

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

有機發光二極體 (organic light-emitting diode) 簡稱 OLED，按照發光層材料的不同可分為兩類：小分子及大分子有機發光二極體 (PLED)。小分子有機發光二極體大部分是以小分子染料為元件材料的主體，它們幾乎都具有共軛性，最早例子為 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ，圖 1-1 (A))；而大分子有機發光二極體則是以高共軛性的高分子有機材料為主，例如 poly(phenylene vinylene) (PPV，圖 1-1 (B)) [1]。

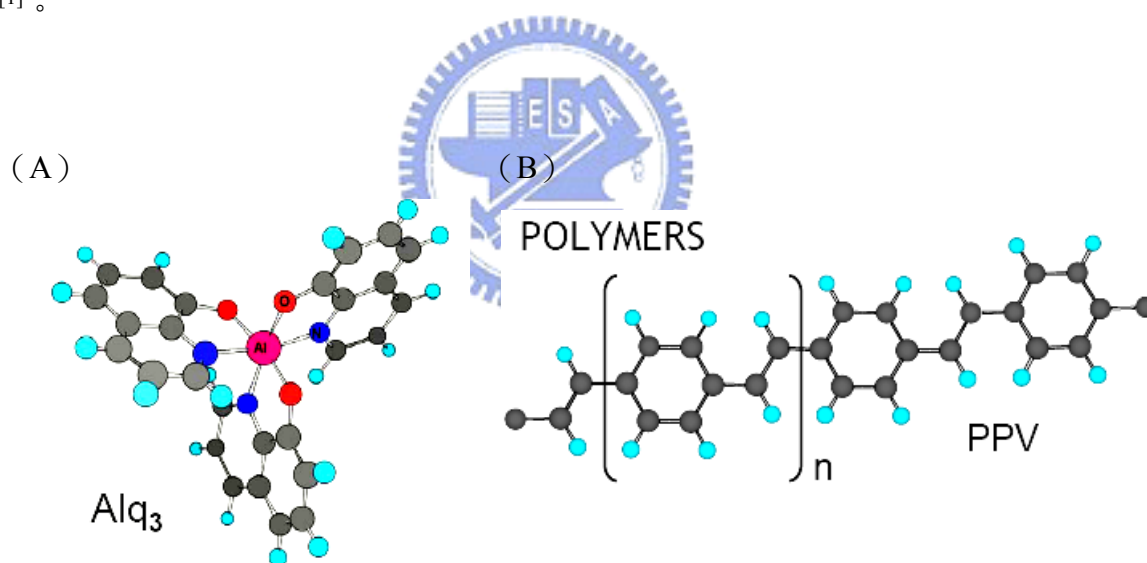


圖 1-1 (A)  $\text{Alq}_3$ 結構；

(B) PPV結構。

有機發光二極體的發光原理與發光二極體相似，如圖 1-2，透過外加電場（電激）或雷射（光激）外加能量驅動材料內電子與電洞分別由負極與正極注入到此半導體元件，當兩者相遇，會互相結合而形成所謂的電子—電洞複合，此時電子的狀態位置將由

[1] Vladimir Bulović, Examine optical and electronic processes in organic molecules and polymers that govern the behavior of practical organic optoelectronic devices, 2003, MIT, <http://myurl.com.tw/disc>

激發態高能階回到基態低能階，而其能量差異將分別用光子或熱量的方式放出，其中可見光的部分可被利用。由於有機發光二極體是利用材料能階差將釋放的能量轉換成光子，所以一般可選擇適當的材料作為發光層或是在發光層中摻混其他發光材料以得到所需要的發光顏色。

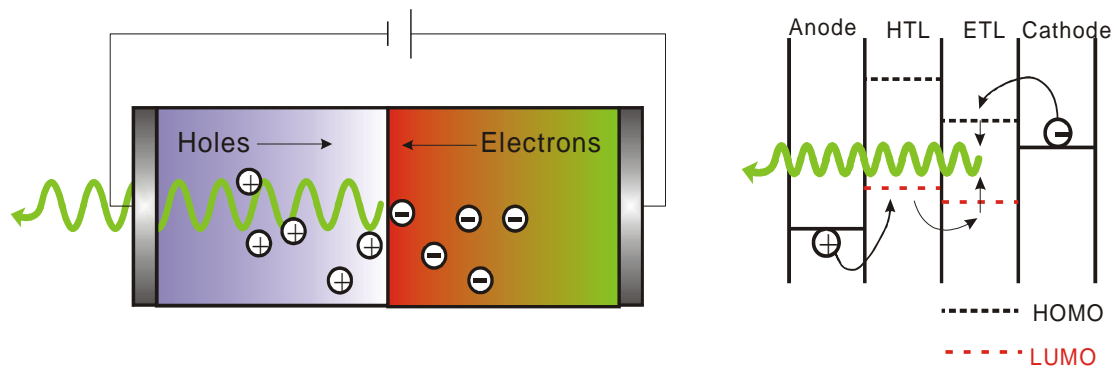


圖 1-2 OLED 發光原理，其中 HTL 與 ETL 分別為電動傳輸層與電子傳輸層。

## 1-2 電（光）激發光材料的發現與技術改良

小分子有機發光二極體起源於 1960 年代 Pope 與 Helfrich 等人在 20 毫米厚的有機染料蒽的單晶上施加上百伏電壓時，發現微弱的藍光出現<sup>[2][3]</sup>，這是早期有機電致發光（organic electroluminescent, OEL）的開端。但由於單晶成長為大面積很困難，且外加電壓太高（> 400V）、元件結構尚未最佳化致使發光效率差，使得有機電致發光並未受到重視；70 年代後人們利用物理汽相沉積法（physical vapor deposition, PVD）成長有機多晶薄膜<sup>[4][5]</sup>改善驅動電壓過大的問題，但多晶薄膜的不平整、不穩定仍舊阻礙其發光效率。

<sup>[2]</sup> M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042

<sup>[3]</sup> W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229

<sup>[4]</sup> N. V. Vityuk, V. V. Mikho, *Sov. Phys. Semicond.* **1973**, 6, 1479

<sup>[5]</sup> G. G. Roberts, M. McGinnity, P. S. Vincett and W. A. Barlow, *Solid State Commun.* **1979**, 32, 683

