

# 國立交通大學

影像與生醫光電研究所

碩士論文

紫外光有機電化學元件



UV Light-Emitting Electrochemical Cells

研究生：楊中凱

指導教授：蘇海清 助理教授

中華民國一百零一年七月

# 紫外光有機電化學元件

## UV Light-Emitting Electrochemical Cells

研究生：楊中凱

Student : Chung-Kai Yang

指導教授：蘇海清

Advisor : Hai-Ching Su



Submitted to Institute of Imaging and Biomedical Photonics  
College of Photonics  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
In

Imaging and Biomedical Photonics

July 2012

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年七月

# 紫外光有機電化學元件

學生：楊中凱

指導教授：蘇海清

國立交通大學影像與生醫光電研究所碩士班

## 摘要

紫外光的有機電激發光技術的應用前景廣闊，除了在全彩顯示技術上面，由於紫外光具有高能量低波長，還能應用於生醫技術、光蝕刻、光感應、資料儲存技術。有機發光電化學元件 Light-Emitting Electrochemical Cells 是近年來新發展出來的一種有機電激發光技術，與傳統有機發光二極體 OLED 比起來具有更簡易的單層發光結構、使用溶液製成、可使用非活性金屬以及低電壓低功耗等優點。

本論文中元件以溶液製成技術製成，在玻璃基板上使用銦錫氧化物為陽極，鈣/銀為陰極，分別以商用的 OLED Phosphorescent Host 材料 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP)，以及 Electron Transport 材料 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi) 為主體材料，摻入導電高分子材料 Poly(N-vinylcarbazole) (PVK)，增添元件中電洞傳輸速度使元件中的載子傳輸能達到平衡，減少主體材料分子間互相作用導致的猝息以提升效率，同時能夠使得分子堆疊平整，減少不均勻的堆疊，使元件光色更純，最後再摻入有機鹽類 tetrabutylammonium tetraperchlorate (TBAClO<sub>4</sub>)，提供在電場下可移動的離子，製作出兩種單層結構的紫外光有機發光電化學元件，其電激發光頻譜峰值分別位於 390 nm 以及 377 nm，頻譜半高寬皆分別少於 100 nm 以及 60 nm，其中以 CBP 為主體的元件其外部量子效率 0.64 %，功率效率為 2.43 mW/W，光輸出為 13.7 $\mu$ W/ cm<sup>2</sup>。為文獻上首先製作出的紫外光 LEC 元件，深具學術價值。

# UV Light-Emitting Electrochemical Cells

Student: Chung-Kai Yang

Advisor: Prof. Hai-Ching Su

Institute of Imaging and Biomedical Photonics  
National Chiao-Tung University

## Abstract

The ultraviolet organic light-emitting devices (UV OLEDs) have potential applications not only in biomedical, biological sensors and etching technologies, but also in full-color displays and high-density information storage devices. Light-emitting electrochemical cells (LECs) devices have several advantages such as requiring only one single emissive layer that can be easily processed from solutions process, low bias voltage and using air-stable electrodes in comparison with OLEDs. In this work we fabricate the ultraviolet light-emitting electrochemical cells (UV LECs) for the first time.

Two UV LEC devices have been fabricated by solution process. The first UV LEC contains an emission layer of 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi) as light-emitting material. The other one uses 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) as the light-emitting material. Both devices are doped with organic salt  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4)^-$  and poly(N-vinylcarbazole) (PVK) to improve carrier transport properties and carrier balance, which can enhance the device efficiency and purified the EL spectrum. Bias-voltage and doped-concentration dependence on current density, light output, device efficiency were discussed. Two UV LEC have EL spectrum centers at 390 nm and 377 nm and the FWHM lower than 100 nm and 60 nm, respectively. The second UV LEC achieved external quantum efficiency, light output, and power efficiency up to 0.64 %, 13.7  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  and 2.43 mW/W, respectively. It is the first reported UV LEC and thus this work shows a great breakthrough in the research filed of LECs.

## 誌謝

研究所的生活過得很快，兩年一下子就過去了，身為學校第二屆的學生，我們跟著校園以及實驗室建設一起成長茁壯，在此感謝身邊的老師跟前輩及同學對我的幫助。感謝我的指導教授蘇海清老師在課業及生活上的指導和幫助，老師嚴謹的教學態度與平易近人處世作風，使實驗室的氣氛相當地和樂融融；感謝博士班廖志騰學長，給予我實驗上以及生活上各式各樣的幫助，並且一路帶著我認識學會實驗機台以及製程，並且實驗室的管理都由志騰學長一個人包辦，沒有學長的辛勞，實驗室就沒辦法順利的運作下去；感謝碩士班宇駿、建成、直蔚學長給我們不僅是在學校課業和生活上的建議和幫助，也讓我得到了不少在畢業後生涯規劃的參考；感謝我的實驗室同學寶哥、胖達、蘇盈，以及學弟妹白姐、元佩、柏材們，我們一起熬夜努力拼實驗，一起渡過機台出問題重做實驗，一起假日留下來量測數據，一起念期中考準備報告寫程式，一起唱歌一起聚餐出遊，我們是最好的夥伴！

最後感謝我的父母，感謝他們一直以來不辭辛勞的幫助我、勉勵我成長，供給我所需要的一切，沒有你們我就沒有今天；還要感謝女友給我的打氣與陪伴，讓我在疲累的時候總能再度打起精神輕鬆的面對挑戰，謝謝妳，謝謝大家！

# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
一. 序論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機發光元件簡介.....	1
1.3 有機發光電化學元件簡介.....	5
1.4 紫外光有機發光元件文獻回顧.....	8
1.5 研究動機與目的.....	17
二. 理論基礎.....	18
2.1 有機發光材料發光機制.....	18
2.1.1 螢光及磷光發光原理.....	18
2.1.2 分子間激發態.....	20
2.2 TPBi 和 CBP.....	21
2.3 LEC 元件發光機制.....	23
2.3.1 電化學結構.....	23
2.3.2 電動力學結構.....	24
2.4 有機發光元件的效率.....	26
2.5 有機發光元件電流機制.....	27
2.6 有機發光元件亮度表示.....	29
三. 實驗流程與元件簡介.....	30
3.1 元件製作流程.....	30
3.1.1 製程設備簡介.....	30
3.1.2 製作流程.....	32
3.2 元件量測流程.....	35

3.2.1 量測設備簡介.....	35
3.2.2 量測流程.....	35
3.3 元件結構.....	38
3.4 實驗材料簡介.....	39
四. 實驗內容與結果分析.....	46
4.1 TPBi 紫外光有機電化學元件.....	46
4.2 CBP 紫外光有機電化學元件.....	73
五. 結論.....	89
參考文獻.....	90



## 表目錄

表 1	OLED 和 PLED 的比較.....	5
表 2	實驗二元件性能統整.....	77
表 3	PVK 摻入比例對元件電性的影響.....	78
表 4	鍍鈣元件性能比較.....	85
表 5	鍍鈣對元件電性的影響.....	86





## 圖目錄

圖 1	有機發光二極體 OLED 多層結構.....	3
圖 2	有機發光二極體 OLED 發光機制示意圖.....	4
圖 3	有機發光電化學元件 LEC 的元件結構.....	6
圖 4	唑類(Azole-)衍生物的化學結構.....	10
圖 5	聚矽烷類衍生物的化學結構.....	11
圖 6	聯苯衍生物的化學結構.....	12
圖 7	苯胺類衍生物的化學結構.....	13
圖 8	芴類衍生物的化學結構.....	14
圖 9	咔唑類衍生物的化學結構.....	15
圖 10	適合紫外光有機發光元件的電洞注入材料.....	16
圖 11	Joblonski 能量路徑示意圖[30] .....	20
圖 12	TPBi 和 CBP 的化學結構.....	23
圖 13	電化學架構(Electrochemical model)示意圖.....	24
圖 14	電動力學架構(Electrodynamic model)示意圖[38] .....	25
圖 15	電化學架構和電動力學架構比較圖.....	25
圖 16	出光效率示意圖.....	26
圖 17	外部量子效率理論值推算示意圖.....	27
圖 18	有機發光元件電流機制示意圖.....	28
圖 19	蒸鍍金屬電極所使用之光罩.....	34
圖 20	量測平台示意圖.....	37
圖 21	元件於測量平台上俯視圖.....	37
圖 22	以探針測量待測元件示意圖.....	38
圖 23	元件結構示意圖.....	38
圖 24	TPBi 及 CBP 的薄膜光激發光頻譜[40] .....	42
圖 25	離子性鹽類 BMIM <sup>+</sup> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )、TBA <sup>+</sup> (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )、TBA <sup>+</sup> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) 之化學結構.....	43
圖 26	有機共軛高分子材料 PVK 的化學結構.....	43

圖 27	PVK 的薄膜光激發光頻譜[44]	44
圖 28	電洞傳輸材料 NPB 及 TPD 的化學結構	44
圖 29	PEDOT:PSS 的化學結構	45
圖 30	實驗一之元件 A 以及元件 B 之光激發光頻譜以及電激發光頻譜	48
圖 31	實驗二之元件 A、B、C 之光激發光頻譜	51
圖 32	實驗二之元件 A、B、C 之電激發光頻譜	52
圖 33	實驗三之元件 A、B、C 之電激發光頻譜	55
圖 34	實驗四之元件 A~F 之電激發光頻譜	59
圖 35	實驗四元件之亮度和電流密度(A)12wt.% 元件(B)8wt.% 元件	60
圖 36	12wt.% 和 8wt.% 元件之外部量子效率	61
圖 37	實驗五之元件電激發光頻譜	65
圖 38	實驗五之元件電流密度及亮度(A)摻入 CBP、NPB 之元件(B)摻入 PVK 之元件以及未摻入電洞傳輸材料之對照組	66
圖 39	實驗五之元件外部量子效率(A)摻入 CBP、NPB 之元件(B)摻入 PVK 之元件以及未摻入電洞傳輸材料之對照組	67
圖 40	實驗六元件之電激發光頻譜	70
圖 41	實驗六元件 A 之電流密度、亮度測量結果	71
圖 42	實驗六元件 A 之外部量子效率測量結果	72
圖 43	實驗一元件之電激發光頻譜	75
圖 44	實驗二元件之電激發光頻譜量測結果	80
圖 45	元件 A (PVK : 10wt.%)之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率	81
圖 46	元件 B (PVK : 20wt.%)之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率	82
圖 47	元件 C (PVK : 30wt.%)之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率	83
圖 48	實驗三元件電激發光頻譜	87
圖 49	實驗三元件之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率	88

# 第一章 序論

## 1-1 前言

自從 1987 年柯達公司的鄧青雲博士發表了第一顆有機發光二極體 (OLED) 之後，人們注意到了有機電激發光技術在照明、顯示科技上有著優異的發展潛力，在全世界二十幾年來大量的投入及研發下，如今已經被大量的應用在我們的生活上，從各式 3C 產品的小型顯示器到大尺寸平面電視，以及在照明和綠能產業上都有其產品和研究成果，除了在可見光區的應用以外，有機電激發光技術在近紫外光到紫外光區等不可見光的頻譜範圍內，也有著非常大的發展潛力。

在全彩顯示器領域中，目前的有機發光顯示技術普遍存在著因為各種顏色衰減速率不同而造成色穩定差的問題，紫外光的有機發光元件能夠作為可見光的激發光源，確保全彩顯示的色彩穩定性；在工業技術方面，紫外光光源能夠使塗料顏料固化，也能提供光蝕刻技術的穩定光源；在生物醫學研究中，近紫外光符合昆蟲的趨光性反應曲線，可以誘殺害蟲，醫療用的紫外光能夠殺菌消毒，並且應用在治療關於皮膚疾病方面的醫療器材上；而在 365nm 為中心的近紫外光，可應用於礦石、藥物、食品分析，以及光氧化分解、光觸媒，最後紫外光也可以應用在資料儲存技術上，以紫外光來作為訊息讀取的光源，其相對於可見光源，能夠儲存及讀取更大容量的資料。

## 1-2 有機發光元件簡介

文獻上最早有機電激發光元件，是由 1963 年由 Martin Pope 等人所發表[1]，其結構為兩片銀箔作為電極，夾著一層由小分子有機材料蒽 (anthracene) 所做成的薄膜為發光層的單層結構，當對其加以 100 伏特以上的電壓驅動時，可產生出微弱的藍光，然而由於過高的驅動電壓和很低的發光效率，無法應用在當時的顯示及照明技術上，因此並未受到重視。直到 1987 年，美國柯達公司的鄧青雲博士等人利用真空蒸鍍製程技術，將

一種發光的有機小分子材料 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (AlQ<sub>3</sub>)作為電子傳遞以及發光層，加上(diamine)作成雙層結構，而陰極採用低功函數的鎂銀合金增強電子注入，製作出第一顆可以低電壓驅動的多層結構有機發光二極體(organic light-emitting diodes, OLEDs)[2]，其元件在 10 伏特的操作電壓下，外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)達到 1 %，能量效率達 1.5 流明/瓦特(lm/w)，亮度達 1000 燭光/平方公尺(cd/m<sup>2</sup>)，其優異的元件表現確立了有機發光元件的實用性，帶動了全世界對於有機發光元件 OLED 的研究熱潮。相對於柯達公司所使用的小分子有機材料以及真空蒸鍍製程技術，Partridge 人於 1983 年開始[3]，陸續發表了用有機高分子材料以溶液塗佈的方式做出來的有機發光元件，其材料以 poly(vinylcarbazole) (PVK)為主，PVK 有良好的電洞傳導特性，為一種發深藍光的高分子材料。1990 年，英國劍橋大學 J. H. Burroughes 等人將有機共軛高分子材料 poly(p-phenylene vinylene) (PPV)，以旋轉塗佈技術製作出單層結構的有機高分子發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)[4]，元件結構為 indium tin oxide (ITO)/PPV/Al，銦錫氧化物 ITO 為正極，元件的 EQE 達 0.05 %，發黃綠色光，其發光特性和簡易的製程技術也帶起了學術跟工業界對高分子有機發光元件 PLED 的研究熱潮。

經過二十多年來的發展，以小分子為主要材料的有機發光二極體 OLED，其元件主要為多層結構，如圖 1 所示，結構為陽極電極、電洞注入層(Hole Injection Layer, HIL)、電洞傳輸層(Hole Transport Layer, HTL)、發光層(Emitting Layer, EML)、電子傳輸層(Electron Transport Layer, ETL)、電子注入層(Electron Injection Layer, EIL)、陰極電極。陽極電極位於透明的基板上方，為了讓元件出光透射出去，其材料一般使用透明且導電的銦錫氧化物 ITO 薄膜；電洞注入層為陽極功函數和電洞傳輸層之間最高已填滿軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)的緩衝匹配，幫助電洞注入到發光層內；電洞傳輸層的功用是幫助電洞傳輸並且阻擋穿過發光層的電子，使激子能夠停留在發光層中避免淬熄，其材料必須有高的電洞遷移率，並且最低未填滿軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)要高於發光層；電子注入層能幫助電子注入發光層，為陰極功函

數和電子傳輸層之間最低未填滿軌域的緩衝匹配；電子傳輸層能幫助電子的傳輸並且阻擋電洞穿出發光層，其材料需要有高的電子遷移率並且最高已填滿軌域要低於發光層；陰極的材料多採用低功函數的金屬，若使用透明電極則可做出雙面出光的元件。



圖 1 有機發光二極體 OLED 多層結構

有機發光元件如 OLED 與 PLED 等發光原理類似，如圖 2 所示，當對元件施加電壓驅動時，電子電洞分別從注入層注入，並且分別經過電子傳輸與電洞傳輸層的最低未填滿軌域和最高已填滿軌域，進入發光層的有機材料中，當一對電子電洞結合時，將會形成一顆激子(exciton)，當其從激發態回到基態(ground state)時會將能量以光能形式釋放。

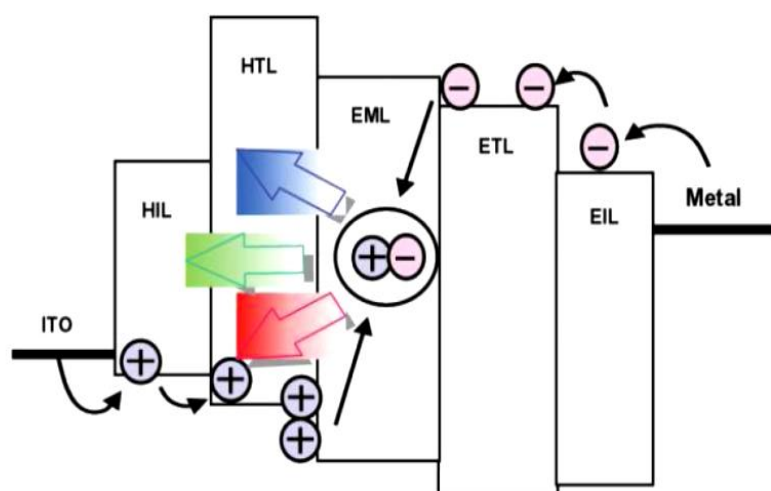


圖 2 有機發光二極體 OLED 發光機制示意圖

OLED 為使用小分子有機材料的多層結構元件，而 PLED 則使用高分子有機材料，並且通常是單、雙層比較簡單的結構，因而產生了不同的優缺點。OLED 使用的小分子成膜性不佳，因此多層的結構必須要用真空蒸鍍的製程方式一層一層鍍上去，因此雖然多層結構能夠給予 OLED 元件優良的效率跟低操作電壓，卻也使得製程繁瑣，設備昂貴，尤其如果要製造大面積的顯示、照明面板，成本昂貴，良率維持也是一大問題。而 PLED 由於使用高分子材料，成膜性良好，材料熱穩定度高且較能抵抗水氧，可以直接使用溶液製程製作，製程簡單，設備成本低廉，適合製作大面積面板以及可撓式的元件，但因為高分子材料的純化較不易，因此可能會造成元件發光層純度不一，產品壽命不良的問題[5]。表 1 簡單整理了 OLED 和 PLED 的不同以及相互優缺點。

和無機的半導體發光元件相比，有機的發光材料有許多有潛力的應用優點，經由材料化學結構上的設計，我們可以去調整材料的熱穩定性質、機械性質、光色、出光效率、和導電特性等來達成理想的元件設計。不過和無機半導體比起來，有機材料的一大缺點就是導電性質很差，不管是電子還是電洞遷移率都遠小於無機半導體，在操作電壓下，往往只有很低的電流注入，但元件發光的機制就是靠電子電洞對在發光層內的結合來產生，因此在很低的電流下，出光效率就會不高，在元件中，若是電子電洞的注

入跟傳輸有不平衡時，如材料偏向比較高的電子或電洞注入時，會造成元件中載子注入不平衡，電子電洞對再結合的效率變低，造成出光效率降低。增加元件的電子電洞注入，以及注入後維持載子的平衡，是研究有機發光元件重要的課題，利用調整有機材料結構以及設計元件的結構的方式，我們能夠調整電子電洞的注入以及傳輸，來影響元件的出光效率以及壽命，再加上各種不同光色的發光材料，將使得有機發光元件有各種面向的發展，不管是白光照明、全彩顯示器、和紫外光紅外光在生醫、太陽能產業的發展上都已經重要的貢獻和優秀的發展潛力[5]。

表 1 OLED 和 PLED 的比較

	OLED	PLED
材料	小分子(分子量<3000) 材料純化容易	高分子(分子量>10000) 材料純化步驟複雜
製程	真空蒸鍍技術，製程複雜，可與一般半導體製程整合，真空腔體蒸鍍系統造價昂貴，生產成本高	溶液製程技術，旋轉塗佈或噴墨法，製程簡單、步驟少，生產成本較低
優點	製程穩定、高亮度、高效率、材料易純化適合製作全彩面板、元件壽命較長	投資生產成本低、驅動電壓較低、材料成膜性佳、耐熱性和機械性質佳、可撓曲性質佳
缺點	多層結構製程複雜、投資生產成本高、驅動電壓高、耐熱性和機械性質差	高分子材料不易純化、元件壽命較短

### 1-3 有機發光電化學元件簡介

傳統多層結構的有機發光二極體 OLED 和高分子發光二極體 PLED 元件上有一些缺點，首先是 OLED 為雙載子元件，電子和電洞必須要儘量平衡的從陰極和陽極注入再傳輸到有機發光層中，因此為了減少電子電洞注入有機層的能障，電極必須要能夠匹配有機材料的最高已填滿軌域

HOMO 與最低未填滿軌域 LUMO，所以陰極需要選擇低功函數的材料，而陽極則要選擇高功函數的材料，常見的陰極材料為鈣或是鎂銀合金，這些低功函數的金屬易氧化，容易影響到元件的壽命；PLED 中所使用的共軛高分子材料的載子遷移率並不高，OLED 多層的結構容易使元件電阻值變高，這些都會造成操作電壓過高的問題，為了嘗試解決上述問題，因而開始有了新型態的有機發光元件發展。

1995 年 Qibing Pei 等人發表了有機發光電化學元件(light-emitting electrochemical cell, LEC)的概念[6]，這是一種陰陽極中間只夾著一層有機發光層的發光元件(陽極/發光主動層/陰極)，結構非常簡單，發光層是由 poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、聚氧化乙烯(Poly(ethylene oxide), PEO)，以及  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  混和所組成，MEH-PPV 為主要發光材料， $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  為一種離子性鹽類，將其少量摻入能提供額外的離子，可以幫助載子傳輸，但高分子的 PPV 和離子性鹽類因極性的不同會產生相分離的現象造成元件成膜不佳，因此混入同為高分子的 PEO 來解決相分離的問題，而 PEO 為導電的高分子，也可以促進載子的傳輸。LEC 使用溶液製程技術(Solution process)來成膜製作元件，結構簡單製程容易快速，不需要價格昂貴的真空蒸鍍機等製程設備，只有單層的結構也使得元件操作電壓可以降低，LEC 的元件結構如下圖 3。

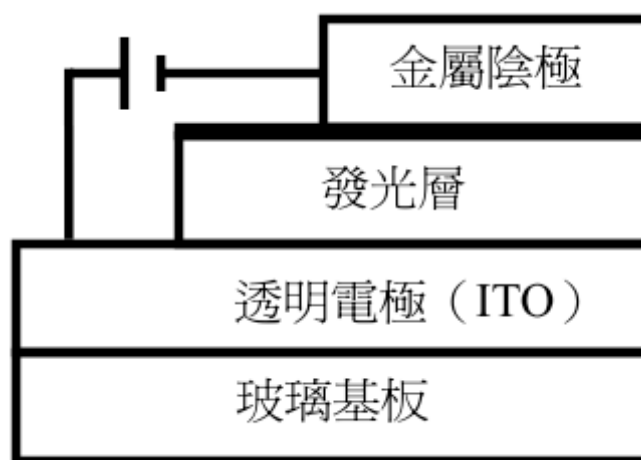


圖 3 有機發光電化學元件 LEC 的元件結構



離子性過渡金屬錯合物(ionic transition metal complex, iTMC)為有機發光電化學元件 LEC 提供了另一個很好的發展方向，這些小分子的發光材料自身就擁有離子性質，能夠幫助載子的注入、傳輸，並且複合載子發光，如此一來發光層只需要一種材料，不會有高分子 LEC 因為極性不同而有相分離的問題。第一篇使用離子性過渡金屬錯合物作為發光層的 LEC 為 Erik S. Handy 等人於 1996 年所發表[7]，並在其後 1999 年發表的文獻中[8]，將外部量子效率 EQE 提升到 1%，所使用的錯合物發光材料為  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6)^-$  這種材料，其中 bpy 是 2,2'-bipyridine。當元件受到外加電壓驅動時，錯合物的陰離子  $\text{PF}_6^-$  會解離出而具有導電性，並且受到元件內部產生的電場影響而使陰離子漂移至陽極，陽離子  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  因為空間結構巨大而不易受元件內電場影響而漂移，因此元件的陽極端累積了大量的陰離子，而陰極端則剩下陽離子，這時候元件內部就形成了有如半導體中 PN 摻雜般的區間，這時候會讓外部的載子如電子電洞更容易的從電極注入元件中，離子性過渡金屬錯合物改善了以往有機發光元件電子電洞的注入以及平衡。此外，離子性過渡金屬錯合物比起以往有機發光元件常用的有機螢光材料而言，能利用三重態的能量使其擁有接近 100% 的內部量子效率(internal quantum efficiency)[9]，能大幅提升元件的發光效率。一般 OLED 的電極為確保載子的有效注入，在選擇陰極材料的時候，大部分都使用低功函數的金屬如鈣鎂等，這些金屬在空氣中並不穩定，容易影響材料的壽命，但是 LEC 能因為有機層中的陰陽離子解離並且漂移堆積在陰陽極處，幫助載子的注入，較不用去考慮陰陽極的功函數能不能匹配有機層的能障，不用特別去挑選低功函數的金屬來作為電極材料，可以選擇一般在空氣中較為穩定的金屬，如銀、鋁等，而且能夠以逆偏電壓跟順偏電壓的方式來驅動元件發光。總體來說，有機發光電化學元件 LEC 和傳統有機發光元件如 OLED 相比有以下優缺點：

優點：

#### 1. 高效率

LEC 元件中陰陽離子能產生類似半導體 PN 摻雜的區間，幫助載子注入以及傳輸，越平衡、有效的電子電洞注入能夠產生高的發光效率。

## 2. 低操作電壓

和OLED的多層結構相比，LEC元件僅有單層結構，元件的電阻值不高，操作電壓主要是看有機發光材料的能障來決定，因此能夠使用較低的操作電壓，因此LEC也能說是一種比OLED省能源的有機發光元件。

## 3. 元件在空氣中較穩定

LEC不需要像OLED要選擇低功函數的金屬如鈣鎂來作電極，能使用在空氣中較穩定的金屬如鋁，由於不需求低功函數的金屬來製作元件，也能節省製程的成本跟難度。

## 4. 低成本

LEC製程使用簡單的溶液製程技術，如旋轉塗佈機或是噴墨式機器，單層結構製作簡單、快速，不像OLED需要昂貴的真空蒸鍍機以及複雜的多層結構。

缺點：

### 1. 反應速度慢

LEC元件從開始施加操作電壓達到最大亮度與最高效率之前，需要等待元件中的陰陽離子漂移堆積，因此反應的時間較長，雖然可以在有機層中添加更多量的離子性鹽類來加速反應，但相較於OLED和PLED，仍然是慢了許多。

### 2. 材料相分離

LEC發光層內發光材料與其他添加物如電解質鹽類的極性不同，會導致材料相分離，會元件的壽命造成影響。

LEC元件雖然擁有不同於以往有機發光元件的優點，但仍有很多尚待改進的空間，除了反應速度慢和材料相分離而對元件壽命產生的影響這些問題外，缺少許多光色的發光材料如深藍、紫外光和紅外光的發光材料，若要讓LEC能夠應用在全彩顯示或是白光照明的應用上，仍需要開發光色更藍或是更紅以及光色更純的元件設計或是發光材料。

## 1-4 紫外光有機發光元件文獻回顧

如前面章節所提，有機的發光元件相比其他的發光技術，具有自發光、全視角、低驅動電壓、低功耗、低製程成本等優點，而紫外光的發光元件

也有許多重要的發展及應用潛力如全彩顯示及照明、工業製造技術、生物學與生醫領域應用分析技術、資料儲存技術等。此章節將從將回顧紫外光有機發光元件現今的發展概況。

為了發出紫外光，光子的能量需大於 3eV，因此發紫外光的有機材料必須要有較寬的能帶(band gap)，因此使得可發紫外光的有機材料選擇較少，合成新的材料也較困難，在常見的有機共軛發光材料中，長  $\pi$  鍵的材料能帶較窄，發光波長比較偏紅，因此大部分的紫外光有機材料都是短  $\pi$  鍵的共軛發光材料，依據發光基團的類型，紫外光有機材料分為以下幾類來發展：

### 1. 唑類(Azole)衍生物

1995 年，Magnus Berggren 等人以 (poly[3-(4-octylphenyl)-2,2'-bithiophene]，簡稱 PTOPT) 和 (2-(4-bipenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole，簡稱 PBD) 的混合物，作為電洞注入和傳輸層，而 PBD 為發光層，元件產生峰值在 394nm 的紫外光，為第一個將有機發光的波長擴展到紫外光區的文獻紀錄，但效率不高，外部量子效率不到 0.1% [10]。直到 2007 年，日本信州大學的 M. Ichikawa 等人利用二噁唑(oxadiazole) 的衍生物(OXD-7)作為具有電子傳輸特性的紫外發光材料，量子效率達到了 0.8%，輻射功率超過 10mW/cm<sup>2</sup>，已達到市場應用的要求[11]，2008 年，香港大學 Alan Man-Ching Ng 等人在研究中利用另一種唑類衍生物 (2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)，TPBi，簡稱 TPBi)，目前 OLED 中最常用的電子傳輸材料作為發光材料，元件的主要發光峰值在 370nm，但也伴隨著其他可見光波段的發光[12]。同一年，A. Mikami 等人發表了 (3-(4-biphenyle)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole，簡稱 TAZ) 作為發光材料，元件的主發光波長 380nm，外部量子效率高達 4.1%，這是目前文獻上最高效率的紫外光有機發光二極體 (UV-OLED) [13]。下圖 4 為上述唑類衍生物的化學結構。

