

2017 年度公益財團法人日本台灣交流協會
招聘活動

研究成果報告書

國立台灣大學

李怡葶

招聘期間: 2017 年 11 月 8 日~2018 年 1 月 6 日

研究成果報告書

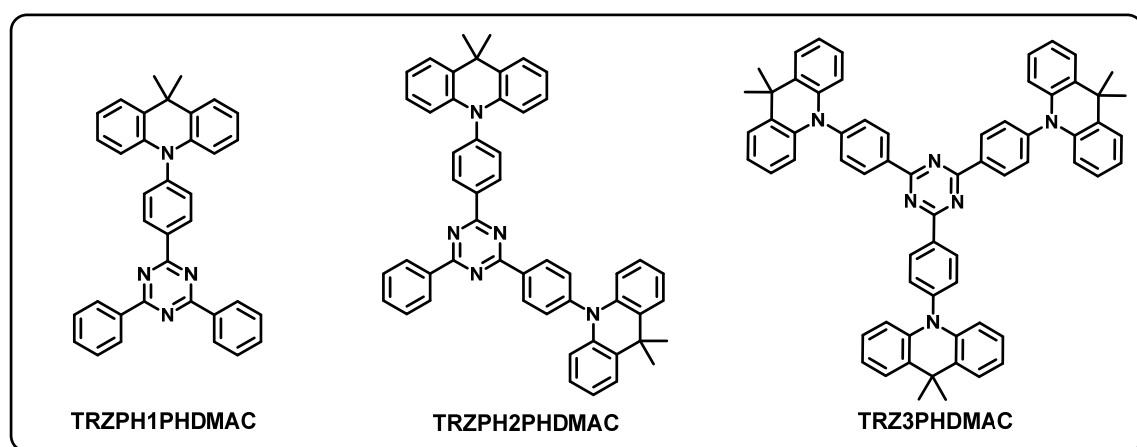
一、摘要

本交流計畫執行內容為 oxadiazol (OXD)和 triazine (TRZ)兩系列熱活化型延遲螢光(TADF)材料相關物理性質之量測與探討。在 OXD 系列中使用 OXD 當作拉電子基，分別接上不同種類或不同個數的推電子基(DMAC 或 PXZ)並在 OXD 外圍接上四個苯環或 DMAC 上接上 *tert*-Butyl 增加立阻降低分子間的堆疊。藉由結構上的調控研究其相關物理性質及確認是否能擁有較小的 ΔE_{ST} 。TRZ 系列中則是以 TRZ 為拉電子基，DMAC 為推電子基，接上不同個數的推電子基比較極性結構和非極性結構對材料特性之影響。材料量測吸收光譜圖、放光光譜圖、薄膜及溶液中量子效率、放光壽命、材料能階、低溫光譜圖和材料方向性量測及探討。

二、結果與討論

(一)Triazine 系列

TRZ 系列 TADF 材料是以 TRZ 為拉電子基，DMAC 為推電子基合成 TRZPH1PHDMAC、TRZPH2PHDMAC 和 TRZ3PHDMAC (見圖一)。由文獻中發現含氮的雜環芳香系化合物容易具有較低的 LUMO，且具有碳氮雙鍵的化合物在 OLED 的應用上經常扮演著電子傳輸材料的角色，應用在電子傳輸層及雙極性主體材料上。另外我們發現有許多含氮雜環芳香雙極性分子擁有較小的 ΔE_{ST} 且擁有相當高的量子產率(Q.Y.)，若能搭配適合的電子基(Donor)就能得到具有 TADF 性質的化合物^{1,2}。三化合物皆屬於 D- π -A type 結構，藉由接上不同數量的推電子基去探討是否會影響放光顏色和元件效率。

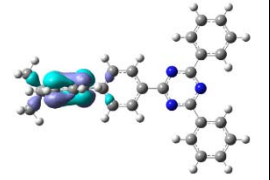
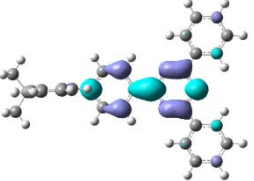
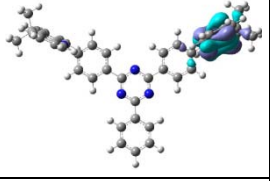
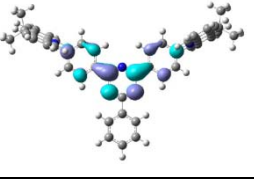
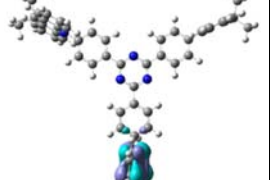
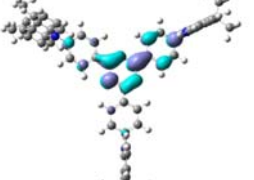


