

第四章 含 dibenzothiophene 及 arylamine 之螢光材料

第一節 前言及研究動機

一般有機發光二極體經過長時間電壓的操作後，分子之間互相作用產生晶界(grain boundary)，常導致元件效率逐漸衰退^{48,50}。因此，具非晶型(amorphous)的有機分子對於層狀結構的發光元件較具優勢。日本學者Shirota等人曾發表一系列具非晶型之星狀共軛分子^{47a}。而Thompson等仍則將一系列芳香雙胺類做一系統性的研究，證明分子若具芳香族胺類取代基，有助於玻璃態的形成⁴⁶。由以上的經驗得知，將芳香族胺類引入共軛的發光團是符合OLED需求的有效策略；文獻中以此原則曾發表過：效率佳的carbazole衍生物^{42a}、二取代非晶型噻吩衍生物⁴⁹、高效率藍光蔥衍生物⁵¹及熱穩定性極佳的spirobifluorene化合物⁴⁵。

在這個章節，我們成功的合成以二苯噻吩為中心，在 2,8-位置連接芳香胺之一系列非晶型化合物。由於二苯噻吩的 2,8-位置其共軛性較差，預期此類化合物之發光範圍落在藍光。我們會於這個章節詳細討論這些螢光材料之物理特性，並製成兩種型式的有機發光元件。

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 4.1 所示，可溶於常用的有機溶劑中，顏色由紫藍色到藍綠色；化合物 S1-S6 之光物理資料整理於表 4.1。而他們的紫外-可見光光譜及螢光光譜則分別如圖 4.2 與圖 4.3。化合物吸收光譜由 250-450 nm，於 250-300 nm 為二苯噻吩、苯環、萘環、及 pyrene 之 π - π^* 躍遷；300-350 nm 為芳香環片斷之 n - π^* ；化合物 S5 及 S6 於較長波長處有一吸收，推測是來自於芳香胺上氮原子到 pyrene 的 π - π^* 躍遷。單取代的 S4 與雙取代的 S3 具有相似的吸收光譜，這現象說明了 S3 的兩個芳香胺類彼此無明顯的偶合發生，而 S4 的消光係數(extinction coefficient)也較 S3 要小。由於 2,8 位置取代的共軛性較差，吸收光譜中也無電荷轉移 (charge transfer)。

在螢光放光光譜中，這一系列化合物之光色較為集中，由紫藍色到藍綠色。其中以含 pyrene 之化合物 S5 及 S6 之放光為最長波長 ($\lambda_{em} > 495$ nm)；當 pyrene 取代基改為苯環、萘環及三苯胺取代時，波長逐漸藍位移(S1, $\Delta\lambda = 65$ nm; S2, $\Delta\lambda = 70$ nm; S3, $\Delta\lambda = 75$ nm)。有文獻指出⁴⁵，含 pyrene 之化合物容易在激發態形成活性二聚物

