

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

有機發光二極體化學材料的合成與性質研究

Synthesis and Characterization of Chemical  
Materials for Organic Light-Emitting Diode



研究生：陳璟昆

指導教授：許慶豐 博士

中華民國 九十七 年 六 月

# 有機發光二極體化學材料的合成與性質研究

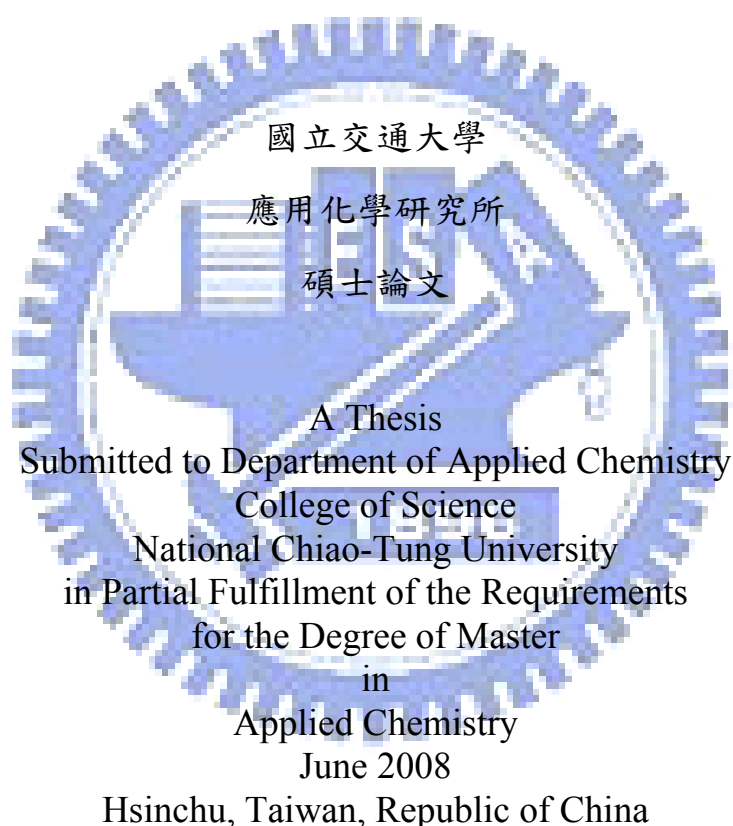
## Synthesis and Characterization of Chemical Materials for Organic Light-Emitting Diode

研究生：陳璟昆

Student: Ching-Kun Chen

指導教授：許慶豐 博士

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu



中華民國 九十七 年 六 月

# 有機發光二極體化學材料的合成與性質研究

研究生：陳璟昆

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘 要

本論文分為兩部分，分別針對distyrylarylene衍生物與藍色磷光錯合物的主發光體材料之合成、性質與元件做討論。

在A部分中，我們將四個fluorene基團共價鍵結到DSA衍生物DPAVBi上，合成出新的淺藍色螢光材料，並與一橘紅光phosphor摻混進PVK與PBD的混合基質中，製作白光高分子元件。Fluorene基團有助於抑制phosphor三重激發態能量回傳所帶來的能量損耗，進而提升白光元件的效率。

在B部分中，我們合成出兩個可以應用於藍色磷光元件的主發光體材料。兩材料分別以9-phenylcarbazole或triphenylamine增加電洞的傳輸能力，搭配有助於傳遞電子的triphenylphosphine oxide基團，使之具有bipolar的性質。而在分子設計上，中心碳原子以 $sp^3$ 軌域鍵結周圍的取代基，能夠避免分子共軛長度增加，確保兩主發光體材料具有比一般藍光phosphor還要高的三重激發態能階( $\sim 3.0$  eV)。

# Synthesis and Characterization of Chemical Materials for Organic Light-Emitting Diode

Student: Ching-Kun Chen

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry  
National Chiao-Tung University

## Abstract

This thesis is divided into two parts regarding the synthesis and characterization of distyrylarylene derivatives for the blue component in white polymer light-emitting diodes (PLEDs) and two new host materials for blue-light-emitting electrophosphorescent devices.

