件結構與材料的相對能階圖

下圖 3-1-5-2 為摻混 7 wt% Flrpic 元件電流密度、亮度對操作電壓的作圖，由圖中我們不難發現由於二苯磷氧基團的引入大大增加其電子注入與傳輸的能力，使的在相同操作電壓下的電流密度與亮度和對照分子 CF 的元件比較起來有明顯的增加。PCF 元件最大 EQE 可高達 9.6%，比 CF 的元件高出了 1%。更重要的是其最大 PE 由於操作電壓的下降使的 PCF 高達 17.2 lm W^{-1} ，足足高出 CF 元件的 8.8 lm W^{-1} 將近一倍。

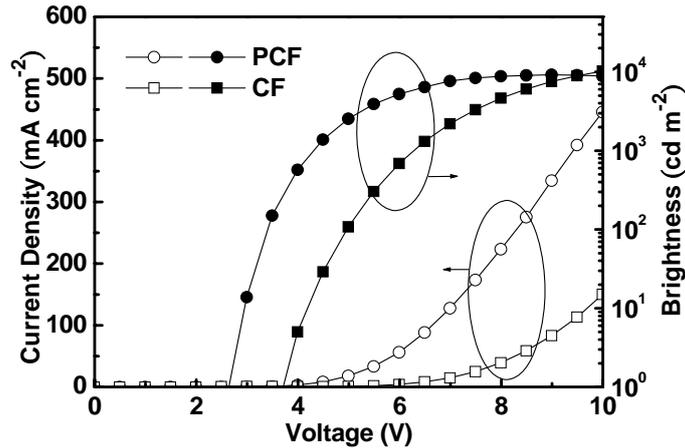


圖 3-1-5-2. PCF 與 CF 元件的電流密度、亮度對操作電壓作圖

為了進一步印證 PCF 與 CF 傳遞電子與電洞的特性，我們製作了電洞單獨傳遞(hole-only)與電子單獨傳遞(electron-only)的元件，其元件結構表示如下：

電洞單獨傳遞元件: ITO/BPAF(30 nm)/host (30 nm)/BPAF(40 nm)/Al (100 nm)。

電子單獨傳遞元件: ITO/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP, 30 nm)/host (30 nm)/TAZ(40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)。

在電洞單獨傳遞元件中，利用 BPAF 高 LUMO(-2.00 eV)的特性，阻擋大部份的電子注入有機層，因此整個元件只單獨顯現電洞注入與傳遞的特性。而在電子單獨傳遞元件中，則是利用 BCP 低 HOMO(-6.50 eV)阻礙電洞的進入，因此元件只單純顯現電子在有機層中注入與傳遞的特性。而其電流密度對電壓的作圖如下圖 3-1-5-3

所示。**PCF** 與 **CF** 因為都具有傳遞電洞的 9-苯基吡嗪基團，因此在電洞單獨傳遞元件的電流特性上，差異並不明顯。反之，因為 **PCF** 具有傳遞電子的雙二苯磷氧取代芴環基團，因而其 LUMO(-2.76 eV)比 **CF**(-2.43 eV, 圖 3-1-5-1)足足低了有 0.33 eV, 因此更能有效地幫助電子注入而在電子單獨傳遞元件上, 於相同的操作電壓下, **PCF** 的電流密度就明顯高出 **CF** 元件許多。這樣的結果證明了二苯磷氧的引入的確能增加其電子注入與傳遞的能力。

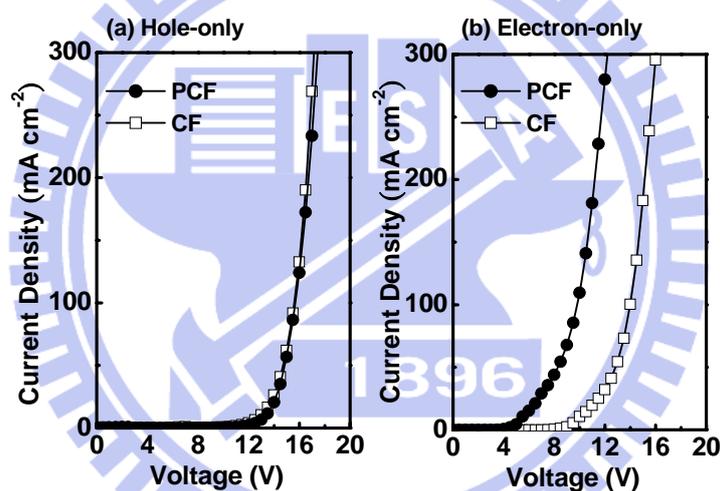


圖 3-1-5-3. **PCF** 與 **CF** 電洞單獨與電子單獨傳遞元件的電流密度對電壓作圖

此外許多文獻^{28, 62}常常藉由調控客體摻混的濃度來得到最佳的元件表現。我們亦改變客體的摻混濃度由 7 到 28 wt% 來得到最佳的元件結果。下圖 3-1-5-4 即為不同摻混濃度下, 電流密度對電壓($I-V$)與亮度($L-V$)的作圖, 我們不難發現不同濃度的 Firpic 摻混對 **PCF** 元件

的 I - V 特性幾乎沒有影響，這表示載子注入到發光層不會隨著 Flrpic 摻混的濃度而有所變化，因為 Flrpic 與 PCF 的 HOMO/LUMO 能階相當接近所致，載子注入到 Flrpic 或是 PCF 的能障幾乎是相同的。但是，在相同電壓下，亮度卻隨著濃度有明顯的增加，因而使摻混 28 wt% Flrpic 的元件最大 EQE 與 PE 可提升至 14.8% 與 26.2 lm W^{-1} (在亮度 121 cd m^{-2} 下)。元件效率對電流密度的作圖與其數值分別整理於下圖 3-1-5-5 與表 3-1-5-1 中。在 28 wt% 的 Flrpic 摻混下，即使在 1000 cd m^{-2} 的實用亮度下，其 EQE 與 PE 仍然維持有 13.0 % 與 19.6 lm W^{-1} 。

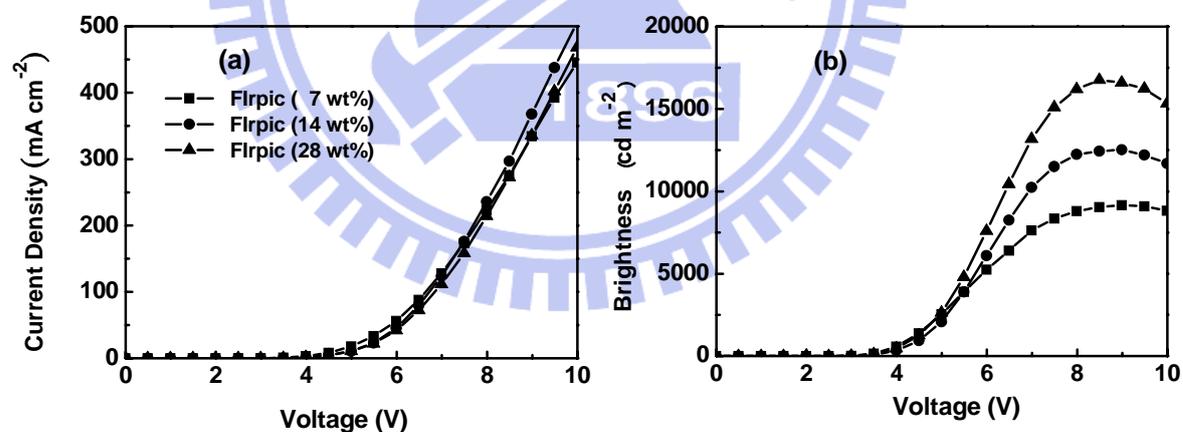


圖 3-1-5-4. 摻混不同濃度 Flrpic 的 PCF 元件之電流密度、亮度對操作電壓的作圖

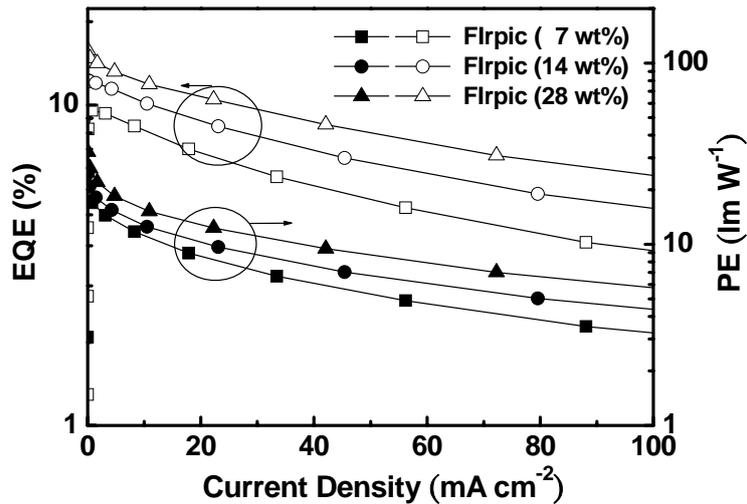


圖 3-1-5-5. 摻混不同濃度 Flrpic 的 PCF 元件之外部量子效率、能量

效率對電流密度的作圖

表 3-1-5-1. PCF 與 CF 元件的效率表現

host Flrpic	PCF			CF		
	7 wt%	14 wt%	28 wt%	7 wt%	14 wt%	28 wt%
$V_{\text{turn-on}}$ (V) ^a	2.6	2.6	2.6	3.7	3.7	3.5
EQE_{max} (%) ^b	9.6	11.9	14.8	8.6	10.7	11.8
LE_{max} (cd A ⁻¹) ^b	18.8	23.3	30.8	16.7	20.7	24.2
PE_{max} (lm W ⁻¹) ^b	17.2	20.9	26.2	8.8	12.8	14.9
EQE (%) ^c	8.9 (8.4)	11.2 (10.2)	13.0 (11.8)	8.4 (8.0)	10.2(9.5)	11.7(11.7)
LE (cd A ⁻¹) ^c	17.5 (16.3)	22.0 (20.0)	26.9 (24.5)	16.3 (15.6)	19.8(18.3)	23.9(23.9)
PE (lm W ⁻¹) ^c	13.0 (11.2)	15.3 (12.7)	19.6 (15.7)	8.2 (7.4)	10.8(9.4)	14.4(13.0)
V (V) ^c	4.3 (4.6)	4.0 (5.0)	4.3 (5.0)	6.2 (6.6)	5.8(6.2)	5.2(5.8)
CIE (x, y) ^d	(0.13, 0.32)	(0.14, 0.33)	(0.13, 0.35)	(0.13, 0.32)	(0.14, 0.32)	(0.15, 0.35)

^a Recorded at 1 cd m⁻²; ^b EQE_{max} , maximum external quantum efficiency, LE_{max} , maximum luminance efficiency, PE_{max} , maximum power efficiency; ^c recorded at 1000 cd m⁻²; the data in parentheses were recorded at 10 mA cm⁻²; ^d measured at 7 V.

一般來說，在主客體的系統中，隨著客體的摻混濃度增加，載子 (carrier)再結合於客體的機會會隨之增加，使得效率隨之上升。但客

體濃度上升到一定程度後，伴隨著三重態自我猝熄或是高濃度猝熄 (concentration quenching) 的現象會變得更加嚴重，反而使效率下降。但是在我們 **PCF** 這個主體中，即使客體摻混濃度一路增加到高達 28 wt%，效率仍能持續上升，其主要原因是因為 **PCF** 的剛硬和立體障礙大的化學結構能有效的分散客體 FIrpic。為了證實我們的假設，我們分別將摻混 28 wt% FIrpic 的 **PCF** 薄膜使用 AFM 來量測了它的表面形態 (morphology)，並與無摻混的 **PCF** 薄膜相互比較。如下圖 3-1-5-6 所示，圖(a)為 **PCF** 薄膜，圖(b)為摻混 28 wt% FIrpic 的薄膜 AFM 測量結果，其表面粗糙度方均根值 (root-mean-square, RMS) 分別為 0.34 與 0.32 nm。這樣的結果顯示即使 28 wt% 的 FIrpic 摻混，**PCF** 仍能有效的將其均勻的分散，與元件效率隨著濃度增加持續上升的結果是一致的。相對的，在我們先前的報導中⁶³，使用市售分子較小、結構較平面的藍色磷光主體材料 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP) 在摻雜 21 wt% FIrpic 時，其薄膜就已出現山丘狀的起伏，其 RMS 也增加到 0.63 nm，相較於未摻雜時 (0.33 nm) 高出將近一倍。可見結構上越剛硬，越不平面的 **PCF** 分子的確能將 FIrpic 有效的分散。

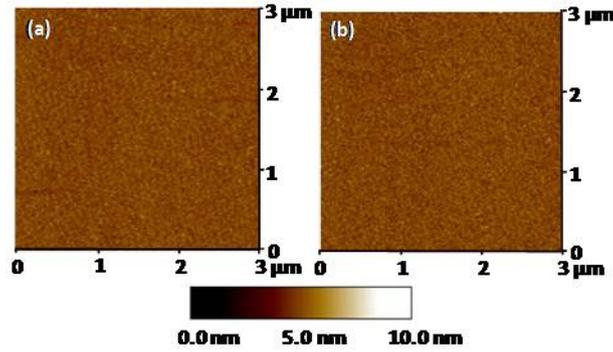
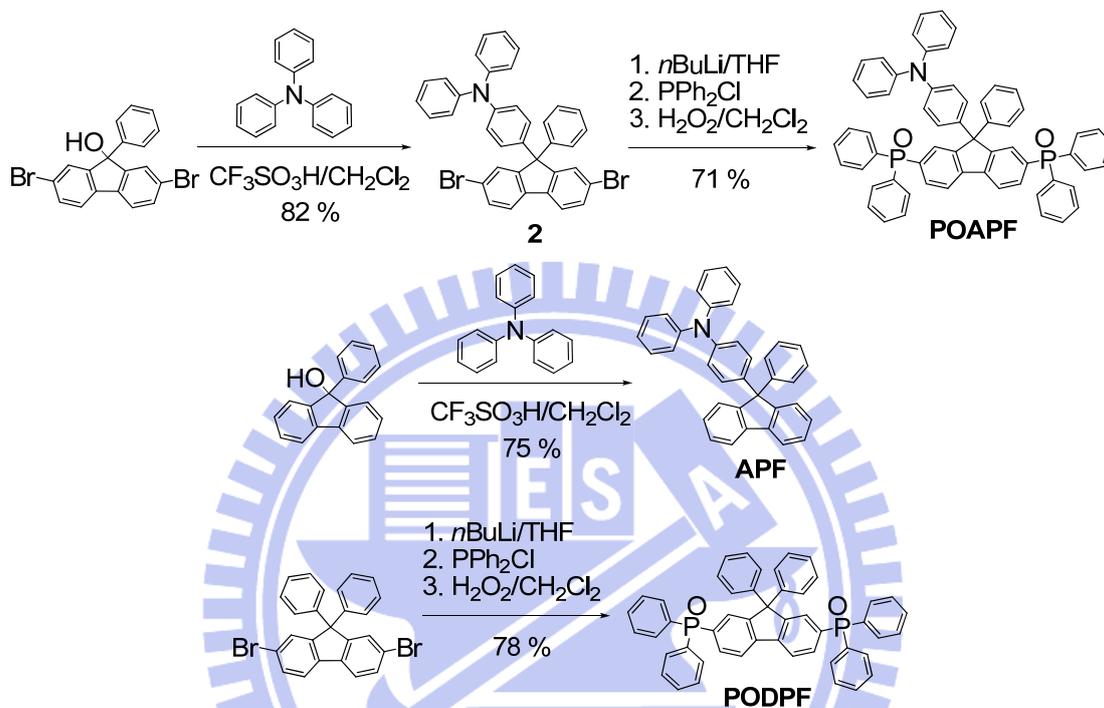


圖 3-1-5-6. (a)無摻混與(b)摻混 28 wt% FIrpic 的 **PCF** 薄膜(30 nm，真空蒸鍍在矽晶圓基材上)AFM 測量圖

我們進一步比較使用 **CF** 當主發體材料的情況，隨著 FIrpic 濃度的增加其元件 EQE 亦從 7 wt% 的 8.6% 增加到 28 wt% 的 11.8%；並且其操作電壓有著明顯的下降，從 7 wt% 的 6.6 V 下降到 28 wt% 的 5.8 V (在電流密度 10 mA cm^{-2})。因為在高濃度的 FIrpic 摻混下，電子會直接注入到較低 LUMO 的 FIrpic(-3.00 eV) 由客體的 FIrpic 來傳遞，所以電壓下降。而 **CF** 無論是有摻雜或是無摻雜 28 wt% FIrpic 的 AFM 測量，如同 **PCF** 一樣，出現相同平整的表面(有摻雜的表面粗糙度 RMS 值為 0.39 nm 而無摻雜的為 0.36 nm)，這樣的結果可證實其 EQE 隨摻雜濃度上升的結果，另外亦顯示 **PCF** 能容忍高 FIrpic 摻混濃度主要是因為中間的核心結構(亦即 **CF** 的結構)。

3-2 B 部分

3-2-1 合成部分



Scheme 3-2-1-1. **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 的合成途徑

B 部分目標分子 **POAPF** 與對照分子 **APF** 及 **PODPF** 的合成途徑如 Scheme 3-2-1-1 所示，先依照文獻合成出 2,7-dibromo-9-phenyl-9-fluoreno-9-ol⁵⁸、9-phenyl-9-fluoreno-9-ol⁴⁹ 與 2,7-dibromo-9,9-diphenylfluorene⁵⁹，再將 2,7-dibromo-9-phenyl-9-fluoreno-9-ol 與 9-phenyl-9-fluoreno-9-ol 分別與三苯胺在三氟甲基磺酸的催化下進行 Friedel-Crafts 式的反應就可以得到中

間物 2 與對照分子 APF。含二苯磷氧的目標分子 POAPF 與對照分子 PODPF 則是利用中間物 2 與 2,7-dibromo-9,9-diphenylfluorene 分別與正丁基鋰在低溫下進行鹵素與鋰的置換反應，再和氯化二苯磷進行反應得到含磷的中間物後，再將此未純化的中間物直接以雙氧水氧化，即可得到。

3-2-2 熱性質

我們利用熱重分析儀(TGA)與微差掃描卡計(DSC)來檢測 POAPF、APF 與 PODPF 分子的熱性質。藉由 TGA 與量測，我們發現：引入熱穩定性佳的二苯磷氧基團後⁶⁴，POAPF 與 PODPF 分子呈現較高的 5%熱裂解溫度，分別在 466 與 428 °C。因此具有高熱穩定性的 POAPF 分子在使用真空熱蒸鍍來製作元件時，可避免因分子裂解造成的元件缺陷，這是有機分子作為主體材料的最基本要求。如下圖 3-2-2-1 POAPF 與對照化合物 APF、PODPF 的 DSC 測量圖中，三分子在氮氣的環境與每分鐘 10 °C 的升溫速度下，於第二個加熱週期均可觀測到明顯的玻璃轉移溫度，分別為 129、82 與 120 °C。POAPF 的玻璃轉移溫度是三個分子中最高者，顯示在芴環的 2,7-與 9-號位置分別引入巨大而剛硬的二苯磷氧與三苯胺基團能夠破壞整體 POAPF

的平面性以有效防止分子間的堆疊，因而導致高的玻璃轉移溫度。因為 **POAPF** 高的熱重損失與玻璃轉移溫度，表示即使在元件操作過程所伴隨溫度上升的情況下，以 **POAPF** 為主體的元件仍然可以維持發光層中的均勻形態。

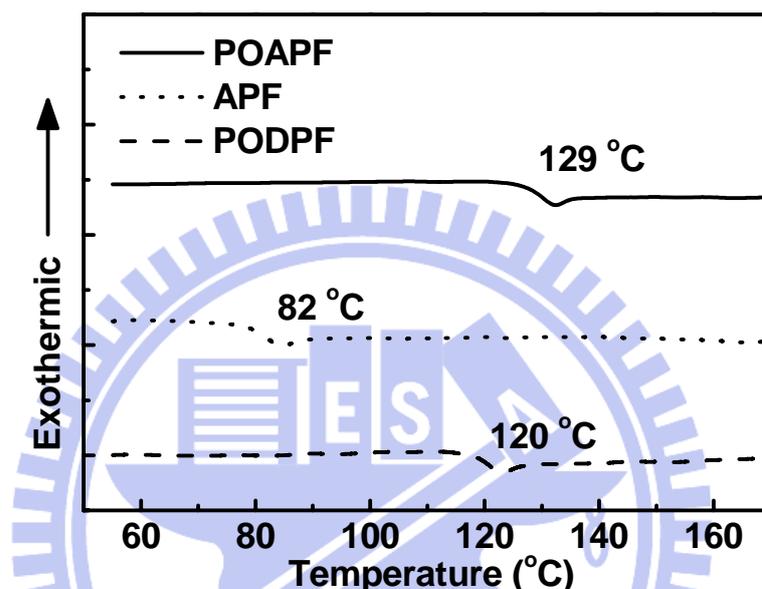


圖 3-2-2-1. **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 的 DSC 圖譜

3-2-3 光學性質

圖 3-2-3-1 為 **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 在不同溶劑下的吸收與放射光譜圖。相關的光學與動力學測量數據整理如下表 3-2-3-1。在圖 3-2-3-1a 中，**POAPF** 在環己烷的吸收光譜幾乎與 **APF** 和 **PODPF** 分子(圖 3-2-3-1a 實線部分)在相同條件下線性組合後的吸收光譜重疊，

彼此之間只存在些許的誤差，誤差可能是因為將 **APF** 與 **PODPF** 吸收光譜線性組合時重複計算芴環的關係。這樣的結果顯示 **APF** 的電子予體三苯胺與 **PODPF** 的電子受體 2,7-雙二苯磷氧芴環兩發色團 (chromophore) 之間並不會相互影響。此外，**POAPF** 的吸收光譜並不會受溶劑極性的影響；而其放光光譜的最大波長卻可從低極性溶劑環己烷的 442 nm 紅位移到高極性溶劑乙腈的 554 nm(圖 3-2-3-1b)。我們對 **POAPF** 分子在不同溶劑與不同監測波長下測量了其激發光譜 (excitation spectra, 圖 3-2-3-2) 並改變不同濃度(10^{-4} ~ 10^{-6} M) 觀察其放光行為，其結果一如預期：其激發光譜與吸收光譜幾乎相同，而濃度並不會影響放光光譜的波形。因此，我們可將其放光行為歸因於受光致電子轉移機制的影響。相較之下，只含單一種發色團的對照分子 **APF** 與 **PODPF** 其吸收與放光光譜幾乎沒有位移的現象發生(圖 3-2-3-1c~f)。

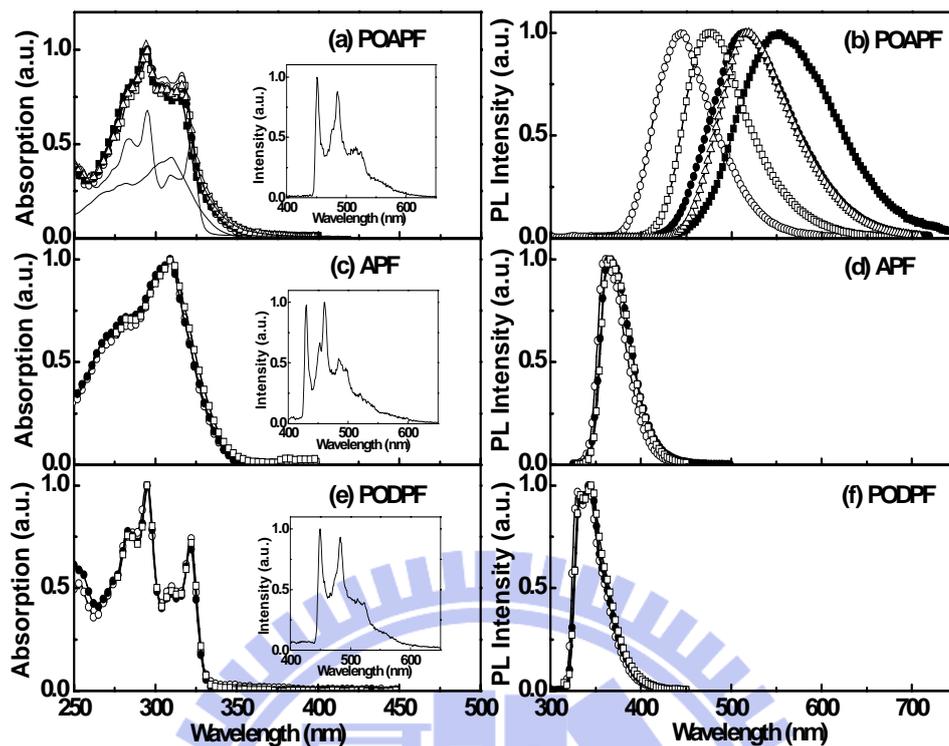


圖 3-2-3-1. POAPF、APF 與 PODPF 在不同溶劑下[環己烷(○)；苯(□)；四氫呋喃(●)；二氯甲烷(△)與乙腈(■)]的吸收與放光光譜。內插圖為其在低溫固態 2-甲基四氫呋喃的磷光光譜

