

國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Photonics and Optoelectronics

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Master Thesis

深紅與近紅外波段熱激活化延遲螢光材料有機發光元
件研究

Investigations on Novel Deep-red and Near-Infrared
Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic
Light-Emitting Diode

李沛錦

Pei-Jin Li

指導教授：吳忠幟 博士

Advisor: Chung-Chih Wu, Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July, 2023

致謝



感謝我的父母生下我，讓我活到現在，這篇論文才得以誕生，也感謝他們一直在我的求學路上給予足夠生活金援，讓我不用擔心生活費。並且不管我選甚麼科系都給予支持，讓我自由規劃自己的人生。

再來要感謝我的碩班指導教授吳忠幟老師，謝謝老師提供豐富的實驗室資源，招收了許多優秀學長姊，讓我在學習與做研究的時候不會遇到太多困難。並且給了我很多關於論文的建議，讓它可以變得更好。實驗報告時，也會馬上發現我的問題並糾正。也要感謝口試委員東華大學蔡志宏教授，中原大學林昶宇教授。感謝兩位教授撥冗參加與聆聽口試，以及在仔細閱讀此篇論文後給予建議，也透過問題使我更加了解自己論文內容需要補充或不足的地方。

接下來感謝許多厲害的學長姐宇坤、雨葳、佑靜、宇銘、婉華、柏瑞、俊偉、浩瑞、承翰。他們豐富的實作經驗與充實的論文內容幫助我很多。同時也共同守護著實驗室整體的運作，不管是器材的維護還是關於實驗室的許多事項。除了教會我使用各種實驗器材器材，當我做實驗有遇到問題時，有許多可靠的人可以詢問，讓我的實驗進度可以慢慢往前推進。

也要感謝同屆同學慶荃、予品、宇凡，在辦活動時可以一起解決問題，或分工合作。修課時可以一起完成報告或分享考古，也可以一起吃飯一起玩，為我的碩班生活增添許多色彩。

謝謝我的好朋友雨慈，有時候會一起吃飯聊天，關心我的論文進度。還有謝謝我的寵物，早上都會準時叫我起床寫論文，並且在我寫的很煩躁時，發揮療癒的作用。

摘要



有機發光二極體(organic light-emitting diode, OLED)比液晶顯示器 LCD，有更佳的發光色彩，高對比度與應用在可彎曲面板的優勢。而 OLED 發光材料與元件結構有許多選擇。本篇論文主要研究利用熱激活化螢光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料，製做出近紅外光波段具有高外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)的 OLED 元件。

本篇論文的第一部分研究 TADF 材料 TCN-TPA，具有多氰基的受體，採用真空蒸鍍法製作元件及薄膜，量測摻雜在 mCPCN、CBP 主體材料後的光物理特性，並選用 CBP 做為主體材料，做成元件後發光頻譜較紅移。透過 TCN-TPA 不同的摻雜濃度，薄膜 PLQY 可達 5.7%~30.5%，元件在 800 nm 以上的近紅外光波段時，EQE 可達到 2.4%，在 841 nm 時 EQE 值則為 1.1%。

本篇論文的第二部分研究 TADF 材料 EP-TPA，其具有吡啶基的受體，外接吡啶。此材料採用旋轉塗佈方式製作元件及薄膜，透過試驗 PVK、CBP 與 mCPCN 等主體材料摻雜 EP-TPA，量測不同的光物理特性，最後成功使用 CBP 摻雜 12 wt.%的 EP-TPA 做出深紅光元件。

關鍵字:熱激活化延遲螢光、有機發光二極體、近紅外光材料、元件外部量子效率、旋轉塗佈

Abstract



Organic light-emitting diodes(OLEDs) have better luminous color, higher contrast ratio and the advantages in applications of flexible panels in comparison with liquid crystal display LCDs. There are many options for OLED emitting materials and device structures. This thesis studies thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials. Our goal is to make OLED devices with high external quantum efficiency (EQE) in the near-infrared band.

The first part of this thesis studies TCN-TPA, which is a material containing more cyano group(-CN) to its acceptor unit. Its photophysical properties after doping with the mCPCN and CBP host are characterized. Finally, CBP is selected as the host material for OLEDs because the emission spectrum in CBP is more red-shifted than in mCPCN.

With different doping concentrations of TCN-TPA, it is found that the PLQY of the film can reach 5.7%~30.5%. When the device is in the near-infrared band above 800 nm, the EQE can reach 2.4%. The EQE value at 841nm is 1.1%.

The second part of this paper studies the TADF material EP-TPA, which is a material containing external pyridyls to its acceptor. This material adopts the solution process to make the emitting film. Through the test of PVK, CBP and mCPCN as the host for EP-

TPA, emitting photophysical properties were measured. Finally, CBP was successfully used as the host for EP-TPA to make the deep-red TADF OLEDs.



Keywords: thermally activated delayed fluorescence, organic light-emitting diodes, near-infrared emitting materials, external quantum efficiency, solution process

目次



致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目次.....	V
圖目次.....	VII
第一章 緒論.....	1
1.1 OLED 發展歷史.....	1
1.2 主體與客體材料摻雜的發光層.....	2
1.3 不同材料發光方式.....	2
1.3.1 螢光與磷光材料放光原理.....	2
1.3.2 TADF 材料放光原理.....	3
1.4 論文主題動機與架構.....	3
第一章參考資料.....	5
第一章圖表.....	8
第二章 近紅外光 TADF 有機發光材料及元件.....	11
2.1 前言.....	11
2.2 研究方式.....	11
2.2.1 介紹 TCN-TPA 分子.....	11
2.2.2 TCN-TPA 薄膜特性量測方式.....	12
2.2.3 dipole ratio 量測方式.....	13
2.2.4 元件製作與元件量測方式.....	13
2.3 結果與討論.....	14
2.3.TCN-TPA 薄膜與溶液特性.....	14

2.3.2 dipole ratio 量測結果.....	16
2.3.3 元件特性量測結果.....	16
2.4 總結.....	18
第二章參考資料.....	20
第二章圖表.....	23
第三章 深紅光 TADF 有機發光材料及元件.....	44
3.1 前言.....	44
3.2 研究方法.....	44
3.2.1 介紹 EP-TPA 分子.....	44
3.2.2 EP-TPA 薄膜特性.....	44
3.2.3dipole ratio 量測方式.....	45
3.2.元件製作與元件量測方式.....	45
3.3 結果與討論.....	46
3.3.1 EP-TPA 薄膜與溶液特性量測方式.....	46
3.3.2 dipole ratio 量測結果.....	47
3.3.3 元件特性量測結果.....	47
3.4 總結.....	48
第三章參考資料.....	49
第三章圖表.....	50
第四章 總結.....	65

圖目次



[圖 1-1] OLED 簡易結構圖.....	8
[圖 1-2] OLED 簡易發光流程示意圖.....	9
[圖 1-3]不同材料 OLED 發光方式(a)螢光材料放光(b)磷光材料放光(c)熱激活化延遲螢光材料放光.....	10
[圖 2-1]TCN-TPA 分子結構圖.....	27
[圖 2-2] TCN-TPA 熱重分析圖.....	28
[圖 2-3]循環伏安圖.....	29
[圖 2-4] 元件結構.....	30
[圖 2-5] 分子在甲苯或薄膜中二面角示意圖.....	30
[圖 2-6] 元件使用各項材料能階.....	31
[圖 2-7] 元件所使用各項材料分子 (a)CBP(b)TAPC(c)B3PYMPM(d)mCPCN(e)mCP	32
[圖 2-8] TCN-TPA 溶於甲苯中的各項光譜特性(a)300K 吸收及螢光光譜(b)77K 磷光螢光歸一化光譜.....	33
[圖 2-9] 以 9 wt.%/12 wt.%/24 wt.%濃度，摻雜主體材料 CBP 之薄膜 PL (a) 9 wt.%(b)12 wt.%(c)24 wt.%.....	34
[圖 2-10] 以 30 wt.%/50 wt.%濃度，摻雜主體材料 CBP 之薄膜 PL (a)30 wt.%(b)50 wt.%.....	35
[圖 2-11] TCN-TPA 以不同濃度摻雜在 CBP 主體材料薄膜發光生命週期圖 (a)激發螢光(b)延遲螢光.....	36
[圖 2-12] 以 9 wt.%/24 wt.%濃度，摻雜主體材料 mCPCN 之薄膜 PL (a) 9 wt.%(b) 24 wt.%.....	37
[圖 2-13]主體 CBP 摻雜 TCN-TPA dipole ratio 數據擬合曲線	

