

# 國立交通大學

## 照明與能源光電研究所

### 碩士論文

降低使用非活性金屬電極  
有機電激發光元件之操作電壓

Reducing Operating Voltage of Organic Light-Emitting Diode

Employing Non-Active Electrode Metal

研究生：李直蔚

指導教授：蘇海清 助理教授

中華民國一百年六月

降低使用非活性金屬電極  
有機電激發光元件之操作電壓

Reducing Operating Voltage of Organic Light-Emitting Diode

Employing Non-Active Electrode Metal

研究生：李直蔚

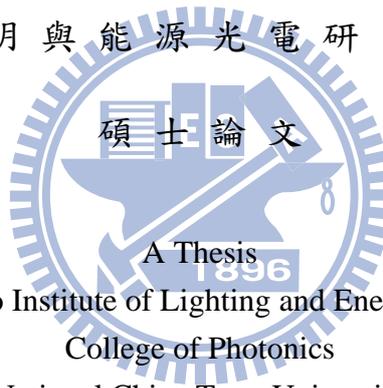
Student：Chih-Wei Lee

指導教授：蘇海清

Advisor：Hai-Ching Su

國立交通大學

照明與能源光電研究所



Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Lighting and Energy Photonics

June 2011

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年六月

# 降低使用非活性金屬電極有機電激發光元件之操作電壓

學生：李直蔚

指導教授：蘇海清

國立交通大學照明與能源光電研究所碩士班

## 摘要

高分子有機發光二極體 (polymer light emitting diodes, PLED) 是近年來最有工業發展潛力的應用項目之一，其良好的光電特性，廣泛應用於發光二極體的製作。但仍有許多問題尚未解決，高分子發光二極體必須使用鋇、鈣等低功函數金屬之陰極電極材料，以降低有機半導體發光材料與金屬電極之間的能帶位障，使陰極電子有效注入有機半導體材料中，使操作電壓降低。但因低功函數金屬材料極易與大氣中水氣及氧氣產生氧化反應而會影響元件的穩定性，故必須要有相當嚴格的封裝要求，此必定會使元件可撓性降低。

吾人於本實驗中在聚合物發光材料聚芴 (polyfluorene, PF) 中加入高分子材料聚氧化乙烯 (poly ethylene oxide, PEO) 及離子性鹽類  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (LiTf)，並以鋁 (aluminum) 為陰極金屬，利用 PEO 作為離子傳輸介質 (ionic transport medium) 並由 LiTf 提供離子，可增加載子注入效率，使驅動元件發光達亮度為 1 燭光/平方公尺 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 的電壓從 6 V 降為 4.7 V。

而後吾人又將上述實驗元件導入主客體 (host-guest) 發光系統，於螢光主體發光材料中加入磷光客體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$ ，增加元件發光效率，使元件亮度為 1 nit 的電壓從 6 V 下降為 2.9 V，且元件外部量子效率 (external quantum efficiency) 的最大值達到 1.6 %。

對於節能以及可撓光電應用，於有機高分子發光材料中加入高分子材料及離子性鹽類，並導入主客體發光系統，可有效增加載子注入效率及增加元件發光效率，改善高分子材料高操作電壓及載子傳輸不平衡，且提供低電壓操作特性，使用較不易氧化之鋁電極，可減少封裝成本。

關鍵詞：高分子有機電激發光二極體、離子性過渡金屬錯合物、主客體發光系統

# Reducing Operating Voltage of Organic Light-Emitting Diode Employing Non-Active Electrode Metal

Student: Chih-Wei Lee

Advisor: Hai-Ching Su

Institute of Lighting and Energy Photonics  
National Chiao Tung University

## Abstract

Because of superior optical properties, polymer light emitting diode (PLED) are promising candidates in commercial applications. But there are still many unresolved issues for PLEDs. PLED must use low-work-function metal electrode materials like Ba and Ca to reduce the energy barrier between organic semiconductor materials and metal electrode, and thus electrons can be effectively injected into organic semiconductor materials, lowering operating voltage decreases. Unfortunately low work function metal materials are sensitive to water and oxygen in the atmosphere and thus the stability of device deteriorates.

To lower the operation voltage with stable electrodes, we blended polyethylene oxide (PEO) and ionic salts  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  (LiTf) in polymer light-emitting material polyfluorene (PF) with aluminum as cathode materials. PEO are used for ion transport medium and LiTf provide ions for forming conductive doping regions, and the turn-on voltage of the device is thus reduced from 6 V to 4.7 V. But the device luminous efficiency and quantum efficiency are reduced at the same time.

Blending phosphorescent guest material  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  in PF host increases the device efficiency of the device. The turn-on voltage was reduced from 6 V to 2.9 V but the maximum quantum efficiency remained at 1.6 %.

For energy-saving and flexible optoelectronic applications, host-guest system can not only effectively increase the device efficiency but also lower operating voltage. Furthermore, using aluminum cathode material, which is relatively inert, can lower packaging cost for commercial applications.

## 致謝

首先感謝我的指導教授蘇海清老師，在交通大學兩年的研究生涯中，給予我充分的研究空間，且不時地給予細心的指導，無論是在研究中所遇到的挫折，或是考試、生活和就職方面都給予相當客觀而有助益的建議，而老師輕鬆且嚴謹踏實的學術研究風格以及創新大膽嘗試的研究思考模式使我在兩年的碩士研究中受益匪淺；同時感謝交通大學材料工程研究所韋光華實驗室蘇明鑫學長細心的指導與支援，使我在高分子材料元件製作技術能更加精進；感謝成功大學光電工程研究所郭宗枋教授以及化學工程研究所溫添進教授提供高分子元件材料以及真空蒸鍍器材與材料。

感謝交通大學台南校區可撓元件實驗室的各位成員，第一屆博士班學長志騰十分細心地將實驗室的大小事務都處理妥當，讓我們都可以很安心地做研究；同屆的宇駿和健成給予我支持與鼓勵，一起去成大做實驗的那段時光讓我的碩士研究充滿了樂趣；學弟弘寶、中凱、育哲和學妹宜瑩也一起陪伴我度過辛苦難熬的研究實驗。

感謝光電學院籃球隊的各位夥伴，能夠和各位一起練球，讓我充分地抒解了研究中所累積的壓力，而一起去中央大光盃打球更是難忘的回憶；也感謝光電學院壘球隊的隊友及老師們，讓我又能回到紅土球場和大家一起揮灑熱血，為學生運動生涯寫下精彩的一筆！

感謝我的父母親與姐姐在我大學畢業考試失利時不斷地鼓勵我也尊重我的決定，讓我在服完兵役後重考順利回到學校繼續學業，也在求學過程中充分地支持我的需求，讓我能安心地求學，才能有今天的研究成果。

最後感謝我的女友麗玉，陪伴我經歷許多風雨，也在我最需要的時候給我鼓勵與支持，讓我在每次挫折時都有繼續前進的動力。

僅以本文獻給在這段成長歷程中陪伴我與支持我的親朋好友，願他們共同分享這份喜悅。

# 目錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
致謝	.....	iii
目錄	.....	iv
表目錄	.....	vii
圖目錄	.....	viii
<b>第一章 緒論</b>	.....	<b>1</b>
1-1	前言	1
1-2	有機發光元件的發展	3
1-2-1	前言	3
1-2-2	OLED 的發展歷史	3
1-2-3	PLED 的發展歷史	5
1-2-4	OLED 與 PLED 之各項特性比較	6
1-3	LEC 元件的發展	8
1-3-1	前言	8
1-3-2	LEC 的發展歷史	8
1-3-3	陽離子過渡金屬錯合物	10
1-4	研究動機與大綱	13
1-4-1	研究動機	13
1-4-2	研究論文大綱	14
<b>第二章 有機發光二極體元件的原理及構造</b>	.....	<b>15</b>
2-1	有機發光元件發光機制	15
2-1-1	前言	15
2-1-2	有機及無機電激發光機制概略比較	15
2-1-3	能帶理論	16
2-1-4	載子傳導機制	22
2-1-5	螢光理論	25
2-2	有機電激發光元件分層結構與材料	32
2-2-1	單層元件	32
2-2-2	多層元件	32

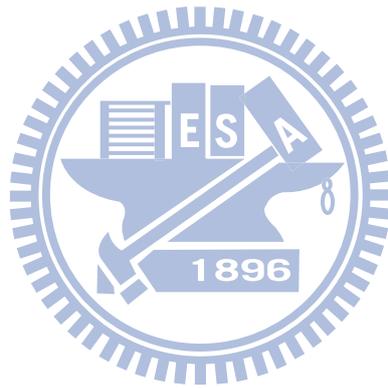
2-2-3	有機電激發光元件材料分類	33
2-2-4	元件壽命與封裝	37
2-3	polyfluorene 系列發光材料	38
2-3-1	共軛高分子	38
2-3-2	polyfluorene 的發展背景	39
2-3-3	polyfluorene 穩定性之提升方式	39
<b>第三章 實驗步驟與設備</b>		<b>41</b>
3-1	製程步驟與儀器	41
3-1-1	製程設備介紹	41
3-1-2	元件製程步驟	43
3-2	量測步驟與儀器	45
3-2-1	量測儀器介紹	45
3-2-2	元件量測步驟	47
<b>第四章 實驗結果與討論</b>		<b>49</b>
4-1	實驗材料介紹	49
4-1-1	固態溶質	49
4-1-2	液態溶劑	52
4-1-3	清洗溶劑	53
4-2	實驗設計	55
4-2-1	實驗材料選擇	55
4-2-2	金屬電極厚度選擇	55
4-2-3	實驗元件編號定義	55
4-2-4	實驗電性量測電壓掃描編號定義	56
4-3	實驗與結果	57
4-3-1	polyfluorene 標準有機電激發光元件製作	57
4-3-2	利用離子性鹽類增加載子注入效率並且同時降低有機電激發光 元件操作電壓	63
4-3-3	離子性鹽類濃度對降低有機電激發光元件操作電壓之效 果	68
4-3-4	電性量測條件與導入離子性鹽類系統之元件的結果影 響	73

4-3-5	於導入離子性鹽類系統之有機電激發光元件中加入離子性過渡金屬錯合物而形成主客體發光系統·····	78
4-3-6	增加離子性過渡金屬錯合物濃度，達到元件最佳效果·····	84
<b>第五章 結論·····</b>		<b>104</b>
5-1	實驗結論·····	104
5-2	未來工作與建議·····	105
參考文獻·····		106



## 表目錄

表 1-2-1	OLED 與 PLED 各項特性之比較	6
表 1-3-1	OLED 與 LEC 優缺點比較	9
表 2-2-1	常見金屬功函數	36
表 4-1-1	實驗材料供應列表	54



## 圖目錄

圖 1-2-1	Alq <sub>3</sub> 分子結構圖	4
圖 1-2-2	PVK 分子結構圖	5
圖 1-2-3	PPV 分子結構圖	5
圖 1-2-4	MEH-PPV 分子結構圖	6
圖 1-2-5	CN-PPV 分子結構圖	6
圖 1-3-1	LEC 運作機制模型	10
圖 2-1-1	有機發光二極體發光原理	15
圖 2-1-2	有機發光二極體與無機發光二極體載子傳輸比較圖	16
圖 2-1-3	(a)絕緣體、(b)半導體、(c)金屬導體之能帶差異圖	17
圖 2-1-4	聚乙炔共軛分子結構	17
圖 2-1-5	聚乙炔能階共軛 $\pi$ 電子軌域示意圖	18
圖 2-1-6	本質半導體、N 型半導體與 P 型半導體能階圖	19
圖 2-1-7	偏極子 (polaron) 與雙偏極子 (bipolaron) 能帶圖	20
圖 2-1-8	軌域間交互作用示意圖	21
圖 2-1-9	激發雙體與激發複合體的能階與發光頻譜說明圖	21
圖 2-1-10	金屬與 P 型半導體界面能帶圖	22
圖 2-1-11	歐姆界面與蕭特基界面 I-V 圖	22
圖 2-1-12	於不同偏壓電壓下能帶差異圖	23
圖 2-1-13	(A)光激發光原理 (B)電激發光原理	26
圖 2-1-14	Jablonski diagram	27
圖 2-1-15	有機發光元件出光圖	29
圖 2-2-1	單層元件各層結構圖	32
圖 2-2-2	多層元件各層結構圖	33
圖 2-2-3	常見電洞傳輸材料	34
圖 2-2-4	triphenylamine 電洞傳輸材料結構	35
圖 2-2-5	常見電子傳輸材料	36
圖 2-3-1	配對化與非定域化 $\pi$ -鍵示意圖	38
圖 2-3-2	PPP & PF 分子結構圖	39
圖 3-1-1	7×7 與 8×8 元件遮罩圖	44
圖 3-2-1	元件表面電極位置圖	46

圖 3-2-2	元件量測平台整體儀器架構圖	46
圖 3-2-3	元件量測時探針與金線接觸陰陽極示意圖	47
圖 3-2-4	Agilent 4155C I/V sweep 功能電壓變化說明圖	48
圖 4-1-1	fluorene 化學結構式	49
圖 4-1-2	polyfluorene 化學結構式	49
圖 4-1-3	poly ethylene oxide 化學結構式	50
圖 4-1-4	lithium-trifluoromethanesulfonate 化學結構式	50
圖 4-1-5	[Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> 化學結構式	51
圖 4-1-6	具有螺環 (spiro) 結構的 dasb 基團化學結構式	51
圖 4-1-7	PEDOT:PSS 化學結構式	52
圖 4-1-8	(a)氯苯 (b)二氯甲烷 (c)環己酮之化學結構式	52
圖 4-1-9	(a)丙酮 (b)甲醇之化學結構式	53
圖 4-3-1-1	實驗一溶液調配說明	57
圖 4-3-1-2	polyfluorene 高分子發光二極體元件 I-L-V curve	59
圖 4-3-1-3	polyfluorene 高分子發光二極體元件功率效率 power efficiency (lm/W)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係圖	60
圖 4-3-1-4	polyfluorene 高分子發光二極體元件電流效率 current efficiency (cd/A)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係圖	61
圖 4-3-1-5	polyfluorene 高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係圖	62
圖 4-3-2-1	實驗二溶液調配說明圖	64
圖 4-3-2-2	加入 PEO 與 LiTf 之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖	65
圖 4-3-2-2	加入 PEO 與 LiTf 之高分子發光二極體元件功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	66
圖 4-3-2-3	加入 PEO 與 LiTf 之高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	67
圖 4-3-3-1	實驗三溶液調配說明圖	68
圖 4-3-3-2	不同 LiTf 濃度下高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖	70
圖 4-3-3-3	不同 LiTf 濃度下高分子發光二極體元件功率效率 power	

	efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	71
圖 4-3-3-4	不同 LiTf 濃度下高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	72
圖 4-3-4-1	實驗四實驗平台儀器設定說明	73
圖 4-3-4-2	相同時間內不同量測間隔之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖	75
圖 4-3-4-3	相同時間內不同量測間隔之高分子發光二極體元件功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	76
圖 4-3-4-4	相同時間內不同量測間隔之高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	77
圖 4-3-5-1	實驗五溶液調配說明圖	78
圖 4-3-5-2	加入離子性過渡金屬錯合物之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖	80
圖 4-3-5-3	加入離子性過渡金屬錯合物之高分子發光二極體元件功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	81
圖 4-3-5-4	加入離子性過渡金屬錯合物之高分子發光二極體元件電流效率 current efficiency(cd/A)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	82
圖 4-3-5-5	加入離子性過渡金屬錯合物之高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	83
圖 4-3-6-1	實驗六溶液調配說明圖	84
圖 4-3-6-2	不同客體材料 ([Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> ) 濃度之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖	87
圖 4-3-6-3	不同客體材料 ([Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> ) 濃度之高分子發光二極體元件功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖	88
圖 4-3-6-4	不同客體材料 ([Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> ) 濃度之高分子發光二極體	

	元件發光效率 luminance efficiency(cd/A)對電流(mA/cm <sup>2</sup> ) 關係比較圖 . . . . .	89
圖 4-3-6-5	不同客體材料 ([Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> ) 濃度之高分子發光二極體元 件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖 . . . . .	90
圖 4-3-6-6	不同客體材料 ([Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> ) 濃度下操作電壓(V) 趨勢圖 . . . . .	91
圖 4-3-6-7	不同客體材料 ([Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> ) 濃度下元件功率效率 power efficiency(lm/W)趨勢圖 . . . . .	92
圖 4-3-6-8	不同客體材料 ([Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> ) 濃度下元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)之最大值趨勢圖 . . . . .	93
圖 4-3-6-9	加入 60% 客體材料 [Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> 之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖 . . . . .	94
圖 4-3-6-10	加入 60% 客體材料 [Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> 之高分子發光二極體元件 功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> ) 關係比較圖 . . . . .	95
圖 4-3-6-11	加入 60% 客體材料 [Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> 之高分子發光二極體元件 電流效率 current efficiency(cd/A)對元件電流密度(mA/cm <sup>2</sup> ) 關係比較圖 . . . . .	96
圖 4-3-6-12	加入 60% 客體材料 [Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> 之高分子發光二極體元件 外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )關係比較圖 . . . . .	97
圖 4-3-6-13	polyfluorene 與 [Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub> 電激發光(EL)頻譜 比較圖 . . . . .	98
圖 4-3-6-14	不同客體濃度下施加相同電壓(8V)時元件電激發光(EL)頻譜 比較圖 . . . . .	99
圖 4-3-6-15	不同客體濃度下施加相同電壓(20V)時元件電激發光(EL)頻譜 比較圖 . . . . .	100
圖 4-3-6-16	相同客體濃度下(20%)施加電壓(6~20V)時元件電激發光(EL) 頻譜比較圖 . . . . .	101
圖 4-3-6-17	相同客體濃度下(60%)施加電壓(6~20V)時元件電激發光(EL) 頻譜比較圖 . . . . .	102

圖 4-3-6-18 相同客體濃度下(100%)施加電壓(6~20V)時元件電激發光(EL)  
頻譜比較圖 . . . . . 103



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

近數十年來，在全球經濟帶動影響下，無論是處於成長或衰退，半導體產業一直以來都可以一枝獨秀，穩定成長。其中光電半導體產業更是鶴立雞群，從平面顯示器推出以來，光電產業進步的速度十分快速，各個先進國家如美國、台灣、日本及韓國也都由政府領導推廣下，積極地發展半導體工業建設，無論是在人力資源培訓或是大量資源投入，都可看出其未來發展的潛力。

平面顯示器由推出以來，因高解析度、大視角、高亮度、低耗電、重量輕、體積小等優點，使得市佔率不斷地攀升，幾乎已經可以完全取代過去映像管式的顯示器，但因應不同世代消費者的需求，由大尺寸化漸漸地轉向薄型化、可撓化，而此時過往的液晶顯示器已經遇到瓶頸，必須要利用新的材料技術來達到消費者的需求。

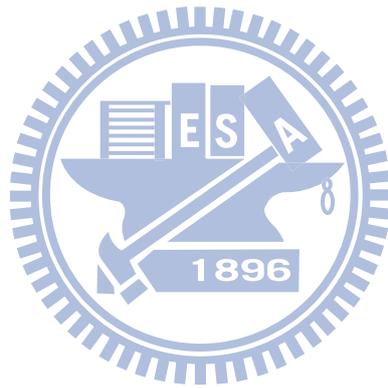
發光二極體為平面顯示器的基本元件，而依材料劃分可分為無機半導體以及有機半導體兩大系統。近年來有機半導體漸漸地受到廠商與研究單位的注意，原因就是在於有機半導體平面顯示器可以滿足因產品需求以及消費者的期望，且在液晶平面顯示器漸漸的遇到無法突破瓶頸時，有機半導體的出現，便是產業轉型的一個契機，使平面顯示器的發展走向另外一個境界。與液晶平面顯示器相比較，有機半導體平面顯示器有相當多的突破，其優點如下：

- (1) 有機材料獲得可見光譜內所有光色
- (2) 低電壓直流驅動，產品電路簡單且易匹配
- (3) 製程簡單，成本大幅降低，消費者得益
- (4) 產品多元，滿足各種消費需求
- (5) 自發光無視角限制，不需要背光模組而可薄型化設計，省電且方便
- (6) 反應速度快，可對應影像技術的快速發展
- (7) 高對比高亮度，可用於高度專業顯示需求

產品的發展是由於消費者的需求。由以上的敘述可以得知，有機半導體顯示器可滿足絕大部分的消費者期望，可預見的是有機平面顯示器若能量產，不久將會取代現今的液晶平面顯示器，且能應用的層面比過去更廣，商機無窮，故許多廠商如 Kodak、Sony、AUO、Samsung 等廠商積極地投

入資源在有機顯示器的產品研發，估計未來有機發光二極體（organic light emitting diode, OLED）市場商機將十分可觀。

當今對於高分子發光二極體（polymer light emitting diode, PLED）的發展，由於其可應用於溶劑製程（solution process），相較於有機小分子真空蒸鍍製程，更易使用於大面板顯示器，且製程成本較為低廉。而無論是 OLED 或是 PLED 的平面顯示器，相對於現今液晶顯示器最大的優點在於元件自發光的特性，可以省去使用背光模組的問題，並且可以輕量化以及達到節能的效果，對於現今不斷提倡節能減碳議題的社會，OLED 以及 PLED 的發展皆刻不容緩。



## 1-2 有機發光元件的發展

### 1-2-1 前言

現行一般半導體發光二極體因材料分為有機發光以及無機發光兩種類別，兩者發光原理相似。材料的化學結構式中，含有碳 (C)、氫 (H) 者通常為有機材料，反之則為無機材料。有機發光元件可簡單分為兩類：小分子有機發光二極體和高分子有機發光二極體。小分子有機發光二極體是以小分子染料 (dye) 或顏料為主體，而高分子有機發光二極體是以共軛性高分子 (conjugated polymer) 材料為主體。因高分子成膜性佳，且能利用化學方法加以改質控制光色，相關研究日益增多，這裡我們便針對高分子發光二極體作進一步的瞭解。

### 1-2-2 OLED 的發展歷史

最早在 1963 年時，Pope [1]發表了第一篇有關研究 OLED 的文獻，文中指出研究小組在厚度為  $10\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$  的蒽 (anthracene) 單晶兩端接上電流，發現此晶體可以導通並有電激發光 (electroluminescence, EL) 的現象，但因操作電壓高達上百伏特，在當時並未受到重視。1987 年美國柯達公司的 C. W. Tang 及 Steve Van Slyke [2]利用真空蒸鍍法，以有機小分子材料 Tris-(8-hydroxyquinolinol)aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) (圖.1-2-1) 作為發光材料及電子傳輸材料 (electron transport material)，並以 Diamine 作為電洞傳輸材料 (hole transport material)，組成多層有機電激發光二極體 (multi-layer OLED)，其使用之多層材料結構的好處在於利用異質界面 (heterojunction) 處的能障 (energy barrier) 來侷限電荷載子的空間分佈，使電洞與電子被侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層之界面附近而有機會進行再結合，以提高複合區域中的電荷載子密度，進而增加元件的發光效率，並且使用高透光度之銦錫氧化物 (indium tin oxide, ITO) 作為其元件之陽極金屬材料，其元件的結構為 ITO/Diamine/ $\text{Alq}_3$ /Mg:Ag，具有 1 % 的外部量子效率 (external quantum efficiency, EQE)，且在低於 10 伏特 (V) 的操作電壓下亮度可達 1000 燭光/平方公尺 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、功率效率達 1.5 流明/瓦 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) 的效果，大幅提高了元件性能，其低操作電壓與高亮度的商業應用潛力吸引了全球的目光。

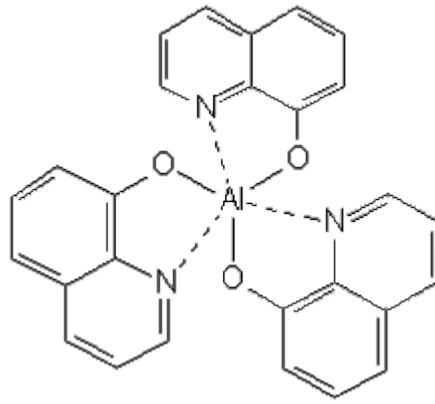


圖.1-2-1 Alq<sub>3</sub> 分子結構圖

OLED 的陰極 (cathode) 與陽極 (anode) 材料也相當重要。陰極材料必需具有低功函數 (work function) 的特性，才能有效地將電子注入有機層內，其中功函數單位為電子伏特 (electron volt, eV)。鎂 (Mg, 3.5 eV) 的功函數低且相當穩定，當鎂與銀 (Ag, 4.6 eV) 以 10:1 的比例形成合金後，少量的銀可以提供成長區 (nucleating site) 給鎂，使得鎂可以順利的在有機層上成膜。鋰 (Li, 1.4 eV) 的化合物如 LiF、Li<sub>2</sub>O 等，與鋁 (Al, 4.1 eV) 的化合物，也是另一種普遍使用在陰極上的材料。陽極材料則必需是一個高功函數又可高透光率的材質，銻錫氧化物不但具有 4.5 eV~5.3 eV 的高功函數，且性質穩定又透光，便成了最佳的選擇。至今兩者仍是目前 OLED 元件中最常被使用的陰陽極材料。

OLED 可藉由在發光層中加入摻雜物 (dopant, 亦稱客體 guest)，使得主體發光體 (host) 的能量得以轉移至摻雜物上而改變原本主體發光體的光色以及發光的效率，不但可得到紅、藍、綠三色的 OLED 元件，也因此使得 OLED 朝著全彩化顯示器的目標又前進一大步。第一篇主客體發光系統是 Tang [3] 於 1989 年發表，他把摻雜物以較小的比例加在主體中，因主客體的發光顏色不同，而可達到調變發光顏色之效果，更因為客體可以幫助能量做更有效的轉移而可增加元件外部量子效率以及壽命。而後 Tang [4] 將重量比 0.4 % 的 5,12-Dihydro-5,12-dimethylquino[2,3-b]acridine-7,14-dione (DMQA) 加入 Alq<sub>3</sub> 中，因 DMQA 分子間的氫鍵減少的關係，於定電流 20 mA/cm<sup>2</sup> 情況下，起始亮度 1400 cd/m<sup>2</sup> 下，可使半衰期從 4200 小時增加為 7500 小時之效果。然而在這當中，各種材料的選擇是非常關鍵的，必需考慮材料本身的物理性質，如能階差、熱性質、形態學等，所以要找出一個合適的 OLED 材料，不論是電洞傳輸材料、電子傳輸材料、發光材料以

及不同光色的摻雜物，都需要科學家們一再的研究與改良，才能達到要求。

### 1-2-3 PLED 的發展歷史

1982 年 Partridge [5] 由 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) (圖.1-2-2) 中發現電激發光的現象。Cambridge Display Technology (CDT) Burroughes [6] 研究小組於 1990 年提出共軛高分子經由旋轉塗佈 (spin coating) 製程，以聚對苯乙烯 (poly(p-phenylene vinylene), PPV) (圖.1-2-3) 為發光材料，成功地製作出有機電激發光二極體的發光層，其元件結構為 ITO/PPV/Al。同時在 Braun 及 Heeger 的研究中也成功地製作出以可溶於一般有機溶劑的 poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) (圖.1-2-4) 作為發光層材料的 PLED，其元件結構為 ITO/MEH-PPV/Ca/Al [7]。劍橋大學以 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) /聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate), PMMA) 為電子傳輸層，發現其元件的發光效率由原先的 0.05 % 提升到 0.8 % [8]。電子傳輸層實際上包括了電子傳遞及電洞限制兩種功能，它的選擇需視發光高分子與電子傳輸層 (electron transport layer, ETL) 材料的游離能及電子親和力而定。1994 年，Friend 以 PPV 作為 PLED 電洞傳遞層 (hole transport layer, HTL)，並使用 poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy-7,8'-dicyanodi-p-phenylenevinylene)(CN-PPV) 當發光層 (圖.1-2-5) 兼電子傳輸材料製作出高亮度的發光二極體，元件結構為 ITO/PPV/CN-PPV/Ca [9]，起始電壓為 2.5 V，起始電場強度為  $5 \times 10^7$  V/cm，在電流密度為  $50 \text{ mA/cm}^2$  下可得到 4 % 的外部量子效率。Parker 等人亦製作出三層結構的藍光元件 [10]，由於此元件電子能帶為量子井 (quantum well)，載子將很容易在中間低能隙的聚喹啉 (polyquinoline, PQ) 層中再結合而發光，故此元件可以有超過 4 % 的高量子效率，其元件結構為 ITO/PVK/PQ/PBD : PMMA/Ca。

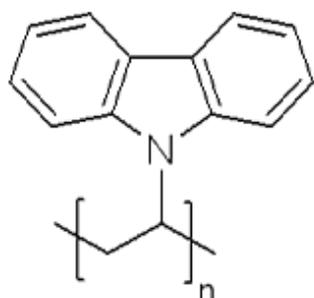


圖.1-2-2 PVK

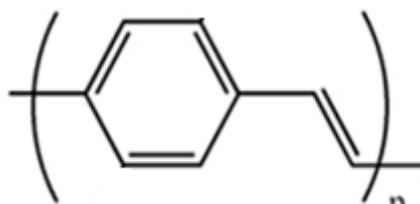


圖.1-2-3 PPV

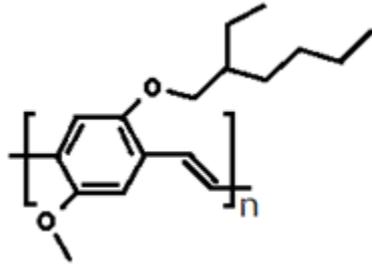


圖.1-2-4 MEH-PPV

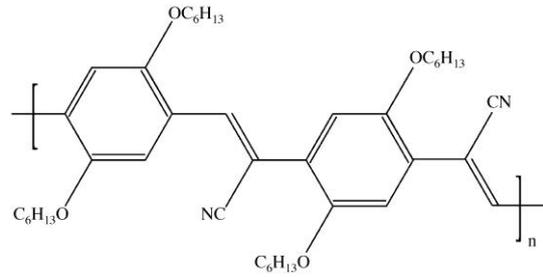


圖.1-2-5 CN-PPV

#### 1-2-4 OLED 與 PLED 之各項特性比較

PLED 發表時間較 OLED 晚，但同為有機電激發光元件。兩者主要差異在於發光層的材料，PLED 使用高分子材料(分子量大於 10000)，而 OLED 使用小分子材料(分子量小於 3000)。OLED 與 PLED 於電激發光原理上相同，最大的差異處在於製作發光層薄膜的技術，OLED 採用真空蒸鍍法的乾式製程，PLED 則使用旋轉塗佈法或是噴墨印刷法 (ink-jet printing) 的濕式製程。表.1-2-1 為 OLED 與 PLED 各項特性之比較。

表.1-2-1 OLED 與 PLED 各項特性之比較

OLED 與 PLED 優缺點比較		
	小分子系統 (OLED)	高分子系統 (PLED)
發光層 有機材料	分子量 < 3000 材料純化容易	分子量 > 10000 材料純化困難
製程設備 與技術	真空蒸鍍法 (乾式製程) 製程複雜 可與一般半導體製程整合 真空蒸鍍與封裝為關鍵	旋轉塗佈法或噴墨印刷法 (濕式製程) 製程簡單，步驟少
產品優點	壽命較長、高亮度、易彩色化、蒸鍍製程自動化成熟	製程成本低廉、易大尺寸化、耐熱性佳、高亮度、可撓度高
缺點	真空製程成本較高、較不耐水氧、大尺寸均一化未成熟	壽命較短 薄膜易殘留溶劑
特色	易彩色化、簡單驅動電路即可發光	投資成本低，色彩表現不如 OLED 佳，需做色偏補償

表.1-2-1 OLED 與 PLED 各項特性之比較

OLED 與 PLED 優缺點比較		
	小分子系統 (OLED)	高分子系統 (PLED)
產品定位	高單價之全彩面板	涵蓋低階(單色、旋轉塗布製成)至高階(全彩、噴墨製程)顯示器，量大，中低價位之單色產品較具優勢
成本	較高、需多腔體蒸鍍系統	較低，只要製程於無塵室
產能	較小	較大，可大面積製作
材料供應商	Kodak、出光興業、三菱化工、三井化學、東洋 INK、UDC 等	CDT、Covion、Dow 化學、住友化學
專利授權	基礎專利掌握在 Kodak 公司，對其授權態度保守	技術領導商 CDT 採開放式積極授權，降低廠商門檻與成本



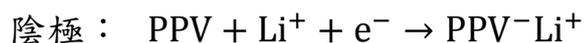
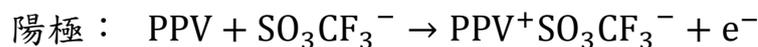
## 1-3 LEC 元件的發展

### 1-3-1 前言

傳統結構 (metal/organic thin film/metal) 之有機發光二極體為雙載子元件，其電洞與電子分別從陽極與陰極注入到主動層中。為了減少電洞與電子的注入能障，必須選擇能與有機材料的最高已填滿軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 以及最低未填滿軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 匹配的電極材料。陽極需使用高功函數的材料，而反之陰極需要低功函數的材料如鈣或鎂銀合金，否則容易產生操作電壓較高的問題。但低功函數金屬具有容易氧化的缺點，需要更嚴密的封裝，進而提高製程成本。因此以簡易結構使載子易於注入元件中將是重要的課題。

### 1-3-2 LEC 的發展歷史

最早是由 Heeger 以及 Pei 等人 [11] 於 1995 年發展出稱之為電化學發光電池 (light-emitting electrochemical cell, LEC) 的元件，其元件結構是將離子性鹽類 Lithium-Trifluoromethanesulfonate ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ , LiTf) 與高分子材料聚氧化乙烯 (poly ethylene oxide, PEO) 及發光材料 PPV 混合後形成高分子電解質 (electrolyte)，將此電解質材料作為主動層材料，利用溶液製程塗佈於 ITO 玻璃後鍍上金屬電極如金或鋁即可。元件中的離子性鹽類自 PEO 中擴散出形成對應離子 (counter ions)，而達到電位勢平衡。在外加偏壓下，高分子電解質內部發生電化學反應，造成陽極附近的共軛高分子被氧化而形成 p 型摻雜，陰極附近的共軛高分子被還原形成 n 型摻雜，同時電解質中的陽離子向陰極移動，陰離子向陽極移動。元件兩極反應式可表示為下：



能帶彎曲 (bending) 而降低了原來介面間的能障，與陰陽兩極分別形成歐姆界面 (ohmic contact)；摻雜過後帶有 P 型與 N 型特性的兩極發光材料開始往另一電極移動，在相遇時進行再結合而發光。上述原理類似無機半導體的 p-n junction 元件，所以沒有傳統高分子發光二極體能障的問題。

因高分子對於陰陽兩極皆為歐姆接面，故能使用較為安定的金屬如金等作為電極。LEC 在正負電壓下的電流及亮度均相似，為一雙向性元件，且起始電壓極為有機發光材料的能階差，故能有相當低的起始電壓，也具有高發光效率。LEC 的元件結構與 PLED 一樣，但元件的運作機制不同，比較 OLED 與 LEC 的優缺點，可見表 1-3-1。

表.1-3-1 OLED 與 LEC 優缺點比較

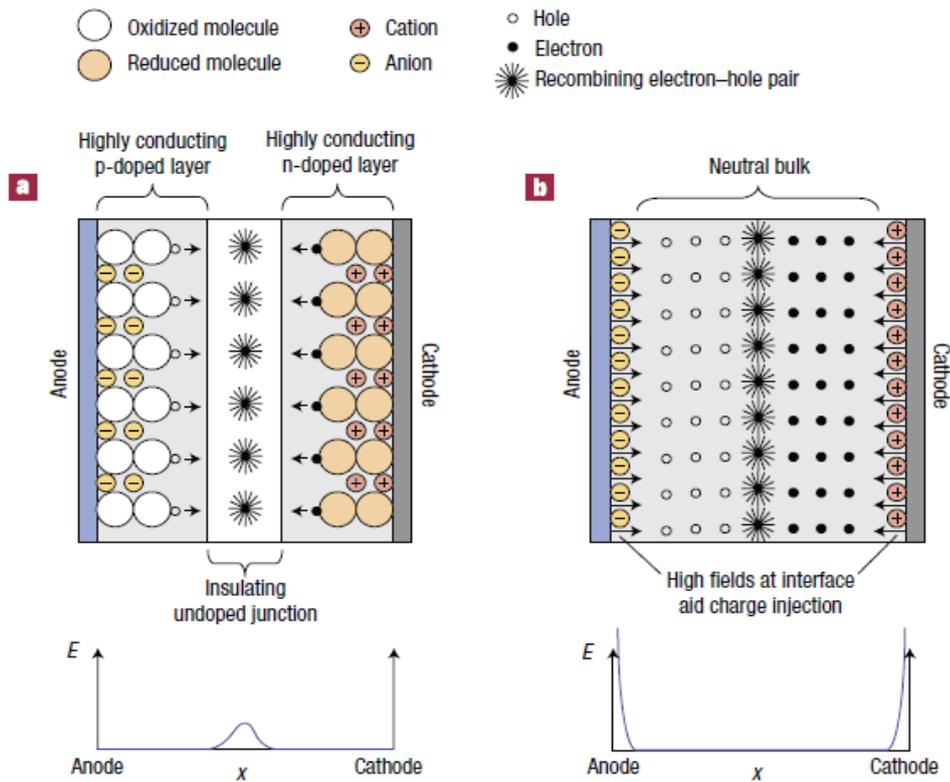
優點	缺點
(1) 單層元件結構，適用溶液製程 (2) 低操作電壓 (3) 高發光效率 (4) 可使用低活性金屬如金與銀	(1) 電解質與共軛高分子的相分離 (2) 反應時間較慢 (3) p-n 接面無法長時間維持

LEC 的電荷載子較容易注入元件中，因此陰陽兩極不需要高活性金屬，並且具有操作電壓低的優點。對於 LEC 的發光機制 Heeger 有以下假設 (圖.1-3-1(a)):

- (1) 電極與高分子間接觸良好，且在氧化還原反應中不產生變化
- (2) 電解質與共軛高分子均勻混和使主動層有離子傳導的能力
- (3) 作為發光材料的共軛高分子可以形成 p 型摻雜及 n 型摻雜
- (4) 可逆的氧化還原反應