小分子有機電致發光材料真正受到重視是在 1987 年柯達公司的 Tang、VanSlyke 與 Chen<sup>[6][7]</sup>利用真空蒸鍍技術 (vacuum evaporating technology)，以非晶系雙胺化物 TPAC(diamine)(1,1-bis[N,N-di(p-tolyl)aminophenyl]cyclohexane)作為電洞傳輸層、Alq<sub>3</sub>為電子傳輸層，首次以異質接面的方式成功製造出在 10V 的電壓下可發出亮度達 1000 cd/m<sup>2</sup> 以上的 520 nm 綠光，開啟了有機電致發光二極體元件的研究發展。

高分子有機發光二極體(polymer LED)則於 1990 年由英國劍橋大學的 Burroughs 等人<sup>[8]</sup>以旋轉塗佈技術 (spin coating technology) 塗覆單層 PPV，發出黃綠色的光，PLED 在近幾年來更發展為可撓式發光面板等新穎材料。

### 1-3 電 (光) 激發光元件的特性及應用

從研究中，我們逐漸了解，有機材料的特性深深地影響元件光電表現，為了要提升發光效率及控制元件的發光顏色，使用多層或摻混的方式來製造材料，元件的完整結構如圖 1-3，新的結構包含了陽極氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO) 透明玻璃基板、電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層及金屬電極。在設計上究竟選用多少層材料可得需要的光色及最高的發光效率，須視各層材料能階分布狀況而定。

目前最常使用的電子傳輸層材料為 Alq<sub>3</sub>，它同時也是良好的發光體，而電洞傳輸層的材料為發藍光的 NPB (N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)，發光波長為 450 nm (結構如圖 1-4)。因為電洞在 NPB 的移動率比電子在 Alq<sub>3</sub> 快，所以如果使用兩者組合的簡單雙層結構，電子—電洞的結合大都發生在電子傳輸層，僅能產生綠光，此時，利用多層結構使得電子和電洞在電洞傳輸層再結合產生藍光；紅光部分，目前由於傳統小分子之離子性雷射染料在高溫下無法熱穩定且蒸

<sup>[6]</sup> C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. **1987**, 51, 913

<sup>[7]</sup> C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, J. Appl. Phys. **1989**, 65, 3610

<sup>[8]</sup> J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, Nature, **1990**, 347, 539



圖 1-3 普遍使用的三層式 OLED 元件結構

氣壓不足，無法以蒸鍍的方式製作，又沒有適合的發紅光的有機主發光體，所以研究上一般是利用摻混有機染料，如 DCM (圖 1-5)，或利用無機錯合物本身產生紅光，例如以 Ir、Pt、Os 等金屬所形成的錯合物，此部分在 1-5 節會有較詳細的敘述。

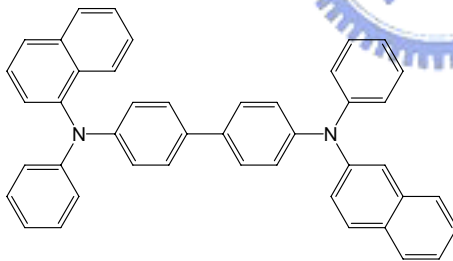


圖 1-4 NPB 結構。

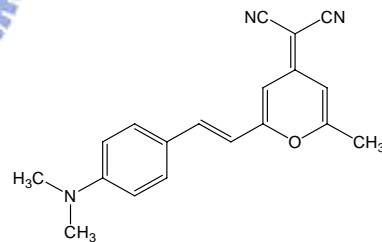


圖 1-5 DCM 結構。

如上述，由元件結構上可知綠光的發光效率最佳，藍光及紅光因為經過層與層間的能量轉移，發光效率較低。且一般元件若只以主體發光，發光效率非但較低、放射光譜之頻寬亦較大；薄膜態下主體分子容易產生聚集，也會有電荷轉移的現象。後續的研究發現可利用染料摻混 (doping) 的方法來改善這些問題，利用摻混的量，調控所需的光色；染料可摻混在電子傳輸層及電洞傳輸層，避免電子傳輸層或電洞傳輸層的結晶，元

件壽命增長；也可利用摻混製成單層元件，提高元件效率。不但可以得到相對 EL 頻寬較窄的單一紅、藍、綠三色的元件，甚至可以得到白光，發展成為照明設備或全彩顯示器。白光 OLED 的設計源起於 1994 年，日本的 Kido 教授所發表的文章，如圖 1-6<sup>[9]</sup> 所示，其材料選擇及元件構造是利用 TAZ 高能階 LUMO 阻擋藍光的能量轉移，將電子分配在紅（部分 PVK dopant）、綠（Alq）、藍（TAZ）三種發光材料之 LUMO 能階上，而得到白光，其 EL 光譜如圖 1-7 所示。

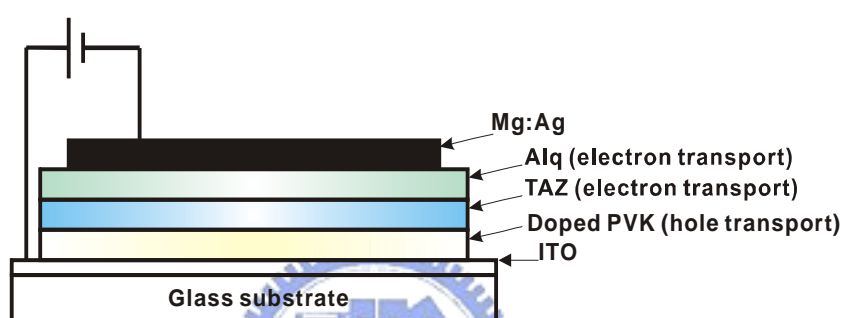


圖 1-6. Kido 等人在 1994 年發表於 *Appl. Phys. Lett.* 之白光 OLED 元件結構

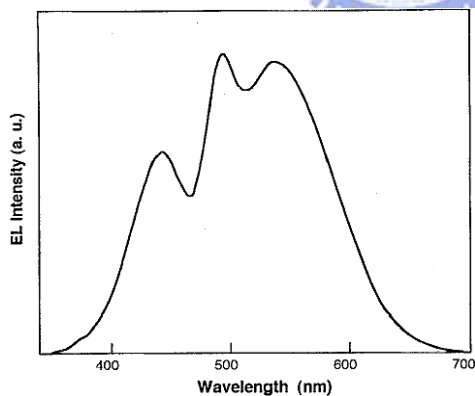


圖 1-7 ITO/PVK(400Å)/TAZ(200Å)/Alq(300Å)/Mg:Ag 元件之 EL 光譜圖。其中 doped PVK 是由 5mol% 之 TPB、0.3mol% 之 coumarin 6、0.2mol% 之 DCM 1 摻混而成。

