

第六章 含 dibenzothiophene 及 quinoxaline 之螢光材料

第一節 前言及研究動機

截至目前為止，有機小分子含多電子的芳香族取代胺類化合物，被廣泛的應用在有機發光二極體的電洞傳輸材料或電洞傳輸兼發光材料，這些化合物亦具有不錯的發光效率、發光亮度及耐久性⁶⁵。然而，小分子電子傳輸材料的研究上就較為鮮少⁶⁶。

2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 是其中一個被廣為運用的電子傳輸兼電洞阻擋材料⁶⁷；由於oxadiazole雜環具缺電子特性，使得PBD具有蠻高的電子親合力(EA = 2.16 eV)^{10,68}。雖是如此，PBD卻有熱穩定性不佳的缺點，其T_g只有60 °C，製成的元件，經由長時間的電壓操作後，材料亦形成結晶導致元件效率下降及壽命減低⁶⁹。通常含有熱穩定性不錯的quinoxaline衍生物其分子具有電子傳導特性，而文獻中亦成功的將此雜環引入小分子或聚合物中製成OLED及PLED^{41a,70}。

在本章節中，我們將討論一系列熱穩定性不錯含dibenzothiophene 及 quinoxaline/pyrazine 之衍生物的物性。我們由這些化合物的物性中，亦挑選有利於元件的化合物 **DQ1** 及 **DQ3** 製成雙層元件，並討論其元件性質。

第二節 螢光材料物性之探討

光物理性質

含 dibenzothiophene 及 quinoxaline 之衍生物(DQ)的結構如圖 6.1；因 DQ3 及 DQ6 會結晶，不利於 OLED 之應用，故不再討論之。化合物之吸收及放光光譜分如圖 6.2 所示；化合物在紫外-可見光光譜上於 257-281 nm 及 335-373 nm 呈現兩組明顯的吸收；前者為 dibenzothiophene、dibenzothiophene-*S,S*-dioxide 及末端苯環之 π - π^* 吸收，後者為 quinoxaline 或 pyrazine 上 π - π^* 的吸收。

化合物的放光光色無論是固態或溶液態，皆由紫藍色到藍綠色；而固態的放光波長與溶液態的放光波長相差僅 3-6 nm(表 6.1)，這是因分子的不共平面性(noncoplanarity)所致，亦不產生碟狀(disk-like)堆疊。雖然文獻中曾報導含quinoxaline衍生物於激發態時亦形成活性二聚物(excimer)，但在我們的例子，即使將濃度加到 1.2×10^{-3} M 亦無此現象發生^{41a,44a,71}。

