

國立交通大學
應用化學研究所
博士論文

藍色主-客發光體之開發
與有機電激發光元件之應用

Development and Application of Blue Guest-Host Emitter
for Organic Electroluminescent Devices

研究生：李孟庭

指導教授：陳金鑫 博士

中華民國九十四年九月

摘要

本論文以藍光 OLED 主-客發光系統之開發為主題，並將其應用於白光 OLED 的製作與元件穩定性的改良。以下將分為四個研究主題各別簡介：

(1) 淺藍光 OLED：

利用雙胺基取代苯乙烯衍生物為藍色客發光體材料，*p*-bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl)benzene (DSA-Ph)，搭配上一高薄膜穩定性之藍色主發光體材料，2-methyl-9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene (MADN)，元件之發光效率可達 9.7 cd/A 和功率為 5.5 lm/W 於 20 mA/cm² 電流密度和 5.7 V 操作電壓下，其色度座標為[0.16, 0.32]。此淺藍光 OLED 主-客發光系統，其操作穩定性可達 46,000 小時於 100 cd/m² 亮度操作下。

(2) 深藍光 OLED：

透過分子設計與合成，一系列不對稱性之單胺基取代苯乙烯分子，其放射波長可為深藍色客發光體所需之 416~450 nm。當摻雜於主發光體材料 MADN 中，並以一複合式電洞傳輸層為元件架構下，元件發光效率可達 5.4 cd/A 和外部量子效率達 5.1% 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，而其色度座標為[0.14, 0.13]。此深藍光 OLED 主-客發光系統，其操作穩定性可達 10,000 小時於 100 cd/m² 亮度操作下。

(3) 白光 OLED：

藉由一黃色客發光體摻雜於電洞傳輸層 (NPB) 中，2,8-*di*(*t*-butyl)-5,11-*di*[4-(*t*-butyl)phenyl]-6,12-diphenylnaphthacene (TBRb)，並將其導入於淺藍光 OLED 元件中(DSA-Ph@MADN)，可得到一雙波段白光

OLED 其發光效率為 9.8 cd/A 和功率為 3.9 lm/W 於 20 mA/cm² 電流密度和 7.9 V 操作電壓下，其色度座標為[0.31, 0.40]。當透過彩色濾光片後，其 NTSC% 比率僅有 58.7%。為了改善 NTSC% 比率，將一綠和紅光 OLED 導入深藍光 OLED 元件中(2BpSA-Biph@ α -MADN)，可得到一三波段白光 OLED 其發光效率為 5.2 cd/A 和功率為 3.0 lm/W 於 20 mA/cm² 電流密度和 6.4 V 操作電壓下，其色度座標為[0.31, 0.33]，並有效提高 NTSC% 比率達 68.1%。

(4) 元件穩定性：

利用 DSA-Ph 分子之好的電洞傳輸速率與特有之電洞捕捉能力，將其分別摻雜於 C-545T 綠光 OLED 元件中之電洞傳輸層、電子傳輸層和發光層中。相較於未摻雜時，其元件穩定性可分別被提升 1.3、1.8 和 2.6 倍，且元件操作穩定性可達 16,000 小時於 100 cd/m² 亮度操作下。

Abstract

In this thesis, development of blue-doped organic light-emitting device (OLED) is the major subject, which has been applied in the fabrication of white OLED as well as improvement of the device stability. The study is divided into four sub topics as following:

(1) Light-blue OLED:

A highly efficient and stable blue OLED based on a distyrylamine (DSA) dopant, *p*-bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl)benzene (DSA-Ph) in a morphologically stable blue host material, 2-methyl-9,10-*di*(2-naphthyl)-anthracene (MADN) was demonstrated, which achieved an EL efficiency of 9.7 cd/A and 5.5 lm/W at 20 mA/cm² and 5.7 V with a Commission Internationale d'Eclairage coordinates (CIE_{x,y}) of [0.16, 0.32]. The light blue-doped device achieved a half-decay lifetime ($t_{1/2}$) of 46 000 h at an initial brightness of 100 cd/m².

(2) Deep-blue OLED:

New deep blue dopants based on *unsymmetrical mono*(styryl)amine derivatives were designed and synthesized, which provided us with the basic structure for color tuning within the spectral region between 416~450 nm. When doped in MADN host and incorporated a composite hole transport layer (*c*-HTL) as OLED, the device achieved an EL efficiency of 5.4 cd/A with a CIE_{x,y} of [0.14, 0.13] and an external quantum efficiency of 5.1% at 20 mA/cm². The

deep blue-doped device achieved a half-decay lifetime ($t_{1/2}$) of 10 000 h at an initial brightness of 100 cd/m².

(3) White OLED:

When incorporating the 2,8-*di*(*t*-butyl)-5,11-*di*[4-(*t*-butyl)-phenyl]-6,12-diphenylnaphthacene (TBRb) doped NPB as the yellow emitter into the two-element white OLED based on light-blue emitter (DSA-Ph@MADN), the device achieved an EL efficiency of 9.8 cd/A and 3.9 lm/W at 20 mA/cm² and 7.9 V with a CIE_{x,y} of [0.31, 0.40]. The NTSC ratio passed through the color filter is 58.7%. In order to improve the NTSC ratio, three-element white OLED was fabricated, which consisted of green, red and deep-blue emitter (2BpSA-Biph@ α -MADN). The device achieved an EL efficiency of 5.2 cd/A and 3.0 lm/W at 20 mA/cm² and 6.4 V with a CIE_{x,y} of [0.31, 0.33]. The NTSC ratio was improved by 10% to 68.1%.

(4) Device stability:

The stability of C-545T doped green OLED has been improved by doping DSA-Ph in hole-transporting, electron-transporting or emitter layer. Compared with the undoped device, the stability increased by a factor of 1.3 · 1.8 or 2.6, respectively and the half-decay lifetime ($t_{1/2}$) of 16 000 h at an initial brightness of 100 cd/m² was achieved.

謝誌

首先，感謝所有的口試委員陳金鑫教授、劉行讓教授、陳登銘教授、謝宗雍教授、吳忠幟教授、利錦洲博士、劉佳明博士和湯舜鈞博士，能在百忙之中撥允參加學生的論文口試，在各位的指導下使得本論文更臻完整。

在交大 OLED 實驗室一晃眼就是五年，經歷了實驗室第一代草創成員宗韋、文坪、世文、金雄、景仲和世男學長們，還有印度公主班如曼，到中生代的孝文、榮安、嘉國、醇炘、汶鍵、曜杉、宗燁、葳君、敏玲、士峰和憲泓，再到新生代的展晴、達雅、家駿、怡靜、孟寰、啟宏、治明、家銘、志鴻、嘉偉和思邑。哇~~用十隻手指頭來數都不夠用，不過真的由衷感謝你們在這段時間內實驗上的幫助與生活上的陪伴。是不是有人沒提到，別緊張，感謝你~朱媽媽美貞和俊雄。不過，最要感謝的人，是給予我自由研究發揮空間、提供我出國增廣見聞和教導我解決問題和待人處事觀念，我的指導老師陳金鑫教授，謝謝您。

好朋友們，美君、誼峰、新文、金龍、書玉、驥佑、秉毅和志豪，一路的默默陪伴與鼓勵，沒有你們還真是沒有動力完成我的學業。如果有遺漏你或是妳，不要難過，你的祝福與關心我遠永銘記在心，感謝大家。

最後，感謝我的家人，在我最無助的時候提供我一個避風港，且你們對我無怨無悔的付出，使我在研究路上無後顧之憂。在此將本論文獻給所有關心我的人，謝謝。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VI
圖式目錄.....	IX
表目錄.....	X
圖目錄.....	XII

第一章 緒論

1.1 有機發光二極體簡介.....	2
1.2 能量轉移發光機制.....	4
1.3 螢光和磷光發光材料.....	8
1.4 元件發光效率.....	10
1.5 全彩化 OLED 技術.....	12
1.6 參考文獻.....	15

第二章 藍色有機發光二極體

2.1 藍光 OLED 文獻回顧.....	18
2.2 藍色主發光體材料開發.....	32
2.3 淺藍光 OLED 系統開發.....	36

2.3.1 淺藍色客發光體材料合成.....	36
2.3.2 淺藍光 OLED 製備.....	38
2.3.3 淺藍光 OLED 性質討論.....	39
2.3.4 不同主發光體之淺藍光 OLED.....	44
2.3.5 結論.....	47
2.4 深藍光 OLED 系統開發.....	48
2.4.1 深藍色客發光體材料設計.....	49
2.4.2 深藍色客發光體材料合成.....	52
2.4.3 深藍色客發光體材料螢光性質.....	63
2.4.4 深藍色 OLED 製備與性質討論.....	69
2.4.5 結論.....	80
2.5 參考文獻.....	82

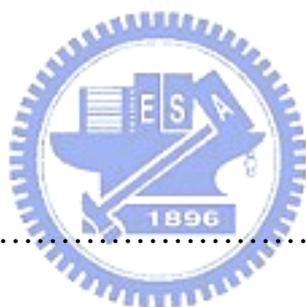


第三章 白光有機發光二極體

3.1 白光 OLED 文獻回顧.....	87
3.2 藍-黃雙波段白光 OLED 製作.....	94
3.3 三波段白光 OLED.....	98
3.3.1 藍、綠和紅客發光體材料選擇.....	98
3.3.1 三波段白光 OLED 製作.....	110
3.4 結論.....	120
3.5 參考文獻.....	121

第四章 有機發光二極體之元件穩定性

4.1 OLED 穩定性衰退機制.....	123
4.2 OLED 穩定性改良文獻回顧.....	125
4.3 OLED 穩定性改良之新型元件架構.....	127
4.3.1 DSA-Ph 摻雜於電洞傳輸層(<i>BHTL</i>).....	129
4.3.2 DSA-Ph 摻雜於電子傳輸層(<i>BETL</i>).....	133
4.3.3 DSA-Ph 摻雜於發光層(<i>BEML</i>).....	137
4.4 結論.....	142
4.5 參考文獻.....	143



第五章 實驗

5.1 儀器.....	145
5.2 分子鑑定.....	146
5.3 熱性質量測.....	153
5.4 氧化還原電位量測.....	153
5.5 元件製作.....	154
附錄.....	158
著作目錄.....	200
自述.....	203

圖式目錄

圖式 2-1、DSA-Ph 合成路徑.....	37
圖式 2-2、單胺基取代苯乙烯分子之逆合成路徑.....	52
圖式 2-3、不同 D 取代單胺基苯乙烯分子之合成路徑.....	54
圖式 2-4、Phosphonate 中間體之合成路徑.....	55
圖式 2-5、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯分子之合成路徑.....	56
圖式 2-6、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯分子之合成路徑.....	58
圖式 2-7、相同 A 和 B 取代之三苯胺中間體合成路徑.....	59
圖式 2-8、不同 A 和 B 取代之三苯胺中間體合成路徑.....	60



表目錄

表 1-1、各種平面顯示器技術之性質比較.....	2
表 2-1、MADN 和 ADN 之物理性質.....	33
表 2-2、藍色主發光體之元件性質.....	35
表 2-3、DSA-Ph 之物裡性質.....	37
表 2-4、DSA-Ph@MADN 之元件性質.....	39
表 2-5、3% DSA-Ph@MADN 和 DPVPA 之元件性質.....	45
表 2-6、DSA-Ph 衍生物之物理性質.....	49
表 2-7、DSA-Ph 和 SA 之物理性質.....	50
表 2-8、不同 A、B 和 D 取代單胺基苯乙烯分子.....	62
表 2-9、不同 D 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質.....	64
表 2-10、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質.....	66
表 2-11、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質.....	67
表 2-12、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質.....	68
表 2-13、SA-Biph@MADN 之元件性質.....	69
表 2-14、3% SA-Biph@MADN 和 α -MADN 之元件性質.....	73
表 2-15、深藍光 OLED 於電洞阻隔層架構之元件性質.....	75
表 2-16、淺藍光 OLED 於複合式電洞傳輸層架構之元件性質.....	77
表 2-17、深藍光 OLED 於複合式電洞傳輸層架構之元件性質.....	78
表 2-18、不同元件結構之深藍光 OLED 元件性質.....	80

表 3-1、單層式白光 OLED 元件結構與性質.....	88
表 3-2、激發複體與錯合物之單層式白光 OLED 元件結構與性質.....	89
表 3-3、藍-黃雙層式白光 OLED 元件結構與性質.....	90
表 3-4、藍-綠-紅雙層式白光 OLED 元件結構與性質.....	91
表 3-5、三層式白光 OLED 元件結構與性質.....	92
表 3-6、不同主發光體對白光磷光 OLED 效率影響.....	93
表 3-7、TBRb 於不同主發光體之元件性質.....	95
表 3-8、藍色發光源之元件性質.....	100
表 3-9、綠色發光源之元件性質.....	102
表 3-10、紅色發光源之元件性質.....	104
表 3-11、Julo-CN 於不同主發光體之元件性質.....	106
表 3-12、不同比例 Alq ₃ 混摻於 α -MADN 對 Julo-CN 之元件性質.....	107
表 3-13、不同 Julo-CN 摻雜濃度於不同主發光體之元件性質.....	108
表 3-14、三波段白光 OLED 於不同電子傳輸層厚度之元件性質.....	112
表 3-15、不同發光源厚度之三波段白光 OLED 元件性質.....	114
表 3-16、雙波段與三波段白光 OLED 之元件性質.....	119
表 4-1、 <i>BHTL</i> 綠光 OLED 之元件性質.....	130
表 4-2、 <i>BETL</i> 綠光 OLED 之元件性質.....	135
表 4-3、 <i>BEML</i> 綠光 OLED 之元件性質.....	138

圖目錄

圖 1-1、主-客摻雜發光系統之示意圖.....	4
圖 1-2、Föster energy transfer 和 Dexter energy transfer 轉移機制示意圖...	4
圖 1-3、Förster 能量轉移半徑.....	5
圖 1-4、磷光元件中主-客發光體間能量轉移示意圖.....	7
圖 1-5、單重態與三重態激發子產生比率.....	9
圖 1-6、全彩化 OLED 技術示意圖.....	14
圖 2-1、藍光 OLED 對顯示器電能消耗量關係圖.....	17
圖 2-2、ADN 衍生物和 TBP 分子結構.....	19
圖 2-3、異丁基取代之 ADN 薄膜穩定性量測.....	20
圖 2-4、異丁基取代之 ADN (a) 放射波長;(b) 元件 <i>I-V</i> 圖.....	20
圖 2-5、ADN 衍生物之藍色主發光體材料.....	22
圖 2-6、Anthanthrene 藍色客發光體材料.....	23
圖 2-7、Distyrylamine 藍色發光材料.....	25
圖 2-8、DPVBi 和 DPVPA 之螢光效率圖.....	25
圖 2-9、Bi 和 Ter(9,9'-diarylfluorene)分子結構.....	27
圖 2-10、Fluorene 藍色發光材料.....	29
圖 2-11、Pyrene 藍色發光材料.....	30
圖 2-12、藍色發光材料發展趨勢圖.....	31
圖 2-13、MADN 分子結構和穩定性量測.....	33

圖 2-14、藍色主發光體元件之(a) J - V ; (b) 穩定性圖.....	34
圖 2-15、MADN 實際元件電激發光圖.....	35
圖 2-16、DSA-Ph 和 MADN 之吸收與放射圖譜.....	38
圖 2-17、DSA-Ph@MADN 之固態薄膜量測.....	40
圖 2-18、DSA-Ph@MADN 之固態薄膜與元件之放射圖譜.....	40
圖 2-19、DSA-Ph@MADN 之 cd/A - J 作圖.....	41
圖 2-20、DSA-Ph@MADN 之 J - V 作圖.....	43
圖 2-21、DSA-Ph@MADN 之元件能階圖.....	43
圖 2-22、3% DSA-Ph@MADN 和 DPVPA 之元件穩定性量測.....	45
圖 2-23、3% DSA-Ph@MADN 和 DPVPA 之 cd/A - J 作圖.....	46
圖 2-24、DSA-Ph@MADN 實際元件電激發光圖.....	47
圖 2-25、不對稱性單胺基取代苯乙烯分子結構.....	50
圖 2-26、客發光體材料之 Stokes shift.....	51
圖 2-27、不同 D 取代單胺基苯乙烯分子架結構.....	53
圖 2-28、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯分子結構.....	55
圖 2-29、不同 A 和 B 取代之胺基化合物.....	57
圖 2-30、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯分子結構.....	61
圖 2-31、不同 D 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜.....	63
圖 2-32、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜.....	65
圖 2-33、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜.....	66
圖 2-34、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜.....	67

圖 2-35、深藍光 OLED 之材料與元件結構.....	69
圖 2-36、SA-Biph@MADN 之元件能階圖.....	71
圖 2-37、SA-Biph 之吸收圖譜與 MADN 之放射圖譜.....	71
圖 2-38、SA-Biph 與 MADN 和 α -MADN 圖譜重疊性比較.....	73
圖 2-39、電洞阻隔層之元件能階圖.....	74
圖 2-40、深藍光 OLED 於電洞阻隔層架構之 $B-I-V$ 圖.....	76
圖 2-41、複合式電洞傳輸層之元件架構.....	77
圖 2-42、深藍光 OLED 於複合式電洞傳輸層架構之 $B-I-V$ 圖.....	78
圖 2-43、不同元件架構下之深藍光 OLED 元件穩定性量測.....	79
圖 2-44、SA-Biph@MADN 實際元件電激發光圖.....	81
圖 3-1、(a) 單一客發光體；(b) 三摻雜客發光體之單層式白光 OLED 圖譜.....	88
圖 3-2、(a) 色轉換白光 OLED 結構圖；(b) 白光 OLED 之電激發光圖....	94
圖 3-3、淺藍光-黃光雙層式白光 OLED 示意圖.....	95
圖 3-4、淺藍光-黃光雙層式白光 OLED 元件架構.....	96
圖 3-5、(a) 雙層式白光 OLED 電激發光圖及透過彩色濾光片後之藍、 綠和紅色光圖譜；(b) 彩色濾光片之吸收圖譜.....	97
圖 3-6、雙層式白光 OLED 透過彩色濾光片後藍、綠和紅色度座標.....	97
圖 3-7、藍色發光源之材料與元件結構.....	99
圖 3-8、藍色發光源之電激發光圖.....	99

圖 3-9、綠色發光源之材料與元件結構.....	101
圖 3-10、綠色發光源之電激發光圖.....	101
圖 3-11、新型紅色客發光體材料之結構與放射圖譜.....	102
圖 3-12、紅色發光源之材料與元件結構.....	103
圖 3-13、紅色發光源之電激發光圖.....	104
圖 3-14、不同極性溶劑對 Julo-CN 之放射圖譜影響.....	105
圖 3-15、Julo-CN 於不同主發光體之元件放射波長.....	106
圖 3-16、不同比例 Alq ₃ 混摻於 α -MADN 對 Julo-CN 元件性質圖.....	107
圖 3-17、紅色發光源之電激發光圖.....	109
圖 3-18、三波段白光 OLED 模擬電激發光圖.....	109
圖 3-19、三波段白光 OLED 之材料與元件架構.....	110
圖 3-20、三波段白光 OLED 之電子傳輸層厚度(a) 20 nm;(b) 30 nm.....	111
圖 3-21、不同排序發光源之三波段白光 OLED 電激發光圖;(b) 藍、 綠和紅客發光體之能隙圖.....	112
圖 3-22、不同發光源厚度之三波段白光 OLED 電激發光圖.....	113
圖 3-23、三波段白光 OLED(a) 不同電流密度下之電激發光圖;(b) <i>cd/A-J</i> 作圖.....	115
圖 3-24、三波段白光 OLED 之元件穩定性量測.....	116
圖 3-25、(a) 三波段白光 OLED 電激發光圖及透過彩色濾光片後之 藍、綠和紅色光圖譜;(b) 彩色濾光片之吸收圖譜.....	117
圖 3-26、三波段白光 OLED 透過彩色濾光片後藍、綠和紅色度座標.....	117

圖 3-27、(a) 三波段白光 OLED 電激發光圖及透過彩色濾光片後之 藍、綠和紅色光圖譜;(b) 彩色濾光片之吸收圖譜.....	118
圖 3-28、雙波段和三波段白光 OLED 之電激發光圖.....	119
圖 4-1、傳統 OLED 元件架構.....	124
圖 4-2、帶正電 $[Alq_3]^+$ 為不穩定之螢光淬熄物證明.....	125
圖 4-3、OLED 穩定性改良之元件架構示意圖.....	128
圖 4-4、OLED 穩定性改良元件架構中使用之有機材料.....	128
圖 4-5、 <i>BHTL</i> 綠光 OLED 之能階圖.....	129
圖 4-6、 <i>BHTL</i> 綠光 OLED 之穩定性量測.....	131
圖 4-7、 <i>BHTL</i> 綠光 OLED 之電洞傳輸機制.....	132
圖 4-8、 <i>DSA-Ph</i> 摻雜於電洞傳輸層“hole-only”之元件 <i>I-V</i> 圖.....	133
圖 4-9、(a) <i>BETL-1</i> ; (b) <i>BETL-2</i> 綠光 OLED 之能階圖.....	134
圖 4-10、 <i>BETL</i> 綠光 OLED 之穩定性量測.....	136
圖 4-11、 <i>BEML</i> 綠光 OLED 之能階圖.....	137
圖 4-12、 <i>BEML</i> 綠光 OLED 之穩定性量測.....	139
圖 4-13、未摻雜與 <i>DSA-Ph</i> 摻雜之 Alq_3 元件電激發光圖.....	140
圖 4-14、 <i>DSA-Ph</i> 和 Alq_3 分別之吸收與放射圖譜.....	141
圖 4-15、 <i>DSA-Ph</i> 固態螢光與摻雜於 Alq_3 元件之電激發光圖.....	142

圖 5-1、薄膜蒸鍍示意圖.....	155
圖 5-2、蒸鍍機內部配置圖.....	156
圖 5-3、封裝裝置示意圖.....	157
圖 5-4、元件穩定性量測示意圖.....	157



第一章、緒論

隨著手機、PDA 和筆記型電腦等個人數位產品大量推出後，對於顯示器的需求朝向輕、薄、短、小以便於攜帶。傳統陰極射線管(CRT)顯示器，由於擁有良好的色彩亮度、快應答速度和高解析度，在過去一直為顯示器的領導者；但當畫面尺寸增大時，其縱深與重量也隨之增加，龐大的體積與耗電量，受限了 CRT 顯示器的應用性。而打破 CRT 顯示器獨占鰲頭局面的是液晶顯示器(LCD)技術，由於其體積小、厚度薄等特性，使得其可廣泛應用於各種大小之顯示器與個人化商品上；但其應答速度較慢、視角差等問題，使 LCD 顯示器技術仍有待改善的空間。

許多因應的平面顯示器技術也陸續被開發與研究中，如：有機電激發光二極體(OLED)、電漿顯示器(PDP)、無機發光二極體(LED)和場發射顯示器(VFD)技術等。其中，以 OLED 顯示器為最具未來潛力之平面顯示器技術，主要其具備：(i) 自發光性，讓 OLED 幾乎沒有視角問題可達 165° 以上，在大的視角範圍內顯示不失真；(ii) 低操作電壓(3~9 VDC)、高發光效率，使其發光功率高而耗電量小；(iii) 高應答速度($\sim 1 \mu\text{s}$)，相較於 LCD 快 1,000 倍；(iv) OLED 面板總厚度可小於 1 mm，厚度為 LCD 的 1/3；(v) 製程上較為簡單，成本較 LCD 便宜 1/3；(vi) OLED 面板全為固態機構，無真空、液體物質，抗震性好，操作溫度範圍可達 $-40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ ；(vii) OLED 可適用於各種形式之基板(塑膠或金屬)，可製成各種形狀或是可撓曲之顯示器面板。

表 1-1 為各種平面顯示器技術之性質比較。

表 1-1、各種平面顯示技術之性質比較

	CRT	LCD	OLED	LED	PDP	VFD
電壓特性	X	◎	◎	◎	X	△
發光亮度	○	○	◎	△	△	○
發光效率	○	○	◎	△	△	○
元件壽命	◎	○	○	◎	△	△
元件重量	X	◎	◎	△	○	△
元件厚度	X	◎	◎	△	○	△
應答速度	◎	△	◎	◎	○	○
視角	◎	○	◎	X	△	○
色彩	◎	○	◎	△	○	○
生產性	○	○	○	○	△	△
成本價格	◎	○	○	○	X	△

◎: 非常好, ○: 好, △: 普通, X: 需要改善

1.1 有機發光二極體簡介

有機發光二極體的裝置與原理相當簡單，其利用兩個電極中夾置有機材料，當於兩電極間施加一正向偏壓時，電洞和電子分別由陽極和陰極注入，並於有機材料中進行電洞與電子的再結合產生激發子(exciton)，此不穩定激發態會以放光的形式回到穩定的基態，此為電激發放光現象。

有機電激發光現象可追溯至 1963 年，美國 Pope 教授發現當以約 400 V 之偏壓施加於 anthracene 晶體上觀察到發光現象^[1]，不過因為操作電壓太高及亮度過低之因素，使得這項發現在當時並未受到重視。直到 1987 年，美國柯達實驗室 C. W. Tang 和 S. A. VanSlyke 發表以真空蒸鍍方式製成雙層式有機電激發光二極體元件^[2]，其分別利用一具傳輸電洞能力(diamine)與一具傳電子能力(Alq₃)之有機材料，有效降低電洞與電子由電極注入至有機材料的能障，並使得電子與電洞能夠侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層之界面再結合，因此大幅改善元件之物理特性，如：操作電壓僅需 10 V、大於 1% 之發光量子效率、增加元件穩定性等。這項重大的發現，開啟了全世界對 OLED 之研究風潮。

1989 年，C. W. Tang 等人又提出一主-客摻雜發光系統^[3](guest-host doped emitter system)，如圖 1-1 所示，其以少量摻雜的方式將具有高發光量子效率之客發光體材料摻雜於主發光體中，藉由主-客發光體間非輻射能量轉移的方式，如：Förster energy transfer 或 Dexter energy transfer，激發具有高發光量子效率之客發光體材料。因此，可藉由不同之客發光體材料調節出紅、藍和綠三種主要發光元素且有效大幅提升元件之發光效率；另外，可降低螢光物質非輻射緩解(non-radiative relaxation)的機率，進而提升元件之操作穩定性^[4]。此主-客摻雜發光系統之發展，使 OLED 技術更具顯示器應用價值。

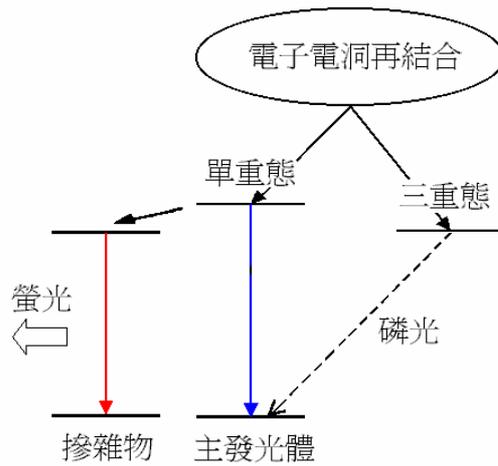
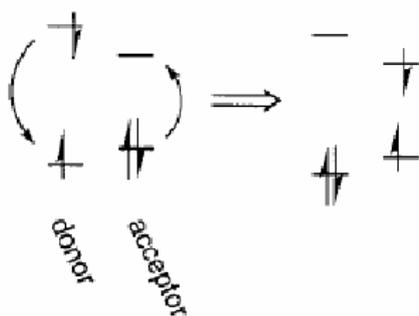


圖 1-1、主-客摻雜發光系統示意圖

1.2 能量轉移發光機制

在主-客發光 OLED 系統中，其發光機制是透過主-客發光體間之能量轉移，或是利用客發光體本身進行自身載子捕捉(carrier trapping)兩種方式進行。而能量轉移的方式又可分為：(1) Förster energy transfer 和(2) Dexter energy transfer 兩種，其機制如圖 1-2 所示，以下將各別詳細介紹之。

(1) Förster energy transfer



(2) Dexter energy transfer

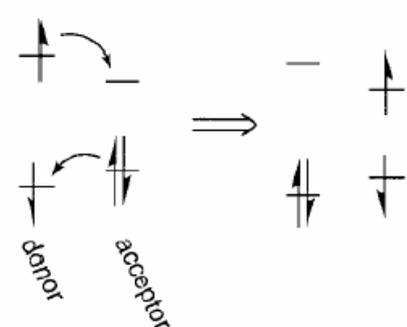


圖1-2、Förster energy transfer和Dexter energy transfer 轉移機制示意圖

(摘自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003)

(1) Förster energy transfer :

Förster energy transfer 是由分子間偶極-偶極(dipole-dipole)作用力所造成的非幅射能量轉移機制，其適合於分子距離為 50~100 Å，屬於一種主-客發光體間之庫倫作用力。其能量轉移速率常數是由 Förster 於 1948 年所提出，在 1949 年其更進一步定義了一施體(doner)與受體(acceptor)間距離 R_0 ，方程式如(1-1 式)^[5]所示，當 R_0 數值越大表示施體與受體間能量轉移越容易且速率越快。其中，由於 n 為溶劑折射率和 N 為亞佛加厥常數，而在主-客發光系統中，由於受體與施體可視不規則排列則 κ^2 為 2/3；因此， R_0 正比於施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜之重疊面積，如圖 1-3 所示。在螢光材料的主-客發光系統中，大致是以 Förster energy transfer 方式進行能量轉移，所以主發光體之放射圖譜與客發光體之吸收圖譜間，是否有良好之重疊性影響了元件之發光效率。

$$R_0^6 = \frac{0.5391 \kappa^2}{n^4 N_a} \int_0^\infty F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d(\nu)}{\nu^4} \quad (1-1)$$

κ : 位向因子 (orientation factor)

n : 溶劑折射率

N_a : 亞佛加厥常數

$F_D(\nu)$: 主發光體之放射光譜

$\epsilon_A(\nu)$: 客發光體之吸收光譜

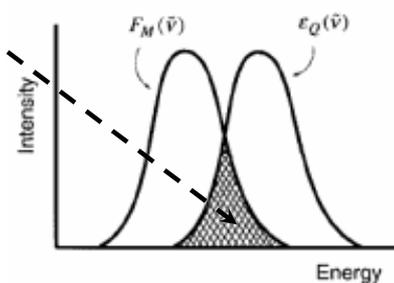


圖 1-3、Förster 能量轉移半徑

(2) Dexter energy transfer :

Dexter energy transfer 則是由較短距離的電子交換方式來傳遞能量，其適合於分子距離為 10~15 Å。此理論是由 Dexter 於 1953 年提出^[6]，其轉移速率如(1-2 式)，其中 J 因子是由施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜的重疊面積對於受體之吸收係數歸一化而來，因此 Dexter energy transfer 轉移速率與受體吸收強度無關。

$$K_{ET} (\text{exchange}) = KJ \exp(-2R_{DA}/L) \quad (1-2)$$

K: 與特定軌域之相互作用參數

J: 施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜之重疊面積對於受體之吸收係數歸一化而來

R_{DA} : 施體與受體間距離

L: 凡得瓦半徑



另外，電子轉移時須遵守 Wigner-Witmer 選擇定則，也就是兩者的電子自旋參數在轉移過程前後是保持固定的，因此只發生在單重態對單重態或是三重態對三重態間的能量轉移，也因為此機制只與較鄰近的分子有作用，因此此程序是較緩慢的。所以在磷光元件中，主發光體的單重激發態與三重激發態的能量可分別藉由 Förster 和 Dexter energy transfer 能量轉移傳遞到磷光發光體的單重激發態和三重激發態中，再經由磷光發光體內部快速的系間跨越(intersystem crossing)將單重激發態的能量轉換到三重激發態，進而放出磷光。因此，使用磷光材料可使元件之內部量子效率達到 100%，如圖 1-4 所示^[7]。

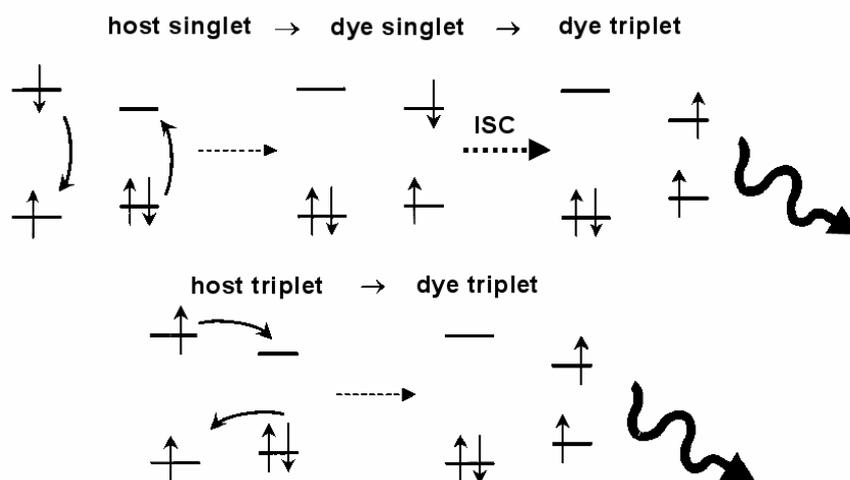


圖1-4、磷光元件中主-客發光體間能量轉移示意圖

(摘自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003)

(3) 自身載子補捉(carrier trapping)：

激發的能量除了藉由主發光體轉移到客發光體的方式外，也可經由客發光體本身載子捕捉的方式來激發，就是電子與電洞直接在客發光體上再結合形成 Frenkel 形式的激發子(Frenkel 激發子是指電子電洞對是在同一個分子內)，進而激發客發光體來放光。此機制會發生在當客發光體摻雜於能隙較大之主發光體中，且客發光體之 HOMO/LUMO 能階包含在主發光體之 HOMO/LUMO 能階內。尤其當主發光體之能隙過大時，電子與電洞不易注入到主發光體，而直接注入到客發光體上進行再結合使得客發光體放光^[8]。如果 HOMO 或 LUMO 能階只有其中一個包含在主發光體能階內，則需瞭解客發光體 Frenkel 激發子是不是處於較低之能態，如果是則傾向於形成客發光體激發子而放光，如果不是則會形成主-客發光體間的電子電洞對，因

而降低自身載子捕捉之放光機制。

通常能量轉移與載子捕捉兩種放光機制是同時存在的，只是依情況的不同，某一機制會成為主要的發光機制。在深藍色磷光系統中，由於深藍色磷光客發光體材料本身具有較大之能隙，所以需要搭配更大能隙之主發光體材料，但這樣會造成主-客發光體間能量轉移效率較差，使得載子捕捉成為元件中主要之發光機制^[9]。一般來說，在高摻雜濃度或是低電流密度下，載子捕捉會是主要的發光機制。

1.3 螢光和磷光發光材料

當電子、電洞在有機分子再結合後，會因電子自旋對稱方式的不同，產生兩種激發態的形式，如圖 1-5 所示，一種是由非自旋對稱(anti-symmetry)激態電子形成之單重激發態形式，會以螢光的形式釋放出能量回到基態；而由自旋對稱(spin-symmetry)激態電子形成之三重激發態形式，則是以磷光的形式釋放能量回到基態。然而在三重激發態中，激態電子的自旋方式是對稱的，所以電子與電子間的排斥力較單重激發態的激態電子對來得小，導致三重激發態的能量會比單重激發態的能量小。從量子力學的角度來看，電子由單重激發態回到基態的過程是可允許的，故電子待在單重激發態的時間較短，約為 10 ns 左右，所以一般較常看到分子產生螢光。但從三重激發態回到基態的過程，會在基態產生一對自旋方向相同的電子，便違反了「鮑利不相容原理」(Pauli Exclusion Principle)——在同一層能階中的電子對自旋方向必須是相反的，因而激態電子無法順利回到基態，使得電子停

留在三重激發態的時間較長，可達數毫秒(ms)以上。電子在三重激發態的期間，分子易藉由分子鍵的旋轉、伸縮或分子間相互碰撞的形式，將能量轉換成熱，也就是以非發光機制(non-radiative decay)來釋放出能量，所以常溫下很難觀察到磷光。

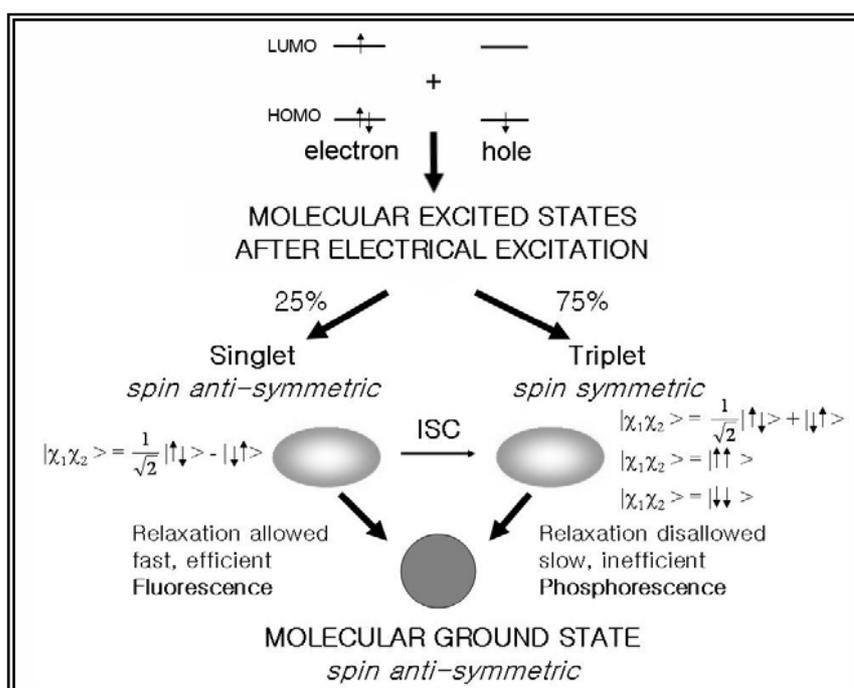


圖1-5、單重態與三重態激發子產生比率

(摘自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003)

有機發光二極體是利用電子與電洞再結合所產生的激子擴散到發光層而發光。根據理論推測，由電荷再結合而引起的單重激發態與三重激發態比例為 1：3。所以使用螢光材料時，能用於發光的比率僅為全部 25% 的能量，其餘 75% 的能量則在三重激發態藉由非發光機制而損失掉，故一般認為螢光材料的內部量子效率(internal quantum efficiency)極限為 25%。另一

方面，雖然磷光材料其激發子停留於激態時間較長且效率低，但三重態激發子卻佔了 75% 的發光激子，因此如何將被激發到三重激發態的能量轉換成光形式放出，成為近年來有機發光二極體研發重點之一。1998 年，Princeton 大學的 Baldo 和 Forrest 教授等人發現^[10]，藉由重金屬原子(heavy atom)，如銱(iridium)和鉑(platinum)所組成的有機錯合物，可利用重原子效應強烈的自旋軌域偶合作用(spin-orbital coupling)，造成單重激發態與三重激發態的能階相互混合，使得原本被禁止的三重態能量可以在室溫下以磷光形式緩解放光。因此，透過使用磷光材料，可將螢光材料內部量子效率上限 25% 大幅提升至 100%。

1.4 元件發光效率



由於 OLED 元件屬於電流驅動，因此以量子效率的大小來描述 OLED 發光效率的好壞較為適當。量子效率的定義為多少電子數目注入能轉換出多少光子數目的比率，而量子效率又分為內部量子效率(internal quantum efficiency, η_{int})和外部量子效率(external quantum efficiency, η_{ext})兩種。

(1) 內部量子效率：

OLED 元件之內部量子效率，可由下列幾個考慮因子總和而來，其中包括：元件中電子與電洞再結合同率， γ ；激子(exciton)產生機率， η_r ；和發光量子效率， η_f ；其方程式如(1-3 式)。

$$\eta_{\text{int}} = \gamma \times \eta_r \times \eta_f \quad (1-3)$$

在理想狀態下，元件之再結合機率為 $\gamma = 1$ ，其表示每個注入之電子和電洞皆有效形成激發子。而激子產生機率(η_f)，則依所使用的發光材料不同而有所改變，一般螢光材料由於只有單重態能夠產生放光，因此其激子產生機率為 25 %；相對的，使用有機金屬錯合物磷光材料由於重原子的自旋軌域偶合作用(spin-orbital coupling)，使得另外 75% 之三重態激發子也能夠參與放光，因此其激子產生率為 100%。另外，當單純以一個獨立分子的發光來考慮，發光量子效率(η_f)相當於分子材料固有之螢光量子效率(ϕ_f)，因此於理想狀況下可視為100%。整合以上因子，當以螢光材料為發光體時，元件之內部量子效率最高可達25%，而磷光材料則可達100%。

然而，在一般情況下元件之再結合率皆 $\gamma < 1$ ，乃是由於 OLED 元件中所使用之有機電子與電洞傳輸材料其傳輸速度的不同所導致，因此要提升元件之量子效率可從如何平衡元件中電子與電洞傳輸速度著手。另外，考慮上元件結構中各種能量的轉移過程，如：生成單重態激子直接移動至金屬電極時的能量損失，或是因能量轉移至非發光的分子上所造成的能量轉移損失，皆使得發光量子效率(η_f)可能因非放光的機制而有所下降，因此在選擇發光材料時，不僅材料本身量子效率要接近於 100%，且要減少元件內非放光機制的產生。

(2) 外部量子效率：

外部量子效率則是以在元件觀測方向上，射出元件表面的光子數目與注入電子數目之比率，由於 OLED 元件是屬於多層式結構，因此元件所發出的光會經由光導效應或再吸收損失。因此，外部與內部量子效率間存在

一 Fresnel Equation 如(1-4 式)，其中 η_p 代表光被導出 OLED 元件之效率，而此因子與有機材料之折射率(n)有關，通常有機材料折射率 $n=1.5\sim 1.7$ ，經由計算一般只有約 20% 的光可以被導出。所以，當以螢光材料為發光體時，元件之外部量子效率極限為 5%，而以磷光材料為發光體時則可為 20%。

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_p \quad \eta_p = 1/2n^2 \quad (1-4)$$

但是也有文獻表示，根據上述古典光學所作的計算並不充足，波長的排列在以較小的領域來考量光學現象時，出光率 $\eta_p > 20\%$ 機率也是存在的^[11]。因此，若能有效提升元件之出光率，也可以顯著提升 OLED 元件之外部量子效率。



1.5 全彩化 OLED 元件技術

當 OLED 元件步入平面顯示器應用階段，全彩化 OLED 技術是一非常重要關鍵。目前全彩化 OLED 技術大致可分為三種：

(1) 紅綠藍畫素並置法(RGB side-by-side pixelation)^[12]：

紅綠藍畫素並置法，是利用熱阻絲依序加熱紅、綠和藍色有機發光材料，當在蒸鍍其中之一發光源時利用光罩(mask)遮避其它兩個畫素，然後利用高精密度之對位系統移動光罩，再進行下一發光源之蒸鍍，來達到全彩化 OLED 顯示器，如圖 1-6 所示；此全彩化技術好處在於能夠完全表現出紅、綠和藍色有機發光材料各別之飽和色純度和發光效率。但缺點是目前紅、綠和藍色有機發光材料之元件操作穩定性各不相同，因此當顯示器

經一段長時間驅動後將會出現色偏移的問題；再加上當解析度越高時，相對於畫素(pixel)需越小，此時會面臨光罩對位系統之準確度與光罩材質因熱漲冷縮所導致變形的問題，這將會造成整個製程上良率下降之主要原因。

(2) 白光 OLED 加彩色濾光片法(white OLED + color filter array)^[13]：

白色發光源加彩色濾光片法，此技術與目前全彩化 TFT-LCD 是相同的，其利用一白色發光源透過彩色濾光片呈現出所需之紅、綠和藍三原色，如圖 1-6 所示，此白光 OLED 可利用藍色發光源加上黃色發光源或是以紅、綠和藍三種色發光源搭配而來。此種全彩化技術好處在於只需製作出一大面積之白色發光源，如此可免除精確之光罩對位問題，而畫素大小則由 TFT 和彩色濾光片來決定，如此整個製程良率可以大幅提升也可以得到較高之解析度。但其缺點在於彩色濾光片的透光率不佳，因此透過彩色濾光片後會有 1/3 以上之發光亮度損失，所以想要提升元件亮度就必須調高驅動電壓，但這會使得白光 OLED 加速劣化而使元件之操作穩定性大幅降低；因此，如何製作一具有高發光效率和操作穩定性之白光 OLED 是此全彩化技術之關鍵之一。

(3) 藍光 OLED 加上色轉換材料法(color conversion medium, CCM)^[14]：

藍光 OLED 加色轉換材料法，是利用一藍色發光源當做激發光源，經由激發綠色和紅色之色轉換材料，透過能量轉移的方式得到紅、綠和藍三種主要發光元素，如圖 1-6 所示，此種全彩化技術其優點在於其只需一藍色發光源，不同於白色發光源需由數各發光源組成，因此製作上相較於白色發光源要簡單。但其缺點在於需要一高效率且高操作穩定性之藍色發光

源，且藍色發光源與綠或紅色之色轉換材料間，其色轉換率大小也是一大關鍵；再加上出光時候會有光散射問題，造成光色產生加成現象導致整個顏色偏移，雖然此問題可以加上一個彩色濾光片來維持其色純度，但是經過能量轉移與濾光後，其發光效率已經大幅下降許多。

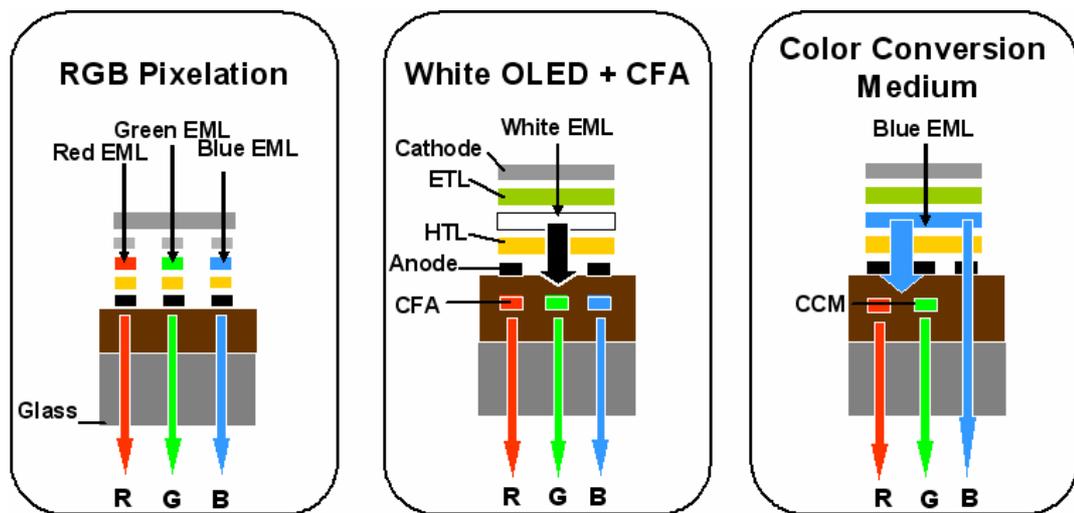


圖 1-6、全彩化 OLED 技術示意圖

1.6 參考文獻

- [1] M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *S. A. Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [3] C. W. Tang, S. A. Van Slyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
- [4] J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1665 (1997).
- [5] (a) T. Förster, *Ann. Physik.* **2**, 55 (1948). (b) T. Förster, *Disc. Faraday Soc.* **27**, 7 (1958).
- [6] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [7] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B.* **60**, 14422 (1999).
- [8] (a) H. Suzuki, A. Hoshino, *J. Appl. Phys.* **79**, 8816 (1996). (b) M. Uchida, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.* **86**, 1680 (1999). (c) S. Lamansky, R. C. Kwong, M. Nugent, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Org. Electron.* **2**, 33 (2001). (d) S. Lamansky, P. I. Djurovich, F. Abdel-Razzaq, S. Garon, D. Murphy, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **92**, 1579 (2002). (e) G. He, Y. Li, H. Liu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4247 (2002). (f) X. J. Wang, M. R. Andersson, M. E. Thompson, O. Inganäs, *Synth. Met.* **137**, 1019 (2003). (g) X. Gong, J. C. Ostrowski, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 439 (2003).
- [9] (a) R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3818 (2003). (b) X. Ren, J. Li, R. J. Holmes,

- P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **16**, 4743 (2004).
- [10] (a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **395**, 151 (1998). (b) D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 442 (1999). (c) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1622 (2001). (d) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
- [11] M. H. Lu and J. C. Sturm, *J. Appl. Phys.* **91**, 595 (2002).
- [12] S. Miyaguchi, et al., in Proc. *Extended Abstracts 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, 1998, pp. 137.
- [13] J. Kido, K. Hongawa, K. Okutama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 815(1994).
- [14] C. Hosokawa, et al. in Proc. *Society for Information Display*, 1997, pp. 1037.

第二章、藍色有機發光二極體

有機發光二極體(OLED)技術在全彩化應用的過程上，不論是以紅綠藍畫素並置法^[1]、白光 OLED 加彩色濾光片法^[2]或藍光 OLED 加色轉化材料法^[3]，一個高效率且穩定之藍光 OLED 皆是不可或缺的。另外，藍光 OLED 之色飽和純度也顯著反應在全彩顯示器之電能消耗量(power consumption)上^[4]，如圖 2-1 所示，使用具有飽和色純度之藍光 OLED 可降低其佔整體顯示器電能消耗量之比例。因此，開發一個具有高發光效率、飽和色純度和操作穩定性之藍光 OLED 是目前一個重要課題。而對於藍色螢光 OLED 的基本要求，其發光效率需達到外部量子效率為 5%、色度座標 y 值小於 0.15 和元件操作穩定性於 100 cd/m² 亮度操作下，可大於 10,000 小時。

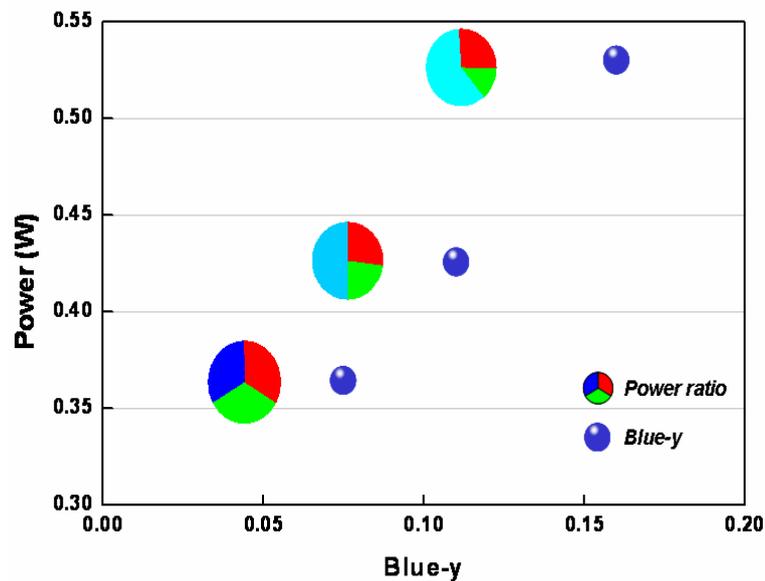


圖 2-1、藍光 OLED 對顯示器電能消耗量關係圖

2.1 藍光 OLED 文獻回顧

藍光 OLED 主-客發光系統中，主發光體材料需具高螢光量子效率、薄膜穩定性和良好電荷傳導性，且需具寬廣能隙達 3 eV 以上才能有效激發客發光體材料；而藍色客發光體材料，由於考量主-客發光體間能量轉移的效率，所以客發光體吸收圖譜與主發光體放射圖譜間重疊程度，成為選擇一適當客發光體材料的重要依據之一。現今主要的藍光 OLED 主-客發光系統，依所使用的主發光體材料不同可分為四大類：

(1) 以 Anthracene 衍生物為主發光體之藍光 OLED：

美國柯達 OLED 研究團隊於 2002 年首度發表以 9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene (ADN) 為主發光體材料，並搭配上 2,5,8,11-*tetra*(*t*-butyl)perylene (TBP) 為客發光體材料組成一藍光 OLED 主-客發光系統^[5]，材料分子結構如圖 2-2 所示，當以元件結構為 [ITO(35 nm)/CuPc(25 nm)/NPB(50 nm)/TBP@ADN(30 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(200 nm)]，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，發光效率可達 3.5 cd/A 和色度座標為 [0.15, 0.23]；而元件在起始亮度為 636 cd/m² 操作下，操作穩定性可達 4,000 小時。然而，本實驗室於 2003 年針對 ADN 薄膜穩定性進行量測與探討^[6]，在原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)觀察下，當 ADN 薄膜經 95°C 加熱退火(annealing) 1 小時後，發現薄膜表面平整度產生改變，此極有可能是 ADN 分子間易堆疊所造成的結晶現象，如圖 2-3 所示；如此薄膜變化也可能反應在因元件操作時所產生的焦爾熱上，進而造成元件的不穩定因素。所以，主發光體材料之薄膜穩定性成為影響元件穩

定性的因素之一。隨後，柯達在歐洲專利公開一新藍色主發光體材料^[7]，2-*t*-butyl-9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene (TBADN)，分子結構如圖 2-2 所示，文中並未提及 anthracene C-2 位置上導入異丁基之目的。不過，當以 TBP 摻雜於 TBADN 時，其元件之發光效率相較 ADN 低，但有較飽和之色度座標為[0.13, 0.19]。

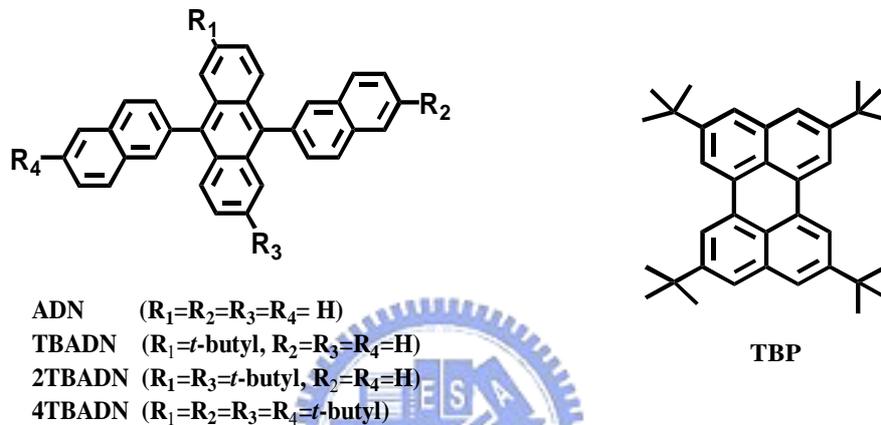


圖 2-2、ADN 衍生物和 TBP 分子結構

為進一步瞭解導入異丁基於 ADN 主體上所產生的效應，本實驗室分別在 ADN 分子上導入 2 和 4 個異丁基取代，其分別為 2TBADN 和 4TBADN 而分子結構如圖 2-2 所示。從薄膜穩定性的測量發現，不論多少數目之異丁基取代於 ADN 主體上，其薄膜穩定性皆相較於 ADN 穩定，如圖 2-3 所示，其說明異丁基能有效阻礙分子間堆疊抑制分子結晶的發生。但缺點在於隨著異丁基數目越多，分子之放射波長有紅位移之現象，且元件之操作電壓在相同電流密度下也隨著異丁基取代數目增加而大幅提升，如圖 2-4 所示。而於 2005 年 IDMC 會議上^[8]，香港浸會大學利用 time-of-flight transient 對於

不同數目異丁基取代 ADN 分子進行載子傳輸速度的量測，的確發現當異丁基取代數目增加會降低分子載子的傳輸速度，如圖 2-4(b)所示。這結果顯示一個好的藍色主發光體材料不僅需具備良好薄膜穩定性，且分子之電荷傳輸性也相對重要。

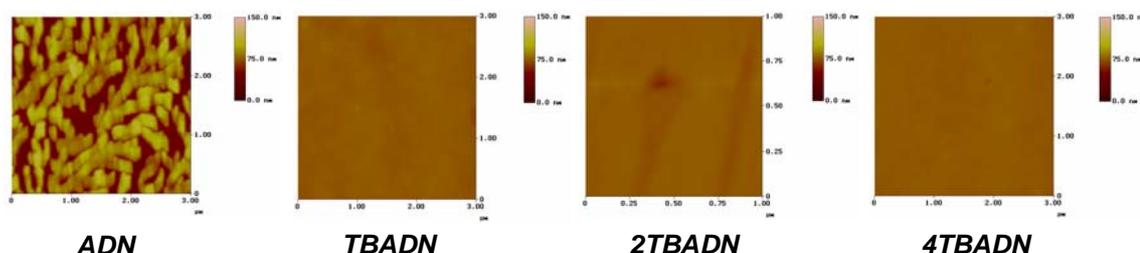


圖 2-3、異丁基取代之 ADN 薄膜穩定性測量

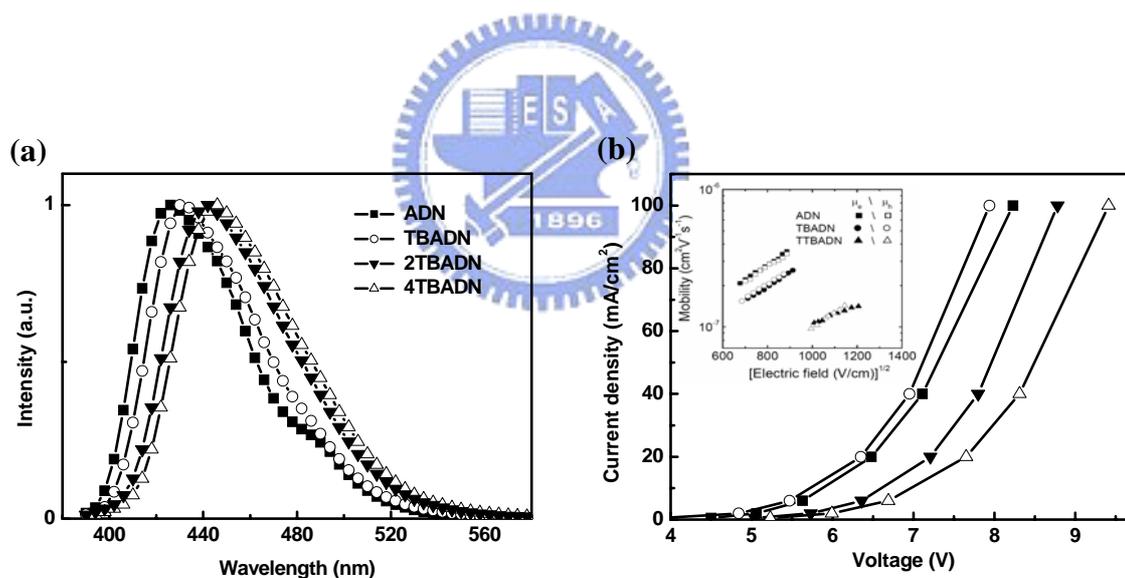


圖 2-4、異丁基取代之 ADN(a) 放射波長；(b) 元件 I - V 圖

雖然 ADN 分子薄膜不穩定，但其高螢光量子效率($\phi_f = 0.99$)，還是陸續吸引許多研究以 ADN 為主架構，透過分子設計利用立體阻礙效應對 ADN 不穩定之薄膜特性進行改良。在 2001 年 Yun-Hi Kim 等人利用在 anthracene

C-9 和 10 位置導入龐大的立體阻礙基 2'',7''-di-*t*-butyl-9',9''-spirobifluorene 合成出 TBSA^[9]，如圖 2-5 所示，此龐大取代基由於因 spiro 架構使得兩個 fluorene 平面幾乎呈現 90 度之正交，因此兩者間無共軛性且能在不影響放射波長下，有效抑制分子相互堆疊所造成結晶的問題。而 TBSA 分子之玻璃轉移溫度(T_g)可高達 207°C，當以元件結構[ITO/CuPc(20 nm)/NPB(50 nm)/TBSA(20 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al]，其發光亮度為 300 cd/m² 時色度座標為[0.14, 0.08]，此色度座標非常接近 National Television Standards Committee (NTSC)標準所需之藍色發光源。

在 2004 年 Wen-Jian Shen 等人利用結合 Phenylanthracene 和 9,9'-spirobifluorene 形成一藍色主發光體材料 spiro-FPA^[10]，如圖 2-5 所示，此材料分子透過 spiro 架構將兩個 9,10-diphenyl anthracene (DPA)之衍生物聯結在同一分子上，由於兩個 DPA 分子間並不無共軛性，因此使 spiro-FPA 保有 DPA 原有之高螢光量子效率和紫外光放射波長，並且也改善了 DPA 易結晶問題。Spiro-FPA 分子之玻璃轉移溫度(T_g)可高達 226°C，當以元件結構 [ITO/CuPc(15 nm)/NPB(40 nm)/spiro-FPA(20 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al]，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，其發光效率為 2.8 cd/A 和色度座標為[0.16, 0.14]。另外，當以 1% TBP 摻雜於 spiro-FPA 時，其元件發光效率可提升至 4.9 cd/A 和色度座標為[0.13, 0.21]。

在2004年Y. Kan等人發表以ADN為基本架構，並導入四個甲基取代於anthracene 主體上之新型藍色主發光體材^[11]，2,3,6,7-tetramethyl-9,10-(1-dinaphthyl)-anthracene (α -TMADN) 和

2,3,6,7-tetramethyl-9,10-(2-dinaphthyl)-anthracene (β -TMADN)，如圖2-5所示。當以元件結構 [ITO/NPB(50 nm)/ α -TMADN or β -TMADN (15 nm)/BPe(15 nm)/Mg:Ag]，以 α -TMADN 為主發光體時其發光效率為 3 cd/A 和色度座標為 [0.15, 0.21]，而以 β -TMADN 為主發光體時其發光效率則為 4.5 cd/A 和色度座標為 [0.16, 0.22]；且當以 10% β -TMADN 摻雜於 α -TMADN 中，其元件之發光效率可提升至 5.2 cd/A 和色度座標為 [0.15, 0.23]。另外，作者也對其固態薄膜進行量測，結果證明四個甲基取代之 TMADN 的確有助於改善 ADN 之薄膜穩定性^[12]。

從這些文獻結果與先前提及的異丁基效應，可以整合出幾個方向：(i) 導入取代基於 anthracene C-2 位置上，不論取代基大小皆有助於改善薄膜穩定性；(ii) 當導入之取代基體積較小時，可降低影響材料之電荷傳輸特性。

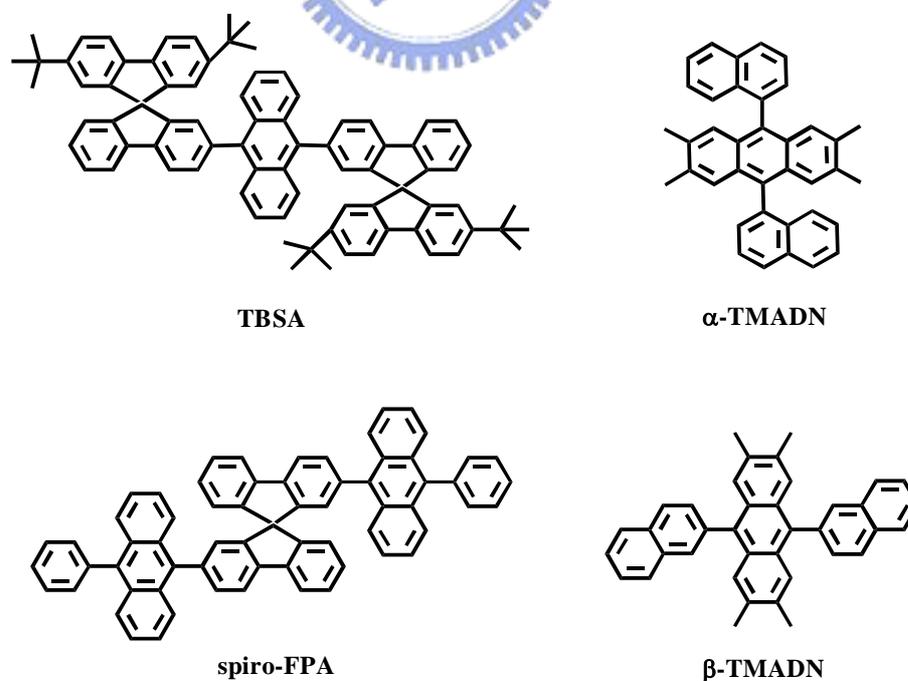


圖 2-5、ADN 衍生物之藍色主發光體材料

另外，從前面的文獻報告可以發現，TBP 是最常用來搭配以 anthracene 衍生物為主發光體時之藍色客發光體材料。然而，在 2005 年 SID 會議中石建明博士等人提出以 anthanthraene 為主架構設計出新一系列新型藍色客發光體材料^[13]，藉由在 anthanthraene C-2、6、8 和 12 位置上導入不同取代基，可調節出 437~482 nm 之螢光放射波長，分子結構如圖 2-6 所示。當以 AA4 摻雜於 TBADN 主發光體中，元件結構為[ITO/CFx/NPB(50 nm)/發光層(30 nm)/Alq₃(40 nm)/Mg:Ag(200 nm)]，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，元件之發光效率為 3.0 cd/A 和色度座標為[0.13, 0.25]；在起始亮度 600 cd/m² 操作下，元件操作穩定性達 3,500 小時。

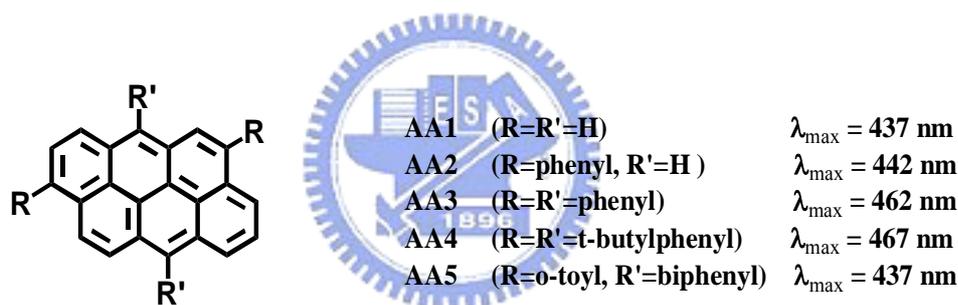


圖 2-6、Anthanthrene 之藍色客發光體材料

(2) 以 distyrylarylene 衍生物為主發光體之藍光 OLED：

日本出光興業(Idemitsu Kosan)公司於 1995 年由 Hosokawa 等人首度發表以 distyrylarylene (DSA) 為主體結構之藍色主發光體材料(DPVBi)，並摻雜一含有雙胺基取代苯乙烯架構(distyrylarylamine, DSA-amine)之藍色客發光體材料(BCzVBi)^[14]，其分子結構如圖 2-7 所示。由於 DPVBi 分子為非平面之分子結構，因此可抑制分子堆疊使其具有良好之薄膜穩定性，當以元件

結構[ITO/CuPc(20 nm)/TPD(60 nm)/ $\nu\%$ BCzVBi@DPVBi(40 nm)/Alq₃(20 nm)/Mg:Ag]，其發光功率為 1.5 lm/W，最大亮度可達 10,000 cd/m²@14 V，而元件之放光顏色為天藍光。隨後，出光興業在 1996 年日本專利中提出以 DSA 系列衍生物為藍色主發光體材料搭配 DSA-amino 衍生物之客發光體材料^[15]，其結構如圖 2-7 所示，此藍光 OLED 之發光效率可高達 10 cd/A 和色度座標為[0.17, 0.32]，雖然為天藍光色但其高發光效率備受各界注意。相較於先前文獻報告，元件效率提升乃歸因於其有效改良主發光體材料 DPVPA 之發光量子效率，其將 DPVBi 中心結構之 biphenyl 改為具有高螢光量子效率之 diphenylanthracene 架構後^[16]，其分子螢光量子效率可顯著提升 2.6 倍，如圖 2-8 所示。