圖一、TRZ 系列化合物結構

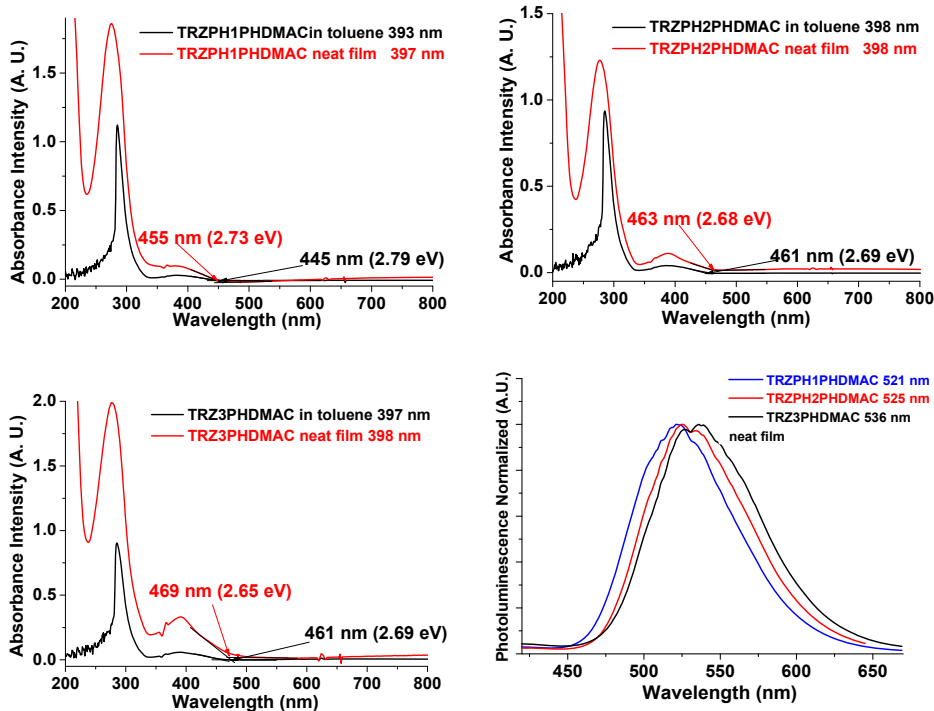
材料要具備 TADF 性質就必須有小的 ΔE_{ST} ，我們使用 Q-Chem 系統並在許多

functional 中選擇了 B3LYP 6-31G* 進行模擬。具 TADF 性質的材料 HOMO 和 LUMO 分子軌域重疊的比率要越低越好且推電子基和拉電子基之間二面角的角度要大，如此才可有較小的 ΔE_{ST} 。表一為 TRZ 各化合物之 HOMO、LUMO 分子軌域圖，由圖中可得知新合成出的材料推電子基和拉電子基之間二面角在 $87^\circ \sim 89^\circ$ 之間(幾乎接近垂直)，HOMO、LUMO 分子軌域也落在不同的基團上，初步判定具 TADF 的性質很高。為了使模擬更加準確，進行了 Time-dependent density functional theory (TDDFT) 計算，分別得到 S_1 和 T_1 的能量，將 S_1 和 T_1 相減即可推算出理論的 ΔE_{ST} ，TRZ 系列化合物 ΔE_{ST} 都非常的小，表示其應擁有 TADF 性質。

表一、TRZ 系列理論計算結果整理

| Compound | HOMO | LUMO |
|---|---|--|
| TRZPH1PHDMAC $\Delta E_{ST} = 0.006 \text{ eV}$ Dihedral angle = 89° |  |  |
| TRZPH2PHDAMC $\Delta E_{ST} = 0.009 \text{ eV}$ Dihedral angle = 87° |  |  |
| TRZ3PHDMAC $\Delta E_{ST} = 0.007 \text{ eV}$ Dihedral angle = 87° |  |  |