(a)9 wt.%(b)12 wt.%(c)24 wt.%(d)30 wt.%(e)50 wt.%(f)75 wt.%(g)100 wt.%(h)125 wt.%(i)150 wt.%(j)175 wt.%(k)200 wt.%(l)225 wt.%(m)250 wt.%(n)275 wt.%(o)300 wt.%(p)325 wt.%(q)350 wt.%(r)375 wt.%(s)400 wt.%(t)425 wt.%(u)450 wt.%(v)475 wt.%(w)500 wt.%(x)525 wt.%(y)550 wt.%(z)575 wt.%(aa)600 wt.%(ab)625 wt.%(ac)650 wt.%(ad)675 wt.%(ae)700 wt.%(af)725 wt.%(ag)750 wt.%(ah)775 wt.%(ai)800 wt.%(aj)825 wt.%(ak)850 wt.%(al)875 wt.%(am)900 wt.%(an)925 wt.%(ao)950 wt.%(ap)975 wt.%(aq)1000 wt.%(ar)1025 wt.%(as)1050 wt.%(at)1075 wt.%(au)1100 wt.%(av)1125 wt.%(aw)1150 wt.%(ax)1175 wt.%(ay)1200 wt.%(az)1225 wt.%(ba)1250 wt.%(bb)1275 wt.%(bc)1300 wt.%(bd)1325 wt.%(be)1350 wt.%(bf)1375 wt.%(bg)1400 wt.%(bh)1425 wt.%(bi)1450 wt.%(bj)1475 wt.%(bk)1500 wt.%(bl)1525 wt.%(bm)1550 wt.%(bn)1575 wt.%(bo)1600 wt.%(bp)1625 wt.%(bq)1650 wt.%(br)1675 wt.%(bs)1700 wt.%(bt)1725 wt.%(bu)1750 wt.%(bv)1775 wt.%(bw)1800 wt.%(bx)1825 wt.%(by)1850 wt.%(bz)1875 wt.%(ca)1900 wt.%(cb)1925 wt.%(cc)1950 wt.%(cd)1975 wt.%(ce)2000 wt.%(cf)2025 wt.%(cg)2050 wt.%(ch)2075 wt.%(ci)2100 wt.%(cj)2125 wt.%(ck)2150 wt.%(cl)2175 wt.%(cm)2200 wt.%(cn)2225 wt.%(co)2250 wt.%(cp)2275 wt.%(cq)2300 wt.%(cr)2325 wt.%(cs)2350 wt.%(ct)2375 wt.%(cu)2400 wt.%(cv)2425 wt.%(cw)2450 wt.%(cx)2475 wt.%(cy)2500 wt.%(cz)2525 wt.%(da)2550 wt.%(db)2575 wt.%(dc)2600 wt.%(dd)2625 wt.%(de)2650 wt.%(df)2675 wt.%(dg)2700 wt.%(dh)2725 wt.%(di)2750 wt.%(dj)2775 wt.%(dk)2800 wt.%(dl)2825 wt.%(dm)2850 wt.%(dn)2875 wt.%(do)2900 wt.%(dp)2925 wt.%(dq)2950 wt.%(dr)2975 wt.%(ds)3000 wt.%(dt)3025 wt.%(du)3050 wt.%(dv)3075 wt.%(dw)3100 wt.%(dx)3125 wt.%(dy)3150 wt.%(dz)3175 wt.%(ea)3200 wt.%(eb)3225 wt.%(ec)3250 wt.%(ed)3275 wt.%(ee)3300 wt.%(ef)3325 wt.%(eg)3350 wt.%(eh)3375 wt.%(ei)3400 wt.%(ej)3425 wt.%(ek)3450 wt.%(el)3475 wt.%(em)3500 wt.%(en)3525 wt.%(eo)3550 wt.%(ep)3575 wt.%(eq)3600 wt.%(er)3625 wt.%(es)3650 wt.%(et)3675 wt.%(eu)3700 wt.%(ev)3725 wt.%(ew)3750 wt.%(ex)3775 wt.%(ey)3800 wt.%(ez)3825 wt.%(fa)3850 wt.%(fb)3875 wt.%(fc)3900 wt.%(fd)3925 wt.%(fe)3950 wt.%(ff)3975 wt.%(fg)4000 wt.%(fh)4025 wt.%(fi)4050 wt.%(fj)4075 wt.%(fk)4100 wt.%(fl)4125 wt.%(fm)4150 wt.%(fn)4175 wt.%(fo)4200 wt.%(fp)4225 wt.%(fq)4250 wt.%(fr)4275 wt.%(fs)4300 wt.%(ft)4325 wt.%(fu)4350 wt.%(fv)4375 wt.%(fw)4400 wt.%(fx)4425 wt.%(fy)4450 wt.%(fz)4475 wt.%(ga)4500 wt.%(gb)4525 wt.%(gc)4550 wt.%(gd)4575 wt.%(ge)4600 wt.%(gf)4625 wt.%(gg)4650 wt.%(gh)4675 wt.%(gi)4700 wt.%(gj)4725 wt.%(gk)4750 wt.%(gl)4775 wt.%(gm)4800 wt.%(gn)4825 wt.%(go)4850 wt.%(gp)4875 wt.%(gq)4900 wt.%(gr)4925 wt.%(gs)4950 wt.%(gt)4975 wt.%(gu)5000 wt.%(gv)5025 wt.%(gw)5050 wt.%(gx)5075 wt.%(gy)5100 wt.%(gz)5125 wt.%(ha)5150 wt.%(hb)5175 wt.%(hc)5200 wt.%(hd)5225 wt.%(he)5250 wt.%(hf)5275 wt.%(hg)5300 wt.%(hh)5325 wt.%(hi)5350 wt.%(hj)5375 wt.%(hk)5400 wt.%(hl)5425 wt.%(hm)5450 wt.%(hn)5475 wt.%(ho)5500 wt.%(hp)5525 wt.%(hq)5550 wt.%(hr)5575 wt.%(hs)5600 wt.%(ht)5625 wt.%(hu)5650 wt.%(hv)5675 wt.%(hw)5700 wt.%(hx)5725 wt.%(hy)5750 wt.%(hz)5775 wt.%(ia)5800 wt.%(ib)5825 wt.%(ic)5850 wt.%(id)5875 wt.%(ie)5900 wt.%(if)5925 wt.%(ig)5950 wt.%(ih)5975 wt.%(ii)6000 wt.%(ij)6025 wt.%(ik)6050 wt.%(il)6075 wt.%(im)6100 wt.%(in)6125 wt.%(io)6150 wt.%(ip)6175 wt.%(iq)6200 wt.%(ir)6225 wt.%(is)6250 wt.%(it)6275 wt.%(iu)6300 wt.%(iv)6325 wt.%(iw)6350 wt.%(ix)6375 wt.%(iy)6400 wt.%(iz)6425 wt.%(ja)6450 wt.%(jb)6475 wt.%(jc)6500 wt.%(jd)6525 wt.%(je)6550 wt.%(jf)6575 wt.%(jg)6600 wt.%(jh)6625 wt.%(ji)6650 wt.%(jj)6675 wt.%(jk)6700 wt.%(jl)6725 wt.%(jm)6750 wt.%(jn)6775 wt.%(jo)6800 wt.%(jp)6825 wt.%(jq)6850 wt.%(jr)6875 wt.%(js)6900 wt.%(jt)6925 wt.%(ju)6950 wt.%(jv)6975 wt.%(jw)7000 wt.%(jx)7025 wt.%(jy)7050 wt.%(jz)7075 wt.%(ka)7100 wt.%(kb)7125 wt.%(kc)7150 wt.%(kd)7175 wt.%(ke)7200 wt.%(kf)7225 wt.%(kg)7250 wt.%(kh)7275 wt.%(ki)7300 wt.%(kl)7325 wt.%(km)7350 wt.%(kn)7375 wt.%(ko)7400 wt.%(kp)7425 wt.%(kq)7450 wt.%(kr)7475 wt.%(ks)7500 wt.%(kt)7525 wt.%(ku)7550 wt.%(kv)7575 wt.%(kw)7600 wt.%(kx)7625 wt.%(ky)7650 wt.%(kz)7675 wt.%(la)7700 wt.%(lb)7725 wt.%(lc)7750 wt.%(ld)7775 wt.%(le)7800 wt.%(lf)7825 wt.%(lg)7850 wt.%(lh)7875 wt.%(li)7900 wt.%(lj)7925 wt.%(lk)7950 wt.%(ll)7975 wt.%(lm)8000 wt.%(ln)8025 wt.%(lo)8050 wt.%(lp)8075 wt.%(lq)8100 wt.%(lr)8125 wt.%(ls)8150 wt.%(lt)8175 wt.%(lu)8200 wt.%(lv)8225 wt.%(lw)8250 wt.%(lx)8275 wt.%(ly)8300 wt.%(lz)8325 wt.%(ma)8350 wt.%(mb)8375 wt.%(mc)8400 wt.%(md)8425 wt.%(me)8450 wt.%(mf)8475 wt.%(mg)8500 wt.%(mh)8525 wt.%(mi)8550 wt.%(mj)8575 wt.%(mk)8600 wt.%(ml)8625 wt.%(mm)8650 wt.%(mn)8675 wt.%(mo)8700 wt.%(mp)8725 wt.%(mq)8750 wt.%(mr)8775 wt.%(ms)8800 wt.%(mt)8825 wt.%(mu)8850 wt.%(mv)8875 wt.%(mw)8900 wt.%(mx)8925 wt.%(my)8950 wt.%(mz)8975 wt.%(na)9000 wt.%(nb)9025 wt.%(nc)9050 wt.%(nd)9075 wt.%(ne)9100 wt.%(nf)9125 wt.%(ng)9150 wt.%(nh)9175 wt.%(ni)9200 wt.%(nj)9225 wt.%(nk)9250 wt.%(nl)9275 wt.%(nm)9300 wt.%(nn)9325 wt.%(no)9350 wt.%(np)9375 wt.%(nq)9400 wt.%(nr)9425 wt.%(ns)9450 wt.%(nt)9475 wt.%(nu)9500 wt.%(nv)9525 wt.%(nw)9550 wt.%(nx)9575 wt.%(ny)9600 wt.%(nz)9625 wt.%(oa)9650 wt.%(ob)9675 wt.%(oc)9700 wt.%(od)9725 wt.%(oe)9750 wt.%(of)9775 wt.%(og)9800 wt.%(oh)9825 wt.%(oi)9850 wt.%(oj)9875 wt.%(ok)9900 wt.%(ol)9925 wt.%(om)9950 wt.%(on)9975 wt.%(oo)10000 wt.%(op)10025 wt.%(oq)10050 wt.%(or)10075 wt.%(os)10100 wt.%(ot)10125 wt.%(ou)10150 wt.%(ov)10175 wt.%(ow)10200 wt.%(ox)10225 wt.%(oy)10250 wt.%(oz)10275 wt.%(pa)10300 wt.%(pb)10325 wt.%(pc)10350 wt.%(pd)10375 wt.%(pe)10400 wt.%(pf)10425 wt.%(pg)10450 wt.%(ph)10475 wt.%(pi)10500 wt.%(pj)10525 wt.%(pk)10550 wt.%(pl)10575 wt.%(pm)10600 wt.%(pn)10625 wt.%(po)10650 wt.%(pp)10675 wt.%(pq)10700 wt.%(pr)10725 wt.%(ps)10750 wt.%(pt)10775 wt.%(pu)10800 wt.%(pv)10825 wt.%(pw)10850 wt.%(px)10875 wt.%(py)10900 wt.%(pz)10925 wt.%(qa)10950 wt.%(qb)10975 wt.%(qc)11000 wt.%(qd)11025 wt.%(qe)11050 wt.%(qf)11075 wt.%(qg)11100 wt.%(qh)11125 wt.%(qi)11150 wt.%(qj)11175 wt.%(qk)11200 wt.%(ql)11225 wt.%(qm)11250 wt.%(qn)11275 wt.%(qo)11300 wt.%(qp)11325 wt.%(qq)11350 wt.%(qr)11375 wt.%(qs)11400 wt.%(qt)11425 wt.%(qu)11450 wt.%(qv)11475 wt.%(qw)11500 wt.%(qx)11525 wt.%(qy)11550 wt.%(qz)11575 wt.%(ra)11600 wt.%(rb)11625 wt.%(rc)11650 wt.%(rd)11675 wt.%(re)11700 wt.%(rf)11725 wt.%(rg)11750 wt.%(rh)11775 wt.%(ri)11800 wt.%(rj)11825 wt.%(rk)11850 wt.%(rl)11875 wt.%(rm)11900 wt.%(rn)11925 wt.%(ro)11950 wt.%(rp)11975 wt.%(rq)12000 wt.%(rr)12025 wt.%(rs)12050 wt.%(rt)12075 wt.%(ru)12100 wt.%(rv)12125 wt.%(rw)12150 wt.%(rx)12175 wt.%(ry)12200 wt.%(rz)12225 wt.%(sa)12250 wt.%(sb)12275 wt.%(sc)12300 wt.%(sd)12325 wt.%(se)12350 wt.%(sf)12375 wt.%(sg)12400 wt.%(sh)12425 wt.%(si)12450 wt.%(sj)12475 wt.%(sk)12500 wt.%(sl)12525 wt.%(sm)12550 wt.%(sn)12575 wt.%(so)12600 wt.%(sp)12625 wt.%(sq)12650 wt.%(sr)12675 wt.%(ss)12700 wt.%(st)12725 wt.%(su)12750 wt.%(sv)12775 wt.%(sw)12800 wt.%(sx)12825 wt.%(sy)12850 wt.%(sz)12875 wt.%(ta)12900 wt.%(tb)12925 wt.%(tc)12950 wt.%(td)12975 wt.%(te)13000 wt.%(tf)13025 wt.%(tg)13050 wt.%(th)13075 wt.%(ti)13100 wt.%(tj)13125 wt.%(tk)13150 wt.%(tl)13175 wt.%(tm)13200 wt.%(tn)13225 wt.%(to)13250 wt.%(tp)13275 wt.%(tq)13300 wt.%(tr)13325 wt.%(ts)13350 wt.%(tt)13375 wt.%(tu)13400 wt.%(tv)13425 wt.%(tw)13450 wt.%(tx)13475 wt.%(ty)13500 wt.%(tz)13525 wt.%(ua)13550 wt.%(ub)13575 wt.%(uc)13600 wt.%(ud)13625 wt.%(ue)13650 wt.%(uf)13675 wt.%(ug)13700 wt.%(uh)13725 wt.%(ui)13750 wt.%(uj)13775 wt.%(uk)13800 wt.%(ul)13825 wt.%(um)13850 wt.%(un)13875 wt.%(uo)13900 wt.%(up)13925 wt.%(uq)13950 wt.%(ur)13975 wt.%(us)14000 wt.%(ut)14025 wt.%(uu)14050 wt.%(uv)14075 wt.%(uw)14100 wt.%(ux)14125 wt.%(uy)14150 wt.%(uz)14175 wt.%(va)14200 wt.%(vb)14225 wt.%(vc)14250 wt.%(vd)14275 wt.%(ve)14300 wt.%(vf)14325 wt.%(vg)14350 wt.%(vh)14375 wt.%(vi)14400 wt.%(vj)14425 wt.%(vk)14450 wt.%(vl)14475 wt.%(vm)14500 wt.%(vn)14525 wt.%(vo)14550 wt.%(vp)14575 wt.%(vq)14600 wt.%(vr)14625 wt.%(vs)14650 wt.%(vt)14675 wt.%(vu)14700 wt.%(vv)14725 wt.%(vw)14750 wt.%(vx)14775 wt.%(vy)14800 wt.%(vz)14825 wt.%(wa)14850 wt.%(wb)14875 wt.%(wc)14900 wt.%(wd)14925 wt.%(we)14950 wt.%(wf)14975 wt.%(wg)15000 wt.%(wh)15025 wt.%(wi)15050 wt.%(wj)15075 wt.%(wk)15100 wt.%(wl)15125 wt.%(wm)15150 wt.%(wn)15175 wt.%(wo)15200 wt.%(wp)15225 wt.%(wq)15250 wt.%(wr)15275 wt.%(ws)15300 wt.%(wt)15325 wt.%(wu)15350 wt.%(wv)15375 wt.%(ww)15400 wt.%(wx)15425 wt.%(wy)15450 wt.%(wz)15475 wt.%(xa)15500 wt.%(xb)15525 wt.%(xc)15550 wt.%(xd)15575 wt.%(xe)15600 wt.%(xf)15625 wt.%(xg)15650 wt.%(xh)15675 wt.%(xi)15700 wt.%(xj)15725 wt.%(xk)15750 wt.%(xl)15775 wt.%(xm)15800 wt.%(xn)15825 wt.%(xo)15850 wt.%(xp)15875 wt.%(xq)15900 wt.%(xr)15925 wt.%(xs)15950 wt.%(xt)15975 wt.%(xu)16000 wt.%(xv)16025 wt.%(xw)16050 wt.%(xx)16075 wt.%(xy)16100 wt.%(xz)16125 wt.%(ya)16150 wt.%(yb)16175 wt.%(yc)16200 wt.%(yd)16225 wt.%(ye)16250 wt.%(yf)16275 wt.%(yg)16300 wt.%(yh)16325 wt.%(yi)16350 wt.%(yj)16375 wt.%(yk)16400 wt.%(yl)16425 wt.%(ym)16450 wt.%(yn)16475 wt.%(yo)16500 wt.%(yp)16525 wt.%(yq)16550 wt.%(yr)16575 wt.%(ys)16600 wt.%(yt)16625 wt.%(yu)16650 wt.%(yv)16675 wt.%(yw)16700 wt.%(zx)16725 wt.%(zy)16750 wt.%(za)16775 wt.%(zb)16800 wt.%(zc)16825 wt.%(zd)16850 wt.%(ze)16875 wt.%(zf)16900 wt.%(zg)16925 wt.%(zh)16950 wt.%(zi)16975 wt.%(zj)17000 wt.%(zk)17025 wt.%(zl)17050 wt.%(zm)17075 wt.%(zn)17100 wt.%(zo)17125 wt.%(zp)17150 wt.%(zq)17175 wt.%(zr)17200 wt.%(zs)17225 wt.%(zt)17250 wt.%(zu)17275 wt.%(zv)17300 wt.%(zw)17325 wt.%(zx)17350 wt.%(zy)17375 wt.%(za)17400 wt.%(zb)17425 wt.%(zc)17450 wt.%(zd)17475 wt.%(ze)17500 wt.%(zf)17525 wt.%(zg)17550 wt.%(zh)17575 wt.%(zi)17600 wt.%(zj)17625 wt.%(zk)17650 wt.%(zl)17675 wt.%(zm)17700 wt.%(zn)17725 wt.%(zo)17750 wt.%(zp)17775 wt.%(zq)17800 wt.%(zr)17825 wt.%(zs)17850 wt.%(zt)17875 wt.%(zu)17900 wt.%(zv)17925 wt.%(zw)17950 wt.%(zx)17975 wt.%(zy)18000 wt.%(za)18025 wt.%(zb)18050 wt.%(zc)18075 wt.%(zd)18100 wt.%(ze)18125 wt.%(zf)18150 wt.%(zg)18175 wt.%(zh)18200 wt.%(zi)18225 wt.%(zj)18250 wt.%(zk)18275 wt.%(zl)18300 wt.%(zm)18325 wt.%(zn)18350 wt.%(zo)18375 wt.%(zp)18400 wt.%(zq)18425 wt.%(zr)18450 wt.%(zs)18475 wt.%(zt)18500 wt.%(zu)18525 wt.%(zv)18550 wt.%(zw)18575 wt.%(zx)18600 wt.%(zy)18625 wt.%(za)18650 wt.%(zb)18675 wt.%(zc)18700 wt.%(zd)18725 wt.%(ze)18750 wt.%(zf)18775 wt.%(zg)18800 wt.%(zh)18825 wt.%(zi)18850 wt.%(zj)18875 wt.%(zk)18900 wt.%(zl)18925 wt.%(zm)18950 wt.%(zn)18975 wt.%(zo)19000 wt.%(zp)19025 wt.%(zq)19050 wt.%(zr)19075 wt.%(zs)19100 wt.%(zt)19125 wt.%(zu)19150 wt.%(zv)19175 wt.%(zw)19200 wt.%(zx)19225 wt.%(zy)19250 wt.%(za)19275 wt.%(zb)19300 wt.%(zc)19325 wt.%(zd)19350 wt.%(ze)19375 wt.%(zf)19400 wt.%(zg)19425 wt.%(zh)19450 wt.%(zi)19475 wt.%(zj)19500 wt.%(zk)19525 wt.%(zl)19550 wt.%(zm)19575 wt.%(zn)19600 wt.%(zo)19625 wt.%(zp)19650 wt.%(zq)19675 wt.%(zr)19700 wt.%(zs)19725 wt.%(zt)19750 wt.%(zu)19775 wt.%(zv)19800 wt.%(zw)19825 wt.%(zx)19850 wt.%(zy)19875 wt.%(za)19900 wt.%(zb)19925 wt.%(zc)19950 wt.%(zd)19975 wt.%(ze)20000 wt.%(zf)20025 wt.%(zg)20050 wt.%(zh)20075 wt.%(zi)20100 wt.%(zj)20125 wt.%(zk)20150 wt.%(zl)20175 wt.%(zm)20200 wt.%(zn)20225 wt.%(zo)20250 wt.%(zp)20275 wt.%(zq)20300 wt.%(zr)20325 wt.%(zs)20350 wt.%(zt)20375 wt.%(zu)20400 wt.%(zv)20425 wt.%(zw)20450 wt.%(zx)20475 wt.%(zy)20500 wt.%(za)20525 wt.%(zb)20550 wt.%(zc)20575 wt.%(zd)20600 wt.%(ze)20625 wt.%(zf)20650 wt.%(zg)20675 wt.%(zh)20700 wt.%(zi)20725 wt.%(zj)20750 wt.%(zk)20775 wt.%(zl)20800 wt.%(zm)20825 wt.%(zn)20850 wt.%(zo)20875 wt.%(zp)20900 wt.%(zq)20925 wt.%(zr)20950 wt.%(zs)20975 wt.%(zt)21000 wt.%(zu)21025 wt.%(zv)21050 wt.%(zw)21075 wt.%(zx)21100 wt.%(zy)21125 wt.%(za)21150 wt.%(zb)21175 wt.%(zc)21200 wt.%(zd)21225 wt.%(ze)21250 wt.%(zf)21275 wt.%(zg)21300 wt.%(zh)21325 wt.%(zi)21350 wt.%(zj)21375 wt.%(zk)21400 wt.%(zl)21425 wt.%(zm)21450 wt.%(zn)21475 wt.%(zo)21500 wt.%(zp)21525 wt.%(zq)21550 wt.%(zr)21575 wt.%(zs)21600 wt.%(zt)21625 wt.%(zu)21650 wt.%(zv)21675 wt.%(zw)21700 wt.%(zx)21725 wt.%(zy)21750 wt.%(za)21775 wt.%(zb)21800 wt.%(zc)21825 wt.%(zd)21850 wt.%(ze)21875 wt.%(zf)21900 wt.%(zg)21925 wt.%(zh)21950 wt.%(zi)21975 wt.%(zj)22000 wt.%(zk)22025 wt.%(zl)22050 wt.%(zm)22075 wt.%(zn)22100 wt.%(zo)22125 wt.%(zp)22150 wt.%(zq)22175 wt.%(zr)22200 wt.%(zs)22225 wt.%(zt)22250 wt.%(zu)22275 wt.%(zv)22300 wt.%(zw)22325 wt.%(zx)22350 wt.%(zy)22375 wt.%(za)22400 wt.%(zb)22425 wt.%(zc)22450 wt.%(zd)22475 wt.%(ze)22500 wt.%(zf)22525 wt.%(zg)22550 wt.%(zh)22575 wt.%(zi)22600 wt.%(zj)22625 wt.%(zk)22650 wt.%(zl)22675 wt.%(zm)22700 wt.%(zn)22725 wt.%(zo)22750 wt.%(zp)22775 wt.%(zq)22800 wt.%(zr)22825 wt.%(zs)22850 wt.%(zt)22875 wt.%(zu)22900 wt.%(zv)22925 wt.%(zw)22950 wt.%(zx)22975 wt.%(zy)23000 wt.%(za)23025 wt.%(zb)23050 wt.%(zc)23075 wt.%(zd)23100 wt.%(ze)23125 wt.%(zf)23150 wt.%(zg)23175 wt.%(zh)23200 wt.%(zi)23225 wt.%(zj)23250 wt.%(zk)23275 wt.%(zl)23300 wt.%(zm)23325 wt.%(zn)23350 wt.%(zo)23375 wt.%(zp)23400 wt.%(zq)23425 wt.%(zr)23450 wt.%(zs)23475 wt.%(zt)23500 wt.%(zu)23525 wt.%(zv)23550 wt.%(zw)23575 wt.%(zx)23600 wt.%(zy)23625 wt.%(za)23650 wt.%(zb)23675 wt.%(zc)23700 wt.%(zd)23725 wt.%(ze)23750 wt.%(zf)23775 wt.%(zg)23800 wt.%(zh)23825 wt.%(zi)23850 wt.%(zj)23875 wt.%(zk)23900 wt.%(zl)23925 wt.%(zm)23950 wt.%(zn)23975 wt.%(zo)24000 wt.%(zp)24025 wt.%(zq)24050 wt.%(zr)24075 wt.%(zs)24100 wt.%(zt)24125 wt.%(zu)24150 wt.%(zv)24175 wt.%(zw)24200 wt.%(zx)24225 wt.%(zy)24250 wt.%(za)24275 wt.%(zb)24300 wt.%(zc)24325 wt.%(zd)24350 wt.%(ze)24375 wt.%(zf)24400 wt.%(zg)24425 wt.%(zh)24450 wt.%(zi)24475 wt.%(zj)24500 wt.%(zk)24525 wt.%(zl)24550 wt.%(zm)24575 wt.%(zn)24600 wt.%(zo)24625 wt.%(zp)24650 wt.%(zq)24675 wt.%(zr)24700 wt.%(zs)24725 wt.%(zt)24750 wt.%(zu)24775 wt.%(zv)24800 wt.%(zw)24825 wt.%(zx)24850 wt.%(zy)24875 wt.%(za)24900 wt.%(zb)24925 wt.%(zc)24950 wt.%(zd)24975 wt.%(ze)25000 wt.%(zf)25025 wt.%(zg)25050 wt.%(zh)25075 wt.%(zi)25100 wt.%(zj)25125 wt.%(zk)25150 wt.%(zl)25175 wt.%(zm)25200 wt.%(zn)25225 wt.%(zo)25250 wt.%(zp)25275 wt.%(zq)25300 wt.%(zr)25325 wt.%(zs)25350 wt.%(zt)25375 wt.%(zu)25400 wt.%(zv)25425 wt.%(zw)25450 wt.%(zx)25475 wt.%(zy)25500 wt.%(za)25525 wt.%(zb)25550 wt.%(zc)25575 wt.%(zd)25600 wt.%(ze)25625 wt.%(zf)25650 wt.%(zg)25675 wt.%(zh)25700 wt.%(zi)25725 wt.%(zj)25750 wt.%(zk)25775 wt.%(zl)25800 wt.%(zm)25825 wt.%(zn)25850 wt.%(zo)25875 wt.%(zp)25900 wt.%(zq)25925 wt.%(zr)25950 wt.%(zs)25975 wt.%(zt)26000 wt.%(zu)26025 wt.%(zv)26050 wt.%(zw)26075 wt.%(zx)26100 wt.%(zy)26125 wt.%(za)26150 wt.%(zb)26175 wt.%(zc)26200 wt.%(zd)26225 wt.%(ze)26250 wt.%(zf)26275 wt.%(zg)26300 wt.%(zh)26325 wt.%(zi)26350 wt.%(zj)26375 wt.%(zk)26400 wt.%(zl)26425 wt.%(zm)26450 wt.%(zn)26475 wt.%(zo)26500 wt.%(zp)26525 wt.%(zq)26550 wt.%(zr)26575 wt.%(zs)26600 wt.%(zt)26625 wt.%(zu)26650 wt.%(zv)26675 wt.%(zw)26700 wt.%(zx)26725 wt.%(zy)26750 wt.%(za)26775 wt.%(zb)26800 wt.%(zc)26825 wt.%(zd)26850 wt.%(ze)26875 wt.%(zf)26900 wt.%(zg)26925 wt.%(zh)26950 wt.%(zi)26975 wt.%(zj)27000 wt.%(zk)27025 wt.%(zl)27050 wt.%(zm)27075 wt.%(zn)27100 wt.%(zo)27125 wt.%(zp)27150 wt.%(zq)27175 wt.%(zr)27200 wt.%(zs)27225 wt.%(zt)27250 wt.%(zu)27275 wt.%(zv)27300 wt.%(zw)27325 wt.%(zx)27350 wt.%(zy)27375 wt.%(za)27400 wt.%(zb)27425 wt.%(zc)27450 wt.%(zd)27475 wt.%(ze)27500 wt.%(zf)27525 wt.%(zg)27550 wt.%(zh)27575 wt.%(zi)27600 wt.%(zj)27625 wt.%(zk)27650 wt.%(zl)27675 wt.%(zm)27700 wt.%(zn)27725 wt.%(zo)27750 wt.%(zp)27775 wt.%(zq)27800 wt.%(zr)27825 wt.%(zs)27850 wt.%(zt)27875 wt.%(zu)27900 wt.%(zv)27925 wt.%(zw)27950 wt.%(zx)27975 wt.%(zy)28000 wt.%(za)28025 wt.%(zb)28050 wt.%(zc)28075 wt.%(zd)28100 wt.%(ze)28125 wt.%(zf)28150 wt.%(zg)28175 wt.%(zh)28200 wt.%(zi)28225 wt.%(zj)28250 wt.%(zk)28275 wt.%(zl)28300 wt.%(zm)28325 wt.%(zn)28350 wt.%(zo)28375 wt.%(zp)28400 wt.%(zq)28425 wt.%(zr)28450 wt.%(zs)28475 wt.%(zt)28500 wt.%(zu)28525 wt.%(zv)28550 wt.%(zw)28575 wt.%(zx)28600 wt.%(zy)28625 wt.%(za)28650 wt.%(zb)28675 wt.%(zc)28700 wt.%(zd)28725 wt.%(ze)28750 wt.%(zf)28775 wt.%(zg)28800 wt.%(zh)28825 wt.%(zi)28850 wt.%(zj)28875 wt.%(zk)28900 wt.%(zl)28925 wt.%(zm)28950 wt.%(zn)28975 wt.%(zo)29000 wt.%(zp)29025 wt.%(zq)29050 wt.%(zr)29075 wt.%(zs)29100 wt.%(zt)29125 wt.%(zu)29150 wt.%(zv)29175 wt.%(zw)29200 wt.%(zx)29225 wt.%(zy)29250 wt.%(za)29275 wt.%(zb)29300 wt.%(zc)29325 wt.%(zd)29350 wt.%(ze)29375 wt.%(zf)29400 wt.%(zg)29425 wt.%(zh)29450 wt.%(zi)29475 wt.%(zj)29500 wt.%(zk)29525 wt.%(zl)29550 wt.%(zm)29575 wt.%(zn)29600 wt.%(zo)29625 wt.%(zp)29650 wt.%(zq)29675 wt.%(zr)29700 wt.%(zs)29725 wt.%(zt)29750 wt.%(zu)29775 wt.%(zv)29800 wt.%(zw)29825 wt.%(zx)29850 wt.%(zy)29875 wt.%(za)29900 wt.%(zb)29925 wt.%(zc)29950 wt.%(zd)29975 wt.%(ze)30000 wt.%(zf)30025 wt.%(zg)30050 wt.%(zh)30075 wt.%(zi)30100 wt.%(zj)30125 wt.%(zk)30150 wt.%(zl)30175 wt.%(zm)30200 wt.%(zn)30225 wt.%(zo)30250 wt.%(zp)30275 wt.%(zq)30300 wt.%(zr)30325 wt.%(zs)30350 wt.%(zt)30375 wt.%(zu)30400 wt.%(zv)30425 wt.%(zw)30450 wt.%(zx)30475 wt.%(zy)30500 wt.%(za)30525 wt.%(zb)30550 wt.%(zc)30575 wt.%(zd)30600 wt.%(ze)30625 wt.%(zf)30650 wt.%(zg)30675 wt.%(zh)30700 wt.%(zi)30725 wt.%(zj)30750 wt.%(zk)30775 wt.%(zl)30800 wt.%(zm)30825 wt.%(zn)30850 wt.%(zo)30875 wt.%(zp)30900 wt.%(zq)30925 wt.%(zr)30950 wt.%(zs)30975 wt.%(zt)31000 wt.%(zu)31025 wt.%(zv)31050 wt.%(zw)31075 wt.%(zx)31100 wt.%(zy)31125 wt.%(za)31150 wt.%(zb)31175 wt.%(zc)31200 wt.%(zd)31225 wt.%(ze)31250 wt.%(zf)31275 wt.%(zg)31300 wt.%(zh)31325 wt.%(zi)31350 wt.%(zj)31375 wt.%(zk)31400 wt.%(zl)31425 wt.%(zm)31450 wt.%(zn)31475 wt.%(zo)31500 wt.%(zp)31525 wt.%(zq)31550 wt.%(zr)31575 wt.%(zs)31600 wt.%(zt)31625 wt.%(zu)

第一章 緒論



1.1 OLED 發展歷史

1953 年，Bernanose 和 Vouaux 等法國學者第一次在蔥的衍生物中發現了電激發光(electroluminescence, EL)現象[1]。1963 年，Pope 對有機芳香族蔥

(Anthracene) 晶體施加數百伏特電壓，發現可以發光，發表了世界上第一篇有關 OLED 的文獻[2]。1987 年，真空蒸鍍法使製作薄膜技術更加進步，鄧青雲教授和 Van Slyke 等人，利用超薄膜技術，發光層使用 Alq₃，鎂/銀合金作陰極，陽極使用透明導電膜，成功製作了雙層有機 EL 元件[3]。

1990 年，劍橋大學的 R. H. Friend 研究小組利用塗布製程，在電壓為 14V 的條件下，使元件發出黃綠色的光，成功將多分子(聚合物)應用在 OLED 上，稱為 P(polymer)LED[4]。

OLED 簡易結構如[圖 1-1]。施加外部電壓後，分別在陰極和陽極獲得電子電洞等電荷載子。之後，載子被注入電子和電洞注入層。接下來，電子電洞通過電子電洞傳輸層遷移到發光層 (EML)，在此發生載子的複合和激子的形成。當這些激子從激發態輻射到基態時，就會發生電致發光 (EL)[5]。改變元件效率的常見方式是改變發光層承載主體/摻雜劑，例如摻雜濃度調整與更換主體材料等等，而材料選擇需要注意的地方是，各層材料能階設定需要使電子電洞可以從陰極陽極分別進入至發光層，並使兩者在發光層複合，如[圖 1-2]。另外，光在行經不同材料時，會因為不同的折射係數而產生偏折或反射的現象，因此要適當匹配材料折射率，使光可以順利從發光層出光到元件外。

有機發光元件因其可彎曲、可自發光、色彩鮮豔輕薄等優點，被廣泛使用在許多電子產品上，如手機電視螢幕、夜視鏡等等。但 OLED 元件仍然有進步空間，像是如何增加 OLED 的壽命、降低驅動電壓、提升發光效率等等，都是發展 OLED 時會面臨到的問題。