<sup>[9]</sup> J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64(7), 815

Kido 教授後來更簡化元件構造，將紅（R）、綠（G）、藍（B）材料混在同一層來發出白光<sup>[10]</sup>，但因 R、G、B 材料之 LUMO 能階不同，當外加電流不同時，電子分配於 R、G、B 材料 LUMO 能階上的機率將隨之改變，導致所得光色隨電流密度改變而改變，限制了白光 OLED 的應用；於是引進色轉換法改善此狀況，亦即在藍色發光層中加入能量轉移中心<sup>[11][12][13]</sup>，使能階差距較大的藍光材料以能量轉移（energy transfer）的方式，轉換成其他顏色的光。只是經過能量轉換後，元件整體的發光效率會變差，所以必須先產生一發光效率、色純度極佳的藍光。由以上之研究，目前發光層材料組成之發展趨勢為摻雜混系統（doping system），即由一高能隙材料為主發光體（host），高亮度的螢光或磷光染料為客發光體（guest），利用摻混系統中主要的能量轉移及載子的攔截（carrier trapping）等機制，驅使客體發 RGB 全彩或白光。



#### 1-4 蒞與蒞的衍生物

螢光發生的基本條件是分子對光能的強烈吸收，因此一般而言，芳香族、具雜環性、屬高度共軛並具有安定性構造之材料，均有螢光的特性。另外，當分子本身具有剛性結構特性時，由於經由分子旋轉造成的非放光緩解（nonradiative relaxation）途徑消失，其螢光也會特別強烈。例如圖 1-8 中，蒞上的亞甲基使其具有剛性且共平面的雙苯環結構，造成蒞的能隙較其他具共軛性的分子大，適合作為藍光發光體，且其具有高螢光量子效率（發光效率為聯苯的 5 倍以上）和優良的熱穩定度，使得蒞成為最常被使用的藍光主發光體。

<sup>[10]</sup> J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2281 .

<sup>[11]</sup> R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 888

<sup>[12]</sup> A. A. Shoustikov, Yujian You, and M. E. Thompson, *IEEE journal of selected topics in quantum electronics*, **1998**, 4(1), 3

<sup>[13]</sup> D. Pisignano, M. Mazzeo, G. Gigli, G. Barbarella, L. Favaretto and R. Cingolani, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, 2483

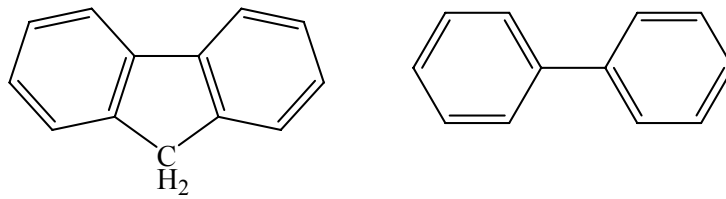


圖 1-8 (A) 芴 (B) 聯苯之化學結構

芴的衍生物，如圖 1-9 所示，(a)至 (e)分別表示在芴分子的九號、二號或七號碳位置容易引入各種取代基，例如 (a)引入長的不飽和碳鏈可增加分子的溶解度<sup>[14]</sup>；(b)引入共軛鏈增長有效共軛長度，藉此改變光色，使發光波長往長波長移動；(c)、(d)引入具共軛性的雜環亦可改變光色及其發光強度<sup>[15][16]</sup>；或 (e)<sup>[17][18]</sup>利用sp<sup>3</sup> 結構的剛硬性及立體阻障性減小分子間的作用力（減少堆疊產生）、提高玻璃轉換溫度；這些性質使得芴衍生物成為吸引人的發藍光材料。

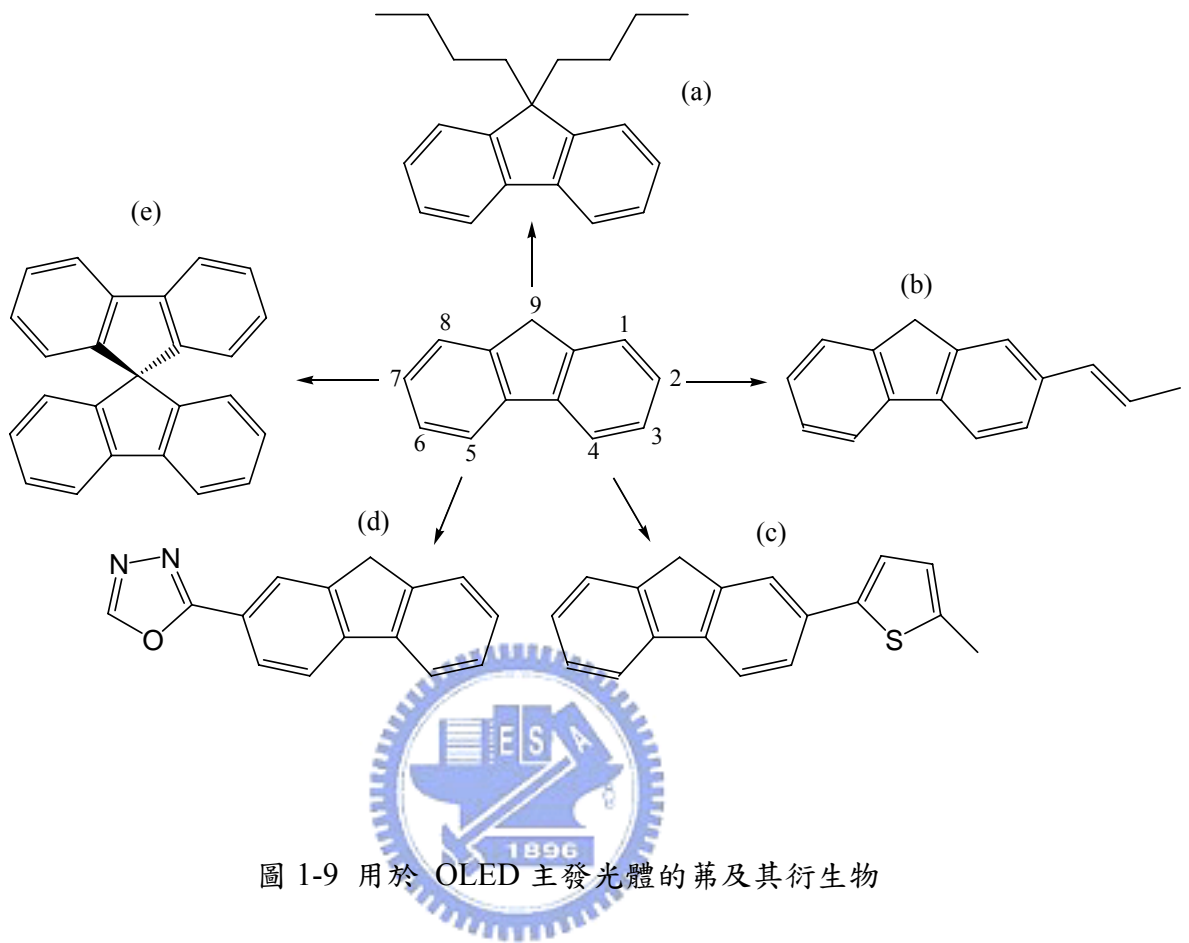
<sup>[14]</sup> Fushan Li, Zhijian Chen, Wei Wei, Huayu Cao, Qihuang Gong, Feng Teng, Lei Qian and Yuanmin Wang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, 37, 1613

