

OLED客體發光材料

Organic Light-Emitting Diodes Based on Guest Emitting Materials

黃文堯¹、黃聖育²

國立中山大學(National Sun Yat-sen University)光電系 ¹助理教授、²博士班研究生

有機發光二極體(organic light emitting diode)或有機發光顯示器(organic light emitting display)，都可以簡稱為OLED。現今的顯示器與照明設備均耗費太多能源且製造耗時，OLEDs用於平面顯示與照明設備上極具發展的潛力。發光材料正是OLED元件的核心，良好的發光材料除了發光效率好以外，還需要有短的激質生命週期、高主客體能量轉換的能力，而本文將對OLED客體發光材料做簡單的介紹。

Organic Light Emitting Diode and Organic Light Emitting Display, abbreviate OLED. OLEDs possess high potential in flat panel displays and solid-state illumination applications. To replace current display and illumination technologies, and to make the resultant products more energy saving and make them last longer, The emitting material is the core of OLED devices. The emitting materials of OLEDs with higher power efficiency, short excited-state lifetime, efficiency-favorable energy transfer from host to guest are demanded. It is a reference for Guest Emitting Materials.

關鍵字/Key Words

OLED客體發光材料(OLED guest emitting materials)、螢光材料(fluorescent materials)、主客摻雜發光體(host guest doped emitter)、磷光材料(phosphorescent materials)

一、前言

在OLED的有機電激發光材料裡，大致上可簡單地區分為小分子及高分子材料兩大類。

小分子OLED是在1987年由鄧青雲研究團隊成功研發出利用熱蒸鍍小分子的方法，來製作OLED元件。高分子發光二極體(polymer light emitting diode；PLED)則是在1990年由英國劍

橋大學研究小組發表，其利用共軛高分子或具有發光團以旋轉塗佈法(spin coating)來製成元件，目前則逐漸開始利用IJP(ink-jet printing)技術來製造，其目的為可大幅降低製作成本。

小分子OLED在熱蒸鍍的製程上有許多需要克服的問題，例如極易被氧氣及水氣所破壞，所以需要高真空度蒸鍍和高規格的封裝設備，因此造就製程複雜、封裝不易、高額的製作成本，及蒸鍍大尺寸基板不易等問題。反觀PLED能使用IJP技術製程，雖然不需要高規格的蒸鍍系統，且能利用改善噴嘴的技術而達到液滴微小化、高準度打點、噴量均勻而薄膜平坦化，進而輕易達到大尺寸製作；但在元件壽命、發光效率、色彩純度等性能，仍較OLED差。綜觀兩者，OLED及PLED在材料特性上各有優缺點，這些都需透過研究人員從材料分子結構的設計、高分子量的純化、各層界面的改良、製程技術的更新、克服元件封裝的問題等，來增強元件發光的效率、穩定性及壽命。

二、OLED發光原理與構造

OLED的發光原理類似發光二極體，同樣是利用材料的特性，分別把電洞、電子從正負極導入，藉由將電子傳輸層(electron transport layer；ETL)電洞傳輸層(hole transport layer；HTL)，使電洞、電子在發光材料層(emitting material layer；EML)再結合，藉電子從激發態降回基態，並將多餘的能量以光波的形式釋出，達到發光的效果。其中電子、電洞傳輸層的功能，通常為了使正負電荷注入達平衡和增加注入的速度；OLED基本結構如圖一所示。

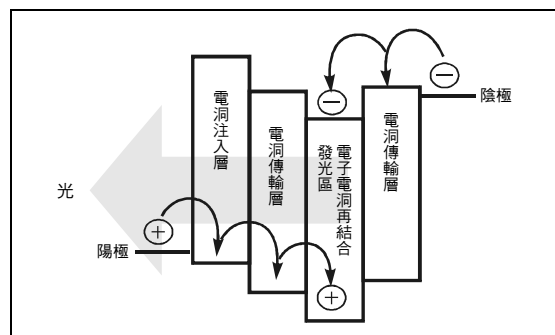
三、客體發光材料

在OLED元件中，常見的發光材料可依放光機制區分為螢光及磷光兩類，螢光材料一般多是有機分子，磷光材料則多是以過渡金屬為中心的化合物。無論是螢光或磷光材料，都可藉由修飾分子結構或官能團來調整化合物本身，進而達到改變放光光色、增加元件壽命與效率的目的，接下來針對目前所熟知的主客體型式之摻雜元件，分別對螢光、磷光客體材料做介紹。

