

國立交通大學
應用化學研究所
博士論文

**Molecular Emitters Containing Charge Transporting Units
for Organic Electroluminescent Devices**

有機電激發光元件之具電荷傳輸片段分子發光體



研究生：簡辰翰 撰

指導教授：許慶豐 博士

鄭彥如 博士

中華民國 九十九 年 十 月

有機電激發光元件之具電荷傳輸片段分子發光體

**Molecular Emitters Containing Charge Transporting Units for
Organic Electroluminescent Devices**

研究生：簡辰翰

Student : Chen-Han Chien

指導教授：許慶豐博士

Advisor : Dr. Ching-Fong Shu

鄭彥如博士

Dr. Yen-Ju Cheng

國立交通大學



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Ph.D.

in

Applied Chemistry

October 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十九 年 十 月

謝誌

數年來的研究生生涯隨著這份論文的完成也終於畫下了一個句點。心中的感謝實在非言語筆墨可以形容。當然最感謝的是指導老師許慶豐教授在學術與生活處事上的啟發與教誨，不僅讓學生學習到了如何做研究的精神，也訓練了解決問題的能力。如此收穫，一生當受用不盡。另外要特別感謝鄭彥如教授對於論文的寶貴建議以及指正，使得學生的論文可以更臻完善。感謝季昀教授提供了許多出色的發光材料以及想法、鄭建鴻教授提供做電激發光元件的許多設備儀器，讓學生可以順利的完成許多出色的研究結果。最後感謝各位口試委員們給與論文的珍貴意見。



感謝實驗室所有夥伴的指導與陪伴，無論是歡笑還是落寞的點點滴滴，都將成為未來美好的回憶。感謝：芳奕(以及玉華)、嘉宏、耀德、昇璋、志隆、靜馨、昶慶、豐貿、漢康、柔燁、翔暘、桂如、秉彝、冠宇、雅嫻、亮仁、茂川、苜瑛、志翔、崧甫、桓綺、書伊、吟諺、璟昆、振豪、芳銘、云琪、雅柔、Dodda 與 Dixit。感謝交大貴儀中心的張秋景以及李蘊明小姐的幫助與指導。

最後感謝所有親友的關心與照顧。感謝父母的養育與栽培，姊姊的支持與關懷，因為他們的陪伴與鼓勵讓我順利的完成了這漫長的求學歲月。

Abstract

In this thesis, the central idea is to develop materials for OLEDs, which will be utilized in the improvement of electrophosphorescence as well as electrofluorescence. The study is divided into two sub topics as following:

(1) Studies of host materials with bipolar characteristics

In part A, a solution-processable bipolar material **tBu-OXDTEA** comprising an electron-rich triphenylamine core and electron-deficient oxadiazole/fluorene peripheries was synthesized. This dendrimer-like molecule not only possesses a high triplet energy but also exhibits excellent film-forming properties upon solution processing. We achieved highly efficient blue and white electrophosphorescent OLEDs through solution processing. In the part B, we have prepared efficient red OLEDs incorporating **POAPF** as the host material doped with the osmium phosphor **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂**. **POAPF**, which possesses bipolar functionalities, can facilitate both hole and electron injection from the charge transport layers to provide a balanced charge flux within the emission layer. In addition, we fabricated a **POAPF**-based white-light OLED - containing red- [doped with **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂**] and blue-emitting [doped with FIrpic] layers - that also exhibited satisfactory

efficiencies.

(2) *Studies of multifunctional blue emitters containing triphenylphosphine oxide*

First, we have synthesized a highly efficient blue-light emitter, **POAn**, which comprises electron-deficient triphenylphosphine oxide side groups appended to the 9- and 10-positions of a 2-*tert*-butylanthracene core. In addition to serving as an electron-transporting blue-light-emitting material, **POAn** also facilitates electron injection from the Al cathode to itself. Consequently, simple double-layer devices incorporating **POAn** as the emitting, electron-transporting, and -injecting material produce bright deep-blue lights. Furthermore, in part B, based on the advantage of triphenylphosphine oxide-based emitter, a novel bipolar blue emitter, **TPAPOAn**, bearing hole-transporting arylamine groups and electron-transporting triphenylphosphine oxide moieties was synthesized and incorporated into an efficient single-layer device, revealing very promising performances comparable to those of multi-layer blue-emitting devices.