另外 Slinker [12] 等人也對 LEC 的元件運作機制提出了另外一種解釋 (圖 1-3-1(b)): 當對 LEC 元件施加偏壓時，陰離子與陽離子分別往電極的正極與負極移動，直到抵銷元件中的電場使整個系統達到平衡為止，而電極與電極附近累積的離子之間會形成強大的電場，幫助載子注入到元中。

LEC 藉由鹽類對高分子材料進行電化學摻雜，使系統具有離子性的導電度，因此系統最大的缺點即為鹽類離子的移動速率較慢，故反應時間可能需要數秒鐘甚至數分鐘，且溫度對離子遷移率 (mobility) 的影響也會影響元件的特性。離子遷移率與元件所處溫度有關，溫度越低其反應速度也越慢。為提高反應速度，Cao 與 Heeger 等人加入功能類似介面活性劑 (surfactant) 的氰乙酸正辛酯 (octyl cyanoacetate, OCA) [13]，使系統中三物種混合更均勻而形成網狀結構 (interpenetrating network) 的表面型態，以此系統做成之 LEC 元件已可提高其反應速度至 20 ms。



(a) Pei 對 LEC 運作機制提出的模型 (b) Slinker 對 LEC 運作機制提出的模型  
圖.1-3-1 LEC 運作機制模型 [12]

### 1-3-3 陽離子過度金屬錯合物

過渡金屬錯合物在有機光電元件中是相當具有發展潛力的材料，現今已被使用於多種有機光電元件，諸如有機發光二極體及有機太陽能電池，過渡金屬錯合物能被如此廣泛的使用，主要的因素在於它的光電特性。其中離子性過渡金屬錯合物 (ionic transition metal complex, ITMC)，由於其發色與穩定可逆的氧化還原特性，目前也被使用於 LEC 的研究中。

與使用有機共軛高分子作為發光與電解質材料的 LEC 不同，離子性過渡金屬錯合物可使用單一材料達成元件的載子注入、電荷傳輸以及載子的複合發光。單一材料作成元件不會如高分子 LEC 因材料極性不同而相分離 (phase separation) 的問題，且擁有更良好的熱穩定性、電荷傳輸能力、快速的反應速率，多樣化的發光頻譜，以及接近 100% 的量子產率，使得元件的發光效率極佳，也可以溶液的方式直接旋轉塗佈製作成元件，這些優點使得離子性過渡金屬錯合物近幾年備受矚目。

自從 1995 年發表第一個 LEC 元件後，經過許多研究團隊的努力下，於 1999 年 E. S. Handy 等人 [14] 發表了第一個陽離子過渡金屬錯合物 (cation

transition metal complex, CTMC) LEC 元件，其外部量子效率可達 1%。此元件利用以鈦 (ruthenium) 為基底的低分子量陽離子過渡金屬錯合物為發光主動層材料，改善了許多 LEC 原有的缺點，包括：

- (1) 本身就是離子性材料，不需要再加入離子性鹽類
- (2) 單一材料結構，不會有多種材料混合而產生相分離的問題
- (3) 相當高的電激發光效率

CTMC LEC 元件主動層一般皆為純膜 (neat film)，但效率往往會受到自我淬熄 (self-quenching) 效應的影響，故必須利用材料的空間位阻 (steric hindrance)，例如可在發光層中加入高分子材料如 PMMA 或 polycarbonate (PC) 等以減少自我淬熄的發生。穩定的氧化還原反應亦可提升元件效率，亦可使用銥 (iridium)、銱 (osmium) 或其他第三列過渡金屬的錯合物也可以提高元件的效率，抑制電子電洞對在非輻射的路徑復合。使用主客體摻雜發光系統的元件也能提升效率。目前最高效率之離子性過渡金屬錯合物 LEC 元件為 Zhang 等人 [15] 以  $[\text{Cu}(\text{dnbp})(\text{DPEphos})](\text{BF}_4)$  達到 16% 的外部量子效率，其中 (dnbp) 所代表的結構為 2,9-di-n-butyl-1,10-phenanthroline，而 DPEphos 代表的結構為 bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]- ether。

LEC 元件的發光區為於分子層的中央，利用此特性 Yang 與 Pei [16] 亦發展出雙色的發光元件，即由控制外加偏壓的方向達到發出二種光色的目的，其結構為 ITO/PPV/MEH-PPV/Al，利用不同偏壓值與偏壓方向可造成元件發出不同光色。當元件外加正向偏壓 3V 時可見發出 MEH-PPV 之橘色光，外加 2.4V 逆向偏壓時則可見發出 PPV 的黃綠光。

發光顏色可調整是離子性過渡金屬錯合物的一大特色，隨著研究的進展，離子性過渡金屬錯合物的光色也越來越多樣化。早期被廣泛使用的鈦與銱錯合物是發橘紅光的材料，而在銥錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})](\text{PF}_6)$  被發現能夠發出黃光的頻譜後，銥被認為是比鈦更有光色發展性的材料，其中 ppy 為 2-phenylpyridine，dtb-bpy 為 4,4'-di-tert-butylbipyridine。由於銥(III)錯合物的  $\pi^*$  軌域是位於配位基，因此可經由計算來調整銥(III)錯合物的發光頻譜，隨後離子性過渡金屬錯合物光色調整的研究就集中在中心過渡金屬材料以及配位基的置換。

Ng 等人 [17] 發表了一系列 terpyridyl (tpy) 結合鈦錯合物的材料，可發出頻譜位於 650 nm 的深紅光與 750~800 nm 的近紅外光。Bolink 等人 [18、19] 也發表了基於鈦的深紅光材料  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-CO}_2\text{Et})](\text{PF}_6)_2$ ，以及近紅外光材

料[Ru(tpy)(trz)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>與[Ru(tpy-CO<sub>2</sub>Et)(trz)][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>，其中trz為aryl-substituted 2-phenyl-4,6-dipyridin-2-yl-1,3,5-triazine，材料中的酯類取代基被發現可以顯著的增加外部量子效率。而第一個綠光ITMC元件由Slinker等人 [20]使用[Ir(F-mppy)<sub>2</sub>(dtb-bpy)](PF<sub>6</sub>)材料所製作出來的，其中F-mppy所代表的結構為2-(4-fluorophenyl)-5-methylpyridine，因為在ppy基團上的氟取代基造成共振效應 (mesomeric effect) 與強烈的誘導效應 (inductive effect)，造成發光頻譜的藍位移 (blue shift)，而成功製作發出542 nm的綠光發光頻譜及1.8%外部量子效率的元件。而在使用氟取代基後，Lowry等人 [21]利用[Ir(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>(dtb-bpy)]<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)製作出了發光頻譜在500 nm的藍綠光元件，其中dF(CF<sub>3</sub>)ppy為2-(2,4-difluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine。



## 1-4 研究動機與大綱

### 1-4-1 研究動機

相對於小分子有機發光二極體，高分子有機發光二極體製程簡單，相當適合產品的大量生產與發展。高分子發光二極體的研究要起於 1977 年，Heeger 等人發現聚乙炔 (polyacetylene) 中摻雜氟化砷 ( $\text{AsF}_5$ ) 會有近似金屬的導電性。1990 年，由英國劍橋大學的 J. H. Burroughes 等人 [6]，利用共軛高分子材料 PPV 做出 polymer LED 元件。1991 年 Ohmori 以 poly(3-docosylthiophene) 與 poly(9,9-dihexylfluorene) 製作出紅光 [22] 與藍光 [23] 元件。1992 年，UNIAX 公司的 Gustafsson 等人 [24] 首度嘗試將 MEH-PPV 成膜於鍍有聚苯胺 (polyaniline) 透明電極的 poly(ethylene terephthalate) 基板上，再鍍以電極，製成具有可撓式特性的高分子發光二極體元件。

PLED 的誕生，為半導體的研究開創了另一個境界，但是 PLED 仍有許多問題存在，包括需要多層結構來幫助電荷載子的傳輸，也需要低活性的陰極金屬降低元件操作電壓並增強電子自陰極的注入效果以及量子效率不佳的問題。1995 年，UNIAX 公司的 Pei 等人 [11] 於元件中加入一種固態電解質，發表為有機化學電致發光電池，此種類型的發光元件不需額外加入載子傳導層，也不需要使用低功函數的金屬作為陰極電極，就能有非常好的量子效率。該元件的外部量子效率高達 4%，功率效率為 12 lm/W。LEC 元件通常有鹽類離子的分佈不均的問題，1999 年 L. Holzer 等人 [25] 證明因為高分子層的堆疊集結是造成電荷分佈不均使得離子大部分集中於高分子層靠近 ITO，因此造成起始電壓的上升，並且影響反應速度。一般發光共軛高分子為非極性，如果用極性溶液配置時，可以提高介電常數，如此加速鹽類離子移動增加反應速度 [13]。

綜合以上 PLED 與 LEC 材料過去的研究，發現兩者都有相當優異的表現，但若能整合兩者的優點，利用離子性載子傳輸以及主客體發光系統製作出高效率、低操作電壓、快速反應且不需使用低功函數陰極金屬之有機發光元件，將是有機發光二極體的一大突破。

實驗中使用 PF 衍生物為發光層主體材料，在未摻雜客體及其他高分子化合物和離子性鹽類之前，由於陰極鋁電極功函數較高，使有機半導體層與電極之間的能帶障礙較大，電子無法有效地注入至有機電激發光元件中，也無法平衡電子與電洞的注入；且若使用鈣或鎂等低功函數金屬電極材料，

會因電極與大氣中的水與氧氣反應，使有機電激發光元件的陰極穩定性變差，造成元件效率不佳，壽命減短或是需要嚴格的封裝條件，而造成製程成本的上升。

本論文研究在使用鋁為陰極材料的條件下，在主體材料 PF 衍生物中摻入高分子材料 PEO 以及離子性鹽類 LiTf，成功地使操作電壓下降，達到可快速點亮以及節能效果，但效率也因此而下降。而在摻入客體材料離子性過渡金屬錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  時，可使元件外部量子效率提高至 1.5%~2%，亦可保持原主體材料 PF 達到低電壓操作的特性。

若 LEC 元件的主體材料為離子性過渡金屬錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  時，因需定電壓造成陰陽離子擴散至兩極後，才能慢慢地點亮，其反應時間長達數小時。本實驗發現若以離子性過渡金屬錯合物為主體，客體摻雜高分子發光材料以及離子性鹽類，可加速元件反應，快速地點亮元件。

#### 1-4-2 研究論文大綱

本研究論文將分為五個章節：

- 第一章：回顧有機電激發光元件 OLED、PLED、LEC 的研究與發展，並闡述三種元件的相異性、優劣性及發展目標。
- 第二章：闡述有機電激發光元件的工作原理及結構，並由多層結構元件分層介紹各種有機材料的特性及功用。
- 第三章：介紹有機電機方光元件的實驗製成過程，其中包含元件製作，電極蒸鍍、電性量測及數據分析。
- 第四章：彙整實驗結果，呈現各個條件差異下的變化，並討論各項實驗數據結果是否符合預期效果。
- 第五章：進行實驗結果及論文研究總結，歸納出實驗瓶頸，並探討是否有其他改進方式。

## 第二章 有機發光二極體元件的原理及構造

### 2-1 有機發光元件發光機制

#### 2-1-1 前言

有機電激發光 (organic electroluminescence, OEL) 工作原理可簡單地描述如下：當施加順向偏壓 (forward bias) 於元件時，電洞從陽極注入電洞傳輸層之 HOMO，而電子從陰極注入電子傳輸層之 LUMO。注入電荷因外加電場影響而飄移 (drift)，使電子和電洞受到電場作用而在有機薄膜中移動產生再結合 (recombination)，在發光層形成正極化子 (positive polaron) 與負極化子 (negative polaron)，而正極化子與負極化子在同一條分子共軌鏈上相遇，形成不帶電的激子 (exciton)，再以輻射的方式由激發態衰退至基態釋放出能量，其中一定比例的能量會以光子 (photon) 的方式放出，所放出的光即為有機電激發光，其光色取決於材料 LUMO 與 HOMO 的能階差 (圖.2-1-1)。

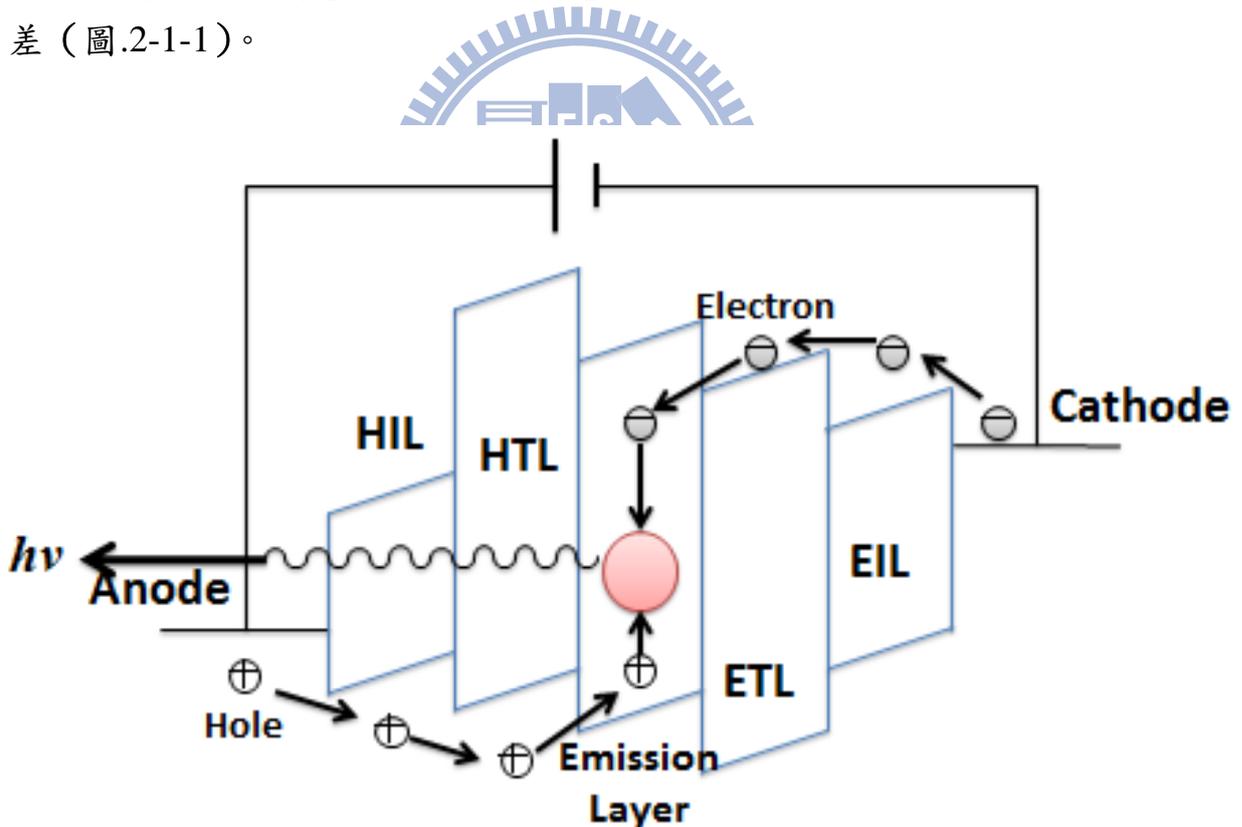


圖.2-1-1 有機發光二極體發光原理

#### 2-1-2 有機及無機電激發光機制概略比較

有機電激發光為電荷由正負電極注入有機薄膜、電荷載子在有機薄膜中傳導、再結合放光，其過程與無機半導體原理相似但材料結構及運作機

制有所不同。有機半導體材料多為本質半導體 (intrinsic semiconductor)，與無機 LED 使用的重摻雜 p 或 n 型半導體不同；有機材料是無序的結構，無機材料是結晶的結構。在載子的傳導方面，因為有機材料中分子能階 (molecular energy level) 的不連續，所以其自由電荷載子必須以跳躍 (hopping) 的方式在不同分子間傳導，故在有機材料中載子移動率相當低 (圖.2-1-2)，一般而言有機材料的電洞遷移率約為  $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，而電子遷移率約為  $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [26]。無機半導體的能階是連續帶狀，所以自由電荷載子可輕易在原子間游動，其電洞的遷移率為  $10 \sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，電子的遷移率為  $10^2 \sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [27]。

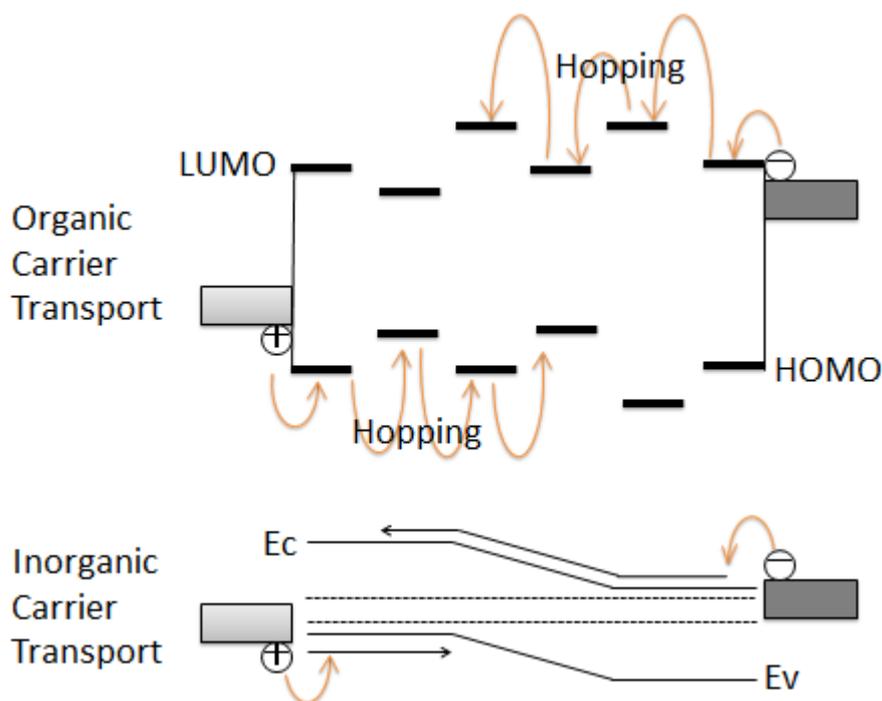


圖.2-1-2 有機發光二極體與無機發光二極體載子傳輸比較圖

## 2-1-3 能帶理論

### 2-1-3-1 前言

一般物質的電子性質取決於其電子結構，而在解釋電子結構時最常使用的理論為能帶理論 (band theory)。能帶是指分子中能階聚集在一起形成連續的分子軌域。有機材料最高填滿分子軌域等同於半導體中的共價帶

(valance band, VB)，在激態時最低未填滿分子軌域，也就是傳導帶 (conduction band, CB)。材料中共價帶與傳導帶之間能量的間隔稱為能階差。傳導帶由外界取得一個電子所需的能量稱為電子親和力 (electron affinity, EA)，而共價帶移去一個電子所需的能量為游離能 (ionization potential, IP)。三者關係如下：

$$\text{游離能 (IP)} = \text{電子親和力 (EA)} + \text{能隙 (E}_g\text{)}$$

一般而言，絕緣體的能隙很大，因此在一般環境的溫度下，熱能並無法將共價帶的電子激發至傳導帶，故導電度非常差。金屬由於共價帶與傳導帶連接在一起，為一連續能帶，電子能自由傳導而有良好的導電度。半導體之能隙介於金屬與絕緣體間 (圖.2-1-3)，而高分子之電子結構以聚乙炔 (CH) 為例，是由主鏈上的  $\pi$  電子軌域產生重疊，而形成一個連續的分子軌域，更者  $\pi$ - $\pi^*$  能隙會隨著分子共軛鏈長的增加而降低 [28] (圖.2-1-4、圖.2-1-5)。

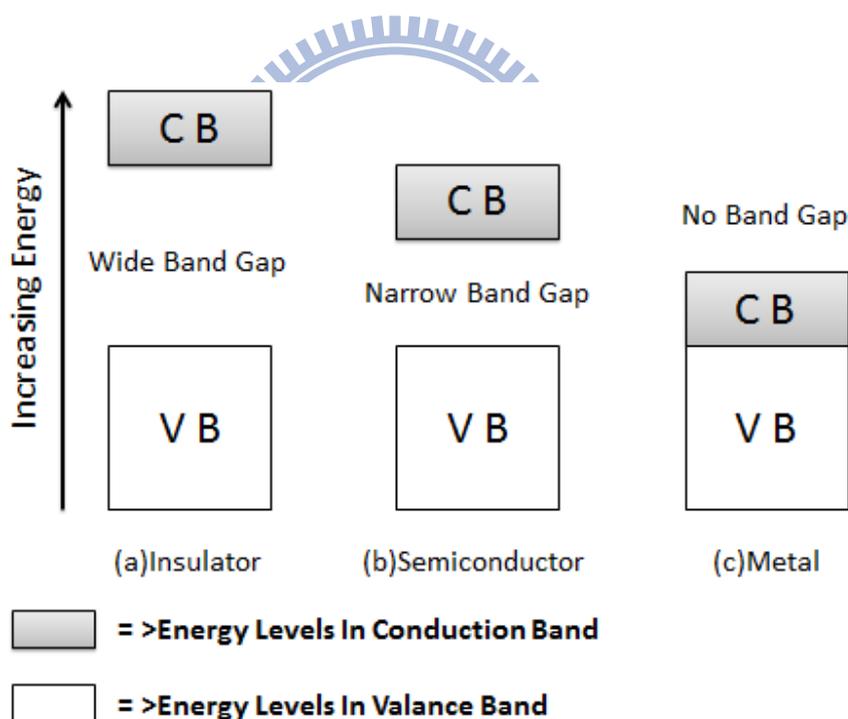


圖.2-1-3 (a)絕緣體、(b)半導體、(c)金屬導體之能帶差異圖

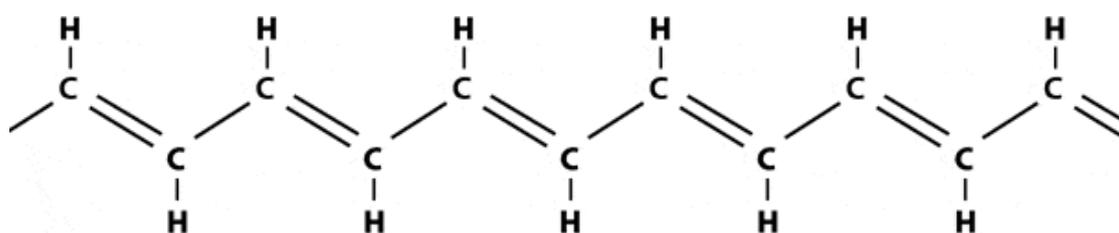


圖.2-1-4 聚乙炔共軛分子結構

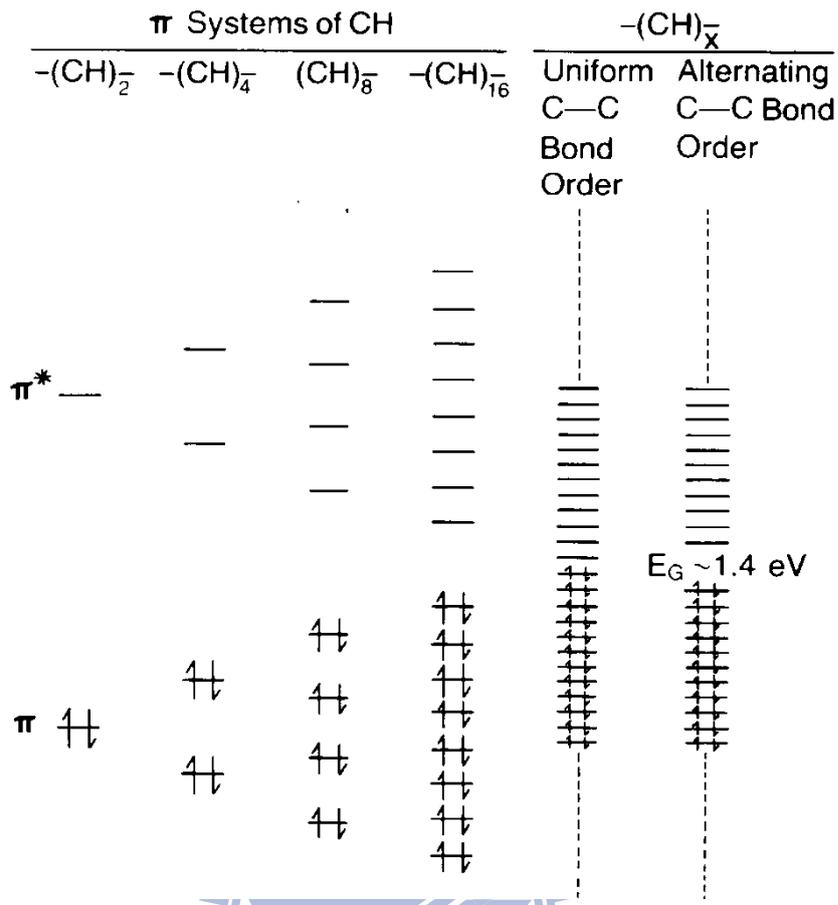


圖.2-1-5 聚乙炔能階共軛  $\pi$  電子軌域示意圖

### 2-1-3-2 共軛高分子之電子結構與能帶理論

材料的導電度與位於傳導帶的導電電子密度（或數量）有關，所以有多少的自由電子位於傳導帶內，由電子的量子狀態分佈及電子的能量分佈所決定。一般稱前者為狀態密度（density of states），以  $N(E)$  表示；後者稱為費米函數（fermi function），以  $P(E)$  表示，則電子分佈函數（electron distribution function）， $F(E)$  則表示為：

$$F(E) = 2 \times N(E) \times P(E)$$

電子分佈函數  $F(E)$  可簡單定義為能量為  $E$  的外圍電子數量。基於泡利不相容原理（pauli exclusion principle），每個量子狀態（quantum state）可以被二個自旋方向相反的電子所佔滿，故乘以 2。而表示電子能量分佈的費米函數  $P(E)$  則表示為：

$$P(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/\kappa T] + 1}$$

其中  $T$  為絕對溫度， $\kappa$  為波茲曼常數， $E_F$  則稱為費米能量。

費米能量  $E_F$  在此的定義為：在絕對溫度零度時，原子內電子所能佔有的最高能階之能量。此時該最高能階稱為費米能階 (fermi level,  $E_F$ )。則在絕對溫度零度時 (0 K)，所有低於  $E_F$  的能階將被電子完全佔滿，高於  $E_F$  的能階完全空著。當物體所處環境高於 0K 之後，大多數的電子仍位於低能階，但一部份的電子將因外界所提供的能量，開始轉往較高能階，造成電子的分佈不在侷限於  $E_F$  的下方。至於費米函數的定義：當物體所處的環境高於絕對零度時，在能量為  $E_F$  的能階發現電子的機率為 50 %。對一導體或半導體將電子從費米能階激發至無窮遠處 (vacuum level, 真空能階) 所需的能量稱為該材料的功函數 (work function,  $\Phi_m$  or  $\Phi_s$ )。對於傳統無機半導體材料而言，可藉由能隙間摻雜提供電子者 (electron donor) 或是接受電子者 (electron acceptor)，分別於接近傳導帶與共價帶處產生新的能帶，降低能隙以得到較高導電度之 p 型或 n 型半導體，如 (圖.2-1-6) 所示。

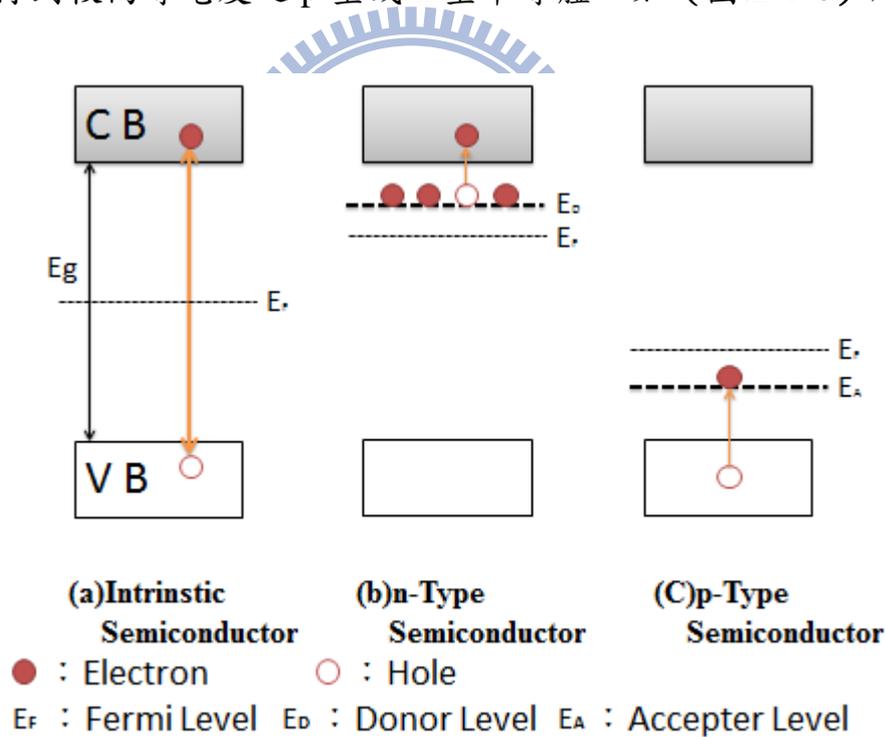


圖.2-1-6 本質半導體、N 型半導體與 P 型半導體能階圖

大多數高分子是絕緣體，但高分子的共軛結構使得高分子鏈上未定域的電子因機制轉換而發出光芒，電子很容易地從高分子鏈上的  $\pi$  軌域添加、移除和運動，所以高分子結構完整性便由  $\sigma$  鍵架構而成。電子未定域化的範圍亦代表該高分子的發射光譜是否在可見光區。導電高分子係由主鏈上

單鍵雙鍵交替形成，因次主鏈上之 $\pi$ - $\pi^*$ 能隙視著共軛長度增加而減低 [28]。一個自由基陽離子在高分子鏈中未定域化稱為自由基陽離子或電子電洞對 (electron - hole pair)，此時如果移走另一個電子，將會有二種情況發生：

- (1) 此電子由高分子鏈上不同之鏈節移走而產生另一新的偏極子
- (2) 從先前形成的偏極子能階移去而產生一雙陽離子 (bication)，固態物理學上稱為雙偏極子 (bipolaron)。

導電高分子通常在低摻雜度下會產生偏極子，而在較高摻雜度下 [29] 產生雙偏極子。偏極子與雙偏極子皆為可移動的，在共軛系統中沿單、雙鍵而於高分子鏈中移動，如果一高分子內產生較多的雙偏極子 (在高度摻雜時)，則其能階將重疊而在原本的能隙間生成雙偏極子能帶，如下圖所示 (圖.2-1-7)。

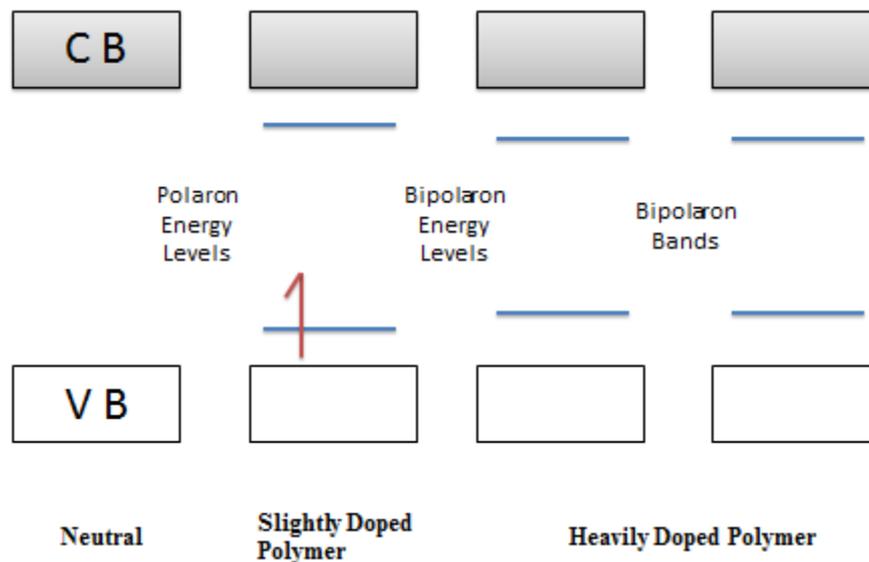


圖.2-1-7 偏極子 (polaron) 與雙偏極子 (bipolaron) 能帶圖

### 2-1-3-3 分子間激發態 (interchain exciton)

由於共軛高分子通常是平面且剛硬的結構，因此在固態薄膜時，因為鏈和鏈的共軛面互相堆疊，使共軛的 $\pi$ 電子雲可以互相重疊 (overlap)，是其特性與但分子鏈時不同。分子間激發態是指一激發態由數條分子鏈共享，故電子非定域化 (delocalization) 增加，使激發態能階降低，使發光波長變長。分子間激發態可分三種：激發雙體 (excimer)、激發複合體 (exciplex) 和凝集 (aggregation)。

激發雙體與激發複合體相似，但激發雙體是發生在相同的兩個分子間，

激發複合體是發生在不同的兩個分子間，其形成原因是當一個處於基態的分子與一個處於激發態的分子相遇，距離靠得很近 ( $3\sim 4 \text{ \AA}$ )，此時  $\pi$  電子雲互相重疊而混成一個新的分子間激發態 (圖.2-1-8)，此激發態比單分子激發態穩定，成為一個新的發光中心 (圖.2-1-9)，而發光光譜通常為較寬的單峰。由於基態分子間排斥力太大，因此沒有一個穩定的激發雙體或是基發複合體激態，所以無法從 UV 光譜偵測到他們的吸收。相反地，分子的凝集具有穩定的基態複合體，可能包含兩個分子鏈以上，可偵測到 UV 光譜因凝集的吸收而紅位移。

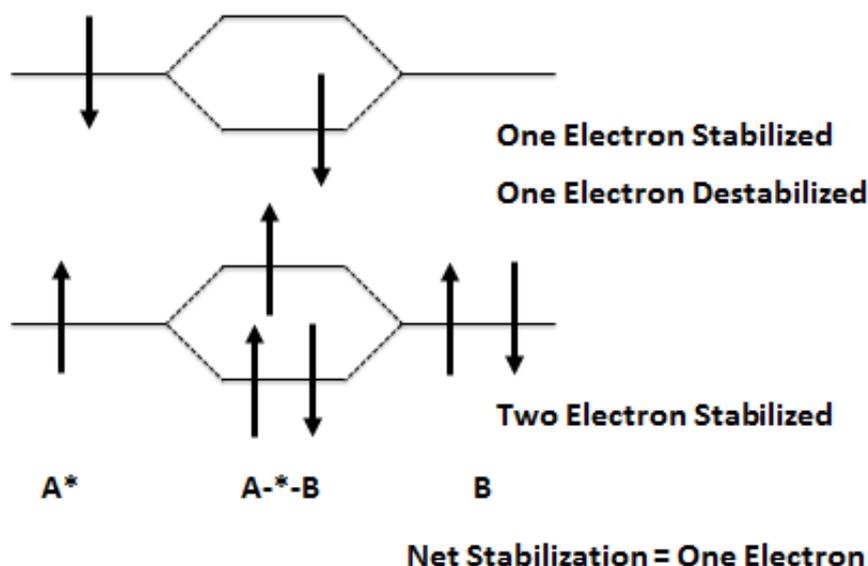


圖.2-1-8 軌域間交互作用示意圖

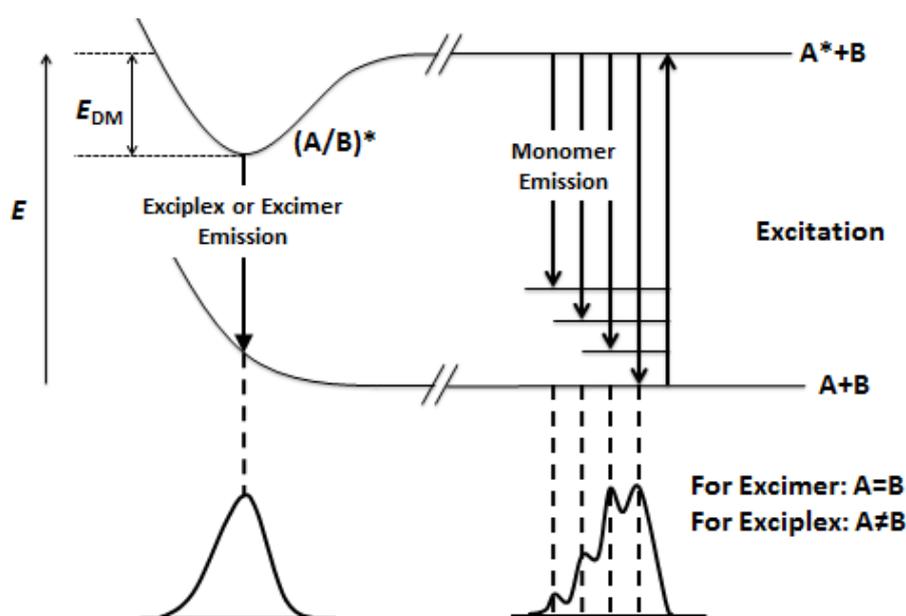


圖.2-1-9 激發雙體與激發複合體的能階與發光頻譜說明圖

激發雙體的形成由於包含  $\pi$  電子雲的重疊，所以兩分子鏈必須面對面靠近，也必須要附近有相似的結構，激發雙體受此限制，移動性比基發子還差，雖可壁面移動至缺陷而產生淬熄，但激發雙體本身的螢光速率常數不高，故效率不好。因此在固態時分子間作用力較大，會形成生命期較長，發光效率較低的分子間激發態，故減少分子間作用力亦非常重要。

## 2-1-4 載子傳導機制

### 2-1-4-1 金屬—半導體界面接觸

當半導體和金屬薄膜結合時，因兩者的功函數不同會形成蕭特基位障 (schottky barrier) 或是歐姆接觸 (ohmic contact)。以 p 型半導體為例來說明之 (圖.2-1-10、圖.2-1-11)。

