

第三章 含 quinoxaline 及 arylamine 之螢光材料

第一節 前言及研究動機

由之前的文獻報導³³⁻³⁵，含芳香胺類(arylamine)的分子，作為電激發光(electroluminescent, EL)元件中的電洞傳輸材料相當成功，而且可增進電激發光元件的效率及耐用性；此外，這一類分子大多是非晶形(amorphous)³⁶，能成功的被蒸鍍成薄膜。近幾年的研究中，也有一些具有雙極化(bipolar character)的性質之有機材料也被應用於電激發光的研究領域，例如含有以下結構的分子：oxadiazole/amine³⁷、pyridine/quinolineamine³⁸、thiophene 或 pyrrole/benzothiadiazole³⁹和 carbazole/cyanovinylene⁴⁰。

如何在有機材料製成元件後，平衡電子及電洞之傳導，將激發光子再結合之區域侷限在有機材料所形成的發光層中，是一個很重要的課題。而具有雙極化特性的分子，便有機會平衡電子與電洞之傳導⁴¹。早期林建村老師實驗室曾經發表過一系列具有雙極化分子之化合物，如：含oxidazole之carbazole衍生物及含cyanocarbazole衍生物之有機電激發光二極體材料。這些有機材料具有不錯的電洞傳導及發光的特性。近年來，科學家們致力於開發此類電洞傳輸兼發光的有機材料^{20,42}。以往的經驗，無論是小分子或高分子電激發光材料^{43,44}，若具有quinoxaline片斷，皆具有電洞阻擋或電子傳輸的特

性。在這個章節中，我們將報導一系列以quinoxaline或pyridopyrazine為接受者(acceptor)，而末端連結以芳香胺類(triarylamine或diarylamine)為授與者(donor)之雙極化分子的合成與物性。我們亦在共軛鏈中引入一噻吩環，目的除了合成上的便利外，另一目標是希望能造成光色紅位移(red-shift)進而產生紅光。

第二節 螢光材料物性之探討

光物理性質

此系列具雙極化性質之螢光材料結構如圖 3.1 所示，可溶於大多數常用的有機溶劑中，顏色由黃至橘紅；這些化合物之紫外-可見光光譜如圖 3.2。由紫外-可見光光譜中得知，化合物皆有兩個主要吸收峰介於 350 nm ~ 450 nm；短波長為芳香胺片斷 phenyl 及 quinoxaline、pyridopyrazine 之 π - π^* 吸收峰；而能量較低之電荷轉移(charge transfer)及 n - π^* 吸收則重疊於較長波長處。此系列化合物於低極性溶劑(甲苯)之放光屬於綠色。而將拉電子部分由 quinoxaline 改為 pyridopyrazine 時，其光色有明顯的紅位移，如圖 3.3 所示(QuPy 3 vs. QuPy 4; QuPy 5 vs. QuPy 6, and QuPy 7 vs. QuPy 8)。若增加溶劑極性時，其放光強度會明顯地變弱，並有少許的紅位移發生；詳細的光物理資料列於表 3.1。