摘要

本論文以設計開發 OLED 的發光材料為主題，並將其應用於提升 OLED 元件的效率表現。以下將分為兩個主要的研究方向個別簡介：

(1) 雙極化主發光材料的研究

在 A 部份的報告中，我們設計了一個同時具電洞與電子傳輸性質的主發光材料 **tBu-OXDTEA**，其類似樹枝狀的分子結構使其可以運用濕式製程的方式製成 OLED 元件。由於 **tBu-OXDTEA** 擁有較高的三重激發態，因此不僅足夠使用於藍色磷光分子，並且可以搭配適當的紅色磷光材料以製作放射涵蓋全光譜的白色 OLED 元件。在 B 部份，利用雙極化的分子材料 **POAPF** 作為紅色磷光客發光體 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 的主體，藉由 **POAPF** 的雙極化性質來平衡電荷於 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 的再結合；同時由於 **POAPF** 的分子能階也與 **Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂** 的能階較為匹配，可望降低一直以來困擾於鐵金屬錯合物元件較高的操作電壓，在外部量子效率提高的同時，同樣地也提高元件的功率效率。另外，利用了雙層發光層的元件結構，在分別摻混紅光與藍光的客發光體於 **POAPF** 當中以獲得白色放光的電激磷光元件，藉由 **POAPF** 的分子特性來提高外部量子效率與元件的功率效率。

(2) 具氧化三苯磷之多功能性藍光材料的研究

在這個研究主題的 A 部分中，我們選擇具有高效率的發光片段蒽 (anthracene) 來做為我們的發光中心，並且在蒽的 2 號位置修飾上了異丁基，另外在 9 與 10 號的位置導入具有電子傳輸特性的三苯氧磷 (triphenylphosphine oxide, TPPO) 而得到所設計的藍色螢光材料 **POAn**。由分子的設計觀點，**POAn** 分子為一個不對稱的結構，期待這樣的分子設計可以有效的將分子結晶性大幅度降低。經由如此缺電子基團的導入能夠改善原本蒽對電子注入以及傳輸的特性，並且我們發現 TPPO 基團與金屬電極存在著某種作用力可以便利電子由電極的注入。運用如此的分子特性於雙層的藍光元件，並同時具有高效率的元件表現。承接 A 部分的實驗結果，我們進一步導入可以幫助電洞注入以及傳輸的芳香胺，來得到一個具有雙極化性質的藍光材料。因此在導入了芳香胺之後，對於由陽極 ITO 部分注入的電洞也可以同時地獲得改善。最後所設計的雙極化藍光材料使用於單層藍光元件的結果表現也與一般的多層結構藍光元件相當。

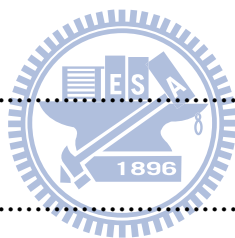
目錄

謝誌.....	i
Abstract.....	ii
摘要.....	iv
目錄.....	vi
圖目錄.....	xiii
表目錄.....	xxi
合成途徑目錄	xxii
第一章 序論.....	1
第一節 有機電激發光發展沿革.....	1
第二節 發光材料之放光機制	4
1-2-1. 螢光	4
1-2-2. 磷光	6
第三節 OLED 發光原理.....	8
1-3-1. OLED 元件結構.....	8
1-3-2. OLED 發光原理.....	8
第四節 主體與客體能量傳遞 (host-guest energy transfer).....	11

1-4-1. Förster 與 Dexter energy transfer (能量轉移原理)	11
1-4-2. 摻雜螢光材料之元件的能量轉移	13
1-4-3. 摻雜磷光材料之元件的能量轉移	14
第五節 OLED 的元件發光效率	16
第六節 電荷傳輸材料之簡介	19
1-6-1. 陽極材料	19
1-6-2. 陰極材料	19
1-6-3. 電洞注入材料	20
1-6-4. 電洞傳輸材料	21
1-6-5. 電子傳輸材料與電洞阻擋材料	23
第七節 螢光材料與其元件發展概況	25
1-7-1. 綠色螢光材料	25
1-7-2. 紅色螢光材料	25
1-7-3. 藍色螢光材料	26
第八節 磷光材料與其元件發展概況	29
1-8-1. 綠色磷光材料	29
1-8-2. 紅色磷光材料	30

