

國立臺灣大學電機資訊學院光電工程學研究所

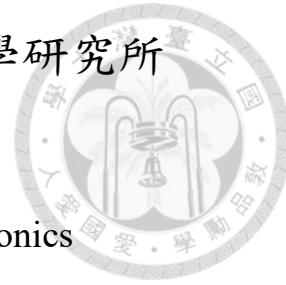
碩士論文

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：吳忠幓 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、雨歲、佑靜、宇鎔、婉華、柏瑞、俊偉、洁瑞、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，有更好的發光色彩，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 accepter 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 diple 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

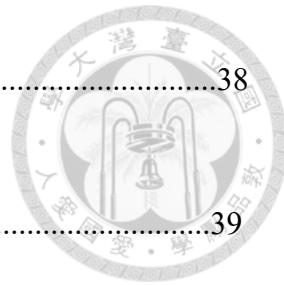


2.3.2 dipole ratio 量測結果.....	16
2.3.3 元件特性量測結果.....	16
2.4 總結.....	18
<b>第二章參考資料.....</b>	<b>20</b>
<b>第二章圖表.....</b>	<b>23</b>
<b>第三章 深紅光 TADF 有機發光材料及元件.....</b>	<b>44</b>
3.1 前言 .....	44
3.2 研究方法.....	44
3.2.1 介紹 EP-TPA 分子.....	44
3.2.2 EP-TPA 薄膜特性.....	44
3.2.3dipole ratio 量測方式.....	45
3.2.元件製作與元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



## 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.%.....	38
[圖 2-14] 主體 CBP 摻雜 TCN-TPA dipole ratio 數據擬合曲線	
(a)30 wt.%(b)50 wt.%.....	39
[圖 2-15] CBP 為主體摻雜 9 wt.%TCN-TPA 元件特性，有 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.....	40
[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.....	40
[圖 2-17] CBP 為主體摻雜 9 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.....	41
[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.....	41
[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.....	42
[圖 2-20] CBP 為主體摻雜 50.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.....	42
[圖 2-21] 頻譜峰值 800 nm 以上代表性 TADF 材料之元件特性比較.....	43
[圖 3-1] EP-TPA 與 TCN-TPA 材料分子結構	
(a)EP-TPA (b)TCN-TPA.....	51
[圖 3-2] EP-TPA 的循環伏安圖.....	52



[圖 3-3] EP-TPA 的熱重分析圖.....	53
[圖 3-4] EP-TPA 做成 OLED 元件結構圖.....	54
[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.....	55
[圖 3-6] EP-TPA 材料做成 OLED 元件各層能階關係.....	56
[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.....	57
[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.%.....	58
[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.%.....	59
[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.%.....	60
[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.%.....	61
[圖 3-12] EP-TPA 材料摻雜於主體材料 CBP dipole ratio 數據擬合圖 (9 wt.%).....	62
[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.....	63



## 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蒽的衍生物中發現了電激發光(electroluminescence, EL)現象[1]。1963 年，Pope 對有機芳香族蒽(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  $\text{Alq}_3$ ，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( $1^{\text{st}}$  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,  $\eta_{\text{int}}$ )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,  $\eta_{\text{ext}}$ ) 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( $1^{\text{st}}$  excited triplet state,  $T_1$ )，與 75% 機率三重態 exciton 一起從  $T_1$  跳遷至  $(S_0)$ ，以微秒( $\mu\text{s}$ )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( $\Delta E_{ST}$ )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( $\mu s$ ) [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  $S_1$  跃遷回  $S_0$ ，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。



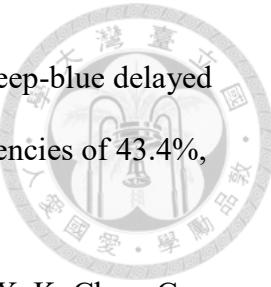


## 第一章參考資料

- [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. Burroughes, 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. Hammaa, H. Takahashi, K. Shibata, Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%, *Applied Physics*, 89, 063504 (2006)

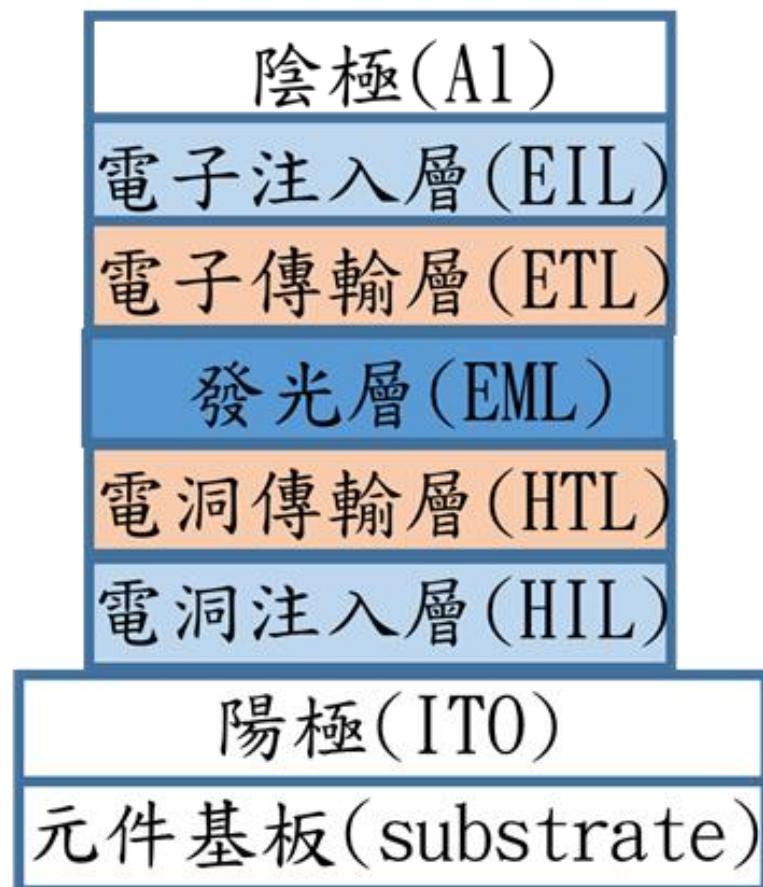


- [9] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson & S. R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature*, 395, 151–154 (1998)
- [10] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Nearly 100% internal phosphorescence 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. Bobrovas, 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).

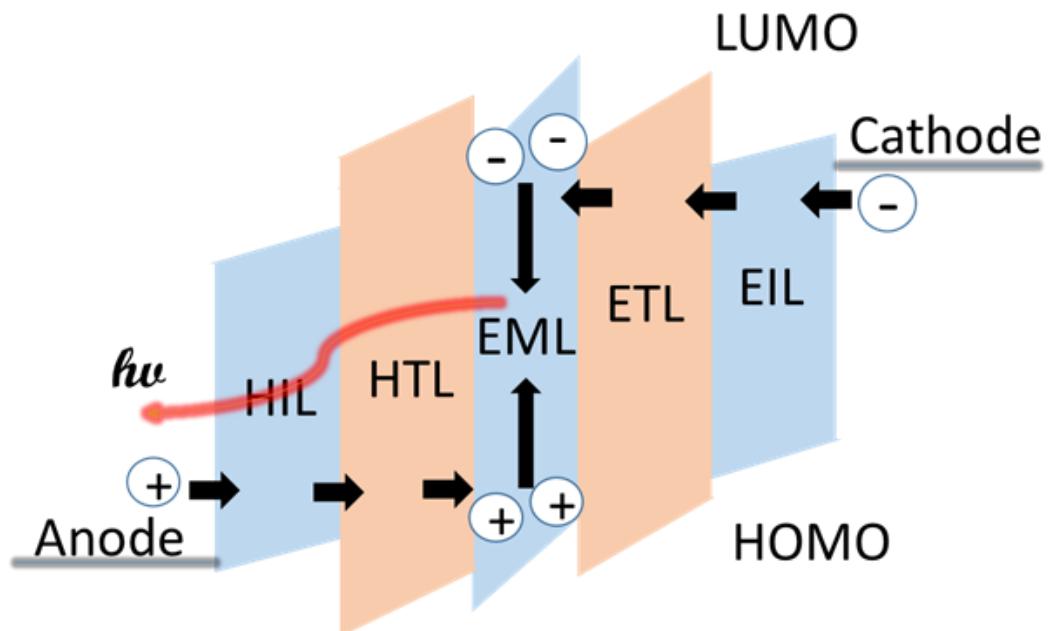


- [17] Y. Fu, H. Liu, B. Z. Tang, Z. Zhao, Realizing efficient blue and deep-blue delayed fluorescence materials with record-beating electroluminescence efficiencies of 43.4%, *Nature Communications*, 14, 2019 (2023).
- [18] X. C. Fan, K. Wang, Y. Z. Shi, Y. C. Cheng, Yi. Ting. Lee, J. Yu, X. K. Chen, C. Adachi, X. H. Zhang, Ultrapure green organic light-emitting diodes based on highly distorted fused  $\pi$ -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



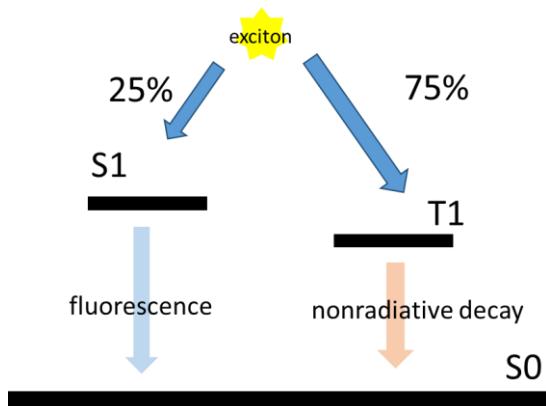
[圖 1-1] OLED 簡易結構圖



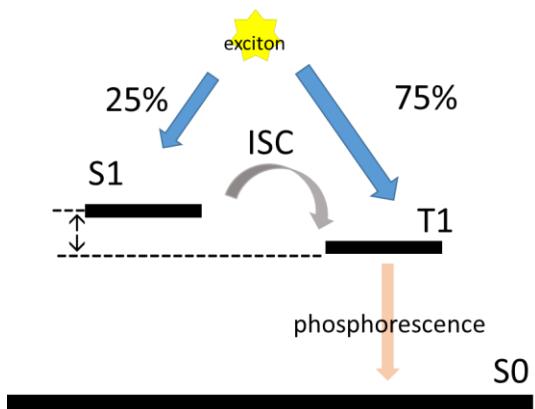
[圖 1-2]OLED 簡易發光流程示意圖



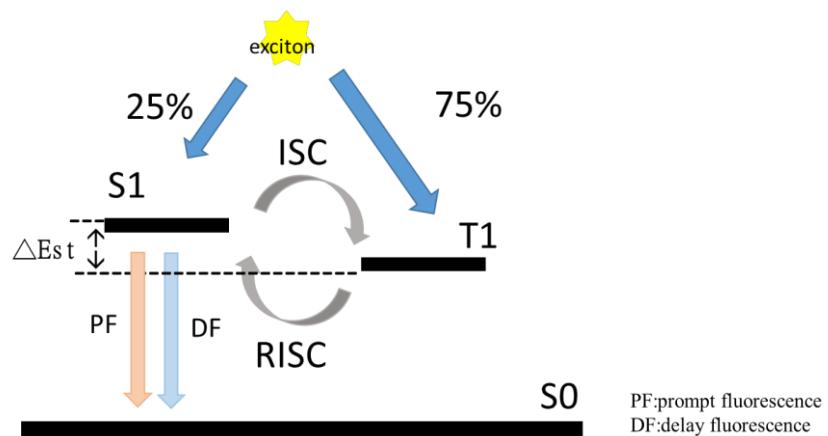
a)



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 accepter 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( $\Delta E_{ST}$ )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,  $\Phi_{PL}$ )[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  $\Delta E_{ST}$  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  $433^\circ\text{C}$ ；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  $\pi$ - $\pi$  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 μs 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 E<sub>2</sub>K 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,  $\Phi_{out}$ )。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



B<sub>3</sub>PYMPM 分別為電洞、電子傳輸層，MoO<sub>3</sub> 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  $46.8^\circ$ ，薄膜為  $49.2^\circ$ )，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  $-5.86 \text{ eV}$