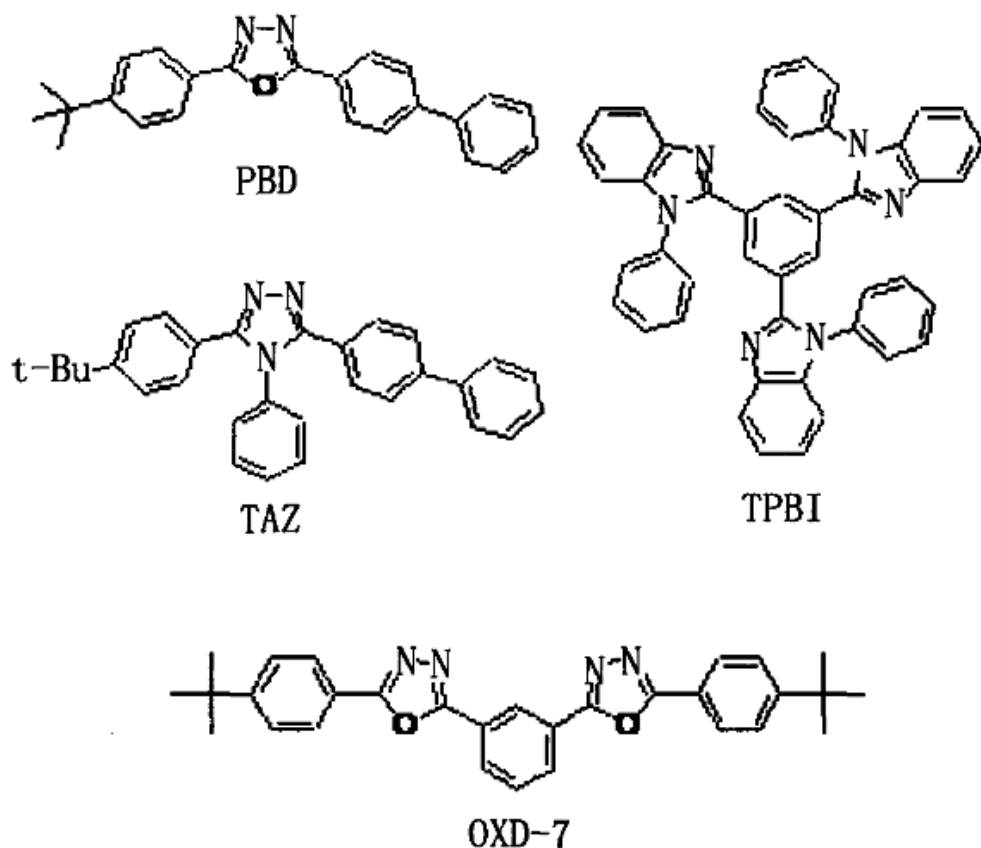


圖 4 唑類(Azole-)衍生物的化學結構

## 2. 聚矽烷類(Polysilane)衍生物

聚矽烷類的聚合物主鏈，是矽原子以  $\sigma$  鍵連接而成，其能帶在 3 ~ 4eV，是目前研究最多的一類紫外發光材料，單純的聚矽烷結構上有缺陷，在室溫的條件下缺乏可見光波段的發光，1997 年，日本 Chien-Hua Yuan 等人用丁基苯官能基來改善聚矽烷的化學結構，合成有剛性結構的 (poly[bis(p-butylphenyl)silane]，簡稱 PBPS)，提高了原本聚矽烷類的玻璃化溫度，並且改善原本的結構缺陷，製作出發光波長 407nm、半高寬僅 15nm 的近紫外光有機發光元件[14]。隔年，Suzuki, H. Hoshino 等人同樣以 PBPS 作為發光材料並且改善元件的結構，將外部量子效率從原本 0.1% 提升到 0.2%，實現了聚矽烷類的近紫外光有機發光二極體(NUV-OLED)[15]，研究指出，將聚矽烷類接上側鏈能幫助發光頻譜變窄，同時能增加紫外光的螢光量子效率，在紫外光有機發光元件中具有很大的發展潛力。

2006 年，Asha Sharma 和 Shu Seki 等人將聚矽烷的側鏈分別接上丁基和苯基合成出 (poly(n-butylphenylsilane)，簡稱 PS-4)，在室溫下元件能發出主發光波長峰值 357nm 的紫外光，但因為元件中材料的缺陷，在可見光波段也有明顯的發光，雖然光色不純，但仍打破文獻紀錄，為目前主發光波長最短的紫外光有機發光二極體(UV-OLED) [16]。下圖 5 為上述聚矽烷類衍生物的化學結構。

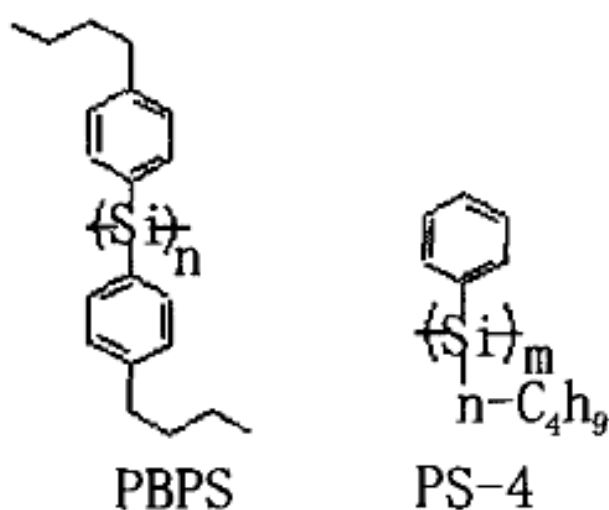
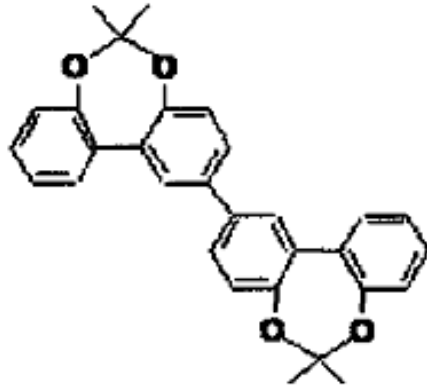


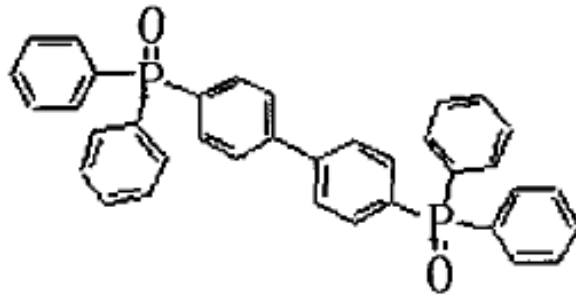
圖 5 聚矽烷類衍生物的化學結構

### 3. 聯苯衍生物

2004 年，中國吉林大學 H. Zhang 等人合成聯苯衍生物 6,6,6',6'-Tetramethyl-[2,2']bi[5,7-dioxa-dibenzo[a,c]cycloheptenyl] 作為發光材料，元件發光峰值在 372nm，是第一個能在室溫下操作的純紫外光有機發光元件[17]。2006 年，美國 P. E. Butrows 等人對化學結構進行改進，合成出含磷的聯苯化合物(4,4'-bis(diphenylphosphine oxide)biphenyl，簡稱 PO1)，使元件發光光譜進一步藍移到 338nm，但外部量子效率小於 0.1%，而且發光光譜在 400~500nm 的範圍中也有發光，作者認為原因是因為 PO1 材料的磷光發射或是聚集效應所致 [18]。PO1 可以作為磷光發光材料 FIRPIC 的主體材料，其發藍光的元件外部量子效率可達 7.8%，具有應用發展潛力。下圖 6 為聯苯衍生物的化學結構。



6,6,6',6',-Tetramethyl-[2,2']bi[5,7-dioxa-dibenzo[a,c]cycloheptenyl]



P01

圖 6 聯苯衍生物的化學結構

#### 4. 苯胺類(Aminobenzene 或 Aniline)衍生物

苯胺類有機紫外光發光材料的相關文獻較少，2001 年，香港的 C. F. Qiu 等人以 TPD，N,N'-bis(3-methylphenyl)- N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine 為發光材料，利用 GaN<sub>2</sub>當作電洞阻擋層，元件發出 400nm 的近紫外光，外部量子效率 0.35% [19]。同一年隨後日本的 K. Okumoto 等人同樣用 TPD 為發光材料，改用 (1,3,5-tris(4-fluorobiphenyl-4'-yl) benzene，簡稱 F-TBB)作為電洞阻擋層，將外部量子效率提高到 1.4% [20]。2003 年同一研究小組合成了 ( N,N-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)aniline，簡稱 F2PA )，其發光頻譜峰值 405nm，外部量子效率達 1.95% [21]。下圖 7 為苯胺類衍生物的化學結構。

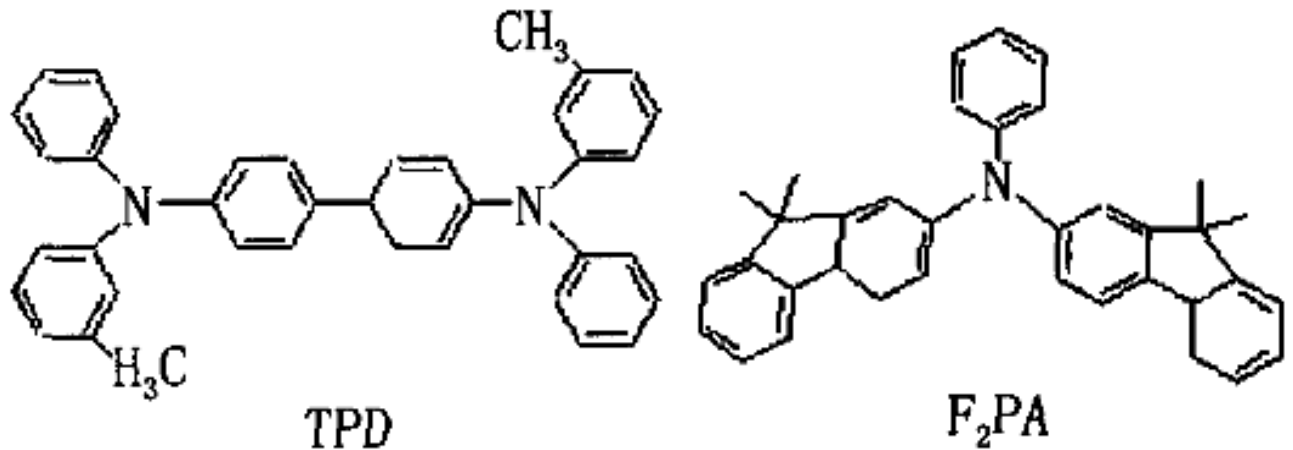


圖 7 苯胺類衍生物的化學結構

### 5. 芴類衍生物

2005 年，台灣大學 T. C. Chao 等人合成出雙芴類衍生物 (bi(9,9-diarylfluorene)，簡稱B<sub>2</sub>)，並將其作為發光材料，發表紫外光有機發光二極體(UV-OLED)，發光有 374nm 和 392nm 兩個峰值，外部量子效率高達 3.6% [22]。但因為B<sub>2</sub>是小分子材料，而且結構相當對稱，在薄膜製作過程很容易結晶，2006 年，日本九州大學 H. Etori 等人改進其結構，增大分子結構以及合成非對稱的結構，提高了材料的薄膜穩定性[23]。螺旋雙芴(TSBFB)有較大的分子結構，可以減少分子跟分子之間過於靠近而產生激基複合物或是受激準分子的可能性，以往用 TPD 等小分子作為發光材料的元件，其薄膜在空氣中經過數小時之後就開始結晶而不透明，但是 TSBFB 薄膜卻能夠在空氣中存放 3~5 個月而保持透明性，用 TSBFB 作為發光材料的元件外部量子效率達 2.9% 具有很大的應用潛力[23]。由於芴類和聚矽烷類衍生物有優良的有機紫外光發光能力，2007 年，美國華盛頓大學 X. -H. Zhou, Y. -H. Niu 等人將螺旋雙芴基接在聚矽烷的主鏈上，將螢光量子效率提高到 56%，元件主發光波長在 398nm，外部量子效率達 1.59%[24]。下圖 8 為芴類衍生物的化學結構。

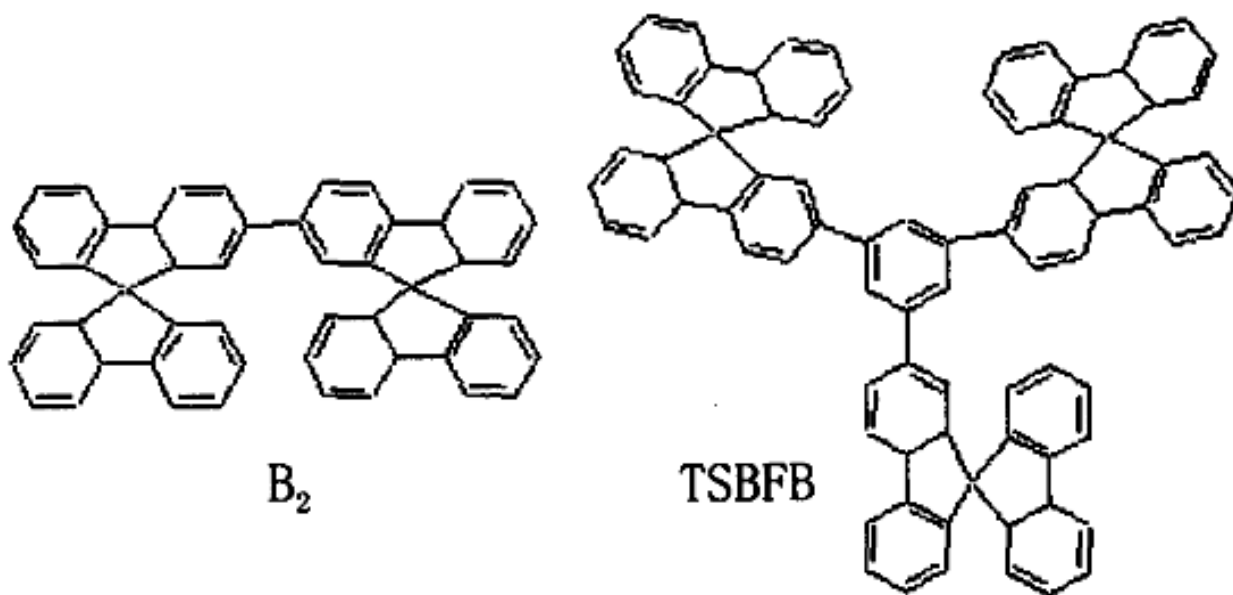


圖 8 芴類衍生物的化學結構

## 6. 咔唑類(Carbazole)衍生物

咔唑又叫 9-氮雜芴，是早期研究紫外光有機發光元件最常用的材料。2001 年，美國愛荷華州立大學 L. Zou 等人使用(4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl，簡稱 CBP)作為發光材料，其能帶比傳統咔唑還要寬，發表了近紫外光的有機發光二極體(NUV-OLED)，元件主發光波長在 390nm，外部量子效率達 1.25%，最大輻射功率達  $0.38\text{mW}/\text{cm}^2$  [25]。2008 年深圳大學 H. F. Xiang 等人合成了另一種星狀的咔唑類衍生物(9-methyl-1,3,6,8-tetraphenyl-carbazole，簡稱 MTPC-Me)，其材料的主要發光波長為 395nm，發光頻譜的半高寬小於 40nm，螢光量子效率 47% [26]。2011 年 J. Lian 等人用該材料作為發光層，發表了近紫外光的有機發光二極體(NUV-OLED)，元件的外部量子效率達到 3%，最大輻射功率達  $8\text{mW}/\text{cm}^2$ ，具有很大的應用潛力[27]。下圖 9 為咔唑類衍生物的化學結構。



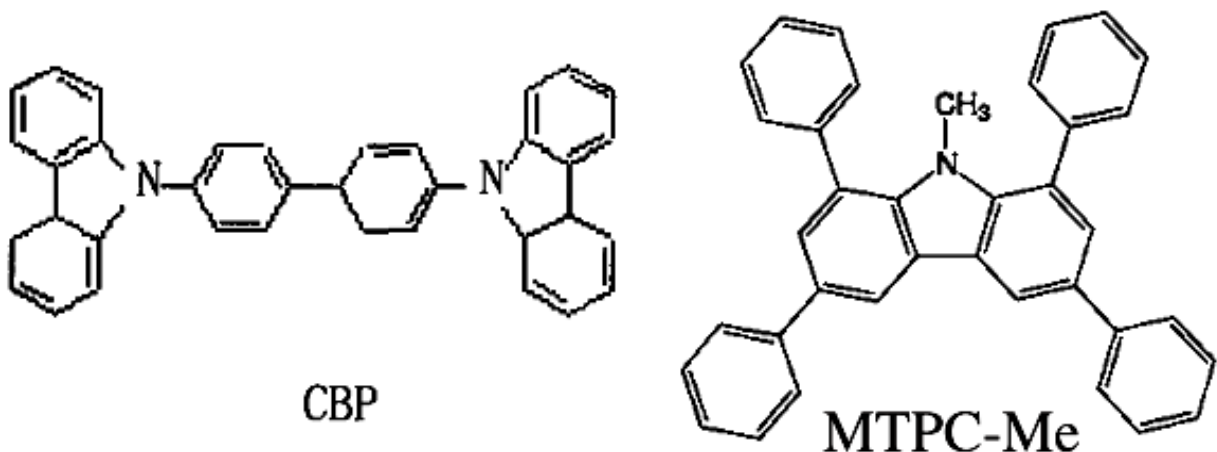


圖 9 咪唑類衍生物的化學結構

儘管有了許多種類的材料可供紫外光有機發光元件使用，而且也有了許多的元件發表，但紫外光有機發光元件仍然存在著許多問題跟發展空間，以下是文獻上發現的問題和可能的解決途徑：

### 1. 紫外光發光材料的穩定性

由於紫外光發光材料的能帶要夠寬，因此材料的電子共軛長度就要短，分子尺寸也就小，所以很多小分子有機發光材料都會有結晶溫度低、薄膜穩定性差的問題，這會影響元件整體的光電性能及壽命，如前面所提到的PBD、TAZ的結晶溫度都不到70°C。目前研究上常用的解決方法是改變化學結構，如螺旋或是星型結構或是其他非對稱的結構，如螺旋雙芴等。

### 2. 元件發光色純度不高

許多已發表的紫外光有機發光元件，雖然在主發光波段有不錯的紫外光發光，但是常常伴隨著可見光波段的發光，這是由許多原因造成，主要幾個原因是：發光材料的薄膜存在結構缺陷，使附近的激子發出可見光；發光材料和鄰近的材料因相互作用產生了激基複合物；電洞或電子無法有效的注入傳輸到發光層中復合，導致激子形成區域不在紫外光發光層中，也會產生許多不必要的發光。而目前常用的解決方法也是改進材料結構，增大分子尺寸或是合成非對稱的分子結構，除了可以提高成膜性，也能減小與周圍分子的相互作用，避免形成激基複合物而產生不必要的發光。

### 3. 紫外光有機發光元件的激子形成區域不容易控制

有機材料的能帶普遍較窄，所以寬能帶能發紫外光有機材料的選擇性較少，而這也造成元件的激子限制材料選擇性很少，也就是能作為電子或是電洞阻擋層的材料很少。因此必須更注意載子向發光層的注入和傳輸的平衡，使激子形成區域儘量能控制在紫外光發光層中。目前解決的方法，一是合成新的載子阻擋材料來限制住激子，日本大阪大學 M. Kinoshita 研究中指出，紫外光有機發光元件的發光效率和電洞阻擋層有密切關聯，在研究中他們合成一系列的硼烷類衍生物，促進對於寬能帶的有機發光材料的電子注入，並且也對電洞起到阻擋的作用[28]。而另外一種解決方法，是提高電洞對於發光層的注入能力，這可由提高陽極接面的電洞注入，例如使用 PEDOT:PSS [29]、F16CuPc [11]作為電洞注入層；或是選擇適當的電洞傳輸材料，來促進電洞對於發光層的注入能力，而實現元件的純紫外光發光。上述材料的化學結構如圖 10 所示。

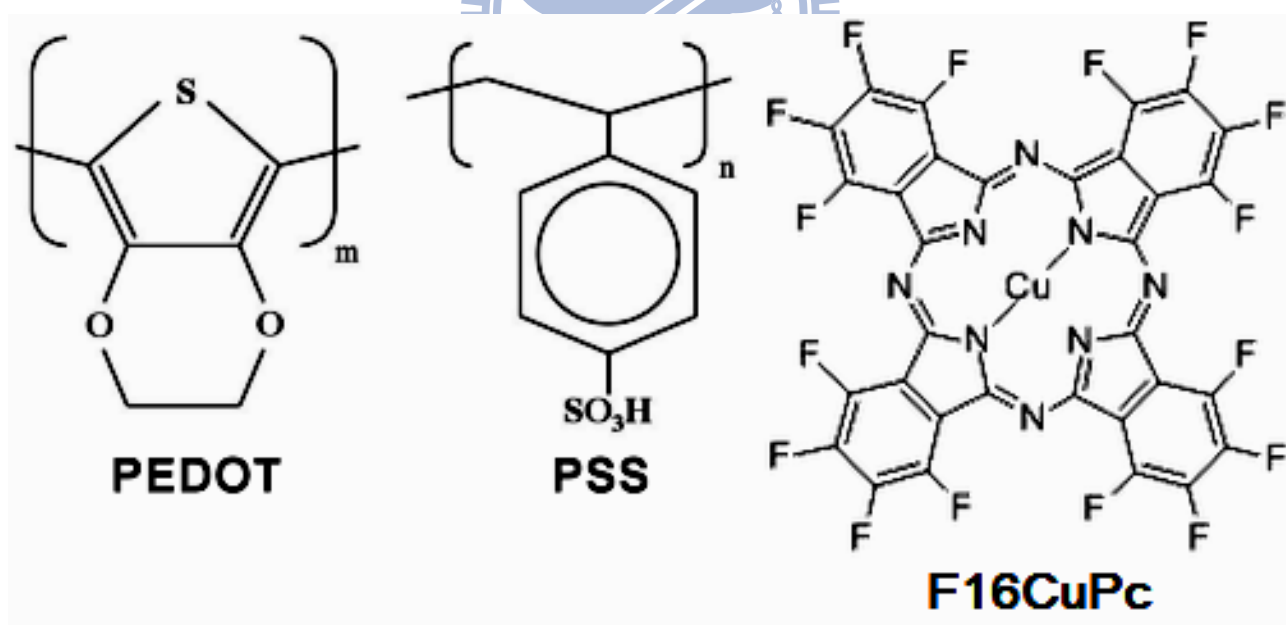
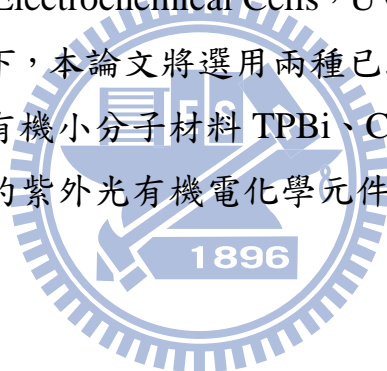


圖 10 適合紫外光有機發光元件的電洞注入材料

## 1-5 研究動機與目的

紫外光的有機發光元件有很廣泛的應用發展潛力如全彩顯示及照明、工業製造技術、生物學與生醫領域應用分析技術、資料儲存技術等，儘管受限於發光材料的稀少、紫外光材料在元件中的不穩定，和傳導注入不易等問題影響，近十年來各地的研究團隊仍發表了一些在光電特性上已達商用應用潛力的紫外光有機發光元件，但是這些元件都是以具有多層結構、且使用蒸空蒸鍍技術的多層結構的有機發光二極體(OLED)為主，如近紫外光 NUV-OLED 和紫外光 UV-OLED 等。有機發光電化學元件 LEC 和傳統有機發光元件如 OLED 相比有著高效率、低操作電壓、元件在空氣中較穩定、低製程成本等優點，但現有文獻尚無發光波段在近紫外光-紫外光區的 LEC 元件發表，本論文將嘗試製作紫外光的有機發光電化學元件(UV Light-Emitting Electrochemical Cells, UV-LEC)。在缺乏開發新穎的有機紫外光發光材料下，本論文將選用兩種已經發表多年且被商用化，具有紫外光發光能力的有機小分子材料 TPBi、CBP 作為發光材料，製作出具有發純紫外光能力的紫外光有機電化學元件 UV-LEC。



## 第二章 理論基礎

### 2-1 有機發光材料發光機制

有機發光材料影響了有機發光元件重要的特性，如光色、發光效率、壽命等等，因此以下將介紹有機材料發光的機制，以及其發光性質與效率會受到甚麼因素而被影響。

#### 2-1-1 螢光及磷光發光原理

當我們施加驅動電壓於有機發光元件時，電洞經陽極注入電洞傳輸層的最高填滿分子軌域 HOMO，電子經陰極注入電子傳輸層的最低為填滿分子軌域 LUMO，之後在外加電場的影響下繼續漂移，最後在發光材料層中結合形成電子-電洞對 (electron-hole pairs)，電子電洞對結合 (Recombination) 放出能量，能量被發光材料的分子吸收，將激發分子中原本處於基態 (ground state) 的電子，根據泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle)，分子軌域中每一軌域最多只能容納自旋方向相反的兩個電子，因此分子在受能量激發前，其軌域中電子均成對且反向自旋於基態時，稱其電子處於單重基態 (singlet ground state,  $S_0$ )，當單重基態電子被能量激發後，會出現兩種結果：如果被激發至較高的能階形成非自旋對稱 (anti-symmetry) 的激發態 (excited state) 電子，意即激發態電子自旋方向與位於基態電子的自旋方向相反，稱之為單重激發態 (singlet excited state,  $S_n$ )；如果是被激發至較高的能階形成非自旋對稱 (anti-symmetry) 的激發態電子，意即激發態電子自旋方向與位於基態電子的自旋方向相同，稱之為三重激發態 (triplet excited state,  $T_n$ )。不論是處於何種激發態的電子都會經由各種方式將能量傳遞或是釋放衰退回基態  $S_0$ ，傳遞與釋放能量的方式分為輻射型式與非輻射形式。圖 11 為能量傳遞與釋放路徑示意圖[30]。

非輻射型式：

#### 1. 內部轉換 (internal conversion)

相同多重態之間，如  $S_n - S_m$  或  $T_n - T_m$  之間，電子經非輻射形式由高能階傳遞至低能階的過程中，遇到兩個能階非常接近且能階中的振動能階有重疊時，電子可經由此路徑躍遷到另外一個能階。

## 2. 振動鬆弛(vibration relaxation)

發光材料分子之間的碰撞，會使激發態分子在同一能階內以振動方式釋放熱能並由高振動能階躍遷至低振動能階，發生時間約為  $10^{-12}$  秒。

## 3. 系統間跨越(intersystem crossing)

不同多重態之間如  $S_n-T_m$  之間的非輻射躍遷，此時將伴隨著激發態電子的自旋狀態改變，系統間跨越易發生在含有分子量較大原子的分子中，若有重原子在分子中，可利用重原子的自旋軌域耦合(spin-orbital coupling)作用使單分子的單重態與三重態混合，加強系統間跨越的效果。

## 4. 外部轉換(external conversion)

受激發的發光材料分子與鄰近的未激發的發光材料分子或溶劑分子交互作用，使能量以熱能的方式散逸，又稱作淬熄(quenching)。

輻射型式：

### 1. 螢光輻射(fluorescence radiation)

位於單重激發態  $S_n$  上的激發態電子經由振動鬆弛或是其他方式釋放能量回到第一單重激發態  $S_1$  的最低振動能階後，以輻射出光能的方式釋放能量，躍遷回基態  $S_0$  的各振動能階，其輻射出的光稱為螢光。螢光輻射的前後都會經過振動鬆弛的過程，因此螢光輻射能量會比受激發分子所吸收的總能量低，螢光輻射過程時間約在  $10^{-5} \sim 10^{-8}$  秒之間。

### 2. 磷光輻射(phosphorescence radiation)

激發態電子經由系統間跨越，自單重激發態躍遷至三重激發態上( $S_n-T_m$ )，經由振動鬆弛或是其他方式釋放能量回到第一三重激發態  $T_1$  的最低振動能階，以輻射出光能的方式釋放能量，躍遷回到基態  $S_0$ ，其輻射出的光稱為磷光。在三重激發態躍遷回基態( $T_1-S_0$ )的過程中，會在基態產生自旋方向相同的電子對，違反了泡利不相容原理，因此位於三重激發態的電子無法順利回到基態，使得電子停留在三重激發態的時間較長，發生時間約在  $10^{-4}$  秒至數分鐘或數小時不等。而激發態電子停留在三重激發態的時間裡，也可能會藉由其他非輻射型式的能量傳遞來釋放能量。

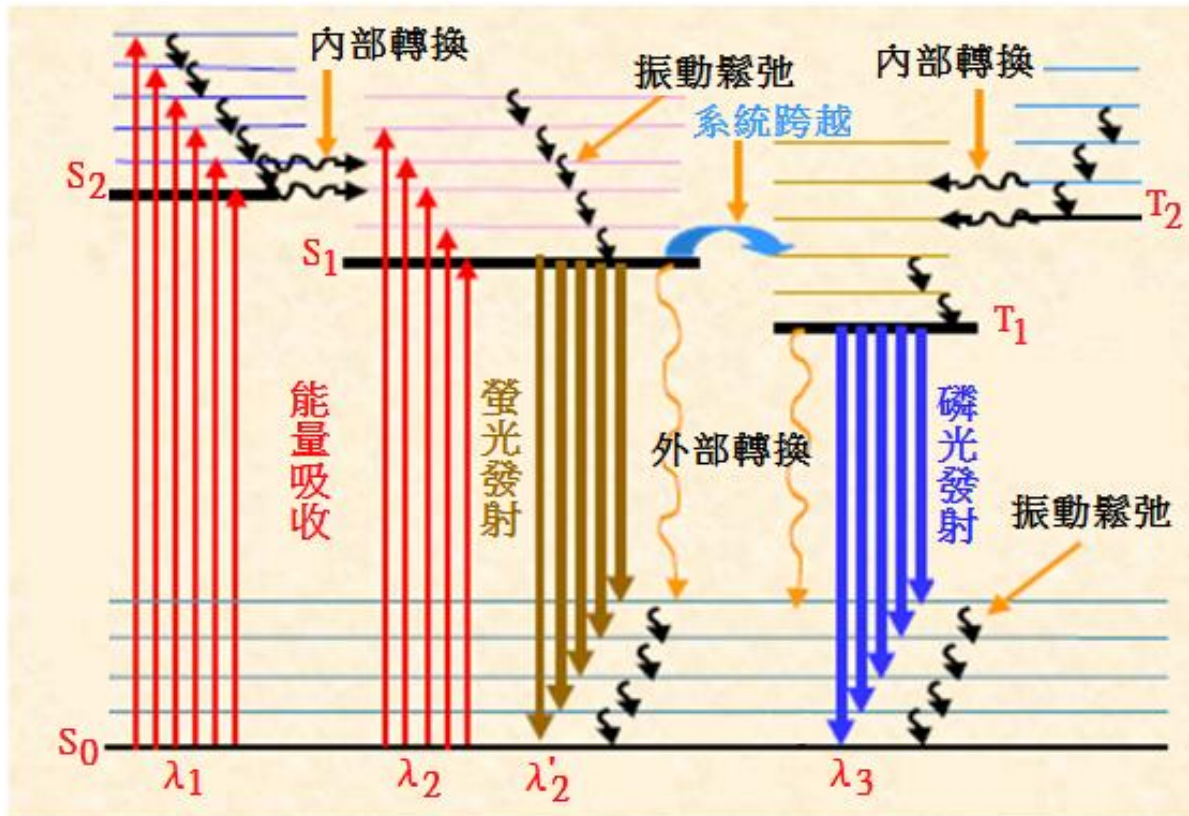


圖 11 Joblonski 能量路徑示意圖[30]