在 2001 年 SID 會議中 Hosokawa 等人利用在藍光 OLED 元件中加入一新型 oligo-amino 衍生物之電洞傳輸層材料^[17]，其可大幅提升淺藍(BD120@BH102)和深藍光(BD052@BH120) OLED 元件之操作穩定性達 10,000 小時，於起始亮度分別為 500 和 200 cd/m²；而淺藍光 OLED 其發光效率為 10.2 cd/A 和色度座標為[0.17, 0.33]，深藍光 OLED 其發光效率為 4.7 cd/A 和色度座標為[0.15, 0.17]。在 2003 年美國專利中，可以發現日本出光興公司所發表之深藍色客發光體材料之基本架構^[18]，如圖 2-7 所示，其利用縮短雙胺基取代間苯乙烯數目來達到縮短共軛鏈長，進而得到具有較短放射波長之藍色客發光體材料。

在藍光 OLED 主-客發光系統中，不僅客發光體材料需具有高螢光量子效率與色飽和純度外，主發光體材料之性質也影響了元件之操作穩定性。

在 2004 年 SID 會議上 Hosokawa 等人利用了一新型主發光體材料 (BH215X)^[19]於其淺藍和深藍光 OLED 元件中，可顯著提升操作穩定性分別可達 21,000 和 10,000 小時，在起始亮度為 1,000 cd/m² 下，元件穩定性可被提升 2~3 倍；而淺藍光 OLED 元件其發光效率為 12 cd/A 和色度座標為[0.17, 0.30]和深藍光 OLED 元件其發光效率為 5.9 cd/A 和色度座標為[0.15, 0.15]。

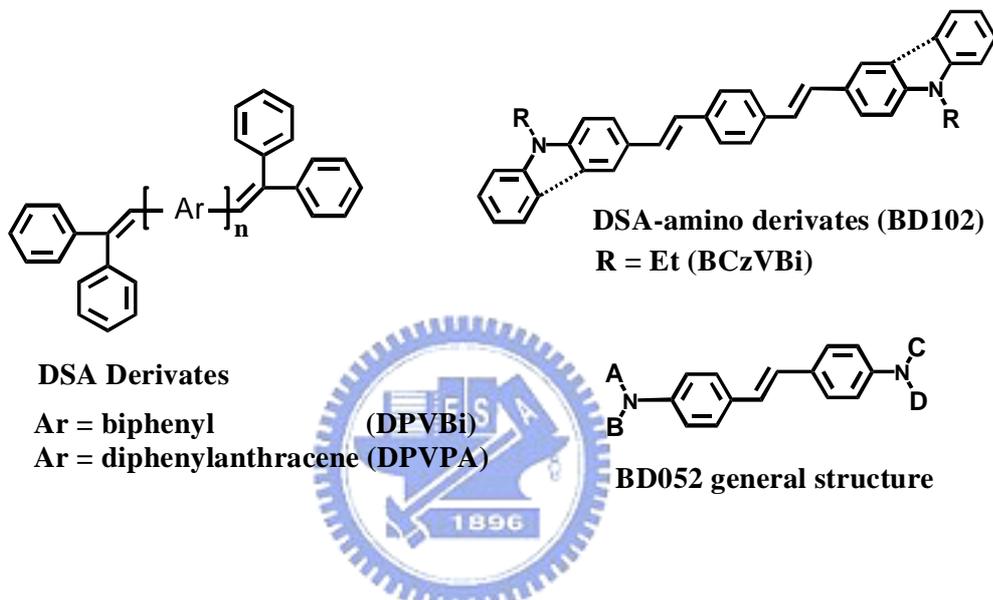


圖 2-7、Distyrylamine 藍色發光材料

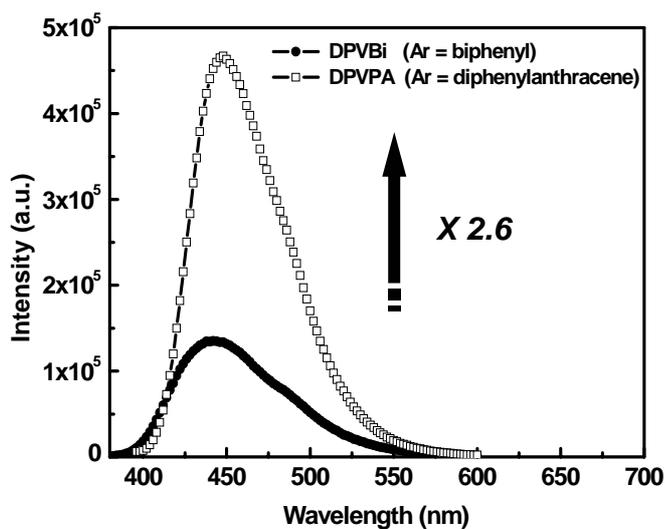


圖 2-8、DPVBi 和 DPVPA 之螢光效率圖

從出光興業公司一連對 DSA 這類藍色主、客發光體材料的開發與研究中可以發現，這類分子具有相當好的發光特性；但大部分的結構已被出光興業公司給研究及合成出，且這類分子為對稱性架構且放射波長決定於雙胺基取代間苯乙烯的數目，因而也侷限了其衍生性。

(3) 以 fluorene 衍生物為主發光體之藍光 OLED：

台灣大學吳忠幟與汪根權教授於 2004 年共同發表以 3 個 fluorene 單元組成 ter(9,9'-diarylfuorene) (TDAF) 為主架構之藍色主發光體材料^[20]，分子結構如圖 2-9 所示，其利用在 fluorene C-9 位置導入不同之取代基能有效避免分子間堆疊問題，進而改善薄膜穩定性及維持薄膜之高螢光量子效率 (> 90%)，並且這系列分子對於電子和電洞均有相當好的傳輸特性($\sim 10^{-3}$ cm²/Vs)。當分別以 TDAF1 和 TDAF2 為發光層材料，並以具電子阻擋作用之 TCTA 取代 NPB 為電洞傳輸層、具電洞阻擋及電子傳輸作用之 TPBI 取代 Alq₃ 為電子傳輸層，元件結構為 [ITO/PEDT:PSS(30 nm)/TCTA(40 nm)/發光層(30 nm)/TPBI(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al]，其外部量子效率分別可達 5.3% 和 4.1%，而色度座標為 [0.16, 0.04]。

由於 TDAF 系列分子其 LUMO 能階約為 ~ 2.5 eV 與金屬陰極之工作電位 (~ 3.2 eV) 相差甚大，因此阻隔了電子注入並降低元件中電子、電洞之再結合率，使發光效率較低。因此，吳忠幟與汪根權教授等人於 TDAF 結構中，將其中一個 fluorene C-9 位置導入一具有電子親和力之 4,5-diazafluorene 單元^[21]，其 TDAF3 結構如圖 2-9 所示，希望藉此可提升分子之電子注入特性且由於是以 spiro 之形式聯結並不會影響主體之發光特性。在無電子傳輸層

結構下，元件結構為[ITO/PEDT:PSS(30 nm)/TCTA(50 nm)/發光層(50 nm)/LiF(0.5 nm)/Al]，比較 TDAF1 和 TDAF3 之元件特性，其外部量子效率分別可達 0.4 和 1.6%。此發光效率之提升可歸因於具電子親和力單元分子於 TDAF 分子中，有效增進電子注入至 TDAF3 分子進而提升電洞與電子之再結合率。

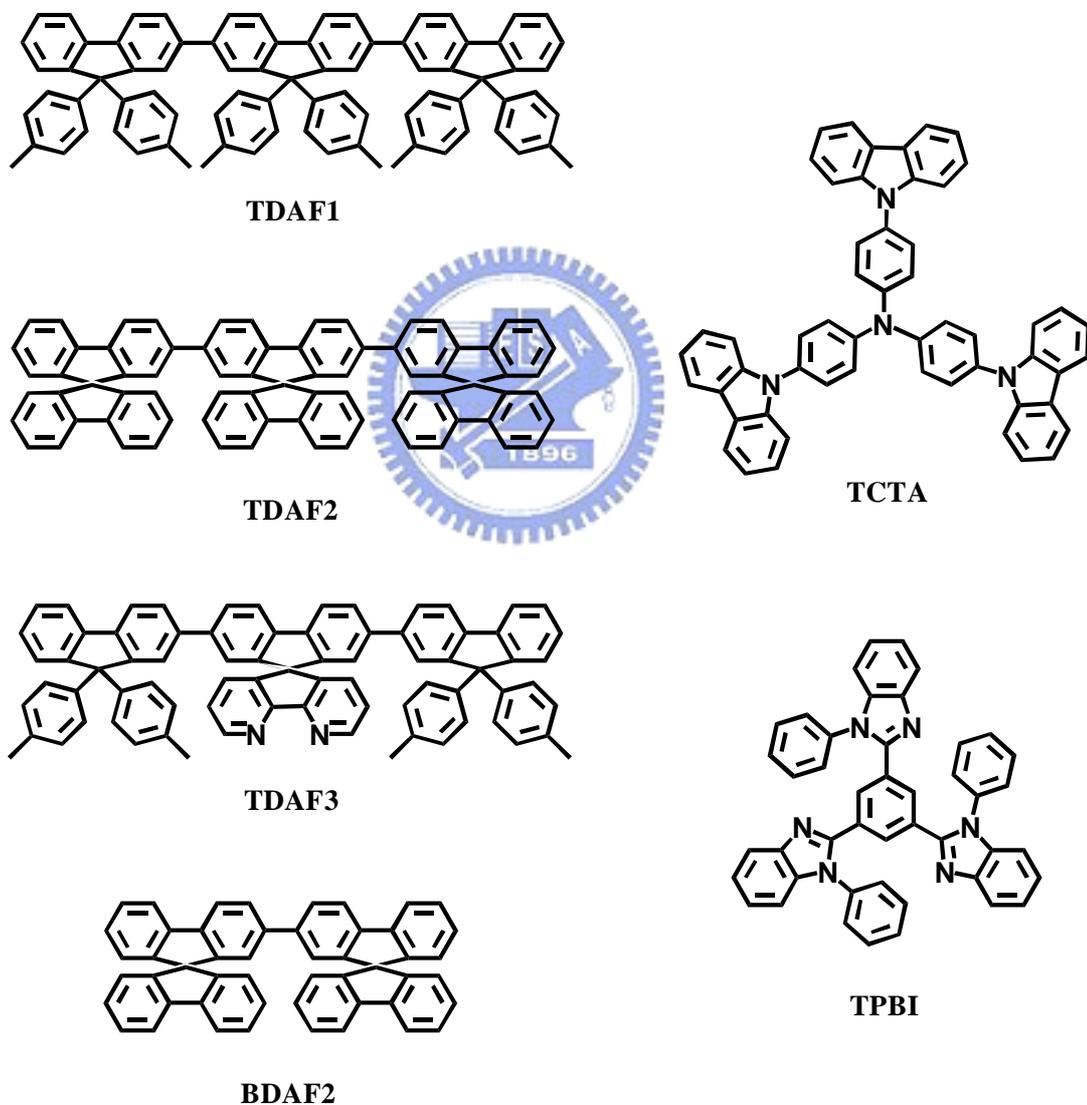
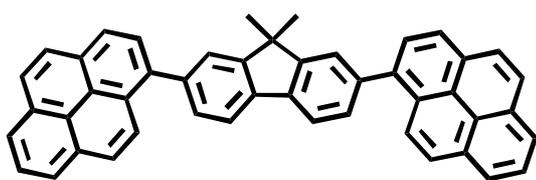


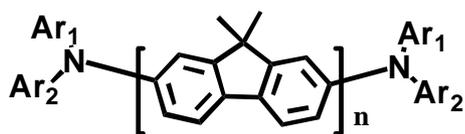
圖 2-9、Bi 和 Ter(9,9'-diarylfuorene)分子結構

由於 TDAF 系列之分子具有非常好之薄膜穩定性及發光效率，台灣大學於 2005 年利用縮短分子之共軛鏈長方式，合成出一系列只含兩個 fluorene 單元之 bi(9,9-diarylfuorene) (BDAF)^[22]，其分子結構如圖 2-9 所示。在元件結構為 [ITO/PEDT:PSS(30 nm)/TCTA(40 nm)/發光層(30 nm)/TPBI (30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al]，此一系列衍生物之電激發光波長皆在 < 400 nm 之紫外光波長區，其中以 BDAF1 為發光層時有最高效率達 3.6%。這是所有文獻報告中具有最佳效率之紫外光放射波長 OLED 元件。

此外，日本佳能公司於 2004 年 SID 會議上發表一新藍光 OLED 主-客發光系統^[23]，其中主發光體材料是以 fluorene 為主中心並於兩端接以 pyrene 為主架構，分子結構如圖 2-10 所示，而 DPYFL01 分子具有高玻璃轉移溫度(T_g)達 146°C，且具有寬廣之能隙(~3 eV)和 HOMO/LUMO 能階分別為 5.7/2.78。在客發光體材料方面，其利用一系列以雙胺基取代之 fluorene 為主體之分子，文獻中指出當雙胺基取代間 fluorene 數目由 1 個增加至 3 個單元時，能有效提升分子之莫爾吸收強度，如此可使得在同樣的主發光體下能有較好之 Förster energy transfer 能量轉移效率。當元件結構為 [ITO/DFLDPBi(11 nm)/BDT3FL@DPYFL01(20 nm)/C-ETL(40 nm)/Al-Li(5 nm)/Al]，以 20% BDT3FL 摻雜於 DPYFL01 主發光體中，元件發光效率可高達 4.6 lm/W 於 3.1 V 操作電壓下，而色度座標為 [0.15, 0.15]；元件之操作穩定性可以超過 10,000 小時，於起始亮度 200 cd/m² 下。其中 DFLDPBi 和 BDT3FL 之分子結構如圖 2-10 所示，然而在文中並未提及 C-ETL 之分子結構式。



DPYFL01



$n = 1$, $Ar_1 = \text{fluorene}$, $Ar_2 = \text{phenyl}$
(DFLDPBi)

$n = 3$, $Ar_1 = Ar_2 = p\text{-tolyl}$
(BDT3FL)

圖 2-10、Fluorene 藍色發光材料

雖然這類 fluorene 為主體之主-客發光體材料，具有非常好的元件效率與飽和色度座標，但其分子合成皆較為複雜且產率並不高，使得其商業化上較為困難；另外，fluorene 薄膜穩定性與分子易氧化的特性也需再進一步加以改良。

(4) 以 pyrene 衍生物為主發光體之藍光 OLED：

在 pyrene 衍生物中，1,3,6,8-*tetra*(phenyl)pyrene (TPP) 具有高螢光量子效率($\phi_f = 0.90$)且其放射波長位在紫外光區域(420 nm)^[24]，所以非常適合做為藍色主發光材料，其分子結構如圖 2-11 所示。但是由於分子本身具有高度對稱性，使得 TPP 在固態薄膜下分子間容易因堆疊而使得分子與分子間產生活化複體(excimer)，造成放射波峰有紅位移的現象。因此，日本富士電機在 2003 年 SID 會議上首次提出以 TPP 這類之衍生物做為藍色客發光體材料^[25]，並將其摻雜於主發光體材料 4,4'-*bis*(9-carbazoyl)-biphenyl (CBP) 中，

元件結構為 [ITO/2-TNATA(40 nm)/NPB(10 nm)/TPP@CBP(20 nm)/BCP (10 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(0.5 nm)/Al]，當以 10% TPP 摻雜於 CBP 時，其元件之發光效率為 1.9 cd/A 和色度座標為 [0.17, 0.09]。

為了使 TPP 這類衍生物能將其特有的螢光性質如：寬廣能隙、高螢光量子效率和紫外光放射波長區，能發揮在藍色主發光體材料上，在 2004 年 SID 會議中本實驗室利用分子間立體阻礙的概念，以具鄰位取代之甲苯基導入 pyrene 主體^[26]，其分子結構稱之為 TOTP 如圖 2-11 所示，如此有效抑制活化複體的形成。因此，利用 TOTP 為主發光體材料在元件結構為 [ITO/NPB(70 nm)/TOTP(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)] 下，其發光效率為 1.1 cd/A 和色度座標為 [0.15, 0.07]，相較於 ADN 或 TBADN 之主發光體材料具有較飽和之色純度。雖然以 pyrene 為主體之藍色發光材料，具有高螢光量子效率與飽和色純度，但其材料與元件穩定性仍有待改良。

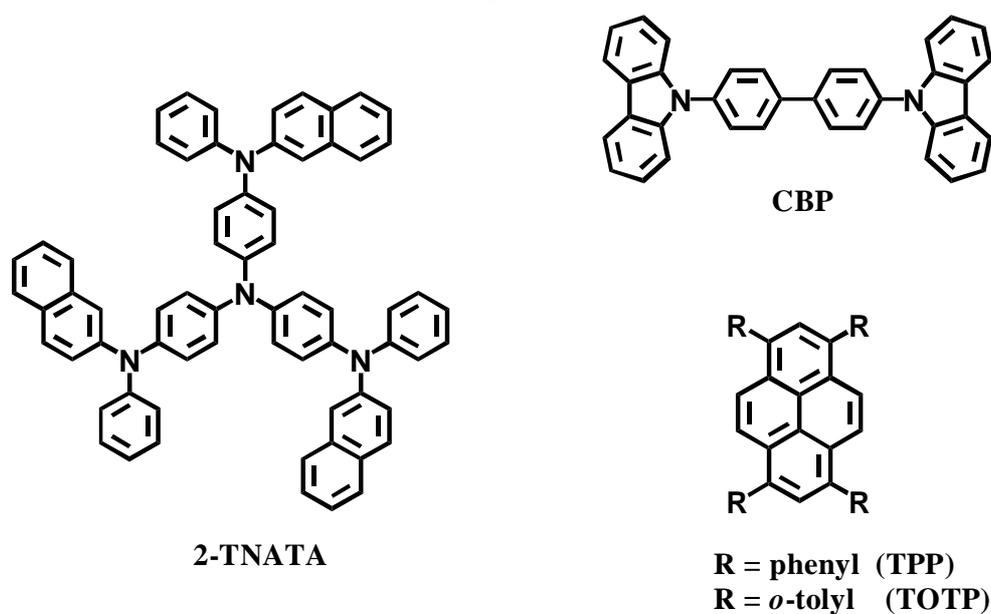


圖 2-11、Pyrene 藍色發光材料

綜合所有的藍光 OLED 主-客發光系統文獻報告，可以歸納出幾個方向：(i) 一個具有高螢光量子效率、薄膜穩定性和良好電荷傳輸特性之藍色主發光體材料是不可或缺的；(ii) 從三大公司(Kodak、Idemitsu Kosan 和 Canon)在藍色發光材料上的發展，可以觀察到從 2004 年後所有發展皆朝向具飽和色度座標($CIE_y < 0.20$)的目標進行，如圖 2-12 所示，如此能有效大幅降低全彩 OLED 顯示器的耗電量且使得顏色更趨近於 NTSC 標準；(iii) 因此，開發新型之深藍色客發光體材料是一大關鍵。

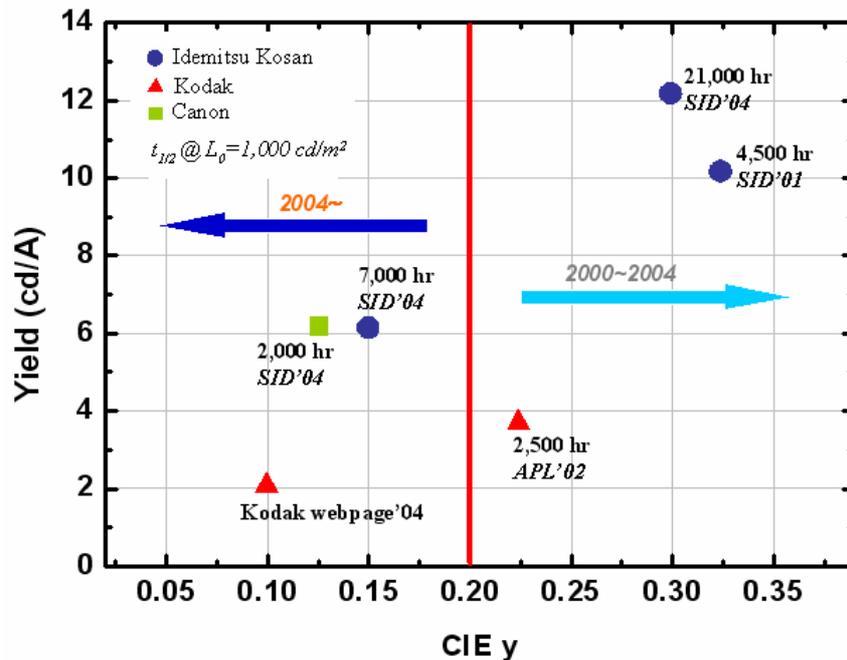


圖 2-12、藍色發光材料發展趨勢圖

2.2 藍色主發光體材料開發

一個好的主發光體材料，需具備高螢光量子效率、薄膜穩定特性和良好電荷傳導性。從先前的文獻回顧中可以發現，以 anthracene 為主體之 ADN 其具有高螢光量子效率($\phi_f = 0.99$)，但由於其分子結構高度對稱性，導致其薄膜的不穩定性。然而，可利用在 anthracene C-2 位置導入取代基的方式，在不影響 ADN 分子故有之物理特性下改善薄膜穩定性；但取代基之大小和數目會影響分子之電荷傳導性和放射波長。

本實驗室在 2004 年 SID 會議中，利用一小體積之甲基取代於 anthracene C-2 位置上，可以成功得到一高薄膜穩定性之藍色主發光體材料^[27]，2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)，分子結構如圖 2-13 所示，其液態螢光放射波長位於 430 nm、半波寬(FWHM)為 54 nm，在甲苯溶劑下 MADN 之相對螢光量子效率為 ADN 之 1.2 倍，且其具寬廣之能隙達 3 eV 而 HOMO/LUMO 分別為 5.5/2.5 eV，其物理特性如表 2-1 所示。而其薄膜穩定性經由原子力顯微鏡觀察發現，當 MADN 固態薄膜在 95°C 退火 (annealing) 1 小時後，相較於 ADN 薄膜仍呈現非常平整的狀態，如圖 2-13 所示。與先前柯達所發表的 TBADN 和本實驗室所發表的一系列異丁基取代之衍生物(*n*-TBADN)，可以發現於 anthracene C-2 位置上導入之取代基，無論其體積大小皆能有效改善分子薄膜穩定性，且其物理特性的改變隨著取代基數目越少則影響越小。

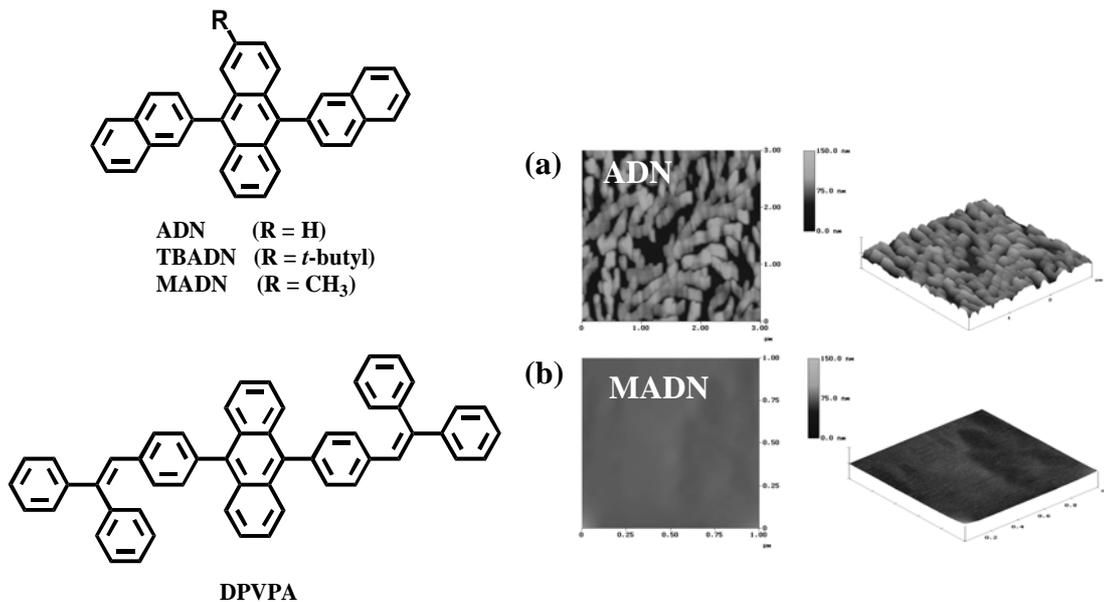


圖 2-13、MADN 分子結構與薄膜穩定性量測

表 2-1、MADN 和 ADN 之物理性質

	$\lambda_{ab, max}$ (nm)	$\lambda_{em, max}$ (nm)	FWHM (nm)	Relative Quantum Yield (ϕ_f)	HOMO/LOMO (eV)	Bandgap (eV)
ADN	377	426	53	1	5.5/2.5	3.0
MADN	380	430	54	1.2	5.5/2.5	3.0

為了進一步探討 MADN 為藍色主發光體材料的可行性，以元件結構為 [ITO/CF_x/NPB(70 nm)/blue host(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，其中 CF_x 為電洞注入層、NPB 為電洞傳輸層、Alq₃ 為電子傳輸層，LiF/Al 為雙層式陰極；分別以 ADN、柯達公司發表的 TBADN、出光興業公司發表的 DPVPA 和 MADN 為藍色主發光體材料做元件性質之比較，其材料結構如圖 2-13 所示。從元件電流密度-操作電壓做圖(*J-V*)，如 2-14(a)所示，

可以發現要達到相同電流密度下，MADN 所需之操作電壓最小，在 20 mA/cm² 電流密度下其操作電壓分別為 6.7、6.4、7.3 和 6.2 V，如此可以說明在 anthracene C-2 導入之甲基對於分子電荷傳導性影響甚小。

在 20 mA/cm² 電流密度下，元件之發光效率和色度座標分別為 1.3 cd/A 和 [0.17, 0.17]、0.9 cd/A 和 [0.15, 0.10]、4.0 cd/A 和 [0.14, 0.17] 和 1.4 cd/A 和 [0.15, 0.10]，可以發現 MADN 和 TBADN 相較於 ADN 和 DPVPA 有較飽和之色度座標且 MADN 之發光效率也相較 TBADN 來得高，其元件特性整合於表 2-2 中。另外，元件之操作穩定性於乾燥手套箱(H₂O 和 O₂ < 1 ppm)內，在 20 mA/cm² 電流密度操作下進行量測，如圖 2-14(b)所示，經由外差法估算與改以相同亮度 100 cd/m² 下做比較，其元件操作穩定性(*t*_{1/2})分別可達 2,080、1,120、5,600 和 7,000 小時。

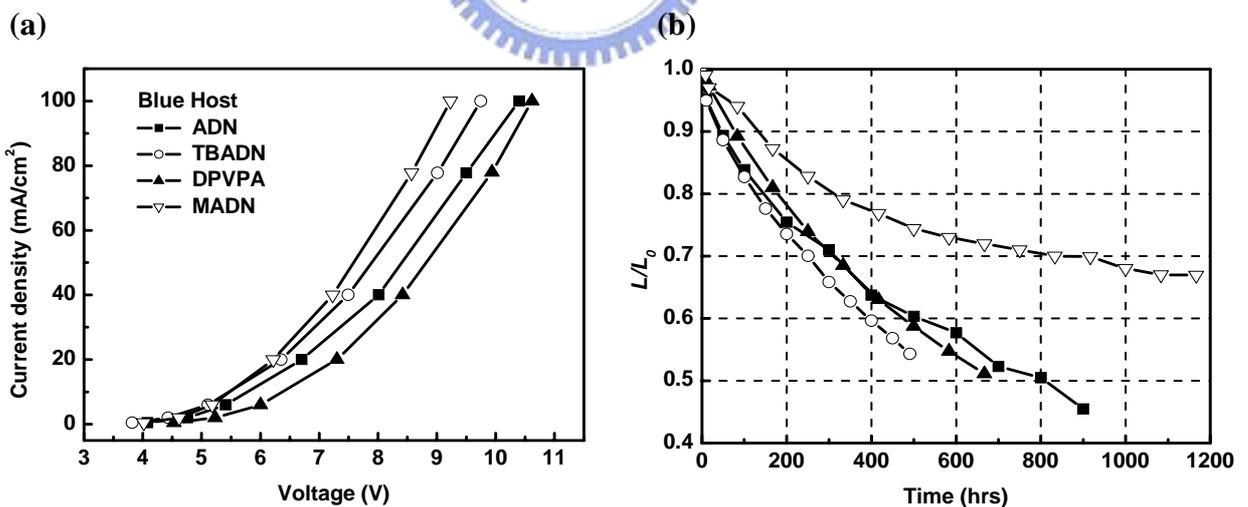


圖 2-14、藍色主發光體元件之(a) J-V；(b) 穩定性圖

表 2-2、藍色主發光體之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²				
	Voltage (V)	Yield (cd/A)	CIE x	CIE y
ADN	6.7	1.3	0.17	0.17
TBADN	6.4	0.9	0.15	0.10
DPVPA	7.3	4.0	0.14	0.17
MADN	6.2	1.4	0.15	0.10

由元件特性量測結果可以發現，MADN 無論是在薄膜穩定性、發光效率、色飽和純度和操作穩定性皆表現出較佳之結果，因此 MADN 是非常適合做為一藍光 OLED 中之主發光體材料，其實際元件電激發光圖，如圖 2-15 所示。

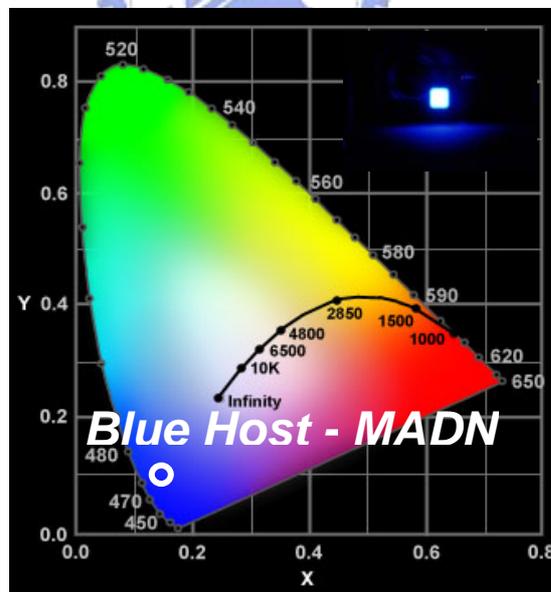


圖 2-15、MADN 實際元件電激發光圖

2.3 淺藍光 OLED 系統開發

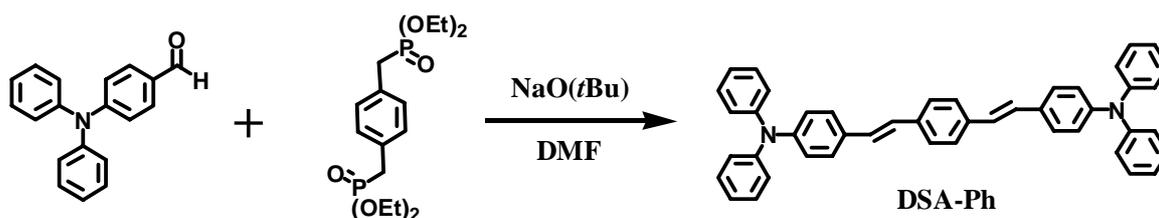
藍光 OLED 主-客發光系統中，不僅要有一個穩定、高效率的藍色主發光體材料；另外，藍色客發光體材料的選擇也相對很重要，需考量其：(i) 是否具有高螢光量子效率；(ii) 是否為有適當之放射波長；(iii) 是否具有良好之電荷傳輸特性；(iv) 客發光體材料之吸收圖譜是否與主發光體材料之放射圖譜間有良好之重疊性……等。

從先前的文獻報告中可以發現，具有雙胺基取代苯乙烯(distyrylamine) 架構之有機分子，其物理特性具有符合藍色客發光體材料的需求，如：(i) 高螢光效率^[28]；(ii) 放射波長位於藍光 OLED 所需之 440~480 nm；(iii) 分子因雙胺基取代的架構使其具有相當良好之電洞傳輸能力($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[14]，搭配上具有良好電子傳輸能力之藍色主發光體材料 MADN，有助於提高電子與電洞在發光層中再結合機率；(iv) 此類分子具有較小之 Stokes shift (分子最大放射光譜波長-最大吸收波長差)約為 40~50 nm，因此其吸收圖譜與主發光體之放射圖譜間有好的重疊性，所以主-客發光體間將有高的能量轉移 (Förster energy transfer)效率^[29]。

2.3.1 淺藍色客發光體材料合成

為深入探討雙胺基取代苯乙烯架構之藍色客發光體材料，當搭配以 MADN 為主發光體材料時之元件性質，參考文獻之合成步驟^[28]將 1 當量 *p*-xylylene-bis-phosphonic acid tetraethyl ether 與 2 當量之 4-(diphenylamino)benzaldehyde 溶於 DMF 中，於室溫下加入 sodium

tert-butoxide 進行 Horner-Wadsworth-Emmons 反應，其合成路徑如圖式 2-1 所示，於室溫攪拌 24 小時後，將溶液到入甲醇中有黃色固體析出，將固體以 *n*-butanol 進行再結晶，得化合物 *p*-bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl)benzene，稱為 DSA-Ph。



圖式 2-1、DSA-Ph 合成路徑

當將 DSA-Ph 溶於甲苯中進行螢光性質量測，其最大吸收波長為 410 nm，最大放射波長為 458 nm，而其 Stokes shift 僅為 48 nm；由 DSA-Ph 之吸收圖譜與 MADN 放射圖譜疊圖，如圖 2-16 所示，可發現兩者間具有非常良好之重疊性，所以兩者間將會有高效率之能量轉移機制。表 2-3 為 DSA-Ph 之物理特性。

表 2-3、DSA-Ph 之物理特性

	$\lambda_{\text{ab, max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em, max}}$ (nm)	FWHM (nm)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	HOMO/LOMO (eV)	Bandgap (eV)
DSA-Ph	410	458	54	89	212	5.4/2.7	2.7

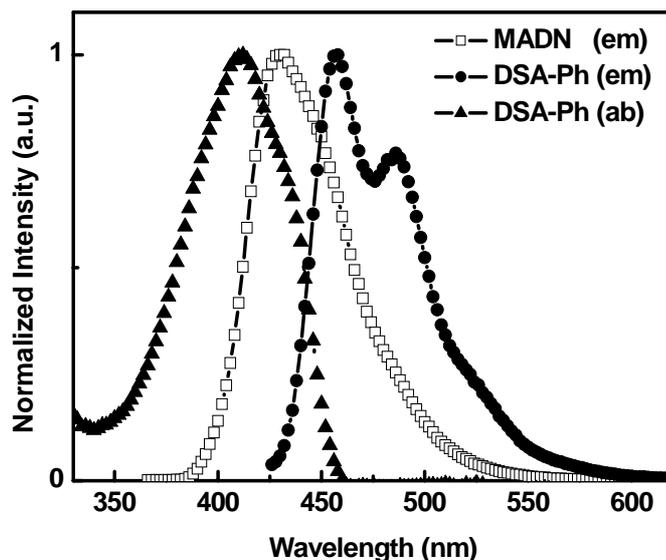


圖 2-16、DSA-Ph 和 MADN 之吸收與放射圖譜

2.3.2 淺藍光 OLED 製備

將 DSA-Ph 以 1、3、5% 之不同摻雜濃度比例於 MADN 中，當元件結構為 [ITO/CF_x/NPB(70 nm)/v % DSA-Ph@MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，不同摻雜濃度之 DSA-Ph 元件性質整合於表 2-4 中。從元件性質結果可發現幾個值得進一步探討與研究的方向：(i) 元件在 1% DSA-Ph 摻雜濃度下，即有非常明顯之效率提升與能量轉移現象；(ii) 當 DSA-Ph 摻雜濃度由 1% 提升至 3%，元件效率並沒有明顯改變，仍維持在高的發光效率達到 9.7 cd/A；但當 DSA-Ph 摻雜濃度提升至 5% 時，元件發光效率在 20 mA/cm² 電流密度操作下卻大幅下降 50%，而當電流密度提高至 200 mA/cm² 時，元件發光效率卻又可提升至 7.5 cd/A，這與一般在高摻雜濃度時，因濃度驟熄(concentration quenching)所造成元件發光效率下降現象有所不同；(iii) 元件之操作電壓隨 DSA-Ph 摻雜濃

度增加而有明顯降低的趨勢。

表 2-4、DSA-Ph@MADN 之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ² (@ 200 mA/cm ²)					
DSA-Ph (v%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y
0	6.2	1.4	0.7	0.15	0.10
1	6.1	9.8	5.0	0.16	0.31
3	5.7	9.7	5.5	0.16	0.32
5	4.9 (7.5)	4.2 (7.5)	2.7 (2.2)	0.16 (0.16)	0.36 (0.35)

2.3.3 淺藍光 OLED 性質探討

為探討 DSA-Ph 和 MADN 之間能量轉移機制，將 DSA-Ph 以 1、3、5% 之摻雜濃度比例於 MADN 中，以真空蒸鍍方式製備 400 Å 之固態薄膜，以 MADN 之最大吸收波長 390 nm 為激發光源進行光激發螢光性質量測，如圖 2-17 所示。當 1% DSA-Ph 摻雜於 MADN 時，薄膜有最大之螢光強度，雖然在短波長 420 nm 位置仍有少許 MADN 放光，但足以顯示 DSA-Ph 和 MADN 間有非常高效率之 Förster energy transfer 能量轉移機制，此可歸因於 DSA-Ph 之吸收圖譜與 MADN 之放射圖譜有良好的重疊性，如圖 2-16 所示。另外，將 3% DSA-Ph 摻雜於 MADN 之固態薄膜光激發圖譜與元件之電激發圖譜做疊圖，如圖 2-18 所示，可以發現兩者之光譜波形圖幾乎是重疊且為 DSA-Ph 之放射圖譜，其表示在電激發下 DSA-Ph 與 MADN 間仍是經由 Förster energy transfer 能量轉移為主要之發光機制。

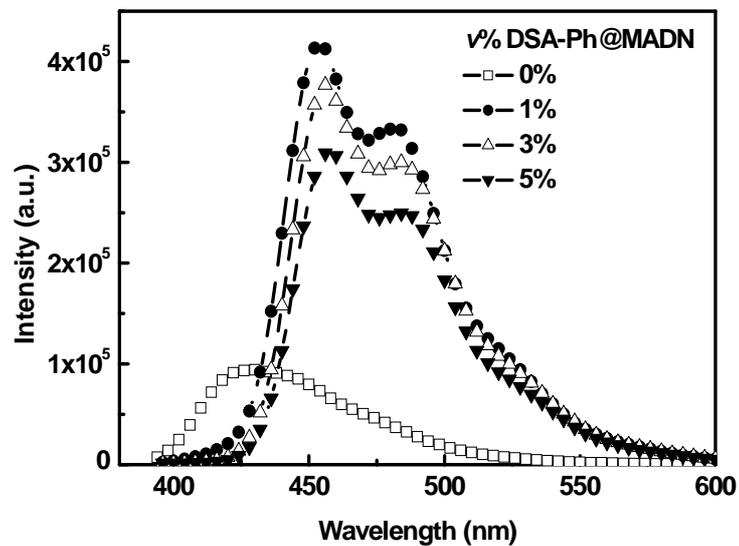


圖 2-17、DSA-Ph@MADN 之固態薄膜量測

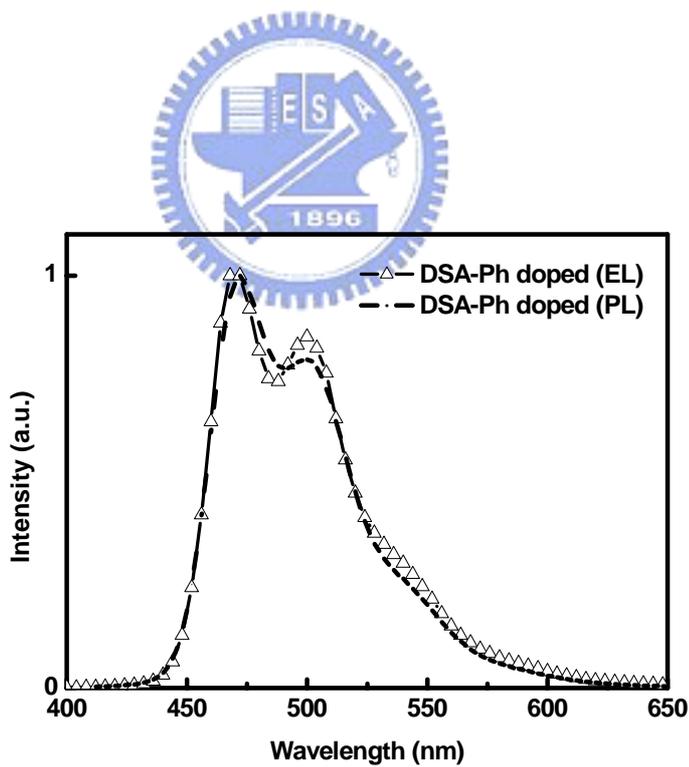


圖 2-18、DSA-Ph@MADN 之固態薄膜與元件放射譜圖

圖 2-19 為不同 DSA-Ph 摻雜濃度元件之發光效率對電流密度($cd/A-J$)作圖，當 3% DSA-Ph 摻雜於 MADN 時從低電流密度(10 mA/cm^2)至高電流密度(450 mA/cm^2)，其發光效率呈一水平直線，表示 DSA-Ph 和 MADN 之主-客發光系統不會因操作電流密度改變而產生所謂的 current induced quenching 之消光機制，此現象可歸因於 DSA-Ph 之良好電洞傳導性和 MADN 之良好電子傳導性，提供發光層中一高度平衡之電子、電洞再結合率，而此特性也是一有機材料是否適用於被動式 OLED 元件上必要之性質。

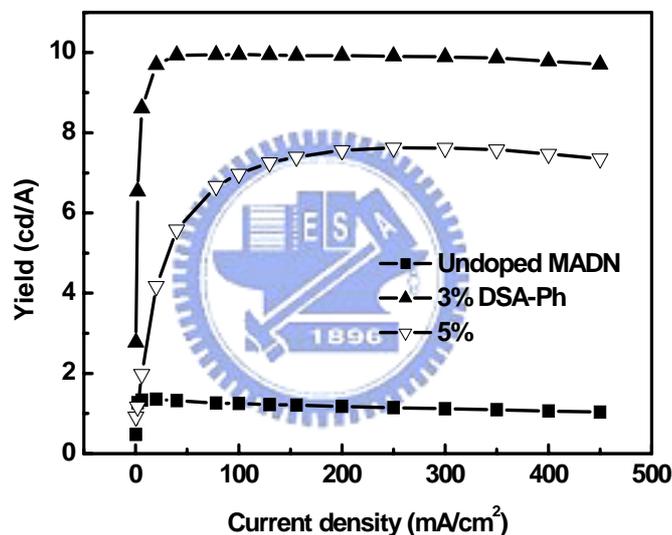


圖 2-19、DSA-Ph@MADN 之 $cd/A-J$ 作圖

在 $cd/A-J$ 中，另外一個值得注意的現象是當 5% DSA-Ph 摻雜於 MADN 時，在 20 mA/cm^2 電流密度操作下元件之發光效率從 3% 摻雜時之 9.7 cd/A 大幅下降 50% 至 4.2 cd/A ；但從固態薄膜實驗中，當 DSA-Ph 濃度由 3% 增加至 5% 時，其發光強度卻僅下降 18%，而且當元件操作電流密度提高至 200 mA/cm^2 時，元件之發光效率又提升至 7.5 cd/A 。綜合此兩個現象，可

推測出當 5% DSA-Ph 摻雜 MADN 時，在低電流密度操作下發光效率大幅下降並非因高摻雜濃度所產生的亮度驟熄現象，而是在低與高操作電流密度時有著不同的發光機制。在低電流密度操作時，元件放光主要來自電子、電洞在 DSA-Ph 分子上進行再結合，造成自身載子捕捉(carrier trapping)之放光機制^[30]；而在高電流密度操作下，元件之發光機制則是除了 DSA-Ph 自身載子捕捉外，且伴隨著 DSA-Ph 和 MADN 間 Förster energy transfer 能量轉移機制。

然而，要產生 DSA-Ph 自身載子捕捉之發光機制，首要條件需電洞或電子其中之一能夠被 DSA-Ph 分子捕捉。從不同 DSA-Ph 摻雜濃度元件之電流密度與操作電壓(J - V)作圖，如圖 2-20 所示，元件之起始電壓(當元件電流密度達 1 mA/cm^2 時)隨 DSA-Ph 摻雜濃度 0、1、3 和 5% 分別為 4.4、4.3、4.0 和 3.0 V，可以發現隨著 DSA-Ph 摻雜濃度增加，元件之起始電壓有明顯下降的趨勢。此歸因於 DSA-Ph 本身具有良好電洞傳輸能力($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$)^[14]，且由 DSA-Ph@MADN 之元件能階圖顯示，可以發現 DSA-Ph 之 HOMO 能階(5.4 eV)剛好介於電洞傳輸層 NPB(5.3 eV)與發光層 MADN(5.5 eV)間，如圖 2-21 所示，如此元件中電洞傳遞由電洞傳輸層 NPB 至發光層 MADN 時，能透過 DSA-Ph 提供一具有較低能障之電洞注入路徑，相較於電洞直接從 NPB 注入至 MADN 內。因此，隨著元件中 DSA-Ph 摻雜濃度的增加，提高電洞經由 DSA-Ph 傳輸機率進而造成操作電壓有下降的趨勢。此現象也可佐證當 5% DSA-Ph 摻雜時，在低電流密度下元件發光機制以 DSA-Ph 自身載子捕捉機制的可能性。

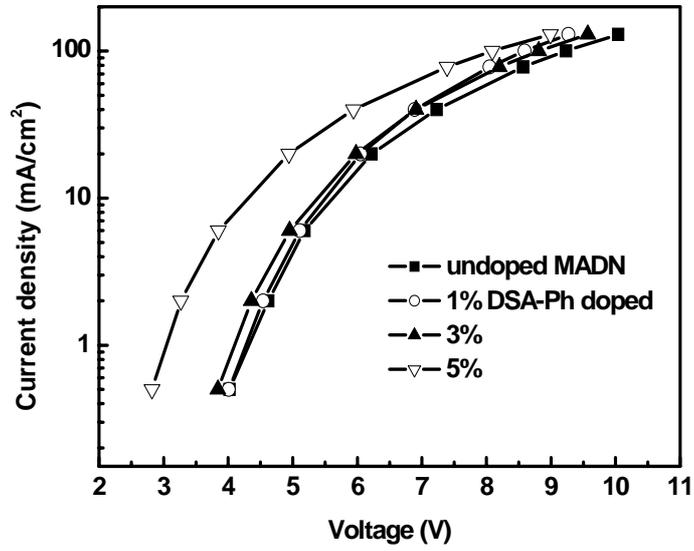


圖 2-20、DSA-Ph@MADN 之 J - V 作圖

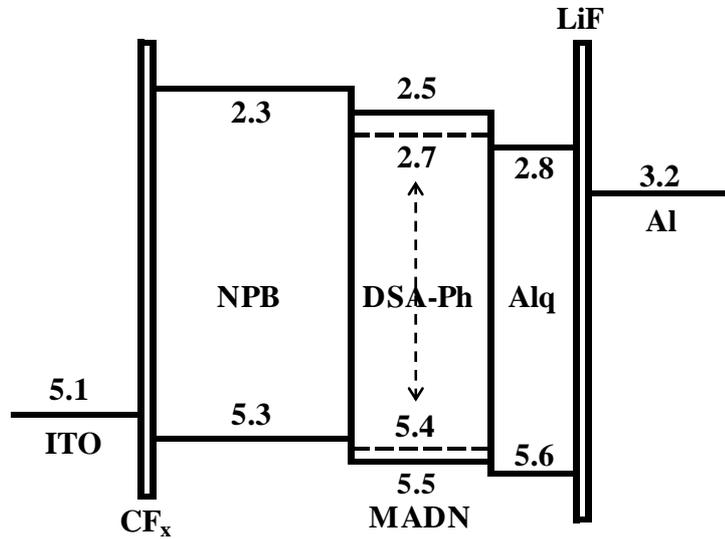


圖 2-21、DSA-Ph@MADN 之元件能階圖

2.3.4 不同主發光體之淺藍光 OLED

為了探討主發光體材料性質，對於藍光 OLED 元件性質的影響。以 DSA-Ph 為客發光體材料，搭配上不同之藍色主發光體材料 MADN 和 DPVPA 進行元件製備與性質比較。以元件結構為[ITO/CF_x/NPB(70 nm)/3 % DSA-Ph@Blue Host(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，其發光效率分別為 9.7 和 10.2 cd/A，而操作電壓分別為 5.7 和 6.7 V。在以 DPVPA 為主發光體元件中，其操作電壓當 DSA-Ph 摻雜後也有降低的趨勢，與前一節 2.2.3 中以 MADN 為主發光體時現象是一樣的。雖然如此以 DPVPA 為主發光體時，由於其操作電壓較高，因此以 MADN 為主發光體時其元件之發光功率為 5.5 lm/W 比以 DPVPA 為主發光體時 4.8 lm/W 來得高。在元件之色度表現方面，由於未摻雜之 MADN 比 DPVPA 元件有較飽和之色度座標，分別為[0.15, 0.10]和[0.14, 0.17]，因此摻雜 DSA-Ph 後，以 MADN 為主發光體之元件仍較 DPVPA 時具有飽和之色度座標，分別為[0.16, 0.32]和[0.16, 0.35]，其元件之性質整合於表 2-5 中。此外，也針對 MADN 和 DPVPA 此兩種主-客發光系統進行元件穩定性之量測，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，起始亮度(L_0)分別為 1,980 和 2,040 cd/m²，經由外差法估算並改以相同亮度下(100 cd/m²)比較，其元件操作穩定性($t_{1/2}$)分別可達 46,000 和 40,000 小時，如圖 2-22 所示。然而，在未摻雜 DSA-Ph 下，MADN 之元件操作穩定性也相較比 DPVPA 來得長，其分別為 7,000 和 5,600 小時於起始亮度 100 cd/m² 操作下。

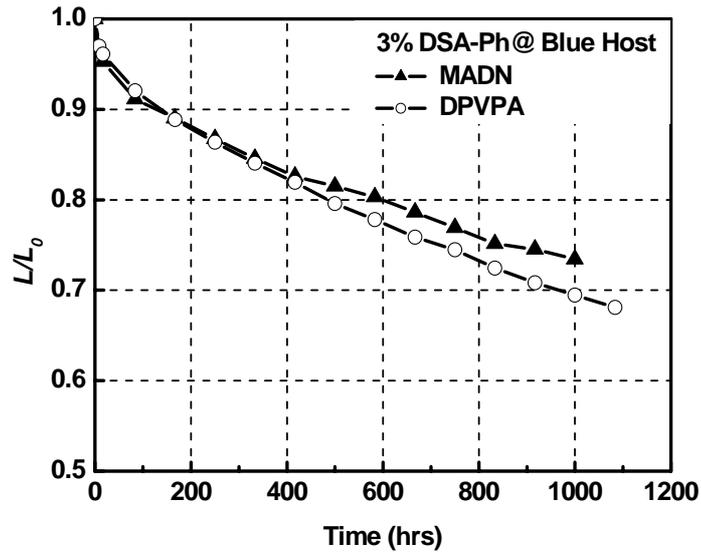


圖 2-22、3% DSA-Ph@ MADN 和 DPVPA 之元件穩定性測量

表 2-5、3% DSA-Ph@MADN 和 DPVPA 之元件性質

Host	Device	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	Lifetime ($t_{1/2}@100 \text{ cd/m}^2$)	CIE	
						x	y
MADN	undoped	6.2	1.4	0.7	7,000	0.15	0.10
	doped	5.7	9.7	5.5	46,000	0.16	0.32
DPVPA	undoped	7.3	4.0	1.7	5,600	0.14	0.17
	doped	6.7	10.2	4.8	40,000	0.16	0.35

綜合以上的結果可以發現，當以 3% DSA-Ph 分別摻雜於 MADN 或 DPVPA 為藍色主發光體材料時，其元件性質如：操作電壓、色度座標和元件穩定性皆隨著主發光體的特性有些許之改變，如：未摻雜時之 MADN 元件穩定性較 DPVPA 來得好，因此摻雜 DSA-Ph 後 MADN 仍具有較好之操作穩定性。此說明了在藍光 OLED 主-客發光系統中，一個好主發光體的重要性。此外，從兩者之發光效率對電流密度之作圖(cd/A-J)，可以發現當以

MADN 為主發光體，發光效率隨電流密度呈現水平趨勢；但當以 DPVPA 為主發光體時，其發光效率卻隨著電流密度呈現下降趨勢，從低電流到高電流其效率下降了 25%，如圖 2-23 所示。然而其原因並不清楚，但從 DPVPA 為主發光體材料時，其操作電壓較以 MADN 時高 1 V 的現象，可說明 MADN 較 DPVPA 有較好之載子傳輸性。因此，當一個具有好的電子傳輸特性之主發光體材料，搭配上一個具有好的電洞傳輸性之客發光體材料時，有助於元件內有較好之電子、電洞平衡性與再結合率，如此可避免隨電流密度變化而有發光效率改變的問題。

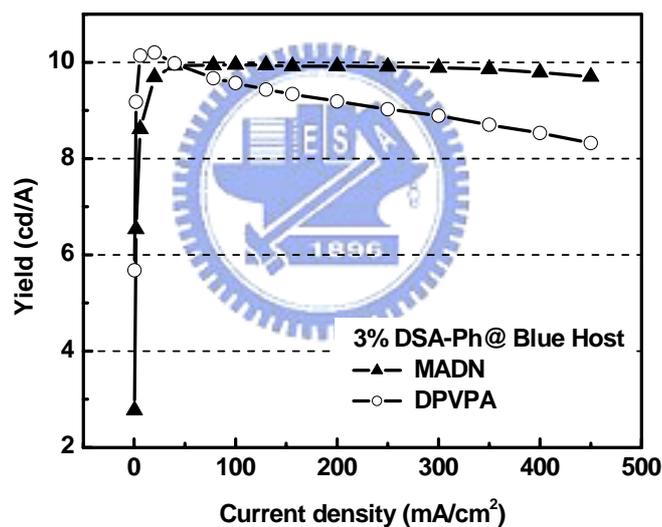


圖 2-23、3% DSA-Ph@ MADN 和 DPVPA 之 $cd/A-J$ 作圖

2.3.5 結論

從淺藍光 OLED 主-客發光系統之實驗與討論，可得到以下結論：(i) DSA-Ph 客發光體材料由於其雙胺基取代之架構，使其具有好的電洞傳輸能力且具有獨特之電洞捕捉能力；(ii) 將具有好電洞傳輸能力之 DSA-Ph，搭配上具有良好電子傳輸能力之 MADN，能有效提升載子在元件中之平衡性與再結合率；(iii) DSA-Ph@MADN 之藍光 OLED 主-客發光系統，其發光效率可高達 9.7 cd/A 和色度座標為[0.16, 0.32]，且元件之操作穩定性於起始亮度 100 cd/m² 下可達 46,000 小時，其實際元件電激發光圖如圖 2-24 所示；(iv) 藍光 OLED 主-客發光系統中，主發光體材料之特性會直接影響摻雜後之元件性質，因此一穩定且高效率之主發光體是必要的。

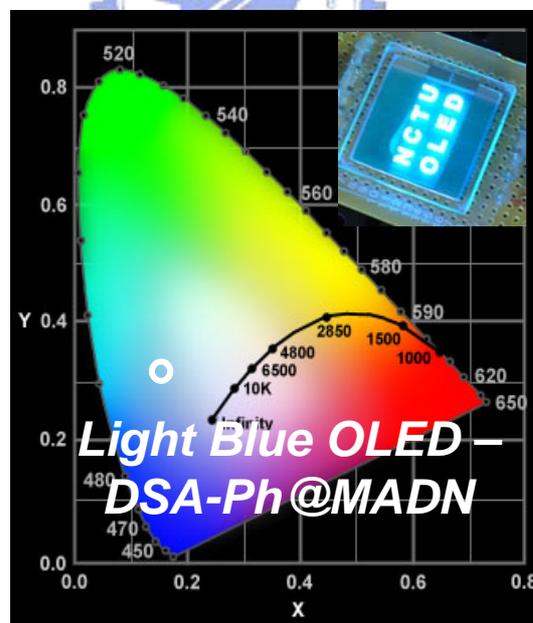


圖 2-24、DSA-Ph@MADN 實際元件電激發光圖

2.4 深藍光 OLED 系統開發

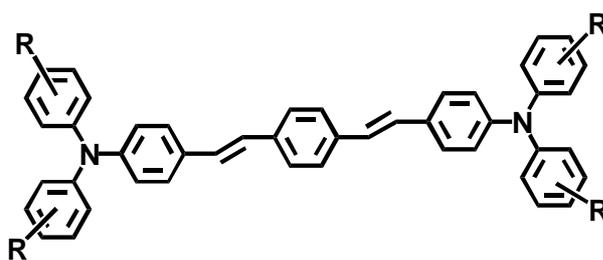
在 OLED 主-客發光系統中，元件之發光效率與色度座標主要取決於客發光體材料之螢光特性，因此一具有高螢光量子效率與短放射波長之客發光體材料，對於開發一深藍光 OLED 元件是相當重要的。在有機分子設計上要取得較短之放射波長，可利用縮短有機分子之共軛鏈長或是將分子之 π 電子侷限於分子內；但要得到前者之有機分子類型其分子量勢必不能太大，因此在真空蒸鍍的過程中材料與薄膜之穩定性成為重要因素之一；然而後者之分子設計，通常會導致分子的不穩定性^[31]。所以，要設計出兼具高螢光量子效率、短放射波長和穩定之有機分子是相當不容易達到的目標。

從先前的文獻報告可以發現，藍色客發光體材料架構可區分為兩大類：(1) 利用 fused aromatic 分子為主體形式，如：pyrene^[25]、perylene^[5]或 anthanthraene^[13].....等，這類分子的放射波長取決於主體本身之螢光特性，所以分子的衍生性較小，且這類分子其具平面性，因此分子與分子間容易產生堆疊造成消光機制，所以在元件應用上最佳摻雜濃度範圍很小，進而影響了製程上的控制；為解決摻雜濃度問題，通常會在此類分子上導入具有立體阻礙的取代基來抑制分子堆疊問題，但分子之放射波長也隨著取代基的導入使得波長有紅位移現象，影響了材料之飽和色純度。(2) 另一類則是以雙胺基取代之分子架構為主，兩個雙胺取代基間可用苯乙烯或是 fluorene 架構來進行聯結；這類分子皆具有高螢光量子效率，但其對稱性之分子架構與分子之放射波長取決於兩雙胺基取代間之共軛長度等因素，影響了分子設計的衍生性^{[14][15][23]}。

2.4.1 深藍色客發光體材料設計

從 2.3 節中淺藍光 OLED 的實驗與討論，可以發現雙胺基取代苯乙烯架構之分子，如 DSA-Ph，具有非常好的螢光量子效率和摻雜後元件發光效率與穩定性；因此希望藉由對 DSA-Ph 進行分子設計與改良，在保留原有之物理特性下得到一具有較短放射波長之客發光體材料。但由於 DSA-Ph 分子類型，其放射波長取決於雙胺基取代間苯乙烯的數目，因此受限了這類分子的最短放射波長。另外，由於 DSA-Ph 之對稱性架構，僅能在兩端胺基苯環上進行取代反應，進行分子物理特性的改良；然而，從不同鄰、間和對位上取代結果可以發現，僅有在鄰位上取代時因立體阻礙效應，使得兩端苯環與整體分子之共軛強度減弱，使得分子有 2 nm 的藍位移現象，但其顏色飽和度仍不足以作為深藍色客發光體材料所需，如表 2-6 所示。

表 2-6、DSA-Ph 衍生物之物理性質



	$\lambda_{ab, \max}$ (nm)	$\lambda_{em, \max}$ (nm)	FWHM (nm)
R = H	412	458	54
R = <i>o</i> -Me	412	456	56
R = <i>m</i> -Me	413	460	56
R = <i>p</i> -Me	416	464	58

所以，在此將對稱性之 DSA-Ph 改以單胺基取代苯乙烯之不對稱性架構，為新型深藍色客發光體材料之主架構，如圖 2-25 所示。當 A 和 B 同時為 phenyl 取代且 D 為氫原子時，因有效縮短 DSA-Ph 之共軛鏈長，使得 SA 放射波長相較於 DSA-Ph 產生 42 nm 的藍位移現象，使 SA 之放射波長可接近紫外光區的 416 nm，如表 2-7 所示。也由於 SA 之不對稱性分子架構，使得可以透過簡單的化學取代反應，在 SA 分子上之 A、B 和 D 位置導入不同之取代基，一方面可增加分子之分子量，得到具有較好之熱穩定性分子；另一方面，也可藉由不同取代基位置，來調節分子之螢光物理性質。

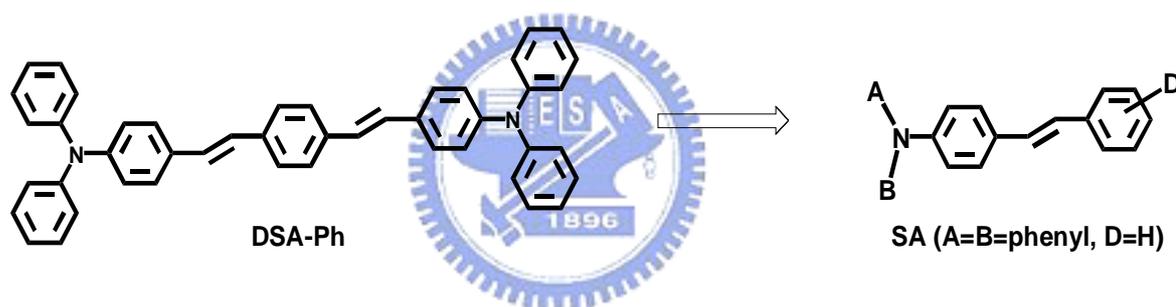


圖 2-25、不對稱性單胺基取代苯乙烯分子架構

表 2-7、DSA-Ph 和 SA 之物理性質

	$\lambda_{ab, \max}$ (nm)	$\lambda_{em, \max}$ (nm)	FWHM (nm)
DSA-Ph	412	458	54
SA	368	416	52

在設計合成深藍色客發光體材料上，另一個值得注意的是分子之 Stokes shift 大小，其關係到 OLED 主-客發光系統中能量轉移的效率，主要是因為 Förster energy transfer 能量轉移效率取決於主發光體材料之放射圖譜與客發光體材料之吸收圖譜之重疊面積大小^[29]。因此，在相同之主發光體材料下，當兩個具有相同放射波長之客發光體材料，選擇有較小 Stokes shift 之客發光體材料，將會與主發光材料間將有較好之能量轉移效率；較大 Stokes shift 之客發光體材料，則反之，如圖 2-26 所示。

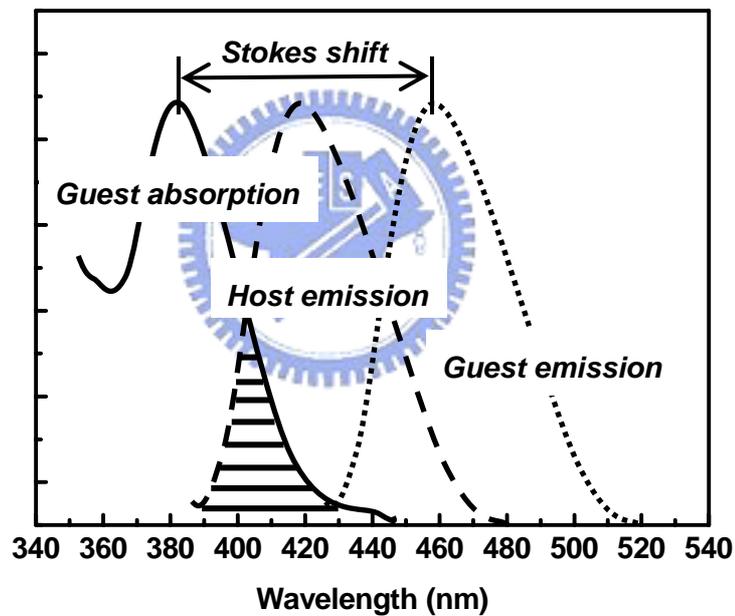
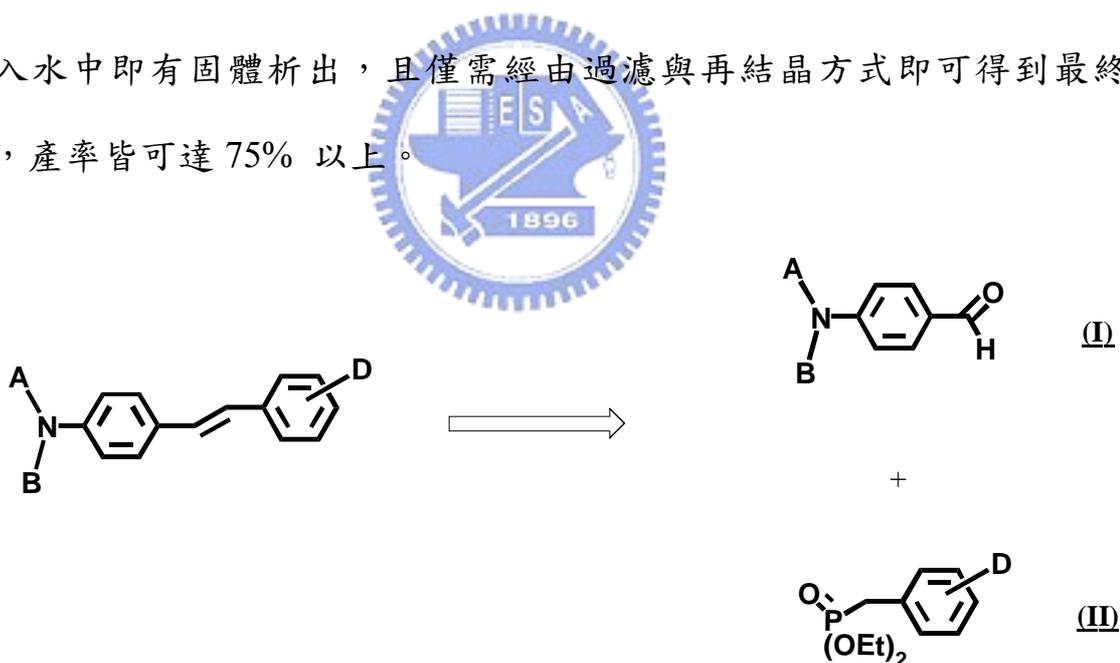


