

第一章 序論

有機材料由於易製造、成本低廉，可大面積生產等特性，以及近年來對環境保護節能減碳的觀念興起，吸引了學術界及產業界的高度重視，開發出許多光電元件如有機發光二極體(organic light-emitting diode, OLED)、有機太陽能電池(organic solar cell)等商品，而有機發光元件更在平面顯示器市場或固態照明市場上都有相當多的應用，相信有朝一日有機會取代現在製作繁瑣、價格昂貴的傳統半導體市場。

1.1 有機發光元件簡介

早於西元 1963 年時由 Martin Pope 等人所發表 [1](Electroluminescence in Organic Crystals)之論文，當時材料是以上下兩片的銀箔作為電極，中間夾著單層立體結構的蒽(anthracene)作為發光層，再利用數百伏特的高電壓驅動，得以發出微小的藍光，由於當時研究須上百伏特高壓及發光效率極低之情況下，在當時研究領域裡並未受到重視，一直到了西元 1987 年第一位使用低電壓驅動有機發光二極體(organic Electroluminescent diodes)由當時任職於柯達公司鄧青雲博士等人發表[2]，其以真空熱蒸鍍的方式製作成雙層元件，利用有機螢光分子材料當作發光層材料，而在電極上則採用低功函數的鎂銀合金材料，以提高在 LUMO 層的電子注入率，在驅動電壓小於 10 伏特，發出波長 520nm 綠光，達到 1%的外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)的綠光有機元件，而利用小分子材料製作的缺點為薄膜層上會容易破碎和再結晶之現象產生，因而容易造成元件上的損壞；而在 1990 年劍橋大學由 J. H. Burroughes 等人，使用共軛高分子材料，其具有單體的合成且可修飾材料特性等，將有機共軛高分子製作成高分子發光二極體(polymer light-emitting diode, PLEDs) [3]，以旋轉塗佈的方式(spin coating)將 poly(p-phenylene vinylene)(PPV)製成單層的高分子發光二極體，其元件結構為 Indium Tin Oxide(ITO)/PPV/Al 的單層元件，且外部量子效率可達到 0.05 %，因其製程簡易而廣受學術與工業界的注目。

經過一段時間的發展，目前所使用小分子材料的元件主要結構為多層結構為主，如圖 1 其主要可分為陽極電極、電洞注入層、電洞傳輸層、有機發光層、電子傳輸層、電子注入層及陰極電極[4]。

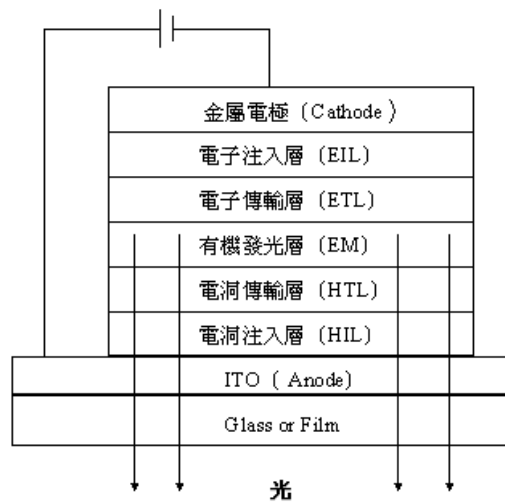


圖 1、 OLED 多層結構示意圖

如圖1所示，陽極電極目前所使用的材料一般使用透明的導電薄膜，以銦錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO) 薄膜、氧化錫(SnO_2)等二種材料為主。其中 ITO因具高透光性與良好的導電性，已廣泛應用在各種光電元件之導電電極，然而因為 ITO 中的銦含量短缺、價格昂貴、具毒性且容易和氫電漿 (hydrogen plasma) 產生還原反應，導致許多研究單位轉而尋求其取代之材料；電洞注入層HIL (hole injection layer) 的主要功用是在電洞傳輸層與陽極間作為緩衝作用，幫助電洞更有效注入到有機層內，而選擇的材料多為最高已填滿軌域能跟陽極的功函數匹配；電洞傳輸層HTL(hole transporting layer) 其主要功用為幫助電洞傳輸至發光層，並有阻擋電子之功用，選擇要點為電洞遷移率較高者適宜，使注入的電子與電洞則於發光層形成激子並複合發光；電子注入層EIL(electron injection layer) 其主要功用是在電子傳輸層與陰極間作為緩衝作用，幫助電子更有效注入到有機層內，選要點為電子遷移率較高者適宜且最高已填滿軌域低於發光層材料；電子傳輸層ETL(electron transporting layer) 其主要功用為幫助電子傳輸至發光層，以降低電壓提高元件效率；陰極材料通常為低功函數的金屬材料或合金組合而成, Ag、Al、 Mg、In、Ca都可以做陰極材料，

而為提高電子的注入效率，選用功函數盡可能低的材料做陰極，功函數越低，發光亮度越高，使用壽命越長。如圖2所示多層結構可藉由HTL和ETL可增進電洞、電子的流動性，以修正再結合的區域。除此之外，由於HTL與ETL兩層之間所具有的界面能障(energy barrier)，在適當的電場下，電洞、電子會停留在界面附近，使得再結合的機率增加，而且還可以減低因為電洞、電子相互穿過而中和在陽、陰極接觸面的能量消耗，故能夠大幅提高EL效率，此外，每一層提供不同的功能，如降低驅動電壓、改善電荷注入的效率、調整發光的顏色等[4]。

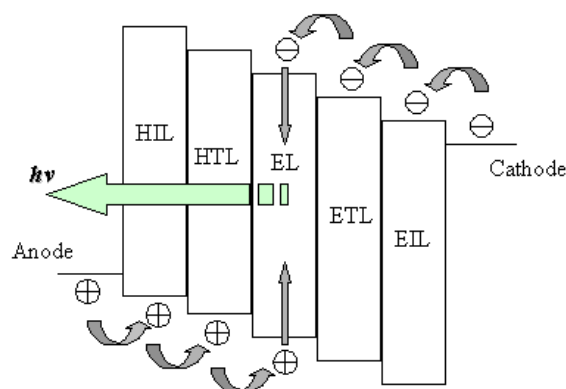


圖 2、OLED 多層結構能階狀態示意圖

PLED 為高分子有機發光二極體，發光原理是施加電壓在共軛性高分子 (conjugated polymer) 可使高分子材料發光，當陰極提供的電子 (electron) 與陽極提供的電洞 (hole) 在高分子材料結合使材料由基態 (ground state) 提高到激態 (excited state)，當材料能量由激態跳回基態時，便發出光來。

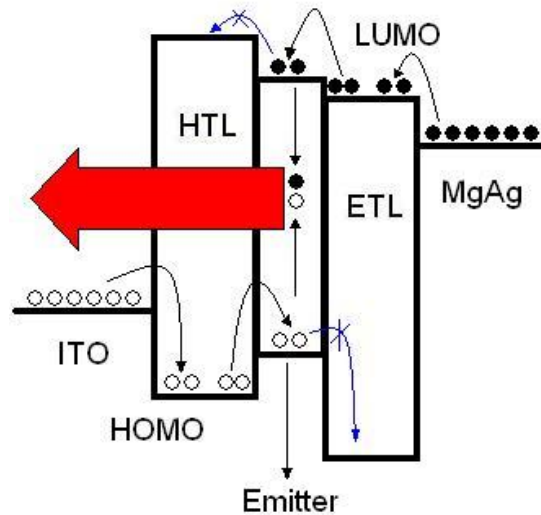


圖 3、三層結構的有機發光二極體發光機制示意圖

如圖 3 所示一般為了增加電子與電洞的結合效率，會在陽極材料上在增加一層電洞傳輸層或陰極材料上增加電子傳輸層。PLED 技術較新，其優點是製程可利用塗佈法或更進步的噴墨式製造，由於不需使用大型的真空設備，因此製程可大幅簡化，投資較小。此外噴墨式有機材料效率較高，且基板尺寸無限制，在發展大尺寸顯示器有極高的吸引力；缺點方面，發光材料在壽命、發光效率等性能仍較 OLED 差，尤其藍色的發光材料的壽命待努力；此外在電力效率也是問題，必須在材料特性尋求突破；而色彩的安定性、純度也有改善的空間。

兩者的製程方式因其材料分子特性而有所不同，OLED 以小分子材料為主，可採用真空蒸鍍方式將材料蒸鍍在基板上，而 PLED 的材料分子龐大，所以是採用塗佈或噴墨印刷方式生產，兩者相對來說 OLED 在中小尺寸製程較為容易且良率相對高，不過由於真空蒸鍍要使材料分布均勻在基板上並不容易，因此愈大尺寸的生產品率愈低，至於 PLED 因其塗佈方式效率較佳，成本相對低則較有利於大尺寸面板生產[4]。

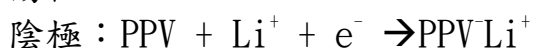
1.2 有機發光電化學元件簡介

從1987年美國柯達公司鄧青雲(Ching W. Tang)等人發表以真空蒸鍍法製成多層式結構的OLED元件，可使電洞與電子侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層之界面附近再結合，其低操作電壓與高亮度的商業應用潛力吸引了全球目光，而目前已被廣泛應用於光電元件，諸如有機場效電晶體、有機太陽能電池，以及有機發光二極體，在照明與顯示科技中，有機發光二極體是最受到矚目的技術。傳統結構的有機發光二極體及高分子發光二極體的缺點效率低及高電壓驅動。為了改善，減少電洞與電子的注入能障，就必須選擇能與有機材料的最高已填滿軌域以及最低未填滿軌域匹配的電極材料，陽極則需要高功函數的材料，陰極需要低功函數的材料，常被使用的有鈣或鎂銀合金，但這些低功函數金屬都有容易氧化的缺點，會影響到元件的壽命，加上一般高分子發光二極體中所使用的共軛高分子載子傳導率不高，而且使用多層結構的元件厚度也會使元件的電阻增加，因此存有操作電壓高的問題，綜合以上缺點，於1995年時，Q. Pei等人發表了有機發光電化學元件(Light-Emitting Electrochemical Cells, LECs)來克服上述的問題[5]。

Q. Pei提出的LEC的結構是以三明治結構(陽極/發光主動層/陰極)，發光主動層是由 poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、聚氧化乙烯(Poly ethylene oxide, PEO)及LiCF₃SO₃組成，PEO是高分子電解質，作用為提高離子在主動層中的移動率，LiCF₃SO₃的作用為提供額外的離子，元件使用溶液製程(Solution process)成膜，製程簡單不需價格昂貴的製程設備。LEC運作機制產生p-i-n接面現象的離子是經由氧化還原反應產生，OLED要達成p-i-n接面的效果需對各層選用適當的材料，而p-i-n接面主要可幫助載子注入，降低驅動電壓，因此LEC對電極的選擇較為廣泛，並有操作電壓低的優點[5]。

當施加適當的偏壓於LEC時，陽極附近的共軛高分子被氧化而形成p型摻雜，陰極附近的共軛高分子被還原形成n型摻雜，對離子往兩極靠近以穩定，其氧化或還原。

元件兩極反應式表示為



日後Slinker等人也對LEC的運作機制提出了另派解釋，當LEC受到偏壓，陰離子與陽離子將重新分佈，分別往電極的正極與負極移動，直到抵銷元件中的電場使整個系統達到均衡為止，而電極與電極附近累積的離子之間會形成強大的電場，幫助電子與電洞注入到元件中，再經由擴散至元件中央複合發光。兩種論點最大的不同點在元件中的電場分佈，Q. Pei等人認為在元件中央將會形成一個具有大電場的小區域，Slinker等人認為除了電極附近，元件的中央將會是中性區域[6]。

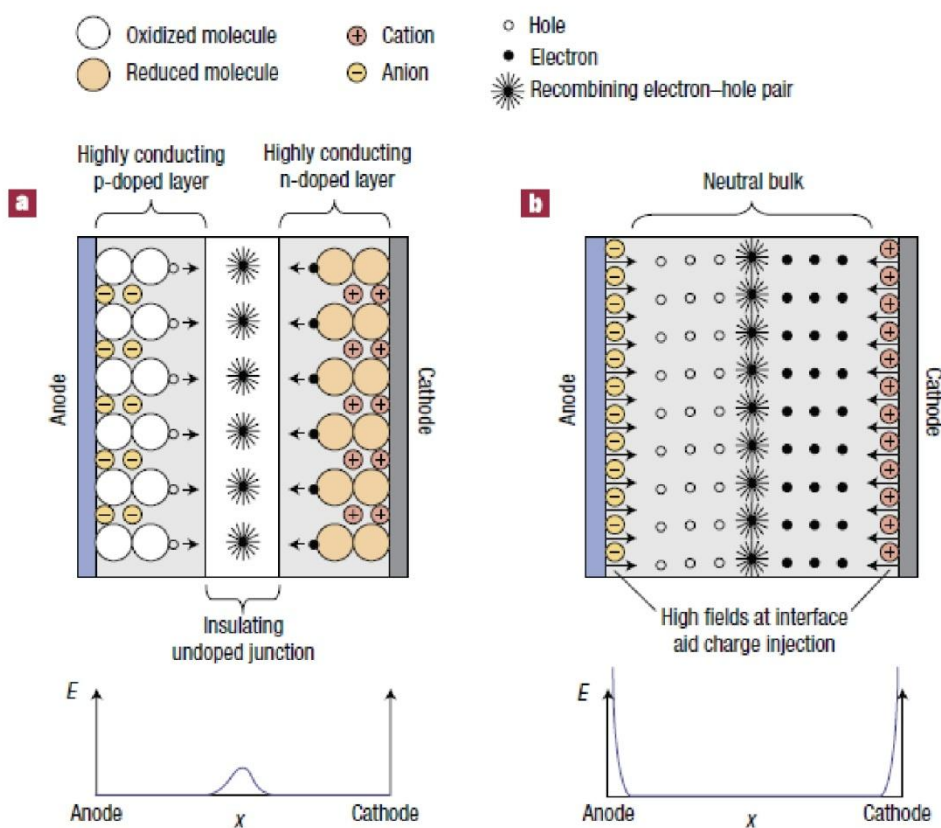


圖 4 (a)Pei 等人 (b) Slinker 等人 對 LECs 運作機制提出的模型[7]

LEC元件有以下特性

1. 高效率

操作時同時產生p型摻雜區域與n型摻雜區域，能夠均衡載子的數量，達到電洞與電子注入的數量相等，因此提升LEC的效率。

2. 低操作電壓

LEC的操作電壓主要是由發光材料特性，決定能障大小，對元件的厚度較不敏感，於低操作電壓反而產生高效率的好處。

3. 不要求低功函數金屬

一般OLED或PLED為了提升元件效率則需要使用低功函數的金屬，為了讓金屬保持穩定還需要使用許多複雜的製程，LEC對金屬電極的功函數不要求，因此也能節省製程的成本。

4. 反應速度較慢

LEC是由p型摻雜與n型摻雜形成，經由氧化還原反應產生，所以達到最大亮度與最高效率需要等待元件形成穩定成長，因此反應的時間較長，雖然可以添加鹽類加速反應，但速度還是比不上OLED或PLED。

1.3 研究動機與目的

近年來白光 OLED 逐漸被市場重視，是極富潛力的固態光源，它具有省電、環保、輕薄、安全等優點。而就目前有機白光發光元件製作方式分別為多摻雜發光層及多重發光層元件[8]~[12]。所謂多摻雜發光層是指將各種顏色的摻雜物以共蒸鍍於同一發光中，利用不完全能量轉換的原理，使 EL 現不同，其缺點就是由於能量轉移機制存在，摻雜比例不易掌握，而多重發光元作是將不同頻色的摻雜物混在不同發光層中，利用個別再結合放光來達到多波段的放光，其缺點不易控制載子的再結合區域，在本文中將展示以溶液製程製作出單層結構的白光有機發光電化學元件，其摻雜於含有高效率藍綠光主體材料和紅光客體材料的元件發光層，利用磷光敏化的機制使元件效率提升[13]~[16]。