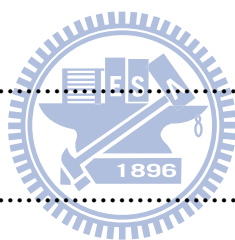


1-8-3. 藍色磷光材料	32
1-8-4. 主發光材料	34
第二章 有機電激磷光元件的研究	37
A 部分 雙極化主發光分子材料於濕式製程藍色有機電激磷光元件 之研究.....	37
第一節 濕式製程磷光 OLED 文獻回顧	37
第二節 研究動機	43
第三節 結果與討論	46
2-3-1. 合成部份	46
2-3-2. 熱性質測量	48
2-3-3. 表面型態性質測量	49
2-3-4. 光學性質	50
2-3-5. 電化學性質	54
2-3-6. 元件電激發光性質	57
第四節 結論	66
B 部分 雙極化主發光材料於紅色磷光電激發光元件之研究	67
第一節 雙極化主發光材料於磷光 OLED 文獻回顧	67



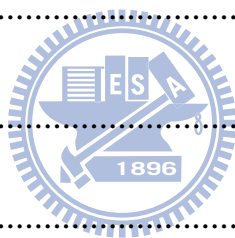
第二節 研究動機	72
第三節 結果與討論	75
2-3-1. 電化學性質	75
2-3-2. 單獨電洞與單獨電子元件(Hole-與 Electron-only device)..	76
2-3-3. 元件電激發光性質	78
第四節 結論	87
第三章 深藍有機電激發光元件的研究	89
A 部分 多功能性具氧化三苯磷之藍色螢光蔥分子應用於雙層高效率 藍光元件.....	89
第一節 藍色螢光 OLED 的文獻回顧.....	89
第二節 研究動機	96
第三節 結果與討論	97
3-3-1. 合成部份	97
3-3-2. 熱性質測量	98
3-3-3. 表面型態性質測量	99
3-3-4. 光學性質	100
3-3-5. 理論計算	102

3-3-6. 電化學性質	103
3-3-7. 元件電激發光性質	104
第四節 結論	111
B 部分 藍色螢光發光材料於單層有機電激發光元件之研究與應用	112
第一節 具雙極化螢光材料於單層 OLED 的文獻回顧	112
第二節 研究動機	116
第三節 結果與討論	117
3-3-1. 合成部份	117
3-3-2. 熱性質測量	119
3-3-3. 理論計算	120
3-3-4. 光學性質	122
3-3-5. 電化學性質	123
3-3-6. 元件電激發光性質	124
第四節 結論	131
第四章 實驗部分	133
第一節 分析儀器	133



4-1-1. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ...	133
4-1-2. 質譜儀 (Mass Spectrometer, MS) 與元素分析儀 (Elemental Analysis, EA).....	133
4-1-3. 薄片色層分析法 (Thin Layer Chromatography, TLC).....	133
4-1-4. 管柱層析法 (Column Chromatography)	133
4-1-5. 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA).....	134
4-1-6. 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC).	134
4-1-7. 紫外-可見光吸收光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrometer, UV-vis)	134
4-1-8. 螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer, PL)	134
4-1-9. 循環伏特計 (Cyclic Voltammetry, CV).....	134
4-1-10.昇華設備 (Sublimation Instrument).....	134
4-1-11.原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope,AFM).....	134
4-1-12.曝光機 (Lithography).....	135
4-1-13.高真空蒸鍍機 (Vacuum Thermal Chamber).....	135
4-1-14.電激發光元件測量 (Device Characterization).....	135
第二節 儀器測量方法	136
4-2-1. 核磁共振實驗	136