圖 2-26、客發光體材料之 Stokes shift

2.4.2 深藍色客發光體材料合成

單胺基取代苯乙烯之深藍色客發光體材料，將以圖式 2-2 所示之逆合成路徑進行合成，將中間體(I)和(II)在室溫下進行 Horner-Wadsworth-Emmons 反應，即可得到最終產物；而其一系列 A、B 和 D 取代之衍生物，分別可經由 Ullman condensation^[32]反應得到不同 A 和 B 芳香族取代之三苯胺衍生物，再以 Vilsmeier reaction^[33]得到具有醛基之中間體(I)；而 D 位置之芳香族取代，則經由 C-C 鍵之 Suzuki coupling 反應^[34]得到不同之 phosphonate 中間體 (II)。如此反應路徑不僅簡單且衍生性容易，透過 Horner-Wadsworth-Emmons 反應為最終步驟，反應完成後可簡單地將反應物倒入水中即有固體析出，且僅需經由過濾與再結晶方式即可得到最終產物，產率皆可達 75% 以上。



圖式 2-2、單胺基取代苯乙烯分子之逆合成路徑

在此將單胺基取代苯乙烯架構之深藍色客發光體材料，依不同 A、B 和 D 取代基分為三大類進行合成：

(1) 固定 A 和 B 以 phenyl 為取代基，針對不同 D 芳香族取代基於分子對位上，如：phenyl、4-biphenyl 和 2,4,6-trimethylphenyl 進行合成，所得之深藍色客發光體材料，其分子代號分別為 SA-Ph、SA-Biph 和 SA-TMP，而分子結構如圖 2-27 所示。

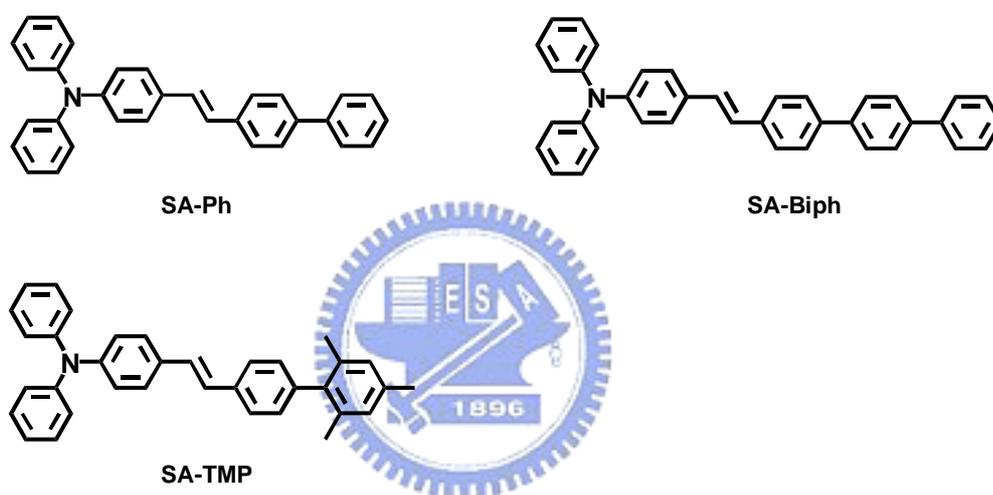
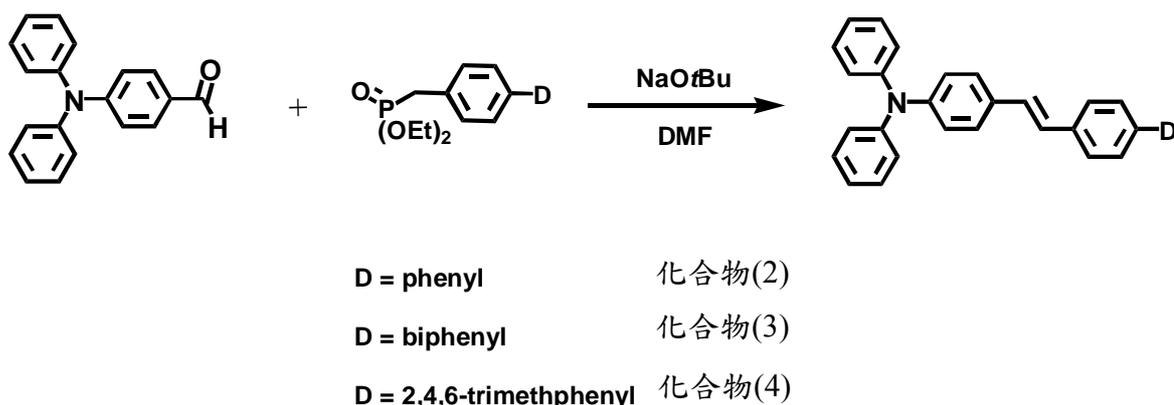


圖 2-27、不同 D 取代單胺基苯乙烯分子結構

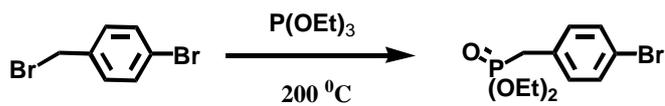
合成步驟如下：取 100 ml 之三頸瓶，將 1 mol 之 4-(diphenylamino)benzaldehyde 和 1 mol 不同取代之 phosphonate (化合物 (2)、(3)和(4)) 溶於 DMF 溶液中，在冰浴下緩慢加入 1.5 mol 之 sodium *tert*-butoxide (NaOtBu)，於室溫下攪拌 1 小時。反應完全後，將溶液倒入水中即有固體析出，過濾固體並以 methanol 沖洗，以昇華方式進行純化得淡黃色產物，產率為 75~84%，其反應式如圖式 2-3 所示。



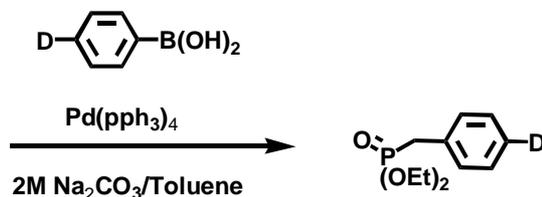
圖式 2-3、不同 D 取代單胺基苯乙烯之合成路徑

圖式 2-3 反應路徑中，化合物(2)、(3)和(4)之合成步驟如下：取 100 ml 之三頸瓶，將 1 mol 之化合物(1)、1 mol 之 phenylboronic acid、4-biphenylboronic acid、1-naphthylboronic acid 或 2,4,6-trimethylphenylboronic acid 和 5% mol 之催化劑 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{pPh}_3)_4$)，加入在 2M 之 Na_2CO_3 水溶液與 10 毫升之 toluene 中，加熱迴流 24 小時。反應完全後，先將催化劑以短管柱過濾去除，再以 ethyl acetate 和水萃取三次，收集有機層加入無水 MgSO_4 乾燥之，過濾，濃縮；以管柱層析法進行純化，得最終產物化合物(2)、(3)或(4)，產率分別為 90、80 和 85%，其反應式如圖式 2-4 所示。

圖式 2-4 反應路徑中化合物(1)，其合成步驟如下：取 250 ml 之三頸瓶，將 1 mol 之 4-bromobenzyl bromide 和 2 mol 之 triethyl phosphite，在 200°C 下加熱迴流 24 小時。反應完全後，利用減壓蒸餾方式將多餘之 triethyl phosphite 和產物分餾出來，產率為 90%。



化合物(1)



D = phenyl 化合物(2)

D = biphenyl 化合物(3)

D = 2,4,6-trimethylphenyl 化合物(4)

圖式 2-4、Phosphonate 中間體之合成路徑

(2) 固定 A 和 B 以 phenyl 為取代基，以 4-biphenyl 為取代基於 D 位置並以不同鄰、間和對位向進行取代反應，所得之深藍色客發光體材料其分子代號分別為 SA-*o*Biph、SA-*m*Biph 和 SA-Biph，而分子結構如圖 2-28 所示。

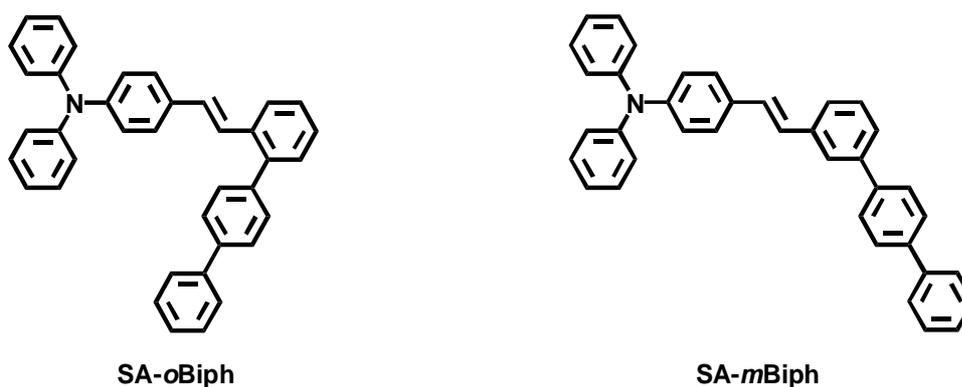
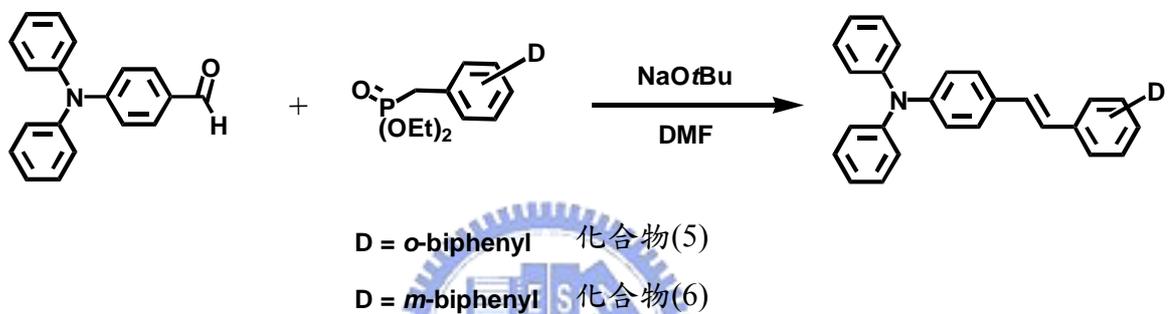


圖 2-28、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯分子結構

合成步驟如下：取 100 ml 之三頸瓶，將 1 mol 之 4-(diphenylamino)benzaldehyde 和 1 mol 不同鄰或間位置 4-biphenyl 取代之 phosphonate (化合物(5)和(6)) 溶於 DMF 溶液中，在冰浴下緩慢加入 1.5 mol 之 NaOtBu，於室溫下攪拌 1 小時。反應完全後，將溶液倒入水中即有固體析出，過濾固體並以 methanol 沖洗，並以昇華方式進行純化得淡黃色產物，產率為 74 和 80% ，其反應式如圖式 2-5 所示。



圖式 2-5、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯之合成路徑

圖式 2-5 反應路徑中，中間體化合物(5)和(6)分以 2-bromobenzyl bromide 和 3-bromobenzyl bromide 為起始物，依照圖式 2-4 之合成路徑進行合成，總產率可達 70% 以上。

(3) 以 2,4,6-trimethylphenyl 和 4-biphenyl 為 D 對位上之取代基，分別導入不同芳香族取代基於 A 和 B 位置進行分子合成。在此選用之 A 和 B 取代基，如圖 2-29 所示，其中除了當 A 或 B 以 2-naphthyl 為取代基時，如：化合物(VI)所示，由於其三苯胺化合物在進行醛基化 Vilsmeier reaction 時，因

無法得到單一之醛基化產物，所以其反應路徑改以如圖式 2-6 所示進行合成；其它 A 和 B 取代之深藍色客發光體材，仍是參照圖式 2-3 之 Horner-Wadsworth-Emmons 反應進行合成。

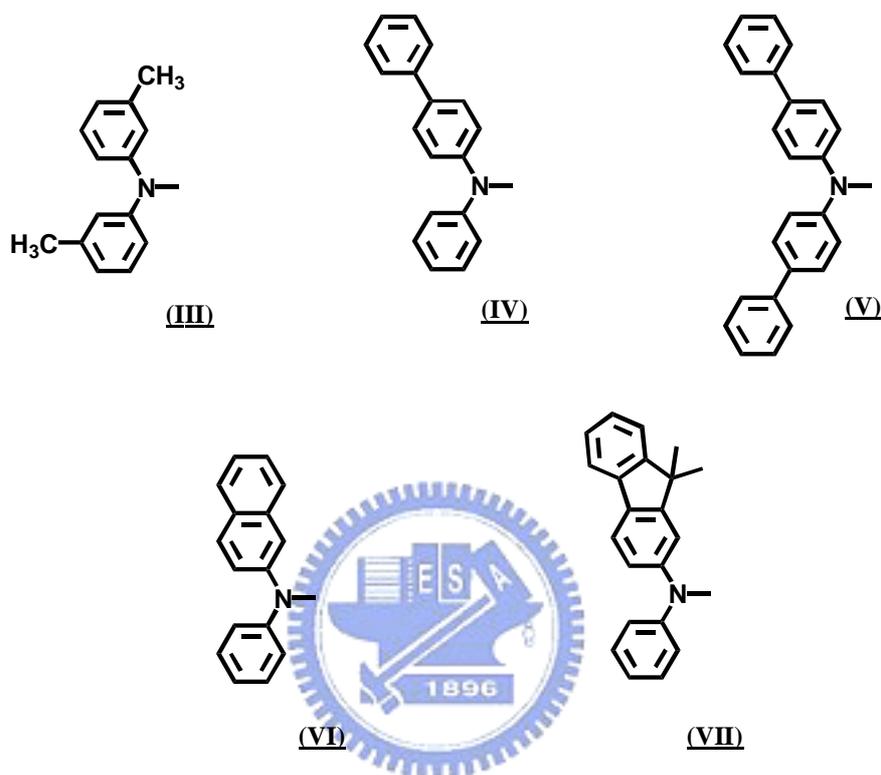
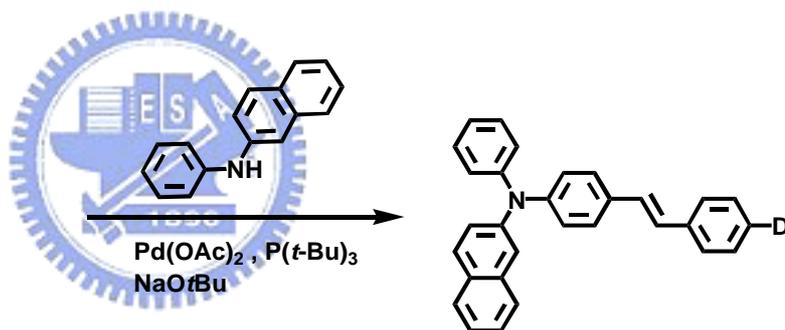
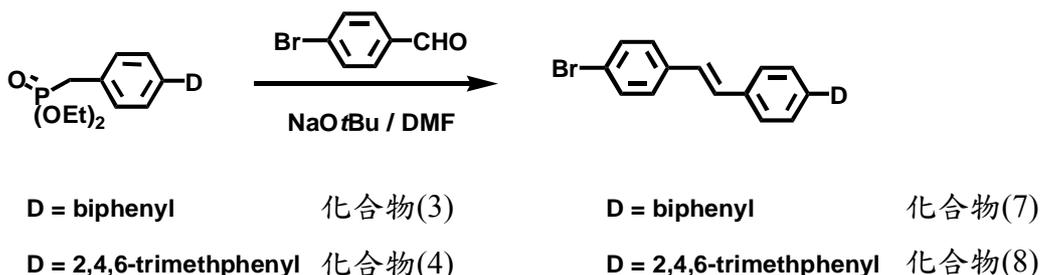


圖 2-29、不同 A 和 B 取代之胺基化合物

圖式 2-6 之合成步驟如下：取 100 毫升三頸瓶，將 1 mol 之化合物(3)或(4)和 1 mol 之 4-bromobenzaldehyde 溶於 20 ml 之 DMF 中，在冰浴下加入 1.5 mol 之 NaOtBu，室溫攪拌 24 小時。反應完全後，將反應物倒入水中，過濾固體烘乾，以 ethyl acetate 再結晶，得中間體化合物(7)或(8)，產率分別為 77% 和 72%。

取 100 毫升三頸瓶，將 1 mol 之中間體化合物(7)或(8)、1 mol 之 *N*-(2-naphthyl)-*N*-phenylamine、3% mol 之 palladium acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、3% mol 之 tri-*t*-butylphosphine ($\text{P}(t\text{-Bu})_3$) 和 1.5 mol 之 NaOtBu 溶於 20 ml 之 toluene 中，加熱迴流 24 小時。反應完全後，以管柱層析法進行純化，並以昇華方式進行純化得淡黃色產物，產率為 65~84%。

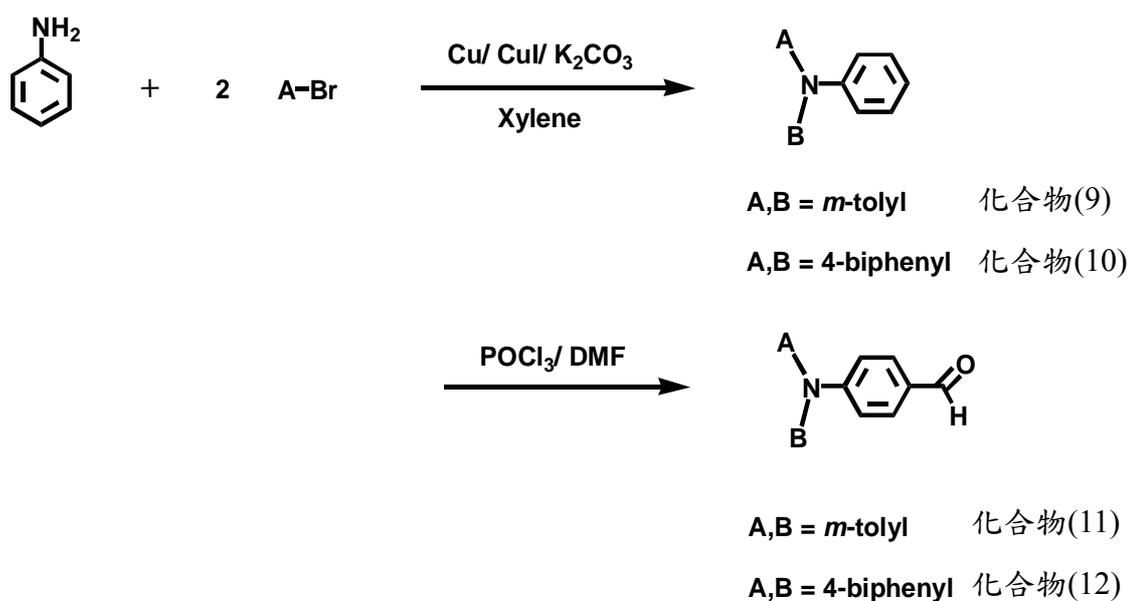


圖式 2-6、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯之合成路徑

在 Horner-Wadsworth-Emmons 反應中之醛基化三苯胺中間體，當 A 和 B 為相同取代基時，可利用 Ullman condensation 進行 amination 取代反應，再利用 Vilsmeier reaction 得到醛基化之中間體，如圖式 2-7 所示；但當 A 和 B 為不同之取代基時，則考慮到二級胺反應速率較慢的問題，改用 palladium 金屬與 tri-*t*-butylphosphine 為催化劑進行取代反應，再利用 Vilsmeier reaction 得到醛基化之中間體，如圖式 2-8 所示。

圖式 2-7 之合成步驟如下：取 200 毫升三頸瓶，將 1mol 之 aniline 和 2 mol 之 3-bromotoluene 或 4-bromobiphenyl 溶於 100 ml 之 xylene 中，分別加入 5 mol 之 Cu 金屬粉、5 mol 之 CuI 和 5 mol 之 K₂CO₃，加熱迴流 24 小時。反應完全後，先以短管柱過濾金屬與鹽類，再以 ethyl acetate 和水萃取三次，收集有機層加入無水 MgSO₄ 乾燥之、過濾和濃縮，得產物化合物(9)和(10)。

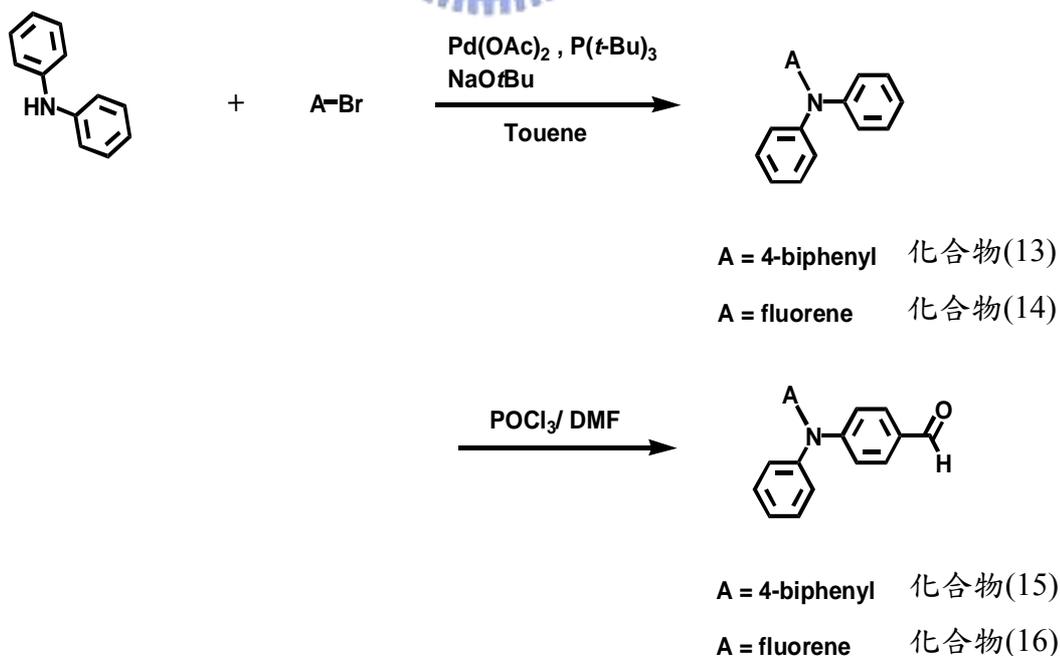
取 100 ml 之三頸瓶和加液漏斗，經真空系統除水後，加入 10 mol 之 DMF，在冰浴下逐滴加入 2 mol 之 phosphorus oxychloride (POCl₃)，攪拌 2 小時；將 1 mol 之化合物(9)或(10)溶於 DMF 中，冰浴下逐滴加入三頸瓶中，攪拌 20 小時後；反應完全後，將溶液倒入 2 L 的燒杯中，冰浴下加入 sodium acetate 直到 pH = 7~8，以 ethyl acetate 萃取三次，收集有機層加入無水 MgSO₄ 乾燥之，過濾、濃縮；得產物化合物(11)和(12)。



圖式 2-7、相同 A 和 B 取代之三苯胺中間體合成路徑

圖式 2-8 之合成步驟如下：取 100 毫升三頸瓶，將 1 mol 之 *N,N*-diphenylamine、1 mol 之 4-bromobiphenyl 或 4-iodofluorene、3% mol 之 palladium acetate、3% mol 之 tri-*t*-butylphosphine 和 1.5 mol 之 NaOtBu 溶於 20 ml 之 toluene 中，加熱迴流 24 小時。反應完全後，以管柱層析法進行純化，得中間體化合物(13)和(14)。其中，4-iodofluorene 依照文獻報告之步驟進行合成。

取 100 ml 之三頸瓶和加液漏斗，經真空系統除水後，加入 10 ml 之 DMF，在冰浴下逐滴加入 2 mol 之 phosphorus oxychloride (POCl₃)，攪拌 2 小時；將 1 mol 之化合物(13)和(14)溶於 DMF 中，冰浴下逐滴加入三頸瓶中，攪拌 20 小時後；反應完全後，將溶液倒入 2 L 的燒杯中，冰浴下加入 sodium acetate 直到 pH = 7~8，以 ethyl acetate 萃取三次，收集有機層加入無水 MgSO₄ 乾燥之，過濾、濃縮；得產物化合物(15)和(16)。



圖式 2-8、不同 A 和 B 取代之三苯胺中間體合成路徑

不同 A 和 B 取代之深藍色客發光體材料之結構如圖 2-30 所示。另外，在此將所有不同 A、B 和 D 取代基之深藍色發光體材料，歸納於表 2-8 中。

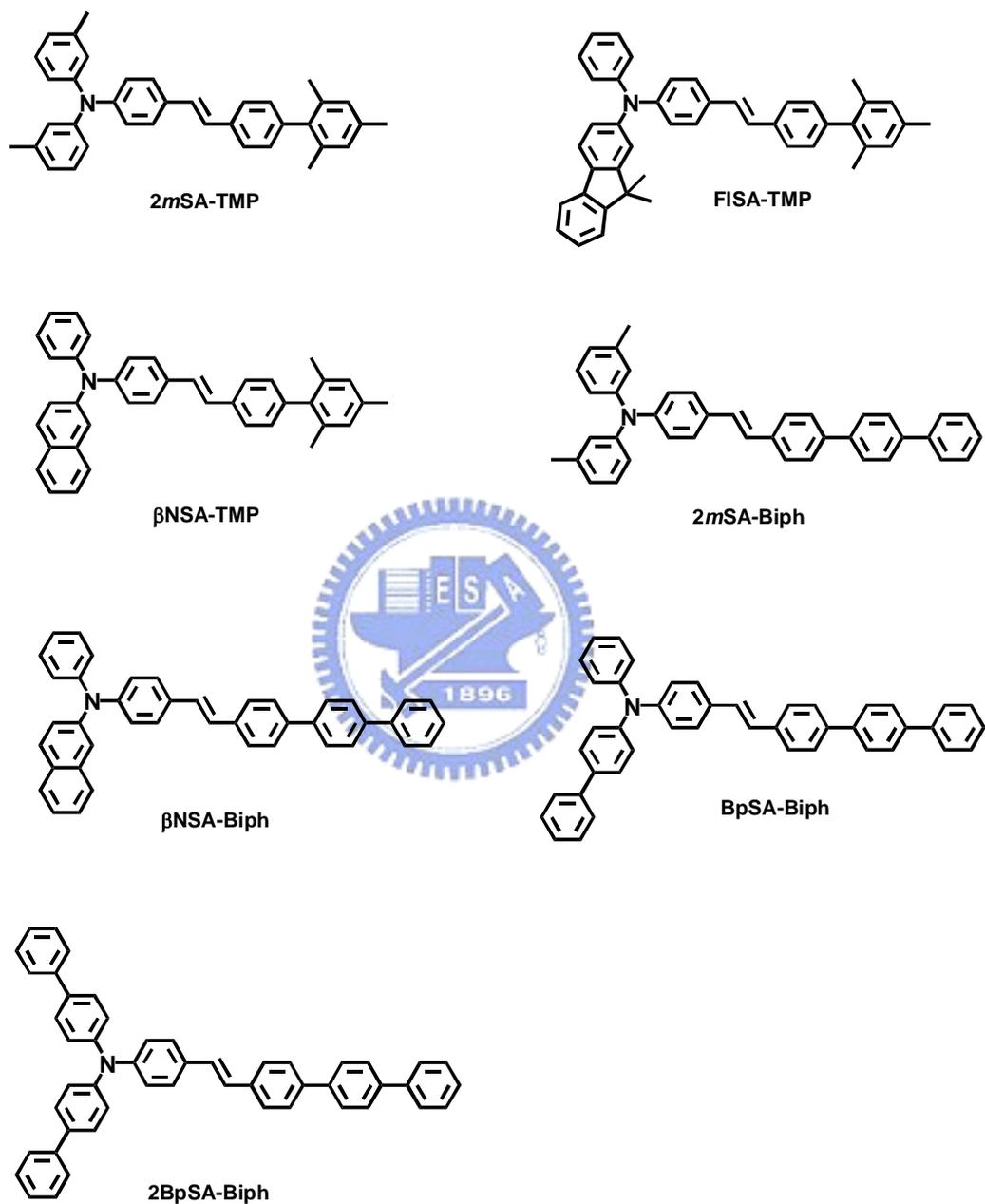


圖 2-30、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯之分子結構

表 2-8、不同 A、B 和 D 取代單胺基苯乙烯分子

	A	B	D	分子代號
1	phenyl	phenyl	H	SA
	phenyl	phenyl	phenyl	SA-Ph
	phenyl	phenyl	biphenyl	SA-BiPh
	phenyl	phenyl	2,4,6-trimethylphenyl	SA-TMP
2	phenyl	phenyl	<i>o</i> -biphenyl	SA- <i>o</i> Biph
	phenyl	phenyl	<i>m</i> -biphenyl	SA- <i>m</i> Biph
3	<i>m</i> -tolyl	<i>m</i> -tolyl	2,4,6-trimethylphenyl	2 <i>m</i> SA-TMP
	β -naphthenyl	phenyl	2,4,6-trimethylphenyl	β NSA-TMP
	fluorene	phenyl	2,4,6-trimethylphenyl	FISA-TMP
	<i>m</i> -tolyl	<i>m</i> -tolyl	biphenyl	2 <i>m</i> SA-Biph
	β -naphthenyl	phenyl	biphenyl	β NSA-Biph
	4-biphenyl	phenyl	biphenyl	BpSA-Biph
	4-biphenyl	4-biphenyl	biphenyl	2BpSA-Biph

2.4.3 深藍色客發光體材料螢光性質

為了初步判斷單胺基取代苯乙烯架構系列分子，是否適合做為深藍色客發光體材料，可透過測量分子在液態下之吸收和放射光譜，得到其最大吸收波長、放射波長、半高寬和分子之 Stokes shift.....等螢光物理性質以作參考。在此以 toluene 為量測溶劑，將待測溶液之吸收度調配至~0.05 時，依不同 A、B 和 D 取代之單胺基苯乙烯分子，區分為三大類進行螢光物理性質量測與探討：

(1) 針對不同 D 取代單胺基苯乙烯分子進行螢光物理性質量測，圖 2-31 為其螢光放射光譜圖，詳細之螢光物理特性歸納於表 2-9 中。

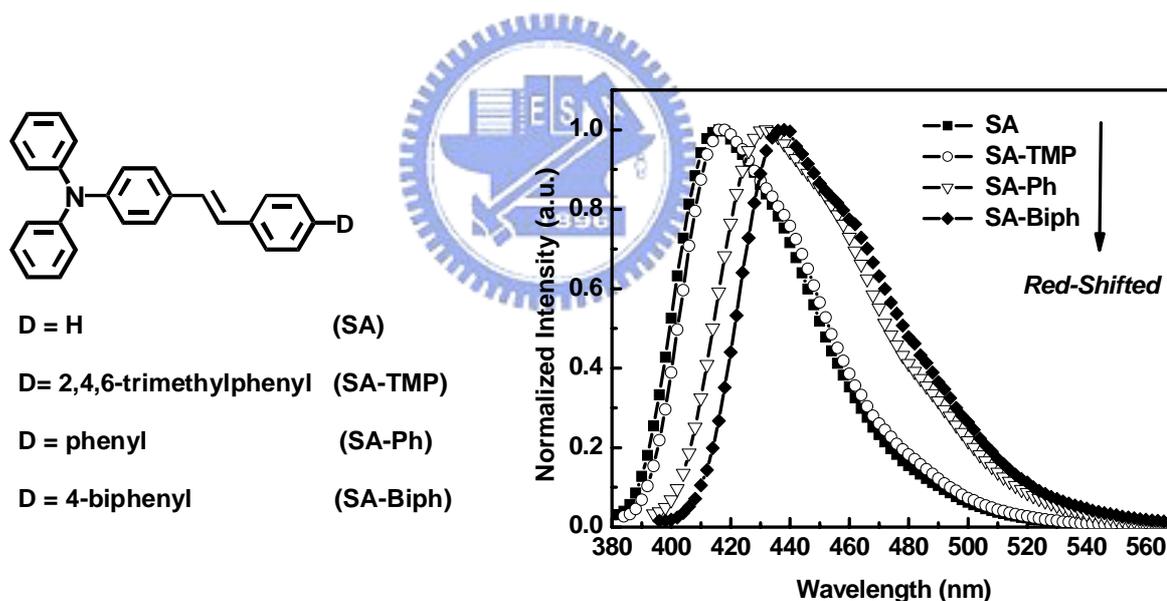


圖 2-31、不同 D 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜

從量測結果可以發現：(i) 當以不同芳香族為 D 取代基皆能有效增長分子之 π - π 共軛鏈長，使分子之放射波長相較於以氫原子取代基時，有紅位移現象；(ii) 當 C 位置以 2,4,6-trimethylphenyl (TMP) 為取代基時，由於 TMP

分子上 C-2 和 6 位置之甲基與相鄰苯環上之氫原子，因立體效應使兩平面幾乎呈 90 度之扭轉，阻斷 TMP 與單胺基苯乙烯主體間之共軛效果，使放射波長相較於 SA 僅有紅位移 2 nm；(iii) SA-BiPh 其放射波長相較於 SA-Ph 僅有 8 nm 的紅位移現象，並未與 SA-Ph 相較於 SA 分子之放射波長差達 16 nm 之等差的增加現象，可見苯環共軛能力隨著離分子主體越遠，對於整體共軛效果影響越小；(iv) 當以 TMP 為取代基，由於其立體效應使連接 TMP 和主體間之 C-C 單鍵無法自由旋轉，所以 SA-TMP 之剛性分子架構，當其被激發至激發態時，激發態的分子架構與基態變化較小，使得其具有較小之 Stokes shift 值。

表 2-9、不同 D 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質

分子代號	Absorption (nm)	Emission (nm)	FWHM (nm)	Stokes shift (nm)
SA	368	416	54	48
SA-TMP	372	418	50	46
SA-Ph	378	432	60	54
SA-Biph	383	438	58	55

(2) 針對以 4-biphenyl 為 D 位置之取代基，並以不同位向取代於單胺基苯乙烯主體之末端分子進行螢光物理性質量測，其放射光譜如圖 2-32 所示，詳細之螢光物理特性歸納於表 2-10 中。

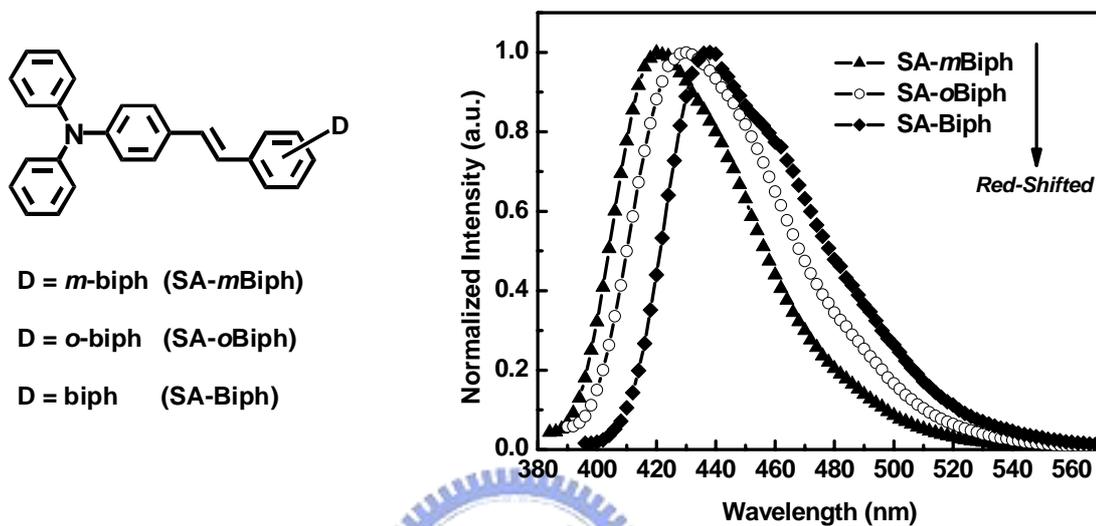


圖 2-32、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜

從量測結果可以發現：(i) 當 4-biphenyl 取代基以間位取代於單胺基苯乙烯主體末端，相較於以鄰或對位取代時有最藍位移之放射波長為 420 nm，此現象說明於間位取代並不是有效之共軛位置；(ii) 雖然鄰位也具有增強分子 π - π 共軛效果之位向，但由於 4-biphenyl 與主體間之立體效應降低共軛程度，使得 SA-*o*Biph 之放射波長僅較 SA 紅位移 12 nm；而以 4-biphenyl 取代於對位時，放射波長可紅位移達 22 nm；(iii) 以間位取代時相較於鄰或對位取代，分子有最小之 Stokes shift 值。

表 2-10、不同位向 D 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質

分子代號	Absorption (nm)	Emission (nm)	FWHM (nm)	Stokes shift (nm)
SA- <i>m</i> Biph	372	420	54	48
SA- <i>o</i> Biph	379	430	58	51
SA-Biph	383	438	58	55

(3) 當 TMP 為 D 之對位基取代基下，針對不同 A 和 B 芳香族取代之單胺基苯乙烯架構進行螢光物理性質量測，其放射光譜如圖 2-33 所示，詳細之螢光物理特性歸納於表 2-11 中。

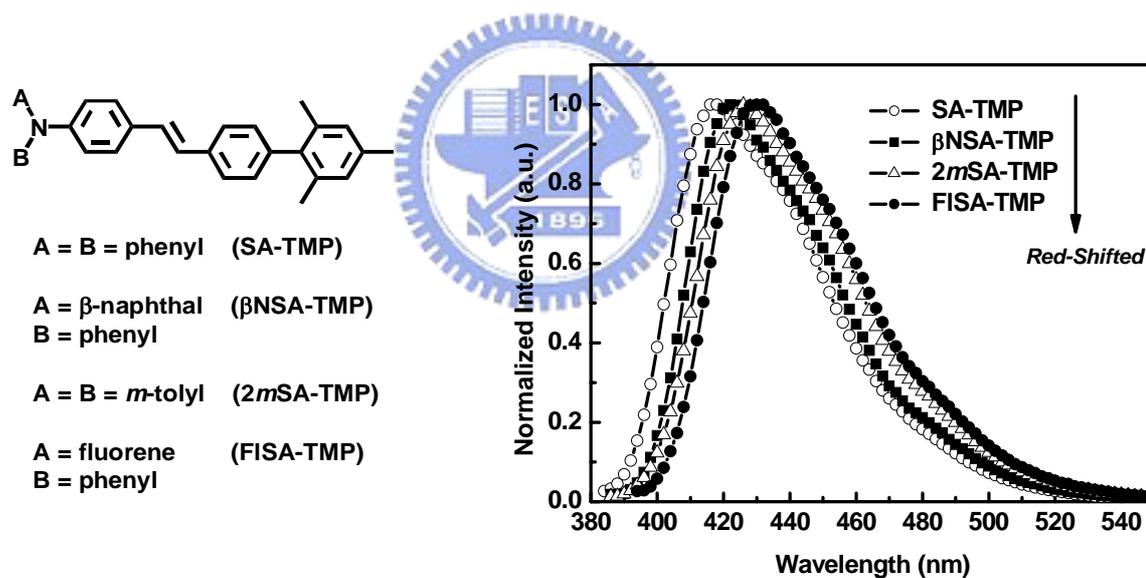


圖 2-33、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜

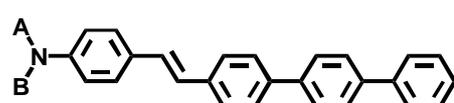
從量測結果可以發現：(i) 以 fluorene 取代於胺基上，相較於 phenyl 或是 naphthal 基取代時，FISA-TMP 分子具有最紅位移之放射波長，說明 fluorene 取代基具有較好的電子給予能力；(ii) 由於 fluorene 之剛硬架構，

並不影響分子之 Stokes shift 值；(iii) 然而，當 A 和 B 為 *m*-tolyl 取代基時，卻大幅增加分子之 Stokes shift 值達 54 nm。

表 2-11、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質

分子代號	Absorption (nm)	Emission (nm)	FWHM (nm)	Stokes shift (nm)
SA-TMP	372	418	50	46
β NSA-TMP	374	422	50	48
2 <i>m</i> SA-TMP	372	426	52	54
FISA-TMP	382	430	52	48

當 4-biphenyl 為 D 之對位基取基下，針對不同 A 和 B 芳香族取代之單胺基苯乙烯架構進行螢光物理性質量測，其放射光譜如圖 2-34 所示，詳細之螢光物理特性歸納於表 2-12。



- A = B = phenyl (SA-Biph)
- A = *b*-naphthal B = phenyl (β NSA-Biph)
- A = 4-biphenyl (BpSA-Biph)
B = phenyl
- A = 4-biphenyl (2BpSA-Biph)
B = 4-biphenyl
- A = B = *m*-tolyl (2*m*SA-Biph)

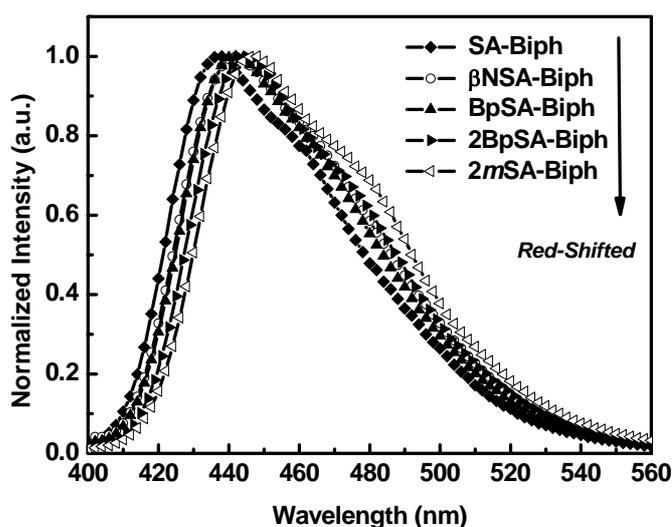


圖 2-34、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯分子放射圖譜

從量測結果可以發現：(i) 以 naphthal 或是 4-biphenyl 為 A 或 B 取代基，對於分子之放射波長影響皆非常小，僅有小於 10 nm 的紅位移現象；(ii) 當 A 和 B 同時為 4-biphenyl 取代基時，由於提高分子的對稱性，使得分子有較小之 Stokes shift 值。

表 2-12、不同 A 和 B 取代單胺基苯乙烯之螢光物理性質

分子代號	Absorption (nm)	Emission (nm)	FWHM (nm)	Stokes shift (nm)
SA-Biph	383	438	58	55
β NSA-Biph	388	442	62	54
BpSA-Biph	388	442	58	54
2BpSA-Biph	392	445	60	53
2 <i>m</i> SA-Biph	383	448	64	65

綜合以上對不同 A、B 和 D 取代單胺基苯乙烯分子所測得之螢光物理特性結果，可以歸納幾個結論：(i) 此一系系列單胺基苯乙烯分子，其放射波長可位於深藍色客發光體材料所需之 416~448 nm；(ii) 利用不同芳香族取代基或不同位向取代於單胺基苯乙烯主體末端之 D 位置時，可以利用芳香族取代基來改變分子之共軛鏈長，或是以立體效應方式來調節分子之放射波長，達到期望之放射波長位置；(iii) 不同 A 和 B 芳香族取代基，對於改變分子之放射波長影響甚小；(iv) 當分子具剛性或對稱性之架構，由於分子構型變化較小，可使分子具有較小之 Stokes shift 值。

2.4.4 深藍色 OLED 製備與性質討論

以 SA-Biph 為深藍色客發光體材料和 MADN 為主發光體材料，進行深藍光 OLED 主-客發光系統之元件製備與討論，材料與元件結構如圖 2-35 所示。經過調節 NPB 電洞傳輸層厚度，得到一適合深藍光 OLED 之微共振腔結構，其元件各層厚度為 [ITO/CF_x/NPB(50 nm)/ν% SA-Biph@MADN (40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，詳盡元件性質整合於表 2-13 中。

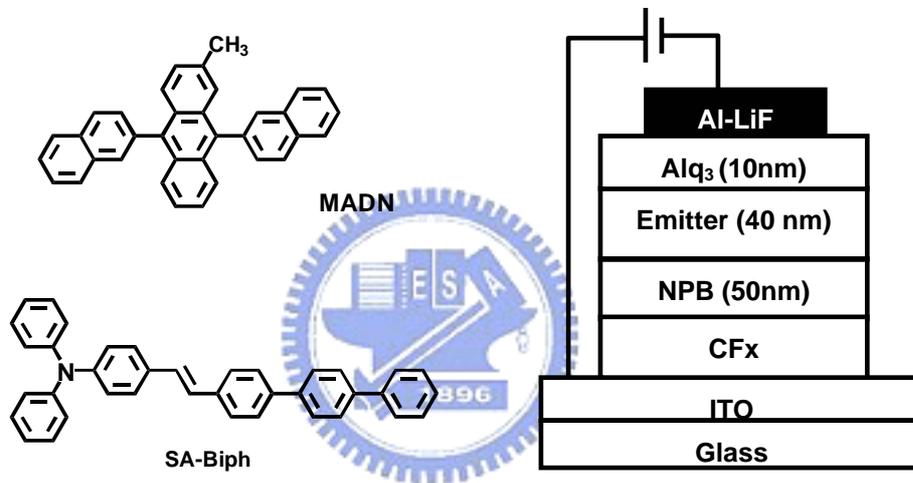


圖 2-35、深藍光 OLED 之材料與元件結構

表 2-13、SA-Biph@MADN 之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
SA-Biph (ν%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y
0	6.3	1.4	0.7	0.15	0.10
3	6.1	2.4	1.2	0.15	0.12
5	5.9	2.2	1.2	0.15	0.14
7	5.6	1.8	1.0	0.15	0.14

從表 2-13 可以發現，當以 3% SA-Biph 摻雜時元件有最佳發光效率達 2.4 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，1.2 lm/W 於 6.1 V 操作電壓下，而色度座標為[0.15, 0.12]；但當摻雜濃度提升至 5% 時，元件之效率開始下降且元件之 CIE_y 值也隨之提升。另外，元件之操作電壓隨著 SA-Biph 摻雜濃度的提高，有明顯的下降趨勢，這與在 2.3 節中以 DSA-Ph@MADN 之淺藍光 OLED 元件時是一樣的，此現象可歸因於這類胺基取代之有機化合物具有好的電洞傳輸能力，與具有相對於主發光體材料之較高游離能所致。

雖然 SA-Biph@MADN 元件具有飽和色度座標，但其元件效率卻不足以應用於商業化產品上。一般 OLED 主-客發光系統中，其放光機制大致可分為兩種：(1) 主-客發光體間 Förster energy transfer 能量轉移；(2) 客發光體自身載子捕捉，通常此兩種機制皆是伴隨著發生。然而，從 SA-Biph@MADN 之元件能階圖，如圖 2-36 所示，可以發現 SA-Biph 客發光體材料之 HOMO/LUMO 能階分別為 5.2/2.3 eV，當元件中電洞載子由 NPB 傳輸至發光層時，電洞載子可以被具有較高 HOMO 能階之 SA-Biph 給捕捉，但電子卻由於電子傳輸層 Alq₃ 與 SA-Biph 之 LUMO 間有高達 0.5 eV 之能障，使電子無法注入至 SA-Biph 分子上，導致在深藍 OLED 元件中自身載子捕捉之放光機制是不存在的；因此，主-客發光體間 Förster energy transfer 能量轉移成為主要之放光機制。然而，由於客發光體 SA-Biph 之吸收圖譜與主發光體 MADN 之放射圖譜間，並無良好之重疊性導致主-客發光體間能量轉移效率較差，如圖 2-37 所示。綜合此兩個因素，造成深藍光 OLED 元件無法得到高的發光效率。

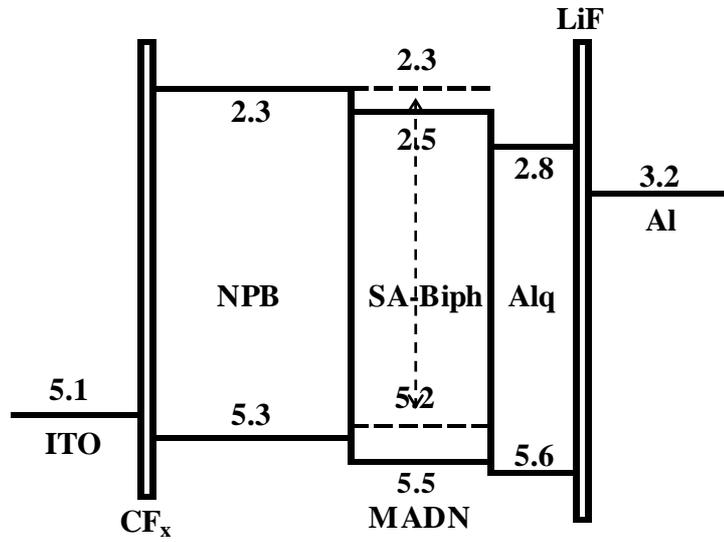


圖 2-36、SA-Biph@MADN 之元件能階圖

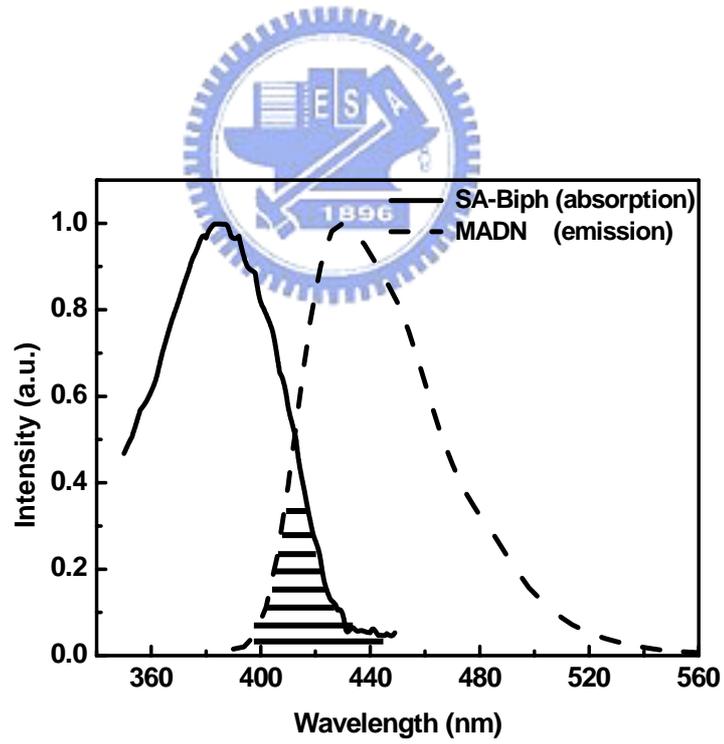


圖 2-37、SA-Biph 之吸收圖譜與 MADN 之放射圖譜

因此，為得到高效率之深藍光 OLED，在此提出三種改良方式：(1) 以具有更紫外光放射波長之主發光體材料，藉由增加其與客發光體材料之吸收圖譜間重疊性，來提高元件之發光效率；(2) 以電洞阻隔層(HBL)夾置在發光層與電子傳輸層間，藉由侷限載子或激發子(exciton)停留於發光層中，來提高元件之發光效率；(3) 以平衡元件中電子與電洞傳輸速度，藉由提升元件中電子與電洞之再結合率，來提高元件之發光效率。以下將詳述各種改良方式之性質討論：

(1) 新型藍色主發光體 α -MADN：

利用一具有較紫外光放射波長之主發光體 α -MADN ($\lambda_{\max}=410\text{ nm}$)，取代原本藍色主發光體 MADN ($\lambda_{\max}=430\text{ nm}$)進行元件製作，在元件結構 [ITO/ CF_x /NPB(50 nm)/ emitter (40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)] 下，在未摻雜客發光體材料時， α -MADN 之元件發光效率為 0.7 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，0.32 lm/W 於 6.7 V 操作電壓下，而色度座標為[0.15, 0.08]。而當以 3% SA-Biph 摻雜於 α -MADN 時，元件發光效率可提升至 3.3 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，1.6 lm/W 於 6.5 V 操作電壓下，而色度座標為[0.15, 0.13]，其元件性質與 MADN 比較整合於表 2-14 中。從此結果可以發現，當以 α -MADN 為主發光體時，在相同色度座標下，相對於以 MADN 為主發光體時，其深藍光 OLED 發光效率可被提升 38%；這可歸因於 SA-Biph 之吸收圖譜與 α -MADN 之放射圖譜，相較於 MADN 之放射光譜多出約 100% 的重疊區域，如圖 2-38 所示。所以，在螢光 OLED 主-客發光系統中，主發光體之放射圖譜與客發光體之吸收圖譜間之重疊性，影響

著能量轉移之效率。然而，要開發出一穩定且高效率之紫外光放射波長主發光體材料，並不容易。

表 2-14、3% SA-Biph@MADN 和 α -MADN 之元件性質

Host	Device	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE	
					x	y
MADN	undoped	6.3	1.4	0.7	0.15	0.10
	doped	6.1	2.4	1.2	0.15	0.12
α -MADN	undoped	6.7	0.7	0.32	0.15	0.08
	doped	6.5	3.3	1.3	0.15	0.13

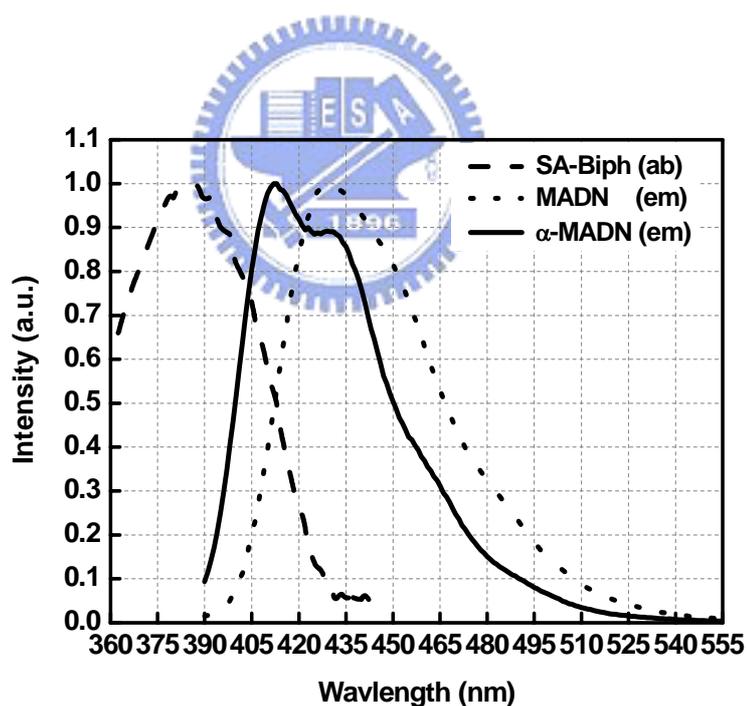


圖 2-38、SA-Biph 與 MADN 和 α -MADN 之圖譜重疊性比較

(2) 電洞阻隔層(HBL)元件結構：

從前面深藍光 OLED 元件之能階圖，如圖 2-36 所示，可以發現由於 SA-Biph 客發光體材料其 LUMO 能階與 Alq₃ 間有高達 0.5 eV 的能障差，使得形成一電子阻隔層，因此降低電子與電洞在發光層中再結合機率，導致較低的元件發光效率。因此，利用一電洞阻隔層材料，1,10-phenanthroline (BCP)^{[35][36]}，將其夾置於發光層與電子傳輸層間，藉由其較低的 HOMO 能階(6.2 eV)有效將電洞侷限於發光層中，進而提升電子與電洞在發光層中再結合機率^[36]，其元件能階圖如圖 2-39 所示。

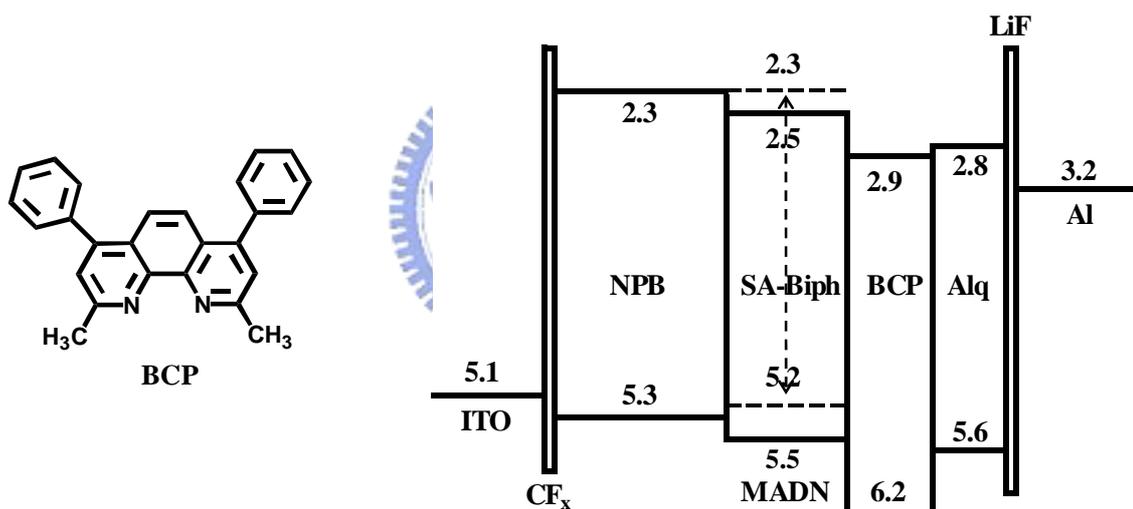


圖 2-39、電洞阻隔層之元件能階圖

當將深藍光 OLED 主-客發光系統 SA-Biph@MADN，套用於具有電洞阻隔層之元件架構下，[ITO/CF_x/NPB(50 nm)/v% SA-Biph@MADN (20 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，當在 7% SA-Biph 摻雜下，元件有最佳之發光效率可達 3.9 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，

2.0 lm/W 於 6.1 V 操作電壓下，而色度座標為[0.15, 0.13]。相較於未加入電洞阻隔層之元件架構，由於有效侷限載子和激發子(exciton)停留於發光層中，元件之發光效率於相同色度座標下被提升了 63%，其元件性質整合於 2-15 中。另一件值得注意的事，一般以 BCP 為電洞阻隔層材料時，由於 BCP 相較於 Alq₃ 有較差之電子傳輸能力^{[20][37][38]}，因此元件之操作電壓皆會隨之提升。然而，在此深藍光 OLED 系統中從元件之 *B-I-V* 圖卻無此現象，如圖 2-40 所示，此可歸因於 SA-Biph 客發光體材料具有好的電洞傳輸能力與較高之游離能，使電洞傳輸可由 NPB 至客發光體上再到發光層中，相較於由 NPB 直接傳至發光層中，可提供電洞一較低阻礙之傳輸路徑；此外，在具有電洞阻隔層之元件架構下，SA-Biph 之摻雜濃度(7%)相較於沒有電洞阻隔層元件時(3%)要高，因此更能有效使促使電洞載子注入至具高電洞傳輸速度之 SA-Biph 分子上，進而抵銷因 BCP 較慢電子傳輸速度所造成的操作電壓上升之現象。

表 2-15、深藍光 OLED 於電洞阻隔層架構之元件性質

Device	SA-Biph	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE	
					x	y
No HBL	3%	6.1	2.4	1.2	0.15	0.12
HBL	7%	6.1	3.9	2.0	0.15	0.13

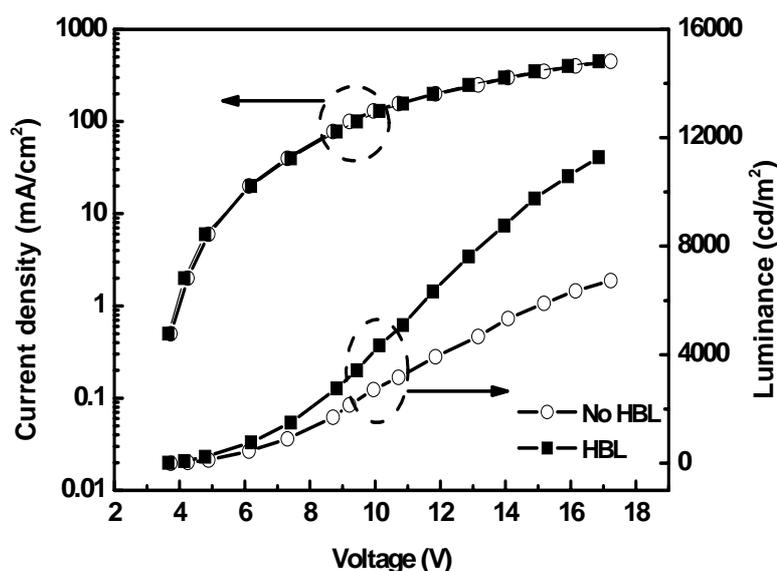


圖 2-40、深藍光 OLED 於電洞阻隔層元件架構之 $B-I-V$ 圖

(3) 複合式電洞傳輸層(c-HTL)元件結構：

在一般 OLED 元件中，由於電洞傳輸相較於電子傳輸速度要來得快，因此導致元件之再結合率較低影響元件發光效率。所以，若能有效減緩電洞傳輸速度，即可顯著提升元件之發光效率。本實驗室於 2004 年發展出一新型複合式電洞傳輸層^[39]，其組成是以 CuPc 混摻於 NPB 而來，在未摻雜客發光體之 MADN 元件架構下，如圖 2-41 所示，CuPc/NPB 以 40/60 之混摻比例為複合式電洞傳輸層，其元件效率在不影響色度座標下提升 100% 至 3.0 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，1.5 lm/W 於 6.4 V 操作電壓下，而色度座標為[0.15, 0.10]；另外，將此複合式電洞傳輸層套用於淺藍光 OLED 主-客發光系統中(DSA-Ph@MADN)^[39]，其元件效率更可高達 16.4 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，8.0 lm/W 於 6.4 V 操作電壓下，而色

度座標為[0.15, 0.29]，其元件性質整合於表 2-16 中。造成元件之效率提升，主要是因為此複合式電洞傳輸層能有效減緩電洞傳輸速度，進而平衡元件中載子傳輸速度提升再結合率。而減緩電洞傳輸速度現象，也可從 hole-only 元件架構證明之，在相同電流密度下，隨著 CuPc 摻雜濃度的提升元件之操作電壓也相對提高^[40]。

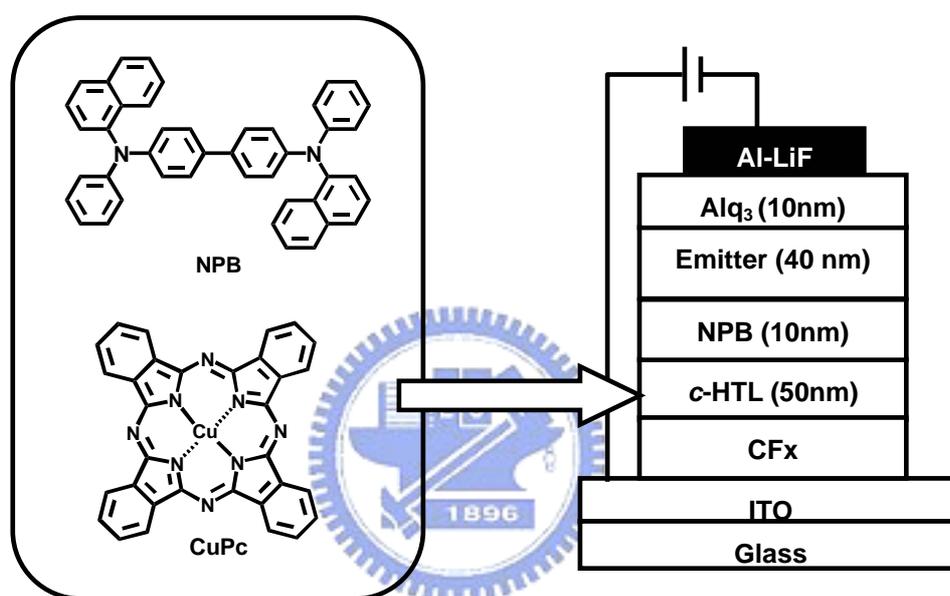


圖 2-41、複合式電洞傳輸層之元件架構

表 2-16、淺藍光 OLED 於複合式電洞傳輸層架構之元件性質

Device	DSA-Ph	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE	
					x	y
No c-HTL	Undoped	6.3	1.4	0.7	0.15	0.10
	Doped	5.7	9.7	5.5	0.16	0.32
c-HTL	Undoped	6.4	3.0	1.5	0.15	0.10
	doped	6.4	16.2	8.0	0.15	0.29

因此，將複合式電洞傳輸層元件架構套用於深藍光 OLED 主-客發光系統中(SA-Biph@MADN)，相較於未使用複合式電洞傳輸層之元件架構，其元件效率在相同色度座標下可顯著提升 125% 至 5.4 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，2.5 lm/W 於 6.8 V 操作電壓下，而色度座標為[0.14, 0.13]。而元件之 *B-I-V* 性質如圖 2-42 所示，元件性質整合於表 2-17 中。

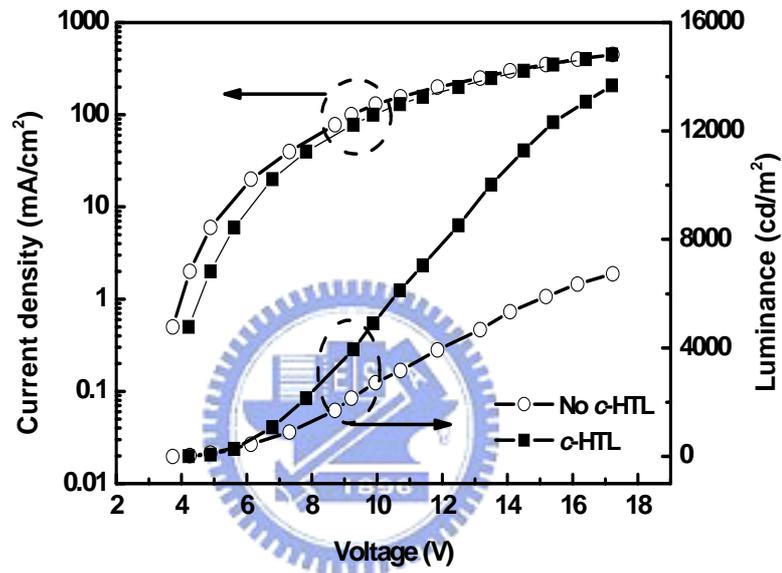


圖 2-42、深藍光 OLED 於複合式電洞傳輸層元件架構之 *B-I-V* 圖

表 2-17、深藍光 OLED 於複合式電洞傳輸層架構之元件性質

Device	SA-Biph	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE	
					x	y
No <i>c</i> -HTL	3%	6.1	2.4	1.2	0.15	0.12
<i>c</i> -HTL	5%	6.8	5.4	2.5	0.14	0.13

針對上述不同元件架構之深藍光 OLED 主-客發光系統進行穩定性量測，MADN 為主發光體、 α -MADN 為主發光體、電洞阻隔層架構和複合式電洞傳輸層元件架構。在 20 mA/cm^2 電流密度操作下，起始亮度(L_0)分別為 480 、 660 、 780 和 $1,080 \text{ cd/m}^2$ ，經由外差法估算與改以相同亮度下(100 cd/m^2)比較，其元件操作穩定性($t_{1/2}$)分別可達 $10,000$ 、 $9,200$ 、 300 和 $9,700$ 小時，如圖 2-43 所示。可以發現其元件操作穩定性皆可達 $10,000$ 小時，唯有當以電洞阻隔層為元件架構時，由於 BCP 電洞阻隔層材料其本身的不穩定性問題^[41]，造成元件只有 300 小時之操作穩定性。

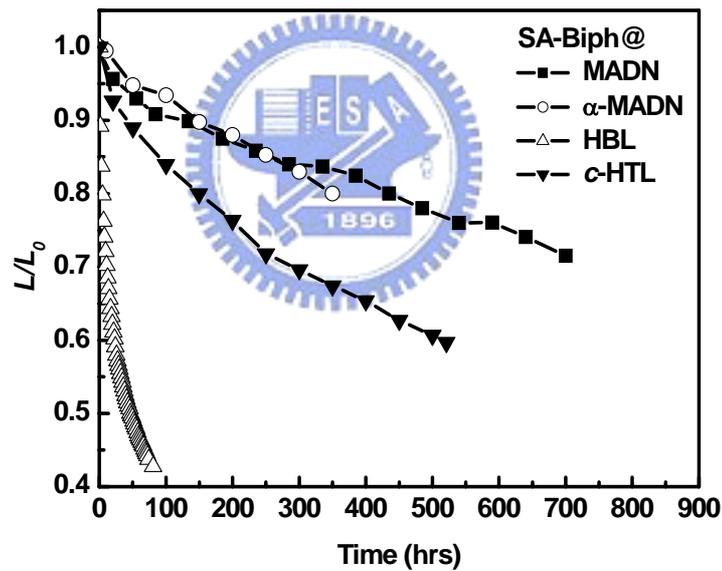


圖 2-43、不同元件架構下之深藍光 OLED 元件穩定性量測

2.4.5 結論

單胺基取代苯乙烯架構之分子，經由分子取代位置與立體效應來調節其螢光性質，使其放射波長位於深藍色客發光體材料所需之 416~450 nm。當將 SA-Biph 摻雜於 MADN 主發光體中，其元件效率為 2.4 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，1.2 lm/W 於 6.1 V 操作電壓下，而色度座標為[0.15, 0.12]。透過一具紫外光放射波長之主發光體材料(α -MADN)，藉由提高與客發光體吸收圖譜間重疊性，有效提升元件效率達 1.4 倍(3.3 cd/A)；另外，也可藉由提升元件中電子與電洞再結合機率來提升元件之發光效率，其方法有兩種：(i) 藉由電洞阻隔層將載子再結合區域侷限於發光層，其元件效率可提升 1.6 倍(3.9 cd/A)；(ii) 藉由一複合式電洞傳輸層，使元件具有較平衡之載子傳輸速度，其元件效率可提升 2.3 倍。而深藍光 OLED 元件之操作穩定性，在起始亮度 100 cd/m² 可達 10,000 小時。元件性質整合於表 2-18 中，圖 2-44 為此深藍光 OLED 元件之實際電激發光圖。

表 2-18、不同元件架構之深藍光 OLED 元件性質

Device	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	E.Q.E (%)	Lifetime ($t_{1/2}@100 \text{ cd/m}^2$)	CIE	
						x	y
MADN	6.1	2.4	1.2	2.3	10,000	0.15	0.12
α -MADN	6.5	3.3	1.3	3.0	9,200	0.15	0.13
HBL	6.1	3.9	2.0	3.6	300	0.15	0.13
c-HTL	6.8	5.4	2.5	5.0	9,700	0.14	0.13

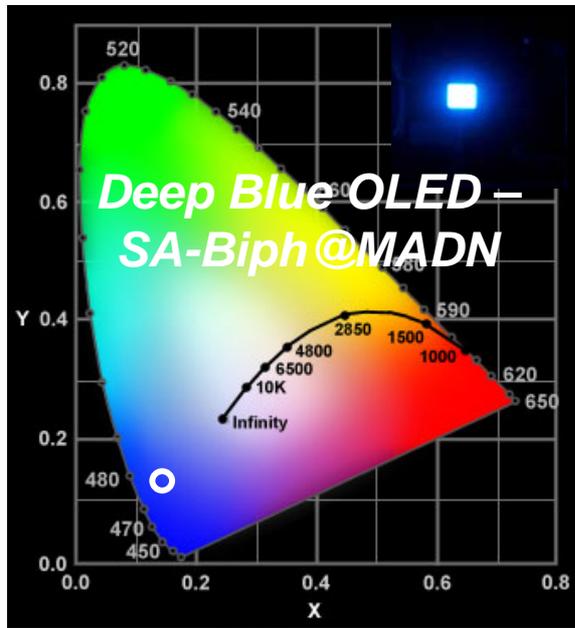


圖 2-44、SA-Biph@MADN 實際元件電激發光圖



2.5 參考文獻

- [1] S. Miyaguchi, et al., in Proc. *Extended Abstracts 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, 1998, p. 137.
- [2] J. Kido, K. Hongawa, K. Okutama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815(1994).
- [3] C. Hosokawa, E. Eida, M. Matuura, F. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, in Proc. *Society for Information Display*, 1997, p. 1037.
- [4] Y. J. Tung, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Seattle, WA, 2004, pp. 48-51.
- [5] J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3201 (2002).
- [6] W. J. Shen, B. Banumathy, H. H. Chen, C. H. Chen, in Proc. *International Display Manufacturing Conference and FPD Expo*, Taipei, ROC, 2003, pp.741-743.
- [7] J. Shi, *EP* 1 156 536 A2 (2001).
- [8] S. K. So, S. C. Tse, H. H. Fong and C. H. Chen, in Proc. *International Display Manufacturing Conference*, Taipei, ROC, 2005, pp.275-277.
- [9] Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. S. Chae and S. K. Kwon, *Adv. Mater.*, **13**, 1690 (2001).
- [10] W. J. Shen, D. Rajasekhar, C. C. Wu, F. I. Wu, T. H. Liu, H. H. Chen, C. H. Chen and F. C. Shu, *Chem. Mater.*, **16**, 930 (2004).
- [11] Y. Kan, L. Wang, L. Duan, G. Wu and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1513

(2004).

