

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

全彩有機發光二極體關鍵材料與元件技術的研發(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2215-E-009-001-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學系(所)

計畫主持人：陳金鑫

計畫參與人員：何孟寰、馬嘉偉

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 8 月 17 日

中英文摘要

本計畫擬利用螢光 CCM (color changing medium) 顏色轉換的方法來製造 RGB 三色元件。它的主要結構就是先做一個藍色或白色的有機發光元件，再利用螢光能量轉換的方法，轉移給能階較低的染料，進而改變射出之光色。本計畫成功合成出主發光體 2-(*tert*-butyl)-9,10-diphenylanthracene (TBDPA)、2-(*tert*-butyl)-9,10-di(2-methylphenyl)-anthracene (TBDTA)、2-(*t*-Butyl)-9,10-di-(2-naphthyl)-anthracene (TBADN)、2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) 及 2-ethyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (EADN)，並對其材料特性加以探討，發現其量子效率比 DPA (9,10-diphenylanthracene) 或 ADN (9,10-di-(2-naphthyl)-anthracene) 均有顯著提升，適合作為深藍光有機發光材料。另外我們也合成出 DSA-amine 系列的高效率藍光摻雜物，元件外部量子效率為 4.7%，已接近 5% 的理論值，並對這些材料的熱穩定性、元件特性及光色轉換率做進一步的研究，用以瞭解這些材料在 CCM 技術的應用性。

關鍵字：色轉換、摻雜物、主發光體。

In this project, we present a method which provides color-conversion of light emission from blue or white OLEDs by using color changing medium (CCM). The architecture contains an OLED as a pump source, and a color changing medium with green or red dye. Blue devices with novel host materials such as DPA and ADN derivatives, 2-(*tert*-butyl)-9,10-diphenylanthracene (TBDPA), 2-(*tert*-butyl)-9,10-di(2-methylphenyl)anthracene (TBDTA), 2-(*t*-Butyl)-9,10-di-(2-naphthyl)-anthracene (TBADN), 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) and 2-ethyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (EADN), have been fabricated and investigated in detail. We also have synthesized highly-efficient blue dopants based on the amino-substituted distyrylarylene (DSA-amine) fluorescent dyes. These fluorescent dyes reveal good thermal properties. The T_g of 7-DSA-Ph, 7-DSA-biPh and 7-DSA-triPh are 120°C, 131°C and 137°C, respectively. Doping 7-DSA-Ph in the stable blue host material, 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) achieved a luminance yield of 9.02 cd/A at 20 mA/cm² with a CIE_{x,y} color coordinate of (0.16, 0.28). The maximum external quantum efficiency of this device approaches the theoretical limit of 4.7%.

Keywords: color changing medium, host, dopant

目錄

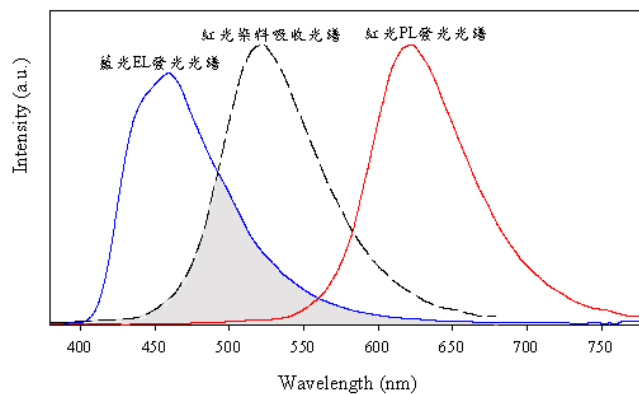
| | |
|----------------|----|
| 中英文摘要..... | I |
| 目錄..... | II |
| 一、內容..... | 1 |
| (一) 前言..... | 1 |
| (二) 研究目的..... | 2 |
| (三) 文獻探討..... | 3 |
| (四) 研究方法..... | 17 |
| (五) 結果與討論..... | 20 |
| 二、參考文獻..... | 43 |
| 三、計畫成果自評..... | 45 |
| 四、附件..... | 45 |

一、內容

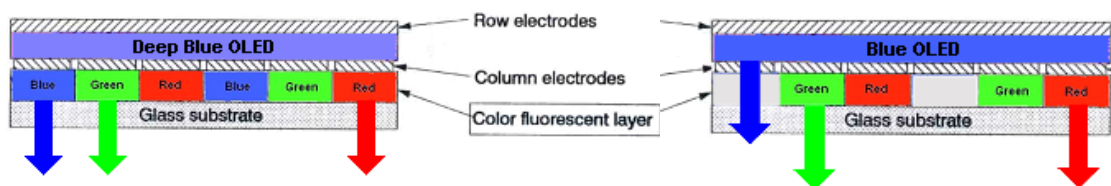
(一) 前言

CCM (color changing medium)顏色轉換方法的原理如圖一，以紅光為例，主要是利用藍光的 EL 發光光譜與紅光染料的吸收光譜有一重疊處，因此藍光會被紅光染料吸收，並激發出紅光。如圖二，我們可看到把深藍色的 OLED 跟螢光 CCM RGB 整合的構思圖。這裡表示的有二種方法，一種就是找一種發藍光而且穩定性高的材料，它的藍光本身就已經合乎全彩光色的需求，在 CCM 的製作方面就省掉了藍光的轉換，直接可由藍光穿透用做全彩化藍光的像素。所以只需克服藍光轉換成綠光及藍光轉換成紅光就好了。另外一種方法，就是除了藍光轉綠光或藍光轉紅光之外，再加了一個調節藍光光色及效率的光轉換的藍光螢光材料的能量轉換的像素，這樣出來的光可更合乎全彩平面顯示面板的要求。因此藍光 OLED 材料與元件是此一技術的關鍵，也是本計畫發展之重點。

在紫藍光的發光材料方面目前最穩定的是屬於 DPA 系列，但是這些材料易結晶，並易堆疊使其無法達到高效率的藍光 OLED 要求，而現在市面上主要具穩定性的藍光材料多半是根據 Kodak 的 ADN 及日本出光興產株式會社 (Idemitsu Kosan) 的 DSA (distyrylarylene) 結構設計衍生出來，本計畫在藍光材料的設計，主要是在結構上導入抑制堆疊的側基，以增進薄膜的發光效率與穩定性。



圖一、色轉換法原理



圖二、CM 的構思圖

(二) 研究目的

總括來說我們提出這三年的關鍵性全彩 OLED 材料與元件技術研發的目的如下：

為了爭取時效配合國家發展光電平面顯示產業在台灣的研發技術而努力；

為了利用交大現有的 OLED 研發資源，教育並培養未來 OLED 領域的科技菁英；

為了開發下一代 OLED 全彩化的技術，包括材料及元件構造的創新；

對 OLED 全彩化技術的研發近況與背景，我們做進一步的評估與分析如下，因為這對此專題計畫的提出有很大的關係。

現代主流的 OLED 全彩化的技術主要分為三種：

(1) 是 Pioneer 最先啟用的，也是目前最普遍化的橫向 (lateral) 的 RGB 像素排列製程 pixelation 的方法；

(2) 是用 OLED 的白光作背光源經過彩色濾光片 (color filter) 的轉換為 RGB 的顏色；

(3) 是沉息以久的，也是日本出光 Idemitsu Kosan 發明的 color changing medium (CCM) 色轉換的方法。它的原理就是先做一個 OLED 的藍光光源，然後利用藍光本身的高能量作為激發光源去激發能階較低的螢光材料再經過光能量轉換成 R 與 G。

當然每種方法都各有利弊，過去一直被公認全彩化最好的技術就是 RGB 的橫向像素法 (lateral pixelation)，但這個技術其中一個最大的瓶頸就是要用精準 (precision) 的光學對位 (CCD) 在 OLED 製程中像素成型。雖然 OLED 的研發即使在 Kodak 已經做了廿年，其實全彩化的技術到目前為止還沒一個真正好的可以量產，並足以與現有的液晶平面顯示技術競爭。Kodak 經過多方面的努力，最近發現用一種藍光加高效率的黃光的組合能夠產生一個發光效率高達 15 cd/A 的元件來做白光。可是我們比較此二種全彩 OLED 發光效率、功率及耗電量，發現 RGB 橫向像素法的發光效率普遍比白光加彩色濾光片的全彩方法要高很多，尤其是藍光和紅光。當我們把所有的因素都考慮進去，覺得無論主動或被動式最有潛力的全彩化 OLED 技術應該是前述的第三種色變換 CCM 的技術，也是一個至今未被大家所重視的技術。其主要的問題是過去在 RGB 材料的搭配沒有成熟，另一點是

在元件構造方面也沒有下功夫去克服，所以一般 OLED 大廠似乎都忽略這個技術。

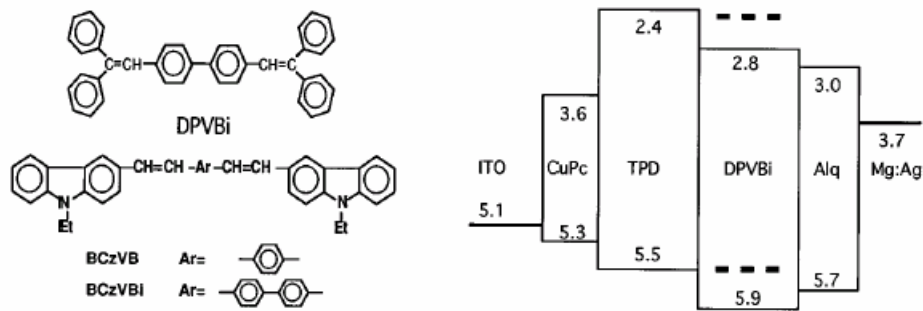
所以此計畫的另一主要目的是希望能夠搶先帶領台灣產官學研各界早能日注視這個技術，研發新的材料，開發一些新的元件結構，藉以能夠克服以上所述的內在 (intrinsic) RGB 不同及不等衰退 (differential aging) 的問題導致最後影響到全彩化的顏色及元件的穩定性。另外一個很重要的機制，跟別的全彩化的 OLED 技術不一樣的地方是在 CCM 全彩化的技術，它可將光激發 (PL) 顏色的變化跟電子電洞結合電激放光 (EL) 的二個機制本質上分開，所以問題會比較單純化，在材料設計的方面也比較容易，因為從藍光激發綠光和紅光其實就是完全的螢光激發 (PL) 跟電子電洞的再結合沒有關係，如此可用一些光物理、光化學或用合成的方法來克服很多困擾。這個全彩化技術雖然多年來都被各界所忽視，但我們覺得它的前途及潛力是很大的。而此技術最重要的關鍵是藍光材料的開發，因此本計畫最終的目的是要開發新型藍光元件，並評估其在 CCM 技術的應用性。

(三) 文獻探討

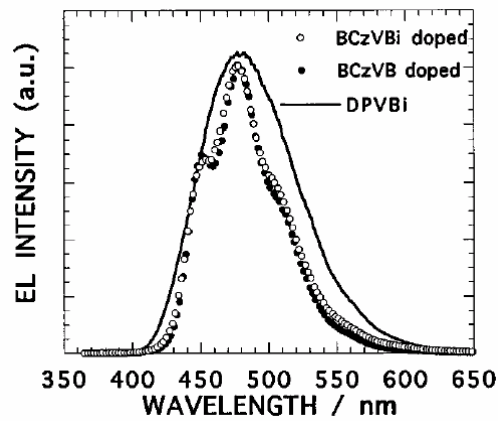
一般而言，在主發光體加入具高能量轉移的摻雜物可以提升效率並減少非放光機制的產生，進而增加元件的穩定性。

1995 年 Chishio Hosokawa 等人首度發表以 Distyrylarlene derivatives (DSA) 為藍光發光材料。其中主發光體為 (DPVBi) 及藍光摻雜物 (BCzVB, BCzVBi)，主發光體材料 DPVBi 係非平面的分子結構，故具有良好的薄膜穩定性。在元件結構 ITO/CuPc(20nm)/TPD(60nm)/DPVBi:DSA-amine(40nm)/Alq₃/Mg:Ag 中，ITO 為陽極、CuPC 為電洞注入層、TPD 為電洞傳輸層、DPVBi 為藍光發光層、Alq₃ 為電子傳輸層、Mg:Al 為陰極。如圖三，作者藉由摻雜高效率能量轉移客發光體 BCzVB 與 BCzVBi，增加電子電洞再結合率，提升藍光元件發光效率。當藍光元件在 5 mA/cm² 時，以 DPVBi 為主發光體，摻雜 BCzBi 與 BCzVB 以及無摻雜物的效率分別為 2.8、3.4 與 2.0 cd/A。並且作者比較 BCzBi 與 BCzVB 的液態螢光與 EL 光譜圖發現除了僅僅藍位移 20 nm 外，其光譜特徵接相同，證明了加入了高效率能量轉移摻雜物可以有效的提升元件效率，其原因可歸納兩點：第一、DPVBi 與 BCzVBi 和 BCzVB 好的能量轉移機制。第二、由能階圖可發現摻雜物可以藉由捕捉載子而自我再結合產生另一放光機制。其中摻雜 BCzVB 為藍光元件之最大亮度在操作電壓為 14 V 時可達 10000 cd/m²。發光範圍在藍光區域，根據圖四所顯示，應在淺藍光色的範圍。其中在 8.28 mA/cm² 下效率達 1.5 lm/W，其外部量子效率為 2.4%，

此為當時最好藍光的藍光元件。

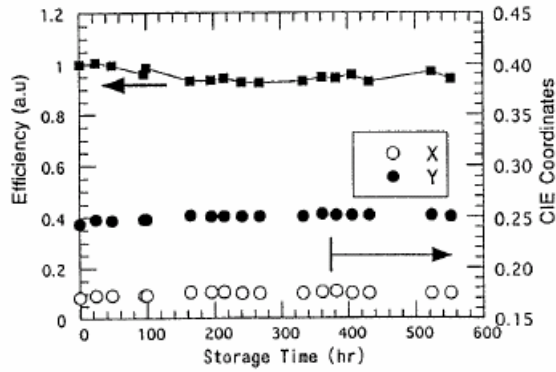


圖三、 DPVBi 與 BCzVBi 之結構與能階位置圖



圖四、實線為DPVBi 之元件光譜，實心線為BCzVB摻雜在DPVBi之元件光譜，與 BCzVBi摻雜在DPVBi 之元件光譜。

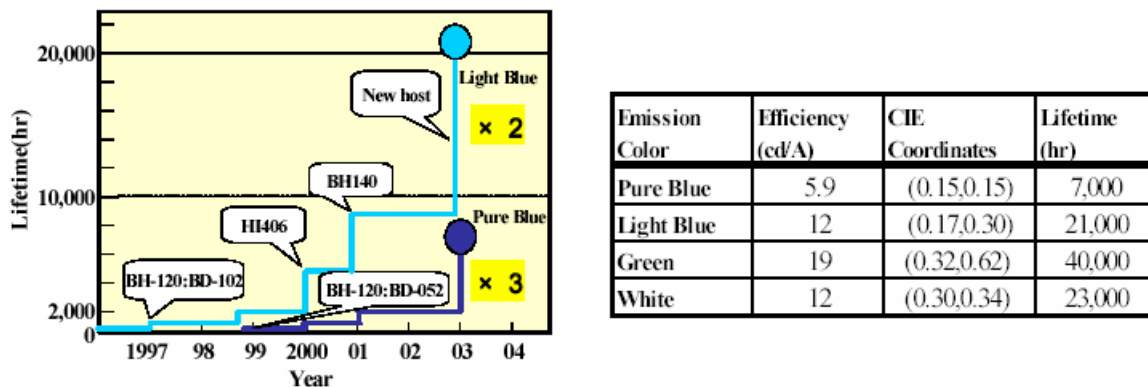
接著出光公司便致力於提升藍光元件的穩定性以及材料的抗熱阻性。1998年 Hosokawa 等人發表以 DSA 系列藍光元件配合色彩轉換機制(CCM)，製程全彩化元件，以 oligo-amine 之衍生物作為新型的電洞傳輸層，可以有效的改善熱阻抗效應，提升電洞注入的能力，如圖五，在此元件系統下，效率提升為 6 lm/W，在固定電流以 100 nits 驅動下，半衰期達 20000 hrs。



圖五、元件效率與CIE色度座標對熱阻抗之關係圖

2001年 Hosokawa 等人持續運用 DSA 系列化合物，並發表藍光系列的 CIE 色度座標及元件穩定性。加入新型的 oligo-amine 電動傳輸層，進一步改進元件穩定性，以淺藍光色而言，CIE 色度座標為 (0.174,0.334)，發光效率為 10.2 cd/A，操作電壓為 4.8 V，壽命為 10000 hrs。深藍光色方面，CIE 色度座標為 (0.146,0.166)，發光效率為 4.7 cd/A，操作電壓為 5.5 V，壽命為 1000 hrs。

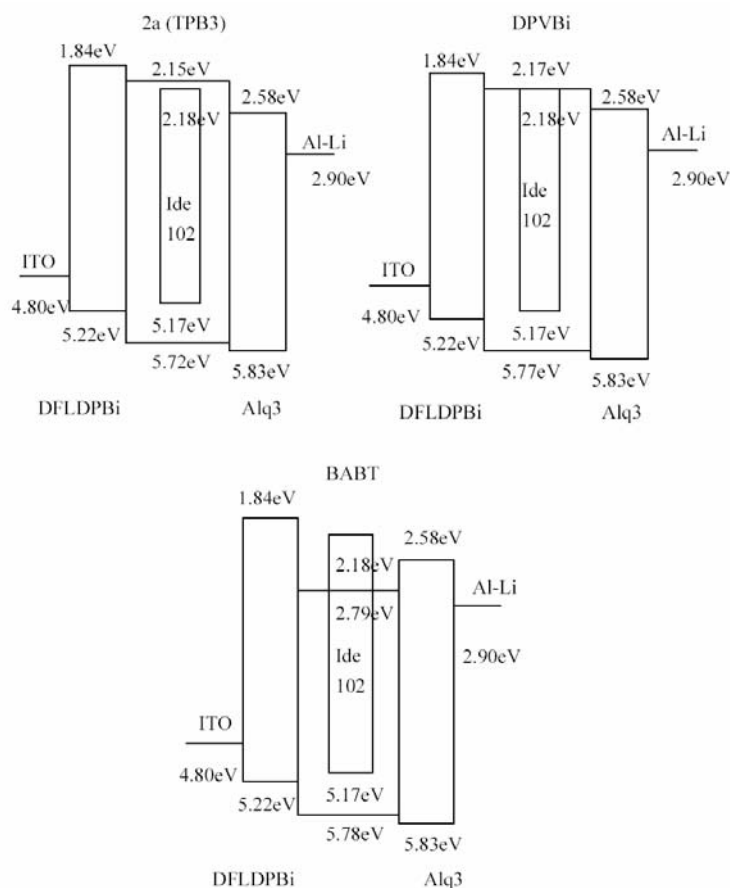
2004年 Hosokawa 等人發表藍光元件之穩定性的發展。文中提及已經成功的調整 Styrylamine 的結構，並有效提升藍光 OLED 的效率，同時說明藍光 OLED 的穩定性主要取決於主發光體，發表新的藍光主發光體材料 (BH215X)，相較於原本使用的 BH140 提升了兩到三倍的元件壽命，如圖。在起始亮度為 1000 cd/m² 下，深藍光色元件壽命為 7000 hrs，淺藍光色元件壽命已達 21000 hrs，圖六為出光公司最新藍光效率及壽命表與演進圖。