第二章 理論基礎

2.1 螢光及磷光發光原理

當內部受到能量之刺激,造成其內部之發光中心電子從基態躍遷至較高能量激發態,並進而以電磁波方式回到基態,此過程產生發光。激發態電子衰退至基態的能量傳遞路徑可分為輻射型式與非輻射形式。

非輻射型式的能量傳遞:

(1) 振動鬆弛(vibration relaxation)

電子吸收輻射能由基態躍遷至激發態的高振動,由於分子之間或溶劑分子之的相互碰撞,而使較高的振動能轉變為動能或傳給其他分子,使得激發電子緩解至激發態之最低振動能階,發生的時間約為 10^{-12} 秒。

(2) 內部轉換(internal conversion)

內部轉換是指一個分子沒有輻射的發射,就能轉到較低能量的電子態的分子間過程,尤其以兩個電子能階非常接近而有振動能階重疊時,內部轉換特別明顯。

(3) 外部轉換(external conversion)

外部轉換是指激發分子會因與未激發分子或溶劑分子等其他分子間相互作用而能量轉移,此時能量轉移以熱的非輻射方式釋放。

(4) 系統間跨越(intersystem crossing)

這是指位於S1最低振動能階的電子,躍遷到第一三重激發態T1,此時電子可能改變其自旋方向進入T1,此過程稱之為系統間跨越。通常時間約為10ps。

輻射型式的能量傳遞:

(1) 螢光輻射(fluorescence radiation)

分子受到能量激發後,電子躍遷至單重態的激發態上,處於激發態上的電子經由各種路徑回到的第一單重激發態(S₁)的最低振動能階,再躍遷至基態(S₀)的各振動能階上,以放光的形式釋出能量,此種能量散逸型式所發出的光稱為螢光,螢光發生前後都會有震動鬆弛的過程,因此螢光發射能量會比分子受激發的能量低,螢光發生時間約在 10^{-5} ~ 10^{-8} 秒之間。

(2) 磷光輻射(phosphorescence radiation)

受激發的電子可能經由系統間跨越，自單重激發態躍遷至三重激發態上，電子經由第一三重激發態(T_1) 的最低振動能階躍遷至基態(S_0)，以放光的形式釋出能量，此種能量散逸型式所發出的光稱為磷光。

三重激發態躍遷至基態的過程中，會在基態產生自旋方向相同的電子對，違反了「鮑利不相容原理」(Pauli Exclusion Principle)，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。

當電子、電洞在有機分子再結合後，會因電子自旋對稱方式的不同，產生二種激發形式，一為非自旋對稱的激態電子形成的單重態激發態形式，會以螢光的形式釋放出能量回到基態，另一為自旋對稱的激態電子形成的三重態激發態形式，會以磷光的形式釋放出能量回到基態。從量子力學的角度來看，電子由單重激態回到基態的過程是可被允許的，其電子待在單重激發態回到基態的過程，約為 10ns 左右，所以一般較常看到分子產生螢光，但由三重激發態回到基態的過程，會在基態產生一對自旋方向相同的電子，便違反了「鮑利不相容原理」—在同一層能階中的電子對自旋方向必須相反，而無法順利回到基態，使得電子停留在三重激態時的時間較長，可達數毫秒以上，電子在三重激態的期間，分子藉由分子鍵的旋轉、伸縮或分分子間相互碰撞的形成，將能量轉換成熱，也就是以非發光機制來釋放出能量，所以在常溫下很難觀察到磷光，如下圖 5 Jablonski 示意圖

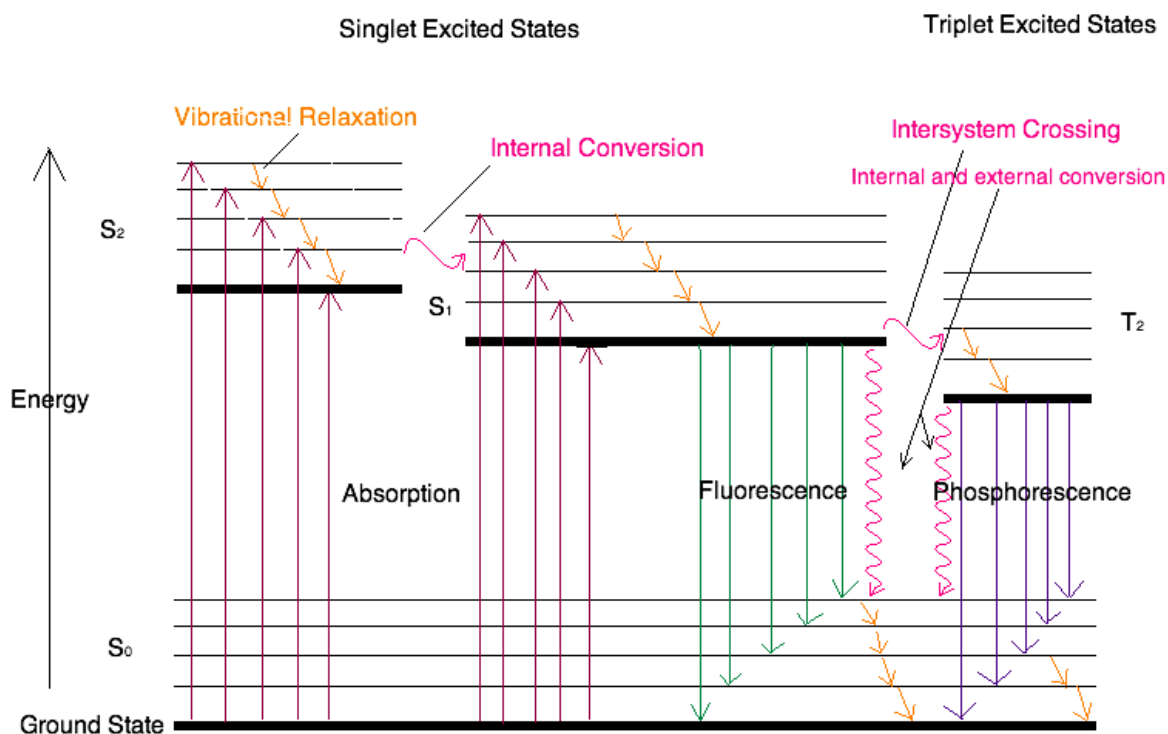


圖 5、Jablonski 示意圖

雖然磷光的激子生命期較長且發光效率低，但由於電子與電洞的再結合引起的單重激發態與三重激發態的比例為1：3，如圖6所示，其螢光發光的比率僅為全部25 %的能量，其餘的75 %的能量則在三重激發態經由非發光機制而損失掉，故一般螢光材料的內部量子效率極限為25 %。為了能提升元件發光效率，因此需要藉由重金屬原子所組成的錯合物，利用其重原子效應的強烈自旋軌域偶合作用 (spin-orbital coupling) 造成單重激發態與三重激發態的能階互相混合，使得原本被禁止的三重態能量得以磷光的形式放光，如此一來，單重激發態及三重激發態的能量都可以被利用在放光的形式上[4]。

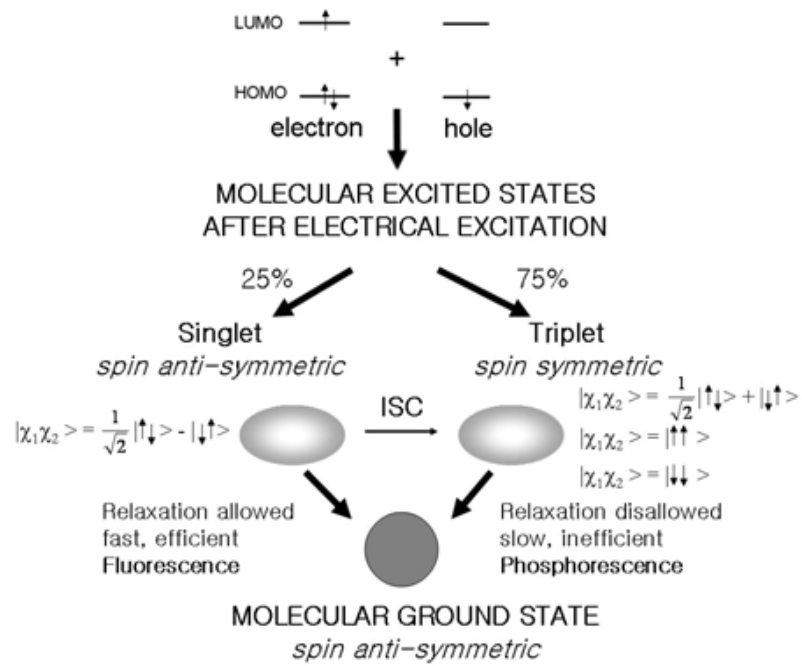


圖 6、電子、電洞再結合所產生的激發態

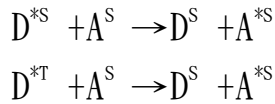
2.2 主客體發光機制

在摻雜的系統中，藉由主體與客體間能量傳遞的方式，激發客體材料使之放光。經由主客體摻雜發光系統，可用不同的客體材料調節出各種光色且大幅提升元件之發光效率。

主、客體材料之間的能量傳遞方式，主要有 Förster energy transfer 及 Dexter energy transfer 兩種方式，或是利用客體材料本身進行載子捕捉 (carrier trapping)。

2.2.1 Förster energy transfer

Förster energy transfer 也被稱為共振能量傳遞 (resonance energy transfer, RET)，當激態主體釋放出能量時，能量經由庫倫靜電力傳遞能量給客體材料，同時回到基態，此為偶極-偶極作用力，能量傳遞有效作用的距離約為數十至 100 Å，在此機制中，當主體提供給客體的激發能量，可以使得客體由基態躍遷至激發態，則客體電子回到基態時，遵守鮑利不相容原理，所以主體和客體的自旋量子數都是維持守衡狀態，能量傳遞可由單重態-單重態，或三重態-三重態的轉移是不被允許的。



影響Förster energy transfer效率的主要因素有：

主體與客體之間的距離。

主體發光頻譜與客體吸收頻譜之間的重疊。

主體發光的偶極矩與客體吸收的偶極矩之間的相對方向。

Förster energy transfer的效率與主客體之間距離的6次方成反比，可表示為

$$E = \frac{1}{1 + (r/R_0)^6}$$

r 為主客體之間的距離， R_0 定義為 Förster distance，當主客體間的距離等於 R_0 ，則Förster energy transfer的效率有百分之五十， R_0 的大小與主體發光頻譜與客體吸收頻譜之間的重疊相關， R_0 可表示為

$$R_0^6 = \frac{9000Q_0(\ln 10)\kappa^2J}{128\pi^5n^4N_A}$$

$$J = \int f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

Q_0 ：主體的量子產率

κ ：位相因子(orientation factor)

$$\kappa = \cos \theta_{DA} - 3\cos \theta_D \cos \theta_A$$

θ_{DA} ：主體客體之間躍遷偶極矩的夾角。

θ_D ：主體躍遷偶極矩與 r 的夾角。

θ_A ：客體躍遷偶極矩與 r 的夾角。

n ：溶液的折射率。

N_A ：亞佛加厥常數。

f_D ：主體的發光頻譜。

ϵ_A ：客體的莫爾吸光係數(Extinction Coefficient)。

由上式可知，一個有大Förster distance的系統必預具備以下條件

主體發光頻譜與客體的吸收頻譜有極佳的重疊度。

主體的量子產率要大。

在頻譜重疊區域內客體的莫爾吸收係數要大。

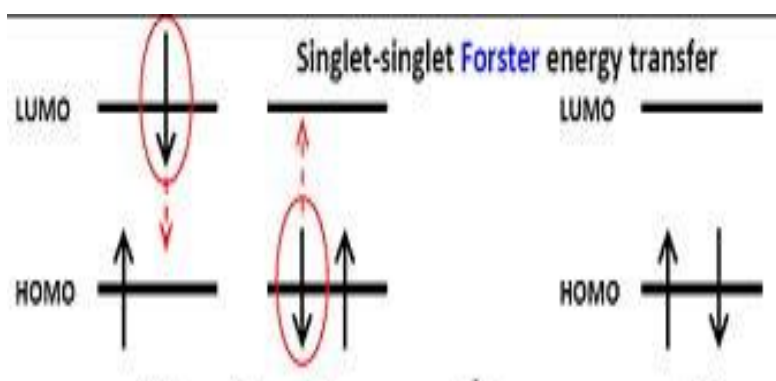
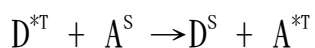
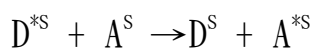


圖 7、Förster 能量傳遞示意圖

2.2.1 Dexter energy transfer

Dexter energy transfer 是主客體材料間經由電子交換方式來傳遞能量，此能量傳遞方式，主體材料與客體材料的電子軌域需重疊，因此只能發生在相當短的距離，適合作用的分子距離為10~15 Å。轉移速度較Förster energy transfer 緩慢，由於軌域間電子交換必須符合spin conservation rule，故電子會於單重態-單重態或以三重態-三重態之間做交換。Dexter 能量轉移因是軌域間電子交換，故其構成條件需主發光體的HOMO 與客發光體的LUMO 足夠靠近才可能發生[17]。



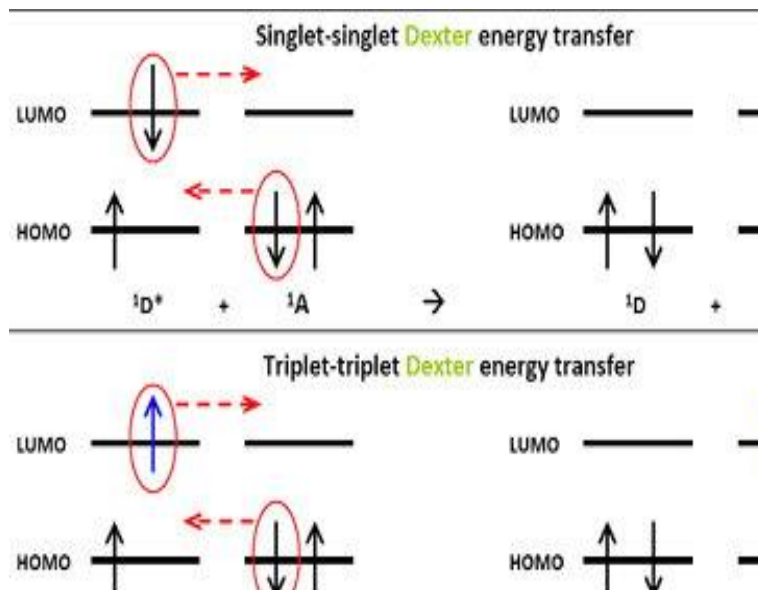


圖 8、DEXTER 能量傳遞示意圖

2.2.2 磷光敏化(phosphorescent sensitization)

由於螢光元件天生具有75%激子能量將損失的缺點 基於以上能量傳遞，的觀念，首次引入科學家Stephen R. Forrest 開發出使用搭配磷光以及螢光材料來最佳化螢光元件的效率，螢光材料的性能效率接近100%，突破螢光元件的限制。其結構為主體為CBP，配搭螢光材料DCM2為主要發光材料，再搭配 Ir(ppy)₃ 作為磷光敏化劑 (Phosphorescent Sensitizer)。當主體材料受到能量激發時，受激發的電子可能躍遷至單重激發態與三重激發態上，其中單重激發態上的電子可藉由Förster能量傳遞分別轉移到磷光發光客體以及螢光發光客體的單重激發態，而三重激發態上的電子藉由 Dexter能量傳遞到磷光敏化劑的三重激發態上，磷光敏化劑的單重激發態上的電子另外會經由系統間跨越轉移到三重激發態後，最終再藉由Förster能量傳遞快速的進入到 DCM2 螢光發光客體，使得元件整體產生效率較高的螢光發光機制，達到提升螢光元件的外部量子效率的目的[18]。

