

高效率白光有機發光電化學元件

學生：陳柏賢

指導教授：蘇海清

國立交通大學光電科技學程

摘 要

本篇論文提供了一種利用磷光敏化發光原理，達到 White Light-Emitting Electrochemical Cells (WLECs) 系統，將利用發藍綠光的離子錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ (其中的 dfppz 為 1-(2,4-difluorophenyl)pyrazole 而 dtb-bpy 為 [4,4'-di(tert-butyl)-2,2'-bipyridine]) 當作主體，再以高效率紅色螢光染料 Sulforhodamine 101 當作客體，利用磷光敏化發光原理改善元件的效率。

在主客體的光激發頻譜中顯示趨近於白光的光激發頻譜，而在低摻雜濃度 0.3 wt% 的客體中，進而提高發光效率達到 7.9 % 及能源效率達到 15.6 lm/w，以 0.5 wt% 摻雜濃度的客體中，CIE 色坐標可達到 (0.33 0.33)，CRI 演色性指數可達到 79，這是目前固態白光電化學元件效率的最高記錄，實現了磷光敏化發光的方法能有效提昇白光電化學元件的效率。

Highly Efficient White Light-Emitting Electrochemical Cells

Student : Po-Hsien Chen

Advisors : Dr. Hai-Ching Su

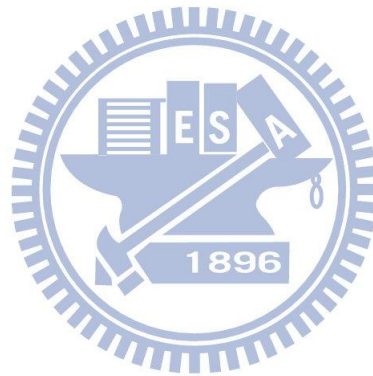
Master Degree Program of Photonic Technology
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We report phosphorescent sensitized white light-emitting electrochemical cells (WLECs). The emission layer is host-guest system containing an efficient blue-green emitting phosphorescent ionic transition metal complex, $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ as the host and an efficient red-emitting fluorescent dye, Sulforhodamine 101 as the guest. Phosphorescent sensitization was used to improve efficient of device. The device doped with 0.3 wt% guest concentration achieve peak EQE and power efficiency up to 7.9 % and 15.6 lm/W, respectively. Moreover, the device with 0.5 wt% guest concentration achieve CIE of (0.33, 0.33) and CRI up to 79. The device efficiencies achieved are among the highest reported for WLECs and thus confirm that phosphorescent sensitization is useful for achieving highly efficient WLECs.

致謝

感謝在這兩年來光電學院的各位師長們的教導及培育，能讓學生再度於光電科技的領域裡，重新深造，在這兩年修業中，最感謝是指導學生的蘇海清教授，提完善的實驗設施及環境，並以耐心的諄諄教誨，讓學生們能夠在和諧的氣氛下研究與學習，讓學生有更多的學習空間及技能，同時也感謝一路伴隨本人成長的博士班廖志騰學長，除了來至師長們的教導之外，在廖志騰學長指導下，不論製程或是理論上，使本人獲益良多，也感謝學弟妹們劉柏村、張元佩等人各式各樣的協助幫忙，最後感謝家人給予的支持與鼓勵，讓本人能順利地完成學業。



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 序論.....	1
1.1 有機發光元件簡介.....	1
1.2 有機發光電化學元件簡介.....	5
1.3 研究動機與目的.....	7
第二章 理論基礎.....	8
2.1 螢光及磷光發光原理.....	8
2.2 主客體發光機制.....	11
2.2.1 能量轉移方式.....	11
2.2.2 磷光敏化.....	14
2.3 LECs 發光原理.....	15
2.3.1 電化學系統(Electrochemical system).....	15
2.3.2 電動力學系統(Electrodynamic system).....	16
2.4 有機發光元件電流機制.....	17
2.4.1 空間電荷限制.....	17
2.4.2 注入電荷限制.....	18
2.5 微共振腔結構.....	19
2.6 元件效率計算.....	20
2.7 白光元件的量化方式.....	21
2.7.1 色座標.....	21
2.7.2 相對色溫度(correlated color temperature).....	22
2.7.3 演色性(color rendering).....	23
第三章 實驗內容與結果分析.....	26
3.1 實驗製程設備介紹.....	26
3.2 實驗步驟與量測.....	27

3.2.1 清洗 ITO 玻璃基板.....	27
3.2.2 元件製程.....	28
3.3 量測方式.....	29
3.4 元件結構.....	31
第四章元件分析與討論.....	35
第五章結論.....	54
參考文獻.....	55



表目錄

表 1、溫度影響光色變化.....	22
表 2、指數與演色性評價所適用之範圍.....	25
表 3、元件電性量測結果整理.....	36



圖目錄

圖 1、OLED 多層結構示意圖.....	2
圖 2、OLED 多層結構能階狀態示意圖.....	3
圖 3、三層結構的有機發光三極體發光機制示意圖.....	4
圖 4、(a)Pei 等人(b) Slinker 等人對 LECs 運作機制提出的模型.....	6
圖 5、Jablonski 示意圖.....	10
圖 6、電子、電洞再結合所產生的激發態.....	11
圖 7、Förster 能量傳遞示意圖.....	13
圖 8、DEXTER 能量傳遞示意圖.....	14
圖 9、實線為 Förster 非輻射轉移機制 虛線為 Dexter 非輻射轉 換，X 表示能量損失.....	15
圖 10、電化學架構示意圖.....	16
圖 11、電動力學架構示意圖.....	17
圖 12、空間電荷限制電流示意圖.....	18
圖 13、注入電荷限制電流示意圖.....	19
圖 14、出光效率示意圖.....	20
圖 15、元件外部量子效率推算示意圖.....	21
圖 16、CIE 色座標示意圖.....	22
圖 17、CIE 色座標系中的普朗克黑體輻射軌跡線.....	23
圖 18、計算 CRI 所需之八個測試光源的頻譜.....	25
圖 19、鍍電極使用之金屬遮罩.....	29
圖 20、量測平台示意圖.....	30
圖 21、元件處於量測時的局部放大示意圖.....	31
圖 22、元件結構示意圖.....	32
圖 23、分子結構式分別為 1 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$	33
圖 24、分子結構式分別為 2 號染料 Sulforhodamine 101.....	34
圖 25、離子性溶液 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 之結構式.....	34
圖 26、PEDOT:PSS 之結構式.....	34
圖 27、 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 的發光頻譜與 Sulforhodamine 101 的 吸收發光頻譜.....	38
圖 28、各摻雜濃度比例的 PL 頻譜.....	39

圖 29、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.3% 元件外部量子效率.....	40
圖 30、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 元件外部量子效率.....	41
圖 31、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.8% 元件外部量子效率.....	42
圖 32、3.6V 偏壓下各摻雜濃度比例的 EL 頻譜.....	43
圖 33、3.8V 偏壓下各摻雜濃度比例的 EL 頻譜.....	44
圖 34、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 與模擬計算發光頻譜.....	45
圖 35、Sulforhodamine 101 摻雜濃度與 CIE 色座標.....	46
圖 36、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.3% 元件能源效率.....	47
圖 37、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 元件能源效率.....	48
圖 38、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.8% 元件能源效率.....	49
圖 39、Sulforhodamine 101 摻雜濃度與電流密度.....	50
圖 40、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.3% 元件亮度.....	51
圖 41、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 元件亮度.....	52
圖 42、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.8% 元件亮度.....	53