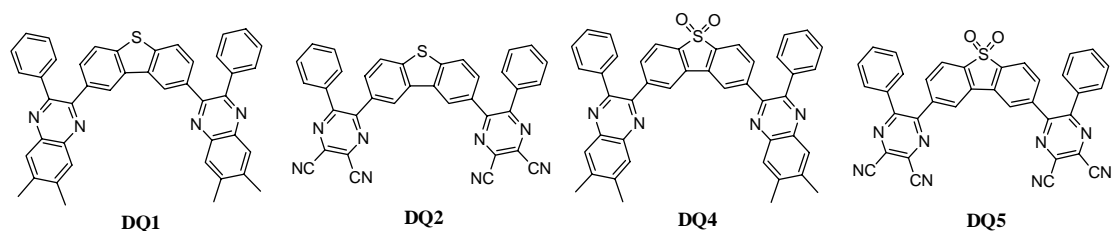


圖 6.1 DQ 之結構圖

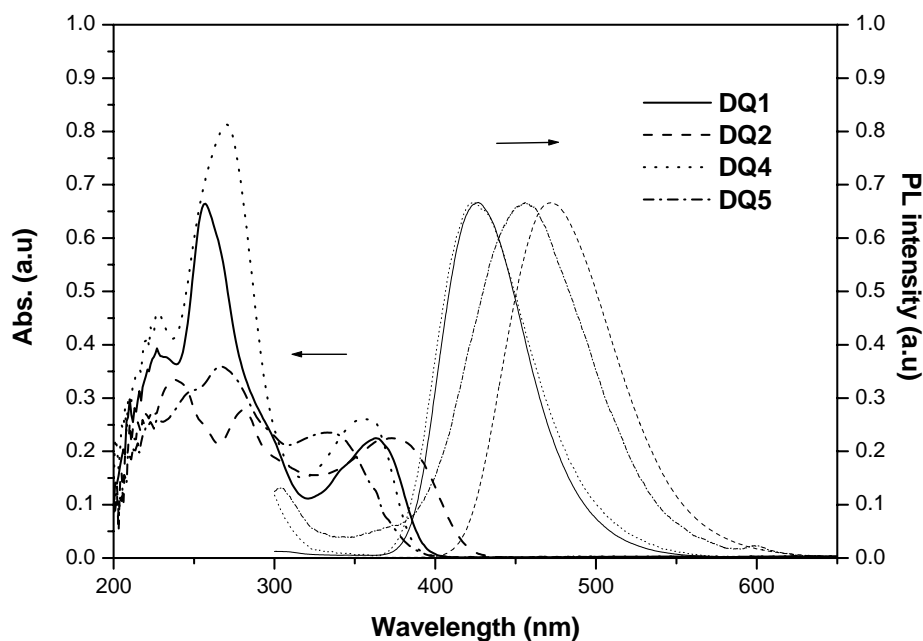


圖 6.2 DQ 之吸收及放光光譜

表 6.1 DQ 之光物理資料

Entry	$\lambda_{\text{abs}}, \text{nm}$		$\lambda_{\text{em}}, \text{nm}(\Phi_f, \%)^a$		
	toluene	CH_2Cl_2	toluene	CH_2Cl_2	film
DQ1	364	257, 363	419	426	429
DQ2	370	281, 373	449	472	475
DQ4	355	270, 355	420	424	430
DQ5	335	267, 335	441	457	462

^a Quantum yield was measured relative to coumarin 6 (63 % in CH_3CN). Corrections due to the change in solvent refractive indices were applied.

熱性質

化合物之玻璃態性質及熱穩定性分別由DSC及TGA所測得。表 6.2 所示為化合物之熱性質資料之整理；化合物DQ皆具有非晶相，在DSC的第一段升溫過程中，其熔點(T_m)介於 309-348 °C之間，再經由快速冷卻(30 °C/min)後，可形成玻璃態；玻璃轉化溫度(T_g)則

介在 132-194 °C。這些化合物同時也具有很高熱裂解溫度($T_d > 380$ °C)。其中，**DQ2** 與**DQ5** 的 T_g 及 T_m 高於**DQ1** 與**DQ4**($\Delta T_g > 20$ °C ; $\Delta T_m > 30$ °C)，導因於前兩者分子中具極性大的cyano官能基。相同的，具極性大的SO₂官能基化合物(**DQ4** 與**DQ5**)較於**DQ1** 與**DQ2**，亦提升了 T_g 及 T_m 值($\Delta T_g > 32$ °C ; $\Delta T_m > 5$ °C)。將quinoxaline/pyrazine 的雜環引入了 2,8 位置，相較於芳香胺類取代的二苯噻吩^{65c}，明顯的提升了 T_g 及 T_m 值(T_g 約 30 °C ; T_m 約 50 °C)。

表 6.2 DQ 之熱性質資料

	$T_m/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_c/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_g/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_d/(^{\circ}\text{C})^b$
DQ1	309	NA	132	383
DQ2	344	NA	157	423
DQ4	313	NA	174	397
DQ5	348	NA	194	407

^a The heating rate and cooling rate were 10 °C/min and 30 °C/min, respectively. ^b The heating rate was 10 °C/min.

電化學性質

我們利用循環伏安法及差式脈衝伏安法測量化合物之電化學性質，其詳細的電位、HOMO及LUMO則列於表 6.3。化合物**DQ1**、**DQ2**、**DQ4** 及**DQ5** 的循環伏安圖如圖 6.3，於正電位時皆無法測得其氧化電位，因化合物本身相當缺電子，要氧化非常困難。另一方面，於負電位具有可逆的雙電子還原及單電子還原；前者導因於兩個quinoxaline/pyrazine雜環的還原，拉電子的cyano引入會使得電位

明顯降低(DQ2 vs DQ1, DQ5 vs DQ4); 拉電子的SO₂官能基亦使雜環還原電顯降低(DQ4 vs DQ1, DQ5 vs DQ2); 位於最負電位($E_p = -2062$ and -1914 mV)單電子還原則是來自於中心SO₂官能基, 同樣的, 拉電子cyano的引入會使得電位降低。

表 6.3 DQ 之電化學性質資料

	$E (\Delta E_p)^a$, mV	HOMO, eV	LUMO, eV	Band gap, eV
DQ1	-2134 (140)	5.64	2.58	3.06
DQ2	-1479 (125)	6.19	3.32	2.87
DQ4	-1657(87), -2062 (90)	6.04	2.92	3.12
DQ5	-1330(154), -1914 (146)	6.59	3.47	3.12

^a Measured in DMF. All the potentials are reported relative to ferrocene, which was used as the internal standard in each experiment. Ferrocene oxidation potential was located at +100 mV relative to the Ag/AgNO₃ nonaqueous reference electrode. The concentration of the compound was 1×10^{-3} M.

