

# 2017 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030010

參展科別 化學

作品名稱 透明有機發光元件

得獎獎項 大會獎：一等獎

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 汪根權、江慧玉

作者姓名 陳怡臻、吳允晴

關鍵字 發光材料、有機發光二極體、透明顯示器

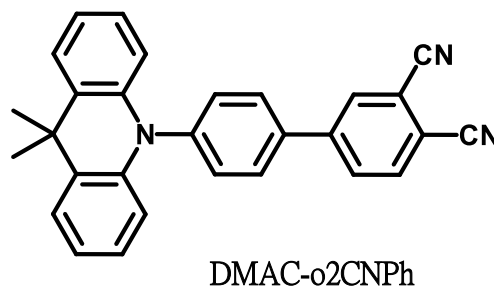
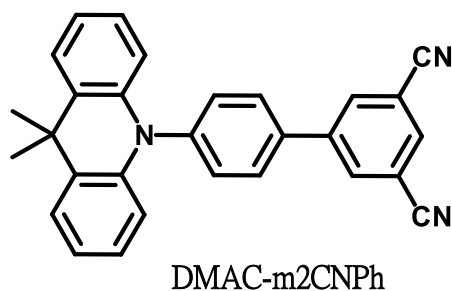
## 作者簡介



我們是北一女中高二年溫班的吳允晴和陳怡臻，因為充滿好奇心、喜歡透過作實驗了解原本不懂的知識，所以我們踏入了化學專題研究的課程中，並且經過資料的蒐集對有機發光元件產生了興趣，進而決定進行研究已開發出性能更佳的元件，雖然過程中碰到了許多的挫折，但幸虧有許多人的幫助讓我們得以完成這個研究。

## 摘要

本研究以熱激活化延遲螢光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料之第三代有機發光二極體 (OLED) 為主軸，利用吡啶 (acridine) 作為電子予體、間位及臨位之雙 CN 苯環 (phenylene, Ph) 為電子受體，透過有機合成製備 DMAC-m2CNPh 及 DMAC-o2CNPh 分子。此外，我們檢測發現 DMAC-o2CNPh 具有極高的外部量子效率，並將此分子結合透明電極，經由熱蒸鍍製作出透明有機發光元件，探討元件的放光效率及應用性。本研究製作出吸光波長在可見光範圍外的分子，因此蒸鍍在透明基板上後可製作出透明的有機發光元件。將研究成果能應用在生活中，如展示櫥窗顯示新聞、汽車玻璃作為顯示器等，以期能夠提升生活的便利性及運用性。



## Abstract

In this research, two new molecules **DMAC-mmCN** and **DMAC-mpCN** configured as donor (D)-pi-bridge-acceptor (A) were prepared to examine the property of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and to make organic light emitting diodes (OLEDs). We selected dimethylacridine (DMAC) as D and phenylene as pi-bridge linking to CN-substituted benzene with two CN groups at different positions as acceptors. With cyclic voltammetry (CV), we observed a lower reduction potential of **DMAC-mpCN** as compared to that of **DMAC-mmCN**. The results indicate that **DMAC-mpCN** has a stronger electron-withdrawing acceptor, therefore, a stronger intramolecular transfer leading to a red-shifted emission comparing to **DMAC-mmCN**. Then, we measured the emission spectra of **DMAC-mmCN** and **DMAC-mpCN** blended films (5% in 26DZPPY) to determine the energy gap between the singlet ( $S_1$ ) and triplet ( $T_1$ ) excited states as well as the photoluminescence quantum yields (PLQYs). **DMAC-mpCN** was found to have a energy gap between  $S_1$  and  $T_1$  of 0.17 eV, indicating the potential of giving TADF. However, the transient fluorescence decay times indicated that there is no delayed component in micro-second range as observed in typical TADF cases. Nevertheless, we decided to make devices using **DMAC-mpCN** (15% in mCPCN) as the emitting layer because of its high PLQY of 93%. Interestingly, the device give a maximum EQE up to 26%, which is far beyond the theoretical efficiency of a fluorescent emitter without TADF contribution. We believe that a “hidden TADF” mechanism is working in **DMAC-mpCN**. In addition, we have fabricated transparent OLEDs employing **DMAC-mpCN** as the emitter. Our transparent devices may have great potential for the applications in the innovative wearable displays such as Google glasses.

# 壹、前言

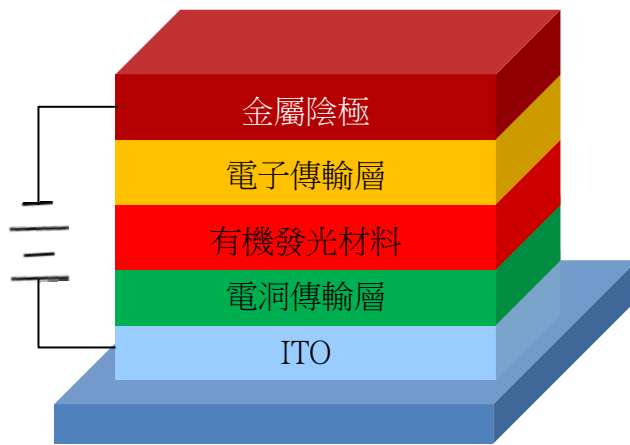
## 一、研究動機

近年來有機發光二極體成為新興顯示技術，因其具有自發光、廣視角（達  $175^\circ$  以上）、反應時間快（ $\sim 1 \mu s$ ）、高發光效率、廣色域、低操作電壓（ $3\sim 10 V$ ），且可製成大尺寸、具可撓曲性及厚度薄（可小於  $1 mm$ ）的面板，具有製程簡單、低成本的發展優勢。我們希望利用 TADF 放光機制的分子材料製作出創新的透明有機發光二極體，並應用在光電元件上，在既有的優勢下將 OLED 元件的應用性提升到更佳境界。

## 二、研究原理

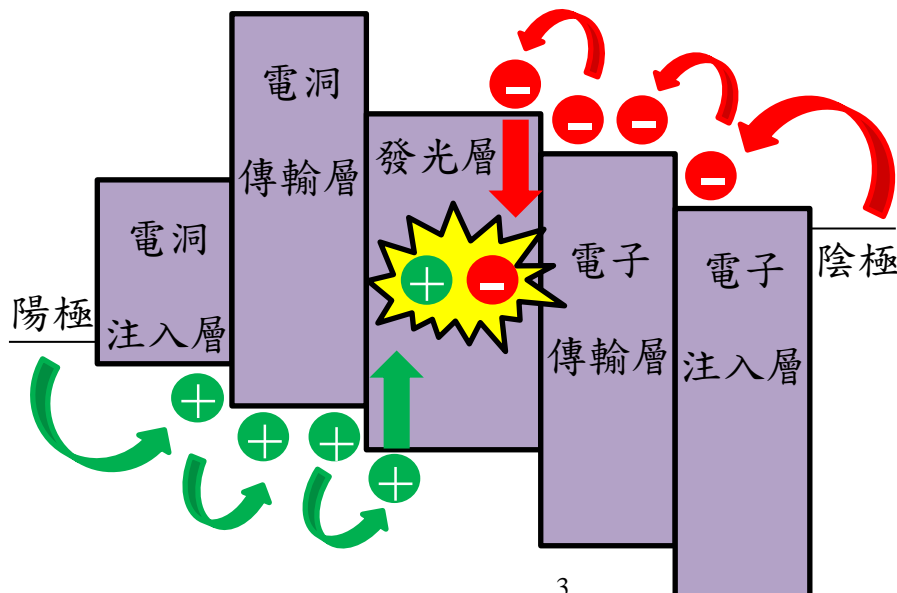
### （一）OLED 元件結構圖

OLED 元件大多包含金屬陰極、電子傳輸層、有機發光材料、電洞傳輸層、ITO 等結構。

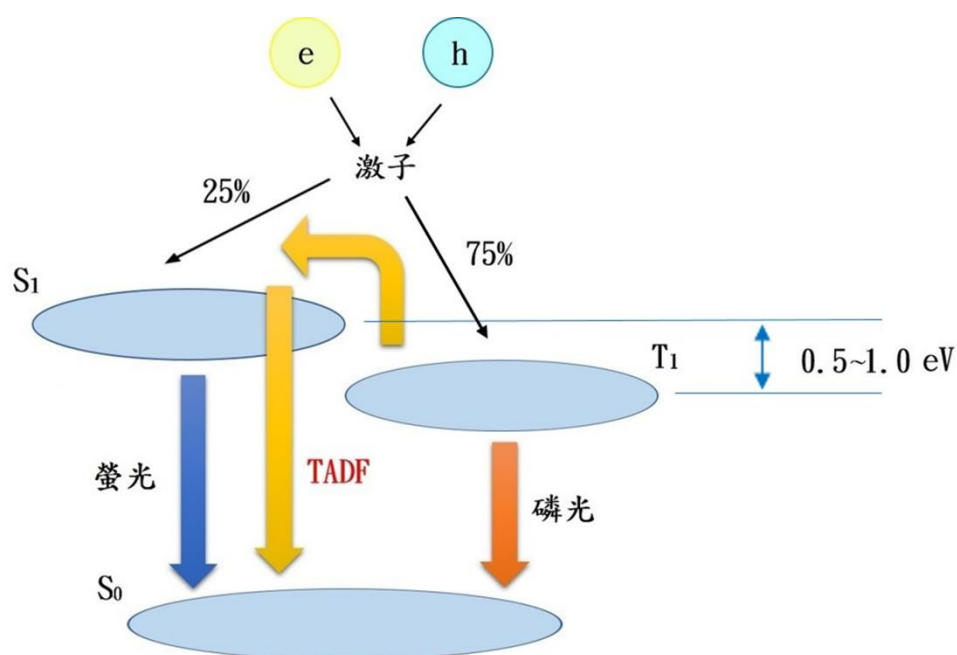


### （二）有機電致發光原理圖

藉由施一外加偏壓下，電子與電洞分別由陰極與陽極注入，並在 LUMO 和 HOMO 上躍遷，經由注入層通過傳輸層，最後在發光層進行電子與電洞再結合形成較高能量的激子，接著以光或熱的形式釋放出來。



### (三) TADF 發光原理



發光層形成激子後，會有 25 % 的單態激子與 75 % 的三重態激子，TADF 機制就是利用環境熱能使三重態激子躍遷至單態，並放出延遲螢光，因此加上其餘 25 % 的單態激子所放出的螢光就可以使能量利用率達到 100 %，而延遲的發生就是因為相較於直接放出螢光增加了一個躍遷的過程，參考文獻後，我們發現達成 TADF 的條件是使三重態和單態的能階差( $\Delta E_{ST}$ )縮小至 0.20 eV 以內，使激子得以順利地躍遷。

