

小分子和高分子發光體與其在有機電致

發光元件的研究

學生：吳芳奕

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所博士班

摘 要

本論文主要著重在具備熱穩定性之小分子與高分子主發光體材料的化學部分與元件應用的探討。首先，第一章針對有機電激發光的發展史與元件工作原理作簡短的敘述。第二章則對於本文中的材料合成與鑑定方法進行說明。



由於 **DPVBi** 具有優異的螢光效率，使它成為藍色主發光體的主力。但是它成膜後易結晶的缺點，一直是它朝向 OLED 應用的主要障礙。有鑑於此，在第三章中我們提出一 **DPVBi** 相似化合物，**DPVSBF**。**DPVSBF** 是以旋環雙芴（spirobifluorene）中心結構取代 **DPVBi** 的中心聯苯基（biphenyl），並將兩側的 2,2-diphenylvinyl 基團鍵結在 spirobifluorene 中心的 2,7 位置上。此化合物具備高玻璃轉移溫度 ($T_g = 115\text{ }^\circ\text{C}$) 且擁有優於 **DPVBi** 的薄膜形貌穩定度。**DPVSBF** 元件壽命也比 **DPVBi** 元件增加了近 16 倍。第四章中，我們進一步設

計合成具有咔唑 (carbazole) 中心基團的 **DPVBi** 相似化合物，意圖實現具有電洞傳輸性之藍光 distyrylcarbazole 化合物。於簡單的雙層元件下，相較於 **DPVBi** 元件，distyrylcarbazole 化合物為主的元件，具有較低的起始電壓與較高的電激發藍光效率。

客磷光體/高分子主發光體共混系統中，藉由能量轉移 (energy transfer) 及電荷捕捉 (charge trapping) 的機制，能導致客磷光體發光。第五章中，我們利用本實驗室已開發之具有電荷傳輸側鏈的聚芴衍生物 (polyfluorene derivatives)，**PF-OXD** 以及 **PF-TPA-OXD**，摻雜入少量含有 Ir 金屬或 Os 金屬之紅色磷光體，能得到高效率 (最大元件外部量子效率， $EQE_{\max} \sim 8.5\%$)、高亮度 ($> 10^4 \text{ cd/m}^2$) 的紅光元件，在這些高效率的紅光元件中，電荷捕獲機制被視為磷光產生的主要來源機制。而以 **POF** (缺少電荷傳輸側鏈) 為主發光體的元件，其效率及亮度 (5.8% ， 2144 cd/m^2) 明顯不佳。

第六章係關於合成出雙偶極傳輸性之共聚高分子，**PFA-OXD**。雖然此高分子具有很高的玻璃轉移溫度 (306)，但並未喪失溶液加工性。元件實驗結多證明 **PFA-OXD** 除了是高效能高分子藍光體外 ($EQE_{\max} = 1.53\%$)，亦是優異的紅色磷光體主發光體材料 ($EQE_{\max} = 9.30\%$)。

Molecular and Polymeric Emitters for Organic-Light Emitting Diodes

Student : Fang-Iy Wu

Advisor : Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The work presented here describes the chemistry and the device applications of small molecule-based and polymer-based emitters with improved thermal stability. Chapter one briefly introduces the history of organic electroluminescence and how these devices work; chapter two summaries the experiment section of synthetic routes and the characterization methods of these emitters.

4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (**DPVBi**) has been proved to be one of the most promising blue emitter because of its high photoluminescence (PL) efficiency in solid-state. However, the deposited films of **DPVBi** have a strong tendency to crystallize, which hinders its applications in OLEDs (organic light-emitting diodes). Chapter three

describes the synthesis and characterization of the spirobifluorene-based **DPVBi** analogue, **DPVSBF**, in which the bis(2,2-diphenylvinyl) groups are connected through the 2 and 7 positions of the spirobifluorene framework. **DPVSBF** possess a high glass transition temperature (T_g) of 115 °C and enhanced morphological stability in comparison with **DPVBi**. The **DPVSBF**-based device exhibits a 16-fold enhancement in the operation lifetime relative to that of a similar device based on **DPVBi**. In chapter four, we further prepared a serial of **DPVBi** analogues based on carbazole-core in attempt to realize distyrylcarbazole compounds served as blue light-emitting and hole-transporting materials for OLED applications. In a simple double-layer device configuration, the distyrylcarbazole materials exhibited lower turn-on voltages and more efficient blue light than those obtained from the **DPVBi**-based device.