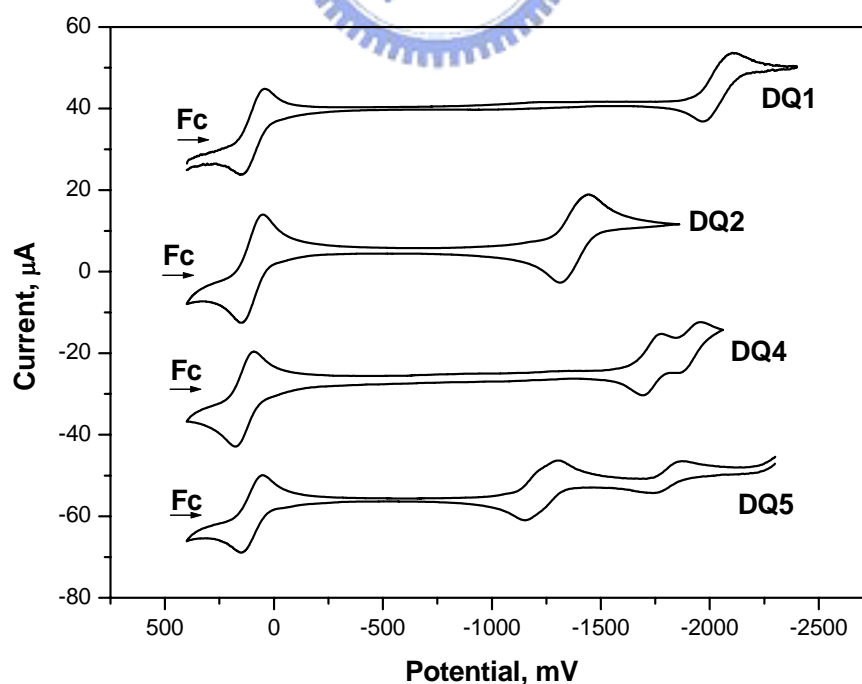


圖 6.3 DQ 之循環伏安圖

第三節 元件製作及性質之探討

利用第一還原電位求得的LUMO，配合吸收光譜求得的HOMO/LUMO能差，可反推得HOMO。由於這些化合物具有較低的LUMO，可被製成發光元件中的電子傳輸材料，並搭配文獻中發表過的 **Qn**：(2,3-bis[4-(*N*-phenyl-9-ethyl-3-carbazolyl-amino)phenyl]-quinoxaline)³⁴ 做為電洞傳輸及發光材料(HOMO = 5.06 eV; LUMO = 2.61 eV)，製成雙層結構元件，其相對能階及**Qn**結構如圖 6.4 所示；然而，以化合物**DQ2** 及**DQ5** 做為傳電子材料之元件效率相當低，在此並不作進一步討論。

我們將**DQ1** 與**DQ4** 分別製成下列兩種元件：(I) ITO/**Qn** (40 nm)/**DQ1** (40 nm)/LiF/Al；(II) ITO/**Qn** (40 nm)/**DQ4** (40 nm)/LiF/Al。元件之各種發光性質則整理於表 6.4，其電流-電壓-亮度關係如圖 6.5 所示，由圖中觀察，元件(I)的電流密度較元件(II)小，推測是因為電子由陰極注入材料時需跨越過較大的能障所導致(圖 6.4)；圖 6.6 為元件的電激發光光譜。兩元件皆發黃光($\lambda_{\max} = 550$ nm)，這表示激發光子(exciton)被侷限在**Qn**層，此亦符合先前報導此類含 quinoxaline 及芳香胺類材料具電洞傳輸兼發光的特性³⁴，以上現象也說明了**DQ1** 與**DQ4** 有不錯的電子傳導及電洞阻擋特性。數據中

顯示，元件(II)的效率比元件(I)的效率差，這有可能是因為**DQ4** 的電子遷移率比**DQ1** 要慢。

為了證明前段所提的推論，我們利用時間飛逝法(time-of-flight, TOF) (圖 6.7)，瞬間光電流技術，測量**Qn**、**DQ1** 及**DQ4** 的載子遷移率。這三個化合物的TOF光電流-時間關係如圖 6.8、圖 6.10 及圖 6.11。由圖 6.8 觀察，**Qn**具有輕微的電洞分散(dispersive)行為，將座標皆取對數後可得插圖，再由兩條漸進線之交叉點，可決定電洞遷移率的瞬間載子時間(t_T)，如圖 6.8 之插圖。經計算後，**Qn**的電洞遷移率在 $10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，這個值較 NPB : (1,4-bis(1-naphthylphenylamino)biphenyl) 的電洞遷移率 ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)⁶³ 小兩個數量級。電洞遷移率對電場的作圖(圖 6.9)，符合 $\mu \propto \exp(\beta E^{1/2})$ 。這樣的關係，認為是來自於在外加電場之下，載子在分子間傳遞所需克服的能障降低的緣故，這樣的效應一般稱之為Poole-Frenkel Effect⁶⁴， β 為定值被稱之為Poole-Frenkel factor。而**Qn**的電子遷移率與**DQ1** 及**DQ4** 的電洞遷移率皆為高分散性，並無合理的載子遷移率。雖然**DQ1** 及**DQ4** 的電子遷移率也為分散性，但座標取對數後，最終仍可求電子遷移率(如圖 6.10 及圖 6.11 之插圖)。**DQ1** 相較於典型的電子傳輸材料Alq₃ ($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)¹⁰，具有蠻快的電子遷移率($10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)；相反的，**DQ4** 的電子遷移率為 $2-5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ；兩者的電子遷移率對電