In part A, we have synthesized a blue fluorescent emitter (F-DPAVBi), amino-substituted distyrylarylene derivative encapsulated with fluorenyl groups. We have demonstrated that the bulky fluorenyl dendrons play an important role to inhibit the undesired back energy transfer causing the nonradiative decay. By reducing this loss mechanism for light generating, the efficiency of the white-electrophosphorescent device through incorporation of F-DPAVBi and an orange osmium phosphor into a nonconjugated polymer blends (PVK-PBD) can be improved.

In part B, two bipolar host materials for phosphorescent OLEDs were synthesized through combining the hole-transporting groups (9-phenylcarbazole or triphenylamine) and the electron-transporting groups (triphenylphosphine oxide) with the  $sp^3$  orbital of central carbon atom. Because the central carbon atom effectively interrupt any extended  $\pi$ -conjugation, the triplet energies of these two host materials are as high as 3.0 eV, which is sufficient to confine the

triplet excitons on the blue phosphorescent dopant materials (in this work, FIrpic and FIrfpy) and ensure the performance of blue-light-emitting electrophosphorescent devices.



## 謝誌

很慶幸當初選擇在許慶豐老師門下進行我研究所兩年的研究工作。老師對於研究有很高的要求。除了實驗室要發表的研究成果必須具備較高的水準外，在實驗室的group meeting中，老師也常針對文獻中的研究成果發表評論，帶領我們逐步去發掘一篇論文中的重點以及相關的研究資訊，讓我們有更多收穫，觸角也因此變得比較敏銳。而且，在老師較為嚴格的要求下，實驗室上下對於研究的付出也會相對提昇不少，風氣一旦建立起來，實驗室成員對於自己的要求也會跟著增加，這對我而言，也是一種無形的成長。老師，謝謝您。

這兩年當中，也很感謝實驗室的兩大台柱：大秉以及冷翰，給予我很多的幫助，你們不厭其煩的指導與建議，讓我對OLEDs領域有更多的認識；你們在台上清晰且有條理的報告內容與方式，也都是我學習的好榜樣。除了研究上的幫助外，也謝謝大秉在海水魚類的養殖部分提供我不少器材與相關知識；謝謝冷翰以自身為榜樣，告訴我如何做到圓融的待人接物以及用正確的態度來面對事情，還有，最重要的，你長期以來陪我打羽球，讓我的體重免於突破恐怖的70大關，謝謝。

也謝謝芳奕學長在我專題研究的過程中，細心的指導，讓我知道什麼叫做嚴謹的實驗態度；謝謝老龔學長生了一個可愛的小孩，讓我能夠三不五時過去玩弄他，並順便欣賞你的魚缸；謝謝川哥在羽球技巧方面的指導，雖然你每次贏球都會笑得很賤，讓人很想拿球拍扁你…；謝謝同一梯進入實驗室的許博，以本身對於有機合成的幹勁，迫使我要更加努力；謝謝振豪對於電腦方面的幫助；謝謝小張學長每天準時出現在休息室，看到你就

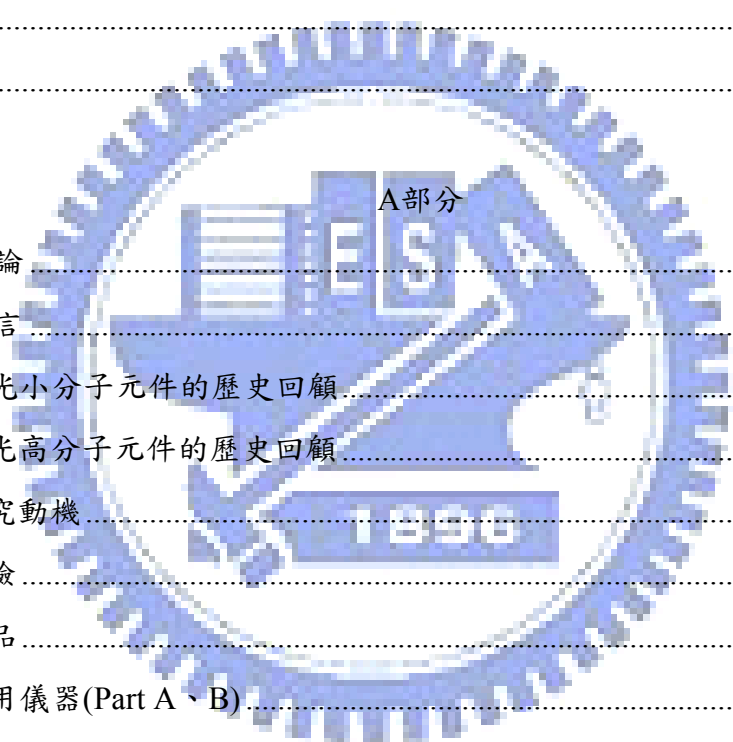
知道「該吃飯了」；謝謝崧甫與阿爆在我碩一的那一年中，為實驗室增添不少生氣；謝謝云琦熱心地幫大家張羅午餐以及團購相關事宜，並且在我口試前，幫我準備好所需要的茶點；謝謝雅柔在實驗室rotavapor搶手的時段，都能夠知所進退，禮讓學長使用。謝謝大家。

