

[研究成果報導]

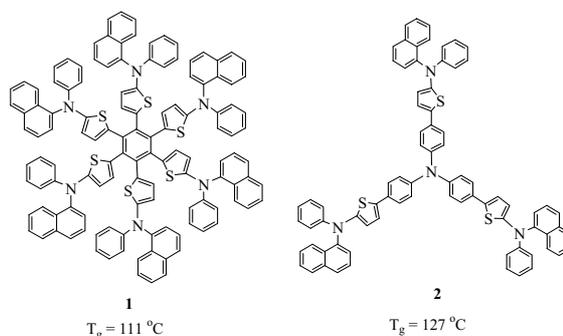
高玻璃轉移溫度之有機發光二極體材料

中央研究院化學研究所 林建村

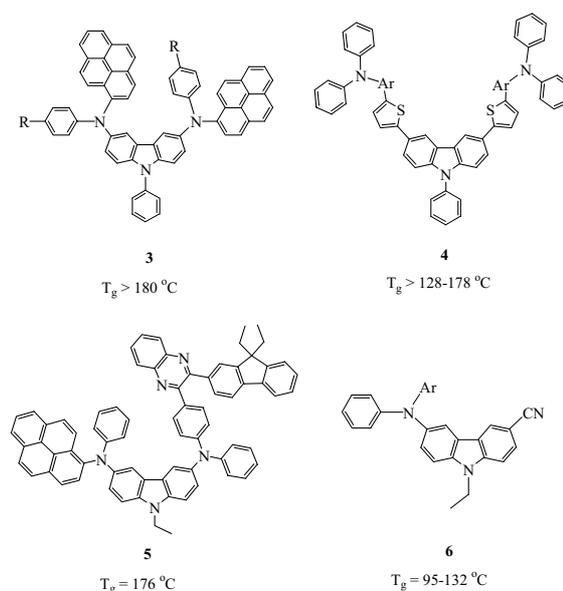
自從 C. W. Tang 與 R. H. Friend 的研究團隊分別報導有機小分子與高分子發光二極體材料以來，研究熱潮持續至今，實際產品也陸續問世。台灣學界、業界近幾年來積極投入，整體成果也受到矚目。

有機發光二極體在操作時溫度會升高，當有機材料受熱溫度超過其玻璃轉移溫度(T_g)，可能導致多晶的生成，而使得元件效能減損。因此，提高有機材料的 T_g 有其必要性。雖然絕大多數分子在經熔融及急速冷卻後可得到玻璃態(glassy state)，分子本身如為非晶性(amorphous)將更理想。針對此點，我們採用星狀(star-shaped)或多枝(multi-branch)之結構來設計化合物；多枝的結構，將使得分子堆疊不易。利用此策略，我們成功的開發出許多具高玻璃轉移溫度的非晶性化合物(DSC 圖譜完全看不到結晶溫度與熔點)。圖一所示為代表性星狀物 [1, 2]，其中以 hexathienyl benzene 為核心，外掛六個 diarylamine 之化合物 **1**，其 T_g 並不遜於廣為使用之電洞傳輸材料 NPB (1,4-bis(1-naphthylphenylamino)- biphenyl)。循環電伏儀的測量結果顯示化合物 **1** 可以傳輸六個電洞，相當特別。以 **1** 為電洞傳輸層，Alq₃ (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) 為電子傳輸兼發光層製成元件，其效率優於以 NPB/Alq₃ 搭配之標準元件 [1]。此類化合物的設計概念應可延伸至電子傳輸或發光材料。

至於多枝結構，我們開發了許多以 carbazole 建構之化合物，如圖二所示。Carbazole 之 3, 6, 9 位置很容易引入取代基，我們先行設計 3, 6 位置外掛 diarylamine 之化合物 [3, 4]。當 diarylamine 含有 pyrene 單元如 **3** 時， T_g 甚至高達 180 °C 以上，熱解溫度也高達 450 °C 以上。這些化合物可為電洞傳輸兼發光層，其與電子傳輸材料 TPBI (1,3,5-tris(*N*-phenylbenzimidazol-2-yl) benzene) 搭配之綠光元件效率遠高於 NPB/Alq₃