場的作圖(圖 6.12)，符合Poole-Frenkel relationship⁶⁴。由以上的現象，激發光子侷限在Qn材料，推測是因DQ1 及DQ4 的電子遷移率較Qn要快。而元件(I)效率較元件(II)好，原因有三；(1) Qn與DQ1 的LUMO相差比Qn對DQ4 要小($\Delta E < 0.31V$)，電子由DQ1 注入Qn較容易；(2) DQ1 的電子遷移率較DQ4 要快；(3) 激發複合物的生成^{37a}(圖 6.13)，我們將Qn/DQ1 = 1/1 與Qn/DQ4 = 1/1 進行固態膜放光測試後發現，前者與純粹Qn固態膜放光接近重疊，後者不但紅位移，其半高寬也較寬；而其放光比率為Qn : Qn/DQ1 : Qn/DQ4 = 100 : 85 : 7，此亦印證了不發光激發複合物(Qn/DQ4)之生成。

表 6.4 DQ 之元件性質

	Device I	Device II
turn-on voltage, V	3.3	2.4
λ_{em} , nm	550	552
CIE (x,y)	0.40, 0.57	0.42, 0.55
fwhm, nm	88	92
L , ^a cd/m ² (voltage, V)	27485(15)	8090(12.5)
η_{ext} , ^a %	2.11	0.38
η_p , ^a lm/W	7.09	1.28
η_c , ^a cd/A	5.16	0.67
L , ^b cd/m ²	4928	1268
η_{ext} , ^b %	1.41	0.38
η_p , ^b lm/W	4.94	1.27
η_c , ^b cd/A	1.62	0.61

L , luminance; η_{ext} , external quantum efficiency; η_p , power efficiency; η_c , current efficiency; η_p , power efficiency; η_c , current efficiency; fwhm, full width at half maximum. ^a Maxium value. ^b At a current density of 100 mA/cm². Device I: ITO/Qn (40 nm)/DQ1 (40 nm)/LiF/Al; II: ITO/Qn (40 nm)/DQ4 (40 nm)/LiF/Al.