(一)螢光材料

1.綠光螢光材料

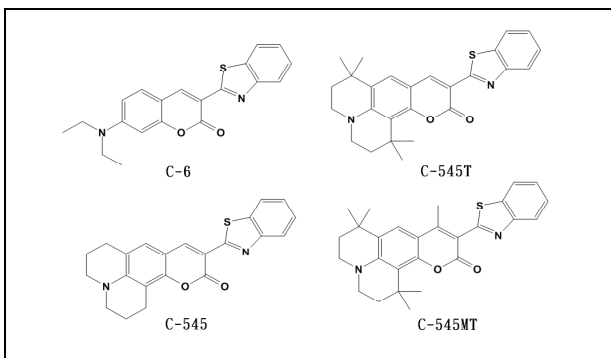
以螢光材料而言，發綠光的OLED是最先被商品化的元件，這是因為人眼對綠光最為敏感。Coumarins系列為綠光材料發展極具典型的例子，C-545是由C-6演變而來，其差異為C-545氮原子的p軌域與苯環具有共平面的特性，能與苯環上 π 軌域重疊，增加共軛性，加上環狀結構，提高熱穩定性，減低分子鍵的運動，促使非放光性釋放能量的機率下降，把量子效率從C-6的78%增加到C-545的90%；C-545T在電流效率從C-545的9cd/A提升到10.5cd/A；交大陳金鑫教授發現在C-545T上的



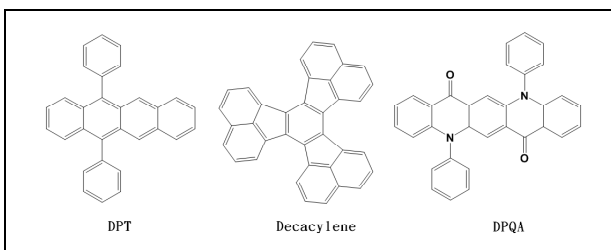
▲圖一 基本OLED構造圖

C-4位置上多加上一個甲基，改變了立體幾何形狀，使分子在高濃度之下不易堆疊，進而改善濃度淬熄問題，使原來C-545T摻雜濃度侷限在2%，在C-545MT摻雜濃度為2~12%的大範圍中，電流效率都還具有約7.8cd/A的高發光效率。先前常被用於當發綠光的OLED的主體的Alq3，在最近也有許多團隊利用藍光材料當作發光主體，通常發光主體的放光光譜能與客體的吸收光譜越能完全重疊者，都預期能得到越好的能量轉移效率。選用不同發光主體材料的目的是，除了光譜吻合提高發光效率外，還能去除帶正電的Alq3⁺不穩定分子對元件所造成的傷害，提高元件的壽命。如以9,9',10,10'-tetraphenyl-2,2'-bianthracene作為C-545T發光材料的主體，電流效率為29.8cd/A，CIE_(x,y)色度座標為(0.24,0.62)，相關衍生物如圖二所示。

日本三菱化學公司，發表DPT(圖三)，其最大放光波長為540nm，發光功率效率為2.5 lm/W，



▲圖二 C-6相關衍生物

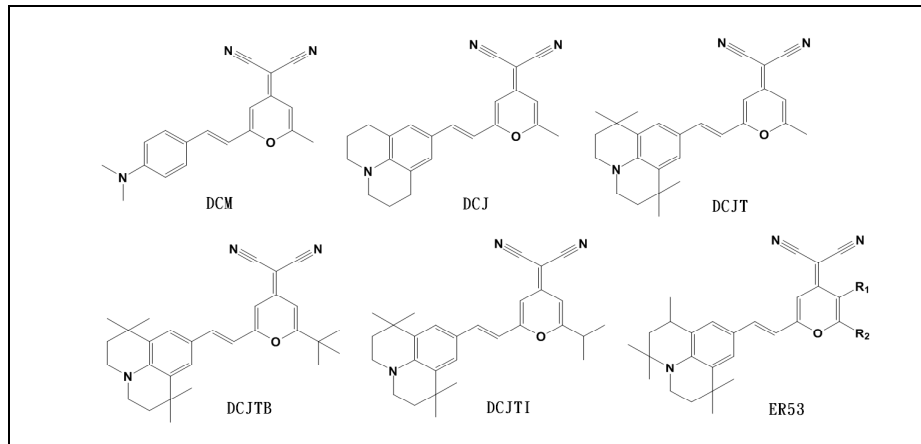


▲圖三 DPT、Decacylene、DPQA發綠光螢光材料

CIE_(x,y)色度座標為(0.30,0.64)；日本三洋提出Decacylene(圖三)，其最大放光波長為519nm，電流效率為1.9cd/A，CIE_(x,y)色度座標為(0.24,0.58)；柯達發表的DPQA(圖三)，CIE_(x,y)色度座標為(0.33,0.64)。這些化合物雖然沒有Coumarins衍生物來得出色，但卻有好的元件操作穩定度與材料的熱穩定性。

