

國立交通大學  
應用化學研究所  
碩士論文

芑衍生物之藍光主發光體材料與元件應用

Development of Deep Blue Organic Electroluminescent  
Devices Based on 1,3,6,8-tetrasubstituted Pyrene Host Materials

研 究 生：葉家駿  
指 導 教 授：陳金鑫 博士

中華民國 九十三年 七 月

# 芘衍生物之藍光主發光體材料與元件應用

## Development of Deep Blue Organic Electroluminescent Devices Based on 1,3,6,8-tetrasubstituted Pyrene Host Materials

研 究 生：葉家駿

Student：Chia-Chun Yeh

指導教授：陳金鑫

Advisor：Chin-Hsin Chen

國 立 交 通 大 學

應用化學研究所

碩 士 論 文

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  
Master  
in

Applied Chemistry

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年七月

# 芑衍生物之藍光主發光體材料與元件應用

研究生：葉家駿

指導教授：陳金鑫 博士

國立交通大學應用化學研究所

## 摘 要

1,3,6,8-tetra(phenyl)pyrene ( 以下簡稱 TPP )，具有高螢光效率( $\eta_f = 0.90$ )，而且發光位置在深藍光區域(420 nm)，卻鮮少有研究的相關報導，其主要因在於此化合物具有高對稱性，在鍍成薄膜時會在較紅位移波長的位置，產生活化複體( excimer )的放射峰，這會使得其發光效率大幅度的降低，同時也限制了 TPP 在藍光 OLED 元件應用的價值。

我們研究的動機係利用分子設計的方式，在不破壞 TPP 之高螢光效率的情形下，導入具有立體阻礙的甲苯取代基。因此，合成出 1,3,6,8-tetra(*o*-methylphenyl)pyrene (以下簡稱 TOTP ) 以及 1,3,6,8-tetra(*m*-methylphenyl)pyrene (以下簡稱 TMTP )。

藉由電腦模擬分析及 X-ray 單晶繞射的分析結果指出，TOTP 的四組甲基位置分別位在 pyrene 的不同平面上，以兩個朝上、兩個朝下的方式排列，可以有效的增加分子間間距，而解決活化複體的產生。

為了要減少全彩化製成時的能量耗損率，現今對藍光 OLED 之需求是以高飽和度作為主要考量，而以 TOTP 作為主發光體可以得到高飽和度及高薄膜穩定性的藍光元件，未摻雜元件效率為  $1.09 \text{ cd/A@}20 \text{ mA/cm}^2$ ， $\text{CIE}_{x,y}(0.15,0.07)$ ，元件壽命在起始亮度為 227 nits 下達到 1000 小時，不但解決了活化複體的問題，同時也符合目前深藍光元件的趨勢。

# Development of Deep Blue Organic Electroluminescent Devices Based on 1,3,6,8-tetra(aryl) Pyrene Host Materials

Student : Chia Chun Yeh

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Having a wide band gap of  $\sim 3$  eV, 1,3,6,8-*tetra*(phenyl)pyrene (TPP) has been shown to be highly fluorescent ( $\eta_f = 0.90$ ) in pure blue spectral region around 420 nm. However, this symmetrical and relatively plain molecule used as blue host material, is easy to form excimer with significant lower quantum efficiency in its EL. As a result, this serious problem has limited its acceptability as host material in the fabrication of blue emitting device.

Our research goal therefore was to modify the molecular structure of TPP by introducing highly steric groups so that its excimer emission can be suppressed in the solid state.

Hence we synthesized 1,3,6,8-*tetra*(*o*-methylphenyl)pyrene (TOTP) and 1,3,6,8-*tetra*(*m*-methylphenyl)pyrene (TMTP). By computer simulation and X-Ray analysis, In the case of the more crowded *ortho*-methyl spacers on TOTP, the four *o*-tolyl groups were essentially orthogonal to the pyrene ring with two methyl groups pointing in opposite direction from each other. This was shown by photoluminescence studies that TOTP effective in preventing intermolecular interaction which induces excimer formation.

With TOTP as the host material in the OLEDs, we observed a saturated

deep blue CIE co-ordinates (0.15,0.07) with long lifetime around 1000 hours@20 mA/cm<sup>2</sup> at L<sub>0</sub>=227 nits. Hence, it was concluded that TOTP can be employed as deep blue host material to reduce the power consumption of a full color OLED display.



## 謝誌

轉眼間，交通大學的碩士生涯即將接近尾聲了，無限感慨點滴在心頭。

在這兩年內，感謝大家的協助，使我能順利完成此論文。

我要感謝我的指導教授 陳金鑫博士，除了專業領域的指導外，更重要的是使我加強了外語的能力，同時拓展自我的心胸以迎接國際化的挑戰。此外，感謝口試委員 陳登銘教授和 謝宗雍教授特別播允提供許多的指導使此論文更加完整。

在卓越的實驗室團隊中，我要特別感謝汶鍵與孟庭學長，無論合成的方法與元件的構想，就是因為你們長期以來的指導與鼓勵，我才能堅定信念，完成我的研究生涯，感謝 班如曼在合成上的大力支持以及達雅學長在電腦模擬方面的幫忙，感謝孝文、世文、曜杉學長給予我許多實驗上的協助，世男、榮安學長則是教導我許多做人處世的道理，憲泓、怡靜、士峰是我這兩年來一同分享生活的好戰友，同時感謝學弟孟寰、啟宏、家銘、治明、志鴻的幫助，感謝每一位實驗室的成員，因為有你們，我才有兩年豐富的生活，另外我要感謝好友景舜、政玄、宏正、俊宏替我分擔許多的困難與煩惱，還有秉涵，謝謝妳一路無悔的付出使我在一次次的挫敗中，勇敢的面對未來。

感謝我的父母讓我無後顧之憂，專心地學習，也謝謝你們的陪伴，我會更加的努力。我不會忘記每個曾經協助過我的人，謝謝你們。

# 目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
附圖目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1. 前言.....	1
1-2. 藍光 OLED 之文獻回顧.....	1
1-2-1. Distyrylarylene 衍生物藍光發光材料.....	2
1-2-2. Distyrylarylene 衍生物之相關應用.....	5
1-2-3. Anthrance 衍生物藍光發光材料.....	7
1-2-4. Anthrance 衍生物之相關應用.....	10
1-2-5. Anthracene 衍生物及 Distyrylarylene 衍生物之相互應用.....	13
第二章 研究動機.....	14
第三章 結果與討論.....	14
3-1. 有機合成部分.....	18
3-1-1. 新藍光主發體材料的合成路徑.....	18
3-1-2. 具有龐大立體阻礙之 TOTP 的合成改進.....	18
3-2. 溶液螢光及相關量子效率的測量.....	19
3-2-1. TAP 的溶液螢光及相關量子效率的測量.....	20
3-3. 氧化還原電位的測量.....	21
3-4. TPP 分子所產生的活化複體.....	23

3-5. TAP 系列化合物的電腦模擬分析.....	24
3-5-1. 最佳化的分子構形.....	24
3-5-2. TAP 系列化合物的電子雲分布.....	25
3-6. TOTP 及 TMTP 的 X-ray 單晶繞射分析.....	27
3-7. 熱性質測量.....	28
3-8. 固態薄膜表面熱穩定性的測量.....	30
3-9. TOTP 及 TMTP 的固態螢光光譜.....	32
3-10. 元件製作與量測.....	32
3-10-1. TPP 及 TOTP 的元件測試製作.....	33
3-10-2. TOTP 的標準元件製作與穩定性測試.....	34
3-10-3. 活化複體對元件穩性的影響.....	36
3-10-4. 主發光體純度對元件穩定性的影響.....	37
3-10-5. 主發光體材料 TOTP 與 TBADN 之元件表現比較.....	40
3-10-6. 主發光體材料 TOTP 與 TBADN 摻雜藍光摻雜材料 DSA-Ph 之 元件製作與量測.....	41
3-10-7. 主發光體材料 TOTP 與 TBADN 摻雜藍光摻雜材料 SA-biph 之 元件製作與量測.....	42
第四章 結論.....	44
第五章 實驗.....	46
5-1. 藥品.....	46
5-2. 儀器.....	47
5-3. 合成步驟.....	48
5-4. 固態 DSC 的測量.....	52
5-5. 發光體 UV 吸收與液態螢光測量.....	52
5-6. 主發光體固態薄膜表面熱穩定性的測量.....	52



5-7. 氧化還原電位測量.....	52
5-8. 元件的製作與量測.....	53
第六章 參考文獻.....	54



## 圖目錄

圖 1.	DPVBi 與 BCzVBi 之結構與能階位置圖.....	2
圖 2.	元件操作壽命與效率關係及其相對應之 1931 CIE <sub>x,y</sub> 座標.....	3
圖 3.	DSA 系列藍光元件效率及壽命演進圖.....	5
圖 4.	BECP 的結構圖.....	5
圖 5.	白光 OLED 之元件結構圖.....	6
圖 6.	不同 cyano 取代基位置的 DSA 衍生物.....	6
圖 7.	ADN 與 TBP 之元件結構與元件壽命檢測圖.....	8
圖 8.	外部電場對電子傳輸能力比較圖與元件亮度對電壓圖.....	9
圖 9.	柯達公司發展 OLED 之效率與光色比較圖.....	9
圖 10	TMADN 的分子結構與元件結構圖.....	10
圖 11.	TBSA 分子結構與 CIE <sub>x,y</sub> 及 NTSC 的色度需求.....	12
圖 12.	BA1 及 BA2 之分子結構式.....	12
圖 13.	ADN 與 NPB 之元件實驗條件與相對應元件壽命圖.....	13
圖 14.	JBEM 分子結構與相對應元件壽命圖.....	13
圖 15.	藍光飽和度對能量耗損率圖.....	15
圖 16.	藍光飽和度對白光元件的能量耗損率圖.....	16
圖 17.	TAP 系列衍生物之分子結構圖.....	17
圖 18.	新藍光主發光體材料的合成路徑.....	18
圖 19.	TAP 系列化合物之溶液螢光光譜圖.....	19
圖 20.	TPP 之 X-ray 單晶繞射分析圖.....	23

圖 21. TPP 之溶液及固態螢光光譜與元件圖譜.....	24
圖 22. 最佳化的 TOTP 及 TMTP 分子結構圖.....	27
圖 23. TOTP 的 X-ray 單晶繞射分析圖.....	27
圖 24. X-ray 分析 TOTP 與 TMTP 之扭轉角度比較圖.....	27
圖 25. TAP 系列材料以 50 °C/min 的降溫速率測得的 DSC 圖.....	29
圖 26. TAP 系列材料以 10 °C/min 的速率做第二次升溫的 DSC 圖.....	29
圖 27. 加熱 95 °C 一小時後由原子力顯微鏡觀察到 TAP 系列新主發光材料的表面情形 (a.) TPP (b.) TMTP (c.) TOTP.....	31
圖 28. TOTP 及 TMTP 的固態螢光光譜圖.....	32
圖 29. BCP 分子結構圖與 TAP 系列主發光體元件結構圖.....	33
圖 30. TPP 及 TOTP 之元件圖譜.....	34
圖 31. TOTP 之標準元件結構.....	35
圖 32. TOTP 之元件圖譜與電壓對亮度及電流密度圖.....	35
圖 33. TOTP 與 TPP 之元件穩定性圖.....	36
圖 34. 摻雜 TPP 之元件結構圖.....	37
圖 35. 摻雜 TPP 的元件圖譜和相對應之元件穩定性測試圖.....	37
圖 36. 材料純度大於 99 % 與 96 % 之 HPLC 分析與相對應元件穩定性.....	38
圖 37. 摻雜 pyrene 之元件穩定性圖.....	39
圖 38. TBADN 與 TOTP 之元件圖譜.....	40
圖 39. 摻雜 3 % DSA-Ph 的元件圖譜.....	41
圖 40. SA-biPh 的吸收及主發光體 TOTP 和 TBADN 的溶液螢光圖譜.....	43

## 表目錄

表 1.	AND 衍生物之元件數據比較圖.....	11
表 2.	TAP 系列化合物溶液螢光及 UV-vis 吸收性質.....	21
表 3.	元件中各層材料之 HOMO/LUMO 與能階圖.....	22
表 4.	電腦運算 pyrene 及 TAP 系列衍生物之 HOMO/LUMO 及能階圖...	26
表 5.	TPP 及 TOTP 之晶格比較表.....	28
表 6.	TPP 及 TOTP 之元件數據.....	34
表 7.	TPP 摻雜入 TOTP 之元件數據.....	37
表 8.	TBADN 與 TOTP 之元件數據比較表.....	40
表 9.	摻雜 3 % DSA-Ph 的元件數據比較表.....	41
表 10.	摻雜 5 % SA-biPh 的元件數據比較表.....	43

## 附圖目錄

附圖 1. 化合物 2a 的 $H^1$ -NMR 光譜圖.....	56
附圖 2. 化合物 2a 的 $C^{13}$ -NMR 光譜圖.....	57
附圖 3. 化合物 2a 的 Mass 光譜圖.....	58
附圖 4. 化合物 2b 的 $H^1$ -NMR 光譜圖.....	59
附圖 5. 化合物 2b 的 $C^{13}$ -NMR 光譜圖.....	60
附圖 6. 化合物 2b 的 DEPT 光譜圖.....	61
附圖 7. 化合物 2b 的 Mass 光譜圖.....	62
附圖 8. 化合物 2c 的 $H^1$ -NMR 光譜圖.....	63
附圖 9. 化合物 2c 的 $C^{13}$ -NMR 光譜圖.....	64
附圖 10. 化合物 2c 的 Mass 光譜圖.....	65
附圖 11. 化合物 2d 的 $H^1$ -NMR 光譜圖.....	66
附圖 12. 化合物 2d 的 $C^{13}$ -NMR 光譜圖.....	67
附圖 13. 化合物 2d 的 Mass 光譜圖.....	68

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

隨著 3C 時代的來臨，目前顯示器的需求已趨向輕、薄、短、小以便於攜帶。現階段的顯示器技術如電漿顯示器(PDP)、無機發光二極體(LED)、場發射顯示器(VFD)、有機發光二極體(OLED)或液晶顯示器(LCD)等都正以飛快的速度發展。有機發光二極體技術在全世界的發展雖尚屬萌芽階段，但已廣受各界的注目；除了具備一般無機 LED 的用途之外，更被喻為下一世紀的平面顯示器技術。OLED 和目前市場主流的 LCD 相比，優點包括色度純、對比度高、視角廣、厚度薄、操作溫度範圍廣、不需背光源。當然 OLED 在成本、產品壽命及耗電量上仍是此技術還需努力的問題。據估計，OLED 的成本雖然比小尺寸顯示的 STN-LCD 高，但顯示效果明顯比 STN-LCD 要好。若拿 OLED 和 TFT-LCD 相比，則成本低了 10~30 %。因此，已經吸引所有與顯示器相關的公司投入研究開發。

## 1-2 藍光 OLED 之文獻回顧

OLED 平面顯示器的發展中，全彩化技術是目前的趨勢，而高效率藍光材料則是相當關鍵的要素，其影響層面包括元件的壽命、耗電率及電激發光色彩的真實度。良好的藍光元件必須兼顧高效率、高穩定性及高飽和度。目前市場上，以日本出光公司與美國柯達公司的藍光 OLED 最具代表性，在此將其發展現況做一文獻回顧。

## 1-2-1 Distyrylarylene 衍生物藍光發光材料

藍光 OLED 發展至今，日本出光公司( Idemitsu )的藍光系統是目前被公認為最好的藍光系列之一，在元件穩定性、光色純度和發光效率的表現上均有重要的成果，其最主要的藍光材料係以 distyrylarylene 系列之相關衍生物為主，雖少有公開的論文著作，但出光公司對藍光 OLED 的貢獻卻影響著產業及學術界的相關研究，以下將其歷年所發表之成果，做進一步的整理。

(1) 1995 年 Hosokawa 等人首度發表以 distyrylarylene 為主體結構的主發光體(DPVBi)及摻雜物(BCzVBi)<sup>1</sup>。如下圖 1 所示，主發光體材料 DPVBi 具有非平面的分子結構，及良好的薄膜穩定性，當運用能階吻合的 BCzVBi 摻雜入主發光體後，經過能量轉移的發光機制，在元件結構為 ITO/CuPc(20 nm)/TPD(60 nm)/DPVBi:DSA-amine(40 nm)/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag 中，效率為 1.5 lm/W，最大亮度可達 10000 cd/m<sup>2</sup>@14 V。根據元件圖譜所顯示，發光範圍在淺藍光色區域。

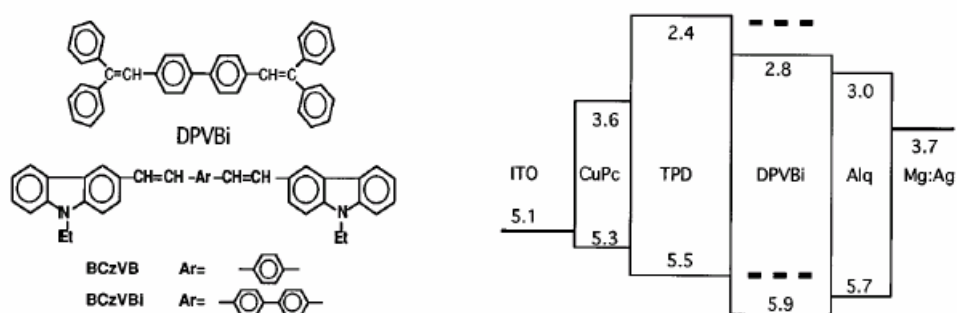


圖 1 DPVBi 與 BCzVBi 之結構與能階位置圖

(2) 1998 年 Hosokawa 等人發表以 DSA 系列藍光元件配合色彩轉換機制 ( Color Changing Mediums )，可得全彩化元件<sup>2</sup>。如圖 2 所示，當電洞傳輸層以 oligo-amine 之衍生物取代原本的 TBD 時，可以有效的改善熱阻抗效應及電洞注入的能力，在此元件系統下，效率提升為 6 lm/W，元件半衰期達 20000 小時@100 nits。

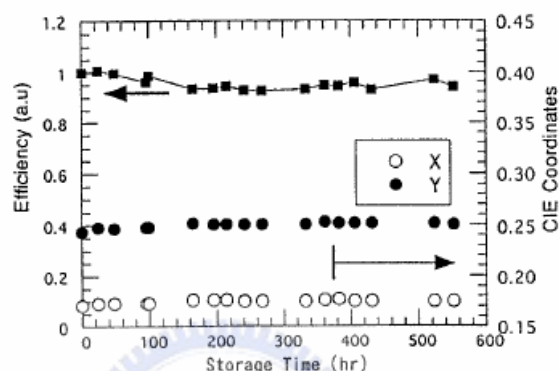


圖 2 元件操作壽命與效率關係及其相對應之 1931 CIE<sub>x,y</sub> 座標

(3) 1999 年 Hosokawa 等人以 Alq<sub>3</sub> 及 DPVBi 製備混合式 ( Hybrid ) 發光層的元件，在 5 V 電壓下，其 EL 效能在 5 V 操作電壓下可達 5.4 cd/A，比傳統的多層式元件結構增加兩倍的效率。該研究中也發現 DPVBi 的電洞傳輸效率 (hole mobility) 為  $2\sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，相當接近極為熟知的電洞傳輸材料 TPD。

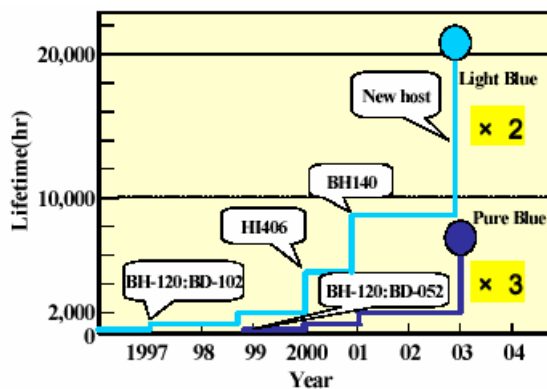
(4) 2001 年 Hosokawa 等人持續運用 DSA 系列化合物，發表藍光系列的 1931 CIE<sub>x,y</sub> 及元件穩定性<sup>4</sup>。加入新型的 oligo-amino 電洞傳輸層，以改進元件的穩定性，以淺藍光色而言，1931 CIE<sub>x,y</sub> 為 (0.174, 0.334)，10.2 cd/A，操作電壓為 4.8 V，壽命可達 10000 小時。深藍光色方面，1931 CIE<sub>x,y</sub> 為