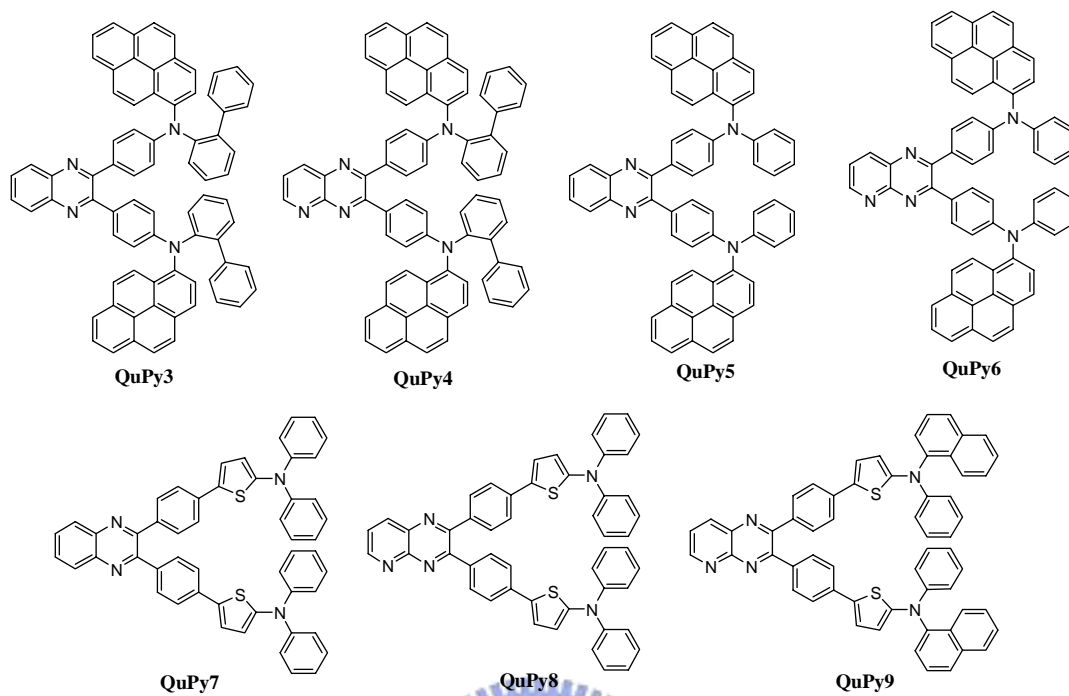


圖 3.1 QuPy 之結構圖

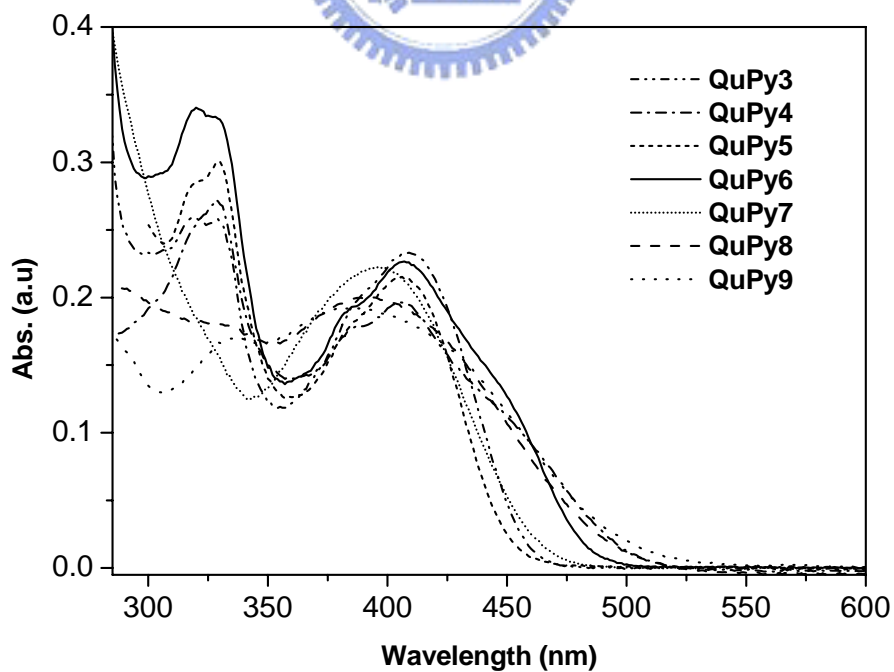


圖 3.2 QuPy 之紫外-可見光光譜

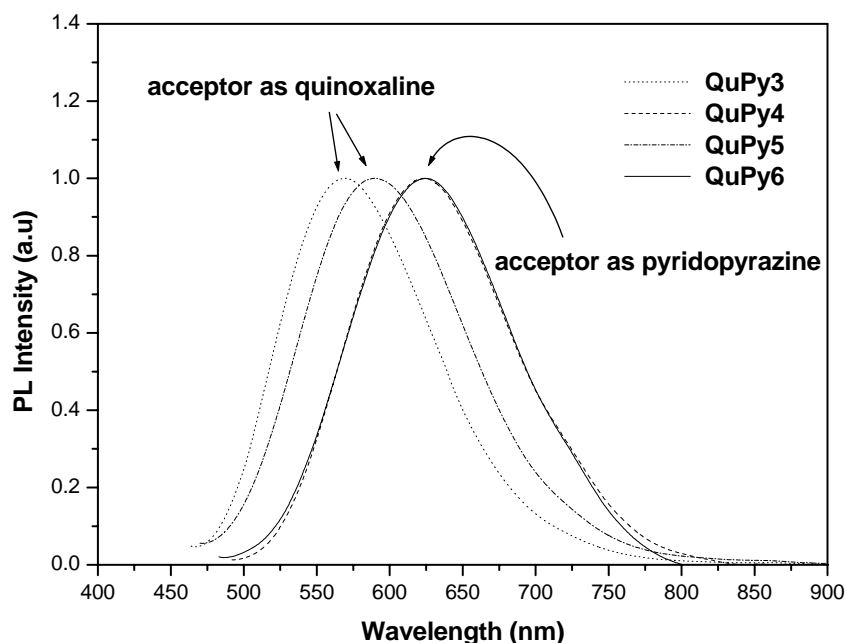


圖 3.3 QuPy3-6 之溶劑效應

表 3.1 QuPy 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
QuPy3	327, 410	325, 404	492 (52)	571 (7)	517
QuPy4	327, 408	328, 408	535 (27)	622 (NA)	577
QuPy5	330, 406	274, 323, 401	500 (34)	590 (3)	520
QuPy6	328, 408	275, 322, 404	527 (33)	625 (NA)	575
QuPy7	396	292, 391	523 (21)	629 (NA)	542
QuPy8	291, 389	290, 390	570 (18)	672 (NA)	614
QuPy9	266, 334, 386	268, 333, 385	570 (11)	679 (NA)	605

^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差式掃描熱分析儀 (differential scanning calorimetry, DSC) 及熱重分析儀 (thermogravimetric analysis, TGA) 所測得。表 3.2 所示為化合物之熱

性質資料之整理；此系列化合物之熱裂解溫度(decomposition temperature, T_d)皆高於 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ，而化合物**QuPy3-QuPy6** 具有最高的 T_d 值其，原因是由於芳香環pyrene之引入⁴²。由DSC之測量可知，化合物**QuPy3**、**QuPy4**、**QuPy8** 及**QuPy9** 於加熱及冷卻時皆無結晶與熔化現象；其中，只有**QuPy4** 具有 T_g 點。相反的，**QuPy5** 及 **QuPy6** 於第一次升溫時有熔點(melting point, T_m)產生，在快速的冷卻後，於第二及第三段升溫時可形成玻璃態，如圖 3.4 所示。**QuPy7** 即使經由快速冷卻依然會有結晶產生，亦無 T_g 點。普遍來說，化合物的 T_g 點都高於一般常用的電洞傳輸材料如：1,4-bis(1-naphthylphenylamino)-biphenyl (α -NPD, $T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$)、1,4-bis(phenyl-m-tolylamino) biphenyl (TPD, $T_g = 60\text{ }^\circ\text{C}$)^{45,46} 及一些星狀芳香胺類化合物^{22,47}。

