

# 國立交通大學

## 照明與能源光電研究所

碩士論文

採用紅光色彩轉換層製作  
高效率固態白光電化學元件

Efficient and Color-Stable Solid-State White Light-Emitting  
Electrochemical Cells Employing Red Color Conversion Layers

研究生：伍弘寶

指導教授：蘇海清 助理教授

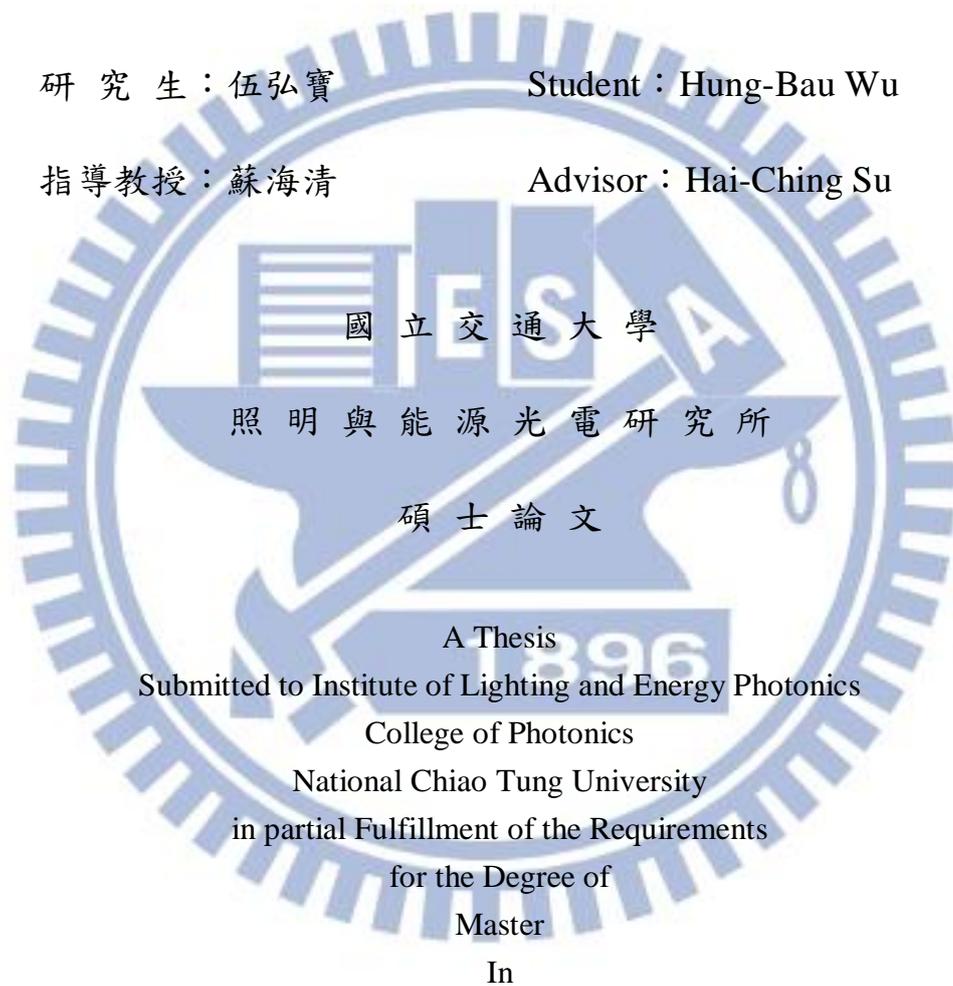
中華民國一百零一年六月

採用紅光色彩轉換層製作  
高效率固態白光電化學元件

Efficient and Color-Stable Solid-State White Light-Emitting  
Electrochemical Cells Employing Red Color Conversion Layers

研究生：伍弘寶 Student: Hung-Bau Wu

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  
碩士論文

A Thesis  
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 2012

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年六月

# 採用紅光色彩轉換層製作高效率固態白光電化學元件

學生：伍弘寶

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

本論文以外加光色轉換層的方式達成高效率的白光元件架構，在藍綠光有機電化學元件出光側加上一層高效率紅光轉換層，紅光轉換層吸收藍綠光後產生內部能量轉移而放出高效率紅光，藍綠光和紅光混合後產生白光。實驗中選擇擁有高光激發光效率的紅光材料，其吸收帶與藍綠光材料的電激發光波帶有著很好的重疊，少量摻雜紅光材料至光色轉換層能使其自我猝熄的機率降低，相對地提高元件效率。電性量測到本元件架構的外部量子效率峰值為 5.93 %，功率效率峰值為 15.34 lmW<sup>-1</sup>，此為現存文獻中最高效率的有機電化學白光元件之一，此外本元件架構由於發光層僅用單一材料，排除了多重材料摻雜的不穩定性，幾乎不會因為偏壓改變而導致色彩偏移，有著非常好的色穩定性，這是實際應用在生活中最重要的變數。實驗結果顯示利用單層有機電化學藍色光元件配合光色轉換層能有高效率、高色彩穩定性，極具實務應用的潛力。

Efficient and Color-Stable Solid-State White Light-Emitting Electrochemical  
Cells Employing Red Color Conversion Layers

Student : Hung-Bau Wu

Advisors : Dr. Hai-Ching Su

Institute of Lighting and Energy Photonics  
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We report efficient and color-stable white light-emitting electrochemical cells (LECs) by combining single-layered blue-emitting LECs with red-emitting color conversion layers (CCLs) on the inverse side of the glass substrate. By judicious choosing of the red-emitting dye doped in CCLs, good spectral overlap between the absorption spectrum of the red-emitting dye and the emission spectrum of the blue-emitting emissive material results in efficient energy transfer and thus sufficient down-converted red emission at low doping concentrations of the red-emitting dye in the CCLs. Low doping concentration is beneficial in reducing self-quenching of the red-emitting dye, rendering efficient red emission. Electroluminescent (EL) measurements show that the peak external quantum efficiency and the peak power efficiency of the white LECs employing red CCLs reach 5.93% and  $15.34 \text{ lm W}^{-1}$ , respectively, which are among the highest reported for white LECs. Furthermore, these devices exhibit almost bias-independent white EL spectra, which are required for practical applications, due to nondoped emissive layers. These results reveal that single-layered blue-emitting LECs combined with red-emitting CCLs are one of the potential candidates for efficient and color-stable white light-emitting devices.

## 致謝

兩年時間過得很快，還記得大學剛畢業時懵懵懂懂，對人生目標毫無頭緒，處事(世)不周全不成熟，蘇海清老師和廖志騰學長用身教和言教帶給我和同儕許多東西，因為你們的潛移默化，無形之中我的處事(世)有了成長，人生也有了明確的目標。去年畢業的沈宇駿學長、何建成學長、李直蔚學長也是我要感謝的人，在實驗上你們幫了我很大的忙，將我從完全不懂製程帶到可以獨立操作，真的是非常辛苦你們。要感謝的人還有兩年來的同儕兼好夥伴:阿凱、PANDA、蘇盈，因為有你們，做實驗、寫論文的時候我並不感到孤單及辛苦，從完全不認識到互開玩笑、互相幫忙，在各方面你們都幫了我很多，去年一起吃飯的時候我說我以後可能會創業，你們毫不猶豫就說一定會投資我，就是這麼地夠朋友!還要感謝學弟妹:元佩、柏村、大白，你們放在課業的積極度、認真度，讓我知道自己仍有不足的地方，每看到你們我覺得自己不夠努力，在我消極失志的時候你們在精神上拉了我一把，實在感謝!

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 緒論 .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 有機發光二極體發展 .....	3
1.3 有機電化學發光元件發展 .....	7
1.4 有機電化學白光元件發展 .....	12
1.5 動機、目的 .....	14
第二章 理論基礎.....	15
2.1 螢光與磷光 .....	15
2.2 白光量化 .....	18
2.3 效率量測 .....	22
第三章 實驗內容及步驟 .....	23
3.1 實驗設備介紹 .....	23
3.2 元件結構及材料 .....	25
3.3 元件製程 .....	31
3.4 元件量測 .....	34
第四章 實驗結果與分析 .....	37
4.1 光物理特性與分析 .....	37
4.2 電性結果及分析 .....	39
第五章 結論.....	56
參考文獻 .....	57

## 表目錄

表 1、演色性指數及對應適用之場所.....	21
表 2、元件編號、摻雜濃度及塗佈轉速.....	30
表 3、元件 I、II、III、IV 的電性及效率.....	46

## 圖目錄

圖 1、典型有機發光二極體元件結構圖 .....	5
圖 2、有機發光二極體元件原理機制 .....	6
圖 3、(a)Q. Pei 團隊的電化學模型(b)J. D. Slinker 的電動力模型[71] .....	10
圖 4、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 結構圖 .....	11
圖 5、Su 團隊所製作的雙重摻雜元件能階示意圖[52] .....	13
圖 6、(a)單重摻雜元件(b)雙重摻雜元件電激發光頻譜圖[52] .....	13
圖 7、(a)單重基態(b)單重激發態(c)三重激發態 .....	16
圖 8、Jablonski 分子能階圖 .....	17
圖 9、CIE 色域座標圖 .....	18
圖 10、色座標之黑體輻射軌跡線 .....	19
圖 11、黑體輻射色溫表 .....	20
圖 12、計算 CRI 所需之八個測試光源頻譜 .....	21
圖 13、光學膜層及出光示意圖 .....	22
圖 14、外部量子效率推算示意圖 .....	22
圖 15、(a)藍綠光主體材料 1 號錯合物(b)光色轉換層紅光主體材料 DCJT B 化學結構式 .....	26
圖 16、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)化學結構式 .....	27
圖 17、離子性液體 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 之結構式 .....	28
圖 18、電洞傳輸材料 PEDOT:PSS 之結構式 .....	28
圖 19、本實驗元件結構圖 .....	29
圖 20、蒸鍍電極所使用金屬遮罩 .....	32
圖 21、量測平台示意圖 .....	35
圖 22、探針接觸元件示意圖 .....	36
圖 23、0.3 wt%、0.4 wt%及 0.5 wt%摻雜濃度光色轉換層的吸收及光激發光 頻譜；80% 1 號錯合物+20% $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 的光激發光頻譜 .....	38
圖 24、高 DCJT B 濃度摻雜元件 V 之電激發光頻譜 .....	40
圖 25、加偏壓 3.3 伏特下元件 I、II、III、IV 的電激發光頻譜 .....	47
圖 26、元件 III 在各偏壓下的電激發光頻譜(內插小圖為其 CIE 座) .....	48
圖 27、偏壓 3.1 V 下元件 III 隨頻譜-時間變化圖 .....	49

圖 28、偏壓 3.3 V 下元件 III 隨頻譜-時間變化圖 .....	50
圖 29、偏壓 3.5V 下元件 III 隨頻譜-時間變化圖 .....	51
圖 30、元件 III 在偏壓 3.1~3.5 V 下亮度、電流密度與時間關係圖 .....	52
圖 31、元件 III 在偏壓 3.1~3.5 V 下外部量子與功率效率對時間關係圖 ..	53
圖 32、(a)元件 III 在 3.3 V 時亮度與外部量子效率對時間之變化；操作變化 機制被分為兩部分(1) $t < 50$ 分鐘(2) $t > 50$ 分鐘.....	54
圖 33、錯合物 1 號的能階及 PEDOT:PSS、銀電極的功函數；發光複合區的 移動如圖中指標(1)和(2)所示 .....	55

# 第一章 緒論

## 1.1 前言

這個資訊爆炸的時代，人手一支手機已不足為奇，身上同時帶著許多電子產品，例如筆記型電腦、掌上型遊戲機、平板電腦、MP3 隨身聽等是家常便飯，手機也演變成功能繁多、講究音質、螢幕色彩飽和、畫面精細的智慧型手機，再再顯示了人們對於生活品味的要求愈來愈高，能接受的消費性電子產品的技術水準也相形提高，現代人愈來愈要求新技術的同時，也渴望購買消費性電子產品的價格愈來愈低，使得消費性電子這塊市場廝殺的愈來愈猛烈，各國科技公司、企業間快速、高張力的科技競賽創造了許多新技術，學術單位間的競賽亦是如此。一台智慧型手機或筆記型電腦包含了許多領域的技術，如顯示器、半導體、積體電路(IC)、硬體機構設計、無線(wireless)技術、電源電力、軟體、韌體、行銷、管理等，在專業分工及跨領域合作之下孕育出千萬種新穎的消費性電子商品，這樣盛況空前的時代讓消費者及研發工作者興奮不已。所有技術中，最讓人驚艷的技術非顯示技術不可，我們現在可以在超過一千萬色的彩色螢幕上看到與家人朋友的合照，使我們的精神生活更富足，是古人想都想不到的事情，20 世紀還只是黑白陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)顯示器的時代，我們所拍攝美麗的照片要怎麼隨時就在螢幕上欣賞或隨時與人分享？說顯示技術的進步讓世界更精彩，一點也不為過。

在世界科技競技之下，顯示技術從黑白的 CRT 顯示器，進步到彩色 CRT 顯示器，隨後有液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)，乃至於 21 世紀的現在，市場主流為發光二極體(Light Emitting Diode, LED)做為背光源的液晶顯示器，從中可以知道，色彩鮮豔、體積輕薄、耗電量低為平面顯示技術的發展趨勢，因此，上世紀八零年代有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)及高分子有機發光二極體(Polymer Light Emitting Diode, PLED) 在學術界剛發展不久隨即受到各界的重視[1-5]，被視為是下一代的平面顯示技術。與液晶顯示器相比，有機發光二極體有著高色彩飽和度、高對比度、高亮度、快速反應時間、輕薄的體積、可製作在撓曲基板、面

發光特性諸多優點。除了應用在平面顯示技術上，有機發光二極體面發光的特性使得它能應用在照明上，比起傳統螢光燈管及 LED 光源，有機發光二極體的面發光特性發出來的光較為柔和，更像自然光，這使得有機發光二極體成為下一代照明光源的大熱門，有機發光二極體也因此成為市場上人人都搶著吃的大餅。

由二十幾年來有機照明的大放異彩可以看出有機照明領域的廣大潛力，荷蘭飛利浦、德國巴斯夫、歐司朗及中國第一有機光電等眾多公司在有機照明的商業發展已有相當成就，皆有商品在市場銷售，但侷限於有機發光二極體的多層元件結構複雜，採用傳統真空蒸鍍製程難以大量且大面積製造，使得成本無法有效降低。

由於有機發光二極體在製造上仍有許多困難，近期科學家發明了新的有機元件，希望能解決有機發光二極體在製造上及各方面的問題，該有機元件稱為有機發光電化學元件(light emitting electrochemical cells, LECs)，其結合了有機發光二極體的優點並改善其缺點，有機電化學發光元件可以使用低活性金屬(Air-stable metal)如鋁、銀等常見的金屬做為陰極，不僅能延長元件壽命，使用常見的金屬也降低了製程困難度和製造成本，加入離子性過渡金屬錯合物(ionic transition metal complexes, iTMCs)之後更促進元件的載子注入、載子傳輸及載子平衡，元件可以製作為單層元件，使得厚度更輕更薄，而製程更加簡易，這是工商業化大量生產最重要的前提，而有機發光電化學元件諸多優點讓各界趨之若鶩[6-52]，各細節將在本文後面章節陸續闡述。

## 1.2 有機發光二極體發展

最早將有機材料製作成發光元件的文獻是 1963 年 M.Pope 等人所發表的，其團隊準備了蔥(anthracene)及摻雜四苯(tetracene)的蔥兩種材料，將這兩種材料以昇華和溶液製程的方式製作成 10 um 到 20 um 的膜，兩端以銀做為電極，結果發現加到 400 伏特的極高驅動電壓才能使此元件發出微弱的光 [53]，也因此有機材料在當時並未受到重視，直到 1987 年鄧青雲博士和 S.A.Vanslyke 以熱蒸鍍的方式將 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum( $Alq_3$ )製作成多層綠光元件，其結構為 Mg:Ag/ $Alq_3$ /Diamine/ITO/Glass，達成驅動電壓在 10 伏特時亮度超過 1000 燭光/平方公尺( $cd/m^2$ )、外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE) 1 %、功率效率(power efficiency) 1.5 lm/W，為有機發光二極體的發展寫下里程碑[54]。1990 年英國劍橋大學 J. H. Burroughes 等人將 poly(p-phenylene vinylene) (PPV)以溶液製程的方式製作出單層元件，其結構為 ITO/PPV/Al，達成外部量子效率 0.05 %，此篇文獻是高分子發光二極體(PLED)發展的先驅[55]，利用共軛高分子鏈上電子的非定域性(Delocalization)，使電子與電洞在分子鏈上相遇結合發出光，也引起各界對高分子發光二極體的注意。

由於早期單層元件內使用的材料電子與電洞的遷移率相差很大，導致載子平衡不佳降低了發光效率，在鄧青雲博士 1987 年的文獻[54]之後發展出來的有機發光二極體多以多層結構為主流，如圖 1 所示。結合陰極電極、電子注入層(Electron Injecting Layer, EIL)、電子傳遞層(Electron Transporting Layer, ETL)、有機發光層(Emissive Layer, EL)、電洞傳遞層(Hole Transporting Layer, HTL)、電洞注入(Hole Injecting Layer, HIL)、透明導電陽極，典型多層結構的有機發光二極體就此誕生。這是為了提升有機發光二極體的效率和降低操作電壓，必須設計多層元件以匹配各層間的能階差[54]。

陰極電極必須選用功函數(work function)較低的金屬，例如鈣、鋁、鎂等等，為的是減少電子從電極注入至有機層的能障，以利降低操作電壓並平衡載子的注入[1-4]；電子注入層用來幫助電子由陰極注入至有機層內，選擇最低未填滿分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)與陰極匹配的材料，降低注入的能障；電子傳輸層用來幫助電子傳輸並阻擋電洞

穿過電子傳輸層，將電洞留在發光層內與電子複合發光，選擇電子遷移率高且最高已填滿分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)低於有機發光層的材料，如此便能阻擋電洞；電洞傳輸層和電子傳輸層類似，是用來幫助電洞傳輸並且阻擋電子，選擇電洞遷移率高且其最低未填滿分子軌域高於發光層的材料，如此便能阻擋電子穿過電洞傳輸層，將電子留在發光層內與電洞複合發光；電洞傳輸層用來幫助電洞由陽極注入至有機層內，選擇最高未填滿分子軌域與陽極匹配的材料，降低注入的能障；陽極處一般在玻璃基板上鍍上一層透明導電氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)，利如 ITO、ZnO、AZO 等等，其具有透明、高透射率、低阻抗特性，極適合用來當作陽極金屬[57]。多層結構的能量階設計示意圖如圖 2 所示。

設計為多層結構主要是為了降低載子從電極處注入至發光層的能障，降低每次載子跨越所需的能障，電子與電洞傳輸層提供夠大的能障，有效阻擋對向載子跨越，將載子全數留在發光層以提升發光效率。當夠大的驅動電壓加在元件上，載子跨越過注入層及傳輸層進入發光層，電子與電洞在發光層處複合成為激子(exciton)，當激子從激發態回到基態時會以光的形式釋發能量，是為有機發光二極體的基本原理。

雖然已經有許多有機發光二極體的商業化應用，不過有機發光二極體所面臨的以下問題使它的發展困難重重。

- (1) 陰極電極所使用的低功函數金屬活性過高，容易氧化而導致元件毀損，雖然有解決方法，乃是用鎂銀或鋰鋁等合金做為陰極，但必須使用共蒸鍍才能製成，增加了製程的複雜度及困難度。
- (2) 使用低活性金屬當做為陰極，需要極嚴密的封裝技術，提高了整段製程困難度及成本。
- (3) 製作多層元件需要非常多種材料，製程中配方的調配影響產品光色及製程良率，管控上不容易。
- (4) 操作電壓過高。
- (5) 各功能膜層厚度對元件的整體表現十分敏感，增加產品的製作困難度。