1.2 主體與客體材料摻雜的發光層

使用有機材料製作薄膜與元件時，有許多材料可以製作成單一穩定發光層。若想要改變薄膜與元件的發光效率或放光波長等特性，除了使用不同的單一發光層材料，也可以透過調控發光層材料之濃度摻雜比例達到目的。此時占比較高的材料稱為主體(host)材料，以較低比例摻雜入發光層，可以改變光物理特性的材料稱為客體(guest)材料[6] [7]。

當 OLED 被施加電壓時，它的電子電洞會在發光層複合，有 25%的機率在主體材料變成單重態(singlet state)激子(exciton)，75%的機率會在主體材料變成三重態(triplet state)激子，之後會能量轉移至客體材料。如[圖 1-3]。當客體材料為螢光材料、磷光材料或熱激活化延遲螢光時，這三種材料的放光機制會不同。

1.3 不同材料發光方式

1.3.1 螢光材料與磷光材料放光原理

當客體材料為螢光時，主體材料 25%機率形成的單重態 exciton 會跑到客體單重態的激發態，之後 exciton 會以奈秒為單位，從第一單重態(1^{st} excited state, S_1)躍遷至單重態基態(singlet state, S_0)並發出螢光。螢光 OLED 實際內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE, η_{int})僅為 25%，其他在主體材料形成的三重態 exciton(75%)則以非輻射形式散失。外部量子 (external quantum efficiency, EQE, η_{ext}) 效率較低，10%左右已為上限[8]。

當客體材料為磷光時，25%機率單重態 exciton 會通過系統間跨越(intersystem crossing, ISC)到第一三重態(1^{st} excited triplet state, T_1)，與 75%機率三重態 exciton 一起從 T_1 躍遷至(S_0)，以微秒(μs)為單位的時間內放出磷光，元件內部量子效率可

達到 100%[9]，外部量子效率可達 20~30%，。其內外量子效率皆遠優於螢光材料元件，然而因為它需要使用昂貴的過渡金屬，因此發展受到阻礙[10][11]。



1.3.2 TADF 材料放光原理

為增加 OLED 量子效率並避免使用過渡金屬，延遲螢光(delayed fluorescence, DF)材料開始被研究。其中一種為熱激活化延遲螢光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)，TADF 材料可使內部量子效率(IQE)達到 100%[12]，在 TADF 材料上，三重態與單重態之間的能階差(ΔE_{ST})被設計的很小，因此當客體三重態接收到主體 75%機率形成的三重態 exciton 後，僅需少許熱能即可從三重態躍遷到能量較高的單重態，此躍遷方式稱為逆系統跨越(reverse intersystem crossing, RISC)。然後 exciton 會由第一單重態(S_1)躍遷至單重態基態(S_0)並輻射出螢光，即為熱激活化延遲螢光 TADF，放光時間單位為微秒(μs) [13][14][15]。TADF 的客體材料也有單重態，可以接收來自主體材料 25%機率形成的單重態 exciton，再由 S_1 躍遷回 S_0 ，以奈秒為時間單位輻射出螢光，即為 Prompt Fluorescence(PF)。

除了高內部量子效率，外部量子效率可達 20~30%，甚至更高。另外，不用添加成本較高的過渡金屬也是它的優勢，因此是一種 OLED 具高發展性的材料類型。

1.4 論文主題動機與架構

以使用 TADF 材料來說，OLED 發光波段目前藍光元件有不錯的 EQE(可達 38%以上)[16][17]，綠光 EQE 表現亦可達 30%以上[18]。近紅外光可被應用於生物成像或是夜視鏡[19]。但紅光元件研究多落在波長 680 nm 以下，近紅外光及深紅光波段範圍較少相關高效率 OLED 的研究成果，本論文使用長波長且同系列結

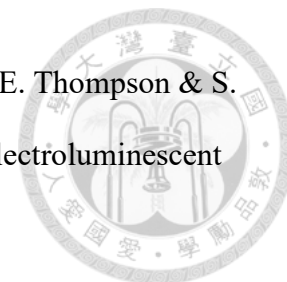
構的材料 TCN-TPA 與 EP-TPA，研究材料的物理特性與元件特性，希望可以透過與主體材料摻雜，做出更長波長的 NIR 元件，並達到較高的元件發光效率。



第一章參考資料



- [1]A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, A new method of emission of light by certain organic compounds, *The Journal of Chemical Physics*, 50, 64–68 (1953)
- [2] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 38, 2042–2043 (1963).
- [3] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Journal of Applied Physics*, 51, 913-915. (1987)
- [4]J. H. Burroghes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 347, 539-541(1990)
- [5] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, Jasmin M. B. Stefan, Brief history of OLEDs—Emitter development and industry milestones. *Advanced Materials*, 33, 2005630 (2021).
- [6] K. Sun, W. Tian, C. Ge, F. Gu, Y. Zhou, W. Wang , Z. Cai , W. Jiang , Y. Sun, Creation of efficient solution-processed OLEDs via a strategy of the host-guest system constructing with two small cross-linkable TADF molecules, *Organic Electronics*, 101, 106417(2022)
- [7] S. Sem, S. Jenatsch, P. Sahay, S. Züfle, M. Schmid, W. Brütting, B. Ruhstaller, Detailed electro-optical modeling of thermally-activated delayed fluorescent OLEDs with different host-guest concentrations, *Organic Electronics*, 107, 106553(2022)
- [8] K. Okumoto, H. Kanno, Y. Hamaa, H. Takahashi, K. Shibata, Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%, *Applied Physics*, 89, 063504 (2006)



- [9] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson & S. R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*, 395, 151–154 (1998)
- [10] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *Journal of Applied Physics*, 90, 5048–5051 (2001)
- [11] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer, *Journal of Applied Physics*, 79, 156–158 (2001)
- [12] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, & C. Adachi, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature* 492, 234–238 (2012)
- [13] D. Berenis, G. Kreiza, S. Juršėnas, E. Kamarauskas, V. Ruibys, O. Bobrovass, P. Adomėnas, K. Kazlauskas, Different RISC rates in benzoylpyridine-based TADF compounds and their implications for solution-processed OLEDs, *Dyes and Pigments*, 182, 108579(2020)
- [14] Y. Wada, H. Nakagawa, S. Matsumoto, Y. Wakisaka, H. Kaji, Organic light emitters exhibiting very fast reverse intersystem crossing. *Nature Photonics*, 14, 643–649 (2020)
- [15] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics, *Advanced Materials*, 26, 7931– 7958(2014)
- [16] M. Vasilopoulou, A. R. M. Yusoff, M. Daboczi, J. Conforto, A. E. X. Gavim, W. J. Silva, A. G. Macedo, A. Soultati, G. Pistolis, F. K. Schneider, Y. Dong, P. Jacoutot, G. Rotas, J. Jang, G. C. Vougioukalakis, C. L. Chochos, J. S. Kim, N. Gasparini, High efficiency blue organic light-emitting diodes with below-bandgap electroluminescence, *Nature Communications*, 12, 4868 (2021).

[17] Y. Fu, H. Liu, B. Z. Tang, Z. Zhao, Realizing efficient blue and deep-blue delayed fluorescence materials with record-beating electroluminescence efficiencies of 43.4%, Nature Communications, 14, 2019 (2023).

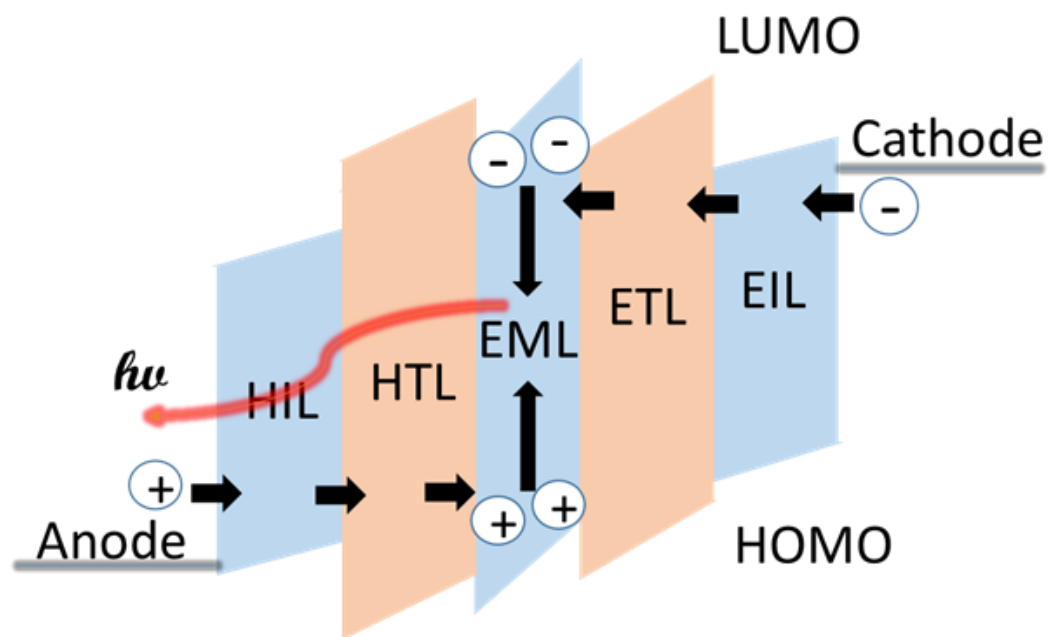
[18] X. C. Fan, K. Wang, Y. Z. Shi, Y. C. Cheng, Yi. Ting. Lee, J. Yu, X. K. Chen, C. Adachi, X. H. Zhang, Ultrapure green organic light-emitting diodes based on highly distorted fused π -conjugated molecular design, Nature Photonics, 17, 280–285 (2023)

[19] Y. Shaw, H. Wang, Z. Xie, M. Shen, R. Huang, Y. Miao, G. Liu, T. Yu, W. Huang, NIR TADF emitters and OLEDs: challenges, progress, and perspectives, Chemical Science, 13, 8906-8923(2022)

第一章圖表



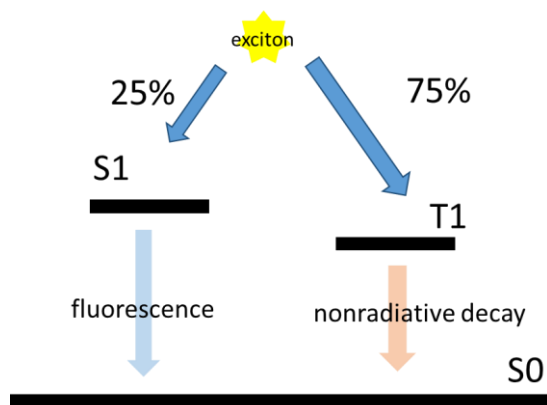
[圖 1-1] OLED 簡易結構圖



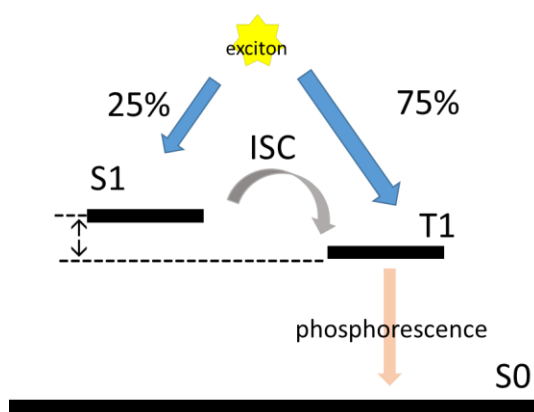
[圖 1-2]OLED 簡易發光流程示意圖



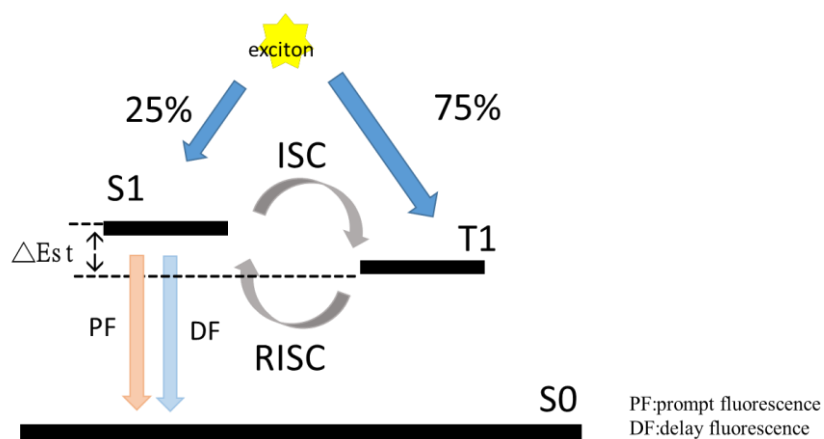
a)



b)



c)



[圖 1-2]不同材料 OLED 發光方式

(a) 螢光材料放光 (b)磷光材料放光 (c)熱機活化延遲螢光材料放光



第二章 近紅外光 TADF 有機發光材料及元件

2.1 前言

本章節研究的材料屬於 TADF 材料。此種類型材料常見結構為施體(donor)-受體(acceptor)結構，簡稱為 D-A 分子。其優點包括可以透過改變 donor 或 acceptor 官能基可以得到不同的材料特性，也可以提升 TADF 材料電子電洞傳輸與注入效率的雙極性。D-A 材料具有扭轉的結構，使其最低未佔據分子軌道(lowest unoccupied molecular orbit, LUMO)與最高佔據分子軌道(highest occupied molecular orbit, HOMO)重疊度下降，理論上會造成 S_1 與 T_1 之能階差(ΔE_{ST})下降[1]，使 RISC 效率提升，進而使得元件擁有更佳的光致發量子效率(photoluminescence quantum yield, PLQY, Φ_{PL})[2]。然而，HOMO 和 LUMO 兩者的重疊減少也會減少輻射衰減率(radiative decay rate, k_r)[3]，進而影響 PLQY，因此 ΔE_{ST} 與 PLQY 的權衡也會是此種 TADF 材料的挑戰。

由於紅光波段 OLED 因波長較長，通常有較強的非輻射內部轉換(non-radiative internal conversion)，會造成 PLQY 下降，本實驗材料是透過將分子設為剛性結構解決[4]。合作研究的蘇州大學樊建教授已研究了許多具吡啶基受體的 TADF 材料[5]，TCN-TPA 與它們屬於同系材料。

本章節討論 TCN-TPA 薄膜物理特性，TCN-TPA 在 CBP 主體中水平發光偶極比可達 80%，EL 峰值變化可從 756 nm 到 841 nm。

2.2 研究方法

2.2.1 介紹 TCN-TPA 分子



本章使用蘇州大學材料研究所樊建(Jian Fan)教授所提供的 TADF 材料 TCN-TPA 如[圖 2-1]。溶液態中之特性、熱物理特性與電化學特性理論計算皆為與樊建教授合作分析。該材料使用三苯胺(triphenylamine, TPA) 作為施體，dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine-3,6,11-tricarbonitrile (TCN)作為受體。因 HOMO 和 LUMO 能階主要由施體和受體單元決定，在分子中引入強施體和強受體單元以增強分子內電荷轉移 (charge transfer, CT)。透過 TCN 的氰基以及 4 個 sp^2 混成 N 原子，可以造成更低的 LUMO 能階。透過熱重分析圖[圖 2-2]，TCN-TPA 材料熱裂解溫度 (decomposition temperature, T_d , 當重量減少 5%的時候顯示的溫度)為 433°C；透過循環伏安法(cyclic voltammetry, CV) [圖 2-3]，可分析 TCN-TPA 的 HOMO/LUMO 值分別是-5.28/-3.33[表 2-1]。而在薄膜中，高摻雜比例下，平面環狀芳香族造成強烈的分子間互相作用，搭配與分子使用的各種粒電子基團(CN, pyrazine and pyridine)，皆有助於使波長推移到更深的 NIR 波段。發光層較窄的能隙，有可能會有嚴重的非輻射衰減，但 TCN 剛性結構可以減少非輻射衰減，並增加水平發光偶極比[6]。此外，TCN-TPA 分子在晶體中會有頭對尾還有頭對頭二聚體堆疊情形，這兩種鄰近分子在薄膜中利用 π - π interaction，可利於電子交互作用。

2.2.2 TCN-TPA 薄膜特性量測方式

欲測量材料薄膜光物理特性，會使用真空蒸鍍方式，將材料放在 10^{-6} torr 的腔體中，以蒸鍍方式使材料附著至 quartz 基板上，再使用各項實驗器材量測。

光物理特性量測內容包含光致發光量子效率(photoluminescence quantum yield, PLQY)、磷光頻譜(phosphorescence spectrum)與光致激發頻譜(photoluminescence, PL)、吸收頻譜(absorption spectrum)。PLQY 及磷光頻譜、PL 皆使用螢光磷光光譜儀(FluoroMax-P, Horiba Jobin Yvon Inc. or F-4600, Hitachi Inc.)量測。薄膜進行 PLQY 量測時，積分球內會連接氮氣，隔絕水氣氧氣等外在影響，然後以單色光

激發積分球內的薄膜，最後與 PL 放光強度比較，以此測定 PLQY。磷光頻譜則是將薄膜與液態氮加入試管，使薄膜溫度維持在 77K，在使用激發與收光時間間隔 10 μ s 的微秒脈衝激發。吸收頻譜是使用 UV-vis-NIR 分光光度法(UV-1650 PC or UV-2700Shimadzu)量測。

2.2.3 dipole ratio 量測方式

水平發光偶極比(horizontal dipole ratio)是使用角度與極化解析光激放光量測(angle-resolved and polarization resolved PL measurements)。測量薄膜水平發光偶極比的儀器半圓柱石英稜鏡，光纖光譜儀與旋轉載台。

將材料熱蒸鍍至 20 nm 石英基板上，在其周圍四邊塗上 UV 膠，再將清潔後的 E₂K 基板貼在石英基板上封裝。之後以 UV 光以每打 30 秒關閉 3 分鐘的方式，照射封裝好的薄膜，並將它以光學油塗抹後使其服貼在石英稜鏡上。He:Cd 雷射以激發光為 325-nm line 的連續波從激發角度 45 度入射薄膜，旋轉載台以旋轉方式控制放射角度。最後以光纖收光至光纖光譜儀，做 p-極化濾光光譜解析。因為水平發光偶極有利於光垂直發射到 OLED 元件的外部，故量測 p-極化放光得到水平發光偶極比例，就可以據以分析元件外部出光耦合效率(out-coupling efficiency, Φ_{out})。通常水平發光偶極比例與元件外部出光耦合效率成正比 [7][8][9]。

2.2.4 元件製作與量測方式

本章節使用的客體材料由蘇州大學材料研究所樊建教授提供，其餘材料從 Lumtec, INC 購買。

如[圖 2-4]，OLED 結構依序為:氧化銦錫(ITO) 、電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層、鋁(Al)。其中 ITO 為陽極，TAPC 及

B₃PYMPM 分別為電洞、電子傳輸層，MoO₃ 及 LiF 分別為電洞、電子注入層，Al 為陰極。元件使用的材料與能階結構呈現於[圖 2-5][圖 2-6]中。

蒸鍍元件前，須將購買的 ITO 基板以界面活性劑、丙酮和甲醇清洗，清洗後以 UV-OZONE 照射十分鐘，使 ITO 表面更乾淨並增加功函數(work function)[10]，之後將 ITO 基板與其他要蒸鍍的材料放入蒸鍍腔體中抽真空，使壓力維持在 10^{-6} torr 以下。材料蒸鍍至基板速率約為 0.1~0.2 nm/s，主客體材料蒸鍍方式為，放置主客體材料於不同蒸鍍源，調整兩者蒸鍍速率，使兩者可以特定比例參雜蒸鍍在基板上。元件的鋁層蒸鍍至基板面積(主動層)是由 shadow mask 控制，此範圍約為 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 。

元件蒸鍍製作完成後，會將其放置於手套箱內，進行電壓電流亮度量測(I-V-L)，我們的量測儀器為電源量測單元儀器(source measurement unit, SMU)與分光頻譜儀(DMS201, AUTRONIC-MELCHERS GMBH)。外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)是由積分球量測系統所量測而得的總放光通量和放光頻譜的角度分布與強度計算而得。

2.3 結果與討論

2.3.1 TCN-TPA 薄膜與溶液特性

分析光物理特性時，我們將 TCN-TPA 分別置於兩種環境，第一種是溶於甲苯(toluene, $1 \times 10^{-5} \text{ M}$)溶液中，另一種是摻雜於特定主體材料中。

利用密度泛函理論(density functional theory, DFT)研究了 TCN-TPA 在 Toluene 和 CBP 中的電子結構(摻雜濃度 50 wt.%條件下)，TPA 和 TCN 之間檢測到較大的二面角(甲苯為 46.8° ，薄膜為 49.2°)，導致 TPA 上的 HOMO 和 TCN 上的 LUMO 分離較大[圖 2-7]。甲苯中 TCN-TPA 的 HOMO 和 LUMO 分別為 -5.86 eV

和-3.22 eV。而從[圖 2-8]可以看到 TCN-TPA 在甲苯溶液中的常溫 PL 頻譜峰值在 720 nm，以目前文獻來說是少見的長波長。

[圖 2-9][圖 2-10]為 TCN-TPA 分別以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%、30 wt.%、50 wt.%比例參雜在主體材料 CBP 中的薄膜 300K 常溫螢光頻譜和 77K 磷光頻譜。其(300K PL, 77K 磷光)頻譜峰值為(730, 735)，(742, 750)，(775, 795)，(789, 804)，(803, 828)nm。可以發現在客體比例增加時，頻譜紅移。

利用薄膜中 300K 常溫 PL 頻譜與 77K 磷光頻譜的起始波長，可得 TCN-TPA 第一單重態(S_1)、第一三重態(T_1)與 ΔE_{ST} 。如[表 2-2]所示，TCN-TPA 以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%、30 wt.%、50 wt.% 參雜在 CBP 中(S_1 , T_1 , ΔE_{ST})的值分別為 (1.99, 1.89, 0.091)、(1.91, 1.82, 0.092)、(1.90, 1.78, 0.113)、(1.82, 1.72, 0.104)、(1.85, 1.74, 0.104) eV。由於 ΔE_{ST} 極小，因此可以推測 RISC 轉換效率與光致發光量子效率皆佳。