(0.146,0.166)，4.7 cd/A，操作電壓為 5.5 V，壽命可達 10000 小時。

(5) 2003 年日本出光公司發表了一篇美國專利<sup>5</sup>，專利中是以含有氮的 styryl 衍生物和 anthracene 衍生物以 1:99 至 99:1 的範圍共蒸鍍以形成有機發光介質(organic light emitting medium)，根據先前所述 DSA 衍生物擁有傳導電洞的能力而 anthracene 衍生物有傳導電子的能力，所以適當調整兩者的比例後，便可以使載子(carrier)平衡、使元件發光效率增加、操作電壓下降、半衰期增長，在專利中具體實施例的發光效率都在 7.7 cd/A 以上、最高達 13.2 cd/A；在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度驅動下，元件半衰期都在 850 小時以上、最長達 2400 小時。

(6) 2004 年 Hosokawa 等人發表 DSA 藍光系列元件壽命的演進<sup>6</sup>。文中提及當色度趨近深藍光區域，由主發光體經能量轉移至摻雜物的機制較為困難，必須適當調整 styrylamine 的結構，才能有效提升深藍光色元件的效率。如圖 3 所示，元件壽命在 2003 年的進步幅度最大，以 2004 年最新的數據指出，在起始亮度 1000 cd/m<sup>2</sup> 下，深藍光色元件壽命為 7000 小時，淺藍光色元件壽命已達 21000 小時。



Emission Color	Efficiency (cd/A)	CIE Coordinates	Lifetime (hr)
Pure Blue	5.9	(0.15,0.15)	7,000
Light Blue	12	(0.17,0.30)	21,000
Green	19	(0.32,0.62)	40,000
White	12	(0.30,0.34)	23,000

圖 3 DSA 系列藍光元件效率及壽命演進圖

## 1-2-2 Distyrylarylene 衍生物之相關應用

(1) 2002 年 Ji-Hoon Lee 等人發表以 BECP 當作藍光主發光材料的元件<sup>7</sup>，此分子結構為出光公司所發表的藍光摻雜物。作為主發光體時，在 ITO/CuPc(20 nm)/TPD(60 nm)/BECP(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(20 nm)/LiF/Al 的元件結構中，元件 EL 波長在 472 nm、效率則為 0.9 lm/W。

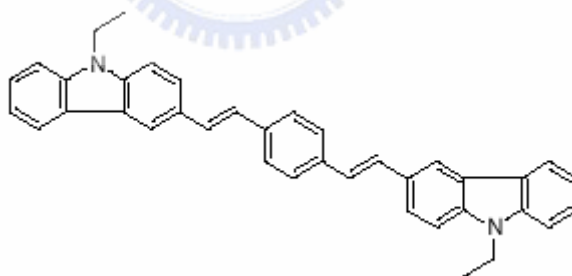


圖 4 BECP 的結構圖

(2) 2003 年吉林大學發表以主發光體 DPVBi 與電子傳輸層 Alq<sub>3</sub> 在改變兩者厚度且固定總膜厚的實驗中，得到白光 OLED 元件<sup>8</sup>。元件結構為 ITO/NPB(50 nm)/DPVBi(10 nm)/Alq<sub>3</sub>(40 nm)/LiF/Al 可得白光元件，CIE<sub>x,y</sub> 為 (0.278,0.343)，效率為 4.68 cd/A。

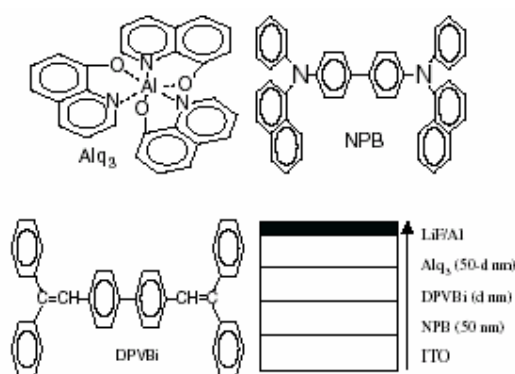


圖 5 白光 OLED 之元件結構圖

(3) 2003 年 Rai-Shung Liu 等人發表了一系列的 DSA 衍生物<sup>9</sup>，其結構如圖 6，經由改變 cyano 取代基的位置可以使得材料液態螢光波長位置在 472 nm 至 614 nm 間改變。



圖 6 不同 cyano 取代基位置的 DSA 衍生物

(4) 2003 年上海大學發表以 CBP 作為主發光體激發 BCzVB 增加光色純度<sup>10</sup>。元件結構為 ITO/TPD(50 nm)/CBP: 5% BCzVB(50 nm)/Alq<sub>3</sub>(5 nm)/Liq/Al，效率為 3.5 cd/A，CIE<sub>x,y</sub> 為(0.15,0.16)，成功的利用主發光體 CBP 將摻雜物 BCzVB 的光色移至深藍光之區域。

### 1-2-3 Anthracene 衍生物藍光發光材料

Anthracene 可說是應用於有機電激發光元件的始祖材料。早在 1963 年，Pope 等人就以 Anthracene 單晶通入 400 V 的操作電壓而觀察到發光現象<sup>11</sup>。

美國柯達的 OLED 研究團隊於美國專利中發表了以 9,10-di(2-naphthyl)anthracene (ADN) 為主體的衍生物，ADN 在溶液和固態均有相當好的螢光效率，目前已成為 OLED 元件中被廣泛應用的藍光主發光材料之一。

(1) 2002 年，石建民及鄧青雲博士首度將柯達公司使用的藍光主發光體材料 ADN 發表於期刊上，在此論文中將不同濃度的 2,5,8,11-tetra(t-butyl)perylene (TBP) 摻雜於 ADN 中，元件結構為 ITO(35 nm)/CuPc(25 nm)/NPB(50 nm)/ADN:TBP(30 nm)/Alq<sub>3</sub>(40 nm)/Mg:Ag(200 nm) 中，可得到藍光元件<sup>12</sup>。未摻雜 TBP 的元件 CIE<sub>x,y</sub> 座標為(0.20, 0.26)，摻雜 TBP 後元件 EL 圖就呈現 TBP 的波形。顯見兩者間可以有很好的能量轉移，由於半波寬變窄，元件光色變為(0.15, 0.23)發光效率更提升為 3.5 cd/A。未摻雜元件壽命在起始亮度為 384 cd/m<sup>2</sup> 下可達 2000 小時，摻雜 TBP 後元件壽命在起始亮度為 636 cd/m<sup>2</sup> 下可達 4000 小時。

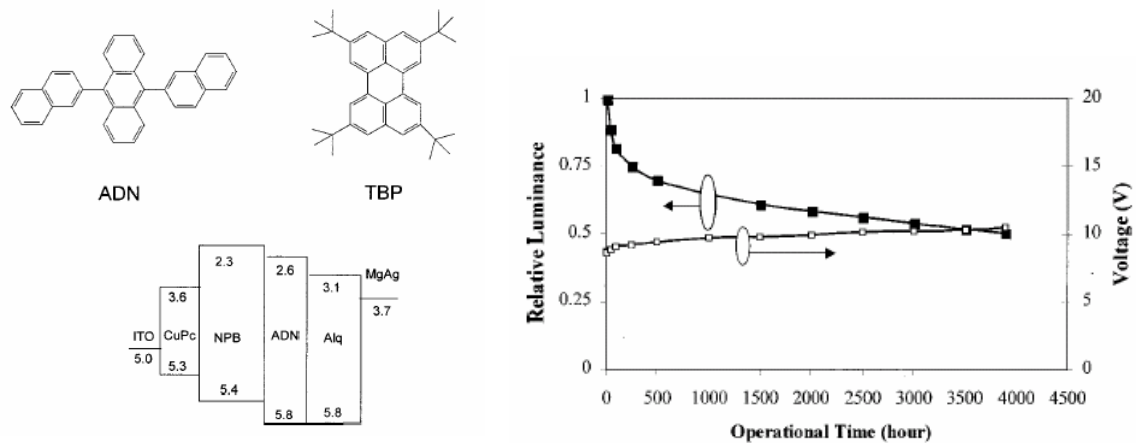


圖 7 元件結構與元件壽命檢測圖

(2) 2002 年石建民博士等人將 ADN 元件結構進行改良<sup>13</sup>，並首度提出利用電洞阻擋層以增加光色純度及發光效率的方法。由於主發光體 ADN 的 HOMO 位置與 Alq<sub>3</sub> 的 HOMO 相同，造成部份電子與電洞在 Alq<sub>3</sub> 層結合而放出綠光。雖可利用增加膜厚的方式以改善光色純度，但操作電壓會大幅上升，因此提出了電洞阻擋層的概念，在發光層和電子傳輸層之間加入一電洞阻擋層，即可有效的阻止電洞進入 Alq<sub>3</sub> 層再結合。比較電洞阻擋層 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline ( BCP )與 1,3,5-tri(phenyl-2-benzimidazolyl)-benzene ( TPBI )的電子傳輸能力，由於 TPBI 具有較佳的電子傳輸能力，使得以 ADN 摻雜 perylene 的元件結構，在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度下，元件亮度為 680 cd/m<sup>2</sup>，操作電壓 5.5 V，最大元件發光效率達 3.6 cd/A，CIE<sub>x,y</sub> 為 (0.15,0.14)。TPBI 自此被廣泛的使用在電洞阻擋層之中<sup>14</sup>，以提升元件的光色純度，但由於分子結構不穩定，以此作為元件均無法得到良好的穩定性。

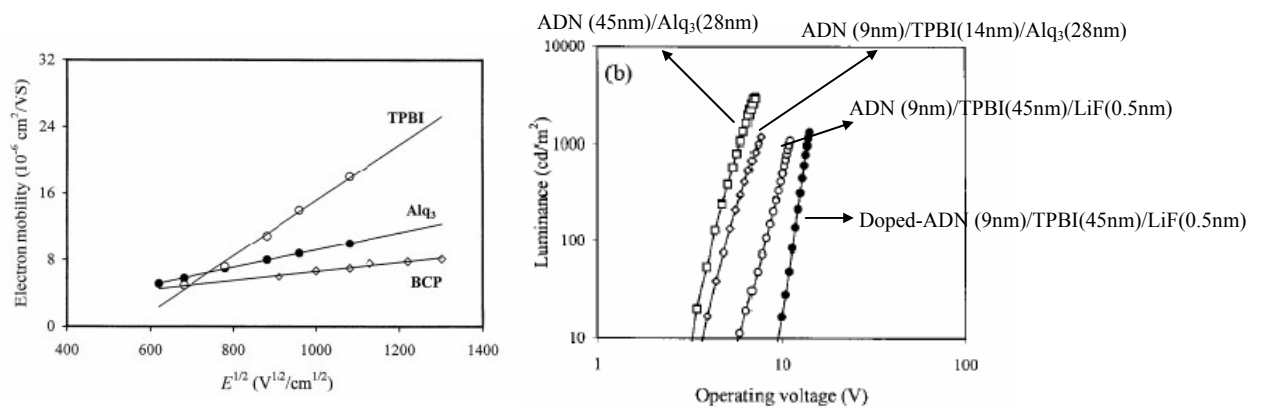


圖 8 外部電場對電子傳輸能力比較圖與元件亮度對電壓圖

(3) 2004 年柯達公司提出了最新第三代的 OLED 材料，以藍光系統的突破最為顯著。與其第二代的 OLED 相比，為了降低全彩化 OLED 的電力耗損率，利用提升藍光飽和度的方式，已成功的降低 2~3 倍之電力耗損率，同時也提升了 57% 的色彩濃度(chroma)，目前已實際利用在 1.5 吋主動式系統中。深藍光色的元件效率為  $1.94 \text{ cd}/\text{A}$ ， $\text{CIE}_{x,y}$  為(0.15,0.10)。

Table 1:  
Full-Color Active Matrix OLED Display Efficiency, Power Consumption

Active Matrix Device		Luminance ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) to make a white at 120 $\text{cd}/\text{m}^2$			Luminous Efficiency ( $\text{cd}/\text{A}$ )	Power per Channel (Watts)	Power Consumption ( $\text{W}/\text{ft}^2$ @ 120 $\text{cd}/\text{m}^2$ )
		R	G	B			
Gen 2 (Average Factory Data)	R	34.06			2.46	0.953	2.12
	G	48.27			4.43	0.671	
	B	37.66			3.88	0.698	
Gen 3 (Modeled through TFT Layers)	R	31.61			6.27	0.311	1.33
	G	71.74			9.04	0.489	
	B	16.66			1.94	0.53	

Notes:  
† PVdd - CV = 14 V, Device Active Area = 19.362  $\text{cm}^2$ , D65  
All tests: DC current

Fig. 1: CIE x,y chromaticity diagram

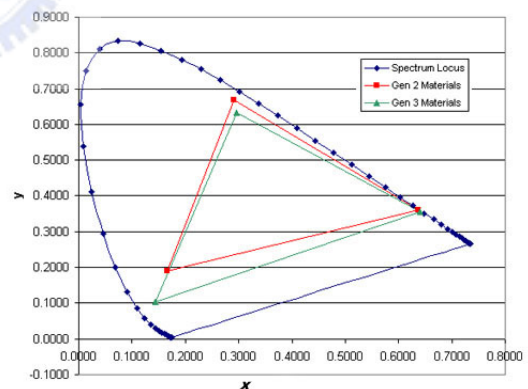


圖 9 柯達公司發展 OLED 之效率與光色比較圖

## 1-2-4 Anthracene 衍生物之相關應用

(1) 2004 年中國清華大學發表架構在 ADN 系列的衍生物，2,3,6,7-tetramethyl-9,10-(1-dinaphthyl)-anthracene ( $\alpha$ -TMADN) 以及 2,3,6,7-tetramethyl-9,10-(2-dinaphthyl)-anthracene ( $\beta$ -TMADN)<sup>15</sup>。作者利用  $\alpha$ -TMADN 及  $\beta$ -TMADN 相互混合以提升發光效率，元件結構為 ITO/NPB(50 nm)/ $\alpha$ -TMADN or  $\beta$ -TMADN (15 nm)/BPhen(15 nm)/Mg:Ag， $\alpha$ -TMADN 的元件效率可達 3 cd/A， $CIE_{x,y}$  為(0.15,0.21)； $\beta$ -TMADN 的元件效率達 4.5 cd/A， $CIE_{x,y}$  為(0.16,0.22)，而混合式發光層的元件效率達 5.2 cd/A， $CIE_{x,y}$  為(0.15,0.23)。元件效率的提升，起因於四個甲基的取代破壞了 ADN 分子的高度對稱性，降低分子堆疊的機率，而提升元件效率。而作者也發表了 TMADN 經過薄膜蒸鍍後的表面分析，經由 AFM 的檢測，證明甲基的取代的確改善了薄膜的穩定性<sup>16</sup>。

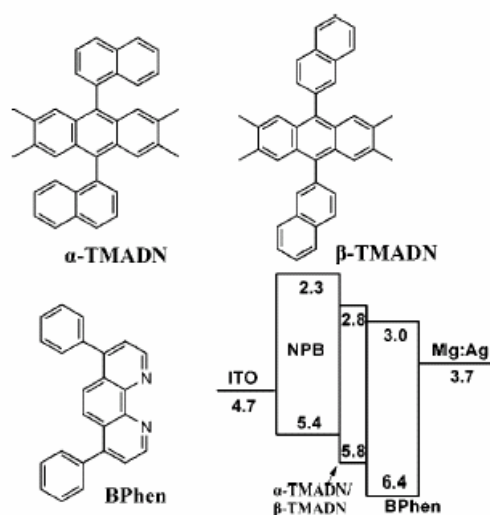


圖 10 TMADN 的分子結構與元件結構圖



(2) 2003 年本實驗室提出一系列有關 ADN 衍生物的熱穩定性質與探討<sup>17</sup>。由本實驗室自行研發的 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene MADN，相較於柯達公司所發表的 TBADN 有較佳的效率，而比 ADN 具有較好的薄膜穩定性。

表 1 ADN 衍生物之元件數據比較圖

	voltage (V)	luminance (Cd/m <sup>2</sup> )	Yield (Cd/A)	C.I.E.( x,y ) ( x , y )	Peak position ( nm)	FWHM (nm)	Power efficiency(W)
ADN	6.48	372.7	1.86	(0.18,0.20)	460	88	0.90
TBADN	6.35	353.8	1.77	(0.15,0.13)	456	72	0.88
MADN	6.18	368.0	1.84	(0.16,0.15)	460	72	0.94

(3) 2001 年 Yun-Hi Kim 等人則將 anthracene 9 和 10 號位置接上龐大的立體阻礙基 2'',7''-di-*t*-butyl-9',9''-spirobifluorene 製成 TBSA 以增進材料的成膜性及熱穩定性<sup>18</sup>，Spiro 系列的化合物是一般用於增加薄膜穩定性最常用的方法，由於兩個 fluorene 平面幾乎是呈現 90 度的正交，此分子構形能大幅度的降低分子相互堆疊所造成結晶的問題，同時也增加了元件的穩定性。TBSA 的玻璃轉移溫度(  $T_g$  )高達 207 °C，以 ITO/CuPc(20 nm)/NPB(50 nm)/TBSA(200 nm)/Alq<sub>3</sub>(100 nm) /LiF(1 nm)/Al 的元件結構，在元件亮度為 300 cd/m<sup>2</sup> 時 CIE<sub>x,y</sub> 為 (0.14 , 0.08)，這是非常接近 National Television Standards Comittee ( NTSC ) 標準值的飽和藍光。



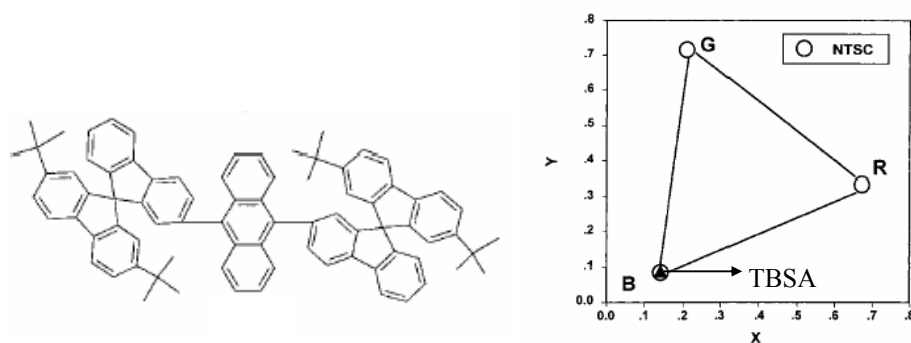


圖 11 TBSA 分子結構與  $CIE_{x,y}$  及 NTSC 的色度需求

(4) 2003 年美國加州大學發表具有 binaphthol 取代基的 anthracene 衍生物作為主發光體結構，分別為 BA1 及 BA2<sup>19</sup>。元件結構為 ITO(160 nm)/CuPc(10 nm)/NPD(60 nm)/BA1 or BA2(20 nm)/SAIq(10 nm)/LiF/Al，BA1 的元件效率為 0.7 cd/A， $CIE_{x,y}$  為(0.18,0.21)，BA2 的元件效率為 1.5 cd/A， $CIE_{x,y}$  為(0.22,0.33)，作者指出 BA1 及 BA2 在元件表現的差異係起因於共軛鏈長短的不同，BA2 的共軛鏈較短，所以分子間的引力加大，能增加載子傳輸效率，使得再結合區域落在 SAIq 上，造成元件圖譜偏綠，而將 BA2 摻雜入 CBP 之中及能改善光色同時提升效率。

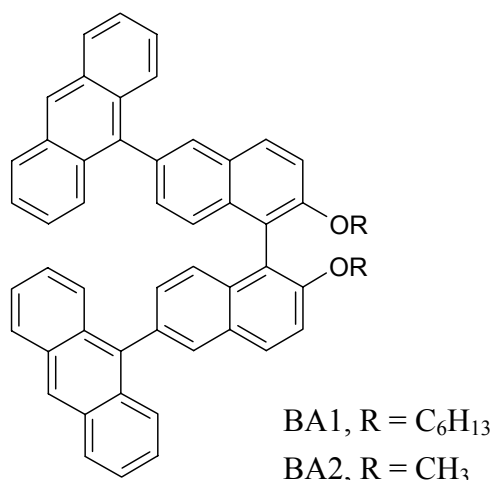


圖 12 BA1 及 BA2 之分子結構式

## 1-2-5 Anthracene 衍生物及 Distyrylarylene 衍生物之相互應用

(1) 2004 年台灣 RiTdisplay 公司發表混合式的藍光主發光體結構<sup>20</sup>，以 NPB (25 %) 及 ADN (75%) 相互混合作為主發光體，並以 DPVABi 為摻雜物，元件效率 1.8 cd/A， $CIE_{x,y}$  為(0.17,0.22)，元件壽命在 10000 cd/m<sup>2</sup> 的高起始亮度下可達 120 小時，而混合式的雙主發光體元件結構可以有效的平衡載子再結合的區域，減少多餘的載子累積，進而增加元件的穩定性。