(excimer)，不過我們發現當增加化合物S1-S6 測試濃度至時 1.0×10^{-3} M，仍無活化二聚物產生。

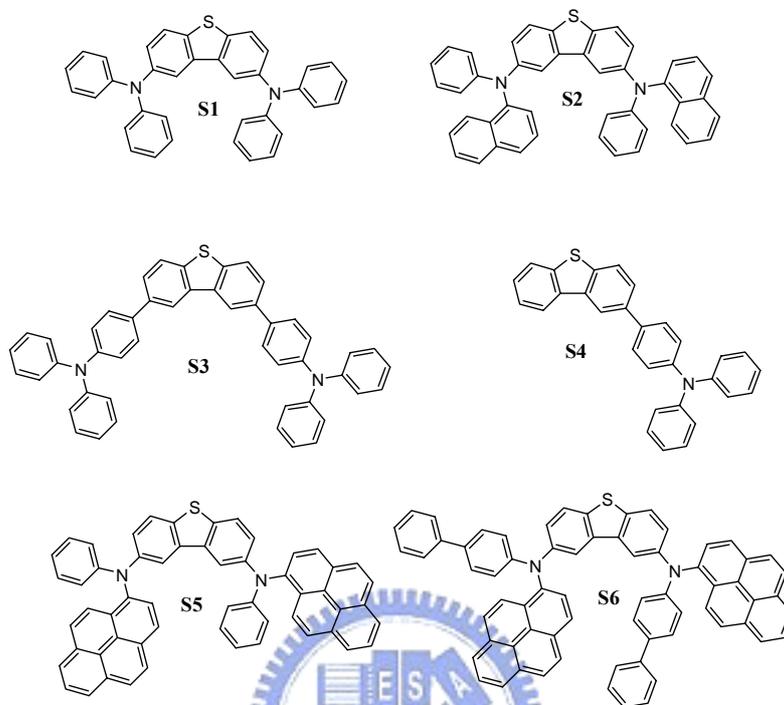


圖 4.1 S1-S6 之結構圖

表 4.1 S1-S6 之光物理資料

Cpd.	λ_{abs} , nm		λ_{em} , nm (Φ_f , %) ^a		
	toluene	CH ₂ Cl ₂	toluene	CH ₂ Cl ₂	film
S1	305, 358	266, 306, 356	422 (4)	435 (4)	437
S2	309, 351	264, 307, 351	429 (7)	454 (11)	445
S3	333	253, 335	406 (58)	425 (58)	430
S4	331	247, 332	402 (65)	420 (71)	431
S5	315, 388, 410	264, 315, 384, 404	470 (73)	498 (78)	494
S6	331, 389, 414	331, 384, 410	473 (70)	501 (79)	501

^a Quantum yield was measured relative to coumarin 6 (63% in CH₃CN). Corrections due to the change in solvent refractive indices were applied.