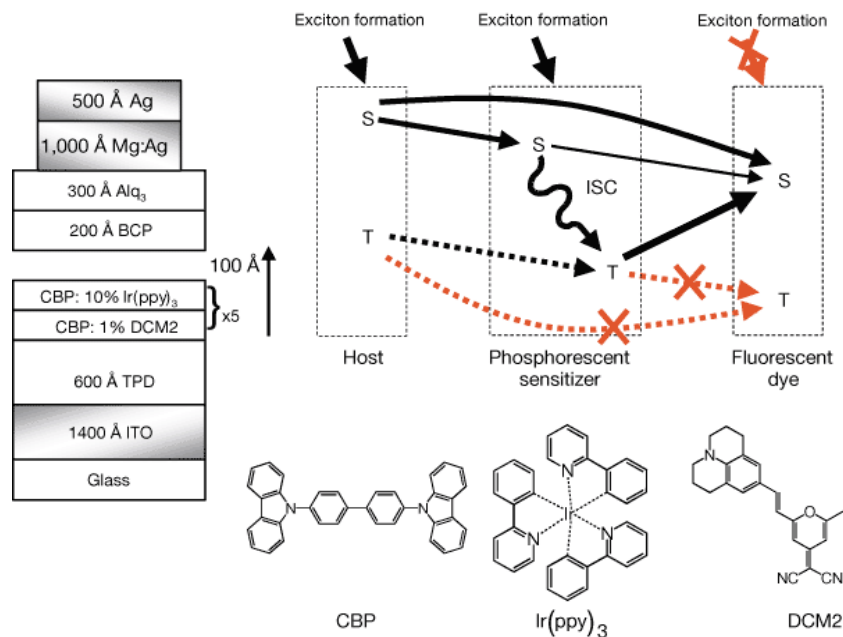


圖9、實線為 Förster 非輻射轉移機制 虛線為 Dexter 非輻射轉換，X表示能量損失[18]。

2.3 LEC 發光原理

目前學術界有兩種 LEC 發光原理的系統：電化學系統(Electrochemical system)和電動力學系統(Electrodynamic system)，這兩種架構都各有各的證據佐證，因此其實際的原理尚無定論。

2.3.1 電化學系統(Electrochemical system)

當電壓驅動下，電洞與電子的注入會造成靠近電極附近的有機材料作氧化與還原反應，當電子流出端，該電極會發生氧化現象，稱為陽極，當電子流入端，該電極會發生還原現象，稱為陰極，而發光材料與鹽類分子會解離出正負離子並分別往相異電性的電極移動去補償已氧化或還原的分子，上述現象會在電極附近漸漸累積並形成如 p 型摻雜和 n 型摻雜的區域，此摻雜區域會使得主動層與電極間形成歐姆接觸而降低載子注入的能障，因此促進了電子和電洞的注入；p 型與 n 型摻雜區間在初始會由主動層邊境

漸漸往相對方向擴大，而此擴大的速度會依照不同載子的注入速度與不同離子的移動速度有相當的關係，當兩種區間靠近接觸時，會在該介面處形成絕緣摻雜交界，而電子與電洞會在該處做再複合並發光，其再複合區會因兩區間擴大速度的差異而會偏向某一邊電極[5]；以下兩式為在不同電極附近的反應式[19]，而下圖 10 為發光原理示意圖。

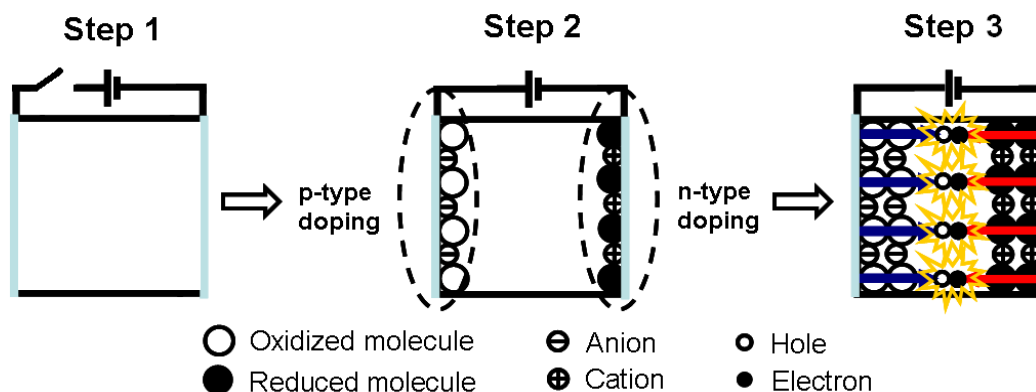
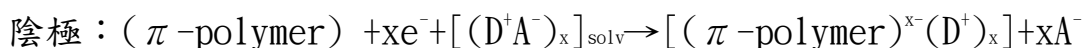
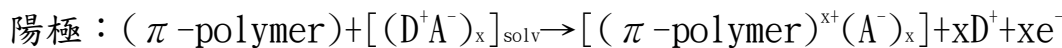


圖 10、電化學架構示意圖

2.3.2 電動力學系統(Electrodynamical system)

當施予某驅動電壓時，離子產生漂移初期會有微小重新分布使得在陰極和陽極上分別累積了陽離子和陰離子，離子的飄移運動會直到整個主動層內的區域也達到一個穩定的狀態並變成一個中和區域，同時足夠高的離子累積在靠近電極附近將造成該中和區域的電場向上提升，因此主動層與電極界面的電位能會下降使得載子的注入變得容易，而注入的電子與電洞將會飄移至內部的中和區域並再複合發光；下圖 11 為此系統之示意圖[7]。

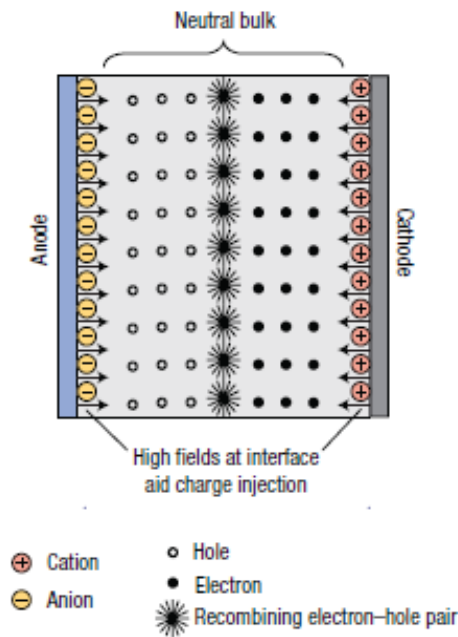


圖 11、電動力學架構示意圖[7]

2.4 有機發光元件電流機制

有機發光元件其電流機制主要決定於二個因素，第一是元件內有多少空間電荷，另一方面陰陽二電極的電荷注入率。一般而言，在有機發光元件電流的限制分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)。

2.4.1 空間電荷限制：

空間電荷限制指的當注入的自由電荷比介質中可以接受電荷的位置數目多時，注入將被限制，此特性常出現在電荷移動率低的材料。與注入限制理論不同的，在一固定電場下，電流是跟有機層厚度有關，其 SCLC 容易發生在以下條件[20]~[22]：

1. 低載子注入能障。

2. 電極和半導體界面為歐姆界面(ohmic contact)。
3. 電極提供大量載子並填滿所有缺陷能階(trap)。
4. 載子在半導體材料中的移動率很低。



圖 12、空間電荷限制電流示意圖

2.4.2 注入電荷限制：

有機光電元件中，電極與主動層之間通常有兩種界面形成，一是歐姆接觸，另一種是界面存在能障差即產生蕭特基接觸，若由元件中的電壓—電流圖形下去分析時，時常使用到兩種注入模式，一為Fowler-Nordheim穿隧理論(F-N tunneling model)與Richard-Schottky熱注入理。

熱注入理論認為電子或電洞必須有足夠的熱能，克服了電極與有機層的能障後，才可注入有機層內，此理論表示元件內部一直存在熱注入的電子電洞，但比起元件施加偏壓後引起的穿隧電流小上許多，而穿隧理論中，電極與有機層的能障寬是正比於能障高度，和施加電場成反比，當施加電場足夠大後，能帶越傾斜，能障牆越薄，電子穿隧過此能障牆的機率即大幅提升，電子直接穿透能障注入到有機層內。

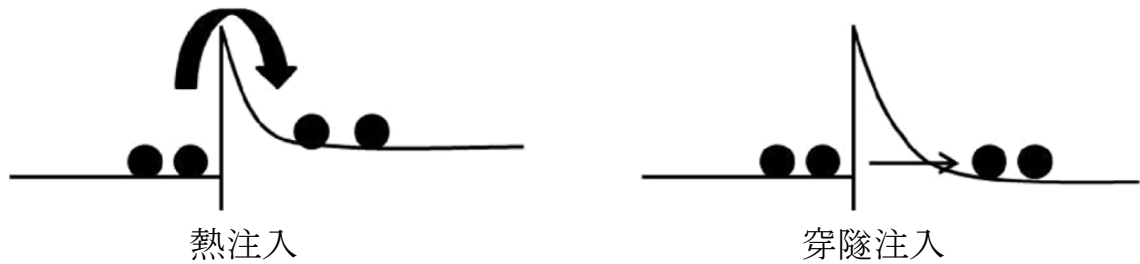


圖 13 、 注入電荷限制電流示意圖

當有機層與電極的界面能障非常小時，元件最大電流將由空間電荷限制電流所決定；當界面能障非常大時，元件最大電流將由注入電荷限制電流所決定[23][24]。

2.5 微共振腔結構

一般有機發光元件的厚度與發光波長的長度為同一數量級，而各種材料之間的光學特性並不匹配，故光學干涉的效應在元件表現上十分的顯著，光在材料之間反射、折射、光波導、吸收、再發射等的各種光學效應會產生，進而影響到元件裡耦合出來到大氣的光強度以及頻譜，這些效果一般稱之為微共振腔效應（micro-cavity effect）。主要是指不同能態的光子密度被重新分配，使只有特定波長的光在符合共振腔模式下，得以在特定的角度射出，因此光波的半高寬也會變窄，不同角度的強度和光波波長也會不一樣，利用光學可以導出共振腔發光光譜，光譜的半高寬(FWHM)[25]~[27]，光譜變窄是最常出現在具有微共振腔效應的元件裡，如下式得知，陽極和陰極的反射率 R_1R_2 愈高的話，微共振腔效應也會愈明顯。

$$FWHM = \frac{\lambda^2}{2L} \times \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi (R_1 R_2)^{\frac{1}{4}}}$$

λ : 由發光層發出的波長

L : 總有效光學長度

R_1 : 反射電極的反射率

R2: 半穿透半反射電極或布拉格鏡面的反射率

2.6 元件效率計算

影響有機光電元件的外部量子效率，主要的為出光率，其計算可依照各種物理理論，將其分成幾個部份來討論[28]

其算式如下： $\eta_{\text{eqe}} = \alpha \cdot \gamma \cdot \eta_{\text{ex}} \cdot \varphi_{\text{pl}}$

α ：光由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，其式子為 $\alpha = 1/(2n^2)$ 而數值會約略等於 20%，式子內的 n 為材料折射率。

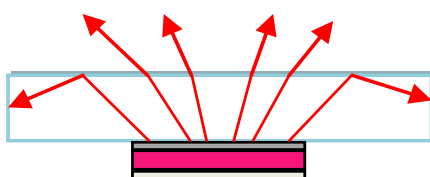


圖 14、出光效率示意圖

γ ：元件內的電子與電洞注入達平衡因子或稱為再結合的分率，其再結合率可視為 100%。

η_{ex} ：激子發光效率，其依照前文所提到的電子激發態為單重態或為三重態有所區分，若激子為單重激發態則機率為 25%，而三重激發態則為 75%。

φ_{pl} ：螢光或磷光的光激發光量子產率，與材料內部能量傳輸路徑有關。

根據上述四個部份可推出，螢光元件的外部量子效率理論最大值約為 5%，而磷光元件的則約為 20%，如圖 15 所示。

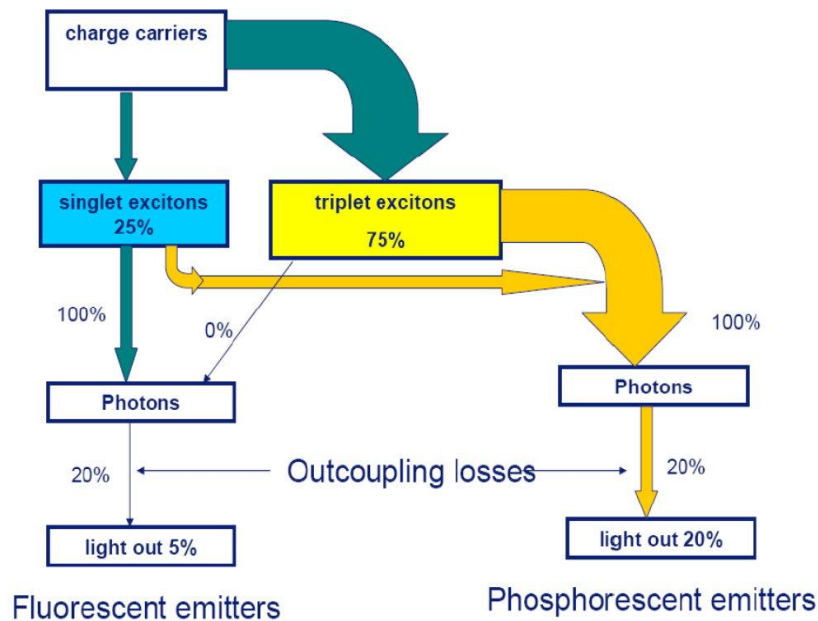


圖 15、元件外部量子效率推算示意圖

2.7 白光元件的量化方式

2.7.1 色座標

在顏色感知的研究中，CIE 1931 XYZ 色彩空間（也叫做 CIE 1931 色彩空間）是其中一個最先採用數學方式來定義的色彩空間，由國際照明委員會(Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) [29]色座標系統發展，於 1931 年以科學化方法標示顏色的基本規範之一，因為人類眼睛有響應不同波長範圍的三種類型的顏色感測器，所有可視顏色的完整繪圖是三維的。但是顏色的概念可以分為兩部分：明度和色度。CIE XYZ 色彩空間故意設計 Y 參數是顏色的明度或亮度的測量。系統以光色座標 (x, y, z) 標示可由三主色組合成某一色的相對比例，而座標圖 16 上僅有 x 及 y 座標，其 z 值則可由恆等式 $z = 1 - x - y$ 導出。光對應於白點 $(x, y) = (0.33, 0.33)$ ，白點的數值不是恆定的，需要按照使用場合的不同對它的數值做出相應的更改。