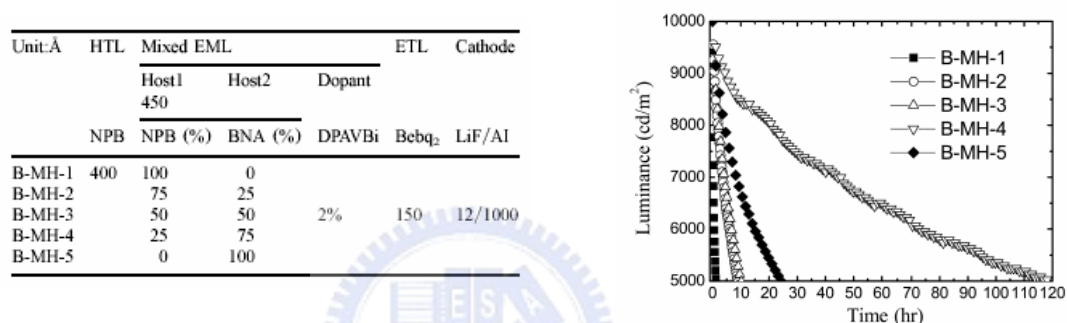


圖 13 元件實驗條件與相對應元件壽命圖

(2) 2001 年 Xue-Yin Jiang 等人以 JBEM 當主發光材料摻雜 perylene 製備藍光元件<sup>21</sup>。未摻雜 perylene 的元件  $CIE_{x,y}$  為( 0.15 , 0.17 )，摻雜 perylene 後  $CIE_{x,y}$  為( 0.14 , 0.21 )，在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度下亮度達 408 cd/m<sup>2</sup>，元件壽命在 100 cd/m<sup>2</sup> 起始亮度下，摻雜元件半衰期為 1035 小時，在相同元件結構及條件下，使用 JBEM 的元件穩定度比 DPVBi 較佳。

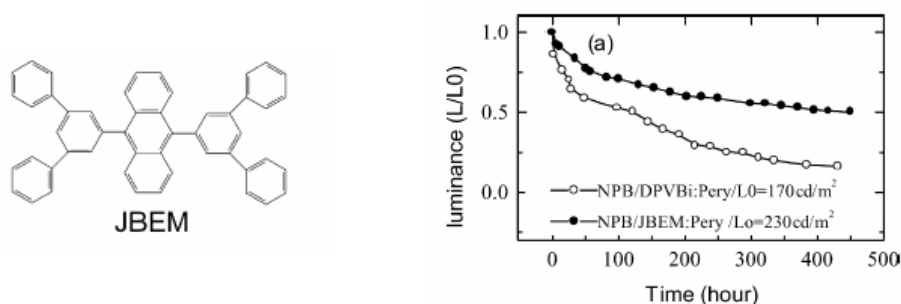


圖 14 JBEM 分子結構與相對應元件壽命圖

## 第二章 研究動機

OLED 的全彩化技術主要分為三種。第一是將紅、藍、綠三個畫素並置於基板上。第二種是把深藍光的 OLED 發光利用螢光染料吸光後再轉放出紅、藍、綠的三原光色。第三是利用白光的 OLED 發光，再利用彩色濾光片濾出三原光色。以上三種製作全彩化的技術中，藍光的 OLED 占有其關鍵的重要性，而目前對於藍光 OLED 的研究已從高效率之取向，轉為追求穩定性以及更具飽和度的光色。

研究深藍光色的 OLED 元件以及材料，最主要的目的在於降低全彩畫技術中的能量耗損率( Power consumption )，三星電子在 IDW'02 年的研討會上首度提出色度座標對能量耗損率的關係，根據圖 15 所示，在固定綠光以及紅光的發光效能下，隨著藍光 OLED 之  $CIE_y$  值的下降，而能量耗損率也伴隨著降低。

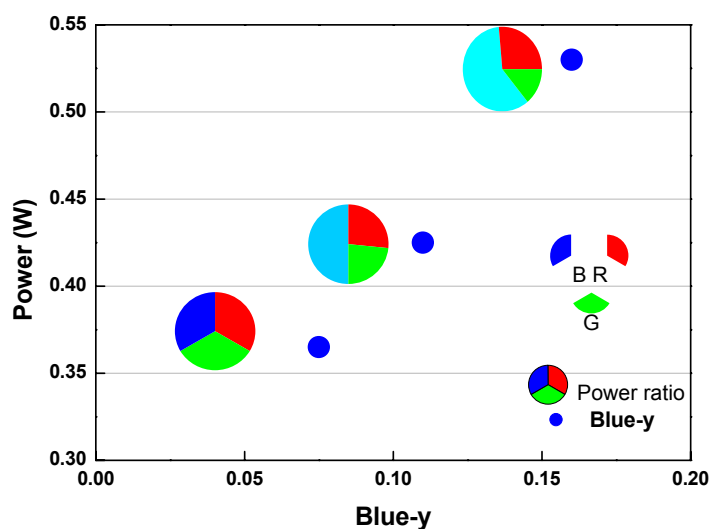


圖 15 藍光飽和度對能量耗損率圖

相同的現象亦發現在製作白光元件中，根據美國 Universal Display corporation (UDC)在 SID'04 年所提出的白光磷光 OLED 元件<sup>22</sup>，其藍光元件的色度座標能直接影響白光的能量耗損率。藍光飽和度與能量耗損率的關係圖如圖 16 所示，固定紅光及綠光的顏色及發光效能為  $CIE_{x,y}(0.61,0.38)$ ，17.5 cd/A； $CIE_{x,y}(0.30,0.63)$ ，23 cd/A，而藍光則是固定外部量子效率(EQE)，計算達到理想的白光色度座標  $CIE_{x,y}(0.33,0.33)$ 時，藍光飽和度相對於能量耗損率的影響。結果隨著藍光 OLED 的飽和度提升，而能量耗損率隨之下降。

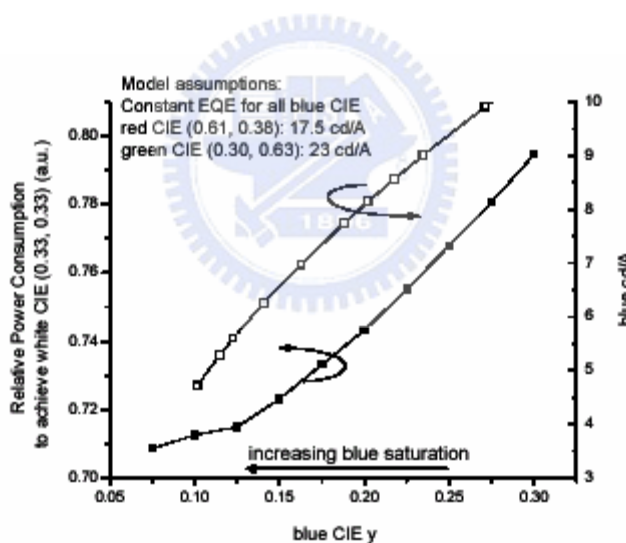


圖 16 藍光飽和度對白光元件的能量耗損率圖

藍光飽和度的取決因素，在於藍光主發光體材料的發光區域，傳統上，最具代表性的藍光發光體結構是架構在多環芳香族化合物上。但是具有高螢光效率( $\eta_f = 0.90$ )，而且發光位置在深藍光區域(420 nm)的 1,3,6,8-tetra(phenyl)pyrene (TPP)<sup>23</sup>卻鮮少有研究的相關報導，主因在於此化

合物具有高對稱性，在鍍成薄膜時會在較紅位移波長的位置，產生活化複體( excimer )的放射峰，這會使得發光效率大幅度的降低，限制了 TPP 在藍光 OLED 元件應用的價值。

富士電機在 SID2003<sup>24</sup> 成功的提出，以 TPP 作為主體結構和其衍生物，摻雜入 4,4'-bis(9-carbazoyl)-biphenyl ( CBP )的方式，可以成功的產生良好飽和度光色，其 CIE<sub>x,y</sub> 達到(0.17,0.09)，然而 TPP 所具有的能階優勢(3 eV)在此發表中卻沒有表現出來。

因此，我們的研究動機乃是利用分子設計的方式，藉由不同的取代基，導入具有立體阻礙的結構，期盼有效的解決活化複體的問題。 TPP 及經由電腦模擬最佳化所產生之 1,3,6,8-tetra(*ortho*-tolyl)pyrene ( TOTP )、1,3,6,8-tetra(*meta*-tolyl)pyrene ( TMTP )、1,3,6,8-tetra(2-naphthyl)pyrene (TNPP)、1,3,6,8-tetra(4-*t*-butylphenyl)pyrene (TTBPP)的分子結構如下圖 17 所示。我們將 pyrene 的 1,3,6,8 號位置分別置換不同的取代基，合成一系列 1,3,6,8-tetra(aryl)pyrene(以下簡稱 TAP)相關化合物，希望在增加分子量及分子間立體阻礙後，仍能保有 TPP 的高螢光效率，同時改善薄膜的穩定性，以得到更為適合的有機電激發光藍光主發光材料。

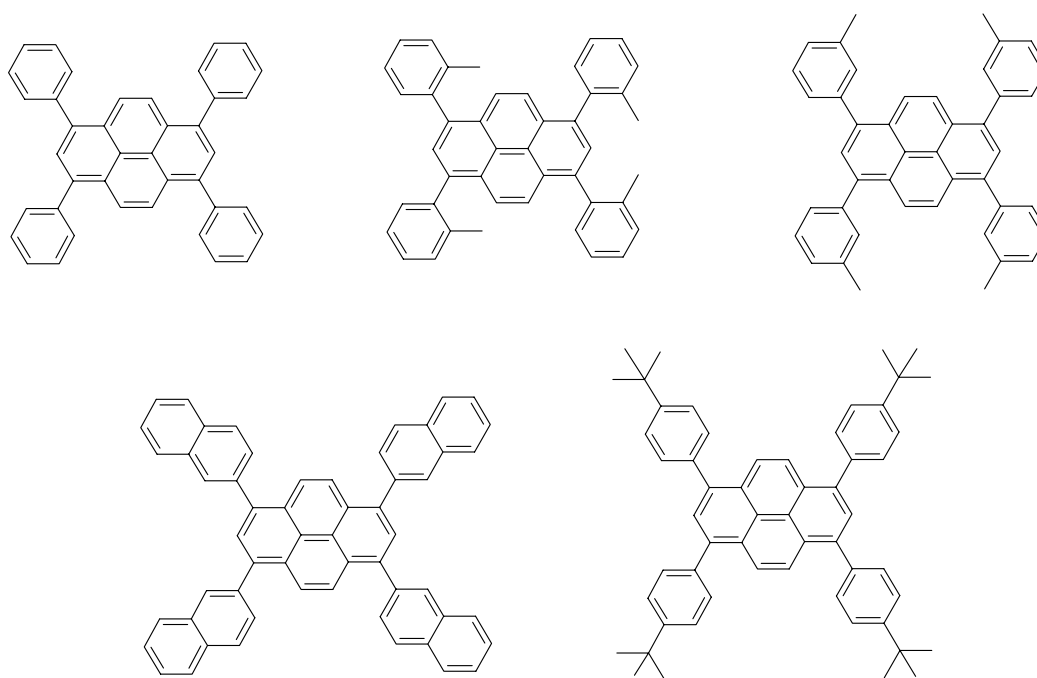


圖 17 TAP 系列衍生物之分子結構圖



### 第三章 結果與討論

#### 3-1 有機合成部份

##### 3-1-1 新藍光主發光體材料的合成路徑

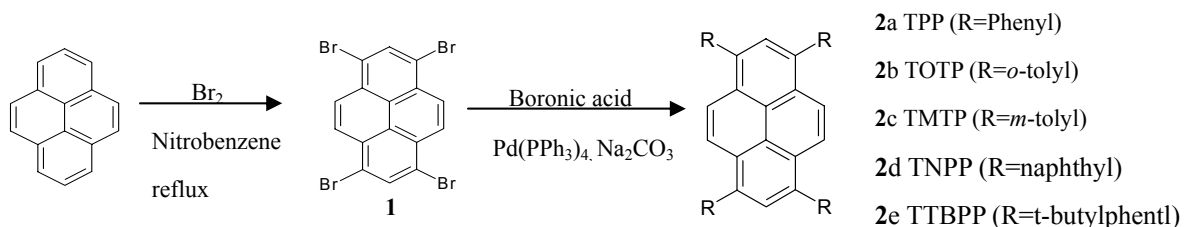


圖 18 新藍光主發光體材料的合成路徑

新藍光主發光體材料 TAP 系列化合物的合成皆是利用傳統的 SUZUKI coupling 反應<sup>25</sup>而得到，以 1,3,6,8,-tetrabromopyrene 為起始物<sup>26</sup>，選用適當的 boronic acid，以甲苯為溶劑、在 2N 碳酸鈉的鹼性條件下，使用 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 催化，加熱迴流後便可以得到此一系  
列主發光體材料，特別感謝前博士後研究員 班如曼 提供 TTBPP 的合成。

##### 3-1-2 具有龐大立體阻礙之 TOTP 的合成改進

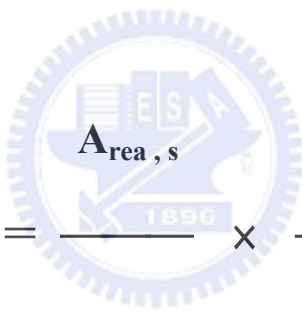
傳統的 SUZUKI coupling 反應，所使用的溶劑是甲苯，而 1,3,6,8,-tetrabromopyrene 在甲苯溶劑中的溶解度並不好，造成反應在非勻態的環境下進行。由於 TPP、TMTP、TNPP 及 TTBPP 的取代基均不是 *ortho* 位置，因此沒有明顯的立體阻礙，所以在非勻態的反應中，仍能順利的得到產物，但在 TOTP 的合成中，必須同時導入四個 *ortho* 位置的甲基，如此具有立體阻礙的催化反應，其溶解度的好壞乃是決定反應性的重要因素。我們無法利用甲苯作為溶劑得到 TOTP，因此分別利用 THF 以及 THF



和甲苯混合的溶劑進行嘗試，結果利用 THF 作為溶劑時，雖可以得到產物，但其產率較低，而使用 THF 和甲苯以 50 % : 50 % 混合比例的溶劑系統，可以順利得到產物，同時初產率可以達到 76 %。

### 3-2 溶液螢光及相關量子效率的測量

為了初步瞭解新有機發光材料的發光性質，可以利用螢光儀初步量測材料溶液螢光，如此可得到材料之最大螢光放射波長及放射波半高寬等資訊。另外，若指定一已知材料為標準品，經由下列公式<sup>27</sup>可算出新有機發光材料和標準品間的量子效率，經過比較後便可預測新有機發光材料的好壞。



$$\frac{\Phi_s}{\Phi_{st}} = \frac{A_{rea,s}}{A_{rea,st}} \times \frac{OD_{,st}}{OD_{,s}} \times \frac{Q_{st}}{Q_s}$$

$\Phi_s$ ：待測品的螢光量子效率

$\Phi_{st}$ ：標準品的螢光量子效率

$A_{rea,s}$ ：待測品在螢光光譜下所圍成的面積

$A_{rea,st}$ ：標準品在螢光光譜下所圍成的面積

$OD_{,s}$ ：待測品在 UV-Vis 下  $\lambda_{max}$  的吸收度

$OD_{,st}$ ：標準品在 UV-Vis 下  $\lambda_{max}$  的吸收度

$Q_{st}$ ：螢光激發光源對待測品所提供光的量子



$Q_s$ ：螢光激發光源對標準品所提供光的量子

在相同光源下，公式中  $Q_{st} / Q_s$  可視為 1，因此只需要考慮螢光光譜儀所測得的曲線面積與 UV-Vis 所測得的吸收度 (約 0.05)，將此數據代入上述公式，即可得到相對量子效率。

### 3-2-1 TAP 的溶液螢光及相關量子效率

TAP 系列化合物之 UV-vis 吸收、溶液螢光波長位置、半高寬以及相對量子效率如表 2 所示，圖 19 為溶液螢光光譜的比較圖。以甲苯作為溶劑進行測量，TMTP 和 TOTP 相較於 TPP 具有較高的相對螢光量子效率，分別是 1.1 及 1.2 倍。而值得注意的是，TOTP 的溶液螢光發光位置在 400 nm，比起 TPP 之發光位置，有 22 nm 的藍位移增益。TTBPP 及 TNPP 均產生些許的紅位移，相對螢光量子效率也降低，分別為 0.99 及 0.96 倍。

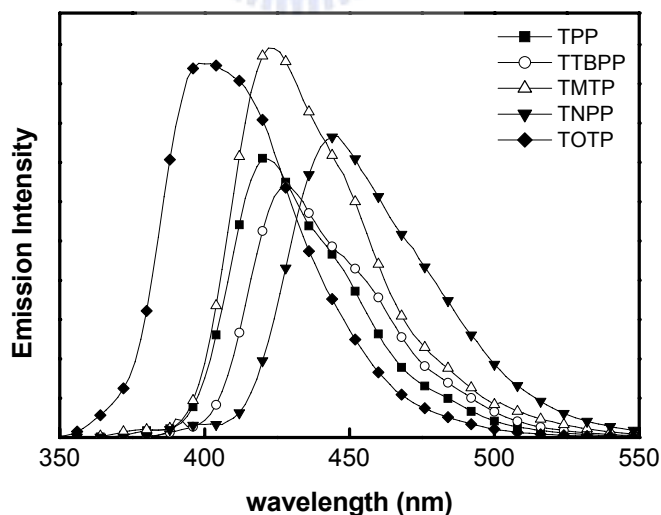


圖 19 TAP 系列化合物之溶液螢光光譜圖

表 2 TAP 系列化合物溶液螢光及 UV-vis 吸收性質

Compound	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	FWHM	Relative $\eta_f$	UV-vis (abs)
TPP	422	53	1	375
TMTp	424	53	1.1	375
TOTp	400	53	1.2	375
TTBPP	430	55	0.99	375
TNPP	446	56	0.96	375

### 3-3 氧化還原電位的測量

材料的 HOMO (highest occupied molecular orbital) 和 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 位置可以決定其電子與電洞再結合的區域及能量轉移的效果。HOMO 和 LUMO 的值，可以利用循環伏特安培法 (cyclic voltammetry, 簡稱 CV) 所測得的氧化還原電位，再經由公式換算，得到待測物 HOMO 與 LUMO 值。

CV 的原理是使用一直流電流，來觀察電位隨電流上升或下降的變化，當外加電位達到待測物的反應電位時，氧化或還原反應隨即發生，此時電流將隨著電位的變化而變化，電流的大小是由物質到電極表面的擴散速率所控制，所以當擴散速率遠小於外加電位的變化速率時，表示電極表面的反應已趨近完全，此時電流即衰退下來；利用此原理，我們就可以得到待測物的氧化還原電位。從 CV 的圖譜中，我們可以得到陰極峰電位 ( $E_{pc}$ )、陽極峰電位 ( $E_{pa}$ )、陰極峰電流 ( $I_{pc}$ )、陽極峰電流 ( $I_{pa}$ )，再配合 UV-vis 的吸收光譜圖，利用下列公式，即可求得 HUMO 與 LOMO 的值。

$$\text{HOMO} = E_{\text{ox}} \text{ ( or } E_{\text{ox, onset}} \text{ )} + 4.8$$

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} - E_g$$

其中氧化電位 ( $E_{\text{ox}}$ ) 或氧化起始電位 ( $E_{\text{ox, onset}}$ ) 以伏特為單位，式子中的 4.8 為一常數， $E_g$  為 UV-vis 光譜開始吸收位置的能隙值。

先求出標準品 ferrocene 的氧化電位 ( $E_p$ )，得 0.53 eV，再求得待測物的氧化電位，兩者相減即為上式中的  $E_{\text{ox}}$ ，加上常數 4.8 即可得到待測物 HOMO；另外，由 UV-vis 光譜中，取吸收波長邊緣，即吸收波峰的右側與水平線的交點，其在橫軸上所代表的值，經由公式  $E = h\nu = hc / \lambda$ ，可以求出待測物的能障  $E_g$  (energy gap)，再將 HOMO 減去  $E_g$  即可得到待測物 LUMO。表 3 即為各材料的 HOMO、LUMO 整理，而應用在電動傳輸層(HTL)的 NPB、電子傳輸層(ETL)的  $\text{Alq}_3$  也一併列入表中：