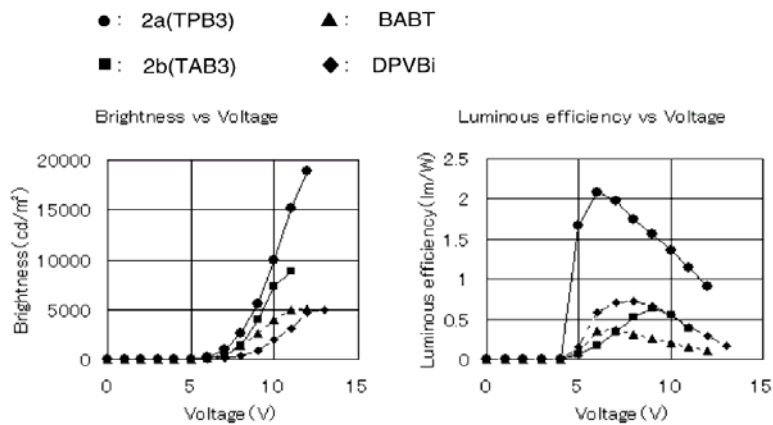
圖六、出光公司最新藍光效率及壽命表與演進圖

2004年 Kazunori 等人以 Triarylbenzenes (TAB3)與 tetraarylbenzenes (TPB3)作為主發光體搭配摻雜物 IDE102 為藍光 OLED 發光層，其材料與元件結構為圖七，電壓在 12 伏特時，其亮度為 142,000 cd/m²。電壓在 5 伏特時，亮度為 820 cd/m²，發光效率為 4.01 lm/W，

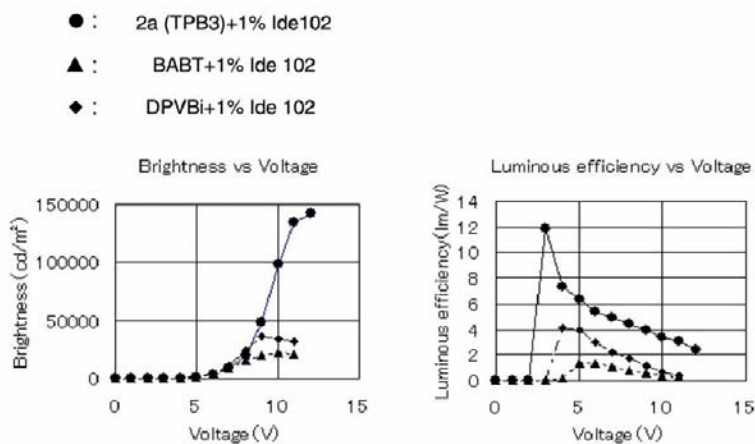
外部量子效率為 2.4%。本篇亦比較不同的藍光主發光體之元件，可以發現相同電壓下，效率依次為 TPB3 > TAB3 > BABT > DPVBi，如圖八。接著比較搭配相同的摻雜物 IDE102，發現相同電壓下，效率依次為 TPB3 > DPVBi > BABT，如圖九，而這樣發光效率的差異，文中推論由於主發光體與客發光體的能階關係，如圖，TPB3 與 IDE102 能夠同時產生能量轉移機制和自我再結合兩種機制，而 DPVBi 與 IDE102 雖然能同時產生兩種機制，但是由於 DPVBi 與 IDE102 的 HOMO 能階差距較大，使的電洞較不易被捕捉，最後 BABT 與 IDE102 由於能階較不相符，使的放光機制只剩下能量轉移機制 (Forster Energy Transfer) 成為效率最低的藍光元件。並圖九亦可發現加入摻雜物可以提升四到六倍的發光效率。圖十使用 TPB3 做為藍光主發光體可以有效的提升元件穩定性。



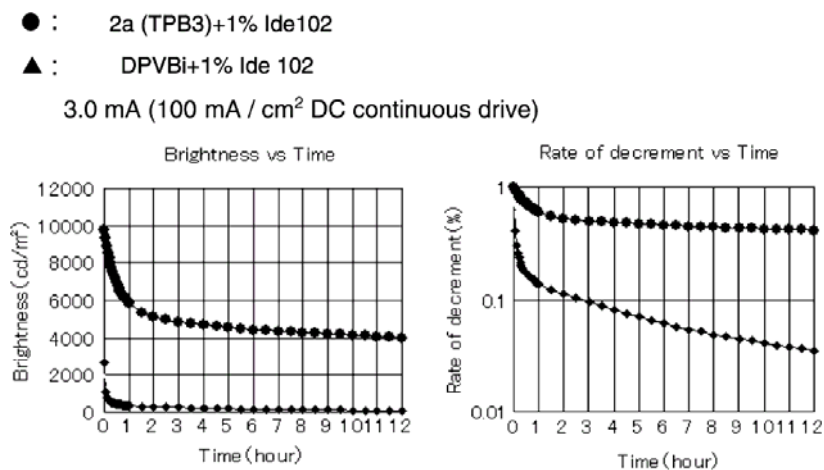
圖七、藍光元件結構圖



圖八、無摻雜物藍光元件之電壓對亮度與效率之關係圖



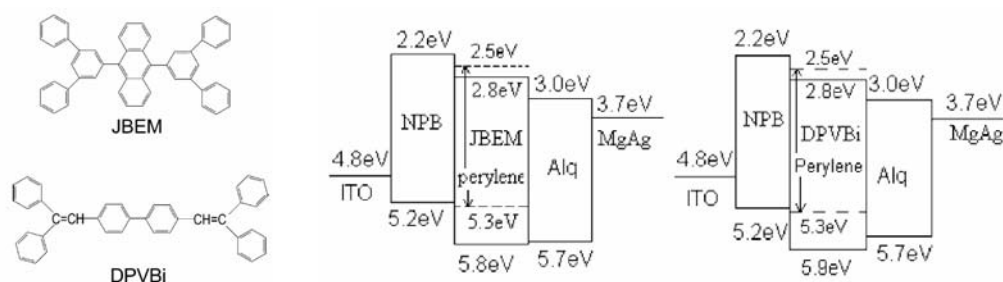
圖九、摻雜IDE102之藍光元件電壓對亮度與效率之關係圖



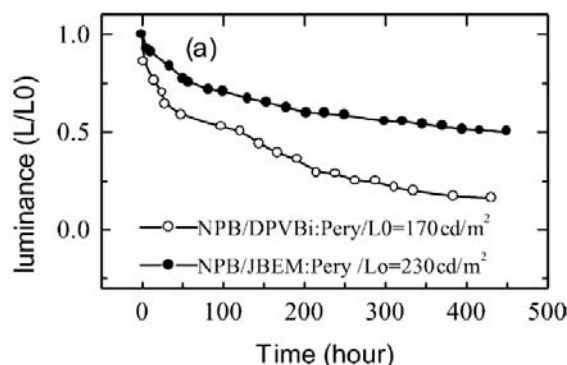
圖十、TPB3與DPVBi之元件穩定圖

接著 2001 年 Xue-Yin Jiang 等人以 JBEM 當主發光材料摻雜 Perylene 製備藍光元件，其元件結構與材料結構如圖十一。未摻雜 Perylene 的元件 CIE 座標為(0.15 ,0.17)，在 20 mA/cm² 的電流密度

下亮度達 215 cd/m^2 。摻雜 Perylene 後 CIE 座標變為 (0.14 , 0.21)，在 20 mA/cm^2 的電流密度下亮度提升了 2 倍為 408 cd/m^2 。若以 DPVBi 作為主發光材料時，在 20 mA/cm^2 下效率會減至 350 cd/m^2 ，而色座標座標相同。在圖十二中，以 JBEM 為藍光主發光體之元件壽命在 100 cd/m^2 起始亮度下，摻雜元件半衰期為 1035 小時，在相同元件結構及條件下，以 Anthracene 為主體的架構下，元件穩定性較高。



圖十一、JBEM與DPVBi之結構與元件結構圖

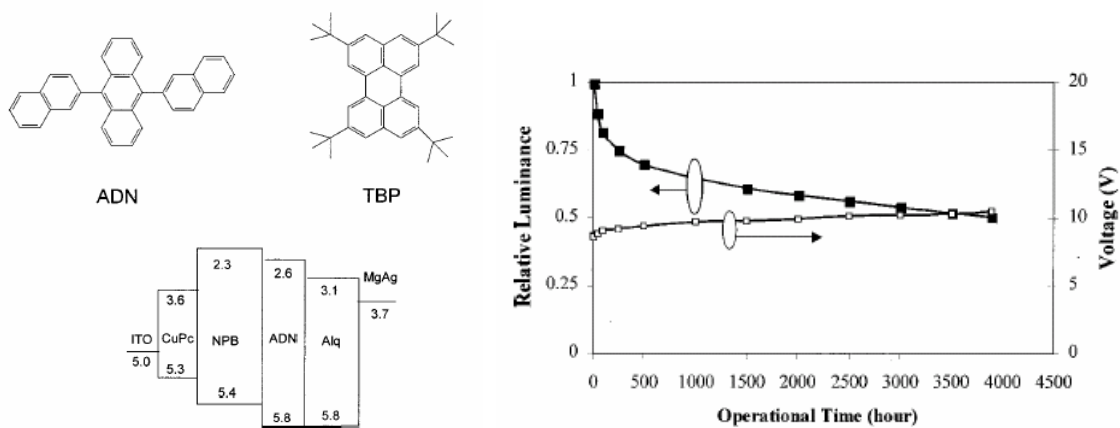


圖十二、JBEM與DPVBi之元件壽命檢測圖

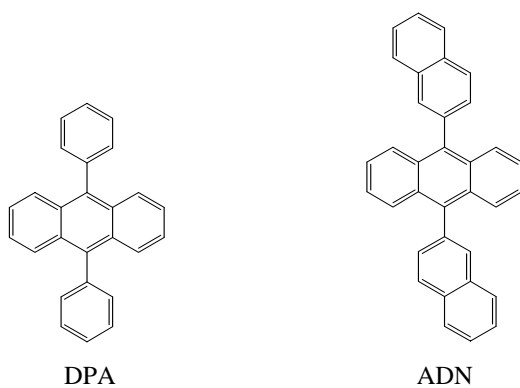
而 Anthracene 是最早應用在有機發光二極體最早的材料。在 1963 年，Pope 等人就利用 Anthracene 的單晶作成元件，在 400 V 的操作電壓下，觀察到發光現象。

之後由美國柯達的 OLED 研究團隊於美國專利中發表了以 9,10-di-(2-naphthyl)anthracene (ADN) 為主體的衍生物，ADN 在液態和固態均有相當好的螢光效率，目前已成為 OLED 元件中被廣泛應用的藍光主發光材料之一。在藍光主發光體方面，目前有許多已被發表的材料仍是以 Anthracene 為主體，最為常見的是在 Anthracene 9、10 號位置接上共軛取代基團，9,10-diphenylanthracene (DPA) 是這類衍生物中螢光效率非常好的材料之一，其液態螢光效率高達 99%，最大放射波長在 410 nm，在液態時呈現非常亮的藍紫光，但是若將 DPA 蒸鍍成膜，由於其分子結構過於平面而導致容易堆疊，使得固

態螢光量子效率卻非常的低。因此，即使 DPA 擁有非常好的液態螢光量子效率，但偏低的固態螢光量子效率，使得 DPA 仍然不適合應用於 OLED 元件中。直到 1999 年，柯達的 OLED 研究團隊於美國專利中發表了以 9,10-di-(2-naphthyl)anthracene (ADN) 為主體的衍生物，改善了堆疊的問題。接著在 2002 年，Jianmin Shi 及 Ching W. Tang 首度將柯達公司使用的藍光主發光體材料 ADN 發表於期刊上，在此文獻中將不同濃度的 TBP 摻雜於 ADN 中，在元件結構為 ITO(35nm)/CuPc(25nm)/NPB(50nm)/ADN:TBP(30nm)/Alq₃(40nm)/Mg:Ag(200nm) 中，可得到藍光元件。未摻雜 TBP 的元件 CIE 座標為 (0.20, 0.26)，摻雜 TBP 後元件 EL 圖就呈現 TBP 的波形。顯見兩者間可以有很好的能量轉移，由於半波寬變窄，元件光色變為 (0.15, 0.23) 發光效率更提升為 3.5 cd/A。未摻雜元件壽命在起始亮度為 384 cd/m² 下可達 2000 hrs，摻雜 TBP 後元件壽命在起始亮度為 636 cd/m² 下可達 4000 hrs。



圖十三、元件結構與元件壽命檢測圖



圖十四、DPA 及 ADN 之分子結構

接著在 2003 由本實驗室以提出 ADN 的的衍生物 2-methyl-9,10-bis-(b-naphthyl)-anthracene (MADN)。文中指出在 ADN 二號位置接上甲基後，提升熱穩定性質，減少分子間堆疊而維持相同效率並達到較飽和的光色，同時會使得液態螢光波長產生紅位移，發光量子效率相對於沒有接上取代基的材料也會有些微的提昇，如表一。由原子力顯微鏡則可觀察到 ADN 在經過 95 °C 的熱處理後，表面均產生了不少的顆粒，相較於 MADN 的薄膜表面在熱處理後則仍相當平整而無變化，這顯示當 anthracene 二號位置接上取代基破壞分子對稱性後的确改善了材料的薄膜穩定性，有良好薄膜熱穩定性的材料就更能抵抗元件所產生的焦耳熱並可望改善元件的穩定度及壽命。在藍光元件發光效率方面，唯有接上甲基的 MADN 發光效率達 1.84 cd/A，在光色更趨飽和藍光的同時也維持著跟 ADN 一般的發光效率，如表二。

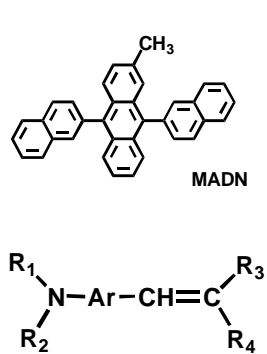
表一. ADN 系列衍生物的溶液螢光和 UV-Vis 吸收性質

| | UV-Vis 吸收波長(nm) | 最大螢光波長(nm) | 半高寬(nm) | 量子效率 |
|------|-----------------|------------|---------|------|
| ADN | 377 | 426 | 53 | 1 |
| MADN | 380 | 430 | 54 | 1.15 |

表二. ADN 系列主發光材料元件性質

| | voltage (V) | luminance (Cd/m ²) | Yield (Cd/A) | CIE.(x,y) (x , y) | Peak position (nm) | FWHM (nm) | power efficiency(W) |
|------|----------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------------|
| ADN | 6.48 | 372.7 | 1.86 | (0.18,0.20) | 460 | 88 | 0.90 |
| MADN | 6.18 | 368.0 | 1.84 | (0.16,0.15) | 460 | 72 | 0.94 |

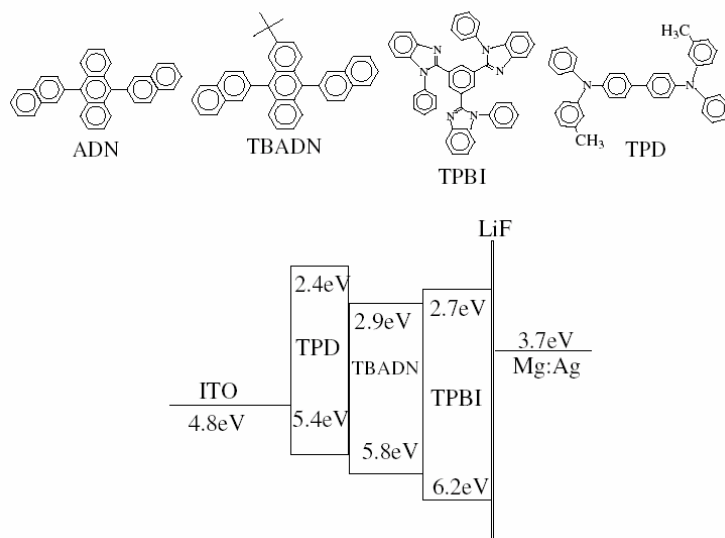
2004 年本實驗室在 IDW 會議上發表，以本實驗室自行研發的藍光主發光材料，搭配一系列含胺類的新型深藍光摻雜材料，其化學結構通式與元件性質如圖十五。藉由調控其共軛鏈長度及不同的取代基，可以得到最強螢光波長在 430~450nm 的範圍，2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)，元件結構為 ITO/NPB(50nm)/EML(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(20nm)/LiF(1nm)/Al 可以得到發光效率範圍在 3.9~5.6 cd/A，CIE 色座標範圍在 (0.15, 0.13)~(0.14, 0.17)，並且外部量子效率超過 4.2%。



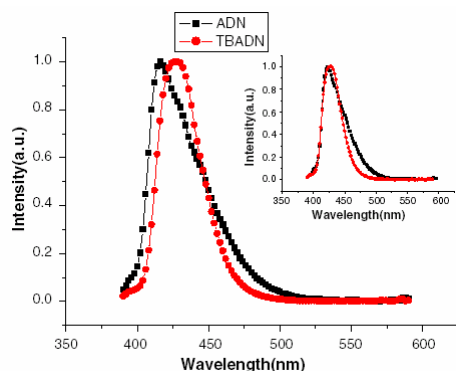
| Dopant | Voltage [V] | 1931 CIE | | Lum.Yield [cd/A] | E.Q.E |
|--------------|-------------|----------|------|------------------|-------|
| | | X | Y | | |
| Undoped MADN | 6.0 | 0.15 | 0.08 | 1.2 | 1.7 |
| BD-1 | 6.2 | 0.15 | 0.13 | 3.9 | 3.6 |
| BD-2 | 6.1 | 0.14 | 0.16 | 5.1 | 4.1 |
| BD-3 | 5.7 | 0.14 | 0.17 | 5.6 | 4.2 |

圖十五、分子結構與元件效率比較圖

而在 2004 年中國香港大學的 Shuitong Lee 等人發表以 AND 為主體的 2-*tert*-butyl-9,10-bis-(b-naphthyl)-anthracene(TBADN)，其化學結構與元件結構如圖十六所示。也是利用導入一個具立體阻礙的 *tert*-butyl 取代基在 AND 上，減少分子間的堆疊。以 TBADN 為藍光主發光體的藍光元件其效率為 2.6 cd/A，CIE 座標為(0.14,0.10)，進而降低電洞傳輸層與發光層介面產生的電荷轉移錯合物，改善長波長拖尾現象，而提高效率及色飽和度，如圖十七所示。

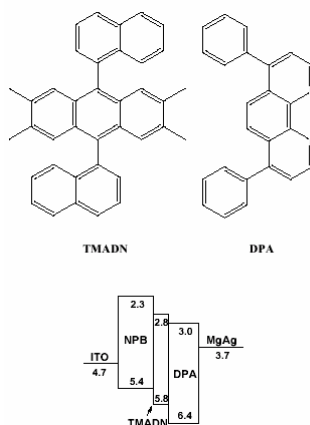


圖十六、TBADN化學結構與元件結構如所示



圖十七、AND與TBADN之EL光譜圖

同年中國北京清華大學的 Yong Qiu 等人發表架構在 AND 的新型藍光材料 2,3,6,7-tetramethyl-9,10-dinaphthyl-anthracene (TMADN)，其材料與元件結構如圖十八所示。



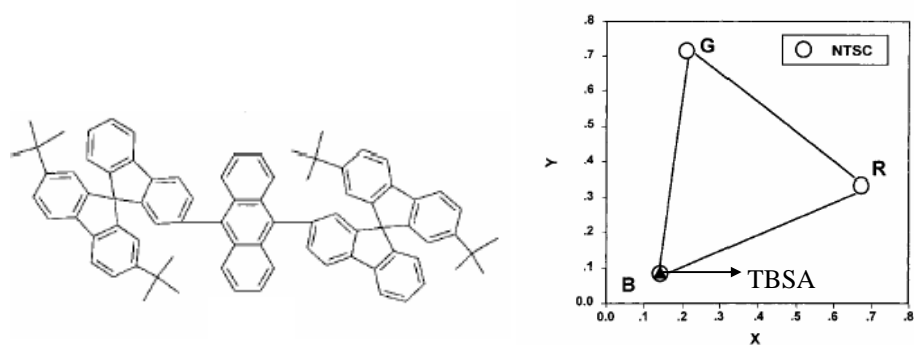
圖十八、TMADN化學結構與元件能階圖

在 2,3,6,9 位置上加上甲基可以得到好的成膜性質，並由 AFM 量測 Average Roughness (Ra) 為 2.00 nm，與其他文獻報導的 N,N'-biphenyl-N,N'-di(m-tolyl)-benzidine (TPD) 的 Ra 為 2.16 nm 有相同良好的成膜性質。而其元件在 17V 的操作電壓下最大亮度效率為 2.2 cd/A，色座標為(0.171, 0.228)。