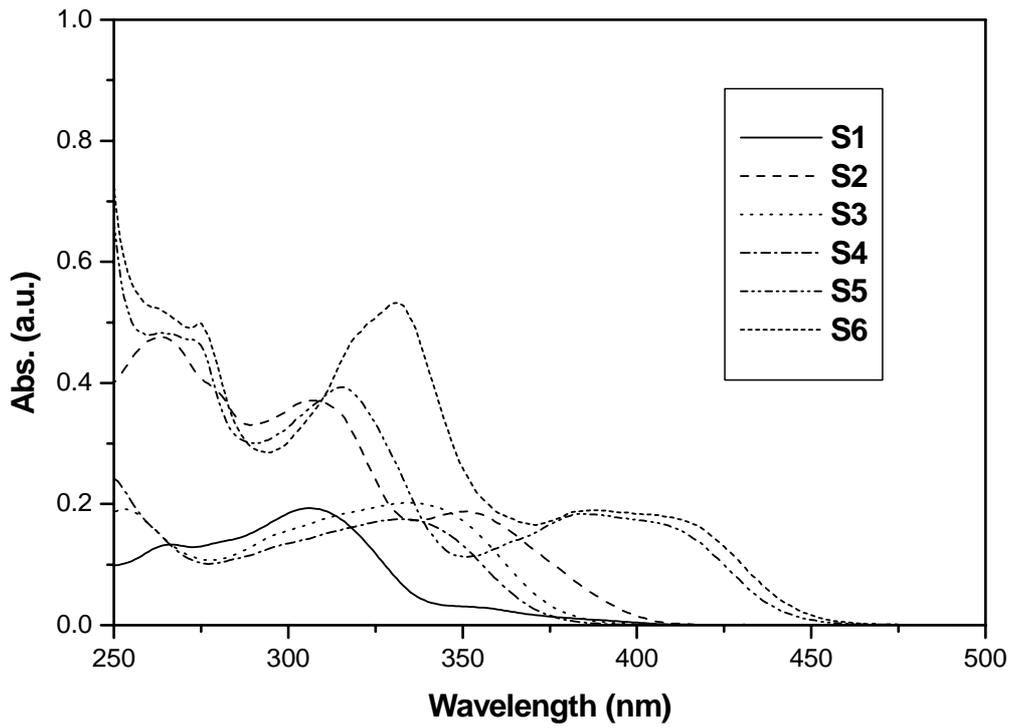


圖 4.2 S1-S6 之吸收光譜圖

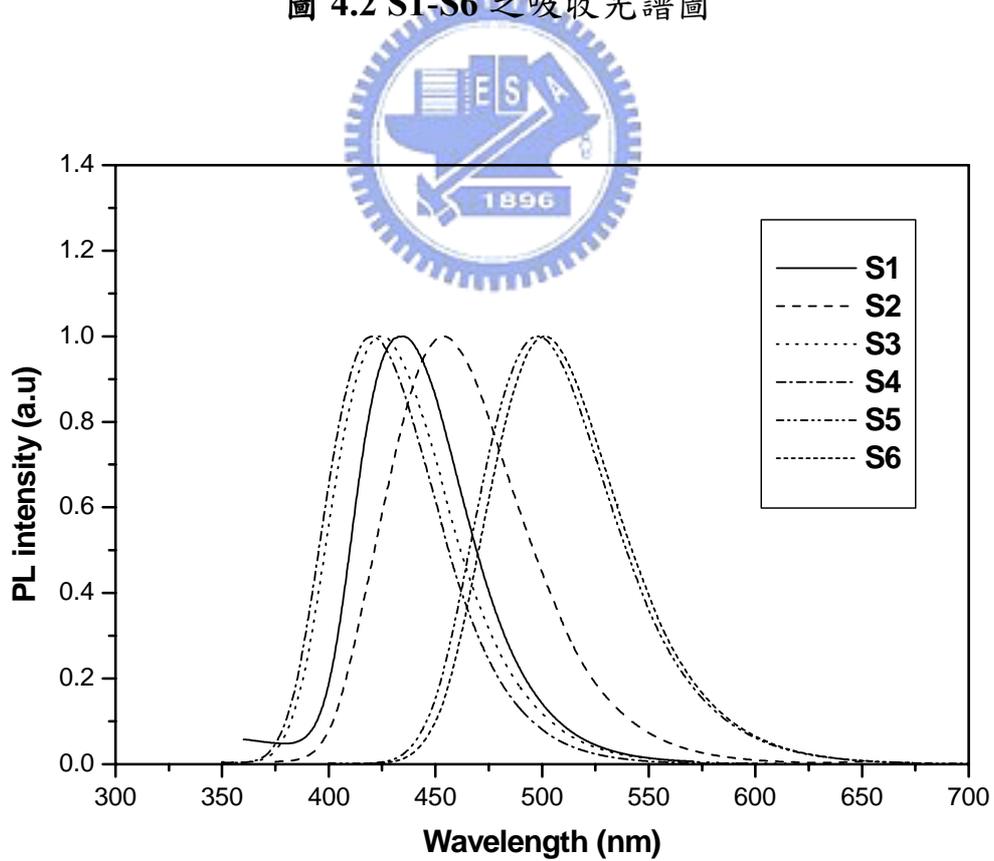


圖 4.3 S1-S6 之螢光光譜圖

熱性質

化合物之玻璃態性質及熱穩定性由DSC及TGA測得，資料則整理於表 4.2。化合物S3-S6 經過連續的加熱及冷卻，可觀察到 T_g 及 T_m 但無 T_c ；S2 經由第一次加熱熔化後，在之後的升降溫曲線中，皆沒有熔化或結晶產生；而S1 在加熱後快速冷卻，於第二及第三段升溫曲線可產生玻璃轉換相；雙取代的S3 比起單取代的S4 具有較高的 T_g 值；將pyrene引入分子後，具有較佳的 T_g 值，例如：S5 之 $T_g = 165$ °C，S6 之 $T_g = 190$ °C，這兩者同時具有極高的熱裂解溫度($T_d > 480$ °C)。再者，我們比較化合物S1 及S2 與文獻中常用發光材料⁴⁶的玻璃轉化溫度(圖 4.4)；(S1：86 °C vs. DDB：77 °C；S2：112 °C，NPB：100 °C)；其外圍的芳香胺類幾乎相同，而將中心由二苯環改為二苯噻吩環時，有助 T_g 的提高。

表 4.2 S1-S6 之熱性質資料

	$T_m/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_c/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_g/(^{\circ}\text{C})^a$	$T_d/(^{\circ}\text{C})^b$
S1	206	NA	86	321
S2	NA	NA	112	384
S3	210	NA	93	475
S4	197	NA	88	350
S5	248	NA	165	485
S6	248	NA	190	505