<sup>[15]</sup> Hameed A. Al Attar, Andy P. Monkman, Mustafa Tavasli, Sylvia Bettington, and Martin R. Bryce, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 121101

<sup>[16]</sup> Homer Antoniadis, Mike Inbasekaran and Edmund P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 3055

<sup>[17]</sup> A. Kadashchuk, A. Vakhnin, Yu. Skryshevski, V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, H. Bässler *Chemical Physics*, **2003**, 291, 243

<sup>[18]</sup> Silu Tao, Zhaokuai Peng, Xiaohong Zhang, Pengfei Wang, C. -S. Lee and S. -T Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1716



除了芴之外，最常使用且效率高的藍光主發光體大致以蒽（anthracene）及其衍生物為主。蒽本身就是一個發強藍光的螢光染料，如圖 1-10所示，其衍生物 (a)至 (d)會因結構上的特性使得他們光色及發光強度不同。(a) ADN與 (b) TBP的光色會稍微偏綠，常見大量 ADN與少數 TBP混雜可當作發光層<sup>[19][20]</sup>，C. A. Landis等人發現，在蒽的兩旁接上長手臂（炔基），再利用龐大的 trialkylsilylethynyl groups可以防止平面上分子間的作用力、增加發光效率<sup>[21]</sup>；而(d)由於有效共軛長度增長，且末端接的苯基立體阻障增加會減少分子間作用力，光色會稍微紅位移且發光效率增加。

[19] Jianmin Shi and Ching W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 80, 3201

[20] 陳金鑫, 有機電激發光元件之新摻雜材料的設計與合成, <http://OLED.eic.nctu.edu.tw>

[21] Chad A. Landis, Sean R. Parkin and John E. Anthony, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, 3921



