

國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

藍色與白色磷光有機發光二極體：
材料及元件的研究

Blue and White Phosphorescent Organic Light
-Emitting Diodes : Materials and Devices

研究生：施秉彝

指導教授：許慶豐 博士

中華民國九七年十月

藍色與白色磷光有機發光二極體：
材料及元件的研究

Blue and White Phosphorescent Organic Light
-Emitting Diodes : Materials and Devices

研究生：施秉彝

Student: Ping-I Shih

指導教授：許慶豐 博士

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Ph.D.

in

Applied Chemistry

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十七 年 十 月

國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校 應用化學 系博士班 施秉彝 君

所提論文：藍色與白色磷光有機發光二極體：材料及元件的研究

合於博士資格標準、業經本委員會評審認可。

口試委員：許慶豐

王念夏

李昀

鄭建鴻

陳錦地

指導教授：許慶豐

系主任：陳登銘

許慶豐

王念夏

李昀

鄭建鴻

陳錦地

許慶豐

陳登銘

中華民國 97 年 10 月 17 日

藍色與白色磷光有機發光二極體:材料及元件的研究

研究生：施秉彝

指導教授：許慶豐 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘 要

本論文分為兩大部分，A部分針對藍色磷光元件中之主發光體材料的合成、性質與元件做討論；B部分則針對高效率白光高分子電激發光元件之開發、性質與元件做討論。

在A部分的第一段中，我們合成並鑑定了一個由silane與fluorene所構成之混成材料TPSi-F，來做為藍色磷光元件中之主發光體材料。因TPSi-F藉由非共軛的方式連結tetraphenylsilane與剛硬的fluorene基團，因此該材料除了具有良好的熱穩定性之外，亦維持了相當高之單重態與三重態能階。以TPSi-F作為主發光體材料所製備之天藍色磷光電激發光元件，其外部量子效率可達15 % (30.6 cd/A)。此外，若以TPSi-F作為主發光體材料製備飽和藍色磷光元件，其外部量子效率亦可達9.4 % (15.1 cd/A)；這些以TPSi-F作為主發光體所製備之元件，其效率相較於以傳統mCP作為主發光體所製備之元件可提升兩倍以上。在A部分的第二段中，我們則報導了一具有triphenylamine為中心，外圍具有三個剛硬fluorene基團的新穎主發光體材料TFTPA；該材料能藉由Friedel–Crafts-type的取代反應來快速與簡易的合成。因為TFTPA具有三個相當剛硬且立體的fluorene基團，因此該材料除了具有相當良好的熱穩定性之外，更能有效的分散磷光客發光體材料，即使摻雜高濃度的客發光體材料在TFTPA中也不會觀察到明顯的客發光體聚集

現象。在以TFTPA作為主發光體材料所製備之磷光元件中，不論是在藍、綠或紅光元件中皆有相當良好之效率表現。其中在藍光元件中，其元件效率在亮度為 100 cd/m^2 時分別可達12% (26 cd A^{-1}) 與 18 lm/W 。而在紅光元件中，相較於以傳統CBP為主發光體材料所製備之元件，以TFTPA所製備之元件在效率上更可獲得三倍的提升，其最高效率可達 9.0 lm/W 。

在B部分中，我們則製備了一系列高效率高分子白光電激發光元件，這些元件皆具有相當簡易之元件結構，其發光層主要以PVK作為主發光體材料，PBD或OXD7作為輔助電子傳輸材料；該系列元件皆為雙波段放光之白光元件，其藍光波段分別由發藍光之螢光或磷光材料所構成，紅光波段則由發磷光之鐵金屬錯合物所構成。在該系列白光元件結構中導入經過改良之電子傳輸層後，白光元件之效率分別可高達 36.1 cd/A 與 23.4 lm/W ，其元件效率甚至可以與小分子蒸鍍白光元件相競爭。



Blue and White Phosphorescent Organic Light -Emitting Diodes : Materials and Devices

Student: Ping-I Shih

Advisor: Dr. Ching-Fong Shu

Department of Applied Chemistry
National Chiao-Tung University

Abstract

This thesis is divided into two parts, part A regarding the synthesis and characterization of two novel host materials for phosphorescent OLEDs; part B regarding the fabrication and character discussion of the highly efficient white polymer light emitting devices.

In first section of part A, we report the synthesis and characterization of a novel silane/fluorene hybrid, TPSi-F, used as the host material for blue phosphorescent devices. TPSi-F is constructed by linking both tetraphenylsilane and phenyl substituted fluorene moieties through a non-conjugated, sp^3 -hybridized carbon atom (C-9) to enhance its thermal and morphological stabilities, while maintaining the much needed, higher singlet and triplet energy gap. Highly efficient sky-blue phosphorescent OLEDs were obtained when employing TPSi-F as the host and FIrpic as the guest, the maximum external quantum efficiency (max. EQE) of this device reached as high as 15 % (30.6 cd/A). Furthermore, upon switching the guest from FIrpic to a new blue phosphor FIrfpy, the saturated-blue OLEDs were realized with the max. EQE being 9.4 % (15.1 cd/A). These TPSi-F based blue phosphorescent devices show a 2-fold enhancement in the device efficiency, comparing with reference devices based on conventional

host material mCP. In second section of part A, we report a novel host material TFTP A that contains a triphenylamine core and three 9-phenyl-9-fluorenyl peripheries, was effectively synthesized through a Friedel–Crafts-type substitution reaction. Owing to the presence of its sterically bulky 9-phenyl-9-fluorenyl groups, TFTP A exhibits a high glass transition temperature (186 °C) and is morphologically and electrochemically stable. In addition, as demonstrated from atomic force microscopy measurements, the aggregation of the triplet iridium dopant is significantly diminished in the TFTP A host, resulting in a highly efficient full-color phosphorescence. The performance of TFTP A-based devices is far superior to those of the corresponding mCP- or CBP-based devices, particularly in blue- and red-emitting electrophosphorescent device systems. The efficiency of the FIrp ic-based blue-emitting device reached 12% (26 cd/A) and 18 lm/W at a practical brightness of 100 cd/m²; the Ir(piq)₂acac-based red-emitting device exhibited an extremely low turn-on voltage (2.6 V) and a threefold enhancement in device efficiency (9.0 lm/W) relative to those of reference devices based on the CBP host material.

In part B, we have fabricated a series of highly efficient white emitting polymer devices possessing a single emitting layer containing a hole-transporting host polymer, PVK, and electron-transporting auxiliary (PBD or OXD7), doped with blue-light-emitting dye and red-light-emitting osmium phosphor. These doubly doped devices all exhibited an intense white light emission and close to the standard white light region. After the modified of electron transporting layer in these WPLEDs, the maximum forward viewing luminescence efficiency of 36.1 cd/A (61.4 cd/A for total viewing) and power efficiency of 23.4 lm/W (39.8 lm/W for total viewing) was achieved, which is comparable to those reported for the state-of-the-art vacuum deposited small molecule WOLEDs.

謝誌

研究所多年一下子就過去了，在這期間很感謝週遭的人對我的幫助。首先，特別感謝我的指導教授許慶豐老師多年來的指導，在老師嚴謹的教導下讓我獲益良多；在實驗室方面特別感謝學長姐(芳奕、志隆、惠真、康哥、桂如、阿慶)不管是實驗上或是生活上的協助，讓我度過許多難關；而同學(振豪、芳銘、哈比人、雅嫻、月杏、俊竹、俊宏、巨人、立民..等)與學弟妹(冷翰、阿川、阿魯咪、淑嫻、阿爆、阿坤、...如果有漏網之魚請原諒我)也為我的研究生涯增添了許多樂趣；千言萬語盡在不言中，總之...謝謝大家多年來對我的幫助與容忍(我承認我有時候很難搞...哈哈)。

最後要感謝我的家人給予我無比的支持，如果沒有你們，就不會有現在的我。當然，還有很多很多在這段日子幫助過我的人，雖然不能一一詳述，但是我仍然由衷感謝你們，我要大聲的向你們說：

謝謝.....

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
謝誌	v
目錄	vi
圖目錄	ix
表目錄	xii
附圖目錄	xiii

有機電發光技術簡介

第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 有機小分子發光元件(OLED)	2
1.3 有機高分子發光元件(PLED)	5
1.4 螢光與磷光發光原理	7
1.5 摻雜系統中之能量轉移發光機制	9
1.6 螢光與磷光元件發光效率	13
1.7 有機電激發光(Organic Electro Luminescence) 元件的發光效率	16
1.8 白光OLED與PLED元件	18
1.9 研究動機	20
第二章 結論	22
參考文獻	23

A部分

第一章 緒論	26
1.1 前言	26
1.2 藍色磷光OLED文獻回顧	27
1.3 研究動機	31

第二章 實驗	32
2.1 藥品	32
2.2 使用儀器	32
2.3 性質測量	34
2.4 合成部份	36
第三章 結果與討論	40
3.a.1 新型磷光主發光體(TPSi-F)之合成	40
3.a.2 熱性質-DSC與TGA測量	41
3.a.3 光學性質	43
3.a.4 元件電激發光性質	46
3.b.1 新型磷光主發光體(TFTPA)之合成	51
3.b.2 熱性質-DSC、TGA與AFM測量	52
3.b.3 光學性質	53
3.b.4 電化學性質--氧化還原電位測量	54
3.b.4 元件電激發光性質	55
第四章 結論	65
參考文獻	67

B部分

第一章 緒論	71
1.1 前言	71
1.2 白光有機電激發光元件文獻回顧	72
1.3 研究動機	81
第二章 實驗	82
2.1 藥品	82
2.2 使用儀器	82
第三章 結果與討論	84
3.1 半磷光系統之白光PLED	84

3.2 全磷光系統之白光PLED.....	91
3.3 n-型摻雜電子傳輸層之全磷光系統白光PLED.....	96
第四章 結論	104
參考文獻	106



圖 目 錄

圖 1	OLED放光機制.....	3
圖 2	三層結構的OLED元件.....	4
圖 3	Förster 能量轉移機制.....	9
圖 4	以DCM摻雜在Alq ₃ 中，來理解Förster 能量轉移機制	10
圖 5	Dexter 能量轉移機制的條件與過程	11
圖 6	單重態與三重態激發子產生比率	14
圖 7	主客發光體間的能量傳遞機制	15
圖 8	白光背光源之全彩化OLED 技術示意圖.....	20
圖 A-1	CBP之結構.....	27
圖 A-2	Flrpic之結構	27
圖 A-3	能階比較圖	28
圖 A-4	mCP之結構	28
圖 A-5	CDBP之結構.....	29
圖 A-6	UGH2之結構.....	29
圖 A-7	Flr6之結構	29
圖 A-8	SimCP之結構.....	30
圖 A-9	CzSi之結構	30
圖 A-10	TPSi-F之DSC圖	42
圖 A-11	TPSi-F之TGA圖	42
圖 A-12	TPSi-F 9,9-diphenylfluorene與tetraphenylsilane之UV-vis吸收光譜.....	44
圖 A-13	TPSi-F、9,9-diphenylfluorene與tetraphenylsilane之螢光放射光譜.....	45
圖 A-14	TPSi-F之低溫磷光放射光譜.....	45
圖 A-15	元件能階圖	48
圖 A-16	元件I-IV之EL圖譜與CIE座標圖	49

圖 A-17 元件I-IV之亮度對電流密度作圖	49
圖 A-18 元件I-IV之外部量子效率對電流密度作圖	50
圖 A-19 元件I-IV之發光效率對電流密度作圖	50
圖 A-20 TFTPA之TGA與DSC圖	53
圖 A-21 TFTPA之UV-vis吸收光譜、螢光放射光譜與低溫磷光放射光譜	54
圖 A-22 TFTPA溶液態之CV圖	55
圖 A-23 藍、綠、紅光元件(TFTPA-based)之EL圖譜	60
圖 A-24 不同摻雜濃度藍光元件(TFTPA-based)之電流密度與亮度對電壓作圖	61
圖 A-25 不同摻雜濃度藍光元件(TFTPA-based)之外部量子效率與發光功率效率對電流密度作圖	61
圖 A-26 藍光元件(21% Flrpic-doped mCP or TFTPA)之AFM圖譜	62
圖 A-27 不同摻雜濃度綠光元件(TFTPA-based)之電流密度與亮度對電壓作圖	62
圖 A-28 不同摻雜濃度綠光元件(TFTPA-based)之外部量子效率與發光功率效率對電流密度作圖	63
圖 A-29 不同摻雜濃度紅光元件(TFTPA-based)之電流密度與亮度對電壓作圖	63
圖 A-30 不同摻雜濃度紅光元件(TFTPA-based)之外部量子效率與發光功率效率對電流密度作圖	64
圖 B-1 由Junji Kido團隊發表於 <i>Science</i> , 1995之多層螢光發光層WOLED.....	73
圖 B-2 由Shuittong Lee團隊發表於 <i>Adv. Mater.</i> 2004之單層螢光發光層WOLED..	73
圖 B-3 由Shizuo Tokito團隊於 <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2003發表多層發光層所形成的磷光WOLED.....	74
圖 B-4 由Stephen R. Forrest團隊於 <i>Adv. Mater.</i> 2004發表之單層發光層所形成的磷光WOLED.....	74
圖 B-5 由M. E. Thompson團隊於 <i>New J. Chem.</i> 2002發表之單一摻雜發光層所形成的磷光WOLED.....	75
圖 B-6 由Alex K. Y. Jen團隊發表於 <i>Appl. phys. Lett.</i> 2004之單層螢光發光層WPLED	76
圖 B-7 由Ching-Fong Shu團隊發表於 <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2006之單層螢光發光層WPLED	77

圖 B-8 由Stephen R. Forrest團隊於 <i>Appl. Phys. Lett.</i> 2002發表的由PVK摻混R、G、B三種金屬錯合物所形成的WPLED	78
圖 B-9 由Shizuo Tokito團隊於 <i>Org. Electr.</i> 2003發表之單層磷光發光層WPLED ..	78
圖 B-10 由Lixiang Wang團隊發表於 <i>Adv. Mater.</i> 2005.的單一成分三波段白光的有機高分子	79
圖 B-11 由Lixiang Wang團隊發表於 <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2005.的單一成分主鏈型雙波段白光的有機高分子	80
圖 B-12 由Ching-Fong Shu團隊發表於 <i>Adv. Funct. Mater.</i> 2007.的單一成分主鏈型三波段白光的有機高分子	80
圖 B-13 藍光與橘光元件EL圖譜與元件能階圖	89
圖 B-14 白光元件之PL、EL圖譜與CIE座標圖	89
圖 B-15 藍光與白光元件之電流密度與亮度對電壓作圖	90
圖 B-16 藍光與白光元件之外部量子效率與發光效率對電流密度作圖	90
圖 B-17 白光元件之PL、EL圖譜.....	94
圖 B-18 元件能階圖	94
圖 B-19 白光元件之外部量子效率與發光效率對電流密度作圖	95
圖 B-20 白光元件之發光效率與發光功率效率對電流密度作圖	100
圖 B-21 白光元件之電流密度與亮度對電壓作圖	100
圖 B-22 白光元件之光電流特性	101
圖 B-23 電子主導元件之電流特性對電場作圖	101
圖 B-24 電洞主導元件之電流特性對電場作圖	102
圖 B-25 不同摻雜濃度下電子傳輸層之AFM圖譜.(a) non-doped ETL (b) $\text{Li}_2\text{CO}_3(5\%)$ -doped ETL (c) $\text{Li}_2\text{CO}_3(15\%)$ -doped ETL	102
圖 B-26 電子傳輸層摻雜濃度為 Li_2CO_3 為15%時之白光元件EL圖譜	103

表 目 錄

表 A-1 分別以TPSi-F與mCP作為主發光體所製備之元件效率整理.....	48
表 A-2 以TFTPA為主發光體所製備之元件效率整理	60
表 B-1 n-型摻雜電子傳輸層之白光PLED效率整理	103



附圖目錄

附圖 1. 9-(4-bromophenyl)-9-phenyl-9H-fluorene，化合物BHF的 ^1H -NMR光譜圖 .	110
附圖 2. 9-(4-bromophenyl)-9-phenyl-9H-fluorene，化合物BHF的 ^{13}C -NMR光譜圖	111
附圖 3. Triphenyl-(4-(9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-phenyl)-silane，化合物TPSi-F的 ^1H -NMR光譜圖	112
附圖 4. Triphenyl-(4-(9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-phenyl)-silane，化合物TPSi-F的 ^{13}C -NMR光譜圖	113
附圖 5. Tris[4-(9-phenylfluoren-9-yl)phenyl]amine，化合物TFTPA的 ^1H -NMR光譜圖	114
附圖 6. Tris[4-(9-phenylfluoren-9-yl)phenyl]amine，化合物TFTPA的 ^{13}C -NMR光譜圖	115



有機電激發光技術簡介

第一章 序論

1-1. 前言

當進入二十一世紀後，隨著科技及資訊的發展，人類與機器的接觸日益頻繁，而作為人與機器間介面傳達的顯示器，已經成為了生活中不可或缺的重要物件。隨著需求量的增加，以及對於顯示器品質要求的快速提升，這股市場力量同時也推動了顯示技術的大幅發展，從傳統的陰極射線管、液晶顯示器、電漿顯示器，到近年來的電激發光二極體，皆逐漸朝向”輕薄短小”、省電、全彩化、高畫質的目標前進，其中又以電激發光二極體為當中之最。

近來有機電激發光二極體已成為國內外非常熱門的新興平面顯示器產業，主要是因為其具有：(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($3\sim 9\text{ V}_{\text{DC}}$)、高發光效率，其發光功率高而耗電量小；(iii) 高應答速度($\sim 1\text{ }\mu\text{s}$)，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

面板及製程簡單等特性。有機電激發光技術結合 LCD 與 LED 兩種技術的特性，除可應用於顯示器方面，在照明光源的應用上亦有蓬勃發展，隨著效率的提升，相較於 LED 照明光源技術，以 OLED 為基礎之光源技術具有更高的空間設計性，對於室內照明將有極廣泛之應用。

一般而言有機電激發光技術可分為兩大類，分別是 OLED(Organic Light-Emitting Diode)與 PLED(Polymer Light-Emitting Diode)；OLED 是以小分子有機材料為主的元件，採用真空蒸鍍製程；PLED 則是以高分子材料為主的元件，製程與元件表現各有其優缺點，採用液態製程，例如旋轉塗佈、噴墨列印...等；關於驅動電路模組方面；可分為主動式與被動式。以下針對 OLED 相關技術與發展做一簡單介紹。

1-2. 有機小分子發光元件(OLED)

小分子有機電激發光顯示技術起源於 1963 年 Pope 等人將高壓電流外加於 anthracene 分子之單晶所產生之發光現象¹。到了 1987 年，Kodak 實驗室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之能障，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。小分子系統目前仍是以美國 Kodak 公司為首。

一般 OLED 有機電激發光的原理如圖 1 所示，當對元件施加一正向偏壓時，電洞由陽極注入，電子由陰極注入，分別經過電洞傳輸層(hole transport material)與電子傳輸層(electron transport material)後在兩層的介面再結合，形成光激子(exciton)，光激子是一種具有高能量且不穩定的粒子，會迅速由激發態回到基態，並將其落差能量以光或熱的形式釋放出來，而達到發光的功能。其發出的光色是由激發態到基態的能階差所決定的，不同的發光材料會有不同的能階差，因而利用不同的原料，可以達到不同波長的發光元件的產生。

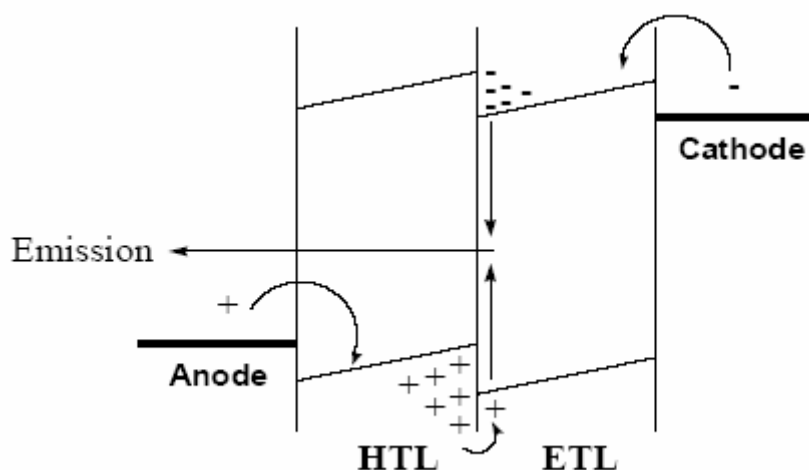


圖 1. OLED 放光機制

而隨著 OLED 技術的成熟與進步，最常見的元件結構則是在電洞傳輸層(hole transport material)與電子傳輸層(electron transport material)之間加入一層發光層，如圖 2 所示，使得電子與電洞在發光層再結合，藉此來調控

元件的光色。

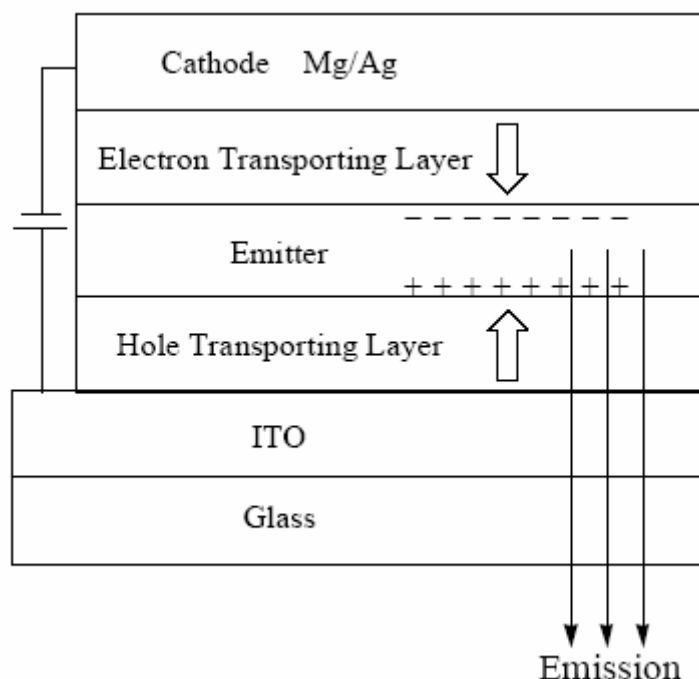


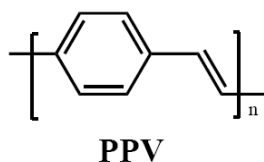
圖 2. 三層結構的 OLED 元件

此外，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)，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，且有助於之後磷光電激發光系統的發展。

自 90 年代以來，OLED 已引起包括學術界及產業界的矚目，嚴然已將它視為未來顯示器的代名詞。而近年來，由於在元件製作、封裝技術及材料的研發各方面長足的發展，使得國內外各研發機構和各家大廠陸續投入這方面的研究開發與生產，在在皆證明了其在顯示器市場上的競爭能力和潛力，尤其是自 1997 年後日本 Pioneer 先將 OLED 應用於汽車音響面板上，隨後再與 Motorola 合作將產品應用於手機面板上，證明其應用於可攜式電子資訊產品的可行性。

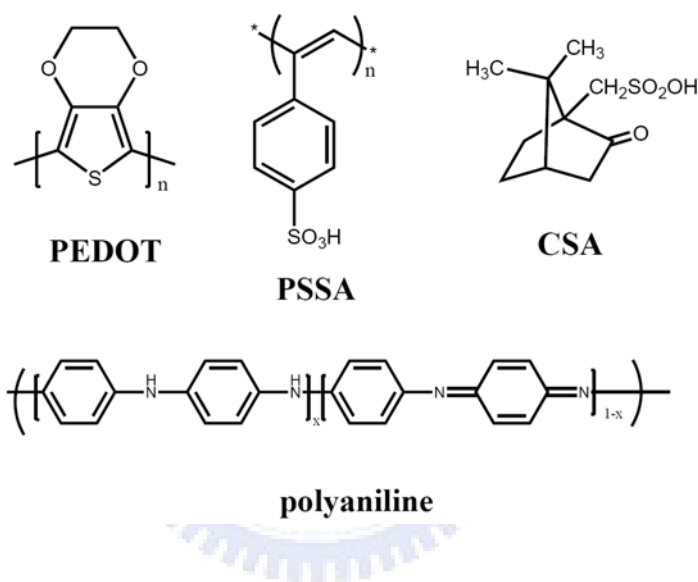
1-3. 有機高分子發光元件(PLED)

高分子 LED 元件，或稱為 PLED(Polymer Light Emitting Diodes)，是以共軛或非共軛性高分子(Conjugated or non-conjugated Polymer)為材料之發光元件。PLED 與 OLED 最大的差異在於 PLED 的發光層是由高分子所構成；而高分子發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)的發展可追溯至 1990 年英國劍橋大學 Cavendish 實驗室的 J. H. Burroughes 等人⁵發現 PPV 共軛高分子(conjugated polymer)也俱備電激發光的特性，也因此使 PLED 元件也被廣為研究。



之後，美國加州大學 Heeger 等人於 1995 年⁶在 ITO 電極表面鍍上一層

polyaniline-CSA-PES (PES = polyester resin)，此複合電極可增進電洞的注入，將驅動電壓降至 1.7 V，且在 3 V 時有超過 400 cd/m² 的亮度，最大外部量子效率可達到 2.23 %。此複合電極對於元件的穩定性及使用壽命有很大的幫助，除了原本的 polyaniline 之外，後來還發展出 polythiophene 衍生生物的 PEDOT-PSSA 系統⁷，而 ITO/doped conductive polymer/light emitting polymer/cathode 此種結構已經逐漸成為 PLED 的元件主要架構。



在製程方面 PLED 因為高分子之成膜性佳可以採用傳統的旋轉塗佈成膜(spin-coating)，適合大面積的基材。日前也成功的發展出噴墨(ink-jet printing)技術製作全彩的顯示器，新材料的陸續研發，單色及多彩量產技術漸趨成熟，目前則朝向 LTPS(low temperature poly-silicon)TFT 驅動全彩 PLED 技術開發，相信不久即將會有全彩 PLED 商品問世。一般而言 PLED 具有下列特性：(1)低溫製程，可製作在任何基板如 ITO 或可撓式基板、(2)自發光且可設計發出各種顏色的光、(3)薄膜元件，適合大面積的基板上、

(4)高應答速度($<\mu\text{s}$)、(5)RGB 元件皆可製作、(6)低操作電壓($<10\text{V}$)、(7)高流明效率($>10\text{lm/W}$)、高亮度、自發光、廣視角、(8)製程簡單、具有低成本。目前國內有銻寶光電投入生產高分子發光元件。

1-4. 螢光與磷光發光原理

當分子吸收可見光或紫外光形式的輻射能，其過程前後的能量差值主要以螢光和磷光兩種不同的能量形式釋出。螢光與磷光都是輻射躍遷過程，躍遷的終態都是基態。當分子吸收可見光或紫外光形式的輻射能，其位於基態（ground state）能階之電子將被激發至較高能量的能階，為激發態（excited state）。此位於激發態的電子隨即衰退返回基態，其過程前後的能量差值將依材料分子的化學結構不同，而以不同的能量形式釋出，此即一般所謂的螢光（fluorescence）或磷光（phosphorescence）。螢光與磷光兩者的不同點就是螢光是單重激發態至單重基態的躍遷（ $S_1 \rightarrow S_0$ transition），為spin allowed因此生命期較短，約在 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ s}$ 之間。而磷光則是三重激發態至單重基態的躍遷（ $T_1 \rightarrow S_0$ transition），在此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。若以量子化學的觀點來看，可以發現到，當分子吸收外界輻射能而躍遷，會以下列不同途徑來釋出能量回到基態，其中的過程說明如下⁸：

(1) 振動鬆弛 (vibration energy relaxation)：

電子吸收輻射能由基態躍遷至激發態的高振動，由於分子間或與溶劑分子的相互碰撞，而使較高的振動能轉變為動能或傳給其他分子，使得激發電子緩解 (relaxation) 至激發態之最低振動能階。

(2) 內轉換 (internal conversion)：

內轉換是指一個分子沒有輻射的發射，就能轉到較低能量的電子態的分子間過程，尤其以兩個電子能階非常接近而有振動能階重疊時內轉換特別明顯，這個過程通常只有 10^{-12} 秒或是更少。

(3) 外轉換 (external conversion)：

外轉換是指，激發分子會因與未激發分子或溶劑分子等其他分子間相互作用而能量轉移，此時能量轉移以熱的非輻射 (non-radiative) 方式釋出，這個過程通常也只有 10^{-12} 秒。

(4) 系統間跨越 (intersystem crossing)：

這是指位於 S_1 最低振動能階的電子，躍遷到第一三重激發態 T_1 ，此時電子可能改變其自旋方向進入 T_1 ，此過程稱之為系統跨越 (intersystem crossing)。

通常時間約為10 ps，若有重原子在整個分子中，藉由重金屬原子(heavy atom)，如銨(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而加強系統跨越，甚至達到100%的轉換。

1-5. 摻雜系統中之能量轉移發光機制

主、客發光體之間的能量傳遞，主要分為庫倫引力形式的Förster energy transfer以及電子交換形式的Dexter energy transfer兩種方式，或是利用客發光體本身進行電荷捕捉(charge trapping)，以下將各別詳細介紹。