In a phosphorescent dye-doped polymeric light emitting diodes, two different operating mechanisms, energy transfer and direct charge trapping, can lead to the phosphorescence of dopants. In chapter five, we have realized the preparation of highly efficient red-electrophosphorescent devices (maximum external quantum efficiency, $EQE_{max} \sim 8.5\%$) incorporating Ir or Os complexes at low

doping contents by using blue polyfluorene copolymers with built-in charge-transporting side chains (**PF-OXD** and **PF-TPA-OXD**), in which the direct charge trapping on dopant sites is the main operating mechanism. The absence of charge-transporting pendent units—i.e., the device fabricated from poly[9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl] (**POF**)—led, however, to relatively poor electroluminescence characteristics (5.81% and 2144 cd/m²)

In chapter six, we report a bipolar charge-transporting copolymer, **PFA-OXD**, which possesses electron-rich fluorene-triphenylamine backbones and electron-deficient oxadiazole pendent groups. This polymer exhibited a very high glass transition temperature (306 °C) and good thermal stability, without sacrificing its good solution processability. According to the performances of the electroluminescent devices, **PFA-OXD** is not only an efficient blue emitter ($EQE_{\max} = 1.59\%$) but also a good polymeric host for red phosphor ($EQE_{\max} = 9.30\%$).

誌謝

本論文得以完成，完全承蒙於恩師 許慶豐教授在研究上的細心指導。八年前專題生時代追隨恩師到如今博士班畢業，從恩師身上習得許多實驗上及處世上寶貴的經驗及方法，在此至上最崇敬的敬意。

感謝口試委員鄭建鴻教授、陶雨台教授、季昀教授以及王念夏教授百忙之中對論文費心審查，提供許多重要的指正與建議，使本篇論文免於謬誤且更充實。

感謝陶雨台老師實驗室與鄭建鴻老師實驗室在元件製作上所給予的協助，以及季昀老師實驗室不吝地提供磷光材料，還有刁維光老師實驗室在光化學量測的協助。

還要感謝實驗室的畢業學弟妹們小馨、阿賢、阿慶、康哥、惠真、亞嫻、冠宇、阿魯米，還有仍在實驗室奮鬥的大秉、冷翰、阿暴、崧甫、阿坤，以及印度籍博士後研究員 Dr. Dodda 與 Dr. Dixit，還有昔日的老戰友老張、老周、小吳的協助。

另外要感謝國科會駐德科技組組長彭雙俊博士和其他組員，以及 Universität Potsdam 的 Prof. Dieter Neher 和 PWM Group 給予在德期間研究及生活上的協助。

最後，我要特別感謝內人玉華及我們的兩位可愛小朋友菁宇和睿芸在精神上的支持及鼓勵，使我能順順利利的完成博士學位，在此將我所有的努力與成果和你們分享。

要感謝的人實在太多了，在此向所有幫助過我的人，致上最高的謝意！

目 錄

中文提要	i
英文提要	iii
誌謝	vi
目錄	vii
表目錄	x
圖目錄	xi
附圖目錄	xiv
第一章 緒論	1
1-1 電致發光簡介與歷史回顧	1
1-2 常見有機發光二極體材料	3
1-2-1 電洞傳輸材料 (hole transporting material, HTM)	3
1-2-2 電子傳輸材料(electron transport material, ETM)	4
1-2-3 發光體材料(emitter material, EM)	5
1-2-4 磷光發光材料 (phosphorescence material)	6
1-3 研究內容提要	8
參考文獻	10
第二章 實驗方法與步驟	12
2-1 藥品	12
2-2 使用儀器及測量方法	13
2-3 有機發光二極體元件製作與光電性質量測	17
2-4 化合物合成步驟與光譜數據	19
2-4-1 第三章化合物之合成	19
2-4-2 第四章化合物之合成	22
2-4-3 第六章化合物之合成	25

參考文獻	29
第三章 含有旋環雙芡基之高热穩定性藍光二苯乙烯芳香族衍生物之製備與其元件研究.....	31
3-1 前言與研究動機.....	31
3-2 結果與討論.....	33
3-2-1 合成部分.....	33
3-2-2 熱性質測量.....	34
3-2-3 薄膜熱溫定性測量.....	35
3-2-4 光學性質測量.....	36
3-2-5 電化學性質測量.....	38
3-2-6 元件電致發光性質研究.....	39
3-3 結論.....	42
參考文獻	43
第四章 含有呋唑之藍光二苯乙烯芳香族衍生物的製備與其元件研究.....	46
4-1 前言與研究動機.....	46
4-2 結果與討論.....	48
4-2-1 合成部分.....	48
4-2-2 光學性質測量.....	50
4-2-3 熱性質測量.....	52
4-2-4 電化學性質測量.....	53
4-2-5 元件電激發光性質研究.....	54
4-3 結論.....	59
參考文獻	60
第五章 紅色磷光元件放光機制研究：能量轉移機制與電荷捕捉機	