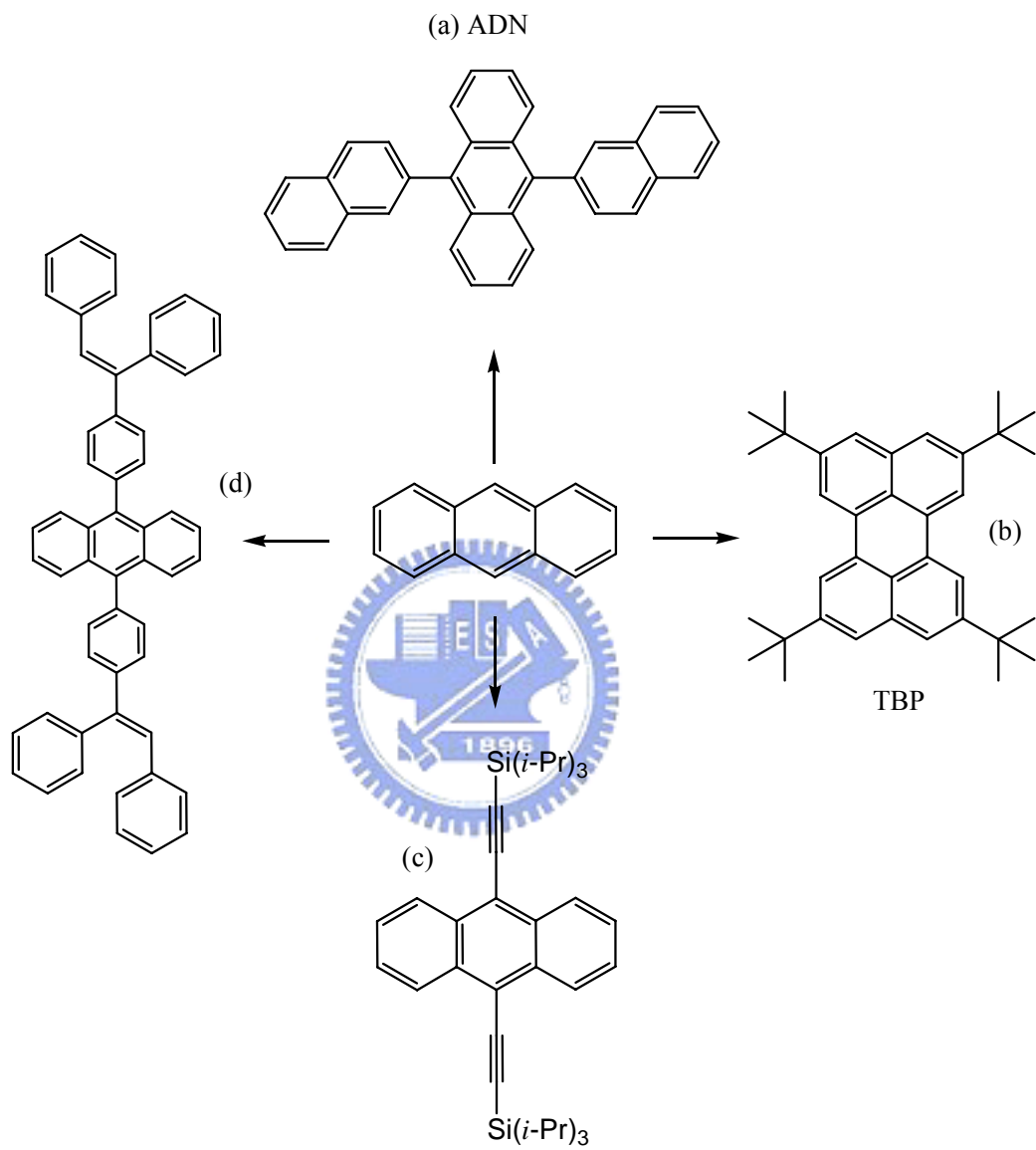


圖 1-10 用於 OLED 發光層的蒽及其衍生物

### 1-5 常見紅光客發光體與其衍生物

如圖 1-11 所示：一般而言，有機分子受到激發後會有 25% 的激發電子形成波函數為非對稱自旋的單重態 (singlet state)，並以螢光釋放出能量，但有 75% 的激態電子會形成波函數為對稱自旋的三重態 (triplet state)，且以非放射性方式釋出能量回到單重態基態而大大的損失效能、降低發光效率。而金屬的分子量較大，其錯合物有強烈的自旋-軌道偶合作用 (spin-orbital coupling)，使電子的傳遞可透過金屬-配位基電荷轉移 MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 和 ( $\pi-\pi^*$ ) 配位基的混合，促使其在單重激發態至三重激發態間之穿越能力的增加，而跨越了自旋禁制，因此增強磷光的發光效率。

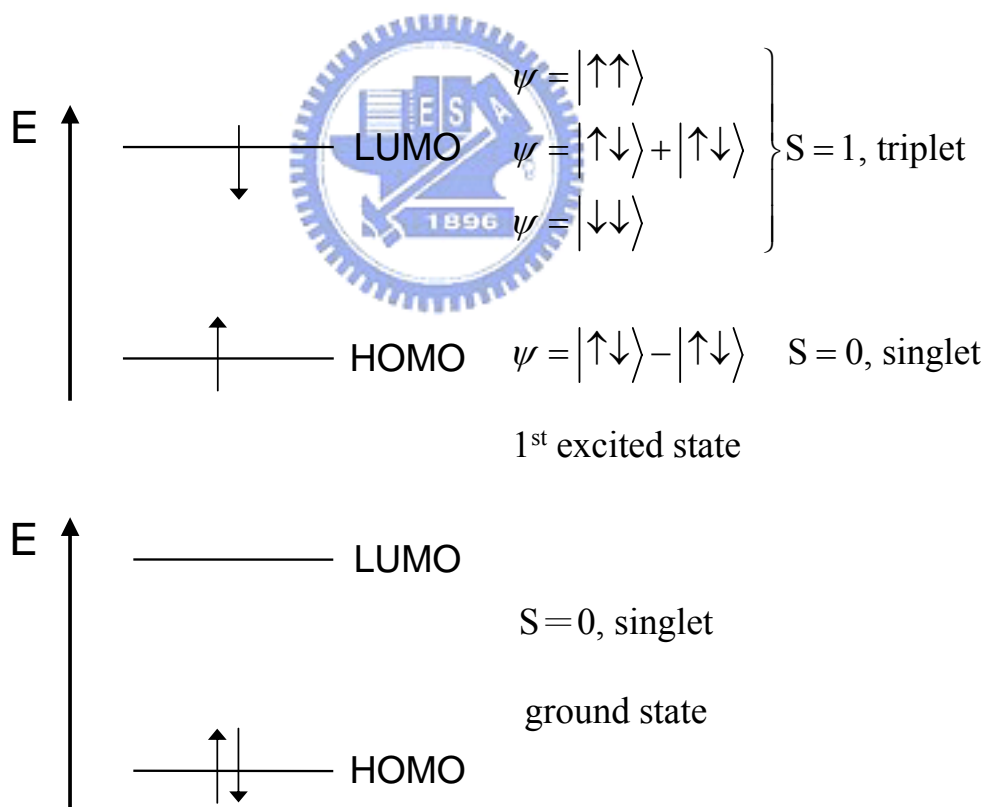


圖 1-11 分子在基態與激發態時包含電子自旋之波函數表示式。

目前白光 OLED 如 1-4 節所述需以高亮度藍綠色主發光體摻混紅色客發光體，主發光體本實驗室之討論主題為蒽或蒽之衍生物，客發光體目前則以中心為第三列過渡金屬，配位基為含氮之雜環化合物之有機金屬化合物最能滿足需求，如：三價銨 (Ir(III))、二價鉑 (Pt(II))、二價銱 (Os(II)) 等。以 Pt 為中心金屬，較為著名的紅色磷光發光材料為 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-12H,23H-porphine platinum(II) (PtOEP，如圖 1-12)，PtOEP 的光色為深紅色 ( $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ )，發光效率可達 2.4 lm/W。雖然 PtOEP 的色純度夠，發光效率也可以接受，元件壽命也可達 8000 小時以上，但其製備不易，價格高，所以在實際的應用上有其限制。Thompson 與 Forrest 另開發出以銨為中心金屬的橘紅色 ( $\lambda_{em} = 610 \text{ nm}$ ) 磷光材料 [Bpt<sub>2</sub>Ir(acac)]，其結構如圖 1-13 所示，發光效率較高，為 4.7 lm/W。後來陸續有許多以不同配位基合成以銨為中心金屬的有機金屬錯合物，來探討不同配位基對光色及發光效率的影響<sup>[22][23]</sup>。而以銱為中心金屬的有機金屬錯合物在克服其離子性後，能夠以真空蒸鍍的方式製膜，亦成為發光效率很高的紅光材料<sup>[24]</sup>，例如 [Os-(bptz)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] 如圖 1-14 所示，且此材料可以 2% 的比例與蒽衍生物摻混製成白光 OLED，在第三章會有較詳細的敘述。

---

[22] Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawa, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12971

[23] Duan, J.-P.; Sun, P.-P.; Cheng, C.-H. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 224.

[24] Y. -L. Tung, P. -C. Wu, C. -S. Liu, Yun Chi, J. -K. Yu, Y. -H. Hu, P. -T. Chou, S. -M. Peng, G. -H. Lee, Ye Tao, *Organometallics* **2004**, 23, 3745.