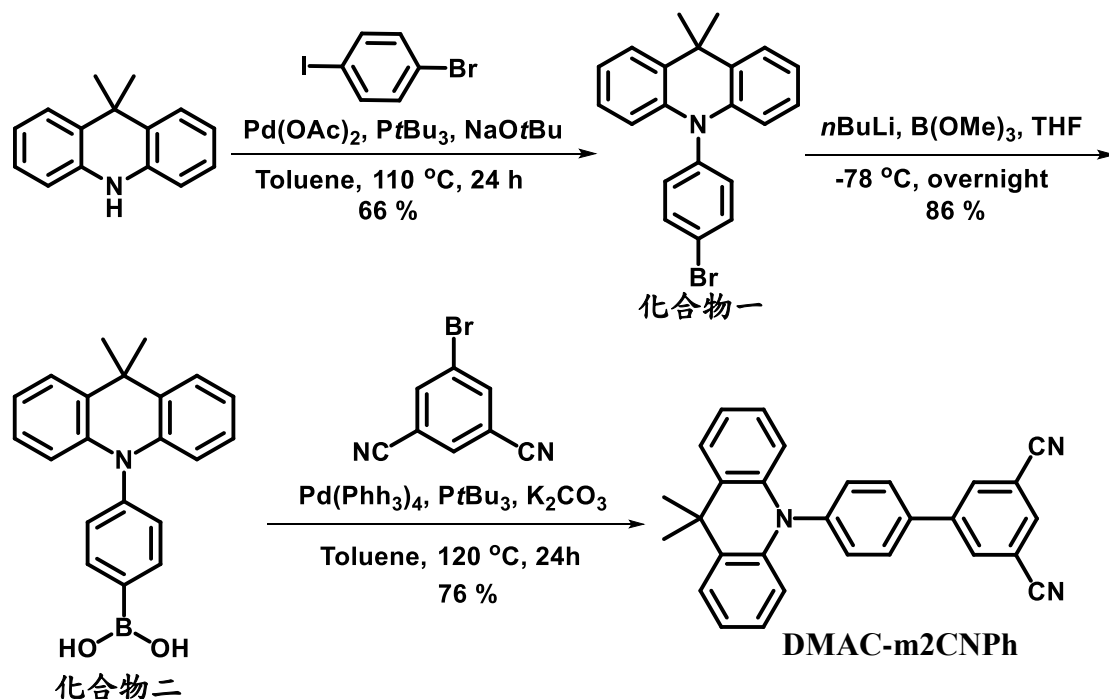
### 三、研究目的

1. 合成 DMAC-m2CNPh 及 DMAC-o2CNPh 分子。
2. 瞭解 DMAC-m2CNPh 及 DMAC-o2CNPh 之光學物理性質。
3. 探討 DMAC-m2CNPh 及 DMAC-o2CNPh 與電極組裝而成的透明有機發光元件性質。
4. 應用新合成之 OLED 材料於透明顯示器元件。

## 貳、研究方法及過程

### 一、合成有機分子材料

#### (一) 合成 DMAC-m2CNPh 分子

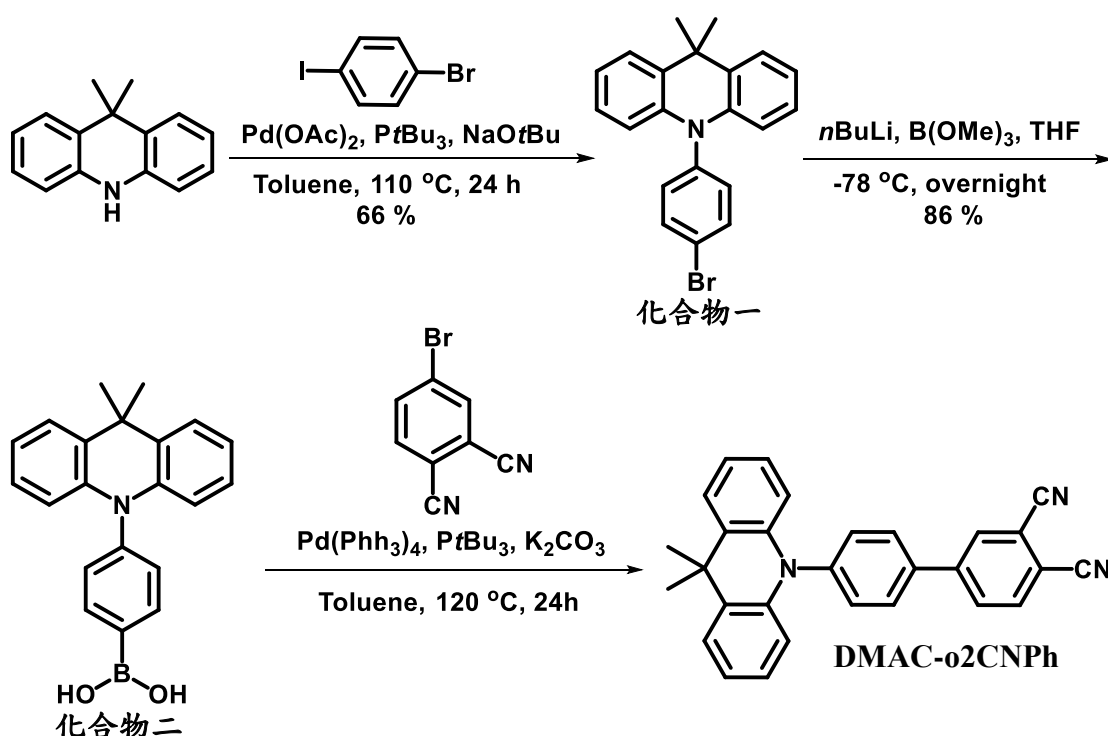


1. 將吡啶 (0.209 g, 1 mmol)、1-碘,4-溴苯 (0.318 g, 1.1 mmol)、醋酸鈦 (0.0112 g, 0.05 mmol)、Xantphos (0.118 g, 0.2 mmol)、叔丁醇鈉 (0.2943 g, 3 mmol)及攪拌子置於 50 mL 雙頸瓶中, 抽真空並以氣球通入氫氣, 再以針筒注入甲苯 (0.1 M, 10 mL)後於  $110\text{ }^\circ\text{C}$  加熱迴流 24 小時。
2. 利用矽藻土過濾鹽類, 再藉由管柱層析( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane} = 1/1$ ) 純化上述產物, 並將所得固體用二氯甲烷和正己烷進行再沉澱, 抽氣過濾後, 可得化合物一。
3. 將化合物一 (0.364 g, 1 mmol)及攪拌子置於 50 mL 雙頸瓶中, 抽真空並以氣球通入氫氣, 再以針筒注入四氫呋喃 (25 mL)後降溫至  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 利用針筒緩慢注入正丁基鋰 (1.6 M, 0.75 mL)於  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  下反應 1 小時, 接著加入硼酸三甲酯 (0.172 mL)後緩慢回室溫反應 24 小時, 再加入 10%鹽酸反應 30 分鐘。
4. 利用乙酸乙酯及水進行萃取, 取有機層, 以無水硫酸鎂乾燥, 重力過濾後將濾液減壓濃縮, 並將所得固體用二氯甲烷和正己烷進行再沉澱, 抽氣過濾後, 可得化合物二。
5. 將化合物二(0.362 g, 1.1 mmol)、m2CNPh(0.207 g, 1 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.175 g, 0.15 mmol)、

PtBu<sub>3</sub> (0.05 M, 6 mL)及攪拌子置於 50 mL 雙頸瓶中，抽真空並以氣球通入氫氣，再以針筒注入甲苯 (0.2 M, 5 mL)及碳酸鉀溶液 (2 M, 2.5 mL)後於 120 °C 迴流 24 小時。

- 待反應降回室溫後，以水和乙酸乙酯萃取。所得有機層中，加入無水硫酸鎂乾燥，重力過濾後將濾液減壓濃縮。
- 利用管柱層析純化 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane =1/1)，並將所得固體用二氯甲烷和正己烷進行再沉澱，抽氣過濾後得化合物 DMAC- m2CNPh。

## (二) 合成 DMAC-o2CNPh 分子



- 實驗條件及操作方法如同(一)-1.~4.，製得化合物一及化合物二。
- 將化合物二(0.329 g, 1.1 mmol)、o2CNPh(0.207 g, 1 mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.175 g, 0.15 mmol)、PtBu<sub>3</sub> (0.05 M, 6 mL)及攪拌子置於 50 mL 雙頸瓶中，抽真空並以氣球通入氫氣，再以針筒注入甲苯 (0.2 M, 5 mL)及碳酸鉀溶液 (2 M, 2.5 mL)後於 120 °C 迴流 24 小時。
- 待反應降回室溫後，以水和乙酸乙酯萃取。所得有機層中，加入無水硫酸鎂乾燥，重力過濾後將濾液減壓濃縮。
- 利用管柱層析純化 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexane =1/1)，並將所得固體用二氯甲烷和正己烷進行再沉澱，抽氣過濾後得化合物 DMAC- o2CNPh。

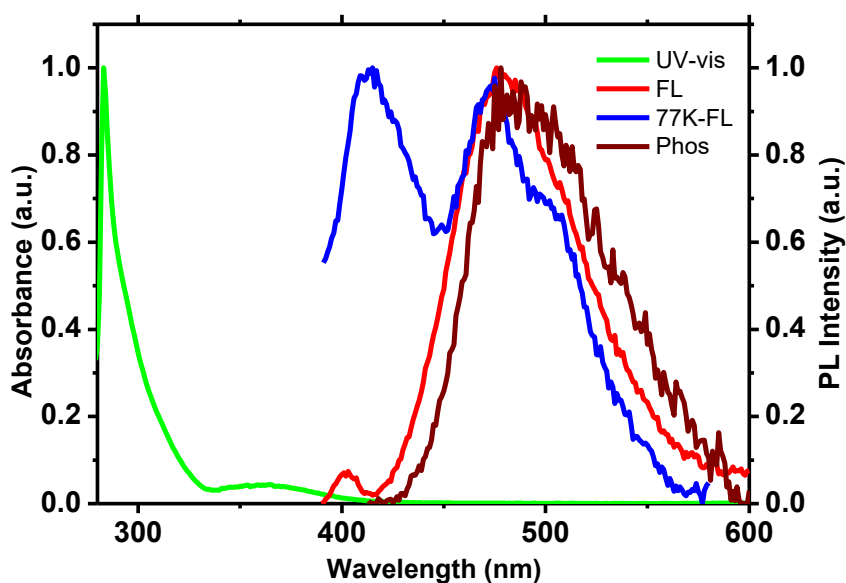


## 二、進行光物理性質鑑定

(一) 將合成所得的DMAC- m2CN、DMAC-o2CNPh分子溶於甲苯中，配製成 $5\ \mu\text{M}$ 的溶液，進行吸收光譜的測量。利用螢光放射光譜儀測量分子的吸收及放光波長，並用積分球測量螢光量子產率(Q.Y.)。