	制.....	62
5-1	前言與研究動機.....	62
5-2	使用之材料.....	64
5-3	結果與討論.....	64
5-4	結論.....	72
參考文獻	74
第六章	新穎高熱穩定性藍光高分子之合成與元件製作.....	76
6-1	前言及研究動機.....	76
6-2	結果與討論.....	78
6-2-1	合成部分.....	78
6-2-2	熱性質測量.....	79
6-2-3	光學性質測量.....	81
6-2-4	電化學性質測量.....	85
6-2-5	藍光 PFA-OXD 元件之電激發光性質.....	86
6-2-6	以 PFA-OXD 為主發光體之紅色磷光元件.....	88
6-3	結論.....	92
參考文獻	94
第七章	總結與展望.....	97
附圖	100

表目錄

表 3-1	DPVSBF 和 DPVBi 光學性質比較.....	37
表 3-2	DPVSBF 和 DPVBi 電化學性質比較.....	38
表 3-3	DPVSBF 和 DPVBi 元件性能比較.....	42
表 4-1	DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 光學性質比較.....	51
表 4-2	DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 熱性質比較.....	53
表 4-3	DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 電化學性質比較.....	54
表 4-4	雙層元件 ITO/DSA/TPBI/Mg:Ag 之性能比較.....	58
表 5-1	各個紅色磷光混摻系統之元件性能比較.....	73
表 6-1	PFA-OXD、POF 和 PF-TPA-OXD 之熱性質比較.....	81
表 6-2	PFA-OXD、POF 和 OXD-M 之光學性質比較.....	84
表 6-3	PFA-OXD 和 PF-TPA-OXD 在相同元件結構 (ITO/PEDOT/ Polymer/TPBI/Mg:Ag) 性能比較表.....	88
表 6-4	不同 Os(fppz) 濃度摻雜之元件比較 (ITO/PEDOT/Os(fppz):PFA-OXD/TPBI/Mg:Ag).....	92
表 7-1	本文合成發光體與文獻目標發光體熱性質比較.....	97

圖目錄

圖 1-1	Tang 與 VanSlyke 所用元件結構.....	3
圖 1-2	圖 1-2 PPV 化學結構.....	3
圖 1-3	TPD 和 NPB 之化學結構.....	4
圖 1-4	Alq ₃ 和 PBD 化學結構.....	5
圖 1-5	PF 和 CBP 化學結構.....	6
圖 1-6	主/客發光體間能量傳輸示意圖.....	7
圖 1-7	Ir(ppy) ₃ 化學結構.....	8
圖 2-1	DPVSBF 之合成方法.....	20
圖 2-2	2,7-linked carbazole derivatives 之合成途徑.....	22
圖 2-3	3,6-linked carbazole derivatives 之合成途徑.....	22
圖 2-4	高分子 PFA-OXD 之合成.....	26
圖 3-1	DPVBi 相似化合物之分子量與玻璃轉移溫度.....	32
圖 3-2	DPVSBF 之合成方法.....	33
圖 3-3	DPVSBF 之(a)TGA 與(b)DSC 圖.....	34
圖 3-4	DPVBi 薄膜於不同加熱條件下之光學顯微鏡圖 (a) 室溫靜置兩天, 85 °C 加熱條件下 (b) 30 s, (c) 120 s, 或 (d) 240 s.....	35
圖 3-5	DPVSBF 薄膜於加熱 100 °C 條件下之光學顯微鏡圖(a) 3 min, (b) 30 min, and (c) 3 h.....	36
圖 3-6	DPVSBF 和 DPVBi 之吸收與放射光譜比較.....	37
圖 3-7	DPVSBF 和 DPVBi 之循環伏安圖.....	38
圖 3-8	DPVSBF 和 DPVBi 之元件性能比較.....	40
圖 3-9	DPVSBF (上圖) 和 DPVBi (下圖) 之元件壽命比較.....	41
圖 4-1	BCZVBi 之化學結構.....	46