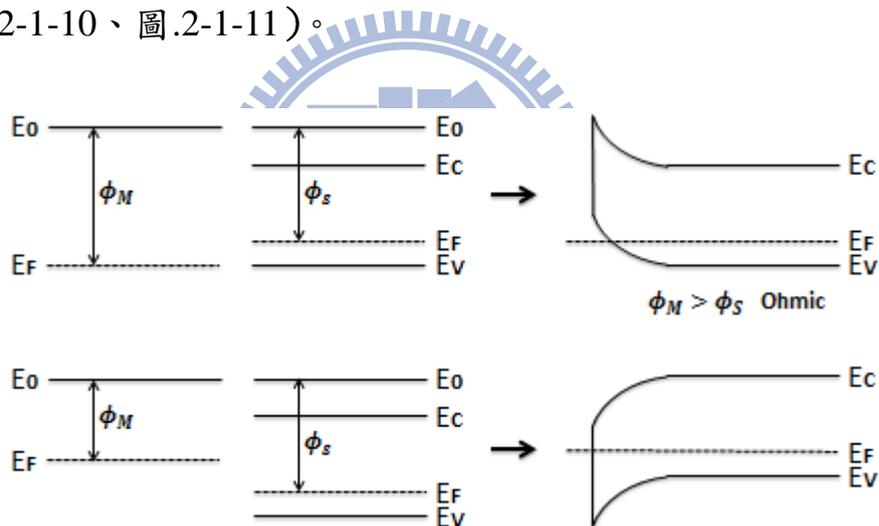


圖.2-1-10 金屬與 P 型半導體界面能帶圖

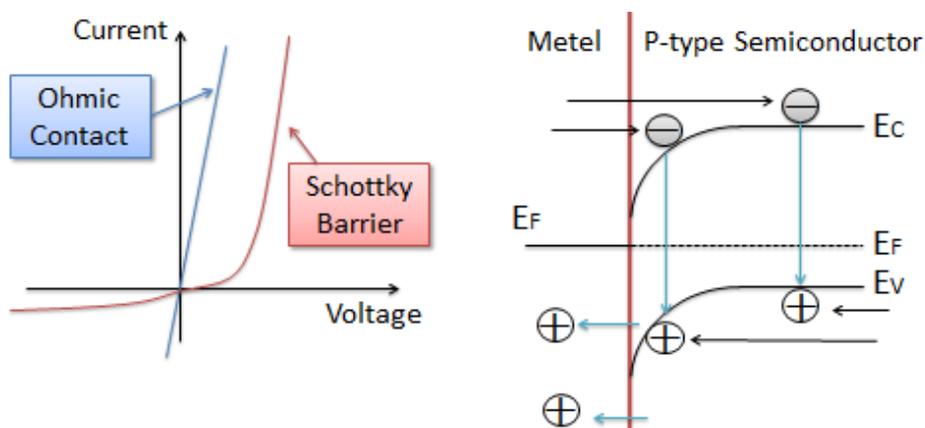


圖.2-1-11 歐姆界面與蕭特基界面 I-V 圖

當金屬的功函數大於半導體的功函數時 ( $\Phi_m > \Phi_s$ )，由於半導體的費米能階  $E_F$  比金屬高，所以電子從半導體擴散流向金屬，提高金屬費米能階與半導體相同，於是在半導體的接面處留下正電荷，因此能階向上彎曲，此時的電洞在正向偏壓或逆向偏壓下均無能障阻礙而可自由的通過，故沒有整流效應，其電洞隨著電壓增加而線性上升，故此接面稱為歐姆接觸。當金屬的功函數小於半導體時 ( $\Phi_m < \Phi_s$ )，由於半導體的費米能階較低，因此電子會由金屬擴散流入 p 型半導體，平衡時兩者的費米能階相同，此時 p 型半導體的接面電子濃度較高，因此 p 型半導體接面能階向上彎曲，並形成能障，此能障為半導體的游離能減去金屬功函數的高度。當施以順向偏壓時，電洞一開始並不會隨著電壓增加而增加，而當外加電壓超過能障後，半導體內的電洞不受阻礙電流急速增加，反之施以逆向偏壓能障將隨著電壓增加而變大，因此只有微量的穿隧電流，此種接面稱為蕭特基位障，而正負電壓的電性為整流效應。

#### 2-1-4-2 電流傳輸過程 (current transport process)

以有機發光二極體能帶圖為例，陽極和陰極連接而未加偏壓情況下 (圖.2-1-12(a))，因為 ITO 與陰極金屬功函數不同，在電位相同之下為了電位對準 (alignment)，使得能帶變化而造成接面處能帶彎曲；當施加電壓逐漸增加，造成陽極和陰極的電位差逐漸增強，能階形成平帶 (flat band) 時 (圖.2-1-12(b))，主要載子將開始注入有機層；當電壓再逐漸增強，此時能階圖將隨之傾斜 (圖.2-1-12(c))，有機層能障高度將隨著電壓增加而減少，次要載子也將開始注入至有機層，而與主要載子產生再結合，而釋放出光。

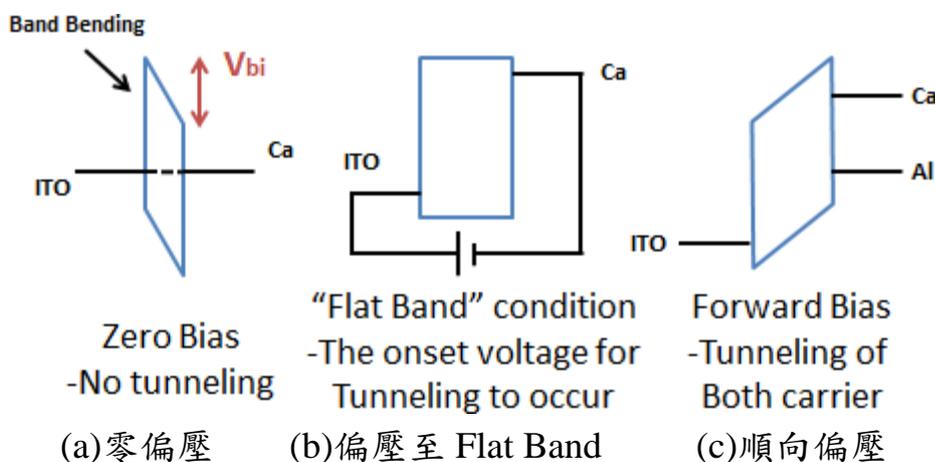


圖.2-1-12 於不同偏壓電壓下能帶差異圖

當 p 型半導體的蕭特基界面元件外加順向偏壓時，電洞從半導體通過其界面而流向金屬，其電洞傳遞過程可分為下列四種：

- (1) J1：從半導體發射 (emission) 的電洞越過能障頂進入金屬。
- (2) J2：量子力學穿隧效應 (quantum-mechanism tunneling effect)，電洞可以直接穿過能障壁而到達金屬。
- (3) J3：在空間電荷累積區 (accumulated region) 的電子與電洞進行再結合 (recombination)。
- (4) J4：電子發射後在中性區域中再結合 (electron injection)。

總電流等流個別程序之電流總和，如下式：

$$J = J1 + J2 + J3 + J4$$

一般而言，電流的傳導模式較符合以下三種的狀況：

#### 1. 熱離子發射理論 (thermionic emission theory)

在尚未抵達平帶的電場下或界面能障很小時，部份載子因為具有較高熱能，因此具有跨過界面能障的能量而進入高分子層，此過程稱為熱離子發射。由於此過程與載子的能量分布有關，因此受溫度的影響很深。而離子發射機制 [30、31] 的電流-電壓關係公式為：

$$J_1 = \left[ A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{KT}\right) \right] \left[ \exp\left(\frac{qV}{KT}\right) - 1 \right]$$

( $\phi_b$ ：界面能障， $T$ ：絕對溫度， $q$ ：單位電荷， $A^*$ ：有效的 Richardson 常數 (對一自由電子時其值為  $120 \text{ cm}^{-2}\text{K}^{-2}$ )， $K$  為 Boltzman 常數， $V$ ：外加的正向電壓。)

#### 2. 穿隧效應 (tunneling effect)

1993 年的 Heeger 等人 [32] 發現 MEH-PPV 有機發光元件其特性受到電子、電洞在界面處能障的穿隧效應影響，並利用 Fowler-Nordheim 的穿隧理論 [33] 可以適當的來描述。

$$I \propto E^2 \exp\left(\frac{-K}{E}\right), K = 8\pi \times \frac{\sqrt{2m^*}\Phi^3}{3qh}$$

( $\Phi$ ：界面能障高度、 $E$ ：電場強度、 $K$ ：與能障相關的參數、 $m^*$ ：電子或電洞的有效質量 (Effective Mass))

研究中並得到以下幾點結論：

- (a) LED 中通過載子數量分別由高分子與二金屬間的能障決定，如果 ITO 與高分子之間能隙較低時，電流以電洞為主，此時電洞即稱為主要載子 (Majority Carrier)；反之亦然。
- (b) LED 的 I - V 曲線是由主要載子所控制；電激發的量子效率由少數載子 (Minority Carrier) 所控制。
- (c) 元件所謂的操作電壓是在某一定義亮度下所需外加的電壓，其值與厚度有關。在定電場操作下，較厚的元件欲達到所需電場時，需要較高的電壓。
- (d) 穿隧理論中的起始電壓(turn-on voltage)是元件到達平帶時所需的電壓，故與高分子能隙和電極的能階有關，與厚度無關。對於一理想元件，其起始電壓等於高分子之能隙。

### 3. 空間電荷限制電流 (space charge limited current)

當元件為歐姆接觸，或是界面能障小於 0.2 eV 時，元件的載子注入不受界面限制，則其電流特性受到有機材料本身的導電性影響，此種元件特性理論稱為空間電荷限制電流理論 [34]，而電流與電壓的關係可由下式來表示：


$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{L^3}$$

( $\epsilon$ ：介電係數， $\mu_{eff}$ ：有效載子遷移， $L$ ：材料厚度)

有機發光二極體中由於電極傳導載子比有機材料快，因此有機層中靠近電極部分載子濃度較高，造成電荷堆積而限制住了電流的注入，因此有機層中以漂移電流為主，擴散電流幾乎可忽略。

### 2-1-5 螢光理論 [35]

大部分高分子二極體的光激發光 (photoluminescent) 頻譜 (PL 頻譜) (圖.2-1-13(A)) 與該發光高分子的電激發光 (electroluminescent) 頻譜 (EL 頻譜) (圖.2-1-13(B)) 相似，因此兩者分別藉由電以及光來激發基態電子而形成，並經由激子的輻射衰退而發光。

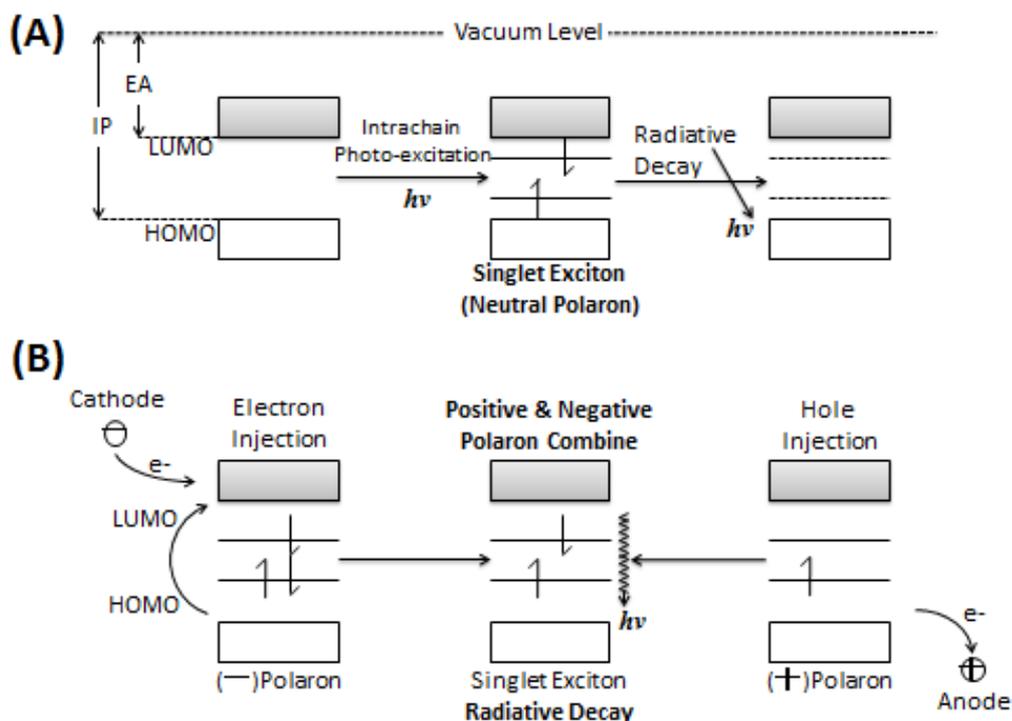


圖.2-1-13 (A)光激發光原理 (B)電激發光原理

### 2-1-5-1 螢光形成原因

當發光材料的分子吸收可見光或紫外光後，其輻射能會將位於基態能階 (ground state) 上的電子激發到激態能階 (excited state)，而激態上電子隨即以不同方式將能量釋放後再回到基態上，此過程之能量差異與材料的化學結構有關。大部份分子中的電子在基態時，都是以成對相反自旋的方式存在，稱為單一基態 (singlet ground state,  $S_0$ )，當分子吸收了外來的輻射能，載子再結合使有機分子的基態電子被激發至較高能階，有兩種可能：

#### (1) 單一激發態 (Singlet Excited State, $S_n$ )

激發後電子的自旋方向與未受激發的電子相同。

#### (2) 三重激發態 (Triplet Excited State, $T_n$ )

激發後電子的自旋方向與未受激發的電子相反。

其中前者的能量較後者高，且因三重激發態涉及電子自旋反轉，由量子力學計算下此情形發生的機率非常小，故被激發後的電子主要形成單重激發態。

一般非共軛性結構的材料其能量大部分會以熱的形式釋放，而共軛性結構的材料會有部份能量是以光的形式釋出，即為電激發光。電激發光有

兩種類型：

(1) 螢光 (fluorescence)

激發態電子自旋組態為單重項態 (Singlet) 時，所釋放的光為，其化學式為  $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ 。

(2) 磷光 (phosphorescence)

激發態電子自旋組態為三重項態 (Triplet) 時，所釋放的光為，其化學式為  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ 。

在室溫下，主要發光來自於單重態的螢光，但是有 75 % 的能量，因為有正反自旋的關係，被消耗在不能發螢光的三重態能階上，只剩下 25 % 的能量能發螢光。因此有機電激發光元件的內部量子效率 (internal quantum efficiency, IQE) 理論值為 25 %。而受到激發之電子會以下列方式釋放出能量後回到基態 (圖.2-1-14)：

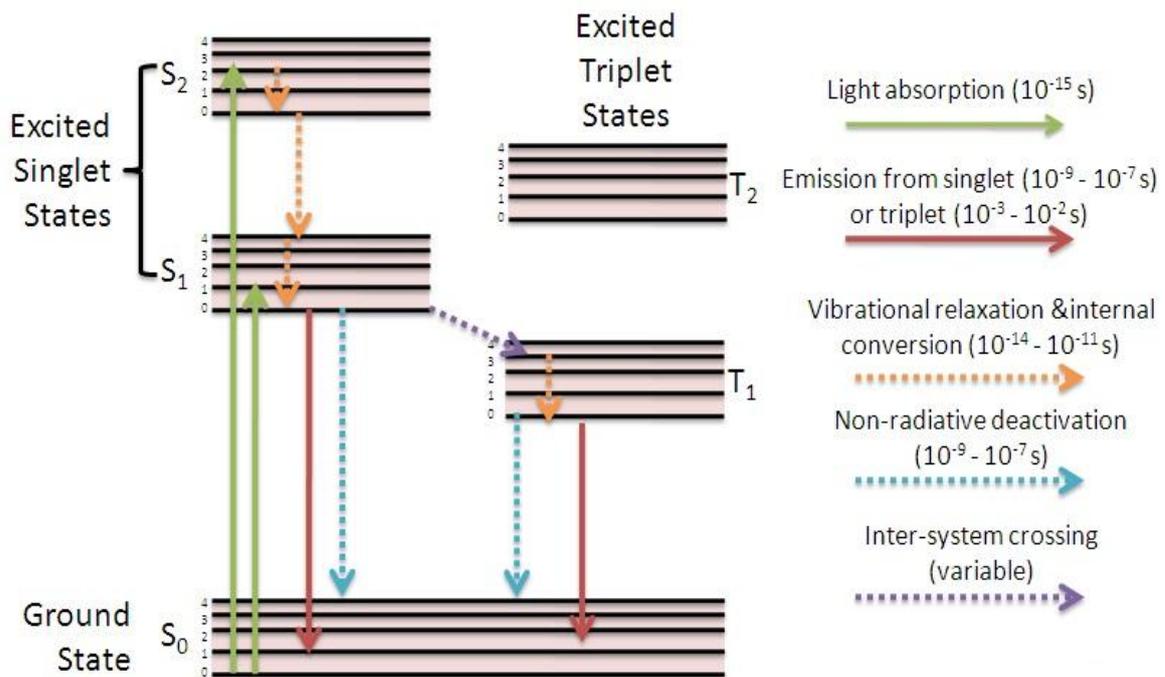


圖.2-1-14 Jablonski diagram

(1) 振動能衰減 (vibration energy reduction)

電子吸收輻射能由基態躍遷至激發態，此時若未受到其他輻射之擾動，分子之間的互相碰撞將使較高之振動能轉變成熱能傳給其他分子，使得激發電子鬆弛 (relaxation) 至激發態最低振動能階 ( $S_1$ )，此過程為內轉換 (internal conversion)。

(2) 螢光放射：

具有螢光特性之分子結構，若電子位於  $S_1$  之最低振動能階時，當以輻射方式回到  $S_0$  上任一振動能階，釋放出的能量稱為螢光。電子停留在  $S_1$  上的時間約  $10^{-9} \sim 10^{-7}$  秒，理論上以發光方式釋放能量的螢光放射機率為 25 %。

(3) 磷光放射：

若電子位於單一激發態  $S_1$  最低振動能階與三重激發態  $T_1$  之較高能階重疊時，電子會改變其自旋方向而進入  $T_1$  能階，此過程稱為系間跨越 (intersystem crossing)。而  $T_1$  的電子也可以輻射方式回到基態的任一振動能階而放出磷光。由於進入  $T_1$  後電子可停留的時間約  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  秒，比電子在  $S_1$  停留的時間長，就理論而言，產生磷光放射機率約為 75 %。

(4) 淬熄 (quenching)：

$S_1$  與  $T_1$  之激發態分子與未激發分子或是溶劑等其他分子互相碰撞而以非輻射方式釋出能量，此現象稱為外部轉換 (external conversion) 或是淬熄，此時能量會以非輻射性的熱能形式釋出。

2-1-5-2 螢光發光效率

電激發光外部量子效率  $EQE(\%)$  (圖 2-1-15) 可表示為

$$EQE(\%) = \eta_{in} \times \eta_{re} \times \eta_{em} \times \chi \times 1/(2n)^2$$

$\eta_{in}$ ：電荷注入發光層的效率

$\eta_{re}$ ：電子電洞再結合的機率

$\eta_{em}$ ：光子轉換的量子效率

$\chi$ ：電子電洞再結合後形成單重激發態的機率 (理論極限為 25 %)

$n$ ：發光層的折射率

其中材料光激發光量子效率

$$\Phi_{PL} = \eta_{in} \times \eta_{re} \times \eta_{em}$$

又可表示為

$$\Phi_{PL} = \frac{K_F}{K_F + K_{ST} + K_{EC} + K_{IC}}$$

$K_F$ ：螢光  $S_1 \rightarrow S_0$  速率常數

$K_{ST}$ ：系統間跨越 (intersystem crossing)

$K_{EC}$ ：內轉換 (internal conversion)

$K_{IC}$ ：外轉換 (external conversion)

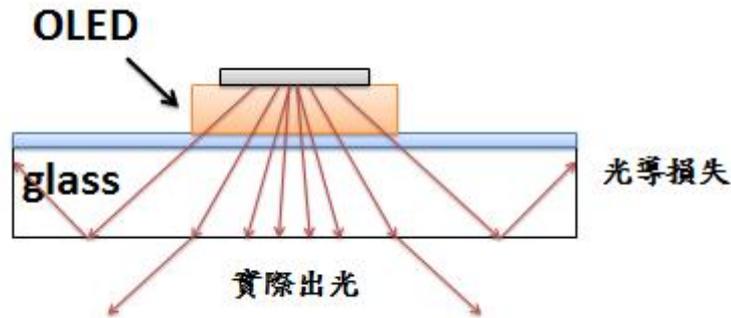


圖.2-1-15 有機發光元件出光圖

由  $EQE(\%)$  公式假設在所有的電子電洞都會彼此交互作用產生 Singlet 或 Triplet，且所有的發光分子其螢光量子效率為 100 % 條件下。若有機發光二極體內部量子效率理論值為 25 %，而外部效率為 20 % 則可得到 5 % 的外部量子效率。如果非發光性的 Triplet 和 Triplet 間，相互作用產生 Singlet，則效率可提昇到 5 %，進一步若能直接用 Triplet 來發光的話，則外部發光效率更可高於 20 %。影響發光效率的因素有二：

- (1) 載子注入有機發光材料的數量
- (2) 電子與電洞傳輸數率的平衡

載子注入的數量跟發光層與電擊之間的界面位障有關，選用低功函數的陰極金屬可降低界面位障而使發光效率提高。發光效率和陰陽兩極間注入是互相影響的，主要決定於兩電極電荷注入的平衡參數。一般單層結構元件的平衡參數為  $\eta_{in} \times \eta_{re} < 1$ ，但多層結構的元件可以調整參數，使電子電洞可以平衡的注入發光層中，使載子平衡參數較接近 1，使效率較高。

### 2-1-5-3 影響螢光的因素

大部分物質對所吸收的輻射會以熱的形式發散掉而不會產生螢光。芳香性 (aromatic)、雜環性 (heterocyclic) 及高度共軛性 (conjugated) 並具共振安定性質的物質對輻射皆有強烈的吸收。影響螢光特性的因素主要有：

### (1) 取代基效應

通常帶有推電子基與可使  $\pi$  電子發生未定域化的取代基，會增住螢光特性，相反地拉電子基則會降低螢光性甚至會完全抑制。

### (2) 溫度和溶劑效應

在大多數的分子中，螢光的量子效率隨溫度的升高而減少，原因是在於高溫增加碰撞頻率而提高外轉換（external conversion）而去活化（deactivation process）的機率。而溶劑黏性的減少也會增加外轉換的可能性。

### (3) 重原子效應

鹵素取代物中，分子的螢光性會隨原子序的增加而減弱，因原子序越高的原子其電子自旋與軌域之間的作用甚強，自旋方向容易改變而產生系統跨越，形成三重激發態，增加發射磷光的機率，相對地減弱螢光強度，此現象稱之為重原子效應（heavy atom effect）。

### (4) 離子之磁性

含有順磁性之金屬離子如 Cu(II)、Ni(II) 化合物會增加系統跨越的機率而具有較強的磷光性，反之具有逆磁性之金屬離子如 Mg、Zn 化合物會增強螢光性而抑制磷光性。若過渡金屬的外層 d 軌域未堆滿，將會完全抑制磷光的產生。

### (5) 氧氣的影響

溶液中之溶氧會造成螢光的降低，因  $O_2$  分子為順磁性，其會增加系間跨越的機率，而降低螢光之效率；此外，氧氣的存在亦會增加螢光分子在激發態之光氧化破壞。

### (6) 濃度淬熄效應：

溶液中螢光分子濃度升高時，分子間碰撞之機率增加（即為 self-quenching），再加上自吸收（self-absorption）效應增強，使螢光之效率降低。

### (7) 分子間堆疊（intermolecular aggregation）：

多見於具有軟鏈段取代基，或是無取代基之發光高分子材料上，因此類高分子主鏈間堆疊太過緊密，造成電子軌域的重疊，既而造成分子間轉移機制，或  $\pi$ - $\pi$  stacking 現象。此些效應都會造成發光效率降低，或放射光波長的紅位移現象。

### (8) 激發複合體生成（excimers formation） [36-41]：

當電子與電洞結合後，生成之激子間，相互碰撞或是再結合，產生激子自我消滅 (self-annihilation) 的機制，便造成原欲放光之激子數量減少，以致於降低了發光效率與強度。但是有機材料分子自由基間距需夠近，才能使此電子自消旋進行的比電子傳遞反應來的快，始能夠得到激發複合體。

(9) 酸鹼值對螢光的效應：

具有酸性或是鹼性的環取代基的芳香族化合物的螢光通常取決於酸鹼值。其因為因激發分子的酸解離常數和此物種在基態時的解離常數有所不同，既而影響螢光效率。



## 2-2 有機電激發光元件分層結構與材料

### 2-1-1 單層元件 (圖.2-2-1)

單層元件為類似三明治結構，多用於高分子有機電激發光元件，只有一層高分子薄膜主動層，夾於陰陽兩極之間。當元件加以順偏電壓時，主動層之跟分子受到電場作用生成 n 型半導體與 p 型半導體而產生電子電洞對造成電激發光。陽極通常採用高功函數材料如透明良導體氧化銦錫，而陰極則是利用本身容易放出電子而降低操作起始電壓的低功函數金屬如：鋁、鎂、鈣等。

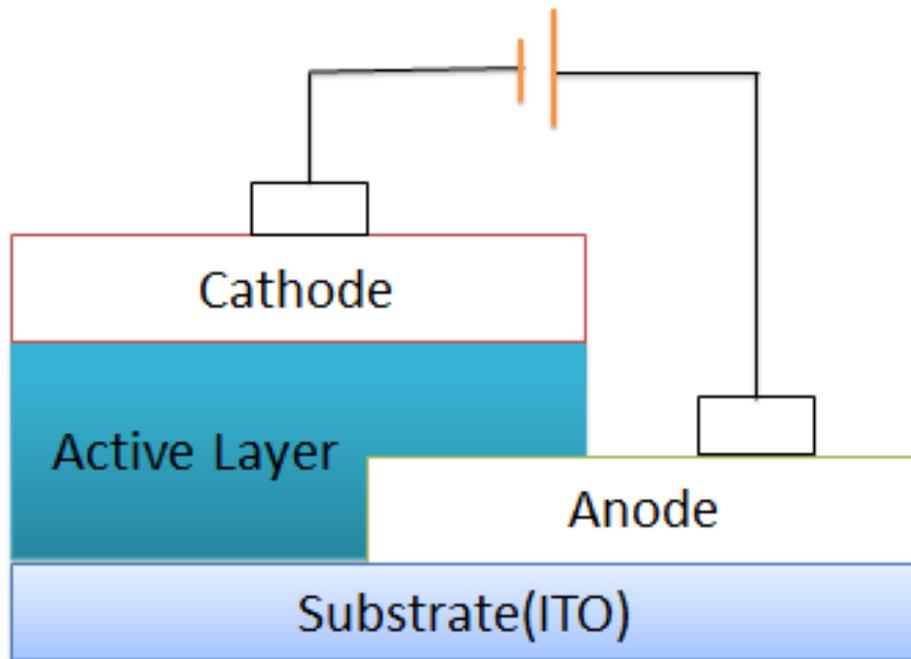


圖.2-2-1 單層元件各層結構圖

### 2-2-2 多層元件 (圖. 2-2-1)

多層元件是由陰陽兩極夾住多層有機材料薄膜，其中有機薄膜從陽極端開始依功能性不同而包含有電洞注入層 (hole injection layer, HIL)、電洞傳輸層 (hole transport layer, HTL)、有機發光層 (emitting layer, EML)、電子傳輸層 (electron transport layer, ETL) 以及電子注入層 (electron injection layer, EIL) 等。其中有機發光層又可分為主體發光層與客體發光層。

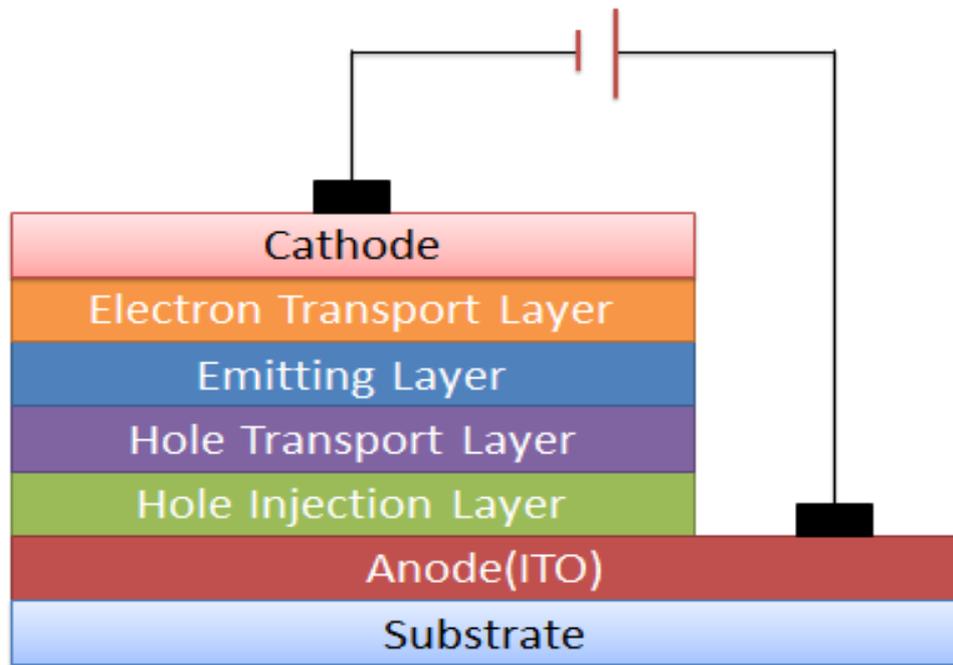


圖.2-2-2 多層元件各層結構圖

### 2-2-3 有機電激發光元件材料分類

有機電激發光元件的製作，需要各種不同功能的材料來完成，因為有機材料選擇廣泛，每個材料都因特性不同而能提供不同的功能，依照一個標準有機電激發光元件的製作，可分為以下幾種材料：

#### (1) 陽極

電極選擇對發光二極體的啟動電壓與發光效率有很大的影響，陽極一般使用 ITO 導電玻璃。ITO 薄膜是用濺鍍 (sputtering) 法把 5~15 wt.% 的  $\text{SnO}_2$  植入  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜中，特性為無色、透明度高、導電性好、且穩定度佳，易於觀察和量測發光現象。ITO 膜厚會影響導電性，愈厚導電性愈佳，一般使用的 ITO 厚度約在 40 ~ 200 nm 之間。最新的發展則使用塑膠基板取代玻璃，它具有重量輕與可撓曲的優點，但因為技術以及價格問題，目前尚未廣泛使用。ITO 表面清潔度也是影響元件的重要因素。乾式清潔法主要有電漿 ( $\text{O}_2$  plasma) 和臭氧 (UV-ozone) 清洗兩種方法，電漿清洗是以高能量的粒子將 ITO 表面的有機分子切斷，達到表面改質的目的。臭氧清洗是利用臭氣將有機分子鍵結游離化，並與產生的游離氧起反應而消失，而達到表面改質和潔淨的目的。ITO 的工作函數約為 4 ~ 5 eV，其工作函數會隨 ITO 表面清潔程度的改善而有 0.1 ~ 0.3 eV 的增加，而提升電洞注入效果，對元件發光特性有顯著的影響。

## (2) 電洞注入層

電洞注入層的主要功用是在電洞傳輸層與陽極間作為緩衝，幫助電洞注入到有機層內，選擇要點為材料的最高已填滿軌域能跟陽極匹配。

## (3) 電洞傳輸層

電洞傳輸層主要功能是幫助電洞傳輸並阻擋電子，材料本身較具有易被氧化的能力，選擇要點為電洞遷移率高且最低未填滿軌域高於發光層的材料，目前常用的電洞傳輸材料為含有芳香胺類之化合物及其衍生物為主。電洞傳輸材料玻璃轉化溫度 (glass transition temperature,  $T_g$ ) 多半都在  $100^\circ\text{C}$  以下，在元件中易產生結晶而降低元件的效率，故目前的設計方向為合成具有高耐熱穩定性、與陽極介面的能障低及自然成膜性的電洞傳輸材料，以改善結晶的現象。常見材料如 (圖.2-2-3)。Kodak 公司所發表新型 triphenylamine 型電洞傳輸材料，其是利用金剛烷的構形的固定來提高其  $T_g$  至  $155^\circ\text{C}$ 。(圖.2-2-4)

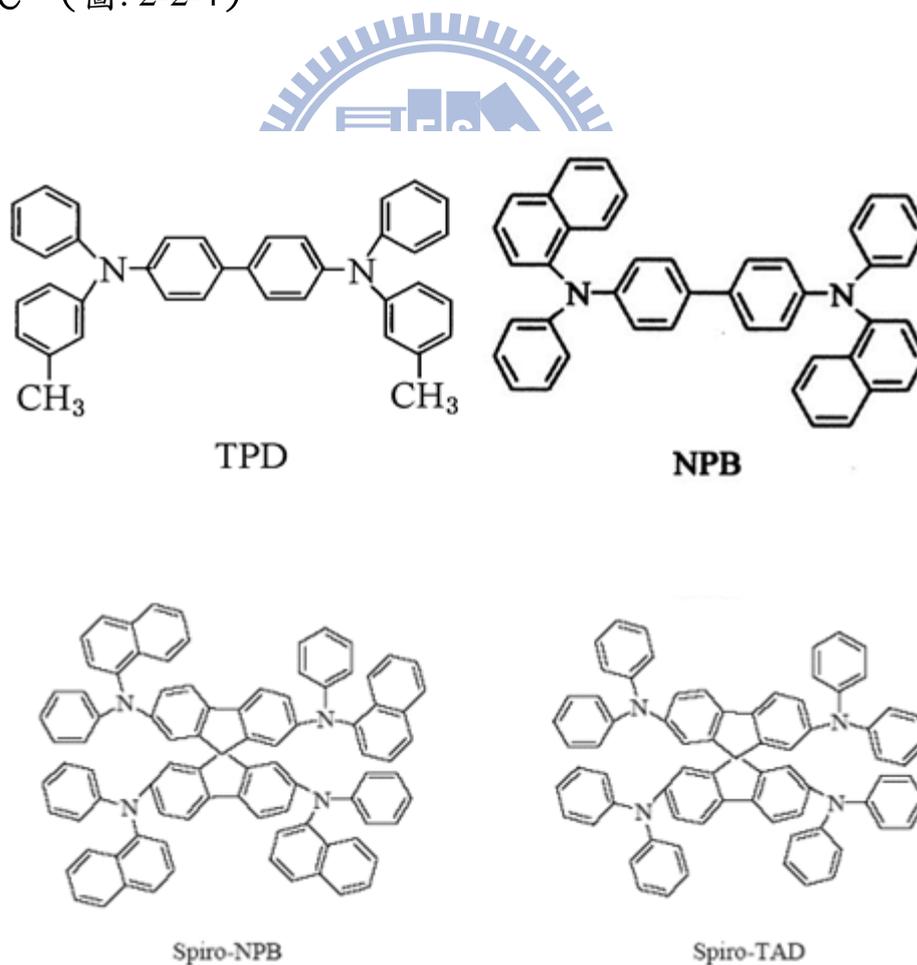


圖.2-2-3 常見電洞傳輸材料

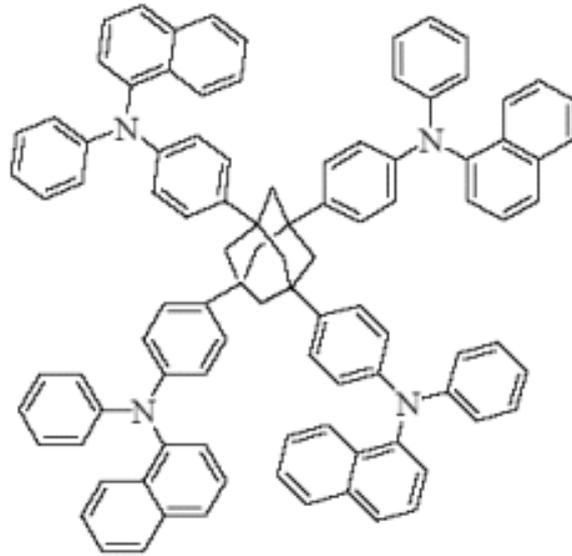


圖.2-2-4 triphenylamine 電洞傳輸材料結構

#### (4) 發光層

高分子發光材料大多具有導電高分子共軛雙鍵的分子結構，並藉由共軛雙鍵來傳輸載子，但用於高分子電激發光的材料不同於導電高分子的是，高分子電激發光的材料具有特定的發光團簇（苯環或是共軛雜環系統）來發出螢光。高分子的優點是成膜性佳、熱穩定性高、可以旋轉塗佈法成膜等，可降低製程的複雜性。主要可分為：

- (a) 主發光體：通常與電荷傳輸層一起使用，讓正負電荷再結合，所產生的激子被侷限於發光層上發光。
- (b) 客發光體：常以共蒸鍍 (co-evaporation) 方式與主發光體共同使用，並以能量轉移的方式接受來自被激發的主發光體能量，導致不同光色的產生。目前客發光體的設計要考慮到有較高的螢光量子產率，主發光體的放射能量要高，且與客發光體的分子吸收光譜要有好的重疊性，如此才能有較好的能量轉移 [42]。

#### (5) 電子注入層

電子注入層的主要功用是在電子傳輸層與陰極間作為緩衝，幫助電子注入到有機層內。

#### (6) 電子傳輸層

電子傳輸層主要的功能是将電子自陰極引入有機層及傳輸電子，且材料本身的性質較具有被還原的能力。大部分元件中主發光體本身就具有電子傳輸的能力，但是由電洞傳輸層或是客發光體作為發光體時，則需要在