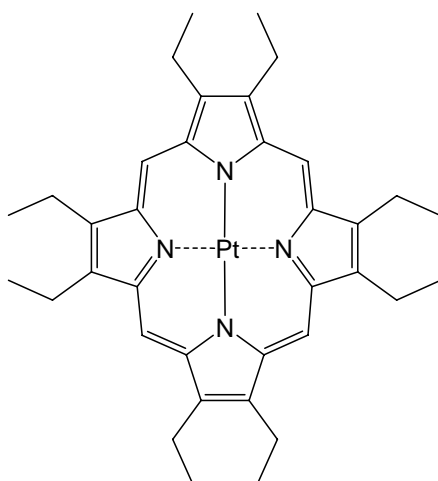


圖 1-12 PtOEP 結構

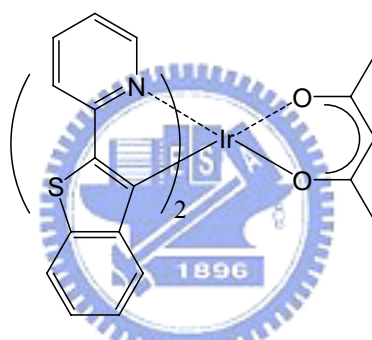


圖 1-13 [Bpt<sub>2</sub>Ir(acac)]結構

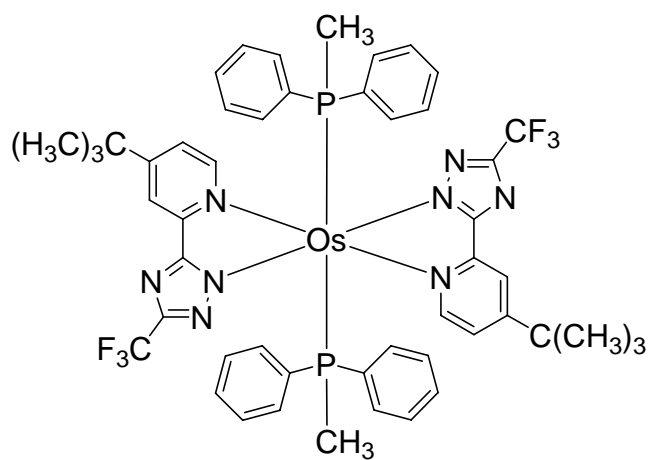


圖 1-14 [Os-(bptz)<sub>2</sub> (PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]結構

## 1-6 白光 OLED 相關的動力學研究

白光 OLED 主要由主發光體及客發光體組成，要了解其光色及發光效率的特性，我們就必須要先知道主發光體及客發光體的相對能階位置及影響其能量轉換效率 (energy transfer efficiency) 的原因；由 2000 年 M. A. Baldo 等人發表在 *Physical Review* 上的文章我們可以了解許多主發光體—客發光體系統之 OLED 元件的放光機制，其研究結果顯示<sup>[25]</sup>，主發光體與客發光體之三重態間能量轉移的效率主要由四種過程決定，如圖 1-15 所示，分別為激子 (exciton) 在主發光體和客發光體上的鬆弛速率 (relaxation rate)， $k_H$ 與 $k_G$ ；以及激子在主發光體與客發光體之間的正向 (forward) 和反向 (reverse, backward) 轉移速率， $k_F$ 與 $k_R$ ；若轉移都發生在主體與客體的三重態之間，要讓客體的磷光效率達到最大，須滿足  $k_G \gg k_H$  或  $k_F \gg k_R \gg k_H$ 。文獻內所使用的系統以圖 1-16 所示，主發光體有 CBP、TPD、Alq<sub>3</sub>，客發光體為 PtOEP 或 Ir(ppy)<sub>3</sub> (材料結構參考文獻 FIG. 1.)； $\Delta G$  為 Gibb's 自由能變化值，其三重態能階如圖 1-16 所標示，實驗結論列如下 (參考文獻 TABLE II.)：

1. 當  $\Delta G > 0$ ，能量不會由客發光體傳回主發光體，且若能量在主發光體之三重態上的損失很少，唯一的過程即由客發光體之三重態激態放磷光回到基態。
2. 在 Ir(ppy)<sub>3</sub> : TPD 系統，由於其  $\Delta G \sim 0$ ，推測能量在主發光體上放光之前即轉移至客發光體上，使得其 EL efficiency > 3%。
3. 即使在  $\Delta G < 0$  的系統中能量在主發光體上損失得很少，在傳到客發光體之前仍會有許多非放光過程使得能量轉移效率變差；選擇  $\Delta G > 0$  可以避免此現象。
4. Ir(ppy)<sub>3</sub> : TPD 與 PtOEP : Alq<sub>3</sub> 系統相似 ( $\Delta G \sim 0$ )，推測在這附近的行為類似於分散性的電荷轉移 (charge transport) 過程。
5. Ir(ppy)<sub>3</sub> : CBP 系統中，推測其非常短的磷光生命期與高的 EL efficiency 是緣於激子直接在客發光體上產生且無法能量轉移回到 CBP 所致。

<sup>[25]</sup> M. A. Baldo and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 10958

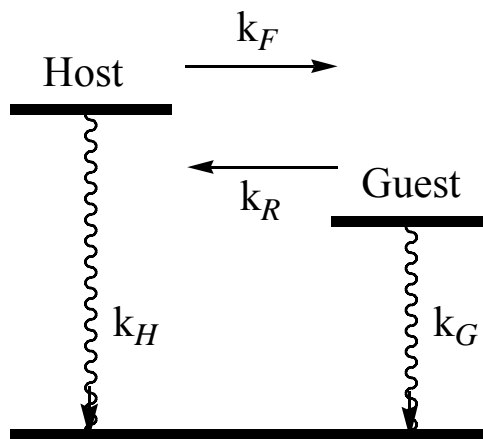
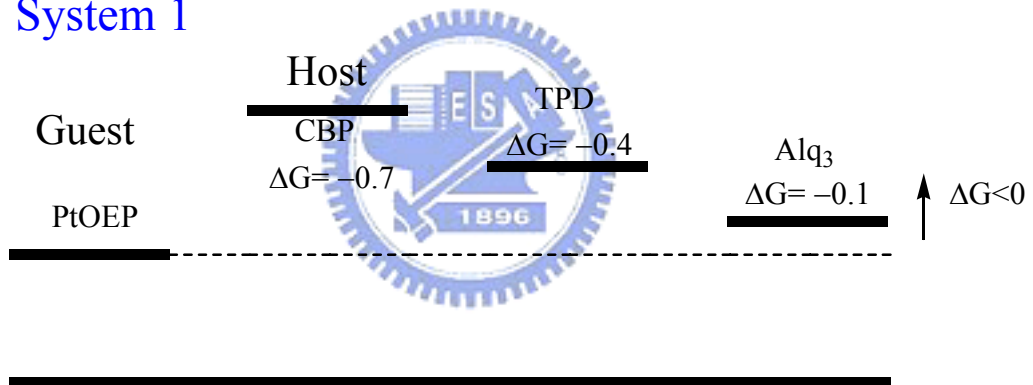