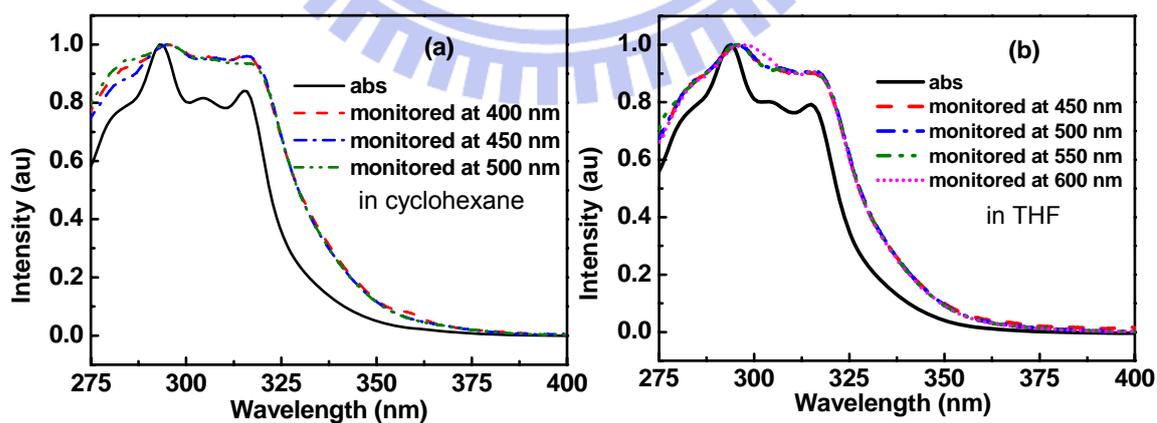


圖 3-2-3-2. POAPF 在(a)環己烷與(b)四氫呋喃下不同監測波長的激發與吸收光譜

表 3-2-3-1. **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 的光學性質

host	solvent	λ_{abs} [nm]	$\lambda_{\text{em, max}}$ [nm]	τ_{obs} [ns]	Φ
POAPF	cyclohexane	293, 305, 315	442	8.3	0.12
	benzene	394, 306, 316	473	23.5	0.10
	THF	294, 304, 315	515	24.0	0.07
	dichloromethane	294, 305, 315	517	42.5	0.06
	acetonitrile	293, 303, 314	554	16.7	0.01
APF	THF	309	366	2.1	0.13
PODPF	THF	295, 309, 321	345	1.9	0.98

下圖 3-2-3-3 是 **POAPF** 分子在多種不同極性有機溶劑下的最大放光波數對溶劑極性因子的作圖，利用此圖與 Lippert-Mataga 方程式(式 1)可為 **POAPF** 因電荷轉移而產生特殊放光的行為提供另一項證據。

$$\tilde{\nu}_f = \tilde{\nu}_f^{\text{vac}} - \frac{2}{hc} (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)^2 a_0^{-3} \Delta f \dots\dots\dots (1)$$

上式(1)中的 $\Delta\mu = |\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g|$ 為分子在激發態與基態的偶極矩變化； $\tilde{\nu}_f$ 與 $\tilde{\nu}_f^{\text{vac}}$ 分別為不同溶劑與氣相下(可由圖外插而得)的最大放光波數；而 a_0 是溶質粒子的半徑可由 B3LYP/6-31G* 程式^{65, 66} 經由理論計算求出為 7.4 Å； h 為普朗克常數； c 為光在真空中的傳播速度； Δf 為溶劑的極性因子，可表示如下：

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n^2) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \dots\dots\dots (2)$$

式(2)中 ε 為溶劑的介電常數， n 則為溶劑的折射率。由圖 3-2-3-3

可看出 **POAPF** 在不同溶劑下的 $\bar{\nu}_f$ 與 Δf 能有效的成線性關係，其斜率為 -12300 cm^{-1} ，因此，我們可計算出其激發態與基態偶極矩的差距高達 22 D，與我們歸咎 **POAPF** 分子的放光行為是受光致電子轉移機制影響，在激發態產生明顯的偶極矩變化的推論是一致的。

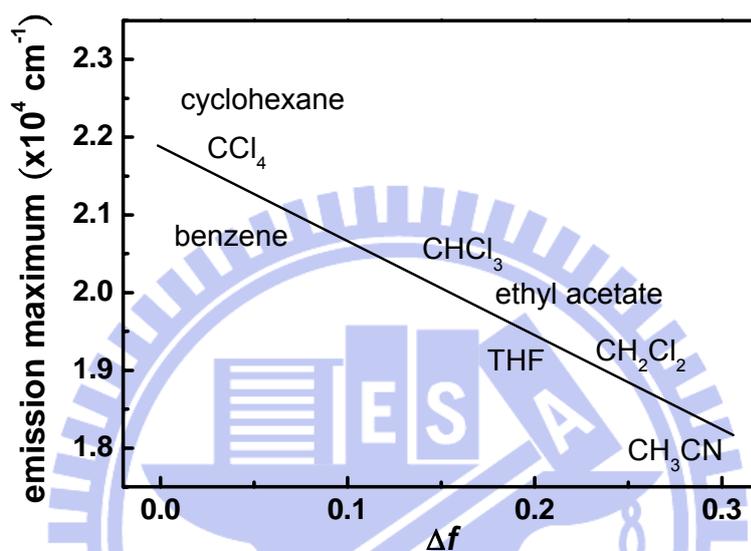


圖 3-2-3-3. **POAPF** 在不同溶劑下最大放光波數對溶劑極性(Δf)的作圖

下一步我們將進行 **POAPF** 分子在不同溶劑下放光行為的動力學實驗以證實 **POAPF** 的放光行為的確是受光致電子轉移機制的影響。我們使用時間相關光子計數(time-correlated photo-counting)的技術來決定 **POAPF** 螢光發生和失活的動力學，以下圖 3-2-3-4 **POAPF** 在四氫呋喃中的緩解情形為代表，在 350 nm 的雷射光激發下，分別在波長為 400 與 515 nm 處監測，我們可以得到迥然不同的緩解曲線。當

監測在 400 nm 時，其緩解曲線可分成兩個單指數衰減(single exponential decay)曲線，其生命期分別為<15 ps 與 24 ns；而監測在長波長處(515 nm)，我們只能監測到生命期為 24 ns 的衰減。也就是說，生命期<15 ps 的放光是因為能量是由 Franck-Condon 激發態經快速的光致電子轉移後釋放所造成；而生命期為 24 ns 的放光是由於電荷轉移後，高極性激發過渡態分子的能量再進一步經由溶劑緩解後所造成。這樣的光致電子轉移現象是可以理解的，因為在 **POAPF** 分子中，電子予體基團，三苯胺基相當接近電子受體基團，2,7-雙二苯磷氧芴環。如上表 3-2-3-1 所示，在不同溶劑下 **POAPF** 的螢光生命期最長可到達數十 ns，而其理論螢光生命期(τ_f)可經由螢光量子效率(Φ)與下式計算而得：

$$\tau_f = \tau_{\text{obs}} / \Phi \dots\dots\dots(3)$$

利用表 3-2-3-1，我們可以得到 **POAPF** 分子的理論螢光生命期約在 70~1.6 ns 之間，相較於 **APF** 與 **PODPF** 分子而言，其放光是直接由激發態失活而來，因此同樣在四氫呋喃溶劑下，其螢光生命期相對短了很多，分別只有 2.1 與 1.9 ns。

假設光致電子轉移的效率是 100%，**POAPF** 受到溶劑緩解之後放光的量子效率從低極性溶劑環己烷的 0.12 到高極性乙腈的 0.01，相

對的都比單性(unipolar)分子 **APF** 與 **PODPF** 小了許多，這是可能是下列二個原因所造成：首先，轉移後的電子不易以放光的型式失活重新回到電子予體上；其次，因為隨著溶劑極性增加，使得電子轉移後具高極性的激發態分子受溶劑緩解降低其能量，而溶劑極性越大，緩解的能量越多，緩解前後的電子耦合(electronic coupling)就變得越差，最後的結果就造成輻射放光的速率隨溶劑極性增加而下降。

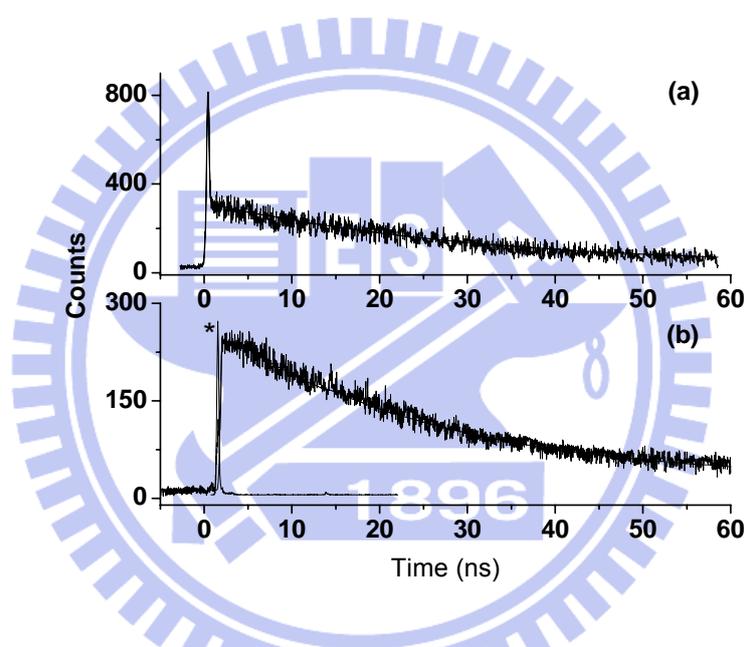


圖 3-2-3-4. **POAPF** 在四氫呋喃中的緩解情形(a)在波長 400 nm；(b)在波長 515 nm 下觀測。打星號(*)的訊號是來自於儀器的激發波長 (350 nm)

此外，由下圖 3-2-3-5，**POAPF** 在摻混 7 wt%的 Flrpic 後，我們只觀察到 Flrpic 的放光，顯示單重態激子的能量能完全由 **POAPF** 轉

移到 Flrpic 來放光。而在三重態激子方面，由圖 3-2-3-1 內的低溫磷光光譜我們亦可推算出 **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 的 E_T 分別為 2.75、2.88 與 2.76 eV。因為 **POAPF** 是以芴環 9 號位置 sp^3 混成軌域的碳來連接三苯胺與 2,7-雙二苯磷氧芴環，這樣的分子設計能完全阻斷三苯胺與 2,7-雙二苯磷氧芴環的 π -電子雲共軛，以維持高的 E_T ，因此 **POAPF** 能有效的將三重態激子的能量傳給 Flrpic 並避免能量回傳的問題發生。

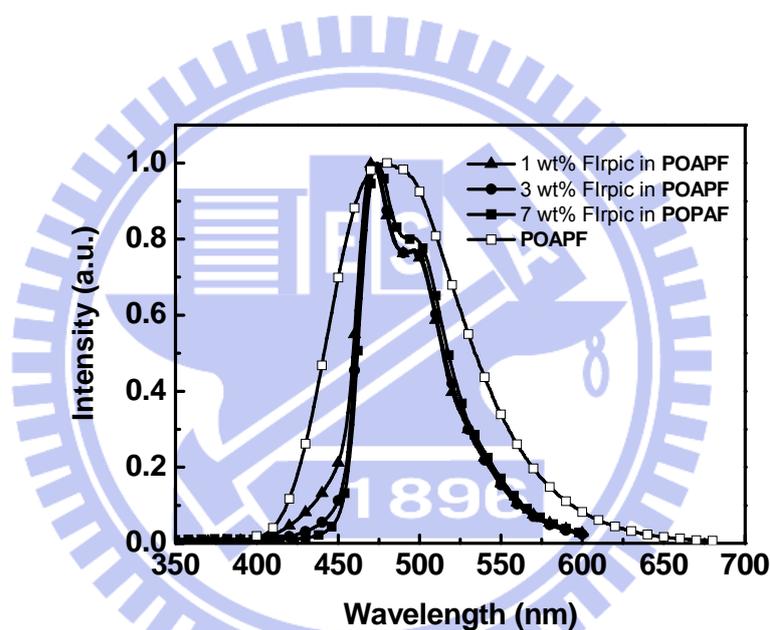


圖 3-2-3-5. **POAPF** 與其摻混不同濃度 Flrpic 的薄膜(30 nm)放光光譜
(在波長 335 nm 處激發)

3-2-4 電化學性質

下圖 3-2-4-1 為 **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 對二茂鐵校正後的氧化還原電位圖譜。並將其結果整理如下表 3-2-4-1。在二氯甲烷溶劑的

氧化電位掃描下，**POAPF** 與 **APF** 呈現相似的不可逆氧化訊號，主要是來自於三苯胺的貢獻(其氧化起始電位分別為 0.46 與 0.42 V);而在無三苯胺的對照分子 **PODPF** 中，因其氧化訊號超過測量極限(1.60 V)，無法測得。而在四氫呋喃溶劑的還原電位掃描圖譜中，**POAPF** 與 **PODPF** 呈現相似的可逆還原訊號，主要是來自於 2,7-雙二苯磷氧芴環，而其還原起始電位分別為-2.40 與-2.42 V。相反的，無 2,7-雙二苯磷氧芴環的 **APF** 分子，即使還原電位到了-3.30 V，仍然無訊號出現。由電化學實驗的結果看來，藉由芴環 9 號位置 sp^3 混成軌域的碳來連接三苯胺與 2,7-雙二苯磷氧芴環並不會影響彼此間的氧化或是還原電位。換句話說，芴環 9 號位置的碳能有效的扮演「絕緣者」的角色，避免兩個不同類型(p 與 n 型)的基團相互影響。

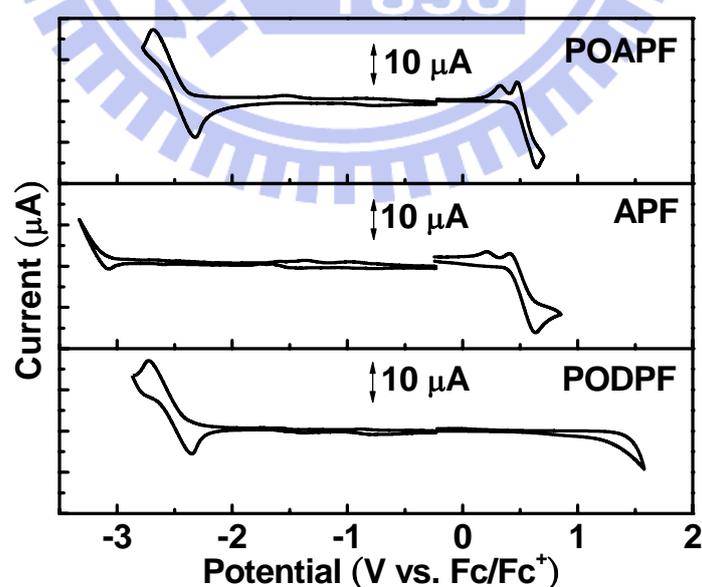


圖 3-2-4-1. **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 的氧化與還原電位圖譜

表 3-2-4-1. **POAPF**、**APF** 與 **PODPF** 的電化學性質

Host	E_{ox}^{onset} [V]	E_{red}^{onset} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_{g,CV}$ [c] [eV]	$E_{g,abs}$ [eV]	E_T [eV]
POAPF	0.46	-2.40	-5.26	-2.40	2.86	3.59	2.75
APF	0.42	N/A	-5.22	-1.62 [b]	N/A	3.60	2.88
PODPF	N/A	-2.42	-6.15 [a]	-2.38	N/A	3.77	2.76

[a] Energy level calculated by subtracting the optical energy gaps from the LUMO energies. [b] Estimated by adding the optical energy gaps to the HOMO energies. [c] Band gap estimated from CV results.

另外，我們亦使用 B3LYP/6-31G*程式^{65, 66}對 **POAPF** 的 HOMO 與 LUMO 的電子雲分布做了理論上的模擬，其結果如下圖 3-2-4-2 所示，**POAPF** 的 HOMO 電子雲分布在三苯胺上，而 LUMO 則是在有拉電子基二苯磷氧取代的芴環上，且兩者之間的電子雲分布是完全獨立的。這樣的結果與電化學測量的結果是一致的。我們利用二茂鐵對真空的能階為-4.8 eV 來獲得三種材料的 HOMO/LUMO，並將結果表列於表 3-2-4-1 並圖示於下圖 3-2-4-3 元件的相對能階圖(其中 Flrpic 的能階來自文獻⁶⁷中電化學的量測結果)。我們可進一步推論，**POAPF** 與 **APF** 與 **PODPF** 相較下，的確能同時幫助電子與電洞的注入，有助於達成發光層的電荷平衡，提高發光元件的效率。

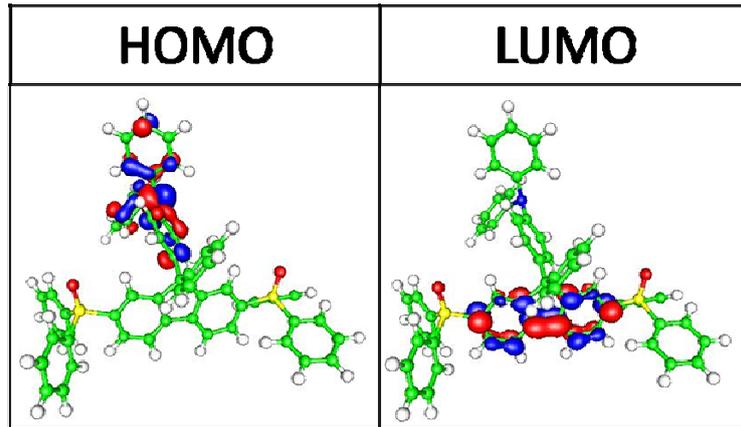


圖 3-2-4-2. POAPF 在 HOMO 與 LUMO 的電子雲分布圖

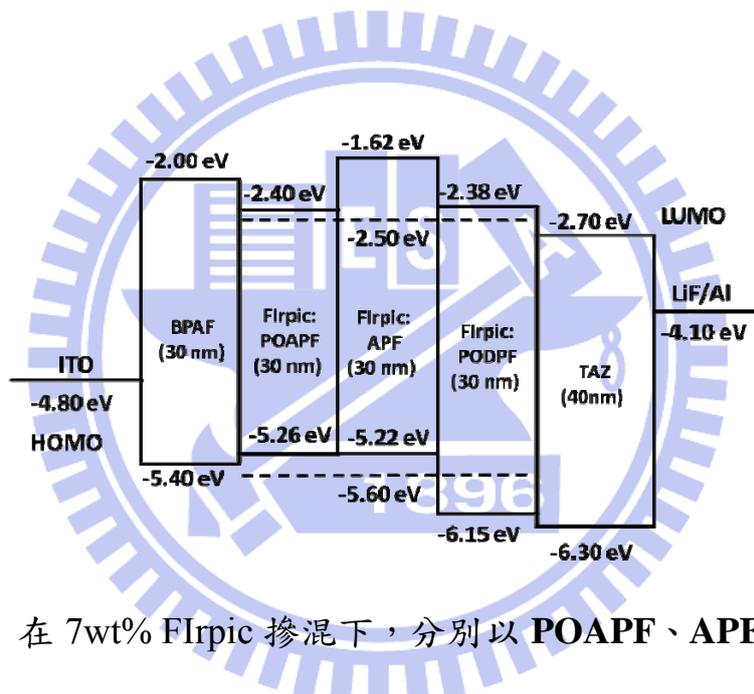


圖 3-2-4-3. 在 7wt% Firpic 摻混下，分別以 POAPF、APF 與 PODPF 為主體的藍色磷光元件相對能階圖

3-2-5 元件電激發光性質

為了評估 POAPF 作為雙性主體材料的特性，首先，我們製作了電子單獨與電洞單獨傳遞元件，其元件結構如下所示：
電子單獨傳遞元件：

ITO/BCP (30 nm)/Host (30 nm)/TAZ (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

電洞單獨傳遞元件:

ITO/BPAF (30 nm)/Host (30 nm)/BPAF (40 nm)/Al (100 nm)

如同我們在 3-1-5 節中的敘述，在電子單獨傳遞元件中，我們利用 BCP 擁有深的 HOMO (-6.50 eV)來阻擋大部分的電洞進入元件中；而在電洞單獨傳遞元件中，則是因為 BPAF 的高 LUMO (-2.00 eV)能有效地阻擋電子。其中「Host」表示雙性分子 **POAPF** 與單性分子 **APF** 和 **PODPF**，並同時考慮摻混 7 wt% Flrpic 與否對元件電性的影響。我們先來確定使用不同主體(無摻雜 Flrpic)元件的差異。對電子單獨傳遞元件來說(圖 3-2-5-1a)，**APF** 的起始電壓(turn-on voltage)明顯比 **POAPF** 與 **PODPF** 高，這是因為 **APF** 缺乏二苯磷氧拉電子基而與 TAZ 之間產生高的注入能障(1.08 eV)所導致；相對之下，**POAPF** 與 **PODPF** 在電子單獨傳遞元件表現出相近的電流特性，因為他們在結構上擁有相同的傳電子片段(雙二苯磷氧取代的芴環)。而對電洞單獨傳遞元件來說(圖 3-2-5-1b)，**PODPF** 因為缺乏傳電洞的三苯胺基而與 BPAF 之間的產生高的注入能障(0.75 eV)，導致了在相同電壓下比 **POAPF** 或是 **APF** 更小的電流密度；而 **POAPF** 與 **APF** 在電洞單獨傳遞元件上有著幾乎相同的電流行為，因他們都具有相同的傳電洞三

苯胺基。接著，我們來看看摻混 FIrpic 對元件電性的影響：對電子單獨傳遞元件來說(圖 3-2-5-1a)，使用 **POAPF** 與 **PODPF** 為主體時，摻混與否不會使元件的 $I-V$ 曲線有太大的變化，可見摻混 FIrpic 不會改變發光層的電流特性，因為主光體與客體的 LUMO 能階相近(**POAPF** = -2.40 eV; **PODPF** = -2.38 eV; FIrpic = -2.50 eV)。但相對的，若使用 **APF**(LUMO = -1.62 eV)為主體時，摻混低 LUMO 的 FIrpic 就會使電子注入的能障大為降低，增加電子的注入，而導致 $I-V$ 曲線明顯往低操作電壓偏移。而對電洞單獨傳遞元件而言(圖 3-2-5-1b)，摻混客體 FIrpic 對 **POAPF** 與 **APF** 元件對電洞注入有抑制的效果，因為 FIrpic 的 HOMO(-5.60 eV)較深的緣故。但對 **PODPF**(HOMO = -6.15 eV)元件而言，FIrpic 的 HOMO 反而較淺，而導致電流密度在相同操作電壓下有上升的趨勢。整體而言，雖然 FIrpic 的摻入會影響到發光層的電流特性，但最主要的決定因素還是在組成大部分發光層的主體材料。