謝謝大學的同學們，淫魔、小龜、撲咻、偉哥、小凱、小P、小可，能偶爾來找我聊聊天，聽我抱怨一些有的沒的；或是一起去看看電影、吃吃飯，讓我得以悠閒放鬆。希望畢業後，也能繼續保持聯絡。

當然，週末回家充電對我而言也是一件相當重要的事。感謝爸媽不會在學業上給我任何壓力，並且在我有煩惱與困惑時，都能夠適時給予我正向的建議與幫助。

最後，當然是要感謝交往三年多的女友，傻啾咪。很慶幸在我碩二的這一年，妳有明顯地變成熟，找到了自己未來要努力的目標，不會再為了一點小事來找我吵架，這樣的改變讓我不至於分身乏術。另外，和妳一同說傻話，真的是一個很有效的放鬆方法，謝謝妳，我最好的partner.

# 目 錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
謝誌 .....	iv
目 錄 .....	vi
圖目錄 .....	x
表目錄 .....	xv
附圖目錄 .....	xvii
附表目錄 .....	xx
	
第一章 緒論 .....	1
1-1. 前言 .....	1
1-2. 白光小分子元件的歷史回顧 .....	2
1-3. 白光高分子元件的歷史回顧 .....	4
1-4. 研究動機 .....	6
第二章 實驗 .....	8
2-1. 藥品 .....	8
2-2. 使用儀器(Part A、B) .....	8
2-3. 性質測量(Part A、B) .....	9
2-4. 合成部份 .....	12
第三章 結果與討論 .....	16
3-1. 合成部份 .....	16
3-2. 物理性質 .....	18
3-2-1. DSC和TGA測量 .....	18
3-3. 光學性質 .....	19
3-3-1. UV-vis 吸收光譜與 PL 放射光譜 .....	19



3-3-2. 量子效率的測量.....	23
3-4. 電化學性質.....	26
3-5. 元件電激發光性質.....	28
3-5-1. 淺藍光高分子元件.....	28
3-5-2. 橘紅光高分子元件.....	32
3-5-3. 白光高分子元件.....	36
第四章 結論.....	39
參考文獻.....	41

## B部分

第一章 緒論.....	43
1-1. 前言.....	43
1-2. 研究動機.....	47
第二章 實驗.....	49
2-1. 合成部份.....	49
第三章 結果與討論.....	57
3-1-1. 合成部份.....	57
3-2. 物理性質.....	59
3-2-1. DSC和TGA測量.....	59
3-3. 光學性質.....	61
3-4. 電化學性質.....	63
3-5. 元件電激發光性質.....	65
3-5-1. 淺藍光磷光元件.....	65
3-5-2. 深藍光磷光元件.....	73
第四章 結論.....	76
參考文獻.....	77