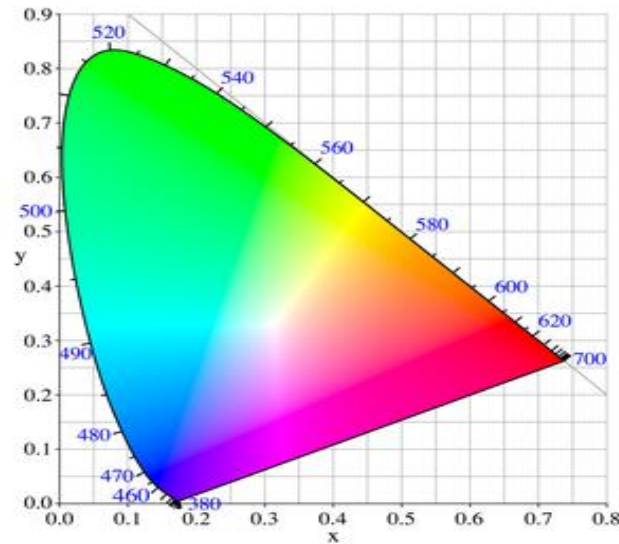


圖 16、CIE 色座標示意圖

2.7.2 相對色溫度(correlated color temperature)

因為大部份光源所發出的光皆通稱為白光，故光源的色表溫度或相關色溫度即用以指稱其光色相對白的程度，以量化光源的光色表現。根據 Max Planck 的理論，將一具完全吸收與放射能力的標準黑體加熱，溫度逐漸升高光色亦隨之改變；在 CIE 色座標上的黑體曲線(black body locus)顯示黑體由紅→橙紅→黃→黃白→白→藍白的過程。黑體加溫到出現與光源相同或接近光色時的溫度，定義為該光源的相關色溫度，簡稱色溫，以絕對溫度 K (Kelvin，或稱開氏溫度)為單位($K = ^\circ\text{C} + 273.15$)。因此，黑體加熱至呈紅色時溫度約 527°C 即 800 K，其它溫度影響光色變化如表 1。

表 1. 溫度影響光色變化

黑體溫度(K)	發出光色
室溫	黑
800	紅
3,000	黃白
4,000	白
5,000	冷白
8,000	藍白
60,000	深藍

以圖 17 上從右衍生到圖左下的曲線是為普朗克黑體輻射軌跡線，在該線上的所有色座標即為絕對色溫。黑體加溫到出現與光源相同或接近光色時的溫度，定義為該光源的相對色溫，以絕對溫度 K 為單位。

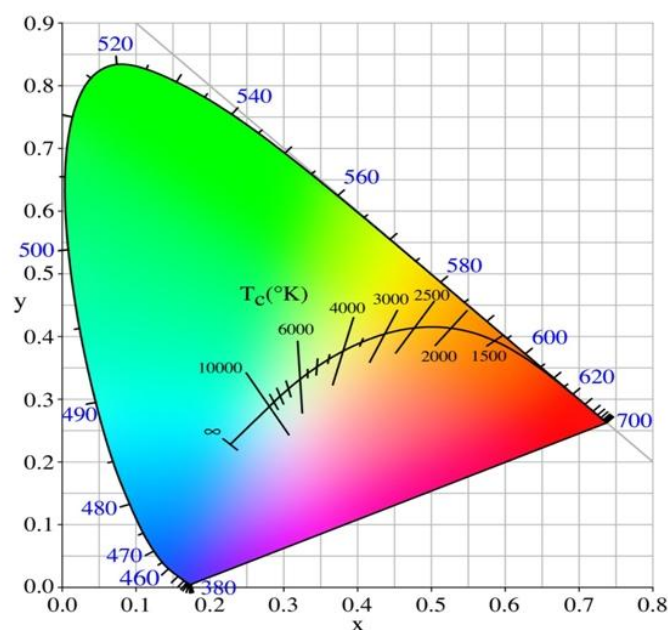


圖 17、CIE 色座標系中的普朗克黑體輻射軌跡線

光色愈偏藍，色溫愈高；偏紅則色溫愈低。以一天當中晝光的光色隨時間變化為例：日出後 40 分鐘光色較黃，色溫 3000 K；正午陽光雪白，上升至 4800~5800 K，陰天正午時分則約 6500 K；日落前光色偏紅，色溫又降至約 2200 K。

2.7.3 演色性(color rendering)

演色性指數的系統是從國際照明協會(CIE)制定以來就廣泛使用 CRI 英文全名為 Color Rendering Index，以中文表示為「演色性指標」，指的是物體在人造光源照射下所顯示的顏色，與在陽光照射下所顯示顏色的相對差異[30]。

CRI 數值愈低，表示上述兩者間差異性愈大，前者光源所呈現的顏色

愈失真；相對的，CRI 數值愈高，表示前者光源演色性愈好。當然人造光源種類非常多，以目前常用的螢光燈為例，CRI 大多介於 80~85；相對的，陽光 CRI 數值無庸置疑，為 100。

由於演色性是以物體在光源下呈現的顏色，與在參考光源呈現顏色作比較，並以百分比標準作為表達，故演色性高的光源對顏色表現較為逼真，則眼睛看到物體的顏色也愈接近自然原味。

演色性是光源和參考標準對物體色彩顏色呈現的正確度的量化比較，目前最常見的方式是將光源照在 8 種顏色的標準色板上，進行各光譜和基準的色差分析，並將這 8 個數值平均後以 0(最差)到 100(最佳)來表示，叫做演色指數(CRI)，也有用平均演色評價指數 Ra 來表示。

目前定義光源演色性評價普遍仍使用演色指數系統的方法：

演色指數(Color Rendering Index, CRI)：演色性指數為物件在某光源照射下顯示之顏色與其在參照光源照射下之顏色兩者之相對差異，其數值評定法為分別以參照光源及待測光源照在 DIN 6169 所規定之八個色樣(圖 18)上逐一作比較並以下列式子來量化其差異性：

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

當差異性越小，即代表是待測光源的演色性越好，CRI 為 100 之光源可以讓各種顏色呈現出如同被參照光源所照射之顏色。CRI 值越低，則呈現之顏色越失真。太陽光 CRI 為 100，螢光燈為 60-85，螢光粉白光 LED 為 60-90，雙色白光 LED 在 10-60 間。一般 CRI 值大於 85 可適用於大部分之應用，下表 2 為各演色指數與演色性評價所適用之範圍。

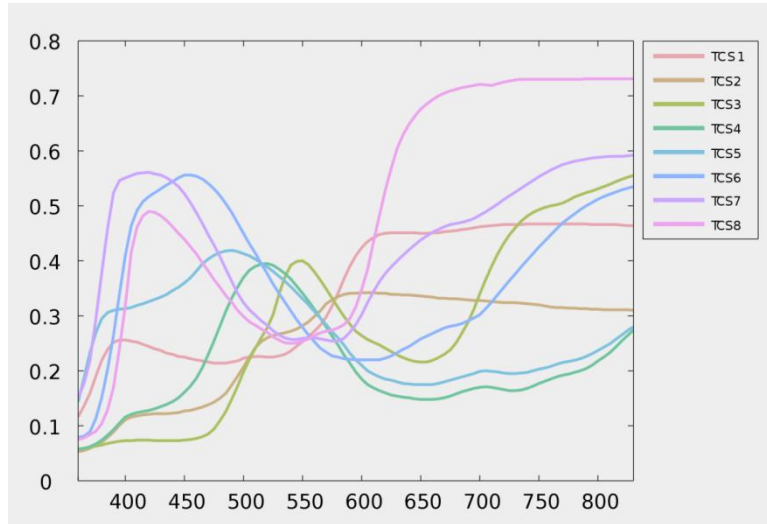


圖 18、計算 CRI 所需之八個測試的頻譜

表 2、演色指數與演色性評價所適用之範圍

指數(Ra)	等級	演色性評價	一般應用
90~100	1A	優	需要色彩精確比對與檢核之場所
80~89	1B	良	需要色彩正確判斷及討好表觀之場所
60~79	2	普	需要中等演色性之場所
40~59	3	通	演色性的要求較低，唯色差不可過大之場所
20~39	4	較差	演色性不重要，明顯色差亦可接受之場所

第三章 實驗內容與結果分析

3.1 實驗製程設備介紹

1. 超音波洗淨器(DELTA D150)

超音波洗淨是以每秒 46 KHz 高速震盪在液體中傳導，推動介質的作用，使液體之分子間產生壓力變化，造成所謂孔蝕效應(cavitations)；當空洞相互撞擊時，其局部性的壓力將物件表面的污垢帶走，同時產生無數微小的真空汽泡在震盪受壓時，衝擊 ITO 基板表面，從而產生清洗作用。

2. 紫外光臭氧清洗機(Novascan PSD-UV3)

基板上的有機污染分子(如光阻劑、人類表皮油脂、清潔劑殘留物等)，利用紫外光以及由其產生的臭氧 OZONE，對有機物質引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)，獲得超潔淨的表面，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，從而提高表面的浸潤性，也提升 ITO 功函數使得驅動元件時的電洞注入更加容易。

3. 旋轉塗佈機(TOP TECH TR15)

旋轉塗佈機的軸心裡將連接幫浦提供適當的真空度以吸住置於其上方的基板，而當軸心旋轉帶動基板旋轉之後，滴在基板表面的有機材料溶液因為離心力(Centrifugal Force)而往基板的外圍移動，最後形成厚度幾乎均勻的一層有機層，其厚度除了溶液本身的黏性(Viscosity)有關之外，亦受軸心的轉動速度的影響。基本上，與旋轉轉速的平方根成反比。

4. 真空蒸鍍機

本實驗使用油封式機械幫浦與油擴散幫浦組合之抽氣系統，是先由油封式機械幫浦將腔體抽至(1×10^{-2} Torr)以下中度真空狀態，再開啟油擴散幫浦將真空鍍抽至高度真空，而其油擴散幫浦的原理乃是真空油被加熱之後，獲得極高的熱能，分子的熱運動帶著相當大的運動速度，緊接著分子被類似煙囪的幾何架構所導引然後由噴嘴向下噴射，由於該分子具有極大的運動速度，因此在經由噴射之後其速度可接近音速。當分

子噴出後，倘若周圍附近有氣體分子，則經過碰撞後，一定會有動量的轉移現象，結果該氣體分子便有向下運動的趨勢。通常在擴散幫浦的氣體出口處都外接一個 Rotary pump，該 Rotary pump 產生吸力，將這些聚集在幫浦出口處的氣體分子帶走，如此一來擴散幫浦的入口處與出口處會因氣體分子數的濃度不同而產生擴散現象，擴散幫浦的名字便因此而來。

3.2 元件製作步驟與量測



3.2.1 清洗 ITO 玻璃基板

1. 將 ITO 玻璃裁切成兩公分長的正方形。
2. ITO 玻璃清洗，完成裁切的 ITO 玻璃基板以介面活性清潔劑沾溼棉花棒，沾有介面活性清潔劑的棉花棒仔細且小心刷洗基板兩面上的污漬與水痕，刷完再用去離子水沖洗並用氮氣槍吹乾，重複以上動作直至肉眼看不見任何污染存在。
3. 準備好五個乾淨之震洗壺，並依序裝入介面活性清潔劑、去離子水、CMOS 丙酮兩壺和甲醇，且確保溶液量 ITO 玻璃基板在震洗期間可以完全浸泡到。
4. 將刷洗完畢的基板傾斜放置於裝好介面活性清潔劑的震洗壺裡，並且確保 ITO 面朝下，將震洗壺置於震洗槽內設定震洗十分鐘，結束後依序同上方法放入裝好去離子水和 CMOS 丙酮的震洗壺，也依序置於震洗槽內震洗十分鐘；
5. 在放入去離子水的震洗壺震洗同時，將另一瓶裝有 CMOS 丙酮的震洗壺和裝有甲醇的震洗壺一同至於加熱平台上，且加熱至兩瓶震洗壺皆處於沸騰狀態。
6. 將依序經過三次不同溶液震洗完的基板夾起，置入裝有已煮沸的 CMOS 丙酮震洗壺裡，同樣 ITO 面朝下並持續煮沸二十分鐘。

7. 將上步驟完的基板小心夾至裝有已煮沸的甲醇震洗壺裡，同樣 ITO 面朝下並持續煮沸二十分鐘。
8. 將上步驟完的基板慢慢從煮沸的甲醇中夾起，其夾起的速度要比基板上殘留甲醇蒸發的速度還要慢，保持這個速度夾起之基板上就可確保無任何甲醇或溶液痕跡殘留。
9. 夾起之基板迅速置於紫外光臭氧清洗機上(UVO-zone)，且確保 ITO 面朝上面對燈管，蓋上清洗機上蓋並設定操作時間三十分鐘後開始照射。

3.2.2 元件製程

1. 在臭氧清洗機運作的三十分鐘內，將調配好定量的 PEDOT:PSS 溶液，並經尼龍過濾頭過濾，裝至乾淨且不透光的樣品瓶裝；將 UV 照射完的基板夾起置於旋轉塗佈機上，若 ITO 面上粉塵，可用氮氣槍清潔。
2. PEDOT:PSS 成膜，以滴管吸取 PEDOT:PSS 溶液後，均勻滴滿在 ITO 面上，並確保無氣泡殘留之後，以 4000rpm 速度，啟動旋轉。
3. 將完成 PEDOT:PSS 薄膜的基板夾至乾淨培養皿中，並於加熱平台上以攝氏一百五十度烤三十分鐘。
4. 在烘烤步驟的三十分鐘期間，調配好主動層所需之溶液；烘烤後之基板需降溫二十分鐘冷卻。
5. 主動層成膜，將降溫完的基板夾至旋轉塗佈機上，並將調配好主動層所需之溶液，以 3000rpm 速度，迅速均勻滴上 PEDOT:PSS 薄膜上後馬上啟動旋轉塗佈。
6. 上完主動層後須在元件一角使用丙酮溶劑擦拭，使 ITO 面露出當作基板陽極接觸點，並置入手套箱內的加熱平台上之培養皿中，以攝氏六十度烘烤至少六小時。
7. 銀電極是使用蒸鍍方式，使用如圖 19 的金屬遮罩遮蓋上元件，且使之只露出預鍍區面，將成膜後的元件，置入蒸鍍機中，先抽真空，真空系統先以油封式機械幫浦精抽至壓力 1×10^{-2} Torr，再以油擴散幫浦將腔體抽至高度真空 6×10^{-6} Torr，達到真空度再開始蒸鍍，蒸鍍時先預鍍 5 秒，讓蒸鍍源表面上的雜質先揮發出來，再打開擋板，實鍍為 15 秒。



圖 19、鍍電極使用之金屬遮罩

3.3 量測方式

本實驗所使用光物理特性量測方法是將染料(sulforhodamine 101)在室溫下溶於濃度為 10^{-5} M 的乙醇溶劑裡，並放入於一公分寬的石英製透明容器裡用光譜儀量測；薄膜型態是在各種摻雜條件之主客體薄膜的光物理特性則是將溶質溶於一定比例的乙氫，再將混合均勻的溶液使用旋轉塗佈機塗佈在 1cmX1.5cm 的石英玻璃基板上，再使用光譜儀量測；LEC 加入 20 wt.% 的 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$) 離子性溶液可提高元件內的離子遷移率及反應速度[31]，所以內有摻雜 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 的主客體薄膜也使用同樣方式塗佈在石英片基板上來量測其光物理特性；以上各種條件的材料溶液及薄膜的光激發光量子產率皆是使用積分球(HAMAMATSU C9920)量測所得到的數值。

元件的效率及電激發光頻譜量測平台如圖 20 所示，而元件探觸的量測方式也如圖 21 所示；將待量測基板置於與 Agilent 4155C 通道三所連接的光電感應二極體上方，而通道二連接的導線之探針視為陽極端，將直接接觸基板上露出 ITO 的表面上，另外通道一連接的導線之探針尖端處用錫固定延伸出一條金線，此金線視為陰極端並直接接觸元件的銀電極表面，接者經由電腦內的 Agilent Desktop EasyEXPER 程式透過 GPIB 卡來遙控 Agilent 4155C，並以固定驅動電壓輸出做十小時的元件光和電性量測，接者將基板移至光纖感應器上方，並選擇一顆未操作過的元件以同上的方式連接陰陽極，在以電腦內的 EasyEXPER 使用同上的條件驅動元件，同時以 00IBase32 程式與 Ocean Optical USB2000+ 紀錄頻譜變化，經過以上步驟可得到元件在固定驅動電壓下，隨時間變化的電流、光電流以及頻譜。

