

# 國立交通大學

## 照明與能源光電研究所

### 碩士論文

離子性聚芴高分子  
在白光電化學元件的應用

White Light-Emitting Electrochemical Cells  
Based on Single-Component Polyfluorene Electrolytes

研究生：劉柏村

指導教授：蘇海清 副教授

中華民國一百零二年六月

# 離子性聚芴高分子在白光電化學元件的應用

White Light-Emitting Electrochemical Cells

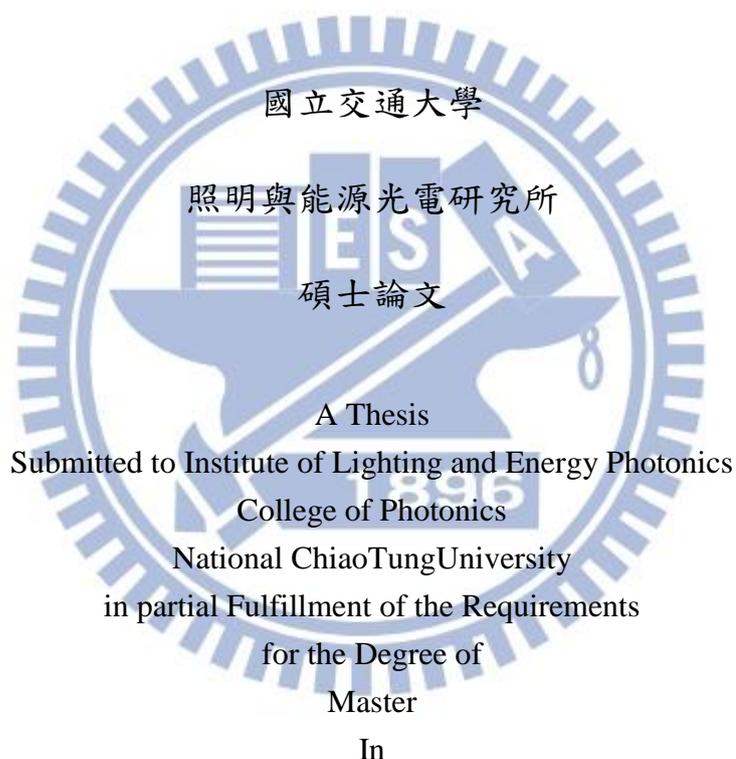
Based on Single-Component Polyfluorene Electrolytes

研究生：劉柏村

Student : Bo-Cun Liu

指導教授：蘇海清

Advisor : Hai-Ching Su



Lighting and Energy Photonics

June 2013

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年六月

# 離子性聚芴高分子在白光電化學元件的應用

學生：劉柏村

指導教授：蘇海清副教授

國立交通大學照明與能源研究所碩士班

## 摘要

固態白光電化學元件其簡易的結構、溶液式製程、低功耗及可使用低活性金屬，在未來會比其它有機發光元件更具潛力，不論是在照明或是各種顯示技術方面等等。本文發表新型白光離子性高分子材料，兼具藍光與黃光基團，所以單一材料就可發白光，可以避免不同光色的材料混合時，因極性的不同發生相分離現象。

此高分子的成膜性佳，經旋轉塗佈後膜層均勻，每個元件所表現出來的特性相當一致，在低電壓 3 伏特下創造了目前高分子白光電化學元件最高的功率效率 1.56 流明/瓦，外部量子效率 0.3 %，在光色部分色座標非常接近 CIE'1931 (0.33, 0.33)、演色性指數大於 85，以上實驗結果說明本文材料具有高度應用潛力。

# White Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Single-Component

## Polyfluorene Electrolytes

Student : Bo-Cun Liu

Advisor : Hai-Ching Su

Institute of Lighting and Energy Photonics

National Chiao Tung University

### Abstract

A series of polyfluorene (PF) electrolytes bearing  $\text{BF}_4^-$ , or  $\text{PF}_6^-$  counterions were used in light-emitting electrochemical cells (LECs). 2,1,3-Benzoselenadiazole moieties were incorporated into polymer main chains to produce single-component white light-emitting polymers. The optimized spin-coated LECs showed a maximum power efficiency of 1.56 lm/W at a low operation bias of 3 V. The single-component LEC device exhibited pure white light emission with CIE'1931 coordinates approaching (0.33, 0.33) and high color rendering index (CRI) >85, referring to its potential use in solid-state-lighting application.