上述皆為導入適當取代基，減少分子堆疊，提高薄膜穩定性而成為較佳的藍光主發光體材料或藉由摻雜來提高效率以及調節其光色。此外亦可加入某些特殊的分子結構，可以改善材料熱穩定性質及薄膜穩定度，例如 Spiro-bridge 或分枝狀的結構，這樣的特殊結構可以降低固態分子間的堆疊，這一類衍生物通常具備高的玻璃轉移溫度、好的光學性質的成膜性質。

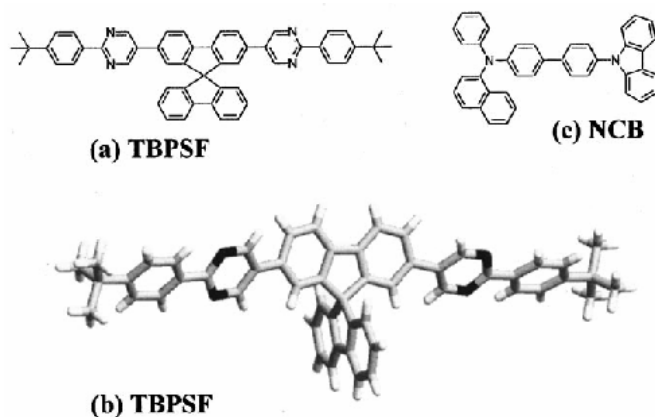
2001 年 Yun-Hi Kim 等人則將 Anthracene 9 和 10 號位置接上龐大的立體阻礙基 2'',7''-di-*t*-butyl-9',9''-spirobifluorene，其結構如圖

十九。Spiro 系列的化合物是增加薄膜穩定性與熱穩定性最常用的方法，由於兩個 Fluorene 平面幾乎是呈現 90 度的正交，此分子構形能大幅度的降低分子相互堆疊所造成結晶的問題，同時也增加了元件的穩定性。TBSA 的玻璃轉移溫度(T_g)高達 207 °C，相較其他的藍光主發光體如 DPVBi，其 T_g 僅僅只有 100°C。在熱蒸鍍時，亦可以得到一個平坦光滑無針孔的非晶相表面，是一個成膜性非常好的材料。以 ITO/CuPc(20 nm)/NPB(50 nm)/TBSA(200nm)/Alq₃(100 nm)/LiF(1 nm)/Al (2000nm) 的元件結構，在元件亮度為 300 cd/m² 時 CIE 為 (0.14, 0.08)，這是非常接近 National Television Standards Committee (NTSC) 標準值的飽和藍光元件。



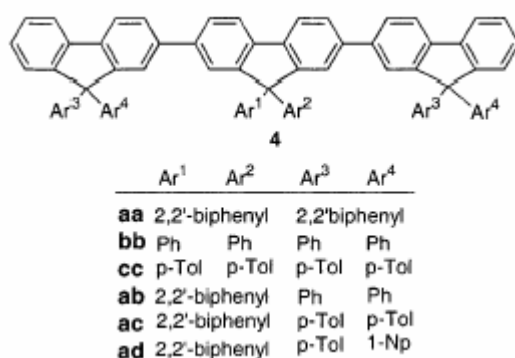
圖十九、TBSA分子結構與CIE色度座標及NTSC的色度需求

2002 台灣大學的吳忠熾教授等人以 TBPSF 為藍光主發光體、元件結構為 ITO/PEDT-PSS(30nm)/NCB(45nm)/TBPSF:perylene(30nm)/Alq₃(20nm)/LiF(0.5nm)/Al，如圖二十，其最高亮度高達 80000 cd/m² 的藍光元件。值得注意的是，TBPSF 的玻璃轉移溫度(T_g)高達 195 °C、固態薄膜的螢光量子效率高達 80 %，顯見材料的確擁有非常好的熱性質及良好的成膜性，由於這些優良特性，TBPSF 的元件更能承受高達 5000 mA/cm² 相當高的操作電流密度。



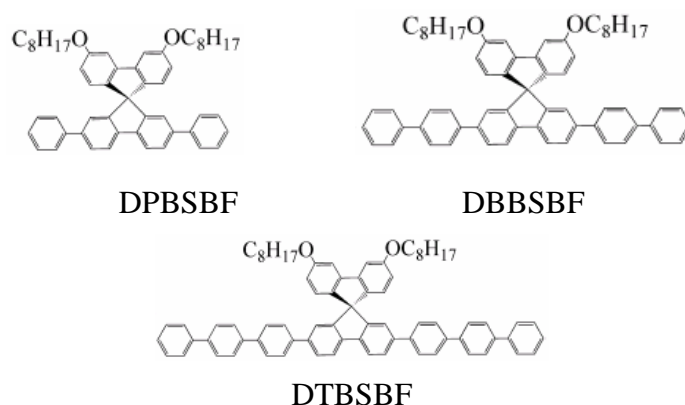
圖二十、(a)TBPSF結構圖(b)TBPSF 分子結構圖(c) NCB 結構圖

2002 年台大吳忠幟教授等人又發表了一系列和 9,9'-spirobifluorene 有關的衍生物，如圖二十一。這一系列材料的固態螢光量子效率均高於 66 %、玻璃轉移溫度 (T_g) 也在 189°C 至 231°C，是相當高的溫度範圍，更重要的是他們發現 ter(9,9-diaryfluorene) 系列材料有很好的熱性質及成膜性。將這系列材料以 ITO/PEDT-PSS(30 nm)/ter(9,9-diaryfluorene)(50 nm)/TPBI(37 nm)/LiF(0.5 nm)/Al 的結構製成元件，在 100 cd/m² 亮度下元件操作電壓在 6V 左右，可說是相當低的操作電壓，元件最大亮度也達 5000 cd/m²。



圖二十一、 ter(9,9-diaryfluorene)系列材料的結構圖

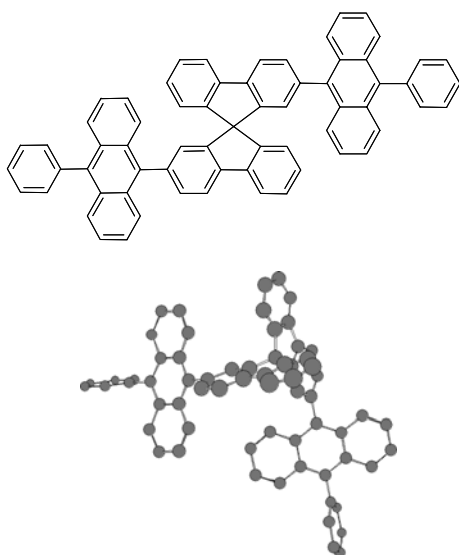
2003 年 Hyoyoung Lee 等人發表了一系列含不對稱取代基的 9,9'-spirobifluorene 衍生物 DPBSBF、DBBSBF 及 DTBSBF，如圖二十二。在熱性質方面，DPBSBF 的熔點只有 41°C，DTBSBF 則可以發現到結晶溫度 (T_c)，只有 DBBSBF 是一個熱穩定性較好的材料，因此，以 ITO/TPD(60nm)/DBBSBF(40nm)/Alq₃(20nm)/LiF(1nm)/Al(100 nm)的元件結構製成元件，在 12.8V 的操作電壓下，元件亮可達 3125 cd/m²，元件 CIE 座標則為 (0.14, 0.12)。



圖二十二、DPBSBF、DBBSBF及DTBSBF的結構圖

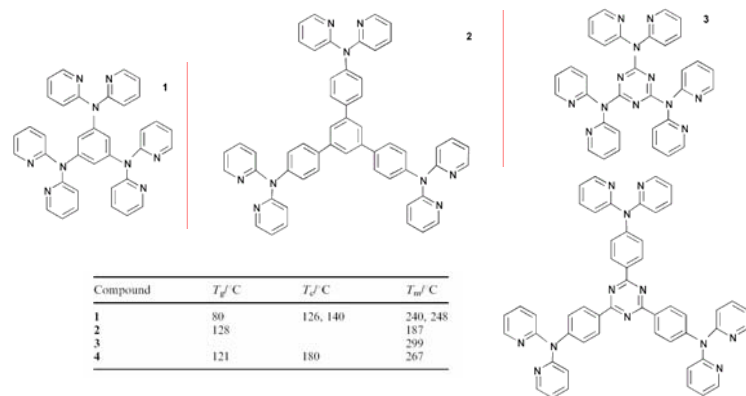
2004 年交通大學陳金鑫老師研發團隊和許慶豐老師共同發表了結合 Phenylanthracene 和 9,9'-spirobifluorene 的藍光材料 BPA-SPF，

此材料保有了 Phenylanthracene 的良好量子效率，導入 9,9'-spirobifluorene 後則改善了 Phenylanthracene 不佳的成膜性，BPA-SPF 的玻璃轉移溫度高達 226°C，以 ITO/CuPc(15nm)/NPB(40nm)/BPA-SPF(20nm)/Alq₃(20nm)/LiF(1nm)/Al 的結構製成元件，在 20 mA/cm² 的電流密度下，發光效率達 2.76 cd/A、CIE 座標為 (0.16, 0.14)，摻雜 1% TBP 後效率提升至 4.88 cd/A，CIE 座標變為 (0.13, 0.21)。



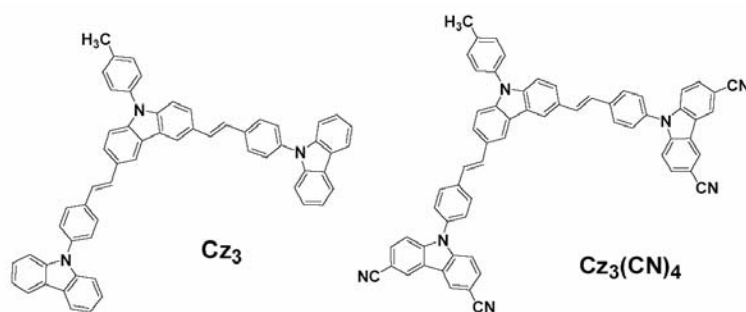
圖二十三、BPA-SPF的分子結構圖及電腦模擬結構圖

由 Shirota 等人發表的星狀化合物最早應用於電洞注入層與電洞傳輸層的材料上。若以這一類型的材料作為藍光發光材料，會具備好的成膜性質、熱穩定性與高的載質傳輸速率。2002 年 Suning Wang 等人發表以星狀結構為主體的新型藍光主發光體材料，1,3,5-tris(di-2-pyridylamino)benzene (1)、1,3,5-tris[p-(di-2-pyridylamino)phenyl]benzene (2)、2,4,6-tris(di-2-pyridylamino)-1,3,5-triazine (3)、2,4,6-tris[p-(di-2-pyridylamino)phenyl]-1,3,5-triazine (4)，結構如圖二十四，其固態發光波長分別為 412 nm、409 nm、393 nm、440 nm，而熱性質如圖二十四。文中最後提到可以同時作為藍光發光層與電洞傳輸層，以達到簡化製程，但發光效率偏低，因此提升發光效率為未來的目標。



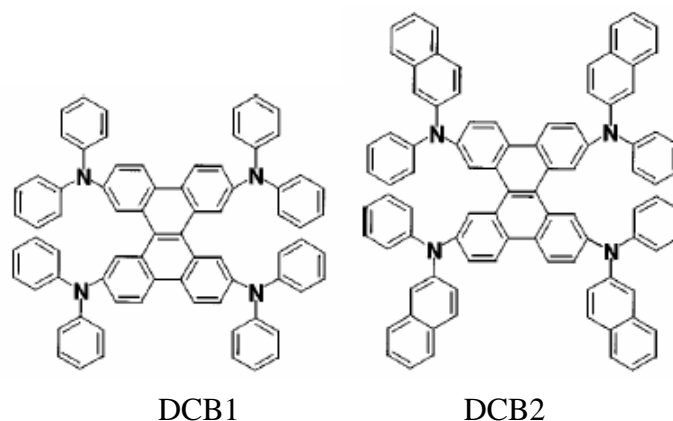
圖二十四、藍光主發光體材料結構與相轉移溫度表

2004 年 Soon Wook Cha 等人發表以 carbazole 為主體架構的新型藍光主發光體材料，3,6-bis(4-carbazolylstyryl)-*N*-4-methylphenylcarbazole (Cz3) 與 3,6-bis[4-(3,6-dicyanocarbazolyl)styryl]-*N*-4-methylphenylcarbazole (Cz3(CN)4)，其結構如圖二十五。通常以 carbazole 之衍生物具備好的載質傳輸性質與高熱穩定性質。Cz3 的玻璃轉移溫度為 163°C ，而加入 nitrile 的 Cz3(CN)4 可以被大幅提升至 242°C 。特別是 Cz3(CN)4 的電子傳輸速率高於電洞傳輸速率，這樣會有助於電荷平衡 (Charge Balance)，而使得以 Cz3(CN)4 作為單層電激發元件 (ITO/EML/Li:Al) 之外部量子效率 (external quantum efficiency) 高於 Cz3。



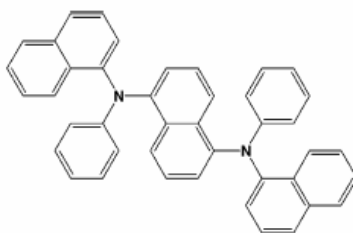
圖二十五、Cz3 Cz3(CN)4 之化學結構

其他以電洞傳輸材料為主體的藍光發光材料的文獻如在 2000 年 Shizuo Tokito 等人發表 dibenzochrysene 衍生物 DCB1 及 DCB2，其結構如圖二十六所示。這系列材料通常有良好的傳輸電洞能力，其電洞傳輸速率在 $5 \times 10^5 \text{V/cm}$ 下，通常為 $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ 之間。因此，若將此系列材料當電洞傳輸層兼發光層以 ITO/DCB(60nm)/Alq₃(60nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm) 的結構製成元件，元件 EL 波長位置在 495 nm、在 300cd/m^2 的電流密度下，發光效率可達 6.0 cd/A。



圖二十六、DCB1及DCB2的結構圖

2002 年 Yong Qiu 等人發表新藍光材料 NND，其結構如圖二十七。將 NPB 的 Diphenyl group 改成 Naphthalene group，可將原本的玻璃轉移溫度 (T_g) 為 $96\text{ }^\circ\text{C}$ 提升至 $127\text{ }^\circ\text{C}$ ，且保有電洞傳輸的能力。由原子力顯微鏡可發現此材料的成膜性非常好，以 ITO/NPB(30nm)/NND(30nm)/PBD(20nm)/Mg:Ag 的元件結構製成元件，EL 波長位置在 432 nm 、在 14 V 操作電壓下亮度為 250 cd/m^2 ，元件 CIE 座標為 $(0.17, 0.13)$ 。



圖二十七、NND的結構圖

(四) 研究方法

本計畫主要方法為藉由開發穩定性高的藍光主發光體和摻雜物材料，用以得到高穩定性之 OLED 元件，作為色轉換之光源。

1. 主發光體開發

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

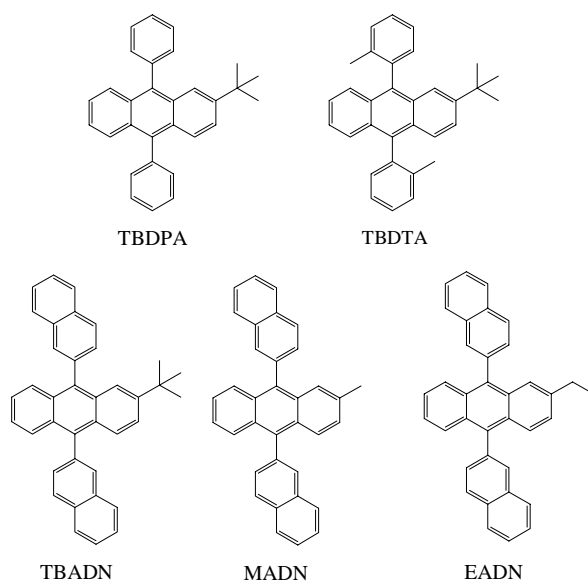
如今，OLED 已經成為一項廣受研究的技術，在藍光主發光體方面，目前有許多已被發表的材料仍是以 anthracene 為主體，最為常見的是在 anthracene 9、10 號位置接上共軛取代基團，

9,10-diphenylanthracene (DPA)是這類衍生物中螢光效率非常好的材料之一，其液態螢光效率高達 99 %，最大放射波長在 410 nm，在液態時呈現非常亮的藍紫光，但是若將 DPA 蒸鍍成膜，其固態螢光量子效率卻非常的低。因此，即使 DPA 擁有非常好的液態螢光量子效率，但偏低的固態螢光量子效率，卻使得 DPA 仍然不適合應用於 OLED 元件中。直到 1999 年，柯達的 OLED 研究團隊於美國專利中發表了以 9,10-di-(2-naphthyl)anthracene (ADN)為主體的衍生物，ADN 在液態和固態均有相當好的螢光效率，目前已成為 OLED 元件中被廣泛應用的藍光主發光材料之一。

由以上的材料演進過程，我們嘗試以薄膜情形來解釋兩者之間固態螢光效率的不同，經由原子力顯微鏡(atomic force microscopy)觀察兩種材料的薄膜表面情形，我們發現 DPA 和 ADN 的薄膜表面均產生顆粒而不穩定，而 DPA 的薄膜又較 ADN 不穩定。一個不穩定的固態薄膜是會嚴重影響到其固態螢光發光效率的，DPA 即使有良好的液態螢光效率，但鍍成固態薄膜時螢光效率卻大大的下降就是因為薄膜不穩定而造成的，而 ADN 雖然已成功應用於固態的 OLED 元件，但此種不穩定的薄膜卻是加速元件衰退、造成元件壽命不佳的原因之一。這對欲邁向商品化的 OLED 元件的確是一個嚴重的問題。

因此，我們的研究朝向：在不破壞 DPA 和 ADN 的發光基團條件下，接上不同的取代基，破壞分子的對稱性、增加材料的分子量以及分子間的立體阻礙，希望可以改善材料的熱穩定性使得材料薄膜穩定性更好。

經查詢過相關前驅物後，我們發現在 anthracene 2 號位置接上取代基的前驅物相當容易取得，因此我們決定合成一系列在 anthracene 2 號位置接上取代基的新穎藍光主發光材料。其結構如下圖所示。



2-(*tert*-butyl)-9,10-diphenylanthracene (TBDDPA) 是希望接上 *t*-butyl 取代基後能增加分子量及分子間立體阻礙，使 TBDDPA 保有 DPA 的高螢光效率又改善 DPA 的薄膜穩定性；2-(*tert*-butyl)-9,10-di(2-methylphenyl)anthracene 則是將 phenyl 改為 2-methylphenyl，希望更增加立體阻礙後能得到更好的薄膜穩定性；2-(*t*-Butyl)-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (TBADN)、2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)、2-ethyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (EADN) 則是希望接上取代基後，更加改善 ADN 的薄膜穩定性，以得到更為合適的有機電激發光藍色主發光材料。

2. 摻雜物開發

DSA-amine 通常用於藍光 OLED 的客發光體，最早的文獻是在 1995 年由日本出光公司 Chishio Hosokawa 等人首度發表，以 amino-substituted distyrylarlene derivatives (DSA-amine) 為藍光客發光體發光材料。其中主發光體為 (DPVBi) 及藍光客發光體 (BCzVB, BCzVBi)。文獻中提到加入 DSA-amine 之衍生物作為客發光體，可以幫助載子注入發光層，具備高效率的能量轉移機制，並且為效率高且穩定的天藍光。其元件結構為，ITO/CuPc(20nm)/TPD(60nm)/DPVBi:DSA-amine(40nm)/Alq₃/Mg:Ag 中，摻雜 BCzBi 與 BCzVB 以及無摻雜物的效率分別為 2.8、3.4 與 2.0 cd/A，並為當時最好的藍光元件。