4-2-2. 熱穩定性實驗	136
4-2-3. 熱穩定性實驗	136
4-2-4. 電化學實驗	137
4-2-5. ITO 玻璃的曝光、顯影與蝕刻	138
4-2-6. 電激發光元件製作	139
第三節 試藥	141
4-3-1. 合成	141
4-3-2. 發光元件	155
第五章 參考文獻	156
Appendix	167



圖目錄

圖 1-1. 1987 年柯達所發表的元件與 Alq ₃ 及 Diamine 的化學結構.....	2
圖 1-2. PPV 的化學結構.....	3
圖 1-3. Jablonski diagram	5
圖 1-4. 重金屬錯合物之放光機制圖	7
圖 1-5. OLED 元件基本結構圖	8
圖 1-6. OLED 發光原理示意圖	9
圖 1-7. 單重激發態與三重激發態的電子分佈情形以及其波函數.....	10
圖 1-8. Förster energy transfer 能量傳遞示意圖	12
圖 1-9. Dexter energy transfer 能量傳遞示意圖	13
圖 1-10. 螢光摻雜(fluorescent dopant)元件的能量傳遞圖	14
圖 1-11. 磷光摻雜(phosphorescent dopant)元件的能量傳遞圖	15
圖 1-12. 有機電激發光元件之放光效率機制圖	17
圖 1-13. 電洞注入材料之結構圖	21
圖 1-14. 電洞傳輸材料之結構圖	22
圖 1-15. 電子傳輸材料暨電洞阻擋材之料結構圖	24
圖 1-16. Coumarin 6、C-545T、C-545TB 綠色螢光材料結構圖	25

圖 1-17.紅色螢光材料 DCM、DCJTb 之結構圖.....	26
圖 1-18.藍色螢光材料 DPAVBi、BCzVBi、DPVBi、ADN、TBP 之結構圖.....	28
圖 1-19. Ir(ppy) ₃ 、(ppy) ₂ Ir(acac)、(pbi) ₂ Ir(acac)綠色磷光材料結構圖.....	30
圖 1-20. PtOEP、(btp) ₂ Ir(acac)、Ir(piq) ₃ 、Ir(1-piq) ₂ (acac)、Os(fptz) ₂ (PPh ₂ Me) ₂ 紅色磷光材料結構圖.....	31
圖 1-21. FIrpic、FIr6、FIrN4、m-Ir(pmb) ₃ 之材料結構圖.....	33
圖 1-22. CBP、CDBP、mCP、UGH1、UGH2 材料結構圖.....	35
圖 1-23. PVK、PBD、OXD-7、POF、PF-TPAOXD 材料結構圖.....	36
圖 2-1. PF、PPV 與 PVK 的材料結構式.....	38
圖 2-2. 主發光材料與客發光材料之能量回傳機制示意圖.....	39
圖 2-3. 利用 PVK 摻混 PBD 所製作的綠色與紅色磷光元件.....	40
圖 2-4. 利用 PVK 摻混 OXD-7 所製作的藍色磷光元件.....	40
圖 2-5. 利用 CBP 摻混 FIrpic、Ir(ppy) ₃ 、Ir(btp) ₂ acac 所製作的白色磷光元件.....	41
圖 2-6. 樹枝狀材料的基本構型.....	42

圖 2-7. 藍色磷光主發光材料 tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTFPA 之結構式	44
圖 2-8. tBu-TFTPA 之 TGA 圖；內插：DSC 圖	48
圖 2-9. tBu-OXDTFPA 之 TGA 圖；內插：DSC 圖	49
圖 2-10. (a) tBu-TFTPA (b) tBu-OXDTFPA 由 AFM 所測量的表面影像	50
圖 2-11. tBu-TFTPA 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜	51
圖 2-12. tBu-OXDTFPA 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜	51
圖 2-13. tBu-OXDTFPA 分別在不同溶劑下之吸收光譜	52
圖 2-14. tBu-OXDTFPA 分別在不同溶液下之螢光放射光譜	53
圖 2-15. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTFPA 在 77 K 下 2-MeTHF 中所測得之 低溫磷光放射光譜	54
圖 2-16. tBu-TFTPA 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果	55
圖 2-17. tBu-OXDTFPA 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果	55
圖 2-18. 元件結構與所使用的分子結構式	58
圖 2-19. 以 tBu-TFTPA 為主發光體的藍光元件 EL 與 PL 光譜	59
圖 2-20. tBu-TFTPA 的 EQE-I-L 作圖	59