表 3 元件中各層材料之 HOMO / LUMO 與能階圖

	NPB	$\text{Alq}_3$	TBADN	TPP	TMTP	TTBPP	TNPP	TOTP
HOMO (eV)	5.3	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
LUMO (eV)	2.3	2.8	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.4
$E_g$ (eV)	3.0	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0	2.9	3.2

### 3-4 TPP 分子所產生的活化複體

圖 20 為 TPP 之 X-ray 單晶繞射分析圖，單一分子的 TPP 其四個苯環取代基相對於 pyrene 平面的扭轉角度為  $50^\circ$ ，TPP 藉由分子間引力相互堆疊而呈現高度對稱的分子構形；分子相互堆疊的情形係以兩 TPP 分子平行之排列，其分子間間距為  $5.36 \text{ \AA}$ 。利用分子相互堆疊的情形，可以模擬 TPP 分子在固態薄膜時，應會產生良好的堆疊而易於形成結晶，也由於分子間的 P 軌域重疊性良好，有可能在激態時造成活化複體的問題。

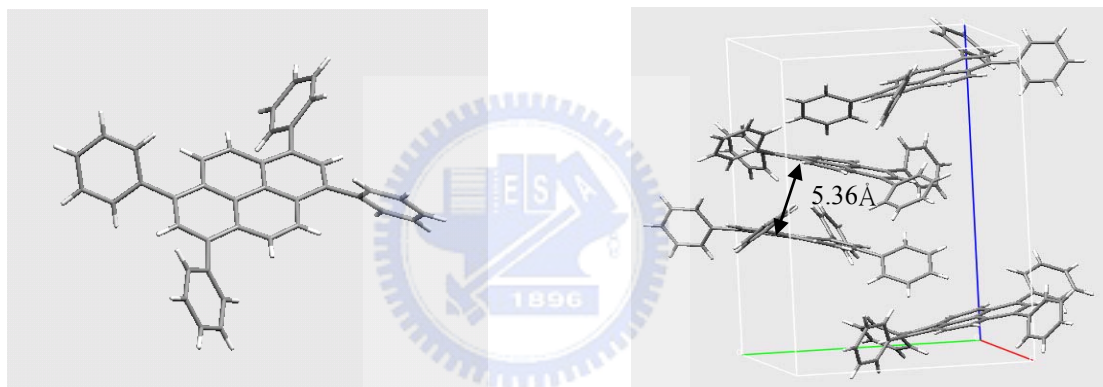


圖 20 TPP 之 X-ray 單晶繞射分析圖

TPP 之固態以及溶液螢光光譜如圖 21 所示，在固態的螢光光譜中，其  $500 \text{ nm}$  位置所產生的放射峰，即分子在激態時藉由 P 軌域重疊所產生的活化複體。一般而言，活化複體的共軛系統經由  $\pi$  電子相互的傳遞而加長，因此具有較低的能階，可將主體的發光效率經過能量轉移而消光。為了證明此現象，運用 TPP 作為發光層其 EL 圖譜和固態薄膜相似，EL 圖譜放光位置在  $472 \text{ nm}$  其效率僅達  $0.88 \text{ cd/A}$ 。活化複體的問題，嚴重的影響了 TPP 在藍光主發光體的應用性。

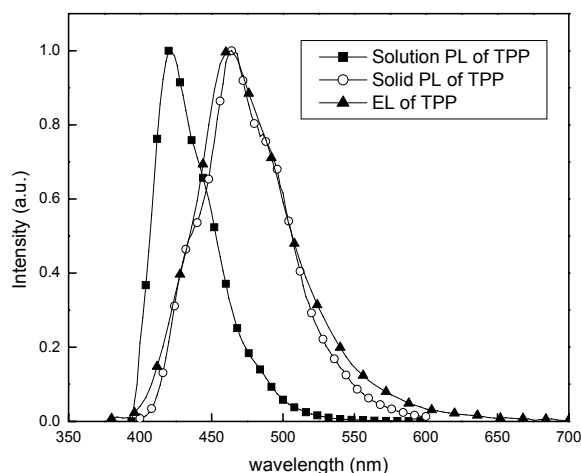


圖 21 TPP 之溶液及固態螢光光譜與元件圖譜

### 3-5 TAP 系列化合物的電腦模擬分析

#### 3-5-1 最佳化的分子構形

為了增加 TPP 的發光效率，而不破壞其主發光體結構的情況下，利用分子設計的方式合成一系列 TAP 化合物以解決活化複體的生成，經過溶液螢光光譜的檢測，我們選用具有較高螢光量子效率的 TMTP、TOTP 及對照組 TPP 做進一步的分子構形探討及元件應用，而電腦模擬之相關計算係由本實驗室博士生 朱達雅 協助完成，所使用的電腦軟體為 Gaussian 3 Computer Simulation。加入具有立體阻礙的 *meta*-tolyl 及 *ortho*-tolyl 取代基在 pyrene 之 1,3,6,8 位置，其最佳化的分子構形如圖 22 所示。在 TMTP 的分子結構中，四個甲基位置在相同的平面上，使得在製程薄膜時，兩分子仍有機會以另一不具有甲基的平面相互靠近，而形成活化複體。在 TOTP 的結構中，因導入的甲基位置在 *ortho* 位，增加了甲基與 pyrene 的扭轉角度，而排列的方式為兩甲基位置朝上，兩甲基位置朝下，如此的分子結構應可有效的抑制活化複體在固態薄膜產生。

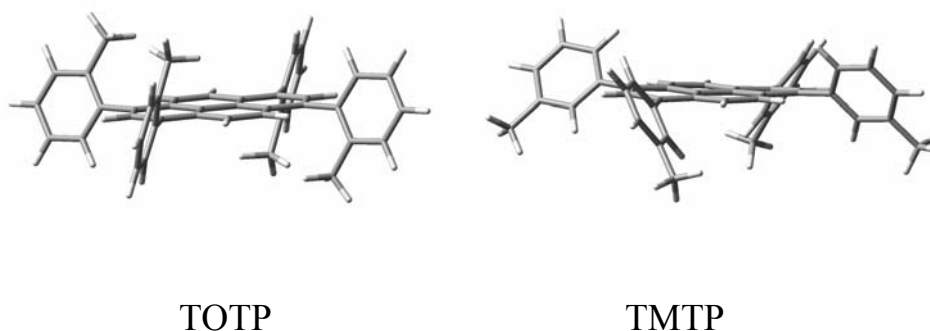


圖 22 最佳化的 TOTP 及 TMTP 分子結構圖

### 3-5-2 TAP 系列化合物的電子雲分布

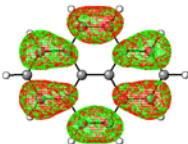
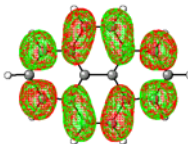
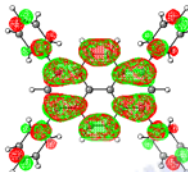
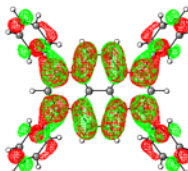
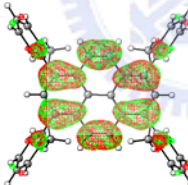
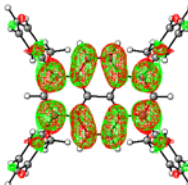
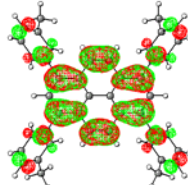
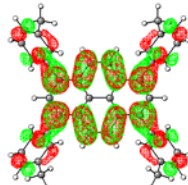
電腦模擬 pyrene、TPP、TOTP 和 TMTP 的電子雲分布情形及 HOMO/LUMO 位置分布如表 4 所示。以 pyrene 作為對照例，其電子雲分布最為密集，其模擬出的能階也最大(3.846 eV)，但其分子呈現完整的平面，即使在溶液系統中，也會產生消光機制，而無法表現出其應有的深藍光色。在 TPP 分子中，由於四個苯環和 pyrene 平面的扭轉角度只有  $50^\circ$ ，使得 pyrene 上的電子雲仍可藉由 P 軌域傳遞電子至苯環上，造成以發光主體 pyrene 的電子雲密度降低，而其對應之能階也相對的變小(3.331 eV)。

TMTP 的四個甲基取代位置在 *meta* 位，無法有效的增加甲苯取代基和 pyrene 的扭轉角度，使得主體 pyrene 上的電子雲分布情形和 TPP 相似，而其相對應的模擬能階為 3.331 eV。TOTP 的四個甲基取代位置在 *ortho* 位，造成明顯的立體阻礙效應，使得甲苯取代基和 pyrene 的扭轉角度加大，可以有效的侷限 pyrene 上的電子雲，阻斷分子的共軛系統，使得甲苯基的電子雲密度下降，造成 TOTP 具有較大能階及較飽和的溶液螢光，其相對應



的能階為 3.562 eV。

表 4 電腦運算 pyrene 及 TPP 系列衍生物之 HOMO/LUMO 及能階圖

	HOMO	LUMO
pyrene HOMO = -5.326 eV LUMO = -1.480 eV Eg = 3.846 eV		
TPP HOMO = -5.019 eV LUMO = -1.688 eV Eg = 3.331 eV		
TOTP HOMO = -5.187 eV LUMO = -1.625 eV Eg = 3.562 eV		
TMTP HOMO = -4.949 eV LUMO = -1.608 eV Eg = 3.331 eV		

### 3-6 TOTP 及 TMTP 的 X-ray 單晶繞射分析

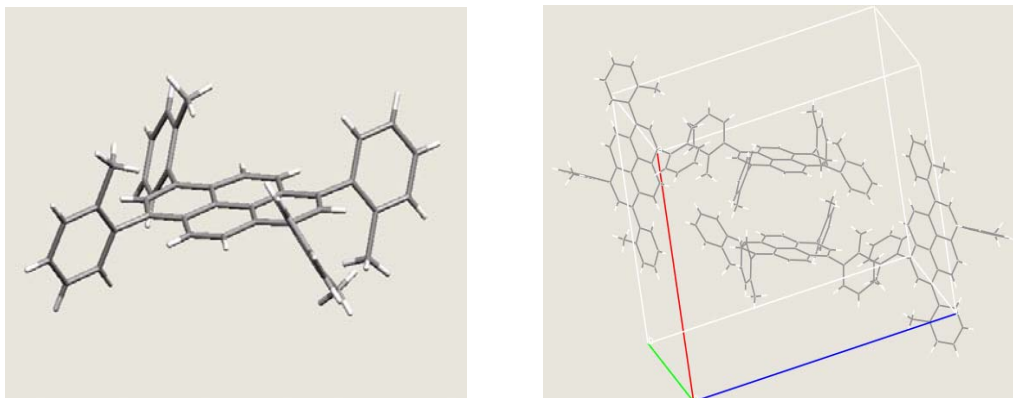


圖 23 TOTP 的 X-ray 單晶繞射分析圖

TOTP 的 X-ray 單晶繞射分析圖如圖 23 所示。其四個甲基在空間位置的分布情形與模擬分析的結果相同。1,3 號位置的甲基取代位於同一平面，而 6,8 號位置的甲基取代位於另一平面，扭轉角度之於 pyrene 平面經 X-ray 鑑定後為  $75^\circ$ 。由於加入了立體阻礙的甲基取代，造成在同一單位下的四個 TOTP 分子，兩兩在不同的平行面上，形呈交錯的排列方式。經過 X-ray 鑑定後 TMTP 的扭轉角度之於 pyrene 平面與 TPP 同為  $50^\circ$  (如圖 24 所示)，代表 meta 位置取代基的效應無法增加扭轉角度，因此 TMTP 在溶液螢光波長位置與氧化還原能階均和 TPP 相同。

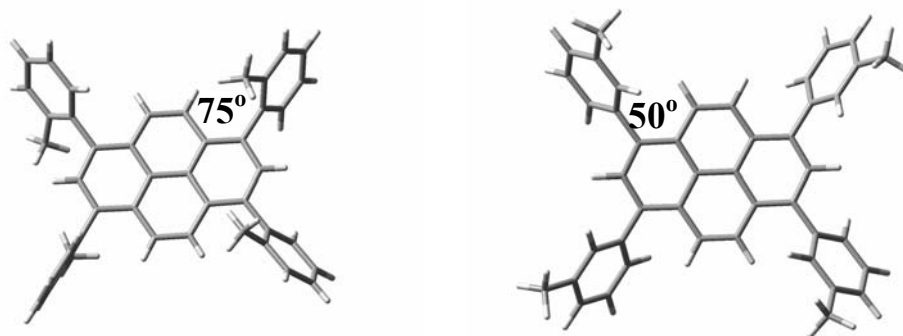


圖 24 X-ray 分析 TOTP 與 TMTP 之扭轉角度比較圖



TOTP 和 TPP 在立體空間的分布情形於表 5。TOTP 和 TPP 的單位體積下均含有四個分子，TOTP 具有較大的單位體積，表示 TOTP 由於立體阻礙的效應，使得分子間不易靠近，所以 TOTP 在固態薄膜中，應能呈現良好的非晶形材料( amorphous )。

表 5 TPP 及 TOTP 之晶格比較表

	TOTP	TPP
Crystal system	Monoclinic	orthorhombic
Volume	3355.2 Å <sup>3</sup>	2727.1Å <sup>3</sup>
Z	4	4
Density (calculated)	1.114 Mg/m <sup>3</sup>	1.237 Mg/m <sup>3</sup>

總結 TOTP 之 *ortho* 位置的甲基取代效應可以歸納為以下兩點:

- (1)  $\pi$  電子雲能有效的侷限在 pyrene 平面上，使得 TOTP 相較於 TPP 及 TMTP 有較大的能階和藍位移的增益。
- (2) 在相同的單位分子數下，占有較大的空間，且為交錯的排列，可以使薄膜呈現良好的非晶形形式。

### 3-7 熱性質測量

為了更進一步的探討此系列材料的熱性質，以證明先前的 X-ray 分析結果，我們以 DSC 量測 TPP、TMTP 及 TOTP 的玻璃轉化溫度(Tg)。各取 5~10 毫克的樣品分別以 10 °C/min 的速率做第一次升溫消除材料的熱歷史 ( thermal history )，再以 20 °C/min 的速率冷卻並記錄其數據如圖 25，待樣

品冷卻至室溫後，再次以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率做第二次升溫並記錄其數據如圖 26。

由圖 25 可知，在相同的降溫處理環境下，僅有 TPP 在  $231\text{ }^{\circ}\text{C}$  有相當明顯放熱結晶峰，代表在此降溫條件下， $231\text{ }^{\circ}\text{C}$  時 TPP 分子會結晶，其他材料則沒有明顯的結晶訊號被發現。

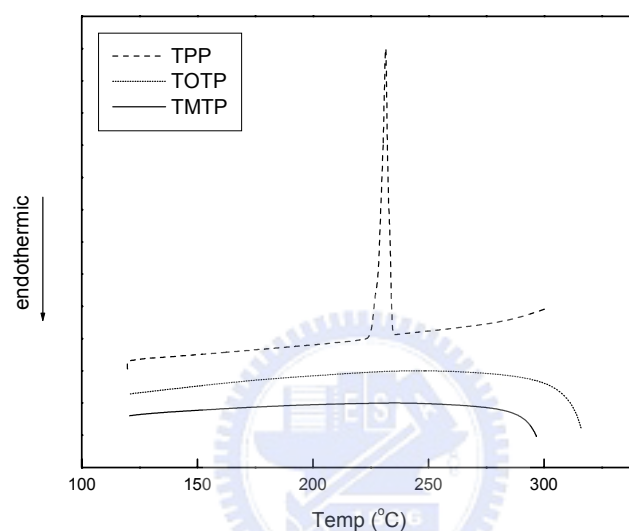


圖 25 TAP 系列材料以  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降溫速率測得的 DSC 圖

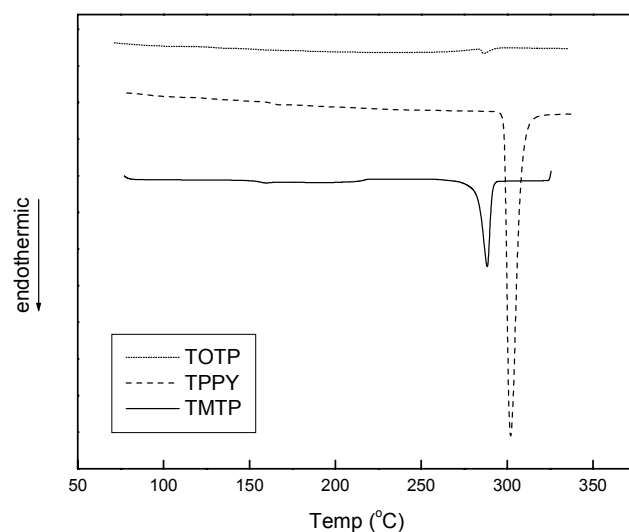


圖 26 TAP 系列材料以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率做第二次升溫的 DSC 圖

熱歷史( thermal history )歸零後再升溫的圖 26，僅有 TOTP 沒有任何的吸熱或放熱峰，代表在此升降溫的熱處理後，此材料為非晶形( amorphous )的材料。至於 TPP 則由於之前降溫時所產生的結晶，所以在 302 °C 時發現一個吸熱的訊號以破壞之前產生的結晶。此外，TMTP 則在 280°C 發現一個吸熱的訊號峰。

綜合以上的 DSC 數據，在我們所設定的熱處理條件下，TPP 為一個相當容易結晶的材料，TOTP 則是會在此熱處理條件下相當不容易結晶的非晶形材料。

### 3-8 固態薄膜表面熱穩定性的測量

OLED 元件是將有機材料蒸鍍於載片上，在驅動 OLED 元件時，再結合的電子電洞會放出光，但未如預期再結合的電子電洞在元件中就產生了焦耳熱<sup>28</sup> (Joule heat)，焦耳熱也被視為是元件衰退的重要因素之一。

有機材料是否有良好的薄膜熱穩定性以抵抗焦耳熱對材料所造成的表面或介面變化便成為了元件是否穩定的指標之一。一般而言，容易產生結晶形式的分子，其焦耳熱的問題較為嚴重。根據此指標，我們將 TPP、TMTP、TOTP 蒸鍍成 400 Å 的薄膜，將有機薄膜加熱至焦耳熱所可能產生的最高溫度 95°C 後<sup>29</sup>，再降回室溫，並利用原子力顯微鏡 (atomic force microscopy AFM) 觀察一系列主發光材料的薄膜表面變化情形。

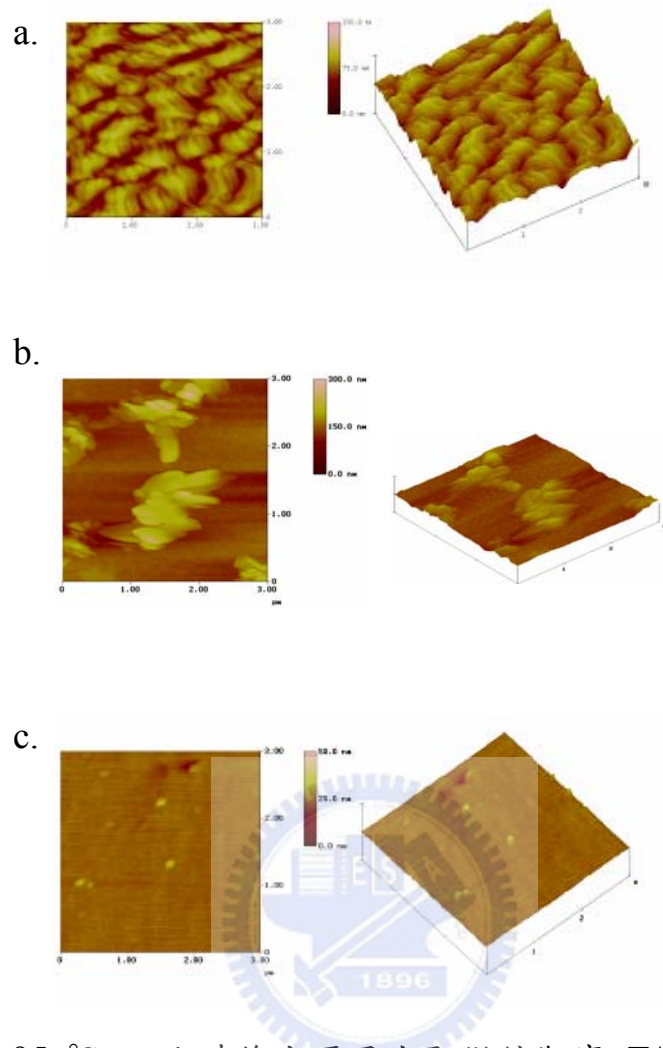


圖 27 加熱 95 °C 一小時後由原子力顯微鏡觀察 TAP 系列新主發光材料的表面情形 (a.) TPP (b.) TMTP (c.) TOTP

根據圖 26，以原子力學顯微鏡所做的觀測，可以很清楚的發現，在這一系列的材料中，薄膜表面經過熱處理後，其產生結晶的程度以 TPP 最為嚴重，TMTP 次之，而 TOTP 則在此條件下沒有發現結晶的形式。這顯示出甲基取代的位置，顯著的影響了 TAP 系列的熱穩定性質。TMTP 的 *meta* 位置取代，其結晶情形雖比 TPP 較為改善，但仍能發現結晶的顆粒。而 TOTP 所呈現出的非晶形形式，也佐證了先前運用 X-ray 分析的結果。經過導入立