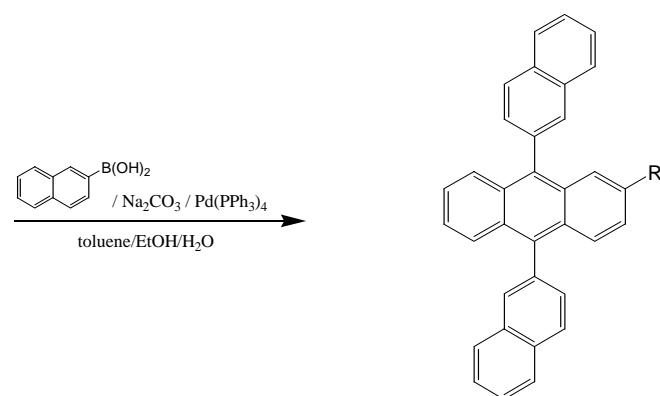
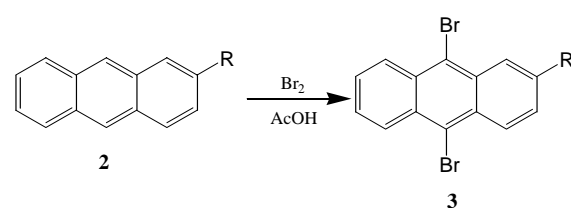
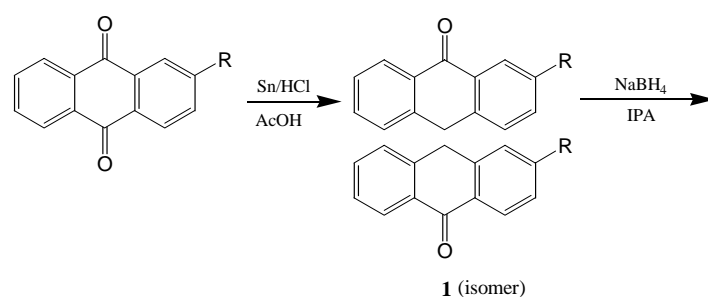
在 2004 年，本實驗室發表高效率、高穩定性的藍光 OLED，以 MAND 作藍光主發光體，*p*-bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl)benzene (DSA-Ph) 作為客發光體。在 20 cd/mA² 下，其亮度為 9.1 cd/A，色度

座標為(0.16, 0.32)，但是 DSA-Ph 的熱穩定性質較差，其 T_g 為 89°C ，且光色在天藍光附近。在本計畫中期望能夠以 DSA-Ph 為主體結構，加入適當的取代基達到改善熱穩定性質，進而增加色飽和度並且保持高效率及高穩定性的藍光客發光體材料。

(五) 結果與討論

1. 新藍光主發光材料 DPA、ADN 系列的合成

本報告中所有新主發光材料的合成皆是利用傳統的 SUZUKI coupling 反應而得到，我們以甲苯為溶劑、在 2N 碳酸鈉的鹼性條件下，以 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 催化，加熱迴流後便可得到一系列主發光材料。



4a TBADN R=*t*-butyl
 4d MADN R=methyl
 4e EADN R=ethyl

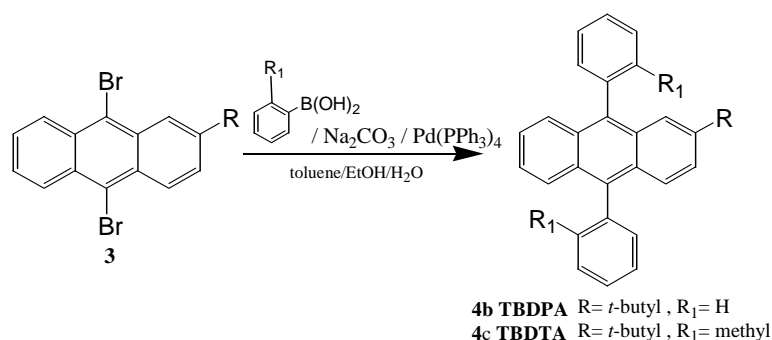


圖5-1 新藍光主發光材料的合成路徑

2. DPA 系列衍生物的溶液螢光及相對量子效率

圖 5-2 是 DPA 系列衍生物溶在甲苯中的溶液螢光光譜比較圖。
錯誤！找不到參照來源。是 DPA 系列衍生物的 UV-Vis 吸收及溶液螢光波長位置、半高寬及以 DPA 為標準品的相對量子效率比較表。從這些資料中我們可以發現，在 DPA anthracene 2 號位置接上 *t*-butyl 取代基後，TBDPA 的溶液螢光波長相較於 DPA 會產生 10 nm 的紅位移，而量子效率則會些微的提高 0.03 倍；而以 2-methylphenyl 取代 TBDPA 的 phenyl 後，由於 2-methylphenyl 上的甲基和 anthracene 之間所形成的立體阻礙會產生一個角度的扭轉，使分子共軛鏈不如 TBDPA 那麼平面，因此，TBDTA 的溶液螢光波長相較於 TBDPA 藍位移了 10 nm，溶液螢光放光位置和 DPA 一樣在 410 nm，但溶液螢光量子效率卻較 DPA 提高了 0.09 倍。

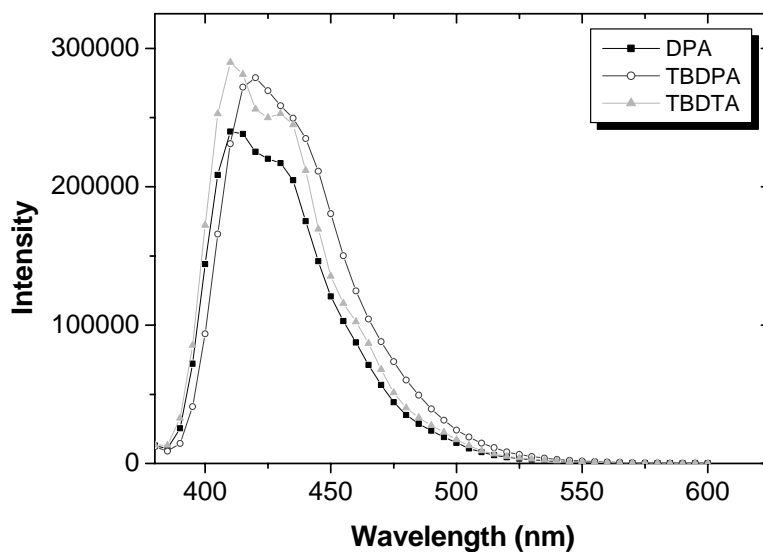


圖5-2 DPA系列衍生物的溶液螢光光譜比較圖

表 5-1 DPA 系列衍生物的溶液螢光和 UV-Vis 吸收性質

| | UV-Vis 吸收波長(nm) | 最大螢光波長(nm) | 半高寬(nm) | 量子效率 |
|-------|-----------------|------------|---------|------|
| DPA | 375 | 410 | 52 | 1 |
| TBDPA | 375 | 420 | 54 | 1.03 |
| TBDTA | 375 | 410 | 50 | 1.09 |

3. ADN 系列衍生物的溶液螢光及相對量子效率

圖 5-3 是 ADN 系列衍生物溶在甲苯中的溶液螢光光譜比較圖。表 5-2 是 ADN 系列衍生物的 UV-Vis 吸收及溶液螢光波長位置、半高寬及以 ADN 為標準品的相對量子效率比較表。在 ADN 系列衍生物的比較中，除了前述所合成的材料外，本實驗室亦合成接上四個 *t*-butyl 取代基的 ADN 衍生物 2,6-di(*tert*-butyl)-9,10-di[6-(*tert*-butyl)-2-naphthyl]anthracene (TTBADN)，在此亦將 TTBADN 納入比較。從這些資料我們可以發現，和 DPA 系列的趨勢一樣，不論是接上 *t*-butyl 取代基的 TBADN 或是接上甲基的 MADN、接上乙基的 EADN 相較於 ADN 溶液螢光均紅位移了 4 nm，量子效率相較於 ADN 也大約提升了 0.15 倍。至於接上四個 *t*-butyl 取代基的 TTBADN 相較於 ADN 更是紅位移了 12 nm 之多，量子效率相較於 ADN 更提高了 0.3 倍。所以在溶液的環境下，接上越多的取代基，溶液螢光就會紅位移越大、量子效率也會相對的提升越多。

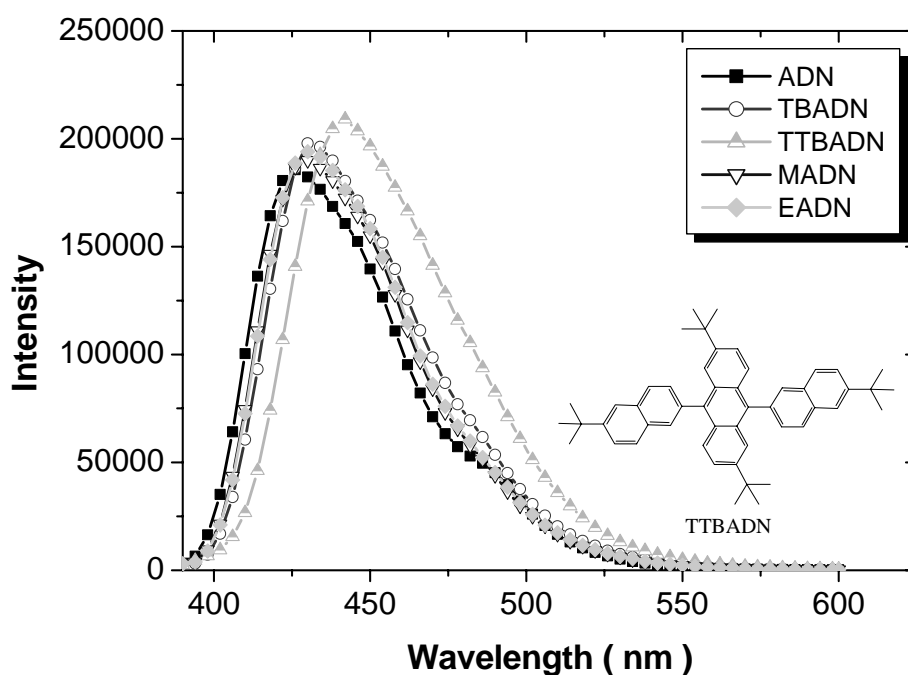


圖5-3 ADN 系列衍生物的溶液螢光光譜比較圖

表 5-2 ADN 系列衍生物的溶液螢光和 UV-Vis 吸收性質

| | UV-Vis 吸收波長(nm) | 最大螢光波長(nm) | 半高寬(nm) | 量子效率 |
|--------|-----------------|------------|---------|------|
| ADN | 377 | 426 | 53 | 1 |
| TBADN | 379 | 430 | 55 | 1.19 |
| TTBADN | 399 | 442 | 60 | 1.32 |
| MADN | 380 | 430 | 54 | 1.15 |
| EADN | 380 | 430 | 54 | 1.17 |

4. 熱性質測量

我們利用 TGA 與 DSC 來測量新主發光材料的玻璃轉移溫度 (T_g)、熔點 (T_m) 和熱分解溫度 (T_d)，這些數據可以提供我們來判斷材料熱穩定性的好與壞；具有較高的玻璃轉移溫度，可使元件操作較穩定，而高的熱分解溫度，則可避免在真空蒸鍍時材料分解的問題。表 5-3 是新主發光材料的熱性質。

表 5-3 新主發光材料的熱性質

| | TBDPA | TBDTA | ADN | TBADN | TTBADN | MADN | EADN |
|-------|-------|-------|-----|-------|--------|------|------|
| T_g | 76 | 78 | - | 128 | - | 120 | 103 |
| T_c | - | - | 297 | 265 | - | 206 | - |
| T_m | 118 | 136 | 388 | 291 | - | 255 | - |
| T_d | 251 | 231 | 397 | 408 | 450 | 396 | 395 |

5. 新藍光主發光材料 DPA、ADN 系列的固態薄膜表面熱穩定性

OLED 元件是將有機材料蒸鍍於載片上，在驅動 OLED 元件時，再結合的電子電洞會放出光，但未如預期再結合的電子電洞在元件中就產生了焦耳熱 (Joule heat)，焦耳熱也被視為是元件衰退的重要因素之一。因此，有機材料是否有良好的薄膜熱穩定性以抵抗焦耳熱對材料所造成的表面或介面變化便成為了元件是否穩定的指標之一。於是，我們將一系列新主發光材料蒸鍍成 200 Å 的薄膜，將有機薄膜加熱至焦耳熱所可能產生的最高溫度後，再慢慢的降回室溫，並利用原子力顯微鏡觀察一系列主發光材料的薄膜表面變化情形。

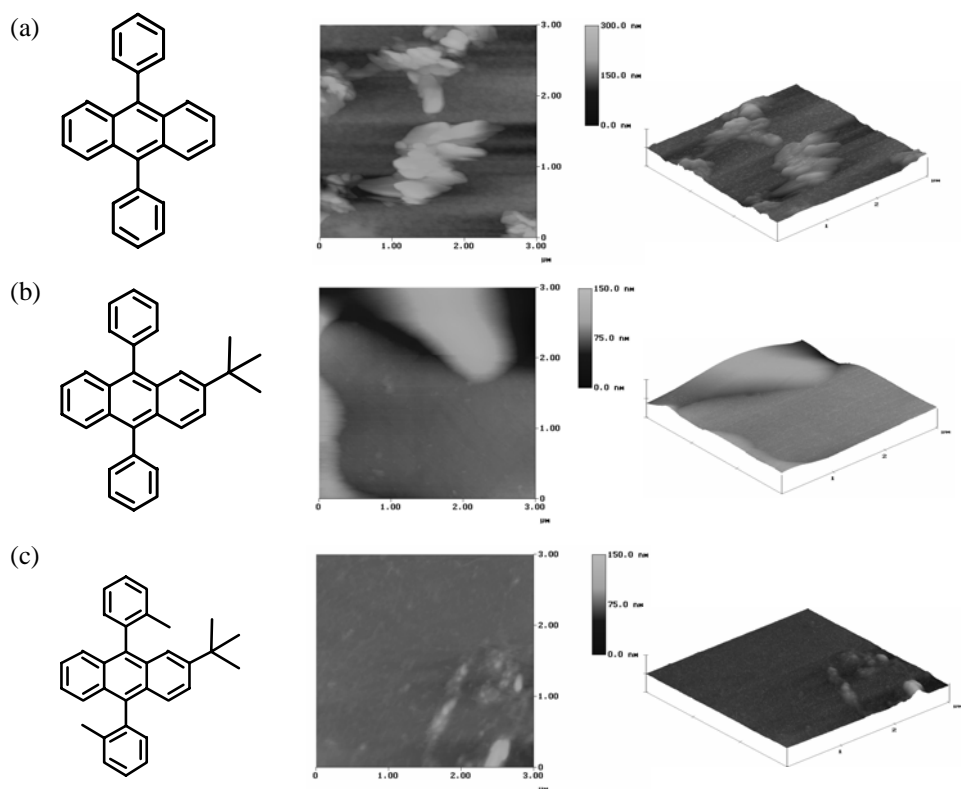
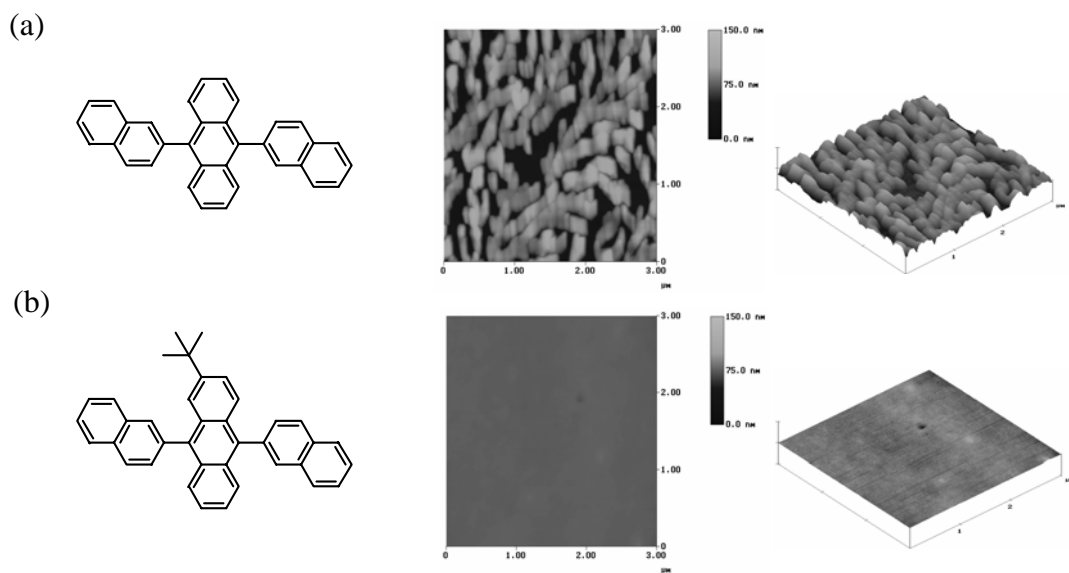


圖5-4 加熱 95 °C 一小時後由原子力顯微鏡觀察到 DPA 系列新主發光材料的表面情形 (a) DPA (b) TBDPA (c) TBDTA

由觀測到的情形可以看出，DPA、TBDPA 的表面均已出現相當大的顆粒，立體阻礙更大的 TBDTA 則是 DPA 系列中表面產生顆粒最少、最小的，不過仍可看出表面已產生顆粒；這顯示 DPA 系列的新主發光材料薄膜熱穩定性仍不好，若製作成元件後，可能會因焦耳熱的影響加速元件衰退的速度。



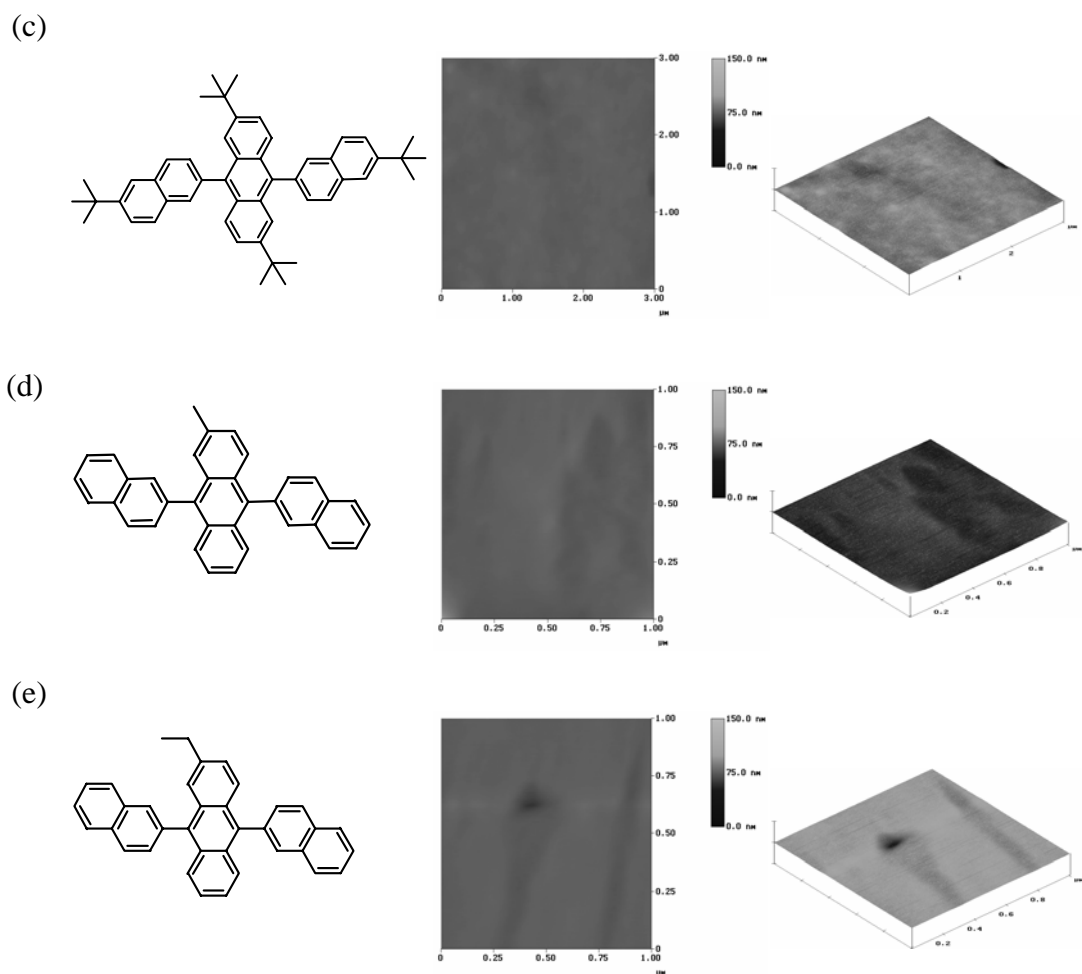


圖5-5 加熱 95 °C 一小時後由原子力顯微鏡觀察到 ADN 系列新主發光材料的表面情形 (a)ADN (b) TBADN (c) TTBADN (d) MADN (e) EADN