圖 2-21. tBu-TFTPA 的 LE-I-PE 作圖	59
圖 2-22. 以 tBu-OXDTFa 為主發光體的藍光元件 EL 光譜	60
圖 2-23. tBu-OXDTFa 的 EQE-I-L 作圖	61
圖 2-24. tBu-OXDTFa 的 LE-I-PE 作圖	61
圖 2-25. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTFa 摻混 14 wt % Flrpic 由 AFM 所測量的表面影像	62
圖 2-26. 元件結構與所使用藍光 Flrpic 與紅光 Os(fppz)的分子結構式	63
圖 2-27. 以 tBu-OXDTFa 為主發光體的白光元件隨電壓改變的 EL 光譜圖與 CIE 座標	64
圖 2-28. 以 tBu-OXDTFa 為主發光體的白光元件的 I-V 作圖	64
圖 2-29. 以 tBu-OXDTFa 為主發光體的白光元件的 LE-I-EQE 作圖	65
圖 2-30. tBu-OXDTFa 摻混 14 wt % Flrpic 與 0.1 wt % Os(fppz)由 AFM 所測量的表面影像	65
圖 2-31. CBP 與 mCP 材料結構圖	67
圖 2-32. DM-TIBN, m-CZBP, MPO12, 26DCzPPy, 35DCzPPy 與 PCF 材料結構圖	69

圖 2-33. D2ACN, o-CzOXD 與 7 材料結構圖	70
圖 2-34. 具雙極性的主發光材料 POAPF 與紅色銻金屬錯合物 Os(ftz) ₂ (PPh ₂ Me) ₂ 之結構式	73
圖 2-35. 具雙極性的主發光材料 POAPF 與 CBP 由循環伏安法所測得 的電化學實驗結果	75
圖 2-36. 單一電荷傳輸元件結構與所使用的分子結構式	77
圖 2-37. 以 POAPF 與 CBP 為主發光體的 hole-only 元件的 I-V 作圖	78
圖 2-38. 以 POAPF 與 CBP 為主發光體的 electron-only 元件的 I-V 作圖	78
圖 2-39. 元件結構與能階圖	79
圖 2-40. 以 POAPF 為主發光體紅色磷光元件的 I-V 作圖	80
圖 2-41. 以 CBP 為主發光體紅色磷光元件的 I-V 作圖	80
圖 2-42. 以 POAPF 與 CBP 為主發光體紅色磷光元件的 EQE-I-PE 作圖	81
圖 2-43. 以 POAPF 與 CBP 為主發光體紅色磷光元件的 EL 作圖	82
圖 2-44. 元件結構與能階圖	84
圖 2-45. 以 POAPF 為主發光體的雙層白色磷光元件的 EL 作圖	84
圖 2-46. 以 POAPF 為主發光體的雙層白色磷光元件的 I-V-L 作圖	85

圖 2-47. 以 POAPF 為主發光體的雙層白色磷光元件的 EQE-I-PE 作圖	86
圖 2-48. 以 POAPF 為主發光體的雙層白色磷光元件之 EL 光譜與 CIE 座標對不同亮度的穩定作圖	86
圖 3-1. 藍光 OLED 的色度座標 y 值對功率效率的關係圖	89
圖 3-2. 主發光材料 ADN 與客發光材料 TBP 之結構式	90
圖 3-3. 藍色發光材料 BTSA 與 anth 之結構式	91
圖 3-4. 藍色發光材料 BTSA、BDSA、spiro-FPA 與 TPVAn 之結構式	92
圖 3-5. 藍色發光材料 BTP、DTAF1、DTAF2、DPhDPF 與 SDPF 之 結構式.....	93
圖 3-6. 藍色發光材料 DPVTCz、8 與 B2PPQ 之結構式.....	94
圖 3-7. 藍色發光材料 POAn 之結構式.....	96
圖 3-8. 藍色發光材料 POAn 之 TGA 圖；內插：DSC 圖	98
圖 3-9. POAn 由 AFM 所測量的表面影像(a)加熱前 (b) 100 °C 加熱 24 小時.....	100
圖 3-10. POAn 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜.....	101