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 $\Delta E_{\text{ST}}$ 。如[表 2-2]所示，TCN-TPA 以 9 wt.%、12 wt.%、24 wt.%、30 wt.%、50 wt.% 摻雜在 CBP 中( $S_1$ ,  $T_1$ ,  $\Delta E_{\text{ST}}$ )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 $\Delta E_{\text{ST}}$ 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.% 摻雜在主體材料 CBP 中，其對應的(300K PL,  $\Phi_{\text{PL}}$ )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 以不同濃度摻雜在 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.% 摻雜 TCN-TPA 的薄膜 300K 融光與 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.% 摻雜在 CBP 中( $S_1$ ,  $T_1$ ,  $\Delta E_{\text{ST}}$ )的值分別為(1.93, 1.85, 0.083)(1.90, 1.81, 0.086) eV。 $\Delta E_{\text{ST}}$ 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.% 摻雜在主體材料 mCPCN 中，對應的(300K PL,  $\Phi_{\text{PL}}$ )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  $\Theta_{\parallel}$  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)/ MoO<sub>3</sub> (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)/ MoO<sub>3</sub> (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)/ MoO<sub>3</sub> (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)/ MoO<sub>3</sub>(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)/ MoO<sub>3</sub>(1 mn)/ TAPC(100/120/140 nm)/ CBP : 30 wt.%TCN-TPA (20 nm)/ B3PYMBM (80 nm)/ LiF(1 nm)/ Al(120 nm);sITO(115 nm)/ MoO<sub>3</sub>(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,  $\Phi_{out}$ )與內部量子效率(IQE)，可以分析元件 EQE。計算  $\Phi_{out}$  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]:

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

$$\begin{aligned}\eta_{exc} &= 0.25 \times \Phi_p + 0.25 \times \Phi_d + 0.75 \times \Phi_{RISC} \times \Phi_{PL} \\ &= \Phi_{PL} \times (0.25 + 0.75 \times \Phi_{RISC})\end{aligned}$$



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

由於高效率的 TADF 材料  $\eta_r$  與  $\Phi_{RISC}$  理想上皆為 1，因此根據上述算式， $\eta_{exc}$  一般被  $\Phi_{PL}$  決定，因而 IQE 將為  $\Phi_{PL}$  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  $\Delta E_{st}$  小於 0.12 eV，PLQY 可達 5.7%~30.5%，802 nm 時，EQE 可達

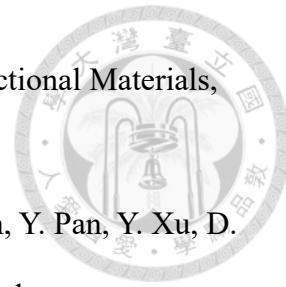
到 2.4%，在 841 nm 時 EQE 值為 1.1%。因此，TCN-TPA 是很好的 NIR TADF 材料。





## 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. Adach, 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

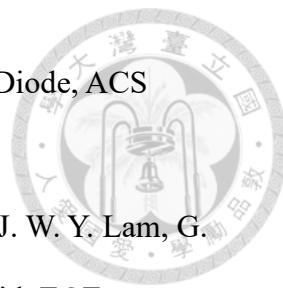
Applied Materials & Interfaces, 14, 53120–53128. (2022)

[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)	PL <sub>fl/ph</sub> <sup>b)</sup> (nm)	$T_g/T_d^{\text{c)}}$ (°C)	HOMO/LUMO d) (eV)	$E_g^{\text{e)}}$ (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

<sup>a)</sup> Measured in oxygen-free toluene solution at 298K.

<sup>b)</sup> Measured in oxygen-free toluene solution at 77K.

<sup>c)</sup>  $T_g$ : glass transition temperature;  $T_d$ : decomposition temperature.

<sup>d)</sup> HOMO levels were calculated from CV data; LUMO levels were calculated from the HOMOs and  $E_g$ .

<sup>e)</sup>  $E_g$ : optical band gap energies were calculated from the corresponding absorption onsets in a toluene solution.

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

<sup>g)</sup>  $\Delta E_{\text{ST}} = S_1 - T_1$

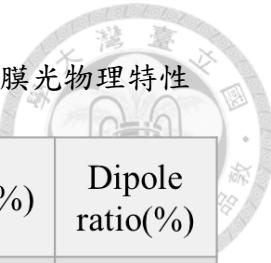


表 2-2 TCN-TPA 與主體材料 CBP、mCPCN 在不同摻雜濃度下薄膜光物理特性

host	濃度 (wt.%)	$\lambda_{\text{max, fl}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max, ph}}$ (nm)	$\Delta E_{\text{ST}}$ (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	-

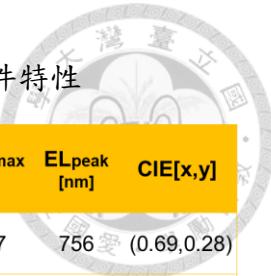


表 2-3 TCN-TPA 調變摻雜濃度，在主體材料 CBP 主體材料的元件特性

Emitter	Host	TAPC [nm]	V <sub>on</sub> [V]	R <sub>max</sub> [mW sr <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> ]	C <sub>emax</sub> [cd A <sup>-1</sup> ]	P <sub>emax</sub> [lm W <sup>-1</sup> ]	EQEmax [%]	E <sub>Lpeak</sub> [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)
	24 wt.%	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)
	30 wt.%	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	-
	50 wt.%	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	-

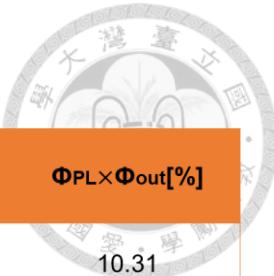
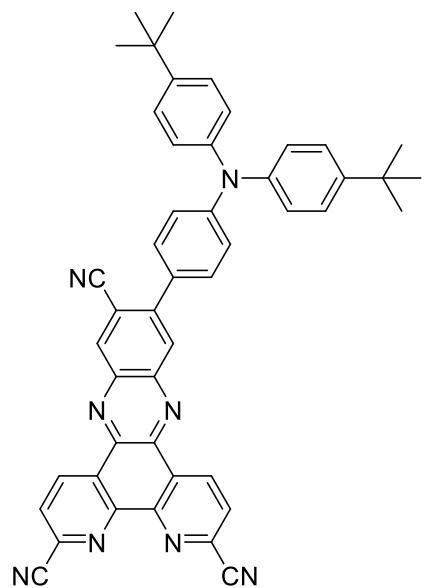
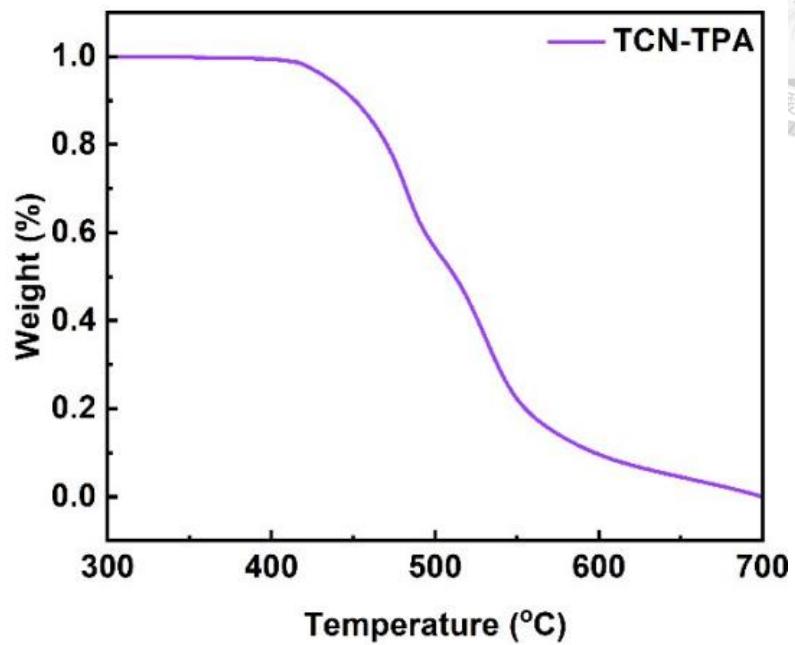


表 2-4 外部出光耦合效率計算所需參數

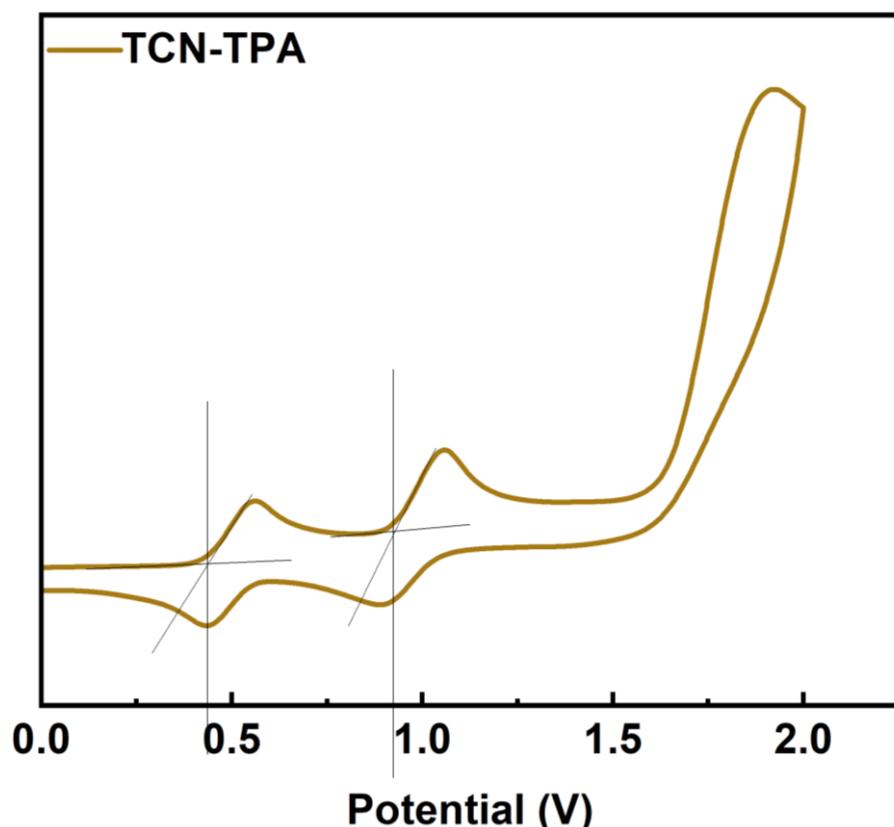
Emitter	Host	$\Phi_{out}[\%]$	$\Phi_{PL}$	$\Phi_{PL} \times \Phi_{out}[\%]$
TCN-TPA	CBP	9 wt.%	34.84	29.6
		12 wt.%	34.03	27.0
		24 wt.%	35.80	10.7
		30 wt.%	34.22	8.4
		50 wt.%	33.72	5.0