再來看 ADN 系列的新主發光材料，在這系列材料中，除了 ADN 外，其餘衍生物的薄膜表面在經過熱處理後仍相當平整沒有變化，而 ADN 表面則已產生了顆粒，這顯示接上取代基破壞分子對稱性後的衍生物的確解決了 ADN 薄膜熱穩定性不佳的問題，相較於 ADN 應更能抵抗焦耳熱而適用於 OLED 元件的主發光材料。

6. 元件製作與量測

前述材料的各種性質顯示，DPA 系列衍生物的熱性質仍然不佳，ADN 衍生物在熱性質上則是很好的表現，而 ADN 衍生物在液態螢光量子效率和能階方面均和 ADN 有相似之處，因此，我們將 ADN 系列新主發光材料做成元件，以探討不同的取代基對此系

列衍生物元件性質所造成的影響。以下圖表數據若無特別註明則表示是在 20 mA/cm^2 之電流密度下所得的數據。

6-1. ADN 系列主發光材料之元件製作與量測

根據本實驗室之前的研究，調整元件各層膜厚得到最適合藍光之共振腔效應後，以圖 5-6 為元件結構，發光層則為 ADN 系列主發光材料。所得一系列元件數據如表 5-4，圖 5-7 則為元件圖譜和不同電流密度下的元件效率比較圖。

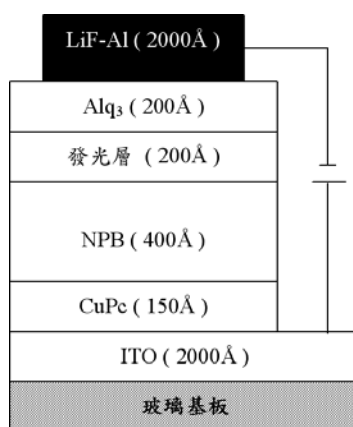


圖5-6 新藍光主發光材料元件結構圖

表 5-4 ADN 系列主發光材料元件性質

| | voltage (V) | luminance (Cd/m ²) | Yield (Cd/A) | C.I.E.(x,y) (x , y) | Peak position (nm) | FWHM (nm) | power efficiency(W) |
|--------|----------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------|------------------------|--------------|------------------------|
| ADN | 6.48 | 372.7 | 1.86 | (0.18,0.20) | 460 | 88 | 0.90 |
| TBADN | 6.35 | 353.8 | 1.77 | (0.15,0.13) | 456 | 72 | 0.88 |
| TTBADN | 7.65 | 283.8 | 1.42 | (0.16,0.18) | 460 | 72 | 0.58 |
| MADN | 6.18 | 368.0 | 1.84 | (0.16,0.15) | 460 | 72 | 0.94 |
| EADN | 6.20 | 274.2 | 1.37 | (0.16,0.17) | 460 | 80 | 0.69 |

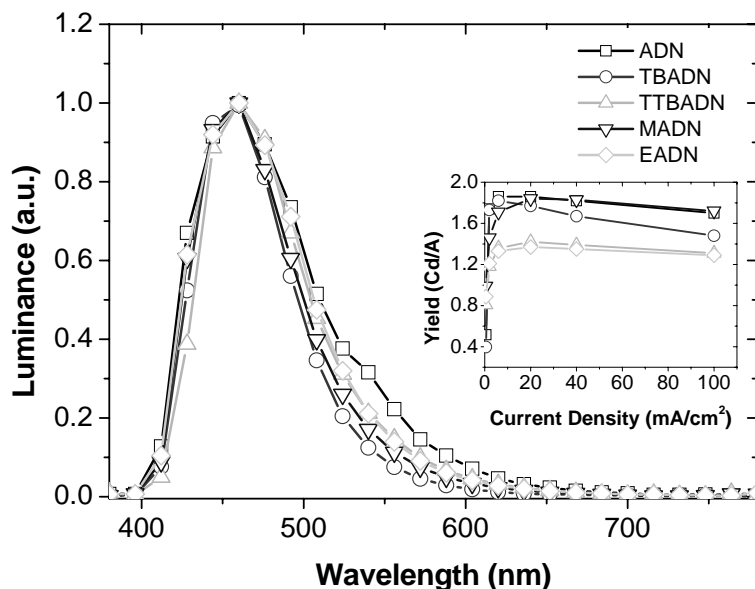


圖5-7 ADN 系列元件圖譜和不同電流密度下的元件效率比較圖。

圖 5-7 顯示在 anthracene 二號位置接上取代基後元件圖譜的半波寬均變窄、1931 年 C.I.E.座標均較 ADN 為更接近飽和的藍光，這是由於接上取代基破壞分子對稱性使 anthracene 扭曲、共軛鏈較不平面所造成的。另外，從元件的發光效率來看，在 anthracene 二號位置接上取代基後，元件發光效率除了取代基為甲基的 MADN 外，跟 ADN 比較全部都下降，這點顯示，在 anthracene 二號位置接上取代基破壞分子對稱性以改善材料薄膜熱穩定性的同時，接上太大的取代基卻會影響其元件的發光效率。

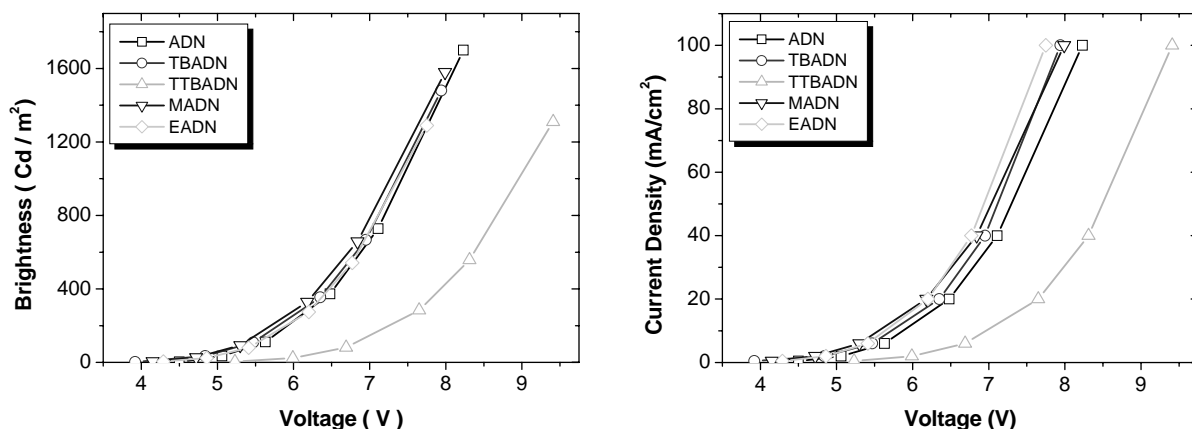


圖5-8 ADN 系列主發光材料元件之電壓對亮度及電流密度圖 (B-I-V)

圖 5-8 所表示的是元件的電性質，從圖中可以看出，若五個元件欲達到相同的亮度或電流密度時，TTBADN 需要最大的操作電壓，相對的 TTBADN 元件所表現出的 power efficiency 就會比其它

ADN 衍生物差。所以欲解決主發光材料的薄膜熱穩定性時，一昧的接上立體阻礙較大的取代基對元件的發光效率及 power efficiency 都會有所影響。

6-2. ADN 系列主發光材料摻雜藍光摻雜材料 TBP 之元件製作與量測

根據文獻確知將 TBP 摻雜於 ADN 製成元件可以有良好的能量轉移，因此仍然使用圖 5-6 的元件結構，利用共蒸鍍的方法將 TBP 摻雜於 ADN 系列主發光材料中以製成發光層，實驗中改變 TBP 對主發光材料的摻雜濃度，結果所有 ADN 系列主發光材料元件的最佳 TBP 摻雜濃度均為 1%。所得元件數據如表 5-5 摻雜 1% TBP 之 ADN 系列主發光材料元件性質所示：

表 5-5 摻雜 1% TBP 之 ADN 系列主發光材料元件性質

| | Voltage (V) | luminance (Cd/m ²) | Yield (Cd/A) | C.I.E.(x,y) (x , y) | Peak position (nm) | FWHM (nm) | power efficiency(W) |
|--------|-------------|--------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------|-----------|---------------------|
| ADN | 6.58 | 753.5 | 3.77 | (0.148,0.242) | 468 | 52 | 1.80 |
| TBADN | 6.25 | 629.9 | 3.15 | (0.135,0.194) | 464 | 52 | 1.58 |
| TTBADN | 7.75 | 357.4 | 1.79 | (0.154,0.229) | 464 | 60 | 0.73 |
| MADN | 6.67 | 770.5 | 3.85 | (0.137,0.214) | 468 | 52 | 1.81 |
| EADN | 6.33 | 578.7 | 2.89 | (0.137,0.222) | 468 | 52 | 1.43 |

從元件數據可以看出，摻雜 TBP 後，所有元件 EL 半波寬均變窄、顯示出 TBP 的波形，這代表所有 ADN 系列主發光材料摻雜 TBP 後均有良好的能量轉移效果。由 1931 年 C.I.E.色度座標來看，接有取代基的新主發光材料摻雜 TBP 後相對於 ADN 得到較飽和的藍光，這和未摻雜的元件趨勢是相同。

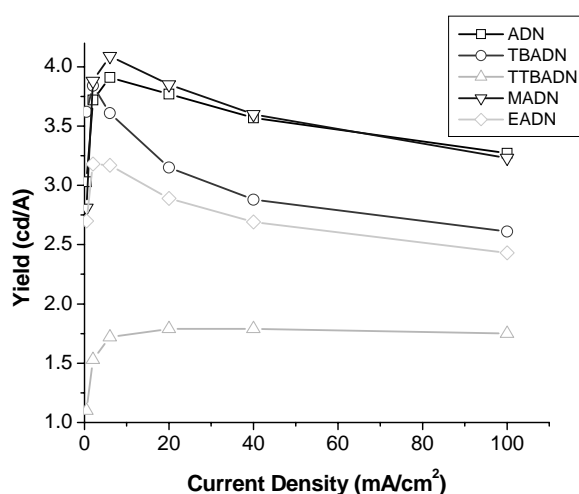


圖5-9 摻雜 1% TBP 之 ADN 系列主發光材料元件在不同電流密度下的發光效率比較圖

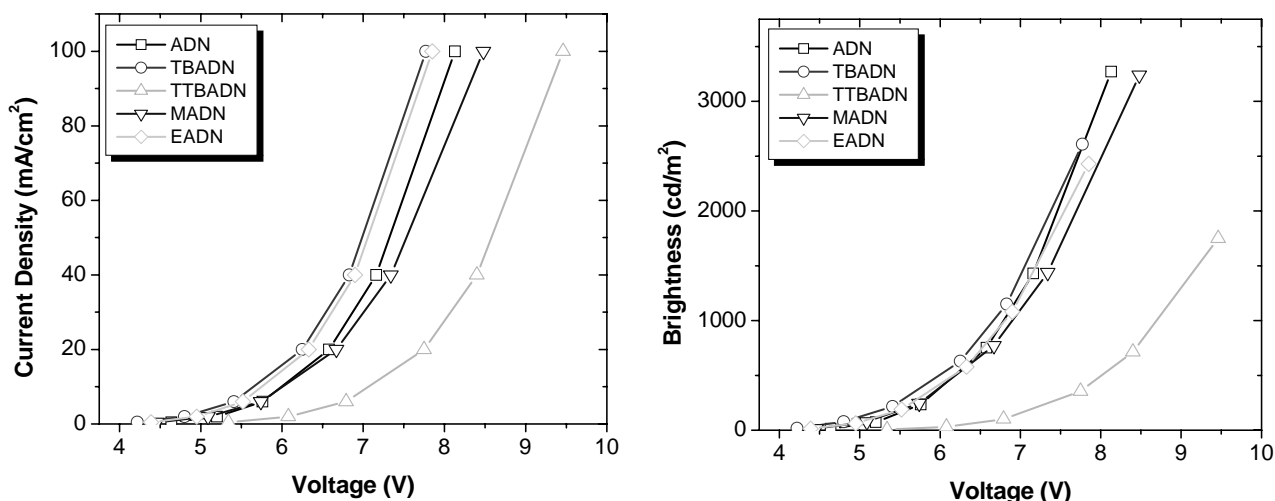


圖5-10 摻雜 1% TBP 之 ADN 系列主發光材料元件之電壓對亮度及電流密度圖 (B-I-V)

由圖 5-9 可以發現摻雜 1% TBP 後，相較於 ADN 的元件發光效率，除了接上甲基的 MADN 未降低外，其它主發光材料均有顯著的降低；圖 5-10 則顯示了接上四個立體阻礙最大的 *t*-butyl 取代基的 TTBADN 在這一系元件中的操作電壓仍然是最高的。因此，所有的元件數據都顯示對於 ADN 系列主發光材料，不論有無摻雜其它摻雜材料，元件數據的趨勢都是相同的，也就是說在主發光體上接上立體阻礙較大的取代基對元件的發光效率及 功率效率 (power efficiency) 的影響是取決於主發光材料而不是摻雜材料的。

7. 摻雜物開發

7-1. 新穎藍光 DSA-amine 材料逆合成步驟

這一類型的藍光客發光體，利用 Horner-Emmons Reaction 合出所需的雙烯鍵，一般而言 Horner-Emmons Reaction 的前驅物通常利用 Arbuzov Reaction 合成出所需要的 Trimethoxyphosphine 的部分，如圖 5-11。

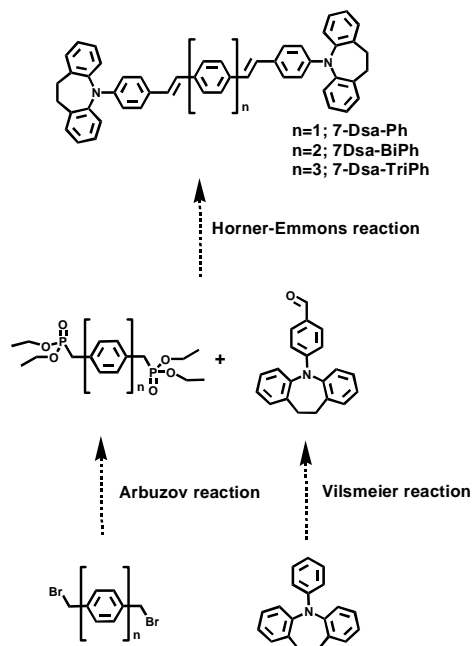


圖5-11 新穎藍光摻雜物的逆合成步驟

7-2. 中間體[4''-(Diethoxy-phosphorylmethyl)-[1,1';4',1''] terphenyl-4-ylmethyl]-phosphonic acid diethyl ester 的逆合成

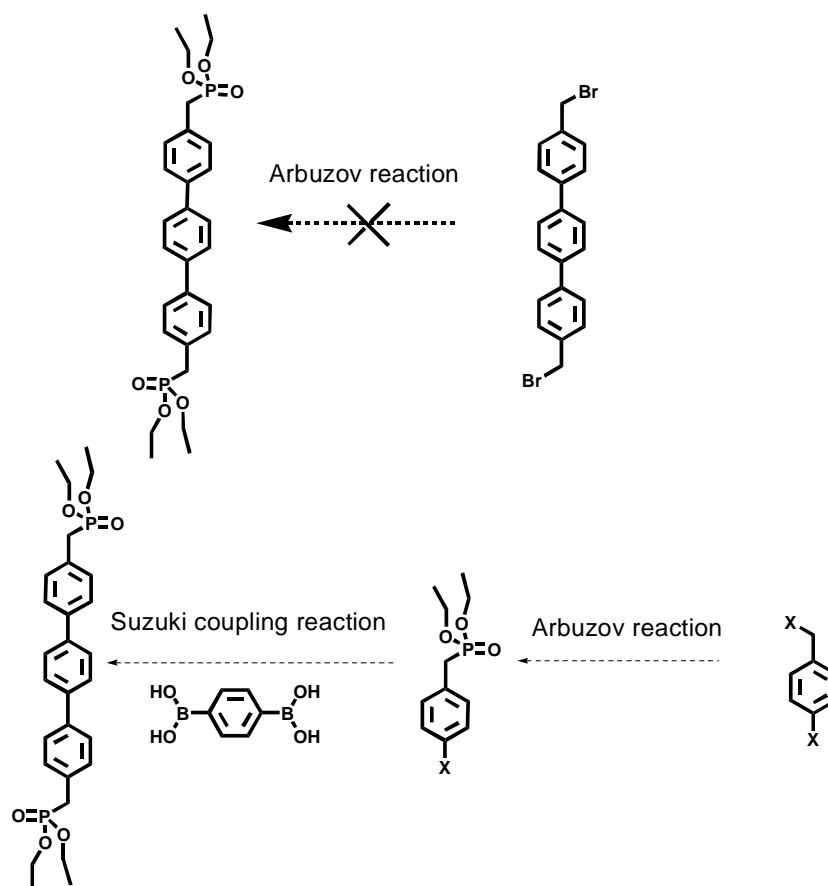


圖5-12 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-triphenyl之逆合成途徑

由於無法購得 4,4'-bis(chloromethyl)-1,1'-triphenyl，故設計另一個合成途徑如圖 5-12。故先以 Arbuzov Reaction 在起始物上接一邊 trimethoxyphosphine，再以 1,4-diboronic Acid Benzene 進行 Suzuki Coupling Reaction 完成碳碳鍵的鍵結，並利用 Arbuzov Reaction 和 Suzuki Coupling Reaction 對於苯環上不同位置上的鹵素具有選擇性而順利的合成 7-DSA-triPh 的中間體。

7-3. 溶液螢光及相關量子效率的測量

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

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

Φ_s ：待測品的螢光量子效率

Φ_{st} ：標準品的螢光量子效率

$A_{rea,s}$ ：待測品在螢光光譜下所圍成的面積

$A_{rea,st}$ ：標準品在螢光光譜下所圍成的面積

$OD_{,s}$ ：待測品在 UV-Vis 下 λ_{max} 的吸收度

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

Q_{st} ：螢光激發光源對待測品所提供光的量子

Q_s ：螢光激發光源對標準品所提供光的量子

在相同光源下，公式中 Q_{st} / Q_s 可視為 1，因此只需要考慮螢光光譜儀所測得的曲線面積與 UV-Vis 所測得的吸收度 (約 0.05)，將此數據代入上述公式，即可得到相對量子效率。新型藍光客發光體之溶液螢光及相關量子效率的測量如表 5-6 與圖 5-13。

