

2018 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030016
參展科別 化學
作品名稱 新激發複合體的設計與應用
得獎獎項 大會獎：一等獎
美國 ISEF 正選代表

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學
指導教師 汪根權、楊國珠
作者姓名 張捷嵐、張捷筑

關鍵詞 有機發光二極體、激發複合體、能量轉移

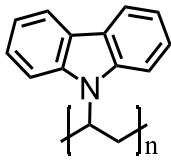
作者簡介



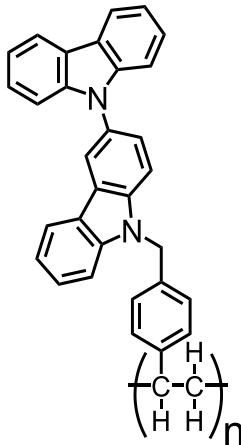
大家好，我們是北一女中高二的張捷嵐、張捷筑。從小就常常接觸科學相關活動，培養了我們對科學的熱忱，也很幸運學校提供機會使我們能投身專題研究中，享受研究的樂趣。雖然過程中遭遇許多挫折，但感謝老師、教授、學長的協助及過程中所有曾經幫助我們、鼓勵我們的人，這份研究才能順利完成，謝謝你們！

摘要

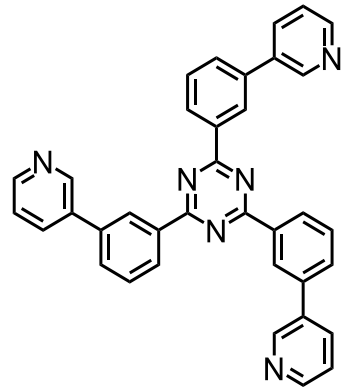
激發複合體 (Exciplex) 是由電子予體 (Donor)和電子受體 (Acceptor)在激發態時所生成具 TADF 特性的過渡狀態物質，可用於製備高效能的第三代 OLEDs。本研究以 PVK 和自合聚合物 4 作為 Donor，以 3 種 T₂T 分子作為 Acceptor，進行物理性混合後，挑出生成之 exciplex 的放光波長可與 C545T 吸光波長搭配的組合，進行相關特性的鑑定分析與探討，以找出最佳 exciplex 組合。接著，再以自行製備之 exciplex 作為主體，加入 C545T 作為發光體，評估兩者間的 FRET 行為。目前已找出最佳的 exciplex 組合與 Donor 和 Acceptor 的最佳混合比例且觀察到 exciplex 和 C545T 之間有 FRET 行為，並已將 exciplex 進一步製成元件，發現的確有發光的現象。雖然效率不高，但是會進一步去優化製程條件。期望研究成果將來能應用在第三代 OLED 的改良，提供更多實際層面的運用。



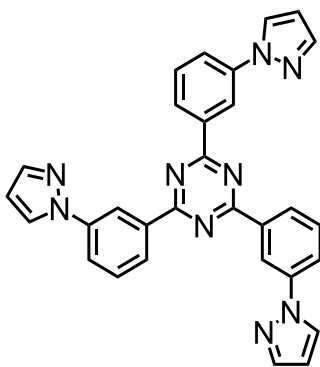
PVK



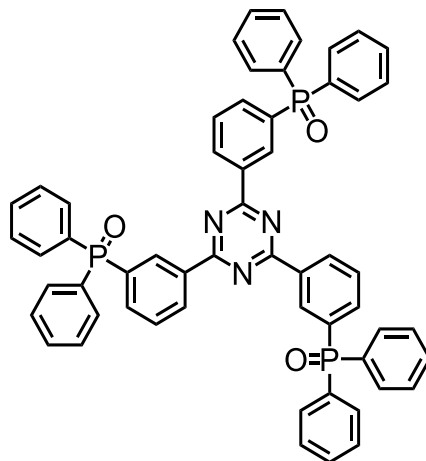
聚合物 4



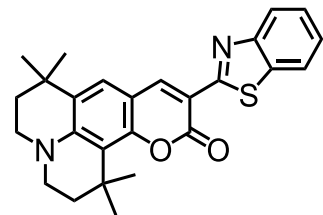
3N-T₂T



3P-T₂T



PO-T₂T



C545T

Abstract

Exciplex is a transition state substance with TADF characteristics which formed by the electron donor and the electron acceptor in excited state. It could be used to produce the third- generation high performance OLEDs. In this project, we use PVK and polymer 4 synthesized by ourselves as electron donor and three different kinds of T₂T molecules as electron acceptor. Then, we physically mixed them and selected the combination which the radiated wavelength formed by exciplex coincided with the absorbance wavelength of C545T. Furthermore, by identifying and discussing relevant characteristics from them, we found the best combination. Next, we used the self-prepared exciplex as the host and took C545T as the emitter to assess the FRET between them.

Up to now, we have found exciplex with the best mixed proportion of the electron donor and electron acceptor, and observed the FRET conducted between exciplex and the C545T. In addition, exciplex was made into diodes, and we found that the diodes would illuminate indeed. Though the external quantum efficiency wasn't efficient, the preparation conditions would be optimized further. We expect the research results could improve the third-generation OLEDs in the future, and provide more practical use.

壹、前言

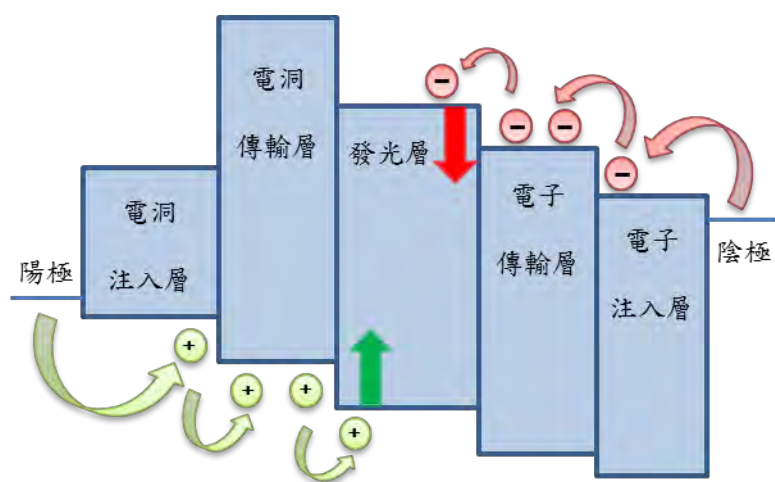
一、研究動機

隨著科技的日新月異，市面上的平面顯示器已經從無機發光二極體發展至有機發光二極體 (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)。目前 OLEDs 有三代，其中第三代使用具熱活化延遲螢光發光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)特性的 OLEDs 發光材料，藉由激發複合體本身單重激發態與三重激發態能階相近(低 ΔE_{ST})的特性，三重態激子可以藉由環境熱能進行反向系統間跨越躍遷，成為單重激發態進而放光，使分子達到 100% 內部量子轉換效率。目前的研究致力於開發新穎的發光材料，但其所使用材料本質的效能和各功能性材層間的相互搭配才是提升 OLEDs 效能和增長其壽命的關鍵，其中具 TADF 特性的激發複合體是我們認為非常有潛力並想要進一步開發研究的材料。本計畫希望藉合成新的激發複合體來提升第三代 OLEDs 的元件效率，讓 OLEDs 的運用層面可以更擴展並增加更多生活的便利性。

二、研究原理

(一) 有機發光體 (OLEDs)發光原理

當 OLEDs 加上一正偏壓後，在元件內會形成電場。在電場作用下，電子和電洞分別由陰極及陽極注入，越過陰極與陽極介面的能障後，電子和電洞分別通過電子傳輸層及電洞傳輸層後，兩者在發光層相遇，形成不帶電的激發態電子電洞對，稱為激子



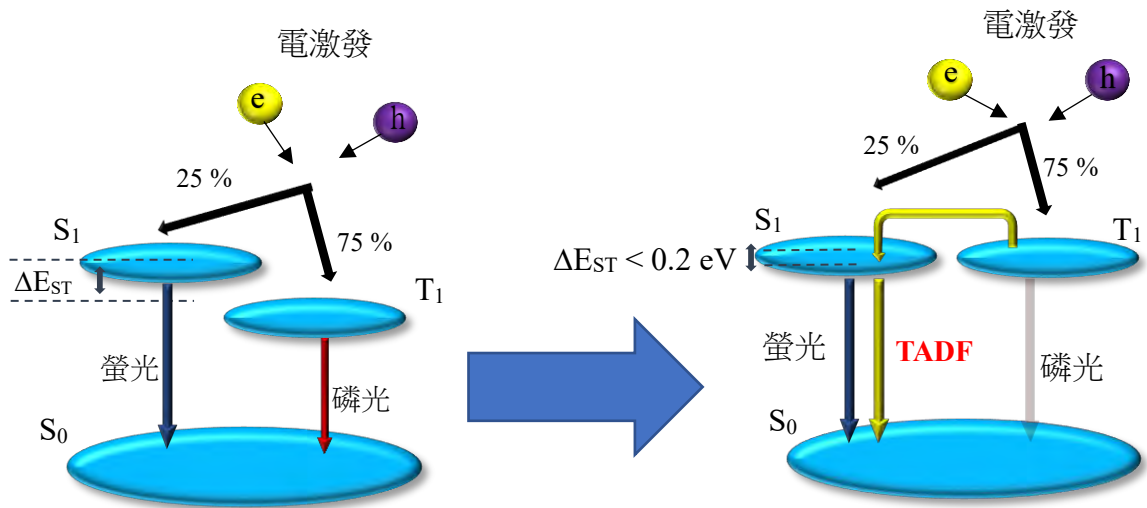
圖一：有機發光體原理

(exciton)。由於本身電子自旋的特性及發光材料的差異，不穩定的激發態可能以光或熱的形式釋放能量。在電致發光過程中，電子電洞的再結合會產生 25% 自旋不對稱的單重態激子 (singlet exciton) 及 75% 自旋對稱的三重態激子 (triplet exciton)。單重態激子的能量通常高於三重態激子，然而一般有機物基態大多為自旋不對稱，根據罕德

定律 (Hund's rule)，因此只有單重激發態回到基態的躍遷是被選擇法則 (selection rule) 所允許，而三重態激子因受到禁阻而有較長生命期，多以熱能或其他非輻射性衰退回到基態。傳統第一代以螢光材料製作成的元件只能利用單重態激發子，而三重激發態則只有在極低溫的環境才能觀察到微弱的放光 (即磷光)，故理論內部量子效率只有 25%。爾後在 2000 年，美國普林斯頓大學的 Baldo 和 Forrest 教授將含有鉑 (^{78}Pt) 的有機金屬錯合物引入發光材料，藉由鉑原子的重原子效應 (heavy atom effect) 造成自旋軌域偶合作用 (spin-orbit coupling)，使 25% 單重態能量轉移至三重態，再回到基態並以磷光的形式放出能量，也使理論內部量子效率由 25% 提升為 100%。這個研究成果促使 OLEDs 的發展技術更為成熟，進而商品化。更有甚者，近年的研究更發現到透過延遲螢光 (delayed fluorescence, DF) 可以有效地提升 OLEDs 元件的效率，目前最有成效的方法有三重態-三重態淬息機制 (triplet-triplet annihilation, TTA) 和熱激活化延遲螢光機制 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 兩種。其中 TTA 雖然能夠提升單重態激子產生比例，可是因為兩個三重態激子碰撞後最多僅能產生一個單重態激子，因此理論內部量子效率最高只有 62.5%；而 TADF 的原理是當分子的單重態與三重態能隙 (ΔE_{ST}) 很小時，三重態激子可以藉由環境熱能進行逆向系統間跨越 (reverse intersystem crossing, RISC)，將 75% 的三重態激子轉化為單重態激子，並以螢光形式放光，從而使理論內部量子效率達 100%。