說明：圖中綠色線代表紫外-可見光光譜，紅色線代表室溫螢光光譜，藍色線代表低溫螢光光譜，棕色線則是低溫磷光光譜。 $S_1$ 是電子在單態的能階， $T_1$ 則是電子在三重態的能階， $\Delta E_{ST}$ 為 $S_1$ 與 $T_1$ 間的能階差能量，而透過 $\Delta E_{ST}$ 的大小可以初步判定分子是否符合TADF的條件。

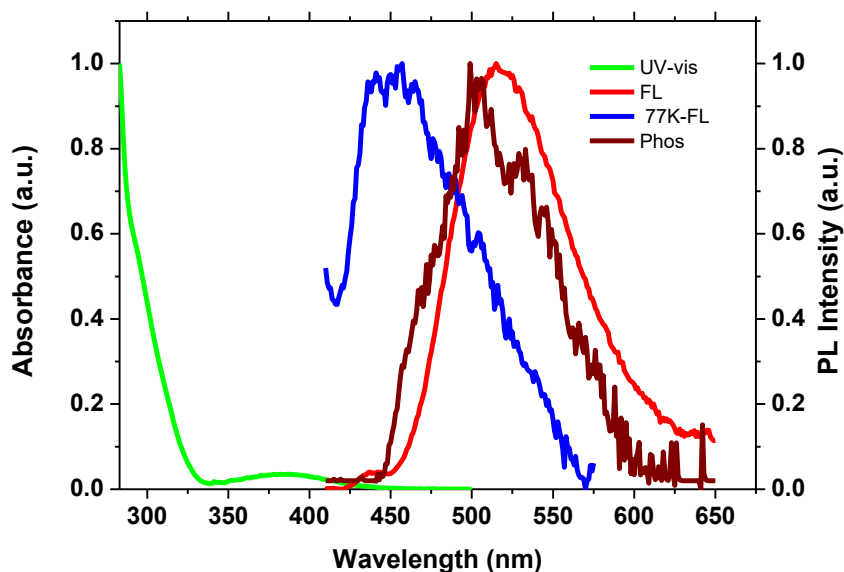
### 1. DMAC- m2CNPh 分子



	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{PL}}$ (nm)	$E(S_1)$ (eV)	$E(T_1)$ (eV)	$\Delta E_{ST}$ (eV)	Q.Y.
DMAC- m2CNPh	359	476	2.88	2.80	0.08	6 %

■  $\Delta E_{ST}$  為 0.08 eV，符合 TADF 分子  $\Delta E_{ST}$  需小於 0.20 eV 的條件，初步推測具有 TADF 的現象。

## 2. DMAC- o2CNPh 分子



	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{PL}}$ (nm)	E(Si)(eV)	E(Ti)(eV)	$\Delta E_{\text{ST}}$ (eV)	Q.Y.
DMAC-o2CNPh	387	515	2.70	2.48	0.22	8 %

- $\Delta E_{\text{ST}}$  為 0.22 eV，只略大於 0.2 eV，因此我們認為其具有 TADF 的現象。

## 3. 比較

- DMAC-m2CNPh 及 DMAC- o2CNPh 兩個分子的結構很相近，但是 DMAC- o2CNPh 的受體拉電子的能力較強，所以在螢光放光光譜可以看到紅移的現象。
- 由光譜可以看到 DMAC-m2CNPh 及 DMAC- o2CNPh 分子的吸光波長在可見光範圍之外，因此蒸鍍在透明基板上後可製作出透明無色的有機發光元件。

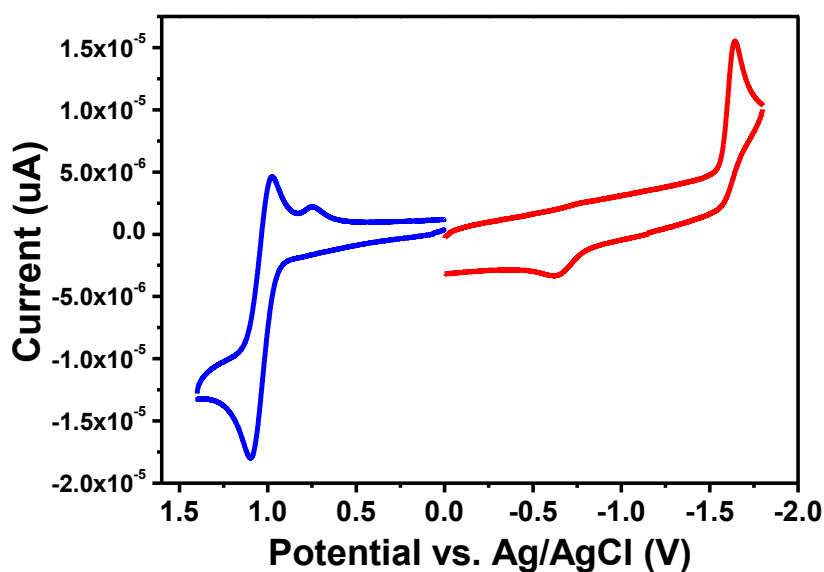
(二) 將合成所得的 DMAC- m2CNPh、DMAC-o2CNPh 分別溶解於二氯甲烷及二甲基甲醯胺中，配製成濃度 3 mM，以測量分子的循環伏安圖(CV)。

說明：圖中藍色線及紅色線可分別得知分子的氧化電位及還原電位，再藉由下列公式，可分別計算出 HOMO、LUMO。

$$\text{HOMO} = -4.8 - (E^{\text{ox}}_{1/2} - 0.47)$$

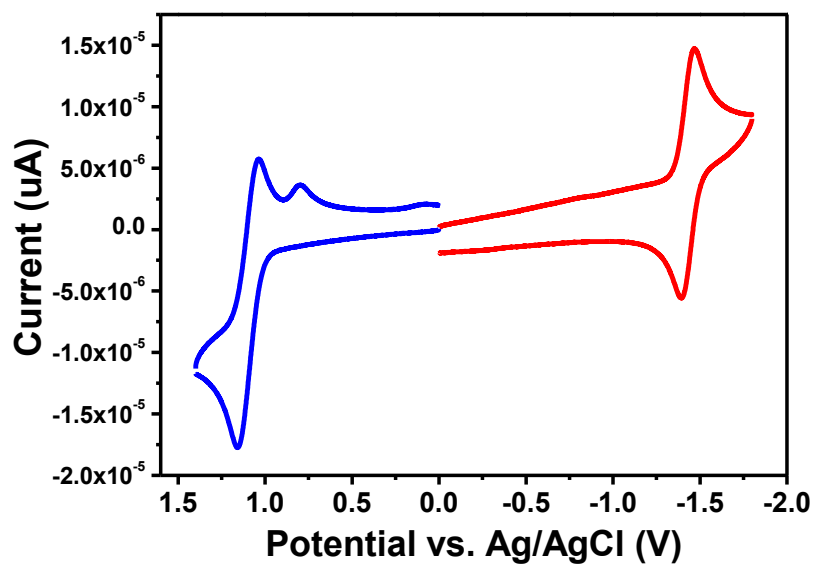
$$\text{LUMO} = -4.8 - (E^{\text{re}}_{1/2} - 0.633)$$

1. DMAC- m2CNPh 分子



氧化電位	還元電位	HOMO	LUMO
0.98 V	-1.59 V	-5.29 eV	-2.70 eV

2. DMAC- o2CNPh 分子



氧化電位	還元電位	HOMO	LUMO
1.097 V	-1.431 V	-5.33 eV	-2.88 eV

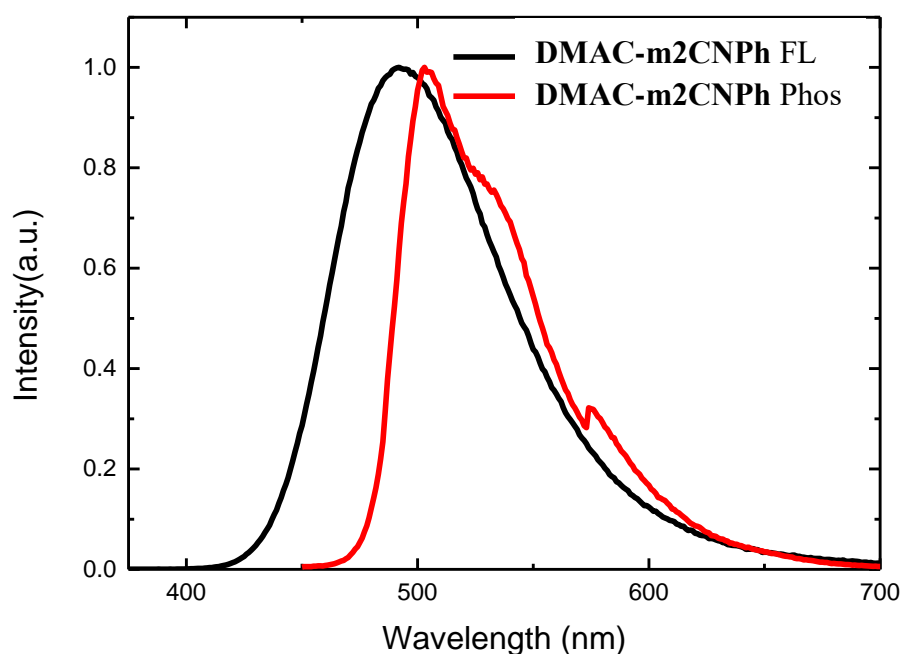
### 3. 比較

- 由於 DMAC-m2CNPh 及 DMAC-o2CNPh 分子結構中電子予體相同，故在電化學的表現上三者的氧化電位很相近。而電子受體不同也使還原電位有較大差異；越早發生還原也代表拉電子能力相對較強，所以從還原電位上可以得知：受體拉電子能力的大小為：DMAC-o2CNPh > DMAC-m2CNPh。
- 測量分子的 CV 圖可分別計算得到 HOMO 及 LUMO 的能量，再藉由 HOMO 及 LUMO 的能量大小，可找出適當的電子、電洞傳輸層材料，以利後續建立元件使用。