圖一

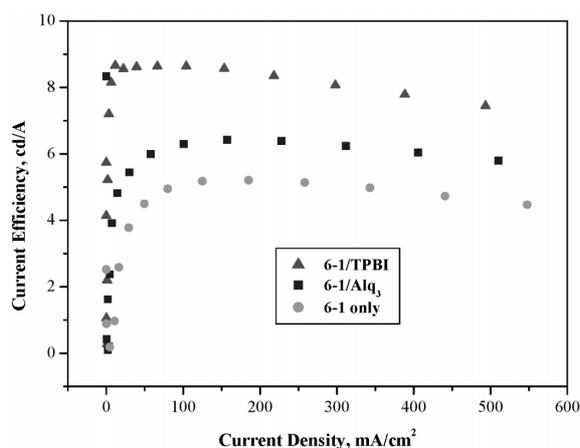


圖二

搭配之標準綠光元件，甚至可達標準元件之兩倍（見表一）。當 3, 6 位置之 amine 與 carbazole 核心之間引入 spacer 時，由於壓抑了因電子轉移導致之螢光驟熄 (quenching)，可大幅提昇螢光之量子產率 (化合物 **4**) [5]。如果在此系列化合物中引入雙極性片段，可藉由分子內電荷轉移 (charge transfer) 而調變螢光光色，如化合物 **5**。當以 oxadiazole 為 electron acceptor 時，化合物發出綠光，acceptor 為 quinoxaline 時，化合物發出黃光 [6]。另外我們為了平衡電子與電洞的傳輸

表一 化合物3之綠光元件與標準綠光元件之啟動電壓與元件效率參數(電流密度 100 mA/cm²)

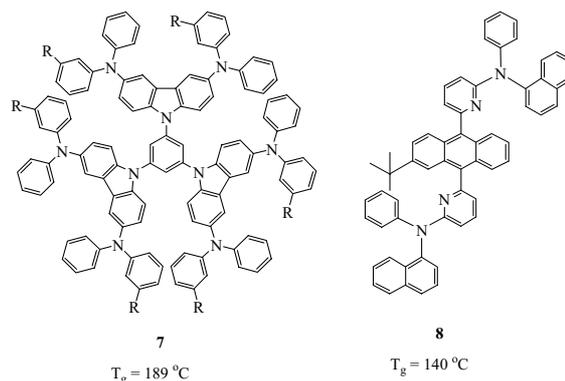
device	V _{ON} V	L cd/cm ²	η_{ext} %	η_{p} lm/W	λ_{em} nm
3-1/TPBI	2.3	4925	1.7	2.7	516
3-2/TPBI	2.6	5362	2.1	3.3	500
3-3/TPBI	2.3	5215	2.0	2.9	504
NPB/Alq ₃	4.5	3629	1.2	1.2	512



圖三

速率，以 CN 取代 carbazole 兩側的 diarylamine 之一，得到化合物 6。如所預期，一些雙層元件有相當不錯的效率（例如 3.1%、4.6 lm/W、9.5 cd/A at 100 mA/cm²），更特別的是單層元件有尚稱不錯的效率（例如 1.4%、3.0 lm/W、5.1 cd/A at 100 mA/cm²），且有不錯的穩定度，如圖三所示。我們也發現其中一化合物可以作為電洞注入層材料，我們可以大幅提昇綠光元件（1.0%、1.4 lm/W、3.3 cd/A vs 0.56%、1.2 lm/W、1.9 cd/A at 100 mA/cm²）以及藍光元件之效率。（4.3%、1.3 lm/W、4.2 cd/A vs 2.9%、1.4 lm/W、2.8 cd/A at 100 mA/cm²）[7]。

圖四所示為具有高 T_g，並可發出藍色螢光之星狀化合物。引入多個 carbazole 之化合物如 7，T_g 可高達 180 °C 以上 [8]。由於其 HOMO 與 LUMO 能差大，螢光量子產率也低，此系列化合物可望作為電洞注入(hole-injection)或電洞傳輸材料。以 2-tert-butyl-9,10-anthracene 為核心，外圍披覆以二至四個 diarylamine 的星狀化合物 8，擁有相當高的 T_g 值(138 – 201 °C)與藍色螢光量