如[表 2-2]所示，TCN-TPA 以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%、30 wt.%、50 wt.% 參雜在主體材料 CBP 中，其對應的(300K PL, Φ_{PL})分別為(730 nm, 29.6%)、(742 nm, 27.0%)、(775 nm, 10.7%)、(789 nm, 8.4%)、(803 nm, 5.0%)。

[圖 2-11]為 TCN-TPA 以不同濃度參雜在 CBP 中時的時間解析螢光(TRPL)量測結果，可以看出材料 RISC 產生的延遲螢光跟一般螢光放光的時間差異大，顯示出延遲螢光特性。

另外，我們也有測量以 mCPCN 為主體材料[圖 2-12]，以 9 wt.%、24 wt.%參雜 TCN-TPA 的薄膜 300K 螢光與 77K 磷光計算不同濃度下的 (300K PL, 77K 磷光)頻譜峰值為(726, 747)，(747, 784) nm。

如[表 2-2]所示，TCN-TPA 以 9 wt.%、24 wt.%參雜在 CBP 中(S_1 , T_1 , ΔE_{ST})的值分別為(1.93, 1.85, 0.083)(1.90, 1.81, 0.086) eV。 ΔE_{ST} 極小，因此可以推測 RISC 轉換效率與光致發光量子效率皆佳。TCN-TPA 以 9 wt.%、24 wt.%參雜在主體材料 mCPCN 中，對應的(300K PL, Φ_{PL})分別為(726 nm, 26.7%)、(747 nm, 12.4%)。

在 CBP 或 mCPCN 主體材料中，隨 TCN-TPA 摻雜濃度增加，PLQY 皆遞減，顯示此材料可有效降低非輻射型能量的轉換比例。



2.3.2 dipole ratio 量測結果

元件的出光效率與水平發光偶極比成正比。對摻雜不同客體濃度的薄膜進行角度及 p-極化 PL 波光譜分析，模擬 fitting 後可得薄膜之 dipole ratio。[圖 2-13][圖 2-14]TCN-TPA 量測數據與擬合曲線幾乎重疊，可以看到若將 TCN-TPA 以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%、30 wt.%、50 wt.%摻雜在 CBP 為主體的發光材料中，各濃度摻雜濃度的 dipole ratio 都顯示出高 $\theta_{||}$ 值(80%)。

2.3.3 元件特性量測結果

根據 2.3.1，TCN-TPA 與 mCPCN 主體摻雜後的各項光物理特性較 CBP 為主體時紅移。然而製作成元件後，CBP 為主體的元件發光頻譜較 mCPCN 紅移，故決定以 CBP 為主體材料製作元件。

9 wt.% TCN-TPA 的元件有三種，第一種是 sITO (95 nm)/ MoO₃ (1 nm)/ TAPC (85/105/125 nm)/ mCP (10 nm)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20 nm)/ B3PYMBM (75 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (120 nm)，第二種是沒有加 mCP 的 sITO (95 nm)/ MoO₃ (1 nm)/ TAPC (85/105/125 nm)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20 nm)/ B3PYMBM (75 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (120 nm)，第三種是沒有加 mCP 且增加 ITO 厚度的 sITO (115 nm)/ MoO₃ (1 nm)/ TAPC (85/105/125 nm)/ CBP : 9 wt.% TCN-TPA (20 nm)/ B3PYMBM (75 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (120 nm)。

第一種 TCN-TPA 元件(sITO=95 nm,有 mCP=10nm, TAPC=85/105/125nm)的(EQE, EL 頻譜值波長)分別為(2.0%, 761 nm)、(2.8%, 780 nm)、(2.2%, 785 nm)[圖 2-15]；第二種 TCN-TPA 元件(sITO=95 nm,無 mCP, TAPC=85/105/125 nm)的(EQE,

EL 頻譜值波長)分別為(3.1%, 746 nm)、(3.1%, 761nm)、(3.5%, 772 nm)[圖 2-16]。第三種 TCN-TPA 元件(sITO=95 nm, 無 mCP, TAPC=85/105/125 nm)的(EQE, EL 頻譜值波長)分別為(6.17%, 756 nm)、(6.45%, 758 nm)、(5.93, 770 nm)[圖 2-17]。

以第三種元件為基礎，測試 TCN-TPA 的 24 wt.%/30 wt.%/50 wt.%的元件結構分別為 sITO(115 nm)/ MoO₃(1 nm)/ TAPC(95/115/135 nm)/ CBP : 24 wt.%TCN-TPA (20 nm)/ B3PYMBM (80 nm)/ LiF(1)/ Al(120 nm);sITO(115 nm)/ MoO₃(1 nm)/ TAPC(100/120/140 nm)/ CBP : 30 wt.%TCN-TPA (20 nm)/ B3PYMBM (80 nm)/ LiF(1 nm)/ Al(120 nm);sITO(115 nm)/ MoO₃(1 nm)/ TAPC(115 nm)/ CBP : 50 wt.%TCN-TPA (20 nm)/ B3PYMBM (90 nm)/ LiF(1 nm)/ Al(120 nm)。三者不一樣的地方:24 wt.%的 TAPC(95/115/135 nm)、B3PYMBM (80 nm)；30 wt.%的 TAPC(100/120/140 nm)、B3PYMBM (80 nm)；50 wt.%的 TAPC(95/115/135 nm)、B3PYMBM (90 nm)。24 wt.%(TAPC=95/115/135 nm)的 (EQE, EL 頻譜值波長)為(3.2%, 775nm)、(3.22%, 784nm)、(3.12%,791nm)[圖 2-18]；30wt%(TAPC=100/120/140nm)的 (EQE,EL 頻譜值波長)為(2.39%, 785nm)、(2.48%, 802nm)、(2.48%, 802nm)[圖 2-19]；50wt%(TAPC=95/115/135nm)的(EQE, EL 頻譜值波長)為(1.24%, 838 nm)、(1.17%, 841 nm)、(1.14%, 841 nm)[圖 2-20]。[表 2-3]將以上元件數據統整，可以發現隨著摻雜濃度上升，EQE 遞減，EL 紅移。

[表 2-3]整理了元件 EL 頻譜、EQE 上限與 turn on Voltage 等數據。CIE 則計算了較接近可見光的波段。

透過分析元件外部出光耦合效率(out-coupling efficiency, Φ_{out})與內部量子效率(IQE)，可以分析元件 EQE。計算 Φ_{out} 的方式是利用我們實驗室開發的光學模擬軟體。TADF 材料的 EQE 通常可表示為[11][12]:

$$EQE=IQE \times \Phi_{out} = \eta_r \times \eta_{exc} \times \Phi_{out}$$

$$\eta_{exc} = 0.25 \times \Phi_p + 0.25 \times \Phi_d + 0.75 \times \Phi_{RISC} \times \Phi_{PL}$$

$$= \Phi_{PL} \times (0.25 + 0.75 \times \Phi_{RISC})$$

其中 η_r 為發光層中，電子電洞複合形成 exciton 的效率； η_{exc} 為形成單重態/三重態 exciton 放光的效率； Φ_p 為 prompt fluorescence 的光致發光量子效率 (photoluminescence quantum yield, PLQY)； Φ_p 為 delayed fluorescence 的 PLQY； Φ_{RISC} 為逆系統間跨越量子效率； Φ_{PL} 為光致發光量子效率(PLQY)。

由於高效率的 TADF 材料 η_r 與 Φ_{RISC} 理想上皆為 1，因此根據上述算式， η_{exc} 一般被 Φ_{PL} 決定，因而 IQE 將為 Φ_{PL} 決定，EQE 上限將為 $\Phi_{PL} \times \Phi_{out}$ ，而此計算出的 EQE 為元件被測量出的 EQE 理論上限。

由公式 $EQE = \Phi_{PL} \times \Phi_{out}$ 整理出[表 2-4]，可以發現製作出來的元件實際 EQE 皆落在合理範圍。

隨著摻雜濃度增加，EL 的波長峰值變化從 756 到 841 nm，跟 PL 頻譜比較，相同摻雜濃度紅移現象在 EL 更明顯，可以用微共振腔效應解釋[13]。隨著摻雜濃度增加，Turn on 電壓從 2.2V 降至 1.8V。高摻雜可以造成強化平衡載子在發光層傳輸[14]。Turn on 電壓隨著摻雜濃度增加而減少，有可能因在電荷注入傳輸的能量屏障減少。

從[圖 2-21]可以發現，TCN-TPA 的 EQE 效率在目前許多 NIR 中表現出色 [15][16][17]。

2.4 總結

經過量測物理與元件特性的結果，我們發現 TCN-TPA 是一個效率極佳的 TADF 材料，TCN-TPA 的多樣受體讓 LUMO 更低，讓他在甲苯中 emission 超過 700 nm，分子內 CT 跟分子空間耦合，薄膜的 TCN-TPA 摻雜發射波峰可以達到 800 nm，線性組態讓 TCN-TPA 的 $\Phi_{out} > 33\%$ ，水平發光偶極比達到 80%。它的剛性結構也使 ΔE_{st} 小於 0.12 eV，PLQY 可達 5.7%~30.5%，802 nm 時，EQE 可達

到 2.4%，在 841 nm 時 EQE 值為 1.1%。因此，TCN-TPA 是很好的 NIR TADF 材料。



第二章參考資料



- [1] Y. Gao, C. Sun, T. Su, Design of highly stable thermally activated delayed fluorescence emitters via the overlap degree of HOMO-LUMO distributions, *Journal of Molecular Structure*, 1272, 134213 (2023)
- [2] B. Madushani, M. Mamada, K. Goushi, T. Ba. Nguyen, H. Nakanotani, H. Kaji, C. Adachi, Multiple donor–acceptor design for highly luminescent and stable thermally activated delayed fluorescence emitters, *Scientific Reports*, 13, 7644 (2023)
- [3] R. Skaisgiris, T. Serevičius, J. Dodonova, D. Banevičius, K. Kazlauskas, S. Tumkevičius, S. Juršėnas, Tuning of HOMO-LUMO localization for achieving thermally activated delayed fluorescence, *Journal of Luminescence*, 241, 118473(2022)
- [4] Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho, J. A. Seo, K. S. Yook, and J. Y. Lee, Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters, *Chemistry of Materials*, 29, 1946–1963 (2017).
- [5] J. W. Tai, Y. Tang, K. Zhang, C. Z. Yang , Z. H. Pan , Y. C. Lin , Y. W. Shih, C. H. Chen, T. L. Chiu, J. H. Lee, C. K. Wang, C. C. Wu, J. Fan, 13.2% EQE near-infrared TADF OLED with emission peak at 761 nm, *Chemical Engineering Journal*, 452, 139534(2023)
- [6] F. T. Carmona, O. S. Lee, E. Crovini, A. M. Neferu, C. Murawski, Y. Olivier, E. Z. Colman, M. C. Gather, Identification of the Key Parameters for Horizontal Transition Dipole Orientation in Fluorescent and TADF Organic Light-Emitting Diodes, *Advanced Materials*, 33, 2100677(2021)
- [7] S. Y. Kim, W. I. Jeong, C. Mayr, Y. S. Park, K. H. Kim, J. H. Lee, C. K. Moon, W. Brütting, J. J. Kim, Organic Light-Emitting Diodes with 30% External Quantum

Efficiency Based on a Horizontally Oriented Emitter, *Advanced Functional Materials*, 23, 3896-3900 (2013)

[8] X. Lv, L. Xu, M. Cang, R. Wang, M. Sun, H. Zhou, Y. Yu, Q. Sun, Y. Pan, Y. Xu, D. Hu, S. Xue, W. Yang, Pure-Blue Fluorescence Molecule for Nondoped Electroluminescence with External Quantum Efficiency Approaching 13%, *CCS Chemistry*, 2, 2557-2568(2020)

[9] S. Xiao, Y. Gao, R. Wang, H. Liu, W. Li, C. Zhou, S. Xue, S. T. Zhang, B. Yang, Y. Ma, Highly efficient hybridized local and charge-transfer (HLCT) Deep-blue electroluminescence with excellent molecular horizontal orientation, *Chemical Engineering Journal*, 440, 135911 (2022)

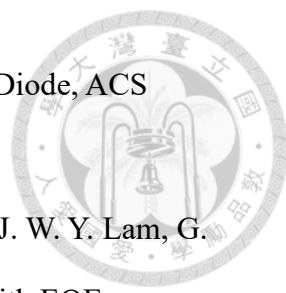
[10] T. Hu, F. Zhang, Z. Xu, S. Zhao, X. Yue, G. Yuan, Effect of UV–ozone treatment on ITO and post-annealing on the performance of organic solar cells, *Synthetic Metals*, 159, 754-756(2009)

[11] K. C. Pan, S. W. Li, Y. Y. Ho, Y. J. Shiu, W. L. Tsai, M. Jiao, W. K. Lee, C. C. Wu, C. L. Chung, T. Chatterjee, Y. S. Li, K. T. Wong, H. C. Hu, C. C. Chen, M. T. Lee, Efficient and Tunable Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Having Orientation-Adjustable CN-Substituted Pyridine and Pyrimidine Acceptor Units, *Advanced Functional Materials*, 26, 7560-7571(2016)

[12] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, C. Adachi, Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion, *Nature Photonics*, 6, pages253–258 (2012)

[13] X. Gong, C. H. Lu, W. K. Lee, P. Li, Y. H. Huang, Z. Chen, L. Zhan, C. C. Wu, S. L. Gong and C. L. Yang, *Chemical Engineering Journal*, 405, 126663(2021)

[14] J. H. Tan, J. M. Jin, W. C. Chen, C. Cao, R. Wang, Z. L. Zhu, Y. Huo and C. S. Lee, The Role of Balancing Carrier Transport in Realizing an Efficient Orange-Red

- 
- Thermally Activated Delayed-Fluorescence Organic Light-Emitting Diode, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 53120–53128. (2022)
- [15] Y. Yu, H. Xing, D. Liu, M. Zhao, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, J. W. Y. Lam, G. Xie, Z. Zhao, B. Z. Tang, Solution-processed AIEgen NIR OLEDs with EQE Approaching 15 %, *Angewandte Chemie International Edition*, 61, e202204279 (2022)
- [16] Y. J. Yu, Y. Hu, S. Y. Yang, W. Luo, Y. Yuan, C. C. Peng, J. F. Liu, A. Khan, Z. Q. Jiang, L. S. Liao, Near-Infrared Electroluminescence beyond 800 nm with High Efficiency and Radiance from Anthracene Cored Emitters, *Angewandte Chemie International Edition*, 59, 21578–2158(2020)
- [17] J. F. Cheng, Z. H. Pan, K. Zhang, Y. Zhao , C. K. Wang, L. Ding, M.K. Fung, J. Fan, Interrupted intramolecular donor-acceptor interaction compensated by strong through-space electronic coupling for highly efficient near-infrared TADF with emission over 800 nm, *Chemical Engineering Journal*, 430, 132744(2022)
- [18] J.X. Liang, Y. Tang, X. Wang, K. Zhang, Y. Shih, C. H. Chen, T.L. Chiu, P. J. Li, J. H. Lee, C. K. Wang, C. C. Wu, J. Fan, Highly efficient near-infrared thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes with emission beyond 800 nm, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 6981-6988(2023)

第二章圖表

表 2-1 TCN-TPA TADF 材料在溶液中基本物性

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a)}$ (nm)	$\text{PL}_{\text{fl/ph}}^{\text{b)}$ (nm)	$T_{\text{g}}/T_{\text{d}}^{\text{c)}$ (°C)	HOMO/LUMO ^{d)} (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{e)}$ (eV)	$S_1/T_1^{\text{f)}$ (eV)	$\Delta E_{\text{ST}}^{\text{g)}$ (eV)
TCN-TPA	396/556	710	660/678	n.a./433	-5.28/-3.33	1.95	2.06/1.97	0.09

^{a)} Measured in oxygen-free toluene solution at 298K. [↵]

^{b)} Measured in oxygen-free toluene solution at 77K. [↵]

^{c)} T_{g} : glass transition temperature; T_{d} : decomposition temperature. [↵]

^{d)} HOMO levels were calculated from CV data; LUMO levels were calculated from the HOMOs and E_{g} . [↵]

^{e)} E_{g} : optical band gap energies were calculated from the corresponding absorption onsets in a toluene solution. [↵]

^{f)} Singlet/triplet energies (S_1/T_1) estimated from onsets of the fluorescence and phosphorescence spectra. [↵]

^{g)} $\Delta E_{\text{ST}} = S_1 - T_1$. [↵]

表 2-2 TCN-TPA 與主體材料 CBP、mCPCN 在不同摻雜濃度下薄膜光物理特性

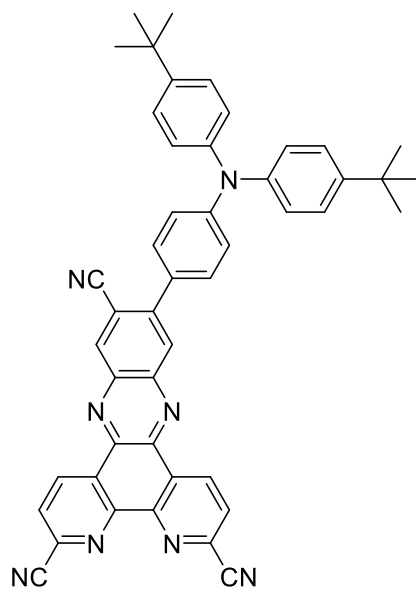
host	濃度 (wt.%)	$\lambda_{\max, \text{fl}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{ph}}$ (nm)	ΔE_{ST} (meV) (onset) (nm)	PLQY(%)	Dipole ratio(%)
CBP	9	730	735	0.091	29.6	80
	12	742	750	0.092	27.0	80
	24	775	795	0.113	10.7	80
	30	789	804	0.104	8.4	80
	50	803	828	0.104	5.0	80
mCPCN	9	726	747	0.083	26.7	-
	24	747	784	0.086	12.4	-

表 2-3 TCN-TPA 調變摻雜濃度，在主體材料 CBP 主體材料的元件特性

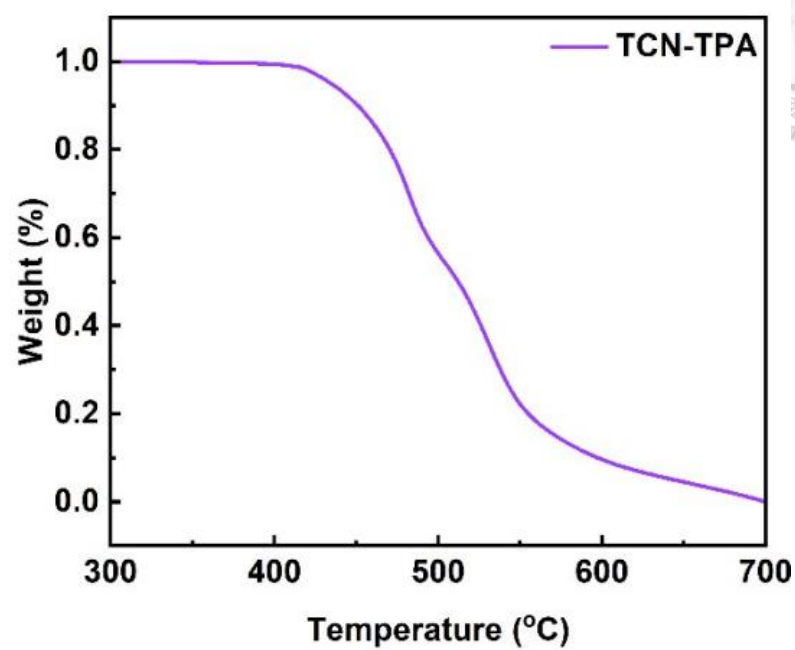
Emitter	Host	TAPC [nm]	V _{on} [V]	R _{max} [mW sr ⁻¹ cm ⁻²]	C _{emax} [cd A ⁻¹]	P _{emax} [lm W ⁻¹]	EQE _{max} [%]	EL _{peak} [nm]	CIE[x,y]
TCN-TPA	CBP	85	2.2	3.3	0.2	0.1	6.17	756	(0.69,0.28)
		105	2.2	3.4	0.1	0.1	6.45	758	(0.71,0.29)
		125	2.2	2.2	0.1	0.1	5.93	770	(0.68,0.28)
		95	2.0	4.0	0.1	0.1	3.20	775	(0.69,0.27)
		115	2.0	3.7	0.1	0.1	3.22	784	(0.66,0.28)
		135	2.0	2.1	0.1	0.1	3.12	791	(0.68,0.32)
		100	2.0	3.2	0.06	0.03	2.39	785	-
		120	2.0	3.5	0.06	0.03	2.48	802	-
		140	2.0	3.0	0.06	0.03	2.48	802	-
		115	2.0	0.7	0.01	0.01	1.24	838	-
		135	1.8	0.7	0.01	0.01	1.17	841	-
		155	1.8	0.4	0.01	0.01	1.14	841	-