圖 1-15 主發光體－客發光體系統之三重態能階分佈及其主要機構

### System 1



### System 2

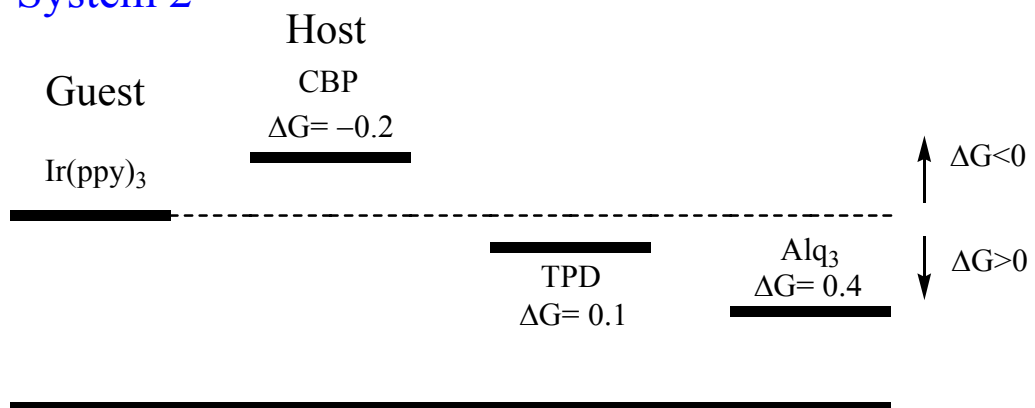


圖 1-16 M. A. Baldo 等人所發表的主發光體－客發光體系統及其三重態能階分佈

由 M. A. Baldo 等人的實驗結果，可知當主發光體－客發光體系統之能階差距將會影響其能量轉移的速率；轉移速率愈快，其轉移效率將會愈高，當能量轉移至不發光的三重態，室溫下之量子效率會下降；僅有在低溫下（ $T = 70\text{K} \sim 10\text{K}$ ）可以測量到一般有機化合物的磷光位置及其磷光生命期。

### 1-7 主發光體－客發光體系統之能量轉移機制

摻混系統中，可能發生的非放光能量轉移機制可分為 Förster energy transfer<sup>[26]</sup>與 Dexter energy transfer<sup>[27][28]</sup>兩種，茲分述如下：

- a. Förster energy transfer：如圖 1-17 所示，激發態下的主發光體將能量傳遞至客發光體，使客發光體達到激發態後，同時回到基態，由於此過程是經由分子間的庫倫作用力（偶極－偶極力）來達成能量轉移，並不涉及軌域間電子交換，故主發光體分子與客發光體分子的距離較長，約  $30\text{\AA} \sim 100\text{\AA}$ ，且轉移過程非常快（ $< 10^{-9}$ 秒）；這樣的情況僅能發生在主發光體與客發光體的過渡皆為允許（transition allowed），亦即單重態－單重態之過渡。若由光譜的觀點來討論，Förster 能量轉移必須在主發光體之螢光範圍與客發光體之吸收範圍有重疊的情況下發生。

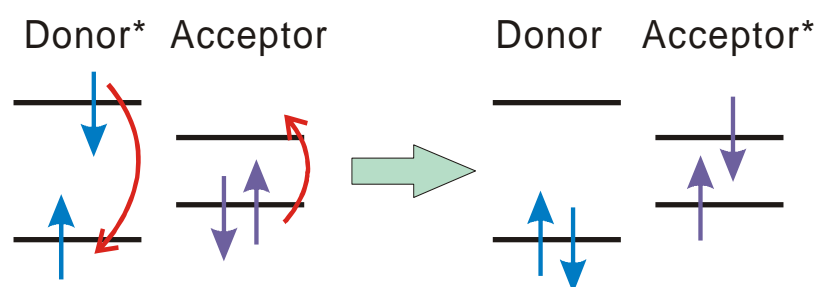


圖 1-17 Förster energy transfer 之能量轉移機構

[26] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **1959**, 27, 7.

[27] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836

[28] Marc Baldo, *Organic Optoelectronics*, **2003**, MIT

b. Dexter energy transfer：如圖 1-18 所示，激發態下的主發光體與客發光體電子互相交換，此過程由於涉及電子直接跳躍，故主發光體分子與客發光體分子之間距離不能太遠，通常在約  $6\text{\AA}\sim 20\text{\AA}$  的情況下發生，且轉移速度較 Förster energy transfer 緩慢；由於軌域間電子交換必須符合 spin conservation rule，故電子會於單重態—單重態或三重態—三重態之間做交換。Dexter 能量轉移因是軌域間電子交換，故其構成條件需主發光體的 HOMO 與客發光體的 LUMO 足夠靠近才可能發生。