(二) TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) 效應

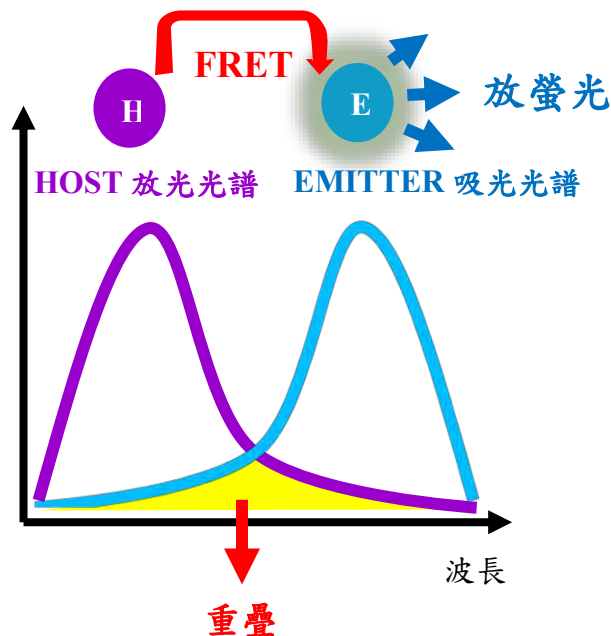
TADF 是利用發光材料本身具有單重激發態與三重激發態能階差 (ΔE_{ST}) 極小的特性，使三重態激子能藉外界熱能進行反向的系統間跨越 (reverse intersystem crossing, RISC) 躍遷回單重態激子，進而增加放光 (如圖一)。TADF 效應能更有效提升 OLEDs 的光電轉換效率，使原本以光或熱等形式散發的能量轉換到單重態，並以螢光的方式進行放光，大幅改善早期螢光元件材料的發光效能。



圖二：TADF 放光機制

(三) 螢光共振能量轉移 (Fluorescence Resonance Energy Transfer, FRET)

螢光共振能量轉移是一種兩個發色團之間能量轉移的機制 (如圖二)。當激發態上的予體發色團的發光光譜和受體螢光發色團的吸收光譜重疊，並且兩分子間距離在 1 nm 以內時，予體分子可透過偶極耦合將能量傳遞給受體分子，使得予體分子的放光被受體分子吸收，而受體分子所發射出的螢光則可以被觀察到，產生螢光共振能量轉移的現象 (FRET)。



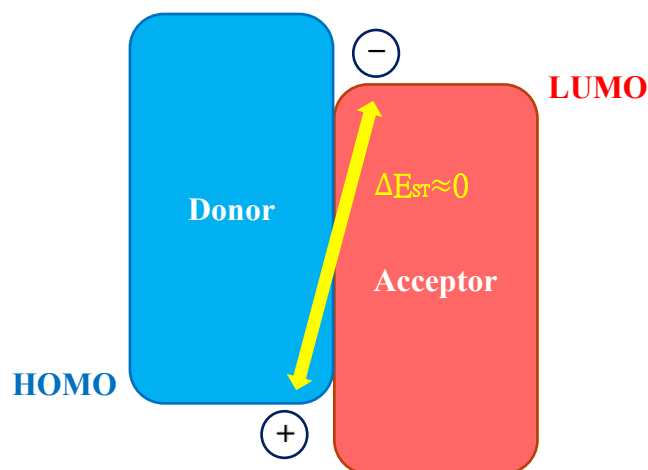
圖三：螢光共振能量轉移

(四) 激發複合體 (Exciplex) 分子設計原理和其在 OLEDs 中扮演的角色

分子在基態中能階最高的軌域稱為 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)，分

子在激發態中能階最低的軌域稱為 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)。當 HOMO 的電子雲集中於電子予體 (Donor) 上, LUMO 的電子雲集中於電子受體 (Acceptor) 上, 兩者之間的交互作用小的時候可以有效的降低單重態和三重態的能階差 (ΔE_{ST})。為了要達到 HOMO 和 LUMO 分開, 目前有兩種做法。第一種是透過有機合成製備出含有 Donor 和 Acceptor 部分的分子, 且結構上必須可以發生扭轉, 使兩者間的電子雲分布不會相互重疊。第二種是將 Donor 和 Acceptor 拆開來設計, 再以物理性的方式進行混摻, 以確保 HOMO 和 LUMO 之間的電子雲分布可以完全分開。而我們選用的是第二種方法, 也就是製備成激發複合體 (Exciplex)。

激發複合體是由電子予體和電子受體在激發態時所生成的過渡狀態物質。一般來說, 因為 HOMO、LUMO 電子雲的重疊度低, ΔE_{ST} 小, 所以激發複合體大多具有 TADF 的性質。激發複合體主要由電子傳輸材料 (electron transport material, ETM) 的受體與電洞傳輸材料 (hole transporting material, HTM) 的予體所共同組成; 此外, 要形成激發複合體仍遵守以下三個原則: 首先, 予體和受體必須個別具有高電洞電子移動性, 使它們能夠快速



圖四：分子中的 HOMO 和 LUMO

地引導電荷到達界面; 第二, 電荷需要聚集在介面區域, 所以予體和受體彼此間 HOMO 與 LUMO 的能階差要夠大。藉由受體和予體邊界電荷有足夠的差異, 可使電子-電洞再結合去生成高能的激子並放出能量, 其放光波長則與予體的 HOMO 與受體的 LUMO 之間能量差有關。最後, 受體和予體的三重態能量需要比激發複合體的三重態能量還高, 以侷限介面區域, 可以避免能量的損失。

利用具激發複合體作為放光層的最佳優勢在於可以單獨設計合成 HTM 與 ETM 分子, 藉此挑出能階最符合的組合, 以利元件的組成。再者, 激發複合體的放光效率及放光特性可以藉由引入螢光染料進行能量轉移來加以改善。

三、研究目的

1. 瞭解激發複合體 (exciplex) 的原理

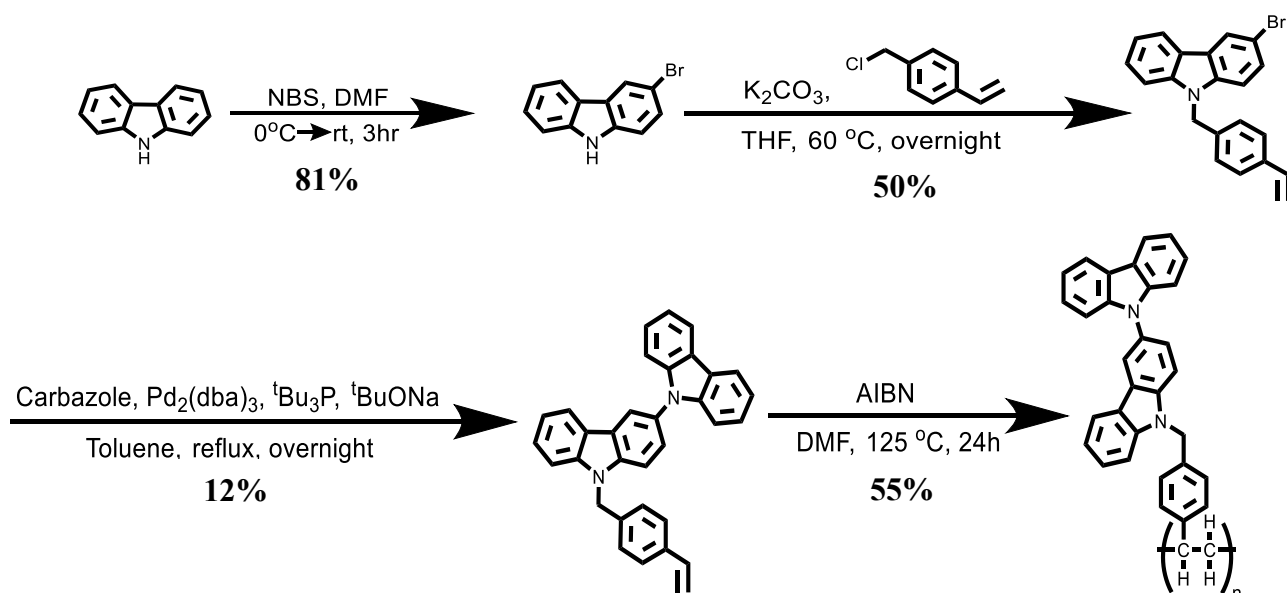
2. 合成設計與鑑定激發複合體 (exciplex)
3. 探討與應用新合成之 exciplex 與螢光分子間之能量轉移
4. 探討藉由激發複合體製作的有機發光二極體 (OLEDs)元件的性質

貳、研究方法及過程

一、有機分子的製備

為了得到能夠形成 Exciplex 的組合，我們預計利用市售的電洞傳輸高分子 Poly(9-vinylcarbazole) (PVK) 並設計合成一個新的聚合物分子 **4** 作為電子予體，並選用實驗室現有之 3P-T₂T、3N-T₂T 及 PO-T₂T 作為電子受體，交互排列組合後製備出六種新的 exciplex 組合。

(一) 製備聚合物 **4**



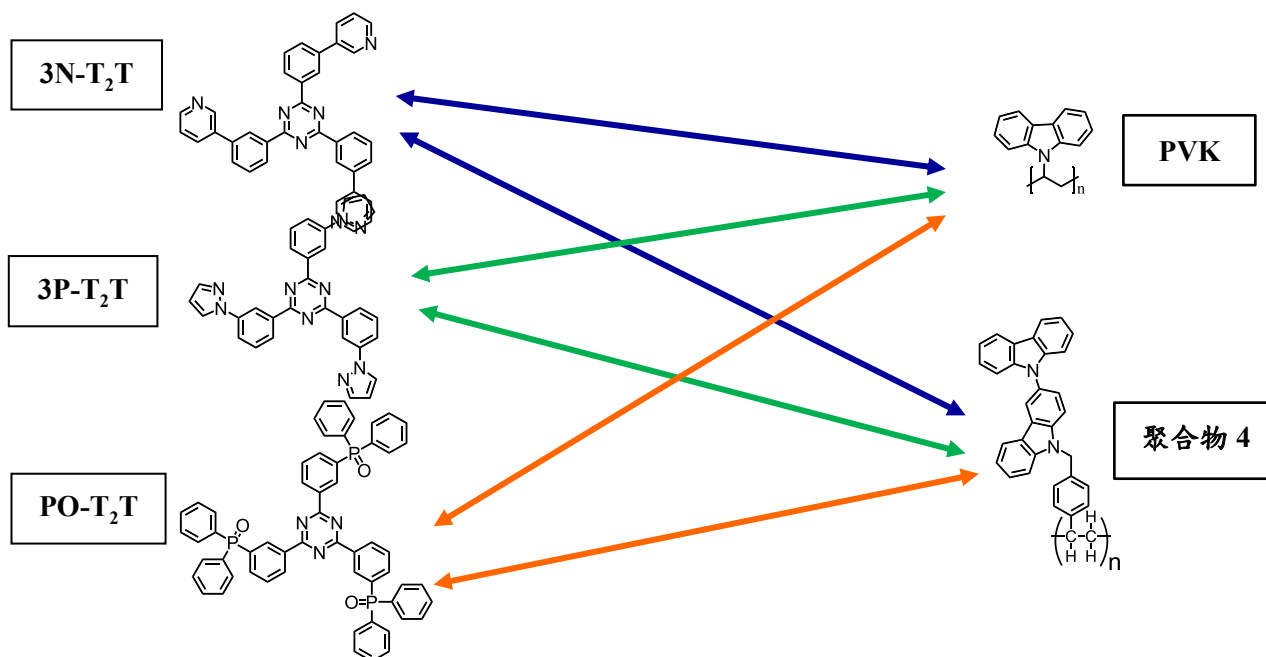
1. 將咔唑 (carbazole) (16.7 g)和二甲基甲醯胺 (DMF) (200 mL)置於 500 mL 單頸瓶中，在冰浴下將溶於 DMF (50 mL)的 N-溴代丁二醯亞胺 (NBS) (18.69 g)以滴加漏斗緩緩滴入反應瓶中，滴完移回室溫攪拌 3 小時。反應完成後，加入大量水 (約 2 倍 DMF 的量)淬息反應，可見到白色固體析出，以布氏漏斗過濾後，以乙醇 (EtOH) 進行再結晶，再以抽氣過濾可得銀白色化合物 **1** (20 g, 81%)。
2. 將 3-bromocarbazole (2.45 g)，加入 NaOH (1.20 g)、1-(chloromethyl)-4-vinylbenzene (3.34 g)後，於室溫下攪拌 24 小時，進行雙分子親核取代反應 (S_N2)。待反應完成後，以乙醚 (Ethanol) (200mL)及飽和食鹽水 (200mL)萃取，取有機層抽乾後，以乙酸乙酯 (ethyl ethanoate)：正己烷 (Hexane)=1：4 之極性透過液態層析的方式純化，可得白色固體化合物 **2**(1.8 g, 50%)。
3. 將化合物 **2**(1 g)，與咔唑 (carbazole) (501 mg)、Pd₂(dba)₃ (101 mg)、^tBuONa (800 mg)