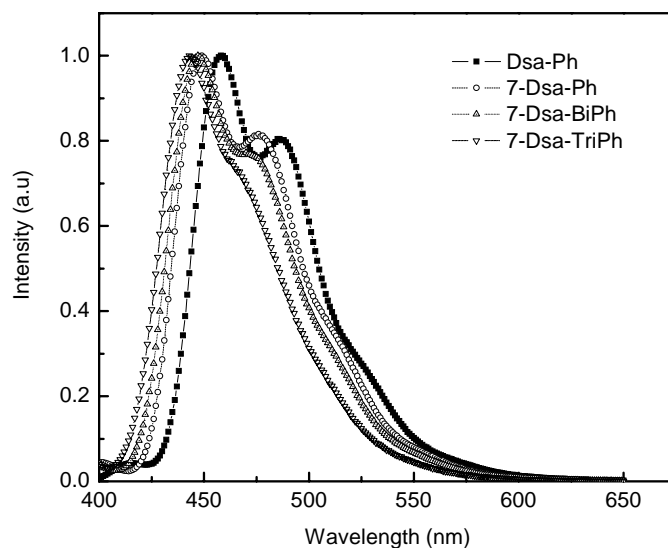


圖5-13 客發光體之溶液螢光光譜

表 5-6 藍光客發光體吸放光波長與量子效率比較

| 待測物 | UV-Vis 吸收波長(nm) | 最強螢光波長(nm) | 半高寬(nm) | 量子效率 |
|-------------|-----------------|------------|---------|------|
| DSA-Ph | 409 | 458 | 58 | 1 |
| 7-DSA-Ph | 406 | 449 | 63 | 0.95 |
| 7-DSA-BiPh | 399 | 447 | 62 | 1.26 |
| 7-DSA-TriPh | 389 | 443 | 58 | 1 |

由於加入一個具立體阻礙的七員環可以造成 C-N 之間的 Twist Angel 由 42 度增加至 66 度，可縮短共振長度，並減少共振效應，而造成藍位移的現象，放光波長藍位移了 9 nm，如圖 5-13。

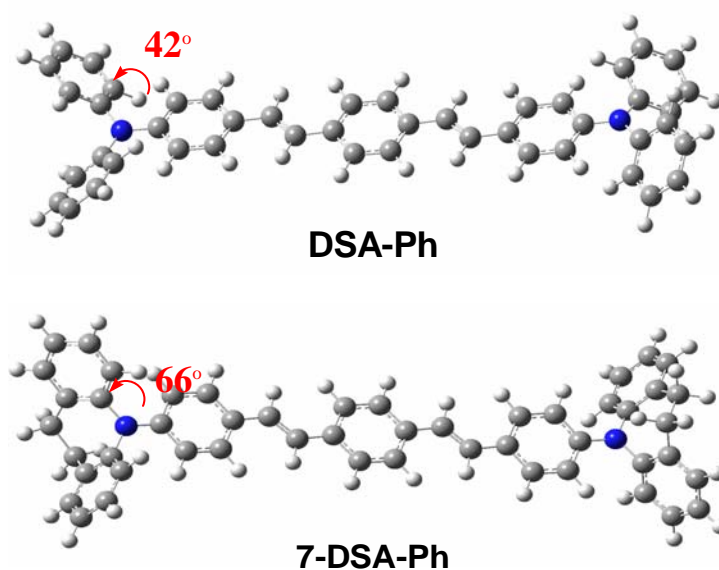


圖5-14 DSA-Ph與7-DSA-Ph的立體構型

由表 5-6 中可發現增加雙烯鍵之間的苯環數目亦可以造成放光有顯著的藍位移現象。這是由於增加苯環數目造成共振面的扭轉，使得共振的長度縮短而發生藍位移的現象，如圖 5-15。

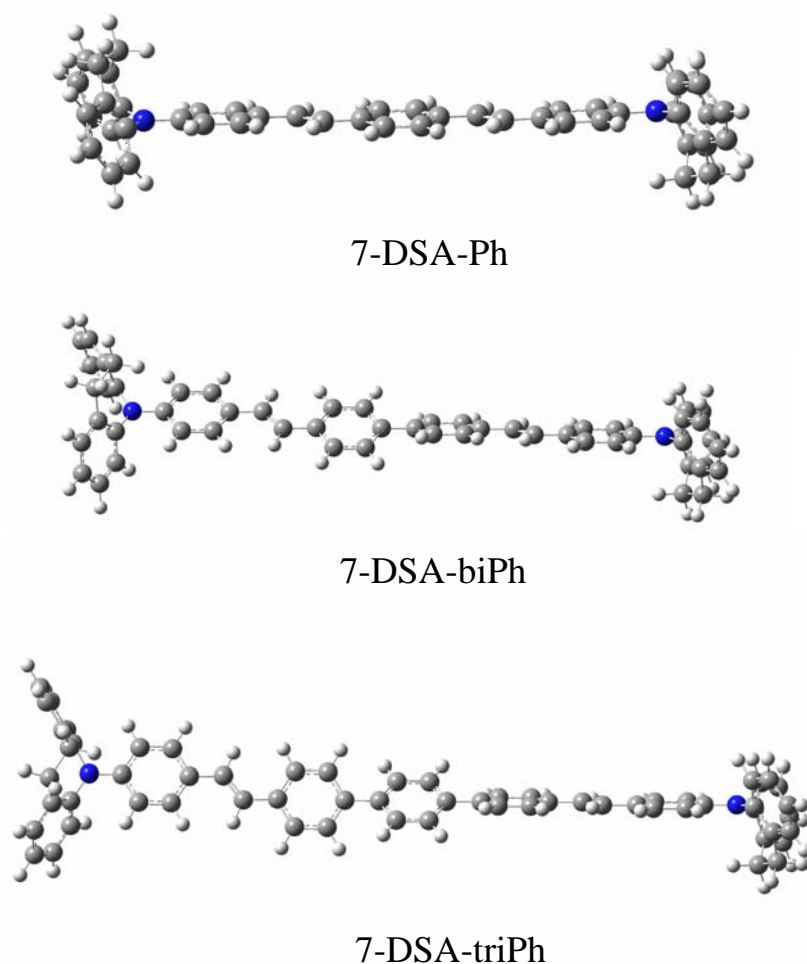


圖5-15 7-DSA-Ph、7-DSA-biPh與7-DSA-triPh立體構型

7-4. 固態螢光測量

固態螢光的測量，是利用真空蒸鍍的方式，將主發光體與摻雜物以共蒸鍍方式鍍在石英玻璃上形成固態薄膜，在以特定波長的入射光激發固態薄膜，所得的螢光光譜可用來觀察主發光體與摻雜物之間能量轉移的情況，並可找出最佳的摻雜濃度與在高摻雜濃度時是否會產生濃度驟熄效應，以提供製作元件的參考。這裡我們針對 7-DSA-Ph、7-DSA-BiPh 與 7-DSA-triPh 做進一步的固態螢光實驗。以共蒸鍍方式將 7-DSA-Ph 分別以不同的濃度(0 %、1 %、3 %、5 %、7 %、9 %) 摻雜在主發光體 MADN 中，製成總厚度為 400 Å 的薄膜，以 380 nm 為入射光光源波長。由圖 5-16 可發現，當 7-DSA-Ph 以 5 % 比例摻雜於 MADN 中時，具有最佳的螢光強度且能量轉移非常完全；當摻雜

濃度提高到 7% 時產生濃度驟息，而螢光強度開始有明顯下降的趨勢。

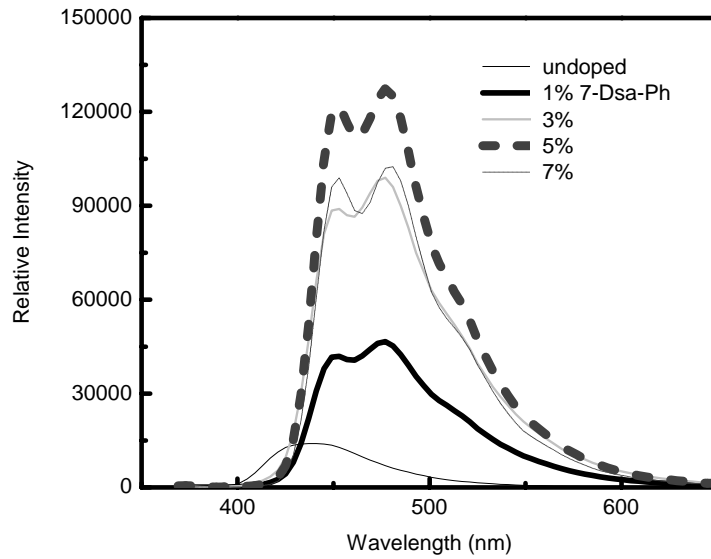


圖5-16 7-Dsa-Ph摻雜在 MADN的固態螢光光譜

由圖 5-17 中可發現，當 7-Dsa-BiPh 和 7-Dsa-triPh 以 7% 比例摻雜於 MADN 中時，具有最佳的螢光強度且能量轉移非常完全；當兩者摻雜濃度提高到 9% 時產生濃度驟息，而螢光強度開始有明顯下降的趨勢。

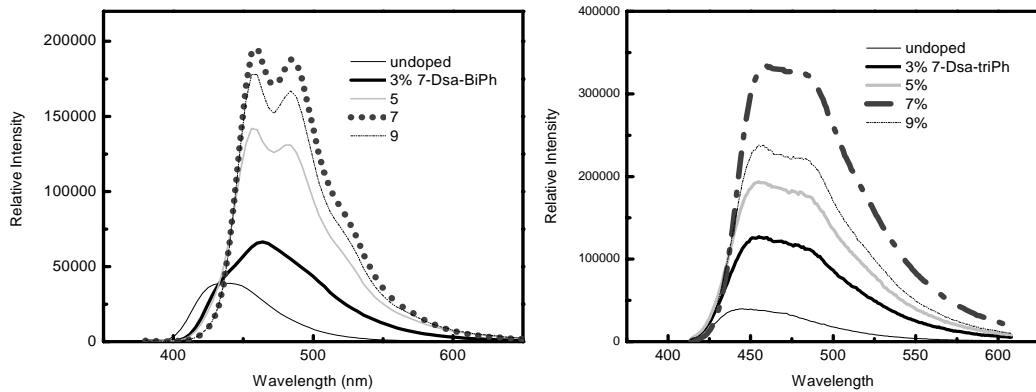


圖5-17 7-Dsa-biPh與7-Dsa-triPh摻雜在 MADN的固態螢光光譜

7-5. 熱性質測量

我們利用 TGA 與 DSC 來測量新主發光材料的玻璃轉移溫度 (T_g)、熔點 (T_m) 和熱分解溫度 (T_d)，這些數據可以提供我們來判斷材料熱穩定性的好與壞；具有較高的玻璃轉移溫度，可使元件操作較穩定，而高的熱分解溫度，則可避免在真空蒸鍍時材料分解的問題，可以發現加入七員環可以有效的提升 T_g 而得到較佳熱穩定性的

藍光客發光體。

表 5-7 藍光客發光體之熱性質表

| 化合物 | $T_g(^{\circ}\text{C})$ | $T_m(^{\circ}\text{C})$ | $T_d(^{\circ}\text{C})$ |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| DSA-Ph | 89 | 172 | 448 |
| 7-DSA-Ph | 120 | 325 | 391 |
| 7-DSA-biPh | 131 | 335 | 399 |
| 7-DSA-triPh | 137 | 344 | 397 |

7-6. 氧化還原電位的測量及能階圖的建立

在進行元件製作前，我們可以先由材料的 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 和 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 建立能階圖，來預測電子與電洞再結合的區域及能量轉移的效果。HOMO 和 LUMO 的值，可以利用循環伏特安培法 (Cyclic Voltammetry, 簡稱 CV) 所測得的氧化還原電位，再經由公式換算，得到待測物 HOMO 與 LUMO 值。

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

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

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

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

先求出標準品 Ferrocene 的氧化電位 (E_p)，得 0.53 eV，再求得待測物的氧化電位，兩者相減即為上式中的 E_{ox} ，加上常數 4.8 即可得到待測物 HOMO；另外，由 UV-vis 光譜中，取吸收波長邊緣，即吸收波峰的右側與水平線的交點，其在橫軸上所代表的值，經由公式 $E = h\nu = hc/\lambda$ ，可以求出待測物的能隙 (Energy Gap)，再將 HOMO 減去 E_g 即可得到待測物 LUMO。表 5-8 即為各元件材料的 HOMO、LUMO

整理：

表 5-8 各元件材料的 HOMO、LUMO 的能階關係表

| Compound | HOMO (eV) | LUMO (eV) | E_g (eV) |
|-------------|-----------|-----------|------------|
| NPB | 5.2 | 2.3 | 2.9 |
| Alq3 | 5.5 | 2.7 | 2.8 |
| DSA-Ph | 5.4 | 2.7 | 2.7 |
| 7-DSA-Ph | 5.2 | 2.4 | 2.8 |
| 7-DSA- biPh | 5.2 | 2.4 | 2.8 |
| 7-DSA-triPh | 5.1 | 2.3 | 2.8 |

接著將這些材料的 HUMO、LOMO Level，我們可以畫出元件的能階圖，如圖 5-18 所示：

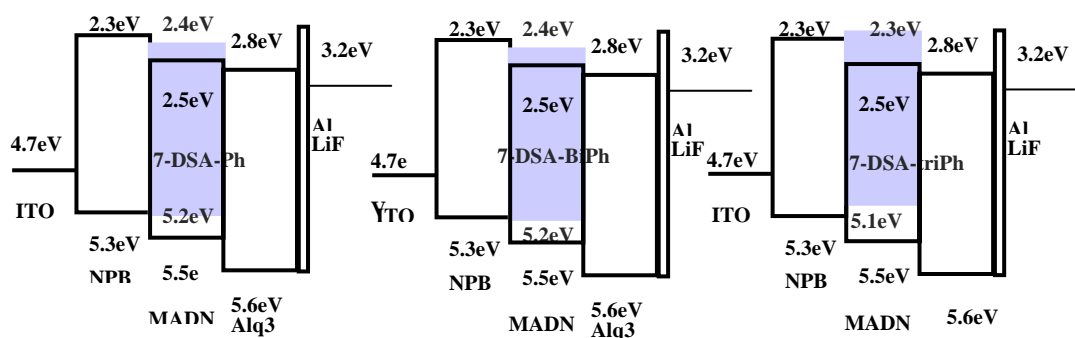


圖5-18 藍光元件能階圖

經由 CV 測量的結果，7-DSA-Ph、7-DSA-biPh 與 7-DSA-triPh 的 HOMO 分別為 5.2 eV、5.2 eV 和 5.3 eV、LUMO 分別為 2.3 eV、2.2 eV 和 2.4 eV 而能隙皆為 2.8eV；另外，這些客發光體材料的能階皆接小於主發光體 MADN 能障 (3.0eV)，表示 MADN 與藍光客發光體間能夠能量轉移 (Förster Energy Transfer) 產生放光的現象。

8. DSA-amine 摻雜元件之製作與量測

任何新的有機發光材料在製成元件之前的所有量測結果，如液態螢光、固態螢光，都只能做為參考；只有將有機材料實際製成元件後，所量測到的元件性質，才是決定材料優劣的重要依據。

在此我們使用的元件結構如圖 5-19 所示，這是目前最為廣泛使用的結構之一。在本實驗中只改變一個變因，即發光層中摻雜物的濃度(體積比，v/v)，其餘的材料與厚度皆固定不變，主要就是要觀察摻雜物濃度的改變對元件性質的影響。以下圖表數據若無特別註明則表示是在 20 mA/cm² 之電流密度下所得的數據。

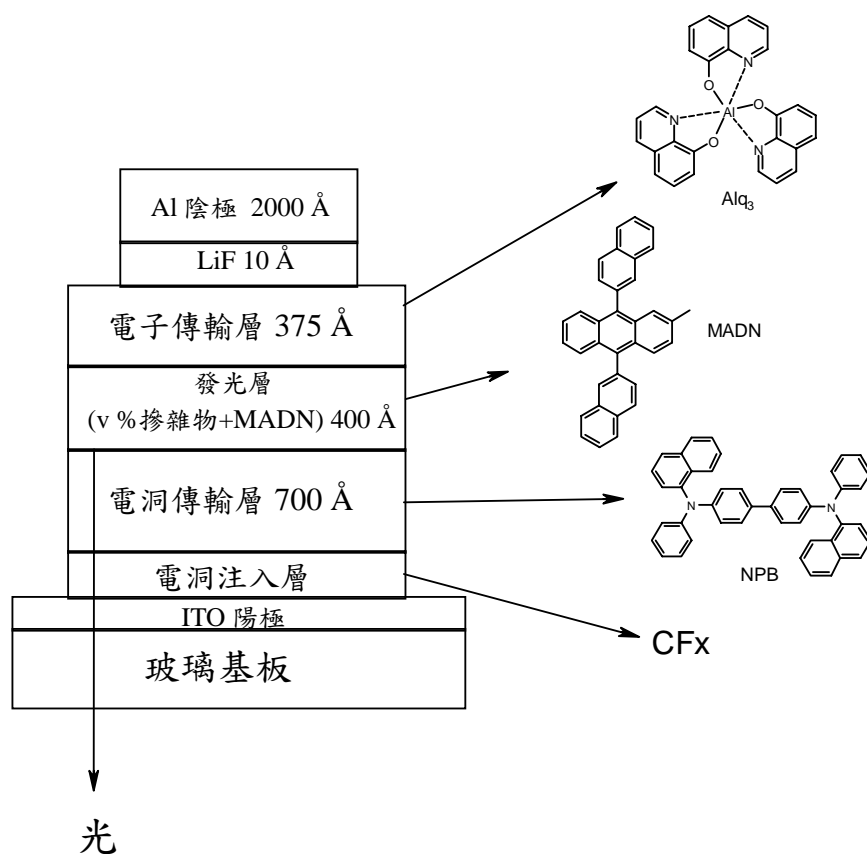


圖5-19 藍光元件結構圖

將 7-DSA-Ph 以不同比例的摻雜濃度 0 %、1 %、3 %、5 %、7 % 摻雜於 MADN 中，所得的元件性質列於表 5-9 中：

表 5-9 7-DSA-Ph 之元件性質表

| 7-DSA-Ph 摻雜濃度(%) | Voltage (V) | Lum. Yield (Cd/A) | E.Q.E (lm/W) | CIE. (x , y) | Peak position (nm) |
|---------------------|----------------|----------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|
| 0 | 5.7 | 1.48 | 0.81 | (0.15, 0.10) | 452 |
| 1 | 5.6 | 3.58 | 2.08 | (0.15, 0.24) | 468 |
| 3 | 5.8 | 7.16 | 3.59 | (0.15, 0.29) | 488 |
| 5 | 5.9 | 9.08 | 4.75 | (0.16, 0.28) | 488 |
| 7 | 6 | 7.35 | 3.75 | (0.16, 0.28) | 488 |

表 5-9 中所列的數據皆是在給予元件電流密度 20 mA/cm^2 下所測得的結果，可以看出操作電壓會隨著摻雜物濃度增大而上升，但電壓大約維持在 6 V 左右；當 7-Dsa-Ph 的摻雜濃度為 5 % 時，元件有最佳發光效率，可高達 9.08 cd/A ，當摻雜濃度到達 7 % 時，此時的發光效率只有濃度 5 % 時發光效率的 79 %，其最大的外部量子效率為 4.75。如同前面固態螢光的實驗結果，當摻雜濃度到一定程度，螢光強度即開始呈現下降趨勢。

圖 5-20 為元件的壽命衰退圖。藍光元件以定電流密度 (20 mA/cm^2) 在含氮的手套箱中量測。元件初始亮度為 1976 nits，當衰退到初始亮度的 60 % 時，需要約 450 hrs，經過換算在 100 nits 下其元件壽命為 1,3000 hrs。