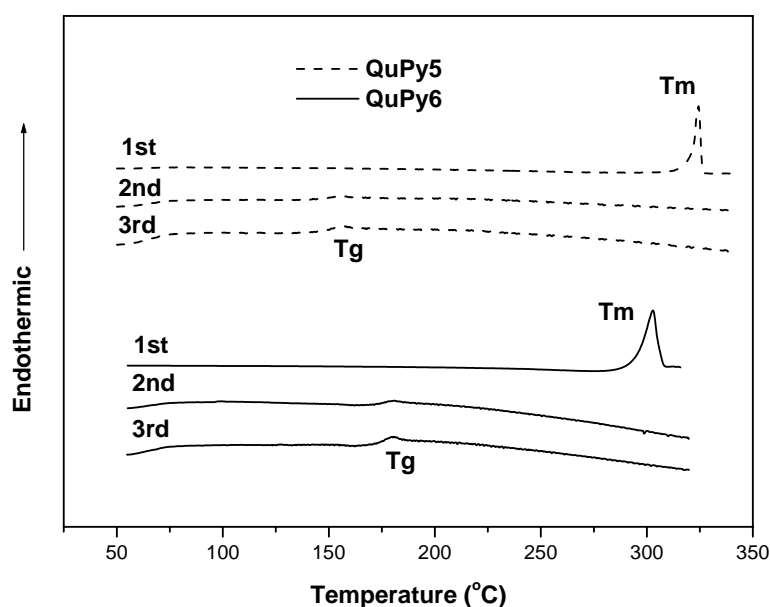


圖 3.4 QuPy5 及 QuPy6 之 DSC 圖

表 3.2 QuPy 之熱性質資料

	$T_m/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_c/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_g/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_d/(^{\circ}\text{C})^b$
QuPy3	NA	NA	NA	520
QuPy4	NA	NA	181	540
QuPy5	324	NA	140	478
QuPy6	304	NA	176	496
QuPy7	260	NA	NA	418
QuPy8	NA	NA	NA	423
QuPy9	NA	NA	NA	400

^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

材料的雙極化特性可由穩定陽離子或陰離子的能力鑑定之，而電化學方法亦可粗略判定其雙極化之特性。我們將這一系列分子以電化學方法測量其氧化、還原電位，其詳細資料如表 3.3 所示。所有分子皆為單一步驟可逆(reversible)之兩電子氧化，此可逆波是來自於末端的兩個芳香胺類。QuPy7、QuPy8 及 QuPy9 的 quinoxaline 或 pyridopyrazine 可進行可逆的單電子還原；QuPy3-QuPy5 化合物的循環伏安圖如圖 3.5 所示。QuPy3-QuPy6 可觀測到azine (pyridopyrazine 或 quinoxaline) 的半可逆(quasi-reversible)之還原波；隨著拉電子能力增加，還原電位越低，化合物也越容易被還原(4 > 3、6 > 5、8 > 7)。再者，經由引入一噻吩環增加雙極化分子共軛鏈長度，如 QuPy7-QuPy9，會導致氧化較容易發生。一般由 CV 圖中的氧化電位或還原電位，配合紫外-可見光吸收光譜來建立化合物的電子能階

圖。其中氧化起始電位採用伏特為單位 (相對於Fc/Fc⁺)，常數 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階。LUMO 值的計算則是以化合物起始吸收波長換算成電子伏特 (eV)，以此數值作為 HOMO 和 LUMO 的能量間隙 (energy gap，以縮寫符號 ΔE 表示)，依據公式即可換算出 LUMO 值。由表 3.3 得知，化合物之 HOMO 範圍介於 5.14 - 5.31 eV 之間，而 LUMO 能階範圍介於 2.53 - 2.79 eV 之間；LUMO 值稍微高出典型含 quinoxaline 之單體及高分子⁴⁸，導因於推電子的芳香胺類會使 quinoxaline 化合物之 LUMO 升高。雙極化有機分子若能穩定陽離子或陰離子時有利於 OLED 元件之各種表現^{42,49}。

表 3.3 QuPy 之電化學資料

	E (ΔE_p) ^a , mV	HOMO, ^b eV	LUMO, ^b eV	Band gap, ^b eV
QuPy3	510 (42), -1963	5.31	2.58	2.73
QuPy4	500 (103), -1848	5.27	2.79	2.48
QuPy5	513 (80), -1954	5.31	2.56	2.75
QuPy6	484 (101), -1745	5.26	2.78	2.48
QuPy7	332 (105), -2088 (90)	5.14	2.53	2.61
QuPy8	358 (62), -1833 (89)	5.15	2.59	2.56
QuPy9	357 (92), -1855 (107)	5.15	2.67	2.48

^a Measured in CH₃CN. All the potentials are reported relative to ferrocene, which was used as the internal standard in each experiment. Ferrocene oxidation potential was located at +332 mV relative to the Ag/AgNO₃ nonaqueous reference electrode. The concentration of the compound was 1 x 10⁻³ M. ^b LUMO energy was calculated with reference to ferrocene (4.8 eV). Solvent to vacuum correction was not applied. Band gap was derived from the observed optical edge and HOMO energy was derived from the relation, band gap = HOMO - LUMO.