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

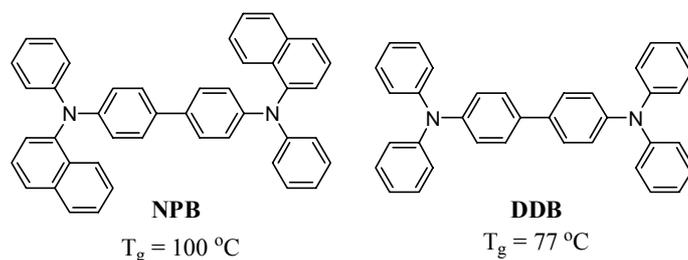


圖 4.4 NPB 與 DDB 之結構

電化學性質

化合物的電化學性質是利用循環伏安法及差式脈衝伏安法 (DPV, differential pulse voltammetric) 測量。我們利用化合物之第一氧化電位求得 HOMO 能階，配合吸收光譜可得化合物之 LUMO 能階。其詳細的電化學資料則列於表 4.3。

一般而言，化合物皆在低電位有可逆的氧化波，此氧化波來自於末端芳香胺；S1、S4 及 S6 典型的氧化還原如圖 4.5 所示；我們觀察 S1、S2、S5 和 S6 具有兩組可逆的單電子氧化波，此現象導因於芳香胺類首先被氧化，產生 radical cation，而後芳香胺再度被氧化，產生 dication，氧化並非同時發生，顯示兩芳香胺之間彼此有電子交流。在氮原子與二苯噻吩中插入一苯環(S3)後，由於兩邊芳香胺距離較遠，電子透過硫原子傳遞較弱，使得氧化同時發生。氧化電位具有下列趨勢：S6 < S5 < S1 ≈ S2 < S3 ≈ S4，當末端芳香環推電子能力越強，其氧化電位越小，化合物越容易被氧化。比較其第一及

第二氧化電位差(E_{2-1})，其電位差有下列趨勢： $S-2 < NPB < SP < Car$ ^{15,42a,46}，結構如圖 4.6；此現象可由共面度及共軛的觀點解釋之。
 SP之共面度最好，兩個氮原子又正處對位，因此相互影響較大；而Car中心的氮原子給電子能力較硫原子強，使的兩化電位差較S2大，其程度甚至大於SP及NPB。