表 2-4 外部出光耦合效率計算所需參數

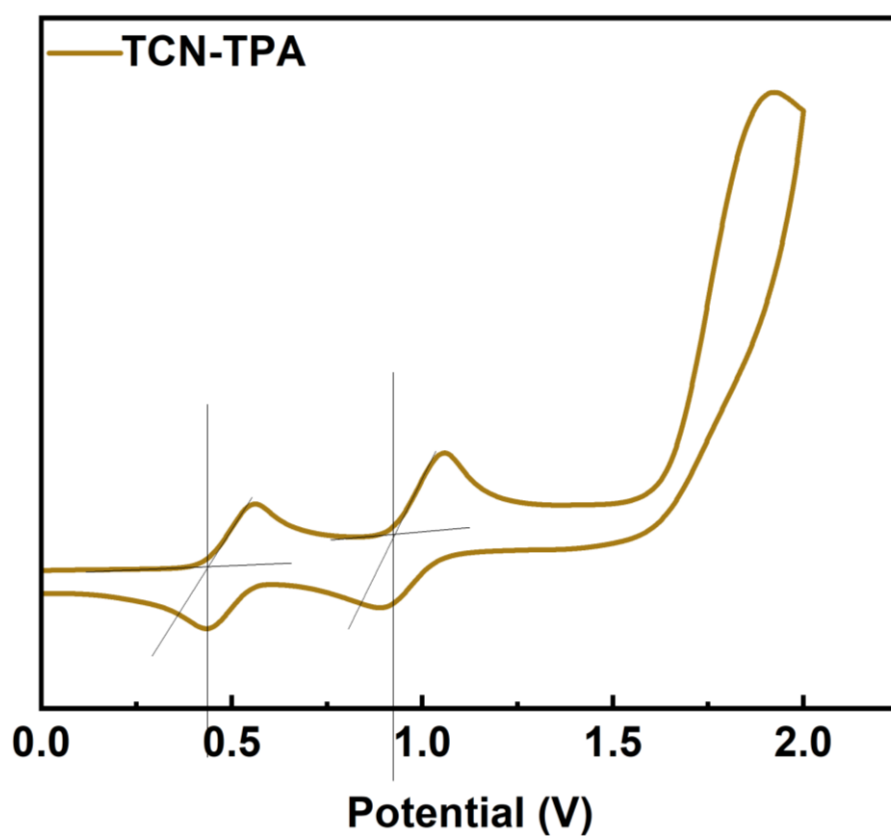
Emitter		Host	$\Phi_{out}[\%]$	Φ_{PL}	$\Phi_{PL} \times \Phi_{out}[\%]$
TCN-TPA	9 wt. %	CBP	34.84	29.6	10.31
	12 wt. %		34.03	27.0	9.12
	24 wt. %		35.80	10.7	3.80
	30 wt. %		34.22	8.4	2.87
	50 wt. %		33.72	5.0	1.69



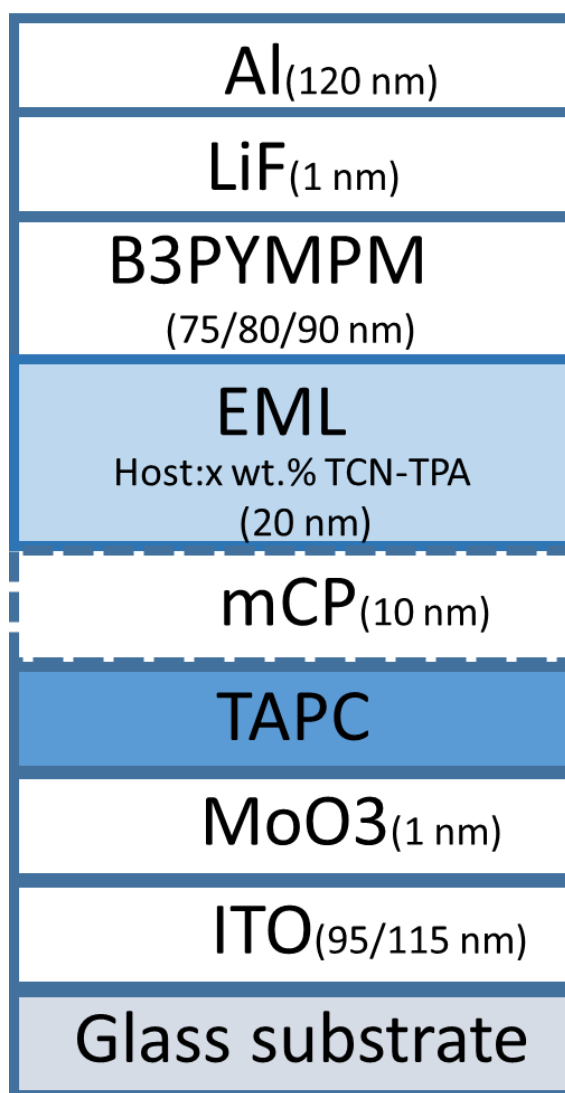
[圖 2-1]TCN-TPA 分子結構圖



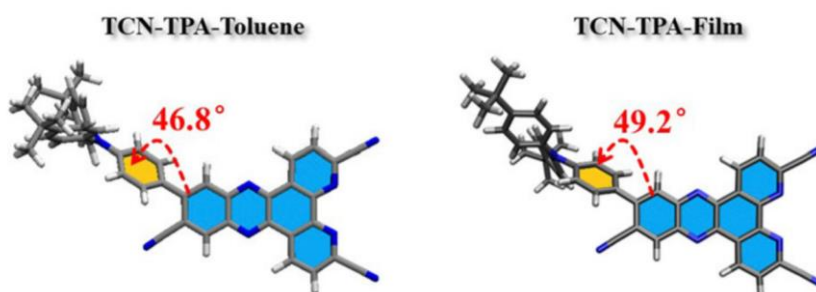
[圖 2-2] TCN-TPA 熱重分析圖



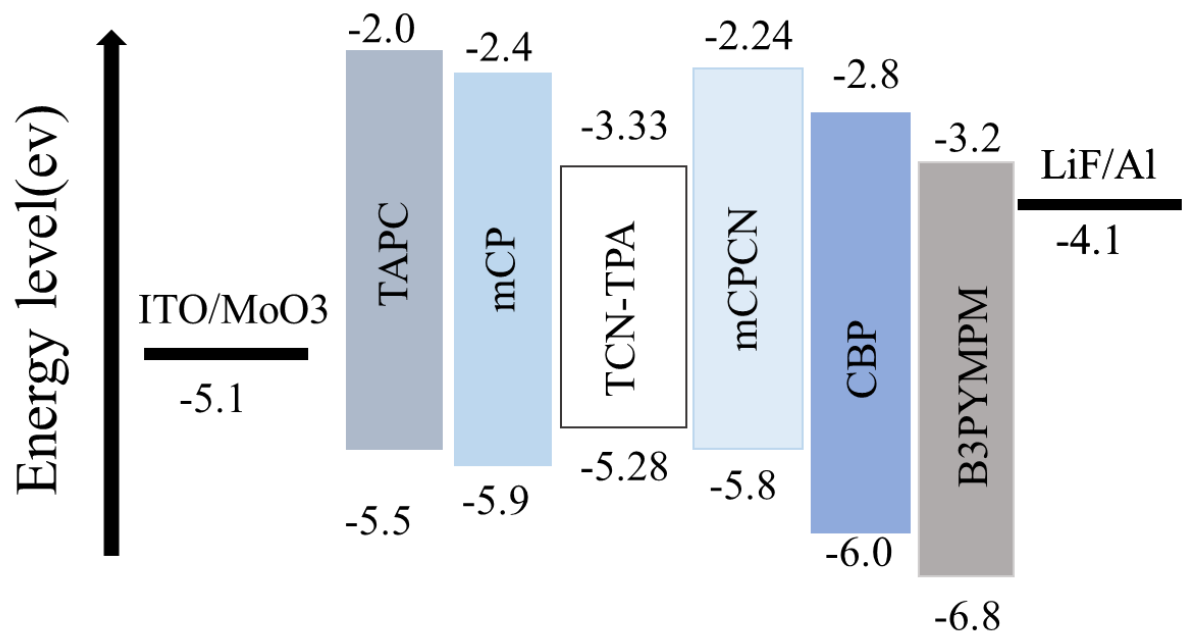
[圖 2-3]循環伏安圖



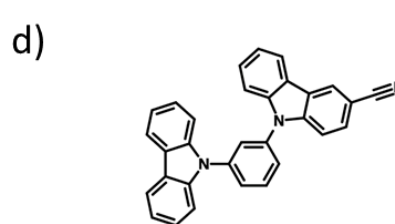
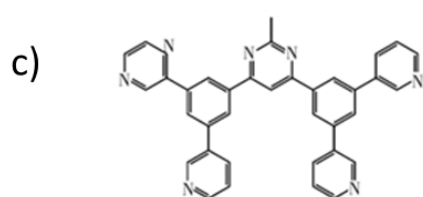
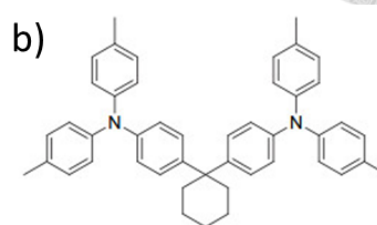
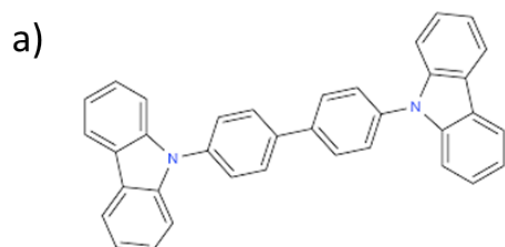
[圖 2-4]元件結構



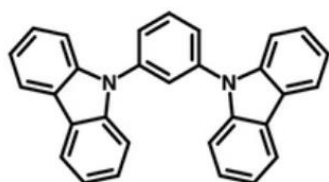
[圖 2-5]分子在甲苯或薄膜中二面角示意圖[18]



[圖 2-6]元件使用各項材料能階



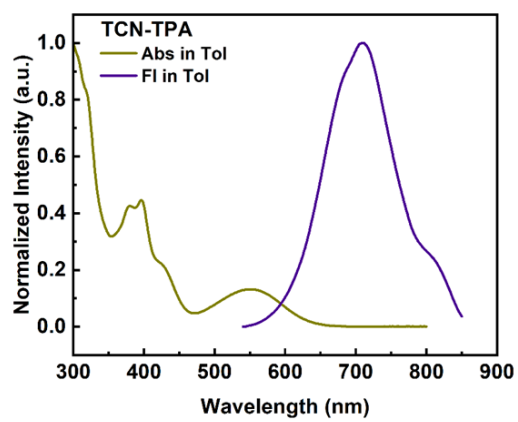
e)



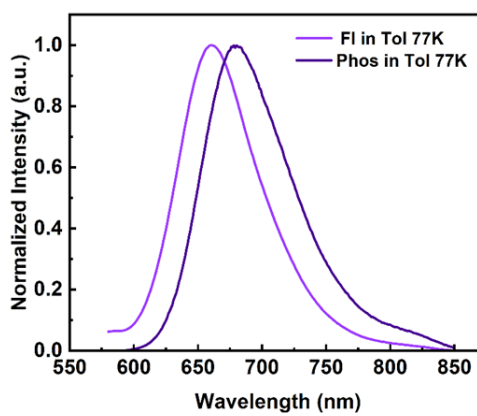
[圖 2-7]元件所使用各項材料分子
(a)CBP(b)TAPC(c)B3PYMPM(d)mCPCN(e)mCP



a)



b)

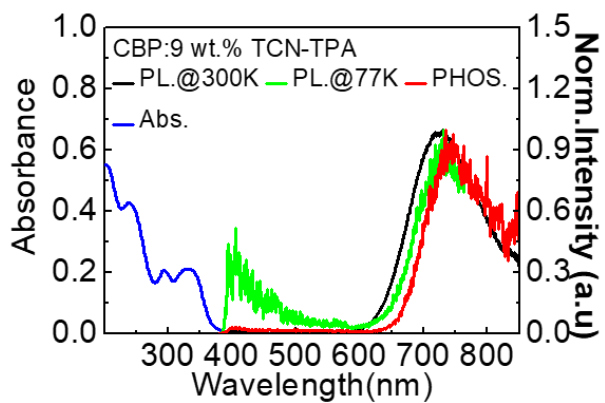


[圖 2-8]TCN-TPA 溶於甲苯中的各項光譜特性[18]

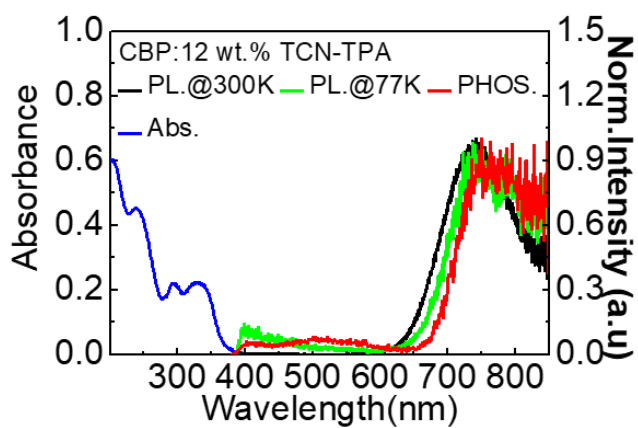
(a)300K 吸收及螢光光譜(b)77K 磷光螢光歸一化光譜



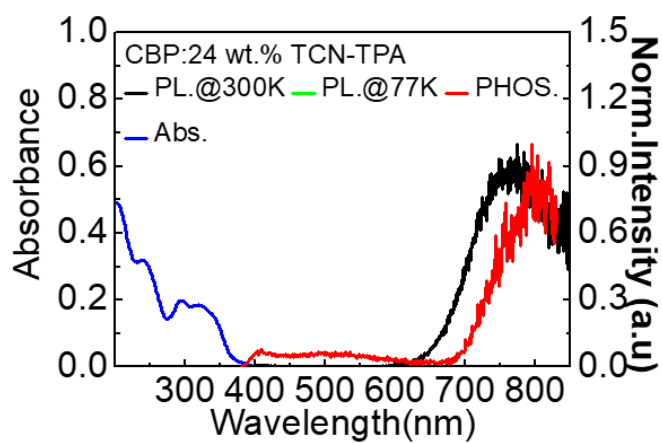
a)



b)



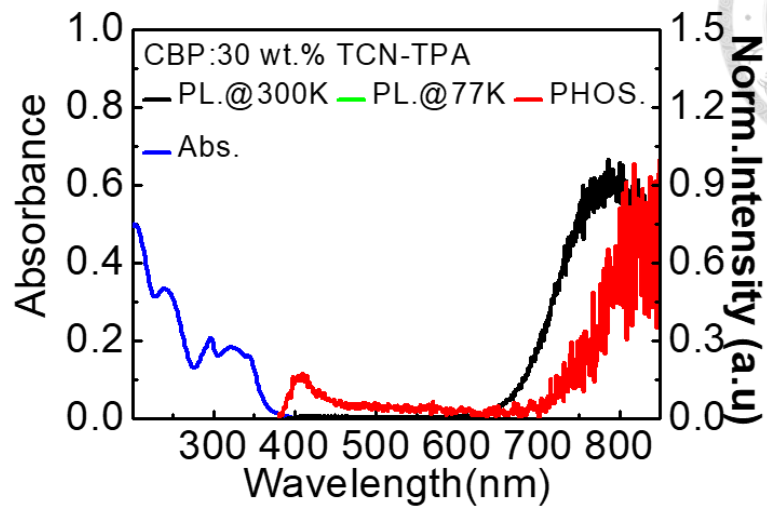
c)



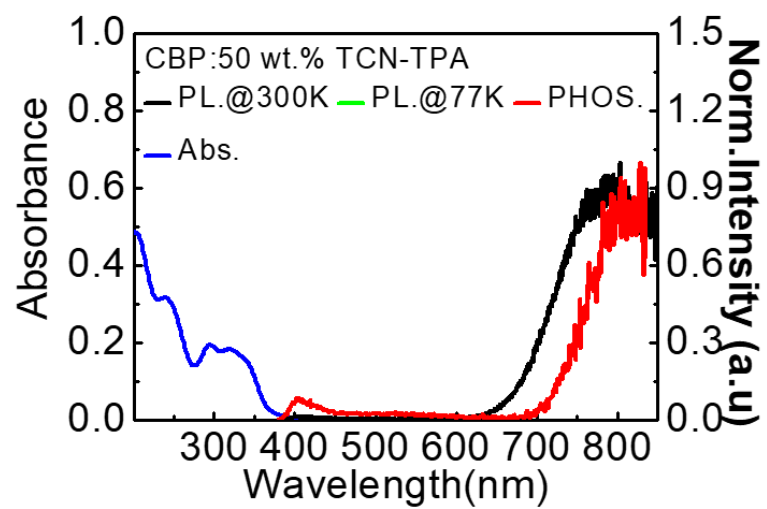
[圖 2-9]以 9 wt.%/12 wt.%/24 wt.%濃度，摻雜於主體材料 CBP 之薄膜 PL

(a) 9 wt.%(b)12 wt.%(c)24 wt.%

a)



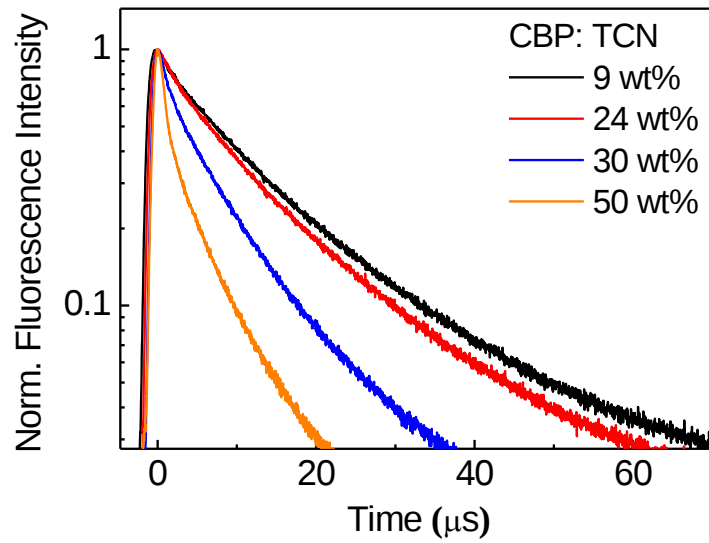
b)



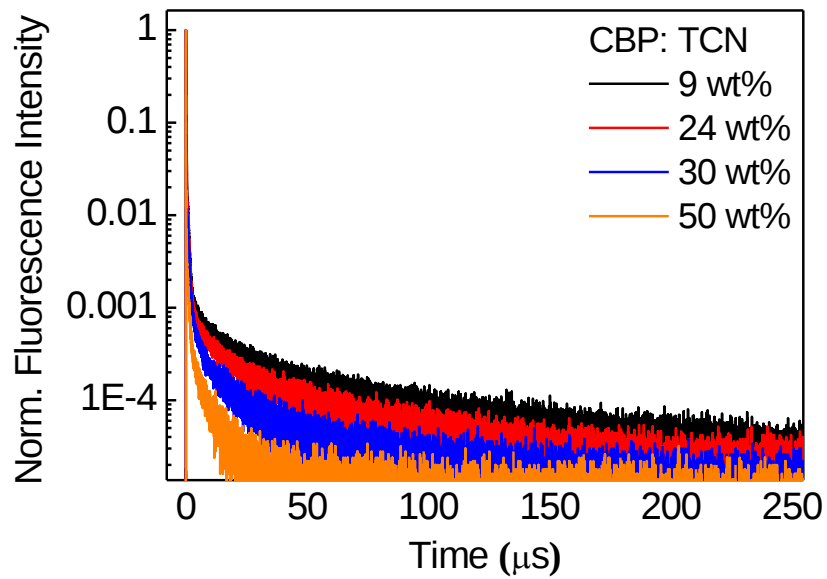
[圖 2-10] 以 30 wt.%/50 wt.%濃度，摻雜主體材料 CBP 之薄膜 PL

(a)30 wt.%(b)50 wt.%

a)



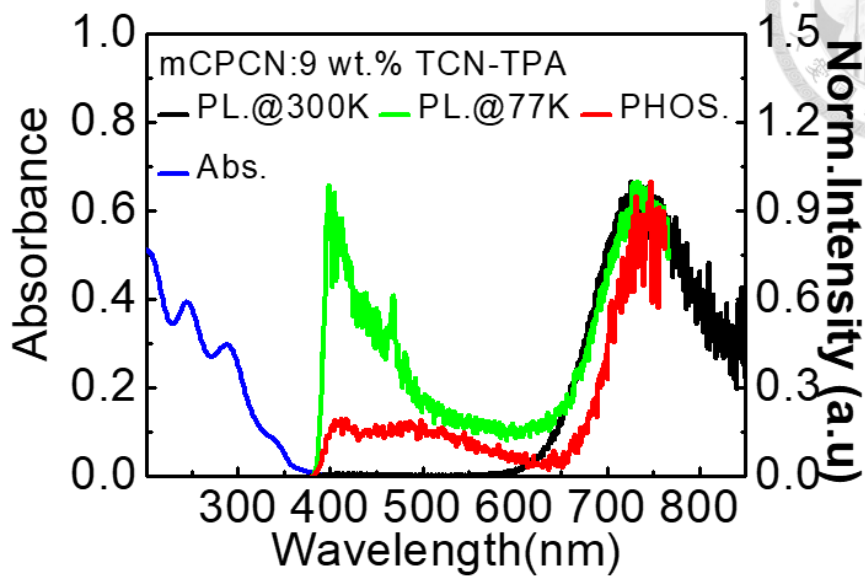
b)



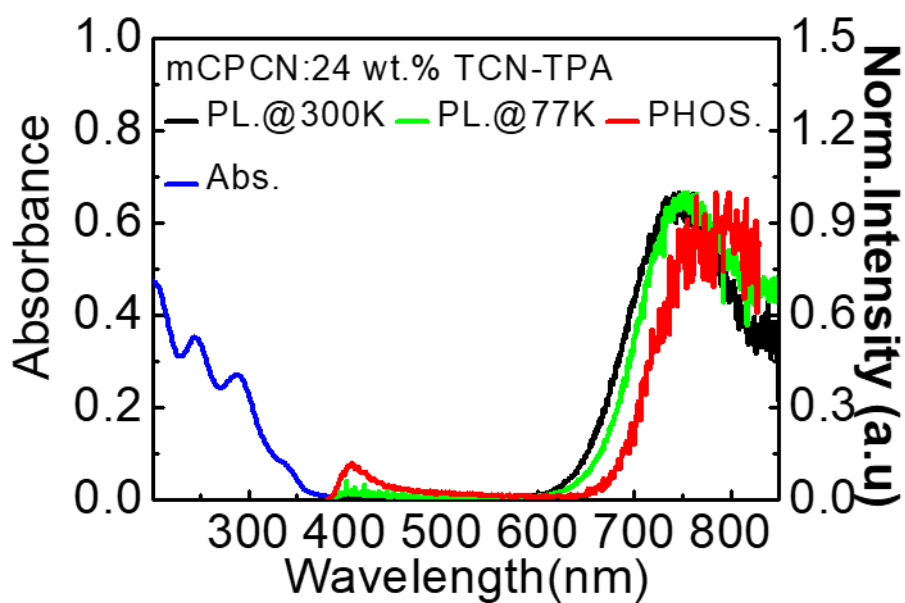
[圖 2-11]TCN-TPA 以不同濃度摻雜在 CBP 主體材料薄膜發光生命週期圖