圖二為 TRZ 系列化合物吸收、放光光譜圖，TRZ 系列化合物吸收和放光波長在溶液或薄膜情況下，都未因推電子基數目增加最長吸收波長、放光波長有明顯的紅位移，吸收波長約為 397 nm、放光波長在 520~536 nm，吸收波長大致落在相同位置，但接的推電子基數量增加可以看到吸收波長有略為紅位移的現象。TRZ 系列化合物在甲苯溶液中未除氧氣情況下量子產率在 19~23% 之間，但除氧氣後量子產率都增加到 80% 左右，提升三倍之多，再根據實測 ΔE_{ST} 的結果發現這一系列化合物的 ΔE_{ST} 都趨近於零，使其能有效的經由反向系間跨越(RISC)將能量轉移至單重激發態，並由放光的形式釋放能量回到基態而不是非輻射衰退釋放能量，薄膜量子產率的趨勢和溶液的一樣接兩個推電子基的材 **TRZPH2PHDMAC** 量子產率最高(87%)，接三個推電子基的 **TRZ3PHDMAC** 量子產率最低(72%)。

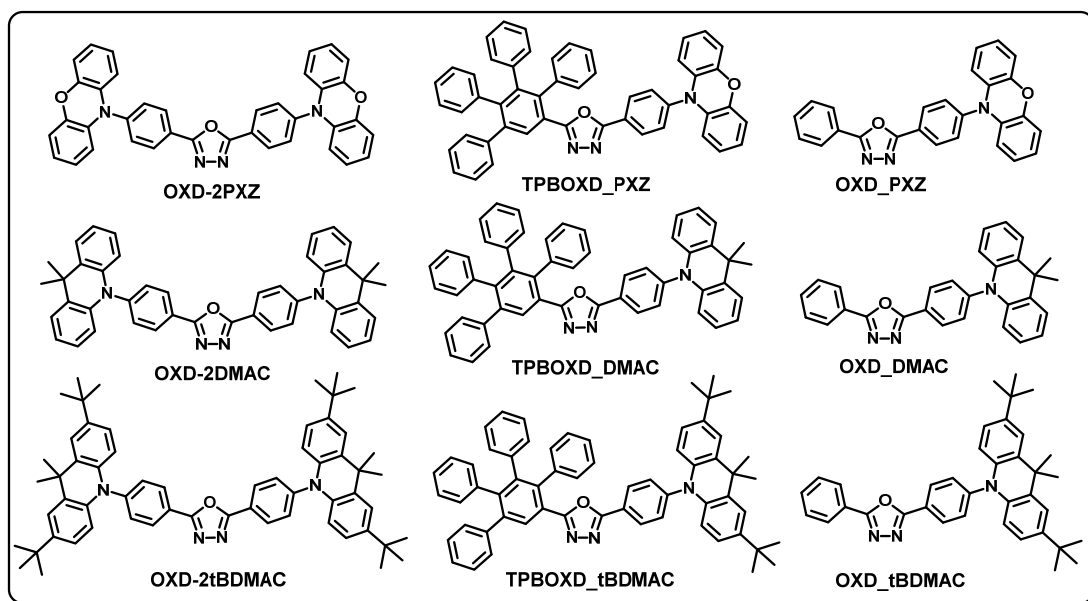


圖二、TRZ 系列化合物吸收、放光光譜圖

(二) Oxadiazole 系列

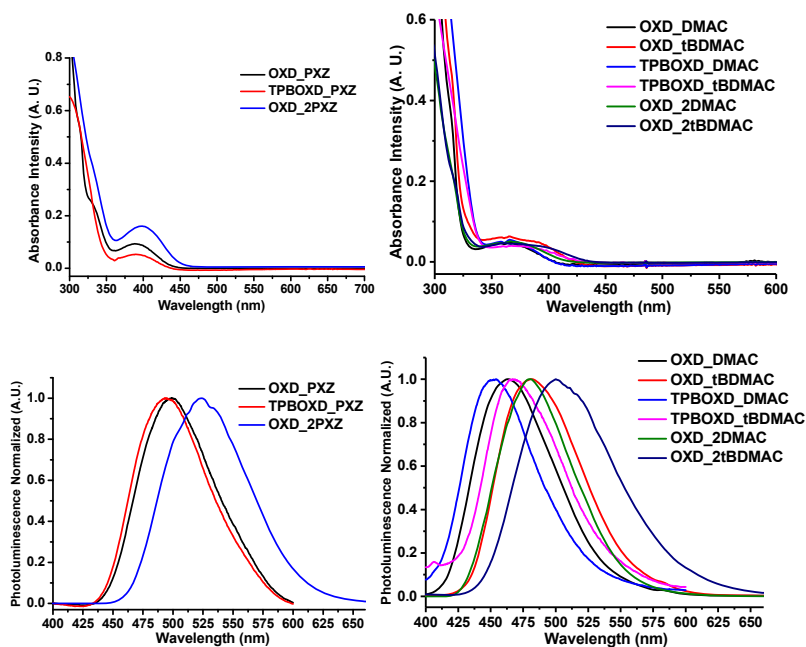
OXD 單元在過往光電材料中非常常使用，其擁有較好的電子傳輸能力、化學結構穩定且作為發光材料時常有不錯的量子產率，藉由接上適當的推電子基使其擁有 TADF 性質。OXD 系列以 OXD 為拉電子中心，DMAC (9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine) 或 PXZ (10*H*-phenoxazine) 為推電子基的 TADF 材料。因為 TADF 材料能用到三重態的能量在固態薄膜情況下非常容易因堆疊而發生 TTA (triplet-triplet annihilation) 現象，所以結構上試著在 OXD 外圍加上四個苯環或是在 DMAC 2、7 位置上加上 *tert*-Butyl 增加立阻，使分子在薄膜狀態下分子間的距離較遠，且保護推拉電子基中心在形成激子時不易被其它分子淬滅(見圖三)，因而能將材料做成非摻雜型有機發光二極體元件。