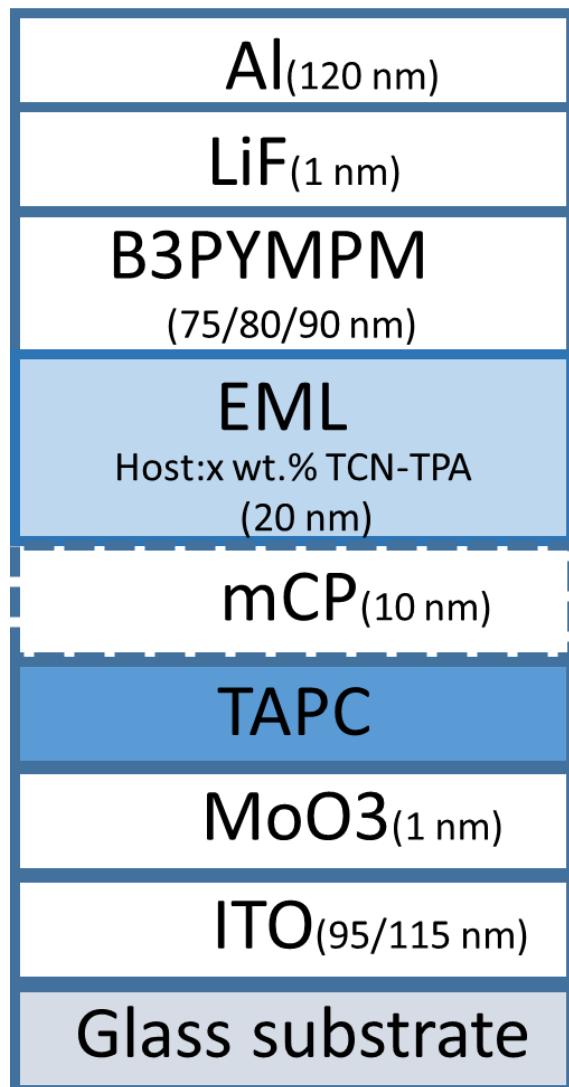
[圖 2-1]TCN-TPA 分子結構圖



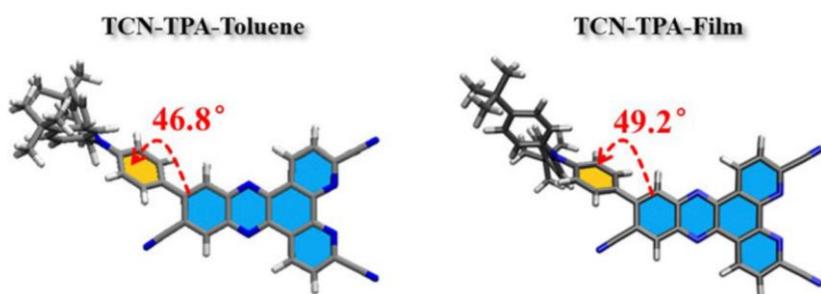
[圖 2-2] TCN-TPA 热重分析圖



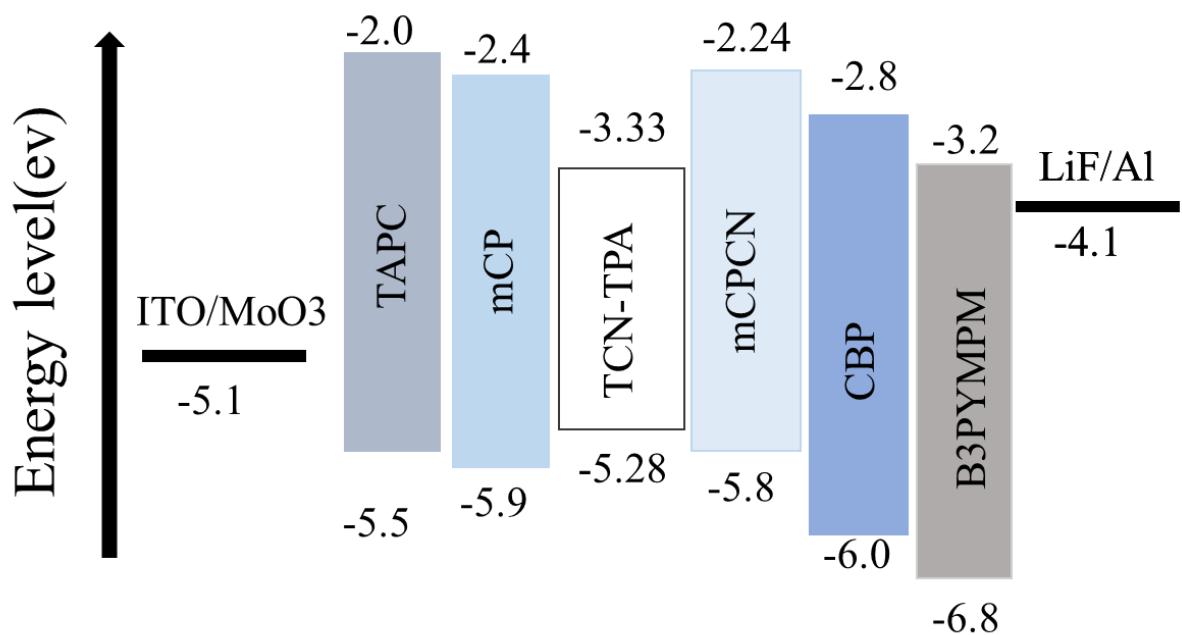
[圖 2-3]循環伏安圖



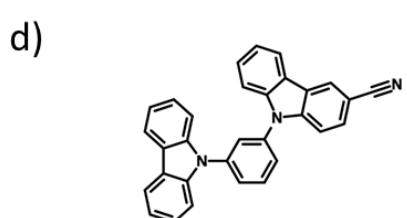
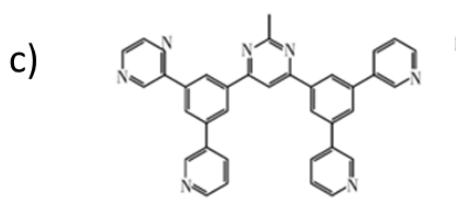
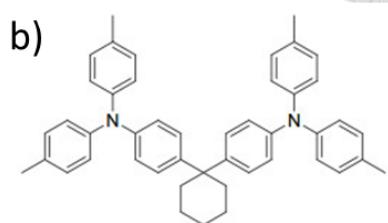
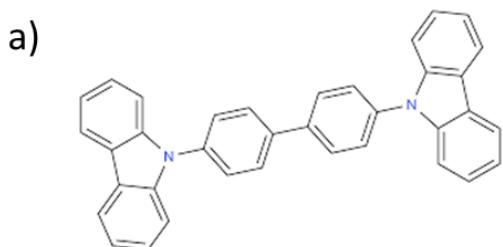
[圖 2-4]元件結構



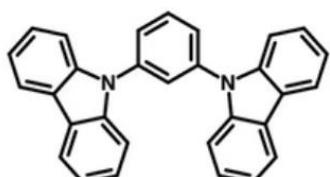
[圖 2-5]分子在甲苯或薄膜中二面角示意圖[18]



[圖 2-6]元件使用各項材料能階

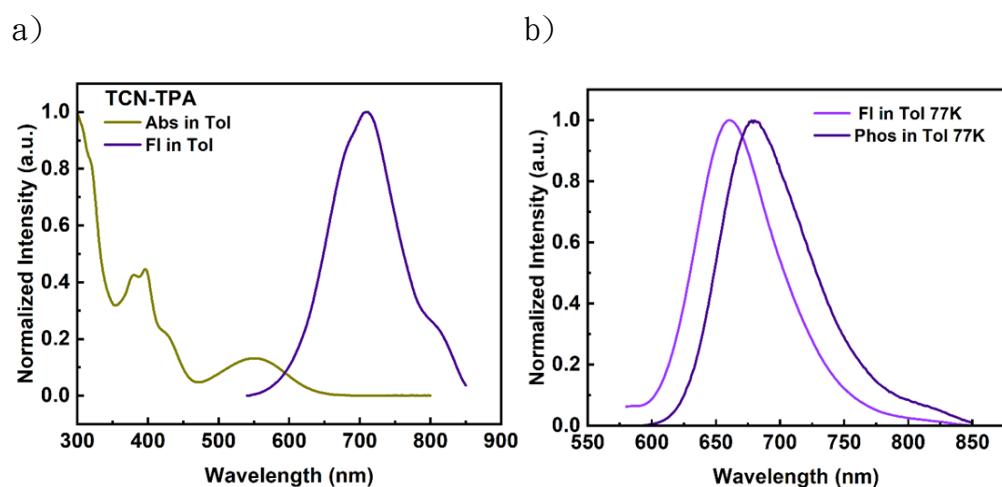


e)



[圖 2-7]元件所使用各項材料分子

(a)CBP(b)TAPC(C)B3PYMPM(d)mCPCN(e)mCP

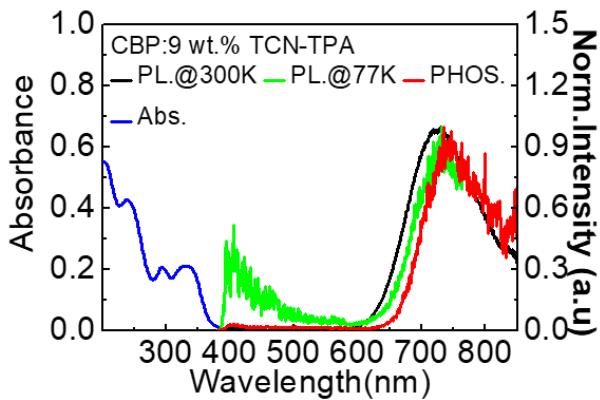


[圖 2-8]TCN-TPA 溶於甲苯中的各項光譜特性[18]

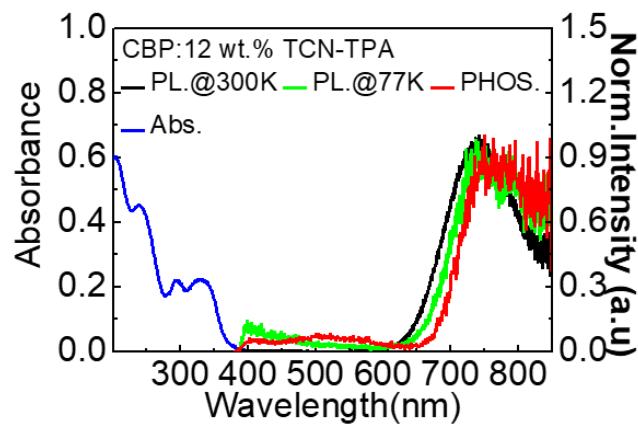
(a)300K 吸收及螢光光譜(b)77K 磷光螢光歸一化光譜



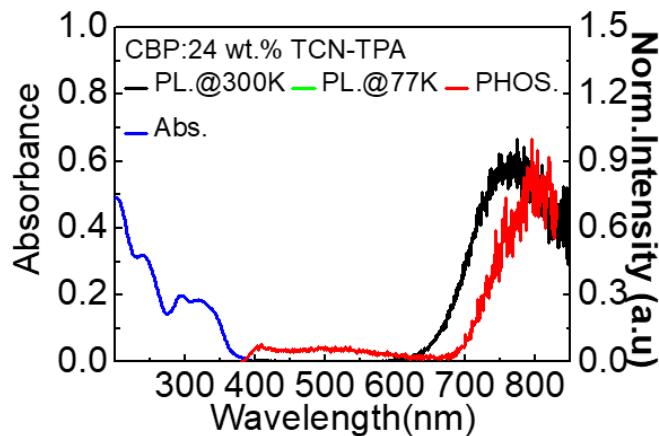
a)



b)



c)

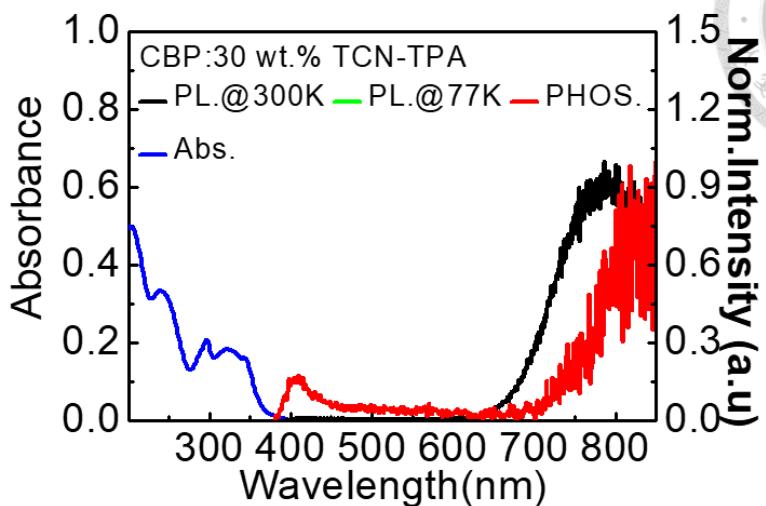


[圖 2-9]以 9 wt.%/12 wt.%/24 wt.%濃度，摻雜於主體材料 CBP 之薄膜 PL

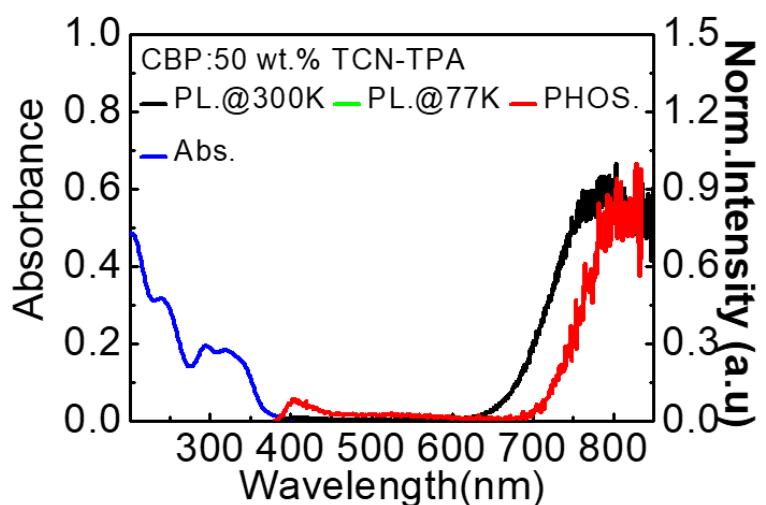
(a) 9 wt.% (b) 12 wt.% (c) 24 wt.%



a)



b)