- [12] Y. Kan, L. Wang, Y. Gao, L. Duan, G. Wu and Y. Qiu, *Synthetic Metals*, **141**, 245 (2004).
- [13] J. Shi et al., in Proc. *Society for Information Display*, Boston, MA, 2005, pp. 1761-1763.
- [14] C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3853 (1995).
- [15] H. Higashi, C. Hosokawa and Y. Hironaka, *JP* 8-239655 (1996).
- [16] M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao and C. H. Chen, in Proc. *International Meeting on Information Display*, Daegu, Korea, 2004, pp. 265-268.
- [17] C. Hosokawa, et al., in Proc. *Society for Information Display*, 2001, p. 522.
- [18] M. Funahashi, H. Arai and C. Hosokawa, *US* 2003/0044640 A1 (2003).
- [19] C. Hosokawa, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Seattle, WA, 2004, pp. 780-782.
- [20] C. C. Wu, Y. T. Lin, K. T. Wong, R. T. Chen and Y. Y. Chien, *Adv. Mater.* **16**, 61 (2004).
- [21] K. T. Wong, R. T. Chen, C. F. Fang, C. C. Wu and Y. T. Lin, *Org. Lett.* **7**, 1979 (2005).
- [22] T. C. Chao, Y. T. Lin, C. Y. Yang, T. S. Hung, H. C. Chao, C. C. Wu and K.

- T. Wong, *Adv. Mater.* **17**, 992 (2005).
- [23] A. Saitoh, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Seattle, WA, 2004, pp. 150-152.
- [24] B. Berlman, *Handbook on Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules.* (Academic Press, New York, 1971).
- [25] W. Sotoyama, et al. in Proc. *Society for Information Display*, 2003, pp. 1294-1296.
- [26] C. C. Yeh, M. T. Lee, H. H. Chen and Chin H. Chen, in Proc. *Society for Information Display*, Seattle, WA, 2004, pp. 788-792.
- [27] M. T. Lee, Y. S. Wu, H. H. Chen, C. H. Tsai, L. C. Liao and C. H. Chen, in Proc. *Society for Information Display*, Seattle, WA, 2004, pp. 710-714.
- [28] J. M. Kauffman and G. Moyna, *J. Org. Chem.*, **68**, 839 (2003).
- [29] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes on Organic Crystals* (Clarendon, Oxford, 1982).
- [30] J. Littman and P. Martic, *J. Appl. Phys.* **72**, 3610 (1992).
- [31] K. T. Wong, C. F. Wang, C. H. Chou, Y. O. Su, G. H. Lee and S. H. Reng, *Org. Lett.* **4**, 4439 (2002).
- [32] H. B. Goodbrand and N. X. Hu, *J. Org. Chem.*, **64**, 670 (1999).
- [33] I. M. Downie, M. J. Earle, H. Heaney and K. F. Shuhaibar, *Tetrahedron Letters*, **49**, 4015 (1993).
- [34] A. Suzuki, *Pure. Appl. Chem.*, **57**, 1749 (1985).

- [35] Y. Kijima, N. Asai, and S. Tamura, *J. Appl. Phys.* **38**, 5274 (1999).
- [36] M. Lkai, S. Tokito, Y Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 156 (2001).
- [37] Z. Y. Xie, L. S. Hung and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1048 (2001).
- [38] Y. Li, M. K. Fung, Z. Xie, S. T. Lee, L. S. Hung and J. Shi, *Adv. Mater.* **14**, 1317 (2002).
- [39] C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, in Proc. *International Meeting on Information Display*, Daegu, Korea, 2004, pp. 724-726.
- [40] C. H. Liao, M. T. Lee, C. H. Tsai and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 203507 (2005).
- [41] Y. Kim, W. B. Im, *Phys. Stat. Sol.(a)* **201**, 2148 (2004).



第三章、白光有機發光二極體

白光有機發光二極體(WOLED)，由於可應用於全彩化 OLED 顯示器、LCD 背光源和日常生活之照明設備上，使得近年來各方皆積極投入白光 OLED 的開發與研究。在顯示器應用上，使用白光 OLED 透過彩色濾光片產生全彩化所需之藍、綠和紅畫素排列，可省去經由高解析度光罩與精密對位的步驟^[1]；在 LCD 背光源應用上，使用白光 OLED 相較於傳統白光 LED，可減少顯示器整體之重量與體積且具有較好之色純度與均勻性^[2]；而在照明應用上，可藉由撓曲性白光 OLED 之製作，使得其可應用在不同形狀之物體上^[3]。

一般決定白光 OLED 之性質好壞，可由以下數值來判斷：(i) 發光功率 (lm/W)，於低操作電壓下即有高的發光效率；(ii) 色度座標，其元件之顏色座落於 $[0.33, 0.33]$ ；(iii) CRI (color rendering index)，其代表以白光 OLED 當光源相較於一參考光源時，對於同一物體所產生的色偏差程度，當 CRI 值越高表示色差越小^[4]。然而，對於不同應用領域之白光 OLED，其性質之要求也有所不同；當應用於全彩顯示器和 LCD 背光源時，由於其需透過彩色濾光片，所以其白光 OLED 之放射圖譜需配合彩色濾光片之吸收圖譜做適當之調整，且透過彩色濾光片有 1/3 的光會被吸收，因此高效率之白光 OLED 也是需要的。然而應用於照明上，則對於白光 OLED 之色度座標需座落於 $(0.33, 0.33)$ 且 CRI 需大於 80 以上，且要取代現有之白絲燈泡(~ 15 lm/W)或日光燈(~ 80 lm/W)，當然需要具有高的發光功率與元件穩定性達 20,000 小時於 $1,000$ cd/m² 亮度操作下^[3]。

3.1 白光 OLED 文獻回顧

由於白光 OLED 其發光譜圖需涵蓋整個可見光區，然而一般有機螢光或磷光材料其放射圖譜僅能涵蓋 1/3 之可見光區，且到目前為止並沒有單一有機發光材料，能具有高發光效率且涵蓋整個可見光區之放射圖譜。受限於有機材料的半波寬，所以白光 OLED 之製作通常需搭配兩種或兩種以上之有機材料來得到，而元件製作可分為：(1) 單層式、(2) 多層式和(3) 色轉換架構，以下將各別詳述之。

(1) 單層式白光 OLED

單層式白光 OLED 通常是利用摻雜一黃或紅色客發光體於藍色主發光體中，經由能量轉移不完全來產生兩區段之放射光譜；然而，這樣的白光 OLED 元件通常其效率皆不高，且由於會缺少綠色和深紅光譜區域，如圖 3-1(a)所示，使得白光 OLED 會有較差之 CRI 值，相對於透過彩色濾光片時也會有較差之綠光畫素表現。為了解決效率的問題，可在發光層中再摻雜一藍色客發光體材料來提升元件之效率；而顏色部分，則可利用三種藍、綠和紅色客發光體材料同時摻雜於一主發光體來解決，其光譜圖如圖 3-1(b)所示。這些元件結構與性質整合於表 3-1 中。此種單層式白光 OLED 製作方法好處，在於白光 OLED 之顏色不會隨操作時間或電壓而有明顯改變，此乃由於其發光機制是藉由藍光提供能量轉移至黃或紅色客發光體上，所以當藍光效率下降其綠光或紅光強度也隨著降低。

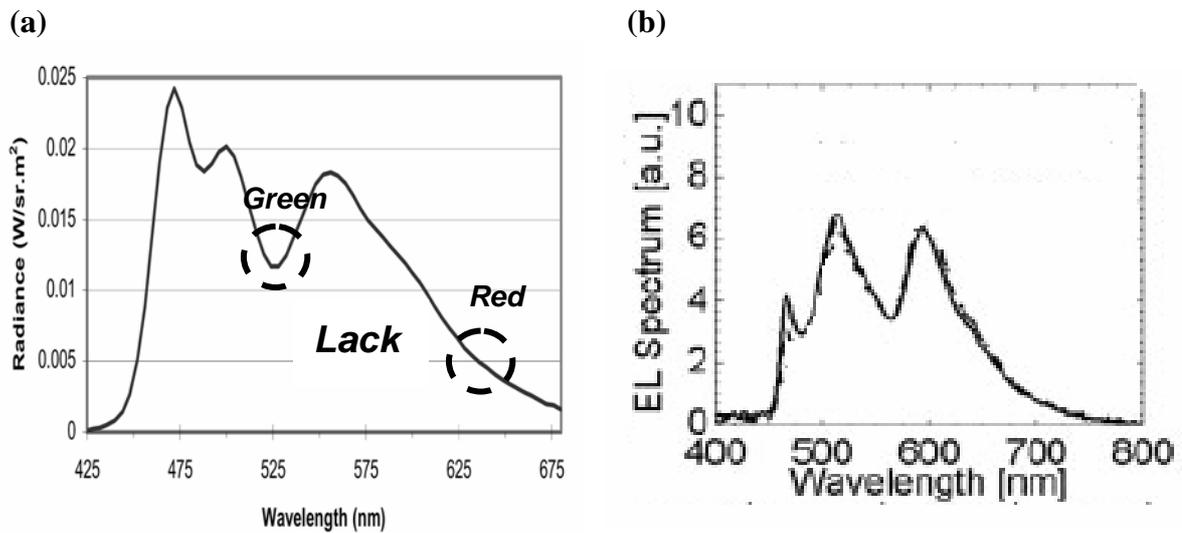


圖 3-1、(a) 單一客發光體；(b) 三摻雜客發光體之單層式白光 OLED 圖譜

表 3-1、單層式白光 OLED 元件結構與性質

	Dopant	Device architecture	Performance	CIE (CRI) Ref.
單層式	Single <i>Singlet</i>	ITO/CuPc/NPB/DCJTB@DPVBi/Alq ₃ /LiF/Al	1.75 lm/W, 2.45 cd/A @ 20 mA/cm ²	(0.26, 0.32) [5]
單層式	Single <i>Singlet</i>	ITO/NPB/rubrene@DPVBi/Alq ₃ /LiF/Al	3.1 lm/W, 5.8 cd/A @ 6 V	(0.34, 0.36) [6]
單層式	Dual <i>Singlet</i>	ITO/spiro-TAD/DSAA, DCJTB@DPVBi/ Alq ₃ /LiF/Al	2.75 lm/W, 8 cd/A @ 20 mA/cm ²	(0.32, 0.35) [7]
單層式	Triple <i>Triplet</i>	ITO/NPB/TCTA/Flr6, Ir(ppy) ₃ , PQIr @UGH4/ TPBI/LiF/Al	14 lm/W @ 10 mA/cm ²	(0.38, 0.45) (80) [8]

另一種單層式白光 OLED 元件，則是利用自身分子產生激發複體 (excimer)或是利用有機分子與鄰近層之分子產生激發錯合物(exciplex)，造成紅位移且寬廣之光譜，因而得到一白光 OLED 光譜圖。然而，此種元件結構其發光效率皆不高；直到，W. D' Andrade 等人利用了以鉑為中心金屬之磷光錯合物^[10]，由於其分子具平面性因而分子間容易形成激發複體，搭配上磷光之藍色客發光體材料，可得到一具有高效率之白光 OLED 元件。而高的發光效率主要是由於磷光材料本身就較螢光材料多 75% 的發光激子，且由於激發複體無 bound ground state 存在，所以可以避免藍色客發光體材料將能量轉移至能量較小之激發複體上導致能量損失。這些元件結構與性質整合於表 3-2 中。此種白光 OLED 製作方式好處，在於製作上簡單且不會有摻雜物間互相作用影響元件顏色的問題。



表 3-2、激發複體或錯合物之單層式白光 OLED 元件結構與性質

		Device architecture	Performance	CIE (CRI)	Ref.
單層式	Exciplex <i>Singlet</i>	ITO/NPB/(dppy)BF/Alq3/LiF/Al	0.58 lm/W @ 9V	(0.29, 0.33)	[9]
單層式	Excimer <i>Triplet</i>	ITO/PEDOT:PSS/NPB/Flpic.FPt1@CBP/ BCP/LiF/Al	4.4 lm/W, 9.2 cd/A	(0.33, 0.44) (78)	[10]

(2) 多層式白光 OLED

從前面單層式白光 OLED 結構可以瞭解，經由能量轉移不完全的機制會分散掉能量使得元件效率不高。所以，利用多層式白光 OLED 元件結構，可以透過各層厚度的調節與摻雜濃度的最佳化，使得元件有較高之發光效率；另一方面，可藉由不同藍、綠和紅發光層組合出一具有較高 CRI 值之白光 OLED。然而，此種多層式白光 OLED 架構相對複雜了元件製作，且元件隨著操作電壓改變，再結合區域的偏移也使得元件之顏色隨操作電壓不同改變較大。

多層式白光 OLED 又可分為：(a) 雙層式白光 OLED，利用一藍色發光源加上黃色或紅色發光源，但是這樣的元件結構仍然會造成缺少綠光與深紅光區域，使得元件之 CRI 值較低，但元件製程較簡單且較易控制再結合區域。這些元件結構與性質整合於表 3-3 中。

表 3-3、藍-黃雙層式白光 OLED 元件之結構與性質

	Dopant	Device architecture	Performance	CIE (CRI) Ref.
雙層式	Single	ITO/CuPc/NPB/ <u>DCM2@NPB/DPVBi/</u>	2.4 lm/W	(0.40, 0.37) [11]
	Singlet	Alq ₃ /CsF/Al	@ 13 mA/cm ²	
雙層式	Single	ITO/CuPc/NPB/ <u>rubrene@DPVBi/DPVBi/</u>	6.0 lm/W, 11 cd/A	(0.29, 0.34) [12]
	Singlet	Alq ₃ /CsF/Al	@ 0.6 mA/cm ² , 5.8 V	
雙層式	Dual	ITO/CuPc/NPB/ <u>TBRb@NPB/DSA-Ph@MADN</u>	4.3 lm/W, 12.8 cd/A	(0.31, 0.38) [13]
	Singlet	/Alq ₃ /LiF/Al	@ 20 mA/cm ²	
雙層式	Dual	ITO/PEDOT:PSS/NPB/ <u>(CF₃ppy)₂Ir(pic)@CDBP</u>	10 lm/W, 18 cd/A	(0.35, 0.36) [14]
	Triplet	/BAIq/(btp) ₂ Ir(acac)@CDBP/BAIq/LiF/Al	@ 0.01 mA/cm ²	

(b) 雙層式白光 OLED 中，為了解決缺少綠光與深紅光區域的問題，可利用摻雜一個綠色客發光體材料，或是利用雙摻雜系統來解決；另外，可藉由導入紅色磷光客發光體來解決螢光材料所無法達到的深紅區域，但此種方法卻複雜了元件之製作且摻雜濃度的控制也需要相當精確的控制。這些元件結構與性質整合於表 3-4 中。

表 3-4、藍-綠-紅雙層式白光 OLED 元件之結構與性質

	Dopant	Device architecture	Performance	CIE (CRI) Ref.
雙層式	Dual	ITO/CuPc/NPB/DCM2@DPVBi/C6@Alq ₃ /	5 lm/W	(0.30, 0.36) [15]
	Singlet	Alq ₃ /LiF/Al	@ 9 V	
雙層式	Triple	ITO//NPB/DSA@DPVBi/Ir(ppy) ₃ /DCJTBA@	5.7 lm/W, 9.9 cd/A	(0.29, 0.36) [16]
	Singlet	CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	@ 100 cd/m ²	
雙層式	Triple	ITO//NPB/DSA@DPVBi/Ir(ppy) ₃ /PR@	6.1 lm/W, 10.6 cd/A	(0.28, 0.38) [16]
	Singlet/Triplet	CBP/BCP/Alq ₃ /LiF/Al	@ 100 cd/m ²	

(c) 三層式白光 OLED，將藍、綠和紅分別獨立成一發光層，透過不同的主發光體及摻雜濃度的調整可分別最佳化各層之亮度。相對地，層數越多也複雜了元件的製作，不過以此方式製成之白光 OLED 會有最佳之色度座標與 CRI 值。至目前為止，這類三層式白光 OLED 大多以磷光有機發光材料為主，還沒有螢光材料做過類似的元件結構。這些元件結構與性質整合於表 3-5 中。

表 3-5、三層式白光 OLED 元件之結構與性質

	Dopant	Device architecture	Performance	CIE (CRI)	Ref.
三層式	Triple <i>Triplet</i>	ITO/PEDOT:PSS/NPB/ <u>FIrpic@CBP/(btp)₂Ir(acac)@CBP/Bt2Ir(acac)@CBP/BCP/LiF/Al</u>	6.4 lm/W, 11 cd/A @ 9 V	(0.37, 0.40) (83)	[17]
三層式	Triple <i>Triplet</i>	詳細結構未知，但其中藍光與綠和紅光所用之主發光體不同	18.4 lm/W, 38 cd/A @ 1,000 cd/m ²	(0.39, 0.39) (79)	[2]
三層式	Triple <i>Singlet/Triplet</i>	ITO/PEDOT:PSS/NaphData/S-TAD/ <u>SEB02@SEB10/Ir(ppy)₃@TMM004/TER012</u> @TMM004/Cathode	11 lm/W, 16 cd/A @ 100 cd/m ²	(0.33, 0.36) (86)	[18]

綜合以上文獻回顧可以發現，多層式白光 OLED 的製作由於其可得到較高之發光效率、色純度與 CRI 值，因此成為目前的主流方法。另外，利用磷光材料也是一趨勢，然而磷光材料的穩定性仍是一大關鍵，雖然綠與紅光磷光元件其操作穩定性皆可達 15,000 小時於 100 cd/m² 亮度操作下^[19]，但對於白光 OLED 元件中最重要之藍光部分，卻是磷光材料最大的挑戰。從不同的主發光體材料對於藍色磷光客發光體，在於效率上就有明顯的差異，如表 3-6 所示，就可以瞭解藍光磷光元件的困難性與重要性。所以，這些白光磷光 OLED 雖具有高的發光效率，卻鮮少有人報告其相關之元件操作穩定性。

表 3-6、不同主發光體對白光磷光 OLED 效率影響

雙層式	Dual	ITO/PEDOT:PSS/NPB/(CF ₃ ppy) ₂ Ir(pic)@CDBP	10 lm/W, 18 cd/A	(0.35, 0.36)	[14]
	Triplet	/BAIq/(btp) ₂ Ir(acac)@CDBP/BAIq/LiF/Al	@ 0.01 mA/cm ²	(80)	
雙層式	Dual	ITO/PEDOT:PSS/NPB/Flrpic@CBP/BCP/	3.6 lm/W, 6.1 cd/A	(0.35, 0.36)	[17]
	Triplet	(btp) ₂ Ir(acac)@CBP/BCP/LiF/Al	@ 0.01 mA/cm ²	(50)	

(3) 色轉換白光 OLED

色轉換法，即是利用一具有高能量之藍色發光源，經由光激發方式將能量轉移給具有較低能量之綠、紅有機或無機材料上，藉此得到一涵蓋可見光區之圖譜。而此種色轉換白光 OLED 的製作方法好處，在於只需一穩定且高效率之藍光 OLED，且其白光 OLED 之顏色並不會因操作電壓的不同，或是隨操作時間的增長而有所改變；另外，此種方式在製作上相較於前者來的簡單許多，如此可降低成本增加白光 OLED 應用於照明設備上之競爭力。

在 2005 年 SID 會議上^[3]，Duggal 等人利用一高分子藍色發光源，透過具有高發光量子效率(>98%)之橘紅光染料 perylene，和一無機磷光粉(>98%) Y(Gd)Al₅O₁₂:Ce，經由能量轉移的方式得到一白光 OLED，其元件結構如圖 3-2(a)所示。由於其藍光 OLED 元件發光功率可達 12 lm/W 於 10 mA/cm² 電流密度下，因此搭配出之白光 OLED 發光功率可高達 15 lm/W 於 1,000 cd/m² 亮度下，且其色度座標為[0.36, 0.36]和 CRI 值可高達 88，圖 3-2(b)為其白光 OLED 電激發光圖譜。

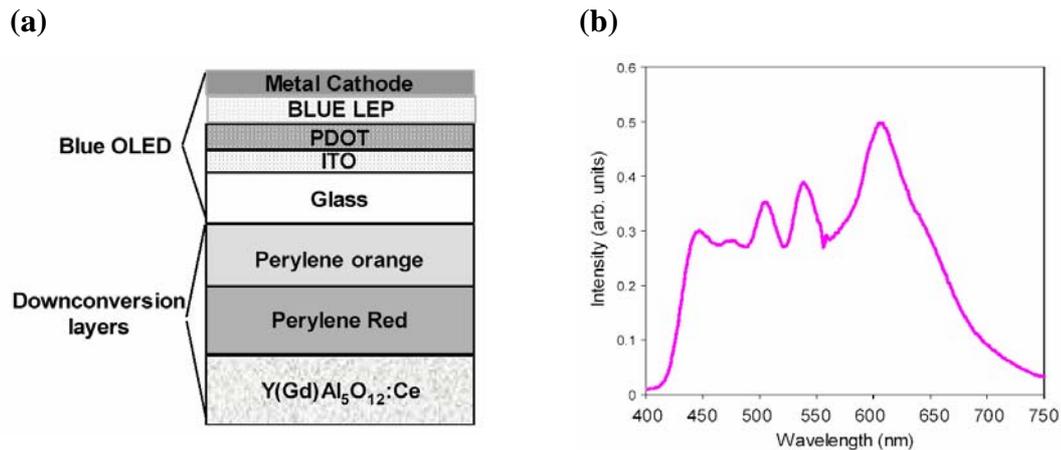


圖 3-2、(a) 色轉換白光 OLED 之結構圖；(b) 白光 OLED 之電激發光圖

3.2 藍-黃雙層式白光 OLED 製作

從 2.3 節中淺藍色客發光體材料(DSA-Ph)搭配上藍色主發光體(MADN)，可得到一達 9.7 cd/A 於 20 mA/cm^2 電流密度操作下之高效率淺藍光 OLED，其色度座標為 $[0.16, 0.32]$ 。若將此淺藍光 OLED 搭配上一黃光 OLED，可得到一涵蓋整個可見光區之白光 OLED，如圖 3-3 所示。在此以 rubrene 之衍生物 2,8-di(*t*-butyl)-5,6,11,12-tetra[4-(*t*-butylphenyl)]-naphthacene (TBRb) 為黃色客發光體材料^[13]，由於其具有幾近 100% 之螢光量子效率，且其特有之雙載子傳輸特性(bipolar)，使其可分別摻雜於 *p*-type 主發光體中如 NPB，或是 *n*-type 主發光體中如 Alq₃，皆可有相當高之發光效率，如表 3-7 所示。另外，當以 NPB 為主發光體時，其電激發光圖譜在高低電流有不同的放光現象，此乃歸因於 TBRb 之電洞捕捉與雙載子傳輸特性，使得在高電流時會有未結合之電洞傳至電子傳輸層 Alq₃ 中，因而在高電流密度操作時電激發光圖譜於 520 nm 會有一小波峰產生。

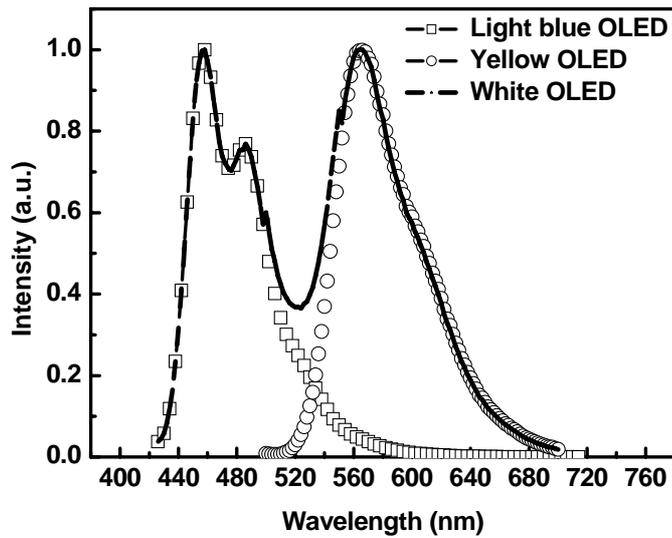


圖 3-3、淺藍光-黃光之雙層式白光 OLED 示意圖

表 3-7、TBRb 於不同主發光體之元件性質

Host	TBRb	Voltage	Yield	Efficiency	CIE	
		(V)	(cd/A)	(lm/W)	x	y
NPB	5%	6.2	5.6	2.5	0.47	0.51
Alq ₃	5%	8.8	5.6	2.0	0.51	0.48

藉由 TBRb 之特有雙載子傳輸與電洞捕捉特性，可以透過將其摻雜於淺藍光元件中之電洞傳輸層部分，使得元件可同時產生淺藍光與黃光得到一白光 OLED，其元件架構如圖 3-4 所示。藉由調節各層厚度與 TBRb 之摻雜濃度，可得到一最佳元件結構為[ITO/CF_x/NPB(30 nm)/TBRb@NPB(1.2%, 20 nm)/DSA-Ph@MADN(3.0%, 40 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，其發光效率可達 9.8 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下，且發光功率為 3.9 lm/W 於 7.9 V 操作電壓下，而色度座標為[0.31, 0.40]。

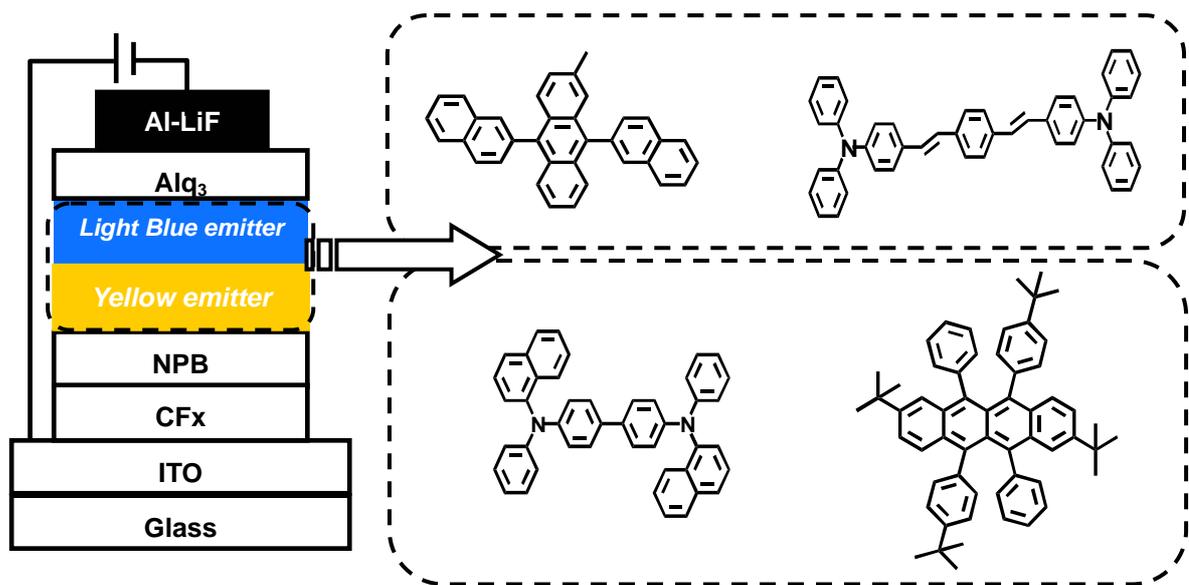


圖 3-4、淺藍-黃雙層式白光 OLED 元件架構

由於此雙層式白光 OLED 將應用於全彩顯示器上，所以其對應於彩色濾光片後，所呈現出之藍、綠和紅色度座標則相當重要。圖 3-5(a)中虛線為此雙層式白光 OLED 之電激發光圖譜，而圖 3-5(b)則為彩色濾光片之吸收圖譜，而圖 3-5(a)中藍、綠和紅色波形則分別代表透過彩色濾光片後所呈現出的藍、綠和紅色光譜圖，其藍、綠和紅色度座標分別為[0.12, 0.16]、[0.32, 0.58]和[0.65, 0.35]，組合出之白光色度座標為[0.36, 0.37]。過濾後之藍、綠和紅色度座標對應於標準電視色度座標(NTSC, National Television System committee)，其藍、綠和紅色度座標分別為[0.14, 0.08]、[0.21, 0.70]和[0.67, 0.33]其比率僅有 58.7%，如圖 3-6 所示。造成如此低的 NTSC% 比率，主要是因為藍加黃光之雙層式白光 OLED 中，明顯缺少了綠光的部分，且綠光彩色濾光片無法有效的過濾天藍光圖譜中 500 nm 之第二根波峰，因此造成綠光

色飽和不足；另外，由於是使用天藍光 OLED 為藍色發光源使得藍光之 CIE_y 值較為偏高，也是造成 NTSC% 比率較低之原因。

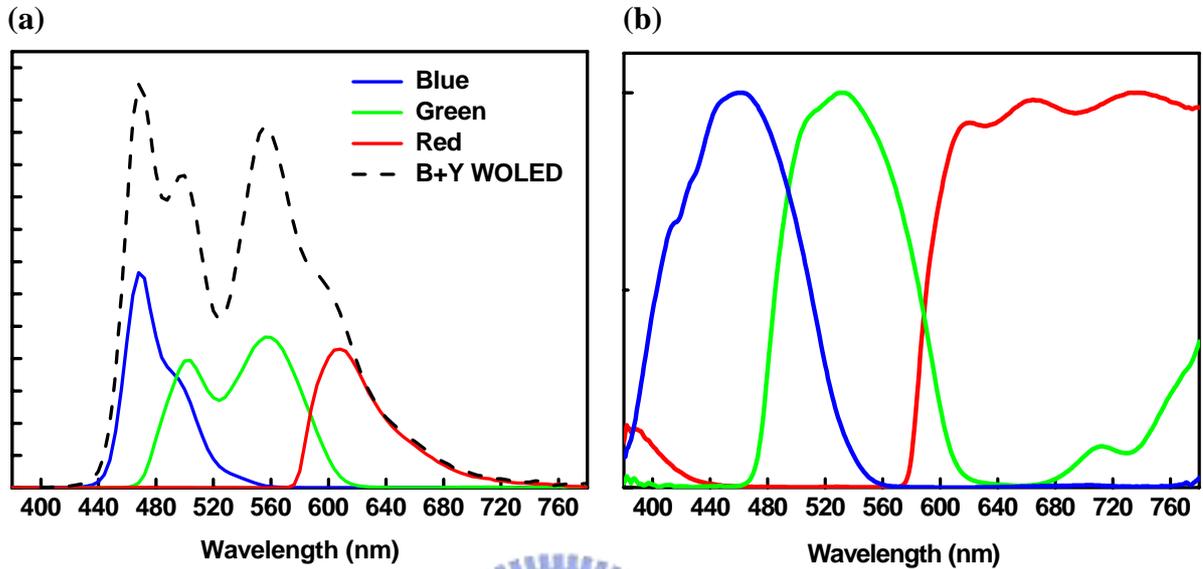


圖 3-5、(a) 雙層式白光 OLED 電激發光圖及透過彩色濾光片後之藍、綠和紅色光譜圖；(b) 彩色濾光片之吸收圖譜

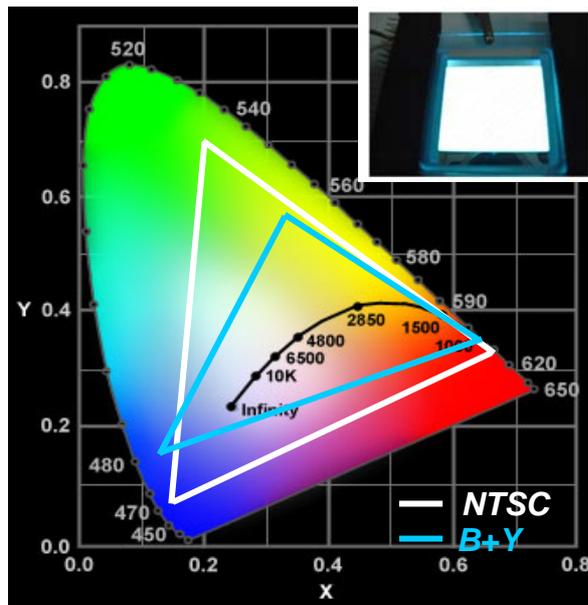


圖 3-6、雙層式白光 OLED 透過彩色濾光片後藍、綠和紅色度座標

3.3 三波段白光 OLED

為了因應彩色濾光片之特性，希望藉由藍、綠和紅三個波段之白光 OLED 的製備，進而提升白光之 NTSC% 比率。三波段白光 OLED 需藉由一深藍光 OLED，搭配上適當之綠光和紅光 OLED 來組成；另外，為了簡化三波段白光 OLED 的製備過程，在此將採用同一種主發光體材料於藍、綠和紅色各別之客發光體材料上。所以，一個具有寬廣能隙之藍色主發光體材料是必要的，且綠色和紅色客發光體材料與藍色主發光體間之能量轉移效率，也是選擇客發光體材料的重點之一。

3.3.1 藍、綠和紅色客發光體材料選擇

(1) 藍色發光源組成：

在藍色客發光體材料的選擇上，從前面 2.4 節深藍光 OLED 系統開發已有相當詳盡的討論。因此，在此以藍色客發光體材料(2BpSA-Biph)搭配藍色主發光體材料(α -MADN)，為三波段白光 OLED 中所需之藍色發光源組合，其材料與元件結構如圖 3-7 所示。當元件結構為[ITO/CF_x/NPB(50 nm)/v% 2BpSA-Biph@ α -MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]下，以 5% 2BpSA-Biph 摻雜時，元件有最佳之發光效率達 4.6 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、2.3 lm/W 於 6.3 V 操作電壓下，而色度座標為[0.14, 0.15] 和放射波長為 456 nm，其電激發光圖譜如圖 3-8 所示，詳盡之元件性質整合於表 3-8 中。

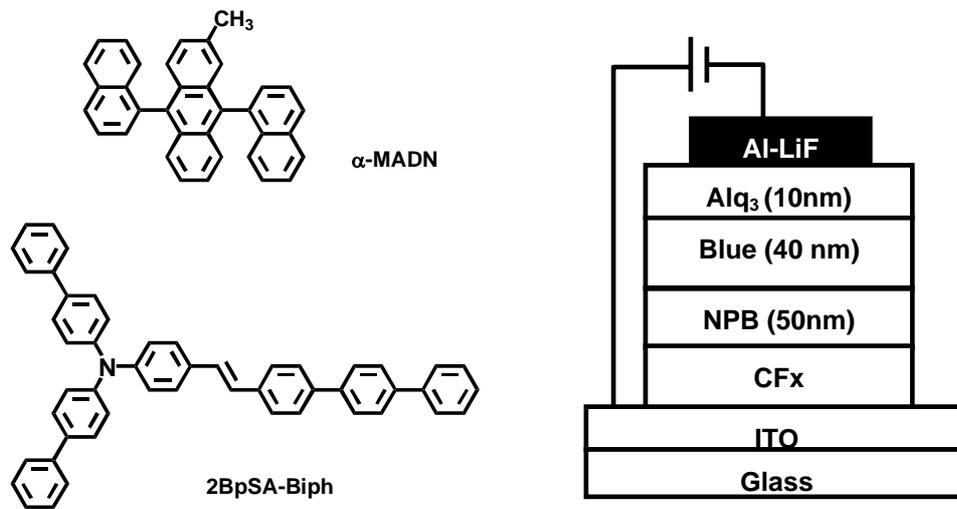


圖 3-7、藍色發光源之材料與元件結構

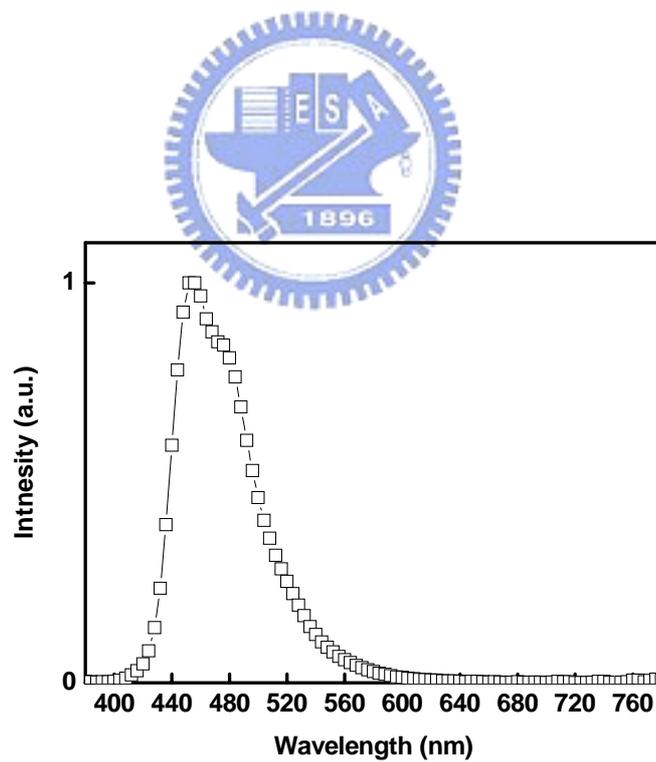


圖 3-8、藍色發光源之電激發光圖

表 3-8、藍色發光源之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
2BpSA-BiPh (v%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Peak (nm)	CIE x	CIE y
3	6.4	3.6	452	0.14	0.14
5	6.3	4.6	456	0.14	0.15
7	6.6	4.6	456	0.14	0.15

(2) 綠色發光源組成：

在綠色客發光體材料的選擇上，將採用具雙胺基取代苯乙烯架構之衍生物為主體，透過在分子上以拉電子基取代方式，調節其放射波峰至綠色發光源所需之位置，此綠色客發光材料(DSA-CN)在以甲苯為溶劑下，分子之放射波長為 526 nm 和半波峰寬為 70 nm。跟藍色發光源一樣，將綠色客發光體材料(DSA-CN)摻雜於藍色主發光體材料(α -MADN)中，做為三波段白光 OLED 中所需之綠色發光源，其材料與元件結構如圖 3-9 所示。當元件結構為 [ITO/CF_x/NPB(50 nm)/v% DSA-CN@ α -MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，以 1% DSA-CN 摻雜時，元件有最佳之發光效率達 6.6 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、2.8 lm/W 於 7.5 V 操作電壓下，而色度座標為[0.30, 0.52]和放射波長為 528 nm，其電激發光圖譜如圖 3-10 所示，詳盡之元件性質整合於表 3-9 中。

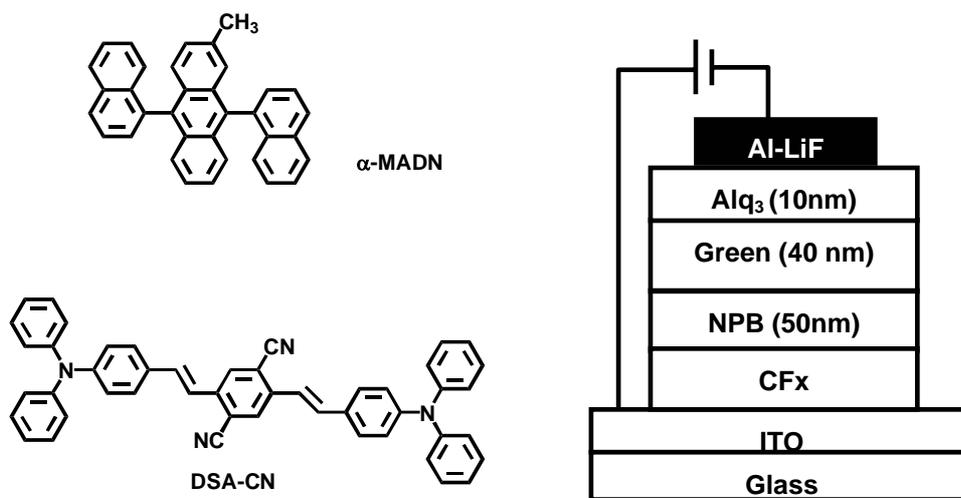


圖 3-9、綠色發光源之材料與元件結構

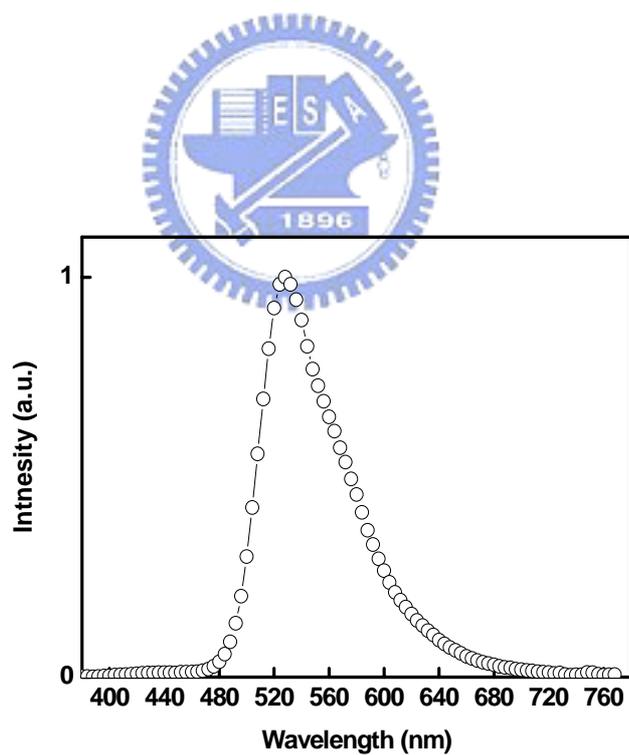


圖 3-10、綠色發光源之電激發光圖

表 3-9、綠色發光源之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
DSA-CN (v%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Peak (nm)	CIE x	CIE y
1	7.5	6.6	528	0.30	0.52
2	7.9	5.2	540	0.39	0.59
3	6.6	3.2	544	0.41	0.57

(3) 紅色發光源組成：

在紅色客發光體材料的選擇上，在此合成三個新型有機發光分子分別為 DSAOMe-CN、DSA2OMe-CN 和 Julo-CN，其架構仍是以雙胺基取代苯乙烯架構為主，透過於分子末端導入不同數目之推電子基或是以具有剛硬之 julolidyl 架構分子取代，來調節其放射波長位置，其分子結構如圖 3-11 所示。在甲苯為溶劑下，分子放射波長分別為 543、559 和 557 nm，而半波峰寬分別為 74、77 和 68 nm，其液態螢光放射圖譜如圖 3-11 所示。

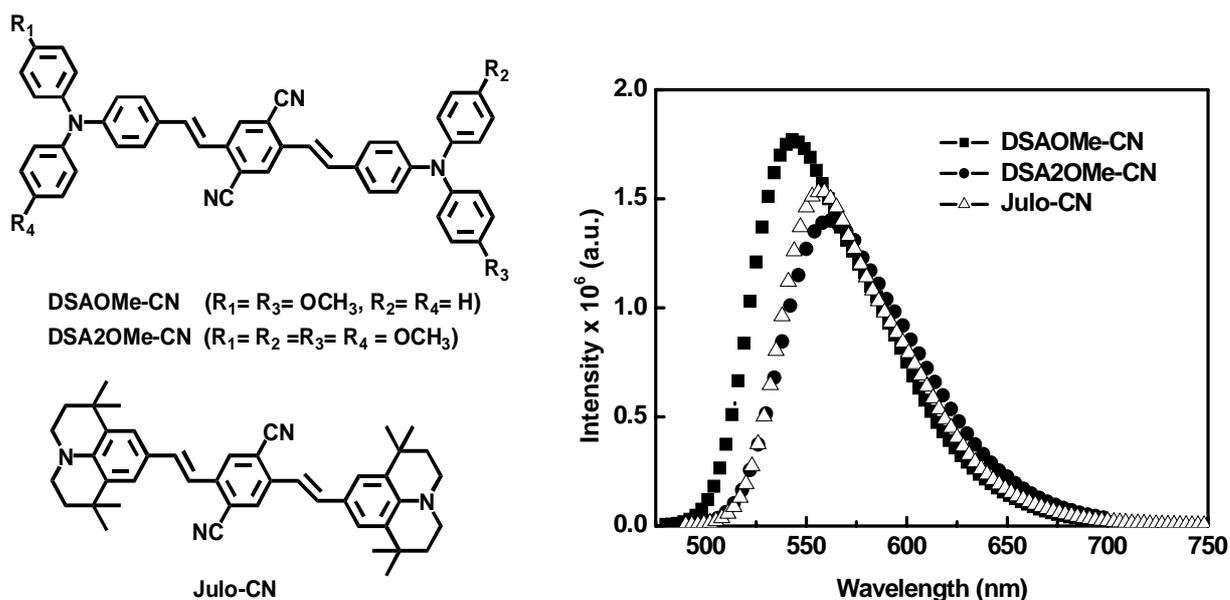


圖 3-11、新型紅色客發光體材料結構與放射圖譜

紅色客發光體材料(Julo-CN)，相較其他兩者有較紅位移之放射波長，且具有較高之螢光量子效率，因此選用其為三波段白光 OLED 中，紅色發光源所需之客發光體材料。先將 Julo-CN 摻雜於藍色主發光體材料 (α -MADN)，其材料與元件結構如圖 3-12 所示。當元件結構為 [ITO/CF_x/NPB(50 nm)/v% Julo-CN@ α -MADN(40 nm)/Alq₃(10 nm)/LiF (1 nm)/Al(200 nm)]，發現隨著 Julo-CN 摻雜濃度的增加，其電激放射光譜有紅位移之現象，其乃因為 Julo-CN 分子間極化作用所致^[20]；但是，元件效率也因濃度驟熄效應隨之下降。當以 7% Julo-CN 摻雜時，元件之發光效率為 2.0 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、0.78 lm/W 於 8.1 V 操作電壓下，而色度座標為[0.58, 0.42]和放射波長為 596 nm，其電激發光圖譜如圖 3-13 所示，詳盡之元件性質整合於表 3-10 中。

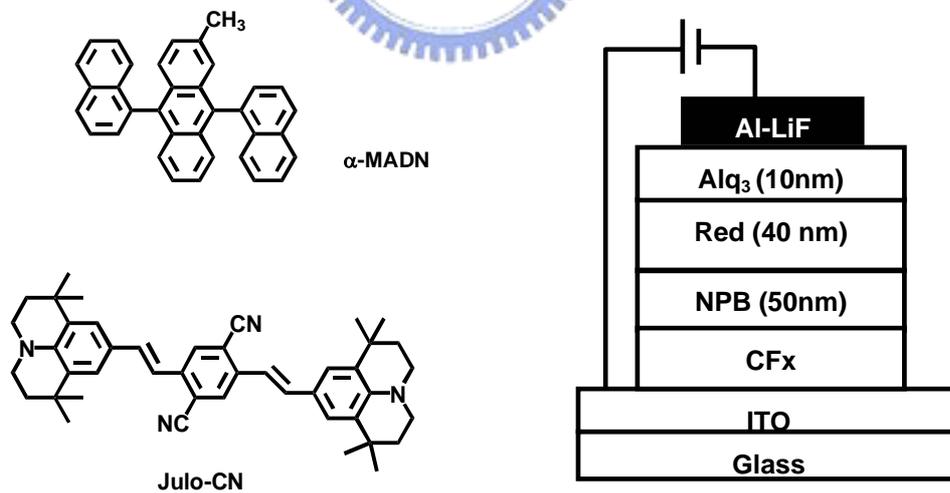


圖 3-12、紅色發光源之材料與元件結構

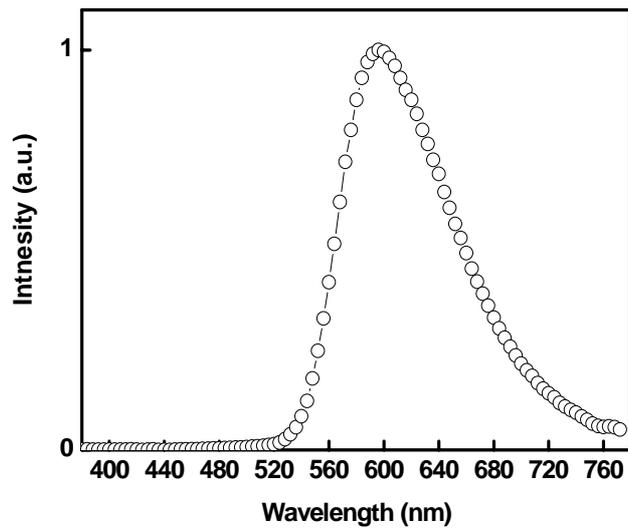


圖 3-13、紅色發光源電激發光圖

表 3-10、紅色發光源之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
Julo-CN (v%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Peak (nm)	CIE x	CIE y
3	7.8	4.0	580	0.53	0.46
5	8.1	2.4	588	0.55	0.44
7	8.1	2.0	596	0.58	0.42

另一件值得注意的事，將 Julo-CN 溶於不同極性之溶劑中，其放射光譜會隨溶劑極性的增大有明顯紅位移之現象，當以非極性之甲苯為溶劑時其放射波長為 557 nm，而以極性之 1,2-dichloroethane 為溶劑時其放射波長為 608 nm，如圖 3-14 所示。這 50 nm 的差距可根據 Frank-Condon 原理與溶質-溶劑間的相互作用為基礎來解釋，當溶質激發態的極性比基態時大，溶劑極性增加時對激發態有明顯的穩定化作用，因而躍遷能減少使得放射波長產生紅移現象，而 Julo-CN 則為此類分子如圖 3-14 所示。

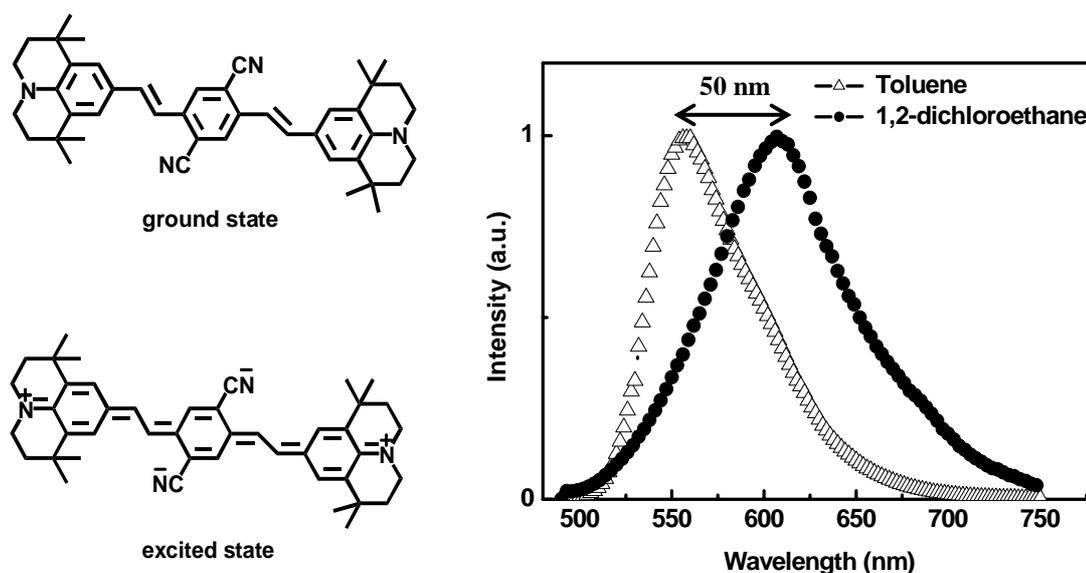


圖 3-14、不同極性溶劑對 Julo-CN 之放射圖譜影響

在固態薄膜條件下，可假設當以 α -MADN 為主發光體時，其摻雜物處在的環境類似於甲苯溶劑中，而當以 Alq₃ 為主發光體時，其摻雜物處在的環境則類似於 1,2-dichloroethane 溶劑中。因此，將 Julo-CN 固定以 3% 分別摻雜於 α -MADN 或 Alq₃ 主發光體中，的確可以發現其電激發光圖譜之放射波長會隨著主發光體的不同而有所變化，如圖 3-15 所示。當以 α -MADN 為主發光體時其放射波長為 580 nm，而以 Alq₃ 為主發光體時其放射波長則可紅位移至 612 nm，元件性質如表 3-11 所示。從前面以 α -MADN 主發光體時改變 Julo-CN 濃度的實驗可以發現，當摻雜濃度增加時放射波峰有紅位移現象，但元件效率也隨著下降；因此，整合上述以不同主發光體所得到的實驗結果，若能透過 α -MADN 和 Alq₃ 兩種主發光體的混摻，利用環境效應在 Julo-CN 較低的摻雜濃度下，即能得到如高濃度摻雜下之較紅位移放射波長

的結果，進而避免因濃度驟熄所造成元件之發光效率下降之現象。

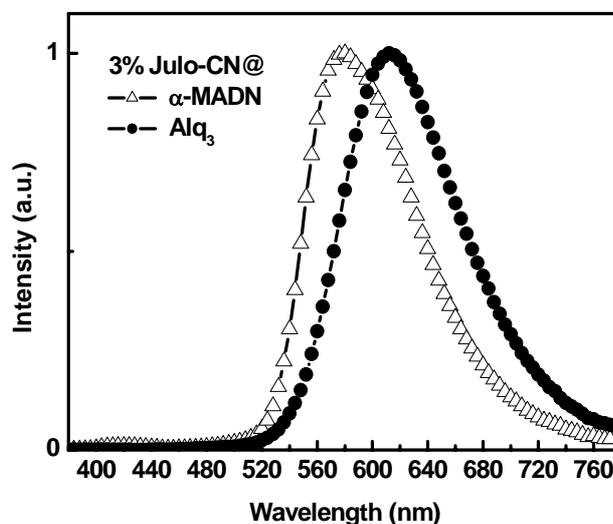


圖 3-15、Julo-CN 於不同主發光體之元件放射波長

表 3-11、Julo-CN 於不同主發光體之元件性質

Host	Julo-CN	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Peak (nm)	CIE	
					x	y
α -MADN	3%	7.8	4.0	580	0.53	0.46
Alq ₃	3%	5.8	0.83	612	0.59	0.40

在固定 3% Julo-CN 摻雜濃度下，分別以不同混摻比例之(α -MADN/Alq₃) 為主發光體，其比例分別為(95/10)、(90/10)、(80/20)、(60/40)和(30/70)，其元件性質整合於表 3-12 中。當在 10% Alq₃ 混摻下為主發光體，元件有最佳之發光效率達 4.4 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、1.8 lm/W 於 7.7 V 操作電壓下，而色度座標為[0.55, 0.44]和放射波長為 588 nm；相較於單以 α -MADN 為主發光體時，元件之放射波長的確有效產生 8 nm 紅位移，且元

件效率也被提升了 10%。然而，隨著 Alq₃ 混摻濃度的提高，元件之放射波長雖仍呈現紅位移現象，但元件之效率卻隨之降低，如圖 3-16 所示。

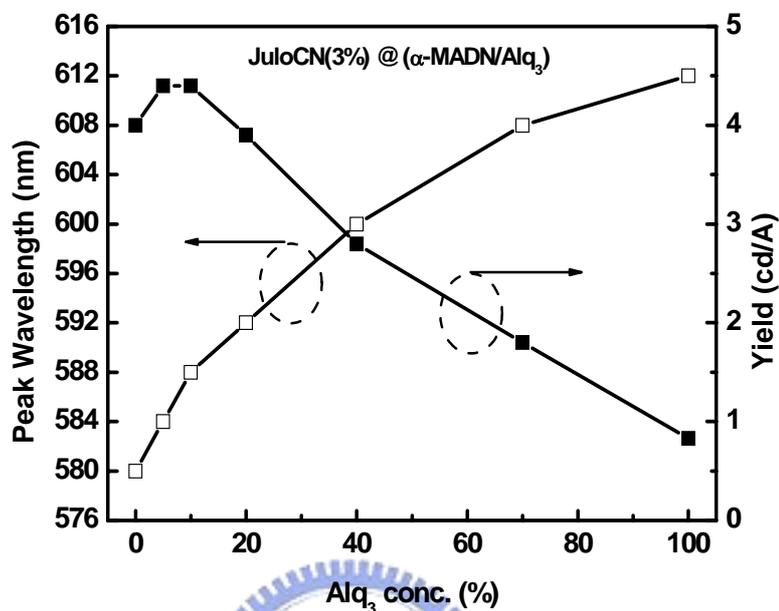


圖 3-16、不同比例 Alq₃ 混摻於 α -MADN 對 Julo-CN 元件性質圖

表 3-12、不同比例 Alq₃ 混摻於 α -MADN 對 Julo-CN 之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
Alq ₃ (v%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Peak (nm)	CIE x	CIE y
0	7.8	4.0	580	0.53	0.46
5	8.1	4.4	584	0.54	0.45
10	7.7	4.4	588	0.55	0.44
20	7.4	3.9	592	0.56	0.44
40	7.3	2.8	600	0.58	0.42
70	7.1	1.8	608	0.59	0.41
100	5.8	0.83	612	0.59	0.40

因此，將 Alq₃ 的混摻比例固定在 10%，對摻雜不同濃度之 Julo-CN 做元件性質比較，元件之性質整合於表 3-13 中。當分別在相同濃度之 Julo-CN 摻雜下，以 10% Alq₃ 混摻於 α-MADN 為主發光體時，其元件效率與放射波長皆有 10% 的提升與 8 nm 紅位移的效果。因此，當以 7% Julo-CN 摻雜於 10% Alq₃ 混摻於 α-MADN 之主發光體下，其元件效率可達 2.3 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、0.89 lm/W 於 8.1 V 操作電壓下，而色度座標為 [0.60, 0.40] 和放射波長為 604 nm。

表 3-13、不同 Julo-CN 摻雜濃度於不同主發光體之元件性質

Host	Julo-CN	Voltage	Yield	Peak	CIE	
		(V)	(cd/A)	(nm)	x	y
α-MADN	3%	7.8	4.0	580	0.53	0.46
		10% Alq ₃	7.7	4.4	588	0.55
α-MADN	5%	8.1	2.4	588	0.55	0.44
		10% Alq ₃	8.1	2.7	596	0.58
α-MADN	7%	8.1	2.0	596	0.58	0.42
		10% Alq ₃	8.1	2.3	604	0.60

綜合以上的實驗結果，以 7% Julo-CN 之摻雜濃度於 10% Alq₃ 混摻於 α-MADN 為主發光體之系統，為三波段白光之紅色發光源其電激發光圖譜如圖 3-17 所示。因此，將結合先前所挑選出的藍和綠發光源系統，整合出一具有三波段之白光 OLED，其三波段白光 OLED 模擬圖譜如圖 3-18 所示，藉此希望能有效提升元件之 NTSC% 比率。

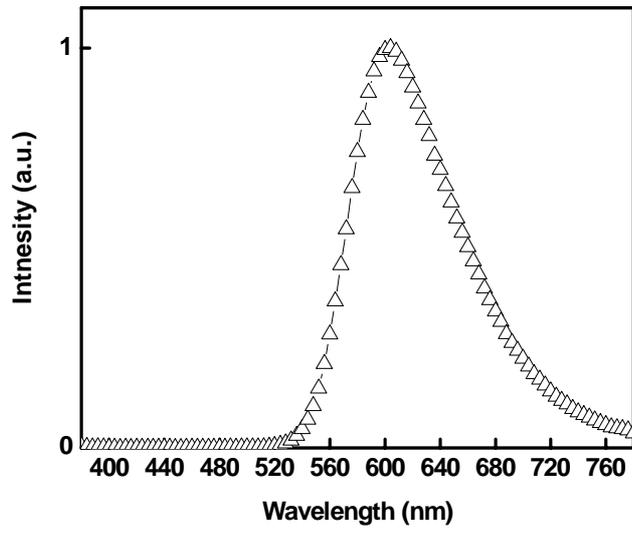


圖 3-17、紅色發光源之電激發光圖

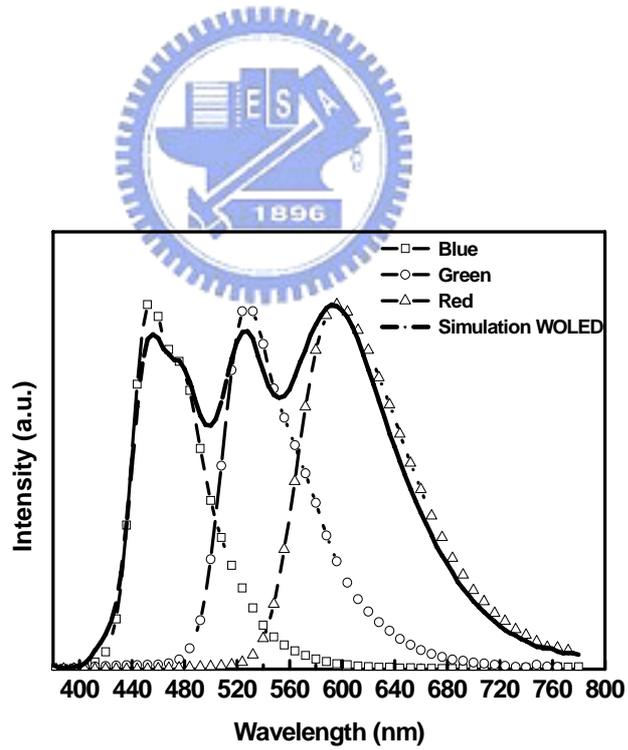


圖 3-18、三波段白光 OLED 模擬電激發光圖

3.3.2 三波段白光 OLED 製作

以挑選客發光體材料時之元件架構為基礎，將發光層等分成三等分總厚度為 30 nm，而發光源排列依序為藍、綠和紅色，其元件之主結構為 [ITO/CF_x/NPB(50 nm)/Blue(10 nm)/Green(10 nm)/Red(10 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，其中藍色發光源以 5% 2BpSA-Biph@ α -MADN 組成，綠色發光源以 1% DSA-CN@ α -MADN 組成，而紅色發光源因需較紅之放光顏色與較高發光效率，則採用混摻之主發光體(10% Alq₃/ α -MADN) 摻雜 7% Julo-CN 組成，其材料與元件結構如圖 3-19 所示。