陰極加入電子傳輸層作為導入電子的材料。常見材料如（圖.2-2-5）

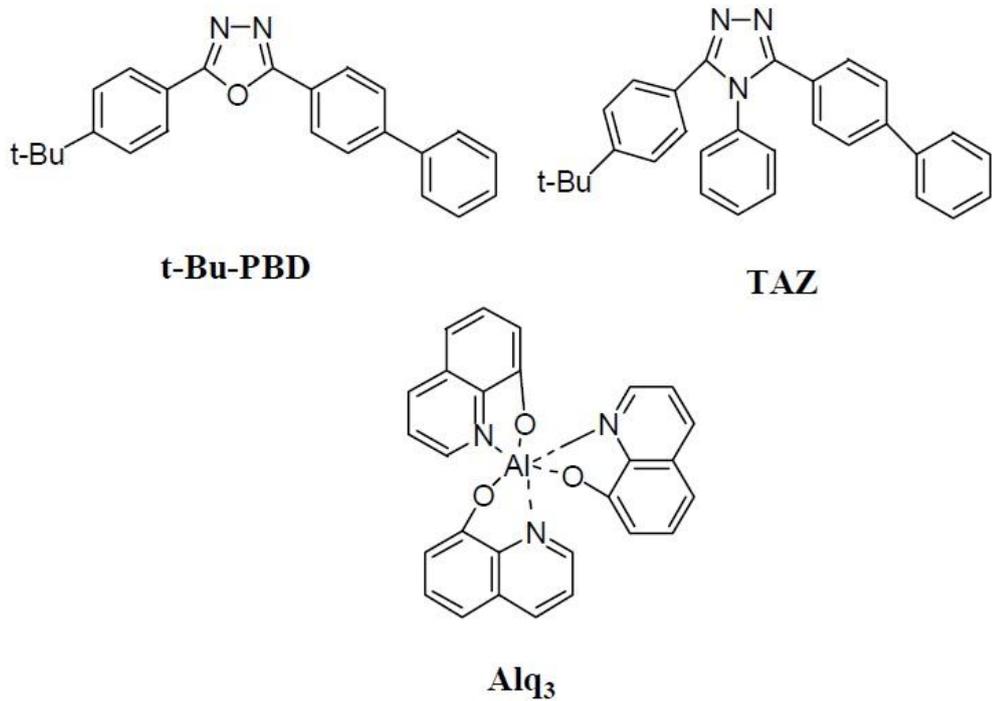


圖.2-2-5 常見電子傳輸材料

### (7) 陰極

陰極選擇較低功函數的金屬，工作函數愈低，金屬與發光層間的能隙愈小，電子也就愈容易進入發光層內，提高電子和電洞的結合機率，可增加發光效率並降低起始電壓。但工作函數愈小的金屬其活性愈大，容易被氧化而變質，快速失去其活性，變成非導體，破壞元件結構。金屬合金則可以改進此缺點，如鎂銀合金等金屬合金陰極，不僅可以提升電子注入的效率，對水氣的容忍度也會提高。常見金屬功函數可見表.2-2-1。

表.2-2-1 常見金屬功函數

Atom	$\Phi$ (eV)	Atom	$\Phi$ (eV)	Atom	$\Phi$ (eV)
Ni	4.84	In	4.12	Ca	2.76
Au	4.58	Si	4.1	Li	2.39
Cu	4.47	Ga	3.96	Ba	2.29
Fe	4.36	Al	4.28	Na	2.27
Ag	4.28	Mg	3.46	K	2.15

#### 2-2-4 元件壽命與封裝

一般發光二極體的壽命定義為：在連續固定電壓或固定電流的操作下，當發光強度衰退為初始強度的一半時，這段衰退的半衰期即稱作為二極體元件壽命。壽命可依操作環境的不同而區分為兩種：

(1) 本質壽命 (intrinsic lifetime)

操作在惰性氣體的環境下，不受到水氣與氧氣的影響而取得之壽命。

(2) 實際壽命 (actual lifetime)

操作在一般環境下得到的壽命，除非將元件完全封裝起來以隔絕水氣與氧氣，否則分子發光二極體的壽命極為短暫，同時也須注意電子短路亦會嚴重的影響發光二極體的實際壽命。

一般而言定義商業化產品其壽命至少必須達到一萬小時。在製作元件的過程中，ITO 玻璃處理過程是影響二極體壽命最多的部分，而封裝也是增加元件壽命很重要的部分，一般都是在元件上蓋上玻璃或金屬蓋，其周圍以紫外光硬化型環氧樹脂 (UV epoxy resin) 來進行密封，以保持元件無接觸到外界環境的狀態 [43]。



## 2-3 polyfluorene 系列發光材料

### 2-3-1 共軛高分子

有機共軛高分子材料導電度大約為  $10^{-12} (\Omega\text{-cm})^{-1}$  左右，其組成是由  $10^5$  到  $10^6$  個單體重複相接形成巨大分子鏈。一般的高分子則是主鏈上相鄰的碳原子以單鍵相接，但是共軛高分子為主鏈上的碳原子有一雙鍵及單鍵分別與相鄰的碳原子相接，使得共軛高分子有類似半導體的特性，經由摻雜後可有類似金屬的性質。

化學上八隅體模型中一個碳原子可以提供四個電子跟其他原子產生鍵結，三個價電子為  $sp^2$  軌域和一個  $p_z$  軌域，共軛高分子的結構形體是由三個  $sp^2$  軌域是以  $120^\circ$  展開在一個共平面上，而  $p_z$  軌域則是垂直這個共平面，三個  $sp^2$  軌域與主鏈上鄰近的兩個碳原子和一個側鏈的原子鍵結形成三個  $\sigma$  鍵。主鏈上的碳原子皆剩下一個價電子 ( $p_z$  軌域)，兩個碳原子各提供一個價電子 ( $p_z$  軌域) 並形成一個  $\pi$  鍵。一般而言，相鄰原子未配對的電子雲相互接觸，會使得未配對的電子沿著長鏈移動，但實際上，未配對的電子容易跟鄰近另一各未配對的電子結合，形成“單鍵-雙鍵”交替出現的情形，這種現象稱為配對化 (dimerization) (圖.2-3-1)。常見的有機共軛高分子發光材料中，電洞遷移率是比電子遷移率要來得高的，若要使元件有高效率的表現，電子跟電洞的平衡十分重要。

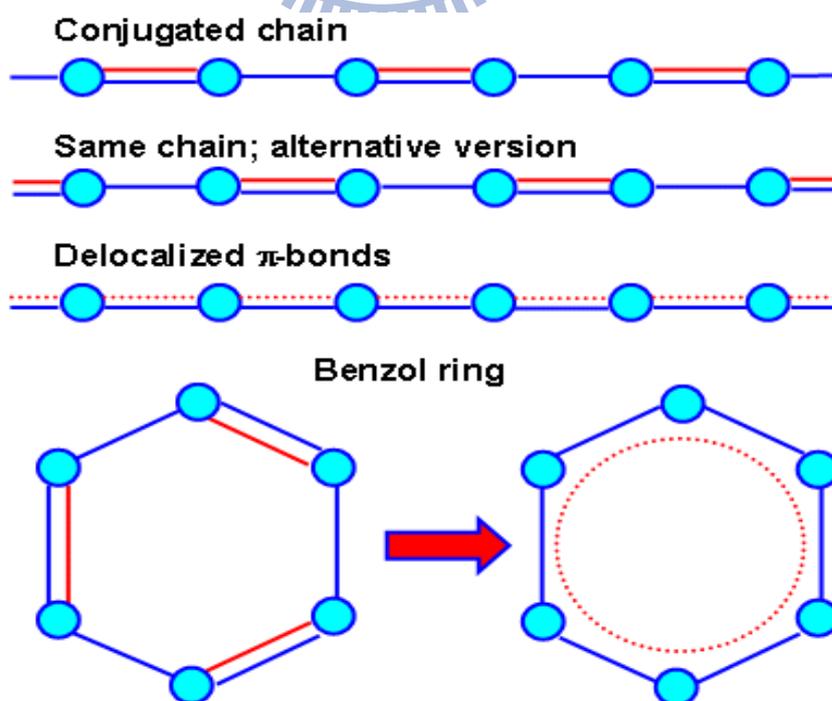


圖.2-3-1 配對化與非定域化  $\pi$ -鍵示意圖

### 2-3-2 polyfluorene 的發展背景

最早的藍光高分子有機發光材料主要以 poly(p-phenylene)(PPP)為主，但因 PPP 為以苯環為主體高分子架構，不易溶於一般有機溶劑，造成製程元件的困難，故將苯環結構上加入軟鏈段取代基，但卻造成 PPP 之苯環的共軛平面不連續，主鏈共軛程度大幅降低，使發光效率不佳的結果。而 PF 結構類似於 PPP，但卻擁有更大共軛平面的雙苯環 (biphenyl) 架構，能以較高的發光效率發出藍光，且在較不影響高分子主鏈共軛性的九號碳位置上進行反應接合具有溶解度的側鏈基 [44] (圖.2-3-2)。

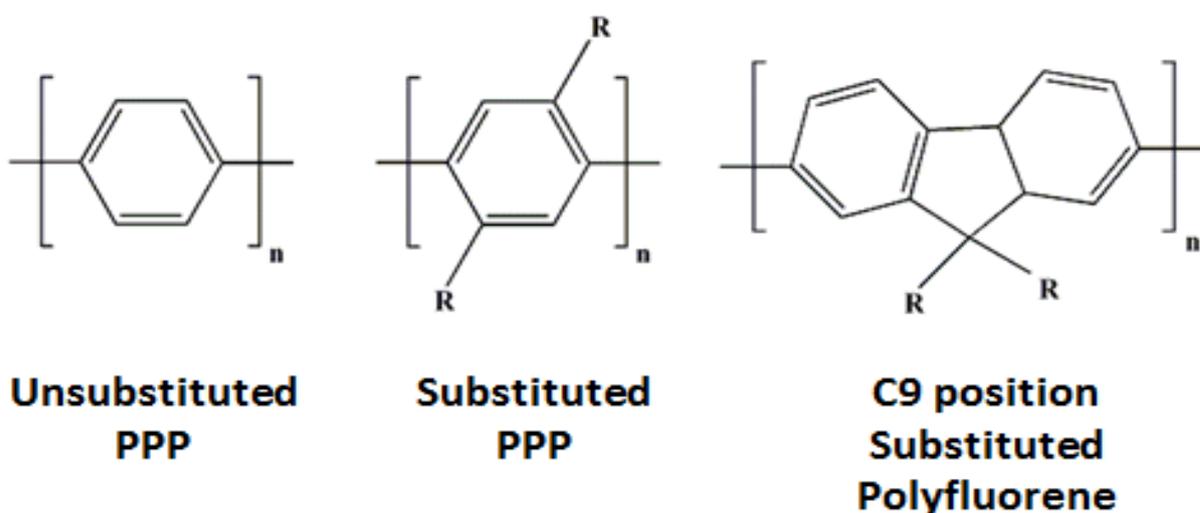


圖.2-3-2 PPP & PF 分子結構圖

polyfluorene 系之藍光高分子有機發光二極體材料所擁有之優勢如下：

- (1) 易於九號碳位置進行改質
- (2) 發光效率較他種藍光發光材料高
- (3) 具有良好的熱穩定性，較高的玻璃轉換溫度
- (4) 藍光光色較純粹
- (5) 聚合方式多樣，且存有選擇性之聚合方式
- (6) 成膜性較優異，適用於可撓式基版

### 2-3-3 polyfluorene 穩定性之提升方式

具溶解性之 poly(9,9- dialkylfluorene)為藍光材料，但是熱穩定性較差，因其玻璃轉換溫度不高，以致在通入較高電流時，元件溫度若高過玻璃轉換溫度，將造成構形改變而形成能量最低化之結構，便會產生 excimer

emission [44]，導致紅位移 (red shift) 現象。而九號碳位上的軟鏈段取代基則容易產生分子內堆疊 (intramolecular aggregation) 以及分子間堆疊 (intermolecular aggregation)，造成放射光的紅位移而改變光色。軟鏈段之烷基取代的九號碳位置與取代基的兩相鄰碳碳單鍵 ( $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$  single bond) 因與共軛系統相鄰，且與共軛系統所構成之平面相互垂直，此時  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$  之  $\sigma^*$  軌域與共軛系統之  $\pi$  軌域位相相符合而導致發光效率嚴重降低。若聚合時在 2、7 號碳位上存有溴基將造成重原子效應 [45]，將激發態電子自旋方向改變，繼而造成激發單態電子行系統間跨越，形成三重態激發態，導致螢光減弱，或於過程中以非輻射去活化將能量轉換成熱型式釋放，造成發光效率減弱。

綜觀以上影響材料光穩定性和熱穩定性因素，我們可透過側鏈基材料上的改變提升其光穩定性，引入大型側鏈基團如樹枝狀側鏈基團的引用 [46~52]，如此將改善分子間與分子內堆疊效應、和激發複合體發光現象 [50、51]；由導入硬鏈段之具有共振型式的苯環，以及大型側鏈基團如樹枝狀側鏈基團，將  $C_{\alpha}$ 、 $C_{\beta}$  由立體結構撐開增加兩者間距離，以及共振系統的導入，於理論上得以解決此問題。另外重原子效應的解決，將由聚合反應時導入末端取代基將可有效解決此光穩定性之影響因子。最後於提升其熱穩定性方面，可以藉由取代基中剛硬結構比例的提升，以及應用樹枝狀高分子的特性，予以增加其玻璃轉換溫度，和熱分解溫度，達到熱穩定性的提升。

## 第三章 實驗步驟與設備

### 3-1 製程步驟與儀器

#### 3-1-1 製程設備介紹

##### (1) 玻璃切割平台

將 ITO 玻璃正面朝上置於平台表面上，利用鑽石切割刀以及滑輪軌道輔助，於 ITO 玻璃表面刮上痕跡，再施以外力折斷。有別於一般使用筆型手動鑽石刀所切割出來的元件可能有大小不一或是切割面不平整的狀況，利用玻璃切割平台可確保每次實驗中所使用的 ITO 玻璃條件接近，不會因切割面不均或元件大小不同造成旋轉塗佈時條件不同而厚度不均等現象。

##### (2) 超音波震洗槽

超音波洗淨是以每秒 4 萬 5 千次的振動傳導，在清洗液內反覆產生空洞位置的現象，形生孔蝕效應 (cavitations)；當空洞相互撞擊時，即有極大之壓力產生，可達百個大氣壓，透過吸引或剝脫的作用，消除附著在清洗物上的污垢，且不傷材質，達到徹底洗淨的絕佳效果。

##### (3) 震洗壺 (染色壺)

使用玻璃材質染色壺，中層隔板插入玻璃載玻片而成間隔，使用玻璃材質於超音波震洗槽中清洗可達良好的震洗效果，而於加熱平台上也可達到良好的熱傳遞效果，確保元件清洗過程完整。

##### (4) 紫外線臭氧清洗機 (UV-ozone)

紫外線臭氧洗淨技術是一種乾式清洗，不需要任何的溶劑，是非常高效的精密清洗方式。同時對清洗表面沒有損傷，紫外臭氧清洗技術作為玻璃基板等清洗應用，或是表面改質的一種非常重要的技術。目前紫外線臭氧洗淨的主要應用有表面 UV 光清洗和表面 UV 光改質兩種：

(a) 表面 UV 光清洗：利用紫外光以及由其產生的臭氧，對有機物質所起的光敏氧化分解作用，以達到去除粘附在物體表面上的有機化合物，獲得潔淨的表面。

(b) 表面 UV 光改質：利用紫外光照射有機表面，在將有機物分解的同時，254 nm 波長的紫外光被物體表面吸收後，將表層的化學結構切斷，光子作用產生原子氧會與被切斷的表層分子結合並將之變換成具有高度親水性的官能基 (如-OH, -CHO, -COOH)，從而提高表面的浸潤性。

#### (5) 加熱攪拌平台 (hot plate)

於本實驗中加熱攪拌平台有兩個作用，第一為當需要加熱沸騰溶劑以清洗 ITO 玻璃表面時使用，第二為須將高分子材料溶解於溶劑時，須利用加熱功能以及於混和溶液中加入磁性攪拌子，利用加溫及攪拌功能加速高分子材料的溶解，亦能確保材料的溶解狀況良好。

#### (6) 旋轉塗佈機 (spin coater)

最常見的溶液薄膜製程機台，將基板利用空氣壓力吸附在旋轉台上，再利用旋轉方式將溶液甩成薄膜，其薄膜厚度有很多因素影響，如溶液濃度、溶液表面張力、溶液與基板間的附著力、旋轉速度與時間、玻璃基板的大小形狀等等，所以每次不同的實驗都盡量要求所有條件因素相同，才能製成相同的薄膜厚度，因 OLED 元件對薄膜厚度敏感，這點必須非常小心。

#### (7) 超低水氧手套箱 (glove box)

因為有機電激發光元件材料容易因為大氣中的水氣及氧氣作用，而造成元件特性的不同與衰退，所以在製作元件後，必須盡速將元件送入超低水氧的環境中，以確保元件特性的正確性。另外低功函數的陰極金屬材料因活性高，也很容易在大氣中氧化，亦會使元件失效，故一般有機材料元件在製作與蒸鍍金屬等步驟，都會盡可能於超低水氧環境下進行，以確保元件的特性完整。

#### (8) 超真空蒸鍍機

利用於真空腔體中利用電流加熱氣化金屬後產生金屬氣體，附著於使用遮罩 (mask) 規劃出元件大小的元件基板上，而形成金屬電極。將基板元件面朝下利用支撐器具放置於真空腔體內，其正下方為欲蒸鍍的金屬材料，金屬材料放置於鎢舟上，鎢舟兩端接上電源兩極。首先利用機械幫浦抽氣，將腔體壓力降低至  $5 \times 10^{-2}$  Torr 後，再利用擴散幫浦將壓力抽至  $10^{-5}$  Torr，此時於擴散幫浦中加入液態氮，利用極低溫凝結空氣分子後，利用擴散幫浦抽出，使腔體內壓力低於  $6 \times 10^{-6}$  Torr，達到蒸鍍金屬電極的環境條件。

蒸鍍電極時，以穩定的低電壓 (1~2 V) 和高電流 (60~70 A) 通過鎢舟而產生高熱，加熱金屬材料使其熔化後氣化產生金屬蒸氣，因為初期的金屬蒸氣不穩定會造成金屬蒸鍍速率不均，會造成所形成之金屬電極條件不一，所以在產生金屬蒸氣的初期會關閉遮蔽器，防止不均的金屬電極產生。而到達穩定的蒸鍍條件下，才開啟遮蔽器讓金屬蒸氣附著於元件基板上，形成良好的金屬電極。

### 3-1-2 元件製程步驟

(1) 使用玻璃切割平台將 ITO 切成 1.9 cm × 1.9 cm 大小，並確認玻璃切面平整。

(2) 清洗玻璃程序：

(a) 先使用介面活性劑沖洗 ITO 後，以乾淨棉花棒施加壓力小心地抹除 ITO 玻璃兩面髒汙及水痕，再以去離子水 (DI water) 沖洗 ITO 以去除髒汙及介面活性劑後利用高壓氣體吹淨。

(b) 準備好五個乾淨之震洗壺，並依序裝入介面活性劑、去離子水、CMOS Class 丙酮兩壺和甲醇，且確保溶液量在清洗期間可以完全浸泡到基板，再以鋁箔包覆震洗壺壺口，避免微粒灰塵掉入。

以燈光確認 ITO 表面潔淨後，將 ITO 傾斜放置入以玻璃隔板分隔之震洗壺中，ITO 面朝下，以利震洗過程中產生的雜質不會再次附著在 ITO 上。而後將震洗壺置於震洗槽內，槽內置入 RO 水，水量必須高過震洗壺內容劑量，依序震洗 ITO 玻璃，震洗時間各為 10 分鐘。

震洗溶劑順序： I. 介面活性劑 (detergent)

II. 去離子水 (DI water)

III. 丙酮 (acetone)

(c) 將裝滿溶劑之震洗壺置於加熱平台上，加熱至沸騰後，將震洗完壁之 ITO 放進震洗壺中，加熱沸騰 20 分鐘。

沸騰溶劑順序： I. 丙酮

II. 甲醇 (methanol)

(d) 將 ITO 直接於沸騰之甲醇中慢慢抽出，於抽出 ITO 時表面殘留甲醇快速蒸發，確保玻璃基板尚無任何溶劑殘留後，放置於紫外線臭氧清洗機中，ITO 面朝上面對紫外線燈管，照射 30 分鐘。

(3) 旋轉塗佈電洞注入層 PEDOT:PSS：

調配好定量之 PEDOT:PSS 溶液，利用孔徑為 0.2 μm 的尼龍 (nylon) 過濾頭過濾後，置於乾淨且不透光之樣品瓶內。將紫外線臭氧清洗處理過的 ITO 拿出，確認表面無微粒，若有微粒則以高壓空氣清除，而後置於旋轉塗佈機內，旋轉塗佈 PEDOT:PSS 後，將 ITO 放置於培養皿中，再放置於已預熱 150 °C 的加熱平台上加熱 30 分鐘，烤除殘留溶劑。

(4) 30 分鐘後，將培養皿從加熱平台上移除，降溫 15 至 30 分鐘達室溫。

(5) 利用孔徑為 0.2 μm 的尼龍過濾頭過濾調配好比例之 (PF : PEO : LiTf :

[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>) 溶液。將溫度降至室溫之 ITO 至於旋轉塗佈機，旋轉塗佈主動層（發光層）後，在元件一角使用丙酮擦拭，使 ITO 面露出當作基板陽極接觸點，再將元件放置於培養皿中，迅速送入手套箱，放置於已預熱 60 °C 的加熱平台上加熱至隔夜（至少 8 小時），烤除薄膜內殘留溶劑。

(6) 蒸鍍鋁電極：

將 ITO 放置於規劃好元件大小之遮罩（圖.3-1-1）上，放置於壓力小於  $6 \times 10^{-6}$  Torr 的真空蒸鍍腔體中，再於鎢舟上放置鋁錠（99.99 %），利用穩定電流通過鎢舟產生高熱以溶解並氣化鋁錠，產生鋁蒸氣蒸鍍於元件表面，蒸鍍條件為預鍍（關閉遮蔽器狀況下）100 Å 後開啟遮蔽器，以鍍率 4-6 Å/Sec 的速度蒸鍍厚度為 1000 Å 的鋁電極。因鋁電極會快速地跟大氣中的水氣與氧氣反應，故離開真空蒸鍍機後必須迅速送入手套箱中量測。

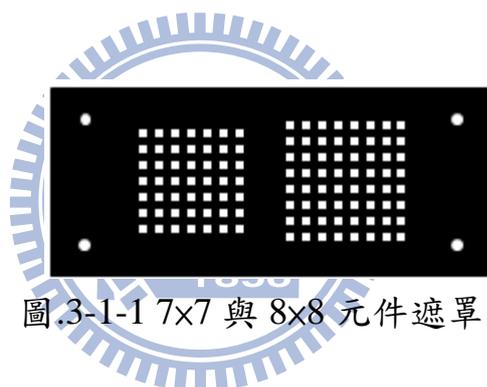


圖.3-1-1 7×7 與 8×8 元件遮罩圖

## 3-2 測量儀器與步驟

### 3-2-1 量測儀器介紹

#### (1) Agilent 4155C

十分精準的桌上型參數分析儀，可達約  $10^{-14}$  A 及  $10^{-7}$  V 的量測解析度，直覺觸控式螢幕介面操作，且內含 Desktop EasyEXPERT 軟體，可透過 PC 圖形介面操控儀器應用測試開發。

#### (2) Ocean Optics USB2000+

USB2000+ 微型光纖光譜儀是由一個強大的 2-MHz 模數(A/D)轉換器、可程式編輯模塊，一個 2048 像素 CCD 陣列探測器以及一個高速 USB2.0 接頭所組成，可提供高達 0.35 nm 的辨別率 (FWHM)。當 USB2000+ 通過 USB2.0 接頭與電腦連接後，將可以每毫秒截取並儲存一幅完整的光譜圖像至電腦儲存設備中。

#### (3) Photodiode (光檢測器)

光檢測器為一種能將光的信號轉換為電信號的半導體元件。光檢測器有兩個重要參數。波長越長的光子，光能量越小，若小於能隙，光子不為偵測器所吸收，而此波長稱為截止波長 ( $\lambda_c$ )。量子效率 ( $\eta$ ) 為入射光子所產生之電子電洞對與入射光子數的比值。其中  $\lambda_c(nm) = 1240/E_g$ ， $\eta = N_e(\text{電子電洞數})/N_p(\text{入射光子數})$

#### (4) Agilent 82357B USB GPIB Card

可直接由電腦利用 USB 傳輸裝置連結並控制 Agilent 4155C 的裝置。

### 3-2-2 元件量測步驟

所有元件的量測都在超低水氧環境手套箱中進行。將已蒸鍍上陰極金屬的元件放置於量測平台上，其元件正面材料面朝上，背面發光玻璃面朝下，而元件出光的 1 平方釐米 ( $mm^2$ ) 正方形範圍必須要在光電二極體的收光範圍內 (於元件電激發光頻譜量測時，則必須要在光纖末端接收面的收光範圍內) (圖.3-2-1)。利用 Agilent 4155C 的兩個輸出 (CH1、CH2) 及一個輸入 (CH3) 給予元件電壓並接收光電二極體因元件發光所收到之光電訊號。將 CH1 設定為電壓訊號，CH2 設定為接地 (ground) (圖.3-2-2)。

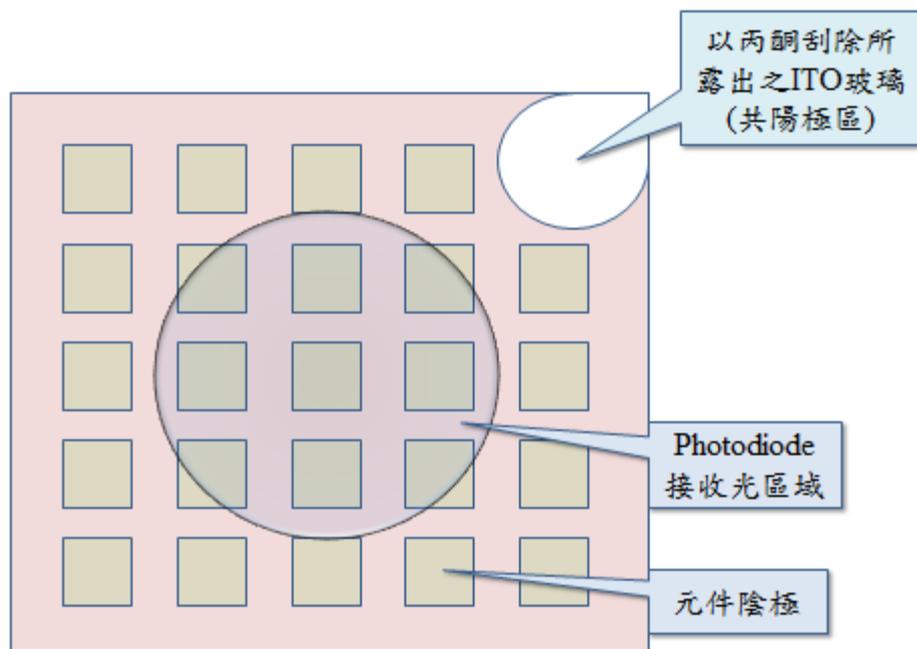


圖.3-2-1 元件表面電極位置圖

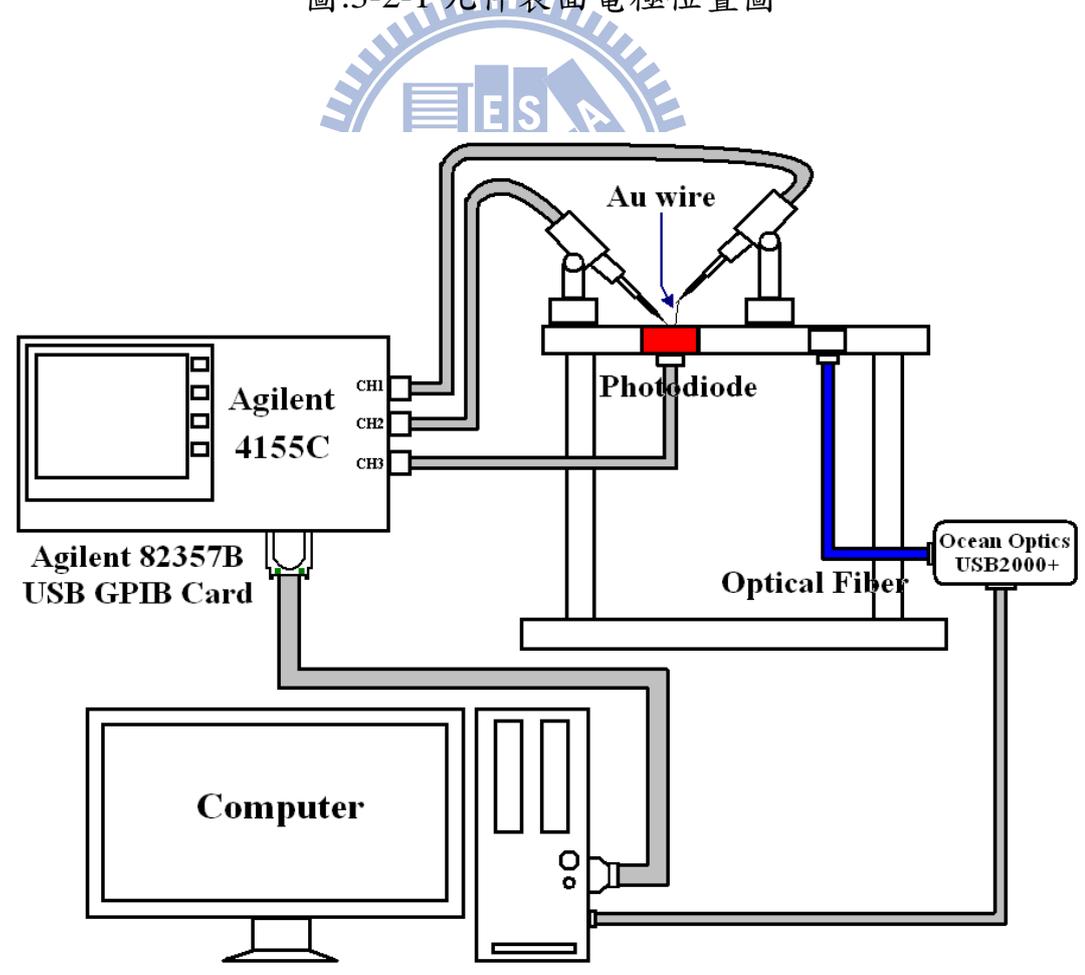


圖.3-2-2 元件量測平台整體儀器架構圖

開始量測時，先將 CH2 所連接之探針（針尖寬度為 20  $\mu\text{m}$ ）與元件之共陽極區域接觸，並稍微施加一些壓力，已確保元件陽極與探針有確實接觸，亦可固定元件位置，以維持量測時的穩定。將 CH1 的探針頭與線徑為 0.05 mm 的純金導線（99.95 %）利用銲錫焊接在一起，留下大約 5 mm 的金線頭，而後再將金線與元件之陰極接觸，只需要輕輕碰到即可(圖.3-2-3)。最後蓋上金屬上蓋，必須確認量測平台沒有任何的外在光源影響，即可開始量測。

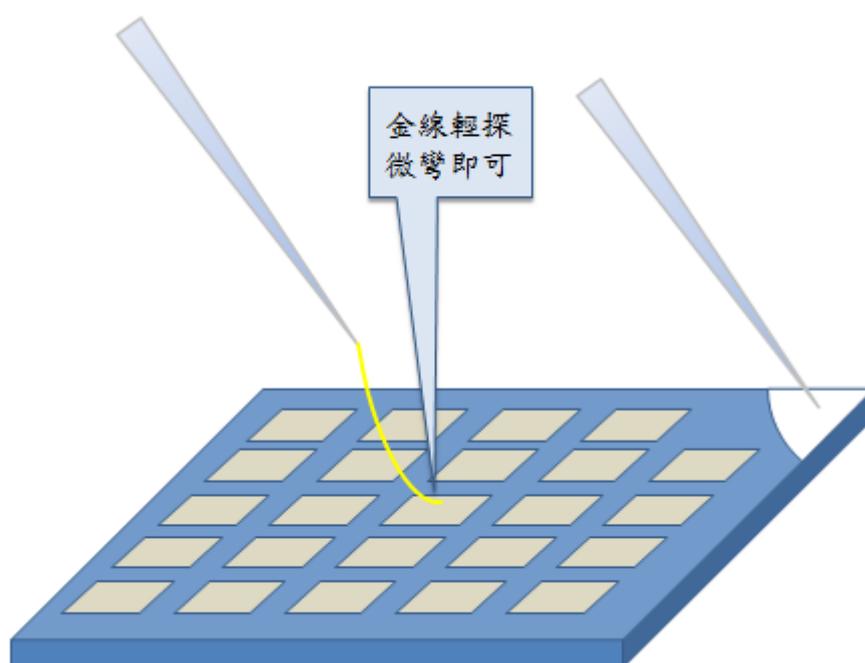


圖.3-2-3 元件量測時探針與金線接觸陰陽極示意圖

### 3-2-3 元件量測

#### (1) 元件電性量測

量測時利用 Agilent 4155C 中 I/V sweep 功能，可設定量測電壓範圍、量測樣本數及電壓延遲時間 (delay time)，設定量測範圍為 0 V 至 20 V，量測樣本數為 501 個，代表兩個相鄰的樣本電壓差為 40 mV，並由電壓延遲時間調控每一個樣本之間的時間間隔。

#### (2) 元件電激發光頻譜量測

量測元件發光頻譜時可利用 Agilent 4155C 中 I/V sweep 功能再配合使用 Ocean Optics USB2000+ 的 Time Acquisition 功能，將 Agilent 4155C 的 I/V

sweep 功能設定成與電性量測模式時相同，且設定延遲時間為 1 秒，即每一秒輸入電壓會上升 40 mV；將 Ocean Optics USB2000+ 的 time acquisition 功能設定為每五秒接收一次發光頻譜，若和 Agilent 4155C I/V sweep 功能同時間啟動，則代表 time acquisition 功能會在輸入電壓每上升 0.2 V 時接收一次發光頻譜（圖.3-2-4）。

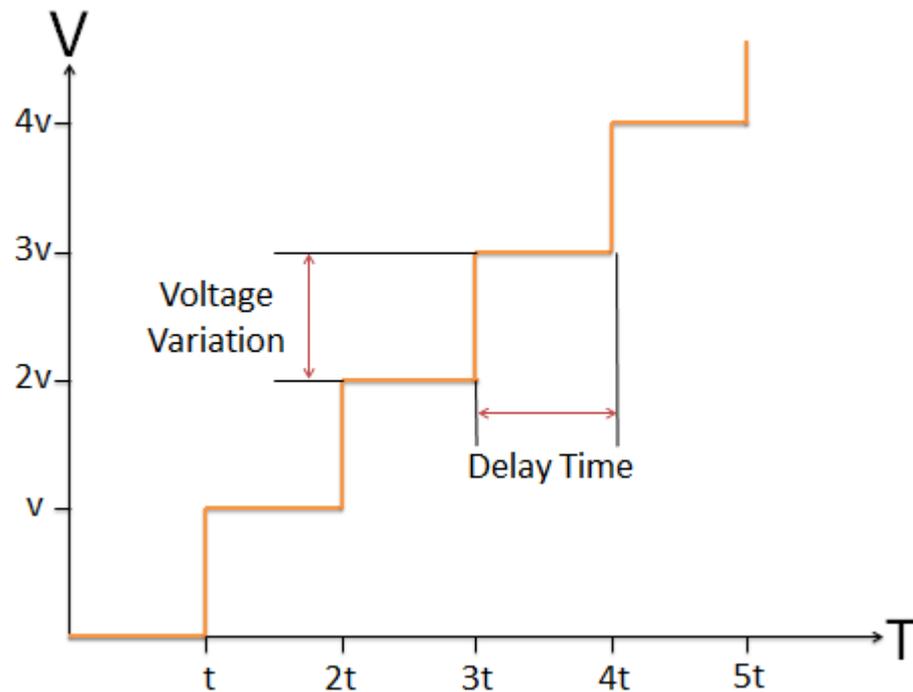


圖.3-2-4 Agilent 4155C I/V sweep 功能電壓變化說明圖

## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 實驗材料介紹

#### 4-1-1 固態溶質

##### (1) 聚芴 (polyfluorene, PF)

高分子發光二極體始於 1990 年英國劍橋大學 Friend 等人的研究，發現共軛高分子可做為發光二極體材料，開啟了高分子發光二極體的時代。PF 熱安定、化學穩定性均不錯，且具有很高的螢光量子產率 (fluorescence quantum yield)，螢光放射波長函數在 400~460 nm (藍光)，很適合作為發藍光的結構。但是光學穩定性不佳，如容易有激發雙體、凝集的現象產生，大大限制其應用性。PF 的基本單位芴 (fluorene) (圖.4-1-1)。其材料另一個缺點，就是其 HOMO 能階太低，當以 ITO 電極為陽極時，電洞注入不易。PF 為高分子發光材料，有相當良好的光電特性，藉由連結不同特性之取代機可改變材料能階而可發出可見光範圍內的所有光色。PF 則是將 fluorene 的 2 號位及 7 號位的碳原子鍵結，而形成高分子材料如圖.4-1-2。

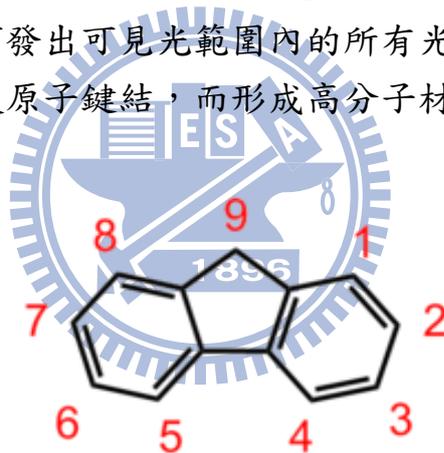


圖.4-1-1 fluorene 化學結構式

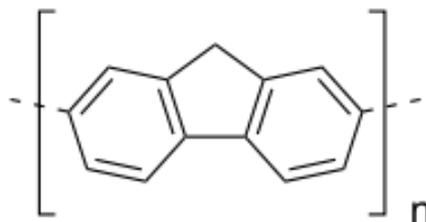


圖.4-1-2 polyfluorene 化學結構式

本實驗室使用的 PF 衍生物材料為國立成功大學光電工程研究所郭宗枋老師實驗室所提供，為 LUMATION Green-B polyfluorene (Dow Chemical)，其螢光放射波長函數約在 540 nm (發黃綠光)。