圖 4-2	Fluorene 和 carbazole trimers 最大吸收和放射位置比較.....	47
圖 4-3	2,7-linked carbazole derivatives 之合成途徑.....	49
圖 4-4	3,6-linked carbazole derivatives 之合成途徑.....	49
圖 4-5	(a) DPVICz、(b) DPVTCz 和(c) 3,6-DPVTCz 之吸收與放射光譜於 toluene 溶液中(實線)和薄膜態(虛線)的比較.....	50
圖 4-6	DPVICz、DPVTCz 和 3,6-DPVTCz 之 DSC 圖.....	52
圖 4-7	(a) DPVICz、(b) DPVTCz 和(c) 3,6-DPVTCz 之循環伏安圖...	53
圖 4-8	雙層元件 (ITO/DSA/TPBI/Mg:Ag) 材料之能階圖.....	55
圖 4-9	DSA 化合物元件之電流-電壓特性圖.....	55
圖 4-10	DSA 化合物元件之電激發光圖譜.....	56
圖 4-11	DSA 化合物元件之亮度-電壓特性圖.....	57
圖 4-12	DSA 化合物元件之亮度效率-電流特性圖.....	57
圖 5-1	PVK、POF 與 TAZ 之化學結構.....	63
圖 5-2	Os(fppz)、Ir(FPQ) ₂ (acac)、PF-TPA-OXD 和 PF-OXD 化學結構.....	64
圖 5-3	Os(fppz)和 Ir(FPQ) ₂ (acac)之溶夜態吸收與 PF-TPA-OXD 固態放射光譜.....	65
圖 5-4	Os(fppz):PF-TPA-OXD 共混體系之 (a) 光激與 (b) 電激發光譜.....	66
圖 5-5	Ir(FPQ) ₂ (acac):PF-TPA-OXD 共混體系之 (a) 光激與 (b) 電激發光譜.....	66
圖 5-6	Os(fppz)和 Ir(FPQ) ₂ (acac)之 CV 圖。插圖：本元件材料之能階圖.....	67
圖 5-7	(a) Os(fppz):PF-TPA-OXD 共混體系和 (b) Ir(FPQ) ₂ (acac):PF-TPA-OXD 共混體系元件之電流-電壓特性	

	圖.....	68
圖 5-8	Ir(FPQ) ₂ (acac):PF-OXD 共混體系之光激與電激發光譜.....	69
圖 5-9	Ir(FPQ) ₂ (acac):PF-TPA-OXD 共混體系和 Ir(FPQ) ₂ (acac):PF-OXD 共混體系元件之電流-電壓-亮度特性圖.....	70
圖 5-10	Os(fppz)摻雜入不同主發光體 (PF-TPA-OXD、PF-OXD 和 POF) 元件之電流-電壓-亮度特性比較圖.....	70
圖 5-11	Os(fppz)摻雜入不同主發光體 (PF-TPA-OXD、PF-OXD 和 POF) 元件之外部量子-電流特性比較圖.....	71
圖 5-12	紅光元件 (摻雜濃度約 1 mol%) 之外部量子效率對亮度作圖.....	72
圖 6-1	高分子 PFA-OXD 之合成.....	78
圖 6-2	PFA-OXD 之氫譜與結構關係.....	79
圖 6-3	PFA-OXD 之 TGA 圖與 DSC 圖(插圖).....	80
圖 6-4	(a) PFA-OXD (虛線：由 300 nm 激發)、(b) POF 和 (c) OXD-M 於 THF 溶夜中之吸收與螢光光譜.....	83
圖 6-5	OXD-M 分子結構.....	83
圖 6-6	(a) PFA-OXD 和(b) POF 薄膜加熱 150 °C /20 小時，吸收和放射光譜的變化.....	85
圖 6-7	PFA-OXD 之循環伏安圖.....	86
圖 6-8	PFA-OXD 元件之電流-電壓-亮度特性.....	87
圖 6-9	PFA-OXD 之光激與電激發光譜(7 V ~ 13 V)之比較.....	87
圖 6-10	Os(fppz)之溶夜態吸收/放射光譜與 PFA-OXD 固態放射譜...	89
圖 6-11	Os(fppz):PF-TPA-OXD 共混體系之光激與電激發光譜.....	90
圖 6-12	不同摻雜濃度下 Os(fppz):PF-TPA-OXD 共混體系元件性能..	90
圖 6-13	紅光元件 (ITO/PEDOT/Os(fppz):PFA-OXD/TPBI/MgAg) 之	

	能階圖.....	91
圖 7-1	改善 DPVSBF 藍光純度可能方案.....	97
圖 7-2	單一高分子白色發光體可能合成途徑.....	99



附圖目錄

附圖 1	化合物 3-1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	100
附圖 2	化合物 3-2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	101
附圖 3	化合物 3-2 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	102
附圖 4	DPVSBF 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	103
附圖 5	DPVSBF 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	104
附圖 6	化合物 4-2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	105
附圖 7	化合物 4-2 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	106
附圖 8	化合物 4-3 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	107
附圖 9	化合物 4-3 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	108
附圖 10	DPVICz 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	109
附圖 11	DPVICz 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	110
附圖 12	DPVTCz 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	111
附圖 13	DPVTCz 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	112
附圖 14	3,6-DPVTCz 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	113
附圖 15	3,6-DPVTCz 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	114
附圖 16	化合物 6-1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	115
附圖 17	化合物 6-1 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	116
附圖 18	化合物 6-2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	117
附圖 19	化合物 6-2 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	118
附圖 20	PFA-OXD 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜.....	119
附圖 21	PFA-OXD 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜.....	120