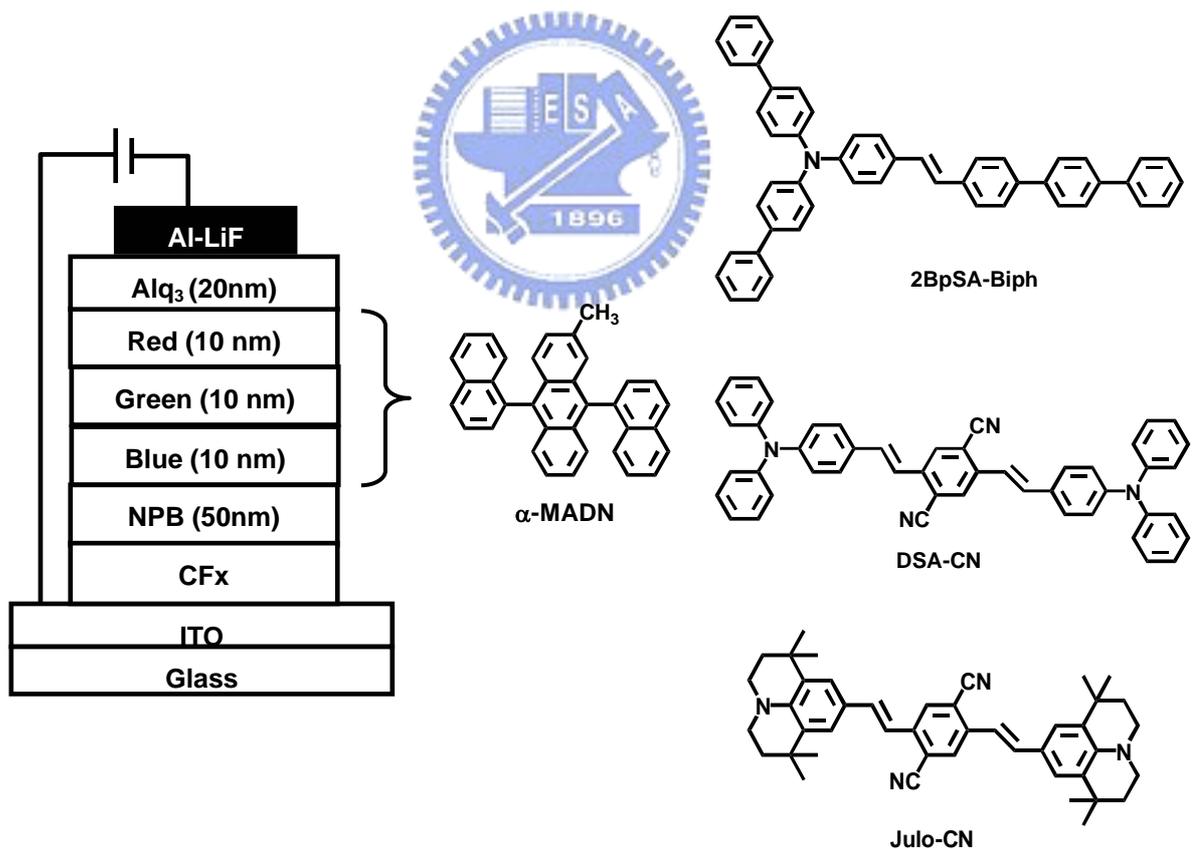


圖 3-19、三波段白光 OLED 之材料與元件架構

此三波段白光 OLED 其元件效率為 3.8 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、1.8 lm/W 於 6.7 V 操作電壓下，而色度座標為[0.33, 0.32]。圖 3-20(a) 為其電激發光圖譜，可以發現其有明顯三個藍、綠和紅之波峰位置分別為 452 nm、528 nm 和 592 nm。然而，在一般 OLED 元件中電子與電洞傳輸速度不同，使得元件中載子再結合率較差造成發光效率不佳，因此希望藉由調節電子傳輸層 Alq₃ 之厚度來得到較好的再結合比率。當 Alq₃ 厚度由 20 nm 增加至 30 nm 時，從電激發光圖中可以發現在藍光發光強度不變下，綠和紅光強度則有明顯的增加，而元件效率也提升至 4.5 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、2.0 lm/W 於 7.2 V 操作電壓下，而色度座標為[0.35, 0.33]，其電激發光圖如圖 3-20(b)所示。此結果可以說明藉由調節電子或電洞傳輸層厚度，能有效提高元件中再結合比率，以提升元件之發光效率。不同電子傳輸層 Alq₃ 厚度之元件性質整合於表 3-14 中。

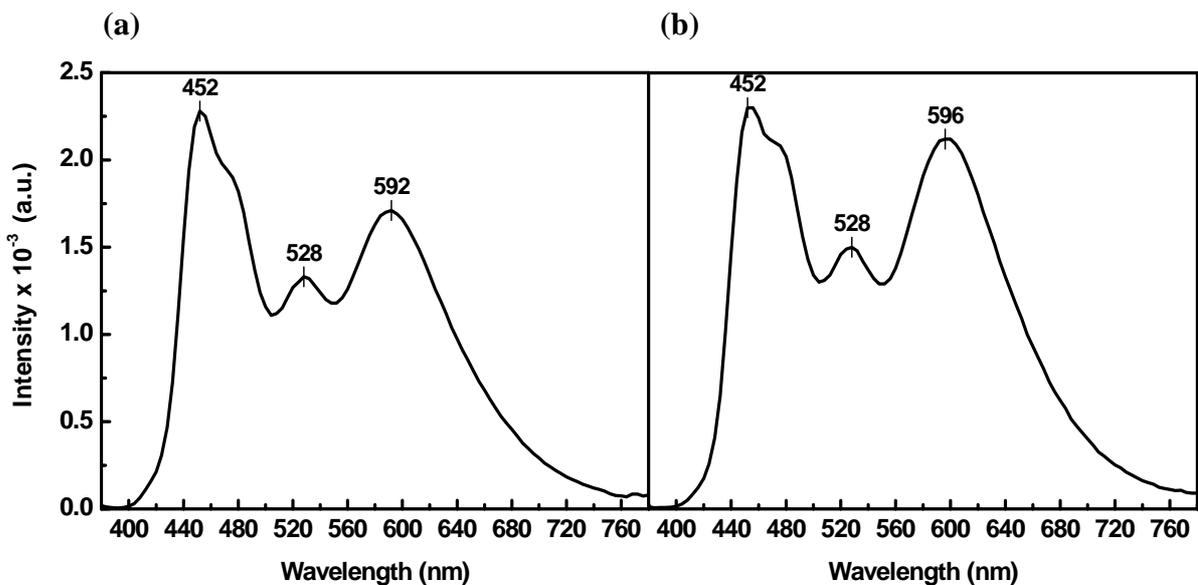


圖 3-20、三波段白光 OLED 之電子傳輸層厚度(a) 20 nm；(b) 30 nm

表 3-14、三波段白光 OLED 於不同電子傳輸層厚度之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
Alq ₃ (nm)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y
20	6.7	3.8	1.8	0.33	0.32
30	7.2	4.5	2.0	0.35	0.33

此外，當將藍、綠和紅發光源之排序改為紅、綠和藍進行三波段白光 OLED 製作，發現其電激發光圖譜僅出現紅光部分，如圖 3-21(a)所示，此現象可能是由於紅光具有最小之能隙，因此能量可從大能隙之藍光轉移給綠光，再由綠光轉移給紅光，如圖 3-21(b)所示。另一個可能性，則是由於 Julo-CN 其具有較高之游離能階($I_p = 5.2$ eV)且其高摻雜濃度(7%)，使電洞容易被捕捉在紅色發光源層中，使得再結合區域被侷限在紅光區域。所以，紅色發光源厚度與位置，在三波段白光 OLED 元件中是相當重要的。

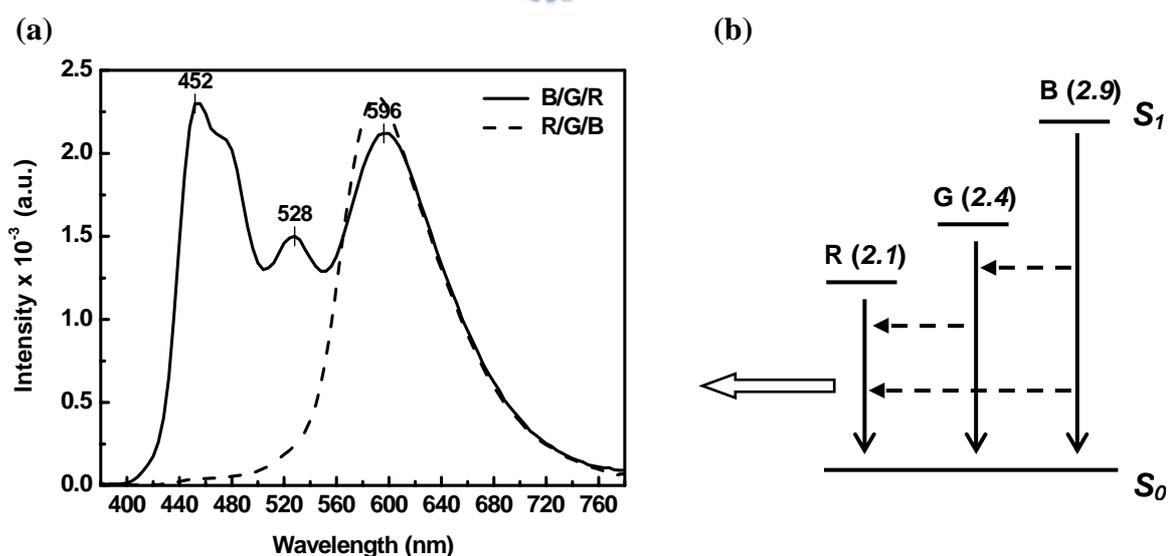


圖 3-21、(a) 不同排序發光源之三波段白光 OLED 電激發光圖；

(b) 藍、綠和紅客發光體之能隙圖

因此，將藍、綠和紅色發光源位置與總厚度固定，縮窄紅色發光源的厚度分別為 5 nm 和 2 nm。從其電激發光圖譜可以發現，如圖 3-22 所示，當隨著紅色發光源的厚度減少，綠光之強度也隨之增加；此可歸因於有效降低載子被紅色發光體捕捉的機率，加上在固定發光層總厚度下，縮窄紅色發光源的部分相對也增加綠色發光層的厚度，因而有效提高電子與電洞在綠色發光源再結合機率，而提高綠光的發光強度也明顯的反應在元件之發光效率上。當藍、綠和紅色發光源之厚度分別為 13、15 和 2 nm 時，元件之發光效率為 5.3 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、2.3 lm/W 於 7.3 V 操作電壓下，而色度座標為[0.35, 0.38]。所以，適度調節發光源的各別厚度，可影響再結合的區域與比例，調節出所需之顏色與效率。各別厚度之元件性質整合於表 3-15 中。

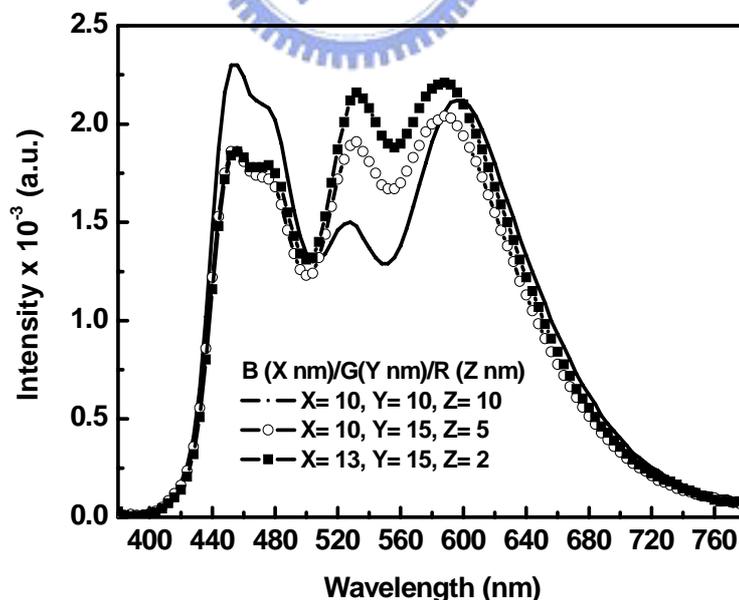


圖 3-22、不同發光源厚度之三波段白光 OLED 電激發光圖

表 3-15、不同發光源厚度之三波段白光 OLED 元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
B/G/R (nm)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y
10/10/10	7.2	4.5	2.0	0.35	0.33
10/15/5	7.1	4.8	2.1	0.35	0.37
13/15/2	7.3	5.3	2.3	0.35	0.38

綜合以上實驗結果，可以發現：(i) 由於紅色客發光體材料，其具有最小之能隙與較高之游離能和較低之電子親和力，因此紅光發光源的位置與厚度相當重要；(ii) 三波段白光 OLED 元件，由於具有三個發光區域，因此各層厚度影響著再結合的區域與比率，所以透過膜厚的調整可以調節出適當的波峰與效率；(iii) 三波段白光 OLED 元件中，綠色發光源之強度明顯反應在元件效率上，因此有較強之綠光強度相對也有較高之元件效率，但仍需要考慮三原色彼此間之比例，才能得到一具有較好色度平衡之白光 OLED 顏色。

經由各層厚度之最佳化後，當元件結構為[ITO/CF_x/NPB(50 nm)/Blue(15 nm)/Green(15 nm)/Red(2 nm)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，其元件發光效率為 5.2 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、2.4 lm/W 於 6.7 V 操作電壓下，而色度座標為[0.31, 0.33]，其電激發光圖譜半波寬可達 184 nm，如圖 3-23(a)所示。另外，此三波段白光 OLED 元件其色度座標在低電流密度操作下(6 mA/cm²)為[0.33, 0.34]，到高電流密度操作下(400 mA/cm²)為[0.29, 0.35]，可以發現其 CIE_x 座標和 CIE_y 座標差隨著電流密度的不同分別為

$\Delta x < 0.04$ 和 $\Delta y < 0.01$ ，如圖 3-23(b)所示。而從電激發光圖譜對電流密度的作圖，可以發現紅色發光源強度會隨著電流密度的提高而有所下降，這可歸因於紅色客發光體具有較高之游離能與元件中電子較電洞傳輸速度要慢的因素，使得在低電流密度操作下於紅色發光源區有較多之再結合比例，這也是造成 CIE_x 在高低電流操作下有達 0.04 的差異之主要因素。

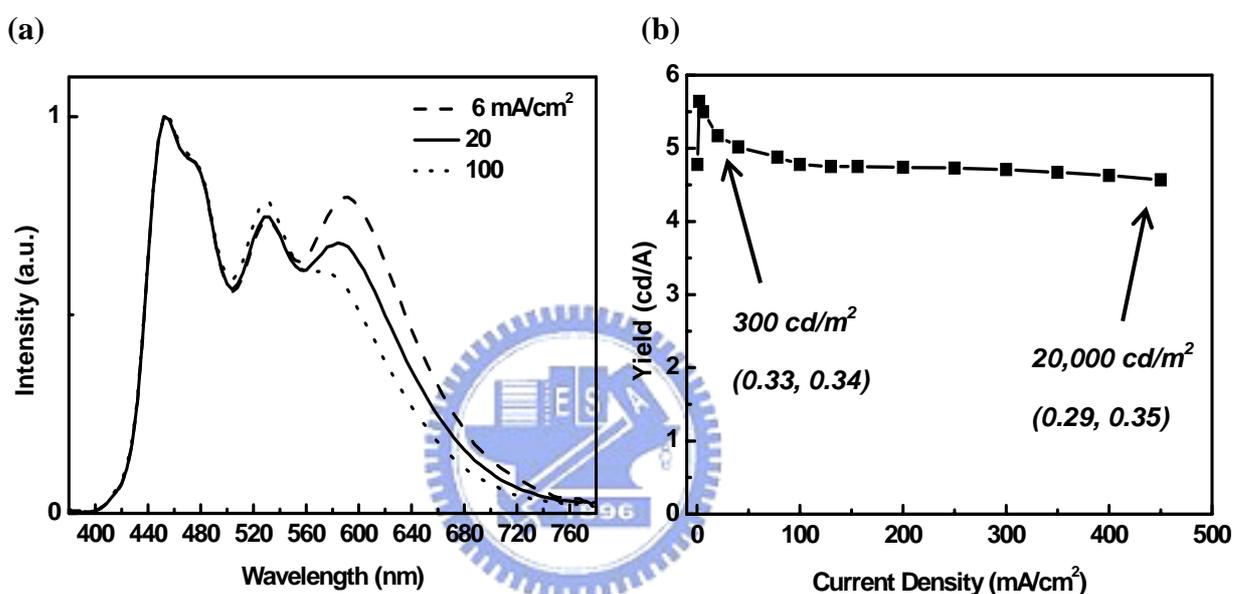


圖 3-23、三波段白光 OLED (a) 不同電流密度下之電激發光圖；

(b) $cd-J$ 作圖

將此三波段白光 OLED 元件進行穩定性量測，於 20 mA/cm² 電流密度操作下，起始亮度為 1,040 cd/m²，當經過連續 400 小時操作後，其亮度約下降 20% 而操作電壓僅提升了 0.4 V，如圖 3-24 所示。經由外插法估算與改以亮度為 100 cd/m² 下，其元件操作穩定性($t_{1/2}$)可達 20,000 小時。

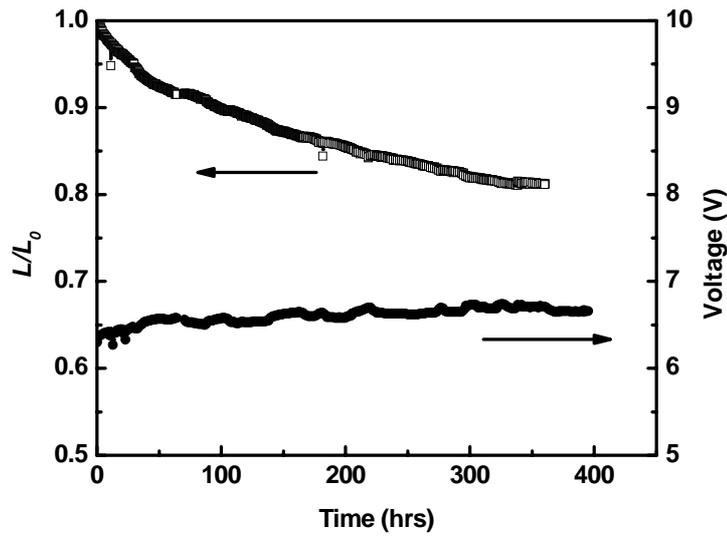


圖 3-24、三波段白光 OLED 之元件穩定性量測

為了瞭解三波段白光 OLED 是否有效改善 NTSC% 比率，將 20 mA/cm^2 電流密度操作下之光圖譜對應於彩色濾光片之吸收光譜，所呈現出之藍、綠和紅色度座標分別為 $[0.13, 0.11]$ 、 $[0.29, 0.60]$ 和 $[0.65, 0.35]$ ，組合出之白光色度座標為 $[0.36, 0.35]$ 。圖 3-25(a) 中虛線為三波段白光 OLED 之電激發光圖譜，而圖 3-25(b) 則為各顏色之彩色濾光片吸收圖譜，圖 3-25(a) 中藍、綠和紅色波形分別代表透過彩色濾光片後所呈現出的藍、綠和紅光光譜圖。而此三波段白光 OLED 元件之 NTSC% 比率，相較於雙波段白光 OLED (58.7%) 可提升 10% 至 68.1%，如圖 3-26 所示。此 NTSC% 比率的提升可歸因於導入深藍光 OLED 有效將藍色之 CIE_y 座標降低至 0.11，且有效降低綠光之濾光片所無法濾掉之 500 nm 波峰位置之強度，再加上導入綠色發光源使得綠色之 CIE_y 座標可達 0.60 以上，因而提升整體 NTSC% 比率。

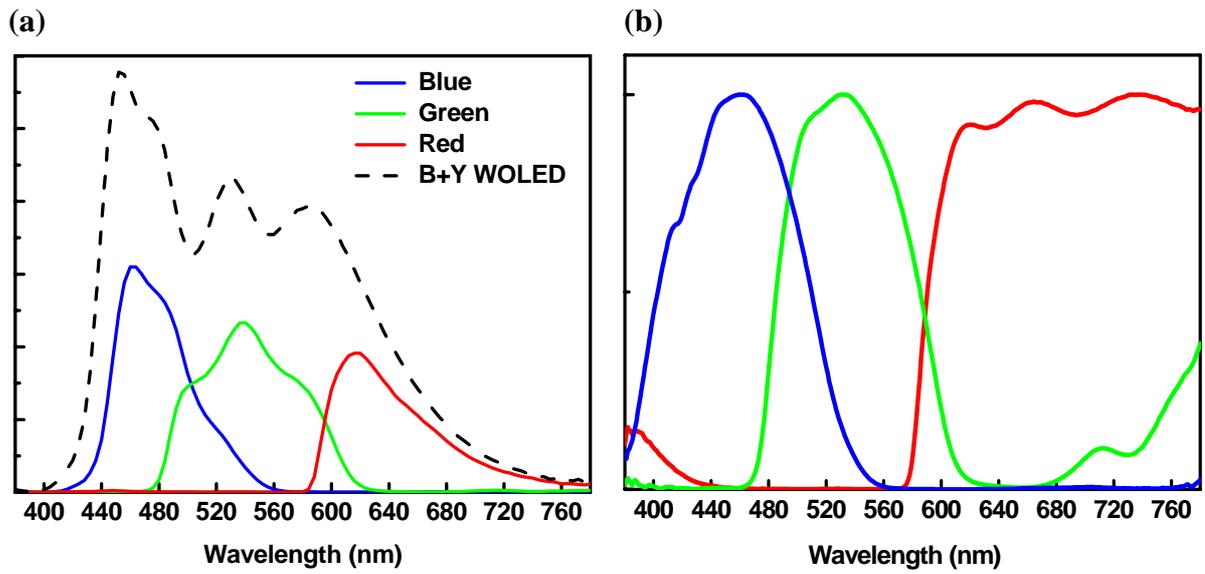


圖 3-25、(a)三波段白光 OLED 之電激發光圖及透過彩色濾光片後之紅、藍和綠色光譜圖；(b)彩色濾光片之吸收光譜圖

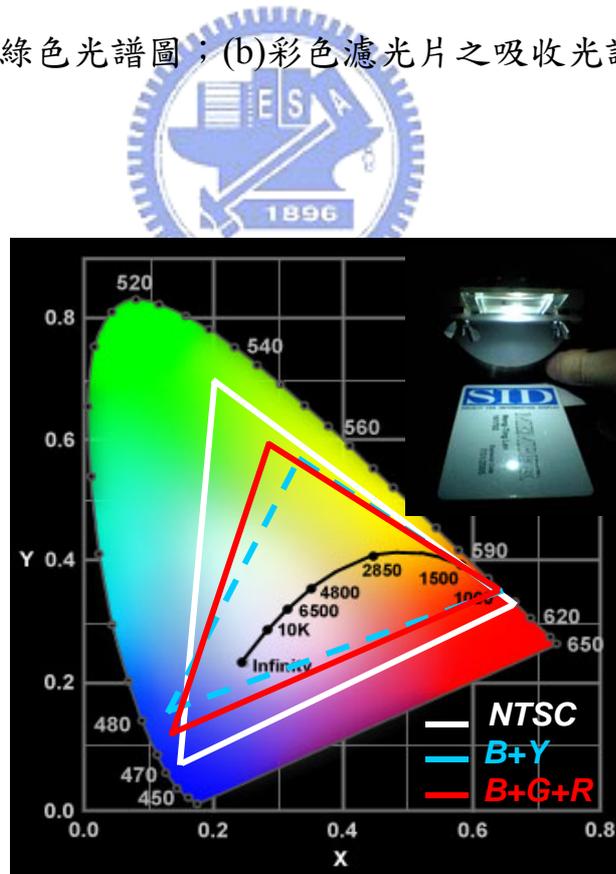


圖 3-26、三波段白光 OLED 透過彩色濾光片後藍、綠和紅色度座標

為了提升三波段白光 OLED 元件效率，依循前面實驗的結果再將紅光發光源之厚度調薄至 1 nm，則元件之效率可達 6.5 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、3.0 lm/W 於 6.9 V 操作電壓下，而色度座標為[0.33, 0.38]，其電激發光圖譜半波寬可達 192 nm，如圖 3-27(a)所示。將 20 mA/cm² 電流密度操作下之圖譜對應於彩色濾光片之吸收光譜，所呈現出之藍、綠和紅色度座標分別為[0.13, 0.13]、[0.30, 0.61]和[0.65, 0.35]，組合出之白光色度座標為[0.36, 0.36]，此三波段白光 OLED 元件之 NTSC% 比率也可達 66%。圖 3-27(a)中虛線為三波段白光 OLED 之電激發光圖譜，而圖 3-27(b)則為各顏色之彩色濾光片吸收圖譜，圖 3-27(a)中紅、藍和綠色圖分別代表透過彩色濾光片後所呈現出的紅、藍和綠光光譜圖。

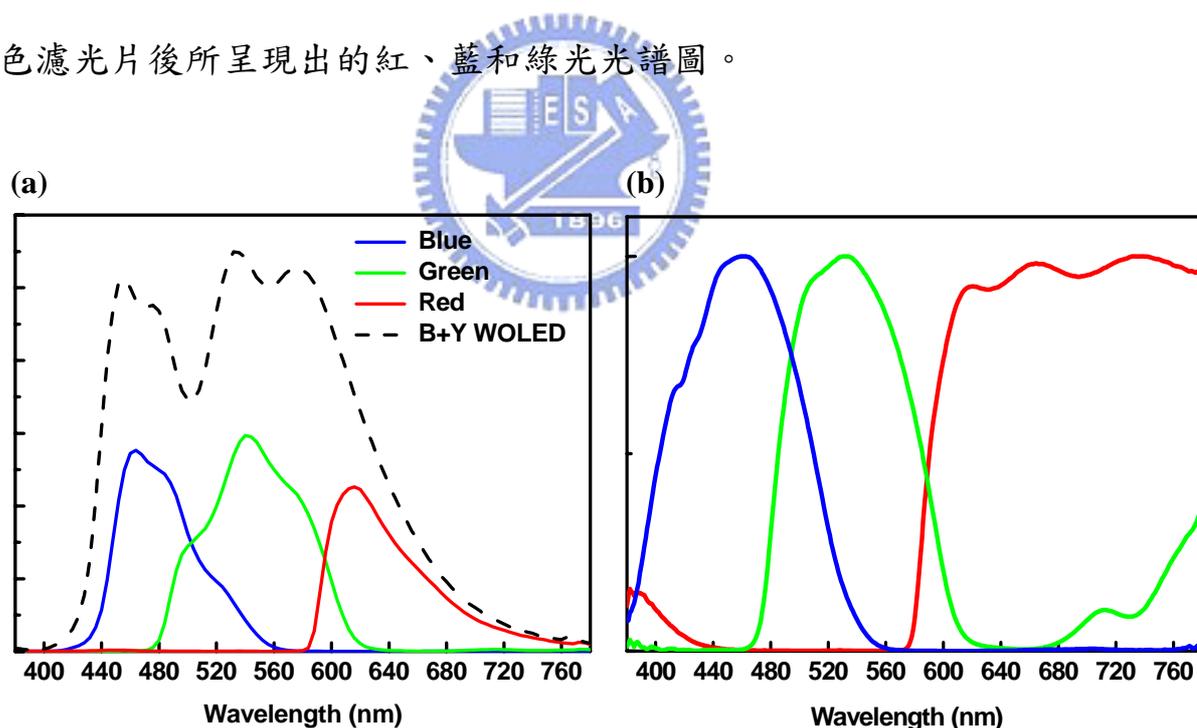


圖 3-27、(a)三波段白光 OLED 之電激發光圖及透過彩色濾光片後之紅、藍和綠色光譜圖；(b)彩色濾光片之吸收光譜圖

圖 3-28 為雙波段與三波段白光 OLED 元件之電激發光圖譜，而其元件性質整合於表 3-16 中。

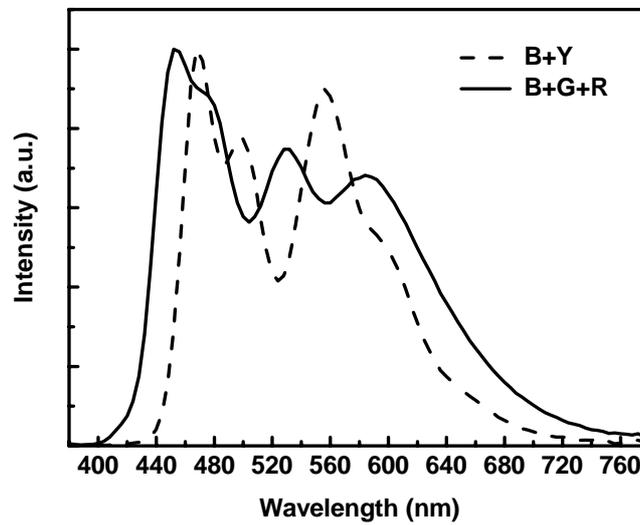


圖 3-28、雙波段與三波段白光 OLED 之電激發光圖

表 3-16、雙波段與三波段白光 OLED 之元件性質

Device	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y	NTSC (%)
雙波段	7.9	9.8	3.9	0.31	0.40	58.7
三波段	6.7	5.2	2.4	0.31	0.33	68.1
三波段	6.9	6.5	3.0	0.33	0.38	66.0

3.4 結論

利用一深藍色發光源，搭配上適當之綠色和紅色發光源，經由三層式白光 OLED 架構，透過各層厚度的最佳化調節後，可得到一具有藍、綠和紅三波段白光 OLED，其波峰分別為 452、528 和 596 nm，而元件發光效率可達 5.2 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、2.4 lm/W 於 6.7 V 操作電壓下，而色度座標為[0.31, 0.33]，其電激發光圖譜半波寬可達 184 nm。另外，透過縮窄紅色發光源之厚度，能減少電洞載子侷限於紅色發光源區域的比率，相對增加綠色發光源區域的再結合同比率，元件發光效率可提升至 6.5 cd/A 於 20 mA/cm² 電流密度操作下、3.0 lm/W 於 6.9 V 操作電壓下，而色度座標為[0.33, 0.38]，其電激發光圖譜半波寬可達 192 nm。而此三波段白光 OLED 之元件操作穩定性，可達 20,000 小時於 100 cd/m² 亮度操作下。

將三波段白光 OLED 對應於彩色濾光片後，可得到藍、綠和紅之色度座標分別為[0.13, 0.11]、[0.29, 0.60]和[0.65, 0.35]，組合出之白光色度座標為[0.36, 0.35]；而三波段白光 OLED 之 NTSC% 比率，相較於雙波段白光 OLED 可提升 10% 至 68.1%。

3.5 參考文獻

- [1] K. Maneno, et al., in Proc. *International Display Workshop*, 2003, pp. 267-270.
- [2] Y. J. Tung, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Seattle, WA, 2004, pp. 48-51.
- [3] A. R. Duggal, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Boston, MA, 2005, pp. 28-31.
- [4] *Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources*, Commission Internationale de L'Eclairage (CIE), Paris 1974.
- [5] X. Y. Zheng, W. Q. Zhu, Y. Z. Wu, X. Y. Jiang, R. G. Sun, Z. L. Zhang and S. H. Xu, *Display*, **24**, 121 (2003).
- [6] Y. Duan, Y. Zhao, G. Cheng, W. Jiang, J. Li, Z. Wu, J. Hou and S. Liu, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, L32 (2004).
- [7] T. A. Ali, G. W. Jones and W. E. Howard, in Proc. *Society for Information Display*, Seattle, WA, 2004, pp. 1012-1015.
- [8] B. W. D'Andrade, R. J. Holmes and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **16**, 624 (2004).
- [9] J. Feng, F. Li, W. Gao, S. Liu, Y. Liu and Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3947 (2001).
- [10] B. W. D'Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **14**, 1032 (2002).

- [11] K. O. Cheon and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1738 (2002).
- [12] G. Li and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5359 (2003).
- [13] T. H. Liu, Y. S. Wu, M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4304 (2004).
- [14] S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2459 (2003).
- [15] Y. S. Huang, J. H. Jou, W. K. Weng and J. M. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2782 (2002).
- [16] T. S. Shieh, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Boston, MA, 2005, pp. 855-857.
- [17] B. W. D'Andrade, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **14**, 147 (2002).
- [18] H. Becker, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Boston, MA, 2005, pp. 1062-1065.
- [19] B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **16**, 1585 (2004).
- [20] V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 455 (1998).



第四章、有機發光二極體之元件操作穩定性

有機發光二極體(OLED)在商業化應用過程中，元件之操作穩定性是需
要克服的一大關鍵。將 OLED 應用於顯示器上，在起始亮度為 100 cd/m^2
操作下，其元件半生期(亮度衰退至起始亮度一半時)最少需達 10,000 小時
以上^[1]；另外，在此條件下加上考慮各別紅、藍和綠光色與畫素之開口率……
等因素，對於各別 OLED 之亮度則有更高之需求達 $200\sim 600 \text{ cd/m}^2$ ，相對元
件操作穩定性也需更長。所以，關於提升 OLED 元件之操作穩定性問題，
無論是在有機材料與元件結構上仍有待進一步研究與改良。

4.1 OLED 穩定性衰退機制



根據先前文獻報告，造成 OLED 元件操作穩定性之衰退機制大致可區
分為兩種：(1) “暗點”(dark-spot)衰退機制^{[2][3]}；(2) “內部本質”(intrinsic)衰退
機制。其中，暗點得產生是由於 OLED 元件中高反應活性之金屬陰極，受
大氣環境中氧氣與水氣侵蝕產生不發光之暗點，造成發光面積縮減使得元
件產生亮度衰退現象；此現象可透過在元件中導入具高吸水性之乾燥劑與
良好之封裝過程，來延緩此衰退機制發生。另外，目前為止對於“內部本質”
衰退機制的原由仍不明確，推測其可能原因有：(i) 有機薄膜晶型的不穩定
性^{[4][5]}；(ii) ITO 玻璃之銻金屬的滲出^[6]；(iii) 不穩定之帶正電 $[\text{Alq}_3]^+$ 產生
^{[7]-[9]}；(iv)正電荷累積於有機層介面^[10]……等。然而，在傳統有機電激發光
元件中，由於 NPB 之電洞傳輸能力($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)要比 Alq_3 之電子傳輸能力
($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)要來得快，因此容易造成未再結合之電洞載子累積於 Alq_3 層

中，如圖 4-1 所示，此現象說明了不穩定之帶正電 $[\text{Alq}_3]^+$ 為造成元件“內部本質”衰退機制中最為可能的機制之一。

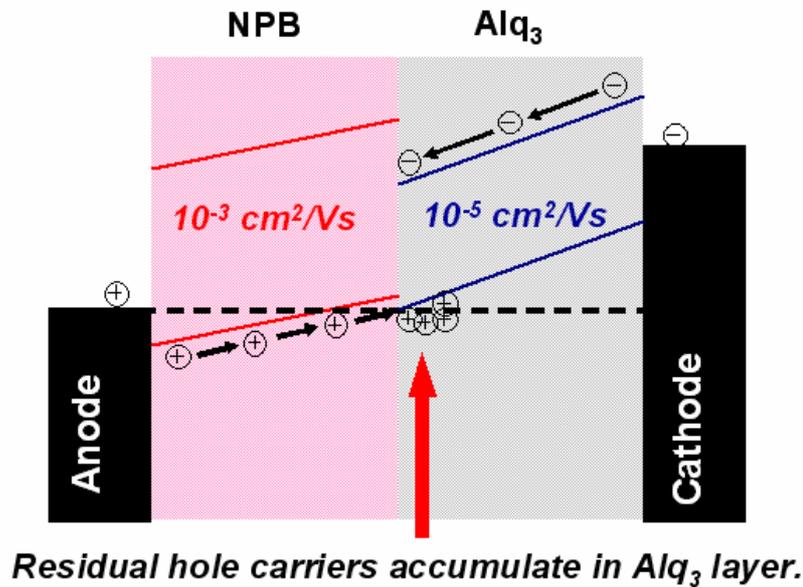


圖 4-1、傳統 OLED 元件架構

另一方面，H. Aziz 等人透過以兩層 NPB 電洞傳輸層間夾置一 5 nm Alq_3 之“hole-only”元件架構下^[7]，其元件僅能使電洞載子通過其中，隨著元件在 50 mA/cm^2 電流密度操作 50 小時後，發現此 5 nm 之 Alq_3 固態薄膜在光激發下螢光量子效率衰退了 55%；但在僅有電子載子能通過之“electron-only”元件下， Alq_3 固態薄膜之螢光量子效率並未隨著操作時間有下降的趨勢，如圖 4-2 所示。加上對“hole-only”元件進行 time-resolved 螢光量測實驗^[8]，發現經固定電流密度操作後之“hole-only”元件，其 Alq_3 停留於激發態的時間比未經操作過時來得短，如圖 4-2 所示。綜合上述之實驗結果，說明了帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 為一螢光淬熄物(fluorescence quencher)。

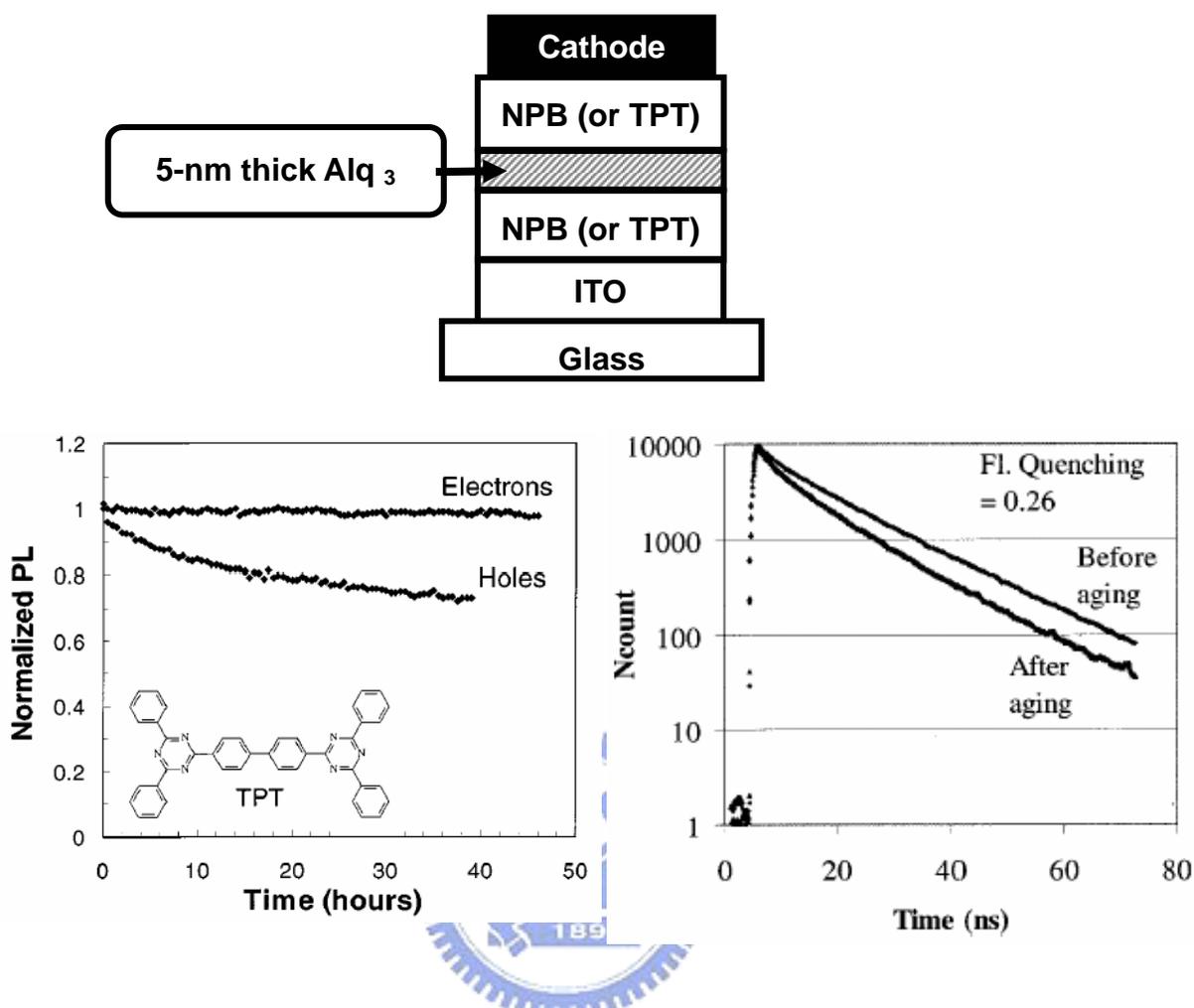


圖 4-2、帶正電 $[Alq_3]^+$ 為不穩定之螢光淬熄物之證明

4.2 OLED 穩定性改良文獻回顧

在 Alq_3 體系下之 OLED 元件中，若能有效抑制帶正電之 $[Alq_3]^+$ 產生，對於 OLED 元件之操作穩定性有顯著的提升效果；而生成帶正電之 $[Alq_3]^+$ 主要是因為 OLED 元件中電洞和電子傳輸能力的差異所造成。所以要解決正電之 $[Alq_3]^+$ 產生可有三個途徑：(1) 減緩元件中電洞傳輸能力^{[11]-[15]}；(2) 增快元件中電子傳輸能力^[16]；(3) 使用其它非 Alq_3 之有機發光材料；然而，要找到具有好的電子傳輸能力材料，以取代 Alq_3 功能並不容易，因此要藉

由後兩者解決途徑是較不易進行的。

在現有文獻報告中，減緩元件中電洞傳輸速度的方法可區分為兩種：

(i) 在 ITO 陽極與 NPB 電洞傳輸層 (HTL) 間，加入一具有阻礙電洞注入效果之緩衝層^[11]，如：copper phthalocyanine (CuPc)，由於其較差之傳導性 ($\sim 10^{-10}$ S/cm) 因而減少電洞注入數目，使得在同一時間下於 HTL/Alq₃ 介面不會有多餘電洞累積，避免了帶正電之 [Alq₃]⁺ 產生，因而提升 OLED 元件操作穩定性達 4,000 小時於起始亮度 510 cd/m² 下。但由於 CuPc 其較差之傳導電性，因而造成元件需有較高之操作電壓，如此降低了元件之發光功率；此外，CuPc 薄膜吸收圖譜在可見光區之綠與紅光部分有高的吸收強度，使其應用於綠與紅光元件時對於發光亮度較不利。(ii) 另一種方法是在電洞傳輸層中，摻雜相較於 NPB 具有較高游離能之有機材料^{[12]-[15]}，如：5,6,11,12-tetraphenylanthracene (Rubrene)，利用摻雜物與 NPB 間之游離能差造成對電洞載子之“捕捉-去補捉”(trapping-detrapping) 之傳輸機制^[17]，進而減緩電洞傳輸速度使元件中具有較平衡之電洞與電子之載子傳輸，抑制生成帶正電 [Alq₃]⁺ 之機率。此摻雜方式造成操作電壓升高的現象，雖然並不如以 CuPc 為緩衝層時來得顯著；但由於 rubrene 本身較小之能隙 ($E_g = 2.2$ eV)，使其不利應用在具有較大能隙之藍光或綠光 OLED 元件上，且 rubrene 分子易於氧化的問題也是另一缺點^[18]。

4.3 OLED 穩定性改良之新型元件結構

整合上述兩種方式減緩 OLED 元件中電洞傳輸能力之優缺點，以摻雜電洞傳輸層之方式，其能在不影響元件之操作電壓下，提升元件之操作穩定性；然而，摻雜物 rubrene 本身其較小之能隙受限其應用於全彩化 OLED 元件上。因此，在此希望利用一新電洞傳輸層摻雜材料來取代 rubrene，而此材料需具有較大之能隙、電洞補捉能力(hole-trap)和相較 NPB 有較高游離能之特性。從第 2.3 節中，對於淺藍光 OLED 元件發光機制之討論結果，可以發現淺藍色客發光體材料 DSA-Ph 具有獨特之電洞捕捉能力^[19]，且具有和 rubrene 一樣好的電洞傳輸速度和較高游離能之特性，更重要的是 DSA-Ph 相較於 rubrene 有較大能隙($E_g = 2.7$ eV)。因此，將以 DSA-Ph 取代 rubrene 摻雜於有機發光元件中，來討論其對元件操作穩定性的影響。

在此以 Alq₃ 主發光體材料搭配客發光材料 C-545T 之綠光 OLED 主-客發光系統^[20]為提升 OLED 元件操作穩定性之研究對象，並以 DSA-Ph 取代 rubrene 分別摻雜於元件之 NPB 電洞傳輸層(HTL)、Alq₃ 電子傳輸層(ETL)或 Alq₃ 發光層中(EML)，來探討當 DSA-Ph 摻雜於不同位置時，對於抑制帶正電[Alq₃]⁺產生的機制和對於提升元件操作穩定性之影響性，其元件結構示意圖如圖 4-3 所示。所使用到之有機材料，如：綠色客發光體材料 C-545T、摻雜材料 DSA-Ph、電洞傳輸層 NPB 和發光層、電子傳輸層材料 Alq₃，其分子結構如圖 4-4 所示。而元件主結構為 [ITO/CF_x/NPB(120 nm)/1% C-545T@Alq₃(37.5 nm)/Alq₃(37.5 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，元件製備

後於手套箱內進行封裝，並於固定 20 mA/cm^2 電流密度操作下進行元件穩定性量測。

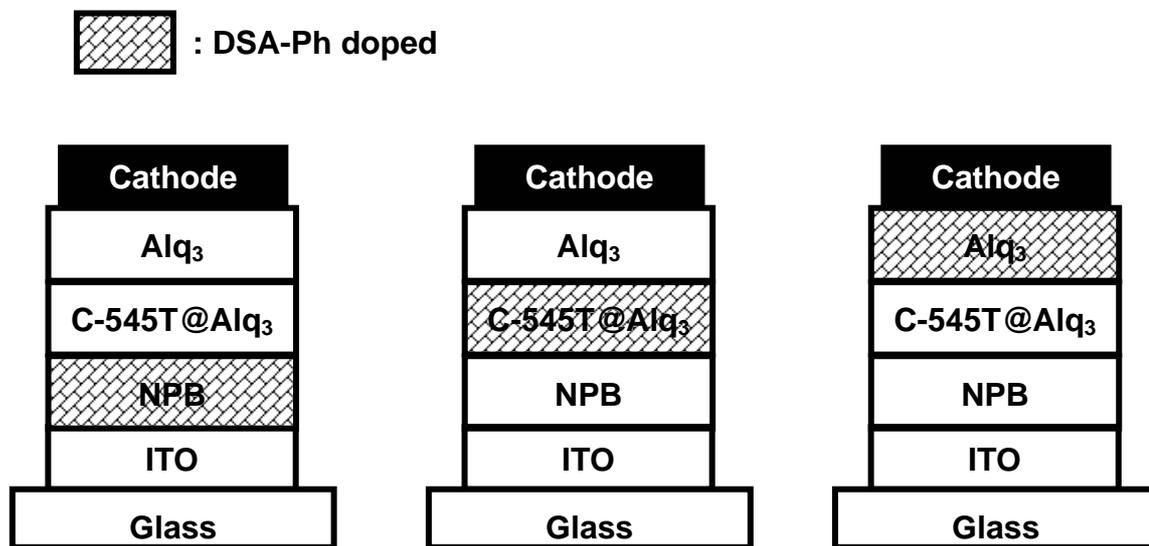


圖 4-3、OLED 穩定性改良之元件架構示意圖

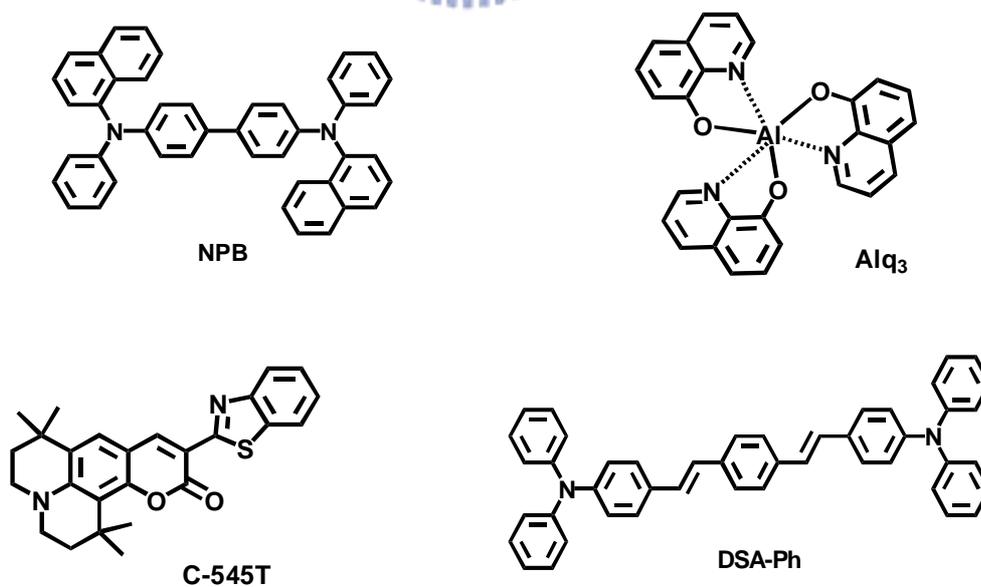


圖 4-4、OLED 穩定性改良元件架構中使用之有機材料

4.3.1 DSA-Ph 摻雜於電洞傳輸層(BHTL)

以不同摻雜濃度 8 和 15% 之 DSA-Ph 於 NPB 電洞傳輸層中，並將電洞傳輸層區分為摻雜 DSA-Ph 和未摻雜兩部分，其厚度分別為 120 nm 和 30 nm，而未摻雜部分則夾置在摻雜 DSA-Ph 之電洞傳輸層和發光層間，此元件結構簡稱為 *BHTL* 而元件能階圖如圖 4-5 所示。從元件能階圖可以發現，由於未摻雜之 NPB 與 Alq₃ 其 LUMO 能階間具有達 0.5 eV 之能障，使得電子無法進入到具有摻雜 DSA-Ph 之電洞傳輸層部分，如此可避免影響元件之放光顏色。

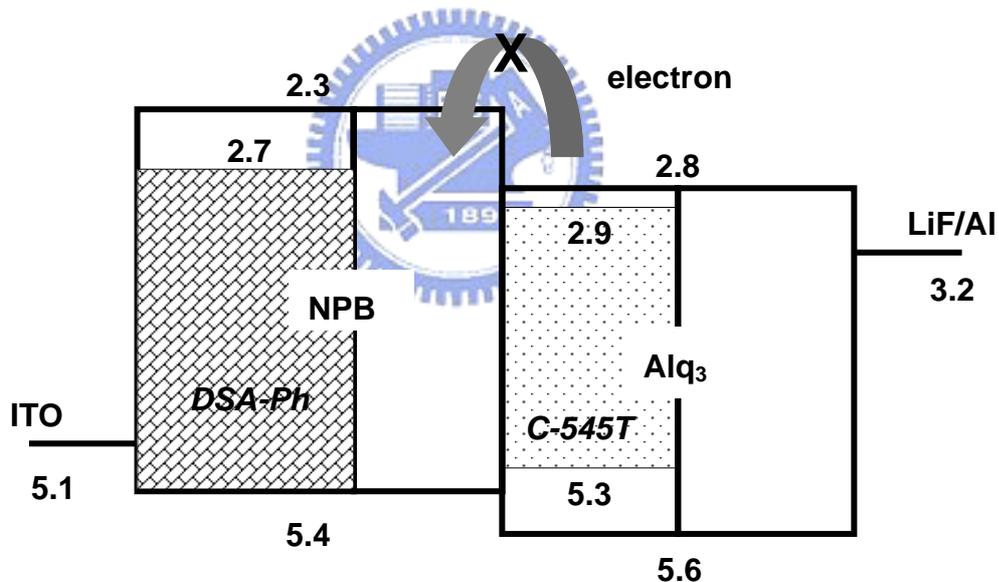


圖 4-5、*BHTL* 綠光 OLED 之能階圖

表 4-1 為不同 DSA-Ph 摻雜濃度之 *BHTL* 綠光 OLED 元件性質。從結果可以發現，元件之發光效率皆可達 11 cd/A 和色度座標為[0.36, 0.61]，並不會因 DSA-Ph 摻雜於電洞傳輸層中而有所不同；而元件之操作電壓則隨著

DSA-Ph 摻雜後有下降的趨勢，此現象也出現在前面第 2.3 節以 DSA-Ph 為客發光體摻雜之淺藍光 OLED 元件中，此現象可歸因於 DSA-Ph 具有良好之電洞傳輸能力所致($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[21]。

表 4-1、BHTL 綠光 OLED 之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
DSA-Ph (v%)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y
0	7.1	10.1	4.6	0.36	0.60
8	6.4	10.9	5.3	0.36	0.61
15	6.8	11.3	5.2	0.35	0.61

由不同 DSA-Ph 摻雜濃度之 BHTL 綠光 OLED 元件操作穩定性量測結果，如圖 4-6 所示，在 20 mA/cm² 電流密度操作下，當以 8% DSA-Ph 摻雜於 NPB 電洞傳輸層中，BHTL 之綠光 OLED 元件具有最佳之操作穩定性，當起始亮度衰退至 80% 時其所經過時間(t_{80})為 80 小時，而相較於未摻雜 DSA-Ph 之綠光 OLED 元件，其有效延長元件之操作穩定性(life extension factor, LEF₈₀)達 1.3 倍。經由外差法推算後，8% DSA-Ph 摻雜之 BHTL 綠光 OLED 元件其穩定性可達 8,100 小時於起始亮度 100 cd/m² 操作下。另一件值得注意的事，當 DSA-Ph 摻雜濃度提高至 15%，其 BHTL 綠光 OLED 元件之操作穩定性並未有增長之效果，反而與未摻雜之綠光 OLED 元件時一樣。

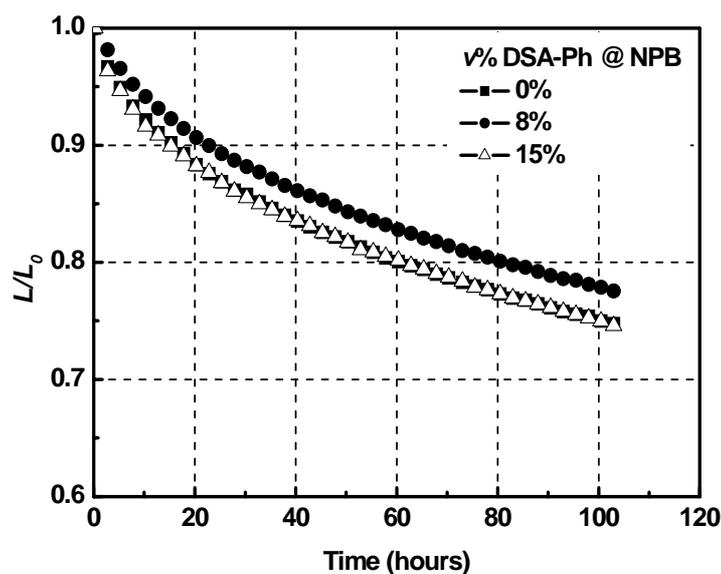


圖 4-6、*BHTL* 綠光 OLED 之穩定性量測

DSA-Ph 摻雜之 *BHTL* 綠光 OLED 元件其有效提升元件之操作穩定性，可歸因於 DSA-Ph 本身之電洞捕捉特性與良好電洞傳輸能力，使電洞載子在 DSA-Ph 與 NPB 分子間產生“捕捉-去補捉”(trapping-detrapping)之傳輸機制，如圖 4-7 所示，如此減緩電洞傳輸速度使元件中有較好之載子平衡性，進而抑制不穩定帶正電 $[Alq_3]^+$ 的產生。另一方面，也因為 DSA-Ph 之良好電洞傳輸能力，使在高摻雜濃度下 DSA-Ph 分子間亦能提供另一電洞傳輸路徑，使得消弭了 DSA-Ph 與 NPB 分子間“捕捉-去補捉”(trapping-detrapping)的現象發生，如圖 4-7 所示，這也可以說明當以 15% DSA-Ph 摻雜之 *BHTL* 綠光 OLED，其元件操作穩定性並未有增長之效果。

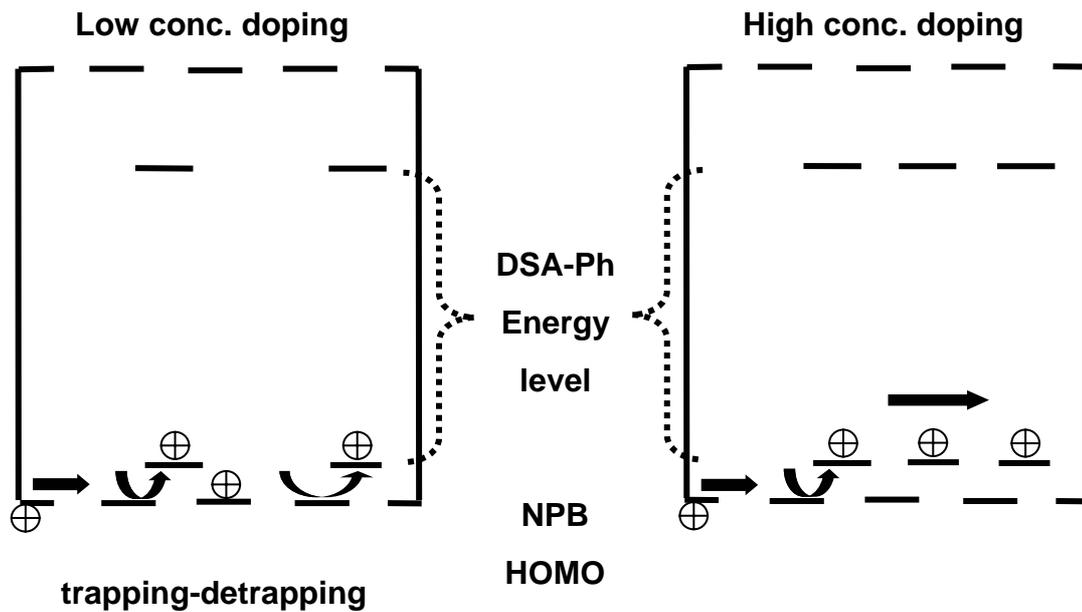


圖 4-7、BHTL 綠光 OLED 之電洞傳輸機制

為了進一步證明 DSA-Ph 與 NPB 分子間，因產生“捕捉-去補捉”之電洞傳輸機制而減緩電洞傳輸速度的現象，在此設計一“hole-only”元件結構為 [ITO/CF_x/v% DSA-Ph @ NPB(120 nm)/NPB(30 nm)/LiF/Al]，其各層厚度和排列順序皆與 BHTL 綠光 OLED 元件相同。圖 4-8 為不同 DSA-Ph 摻雜濃度“hole-only”元件之 *I-V* 特性圖，可以發現要達到相同電流密度下，元件所需之操作電壓大小依序為 8% DSA-Ph 摻雜 > 15% DSA-Ph 摻雜 > 未摻雜，此現象佐證了在較低濃度摻雜時，因 DSA-Ph 與 NPB 分子間產生“捕捉-去補捉”之電洞傳輸機制減緩電洞傳輸速度，而導致元件之操作電壓提升^{[13][15]}；此外，在高濃度摻雜下操作電壓的下降現象，也說明當以 15% DSA-Ph 摻雜時 DSA-Ph 分子間能提供一電洞傳輸路徑的可能性。

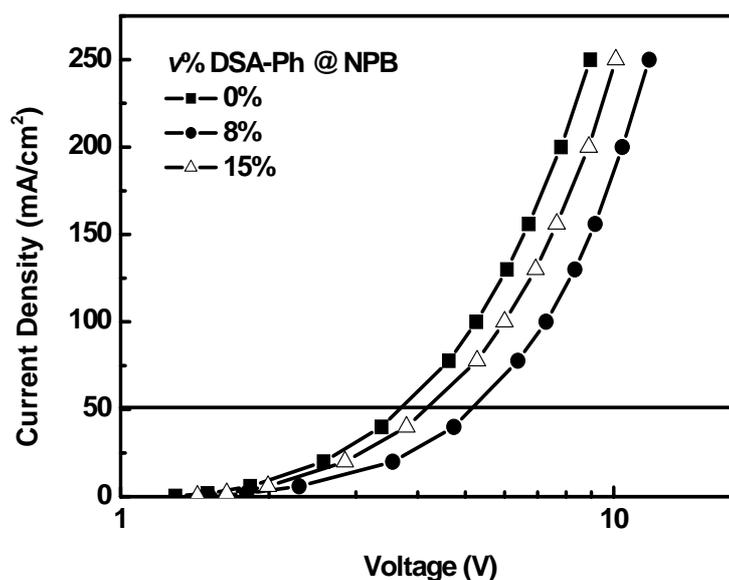


圖 4-8、DSA-Ph 摻雜於電洞傳輸層“hole-only”之元件 I - V 圖

4.3.2 DSA-Ph 摻雜於電子傳輸層 (BETL)

在此固定以 8% DSA-Ph 摻雜濃度於 Alq_3 電子傳輸層中，並將電子傳輸層區分為摻雜 DSA-Ph 和未摻雜兩部分，並固定總厚度為 37.5 nm；此外也針對摻雜與未摻雜之位置進行元件製備與討論，當摻雜 DSA-Ph 為鄰近發光層時，其厚度為 10 nm 而元件結構簡稱為 *BETL-1*；當摻雜 DSA-Ph 為鄰近陰極時，其厚度為 27.5 nm 而元件結構簡稱為 *BETL-2*，其元件能階圖如圖 4-9 所示。從元件能階圖可以發現，當電子經由 Alq_3 傳輸或是由陰極注入傳遞到摻雜 DSA-Ph 之 Alq_3 電子傳輸層部分時，由於 DSA-Ph 之 LUMO 能階相較於 Alq_3 高出 0.1 eV，因此可減低電子注入到 DSA-Ph 分子上之機率，如此可避免影響元件之放光顏色。

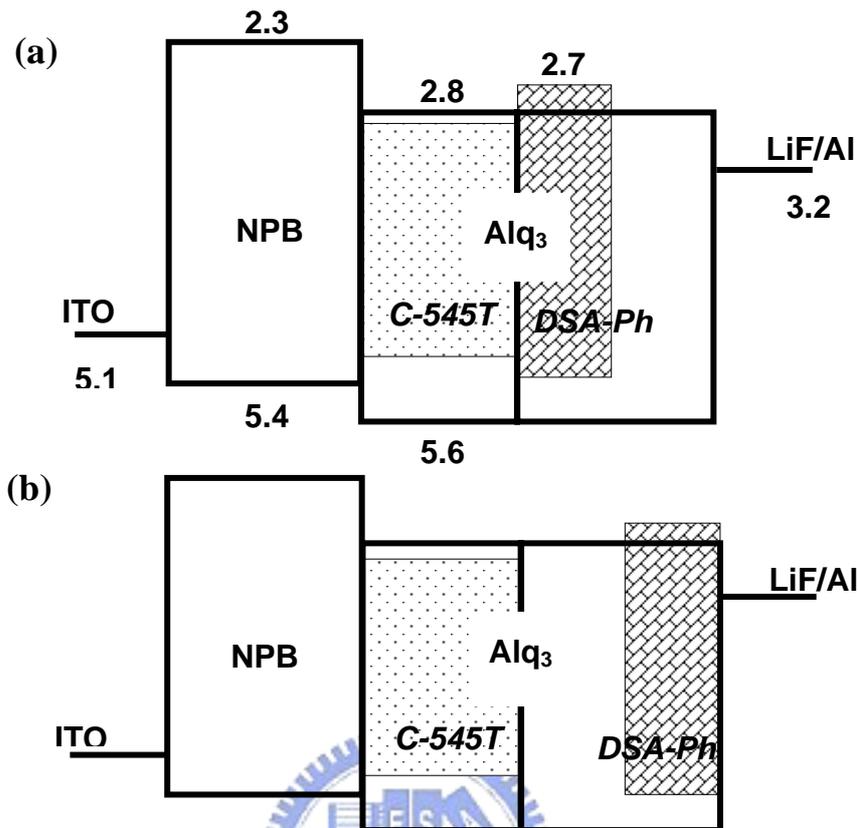


圖 4-9、(a) *BETL-1*，(b) *BETL-2* 綠光 OLED 之能階圖

表 4-2 為 DSA-Ph 摻雜之 *BETL* 綠光 OLED 元件性質。從結果可以發現，元件之發光效率皆可達 10 cd/A 和色度座標為 [0.35, 0.62]，並不會因 DSA-Ph 摻雜於電子傳輸層中或是因摻雜 DSA-Ph 部分的位置配置而有所不同；而元件之操作電壓則隨著 DSA-Ph 摻雜後也有下降的趨勢，在此推測其可能是由於發光層中，未結合之電洞載子傳遞至具有摻雜 DSA-Ph 之電子傳輸層時，因 DSA-Ph 之電洞補捉能力和相對於 Alq₃ 有較高游離之特性，使得電洞被捕捉於 DSA-Ph 分子上，造成摻雜 DSA-Ph 之電子傳輸層中呈帶正電狀態，所以相對誘使加速電子注入進而降低元件操作電壓。

表 4-2、*BETL* 綠光 OLED 之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
Device	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y
undoped	7.1	10.1	4.6	0.36	0.60
<i>BETL-1</i>	6.5	10.4	5.0	0.34	0.62
<i>BETL-2</i>	6.6	10.2	4.8	0.35	0.62

由 DSA-Ph 摻雜之 *BETL* 綠光 OLED 元件操作穩定性量測結果，在 20 mA/cm² 電流密度操作下如圖 4-10 所示，當 DSA-Ph 摻雜於 Alq₃ 電子傳輸層鄰近發光層部分時，其綠光 OLED 元件具有最佳之操作穩定性，當起始亮度衰退 80% 時其所經過時間(t_{80})為 110 小時，而相較於未摻雜 DSA-Ph 之綠光 OLED 元件，其有效延長元件之操作穩定性(life extension factor, LEF₈₀)達 1.8 倍。經由外差法推算後，DSA-Ph 摻雜之 *BETL* 綠光 OLED 元件其穩定性可達 11,300 小時於起始亮度 100 cd/m² 操作下，其操作穩定性已達到 OLED 應用於商業化產品之需求(10,000 hr@100 cd/m²)^[1]。另一件值得注意的事，當 DSA-Ph 摻雜於 Alq₃ 電子傳輸層鄰近陰極部分時，其綠光 OLED 元件之操作穩定性並未有增長之效果。