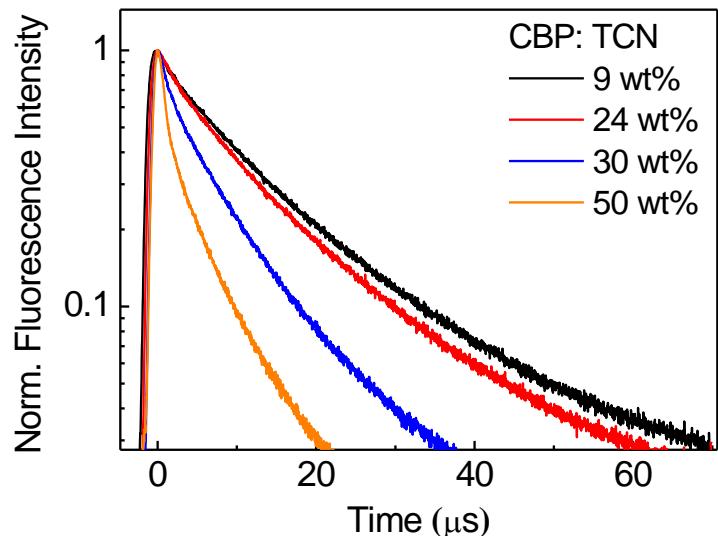


[圖 2-10] 以 30 wt.%/50 wt.%濃度，摻雜主體材料 CBP 之薄膜 PL

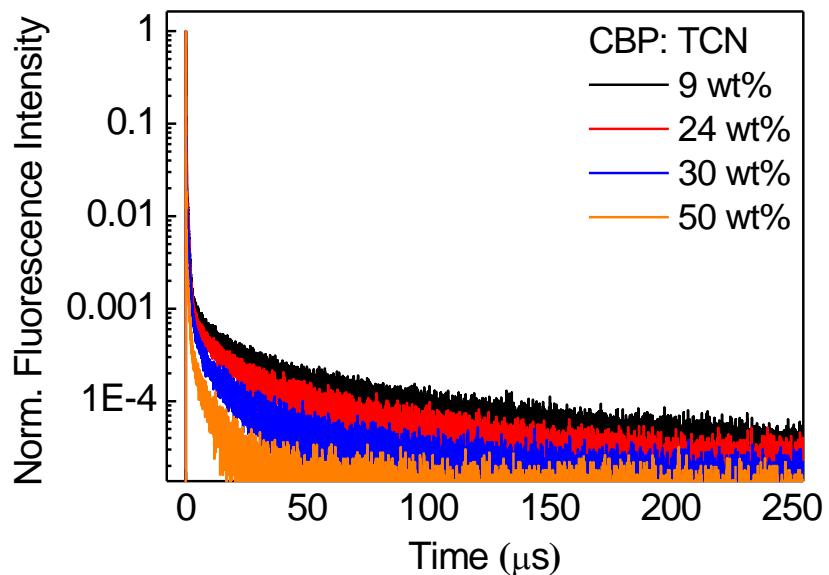
(a)30 wt.% (b)50 wt.%



a)



b)

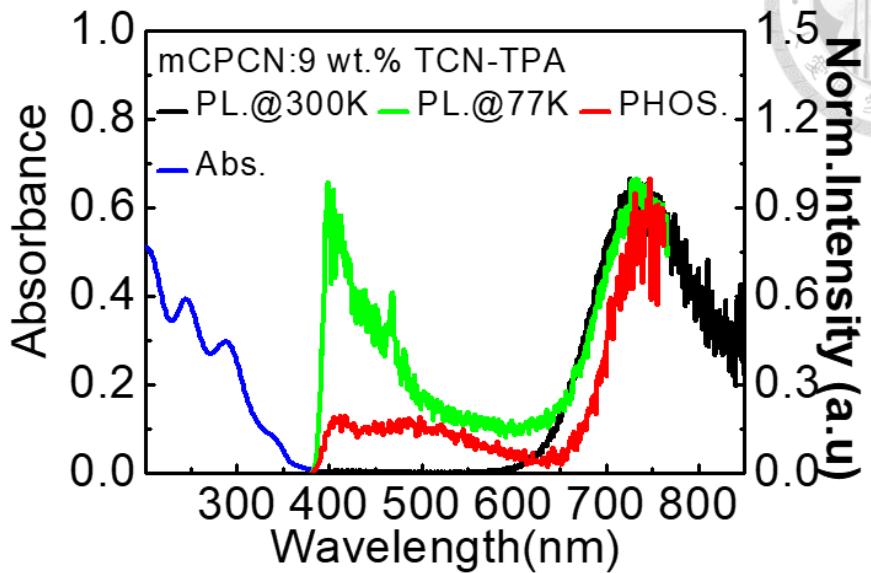


[圖 2-11]TCN-TPA 以不同濃度摻雜在 CBP 主體材料薄膜發光生命週期圖

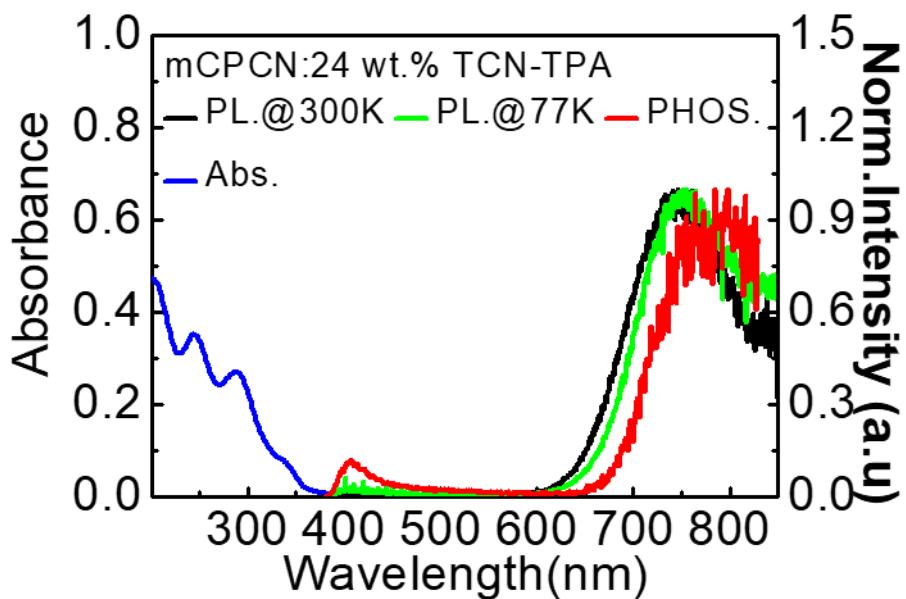
(a)激發螢光(b)延遲螢光



a)



b)

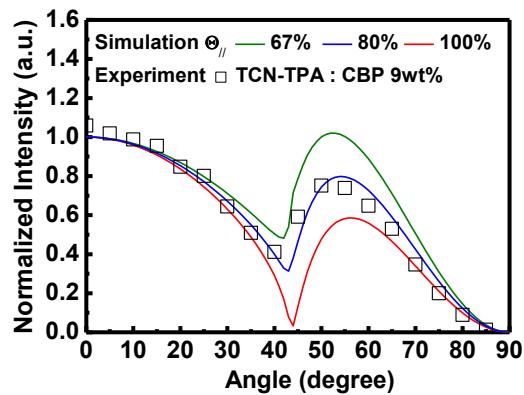


[圖 2-12] 以 9 wt.%/24 wt.%濃度，摻雜於主體材料 mCPCN 之薄膜 PL

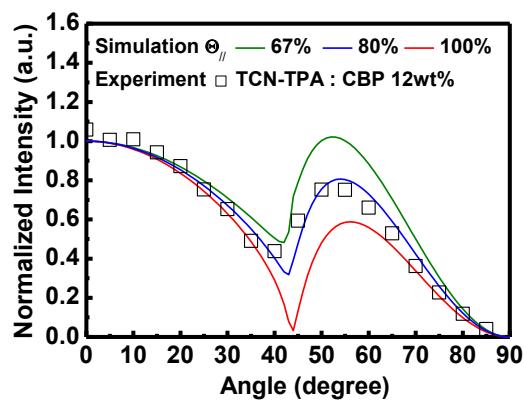
(a) 9 wt.% (b) 24 wt.%



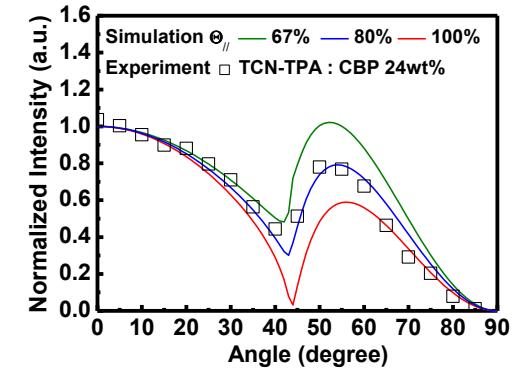
a)



b)



c)

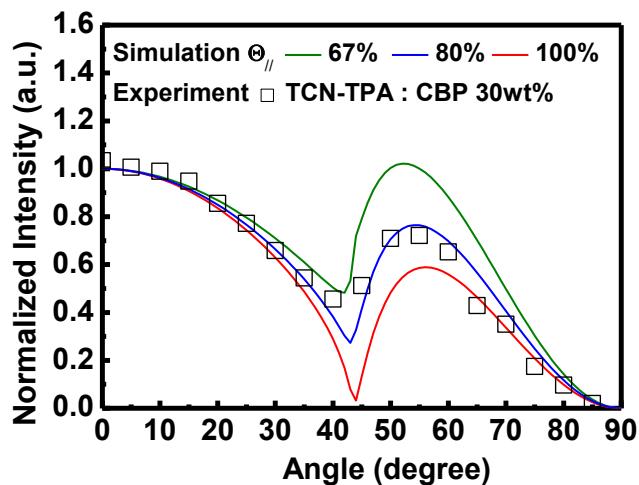


[圖 2-13]主體 CBP 摻雜 TCN-TPA 之 dipole ratio 數據擬合曲線

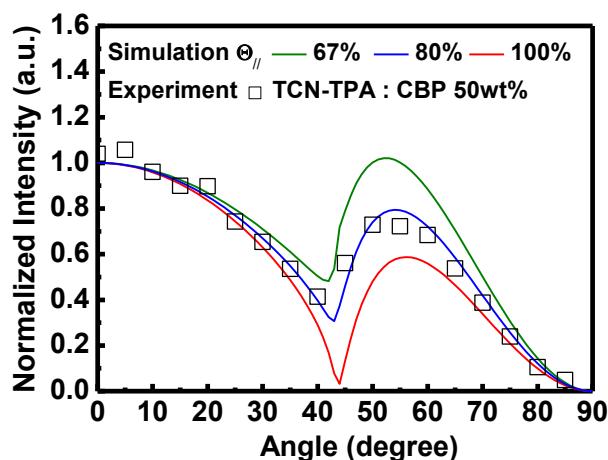
(a)9 wt.% (b)12 wt.% (c)24 wt.%



a)



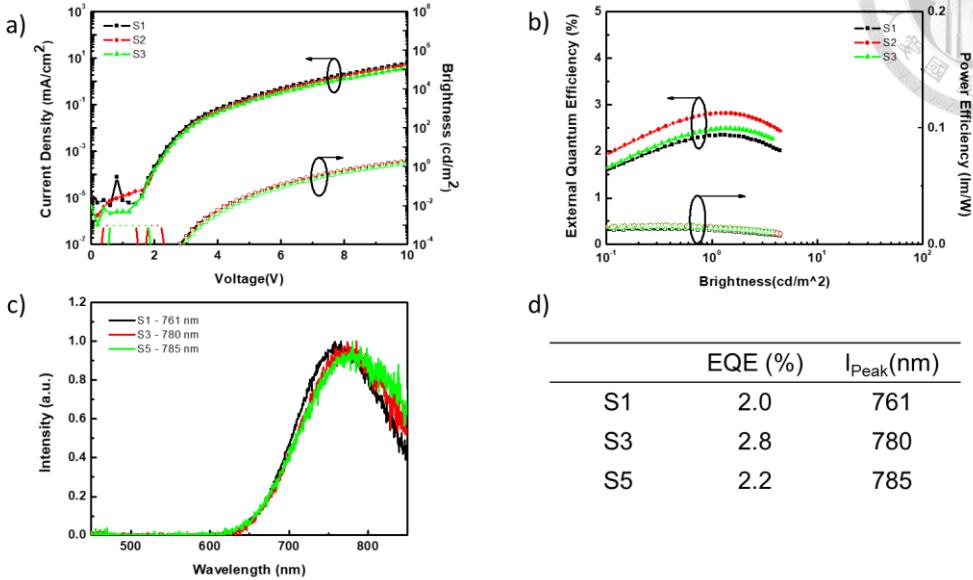
b)