2.紅光螢光材料

就紅光而言，因人眼對綠光很敏感，容易造成半波寬太大的紅光材料會因部分波段落在綠光區，使發光變橘色的現象，如果把材料發光調整到640nm，又會造成過多的光座落於肉眼看不見的紅外光區，而大幅地降低發光效率，因此在OLED裡紅光材料是發光效率最低的，如何減少紅光材料的半波寬、增加飽和度與效率，將是紅光材料最重要的課題。以最著名的紅光材料DCJT(圖四)為例，增加DCM(圖四)的剛性結構，使DCJ(圖四)發光紅位移至630nm，再將DCJ之C-1和C-4位置各加上兩個甲基，使DCJT(圖四)沒有因分子間堆疊造成的淬熄現象，後因DCJT有發光效率極低且不好分離的副產物，又改良成DCJTb，增加材料的穩定性與發光效率。即便如此，DCJTb在NPB發光輔助摻雜物下，發光功率效率仍只有1.03 lm/W，而後又有合成較容易且不影響發光效率的DCJTI；ER-53是在DCJTb上多加入更多甲基的立體阻礙，在雙主發光元件下，具有2.59 lm/W的發光功率效率且CIE_(x,y)色度座標為(0.64,0.35)。爾後DCM紅光的衍生物MBIN(圖五)被發



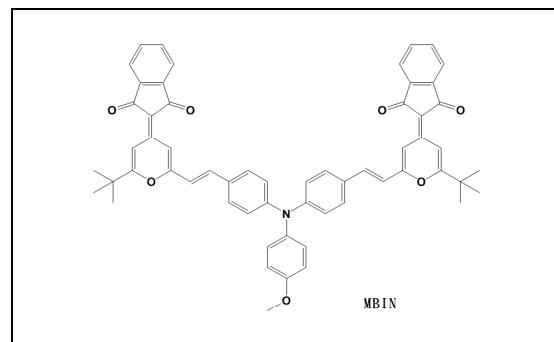
▲圖四 DCM衍生物

現，電流效率為6.14cd/A，CIE_(x,y)色度座標為(0.66,0.33)。

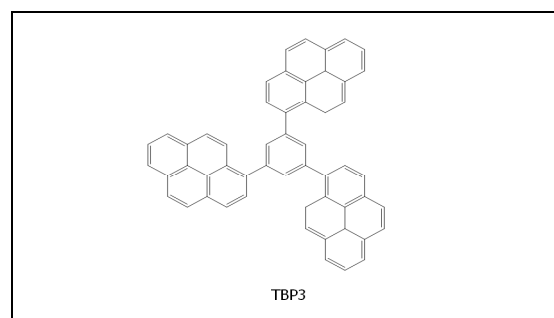
在2008年時，中山大學的團隊也嘗試尋找適合DCJTB主體的材料，期望此材料的放光光譜能與DCJTB吸收光譜盡可能吻合，而達到良好的能量轉移。爾後研究團隊將TPB3(圖六)(1,3,5-tris(1-pyrenyl)benzene)當作主體材料，當元件結構組成為[indium-tin oxide/N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine/TPB3:DCJTB(2%)/LiF/Al]，在13.5V驅動下，最大的發光量為70,600cd/m²，是以Alq₃為主體時的4倍，電流效率為4.38cd/A，在20mA/cm²下，發光功率效率為2.12lm/W，CIE_(x,y)色度座標為(0.63,0.37)，這說明只要主客體材料能夠搭配得當，即可大幅增加發光量與元件效率。

3. 藍光螢光材料

藍光材料則必須考量能隙是否能和元件材料搭配與壽命的問題，通常會在這些材料上加入一些立體障礙較大的取代基，來增加材料的熱穩定性，Mei-Fang Lin等人開發出BUBD-1(圖七)，搭配MADN(圖七)發光主體，電流效率為13.2cd/A，CIE_(x,y)色度座標為(0.16,0.30)。