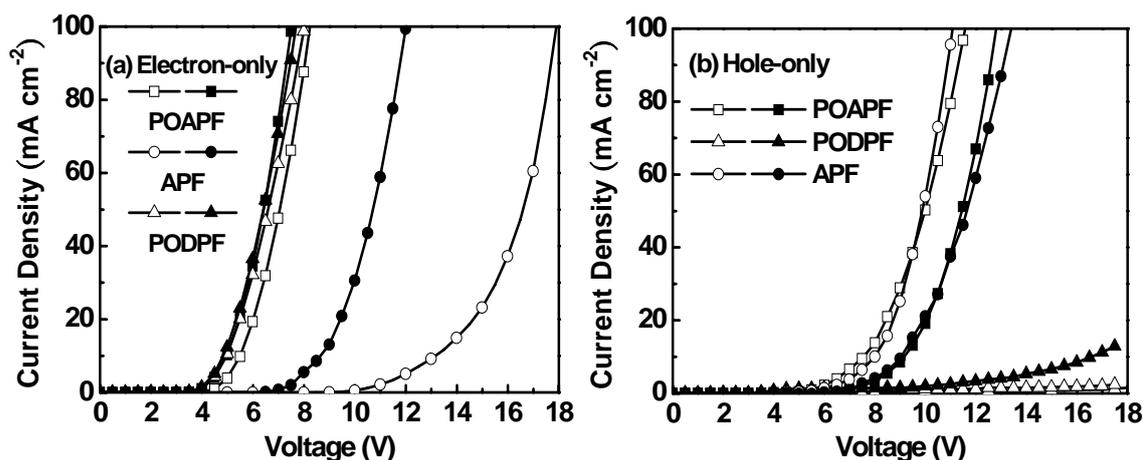


圖 3-2-5-1. POAPF、APF 與 PODPF 之(a)電子單獨與(b)電洞單獨傳

遞元件的電流密度對電壓作圖。實心數據點為摻混而空心數據點為未

摻混 7 wt% FIrpic 的元件

接著，我們使用雙性主體材料 **POAPF** 摻混市售常用的藍色磷光客體 FIrpic 來製作元件結構為 ITO/BPAF (30 nm)/EML (30 nm)/TAZ (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm) 的多層發光元件，其中 EML 表示 **POAPF** 摻混 7 wt% 的 FIrpic 作為元件的發光層；BPAF 與 TAZ 分別作為電洞與電子傳遞層，同時因為 BPAF 與 TAZ 具有高的 E_T (BPAF = 2.87 eV，以其在低溫固態 2-甲基四氫呋喃的磷光光譜推估而得；TAZ = 2.70 eV⁶⁸)，可做為激子阻擋層，將三重態激子侷限在發光層中，防止其擴散到載子傳遞層而以非放光形式失活。為了比較其元件上的差異，我們亦製作了具有相同元件結構，但以 **APF**、**PODPF** 與傳統上

常用的 N,N' -dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) 為主體的元件。如圖 3-2-5-2 元件的電壓對電流密度與亮度的作圖所示，在使用雙性材料 **POAPF** 時，因為 **POAPF** 可以提供低能障的能階以利電子電洞同時注入，所以相同電流密度下，其操作電壓比起單性的 **APF**、**PODPF** 與常用的 mCP 來的低。換句話說，在 **POAPF** 元件中，較低的操作電壓下就能夠到高的電流密度，同時，因為電子與電洞能有效而平均地注入到發光層中，增加再結合機率與發光效率，因此，低電壓下亦能表現出比 **APF**、**PODPF** 與 mCP 更高的亮度。

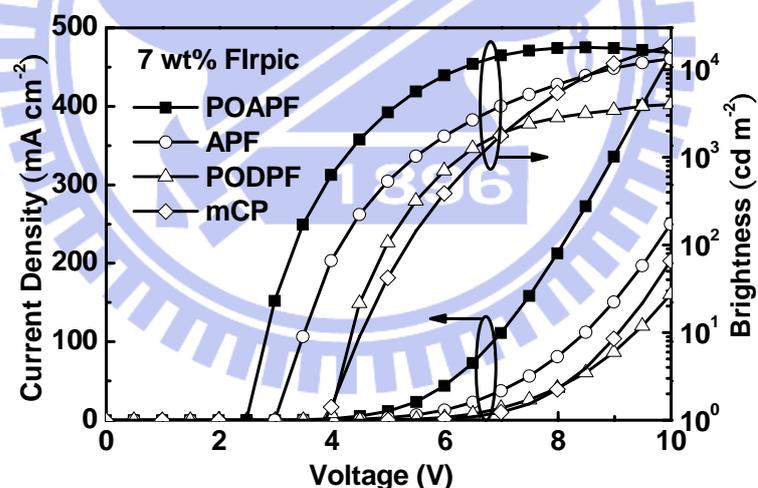


圖 3-2-5-2. **POAPF**、**APF**、**PODPF** 與 mCP 之之電流密度、亮度對操作電壓的作圖

圖 3-2-5-3 為發光元件的 EQE 與 PE 對電流密度的作圖，詳細的

元件數據亦表列於下表 3-2-5-1 中。其中 **POAPF** 元件在 0.07 mA cm^{-2} 的電流密度， 24 cd m^{-2} 的亮度下，EQE 可高達 20.6%，與 **APF**(10.8%)、**PODPF**(13.2%)與 **mCP**(13.2%)對照組相較之下，提升將近兩倍，且相當接近理論上的極限值 20%，可見使用雙性主體 **POAPF** 的確比單性主體更有利於載子在發光層中的平衡，產生高的發光效率。因 **POAPF** 元件低的操作電壓與高的 EQE，使得其最大 PE 可達到 36.7 lm W^{-1} 。即使在亮度 100 與 1000 cd m^{-2} 時，其效率亦可分別維持在 20.2% (33.8 lm W^{-1})與 18.8% (24.3 lm W^{-1})的水平。

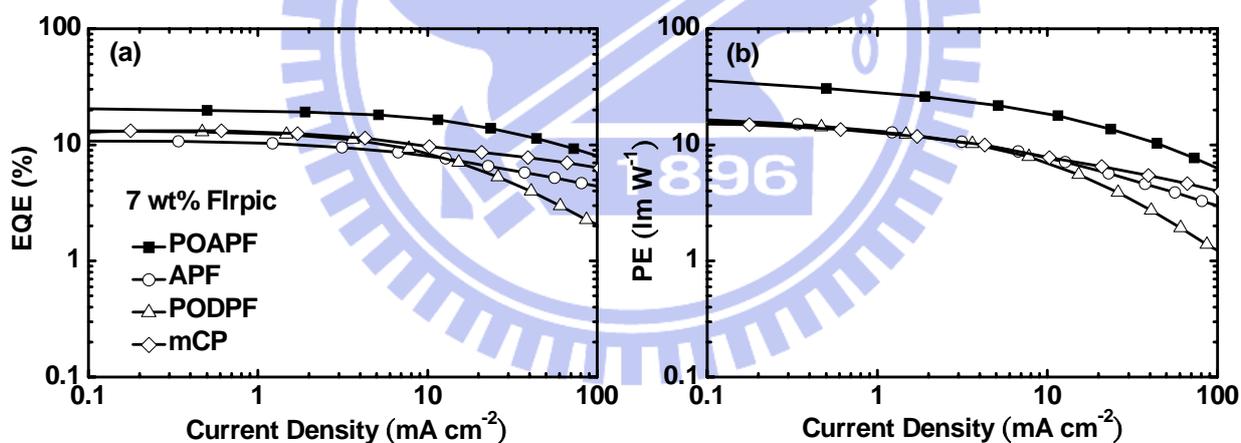


圖 3-2-5-3. 以 **POAPF**、**APF**、**PODPF** 與 **mCP** 為主體的藍色磷光元件的效率表現(a)外部量子效率對電流密度；(b)能量效率對電流密度的作圖

表 3-2-5-1. 以 **POAPF**、**APF**、**PODPF** 與 mCP 為主體的藍色磷光發

光元件的效率表現

host	POAPF	APF	PODPF	mCP
V [a] [V]	2.5; 3.3; 4.2	3.0; 4.1; 5.5	3.9; 5.0; 6.3	3.8; 5.3; 6.6
EQE [b] [%]	20.6; 20.2; 18.8	10.8; 10.6; 8.7	13.2; 12.9; 10.1	13.2; 13.1; 11.2
PE [b] [lm W^{-1}]	36.7; 33.8; 24.3	16.9; 14.6; 8.9	16.1; 14.3; 9.0	14.9; 14.1; 9.6
LE [b] [cd A^{-1}]	35.4; 34.8; 32.3	19.2; 18.9; 15.4	23.0; 22.6; 17.8	23.7; 23.6; 20.1
CIE [c] [x, y]	0.13, 0.27	0.13, 0.28	0.13, 0.28	0.12, 0.29

[a] Order of operating voltages: 1, 100, 1000 cd m^{-2} . [b] Order of measured values: maximum value, then values at 100 and 1000 cd m^{-2} . [c] Measured at 7 V.

POAPF 元件除了能同時讓電子與電洞有效的注入外，其高效率亦可能來自於電荷傳遞層能有效的將載子與激子侷限在發光層中，其不同電壓下的電激發光光譜(圖 3-2-5-4)能佐證此說法:我們在圖中只能觀測到最大放光在 474 nm, Commission Internationale de L'Eclairage (CIE 色度座標)在 0.13, 0.27 來自於 FIrpic 的放光，並沒有其他層的放光，可見 BPAF 與 TAZ 確實能夠有效的導引電洞與電子的注入，而後限制其在發光層中再結合放光。

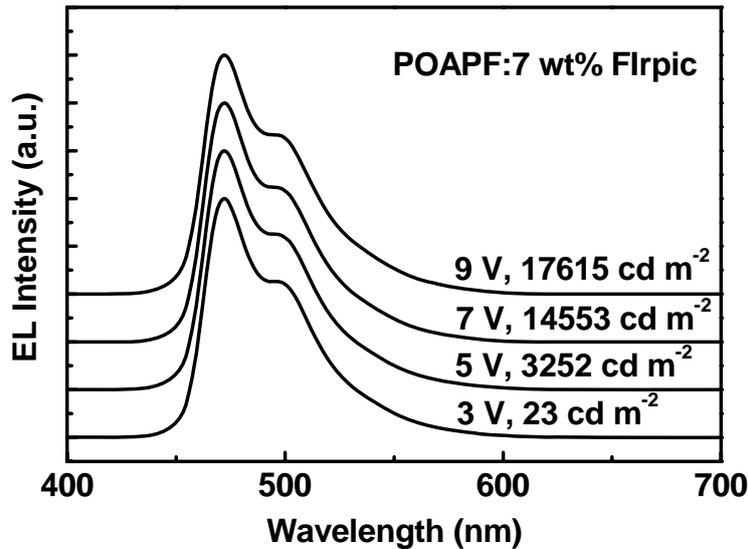


圖 3-2-5-4. **POAPF** 元件在不同操作電壓下的電激發光光譜圖

在最近的一篇文獻報導⁶⁹中，曾提及金屬陰極鋁與磷酸酯之間可能存在一種交互作用進而能夠幫助電子的注入。因此我們亦製作了同時將 **POAPF** 當作主體材料與電子傳輸層(亦即省略 TAZ 電子傳輸層與 LiF 電子注入層)的雙層發光元件，其元件結構如下: ITO/BPAF (30 nm)/**POAPF**: 7 wt% Flrpic (70 nm)/Al (100 nm)。下圖 3-2-5-5 為此雙層元件的 EQE 與 PE 對電流密度的作圖，其最大 EQE 與 PE 可達到 17.2 % 與 21.2 lm W^{-1} ，即使在亮度 1000 cd m^{-2} 下，仍有 17.1 % 與 14.9 lm W^{-1} 。雖然雙層元件與多層元件相較下，效率有明顯下降，這可能是因為缺乏 TAZ 與 LiF 層，載子或是激子不能有效侷限在發光層中而被金屬鋁淬熄(quenching)的結果，然而此效率仍可與 **APF**、**PODPF**

或是其他主體材料所製作而成的多層元件匹敵(表 3-2-5-2)，且此簡單的元件結構將有助於 **POAPF** 材料的商業化應用。

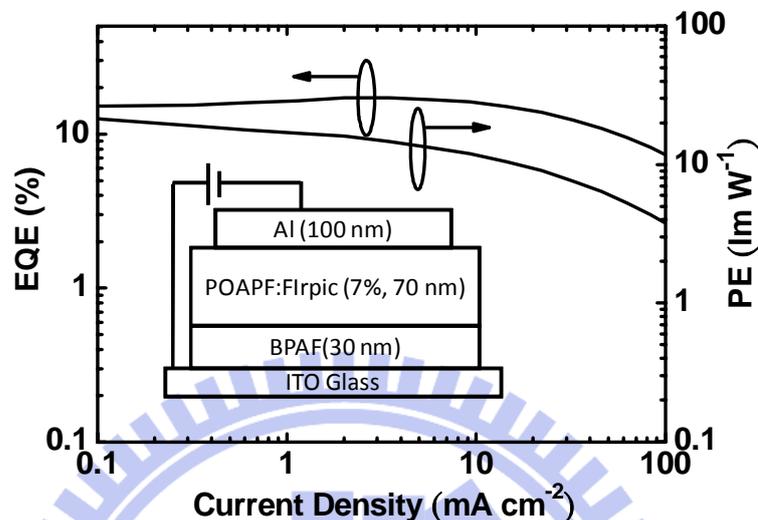


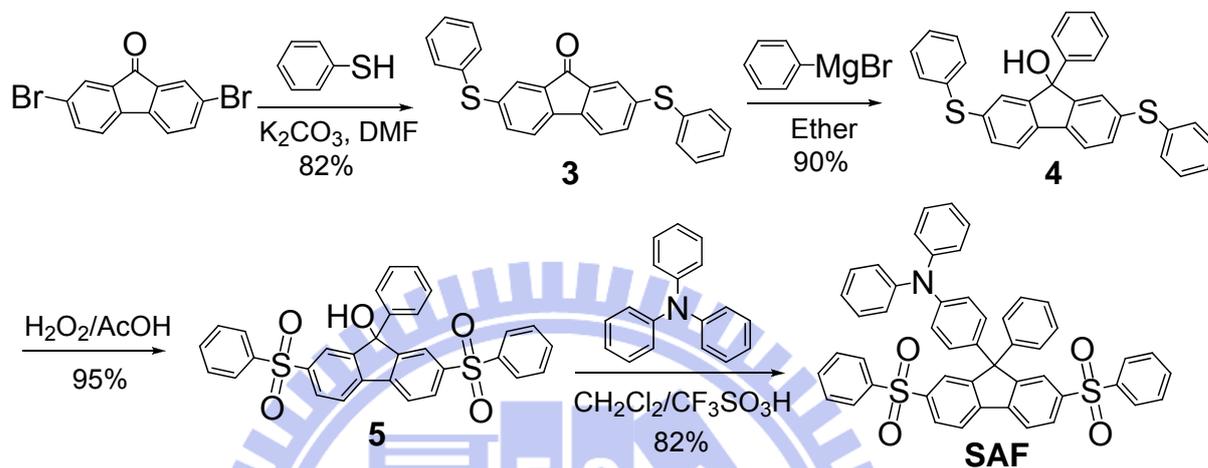
圖 3-2-5-5. **POAPF** 雙層元件外部量子效率與能量效率對電流密度的作圖。內插圖為其元件結構

表 3-2-5-2. 文獻中使用 Flrpic 為客體的元件效率

Host	Maximum EQE (%)	Maximum PE (lm W ⁻¹)	At 100 cd/m ²		At 1000 cd/m ²		Ref.
			EQE (%)	PE (lm W ⁻¹)	EQE (%)	PE (lm W ⁻¹)	
CBP	6.1	7.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	16
mCP	7.5	8.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	16
CDBP	10.4	10.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	30
CzSi	15.7	26.7	12	16	n.a.	n.a.	32
TCz1	14.7	28.4	13.5	17.2	n.a.	n.a.	33
SimCP	14.4	11.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	31
PO	10.1	25.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	70
DCz	9.8	15.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	71
BSB	14.7	7.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	72
26DCzPPy	24.5	50.6	24.3	46.1	22.6	34.5	46

3-3 C 部分

3-3-1 合成部分



Scheme 3-3-1-1. SAF 的合成途徑

從合成策略上來看，C 部分的 SAF 分子是與 A、B 兩部分完全相反的：PCF 與 POAPF 是先將不同的推電子基鍵結在芴環上，再連接上拉電子基；而在 C 部分的 SAF 分子則是先將 2,7-二溴芴酮與苯硫醇在碳酸鉀的存在下先進行反應，形成二苯硫醚化合物 3，再與溴化苯的葛里納試劑反應形成三級醇 4。化合物 4 經雙氧水氧化後可將二苯硫醚氧化成二苯磺並保留不參與氧化反應的三級醇，形成中間物 5，最後再與三苯胺進行 Friedel-Crafts 反應接上三苯胺推電子基即可得到目標物 SAF。

3-3-2 熱性質

如下圖 3-3-2-1 所示，我們藉由熱重分析儀(TGA)與微差掃描卡計(DSC)來檢測 SAF 的熱性質。在 TGA 的量測下，我們發現 SAF 的 5%熱裂解溫度高達 430°C，這表示 SAF 即使在高溫下仍然擁有相當不錯的穩定性，可以承受元件製作時的蒸鍍處理而不至於發生裂解的情況，這是材料做為磷光主體必備的特性之一。而在每分鐘 10°C 的升溫速度，50 到 280°C 這個溫度區間的 DSC 掃描圖中，可以清楚的發現 SAF 的玻璃轉移溫度在 127°C，比 CBP 的 62°C³³ 高了將近兩倍之多。這樣高的玻璃轉移溫度主要是因為在 SAF 的結構中鍵結了剛硬的三苯胺與苯砜基團，破壞整體分子的平面性，使分子不容易堆疊所導致。而文獻⁷³⁻⁷⁵ 中早已證實，高的玻璃轉移溫度有助於抑制因元件操作產生的溫度上升所導致的相變化，而此相變化被認為是元件壽命不佳的主因。此外，SAF 在升溫的過程中，直到 280°C 都未出現結晶，顯示 SAF 的確是一個均勻不易結晶的材料。

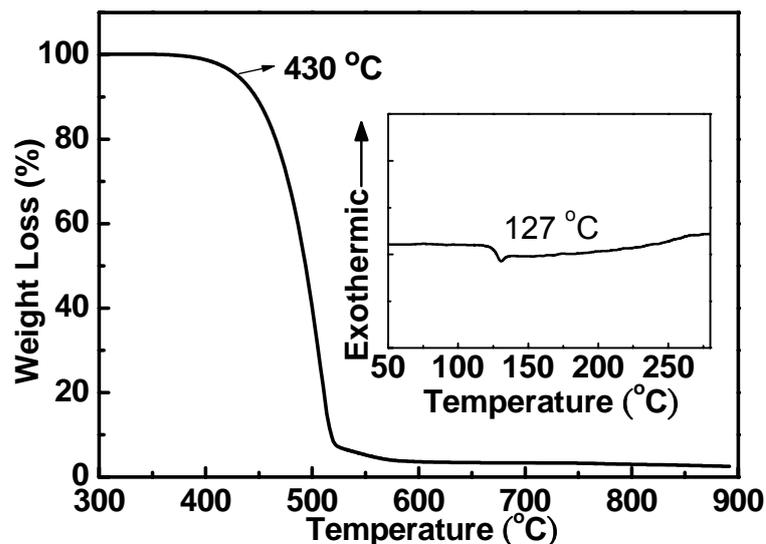


圖 3-3-2-1. SAF 的 DSC 與 TGA 圖譜

為了進一步證實以 **SAF** 為主體的發光層其熱穩定性，我們製備了 **SAF** 摻混 7 wt% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的薄膜(30 nm，真空蒸鍍在矽晶圓基材上) 並與 **CBP** 的對照組，在 90°C 與氮氣的環境下烘烤 12 小時，以 AFM 比較烘烤前後表面型態的變化。如下圖 3-3-2-2a 與 b 所示，**SAF** 的薄膜在烘烤前後幾乎完全相同，其表面粗糙度方均根值(RMS)在烘烤前後分別為 0.42 與 0.45 nm。相較於 **CBP** 的薄膜(圖 c 與 d)，高溫使 **CBP** 的表面產生嚴重結晶情況，其 RMS 值由未加熱前的 0.57 nm 飆升到 18.6 nm。很明顯的，**SAF** 可以承受長時間的高溫環境，而 **CBP** 不行！

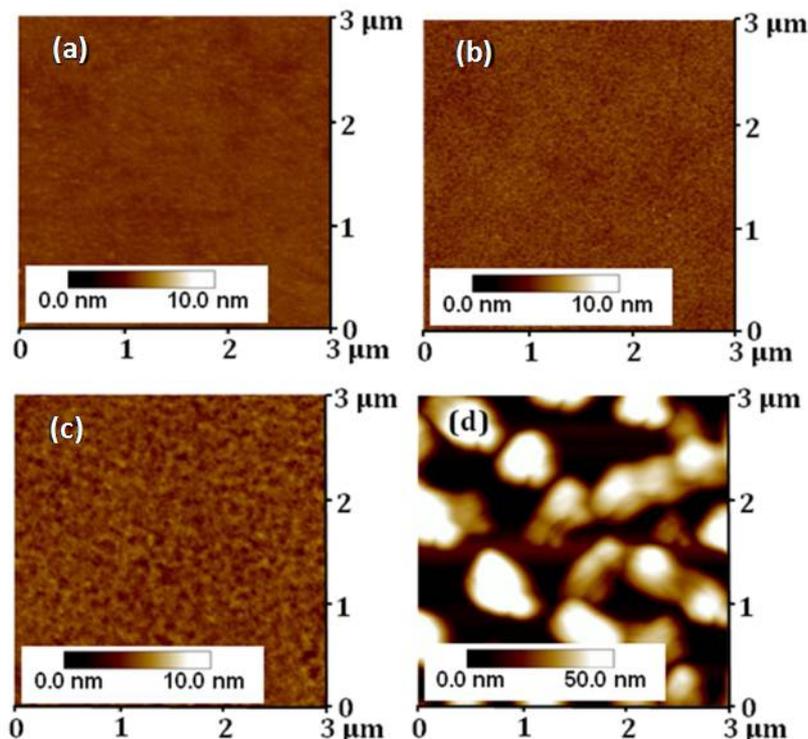


圖 3-3-2-2. 摻混 7 wt% Ir(piq)₃ 的薄膜 AFM 圖 (a)SAF 烘烤前；(b)SAF 烘烤後；(c)CBP 烘烤前；(d)CBP 烘烤後

3-3-3 光學性質

如下圖 3-3-3-1a 所示，SAF 如同 A、B 部分的 PCF 與 POAPF 分子，受光致電子轉移機制影響，使得其吸收光譜不受溶劑極性影響，但放射光譜隨著溶劑極性增加會有明顯的紅位移現象(表 3-3-3-1)。其在各溶劑下的光譜，濃度從 10^{-4} 到 10^{-6} M，並沒有發現波形上的變化，且激發光譜與吸收光譜只存在些許的實驗誤差(以圖 3-3-3-2 SAF 分子在四氫呋喃溶劑與監測在最大放光波長之激發光譜為例)，可排除其紅位移現象來自於活化雙體或是活化錯合物的可能性；且其最大放

光的波數對溶劑極性的作圖(圖 3-3-3-1b)亦維持 Lippert-Mataga 方程式的線性關係，其斜率為 -14240 cm^{-1} ，可證明 SAF 放光紅位移的行為是因為電荷轉移的影響。

此外，由 SAF 薄膜狀態下放光與 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 吸收的良好重疊(圖 3-3-3-1)，我們可以預測 SAF 的單重態激子可以藉由 Förster 能量傳遞的型式，有效地將能量傳給 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 並藉由 Ir 重金屬原子效應，放出三重態紅色磷光。我們可以由 3-3-5 節中討論的 SAF 元件電激發光光譜得到印證，在 7 wt% $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 摻混下的 SAF 元件，其放光完全來自於 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ ，沒有觀察到 SAF 的放光，表示能量完全地由 SAF 傳給了 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 。而 SAF 低溫磷光譜顯示其 E_T 高達 2.71 eV 比 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的 2.0 eV¹⁷ 高出許多，顯示其三重態激子的能量可以有效的由 SAF 傳給 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ ，不會有能量回傳的問題。

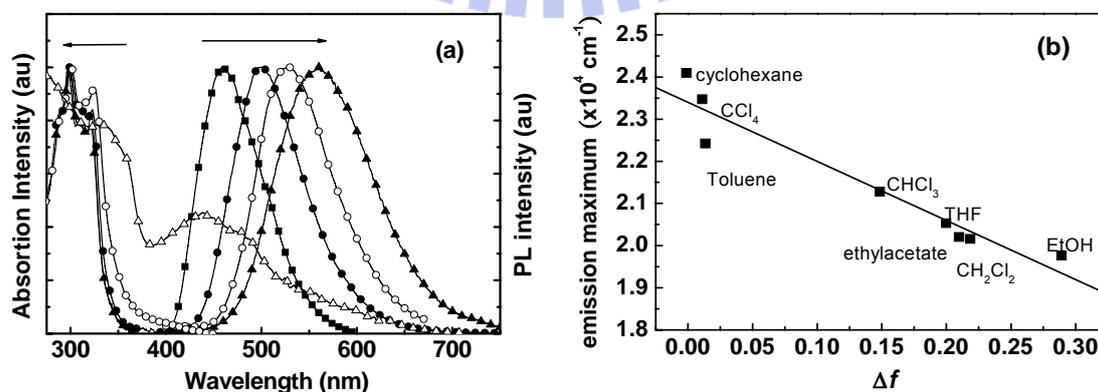


圖 3-3-3-1. (a)SAF 在不同溶劑[環己烷(■), 甲苯(●), 四氫呋喃(▲)]

與薄膜狀態下(○)的吸收和放光光譜與 Ir(piq)₃ 薄膜的吸收光譜

(△)；(b)SAF 最大放光波數與溶劑極性因子(Δf)的作圖

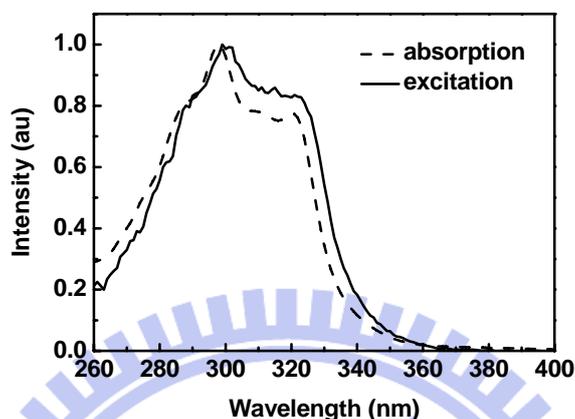


圖 3-3-3-2. SAF 在四氫呋喃下的吸收和激發(在波長 560 nm 下監測)

光譜

表 3-3-3-1. SAF 的熱與光學性質

Host	λ_{abs}^a [nm]				$\lambda_{\text{em, max}}$ [nm]				E_T [eV]	T_g/T_d [°C]
	cHex	Tol	THF	film	cHex	Tol	THF	film		
SAF	299, 321	299, 323	299, 323	301, 325	460	506	560	528	2.71	127/430

^a Absorption wavelength, measured in cyclohexane (cHex), Toluene (Tol) and tetrahydrofuran (THF).