## (2) 聚氧化乙烯 (poly ethylene oxide, PEO)

PEO 是一種非離子性高分子聚合材料，可以有效地提供高分子材料以及離子性鹽類之間鍵結，使材料於溶劑中溶解後能夠充分的混合，於溶劑製程中有效地幫助主動層的成膜，並且提供離子性鹽類傳輸離子的管道，進而增加元件發光效率 (圖.4-1-3)。

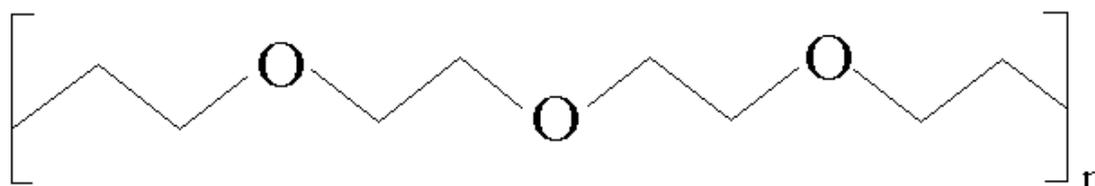


圖.4-1-3 poly ethylene oxide 化學結構式

## (3) lithium-trifluoromethanesulfonate (LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, LiTf)

LiTf 為離子性鹽類，於過去相當多有關 MEH-PPV 的 polymer LEC 研究中發現，PEO 與 LiTf 混合於高分子發光材料中，可藉由 PEO 使 LiTf 與高分子發光材料混合，提供離子性鹽類傳輸離子的管道，可增加發光效率 (圖.4-1-4)。

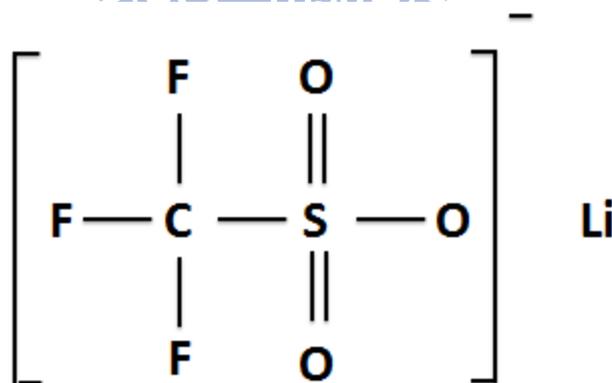


圖.4-1-4 lithium-trifluoromethanesulfonate 化學結構式

## (4) [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>

臺灣大學汪根權教授實驗室提供 (圖.4-1-5)，為一高效率橘紅光磷光材料，發光頻譜為 593 nm，元件量子產率達 0.32，其中 ppy 代表 2-phenylpyridine，SB 代表 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene。此材料具有螺環 (spiro) 結構的 SB 基團 (圖.4-1-6)，可有效達到空間阻隔 (steric hindrance)

效果，防止材料自我淬熄，製成元件之外部量子效率可達 7.1 %，功率效率可達 22.6 lm/W。

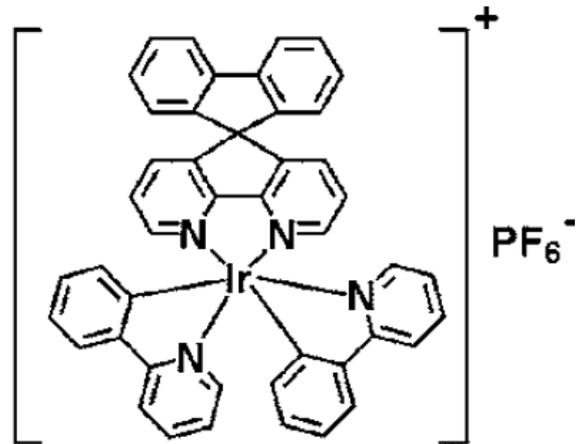


圖.4-1-5 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> 化學結構式

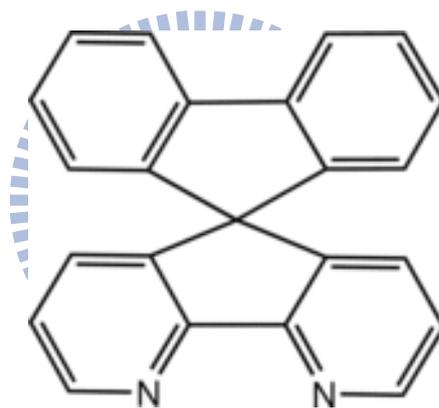


圖.4-1-6 具有螺旋 (Spiro) 結構的 dasb 基團化學結構式

(5) poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)

PEDOT:PSS 是一種高分子聚合物的水溶液 (圖.4-1-7)，同時具有高導電度與高透光性，對於電洞的注入以及主動層的成膜有顯著效果，且根據不同的配方可以得到導電率不同的水溶液。從化合物的名稱上可以看出 PEDOT:PSS 是由 PEDOT 和 PSS 兩種物質構成，PEDOT 是 EDOT (3,4-二氧乙炔塞吩) 單體的聚合物，PSS 是聚苯乙烯磺酸鹽。這兩種物質在一起提高了 PEDOT 的溶解性，水溶液導電物主要應用於有機發光二極體、有機太陽能電池等元件的電子傳輸層。德國拜耳公司(Bayer)掌握著 PEDOT:PSS 單體 EDOT 的專利，並開發出了不同導電率的聚合物水溶液。



圖.4-1-7 PEDOT:PSS 化學結構式

#### 4-1-2 液態溶劑

(1) 氯苯 (chlorobenzene, CB) (圖.4-1-8 (a)):

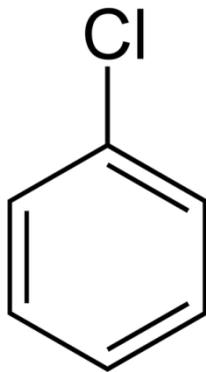
氯苯是苯的一個氫被氯原子取代後形成的化合物，分子式為  $C_6H_5Cl$ ，室溫下為無色易燃的液體，與水的溶解度低，與多數有機溶劑溶解度高，可做為有機溶劑。本研究中使用溶液製程，利用氯苯溶解 PF。

(2) 二氯甲烷 (dichloromethane, DCB) (圖.4-1-8 (b)):

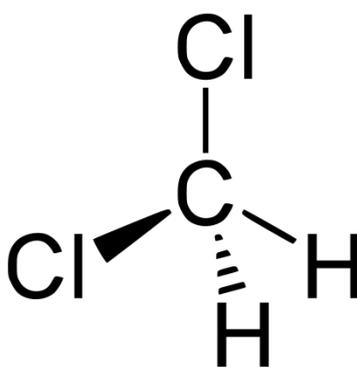
無色透明易揮發液體。具有類似醚的刺激性氣味，具有廣譜的溶解力、低沸點以及相對而言最低的毒性和相對而言最好的反應惰性。本研究中因於混合物中加入離子性鹽類，為增加溶質於溶劑中的溶解度，必須於氯苯中加入相當比例之二氯甲烷。

(3) 環己酮 (cyclohexanone, ANONE) (圖. 4-1-8 (c)):

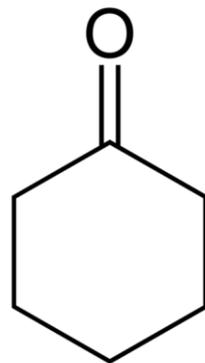
環己酮是六個碳的環酮，室溫下為無色油狀液體，有類似丙酮的氣味，可與大多數有機溶劑混溶。本研究中因必須溶解 PEO，故加入環己酮。



(a) 氯苯

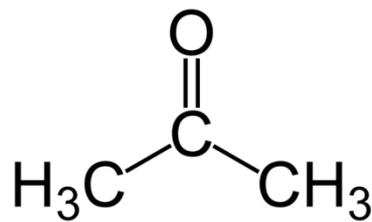


(b) 二氯甲烷

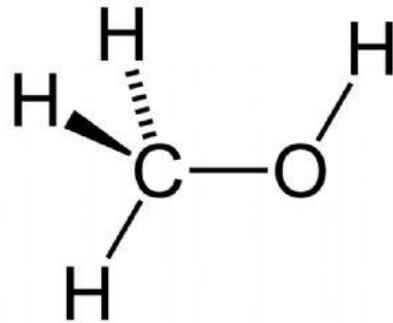


(c) 環己酮

圖.4-1-8 (a) 氯苯 (b) 二氯甲烷 (c) 環己酮 之化學結構式



(a)丙酮



(b)甲醇

圖.4-1-9 (a)丙酮 (b)甲醇之化學結構式

### 4-1-3 清洗溶劑

#### (1)Tergitol NP-10

為介面活性劑，利用超音波震盪洗淨原理，配合介面活性劑特性，可初步清潔物體表面之髒污。

#### (2)去離子水

為去掉了鈉、鈣、鐵、銅等元素的陽離子以及氯、溴等元素的陰離子後的水。這意味著，除了  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  外，去離子水中不含有其他任何離子成分，但仍可能有一些有機物以非離子形態存在於其中。去離子水可通過離子交換分離等過程生產。可清洗物體表面之有機溶劑或介面活性劑。

#### (3)丙酮 (圖. 4-1-9 (a))

丙酮也稱作二甲基酮，是最簡單的酮，為一種有特殊氣味的無色可燃液體。在常溫下為無色透明液體，易揮發、易燃，有芳香氣味。是一種重要的揮發性有機溶劑，亦為實驗室常備的洗滌用溶劑。

#### (4)甲醇 (圖. 4-1-9 (b))

甲醇是一種有機化合物，是最簡單的醇類。甲醇很輕、揮發度高、無色、易燃及有毒。本實驗利用其低沸點之特性，可完全清除物體表面之水痕。

本實驗材料供應列於表.4-1-1

表.4-1-1 實驗材料供應列表

品名	縮寫	供應商 (提供者)	純度等級
LUMATION Green-B polyfluorene	PF	 (成功大學光電所 郭宗枋老師)	
poly ethylene oxide	PEO	<b>SIGMA-ALDRICH</b>	Average Mw 5 million
Lithium- Trifluoromethane -sulfonate (LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> )	LiTf	<b>SIGMA-ALDRICH</b>	99.995 %
[Ir(2-phenylpyrid ine) <sub>2</sub> 4,5-diaza-9,9 '-spirobifluorene] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[Ir(ppy) <sub>2</sub> (dasb)]PF <sub>6</sub>	國立台灣大學 化學研究所 汪根權老師	
acetone	丙酮	榮明化工股份有限公司	CMOS 等級
methanol	甲醇	榮明化工股份有限公司	CMOS 等級
detergent (Tergitol)	介面活性劑	<b>SIGMA-ALDRICH</b>	TYPE : NP10
chlorobenzene	氯苯 (CB)	<b>Alfa Aesar</b> A Johnson Matthey Company	99.9 %
dichloromethane	二氯甲烷 (DCB)	<b>Alfa Aesar</b> A Johnson Matthey Company	99.7 %
cyclohexanone	環己酮 (ANONE)	<b>Fisher Chemical</b>	99.9 %

## 4-2 實驗設計

### 4-2-1 實驗材料選擇

利用 PF 為發光材料所製成之 PLED 元件有相當高且穩定的發光效率，但就如同前一小節實驗材料介紹中所提到，因 PF 的 HOMO 能階太低，當以 ITO 為陽極時，低電壓時電洞注入不易，導致操作電壓較高；而以陽離子過渡金屬錯合物為發光材料所製成之 LEC 元件，因材料內包含有螺環結構，可增加空間位阻，減少自我淬熄的發生，元件效率很高，但 LEC 元件由於是利用載子注入半導體材料中產生氧化還原反應而形成離子性摻雜，而建立起類似無機半導體的 PIN 結構，由於需要離子的形成與漂移，使元件反應速度較慢。

本研究中於 PLED 主動層中加入高分子材料 PEO 及離子性鹽類 LiTf，探討增加載子傳輸機制後對元件操作電壓的改善以及元件效率的影響。利用主客體能量傳輸系統，利用 PF 為主體材料，陽離子過渡金屬錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  為客體材料時，增加磷光發光，探討發光效率的改變；反之利用陽離子過渡金屬錯合物為主體材料，PF 為客體材料時，探討元件效率及反應速率的影響。

### 4-2-2 金屬電極厚度選擇

為求實驗量測時的精準度，蒸鍍陰極金屬必須考慮其厚度條件，較薄的陰極金屬可能會有透光的情形，而造成元件量測時的誤差，所以我們採用 100 nm 厚度之鋁金屬來作為元件電子注入極的厚度，以確保不會有光從陰極金屬部分散失。

### 4-2-3 實驗元件編號定義

Device A : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / PF / Al (100 nm)

Device B : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / [PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.025)]  
/ Al (100 nm)

Device C : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / [PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.05)]  
/ Al (100 nm)

Device D : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / [PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075)]  
/ Al (100 nm)

Device E : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / [PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.1)]  
/ Al (100 nm)

Device F : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (10 %)} / Al (100 nm)

Device G : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (20 %)} / Al (100 nm)

Device H : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (30 %)} / Al (100 nm)

Device I : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (40 %)} / Al (100 nm)

Device J : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (50 %)} / Al (100 nm)

Device K : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (60 %)} / Al (100 nm)

Device L : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (80 %)} / Al (100 nm)

Device M : ITO / PEDOT:PSS (30 nm) / {PF (0.3) : PEO (0.42) : LiTf (0.075) :  
[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> (100 %)} / Al (100 nm)

#### 4-2-4 實驗電性量測電壓掃描編號定義

I-V Sweep A : 40 mV / Second

I-V Sweep B : 80 mV / Second

I-V Sweep C : 160 mV / Second

I-V Sweep D : 320 mV / Second

I-V Sweep E : 640 mV / Second

## 4-3 實驗與結果

### 4-3-1 實驗一：polyfluorene 標準有機電激發光元件製作

#### 4-3-1-1 實驗一說明

於本研究實驗一開始，必須設定一標準元件製程，以利未來條件改變之特性比較。本實驗中元件皆為單層發光結構，並以玻璃為基板，ITO 為陽極，蒸鍍鋁電極為陰極，PEDOT:PSS 為電洞傳輸層。於溶液製程中，利用溶劑搭配加熱攪拌平台與磁性攪拌子之加熱混合功能溶解高分子材料，其溶液濃度固定為 20 mg/1 ml，並於標準清洗程序(見 3-1-2 製程步驟)後，旋轉塗佈電洞傳輸層 PEDOT:PSS 並加熱揮發多餘溶劑，而後旋轉塗佈主動(發光)層，再置於超低水氧環境手套箱中以固定時間及溫度加熱揮發多餘溶劑，而後蒸鍍鋁電極，最後量測則以固定環境量測平台進行電性測量。

#### 4-3-1-2 實驗一溶液調配

利用精密電子天平秤得 10 mg 之 PF 與利用微量滴管得到體積比例為二氯甲烷：氯苯 = 1：4 之 0.5 ml 溶劑混合，經過加熱攪拌均於混合後得到主動層溶液(圖.4-3-1-1)。再利用旋轉塗佈製程(見 3-1-2 元件製程步驟)製作出高分子發光二極體元件(Device A)。

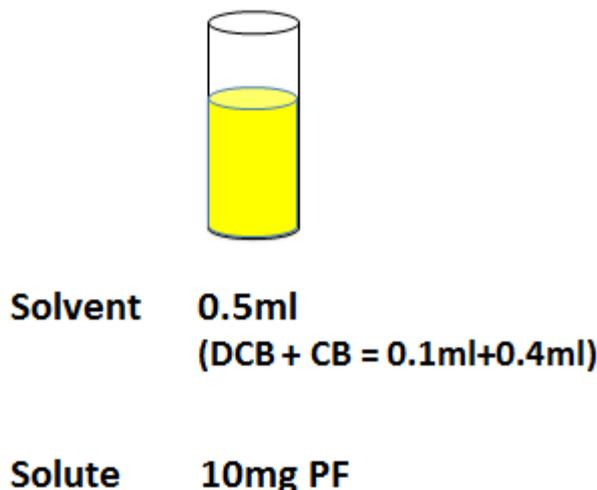
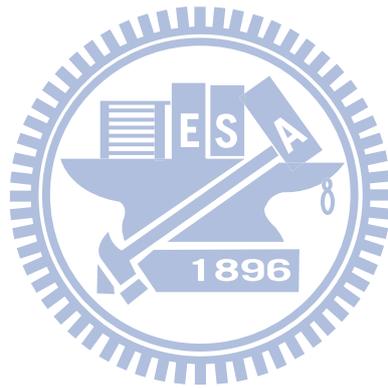


圖.4-3-1-1 實驗一溶液調配說明圖

#### 4-3-1-3 實驗一結果

使用高分子發光材料 PF 作為主動層，PEDOT:PSS 作為電洞傳輸層，鋁為陰極金屬，ITO 玻璃為陽極金屬及玻璃基板製成之有機高分子電激發光元件，於 6 V 偏壓時達到  $1 \text{ cd/m}^2$  的亮度（圖.4-3-1-2），9.6 V 時最大功率效率可達  $1.98 \text{ lm/W}$ （圖.4-3-1-3），11.72 V 可達到最大電流效率  $\eta=6.52 \text{ cd/A}$ （圖.4-3-1-4），11.6 V 時最大外部量子效率達 1.7 %（圖.4-3-1-5）。



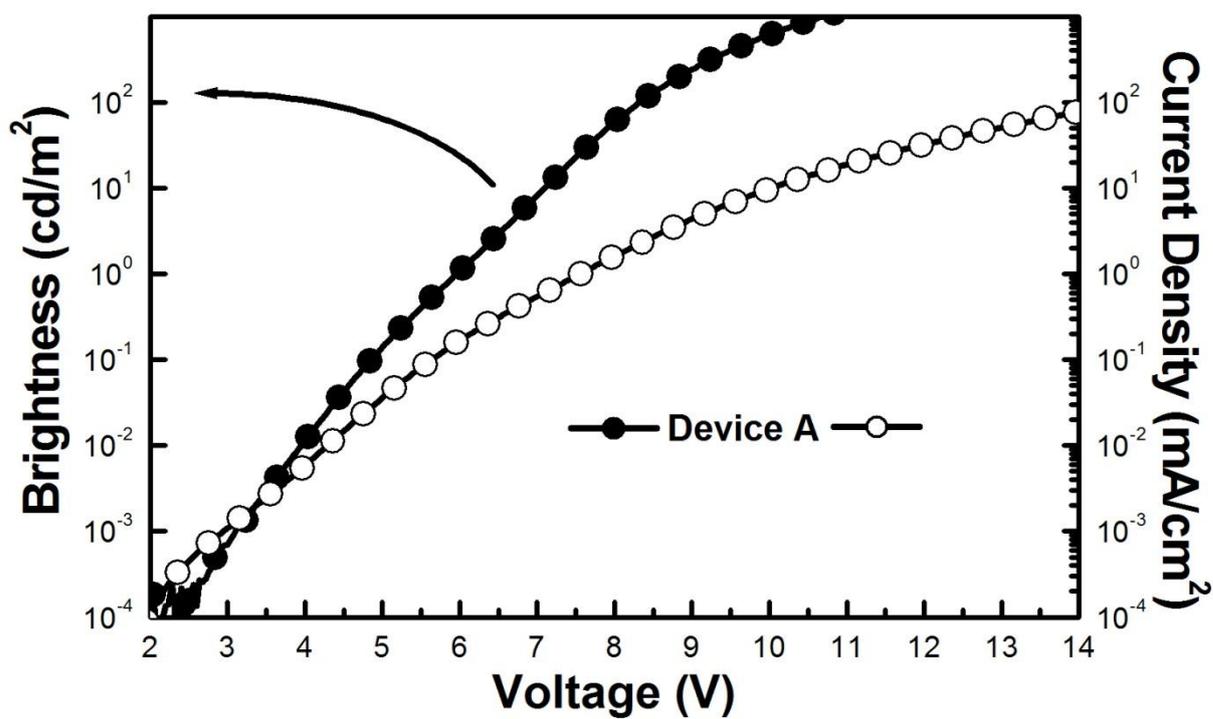


圖.4-3-1-2 polyfluorene 高分子發光二極體元件 I-L-V curve

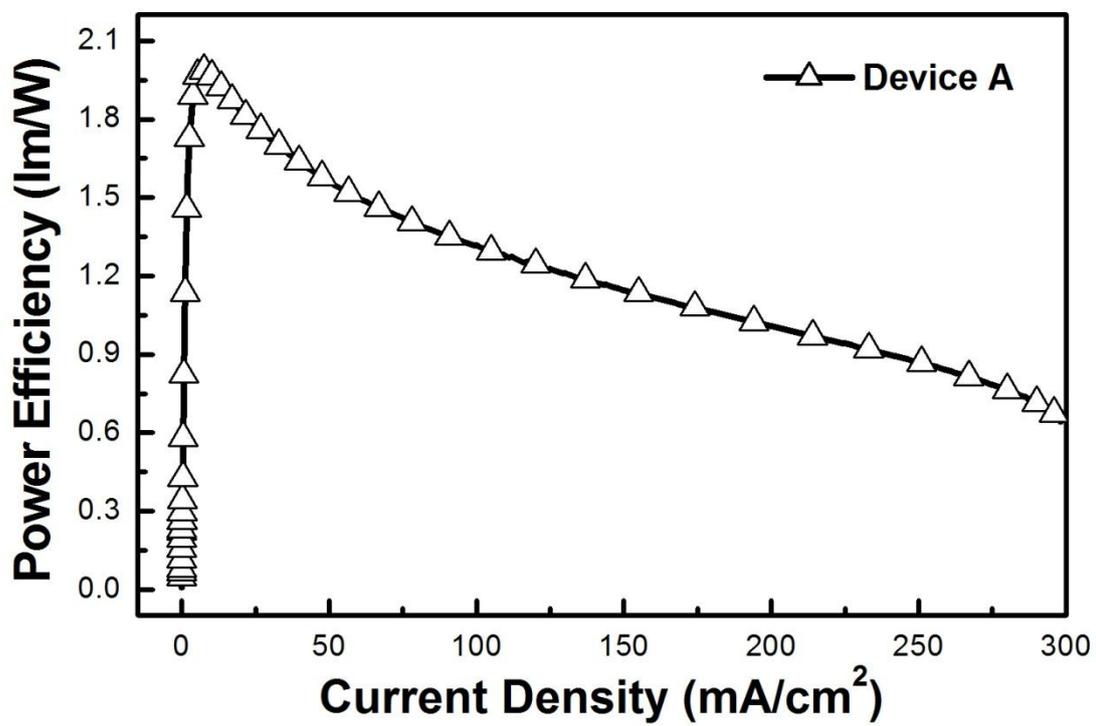


圖.4-3-1-3 polyfluorene 高分子發光二極體元件功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係圖

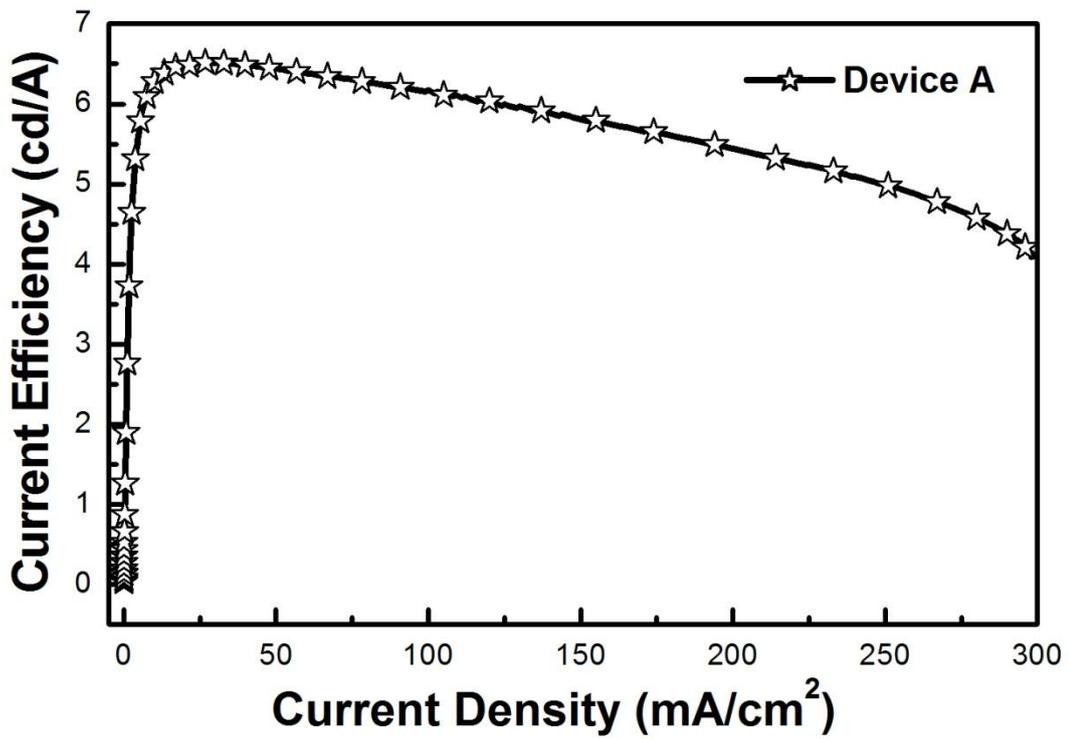


圖.4-3-1-4 polyfluorene 高分子發光二極體元件電流效率 current efficiency(cd/A)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係圖

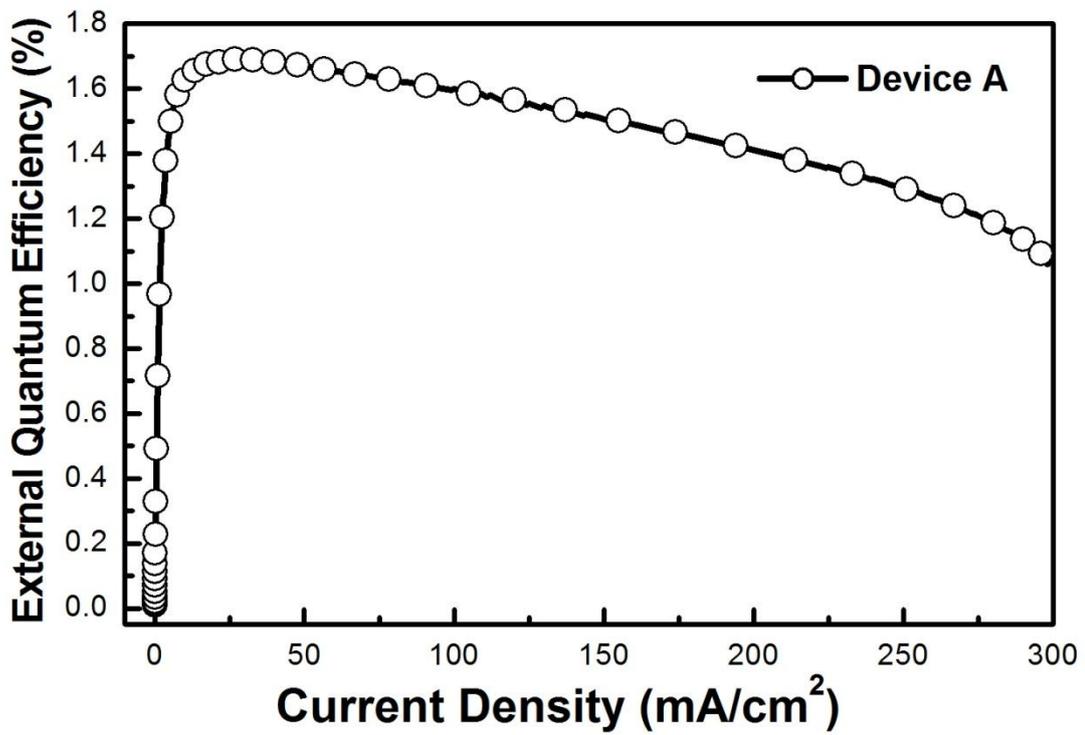


圖.4-3-1-5 polyfluorene 高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係圖

## 4-3-2 實驗二：利用離子性鹽類增加載子注入效率並且同時降低有機電激發光元件操作電壓

### 4-3-2-1 實驗二說明

根據 LEC 材料 MEH-PPV 的相關論文研究，於高分子發光材料中加入離子性鹽類 LiTf 以及高分子材料 PEO 可幫助載子傳輸，且可使低電壓時電子電洞傳輸效率增加，故可使操作電壓降低。本論文研究根據離子性鹽類與高分子材料混合造成的效果，將此架構導入 PLED 的製作，預期能達到降低操作電壓的效果。

### 4-3-2-2 實驗二溶液調配

用丙酮洗淨並吹乾樣品瓶，以吸取範圍為 0.1 ml 至 1 ml 之微量滴管加入氯苯及二氯甲烷，其比例為 4：1，為 Solvent A。利用電子天平精確量測固態溶質，誤差不超過 0.1 mg，於一號瓶中放入 6 mg PF 及 8.4 mg PEO，二號瓶中放入 10 mg LiTf。為維持溶液中固態溶質與溶劑的比例為 20 mg/1 ml，於一號瓶中加入 0.3 ml 之 Solvent A 及 0.42 ml 之環己酮。因溶液中 LiTf 的比例十分稀少，由於微量天秤的準確度有限，如秤量非常小的重量會使誤差變大，故必須放大秤量的重量後在以溶劑稀釋後吸出，以得到較精準之溶質。故於二號瓶中加入 0.5 ml 之環己酮後，確定溶劑與溶質充分混合後，再以吸取範圍為 0.02 ml 至 0.2 ml 之微量滴管吸取 0.075 ml 之溶液加入一號瓶中，再加入磁性攪拌子，鎖緊瓶蓋並用 PARAFILM<sup>®</sup> M 封口膜封緊瓶口以防止溶劑散出，外部包覆鋁箔紙避免照光造成溶液特性改變，放置於加熱攪拌平台上，以轉速 360 rpm、溫度 60 °C 加熱攪拌至少 8 小時，以達完全溶解混合。此時固態溶質比例為 PF：PEO：LiTf = 0.3：0.42：0.075。調配說明見圖.4-3-2-1。

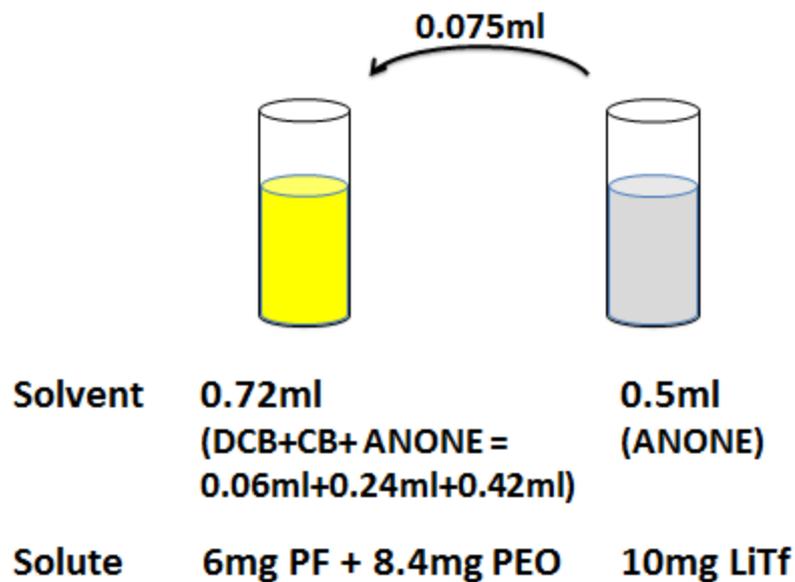


圖.4-3-2-1 實驗二溶液調配說明圖

#### 4-3-2-3 實驗二結果

離子性鹽類 LiTf 以及高分子材料 PEO 加入 PF 中，形成導電性摻雜，改善 PF 於低電壓時載子注入不易的問題，成功地使操作電壓（亮度達  $1 \text{ cd/m}^2$  的電壓）從 6 V 降至 4.7 V（圖.4-3-2-2），達到低電壓操作效果。而在元件電流部分，可以看到加入 PEO 以及 LiTf 後元件電流明顯的上升，但是元件亮度卻反而在 7 V 之後開始趨近飽和，研判可能的原因是加入過多的 PEO，使得大部分的載子在 PEO 上傳輸而沒有傳到 PF 上進行複合發光。所以在圖中發現降低操作電壓的同時，元件的亮度與整體效率也下降了不少（圖.4-3-2-2、圖.4-3-2-2），推測可能是在載子注入獲得改善的同時，發光層的電子與電洞遷移率並沒有平衡所導致的現象。

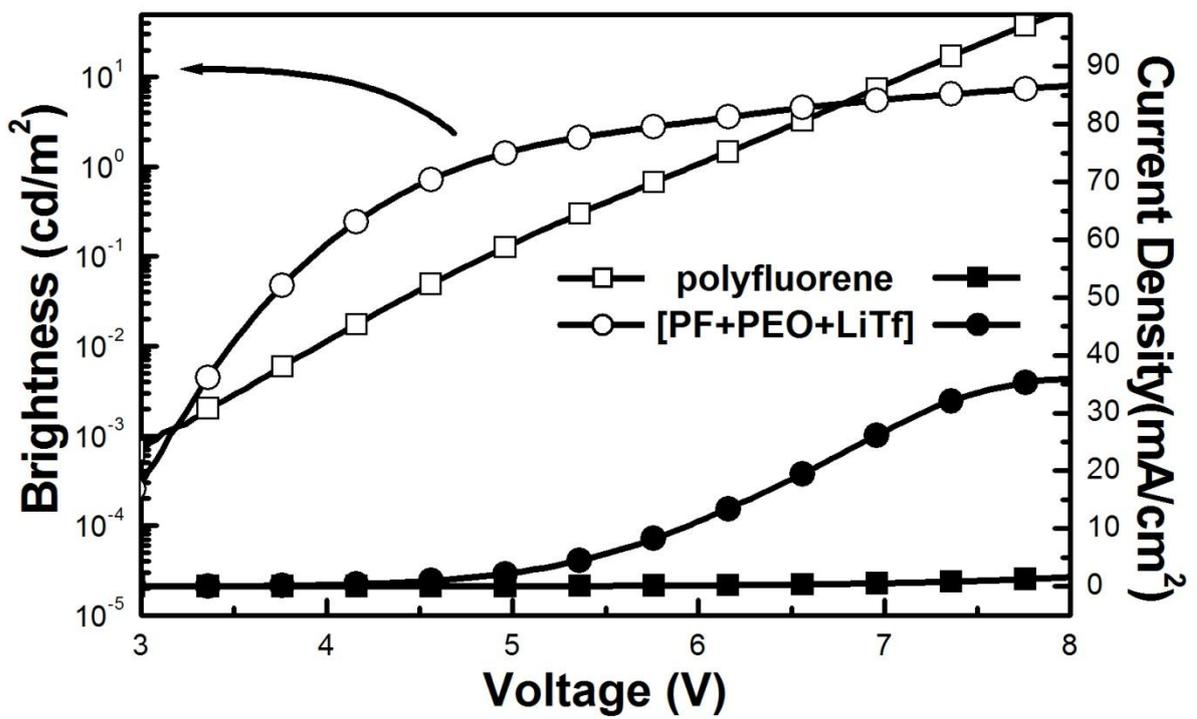


圖.4-3-2-2 加入 PEO 與 LiTf 之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖

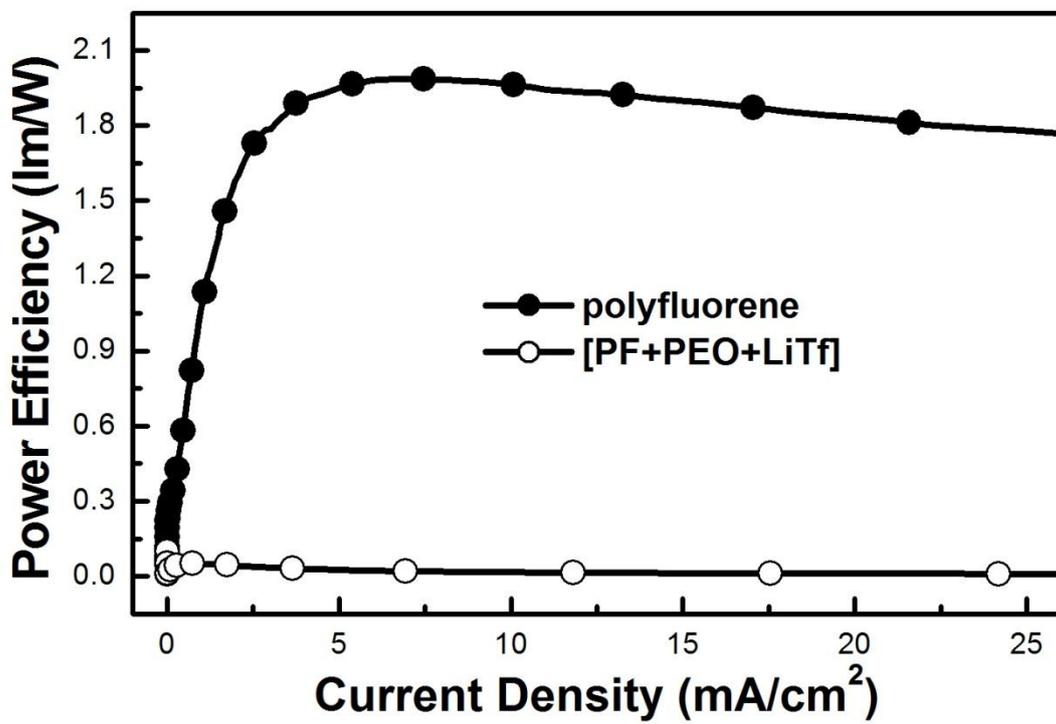


圖.4-3-2-2 加入 PEO 與 LiTf 之高分子發光二極體元件  
功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

