

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

全彩有機發光二極體關鍵材料與元件技術的研發(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2215-E-009-018-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：陳金鑫

計畫參與人員：蔡志鴻、葉治明、何孟寰、馬嘉偉

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 9 月 8 日

一、中文摘要

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深藍色的有機發光元件，再利用螢光能量轉換的方法，借用深藍光的高能量，轉移給能階較低的染料，進而改變射出之光色。本計畫執行第一年已合成出 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。第二年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。

英文摘要

In this project, we present methods which provide color-conversion of light emission from OLED by using color changing medium (CCM). The architecture contains a deep blue OLED as a pump source, and a color changing medium with green or red dye. In this midterm report, blue devices with novel 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 characterized.

二、報告內容

(1) 前言

CCM (color changing medium)顏色轉換方法的原理如圖，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，本計畫在紫藍光材料的設計，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。

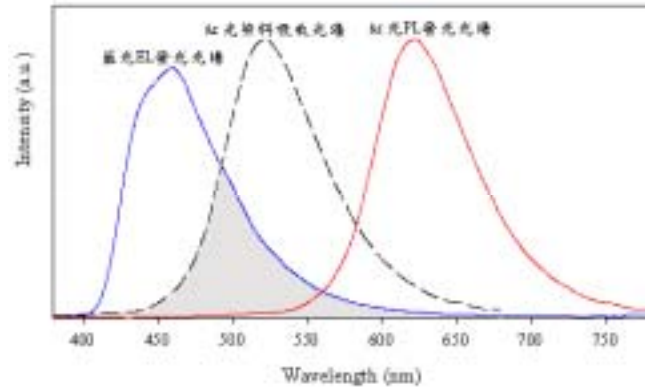


圖 1

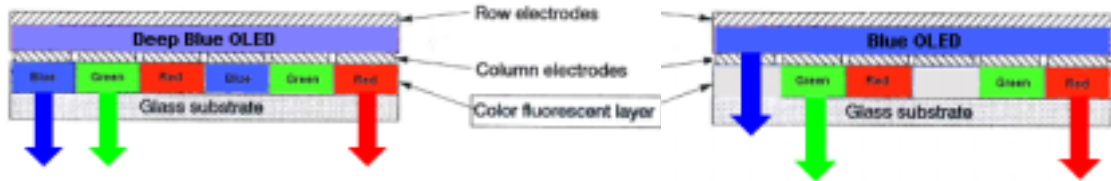


圖 2

(2) 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。

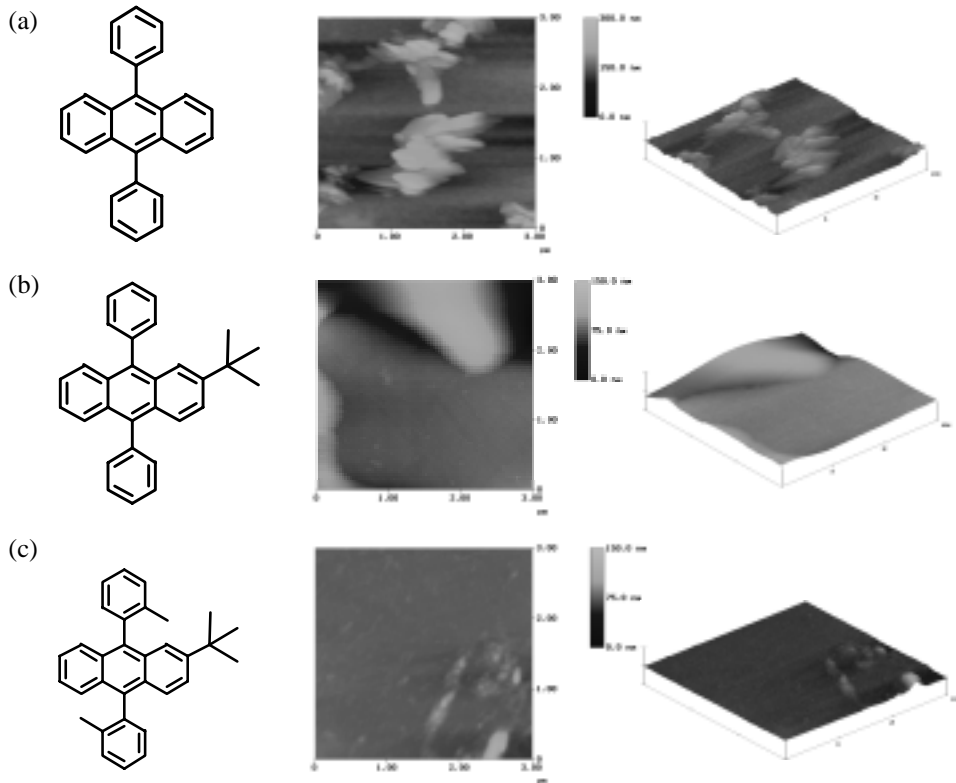


圖 3 加熱 95 °C 一小時後由原子力顯微鏡觀察到 DPA 系列新主發光材料的表面情形 (a) DPA (b) TBDPA (c) TBDTA

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。

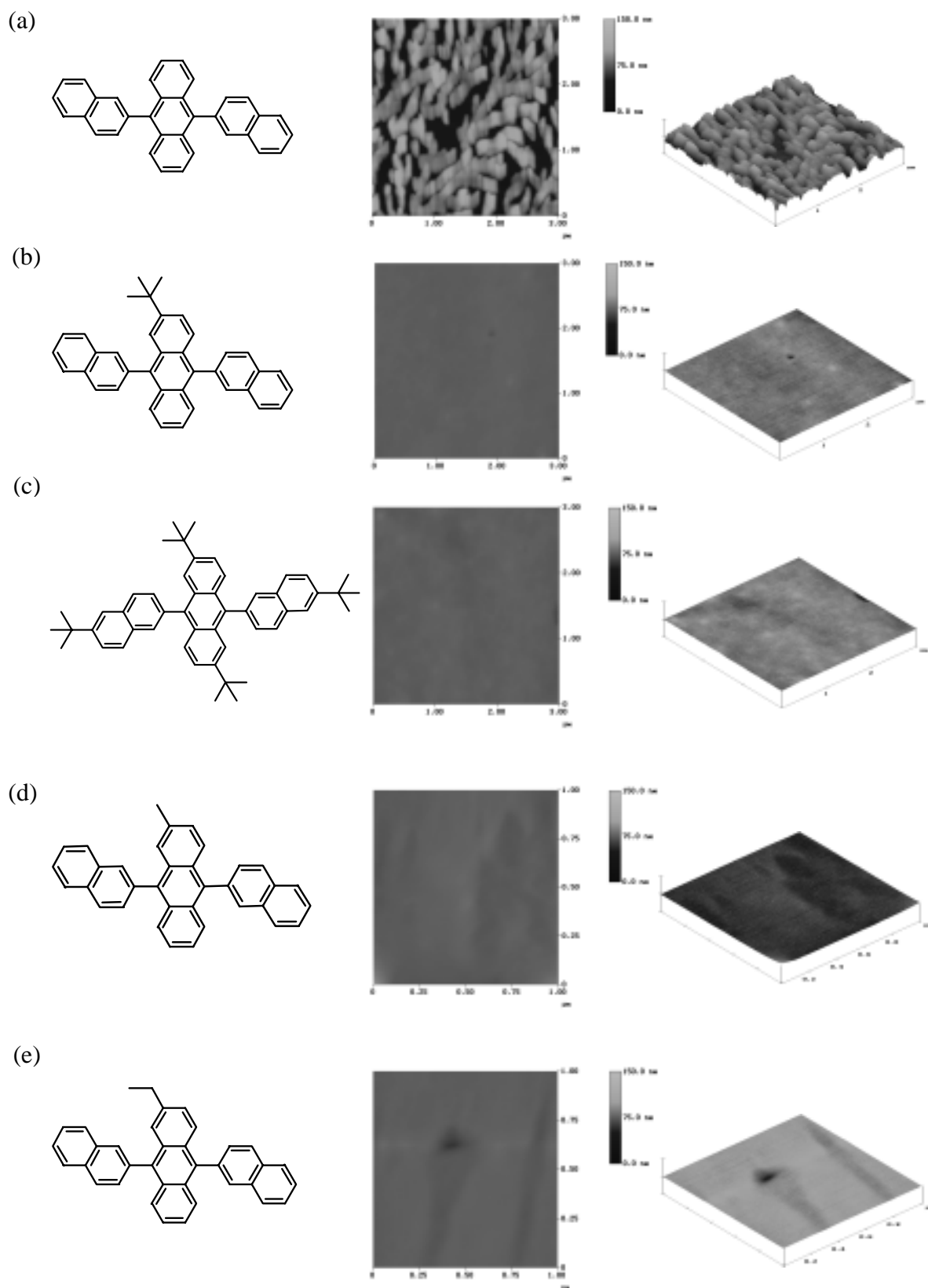


圖 4 加熱 95 一小時後由原子力顯微鏡觀察到 ADN 系列新主發光材料的表面情形 (a)ADN (b) TBADN (c) TTBADN (d) MADN (e) EADN