▲圖五 MBIN結構式



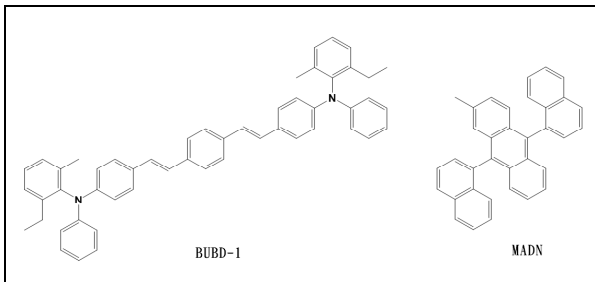
▲圖六 TPB3結構式

4. 白光發光元件

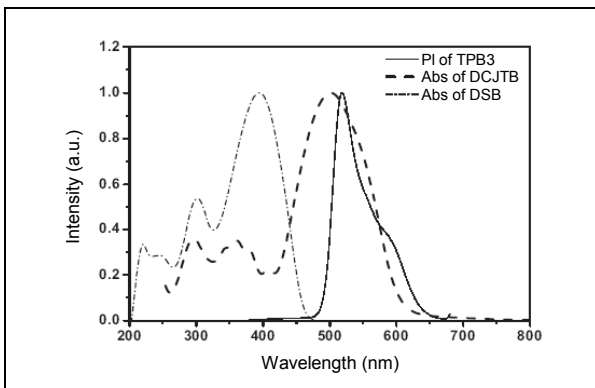
中山大學的研究團隊也利用上述材料發展出單一發光層，且高亮度、高色純度白光元件，主體材料為TPB3(1,3,5-tris(1-pyrenyl)benzene)，因其有大的能隙(圖八)，故選其當作主

體，再摻雜紅色發光材料DCJTB(4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran)與藍色染料DSB(di(4-fluorophenyl)amino-di(styryl)biphenyl)，元件結構為indium tin oxide/N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(NPB)(65nm)/

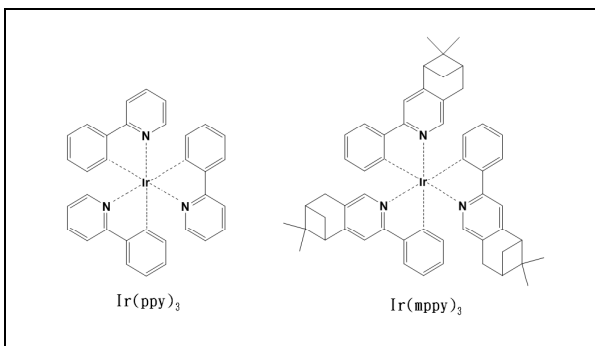
TPB3:0.6% DCJTB:6% DSB(40nm)/tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq3)(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(200nm)，在15V驅動下，最大發光量為95,200cd/m²；在10V驅動下，電流效率為7.47cd/A，EQE為3.08%；在4V驅動下，發光功率效率為4.06 lm/W，CIE_(x,y)色度座標為(0.34,0.39)。



▲圖七 BUBD-1, MADN藍光螢光材料



▲圖八 TPB3的PL光譜與DCJTB, DSB吸收光譜



▲圖九 Ir(ppy)₃、Ir(mppy)₃

(二)磷光材料

根據理論推測，有機分子接受激發時，有1/4的激發電子會形成單重態的形式，以螢光的方式釋放出能量；其它3/4的電子會形成三重態，大幅損失效能。如何利用這些放射速率慢且效率低的磷光能量，來提升元件效率，是近年來發展的重心。三重態磷光體通常為重金屬原子所組成的錯合物，利用重原子效應，使單重態和三重態能階相互混合，增加放光路徑，提高放光效率，因此將磷光材料應用在有機發光元件中的研究，逐漸受到重視。

1. 綠色磷光材料

綠色磷光材料[Ir(ppy)₃](如圖九)，摻雜於4,4',4''-tris(9-carbazolyl) triphenylamine發光主體中，發光功率效率達72 lm/W，CIE_(x,y)色度座標為(0.27,0.63)。此系列發光效率高且色彩飽和，搭配不同官能基可以衍生出各種不同特性的衍生物。例如Ir(mppy)₃(圖九)有降低濃度淬熄功能。