(三) 將合成所得的分子蒸鍍在基板上，測量分子在固態下的放光光譜。

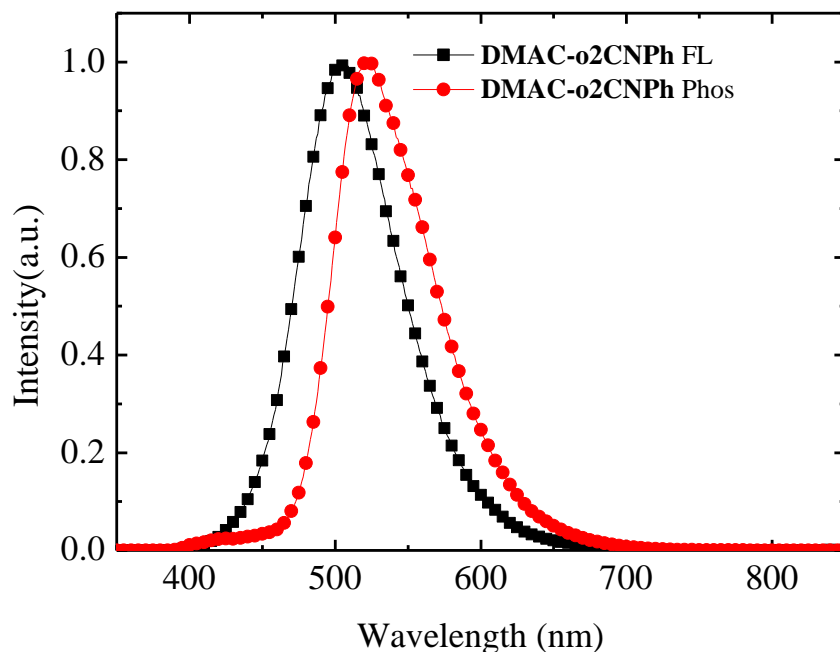
說明：圖中黑色線為室溫下的螢光光譜，紅色線則是低溫下的磷光光譜，可分別得出  $S_1$  與  $T_1$ ，並藉由公式推算出  $\Delta E_{ST}$ 。

#### 1. DMAC-m2CNPh 分子



	$E(S_1)$ (eV)	$E(T_1)$ (eV)	$\Delta E_{ST}$ (eV)
DMAC-m2CNPh	2.82	2.58	0.24

## 2. DMAC-o2CNPh 分子



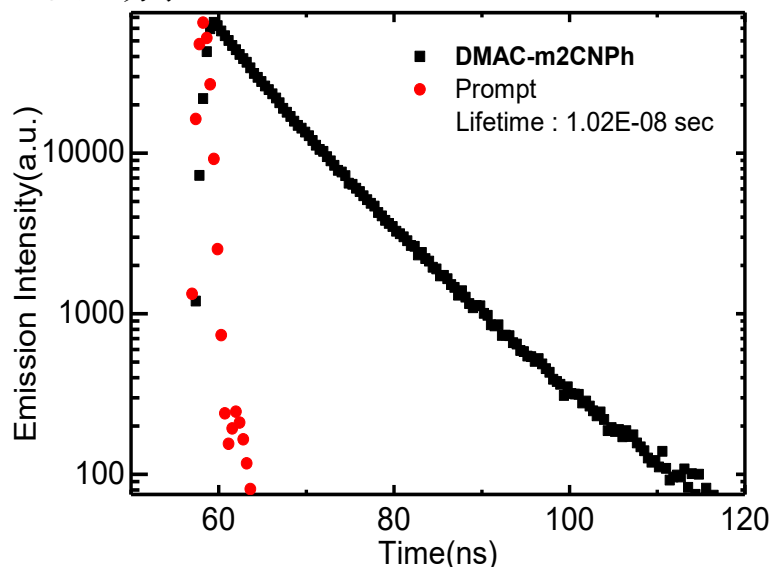
	E(S <sub>1</sub> ) (eV)	E(T <sub>1</sub> ) (eV)	ΔE <sub>ST</sub> (eV)	Q.Y.(%)
DMAC-o2CNPh	2.78	2.61	0.17	93

- 預期可產生 TADF 現象，並可製作成效率佳的透明有機發光元件。

(四) 將合成所得的分子蒸鍍在基板上，進行 Lifetime 量測。

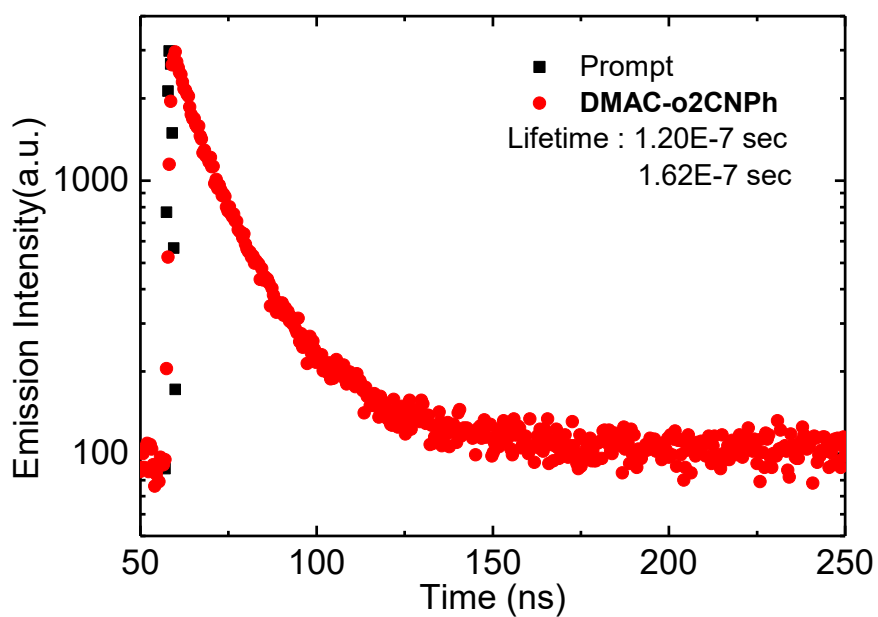
說明：一般螢光分子都只有一個 lifetime，而且 lifetime 大都是奈秒(ns)等級。然而具有 TADF 特性的螢光分子則會有兩個 lifetime，且為微秒~10 微秒(ms)等級。

### 1. DMAC-m2CNPh 分子



- Lifetime 為  $1.02 \times 10^{-8}$  sec，由圖中可看出其不符合 TADF 的延遲特性。

## 2. DMAC-o2CNPh 分子



- Lifetime 為  $1.20 \times 10^{-7}$  sec 及  $1.62 \times 10^{-7}$  sec，由圖中可看出具有 TADF 的延遲特性。

## 3. 比較

- DMAC-m2CNPh 的量測結果只有一個 lifetime，且 lifetime 是 ns 等級，可以得知沒有 TADF 的現象。
- DMAC-o2CNPh 的 lifetime 為  $1.20 \times 10^{-7}$  sec 及  $1.62 \times 10^{-7}$  sec，符合 TADF 的延遲特性。

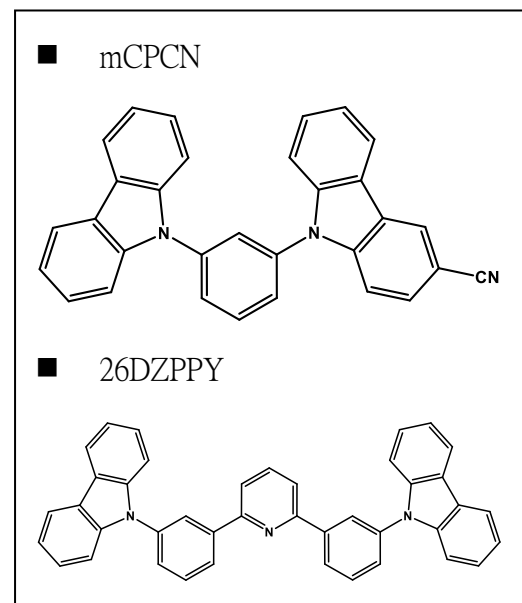
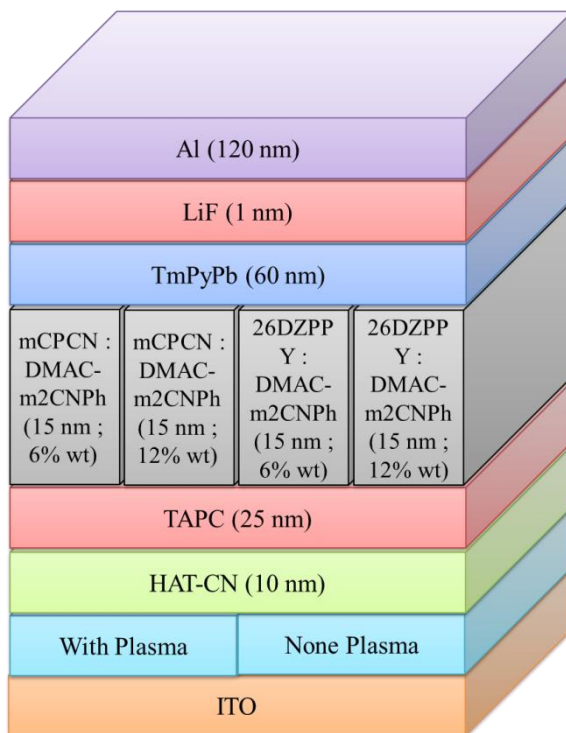
## 參、 研究結果與討論