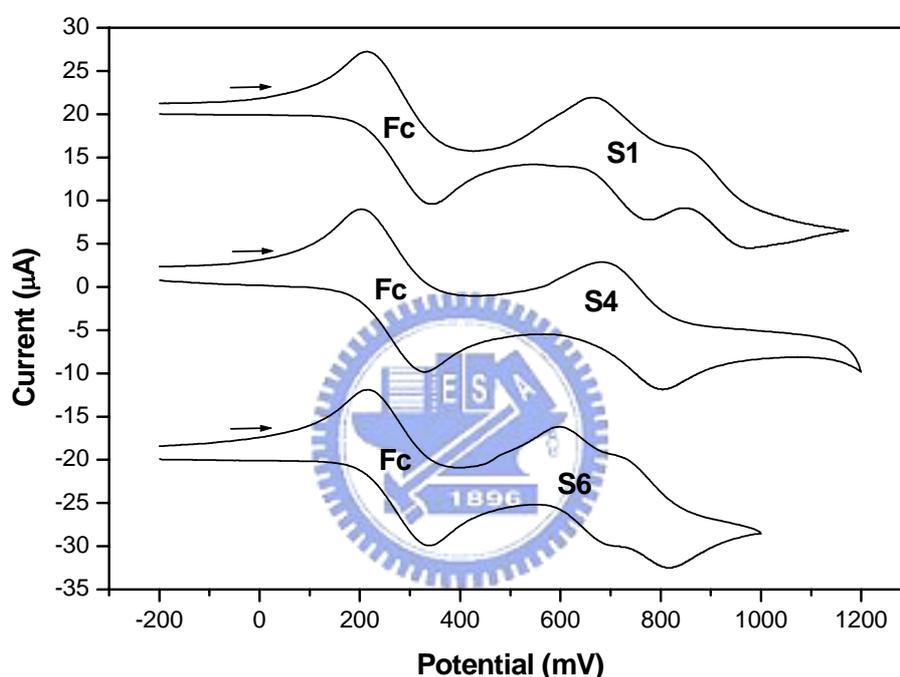


圖 4.5 S1、S4 及 S6 之循環伏安圖

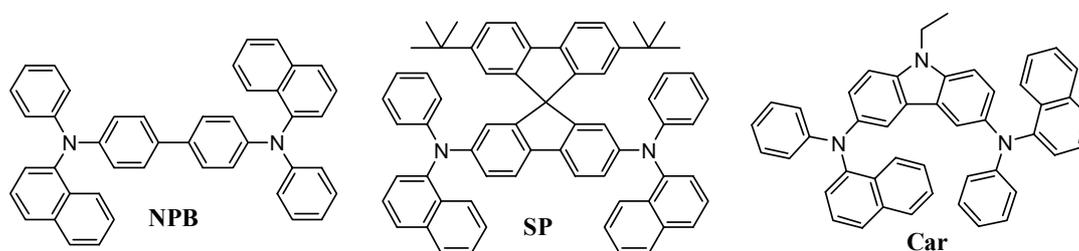


圖 4.6 NPB、SP 及 Car 之結構圖

表 4.3 S1-S6 之電化學資料

	E (ΔE_p) ^a , mV	HOMO, ^b eV	LUMO, ^b eV	Band gap, ^b eV
S1	446 (100), 634 (120)	4.98	1.93	3.05
S2	459 (84), 670 (126)	4.98	1.94	3.04
S3	467 (125)	4.98	1.86	3.12
S4	484 (101)	5.01	1.83	3.18
S5	386 (95), 519 (99)	4.91	2.19	2.72
S6	370 (85), 496 (87)	4.89	2.20	2.69

^a Measured in CH₂Cl₂. 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 HOMO 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 LUMO energy was derived from the relation, band gap = HOMO - LUMO.

第三節 元件製作及性質之探討

我們由電化學得知此系列化合物的 HOMO 與 LUMO 能階(表 4.3)，依以往的經驗，這些材料具有較高的 HOMO，與 ITO 之功函數較接近，適合做為電洞傳輸層或電洞傳輸兼發光層。

因此，我們將含二苯噻吩之非晶型化合物這成下列兩種元件：

(I) ITO/S1-S6 (40 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm)，(II) ITO/ S1-S6 (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm)；化合物與兩電子傳輸材料(TPBI或Alq₃)的能階相關位置圖如圖 4.7。

元件的各項重要資料整理於表 4.4；圖 4.8 與圖 4.9 分別為元件的電流-電壓及電流-亮度關係圖。元件的電激發光光譜則如圖

4.10。所有化合物所製成的元件(II)皆由Alq₃放光，其放光波長為 522 nm；而元件(I)則皆由二苯噻吩化合物中放光，光色由藍至綠藍色。我們觀察元件(I)的EL光譜與化合物本身固態PL重疊，這個現象可由化合物與電子傳輸材料之HOMO能階差解釋；這系列材料與TPBI ($\Delta E = 1.31-1.19$ eV)之能差大於材料與Alq₃ ($\Delta E = 0.99-1.11$ eV)之能差；前者電洞被TPBI阻擋，由化合物發光；後者者電洞流失到Alq₃層，故由Alq₃發光。由此可知，一旦電子傳輸層的HOMO能階與TPBI (HOMO = 6.2 eV)⁵²相同，對於此系列化合物就具很好的電洞阻擋能力。另一方面，二苯噻吩衍生物在元件(II)中可做為有效的電子阻擋層 (electron-blocking)；因化合物與Alq₃的LUMO能差 ($\Delta E = 1.10-1.47$ eV)較化合物與TPBI的LUMO能差 ($\Delta E = 0.50-0.83$ eV)大。

本研究中，所製成的元件表現出極低的起始電壓(2.5-3.5 V)及操作電壓(5.1-7.2 V at a current density of 100 mA/cm²)。S1-S4所製成的元件(I)除S1外，其餘皆落在純藍；另外，不需刻意的改變元件的製成條件(如厚度的改變...等)，就能讓元件結構(II)有極佳的特性，元件(II)的最大亮度在 36276-56224 cd/m²，外部量子產率為 1.44 - 2.22 %；這比起文獻中製成的元件ITO/diamine/Alq₃/LiF/Al，其效率上有很大的提升⁵³。其中，我們發現一個蠻有趣的現象，以雙取