(1) Förster energy transfer :

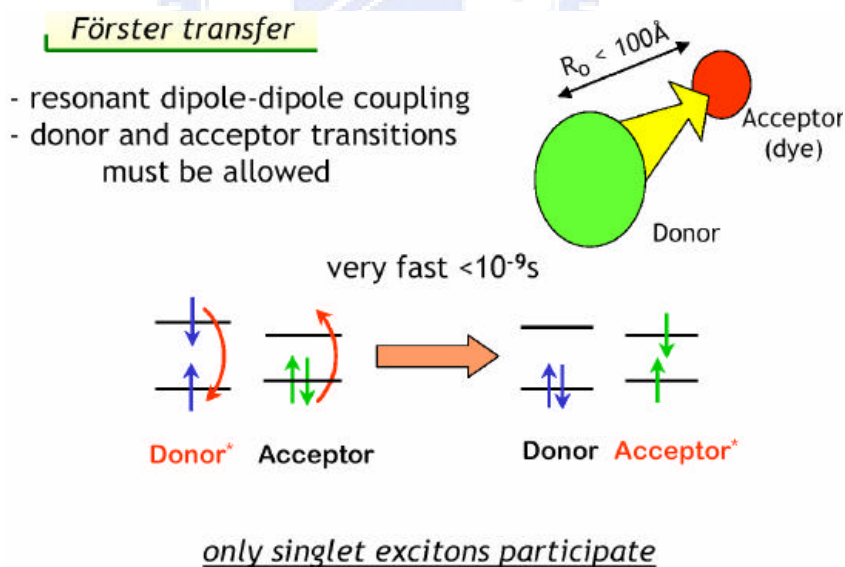


圖3. Förster 能量轉移機制

Förster energy transfer 是由分子間偶極-偶極(dipole-dipole)作用力所造成的

非輻射能量轉移機制，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（圖3）。其能量轉移速率常數是由Förster 於1948 年所提出^{9,10}，在1949 年其更進一步定義了一施體(donor)與受體(acceptor)間之距離(R)對於能量轉移速率的影響；當R數值越小表示施體與受體間能量轉移越容易且速率越快。且能量轉移速率(R)正比於施體之放射圖譜與受體之吸收圖譜之重疊面積。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。以DCM摻雜在Alq₃例子為例（圖4），我們可以發現DCM濃度提高時，所呈現的光色就越紅，這之間的能量轉移就是透過Förster能量轉移機制。

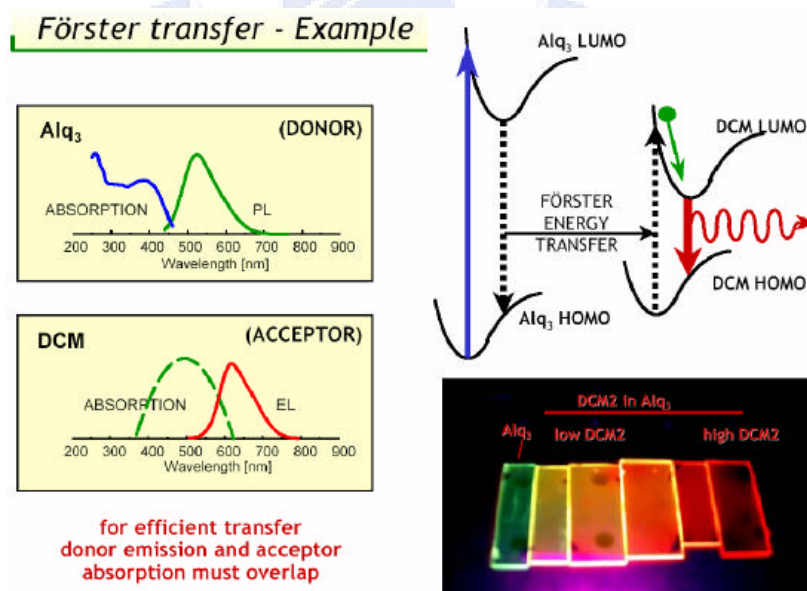


圖 4. 以 DCM 摻雜在 Alq₃ 中，來理解 Förster 能量轉移機制

(2) Dexter energy transfer :

Dexter energy transfer 則是由較短距離的主客發光體間之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 年提出其轉移速率與受體吸收強度無關¹¹。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(圖5)。

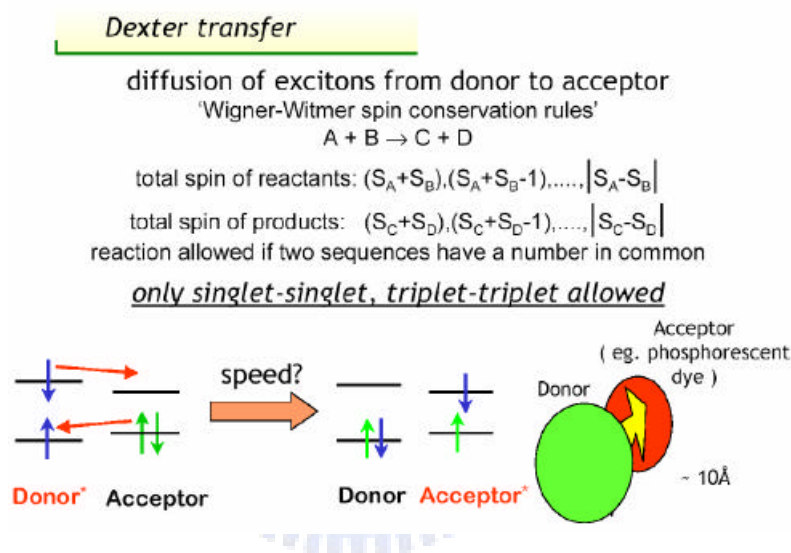


圖 5. Dexter 能量轉移機制的條件與過程

相較於螢光客發光體在低摻雜濃度下，仍能以Förster機制達成有效能量轉移，以Dexter形式為主磷光客體，為了有效傳遞三重態激子，必須在較高的摻雜濃度之下（6~10%），才能有較好的量子效率。這是因為Förster能量轉移機制過程十分快速，而螢光放光過程時間同樣十分的短暫，因此即使是在很低的摻雜濃度，主發光體的能量能仍可以快速地被螢光客發光體所消耗，使得處於高能態的螢光光激子，可以十分快速地藉由放光又回

到基態，再次吸收來自主發光體的能量。

(3) 自身電荷補捉(charge 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電荷捕捉的方式來激發，就是電子與電洞直接在客發光體上再結合形成激發子，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¹²⁻¹⁸。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。通常能量轉移與電荷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。在紅色磷光元件系統中，因為客發光體之HOMO能隙較小，造成主-客發光體間能量轉移效率較差，使得電荷捕捉成為元件中主要之發光機制¹⁵⁻¹⁸；另外，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，因此在一般常見之主發光體材料中，其客發光體之電荷捕捉機制不甚明顯；然而，在搭配某些極大能隙之主發光體材料時，則仍會產生極明顯之電荷捕捉效應^{19,20}。一般來說，在高摻雜濃度或是低電流密度

下，電荷捕捉機制會較明顯。

1-6. 螢光與磷光元件發光效率

螢光是單重激發態經輻射躍遷失活至基態所放出的能量，磷光是三重激發態經輻射躍遷失活至基態所放出的能量。由於自旋禁阻(spin-forbidden)的限制，在螢光電激發光元件中，被電子、電洞再結合而激發的三重激發態都以非輻射的方式失活，所以元件的內部效率理論上最大值為 25 %，這大大地限制了元件的外部發光量子效率($< 5\%$)，因此如果能充份利用三重激發態(佔激發總數的 75 %)發光(圖 6)，減少非輻射躍遷的機率，將會有良好的效果。磷光材料發光過程是由發光分子的單重激發態經系統間跨越(intersystem crossing)到三重激發態，當它們回到基態時放出相對應的輻射光波，所以對 25 %內部量子效率的限制不再存在，理論上可使內部量子效率提高至接近 100 %⁸。

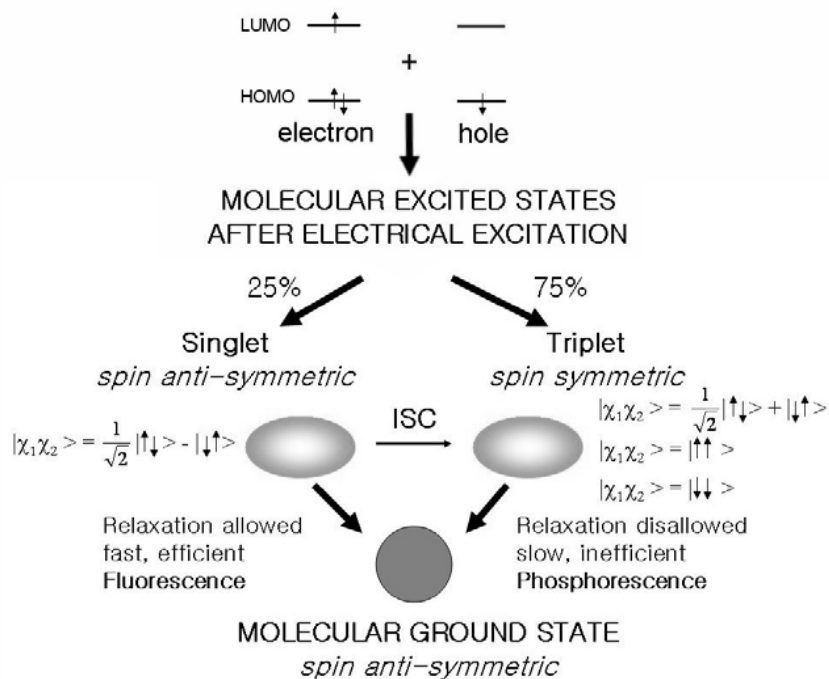


圖 6. 單重態與三重態激發子產生比率

(摘自 Prof. Forrest workshop notes at IDMC 2003)

1998 年，Princeton大學的Baldo和Forrest 教授等人發現²¹⁻²⁴，藉由重金屬原子(heavy atom)，如銥(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%。

整體來說，磷光電激發光充分利用了三重激發態的能量，可以有效的提高有機電激發光元件的外部量子效率，是很有競爭力的發光材料，有著廣闊的應用前景。但是磷光有機電激發光材料仍有其不足之處，首先是在室溫下磷光材料較少，材料的選擇範圍比螢光材料小很多；再者，磷光三

重激發態生命期較長且磷光染料在高電流密度下由於存在三重態—三重態驟熄(triplet – triplet annihilation)而使發光飽和，導致元件的效率下降；最後，值得注意的是環境氧對三重態的驟熄作用，因為基態氧也是三重態，它對三重激發態有強烈的驟熄能力，不加以保護就會影響元件的發光強度和壽命。近幾年來，科學家們發現經由將高效率的磷光染料摻雜在主體材料中，通過激發子將能量從主體傳遞到染料中心使染料發光，可以得到高效率的電激發光元件(圖 7)。最好的摻雜物(dopant)是含重原子的磷光染料，由於重原子的存在使得電子自旋—軌道耦合作用(spin-orbital coupling)加強，可以有效地混合單重態和三重態，並增加 $S_1 \rightarrow T_1$ 系間穿越(intersystem crossing)的機率和增強磷光放出，這個現象稱為”重原子效應”。除此之外，相對於原本的磷光染料，重原子的加入也顯著地減低了三重激發態生命期。

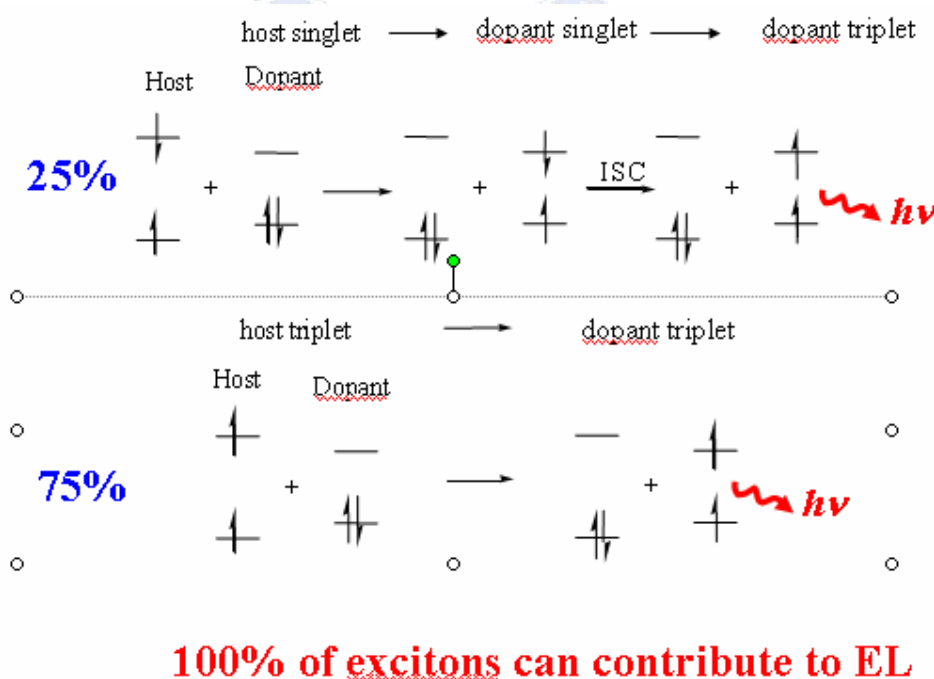


圖 7. 主客發光體間的能量傳遞機制

一般而言，由於低激發能量和長共軛鍵的緣故，紅色發光材料在能量傳遞過程中大多以非輻射的方式失活，這就是為什麼高效率的紅光材料無法輕易開發出來的緣故，而目前的紅色磷光材料多以 Iridium 化合物為主，雖然效率已經達到不錯的程度，然而礙於成本的因素，在商業化上仍有相當長的路要走。而在藍色的磷光材料上，目前雖已有一些藍色磷光材料被開發，然而目前並沒有合適的主發光體(host)被應用，因而尚未有耐久穩定的良好銱金屬磷光元件。

1-7. 有機電激發光(Organic Electro Luminescence) 元件的發光效率

由於OLED 元件屬於電流驅動，因此一般以量子效率的大小來描述 OLED發光效率的好壞。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 quantumefficiency, η_{int})和外部量子效率(external quantum efficiency, η_{ext})兩種。

(1) 內部量子效率(η_{int}):

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：元件中外端電極注入電子和電洞等電荷的平衡因子（charge balance factor）， γ ；激發分子(exciton)的生成效率， η_r ；和激發分子的發光量子效率， η_f ；而元件之內部量子效率即由上述三項因子乘積而得，其關係式為 η_{int}

$=\gamma(\eta_r) \times (\eta_f)$ 。在理想狀態下，元件之平衡因子為 $\gamma=1$ ，其表示每個注入之電子和電洞皆有效形成激發子。而激發分子產生機率(η_r)，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激發態能夠產生放光，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，發光量子效率(η_f)則相當於單一分子材料固有之螢光量子效率(ϕ_f)，在最佳理想狀況下可視為100%。整合以上因子，當以螢光材料為發光體製備元件時，元件之內部量子效率最高可達25%，而以磷光材料所製備之元件則可達100%。然而，在一般情況下元件之電子與電洞再結合比率皆會小於1，這是因為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而導致元件中之電子與電洞流動率不等，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，當考慮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非輻射緩解的能量轉移損失，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(η_{ext}):

外部量子效率則是以在元件量測時，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%。然而也有文獻表示，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 $\eta_p > 20\%$ 機率也有可能存在²⁵。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。

1-8. 白光 OLED 與 PLED 元件

白光 OLED 元件除了在固態照明的應用上極具潛力之外，其搭配彩色濾光片已經變成製作全彩化顯示器的主要方法之一，且越來越受重視，主要是基於成本和量產難易上的考量。具白色螢光的小分子發光材料極少，因為要肉眼能看到白光，此螢光分子的發色團必須要有一個極寬廣的光譜，它幾乎需從 450 nm(藍)一直延伸到 650 nm(紅)，因此要獲得高效率及高穩定度的 OLED 白光發光元件，一般都是引用多層或單層摻雜不同發光體各自發光的方式來製作白光元件，如天藍加黃橘光(雙波段)或紅加綠加藍光(三波段)的白光組合。由雙波段所組成之白光元件具有製程較容易成本較低廉的優點，然而其具有演色性(CRI)不佳的缺點，因此於固態照明上有較廣泛

的應用；而三波段白光元件的製程較複雜，但其演色性可達到相當高的水準，因此其在搭配彩色濾光片製作全彩化顯示器上具有較佳之應用。以白光 OLED 加彩色濾光片來達成全彩化(white OLED + color filter array)²⁶ 主要是利用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 8 所示，此白光 OLED 可利用藍色發光源加上橘黃色發光源或是以紅、綠和藍三種色發光源搭配而來。此種全彩化技術優點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，而畫素大小則由薄膜電晶體 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。此外，相較於 OLED，PLED 在製作全彩化之白光背光源上具有低成本製程簡易之優點，然而在效率與穩定度上，白光 PLED 仍有許多改善的空間。

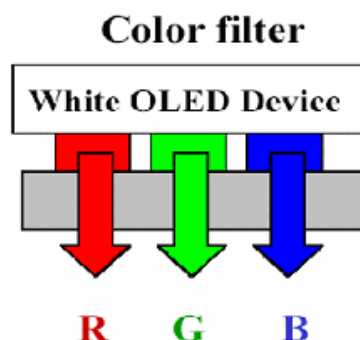


圖 8. 白光背光源之全彩化 OLED 技術示意圖

1-9. 研究動機

高效率藍色磷光電激發光元件與白光電激發光元件目前仍具有相當大的改善與努力空間，因此本論文主要針對此兩方向來研究；在藍色磷光元件方面，目前應用於藍色磷光元件主發光體的材料中，不論是 mCP 或是 UHG 系列的化合物，都有一個共通的缺點，即熱穩定性不佳，mCP 的玻璃轉移溫度(T_g)為 55°C ，UGH 系列的化合物也都不到 60°C ，因此在本論文中希望能合成出具有較佳熱穩定性的化合物來應用於藍色磷光 OLED 元件。在本篇論文中，以 fluorene 為基礎來開發同時具有高熱穩定性、高三重激發態之主發光體材料，並應用這些主發光體材料來製備高效率藍光磷光電激發光元件。此外，白光電激發光元件之開發也是本論文的另一重點，論文中主要開發一系列高分子電激發白光元件(PLED)；藉由以非共軛(ex. PVK)之高分子材料為主發光體，在其中摻雜不同光色之螢光或磷光發光材料，藉以開發一系列高效率白光高分子電激發光元件，其中包含了以下數個主題：(1)

以非共軛高分子 PVK 為載體，分別摻雜螢光藍光發光材料 DPAVBi 與磷光橘紅光發光材料 Osmium complex 來製備雙波段高穩定度白光電激發光元件。(2) 以非共軛高分子 PVK 為載體，分別摻雜磷光藍光發光材料 FIpic 與磷光紅光發光材料 Osmium complex 來製備雙波段全磷光高效率白光電激發光元件。(3)於上述之全磷光高分子元件中導入 n 型摻雜之高分子電子傳輸層以降低元件之驅動電壓來達到高發光功率效率之 PLED 白光原件。



第二章 結論

OLED 雖較 LCD 在顯示器上具先天的優勢，受到產學各界的矚目與重視，但由於 LCD 技術已經相當成熟，且產業規模巨大，因此 OLED 必須在某些應用上先站穩腳步。目前 OLED 已在被動小尺寸面板如手機次面板、MP3 應用上佔有一席之地，今後這兩三年將逐漸往手機主面板、PDA 等五吋以下的彩色主動面板應用發展，至於更大尺寸的應用，除了期待 PLED 的發展外，在 OLED 上隨著大面積化與全彩技術的發展，預計在一、二年後可投入量產二十七吋以上的主動式 OLED 面板。



參考文獻

1. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
2. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
4. Shi, J.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1665.
5. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
6. Yang, Y.; Westerweele, E.; Zhang, C.; Smith, P.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 694.
7. Arias, A. C.; Granström, M.; Thomas, D. S.; Petritsch, K.; Friend, R. H. *Physical Rev. B*, **1991**, *60*, 1854.
8. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books: Sausalito, CA, **1991**.
9. Förster, T. *Ann. Physik.* **1948**, *2*, 55.
10. Förster, T. *Disc. Faraday Soc.* **1958**, *27*, 7.
11. Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
12. H. Suzuki, A. Hoshino, *J. Appl. Phys.* *79*, 8816 (1996).
13. Uchida, M.; Adachi, C.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 1680.

14. He, G.; Li, Y.; Liu, H.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4247.
15. Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Abdel-Razzaq, F.; Garon, S.; Murphy, D.; Thompson, M. E. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 1579.
16. Wang, X. J.; Andersson, M. R.; Thompson, M. E.; Inganäs, O. *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1019.
17. Shih, P. I.; Shu, C. F.; Tung, Y. L.; Chi, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *88*, 251110.
18. Gong, X.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 439.
19. Holmes, R. J.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R.; Ren, X.; Li, J.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.
20. Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4743.
21. Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
22. O'Brien, D. F.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 442.
23. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamansky, S.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622.
24. Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.

Appl. Phys. Lett. **1999**, 75, 4.

25.Lu, M. H.; Sturm, J. C. *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 595.

26.Kido, J.; Hongawa, K.; Okutama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 815.



A 部分

藍色磷光元件主發光體材料研究

第一章 緒論

1-1. 前言

有機磷光發光材料(Organic phosphorophores)近來已經成為有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diode ; OLED)發展中相當重要的一環，原因在於一般螢光材料因為量子力學先天上的限制，使其僅能利用到單重激發態 25%的能量¹，然而在磷光材料中卻能利用到三重態 75%的能量，如果再加上中心金屬重原子所產生的效應(spin-orbit coupling)，不僅能利用到三重態也能利用到單重激發態的能量，使其元件內部量子效率幾乎可以達到 100%^{2~8}。

目前在磷光材料的發展中，主要還是以銨金屬錯合物為主；該金屬發光體在綠光與紅光的部分已得到相當大的進展，然而在藍光元件的部分，除了客發光體本身發展有限外，主發光體材料的開發也具有相當大的瓶頸。在一般磷光電激發光元件中，以單一磷光材料來構成發光層有其困難度，主因在於高濃度的磷光材料之間容易發生 self-quenching，且在高電流時因磷光材料生命週期較長，因而容易產生 triplet-triplet annihilation；因此，通常在磷光電激發光元件中會將磷光材料摻雜進入一本身不放光的主

發光體材料中來降低因上述淬熄效應而導致元件效率低下。

1-2. 藍色磷光 OLED 文獻回顧

在文獻中已被證明，磷光材料中，主客發光體三重激發態能階的相互關係會對元件效率有相當大的影響⁹⁻¹³；一般而言，在綠光與紅光的元件中，最常用到的主發光體材料為4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-biphenyl (CBP)(圖A-1.)，然而此材料無法應用於藍色磷光的OLED元件，主因在於CBP的 T_1 (最低三重激發態)比綠光或紅光客發光體材料的 T_1 高，但是卻比藍色磷光材料 iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato- N,C^2']picolinate (FIrpic)^{9,12,14,16}(圖A-2.)的 T_1 低，因此如果拿CBP當作藍色磷光材料的主發光體時，能量會容易從藍色磷光材料中回傳到CBP的 T_1 能階，並經由非輻射緩解釋放能量，而使發光效率下降(圖A-3.)。

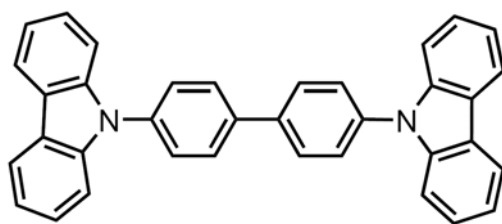


圖 A-1. CBP 之結構

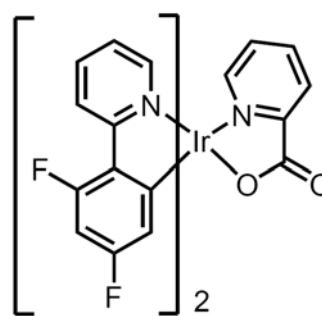


圖 A-2. FIrpic 之結構

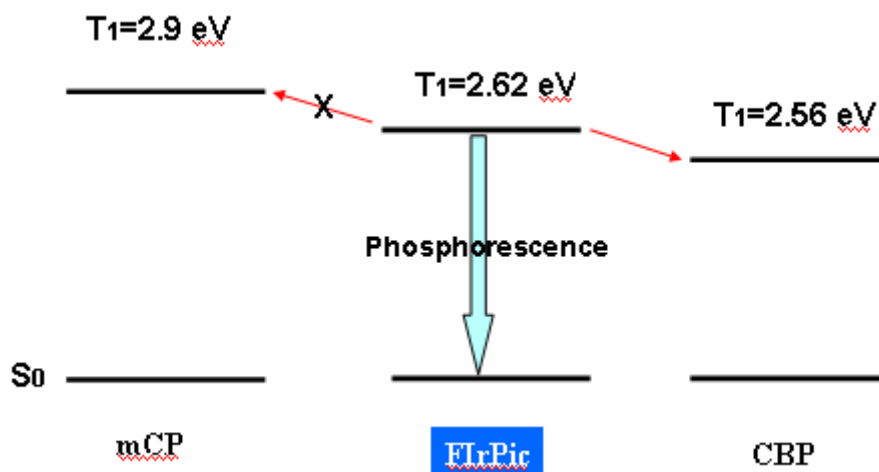


圖 A-3. 能階比較圖

因此，為了解決以 CBP 做為藍色磷光元件中主發光體材料所發生的能量回傳問題，M. E. Thompson 等人用 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP)^{12,13}(圖 A-4.)來取代 CBP 作為藍色磷光元件的主發光體材料；該化合物具有比 FIrpic 高的最低三重激發態能階($T_1=2.9$ eV)，因此能量較不會回傳到 mCP 上，使得最後藍光元件效率獲得提升。

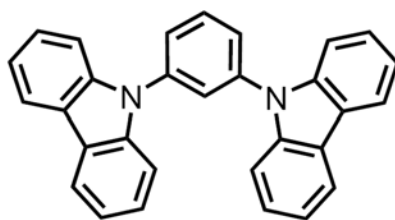


圖 A-4. mCP 之結構

此外，Shizuo Tokito 等人亦在 CBP 中間的 biphenyl group 上引入兩個甲基來降低原本 CBP 分子的共軛，以提升分子的最低三重激發態能階；其所發展的改良型主發光體材料 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl (CDBP)⁹(圖 A-5.)經證實利用在藍色磷光電激發光元件時具有較佳的效率表

現。

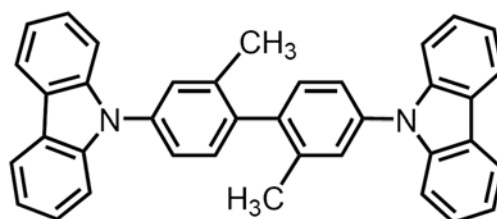
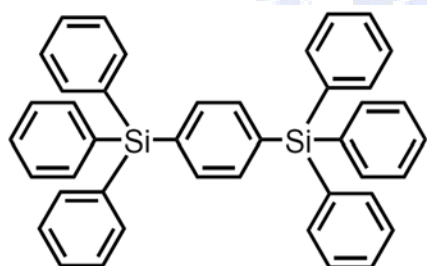
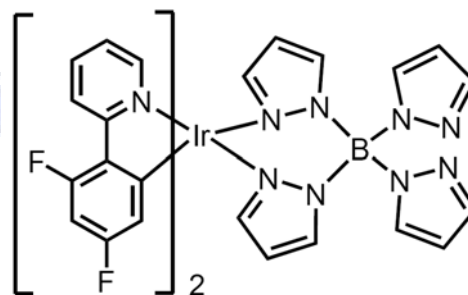


圖 A-5. CDBP 之結構

除了mCP與CDBP以外，一些含有矽(Si)原子的化合物也開始被應用為磷光的主發光體材料，M. E. Thompson 等人所發展的 *p*-bis(triphenylsilyl)benzene (UGH2)^{10,15} (圖A-6.)即是一個很典型的例子，此化合物具有極大的能隙(energy gap)，且具有更高的最低三重激發態能階，因此很適合應用在像是FIr6(圖A-7.)這種發光波長更短的藍色磷光材料。



圖A-6. UGH2之結構



圖A-7. FIr6之結構

此外，Chin-Ti Chen實驗室則藉由在mCP上導入了含有矽原子之官能團來合成一新穎之主發光體材料3,5-bis(9-carbazolyl)tetraphenylsilane (SimCP) (圖A-8.)，經實驗證實應用為藍色磷光電激發光元件之主發光體材料時，具有相當良好的元件表現¹⁷。

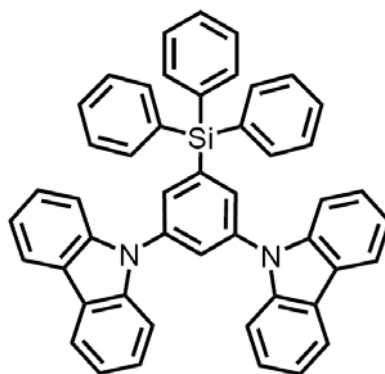


圖 A-8. SimCP 之結構

另外，Chung-Chih Wu實驗室也發展了一同時具有carbazole與UGH2特點的主發光體材料 9-(4-*tert*butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-9*H*-carbazole (Czsi) (圖 A-9.) 來應用在藍光磷光電激發光元件，該化合物應用於藍色磷光電激發光元件中時亦能得到相當良好的元件效率¹⁸。