### 2-1-2 分子間激發態

當有機發光材料被製作成固態薄膜元件，且材料分子結構較平面或剛硬，往往會因為彼此靠太近或相互堆疊，共軛的 $\pi$ 電子雲互相重疊，產生和原本單一分子不同的特性，或是和材料溶於溶劑中的狀態下的發光特性不一致的情形，這被稱為是分子間的交互作用，或是受分子間激發態 (interchain exciton) 的影響。

和前一節所述分子內部的激發態電子不同，分子間的激發態是指一激發態由數條分子鏈所共享，電子非定域化 (delocalization) 增加，使此一激發態能階降低，此時元件會發出波長較長的光，也就是發光頻譜上常會出現光色較紅的單峰或是主發光峰值紅位移的現象。分子間的激發態分為三種：受激準分子 (Excimer)、激基複合物 (Exciplex) 和聚集 (Aggregation)，受激準分子和激基複合物的機制類似，受激準分子發生在相同的兩分子之間，激基複合物則是發生在不同的兩個分子之間。當一個處於基態的分子和處

於激發態的分子靠近並相近至距離 3~4Å 時， $\pi$  電子雲能互相重疊，混成出一新的分子間激發態，此一激發態較單一分子內的激發態穩定，成為一新的發光中心，其發光常為較寬廣的單峰，當受激準分子和激基複合物去活化釋放出能量後躍遷回基態後，由於分子間具有排斥力，兩分子會分開。分子的聚集則具有穩定的基態複合體，且可能包括兩個分子鏈以上，所以用 UV 吸收光譜儀可以偵測到吸收光譜因為聚集的存在而紅移，但是準分子和激基複合物的基態並不穩定，會受到分子排斥力而分開，所以 UV 吸收光譜儀偵測不到紅移現象。

受激準分子的形成需要電子雲的重疊，所以兩分子鏈必須面對面的靠近，因此兩分子附近的分子除非也有相似的情況，否則準分子是無法移動的，所以其移動性比激發子差，這可避免移動而產生淬熄現象，但是受激準分子的螢光速率常數因為不高，所以效率不好。因此在有機發光材料成膜變成固態之後，由於分子間過於靠近有較大的作用力，常會形成生命期較長、發光效率較低的分子間激發態，並且發光頻譜也會和材料溶於溶劑中的情況下有所不同。減少分子間作用力也是製作有機發光元件的一項重要課題。

## 2-2 TPBi 和 CBP

本論文中所使用的發光材料為 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)，TPBi，以及 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl，CBP，它們分別是唑類(Azole)和咔唑類(carbazole)作為發光基團的衍生物。

唑類是最早被拿來研究的紫外光發光材料，1995 年的時候就已經有用唑類衍生物為發光層的紫外光有機發光元件，達到 394nm 的發光波長，但是很低的外部量子效率 0.1% [10]。1997 年 TPBi 被發表之後 [31]，受到研究有機發光二極體的各界所重視，開始大量的被應用在 OLED 研究之中，因為其唑類基團良好的電子傳輸能力，以及 3.5eV 的寬大能帶，HOMO 與 LUMO 分別為 -6.2eV 和 -2.7eV [12]，加上小分子材料易於蒸鍍沉積，因此是很好的 OLED 電子傳輸層以及電洞阻擋層材料。自 1999 年開始，

陸續有研究以 TPBi 作為藍光 OLED 的發光層主體材料，並且同時作為電子傳輸材料的文獻[32]，2008 年香港 Alan Man-Ching Ng 等人以 TPBi 作電子傳輸以及發光材料，發表發光峰值 370nm 的紫外光有機發光二極體，但是在可見光波段也有發光現象[12]。

咔唑也是早期研究紫外光有機發光的常用材料，有寬大的能帶能夠發出藍光，其衍生物的熱穩定性好，並且具有電洞傳輸層和發光層的兩種用途，所以也被廣泛使用於 OLED 和 PLED 的研究上。1997 年，V. G. Kozlov 等人將 CBP 用於有機染料雷射，當時光激發光效率高達 50%，主發光波長 400nm，為藍光染料雷射的材料[34]。1999 年，由於 CBP 的 HOMO 和 LUMO 值約為 -5.9eV 和 -2.5eV，能帶寬達 3.4eV 和 TPBi 相近，是很好的有機發光主體材料，M. A. Baldo 等人將其作為綠光 OLED 的主體材料，摻入 tris ( 2-phenylpyridine) iridium, [Ir(ppy)<sub>3</sub>] 作客體，元件外部量子效率高達 7.5%，顯示了 CBP 除了寬大的能帶能作為主體材料，咔唑基團貢獻了良好的電洞傳輸性，平衡了載子的注入[35]，自此 CBP 就常被用來作為 OLED 的電洞傳輸層以及螢光主體材料。2001 年美國 L. Zou 等人直接將 CBP 作為 OLED 發光層材料，發表了近紫外光有機發光二極體 UV-OLED，其薄膜光激發光 PL 頻譜在峰值在 385nm，元件電激發光峰值在 390nm，外部量子效率達 1.25% [36]。

TPBi 和 CBP 都是已經發展十多年的老材料，但是因為其寬大的能帶，良好的載子傳輸性能，能做載子傳輸層同時也能作為發光層及主體材料，所以目前仍是製作 OLED 熱門的材料，並且已大量製造商業化，價格低廉，並且都具有紫外光發光性能，因此本論文選擇此兩種材料作為製作紫外光有機電化學元件 UV-LEC 的發光材料。下圖 12 為 TPBi 和 CBP 的化學結構。



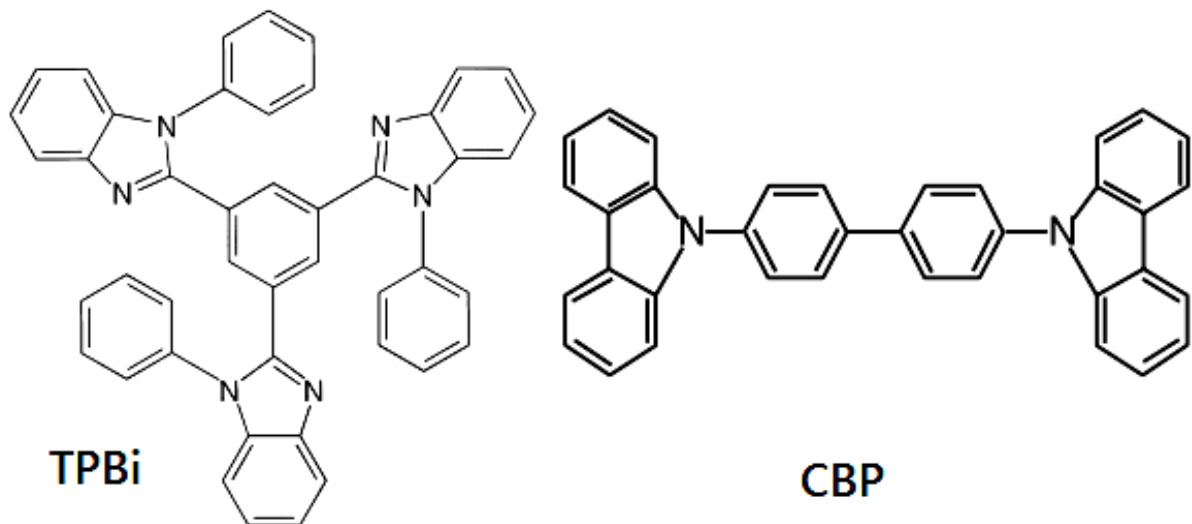


圖 12 TPBi 和 CBP 的化學結構

### 2-3 LEC 元件發光機制

自 1995 年 LEC 首次被發表至今，雖然已經有許多的元件與相關研究文獻被發表，但是針對 LEC 的發光機制，卻仍存在著分歧，對於其發光機制的解釋，學術界目前分為兩大派系，一派提出電化學架構 (Electrochemical model) 理論，另一派提出電動力學架構 (Electrodynamics model)，兩派所提出的解釋都各有相關的文獻佐證，因此實際的機制目前仍尚無定論，以下將簡單介紹兩大派系所提出的解釋。

#### 2-3-1 電化學架構 (Electrochemical model)

當我們施加驅動電壓於 LEC 元件時，電子與電洞分別從陰陽極注入元件內的有機發光層，此時靠近陽極區域的有機材料不斷得到電洞，這就像是對其作氧化反應，靠近陰極區域的有機材料則不斷得到電子，就像是對其作還原反應，同時混在 LEC 發光層中的鹽類因為外部電場影響而解離出正負離子，並分別往陰陽極漂移，分別去補償已在陰極累積的被還原分子和陽極在累積的被氧化分子，此時發光層內靠電極處會開始形成如同半導體一般有 p 型摻雜 (靠陽極處) 和 n 型摻雜 (靠陰極處) 的區域，p、n 摻雜的區域能降低發光層和電極之間阻擋載子注入的能障，更加促進了電子和電洞注入元件；隨著時間越長，發光層內 p、n 摻雜區域會開始從發光層靠電極處往內擴大，p、n 摻雜區域擴大的速度並不一定會相同，視

陰陽極處載子的注入速度和發光層中所混入的鹽類所解離的正負離子移動速度而定，通常體積越大的離子移動速度越慢；當最終 p、n 摻雜區域擴大到互相接觸時，會在交界處形成一絕緣摻雜的交界面，所有注入至發光層中的電子電洞終在此介面做再複合而發光，此介面又稱複合區域，它會因為 p、n 摻雜區域擴大速度的不同而形成在發光層中較靠近某一邊電極處。2010 年，C. Yumusak 等人對此解釋提出了發光層中在靠近陰陽極處所發生的反應式 [37]，下圖 13 為反應式以及對於電化學架構 (Electrochemical model) 解釋的示意圖。

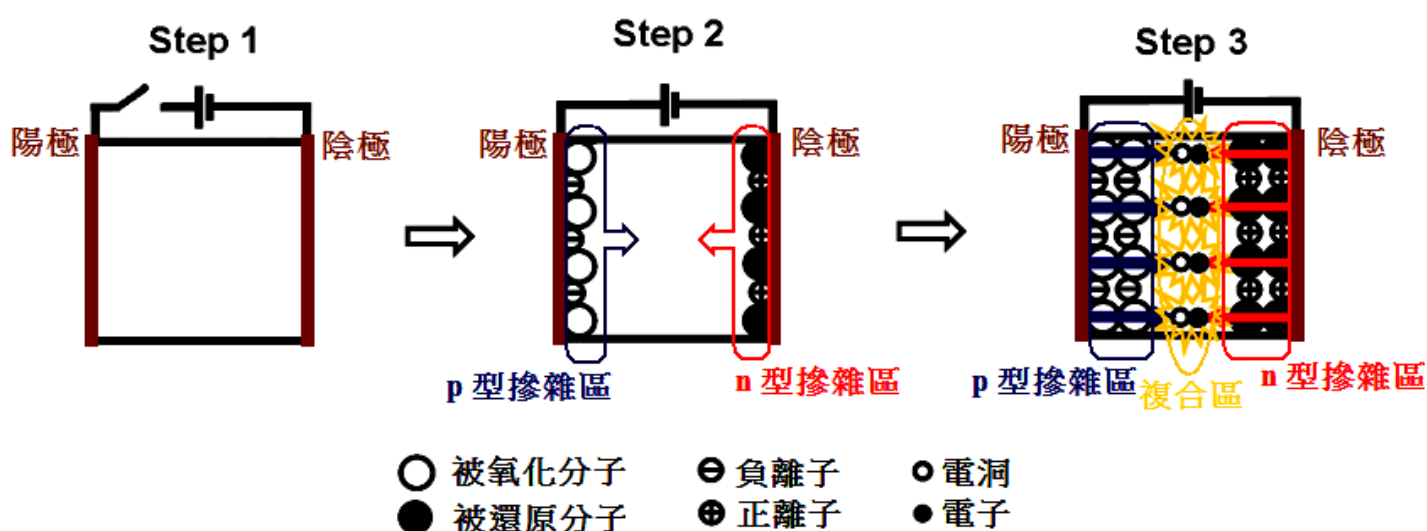
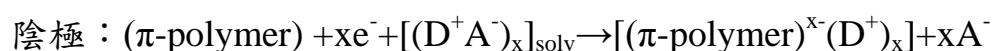
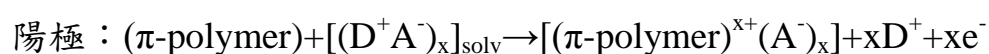


圖 13 電化學架構(Electrochemical model)示意圖

### 2-3-2 電動力學架構(Electrodynamic model)

當我們施加驅動電壓於 LEC 元件時，有機發光層中混入的鹽類解離出正負離子，漂移至陰陽極處並且累積，正負離子會持續漂移累積直到整個發光層區域內達到一穩定的狀態，形成一個自由場區，意思是指在該區域內正負離子互相補償成電中性，而在陰陽極處累積的正負離子將使該區域電場提升，因此在發光層和電極的交界處，電位能將會下降幫助電子電洞更容易注入發光層，注入的電子電洞於是漂移至內部的自由場區再複合

而發光。下圖 14 為電動力學架構(Electrodynamic model)的示意圖。

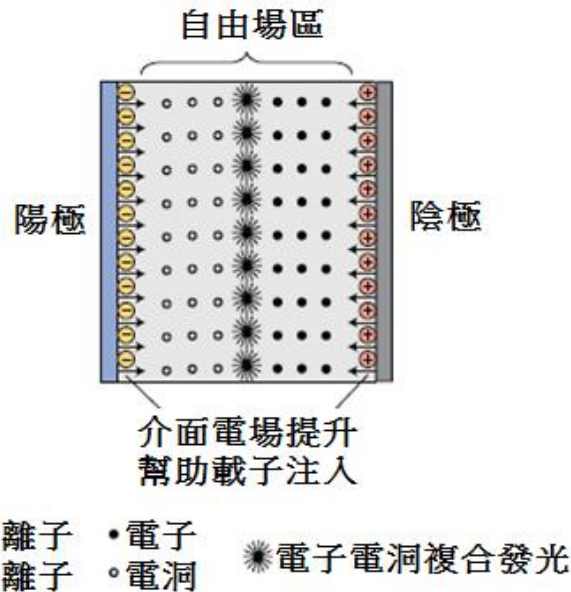


圖 14 電動力學架構(Electrodynamic model)示意圖[38]

S. van Reenen 等人對於電化學架構和電動力學架構提出了比較解說 [39]，如下圖 15 中黑線所示，兩種架構的解說最大不同之處在於有機發光層內電位的分布，在電動力學架構中，發光層的內部都是同樣電位的自由場區，但是在電化學架構中，只有在 p、n 摻雜區內才是處於類似自由場區的電中性區域，在電子電洞複合區內有劇烈的電位變化；而在發光層和電極交界處，兩者都提出了相同解說，因為陰陽離子的累積，因此該區域會產生電場，形成一層區域，其電位差將會促進載子的注入。

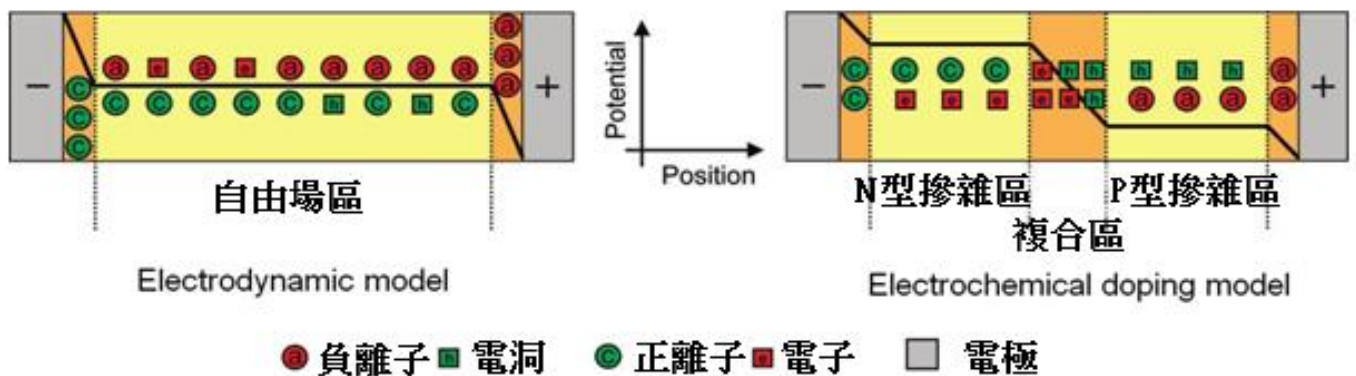


圖 15 電化學架構和電動力學架構比較圖

## 2-4 有機發光元件的效率

外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)，是用來量化有機發光元件電激發光效率的重要單位，其意思是指每對電子電洞對所能產生出的光子數，其算式如下，其中每一個參數都在元件上有其物理意義。

$$\text{外部量子效率} : \eta_{eqe} = \alpha \times \gamma \times \eta_{ex} \times \varphi_{pl}$$

$\alpha$  :  $\alpha = 1/2n^2$ ，代表元件正向出光效率，也就是光從發光層內經過有機材料與玻璃等層面後到達量測儀器的比例係數， $n$  為元件基板材料的折射率，一般有機發光元件都製作在 ITO 玻璃基板上，將 ITO 折射率代入公式後，可得一般出光效率  $\alpha$  都大約等於 20%，而如果將此參數從外部量子效率的公式中拿掉， $\gamma \times \eta_{ex} \times \varphi_{pl}$  所等於的就是元件內部的量子效率。

$\gamma$  : 電子電洞注入至發光層內再複合的機率，若元件內部的電子與電洞注入達到平衡，則此值可視為 100%，由此參數也可以看出，載子的平衡注入傳輸對於元件的發光效率是非常有影響的。

$\eta_{ex}$  : 激子產生的效率，如前文所提到，當分子內部的電子激發態分單重態和三重態兩種，當屬單重態的激子複合時，會發出螢光，如果是三重態複合則是磷光，單重態激子的產生率為 25%，三重態則是 75%，因此如果是發純螢光的元件，那此值就為 25%，如果是發磷光的元件，由於單重態可以經由系統間轉換躍遷至三重態在複合發光，所以磷光元件的激子產生效率可以達到近 100%。

$\varphi_{pl}$  : 螢光或磷光的光激發光量子產率，與材料內部能量傳遞的路徑有關。

根據這四個參數的值來計算可推得，有機螢光元件的外部量子效率理論最大值是 5%，而磷光元件則為 20%。

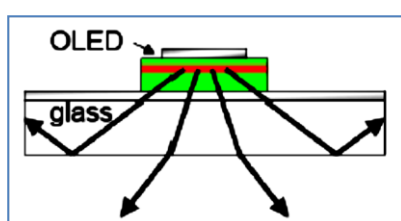


圖 16 出光效率示意圖

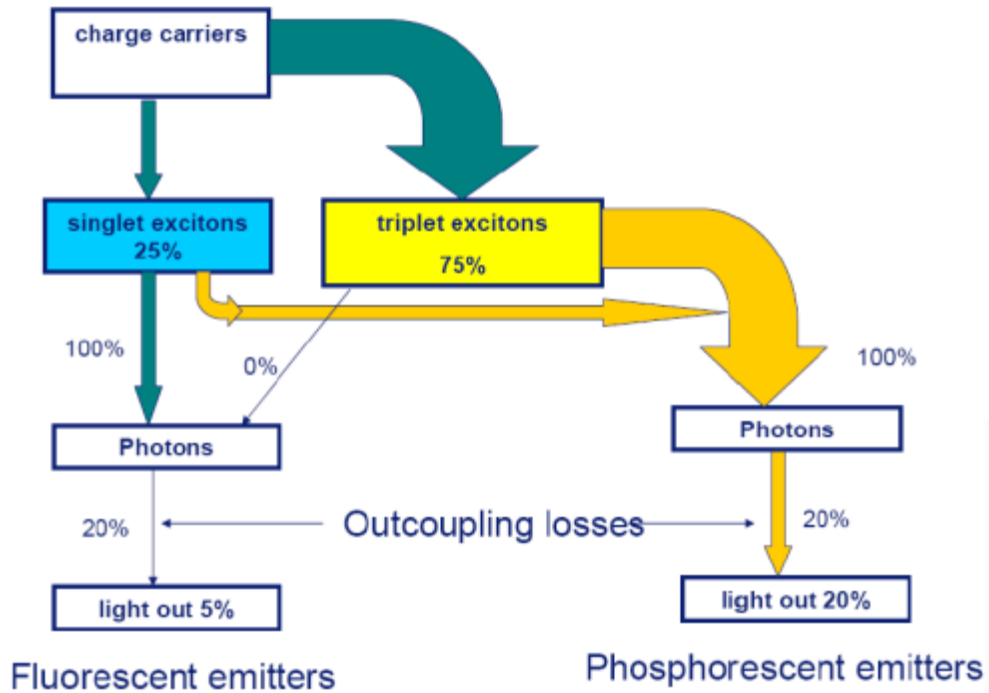


圖 17 外部量子效率理論值推算示意圖(假設 $\phi_{pl}$ 和 $\gamma$ 都接近 100%)

## 2-5 有機發光元件電流機制

外部量子效率為注入元件的每對電子電洞對能產生出多少光子，因此注入元件的電流是影響元件發光效率的重要因素。有機發光元件電流注入傳輸的機制如下圖 18 所示，一開始尚未施加電壓於元件時(圖 18.a)，在電位相同下，由於陽極 ITO 和陰極的金屬的功函數不同，陰陽極因電位對準(alignment)而使能帶產生型變，因此在有機層和電極交界處產生能帶彎曲形成能障，當開始施加電壓至驅動電壓時(圖 18.b)，陰陽極的電位差增大，原本彎曲的能帶開始變形至平帶(flat band)，此時載子開始能跨越能障注入至有機層，當電壓繼續加高過驅動電壓後(圖 18.c)，能帶繼續變形至傾斜，有機層和電極交界處的能障繼續降低，此時載子有夠大的能量直接跨越能障注入有機層，稱為熱注入，而由於能帶變形傾斜，交界處的能障不但變低而且寬度也變薄，載子也可以直接經過穿隧作用穿透能障注入至有機層中再複合發光。

有機發光元件的電流最大值，分別受限於兩種機制，分別為空間電荷限制電流(Space Charge Limited Current, SCLC)以及注入電荷限制電流(Injection Charge Limited Current, ICLC)。

### 1. 空間電荷限制電流：

無機半導體中，空間電荷來自 p-n 接面空乏區自由載子中和所留下的正負離子，但是有機材料沒有 p-n 接面，其空間電荷來自注入有機層中的載子因為漂移率低，傳輸速度慢無法快速的複合，又或是未複合直接傳導至另一端電極處而累積在電極和有機層的交界處，這些空間電荷累積過多時將有機會擴散回到電極上，元件的電流值將會受到影響，空間電荷限制電流容易發生在下列情況：

- a. 載子注入能障低
- b. 電極和有機層交界處形成歐姆接面(ohmic contact)
- c. 大量載子注入並填滿所有缺陷能階
- d. 載子在有機層中的漂移率過低

### 2. 注入電荷限制電流：

能注入至有機層中的電荷多寡受電極與有機層之間的能障以及接面特性影響，因此元件的最大電流也受限於此，注入電荷限制電流分為熱注入和穿隧注入，如前文所提，熱注入因載子有足夠能量跨越能障注入至有機層中，而由於受外加電壓影響，能帶彎曲，能障的寬度變薄，部分載子能直接穿隧過能障注入至有機層。

當電極和有機層之間的能障很小時，元件的最大電流將由空間電荷限制電流所決定；能障很大時，最大電流將由注入電荷限制電流來決定。

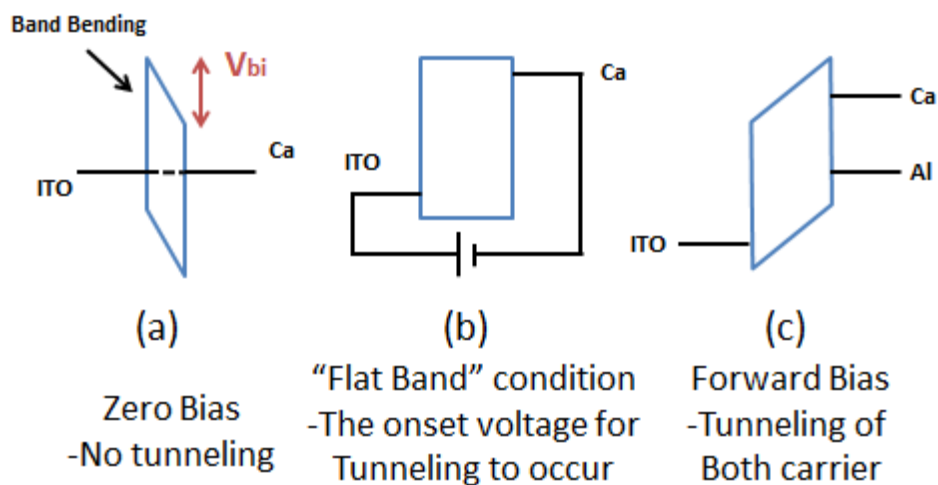


圖 18 有機發光元件電流機制示意圖

## 2-6 有機發光元件亮度表示

以下是常用於量化有機發光元件發光強度跟亮度的單位：

### 1. 光通量 (Luminous flux)：

光通量是用於量化光的強度的單位，其 SI 國際單位為流明(Lumen)，單位符號為(lm)，它表示人眼所能感知的光能的量度，和輻射通量並不同，輻射通量 (Radiant flux) 是對單位時間內通過某一面積的所有電磁輻射，包括紅外、紫外和可見光總功率的度量，而光通量則是對人眼對於不同波長的光的敏感度不同而做了調整，根據對一般正常視力的人所做研究表示，人眼在明亮環境中對波長為 555nm 左右的綠光最敏感，因此人眼對光的敏感度隨著不同波長的光而不同可以用一個函數  $V(\lambda)$  來表示，因此物理上光通量可以被表示為下列方程式：

$$\text{光通量 } \Phi_v = K \int_0^{\infty} \frac{d\Phi_e(\lambda)}{d\lambda} \times V(\lambda) d\lambda$$

其中  $\Phi_e$  為輻射通量， $V(\lambda)$  為人眼光感靈敏度， $K$  則是人眼光感靈敏度係數，又稱光視效能，經實驗統計結果其數值為 683，國際單位為(lm/W)。

### 2. 發光強度 (Luminous intensity)：

光強度用於表示光源給定方向上單位立體角內發光強弱程度的物理量，定義為每單位立體角所發出的光通量，SI 國際單位為燭光(candela)，單位符號為(cd)，其物理表達式為：

$$\text{發光強度 } I_v = \frac{d\Phi_v}{d\Omega}$$

其中  $\Phi_v$  為光通量， $\Omega$  為立體角，由上式可知道發光強度和光通量單位的關係為  $\text{cd} = \text{lm/sr}$ 。

## 第三章 實驗流程與元件簡介

### 3-1 元件製作流程

#### 3-1-1 製程設備簡介

##### (1) 玻璃切割平台：

具備鑽石切割刀以及滑輪軌道的切割台，其刀片切割升降高度可以細微調整至 1mm。將 ITO 玻璃正面向上固定於平台，調整刀片的高度即可切割，只需要在玻璃表面切割出一條直線痕跡即可直接切斷。用切割平台有別於以往用手動鑽石筆切割好，切出的每片元件邊緣較平整且大小較相近，對於之後要放入光罩對準較方便精準，並且切割面均勻也有利於之後製作元件，旋轉塗佈成膜出的厚度能較一致。

##### (2) 超音波洗淨器(DELTA D150)：

用於清洗 ITO 玻璃基板，其內部能產生頻率 43 KHz 的振動，傳導超音波至清洗槽中，清洗槽中的清洗液將快速不停的產生極細小的真空氣泡，稱之孔蝕效應(cavitations)，當氣泡互相撞擊爆破時，會產生局部性的高壓，而將槽中 ITO 玻璃基板表面的油脂污垢帶走，並且產生細小的清洗液水柱，衝擊清洗 ITO 玻璃基板表面。

##### (3) 紫外光臭氧清洗機(Novascan PSD-UV3)：

用於清潔殘留於 ITO 玻璃基板上的有機污染分子，如清潔劑和溶劑殘留物、皮膚表面油脂及微生物等。將 ITO 玻璃基板放置於平台上蓋上遮罩隔絕外部空氣，遮罩內將發射紫外光激發罩中氧氣分子，使其游離分解為單一氧原子，氧原子會和另一氧分子結合形成臭氧，臭氧和游離氧原子能和有機污染分子起光敏氧化反應，使其揮發離開 ITO 玻璃基板表面，而紫外光直接照射也能夠殺菌並直接揮發部分 ITO 表面有機分子達清潔功效。ITO 玻璃基板經過紫外光照射和臭氧清潔後，表面功函數會被稍微提升，並且表面的親水性會增加，這些附加效果能夠幫助之後旋轉塗佈成膜性更好，並且能小幅提升元件的電洞注入能力。



(4) 加熱攪拌平台：

在整個製程流程中，能夠加熱清潔用的溶劑以清洗 ITO 玻璃基板表面；在調製用於製作發光層的溶液時，一邊加熱一邊用磁石攪拌能夠幫助一些高分子材料的溶解；在旋轉塗佈薄膜於基板上後，也需要加熱使薄膜中的溶劑蒸發，或是加速濕薄膜固化穩定。

(5) 旋轉塗佈機：

常用於溶液製程中，先將基板用負壓吸附於旋轉台，再用穩定的高速旋轉，在常溫下將有機材料溶液甩出成薄膜於基板上。本實驗製作出的薄膜厚度是可以調整的，其調整參數有很多，如調整有機材料溶液的濃度、密度、表面張力、和基板表面的附著力，或者直接調整旋轉塗佈機的旋轉速度及時間等。

(6) 電子微量磅秤：

本實驗中溶液製程製作出薄膜所需要的有機材料溶液所需很少，只需要不到 1c.c 即可，因此在調製有機材料溶液時，所需要用到的藥材重量都非常微量，需要用到精準度可達 0.1mg 的電子微量磅秤。