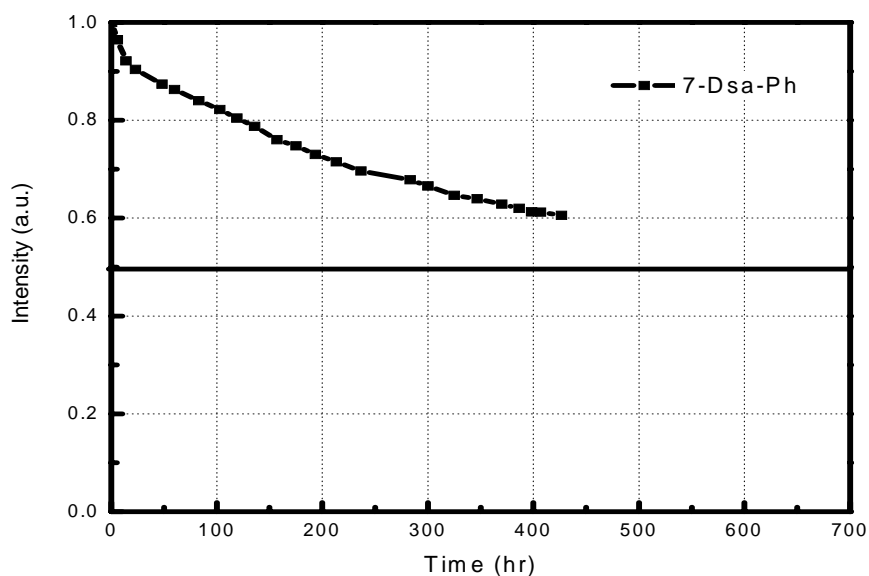


圖5-20 7-Dsa-Ph為藍光客發體之元件壽命檢測圖

表 5-10 7-Dsa-biPh 之元件性質表

| 7-Dsa-biPh 摻雜濃度(%) | Voltage (V) | Lum. Yield (Cd/A) | E.Q.E | CIE (x, y) | Peak position (nm) |
|-----------------------|----------------|----------------------|-------|---------------|--------------------------|
| 0 | 5.7 | 1.3 | 1.61 | (0.15, 0.09) | 448 |
| 3 | 5.9 | 2.5 | 1.73 | (0.16, 0.19) | 464 |
| 5 | 6.4 | 4.6 | 2.92 | (0.16, 0.21) | 456 |
| 7 | 5.7 | 5.7 | 3.48 | (0.16, 0.23) | 460 |
| 9 | 5.9 | 6.3 | 3.73 | (0.15, 0.24) | 460 |

同樣地由表 5-10 發現，當 7-Dsa-biPh 在 9 % 摻雜濃度時一樣有最佳的發光效率 6.3 cd/A ，其色度座標 (0.16,0.24) 的藍光，其最大

外部量子效率為 3.73。

由表 5-11 發現，當 7-Dsa-triPh 在相同的藍光元件結構下，在 7% 摻雜濃度時一樣有最佳的發光效率 3.9 cd/A，其色度座標為 (0.16,017) 的深藍光，當摻雜濃度到達 7 % 時，此時的發光效率只有濃度 5 % 時發光效率的 79 %，其最大量子效率為 3.42。如同前面固態螢光的實驗結果，當摻雜濃度到一定程度，螢光強度即開始呈現下降趨勢。

表 5-11 7-Dsa-triPh 之元件性質表

| 7-Dsa-triPh | Voltage | Lum. Yield | E.Q.E | CIE | Peak position |
|-------------|---------|------------|-------|--------------|---------------|
| 摻雜濃度(%) | (V) | (Cd/A) | | (x , y) | (nm) |
| 0 | 5.9 | 1.3 | 1.67 | (0.15, 0.10) | 448 |
| 3 | 6.1 | 1.7 | 1.98 | (0.16, 0.12) | 452 |
| 5 | 6.4 | 2.4 | 2.18 | (0.16, 0.14) | 456 |
| 7 | 5.9 | 3.5 | 3.42 | (0.16, 0.17) | 458 |
| 9 | 6.1 | 2.8 | 2.82 | (0.15,0.17) | 458 |

由圖 5-21 波長對強度的作圖可以清楚的看出與三個藍光元件的最強放光波長有顯著的藍位移現象。

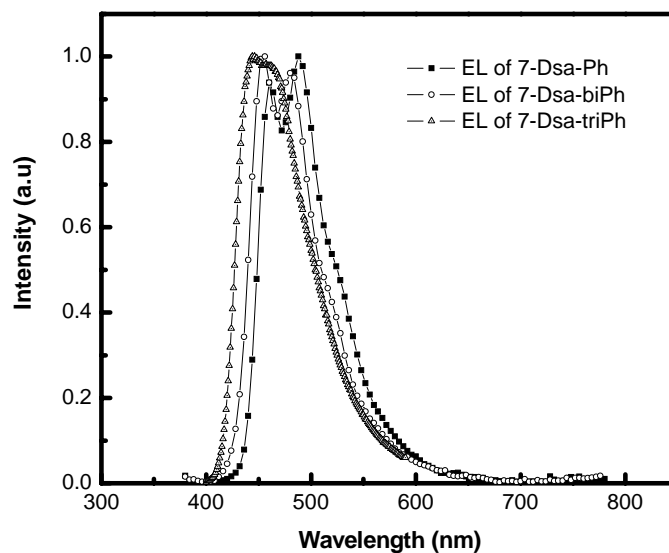


圖5-21 藍光元件之EL圖譜

表 5-12 為藍光材料的總結，可以發現導入七圓環的取代基可以有效的提高 DSA-Ph 這一類天藍光客發光體的色飽和度並維持其高效率的發光特性。接著更利用增加雙烯間的苯環數目使的共軛面扭轉，

縮短共振鏈而達到提升色飽和度的效果。

表 5-12 藍光元件性質比較表

| 藍光摻雜物 | 摻雜濃度 (v %) | Voltage (V) | Lum. Yield (cd/A) | CIE (x,y) |
|-------------|---------------|----------------|----------------------|--------------|
| DSA-Ph | 3 | 7.9 | 9.8 | (0.16,0.32) |
| 7-DSA-Ph | 7 | 6.5 | 9.4 | (0.16,0.28) |
| 7-DSA-biPh | 9 | 5.9 | 6.3 | (0.15,0.24) |
| 7-DSA-triPh | 7 | 5.9 | 3.5 | (0.16,0.17) |

9. 白光元件

經由模擬結果顯示這些藍光元件的發光對綠色和紅色的光色轉換率還不夠，因此以最好的主發光體 MADN 搭配天藍光摻雜材料，使得 CIE 色座標的 y 值提升，如此可得到較高的光色轉換率。也有文獻指出以白光元件作為綠色和紅色像素的色轉換光源，藍光像素則利用濾光片法，可使得色轉換率將可提高 20%。因此本計畫也利用這些新型藍光材料搭配黃光製作出二波段之白光元件。

一般而言，雙波段白光元件是以一個天藍光發光層搭配黃光發光層而得到白光。為白光元件的結構，利用藍光客發光體 7-DSA-Ph 做為藍光光源和黃光客發光體 tb-Rubrene 作為黃光光源的搭配可以得到一個雙波段白光元件。

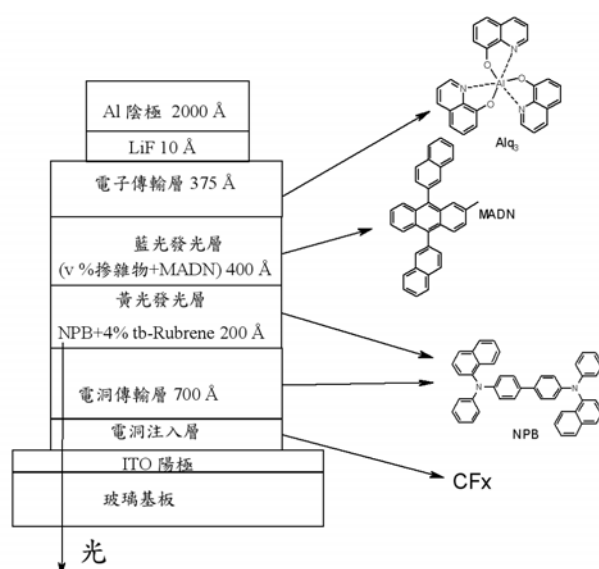


圖5-22 白光元件結構圖

表 5-13 以 DSA-Ph 為藍光摻雜物的白光元件在 20 mA/cm^2 時，為 9.8 cd/A ，C.I.E 座標為 (0.31, 0.41)，外部量子效率為 3.83 %，而以

7-DNA-Ph 做為藍光摻雜物的白光元件在 20 mA/cm^2 時，為 11 cd/A ，CIE 為 $(0.29, 0.36)$ ，外部量子效率為 4.76% 。藉由高效率且較飽和藍光元件，我們可得到高效率白光的元件，且 CIE 色座標的 Y 值會更接近 0.33 ，使整個元件能夠更符合白光。其 EL 圖譜如圖 5-23。

表 5-13 DSA-Ph 與 7-DNA-Ph 之白光元件性質比較表

| 藍光摻雜物 | 摻雜濃度 (v %) | Voltage (V) | Lum. Yield (Cd/A) | E.Q.E | CIE. (x,y) |
|----------|---------------|----------------|----------------------|-------|---------------|
| DSA-Ph | 3 | 7.9 | 9.8 | 3.83 | (0.31,0.41) |
| 7-DNA-Ph | 7 | 6.5 | 11 | 4.76 | (0.29,0.36) |

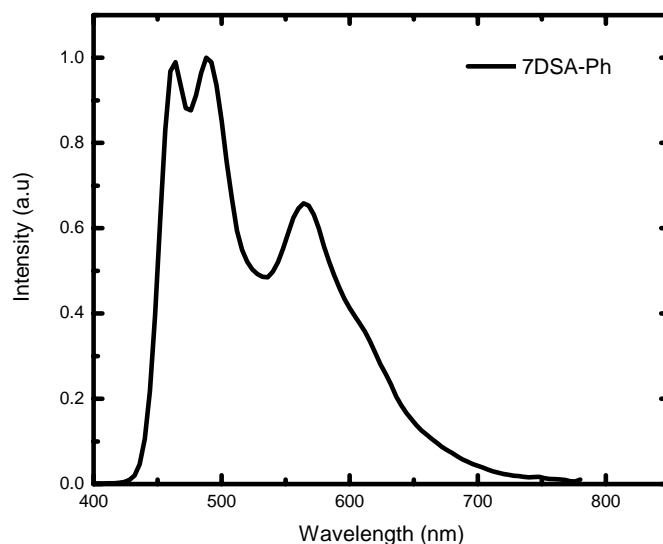


圖5-23 以7-DNA-Ph為客發光體之白光EL圖譜

圖 5-24 為元件的壽命衰退圖。白光元件以定電流密度 (20 mA/cm^2) 在含氮的手套箱中量測。元件初始亮度為 2198 nits ，當衰退到初始亮度的 80% 時，需要約 420 hrs ，經過換算在 100 nits 下其元件壽命為 $4,4000 \text{ hrs}$ 。

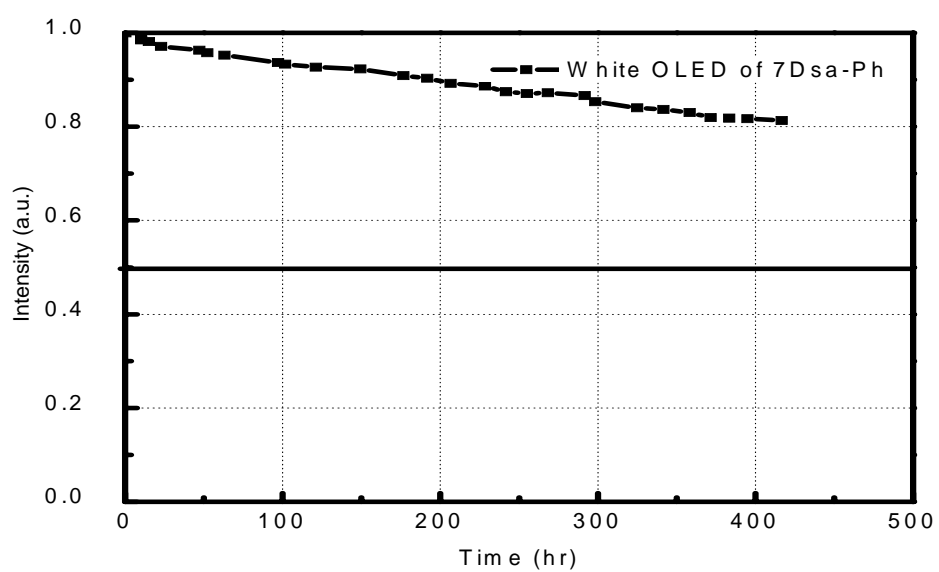


圖5-24 7-Dsa-Ph為藍光客發體之白光元件壽命檢測圖

二、參考文獻

1. Tang C. W.; Van Slycke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 1987, **51**, 913.
2. Tokailin, H.; Hosokawa, C.; Kusomoto, T. U.S. Patent 5,126,-214, 1992.
3. Wu, C. C.; Sturm, J. C.; Register, R. A.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* 1996, **69**, 3117.
4. Chen C. J. *J. Coord. Chem. Rev.* 1998, **171**, 161.
5. C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*, 3853.
6. C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610, 1989.
7. J. Litman and P. Martic. *J. Appl. Phys.*, **72**, 3610, 1992.
8. C. Hosokawa, M. Matsuura, M. Eida, K. Fukuoka, H. Tokailin, T. Kusumoto, *SID Digest*, 1998, 75.
9. C. Hosokawa, S. Toshio, K. Fukuoka, H. Tokailin, Y. Hironaka, H. Ikeda, M. Funahashi, and T. Kusumoto, *SID Digest*, 2001, 522.
10. C. Hosokawa, H. Higashi, K. Fukuoka, H. Ikeda, *US 6 534 199 B1*, 2003.
11. C. Hosokawa, K. Fukuoka, H. Kawamura, T. Sakai, M. Kubota, M. Funahashi, F. Moriwaki, and H. Ikeda, *SID Digest*, 2004, 780
12. Koichi Suzuki, Akihiro Seno, Hirosh Tanabe, Kazunori Ueno. *Synthetic metal*, **143** (2004) 89-96.
13. X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, X. Y. Zheng, Y. Z. Wu, S. H. Xu, *Thin Solid Films*, **2001**, *401*, 251
14. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* 1963, **38**, 2042.
15. Ingold, C. K. ; Marshall, P. G. *J. Chem. Soc.*, 1926, 3080.
16. Shi, J. ; Tang, C. W. ; Chen, C. H. *US 5 935 721*, 1999
17. J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 3201.
18. 國立交通大學應用化學系碩士論文 沈汶鍵著
19. Meng-Ting Lee, Chih-Ming Yeh and Chin H. Chen, *IDW 2004*, OLEDp-3, 1315.
20. S. L. Tao, Z. R. Hong, Z. K. Peng, W. G. Ju, X. H. Zhang, P. F. Wang, S. K. Wu, S, T. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **397**, 1-4.
21. Y. Kan, L. Wang, Y. Gao, L. Duan, G. Wu, Y. Qiu, *Synthetic Metal*, 2004, **141**, 245.
22. R. Wu, J.S. Schumm, D. L. Pearson, J.M. Tour, *J. Org. Chem.*, 1996, 61.
23. W. L. Yu, J. Pei, W. Hung, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 828.
24. J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissortel, H. Bestgen, *Synthetic Metal*, 1997, **91**, 209.
25. Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. S. Chae, S. K. Kwon,

- Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1690.
26. Wu, C. C. ; Lin, Y. T. ; Chiang, H. H. ; Cho, T. Y. ; Chen, C. W. ; Wong, K. T. ; Liao, Y. L. ; Lee, G. H. ; Peng, S. M. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 577.
27. Wong, K. T. ; Chien, Y. Y. ; Chen, R. T. ; Wang, C. F. ; Lin, Y. T. ; Chiang, H. H. ; Hsieh, P. Y. ; Wu, C. C. ; Chou, C. H. ; Su, Y. O. ; Lee, G. H. ; Peng, S. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 11576.
28. Lee, H. ; Oh, J. ; Chu, H. Y. ; Lee, J. I. ; Kim, S. H. ; Yang, Y. S. ; Kim, G. H. ; Do, L. M. ; Zyung, T. ; Lee, J. ; Park, Y. *Tetrahedron*, 2003, **59**, 2773.
29. Shen, Wen Jian. ; Rajasekhar Dodda. ; Wu, Chang Ching. ; Wu, Fang Iy. ; Liu, Tswen Hsin. ; Chen, Hsian Hung. ; Chen, Chin H. ; Shu, Ching Fong. *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 930.
30. (a) N. Tamoto, C. Adachi and K. Nagai, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1077; (b) Z. Gao, C. S. Lee, L. Bello, S. T. Lee, R. M. Chen, T. Y. Luh, J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 865; (c) Y. Shirota, K. Okumoto and H. Inada, *Synth. Met.*, 2000, **111**, 387; (d) S. Berleb, W. Brutting, M. Schwoerer, R. Wehrmann and A. Elschner, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 4403; (e) K. Itano, T. Tsuzuki, H. Ogawa, S. Appleyard, M. R. Willis and Y. Shirota, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1997, **44**, 1218; (f) Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 677; (g) I. Y. Wu, J. T. Lin, Y. T. Tao and E. Balasubramaniam, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 668; (h) E. Ueta, H. Nakano and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, 1994, 2397; (i) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 25.
31. Jun Pang, Ye Tao, Stephan Freiberg, Xiao-Ping Yang and Suning Wang. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 206-212.
32. Bong Soo Kim, Jung-Il Jin. *Synthetic metals*, 2004, **145**, 229-235.
33. ToKito, S. ; Noda, K. ; Fujikawa, H. ; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 160.
34. Oiu, Y. ; Qiao, J. Gao, Y. ; Zhang, D. ; Wang, L. *Synthetic Metals*, 2002, **129**, 25.
35. S. W. Liu, C. A. Huang, J. H. Lee, K. H. Yang, C. C. Chen, Y. Chang, *Thin Solid Films*, 2004, **453**, 312.
36. Y. Kan, L. Wang, L. Duan, G. Wu, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 1513.
37. Akihito Saitoh, Naoki Yamada, Masataka Yashima, Keiji Okinaka, *SID Digest*, 2004, 150.

三、計畫成果自評

我們已經成功的合成出 anthracene 衍生物的 OLED 藍色主發光材料和 DSA-amine 衍生物的摻雜材料。可以發現氨基相連接之兩個末端芳香環的鄰位上加七員環可以有效的提升熱穩定性，將原本 DSA-Ph 之 T_g 為 89°C 提升至 120°C 。並且利用七員環立體化學的特性，減短共振鏈長度，進而得到更飽和且高效率的藍光客發光體。利用這些開發的主發光材料和摻雜材料配合，可得到在元件電流密度 20 mA/cm^2 下，7-DSA-Ph 的摻雜濃度為 5 % 時，電壓 6 伏特，元件有最佳發光發光效率，可高達 9.08 cd/A ，其最大的外部量子效率為 4.75，CIE 色座標為 (0.16, 0.28)。其元件初始亮度為 1976 nits，當衰退到初始亮度的 60 % 時，需要約 450 hrs，經過換算在 100 nits 下其元件壽命為 13000 hrs。

最後以 7-Dsa-Ph 做為藍光摻雜物的白光元件在 20 mA/cm^2 時，為 11 cd/A ，CIE 為 (0.29, 0.36)，外部量子效率為 4.76 %。白光元件以定電流密度下 (20 mA/cm^2) 在含氮的手套箱中量測。元件初始亮度為 2198 nits，當衰退到初始亮度的 80 % 時，需要約 420 hrs，經過換算在 100 nits 下，其元件壽命為 44000 hrs。因此可以解決使用藍光元件作為 CCM 光源壽命不足之問題。

四、附件

P-192: Highly Efficient Blue Organic Electroluminescent Devices

Meng-Huan Ho and Chia-Ming Chang

Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan 300

Ta-Ya Chu

Department of Electrophysics, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan 300

Chin H. Chen

Display Institute, Microelectronics and Information Systems Research Center, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan 300

Abstract

A series of highly efficient blue dopants based on the iminodibenzyl-substituted distyrylarylene (IDB-DSA) fluorescent dye using the concept of steric compression of a rigidized and over-sized ring have been designed and synthesized. When doped in the stable 2-(methyl)-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN), the seven-membered DSA (7-DSA-Ph) doped device achieved a luminance efficiency of 9.1 cd/A at 20 mA/cm² with a CIE_{x,y} color coordinate of (0.16, 0.28) and a maximum external quantum efficiency of 4.8%. When used in a 2-element WOLED system, the 7-DSA-Ph doped device achieved a luminance efficiency of 11.0 cd/A at 20 mA/cm² with a CIE_{x,y} color coordinate of (0.29, 0.36).