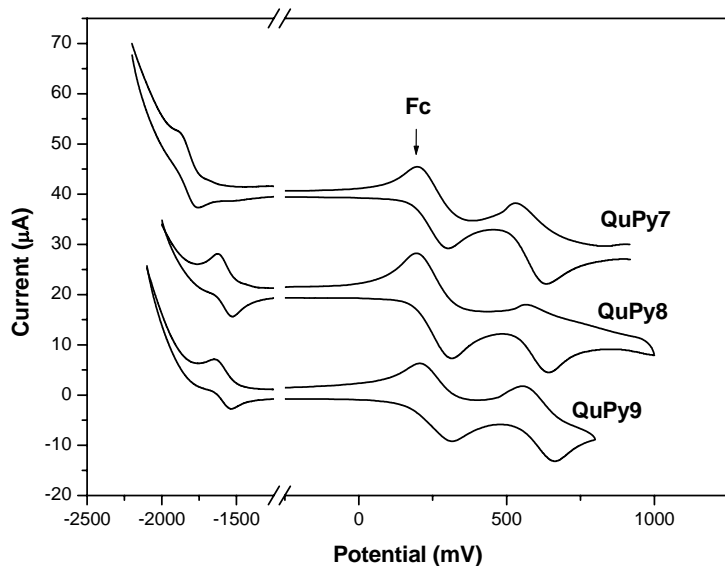


圖 3.5 QuPy3-5 之循環伏安圖

第三節 元件製作及性質之探討

由電化學所求得的HOMO及LUMO可得知化合物其相對能階，這些化合物與常用的電子傳輸材料TPBI 或Alq₃製成效率不錯之雙層電激發光元件，元件能階如圖 3.6 所示。元件利用真空蒸鍍法製備，依序沉積 40 nm化合物**QuPy**及電子傳輸材料 40 nm而後覆蓋鎂銀合金電極 50 nm，最後再覆予 100 nm之銀做為保護層，詳細條件敘述於實驗部分。

在實驗初期，因**QuPy**具有較低的LUMO值，此特性使化合物有機會作為電子傳輸兼發光層；然而，當**QuPy**被個別製成結構為 (ITO/NPB (40 nm)/**QuPy** (40 nm)/Mg:Ag) (4,4-bis-*N*-(1-naphthyl-*N*-phenylamino)-biphenyl, NPB)雙層元件，另一結構為 (ITO/**QuPy** (80

nm)/Mg:Ag) 的單層元件時，元件效率都相當低，其最大亮度皆低於 500 cd/m^2 ，由此可知，**QuPy**系列之電子傳輸能力皆不佳。之後，我們將**QuPy**當作電洞傳輸兼發光層製成兩種結構如下：(I) ITO/**QuPy** (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/Mg:Ag; (II) ITO/**QuPy** (40 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag之OLED元件。其元件性質整理於表 3.4；圖 3.7 與圖 3.8 分別為元件之電流-電壓(I-V)及亮度-電壓(L-V)圖；圖 3.9 則為元件之電激發光(EL)光譜圖。

在元件(I)中，半高寬(full width at half maximum, fwhm)較元件(II)稍大，雖然所發的光大部分來自於**QuPy**層，但Alq₃仍貢獻少部分的光，原因在於**QuPy**和Alq₃ (HOMO = 6.00 eV)的能障比**QuPy**與TPBI (HOMO = 6.2 eV) 要低，因而少部分電洞躍遷至Alq₃ 的HOMO能階，造成少部分激發光子(exciton)生成於Alq₃層。相反地，元件(II)的EL光色固態光激發光光譜(PL)幾乎重疊，光色皆由亮綠到橘紅色，可證明元件(II)激發光子之再結合區域皆侷限在**QuPy**層。此外，**QuPy**系列之HOMO能階與陽極(indium-tin oxide, ITO)非常接近，電洞由陽極注入相當容易，因此所有元件皆有較低的啟動電壓(turn on voltage：定義為亮度達 1 cd/m^2 所外加電壓值)。特別的是，**QuPy3**及**QuPy4**的元件結構(II)中分別在操作電壓為 12.5 V及 14 V呈現最大亮度 30334 cd/m^2 及 29344 cd/m^2 。曾有文獻報導，噻吩的引入