## 致謝

首先要感謝蘇海清教授兩年來的無私教導，教授總是最親和的方式來指導我，並且教授給我們的自由度很高，讓我學習到可以不用讓他人監督就可以自己督促進度，讓我額外學習更多的基礎知識；同樣非常感謝已畢業的廖志騰學長、伍弘寶學長、楊中凱學長、何育哲學長、蘇宜瑩學姐，指導我實驗上的問題及實驗室所有大小事務，感謝蔡佳昇學長所提供的材料，感謝張元佩同學、王亭瑋同學不管在學業上及研究上都幫助我很多，也很感謝關心我的呂融昇學弟、孫瑞學弟、李佳陵學妹跟朋友。最後要感謝我的家人，因為他們的支持我才能順利就讀交大研究所。



# 目錄

中文摘要 .....	i
英文摘要 .....	ii
致謝 .....	iii
目錄 .....	iv
圖目錄 .....	vi
表目錄 .....	viii
第一章 序論 .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 有機發光元件回顧 .....	2
1.3 有機電化學發光元件回顧 .....	4
1.4 白光有機電化學元件回顧 .....	6
1.4.1 高分子材料 .....	6
1.4.2 iTMC 材料 .....	11
1.5 研究動機與目的 .....	15
第二章 理論基礎 .....	16
2.1 發光機制 .....	16
2.1.1 非輻射形式釋放 .....	18
2.1.2 輻射形式釋放 .....	18
2.2 LEC 元件驅動原理 .....	20
2.2.1 電化學模型 .....	20
2.2.2 電動力學模型 .....	22
2.3 效率計算 .....	23
2.4 色彩學 .....	25
2.4.1 色座標 .....	25
2.4.2 演色性 .....	26
2.4.3 相對色溫 .....	28

第三章 實驗內容及步驟.....	30
3.1 實驗設備介紹.....	30
3.2 元件製作流程.....	32
3.2.1 ITO 玻璃切割清洗.....	32
3.2.2 材料旋轉塗佈 .....	33
3.2.3 蒸鍍金屬電極 .....	33
3.3 元件結構.....	34
3.4 材料介紹.....	36
3.5 元件量測.....	37
3.5.1 量測設備 .....	37
3.5.2 量測方式 .....	38
第四章 實驗數據與分析.....	41
4.1 電性數據與分析.....	41
4.1.1 電壓與光色分析 .....	42
4.1.2 厚度與光色分析 .....	44
4.1.3 電性分析 .....	45
4.1.4 光色與時間分析 .....	49
第五章 結論.....	53
參考文獻.....	54