(7) 真空蒸鍍機：

為製作元件金屬電極層所需要用到的設備，由蒸鍍腔體(Evaporator Chamber)、真空系統和一組隨時監控蒸鍍腔中真空程度的量測電腦，以及控制蒸鍍速率、厚度等參數的控制器所組成。真空系統包含各級真空泵、真空閥門及壓力計。蒸鍍腔體中，有固態沉積材料(蒸鍍源)，其被放置於耐高熱且導電的金屬鎢製乘載舟中，鎢舟兩端被固定在通有直流電源的支座上，當通入直流電源於鎢舟時，電阻效應鎢舟將產生高熱，置於鎢舟中的蒸鍍源將被加熱至熔點而被蒸發，而待被蒸鍍的元件則置於蒸鍍腔體中間靠近頂端處的乘載架上，並且被對準放置於金屬光罩中，待蒸鍍處面向蒸鍍源。被高溫蒸發的蒸鍍源原子，將會快速的往上蒸發，穿過設計好電極樣式的光罩孔而沉積在元件表面上，根據本實驗所用到的金屬材料，蒸鍍源通常為純銀、鈣、或是鋁。真空系統中的各級真空泵分別為：第一級泵的機械泵(mechanical pump)，壓力範圍在一大氣壓至  $10^{-3}$  torr；第二級泵的擴散泵(Diffusion

pump)，利用高分子量的蒸鍍油，將其蒸發成高速運動之氣體分子，經由碰撞把動量轉移給予待抽氣體，使待抽氣體獲得動量將更容易被抽出，壓力範圍在  $10^{-3}$  torr 至  $10^{-9}$  torr。

(8) 超低水氧手套箱：

由於實驗室沒有元件封裝設備，因此所製作的有機發光元件之有機層很容易因為和大氣中的水氣和氧氣產生作用，而使薄膜材料特性衰退或是變質，而一些低功函數的金屬電極如鈣也容易受水氧而氧化，而進影響元件性能及壽命，因此在元件製作完成後，會立刻將元件送入超低水氧手套箱中保存，而實驗室的整套量測平台與系統也都放置於超低水氧手套箱中，因此在元件製作完畢後到經量測完為止都能確保元件遠離水氧的影響而發揮最佳性能。

### 3-1-2 製作流程

#### A. ITO 玻璃基板製備與清洗：

1. 將 ITO 玻璃正面朝上放置於玻璃切割平台，對準切割成長寬皆為 1.9cm 的元件基板，並確認玻璃切面平整，表面無刮傷。
2. 將切割好的 ITO 玻璃基板，用經丙酮清潔消毒過的鑷子夾起，以沾有介面活性劑的棉花棒清潔基板表面，以刷洗方式抹去基板上的玻璃碎屑、汙漬和水痕，棉花棒刷洗清潔的時候，塗抹方向儘量具一致性，並且小心較大的玻璃碎屑刮傷基板表面，之後用去離子水沖洗基板表面，除去介面活性，再用氮氣槍斜向吹去表面殘留的去離子水，氮氣槍應避免吹到自己或是牆壁以免激起塵埃落至基板上。重複上述動作直到玻璃上沒有肉眼可見的汙漬、水痕為止。
3. 準備好五個乾淨的震洗壺，分別裝入介面活性劑、去離子水、常溫下的 CMOS 丙酮、待加熱至沸騰的 CMOS 丙酮、和待加熱至沸騰的甲醇。
4. 將刷洗完畢的玻璃基板，傾斜並且以 ITO 表面朝下的方式放置於裝有介面活性劑的震洗壺中，確認玻璃基板完全的浸泡在其中，將震洗壺放入超音波洗淨器的震洗槽中震洗十分鐘。同一時間將

兩壺待加熱的 CMOS 丙酮和甲醇放上加熱平台，需加熱丙酮和甲醇至沸騰為止。

5. 將震洗十分鐘後的玻璃基板取出，再放入裝去離子水的震洗壺震洗十分鐘，再同樣放入裝 CMOS 丙酮的震洗壺中震洗十分鐘，最後再放入沸騰丙酮持續煮沸二十分鐘，最後再放入沸騰甲醇煮沸二十分鐘。
6. 最後將玻璃基板緩慢的從沸騰甲醇中夾起，動作越慢越好，這樣基板表面再離開甲醇液面的時候就會帶著污漬和殘留物一起蒸發。
7. 將夾起基板放上外光臭氧清洗機上的平台，ITO 表面朝上，並蓋上遮罩開始照射紫外光三十分鐘。

B. 旋轉塗佈與真空蒸鍍：

1. 在臭氧清洗機運作的時候，調製所需的 PEDOT:PSS 溶液，此為元件的第一層薄膜材料，調製好的 PEDOT:PSS 溶液需要經過利用孔徑為  $0.2\ \mu\text{m}$  的尼龍 (Nylon) 過濾頭過濾後，裝入經過丙酮清洗過的不透光樣品瓶中。
2. 設定好旋轉塗佈機的旋轉轉速與時間，將臭氧洗淨完的元件基板取出，並立刻置於旋轉塗佈機的旋轉台上吸附固定，ITO 表面朝上，用滴管一次吸取約 0.5c.c 的 PEDOT:PSS 的溶液，均勻滴滿 ITO 表面，確認無氣泡殘留後啟動旋轉塗佈機。
3. 旋轉塗佈完成後，將基板取下，放入乾淨培養皿中，並且放上加熱平台以  $150^{\circ}\text{C}$  烤三十分鐘。
4. 在烤元件的時候，用電子微量磅秤調配好製作發光層薄膜所需之溶液，調配好之發光層溶液也需要經過過濾頭過濾才能用於旋轉塗佈。等元件烤完三十分鐘後須放置於室溫十五分鐘降溫。
5. 設定旋轉塗佈機參數，將降溫完的元件置於旋轉塗佈機旋轉台上吸附，用滴管吸取約 0.5c 發光層溶液均勻滴滿元件表面，並啟動旋轉塗佈機。
6. 旋轉塗佈發光層成膜後，用沾有丙酮的棉花棒，在元件表面的一

角擦拭，使基板上的 ITO 面露出作為元件的陽極接觸點，之後將元件半成品放入超低水氧手套箱中的加熱平台低溫烤四到六小時，使發光層薄膜中的溶劑揮發。

7. 啟動蒸鍍機，預熱其真空泵馬達，將低溫烤完的元件從低水氧手套箱中取出，以 ITO 面面向光罩的方式將元件對準放入光罩(見圖 19)中，並且置於蒸鍍腔體中間上方的部分，而下方則是蒸鍍源，為欲蒸鍍之金屬錠放在一耐高溫導電的金屬鎢舟上。密閉蒸鍍腔，啟動第一級真空泵將腔體內氣壓抽至約  $5 \times 10^{-2}$  Torr，之後開啟第二級真空泵最終將腔體內氣壓抽至  $6 \times 10^{-6}$  Torr 之後啟動調整好的直流電源，加熱鎢舟，其乘載之金屬蒸鍍源開始熔化往上蒸發，最後透過光罩將金屬電極蒸鍍在元件上，直流電源能夠調整蒸鍍速度以及電極薄膜的均勻性，當最後金屬電極被蒸鍍上元件，元件就完成了，每一塊蒸鍍上去的金屬電極就代表一顆發光元件，根據光罩上設計的圖樣，每一片玻璃基板最後都可以製作出數十顆元件在上面。將真空腔體破真空後，取出元件立刻放入超低水氧手套箱中保存，並準備使用在手套箱中的量測平台量測元件特性。蒸鍍腔中則要用丙酮清洗內部附著在腔體中的金屬膜，最後要將腔體內部抽至約  $5 \times 10^{-2}$  Torr 才可將蒸鍍機關機。

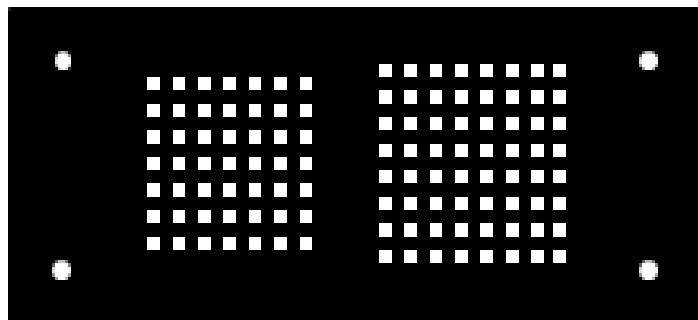


圖 19 蒸鍍金屬電極所使用之光罩

## 3-2 元件量測流程

### 3-2-1 量測設備簡介

#### (1) Ocean Optics USB2000<sup>+</sup>

為一台小型光纖光譜儀，是由一個 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 0.35nm 的辨別率 (FWHM)。當 USB2000<sup>+</sup> 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。

#### (2) Agilent 4155C

為一台桌上型數據分析儀，可達約  $10^{-14}$  A 及  $10^{-7}$  V 的量測解析度，內含 Desktop EasyEXPERT 軟體，可透過特製的 USB 傳輸裝置連結一般桌上型電腦使用圖形介面軟體來操作儀器以及做數據分析。

#### (3) Photodiode(光檢測器)

為一種能將光的訊號轉成電的訊號的半導體元件。能夠測量接收到光子的能量，傳至數據分析儀做分析，如此可用於計算元件的發光強度、發光效率、壽命、點亮時間等。

### 3-2-2 量測流程

1. 操作低水氧手套箱，把製作完成的元件，放上手套箱中的量測平台上固定，如圖 20 所示，而元件的 ITO 面要朝上，此時平台上元件如俯視圖 21 所示，待測元件的玻璃基板正下方應對著光檢測器的接收孔，並且要讓接收孔的整個包含住元件的面積以免漏光；如果是要測量發光頻譜，則應該將元件下方對著光譜儀的接收孔。
2. 將 Agilent 4155C 的兩根探針(CH1、CH2)接觸待測元件，CH1 的探針頭焊有線徑為 0.05mm 的純金導線 (99.95%)，將金線與待測元件金屬陰極輕輕的接觸，其功能為給予元件定電壓或是電壓訊號，CH2 則接觸 ITO 陽極，其功能為接地，兩探針接觸元件方式見下圖 22。
3. 將手套箱中的燈光關掉，以黑箱罩住量測平台，隔絕外部光源干

擾光檢測器跟光譜儀，用電腦設定好探針 CH1、CH2 的定電壓或是電壓訊號值，再設定好光檢測器(或是光譜儀)的量測時間和量測設定參數，即可啟動量測。

4. 經由電腦內的 Agilent Desktop EasyEXPER 軟體透過 USB 介面的 GPIB 卡來遙控 Agilent 4155C，用探針給予待測元件定電壓驅動做十小時的元件發光特性和電性量測，接者將元件基板移至光譜儀光纖上方，選擇另外一顆未測量過的元件，由同樣方法接上探針，以 EasyEXPER 軟體使用同上的方式驅動元件，同時以 OOIBase32 程式與 Ocean Optical USB2000+紀錄元件發光頻譜變化，全部量測完即可得到元件在定電壓驅動下隨時間變化的電流、光電流以及頻譜。
5. 有了光電流和電流隨時間的變化圖，搭配相同電壓下得到的發光頻譜，便可以使用 Matlab、Origin 等數據分析軟體計算出元件的各項發光強度、亮度、外部量子效率等結果，但需注意的是發光效率的計算與發光頻譜有關，不同波長的光其光強度並不同，因此如果元件的發光頻譜從驅動後會因載子注入隨時間改變，則上述量測方式得到的電流及光電流需分為每一固定時間為一段，搭配上該段時間內的發光頻譜才能做效率計算，最後將每一段數據接起來可得發光效率在全部量測時間內隨時間的變化圖。

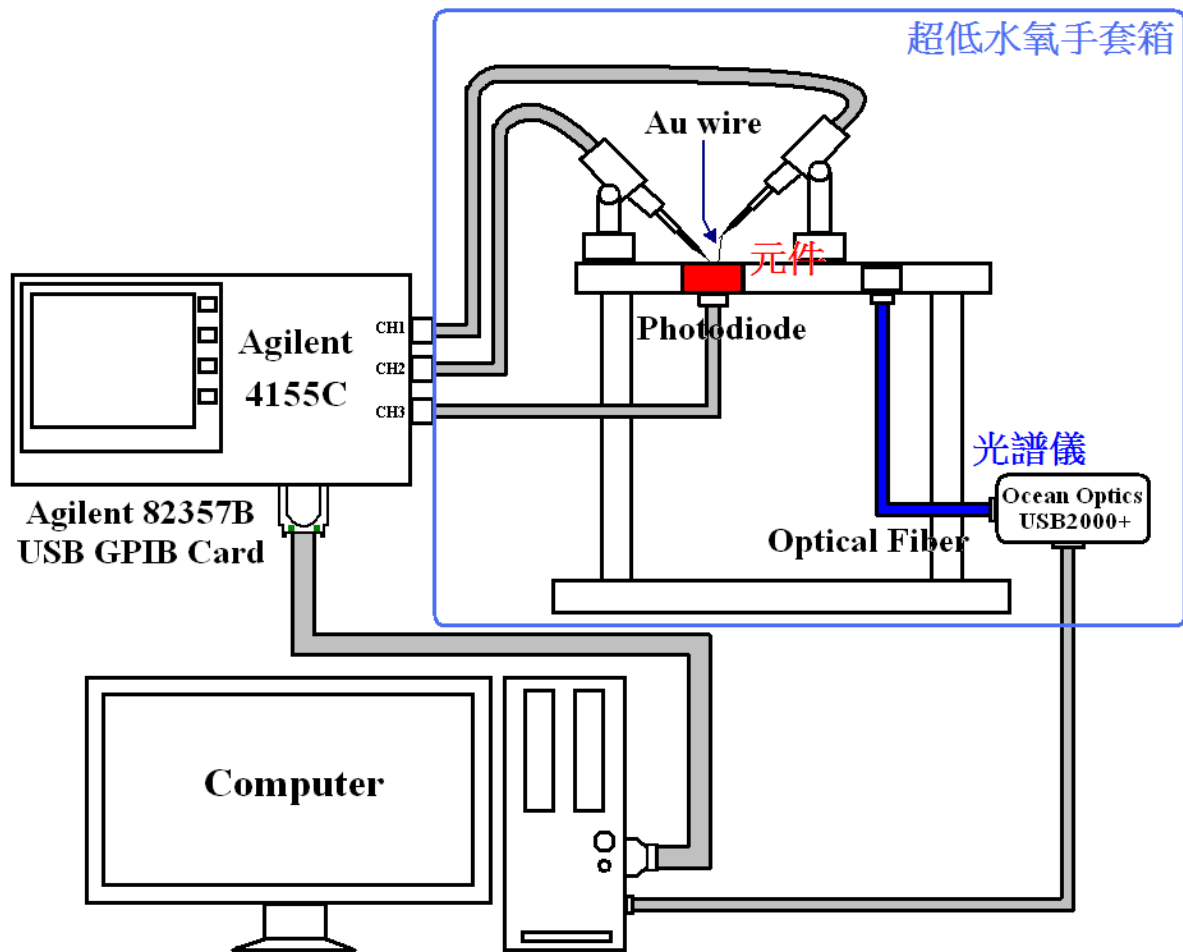


圖 20 量測平台示意圖

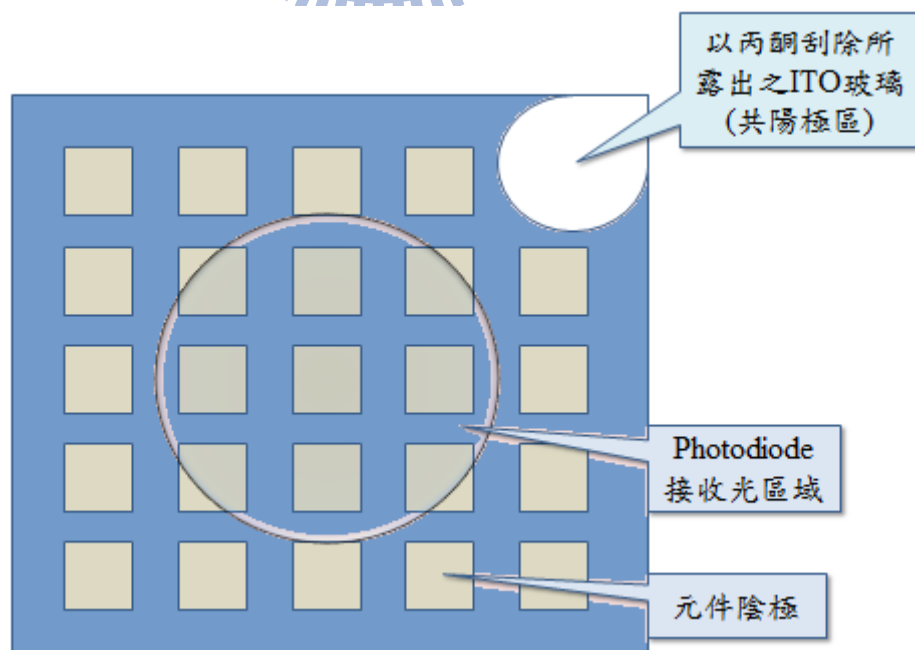


圖 21 元件於測量平台上俯視圖

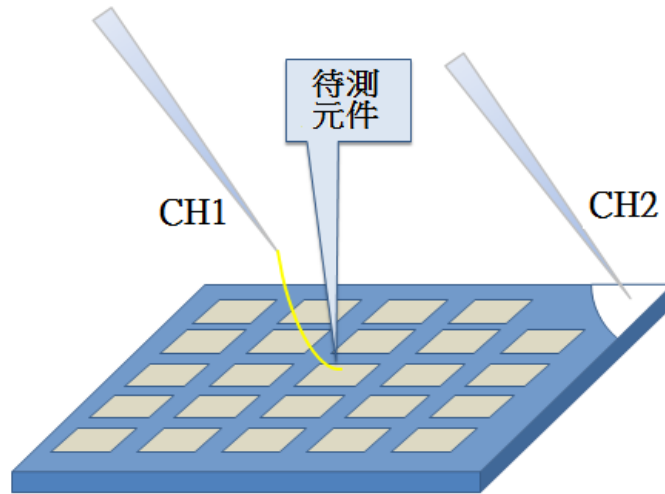


圖 22 以探針測量待測元件示意圖

### 3-3 元件結構

在本論文中，所製作的 LEC 元件結構皆相同，結構如下：ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) (約 30 nm)/發光層(約 200 nm)/金屬陰極(100 nm)，下圖 23 為結構示意圖，以 ITO 作為陽極，和 PEDOT:PSS 作為電洞傳輸層，再用金屬陰極中間夾著單層的有機發光層(又稱主動層)的單層結構元件，元件驅動後發光主要從下方透明的 ITO 玻璃基板射出，金屬陰極也能夠將向上的光線反射往下射出，故為下發光元件。在本論文中，主要調變的實驗參數在於製作不同材料以及配方的發光層，並且搭配適當的金屬陰極材料，來製作出能發出純紫外光的 LEC 元件，並且儘量優化元件使效率提高。

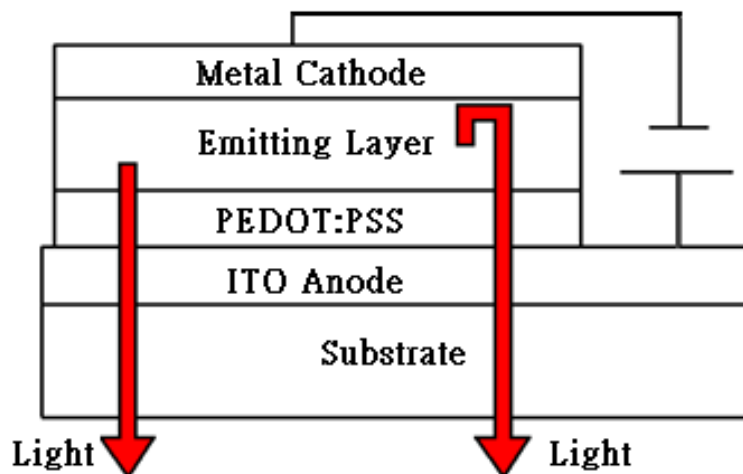


圖 23 元件結構示意圖



### 3-4 實驗材料簡介

針對本論文所製作的 LEC 元件結構，各層所使用到的材料來區分：

#### A. 金屬陰極

本論文中元件主要以銀(Ag，功函數 4.52-4.74eV)作為金屬陰極材料，因為其功函數高活性低，較不易與環境中的水氧起反應，元件壽命較長，並且特性較穩定，但由於其功函數較高而且單價較貴，故在實驗中也有嘗試使用鋁(Al，功函數 4.06-4.26 eV)作電極，不過鋁容易和有機層發生作用而使元件特性產生變化，因此不常使用。在最後的實驗中為了儘量優化元件的載子注入平衡以提升元件效率，使用了低功函數的金屬鈣(Ca，功函數 2.87 eV)作為電極，希望提升電子注入，但由於鈣很容易發生水氧，因此在鈣的表面加鍍一層銀作為隔絕水氧的保護，不過元件壽命仍然較低，因此鈣銀電極的元件必須儘快量測。

#### B. 發光層

在 LEC 元件的發光層中，通常為有機發光材料和作為電解質的離子性溶液的混合層，但有時為了降低材料之間的相分離，幫助成膜特性，或是為了幫助有機層中載子傳輸的平衡還會再摻入其他的材料，本論文中嘗試摻入一些常用的 OLED 電洞傳輸材料，希望能幫助發光層中載子傳輸的平衡。本論文發光層中所有曾使用過的材料如下：

- 小分子螢光材料（紫外光發光材料）

1. 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)- tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) ， TPBi，發表於 1997 年[31]，其唑類基團具有良好的電子傳輸能力，HOMO 與 LUMO 分別為-6.2eV 和-2.7eV [12]，能帶 3.5eV 相當寬大因此自發表以來一直是常用的 OLED 電子傳輸層以及電洞阻擋層材料，並也有被用來作為紫外光有機發光二極體 UV-OLED 的發光材料的紀錄[12]。本實驗所使用的 TPBi 為商用材料，純度>99%，於 THF 溶劑中的吸收光譜為 205nm，光激發光頻譜為 359、370nm，薄膜光激發光頻譜峰值約在 380nm [40]，化學結構及薄膜光激發光頻譜見圖 12、圖 24。
2. 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl，CBP，為咪唑衍生物，具有電洞

傳輸特性，HOMO 和 LUMO 值約為-5.9eV 和-2.5eV，能帶寬 3.4eV，能夠發出紫外光，自 1997 年以來被用於染料雷射，各種 OLED 電洞傳輸材料和螢光主體材料，以及被作為近紫外光有機發光二極體 UV-OLED 發光材料的文獻紀錄，該元件電激發光峰值在 390nm，外部量子效率達 1.25% [36]。本實驗所使用的 CBP 為商用材料，純度>99%，於 THF 溶劑中吸收光譜為 292、318nm，光激發光頻譜為 369nm，薄膜光激發光頻譜峰值約 390nm [40]，化學結構及薄膜光激發光頻譜見圖 12、圖 24。

- 離子性鹽類 (作為電解質)

1. 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 為一種黏稠、無色不溶於水的離子性液體，常用於 LEC 主動層中作為電解質提供額外離子幫助載子傳輸。化學結構見圖 25。
2. Tetrabutylammonium Hexafluorophosphate, TBA<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)，為透明結晶狀離子性鹽類，常被應用於有機發光元件或是有機電化學研究中所使用，然而由於 TBA<sup>+</sup> 離子的立體結構龐大，PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 離子也比許多鹽類的負離子還要大，具文獻報導，此鹽類離子移動速度較慢，並且會造成所摻入的有機材料膜表面較不平整、多孔等現象，影響載子傳輸速度[42]。化學結構見圖 25。
3. Tetrabutylammonium Perchlorate, TBA<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)，為透明結晶狀離子性鹽類，常被應用於有機發光元件或是有機電化學研究中所使用，和 TBA<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)相比較下，ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>離子體積較 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>小，因此離子移動速度較快，而對於造成所摻入的有機材料膜表面較不平整、多孔等影響較小，載子傳輸速度也較快[41][42]。化學結構見圖 25。

- 電洞傳輸材料 (額外摻入輔助物質)

1. Poly(N-vinylcarbazole), PVK，為一種有機高分子材料，主鏈上具有咔唑基團，具有電洞傳輸特性，HOMO 和 LUMO 值約為-5.8eV 和-2.2eV，能帶寬 3.6eV [45]，能夠發出深藍光，常被

用於藍光有機發光元件的發光材料，以及 OLED 的螢光主體材料或是電洞傳輸及電子阻擋層的材料，1994 年 B. Hu 等人發表以 PVK 為發光材料的藍光發光元件，其電激發光頻譜為 426nm[43]。薄膜光激發光頻譜峰值約 410nm [44]，化學結構與薄膜光激發光頻譜見圖 26、圖 27。

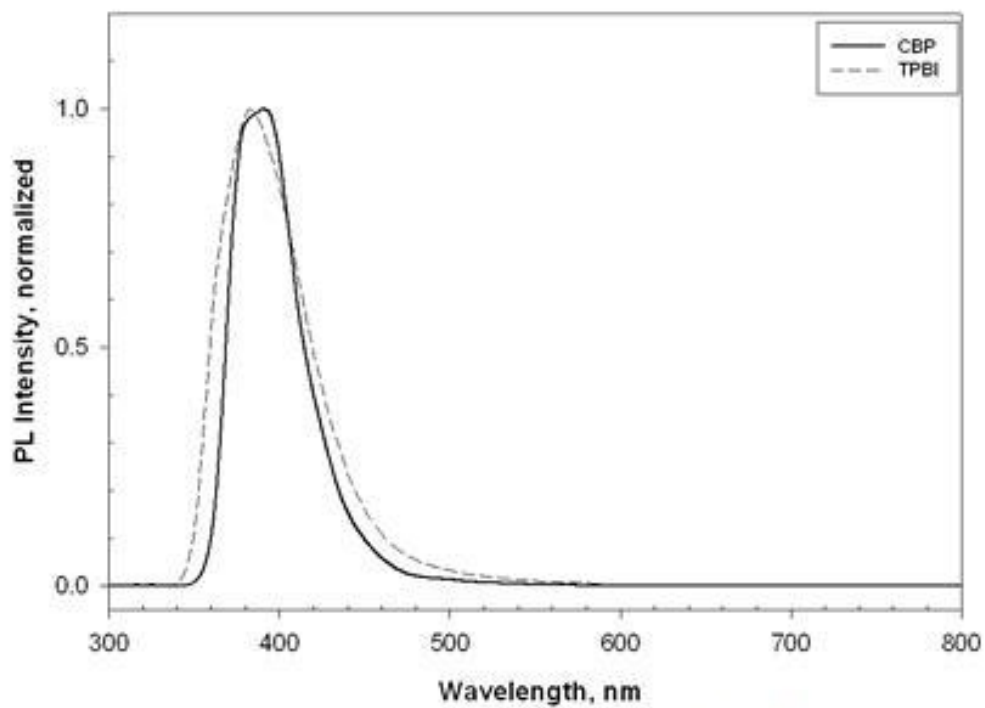
2. N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine，NPB，為常見的 OLED 小分子電洞傳輸材料，實驗中所使用的 NPB 為商用材料，純度>99%，於 THF 溶劑中吸收光譜為 339nm，光激發光頻譜為 450nm，化學結構見圖 28。
3. N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine，TPD，為常見的 OLED 小分子電洞傳輸材料，實驗中所使用的 TPD 為商用材料，純度>99%，於 THF 溶劑中吸收光譜為 352nm，光激發光頻譜為 398nm，化學結構見圖 28。

#### C. PEDOT:PSS 層

poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)，PEDOT:PSS 為導電高分子的水溶液，是由 PEDOT 和 PSS 兩種聚合物根據不同比例所混合而成，藉由調整不同的比例，也能因此得到不同導電率的水溶液，其化學結構見圖 29。由於 ITO 陽極的功函數很高，因此和發光層的最高已填滿軌域 HOMO 之間有相當大的能障，會造成較高的元件驅動電壓，因此在元件發光層和 ITO 陽極之間加入此層，不但能降低驅動電壓，PEDOT:PSS 的 HOMO 約為-5.0eV，亦是很好的電洞傳輸材料能幫助電洞注入，再者由於無機的 ITO 表面平整度不佳，如果直接製作發光層在上面，其之間的缺陷會造成成膜性不好以及電性不佳等結果，因此加上 PEDOT:PSS 層也能夠增加表面平整度幫助成膜以及減少元件電性不良的機率。

#### D. ITO 陽極

氧化銦錫 ITO 是具有導電性的透明無機導電薄膜，功函數約為-4.7eV，能和有機材料的 HOMO 匹配，並且導電性佳、化學與型態上穩定度好，透明的性質適合下發光元件出光，因此使用作為元件的陽極。



The PL spectra of CBP and TPBI thin films.