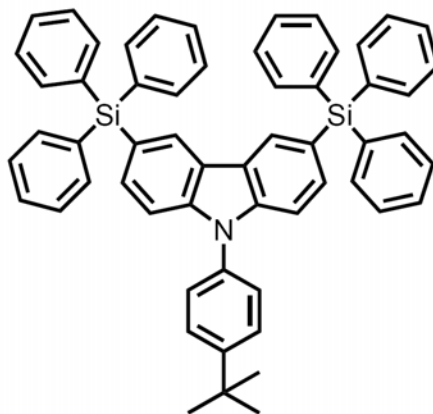


圖 A-9. CzSi 之結構

1-3. 研究動機

目前應用於藍色磷光元件主發光體的材料中，不論是 mCP 或是 UHG 系列的化合物，都有一個共通的缺點，即熱穩定性不佳，mCP 的玻璃轉移溫度(T_g)為 55°C，UGH 系列的化合物也都不到 60°C；此外，一些高效率的主發光體材料(ex. SimCP 或 CzSi)雖具有良好的元件效率，然而其材料的製備過於複雜，可能會影響該材料未來之應用性。因此在本論文中希望能以較簡易之合成方式來製備具有較佳熱穩定性的化合物來應用於高效率藍色磷光 OLED 元件。在 a 部分中，主要合成一含有 fluorene 與 silane 官能團之小分子主發光體材料，除了藉由 fluorene 來提高分子之熱穩定性與對客發光體之分散性，也希望 silane 基團的導入能使元件中主發光層具有較平衡之電荷分佈以利於電子與電洞再結合。在 b 部分中，則以 triphenylamine 為中心主體，並在其三個 phenyl 上接上三個 cardo fluorene 分子，希望藉由 fluorene 來提高分子之熱穩定性與對客發光體之分散性，期望在該化合物中能摻雜較高濃度的磷光材料而不至於有明顯之淬熄現象產生，進而提高元件之效率與穩定性。

第二章 實驗

2-1. 藥品

Fluorenone	購自 Aldrich
<i>p</i> -Bromophenylmagnesium bromide	購自 Aldrich
Trifluoromethanesulfonic acid	購自 Lancaster
Triphenylamine	購自 Aldrich
Chlorotriphenylsilane	購自 Aldrich
1,4-Dioxane	購自 Aldrich

上述所列藥品，不純化直接使用。tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 經過乙酸乙酯再結晶，並在 60 °C 的真空下烘乾。其餘皆購自於 Merck、Aldrich、Mallickrodt、Fisher Scientific、聯工等公司。

2-2. 使用儀器

2-2-1. 核磁共振光譜儀 (NMR)

使用 Varian Unity Ynavo 500 MHz 核磁共振光譜儀、Bruker-DRX-300 MHz 核磁共振光譜儀。

2-2-2. 質譜儀(Mass Spectroscopy) 與元素分析儀 (Elemental Analysis)

使用交大貴儀的 T-200 GC-Mass，以 EI 或 FAB 為游離方法。以清華大學及成功大學貴儀中心的 JEOL JMS-HX 110 Mass Spectrometer (高效能質譜儀)。元素分析儀 (EA) 為交大的 HERAEUS CHN-OS RAPID。

2-2-3. 薄層色層分析法 (TLC)

使用 Merck 製造的 5554 DC Silica Gel 60 F254 型鋁製薄片。

2-2-4. 管柱層析法

使用 Merck 製造的 7734 Kieselgel 60 (60~230 mesh ASTM) 型矽膠。

2-2-5. 微差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

使用 SEIKO EXSTAR 6000DSC 及 Computer/Thermal Analyzer。

2-2-6. 熱重量分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)

使用 Du Pont Instrument TGA 2950 儀器。

2-2-7. 吸收光譜儀 (UV/vis)

使用 HP-8453 光譜分析儀。

2-2-8. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4500 的螢光儀。

2-2-9. 循環伏特安培計 (CV)

使用美國 Bioanalytical Systems Inc. 電化學分析儀，型號 100B，序號 930。

2-2-10. 昇華設備

使用 HTF-30SJ 高溫爐。

2-2-11. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七貿股份有限公司。

2-2-12. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

2-2-13. 元件測量

使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

2-3. 性質測量

2-3-1. TGA 測量

取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 60 mL/min 的條件下，以 10 °C/min 的升溫速度，從 30 °C 升溫至 900 °C 來觀察裂解情形。

2-3-2. DSC 測量

取 5~10 毫克的樣品裝入鉑製的 cell 中，在通入氮氣流速為 50 mL/min 的條件下，做四階段式升溫 DSC 測試：

1. 升溫速率 20 °C/min，範圍為 30~380 °C，固定 5min
2. 升溫速率 -40 °C/min，範圍為 380~30 °C，固定 5min
3. 升溫速率 20 °C/min，範圍為 30~380 °C，固定 5min
4. 升溫速率 -40 °C/min，範圍為 380~30 °C，固定 5min。

2-3-3. 光學性質測量

Solution：利用逐步稀釋法配置樣品濃度在個別溶液中，使其 UV-vis 的最大吸收值介於 0.05 左右。溶液的螢光放射光譜使用最大吸收峰的波長為激發光源。

2-3-4. 電化學性質--氧化還原電位測量

在此使用循環伏安法(cyclic voltammetry，簡稱 CV)，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改變。而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當電極表面的反應已趨完全時，此

時電流即衰減下來。

<溶液態>

在氧化電位的測量中，在定量瓶中配置 10^{-3} M 的樣品及 0.1 M 的 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) 之 CH₂Cl₂ 為電解液 10 mL，通入氮氣 10 分鐘，而在還原電位的測量中，以無水的 THF 配製同樣濃度的樣品與電解質。以 Ag/Ag⁺ 為參考電極，並以 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) 為內參考電位，白金絲為導電電極，氧化時以白金電極為工作電極，還原時以鍍在金(Au)上的汞電極為工作電極，掃描速率為 50 mV/S，範圍 0 ~ 2000 mV 與 0 ~ -2500 mV。

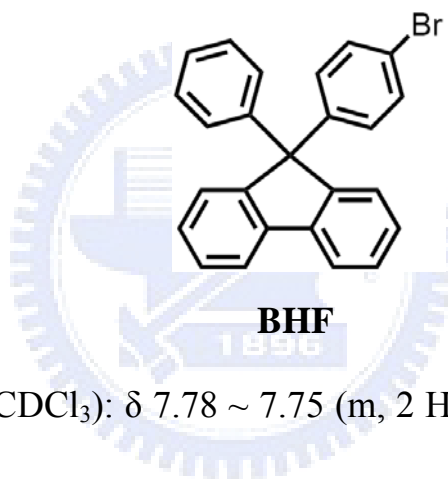
2-3-5. 低溫磷光光譜測量

以 2-methyl THF 作為溶劑，在液態氮環境中，測量溫度為 77K 下之磷光光譜。

2-4. 合成部分

1. 9-(4-Bromophenyl)-9-phenyl-9H-fluorene 化合物 BHF.

在氮氣下，將 9-(4-bromophenyl)-9H-fluoren-9-ol (2.00 g, 5.95 mmol)¹⁹ 和 benzene (8.49 g, 109 mmol) 加入雙頸瓶中，滴入 CF₃SO₃H (0.89 g, 5.93 mmol)，加熱迴流四小時。冷卻後，加入飽和 NaHCO₃ 溶液並以乙酸乙酯萃取。收集有機層萃取物以 MgSO₄ 除水之後以真空乾燥去除溶劑，得粗產物。以二氯甲烷：正己烷進行管柱層析分離，得白色固體產物 0.67 g，產率 28 %。



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.78 ~ 7.75 (m, 2 H), 7.39 ~ 7.35 (m, 4 H), 7.33 (dt, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 2 H), 7.30 ~ 7.27 (m, 2H), 7.25 ~ 7.16 (m, 5 H), 7.06 (dt, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 2 H). (附圖 1)

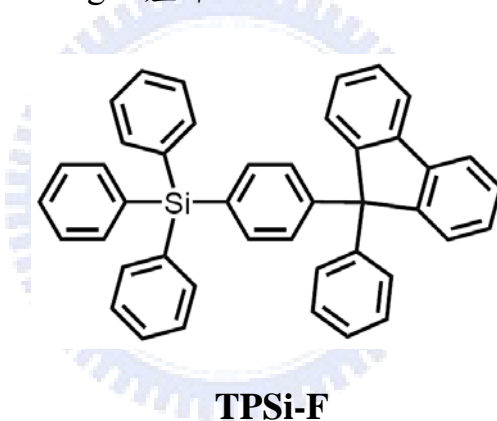
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.6, 145.3, 145.2, 140.1, 131.3, 129.9, 128.3, 128.0, 127.8, 127.7, 126.8, 126.0, 120.7, 120.3, 65.0. (附圖 2)

MS (*m/z*) calcd. for C₂₅H₁₇Br 689, found 690.

Anal. Calcd. for C₂₅H₁₇Br: C, 75.58; H, 4.31. Found: C, 75.52; H, 4.64.

2. Triphenyl-(4-(9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-phenyl)-silane 化合物 TPSi-F.

在氮氣下，將 9-(4-bromophenyl)-9-phenyl-9H-fluorene (600 mg, 1.51 mmol)和 anhydrous ether (50 mL)加入雙頸瓶中，將溫度降至 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 後緩慢滴入 *n*-butyllithium in hexane (2.5 M, 0.60 mL)，緩慢回溫至加熱至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。將含有 chlorotriphenylsilane (445 mg, 1.56mmol)與 ether (50 mL)之混合溶液緩慢滴入上述反應瓶中，加熱至 reflux 反應四小時分鐘。終止反應後過濾收集沉澱物，分別以 RO 水與乙醚洗滌後真空乾燥。該粗產物以真空昇華方式純化得白色固體產物 0.97 g，產率 74 %。



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.77 (dd, $J = 6.9, 0.6$ Hz, 2 H), 7.54 (td, $J = 6.1, 1.8$ Hz, 6 H), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 6 H), 7.39 ~ 7.32 (m, 10 H), 7.27 (dt, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 2 H), 7.23 ~ 7.20 (m, 6 H). (附圖 3)

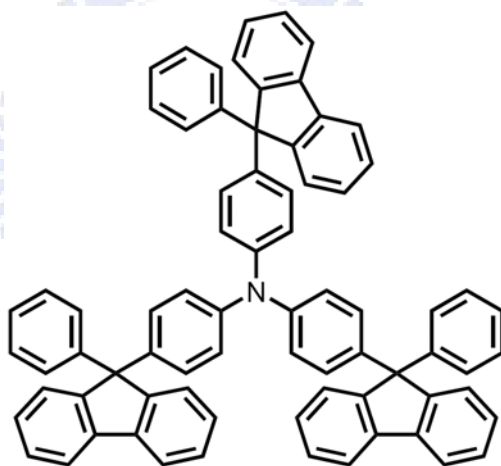
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 150.9, 147.3, 145.7, 140.1, 136.4, 136.3, 134.2, 132.0, 129.5, 128.2, 128.1, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 126.6, 126.3, 120.1, 65.5. (附圖 4)

HREI-MS (m/z): $[\text{M}^+]$ calcd. for $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{Si}$, 576.2273; found 576.2269.

Anal. Calcd. for $C_{43}H_{32}Si$: C, 89.54; H, 5.59. Found: C, 89.67; H, 5.78.

3. Tris[4-(9-phenylfluoren-9-yl)phenyl]amine 化合物 TFTPA.

在氮氣下，將 triphenylamine (1.00 g, 4.08 mmol)、9-phenyl-9-fluorenone (3.26 g, 12.6 mmol) 和 1,4-dioxane (50 mL) 加入雙頸瓶中，滴入 CF_3SO_3H (1.64 g, 10.9 mmol)，加熱至 $80\text{ }^{\circ}C$ 待白色沉澱物生成並持續反應三小時後靜置冷卻。過濾收集沉澱物後以丙酮 ($2 \times 25\text{ mL}$) 清洗後真空乾燥得粗產物。該粗產物以真空昇華兩次後得白色固體產物 3.91 g，產率 72 %。



TFTPA

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 7.79 (d, $J = 7.5\text{ Hz}$, 6 H), 7.36–7.45 (m, 12 H), 7.23–7.33 (m, 21 H), 7.05 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 6 H), 6.89 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 6 H). (附圖

5)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 151.3, 146.0, 145.8, 140.0, 139.7, 128.8, 128.1, 128.0, 127.6, 127.4, 126.5, 126.2, 123.5, 120.1, 64.9. (附圖 6)

HRMS $[M + H]^+$: calcd. for $C_{75}H_{52}N$ 966.4101, found 966.4106.

Anal. Calcd. for $C_{75}H_{51}N$: C, 93.23; H, 5.32; N, 1.45. Found: C, 92.91; H, 5.46; N, 1.40.

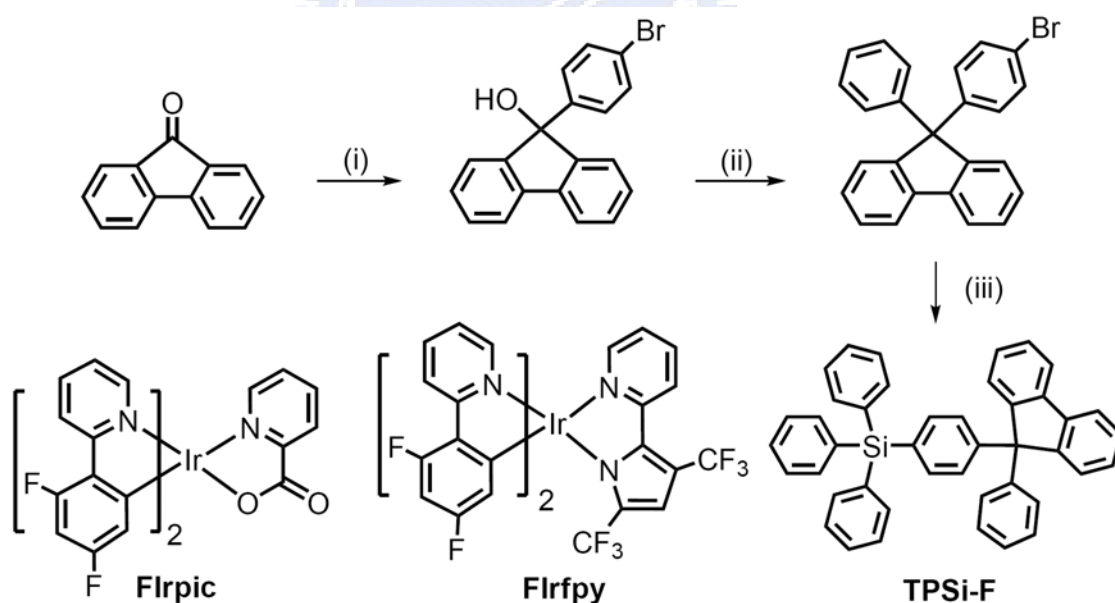


第三章 結果與討論

3-a-1. 新型磷光主發光體(TPSi-F)之合成

新穎 fluorene 與 silane 混成物 TPSi-F 之反應流程如 **Scheme 1** 所示，以 fluorenone 與 *p*-bromophenylmagnesium bromide 做 Grignard reaction 得到化合物 9-(4-bromophenyl)-9*H*-fluorene-9-ol¹⁹，接著以該化合物與 benzene 在酸催化下作 Friedel-Crafts-type 取代反應得到 9-(4-bromophenyl)-9-phenyl-9*H*-fluorene. 然後以該化合物與 chlorotriphenylsilane 反應後得到最終化合物 TPSi-F。**Scheme 1** 中所示之藍色磷光銥金屬錯合物 Flrpic 取自於鍊寶，而 Flrfpy 則由清大季昀老師實驗室所合成。

Scheme 1



Reagents: (i) *p*-dibromobenzene, Mg/Et₂O; (ii) CF₃SO₃H/benzene;
(iii) *n*-BuLi, Ph₃SiCl/Et₂O.

3-a-2. 熱性質-DSC 與 TGA 測量

DSC 和 TGA 主要是用來觀察分子的熱性質，DSC 可測量到玻璃轉移溫度；TGA 可測量出重量隨溫度的變化以判斷分子的熱穩定性。

化合物 TPSi-F 因具有剛硬之 fluorene 基團，因此其熱穩定性相較於傳統一般主發光體材料(ex. mCP、UGH2)顯著提升，由圖 A-10.所示，其玻璃轉移溫度為 100 °C，結晶溫度為 154 °C，熔點為 261 °C；由此可知在一般元件的操作溫度下，TPSi-F 不易產生結晶而影響元件的發光效率。在 TGA 的量測中則可測量出重量隨溫度的變化以判斷 TPSi-F 的熱穩定性，並用以控制 TPSi-F 昇華之溫度。如圖 A-11.所示，在氮氣環境下，TPSi-F 的 5 % 和 10 %之重量損失溫度分別為 312 °C 與 326 °C，此高熱穩定性有助於該化合物之昇華純化，在元件之真空熱蒸鍍過程中也可有效減少因化合物劣化所造成的元件製備困擾。

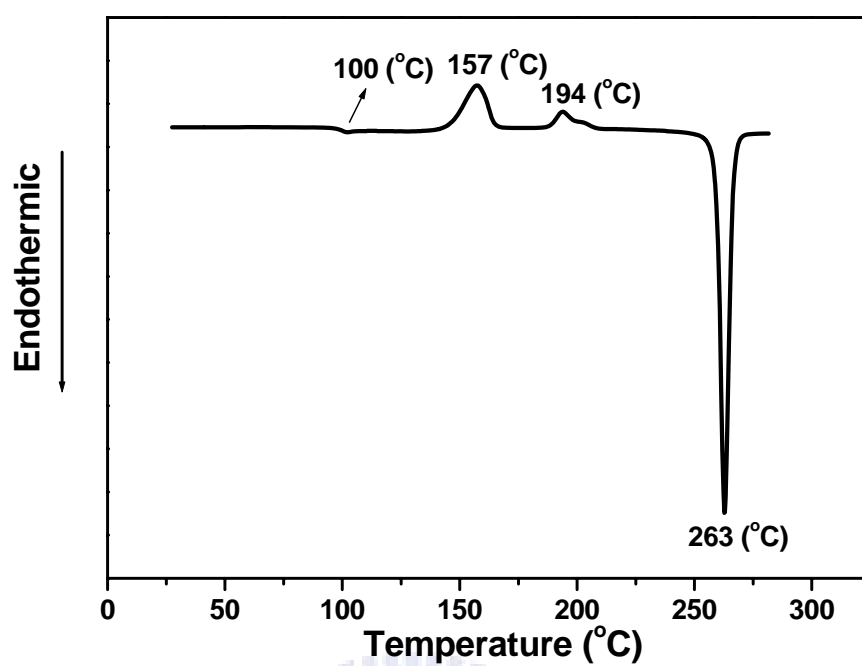


圖 A-10. TPSi-F 之 DSC 圖

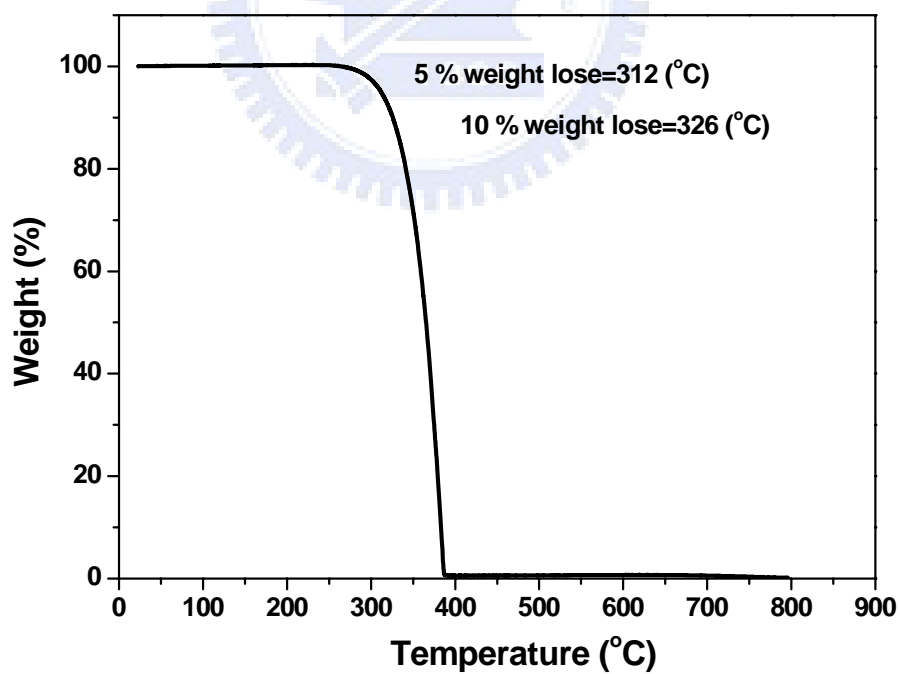


圖 A-11. TPSi-F 之 TGA 圖

3-a-3. 光學性質

圖 A-12. 為 TPSi-F、9,9-diphenylfluorene 與 tetraphenylsilane 在 CHCl_3 溶液中的吸收光譜疊圖，由圖 A-12. 可知，tetraphenylsilane 之吸收主要位於高能量區域(250-280 nm)，而 TPSi-F 之吸收圖譜則與 9,9-diphenylfluorene 相仿。圖 A-13. 則為 TPSi-F、9,9-diphenylfluorene 與 tetraphenylsilane 在 CHCl_3 溶液中的放射光譜疊圖。TPSi-F、9,9-diphenylfluorene 與 tetraphenylsilane 的螢光最大放射波長分別為 315、315 與 285 nm。由圖 A-13. 中可知，TPSi-F 之放光光譜主要來自於較低能量的 9,9-diphenylfluorene 基團放光。在室溫下電子吸收能量到達不穩定的激發態時，會以不同形式釋放能量，經由內部能量轉移($S_2^* \rightarrow S_1^* \rightarrow S_0$)以螢光放出，或是藉由與溶劑的振動釋放能量，但藉由系統間穿越($S_1^* \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$)釋放能量一般是不允許的，因此為了量測三重激發態能階(E_T)，需將分子置於低溫下以去除與溶劑或是分子振動的釋能，強迫電子從生命週期長的三重激發態能階釋能。在此 E_T 的定義為磷光光譜中第一個 vibronic transition($T_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$)。圖 A-14. 為 TPSi-F 之低溫磷光光譜，由圖中所示 TPSi-F 之三重激發態能階(E_T)為 2.89 eV；參照文獻所示，TPSi-F 之 E_T 與單一 fluorene 分子相仿，由此可知將 silane 基團與 fluorene 基團以非共軛方式鍵結可有效抑制因共軛長度增加所導致的 E_T 降低，由結果來看，TPSi-F 之 E_T 也確實主要來自於 fluorene 基團。一般而言，磷光元件中之主發光體材料需具有較高之 E_T 以有效將三重態光激子侷限在客發光

體中，並避免能量由客發光體回傳至主發光體造成非輻射緩解^{9,11,20}。在本論文中所提及之客發光體材料 FIrpic 與 FIrfpy 其 E_T 分別為 2.62 eV 與 2.68 eV，而 TPSi-F 之 E_T 相較此兩個藍光客發光體材料具有較高之 E_T ，因此能有效避免能量由客發光體回傳至主發光體而造成元件效率降低。

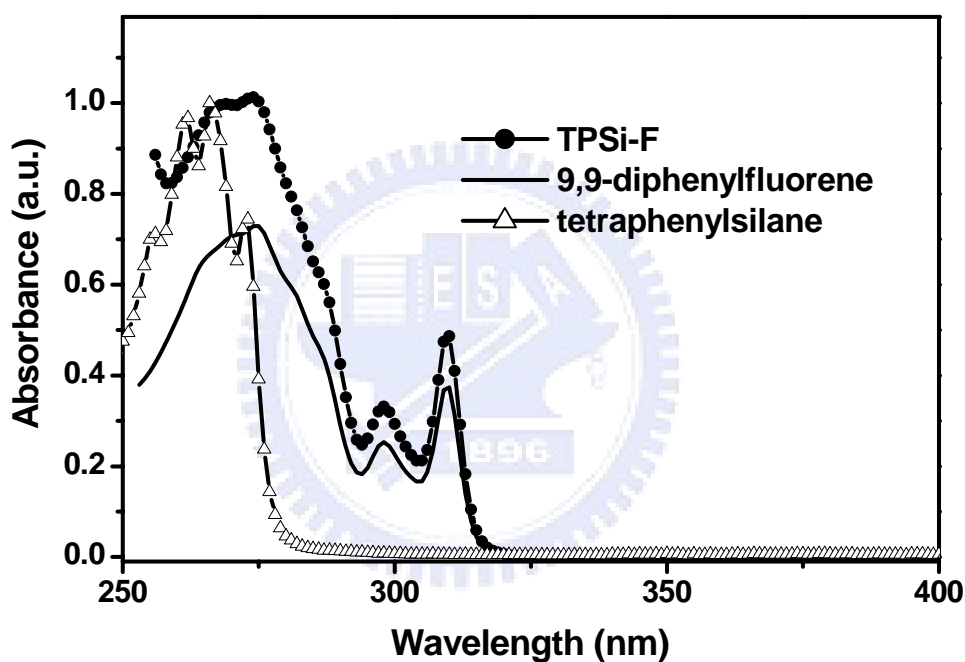


圖 A-12. TPSi-F 9,9-diphenylfluorene 與 tetraphenylsilane 之 UV-vis 吸收光譜

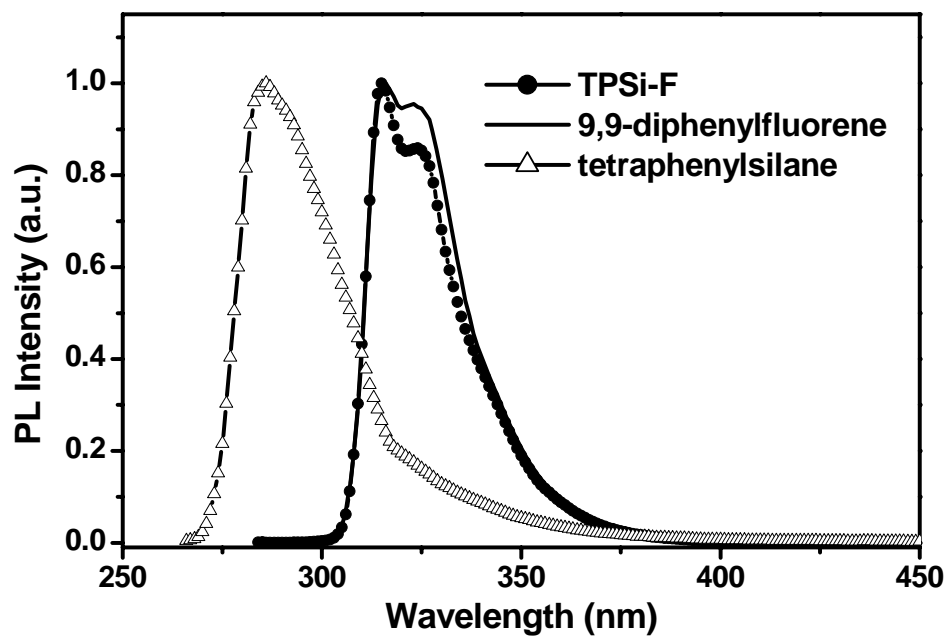


圖 A-13. TPSi-F、9,9-diphenylfluorene 與 tetraphenylsilane 之螢光放射光譜

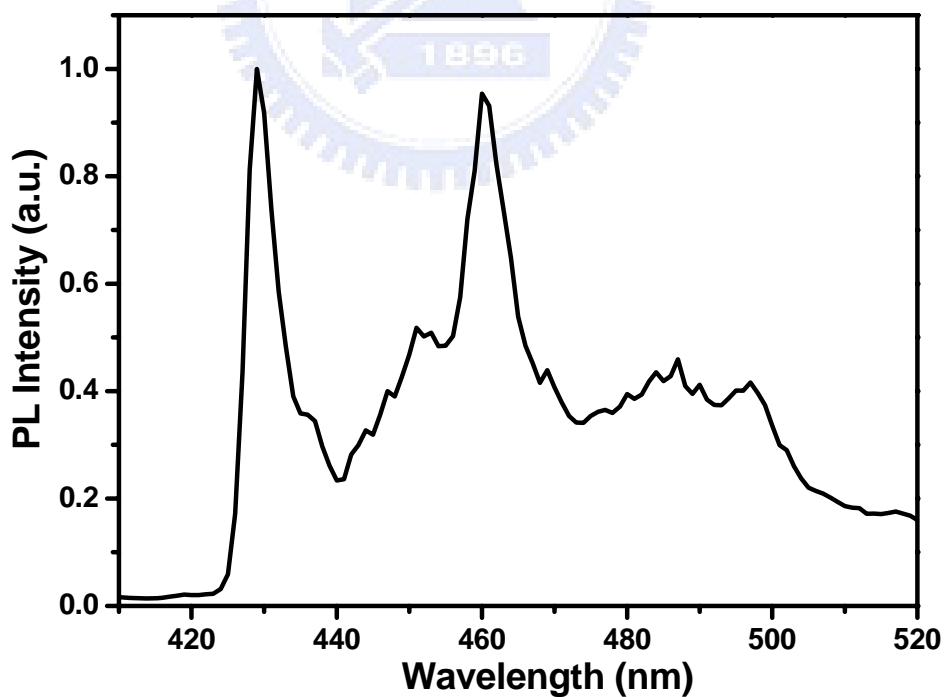


圖 A-14. TPSi-F 之低溫磷光放射光譜

3-a-4. 元件電激發光性質

TPSi-F 元件電激發光性質

為了研究 TPSi-F 的電激發光性質，我們以 TPSi-F 作為主發光體材料，FIrpic 與 FIrppy 分別作為客發光體材料製成元件。以 BCP 為電洞阻擋層，TPBI 為電子傳輸層，NPB 與 mCP 作為電洞傳輸層¹⁵，元件結構如下所示：