3-3-4 電化學性質

下圖 3-3-4-1 為 SAF 與 CBP 對二茂鐵校正後的氧化還原電位圖譜，並將其結果整理如下表 3-3-4-1。在 SAF 與 CBP 於 *N,N*-二甲基甲醯胺溶劑下量測的還原電位圖譜中，SAF 呈現出比 CBP 更容易還

原的訊號(其還原起始電位分別為-1.92 與-2.70 V)，主要是因為 SAF 的芴環在 2,7-位置連接上兩個拉電子的苯磺基團能大幅地降低其還原電位。而在 SAF 與 CBP 於二氯甲烷溶劑下量測的氧化電位圖譜中，SAF 出現比 CBP 更容易氧化的訊號(其氧化起始電位分別為 0.49 與 0.72 V)，其原因是因為 SAF 的多電子基團，三苯胺基，有比 CBP 的多電子基團，咔唑，更容易氧化的特性⁷⁶。我們利用二茂鐵對真空的能階為 4.8 eV 來校正 SAF 與 CBP 的 HOMO/LUMO 分別得到 -5.29/-2.88 eV 與 -5.52/-2.10 eV。圖 3-3-4-2 是元件中所使用的材料相對能階圖，由圖可清楚的看出 SAF 有比 CBP 更高的 HOMO 與更低的 LUMO，以利電洞與電子的注入。因此，SAF 是比 CBP 更有潛力的紅色磷光主體材料。

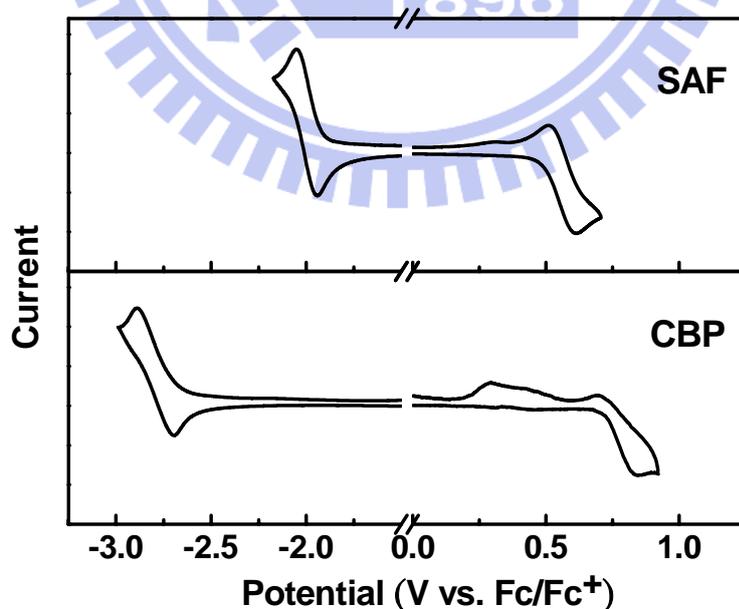


圖 3-3-4-1. SAF 與 CBP 的氧化與還原電位圖譜

表 3-3-4-1. SAF 與 CBP 的電化學量測數據

Host	E_{ox}^{onset} [V]	E_{red}^{onset} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
SAF	0.49	-1.92	-5.29	-2.88
CBP	0.72	-2.70	-5.52	-2.10

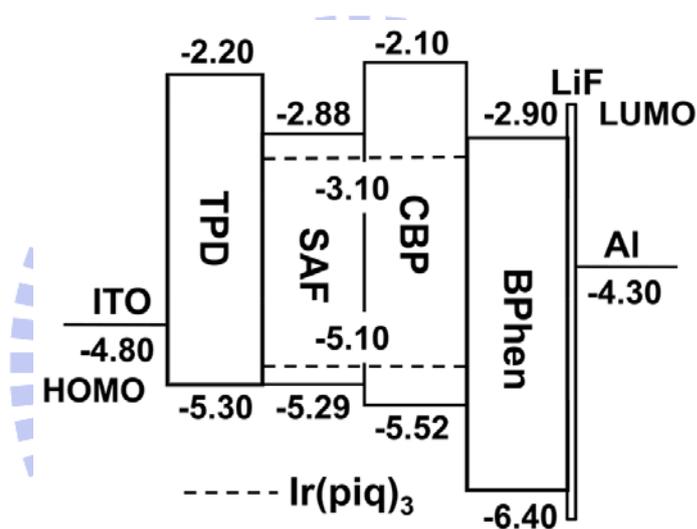


圖 3-3-4-2. 以 SAF 與 CBP 為主體的紅色磷光元件能階圖

3-3-5 元件電激發光性質

首先，為了證實使用 SAF 材料的確有同時幫助電子與電洞注入的特性，我們製作了以 SAF 為主體的電洞單獨傳遞與電子單獨傳遞元件，並與 CBP 對照組相互比較，而其元件結構如下：

電洞單獨傳遞元件:

ITO/TPD (30 nm)/SAF or CBP (30 nm)/TPD (30 nm)/Al (100 nm)

電子單獨傳遞元件:

ITO/BPhen (30 nm)/SAF or CBP (30 nm)/BPhen (30 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)

而下圖 3-3-5-1 是其電流特性與電壓的作圖，在電洞單獨傳遞元件的電流特性上(圖 a)，因為 SAF 的 HOMO 與 TPD 接近，電洞可以沒有阻礙地注入到 SAF；而 CBP 的 HOMO 比 TPD 高出 0.22 eV，電洞注入到 CBP 相對的受到阻礙，因此 CBP 元件的電流密度與 SAF 元件於相同電壓比較下，低了許多。而在電子單獨傳遞元件的電流特性上(圖 b)，我們也可以發現因為電子從 BPhen 注入到 SAF 的能障 (0.02 eV) 比注入到 CBP (0.80 eV) 小了很多，而導致在相同電壓下，SAF 元件的電流密度比 CBP 高出很多。由單傳電荷元件的實驗結果，我們可以得到一個結論，SAF 可以同時提供適當的能階以利電子與電洞的注入。

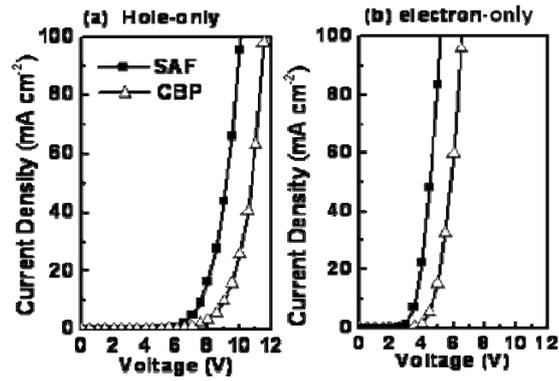


圖 3-3-5-1. 以 SAF 與 CBP 為主體的(a)電洞單獨;(b)電子單獨傳遞元件的電流密度對電壓作圖

接下來我們利用飛行時間法 (Time-of-flight, TOF) 來量測 SAF 薄膜在室溫下的電荷遷移速度。由下圖 3-3-5-2 載子遷移速度對電場平方根的作圖我們可以得知, SAF 的電子與電洞的遷移速度約在 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 而 CBP 依據文獻⁷⁷報導, 其電洞約在 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 而電子卻在 $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 這表示以 SAF 為主發體材料的發光層比起 CBP 來說, 電荷較容易達到平衡的狀態。值得注意的是, 雖然 CBP 傳遞電子與電洞的速度比 SAF 高出一個級數以上, 但在圖 3-3-5-1 中, SAF 在相同電壓下的單電荷傳遞元件之電流密度, 不論是在電子單獨或是電洞單獨傳遞元件, 都比 CBP 高出許多, 這樣的結果顯示, 元件的電流密度主要決定於電荷注入的難易, 也就是能障的大小, 電荷傳遞的快慢或許也是影響的因素之一, 但不是主因^{78, 79}。

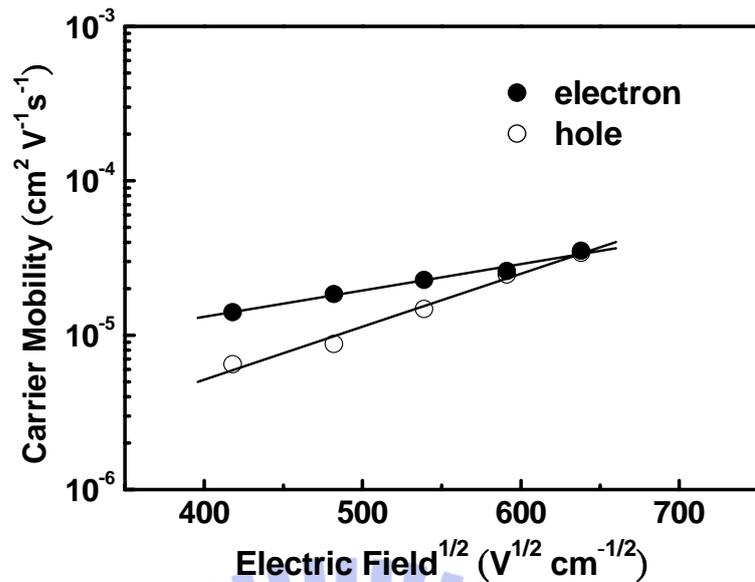


圖 3-3-5-2. SAF 薄膜載子遷移速度對電場平方根的作圖

接著我們就利用 SAF 與 CBP 這兩個材料摻雜 Ir(piq)₃ 客體製作紅色磷光發光元件，其元件結構如下：ITO/TPD (30 nm)/host:7 wt% Ir(piq)₃ (30 nm)/BPhen (30 nm)/LiF (15Å)/Al (100 nm)。在下圖 3-3-5-3 元件的電流密度-電壓-亮度的作圖中，可發現如同我們在單電荷傳遞元件所得到的結果，以 SAF 為主體的元件在相同的操作電壓下可獲得較高的電流密度。因此，SAF 磷光元件的起始電壓可降低至 2.4 V (1 cd m⁻²)，到達實用亮度 1000 cd m⁻² 時，亦僅需 3.6 V。

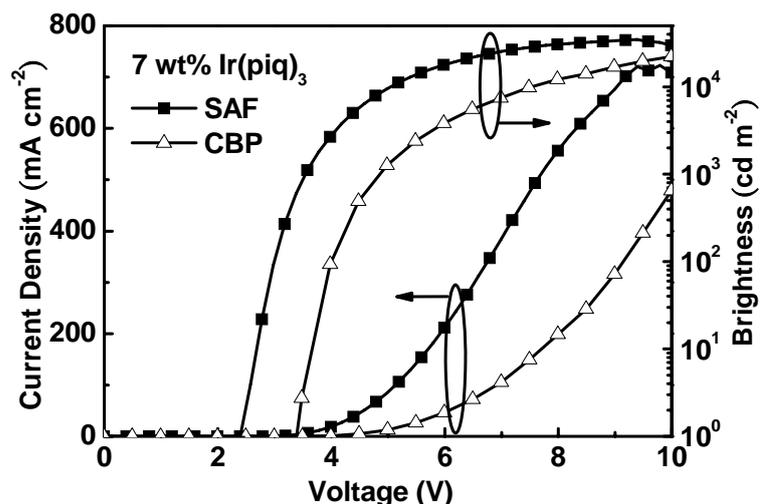


圖 3-3-5-3. 以 SAF 與 CBP 為主體的紅色磷光元件電流密度-電壓-亮度的作圖

其發光元件的 EQE 與 PE 對電流密度的作圖，如下圖 3-3-5-4 所示，而其元件數據表列於下表 3-3-5-1 中。SAF 元件的最大量子效率 (15.8%，於亮度 21.9 cd m^{-2}) 比 CBP 對照元件 (8.5%，於亮度 93.0 cd m^{-2}) 高出將近一倍左右，這可能是由於下述兩個因素：(1) SAF 的元件在發光層中擁有比較平衡的電荷，這點我們已在電荷遷移速度的量測實驗中證明；(2) SAF 的三重態能隙 (2.71 eV) 亦比 CBP 的文獻⁸⁰ 值 (2.55 eV) 高出有 0.16 eV，能更有效的抑制能量回傳的問題。由於 SAF 元件可獲得較高的外部量子效率，而其操作電壓亦能顯著的降低，導致 SAF 的最大能量效率高達有 22.0 lm W^{-1} ，此數值是目前我們已知使用相近光色銻金屬螯合物客體的文獻中最高者 (表 3-3-5-2)。

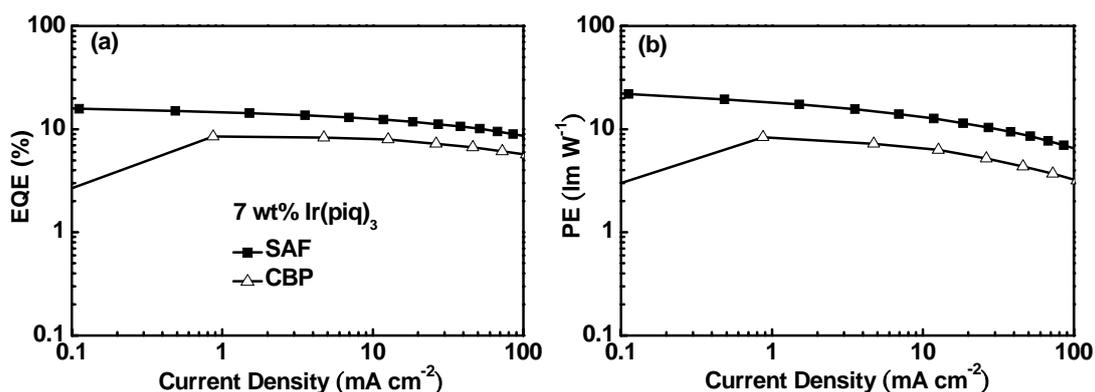


圖 3-3-5-4. 以 SAF 與 CBP 為主體的紅色磷光元件(a)外部量子效率(b)

能量效率對電流密度的作圖

表 3-3-5-1. 摻混 7wt%Ir(piq)₃ 的 SAF 與 CBP 紅色磷光發光元件數據

Host	SAF	CBP
V^a [V]	2.4; 3.6	3.2; 4.9
EQE ^b [%]	15.8; 13.1	8.5; 7.3
PE ^b [lm W ⁻¹]	22.0; 14.4	8.4; 5.7
LE ^b [cd A ⁻¹]	19.6; 16.2	10.6; 8.8
CIE ^c [x,y]	0.67, 0.33	0.67, 0.33

^a Operation voltages recorded at the order of 1 and 1000 cd m⁻². ^b The measured values are given in the order of the maximum value and the value at 1000 cd m⁻². ^c Measured at 7 V.

表 3-3-5-2. 文獻中使用銱金屬螯合物為客體的紅色磷光元件效率表

Host	Dopant	Maximum EQE (%)	Maximum PE (lm W ⁻¹)	At 100 cd/m ²		At 1000 cd/m ²		Ref.
				EQE (%)	PE (lm W ⁻¹)	EQE (%)	PE (lm W ⁻¹)	
CBP	9 wt% Ir(piq) ₃	n.a.	n.a.	10.3	8.0	n.a.	n.a.	81
CBP	10 wt% Ir4F5Mpiq	15.5	12.4	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	82
CBP	6 wt% Ir(piq) ₂ (acac)	9.21	8.22	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	83
(ppy) ₂ Ir(acac)	0.3 wt% Ir(piq) ₃	9.2	11.0	n.a.	8.2	n.a.	n.a.	17
Bebq ₂	10 wt% Ir(piq) ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6.9	18
<i>o</i> -CzOXD	6 wt% Ir(piq) ₂ (acac)	18.5	11.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	47

另外，我們注意到如下圖 3-3-5-6 所示，以 **SAF** 為主體的紅色磷光元件的電激發光光譜，在元件量測的電壓範圍內，皆出現波形幾乎相同，最大放光在 622 nm，CIE 色度座標約在 0.67, 0.33 的 Ir(piq)₃ 飽和紅色放光，並無其他有機層的放光，這顯示我們所選擇的電子與電洞傳輸層，除了傳遞電荷的功能外，還能將電荷有效的侷限在發光層中。這樣的結果使的 **SAF** 元件即使在 1000 cd m⁻² 的高亮度下，其元件效率仍然能保持在 13.1 % 與 14.4 lm W⁻¹ 的水平。

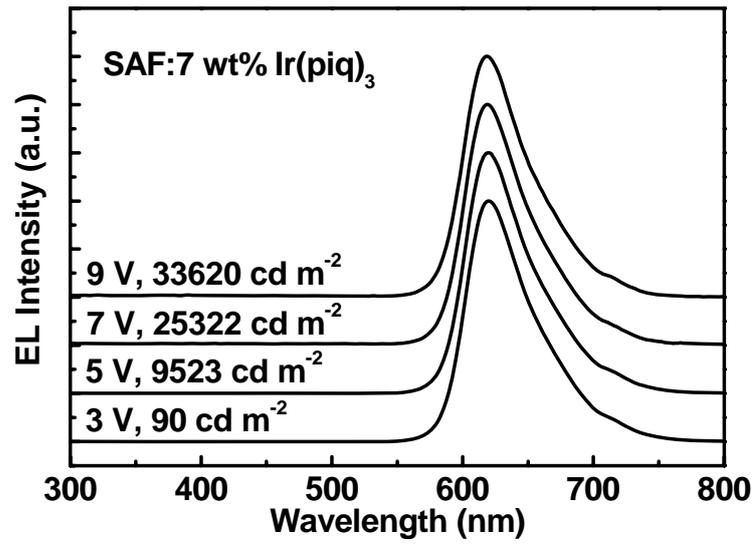


圖 3-3-5-6. SAF 的紅色磷光元件在不同操作電壓下的電激發光光譜圖



3-4 D 部分

如同我們在 B 部分的敘述，以雙性材料 **POAPF** 為主體，元件結構為 ITO/BPAF (30 nm)/**POAPF**:7 wt%FIrpic (30 nm)/TAZ (40 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm) 的多層藍色磷光元件(PO-m，其元件結構與相對能階圖如下圖 3-4-1 所示)，可獲得接近理論最大值的元件效率，最大 EQE 可達 20.6%，最大 PE 與 LE 亦有 36.7 lm/W 與 35.4 cd/A 的水平。

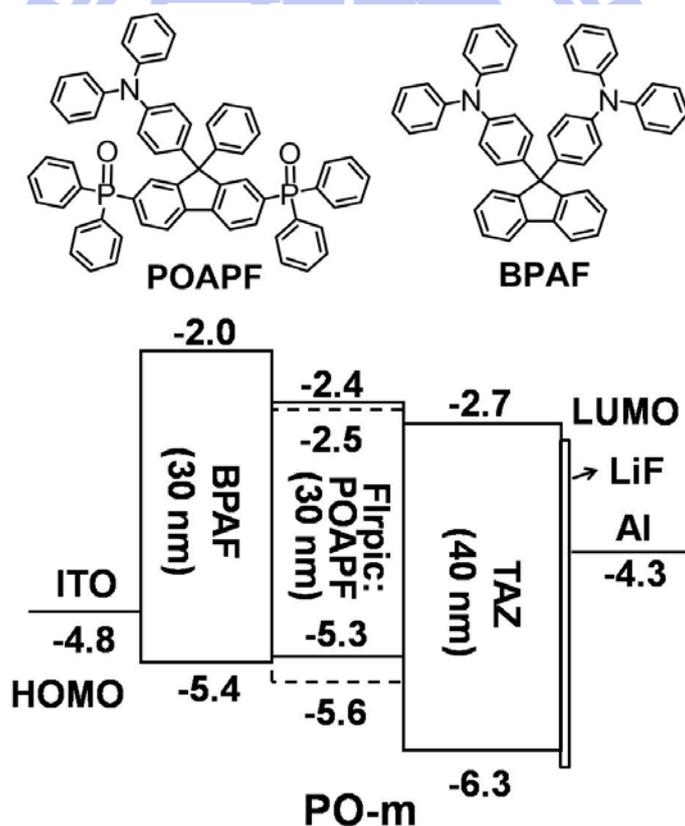


圖 3-4-1. **POAPF** 與 **BPAF** 的化學結構和 **PO-m** 元件的相對能階圖

在 D 部分中，誠如我們在 B 部分電化學與單電荷傳遞元件的實驗中所得結論，**POAPF** 具有同時傳遞電子與電洞的雙重特性，因此我們計畫以 **POAPF** 為主體兼具電子電洞傳遞層，透過一連串簡化元件的過程，最後到單層元件，並維持元件高的發光效率。

首先，我們製作了如下圖 3-4-2 所示的兩個雙層元件，PO-d1 與 PO-d2，在其中我們將多層元件 PO-m 的電子傳遞層 TAZ 與電洞傳遞層 BPAF 分別置換成相同厚度的雙性材料 **POAPF**。如下圖 3-4-3 電壓與電流密度($I-V$)的作圖所示，PO-d1 與 PO-d2 元件在相同操作電壓下的電流密度都比 PO-m 元件來的小，顯示將 TAZ 或是 BPAF 置換成 **POAPF** 後，電子與電洞的注入或是傳遞受到了阻礙，這可能是因為電子從 LiF(LUMO = -2.9 eV)注入到 **POAPF** 的能障(0.5 eV)比注入到 TAZ(0.2 eV)大；或是因為電洞在 **POAPF**(分子中只含單一電洞傳遞基團三苯胺)薄膜的傳遞速度較 BPAF(分子中含兩個三苯胺電洞傳遞基團)慢所導致。在以 **POAPF** 取代 TAZ 或是 BPAF 之後，除了 $I-V$ 受到影響之外，最明顯的是，PO-d2 元件中的亮度(圖 3-4-3b)與 EQE(圖 3-4-3c)均大幅地下降，我們認為這是因為電子在 **POAPF** 薄膜中傳遞的比電洞快，一旦 BPAF 被取代後，電洞的傳遞變得更慢了，電子亦不受阻擋而穿過發光層到了沒有摻混 FIrpic 的 **POAPF** 層，並在此再

結合。

然而，在 PO-d3 元件中，我們將 PO-d2 元件中整層的 **POAPF** 都摻混了 7 wt% 的 FIrpic，其 $I-V$ 幾乎與 PO-d2 元件完全相同，但亮度與 EQE 卻仍與 PO-m 相差很多，這是因為當元件的載子再結合區靠近電極時，再結合產生的激子容易被電極猝熄所產生的結果^{84,85}。