(a)激發螢光(b)延遲螢光

a)



b)

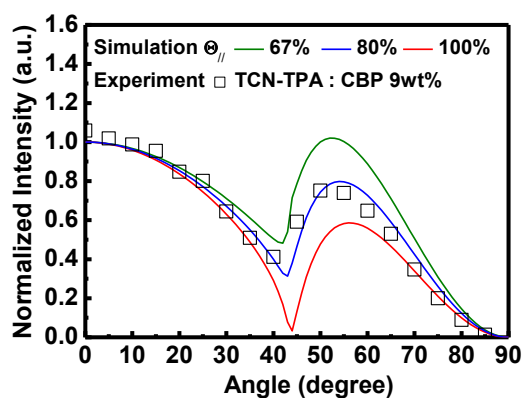


[圖 2-12] 以 9 wt.%/24 wt.%濃度，摻雜於主體材料 mCPCN 之薄膜 PL

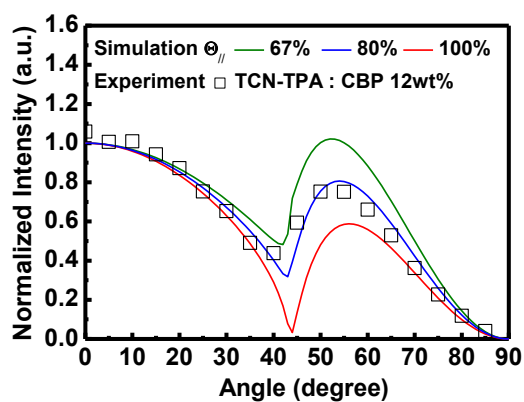
(a) 9 wt.%(b)24 wt.%



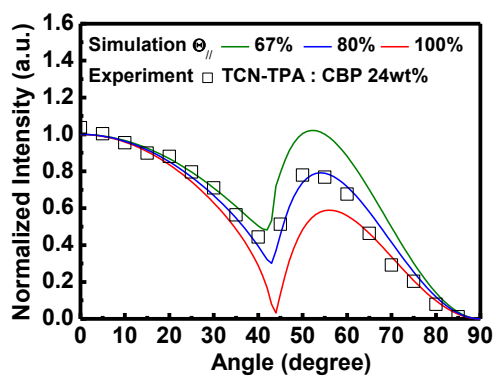
a)



b)



c)

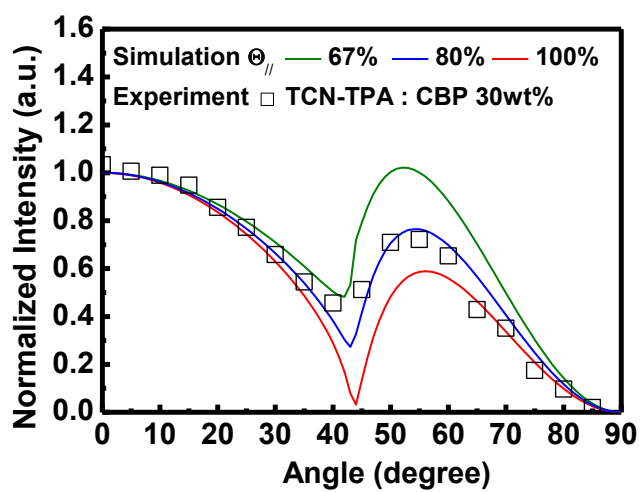


[圖 2-13]主體 CBP 摻雜 TCN-TPA 之 dipole ratio 數據擬合曲線

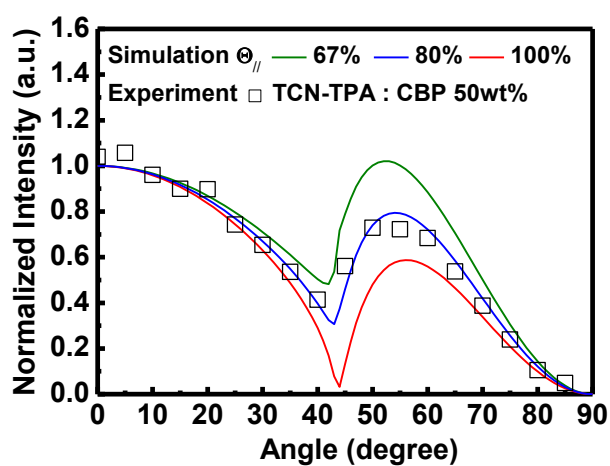
(a)9 wt.%(b)12 wt.%(c)24 wt.%



a)



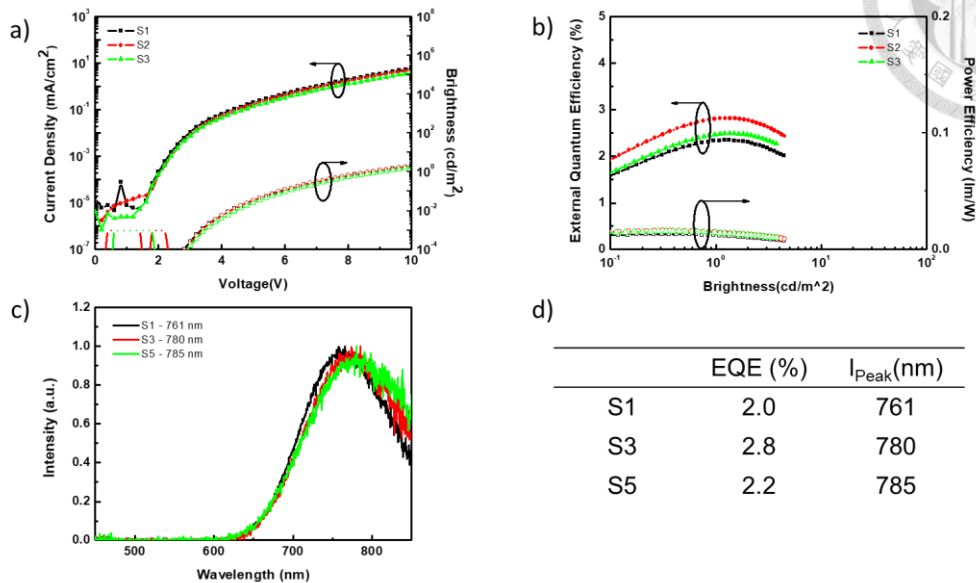
b)



[圖 2-14] 主體 CBP 摻雜 TCN-TPA 之 dipole ratio 數據擬合曲線

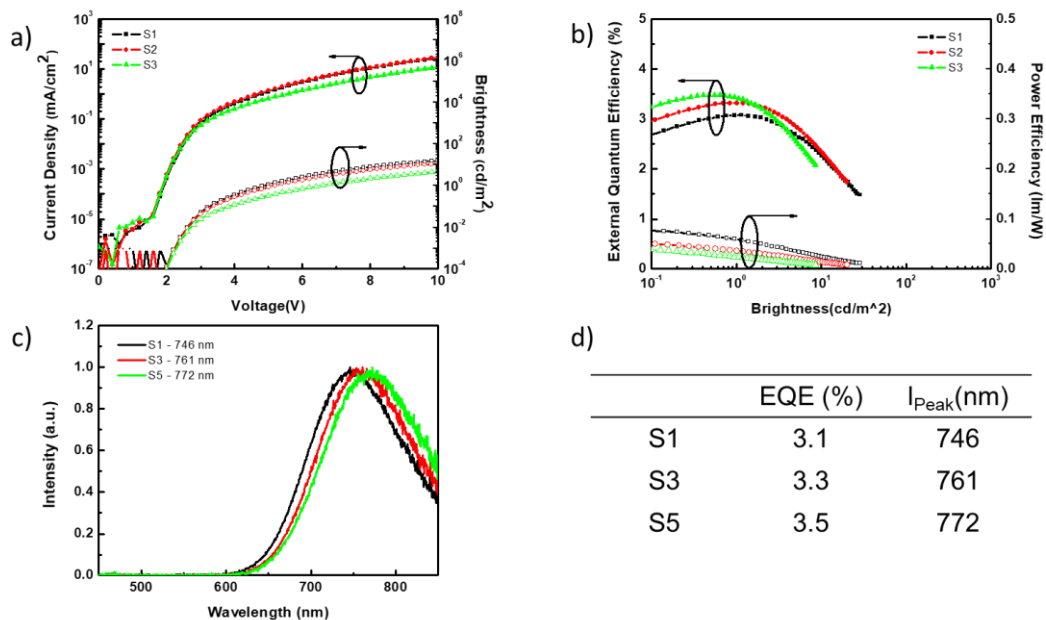
(a)30 wt.%(b)50 wt.%

S1: sITO(95)/ MoO₃(1)/ TAPC(85)/ mCP(10)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al
 S3: sITO(95)/ MoO₃(1)/ TAPC(105)/ mCP(10)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al
 S5: sITO(95)/ MoO₃(1)/ TAPC(125)/ mCP(10)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al

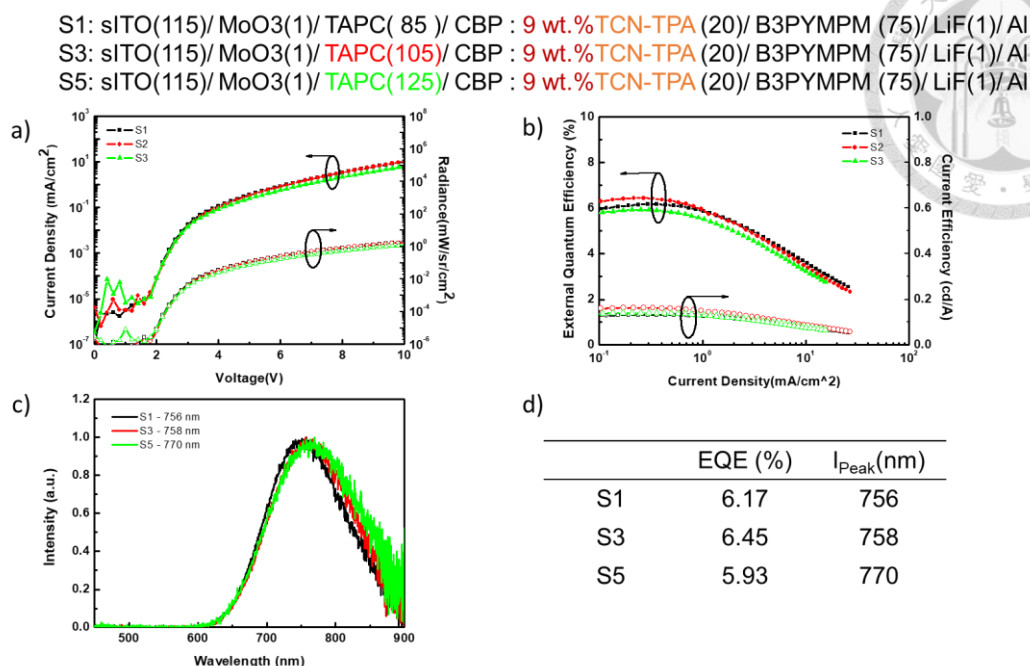


[圖 2-15]CBP 為主體摻雜 9 wt.% TCN-TPA 元件特性，有 mCP
 (a)TCN-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據

S1: sITO(95)/ MoO₃(1)/ TAPC(85)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al
 S3: sITO(95)/ MoO₃(1)/ TAPC(105)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al
 S5: sITO(95)/ MoO₃(1)/ TAPC(125)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al

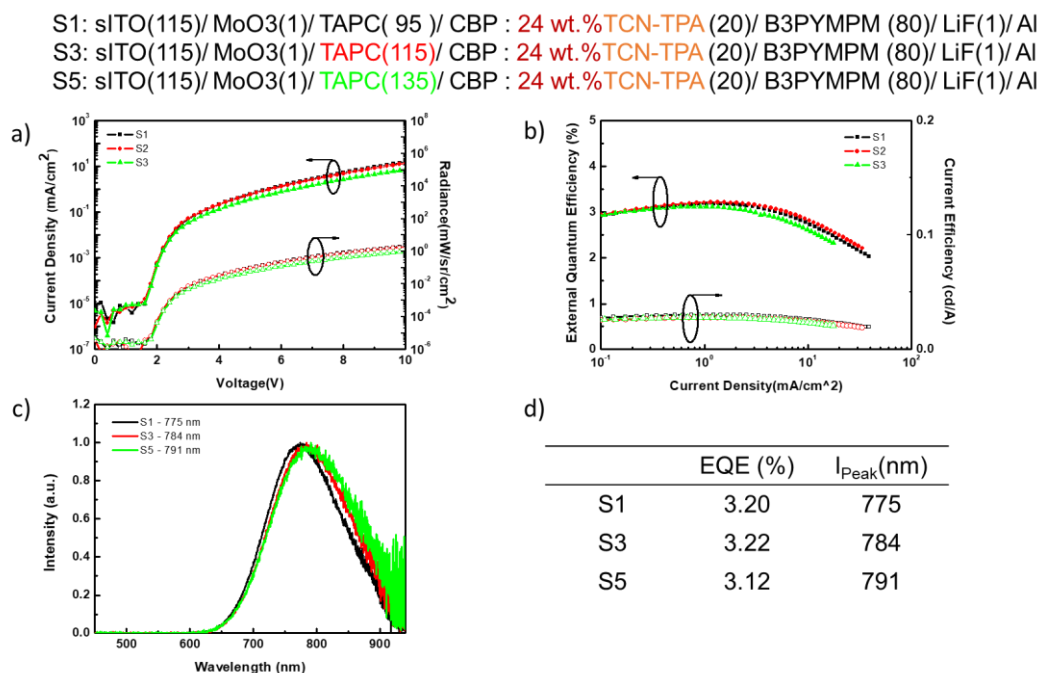


[圖 2-16]CBP 為主體摻雜 9 wt.% TCN-TPA 元件特性，無 mCP
 (a)EP-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據



[圖 2-17]CBP 為主體摻雜 9 wt.% TCN-TPA 元件特性

(a)TCN-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據

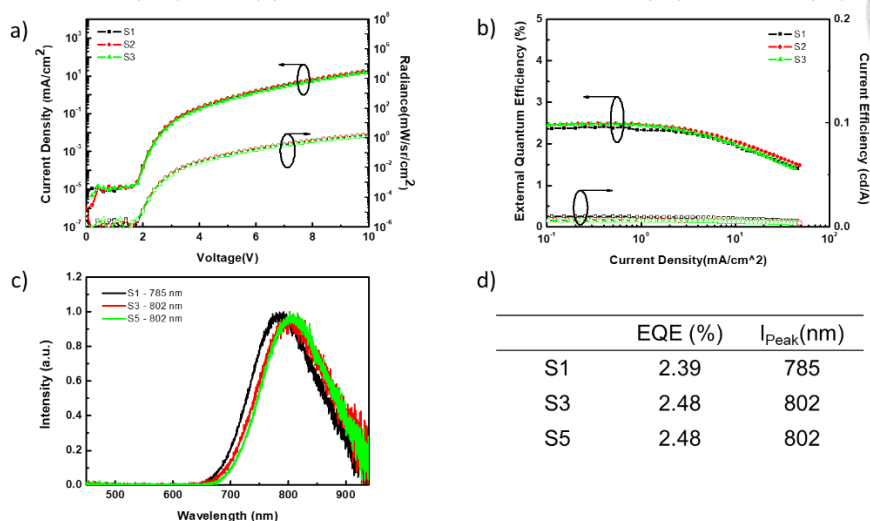


[圖 2-18]CBP 為主體摻雜 24 wt.%TCN-TPA 元件特性

(a)EP-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據



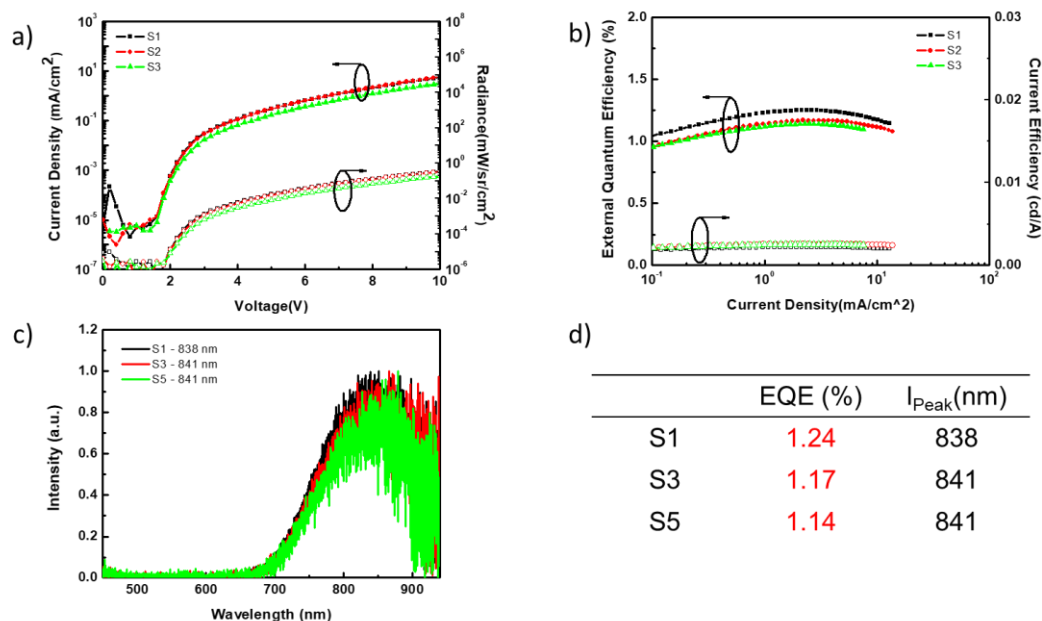
S1: sITO(115)/ MoO₃(1)/ TAPC(100)/ CBP : 30 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al
 S3: sITO(115)/ MoO₃(1)/ TAPC(120)/ CBP : 30 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al
 S5: sITO(115)/ MoO₃(1)/ TAPC(140)/ CBP : 30 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al



[圖 2-19]CBP 為主體摻雜 30 wt.% TCN-TPA 元件特性

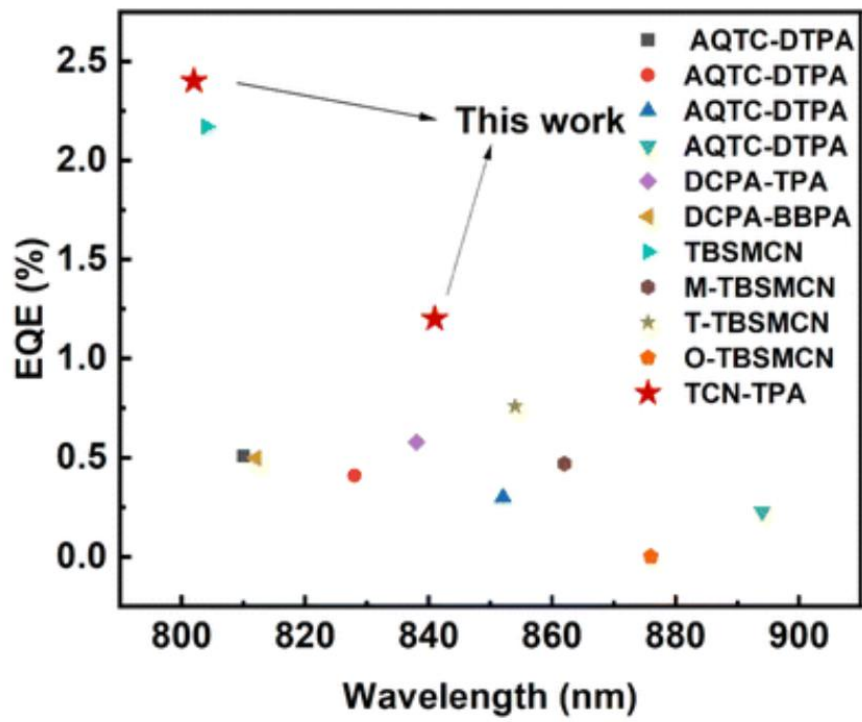
(a)TCN-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性 (c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據

S1: sITO(115)/ MoO₃(1)/ TAPC(115)/ CBP : 50 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (90)/ LiF(1)/ Al
 S3: sITO(115)/ MoO₃(1)/ TAPC(135)/ CBP : 50 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (90)/ LiF(1)/ Al
 S5: sITO(115)/ MoO₃(1)/ TAPC(155)/ CBP : 50 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (90)/ LiF(1)/ Al



[圖 2-20]CBP 為主體摻雜 50 wt.% TCN-TPA 元件特性

(a)TCN-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據



[圖 2-21] 頻譜峰值 800 nm 以上代表性 TADF 材料之元件特性比較[18]

第三章 深紅光 TADF 有機發光材料及元件



3.1 前言

本章研究使用的 EP-TPA 材料分子結構如[圖 3-1]，同樣由蘇州大學樊建教授實驗室提供，與上一章討論的材料 TCN-TPA 有相同施體結構 TPA (tripgenylamine)，兩者差別為 TCN-TPA 是吡啶外接吡啶，EP-TPA 是吡啶外接氫根。由於此材料無法以真空蒸鍍方式製作薄膜與元件，參考以往其他製作元件方式[1]，本章節使用旋轉塗布機進行 solution process 發光層薄膜製程。本章使用該材料與主體 CBP 摻雜，量測物理與元件特性。