體阻礙的甲基取代後，TPP 易結晶、薄膜熱穩定性不佳的問題，已被有效的改善，可以抵抗焦耳熱而適用於 OLED 元件的主發光材料。

### 3-9 TOTP 及 TMTP 的固態螢光光譜

在製作有機 EL 元件之前，固態螢光光譜的量測能輔助光色純度的檢定。以 TOTP 和 TMTP 分別以 40nm 厚度進行薄膜蒸鍍，而圖譜如下圖 28 所示。我們發現 TOTP 因為其立體阻礙的優勢，可以使得活化複體之產生大幅度的降低，在固態螢光薄膜的圖譜上表現出明顯的單一放射峰，位置在 430 nm。而相較於 TMTP 其固態薄膜仍會產生明顯的紅位移現象，表示活化複體仍然在此分子產生。

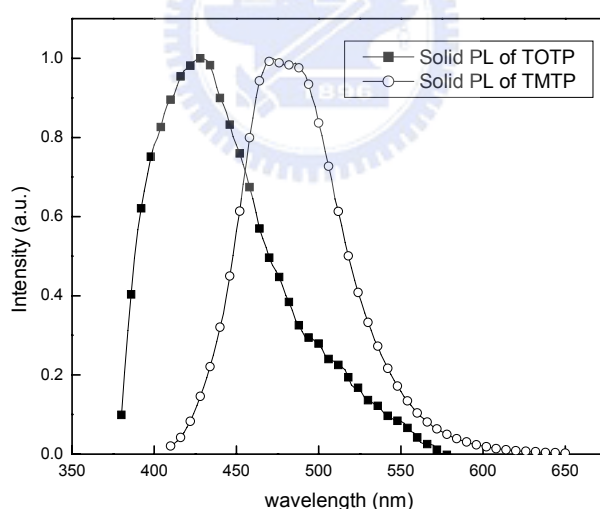


圖 28 TOTP 及 TMTP 的固態螢光光譜圖

### 3-10 元件製作與量測

前述材料的各種性質顯示，TPP 以及 TMTP 的熱性質仍然不佳，TOTP 具有 3.2 eV 的寬廣能階，在液態螢光及熱穩定性質上都有很好的表現。因

此，我們將 TOTP 作為主發光體置作元件，並以 TPP 作為對照組，以探討 *ortho* 位置取代實際對於元件性質所造成的影響。以下圖表數據若無特別註明則表示是在  $20 \text{ mA/cm}^2$  之電流密度下所得的數據。

### 3-10-1 TPP 以及 TOTP 的元件測試製作

圖 28 為元件結構，以 TPP 和 TOTP 作為發光層，分別製作標準元件，其目的在於確立 TOTP 在元件的表現中，已解決了活化複體的問題。Alq<sub>3</sub> 雖在此作為電子傳輸層，但在一般的藍光元件中，Alq<sub>3</sub> 仍能放出少量在 524 nm 的殘光，這會和 TAP 系列之活化複體放光位置(500 nm)產生混淆，因此加入電洞阻擋層 BCP(如圖 29 所示)，以確保藍光元件的放光，完全來自主發光層 TPP 以及 TOTP。所得元件數據如表 6，圖 30 則為元件圖譜。

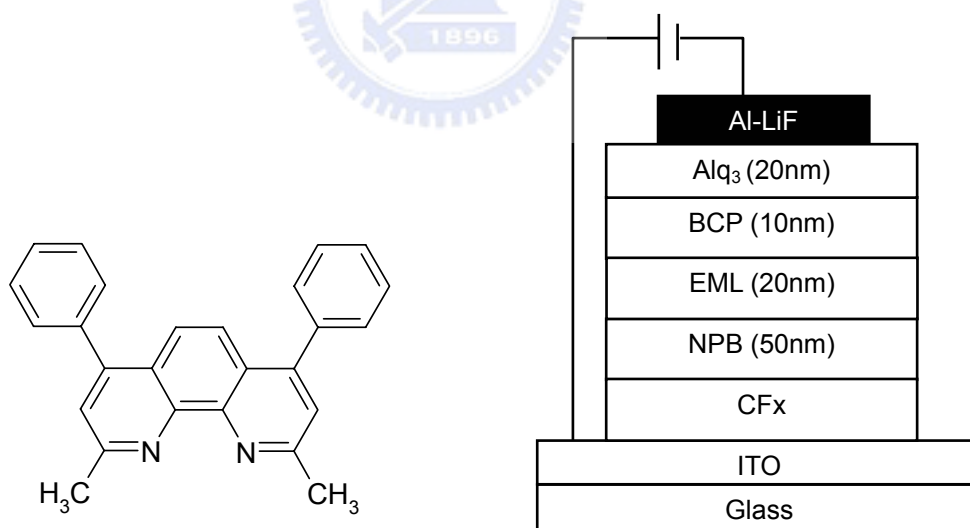


圖 29 BCP 分子結構圖與 TAP 系列主發光體元件結構圖

表 6 TPP 及 TOTP 之元件數據

	voltage (V)	Yield (Cd/A)	C.I.E.( x,y ) ( x , y )	Peak position ( nm)	FWHM (nm)	EQE
TPP	7.1	0.88	(0.15,0.28)	478	95	0.90
TOTP	6.8	1.12	(0.15,0.09)	440	72	1.02

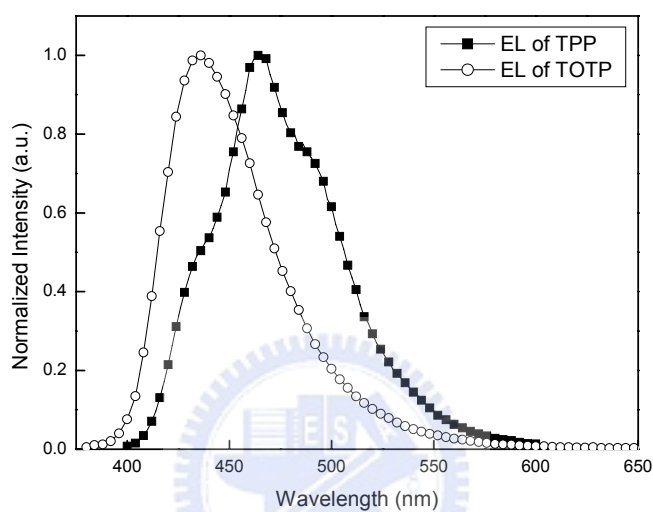


圖 30 TPP 及 TOTP 之元件圖譜

根據圖 30 所顯示，TOTP 沒有發現額外的放射峰，相較於 TPP 在 500 nm 所呈現活化複體的放射峰，TOTP 已能解決活化複體在此一系列化合物所產生的問題。而在此元件結構中 TOTP 所表現的  $CIE_{x,y}$  座標位置(0.15,0.09)，是相當接近 NTSC 所要求的深藍光區域(0.15,0.08)。

### 3-10-2 TOTP 的標準元件製作與穩定性測試

在確立了 TOTP 以解決活化複體的問題後，我們將元件結構移除 BCP，因為 BCP 會大幅減少藍光元件的壽命。經過適當的膜厚調整 NPB (70 nm)，發光層 TOTP (40 nm)，Alq<sub>3</sub> (10 nm)，其元件結構如圖 31 所示，可以使 TOTP



在  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  電流密度下，操作電壓為  $6.5\text{V}$ ，發光效率為  $1.09\text{cd}/\text{A}$ ，而  $\text{CIE}_{x,y}$  可達  $(0.15, 0.07)$ 。圖 32 所示為元件圖譜及電壓對亮度及電流密度圖(B-I-V)。

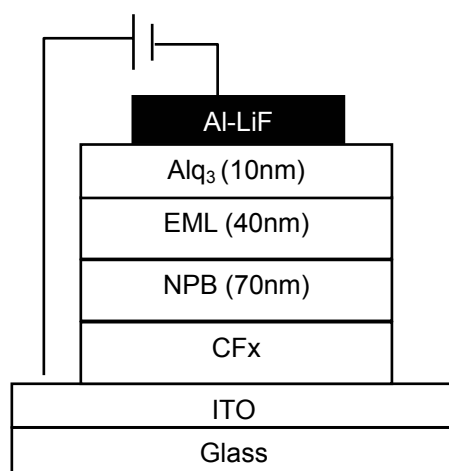


圖 31 TOTP 之標準元件結構

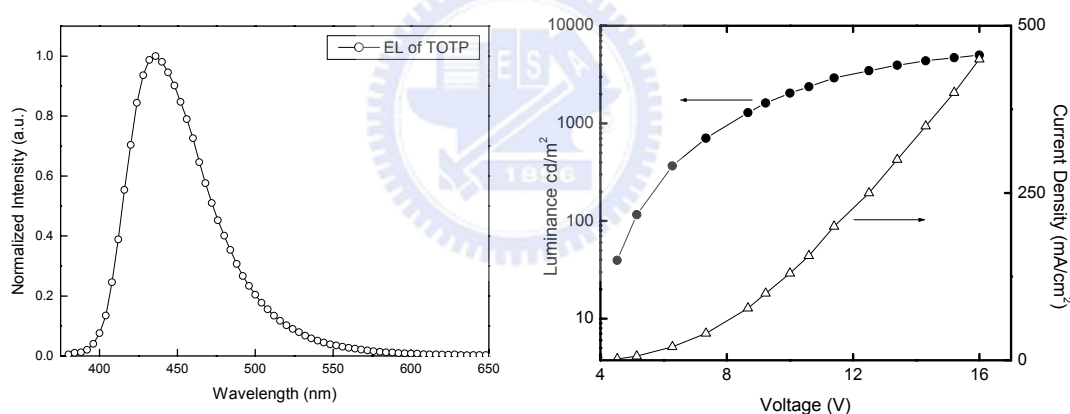


圖 32 TOTP 之元件圖譜與電壓對亮度及電流密度圖

利用此條件下，進行 TOTP 元件穩定性( stability test )的測試，而 TPP 作為對照組，此兩組元件均經過封裝後在乾燥箱中進行穩定性測試，以 DC  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  電流密度驅動，初始亮度 TOTP 為  $227\text{ nits}$  ( $L_0 = 227\text{ nits}$ )，TOTP 的元件穩定性達到  $1000$  小時。TPP 起始亮度為  $157\text{ nits}$  ( $L_0 = 157\text{ nits}$ )，而 TPP 的元件壽命則不到  $50$  小時，如圖 33 所示，相較而言，TOTP 可以有效

抑制活化複體的生成，因此提升了元件的穩定性。

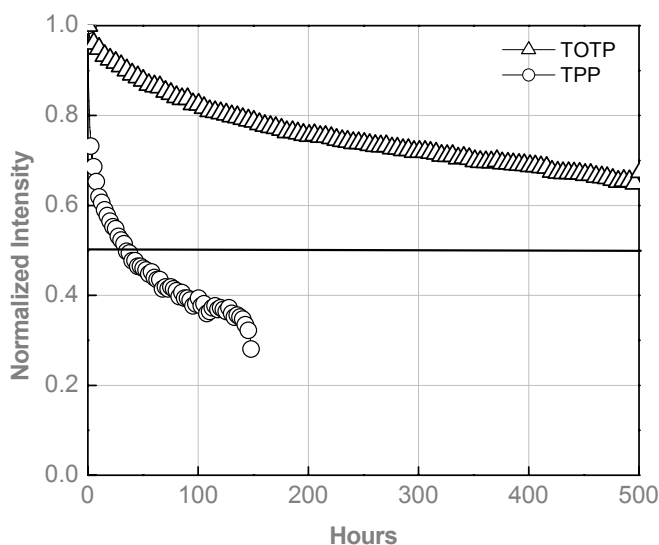


圖 33 TOTP 與 TPP 之元件穩定性圖

### 3-10-3 活化複體對元件穩定性的影響

TPP 和 TOTP 的元件穩定性有著顯著的差異，我們推論此結果和活化複體所產生的程度有關，因此以 TPP 運用摻雜的方式，分別以 5%、10%、20、100 % 摻雜入主發光體 TOTP 中，藉以了解活化複體對元件穩定性的影響。元件結構圖以及元件相關數據分別整理入圖 34 及表 7，而元件圖譜和相對應之元件穩定性測試圖則如圖 35 所示。根據表 7 所示，隨著 TPP 濃度的增加，元件的效率亦隨之提升，但  $CIE_y$  值也隨著上升，而從元件圖譜的表示中，TPP 以 5 % 摻雜後已產生了活化複體的放射峰，隨著 TPP 濃度的增加而活化複體之放射峰的訊號也隨之加強，而活化複體的產生來自於分子間有良好的堆疊，進而造成結晶的形式，相對應於元件穩定性的表現，具有愈大濃度的 TPP 元件，其穩定性的表現愈差。

表 7 TPP 摻雜入 TOTP 之元件數據

TPP(%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	EQE	CIE x	CIE y
0%	6.52	1.09	1.26	0.15	0.07
5%	6.42	1.34	1.28	0.15	0.12
10%	6.41	1.52	1.34	0.15	0.14
20%	6.77	1.72	1.38	0.15	0.16
100%	7.41	1.62	1.13	0.15	0.19

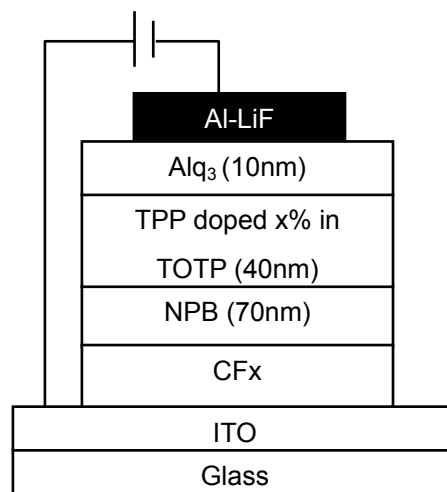


圖 34 摻雜 TPP 之元件結構

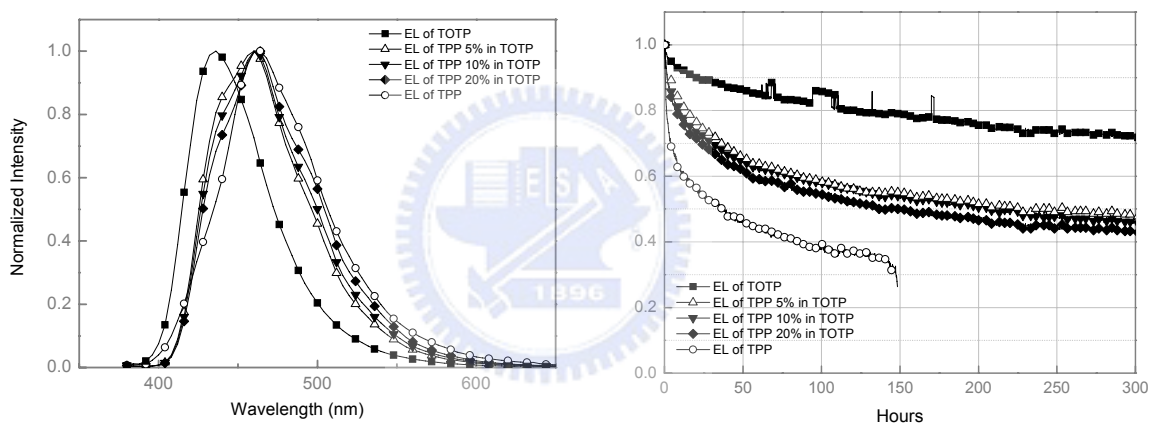


圖 35 元件圖譜和相對應之元件穩定性測試圖

### 3-10-4 主發光體材料純度對元件穩定性的影響

為了更進一步了解元件穩定性和主發光體材料的關聯性，我們以材料純度相對於穩定性的關係，進行深入的探討。新主發光體 TOTP 以 SUZUKI coupling 合成後，以 NMR，GC-MASS 得知分子結構及初步純度鑑定，而 OLED 的製作仍必須經過 HPLC 和 ICP-MASS 的檢測後，才能進行熱蒸鍍製程。HPLC 的分析結果指出，如圖 36 所示。

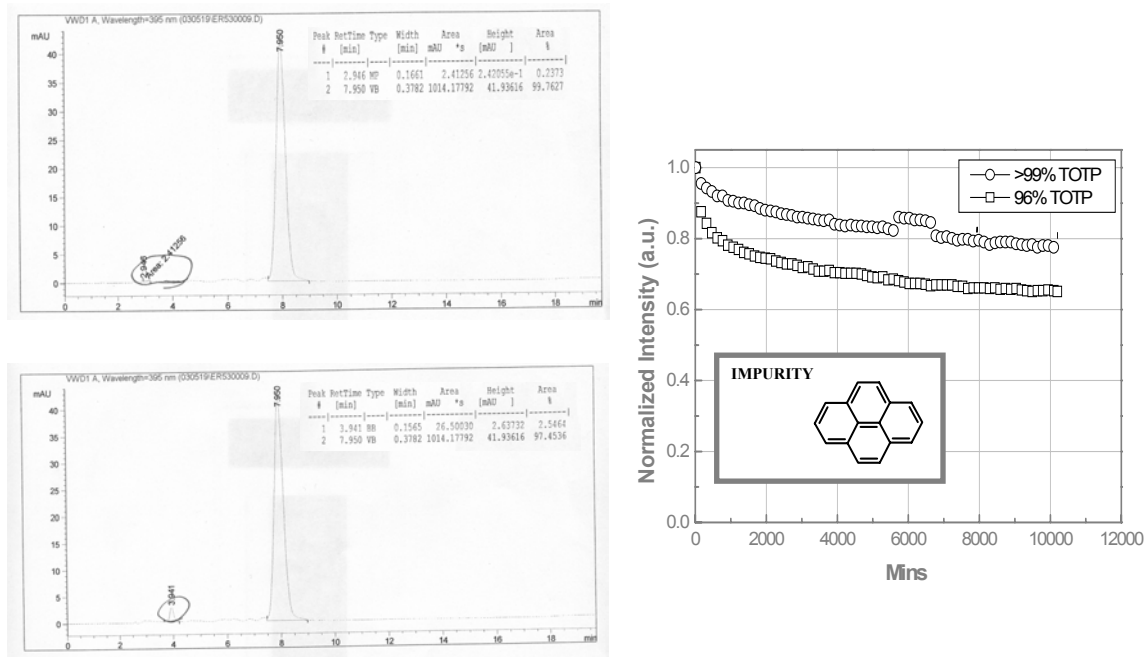


圖 36 材料純度大於 99 %與 96 %之 HPLC 分析與相對應元件穩定性

主發光體 TOTP 純度達 95 %和純度大於 99 %兩組材料，分別以相同的製成條件制備元件，其元件穩定性的差異相當顯著，所以將近 5%的不純物，是值得被探討的。以 ICP-MASS 對主發光體材料進行金屬離子之檢測，所選定的金屬離子為合成 TOTP 過程中，所必須運用的 Pd、Na、Mg、Ca 離子，在偵測極限為 ppm 級分別對 0.017(Pd)、0.51(Na)、0.021(Mg)、2.1(Ca) 的條件下進行檢測，結果均沒有發現任何離子存在，初步排出金屬離子為不純物的可能性。