ITO/NPB(30 nm)/mCP (10nm) /TPSi-F:7 wt% of dopant (40 nm) /BCP (10nm) /TPBI (30 nm)/Mg:Ag (100 nm)/Ag (100 nm)，其中以 FIrppy 為客發光材料之元件為 device I，以 FIrpic 為客發光材料之元件為 device II。表一為元件效率與特性整理。圖 A-15.為元件之相對能階圖。另外，為了比較上述兩組元件之性質，我們也以傳統藍光磷光元件主發光體材料 mCP 作為主發光體材料，FIrpic 與 FIrppy 分別作為客發光體材料製成元件。其中以 FIrppy 為客發光材料之元件為 device III，以 FIrpic 為客發光材料之元件為 device IV。在此兩組比較元件中，並無電洞阻擋層 BCP 的存在，這主要是因為當以 mCP 作為主發光體時，TPBI 就足以作為電洞阻擋層兼電子傳輸層；因此即使在以 mCP 作為主發光體的元件中引入 BCP 作為額外之電洞阻擋層，對於元件之效率並無改善。圖 A-16.為 device I-IV 之 EL 圖譜與 CIE 座標圖，由圖中可知，以 FIrppy 為客發光材料之元件(device I 與 III)相較於以 FIrpic 為客發光材料之元件(device II 與 IV)有明顯藍位移的現象。其中 device I 在 CIE 座標為(0.13, 0.23)時，其最大亮度可高達 25200 cd/m²(圖 A-17.)，在目前飽和

藍光的磷光元件中為極佳之表現¹⁷。圖 A-18.與圖 A-19.分別為元件之外部量子效率(EQE)對電流密度作圖，與發光效率(LE)對電流密度作圖；由圖中所示，以 TPSi-F 作為主發光體材料之元件(device I 與 II)皆具有極佳之元件效率表現；其中 device I 之外部量子效率可高達 9.4% (15.1 cd/A)，而 device II 更高達 15.0% (30.6 cd/A)；相較之下，以 mCP 作為主發光體材料之元件(device III 與 IV)，其發光效率皆不到 device I 與 II 的二分之一。此外，以 TPSi-F 作為主發光體材料之元件，其最大效率皆出現在電流密度為 10-20 mA/cm² 時，相較於以其他主發光體材料所製備之元件(<0.1 mA/cm²)具有較佳之實用性。此外，Device I 與 II 在高電流密度時(100 mA/cm²)，仍具有不錯之元件表現，這是因為 TPSi-F 具有剛硬的 fluorene 基團，有效的將客發光體分散在主發光體中，而抑制了因 T-T annihilation 所導致的高電流效率衰減。歸納以上所獲得之元件表現，以 TPSi-F 作為主發光體材料之元件能具有明顯效率提升可能具有下列原因：(1)TPSi-F 具有較佳熱穩定性，可減緩元件在操作下溫度升高所造成的效率衰退。(2)相對於 mCP(5.9 eV)，TPSi-F 具有較低之 HOMO 能階(6.3 eV)，能完整包覆客發光體材料之 HOMO 與 LUMO 能階於主發光體中，使光激子較有效產生與侷限於客發光體來增加發光效率。(3)因結構上 silane 的導入，使 TPSi-F 作為主發光體的元件具有較平衡的電荷分佈，使電子電洞再結合率提高。

表 A-1. 分別以 TPS-F 與 mCP 作為主發光體所製備之元件效率整理

Device	I	II	III	IV
Voltage (V) ^a	9.89	9.05	9.23	9.28
Brightness (cd/m ²) ^(a,b)	2903 (10555)	6083 (22163)	1256 (5827)	2470 (10753)
E.Q.E. (%) ^(a,b)	9.03 (6.59)	14.9 (10.9)	4.23 (3.94)	6.69 (5.84)
L.E. (cd/A) ^(a,b)	14.6 (10.6)	30.4 (22.2)	6.27 (5.84)	12.35 (10.78)
Max Brightness	25182 (@ 16V)	35682 (@ 15V)	17811 (@ 16V)	35944 (@ 16V)
Max E.Q.E. (%)	9.37	15.0	4.25	6.70
Max L.E. (cd/A)	15.1	30.6	6.30	12.36
EL λ_{\max} (nm) ^c	464	474	462	472
CIE, x and y ^c	0.13 and 0.23	0.14 and 0.34	0.13 and 0.21	0.13 and 0.30

^a At 20 mA/cm².

^b The data in the parentheses were taken at 100 mA/cm².

^c At 9 V.

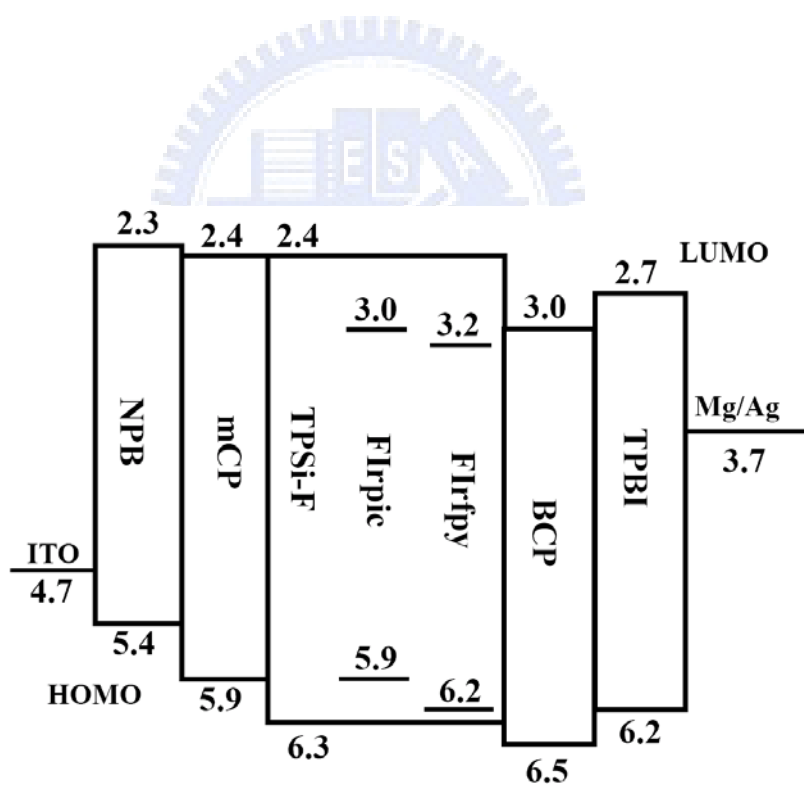


圖 A-15. 元件能階圖

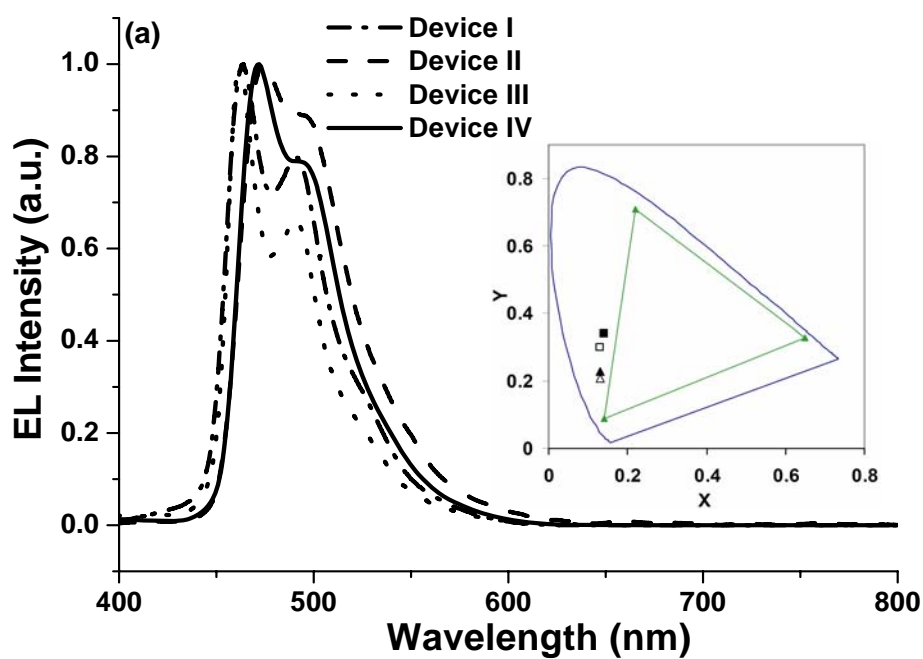


圖 A-16. 元件 I-IV 之 EL 圖譜與 CIE 座標圖

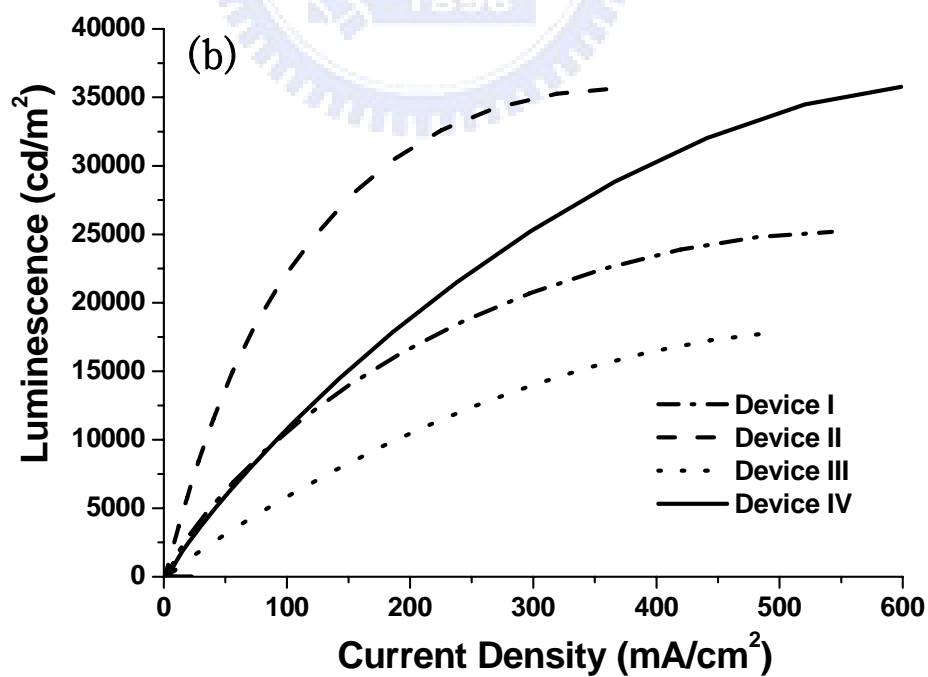


圖 A-17. 元件 I-IV 之亮度對電流密度作圖

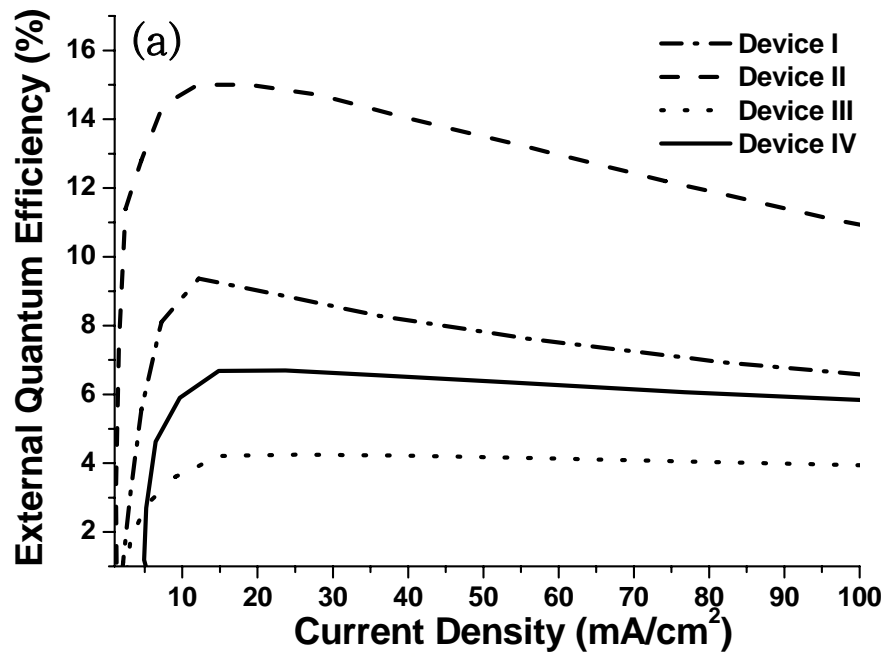


圖 A-18. 元件 I-IV 之外部量子效率對電流密度作圖

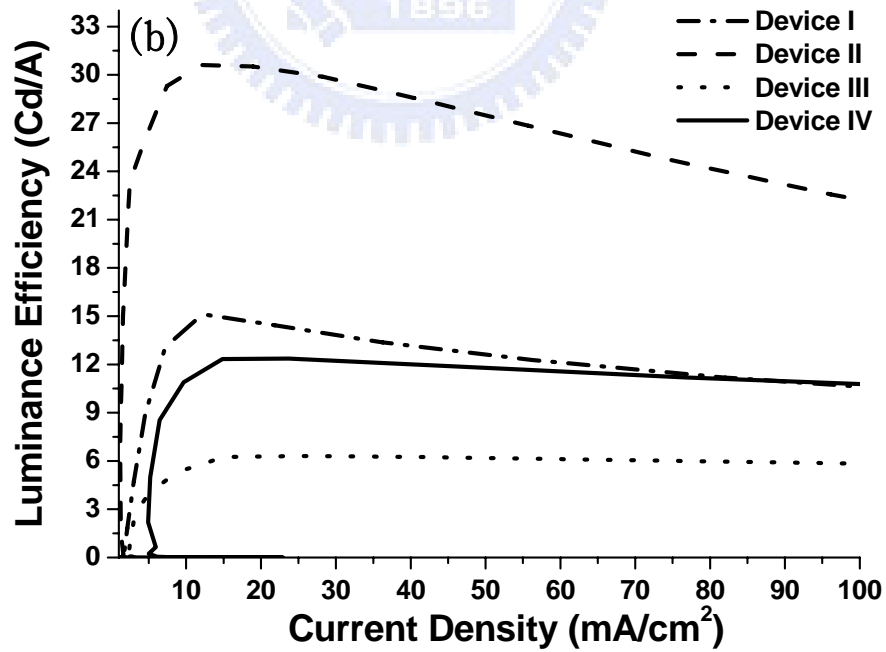
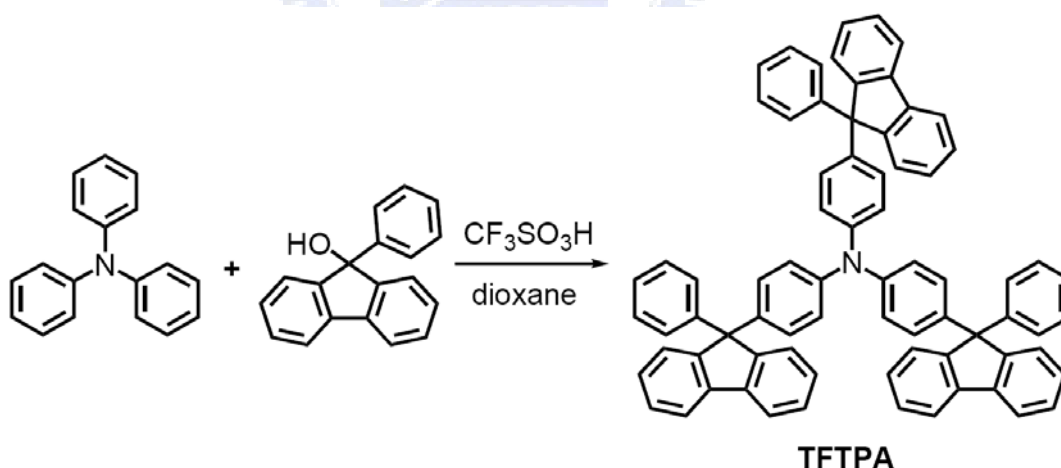


圖 A-19. 元件 I-IV 之發光效率對電流密度作圖

3-b-1. 新型磷光主發光體(TFTPA)之合成

在本部分論文中，藉由一步反應即可得到高產率之最終產物 TFTPA，且起始物皆為商業可購得之化合物。新穎 fluorene 與 triphenylamine 混成物 TFTPA 之反應流程如 **Scheme 2** 所示；以 triphenylamine 與三當量 9-phenyl-9-fluoreno1 在酸催化下作 Friedel-Crafts-type 取代反應即可得到化合物 TFTPA。在此反應中，因 triphenylamine 的 phenyl 上 *para* 位置的碳為多電子，因此 fluorene 非常有效且完全的接到 triphenylamine 上形成 TFTPA²¹⁻²³。此外，TFTPA 因不易溶於一般常見之溶劑，因此純化上只需以數種溶劑(EA、Acetone)清洗後真空昇華即可得到相到高產率之純物質。此特性對於在商業上量產具有相當大之優勢。

Scheme 2



3-b-2. 熱性質-DSC、TGA 與 AFM 測量

在 DSC 和 TGA 的量測中，如圖 A-20.所示，TFTPA 之玻璃轉移溫度為 186 °C，而其 5 %之重量損失溫度更高達 491 °C，因此在昇華純化過程中不易裂解進而得到純度相當高之化合物，且有助於元件熱蒸鍍製程；以熱穩定性而言，TFTPA 為目前文獻中之最佳表現，跟一般傳統之主發光體材料 mCP(60 °C)相比^{17,18,24}，更是有極明顯的提昇，因此即使在相當嚴苛的元件操作條件下，相信仍能維持相當高之元件穩定性。化合物 TFTPA 之高熱穩定性主要來自於三個 cardo fluorene 取代基團，因為 fluorene 本身即為相當剛硬之基團，因而有助於熱穩定性的提昇²⁵，且 TFTPA 具有相當大之分子量也有助於提升其熱穩定性。在 AFM 的量測上，以 TFTPA 所製備之薄膜在 120 °C 高溫退火(anneal)四十個小時後，其 RMS 值與退火前相差無幾，為 0.32 nm；反之，以 mCP 所製備之薄膜在退火前為 0.33 nm，然而在退火後表面會出現極為明顯結晶區塊。由 AFM 結果可知，TFTPA 因立體障礙大所以成膜性佳，且因其熱穩定極佳，因此即使在相當嚴苛的測試條件下，以 TFTPA 所製備之薄膜仍能維持相當良好的型態。

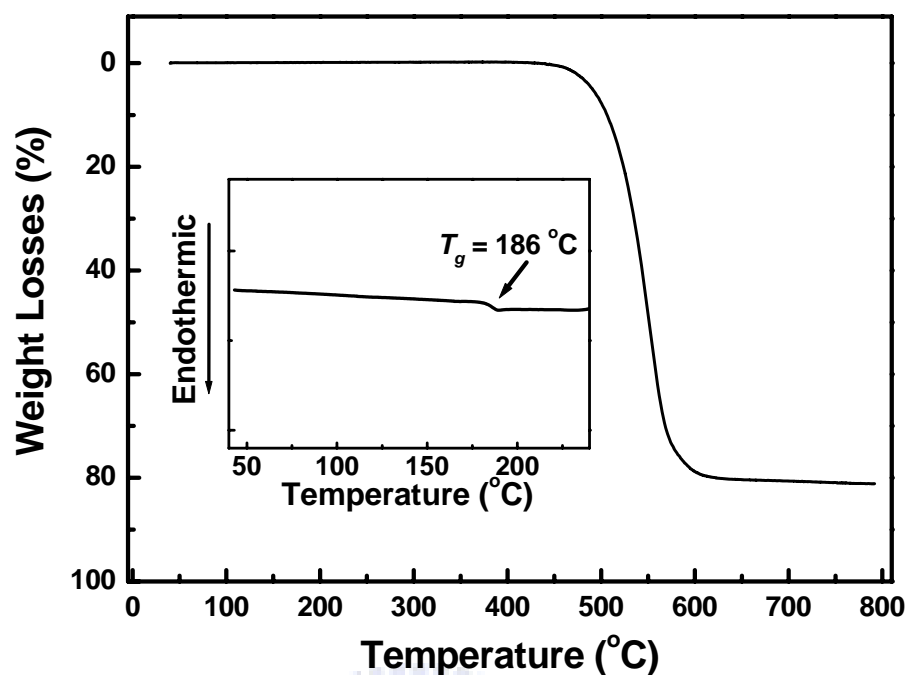


圖 A-20. TFTPA 之 TGA 與 DSC 圖

3-b-3. 光學性質

如圖 A-21.所示，TFTPA 的吸收光譜在 CH_2Cl_2 溶液中與在固態(film)並無明顯位移產生，其 267 nm 之吸收峰主要來自於 fluorene 基團，而 310 nm 之吸收峰主要來自於 TPA 中心基團。在放射光譜的表現，由 TFTPA 所製備之薄膜，其最大放射峰位於 377 nm，相較於溶液態僅有 4 nm 之紅位移；此結果可證明因巨大 fluorene 基團的導入使 TFTPA 在固態時分子間作用力極為微弱。TFTPA 之低溫磷光光譜亦表現於圖 A-21.中，TFTPA 之三重激發態能階(E_T)為 2.89 eV，相較常見之藍光客發光體材料 Flrpic(2.62 eV)，TFTPA 具有較高之 E_T ，因此能有效避免能量由客發光體回傳至主發光體造成元件效

率降低。在文獻報導中，磷光元件中之主發光體材料需具有較高之 E_T ，以有效將三重態光激子侷限在客發光體中，並避免能量由客發光體回傳至主發光體造成非輻射緩解^{9,20}。在本論中所合成之主發光體材料 TFTP A，其 E_T 已相當足夠作為主發光體材料來製備藍、綠、紅光之電激發磷光元件。

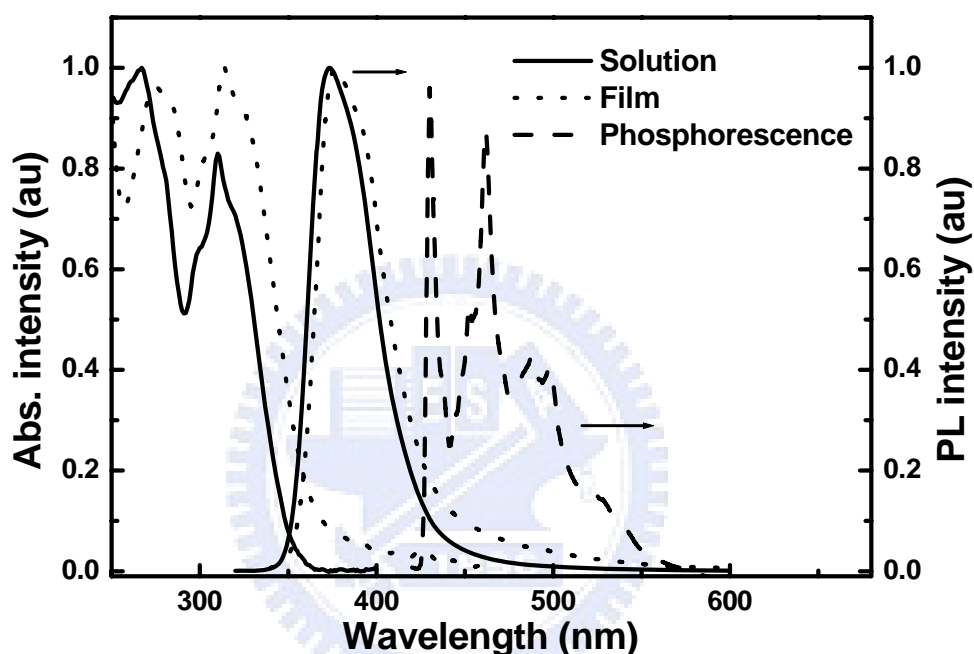


圖 A-21. TFTP A 之 UV-vis 吸收光譜、螢光放射光譜與低溫磷光放射光譜

3-b-4. 電化學性質--氧化還原電位測量

我們利用下列公式來計算 HOMO，其中氧化起始電位(E_{onset}^{ox})採用伏特為單位(vs. Fc/Fc^+)，常數為 4.8 為 ferrocene 相對於真空能階， E_g^{opt} 為 UV-vis 光譜開始吸收位置的能隙值。

$$HOMO = -4.8 - E_{onset}^{ox}$$

TFTPA 的 E_{onset}^{ox} 經過 ferrocene 校正之後為 0.38 V，利用上述公式求得 HOMO = -5.18 eV。由圖 A-22. 中可發現，TFTPA 其氧化電位圖譜為可逆行為，由此可知 TFTPA 具有較穩定之電化學特性，因此當以 TFTPA 應用於電激發光元件中時可能有助於元件之穩定性。相對於 TFTPA，triphenylamine (TPA) 在氧化電位的測量中則呈現非可逆之行為，這可能是因為在電化學的測試過程中，因 TPA 的 para 位置活性大而造成 dimerization 的現象²⁶。由此可知，當我們在 TPA 的三個 para 位置導入三個 fluorene 基團後，可將此具有較高活性的位置保護起來，使化合物具有較佳的電化學穩定度。

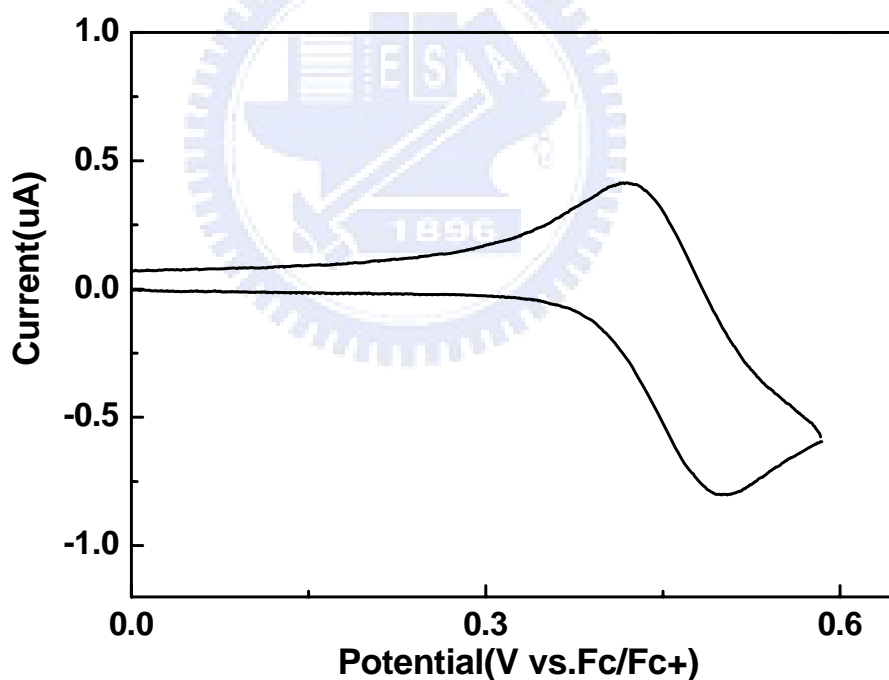


圖 A-22. TFTPA 溶液態之 CV 圖

3-b-5. 元件電激發光性質

TFTPA 元件電激發光性質

為了研究 TFTPA 的電激發光性質，我們以 TFTPA 作為主發光體材料，

FIrpic、Ir(ppy)₃ 與 Ir(piq)₂acac 分別作為客發光體材料製成元件。以 TPBI 為電子傳輸層，NPB 作為電洞傳輸層，元件結構如下所示：