3.2 研究方法

3.2.1 介紹 EP-TPA 分子

本材料由蘇州大學樊建教授實驗團隊測量 HOMO、LUMO 值與熱重分析理論計算，及溶液光物理特性。透過循環伏安法[2](cyclic voltammetry, CV)如[圖 3-2]分析 EP-TPA 的(HOMO,LUMO)數值為(5.26, 3.23) eV[表 3-1]。根據[圖 3-3]熱重分析圖，EP-TPA 材料熱裂解溫度(decomposition temperature, T_d ，當重量減少 5% 的時候顯示的溫度)為 460°C，理論上材料具備熱穩定性。然而嘗試以第一章真空蒸鍍方式製作薄膜元件時，材料鍍率無法隨著溫度上升增加鍍率或維持鍍率，因此本章改採用 solution process 製作薄膜與元件。

3.2.2 EP-TPA 薄膜特性量測方式

本章節將主客體材料以 Solution Process 製成方式製備。發光層是將主體材料 CBP 與 EP-TPA 分別以 10 mg/ml 比例加入氯苯，利用搖晃與機器加熱震盪方式使溶液均勻混合並加速溶解速率，之後將主客體材料溶液按照所需摻雜比例(wt.%)

混合，以旋轉塗布機轉速(500 rpm, 800 rpm)與時長(10 s, 50 s)使溶液均勻分布在 quartz 基板上，並以透過加熱台加熱，加速氯苯揮發。光物理特性量測方式做法與第二章相同，詳細內容可參考 2.2.2。



3.2.3 dipole ratio 量測方式

本章節發光偶極比量測方式與第二章相同，詳細內容可參考 2.2.3。

3.2.4 元件製作與元件量測方式

本研究使用 solution process，先做電洞注入層 PEDOT:PSS 層和主客體摻雜層，其他層以真空蒸鍍方式製作。元件結構如[圖 3-4]，元件結構為 cITO(100 nm)/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:EP-TCN:9 wt.% (40 nm)/TmPyPb(80 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm)。CBP 主體與 9 wt.% EP-TPA 客體摻雜為發光層，TmPyPb 為電子電洞傳輸層，ITO 為陽極，金屬為陰極，LiF 為電子注入層，PEDOT:PSS 為電洞注入層。所使用的材料與能階如[圖 3-5][圖 3-6]所示。ITO 基板清潔方式與第一章步驟相同。ITO 會先以旋轉塗布機製作 PEDOT:PSS 層[3]，再製作主客體發光層。製備主客體溶液方式與 3.2.2 相同。之後使用真空蒸鍍法將電子傳輸層，電子注入層與陰極金屬蒸鍍至基板上，蒸鍍部分與第一章方法相同。

將主客體材料溶液塗布至基板上前，會先將電洞注入層 PEDOT:PSS 溶液以轉速(1000 rpm, 3000 rpm, 8000 rpm)分別以時長(10 s, 30 s, 60 s)塗布至基板上。PEDOT:PSS 溶液製備方式為:先將界面活性劑稀釋，並與 PEDOT:PSS 溶液均勻混合，再以 0.45 μm 與 0.25 μm 針筒過濾。塗布在 ITO 機板上後，以 120°C 加熱 15 分鐘，再以轉速(800 rpm, 1200 rpm)與時長(10 s, 50 s)塗布主客體發光層溶液。



3.3 結果與討論

3.3.1 EP-TPA 薄膜與溶液特性

[圖 3-7]為 EP-TPA 在甲苯溶液中時，常溫螢光光譜，以及 77K 的螢光磷光光譜特性。PL 頻譜峰值為 660 nm，PLQY 為 48.2%。

[圖 3-8][圖 3-9]為 EP-TPA 分別以 3 wt.%、6 wt.%、9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%比例摻雜在主體材料 CBP 中的薄膜 300K 螢光頻譜和 77K 磷光頻譜。其(300K 常溫 PL, 77K 磷光)頻譜峰值為(662, 679)，(675, 708)，(684, 695)，(696, 717)，(713, 737) nm。

利用薄膜中 300K PL 頻譜與 77K 磷光頻譜的起始波長，可得 EP-TPA 的 S_1 、 T_1 與 ΔEst 。如[表 2-2]所示，EP-TPA 以 3 wt.%、6 wt.%、9 wt.%、12 wt.%、24 wt.% 摻雜在 CBP 中(S_1 , T_1 , ΔEst)的值分別為(2.21, 2.17, 0.14)、(2.13, 2.02, 0.11)、(2.13, 1.96, 0.17)、(2.08, 1.94, 0.14)、(2.06, 1.91, 0.15) eV。 ΔEst 極小，因此可以推測 RISC 轉換效率與光致發光量子效率皆佳。另外，我們也有量測 TCN-TPA 以 9 wt.%摻雜在 CBP 主體中的 PLQY 為 30%。

[圖 3-10]為 EP-TPA 分別以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%比例摻雜在主體材料 PVK 中的薄膜 300K 螢光頻譜和 77K 磷光頻譜。其(300K 常溫 PL, 77K 磷光)頻譜峰值為(714, 746)，(735, 776)，(735, 775) nm。

EP-TPA 以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.% 摻雜在 PVK 中(S_1 , T_1 , ΔEst)的值分別為(2.03, 1.97, 0.06)、(2.03, 1.85, 0.18)、(1.99, 1.86, 0.13)eV。

[圖 3-11]為 EP-TPA 分別以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%比例摻雜在主體材料 mCPCN 中的薄膜 300K 螢光頻譜和 77K 磷光頻譜。其(300K 常溫 PL, 77K 磷光)頻譜峰值為(700, 703)，(702, 700)，(723, 740) nm。

EP-TPA 以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.% 摻雜在 mCPCN 中(S_1 , T_1 , ΔEst)的值分別為 (2.10, 1.97, 0.13)、(2.03, 1.97, 0.06)、(1.95, 1.90, 0.05) eV。其中以 9 wt.%濃度摻雜的薄膜 PLQY 為 30%。

可以發現 EP-TPA 在相同濃度條件下，在 PVK 中可以達到較長的波長，在 mCPCN 中次之，在 CBP 中波長最短。而隨著摻雜濃度增加皆呈現紅移，但 EP-TPA 在 PVK 中紅移較不顯著。 ΔEst 在此三種主體材料皆極小，應有利於 RISC。

3.3.2 dipole ratio 量測結果

EP-TPA 以 9 wt.%摻雜在 CBP 內的水平發光偶極比實際量測及擬合圖見[圖 3-11]，由於薄膜品質之故，模擬出來的值與 fitting 線不完全貼合，只能推估水平發光偶極比約為 61%，不具高水平比例。可能原因是當使用塗布機製作薄膜時之條件，與真空蒸鍍不同。

3.3.3 元件特性量測結果

在 3.3.1 中使用了三種主體材料摻雜 EP-TPA 量測光物理特性。製做元件測試時，發現僅 CBP 可提供足夠薄膜品質，獲得元件特性，可以量測到足夠電流，因此最後採用 CBP 為做元件的主體材料。

[圖 3-12]為 CBP 與 EP-TPA 摻雜的元件的各項特性，可以看到它的 EQE 僅 4%~5%，根據 2.2.3，EQE 理論上限為 $\Phi_{PL} \times \Phi_{out}$ ，3.3.1 有提到 Φ_{PL} 為 30%，經模擬所得 Φ_{out} 為 26.6%，算出理論上限為 7.98%，因此實驗 EQE 結果落在合理範圍內。EL 波峰落在 692 nm，波長在 NIR 波段以下，為深紅光，不到 NIR，雖成功做出元件，但沒有很好的效果。

3.4 總結

本章節使用 EP-TPA 材料，經過三種主體材料量測光物理特性與測試製作元件後，最終以 CBP 作為主體材料，以溶液製成成功做出深紅光 TADF 發光元件。



第三章參考資料



- [1] W. Jiang, G. Zhang, G. Zhao, X. Wang, W. Tian, Y. Sun, Novel benzonitrile-based AIE host with high triplet energy for highly efficient solution-processed blue TADF OLEDs, *Dyes and Pigments*, 110, 11037(2023)
- [2] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 95, 2, 197–206(2017).
- [3] A. K. Havare, M. Can, S. Demic, M. Kus, S. Icli, The performance of OLEDs based on sorbitol doped PEDOT:PSS, *Synthetic Metals*, 161, 2734-2738(2012).



第三章圖表

表 3-1 EP-TPA 在甲苯中基本物理性質

Compound	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a)}$ (nm)	$\Phi_{\text{PL,tol}}^{\text{a)}$ (%)	$\text{PL}_{\text{fl/ph}}^{\text{b)}$ (nm)	$T_{\text{g}}/T_{\text{d}}^{\text{c)}$ (°C)	HOMO/LUMO ^{d)} (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{e)}$ (eV)	$S_1/T_1^{\text{f)}$ (eV)	$\Delta E_{\text{ST}}^{\text{g)}$ (eV)
Ep-TPA	388/523	660	48.2	632/667	n.a./495	5.26/3.23	2.05	2.13/2.08	0.05

a) Measured in oxygen-free toluene solution at 298K.

b) Measured in oxygen-free toluene solution at 77K.

c) T_{g} : glass transition temperature; T_{d} : decomposition temperature.

d) HOMO levels were calculated from CV data; LUMO levels were calculated from the HOMOs and E_{g} .

e) E_{g} : optical band gap energies were calculated from the corresponding absorption onsets in a toluene solution.

f) Singlet/triplet energies (S_1/T_1) estimated from onsets of the fluorescence and phosphorescence spectra.

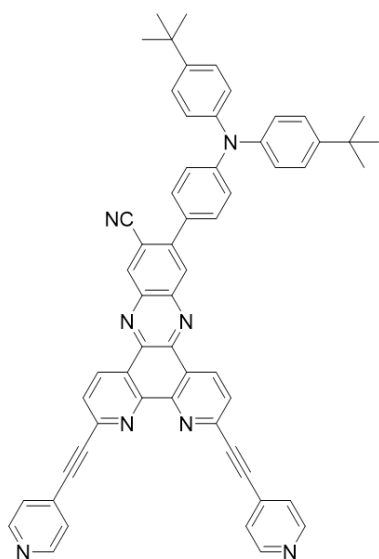
g) $\Delta E_{\text{ST}} = S_1 - T_1$



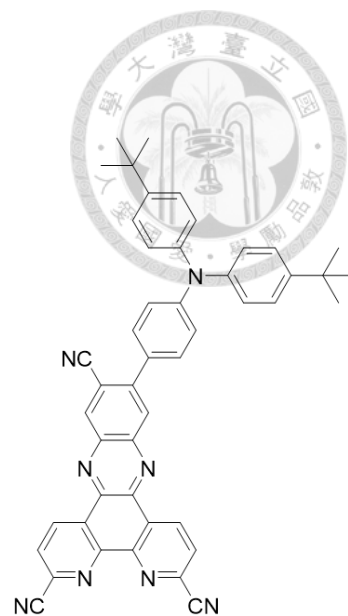
表 3-2 EP-TPA 與主體材料 CBP、mCPCN、PVK 在不同摻雜濃度下薄膜光物理特性

host	濃度 (wt.%)	$\lambda_{\max, \text{fl}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{fl.}}$ (nm) (77K)	$\lambda_{\max, \text{ph}}$ (nm)	ΔE_{ST} (meV) (onset) (nm)
CBP	3	662	666	679	0.14
	6	675	685	708	0.11
	9	684	695	695	0.17
	12	696	693	717	0.14
	24	713	704	737	0.15
mCPCN	9	700	689	703	0.13
	12	702	702	700	0.06
	24	723	726	740	0.05
PVK	9	714	720	746	0.06
	12	735	725	776	0.18
	24	735	758	775	0.13

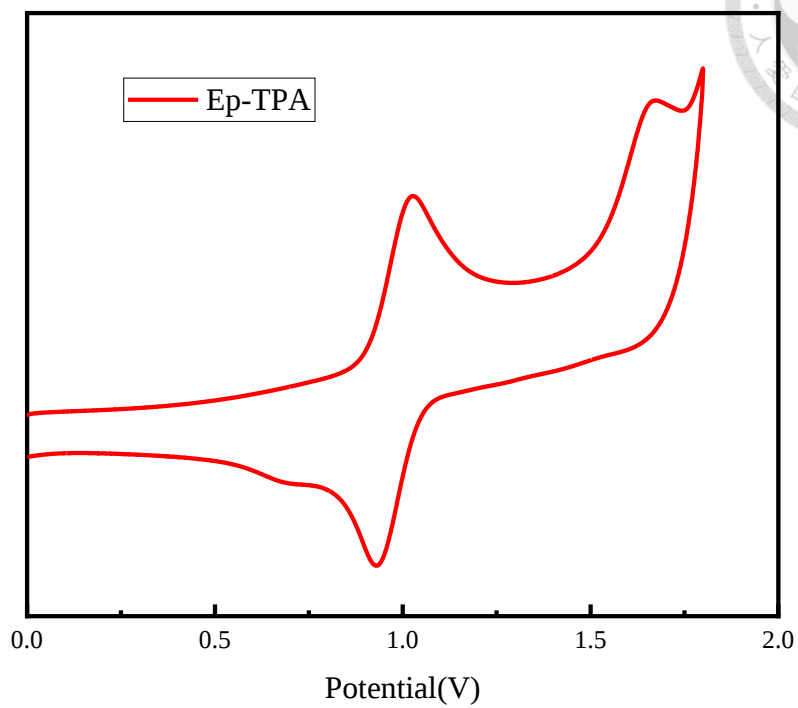
a)



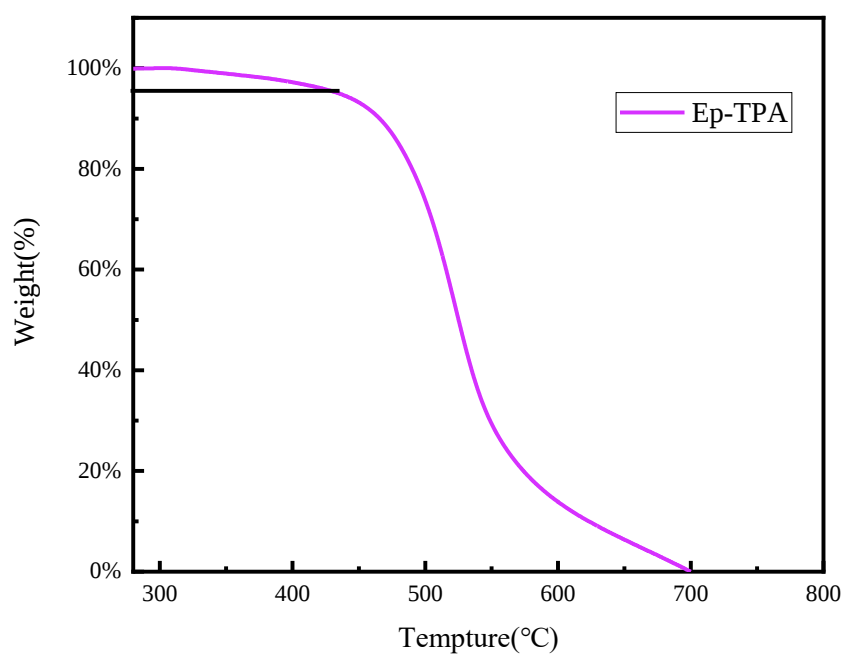
b)



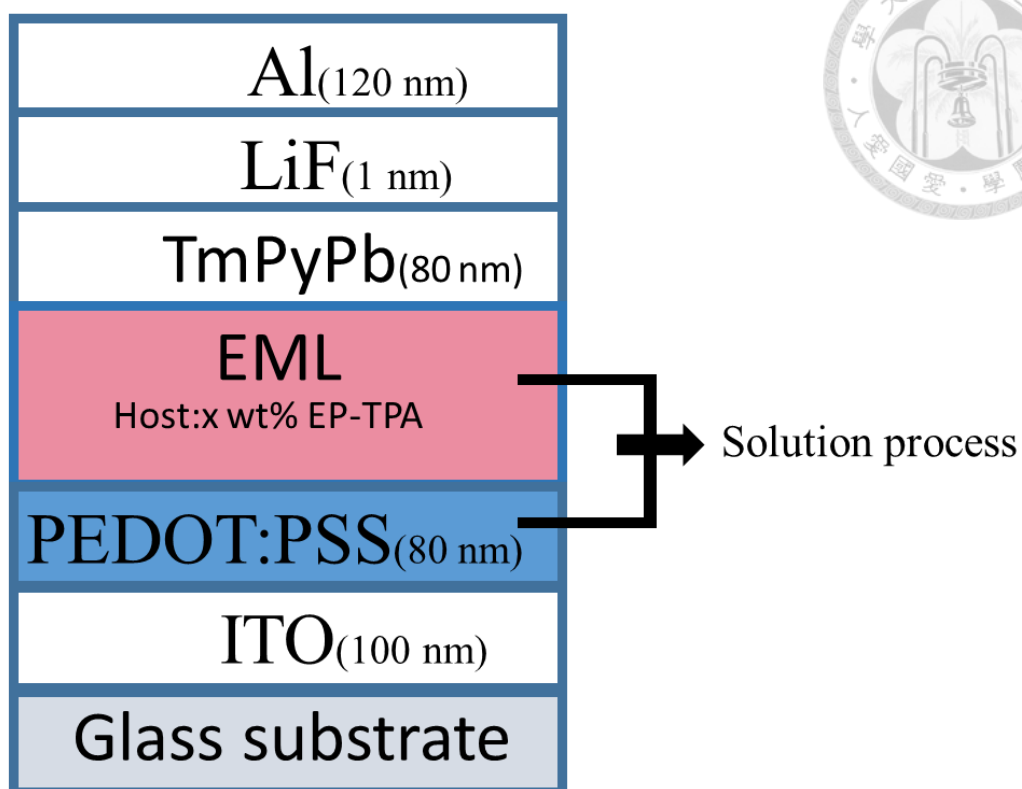
[圖 3-1] EP-TPA 與 TCN-TPA 材料分子結構
(a)EP-TPA (b)TCN-TPA



[圖 3-2] EP-TPA 的循環伏安圖

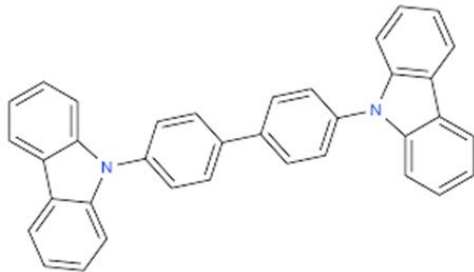


[圖 3-3] EP-TPA 的熱重分析圖

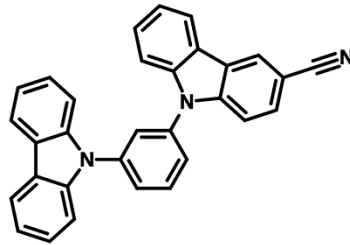


[圖 3-4] EP-TPA 做成 OLED 元件結構圖

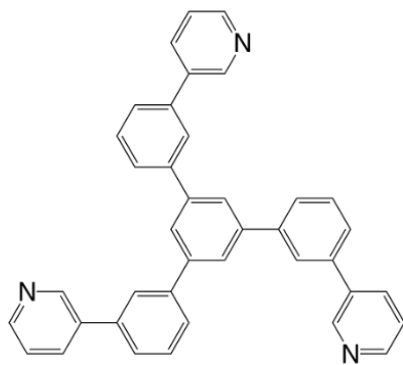
a)



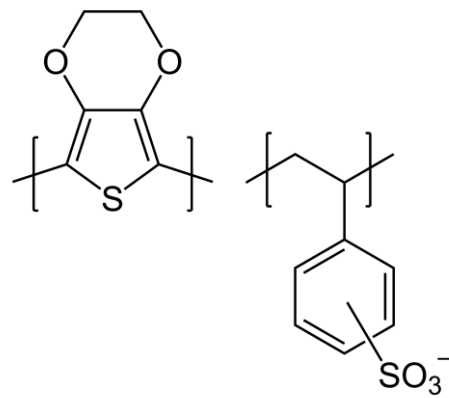
b)



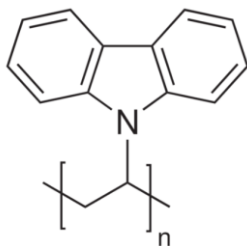
c)



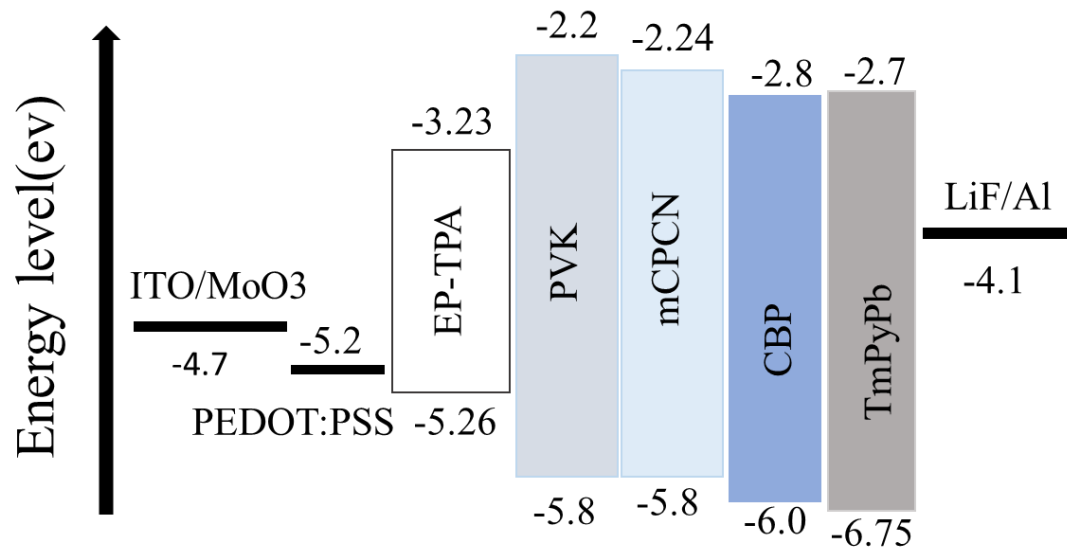
d)



e)