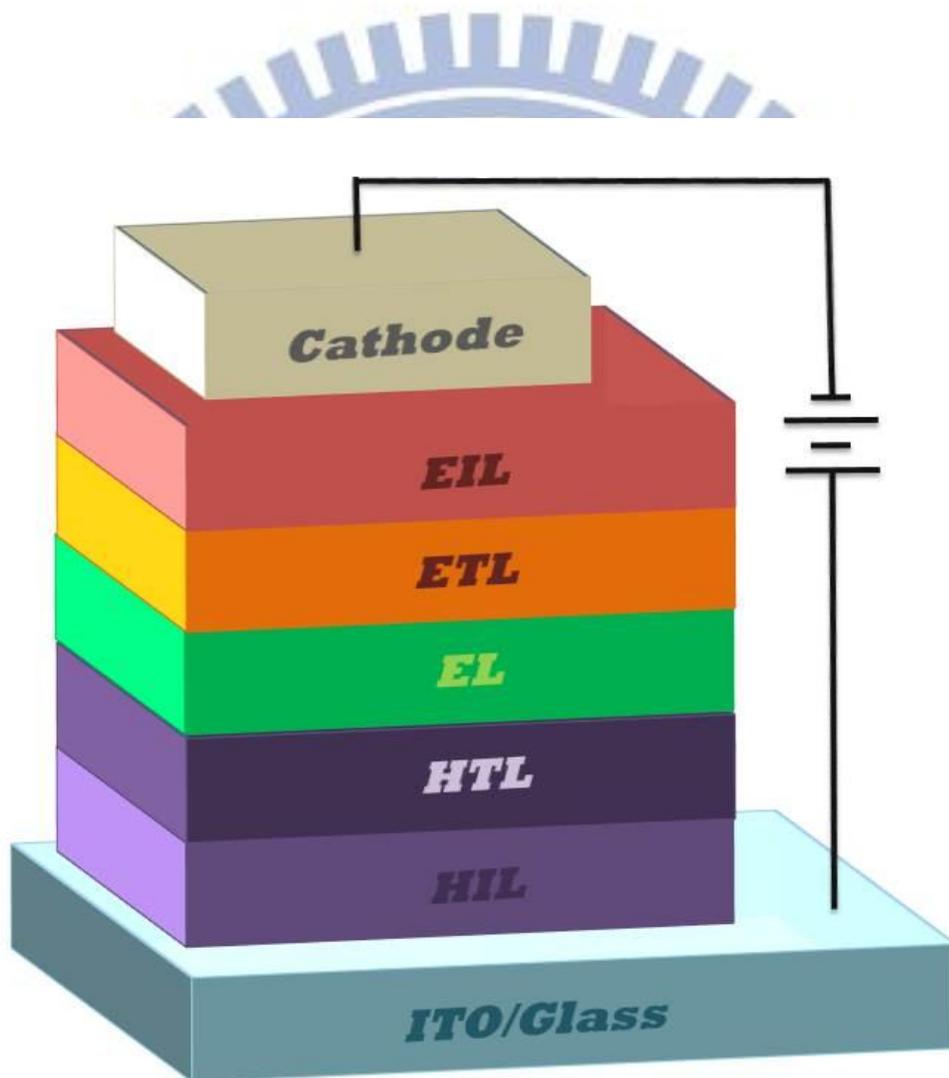


圖 1、典型有機發光二極體元件結構圖

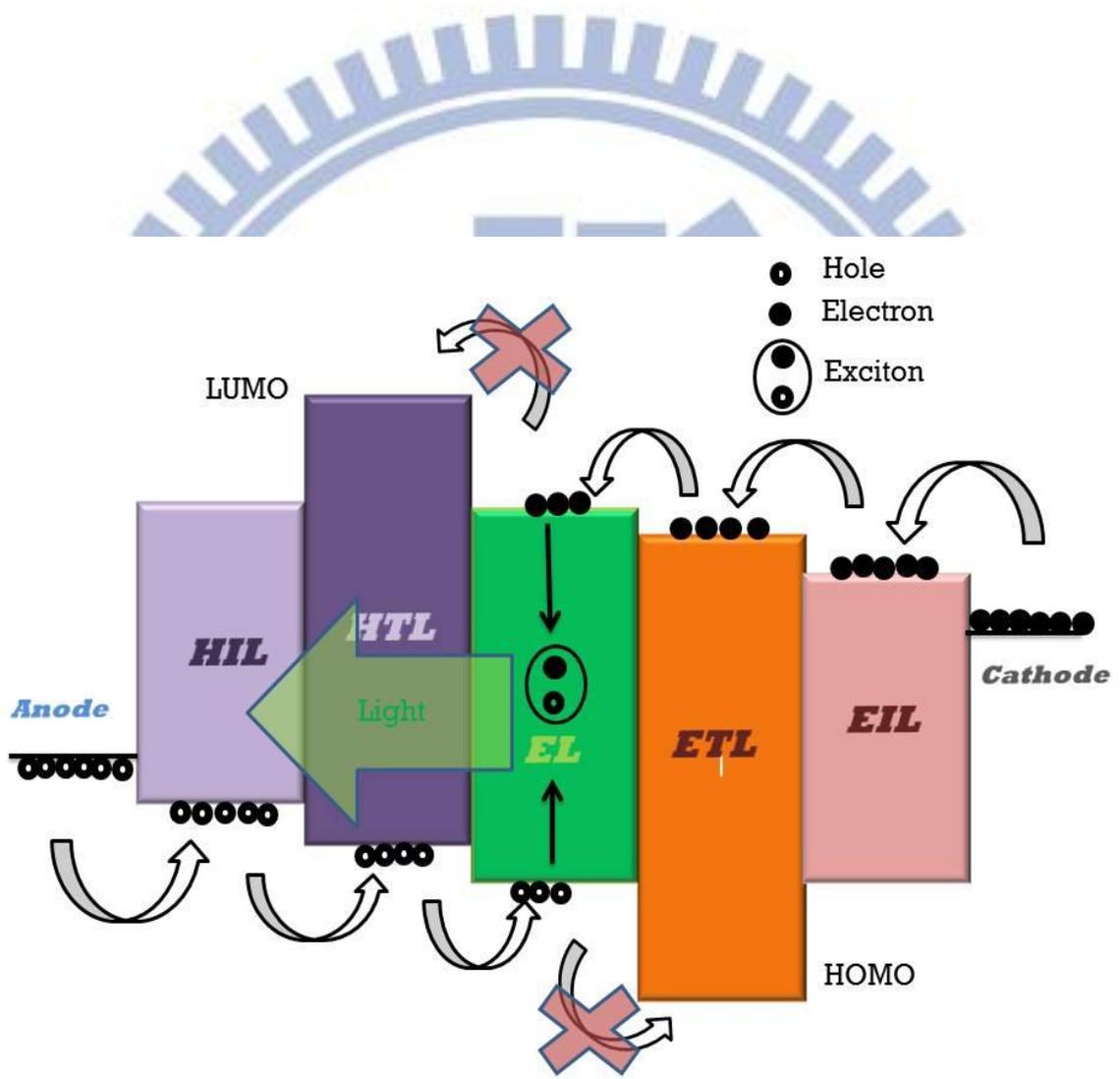


圖 2、有機發光二極體元件原理機制

### 1.3 有機電化學發光元件發展

1990 年代 Qinbing Pei 等人在有機發光二極體的發光層內摻入含有豐富離子的混合電解質後改變了有機發光二極體原有的特性，使得發光層內具有電子(洞)及離子的雙重傳導特性，比起單層高分子發光二極體，摻入混合電解質的新型元件具有更高的發光效率[6-7]，發明人 Qinbing Pei 將其命名為有機電化學發光元件(light emitting electrochemical cells, LEECs or LECs)，該元件在順、逆偏壓下皆可驅動且所需的驅動電壓十分的低，(操作電壓  $V \geq E_g/e$ ， $E_g$  為材料之能隙， $e$  為單位電子的電荷量)，亦可操作在交流電下，更可以使用低活性的金屬做為陰極電極，解決了有機發光二極體的最大詬病，提升元件壽命也減少了封裝的成本。有機發光二極體或者高分子發光二極體對於元件各膜層的厚度十分敏感，若是沒有嚴格精細的控管膜層厚度，外加同樣電壓下不同元件會有不同的光色和效率表現，製程良率也隨之降低，相較之下有機電化學發光元件對各膜層厚度不敏感，即便各膜層有些微的不同，整體元件的光色和效率也不會有劇烈的變化，相對地增加了元件製作的簡易度，製程良率也就跟著提升。

有機電化學發光元件最具代表性的文獻是 1995 年由 Qinbing Pei、Yang Yang 和 Alan J. Heeger 等人所發表[6-7]，該團隊利用發綠光的高分子材料 PPV 做為主要發光材料，另外摻入了鹽類  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  和高分子材料 poly(ethylene oxide) (PEO) 混合而成的電解質，其元件結構為 ITO/PPV + PEO( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )/Al，是一種極為簡單的三明治單層結構，其中鹽類  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  的功用為提供額外的離子，PEO 則提高了該層元件的離子傳導性，低活性的鋁電極提高了元件整體壽命。該文獻利用乙腈(acetonitrile)做為溶劑來溶解高分子混合物 PPV + PEO( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )，並在裡頭加入少量的水(water)以增加 PPV 與 PEO 的溶解性，製備出來的有機溶液以旋轉塗佈(Spin-coating)的方式在 ITO 玻璃基板上鍍上一層有機發光層，經過攝氏 200 度高溫退火三個小時形成全共軛 PPV，並除去多餘溶劑，隨後在真空蒸鍍腔內鍍上約 400 埃(Å)的鋁電極。

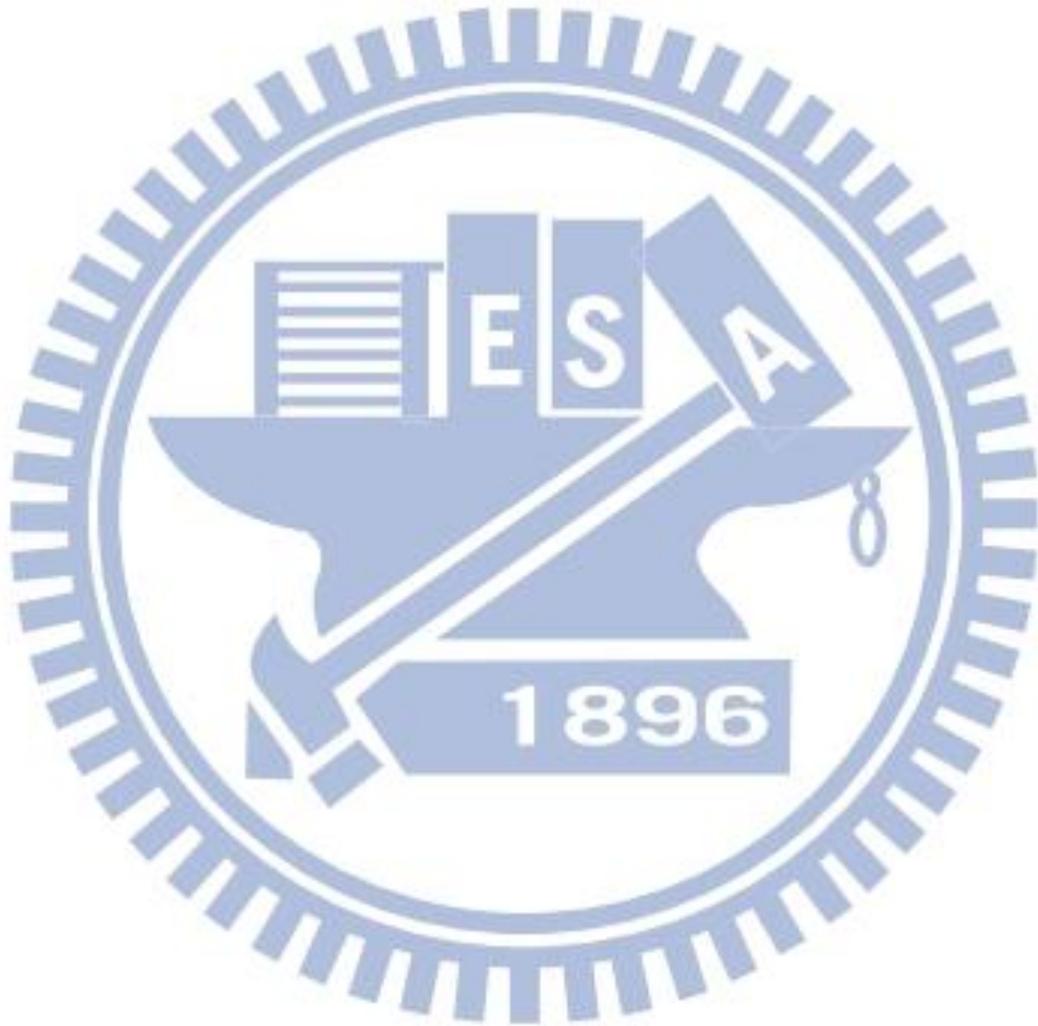
有機電化學發光元件雖然在元件結構上與有機發光二極體類似，但發光的機制大不相同，其發光機制尚未有定論，目前最具說服力及公信力的是

Q. Pei 團隊提出的電化學模型(electrochemical model)及 J. D. Slinker 團隊提出的電動力模型(electrodynamic model)，兩種模型的解釋有異曲同工之妙，但在內部電場的解釋卻是截然不同。

Q. Pei 認為有機電化學發光元件在外加偏壓下，在發光層內的分子會產生氧化及還原，在靠近陽極側的分子會接受電洞而氧化，形成 p 型摻雜；在靠近陰極側的分子會接受電子而還原，形成 n 型摻雜，p 及 n 型摻雜區與兩電極形成歐姆接觸(ohmic contact)，意即低阻抗界面，整個發光層形成了 p-i-n 接面，低阻抗界面促進載子注入至中間的 i 型區域，電子與電洞進而複合發光。J. D. Slinker 則認為元件在外加偏壓下，發光層內的離子將會重新分佈，陰離子(anion)會被陽極吸引而聚集至陽極處，陽離子(cation)被陰極吸引而聚集至陰極處，兩側電極則因為聚集的離子而慢慢建立起電場，當離子游離達到穩定，兩側電極將建立起相當大的電場，促進載子注入至元件內部。Pei 則認為電場應該是建立在 p-i-n 的 i 處中性區域，越往兩側電極電場越小直至電場消失為止。

在載子注入的解釋上，兩者皆提出了載子注入與有機層和電極間能障並無多大關係，關鍵是在於能否建立起歐姆接觸界面或者是夠大的電場，這也是為什麼有機電化學發光元件可以使用低活性電極的原因。Q. Pei 及 J. D. Slinker 所提出的原理模型如圖 3 所示。過去二十幾年有機發光的應用與發明發展得如火如荼，在照明及顯示領域有著不錯成績，這些都歸功於新元件結構的發明及延伸，從最早期的單層結構、多層結構，到後來的堆疊結構(Tandem structure)，都是在元件結構上做變化，直至新型材料離子性金屬錯合物的加入，才為有機發光領域注入新血，以圖 4 為例，以鈦元素(Ruthenium)為中心，周圍包含三個配合基(ligand)，結構式為 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ，其中 bpy 為 2,2'-bipyridine，結合對離子(counterions)如  $\text{PF}_6^-$  或  $\text{ClO}_4^-$  後成為  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$  或  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2$ ，此材料即稱為離子性金屬錯合物，此類材料提供了額外的離子幫助元件注入載子、傳輸載子、載子平衡，在外加偏壓下離子性金屬錯合物提供的額外離子在元件內部重新分佈，加強兩電極的電場強度，使得載子更容易注入。此外，由於離子性金屬錯合物所發出的光絕大多數來自三重激發態(triplet-state)，其光激發光

(photoluminescence)效率可達 100 %，提高了元件發光效率，離子性金屬錯合物的離子特性非常適合應用在有機電化學發光元件上，使用此類材料的有機電化學發光元件無須摻入鹽類(salt)即可達成載子注入、載子傳輸、載子平衡，且擁有高效率。離子性金屬錯合物亦可直接以溶液製程及旋轉塗佈方式製作成元件，甚至只需使用單一材料、單層結構就可製成，這無非是照明及顯示領域所追求的極致材料。



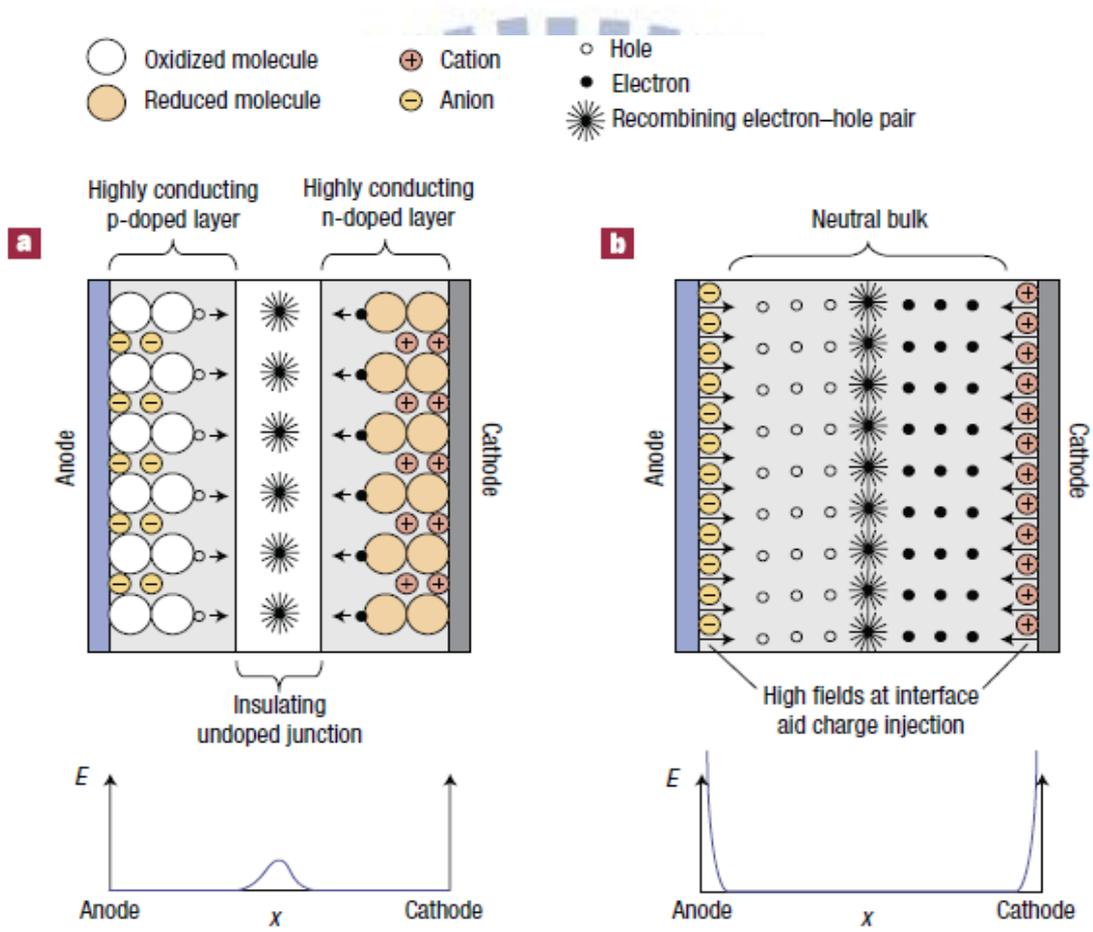


圖 3、(a)Q. Pei 團隊的電化學模型(b)J. D. Slinker 的電動力模型[71]