### 一、 元件結構( I )

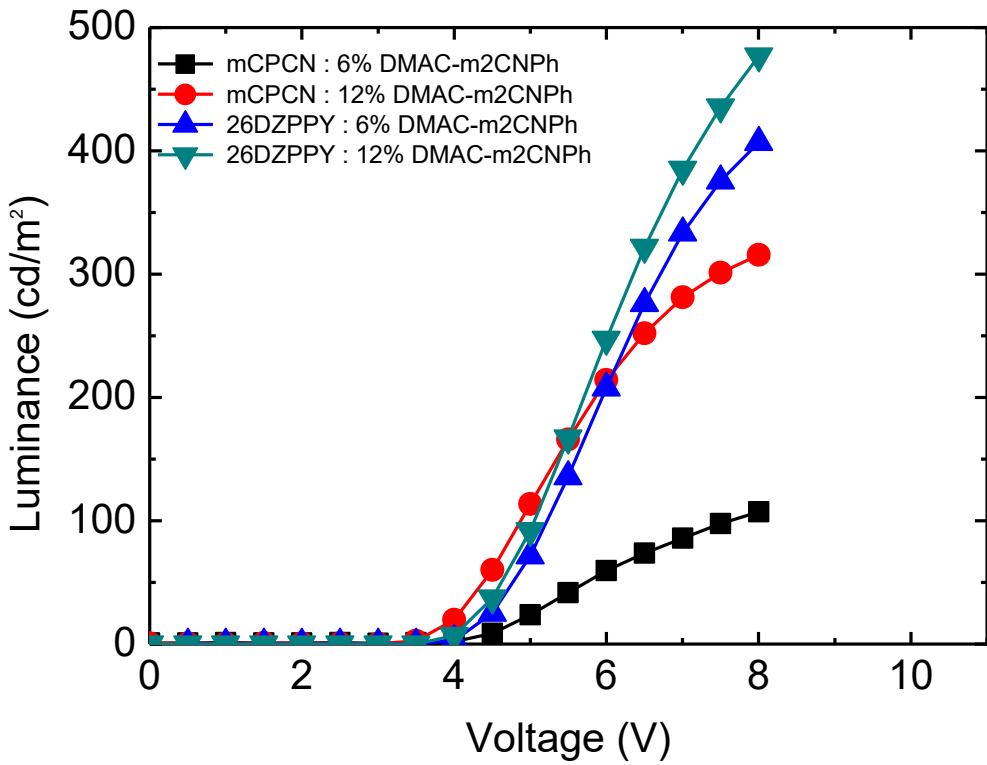
#### DMAC-m2CNPh 的元件結構圖

##### (一) 發光元件結構圖

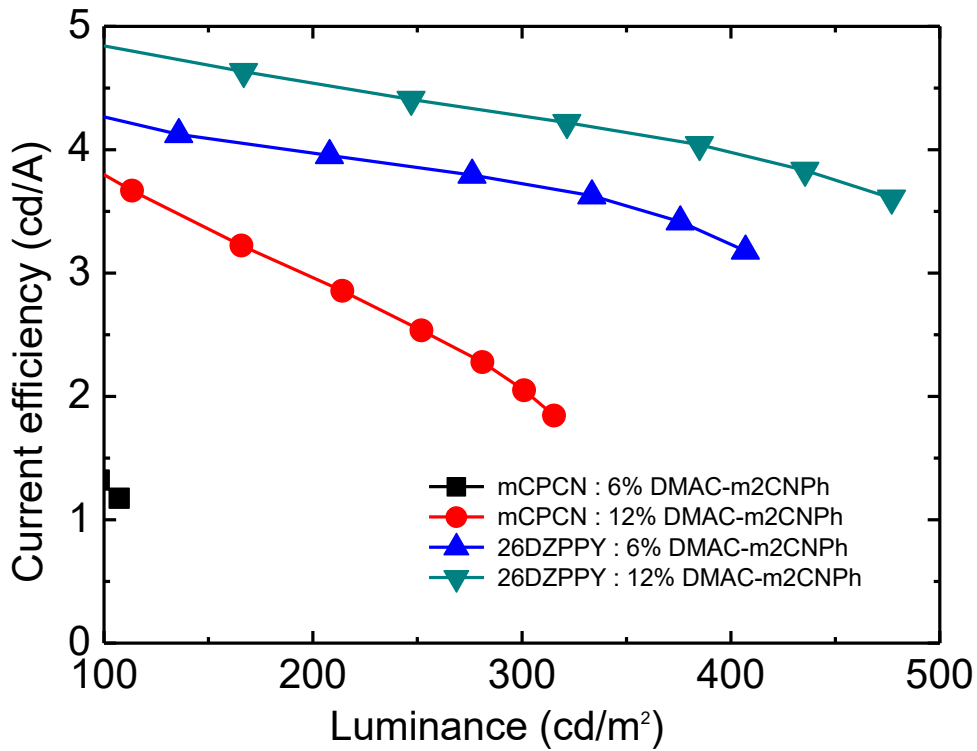
發光層以mCPCN、26DZPPY作為主體，分別加入6 %及12 %的DMAC-m2CNPh，並加入HAT-CN及電漿，再利用ITO作為陽極，Al為陰極製作元件。



(二) 元件電壓、亮度特性曲線

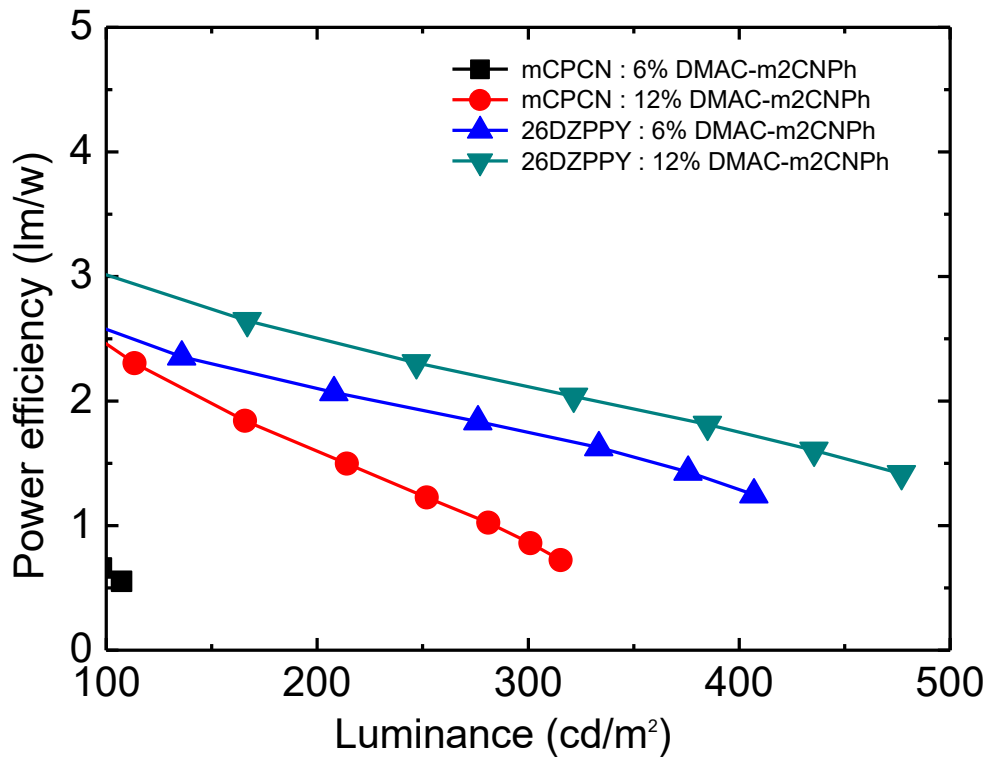


(三) 元件亮度、電流效率特性曲線

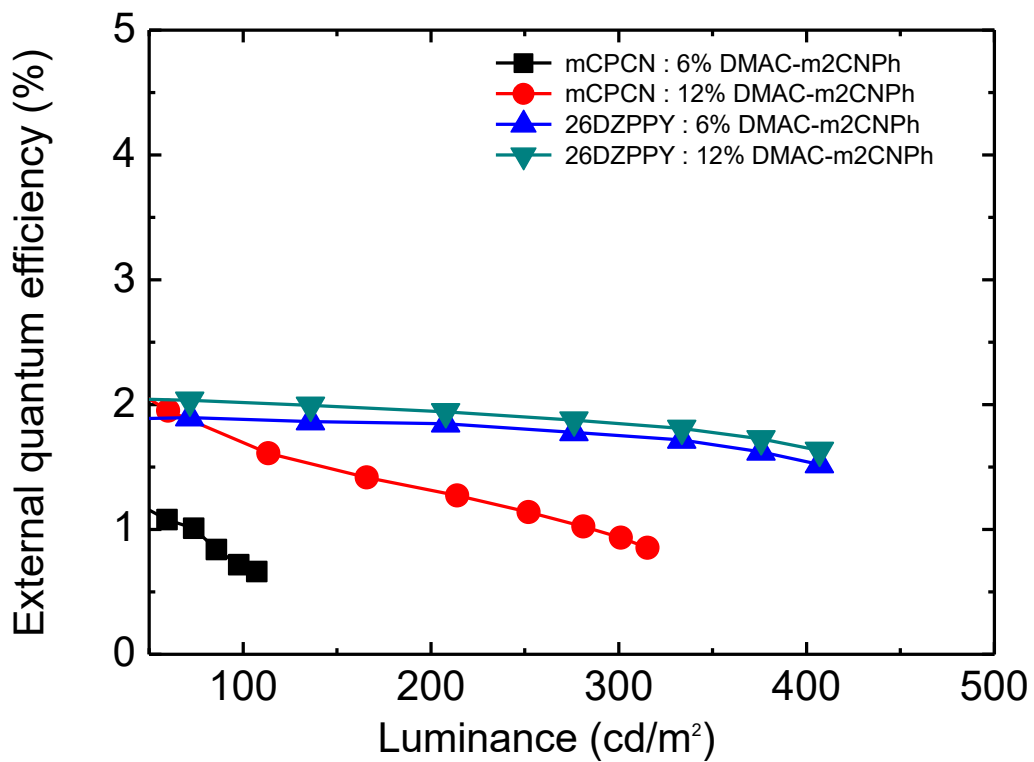




(四) 元件亮度、發光效率特性曲線



(五) 元件外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)



(六) 元件(I)數據

	mCPCN: 6 % DMAC- m2CNPh	mCPCN: 12 % DMAC- m2CNPh	26DZPPY: 6 % DMAC- m2CNPh	26DZPPY: 12 % DMAC- m2CNPh
最大亮度(nit)	100	310	430	480
最大電流 效率(cd/A)	1.2	2	3.5	4
最大發光 效率(lm/W)	0.5	0.8	1.3	1.5
EQE (%)	0.6	1	1.7	1.8