因效率的計算與頻譜有關，而元件的頻譜是會因載子注入隨時間改

變而改變，所以經由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，並搭配上該段時間的頻譜，才能做效率運算，因此會得到數個不同時間效率數據，再依時間順序依序接起則可得到一個完整十小時數據變化。

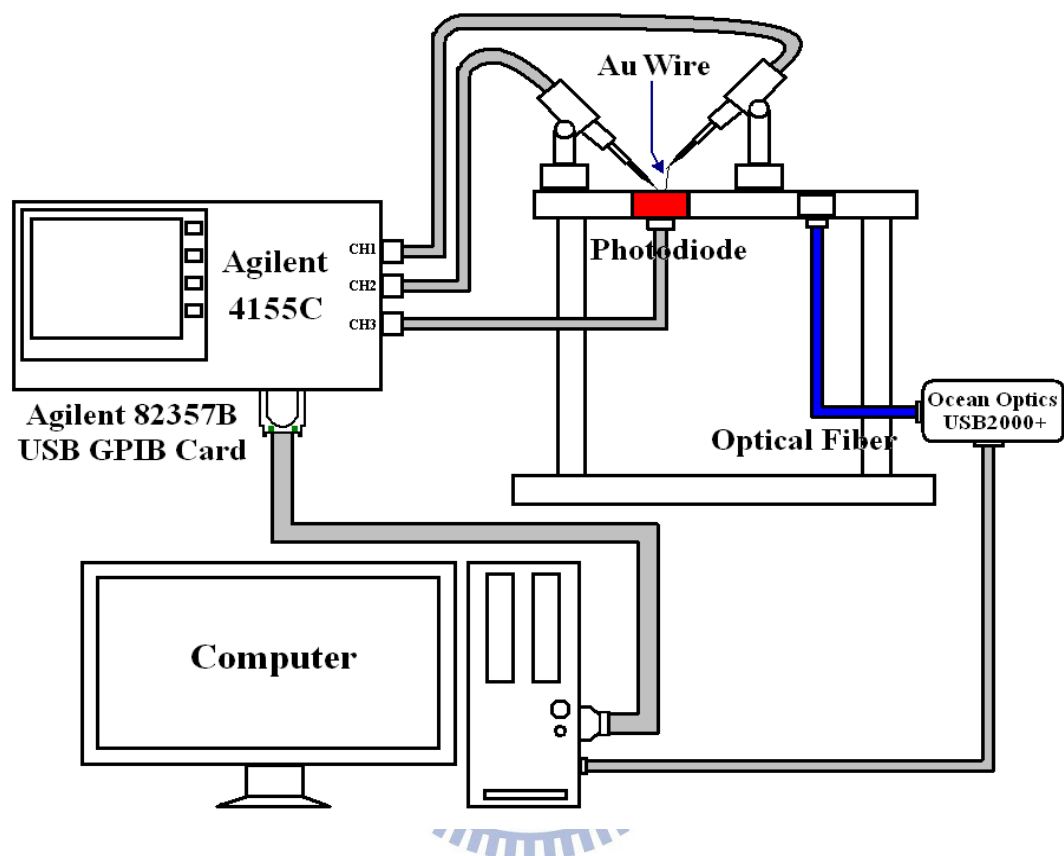


圖 20、量測平台示意圖

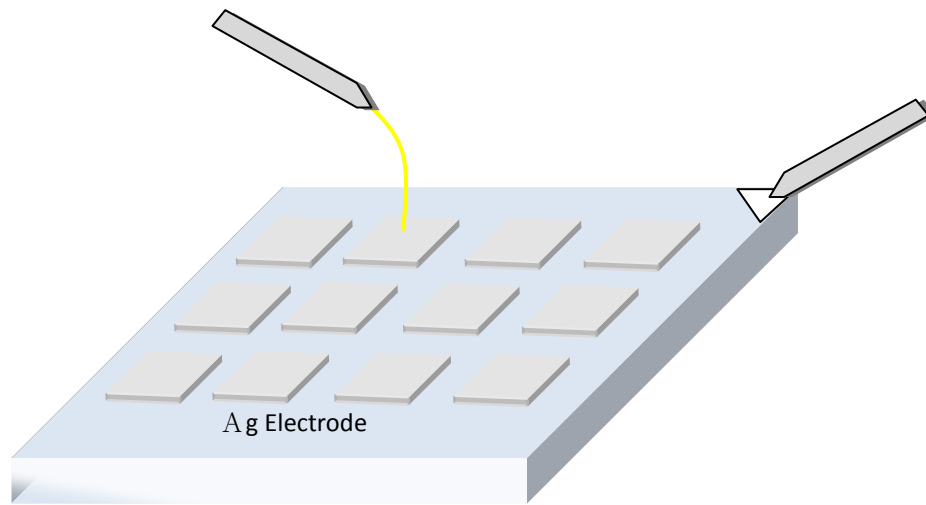


圖 21、元件處於量測時的局部放大示意圖

3.4 元件結構

本文的 LEC 元件是以一個三明治結構為主，一般將發光層夾在陰極和陽電極中間，且為下發光元件的形式，當發光層被驅動後光會朝四面八方發射，而金屬陰極會將光反射至朝下；本文內的白光 LEC 元件的各層結構如下表示：ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) (30 nm)/發光層(320 nm)/銀(100 nm)

其示意圖如下圖 22 所示：

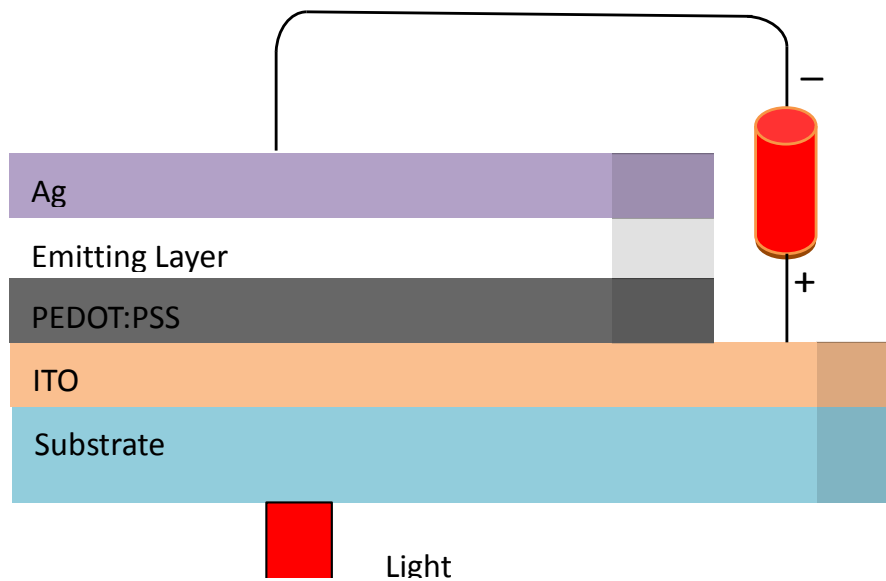


圖 22、元件結構示意圖

1. 陰極(Ag Cathode)：一般有機元件為了能使電子有效的注入發光層的最高未填滿軌域，通常都會使用低功函數的金屬作為電極，如：鋁(4.3 eV)、鎂(3.7 eV)和鈣(2.9 eV)等，但低功函數之金屬往往具有高活性，且易與環境中之水氧起反應，故一般常會使用較低活性的金屬覆蓋於其表面，或是使用合金的方式製成陰極，但這些方法都會造成製程上的成本提高；對於 LEC 而言，陰極的功函數並不是主要影響電子注入的原因，因此可使用一般低活性的金屬，如金、銀等，在本文中的 LEC 卻使用銀作為電極，因其取得容易，且本文的量測是處於極低水氧的環境，因此金屬不易與水氧發生作用。
2. 陽極(ITO Anode)：由 90%的銦加 10%的錫所組成，透明導電層需同時具備低阻值與良好透光率，因此 ITO 同時具備極佳的導電性(電阻係數可至 $2 \times 10^{-4} \Omega - \text{cm}$ 以下)，透光率可達到 90%以上，目前所使用 ITO 透明導電薄膜，主要是沉積於玻璃基板上，再切割製作成所需要的形狀及尺寸。
3. PEDOT:PSS 層：是一種高分子聚合物的水溶液，導電率很高，可以提高電洞注入至發光層的效率而在發光層與陽極間夾入此層，因 ITO 陽極為高功函數的導電層，其與發光層的最高已填滿軌域之間有相當大

的能障，會造成元件有較高的驅動電壓，因此加入一層其材料的最高已填滿軌域介於陽極和發光層之間，一來可以增加電洞注入效率使其元件效率提升，又可降低驅動電壓，另外還具有降低 ITO 表面粗糙度的功用，進而提升其表面形態，且有效降低元件短路的效應，減少漏電流產生。

4. 發光層：發光層為離子性過渡金屬錯合物和染料的混合層，又可依摻雜濃度來區分之。

(元件 I)：發光層含 1 號錯合物(79.7 wt.%)、2 號染料(0.3 wt.%)和 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ (20 wt.%)。

(元件 II)：發光層含 1 號錯合物(79.5 wt.%)、2 號染料(0.5 wt.%)和 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ (20 wt.%)。

(元件 III)：發光層含 1 號錯合物(79.2 wt.%)、2 號染料(0.8 wt.%)和 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ (20 wt.%)。

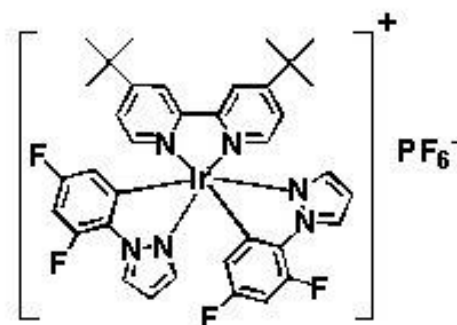


圖 23、分子結構式分別為 1 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$

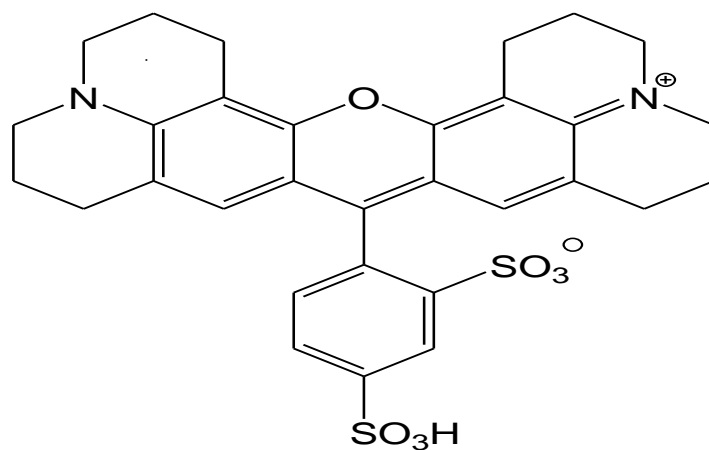


圖 24、分子結構式分別為 2 號染料 Sulforhodamine 101

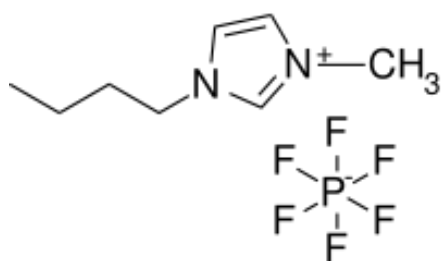


圖 25、離子性溶液 BMIM⁺(PF₆⁻)之結構式

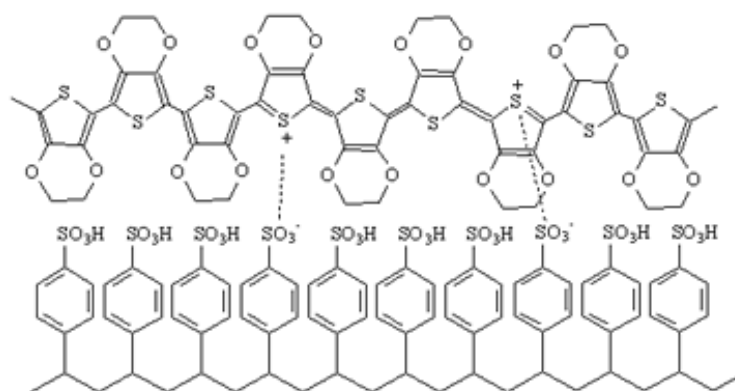


圖 26、PEDOT:PSS 之結構式

第四章 元件分析與討論

本論文利用磷光敏化作用，製作高效率白光有機發光電化元件，其以單層摻雜之白光 LEC，其實驗元件中皆摻入 20 wt% 的離子 ($\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$)，其目的為了增加發光層內的離子遷移率及元件反應時間。

圖 27 所示為主體 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 的發光頻譜和客體 sulforhodamine 101 的發光頻譜，其客體相關最高 PLQY_s 約 0.58，而主體 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 發光頻譜峰值約在 490nm，客體 sulforhodamine 101 的發光頻譜峰值約在 600nm，吸收頻譜峰值約在 580nm，其客體吸收與主體放光重合面積相當大，使得能量傳遞相當有效率 [32]。

圖 28 是記錄不同摻雜濃度比例的發光頻譜，由三種濃度中可以分析出，濃度愈高者，其在 600nm 的頻譜峰值愈大，由於摻雜濃度不高，紅光客體放光都不大。

在二種驅動電壓下與時間變化的外部量子效率的變化如圖 29~31 所示，剛開始施與電壓時只有少數的載子注入，所以外部量子效率很低，直到內部摻雜區慢慢提高載子注入時，隨著載子注入變化加快，外部量子效率也會向上快速上升到最高值，其元件 I 的驅動壓、外部量子效率、亮度及能量率如表格 3 所示，分別為 3.6 伏特的 (7.5 %、12.6 cd/m^2 、13.6 lm/W)、3.8 伏特的 (7.9 %、19.3 cd/m^2 、15.6 lm/W)、而元件 II 分別為 3.6 伏特的 (7.3 %、7.2 cd/m^2 、13.5 lm/W)、3.8 伏特的 (7.5 %、8.0 cd/m^2 、14.2 lm/W)，當元件在壓驅動時，其主動層內會在 P 型及 n 型摻雜區中間產生電化學接面，隨著電壓的變化其電化接面的寬度也會變化，而當高驅動電壓的情況下，載子注入的數量會變多，使離子遷移率上升，激子直接產生再複合的機率也會變大，而在不同濃度下，當摻雜濃度增加，元件的外部量子效率也呈現下降的趨勢，其原因載子捕捉現象更明顯了，影響了電洞電子在主動層中的移動，因此造成載子不平衡現象，所以其電流密度相對較低。若將元件的壽命為元件從最高效率起至效率只剩最高效率一半所需之時間，可發現當驅動電壓升至 3.8 伏特時，元件的壽命皆為減少，其說明了越高驅動電壓帶來越快的反應速度和較高的亮度，但會犧牲掉元件本身的穩定性，其原因電場與電流

密度會隨驅動電壓上升而增加，而加速內部離子的氧化還原作用，使得元件加速毀損，如圖 37 由元件 II、III，電流密度皆比元件 I 較低，以至於元件毀損率會比較小，元件的穩定性除了主體材料優良的特性外，而客體摻雜濃度可抑制電流密度，更進一步延長了元件的壽命。