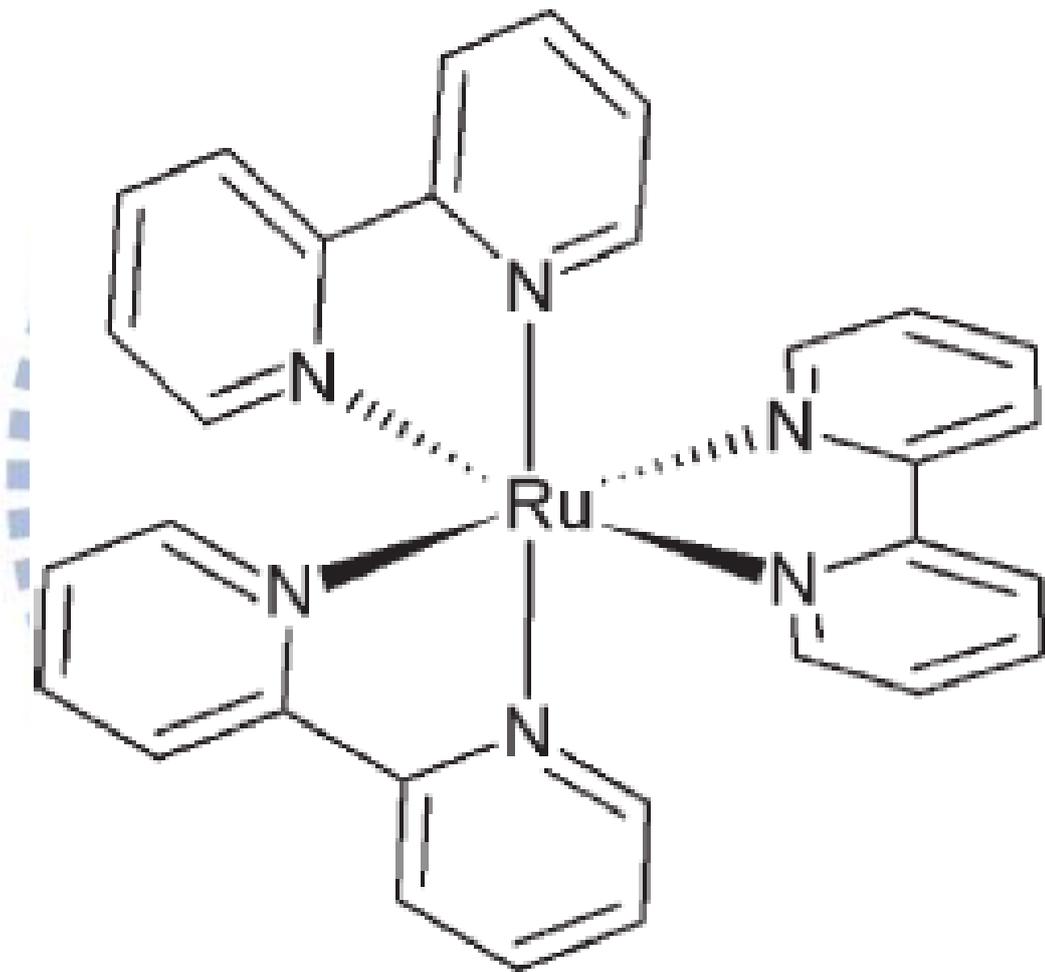


圖 4、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  結構圖

## 1.4 有機電化學白光元件發展

首篇使用離子性金屬錯合物製成的主客體摻雜型(host-guest)有機電化學白光元件為 2008 年 H. C. Su 所發表，以藍綠光材料 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dedaf})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為主體(host dopant)，摻入紅光材料 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ 做為客體(guest dopant)，以此種主客體摻雜的混合材料做為發光層材料，在摻入離子性物質  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  以提供額外的離子快速建立 p-n 接面，以提升發光層的反應時間，結構也非常的簡單，以溶液製程的方式製作出 ITO/發光層/Al 的單層結構，達成在 3.3 伏特時有 3.3 % 的外部量子效率、5.8 燭光/平方公尺( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、5.5 流明/瓦( $\text{lm}/\text{W}$ )，且其發出的白光 CIE 座標為(0.35, 0.39)，非常接近白光的中心點(0.33, 0.33)，該文獻呈現了有機電化學發光元件驚人的潛力，即高效率、製作簡單[33]。截至 2011 年止，世界上最高效率的有機電化學白光元件為 2011 年 H. C. Su 和 Y. C. Shen 等人所發表，達成 7.4 % 的外部量子效率、14.8 燭光/平方公尺、15 流明/瓦，Su 等人以藍綠光材料 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為主體，摻入紅光材料 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為客體的單摻雜元件為原型，再摻入橘光材料 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，把原本的單摻雜元件改成雙重摻雜(double-dopant)元件，該文獻的資料顯示經由雙重摻雜方法，不僅外部量子效率比單摻雜元件多了一倍，就連功率效率和電流效率也提升了一倍以上[52]。

主客體型有機白光電化學元件主要是靠著加電後產生 p-n 摻雜區，p-n 摻雜區與有機材料形成歐姆接面，加速載子注入至主體及客體，注入後部分激子由主客體能量傳輸(energy transfer)產生，另一部分則是由客體的載子侷陷(carrier trapping)所產生，後者會再外加電壓低的時候特別顯著，如圖 5 能階圖所示，載子由於外加電壓較低，大部分載子侷陷在客體材料中，導致大部分的光是由客體產生，隨著外加電壓提高，主體發出的光才相對地高了起來，也因此產生嚴重的色彩偏移。如圖 6 所示，Su 等人所製作的元件，不管是單摻雜或者雙重摻雜，其發出的光都會隨著電壓不同而嚴重改變。光色會隨著電壓不同而變是一個迫切需要解決的問題，當發光元件或者顯示面板在長年使用下，有機材料因水氧侵害會漸漸氧化，導致發光效率變差及載子注入不易，同時電路板上的導線也會因氧化而阻值變大，在

同樣定電壓使用之下，使得載子更不易注入至主體材料中產生能量轉換得到我們想要的白光，這不是我們希望遇到的情形，因此，材料或者元件結構必須做修改以改善因電壓或電流不同所導致的光色改變。

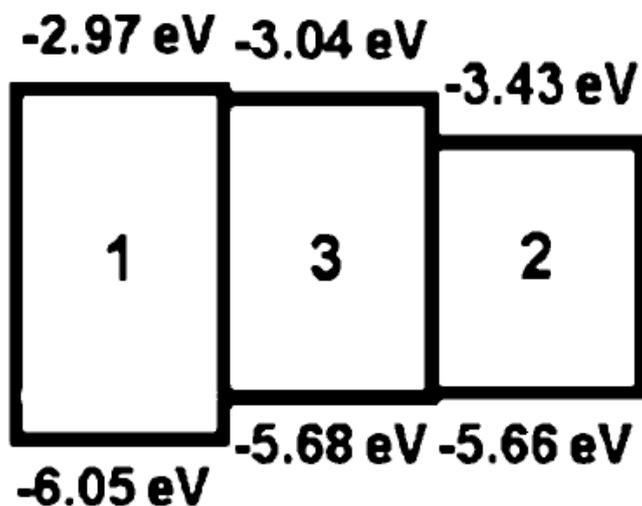


圖 5、Su 團隊所製作的雙重摻雜元件能階示意圖[52]

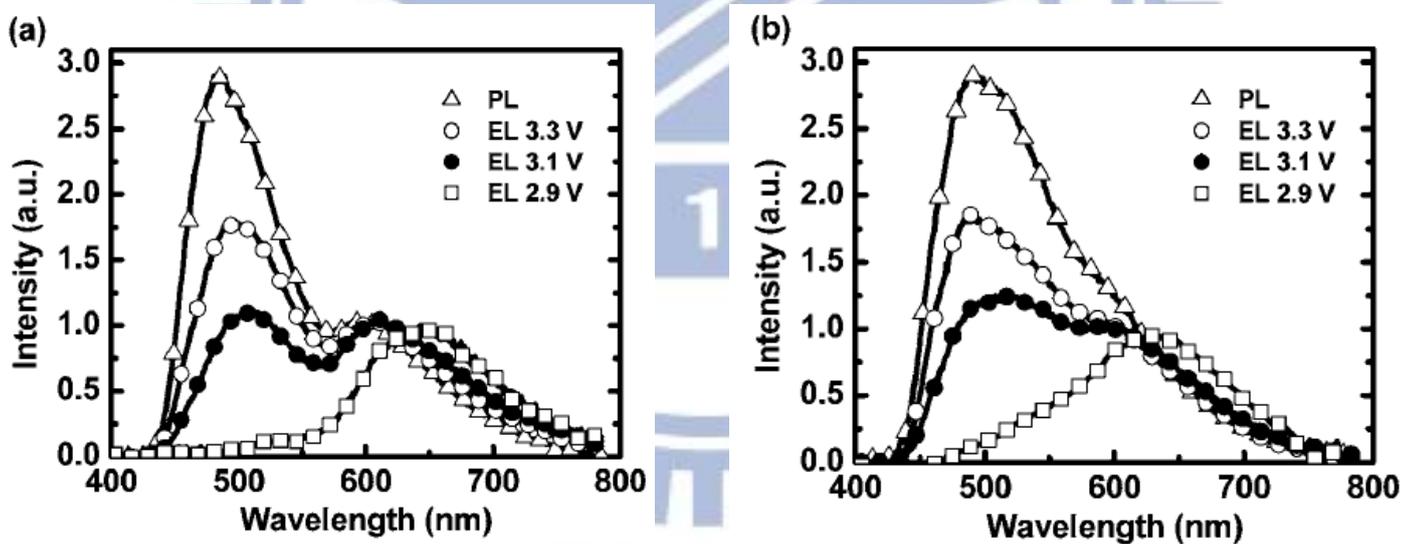


圖 6、(a)單重摻雜元件(b)雙重摻雜元件電激發光頻譜圖[52]

## 1.5 動機、目的

為了改善因電壓不同而產生的光色改變，必須引進某種結構是不容易受電性影響而又能夠產生白光，早在 2002 年光色轉換層(Color conversion layer, CCL)技術提出後就廣受注意[58-66]，將光色轉換層做在藍綠光元件外側，利用藍綠光激發光(photoluminiscence)激發外側光色轉換層的染料分子發光，若光色轉換層是以橘或紅光材料製成，接受來自藍綠光的激發後發出橘或紅光，另一部分的藍綠光亦會從光色轉換層穿透而過，如此便結合藍綠光與橘紅光形成色域極寬的白光[58]，此技術可排除元件不受電壓或電流的影響而導致頻譜光色劇變，同時又能保有很高的外部量子效率、電流效率、功率效率。

本文將提出一新式的光色轉換層技術，擁有簡單、快速、大量製作、極低成本等優點，並將其應用在有機電化學發光元件上，改善有機電化學發光元件因電壓不同所產生光譜劇烈變化的嚴重缺點，達成穩定、高效率且容易製作的白光元件結構。

## 第二章 理論基礎

### 2.1 螢光與磷光

材料的吸收及放光特性可用紫外/可見光光譜儀(UV/Vis spectrophotometer)或螢光光譜儀(fluorimeter)來量測，材料的吸收及放光特性主要是由其分子軌域來決定，在包利不相容原理(Pauli exclusion principle)中提到，每一分子軌域上只能容納兩個自旋方向相反的電子，具有相同量子數的電子是不可能存在的，其主要的四個量子數，主量子數  $n$ 、副量子數  $l$ 、磁量子數  $m_l$ 、電子自旋量子數  $m_s$  都不可能相同，其電子自旋為反向的分子態即稱為單重態(singlet state)，電子自旋為同向的稱為三重態(triplet state)，如圖 7 所示。當施以額外的能量來激發分子，如熱、光、電能等額外能量，圖 7 中(a)單重基態的電子躍遷至(b)單重激發態，由於該狀態相當不穩定，電子在極短的時間內就掉回基態，而吸收的能量則以光的形式釋放出來，此種方式釋放的光稱做螢光(fluorescence)。若基態的電子被激發時改變成同向的三重激發態(圖 7(c))，其電子在跳回基態時，根據包利不相容原理，同一分子能階內不可能有相同量子數的電子，因此該電子無法直接跳回基態，必須待其轉回單一態時才能跳回基態，這類電子在三重態停留的時間較長，待其跳回基態所發出的光稱為磷光(phosphorescence)。在被激發時許多磷光電子被暫留在激發狀態，隨著時間流逝才慢慢跳回基態，因此磷光發光時間相對比較長。當激發光源移開時，螢光會瞬間停止而磷光會持續發光，這種特殊的性質被用在夜光用途，白天吸收日光後，晚上會持續的發光。

分子能階內的能量傳輸及釋放不只單單的吸收及放光這麼簡單而已，如圖 8 所示，分子能階內牽涉到吸收、振動鬆弛(vibrational relaxation)、內轉換(internal conversion)、螢光釋放、系統間轉換(intersystem crossing)、磷光釋放、分子轉動(rotational relaxation)，其中只有螢光及磷光釋放為光的形式，其餘的都是非光形式的能量釋放。由於電子和電洞結合所引起的單重激發態與三重激發態的比例為 1:3，代表最高僅 25% 機率會以螢光形式釋放能量，最高 75% 機率以磷光形式釋放能量，因此一般螢光材料內部量子效率在最理想的情況下，排除所有非光形式的能量釋放，其極限值為 25%，近年來

藉由重金屬原子為核心所組成的錯合物，利用重原子效應強烈的自旋軌域耦合作用(spin-orbital coupling)造成單重激發態與三重激發態的能階相互混合，使得原先被禁止的三重激發態得以磷光形式放光[57,67]。

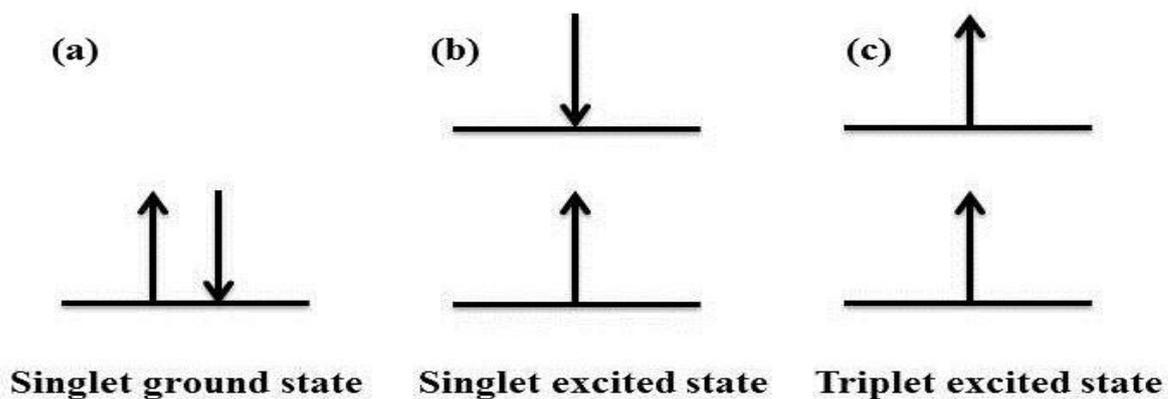


圖 7、(a)單重基態(b)單重激發態(c)三重激發態

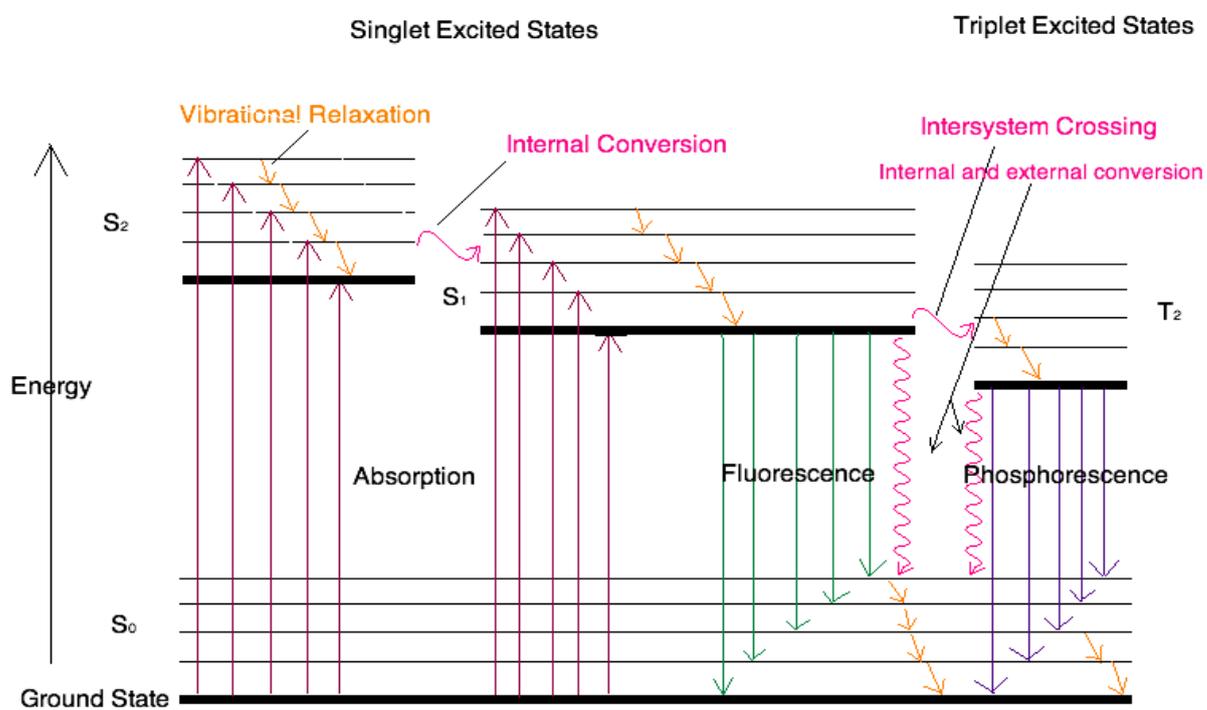


圖 8、Jablonski 分子能階圖

## 2.2 白光量化

### 2.2.1 色座標

為了精準量化的描述顏色，在 1931 年時國際照明協會(International Commission on Illumination, CIE)集結科學家共同開發出量化顏色的模型，此稱為國際照明協會 XYZ 色域座標(CIE XYZ color space)，科學家發現人眼裡有短、中、長三種波長的接收器，也就是藍、綠、紅接收器，這代表我們可以用三個參數來描述人眼感知顏色的量化數值，此色域座標是由非常多的色域組成，如圖 9 所示，經由實驗直接量測人眼對各種顏色的感知，各色域內的色塊皆可當作顏色組成的基本元素，RGB 三點連線形成一個三角形，三角形內所包範圍內的任何顏色皆可以 RGB 三色的線性組合得到，如圖 9 中的 E 點，適當的調整 RGB 的成分即可得到該點顏色，即白光。

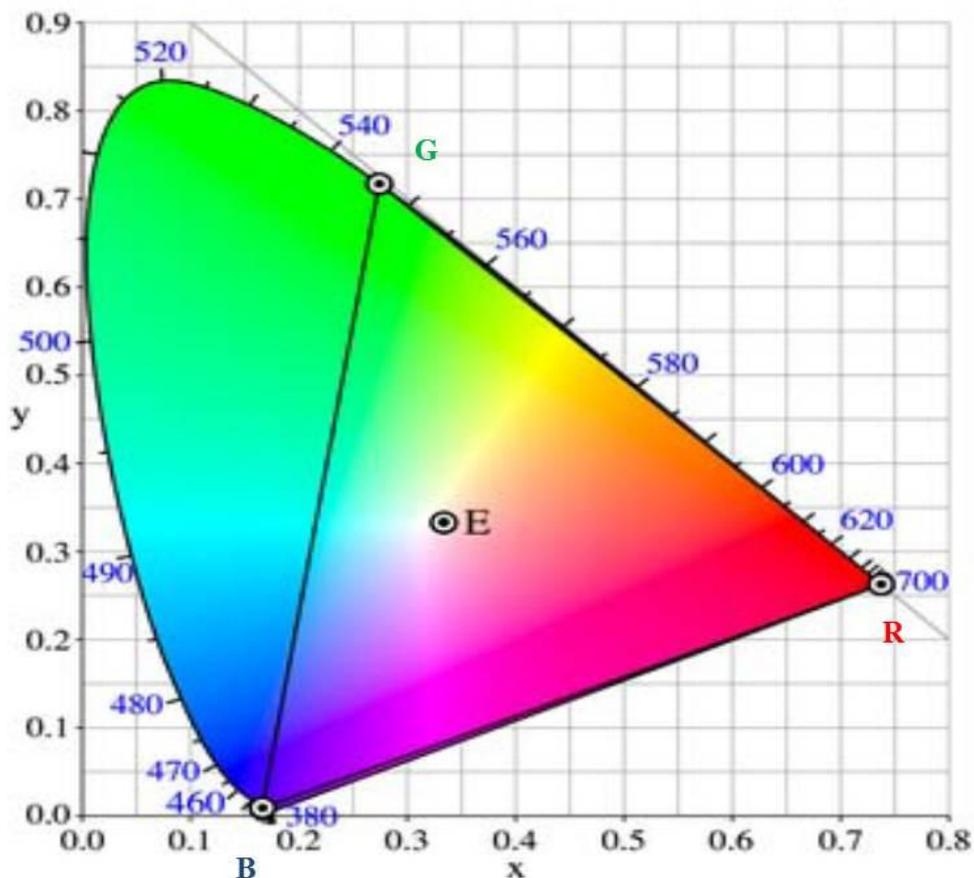


圖 9、CIE 色域座標圖

以此科學化的方式來表達顏色使相關領域的工作者受惠良多，在色座標內的馬蹄形色區內顯示了所有的可見光，在二維的色座標內僅有  $x$  及  $y$ ， $z$  值可由  $x + y + z = 1$  推導而出，中央白光區域最中間點為(0.333, 0.333)，一般稱此點為最白點，但是受現代藝術及工藝影響，各種類型的白光皆有其用途及愛好者，譬如偏紅的暖白光、偏藍綠的冷白光。

### 2.2.2 相對色溫度(correlated color temperature)

根據普朗克的黑體輻射理論，加熱一具有完全吸收及放射的理想黑體，該黑體的顏色會隨溫度不同而改變，圖 10 中從右上延伸至左下的曲線為普朗克黑體輻射軌跡線，該線上所有色座標為絕對色溫，黑體發出該光色時所加的溫度即為色溫，該色溫定義為該光源的相對色溫，單位為絕對溫 K。相對色溫則用來描述一類白光相對於純白光(即馬蹄型最中間點)其白的程度，如圖 11 為相對色溫表，相對色溫愈高，該白光則愈趨向我們所說的冷白光，相對色溫愈低，光色則愈趨向我們說的暖白光。