為了改善電洞的注入與傳遞並克服上述電極猝熄的機制，我們在 PO-d3 元件的 ITO 與混摻 FIrpic 的 **POAPF** 層之間，以旋轉塗佈的方式⁸⁶，引入了 polymeric poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS, Baytron P VP CH 8000) 電洞注入層，製作了 PO-d4 元件。如圖 3-4-2a 所示，相較於 PO-d3 而言，在相同電壓下，PO-d4 元件的確因為 PEDOT:PSS 層的引入，在 ITO 與 **POAPF** 之間提供了電洞階梯式的注入能階，而獲得較高的電流密度，可見電洞在 PO-d4 元件中是較 PO-d3 元件更容易注入的。更重要的是，不論是亮度(圖 3-4-3b)或是 EQE(圖 3-4-3c)均大幅的提升，甚至到達與多層元件 PO-m 相同的水平。

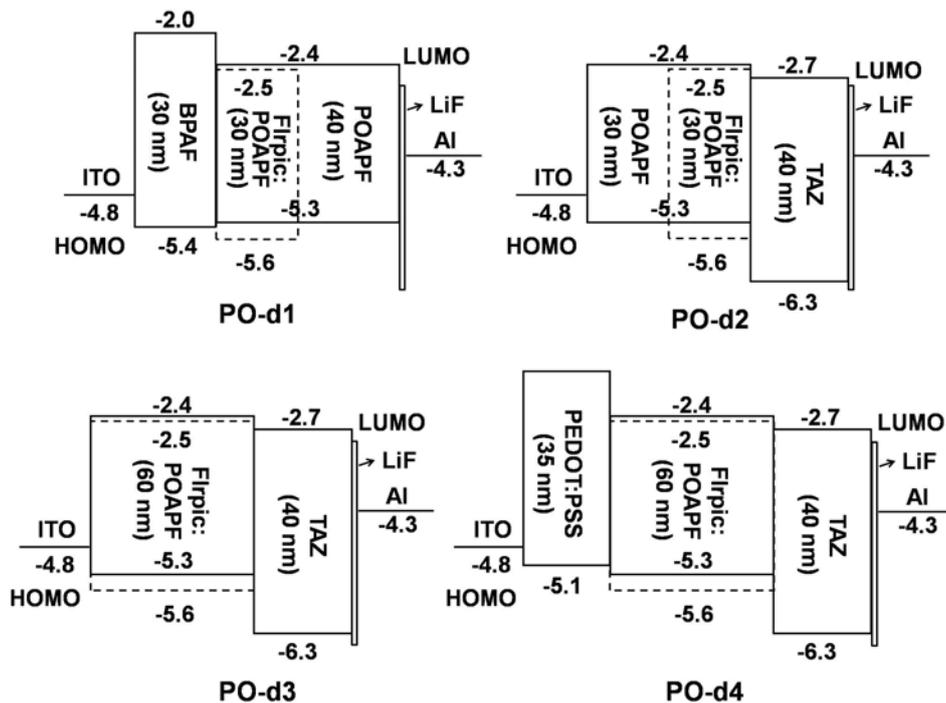


圖 3-4-2. PO-d1~d4 元件的結構與相對能階圖

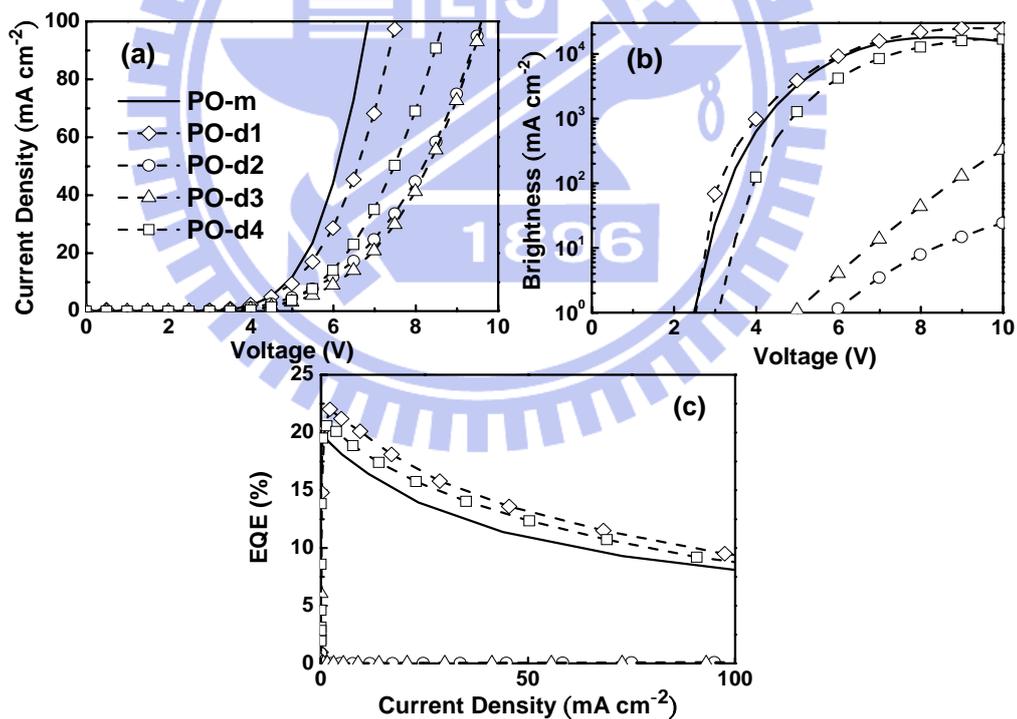


圖 3-4-3. PO-m 與 PO-d1~d4 元件的(a)電流密度-電壓；(b)亮度-電壓；
(c)EQE-電流密度的作圖

下一步，如同我們先前從 PO-m 到 PO-d1 元件中所做的改變，我們試圖將 PO-d4 元件中的 TAZ 電子傳輸層置換成 **POAPF**，藉著增加電子注入的能障，減緩電子在有機層中傳遞的速度，使再結合區往發光層中央位移，並同時簡化 PO-d4 的元件結構，成為單層元件。為了判斷此單層元件確切的載子再結合區，我們首先製作了五個不同的元件，其元件結構如下圖 3-4-4a 所示，分別將厚度為 20 nm 摻有 7 wt% Flrpic 的 **POAPF** 層置入整體厚度為 100 nm 的 **POAPF** 層中的不同位置($x = 0, 20, 40, 60$ 與 80 ，分別標示為元件 PO-0，PO-20，PO-40，PO-60 與 PO-80)，使元件的總厚度維持相同。如同電流密度與電壓的作圖，圖 3-4-4b 所示，在所有 PO-x 元件中，其 $I-V$ 曲線幾乎完全相同(在電流密度為 10 mA cm^{-2} 時，操作電壓為 $6.0 \pm 0.2 \text{ V}$)，且相當接近 PO-s 元件(在電流密度為 10 mA cm^{-2} 時，操作電壓為 6.2 V ，其元件結構詳述於下文)，顯示 Flrpic 摻混的位置與厚度對元件的電流特性影響不大。這是可以理解的，因為在發光層中大部分的組成是占 93 wt% 的 **POAPF**，且 Flrpic 與 **POAPF** 的相對能階位置又無法產生電荷捕捉效應。

另一方面，PO-x 元件在同一電流密度下的 EQE、亮度(圖 3-4-4c)與在 7 V 操作電壓下的 EL 光譜(圖 3-4-4d)卻有很大的差異。在相同

電流密度下，PO-0、PO-20 與 PO-40 的 EQE 與亮度相對高出 PO-60 或是 PO-80 許多，而其 7 V 下的 EL 光譜亦顯示在 440 nm 左右來自於 **POAPF** 的放光相較於 PO-60 或是 PO-80 來的微弱。這樣的結果意謂著在 7 V 操作電壓下，電荷的再結合區域或是說激子產生的區域是在靠近 PEDOT:PSS，厚度為 60 nm 的 **POAPF** 層。即使目前我們仍缺乏 **POAPF** 薄膜的載子移動速度測量數據，但 PO-x 元件的實驗結果已經能清楚地告訴我們在此元件系統下的 **POAPF** 薄膜，操作電壓為 7 V 的情況下，電子的移動速度的確是比電洞快上一些。

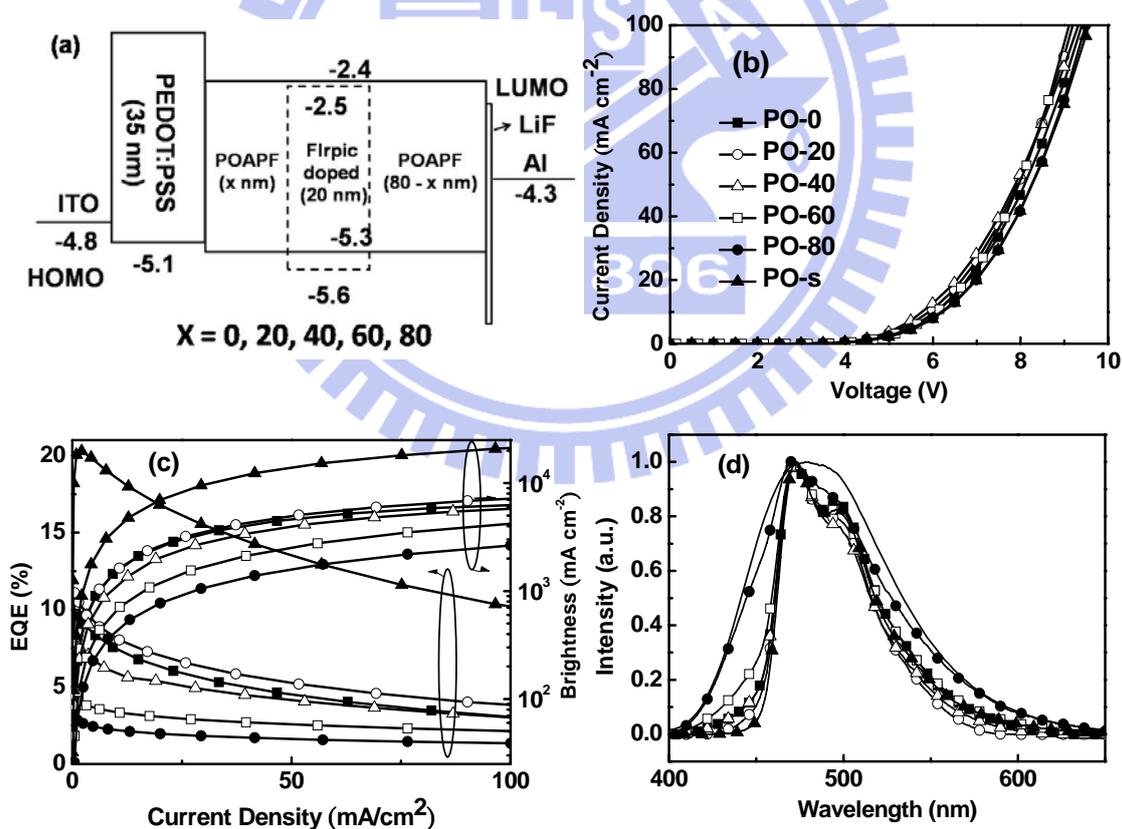


圖 3-4-4. (a)PO-x 元件的結構與相對能階圖；元件 PO-x 與 PO-s 的(b) 電流密度-電壓；(c)EQE-電流密度-亮度；(d)在 7 V 下的 EL 光譜圖，

實線為 **POAPF** 薄膜的光致發光圖

接著，我們再來看在總厚度為 100 nm 的 **POAPF** 層最靠近陰極摻混 Flrpic 的 PO-80 元件在不同操作電壓與電流密度下的 EL 光譜(圖 3-4-5)。在不同電壓下，PO-80 元件的 EL 光譜隨著電壓與電流密度的增加，Flrpic 放光的波形會變得更加的明顯，換句話說，載子再結合區域因為高電壓而位移或是因為高電流密度的影響而變得更加寬廣^{77, 87}，使激子被最外圍的 Flrpic 利用到的機會增加，進而使 Flrpic 放光變強了。

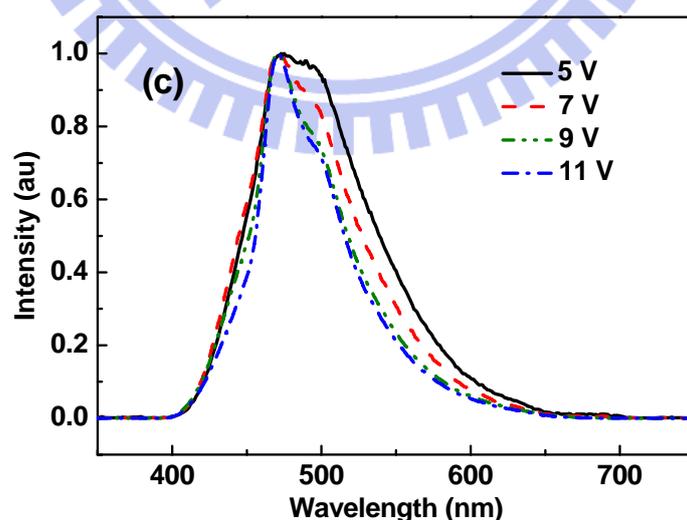


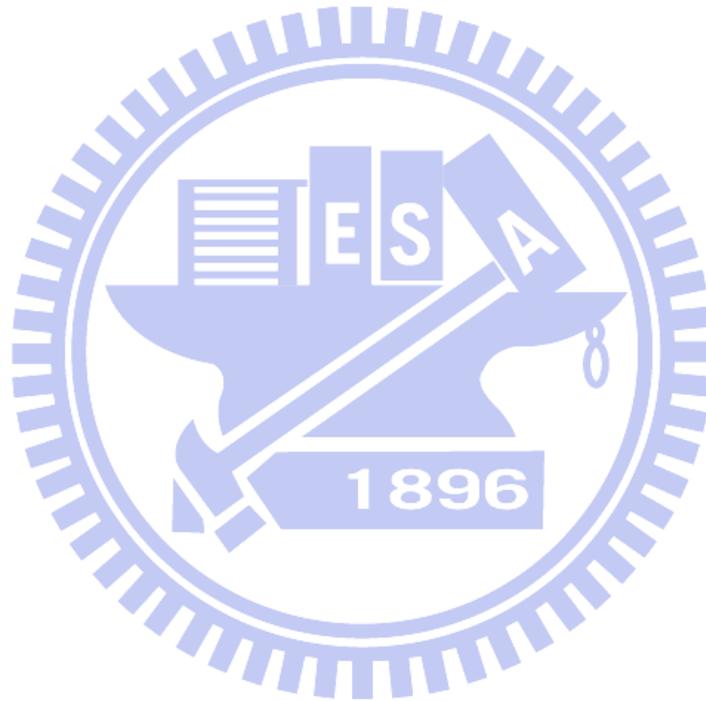
圖 3-4-5. 元件 PO-80 在不同電壓下的 EL 光譜圖

最後，為了達成單層的元件結構，並維持元件在高電壓與高電流密度下的元件表現，我們製作了稱之為”PO-s”，其結構為ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/**POAPF**: 7 wt% FIrpic(100 nm)/LiF (15 Å)/Al (100 nm)的單層元件，其電壓-電流密度、EQE-電流密度-亮度的關係圖與其在 7 V 下的 EL 光譜圖已和 PO-x 元件一併展示於圖 3-4-4 中。為求比較，我們亦製作了以傳統 *N,N'*-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) 為主體，元件結構分別相同於 PO-s 與 PO-m 的單層(mCP-s)與多層(mCP-m)元件，並將 PO-s、PO-m 與 mCP-m 的元件結果整理於下表 3-4-1 中。PO-s 最大 EQE(20.3 %)幾乎與多層的 PO-m(20.6 %)元件相同，同時，與 mCP-m(13.2 %)元件相較下亦有 54%的提升。雖然在最大能量效率上，PO-s 元件(26.5 lm W^{-1})因為操作電壓的上升而遜於 PO-m 元件(36.7 lm W^{-1})，但仍比 mCP-m(14.9 lm W^{-1})高出將近一倍之多。另一方面，我們很難將 mCP-s 視為發光元件，因為其在電壓 10 V 下時，亮度僅有 3 cd m^{-2} 。此外，最值得注意的是，PO-s 元件因為有寬廣的發光層(100 nm)，能有效分散在高亮度下的高濃度激子，抑制三重態自我猝熄現象的產生⁸⁸，使其在亮度 1000 cd/m^{-2} 下的效率下降率與其最高值相比僅有 0.49 %，相對而言，發光層僅 30 nm 的 PO-m 與 mCP-m 元件，其下降率分別高達有 8.74 %與 15.15%。

表 3-4-1. 摻混 7wt%FIrpic 的單層與多層磷光元件的效率表現

Device	PO-s	PO-m	mCP-m
V^a [V]	3.0/5.0	2.5/4.2	3.8/6.6
EQE ^b [%]	20.3/20.2	20.6/18.8	13.2/11.2
PE ^b [lm W ⁻¹]	26.5/26.2	36.7/24.3	14.9/9.6
LE ^b [cd A ⁻¹]	42.2/42.1	35.4/32.3	23.7/20.1
CIE ^c [x, y]	0.15,0.35	0.13,0.27	0.12,0.29

^a Measured operating voltages, presented in the order of the values at 1 and 1000 cd m⁻². ^b Measured values, presented in the order of the maximum value and the value at 1000 cd m⁻². ^c Measured at 7 V.



第四章 結論

在此論文中，我們提出了一個有關於磷光主體材料的分子設計架構：分別在芴環 9-與 2,7-位置連接上大而剛硬的電子予體與受體基團，利用芴環 sp^3 混成的 9 號碳原子完全隔絕彼此之間的 π -電子雲共軛。在這個架構下，我們分別在 A、B 與 C 部份中成功開發出三個雙性主體材料(A 部份：**PCF**；B 部分：**POAPF** 與 C 部分：**SAF**)，此三分子一如預期，滿足如 1-3 節所述的四項要求：好的熱穩定性與均勻的成膜性、高的三重態能隙、與電荷傳輸層匹配的能階、相近的電子與電洞傳輸能力。茲將三部分的實驗結果分述如下：

在 A 部分中，**PCF** 分子是以電子予體 9-苯基咪唑搭配電子受體二苯磷氧取代芴環所架構而得，除了可同時幫助電子與電洞注入與傳遞的雙性特性而使其藍色磷光元件的操作電壓與單性的 **CF** 對照組相較下，大幅地下降之外(**PCF** 元件的起始電壓為 2.6 V；**CF** 為 3.5 V)，其剛硬性的分子結構可分散高濃度(28 wt%)的 FIrpic，其最高元件效率因 FIrpic 濃度增加提升至 14.8%的 EQE、 26.2 lm W^{-1} 的 PE 與 30.8 cd A^{-1} 的 LE。

在 B 部分中，我們將 A 部分 **PCF** 分子的電子予體 9-苯基咪唑置

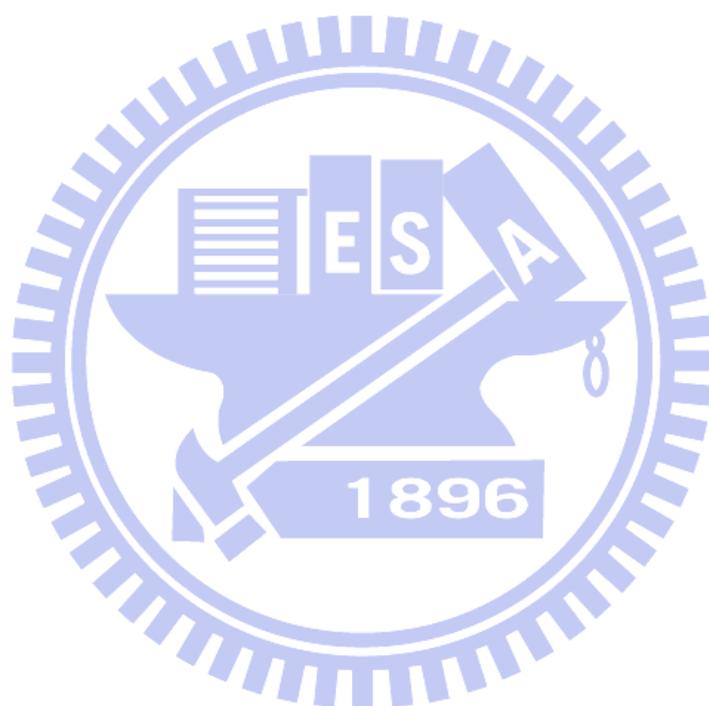
換成另一個更易氧化(HOMO 更淺)的三苯胺基，成功合成出 **POAPF** 分子。以其為主體的藍色磷光元件，在 7 wt% Irpic 摻混下就可獲得出色的元件效率(起始電壓 2.5 V、20.6%的 EQE、36.7 lm W⁻¹ 的 PE 與 35.4 cd A⁻¹ 的 LE)。即使到了實用亮度 1000 cd m⁻²，元件效率仍維持在 18.8%、24.3 lm W⁻¹ 與 32.3 cd A⁻¹ 的水準。

在 C 部分中，我們將 B 部分 **POAPF** 分子的二苯磷氧拉電子基置換成苯磺，經由一個和 **POAPF** 分子完全不同的合成途徑我們就可以利用較便宜與簡便的方式來獲得 **SAF** 分子。在 7 wt% Ir(piq)₃ 的摻混下，以 **SAF** 為主體的紅色磷光元件，其最大 EQE 有 15.8 %，而 PE 與 LE 有 22.0 lm W⁻¹ 與 19.6 cd A⁻¹ 的水平。

在 D 部分中，我們使用 B 部分雙性 **POAPF** 分子，透過一連串元件簡化的過程，最後得到單層元件結構，並使元件的最大 EQE(20.3%) 保持與 B 部分多層元件一樣。此外，因為在單層元件具有寬廣發光層而使高濃度三重態激子自我猝熄的現象受到抑制，元件在亮度 1000 cd m⁻² 仍保持有 20.2 % 的 EQE，與最高值相較下效率下降率僅有 0.49 %，比起具有狹窄發光層的多層元件之 8.74 % 的下降率更加地輕微。

從 A 到 C 部分，不論是藍色或是紅色磷光元件，效率的表現都在現今文獻報導的水平之上，可見我們所提出的分子設計架構是可行

的，能為磷光主體材料的分子設計提供一個嶄新的思維。而在 D 部分中，在使用我們所設計的雙性主體分子下，透過元件簡化的過程，使最後的單層元件效率與多層元件相同，可見我們的雙性主體分子具有商品化的潛力。



參考文獻

1. M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042.
2. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
3. 陳金鑫與黃孝文, *有機電激發光材料與元件*, 五南圖書出版股份有限公司, **2005**.
4. M. A. Baldo, C. Adachi and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 10967.
5. G. Chimed and F. Masamichi, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 3137.
6. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, 395, 151.
7. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 4.
8. A. Koehler, J. S. Wilson and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 701.
9. E. Orselli, R. Q. Albuquerque, P. M. Fransen, R. Frohlich, H. M. Janssen and L. D. Cola, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 4579.
10. N. J. Turro, in *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1991**.
11. C. G. Neil, H. F. Richard and D. C. B. Donal, *Adv. Mater.*, **1994**, 6,

- 491.
12. J. J. Shiang, T. J. Faircloth and R. D. Anil, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*, 2889.
13. S. Moller and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *91*, 3324.
14. G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Opt. Lett.*, **1997**, *22*, 396.
15. W. Li, J. Qiao, L. Duan, L. Wang and Y. Qiu, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 10161.
16. R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 2422.
17. T. Tsuzuki and S. Tokito, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 276.
18. P. Tae Jin, J. Woo Sik, P. Jung Joo, K. Sun Young, L. Yong Kyun, J. Jin, K. Jang Hyuk and P. Ramchandra, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 113308.
19. T. Förster, *Ann. Physik.*, **1948**, *2*, 55.
20. T. Förster, *Disc. Faraday Soc.*, **1958**, *27*, 7.
21. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836.
22. H. Suzuki and S. Hoshino, *J. Appl. Phys.*, **1996**, *79*, 8816.
23. M. Uchida, C. Adachi, T. Koyama and Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.*,

- 1999, 86, 1680.
24. G. He, Y. Li, J. Liu and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 4247.
25. X. Gong, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan and A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 13, 439.
26. X. J. Wang, M. R. Andersson, M. E. Thompson and O. Inganäs, *Synth. Met.*, **2003**, 137, 1019.
27. P. I. Shih, C. F. Shu, Y. L. Tung and Y. Chi, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 251110.
28. R. J. Holmes, B. W. D. Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 3818.
29. X. Ren, J. Li, R. J. Holmes, P. I. Djurovich, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4743.
30. S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 569.
31. S. J. Yeh, M. F. Wu, C. T. Chen, Y. H. Song, Y. Chi, M. H. Ho, S. F. Hsu and C. H. Chen, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 285.
32. M. H. Tsai, H. W. Lin, H. C. Su, T. H. Ke, C. C. Wu, F. C. Fang, Y. L. Liao, K. T. Wong and C. I. Wu, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1216.
33. M. H. Tsai, Y. H. Hong, C. H. Chang, H. C. Su, C. C. Wu, A.