我們以 HPLC 以及 NMR 進行對不純物的分析，結果鑑定不純物為 pyrene，當進行具有龐大立體阻礙的 SUZUKI coupling 時，會伴隨著還原反應的產生，所以少量的 pyrene 就會存在於主發光體 TOTP 之中，而兩者的

極性和溶解度均相同，並不容易進行單離，在經過進一步以昇華純化後，所得到大於 99 % 的材料純度，即能大幅度提升元件穩定性的表現。主發光體材料 TOTP 所內含的不純物為 pyrene，而 pyrene 即是形成活化複體最主要的原因。根據之前的實驗結果，活化複體在主發光體中所蘊藏的含量，會直接影響其元件的穩定性，因此我們同樣以 pyrene 摻雜入主發光體 TOTP 之中，其結果如圖 37 所示，當摻雜濃度到達 5 % 時，其元件穩定性已大幅度下降，與先前實驗有一致的結果，其差別在於 pyrene 比 TPP 更易形成活化複體而造成結晶，因此在較低的濃度摻雜時，已經產生了元件不穩定的效應。

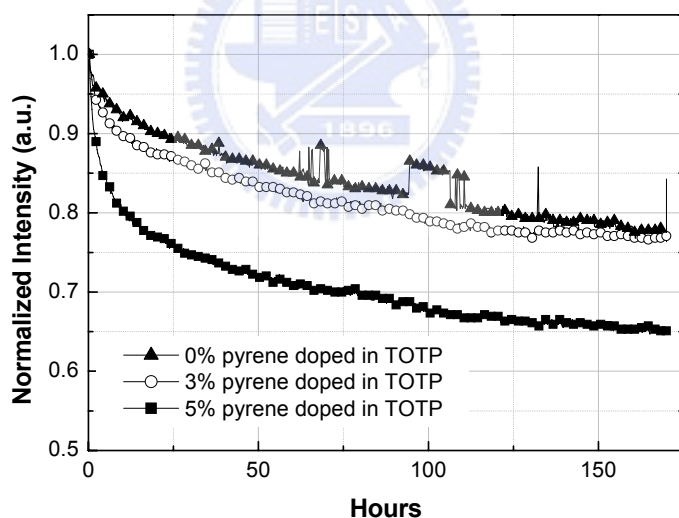


圖 37 摻雜 pyrene 之元件穩定性圖

### 3-10-5 主發光體材料 TOTP 與 TBADN 之元件表現比較

目前常用的藍光主發光體材料為 TBADN 是美國柯達的主要藍光材料之一，其液態螢光光譜的放光位置在 430 nm (以甲苯溶液量測)，相較於新主發光體材料 TOTP 差距為 30 nm (TOTP = 400 nm)，欲了解 TOTP 在元件表現上是否更具有深藍光的優勢，我們根據圖 31 的元件結構，製作 TBADN 元件，用以和 TOTP 元件比較。元件圖譜比較圖 38 如下，元件數據比較則整理入表 8。

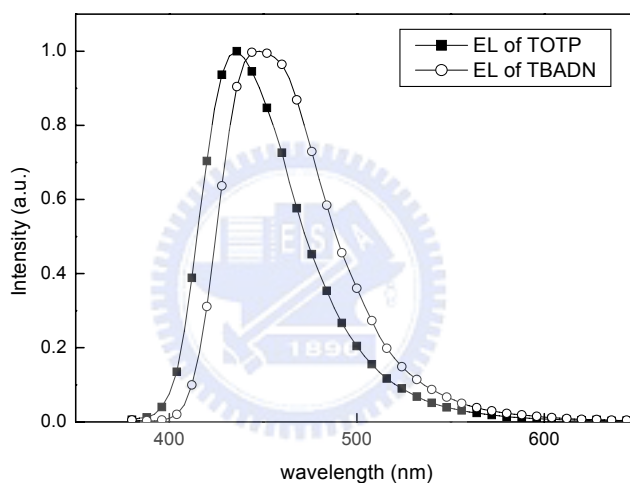


圖 38 TBADN 與 TOTP 之元件圖譜

表 8 TBADN 與 TOTP 之元件數據比較表

	voltage (V)	Radiance	Yield (Cd/A)	C.I.E.( x,y ) ( x , y )	Peak position ( nm)	EQE
TOTP	6.52	0.267	1.09	(0.15,0.07)	430	1.26
TBADN	7.01	0.260	1.32	(0.15,0.14)	448	1.26

由圖 38 和表 8 可以得之 TOTP 和 TBADN 在元件表現上的差異性，雖然 TOTP 的發光效率較差，但由於具有較飽和的深藍光色，使得在 EQE

的表現上有相同的效果。

### 3-10-6 主發光體材料 TOTP 及 TBADN 摻雜藍光摻雜材料

#### DSA-Ph 之元件製作與量測

根據文獻<sup>30</sup> 確知將 DSA-Ph 摻雜於藍光元件中可以有良好的能量轉移，進而提升元件的發光效率。因此仍然使用圖 31 的元件結構，利用共蒸鍍的方法將 DSA-Ph 分別摻雜於主發光材料 TOTP 以及 TBADN 中以製成發光層，實驗中改變 DSA-Ph 對主發光材料的摻雜濃度，結果得到最佳 DSA-Ph 摻雜濃度均為 3 %。所得元件數據比較表如表 9 所示：

表 9 摻雜 3 % DSA-Ph 的元件數據比較表

	voltage (V)	Yield (Cd/A)	C.I.E.( x,y ) ( x , y )	Peak position ( nm)	EQE
TOTP	7.18	8.64	(0.15,0.28)	464	4.32
TBADN	7.21	9.08	(0.15,0.33)	468	4.46

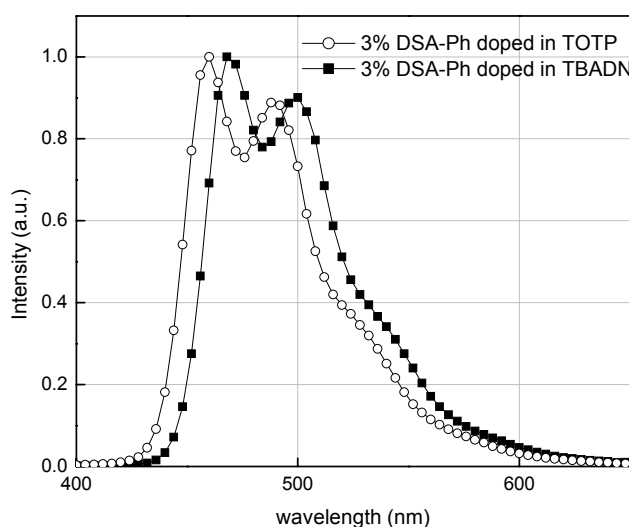


圖 39 摻雜 3 % DSA-Ph 的元件圖譜



由圖 39 可以看出摻雜 DSA-Ph 後能量轉移表現在波形上的轉變，而以較藍的主發光體 TOTP 經過摻雜入 DSA-Ph 後，所得到是較為飽和的藍光，其  $CIE_{x,y}$  在(0.15,0.28)，而 TBADN 經過摻雜後其  $CIE_{x,y}$  在(0.15,0.33)。

### 3-10-7 主發光體材料 TOTP 及 TBADN 摻雜藍光摻雜材料

#### SA-biPh 之元件製作與量測

深藍光色的 OLED 元件除了考慮光色純度的因素外，元件效率的提升亦是相當的重要，所以利用摻雜以提升發光效率的方式，仍然必須運用在深藍光色的元件結構中。藍光摻雜材料 SA-biPh 係由本實驗室博士生李孟庭所合成的新型深藍光色摻雜物。

SA-biPh 在甲苯溶液中進行螢光光譜測試，其放射位置在 420 nm，UV-vis 吸收位置在 380 nm，若以能量轉移的觀點作為考量，TBADN 受限於放光位置(430 nm)無法有效的與摻雜物 SA-biPh 的吸收位置重疊，這會造成不完全的能量轉移，而降低元件的發光效率，而 TOTP 的放光位置在(400 nm)，和摻雜物 SA-biPh 的重疊性較佳，即能得到效率與光色兼顧的元件表現(如圖 40 所示)。

根據圖 31 的元件結構，以摻雜物 SA-biPh 分別以 5 % 摻雜入主發光體 TOTP 及 TBADN 中，元件數據整理入表 10，圖 40 為 SA-biPh 的吸收及主發光體 TOTP 和 TBADN 的液態放光比較圖。

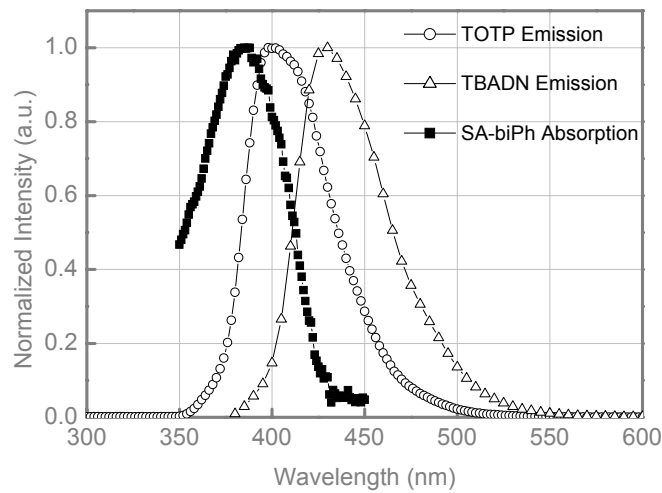


圖 40 SA-biPh 的吸收及主發光體 TOTP 和 TBADN 的液態螢光圖

表 10 摻雜 5 % SA-biPh 的元件數據圖

	voltage (V)	Yield (Cd/A)	C.I.E.( x,y ) ( x , y )	Peak position ( nm)	EQE
TOTP	7.71	3.29	(0.15,0.15)	464	3.41
TBADN	9.34	2.76	(0.16,0.22)	475	1.84

由上表 10 可以得之藉由完全的能量轉移，TOTP 作為主發光體的元件表現，均得到良好的發光效率及光色純度，其效率為 3.29 cd/A， $CIE_{x,y}$  為 (0.15,0.15)。

## 第四章 結論

我們成功的合成出一系列以 pyrene 為主體之衍生物的藍光主發光體材料 TPP、TOTP、TMTP、TNPP 及 TTBPP，由溶液螢光光譜可以得知，增加甲基取代後，發光量子效率有些微的提升，而甲基以 *ortho* 位置取代的 TOTP 其溶液螢光光譜放光位置在 400 nm，所具有的深藍光色在有機小分子中是相當少見的。

經過電腦模擬及 X-ray 單晶分析驗證後，TOTP 以及 TMTP 的分子構形有相當大的差異，由於具有龐大的立體阻礙效應，使得 TOTP 的四組甲基位置分別以兩組朝上、兩組朝下排列，這可以有效的增加分子間間距，進而解決活化複體的產生，而甲基與 pyrene 平面的扭轉角度為  $75^\circ$ ，能防止 pyrene 主體上的電子雲藉由共振的形式傳遞致鄰旁的苯環上，所以 TOTP 具有較短的共軛鏈；較大的能階以及深藍的光色。

由原子力學顯微鏡所觀察到的 TOTP 是相當平整的，即使經過熱處理後依然沒有變化，顯示出經過甲基的取代後，破壞了分子對稱性的確改善了材料的薄膜穩定性，而以 DSC 量測也得到一致的結果，TOTP 經過升溫及降溫的過程後，均沒有發現明顯的吸熱及放熱峰，證明 TOTP 具有良好的薄膜穩定性。

以 TOTP 作為發光層的元件圖譜及數據指出，發光效率為 1.09 cd/A，發光位置在 430 nm，而  $CIE_{x,y}$  為(0.15,0.07)，為一具有高飽和度的深藍光元

件，而在沒有利用電動阻擋層輔助光色純度的條件中，元件壽命在起始亮度為 227 nits 下，可達 1000 小時。相較於具有活化複體的 TPP 其元件壽命則只有不到 50 小時，而以 TPP 摻雜入主發光體 TOTP 之中，可以得知隨著 TPP 濃度的增加相對應的元件壽命將會降低，表示活化複體所造成的結晶問題，對元件穩定性有顯著的影響。

以 3 % DSA-Ph 摻雜入主發光體 TOTP 之中，元件效率可達 8.64 cd/A， $CIE_{x,y}$  為(0.15,0.28)。比起目前常用的主發光體 TBADN，由於 TOTP 具有較為深藍的光色，因此激發相同的摻雜物時，TOTP 可以表現出更佳的飽和光色。

一般而言，具有飽和光色的藍光元件其元件效率會偏低，未摻雜的 TOTP 元件效率僅有 1.09 cd/A，愈提升元件效率並要維持原有的飽和光色，我們利用深藍光色的摻雜物 SA-biPh 以 5 % 摻雜入主發光體中，元件效率提升至 3.29 cd/A，而  $CIE_{x,y}$  為(0.15,0.15)仍在深藍光色區域。

基於達到深藍光色的 OLED 元件以降低全彩化所需的能量耗損率，我們以具有高螢光效率的有機小分子 TPP 出發，經過一系列的改進後，TOTP 已具有飽和光色、良好的薄膜穩定性，不僅達到了當初設計深藍光色元件的訴求，同時以它寬廣的能階範圍，它更是一個能應用在全彩化的主發光體之一。

## 第五章 實驗

### 5-1 藥品

2-methylbenzenboronic acid : Lancaster , 97 %

3-methylbenzenboronic acid : Lancaster , 97 %

Benzenboronic acid : Lancaster , 97 %

Sodium carbonate (Anhydrous) : 聯工 , 99 %

Toluene : TEDIA , 99 %

Tetrahydrofuran : TEDIA , 99 %

Ethanol : 聯工 , 95 %

Bromine : ACROS , 99.8 %

Tetrakis( triphenylphosphine ) Palladium (0) : ACROS , 99 %

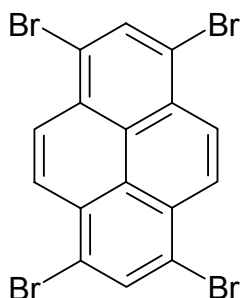


## 5-2 儀器

- (1) 薄層色層分析法 (TLC) : Merck 5735 DC Silica Gel 60 F254
- (2) 高效能液相層析法 (HPLC) : HEWLETT PACKARD SERIES 1100
- (3) 核磁共振光譜儀 (NMR) : VARIAN Unity-300 MHz
- (4) 質譜儀 (mass spectroscopy) : T-200 GC-Mass
- (5) 元素分析儀 (EA) : HERAEUS CHN-OS RAPID
- (6) 微差掃描卡計 (DSC) : SEIKO SSC 5200 DSC Computer/thermal analyzer
- (7) 紫外光可見光吸收光譜儀 (UV-vis) : HEWLETT PACKARD 8453
- (8) 螢光儀 (fluorometer) : Acton Research Spectra Pro-150
- (9) 循環伏特安培計 (CV) : CH INSTRUMENT CHI 604A
- (10) 真空薄膜蒸鍍機 (coater) : TRC 18 吋旋轉式 coater, 含六個機板, 兩個機動光罩, 八個電熱坩鍋, 五個震盪感應器, IC-5 膜厚控制儀及 diffusion pump
- (11) 分光光度計 (colorimeter) : PhotoResearch PR-650
- (12) 電源供應器 (programmable power supply) : KEITHLEY 2400
- (13) 原子力顯微鏡 (atomic force microscopy) : Nano Scope E

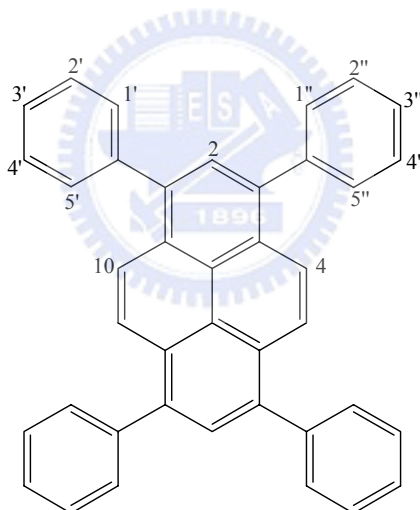
### 5-3 合成步驟

#### 1,3,6,8-tetrabromopyrene(化合物 1)



在 250 ml 的三頸瓶中，加入 1.9 g ( 10 mmol ) pyrene、50 ml 硝基苯、6.4 g ( 40 mmol ) Br<sub>2</sub>，加熱迴流 6 小時，以甲醇溶液清洗淡綠色固體，不需進一步純化，可得 5.06 g 綠色固體，產率 100 %。

#### 1,3,6,8-tetraphenylpyrene (化合物 2a)



在 250 ml 三頸瓶中，加入 1.2 g ( 2.32 mmol ) 1,3,6,8-tetrabromopyrene、100 ml 甲苯與 10 ml 乙醇、1.41 g ( 11.6 mmol ) Benzenboronic acid、2M 碳酸鈉溶液 50 ml 和 0.09g ( 0.07 mmol ) tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)，加熱迴流 12 小時，然後以乙酸乙酯萃取，適量無水硫酸鎂乾燥，濃縮，以乙醇洗褐色固體，得 1.05 g 黃色固體，產率 89%。再用真空昇華純化。



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) :** 7.48-7.70 (m, 10H,  $\text{H}_1'$ ,  $\text{H}_2'$ ,  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_4'$ ,  $\text{H}_5'$ ,  $\text{H}_1''$ ,  $\text{H}_2''$ ,  $\text{H}_3''$ ,  $\text{H}_4''$ ,  $\text{H}_5''$ ), 8.01 (s, 1H,  $\text{H}_2$ ), 8.17 (s, 2H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_{10}$ )

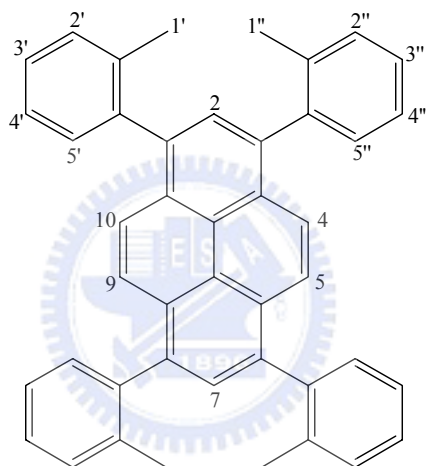
**$^{13}\text{C-NMR}$  (75MHz ,  $\text{CDCl}_3$ ) :** (125.65, 127.74, 128.51, 128.78, 130.02, 131.03, 137.74, 141.46)

**GC-Mass ( m/e ; rel.intensity ) :** 506 ( $\text{M}^+$  , 100) , 213 (57.5)

元素分析 :  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}$  理論值 : C : 94.83 H : 5.17

實驗值 : C : 94.90 H : 5.16

**1,3,6,8-tetra(*o*-methylphenyl)pyrene (化合物 2b)**



在 250 ml 三頸瓶中，加入 1.2 g ( 2.32 mmol ) 1,3,6,8-tetrabromopyrene、50 ml 甲苯與 50 ml THF、2.56 g ( 18.5 mmol ) 2-methylbenzenboronic acid、2M 碳酸鈉溶液 50 ml 和 0.09 克 ( 0.07 mmol ) tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)，加熱迴流 12 小時，然後以乙酸乙酯萃取，適量無水硫酸鎂乾燥，濃縮，以乙醇洗褐色固體，得 1.0 g 白色固體，產率 76% 。再用真空昇華純化。

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz ,  $\text{CDCl}_3$ ) :** 2.06-2.13 (m, 6H,  $\text{H}_1'$ ,  $\text{H}_1''$ ), 7.24-7.37 (m, 8H,  $\text{H}_2'$ ,  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_4'$ ,  $\text{H}_5'$ ,  $\text{H}_2''$ ,  $\text{H}_3''$ ,  $\text{H}_4''$ ,  $\text{H}_5''$ ), 7.68 (s, 2H,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_{10}$ ), 7.69 (s, 2H,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_9$ ), 7.76 (s, 1H,  $\text{H}_2$ ), 7.78 (s, 1H,

H<sub>7</sub>)

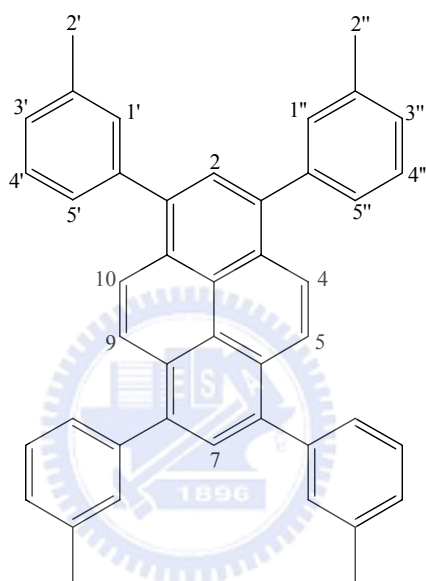
<sup>13</sup>C-NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (20.32, 125.31, 123.56, 127.65, 128.50, 129.95, 129.95, 130.59, 130.71, 130.80, 136.88, 140.49)