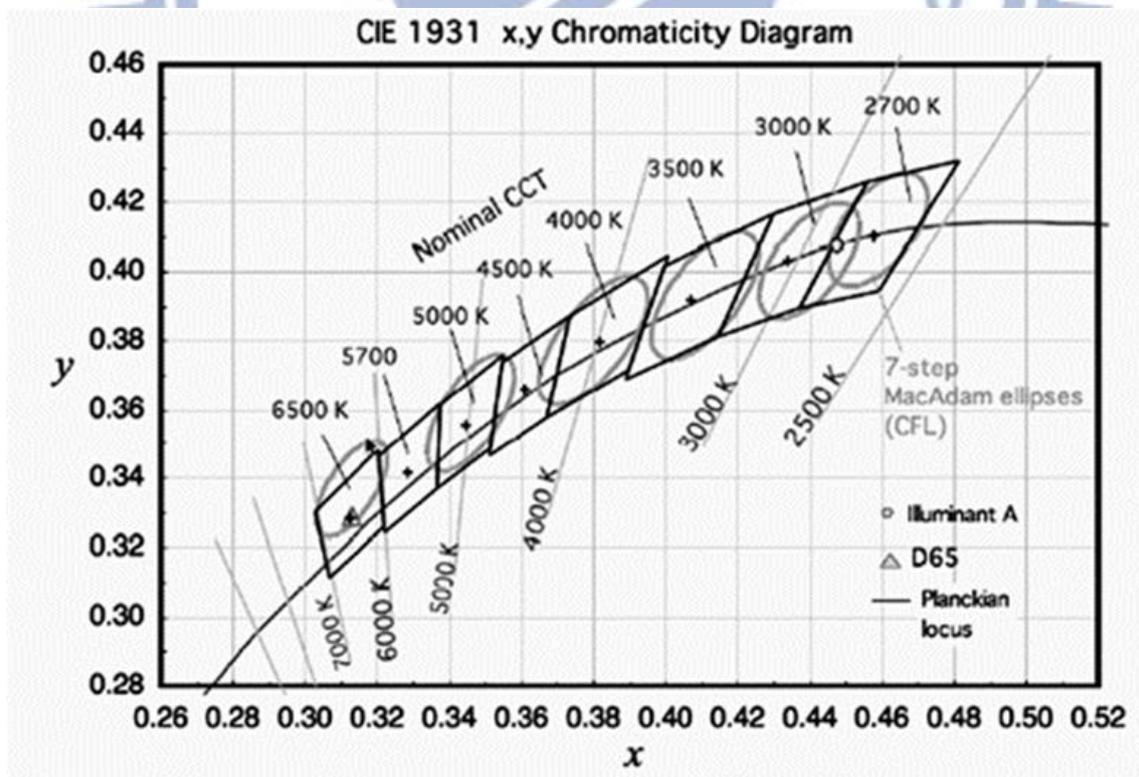


圖 10、色座標之黑體輻射軌跡線

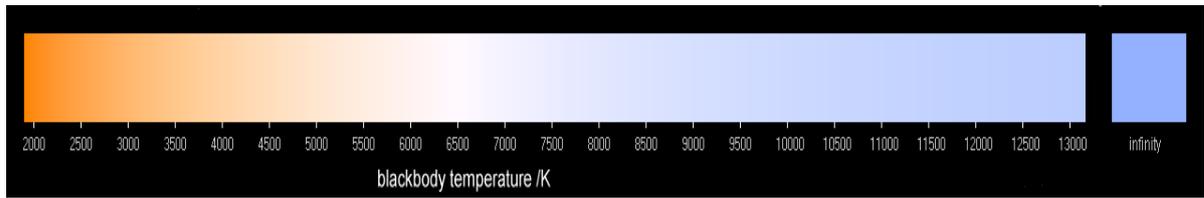


圖 11、黑體輻射色溫表

### 2.2.3 演色性 (color rendering)

光源對物體的顯色能力稱為演色性，由於色標座內各光色可由許多種不同的光譜混合而成，有些可能僅由兩單色光混成，有的是由寬廣的光譜混合而成，在色座標上看來相同的光，當照在物體上時呈現物體真實色彩的能力會不同，主要是用來衡量白光的照明品質，因此定義了一演色性指數 (color rendering index, CRI) 來衡量光源之顯色能力，該指數為某物體在光源照射下顯示之顏色與在參考光源照下顯示之顏色相對比較的差異性，該數值評定法分別以參考光源及待測光源照在 DIN 6169 所規定的八個色樣(圖 12)，逐一做比較並以下列式子量化其差異性：

$$R_i = 100 - 4.6\Delta E_i ; R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i$$

當差異性愈小，代表待測光源之演色性愈好，太陽光之 CRI 為 100，螢光燈為 60-85，螢光粉白光 LED 為 60-90，雙色白光 LED 為 10-60。而不同演色性的光源有適合其使用的場所及用途，如表一所示。

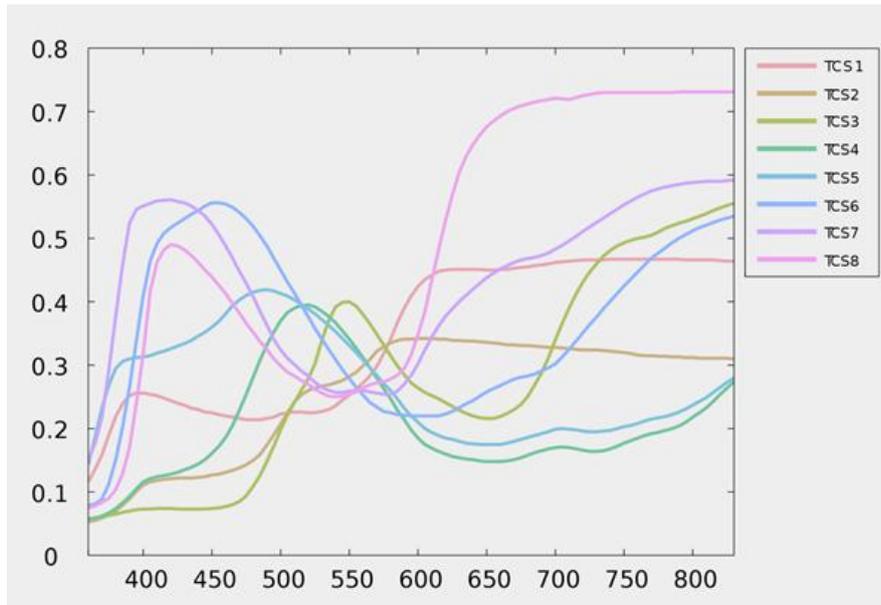


圖 12、計算 CRI 所需之八個測試光源頻譜

表 1、演色性指數及對應適用之場所

指數(Ra)	等級	一 般 應 用
90~100	1A	需要色彩精確比對與檢核之場所
80~89	1B	需要色彩正確判斷及討好表觀之場所
60~79	2	需要中等演色性之場所
40~59	3	演色性的要求較低，唯色差不可過大之場所
20~39	4	演色性不重要，明顯色差亦可接受之場所

### 2.3 效率量測

有機光電元件的外部量子效率計算可參照各種物理理論，將其分成幾個部分來討論，其算式為：

$$\eta_{\text{eqe}} = \alpha \cdot \gamma \cdot \eta_{\text{ex}} \cdot \Phi_{\text{pl}}$$

$\alpha$ : 光經過有機層與基板等層後到達量測儀器的比例係數，其等式為  $1/(2n^2)$ ，有機層及玻璃基板等呈現的光學膜層，經過計算後其總折射率  $n$  約為 1.6，因此該式數值約略等於 20%，膜層及出光如圖 13 所示。

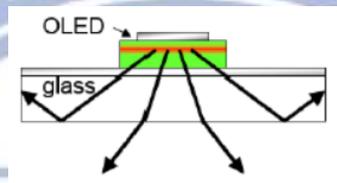


圖 13、光學膜層及出光示意圖

$\gamma$ : 載子注入至主動層內的再複合機率，若元件內電子與電洞注入達平衡，其再複合率可視為 100%。

$\eta_{\text{ex}}$ : 激子發光效率，依照前文所提到的單重及三重電子激發態，若激子屬於單重態則為 25%，三重態為 75%，所以當元件為螢光元件時， $\eta_{\text{ex}}$  為 25%；當元件為磷光元件時， $\eta_{\text{ex}}$  為 100%。

$\Phi_{\text{pl}}$ : 螢光或磷光元件的光激發光量子產率，與材料內能量傳輸路徑有關。

綜合以上四個部分，可推算出螢光元件的外部量子效率理論極限值約為 5%，而磷光元件為 20%，外部量子效率推算示意圖如圖 14 所示。

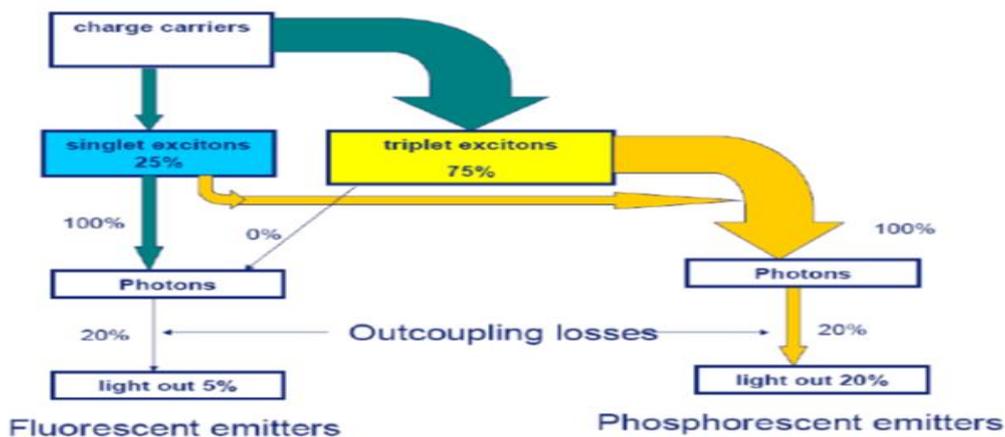


圖 14、外部量子效率推算示意圖

## 第三章 實驗內容及步驟

### 3.1 實驗設備介紹

#### 1. 鑽石刀玻璃切割平台

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。

#### 2. 超音波洗淨器

超音波洗淨器產生 43kHz 的超高頻聲波，此超高頻聲在液體內傳遞產生無數極微小的氣泡，稱為空穴效應。利用空穴效應產生的小氣泡接觸待洗物體，小氣泡破掉同時所產生的高壓能將待洗物表面微小的粒子或塵埃震掉，用來清潔人類肉眼看不到的粒子。

#### 3. 加熱平台

平台可提供超過攝氏兩百度以上的高溫，用在旋轉塗佈後的元件退火，利用高溫將多餘溶劑去除，該台機器同時具有加磁旋轉的功能，在待攪拌物的瓶內加入小磁石，加熱平台產生的磁場使磁石旋轉，加速瓶內小分子或高分子材料攪拌均勻。

#### 4. 微量電子磅秤

用來秤量重量尺度極小的材料，該台機器最精準可量到小數點第一位，小數點第二位為估計值。

#### 5. 旋轉塗佈機

最常見的溶液薄膜製程機台，將元件基板利用空氣壓力吸附在旋轉台上，再利用旋轉的離心力將溶液在基板上甩成薄膜，其薄膜的厚度有很多因素影響，如溶液的濃度、溶液的表面張力、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。

#### 6. 紫外光臭氧清洗機

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：

(1) 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（碳氫化合物），獲得潔淨的表面。

(2) 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，254nm 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。

## 7. 超真空蒸鍍機

在真空腔體加熱金屬使其氣化產生金屬氣體，金屬氣體附著於規畫好電極位置的遮罩(Mask)上形成金屬電極。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  $1 \times 10^{-5}$  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(1~2V)和高電流(60~70A)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。

## 8. 超低水氧手套箱

因為有機電激發光元件材料容易與大氣中的水氣及氧氣作用，而造成元件衰壞，在元件製作完成後，須盡速將元件送入超低水氧的環境中，防止元件與大量水氧作用。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，使得元件的電性變差，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。

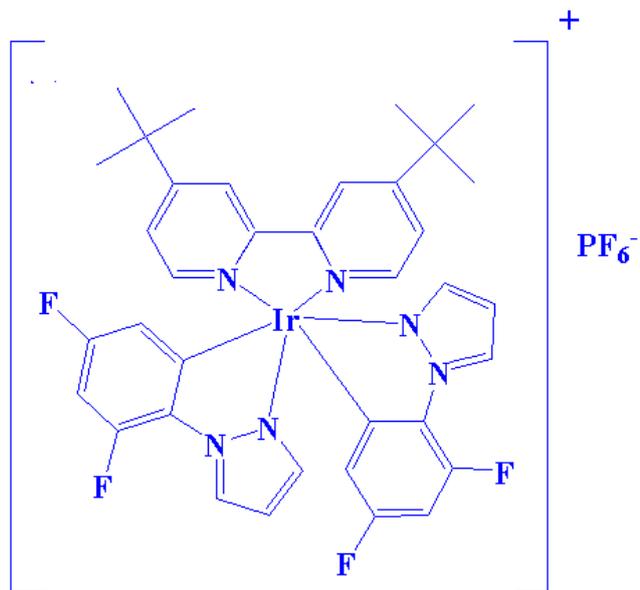
## 3.2 元件結構及材料

### 3.2.1 材料介紹

- (1) 1 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為發藍綠光的高效率材料，其電激發光波段位於 490nm，其中 dfppz 為 1-(2,4-difluorophenyl)pyrazole 而 dtb-bpy 為 [4,4'-di(tert-butyl)-2,2'-bipyridine]，在先前的文獻裡，Tamayo 等人將其當作主體材料使用，其合成步驟亦包含在內[21]。其結構如圖 15 所示。
- (2) 紅光材料[4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran](DCJTB)，此材料摻在離子性材料中的光激發光量子效率(photoluminescence quantum yield, PLQY)非常差( $<0.1$ )，但摻在中性固態物質形成的膜因為環境極性的影響，有著很好的光激發光量子效率( $>0.5$ )[48]。先前的文獻顯示，離子性過渡金屬錯合物的光激發光量子效率普遍很差( $<0.2$ )[32,38,43,51]，因此選用中性紅光材料 DCJTB 做為光色轉換膜的主體材料。材料結構如圖 15 所示。
- (3) 為了形成光色轉換膜，需使用一高分子固態物質聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate)) (PMMA)為主體，加入 DCJTB 做為摻雜，如此便能在玻璃上形成均勻的膜，並使 DCJTB 均勻地分佈在 PMMA 膜裡，大大降低自我猝息(self-quenching)的機率，藉以提升光激發光量子效率。另外，PMMA 的折射係數接近玻璃，其透光度相當優秀，極適合用來做為光色轉換膜的主體材料。材料結構如圖 16 所示。
- (4)  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 為一種黏稠、透明且不溶於水的離子性液體，可為有機電化學發光元件提供額外離子，幫助元件快速建立 p-n 接面[18]。其中 BMIM 為 1-butyl-3-methylimidazolium，而  $\text{PF}_6^-$  為 hexafluorophosphate。材料結構如圖 17 所示。
- (5) PEDOT:PSS 為高分子聚合物且導電率極高的水溶液，可根據不同的調配方式得到導電率不同之水溶液。該產品是由 PEDOT 和 PSS 兩種物質構成，PEDOT 是 EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene) 的聚合物，而 PSS 為 poly(styrenesulfonate)。材料結構如圖 18 所示。
- (6) 玻璃蓋玻片(cover slips)做為光色轉換膜的基板，其厚度僅有 0.15 公分，

且該基板在可見光波段內有不錯的穿透率。

(a)



(b)