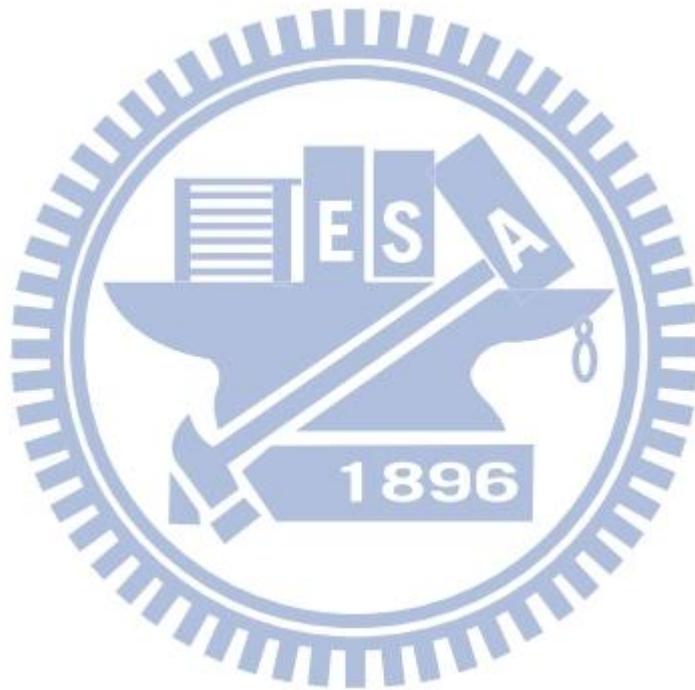
## 圖目錄

圖 1、典型多層有機發光二極體結構.....	3
圖 2、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 結構式.....	5
圖 3、BDOH-PF 結構式.....	7
圖 4、ITO/BDOHPF:PEO:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> /Al 單層結構 LEC.....	7
圖 5、芴噁二唑共聚物結構式.....	8
圖 6、芴噁二唑共聚物白光元件電激發光頻譜[16].....	8
圖 7、藍光、綠光、紅光材料結構式[17].....	9
圖 8、(a)分子間距太短導致只有紅光發光.....	10
圖 9、1 號藍綠光錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，2 號紅光錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，3 號橘光錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ [21].....	12
圖 10、(a)藍綠光、紅光的錯合物結構(b)元件結構圖[22].....	13
圖 11、圖左為藍綠光 iTMC 材料、圖右為紅光螢光染料[23].....	14
圖 12、(a)單重基態(b)單重激發態(c)三重激發態.....	16
圖 13、電子電洞在多層結構有機發光二極體的傳遞方式.....	17
圖 14、Jablonski 分子能階圖.....	19
圖 15、電子電洞結合產生的激發態.....	20
圖 16、電化學模型示意圖.....	21
圖 17、電動力學模型[35].....	22
圖 18、兩種驅動機制的電位變化示意圖[19].....	23
圖 19、發光路徑示意圖.....	23
圖 20、外部量子效率推算圖.....	24
圖 21、CIE 1931 色域座標圖.....	25
圖 22、計算 CRI 所需的八個測試光譜.....	27
圖 23、演色性向量系統表示圖.....	28
圖 24、CIE 1931 座標圖中的色溫曲線圖.....	29
圖 25、蒸鍍用金屬遮罩.....	33
圖 26、元件結構示意圖.....	34

圖 27、P1-BF <sub>4</sub> 、P1-PF <sub>6</sub> 結構圖 .....	36
圖 28、PEDOT:PSS 結構式 .....	37
圖 29、量測平台示意圖 .....	39
圖 30、量測時局部放大圖 .....	39
圖 31、元件與光電二極體的相對位置 .....	40
圖 32、元件 II 在三個電壓下的電激發光光譜[44] .....	43
圖 33、元件 IV 在三個電壓下的電激發光光譜[44] .....	43
圖 34、元件 I、II 在電壓 3 伏特的電激發光光譜[44] .....	44
圖 35、元件 III、IV 在電壓 3 伏特的電激發光光譜[44] .....	45
圖 36、元件 II 在三個電壓下的亮度（實心圖案）及電流密度（空心圖案） 對時間的變化圖[44] .....	46
圖 37、元件 II 在三個電壓下的外部量子效率（實心圖案）及功率效率（空 心圖案）對時間的變化圖[44] .....	47
圖 38、元件 IV 在三個電壓下的亮度（實心圖案）及電流密度（空心圖案） 對時間的變化圖[44] .....	48
圖 39、元件 IV 在三個電壓下的外部量子效率（實心圖案）及功率效率（空 心圖案）對時間的變化圖[44] .....	49
圖 40、元件 I 在(a) 3.0 伏特、(b) 3.3 伏特、(c)3.5 伏特電壓下的電激發光對 時間變化圖及該時間電激發光光譜的 CIE 坐標[44] .....	51
圖 41、元件 III 在(a) 3.0 伏特、(b) 3.3 伏特、(c)3.5 伏特電壓下的電激發光 對時間變化圖及該時間電激發光光譜的 CIE 坐標[44] .....	52

## 表目錄

表 1 、OLED 與 PLED 比較 .....	4
表 2 演色性指數與評價所適用範圍 .....	27
表 3、元件 I、II、III、IV 的電性與效率[44].....	41



# 第一章 序論

## 1.1 前言

有機電激發光早在約五十年前就被發現，當時由於驅動電壓過高及亮度極為微弱，並沒有被科學家所注意，而只能探討一些有機分子結晶的電荷注入、傳輸及放光的研究而已。有機發光元件開始被關注是在 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(organic light emitting diode, OLED)，從此 OLED 就此誕生了。在往後的日子，科學家投入大量的時間與精力，如今 OLED 已發展得非常成熟，OLED 與液晶顯示器相比擁有更好的高色彩飽和度、高對比度、高亮度、反應時間較快速、輕薄的體積、可製作可撓式面板、面發光特性等等優點，因此 OLED 被稱為下一代的平面顯示技術。而 OLED 不單單只應用在平面顯示技術上，還可以用在照明，比起傳統螢光燈或是 LED (light emitting diode)燈管，OLED 由於是面光源特性，發出的光源不會刺眼，對於人眼來說較為輕鬆[1]。