GC-Mass ( m/e ; rel.intensity ) : 562 (M<sup>+</sup>, 100) , 281 (83.45)

元素分析 : C<sub>44</sub>H<sub>34</sub> 理論值 : C : 93.91 H : 6.09

實驗值 : C : 93.75 H : 6.12

1,3,6,8-tetra(*m*-methylphenyl)pyrene (化合物 2c)



在 250 ml 三頸瓶中，加入 1.2 g ( 2.32 mmol ) 1,3,6,8-tetrabromopyrene、100 ml 甲苯與 10 ml 乙醇、2.56 g ( 18.5 mmol ) 3-methylbenzenboronic acid、2M 碳酸鈉溶液 50 ml 和 0.09 克 ( 0.07 mmol ) tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)，加熱迴流 12 小時，然後以乙酸乙酯萃取，適量無水硫酸鎂乾燥，濃縮，以乙醇洗褐色固體，得 1.1 g 白色固體，產率 84% 。再用真空昇華純化。

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 2.45 (s, 6H, H<sub>2</sub>', H<sub>2</sub>''), 7.26 (s, 2H, H<sub>2</sub>', H<sub>2</sub>''), 7.26-7.47 (m, 6H, H<sub>3</sub>', H<sub>4</sub>', H<sub>5</sub>', H<sub>3</sub>'', H<sub>4</sub>'', H<sub>5</sub>''), 7.97 (s, H, H<sub>4</sub>), 8.15 (s, 2H, H<sub>4</sub>, H<sub>10</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>) : (21.52, 125.26, 127.78, 127.96, 128.16,

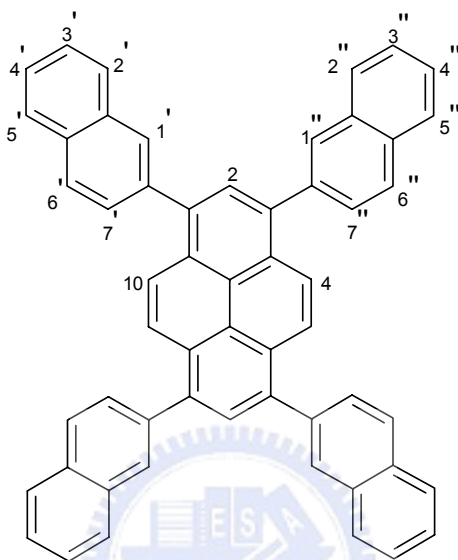
129.45, 131.34, 137.30, 137.95, 141.10)

**GC-Mass ( m/e ; rel.intensity ) :** 562 ( $M^+$ , 100) , 281 (43.29)

**元素分析 :**  $C_{38}H_{30}$     **理論值 :**    C : 93.91    H : 6.09

**實驗值 :**    C : 93.20    H : 6.10

**1,3,6,8-tetra(2-naphthyl)pyrene (化合物 2d)**



在 250 ml 三頸瓶中，加入 1.2 g ( 2.32 mmol ) 1,3,6,8-tetrabromopyrene、100 ml 甲苯與 10 ml 乙醇、3.02 g ( 17.5 mmol ) naphthylboronic acid、2M 碳酸鈉溶液 50 ml 和 0.09 克( 0.07 mmol) tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)，加熱迴流 12 小時，然後以乙酸乙酯萃取，適量無水硫酸鎂乾燥，濃縮，以乙醇洗褐色固體，得 1.0 g 白色固體，產率 79% 。再用真空昇華純化。

**$^1H$ -NMR (300MHz ,  $CD_2Cl_2$ ) :** 7.48-7.70 (m, 10H,  $H_1'$ ,  $H_2'$ ,  $H_3'$ ,  $H_4'$ ,  $H_5'$ ,  $H_6'$ ,  $H_7'$ ,  $H_1''$ ,  $H_2''$ ,  $H_3''$ ,  $H_4''$ ,  $H_5''$ ,  $H_6''$ ,  $H_7''$ ), 8.21 (s, 1H,  $H_2$ ), 8.24 (s, 2H,  $H_4$ ,  $H_{10}$ )

**$^{13}C$ -NMR (75MHz ,  $CDCl_3$ ) :** (125.65, 127.74, 128.51, 128.78, 130.02, 131.03, 137.74, 141.46)

**GC-Mass ( m/e ; rel.intensity ) :** 706 ( $M^+$ , 100) , 127 (57.5)

元素分析： $C_{56}H_{34}$  理論值： C：95.15 H：4.85

實驗值： C：95.00 H：4.90

#### 5-4 固態 DSC 的測量

取 5~10 毫克的樣品裝入鋁製的樣品槽中，在通入氮氣(50 ml/min)下，以 10 °C/min 的速率升溫和 50 °C/min 的速率冷卻即可以得到 DSC thermograms。並由圖譜判斷一些熱性質(如： $T_g$  玻璃轉移溫度)。

#### 5-5 發光體 UV 吸收與液態螢光測量

取微量的待測物溶於 HPLC 級純度 99 % 的 1,2-dichloroethane 中，改變配置的溶液濃度以控制  $\lambda_{\max-ABS} \approx 0.05$ ，再將此溶液放入螢光儀中，量測液態螢光光譜。兩者的測量範圍分別為 300~600 nm 及 400~600 nm 之間。

#### 5-6 主發光體固態薄膜表面熱穩定性的測量

將玻璃以有機溶液清洗表面，置於高真空( $<10^{-6}$  torr)下，以 4 Å/sec 的速率蒸鍍各主發光材料製成膜厚為 200Å 的薄膜，將此薄膜放入烘箱中，在大氣下加熱至 95 °C，持溫 10 小時後慢慢降至室溫，再以原子力顯微鏡 (atomic force microscopy) 觀察材料的薄膜表面情形。

#### 5-7 氧化還原電位測量

取 0.1M  $(n-Bu)_4NBF_4$  做為空白試劑，溶劑為 acetonitrile，以氮氣除氧 30 分鐘，以此溶液測試儀器電極狀況是否可行。再配置一溶液內含 0.1M 的空白試劑與 1 mM 的 ferrocene，同樣需除氧 15 分鐘，再測量此溶液的

CV 圖，得 ferrocene / ferrocenium( $F_c / F_{c+}$ )的氧化電位以做為外部參考電極。再配置一溶液內含 0.1M 的空白試劑與 1 mM 的待測物，測量其 CV 圖譜。取圖譜上的值加以運算即可得所需資料。本實驗以白金電極為工作電極 (working electrode)，細白金絲為輔助電極(counter electrode)，在透明 cell 內裝入銀及空白試劑作為參考電極(reference electrode)，以每秒 0.1 V 的速率掃瞄之。

## 5-8 元件的製作與測量

將自 Merck 購入的 ITO 玻璃( $SiO_2$  厚度 200 Å、ITO 厚度 2000 Å，面電阻  $< 10 \Omega/\square$ )，切割成 40mm x 40mm 的大小，經過光阻膜塗佈、UV 曝光、顯影、蝕刻、有機溶液、清潔劑及去離子水的超音波震盪與清洗、電漿的表面處理及活化後，置於高真空( $< 10^{-6}$  torr)下，以 2 Å/sec 的速率蒸鍍 NPB 與  $Alq_3$  則分別以 4 Å/sec 的速率蒸鍍，在 NPB 與  $Alq_3$  間的發光層，是以 4 Å/sec 的速率蒸鍍 TPP 系列主發光材料，同時以不同的相對速率蒸鍍摻雜材料以得到不同的摻雜濃度。最後再以 0.1 Å/sec 的速率蒸鍍 LiF、以 10 Å/sec 的速率蒸鍍 Al。

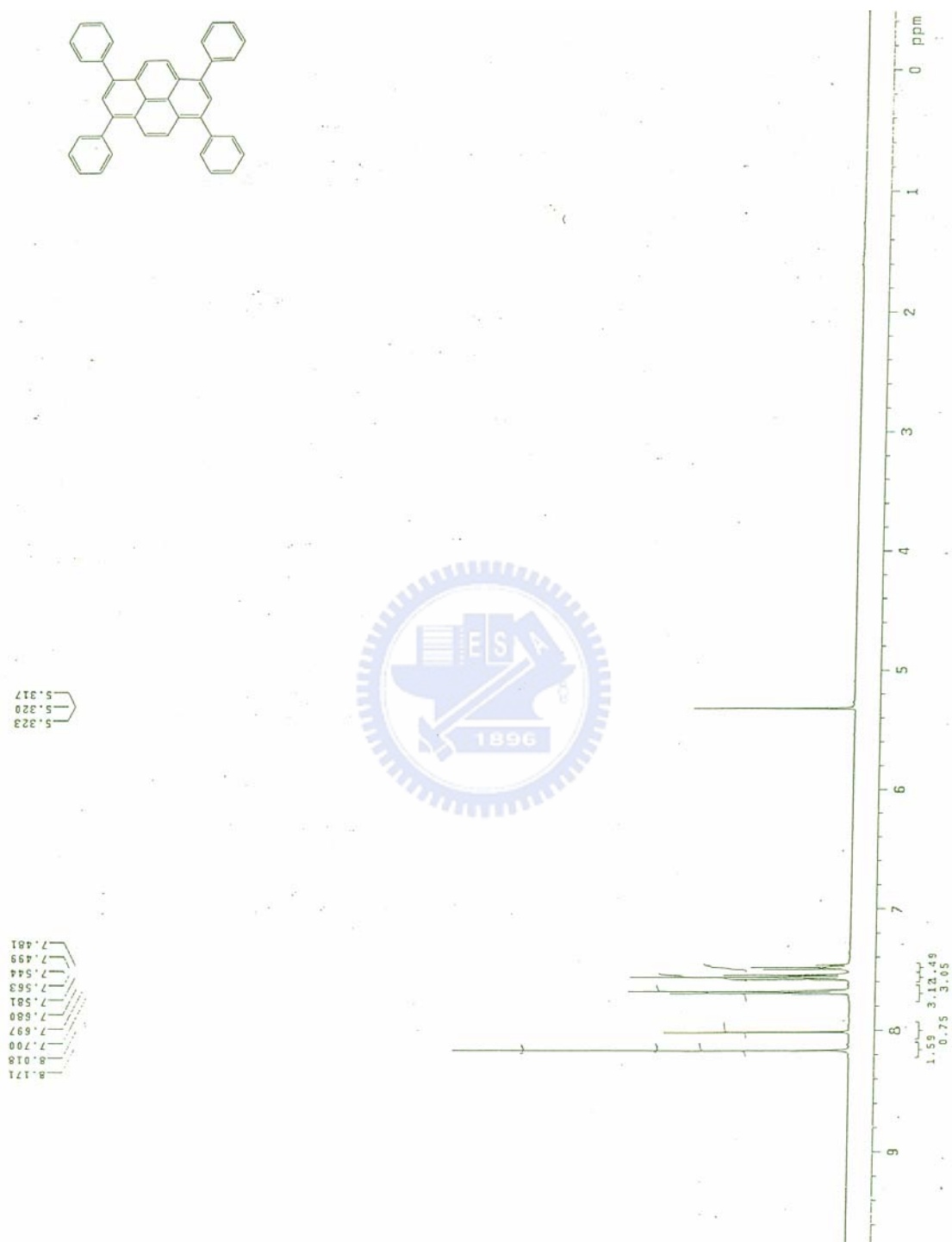
元件製成後，在 LabVIEW 程式控制下，以 KEITHLEY 供給電流，PR-650 量測元件光譜、亮度與色度等性質，並記錄相關數據。

## 第六章 參考文獻

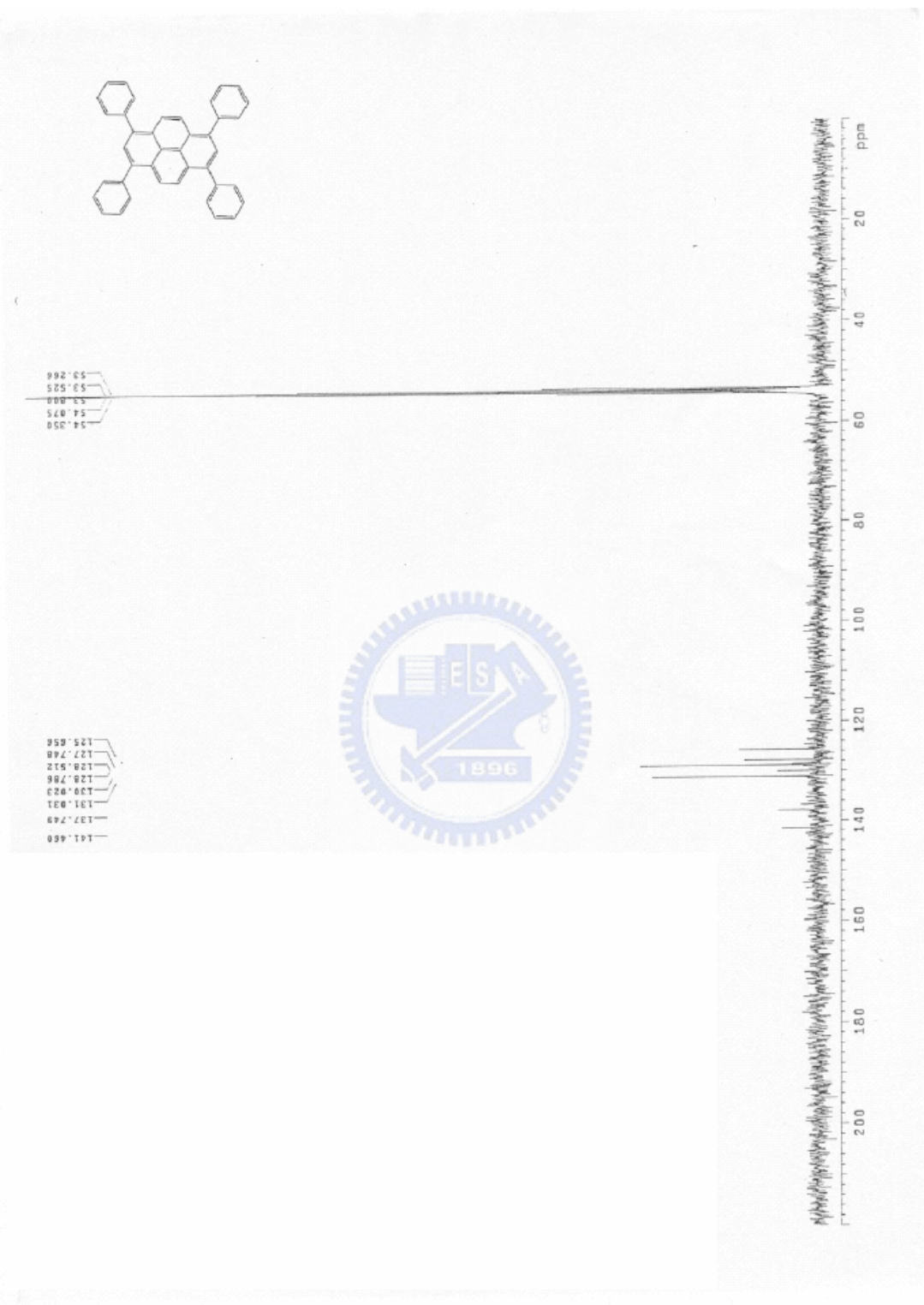
1. C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3853.
2. C. Hosokawa, M. Matsuura, M. Eida, K. Fukuoka, H. Tokailin, T. Kusumoto, *SID Digest*, **1998**, 75.
3. H. Nakamura, H. Ikada, H. Kawamura, H. Higashi, H. Tokailin, K. Fukuoka, C. Hosokawa, *SID Digest*, **1999**, 215.
4. C. Hosokawa, S. Toshio, K. Fukuoka, H. Tokailin, Y. Hironaka, H. Ikada, M. Funahashi, and T. Kusumoto, *SID Digest*, **2001**, 522.
5. C. Hosokawa, H. Higashi, K. Fukuoka, H. Ikeda, *US 6 534 199 B1*, **2003**.
6. C. Hosokawa, K. Fukuoka, H. Kawamura, T. Sakai, M. Kubota, M. Funahashi, F. Moriwaki, and H. Ikeda, *SID Digest*, **2004**, 780
7. J. H. Lee, H. S. Woo, T. W. Kim, J. W. Park, *Optical Materials*, **2002**, 21, 225
8. W. Xie, J. Hou, and S. Liu, *Semicond. Sci. Technol.*, **2003**, 18, L-42
9. L. C. Li, S. J. Shieh, S. C. Lin, R. S. Liu, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1131.
10. Y. Z. Wu, X. Y. Zeng, W. Q. Zhu, R. G. Sun, X. Y. Jiang, Z. L. Zang, and S. H. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 5077.
11. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
12. J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3201.
13. Y. Li, M. K. Fung, Z. Xie, S. T. Lee, L. S. Hung, J. Shi, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1317.
14. H. T. Shih, C. H. Lin, H. H. Shih, C. H. Cheng, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1409.
15. Y. Kan, L. Wang, L. Duan, G. Wu, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 1513.
16. Y. Kan, L. Wang, Y. Gao, L. Duan, G. Wu, Y. Qiu, *Synthetic Metals*, **2004**, 141, 245.