代S3 所這成的元件(I)中，其電激發光特性恰好是單取代S4 的兩倍。這個現象有可能是文獻中所報導orientation disorder^{47a}。

表 4.4 S1-S6 之元件性質

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
V_{on} , V	3.0; 2.5	3.0; 2.5	3.0; 2.5	3.5; 3.0	3.0; 2.5	3.0; 2.5
L_{max} , cd/m ² (V at L_{max} , V)	1973 (14.5); 36329 (15)	3855 (13); 53235 (15)	9832 (11.5); 50096 (15)	4271 (12.5); 36276 (15)	36301 (13); 56224 (15)	40222 (15); 38467 (15)
λ_{em} , nm	444; 522	442; 522	428; 520	428; 522	480; 520	498; 522
CIE (x,y)	0.17, 0.17; 0.30, 0.55	0.15, 0.08; 0.30, 0.55	0.16, 0.05; 0.30, 0.55	0.16, 0.07; 0.30, 0.55	0.17, 0.35; 0.29, 0.53	0.17, 0.50; 0.31, 0.55
fwhm, nm	96; 96	62; 94	56; 94	64; 96	74; 96	56; 96
$\eta_{ext,max}$, %	0.42; 1.44	0.99; 1.46	4.56; 1.67	1.92; 1.58	3.33; 2.00	2.80; 2.22
$\eta_{p,max}$, lm/W	0.55; 4.22	0.69; 4.33	1.53; 4.69	0.71; 3.80	7.55; 5.97	7.34; 7.10
$\eta_{c,max}$, cd/A	0.52; 4.59	0.66; 4.67	2.04; 5.28	1.03; 4.99	7.20; 6.09	7.29; 7.07
L , cd/m ² (*)	373; 4557	525; 4668	1831; 5267	920; 4806	5386; 5984	6821; 6565
η_{ext} , % (*)	0.31; 1.43	0.79; 1.46	4.13; 1.67	1.72; 1.54	2.50; 1.93	2.63; 2.07
η_p , lm/W (*)	0.23; 2.38	0.30; 3.03	0.92; 2.71	0.44; 2.14	3.16; 3.37	4.25; 3.82
η_c , cd/A (*)	0.38; 4.56	0.53; 4.67	1.84; 5.27	0.92; 4.84	5.41; 6.00	6.84; 6.58

^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. Devices I: ITO/S (40 nm)/TPBI (40 nm)/LiF/Al and II: ITO/S (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/LiF/Al.