近年來各家企業努力想把 OLED 這項技術有效應用並降低成本，但目前 OLED 在製造上難以大量且大面積的製造，使得 OLED 一直無法在市面上普及，所以希望可以減化製程上的複雜性，同時達到像 OLED 的優點，因此誕生了有機發光電化學元件 (light emitting electrochemical cells, LECs)，有效改進了 OLED 的缺點，其可使用低活性金屬及溶液製程來改善 OLED 的製作困難度及成本，且可以做成單層結構更加簡化製程。

## 1.2 有機發光元件回顧

最早的有機發光元件文獻在 1963 年 Pope 等人發表的[2]，使用蔥 (anthracene) 及蔥裡面摻雜四苯 (tetracene) 這兩種材料，分別以蒸鍍及溶液製程方式製作成 10 微米到 20 微米左右的膜，以銀做為兩端電極，用四百伏特的高電壓驅動才發出微弱的藍光，如此不佳的效率及高電壓，所以在當時並沒有獲得其他科學家的青睞。直到 1987 年柯達公司的鄧青雲博士等人使用熱蒸鍍的方式鍍上雙層有機螢光材料[3]，為了電子電洞注入平衡，陰極金屬使用鎂銀合金匹配功函數，陽極使用銦錫氧化物 (indium tin oxide, ITO)，其元件結構為 ITO/Diamine/Alq3/Mg:Ag，在 10 伏特的驅動電壓下獲得 1 % 的外部量子效率、1.5 流明/瓦 (lm/W) 的功率效率及 1000 燭光/平方公尺 ( $\text{cd/m}^2$ ) 的亮度，從此 OLED 的商業潛力吸引了全球的目光。

小分子材料製作的膜層容易有破碎及結晶現象，造成元件的損壞或老化的機率較高，若使用共軛高分子材料，可經由單體的合成來修飾材料特性且成膜性佳，最早在 1982 年 Patridge 等人使用 poly (n-vinylcarbazole) (PVK) 利用旋轉塗佈的方式製作第一個高分子發光元件[4]，1990 年 Burroughes 等人將 poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 用旋轉塗佈的方式做出單層高分子發光二極體 (polymer light emitting diode, PLED) [5]，其元件結構為 ITO/PPV/Al，外部量子效率達到 0.05 %，有別於 OLED 使用熱蒸鍍的方式鍍膜，PLED 使用溶液製程使其製程更加簡化，令學術界及工業界注目。

為了延長元件本身壽命、達到更高效率或是擴展電激光譜範圍，開始出現利用多層結構或是使用主客體摻雜等等方式來完成[1]。1987 年鄧青雲博士發表的文獻[3]除了提出熱蒸鍍概念外，也提出了利用多層結構來改善元件的效率，從此之後有機發光二極體就開始以發展多層結構為主流，如下圖 1 所示，其架構組成由陰極電極、電子注入層 (electron injecting layer, EIL)、電子傳輸層 (electron transporting layer, ETL)、有機發光層 (emissive layer, EL)、電洞傳輸層 (hole transporting layer, HTL)、電洞注入層 (hole

injecting layer, HIL)、透明導電陽極，往後 OLED 結構皆以此典型架構為範本[1]。1989 年鄧青雲博士更以主客體摻雜來改善元件特性表現[6]，其方式為客體發光材料以微量比例摻入主體發光材料，依據摻雜比例的不同來調整光色的比例及增加元件壽命的時間，同時增加了內部能量傳輸的效率進而提高了外部量子效率。