表 3 元件電性量測結果整理

Device (SR 101 concentration)	Bias (V)	CIE (x, y) ^a	CRI ^a	t_{\max} (min) ^b	L_{\max} (cd m ⁻²) ^c	$\eta_{\text{ext, max}}$ (%) ^d	$\eta_{\text{p, max}}$ (lm W ⁻¹) ^e	$t_{1/2}$ (min) ^f
I (0.3 wt%)	3.6 V	(0.32,0.31)	75	86	12.6	7.5	13.6	125
	3.8 V	(0.30,0.30)	73	60	19.3	7.9	15.6	85
II (0.5 wt%)	3.6 V	(0.33,0.33)	79	330	7.2	7.3	13.5	170
	3.8 V	(0.30,0.31)	73	310	8	7.5	14.2	170
III (0.8 wt%)	3.6 V	(0.31,0.35)	78	290	2.2	6.9	14.2	200
	3.8 V	(0.31,0.33)	77	240	2.9	6.9	14.3	180

^a 將電激發光頻譜代入程式並計算得之。 ^b 元件達到最大亮度所需之時間。 ^c 在固定驅動電壓下元件達其最大亮度數值。 ^d 在固定驅動電壓下元件達其最大外部量子效率。 ^e 在固定驅動電壓下元件達其最大能量效率。 ^f 在固定驅動電壓下其元件從最大亮度衰退至最大亮度的一半所需時間。

影響有機光電元件的外部量子效率，主要的為出光率，但實際上元件的外部量子效率都低於磷光系統的理論外部量子效率，其主要影響的有載子注入不平衡，還有螢光材料，在磷光敏化機制中的能量傳遞，以磷光為主的主體材料上可依單重激發態的能量經由 Förster 能量轉移到客體的單重激態，但也會經由 Dexter 能量轉移到客體上的三重激態，但

若客體為螢光材料，則只會經由 Förster 能量轉移到客體的單重激態，最終再藉由 Förster 能量傳遞快速的進入到螢光發光客體，使得元件整體產生效率較高的螢光發光機制，達到提升螢光元件的外部量子效率的目的，而當客體材料摻雜濃度愈高時，分子之間距離也跟著縮短，使得載子被捕捉機率也增加，同時也會發生在三重激發態，因此摻雜濃度愈高時，元件效率受到影響的情形也愈嚴重，但元件整體的外部量子效率已經超越過主客體以螢光為主的全螢光系統外部量子效率，也證明磷光敏化系統確實可提升螢光元件的外部量子效率[30]。

圖32 和33記錄了在不同濃度元件的電激發光頻譜，其頻譜對藍光波段的變化而言，主要是以不同能態的光子密度被重新分配，使只有特定波長的光在符合共振腔模式下，得以在特定的角度射出，因此光波的半高寬也會變窄，光波波長也會不一樣，也利用光學可以導出共振腔發光光譜如圖34所示。如圖35元件I、II、III的白光仍可達到CIE座標標準值(0.33, 0.33)附近，對固態照明極為重要的演色性係數(CRI)而言，不論在3.6伏特到3.8伏特的演色性係數都可以維持在70以上，再加上由於共振腔效應使得綠光被抑制，所以CIE座標可以變得比較接近(0.33, 0.33)。

如圖 36~38 所示能源效率，紅光的部分，在不同摻雜濃度下，由於摻雜濃度愈高，所受到 Trapping 的影響程度就愈高，因此造成能源效率會向下降低，而在驅動電壓 3.6 伏特至 3.8 伏特之間與時間相依的電流密度和亮度皆記錄在圖 39~42，元件皆顯示了與時間相依的亮度和電流密度有相同的特性，一開始施予電壓如 3.6 伏特、3.8 伏特去驅動時，亮度會隨電流增加而逐漸到達最大亮度，而元件 I 在 3.8 伏特下的電流密度向上增大，其亮度也會從 13.6 cd/m^2 變成 19.3 cd/m^2 ，而元件 II、III 則也會由 7.2 cd/m^2 增至 8.0 cd/m^2 和 2.2 cd/m^2 增至 2.9 cd/m^2 ，達最大值之後亮度會開始下降且依不同電壓會有不同下降的比例，通常電壓越大下降比例會越大。

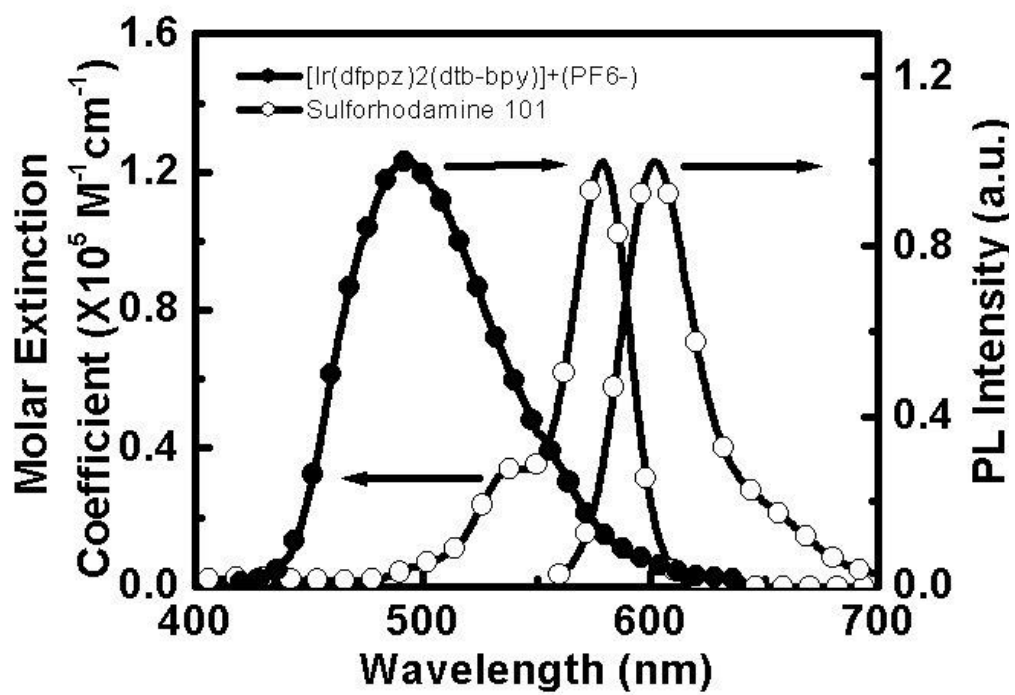


圖 27、 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 的發光頻譜與 Sulforhodamine 101 的吸收發光頻譜