- 由圖表可以得知 **DMAC-m2CNPh** 以 12 %加入主體 26DZPPY，製成元件後的外部量子效率最佳，但是仍在 2 %以下，因為 **DMAC-m2CNPh** 沒有 TADF 的現象，所以元件效率並沒有顯著的提升。
- 下圖為透明有機發光元件(26DZPPY: 12 % **DMAC-m2CNPh**)通電發光時的情形。

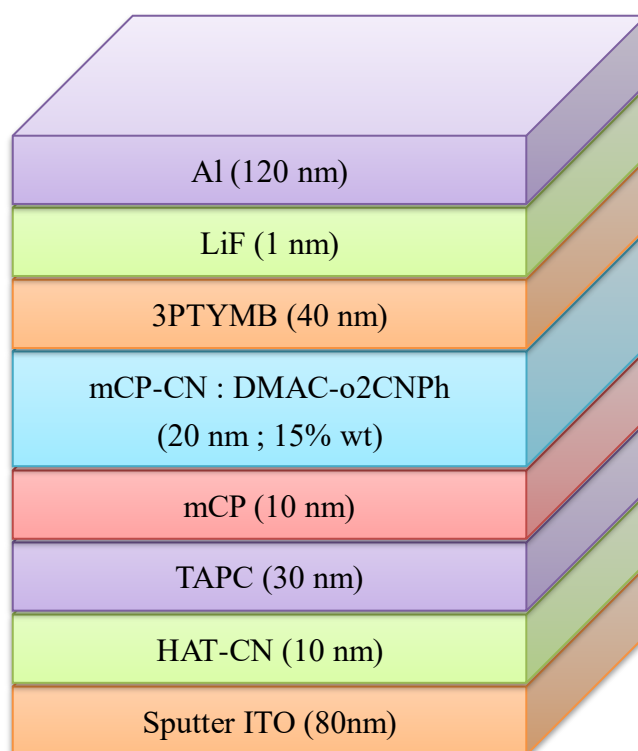


## 二、元件結構(II)

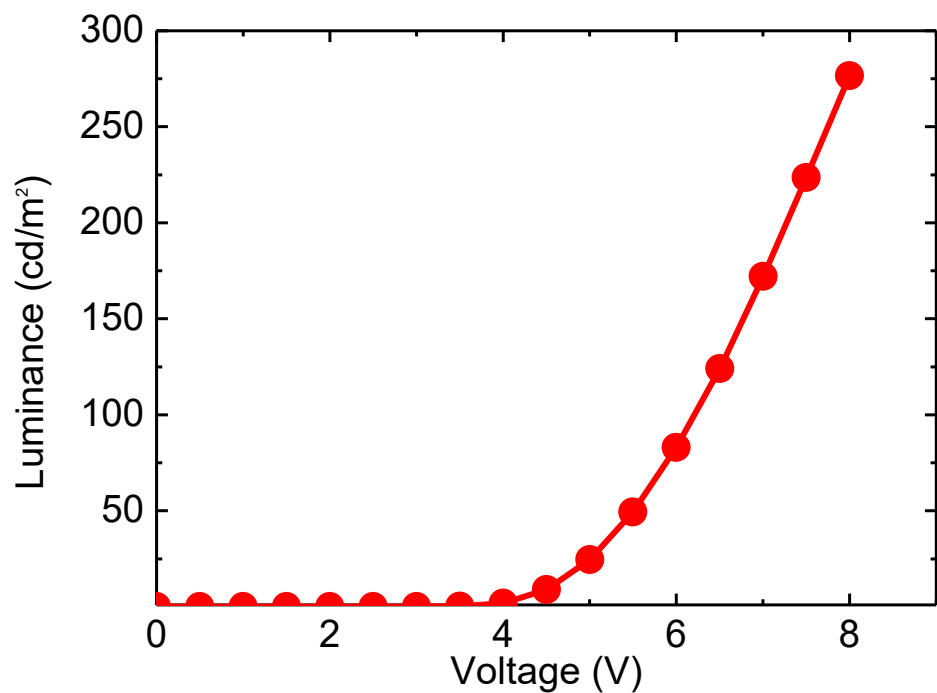
### DMAC-o2CNPh 的元件結構圖

#### (一) 發光元件結構圖

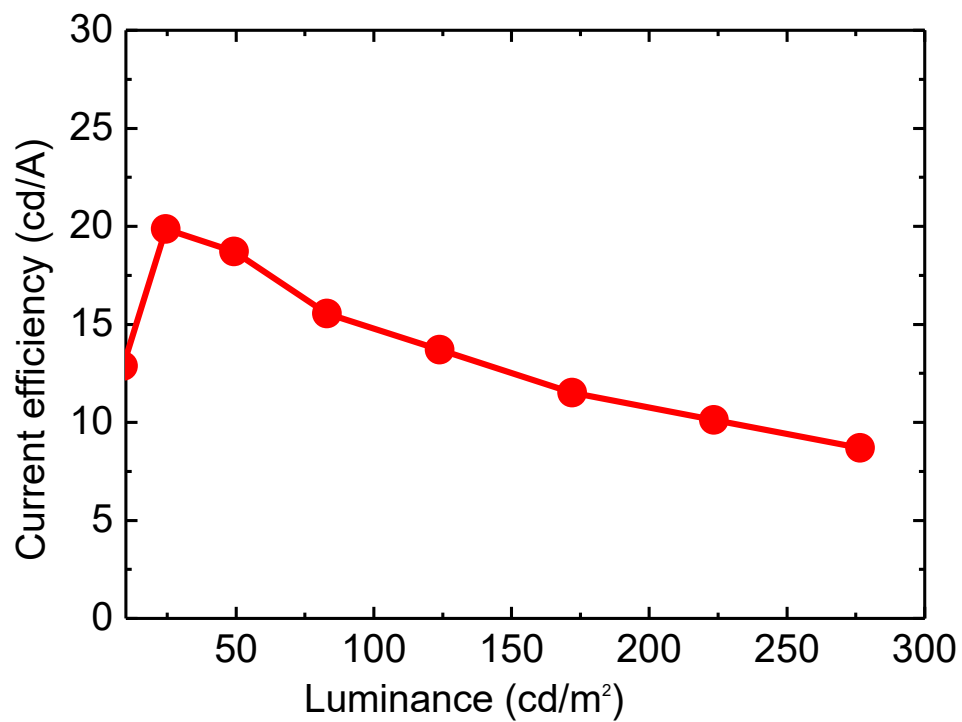
發光層以mCPCN作為主體，並加入15 %的DMAC-o2CNPh，以3PTYMB作為電子傳輸層，再利用ITO作為陽極，Al為陰極製作元件。