[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%

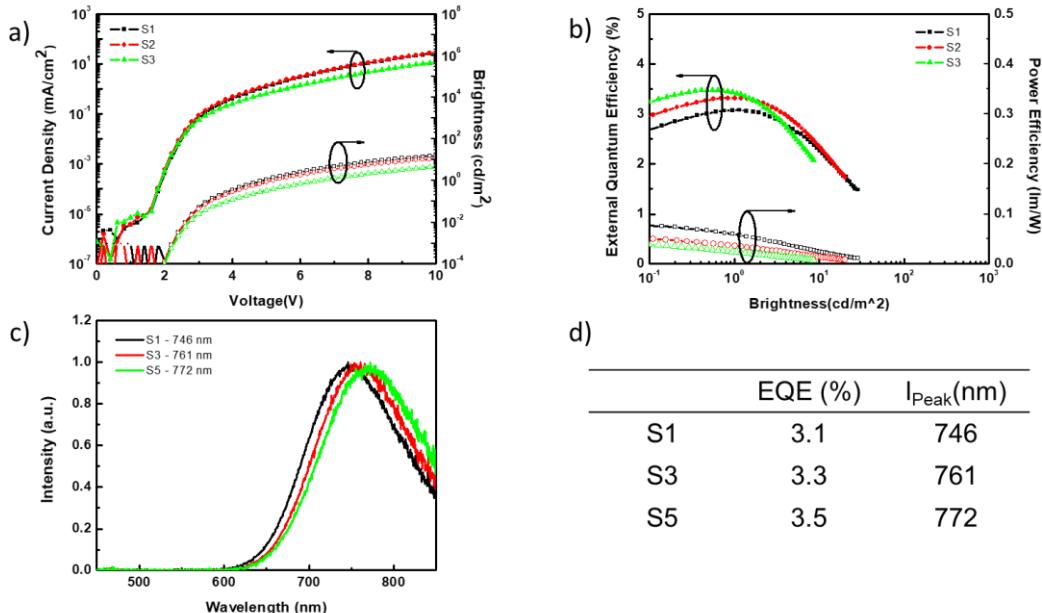
S1: sITO(95)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC( 85 )/ mCP(10)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al  
 S3: sITO(95)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(105)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al  
 S5: sITO(95)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(125)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al



[圖 2-15]CBP 為主體摻雜 9 wt.% TCN-TPA 元件特性，有 mCP

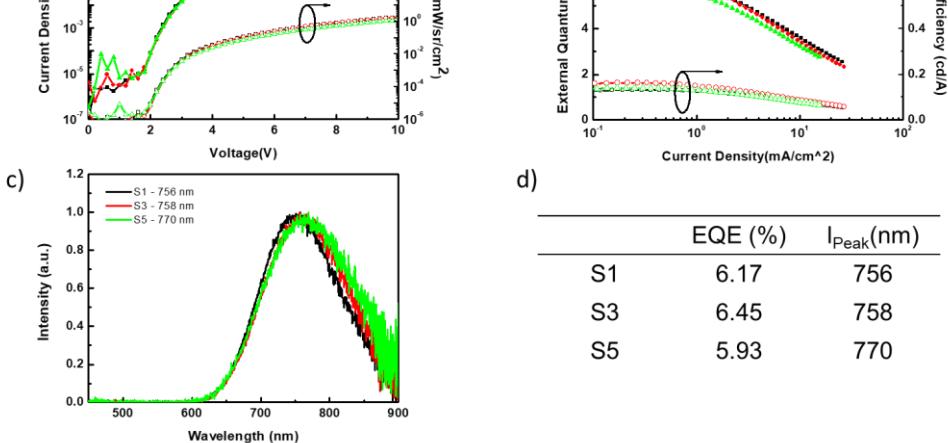
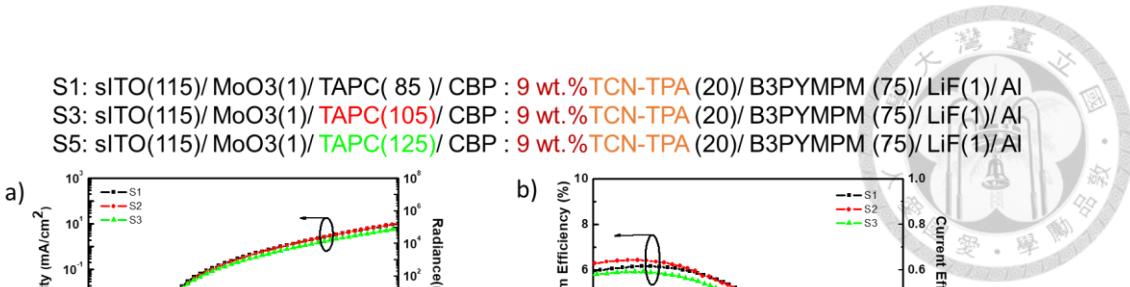
(a)TCN-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據

S1: sITO(95)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC( 85 )/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al  
 S3: sITO(95)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(105)/ CBP : 9 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (75)/ LiF(1)/ Al  
 S5: sITO(95)/ MoO<sub>3</sub>(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

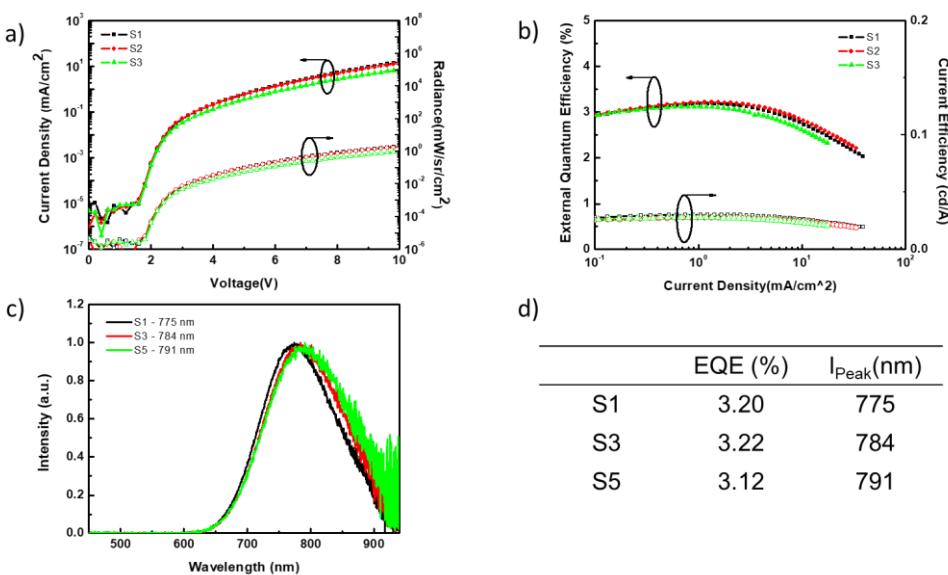
(a)EP-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性(c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據



[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

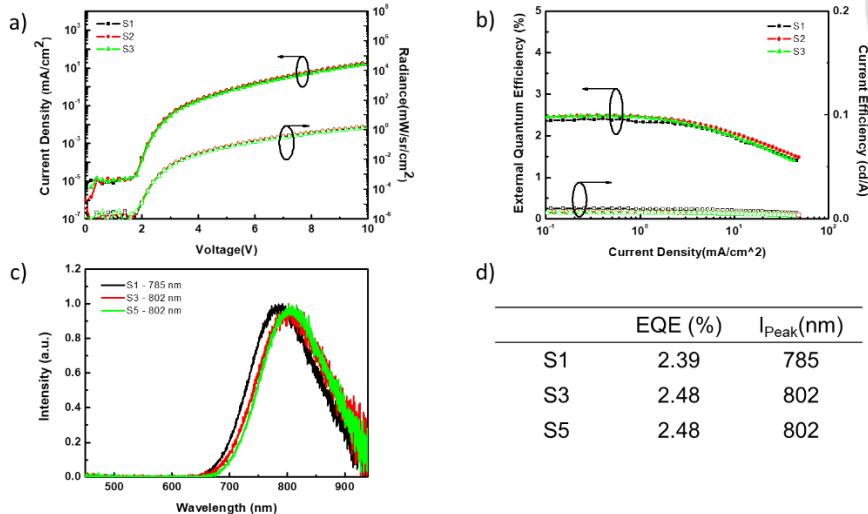
S1: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(95)/ CBP : 24 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al  
S3: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(115)/ CBP : 24 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al  
S5: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(135)/ CBP : 24 wt.%TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al



[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

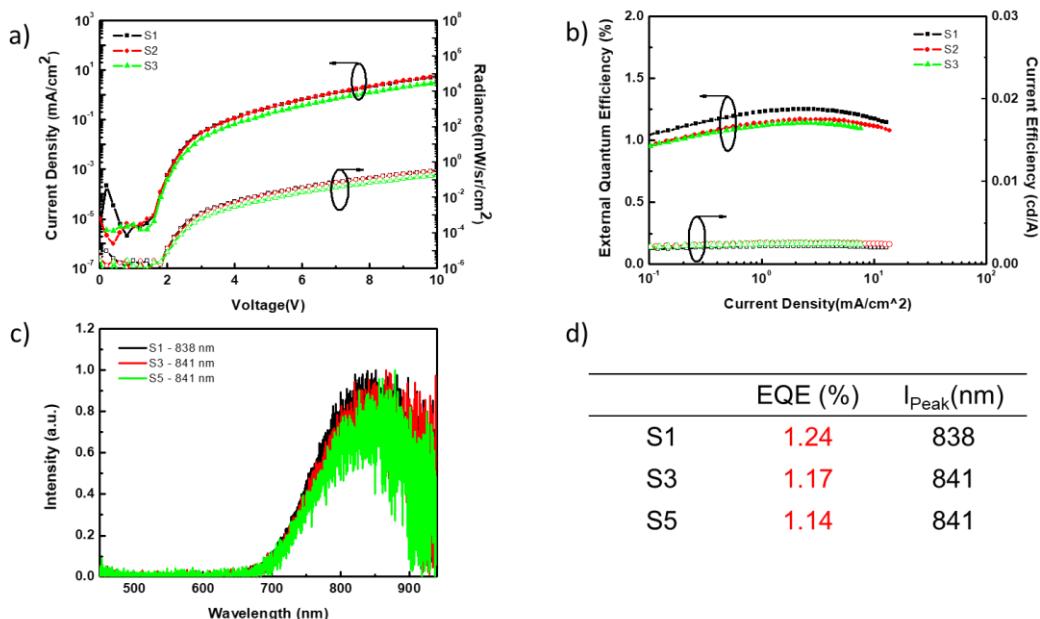
S1: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(100)/ CBP : 30 wt.% TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al  
 S3: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ **TAPC(120)**/ CBP : 30 wt.% TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al  
 S5: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ **TAPC(140)**/ CBP : 30 wt.% TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (80)/ LiF(1)/ Al