倒入雙頸瓶中，將裝置抽真空，並填入氫氣，以針筒加入甲苯 (Toluene)、^tBu₃P (2.18 mL)，在油浴中加熱 (125 °C)，並攪拌 24 小時，進行布赫瓦爾德-哈特維希反應 (Buchwald–Hartwig amination)。待反應完成後，以乙醚 (200 mL)及飽和食鹽水 (200 mL)萃取，取有機層後抽乾，再以乙酸乙酯：正己烷=1：4 之極性透過液態層析的方式純化，得橘黃色固體化合物 **3**(250 mg, 12%)。

- 以偶氮二異丁腈 (AIBN)作為自由基，進行聚合加成反應的起始物，將化合物 **3** (100 mg)和 AIBN (5 mg)，加入 DMF，將裝置置於 120 °C 下，攪拌 24 小時做聚合加成。待反應完成後，以迴旋濃縮的方式將溶劑去除，再以水及甲醇洗淨得聚合物 **4** (55%)。
- 聚合物分子製備完成後，以水及甲醇來清洗。

(二) Exciplex 的製備

把三種不同的 T₂T 作為電子受體，我們合成的聚合物 **4**、市面上有在販售的 PVK 作為電子予體，共五種物質，分別將電子予體和電子受體去物理性混合製備成六種 exciplex 溶液。



圖五：六種 Exciplex 組合

- 比較不同溶劑之特性，並找出最適合的溶劑。
 - 取少量 PVK、聚合物 **4**、PO-T₂T、3P-T₂T、3N-T₂T，以有機溶劑溶解之。
 - 因為實驗室常使用 THF 作為溶劑，所以一開始我們是採用 THF 作為溶劑，但 THF 對聚合物 **4** 和三種 T₂T 的溶解度不佳，溶液中殘存未溶解的溶質，且成膜性差，導致製成薄膜後所測的放光光譜多為雜訊。
 - 鑒於以 THF 作為溶劑時所面臨到分子對溶劑溶解度的問題，我們先以對分子的溶解度為前提進行嘗試。我們分別嘗試以二氯甲烷 (DCM)、氯苯 (Chlorobenzene)、鄰二甲苯 (o-Xylene)、環己酮 (Cyclohexanone)來溶解分子。

(4) 我們發現 Chlorobenzene 溶解度最佳，其次為 DCM。另外，Chlorobenzene 對於聚合物 4 的溶解度較 DCM 佳，所以我們先以 Chlorobenzene 作為溶劑來製備 exciplex 薄膜。

2. 取 PVK、聚合物 4、PO-T₂T、3P-T₂T、3N-T₂T 各 4 mg，分別溶於 10 mL 的 Chlorobenzene 中，配置成 0.25 wt% 的溶液。
3. 取 PO-T₂T、3P-T₂T、3N-T₂T 溶液各 2 mL，分別和溶液 (PVK) 2 ml，以體積比 1:1 混合，可得三種混合溶液(見圖四)。
4. 取 PO-T₂T、3P-T₂T、3N-T₂T 溶液各 2 mL，分別和溶液 (聚合物 4) 2 ml，以體積比 1:1 混合，可得三種混合溶液(見圖四)。

二、 激發複合體生成可能性之探討

我們針對六種 exciplex 組合的放光光譜進行探討生成 exciplex 的可能性，以找出最佳 exciplex 組合。

(一) 以液態成膜的方式製備薄膜

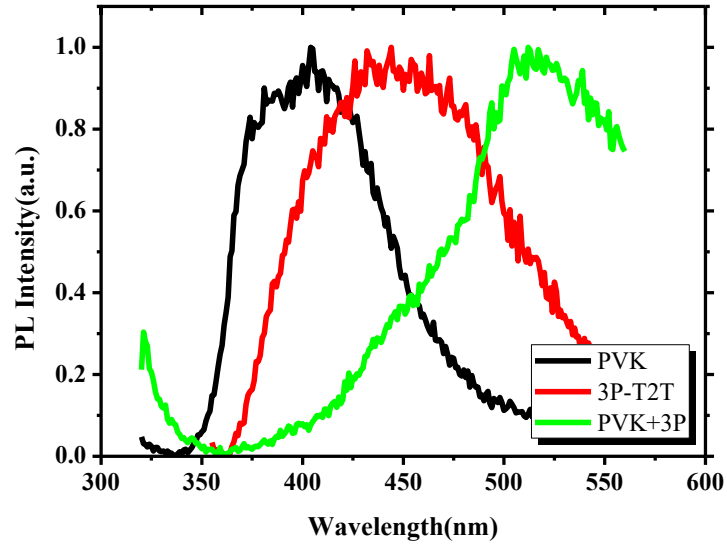
1. 將石英片放在旋轉塗佈機上，使其快速旋轉，接著將我們配置出的混合溶液緩慢的滴到石英片上。由於離心力的作用，所以滴上去的溶液會均勻擴散在整個玻璃片上。
2. 待溶劑揮發後會形成均勻薄層，並以此方法分別製成六種薄膜，針對六種薄膜進行光物理性質鑑定。

(二) 不同 exciplex 組合之光物理性質鑑定

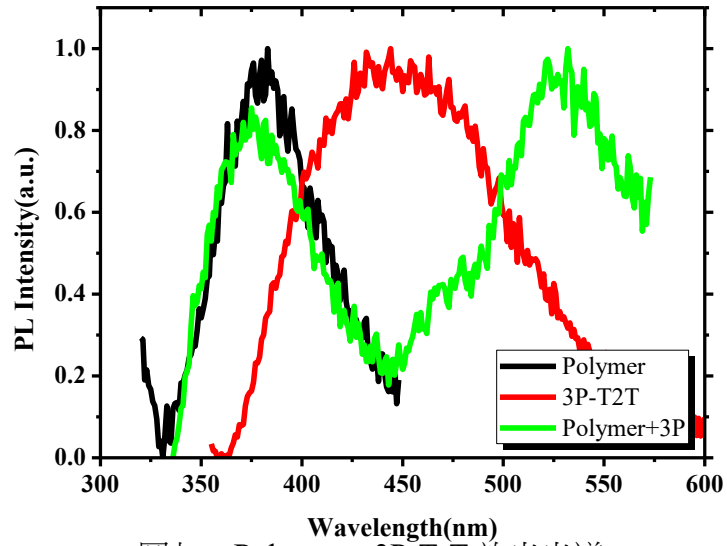
分別以吸收光譜儀 (Ultraviolet, UV)、螢光放射光譜儀 (Photoluminescence, PL) 量測六種薄膜的特性，比較其放光光譜和單獨組成材料的差異，據以判斷是否有生成 exciplex，並量測其螢光量子產率。

1. 放光光譜圖

(1) 3P-T₂T

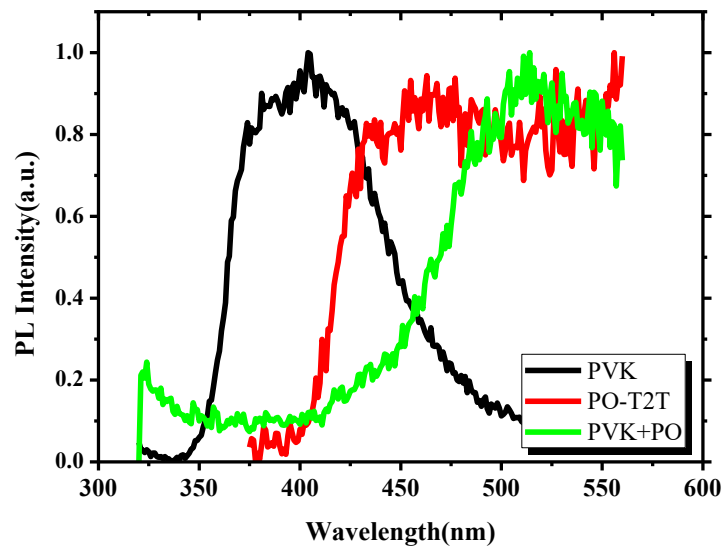


圖六：PVK、3P-T₂T 放光光譜

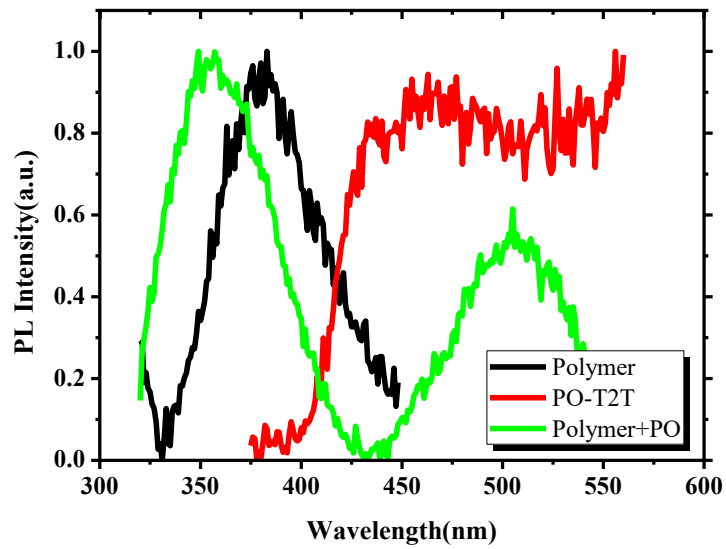


圖七：Polymer、3P-T₂T 放光光譜

(2) PO-T₂T

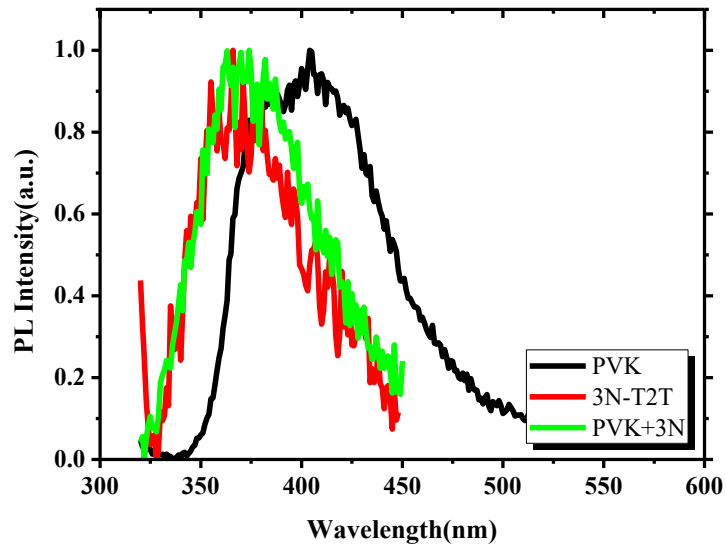


圖八：PVK、PO-T₂T 放光光譜

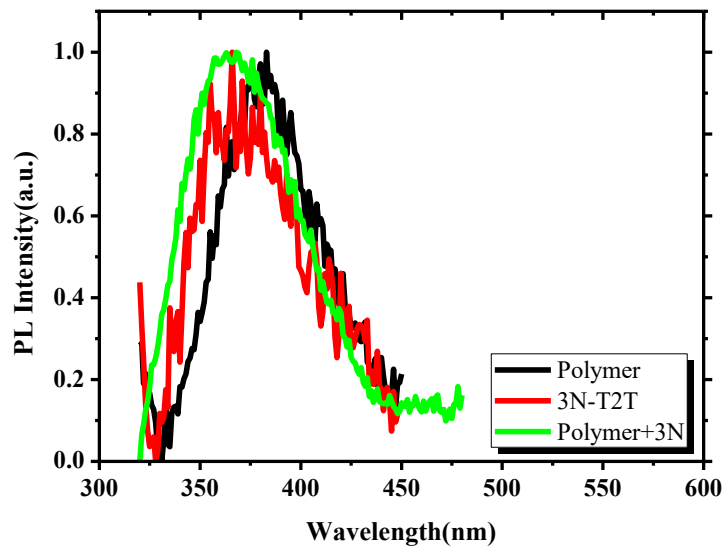


圖九：Polymer、PO-T₂T 放光光譜

(3) 3N-T₂T



圖十：PVK、3N-T₂T 放光光譜



圖十一：Polymer、3N-T₂T 放光光

2. 比較

(1) 放光是否紅移

從六張放光光圖譜中(圖五～圖十)我們可以發現到，除了 3N-T₂T 和 PVK 及聚合物 4 混合的兩組組合無新訊號生成外，其他組合在混合後，皆有放光紅移的現象。