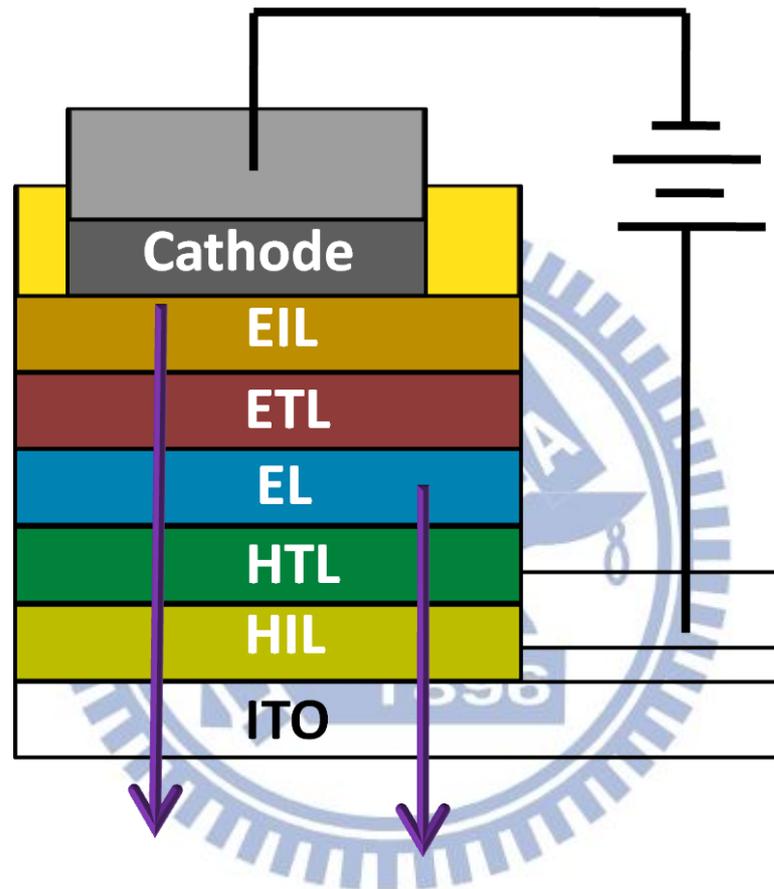


圖 1、典型多層有機發光二極體結構

OLED 與 PLED 之間最大的不同在於有機發光材料的差異，OLED 所使用的材料屬於小分子材料，分子量低於 3000，而 PLED 使用的是共軛高分子材料，其分子量大於數萬以上，造成其分子間的吸引力很強，所以成膜性較佳。而針對鍍膜方式之間的比較，OLED 大多採用真空鍍膜的方式進行，PLED 則是旋轉塗佈或是噴墨印刷的方式進行，其比較如下表 1。

表 1 、OLED 與 PLED 比較

	OLED	PLED
發光層材料	分子量 < 3000 易純化	分子量 >> 數萬 純化不易
製程設備	真空蒸鍍 (乾式製程) 真空蒸鍍及封裝為關鍵技術	旋轉塗佈或噴墨印刷 (濕式製程) 製程簡單
優點	元件良率高 壽命長 亮度高 蒸鍍製程自動化技術成熟	製程成本低廉 大尺寸製作 耐熱佳 可撓度高
缺點	真空製程成本高 小尺寸製程 不耐水氧	壽命短 薄膜易殘留溶劑
應用	高單價小尺寸面板	低單價大尺寸面板
成本	高	低
特色	驅動電路簡單 易彩色化 材料易合成及純化	投資成本低 元件特性簡單 耐高電流密度及高溫環境

### 1.3 有機電化學發光元件回顧

首篇有機電化學發光元件是在 1995 年 Pei 等人所發表[7]，主動層使用 poly[5-(2'-ethylhexyloxy)-2-methoxy-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 及 poly (ethylene oxide) (PEO) 混合而成，其結構為陽極/主動層/陰極的單層元件，MEH-PPV 為主要發光材料，LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 為離子性鹽類，提供可移動的離子，而 PEO 則是為了減緩高分子 MEH-PPV 和鹽類之間因極性不同而產生的相分離現象，也可以幫助載子的傳輸。

上述的發光系統都是以螢光系統為主體，但發光系統當中還有 75 % 的自旋三重態 (triplet state) 激子未能有效發光，為了使發光系統能夠百分之

百有效使用，可以利用過渡金屬的自旋軌域耦合特性使自旋三重態激子發光[1]，此種材料為離子性過渡金屬錯合物 (ionic transition metal complex, iTMC)，為傳統有機發光元件及 LEC 元件提供了另一個方向。此種材料可以提供元件內部三種機制，如載子注入、載子傳輸及載子複合發光，且單一材料並不會像高分子 LEC 元件因材料極性不同而產生相分離現象，其多重氧化還原態非常穩定，使帶有電性的載子能夠非常容易注入和傳輸[8]，首篇使用 iTMC 材料的文獻是在 1996 年由 Handy 等人所發表[9]，而在 1999 年，其發表的文獻中使用  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6)^{-}_2$ ，將元件的外部量子效率提高到 1 % [10]，其中 bpy 是 2,2'-bipyridine，圖 2 為  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  結構式。