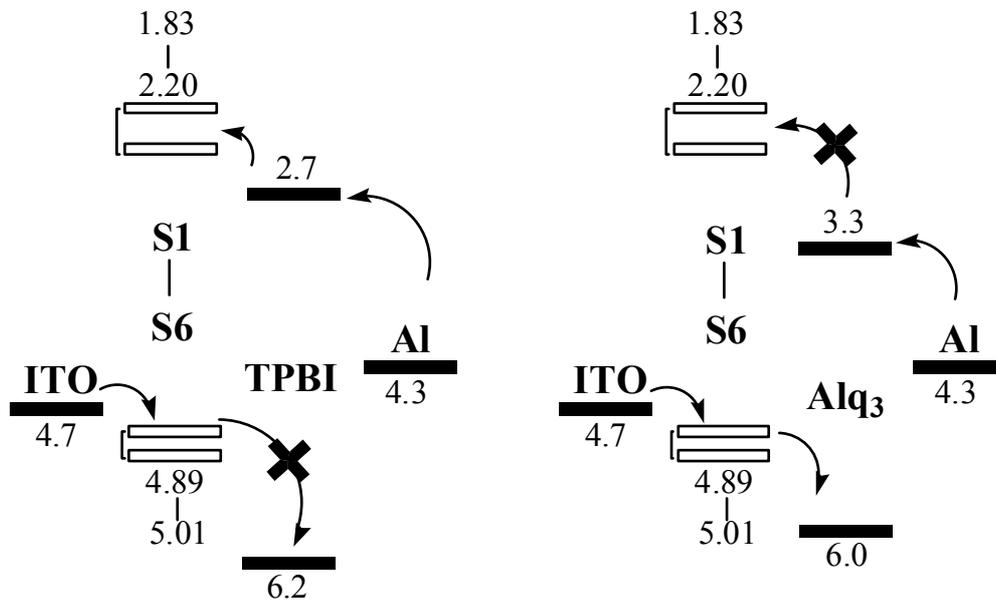


圖 4.7 S1-S6 元件之能階圖

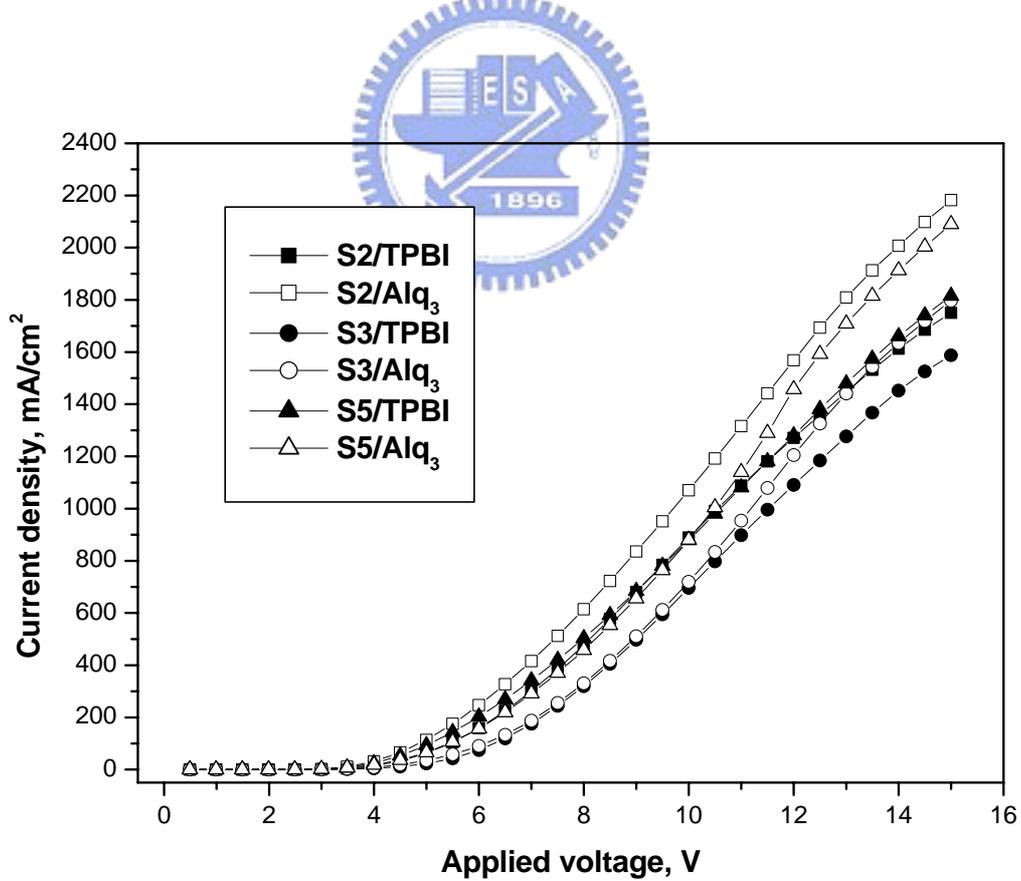


圖 4.8 S2、S3 及 S5 元件之 I-V 圖

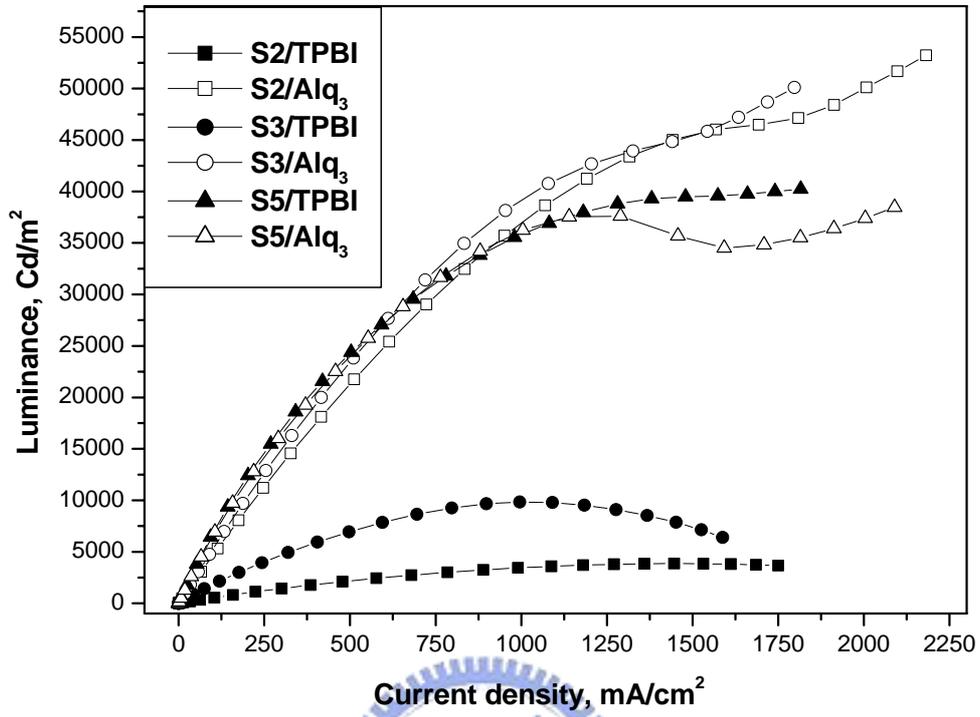


圖 4.9 S2、S3 及 S5 元件之 L-V 圖