有助於放光波長往紅位移方向移動⁴⁹；的確，含噻吩環的QuPy8 與 QuPy9 相較於QuPy4 確實具有較紅位移的放光，範圍由橘至紅光。儘管如此，QuPy8 與QuPy9 之元件效率卻比起QuPy4 要差。

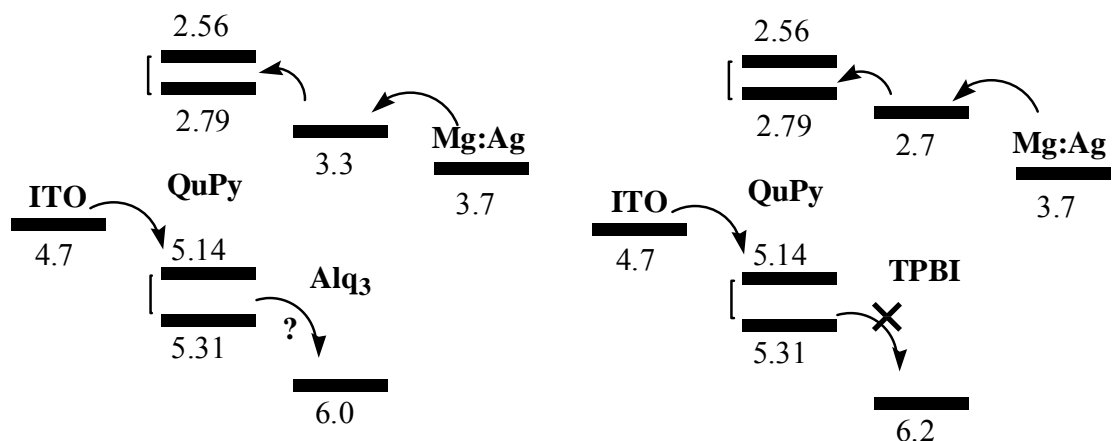


圖 3.6 QuPy3-5 元件之能階圖

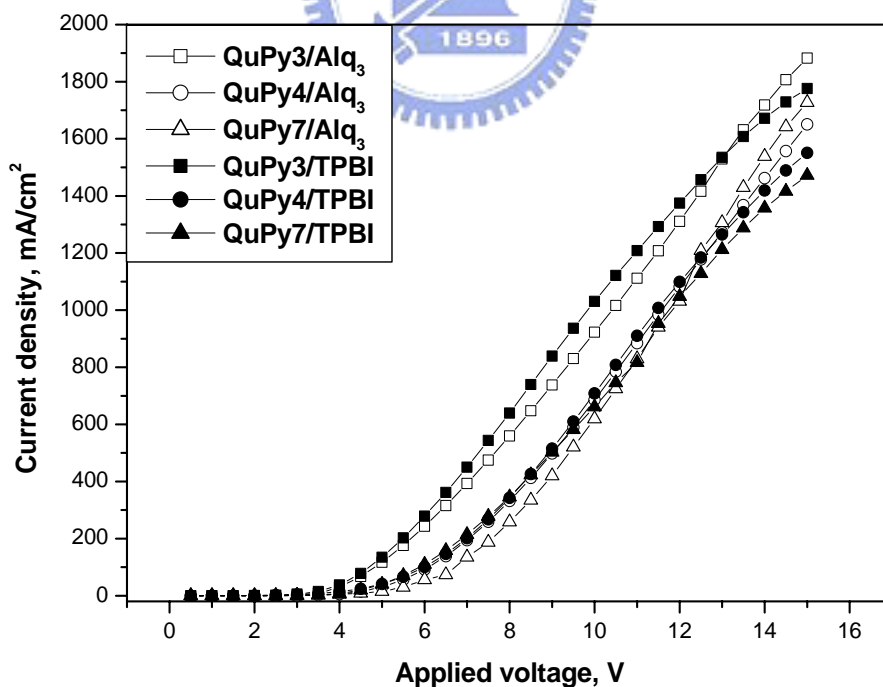


圖 3.7 QuPy 元件之 I-V 圖

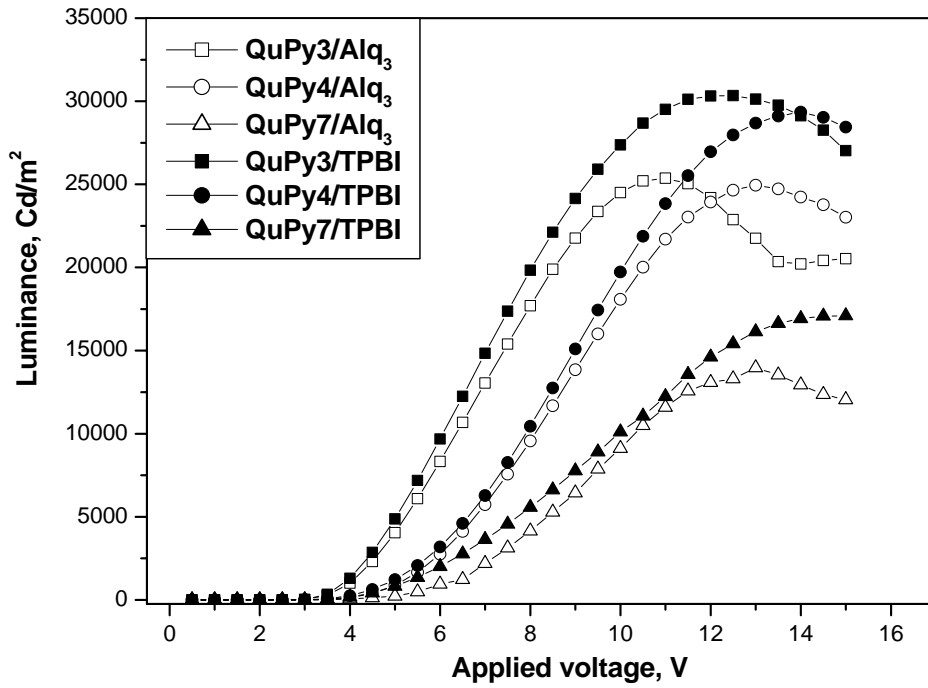


圖 3.8 QuPy 元件之 L-V 圖

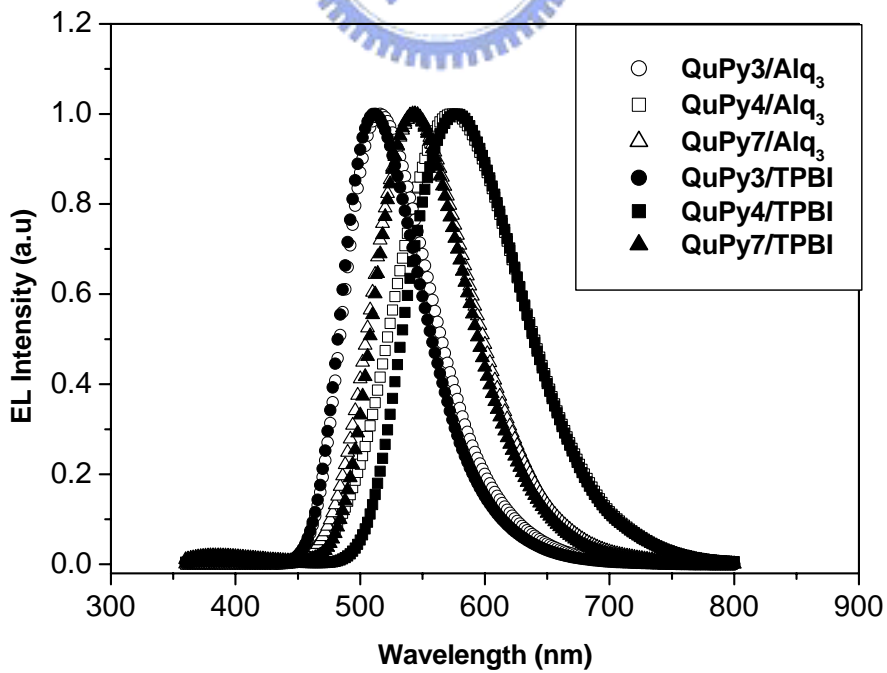


圖 3.9 QuPy 元件之 EL 光譜

表 3.4 QuPy 之元件性質

	QuPy3	QuPy4	QuPy5	QuPy6	QuPy7	QuPy8	QuPy9
V_{on} , V	3.0; 3.0	3.0; 3.0	3.0; 4.5	4.5; 3.5	3.5; 3.0	4.5; 5.0	3.0; 3.5
L_{max} , cd/m ²	25370 (11);	24956 (13);	14552 (10);	3036 (13);	13960 (13);	974 (13);	7075 (13);
(V at L_{max} , V)	30334 (12.5)	29344 (14)	8219 (12.5)	22297 (13.5)	21032 (15)	692 (13)	6120 (15)
λ_{em} , nm	516; 512	574; 578	510; 508	574; 576	544; 542	590; 606	602; 606