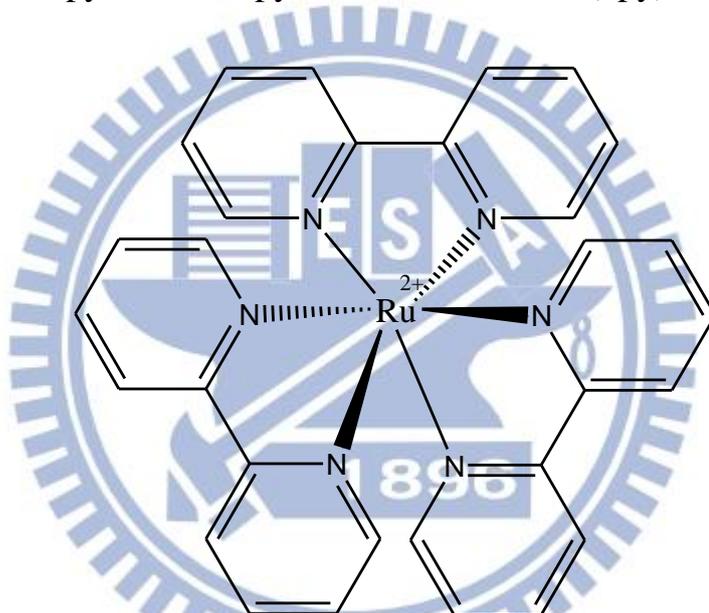


圖 2、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  結構式

當元件施加驅動電壓後，其材料的陰離子  $\text{PF}_6^-$  會因驅動電壓而解離出來並在電場作用下漂移。陰離子  $\text{PF}_6^-$  往陽極漂移，而陽離子基團  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  因空間結構巨大，較不受內電場影響而漂移，因陰離子在陽極累積，而陽離子雖不會漂移，但可將陽離子看似在陰極累積，如此陰陽離子的累積，就在電極附近形成類似 p-n 介面的摻雜區域，就如同電極跟發光層介面形成了歐姆接觸來幫助載子注入。且材料中含有過渡金屬，可以有效利用三重態激子的發光，使其內部量子效率從螢光元件的 25 % 提高至理論極限的 100 % [8]。

因 iTMC 元件的發光效率極高，且可使用溶液製程做出單層的元件，如此 LEC 的製程相較於傳統有機發光元件來說是相當簡易的。而驅動的方式可以是順偏、逆偏甚至是交流電都可以驅動[8]。

#### 1.4 白光有機電化學元件回顧

現在進入高科技的時代，生活中使用到白光元件的機率越來越高，幾乎任何 3C 產品都會使用白光元件，例如面板顯示器、消費性電子器材、汽車電子或智慧型手機等等，更或者應用在固態照明這方面，由於小分子及高分子材料所製成的白光有機發光元件在平面顯示器及固態照明有極高的潛力[11-14]，相較於傳統白光 OLED[3][5]，LEC 擁有更多優勢，在上一小節有提到 LEC 元件的材料主要分為兩個系統，一是高分子材料，二是 iTMC 材料，以下回顧這兩個系統為主軸的白光文獻。

##### 1.4.1 高分子材料

首篇固態白光 LEC 文獻是由 Yang 和 Pei 所發表[15]，使用 poly[9,9-bis(3,6-dioxaheptyl)-fluorene-2,7-diyl] (BDOH-PF) 為主要發光材料，主動層混合 BDOH-PF、PEO、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>，依照重量百分比濃度 10：1：2 的比例製程單層發光元件，在驅動電壓 3.1 伏特下得到外部量子效率 2.4 % 和 4 伏特下得到亮度 400 燭光/平方公尺的數據，下圖 3 為 BDOH-PF 結構式，圖 4 (a)、(b)為元件實際發光情形。