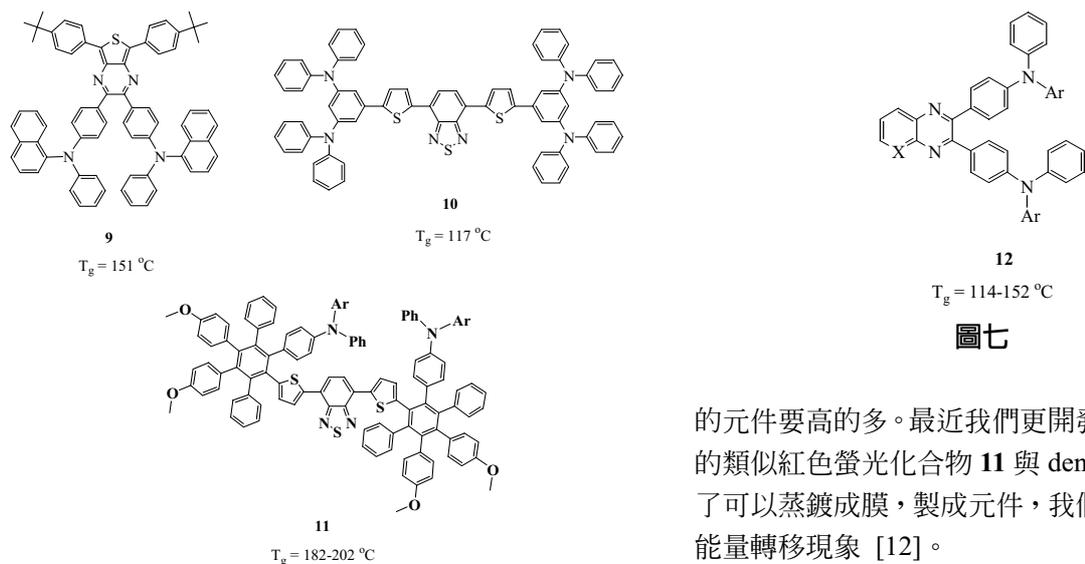


圖四

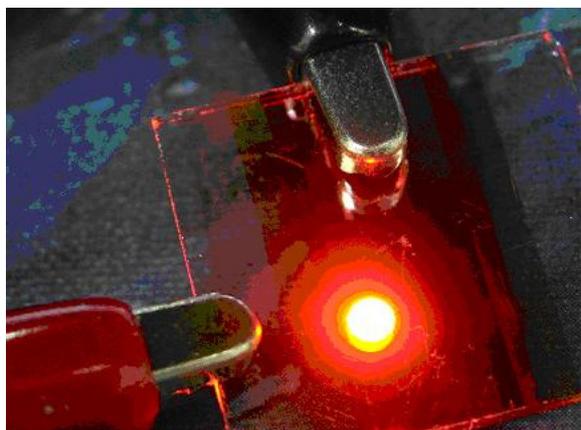
子產率(0.47-0.69)。以之為電洞傳輸兼發光層，搭配 TPBI 的雙層藍光元件有相當良好的效率（例如 2.2%、1.0 lm/W、1.8 cd/A、CIE = (0.15/0.15) at 100 mA/cm²）[9]。

就分子的設計而言，共軛有機化合物要發出紅色螢光並不困難。提升分子的電荷轉移吸收，或增加分子的有效共軛長度（如 fused aromatics）是最常用的策略。不過前者因分子偶極矩（dipole moment）較大，分子之間的偶極引力容易導致分子的堆疊，後者則可藉由分子之間的 π - π 作用而堆疊。換言之，這些分子在固態時極易因堆疊而結晶，連帶的也將導致螢光的自我驟熄。因此，此類分子在製作元件時通常需以摻雜（doping）於其他主體的方式為之，以避免分子之間的相互作用產生結晶。摻雜濃度過低，可能因能量轉移不完全而混含主體的螢光光色，摻雜濃度過高則又易導致螢光的自我驟熄。有鑑於此，我們嘗試開發非摻雜型紅光材料，並以不同的思維設計，避免大偶極矩或共面度大的分子。我們留意到所謂的低能帶（low bandgap）共軛高分子，構建此類高分子的單體應當擁有較低的 HOMO/LUMO 能差。如利用此等單體為分子的建構單元，應當很容易使分子的螢光光色進入紅光區，再搭配前述星狀物的設計概念，即可避免分子的堆疊成晶體。我們以這個策略成功的開發了兩個系列的化合物，如圖五所示。

利用 thieno[3,4-*b*]pyrazine 為核心，並於 2，3，5，7 位置引入芳香環取代基，即得一系列發出純紅光的化合物，當 2，3 位置為 diarylamine 時，化合物為非晶性，並有不錯的 T_g 值（化合物 9）[10]。這些化合物在非極性溶劑中有很不錯的螢光量子產率，循環電伏儀量測結果顯現它

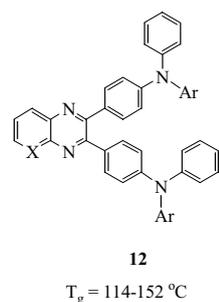


圖五



圖六

們有可逆的氧化峰以及還原峰。我們發現非晶性化合物的確可作為非摻雜型紅光材料：我們以之為電洞傳輸兼發光材料，並與 TPBI 搭配，可以得到發出純紅光的元件（CIE: $x = 0.65$; $y = 0.33$ ）（圖六）。雖然目前的元件效率並不是很理想，但由於改造結構並不難，未來仍有很好的改良空間。我們另外開發了以 benzo[1,2,5]thiadiazole 為核心，外掛 diarylamine 之非晶性純紅光化合物 **10** [11]。比起化合物 **9**，這些化合物有較大偶極矩，因此螢光波長有較大的溶劑效應。另外，循環電伏儀量測結果也顯現出可逆的氧化峰以及還原峰。化合物 **10** 也可利用為非摻雜型紅光材料：我們以之為電洞傳輸兼發光材料，並與 TPBI 搭配，可以得到發放純紅光的元件（CIE: $x = 0.63$; $y = 0.35$ ），其效率比化合物 **9**