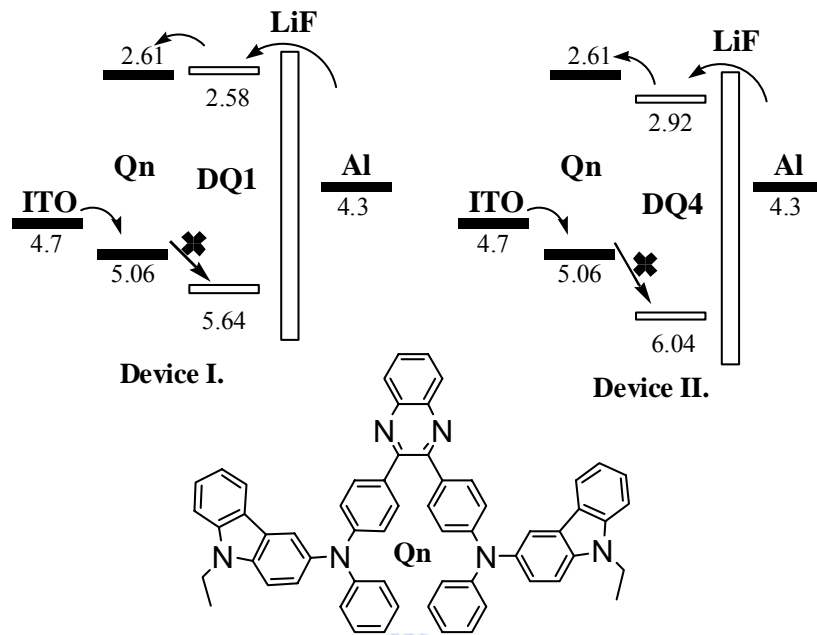


圖 6.4 DQ 元件之能階圖

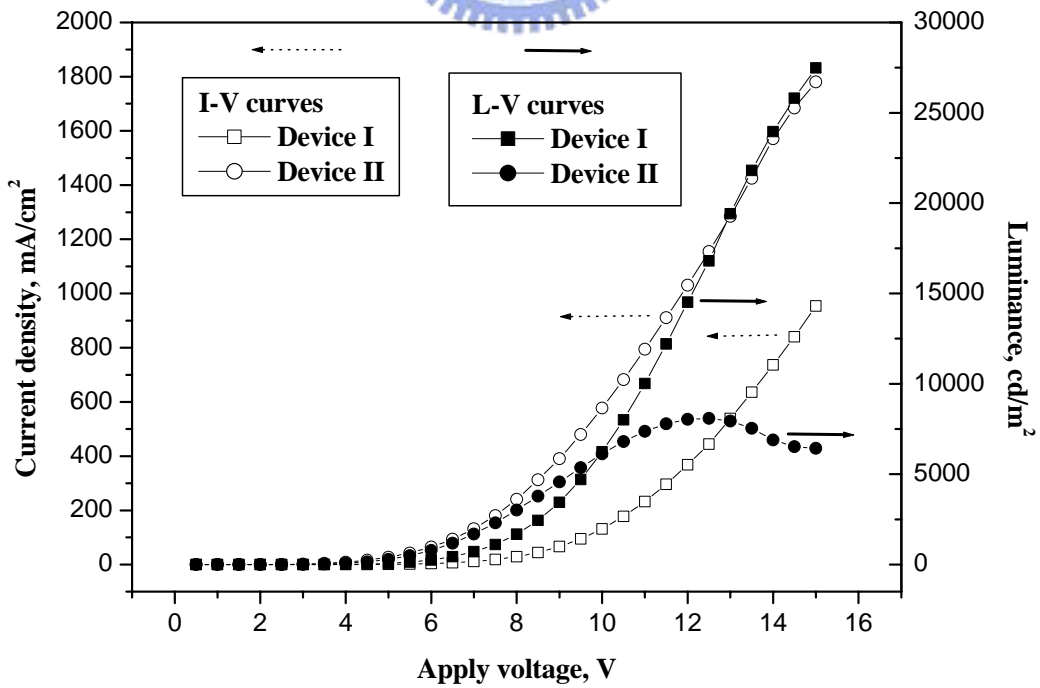


圖 6.5 DQ 元件之 I-V-L 圖

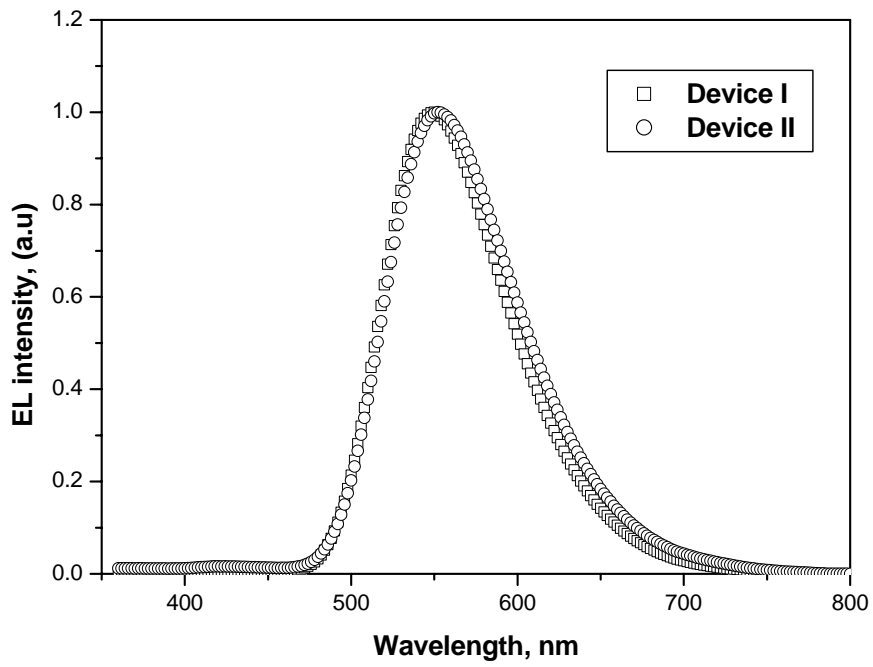