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。

(3) 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。

(3-1) 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 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一，圖 6 則為元件圖譜和不同電流密度下的元件效率比較圖。

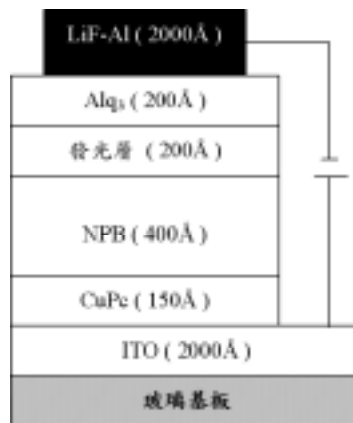


圖 5 新藍光主發光材料元件結構圖

表一 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

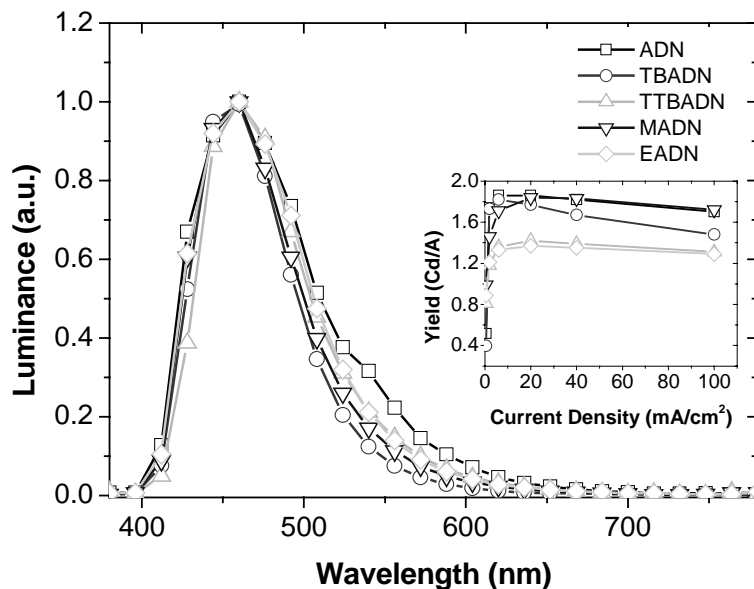


圖 6 ADN 系列元件圖譜和不同電流密度下的元件效率比較圖。

圖 6 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。

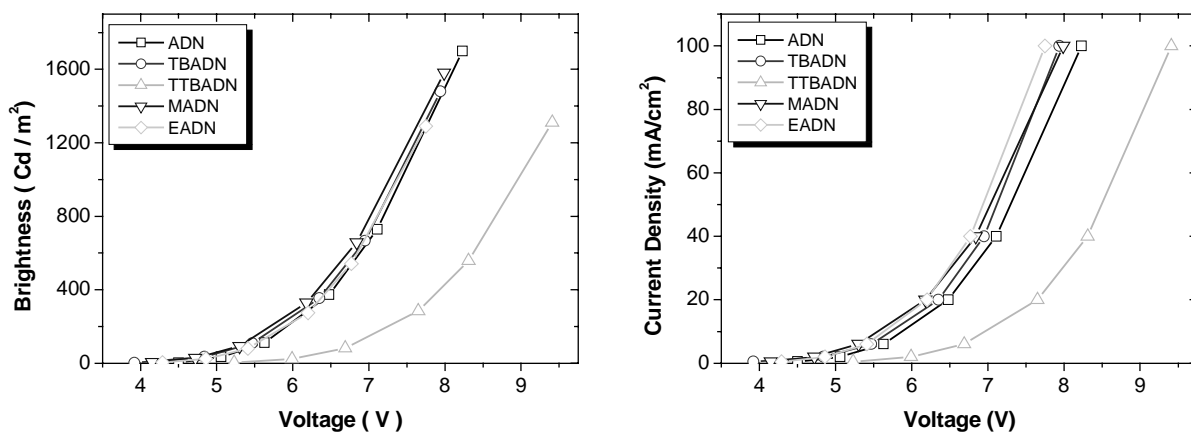


圖 7 ADN 系列主發光材料元件之電壓對亮度及電流密度圖 (B-I-V)

圖 7 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。

(3-2) 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 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%。所得元件數據如表二所示：