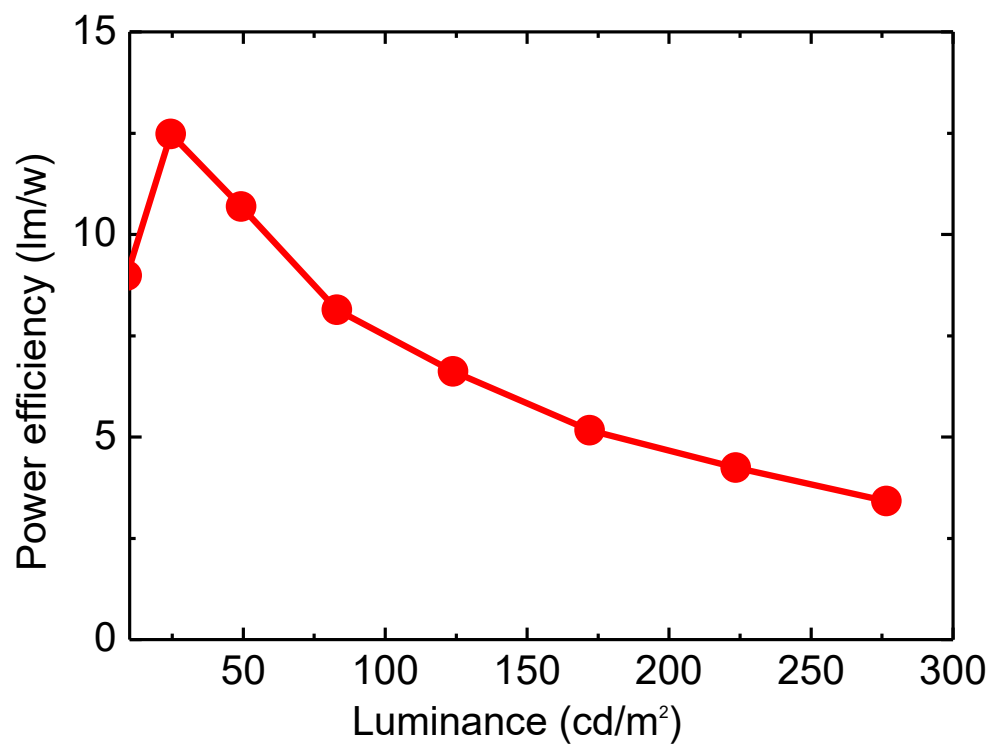
(二) 元件電壓、亮度特性曲線



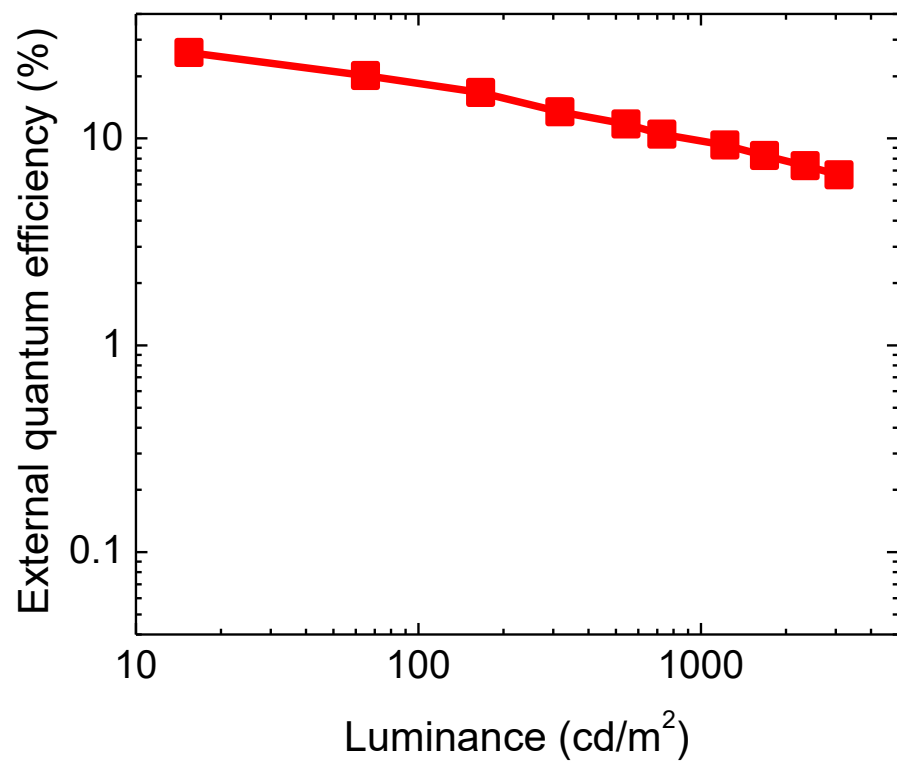
(三) 元件亮度、電流效率特性曲線



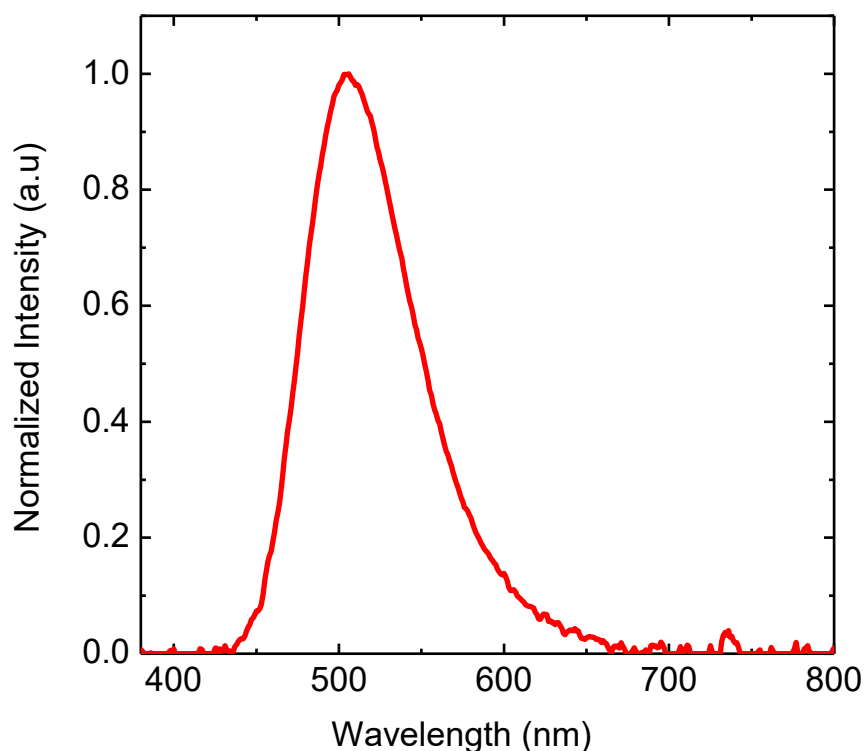
(四) 元件亮度、發光效率特性曲線



(五) 元件外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)



(六) 元件放光波長與強度曲線



(七) 元件(III)數據

	mCPCN : 15%DMAC-o2CNPh
最大亮度(nit)	1276
最大電流效率(cd/A)	81.1
最大發光效率(lm/W)	71.5
EQE (%)	26
放光波長(nm)	503

- 由圖表可以得知 DMAC-o2CNPh 具有 TADF 的現象，且當 DMAC-o2CNPh 以 15 %加入主體 mCPCN 時，製成元件後的外部量子效率極佳，最高可達 26 %，元件效率明顯被提升。

- 左圖為透明有機發光元件(mCPCN : 15%DMAC-o2CNPh)，右圖為其通電發光時的情形。



## 肆、 結論與應用

### 一、 結論

本研究之主題為透明有機發光元件，實驗主要分為三部分，首先是分子合成及初步放光特性的量測，第二部分則是進行固態薄膜量測，確認是否有熱激活化延遲螢光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)的特性，最後透過黃光微影製程及熱蒸鍍技術將元件製作完成並量測效率。

(一) 成功合成 DMAC-m2CNPh 及 DMAC-o2CNPh 分子。

(二) DMAC-m2CNPh 在初步量測及固態薄膜量測中發現其可能產生 TADF 效果，但是在 Lifetime 的量測結果上發現與 Adachi 教授於 2012 年 Nature 期刊發表的 4CzIPN 做比較，並沒有 TADF 現象的發生。

(三) 在分子製作成元件後進行的量測結果也發現 DMAC-m2CNPh 的外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)小於 5%，並沒有產生 TADF 現象使元件效率提升。

(四) DMAC-m2CNPh 的拉電子能力不夠強，導致其沒有 TADF 的現象。

(五) DMAC-m2CNPh 及 DMAC-o2CNPh 分子的吸收波長皆在可見光範圍外，製作成元件後呈現透明之效果。

(六) DMAC-o2CNPh 在初步量測及固態薄膜量測中發現其具有 TADF 的現象，且其拉電子能力可以從光譜紅移或電化學的還原電位看得出較 DMAC-m2CNPh 強，因此我們預期其製成元件後有較佳的放光效率，而 lifetime 的量測也證實其具有 TADF 的效果，EQE 為 26%更展現了極高的效率與元件應用的發展性。

## 二、 未來展望與應用

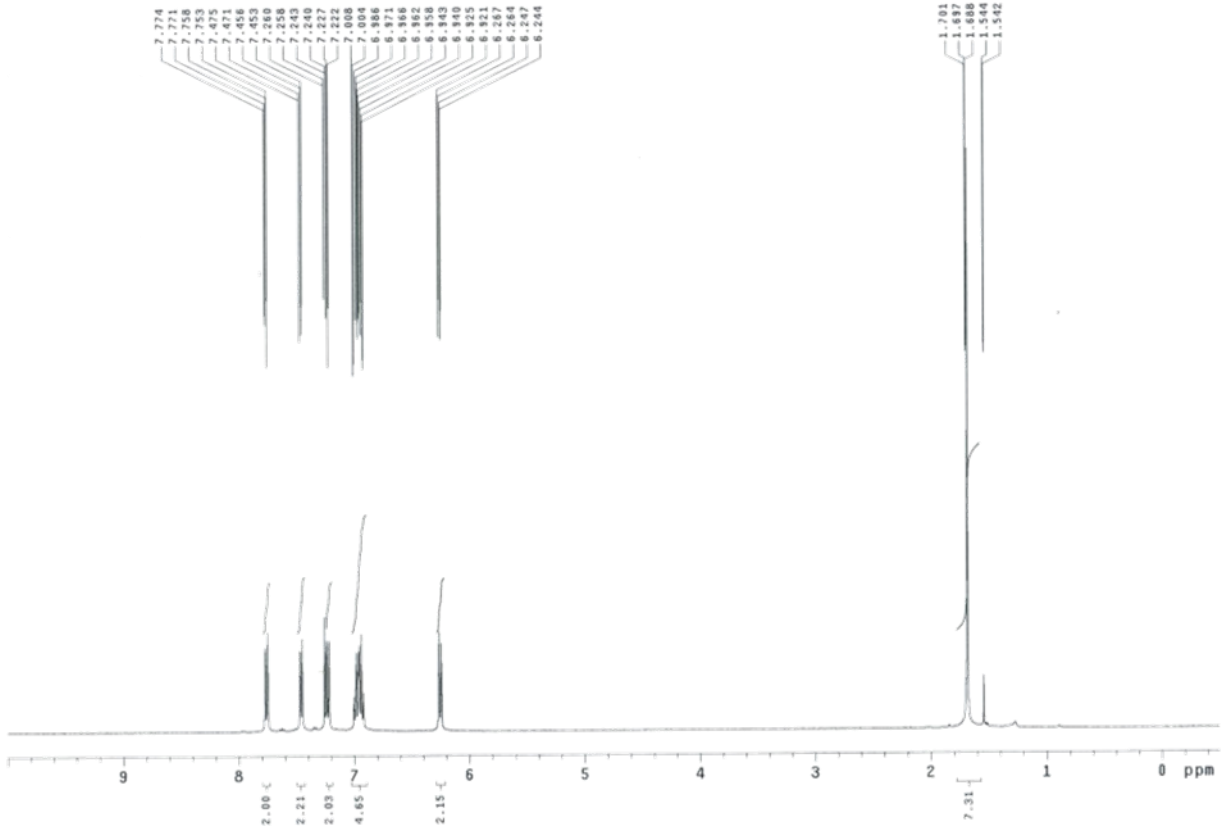
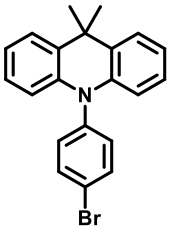
我們已將 DMAC-o2CNPh 分子材料經由真空蒸鍍技術，結合電極製成透明有機發光元件。完成後將呈現出創新的透明性質且不影響本身元件之光電優勢，例如自發光、效率高等，因此其應用範圍將極為廣泛且具高度價值。它可以使用於安全帽及汽車擋風玻璃上之衛星導航、博物館展品玻璃櫃之介紹和照明、電子產品之透明顯示器、可撓性元件等，而現在最新穎的穿戴式透明顯示屏(如 Google 眼鏡)也是其應用領域。