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

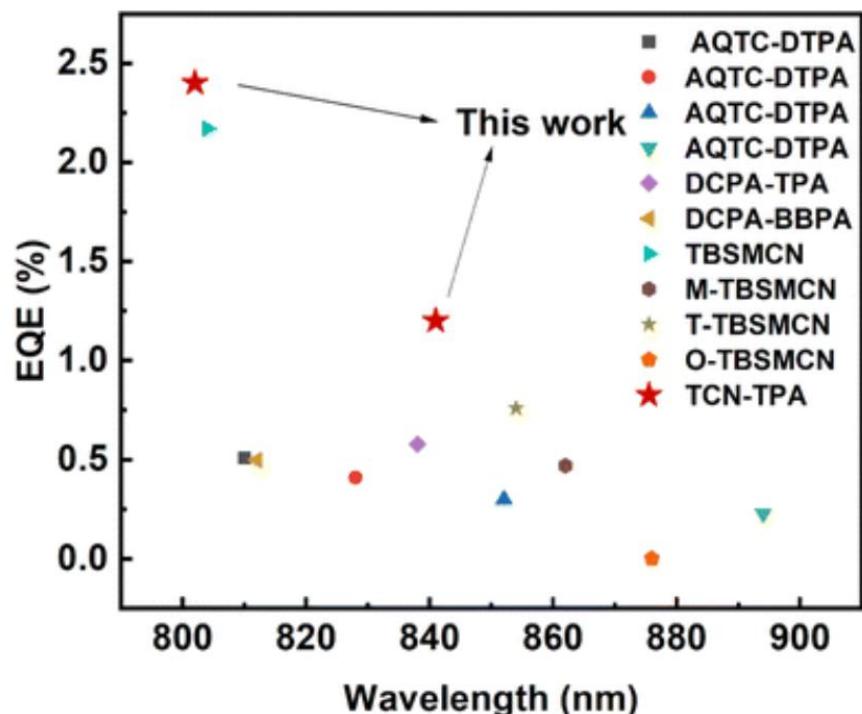
(a)TCN-TPA 元件 I-V-L 曲線 (b)EQE 與功率 v.s 亮度特性 (c)EL 頻譜(d)改變 TAPC 厚度元件特性數據

S1: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ TAPC(115)/ CBP : 50 wt.% TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (90)/ LiF(1)/ Al  
 S3: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(1)/ **TAPC(135)**/ CBP : 50 wt.% TCN-TPA (20)/ B3PYMPM (90)/ LiF(1)/ Al  
 S5: sITO(115)/ MoO<sub>3</sub>(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 是吡啶外接氯根。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  $\Delta E_{st}$ 。如[表 2-2]所示，EP-TPA 以 3 wt.%、6 wt.%、9 wt.%、12 wt.%、24 wt.% 摻雜在 CBP 中( $S_1$ ,  $T_1$ ,  $\Delta E_{st}$ )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。 $\Delta E_{st}$  極小，因此可以推測 RISC 轉換效率與光致發光量子效率皆佳。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( $S_1$ ,  $T_1$ ,  $\Delta E_{st}$ )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( $S_1$ ,  $T_1$ ,  $\Delta Est$ )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。 $\Delta Est$  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  $\Phi_{PL}$  為 30%，經模擬所得  $\Phi_{out}$  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)	$\Phi_{\text{PL,tot}}^{\text{a})}$ (%)	$\text{PL}_{\text{fl/ph}}^{\text{b})}$ (nm)	$T_g/T_d^{\text{c})}$ (°C)	HOMO/LUMO <sup>d)</sup> (eV)	$E_g^{\text{e})}$ (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

<sup>a)</sup> Measured in oxygen-free toluene solution at 298K.

<sup>b)</sup> Measured in oxygen-free toluene solution at 77K.

<sup>c)</sup>  $T_g$ : glass transition temperature;  $T_d$ : decomposition temperature.

<sup>d)</sup> HOMO levels were calculated from CV data; LUMO levels were calculated from the HOMOs and  $E_g$ .

<sup>e)</sup>  $E_g$ : optical band gap energies were calculated from the corresponding absorption onsets in a toluene solution.

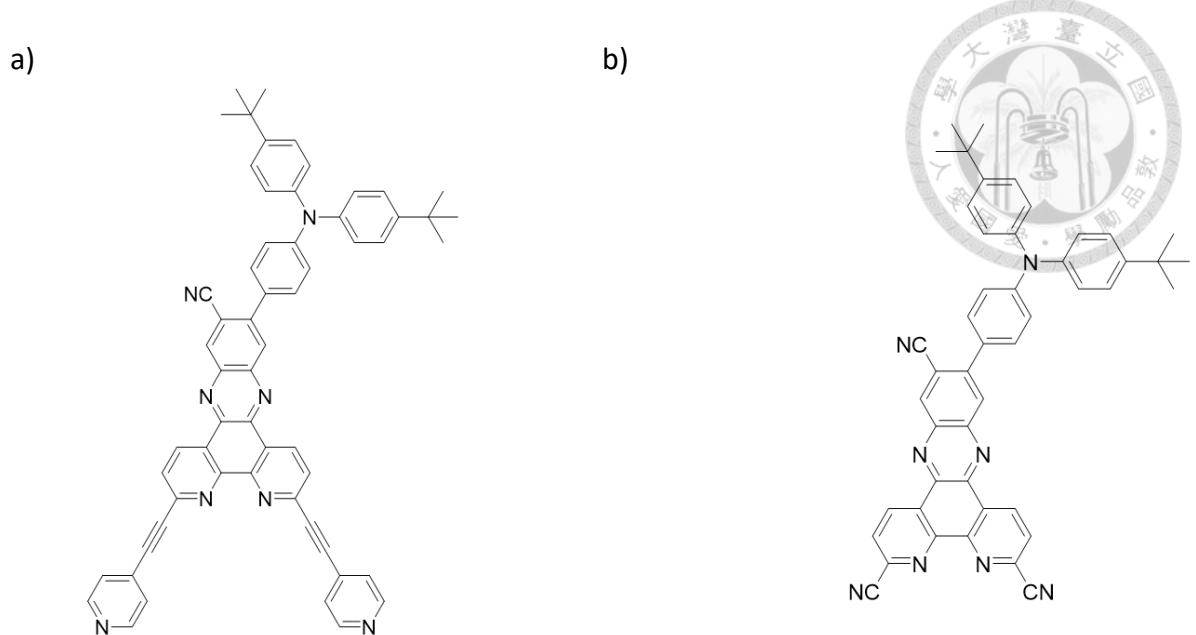
<sup>f)</sup> Singlet/triplet energies ( $S_1/T_1$ ) estimated from onsets of the fluorescence and phosphorescence spectra.

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



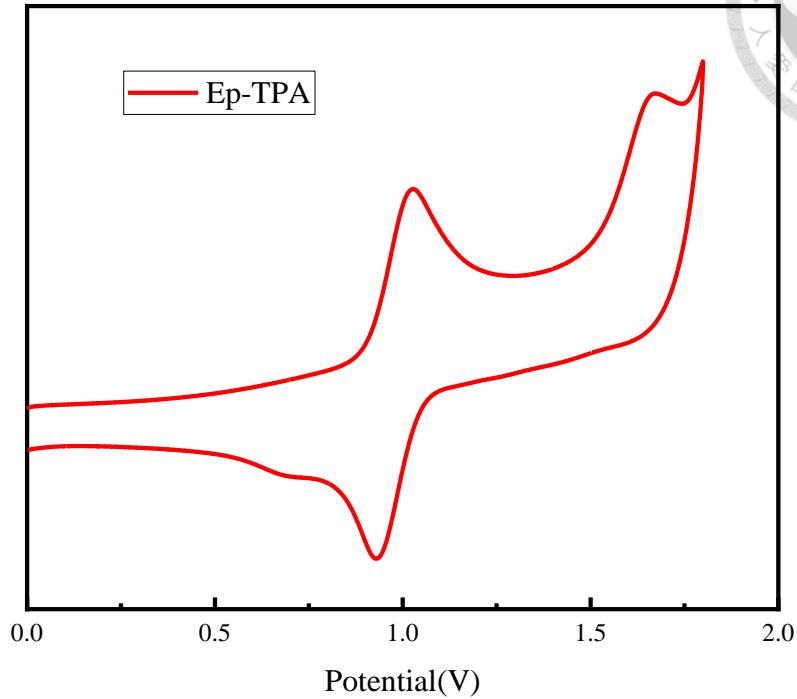
表 3-2 EP-TPA 與主體材料 CBP、mCPCN、PVK 在不同摻雜濃度下薄膜光物理特性

host	濃度 (wt.%)	$\lambda_{\text{max, fl}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max, fl}}$ (nm) (77K)	$\lambda_{\text{max, ph}}$ (nm)	$\Delta E_{\text{ST}}$ (onset) (meV) (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

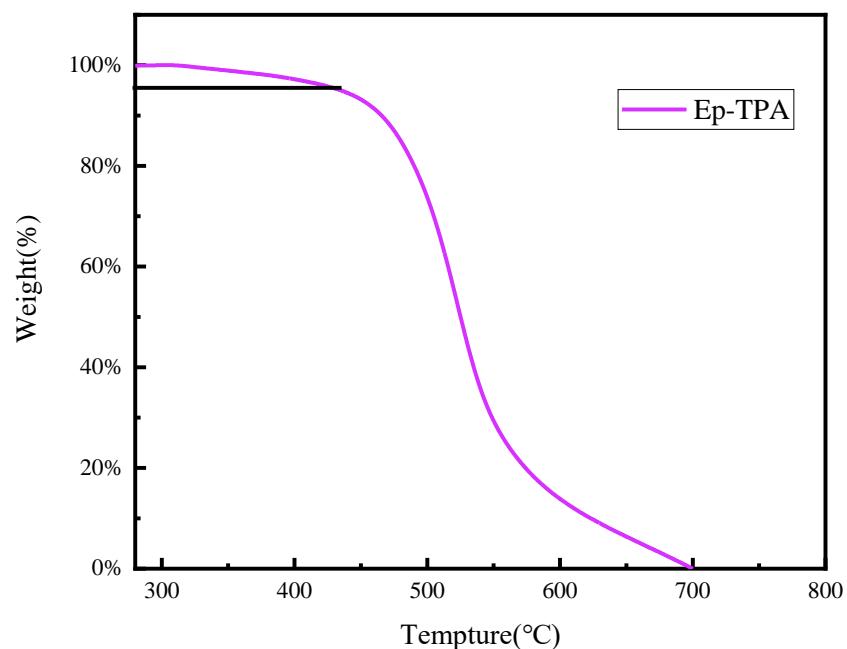


[圖 3-1] EP-TPA 與 TCN-TPA 材料分子結構

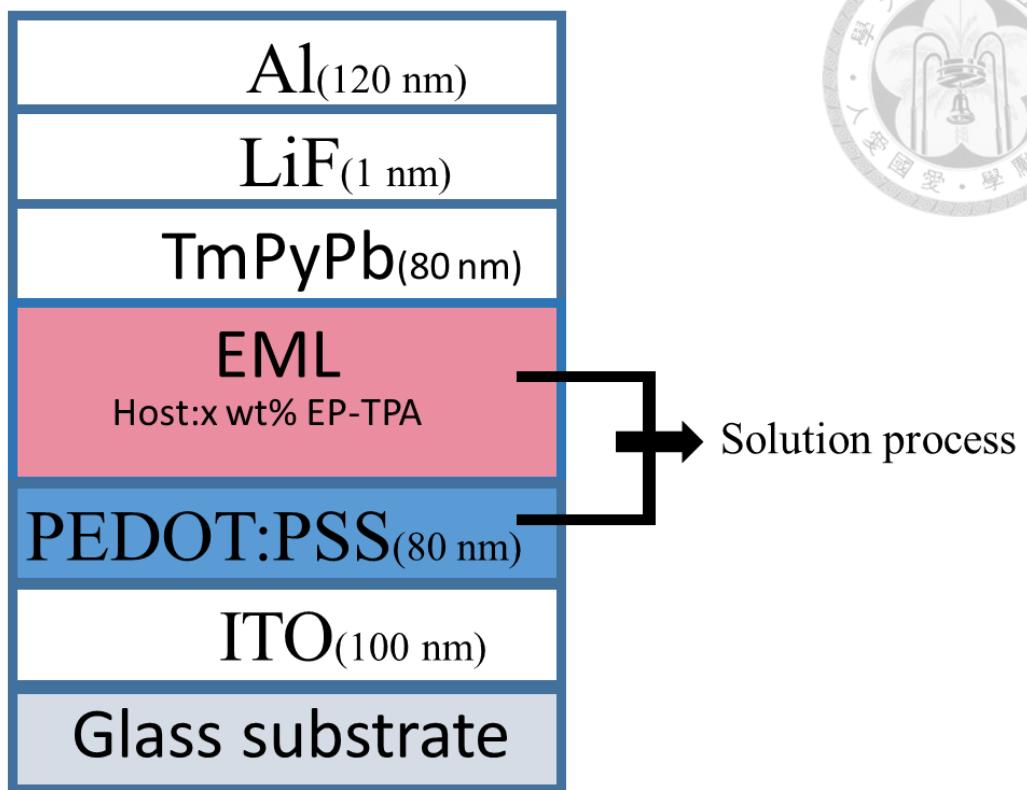
(a)EP-TPA (b)TCN-TPA



[圖 3-2] EP-TPA 的循環伏安圖



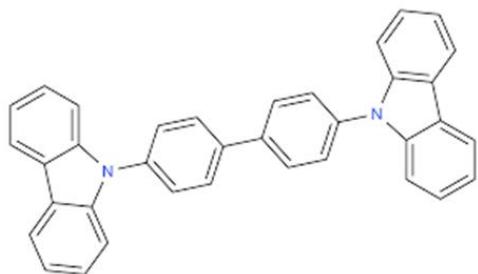
[圖 3-3] EP-TPA 的熱重分析圖



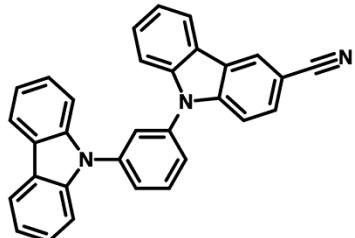
[圖 3-4] EP-TPA 做成 OLED 元件結構圖



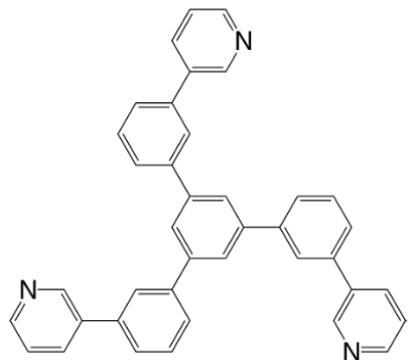
a)