1. Introduction

In recent years, there has been considerable interest in developing blue organic electroluminescence devices with high efficiency, deep blue color and long operational lifetime [1] for full color OLED applications. Recently, we had modified Kodak's basic ADN structure and developed an improved host material, 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) with a stable thin-film morphology and a wide energy bandgap [2]. When doped with *p*-bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl)benzene (DSA-Ph), the luminance efficiency is 9.7 cd/A with CIE_{x,y} color coordinate of (0.16, 0.32) [3]. But the *y*-value of CIE_{x,y} color coordinate is still too high to be adequate for application in full color OLED display. To find a new stable blue dopant and its matching host which show better CIE_{x,y} color coordinate value as well as high efficiency remains to be one of the most important research topics of today.

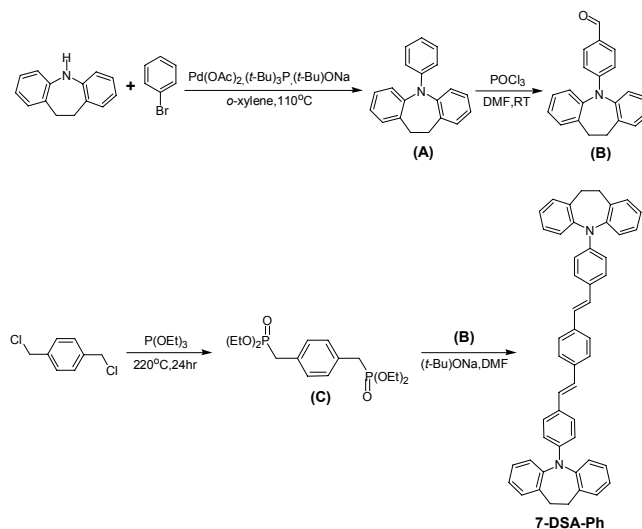
As presented in SID'04, if host materials of deeper blue color, such as 1,3,6,8-*tetra(o*-tolyl)pyrene (TOTP) was chosen, DSA-Ph doped emitter produced a luminance efficiency of 8.64 cd/A and a CIE_{x,y} color coordinate of (0.15, 0.28) [4]. This result suggests that we can only modify *y*-value of the blue CIE_{x,y} color coordinate slightly by selecting a wider bandgap host material. But, further shift into the deep blue region will need to derive from additional molecular engineering of DSA-Ph dopant.

Recently in NCTU, we had been successful in the design and synthesis of a series of new blue dopants which contains a 7-membered *N*-heterocyclic amino-substituent (7-DSA-Ph) and found by high-speed computer molecular orbital simulation (DFT with B3LYP) that the emission wavelength could be shifted to deeper blue with increasing the number of phenyl moiety in the center core. We expect these new blue dopants will be potentially useful in producing a deep blue emission with a properly matched host and a 2-element white OLED system as well.

2. Experiment

Scheme 1 shows the synthesis of the 7-DSA-Ph which was prepared by coupling iminodibenzyl (IDB) and 4-bromobenzene with a palladium-catalyzed aromatic amination reaction [5]. After the reaction was completed, the intermediate (A) was purified by column chromatography then mixed with phosphoryl chloride in DMF at room temperature for 8 hr under nitrogen (Vilsmeier reaction) [6]. The mixture was quenched with sodium acetate and water to precipitate the grey solid which was purified by recrystallizing twice from ethanol to afford the key intermediate (B) as colorless crystal.

A mixture of *p*-xylylene dichloride and triethyl phosphate was heated at 200 °C for 24 hr under nitrogen to produce the intermediate (C) (Arbuzov reaction) [7]. Finally, The novel blue dopant (7-DSA-Ph) is readily synthesized by the Horner-Wadsworth-Emmons reaction according to a known procedure [8] from compounds (B) and (C) at room temperature in the presence of sodium *tert*-butoxide. The crude product was purified by chromatography to give pure 7-DSA-Ph as a yellow solid.



Scheme 1. Synthesis of blue dopant 7-DSA-Ph.

At the same time, we also want to study the structure-activity-relationship of materials by increasing the number of phenyl moiety in the molecular core. As a result, we designed and

synthesized two IDB-DSA derivatives, 7-DSA-*bi*Ph and 7-DSA-*tri*Ph. The chemical structures of DSA-Ph and new blue dopants are shown in Figure 1.

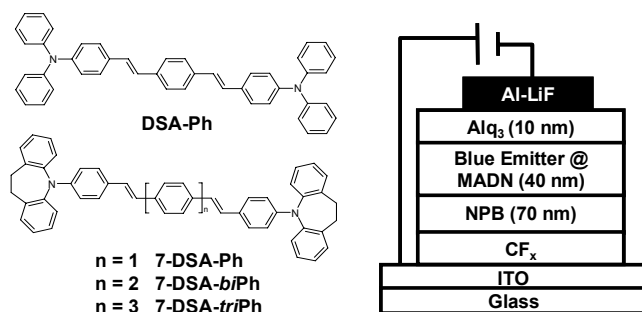


Figure 1. Structures of DSA-Ph, 7-DSA-Ph dopants and blue device.

All novel blue dopants were further purified via train sublimation prior to spectroscopic measurement and device fabrication. UV-Vis and solution photoluminescence spectra were recorded in toluene by Hewlett Packard 8453 and Acton Research Spectra Pro-150, respectively. Electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry using CHI 604A. The energy gap can be calculated from the edge of UV-Vis absorption peak. Melting points (T_m), glass transition temperatures (T_g), and crystallization temperatures (T_c) of the respective compounds were measured by differential scanning calorimetry (DSC) under nitrogen atmosphere using a SEIKO SSC 5200 DSC Computer/thermal analyzer.

Figure 1 also depicts the blue device structure in which CF_x , 4,4'-*bis*[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenyl-amino]biphenyl (NPB), and *tris*(8-hydroxyquinolinolato)aluminum (Alq_3) were used as the hole injection material [9], hole transport [1], and electron transport material, respectively. After a routine cleaning procedure, the indium-tin-oxide (ITO)-coated glass was loaded on the grounded electrode of a parallel-plate plasma reactor, pretreated by oxygen plasma, and then coated with a polymerized fluorocarbon film (CF_x). Devices were fabricated under the base vacuum of about 10^{-6} Torr in a thin-film evaporation coater following a published protocol [10]. A multilayer structure of NPB/EML/ Alq_3 /LiF/Al was deposited on the substrate by resistive heating with a thickness of 70, 40, 10, 1, and 200 nm for NPB, EML, Alq_3 , LiF, and Al, respectively. In the evaporation of EML, the fluorescent dopant was co-deposited at the designated optimal molar ratio. All devices were hermetically sealed prior to testing. The active area of the EL device, defined by the overlap of the ITO and the cathode electrodes, was 9 mm^2 . The current-voltage-luminance characteristics of the devices were measured with a diode array rapid scan system using a Photo Research PR650 spectrophotometer and a computer-controlled programmable dc source. The encapsulated device lifetime measurements were performed in a glove box at a constant drive current density of 20 mA/cm^2 .

3. Results and Discussion

The photo-physical, electrochemical and thermal properties of DSA-Ph and new blue dopants are summarized in Table 1. From our previous report [11], we found that the rigid 7-membered *N*-heterocycle iminodibenzyl (IDB) would increase the steric strain and cause the *iminodibenzyl* moiety to twist slightly out of the plane defined by the π - π conjugation of the distyryl benzene (see Figure 2). We found this steric-compression effect can cause the

Table 1. The photo-physical, electrochemical and thermal properties of DSA-Ph, 7-DSA-Ph, 7-DSA-*bi*Ph and 7-DSA-*tri*Ph.

| Blue Dopant | $\lambda_{\text{em, max}}$ (nm) | $\lambda_{\text{ab, max}}$ (nm) | HOMO (eV) | LUMO (eV) | Band Gap (eV) | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|---------------|------------------------------|
| DSA-Ph | 410 | 458 | 5.4 | 2.7 | 2.7 | 89 |
| 7-DSA-Ph | 408 | 449 | 5.2 | 2.4 | 2.8 | 119 |
| 7-DSA- <i>bi</i> Ph | 399 | 447 | 5.2 | 2.4 | 2.8 | 131 |
| 7-DSA- <i>tri</i> Ph | 389 | 443 | 5.1 | 2.3 | 2.8 | 137 |

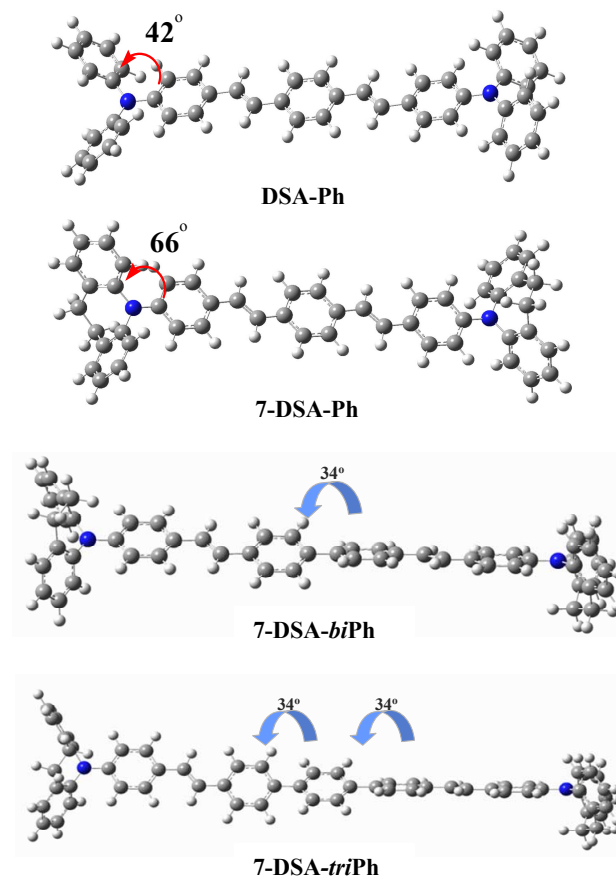


Figure 2. Conformational Structures of DSA-Ph, 7-DSA-Ph, 7-DSA-*bi*Ph and 7-DSA-*tri*Ph [DFT with B3LYP/6-31G(d)].

blue emission wavelength of 7-DSA-Ph to *hypsochromic*-shift about 9 nm as compared to that of DSA-Ph. It was also found that the emission wavelength can be shifted to deeper blue with increasing number of phenyl moiety as the molecular core. The *hypsochromic*-shifted phenomenon can be rationalized from the conformational structures of the blue dopants by density functional theory (DFT) with B3LYP/6-31G(d) basis set of high-speed computer simulation shown in Figure 2 in which the added phenyl moiety appear to enlarge the twist angle and thus decrease the π - π conjugation. As a result, the effective conjugation length (chromophore) of the molecule is slightly shortened and shifts the emission wavelength to deeper blue. From the DSC result, the Tg of DSA-Ph, 7-DSA-Ph, 7-DSA-*bi*Ph and 7-DSA-*tri*Ph are found at 89 °C, 119 °C, 131 °C and 137 °C, respectively, which indicates that the steric *N*-heterocycle *aminosubstituent* and the added phenyl moiety would also improve the material thermal stability.

The EL efficiency of the *undoped* MADN is 1.5 cd/A at 20 mA/cm² with a CIE_{x,y} color coordinate of (0.15, 0.10). When doped with 7-DSA-Ph, 7-DSA-*bi*Ph and 7-DSA-*tri*Ph, the EL efficiencies are increased to 9.1, 6.3, and 3.5 cd/A with CIE_{x,y} color coordinate of (0.16, 0.28), (0.15, 0.24) and (0.16, 0.17) and EL spectra peak of 488 nm, 460 nm and 458 nm at 20 mA/cm², respectively. The overall EL performances of the new blue dopants doped devices are summarized in Table 2. The maximum external quantum efficiency (E.Q.E) of 7-DSA-Ph doped device is close to the theoretical limit of 4.8% and the half-decay lifetime ($t_{1/2}$) is 700 h with an initial brightness of 1976 cd/m². Assuming the scalable law of Coulombic degradation [10] for driving at L_0 of 100 cd/m², the half-decay lifetime ($t_{1/2}$) of the 7-DSA-Ph doped device is projected to be over 13,000 h.

Table 2. EL performance of the blue doped devices (@ 20 mA/cm²).

| Dopant | Voltage [V] | 1931 CIE | | Lum.Yield [cd/A] | E.Q.E |
|----------------------|-------------|----------|------|------------------|-------|
| | | x | y | | |
| 7-DSA-Ph | 5.9 | 0.16 | 0.28 | 9.1 | 4.8 |
| 7-DSA- <i>bi</i> Ph | 5.9 | 0.15 | 0.24 | 6.3 | 3.7 |
| 7-DSA- <i>tri</i> Ph | 5.9 | 0.16 | 0.17 | 3.5 | 3.4 |

In NCTU, we also developed white OLED structure incorporating a dual-layered emitting layer (EML) of blue and yellow to synthesize the white emission additively. The blue and yellow dopants used were DSA-Ph and 2,8-di(*t*-butyl)-5,11-di[4-(*t*-butyl)phenyl]-6,12-diphenylnaphthacene (TBRb) [12], respectively. The structures of MADN, TBRb and the 2-element WOLED device are depicted in Figure 3. The EL efficiency of the white device was 9.8 cd/A at 20 mA/cm² and 7.9 V with a CIE_{x,y} color coordinate of (0.31, 0.41). In this 2-element WOLED device, the sky-blue light emission was generated by doping the highly fluorescent DSA-Ph into the stable blue host molecule of MADN while the yellow emission was derived from the doping TBRb in NPB where the optimal concentration to obtain a white emission was 4%.

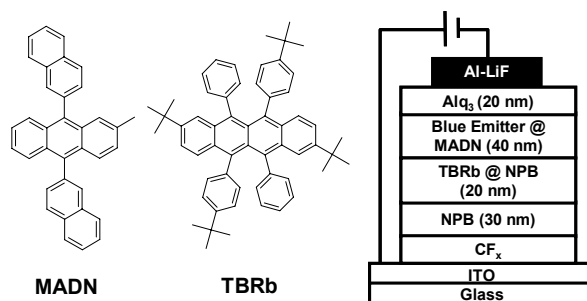


Figure 3. Structures of MADN, TBRb and 2-element WOLED device.

To improve the device performance, we replaced DSA-Ph for 7-DSA-Ph as the blue emitter in the 2-element WOLED system. Figure 4 shows the EL spectra of the 7-DSA-Ph doped white device which achieved an EL efficiency of 11.0 cd/A at 20 mA/cm² and 6.5 V with a CIE_{x,y} color coordinate of (0.29, 0.36). We attributed the improved result to the novel blue dopant, 7-DSA-Ph, which emits deeper blue light with higher efficiency than that of DSA-Ph. Therefore, when this new blue dopant was used in a 2-element WOLED system, it can achieve a high E.Q.E of 4.8% and generate a more balanced CIE_{x,y} color coordinate of (0.29, 0.36) as well. The 2-element WOLED device performances are summarized in Table 3.

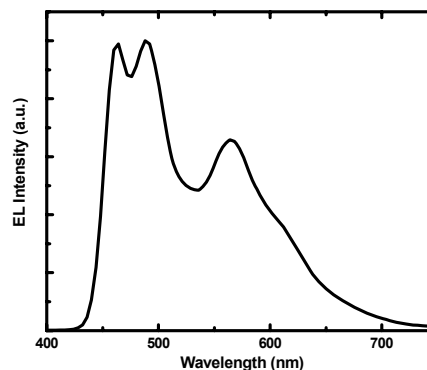


Figure 4. The EL spectra of 7-DSA-Ph doped 2-element WOLED device.

Table 3. EL performance of the DSA-Ph and 7-DSA-Ph doped 2-element WOLED devices (@ 20 mA/cm²).

| Blue Dopant | Voltage [V] | 1931 CIE | | Lum.Yield [cd/A] | E.Q.E |
|-------------|-------------|----------|------|------------------|-------|
| | | x | y | | |
| DSA-Ph | 7.9 | 0.31 | 0.41 | 9.1 | 3.8 |
| 7-DSA-Ph | 6.5 | 0.29 | 0.36 | 11.0 | 4.8 |

4. Conclusion

By molecular engineering of the *di*(styryl)amine-based structure, we have designed and synthesized a series of highly efficient blue dopants based on the iminodibenzyl-substituted distyrylarylene (IDB-DSA) compounds. The steric-compression effect and the added phenyl moiety in the core can shorten the effective conjugation length (chromophore) of the molecule and shift the emission wavelength to deeper blue. When 7-DSA-Ph, 7-DSA-*bi*Ph and 7-DSA-*tri*Ph doped in the stable blue host material, MADN, the devices achieved a luminance efficiency of 9.1, 6.3, and 3.5 cd/A with CIE_{x,y} color coordinate of (0.16, 0.28), (0.15, 0.24) and (0.16, 0.17) at 20 mA/cm², respectively. The maximum external quantum efficiency (E.Q.E) of 7-DSA-Ph doped device is close to the theoretical limit of 4.8%. When 7-DSA-Ph was used in a 2-element WOLED system, the doped device achieved a luminance efficiency of 11.0 cd/A at 20 mA/cm² with a CIE_{x,y} color coordinate of (0.29, 0.36).

5. Acknowledgements

This work was supported by the MOE Program for Promoting Academic Excellence of Universities under the grant (91-E-FA04-2-4-B) and National Science Council of Taiwan. We thank e-Ray Optoelectronics Technology Co., Ltd. of Taiwan for generously supplying some of the OLED materials studied in this work.

6. References

- [1] Y. Kijima, N. Asai, and S. Tamura, "A Blue Organic Light Emitting Diode", *Jan. J. Appl. Phys.*, Vol. **38**, pp. 5274-77, 1999.
- [2] M. T. Lee, Y. S. Wu, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao, C. H. Chen, "Efficient Blue Organic Electroluminescent Devices Based on a Stable Blue Host Material", *SID Symposium Digest*, pp. 710-713, 2004.
- [3] M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Tsai, C. H. Liao, C. H. Chen, "Stable styrylamine-doped blue organic electroluminescent device based on 2-methyl-9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **85**, pp. 3301-3303, 2004.
- [4] C. C. Yeh, M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Chen, "High-Performance Blue OLEDs Based on a Sterically Hindered Pyrene Host Material", *SID Symposium Digest*, pp. 789-792, 2004.
- [5] M. Watanabe, M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, "Palladium/P(*t*-Bu)₃-catalyzed synthesis of *N*-aryl azoles and application to the synthesis of 4,4',4''-tris(*N*-azoly)triphenylamines", *Tetrahedron Lett.*, Vol. **41**, pp. 481-483, 2000.
- [6] M. J. Plater, T. Jackson, "Polyaromatic amines. Part 3: Synthesis of poly(diaryl amino)styrenes and related compounds", *Tetrahedron*, Vol. **59**, pp. 4673-4685, 2003.
- [7] B. Iorga, F. Eymery, P. Savignac, "Controlled Monohalogenation of Phosphonates: A New Route to Pure α -Monohalogenated Diethyl Benzylphosphonates", *Tetrahedron*, Vol. **55**, pp. 2671-2686, 1999.
- [8] J. M. Kauffman, G. Moyna, "Diaryl amino Groups as Photostable Auxofluors in 2-Benzoxazolylfluorene, 2,5-Diphenyloxazoles, 1,3,5-Hexatrienes, 1,4-Distyrylbenzenes, and 2,7-Distyrylfluorenes", *J. Org. Chem.*, Vol. **68**, pp. 839-853, 2003.
- [9] L. S. Hung, L. R. Zheng, M. G. Mason, "Anode modification in organic light-emitting diodes by low-frequency plasma polymerization of CHF₃", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **78**, pp. 673-675, 2001.
- [10] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C.W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **69**, pp. 2160, 1996.
- [11] M. H. Ho, Y. S. Wu, T. Y. Chu, J. F. Chen, Chin H. Chen, "Stilbene-Based Materials for Blue Organic Light Emitting Devices", *IDMC Digest*, pp. 726-729, 2005.
- [12] Y. S. Wu, T. H. Liu, H. H. Chen, C. H. Chen, "A new yellow fluorescent dopant for high-efficiency organic light-emitting devices", *Thin Solid Film*, Vol. **496**, pp. 626, 2006.