圖四為 OXD 系列材料在甲苯溶液中吸收及放光光譜圖，最長吸收波長在 361~398 nm，相同推電子基下最長吸收波長無明顯差異，不因拉電子基改變而有明顯變化。放光波長則在 454~525 nm，為一系列天藍色或綠色化合物，量測結果可以觀察到因 PXZ 相較於 DMAC 是較強的推電子基所以不管是吸收或是放光光譜波長都紅位移。OXD_2PXZ 比 OXD_PXZ 多接一個推電子基增加推電子能力所以放光波長紅位移 33 nm、OXD_2DMAC 則比 OXD_DMAC 放光波長紅位移 19 nm。在 OXD 外圍接上四個苯環之拉電子基 TPBOXD，放光波長藍位移 1~12 nm，主要是因為四個苯環增加空間立阻，使分子平面性降低。在 DMAC 2,7 位置接上 *tert*-Butyl 微幅增強了推電子性，使接上 *tert*-Butyl 的材料都比沒接的紅位移 10~18 nm。材料最終目的是要作為有機發光二極體元件發光材料，在製作

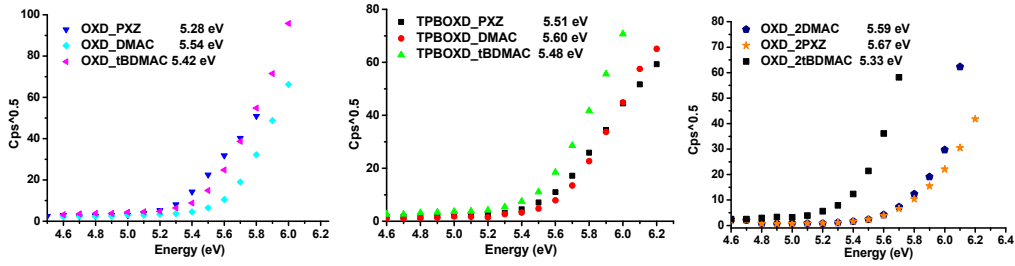


圖三、OXD 系列化合物結構

元件之前必須知道材料的 HOMO 及 LUMO 能階，藉此選擇匹配的電子傳輸和電洞傳輸材料，才能讓電子電洞順利的在發光層再結合。利用 low-energy photoelectron spectrometer 量測材料的 HOMO，LUMO 能階是由吸收光譜 onset 值和 HOMO 能階推算得到的結果。OXD 系列材料 HOMO 值在 5.28~5.67 eV 之間，相同拉電子基情況下加 *tert*-Butyl 使 HOMO 微幅上升(見圖五)。