ITO/NPB(30 nm)/TFTPA: X (X= 7-21) wt% of dopant (40 nm) /TPBI (40 nm)/Mg:Ag (100 nm)/Ag (100 nm)。另外，為了比較其與一般常用主發光體材料之差異性，我們也以傳統藍光磷光元件之主發光體材料 mCP 作為主發光體材料，FIrpic 作為客發光體材料製成比較元件。在以 TFTPA 作為主發光體材料之電激發光元件中，主要分為藍、綠、紅光元件三個部分，除了與過去文獻相比較之外，也可用來分析其相互關係。圖 A-23. 中所示分別為藍、綠、紅光元件之 EL 圖譜，其 CIE 座標分別為(0.17, 0.37)、(0.26, 0.66) 與(0.68, 0.32)，分別為來自於 FIrpic、Ir(ppy)₃ 與 Ir(piq)₂acac 之放光。由圖中可發現，除了來自於磷光客發光體之放光外，並無其他化合物之放光產生，由此可推論，光激子有效的在磷光客發光體中產生與侷限。在藍光部分的元件中，圖 A-24. 為以 7-21 wt% FIrpic 摻雜於 TFTPA 之電流密度與亮度對電壓作圖，由圖中可發現，這些元件的驅動電壓相當低(~3V)，且驅動電壓隨著摻雜濃度增加而些微降低；而元件亮度則隨磷光客發光體摻雜濃度增加而上升，在摻雜濃度為 21 wt% 時，最大亮度可達 70394 cd/m²。圖 A-25. 為外部量子效率(EQE)與發光功率效率(lm/W)對電流密度做圖，由圖中所示，元件效率由 7 wt% 到 21 wt% 顯著提升，其最大外部量子效率與發光功率效率分別可高達 13.1% 與 18 lm/W；相較於以 mCP 作為主發光體材料之

比較元件(6.7%, 6.3 lm/W), 以 TFTP A 作為主發光體材料之元件顯示出極大之改善; 值得一提的是, 當該元件在有效之操作亮度時(100 cd/m^2), 其元件效率仍分別可保持於 12% 與 18 lm/W, 為目前藍光電激發磷光元件中之極佳效率表現^{9,17,18,27}; 且即使元件在高亮度之操作下 (1000 cd/m^2), 其發光功率效率仍可達 16 lm/W。表 A-2 為上述元件之整理。在以 mCP 為主發光體材料之藍光元件中, 高客發光體摻雜濃度之元件效率相較於低摻雜濃度之元件並無明顯提升, 此結果可能來自於在高摻雜濃度時, 因客發光體分散不佳使分子間具有很強的作用力而導致嚴重的 T-T annihilation 與 concentration quenching²⁸。然而, 在以 TFTP A 為主發光體材料之高摻雜濃度元件中並沒有見到因 T-T annihilation 與 concentration quenching 所引發之元件效率下降, 我們推論可能是因為 TFTP A 能有效分散磷光客發光體分子, 並避免其堆疊產生相互作用而引發 T-T annihilation 與 concentration quenching。圖 A-26.分別為 21 wt% FIrp ic 摻雜 TFTP A 與 21 wt% FIrp ic 摻雜 mCP 之 AFM 圖, 由圖中可見由 21 wt% FIrp ic 摻雜 TFTP A 所製備之薄膜, 其平整度相當高, RMS 值僅有 0.33 nm; 相反的, 以 21 wt% FIrp ic 摻雜 mCP 之薄膜可見明顯相分離現象, 其 RMS 值達 0.63 nm, 相當於 TFTP A-based 薄膜的兩倍值。這樣的結果可能來自於 TFTP A 具有剛硬的 cardo fluorene 基團, 因此能提供較佳之分散環境來避免磷光分子因距離過近而相互作用導致 T-T annihilation 與 concentration quenching。因此, 相較

於 mCP，以 TFTP A 作為主發光體材料之藍光元件，在高摻雜濃度下效率能有效的提升。

在綠光元件的部分，圖 A-27.為 7-21 wt% Ir(ppy)₃ 摻雜進 TFTP A 所製備元件之電流密度與亮度對電壓作圖，由圖中可見，元件驅動電壓隨著摻雜濃度增加而降低；這樣的現象與藍光元件的結果是相符合的；此外，元件效率則隨磷光客發光體摻雜濃度增加而提升。圖 A-28.為外部量子效率(EQE)與發光功率效率(lm/W)對電流密度做圖，由圖可見，元件效率隨著摻雜濃度上升而提高，在摻雜濃度為 21 wt%時，元件之最大外部量子效率與發光功率效率分別可高達 12%與 21 lm/W，此結果與一般以 CBP 作為主發光體材料在類似元件結構下之結果不相上下³。

在紅光元件的部分，圖 A-29.為 7-21 wt% Ir(piq)₂acac 摻雜進 TFTP A 所製備元件之電流密度與亮度對電壓作圖，由圖中再一次發現，元件驅動電壓隨著摻雜濃度增加而降低；在摻雜濃度為 21 wt%時，其驅動電壓僅有 2.3 V；以上的現象在上述藍光與綠光元件中也曾出現。圖 A-30.則為外部量子效率(EQE)與發光功率效率(lm/W)對電流密度作圖，由圖中所示，其元件效率行為表現與上述藍、綠光元件相似，皆隨摻雜濃度上升而提高，在摻雜濃度為 21 wt%時，元件之最大外部量子效率與發光功率效率分別可高達 9.6%與 9.0 lm/W，相較於以 CBP 作為主發光體材料之元件，其效率可提升三倍²⁹。當該元件在有效之操作亮度時(100 cd/m²)，其元件效率仍分別可保

持於 9.3% 與 8.8 lm/W，且即使元件在高亮度之操作下 (1000 cd/m^2)，其元件效率仍分別可達 9.2% 與 6.6 lm/W，為目前文獻中以 $\text{Ir}(\text{piq})_2\text{acac}$ 及其衍生物作為客發光體材料元件之最佳效率³⁰⁻³²。在高亮度時仍有出色的效率表現可能來自於 TFTP A 具有剛硬的 cardo fluorene 基團，因此在高電流密度下能減少分子擾動產生堆疊所導致的 T-T annihilation 與 concentration quenching。

綜合以上在藍、綠與紅光元件之電性表現，元件驅動電壓皆會隨著摻雜濃度增加而降低，此現象可推論在高摻雜濃度下電荷可能直接注入客發光體分子，並藉由高濃度之客發光體分子產生一新的通道傳遞電荷³³⁻³⁵。此外，當摻雜濃度增加時，光激子在電荷中產生的機率將大幅提高，進而提升元件效率。因此，我們推論上述三部分元件中，在高摻雜濃度下元件所獲得的高發光功率效率可歸咎於較高的發光效率與較低的驅動電壓所貢獻。而在此藍、綠、紅光元件因具有相當簡易的元件結構，因此對於商業化具有相當大之吸引力。

表 A-2. 以 TFTP A 為主發光體所製備之元件效率整理

Device	FIrpic-doped TFTP A	Ir(ppy) ₃ -doped TFTP A	Ir(piq) ₂ acac-doped TFTP A	FIrpic-doped mCP
Dopant concentration	21 wt %	21 wt %	21 wt %	21 wt %
Voltage (V) ^a	3.1	3.5	2.6	4.1
Brightness (cd/m ²) ^(b,c)	5526 (22875)	8592 (36837)	1945 (8663)	2819 (12004)
E.Q.E. (%) ^(b,c)	12.3 (10.2)	11.8 (10.1)	9.2 (8.1)	6.5 (5.6)
L.E. (cd/A) ^(b,c)	27.8 (23.0)	43.0 (36.9)	9.8 (8.7)	14.1 (12.0)
P.E. (lm/W) ^(b,c)	12.2 (7.9)	15.6 (10.3)	6.0 (3.9)	5.5 (3.7)
Max brightness (cd/m ²)	70394 (@ 13 V)	145641 (@ 16 V)	34973 (@ 14 V)	35250 (@ 15 V)
Max E.Q.E. (%)	13.1	12.0	9.6	6.7
Max L.E. (cd/A)	29.4	44.1	10.2	14.5
Max P.E. (lm/W)	18.1 (93.4)	21.0 (1247)	9.0 (71)	6.3 (730)
EL λ_{\max} (nm) ^d	478	516	624	478
CIE, x and y ^d	0.17 and 0.39	0.26 and 0.66	0.68 and 0.32	0.15 and 0.37

^a Turn-on voltage.

^b At 20 mA/cm².

^c The data in the parentheses were taken at 100 mA/cm².

^d At 9 V.

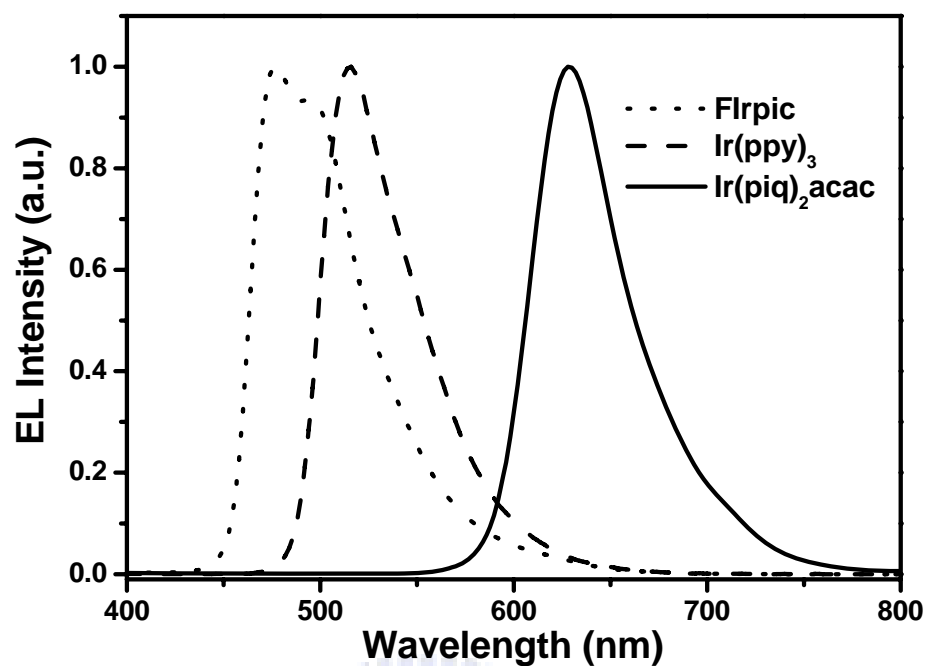


圖 A-23. 藍、綠、紅光元件(TFTP-based)之 EL 圖譜

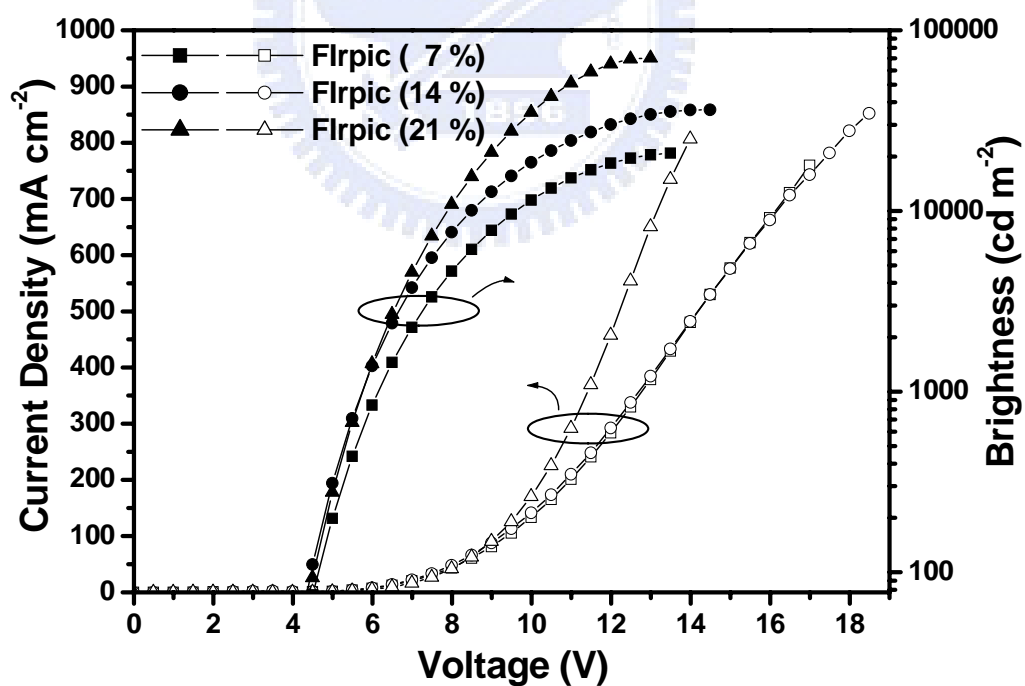


圖 A-24. 不同摻雜濃度藍光元件(TFTP-based)之電流密度與亮度對電壓作

圖

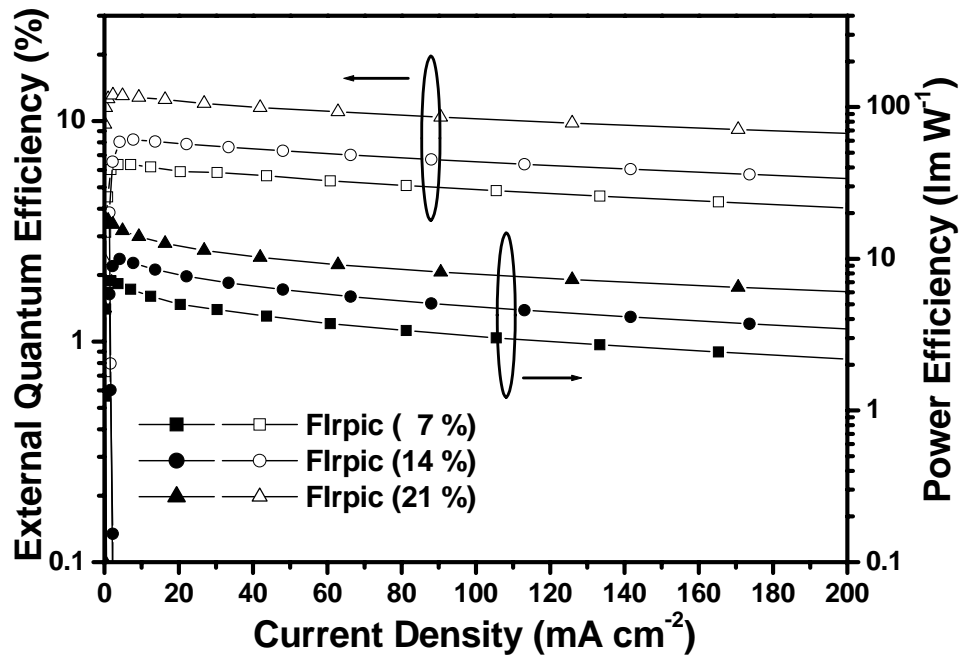
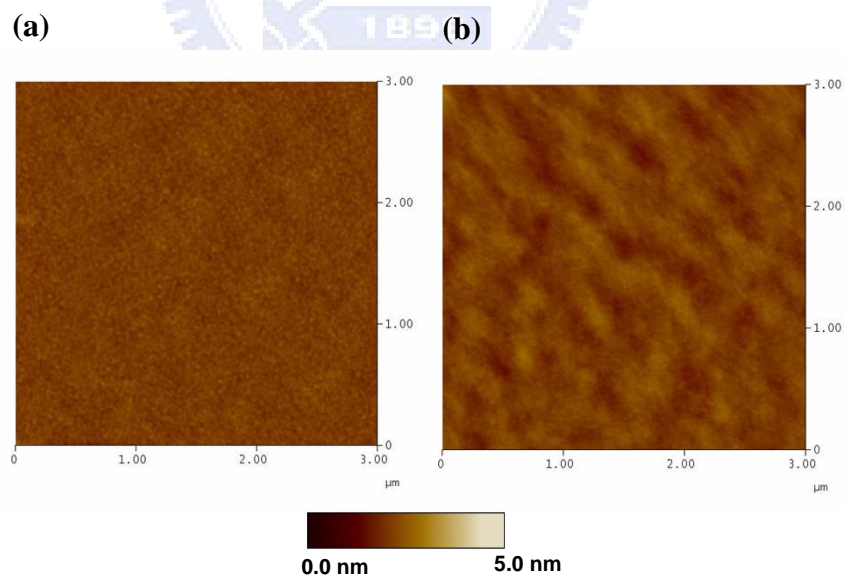


圖 A-25. 不同摻雜濃度藍光元件(TFTP-based)之外部量子效率與發光功率

效率對電流密度作圖



A-26. 藍光元件(21% Flrpic-doped mCP or TFTP)之 AFM 圖譜

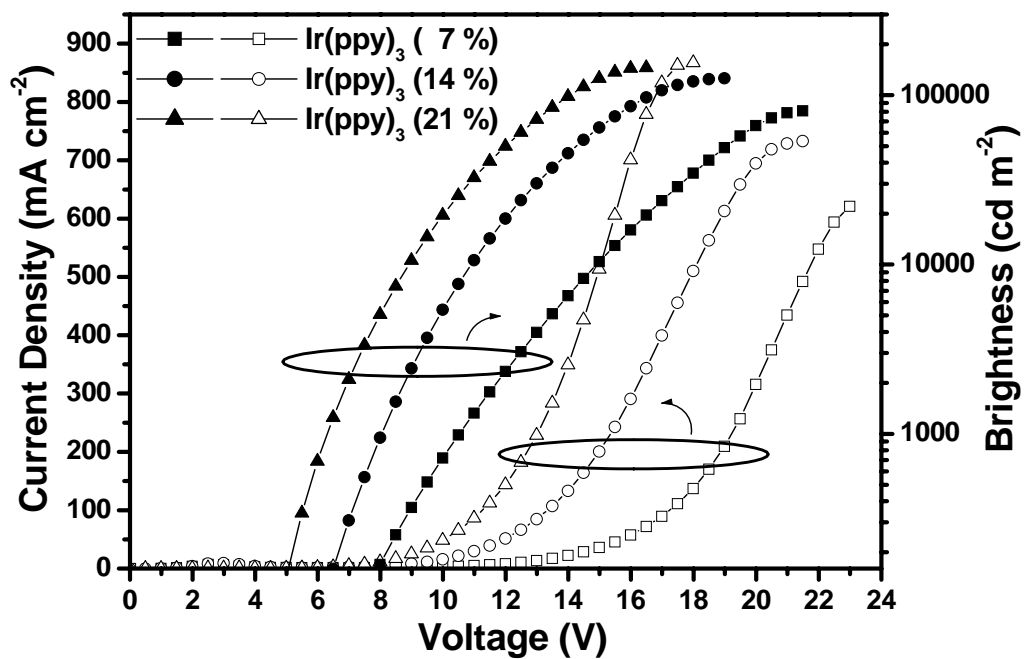


圖 A-27. 不同摻雜濃度綠光元件(TFTP-based)之電流密度與亮度對電壓作

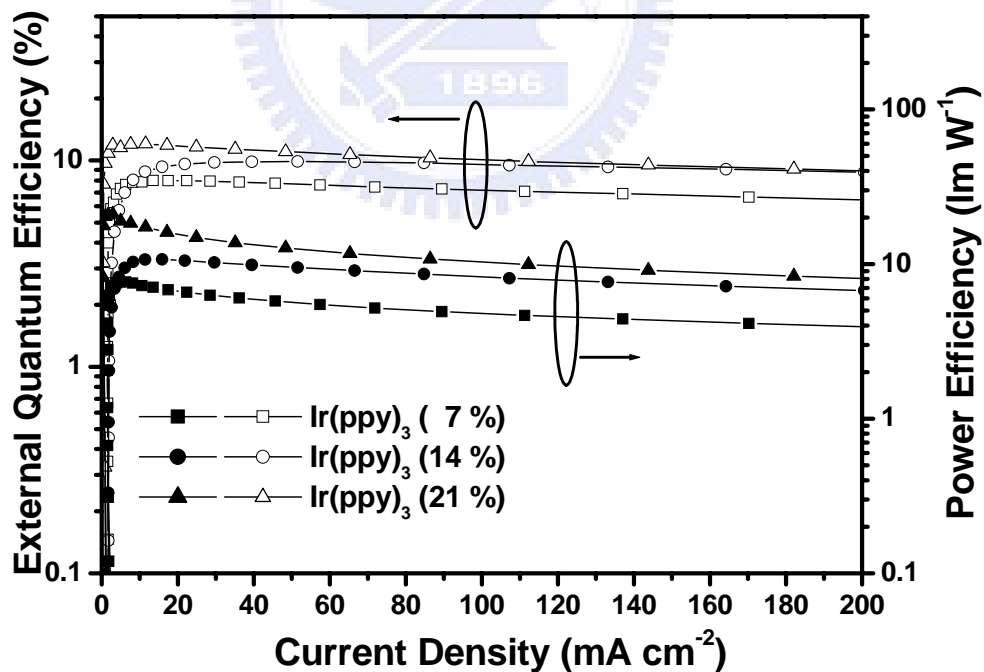


圖 A-28. 不同摻雜濃度綠光元件(TFTP-based)之外部量子效率與發光功率

效率對電流密度作圖

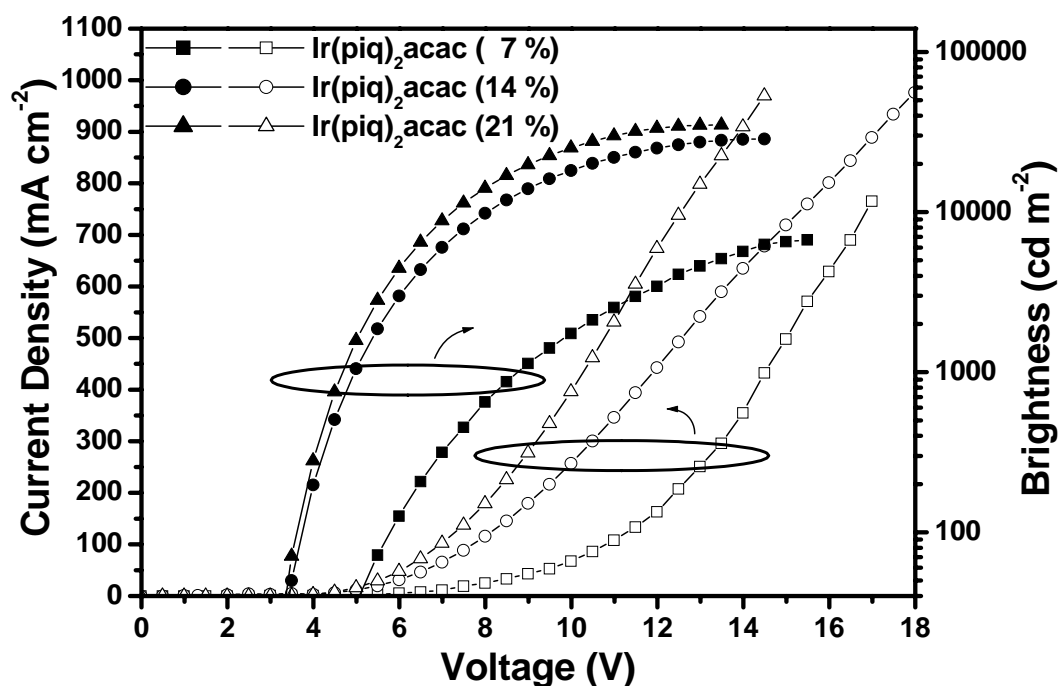


圖 A-29. 不同摻雜濃度紅光元件(TFTPA-based)之電流密度與亮度對電壓作

圖

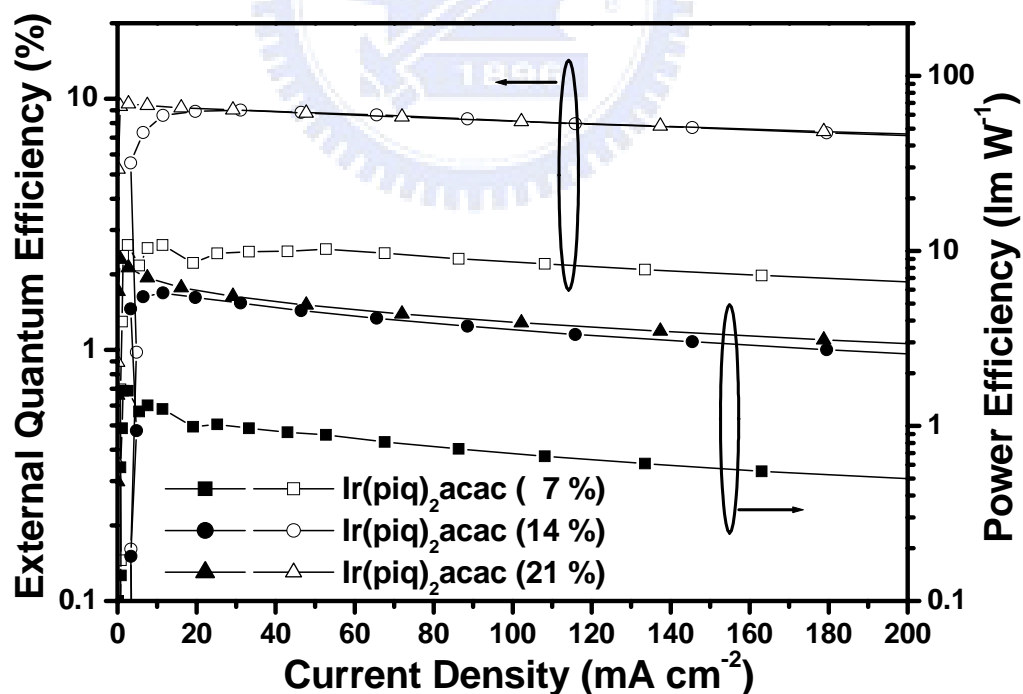


圖 A-30. 不同摻雜濃度紅光元件(TFTPA-based)之外部量子效率與發光功率

效率對電流密度作圖

第四章 結論

在 a 部分中，我們成功的合成出一新穎主發光體材料 TPSi-F，藉由非共軛之方式連結 silane 與 fluorene 官能團來抑制共軛長度以維持較高之三重激發態能階並提高分子之熱穩定性。利用 TPSi-F 作為主發光體材料所製備之藍光磷光電激發光元件有極佳之效率表現。以 TPSi-F 作為主發光體材料，FIrppy 作為客發光體材料所製備之飽和藍光元件，其元件效率可達 9.4% (15.1 cd/A)；而以 TPSi-F 作為主發光體材料，FIrpic 作為客發光體材料所製備之天藍光元件其效率更高達 15.0% (30.6 cd/A)。此外，以 TPSi-F 作為主發光體材料所製備之電激發光元件在高電流密度下仍具有極佳的元件表現，可能主要來自於 TPSi-F 對於客發光體材料有較佳之分散性。根據以上的結果，以 TPSi-F 作為主發光體材料所製備之元件與目前文獻中之藍光元件相比具有極佳之成果。

在 b 部分中，我們成功的合成出一具有 TPA 中心與三個 9-phenyl-9-fluorenyl 官能團之新穎主發光體材料 TFTP A，藉由簡易的一步合成步驟與純化步驟來快速合成高產率與高純度之化合物。因 TFTP A 具有三組剛硬的 fluorene 基團致使 TFTP A 具有相當良好之熱穩定性，其玻璃轉移溫度高達 186 °C。此外，在 AFM 的量測上可發現磷光客發光體分子能有效分散於 TFTP A 中，進而使在高摻雜濃度時之 T-T annihilation 與 concentration quenching 效應大幅降低。以 TFTP A 為主發光體材料所製備之元件，其效率

表現遠高於以 mCP 或 CBP 為主發光體之元件，特別是在藍光與紅光磷光電激發光元件。以 TFTPA 所製備之藍光電激發光元件，其元件效率在有效操作亮度(100 cd/m^2)下可達 12% 與 18 lm/W ，為目前文獻中之極佳表現。而在紅光元件中，以 TFTPA 所製備之元件不僅展現了極低之驅動電壓，其元件效率與傳統紅光元件相比可提升三倍之多，達到 9 lm/W 。最後，該系列以 TFTPA 作為主發光體材料所製備之藍、綠、紅光元件因具有簡易之元件結構，因此對於商業化應用上極具潛力。



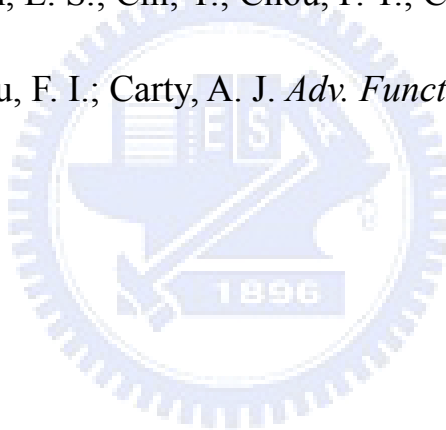
參考文獻

1. Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, **1995**.
2. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
3. Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thomson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4.
4. Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamansky, S. A.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622.
5. McGehee, M. D.; Bergstedt, T.; Zhang, C.; Saab, A. P.; O'Regan, M. B.; Bazan, G. C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1349.
6. Lee, C. L.; Lee, K. B.; Kim, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2280.
7. Yang, M. J.; Tsutsui, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L828.
8. Gong, X.; Robinson, M. R.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 581.
9. Tokito, S.; Iijima, T.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Tsuzuki, T.; sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569.
10. Holmes, R. J.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R.; Ren, X.; Li, J.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.