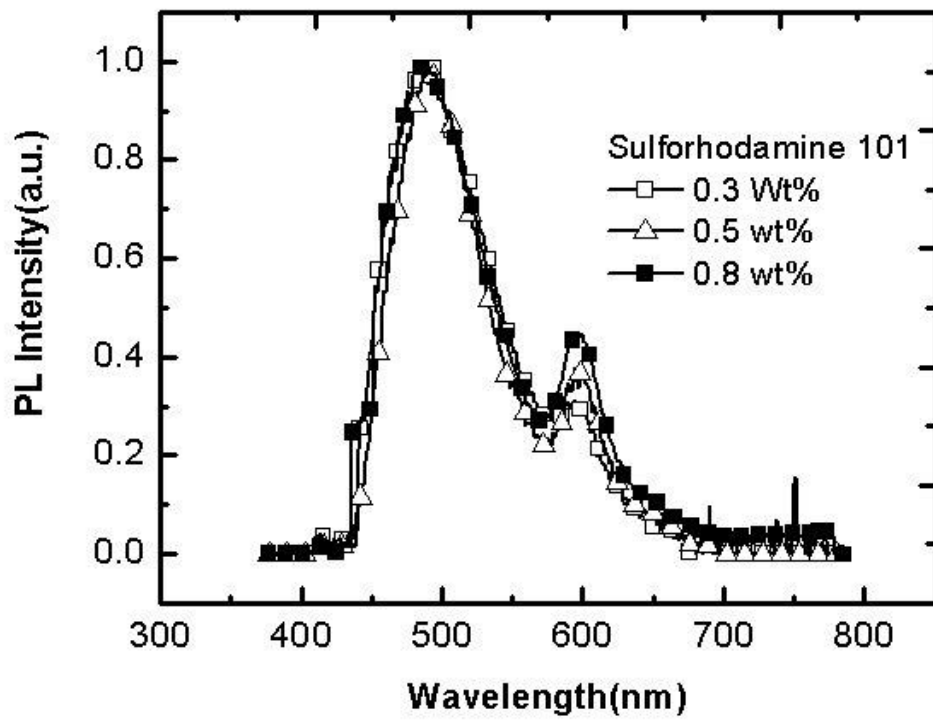


圖 28、Sulforhodamine 101 各摻雜濃度比例的

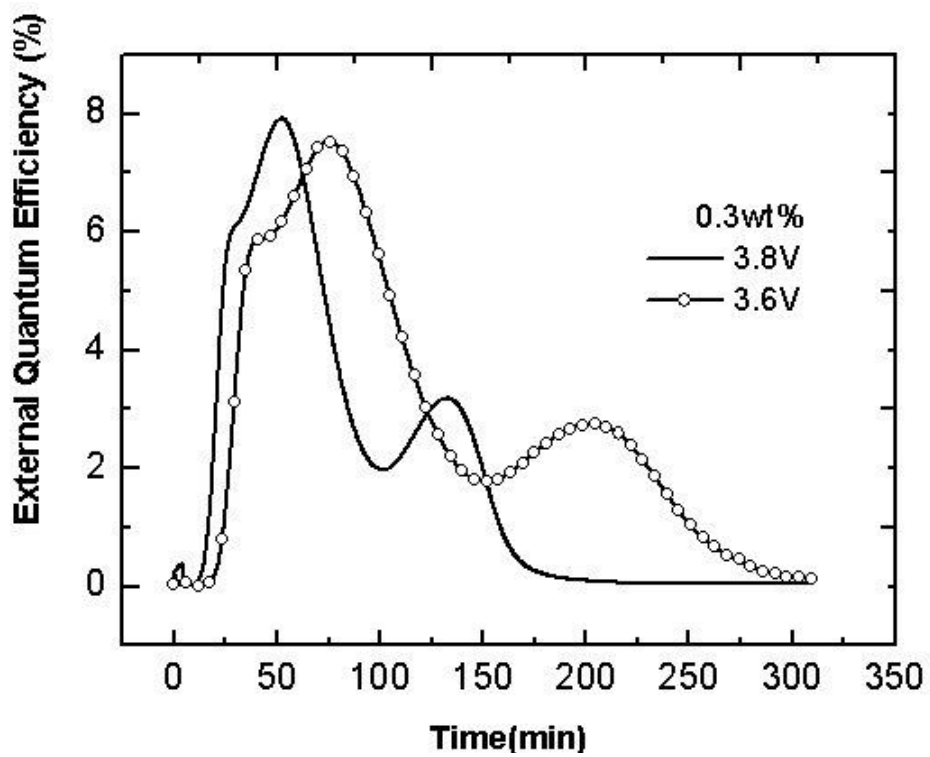


圖 29、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.3% 元件外部量子效率

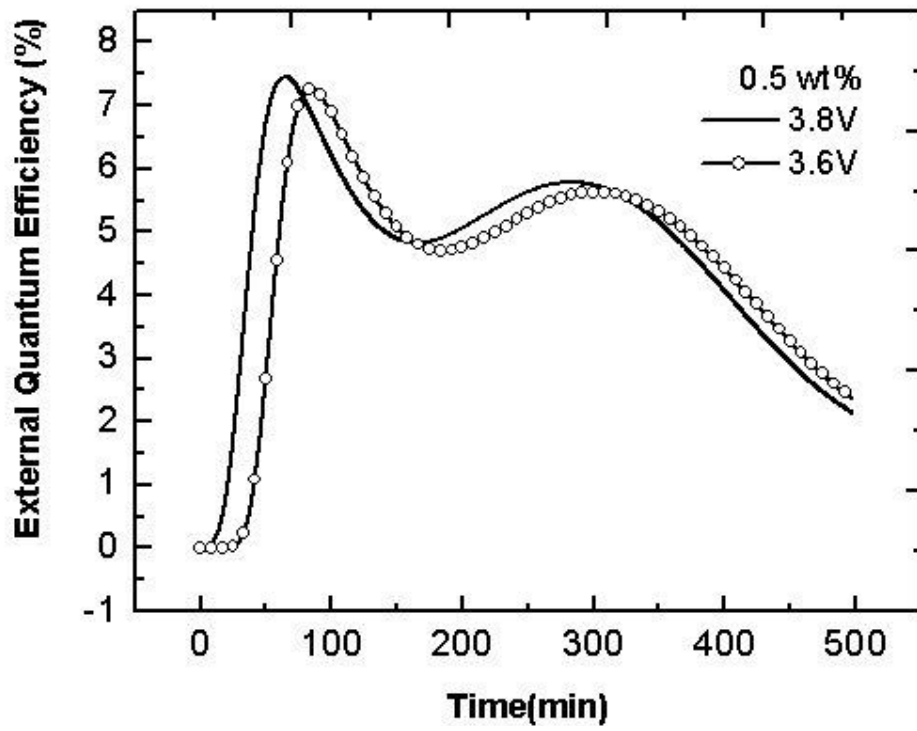


圖 30、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 元件外部量子效率

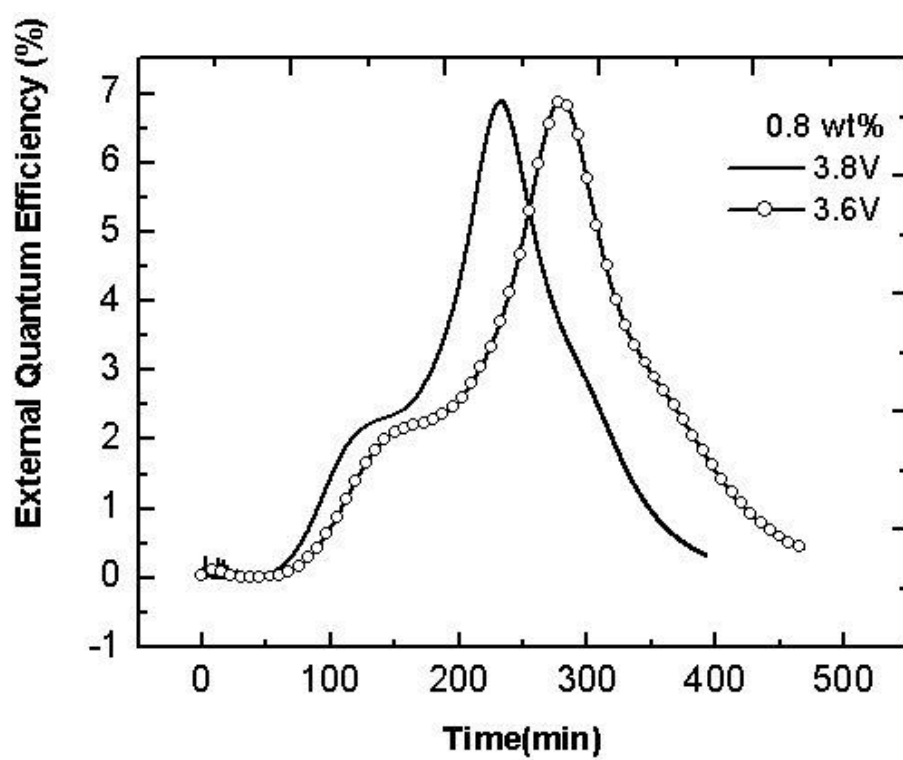


圖 31、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.8% 元件外部量子效率

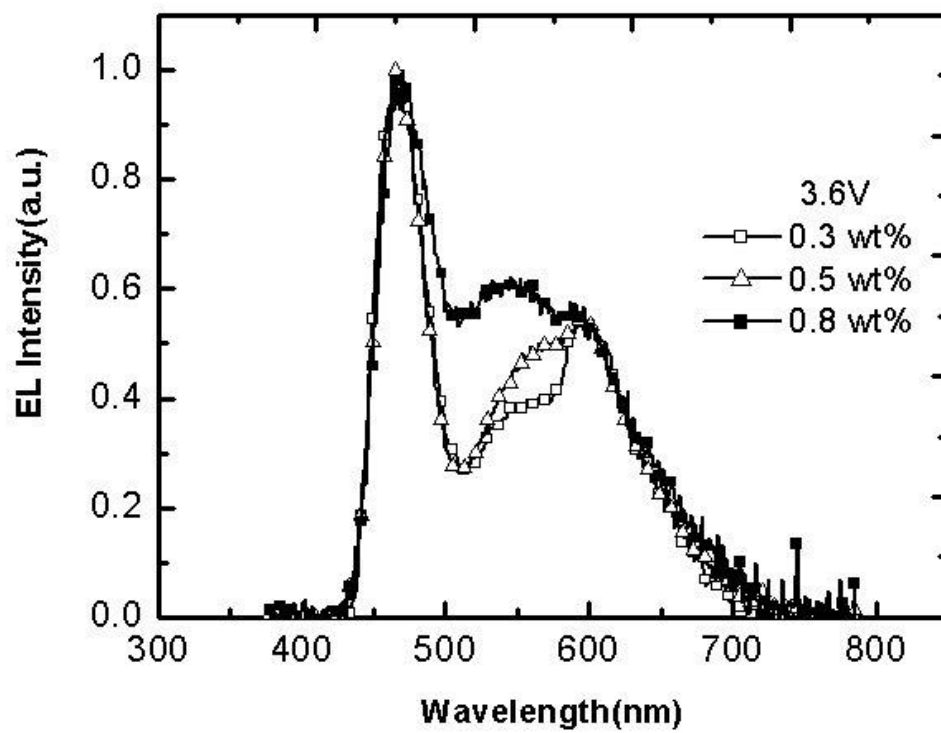


圖 32、3.6V 偏壓下各摻雜濃度比例的 EL 頻譜

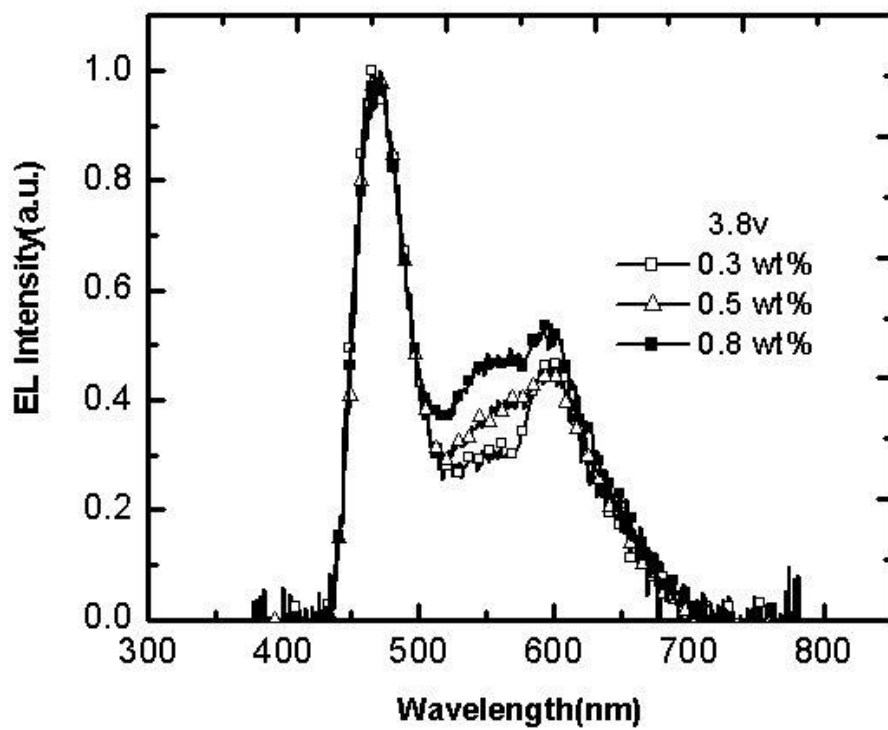


圖 33、3.8V 偏壓下各摻雜濃度比例的 EL 頻譜

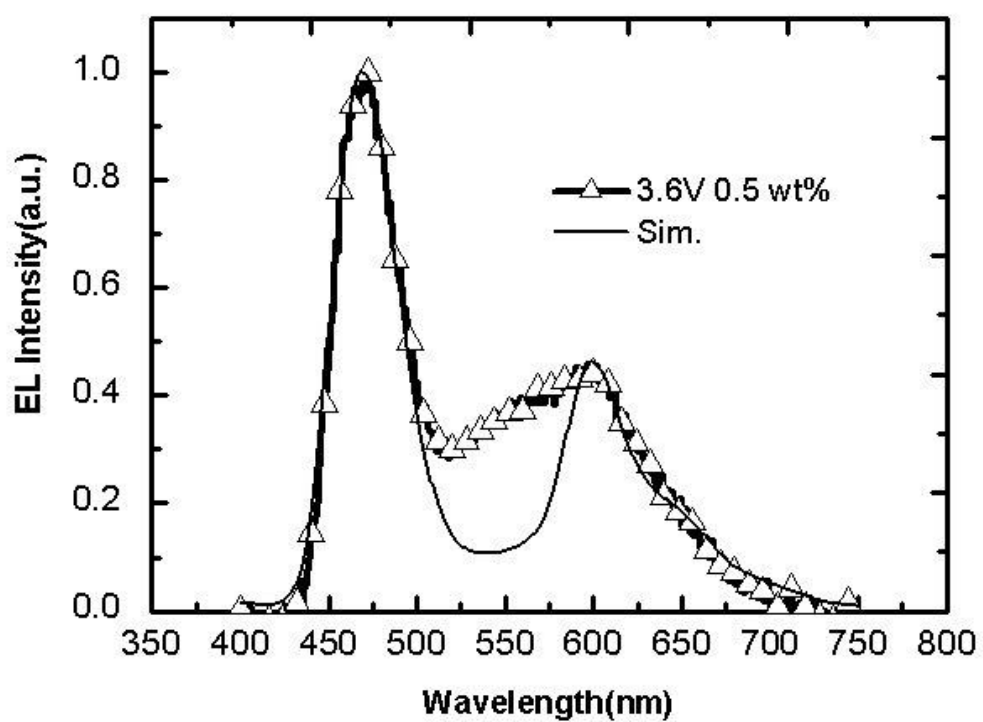


圖 34、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 與模擬計算發光頻譜

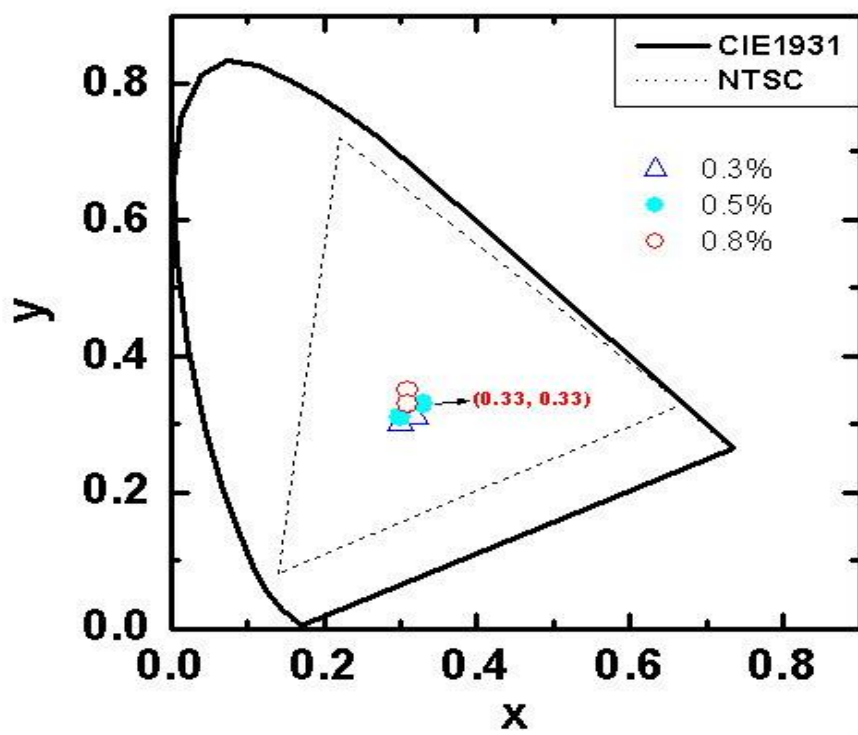


圖 35、Sulforhodamine 101 摻雜濃度與 CIE 色座標

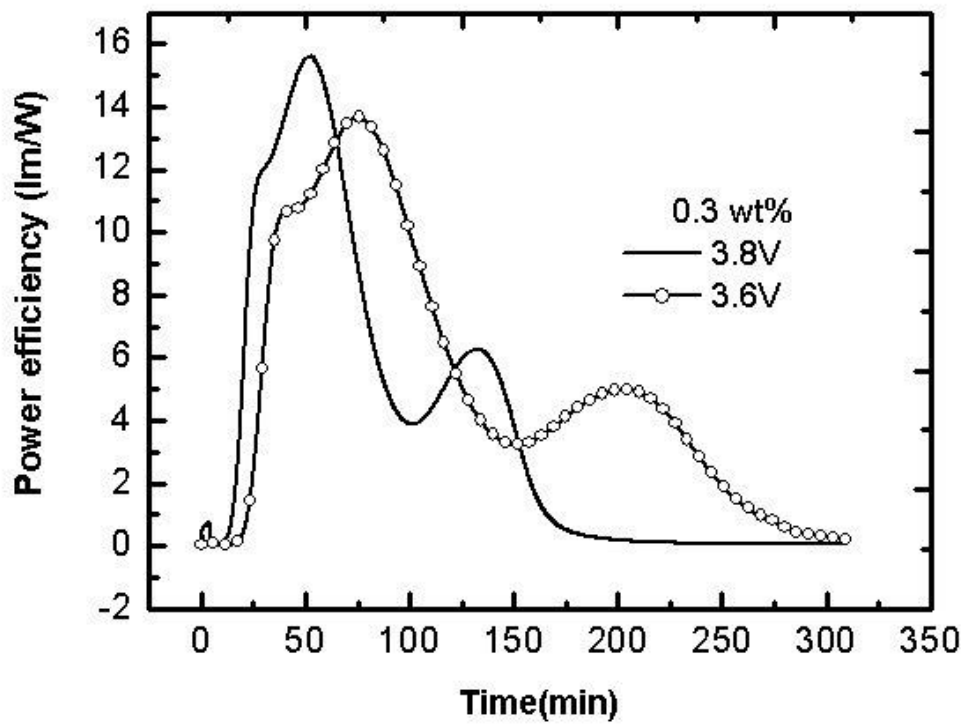


圖 36、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.3% 元件能源效率

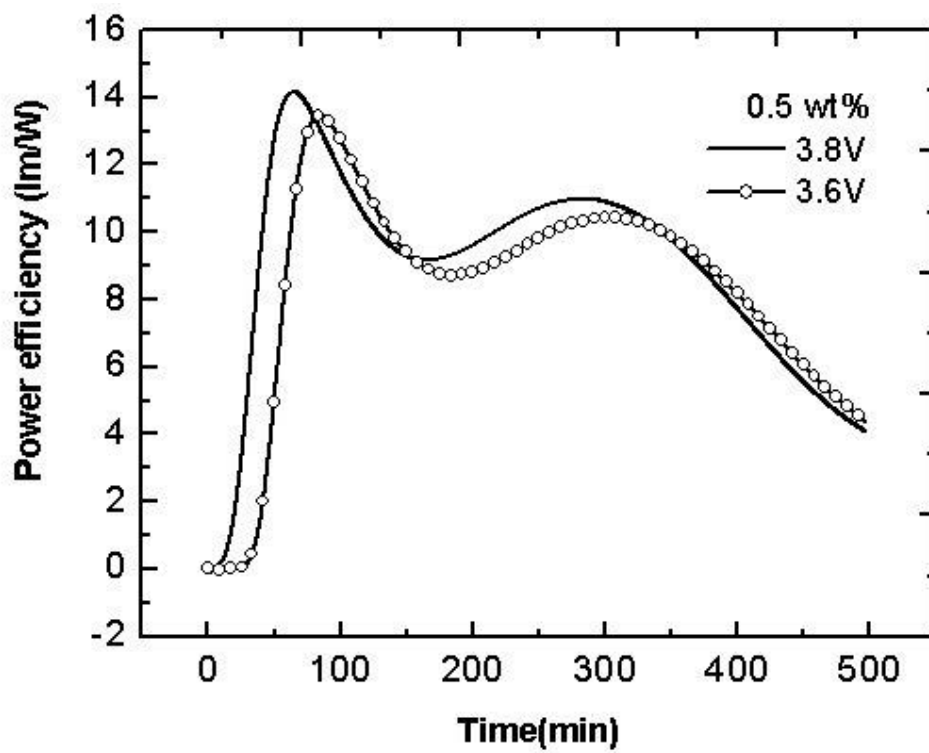


圖 37、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 元件能源效率

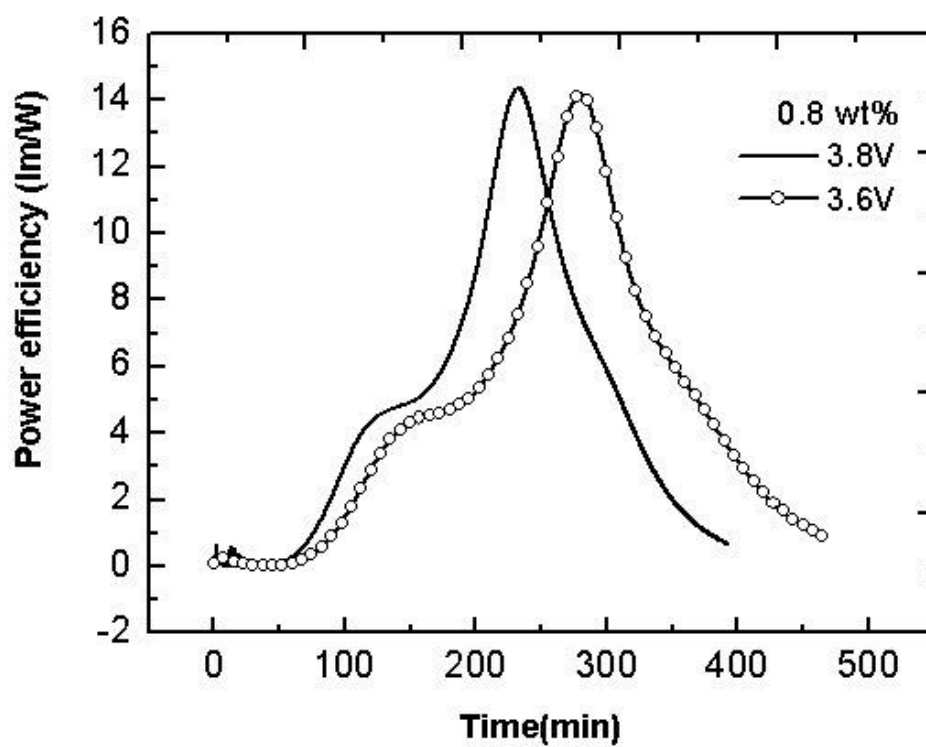


圖 38、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.8% 元件能源效率

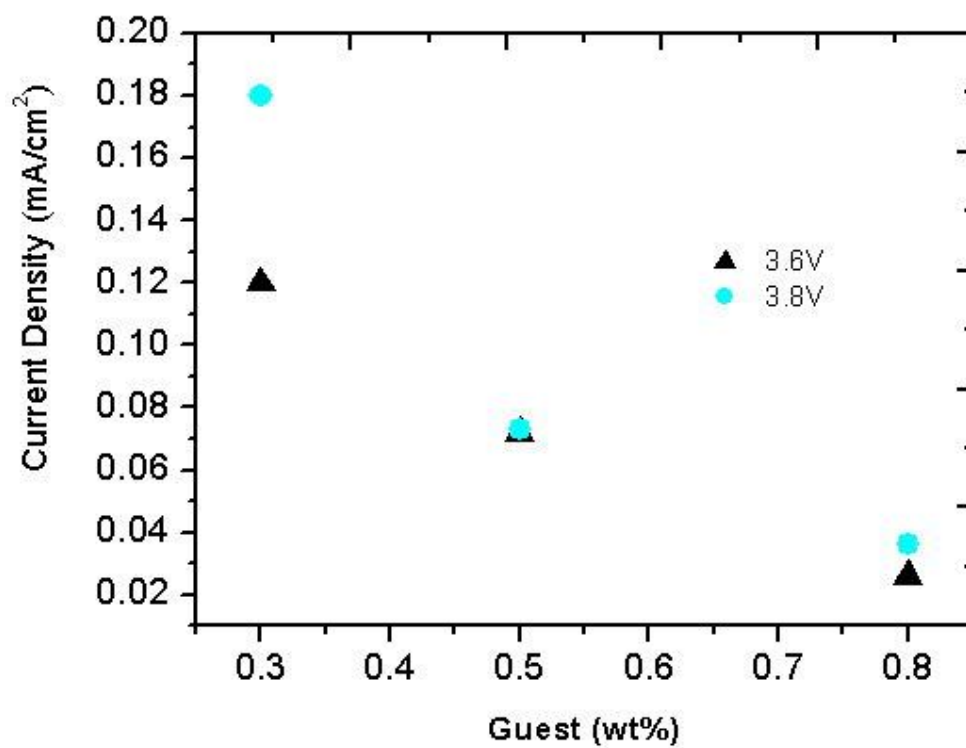


圖 39、Sulforhodamine 101 摻雜濃度與電流密度

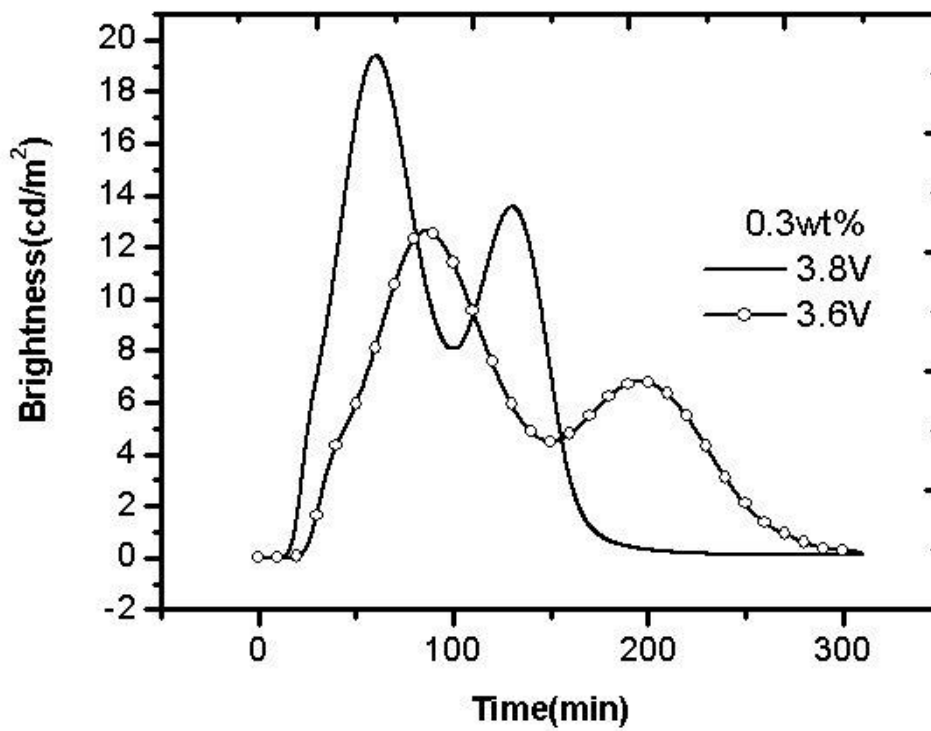


圖 40、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.3% 元件亮度

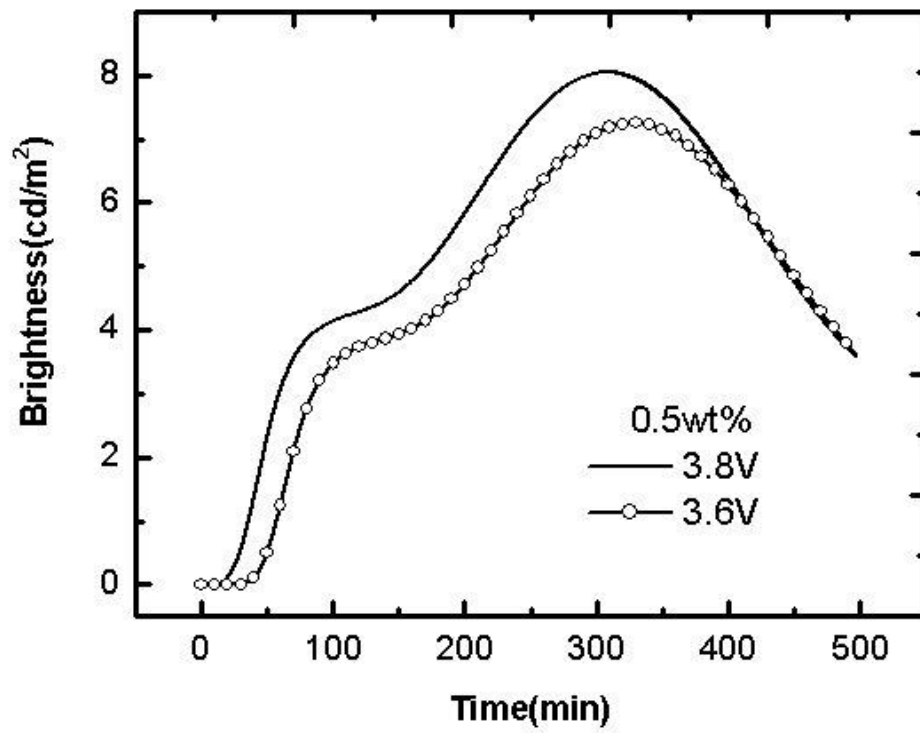


圖 41、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.5% 元件亮度

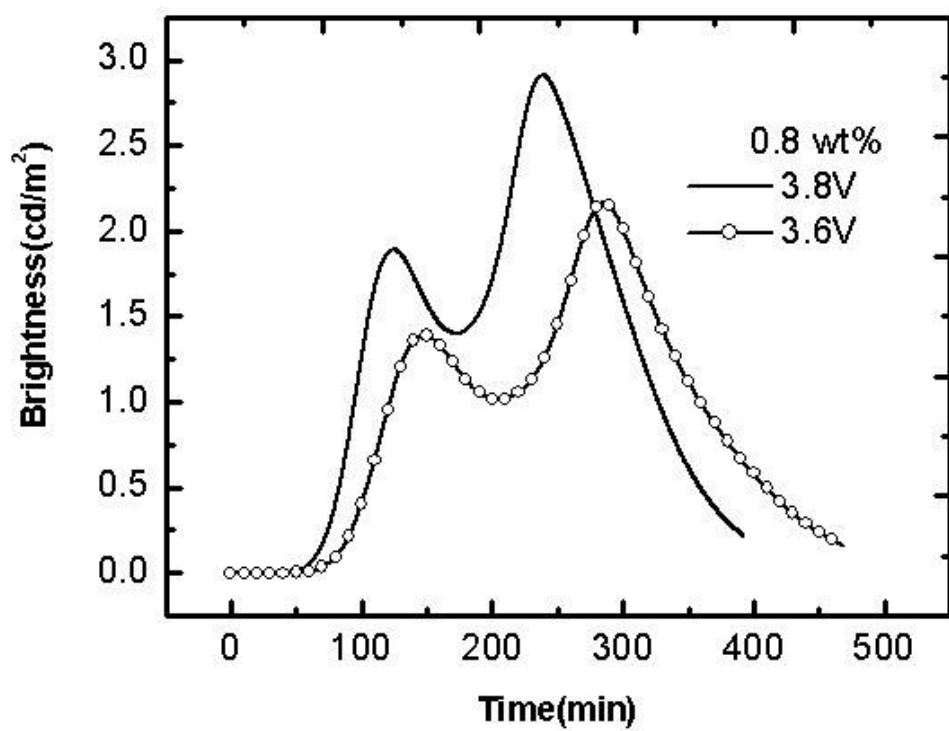


圖 42、Sulforhodamine 101 摻雜濃度 0.8% 元件亮度

第五章 結論

- I. 本論文研究利用磷光敏化作用，可以製作高效率白光有機發光電化元件。
- II. 其以單層摻雜之紅光染料 Sulforhodamine 101，依摻雜比例決定元件的外部量子效率、能源效率、電流密度，由實驗結果得知，當摻雜比例 0.3 wt%時可以得到最高外部量子效率，其 EL 頻譜中也可得 CIE 座標維持在(0.33, 0.33)左右。
- III. 此外，元件的發光層厚度，剛好經過內部的反射及折射，即形成類似微共振腔機制，這樣的機制可能會產生建設性或破壞性的干涉，進而改變頻譜，讓藍光半高寬變小，更加飽和。
- IV. 本論文研究藉由 20 wt%的離子性溶液(BMIM⁺(PF₆⁻))，增加發光層內的離子遷移率及元件反應時間。

本文的結果仍有很大的改善空間，若未來可以使用更高效率的紅光客體作摻雜，將能再提升白光元件的外部量子效率、CRI 等表現。而由於 LEC 是 p 型與 n 型摻雜形成，須經由氧化還原反應產生，才能達到最大亮度與最高效率，需要等待元件形成穩定成長，因此反應的時間較長，雖可以添加鹽類加速反應，但若應用在商業化商品上，卻是一段很長的反應時間。雖然目前學術界已經有許多研究方式，以改變元件材料或結構來改進點亮速度或壽命週期。若須應用在照明上，則須大幅提升發光效率，主要改善項目包括發光、低電壓化與光線取出效率等，而出光線取出效率與有機材料層的折射率有依存性，亦即互動關係。根據司奈爾法則計算，目前能夠利用的光線取出效率大約只有 20%，若改善光線取出效率，可以達到二倍左右的提升。另外 LEC 元件亦具有很強的柔韌性，在不折損電極的前提下，可任意裁剪或彎曲而不影響有機元件的發光性能，因此應用在狹小空間的汽車或飛行器上，能發揮 LEC 的特有優勢力。

參考文獻：

- 1 M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals", Journal of Chemistry Physics, 38, 2024, December 1962
- 2 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic Electroluminescent diodes", Applied Physics Letters, 51(12), 913, September 1987
- 3 J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, 347, 539, October 1990
- 4 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
- 5 Q. Pei, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells", Science, 269, 1086, August 1995
- 6 J. C. DeMello, " What's in a name", Nature Materials, 6, 796, November 2007
- 7 Jason D. Slinker, "Operating mechanism of light-emitting electrochemical cells" , Nature Materials, 7, 168. September 2007
- 8 J. Kido, et al., "White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(*N*-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes", Applied Physics Letters, 64, 815, November 1993
- 9 B. W. D' Andrade, S. R. Forrest, "White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting", Advanced Materials, 16, 1585, September 2004
- 10 X. Gong, et al., "Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-Light Emission with High Efficiency", Advanced Materials, 17, 2053, September 2005