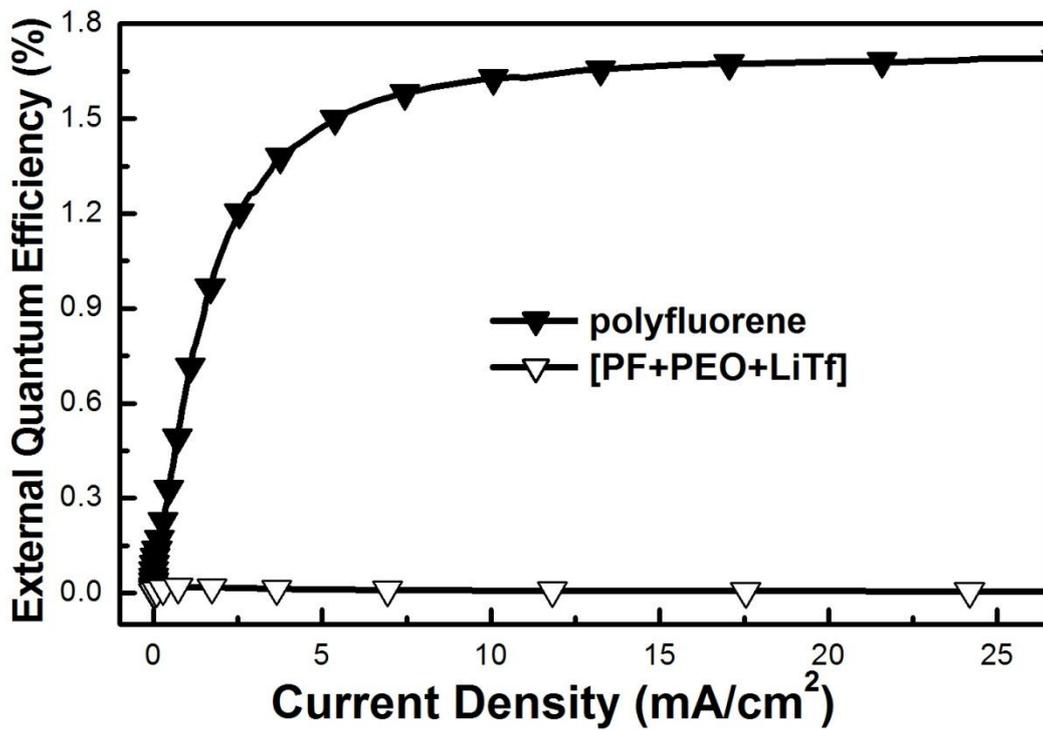


圖.4-3-2-3 加入 PEO 與 LiTf 之高分子發光二極體元件  
 外部量子效率 external quantum efficiency(%)  
 對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

### 4-3-3 實驗三：離子性鹽類濃度對降低有機電激發光元件操作電壓之效果

#### 4-3-3-1 實驗三說明

根據實驗二可得到利用離子性鹽類 LiTf 可有效降低有機電激發光元件操作電壓之效果，進一步於本實驗研究改變離子性鹽類於主動層混合溶液中濃度對降低元件操作電壓之效果。

#### 4-3-3-2 實驗三溶液調配

同實驗二之溶液調配方式，僅於 LiTf 的濃度做調整，分別調製 PF、PEO、LiTf 比例為(1) 0.3 : 0.42 : 0.025 (2) 0.3 : 0.42 : 0.05 (3) 0.3 : 0.42 : 0.075 (4) 0.3 : 0.42 : 0.01 四罐溶液，四罐溶液固態溶質與溶劑的比例皆為 20 mg/1 ml，而溶劑的比例亦固定為氯苯：二氯甲烷：環己酮 = 0.225 : 0.075 : 0.445，利用四罐溶液於相同條件下做出元件(1) Device B (2) Device C (3) Device D (4) Device E 進行電性量測。

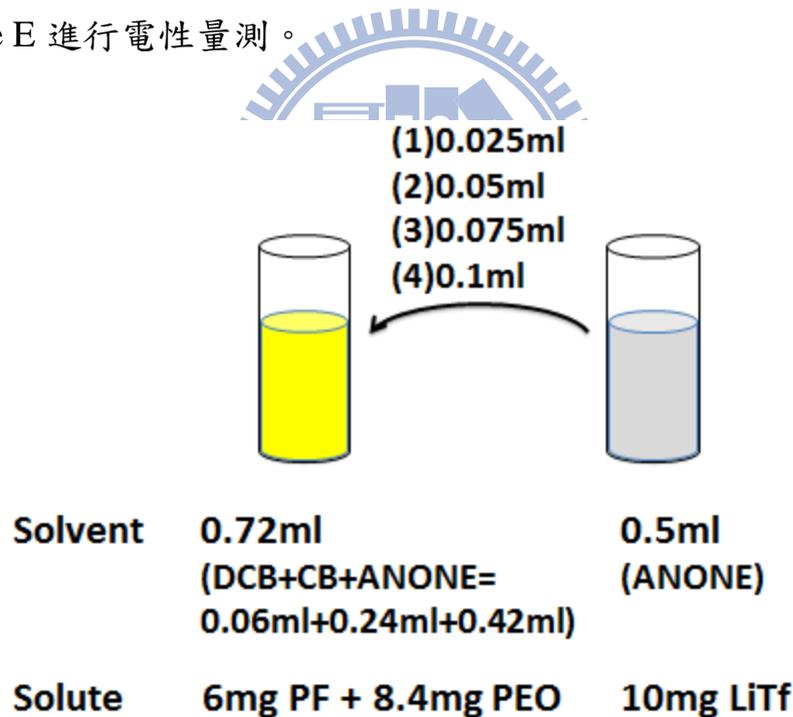
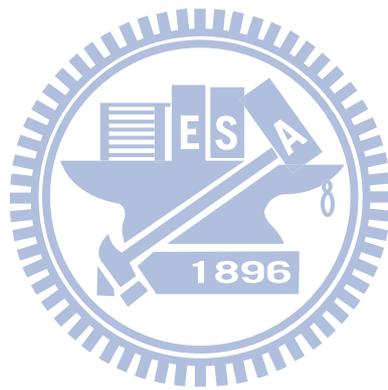


圖.4-3-3-1 實驗三溶液調配說明圖

#### 4-3-3-3 實驗三結果：

由圖.4-3-3-2 可知，改變離子性鹽類的濃度改變對於元件的亮度以及電性並沒有很顯著的影響，代表些許比例的鹽類即可提供最大效果之輔助載子注入效果。並且由圖.4-3-3-3 與圖.4-3-3-4 可發現改變離子性鹽類的濃度改變對於元件的功率效率以及外部量子效率亦沒有明顯的變化。於元件製

作時，雖然有加入 PEO 可輔助離子性鹽類與高分子發光材料的混合，但在過高的鹽類比例下，很容易造成相分離的現象，影響元件的製程。此實驗結果這對元件的製作有相當良好的幫助，有利於嘗試更多樣溶質比例的調配。



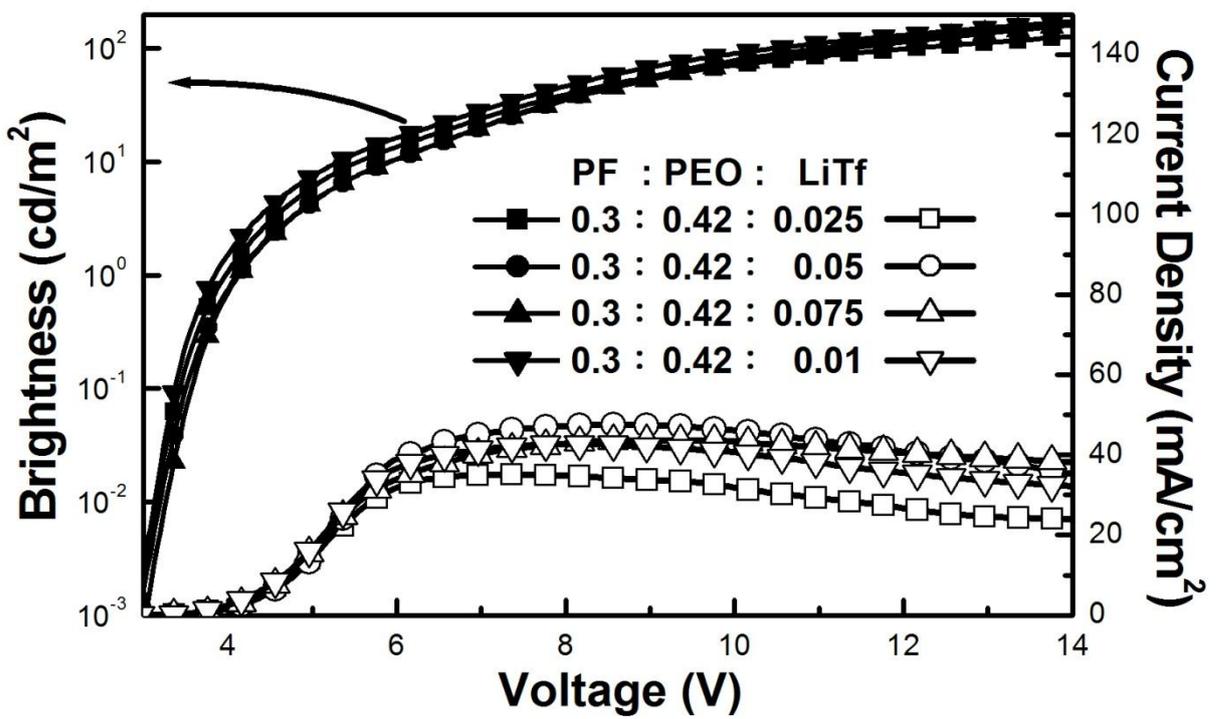


圖.4-3-3-2 不同 LiTf 濃度下高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖

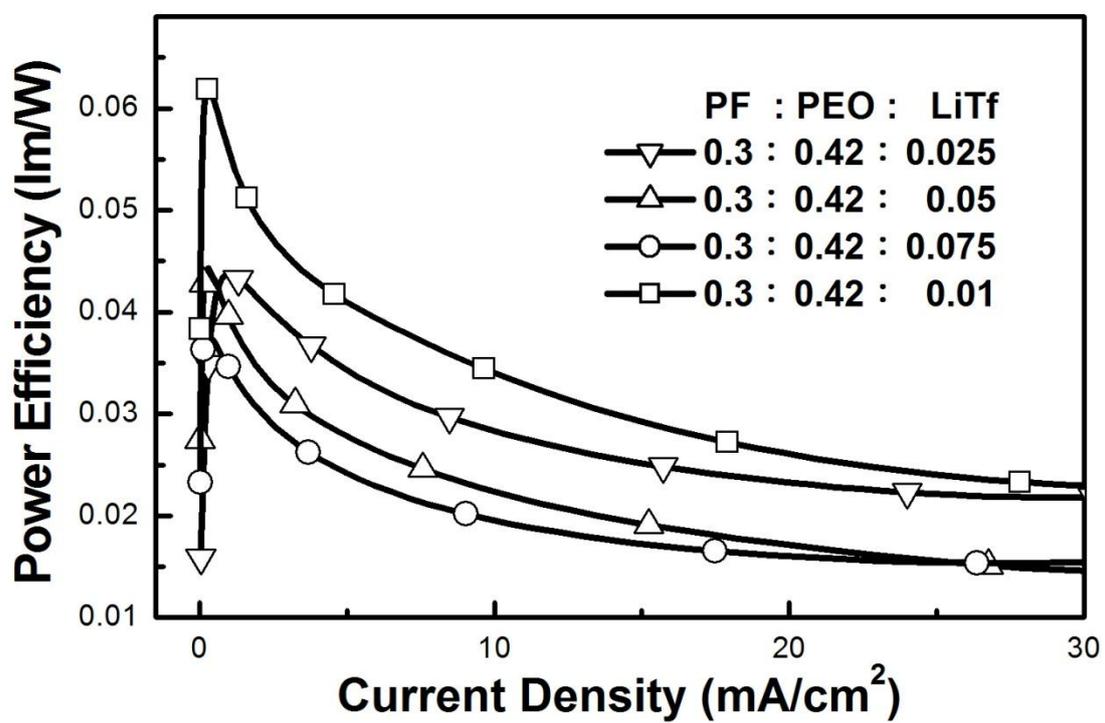


圖.4-3-3-3 不同 LiTf 濃度下高分子發光二極體元件  
功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

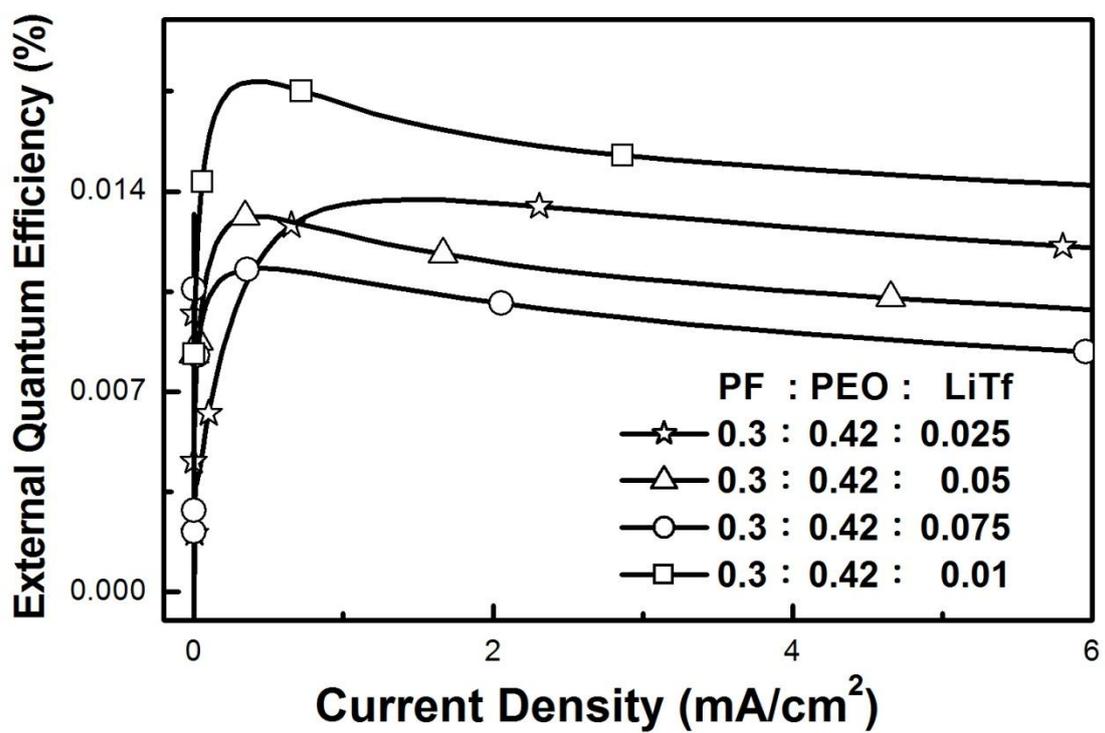


圖.4-3-3-4 不同 LiTf 濃度下高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

#### 4-3-4 實驗四：電性量測條件與導入離子性鹽類系統之元件的結果影響

##### 4-3-4-1 實驗四說明

由於將離子性鹽類系統導入有機電激發光元件中，離子性鹽類引致導電性摻雜，提高載子注入效率，但因離子性載子於元件中遷移率相對較低，會發生反應速度較慢之問題，如果在電性量測時沒有考慮將此效果，可能會影響電性量測之結果，故利用此實驗確認效果的影響，以設定標準量測元件之電壓掃描速度（圖.4-3-4-1）。

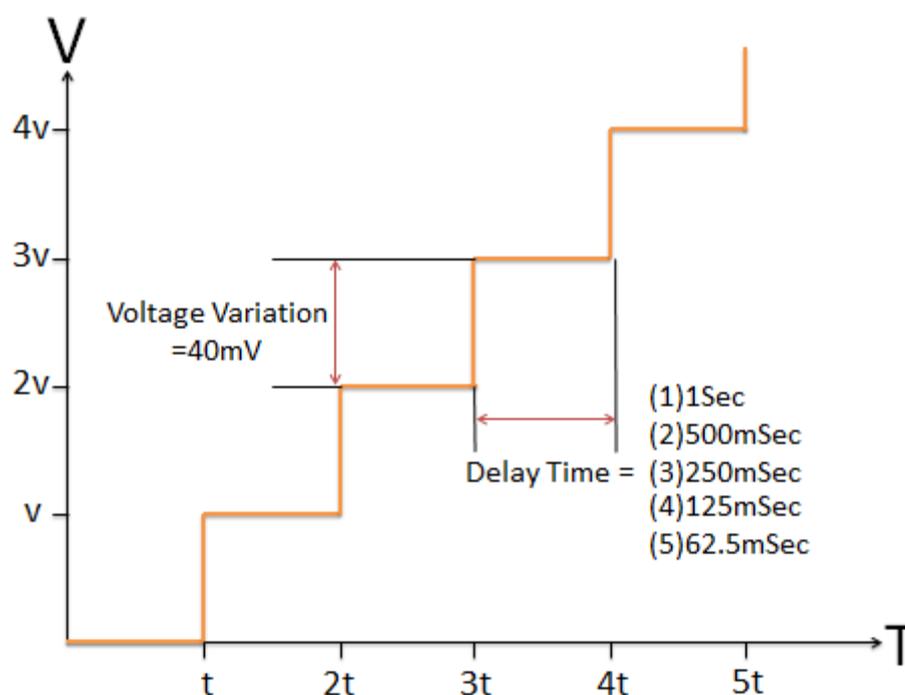


圖.4-3-4-1 實驗四實驗平台儀器設定說明

##### 4-3-4-2 實驗四平台儀器設定

製作一同實驗二之導入離子性鹽類系統有機電激發光元件，利用固定架構之電性量測平台進行量測，量測方式為輸入可調整時間區間內上升固定電壓差的方式，並利用光電二極體量測元件發光亮度。於同樣量測環境下改變量測速度的參數，電壓由 0V 持續上升至 20V，電壓上升的速度以 40mV 為單位，利用量測平台改變量測延遲電壓時間之功能，設定五種不同的延遲時間（圖.4-3-4-1），分別為(1)1 Sec、(2)500 mSec、(3)250 mSec、(4)125 mSec、(5)62.5 mSec，換算成固定時間內電壓差的改變則為(1)40 mV/Sec、(2)80 mV/Sec、(3)160 mV/Sec、(4)320 mV/Sec、(5)640 mV/Sec。利用以上

五種條件進行量測，則可得到因離子性鹽類遷移率對於元件操作反應速度的影響，而針對得到的結果找出往後進行此架構元件量測時所必須考慮的因素。本實驗使用元件為 Device D。

#### 4-3-4-3 實驗四結果

由電性量測結果可得，不同的電壓掃描速度對元件電性及效率皆有影響。在亮度的結果可發現，電壓掃描速度越快，則需要較高得電壓才能使元件發出一定亮度的光，因此測得的元件操作電壓較高。而由電流的結果可以發現，電壓掃描速度越慢，元件的電流會越快達到最高值，這個結果證明當元件電壓掃描速度慢時，由於離子性摻雜所造成的載子注入需要較長的反應時間，所以在元件電流的影響效果較明顯，若電壓掃描速度較快時，離子性摻雜的效果將沒有辦法趕上電壓掃描的速度，將不容易發現其效果(圖.4-3-4-2)。由外部量子效率與功率效率的結果可以發現，電壓掃描速度越快，可得到較高的外部量子效率與功率效率(圖.4-3-4-3、圖.4-3-4-4)。綜合以上結果，推測導電性摻雜形成的速度無法跟上較快的電壓掃描速度，所以電壓掃描速度太高時元件特性比較接近 PLED，操作電壓較高。且根據前述的元件效率結果，未形成導電性摻雜時的元件效率較高，與本實驗中較快的電壓掃描速度所得到的結果相同，進一步證實了我們的推論。若要得到較低的操作電壓及較高的量子效率，在單位時間內電壓上升量必須要取得平衡點，根據量子效率與功率的結果可發現，單位時間內電壓上升速度為 80 mV/Sec 時，量子效率明顯地小於速度小於 40 mV/Sec 以及其他條件下的結果。而單位時間內電壓上升速度為 40 mV/Sec 時，可得到低電壓操作的效果，且降低操作電壓之效果接近飽和。綜合以上結果，故選擇單位時間內電壓上升量為 40 mV/Sec 為本研究中量測標準條件。

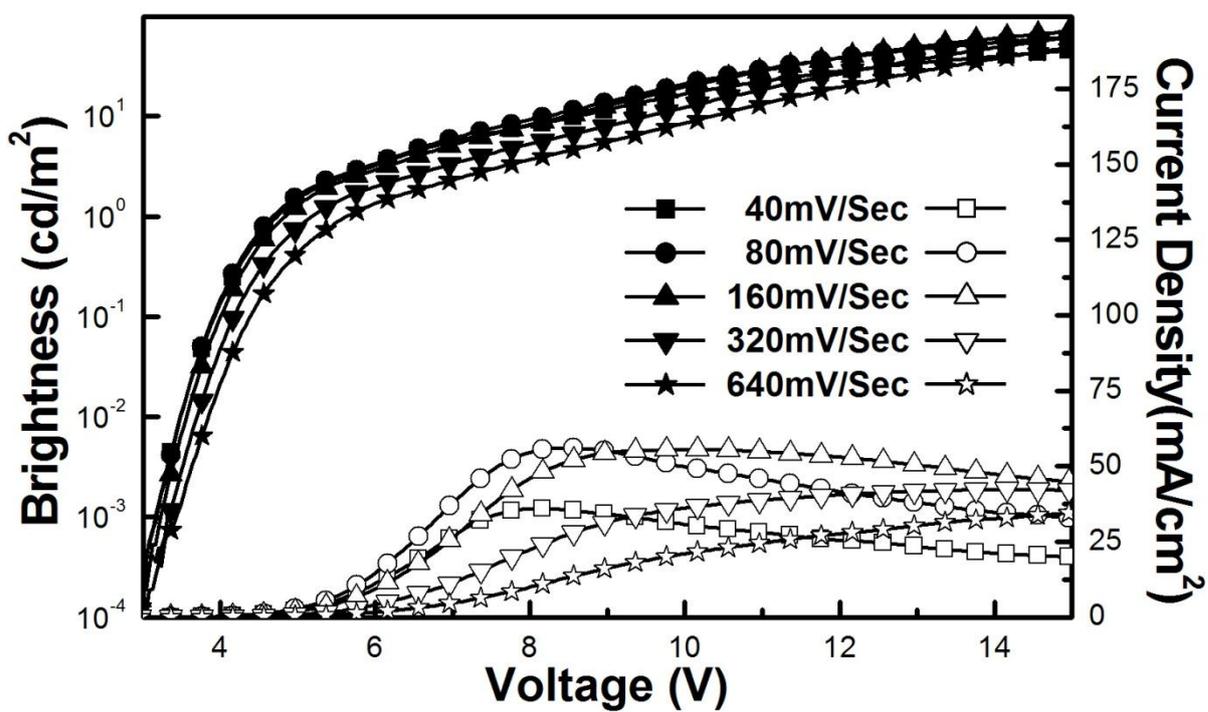


圖.4-3-4-2 相同時間內不同量測間隔之高分子發光二極體元件  
I-L-V curve 比較圖

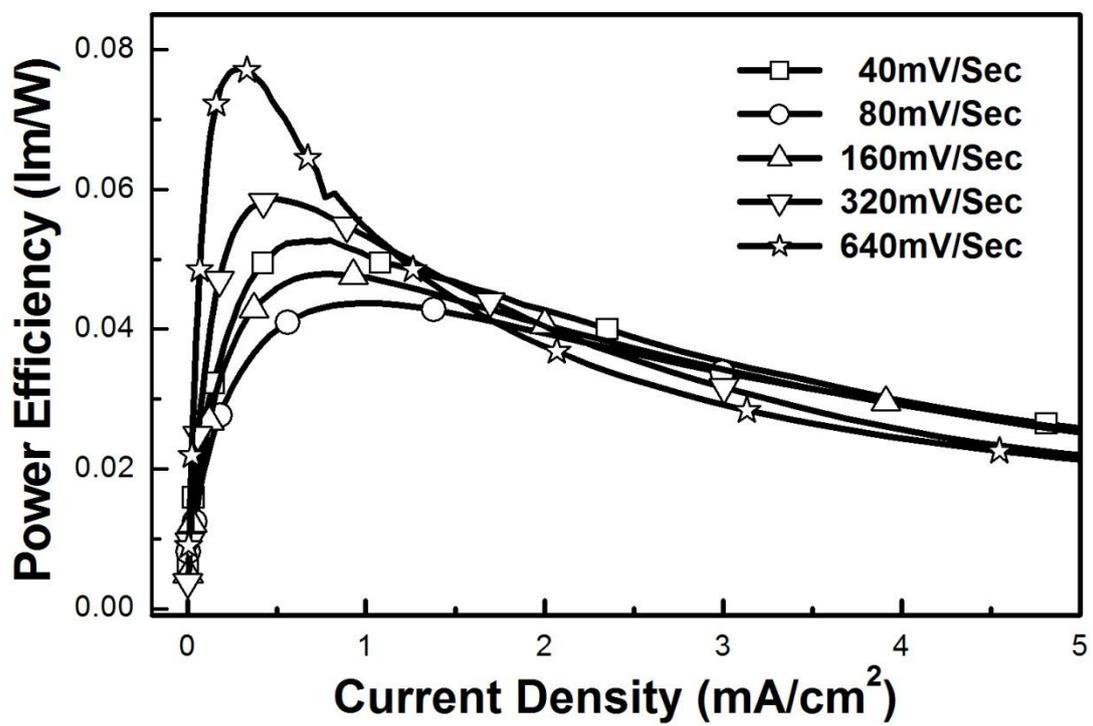


圖.4-3-4-3 相同時間內不同量測間隔之高分子發光二極體元件  
功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

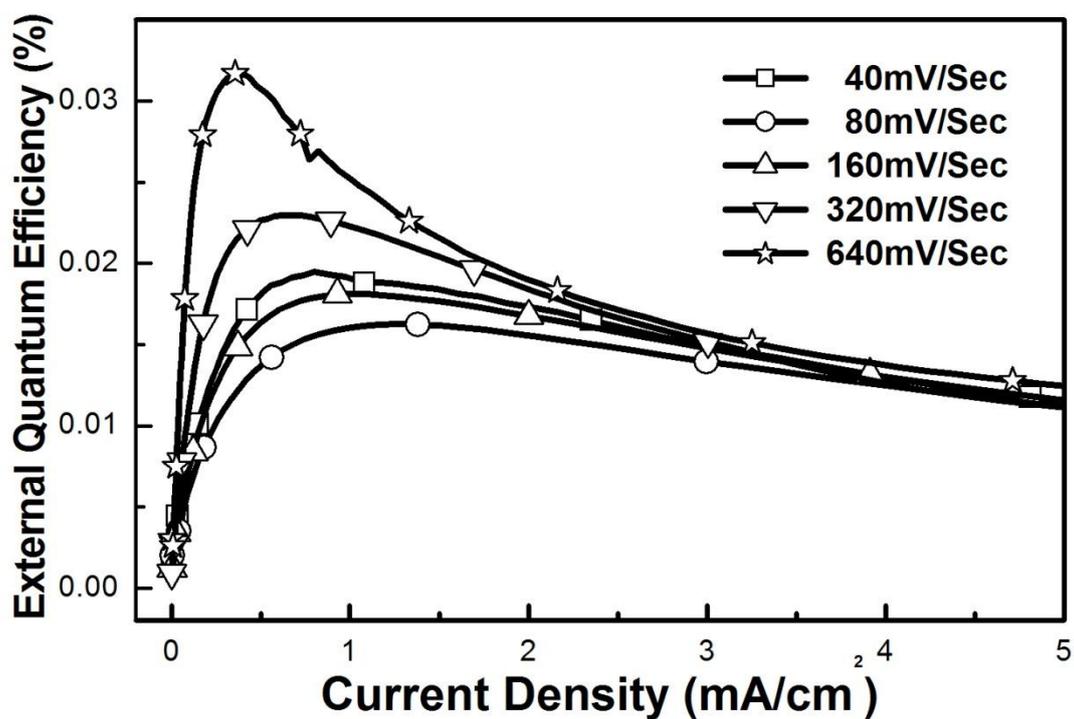


圖.4-3-4-4 相同時間內不同量測間隔之高分子發光二極體元件  
外部量子效率 external quantum efficiency(%)  
對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

### 4-3-5 實驗五：於導入離子性鹽類系統之有機電激發光元件中加入離子性過度金屬錯合物而形成主客體發光系統

#### 4-3-5-1 實驗五說明

導入離子性鹽類系統之有機電激發光元件成功的降低元件操作電壓，但也降低元件的量子效率，為了改善此現象，於主動層材料中加入離子性過度金屬錯合物，形成主客體發光系統，使原本螢光主體發出的光被高效率磷光客體吸收後，能量轉換再由客體發光，可改善元件之量子效率。

#### 4-3-5-2 實驗五溶液調配

製作一個同實驗一 (Device A) 與實驗二 (Device D) 的元件作為對照組，再另外製作一加入離子性過度金屬錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  為客體材料之元件，其加入之客體材料濃度為 10% (定義※)，於相同條件下做出元件 (Device F) 並量測，得到結果並比較。

※實驗定義：客體材料濃度為  $\frac{\text{客體材料重量}}{\text{PF} + \text{PEO} + \text{LiTf 的總重量}} \times 100\%$

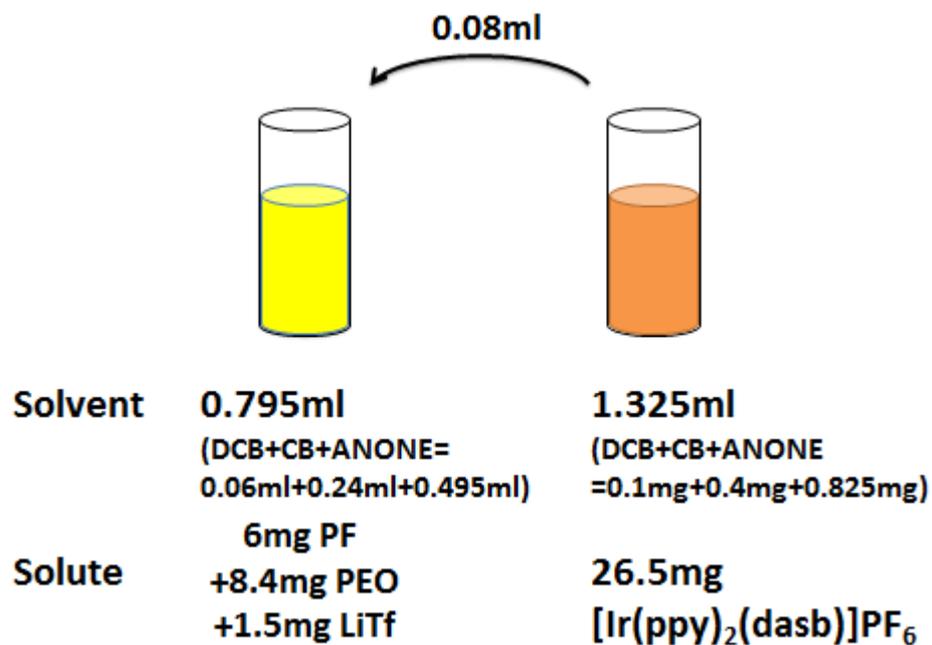


圖.4-3-5-1 實驗五溶液調配說明圖

### 4-3-5-3 實驗五結果

由實驗結果可得，於導入離子性鹽類系統之有機電激發光元件中加入離子性過渡金屬錯合物，形成主客體發光系統，由於客體發光效率高，又因低濃度摻雜降低了自我猝熄，且更能有效的提升元件效率。如圖.4-3-5-2所示，降低啟動電壓方面，最初PF元件順向偏壓須達6V左右才可達 $1\text{ cd/m}^2$ 之發光亮度，而加入離子性鹽類系統後，約需要4.7V以發出相同亮度的光。而加入離子性過渡金屬錯合物形成主客體系統後，僅需3.6V即可有相同的發光強度，大大地降低元件的操作起始電壓。值得注意的是，加入客體後的元件電流變小了(圖.4-3-5-2)，這是由於能階較小的客體在主體內形成了載子捕捉(carrier trapping)，降低了載子遷移率所導致。實驗二中因加入離子性鹽類而降低元件效率，於本實驗中加入離子性過渡金屬錯合物也改善了此項缺點，由圖.4-3-5-3、圖.4-3-5-4、圖.4-3-5-5可見元件功率效率、電流效率以及外部量子效率都有獲得顯著之改善。不僅如此，與原本PF元件比較起來，加入離子性鹽類與高分子材料以及導入離子性過渡金屬錯合物形成主客體系統後，元件能在較低電壓以及較低電流密度時即可達到元件之最高效率，如此優點可使未來於產品的應用上達到更佳的節能效果。



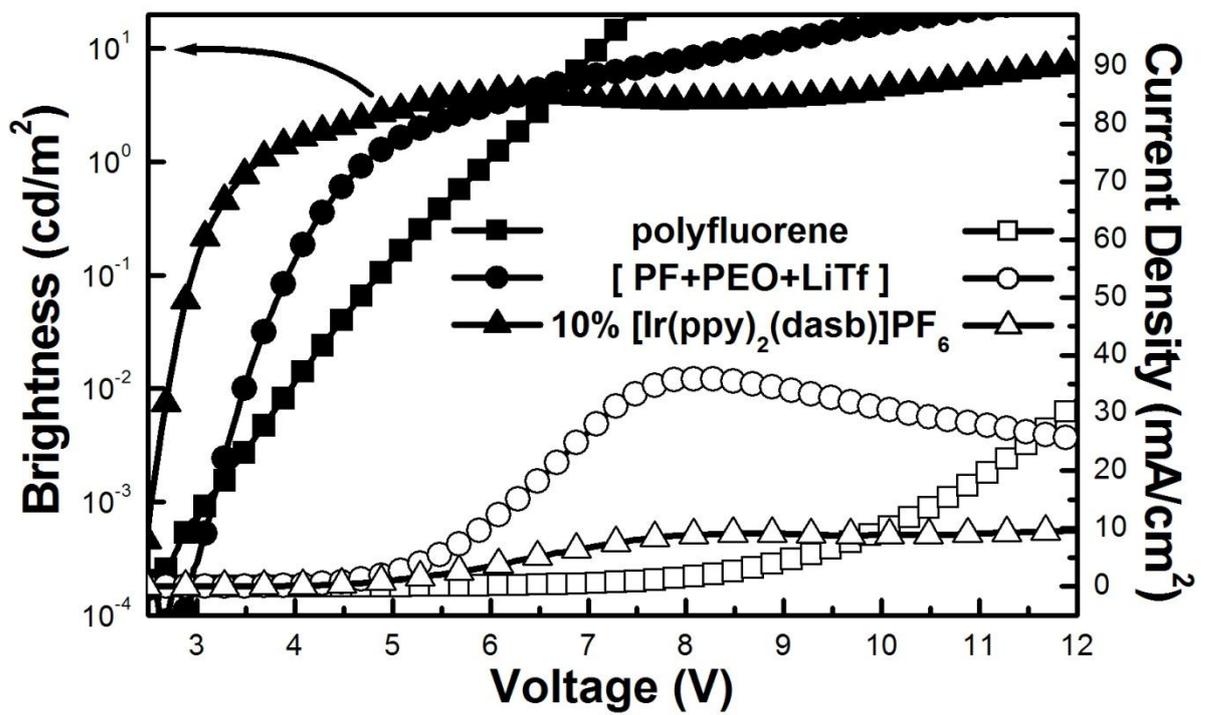


圖.4-3-5-2 加入離子性過渡金屬錯合物之  
 高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖

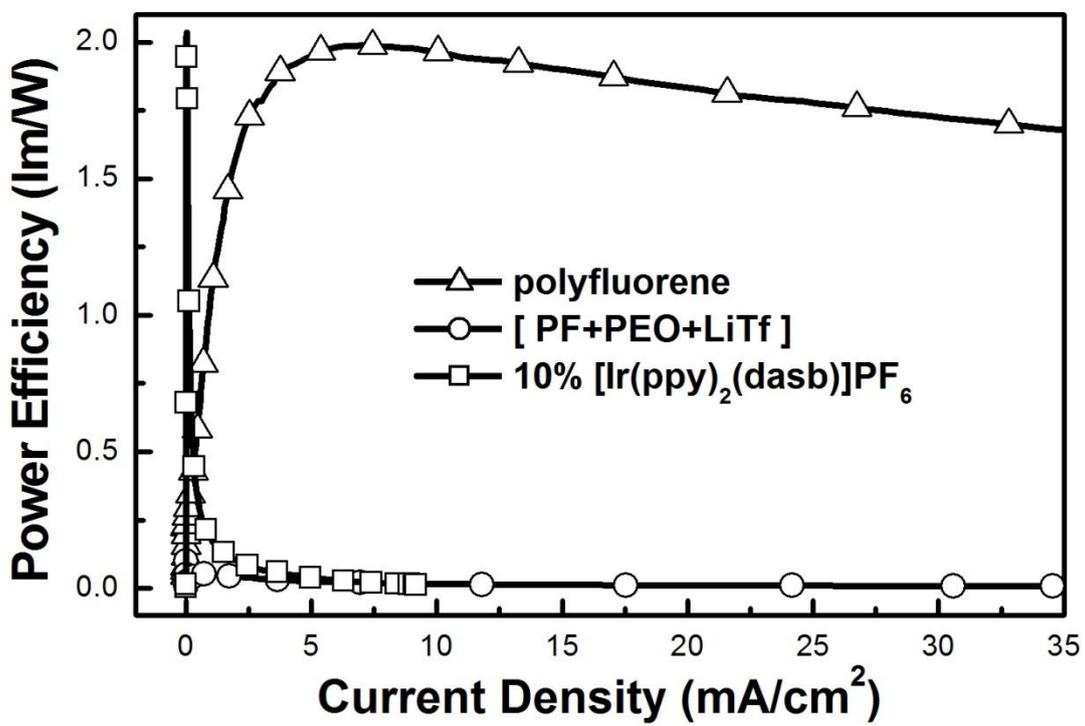


圖.4-3-5-3 加入離子性過渡金屬錯合物之高分子發光二極體元件  
 功率效率 power efficiency(lm/W)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