圖 24 TPBi 及 CBP 的薄膜光激發光頻譜[40]

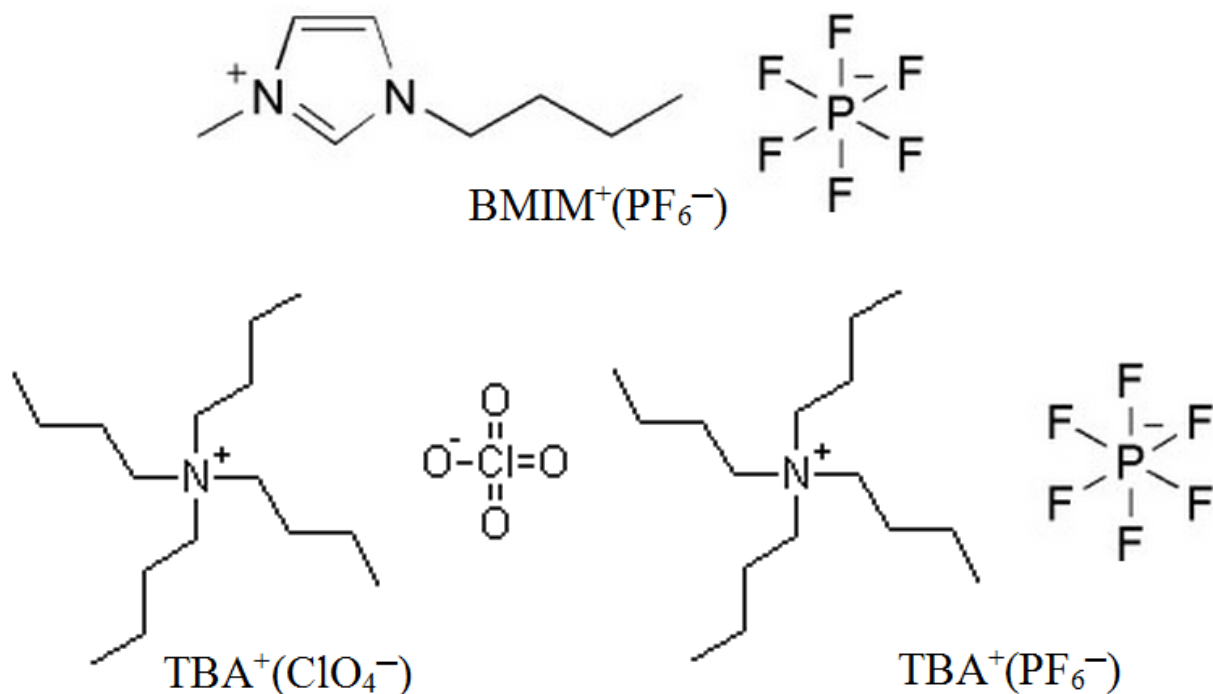


圖 25 離子性鹽類  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$  之化學結構

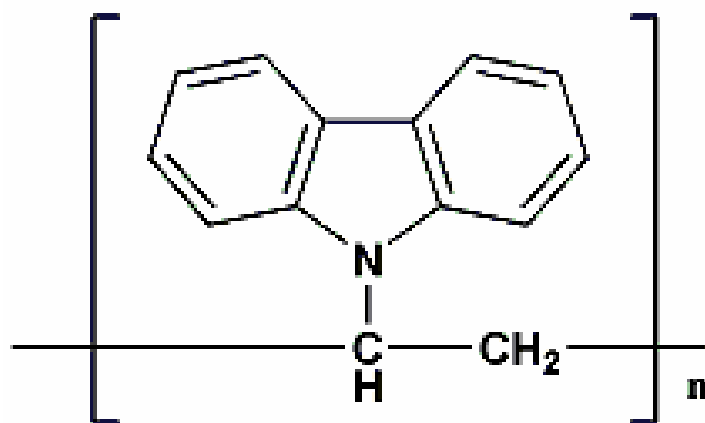
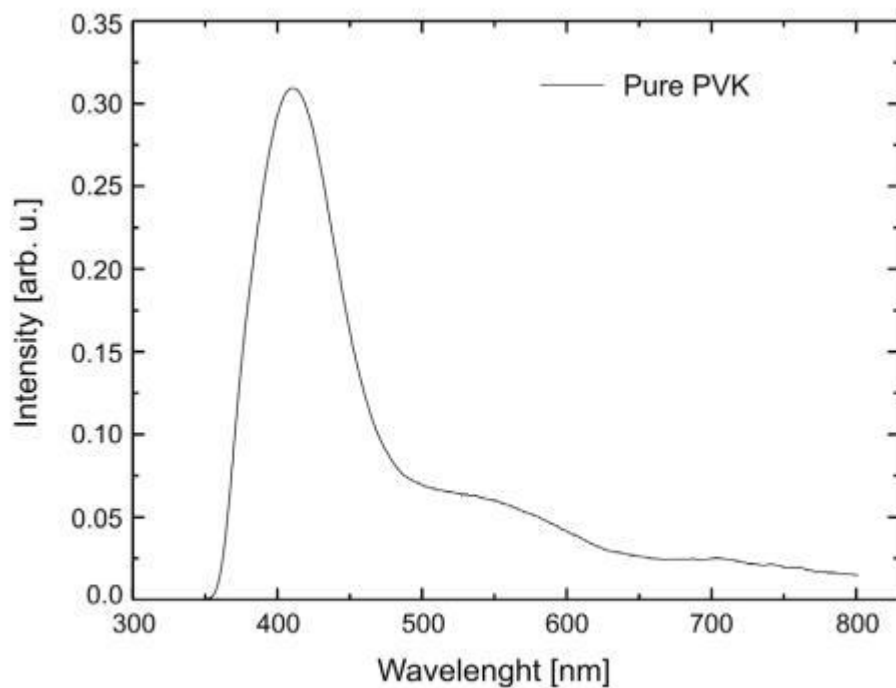


圖 26 有機共軛高分子材料 PVK 的化學結構



PL spectra of a pure PVK layer

圖 27 PVK 的薄膜光激發光頻譜[44]

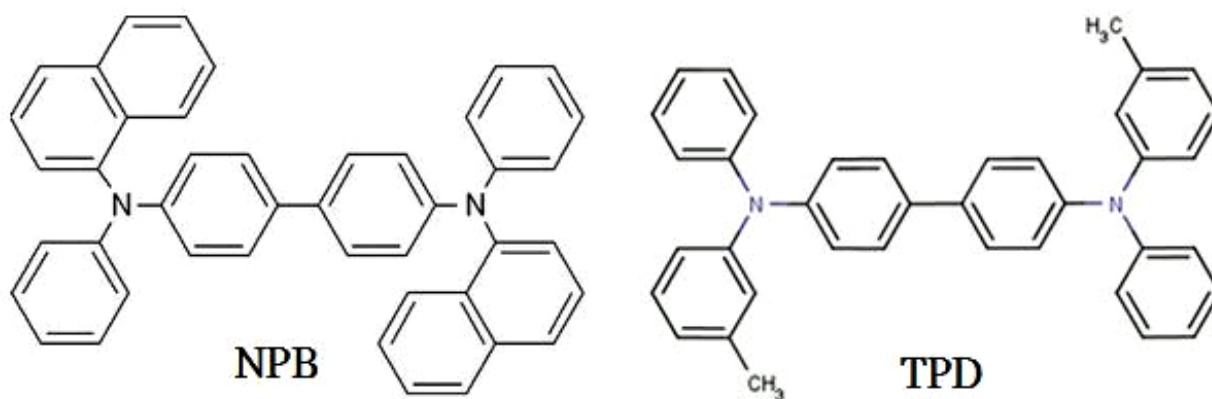


圖 28 電洞傳輸材料 NPB 及 TPD 的化學結構

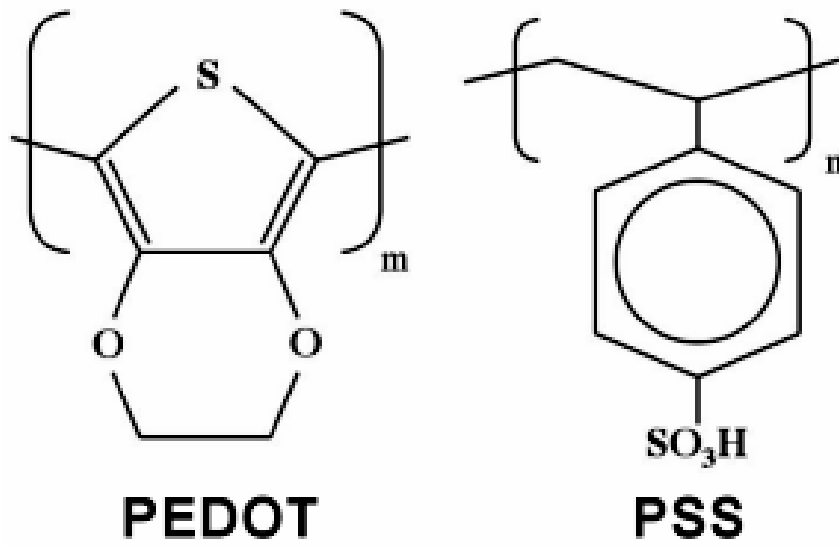


圖 29 PEDOT:PSS 的化學結構



## 第四章 實驗內容與結果分析

### 4-1 TPBi 紫外光有機電化學元件

#### 4-1-1 實驗一：試作以 TPBi 為發光材料的 LEC 元件

##### A. 實驗說明

由於在進行本實驗時，文獻上尚未有紫外光 LEC 元件的發表，也沒有使用 TPBi 作為發光材料來製作一般 LEC 元件的紀錄，因此先嘗試作一片基本的 LEC 元件作為參考，以作為之後參數調變的根據以及實驗方向。一片最基本的 LEC 元件，其發光層包含了有機發光材料，並摻入作為電解質幫助載子傳輸的離子性鹽類。我們將 TPBi 作為發光材料，離子性鹽類則選擇  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ ，由於 TPBi 是中性的的小分子材料，其材料本身並不具有離子傳輸性質，為了避免發光層載子傳輸不佳，元件電阻值過大需要很高的驅動電壓，決定先嘗試在發光層中摻入 30 wt.% 的離子性鹽類；另外，製作一片發光層中 100wt.% 都是 TPBi 的元件當作對照組，兩片元件製作發光層所調合的溶液總濃度皆固定為 20mg/1ml，製作出來的元件將測量其光激發光頻譜，以及能否電激發光成為一有機發光元件。

##### B. 實驗參數

###### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

###### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

- 試作元件 A：TPBi： $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  = 70：30 wt.%
- 對照元件 B：TPBi： $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  = 100：0 wt.%

###### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以 60 °C 烤乾 6 hr



### C. 實驗一結果

TPBi 為小分子材料，在 ITO 玻璃基板上的成膜性不佳，但由於有 PEDOT:PSS 層的作用，使得發光層溶液能夠順利旋轉塗佈成膜製作出元件。將兩片旋轉塗佈成膜完的元件，經六小時於低水氧環境烤乾後，放進蒸空蒸鍍機腔體，鍍上厚度約為 100nm 的銀電極便製作完成，放回低水氧手套箱中便可以對其進行量測。下圖 30 兩片元件的光激發光以及電激發光頻譜測量結果，從光激發光頻譜來看，有加入 30wt.% BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 的元件 A 光激發光峰值為 410nm，而未加入鹽類的純 TPBi 薄膜元件 B 光激發光峰值為 370nm，並且頻譜半高寬比較小，顯示了加入離子性鹽類會對光激發光頻譜產生紅位移，並且使頻譜半高寬變寬；而從電激發光頻譜來看，未加入離子性鹽類的元件 B，在用超過 20V 的高電壓驅動下仍無法產生電激發光，而有加入離子性鹽類的元件 A，則在 6V 電壓的驅動下便發出光譜儀可偵測到的電激發光現象，頻譜峰值為 430nm，而在給予更高的電壓下(7V、10V)，其光強度增強，然而頻譜峰值仍然維持不變在 430nm 左右。

經過實驗一的結果得知，將 TPBi 作為發光材料，並且摻入離子性鹽類 BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 作成的 LEC 元件，在給予適當定電壓操作下能夠產生電激發光現象，然而在摻入離子性鹽類之後，會使元件發光頻譜產生很大的紅位移而無法發出紫外光，頻譜半高寬也會變寬，因此必須調整所使用的離子性鹽類的種類以及摻入發光層的比例多寡。

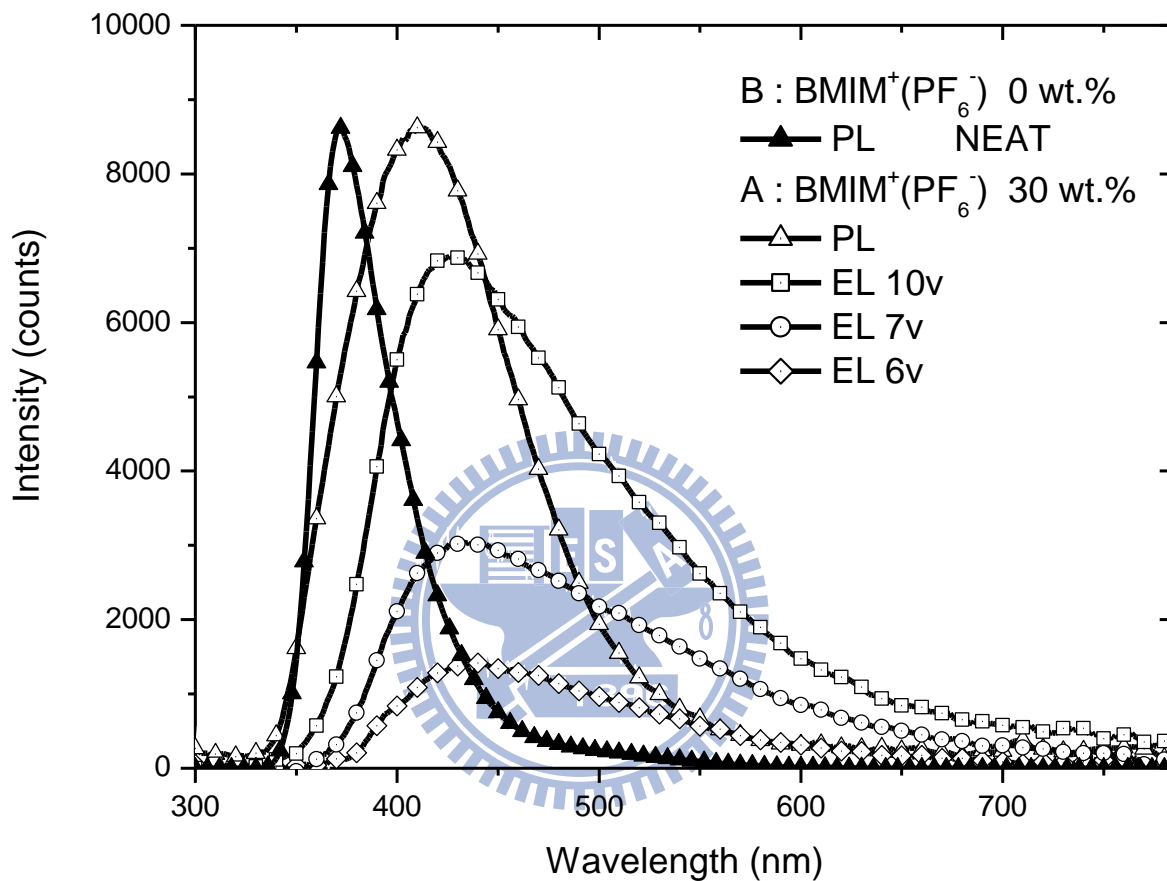


圖 30 實驗一之元件 A 以及元件 B 之光激發光頻譜以及電激發光頻譜

## 4-1-2 實驗二：不同的離子性鹽類對於 TPBi 元件發光頻譜的影響

### A. 實驗說明

由實驗一得知，摻入  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  30wt.% 雖然能使元件能夠產生電激發光，但是發光頻譜會有嚴重紅位移現象，本實驗中將使用同樣比例不同種類的離子性鹽類來製作元件，觀察對於元件之發光頻譜會有何影響。

### B. 實驗參數

#### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

#### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

● 元件 A：TPBi： $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  = 70：30 wt.%

● 元件 B：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$  = 70：30 wt.%

● 元件 C：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 70：30 wt.%

#### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

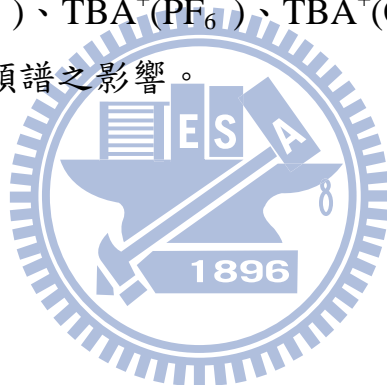
EML 在低水氧手套箱中以 60 °C 烤乾 6 hr

### C. 實驗二結果

製程條件如同實驗一，此次實驗參數中只有改變使用三種不同的離子性鹽類製作三種元件來比較結果，圖 31、圖 32 分別為三種元件的光激發光頻譜以及電激發光頻譜。光激發光頻譜顯示，元件 A 的光激發光峰值為 410nm、元件 B 為 370nm、元件 C 則約為 374nm，而作為對照組的純 TPBi 薄膜則為 370nm，可以發現使用  $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  等離子性鹽類的元件相較於使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  的元件，其光激發光頻譜只有些微的紅位移，峰值十分接近純 TPBi 薄膜的發光峰值，而且半高寬也較窄，兩者皆小於 70nm，為紫外發光元件；然而根據圖 32 電激發光頻譜顯示，元

件 A 的電激發光峰值為 430nm、元件 B 為 420nm、元件 C 則約為 425nm，皆不是紫外光元件，並且半高寬皆大於 100nm 以上，和光激發光頻譜相比，電激發光頻譜仍然都嚴重紅位移，並且半高寬也變寬，不過使用  $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  的元件之半高寬較使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  的元件窄，並且使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  的元件 A 的電激發光頻譜在 500nm-600nm 處有發光，相比之下，元件 B、C 在 500nm-600nm 處的發光較小，光色也較純。

由實驗二結果得知，使用  $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  等離子性鹽類對於 LEC 元件的光激發光頻譜影響不大，發光峰值近似於純 IPBi 薄膜之光激發光頻譜，為紫外光元件，但仍然會影響電激發光頻譜產生嚴重紅位移，只能發出深藍光，但已經比  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  的影響小，使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  的元件不論光激發光還是電激發光皆無法產生紫外光。接下來的實驗，將測試使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  等鹽類在摻入不同比例時對於元件的發光頻譜之影響。



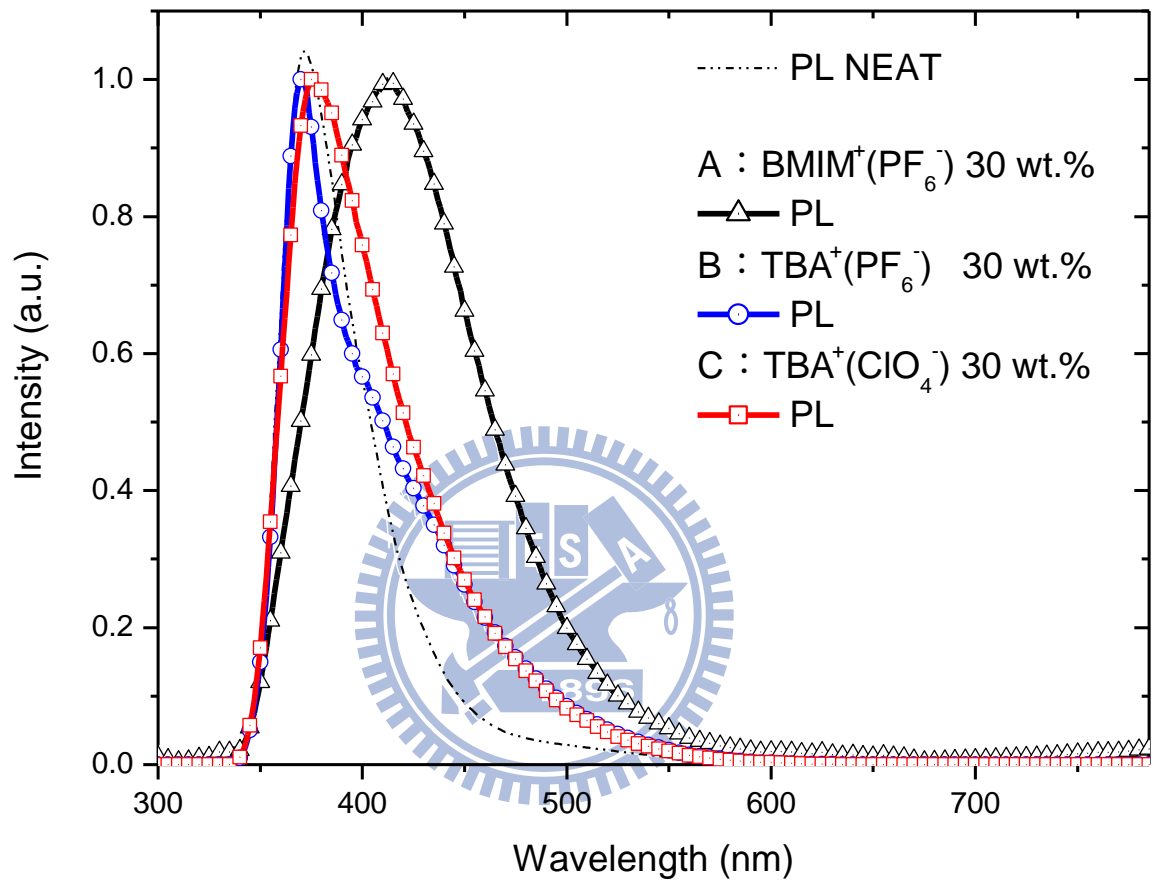


圖 31 實驗二之元件 A、B、C 之光激發光頻譜

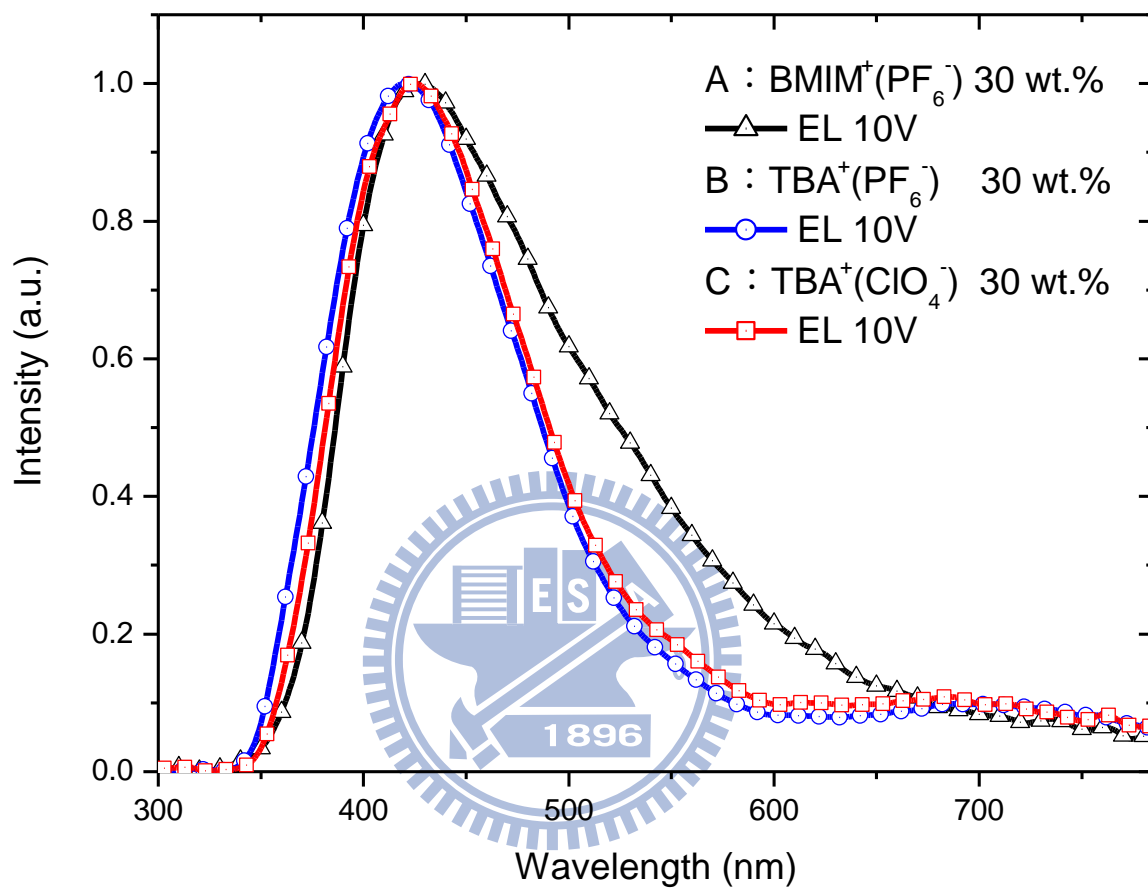


圖 32 實驗二之元件 A、B、C 之電激發光頻譜

### 4-1-3 實驗三：降低鹽類摻入比例對於 TPBi 元件電激發光頻譜影響

#### A. 實驗說明

實驗二結果顯示，即使摻入  $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  30wt.% 的元件，其光激發光頻譜無紅位移現象，能產生紫外光，但在電激發光頻譜上仍有嚴重紅位移現象，本實驗中將鹽類摻入比例往下調整至 10wt.%，觀察對於元件之發電激發光頻譜會有何影響。

#### B. 實驗參數

##### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

##### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

● 元件 A：TPBi： $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  = 90：10 wt.%

● 元件 B：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$  = 90：10 wt.%

● 元件 C：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 90：10 wt.%

##### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以 60 °C 烤乾 6 hr

#### C. 實驗三結果

製程條件如同實驗二，實驗參數為降低摻入的離子性鹽類至 10wt.% 觀察對電激發光頻譜有何影響，圖 33 三種元件的電激發光頻譜。首先可以發現，當摻入的鹽類比例從 30wt.% 降到 10wt.% 時，三種元件所需的操作電壓皆明顯提升，使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  的元件 A 必須使用到 17V 以上之電壓，其電激發光強度才能被光譜儀清楚偵測到，而元件 B、元件 C 則分別需要約 15V、13V 以上的高壓；在電激發光頻譜方面，使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  的元件 A 發光峰值為 448nm、元件 B 為 420nm、元件 C 則

為 391nm，為近紫外光發光元件。

由實驗三結果得知，當降低三種摻入的離子性鹽類的比例時，皆會使元件的操作電壓升高，其中使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  之元件 A 最為嚴重，元件 B 則次之，使用  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  之元件則影響最小，這個現象可能是因為  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  的  $(\text{ClO}_4^-)$  負離子體積較  $(\text{PF}_6^-)$  負離子小，因此離子飄移速率較快，摻入元件中所提供的載子傳輸率也較好，儘管摻入比例被從 30wt.% 降到 10wt.%，元件操作電壓也不會像使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  等含有  $(\text{PF}_6^-)$  負離子之離子性鹽類的元件一樣大幅提高。

使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  之元件 A 之電激發光頻譜仍然紅位移很嚴重，並且在頻譜約 700nm 處，還出現一平坦的波峰；使用  $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$  之元件 B 電激發光頻譜峰值則和前回實驗結果相近，保持在 420nm 左右，顯示降低摻入此鹽類之比例對電激發光頻譜沒有顯著影響；而使用  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  之元件 C 電激發光頻譜則有顯著的藍位移，發光峰值為 391nm，半高寬約為 90nm，是一能夠成功發出近紫外光的 LEC 元件。

在接下來的實驗，我們將不再使用  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 、 $\text{TBA}^+(\text{PF}_6^-)$  兩種鹽類，因為使用它們所製作的元件，電激發光頻譜紅位移現象皆無法有效改善，元件無法發出紫外光；此外降低它們在元件中的摻入比例都會大幅增高元件的操作電壓。我們將針對  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  所摻入的比例做一系列的調整比較，觀察對電激發光頻譜的影響，並且將對其中能發出紫外光的元件進行電性量測。



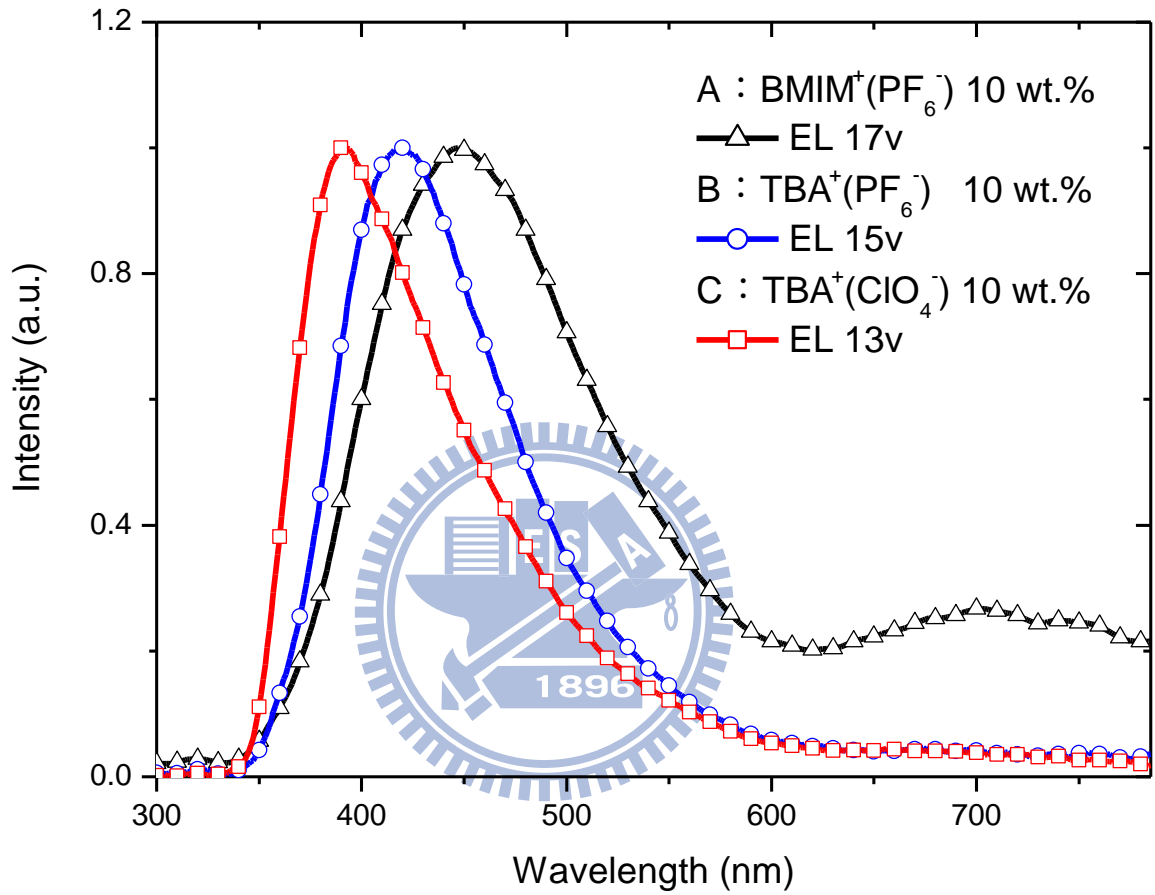


圖 33 實驗三之元件 A、B、C 之電激發光頻譜

#### 4-1-4 實驗四：調整 $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ 摻入比例對元件電激發光頻譜之影響

##### A. 實驗說明

由實驗三結果顯示，將  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  摻入在元件中的比例由 30wt.% 調降至 10wt.%，元件的電激發光頻譜峰值將會從原本 425nm 藍位移回 390nm 左右，顯示調整其摻入比例會對元件發光頻譜有影響，我們製作數片  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  摻入比例不同之元件，測量其電激發光頻譜變化，並且對於能夠發出紫外光的元件，開始進行元件電性測量。