CIE (x,y)	0.27, 0.57; 0.25, 0.57	0.46, 0.51; 0.49, 0.50	0.26, 0.54; 0.23, 0.55	0.47, 0.50; 0.49, 0.50	0.38, 0.57; 0.38, 0.58	0.46, 0.49; 0.55, 0.43	0.50, 0.47; 0.56, 0.42
fwhm, nm	82; 76	118; 108	84; 74	124; 106	94; 86	150; 110	134; 108
$\eta_{ext,max}$, %	1.1; 1.2	1.1; 1.1	0.72; 0.35	0.58; 0.84	0.49; 1.0	0.06; 0.09	0.38; 0.60
$\eta_{p,max}$, lm/W	2.8; 2.7	1.9; 1.8	1.2; 0.35	0.11; 1.1	1.0; 1.6	0.05; 0.07	0.57; 0.77
$\eta_{c,max}$, cd/A	3.5; 3.7	3.0; 3.2	2.2; 1.1	0.28; 2.4	1.7; 2.1	0.13; 0.17	0.83; 1.0
L , cd/m ² (*)	3445; 3632	2988; 3165	2004; 470	230; 2189	1640; 1842	132; 174	809; 782
η_{ext} , % (*)	1.07; 1.16	1.1; 1.1	0.65; 0.12	0.08; 0.77	0.48; 0.53	0.05; 0.09	0.37; 0.42
η_p , lm/W (*)	2.2; 2.4	1.5; 1.7	1.2; 0.20	0.11; 1.1	0.77; 1.0	0.05; 0.06	0.39; 0.36
η_c , cd/A (*)	3.4; 3.6	3.0; 3.2	2.0; 0.46	0.23; 2.2	1.6; 1.8	0.13; 0.17	0.81; 0.78

^a The measured values are given in order of the devices I and II. L_{max} , maximum luminance; L , luminance; V_{on} , turn-on voltage; V , voltage; $\eta_{ext,max}$, maximum external quantum efficiency; $\eta_{p,max}$, maximum power efficiency; $\eta_{c,max}$, maximum current efficiency; η_{ext} , external quantum efficiency; η_p , power efficiency; η_c , current efficiency; fwhm, full width at half maximum. *, at a current density of 100 mA/cm². V_{on} was obtained from the x-intercept of log(luminance) vs applied voltage plot. Device I: ITO/QuPy (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/Mg:Ag and II: ITO/QuPy (40 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag.

第四節 結論

我們成功的合成一系列含 quinoxaline/pyridopyrazine 及 arylamine 之雙極化分子，他們可做為有機電激發光材料中的電洞傳輸兼發光層。這些化合物有極佳的熱穩定性，所發的光具可調性，改變拉電子或推電子官能基可導致光色由綠轉紅。這類化合物可有效的將激發光子侷限在材料內。