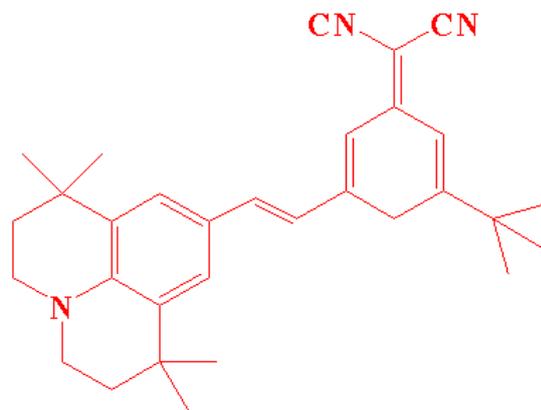


圖 15、(a)藍綠光主體材料 1 號錯合物(b)光色轉換層紅光主體材料 DCJTB  
化學結構式

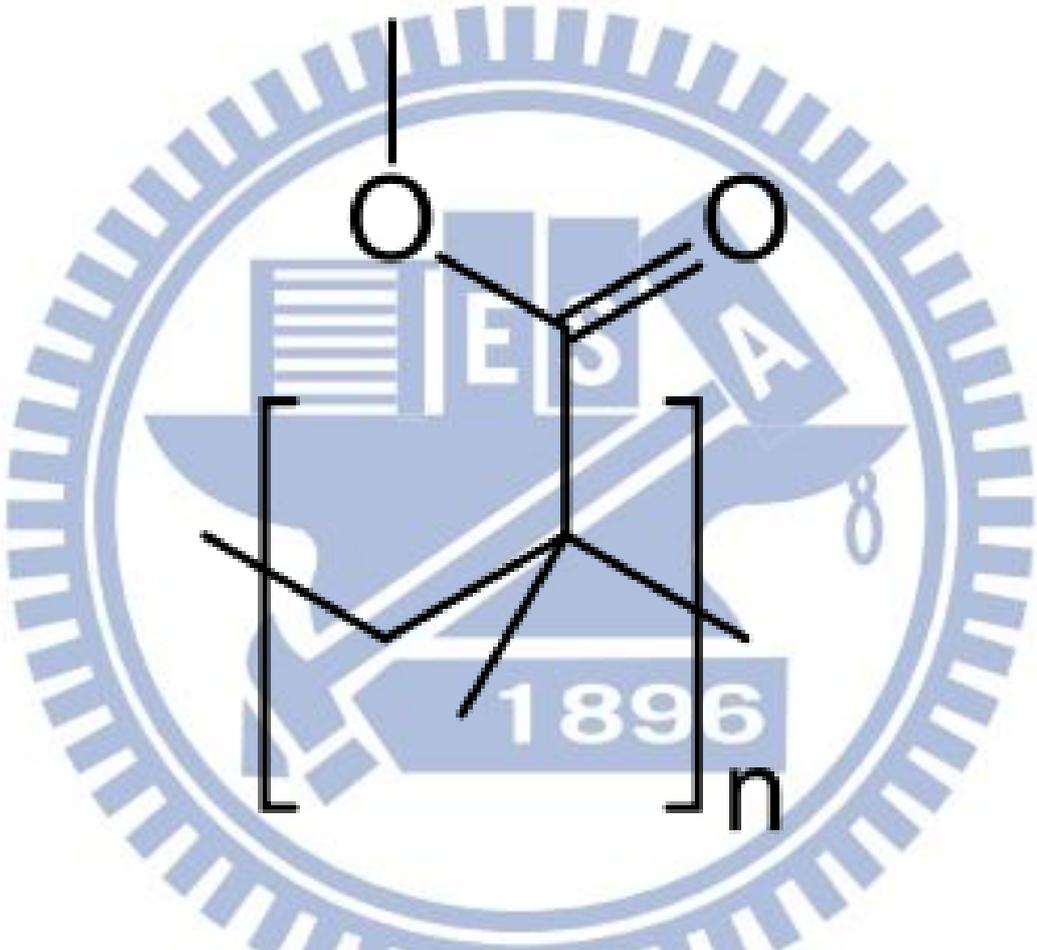


圖 16、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)化學結構式

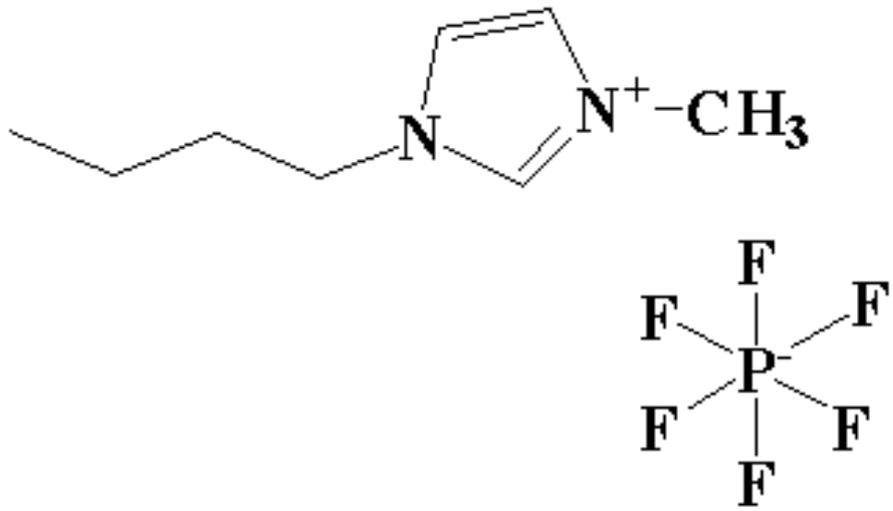


圖 17、離子性液體 BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)之結構式

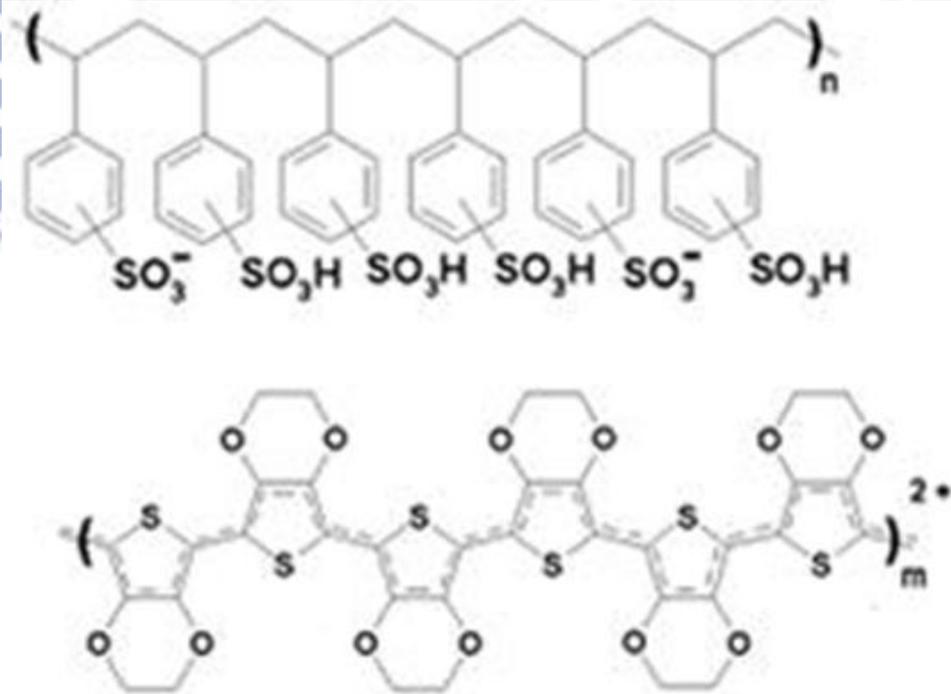


圖 18、電洞傳輸材料 PEDOT:PSS 之結構式

### 3.2.2 元件結構

為了達成穩定、不受電性影響的白光，本實驗的元件結構簡單、快速、高效率，在藍綠光材料為主體的發光元件外側加上一層光色轉換膜，其結構如圖 19 所示，光色轉換層(color conversion layer, CCL)是以透明的固體物質做為主體材料，摻入高效率紅光染料製成，當藍綠光元件所發的藍綠光穿透過光色轉換膜時，由於該藍綠光色波段剛好位於紅光染料的吸收波段，部分藍綠光被光色轉換層吸收使紅光染料被激發發出紅光，部分藍綠光則直接穿透過光色轉換層，如此正向發穿透而出的藍綠光與紅光便組成白光。如前文所述，傳統有機電化學白光元件結構如單摻雜、雙摻雜所發的光色皆嚴重受載子影響，當外加驅動電壓較小時，所發光色嚴重偏向紅光，隨著驅動電壓變大，白光中的藍光成分就愈多，光色嚴重偏向藍光，亦即元件稍微受損而其元件特性受到影響，光色也將改變，這對未來的實際應用是極大的阻礙。

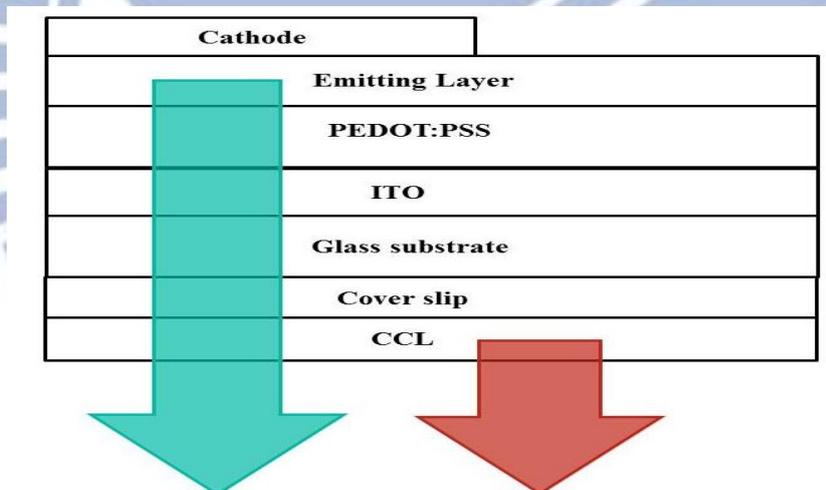


圖 19、本實驗元件結構圖

單一藍綠光材料做為發光層主體，結合高效率的光色轉換層，建構出極為簡單的單層元件，達成高效率且不受電性影響的白光，整體結構為：銀(100nm)/[Ir(dfppz)<sub>2</sub>(dtb-bpy)]<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>):BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) (400nm)/ PEDOT:PSS(30 nm)/ITO(120nm)/玻璃基板(0.55mm)/玻璃蓋玻片(0.15mm)/光色轉換層(6um)，各層詳細資料如下。

(1) 陽極:選用導電性佳、膜層品質穩定，且其可見光波段穿透率高的氧化

銻錫做為透明陽極，氧化銻錫導電膜的功函數與一般有機發光層的最高已填滿分子軌域的匹配性也相當好，業界亦選用此種材料。

- (2) PEDOT:PSS 層:在陽極與發光層間加入薄薄一層 PEDOT:PSS 可以提升電洞由陽極注入至發光層的效率，由於發光層的最高已填滿分子軌域與陽極間仍具有相當大的能障，加入此層後在中間形成一注入中繼站，可降低驅動電壓，另外，此層可形成一平整的表面，可讓發光層也是平整的旋塗在上面，大大減少因膜面不平整造成短路的機率。
- (3) 發光層:1 號錯合物做為發光材料，摻入離子性鹽類幫助更快建立 p-n 接面，提供更有效率、快速的載子注入。
- (4) 陰極:一般有機發光二極體為了匹配各層膜間的功函數，必須精密設計各層間的能階，以採用最適合的金屬做為電極，絕大多數皆是挑選低功函數的金屬，如鎂(3.7eV)、鈣(2.9eV)等等，如此才能增強元件的電子注入，但是此類金屬具有很高的活性，容易與水氧作用導致壽命降低，而有機電化學元件是靠 p-n 接面的建立，與電極間產生歐姆接觸增強載子注入，因此可以選用較高功函數的金屬，如金(5.1eV)、銀(4.3eV)，本實驗利用銀做為陰極電極，以真空蒸鍍機鍍上 100 nm 的厚度。
- (5) 光色轉換層:光色轉換層為高效率紅光染料與透明固態物質混合而成，依不同紅光染料摻雜濃度，探討該元件之應用。編號 I 元件結構為不含光色轉換層用以當作參考標準，元件 II、III、IV 分別加入不同摻雜濃度的光色轉換層，如表二所示。

表 2、元件編號、摻雜濃度及塗佈轉速

元件編號	PMMA(mg/ml)	DCJTb 濃度(額外摻雜)	轉速(rpm)
I	0%	0%	0
II	180	0.3%	1000
III	180	0.4%	1000
IV	180	0.5%	1000
V	100	1%	8000

### 3.3 元件製程

#### 3.3.1 清洗 ITO 基板步驟

- (1) 用棉花棒沾取少許介面活性劑輕輕刷洗切割好的 ITO 基板，將玻璃面及 ITO 面肉眼看得到的污垢及微粒刷掉，隨後用去離子水將兩面的介面活性劑沖洗掉，在以氮氣吹掉兩面殘餘的水漬，重複以上動作直至肉眼看不見任何微粒及污垢為止。
- (2) 準備好五個乾淨的染色壺，依序裝入介面活性劑、去離子水、丙酮 2 壺、甲醇。步驟(1)洗好的 ITO 基板按照順序丟入介面活性劑、去離子水，最後是丙酮，各以超音波洗淨器震洗 10 分鐘，震洗的同時在加熱平台上先以攝氏 150 度高溫加熱丙酮及甲醇，直至沸騰。
- (3) 步驟(2)震洗完成的 ITO 基板丟入沸騰的熱丙酮中煮洗 30 分鐘，熱丙酮步驟完成後在丟入沸騰的熱甲醇中煮洗 30 分鐘。
- (4) 將步驟(3)完成的 ITO 基板慢慢夾起，並以氮氣吹去殘餘在基板上的甲醇，接著放入紫外光臭氧清洗機清洗 30 分鐘，放入前確保 ITO 面是朝上面向 UV 燈管接受照射。

#### 3.3.2 主動層溶液調配

- (1) 以丙酮洗淨樣品瓶、試匙備用。
- (2) 開啟微量天秤，將空的樣品瓶放至機台上並歸零，以試匙沾取 32 mg(20 wt. %)的  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  黏至瓶內側邊。
- (3) 承(2)先放至微量天秤中歸零，並且換一新試匙挖取 128 mg(80 wt. %)的  $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，小心放至樣品瓶底。
- (4) 秤量完成後，以微量滴管抽取 1 ml 的乙腈注入瓶中，輕微搖動該瓶直至均勻混合。

#### 3.3.3 元件製程步驟

- (1) 在 ITO 基板清洗步驟(4)照射 UV 臭氧的同時，準備好乾淨的樣品瓶，並且將調配好的 PEDOT:PSS 溶液以 0.22 微米濾徑的過濾頭過濾，目的是濾掉其中雜質，避免旋轉鍍膜時形成的膜層不均勻造成嚴重漏電流。利用滴管吸起一些 PEDOT:PSS 溶液，均勻滴滿在 ITO 基板上，確認無殘留氣泡即可啟動旋轉。

- (2) 準備一玻璃培養皿，用丙酮將內部清洗乾淨，將鍍好 PEDOT:PSS 的基板放在玻璃培養皿中，確認 ITO 朝上放置在加熱平台上以攝氏 150 度烘烤 30 分鐘，並且將蓋子打開一點，使多餘溶劑能從該縫隙散發出去。
- (3) 烘烤完成的基板需要自然降溫 15 分鐘，降溫的同時調配好主動層所需之溶液。
- (4) 將降溫之後的基板夾至旋轉塗佈機上，迅速滴上主動層溶液後啟動旋轉。
- (5) 上完主動層後在元件的一角用溶液擦拭，露出 ITO 面使其做為量測時與陽極的接觸點，接著連同玻璃培養皿一起置入手套箱內，在手套箱內的加熱平台上以攝氏 60 度烘烤元件八個小時。
- (6) 八個小時烘烤完成後，送入超真空蒸鍍機內，使用如圖 20 所示的金屬遮罩遮蓋上元件，且使之只露出預鍍區面，當腔體抽至高度真空時，以適當穩定的輸出電流操控鍍率來鍍上平坦且均勻的銀電極薄膜，最後便完成一片含有數十顆元件的基板。

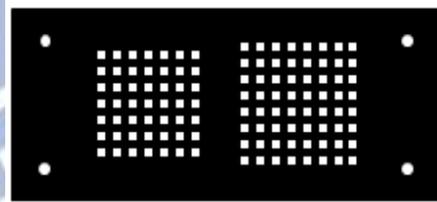


圖 20、蒸鍍電極所使用金屬遮罩

### 3.3.4 光色轉換層溶液調配及製程

- (1) 以丙酮洗淨樣品瓶、試匙備用。
- (2) 開啟微量天秤，將空的樣品瓶放至機台上並歸零，以試匙挖取 160 mg 的 PMMA 放至瓶中。
- (3) 承(2)先放至微量天秤中歸零，並且換一新試匙依不同摻雜濃度(表二)挖取 DCJTb 放至瓶中。
- (4) 以特定比例秤好的兩種材料，注入 1 ml 甲苯，在投入攪拌磁石，為的是避免磁石被溶解的 PMMA 緊緊黏住導致無法攪拌。
- (5) 投入攪拌磁石之後，迅速利用封口膜封住瓶蓋及瓶身間的縫隙。
- (6) 設定 200rpm 的轉速攪拌，同時設定攝氏 60 度的高溫幫助加速均勻溶解攪拌，攪拌時間約需 4 小時。
- (7) 步驟(4)完成前 15 分鐘，以棉花棒沾取介面活性劑刷洗玻璃蓋玻片，並以去離子水沖洗，重複此步驟直至肉眼看不見任何污垢及微粒。
- (8) 將洗好的玻璃蓋玻片夾至旋轉塗佈機，迅速倒上攪拌好的光色轉換膜溶液，然後啟動旋轉。
- (9) 旋轉塗佈完成之後，放置在玻璃培養皿內，並在加熱平台上以攝氏 70 度烘烤 10 分鐘。
- (10) 烘烤完成之後，以棉花棒沾取些許丙酮，將反面因旋轉塗佈濺上去的光色轉換膜溶液擦去，如此便完成光色轉換膜。

### 3.4 元件量測

本實驗將藍綠光發光材料 1 號錯合物以一定比例溶於乙腈(acetonitrile)，隨後旋轉塗佈至 1.9 公分\*1.9 公分的石英(quartz)基板上，以螢光光頻譜儀(Hitaci F9500)量測其光激發光頻譜；將 PMMA 與 DCJTb 以表 2 所示的濃度混合並溶於氯苯(chlorobenzene)內，製作出 DCJTb 摻雜濃度為 0.3%、0.4%、0.5% 及高濃度的光色轉換層，以螢光光頻譜儀量測各編號光色轉換層的光激發光頻譜，而藍綠光元件各層厚度及光色轉換層的厚度是以 profilometer 量測之；而光色轉換層的吸收是以光譜儀(Hitachi U2800A)量測其 UV-vis 吸收頻譜量測之；表 2 各條件的光色轉換層放置於積分球系統(Hamamatsu C9920)量測其光激發光量子產率。

元件的電激發光頻譜、各種電性及效率是以圖 21 的量測平台來量測，元件的探測方式如圖 22 所示。待量測的元件置於光電二極體上，光電二極體連接 Agilent 4155C 的通道三，其通道二連接左側探針，此探針用來直接接觸元件裸露的 ITO 陽極，右側探針則是連接通道一，利用焊錫連接一細小的金線在此探針上，直接探觸元件的銀電極表面，透過電腦內的 Agilent Desktop EasyEXPER 程式發送訊號給 GPIB 卡遙控 Agilent 4155C，設定不同條件的量測時間參數以量測光電特性，隨後將元件移至右側光纖處，設定一樣的時間和驅動參數，測量該元件的電激發光頻譜，右側端口是以光纖連接 Ocean Optical USB2000+機盒，搭配電腦內的 OOIBase32 程式，可設定不同的時間參數詳細記錄頻譜的變化。