表二 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。

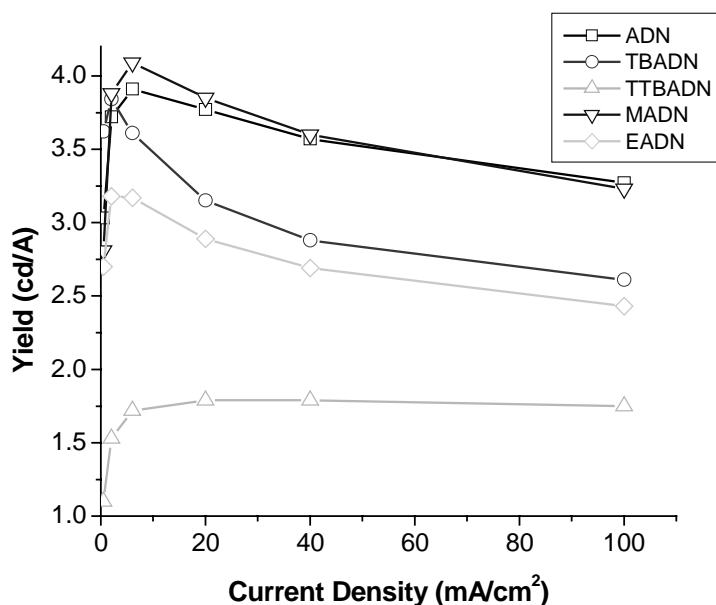


圖 8 摻雜 1% TBP 之 ADN 系列主發光材料元件在不同電流密度下的發光效率比較圖

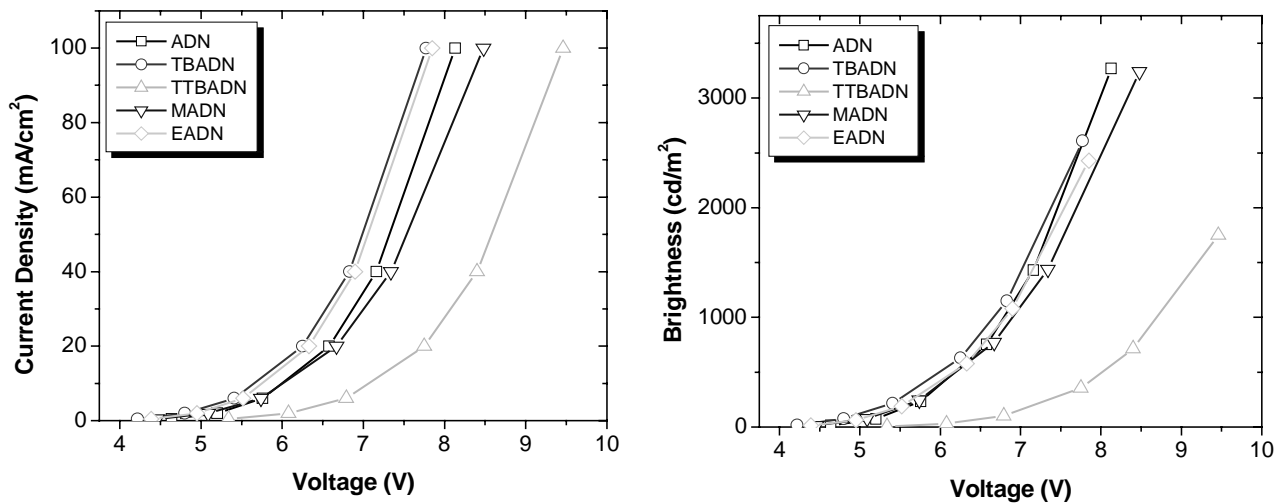


圖 9 摻雜 1% TBP 之 ADN 系列主發光材料元件之電壓對亮度及電流密度圖 (B-I-V)

由圖8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9則顯示了接上四個立體阻礙最大的 *t*-butyl 取代基的 TTBADN 在這一系列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。