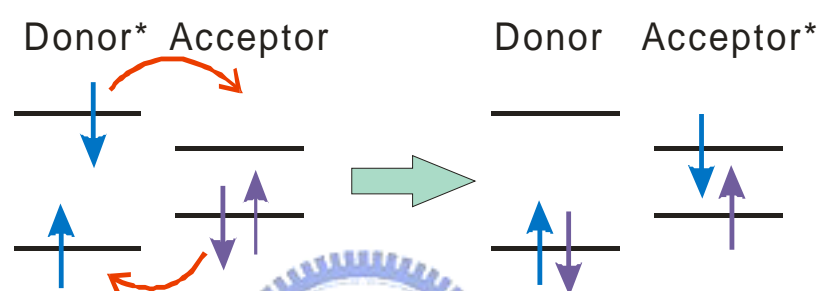


圖 1-18 Dexter energy transfer 之能量轉移機構

一般來說，磷光的生命期較長 ( $10^{-3}\sim 10^2$  秒)，約為螢光生命期的  $10^6\sim 10^9$  倍，這樣長的生命期會造成三重態—三重態能量消耗<sup>[29]</sup>，亦即當激發態生命期長，元件衰退速度將會增快<sup>[30][31]</sup>。欲產生三重態之激發態有兩種可能，一種是載子複合直接產生，另一種則是經由單重態激發態之系統間跨越 (intersystem crossing) 間接產生，含重金屬的有機錯合物可促使單重態—三重態自旋軌域耦合，提升磷光的發光效率；若將有機金屬錯合物與發螢光的主體摻混，期望能量轉移得到白光，討論上述兩種機構：其中如果激子以 Dexter energy transfer 的方式在兩分子之間跳動，則必須達到在主體上之激子組態破壞後在客體上重組生成新的激子，才有可能改變自旋對稱性，但大部份分子皆具有  $\sim 1\text{eV}$  之束縛能，因此要破壞組態並重新產生實為不可能，故激子無法以 Dexter energy transfer 的方式達成單重態—三重態能量轉移；如果分子以轉換偶極對 (dipole-dipole

<sup>[29]</sup> M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, **2000**, 403, 750

<sup>[30]</sup> C. Adachi, M. A. Baldo and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 8049

<sup>[31]</sup> M. A. Baldo, C. Adachi and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 10967



coupler) 的 Förster energy transfer 方式來轉移能量，其轉移效率 ( $\eta_{ET}$ ) 如下：

$$\eta_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_r + k_{nr} + k_{ET}} \quad (\text{式 1-1})$$

其中  $k_r$  與  $k_{nr}$  分別為主發光體放光與非放光之速率常數， $k_{ET}$  則為能量轉移至客發光體上之速率常數。由式 1-1 可知，當  $k_{ET} > k_r + k_{nr}$ ，能量轉移才有效。且由於 Förster energy transfer 理論中  $k_{ET}$  與主發光體之振子強度 (oscillator strength) 成正比，亦即與主發光體吸收或放出光子的總強度成正比，故可得出結論，若主發光體為一發光效率高的材料，則其有可能藉由 Förster energy transfer 來達成能量轉移。關於這部份實際的能量轉移效率值在第三章與第四章中都會提到。

## 1-8 本論文的研究

本論文所研究之白光 OLED 材料，主發光體為蒽衍生物，分別是 DPVSBF ([2,7-bis(2,2-diphenylvinyl)-9,9'-spirobifluorene]) 與 TPVSBF ([2,7-bis(1,2,2-triphenylvinyl)-9,9'-spirobifluorene])，它們的化學結構如圖 1-19 (A)、(B) 所示：

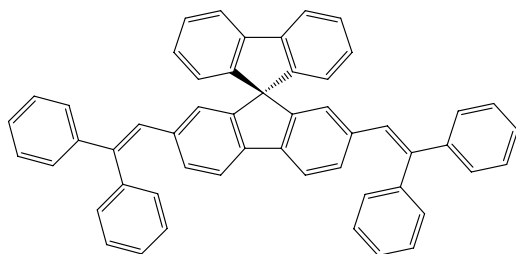


圖 1-19 (A) DPVSBF 之化學結構

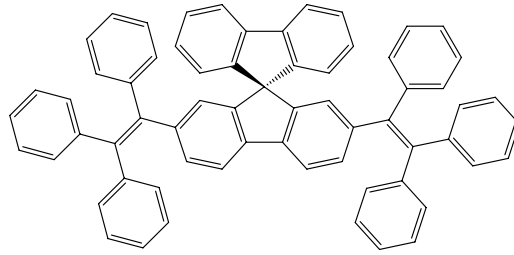


圖 1-19 (B) TPVSBF 之化學結構

客發光體為圖 1-14 的  $[\text{Os}-(\text{bptz})_2 (\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ ，DPVSBF與 TPVSBF之螢光光譜如圖 3-7 所示皆與 Os-R的吸收光譜有部份重疊的現象，故擬利用 Förster energy transfer 的現象來製作摻混系統，使系統能同時發出主發光體與客發光體的光。

為了設計發光材料，達到提高白光 OLED 元件效能，了解材料的動力學機構是很重要的。本論文主要分為兩部分，第一部份，我們研究 DPVSBF、TPVSBF、DPVSBF 摻混 Os-R 及 TPVSBF 摻混 Os-R 這四個樣品在薄膜條件下的吸收及螢光光譜。發現主發光體在摻混客發光體後，其最大放光位置之螢光被淬熄下來，而在客發光體的最大放光位置長出新的磷光，推斷能量轉移過程發生於主發光體之單重態激發態—客發光體之三重態激發態。但在經過量子效率計算之後，發現 DPVSBF 摻混 Os-R 的樣品所發出的磷光較弱，造成此樣品之整體發光效率降低。為了要了解不同主體上發生於客體上的動力學，則再利用時間相關單光子計數系統測量磷光之生命期，並經由量子效率的計算，證明存在一「反向」能量轉移過程，發生在 Os-R 之三重態激發態—DPVSBF 之三重態激發態之間，最後再以非放光過程回到 DPVSBF 之基態，使得 Os-R 之磷光效率降低。文末推得主發光體與客發光體之相對能階。

第二部分，我們研究蔥衍生物之藍光發光材料，ANDP與ANTP（結構如圖 4-1 (B)、(C)）在溶液態及薄膜態下吸收與螢光光譜以及其螢光量子效率，發現溶液態下ANTP之量子效率僅有 $\sim 0.01$ ，但ANDP則較高（ $\sim 0.12$ ）；利用時間相關單光子計數系統測量，發現溶液態下，ANDP之生命期為 2.29 ns，ANTP之生命期則非常短（ $< 0.2$  ns）；但兩者之薄膜試樣的量子效率與生命期幾乎一致，此結果代表在薄膜狀態下發光團幾乎相同。我們並由進一步的數學計算結合實驗所得結果，得到以下結論：由於ANTP結構之立體阻障較大，使得ANTP以光激發後其 $S_0$ 能階與 $S_1$ 交會，能量即經由內轉換以非放光的方式緩解至基態。ANDP則因其單重態能階未交會，所以振動緩解後再以放出螢光的方式由 $S_1$ 回到 $S_0$ 。