經過上述步驟得到光電特性及電激發光頻譜之後，以計算的方式算出該元件的各項重要指標，如電流密度、量子效率、亮度、發光效率、電流效率等。

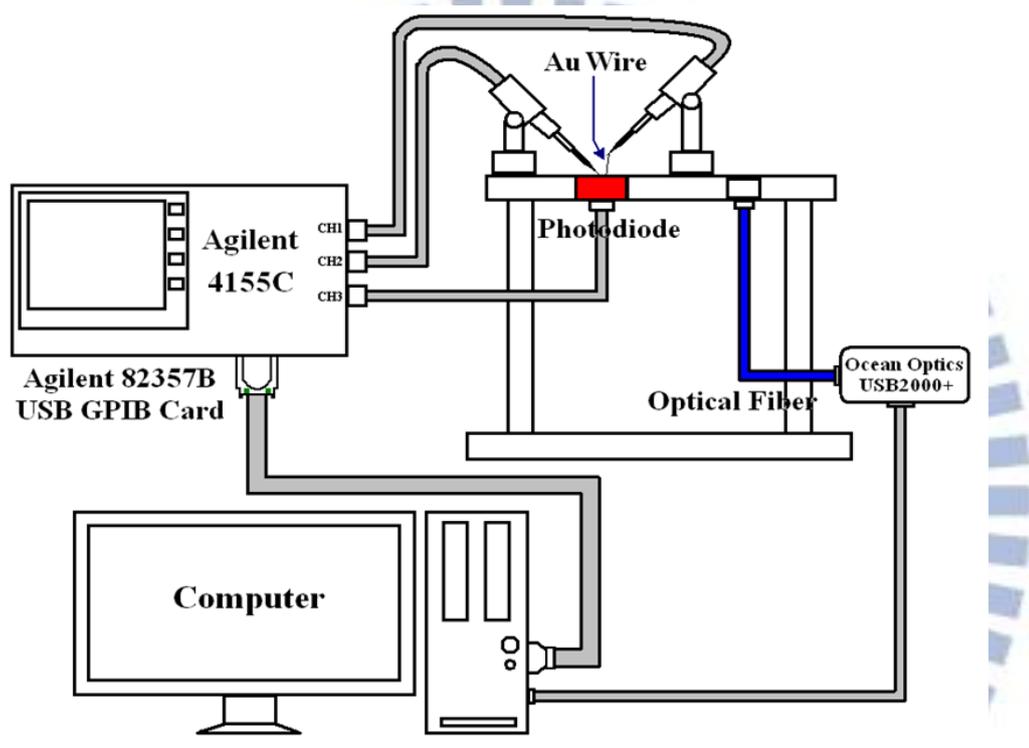


圖 21、量測平台示意圖

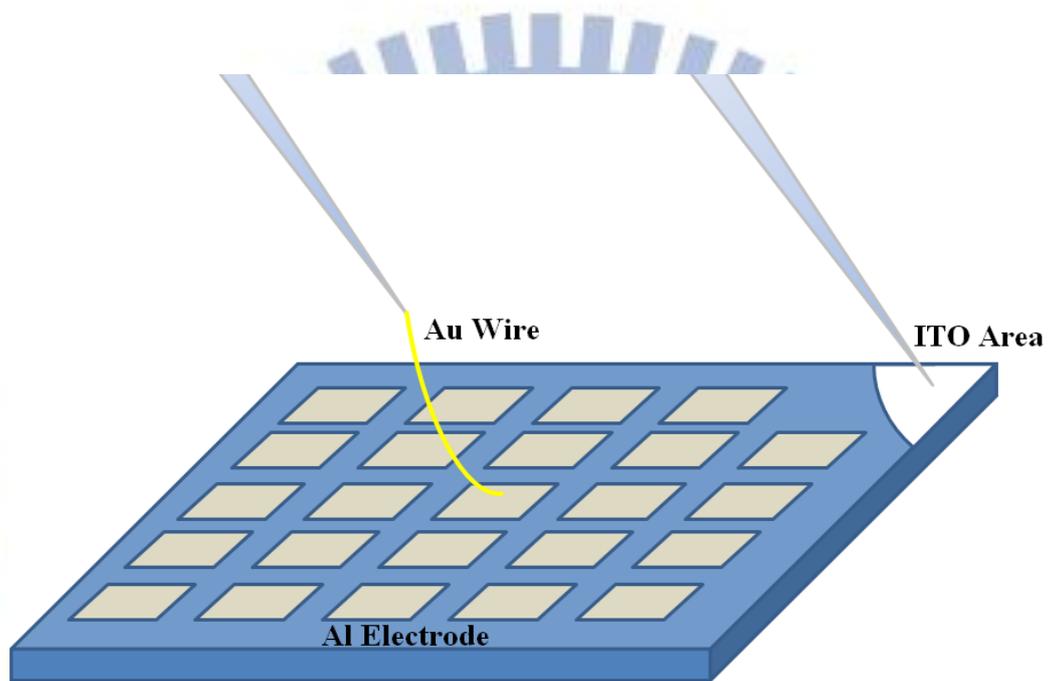


圖 22、探針接觸元件示意圖

## 第四章 實驗結果與分析

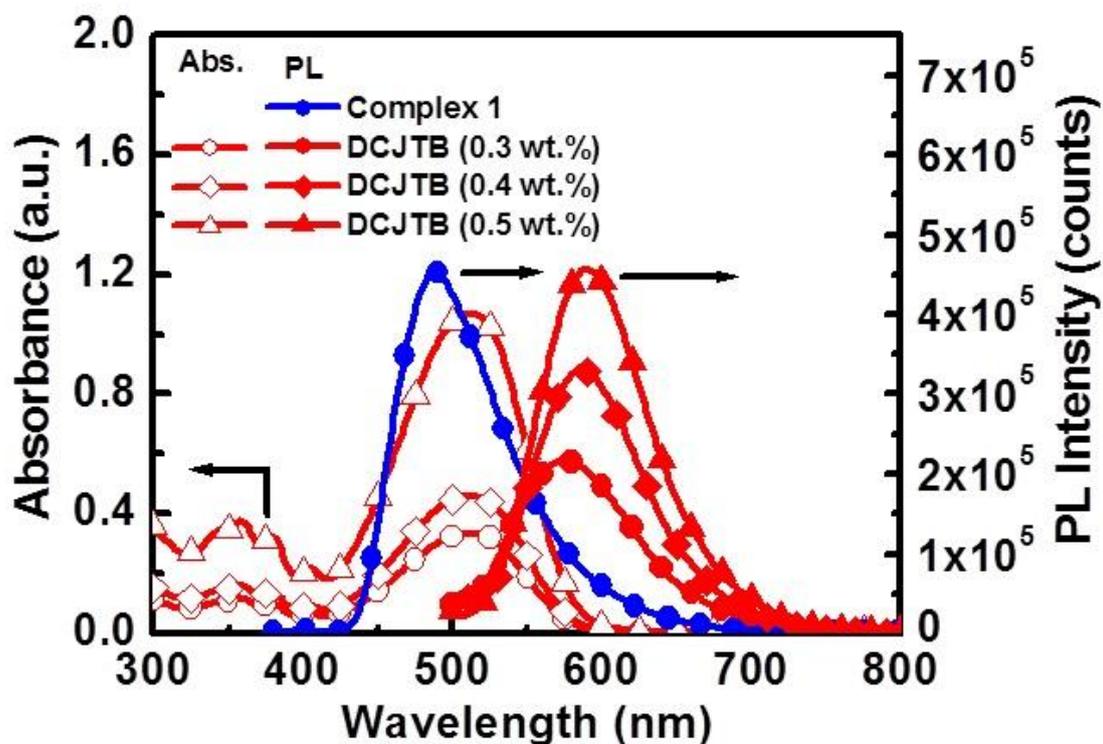
### 4.1 光物理特性與分析

利用光色轉換層搭配藍綠光元件形成高效率白光，最理想的狀況是 100% 的量子產率，意即所有被光色轉換層吸收的藍綠光子激發 DCJTB 後也產生等數的紅光光子，因此必須探討該元件的藍綠光波段是否完美地與 DCJTB 的吸收波段匹配，以及其量子產率是否能發揮至極限。在此設定 80% 的 1 號錯合物摻入 20% 的  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ ，與本次實驗結構的發光層配置相同，此配置所塗佈出的薄膜光激發光波峰位於 490 nm，光激發光量子產率為 0.75[52]，其溶液的光激發光量子產率為 1.00[52]，如此高的光激發光量子產率是因為 bipyridine 配基上的 di-*tert*-butyl 團產生空間位阻(steric hindrance)，空間位阻有效地架開各分子，避免在複合發光之前自我猝熄，大大增加發光效率，顯示此材料相當適合用來製作為發光元件。吸收峰位於 510 nm 且光激發光效率極高的 DCJTB 以表 2 的濃度製作成光色轉換層，在圖 23 中顯示 1 號錯合物的光激發光波段與 DCJTB 的吸收帶有很大的重疊，且以低濃度(DCJTB 摻雜濃度 0.3、0.4 及 0.5 wt%)摻雜大大減少自我猝熄的機率，提升整體結構的發光效率。此處吸收定義為  $\log_{10}(I_0/I)$ ， $I_0$  為光進入光色轉換層樣本前的強度， $I$  為光通過光色轉換層樣本之後的強度，摻雜濃度 0.3 wt%、0.4 wt% 及 0.5 wt% 三片光色轉換層在波峰 490 nm 的可調光源激發後得到吸收頻譜，經過計算其吸收率分別為 50%、62% 及 89%，吸收頻譜如圖 23 所示，三個樣本在測量介面的積分時間設定成一樣，且得到的吸收頻譜均未做歸一化(normalization)，目的是比較各濃度吸收頻譜強度的相對值。

此三片樣本在同樣波峰 490 nm 及同樣光強度的可調光源激發後得到光激發光頻譜，如圖 23 所示，其測量介面的積分時間設定相同且得到的頻譜亦未做歸一化，三個樣本的光激發光頻譜波峰座落在 590 nm 附近，隨著 DCJTB 濃度增加光激發光頻譜就愈偏紅，產生紅位移效應(bathochromic effect)，這是由於 DCJTB 摻雜濃度愈高材料分子強烈的極化現象所導致[57]。圖 23 中 0.3 wt%、0.4 wt% 及 0.5 wt% 光色轉換層的光激發光積分強度經過計算後分別得到 46:64:89 的相對強度值，這顯示了不同濃度光色轉換層的

光激發光強度與其吸收強度成正比。光色轉換層與 1 號錯合物所發的藍綠光結合後可得到白光，經過測量光色轉換層的光激發光量子產率約為 0.6，比先前文獻所發表的主客體機制白光元件(<0.2)還要來得高[32,38,43,55]，對於元件效率的助益更大。

圖 23、0.3 wt%、0.4 wt% 及 0.5 wt% 摻雜濃度光色轉換層的吸收及光激發光



頻譜；80% 1 號錯合物+20% BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)的光激發光頻譜

## 4.2 電性結果及分析

### 4.2.1 高 DCJTB 摻雜濃度

用來製作半導體發光二極體(light-emitting diode)的無機材料和製作雷射的三五族雜質材料(III-V compounds)，常見如砷化鎵(GaAs)、磷化銦(InP)都有著接近 100 % 的內部量子效率，由於半導體內的電洞和電子分別存在於連續能帶的價帶(valence band)及傳導帶(conduction band)，在半導體理論裡電洞與電子被視為自由粒子(free particle)，外部施與足夠能量便能使電洞或電子在價帶與傳導帶間移動，進而產生輻射性能量轉移(radiative transition)或非輻射性能量轉移(non-radiative transition)，與有機發光二極體相比，少了介於載子傳輸與能量釋放間的激子狀態，形成激子的諸多光學過程會減少有機層的效率，尤其是材料濃度過高時造成的光激和電激發光效率的降低。圖 24 為使用高 DCJTB 濃度光色轉換層元件的電激發光頻譜，由於 1 號錯合物的電激發光和 DCJTB 的光激發光在黃光波段(~ 570 nm)有相當大的重疊，以致於部分紅光與藍綠光混合產生橘紅光，總和下來產生的電激發光距離 CIE 色座標的白光區愈來愈遠，希望藉由提高 DCJTB 濃度讓第二波肩的橘紅光更紅，該光色轉換層以濃度 1 ml 甲苯比 100 mg PMMA，額外摻入重量百分比 1% 的 DCJTB，以每分鐘八千轉的轉速旋塗出很薄的高濃度光色轉換層，將元件 I 疊合上去並加以 3.5 伏特的驅動電壓，其頻譜第一波峰為藍綠光在 490 nm，第二波肩為紅光在 590 nm，相對於元件 III 第二波肩在 575 nm，高 DCJTB 摻雜濃度所帶來的紅位移效果非常不好，且因為高濃度摻雜的關係，光色轉換層產生嚴重的自我猝熄，導致元件整體效率極低，以高濃度摻雜薄厚度製成的光色轉換層非常沒有效率，也浪費許多昂貴的紅光材料。

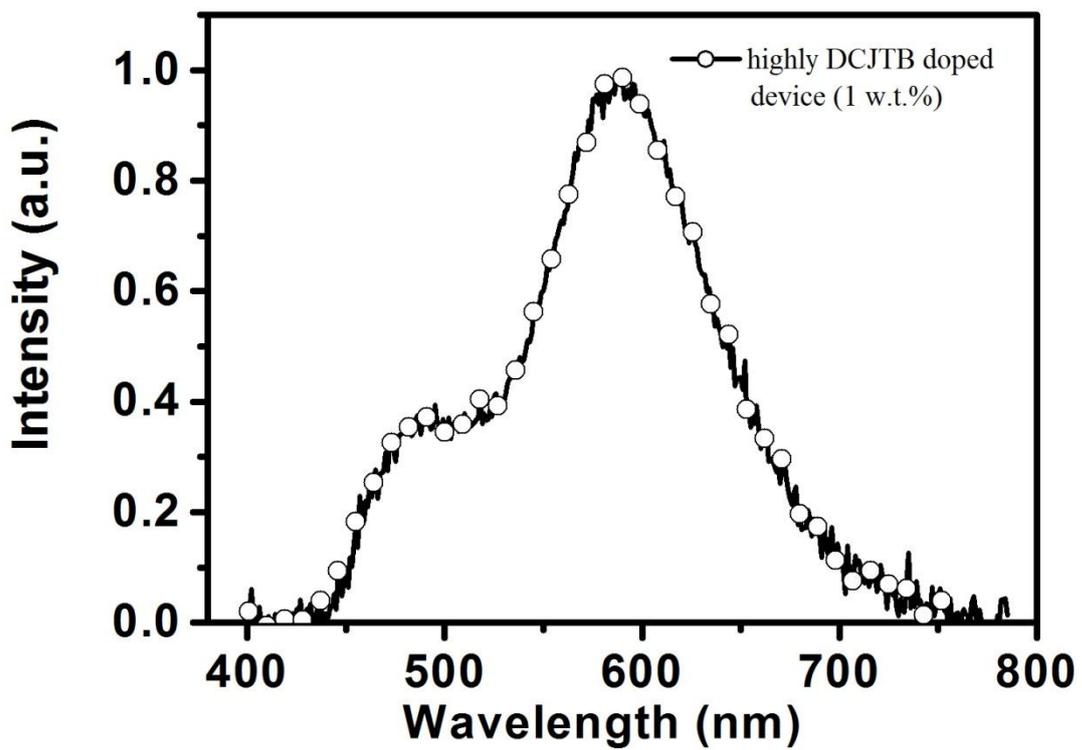


圖 24、高 DCJTB 濃度摻雜元件 V 之電激發光頻譜

#### 4.2.2 低 DCJTB 摻雜濃度

本實驗的元件結構及材料在先前章節提過，為了驗證光色轉換層能應用在有機電化學元件上，並產生高效率、色彩穩定的白光，針對表 1 中四種不同濃度的元件測量了電性及效率並整合在表 3。元件 I、II、III 及 IV 在各電壓量測出來的頻譜皆歸一化，為的是更清楚檢視不同濃度光色轉換層對整體光色的影響，圖 25 為 3.3 伏特下各元件的頻譜，明顯可以看出些微濃度(0.3~0.5 wt%)的 DCJTB 即可使元件產生第二大包的橘紅光，其波峰位置在 575 nm。波峰在 490nm 的藍綠光是來自 1 號錯合物，元件 I 的電激發光頻譜和其光激發光頻譜大致相同，可看出其發光機制也相同。當光色轉換層加入至元件 I，如圖 19 結構所示，通以足夠電壓後 1 號錯合物發出的磷光光子被光色轉換層的 DCJTB 分子吸收，吸收該光子的 DCJTB 分子受到激發並以光的形式將能量釋放出來，產生了 575 nm 附近的橘紅光光子，部分穿透而出的藍綠光光子與其混合即成了白光，圖 25 中可看出隨著光色轉換層內 DCJTB 濃度的增加，頻譜內相對的橘紅光成分也增加，且增加幅度比光色轉換層的光激發光頻譜還要大，這是因為在量測光激發光頻譜時僅將可調光源設定為 490 nm 的激發光源，該光源與 DCJTB 的吸收帶重疊較小，所以當 DCJTB 濃度提高，光激發光頻譜的紅光增加量較不明顯，然而在實際加偏壓量測元件時 1 號錯合物所產生的電激發光頻譜與 DCJTB 的吸收帶有很大的重疊，加上前面提到濃度愈高吸收率愈高，這就可說明為什麼濃度提升到 0.5 wt% 時，紅光成分增加的程度較 0.3、0.4 wt% 時劇烈。

藉由光色轉換層吸收主體光源放光，結合主體光源，這種光激與電激的混合式發光有很大的好處，調整光色轉換層內所摻染料的濃度即可改變光色，可利用些微的調整達到所要求的白光，而且該光色幾乎不受偏壓影響，像雙摻雜型的有機白光電化學元件一樣藉由改變所摻雜染料來調整光色，但偏壓不同時該光色會因為載子平衡問題及能階差所產生的載子侷陷而使光色嚴重變化[52]。本實驗元件結構最大的優點是光色幾乎不受偏壓影響，如圖 26 所示，元件 III(DCJTB 0.4 wt%)的頻譜在外加偏壓 3.1 到 9 伏特下幾乎相同，相對應的電流密度為 0.04 到 16.17 毫安培/平方公分( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )，亮度為 2.87 到 184.92 燭光/平方公尺。從圖 26 中可看出頻譜幾乎不因外壓偏

壓的改變而變化，元件 III 在 3.1 至 9 伏特偏壓下的 CIE 色座標如右上角小圖所示，其 CIE 色座標的位移量( $\Delta x, \Delta y$ )小於( $\pm 0.009, \pm 0.005$ )，此微小位移量是由於元件內各層及光色轉換層在溶液製程時厚度變化造成的微共振腔效應所導致[68]，同樣現象在元件 II 和元件 IV 加以同範圍的偏壓時亦有觀察到。相對於傳統主客體機制的有機電化學白光元件產生的色座標位移量，本實驗元件結構產生的白光光色更穩定，傳統白光以藍綠光主體摻雜紅光客體，在外加偏壓 2.9 至 3.3 伏特的範圍內就產生( $\pm 0.124, \pm 0.029$ )的 CIE 座標位移量，且其元件的電流密度範圍為 0.01 至 0.12 毫安培/平方公分，其電流密度僅一個數量級的變動就產生巨大的光色偏移，意思是若元件因某種因素阻抗稍微變大，使得電流也跟著改變，光色就會遠遠不如原先所預期的了[52]。

為了檢驗以藍綠光元件外加光色轉換層所產生的白光的色彩穩定度，元件 III 在外加 3.1、3.3 及 3.5 伏特下頻譜-時間的關係如圖 27 至 29 所示，顯示了元件亮度成長至最高點後再衰退的頻譜，在這段成長的其間元件 III 在此三個偏壓下所產生的 CIE 座標位移量分別為( $\pm 0.005, \pm 0.004$ )、( $\pm 0.004, \pm 0.004$ )、( $\pm 0.003, \pm 0.008$ )，這些微小的色位移是由於元件內有機層在形成摻雜區時產生的摻雜區擴張和收縮[15]，如此便造成各層間的光學結構有些微的改變，當各層光學結構改變時折射係數也跟著改變，衍生出光學微共振腔效應[69]，以至於在元件成長時會有些微的色位移。然而如此的色偏移量比起主客體電化學白光元件在同樣偏壓範圍下所觀察到的偏移量小非常多，這樣的結果驗證了使用光色轉換層技術的白光電化學元件比起傳統白光電化學元件，有著更好的色穩定性，且極不易受偏壓影響。

元件 III 在偏壓 3.1~3.5 V 下亮度、電流密度及外部量子效率與時間的關係如圖 30 及 31 所示，圖 30 中亮度出現不尋常的肩膀(如偏壓 3.3 V 時 30 min 處)，再降下去之後又長出第二波(如偏壓 3.3 V 時 50 min 處)，這樣的現象在錯合物 1 號製作成較厚元件(~ 400 nm)有觀察到，此現象也出現在元件 I 上，但是錯合物 1 號做成較薄元件(~ 200 nm)時卻沒有這種現象[52]，足以說明此現象是由於厚度變厚所導致，與光色轉換層的光激發光機制無關係。

利用圖 32 及 33 來解釋為何會出現不尋常的電性現象，由於本實驗所有元件在 3.1、3.3 和 3.5 V 都有相同的趨勢(圖 30)，在此以 3.3 V 為例，圖 32 顯示在外加偏壓之後，p 與 n 型的摻雜區隨時間慢慢建立起來，載子的注入也愈來愈強，元件亮度與效率也因而跟著提升，起初建立摻雜區時由於電洞和電子的注入能障不同(電洞注入能障 0.95 eV、電子注入能障 1.29 eV)導致載子複合發光區(recombination zone)較靠近陰極(圖 33)。陽極處因為注入能障小，達成歐姆接觸所需要的陰離子也較少，比起能障比較高的陰極處，達成歐姆接觸所需的陽離子較多，此意謂電洞歐姆接觸建立的比電子歐姆接觸早，在加偏壓初期電洞注入效率比電子好，導致複合發光區隨著時間往陰極偏移，當複合區太接近電極時激子猝熄的激率增大，伴隨著元件效率也降低，在圖 32 中 30~50 分鐘時亮度及外部量子效率曲線便顯現了降低的趨勢，過了 50 分鐘之後電子注入的歐姆接觸開始產生，使得有機層內載子注入逐漸達到平衡，複合發光區也跟著推回元件中央，伴隨著激子猝熄機率的降低，元件亮度及外部量子效率也跟著回升。然而外部量子效率曲線的第二個波峰比第一個低，這是因為元件在建立摻雜區、載子注入等過程中，外加的驅動電壓從未停過，1 號錯合物在此過程中壽命也不斷減少，材料老化、壽命減少的結果便會使外部量子效率降低，在過了 100 分鐘後，元件亮度也因為材料的老化開始降低。以 1 號錯合物製成較薄的元件(~200 nm)[52]，在同樣驅動電壓提供的高電場下，元件有更快的上升時間及更快的摻雜區建立速度，達成電子與電洞歐姆接觸的時間差則相同，但在注入至更薄的元件過程中，其複合發光區相對於較厚的元件更接近電極，因此產生的激子猝熄更為顯著，導致較薄元件的外部量子效率比起較厚元件來得低，且沒有出現不尋常的電性曲線[52]。

利用旋轉塗佈而成的厚膜發光層(~400 nm)因旋塗不均勻，導致同樣電壓下不同位置元件的上升時間( $t_{\max}$ )有著誤差，在此上升時間定義為元件到達最高亮度所需要的時間，表三中  $t_{\max}$  在 3.1、3.3 和 3.5 V 下的誤差(表視為平均值和誤差百分比)分別為  $176 \pm 27\%$ 、 $87.5 \pm 19\%$  和  $56.5 \pm 18\%$  分鐘，在愈低的驅動電壓下發現有愈大的上升時間誤差，在較低的電壓驅動時，元件內部電場較小，摻雜層形成的速度相對地較慢，因此誤差量就特別顯著，旋

塗造成的厚度誤差在製作較厚元件時無可避免，愈厚的元件在低電場時需要更多的游離子(mobile ions)累積，愈多的游離子代表需要愈長的上升時間。當 p 及 n 型摻雜區建立完成，其電性就與元件厚度較無關係，因此最高電流密度和元件壽命在同樣驅動電壓下顯示了接近的數值(表三)。

亮度和元件效率在同樣偏壓下顯示隨著光色轉換層的 DCJTB 摻雜濃度增加，整體效率下降的趨勢(表三)。另外，在 490 nm 波段，PMMA 的折射率約 1.50，和 ITO 玻璃基板、玻璃蓋玻片非常接近(兩者在 490 nm 波段皆約 1.52，後文將合併統稱玻璃基板)，在玻璃基板與 PMMA 間並無明顯的全反射現象，這是因為此介面的臨界角約為  $81^\circ$ ，大部分的藍綠光進入光色轉換層，DCJTB 分子吸收該藍綠光經激發之後發出紅光，然而光從 PMMA 正面出光至空氣的轉換效率只有  $1/2n^2$ ，經過計算為 23%(PMMA 折射率在 600 nm 約為 1.49)[36]，而大部分的光都因為全反射從側面導出，元件正面出光的效率也隨之降低。