(2) 是否有 exciplex 的生成

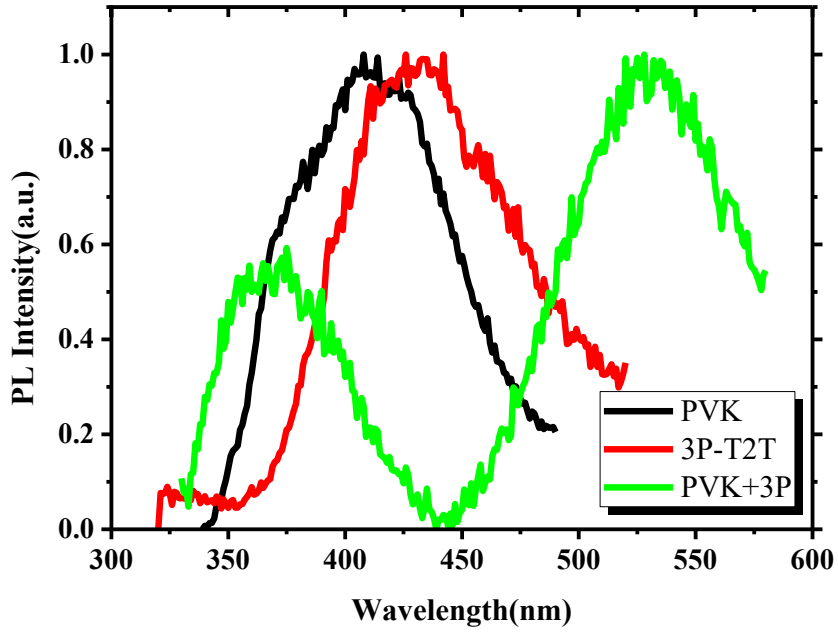
激發複合體是否生成，可以由放光波長是否紅移作為判斷依據。從放光光譜中我們推斷，3N-T₂T 和 PVK 以及聚合物 4 混合後的放光波長皆無紅移的現象，所以這兩種組合皆沒有 exciplex 的生成。而另外四組組合則有 exciplex 的生成，但是有鑑於 Chlorobenzene 的沸點為 131 °C，在室溫下不易揮發，導致氯苯成膜性不佳，製成薄膜後厚度不均，放光光譜不易測量，測出的放光波長不易完整且平滑，會影響後期製成元件的效能。所以我們從放光有紅移的 4 組組合中挑出生成 exciplex 較為明顯，且 exciplex 放光位置與文獻 C545T 吸光位置相近，以及殘留較少 Donor 和 Acceptor 各自放光波長的兩組組合 (3P-T₂T+PVK 以及 PO-T₂T+PVK)，改以沸點 39 °C 且對三種分子溶解度佳的 DCM 作為溶劑，進行再一次製膜。

(三) 以 DCM 為溶劑之液態成膜

1. 取 PVK、PO-T₂T、3P-T₂T 各 4 mg，分別溶於 10 mL 的 DCM 中，配置成 0.25 wt% 的溶液。
2. 取 PO-T₂T、3P-T₂T 溶液各 2 mL，分別和溶液 (PVK)2 ml，以體積比 1：1 混合，可得兩種混合溶液。
3. 以液態成膜的方式製備成兩種薄膜，並測量薄膜之放光光譜。

(四) 以 DCM 為溶劑之光物理性質鑑定

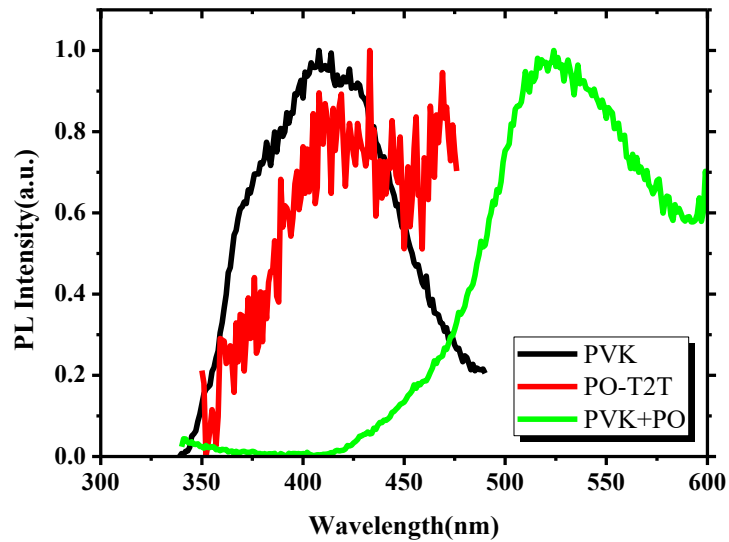
(1) 放光光譜圖及放光位置比對



圖十二：PVK、3P-T₂T 放光光譜

Sample	PVK	3P-T ₂ T	PVK+3P-T ₂ T
λ_{PL} (nm)	408	426	528

表一：PVK、3P-T₂T 放光數據



圖十三：PVK、PO-T₂T 放光

Sample	PVK	Sample	PVK+PO-T ₂ T
λ_{PL} (nm)	408	λ_{PL} (nm)	524

表二：PVK、PO-T₂T 放光數據

(2) 比較

比較兩張放光光譜圖(圖十一、圖十二)我們可以觀察到，兩組混合後生成之 exciplex 的放光位置非常相近，而 PVK 和 PO-T₂T 混合所製備之 exciplex 薄膜的放光圖譜裡沒有原先 PVK 以及 PO-T₂T 放光波長的殘留。可是鑑於多次量測 PO-T₂T 分子之薄膜後所測得放光波長皆為雜訊，以致無法判斷 PO-T₂T 組合的放光紅移程度。所以我們最終以 3P-T₂T+PVK 的組合作為最佳 exciplex 組合，同時作為主體。

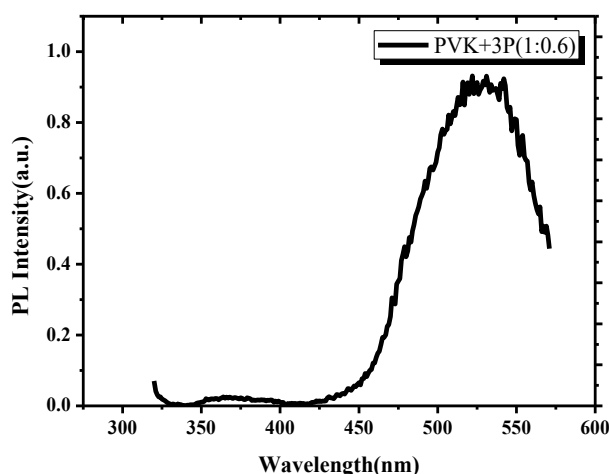
(五) 不同比例混合 Donor 和 Acceptor

1. 從六種薄膜中挑選出放光波長可與螢光物質 C545T 搭配的組合 (PVK+3P-T₂T)，將 PVK 和 3P-T₂T 分別以 4 mg/10 ml 的濃度溶於 DCM 中，再將兩者以不同體積比 (1 : 0.6、1 : 0.8、1 : 1、1 : 1.2、1 : 1.4)進行混合。
2. 以液態成膜的方式分別製備成五種薄膜，分別測量五種薄膜的放光光譜以找出生成 exciplex 的 Donor 和 Acceptor 的最佳混合比例。

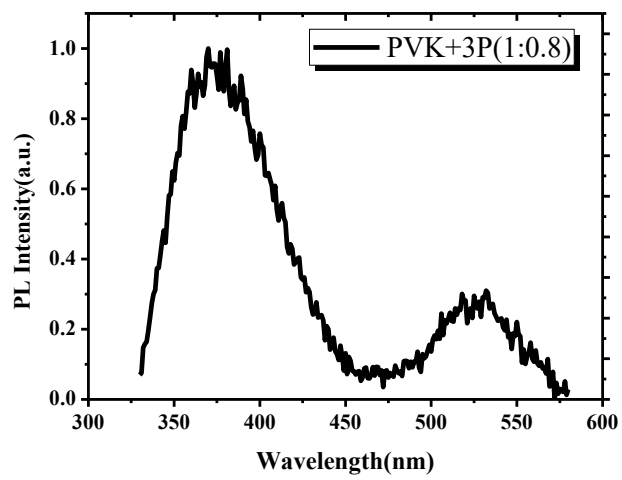
(六) 不同比例混合的 exciplex 之光物理性質鑑定

以螢光放射光譜儀 (Photoluminescence, PL)量測 PVK 和 3P-T₂T 以不同體積比混合製成的五種薄膜之放光光譜圖，比較其放光光譜圖，以找出生成 exciplex 的最佳比例。

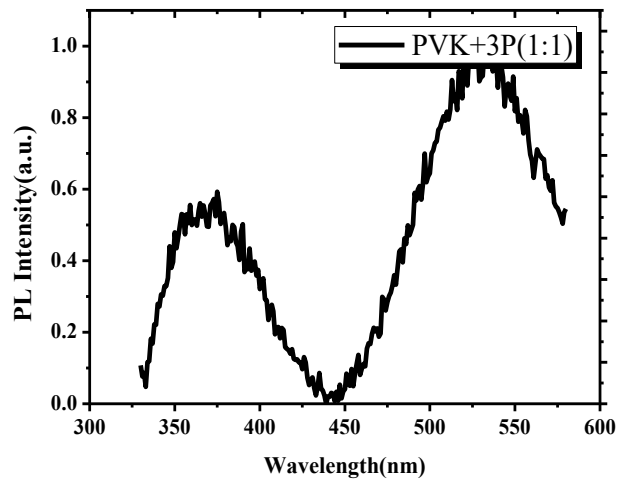
1. 放光光譜圖



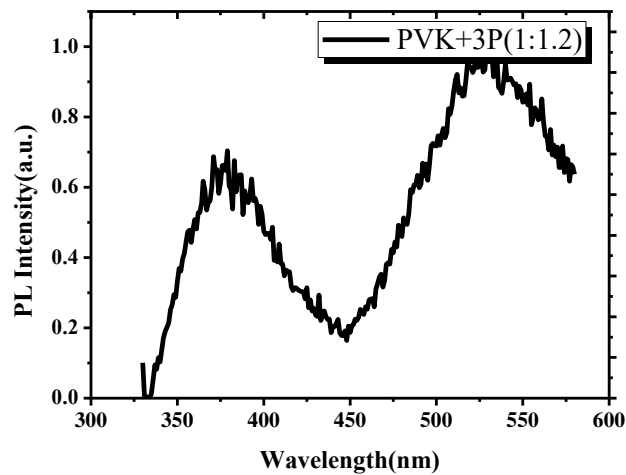
圖十四：PVK : 3P-T₂T(1 : 0.6)



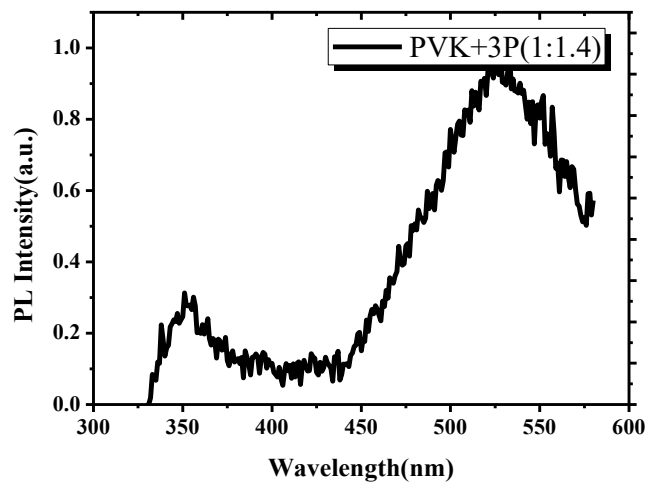
圖十五：PVK：3P-T₂T(1：0.8)