11. Asamovich, V.; Cordero, S. R.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 77.
12. Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y. J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
13. Asamovich, V.; Broods, J.; Tamayo, A.; Alexander, A. M.; Djurovich, P. I.; D'Andrade, B. W.; Adachi, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1171.
14. Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P. I.; Asamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.
15. Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Djurovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4743.
16. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R. C.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.
17. Yeh, S. J.; Wu, M. F.; Chen, C. T.; Song, Y. H.; Chi, Y.; Ho, M. H.; Hsu, S. F.; Chen, C. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 285.
18. Tsai, M. H.; Lin, H. W.; Su, H. C.; Ke, T. H.; Wu, C. C.; Fang, F. C.; Liao, Y. L.; Wong, K. T.; Wu, C. I. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1216.
19. R. Bolton, N. B. Chapman, J. Shorter, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1895.

20. Tanaka, I.; Tabata, Y.; Tokito, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *400*, 86.
21. Ohta, T.; Shudo, K.; Okamoto, T. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 71.
22. Wong, K. T.; Wang, Z. J.; Chien, Y. Y.; Wang, C. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2285.
23. Shih, P. I.; Chiang, C. L.; Dixit, A. K.; Chen, C. K.; Yuan, M. C.; Lee, R. Y.; Chen, C. T.; Diau, E. W. G.; Shu, C. F. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2799.
24. Tsai, M. H.; Hong, Y. H.; Chang, C. H.; Su, H. C.; Wu, C. C.; Matoliukstyte, A.; Simokaitiene, J.; Grigalevicius, S.; Grazulevicius, J. V.; Hsu, C. P. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 862.
25. Katsuma, K.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 223.
26. Seo, E. T.; Nelson, R. F.; Fritsch, J. M.; Marcoux, L. S.; Leedy, D. W.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3498.
27. Vecchi, P. A.; Padmaperuma, A. B.; Qiao, H.; Sapochak, L. S.; Burrows, P. E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4211.
28. Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967.
29. Su, Y. J.; Huang, H. L.; Li, C. L.; Chien, C. H.; Tao, Y. T.; Chou, P. T.; Datta, S.; Liu, R. S. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 884.
30. Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.;

- Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971.
31. Yang, C. H.; Tai, C. C.; Sun, I. W. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 947.
32. Yang, X.; Müller, D. C.; Neher, D.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2006**, *185*, 948.
33. Tung, Y. L.; Lee, S. W.; Chi, Y.; Chen, L. S.; Shu, C. F.; Wu, F. I.; Carty, A. J.; Chou, P. T.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1059.
34. Noh, Y. Y.; Lee, C. L.; Kim, J. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853.
35. Tung, Y. L.; Chen, L. S.; Chi, Y.; Chou, P. T.; Cheng, Y. M.; Li, E. Y.; Lee, G. H.; Shu, C. F.; Wu, F. I.; Carty, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1615.



B 部分

白光電激發光元件開發與研究

第一章 緒論

1-1. 前言

隨著社會對照明的需求持續快速增長，對於更高效能照明的需求無疑具有至關重要的意義，對於經濟和環境而言都是如此。高功效的白光 OLED 具備了顯著降低能耗以及減少會帶來額外能源和環境負擔的副產物熱量的潛力。白光 OLED 還有利於環境，與含汞的螢光燈和較新的緊湊式螢光燈 (CFL) 相比，這一點尤為明顯。過去五年的這段期間，白色形式放光的電激發光元件成為了有機發光二極體這個領域中的明日之星，不論是在材料的設計或者是元件的製程都有著許多值得深入研究的方向。自從 Pope 的團隊在 1963 年首先發現了有機發光二極體(OLED)的雛形¹，以數百伏偏壓施予蒽(Anthracene)的晶體而放光，近半個世紀以來學術與產業界都以自發光形式的顯示器為目標而努力，輕薄是 OLED 最大的優點，並且可以製做成撓曲式的顯示螢幕，主動自發光的顯示原理有著更出色的效率表現與逼真的色澤，使得 OLED 深具潛力成為下一世代顯示規格。在這十年的期間，以白光形式為放射的 OLED 元件已成功被發展出來，白光元件(WOLED)的用途也一一被利用與實現，不僅利用彩色濾片法(Color Filter)製作有機發光

二極體的顯示器，另外，在液晶顯示器的背光模組和下一個世代的照明設備也都少不了有機白光發光二極體的蹤影^{2,3}。

白光是由不同發光顏色混合而來，從放射光譜可以清楚得知在可見光範圍內每一段波長都有相當的放射並且針對人眼的敏感程度作校正。因此經由這個原理，目前混合白光的方法大致可以劃分為三波段與雙波段兩種：前者是包含了紅、綠、藍三成分；後者是包含了藍、黃橘二成分。CIE 色度座標上，不論是三波段與雙波段白光都可以有機會座落於 CIE 色度座標(0.33, 0.33)白光的位置，但是在演色性指數(Color Rendering Index, CRI)的定義裡，由三波段組成元件所放射的白光比雙波段組成元件較接近於日光的演色性指數，因為三波段組成白光的放射圖譜相當接近日光與白熾燈泡等理想的基本光源，因此 CRI 也比較高。然而雙波段白光則具有製程較簡易成本較低廉的優勢，如果應用於照明上能有效降低成本。

1-2. 白光有機電激發光元件文獻回顧

有機電激發光元件在白光上的應用於近幾年已經是熱門的研究題目，當然這其中也有著許多不同的形式，其中主要包含了四種：

1. 有機螢光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機分子以真空蒸鍍的方式製作成多層放光或是單層發光的白光元件，此種方法為最早發展之白光元件，主因在於螢光材料容易取得且價錢較為低廉。如圖 B-1 中所

示為 kido 等人所發展之多層白光三波段螢光元件²。

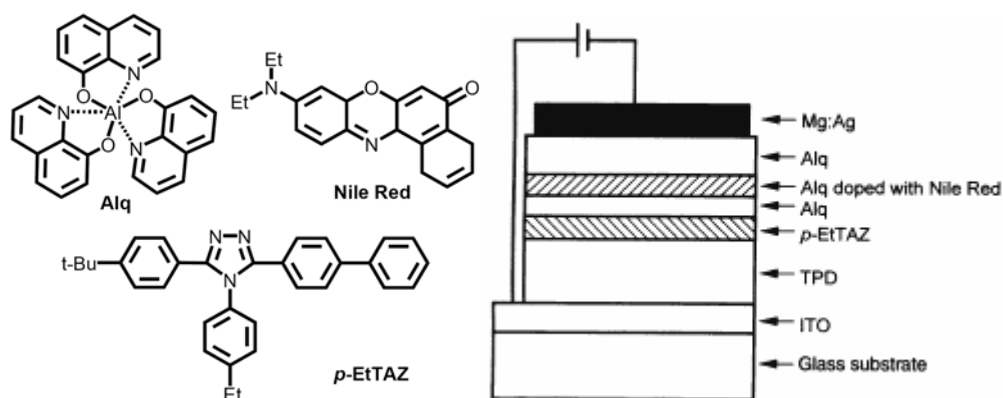


圖 B-1. 由Junji Kido團隊發表於*Science*, 1995之多層螢光發光層

WOLED

單層發光之白光元件其發光層可由單一發白光之化合物所構成，如圖 B-2 所示為 Lee 等人所發展之單一化合物單層白光螢光元件⁴。此外，亦可由多種發不同光色之化合物摻雜於單一發光層而得⁵⁻⁸。

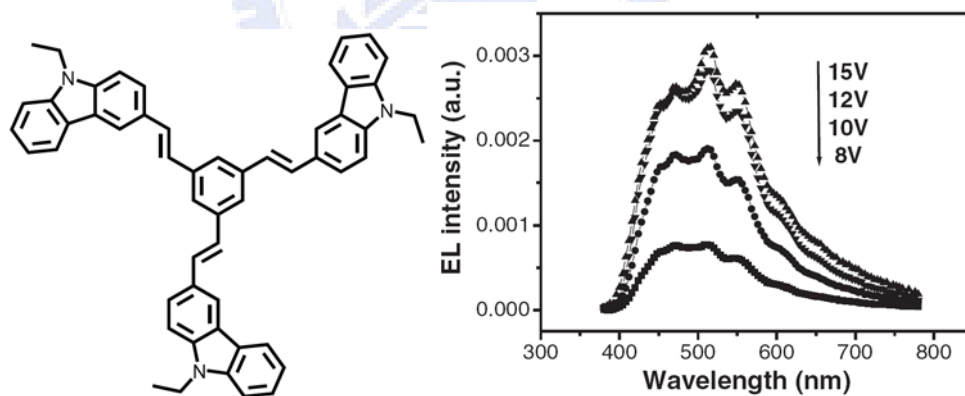


圖 B-2. 由Shuitong Lee團隊發表於*Adv. Mater.* 2004之單層螢光發光層

WOLED

2. 有機金屬磷光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機分子與有機金屬分子以真空共蒸鍍的方式製作成多層放光或是單層發光的白光元件

9-13。如圖 B-3 中所示為 Tokito 等人所發展之多層白光雙波段磷光元件。

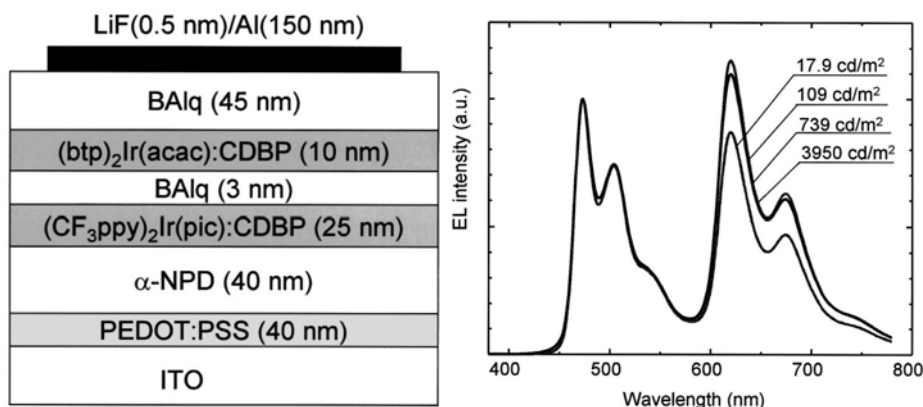


圖 B-3. 由 Tokito 團隊於 *Appl. Phys. Lett.* 2003 發表多層發光層所形成的磷
光 WOLED

在磷光元件系統中亦可將多種磷光材料摻雜於單一主發光體中形成單一發光層之磷光白光 OLED，如圖 B-4 中所示為 Forrest 等人所發展之單層白光三波段磷光元件¹⁰。

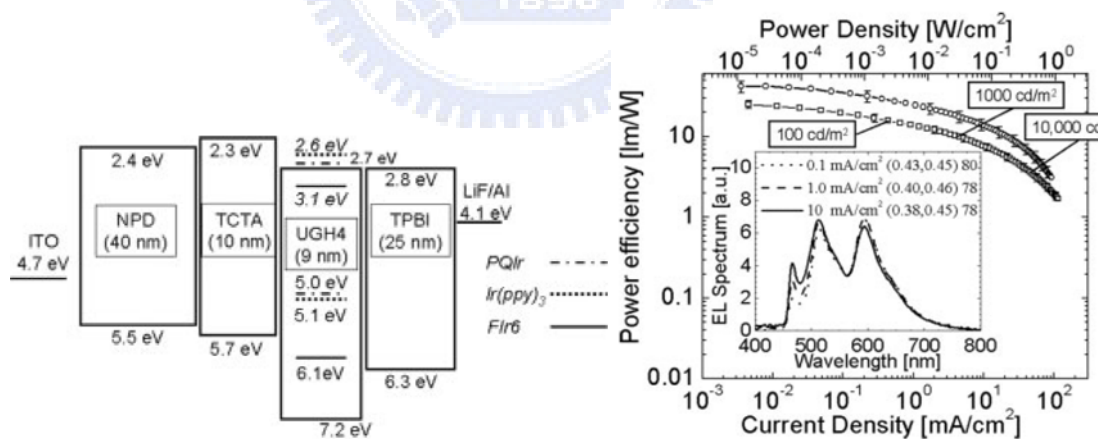


圖 B-4. 由 Stephen R. Forrest 團隊於 *Adv. Mater.* 2004 發表之單層發光層所
形成的磷光 WOLED

此外，單層發光之磷光白光元件其發光層亦可由將單一發白光之磷光化合物摻雜於一主發光體中所構成，如圖 B-5 所示為 Thompson 等人所發展

之單層白光磷光元件¹³。

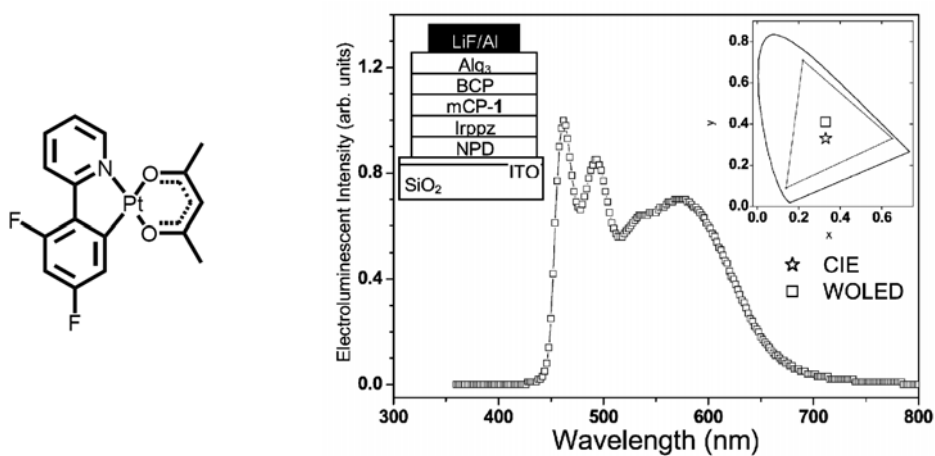


圖 B-5. 由 M. E. Thompson 團隊於 *New J. Chem.* 2002 發表之單一摻雜發光層所形成的磷光 WOLED

3. 高分子有機螢光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機高分子與有機分子摻混塗佈的方式製作成單層發光的白光元件¹⁴⁻¹⁸。如圖 B-6 中所示為 Alex Jen 等人所發展之單層白光三波段螢光高分子元件，該元件分別以兩個綠光與紅光小分子摻雜進入一發藍光之高分子中來製備白光元件¹⁴。

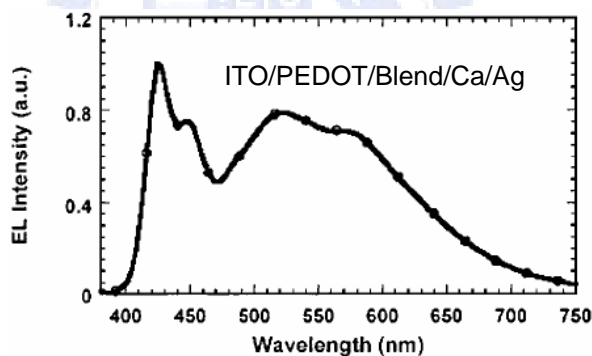
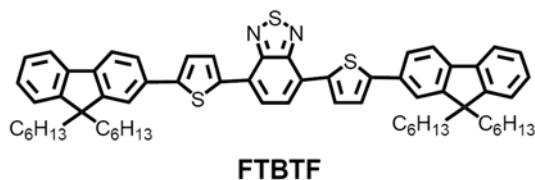
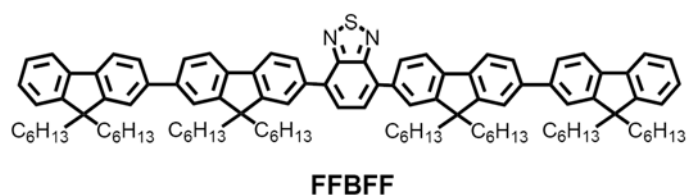
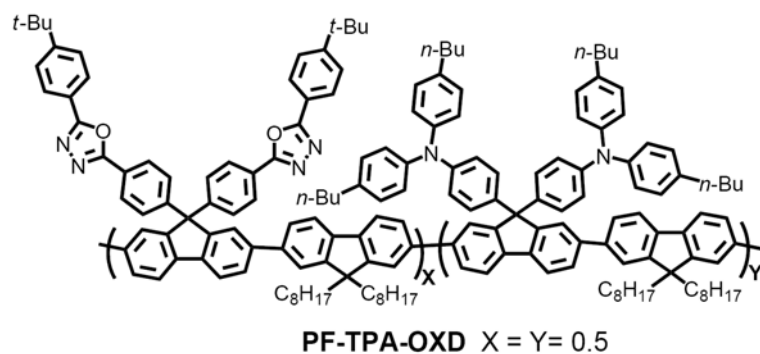


圖 B-6. 由Alex K. Y. Jen團隊發表於*Appl. phys.* 2004之單層螢光發光層

WPLED

除了以小分子摻雜高分子所製備之螢光白光 PLED 之外，亦有以不同光色之高分子摻混所製備之單層白光 PLED 元件，圖 B-7 中所示為 shu 等人所發展之單層白光雙波段螢光高分子元件⁸。

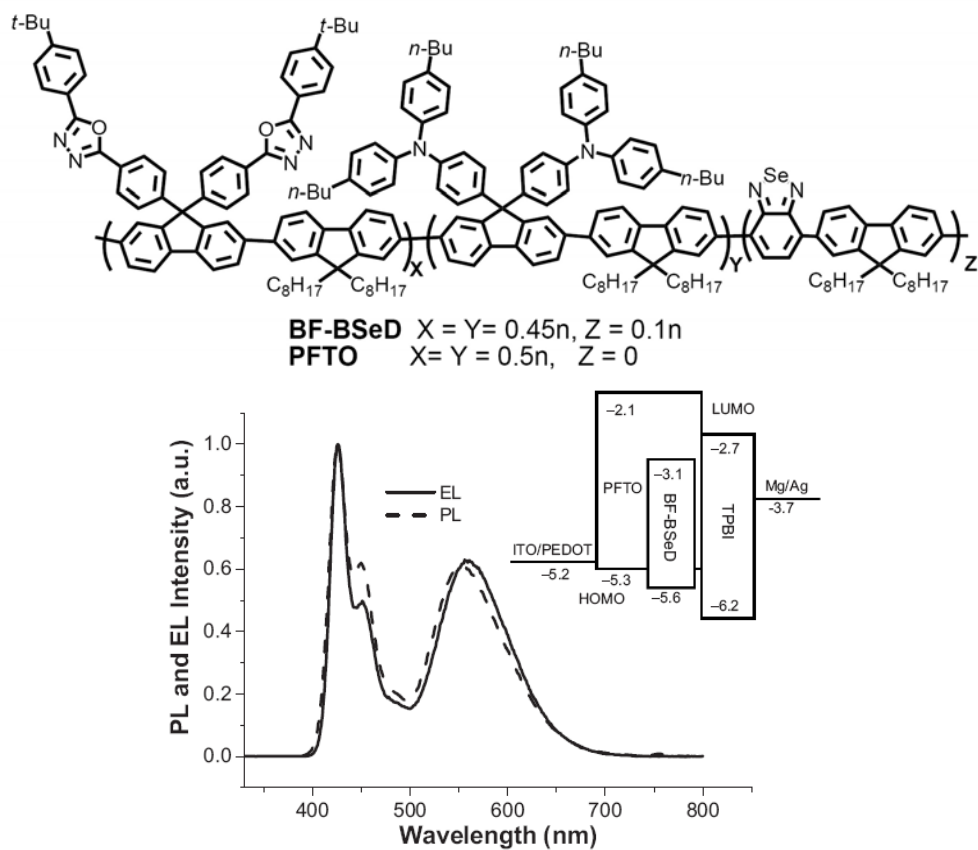


圖 B-7. 由 Ching-Fong Shu 團隊發表於 *Adv. Funct. Mater.* 2006 之單層螢光發光層 WPLED

4. 高分子有機金屬磷光材料的白光元件：藉由不同放射波長的有機高分子與有機金屬分子摻混塗佈的方式製作成單層發光的白光元件，如圖 B-8 所示¹⁹⁻²²。

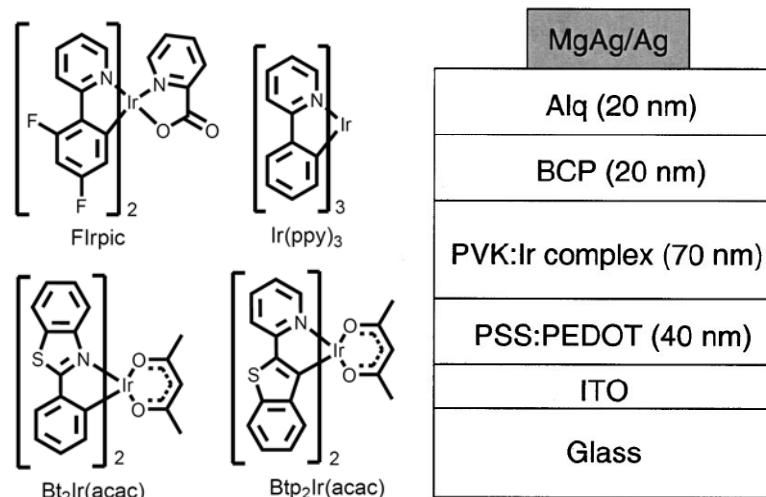


圖 B-8. 由 Stephen R. Forrest 團隊於 *J. Appl. Phys.* 2002 發表的由 PVK 摻混

R、G、B 三種金屬錯合物所形成的 WPLED

在磷光高分子白光元件中亦有以不同光色之高分子互相摻混所製備之單層白光 PLED 元件，圖 B-9 中所示為 Tokito 等人所發展之單層白光雙波段磷光高分子元件²³。

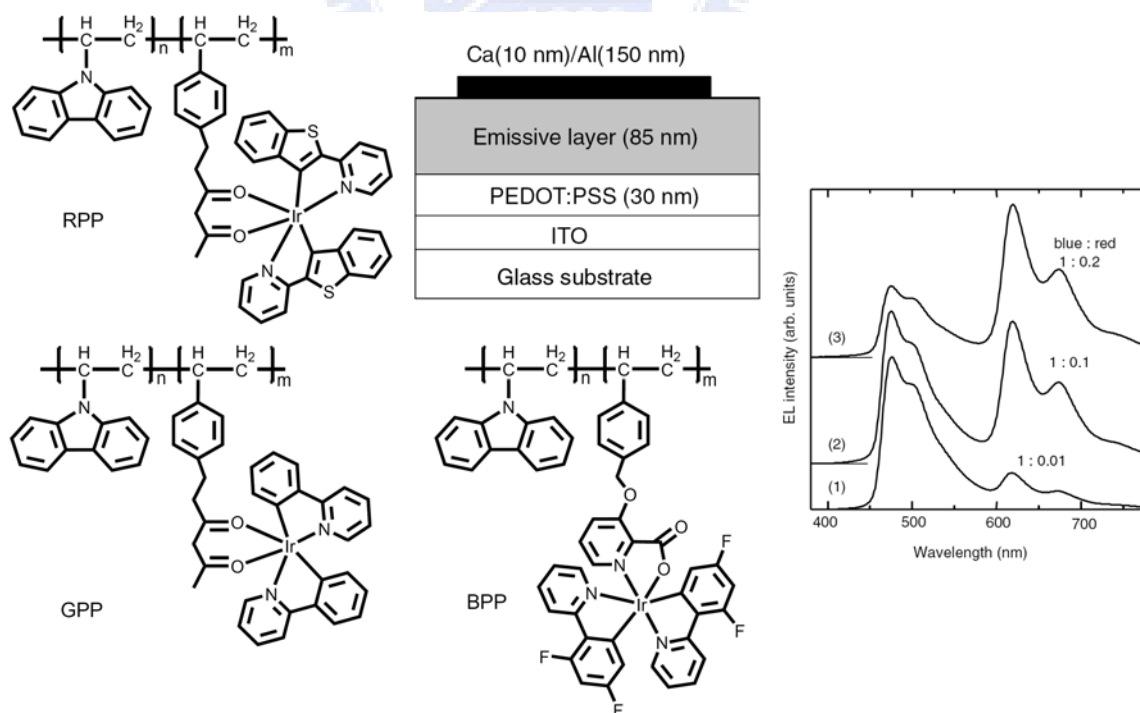


圖 B-9. 由 Shizuo Tokito 團隊於 *Org. Electron.* 2003 發表之磷光 WPLED

除了上述將不同材料以物理摻混的方式製作白光元件外，以單一分子非物理摻混的方式製備白光亦是近年來白光元件發展的重點。單一小分子發白光至目前為止仍然相當罕見且效率與穩定性不佳，主要原因在於其是利用分子本身的缺陷，當在固態狀態下，分子與分子形成堆積而產生激發副合體(excimer)，導致在紅位移的區域形成寬帶(broad band)的放射形成。然而，在有機白光高分子方面，因其獨特的可塑性，可將不同比例的發色團以類似積木的方式，以共價鍵結連接到高分子的主鏈或側鏈，使得此單一高分子能因不同顏色發光團同時放光而得到白光光譜。以此種方式所得到的單一白光高分子化合物相較於傳統物理摻混的方式，其在不同電壓驅動下的 EL 圖譜不容易受到影響而改變 CIE 的座標。此類之白光高分子亦可分為螢光型與磷光型兩大類，茲如下所列²⁴⁻²⁶。

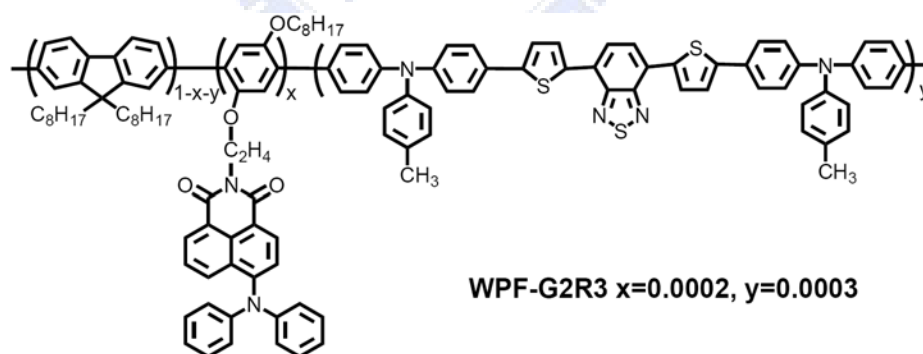


圖 B-10. 由 Lixiang Wang 團隊發表於 *Adv. Mater.* 2005 的單一成分三波段白光的有機高分子

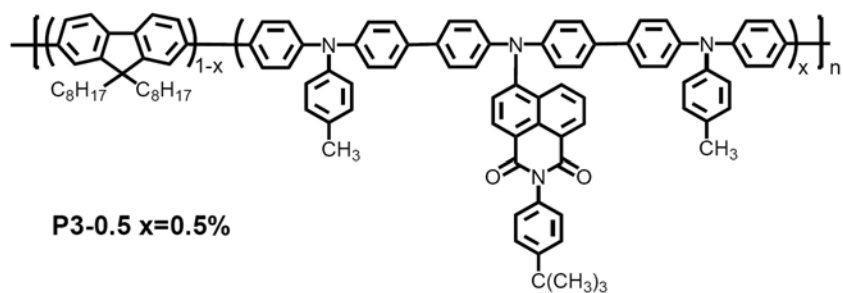


圖 B-11. 由 Lixiang Wang 團隊發表於 *Adv. Funct. Mater.* 2005 的單一成分主
鏈型雙波段白光的有機高分子

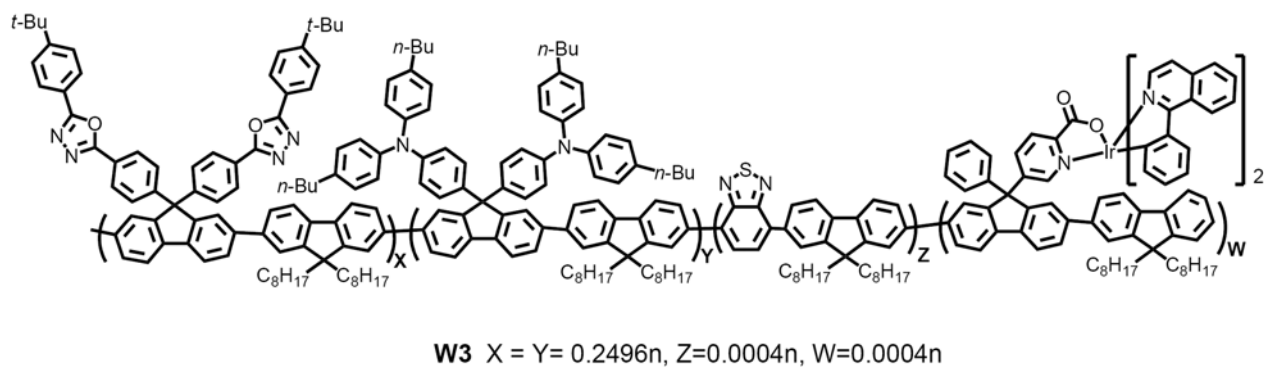


圖 B-12. 由 Ching-Fong Shu 團隊發表於 *Adv. Funct. Mater.* 2007 的單一成分
主鏈型三波段白光的有機高分子

1-3. 研究動機

目前文獻中白光電激發光高分子元件之效率與單一波長發光元件相較仍然偏低，因此本論文希望開發出一系列具有高效率之白光電激發光二極體。在本段論文第一部分中，我們嘗試以非共軛之高分子材料為主發光體，在其中摻雜一發藍光之螢光材料來與一發橘紅光之磷光材料來製備高效率白光電激發光二極體。在第二部分論文中為了近一步提高白光元件之效率，我們在非共軛之高分子材料中分別摻雜一發藍光與一發紅光之磷光材料來製備全磷光系統之白光電激發光二極體。雖然上述兩個白光系統元件皆可達相當高之外部量子效率，然而因這些元件之驅動電壓與小分子白光 OLED 相比仍然偏高，因此為了降低本論文中高分子元件之驅動電壓，在第三部分白光論文中，以一 N 型摻雜之水溶性高分子電子傳輸材料來替代傳統使用之小分子電子傳輸材料，並微調元件之陰極材料，期望能得到一具有低驅動電壓、高發光功率效率之白光高分子電激發光二極體。