##### B. 實驗參數

###### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

###### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

- 元件 A：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 70：30 wt.%
- 元件 B：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 80：20 wt.%
- 元件 C：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 85：15 wt.%
- 元件 D：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 88：12 wt.%
- 元件 E：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 90：10 wt.%
- 元件 F：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 92：8 wt.%
- 元件 G：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 95：5 wt.%

###### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以 60 °C 烤乾 6 hr

##### C. 實驗四結果

圖 34 為元件的電激發光頻譜，其中，元件 G 在施加 20V 以上的電壓下，仍無法被光譜儀偵測到電激發光現象，因此不列入圖中，可以發現，

隨著  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  摻入濃度的逐漸調降，電激發光頻譜峰值也逐漸藍位移，從 30wt.% 的 426nm 降到 15wt.% 已接近 400nm，在 12wt.% 的 394nm 以下進入近紫外光的範圍，降到 8wt.% 時的元件能夠發出 381nm 的光，是一紫外光 LEC 元件。然而隨著鹽類摻入濃度的降低，載子的傳輸速率將變差，元件的阻值將提升，因此操作電壓跟驅動電壓也會因此上升，另外我們也發現，當摻入鹽類增加時，電激發光頻譜峰值會紅移，並且頻譜半高寬會稍微變寬，並且在紅光區會有很微小的發光，而當降低摻入鹽類時，會藍位移，並且半高寬會較窄，但是當鹽類摻入低於 10wt.% 以下時，半高寬又會變寬，這表示鹽類的摻入比例太多不好，但是太少到一定程度也不行，因此我們相信最適當的且能讓元件產生紫外光發光的摻入比例就位在約 8wt.% 到 12wt.% 之間。

我們取摻入 8wt.%、12wt.% 的兩片元件做為紫外光和近紫外光 381nm、394nm 的元件代表，進行電性量測，圖 35 和 36 為其元件亮度和電流密度，以及外部量子效率測量結果。在本論文中，我們將元件的點亮時間定義為元件亮度達到最大所需的時間，而元件壽命定義為元件的亮度從最高衰減至一半的時間，而影響元件壽命的因素很多，除了因為實驗室製作的元件皆無封裝，因此就算置於低水氧環境下，也無法久放而使元件的薄膜中材料變質，或是不同材料之間的接觸面變質，另外當元件在高電壓、高電流密度或是高溫操作下，電極或有機材料也容易產生不可逆的化學反應而產生劣化，導致元件亮度或是壽命降低。

由圖 35 我們可以發現，對於同一片元件施加較高的電壓，則元件的最大亮度跟電流密度最大值都會較高，而元件的點亮時間也較快，但相對的元件壽命就較短。我們也發現 8wt.% 的元件在給予 9V 左右的高壓下，元件壽命超過十個小時以上，但是點亮時間也很長，而反觀 12wt.% 的元件在 7.5V 的偏壓下，元件壽命僅三個小時左右。圖 36 顯示，8wt.% 的元件在 9.5V 的偏壓下測量到最高外部量子效率為  $6 \times 10^{-4}\%$ ，12wt.% 的元件在 7V 偏壓下外部量子效率為  $5.2 \times 10^{-4}\%$ 。

實驗四結果顯示，調降  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  摻入的比例，可以得到頻譜峰值較多的藍位移而得到紫外光，摻入元件的外部量子效率較高，元件壽命也

較長，但是當摻入比例越低，元件的操作電壓就越高，低於 8wt.% 以下的元件無法點亮，而且頻譜的半高寬也會變寬，並且有微弱的紅光發光降低光色純度。雖然成功製作出紫外光和近紫外光的發光元件，但是它們的外部量子效率都非常的低，無法有應用價值，我們推測這是因為元件中的載子傳輸非常不平衡導致，而這是因為 TPBi 的材料本身是電子傳輸材料，其本身的電子傳輸速率大於電洞傳輸速率，因此即使我們元件中加入適當離子性鹽類來幫助載子傳輸，電子電洞的傳輸速率仍相當的不一致，導致發光層中電子電洞對很少無法有效複合發光，因此在接下來的實驗，我們將嘗試在發光層中摻入有助於電洞傳輸的材料，希望能藉此幫助電子電洞傳輸的平衡，而將元件的發光保持在紫外光的情況下，還能提升外部量子效率。



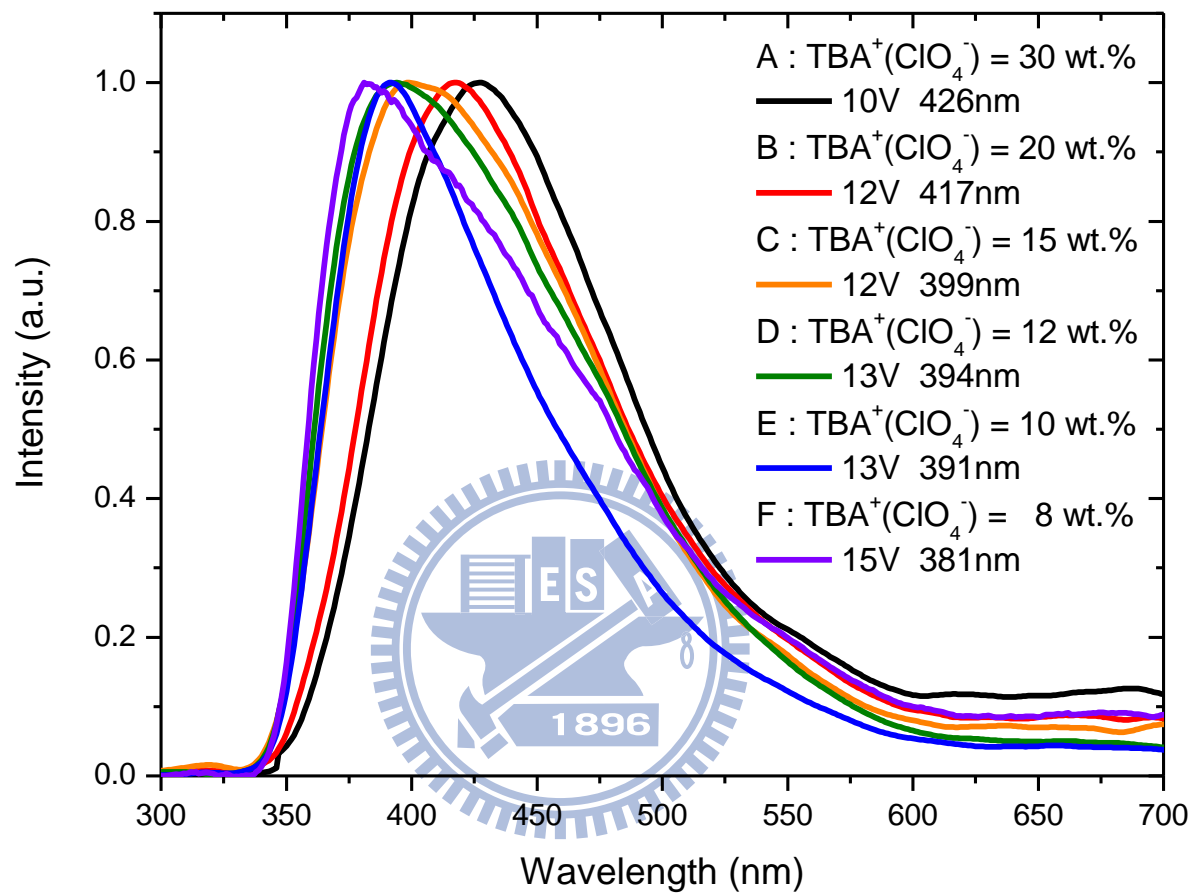


圖 34 實驗四之元件 A~F 之電激發光頻譜

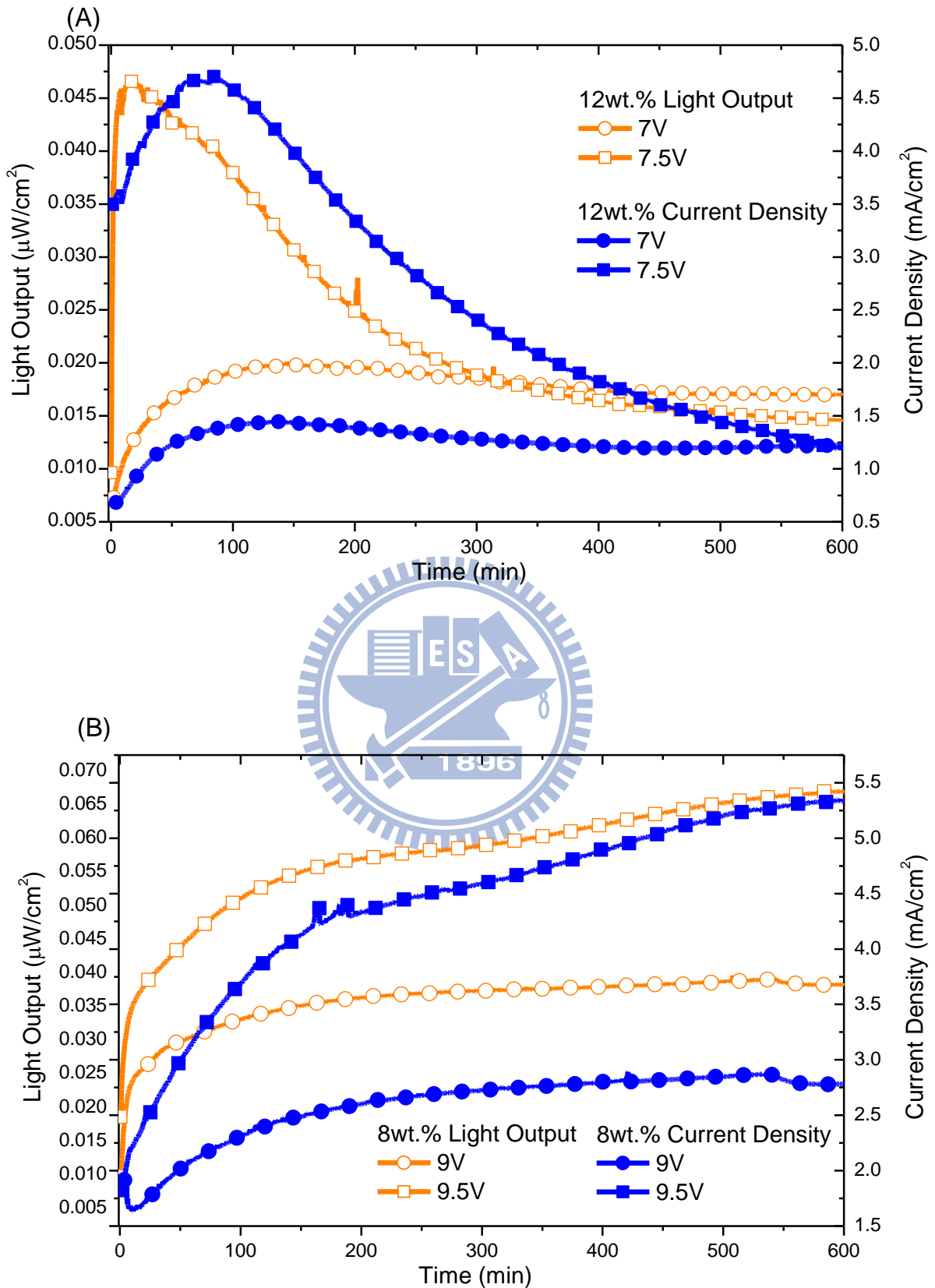


圖 35 實驗四元件之亮度和電流密度(A)12wt.%元件(B)8wt.%元件

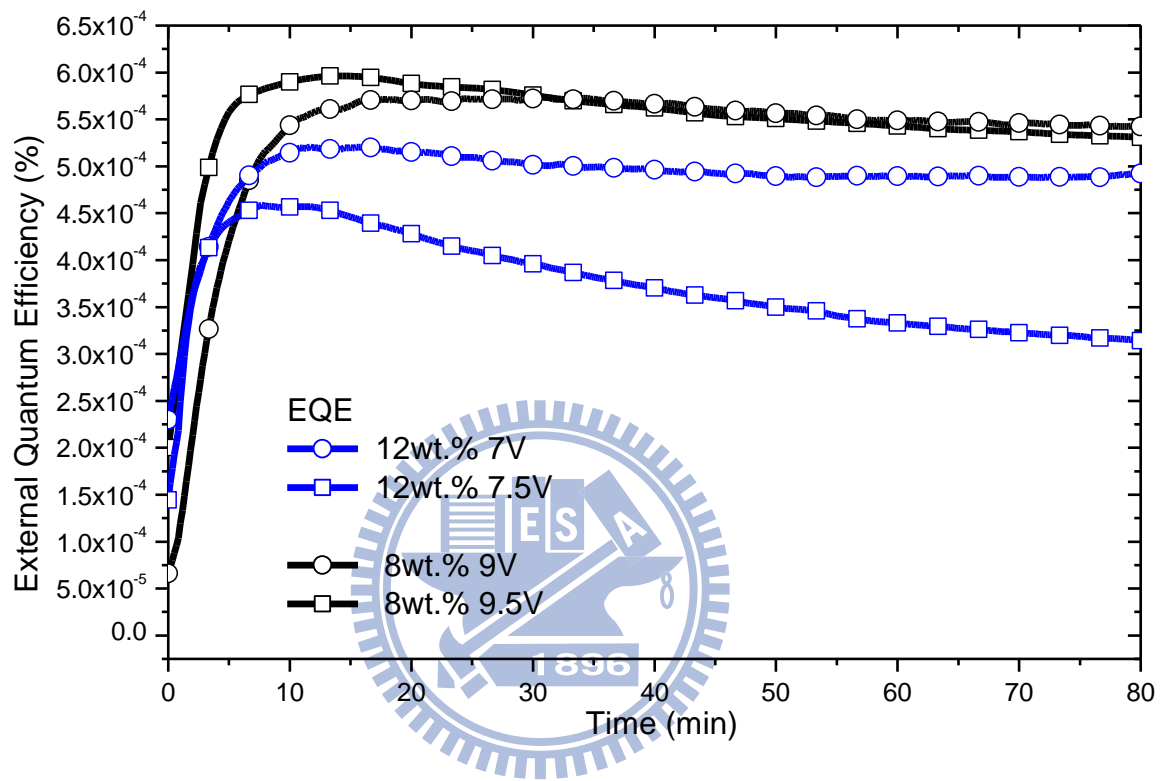


圖 36 12wt.%和 8wt.%元件之外部量子效率

#### 4-1-5 實驗五：在發光層中摻入電洞傳輸材料對於元件特性之影響

##### A. 實驗說明

在前面的實驗中，我們在 TPBi 發光層中摻入離子性鹽類  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  幫助載子傳輸，製作出能發出紫外光的 LEC 元件，但是由於 TPBi 是電子傳輸材料，發光層中電子傳輸速率遠大於電洞傳輸速率，因此載子傳輸非常不平衡，因而導致了元件的外部量子效率非常的低，我們將嘗試在數片和前回實驗相同元件的發光層中少量摻入一些常用的 OLED 電洞傳輸材料，希望能夠在不影響元件發光頻譜的情況下，增進載子傳輸平衡提高元件外部量子效率。

##### B. 實驗參數

###### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

###### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

- 元件 A：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：PVK=84wt.%：8wt.%：8 wt.%
- 元件 B：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：NPB=84wt.%：8wt.%：8 wt.%
- 元件 C：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：TPD=84wt.%：8wt.%：8 wt.%
- 元件 D：TPBi： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：CBP=84wt.%：8wt.%：8 wt.%

###### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以 50 °C 烤乾 4hr

##### C. 實驗五結果

我們將 PVK、TPD、NPB 以及 CBP 這些具有較好電洞傳輸性質的材料少量 8wt.% 的摻入元件中，而這些元件中  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  的摻入比例則維持在 8wt.% 如此我們能夠比較發光頻譜上的變化，並且將元件在相同電壓



9V 下測量電流、亮度、外部量子效率的結果和前回數據做比較，看是否摻入這些電洞傳輸材料對於元件電性有何影響。

圖 37 為四種元件在施以相同電壓下之電激發光頻譜，並且和之前未加入電洞傳輸材料的元件之發光頻譜來作比較。在僅摻有 8wt.% TBA<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)的元件，發光頻譜峰值為 381nm，而摻入 NPB 和 TPD 的元件發光峰值分別為 436nm、441nm，皆嚴重的紅位移，而 TPD 的元件的半高寬更是變得非常寬大，並且在 680nm 處也有小發光波峰，推測可能的原因是因為 NPB 和 TPD 本身材料的發光所導致，也有可能是小分子和小分子之間產生了相分離，於是容易產生分子間激發態，如受激準分子，造成半高寬較寬廣的發光波峰，或是頻譜峰值紅位移的現象；摻入 CBP 的元件其頻譜有兩個峰值，510nm 和 394nm，後者為一較小的波峰，其形狀和峰值與未摻入電洞材料的 TPBi 的元件發光頻譜相似，因此推測有可能是因為 CBP 的能帶(3.4eV)，略小於 TPBi 的能帶(3.5eV)，彼此形成了如主客體摻雜的發光機制，因此頻譜除了原本的 TPBi 的發光峰值上外，也出現了 CBP 材料的發光形成了較紅較寬大的波峰；摻入 PVK 的元件發光頻譜約為 390nm，比起未摻入電洞材料的 TPBi 的元件，發光峰值僅些微紅移，而且頻譜之半高寬變得更窄，並且原本紅光區的微小發光現象也降低了，我們推測這是因為 PVK 為高分子材料，因此當少量摻入小分子的 TPBi 中，可以架開 TPBi 小分子之間距，使分子與分子之間不會太過於靠近，使薄膜內部結構也較平整，降低了產生分子間激發態的機會，使得發光頻譜半高寬變窄，光色變得更純。

我們將摻入 CBP、NPB、PVK 的元件和未摻入電洞傳輸材料的對照元件，全部施以相同的 9V 偏壓來點亮，測量這些元件的電流密度、亮度以及外部量子效率有沒有因為摻入了電洞傳輸材料而有所改善。測量之結果如 圖 38、圖 39 所示，摻入了 CBP、NPB 等電洞傳輸材料的元件，在相同 9V 偏壓下，元件之最大電流密度、亮度、以及外部量子效率都有明顯提高，而摻入 PVK 的元件雖然沒有明顯的提高，但也較原本僅摻入離子性鹽類而未摻入電洞傳輸材料的元件還要高。較高的電流密度和外部量子效率顯示了在發光層中摻入電洞傳輸材料能夠幫助載子傳輸的平衡，因

此元件的效率能得以提高。

由實驗五結果顯示，摻入了電洞傳輸物質能夠提高元件效率，這是我們所希望的，但是摻入 CBP、NPB、TPD 的元件，其發光頻譜皆產生嚴重的紅位移以及半高寬變寬大，因此我們無法使用它們製作紫外光元件，而摻入 PVK 的元件，其發光頻譜僅些微紅移仍在紫外光範圍，而且半高寬變小，光色變得更純。基於以上原因，我們將提升 PVK 摻入的比例，嘗試能否在不對發光頻譜影響太大的情況下，提升 TPBi 紫外光 LEC 元件的外部量子效率。



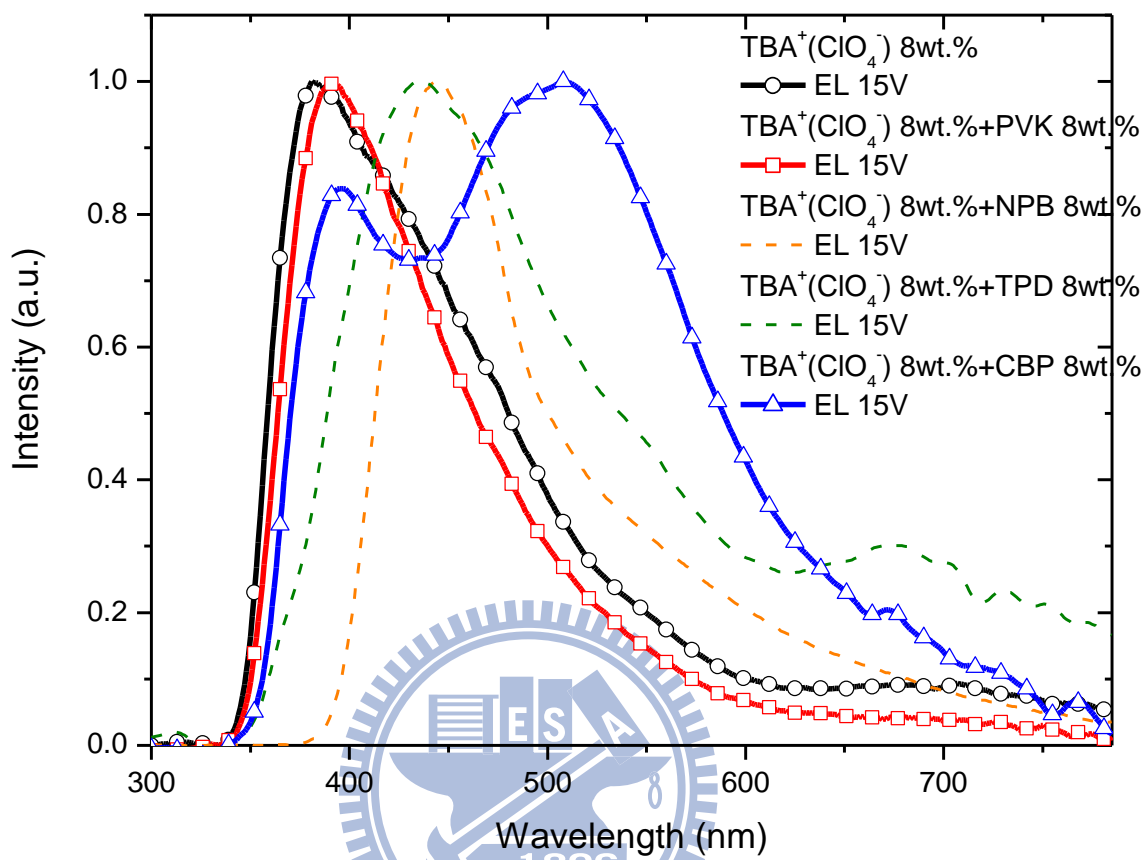


圖 37 實驗五之元件電激發光頻譜

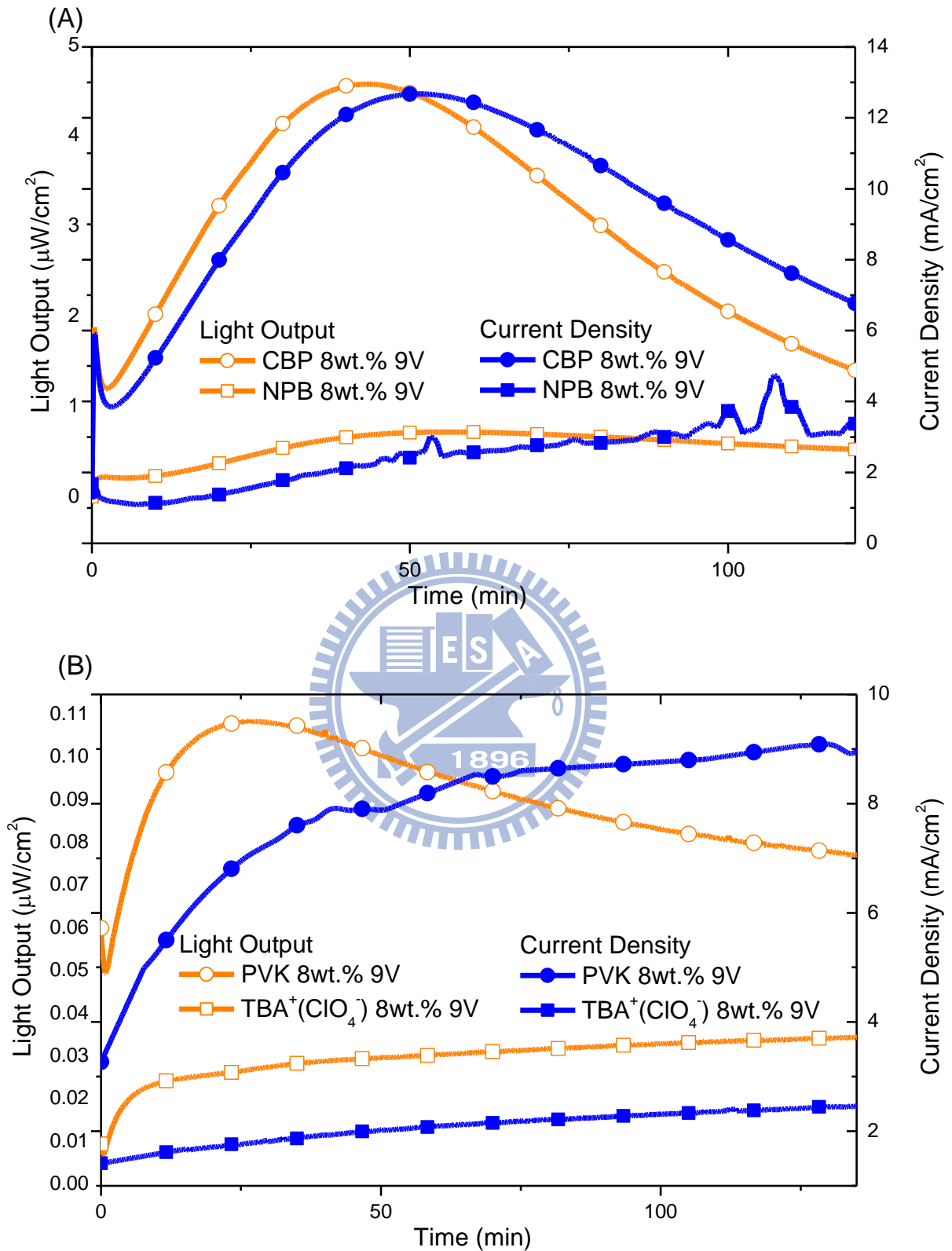


圖 38 實驗五之元件電流密度及亮度(A)摻入 CBP、NPB 之元件(B)摻入 PVK 之元件以及未摻入電洞傳輸材料之對照組

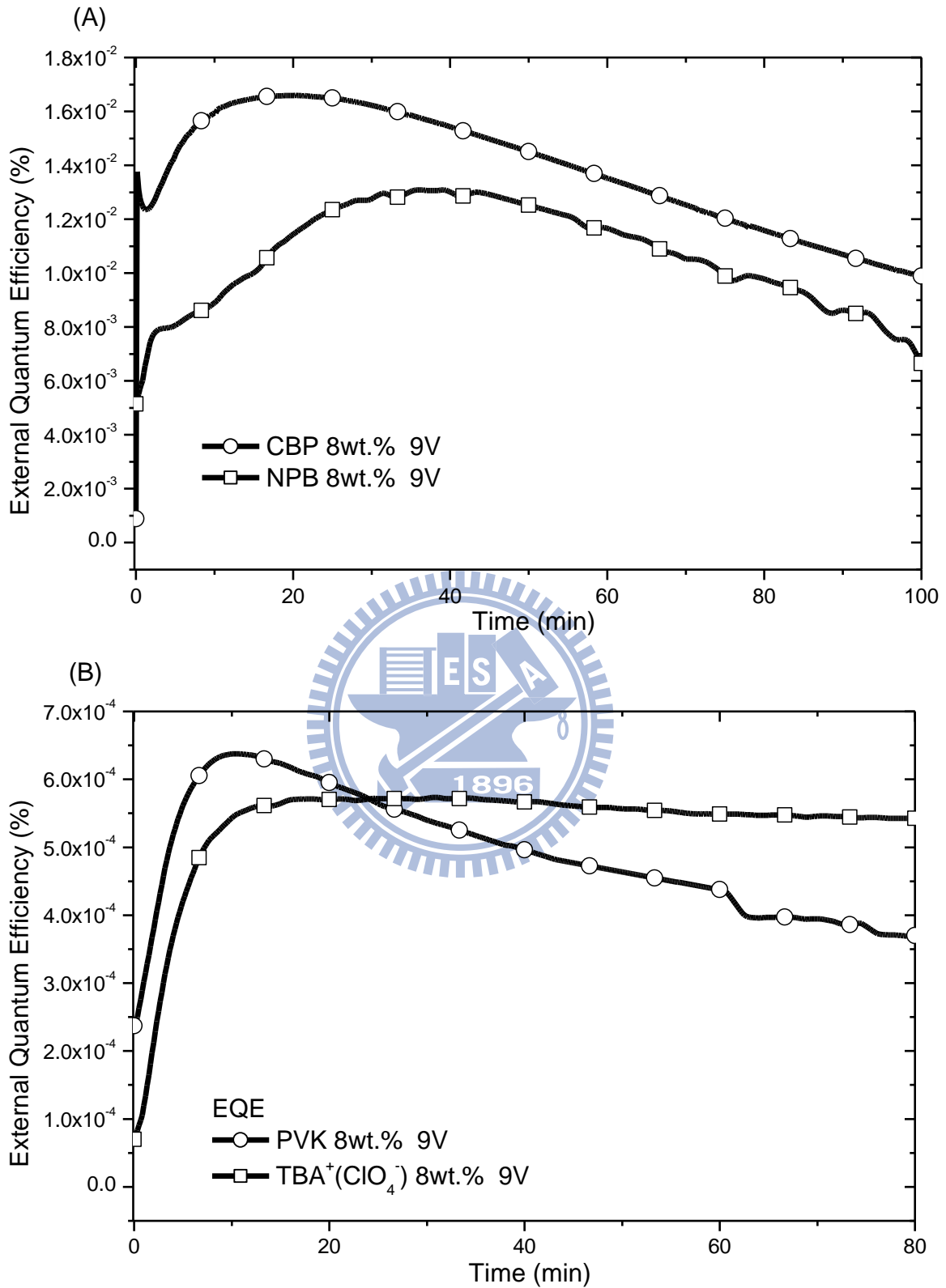


圖 39 實驗五之元件外部量子效率(A)摻入 CBP、NPB 之元件(B)摻入 PVK 之元件以及未摻入電洞傳輸材料之對照組

#### 4-1-6 實驗六：調整 PVK 摻入比例使 TPBi 紫外光 LEC 元件效率提升

##### A. 實驗說明

在前面的實驗中，我們發現在元件中額外摻入高分子電洞傳輸物質 PVK，能夠使發光頻譜半高寬變小，光色變純，儘管頻譜峰值有些微的紅位移，但仍然在紫外光區，而元件的電流、亮度、和外部量子效率皆有提升，因此我們希望調整 PVK 摻入的比例使我們以 TPBi 為主體之紫外光 LEC 元件的效率能夠提高。