圖 3-11. POAn 的 3D 分子結構以及 HOMO 與 LUMO 電子雲分佈的理論計算結果.....	102
圖 3-12. POAn 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果	103
圖 3-13. Electron-only 元件結構與所使用的分子結構式.....	105
圖 3-14. POAn 與 TBADN 的 electron-only 元件 I 與 II 之 I-V 作圖.	105
圖 3-15. 元件結構與能階圖.....	107
圖 3-16. 藍色螢光雙層與多層元件的 I-V-L 作圖	109
圖 3-17. 藍色螢光雙層與多層元件在 7 V 的 EL 光譜圖.....	109
圖 3-18. 藍色磷光雙層與多層元件(a) EQE-I 作圖(b) LE-I 作圖	110
圖 3-19. 紅色發光材料 btza 與綠色發光材料 10 之結構式.....	112
圖 3-20. 綠色發光材料 BPQ-MPT 與 11 之結構式	114
圖 3-21. 藍色發光材料 TPZ-OF(2)-NPh、DPAPBISF 與 12 之結構式.....	115
圖 3-22. 藍色發光材料 POAn 與 TPAPOAn 之結構式.....	116
圖 3-23. TPAPOAn 之 TGA 圖；內插：DSC 圖	119
圖 3-24. TPAAn 之 TGA 圖；內插：DSC 圖	120
圖 3-25. TPAPOAn 的 HOMO-1、HOMO 與 LUMO 電子雲分佈的理論計算結果.....	121

圖 3-26. TPAPOAn 於二氯甲烷以及固態薄膜之 UV-vis 和 PL 光譜	122
圖 3-27. TPAPOAn 由循環伏安法所測得的電化學實驗結果.....	123
圖 3-28. 元件結構與所使用的分子結構式.....	125
圖 3-29. 藍色磷光元件 I、II 與 III 之元件(a) EQE-I 作圖(b) PE-I 作圖	127
圖 3-30. 藍色螢光元件 I、II 與 III 之元件在 7 V 的 EL 光譜圖.....	127
圖 3-31. 藍色螢光元件 I、II 與 III 之元件的 I-V 作圖.....	127
圖 3-32. 藍色螢光元件 I、II 與 III 之元件的 I-L 作圖.....	128
圖 3-33. 元件結構與所使用的分子結構式.....	129
圖 3-34. 白色螢光元件 IV 之元件的 I-V-L 作圖.....	130
圖 3-35. 白色元件 IV 之元件 EQE-I-LE 作圖.....	130
圖 3-36. 白色元件 IV 之元件在不同電壓下的 EL 光譜圖.....	130
圖 4-1. ITO 玻璃(3.9 × 3.9 cm ²)蝕刻前後的 pattern 圖形.....	139
圖 4-2. 發光元件製作於 ITO 玻璃的示意圖.....	140

表目錄

表 2-1. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTFA 的熱性質	49
表 2-2. tBu-TFTPA 與 tBu-OXDTFA 的電化學實驗結果	56
表 2-3. 藍色磷光元件的效率比較	62
表 2-4. POAPF 與 CBP 的電化學實驗結果	76
表 2-5. POAPF 與 CBP 的紅光元件結果	83
表 2-6. 紅色磷光元件結果比較	83
表 3-1. POAn 的熱性質	99
表 3-2. POAn 的電化學實驗結果	104
表 3-3. 藍色螢光元件的效率比較	110
表 3-4. TPAPOAn、POAn 與 TPAAAn 的熱性質比較	120
表 3-5. TPAPOAn、TPAAAn 與 POAn 的電化學實驗結果	124
表 3-6. 藍色螢光元件的效率比較	128
表 3-7. TPAPOAn 之元件的效率比較	131

合成途徑目錄

合成途徑 1. tBu-TFTAP 與 tBu-OXDTEFA 之合成.....	47
合成途徑 2. POAn 之合成	98
合成途徑 3. TPAPOAn 之合成.....	118