第二章 實驗

2-1. 藥品

PEDOT	購自 H.C. Starck
PBD	購自 TCI
OXD-7	得自本實驗室
PVK	購自 Aldrich
TPBI	得自本實驗室
DPAVB _i	得自本實驗室
Flrpic	得自本實驗室
Os(bpftz)	得自季昀老師實驗室
Os(fppz)	得自季昀老師實驗室
ITO glass	購自默克



2-2. 使用儀器

2-2-1. 螢光儀 (Fluorescence Spectroscopy)

使用 Hitachi F-4500 的螢光儀。

2-2-2. 曝光機

型號：US101，燈管功率為 1000 瓦，七貿股份有限公司。

2-2-3. 高真空蒸鍍機

型號：Auto 168(Junsun Tech co., LTD)。

2-2-4. 元件測量

使用 Keithley 2400 Source meter 與 Newport 公司所生產的 818ST silicon photodiode 搭配 2835C Optical meter，而其量測之基本原理為 silicon photodiode 會偵測元件所放出的所有光能並將光能轉換成電能，因此可由電能的大小得知元件所放出的光能或是亮度。

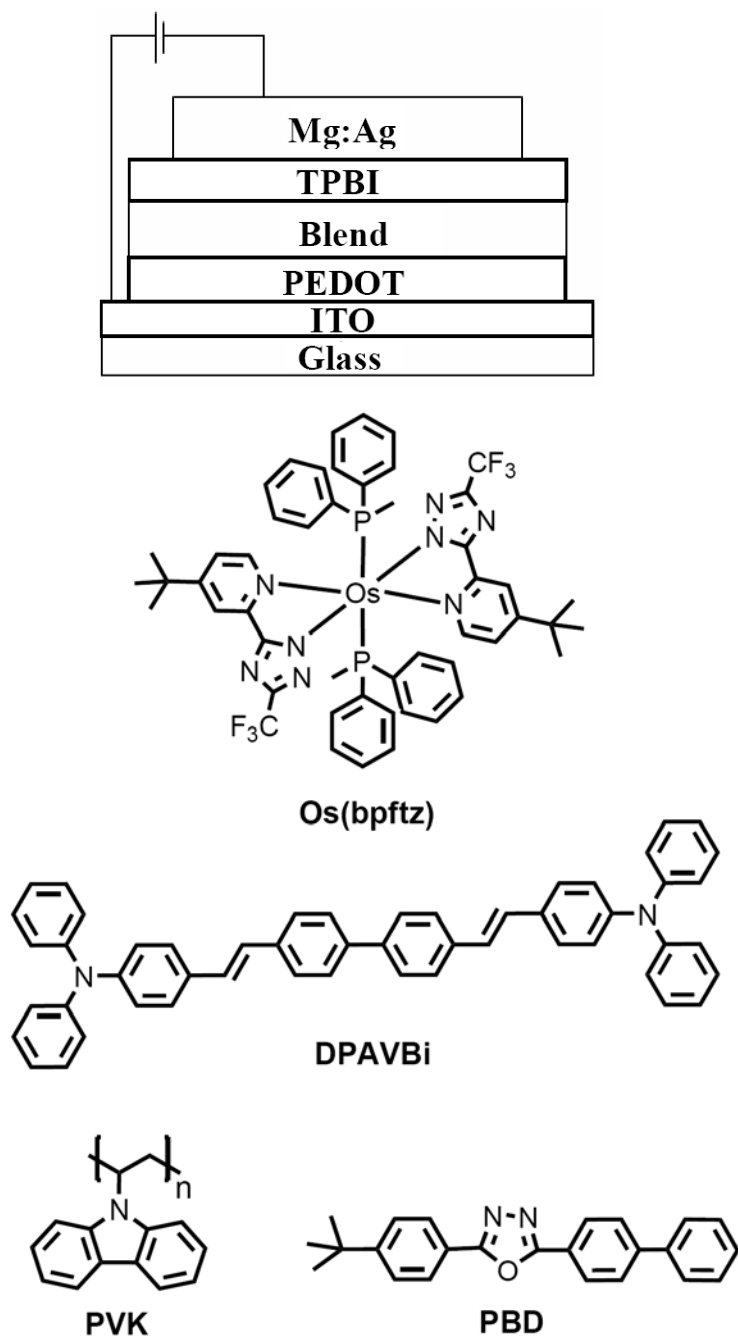


第三章 結果與討論

3-1. 半磷光系統之白光 PLED

在本論文中所製備之高分子白光元件皆為雙波段放光元件，共分為三個部分，在第一部分中，如 scheme 1 所示，其發光層主要將一發藍光之螢光分子 4,4'-bis[2-{4-(*N,N*-diphenylamino)phenyl}vinyl]biphenyl (DPAVBi)²⁷ 與一發橘紅光之磷光分子 [Os(bpftz)₂(PPh₂Me)₂] [(Os(bpftz); bpftz = 3-trifluoromethyl-5-(4-*tert*-butyl-2-pyridyl)triazolate] 摻雜進一具傳電洞特性之非共軛高分子 poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) 中²⁸，並在此發光層中摻雜傳電子材料 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)²⁹。一般而言，藍色磷光材料在其穩定度上與藍色螢光材料仍有部分差距，因此本論文中第一部分之白光元件選擇一高效率藍色螢光材料作為此白光元件之藍光波段貢獻；在橘紅光的部分，則選用一高效率之磷光分子 Os(bpftz) 來提升整個白光元件的放光效率，且因此磷光分子具有相當短的生命週期 (~972 ns)³⁰，因此在高電流密度下應較能避免嚴重的 T-T annihilation 使元件效率下滑。

Scheme 1 半磷光系統之白光元件結構及發光層組成物



為了製備此白光電激發光二極體，我們以 PVK 作為主發光體材料，DPAVBi 與 Os(bpftz)作為客發光體材料製成元件。以 PEDOT 作為電洞注入與傳輸層，以 TPBI 為電子傳輸層，PBD 作為發光層之輔助電子傳輸材料，元件結構如下所示：ITO/PEDOT(35 nm)/Polymer blend(50-70 nm) /TPBI (30 nm)/Mg:Ag (100 nm)/Ag (100 nm)。其中發光層(Polymer Blend)由 3.6 wt% DPAVBi、0.24 wt% Os(bpftz)與 PVK:PBD(7:3)所構成。圖 B-13 所示分別為單一 DPAVBi (3.6 wt%)摻雜 PVK:PBD 與 Os(bpftz) (0.6 wt%)摻雜 PVK:PBD 所製備之藍光與橘紅光元件，其藍光元件最大外部量子效率可達 2.3%，而橘紅光元件最大外部量子效率則可達 18.7%。由此可知這兩個材料皆具有相當良好之發光效率，因此用來製備白光元件應能獲得令人滿意之成果。在圖 B-13 中亦揭露了各分子間之相互能階圖，以利於探討元件之光電特性。

圖 B-14 為本論文中所製備白光元件之 PL 與 EL 圖譜，在 PL 圖譜中顯示一來自於 DPAVBi 之明顯藍光波段與一來自於 Os(bpftz)之微弱橘紅光波段，此強度差異性主要來自於 Os(bpftz)摻雜濃度相當低(0.24 wt%)，因此其在 PL 上之放光強度相對微弱。然而，在 EL 圖譜上，來自於 Os(bpftz)的橘紅色放光則相對明顯提升，當我們參照元件之能階圖時可發現 Os(bpftz)可作為有效的 trapping site，使的較大量之光激子產生於 Os(bpftz)而放光^{31,32}。在圖 B-14 中亦各別揭露了藍、橘紅與白光元件之相對 CIE 座標圖，如圖中所示，藍光元件之 CIE 座標為(0.13, 0.24)，橘紅元件之 CIE 座標為(0.58,

0.41)，而白光元件之 CIE 座標則為(0.33, 0.34)；其中此白光元件已非常趨近於標準白光 CIE 座標(0.33, 0.33)。一般對於顯示器與照明設備而言，光譜的偏移為主要需要解決的缺點，然而在上述白光元件中，即使在不同操作電壓下，CIE 座標仍具有良好之穩定度；在操作電壓為 9 V 時，白光元件之 CIE 座標為(0.33, 0.34)，當驅動電壓上升至 15 V 時，CIE 座標仍保持在(0.33, 0.32)。我們歸納以上令人滿意之 CIE 穩定度為下列兩個原因：(1) Os(bpftz)因具有極短的生命週期，因此在白光元件中較不會產生光激子飽和的現象而使光譜偏移。(2)此白光元件的發光層具有良好的膜平整度，因此能避免因為相分離所產生的光譜偏移³³。當我們以此白光元件的發光層薄膜作 AFM 測試時可發現，該膜之 RMS 值僅有 0.29 nm，因此足以佐證在該白光元件的發光層並沒有發生相分離的現象。

圖 B-15 為本論文中之藍光與白光元件電性比較，由電流密度對電壓作圖中可發現，在白光元件中因摻雜 Os(bpftz)使發光層產生電荷侷限的現象，進而使白光的操作電壓較藍光元件來的高；而在亮度對電壓作圖中，則因為 Os(bpftz)的導入，而使得整體白光元件的亮度大幅從 5451 cd/m² 提升至 11306 cd/m²。圖 B-16 則為外部量子效率(EQE)與發光效率(cd/A)對電流密度做圖，由圖中所示，藍光元件的最大外部量子效率與發光效率分別可達 2.31%與 3.90 cd/A。當在藍光元件中導入 Os(bpftz)後所製備之白光元件，其效率因此橘紅光磷光材料的導入而提高至 6.12%與 13.2 cd/A。即使

元件在高亮度操作下 (1000 cd/m^2)，其元件效率仍可達 11 cd/A ，為目前文獻中單一高分子混摻發光層白光元件的極佳表現。



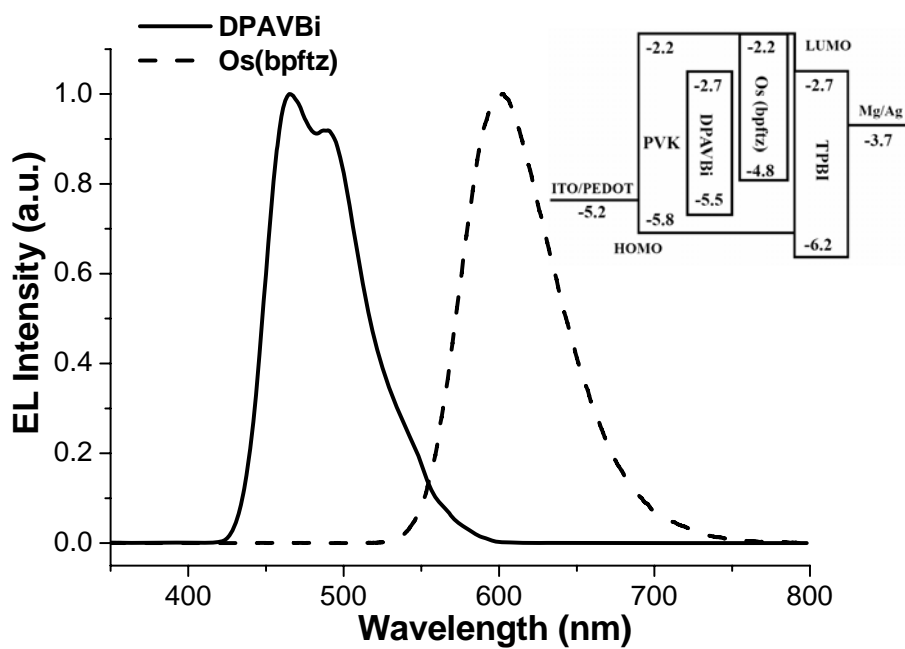


圖 B-13. 藍光與橘光元件 EL 圖譜與元件能階圖

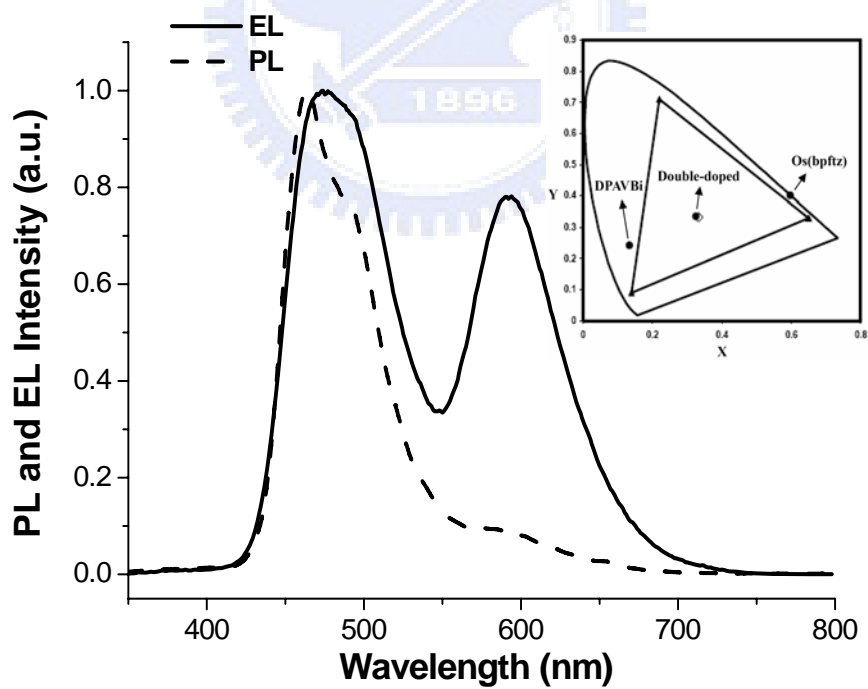


圖 B-14. 白光元件之 PL、EL 圖譜與 CIE 座標圖

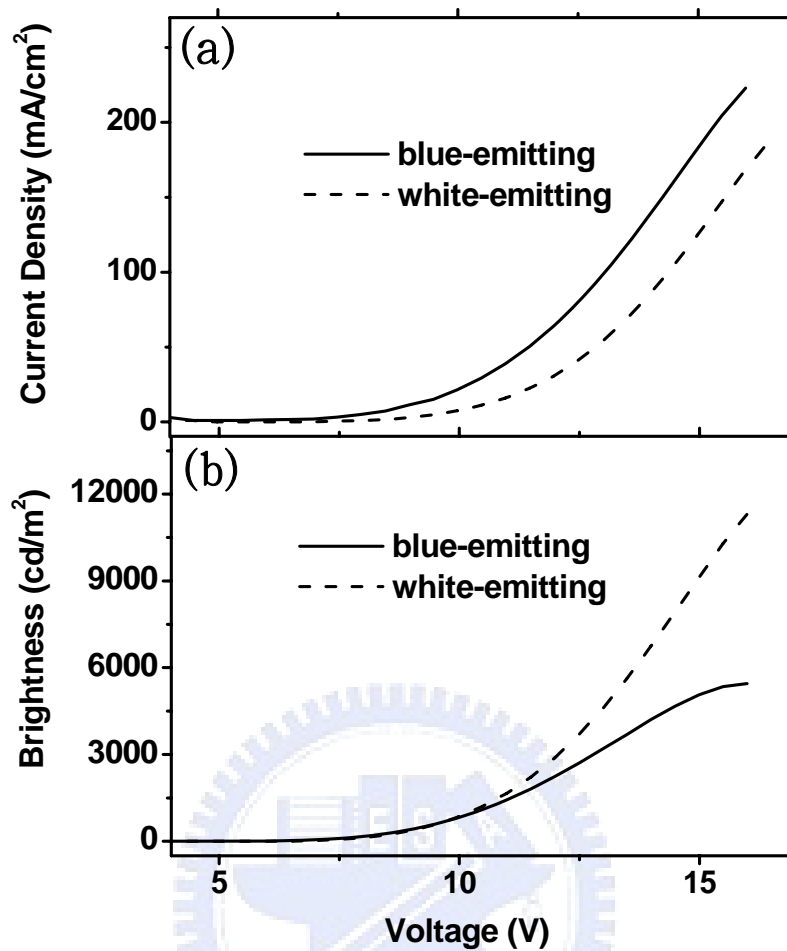


圖 B-15. 藍光與白光元件之電流密度與亮度對電壓作圖

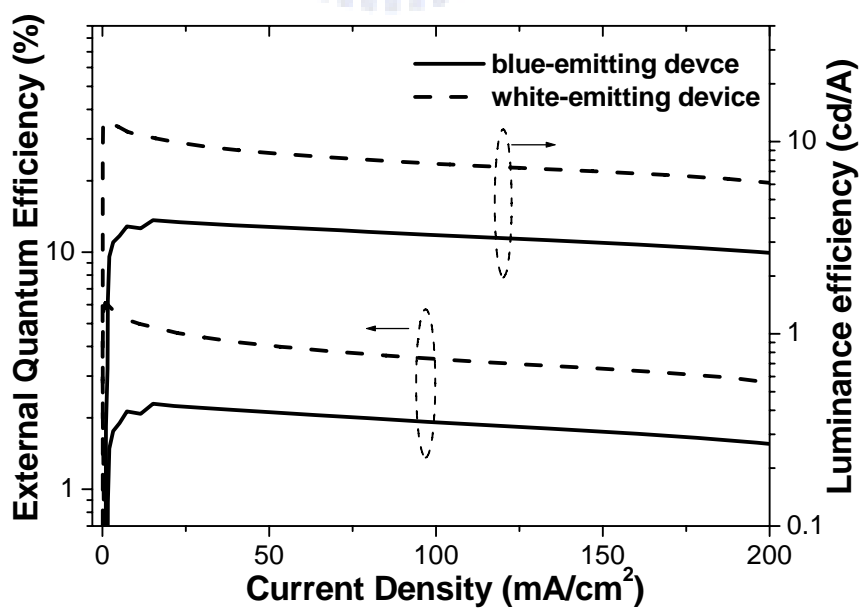
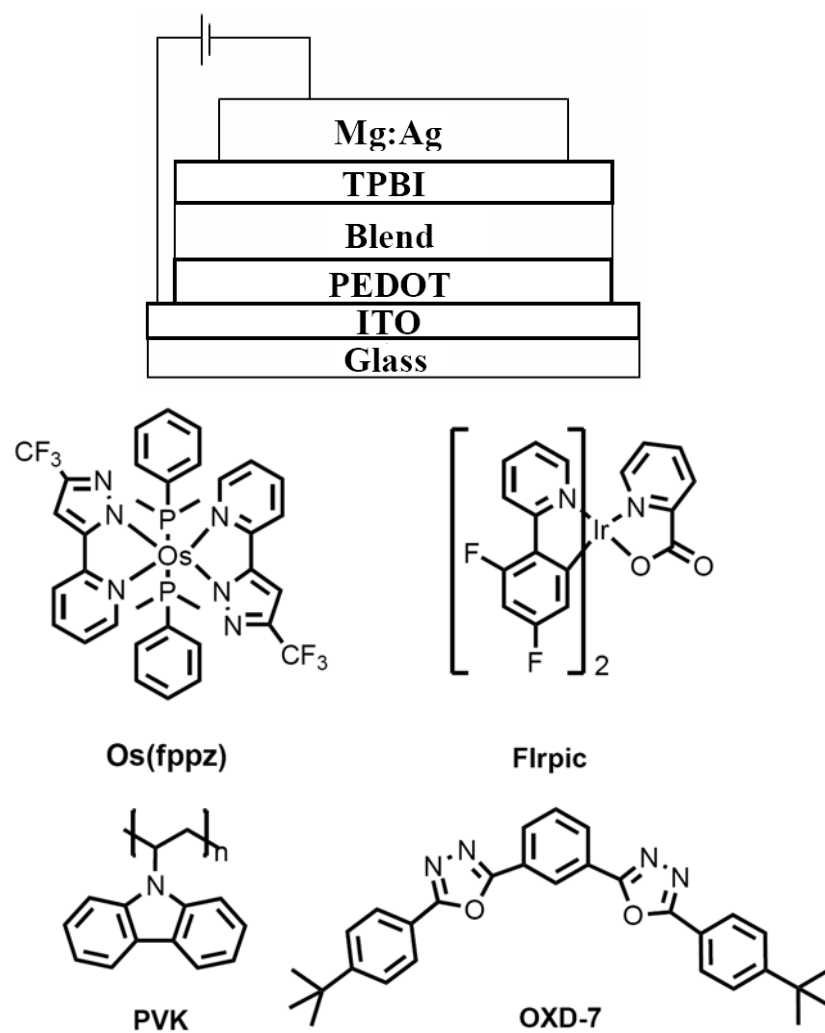


圖 B-16. 藍光與白光元件之外部量子效率與發光效率對電流密度作圖

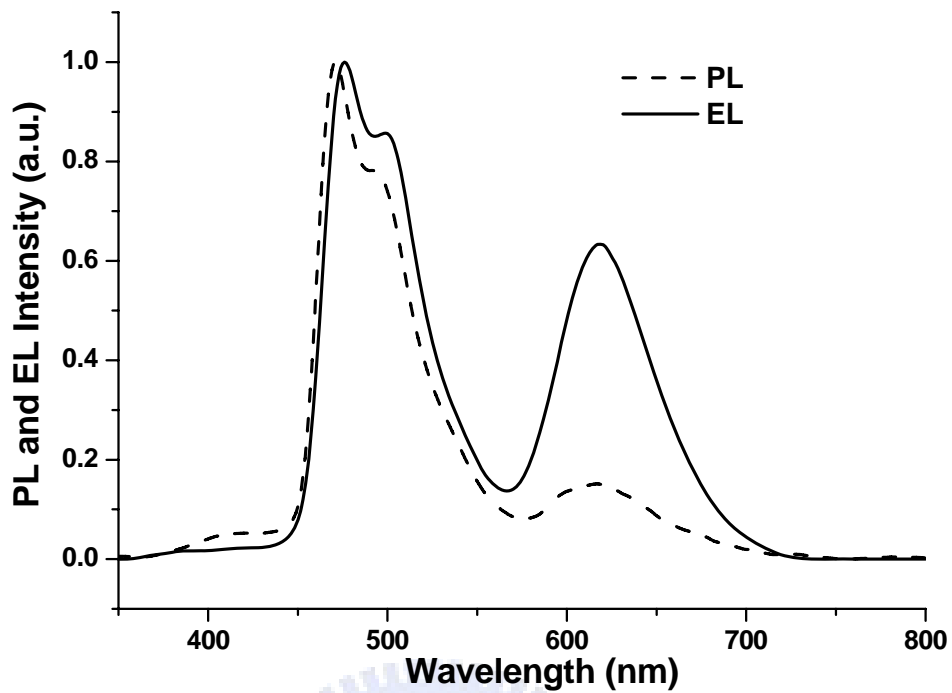
3-2. 全磷光系統之白光PLED

在第二部分之雙波段白光元件中，為了進一步提升白光元件之效率，因此採用了全磷光組成之元件結構；有別於第一部分之半磷光元件組成，在此部分元件中如Scheme 2所示，其發光層之藍色放光波段由一天藍色磷光材料FIrpic所貢獻，並搭配一高效率紅色磷光材料 $[\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPhMe}_2)_2]$ $[(\text{Os}(\text{fppz}))]$ $\text{fppz} = 3\text{-(trifluoromethyl)-5-(2-pyridyl)pyrazole}$ ³⁴來製備雙波段白光電激發光元件。PVK作為主發光體材料，FIrpic與Os(fppz)作為客發光體材料製成元件。此元件以PEDOT作為電洞注入與傳輸層，以TPBI為電子傳輸層，1,3-bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]phenylene (OXD-7)作為發光層之輔助電子傳輸材料，元件結構如下所示：ITO/PEDOT(35 nm)/Polymer blend(50-70 nm) /TPBI (30 nm)/Mg:Ag (100 nm)/Ag (100 nm)。其中發光層(Polymer Blend)由7 wt% FIrpic、0.6 wt% Os(fppz)與PVK:OXD-7(7:3)所構成。

Scheme 2 全磷光系統之白光元件結構及發光層組成物



此白光元件中以OXD-7來替代PBD作為發光層之輔助電子傳輸材料主因在於PBD之最低三重激發態(T_1)較此白光元件中所用之藍光波段材料FIrpic來的低，因此會造成能量從FIrpic回傳至PBD之三重激發態後非輻射緩解，為了避免此一能量回傳所造成的元件效率下降，在此元件中以具有較高 T_1 之OXD-7來替代PBD³⁵。圖B17為白光元件之PL與EL圖譜，當與第一部分白光元件之PL和EL圖譜相比，可發現在此部分白光元件中的PL與EL圖譜差異性與第一部分白光元件雷同；在PL圖譜中因為Os(fppz)摻雜濃度相當低(0.6 wt%)，因此紅光的放光強度相對於藍光部分來的低。而在EL圖譜上，則因為有效的trapping effect，造成來自Os(fppz)的紅色放光強度明顯提升；當參照此白光元件之能階圖(圖B-18)時可發現Os(fppz)對於整個元件來說也是一個有效的trapping site，使的大量之光激子產生於Os(fppz)而放光，進而印證了在PL與EL圖譜間的差異性。此外，此白光元件亦具有良好之CIE座標，在操作電壓為9 V時，此白光元件之CIE座標為(0.33, 0.35)。



圖B-17. 白光元件之PL、EL圖譜

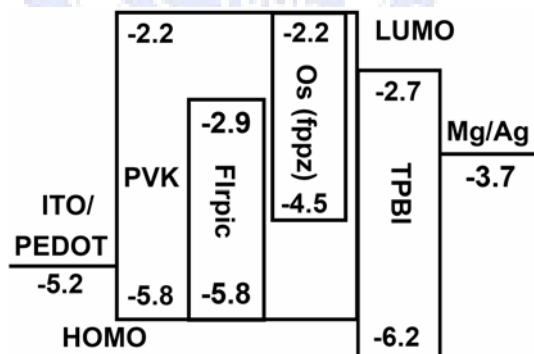


圖 B-18. 元件能階圖

在此白光元件之效率表現上，如圖B-19所示，該元件之最大外部量子效率與發光效率分別可達 10.8%與19.8 cd/A。且在此元件達到極高亮度時 (1000 cd/m²)，其元件之最大外部量子效率與發光效率仍可分別維持在10%與18 cd/A以上，元件效率的衰退幅度相當的小；此結果顯示在此白光元件