17. 國立交通大學應用化學系碩士論文 高穩定性之藍光主發光體材料的合成與其用於有機電激發光二極體的元件性質探討 沈汶鍵著 2003
18. Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. S. Chae, S. K. Kwon, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1690.
19. H. Benmansour, T. Shioya, Y. Sato, G. C. Bazan, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *11*, 883.
20. S. W. Liu, C. A. Huang, J. H. Lee, K. H. Yang, C. C. Chen, Y. Chang, *Thin Solid Films*, **2004**, *453*, 312.
21. X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, X. Y. Zheng, Y. Z. Wu, S. H. Xu, *Thin Solid Films*, **2001**, *401*, 251
22. Y. -J. Tung, T. Ngo, M. Hack, and J. Brown *SID Digest*, **2004**, 5.2.
23. I. B. Berlman, *Handbook on Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules.* (Academic Press, New York, **1971**).
24. W. Sotoyama, H. Sato, M. Kinoshita, T. Takahashi, A. Matsuura, J. Kodama, N. Sawatari, H. Inoue, *SID Digest*, **2003**, 45, 3.
25. A. Suzuki, *Pure. Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749.
26. J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1972**, 1622.
27. G. A. Crosby, J. N. Demas, *Physical Chemistry* **1971**, *75*, 991.
28. J. W. Choi, J. S. Kim, S. Y. Oh, H. W. Rhee, W. H. Lee, S. B. Lee, *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 271.
29. E. M. Han, L. M. Do, M. Fujihira, *Chem. Lett.*, **1995**, *57*, 57.
30. S. F. Hsu, C. C. Lee and C. H. Chen, *Current Applied Physics*.  
(accepted)

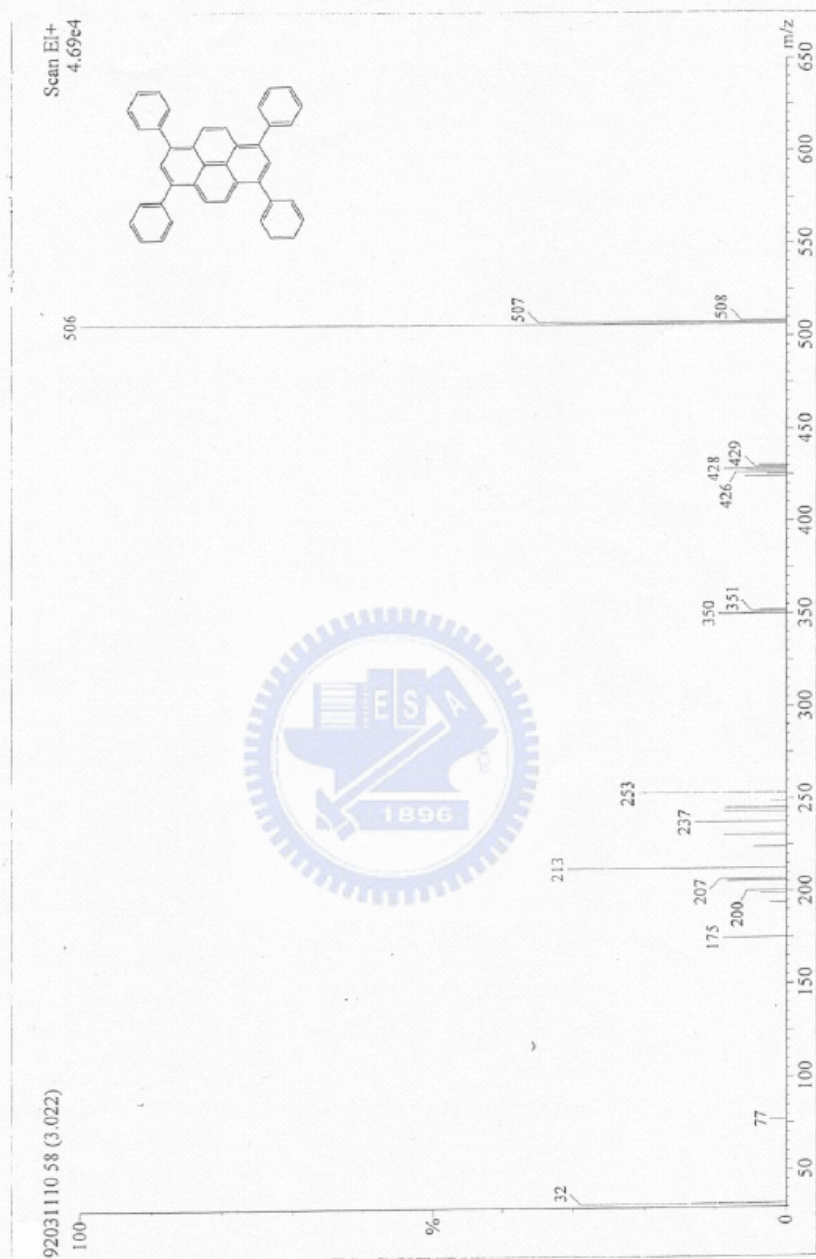




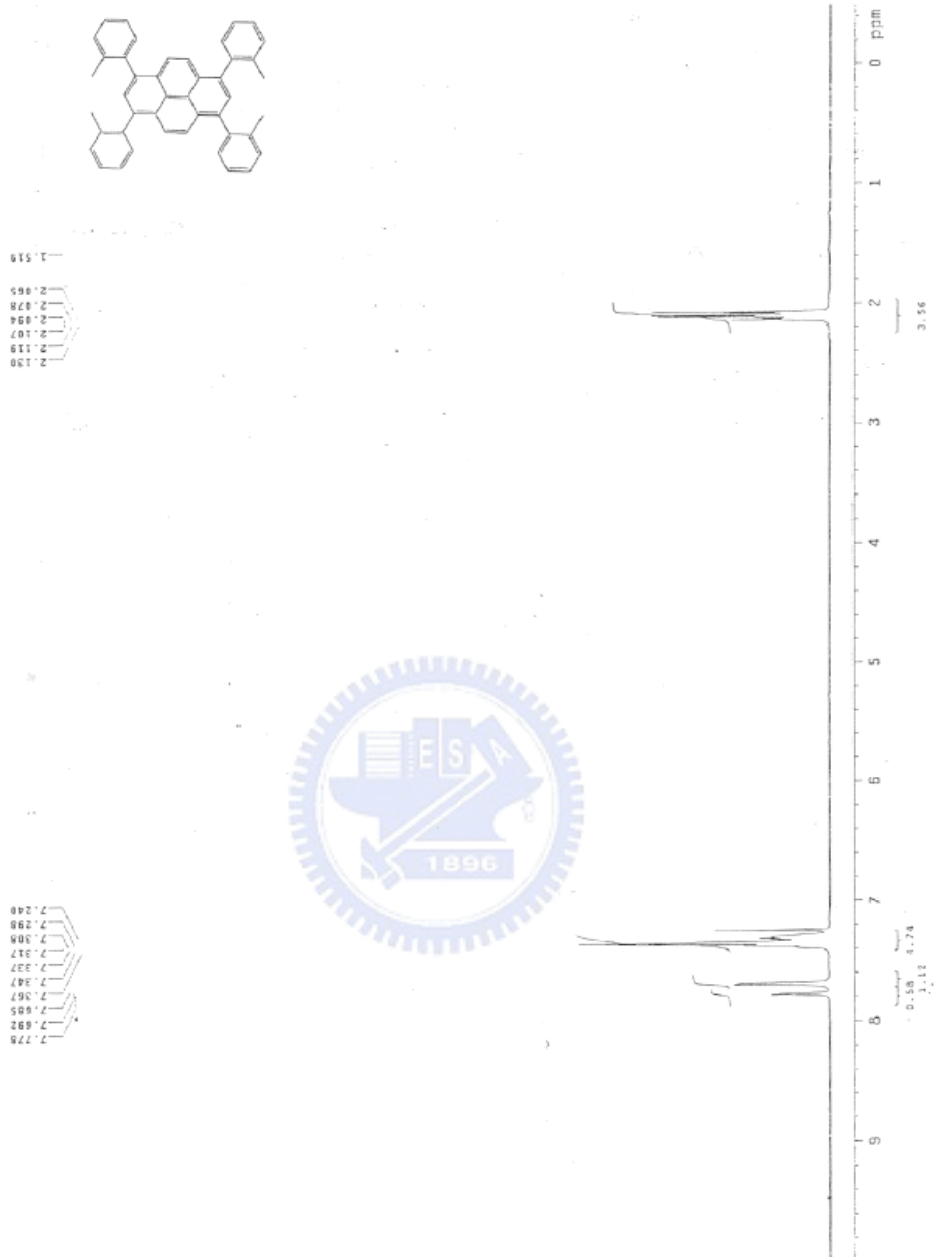
附圖 1. 化合物 2a 的  $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖



附圖 2. 化合物 2a 的  $\text{C}^{13}$ -NMR 光譜圖



附圖 3. 化合物 2a 的 Mass 光譜圖



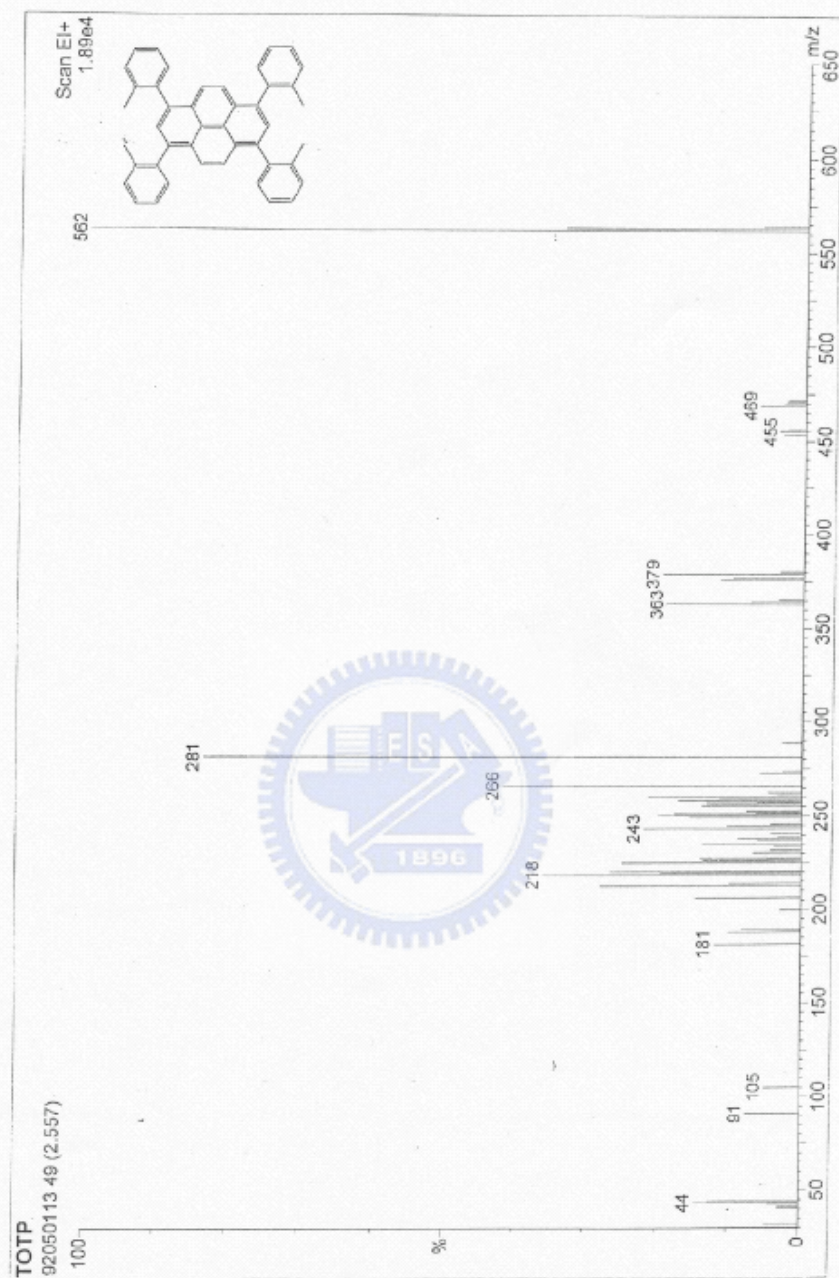
附圖 4. 化合物 2b 的 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖



附圖 5. 化合物 2b 的  $C^{13}$ -NMR 光譜圖





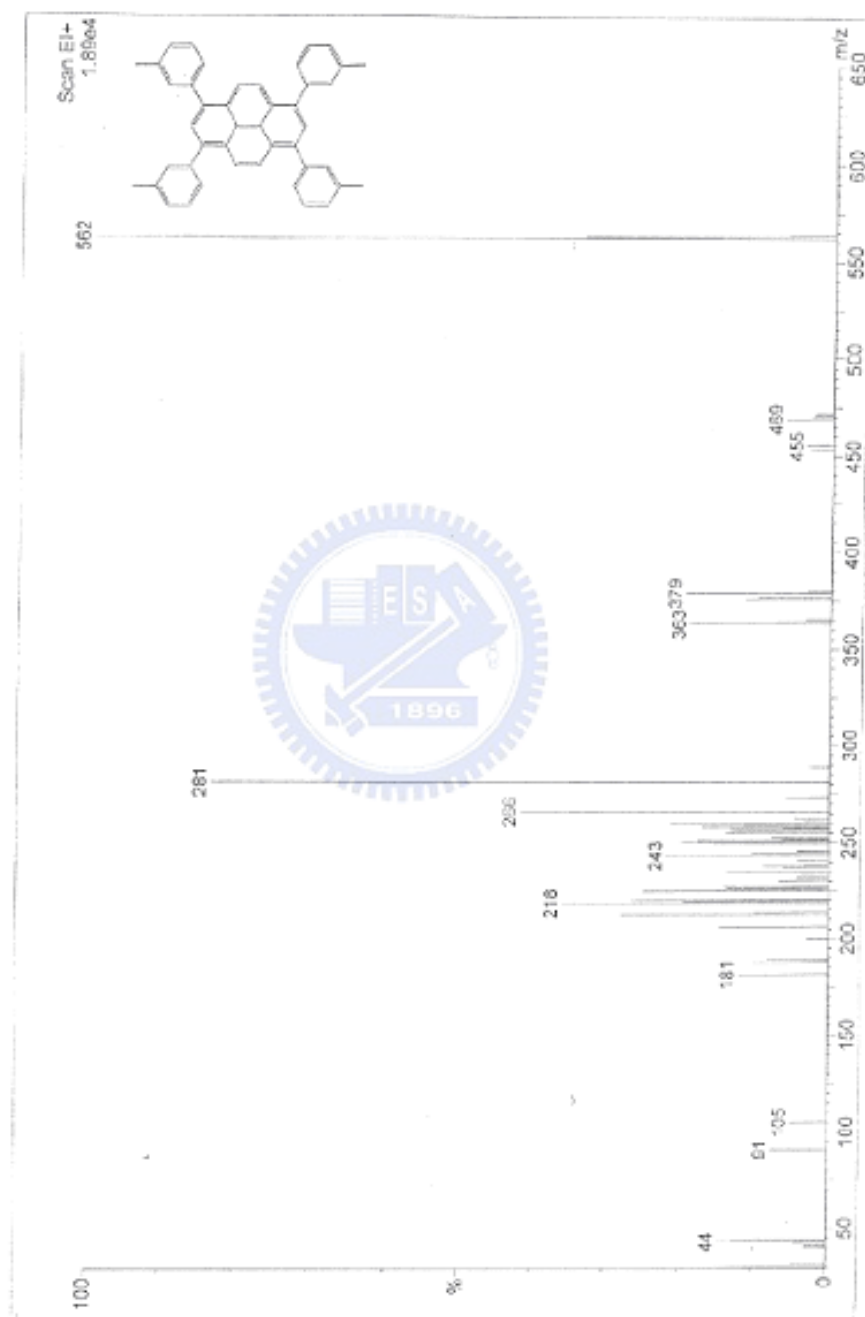


附圖 7. 化合物 2b 的 Mass 光譜圖



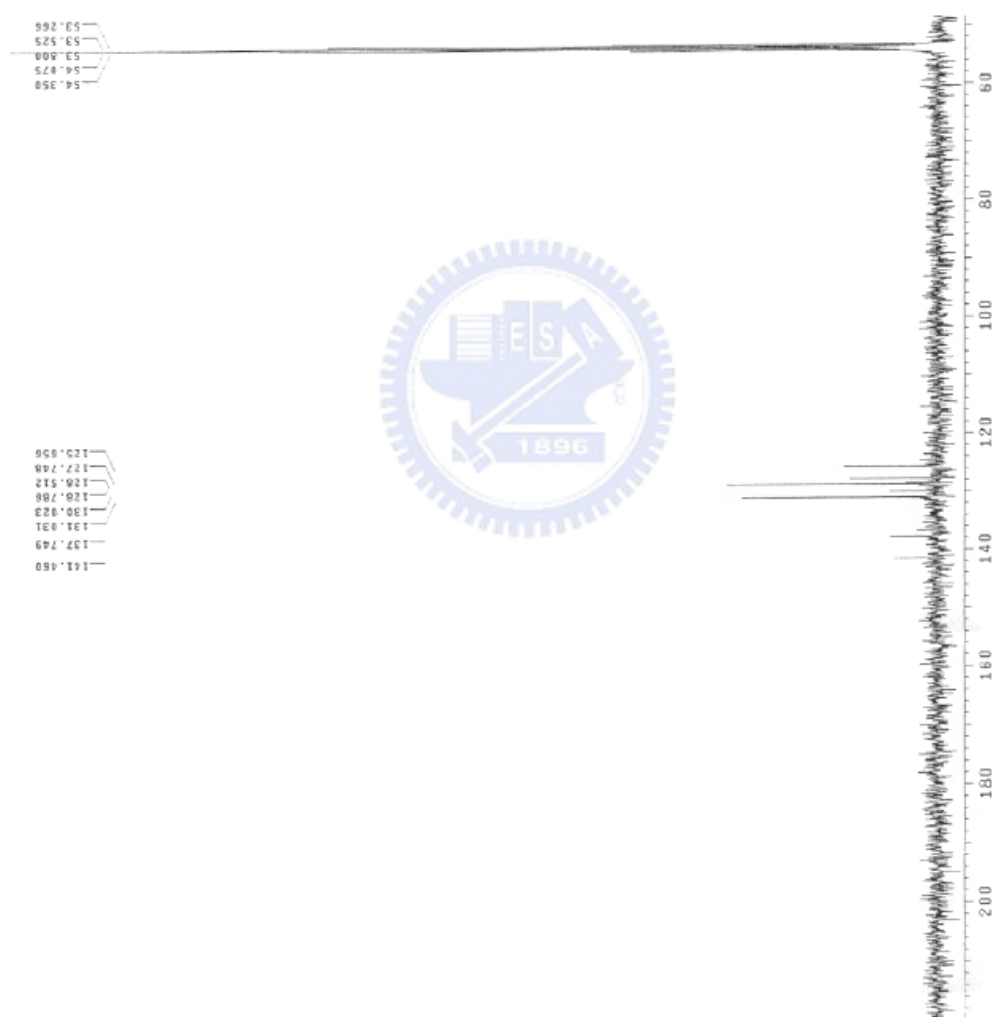
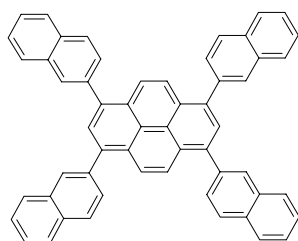




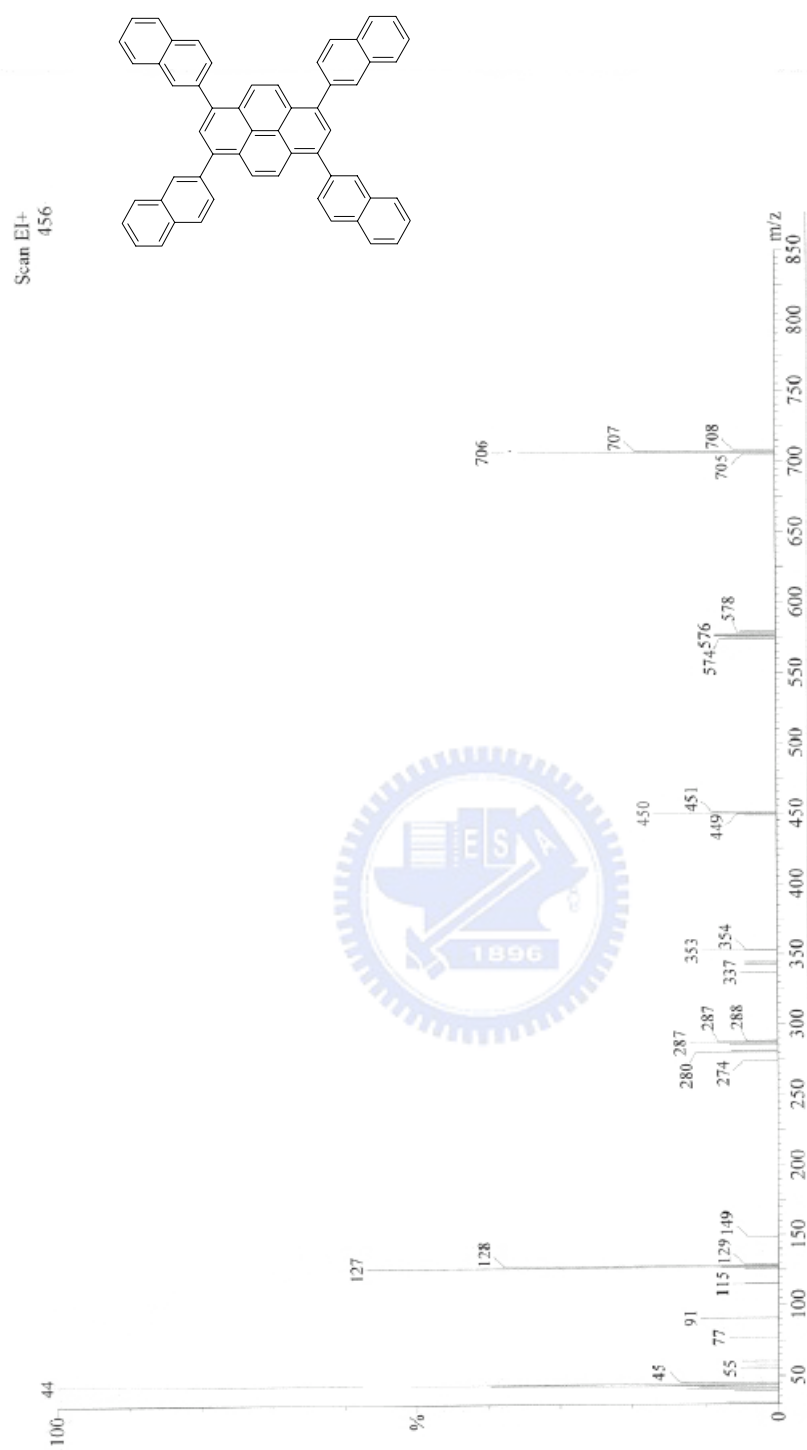


附圖 10. 化合物 2c 的 Mass 光譜圖





附圖 12. 化合物 2d 的  $C^{13}$ -NMR 光譜圖



附圖 13. 化合物 2d 的 Mass 光譜圖