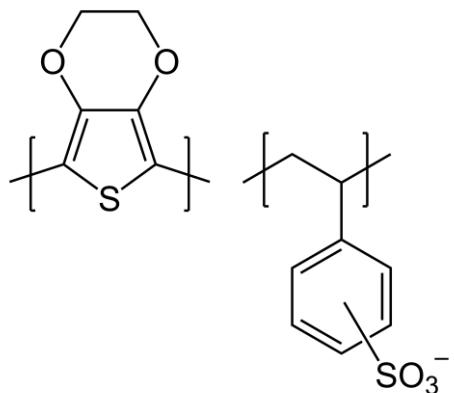
b)



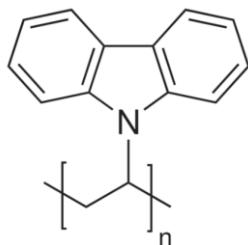
c)



d)

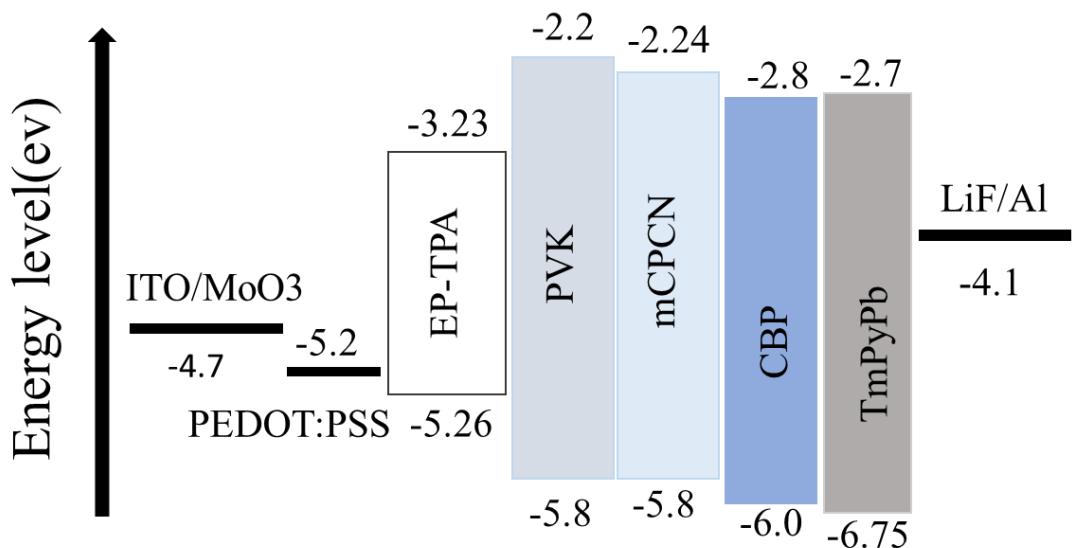


e)



[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

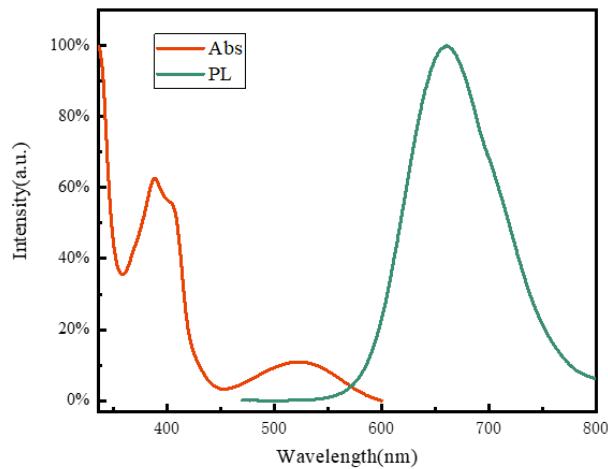
(a)CBP (b)mCPCN (c) TmPyPb (d) PEDOT:PSS (e)PVK



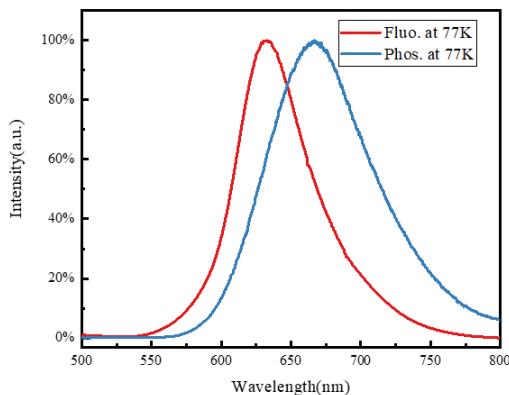
[圖 3-6] EP-TPA 材料做成 OLED 元件各層能階關係



a)



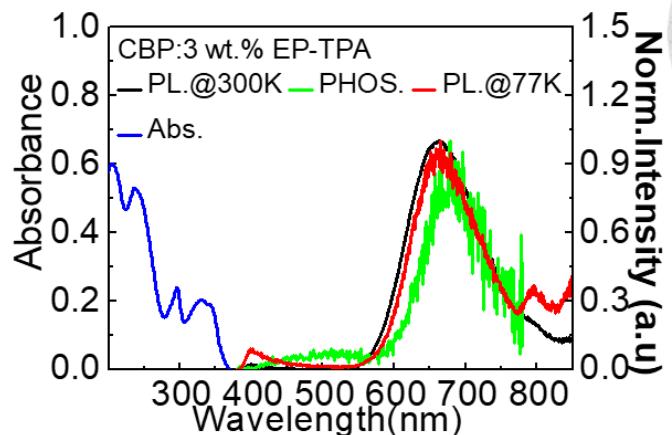
b)



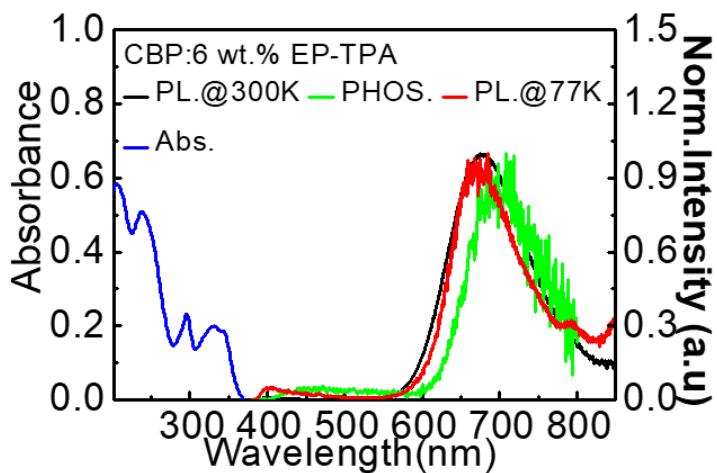
[圖 3-7] EP-TPA 溶於甲苯材料後的材料光譜特性  
(a)300K 吸收與發光頻譜(b)77K 歸一化螢光磷光光譜



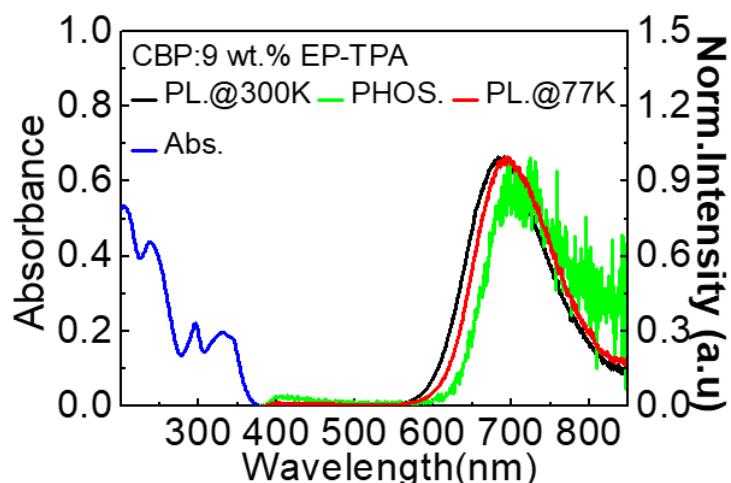
a)



b)



c)

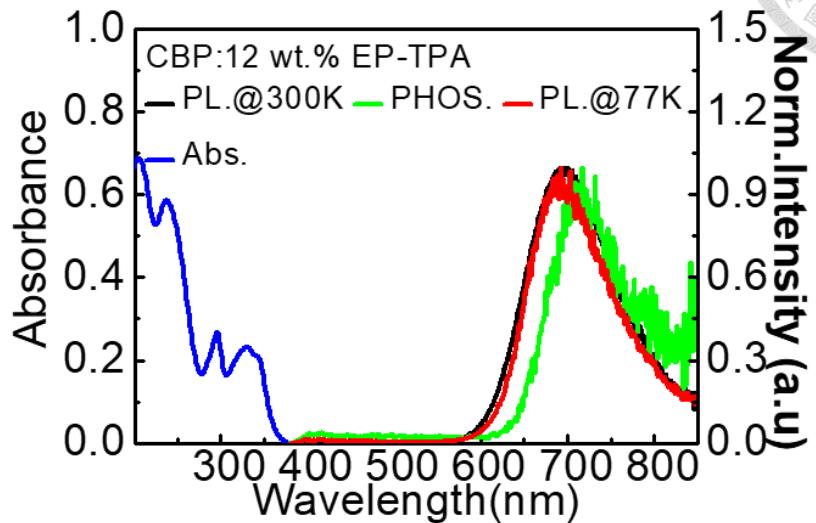


[圖 3-8] 於主體材料 CBP 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL

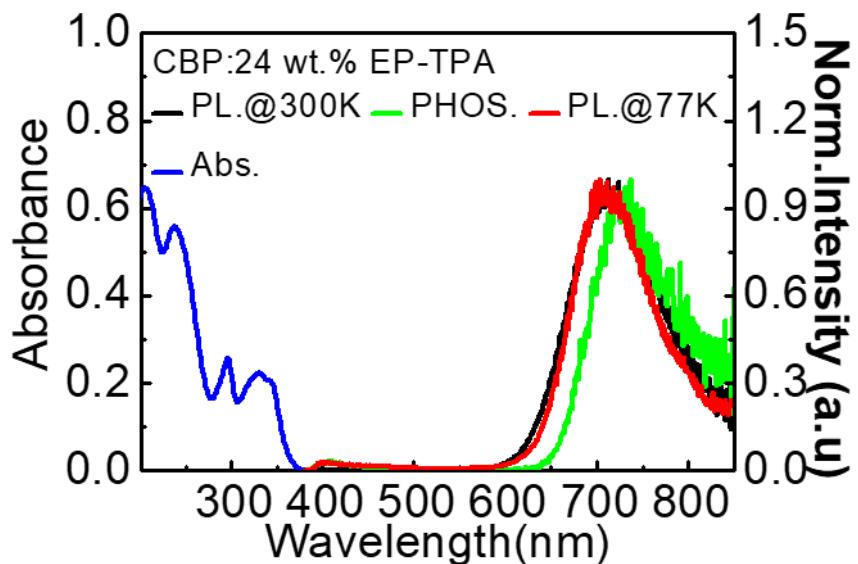
(a)3 wt.%(b)6 wt.%(c)9 wt.%



a)



b)