##### B. 實驗參數

###### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

###### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

- 元件 A：TPBi :  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  : PVK=84wt.% : 8wt.% : 8 wt.%
- 元件 B：TPBi :  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  : PVK=83wt.% : 8wt.% : 9 wt.%
- 元件 C：TPBi :  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  : PVK=82wt.% : 8wt.% : 10 wt.%

###### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以 60 °C 烤乾 6hr

##### C. 實驗六結果

我們將三片元件中  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  的摻入比例維持在 8wt.%，接著分別摻入 8wt.%、9wt.%、10wt.% 的 PVK，圖 40 為元件的電激發光頻譜。8wt.%、9wt.%、10wt.% 元件的發光頻譜峰值為 390nm、418nm、431nm，可惜的是當 PVK 摻入比例稍微超過 8wt.%，頻譜峰值就會產生紅位移使元件無法發出紫外光。我們對能發出紫外光的元件進行電性測量，得到電流、亮度、外部量子效率。

圖 41、圖 42 所示為摻入 8wt.% PVK 元件的電流、亮度和外部量子效率測量結果。如同前回實驗結果顯示，摻入 8wt.% PVK 的元件其電流、亮度、外部量子效率在 9V 的偏壓下，皆高於未摻入 PVK 的元件，而在 9.3V 的偏壓下，得到最高外部量子效率為  $1 \times 10^{-3}\%$ ，雖然已經高於之前的元件記錄  $6 \times 10^{-4}\%$ ，但仍然非常的低，無法有實用價值，但發光峰值 390nm、外部量子效率為  $1 \times 10^{-3}\%$ ，已經是實驗到目前為止能作出性能最好的近紫外光 LEC 元件。

到目前為止，我們已經盡可能的對於 TPBi 元件加強性能，在不影響頻譜光色的情況下，我們摻入離子性鹽類  $TBA^+(ClO_4^-)$  幫助載子傳輸，又摻入了高分子電洞傳輸材料 PVK，幫助載子傳輸的平衡，減少分子間激發態，使元件光色變純，提升元件的量子效率以及亮度，但仍然不理想，推測這也可能是 TPBi 材料本身的發光效率不佳以及電子傳輸速率遠大於電洞傳輸速率所致，因此在接下來的實驗我們將更換發光材料，以 CBP 取代 TPBi 製作紫外光 LEC 元件，因為 CBP 的能帶相近於 TPBi 都很寬大，而且 CBP 是常用的螢光發光主體材料，其螢光發光效率也高於 TPBi，期望能夠製作出發光效率更高的紫外光 LEC 元件。

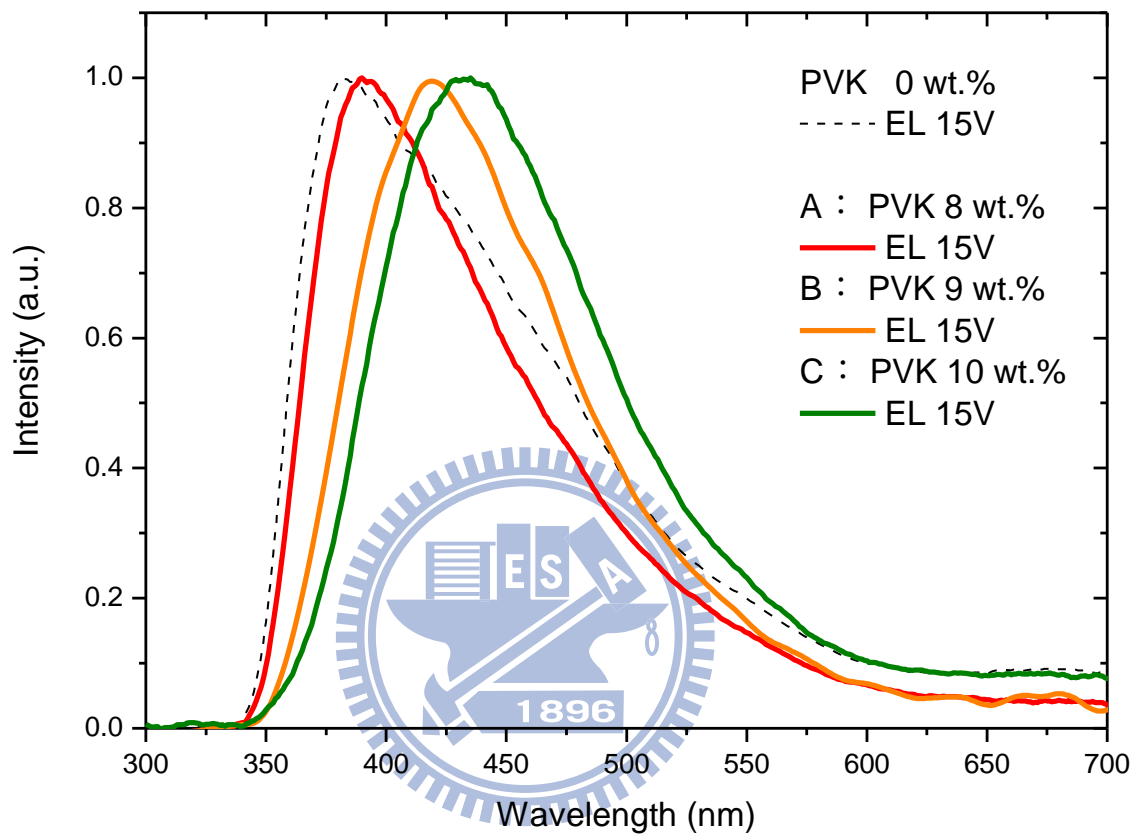


圖 40 實驗六元件之電激發光頻譜



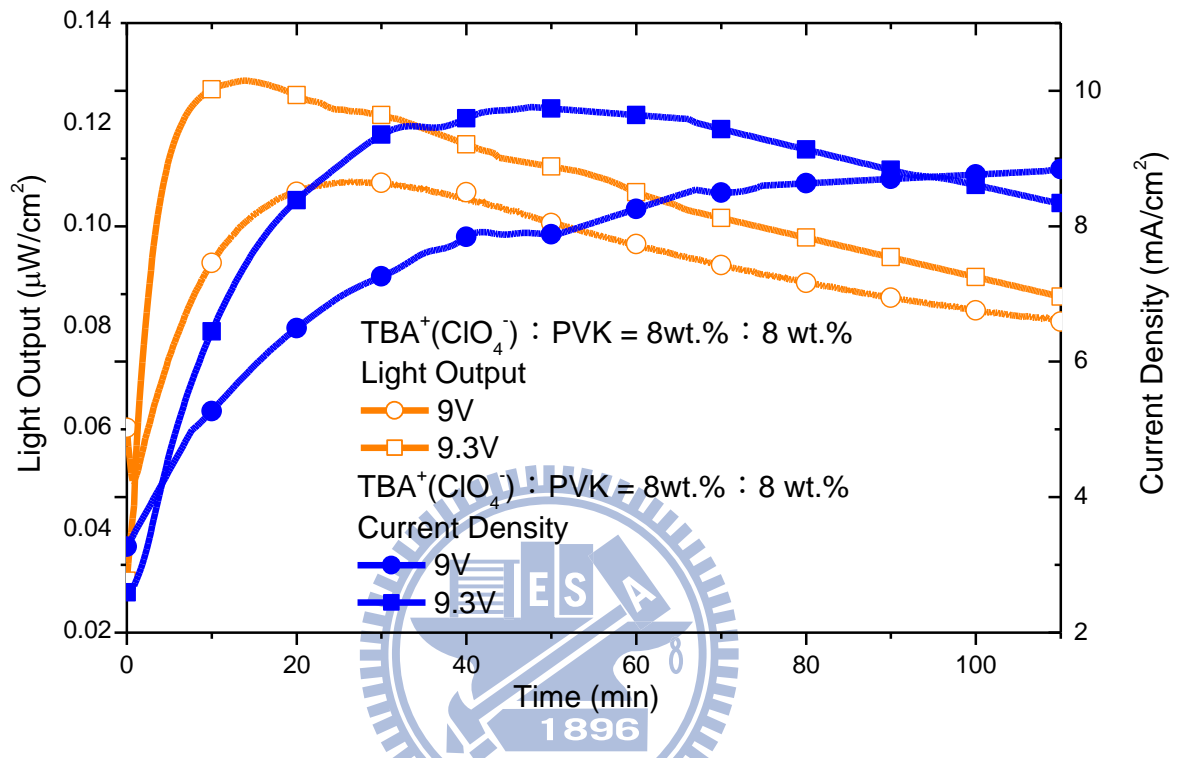


圖 41 實驗六元件 A 之電流密度、亮度測量結果

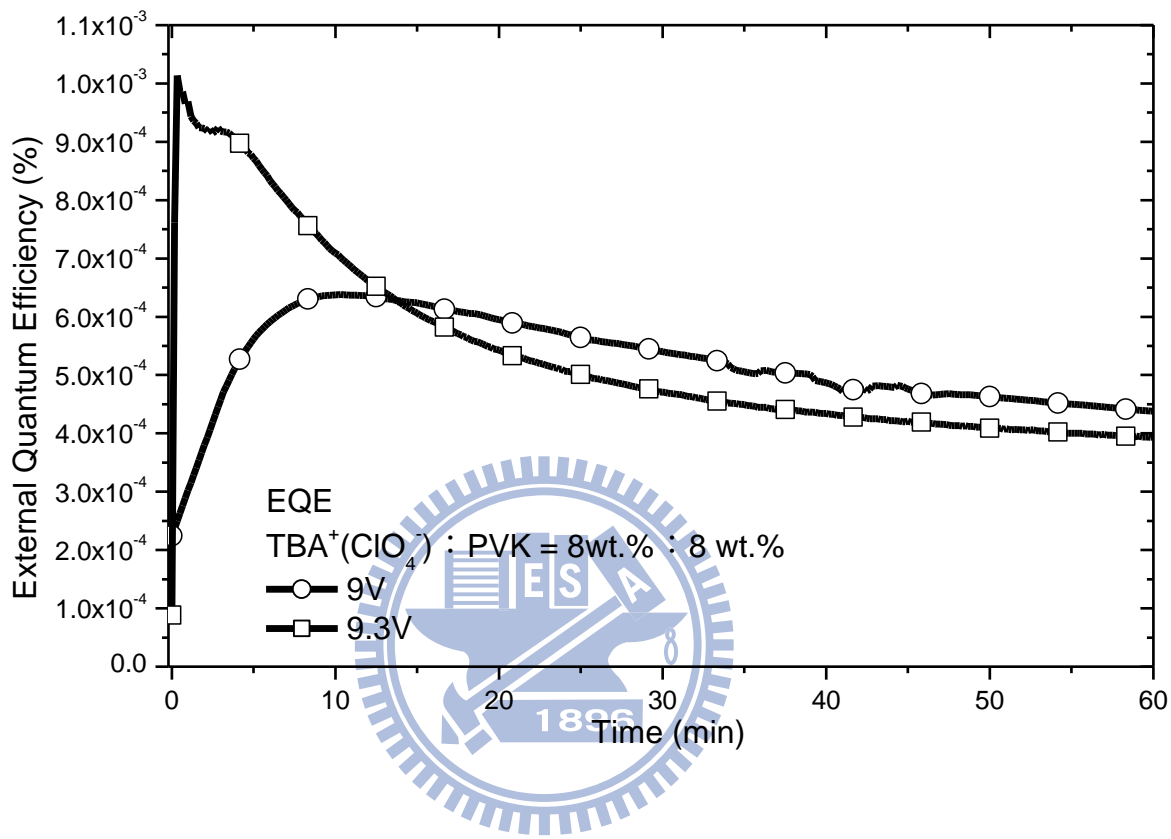


圖 42 實驗六元件 A 之外部量子效率測量結果

## 4-2 CBP 紫外光有機電化學元件

### 4-2-1 實驗一：試作以 CBP 為發光材料的 LEC 元件

#### A. 實驗說明

在前面的實驗中，我們使用 TPBi 作為紫外光發光材料，在儘量不影響發光頻譜的情況下，摻入離子性鹽類  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  幫助載子傳輸，又摻入了高分子電洞傳輸材料 PVK，幫助載子傳輸的平衡，使元件光色變純，提升元件的量子效率以及亮度，最後得到發光峰值 390nm、外部量子效率為  $1 \times 10^{-3}\%$  的近紫外光 LEC 元件。現在我們將用相同的方法來以 CBP 為紫外光發光材料嘗試製作紫外光 LEC 元件，並且希望在經過一系列的元件優化後，元件性能能夠超越 TPBi 的元件。

#### B. 實驗參數

##### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

##### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

● 元件 A：CBP： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 92wt.%：8wt.%

● 元件 B：CBP： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  = 90wt.%：10wt.%

##### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以 50 °C 烤乾 4hr

#### C. 實驗一結果

我們直接使用  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  做為摻入的離子性鹽類，因為經過前面的實驗顯示此種離子性鹽類對頻譜紅位移的影響最低，而且離子傳輸特性較佳，製作出的元件操作電壓與驅動電壓能夠較低，另外由於 CBP 小分子材料不易成膜且 Tg 點較 TPBi 低，因此我們以原本的製程條件烤乾時發

現元件薄膜有結晶的現象，因此我們降低了烤乾的溫度與時間。

圖 43 為元件的電激發光頻譜，摻入 8wt.% TBA<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)的元件發光峰值為 392nm，10wt.%的元件則為 385nm，兩片元件皆能發出紫外光，為紫外光 LEC 元件，但是元件的半高寬都很寬大，光色並不純，在 470nm 和 540nm 處可以發現有發光的波峰存在，鹽摻入比例較多較明顯，這可能是因為發光層中小分子材料之間太過靠近，又或者是和鹽類分子之間有許多空間缺陷，因而產生如受激準分子等分子間激發態所導致，我們決定在接下來的實驗摻入 PVK 來觀察是否能改善此一現象，並且對於元件進行電性量測。



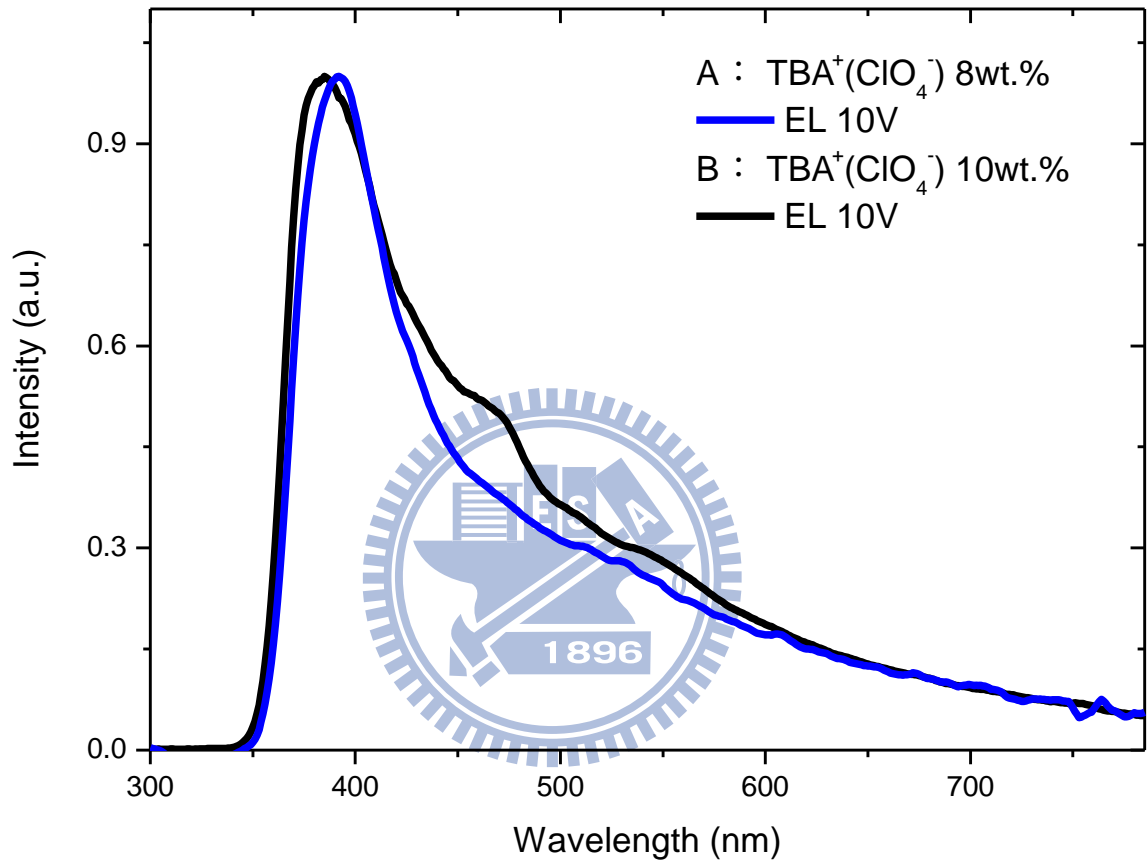


圖 43 實驗一元件之電激發光頻譜

## 4-2-2 實驗二：調整 PVK 摻入比例對於 CBP 元件特性之影響

### A. 實驗說明

在前面的實驗中，我們發現在 CBP 中摻入  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  果然能夠使產生其有電激發光現象，並且摻入 8wt.% 和 10wt.% 的元件，發光頻譜峰值皆在紫外光區，為紫外光 LEC 元件，然而發光頻譜的半高寬卻很寬大，並且在紅光區有發光存在，我們希望藉由在製作 TPBi 元件時所觀察到的結果，在元件中摻入高分子導電材料 PVK，減少分子間激發態的產生，使光色變純，並且觀察摻入 PVK 的比例對於紫外光 LEC 元件特性的影響。

### B. 實驗參數

#### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ag

#### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

- 元件 A：CBP： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：PVK = 90wt.%：10wt.%：10wt.%
- 元件 B：CBP： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：PVK = 80wt.%：10wt.%：20wt.%
- 元件 C：CBP： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：PVK = 70wt.%：10wt.%：30wt.%

#### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以 150°C 烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以 50 °C 烤乾 4hr

### C. 實驗二結果

圖 44 為三片元件的電激發光頻譜量測結果，三片摻入 PVK 的元件發光頻譜和之前未摻入 PVK 的元件相比，半高寬明顯的減少了，原本紅光區發光的部分也有有效的改善，摻入 10wt.% 的元件 A，頻譜峰值為 387nm，另外在 408nm、368nm 也有一峰值，另外還可以看到數個小峰值，而隨

著 PVK 摻入比例增加，20wt.%、30wt.%的元件頻譜波型則越來越圓弧，原本元件 A 中突起小峰值消失，變成一圓弧的鐘型頻譜，半高寬也稍微變寬從元件 A 的 60nm 變寬到 80nm 左右，而紅光區的微弱光則叫元件 A 更少，元件 B、元件 C 峰值為 390nm、394nm，三片元件皆為半高寬小於 80nm，光色純的紫外光-近紫外光 LEC 元件。

圖 45 到圖 47 為元件 A、B、C 的電流、亮度量測以及外部量子效率和能源效率量測結果，我們將其中個元件在測量到最大外部量子效率時的偏壓下元件電性測量數據整理於表 2。從表 2 可以發現，隨著 PVK 摻入比例的增加，元件發光頻譜峰值會逐漸紅移，操作電壓與驅動電壓也會上升，這是因為 PVK 為高分子材料，加入越多會造成元件的阻值上升；由圖 45 到圖 47 發現，隨著 PVK 增加，因元件中發光材料 CBP 所佔的比例也就減少，再加上高操作電壓的需求，所以元件的點亮時間以及壽命就大幅縮短。摻入 PVK 10wt.%的元件 A 在 6V 的偏壓時，擁有最高的外部量子效率 0.058%，和最高的能源效率 0.26 mW/W，亮度 3.13 $\mu$ W/ cm<sup>2</sup>，頻譜峰值 387nm，為實驗到目前為止性能最佳之紫外光 LEC 元件。

表 2 實驗二元件性能統整

Device PVK doping concentration	Bias voltage (V)	Wavelength peak <sub>max</sub> (nm)	EQE <sub>max</sub> (%)	Power efficiency <sub>max</sub> (mW/W)	Light output <sub>max</sub> ( $\mu$ W/ cm <sup>2</sup> )
Device A 10wt.%	6.5	387	0.046	0.193	7.63
	<b>6</b>	<b>387</b>	<b>0.058</b>	<b>0.261</b>	<b>3.13</b>
Device B 20wt.%	10	390	0.030	0.091	5.82
	9.5	390	0.038	0.120	5.64
Device C 30wt.%	10.5	394	0.054	0.145	7.42
	10	394	0.058	0.164	5.66

由於摻入 PVK 30wt.%的元件 C 在 10V 偏壓下也有和 10wt.%的元件 A 有幾乎一樣高的外部量子效率，因此我們想進一步探討 PVK 摻入比例對於元件電性的影響，因此我們給予元件 A、B、C 施以相同的電壓，在給予相同的定電壓 9V、10V、11V 的情況下，我們對其進行電性量測，並將數據結果統整於表 3。

表 3 PVK 摻入比例對元件電性的影響

Device PVK doping concentration	Bias voltage (V)	Current density <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Light output <sub>max</sub> (μW/ cm <sup>2</sup> )	EQE <sub>max</sub> (%)	Power efficiency <sub>max</sub> (mW/W)
Device A 10wt.%	11	<b>48.29</b>	<b>16.80</b>	0.013	0.031
	10	<b>24.04</b>	<b>9.28</b>	0.016	0.044
	9	<b>16.05</b>	<b>7.61</b>	0.017	0.053
Device B 20wt.%	11	<b>14.01</b>	<b>14.61</b>	0.037	0.104
	10	<b>9.10</b>	<b>5.82</b>	0.030	0.092
	9	<b>3.72</b>	<b>2.49</b>	0.024	0.077
Device C 30wt.%	11	<b>4.23</b>	<b>6.09</b>	0.051	0.131
	10	<b>3.46</b>	<b>5.66</b>	0.058	0.164
	9	<b>1.88</b>	<b>1.62</b>	0.034	0.106

由表 3 所示，我們發現，隨著 PVK 摻入的比例增加，在相同的偏壓下，元件的電流密度會降低，元件亮度也會降低，這是因為 PVK 取代了 CBP 發光材料使發光材料減少，再加上 PVK 為高分子材料，電阻值較高，而且為電洞傳輸材料，摻入越多會使元件中載子傳輸越不平衡，會造成電流密度降低，元件的外部量子效率也會降低。至於為何觀察到摻入 PVK 30wt.%的元件 C 在 10V 偏壓下也有和 10wt.%的元件 A 在 6V 偏壓量測到一樣高的最大外部量子效率，推測是因為在很高的電壓驅動下，元件的亮度必然會增高，但因為載子傳輸不平衡，在高電壓驅動下電流密度仍偏低，因此在計算外部量子效率的時候，光電流/電流之比例就較高，因而



也得到了較高的外部量子效率計算結果，但是以高電壓驅動就會造成元件的能源效率變低，因此即使在最大外部量子效率和元件 A 一樣高的情況下，元件 C 的最高能源效率 0.16 mW/W 仍比元件 A 的 0.26 mW/W 低，此外以高電壓驅動元件加速有機材料變質，不但降低元件壽命，也有可能影響發光頻譜，因此加入過多的 PVK 對元件是不利於元件性能的。

至此我們以 CBP 摻入  $TBA^+(ClO_4^-)$  和 PVK 製作出了半高寬小於 80nm、峰值 387nm、外部量子效率 0.058%、能源效率 0.26 mW/W，亮度  $3.13\mu W/cm^2$  的紫外光 LEC 元件。由於 CBP 和 PVK 都是本身電洞傳輸速度大於電子傳輸速度的材料，因此我們認為元件中的電洞電子傳輸很不平衡，如果能夠增加元件中電子的傳輸速度，外部量子效率應該可以再提高，達到能夠有實用價值的程度。但在先前的實驗中我們發現，如果將 TPBi 等電子傳輸小分子材料和 CBP 混合，發光頻譜會嚴重的紅位移，並且跑出一更高的綠光發光波峰，原因可能是因為 TPBi 能帶略大於 CBP 產生主客體摻雜的發光機制，或者是小分子和小分子混合會產生相分離，導致發光層薄膜結構有缺陷產生分子間激發態，因此我們決定不往發光層中摻入小分子電子傳輸材料，而改為將元件的電極材料由 Ag 換成低功函數的 Ca，來增強電子注入發光層中，而提升元件中的電子傳輸率，使載子傳輸平衡來提升元件發光效率。