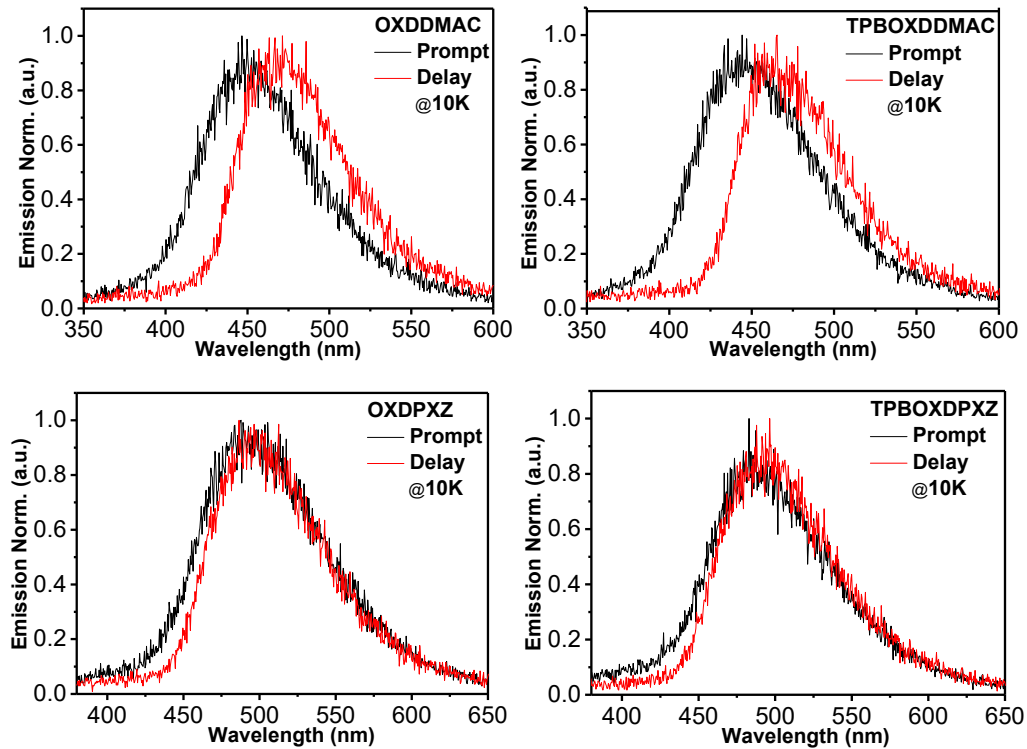


圖四、OXD 系列材料在甲苯溶液中之吸收及放光光譜圖



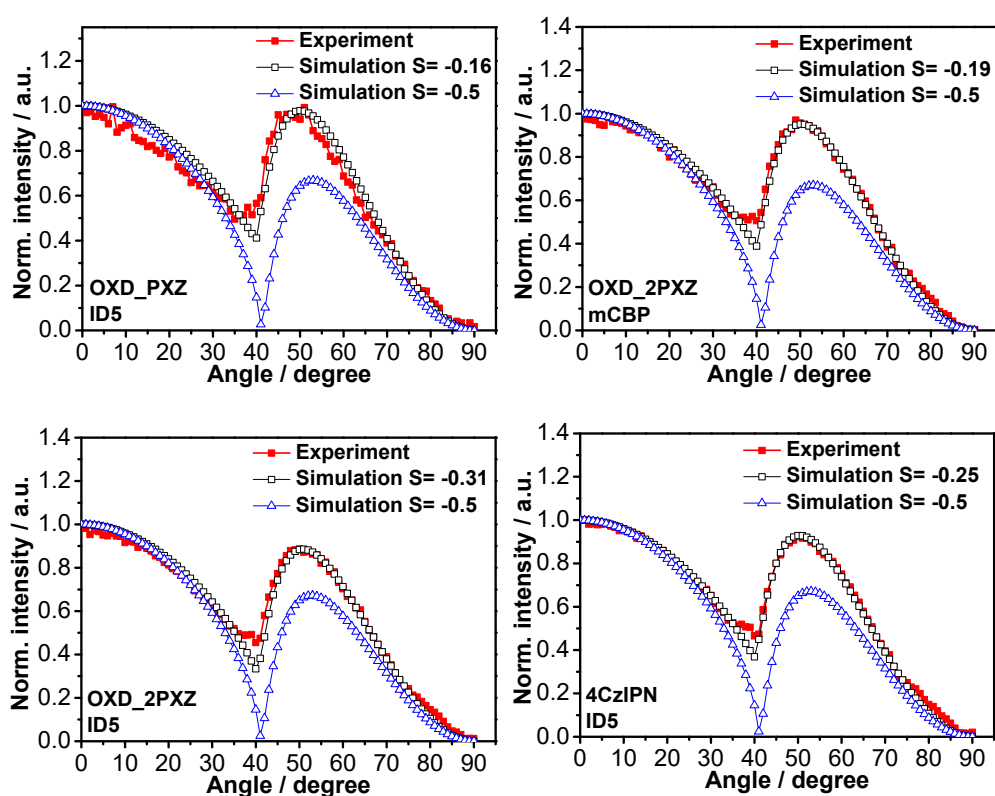
圖五、OXD 系列材料 AC-2 圖

TADF 的材料最大的特色就是必須擁有較小的三重態和單重態能階差 (ΔE_{ST}), 使三重態能量可以回到單重態放出延遲螢光。同樣利用 B3LYP/6-31G* 進行模擬可以計算出材料推電子基和拉電子基之二面角及 ΔE_{ST} 。OXD 系列材料二面角皆接近垂直且理論 ΔE_{ST} 都非常小, 應都具備 TADF 性質。為了得到化合物真實的 ΔE_{ST} , 我們進行了化合物單重態和三重態能階量測, 有機化合物的三重態能階並不是非常好量測(除含重金屬的磷光材料), 因磷光本身非常的弱加上會被空氣中的氧氣或是薄膜堆疊情況所驟息。所以我們必須在真空下量測, 並將溫降到 10K 左右降低分子震動。圖六是其中四個材料的低溫放光光譜圖, TADF 材料因單重態能階和三重態能階相差並不大, 所以不會在圖譜上看到兩個分別為螢光和磷光的訊號峰, 而是幾乎完全疊在一起寬廣訊號峰。但在量測的過程中隨著時間延遲可以看到整個波往長波長的方向移動, 由短波長側 onset 的位置波長差, 計算出材料的 ΔE_{ST} 。圖六推得以 DMAC 為推電子基之化合物 ΔE_{ST} 約為 0.23~0.28 eV, PXZ 為推電子基之材料 ΔE_{ST} 為 0.07 eV, 因 TPBOXDDMAC 和 OXDDMAC 的 ΔE_{ST} 能階較大可預期 RISC 的比率較低, TADF 的比率也大幅下降。



圖六、OXD 系列材料低溫光譜圖

在 OLED 元件當中高的外部量子效率是大家一直努力的目標，要有高的外部量子效率其中一個方式是增加出光率，如果分子能以比較水平的方式沉積在基板上，會擁有較高的出光率。為此嘗試量測 OXD_PXZ、OXD_2PXZ 和 4CzIPN 材料之變角度 PL 光譜圖，由變角度 PL 的量測加上模擬我們可以推測材料之 S 值，S 等於-0.5 表示分子完全水平於基板、S 等於 0 表示分子隨機非異向於基板。