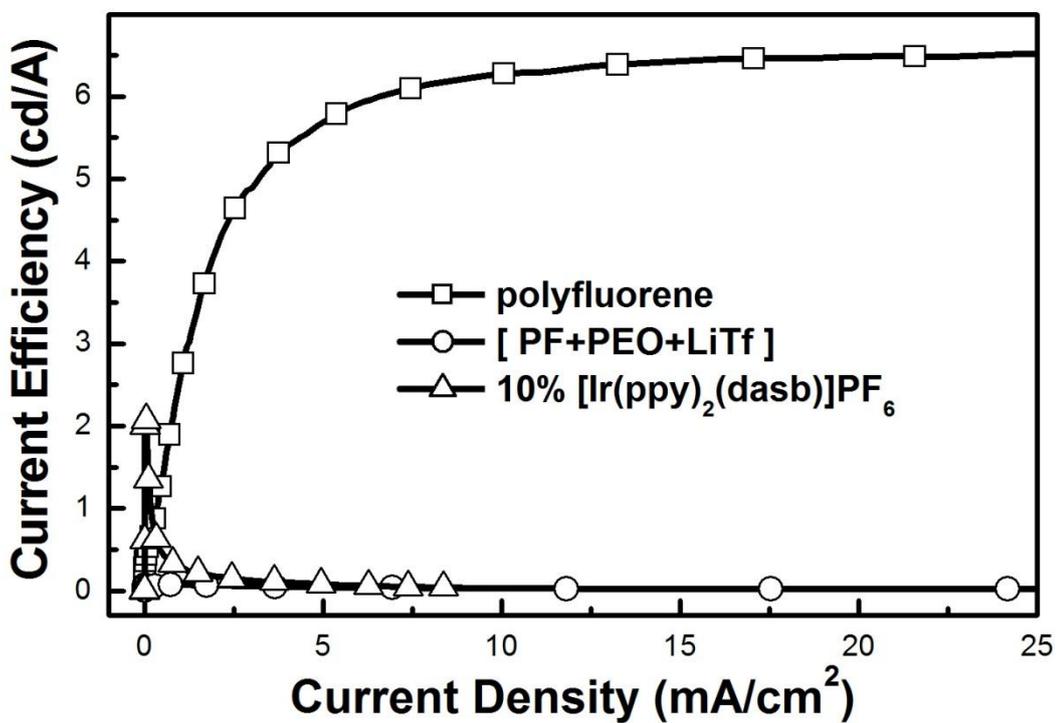


圖.4-3-5-4 加入離子性過渡金屬錯合物之高分子發光二極體元件  
電流效率 current efficiency(cd/A)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

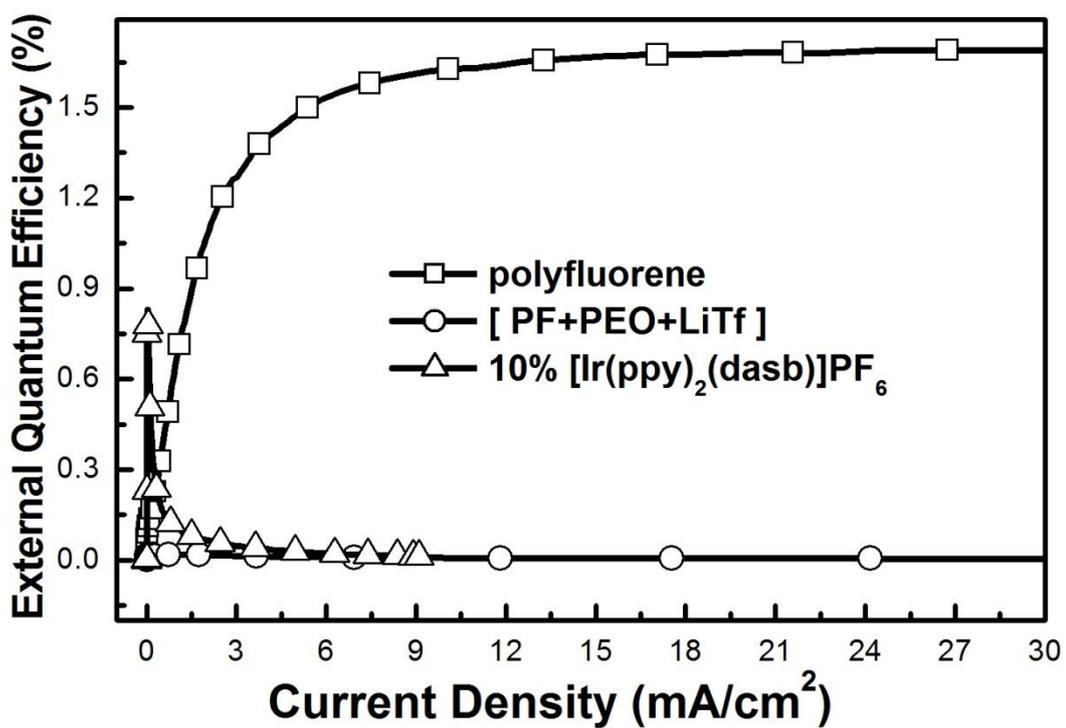


圖.4-3-5-5 加入離子性過渡金屬錯合物之高分子發光二極體元件  
外部量子效率 external quantum efficiency(%)  
對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係比較圖

#### 4-3-6 實驗六：增加離子性過渡金屬錯合物濃度，達到元件最佳效果

##### 4-3-6-1 實驗六說明

由實驗五可知，於導入離子性鹽類系統之有機電激發光元件中加入離子性過渡金屬錯合物，形成主客體發光系統，可降低元件操作電壓，並增加元件發光效率。由實驗五的結果，推論可增加離子性過渡金屬錯合物之濃度，增強離子性載子傳輸效果，以達到注入載子最佳平衡點，使元件達到最佳發光效果。但由於主客體系統必須達到濃度的平衡，元件才能得到最高的發光效率，因此於實驗六中嘗試加入更高濃度之離子性過渡金屬錯合物，觀察元件效率、電性及不同電壓下之光色，以確認主客體系統之平衡狀態，以求最佳濃度。

##### 4-3-6-2 實驗六溶液調配

增加離子性過渡金屬錯合物濃度至(1)20 % (Device G)、(2)30 % (Device H)、(3)40 % (Device I)、(4)50 % (Device J)、(5)60 % (Device K)、(6)80 % (Device L)、(7)100 % (Device M) 共七種濃度，分別調製七種不同比例但濃度相同之有機發光材料溶液(固態溶質與溶劑比例皆為 20 mg / 1 ml)，溶劑比例固定為二氯甲烷：氯苯：環己酮=1：4：8.25 (圖.4-3-6-1)，並分別利用相同製程條件做成元件後量測電性，可得到不同濃度之離子性過渡金屬錯合物於導入離子性鹽類系統之有機電激發光元件中所形成之主客體發光系統所造成之影響。

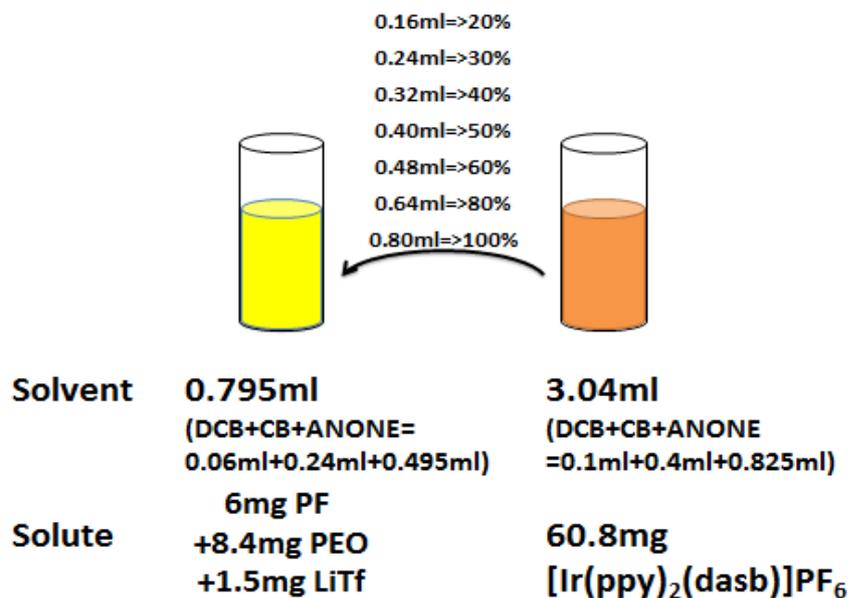


圖.4-3-6-1 實驗六溶液調配說明圖

### 4-3-6-3 實驗六結果

於有機高分子發光材料中導入離子性鹽類及高分子材料系統，並加入離子性過渡金屬錯合物之主客體發光系統，能有效地改善元件操作電壓過高之情況，並可增加元件效率。由圖.4-3-6-2 可發現，增加元件中離子性過渡金屬錯合物之比例，能有效地降低元件操作之電壓，並且於客體濃度 60 % 時能達到最小操作電壓。由實驗結果並可發現隨著離子性過渡金屬錯合物的比例上升，量測後可清楚地發現元件功率效率（圖.4-3-6-3）、電流效率（圖.4-3-6-4）以及外部量子效率之提升（圖.4-3-6-5），然後並由圖.4-3-6-9 可得到在客體濃度 60 % 時可在順向偏壓 3.4 V 時可達最高功率效率 4.7 lm/W（圖.4-3-6-10）與最高外部量子效率 1.67 %（圖.4-3-6-12），同時於 3.4 V 時電流密度為 0.4 mA/cm<sup>2</sup> 可得最高電流效率 5.1 cd/A（圖.4-3-6-11）。而在圖.4-3-6-9 中加入 60 % 客體材料所得到的亮度對電壓曲線可以發現，在元件偏壓超過 5 V 之後，元件亮度的曲線會維持水平而不會隨電壓增加而上升，這是因為在這段元件偏壓的區間內，主體材料與客體材料進行能量的轉移，而導致元件的亮度在這段電壓區間內不會因為電壓增加而上升。在圖.4-3-6-10、圖.4-3-6-11、圖.4-3-6-12 中可以發現，加入 60 % 客體材料所得到的功率效率、電流效率以及外部量子效率對元件電流密度的曲線都有一個相同的趨勢，在很低電流密度的情況下可達數值的最大值，但隨著電流密度的增加，數值會很快的下降，在大約 20 mA/cm<sup>2</sup> 時即會達到一個非常小的數值，這是因為加入的客體材料是一個磷光材料，由於加入 60 % 的濃度的客體材料，而在小電壓時主要發光的材料都是客體材料，所以會很明顯地看到典型磷光材料的元件效率曲線。

於發光頻譜的數據亦可得到以下結果。圖.4-3-6-13 為 polyfluorene 以及 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> 電激發光頻譜，polyfluorene 與 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> 的電激發光頻譜曲線中心分別為 530 nm 與 580 nm。圖.4-3-6-14 與圖.4-3-6-15 為不同客體濃度下施加相同電壓（8 V、20 V）所得到之頻譜關係圖，圖中可以發現以下結果。對於不同客體濃度的元件在相同元件偏壓下所量測到的發光頻譜，可以發現在較低電壓偏壓下（8 V），由於此時載子大部分都直接注入到較低材料能階差的客體材料中而使客體材料發光，所以所得到的頻譜幾乎都是客體材料所發的光。而在較高電壓偏壓下（20 V），由於載子開始注入到材料能階差較大的主體材料中，所發出的光將會是主體材料的電激發光，但是在客體材料濃度的上升後，注入主體材料的載子比例將會

減少，或者是主體材料所發出的光被客體材料所吸收而再發光，所以光色將隨著客體材料濃度上升而漸漸地往客體材料電激發光頻譜移動。

在同一客體摻雜濃度下施以不同的順向偏壓，元件也會因主客體發光系統濃度改變而有不同的發光頻譜。圖.4-3-6-16 為在定義 20 % 濃度的元件施以 6 V~20 V 的順向偏壓所發出的發光頻譜，可發現元件發光光色隨電壓上升而逐漸由客體材料發光轉為主體材料發光。這是由於客體材料的材料能階差較小，而主體材料能階差較大，所以在較低電壓的情況下，載子會直接注入客體材料中而發光，而在較高電壓的情況下，才有機會注入到主體材料中發光或是客體材料吸收主體材料所發出的光而再發光。

圖.4-3-6-17 看到不同是當元件客體材料的濃度上升至 60 %，發光頻譜因電壓上升而造成的轉移效果將下降，這是因為客體材料濃度上升後，電壓上升時注入到主體材料的載子數量比例減少，而造成這樣的效果。而這樣的結果更使得元件客體材料的濃度為 100 % 時，由圖.4-3-6-18 得到一個發光頻譜中心不隨電壓上升而改變的結果。



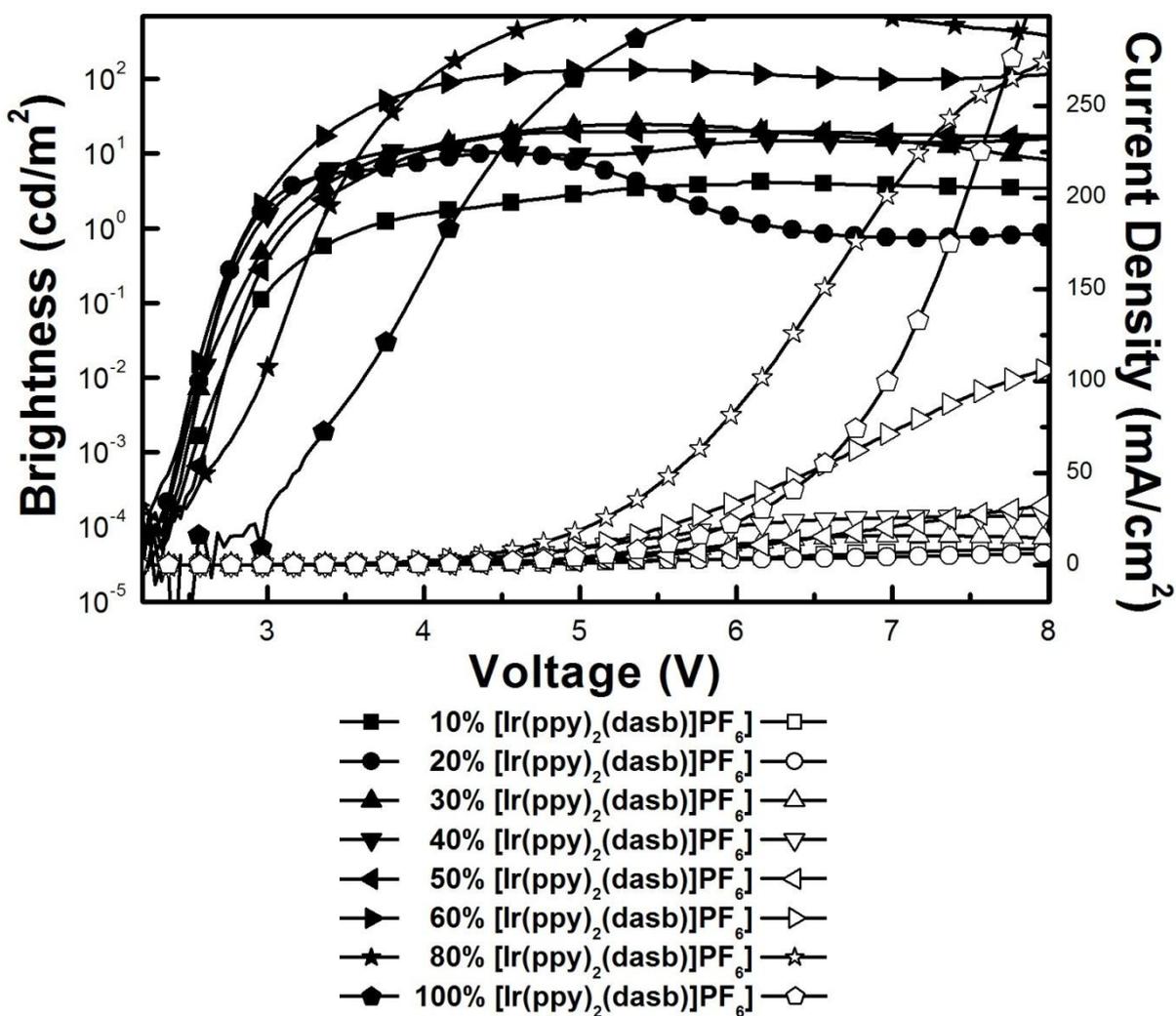


圖.4-3-6-2 不同客體材料 ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>) 濃度之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖

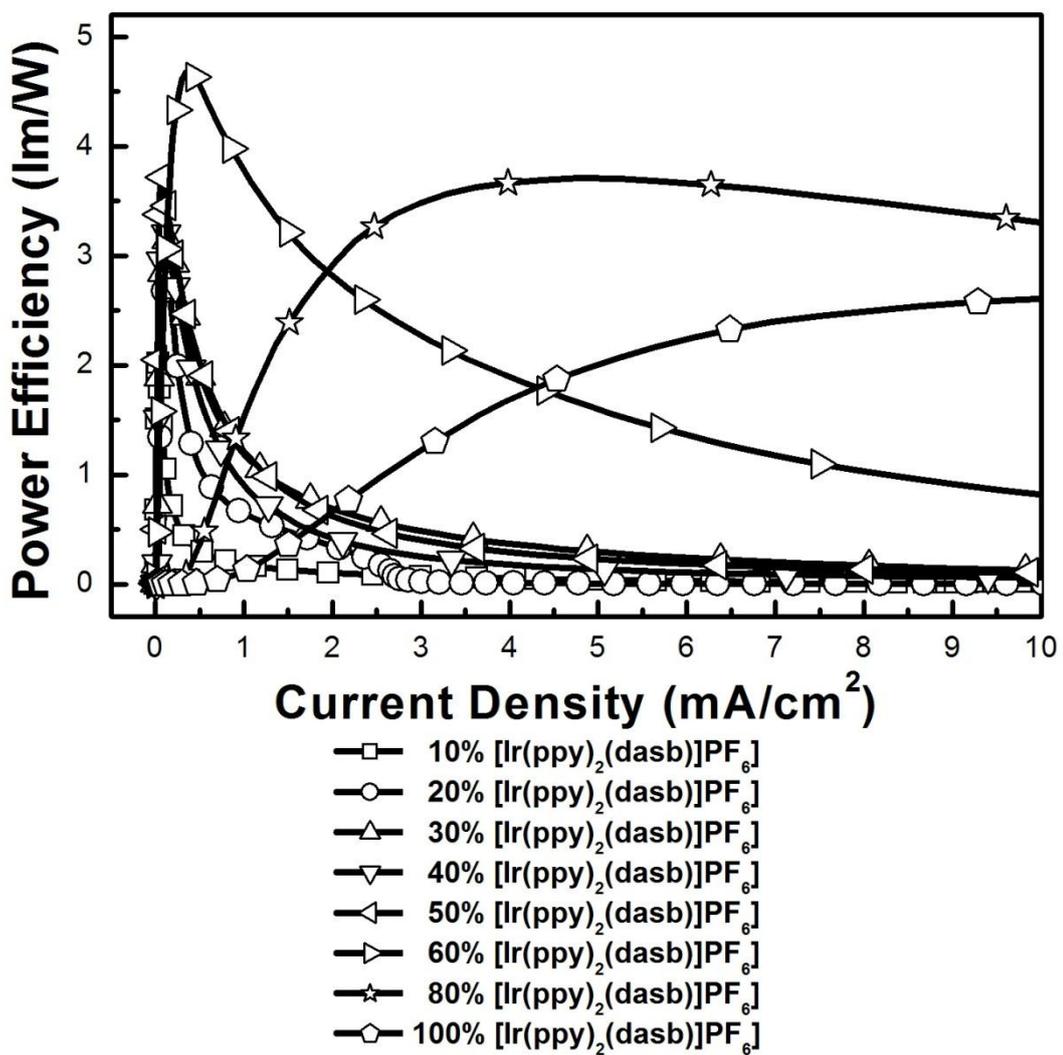


圖.4-3-6-3 不同客體材料 ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>) 濃度之高分子發光二極體元件功率效率 power efficiency (lm/W)對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係圖

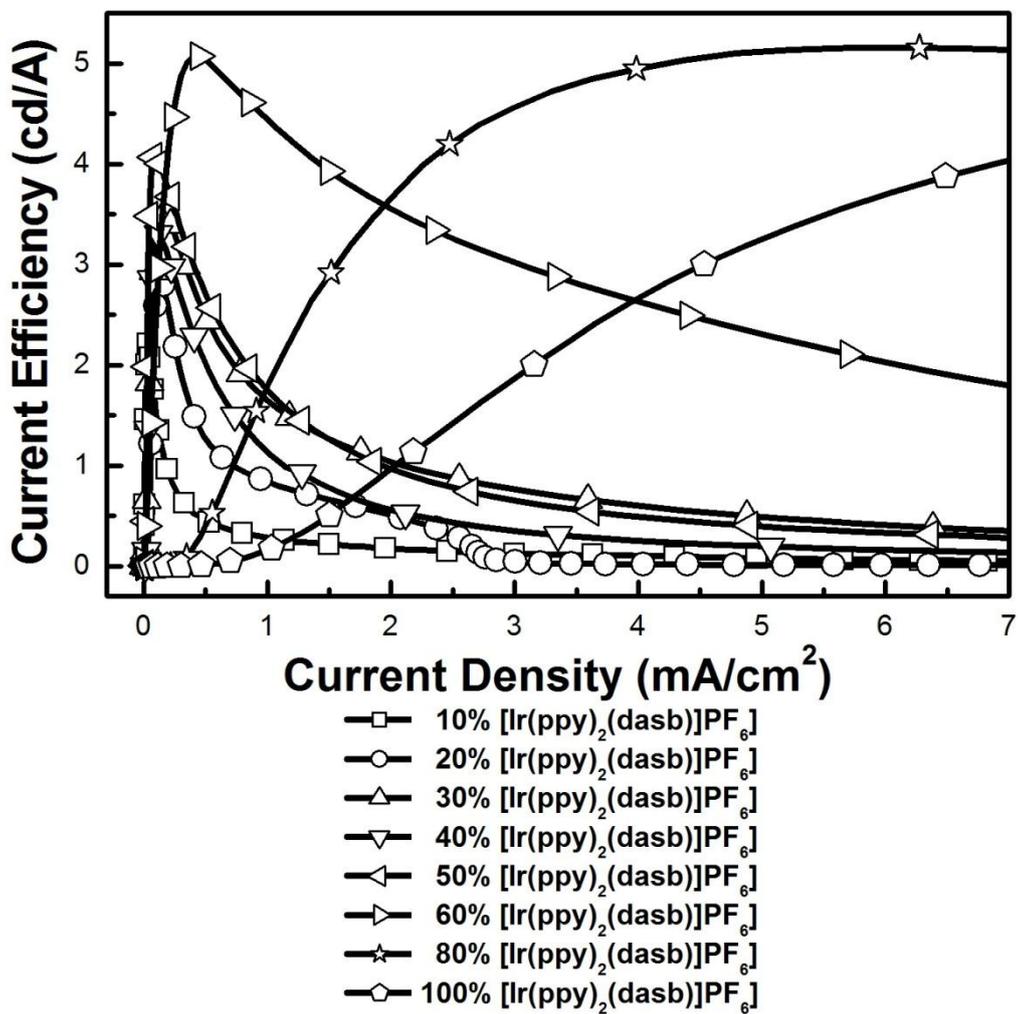


圖.4-3-6-4 不同客體材料 ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>) 濃度之高分子發光二極體元件發光效率 luminance efficiency (cd/A)對電流(mA/cm<sup>2</sup>)關係圖

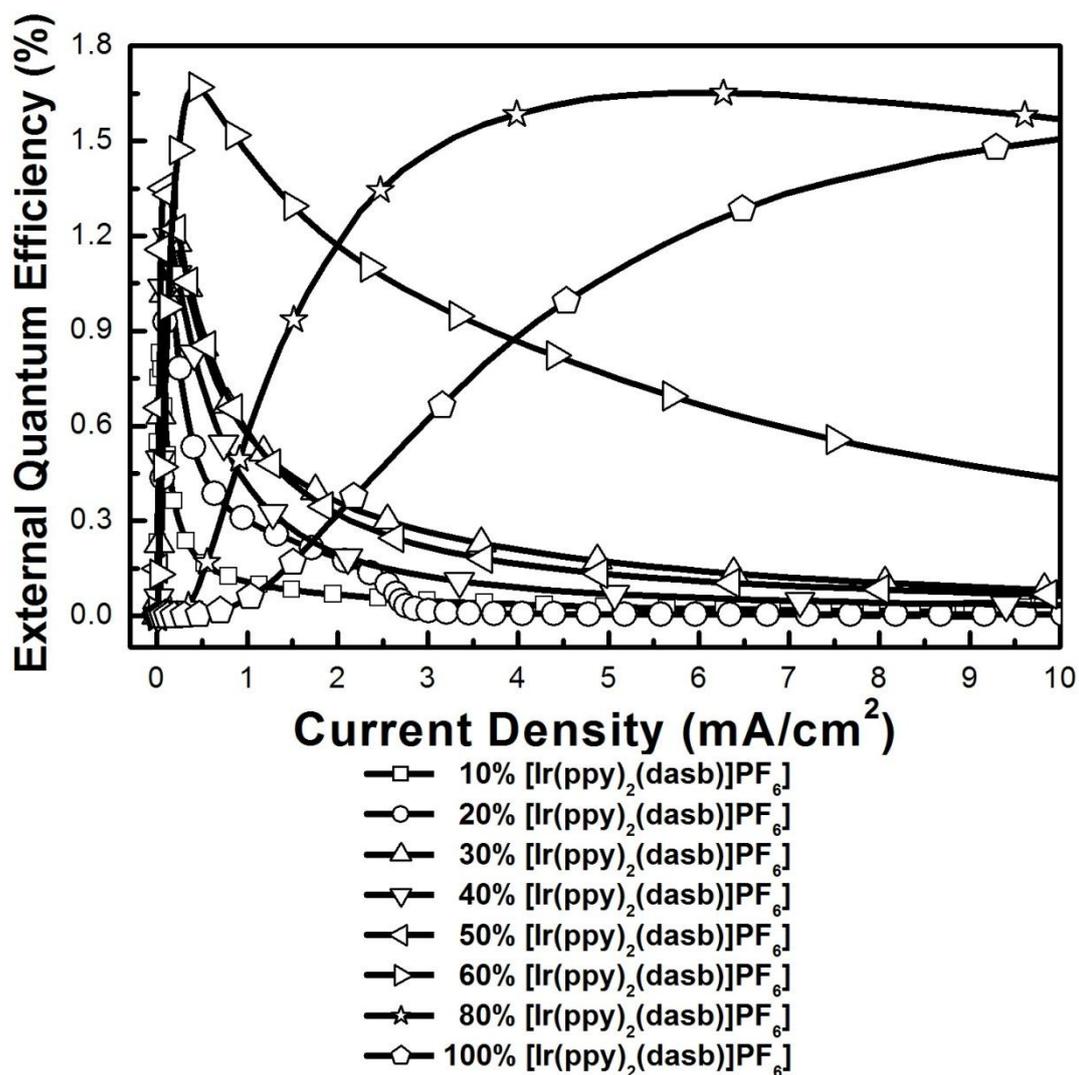


圖.4-3-6-5 不同客體材料 ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>) 濃度之高分子發光二極體元件外部量子效率 external quantum efficiency(%) 對元件電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)關係圖

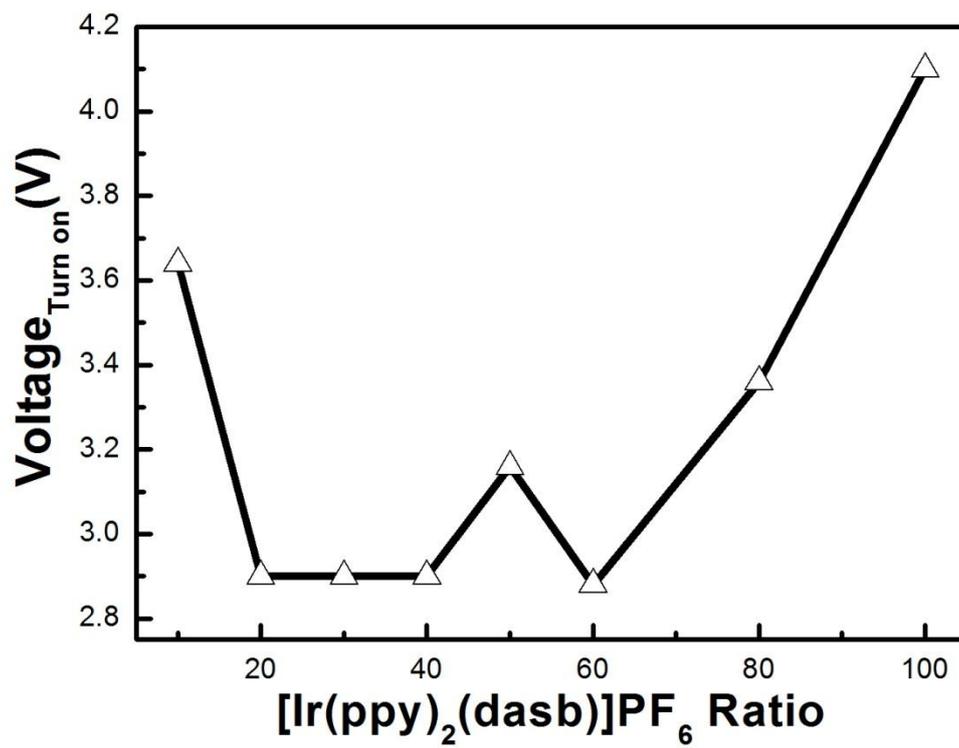


圖.4-3-6-6 不同客體材料 ( $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$ ) 濃度下操作電壓(V)趨勢圖

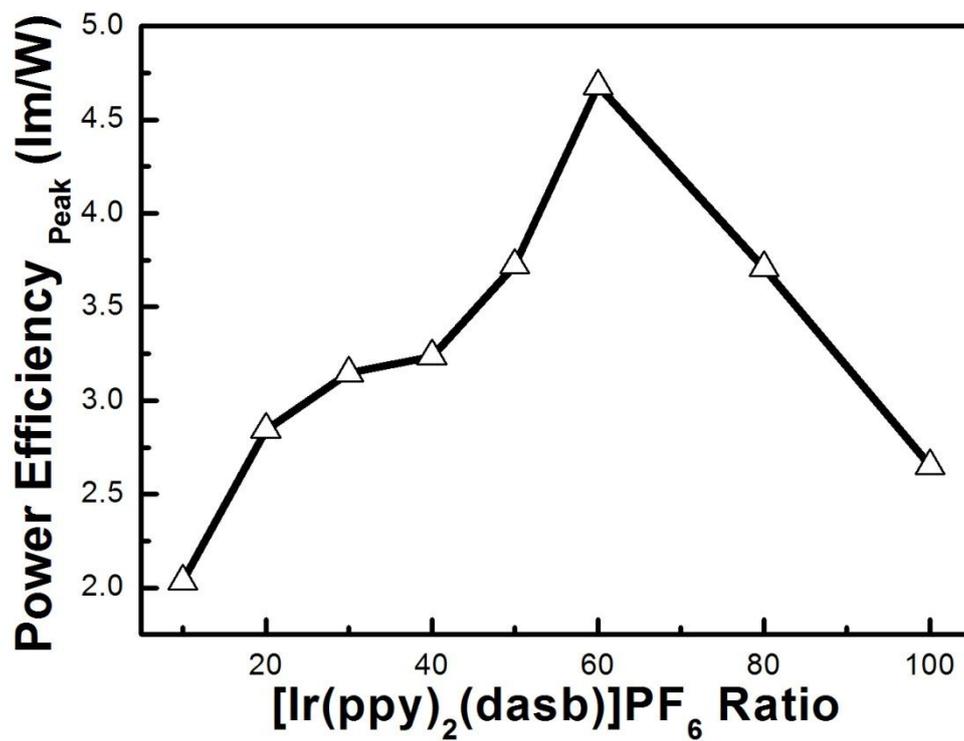


圖.4-3-6-7 不同客體材料 ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>) 濃度下  
元件功率效率 power efficiency(lm/W)趨勢圖

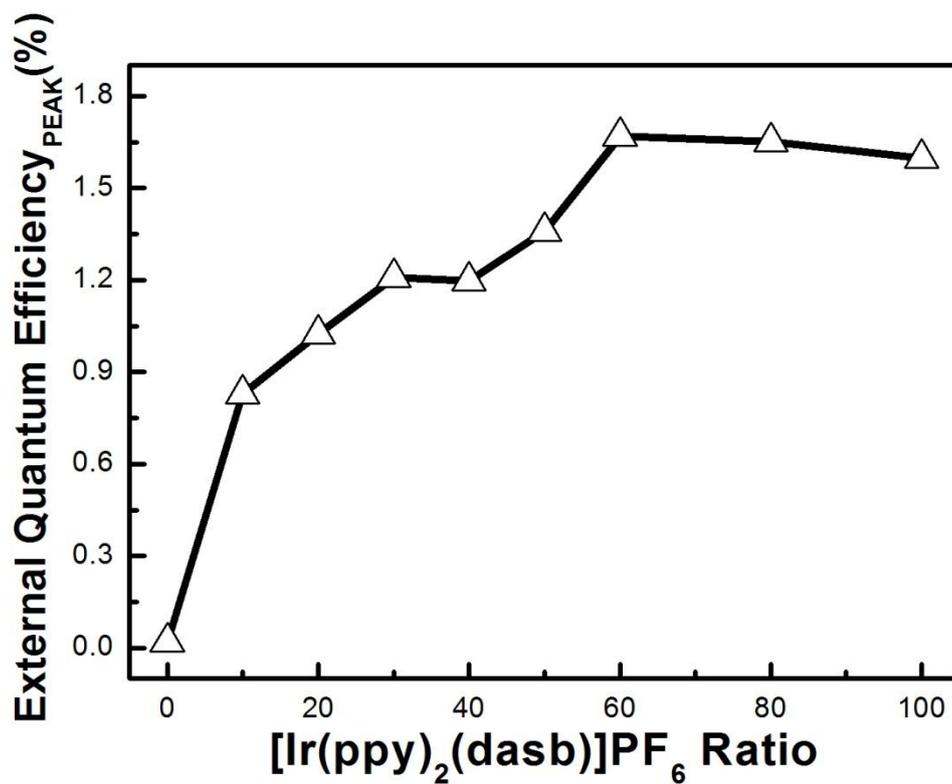


圖.4-3-6-8 不同客體材料 ([Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub>) 濃度下元件外部量子效率 external quantum efficiency(%)之最大值趨勢圖

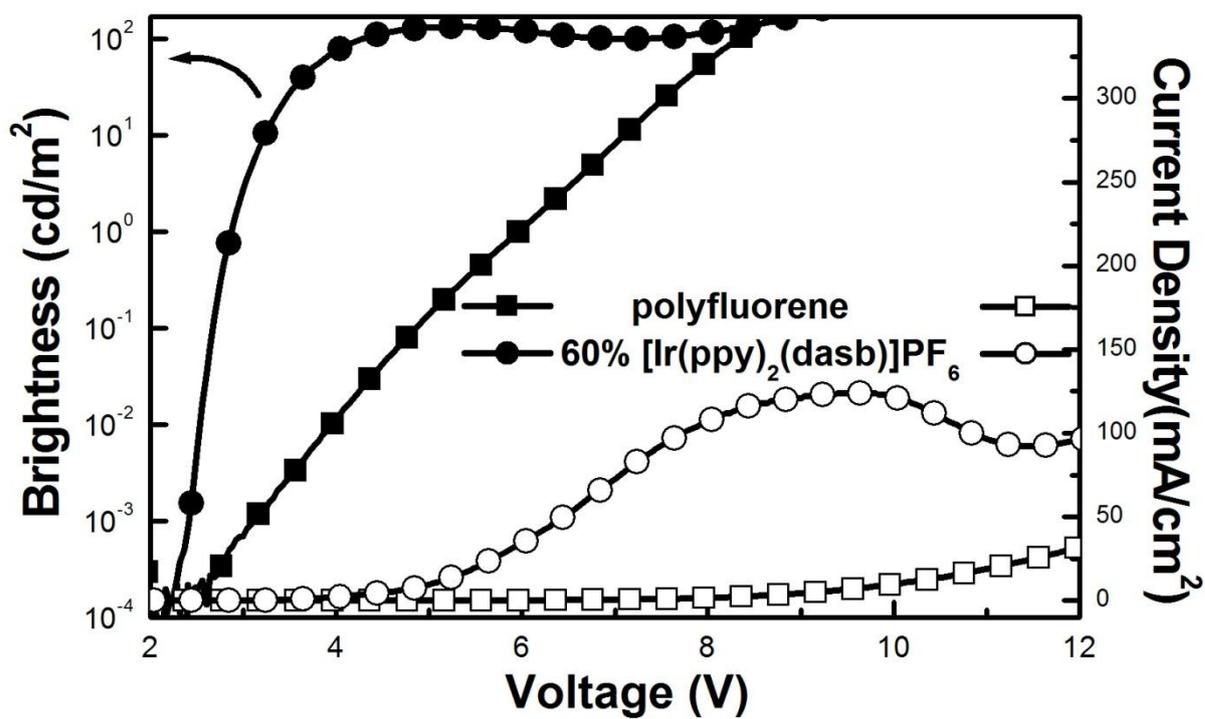


圖.4-3-6-9 加入 60% 客體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  之高分子發光二極體元件 I-L-V curve 比較圖