圖 6.6 DQ 元件之 EL 圖

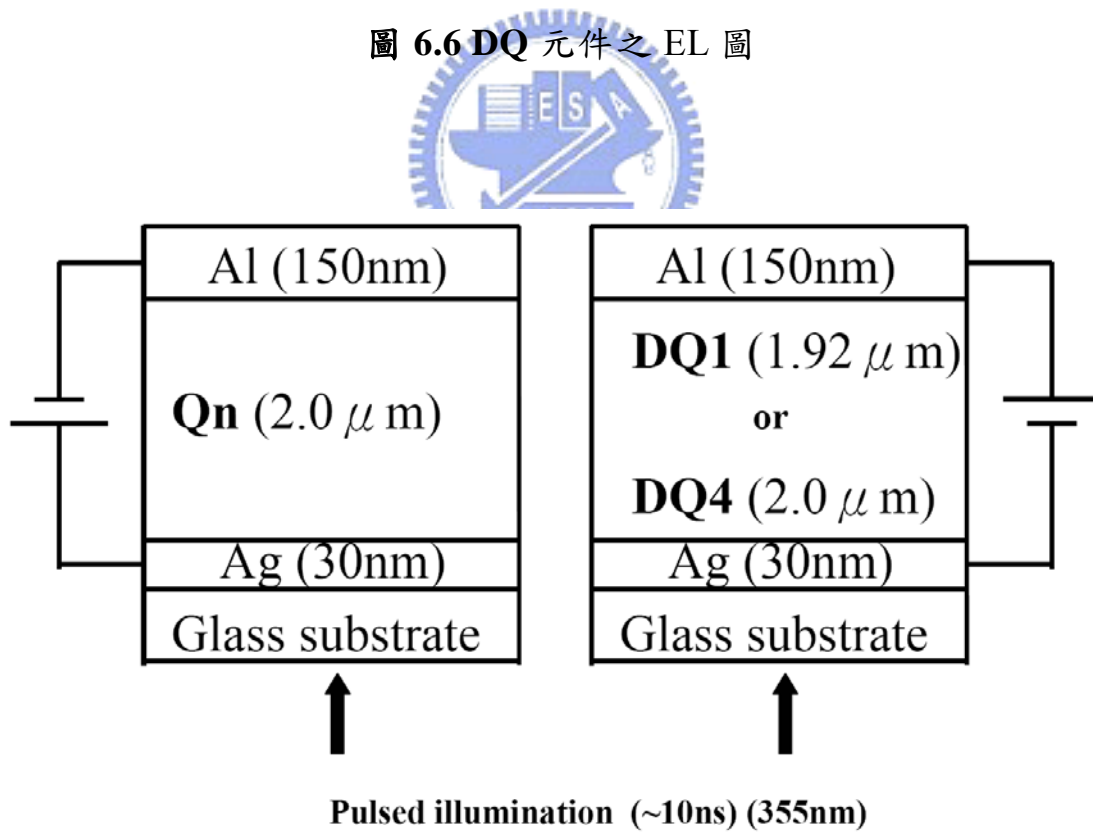


圖 6.7 Qn、DQ 之 TOF 測量元件圖

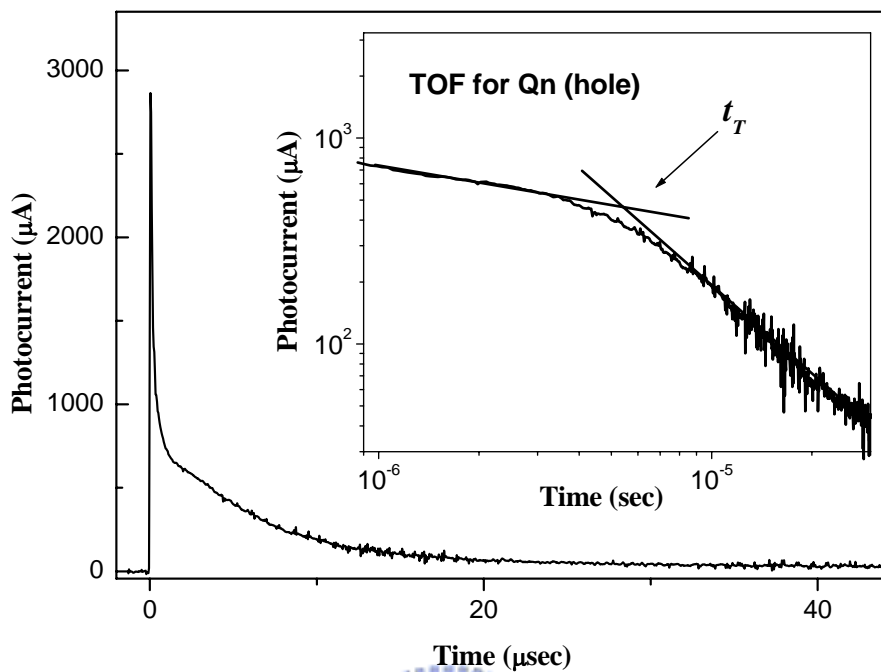


圖 6.8 Qn 之 TOF 光電流-時間圖(電洞)