- Matoliukstyte, J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius and C. P. Hsu, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 862.
34. P. E. Burrows, A. B. Padmaperuma, L. S. Sapochak, P. Djurovich and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *88*, 183503.
35. A. B. Padmaperuma, L. S. Sapochak and P. E. Burrows, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2389.
36. N. Rehmman, D. Hertel, K. Meerholz, H. Becker and S. Heun, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 103507.
37. J. Soon Ok, Y. Kyoung Soo, J. Chul Woong and L. Jun Yeob, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 013301.
38. D. Addy van, B. Klemens, B. Herbert and M. W. L. Bea, in *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, ed. H. Yersin, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, 311.
39. S. M. Bonesi and R. Erra-Balsells, *J. Lumin.*, **2001**, *93*, 51.
40. R. D. Burkhart and N. I. Jhon, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 7189.
41. J. Y. Jeon, T. J. Park, W. S. Jeon, J. J. Park, J. Jang, J. H. Kwon and J. Y. Lee, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 1156.
42. M. Y. Lai, C. H. Chen, W. S. Huang, J. T. Lin, T. H. Ke, L. Y. Chen, M. H. Tsai and C. C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 581.

43. W. S. Huang, J. T. Lin, C. H. Chien, Y. T. Tao, S. S. Sun and Y. S. Wen, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 2480.
44. Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita and M.-a. Kakimoto, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 584.
45. Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita and M. a. Kakimoto, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 421.
46. S. J. Su, H. Sasabe, T. Takeda and J. Kido, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1691.
47. Y. Tao, Q. Wang, C. Yang, Q. Wang, Z. Zhang, T. Zou, J. Qin and D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8104.
48. Z. Q. Gao, M. Luo, X. H. Sun, H. L. Tam, M. S. Wong, B. X. Mi, P. F. Xia, K. W. Cheah and C. H. Chen, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 688.
49. P. I. Shih, C. L. Chiang, A. K. Dixit, C. K. Chen, M. C. Yuan, R. Y. Lee, C. T. Chen, E. W. G. Diau and C. F. Shu, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2799.
50. X. Yang, D. Neher, D. Hertel and T. K. Däubler, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 161.
51. A. v. Dijken, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman, I. Bach, P. Stössel and K.

- Brunner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7718.
52. K. W. Sun, J. H. Park, S. S. Oh, D. Y. Kim, E. H. Choi, G. S. Cho, Y. H. Seo, S. O. Kang, B. Park, Y. Saito, N. Watanabe, H. Takezoe and J. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 213511.
53. Y. Zhu, A. P. Kulkarni, P. T. Wu and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 4200.
54. D. A. Thomas, P. J. M. Jonathan, B. N. Ebinazar, D. W. S. Ifor, S. C. Lo and L. B. Paul, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 4824.
55. S. J. Su, T. Chiba, T. Takeda and J. Kido, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2125.
56. S. J. Su, Y. Takahashi, T. Chiba, T. Takeda and J. Kido, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 1260.
57. M. J. Adams, J. G. Highfield and G. F. Kirkbright, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 1850.
58. C. H. Chien, P. I. Shih, F. I. Wu, C. F. Shu and Y. Chi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 2073.
59. Z. Q. Gao, Z. H. Li, P. F. Xia, M. S. Wong, K. W. Cheah and C. H. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3194.
60. Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig, *Chem. Rev.*, **2003**,

103, 3899.

61. K. T. Wong, S. Y. Ku, Y. M. Cheng, X. Y. Lin, Y. Y. Hung, S. C. Pu, P. T. Chou, G. H. Lee and S. M. Peng, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 456.
62. Y. L. Tung, S. W. Lee, Y. Chi, Y. T. Tao, C. H. Chien, Y. M. Cheng, P. T. Chou, S. M. Peng and C. S. Liu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 460.
63. P. I. Shih, C. H. Chien, F. I. Wu and C. F. Shu, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 3514.
64. K. A. Watson, F. L. Palmieri and J. W. Connell, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4968.
65. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
66. G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P.

- Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople,, in *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
67. J. J. Brooks, R. C. Kwong, Y. J. Tung, M. S. Weaver, B. W. D'Andrade, V. Adamovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest and J. J. Brown, *Proc. SPIE*, **2004**, 5519, 35.
68. L. Xiao, S. J. Su, Y. Agata, H. Lan and J. Kido, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1271.
69. Z. Gang, G. Yanhou, C. Yanxiang, X. Zhiyuan, W. Lixiang, J. Xiabin and W. Fosong, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 233501.
70. P. A. Vecchi, A. B. Padmaperuma, H. Qiao, L. S. Sapochak and P. E. Burrows, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 4211.
71. D. R. Whang, Y. You, S. H. Kim, W. I. Jeong, Y. S. Park, J. J. Kim and S. Y. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 233501.

72. J. J. Lin, W. S. Liao, H. J. Huang, F. I. Wu and C. H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 485.
73. S. Liu, F. He, H. Wang, H. Xu, C. Wang, F. Li and Y. Ma, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4802.
74. E.-m. Han, L.-m. Do, Y. Niidome and M. Fujihira, *Chem. Lett.*, **1994**, *23*, 969.
75. S. Tokito and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*, 673.
76. P. J. Low, M. A. J. Paterson, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, J. C. Cherryman, D. R. Tackley, R. Brook and B. Brown, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2304.
77. J. W. Kang, S. H. Lee, H. D. Park, W. I. Jeong, K. M. Yoo, Y. S. Park and J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 223508.
78. S. W. Tsang, Z. H. Lu and Y. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 132115.
79. C. C. Chi, C. L. Chiang, S. W. Liu, H. Yueh, C. T. Chen and C. T. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 5561.
80. T. Isao and T. Shizuo, in *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, ed. H. Yersin, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, 283.
81. A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S.

- Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12971.
82. S. Okada, K. Okinaka, H. Iwawaki, M. Furugori, M. Hashimoto, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, A. Tsuboyama, T. Takiguchi and K. Ueno, *Dalton Trans.*, **2005**, 1583.
83. Y. J. Su, H. L. Huang, C. L. Li, C. H. Chien, Y. T. Tao, P. T. Chou, S. Datta and R. S. Liu, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 884.
84. Y. Kawabe, M. M. Morrell, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, B. Kippelen and N. Peyghambarian, *J. Appl. Phys.*, **1998**, *84*, 5306.
85. V. E. Choong, S. Shi, J. Curless, C. L. Shieh, H. C. Lee, F. So, J. Shen and J. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 172.
86. H. C. Yeh, C. H. Chien, P. I. Shih, M. C. Yuan and C. F. Shu, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3801.
87. W. Jun, Y. Junsheng, L. Lu, W. Tao, Y. Kai and J. Yadong, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *92*, 133308.
88. M. T. Lee, J. S. Lin, M. T. Chu and M. R. Tseng, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *94*, 083506.

中英文索引(注音排序)

- 玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g), 48
- 噴墨技術(ink-jet printing), 29
- 苯磺(phenylsulfonyl), 28
- 表面形態(morphology), 60
- 發光效率(luminance efficiency, LE), 20
- 發色團(chromophore), 66
- 方均根值(root-mean-square, RMS), 60
- 電洞單獨傳遞(hole-only), 56
- 電子單獨傳遞(electron-only), 56
- 單性(unipolar), 71
- 單指數衰減(single exponential decay), 70
- 電洞傳輸層(hole transporting layer, HTL), 1
- 電激磷光元件(Phosphorescent Organic Light-emitting Diode, PHOLED),
9
- 電子傳輸層(electron transporting layer, ETL), 1
- 電子受體(electron acceptor), 25
- 電子自旋—軌道耦合作用(spin-orbital coupling), 9

電子偶合(electronic coupling), 71

電子予體(electron donor), 25

電荷捕捉(charge trapping), 10

電荷轉移(charge transfer), 49

電致放光 (Electroluminescence, EL) , 50

多電子(electron-rich), 25

推電子(electron-donating), 24

內部量子效率(internal quantum efficiency), 8

能隙(energy gap), 53

能量效率 (power efficiency, PE) , 14

能障 (energy barrier) , 16

拉電子(electron-withdrawing), 24

量子效率(Quantum Yield, η), 4

螺旋雙芴(spiro-bifluorene), 20

高分子(polymer), 29

高濃度猝熄(concentration quenching), 60

光致電子轉移(photoinduced electron transfer, PET), 49

光致放光 (Photoluminescence, PL) , 50

共軛(conjugation), 17

咔唑(carbazole), 18

活化雙體(excimer), 49

活化錯合物(exciplex), 49

激發態(excited state), 49

激發光譜(excitation spectra), 66

基態(ground state), 49

激子(exciton), 1

均勻的(amorphous), 15

起始電壓(turn-on voltage), 76

缺電子的(electron-deficient), 25

系間跨越(Intersystem crossing), 5

相分離(phase separation), 15

旋轉塗佈(spin-coating), 29

時間相關光子計數(time-correlated photo-counting), 69

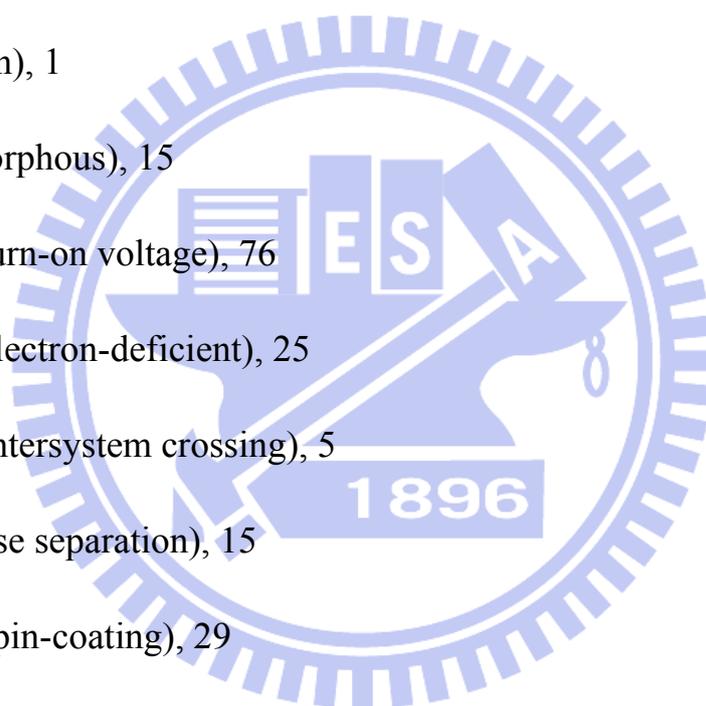
溼式製程(solution process), 29

樹狀物(dendrimer), 29

雙性主體(bipolar host), 19

熱裂解溫度(decomposition temperature, T_d), 48

自旋禁阻(spin-forbidden), 8



最高佔滿/最低未佔滿分子軌域(highest occupied/ lowest unoccupied
molecular orbital, HOMO/LUMO), 16

淬熄(quenching), 83

Commission Internationale de L'Eclairage (CIE 色度座標), 82

三苯胺(triphenyl amine), 27

三苯胺(triphenylamine), 20

三重態能隙(triplet energy gap, E_T), 15

三重態自我淬熄(triplet-triplet annihilation), 5

噁唑(oxadiazole), 22

蒽(anthracene), 1

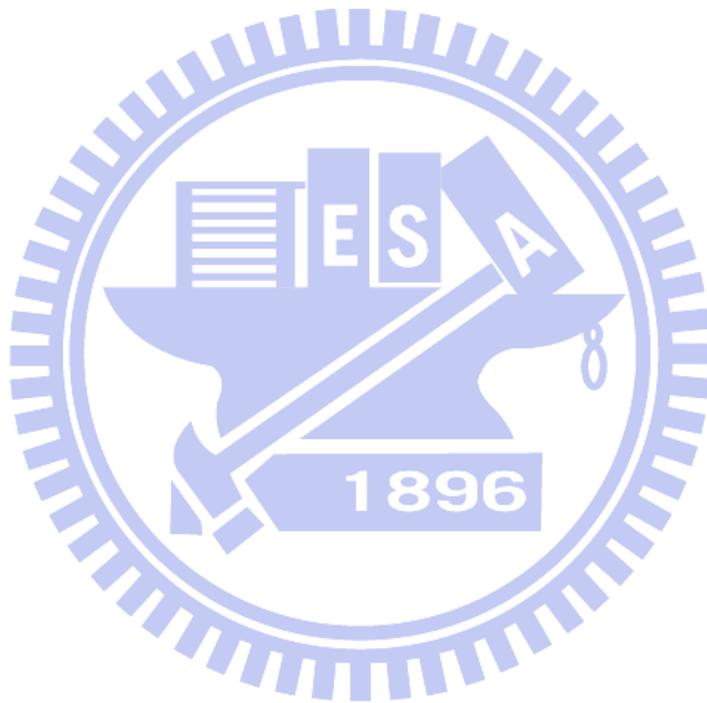
有機電激發光二極體(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs), 1

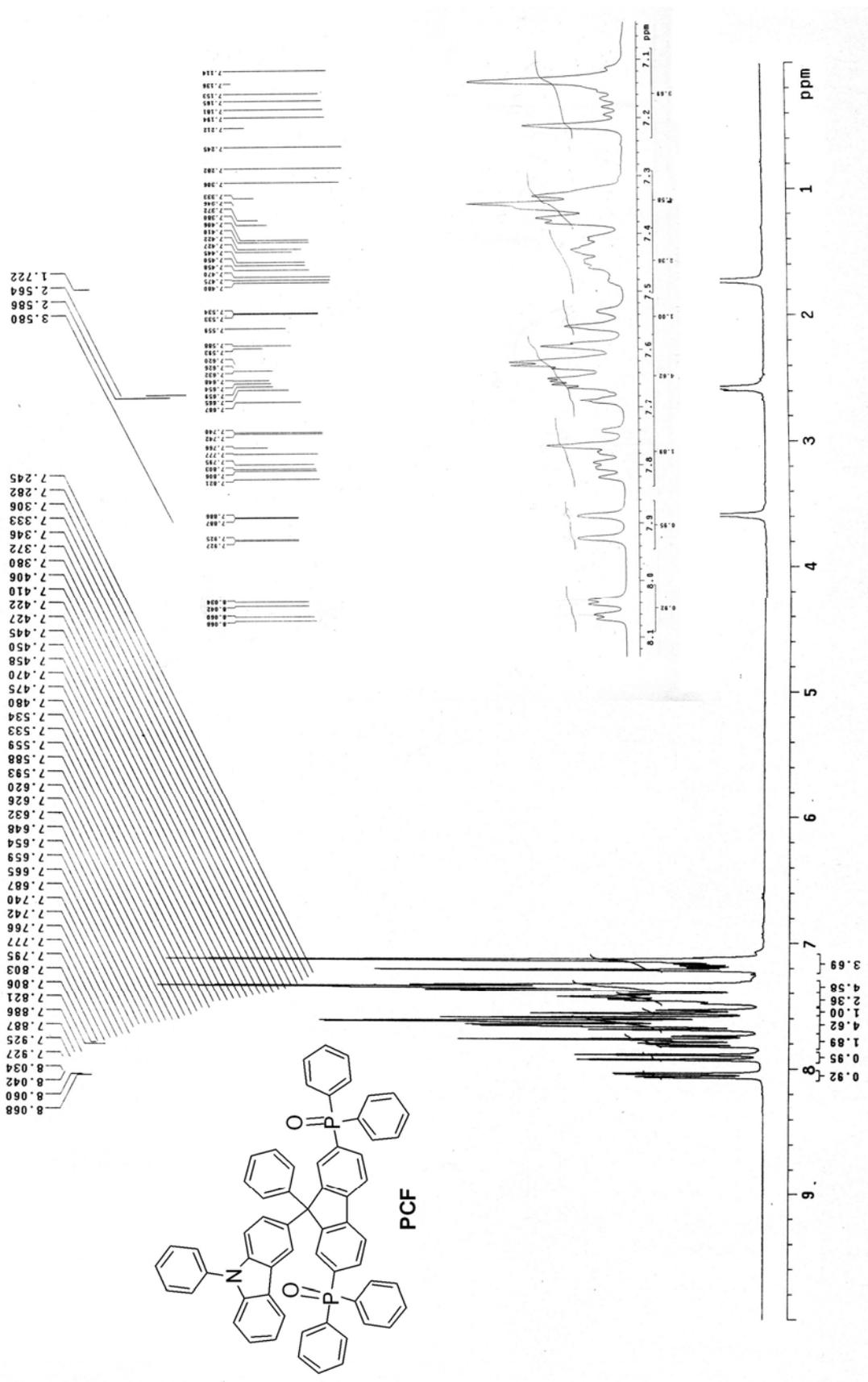
二苯磷氧(diphenylphosphine oxide), 18

芴環(fluorene), 20

外部發光量子效率(external quantum efficiency, EQE), 1

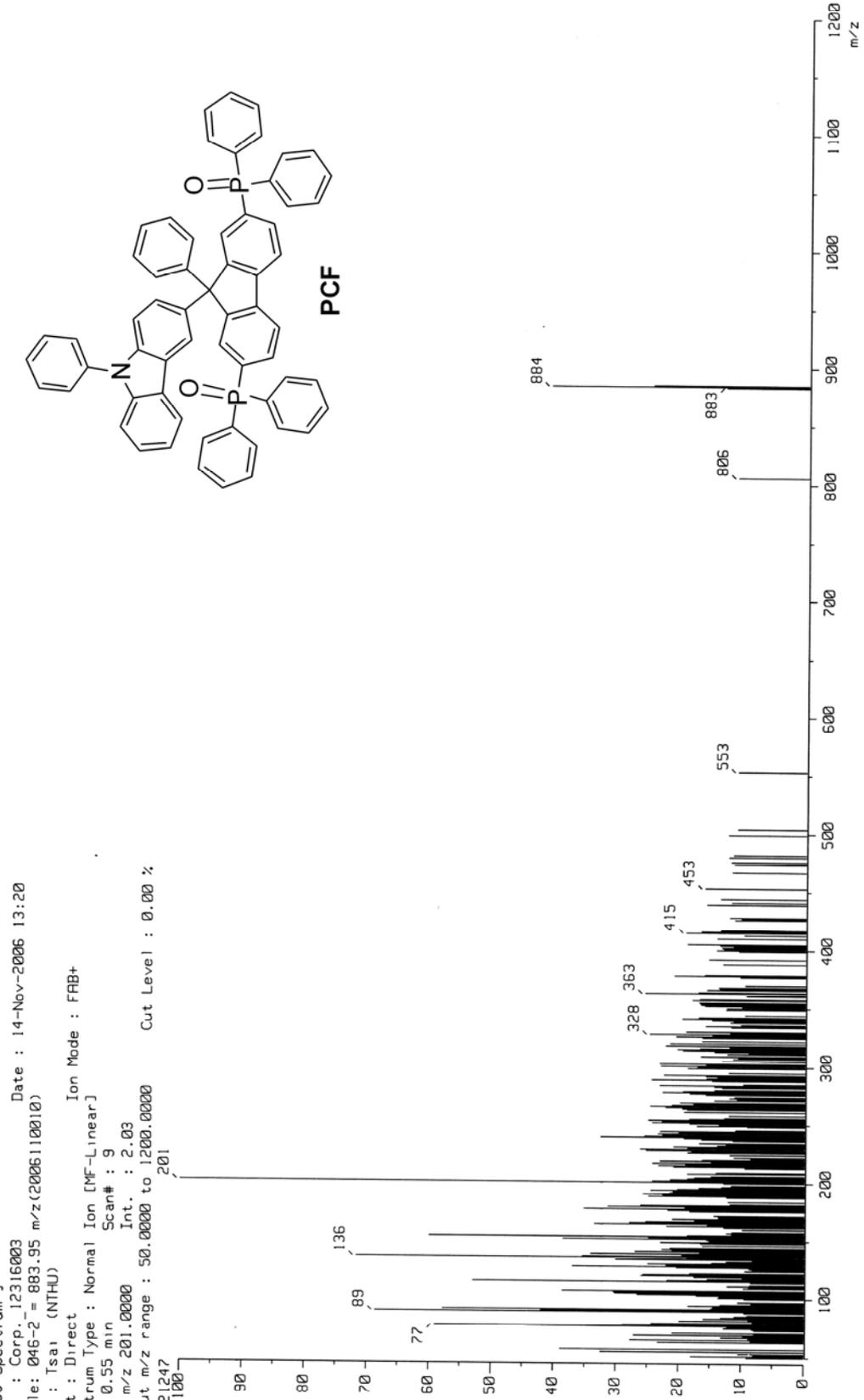
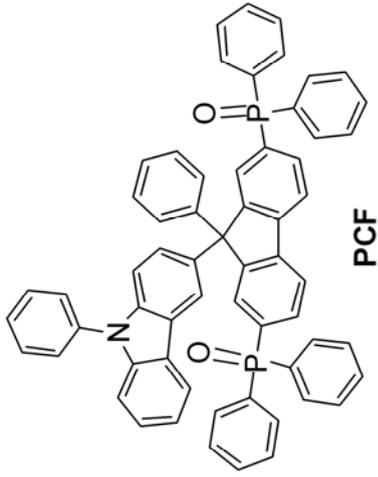
附錄



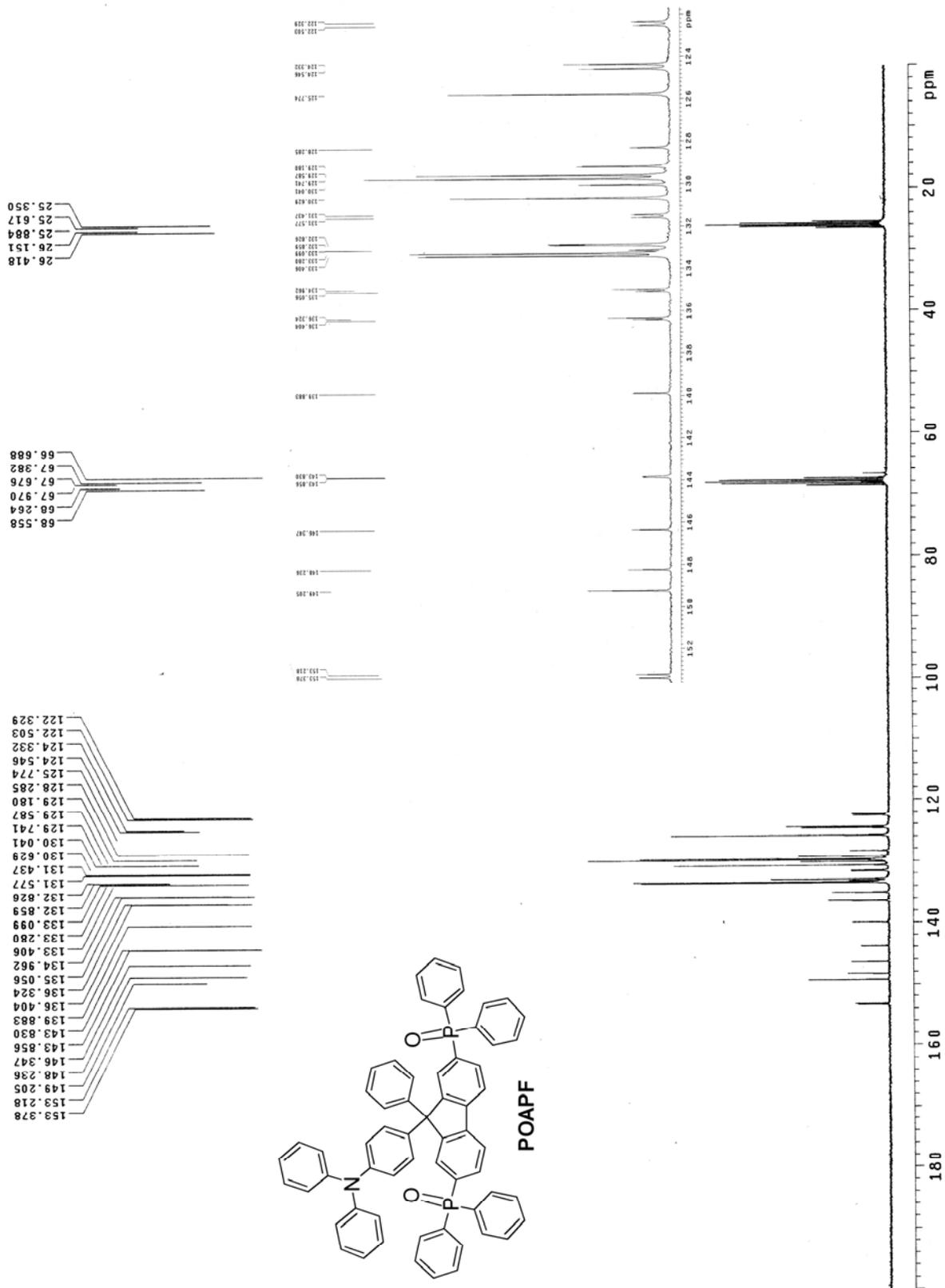


S-1. ¹H-NMR spectrum of PCF.