## 圖目錄

圖1A-2-1. 2006年，Sun等人製作的WOLED元件能量轉移機制示意圖與多層元件結構及效率表現 .....	3
圖1A-4-1. Os(bpftz) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> 與DSA derivative之間的能量轉移機制示意圖 .....	6
圖3A-2-1. F-DPAVBi之DSC圖 .....	18
圖3A-2-2. F-DPAVBi之TGA圖 .....	18
圖3A-3-1. 9,9'-diphenylfluorene的結構式 .....	20
圖3A-3-2. F-DPAVBi與DPAVBi toluene溶液之UV-vis吸收及PL放射光譜 .....	21
圖3A-3-3. 9,9'-diphenylfluorene與triphenylamine於toluene中所測得之UV-vis吸收光譜 .....	21
圖3A-3-4. F-DPAVBi toluene溶液之UV-vis吸收光譜、激發光譜以及分別用405、311 nm激發所得之PL放射光譜 .....	21
圖3A-3-5. Os(bpftz) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> toluene溶液態之吸收及放射光譜 .....	21
圖3A-3-6. F-DPAVBi與DPAVBi薄膜態之吸收及放射光譜 .....	22
圖3A-3-7. Film I,II,III對300 nm之吸收強度校正後的PL放射光譜圖 .....	25
圖3A-4-1. F-DPAVBi溶液態之CV圖 .....	27
圖3A-5-1. 元件I、II的EL圖譜 .....	30
圖3A-5-2. 元件I、II的電流密度與亮度對電壓作圖 .....	30
圖3A-5-3. 元件I、II的外部量子效率對電流密度作圖 .....	30
圖3A-5-4. 元件I、II的發光效率對電流密度作圖 .....	30
圖3A-5-5. 元件I、II的P. E.對電流密度作圖 .....	30
圖3A-5-6. 元件III、IV、V於相同操作電壓下(12 V)的EL圖譜 .....	33
圖3A-5-7. 薄膜態PL圖譜。Film A為PVK(70 wt%)：PBD (30 wt%)。Film B、C、D之組成比例依序與元件III、IV、V的發光層相同 .....	33
圖3A-5-8. 元件中各層材料之能階圖 .....	33
圖3A-5-9. Os(bpftz) <sub>2</sub> (PPh <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> 與DSA derivative之間的能量轉移機制示意圖 .....	34

圖3A-5-10. 元件III、IV、V的電流密度與亮度對電壓作圖 .....	35
圖3A-5-11. 元件III、IV、V的外部量子效率對電流密度作圖 .....	35
圖3A-5-12. 元件III、IV、V的發光效率對電流密度作圖 .....	35
圖3A-5-13. 元件III、IV、V的P. E.對電流密度作圖 .....	35
圖3A-5-14. 元件VI的EL圖譜 .....	37
圖3A-5-15. 元件VI的電流密度與亮度對電壓作圖 .....	37
圖3A-5-16. 元件VI的外部量子效率與發光效率對電流密度作圖 .....	37
圖1B-1-1. CBP之結構 .....	45
圖1B-1-2. Flrpic之結構 .....	45
圖1B-1-3. 能階比較圖 .....	45
圖1B-1-4. mCP之結構 .....	45
圖1B-1-5. UGH2之結構 .....	46
圖1B-1-6. Flr6之結構 .....	46
圖3B-2-1. CzPOmm與TPAPOmm之DSC量測圖譜 .....	60
圖3B-2-2. CzPOmm與TPAPOmm之TGA量測圖譜 .....	60
圖3B-3-1. CzPOmm與9-phenylcarbazole toluene溶液之UV-vis吸收及PL放射光譜 .....	61
圖3B-3-2. TPAPOmm與triphenylamine toluene溶液之UV-vis吸收及PL放射光譜 .....	61
圖3B-3-3. CzPOmm之低溫磷光光譜 .....	62
圖3B-3-4. TPAPOmm之低溫磷光光譜 .....	62
圖3B-4-1. CzPOmm溶液態之CV圖 .....	65
圖3B-4-2. TPAPOmm溶液態之CV圖 .....	65
圖3B-5-1. 元件I-III的EL光譜圖 .....	69
圖3B-5-2. 元件I-III的亮度對電流密度作圖 .....	69
圖3B-5-3. 元件I-III的外部量子效率對電流密度作圖 .....	69
圖3B-5-4. 元件I-III的發光效率對電流密度作圖 .....	69
圖3B-5-5. 元件III及元件IV的EL光譜圖 .....	71