圖十六：PVK：3P-T₂T(1：1)



圖十七：PVK：3P-T₂T(1：1.2)



圖十八：PVK：3P-T₂T(1：1.4)

2. 比較

(1) 放光波形完整度

從上述五張圖中可以看到，以 1：0.6 比例混合的組合的放光波長，不論是波的平滑程度，還是波的對稱性，都明顯較其他比例混合的組合完整。

(2) 生成 exciplex 之放光紅移

針對五種不同的比例分析，在 Donor 和 Acceptor 混合後，五種薄膜的放光波長皆有放光紅移的現象，但是只有 1：0.6 的組合之放光波長沒有原先 Donor 和 Acceptor 各自的放光波長殘留，能量完全轉移至生成 exciplex，所以我們認為 exciplex 的 Donor 和 Acceptor 之最佳混合比例為 1：0.6。

三、 螢光共振能量轉移 (FRET)行為之研究

我們以自行製備之激發複合體 (PVK+3P-T₂T)作為主體 (host)，以摻入的螢光物質 C545T 作為發光體 (emitter)，將兩者以不同濃度混摻後製成薄膜，去量測其放光光譜，進行 FRET 行為之研究。

(一) 製備摻入不同濃度 C545T 之 exciplex 溶液

1. 先將 PVK 和 3P-T₂T 分別以 4 mg/10 ml 溶於 DCM 中，再將兩者以體積比 1 : 0.6 配置成 Exciplex 溶液。
2. 將 C545T 以 4 mg/10 ml 的濃度溶於 DCM 中配置成溶劑，並分別以 0.5 %、1 %、3 %、5 % 的比例與 exciplex 溶液進行混合，配置成四種溶液。

(二) 以液態成膜的方式製備薄膜

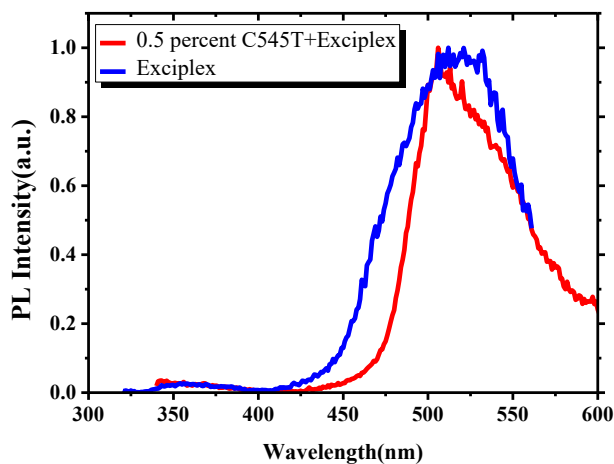
1. 使用旋轉塗佈機以液態成膜的方式分別將上述的四種溶液製成薄膜。
2. 對四種濃度不同的薄膜進行光物理性質鑑定。

(三) 摻入螢光物質之光物理性質鑑定

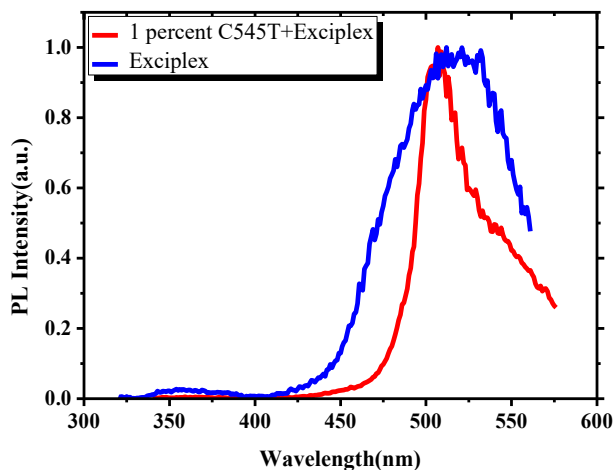
以螢光放射光譜儀 (Photoluminescence, PL) 量測 C545T 以不同比例混摻入 exciplex 的螢光放光光譜圖，藉由比較薄膜之放光光譜來探討螢光共振能量轉移行為，得知最佳的螢光物質摻入濃度。

1. 放光光譜圖

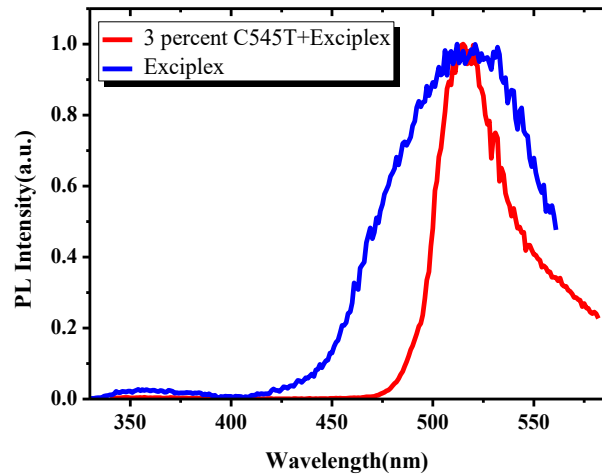
- 說明：圖中的 Exciplex 為 PVK 和 3P-T₂T 以 1 : 0.6 的體積比混合後，製成薄膜後所量測的放光光譜。



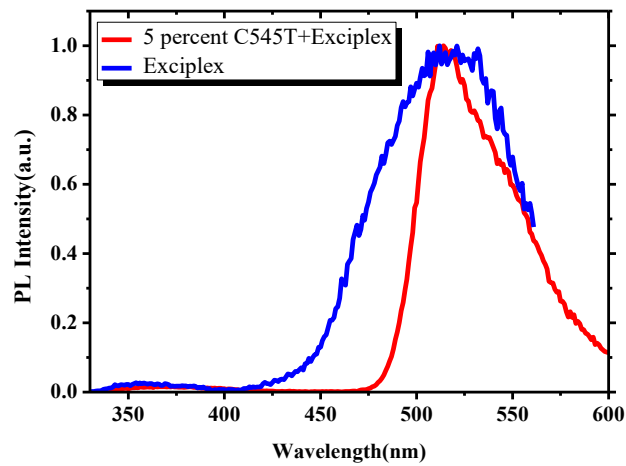
圖十九：摻入 0.5 % C545T



圖二十：摻入 1 % C545T



圖二十一：摻入 3



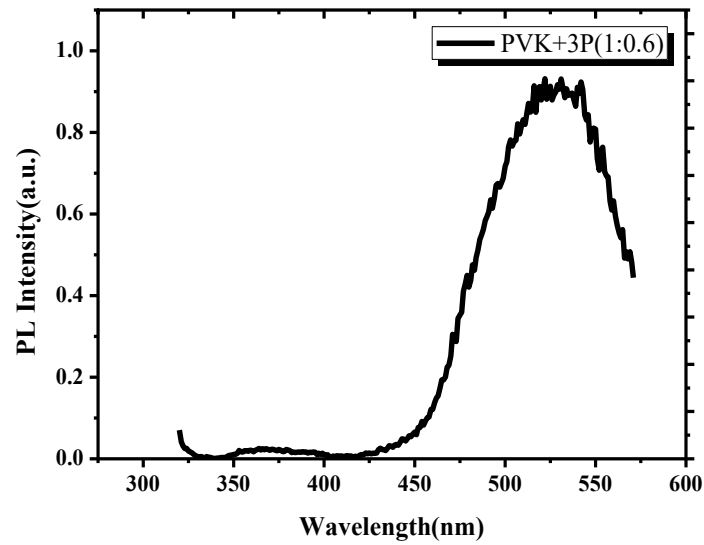
圖二十二：摻入 5 %C545T

2. 比較

參照文獻中 C545T 的放光光譜圖後，我們發現摻入不同濃度 C545T 的 exciplex 薄膜的放光波長都有往 C545T 轉移的現象，因此我們推斷摻入 0.5%、1%、3%、5% C545T 的 exciplex 薄膜皆有 FRET 行為的產生。其中，以 1% 的放光波長殘留最少 exciplex 的放光波長，同時也最接近文獻中 C545T 放光光譜圖。因此我們推論在 exciplex 中摻入 1% 的 C545T 時會有最顯著的 FRET 行為的產生。

參、研究結果與討論

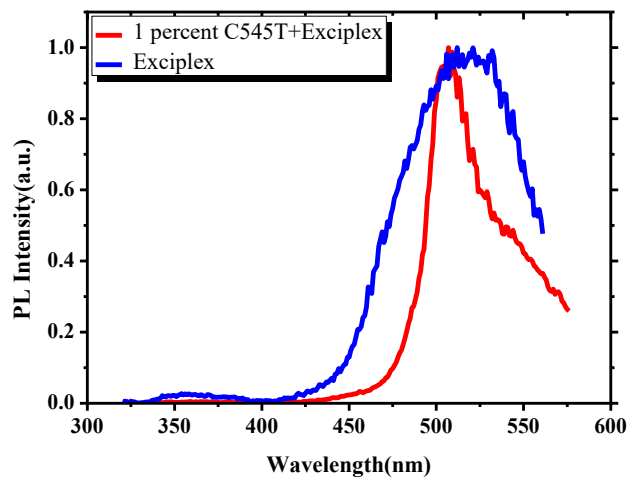
一、 Donor 和 Acceptor 之最佳混合比例



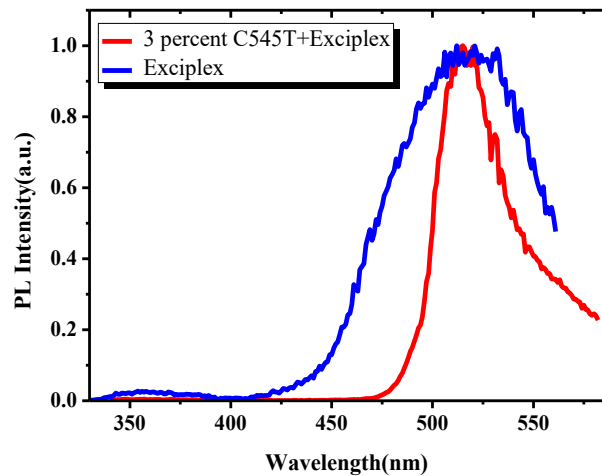
圖二十三：PVK：3P-T₂T(1：0.6)

在 Donor 和 Acceptor 混合後，1：0.6 的組合之放光波長沒有原先 Donor 和 Acceptor 各自的放光波長殘留，能量完全轉移至生成 exciplex，且以 1：0.6 比例混合的組合的放光波長，不論是波的平滑程度，還是波的對稱性，都明顯較其他比例混合的組合完整。所以我們認為 exciplex 的 Donor 和 Acceptor 之最佳混合比例為 1：0.6。

二、 主體 (Host)與螢光物質 (Emitter)之最佳混摻比例



圖二十四：摻入 1% C545T



圖二十五：摻入 3% C545T

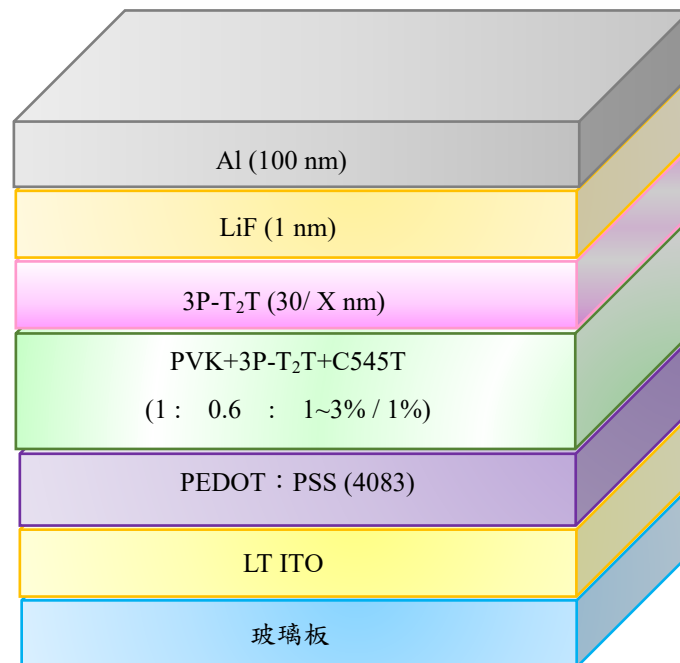
分析圖中 Host 摻入不同濃度的 Emitter 後的放光波長。其中，以 1% 和 3% 的放光波長殘留最少 exciplex 的放光波長，同時也最接近文獻中 C545T 放光光譜圖。因此我們推論在 exciplex 中摻入 1~3% 的 C545T 時會有最顯著的 FRET 行為的產生。