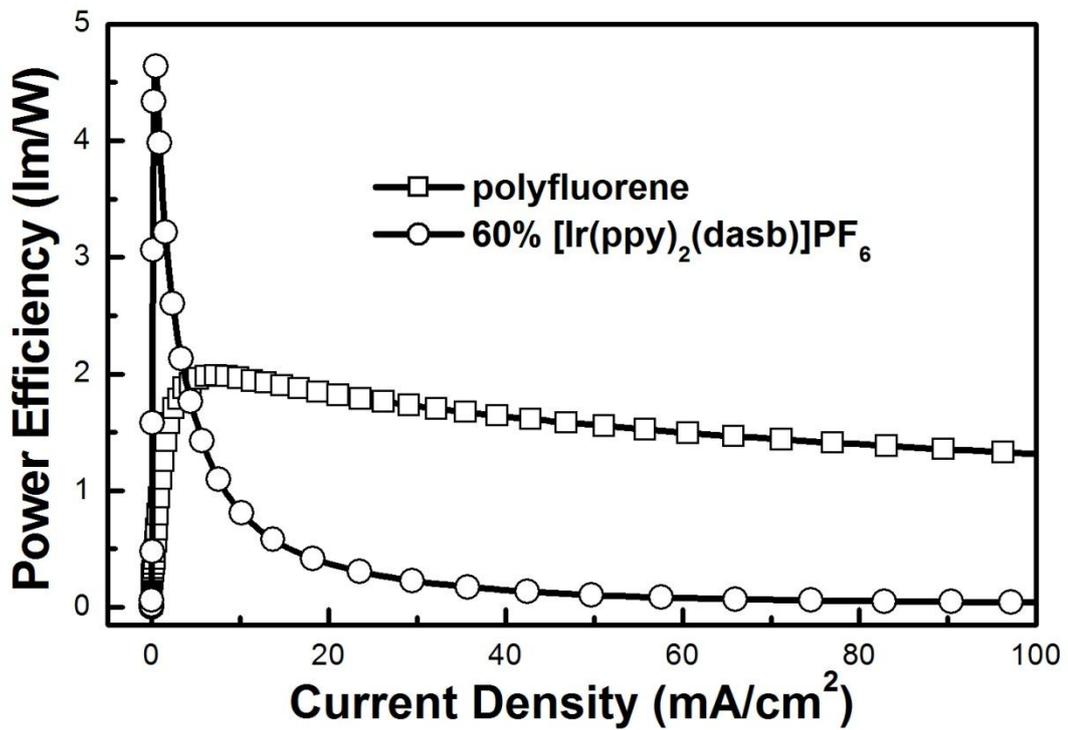


圖.4-3-6-10 加入 60% 客體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  之高分子發光二極體元件  
 功率效率 power efficiency (lm/W) 對元件電流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) 關係比較圖

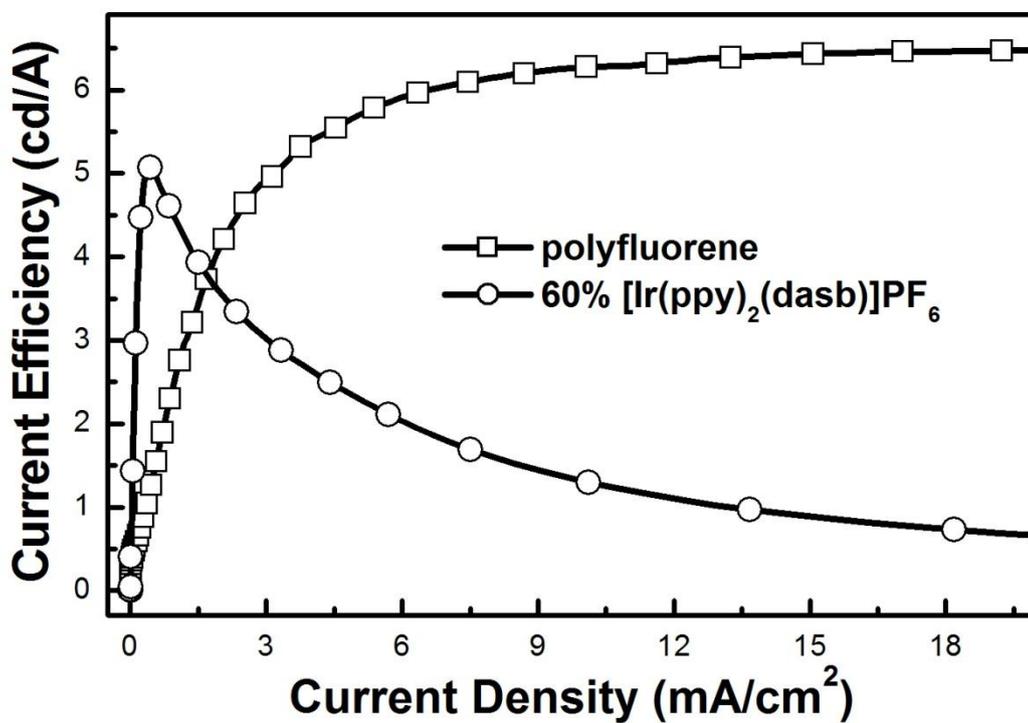


圖.4-3-6-11 加入 60% 客體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  之高分子發光二極體元件  
電流效率 current efficiency(cd/A)對元件電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )關係比較圖

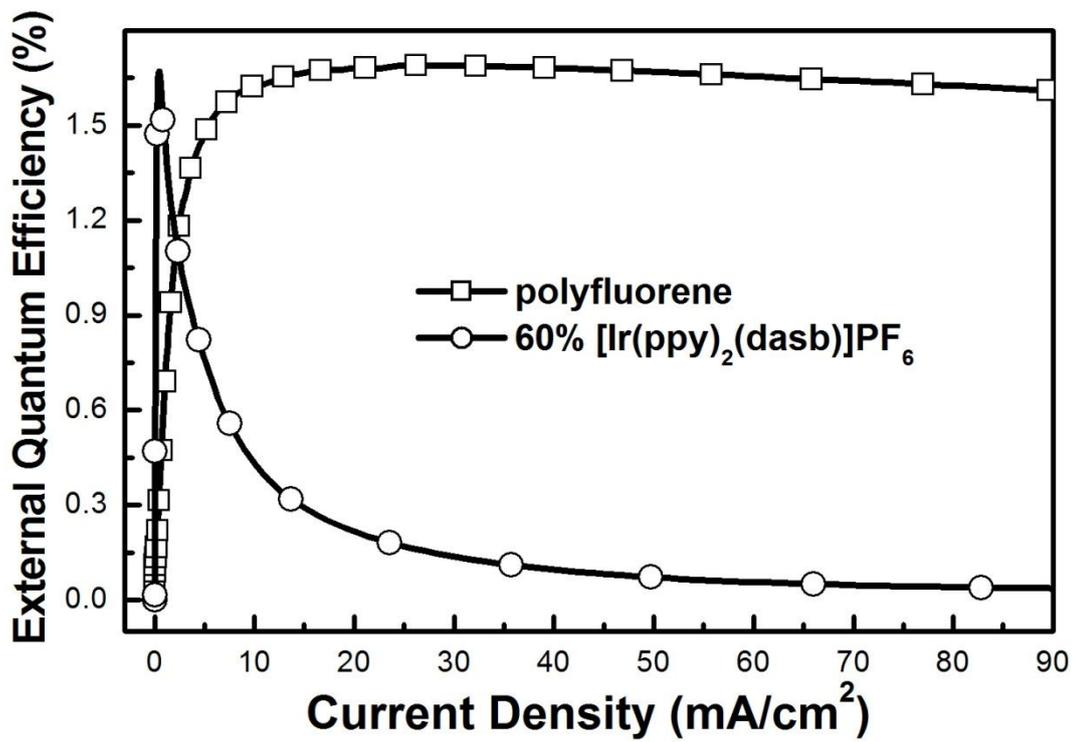


圖.4-3-6-12 加入 60% 客體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  之高分子發光二極體元件  
 外部量子效率 external quantum efficiency(%)  
 對元件電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )關係比較圖

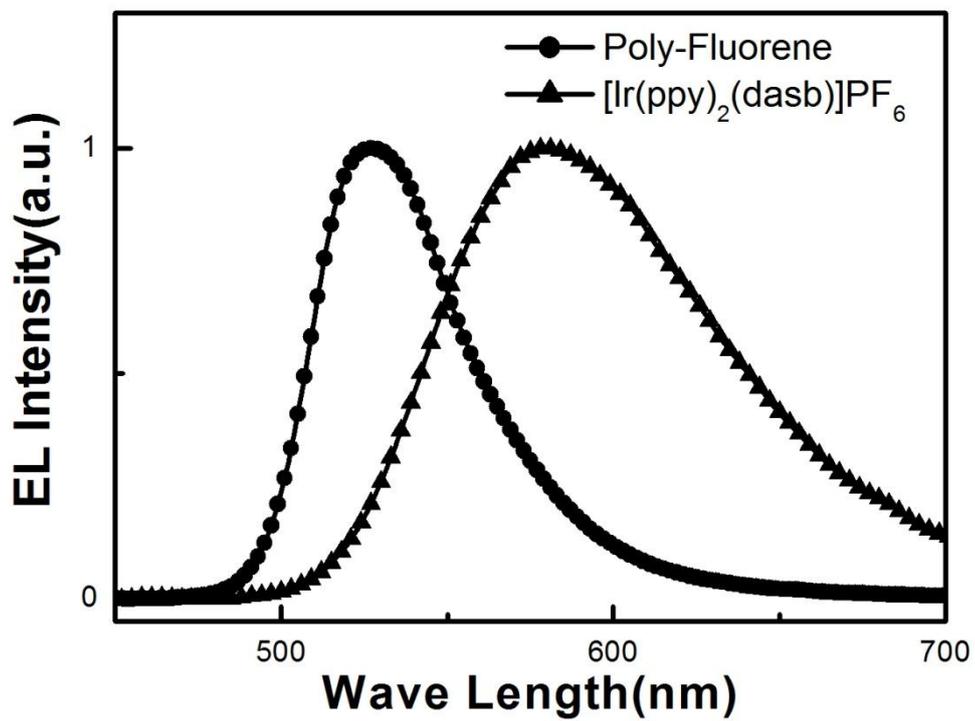


圖.4-3-6-13 polyfluorene 與[Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]PF<sub>6</sub> 電激發光(EL)頻譜比較圖

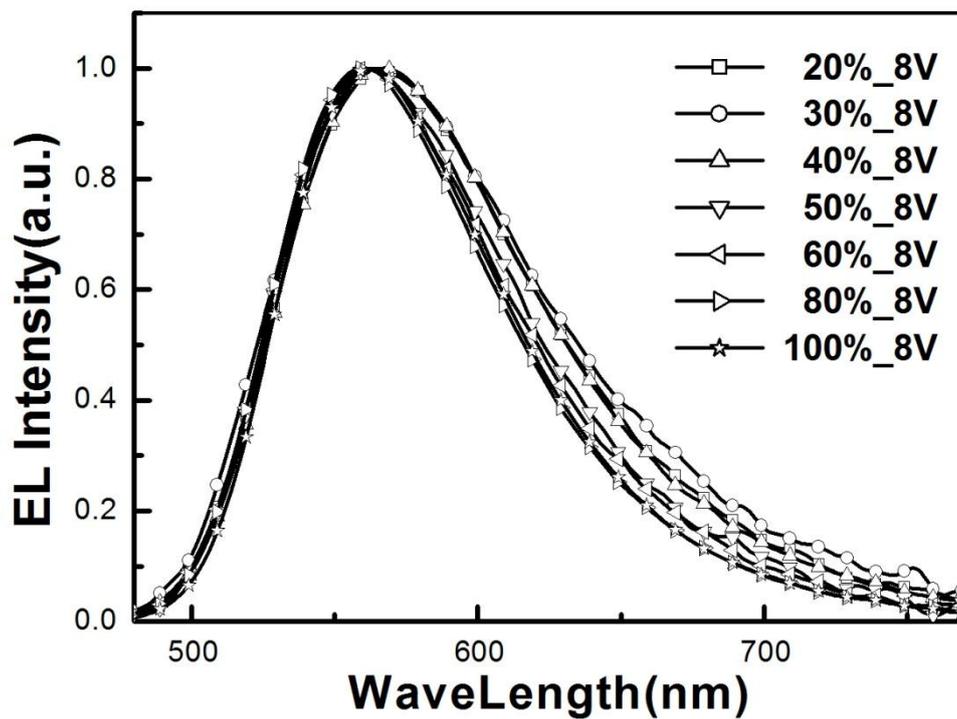


圖.4-3-6-14 不同客體濃度下施加相同電壓(8V)時  
元件電激發光(EL)頻譜比較圖

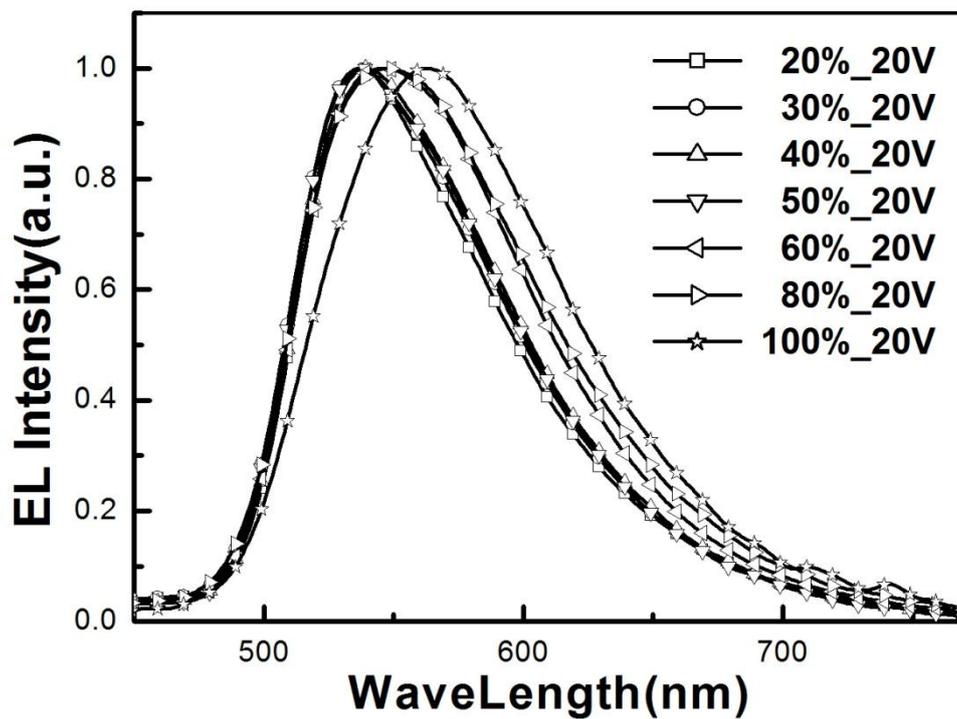


圖.4-3-6-15 不同客體濃度下施加相同電壓(20V)時  
元件電激發光(EL)頻譜比較圖

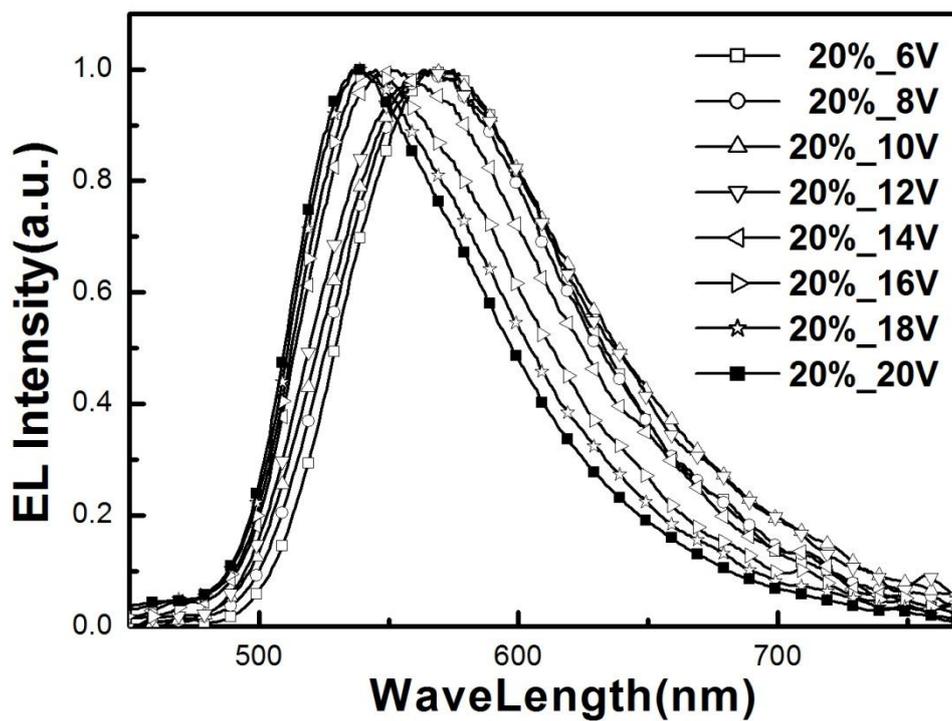


圖.4-3-6-16 相同客體濃度下(20%)施加電壓(6~20V)時  
元件電激發光(EL)頻譜比較圖

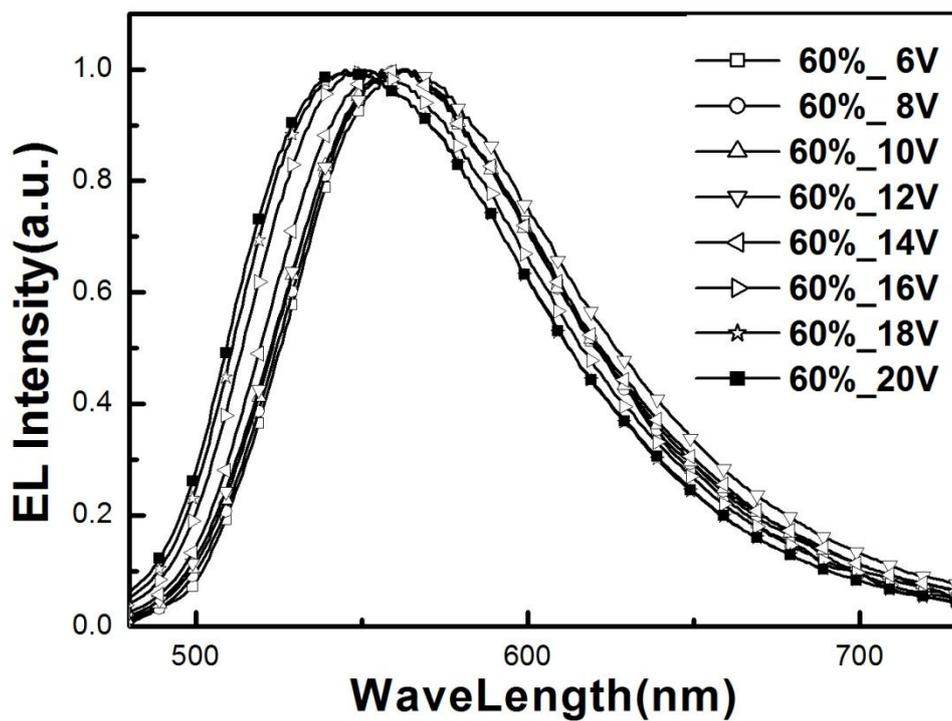


圖.4-3-6-17 相同客體濃度下(60%)施加電壓(6~20V)時  
元件電激發光(EL)頻譜比較圖

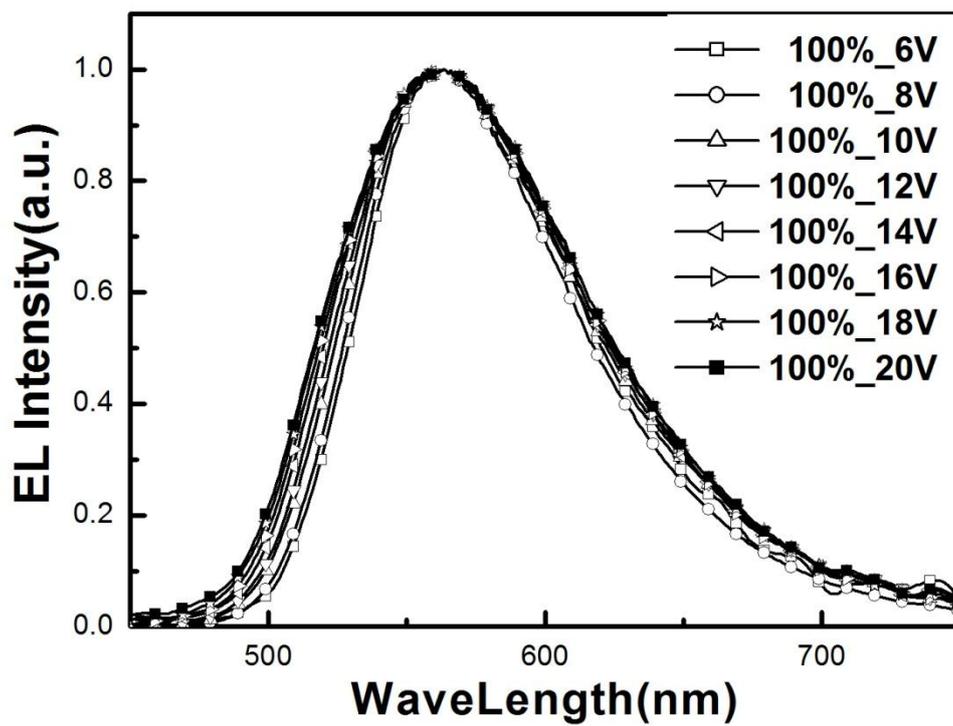


圖.4-3-6-18 相同客體濃度下(100%)施加電壓(6~20V)時  
元件電激發光(EL)頻譜比較圖

## 第五章 結論

### 5-1 實驗結論

有機高分子發光材料 polyfluorene 對於 OLED 的元件發展有著相當重要的意義，其良好的光電特性、高發光效率及廣泛的發光頻譜，使 OLED 的發展有著許多的可能性。但由於其材料的不穩定性及較高的操作電壓，也限制住其未來的發展可能。

本研究中回顧過去 LEC 元件的成果，利用 MEH-PPV 等 LEC 材料中加入高分子材料 PEO 及離子性鹽類 LiTf，能有效地幫助載子的注入，可使元件於低電壓時達到載子注入平衡，進而降低操作電壓的特性，導入 polyfluorene 元件的製作。在適當的材料比例下，成功地降低元件的操作電壓，得到一個可以不使用高活性陰極金屬亦可增加載子注入與傳輸效果的元件結構，但較可惜的是元件的整體效率下降了不少，所以必須要利用高效率的客體來輔助元件發光。

根據主客體發光系統原理，於上述元件中加入高效率離子性過度金屬錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$ ，經量測後可觀察到因主客體發光系統而造成之外部量子效率的提升，也更進一步得到操作電壓的下降效果，使元件能在更低電壓進行就能發光。

由發光頻譜的結果發現較低電壓時主要為客體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$  所發的光為主，而在較高電壓時會以主體材料 polyfluorene 為主。在較低客體材料濃度的情況下，可以由不同順向偏壓的發光頻譜觀察到發光光色的轉移效果；在較高客體材料濃度的情況下，元件發光頻譜的中心不會改變。

由以上結果可以得到本論文的結論，於高分子發光材料 polyfluorene 中加入高分子材料 PEO 以及離子性鹽類 LiTf，並導入主客體發光系統，摻入高效率離子性過度金屬錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$ ，在較高客體材料濃度下，元件可以成功地得到以下效果：

- (1) 操作電壓下降
- (2) 元件效率提升
- (3) 發光頻譜穩定
- (4) 元件反應快速
- (5) 可使用低活性金屬電極

## 5-2 未來工作與建議

本實驗利用於高分子發光材料 polyfluorene 中加入適當比例之高分子材料 PEO 以及離子性鹽類 LiTf，成功地降低使用非活性金屬電極有機發光二極體的操作電壓，並且將主客體發光系統導入有機發光二極體，加入高濃度的高效率離子性過渡金屬錯合物  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]\text{PF}_6$ ，使元件能達到低電壓且高效率的使用。非活性金屬電極的使用有助於未來元件製作時封裝的便利性與多樣性，但在此之前仍須更進一步的探討與改進，以下列出本人於此研究之後，對於未來工作的幾點建議：

本研究中已成功將適當比例之高分子材料以及離子性鹽類加入高分子發光材料中，但其比例為參考過去研究所得，並沒有另外進行調整，造成主動層成膜不均勻的現象，故往後的後續研究可針對不同的高分子材料 PEO 以及離子性鹽類比例或是種類做調整，已達更佳離子性傳輸及成膜效果。

本研究並沒有完成對元件主動層厚度的測定，而實驗中也只使用同一個轉速來進行元件材料的塗佈，雖然過往研究在元件厚度對元件電性及效率方面已有許多結論，但往後研究應可再針對厚度對此類加入高分子材料以及離子性鹽類的有機發光元件設計實驗，以驗證厚度對離子性傳輸的影響。

本實驗因受限於實驗室材料及機台條件，僅使用鋁金屬陰極作為標準元件條件，未來應可利用不同的陰極材料，例如金屬活性較低之金或銀金屬，對於元件製程與封裝應有更進一步的改善。

## 参考文献

- [1] M. Pope, et al., "Electroluminescence in organic crystals", J. Chem. Phys., 38, 2042, 1963
- [2] C. W. Tang, S.A. Van Slyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., 51, 913, July 1987
- [3] C. W. Tang, et al., "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., 65,3610, January 1989
- [4] J. Shi, C. W. Tang, "Doped organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett., 70, 1665, January 1997
- [5] R. H. Partridge, "Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 1. Carbazole cations", Polymer, 24, 733, October 1982
- [6] J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, 347, 539, October 1990
- [7] D. Braun, A. J. Hegger, "Visible light emission from semiconducting polymer diodes", App. Phys. Lett., 58, 1982, February 1991
- [8] A. R. Brown, et al., "Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement", Appl. Phys. Lett., 61, 2793, September 1992
- [9] N. C. Greenham, D. D. C. Bradley, "Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities", Nature, 365, 628, October 1993
- [10] I. D. Parker, et al., "Efficient blue electroluminescence from a fluorinated polyquinoline", Appl. Phys. Lett., 65, 1272, June 1994
- [11] Q. Pei, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells", Science, 269, 1086, July 1995
- [12] J. C. de Mello, "Organic electronics: What's in a name?", Nature Materials, 6, 796, 2007
- [13] Y. Cao, et al., "Efficient, fast response light-emitting electrochemical cells: Electroluminescent and solid electrolyte polymers with interpenetrating network morphology", Appl. Phys. Lett., 68, 3218, March 1996
- [14] E. S. Handy, et al., "Solid-State Light-Emitting Devices Based on the Tris-Chelated Ruthenium(II) Complex. 2. Tris(bipyridyl)ruthenium(II) as a High-Brightness Emitter",

- J. Am. Chem. Soc., 121, 3525, March 1999
- [15] Q. Zhang, et al., “Highly Efficient Electroluminescence from Green-Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cu<sup>I</sup> Complexes”, Adv. Funct. Mater., 16, 1203, June 2006
- [16] Y. Yang, Q. Pei, “Voltage controlled two color light-emitting electrochemical cells”, Appl. Phys. Lett., 68, 2708, March 1996
- [17] W. Y. Ng, et al., “Electronic and Light-Emitting Properties of Some Polyimides Based on Bis(2,2':6',2''-terpyridine) Ruthenium(II) Complex”, Chem. Mater., 11, 1165, March 1999
- [18] H. J. Bolink, et al., “Observation of Electroluminescence at Room Temperature from a Ruthenium(II) Bis-Terpyridine Complex and Its Use for Preparing Light-Emitting Electrochemical Cells”, Inorg. Chem., 44, 5966, July 2005
- [19] H. J. Bolink, et al., “Deep-Red-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Bis-chelated Ruthenium(II) Complexes”, Inorg. Chem., 48, 3907, March 2009
- [20] J. D. Slinker, et al., “Green electroluminescence from an ionic iridium complex”, Appl. Phys. Lett., 86, 173506, March 2005
- [21] M. S. Lowry, et al., “Single-Layer Electroluminescent Devices and Photoinduced Hydrogen Production from an Ionic Iridium(III) Complex”, Chem. Mater., 17, 5712, October 2005
- [22] Y. Ohmori, et al., “Visible-Light Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(3-alkylthiophene)”, Jap. J. Appl. Phys., 30, 1938, September 1991
- [23] Y. Ohmori, et al., “Visible-Light Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(3-alkylthiophene)”, Jap. J. Appl. Phys., 30, 1941, September 1991
- [24] G. Gustafsson, et al., “Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers”, Nature, 357, 477, April 1992
- [25] L. Holzer, et al., “Turn on behavior of light emitting electrochemical cells”, Synthetic Metals, 102, 1138, June 1999
- [26] 陳金鑫，黃孝文，有機電激發光材料與元件，五南出版社，民國 94 年
- [27] S. M. Sze, Semiconductor Devices-Physics and Technology, 2<sup>nd</sup>, John Wiley & Sons, 2002
- [28] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6<sup>th</sup>, John Wiley & Sons, 1986
- [29] T. A. Skotheim, M. Dekker, Handbook of Conducting Polymers, 1986

- [30] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 1981
- [31] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, Metal-Semiconductor-Contacts, 1988
- [32] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys., 75, 1656, October 1994
- [33] R. H. Fowler, L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields", Proc. R. Soc. Lond. A, 119, 173, May 1928
- [34] R. W. Smith, A. Rose, "Space-Charge-Limited Currents in Single Crystals of Cadmium Sulfide", Phys. Rev., 97, 1531, March 1955
- [35] D. A. Skoog, D. M. West, Fundamentals of Analytical Chemistry, 3<sup>rd</sup>, 1976
- [36] D. Warsitzky, et al., "Amorphous Poly-2,7-fluorene Networks", Chem. Mater., 13, 4285, October 2001
- [37] J. Teetsov, M. A. Fox, "Photophysical characterization of dilute solutions and ordered thin films of alkyl-substituted polyfluorenes", J. Mater. Chem., 9, 2117, 1999
- [38] C. Xia, R. C. Advincula, "Decreased Aggregation Phenomena in Polyfluorenes by Introducing Carbazole Copolymer Units", Macromolecules, 34, 5854, June 2001
- [39] K. H. Weinfurthner, "Highly efficient pure blue electroluminescence from polyfluorene: Influence of the molecular weight distribution on the aggregation tendency", Appl. Phys. Lett., 76, 2502, March 2000
- [40] M. Crell, et al., "Blue Polarized Electroluminescence from a Liquid Crystalline Polyfluorene", Adv. Mater., 11, 671, June 1999
- [41] J. I. Lee, et al., "Structure-property relationship for excimer formation in poly(alkylfluorene) derivatives", Synth. Met., 101, 126, May 1999
- [42] C. H. Chen, et al., "Recent Advances in Organic Electroluminescent Materials and Devices", Chemistry (The Chinese Chemical Soc. Taipei), 54, 125, 1996
- [43] 紀國鐘，鄭晃忠，液晶顯示器技術手冊，台灣電子材料與元件協會，民國 93 年
- [44] W. L. Yu, et al., "Blue polymer light-emitting diodes from poly(9,9-dihexylfluorene-alt-co-2,5-didecyloxy-para-phenylene)", Appl. Phys. Lett., 75, 3270, September 1999
- [45] P. Chandrasekhar, Conducting polymers, Fundamentals and Applications A Practical Approach, 1999
- [46] T. Sato, et al., "A Blue-Luminescent Dendritic Rod: Poly(phenyleneethynylene) within a Light-Harvesting Dendritic Envelope", J. Am. Chem. Soc., 121, 10658, October 1999

- [47] S. M. Grayson, Jean M. J. Fréchet, “Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications”, Chem. Rev., 101, 3819, November 2001
- [48] C. H. Chou, C. F. Shu, “Synthesis and Characterization of Dendronized Polyfluorenes”, Macromolecules, 35, 9673, November 2002
- [49] K. T. Wong, et al., “Ter(9,9-diarylfuorene)s: Highly Efficient Blue Emitter with Promising Electrochemical and Thermal Stability”, J. Am. Chem. Soc. Commun., 124, 11576, September 2002
- [50] D. Marsitzky, et al., “Self-Encapsulation of Poly-2,7-fluorenes in a Dendrimer Matrix”, J. Am. Chem. Soc., 123, 6965, June 2001
- [51] P. R. L. Malenfant, J. M. J. Fréchet, “Dendrimers as Solubilizing Groups for Conducting Polymers: Preparation and Characterization of Polythiophene Functionalized Exclusively with Aliphatic Ether Convergent Dendrons”, Macromolecules, 33, 3634, April 2000
- [52] S. Setayesh, et al., “Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers”, J. Am. Chem. Soc., 123, 946, January 2001
- [53] R. C. Kwong, et al., “High operational stability of electrophosphorescent devices”, Appl. Phys. Lett., 81, 162, April 2002
- [54] F. P. Wenzl, et al., “The Influence of the Phase Morphology on the Optoelectronic Properties of Light-Emitting Electrochemical Cells”, Adv. Funct. Mater., 5, 411, May 2004
- [55] J. H. Shin, et al., “Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: Doping Concentration, Emission-Zone Position, and Turn-On Time”, Adv. Funct. Mater., 17, 1807, June 2007
- [56] J. Feng, et al., “The Design and Realization of Flexible, Long-Lived Light-Emitting Electrochemical Cells”, Adv. Funct. Mater., 19, 2671, July 2009
- [57] E. Moderegger, et al., “Comparison of the Internal Field Distribution in Light-Emitting Diodes and Light-Emitting Electrochemical Cells”, Adv. Mater., 12, 825, May 2000
- [58] Y. Hu, et al., “Strong Electroluminescence from Polymer Films with Heavily Quenched”, Adv. Mater., 18, 2880, October 2006
- [59] T. Wågberg, et al., “On the Limited Operational Lifetime of Light-Emitting Electrochemical Cells”, Adv. Mater., 20, 1744, April 2008

- [60] C. V. Hoven, et al., “Recent Applications of Conjugated Polyelectrolytes in Optoelectronic Devices”, Adv. Mater., 20, 3793, September 2008
- [61] J. Gao, et al., “Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen p-i-n junction”, Appl. Phys. Lett., 71, 1293, July 1997
- [62] S. Panozzo, et al., “Light-emitting electrochemical cells using a molten delocalized salt”, Appl. Phys. Lett., 80, 679, November 2002
- [63] F. C. Chen, et al., “Phosphorescent light-emitting electrochemical cell”, Appl. Phys. Lett., 81, 4278, October 2002
- [64] J. H. Shin, et al., “Polymer light-emitting electrochemical cells: Frozen-junction operation of an “ionic liquid” device“, Appl. Phys. Lett., 87, 043506, June 2005
- [65] Y. Hu, J. Gao, “Cationic effects in polymer light-emitting electrochemical cells”, Appl. Phys. Lett., 89, 253514, November 2006
- [66] C. Tracy, J. Gao, “Polymer bulk homojunction light-emitting electrochemical cells”, J. Appl. Phys., 100, 104503, August 2006
- [67] W. Zhao, J. M. White, “Effect of residual solvent and thermal annealing on a light-emitting polymer-based electrochemical cell”, Appl. Phys. Lett., 90, 181906, April 2007
- [68] J. Fang, et al., “Understanding the operation of light-emitting electrochemical cells”, Appl. Phys. Lett., 93, 063503, July 2008
- [69] Y. Lei, et al., “Verification of p-n junctions in polymer light-emitting electrochemical cells via electrical characterization”, Appl. Phys. Lett., 95, 101105, August 2009
- [70] A. Sandström, et al., “Yellow-green light-emitting electrochemical cells with long lifetime and high efficiency”, Appl. Phys. Lett., 96, 053303, January 2010
- [71] G. Yu, et al., “Measurement of the energy gap in semiconducting polymers using the light-emitting electrochemical cell”, Chem. Phys. Lett., 259, 465, September 1996
- [72] P. Matyba, et al., “The dynamic organic p–n junction”, Nature Materials, 8, 672, June 2009
- [73] G. Mauthner, et al., “Inkjet printed surface cell light-emitting devices from a water-based polymer dispersion”, Org. Electron., 9, 164, October 2008
- [74] P. Matyba, et al., “On the desired properties of a conjugated polymer-electrolyte blend in a light-emitting electrochemical cell”, Org. Electron., 9, 699, May 2008
- [75] S. Alem, J. Gao, “The effect of annealing/quenching on the performance of polymer

- light-emitting electrochemical cells”, Org. Electron., 9, 347, December 2008
- [76] N. D. Robinson, et al., “Electrochemical doping during light emission in polymer light-emitting electrochemical cells”, Phys. Rev., 78, 245202, December 2008
- [77] A. J. Brad, et al., “Light- Emitting Electrochemical Cells”, Science, 270, 718, 1995
- [78] W. Lu, et al., “Use of Ionic Liquids for-Conjugated Polymer Electrochemical Devices”, Science, 297, 983, August 2002
- [79] P. Pachler, et al., “The impact of high bias voltages on the luminance characteristics of light-emitting electrochemical cells”, Solid State Ionics, 176, 1793, 2005
- [80] J. C. Scott, et al., “Charge transport processes in organic light-emitting devices”, Synth. Met., 111, 289, 2000
- [81] L. Edman, et al., “Influence of the anion on the kinetics and stability of a light-emitting electrochemical cell”, Synth. Met., 138, 441, 2003
- [82] O. Stéphan, “Blue-green light-emitting diodes and electrochemical cells based on a copolymer derived from fluorene”, Synth. Met., 113, 257, 2000
- [83] 劉建欣, 「主鏈含 Fluorene 與 Carbazole 之高分子於奈米環境中的光電性質」, 國立成功大學, 碩士論文, 民國 93 年
- [84] 蔡泰生, 「以開環置換法備製具電洞傳輸性質之高分子電激發光材料」, 國立中央大學, 碩士論文, 民國 95 年
- [85] 謝栢源, 「合成主鏈含孤立發光及噁二唑電子傳遞基團之高分子與光電性質探討」, 國立成功大學, 碩士論文, 民國 93 年
- [86] 楊富順, 「有機奈米薄膜鋁陰極結構於高效率高分子」, 國立成功大學, 碩士論文, 民國 94 年
- [87] 陳永錚, 「使用無機緩衝材料改善有機發光二極體之光電特性研究」, 國立成功大學, 碩士論文, 民國 95 年
- [88] 葉秀雲, 「高分子固態電解質改進高分子發光二極體之光學特性研究」, 國立中央大學, 碩士論文, 民國 91 年
- [89] 徐若韶, 「電致發光電池物性探討」, 國立中央大學, 碩士論文, 民國 89 年