三、參考文獻

1. Hung, L. S. ; Chen, C. H. *Materials Science and Engineering R*, **2002**, 39, 143.
2. Shi, J. ; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3201.
3. Hosokawa, C. ; Higashi, H. ; Nakamura, H. ; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3853.
4. Hosokawa, C. ; Eida, M ; Matsuura M. ; Fukuoka, K. ; Nakamura, H. ; Kusumoto, T. *Proceeding of International Conference on Electroluminescence of Materials and Related Phenomena*, **1997**, Japan, 2.
5. Li, Y. ; Fung, M. K. ; Xie, Z. ; Lee, S. T. ; Hung, L. S. ; Shi, J. *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1317.
6. Liu, T. H. ; Shen, W. J. ; Yen C. K. ; Iou, C. Y. ; Chen, H. H. ; Banumathy B. ; Chen, C. H. *Synthetic Metals*, **2003**, 137, 1033.
7. Zhang, X. H. ; Liu M. W. ; Wong, O. Y. ; Lee, C. S. ; Kwong, H. L. ; Lee, S. T. ; Wu, S. K. *Chemical Physics Letters*, **2003**, 369, 478.
8. Jiang, X. Y. ; Zhang, Z. L. ; Zheng, X. Y. ; Wu, Y. Z. ; Xu, S. H. *Thin Solid Films*, **2001**, 401, 251.
9. Kim, Y. H. ; Shin, D. C. ; Kim, S. H. ; Ko, C. H. ; Yu, H. S. ; Chae, Y. S. ; Kwon, S. K. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1690.
10. Tao, Y. T. ; Balasubramaniam, E. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1207.
11. Ko, C. W. ; Tao, Y. T. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2441.
12. Chan, L. H. ; Yeh, H. C. ; Chen, C. T. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1637.
13. Yeh, H. C. ; Lee, R. H. ; Chan, L. H. ; Lin, T. Y. J. ; Chen C. T. ; Balasubramaniam, E. ; Tao, Y. T. *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2788.

14. Yu, G. ; Liu, Y. ; Song, Y. ; Wu, X. ; Zhu, D. *Synthetic Metals*, **2001**, *117*, 211.
15. ToKito, S. ; Noda, K. ; Fujikawa, H. ; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 160.
16. Shih, H. T. ; Lin, C. H. ; Shih, H. H. ; Cheng, C. H. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1409.
17. Colle, M. ; Gmeiner, J. ; Milius, W. ; Hillebrecht, H. ; Brutting, W. *Adv. Mater.*, **2003**, *13*, 108.
18. Pope, M. ; Kallmann, H. P. ; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
19. Ingold, C. K. ; Marshall, P. G. *J. Chem. Soc.*, **1926**, 3080.
20. Shi, J. ; Tang, C. W. ; Chen, C. H. *US 5 935 721*, **1999**
21. Han, E. et al. *Thin Solid Films*, **1996**, *273*, 202.
22. Hallman, J. L. ; Bartsch, R. A. *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 6243.
23. Konieczny, M. ; Harvey, R. G. *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 4813.
24. Heilbron, I. M. ; Heaton, J. S. *Org Synth.*, Vol. . **1941**, 60.
25. Marquardt, D. J. ; McCormick, F. A. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 1131.
26. Lee, S. H. ; Mendenhall, G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4318.
27. Chaudhuri, A. T. et al. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 8163.
28. Jones ; Simon ; Atherton ; Christian, J. C. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1799.
29. Suzuki, A. *Pure. Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1749.

四、計畫成果自評

我們成功的合成出一系列以 anthracene 為衍生物的OLED藍色主發光材料 TBDPA、TBDDTA、TBADN、MADN及EADN，以 ADN 系列材料為發光層的元件數據顯示，接上取代基的新材料元件均有較飽和的光色和較窄的半波寬，這是由於接上取代基使 anthracene 扭曲、共軛鏈較不平面所造成的，而在發光效率方面，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卻維持著跟 ADN 一般的發光效率，其餘的新材料發光效率則均較 ADN 低。

進一步在發光層中摻雜 TBP 為摻雜材料，在光色及發光效率上的趨勢則和未摻雜 TBP 前的趨勢相同，摻雜 TBP 後 MADN 的元件發光效率可達 3.85 cd/A 而 ADN 則為 3.77 cd/A，TBADN 元件的發光效率相較於 ADN 則下降了 20%、EADN 下降了 25%、TTBADN 更下降了 50%。發光效率下降的現象或許多少受到光色更為飽和的影響，但 MADN 卻不受其更為飽和的光色影響，發光效率反而有所提升。

另外一個值得注意的是這一系列元件的電性質，也就是元件的 B-I-V 曲線圖，從元件的 B-I-V 曲線圖可以看出，不論是在摻雜或未摻雜的條件下，若此系列元件要達到相同的電流密度或亮度，TTBADN 需要最高的操作電壓，TTBADN 的功率效率也是此系列材料元件中最差的。

但經由模擬結果顯示TBP的發光對綠色和紅色的光色轉換率還不夠，且TBP摻雜元件的效率還不夠高，因此未來將以最好的主發光體MADN搭配天藍光摻雜材料，使得CIE色座標的y值提升，如此應可得到較高的光色轉換率。