三、元件結構與初步檢測結果

1. 元件結構

我們將激發複合體以 LT ITO 作為陽極，PEDOT:PSS (4083) 作為電洞注入層，3P-T₂T 作為電子傳輸層，LiF 作為電子注入層，鋁金屬作為陰極製備成元件 (圖二十六)。

2. 製程條件



圖二十六：元件示意圖

我們對元件做不同條件的測試，希望能藉此改良元件性能。首先我們試著改變 C545T 的濃度，找到 FRET 行為最佳化的比例。(表三)

Run time	Anode	HIL	HTL	EBL	EML1	HBL	ETL	EIL	Cathode
20171122	LT ITO	PEDOT: PSS (4083)	N/A	N/A	PVK:3P-T2T:C545T (1 : 0.6 : X %)	N/A	3P-T2T (30 nm)	LiF (1 nm)	Al (100 nm)
X : 1%、2%、3%									

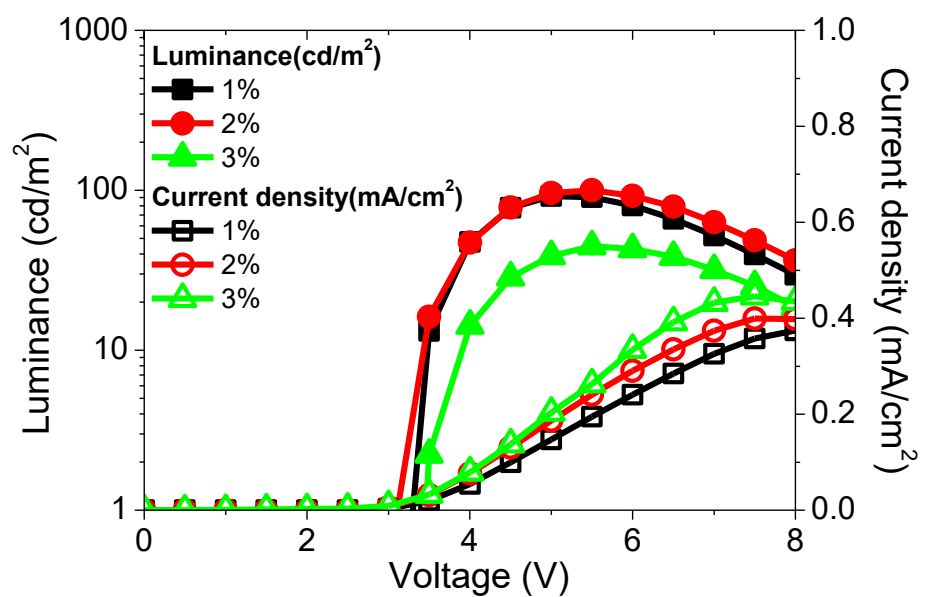
表三：元件配置設備（改變螢光物質混摻濃度）

3. 檢測結果

(1) 改變螢光物質混摻濃度

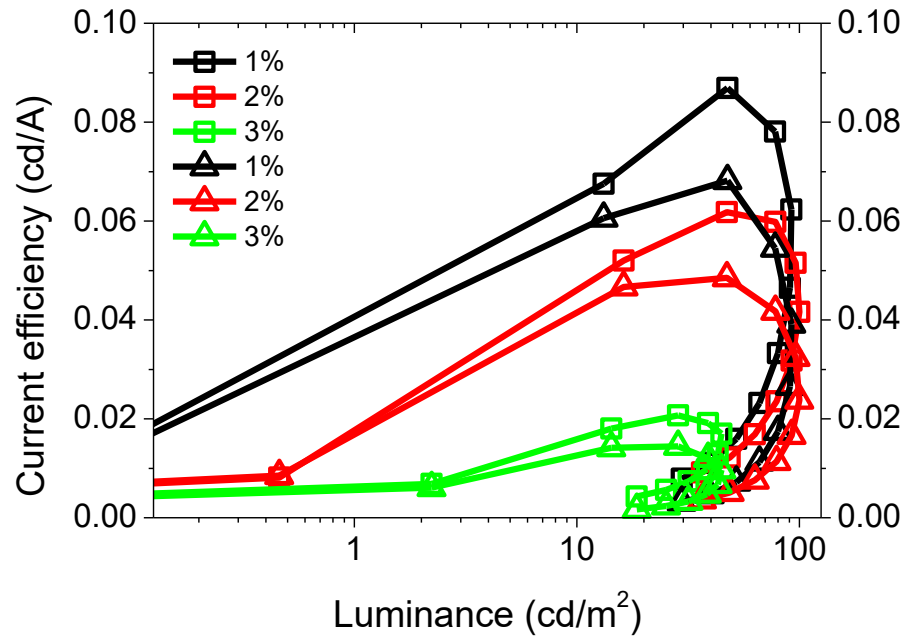
將螢光物質 C545T 以 1~3% 混摻 exciplex 製備成元件。

(a) 元件電壓與亮度特性、電流密度曲線



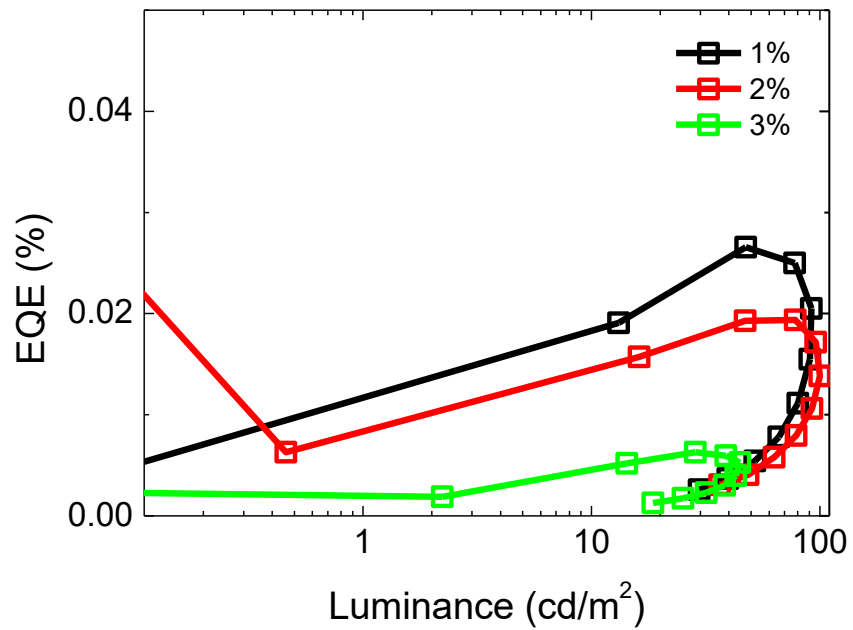
圖二十七：元件電壓與亮度特性、電流密度曲線

(b) 元件亮度、電流效率特性曲線



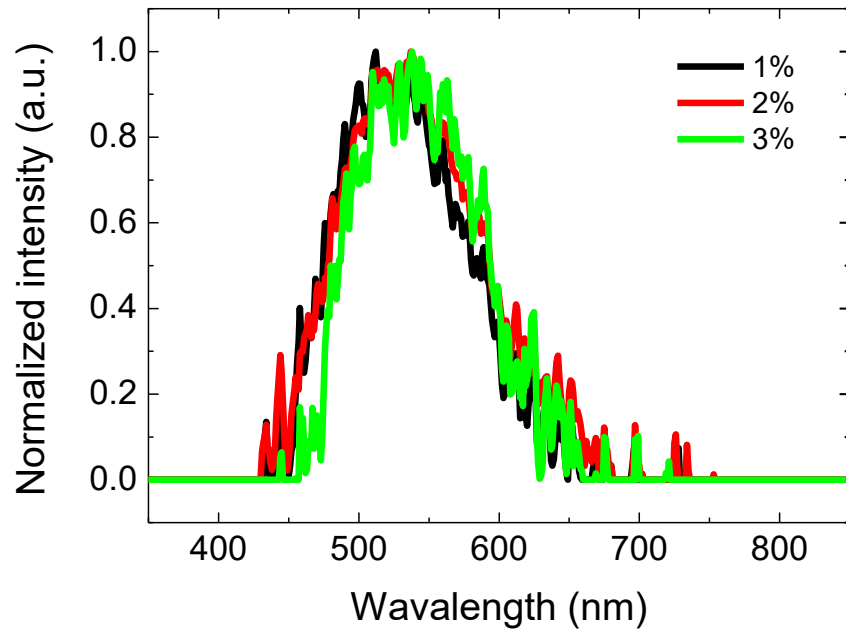
圖二十八：元件亮度、電流效率特性曲線

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



圖二十九：元件外部量子效率

(d) 元件放光波長與強度曲線



圖三十：元件放光波長與強度曲線

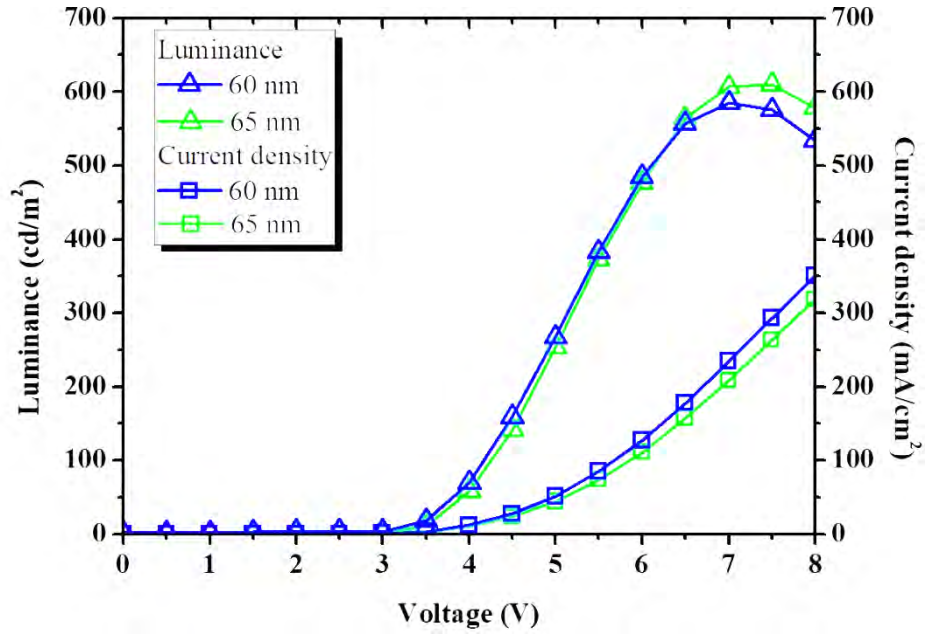
分析相關數據後，我們可以得知螢光物質為 1%的濃度時元件表現最佳，也符合之前我們測 Exciplex 薄膜時候的結果，但是 EQE%表現不佳，所以我們進一步改變 ETL 的厚度(如表四)，希望可以改善電子傳遞效率，同時提升我們元件的 EQE%。

(2) 改變電子傳輸層厚度

Run time	Anode	HIL	HTL	EBL	EML	HBL	ETL	EIL	Cathode
2017	LT ITO								
1225	黃光片 (plasma)	N/A	Pedot 4083 (3000rpm)	N/A	PVK:3P-T2T:C545T (1 : 0.6 : 1 wt% ; 1000 rpm)	N/A	3P-T2T (X nm)	LiF (1 nm)	Al (100 nm)