在 3.1 V 時元件 II 的外部量子效率(功率效率)峰值為 8.54%(23.11 lm W<sup>-1</sup>)，當 DCJTB 摻雜濃度提高(元件 IV)，效率明顯地降低，外部量子效率(功率效率)峰值降至 5.01%(14.58 lm W<sup>-1</sup>)，然而亮度隨濃度提升而降低的程度較不顯著，元件 II 在 3.1 V 時亮度峰值為 4.63 cd m<sup>-2</sup>，元件 IV 在 3.1V 時則為 3.34cd m<sup>-2</sup>，如表三所示。當 DCJTB 摻雜濃度增加時，元件整體從正面發出的光子數量跟著減少，但觀察 CIE 光度函數(CIE luminosity function)與元件頻譜(圖 25)的重疊，可發現於 555 nm 處[70]重疊量反而增加，意謂著能產生更高的流明或燭光值，相對於元件效率的降低，亮度降低的趨勢較輕微。由於利用光轉換層技術產生白光會發生能量的損耗，因此選用高效率的藍光過度金屬錯合物做為主體光源材料是很關鍵的，為了提升元件效率，元件厚度增加到約 400 nm，目的是減少因複合區太靠近電極所產生的激子自我猝熄[69]，如此，1 號錯合物在驅動電壓 3.1 V 下有著 14.47 % 的高外部量子效率(表三)，另外，光色轉換層摻雜的高效率紅光染料 DCJTB 也有著很高的光激發光量子效率(0.6)，將此二者結合後，元件 III 發出暖白光且有著 5.93 % (15.34 lm W<sup>-1</sup>)優異的外部量子效率(功率效率)，比起先前已發表的摻雜型白光系統還要高[33,39,44,52]。諸多結果說明了光色轉換層技術應用在

有機發光電化學元件能改善其光色偏移並維持高效率且製程簡易，而這都是現今工業發展的終極目標，也就是高效率、生產簡易，相信光色轉換層技術會是有機電化學元件未來的重點應用。

雖然應用光色轉換層技術在有機電化學發光元件上能達到高效率，但其上升時間過長、元件壽命過短都是目前仍無法實際應用的阻礙，這些缺點在有機電化學白光元件的文獻上很常見[33,39,44,52]，本實驗應用了常見的高效率發光材料，已簡單的結構達到高效率，同時也大幅改善有機電化學白光元件色偏移的現象[33,39,44,52]，但有機電化學發光元件仍處於發展初期，材料及結構設計都有很大的發展空間，本實驗並不是有機電化學白光元件的最終且唯一解決方案，但提供了維持高效率並穩定色彩的概念。由於近年來改善元件壽命的研究快速發展[23,24,34,35,41,42,45,46]，未來不久高壽命、高效率及色彩穩定的有機電化學白光元件是可以期待的。



表 3、元件 I、II、III、IV 的電性及效率

Device (DCJT concentration) <sup>a</sup>	Bias (V)	$t_{\max}$ (min) <sup>b</sup>	$L_{\max}$ ( $\text{cd m}^{-2}$ ) <sup>c</sup>	$\eta_{\text{ext, max}}$ (%) <sup>d</sup>	$\eta_{\text{p, max}}$ ( $\text{lm W}^{-1}$ ) <sup>e</sup>	Lifetime (min) <sup>f</sup>	CIE (x, y) <sup>g</sup>	CRI <sup>g</sup>
I (without CCL) <sup>h</sup>	3.1 V	223	7.92	14.47	32.12	130	(0.195,0.362)	—
	3.3 V	104	23.42	14.35	29.92	46		
	3.5 V	61	38.33	13.28	26.19	27		
II (0.3 wt.%)	3.1 V	146	4.63	8.54	23.11	113	(0.295,0.470)	50
	3.3 V	71	11.90	8.50	21.60	47		
	3.5 V	51	19.79	7.22	17.23	27		
III (0.4 wt.%)	3.1 V	129	2.87	5.93	15.34	111	(0.365,0.444)	66
	3.3 V	103	9.45	5.49	13.35	47		
	3.5 V	66	16.21	5.53	12.67	23		
IV (0.5 wt.%)	3.1 V	204	3.34	5.01	14.58	123	(0.435,0.493)	58
	3.3 V	94	8.47	5.01	13.73	53		
	3.5 V	47	13.29	4.63	11.90	26		

<sup>a</sup> DCJT concentrations of the color conversion layers. <sup>b</sup> Time required to reach the maximal brightness. <sup>c</sup> Maximal brightness achieved at a constant bias voltage. <sup>d</sup> Maximal external quantum efficiency achieved at a constant bias voltage. <sup>e</sup> Maximal power efficiency achieved at a constant bias voltage. <sup>f</sup> The time for the brightness of the device to decay from the maximum to half of the maximum under a constant bias voltage. <sup>g</sup> Evaluated from the EL spectra under 3.3 V. <sup>h</sup> Devices without color conversion layers.

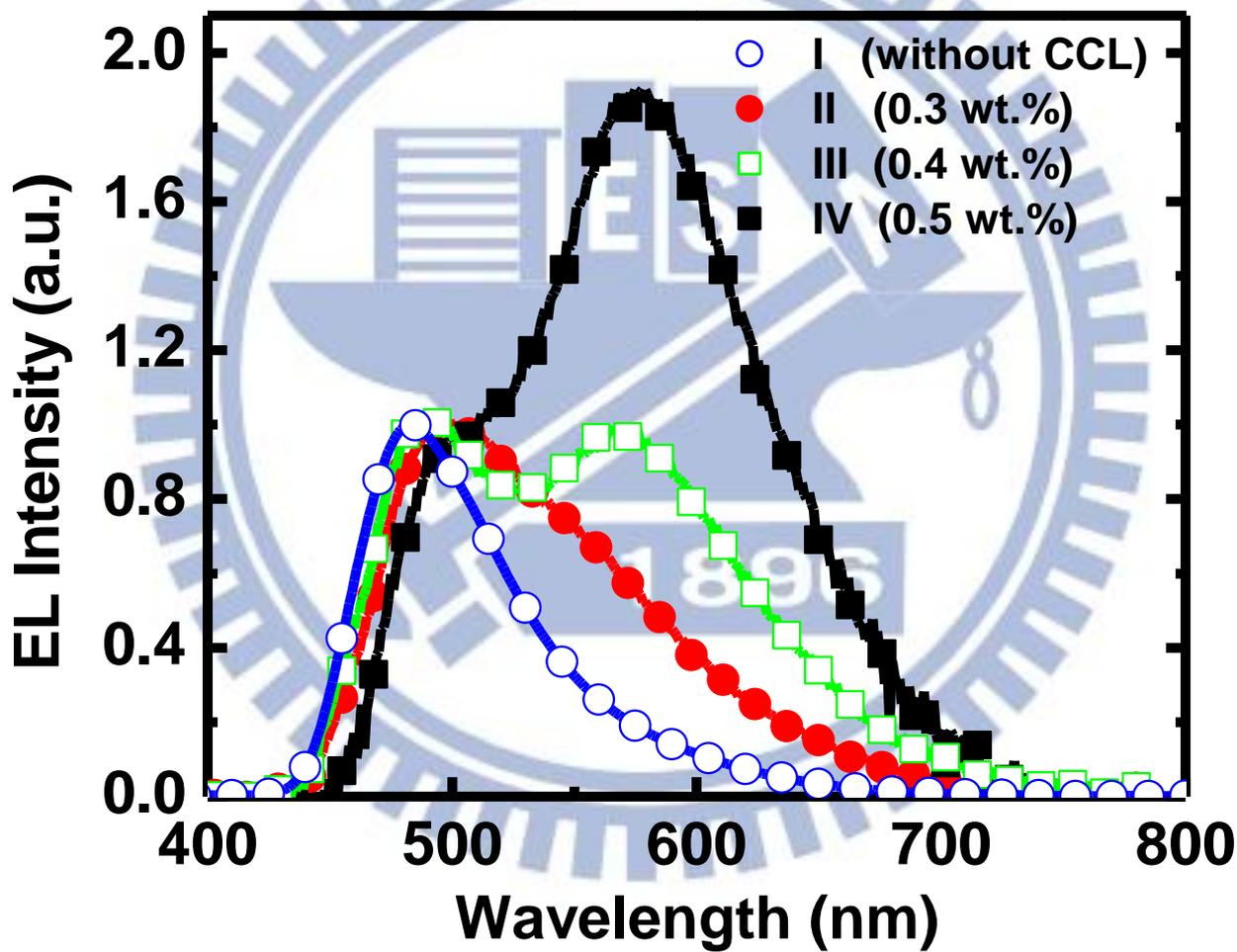


圖 25、加偏壓 3.3 伏特下元件 I、II、III、IV 的電激發光頻譜

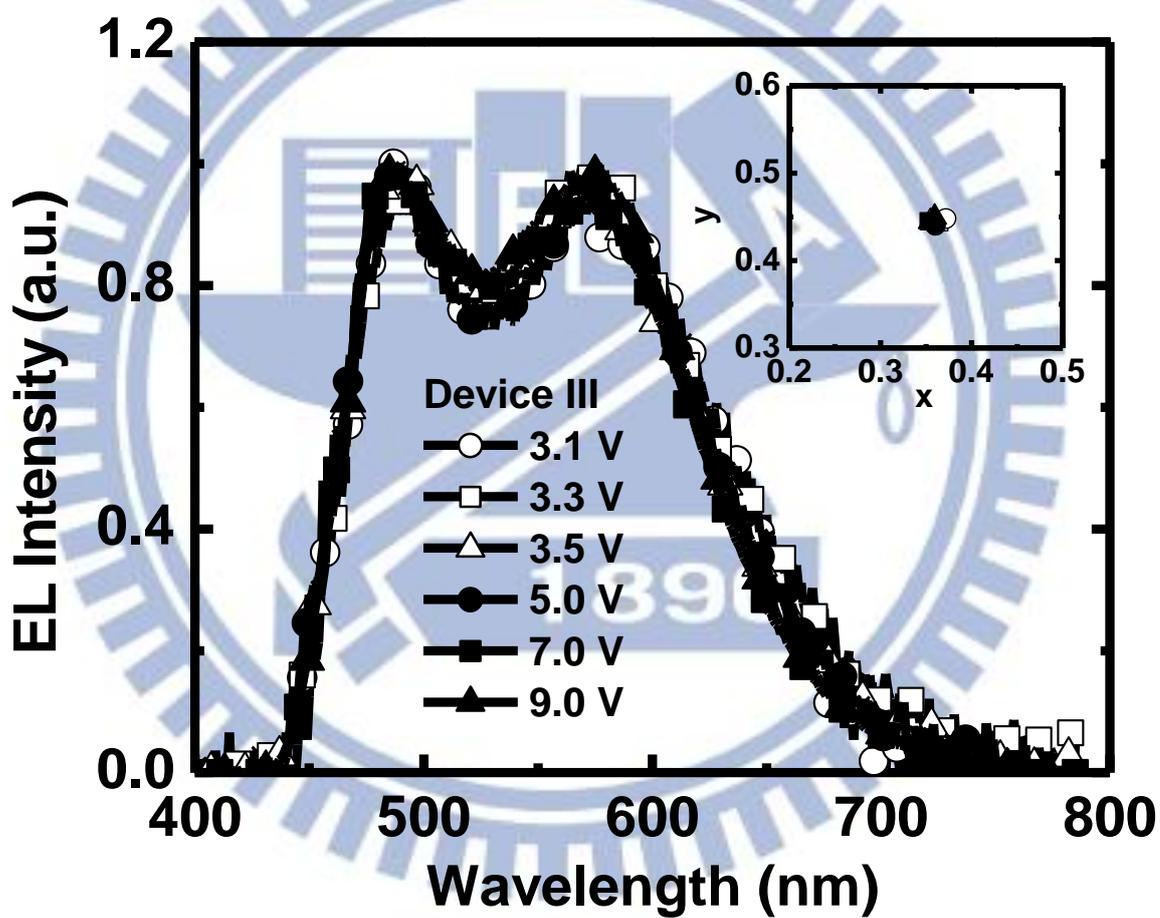


圖 26、元件 III 在各偏壓下的電激發光頻譜(內插小圖為其 CIE 座)