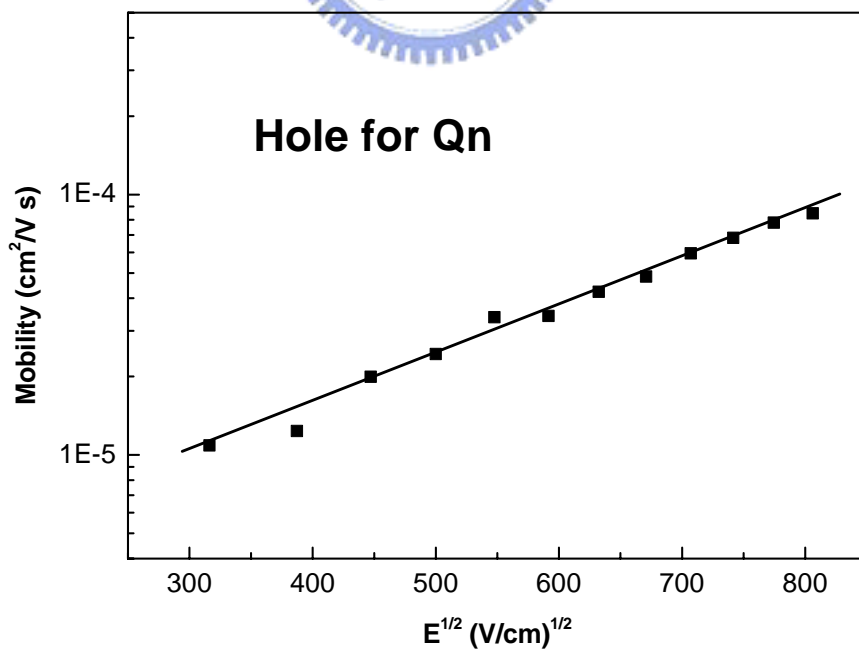


圖 6.9 Qn 之載子傳輸-電場圖(電洞)

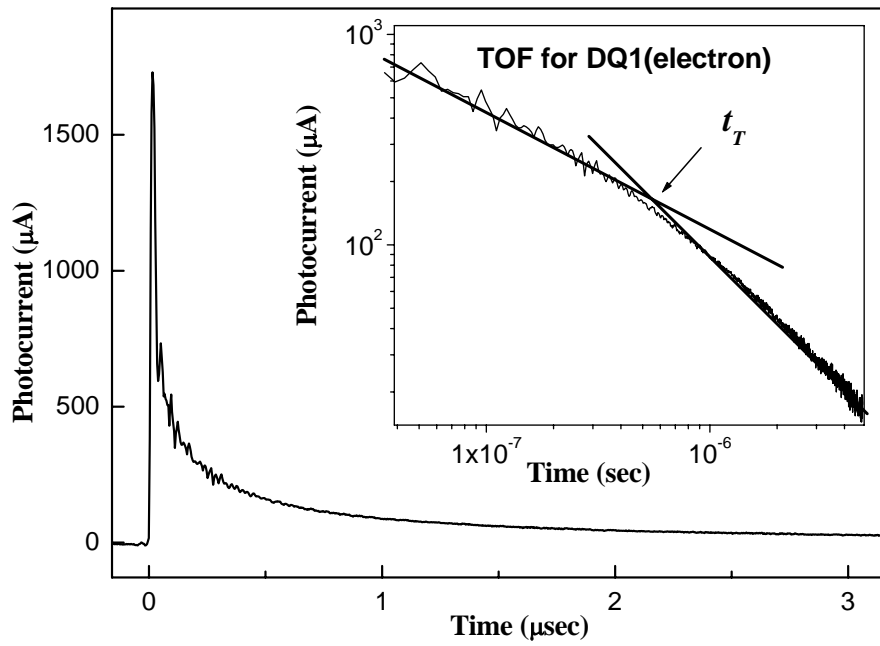


圖 6.10 DQ1 之 TOF 光電流-時間圖(電子)

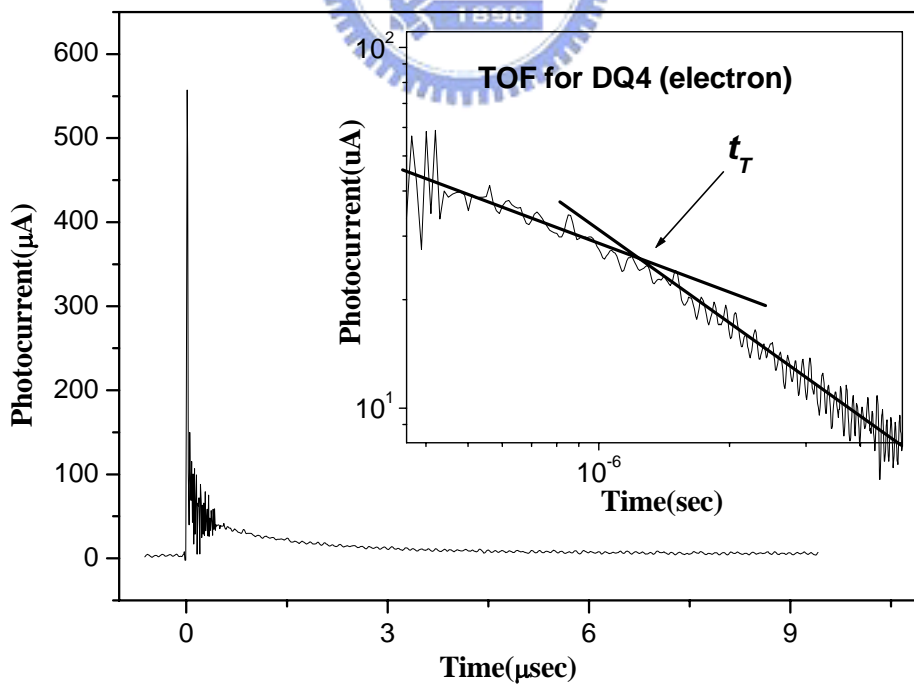


圖 6.11 DQ4 之 TOF 光電流-時間圖(電子)