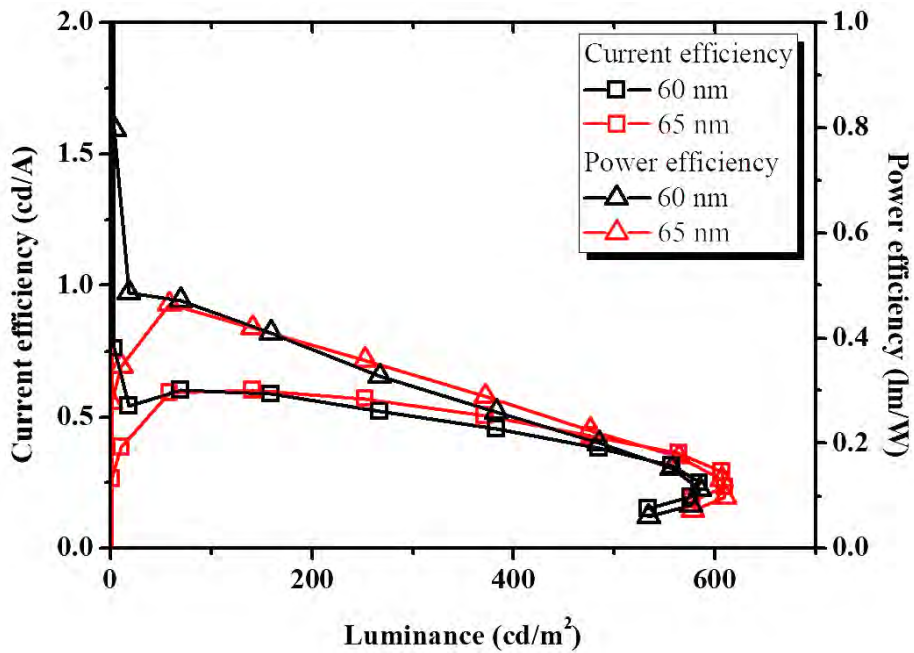
表四：元件配置設備（改變電子傳輸層厚度）

(a) 元件電壓與亮度特性、電流密度曲線



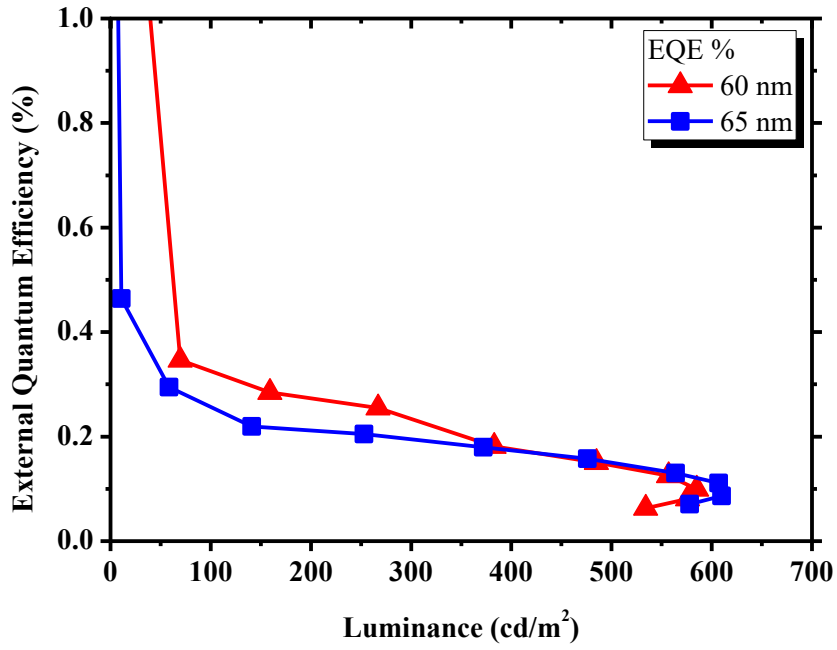
圖三十一：元件電壓與亮度特性、電流密度曲線

(b) 元件亮度、電流效率特性曲線



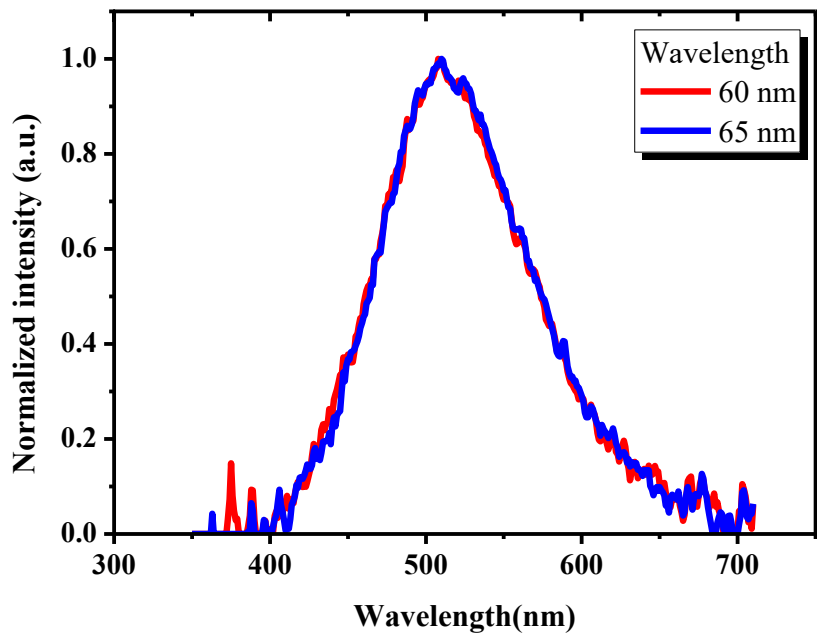
圖三十二：元件亮度、電流效率特性曲線

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



圖三十三：元件外部量子效率

(d) 元件放光波長與強度曲線



圖三十四：元件放光波長與強度曲線

- 下圖為元件通電時的發光情形



4. 討論

由前面的實驗可知當摻入的螢光物質濃度為 1~3%時，激發複合體和螢光物質之間能達到最佳的螢光共振能量轉移，所以我們將螢光物質以 1~3%混摻入激發複合體製備成元件。在製成元件後，分析相關數據，可知以 1%螢光物質混摻會有最好的元件效率，這同時也符合我們之前對激發複合體薄膜的測試。我們進一步改變電子傳輸層的厚度，並發現在厚度為 60 nm 時元件量子效率最高可達 0.03%，最大亮度為 610 (nit)，最大電流效率為 0.6 (cd/A)，最大發光效率 0.797 (lm/W)，可得知我們得到一個會發光的元件。而關於元件效率不佳，我們推測是因為作為電洞傳輸層的 PEDOT 4083 的能階較激發複合體低，能量多在 PEDOT 4083 就以光或熱的形式散失而導致無法留在激發複合體薄膜層放光。針對這個問題，我們後續將在電洞傳輸層與激發複合體薄膜間加上阻擋層，藉由將能量限制在薄膜層使量子效率可以有效的提升，減少能量的流失。

肆、結論與應用

一、 結論

本研究主軸為新激發複合體，本研究分為三個部分，第一部分是分子的合成和探討生成 exciplex 的可能性，第二部分則是探討以激發複合體為主體和螢光物質 C545T 之間能量轉移行為，第三部份是將 exciplex 薄膜加上陰、陽極後製備成元件。

(一) 成功合成出聚合物 4 分子。

(二) 測量以五種分子分別混合後所製成之薄膜的放光，可觀察到有部分組合有放光紅移的

現象，說明了的確有激發複合體的生成。

- (三) 可以看出我們自行合成的聚合物 **4** 作為電子予體的潛力，因為其組合也能觀察到有激發複合體的生成。
- (四) 最佳的激發複合體組合為 PVK+3P-T2T，而兩者最佳混合比為 1：0.6。
- (五) 成功觀察到以我們激發複合體作為主體 (host)，摻入螢光物質 C545T 後，兩者之間有螢光共振能量轉移的行為。
- (六) 進行螢光共振能量轉移行為時，螢光物質最佳摻入比為 1 %。
- (七) 將薄膜製成元件後雖外部量子效率並不高，但可得知元件會放光。

二、未來展望與應用

目前我們利用激發複合體的優勢，有別於以往需合成出使 Donor 和 Acceptor 結構發生扭轉之單一分子，具備分開設計電子予體及電子受體的特性，已針對激發複合體組合進行設計與開發，找到一組適當的配對，將其進一步製備成元件，並針對結果進行探討。未來我們會對元件進行優化以更加提升其元件效率。期望我們製作出的元件能用來提升第三代有機發光二極體 (OLEDs)的效能，讓有機發光二極體的效能有更大的提升，特別是在 TADF 分子這方面相關的應用。

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.
- 七、 Ken-Tsung Wong (2016). Highly efficient organic light-emitting diodes based on an exciplex. *SPIE Newsroom*, , 2016. doi: 10.1117/2.1201512.006265

- 八、 Hsiao-Fan Chen, Ting-Chih Wang, Shih-Wei Lin, Wen-Yi Hung, Hung-Chi Dai, Hao-Chih Chiu, Ken-Tsung Wong, Meng-Huan Ho, Ting-Yi Cho, Chieh-Wei Chen , & Chung-Chun Lee (7th June 2012). Peripheral modification of 1,3,5-triazine based electron-transporting host materials for sky blue, green, yellow, red, and white electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry* , 22(31), 15620, 2012. doi:10.1039/c2jm31904g
- 九、 Vygintas Jankus , Khalid Abdullah , Gareth C. Griffiths , Hameed Al-Attar , Yonghao Zheng ,Martin R. Bryce , Andrew P. Monkman (May **2015**). The role of exciplex states in phosphorescent OLEDs with poly(vinylcarbazole) (PVK) host. *Organic Electronics* , 20, 97 – 102, 2015. doi:10.1016/j.orgel.2015.02.002