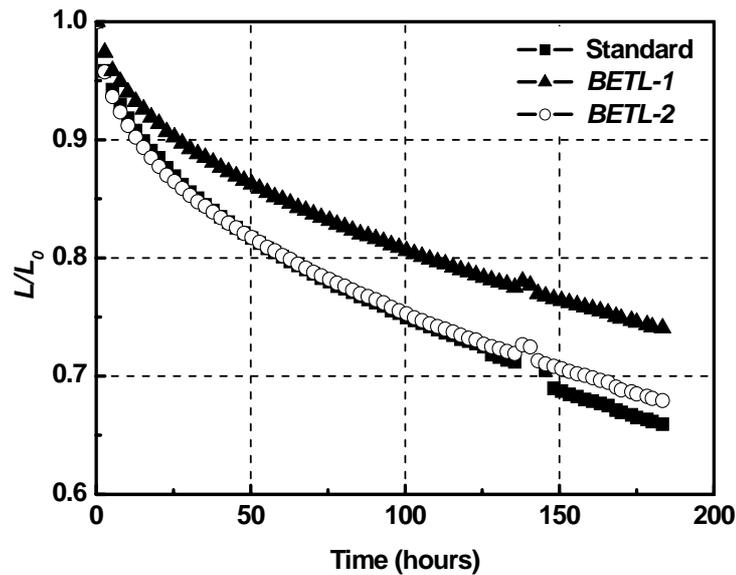


圖 4-10、*BETL* 綠光 OLED 之穩定性量測

從 DSA-Ph 摻雜於鄰近發光層之 Alq_3 電子傳輸層部分，*BETL-1* 綠光 OLED 元件穩定性增長之現象，說明了當發光層中未結合之電洞載子傳遞到電子傳輸層時，由於 DSA-Ph 電洞捕捉的特性，避免產生不穩定帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 進而提升元件之操作穩定性；另一方面，由於電洞被捕捉於 DSA-Ph 分子上，誘使加速電子注入使得 Alq_3 電子傳輸層中呈現高濃度之 $[\text{Alq}_3]^-$ 狀態，如此也使得在發光層未結合之電洞載子，一進入到電子傳輸層時可立即被中和形成 $[\text{Alq}_3]^*$ 激發態，縮短不穩定帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 的存在時間。而這現象可由 *BETL-2* 綠光 OLED 元件操作穩定性之結果佐證，當 DSA-Ph 摻雜於遠離發光層部分時，由於發光層中未結合之電洞載子，無法立即被 DSA-Ph 給捕捉，延長了不穩定帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 存在時間，因而無提升元件之穩定性之現象。

4.3.3 DSA-Ph 摻雜於發光層(BEML)

從 DSA-Ph 摻雜之 *BHTL* 和 *BETL* 綠光 OLED 元件操作穩定性之討論結果，可以發現若能抑制不穩定帶正電 $[Alq_3]^+$ 產生，則元件之操作穩定性有被提升的效果；且若能直接排除帶正電 $[Alq_3]^+$ 產生之可能性，其元件操作穩定性更有顯著的改善。因此，在此將以 DSA-Ph 摻雜於 Alq_3 發光層中，來探討其對元件穩定性之影響。在此以元件架構為 [ITO/CF_x/NPB(60 nm)/1% C-545T@ BEML (37.5 nm)/ Alq_3 (37.5 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]，其中 *BEML* 由 1:1 之 DSA-Ph 與 Alq_3 組成，其元件能階圖如圖 4-11 所示。

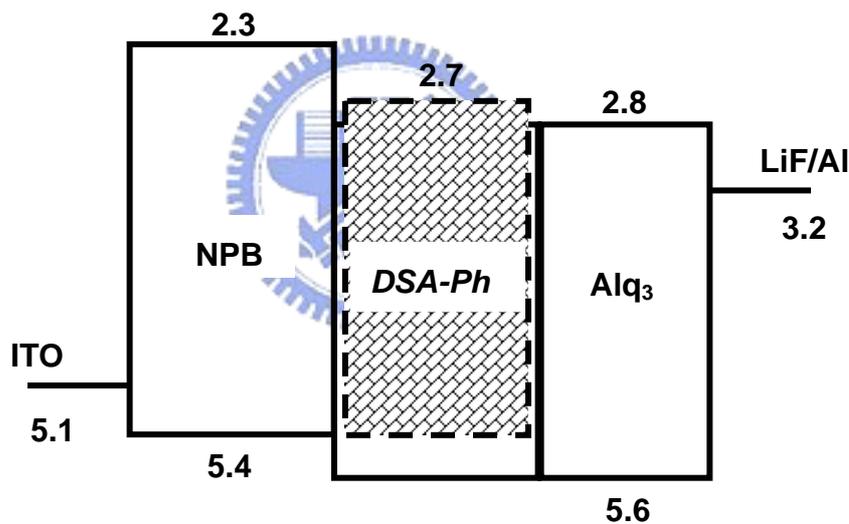


圖 4-11、*BEML* 綠光 OLED 之能階圖

表 4-3 為 50% DSA-Ph 摻雜之 *BEML* 綠光 OLED 元件性質。從結果可以發現，*BEML* 綠光 OLED 元件發光效率為 5.8 cd/A 其比未摻雜時降低了約 50%，而其色度座標則並未有明顯的變化為[0.29, 0.64]。從此結果可以發現，其主要之放光仍是由客發光體 C-545T 被激發而來；然而，其發光效率

卻大幅降低，推測可能是由於摻雜 DSA-Ph 之 *BEML* 發光層與未摻雜時，有著不同之載子傳輸或激發機制。

表 4-3、*BEML* 綠光 OLED 之元件性質

Device performance at 20 mA/cm ²					
Device	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	CIE x	CIE y
Standard	5.8	11.1	6.1	0.32	0.63
<i>BEML</i>	5.2	5.8	3.5	0.29	0.64

由 DSA-Ph 摻雜之 *BEML* 綠光 OLED 元件操作穩定性量測結果，在 20 mA/cm² 電流密度操作下如圖 4-12 所示，相對於未摻雜 DSA-Ph 時有著非常顯著的提升，當起始亮度衰退 80% 時其所經過時間(t_{80})為 300 小時；雖然摻雜與未摻雜之元件起始發光亮度有所不同，分別為 2,220 和 1,160 cd/m²，但將其換算至相同起始亮度 100 cd/m² 下，其有效延長元件之操作穩定性 (life extension factor, LEF₈₀)仍可達 2.6 倍。經由外插法推算後，DSA-Ph 摻雜之 *BEML* 綠光 OLED 元件其穩定性可達 16,200 小時於起始亮度 100 cd/m² 操作下，其操作穩定性已達到 OLED 應用於商業化產品之需求(10,000 hr@100 cd/m²)。

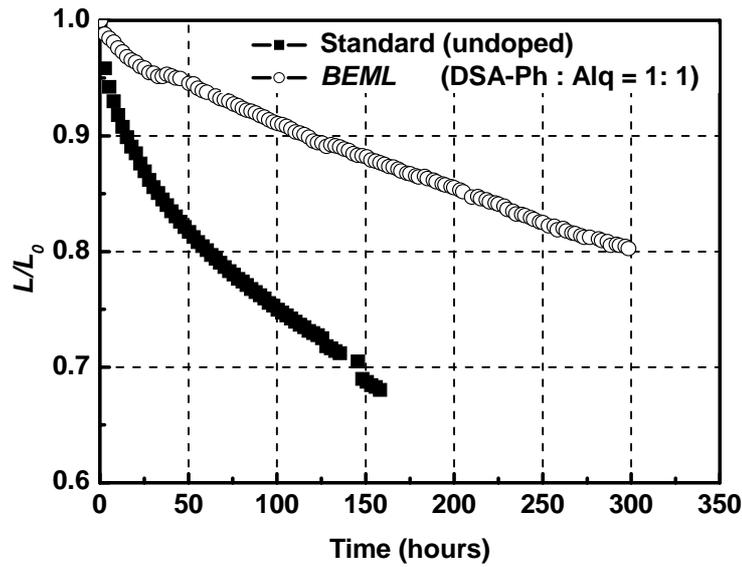
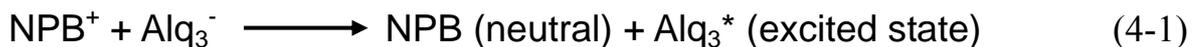


圖 4-12、BEML 綠光 OLED 之穩定性量測

H. Aziz 等人，也曾經報告過利用 NPB 電洞傳輸材料與 Alq₃ 電子傳輸材料，以 1:1 之混合比例下做為綠光 OLED 元件之主發光體^[22]，其也發現元件操作穩定性被大幅提升。其認為當電洞載子由電洞傳輸層注入到發光層時，會經由發光層中 NPB 分子傳遞，而電子則是由發光層中 Alq₃ 分子傳遞，然後電子和電洞則直接再結合形成 [Alq₃]* 激發態，其機制如(4-1 式)所示，如此將不會有形成不穩定帶正電 [Alq₃]⁺ 中間體之過程，因而大幅提升元件之操作穩定性。



然而，在 DSA-Ph 摻雜之 BEML 綠光 OLED 元件系統中，由於 DSA-Ph 與 Alq₃ 之 LUMO 能階僅有 0.1 eV 差，因此無法完全避免電子注入至 DSA-Ph

分子上產生[DSA-Ph]^{*}激發態之可能性，所以上述之機制並不適於用 DSA-Ph 摻雜之 *BEML* 系統中。為了瞭解 DSA-Ph 和 Alq₃ 分子間存在何種激發與放光機制，在此製備未摻雜綠色客發光體材料 C-545T 之 *BEML* 元件，其元件結構為 [ITO/CF_x/NPB(60 nm)/DSA-Ph@Alq₃(1:1, 37.5 nm)/Alq₃(37.5 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)]。在 20 mA/cm² 電流密度操作下，其元件之電激發光圖譜與未摻雜 DSA-Ph 時之純 Alq₃ 發光圖譜相比較，如圖 4-13 所示，可以明顯的發現兩者有不同之放射波長位置與半波寬，因此可以排除此放射光譜是由[Alq₃]^{*}激發態放光而來。另外，由 DSA-Ph 和 Alq₃ 吸收圖譜與放光圖譜分別之疊圖，如圖 4-14 所示，可以發現兩者間無良好之圖譜重疊性，因此兩者間無 Förster energy transfer 能量轉移機制存在，因此可進一步排除先生成[Alq₃]^{*}激發態，再將能量轉移給 DSA-Ph 放光之可能性。

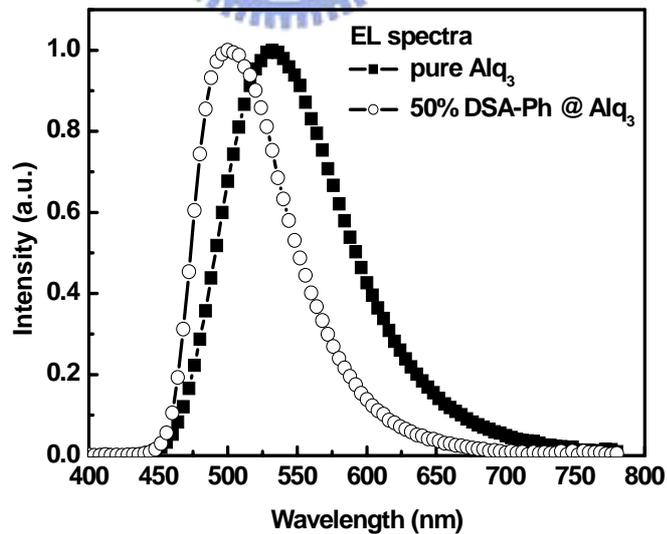


圖 4-13、未摻雜與 DSA-Ph 摻雜之 Alq₃ 元件電激發光圖

綜合以上兩個現象，可以排除在 DSA-Ph@Alq₃ 之 *BEML* 系統中有生成 [Alq₃]* 激發態的過程，如此也說明了不會有生成不穩定帶正電 [Alq₃]⁺ 中間體的機會，這也是以 DSA-Ph 摻雜之 *BEML* 綠光 OLED 元件其元件操作穩定性可大幅增長之原因。另一方面，也說明了在 50% DSA-Ph@Alq₃ 之 *BEML* 元件中，直接產生 [DSA-Ph]* 激發態之可能性。

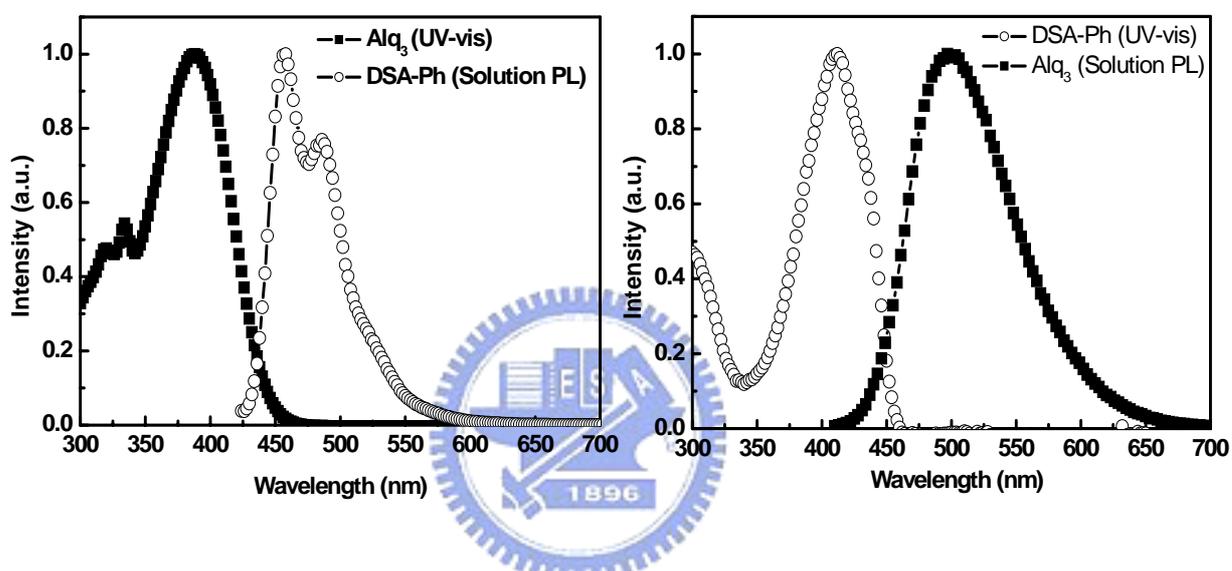


圖 4-14、DSA-Ph 和 Alq₃ 分別之吸收與放射圖譜

為了佐證圖 4-13 中之電激發光譜圖即為 [DSA-Ph]* 激發態產生，在此以 PMMA 為主體，將相對於 PMMA 50% 重量之 DSA-Ph 混摻於其中，利用旋轉塗佈的方式製備出僅含 DSA-Ph 之固態薄膜。在以 400 nm 為激發光源下，進行薄膜螢光量測其光激發圖譜如 4-15 所示，可以發現其固態光激發圖譜與 50% DSA-Ph@Alq₃ 之 *BEML* 元件電激發光譜圖，有著相近之放射波長與波形，因此可推斷於 *BEML* 元件系統中直接形成 [DSA-Ph]* 激發態之可能性。

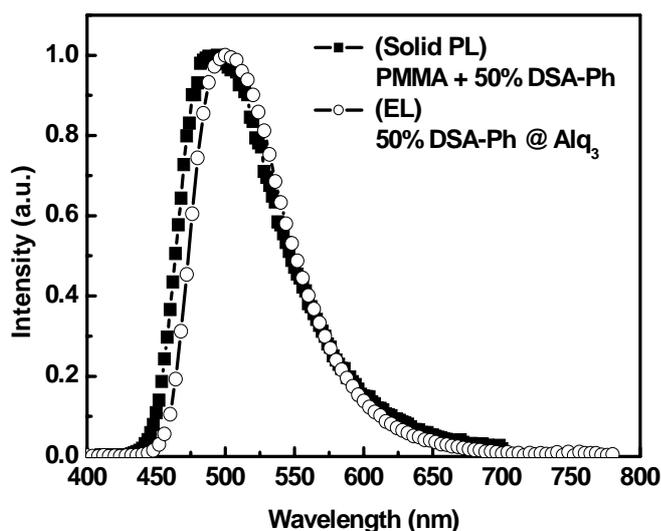


圖 4-15、DSA-Ph 之固態螢光與摻雜於 Alq_3 元件之電激發光圖

4.4 結論

由於帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 已被證實為一螢光淬熄物，如何有效抑制 OLED 元件中帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 的產生，已成為提升 OLED 元件操作穩定性之一大重點。在此，利用 DSA-Ph 分子之特有性質，如：(i) 寬廣能隙 ($E_g = 2.7 \text{ eV}$)；(ii) 電洞捕捉特性 (hole-trap)；(iii) 良好電洞傳輸能力 ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)；(iv) 較高之游離能 ($I_p = 5.4 \text{ eV}$)，將其分別摻雜於綠光 OLED 元件中之電洞傳輸層(BHTL)、電子傳輸層(BETL)和發光層(BEML)，並分別藉由不同的反應機制來抑制帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 的產生，如：減緩電洞傳輸速度，縮短帶正電之 $[\text{Alq}_3]^+$ 存在時間和避免生成 $[\text{Alq}_3]^*$ 激發態的過程，其對於未摻雜元件之操作穩定性提升分別為 1.3、1.8 和 2.6 倍。而 C-545T 摻雜之綠光 OLED 元件，在 DSA-Ph 的摻雜下，其操作穩定性可達 16,200 小時於起始亮度 100 cd/m^2 操作下。

4.5 参考文献

- [1] H. Aziz and Z. D. Popovic, *Chem. Mater.* **16**, 4522 (2004).
- [2] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheets, and R. L. Moon, *J. Appl. Phys.* **80**, 6002 (1996).
- [3] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson, *Phys. Lett.* **65**, 2933 (1994).
- [4] Y. Sato and H. Kanai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **253**, 243 (1994).
- [5] E. Han, L. Do, N. Yamamoto and M. Fujihira, *Thin Solid Films* **273**, 202 (1996).
- [6] S. T. Lee, Z. Q. Gao and L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1404 (1999).
- [7] H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, and G. Xu, *Science* **283**, 1900 (1999).
- [8] Z. D. Popovic, H. Aziz, A. Ioannidis, N. Hu, and P. N. M. dos Anjos, *Synth. Met.* **123**, 179 (2001).
- [9] Z. D. Popovic, H. Aziz, N. Hu, A. Ioannidis, and P. N. M. dos Anjos, *J. Appl. Phys.* **89**, 4673 (2001).
- [10] D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang and R. H. Young, *J. Appl. Phys.* **93**, 1108 (2003).
- [11] S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).
- [12] Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata and K. Kuroki, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **34**,

L824 (1995).

- [13] Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, S. H. Xu, T. Nagayomo and O. Omoto, *Synth. Met.* **91**, 131 (1997).
- [14] Z. D. Popovic, S. Xie, N. Hu, A. Hor, D. Fork, G. Anderson and C. Tripp, *Thin Solid Films* **363**, 6 (2000).
- [15] H. Aziz, and Z. D. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2180 (2002).
- [16] M. Ichikawa, et al., in Proc. *Society for Information Display*, Boston, MA, pp. 1652-1655.
- [17] N. von Malm, J. Steiger, R. Schmechel, and H. von Seggern, *J. Appl. Phys.* **89**, 5559 (2001).
- [18] M. Yamada, I. Ikemoto, and H. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 1057 (1988).
- [19] M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Tsai, and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3301 (2004).
- [20] M. T. Lee, C. K. Yen, W. P. Yang, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Tsai, and C. H. Chen, *Org. Lett.* **6**, 1241 (2004).
- [21] C. Hosakawa, H. Tokailin, H. Higashi, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1322 (1993).
- [22] H. Aziz, and Z. D. Popovic and N. X. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 370 (2002).



第五章、實驗

5.1 儀器

- (1) 薄層色層分析法(TLC)：Merck 5735 DC Silica Gel 60 F254
- (2) 管柱層析法(chromatography)：Merck 7734 Kiesel gel 60 (60~230 mesh)
- (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) 熱重量分析儀(TGA)：SEIKO TG/DTA 200
- (9) 紫外光可見光吸收光譜儀(UV-vis)：HEWLETT PACKARD 8453
- (10) 螢光儀(fluorometer)：Acton Research Spectra Pro-150
- (11) 循環伏特安培計(CV)：CH INSTRUMENT CHI 604A
- (12) 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
- (13) 分光光度計(colorimeter)：PhotoResearch PR-650
- (14) 電源供應器(programmable power supply)：KEITHLEY 2400

5.2 分子鑑定

化合物(1): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.45 (d, 2H, $J=8.1$ Hz), 7.18 (d, 2H, $J=8.3$ Hz), 4.0-4.1 (m, 4H), 3.09 (d, 2H, $J=21.9$ Hz), 1.25 (t, 6H, $J=7.2$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 131.2, 131.1, 131.0, 130.9, 61.8, 61.7, 33.7, 31.9, 16.0, 15.9. EI (EIMS): calcd MW, 307.1, $m/e = 307$ (M^+).

化合物(2): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.34-7.60 (m, 9H), 4.0-4.1 (m, 4H), 3.20 (d, 2H, $J=21.9$ Hz), 1.27 (t, 6H, $J=7.2$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 130.2, 130.1, 128.7, 127.3, 127.2, 127.0, 62.2, 62.1, 34.3, 32.5, 16.4, 16.3. EI (EIMS): calcd MW, 304.3, $m/e = 304$ (M^+).

化合物(3): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.34-7.67 (m, 13H), 4.0-4.1 (m, 4H), 3.20 (d, 2H, $J=21.6$ Hz), 1.27 (t, 6H, $J=7.2$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 140.6, 140.1, 139.6, 139.2, 139.1, 130.8, 130.7, 130.2, 130.1, 128.8, 127.5, 127.3, 127.1, 127.0, 126.9, 62.2, 62.1, 34.3, 32.5, 16.4, 16.3. EI (EIMS): calcd MW, 380.4, $m/e = 380$ (M^+).

化合物(4): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.36 (d, 2H, $J=8.3$ Hz), 7.1 (d, 2H, $J=7.5$ Hz), 6.93 (s, 2H), 3.9-4.0 (m, 4H), 3.21 (d, 2H, $J=21.3$ Hz), 2.3 (s, 3H), 1.98 (s, 6H), 1.24 (t, 6H, $J=7.2$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 139.6, 138.6, 136.6, 135.9, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 129.4, 128.0, 62.2, 62.1, 34.5, 3.7, 20.9, 20.6, 16.4, 16.3. EI (EIMS): calcd MW, 346.4, $m/e = 346$ (M^+).

化合物(5): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.32-7.67 (m, 13H), 3.9-4.0 (m, 4H), 3.40 (d, 2H, $J=22.2$ Hz), 1.24 (t, 6H, $J=7.2$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz,

CDCl₃) δ [ppm]: 140.5, 140.3, 140.2, 139.7, 139.2, 131.8, 131.7, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 127.0, 126.9, 126.6, 125.2, 125.1, 61.8, 61.7, 34.3, 32.5, 16.0, 15.9. EI (EIMS): calcd MW, 380.4, $m/e = 380$ (M⁺).

化合物(6): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.32-7.67 (m, 13H), 4.0-4.09 (m, 4H), 3.23 (d, 2H, J= 21.3 Hz), 1.25 (t, 6H, J= 7.2 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 140.5, 140.3, 140.2, 139.7, 139.2, 131.8, 131.7, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 127.0, 126.9, 126.6, 125.2, 125.1, 61.8, 61.7, 34.3, 32.5, 16.0, 15.9. EI (EIMS): calcd MW, 380.4, $m/e = 380$ (M⁺).

化合物(7): 参考 *J. Org. Chem.* **23**, 2139 (1987).

化合物(8): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 7.56 (d, 2H, J= 8.1 Hz), 7.49 (d, 2H, J= 7.6 Hz), 7.40 (d, 2H, J= 8.4 Hz), 7.10-7.18 (m, 4H), 6.96 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.03 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 140.9, 138.6, 136.7, 136.4, 135.9, 135.2, 129.8, 129.3, 128.1, 127.9, 127.1, 126.6, 121.2, 21.0, 20.7. EI (EIMS): calcd MW, 377.3, $m/e = 377$ (M⁺).

化合物(9): 参考 *Chem. Lett.* **8**, 645 (1995).

化合物(10): 参考 *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2880 (1926).

化合物(11): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 10.03 (s, 1H), 7.6 (d, 2H, J= 8.1 Hz), 7.31-7.35 (m, 4H), 7.12-7.24 (m, 4H), 6.96-7.00 (m, 4H), 6.84 (d, 1H, J= 8.1 Hz), 6.74 (s, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.30 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 190.6, 152.5, 146.2, 146.0, 142.3, 139.6, 133.8, 129.6, 129.4, 127.0, 126.2, 125.9, 123.8, 123.5, 121.6, 116.9, 21.3, 19.9. EI (EIMS): calcd

MW, 301.4, $m/e = 301$ (M^+).

化合物(12): 参考 *J. Org. Chem.* **66**, 3397 (2001).

化合物(13): 参考 *Can. J. Chem* **79**, 1799 (2001).

化合物(14): 参考 *Chem. Commun.* **17**, 1854 (2002).

化合物(15): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 9.81 (s, 1H), 7.67-7.71 (m, 2H), 7.53-7.59 (m, 4H), 7.31-7.45 (m, 6H), 7.17-7.24 (m, 4H), 7.06-7.11 (m, 2H). ^{13}C NMR (75 MH, CDCl_3) δ [ppm]: 190.7, 153.5, 146.4, 145.7, 140.5, 137.9, 131.6, 130.1, 129.6, 128.5, 127.6, 127.1, 126.6, 126.5, 125.5, 119.9. EI (EIMS): calcd MW, 349.4, $m/e = 349$ (M^+).

化合物(16): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 9.82 (s, 1H), 7.64-7.71 (m, 4H), 7.06-7.42 (m, 12H), 1.43 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MH, CDCl_3) δ [ppm]: 190.7, 155.7, 153.9, 153.8, 146.5, 145.7, 138.7, 136.6, 131.6, 129.9, 129.3, 127.4, 126.4, 125.5, 125.3, 122.8, 121.3, 120.9, 120.1, 119.7, 47.2, 27.3. EI (EIMS): calcd MW, 389.5, $m/e = 389$ (M^+).

SA-Ph: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.54-7.63 (m, 5H), 7.23-7.46 (m, 10H), 6.99-7.13 (m, 10H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.5, 147.3, 140.7, 139.9, 136.7, 131.5, 129.3, 128.8, 127.4, 127.2, 126.9, 126.7, 126.5, 124.5, 123.5, 123.0. Fast atom bombardment mass spectroscopy (FABMS): calcd MW, 423.6, $m/e = 423$ (M^+). Anal. Calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}$: C, 90.74; H, 5.95; N, 3.31. Found: C, 90.39; H, 6.00; N, 3.31.

SA-BiPh: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.57-7.70 (m, 10H), 7.36-7.49 (m, 5H), 7.25-7.30 (m, 5H), 7.01-7.14 (m, 10H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.7, 147.6, 140.8, 140.2, 139.7, 139.6, 137.0, 131.7, 129.3, 128.8, 128.5, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 127.1, 126.8, 126.7, 124.6, 123.7, 123.1. FABMS: calcd MW, 499.7, $m/e = 499$ (M^+). Anal. Calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}$: C, 91.35; H, 5.85; N, 2.80. Found: C, 91.40; H, 6.13; N, 2.85.

SA-TMP: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.50 (d, 2H, $J = 7.4$ Hz), 7.39 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.24-7.29 (m, 4H), 7.00-7.13 (m, 12H), 6.94 (s, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.03 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.6, 147.3, 140.2, 136.6, 135.8, 131.6, 129.7, 129.3, 128.1, 127.9, 127.3, 126.9, 126.3, 124.5, 123.6, 123.0, 21.0, 20.8. FABMS: calcd MW, 465.6, $m/e = 465$ (M^+). Anal. Calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}$: C, 90.28; H, 6.71; N, 3.01. Found: C, 90.34; H, 6.69; N, 3.07.

SA-*o*BiPh: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 7.54-7.78 (m, 6H), 7.20-7.49 (m, 12H), 6.95-7.12 (m, 10H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 147.7, 147.6,

140.8, 140.2, 139.7, 139.6, 137.0, 131.7, 129.3, 128.8, 128.5, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 127.1, 126.8, 126.7, 124.6, 123.7, 123.1. FABMS: calcd MW, 499.7, $m/e = 499$ (M^+). Anal. Calcd. for $C_{38}H_{29}N$: C, 91.35; H, 5.85; N, 2.80. Found: C, 91.12; H, 6.05; N, 2.71.

SA-*m*BiPh: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.64-7.74 (m, 4H), 7.33-7.52 (m, 8H), 7.24-7.29 (m, 4H), 7.01-7.13 (m, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 147.5, 147.4, 141.1, 140.7, 140.2, 140.0, 138.2, 131.4, 129.3, 129.1, 128.8, 127.5, 127.4, 127.4, 127.3, 126.9, 126.0, 125.2, 125.1, 124.5, 123.5, 123.0. FABMS: calcd MW, 499.7, $m/e = 499$ (M^+). Anal. Calcd. for $C_{38}H_{29}N$: C, 91.35; H, 5.85; N, 2.80. Found: C, 90.16; H, 6.01; N, 3.07.

2*m*SA-TMP: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.55 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.50 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 6.83-7.35 (m, 12H), 2.33 (s, 6H), 2.27 (s, 3H), 2.04 (s, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 147.7, 147.6, 147.2, 140.2, 139.1, 138.7, 136.8, 136.6, 136.2, 136.0, 130.6, 129.7, 129.2, 129.0, 128.2, 128.1, 126.4, 126.1, 125.7, 125.2, 124.1, 124.3, 123.9, 122.6, 121.8, 121.6, 21.3, 21.0, 20.8, 20.4. FABMS: calcd MW, 493.7, $m/e = 493$ (M^+). Anal. Calcd. for $C_{37}H_{35}N$: C, 90.02; H, 7.15; N, 2.84. Found: C, 89.85; H, 7.03; N, 3.09.

β NSA-TMP: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.52-7.74 (m, 4H), 7.23-7.47 (m, 8H), 7.01-7.18 (m, 12H), 6.95 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.03 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 147.5, 147.2, 145.1, 140.2, 138.7, 136.6, 136.0, 135.8, 134.4, 131.9, 130.2, 129.7, 129.3, 128.9, 128.1, 127.9, 127.4,

127.1, 126.9, 126.3, 124.7, 124.6, 124.5, 123.9, 123.2, 120.6, 21.0, 20.8.

FABMS: calcd MW, 515.7, $m/e = 515$ (M^+). Anal. Calcd. for $C_{39}H_{33}N$: C, 90.83;

H, 6.45; N, 2.72. Found: C, 90.81; H, 6.85; N, 2.62.

FISA-TMP: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.53-7.65 (m, 4H), 7.38-7.43 (m, 4H), 7.22-7.33 (m, 6H), 7.02-7.18 (m, 10H), 6.95 (s, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.04 (s, 6H), 1.52 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MH, $CDCl_3$) δ [ppm]: 155.1, 153.5, 147.7, 147.4, 146.9, 140.2, 138.9, 138.7, 136.6, 136.0, 135.9, 134.4, 131.5, 134.4, 129.7, 129.3, 128.1, 127.9, 126.9, 126.8, 126.5, 126.3, 124.4, 123.6, 123.5, 122.9, 122.5, 120.6, 119.4, 118.9, 46.8, 27.1, 21.0, 20.8. FABMS: calcd MW, 581.8, $m/e = 581$ (M^+). Anal. Calcd. for $C_{44}H_{39}N$: C, 90.84; H, 6.76; N, 2.41. Found: C, 90.50; H, 6.66; N, 2.56.

2mSA-Biph: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.58-7.70(m, 9H), 7.44-7.54 (m, 3H), 7.23-7.39 (m, 4H), 7.09-7.18 (m, 3H), 6.85-7.04 (m, 7H) 2.35 (s, 3H), 2.28 (s,3H). ^{13}C NMR (75 MH, $CDCl_3$) δ [ppm]: 147.7, 147.5, 147.3, 140.7, 140.1, 139.6, 139.4, 139.1, 137.1, 136.9, 130.4, 129.2, 129.0, 128.8, 127.9, 127.7, 129.5, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.0, 125.2, 125.1, 124.3, 123.9, 122.7, 121.8, 121.6, 21.4, 20.1. FABMS: calcd MW, 527.7, $m/e = 527$ (M^+). Anal. Calcd. for $C_{40}H_{33}N$: C, 91.04; H, 6.30; N, 2.65. Found: C, 91.00; H, 6.45 N, 2.41.

β NSA-Biph: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.57-7.79 (m, 12H), 7.26-7.49 (m, 12H), 7.03-7.18 (m, 6H). ^{13}C NMR (75 MH, $CDCl_3$) δ [ppm]:

147.7, 147.5, 145.3, 140.8, 140.2, 139.7, 139.6, 136.9, 134.6, 132.0, 130.4, 129.4, 129.0, 128.8, 128.4, 127.6, 127.5, 127.5, 127.4, 127.2, 127.1, 126.9, 126.3, 124.8, 124.7, 124.6, 124.0, 123.4, 120.8. FABMS: calcd MW, 549.7, m/e = 549 (M^+). Anal. Calcd. for $C_{42}H_{31}N$: C, 91.77; H, 5.68; N, 2.55. Found: C, 91.82; H, 5.86; N, 2.50.

BpSA-Biph: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.5-7.67 (m, 9H), 7.25-7.50 (m, 14H), 7.01-7.17 (m, 9H). FABMS: calcd MW, 575.8, m/e = 575 (M^+). Anal. Calcd. for $C_{44}H_{33}N$: C, 91.79; H, 5.78; N, 2.43. Found: C, 91.82; H, 6.15; N, 2.39.

2BpSA-Biph: 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.51-7.67 (m, 16H), 7.27-7.46 (m, 12H), 7.08-7.24 (m, 10H). FABMS: calcd MW, 651.9, m/e = 651 (M^+). Anal. Calcd. for $C_{50}H_{37}N$: C, 92.13; H, 5.72; N, 2.15. Found: C, 92.21; H, 5.69; N, 2.35.

5.3 熱性質量測

DSC: 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 四段式升溫和冷卻即可以得到 DSC thermograms。並由圖譜判斷一些熱性質(如： T_g 玻璃轉移溫度)。

TGA: 取 5~10 毫克的樣品裝入白金製的樣品槽中，在通入氮氣(100 ml/min)下，以 10 °C/min 的升溫速率由 30 °C 升至 400 °C，即可得熱重量損失對溫度的關係圖。

5.4 氧化還原電位量測

取 0.1M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 做為空白試劑，溶劑為 dichloromethane，以氮氣除氧 15 分鐘，以此溶液測試儀器狀況是否可行。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 的速率掃描之。

從 CV 的圖譜中，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

列公式如(5-1 式)所示，即可求得 HUMO 與 LOMO 的值。

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

$$\text{LOMO} = \text{HUMO} - E_g \quad (5-1)$$

其中氧化電位 (E_{ox}) 或氧化起始電位 ($E_{\text{ox}, \text{onset}}$) 以伏特為單位，由待測物與標準品 ferrocene 相減而來，而 E_g 可由 UV-vis 光譜中取其吸收波長邊緣，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 $E = h\nu = 1240/\lambda$ ，可求得待測物之能隙 E_g 大小。

5.5 元件製作

(1) ITO 基板清洗：

- 
- (a) 將 ITO 基板放入丙酮，以超音波震盪 5 分鐘後，以去離子水沖洗；
 - (b) 將 ITO 基板放入清潔劑，以超音波震盪 5 分鐘完，以去離子水沖洗；
 - (c) 將 ITO 基板放入去離子水，以超音波震盪 5 分鐘後，以異丙醇沖洗；
 - (d) 最後將 ITO 基板以甲醇清洗，以超音波震盪 5 分鐘，完成後用氮氣吹乾，並將 ITO 基板放入烘箱以 110 °C 烘乾至少 30 分鐘。

(2) ITO 基板前處理

在 ITO 基板置入蒸鍍機之前，先放置於電漿處理機中進行前處理。先以氧氣為工作氣體進行電漿前處理步驟，其主要功用為：(i) 中性的氧原子，會對 ITO 表面的針狀結晶進行物理性撞擊，可以達到修飾表面平整度之目的，避免尖端放電所造成的局部電場。(ii) 中性氧原子和氧分子合成為臭氧，而高活性之臭氧會和基板上殘存的碳氫化合物(可能是溶劑或光阻劑

殘留物)進行反應而形成水和二氧化碳，之後由真空幫浦抽走而達到清潔表面的目的。(iii) 氧原子會打入 ITO 的結晶內，這樣可以提高它的氧含量並降低 Sn/In 的比值，藉以提高功函數，達到活化 ITO 的目的。

在完成氧氣處理後，再以 CHF_3 為工作氣體進行電漿處理，此反應會產生聚合反應之 $(\text{CF}_x)_n$ 附著在 ITO 基板上作為電洞注入層，增加元件的電洞注入能力。

(3) 薄膜蒸鍍

蒸鍍機(Coater)的操作環境必須要在高真空($\sim 10^{-5}$ torr)下進行，而有機材料加熱方式是用鎢線圈和坩鍋(Crucible)的組合(坩鍋外纏繞鎢線圈)來達到間接加熱的目的：當電流通過鎢線圈後產生熱，然後再將熱能傳導到坩鍋上，如此一來，蒸鍍速率就不會產生大幅跳動而造成材料的浪費。通常這種坩鍋的造型為長柱型，並在中心挖空以盛裝有機材料，材質則為 Boron Nitride 或 Carbon。圖 5-1 為薄膜蒸鍍單元示意圖。

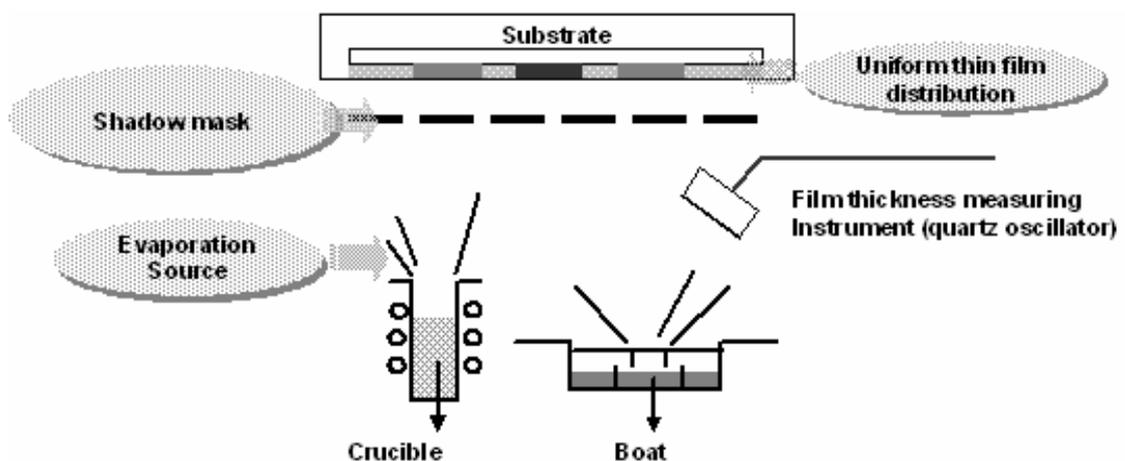


圖 5-1、薄膜蒸鍍示意圖

一般情況下，在蒸鍍電洞傳輸層(NPB)或電子傳輸層(Alq_3)時，蒸鍍速率會固定以 $2\text{\AA}/\text{sec}$ 並以石英感應器來監控。當同時具有兩個蒸鍍源時，則各別有其石英感應器監控而混合比例以體積百分比來計算。而陰極部分採用複合式陰極結構 LiF/Al ，由於 LiF 薄膜厚度僅為 10\AA 為了得到良好之薄膜性質，其維持以 $0.1\text{\AA}/\text{sec}$ 速率蒸鍍；而金屬 Al 則以 $5\sim 10\text{\AA}/\text{sec}$ 速率蒸鍍其厚度為 2000\AA 。蒸鍍機內部配置圖如 5-2 所示，其中 HOST 為主發光體材料放置位置，而 D1 和 D2 則可同時放置兩種不同之客發光體材料。

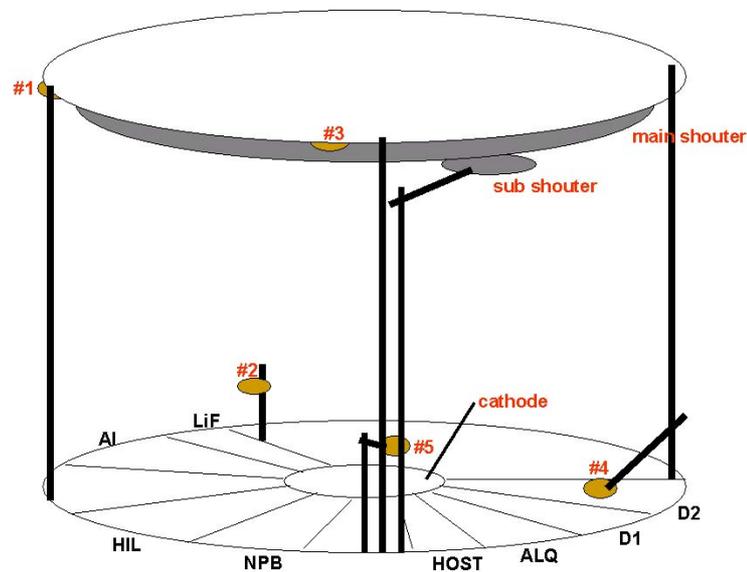
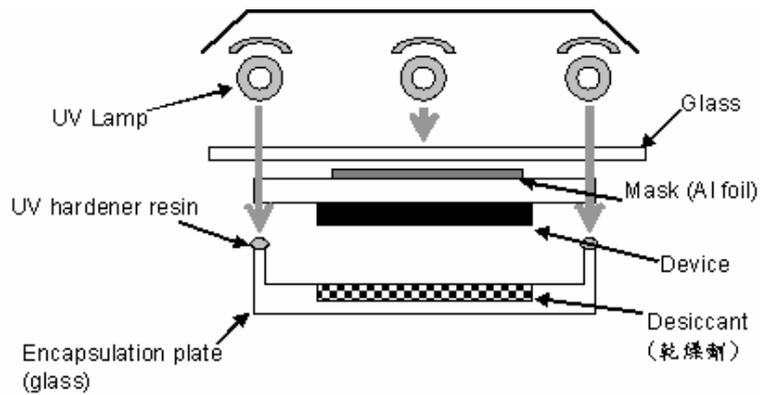


圖 5-2、蒸鍍機內部配置圖

(4) 元件封裝

採用 UV 封裝技術，將 UV 封裝膠以 X-Y 點膠機塗至於玻璃封裝蓋上，將元件與封裝蓋於氮氣手套箱中，以重物密合用 UV 光進行膠的聚合反應。

圖 5-3 為封裝單元示意圖。



5-3、封裝裝置示意圖

(5) 元件特性及壽命測試

元件封裝後，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，並記錄數據。之後，將量測完的元件置入氮氣箱內，以 Photo Diode 來偵測元件的光電流而以 KEITHLEY 供給固定的電流密度為 20 mA/cm^2 ，然後在 LabVIEW 程式控制下量測其元件的操作壽命，如圖 5-4 所示。

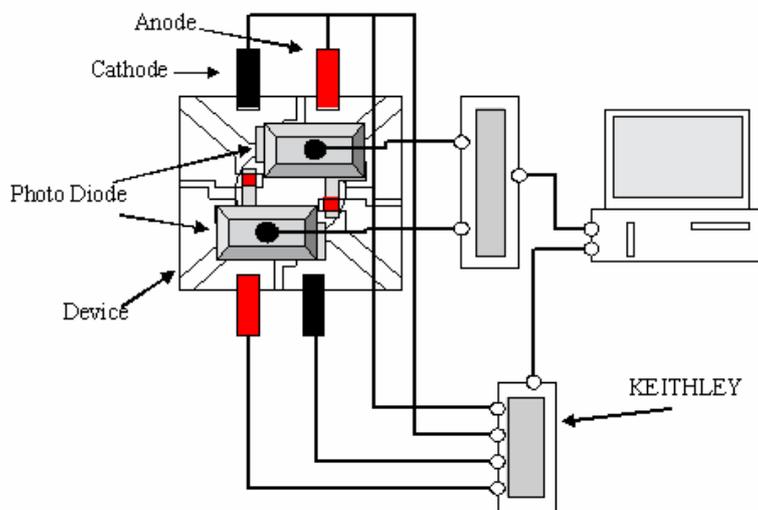
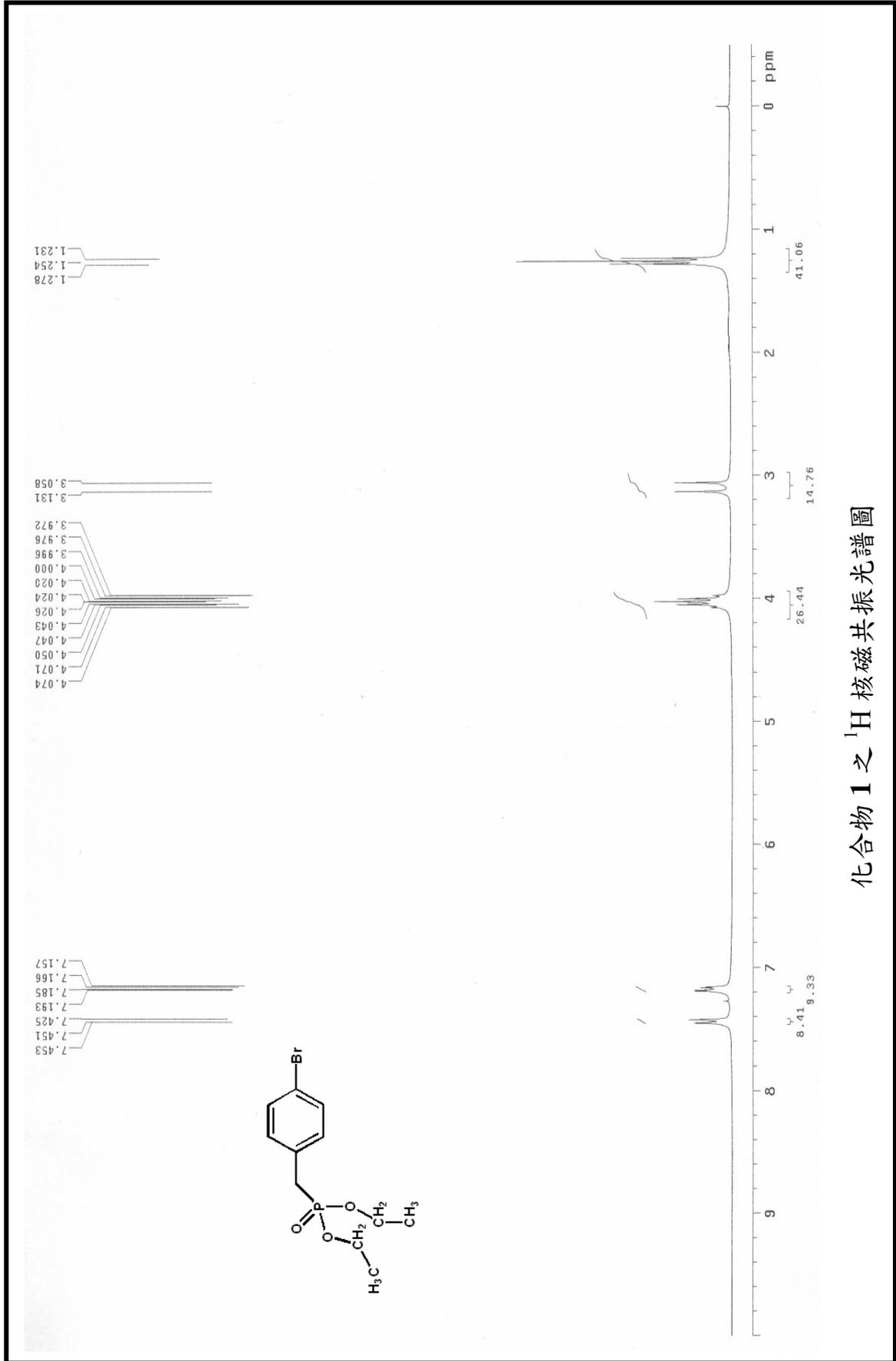


圖 5-4、元件穩定性量測示意圖

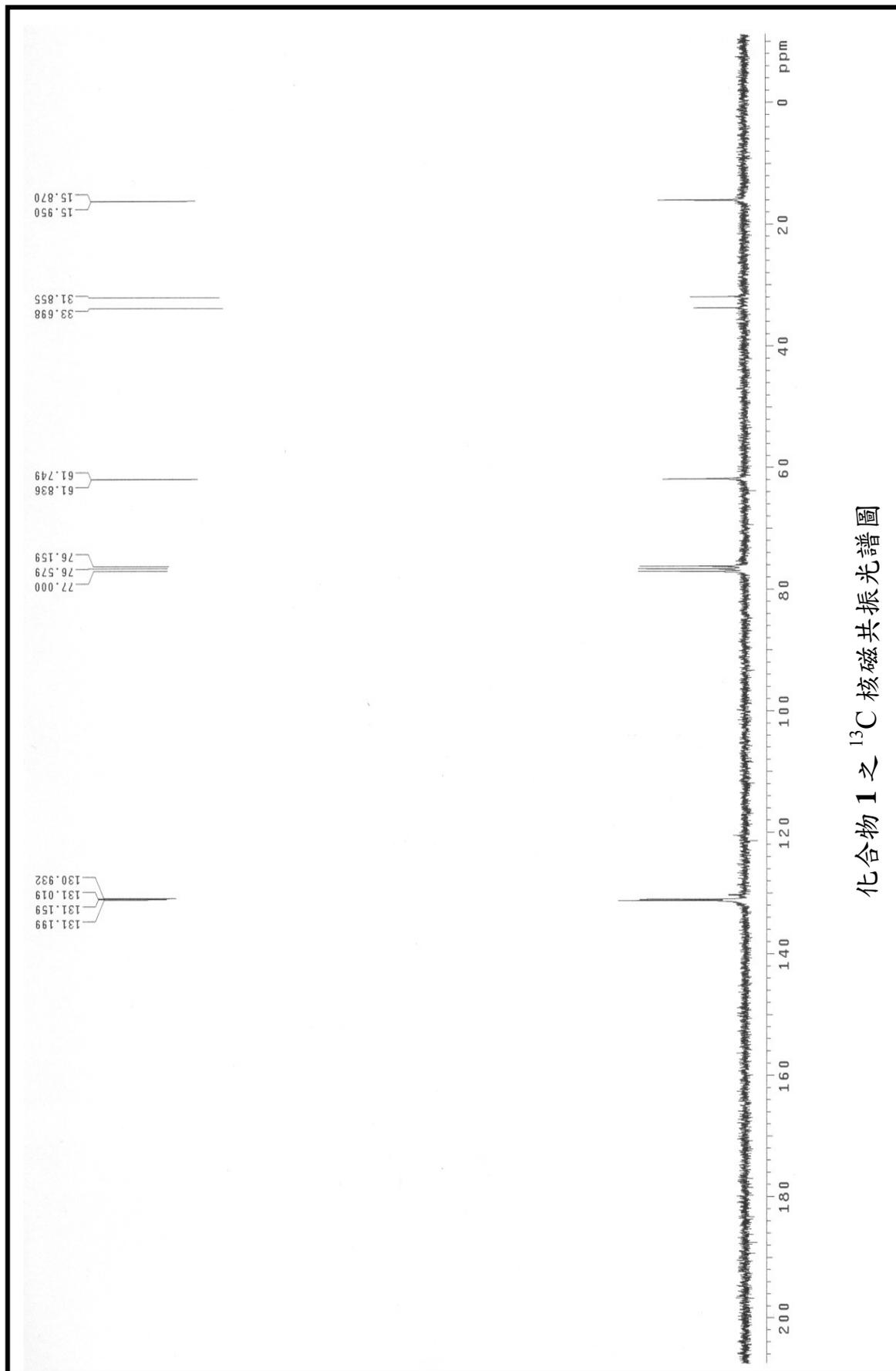
附錄目錄

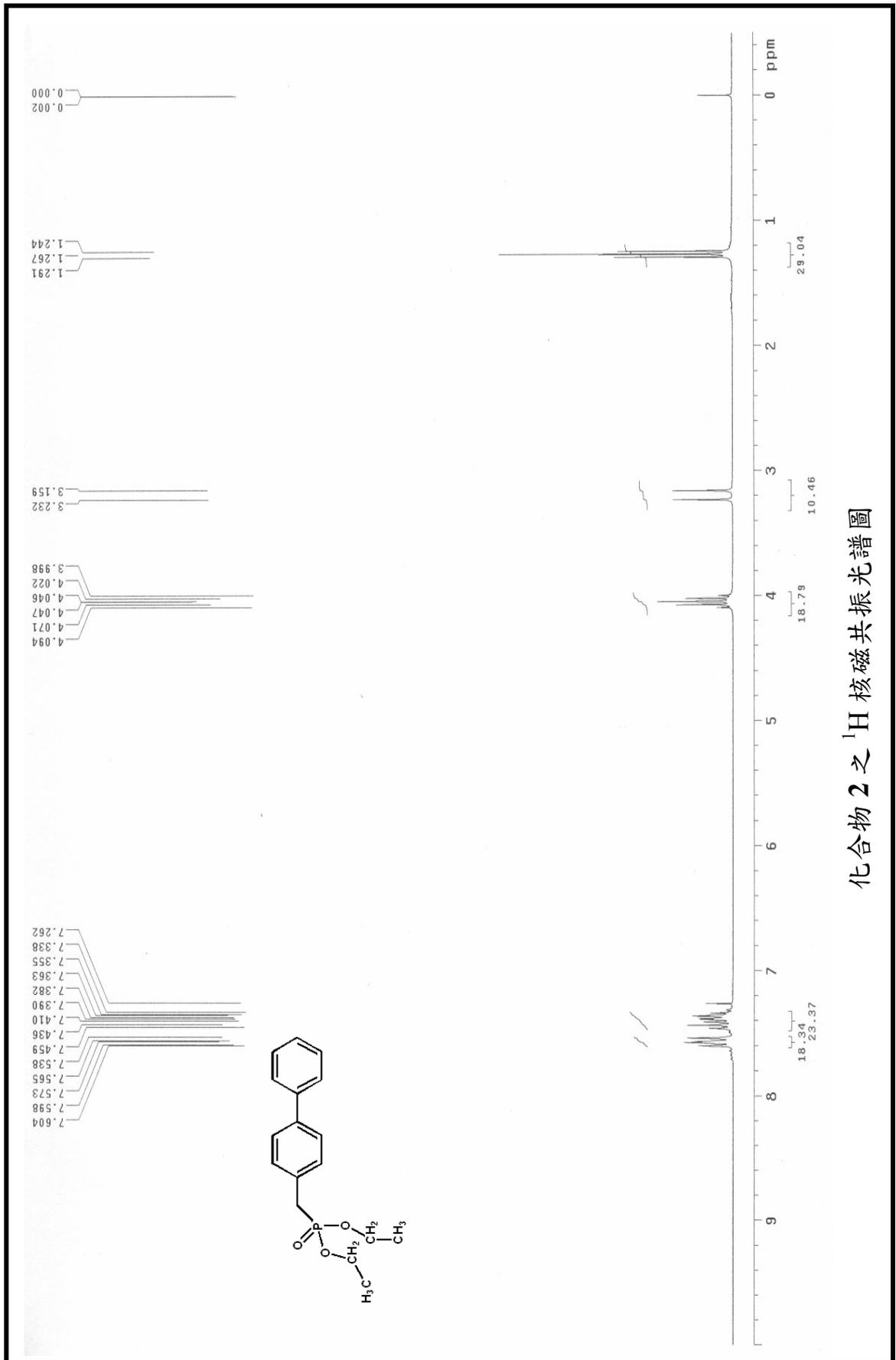
化合物 1 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	160
化合物 1 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	161
化合物 2 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	162
化合物 2 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	163
化合物 3 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	164
化合物 3 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	165
化合物 4 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	166
化合物 4 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	167
化合物 6 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	168
化合物 6 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	169
化合物 8 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	170
化合物 8 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	171
化合物 11 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	172
化合物 11 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	173
化合物 15 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	174
化合物 15 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	175
化合物 16 之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	176
化合物 16 之 ¹³ C核磁共振光譜圖.....	177
化合物SA-Ph之 ¹ H核磁共振光譜圖.....	178

化合物 SA-Ph 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	179
化合物 SA-BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	180
化合物 SA-BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	181
化合物 SA-TMP 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	182
化合物 SA-TMP 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	183
化合物 SA- <i>o</i> BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	184
化合物 SA- <i>o</i> BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	185
化合物 SA- <i>m</i> BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	186
化合物 SA- <i>m</i> BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	187
化合物 2 <i>m</i> SA-TMP 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	188
化合物 2 <i>m</i> SA-TMP 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	189
化合物 β NSA-TMP 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	190
化合物 β NSA-TMP 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	191
化合物 FISA-TMP 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	192
化合物 FISA-TMP 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	193
化合物 2 <i>m</i> SA-BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	194
化合物 2 <i>m</i> SA-BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	195
化合物 β NSA-BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	196
化合物 β NSA-BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖.....	197
化合物 BpSA-BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	198
化合物 2BpSA-BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖.....	199

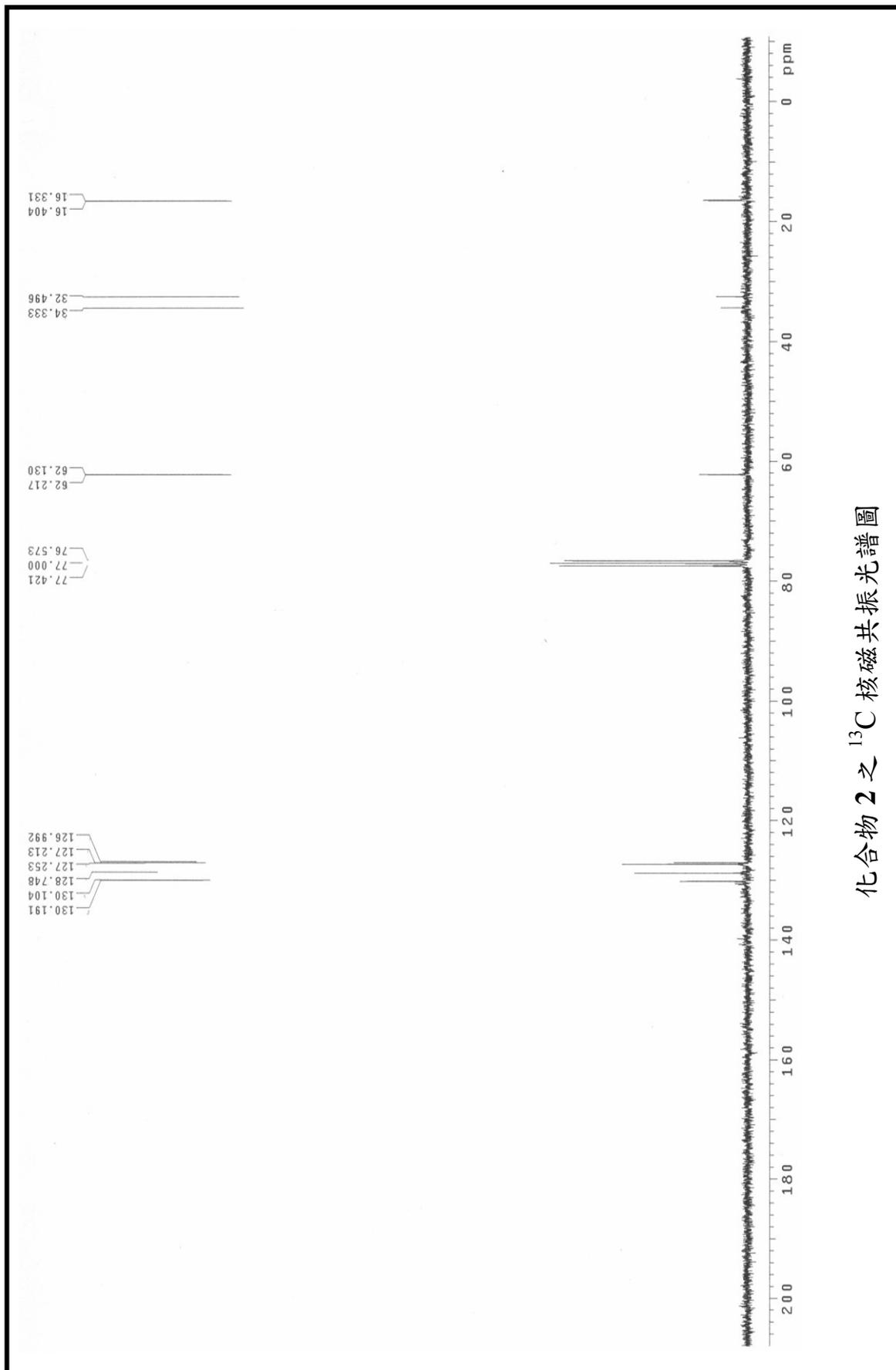


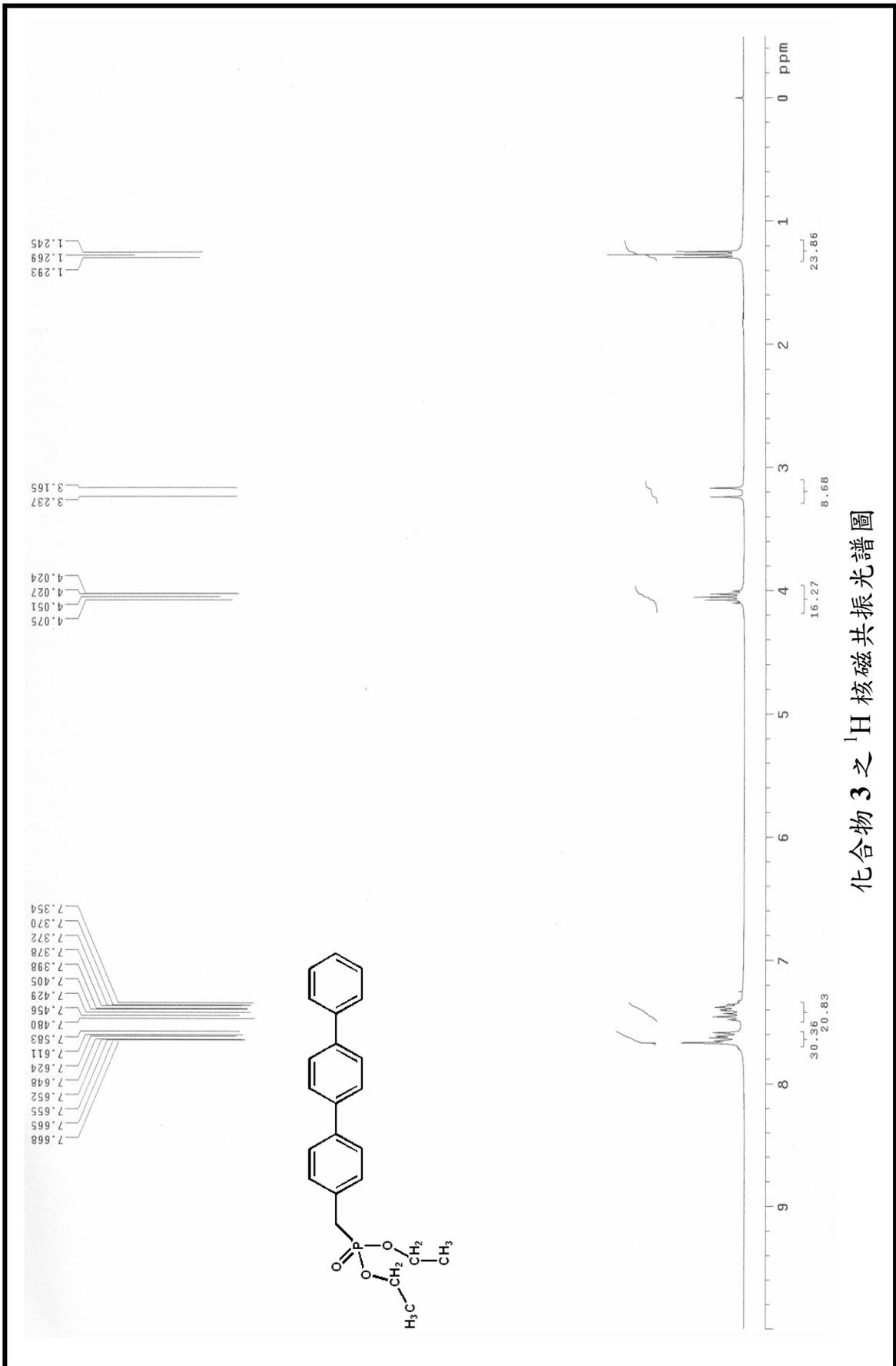
化合物 1 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖





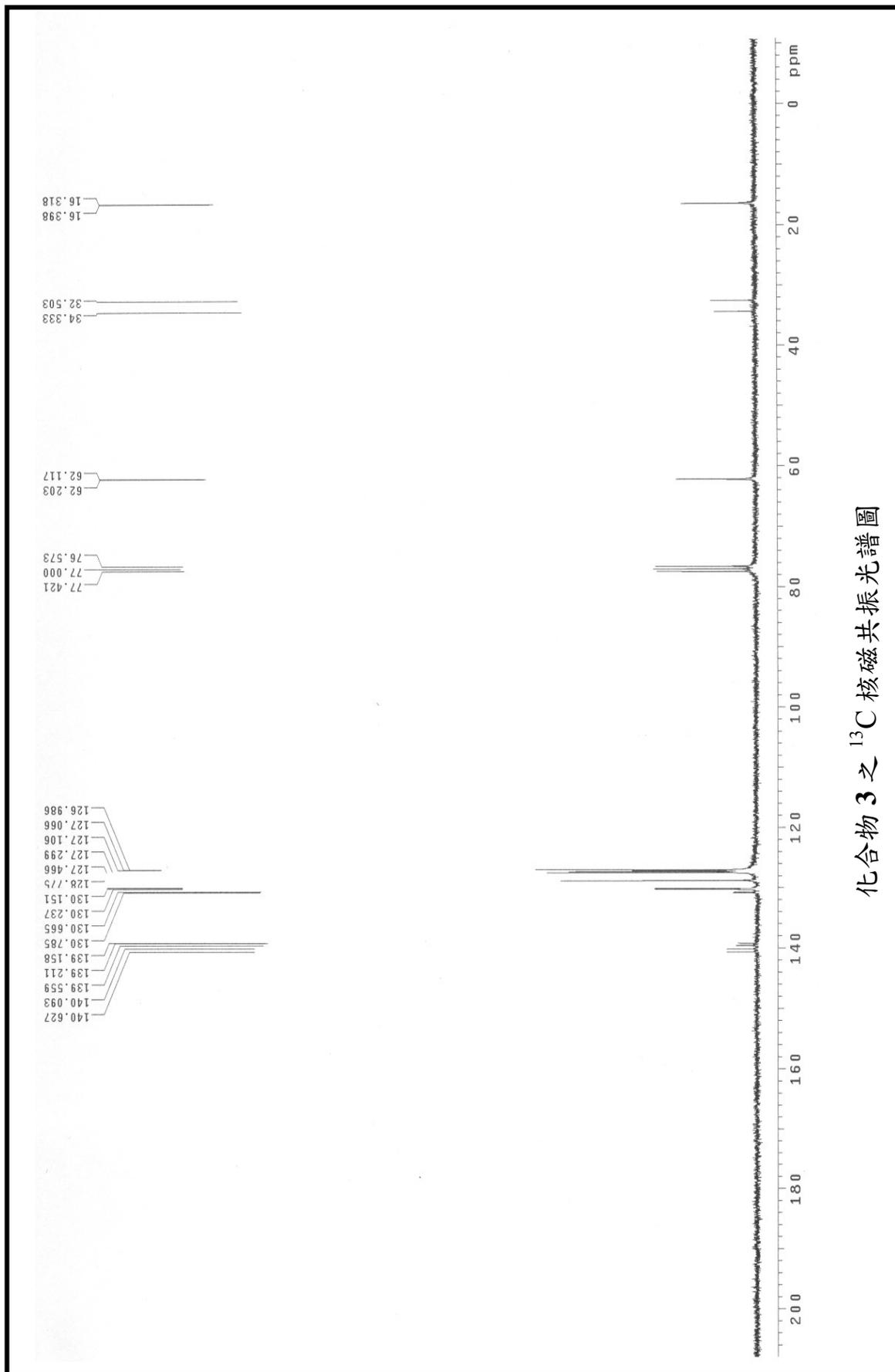
化合物 2 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