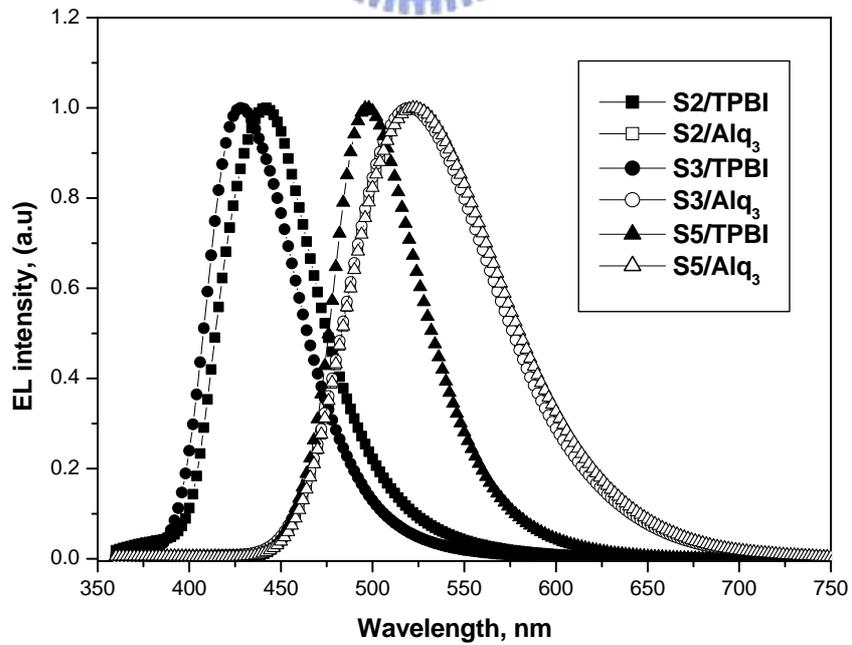


圖 4.10 S2、S3 及 S5 元件之 EL 圖

第四節 結論

我們成功的合成一系列螢光特性極佳的有機材料。這些材料皆為非晶相並能製成薄膜。化合物於溶劑下的放光由藍光到藍綠光。化合物**S3** 製備為雙層元件時可發純藍光(TPBI為電子傳輸層)，其CIE座標為(0.16, 0.05)；當Alq₃為電子傳輸兼發光材料，而S系列化合物純粹為電洞傳輸材料時，元件具有非常好的電激發光特性。