附錄：

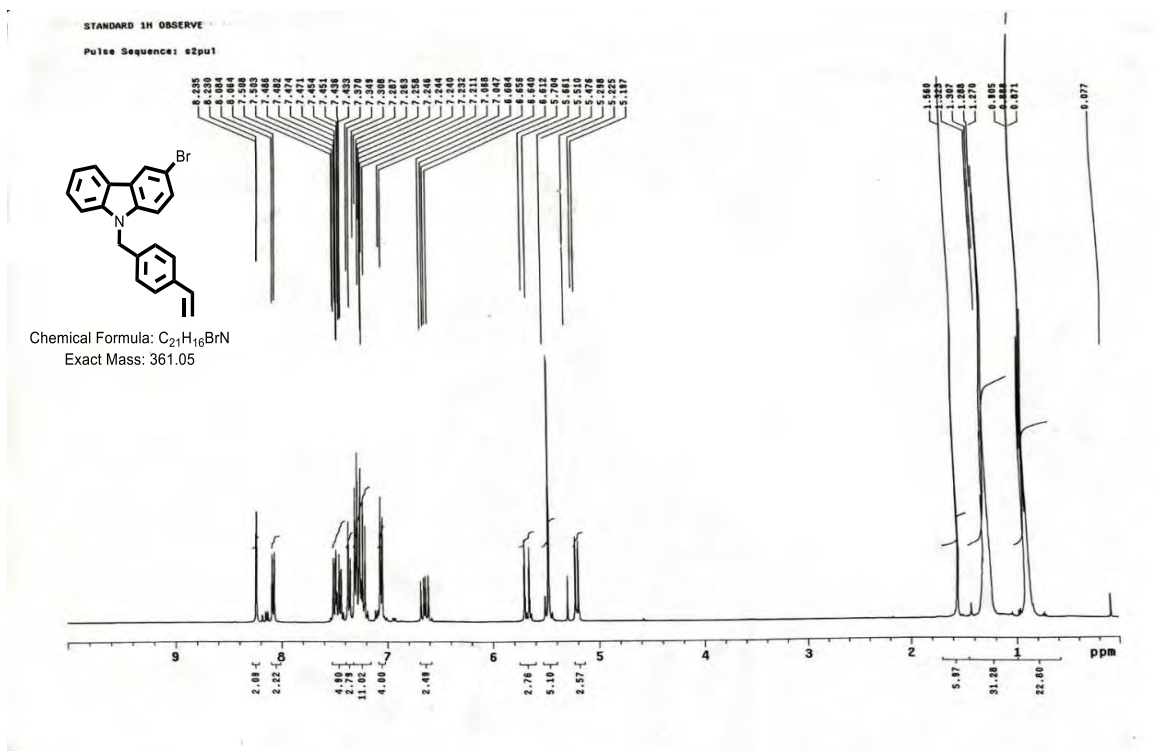


圖 a：化合物 2 的 NMR 圖

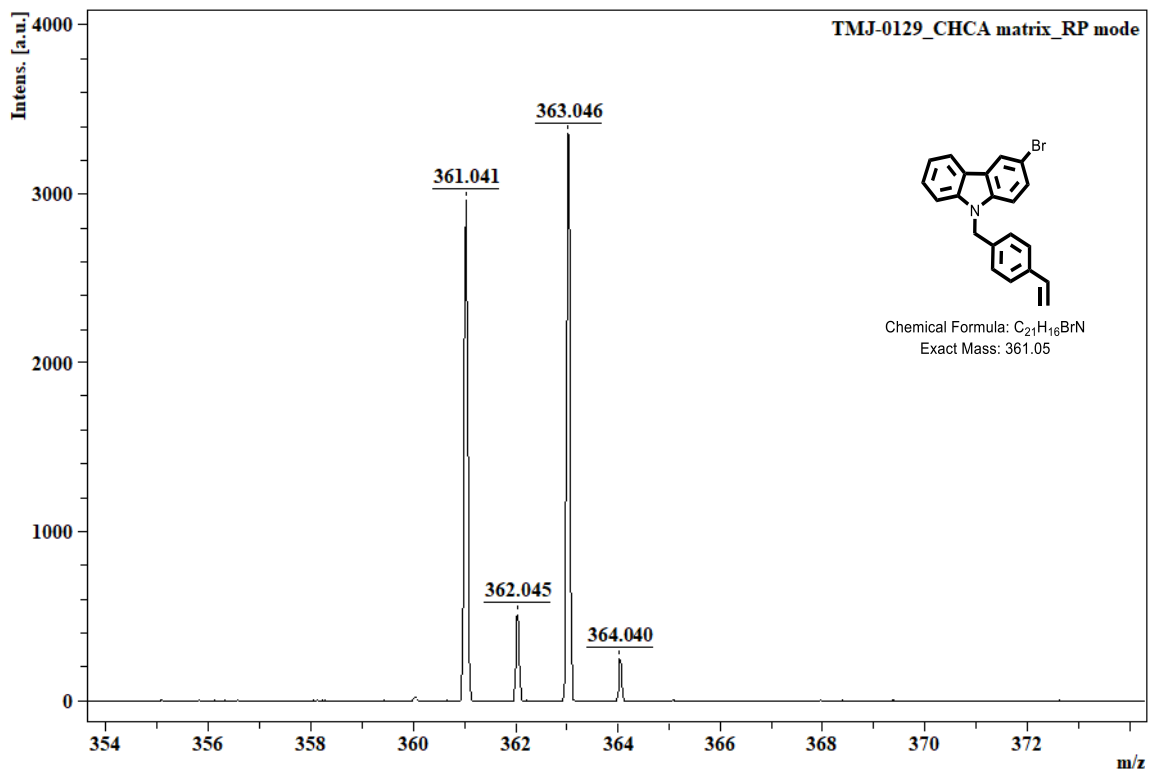


圖 b：化合物 2 的 MASS 圖

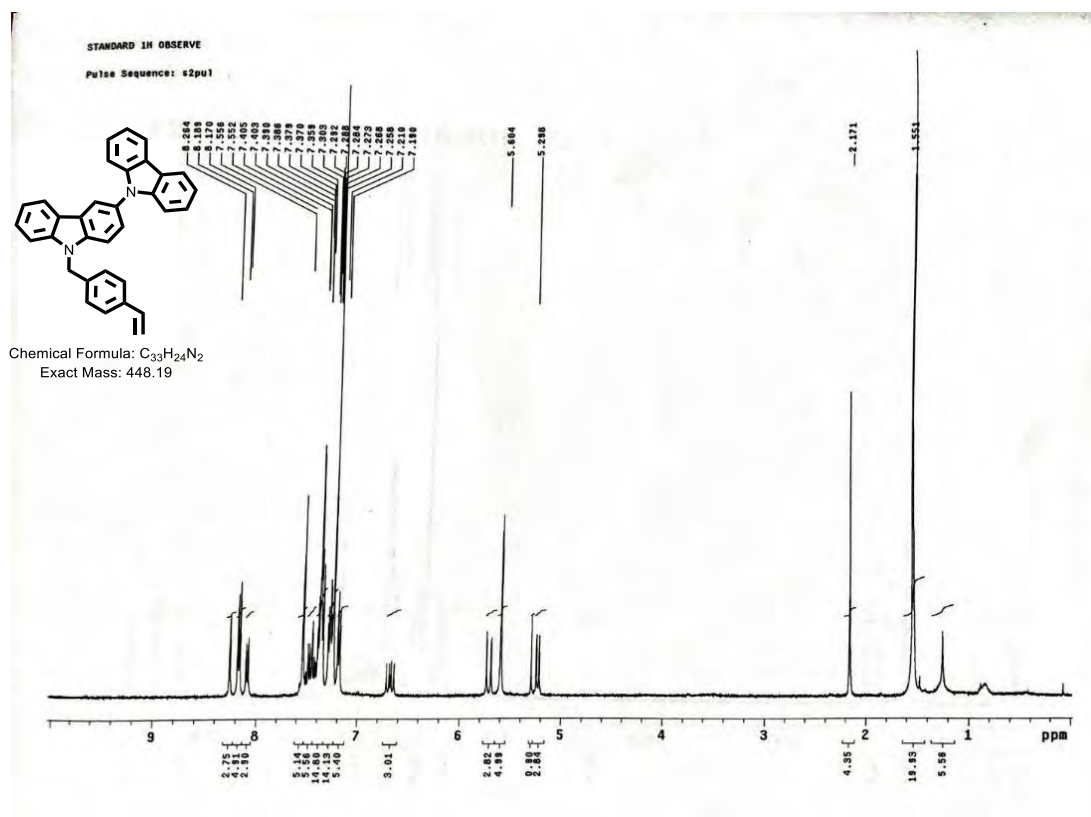


圖 c：化合物 3 的 NMR 圖

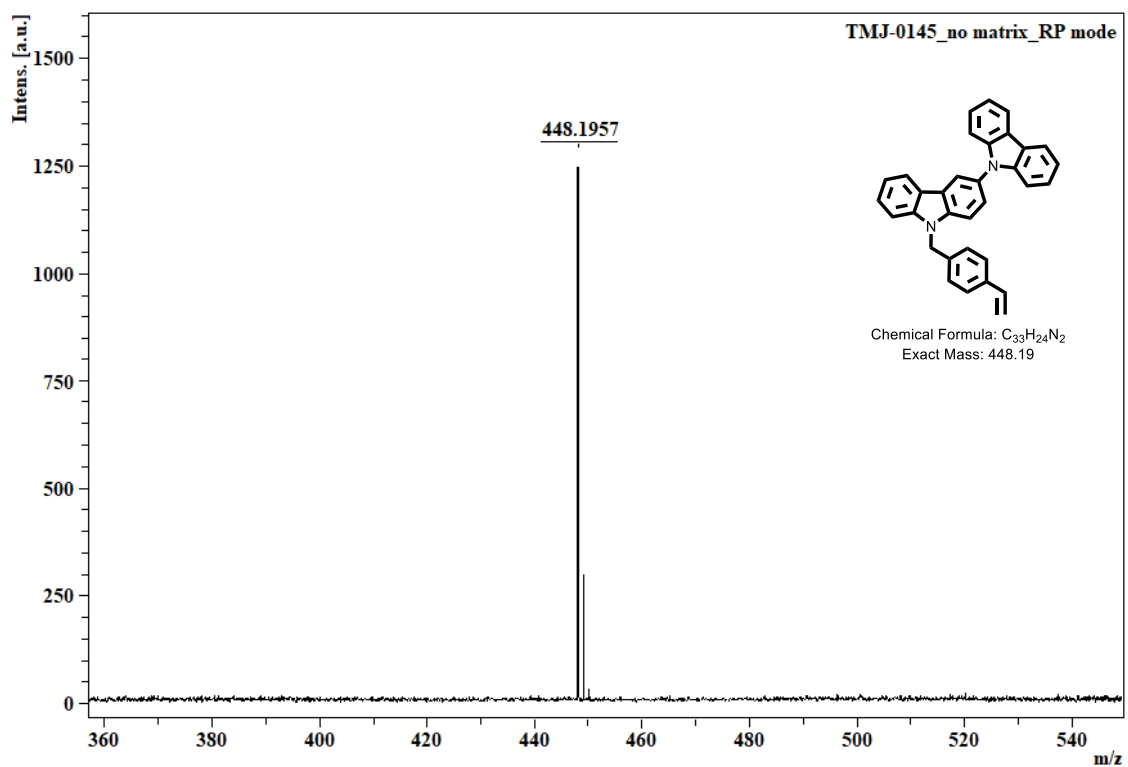
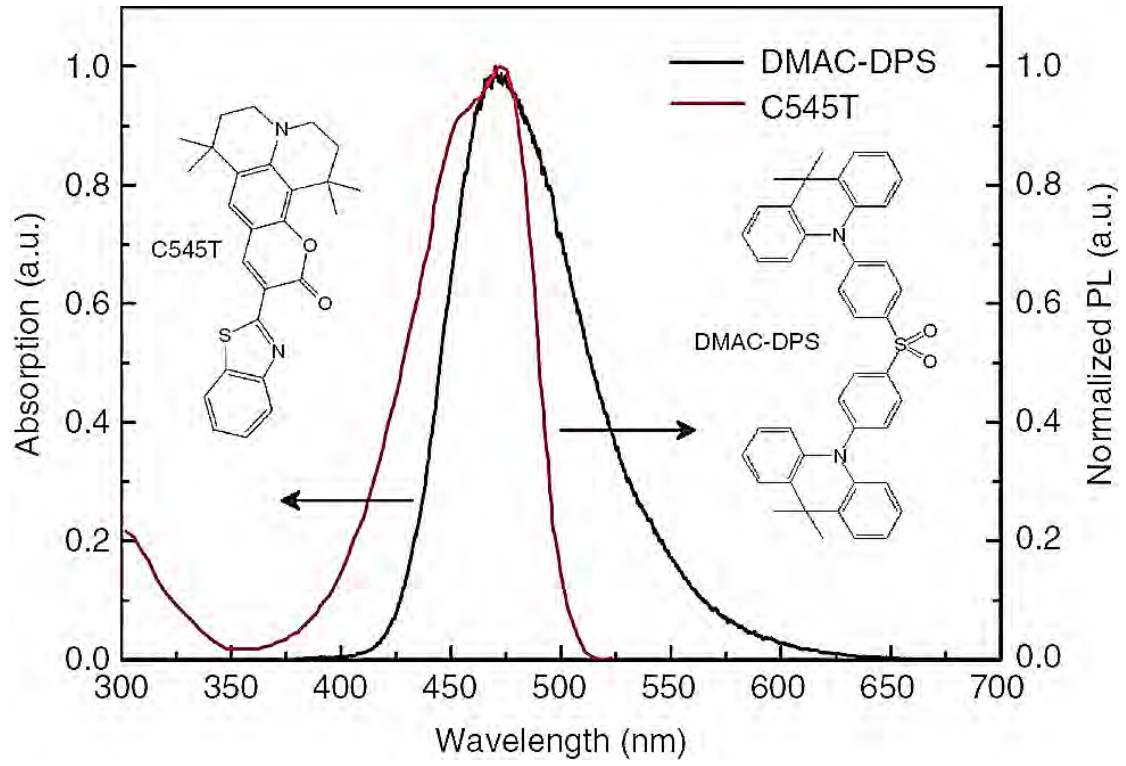


圖 d：化合物 3 的 MASS 圖

■ 說明：下圖為文獻中 C545T 之吸光光譜圖



【評語】 030016

1. 本作品以 Carbazole 及其聚合物與 3 種 T2T 電子受體製備成新型激發複合體，以及與螢光物質間能量轉移的化學行為的研究為主架構，對於提升 OLEDs 元件效率及擴展其運用層面深具。
2. 作者對於作品主題”激發複合體(Exciplex)”的理解需要再深入加強。
3. 作者對於 Carbazole 聚合體以 NMR 及 MS 光譜分析其結構的原理不夠深入，可再加強。
4. 元件製備的工作陳述較少，缺少為何效率不高的討論部分。