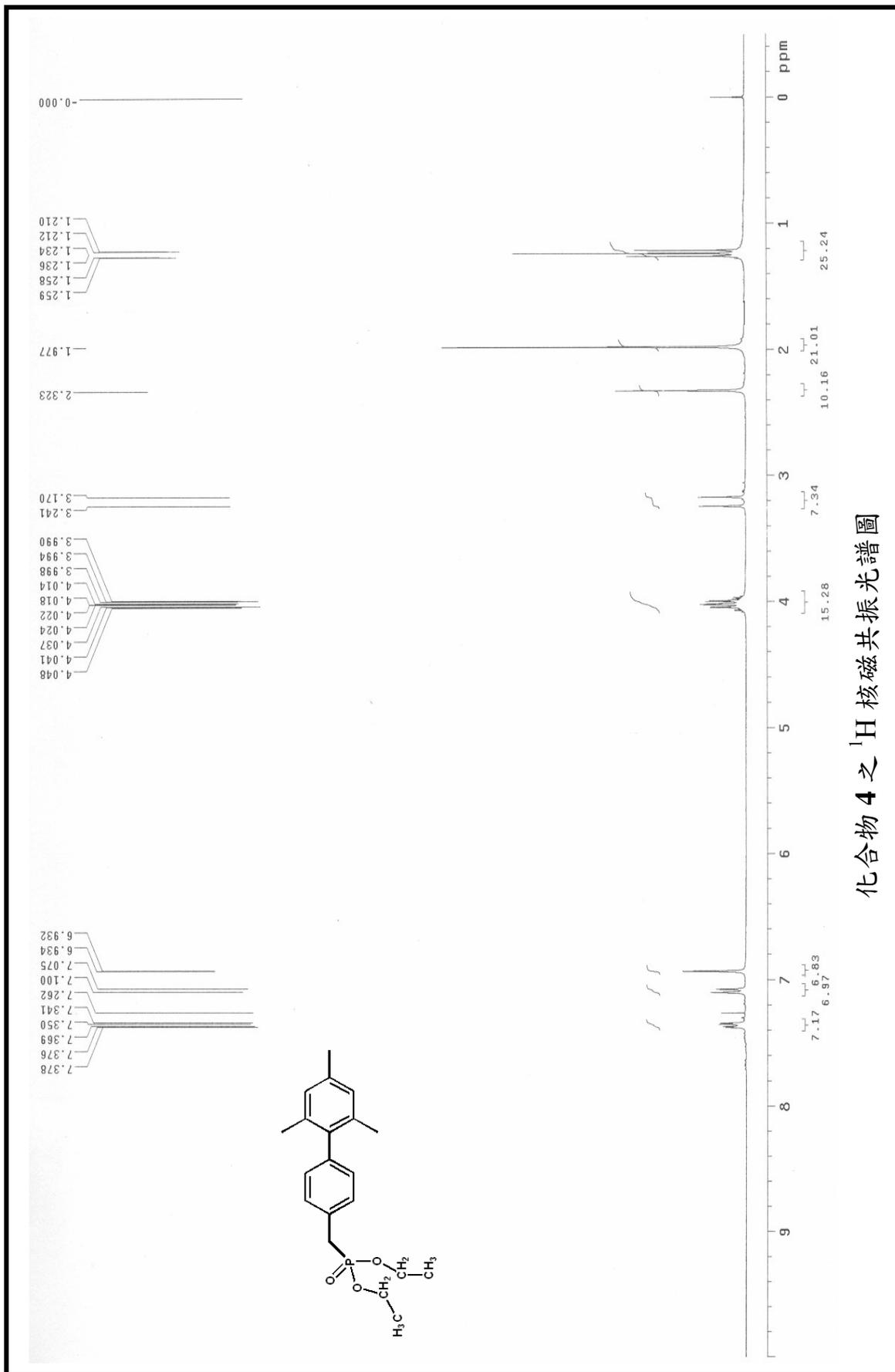




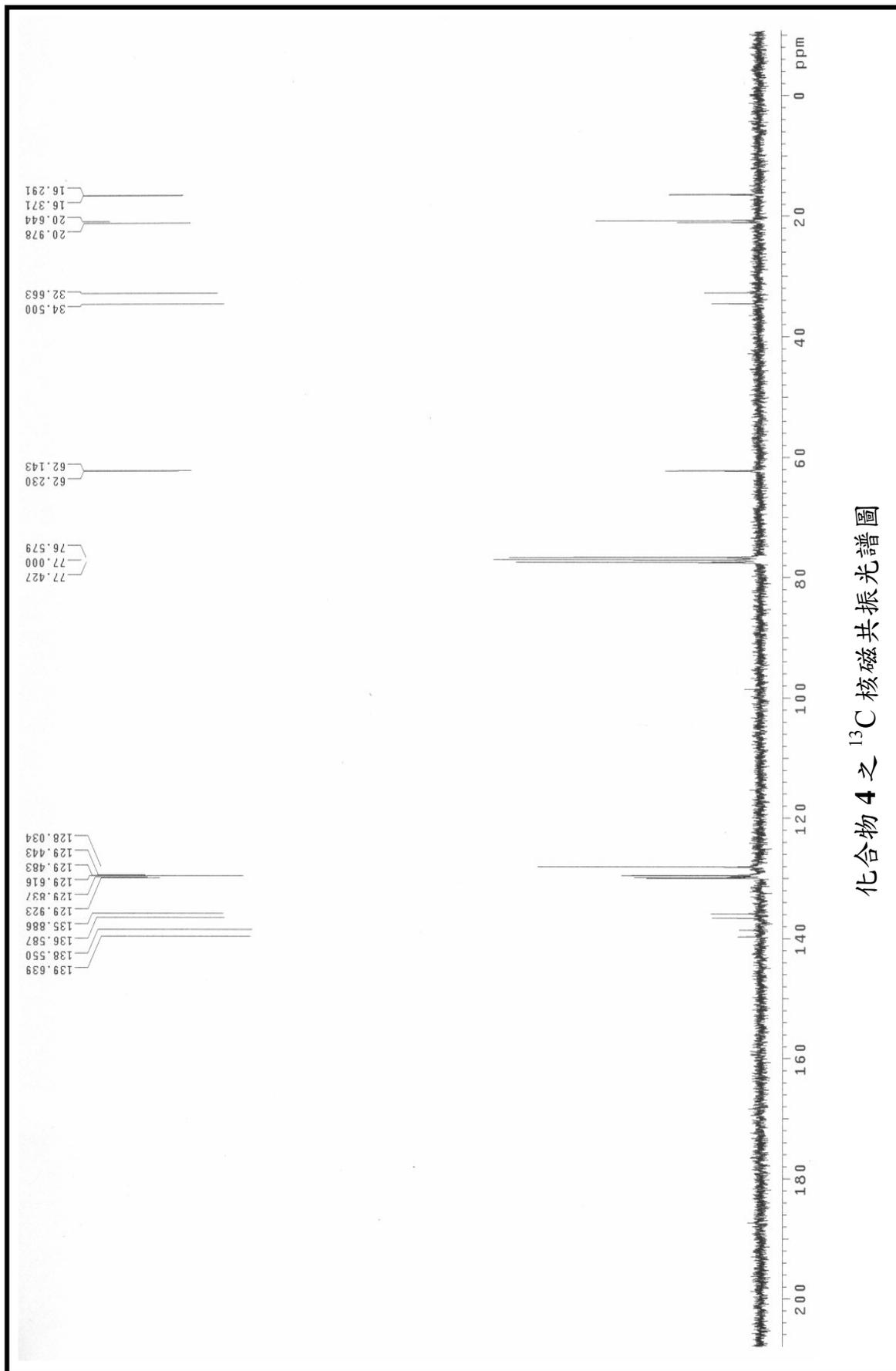
化合物 3 之 ¹H 核磁共振光譜圖

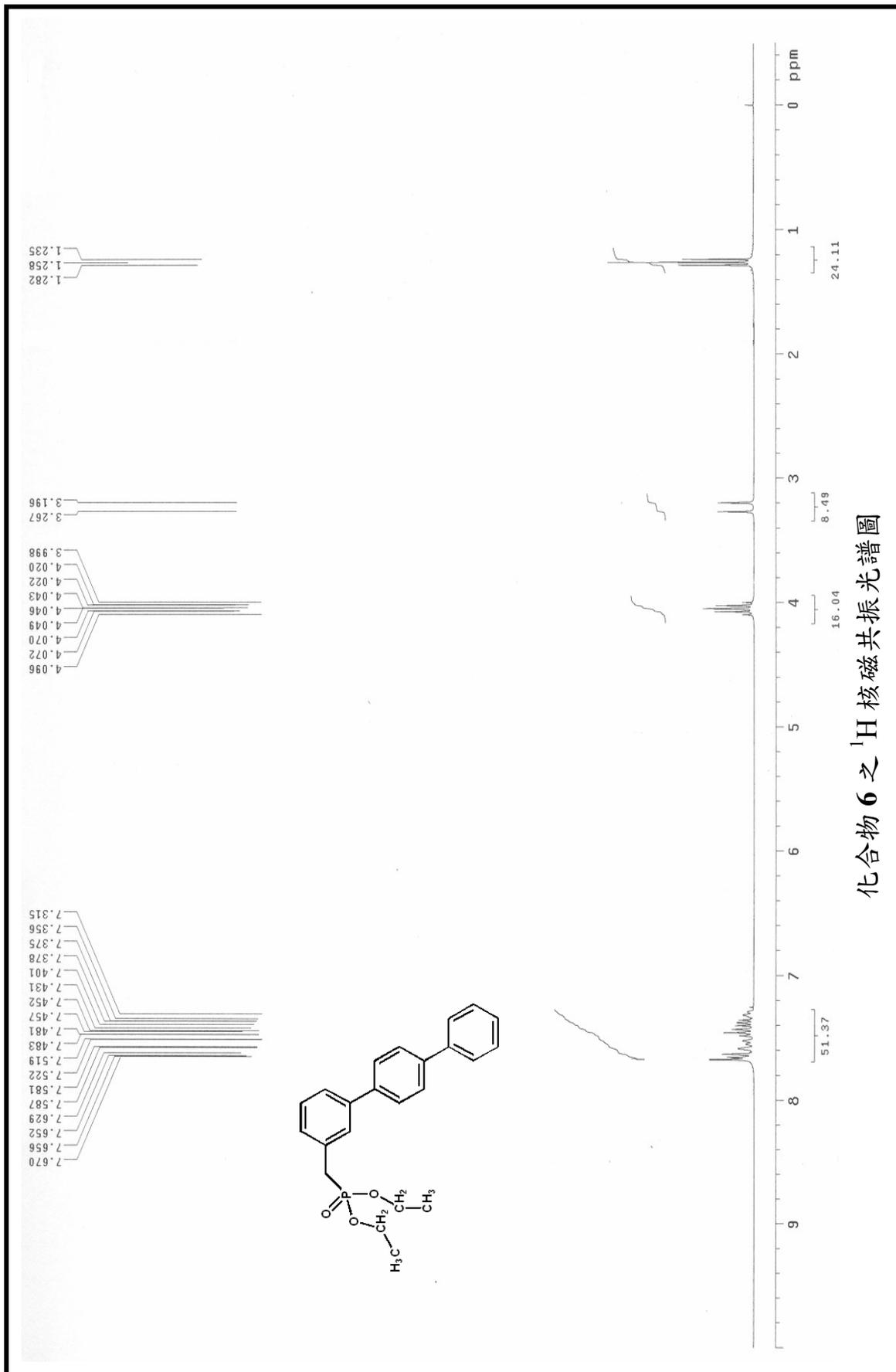
化合物 3 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



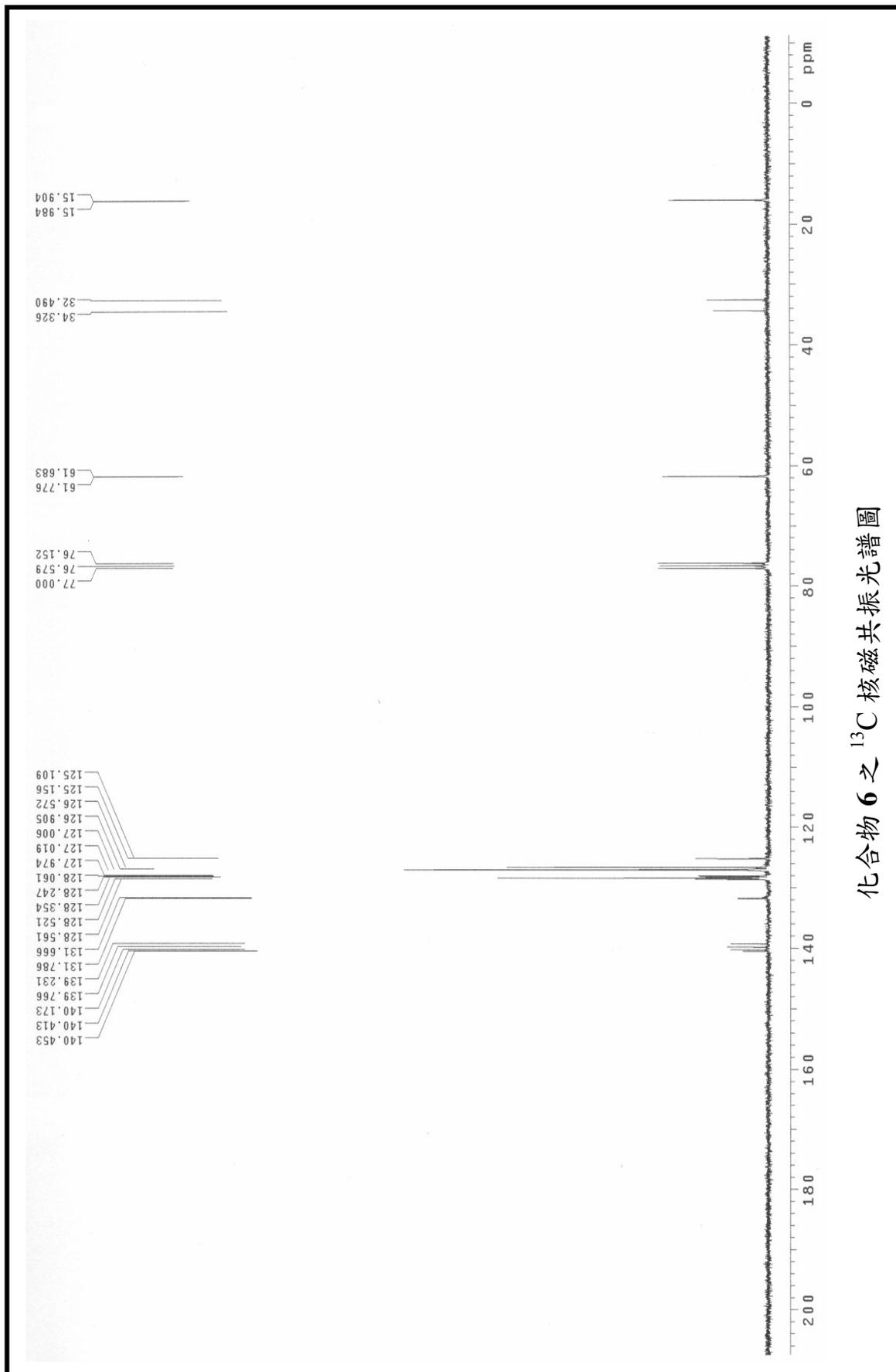


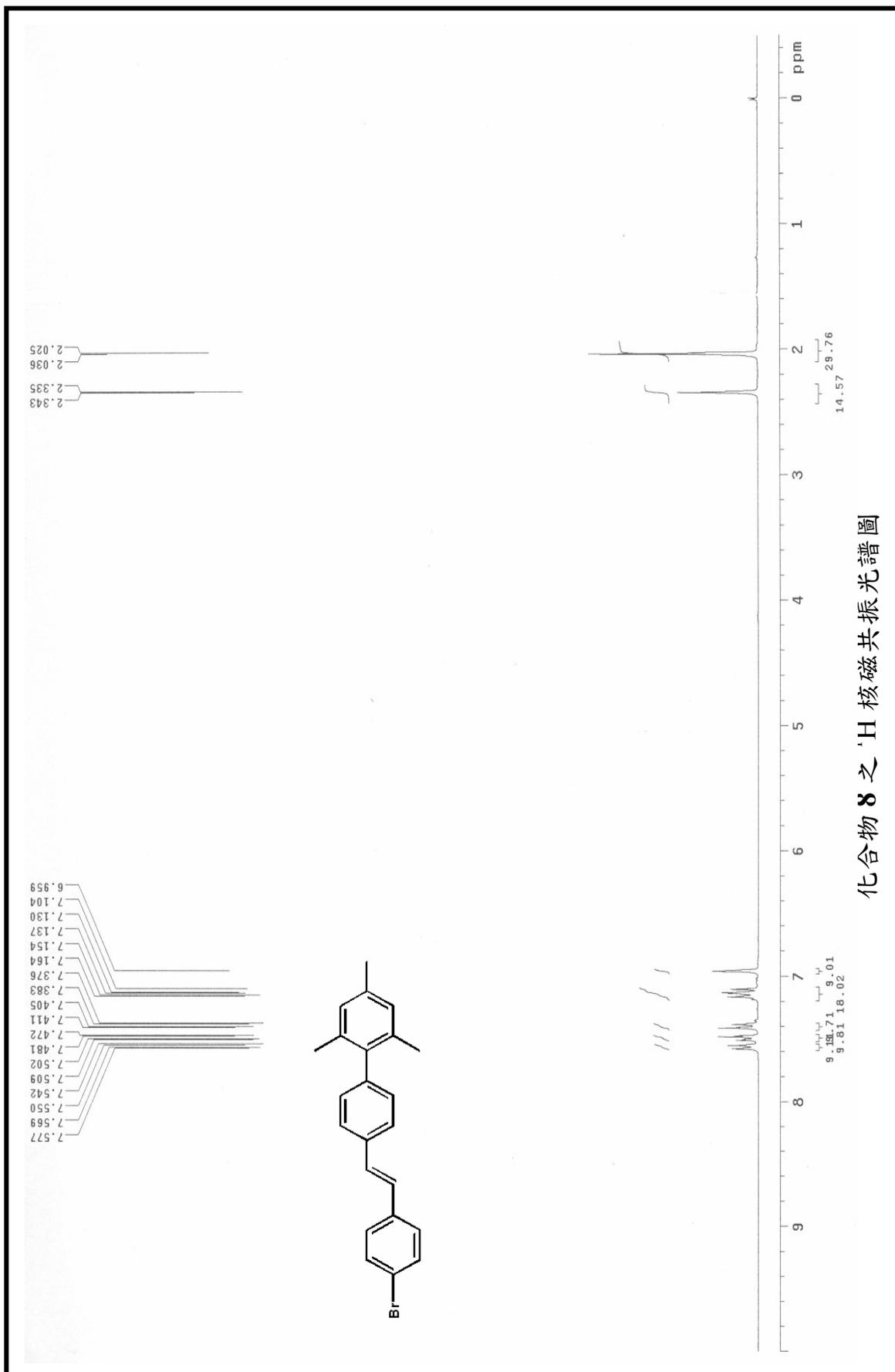
化合物 4 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



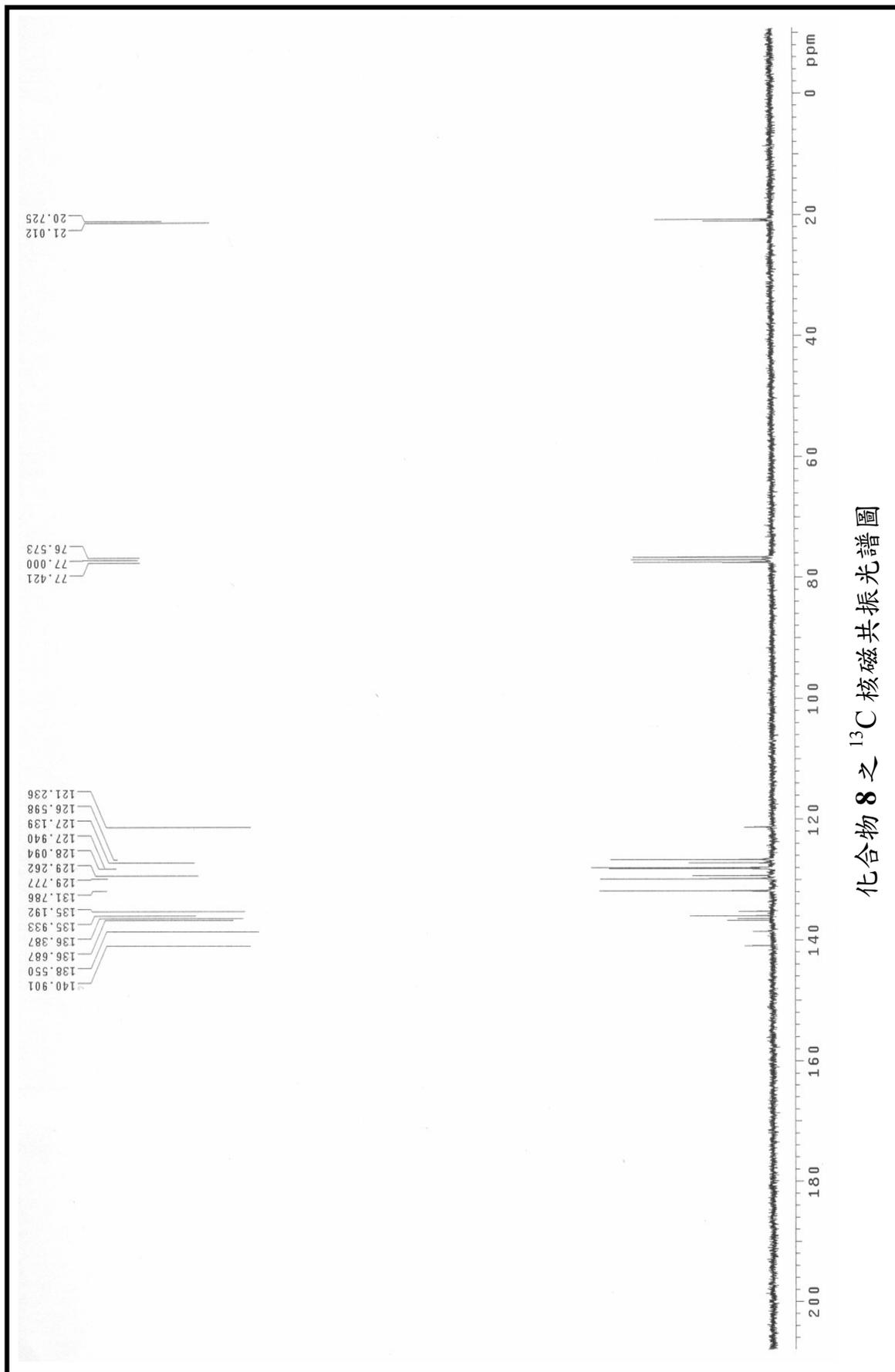


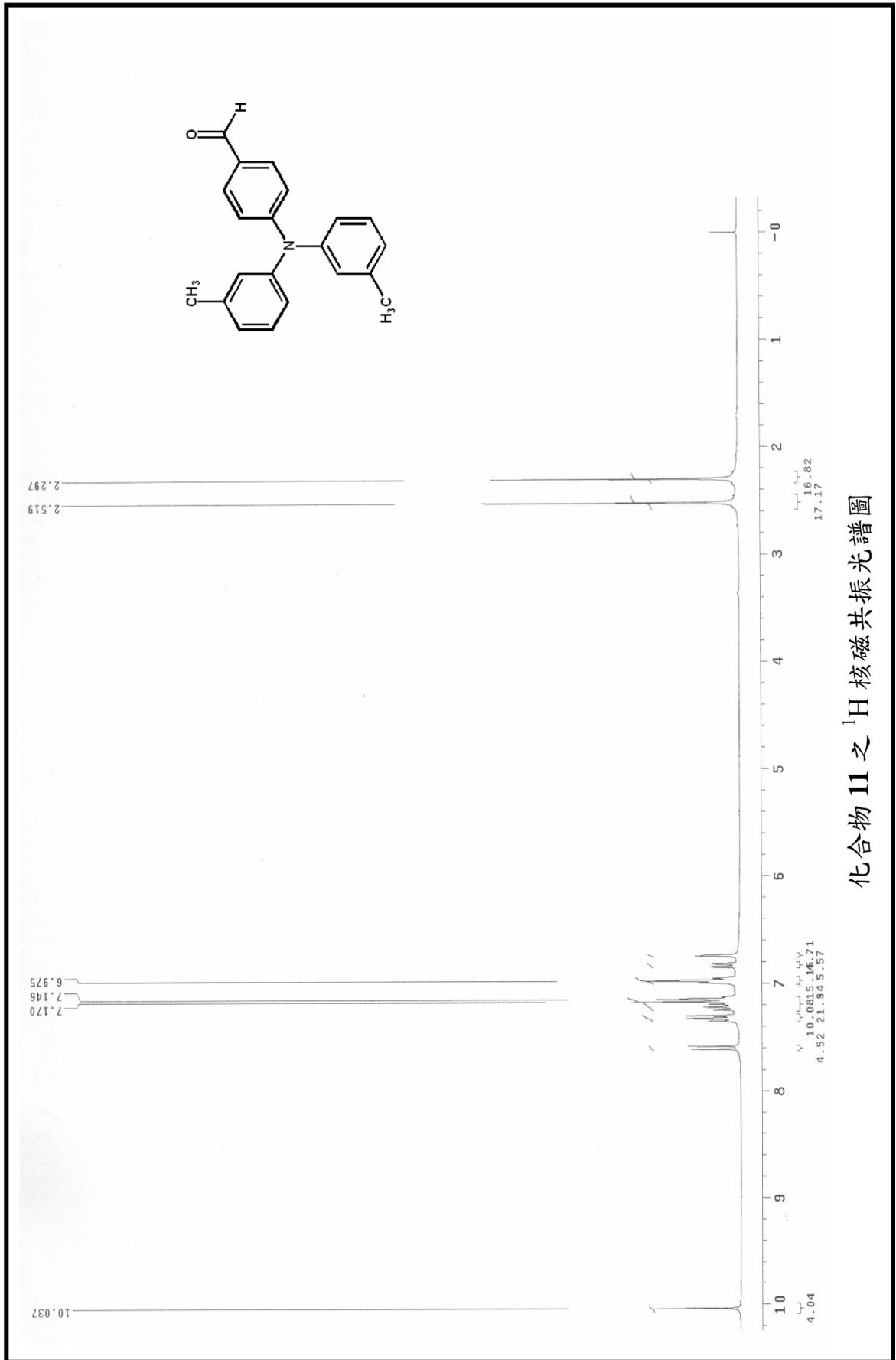
化合物 6 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



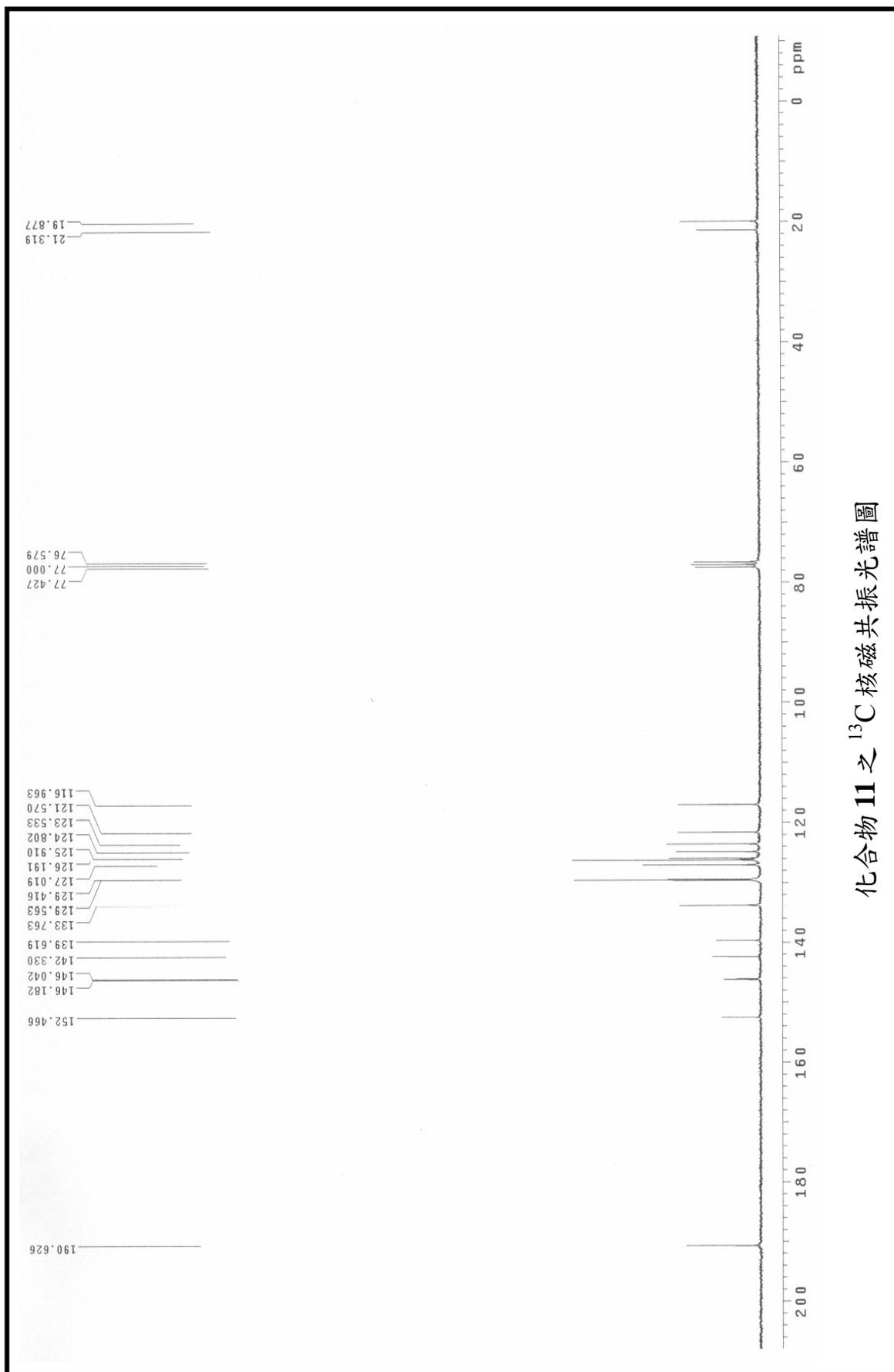


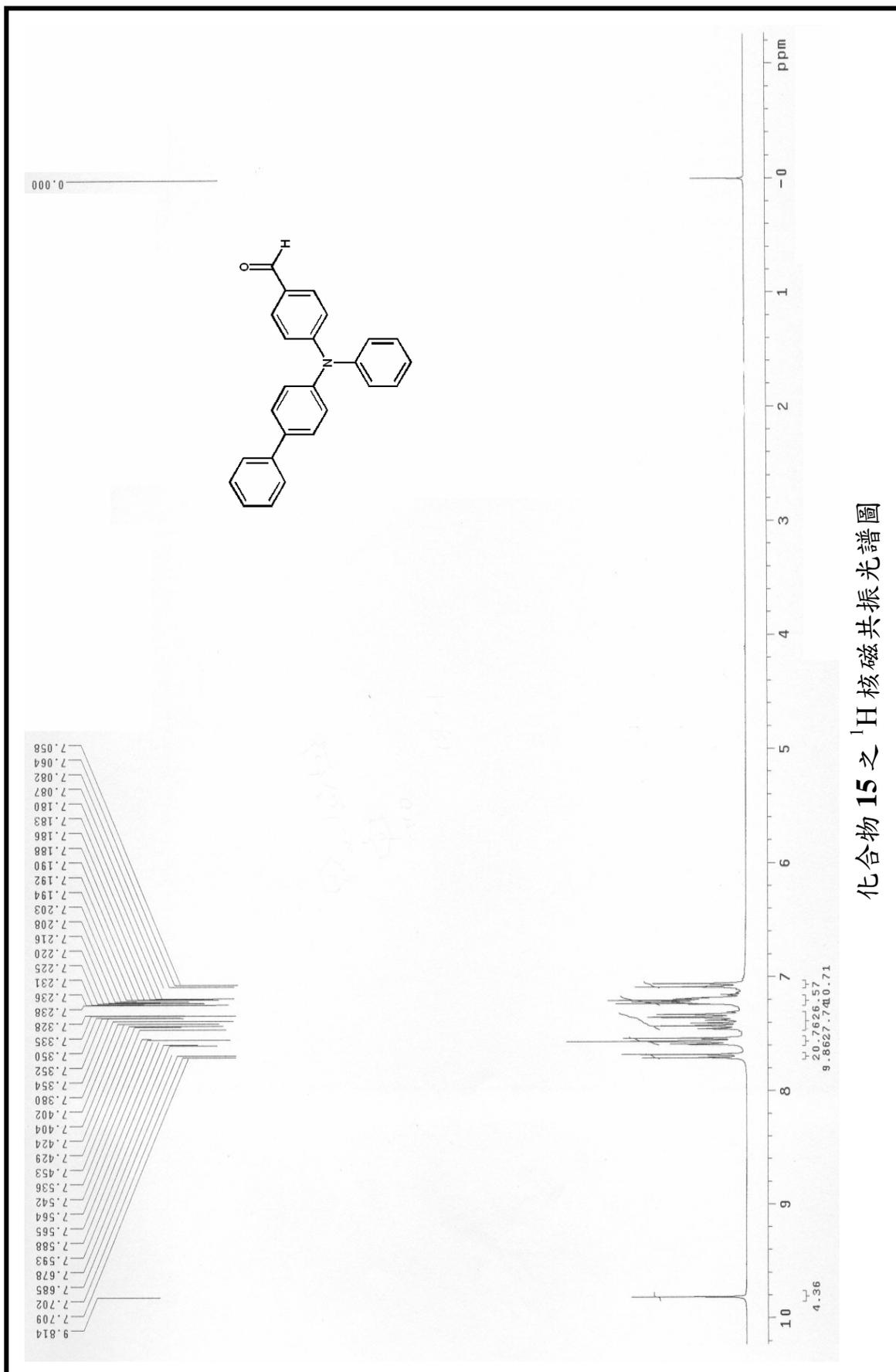
化合物 8 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖





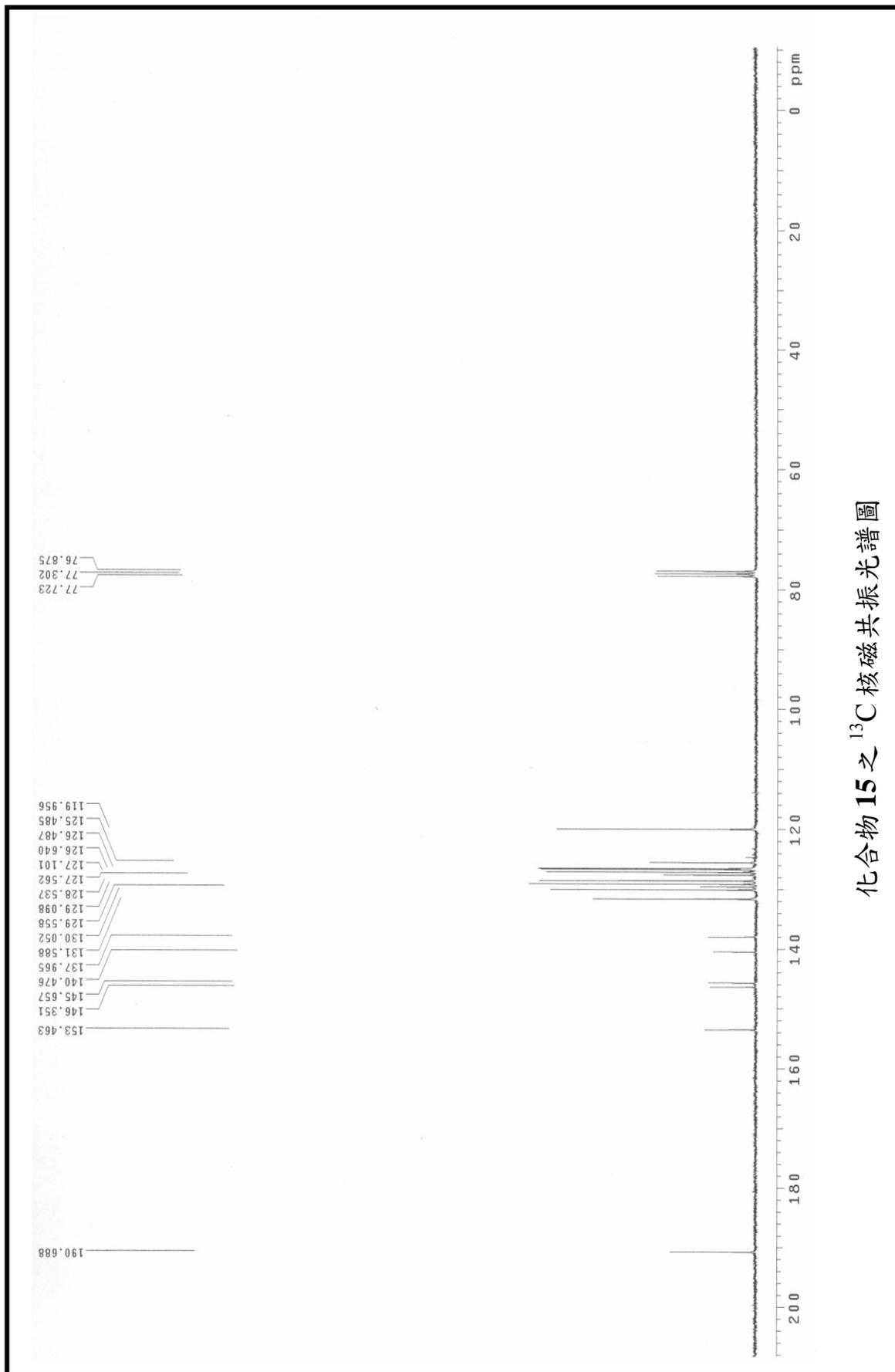
化合物 11 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

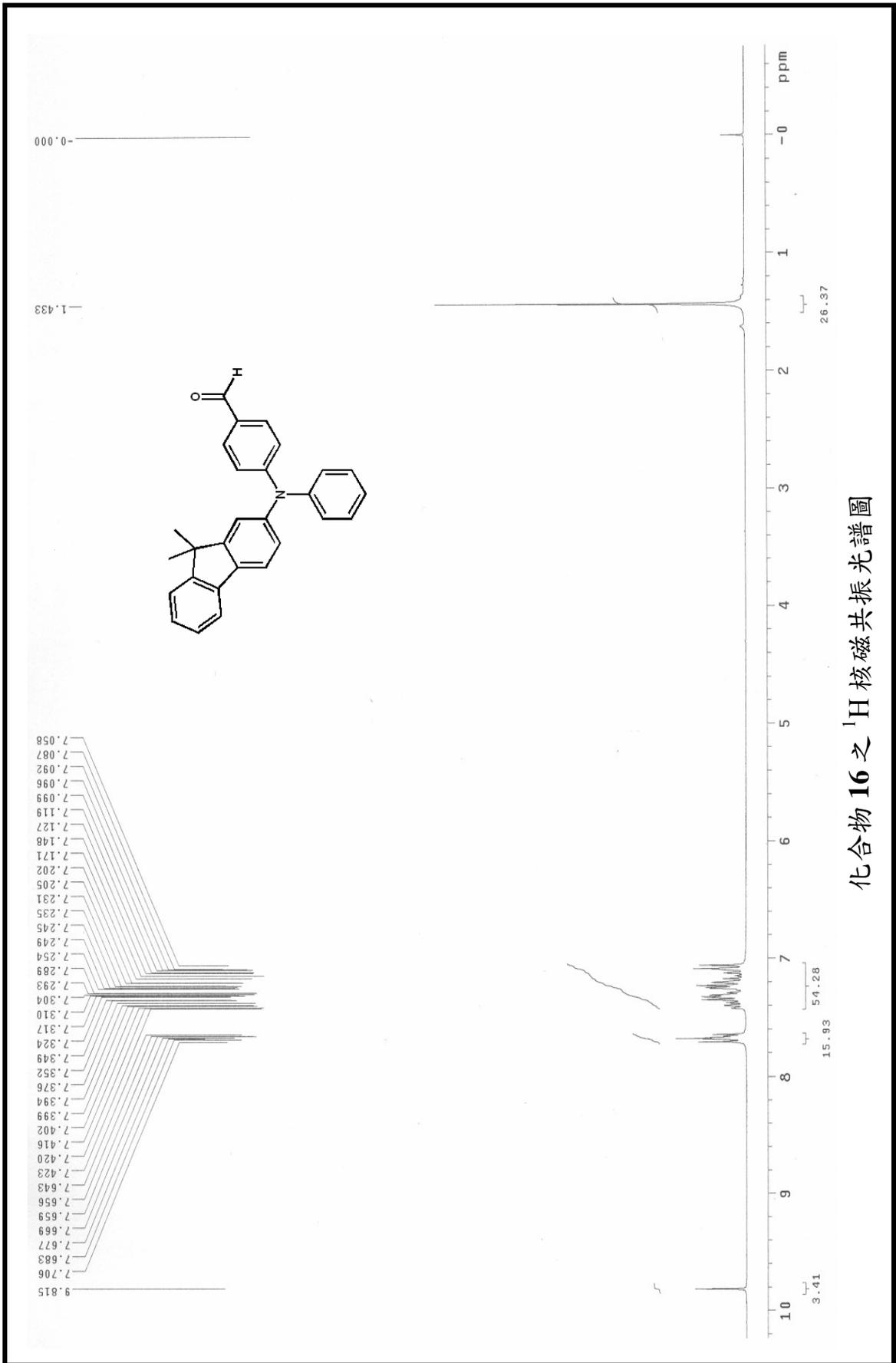




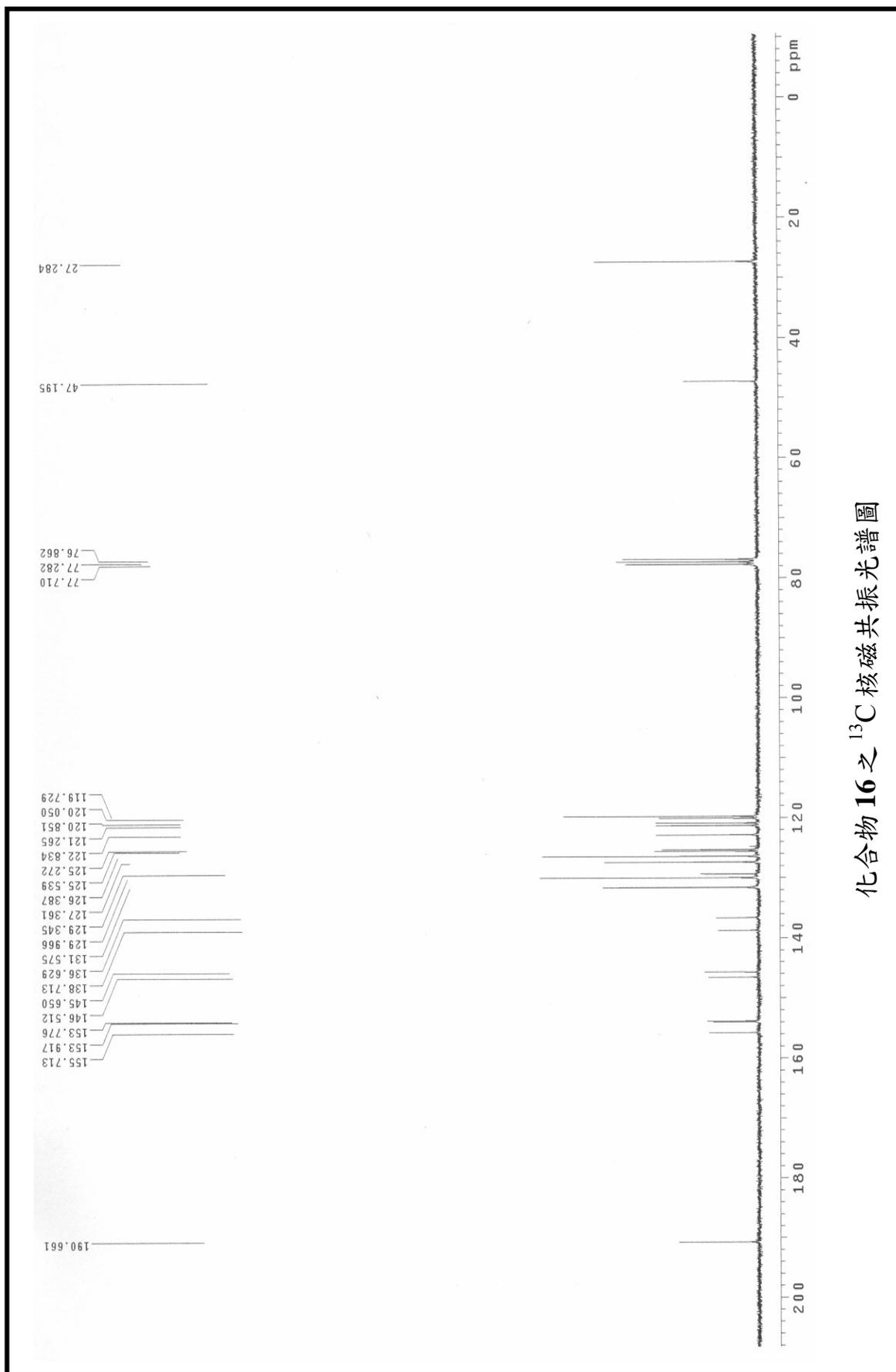
化合物 15 之 ¹H 核磁共振光譜圖

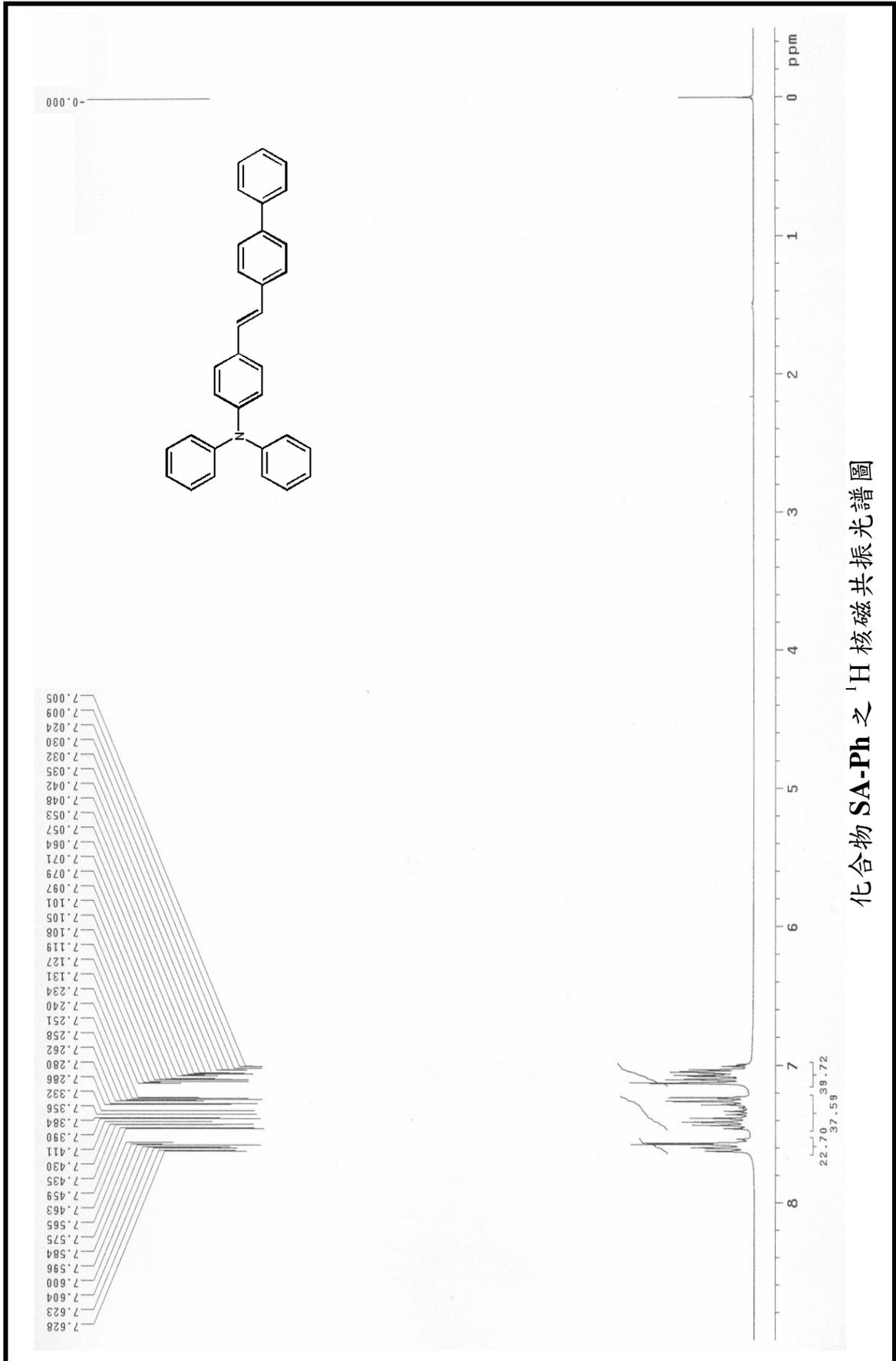
化合物 15 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

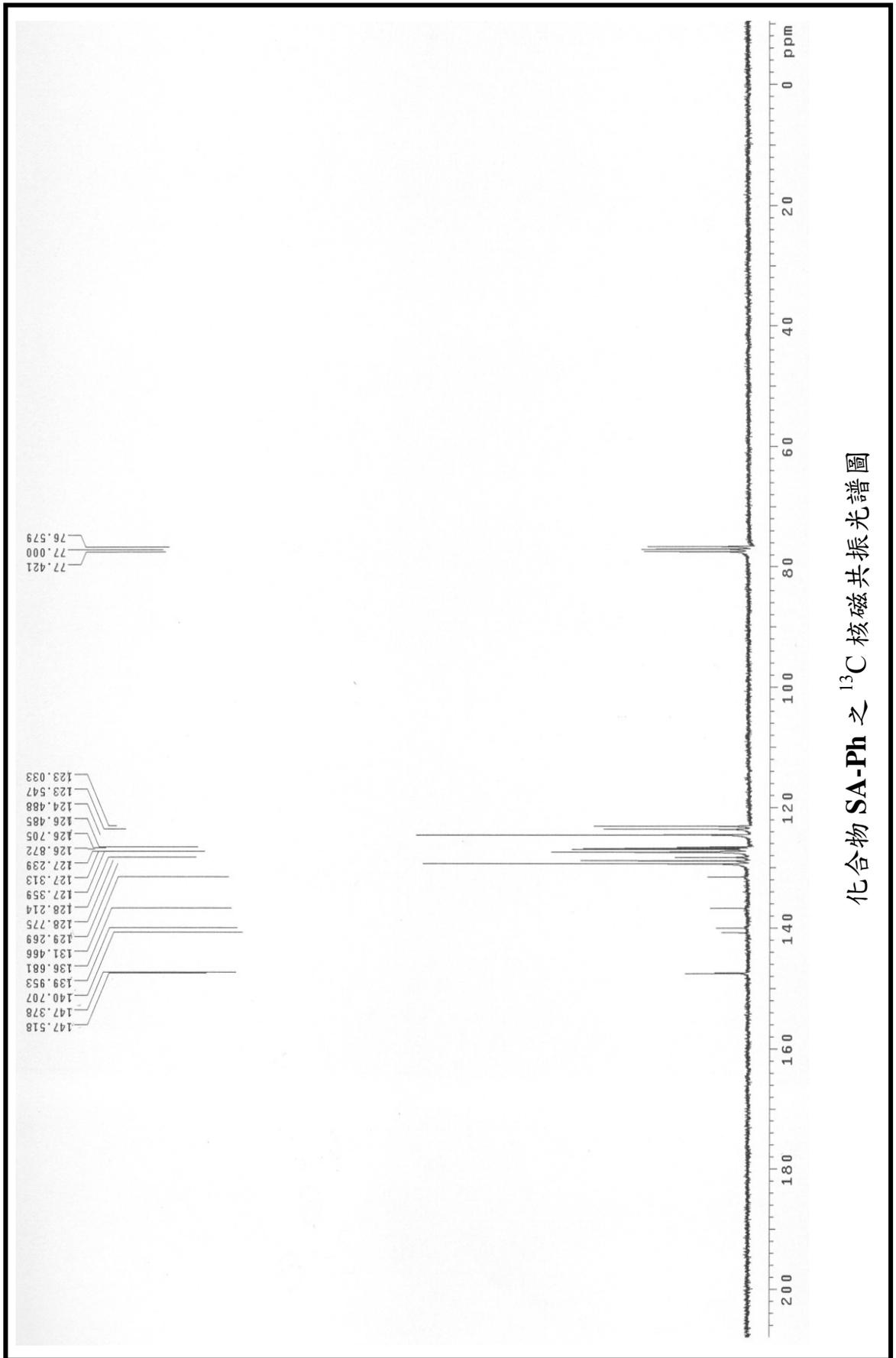




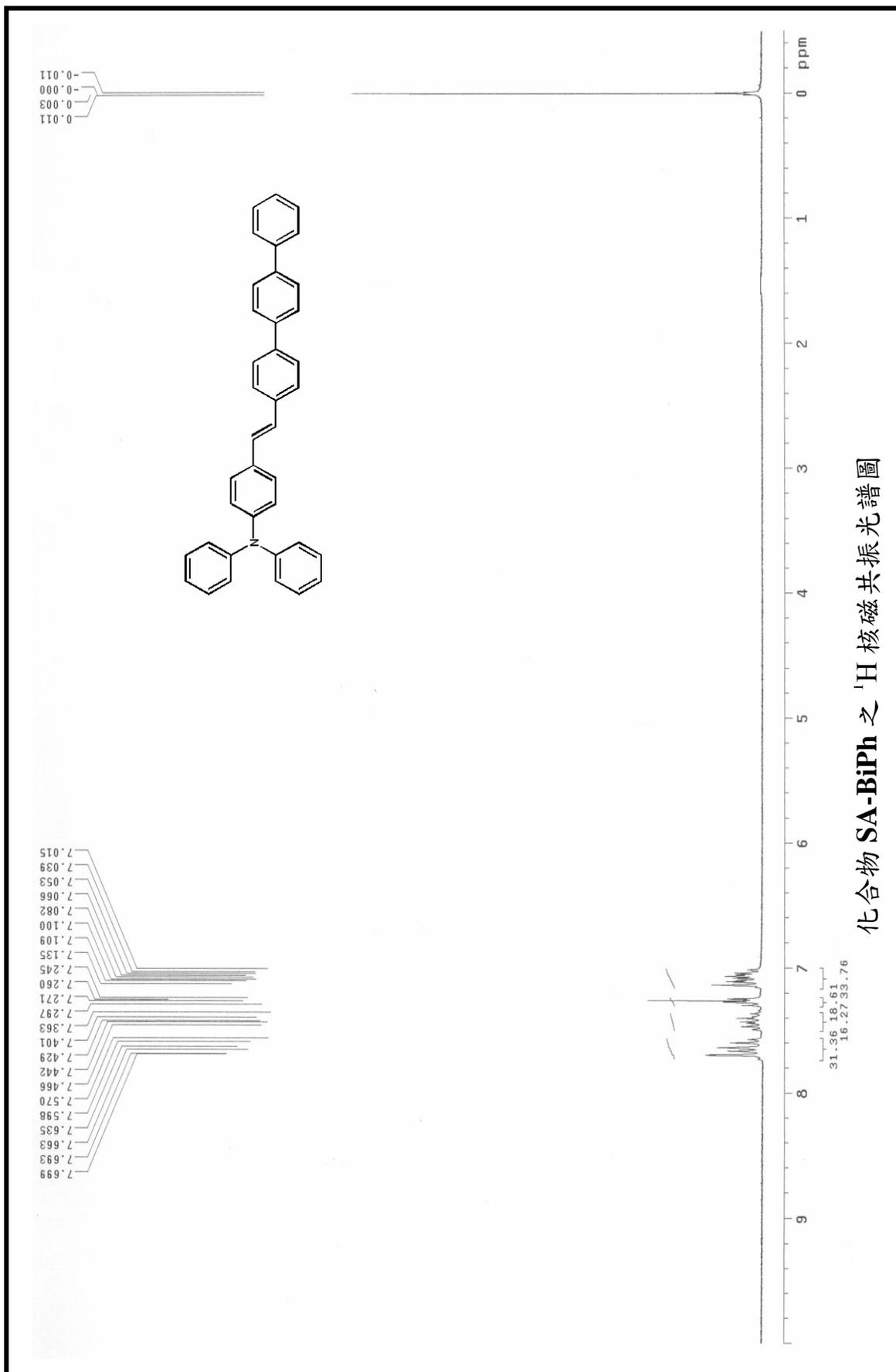
化合物 16 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

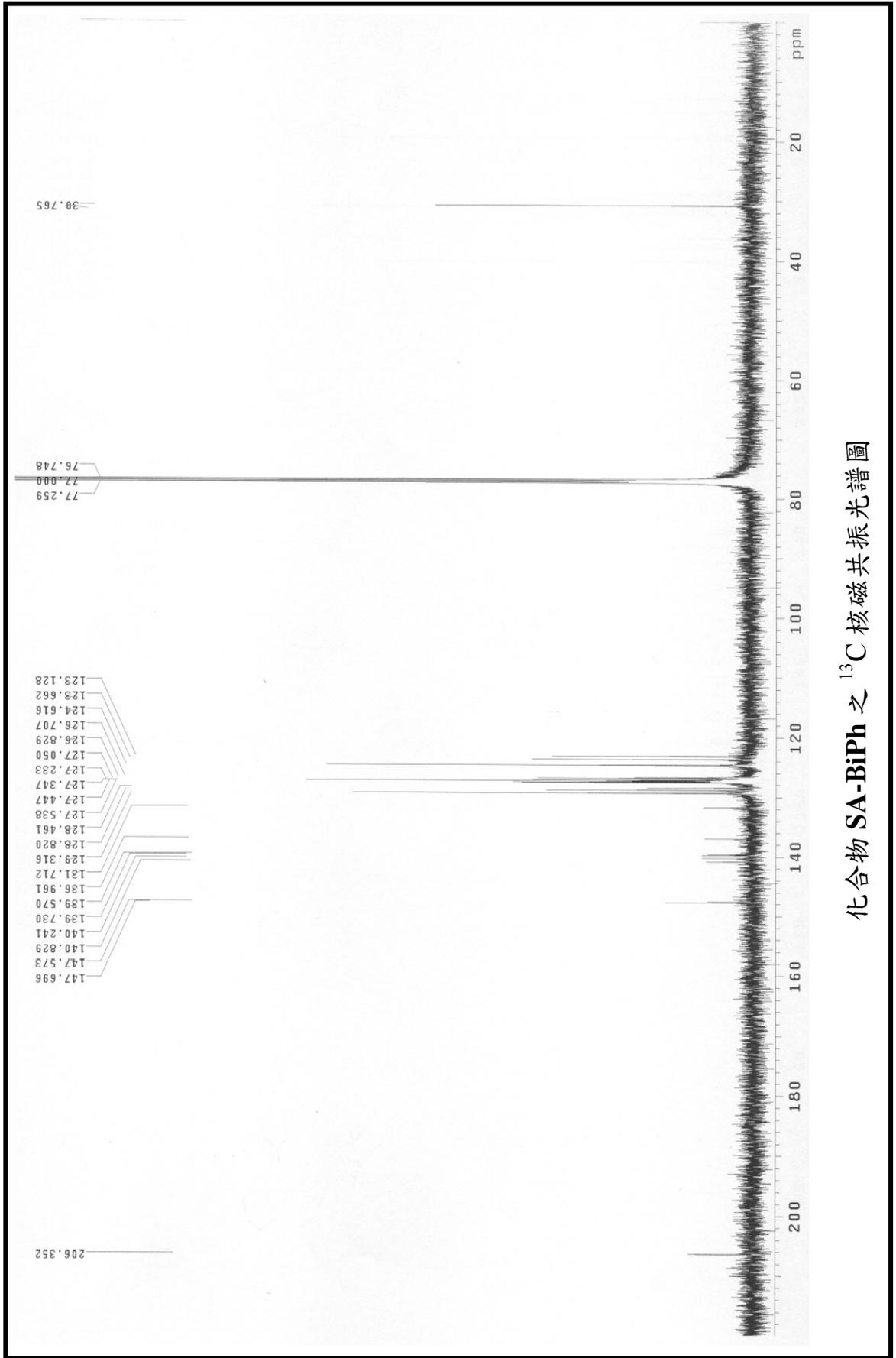


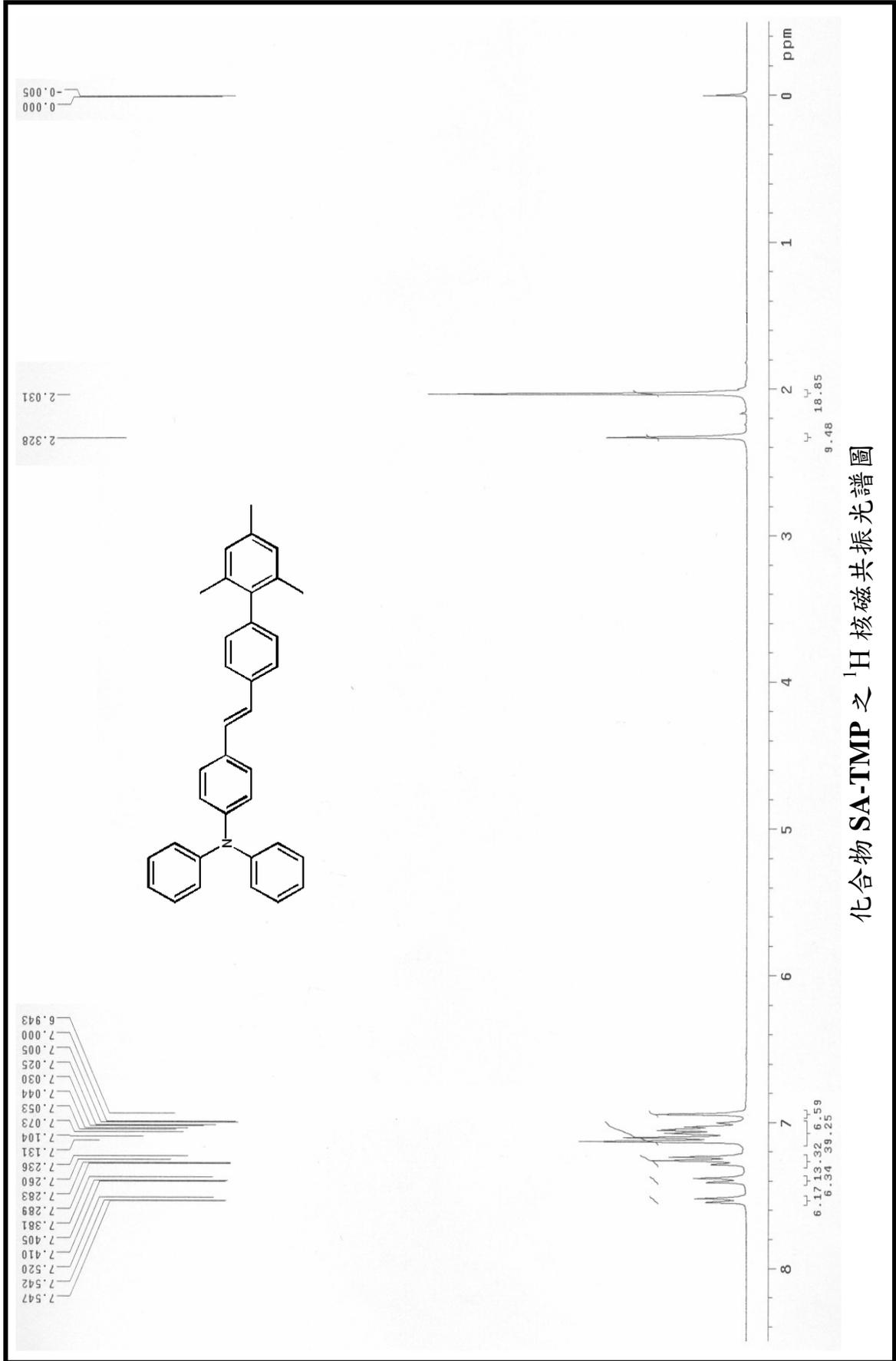




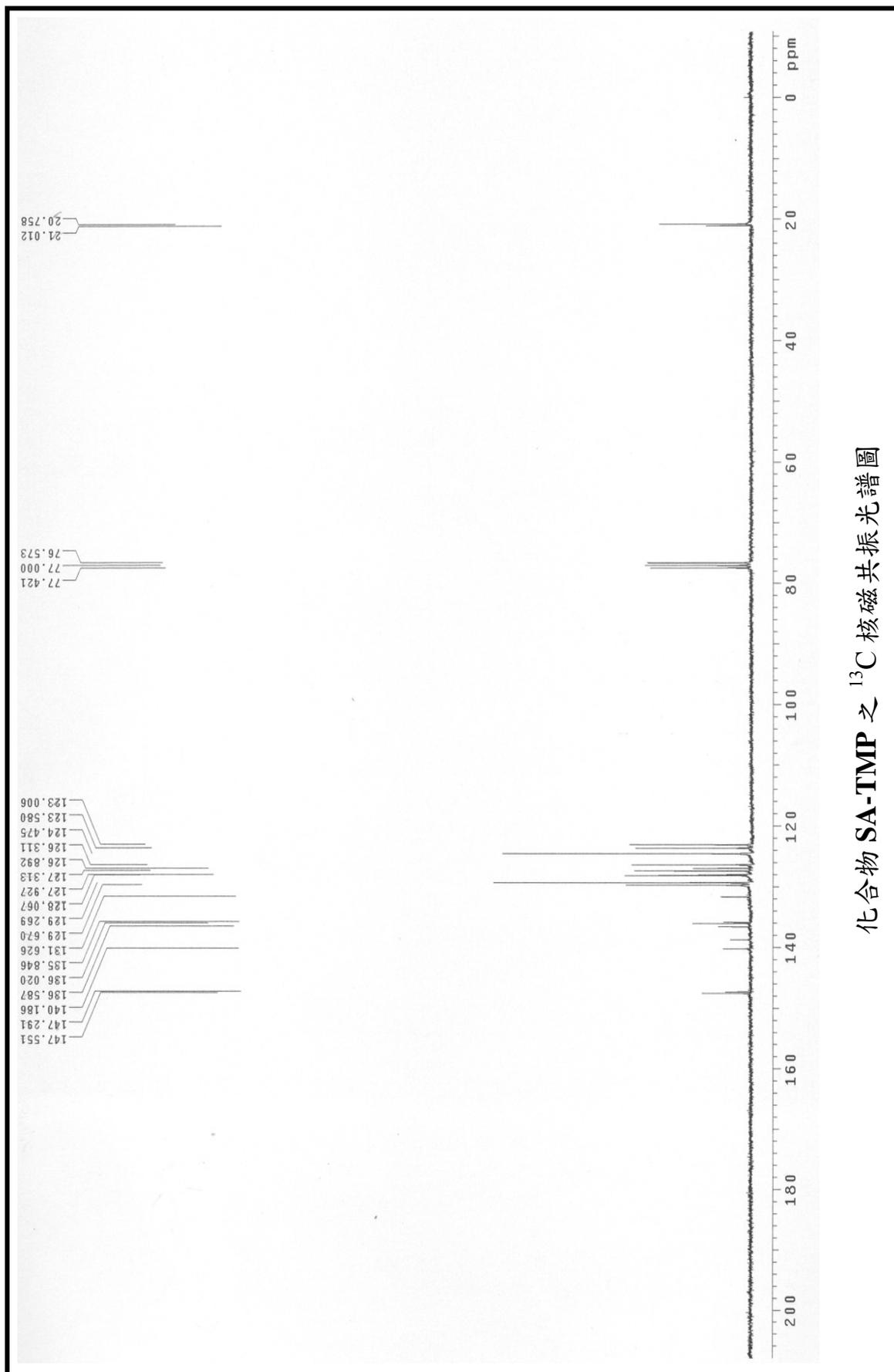
化合物 SA-Ph 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