由量測結果(如圖七)我們可以看到在相同主體材料 ID5 下，OXD_2PXZ 比 OXD_PXZ 的 S 值要小，表示 OXD_2PXZ 更傾向於水平沉積在基板上，推測會擁有較高的出光率，這是因為 OXD_2PXZ 為較線型的結構。相同的 TADF 材料在不同主體材料中分子水平的程度也不同，OXD_2PXZ 在 ID5 中 S 值為-0.31，但 OXD_2PXZ 在 mCBP 中 S 值則為-0.19，表示相對於 mCBP 在 ID5 主體材料中分子更高的比率呈現水平狀態，結果顯示主體在料是能影響發光材料的方向性，此結果提供我們在之後元件材料選擇和設計上一個新的資訊。



圖七、變角度 PL 光譜圖

三、結論

本次交流期間完成了預定計畫，材料吸收光譜圖、放光光譜圖、薄膜及溶液中量子效率、放光壽命、材料能階、低溫光譜圖和材料方向性量測及探討。了解如何量測模擬推測材料之 ΔE_{ST} 和方向性比率。OXD 系列和 TRZ 系列 TADF 材料，藉由理論計算進行初步的材料評估，在合成之前可以先了解材料是否具備可

能擁有較小 ΔE_{ST} ，並對材料進行全面的探討，有許多材料都擁有高效率的潛力，最後再進行元件結構優化。並在此次實驗當中找到了可以控制影響分子方向性的結構設計單元及觀察到主體材料的選擇也會對發光分子的分向性有不小程度的影響。

四、參考文獻

- [1] Tanaka, H.; Shizu, K.; Nakanotani, H.; Adachi, C. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3766.
- [2] Shizu, K.; Uejima, M.; Nomura, H.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H.; Adachi, C. *Phys. Rev. Appl.*, **2015**, *3*, 014001.