圖3B-5-6. 元件III及元件IV的電流密度與亮度對電壓作圖.....	71
圖3B-5-7. 元件III及元件IV的外部量子效率對電流密度作圖.....	71
圖3B-5-8. 元件III及元件IV的發光效率對電流密度作圖.....	71
圖3B-5-9. 元件III及元件V的P.E.對電流密度作圖.....	71
圖3B-5-10. 元件III於不同操作電壓底下的EL光譜圖.....	72
圖3B-5-11. 元件V及元件VI的EL光譜圖.....	74
圖3B-5-12. 元件V及元件VI的電流密度與亮度對電壓作圖.....	74
圖3B-5-13. 元件V及元件VI的外部量子效率對電流密度作圖.....	74
圖3B-5-14. 元件V及元件VI的發光效率對電流密度作圖.....	74
圖3B-5-15. 元件V及元件VI的P.E.對電流密度作圖.....	74



## 表 目 錄

表 A-1 白光小分子元件性質 .....	4
表 A-2 白光高分子元件性質 .....	5
表 A-3 F-DPAVBi之熱性質 .....	18
表 A-4 F-DPAVBi及DPAVBi之溶液態光學性質 .....	22
表 A-5 F-DPAVBi與DPAVBi之溶液態與薄膜態量子效率 .....	23
表 A-6 F-DPAVBi溶液態的氧化還原電位起始值及HOMO、LUMO .....	26
表 A-7 淺藍光高分子元件Device I與Device II的效率比較 .....	31
表 A-8 橘紅光高分子元件Device III、IV、V的效率比較 .....	35
表A-9 white light PLEDs 元件性質比較 .....	38
表 B-1 CzPOmm 與 TPAPOmm的熱性質 .....	59
表 B-2 CzPOmm與TPAPOmm之光學性質 .....	63
表 B-3 CzPOmm與TPAPOmm的電化學相關性質 .....	65
表 B-4 Flrpic-doped OLEDs的電激發光性質 .....	72
表 B-5 Flrfpy-doped OLEDs的電激發光性質 .....	75

## 附圖目錄

附圖 1. 9-(4-Octylphenyl)fluoren-9-ol，化合物A1的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	79
附圖 2. 9-(4-Octylphenyl)fluoren-9-ol，化合物A1的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	80
附圖 3. 4-(Bis(4-(9-(4-Octylphenyl)fluorenyl)phenyl)amino)benzaldehyde，化合物A3 的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	81
附圖 4. 4-(Bis(4-(9-(4-Octylphenyl)fluorenyl)phenyl)amino)benzaldehyde，化合物A3 的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	82
附圖 5. 4,4'-Bis-[2-[4-bis(4-(9-(4-octylphenyl)-fluoren-9-yl)( <i>N,N</i> -diphenylamino)- phenyl-1-yl]-vinyl-1-yl]-1,1'-biphenyl，化合物F-DPAVBi的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	83
附圖 6. 4,4'-Bis-[2-[4-bis(4-(9-(4-octylphenyl)-fluoren-9-yl)( <i>N,N</i> -diphenylamino)- phenyl-1-yl]-vinyl-1-yl]-1,1'-biphenyl，化合物F-DPAVBi的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 84	
附圖 7. Bis(3-bromophenyl)methanol，化合物B1的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	85
附圖 8. Bis(3-bromophenyl)methanol，化合物B1的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	86
附圖 9. Bis(3-bromophenyl)methanone，化合物B2的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	87
附圖 10. Bis(3-bromophenyl)methanone，化合物B2的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	88
附圖 11. Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methanol，化合物B3的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	89
附圖 12. Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methanol，化合物B3的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	90
附圖 13. 3-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole，化合物B4的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	91
附圖 14. 3-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole，化合物B4的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	92
.....	
附圖 15. 4-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)- <i>N,N</i> -diphenylbenzenamine，化合物 B5的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	93

附圖 16. 4-(Bis(3-bromophenyl)(phenyl)methyl)- <i>N,N</i> -diphenylbenzenamine，化合物B5的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	94
附圖 17. 3-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole，化合物CzPOmm的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	95
附圖 18. 3-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)-9-phenylcarbazole，化合物CzPOmm的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	96
附圖 19. 4-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)- <i>N,N</i> -diphenylbenzenamine，化合物TPAPOmm的 <sup>1</sup> H-NMR光譜圖 .....	97
附圖 20. 4-(Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)(phenyl)methyl)- <i>N,N</i> -diphenylbenzenamine，化合物TPAPOmm的 <sup>13</sup> C-NMR光譜圖 .....	98