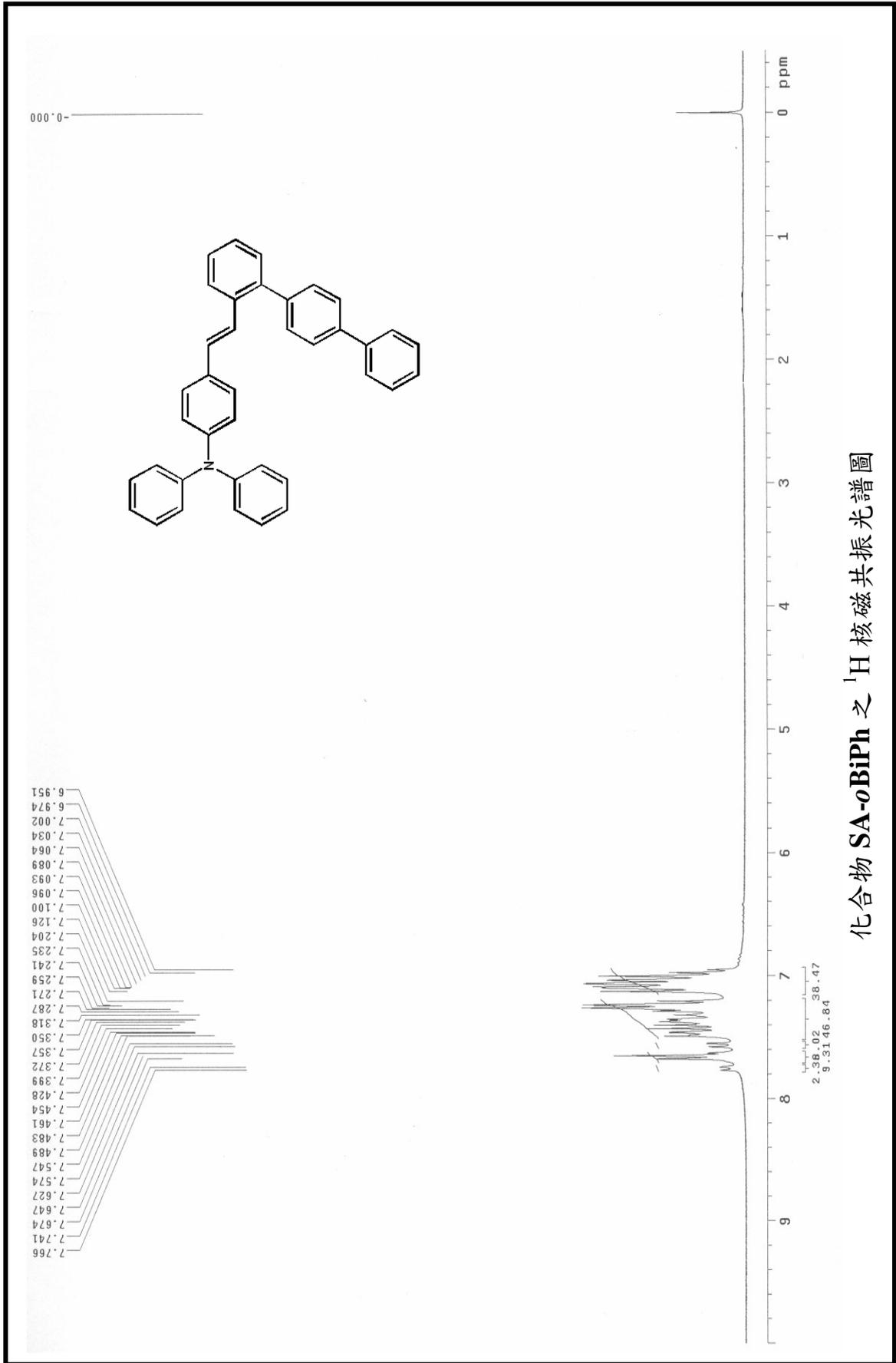




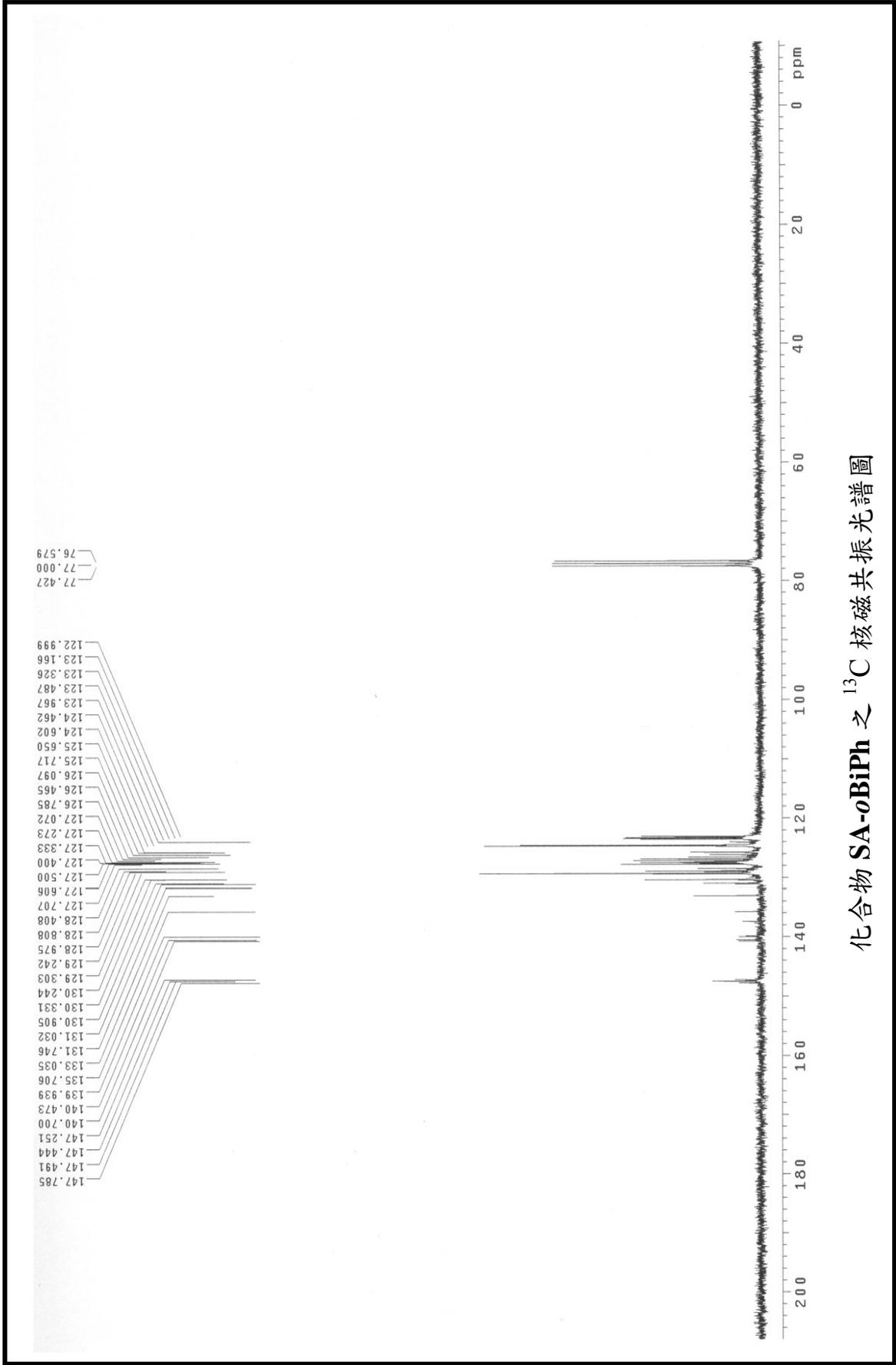


化合物 SA-TMP 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

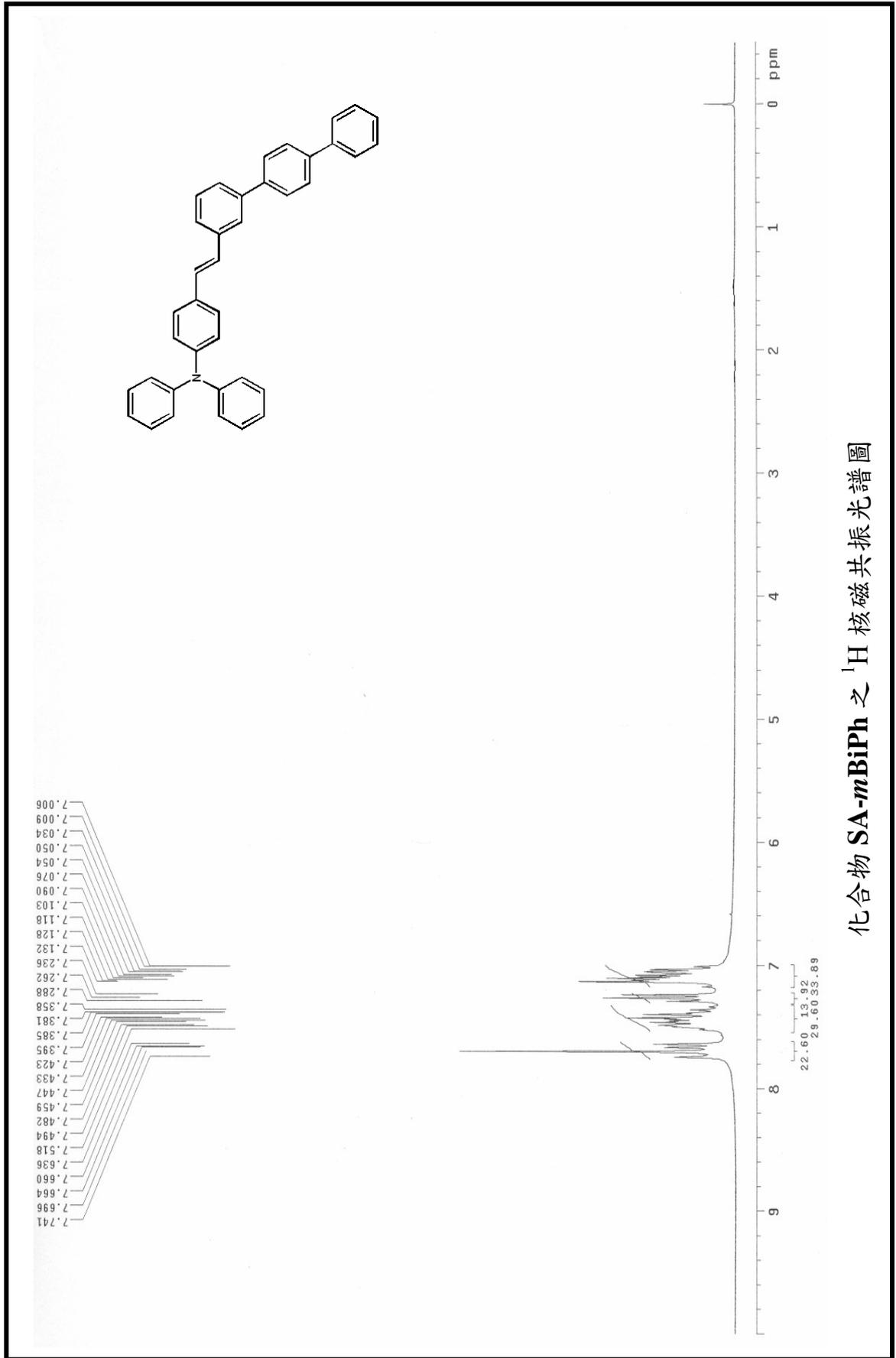




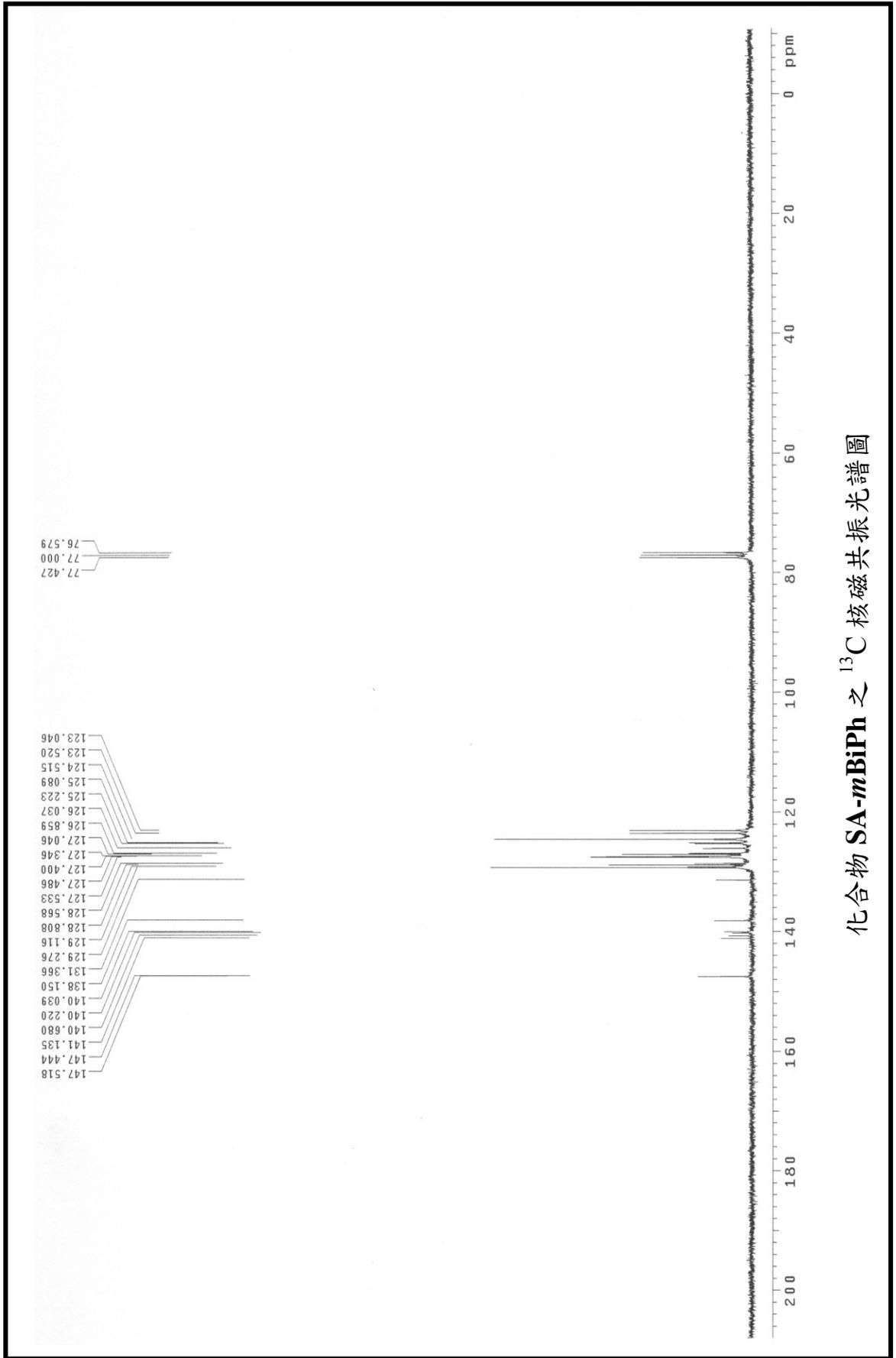
化合物 SA-oBiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖



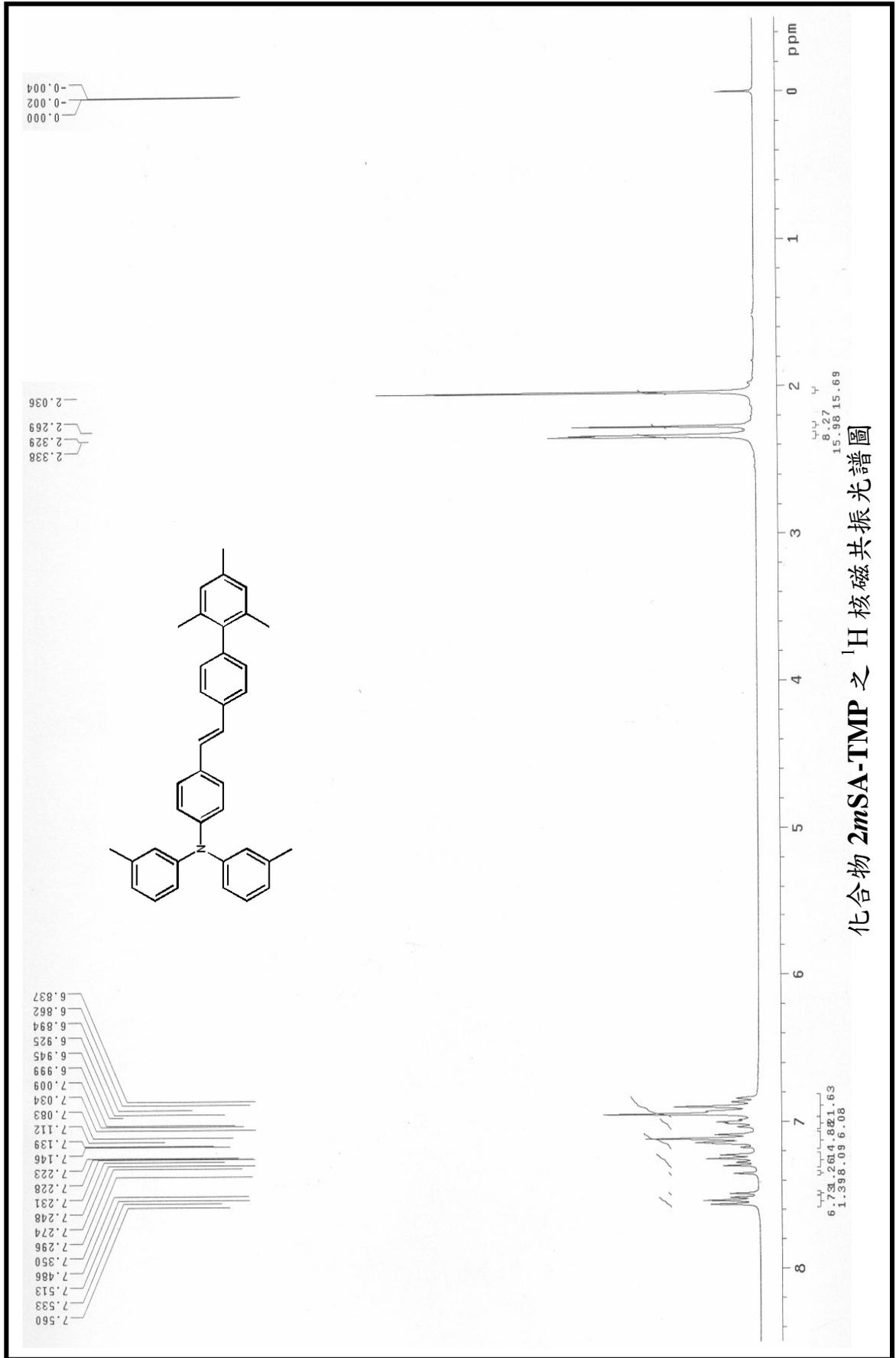
化合物 SA-oBiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

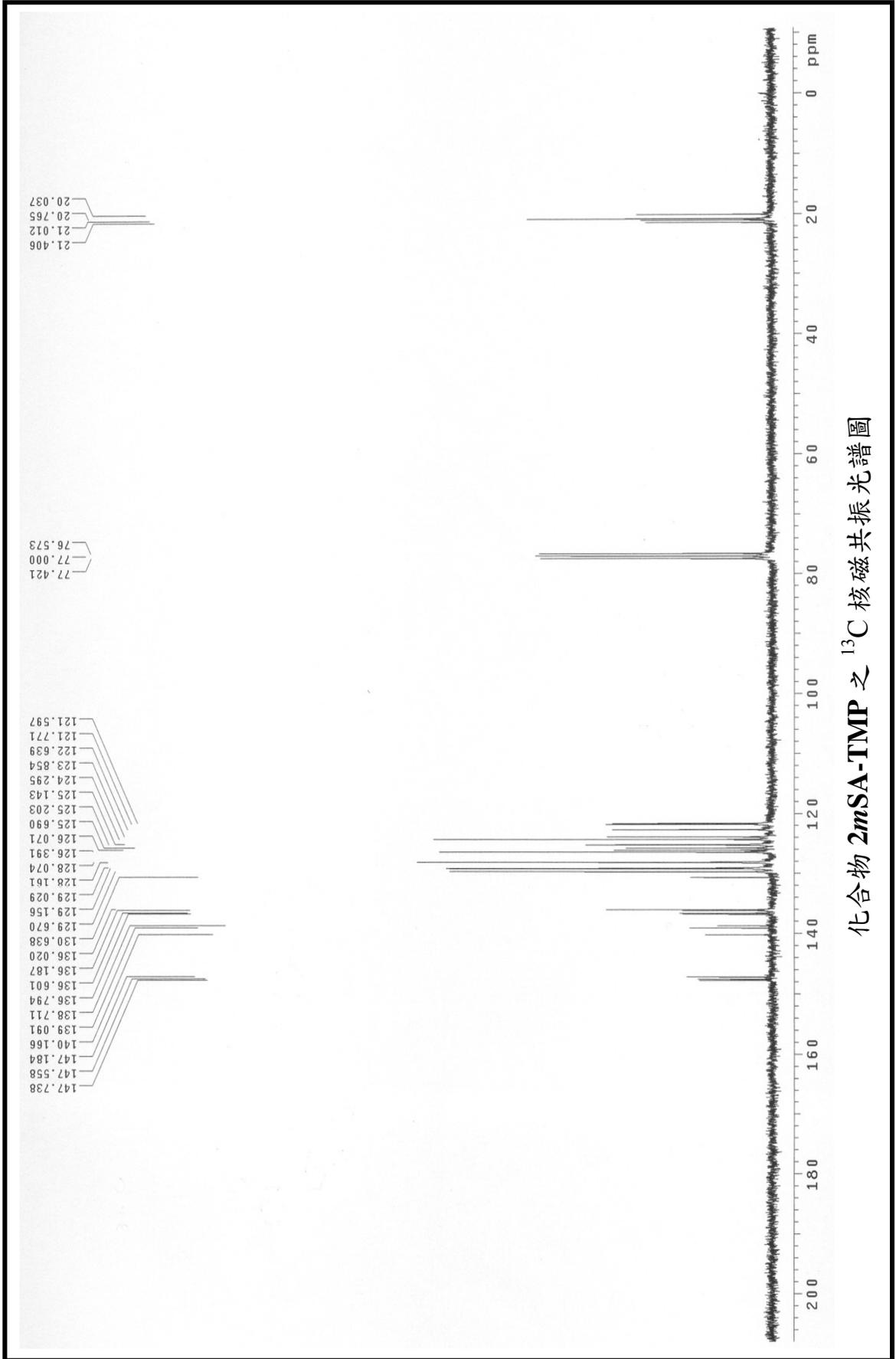


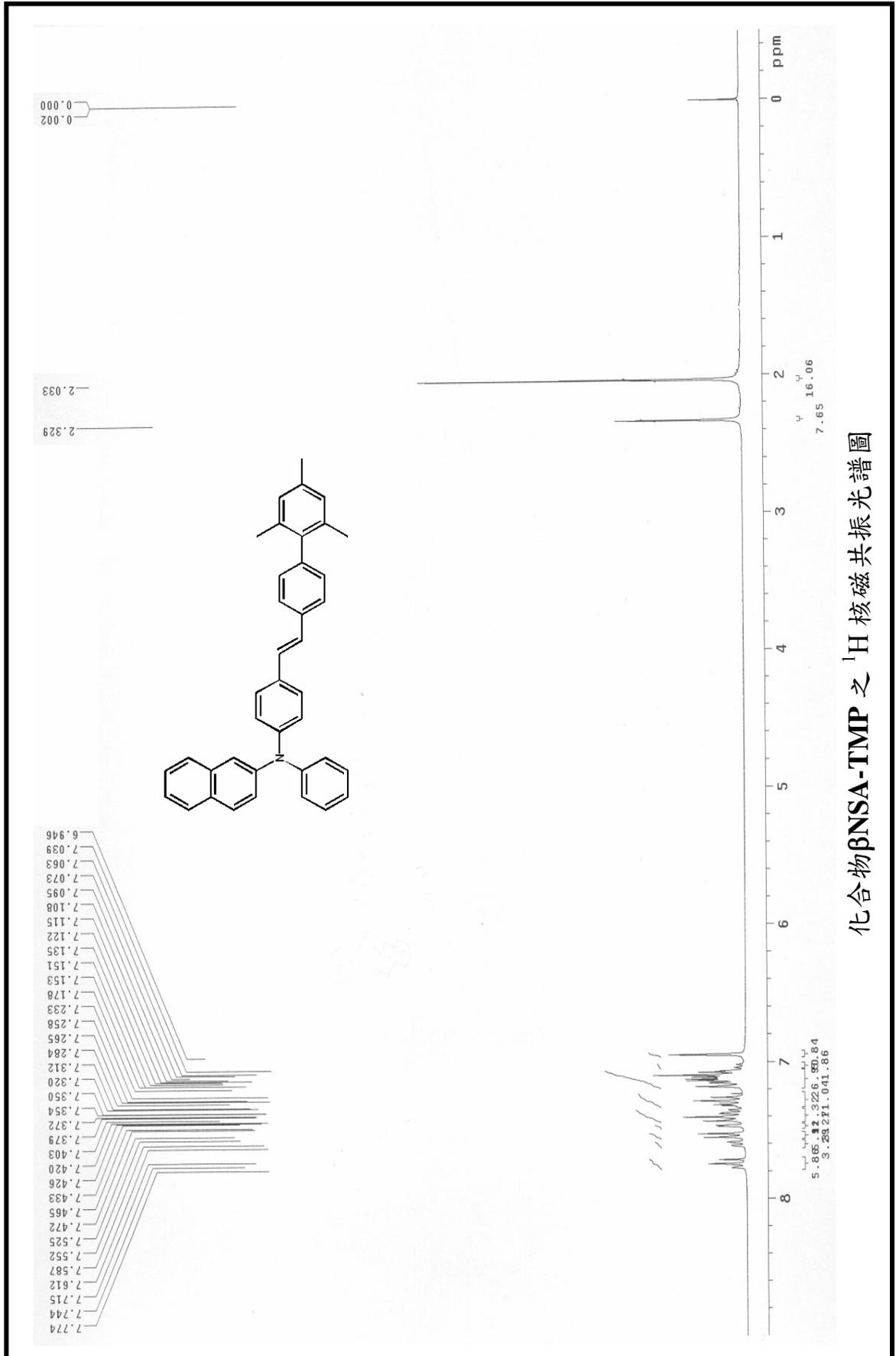
化合物 SA-mBiPh 之 ¹H 核磁共振光譜圖



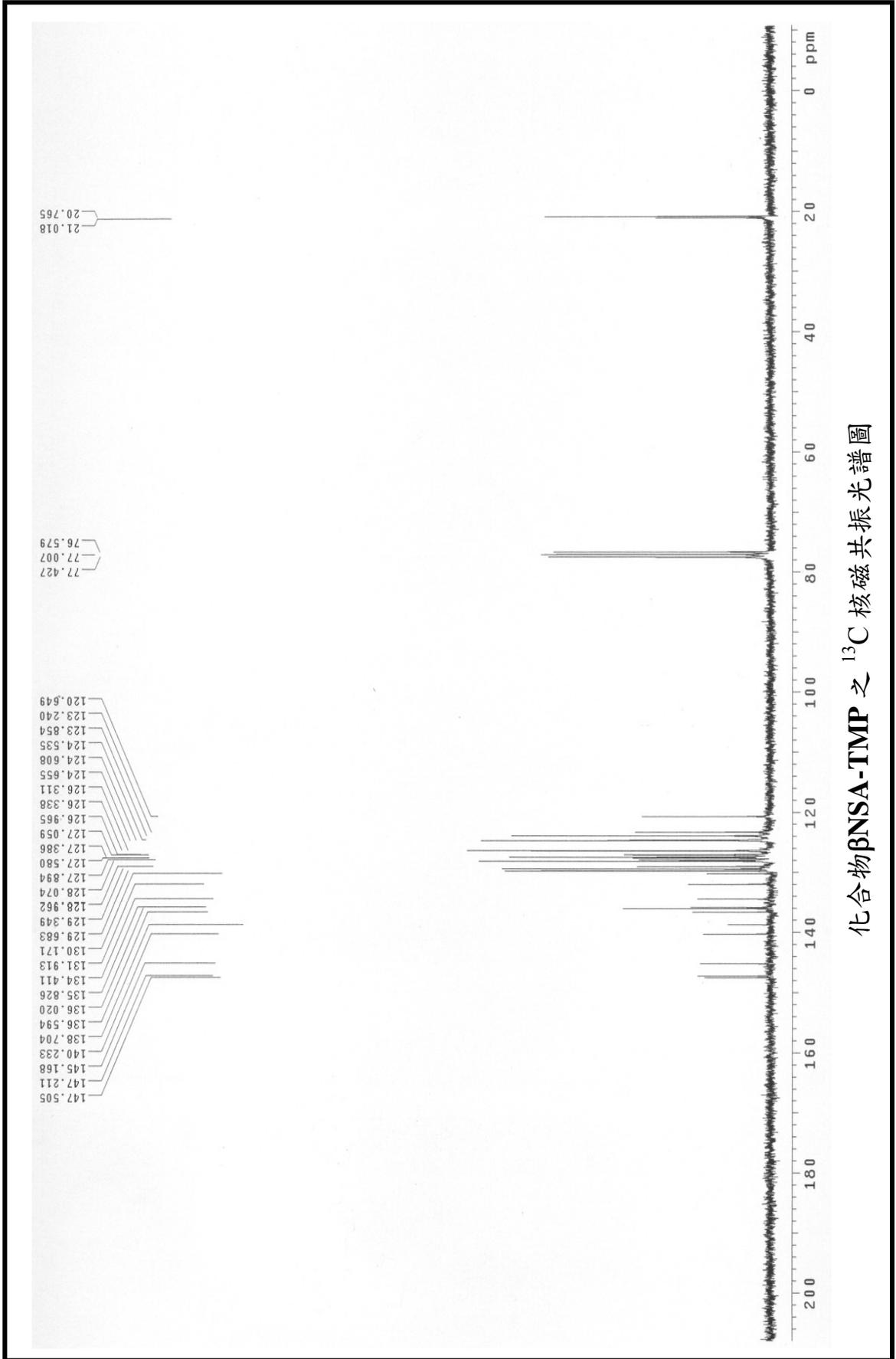
化合物 SA-*m*BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

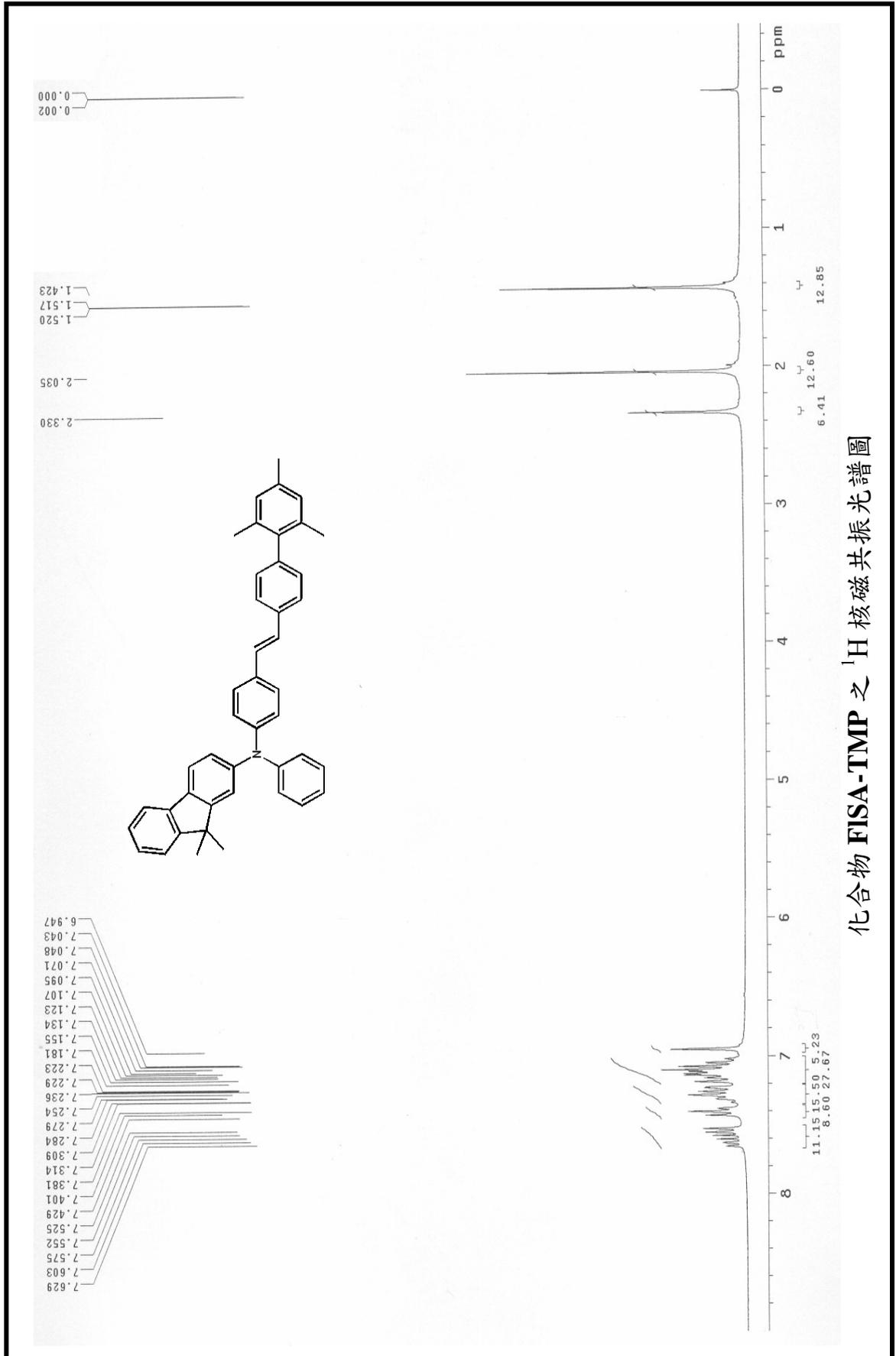




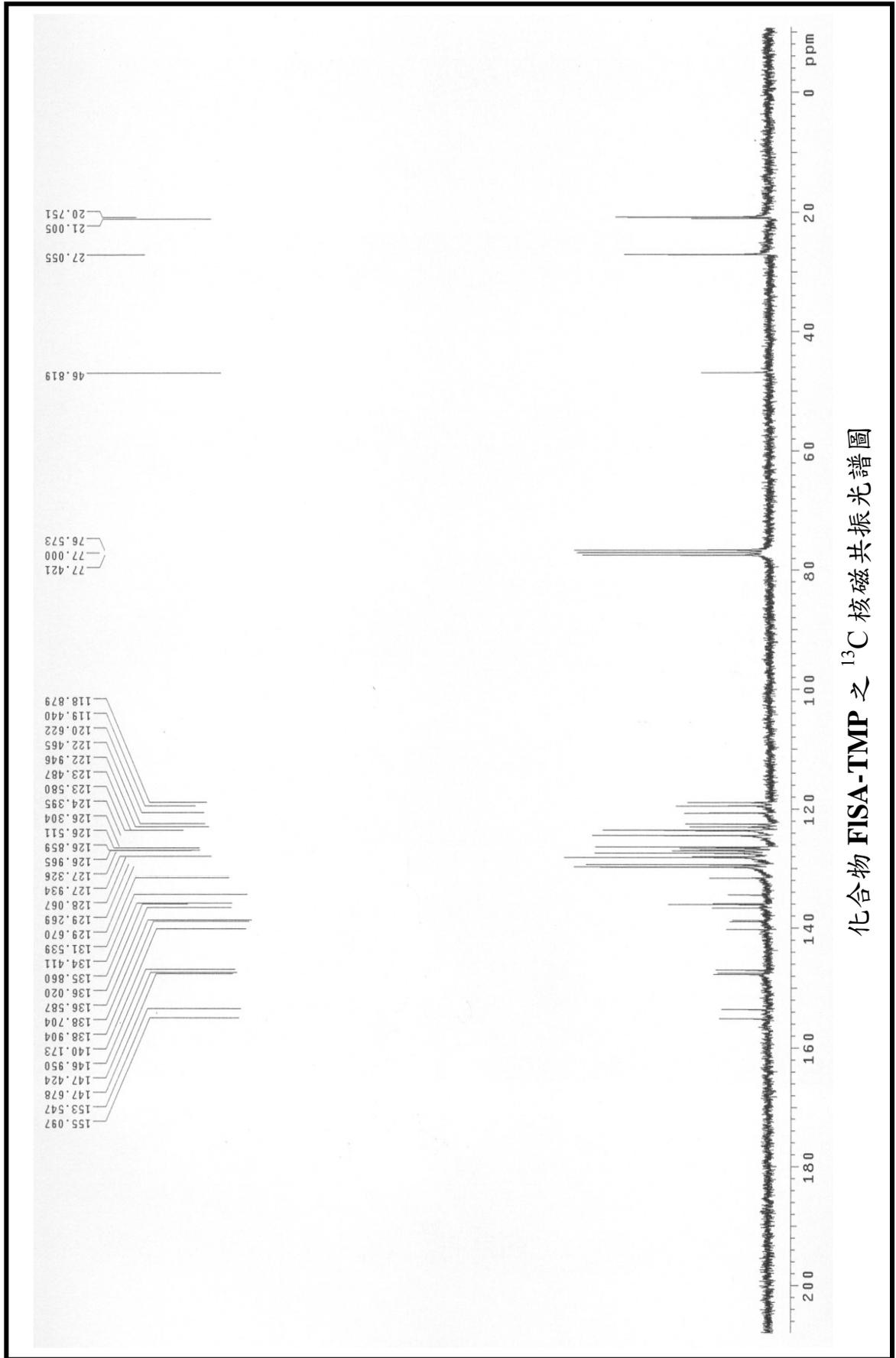


化合物 β NSA-TMP 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

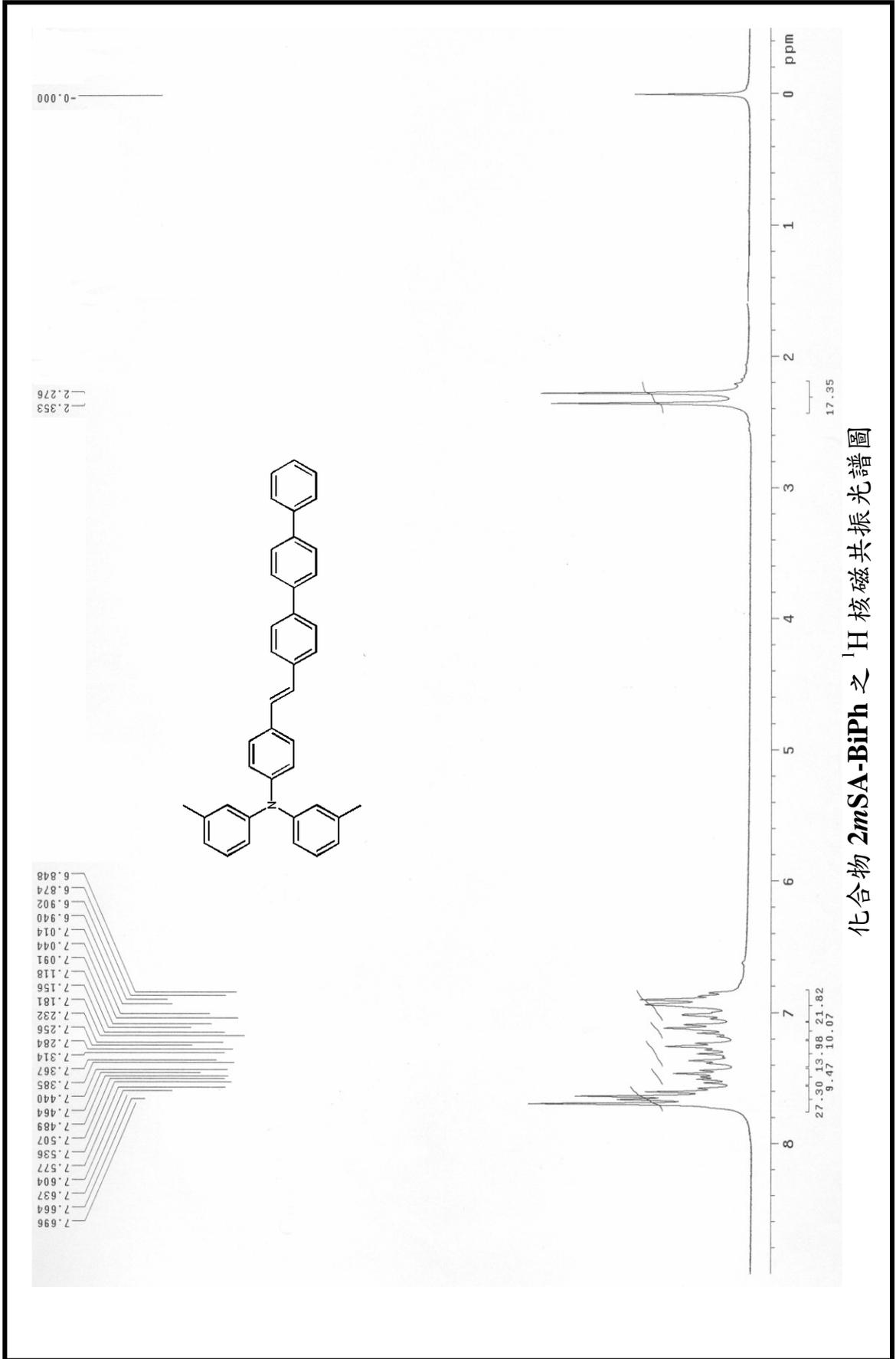


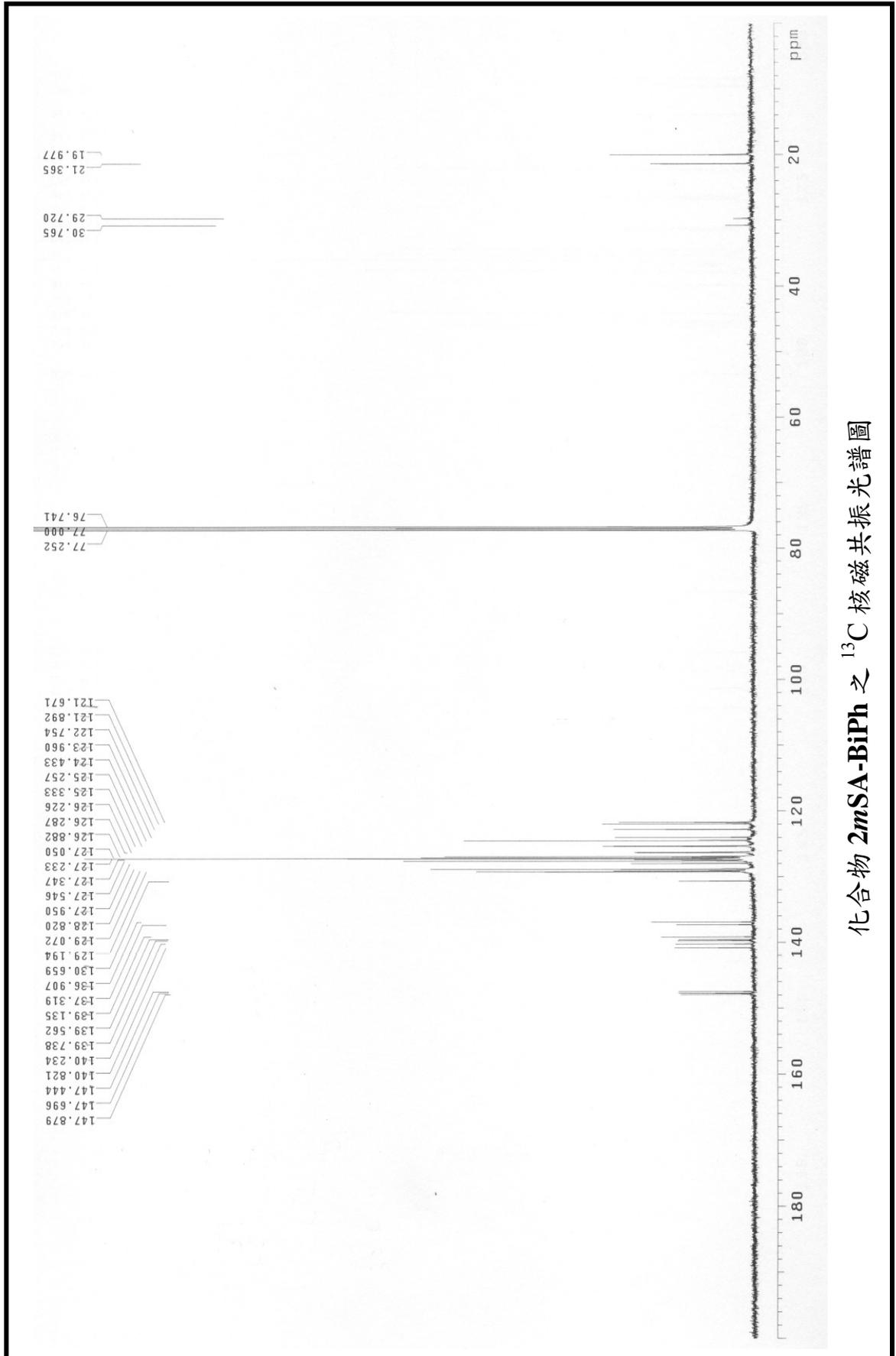


化合物 FISA-TMP 之 ¹H 核磁共振光譜圖

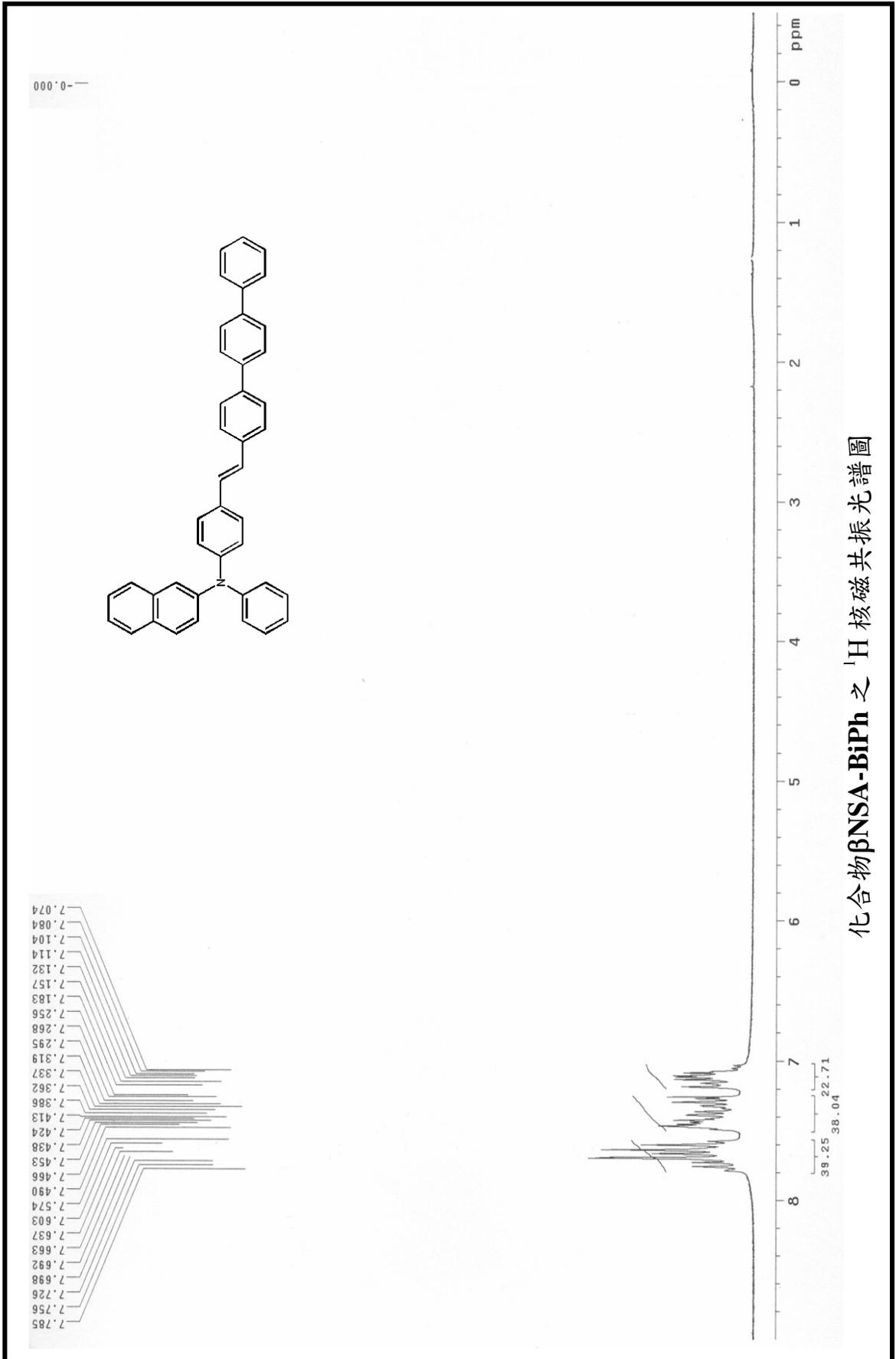


化合物 FISA-TMP 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖

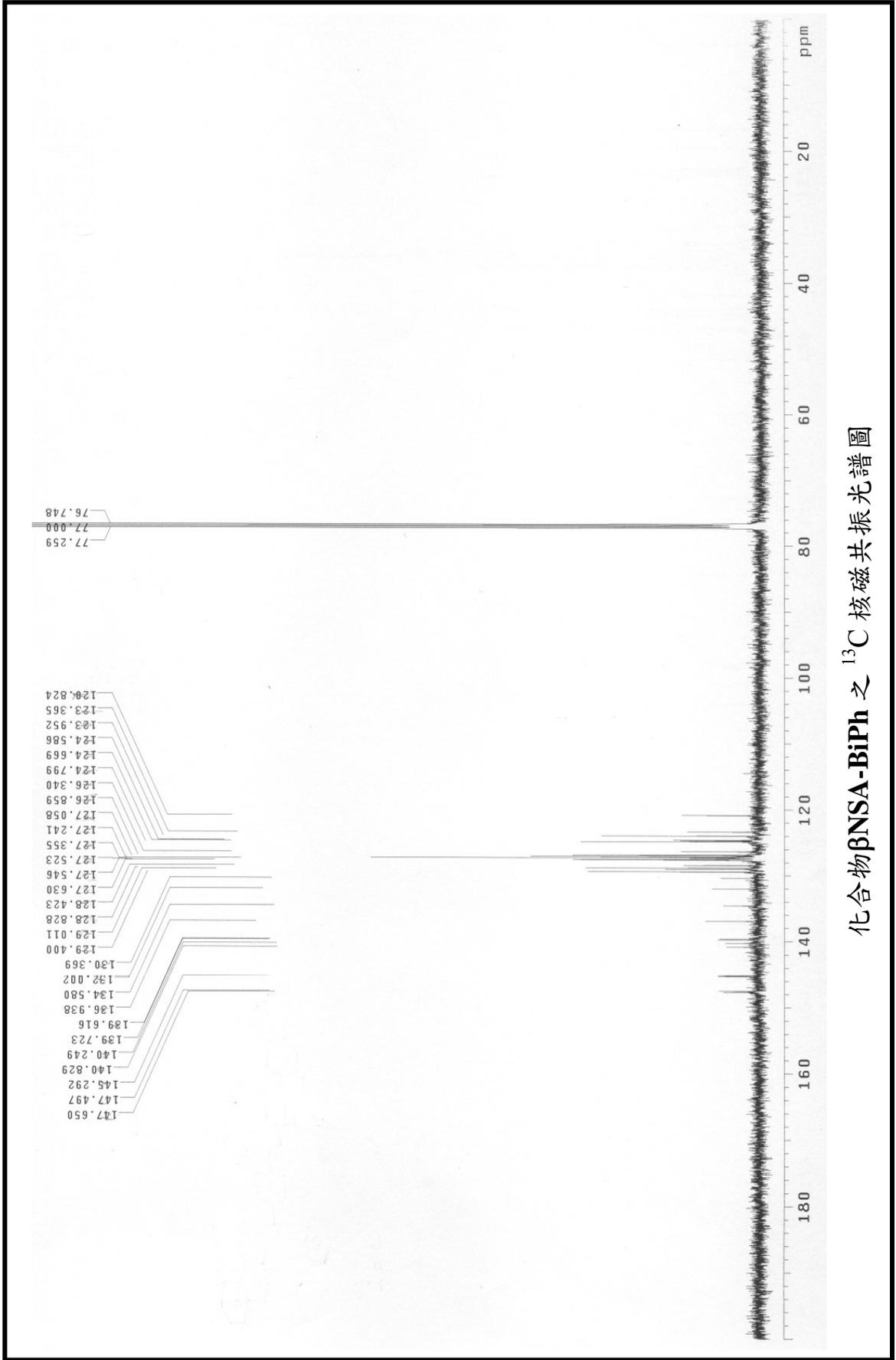




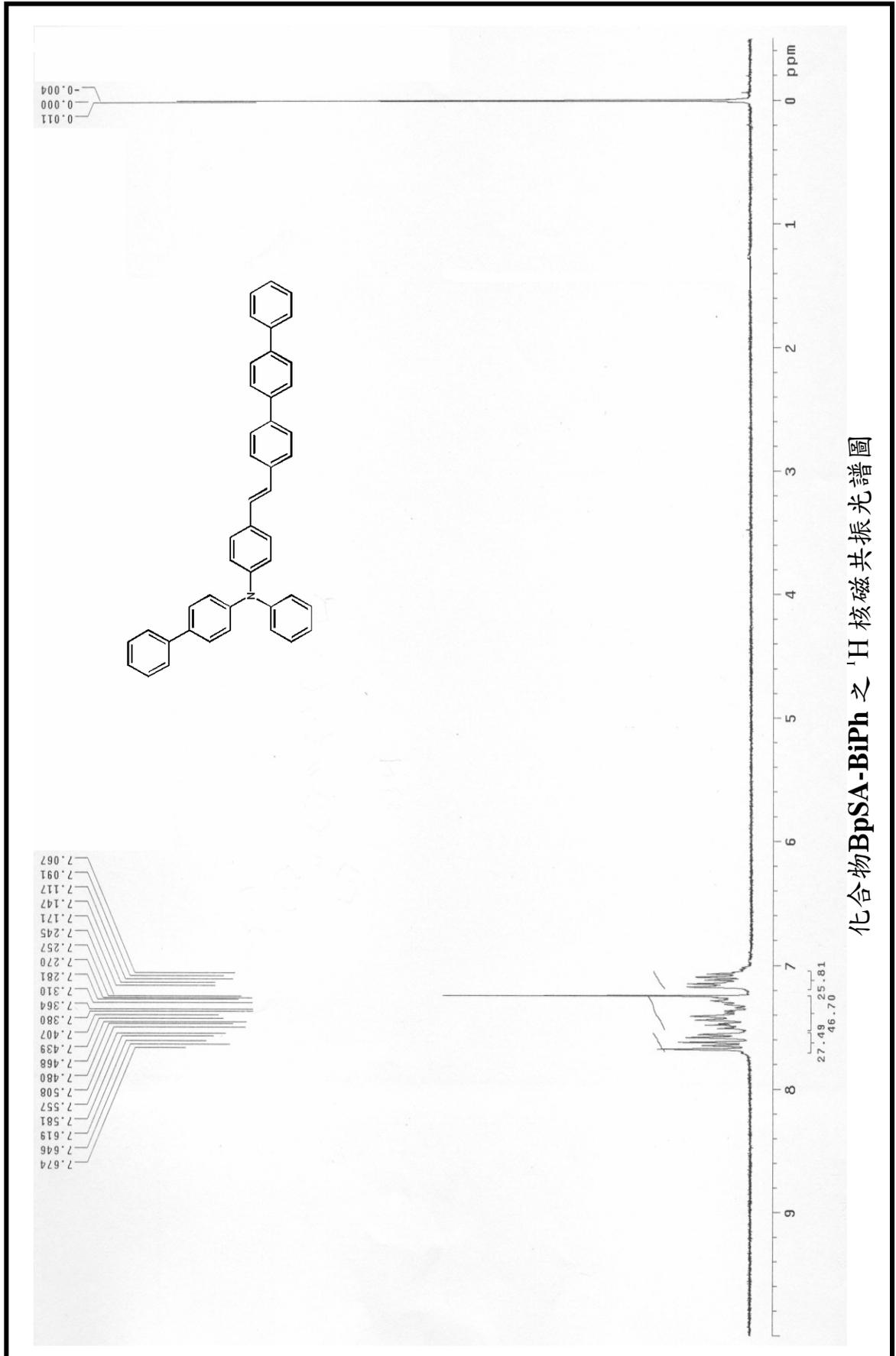
化合物 2mSA-BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



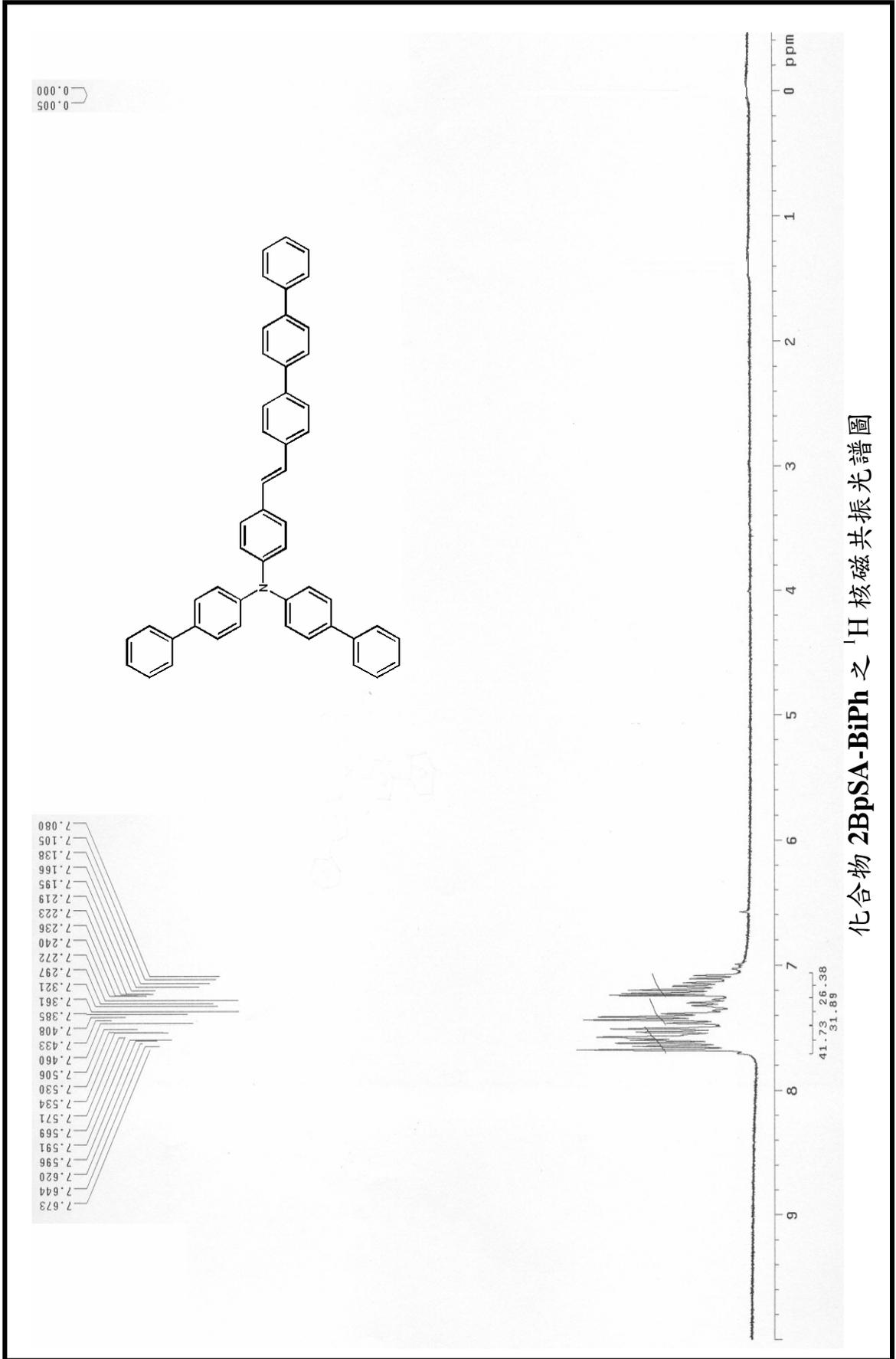
化合物 β NSA-BiPh 之 ^1H 核磁共振光譜圖



化合物 β NSA-BiPh 之 ^{13}C 核磁共振光譜圖



化合物BpSA-BiPh 之 ¹H 核磁共振光譜圖



著作目錄

國外期刊論文：

- [1] M. T. Lee, C. K. Yen, W. P. Yang, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, *Org. Lett.* **6**(8), 1241-1244 (2004) -- “Efficient Green Coumarin Dopants for Organic Light-Emitting Devices”.
- [2] M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3301 (2004) -- “Stable styrylamine doped blue organic electroluminescent device based on 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)-anthracene”.
- [3] M. T. Lee, C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 103501 (2005) -- “Improved stability of green OLED by doping styrylamine derivate in hole or electron transporting layer”.
- [4] M. T. Lee, C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, *Adv. Mater.* (2005), in press -- “Highly efficient deep blue doped organic light-emitting devices”.
- [5] M. T. Lee, C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, *J. Society for Information Display* (2005), accepted -- “Highly efficient deep blue organic light-emitting devices”.
- [6] C. H. Liao, M. T. Lee, C. H. Tsai and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 203507 (2005) -- “Highly efficient blue organic light-emitting devices by incorporating a composite hole transport layer”.
- [7] S. W. Wen, M. T. Lee and C. H. Chen, *IEEE/OSA Journal of Display Technology* (2005) -- “Recent development of blue fluorescent materials and devices”.
- [8] T. H. Liu, Y. S. Wu, M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4304 (2004) -- “Highly efficient yellow and with organic electroluminescent devices base on sterically hindered tetra(t-butyl)rubrene dopant”.
- [9] C. H. Tsai, C. H. Liao, M. T. Lee and C. H. Chen, *Appl Phys. Lett.* (2005), accepted-- “Highly stable organic light emitting devices with a uniformly mixed hole transport layer”.

- [10] Y. S. Wu, S. W. Hwang, H. H. Chen, M. T. Lee, W. J. Shen C. H. Chen, *Thin Solid Films*, **488**, 265 (2005). -- “Highly efficient white organic light emitting devices with dual emitting layers”.

研討會論文：

- [1] M. T. Lee, C. K. Yen, W. P. Yang and C. H. Chen, in Proc. *The 22nd International Display Research Conferenc*, 2002, pp. 645-648 -- “Efficient Green Fluorescent Dopants for Organic Light-Emitting Devices”.
- [2] M. T. Lee, Y. S. Wu, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao and C. H. Chen, in Proc. *Society for Information Display*, 2004, p. 710-713 -- “Efficient Blue Organic Electroluminescent Devices Based on a Stable Blue Host Material”.
- [3] M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao and C. H. Chen, in Proc. *The 24th International Display Research Conference / The 4th International Meeting on Information Display*, 2004, p. 265-268 -- “Development of Highly Efficient and Stable Blue Organic Electroluminescent Devices”.
- [4] M. T. Lee, Chih-Ming Yeh and C. H. Chen, in Proc. *The 11th International Display workshop*, 2004, pp. 1315-1318 -- “Deep blue dopants for high OLED performance and color purity”.
- [5] M. T. Lee, C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, in Proc. *International Display Manufacturing and Conference*, 2005, pp. 744-746 -- “Improved stability of C-545T doped green OLEDs”.
- [6] M. T. Lee, C. H. Liao, C. H. Tsai and C. H. Chen, in Proc. *Society for Information Display*, 2005, pp. 810-813 -- “High efficient deep blue organic light-emitting devices”. (Distinguish student paper award)
- [7] C. C. Yeh, M. T. Lee, H. H. Chen and C. H. Chen, in Proc. *Society for Information Display*, 2004, pp. 788-791 -- “High-Performance Blue OLEDs Based on a Sterically Hindered Pyrene Host Material”.
- [8] C. M. Chang, M. T. Lee and C. H. Chen, in Proc. *International Display Manufacturing and Conference*, 2005, pp. 738-740 -- “Highly efficient blue organic electroluminescent devices”.
- [9] C. M. Yeh, M. T. Lee, C. H. Liao and C. H. Chen, I Proc. *International*

Display Manufacturing and Conference, 2005, pp. 741-743 -- “Novel silane-based blue dopant for organic electroluminescent device”.

- [10] C. H. Liao, M. T. Lee and C. H. Chen, in Proc. *International Display Manufacturing and Conference*, 2005, pp. 723-725 -- “Highly efficient blue organic light-emitting devices incorporating a composite hole transport layer”. (Distinguish poster award)
- [11] C. H. Tsai, C. H. Liao, M. T. Lee and C. H. Chen, in Proc. *Society for Information Display*, 2005, pp. 822-825 -- “Highly stable organic light emitting devices by incorporating uniformly mixed hole transport layer”.

專利發表：

- [1] 李孟庭、顏嘉國和陳金鑫 -- “具有抗濃度驟熄效應的新型綠色摻雜物之有機電激發光裝置”(發明第一九七六九六號)
- [2] 李孟庭和陳金鑫 -- “新型綠色有機發光材料”(專利申請號碼 091102076, 申請中)
- [3] 李孟庭、溫世文和陳金鑫 -- “新型藍光有機化合物與有機電激發光元件裝置”(專利申請號碼 093128526, 申請中)
- [4] 廖啟宏、李孟庭和陳金鑫 -- “有機電激發光元件裝置含有摻雜 CuPc 之電洞傳輸層”(專利申請號碼 093130149, 申請中)

自述

Meng-Ting Lee (李孟庭) received the B.S. degree in chemistry from Tamkung University, Taipei, Taiwan, in 2000, and the M.S. degree in Applied Chemistry from National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, in 2002, where he is currently working toward the Ph. D. degree under the guidance of Prof. C. H. Chen. His research interests are the design, synthesis and application of organic fluorescent materials for the organic electroluminescent devices.