## 伍、 參考資料

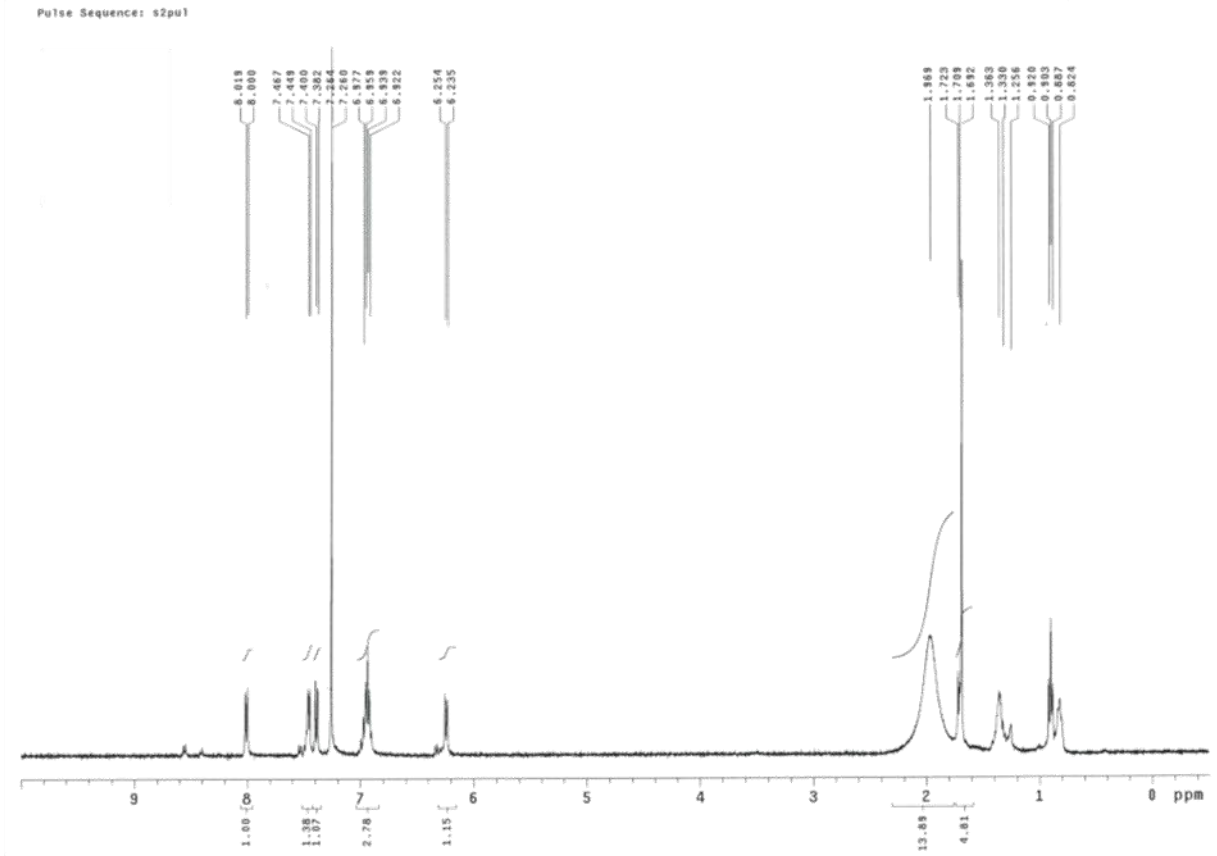
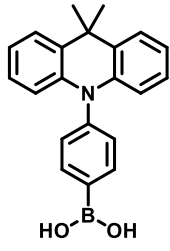
- 一、陳金鑫、黃孝文(2007)。OLED：有機電激發光材料與元件 = OLED : organic electroluminescent materials & devices(初版)。臺北市。五南圖書。
- 二、陳金鑫、黃孝文(2007)。OLED 夢幻顯示器·OLED 材料與元件 = Materials and devices of dream displays(初版)。臺北市。五南圖書。
- 三、國立中央大學光電科學與工程學系(2008)。光電科技概論 = Introduction to optics and photonics(初版)。臺北市。五南圖書。
- 四、陳金鑫(2007)。OLED：夢幻顯示器.OLED 材料與元件 = Materials and devices of dream displays(初版)。臺北市。五南圖書。
- 五、西久保靖彥(2007)。圖解板大顯示器疑問全攻略：液晶、電漿、OLED、電子紙等相關問題大解析(初版)。臺北市。晨星發行。
- 六、Hiroki Uoyama, Kenichi Goushi, Katsuyuki Shizu, Hiroki Nomura, and Chihaya Adachi(2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492, 234-238.



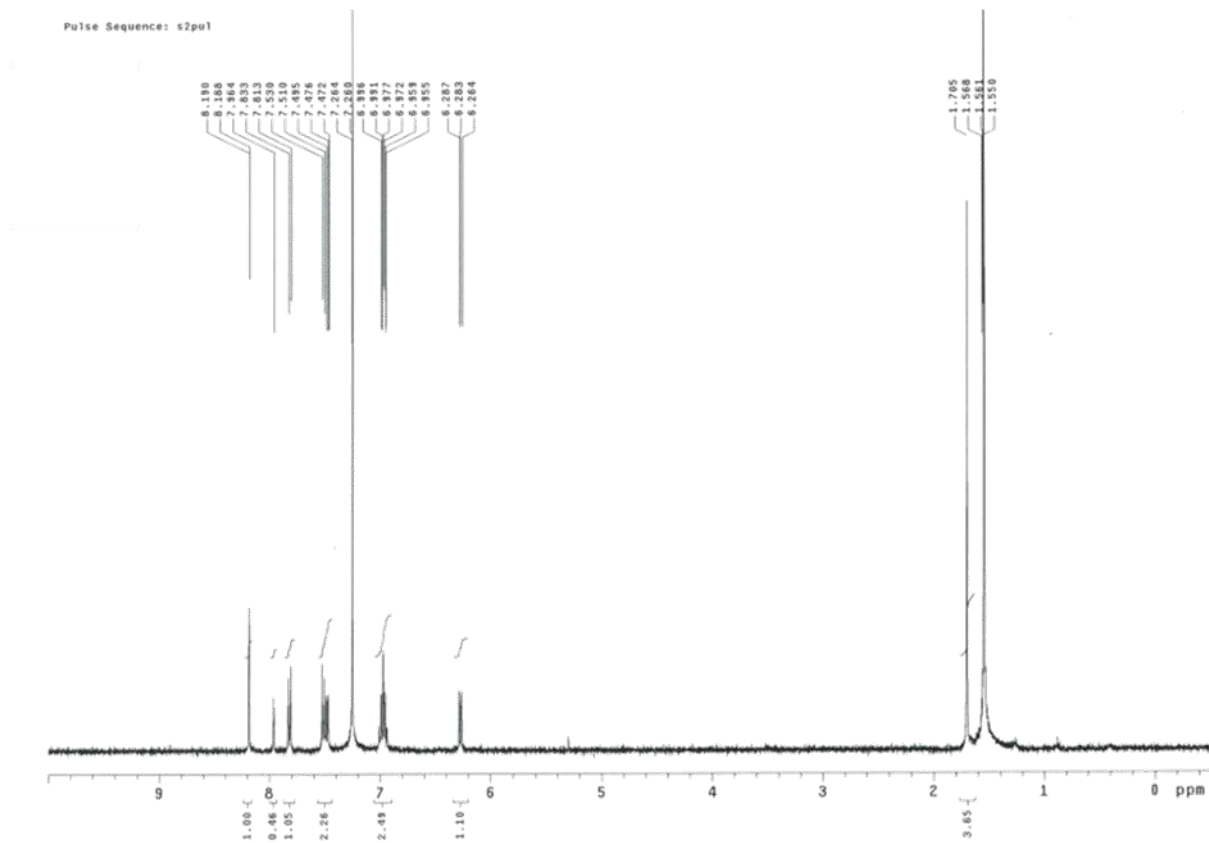
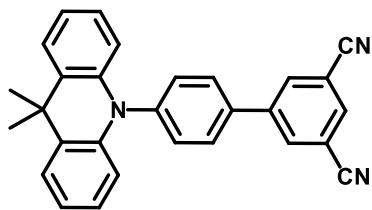
附錄  
化合物一



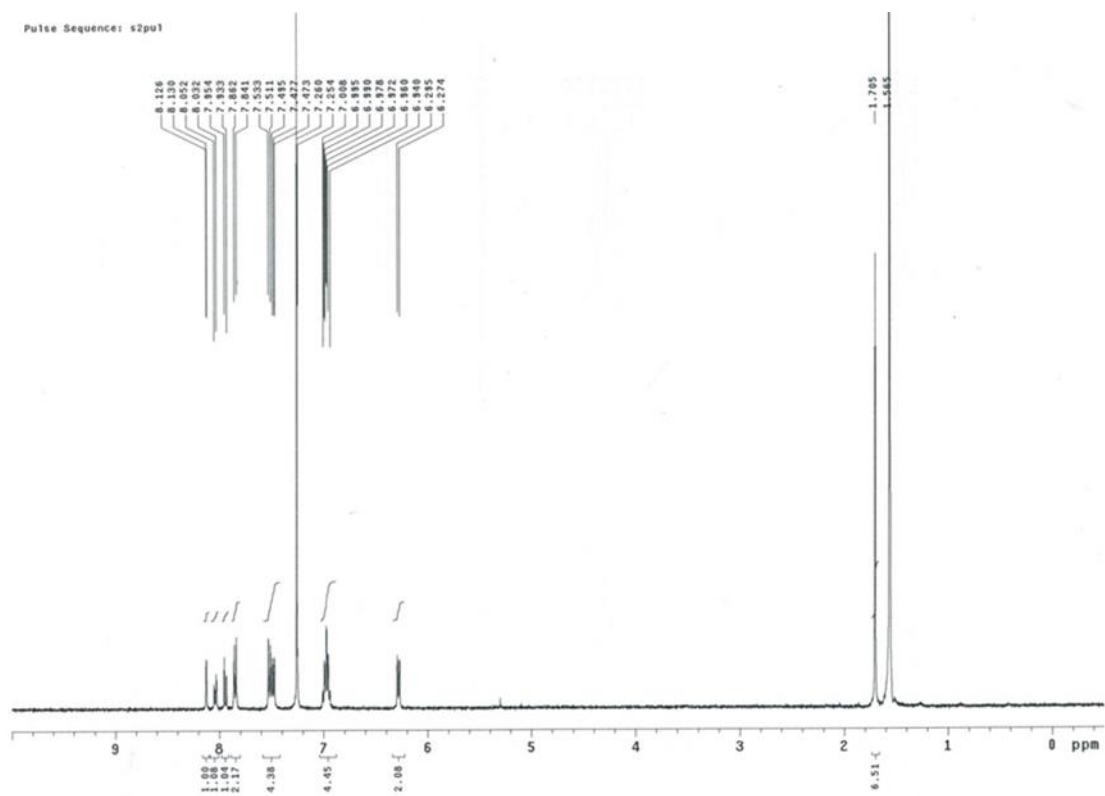
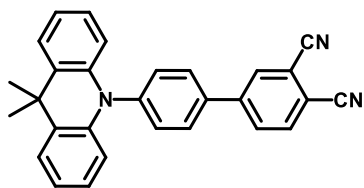
化合物二



DMAC- m2CNPh



DMAC- o2CNPh



## 【評語】 030010

參賽團隊設計新型延遲發光分子(TADF)，用作電致發光元件，其中 DMAC-02CNPh 能有 TADF 表現，從合成到元件製作均完成，並展示透明天藍色電致發光元件成品，工作完整，值得嘉許。