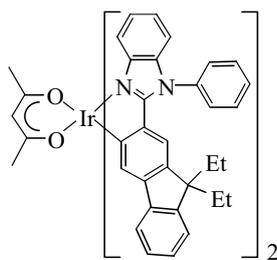


圖七

的元件要高的多。最近我們更開發了分子量更大的類似紅色螢光化合物 **11** 與 dendrimers，它們除了可以蒸鍍成膜，製成元件，我們也發現有趣的能量轉移現象 [12]。

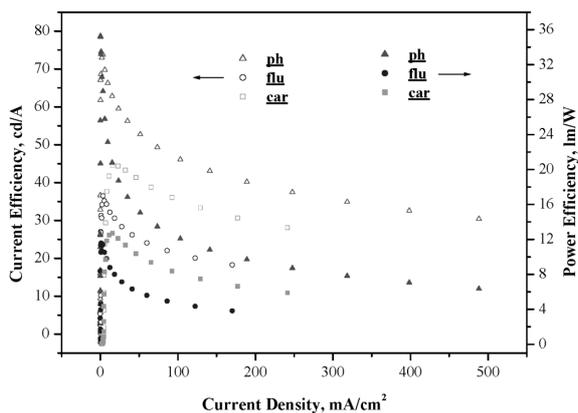
在 carbazole 系列化合物 **4**，我們藉由雙極性片段之引入來調變螢光光色。同時具有可傳輸電子與傳輸電洞單元的雙極性分子，應有利於電子、電洞的注入與傳輸。若電子與電洞的傳輸速率能取得平衡，以單一材料來製成單層電激發光元件將是可行的。針對此目標，我們採用雙極性分子的設計，亦即分子內同時具有可傳輸電子與傳輸電洞的單元。我們以可傳輸電子之 quinoxaline 或 pyrido[2,3,b]pyrazine 為核心，在其 2、3 位置引入可傳輸電洞之 diarylamine，合成了化合物 **12**，如圖七所示 [13, 14]。此類化合物的確可製成單層元件，不過其效率並不及雙層元件。以之為電子傳輸兼發光層的元件效率遠不及以之為電洞傳輸兼發光層的元件，顯示 **12** 之電子傳輸仍遠不及電洞的傳輸速率。前面所述之化合物 **10** 因具有可傳輸電子之 benzo[1,2,5]thiadiazole 與可傳輸電洞之 diarylamine，也可製成單層元件。最近我們使用不同的電子傳輸單元搭配 diarylamine 的單層元件材料，已可獲致很不錯的效率（3.1%、3.5 lm/W、7.9 cd/A at 100 mA/cm²）。

因三重激發態（triplet excited state）半生期過長，一般化合物之磷光往往不易觀測。Spin-orbit coupling 強之過渡金屬則無此問題，效率可達一般螢光材料之四倍，因此過渡金屬磷光化合物的研究頗受重視。在此方面的研究，我們開發了以 benzimidazole 衍生物與鈦金屬配位之錯合物 **13**，如圖八所示 [15]。這些化合物多有不錯的磷光量子產率，其光色從綠到紅，其中一些可製成效率極高的綠光與黃光元件。



13

圖八



圖九

參考文獻

- [1] I. Y. Wu, J. T. Lin, Y.-T. Tao and E. Balasubramaniam, *Adv. Mater.*, **12**, 668 (2000).
- [2] I. Y. Wu, J. T. Lin, Y.-T. Tao, E. Balasubramaniam, Y. Z. Su and C. W. Ko, *Chem. Mater.*, **13**, 2626 (2001).
- [3] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-W. Ko, *Adv. Mater.*, **12**, 1949 (2000).
- [4] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-W. Ko, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9404

(2001).

- [5] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-W. Ko, *Chem. Mater.*, **14**, 1354 (2002).
- [6] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Chem. Mater.*, **14**, 3852 (2002).
- [7] K. R. Justin Thomas, M. Velusamy, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 387 (2004).
- [8] P. Kundu, K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 445 (2003).
- [9] K. Danel, T.-H. Huang, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Chem. Mater.*, **14**, 3860 (2002).
- [10] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Adv. Mater.*, **14**, 822 (2002).
- [11] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 83 (2004).
- [12] K. R. Justin Thomas, M. Velusamy, J. T. Lin, S.-S. Sun, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Chem. Commun.*, 2328 (2004).
- [13] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *Chem. Mater.*, **14**, 2796 (2002).
- [14] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao and C.-H. Chuen, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3516 (2002).
- [15] W.-S. Huang, J. T. Lin, C.-H. Chien, Y.-T. Tao, S.-S. Sun and Y.-S. Wen, *Chem. Mater.*, **16**, 2480 (2004).