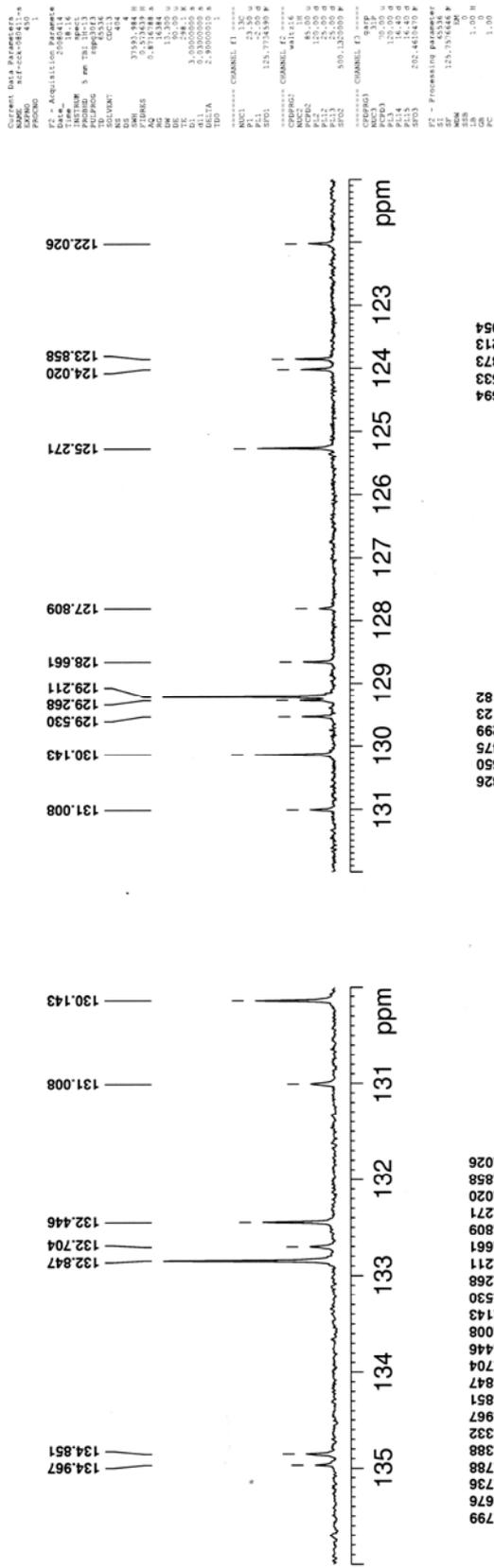
[Mass Spectrum]
 Date : 14-Nov-2006 13:20
 Data : Corp._12316003
 Sample: 046-2 = 883.95 m/z(2006110010)
 Note : Tsai (NTHU)
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.55 min Scan# : 9
 BP : m/z 201.0000 Int. : 2.03
 Output m/z range : 50.0000 to 1200.0000 Cut Level : 0.00 %



S-5 MS(FAB) spectrum of PCF.



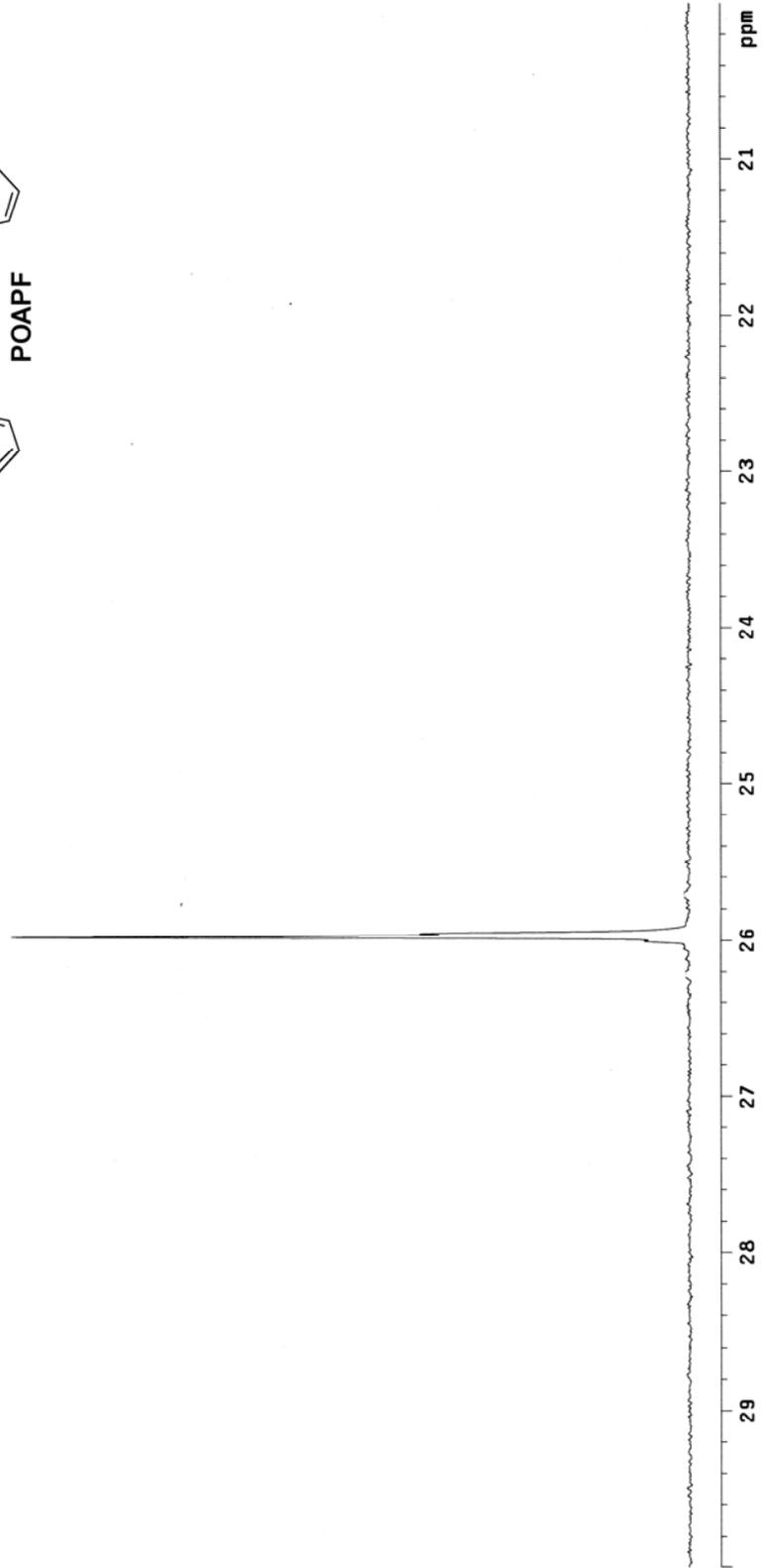
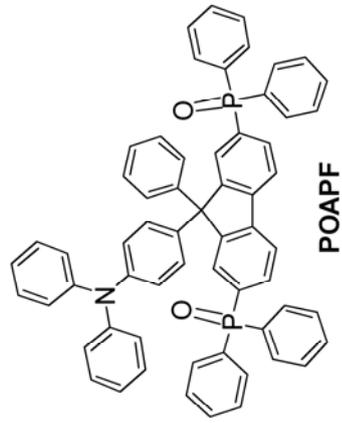
500MHz C13 THF sfml88



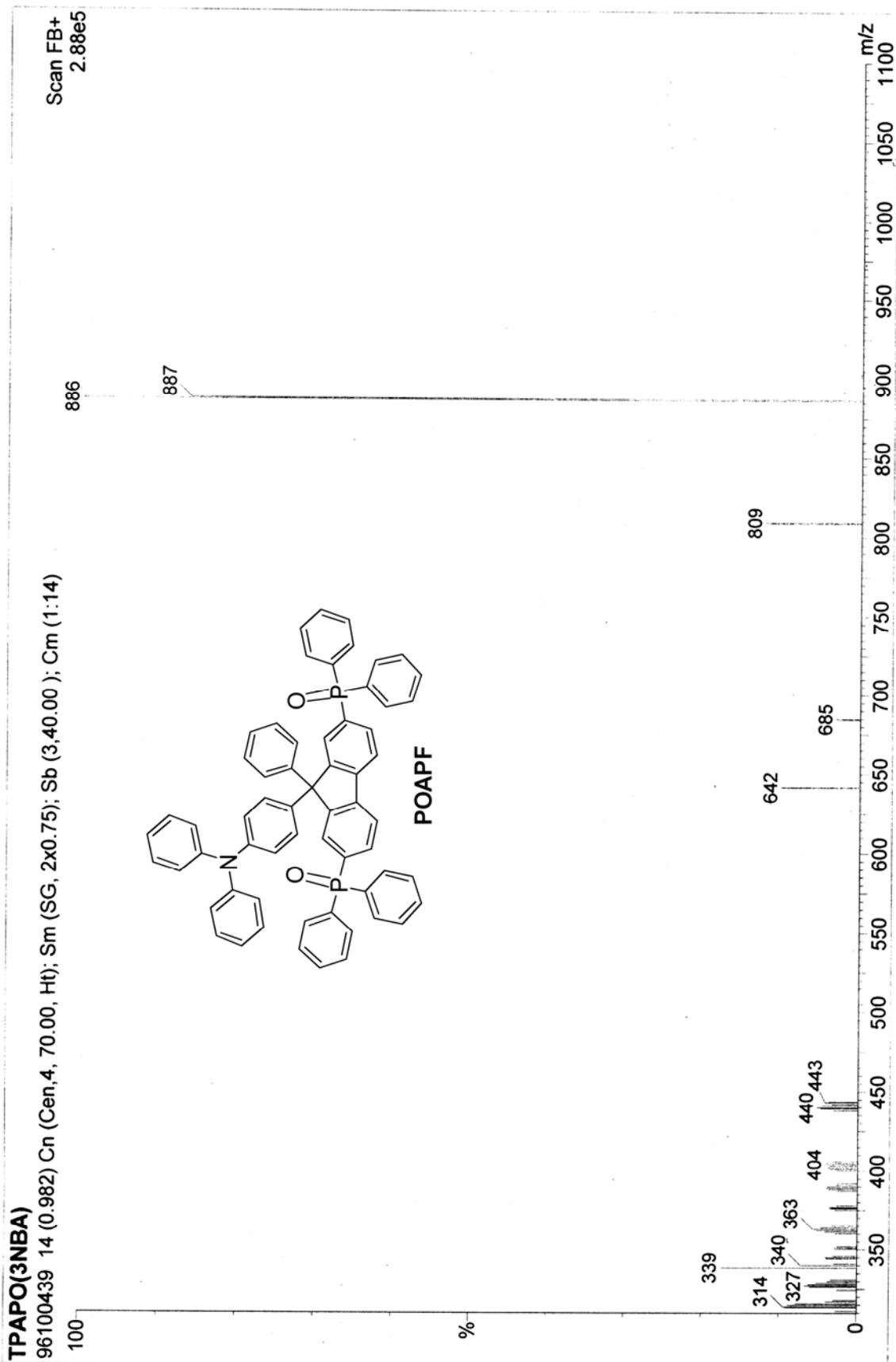
S-8. ¹³C{¹H and ³¹P}-NMR spectrum of POAPF.

P31 TRIPHENYLPHOSPHATE PARAMETERS
Pulse Sequence: s2pu1

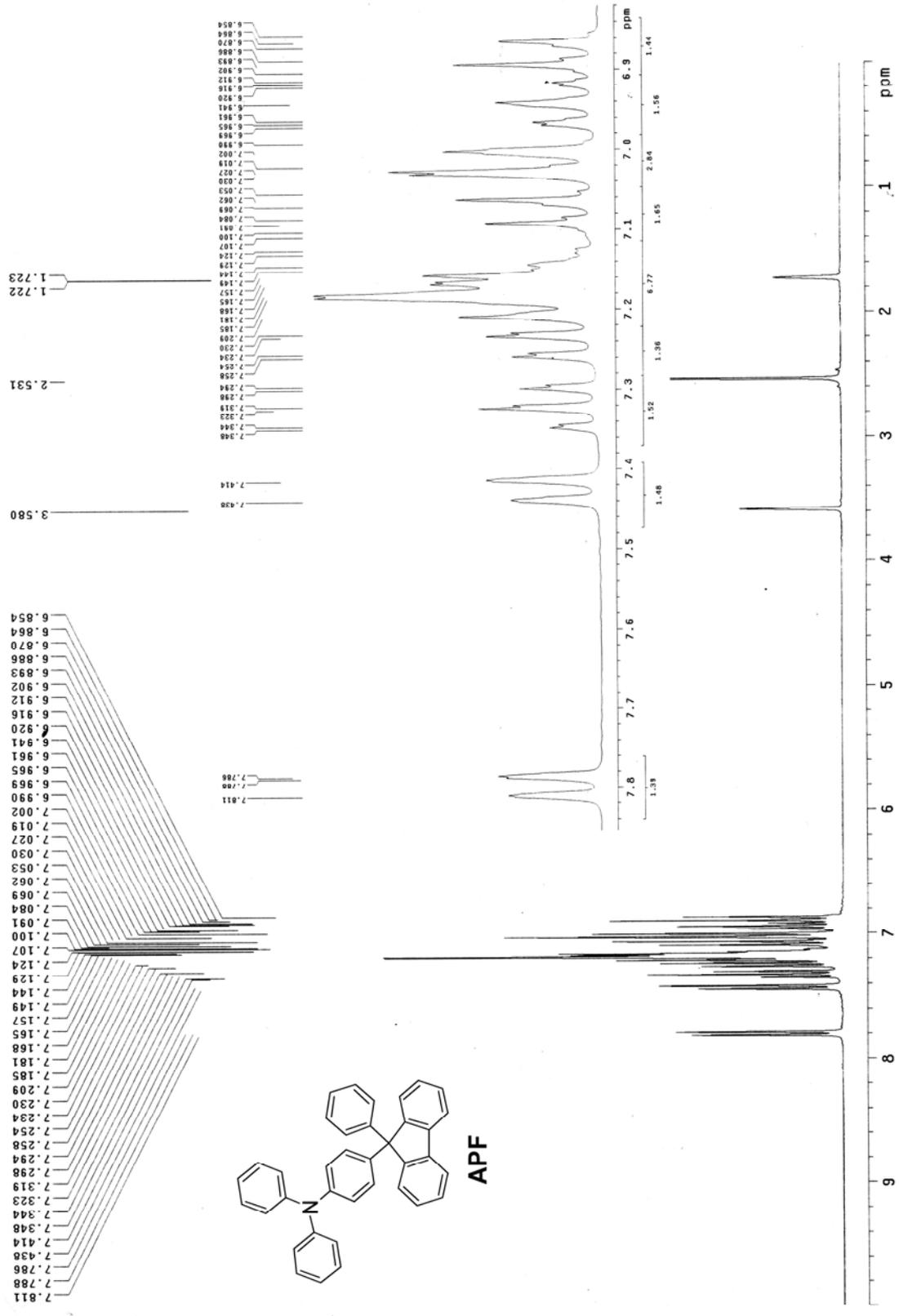
25.979



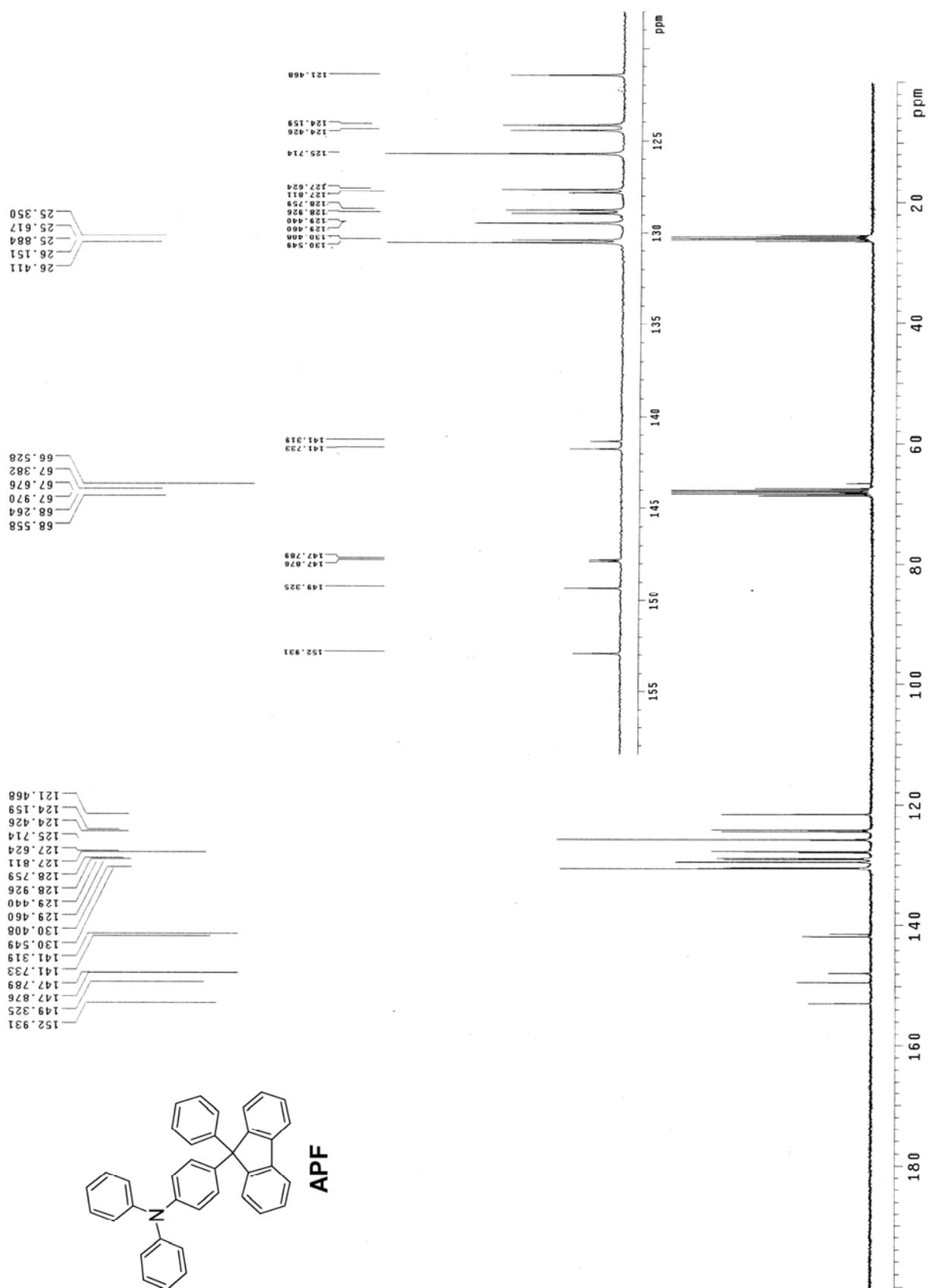
S-10. ^{31}P -NMR spectrum of POAPF.



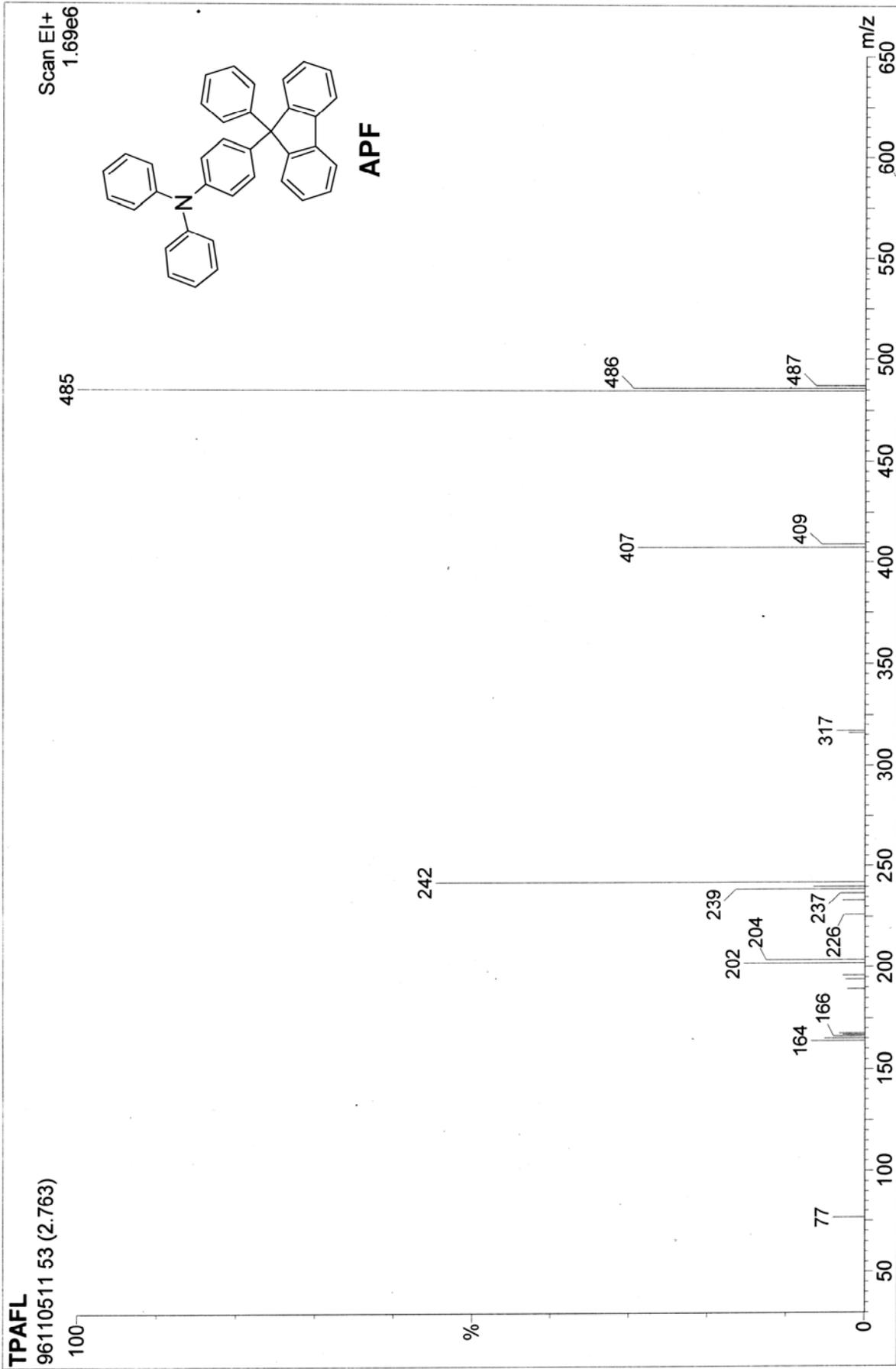
S-11. MS(FAB) spectrum of **POAPF**.