2. 紅色磷光材料

以Pt為中心的磷光體PtOET，是最早用來作為紅色磷光的材料，爾後以Ir為中心的紅色磷光材料大量被發表，如Btp₂Ir

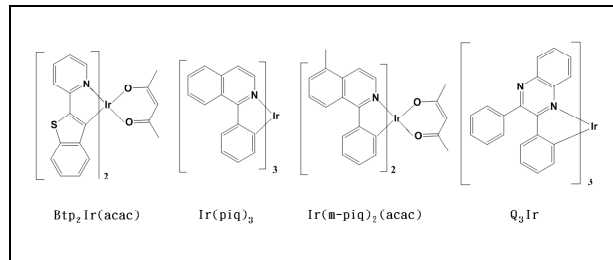
(acac)、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{m-piq})_2(\text{acac})$ 、 Q_3Ir 等(圖十)， $\text{Ir}(\text{m-piq})_2(\text{acac})$ 最大亮度達 $17,164\text{cd}/\text{m}^2$ ， Q_3Ir 則因發光時間短而有良好的元件壽命。

3. 藍色磷光材料

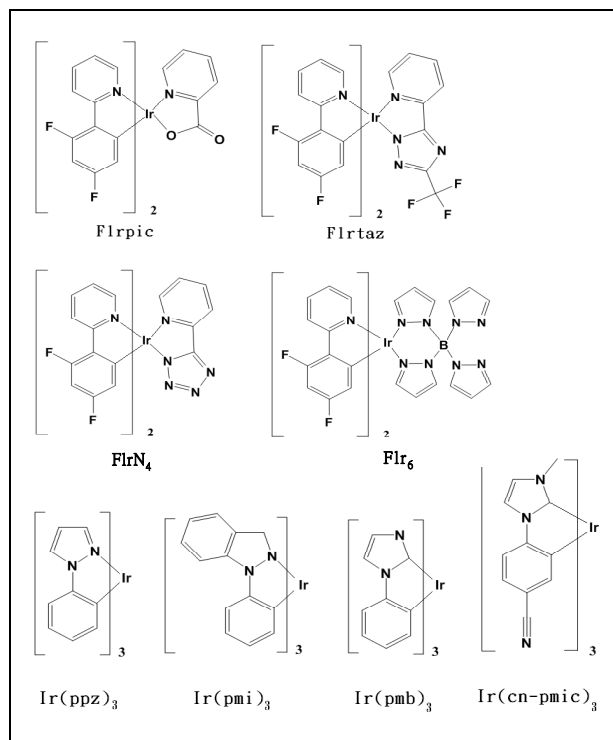
藍色磷光材料算是磷光材料裡發展較困難的部分，常見的結構有 Flrpic ，及其衍生物 Flr_6 、 Flrtaz 、 FlrN_4 ； $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{pmi})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{pmb})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{cn-pmic})_3$ 系列中的 $\text{Ir}(\text{cn-pmic})_3$ (圖十一)。在元件結構 $\text{ITO}/\text{Ir}(\text{dpbic})_3/\text{Ir}(\text{cn-pmic})_3:\text{MMAI}(30\%)/\text{mPTO}_2/\text{TPBI}/\text{LiF}/\text{Al}$ ，電流效率達到 $14.8\text{cd}/\text{A}$ ， $\text{CIE}_{(x,y)}$ 色度座標為(0.15,0.15)。

四、結語

OLED發光材料是OLED元件的核心，良好的OLED發光材料除了發光效率高且在 $400\sim 700\text{nm}$ 可見光波段之外，同時也須具備好的成膜性、熱穩定性、高的導電率，來克服OLED元件壽命短的問題。OLED發光材料有一個很大的優點，即可以透過許多修飾，達到不同的色度，同時也可因修飾，避免有機分子在固態容易產生的濃度淬熄現象、紅位移現象、半波寬變大等問題。透過分子的設計、主客體能階的搭配、電子電洞在元件內部的平衡等，方能使OLED元件發光效率趨向最佳化。這些有趣的分子演進過程都值得我們一再欣賞品味，上述只是簡單的介紹，期望OLED產業能快速地蓬勃發展，為地球提供一個節能減碳的照明與顯示器具之選擇。



▲圖十 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{m-piq})_2(\text{acac})$ 、 Q_3Ir ，以Ir為中心的紅色磷光材料



▲圖十一 Flrpic 、 Flr_6 、 Flrtaz 、 FlrN_4 ； $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{pmi})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{pmb})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{cn-pmic})_3$ ，以Ir為中心的藍色磷光材料

參考文獻

1. 陳金鑫、黃孝文，Materials and Devices of Dream Displays
2. Mei-Ying Chang、Yu-Kai Han、Chun-Chih Wu、Shih-Chin Lin and Wen-Yao Huang，Journal of The Electrochemical Society, 155 (12)J345-J349 (2008)
3. Mei-Ying Chang, Chun-Chih Wu, Shih-Chin Lin, and Yi-Fan Chen，Journal of The Electrochemical Society, 156(1) J1-J5 (2009)