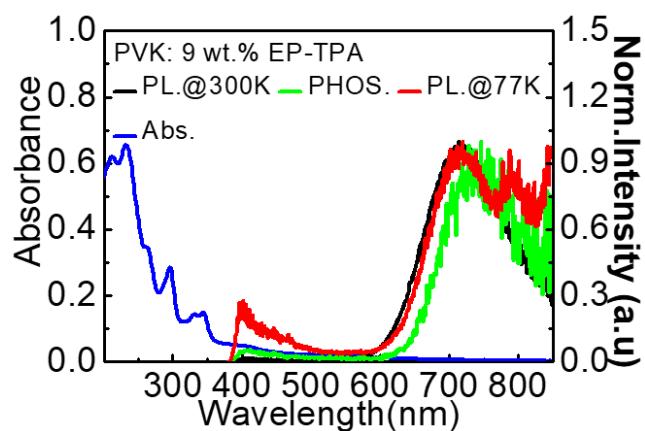


[圖 3-9]於主體材料 CBP 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL

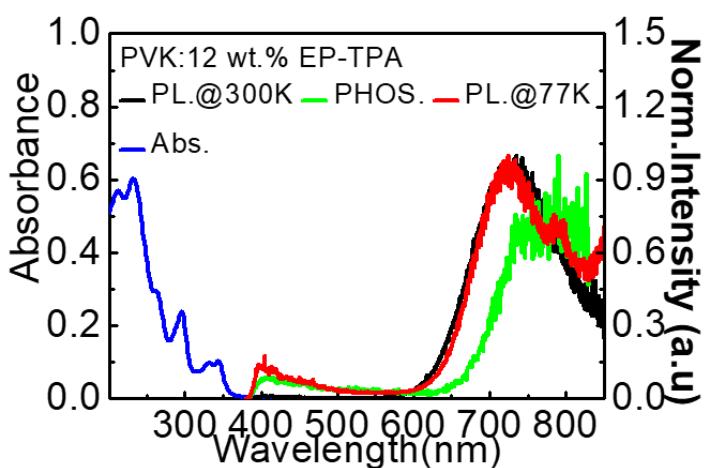
(a)12 wt.%(b)24 wt.%



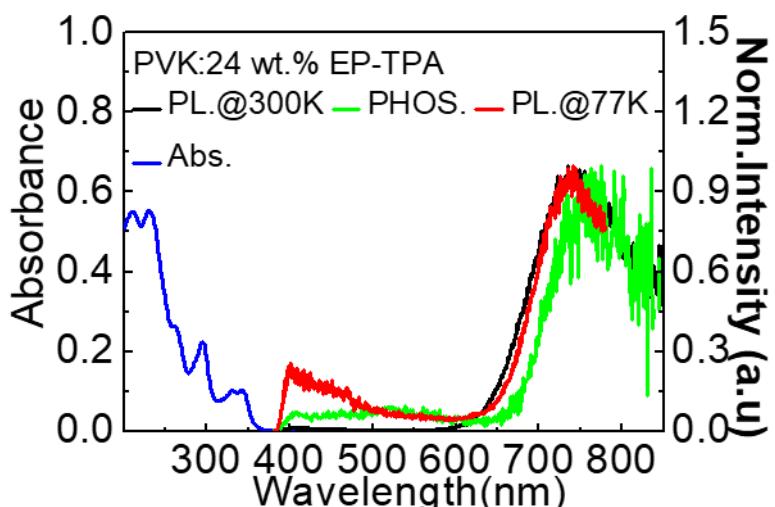
a)



b)



c)

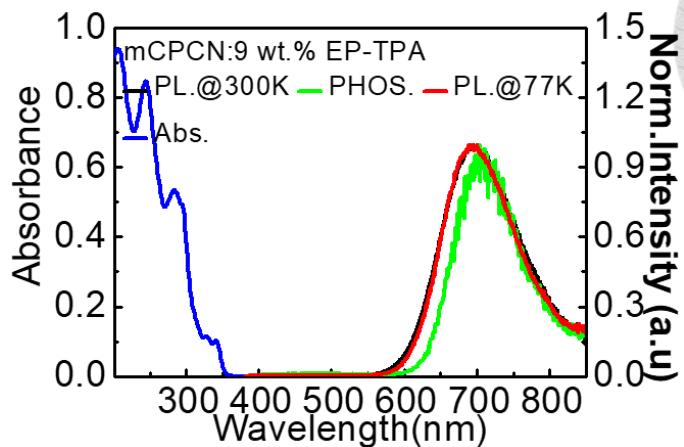


[圖 3-10]於主體材料 PVK 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL

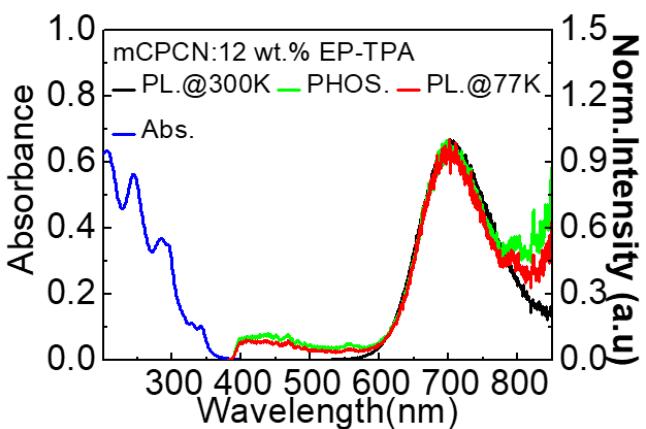
(a)9 wt.%(b)12 wt.%(c)24 wt.%



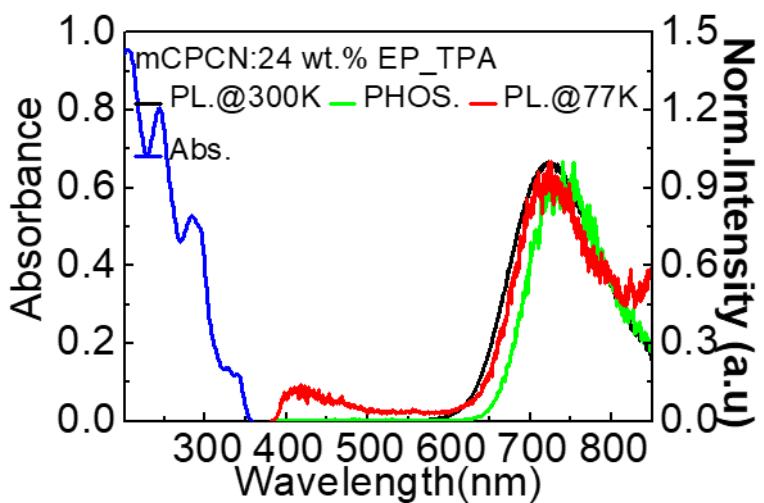
a)



b)

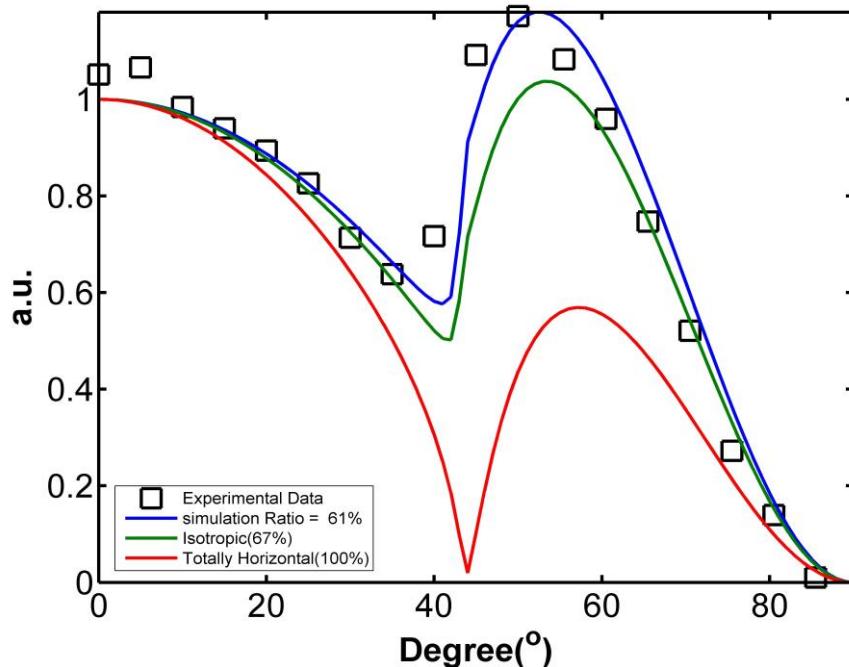


c)

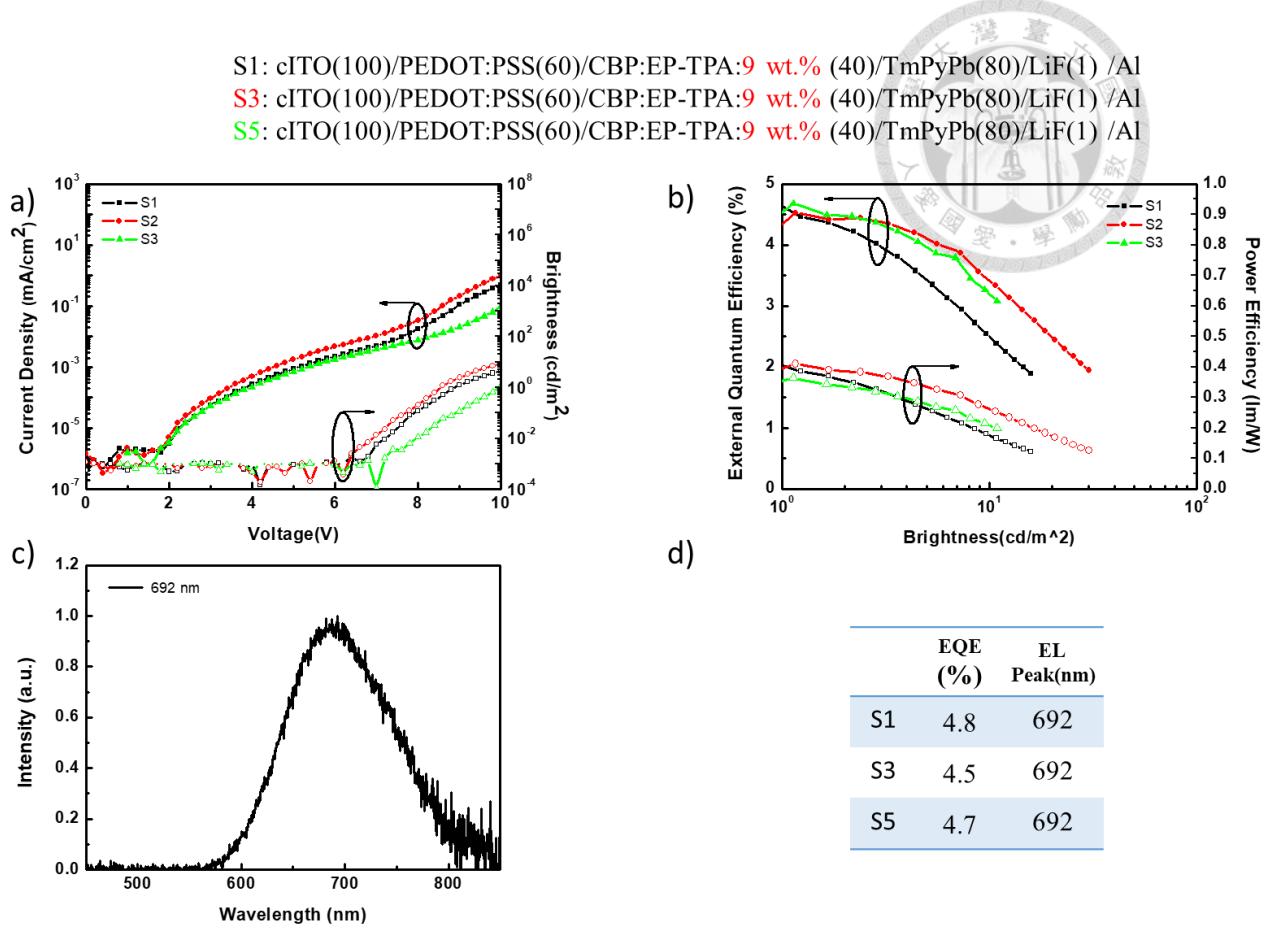


[圖 3-11]於主體材料 mCPCN 與不同濃度 EP-TPA 薄膜 PL

(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。