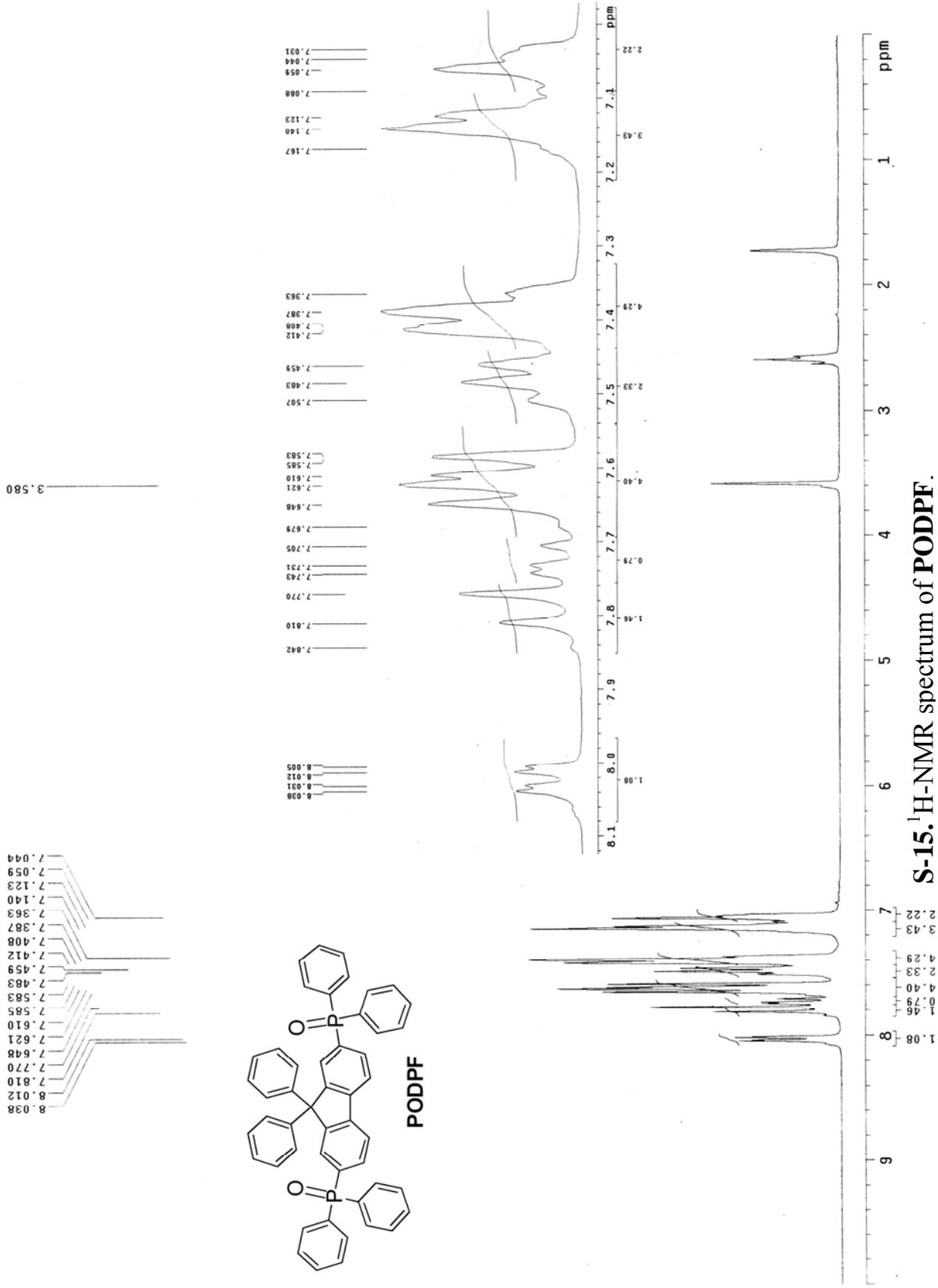
S-12. ¹H-NMR spectrum of APF.



S-13. ¹³C-NMR spectrum of APF.



S-14 MS(EI) spectrum of APF.

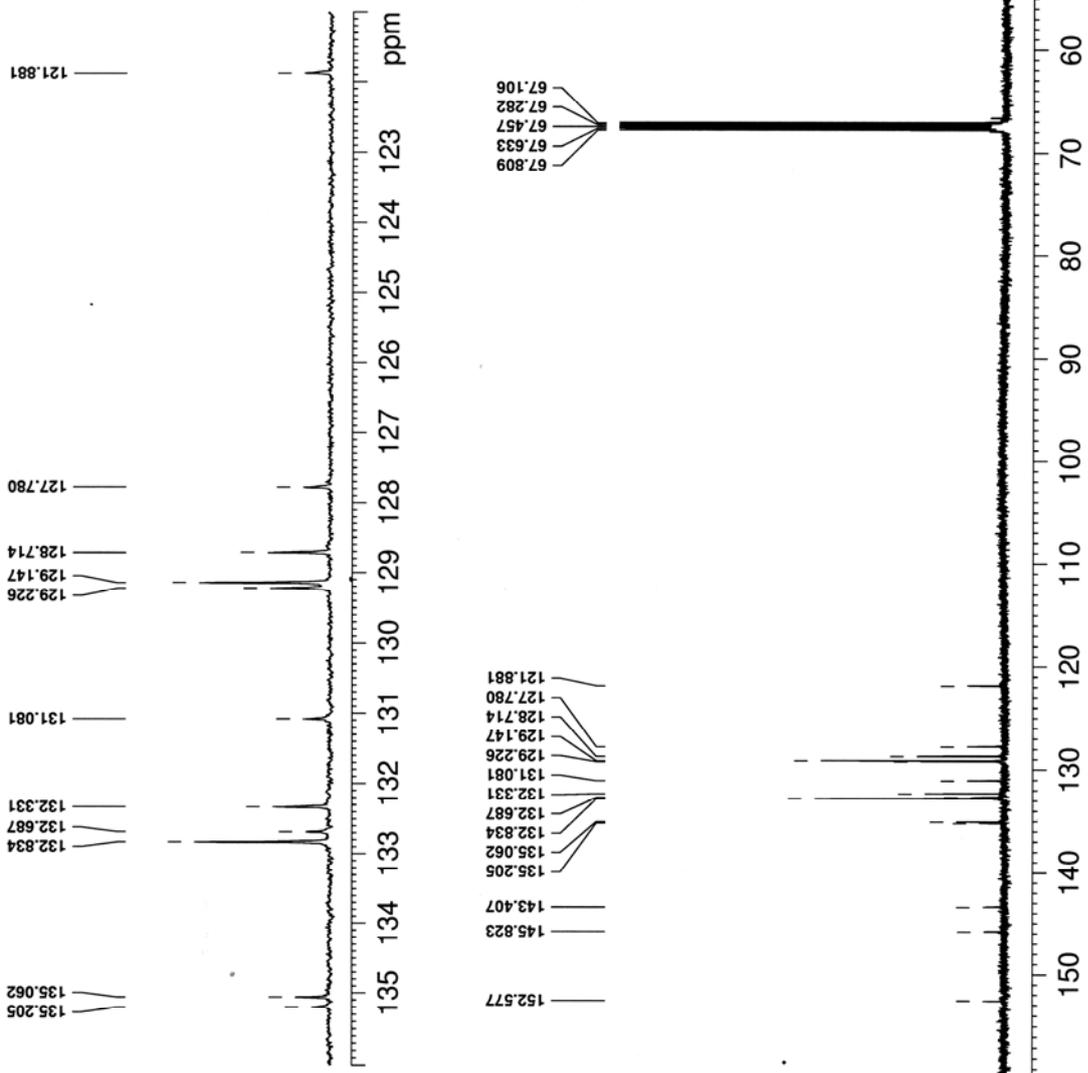
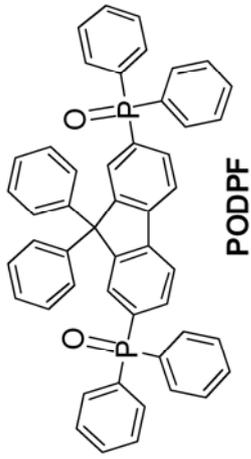


S-15. ¹H-NMR spectrum of PODPF.

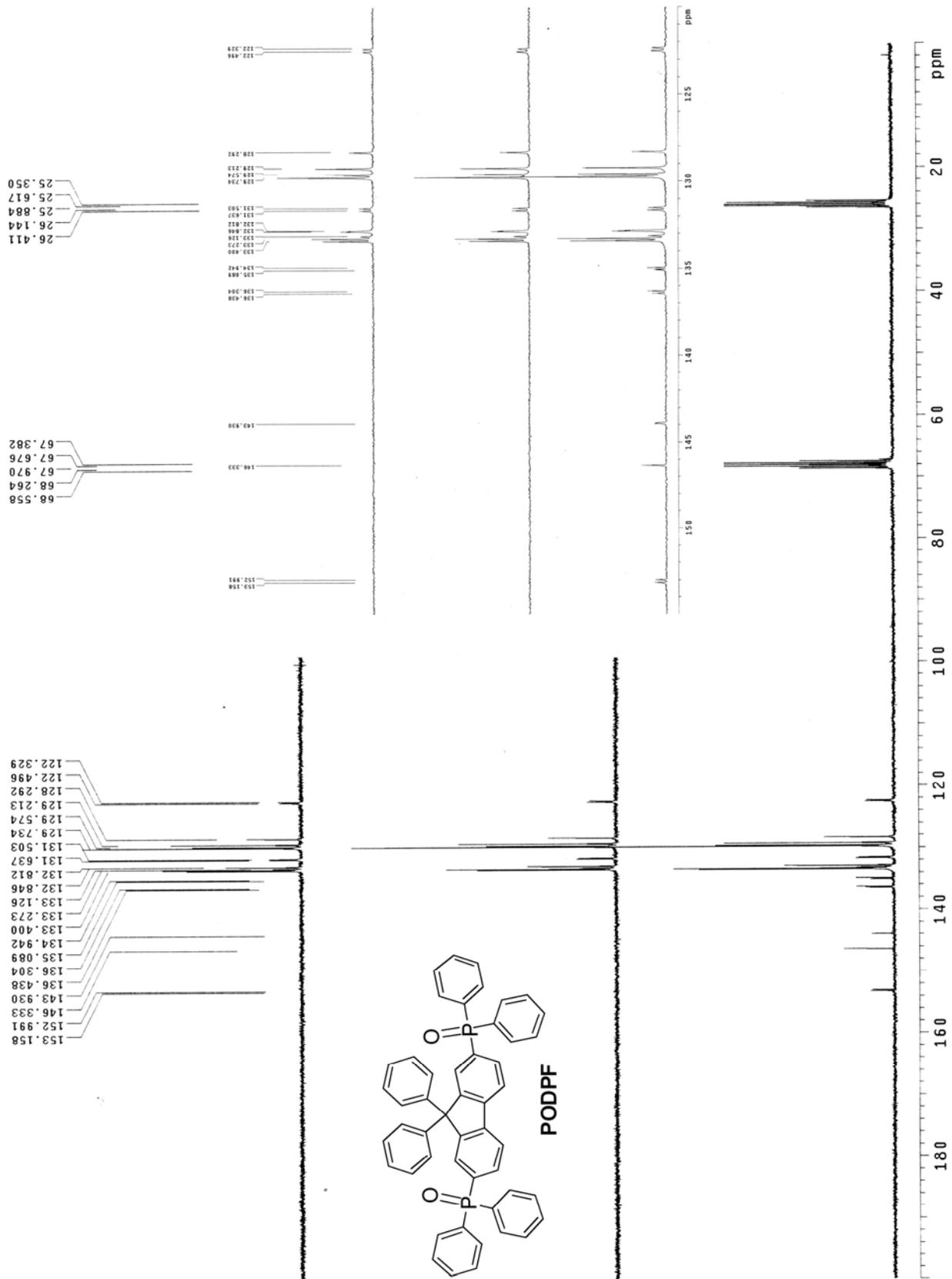
500MHz C13 THF fm186

```

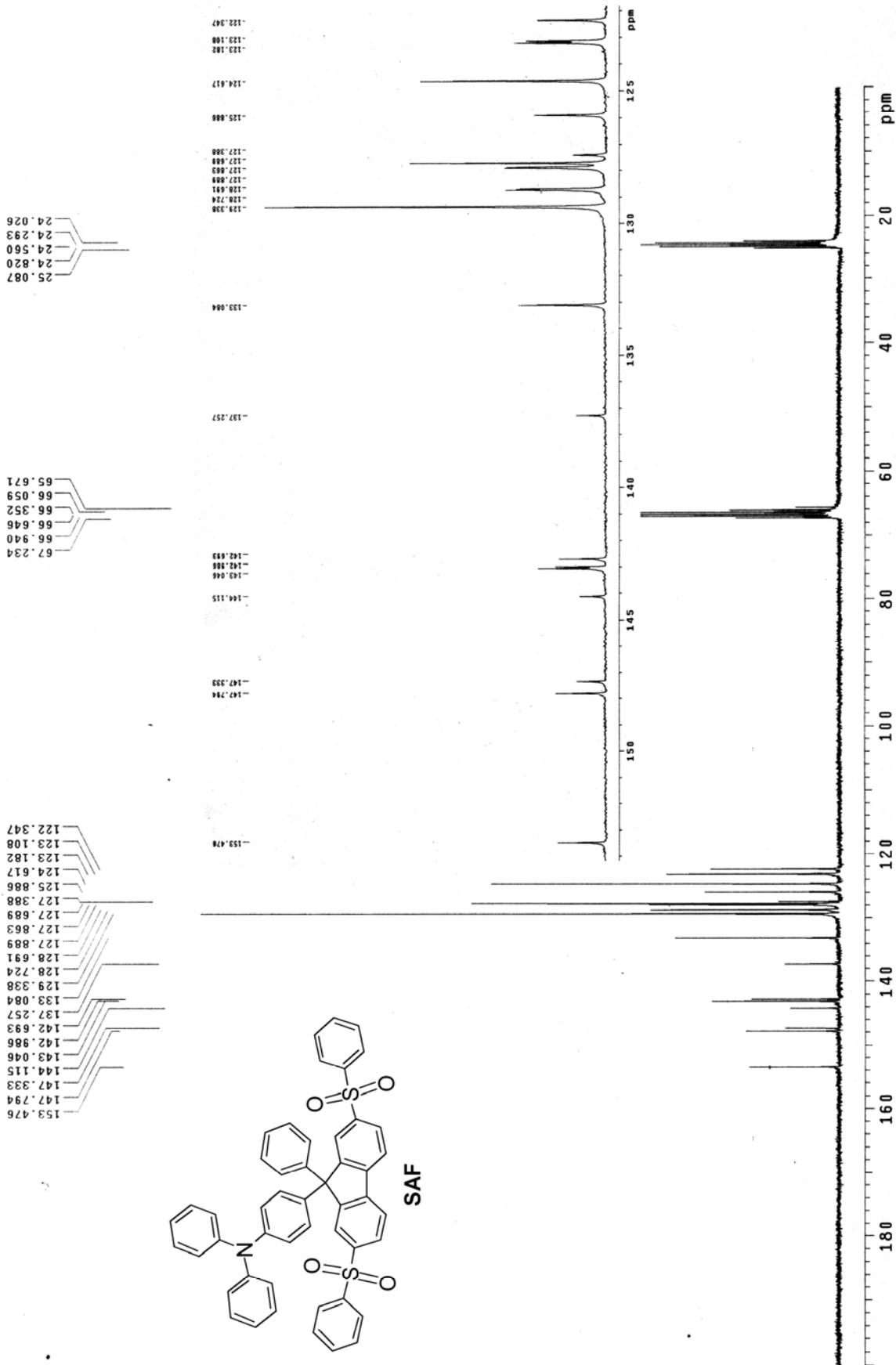
Current Data Parameters
NAME: 121-500-019414-4
EXPNO: 4
PROCNO: 431
----- Acquisition Parameters -----
Date_ 20080415
Time: 11:00
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm TBI 1H/13
PULPROG: zgpg30
TD: 65536
SFO: 125.7613
RG: 4096
AQ: 0.000187
RG2: 4096
RG3: 2048
SOLV: 37593.984 H
FIDRES: 0.573639 H
AQRES: 0.0716384 A
RG: 3200
DM: 3200
DE: 3.0000000 K
TE: 300.2
D1: 0.0000000 A
d11: 0.0000000 A
DELTA: 2.9000000 s
TDS: 1
----- CHANNEL f1 -----
NUC1: 13C
P1: 1.30
PCPD: 2.00
SFO1: 125.774599 M
----- CHANNEL f2 -----
NUC2: 1H
P2: 4.00
PCPD: 1.00
SFO2: 500.132000 M
----- CHANNEL f3 -----
NUC3: 31P
P3: 10.00
PCPD: 1.00
SFO3: 202.4610470 M
----- Processing parameters -----
SI: 125.76136 M
SF: 500.132000 M
WDW: EM
SSB: 0
GB: 0
PC: 1.00
  
```



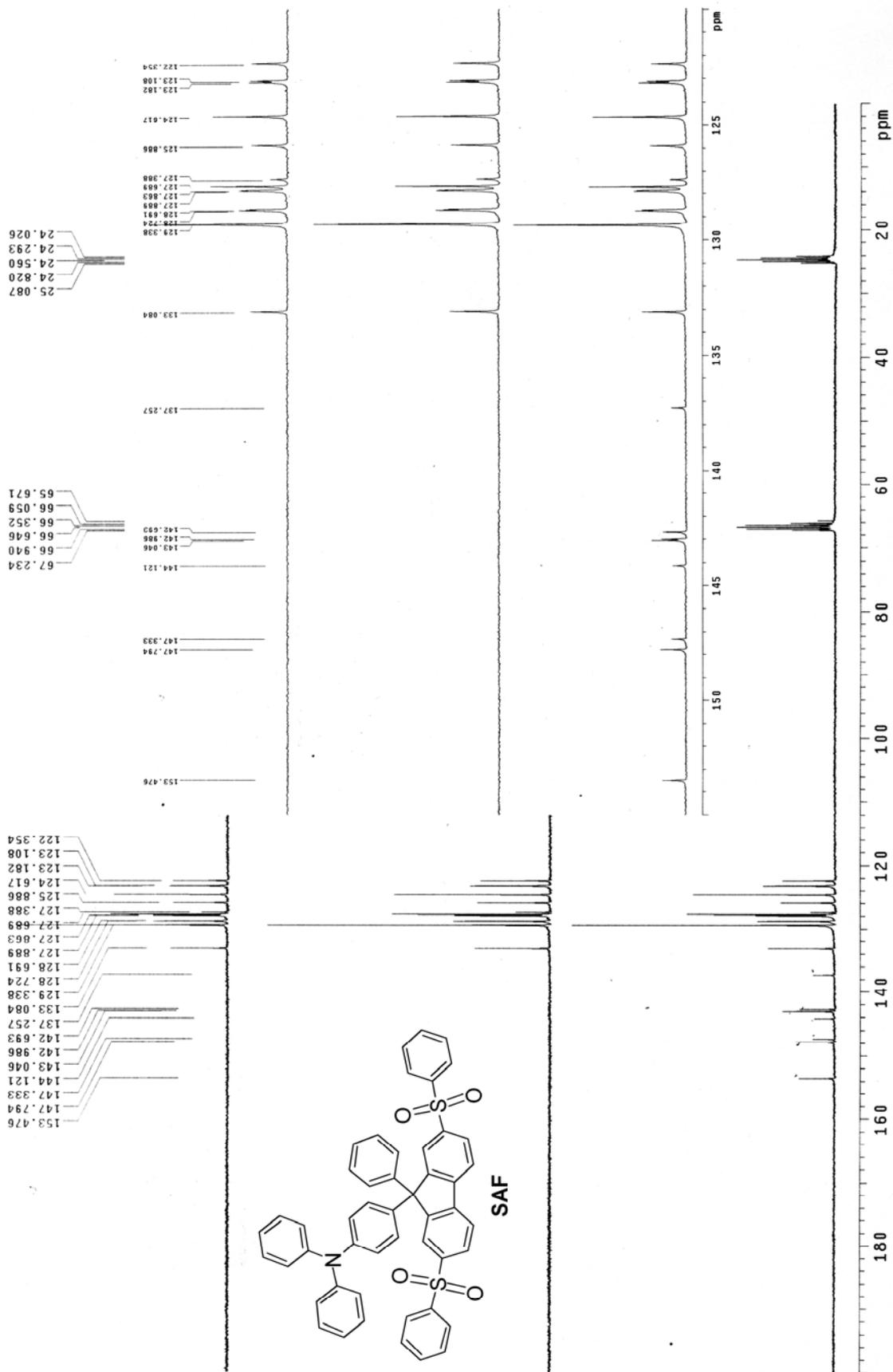
S-17. ¹³C {¹H and ³¹P}-NMR spectrum of PODPF.



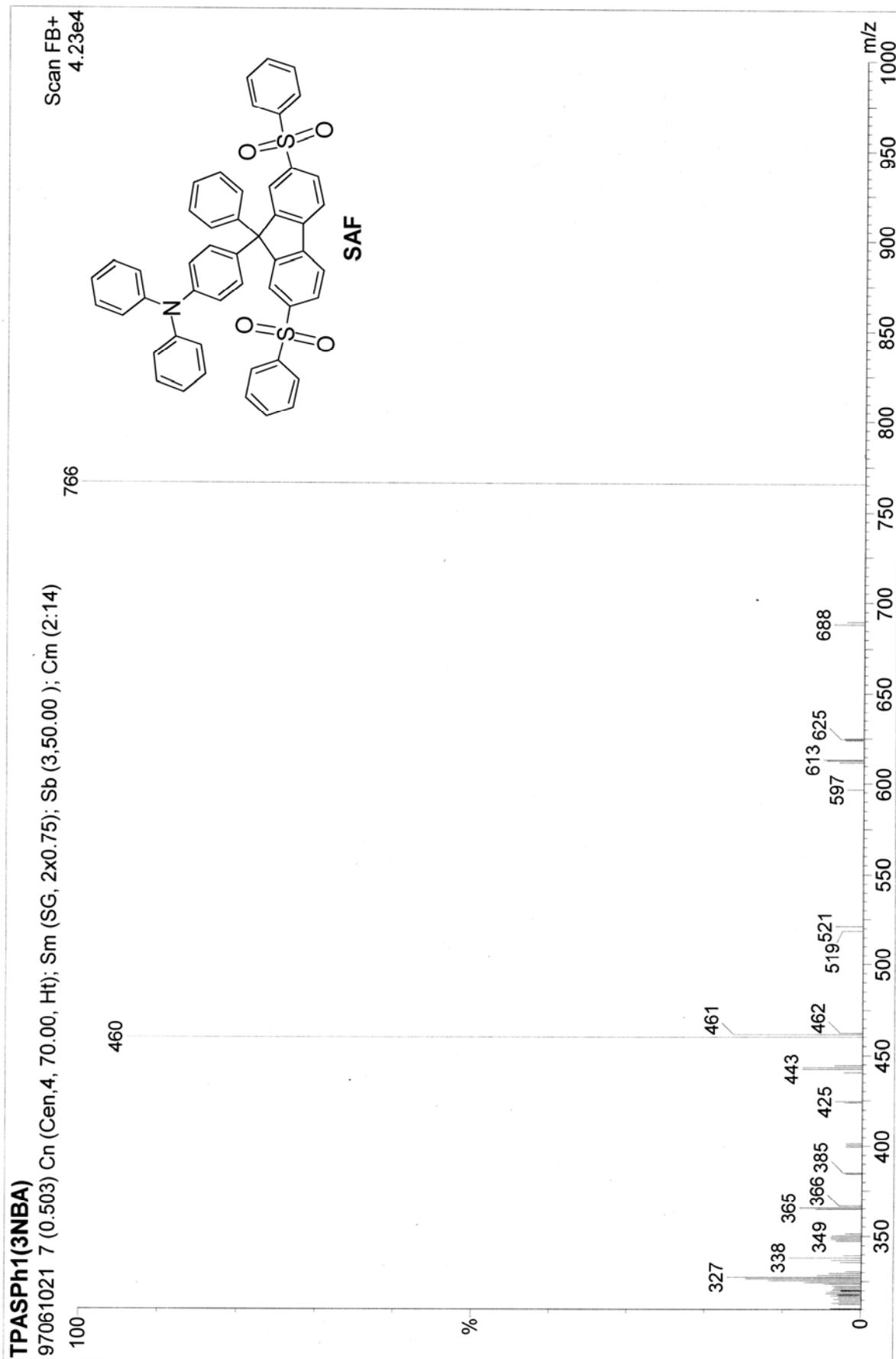
S-18. DEPT spectrum of PODPF.



S-22. ¹³C-NMR spectrum of SAF.



S-23. DEPT spectrum of SAF.



S-24. MS(FAB) spectrum of SAF.