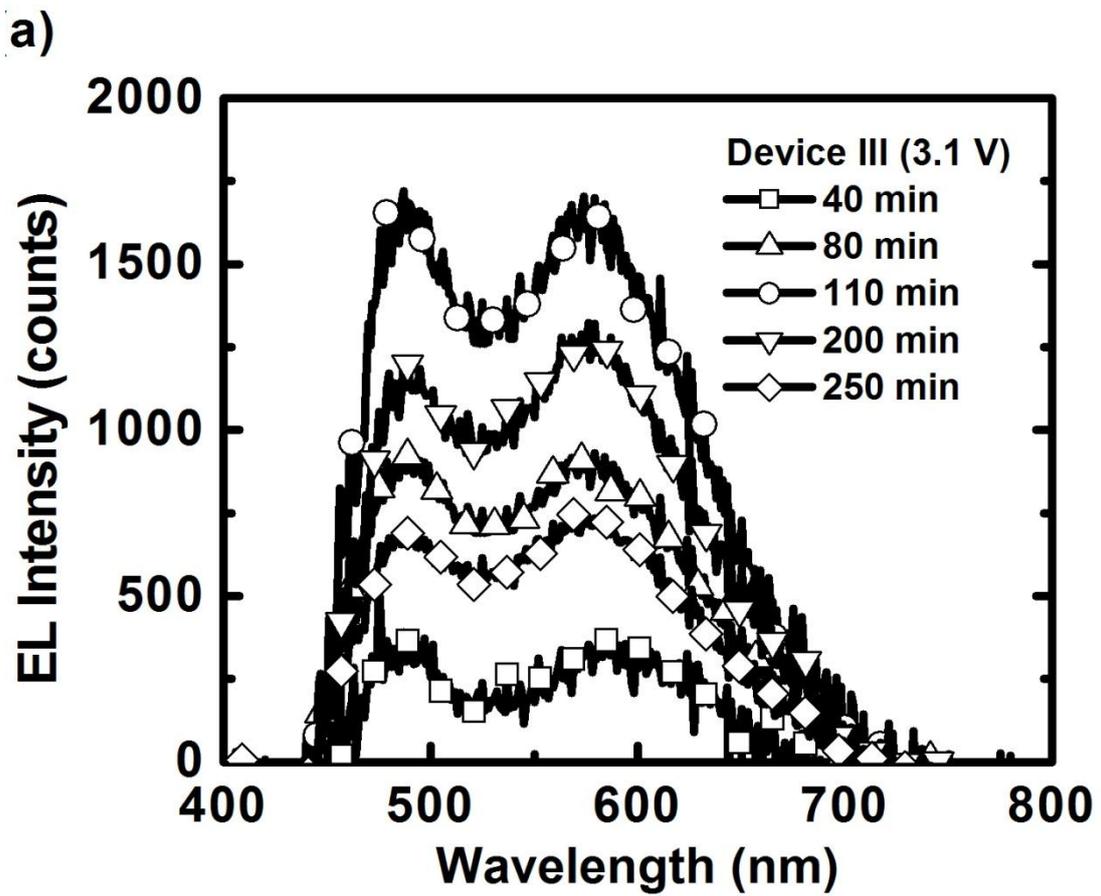


圖 27、偏壓 3.1 V 下元件 III 隨頻譜-時間變化圖

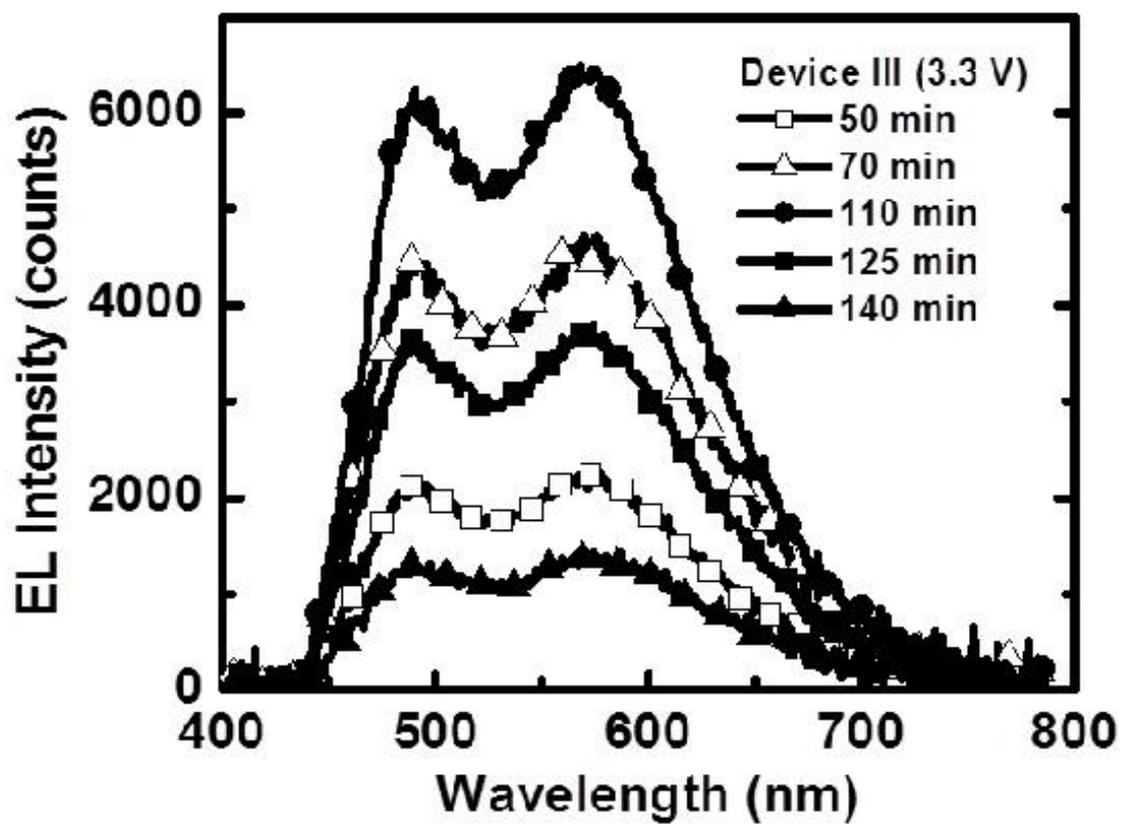


圖 28、偏壓 3.3 V 下元件 III 隨頻譜-時間變化圖

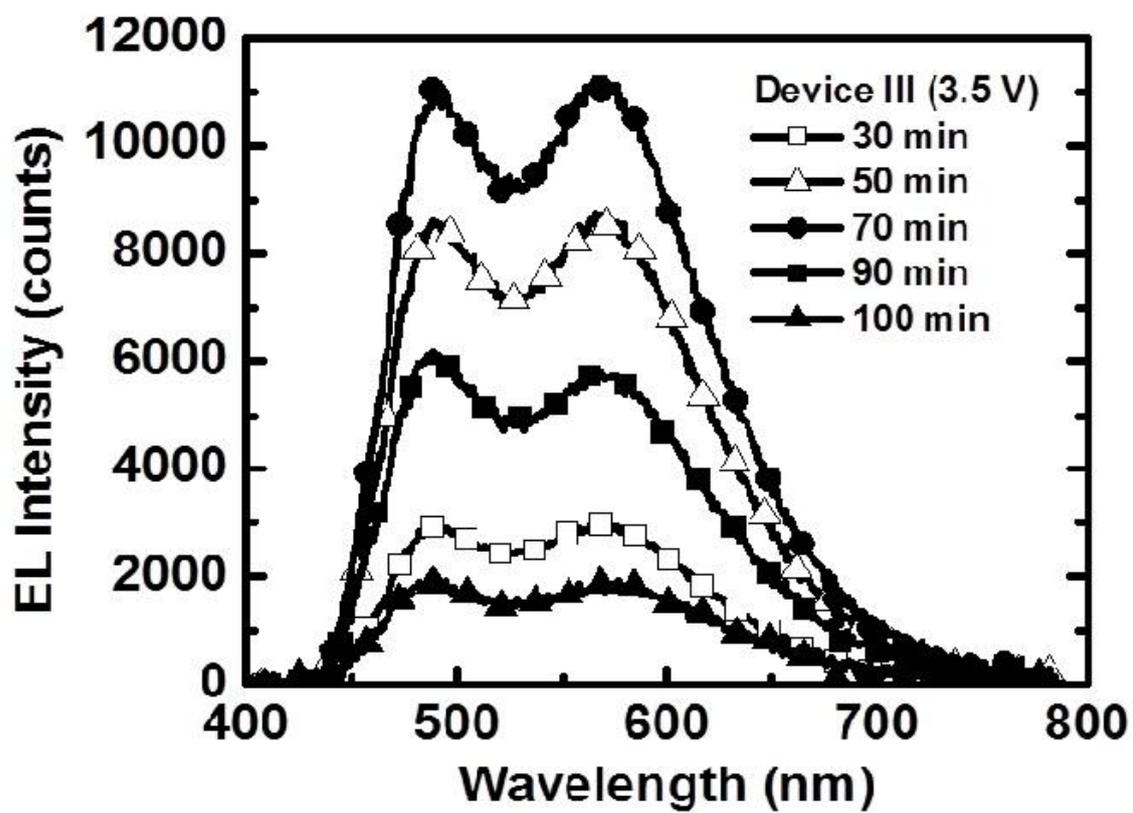


圖 29、偏壓 3.5V 下元件 III 隨頻譜-時間變化圖

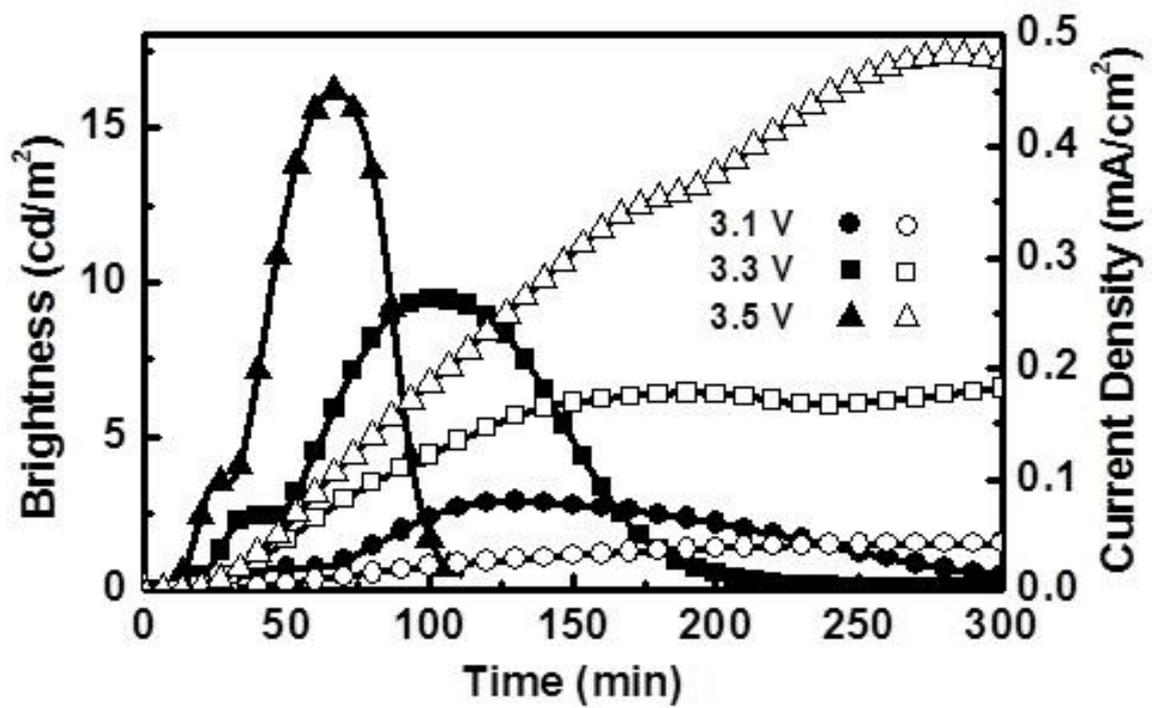


圖 30、元件 III 在偏壓 3.1~3.5 V 下亮度、電流密度與時間關係圖

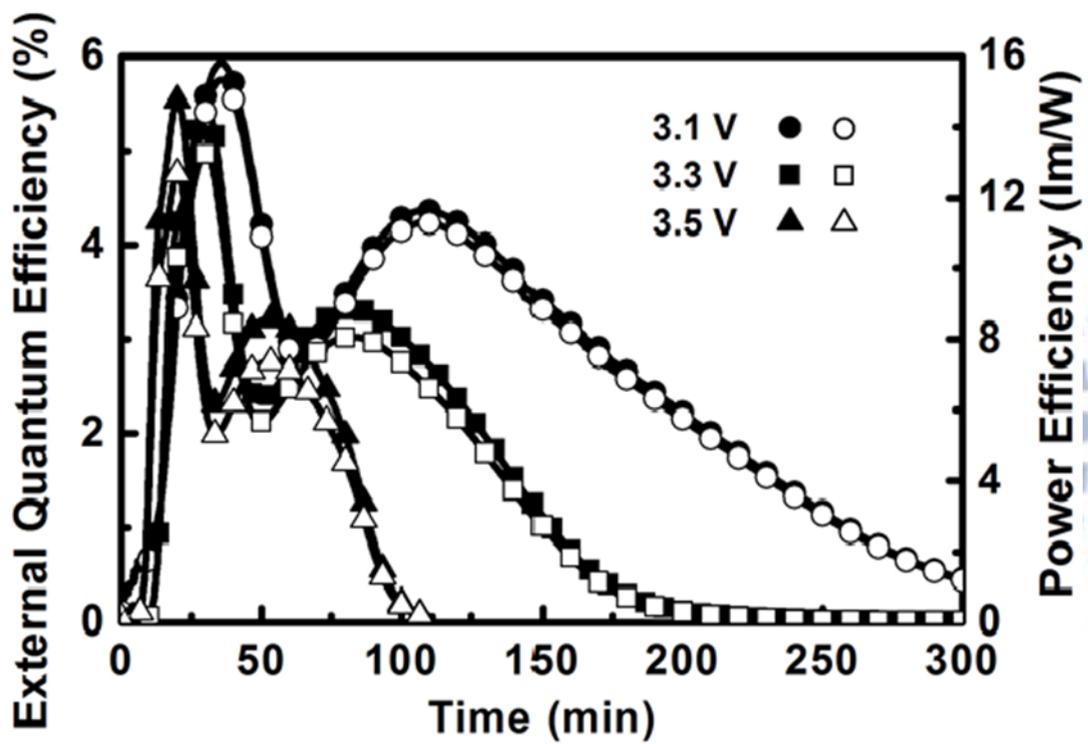


圖 31、元件 III 在偏壓 3.1~3.5 V 下外部量子與功率效率對時間關係圖

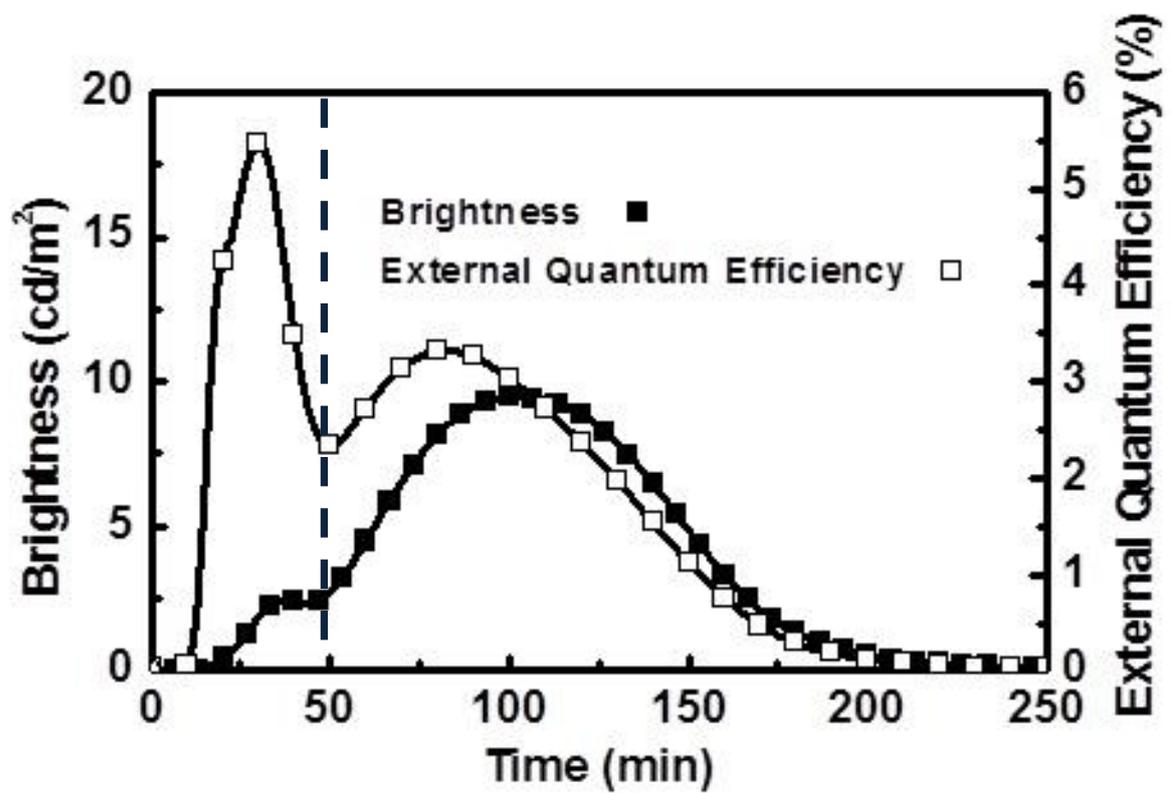


圖 32、(a)元件 III 在 3.3 V 時亮度與外部量子效率對時間之變化；操作變化機制被分為兩部分(1) $t < 50$  分鐘(2) $t > 50$  分鐘

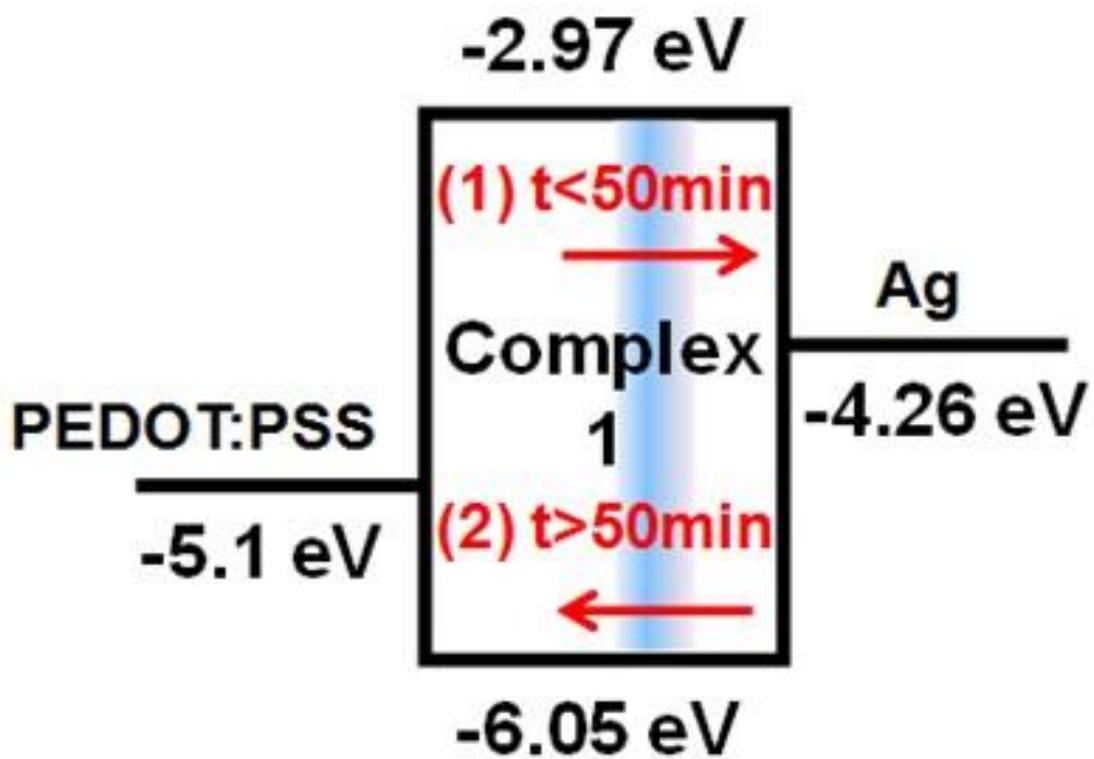


圖 33、錯合物 1 號的能階及 PEDOT:PSS、銀電極的功函數；發光複合區的移動如圖中指標(1)和(2)所示

## 第五章 結論

在藍綠光有機電化學發光元件出光側加上光色轉換層，該光色轉換層利用高分子材料 PMMA 為主體，以高效率紅光材料 DCJTB 為客體，在本實驗中光色轉換層主體溶液和溶質的比例為 1ml:150 mg，最佳效率出現在額外摻雜百分之零點四的 DCJTB，成功地製作出首篇以外加膜層達成白光的有機高效率電化學元件架構，在此色彩穩定的白光有機電化學元件架構中藍綠光元件所發出的光與紅光染料的吸收頻譜有著很好的重疊性，更有效地讓藍綠光的能量轉換至低濃度的紅光光色轉換層內，再者低摻雜濃度的光色轉換層的自我猝熄機率很低，使得整體架構的效率有效提升，在電性測量中測得最高外部量子效率 5.93 %、最高功率效率  $15.34 \text{ lm W}^{-1}$ ，是已發表最高效率的白光電化學有機元件架構之一，此外本實驗排除了因摻雜多種客體材料在不同偏壓下造成嚴重的色偏移，若未來要商業化且實際應用會是非常重要的條件之一，也就是元件的整體穩定性，而本實驗有效地克服該問題，諸多結果說明了利用藍綠光電化學有機元件配合紅光光色轉換層產生的白光元件架構是具有潛力的應用，未來新型有機電化學發光元件材料的出現，將會使光色轉換層更完美地與有機電化學發光元件配合，進而製作出更貼近實際應用的元件。

## 参考文献

- 1 J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 815.
- 2 B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1585.
- 3 X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2053.
- 4 J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, Y. Yang, *Adv. Mater.* 18 (2006) 114.
- 5 M. Stewart, R. S. Howell, L. Pires, and M. K. Hatalis, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48, 5, (2001) 845
- 6 Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* 269 (1995) 1086.
- 7 Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3922
- 8 J. K. Lee, D. S. Yoo, E. S. Handy, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1686.
- 9 C. H. Lyons, E. D. Abbas, J. K. Lee, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12100.
- 10 F. G. Gao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7426.
- 11 H. Rudmann, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4338.
- 12 H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4918.
- 13 G. Kalyuzhny, M. Buda, J. McNeill, P. Barbara, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6272.
- 14 J. D. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruña, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Commun.* (2003) 2392.
- 15 H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 115.
- 16 J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, M. S. Lowry, J. Wang, S. Parker, R. Rohl, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2763.
- 17 A. R. Hosseini, C. Y. Koh, J. D. Slinker, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6114.
- 18 J. D. Slinker, C. Y. Koh, G. G. Malliaras, M. S. Lowry, S. Bernhard, *Appl.*

- Phys. Lett. 86 (2005) 173506.
- 19 S. T. Parker, J. D. Slinker, M. S. Lowry, M. P. Cox, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3187.
  - 20 M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, Jr., G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5712.
  - 21 A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 8723.
  - 22 N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1313.
  - 23 H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, M. Grätzel, M. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 46.
  - 24 H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, M. Grätzel, E. Ortí, R. D. Costa, P. M. Viruela, M. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14786.
  - 25 Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1203.
  - 26 M. K. Nazeeruddin, R. T. Wegh, Z. Zhou, C. Klein, Q. Wang, F. De Angelis, S. Fantacci, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9245.
  - 27 H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, A. Parham, P. Stössel, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2778.
  - 28 H.-C. Su, F.-C. Fang, T.-Y. Hwu, H.-H. Hsieh, H.-F. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, K.-T. Wong, C.-C. Wu, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1019.
  - 29 H.-C. Su, C.-C. Wu, F.-C. Fang, K.-T. Wong, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 261118.
  - 30 J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 2976.
  - 31 L. He, L. Duan, J. Qiao, R. Wang, P. Wei, L. D. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2123.
  - 32 E. Z. Colman, J. D. Slinker, J. B. Parker, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* 20 (2008) 388.

- 33 H.-C. Su, H.-F. Chen, F.-C. Fang, C.-C. Liu, C.-C. Wu, K.-T. Wong, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3413.
- 34 S. Graber, K. Doyle, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, R. D. Costa, E. Ortí, D. Repetto, H. J. Bolink, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 14944.
- 35 H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, E. Ortí, M. Sessolo, S. Graber, K. Doyle, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3910.
- 36 H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardiés, E. Ortí, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 9149.
- 37 H.-C. Su, H.-F. Chen, C.-C. Wu, K.-T. Wong, *Chem. Asian J.* 3 (2008) 1922.
- 38 T.-H. Kwon, Y. H. Oh, I.-S. Shin, J.-I. Hong, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 711.
- 39 L. He, J. Qiao, L. Duan, G. F. Dong, D. Q. Zhang, L. D. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2950.
- 40 C. Rothe, C.-J. Chiang, V. Jankus, K. Abdullah, X. Zeng, R. Jitchati, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2038.
- 41 R. D. Costa, Enrique Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, S. Schaffner, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3456.
- 42 R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, E. C. Constable, *Chem. Commun.* (2009) 2029.
- 43 R. D. Costa, F. J. Céspedes-Guirao, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Gierschner, F. Fernández-Lázaro, A. Sastre-santos, *Chem. Commun.* (2009) 3886.
- 44 L. He, L. Duan, J. Qiao, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3535.
- 45 R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 5978.
- 46 R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C.

- Constable, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1511.
- 47 M. Mydlak, C. Bizzarri, D. Hartmann, W. Sarfert, G. Schmid, L. De Cola, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1812.
- 48 H.-C. Su, Y.-H. Lin, C.-H. Chang, H.-W. Lin, C.-C. Wu, F.-C. Fang, H.-F. Chen, K.-T. Wong, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5521.
- 49 C.-H. Yang, J. Beltran, V. Lemaur, J. Cornil, D. Hartmann, W. Sarfert, R. Fröhlich, C. Bizzarri, L. De Cola, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9891.
- 50 H.-F. Chen, K.-T. Wong, Y.-H. Liu, Y. Wang, Y.-M. Cheng, M.-W. Chung, P.-T. Chou, H.-C. Su, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 768.
- 51 B. Chen, Y. Li, W. Yang, W. Luo, H. Wu, *Org. Electron.* 12 (2011) 766.
- 52 H.-C. Su, H.-F. Chen, Y.-C. Shen, C.-T. Liao, K.-T. Wong, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9653.
- 53 M. Pope, H. Kallman, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2042.
- 54 C.-W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, (1987) 913
- 55 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, 347, 6293, (1990) 539
- 56 Malte C. Gather, Anne Köhnen, and Klaus Meerholz, *Adv. Mater.* , 23, (2011) 233
- 57 陳金鑫，黃孝文，*OLED：有機電激發光材料與元件*，初版，台灣，五南圖書出版，民國九十四年
- 58 Anil R. Duggal, J. J. Shiang, Christian M. Heller, and Donald F. Foust, *Appl. Phys. Lett.* 80, 19, (2002) 3470
- 59 Benjamin C. Krummacher, Vi-En Choong, Mathew K. Mathai, Stelios A. Choulis, and Franky So, *Appl. Phys. Lett.* 88, (2006) 113506
- 60 Debasis Bera, Sergey Maslov, Lei Qian, Jae Soo Yoo, and Paul H. Holloway, *J. Display technology*, 6, 12, (2010) 645
- 61 Wenqing Zhu, Qiang Wang, Bo Li, Xiaowen Zhang, Lin Lu, Bin Wei, Jianhua Zhang, and Chong Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, (2010) 205102
- 62 Chong Li, Bin Wei, Koji Kawaguchi, Tetsuya Saito, Hiroshi Kimura,

- Musubu Ichikawa, and Yoshio Taniguchi, *J. J. Appl. Phys.* 46, 11, (2007) 7487
- 63 C. Li, H. Kimura, T. Saito, and K. Sakurai, B. Wei, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, *Opt. Express* 15, (2007) 14422
- 64 Wenyu Ji, Letian Zhang, Ruixue Gao, Liming Zhang, Wenfa Xie, Hanzhuang Zhang, and Bin Li, *Opt. Express* 16, (2008) 15489
- 65 C. Li, M. Ichikawa, B. Wei, Y. Taniguchi, H. Kimura, K. Kawaguchi, and K. Sakurai, *Opt. Express* 15, (2007) 608
- 66 Y. B. Yuan, S. Li, Z. Wang, H. T. Xu, and X. Zhou, *Opt. Express* 17, (2009) 1577
- 67 K. W. Lee, J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, P. L. Houston, G. G. Malliaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2706.
- 68 姚秉綱，螢光與磷光油墨技術，民國 94 年，74-84 頁
- 69 A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, E. W. Kwock, *Appl. Phys. Lett.* 64, (1994) 2486
- 70 K. W. Lee, J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, P. L. Houston, G. G. Malliaras, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5, (2003) 2706
- 71 G. Wyszecki, W. S. Stiles, *Color Science – Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, second ed., Wiley-Interscience, 2000
- 72 J. C. deMello, *Nature Materials*, 6, (2007)796