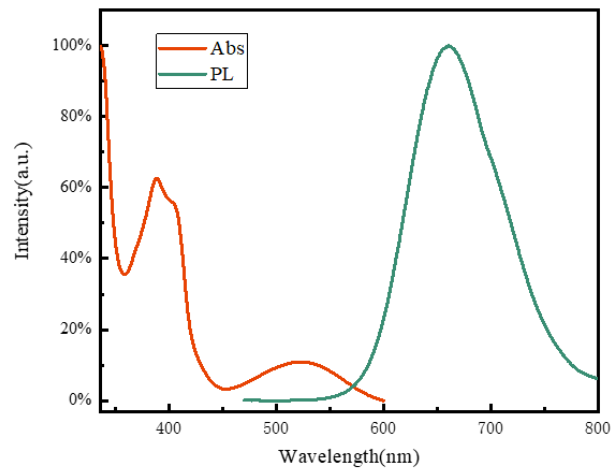
[圖 3-5]EP-TPA 材料 OLED 元件與薄膜使用的各種有機分子結構式
(a)CBP (b)mCPCN (c) TmPyPb (d) PEDOT:PSS (e)PVK



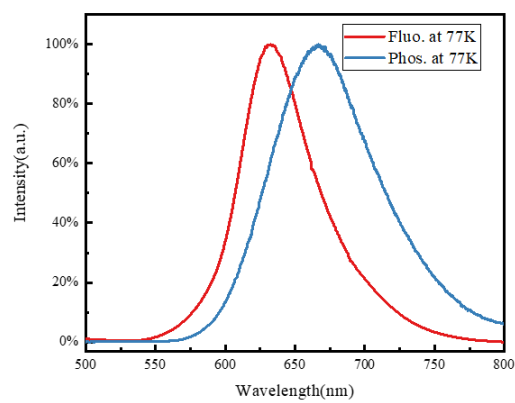
[圖 3-6] EP-TPA 材料做成 OLED 元件各層能階關係



a)



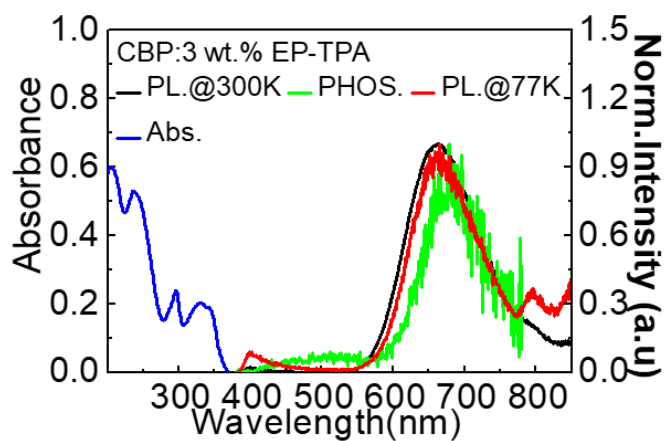
b)



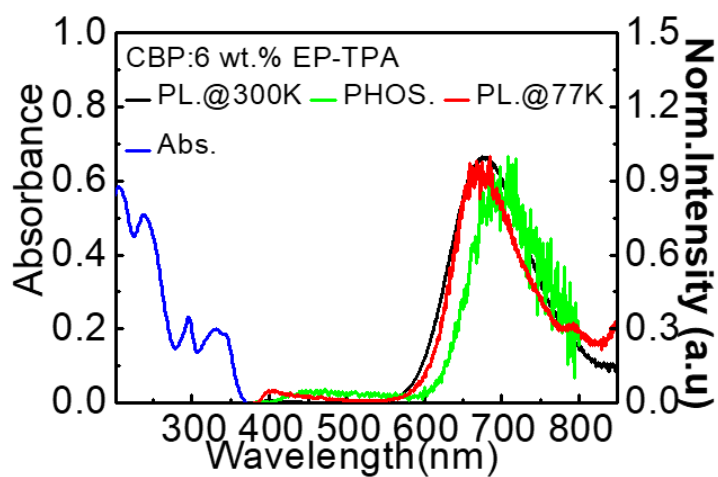
[圖 3-7] EP-TPA 溶於甲苯材料後的材料光譜特性
(a)300K 吸收與發光頻譜(b)77K 歸一化螢光磷光光譜



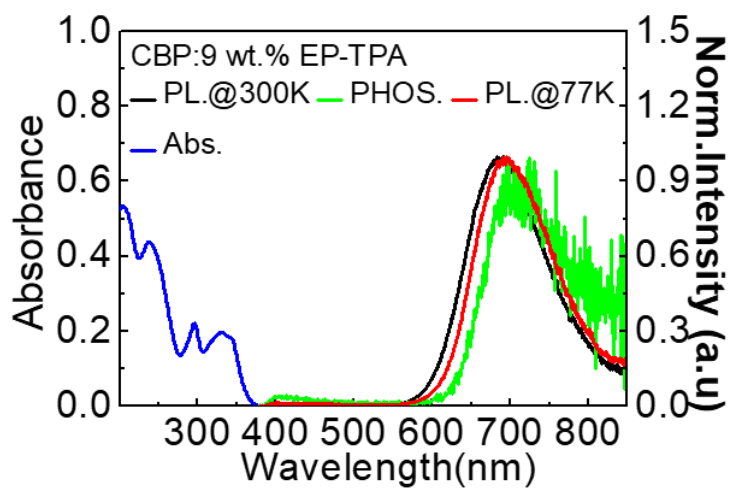
a)



b)



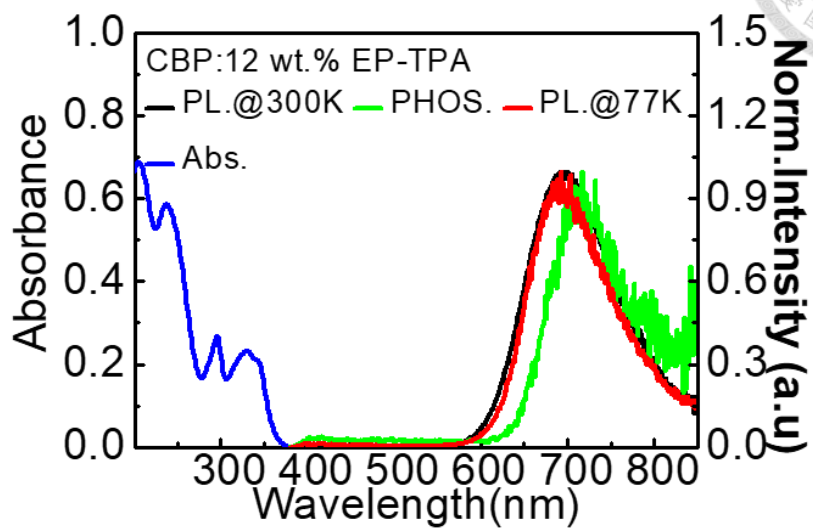
c)



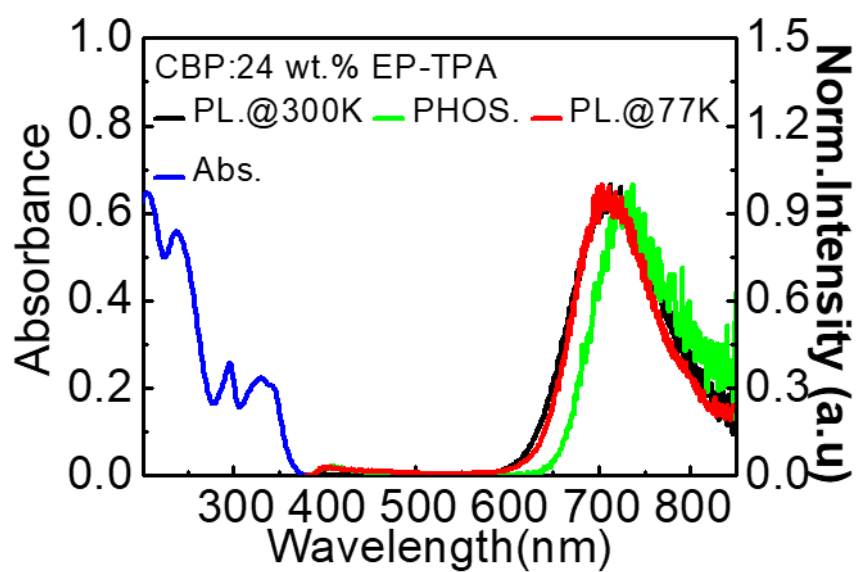
[圖 3-8] 於主體材料 CBP 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL
(a)3 wt.%(b)6 wt.%(c)9 wt.%



a)



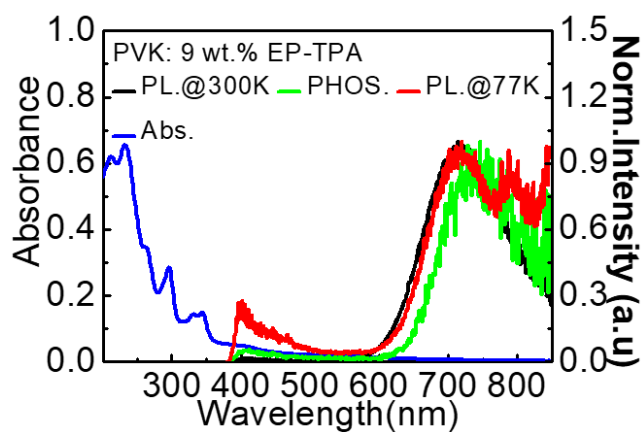
b)



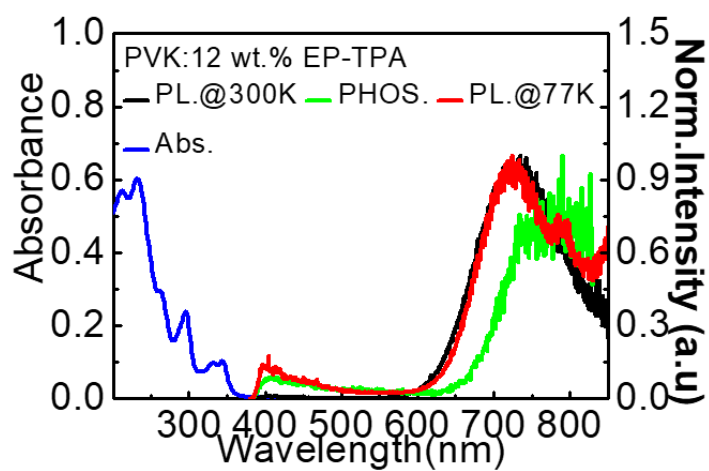
[圖 3-9]於主體材料 CBP 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL
(a)12 wt.%(b)24 wt.%



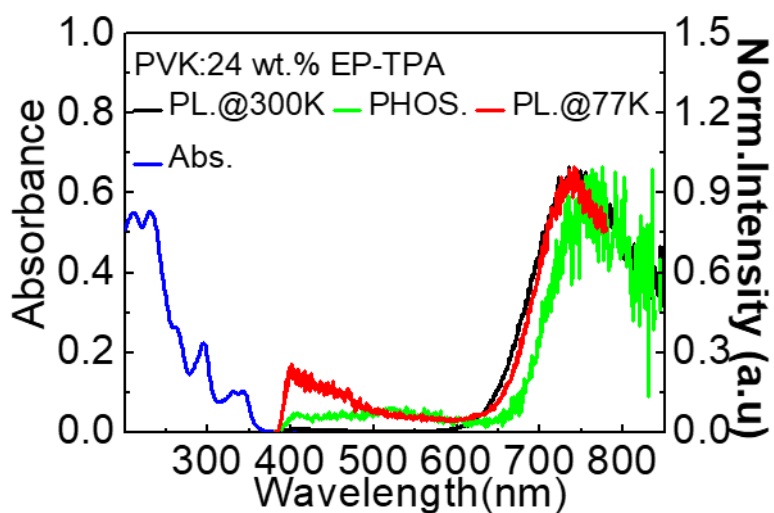
a)



b)



c)

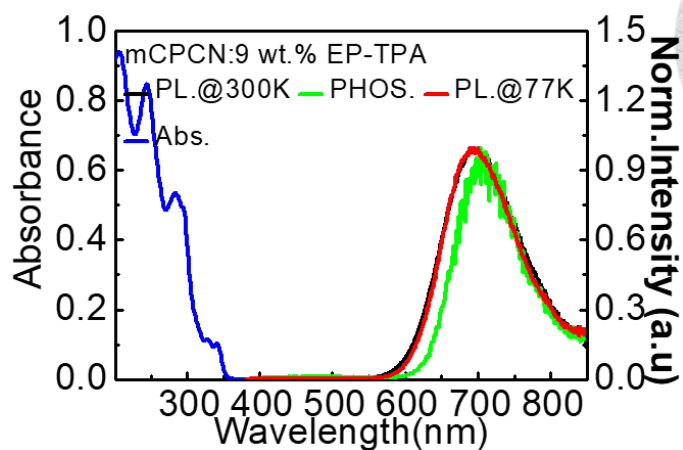


[圖 3-10]於主體材料 PVK 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL

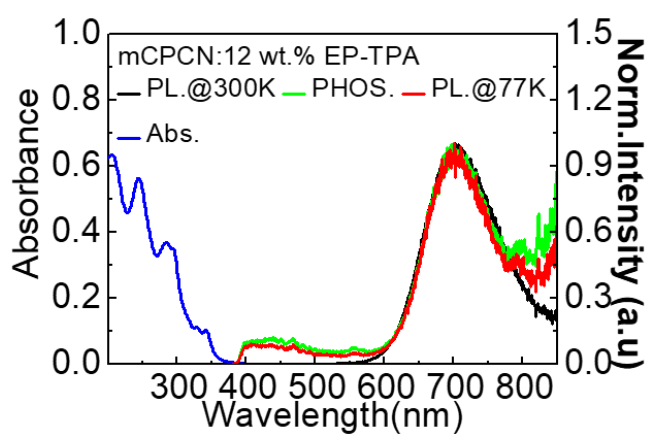
(a)9 wt.%(b)12 wt.%(c)24 wt.%



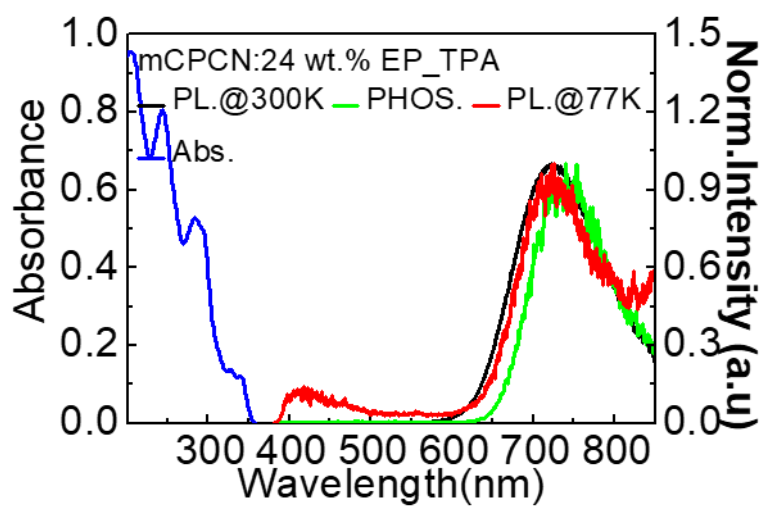
a)



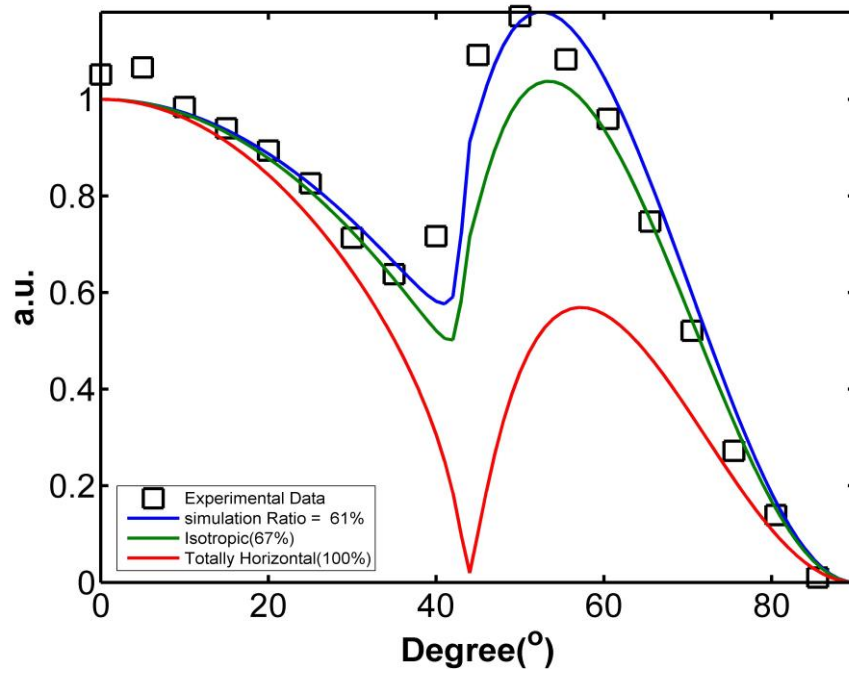
b)



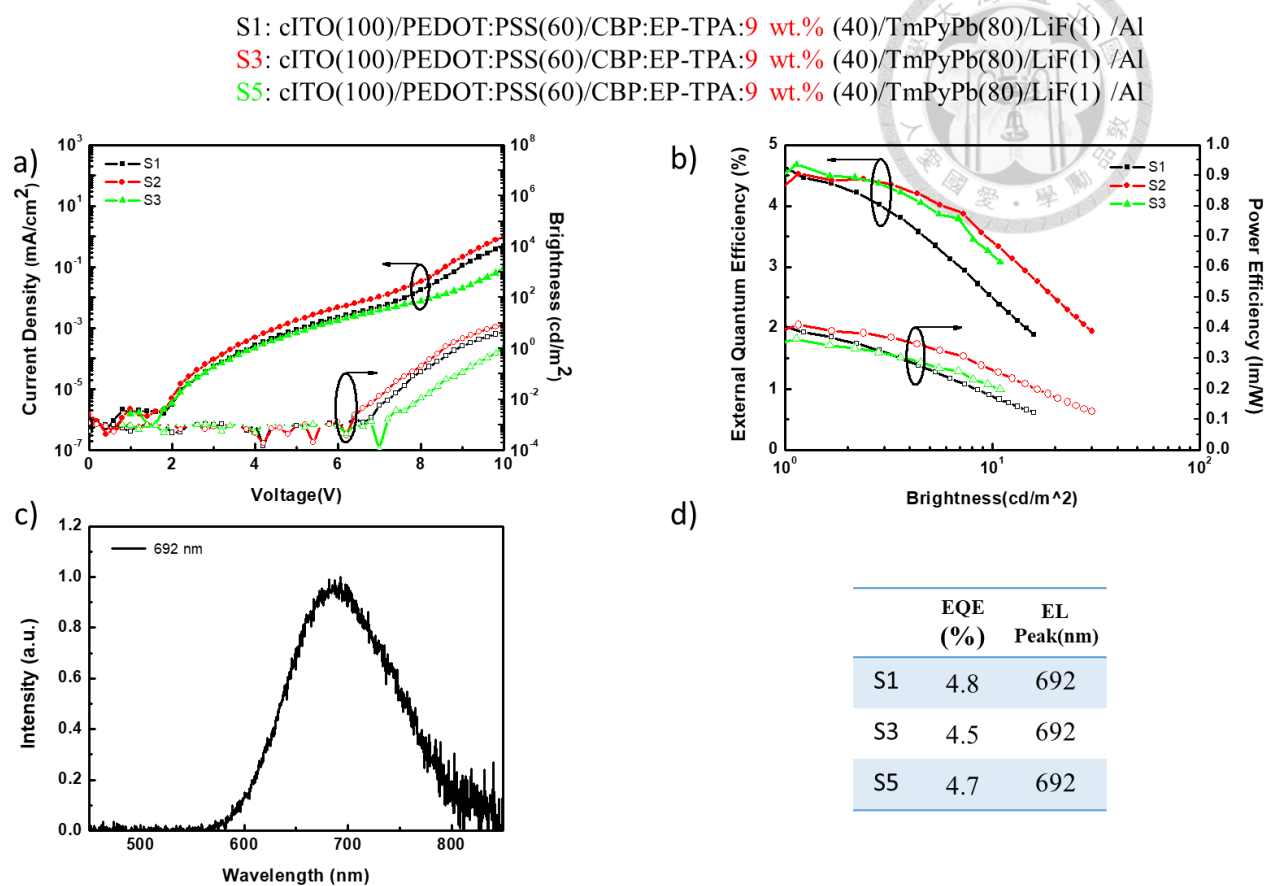
c)



[圖 3-11]於主體材料 mCPCN 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL
(a)9 wt.%(b)12 wt.%(c)24 wt.%



[圖 3-12] EP-TPA 材料摻雜於主體材料 CBP dipole ratio 數據擬合圖
(9 wt.%)



[圖 3-13]CBP 為主體材料摻雜 EP-TPA 元件特性
 (a)EP-TPA 元件 I-V-L 曲線(b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜

第四章 總結

本論文第二章與第三章研究了 TCN-TPA 與 EP-TPA 兩種材料，並成功將它們分別製作成深紅外光與近紅外光元件，可以看出不同官能基可以產生不同發光波長效果，且製程方式需求可能會有所不同。

我們發現 TCN-TPA 是一個效率極佳的 NIR TADF 材料，TCN-TPA 的多樣受體有效降低 LUMO 值，讓他在甲苯中量測到的波峰超過 700 nm，水平發光偶極比達到 80%，具有良好出光效率。PLQY 可達 5.7%~30.5%，802 nm 時，EQE 可達到 2.4%，在 841 nm 時 EQE 值為 1.1%。

EP-TPA 材料成功使用 solution process 製程製作元件，雖因溶解度與環境水氣等外在影響會影響它的良率，若有成本預算與簡易製程之考量，以及遇到其他真空蒸鍍無法製作的材料，solution process 仍然是一個可行的選項。