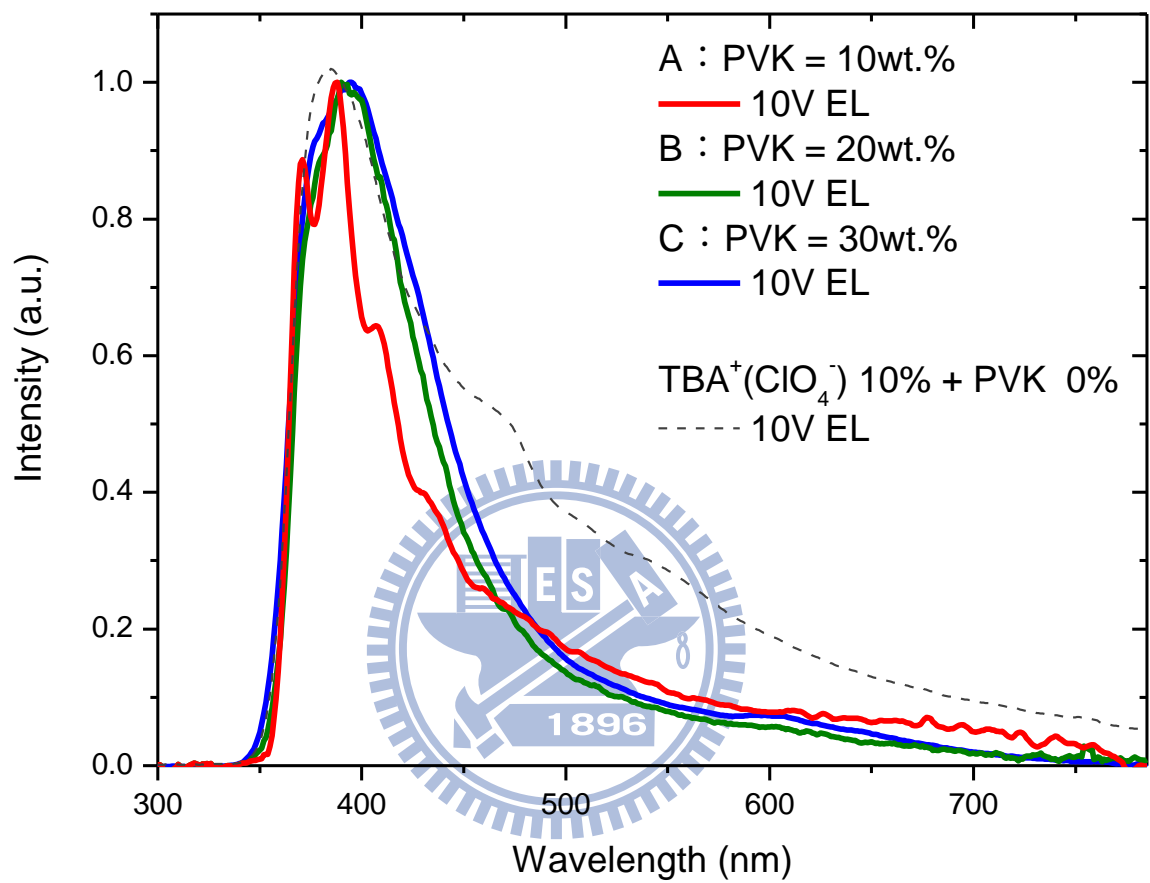


圖 44 實驗二元件之電激發光頻譜量測結果

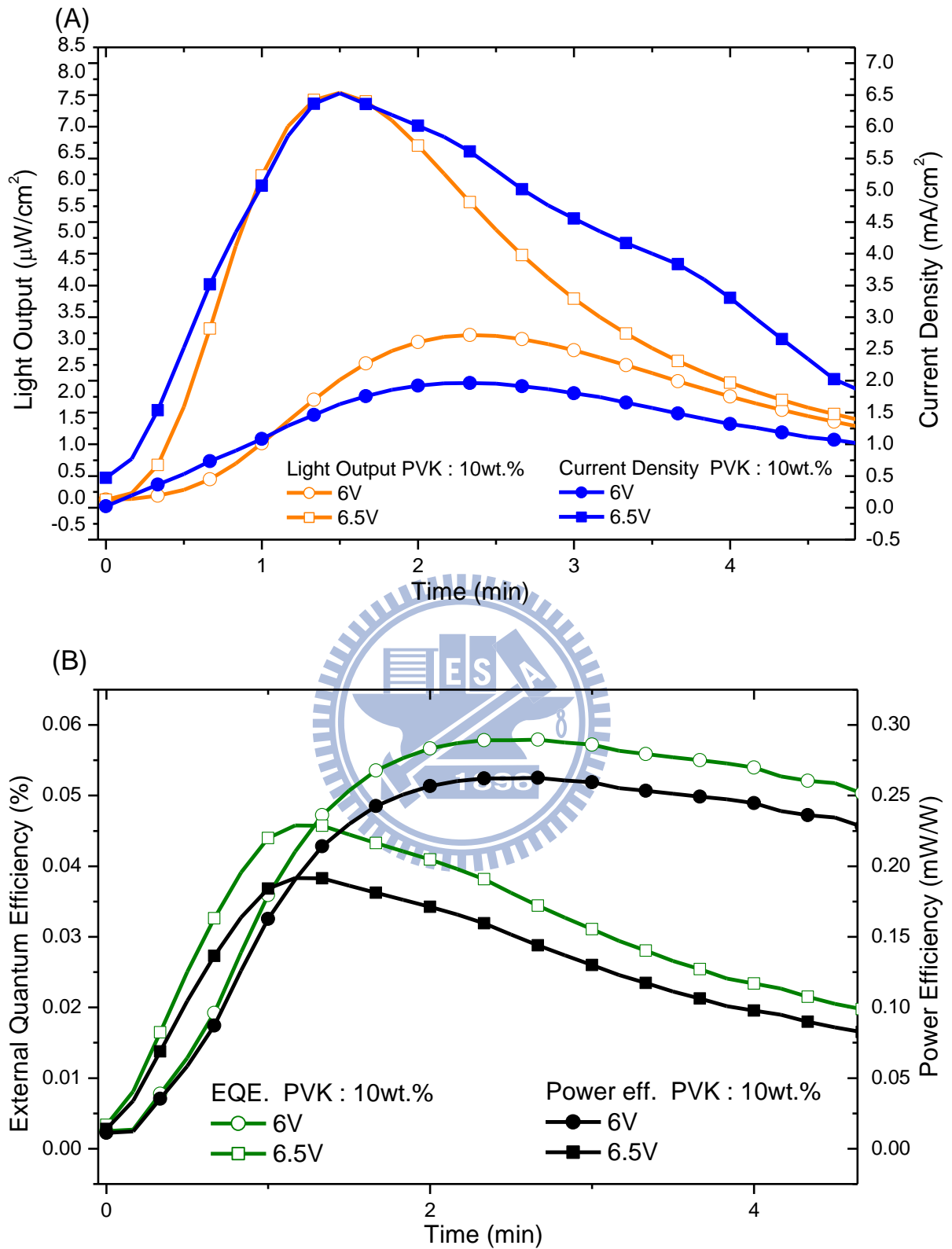


圖 45 元件 A (PVK : 10wt.%)之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率

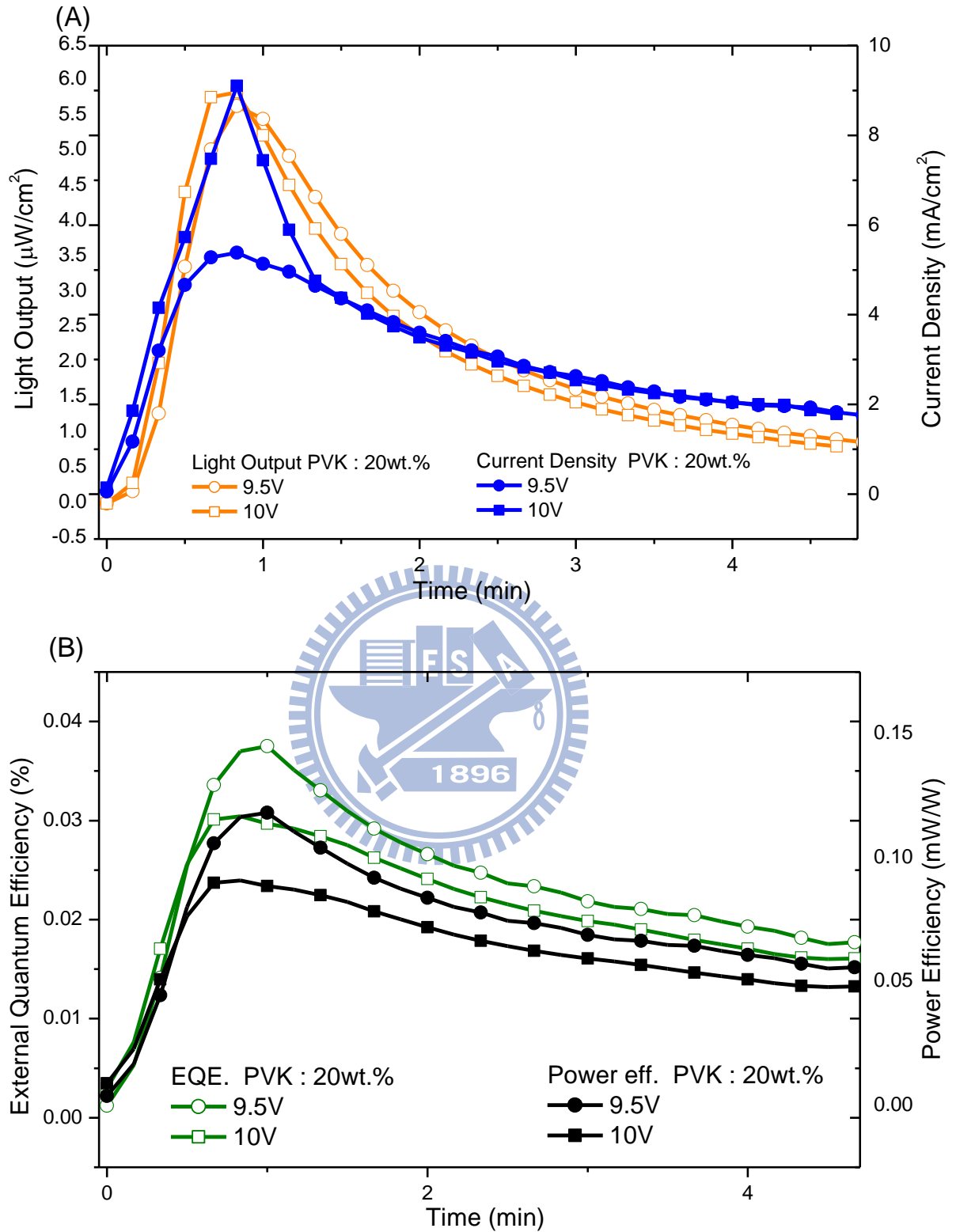


圖 46 元件 B (PVK : 20wt.%)之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率

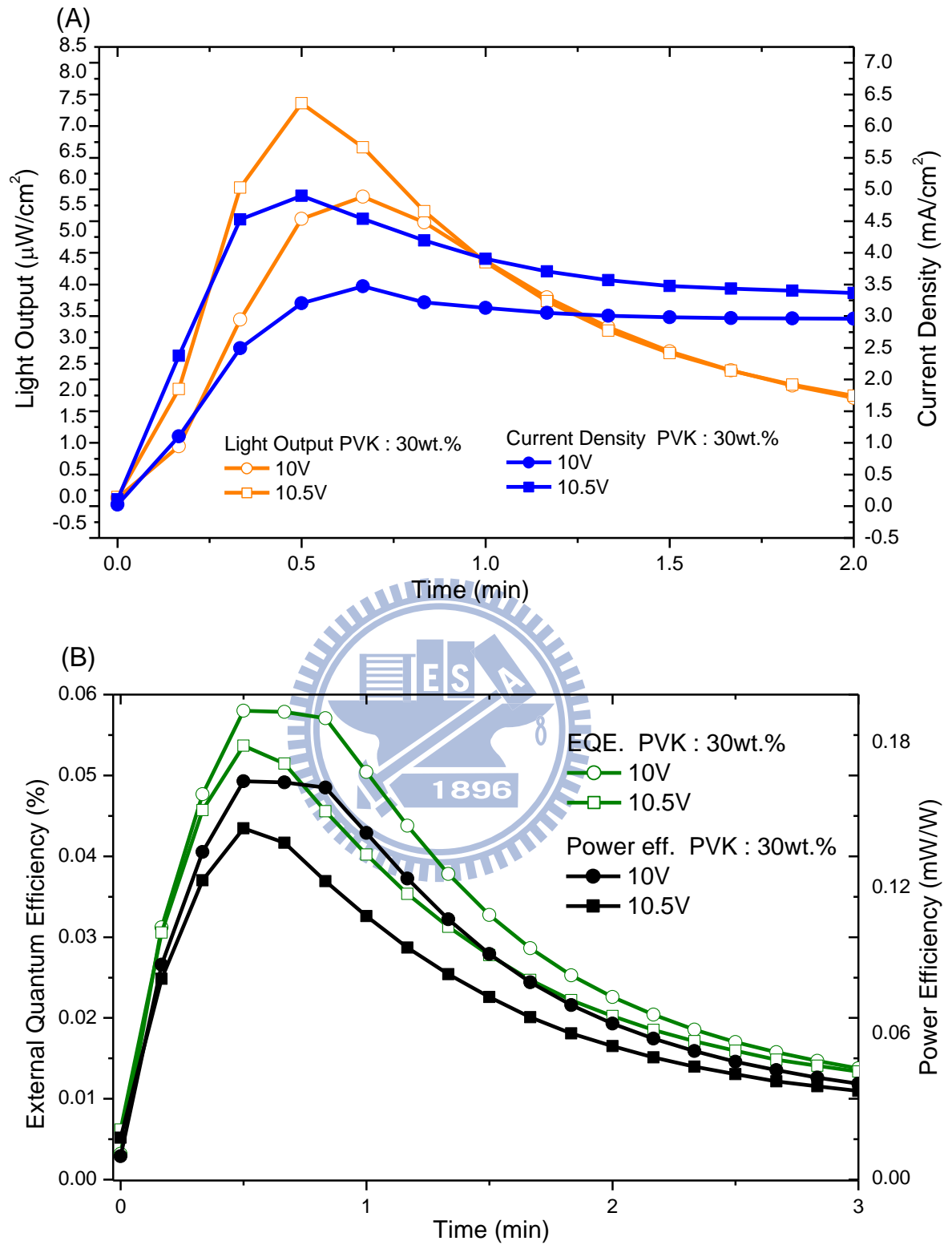


圖 47 元件 C (PVK : 30wt.%)之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率

### 4-2-3 實驗三：改變電極材料加強 CBP 元件性能

#### A. 實驗說明

我們以 CBP 摻入  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  和 PVK 製作出外部量子效率 0.058%、能源效率 0.26 mW/W，亮度  $3.13\mu\text{W}/\text{cm}^2$  的紫外光 LEC 元件，雖然和之前製作的 TPBi 紫外光 LEC 元件的外部量子效率 0.001% 相比，外部量子效率已經大幅的提升了五十倍以上，但仍遠低於實用價值。由於 CBP 和 PVK 都是本身電洞傳輸速度大於電子傳輸速度的材料，我們認為元件中的電洞電子傳輸很不平衡，如果能夠增加元件中電子的傳輸速度，外部量子效率應該可以再提高。

在 CBP 元件中摻入電子傳輸材料似乎是一種解決方法，但在先前的實驗中我們發現，如果將 TPBi 電子傳輸小分子材料和 CBP 混合，發光頻譜會紅位移，並且跑出一更高的綠光發光波峰，原因可能是 CBP 和 TPBi 產生主客體摻雜的發光機制，亦或是小分子和小分子產生相分離，導致薄膜結構有缺陷產生分子間激發態，因此我們不在發光層中摻入電子傳輸材料，改為將元件的電極材料由 Ag 換成低功函數的 Ca，希望提升電極對發光層的電子注入能力，幫助載子傳輸平衡來提升元件發光效率。

#### B. 實驗參數

##### ※ 元件結構：

ITO/PEDOT:PSS/EML(發光層)/Ca/Ag

##### ※ 發光層：

溶液總濃度 20mg/1ml，溶劑  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (二氯甲烷)

- 元件 A：CBP： $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$ ：PVK = 90wt.%：10wt.%：10wt.%

##### ※ 製程條件：

PEDOT:PSS 旋轉塗佈轉速 4000 rpm 持續 1 min

PEDOT:PSS 以  $150^\circ\text{C}$  烤乾 30 min

EML 旋轉塗佈轉速 3000 rpm 持續 1 min

EML 在低水氧手套箱中以  $50^\circ\text{C}$  烤乾 4hr

### C. 實驗三結果

我們對目前為止性能最佳的元件進行改良，發光層為 90wt.% 的 CBP 摻入 10wt.% TBA<sup>+</sup>(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)，以及 10wt.% PVK，成膜完畢之後，先鍍上一層 Ca 金屬電極，之後再鍍上一層較薄的 Ag 作為保護層，防止電極受水氧或其他因素而損壞。

圖 48 為元件的電激發光頻譜，我們驚訝的發現，在鍍上 Ca 金屬對元件的發光頻譜產生了影響，頻譜發光峰值從原本的 387nm 藍移到 377nm 處，而半高寬也從約 60nm 變窄至 50nm 左右，對於此結果我們無法解釋。

圖 49 為元件的電流密度、亮度、外部量子效率與能源效率量測結果，我們將元件最佳性能和之前最佳性能的元件比較於表 4，如表所示發現元件的外部量子效率高達 0.64%，有了明顯的提升，能源效率 2.43 mW/W，亮度 13.7 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>，也都有明顯的成長，頻譜峰值 377nm，為本論文所製作出最佳的紫外光 LEC 元件，就元件效率和亮度來看，已達實際應用價值。

表 4 鍍鈣元件性能比較

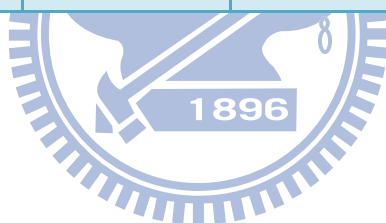
Device electrode	Bias voltage (V)	Wavelength peak <sub>max</sub> (nm)	EQE <sub>max</sub> (%)	Power efficiency <sub>max</sub> (mW/W)	Light output <sub>max</sub> ( $\mu$ W/cm <sup>2</sup> )
Ag	6	387	0.058	0.26	3.13
Ca/Ag	8	<b>377</b>	<b>0.64</b>	<b>2.43</b>	<b>13.7</b>

此外我們將元件和前回實驗中，純 Ag 電極相同配方的元件在相同的偏壓下，將電性測量結果比較於表 5 中。如表中所示，在相同電壓下，鍍上 Ca/Ag 電極的元件，在外部量子效率、能源效率以及亮度方面皆有顯著提升，因此我們認定鍍上金屬 Ca 電極能夠幫忙電子注入元件發光層中，進而改善了元件載子傳輸平衡，使得元件效率和亮度都得到了優化。但有一點我們無法解釋的是，電流密度最大值卻下降，或許影響 LEC 元件電

流密度的最大值的因素，除了載子傳輸的平衡外還有其他影響的機制，但在這方面目前尚無法有明確的解釋，我們猜測或許是因為電子注入增加太多，使得元件很快點亮並且達到最大亮度，之後就開始衰退，因此元件的電流密度還來不及成長到最大，就因元件開始損壞衰退，電阻值增加，而導致電流密度也就開始降低，這也能解釋了為什麼鍍上 Ca/Ag 之後，元件的壽命也大幅的降低了。

表 5 鍍鈣對元件電性的影響

Device electrode	Bias voltage (V)	Current density <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	EQE <sub>max</sub> (%)	Power efficiency <sub>max</sub> (mW/W)	Light output <sub>max</sub> (μW/ cm <sup>2</sup> )
Ag	9	16.05	0.017	0.053	7.61
Ca/Ag	9	3.72	<b>0.49</b>	<b>1.68</b>	<b>52</b>





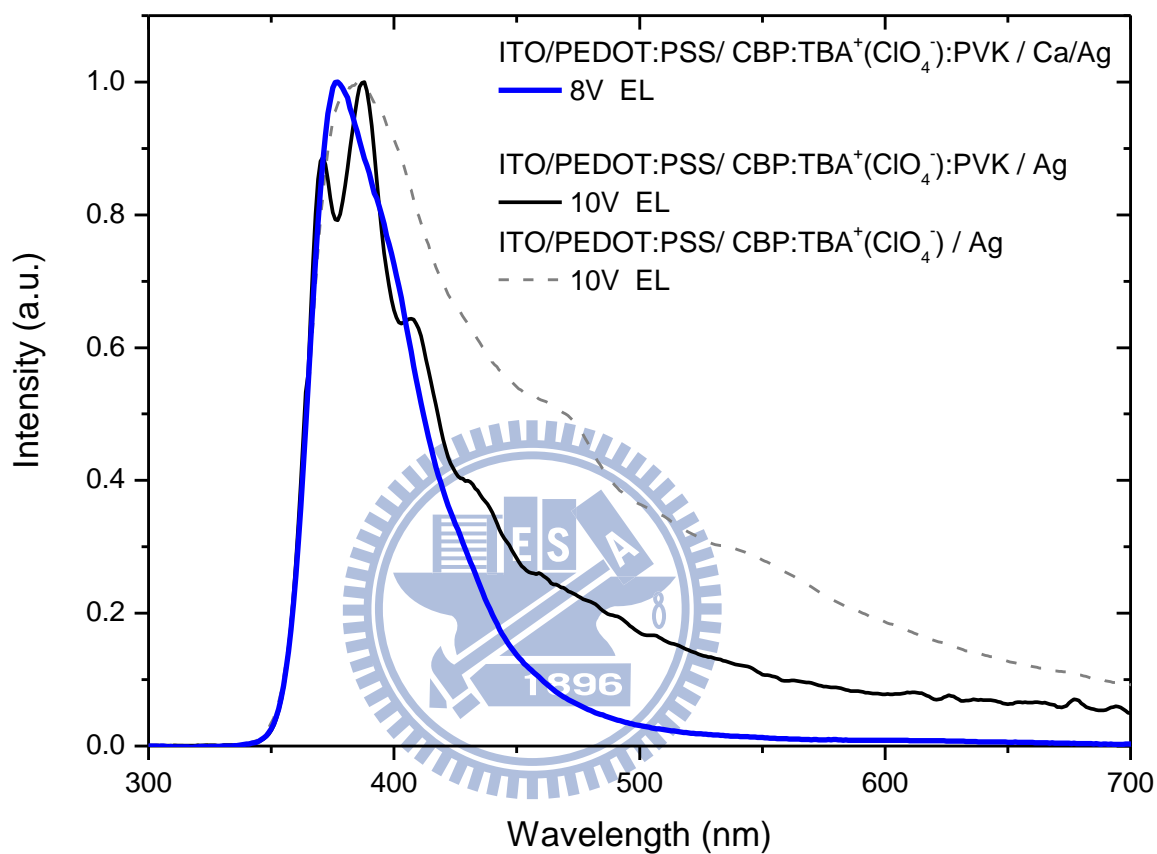


圖 48 實驗三元件電激發光頻譜

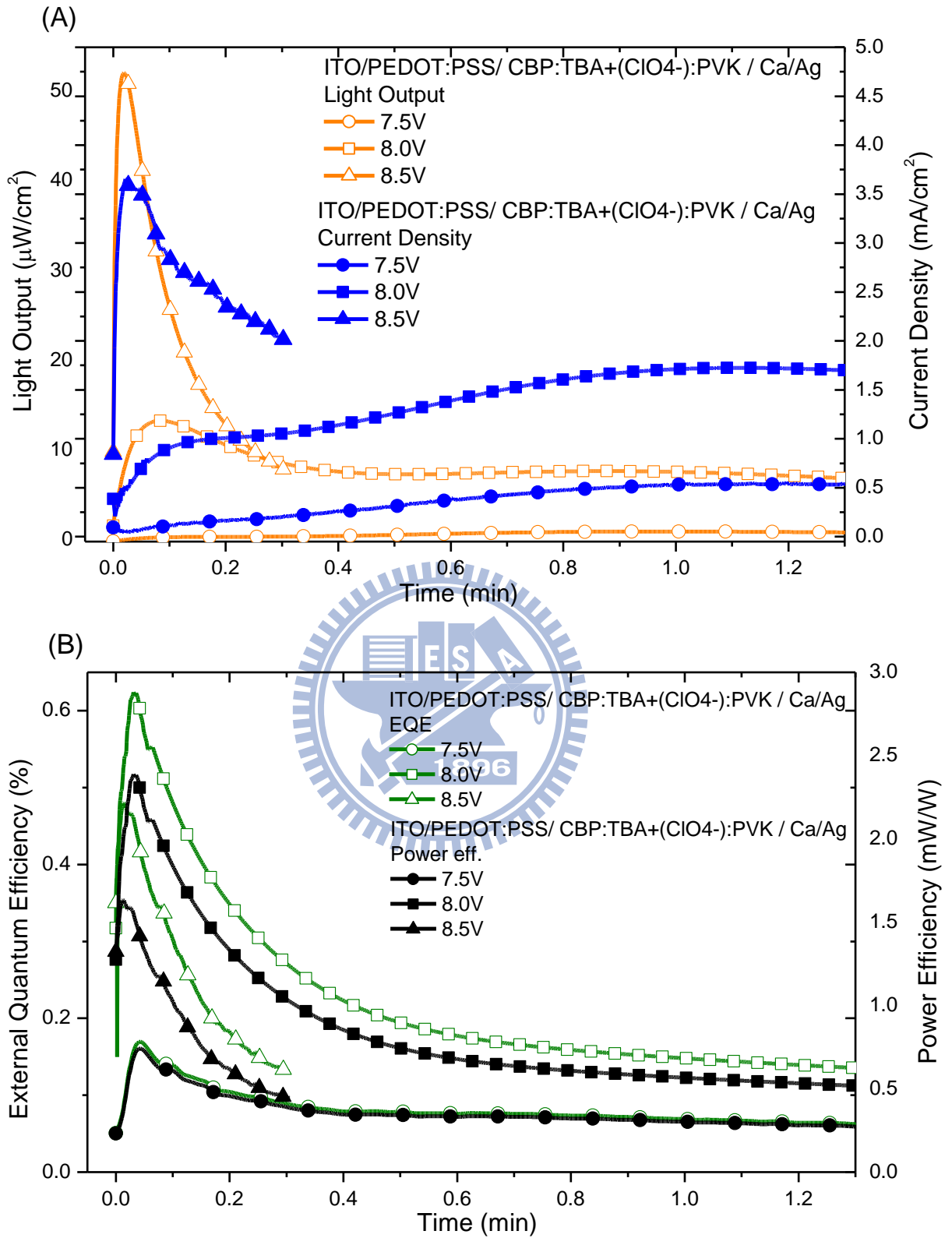


圖 49 實驗三元件之(A)電流密度與亮度(B)外部量子效率與能源效率

## 第五章 結論

### 一、以 TPBi 為發光材料之紫外光 LEC 元件：

1. 使用常見的小分子電子傳輸材料 TPBi，因為其有寬大的能帶具有發紫外光的潛力，摻入離子性鹽類  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  幫助載子傳輸，使用溶液製程成膜，便能製作出能夠電激發光，頻譜峰值為 381nm 的，外部量子效率  $6 \times 10^{-4}\%$  的紫外光 LEC 元件。
2. 將少量電洞傳輸材料摻入 TPBi 元件中，能增加電洞傳輸速率，改善載子傳輸平衡，提升 LEC 元件的外部量子效率。
3. 使用具電洞傳輸特性的高分子材料 PVK 摻入 TPBi 元件，能幫助載子傳輸平衡，將外部量子效率提升至  $1 \times 10^{-3}\%$ ，製作出發光峰值 390nm，頻譜半高寬小於 100nm 的近紫外光 LEC 元件。

### 二、以 CBP 為發光材料之紫外光 LEC 元件：

1. 使用常見的 OLED 螢光主體材料 CBP，利用其寬大的能帶並且還有較好的電洞傳輸特性，摻入離子性鹽類  $\text{TBA}^+(\text{ClO}_4^-)$  幫助載子傳輸，使用使用溶液製程成膜，能製作出發光頻譜峰值 385nm 的紫外光 LEC 元件。
2. 將高分子材料 PVK 摻入 CBP 元件，能將頻譜半高寬縮減至 80nm，製作出頻譜峰值 387nm，外部量子效率 0.058%、能源效率 0.261 mW/W、亮度  $3.13 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的紫外光 LEC 元件。隨著 PVK 摻入比例增加，會造成元件載子傳輸不平衡使電流密度、亮度、外部量子效率和能源效率下降。
3. 使用低功函數的金屬 Ca/Ag 取代 Ag 電極，能夠增加 CBP 元件的電子注入，改善 CBP 元件中電洞傳輸速率較大的問題，幫助發光層中載子傳輸平衡，提升元件效率，製作出頻譜峰值 377nm，半高寬小於 60nm，外部量子效率 0.64%、能源效率 2.43 mW/W、亮度  $13.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的紫外光元件，為文獻上首先製作出的紫外光 LEC 元件，深具學術價值。

參考文獻：

1. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals", Journal of Chemistry Physics, 38, 2024, 1963
2. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic Electroluminescent Diodes", Applied Physics Letters, 51, 913, July 1987
3. R. H. Partridge, "Electroluminescence from polyvinylcarbazole films", Polymer, 24, 6, 733, June 1983
4. J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, 347, 539, October 1990
5. 陳金鑫, 黃孝文, "有機電激發光材料與元件", 五南出版社, 2005
6. Q. Pei, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells", Science, 269, 1086, August 1995
7. J. K. Lee, et al., "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex", Applied Physics Letters, 69, 1686, July 1996
8. 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", Journal of The American Chemical Society, 121, 3525, 1999
9. J. D. Slinker, et al., "Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes", Journal of Materials Chemistry, 17, 2976, June 2007
10. M. Berggren, M. Granstrom, O. Inganäs, M. Andersson, "Ultraviolet electroluminescence from an organic light emitting diode", Advanced Materials, 7, 900-903, 1995
11. M. Ichikawa, et al., "Intense and efficient ultraviolet electroluminescence from organic light-emitting devices with fluorinated copper phthalocyanine as hole injection layer", Thin Solid Films, 515, 3932-3935, 2007
12. Alan Man-Ching Ng, et al., "3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic diimide as

- an interlayer for ultraviolet organic light emitting diodes", Journal of Materials Chemistry, 281, 2498 , 2008
13. A. Mikami, et al., "High Efficiency Ultraviolet Light Emitting Organic Devices and Its Application to White Light Source", SID Symposium Digest of Technical Papers, 39, 215, 2008
  14. Chien-Hua Yuan, et al., "Room-temperature near-ultraviolet electroluminescence from a linear silicon chain", Applied Physics Letters, 71, 3326, 1997
  15. Suzuki, H. Hoshino, et al., "Near-ultraviolet light-emitting diodes based on  $\sigma$ -conjugated linear silicon-backbone polymers", IEEE journal of selected topics in quantum electronics, 4, 129, 1998
  16. Asha Sharma, Shu Seki, et al., "Room temperature ultraviolet emission at 357 nm from polysilane based organic light emitting diode", Applied Physics Letters, 88, 143511, 2006
  17. H. Zhang, et al., "New Biphenyl Derivative with Planar Phenyl—Phenyl Conformation in Crystal at Room Temperature Exhibits Highly Efficient UV Light-Emitting ", The Journal of Physical Chemistry, 108, 9571, 2004
  18. P. E. Butrows, et al., "Ultraviolet electroluminescence and blue-green phosphorescence using an organic diphosphine oxide charge transporting layer ", Applied Physics Letters, 88, 183503, 2006
  19. C. F. Qiu, et al., "Temperature ultraviolet emission from an organic light-emitting diode", Applied Physics Letters, 79, 2276, 2001
  20. K. Okumoto, et al., "Development of high-performance blue-violet-emitting organic electroluminescent devices", Applied Physics Letters, 79, 1231, 2001
  21. K. Okumoto, et al., "New Class of Hole-Blocking Amorphous Molecular Materials and Their Application in Blue-Violet-Emitting Fluorescent and Green-Emitting Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices", Chemistry of Materials, 15, 699, 2003

22. T. C. Chao, et al., "Highly Efficient UV Organic Light-Emitting Devices Based on Bi(9,9-diarylfluorene)s", Advanced Materials, 17, 992, 2005
23. H. Etori, X. L. Jin, et al., "Spirobifluorene derivatives for ultraviolet organic light-emitting diodes", Synthetic Metals, 156, 1090, 2006
24. X. -H. Zhou, Y. -H. Niu, et al., "Highly Efficient UV-Violet Light-Emitting Polymers Derived from Fluorene and Tetraphenylsilane Derivatives : Molecular Design toward Enhanced Electroluminescent Performance", Macromolecules, 40, 3015, 2007
25. L. Zou, et al., "Combinatorial fabrication and studies of intense efficient ultraviolet-violet organic light-emitting device arrays", Applied Physics Letters, 79, 2282, 2001
26. H. F. Xiang, et al., "Star-configured carbazole as an efficient near-ultraviolet emitter and hole-transporting material for organic light-emitting devices", Applied Physics Letters, 92, 073305, 2008
27. J. Lian, et al., "Efficient near ultraviolet organic light-emitting devices based on star-configured carbazole emitters", Current Applied Physics, 11, 295, 2011
28. M. Kinoshita, et al., "A Novel Family of Boron-Containing Hole-Blocking Amorphous Molecular Materials for Blue-and Blue-Violet-Emitting Organic Electroluminescent Devices", Advanced Functional Materials, 12, 780, 2002
29. H. Etori, et al., "Design of Multilayer Structure for UV Organic Light-Emitting Diodes Based on 2-(2-Naphthyl)-9,9'-spirobifluorene", Jpn. J. Appl. Phys., 46, 5071, 2007
30. D. A. Skoog, F. J. Holler, et al., "Principles of Instrumental Analysis", Harcourt Brace & Co., 357, 1998
31. J. Shi, C. W. Tang, et al., U.S. Patent, No. 5,646,948. 1997
32. Z. Gao, et al., "Bright-blue electroluminescence from a silyl-substituted ter-(phenylene-vinylene) derivative", Applied physics letters, 74, 6, 1999

33. L.F. Cheng, et al., "Photoemission study of a new electroluminescent material: trimer of N-arylbenzimidazoles (TPBI)", Displays, 21, 51, 2000
34. V. G. Kozlov, et al., "Optically pumped blue organic semiconductor lasers", Applied physics letters, 72, 144, 1997
35. M. A. Baldo, et al., "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", Applied physics letters, 75, 4, 1999
36. L. Zou, et al., "Combinatorial fabrication and studies of intense efficient ultraviolet-violet organic light-emitting device arrays", Applied physics letters, 79, 14, 2001
37. C. Yumusak, N. S. Sariciftci, et al., "Organic electrochemical light emitting field effect transistors", Applied physics letters, 97, 033302, 2010
38. J. C. deMello, et al., "Organic electronics: What's in a name? ", Nature Materials, 6, 796, November 2007
39. S. van Reenen, et al., "A Unifying Model for the Operation of Light-Emitting Electrochemical Cells", Journal of the American Chemical Society, 132, 13776, May 2010
40. J. P. Duan, P. P. Sun, et al., "Europium Complex Having an Aminophenanthroline Ligand as Red Dopants in Electroluminescent Devices", Advances in Technology of Materials and Materials Processing, 6, 95, 2004
41. Makoto Ue, et al., "Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and  $\gamma$ -Butyrolactone", J. Electrochem. Soc., 141, 12, 1994
42. A. I. Melato, et al., "Effect of the electropolymerisation conditions on the electrochemical, morphological and structural properties of PEDOT films", J. Solid State Electrochem, 13, 417, 2009
43. B. Hu, et al., "Electroluminescence of pure poly(N-vinylcarbazole) and its blends with a multiblock copolymer", J. Appl. Phys., 76, 15, 1994

44. M. Rebarz, et al., "Photoluminescence of PVK thin films deposited by dip-coating technique", Optica Applicata, 35, 3, 2005
45. J. K. Park, et al., "Electrophosphorescent devices with solution processible emitter and hole transport layer stack", Current Applied Physics, 30, 1, 2011
46. R. H. Partridge, U. K. Patent No. 74 44704, 1974