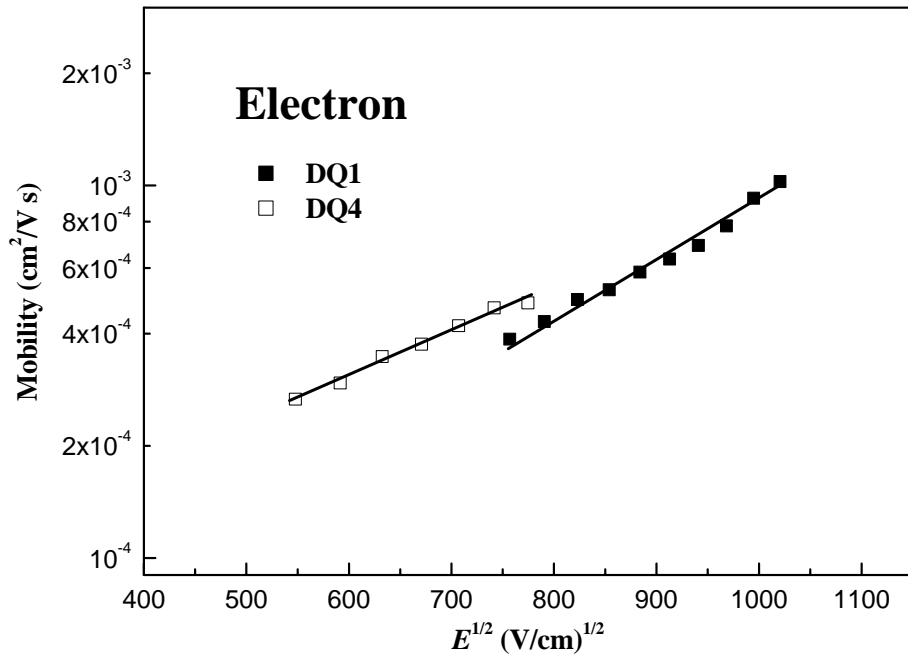


圖 6.12 DQ1 及 DQ4 之載子傳輸-電場圖(電子)

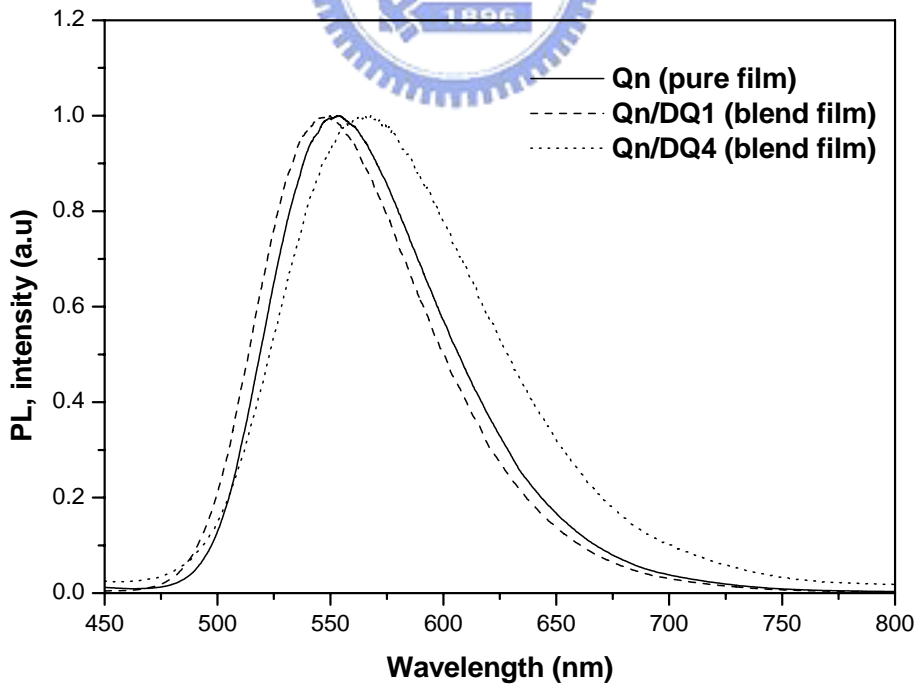


圖 6.13 DQ 激發複合物之證據圖

第四節 結論

我們成功的合成一系列含 quinoxaline/pyrazine 及 dibenzothiophene 或 dibenzothiophene-*S,S*-dioxide 之化合物。經由缺電子雜環的引入確實可增加材料的熱穩定性及電子親合力。這些化合物可應用於電激發光元件的電子傳輸材料。未來我們將更進一步研發效率更好的電子傳輸兼發光的材料。