中在高電流密度下之triplet-triplet annihilation效應不明顯，進而使的此元件效率得以在高電流密度與高亮度下維持。

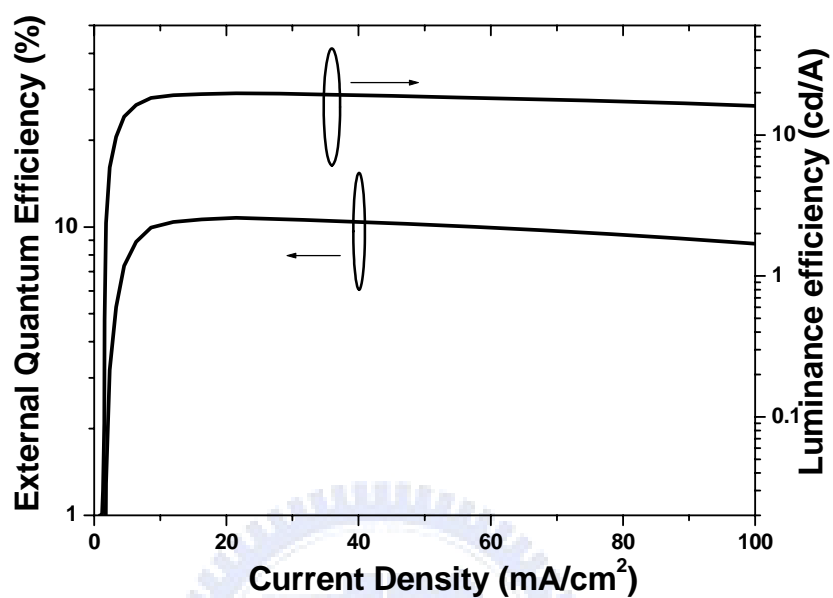
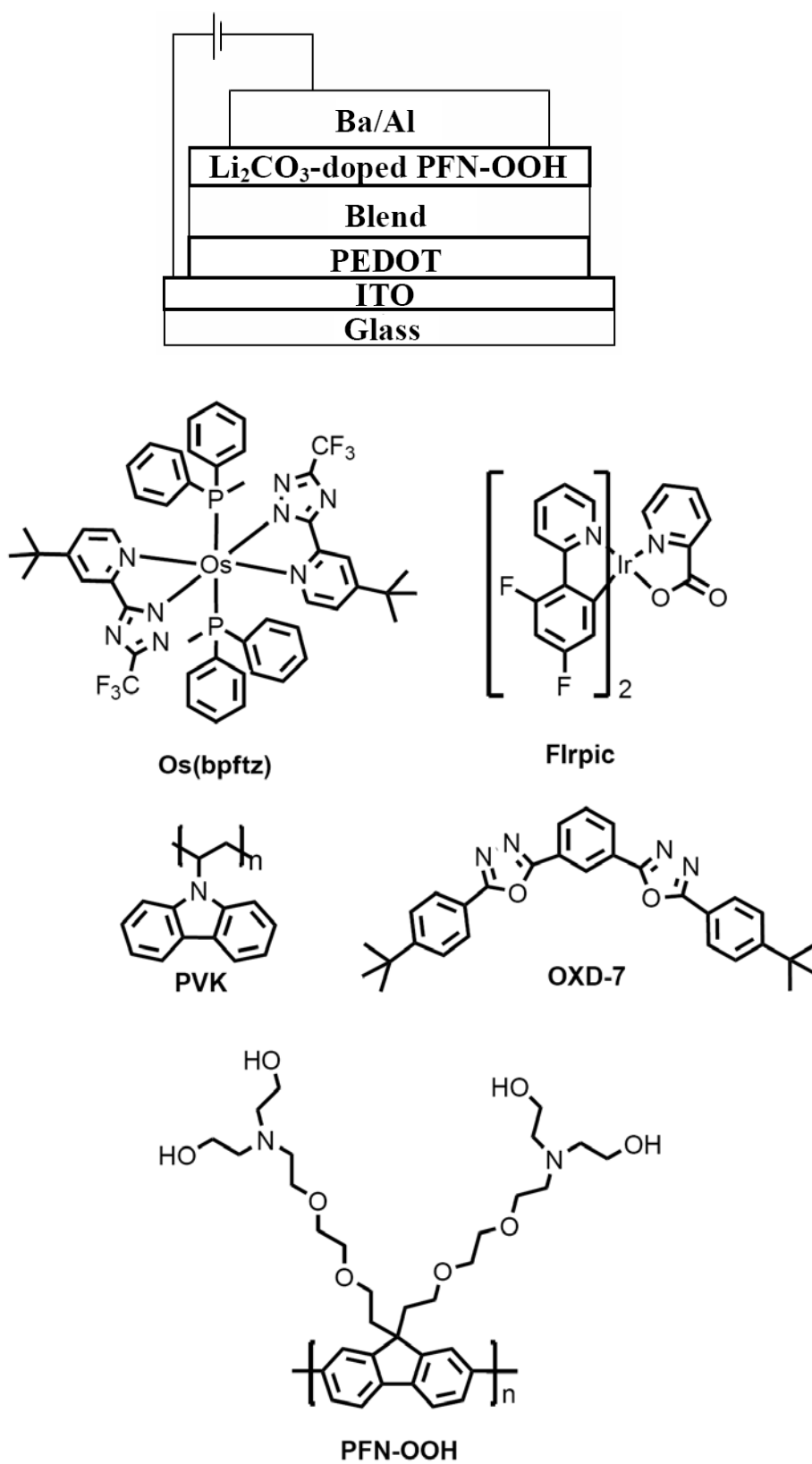


圖 B-19. 白光元件之外部量子效率與發光效率對電流密度作圖

3-3. n-型摻雜電子傳輸層之全磷光系統白光PLED

第三部分之雙波段白光元件有別於上述兩部分白光二極體之元件結構，在此部分以一n型摻雜之水溶性高分子電子傳輸材料來替代傳統使用之小分子電子傳輸材料，並微調元件之陰極材料；此目的在於解決上述兩個白光元件系統中因元件驅動電壓偏高而導致發光功率效率低下之問題。在此元件中如scheme 3 所示，其發光層之藍色放光波段由一天藍色磷光材料FIrpic所貢獻，並搭配一高效率橘紅色磷光材料Os(bpftz)來製備雙波段白光電激發光元件。此元件以PEDOT作為電洞注入與傳輸層，1,3-bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxidiazolyl]phenylene (OXD-7)作為發光層之輔助電子傳輸材料，而電子注入層則由已摻雜 Li_2CO_3 之高分子材料PFN-OOH所構成；元件結構如下所示：ITO/PEDOT(35 nm)/Polymer blend(50-70 nm) / Li_2CO_3 -doped PFN-OOH (20 nm)/Ba(4 nm)/Al (100 nm)。其中發光層 (Polymer Blend) 由 7 wt% FIrpic、0.25 wt% Os(bpftz) 與 PVK:OXD-7(7:3)所構成。

Scheme 3 n-型摻雜電子傳輸層之全磷光系統白光元件結構及材料結構



在小分子電激發光元件中，利用p-型摻雜之電洞傳輸材料與n-型摻雜之電子傳輸材料來降低元件之驅動電壓與提升元件效率已被廣泛利用與報導³⁶；然而在高分子元件中此類摻雜型元件仍鮮少被提及。利用p-型摻雜之高分子電洞傳輸層已在文獻中被報導³⁷，其能有效提升電洞之注入與傳導能力，以降低元件驅動電壓並提升元件效率。然而目前在文獻中仍然缺少n-型摻雜高分子電子傳輸層之相關報導。因此本段論文中之主要目標即為開發一具有n-型摻雜高分子電子傳輸層之白光高效率元件；我們所使用之電子傳輸材料為一水溶性高分子化合物(PFN-OOH)，此類材料具有良好之電子注入與傳輸能力³⁸；而為了進一步提升該材料之電子傳輸能力以製備高效率白光元件，我們在此材料中摻雜入 Li_2CO_3 ，使該電子傳輸層成為n-型摻雜高分子電子傳輸層。此一系列白光元件之效率表現如圖B-20與表B-1所示，從圖中可發現，白光元件之效率隨著 Li_2CO_3 的摻雜而提高，當摻雜量達15%時，白光元件forward viewing的發光效率與發光功率效率分別可達 36.1 cd/A 與23.4 lm/W，相較於未摻雜之元件效率(23.7 cd/A 與12.9 lm/W)有極明顯之提升；尤其在發光功率效率上，除了元件發光效率提升的貢獻外，因摻雜後之元件具有較低之驅動電壓，因而使摻雜後之元件在發光功率效率有大幅度的躍進。圖B-21為白光元件之電流密度與亮度對電壓作圖，從圖中可發現摻雜後之元件除了驅動電壓明顯下降之外，在相同電壓下之電流密度較未摻雜之元件有明顯提升。為了探討此摻雜型之電子傳輸材料對

於整個元件電子傳輸特性的影響，首先量測該系列元件在模擬日光光源下之光電流特性，從圖B-22中可發現，摻雜前後元件之開路電壓(open circuit voltage)並無明顯變化，由此可以證實摻雜後之元件驅動電壓下降並非來自於介面電子注入能力的改變，而是來自於整個電子傳輸層電子傳輸特性的改變。為了進一步證實上述之理論，我們製備了電子主導(electron dominate)的元件，如圖B-23所示，此電子主導之元件中可以發現確實在相同電場下之電流密度會隨著在電子傳輸層中摻雜 Li_2CO_3 而提升，也進一步印證了 Li_2CO_3 的摻雜確實改變了電子傳輸層的電子傳輸特性。而為了進一步瞭解元件中電子與電洞之相對關係，我們製備了一電洞主導(hole dominate)之元件，如圖B-24所示，從圖中可發現電洞在摻雜前後之行為表現有異於電子的行為表現，當在電子傳輸層摻雜 Li_2CO_3 時，該電洞主導之元件會隨著 Li_2CO_3 的摻雜而降低電流密度，這意味著當摻雜濃度增加時，元件之電洞阻擋(hole blocking)效果會變得較為明顯。造成此現象之原因可能來自於摻雜前後電子傳輸層的表面產生變化(morphology)，由AFM圖譜可以發現(圖B-25)，隨著摻雜濃度的增加，電子傳輸層表面的平整性會變得較為粗糙，因而使電洞阻擋(hole blocking)效果變得較為明顯³⁹。雖然摻雜後元件的電洞阻擋能力增加，然而可能也因此讓整個元件中電子電洞在發光層的再結合率增加進而提升元件之效率。圖B-26為電子傳輸層之 Li_2CO_3 摻雜濃度為15%時之元件電激發光圖譜(EL)，從圖中可發現此類n型摻雜之白光元件具有良

好的光譜穩定性，當元件之操作電壓從8 V改變到14 V時，其電激發光光譜並無明顯變化，且其色度座標皆位於標準白光範圍內。

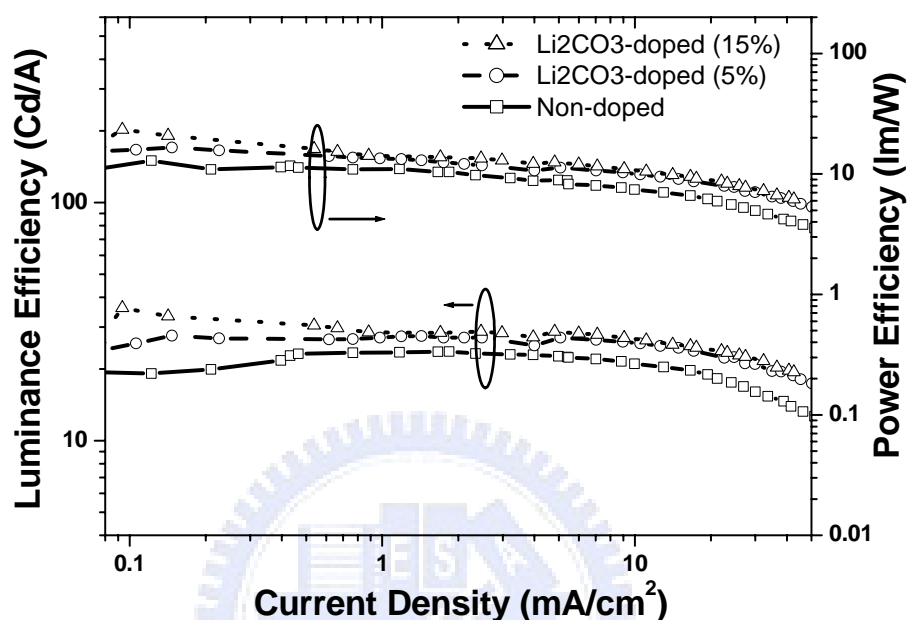


圖 B-20. 白光元件之發光效率與發光功率效率對電流密度作圖

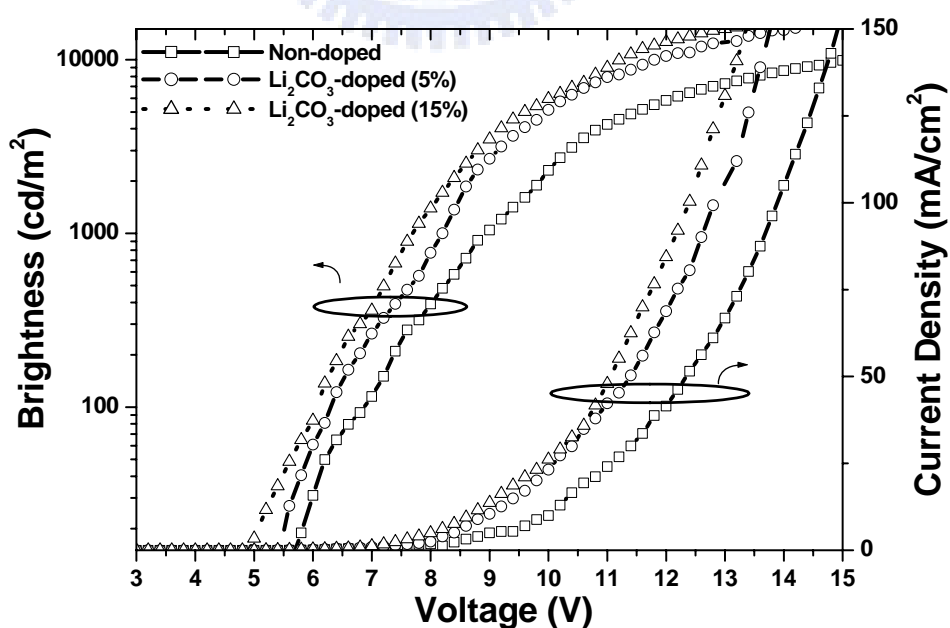
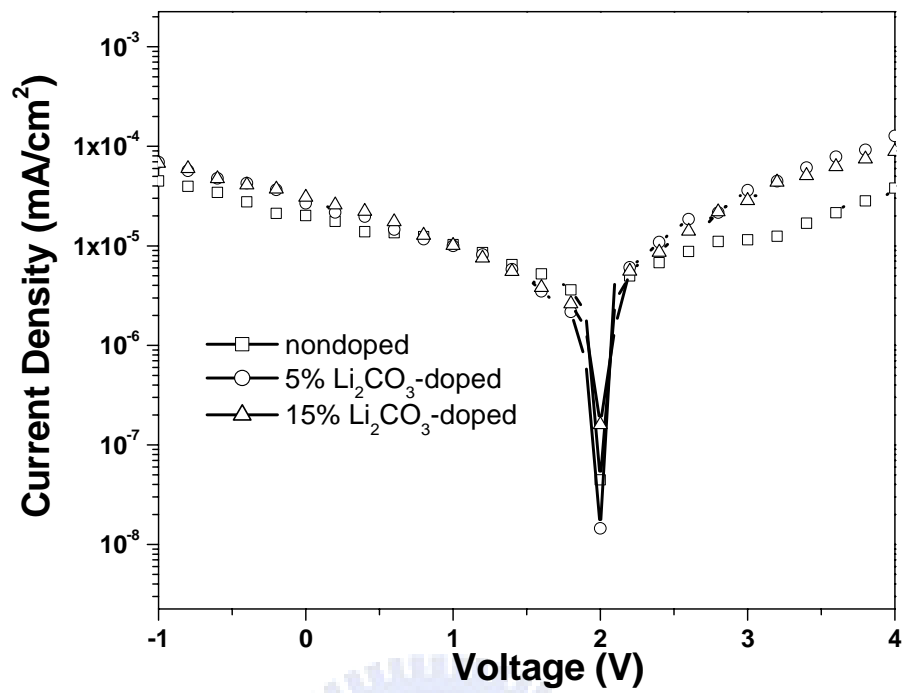
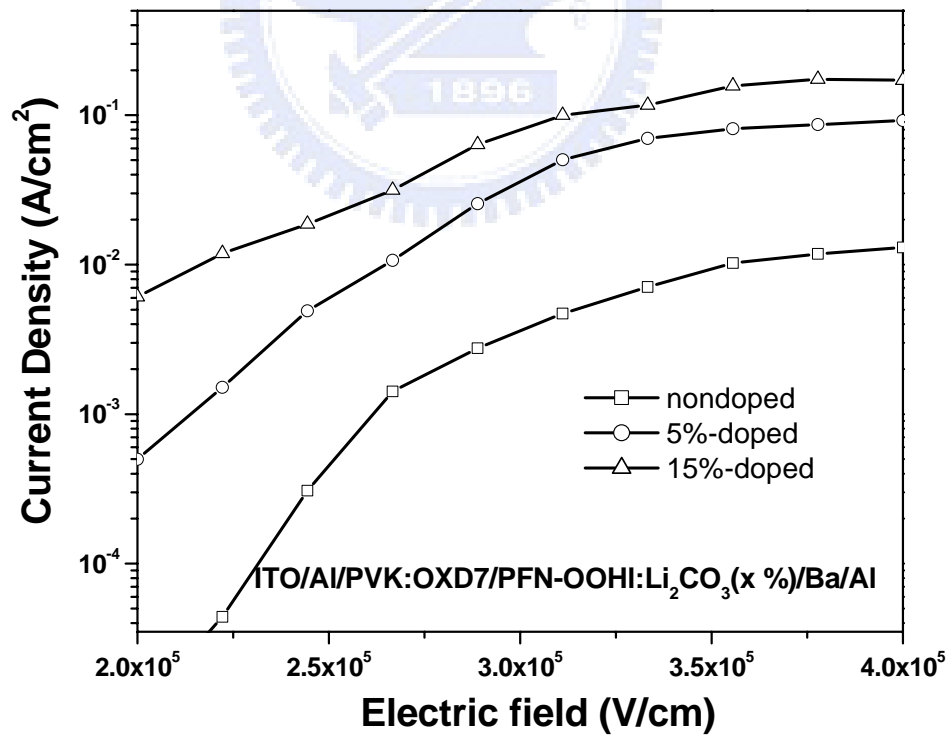


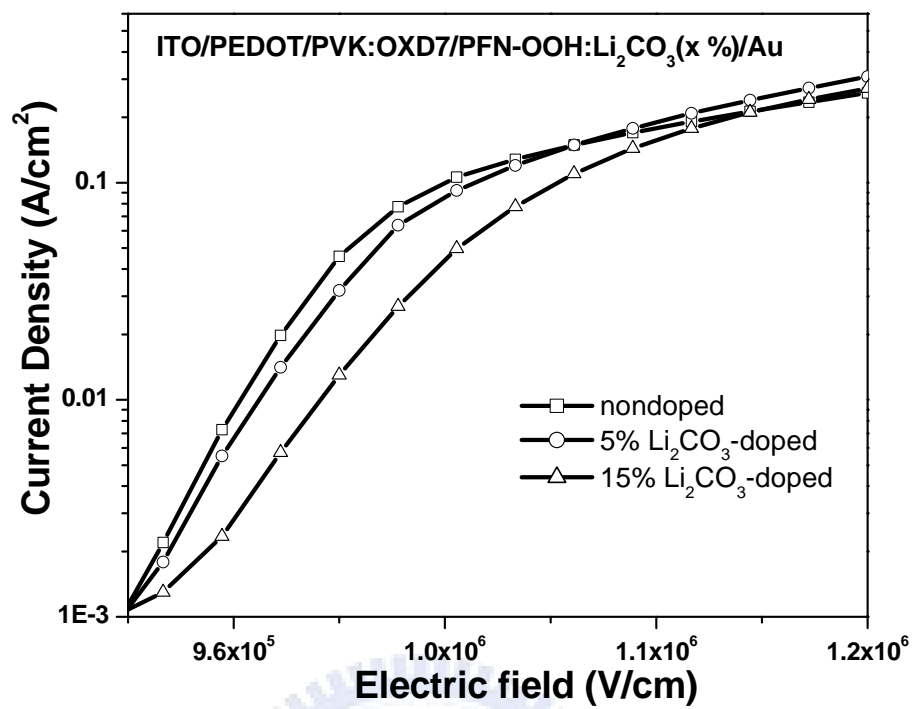
圖 B-21. 白光元件之電流密度與亮度對電壓作圖



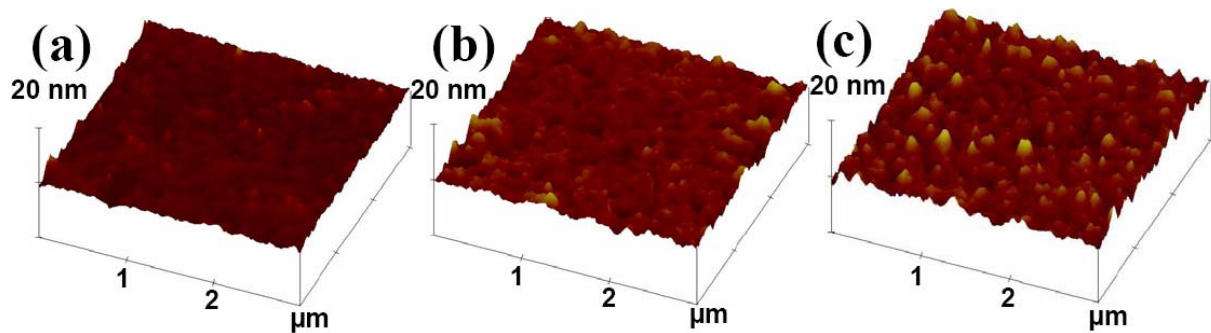
B-22. 白光元件之光電流特性



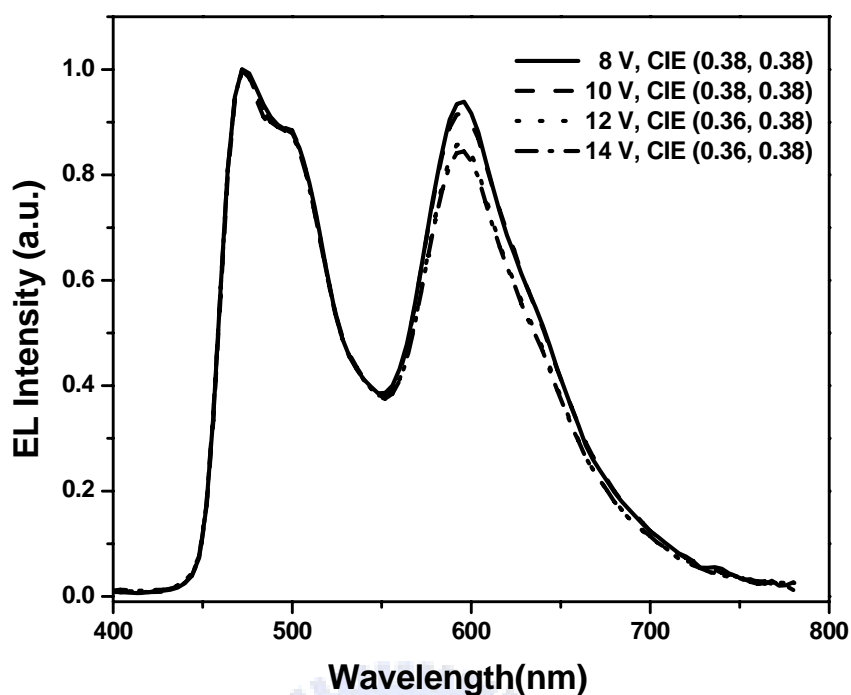
B-23. 電子主導元件之電流特性對電場作圖



B-24. 電洞主導元件之電流特性對電場作圖



B-25. 不同摻雜濃度下電子傳輸層之 AFM 圖譜.(a) non-doped ETL (b) Li₂CO₃(5%)-doped ETL (c) Li₂CO₃(15%)-doped ETL



B-26. 電子傳輸層摻雜濃度為 Li_2CO_3 為 15% 時之白光元件 EL 圖譜

表 B-1. n-型摻雜電子傳輸層之白光 PLED 效率整理

Device	Non-doped PF-OH	Li_2CO_3 -doped PF-OH	Li_2CO_3 -doped PF-OH
Dopant concentration	0 wt %	5 wt %	15 wt %
Turn-on voltage (V)	5.6	5.3	4.8
E.Q.E. (%) ^(a)	9.2	10.5	12.6
L.E. (cd/A) ^(a)	22.7	26.7	32.0
P.E. (lm/W) ^(a)	11.7	15.1	18.5
Max brightness (cd/m ²)	10720 (@ 16 V)	18200 (@ 17 V)	19580 (@ 16 V)
Max E.Q.E. (%)	9.4	10.8	14.2
Max L.E. (cd/A)	23.7	27.6	36.1
Max P.E. (lm/W)	12.9	16.6	23.4
Voc	2.0	2.0	2.0
CIE, x and y ^b	0.39 and 0.39	0.38 and 0.38	0.38 and 0.38

^a Recorded at 100 cd m⁻².

^b At 8 V.

第四章 結論

在白光論文之第一部分我們成功製備了一同時具有高效率與高光色穩定性的高分子白光電激發磷光元件；此元件中藍光波段由一高效率螢光分子 DPAVBi 所構成，橘紅光波段則由一高效率磷光分子 Os(bpftz)所構成。此元件之 CIE 座標為(0.33, 0.34)，非常趨近於標準白光 CIE 座標(0.33, 0.33)，且其元件效率可達 6.12 %與 13.2 cd/A。即使元件亮度超過 10000 cd/m² 其 CIE 座標僅從(0.33, 0.34)偏移至(0.33, 0.32)。而在白光論文的第二部分中，為了進一步提升白光元件之效率，我們以一高效率藍光磷光發光材料 FIrpic 來作為藍光發光波段，而以一磷光分子 Os(bpftz)作為紅光波段來製備全磷光系統之白光元件；在此元件中其效率可達 10.8%與 19.8 cd/A；相較於第一部分之半磷光白光系統，元件效率已有明顯之提升。而在本白光論文中的最後一個部分，則以一 n 型摻雜之水溶性高分子電子傳輸材料來替代傳統使用之小分子電子傳輸材料，並微調元件之陰極材料來製備高分子全磷光電激發白光元件；在此元件結構下白光元件之 total viewing 發光功率效率可達 40 lm/W，有效解決上述兩個部分白光元件系統中發光功率效率不佳的問題。藉由 n 型摻雜之電子傳輸材料的導入，不僅提升白光元件中發光層之電子電洞再結合率，亦有效降低元件之驅動電壓使得元件之發光功率效率得到最大之提升。此外，我們亦藉由電子或電洞主導之元件結構來探討該 n 型摻雜系列元件中之電子與電洞行為，並藉由 AFM 探討電子傳輸層表

面形態來進一步驗證電子電洞在元件中之行為模式。最後，此白光元件具有簡易之元件結構與低廉的製造成本，因此對於商業化照明的應用上極具潛力。



參考文獻

1. Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH: New York, **1995**.
2. Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K. *Science* **1995**, *267*, 1332.
3. Tasch, S.; List, E. J. W.; Ekström, O.; Graupner, W.; Leising, G.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Scherf, U.; Müllen, K. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2883.
4. Li, J. Y.; Liu, D.; Ma, C. W.; Lengyel, O.; Lee, C. S.; Tung, C. H.; Lee, S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1538.
5. Chuen, C. H.; Tao, Y. T.; Wu, F. I.; Shu, C. F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4609.
6. Liu, T. H.; Wu, Y. S.; Lee, M. T.; Chen, H. H.; Liao, C. H.; Chen, C. H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4304.
7. Wu, Y. S.; Hwang, S. W.; Chen, H. H.; Lee, M. T.; Shen, W. J.; Chen, C. H. *Thin Solid Films* **2005**, *488*, 265.
8. Shih, P. I.; Chuang, C. Y.; Chien, C. H.; Diao, E. W. G.; Shu, C. F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3141.
9. D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585.
10. D'Andrade, B. W.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 624.

11. Tokito, S.; Iijima, T.; Tsuzuki, T.; Sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2459.
12. Adamovich, A.; Brooks, J.; Tamayo, A.; Alexander, A. M.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Adachi, C.; D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1171.
13. D'Andrade, B. W.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 147.
14. Kim, J. H.; Herguth, P.; Kang, M. S.; Jen, A. K. Y.; Tseng, Y. H.; Shu, C. F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1116.
15. Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W.; Yuan, M.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887.
16. Yang, R.; Tian, R.; Yan, J.; Zhang, Y.; Yang, J.; Hou, Q.; Yang, W.; Zhang, C.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 244.
17. Su, H. J.; Wu, F. I.; Tseng, Y. H.; Shu, C. F. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1209.
18. Peng, Q.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Xiao, D.; Zou, D. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 376.
19. Kawamura, Y.; Yanagida, S.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 87.
20. Sandee, A. J.; Williams, C. K.; Evans, N. R.; Davies, J. E.; Boothby, C. E.; Kohler, A.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*,

7041.

21. Su, H. J.; Wu, F. I.; Shu, C. F.; Tung, Y. L.; Chi, Y.; Lee, G. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 859.
22. Zhen, H.; Luo, C.; Yang, W.; Song, W.; Du, B.; Jiang, J.; Jiang, C.; Zhang, Y.; Cao, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1693.
23. Tokito, S.; Suzuki, M.; Sato, F.; Kamachi, M.; Shirane, K. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 105.
24. Liu, J.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2974.
25. Tu, G. L.; Mei, C. Y.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 101.
26. Wu, F. I.; Yang, X. H.; Neher, D.; Dodda, R.; Tseng, Y. H.; Shu, C. F. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1085.
27. Hosokawa, C.; Tokailin, H.; Higashi, H.; Kusumoto, T. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 5831.
28. Kido, J.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2627.
29. Yang, X.; Neher, D.; Hertel, D.; Däubler, T. K. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 161.
30. Tung, Y. L. Ph.D. Thesis, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

2005.

31. Chen, F. C.; Chang, S. C.; He, G.; Pyo, S.; Yang, Y.; Kurotaki, M.; Kido, J. J. *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2681.
32. Noh, Y. Y.; Lee, C. L.; Kim, J. J.; Yase, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853.
33. Attar, H. A. A.; Monkman, A. P.; Tavasli, M.; Bettington, S.; Bryce, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 121101.
34. Tung, Y. L.; Wu, P. C.; Liu, C. S.; Chi, Y.; Yu, J. K.; Hu, Y. H.; Chou, P. T.; Peng, S. M.; Lee, G. H.; Tao, Y.; Carty, A. J.; Shu, C. F.; Wu, F. I. *Organometallics* **2004**, *23*, 3745.
35. Yang, X. H.; Jaiser, F.; Klinger, S.; Neher, D. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 021107.
36. Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233.
37. Yang, X.; Müller, D. C.; Neher, D.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 948.
38. Huang, F.; Niu, Y. H.; Zhang, Y.; Ka, J. W.; Liu, M. S.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2010.
39. Zhang, Y.; Huang, F.; Chi, Y.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1565.