- 11 J. Huang, et al., "Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices", Advanced Materials, 18, 114, January 2006
- 12 H. C. Su, et al., "Highly Efficient Orange and Green Solid-State

- Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Ir^{III} Complexes with Enhanced Steric Hindrance", Advanced Functional Materials, 17, 1019, April 2007
- 13 H.-C. Su, et al., "Efficient solid-state host-guest light-emitting electrochemical cells based on cationic transition metal complexes", Applied Physics Letters, 89, 261118, December 2006
- 14 H.-C. Su, et al., "Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes", Journal of American Chemical Society, 130, 3413, February 2008.
- 15 H.-C. Su, et al., "Decreased Turn-On Times of Single-Component Light-Emitting Electrochemical Cells by Tethering an Ionic Iridium Complex with Imidazolium Moieties", Chemistry an Asian Journal, 3, 1922, November 2008.
- 16 H.-C. Su, et al., "Solid-state light-emitting electrochemical cells employing phosphor-sensitized fluorescence", Journal Materials Chemistry, 20, 5521, November 2010
- 17 D. F O' Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters. 74 , November 1999
- 18 M. A. Baldo, et al., "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer", Nature, 403, 750, February 2000
- 19 S. Van reen, et al., " A Unifying Model for the Operation of Light-Emitting electrochemical Cells" , Journal of the American Chemical Society, 132, 13776, May 2010
- 20 P. N. Murgatroyd, " Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect " , Journal of Physics. 3, 151 , February 1970
- 21 J. Frenkel, Phys. Rev.," On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors" , 54, 647, October

- 1938.
- 22 M. A. Lambert and P. Mark, "current Injection in Solids" , New York: Academic, 1970.
 - 23 S. Barth, U. Wolf, H. Bassler, P. Muller, H. Riel, h. Westweber, P. F. Seidler, and W. Riess, " Photogeneration and transport of charge carriers in hybrid materials of conjugated polymers and dye-sensitized TiO₂," Phys. Rev., B 60, 8791, September 1999
 - 24 M. Kiy, I. Biaggio, M. Koehler, and P. gunter, Applied Physics Letters, 80, 4366, March 2002
 - 25 A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and Julia M. Philips, " Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes " Journal of Applied Physics, 80, 6954, December 1996
 - 26 E. F. Schubert, N. E. J. Hunt, M. Micovic, R. J. Malik, D.L. Sivco, A. Y. Cho, and G. J. Zydzik, "Highly Efficient Light-Emitting Diodes with Microcavities" , SCIENCE, 265, 943, April 1994
 - 27 S. Tokito, T. Tsutsui, Y. Taga, "Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions " , Journal of Applied Physics , 86, 2407, May 1999
 - 28 S.R. Forrest, D. D. C. Bradley, M. E. Thompson, "Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices" , Advanced Materials, 15,1043, September 2003
 - 29 Colorimetry, commission Internationale de l' Eclairage(CIE), Paris, 1986
 - 30 Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources, Commission Internationale de l' Eclairage (CIE), Paris, 1974.
 - 31 S. T. Parker, et al., "Improved Turn-on Times of Iridium Electroluminescent Devices by Use of Ionic Liquids", Chemistry of Materials, 17, 3187, June 2005
 - 32 A. B. Tamayo, et al., "Cationic Bis-cyclometalated Iridium(III)

Diimine Complexes and Their Use in Efficient Blue, Green, and Red Electroluminescent Devices", Inorganic Chemistry, 44, 8723, November 2005