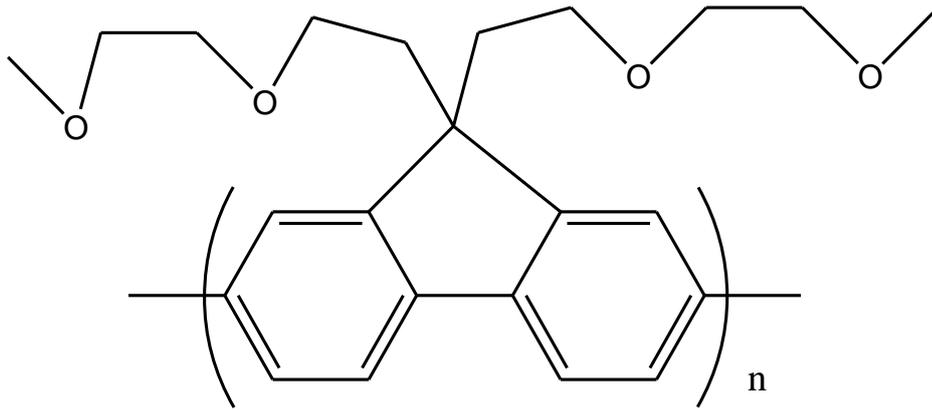


圖 3、BDOH-PF 結構式

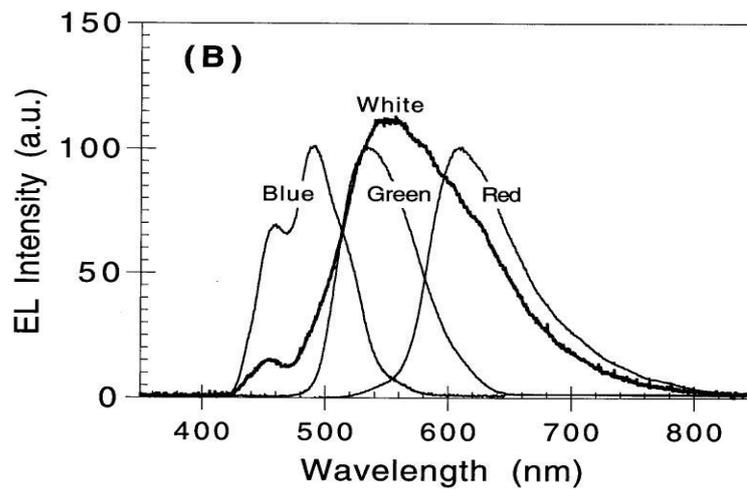


圖 4、ITO/BDOHPF:PEO:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Al 單層結構 LEC  
(a)元件實際發光(b)發光頻譜[15]

2010 年 Sun 和 Pei 等人提出以芴噁二唑共聚物(flourene-oxadiazole copolymer)作為 LEC 主要白光發光層，並摻入  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  鹽類，此元件在操作電壓 6.4 伏特下，電流效率 0.15 燭光/安培、亮度 257 燭光/平方公尺、CI E (0.24,0.31)，成功改善元件的效率[16]。

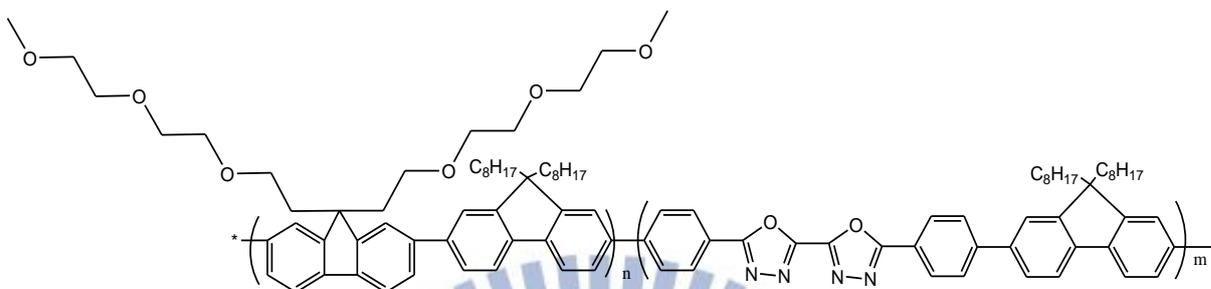


圖 5、芴噁二唑共聚物結構式

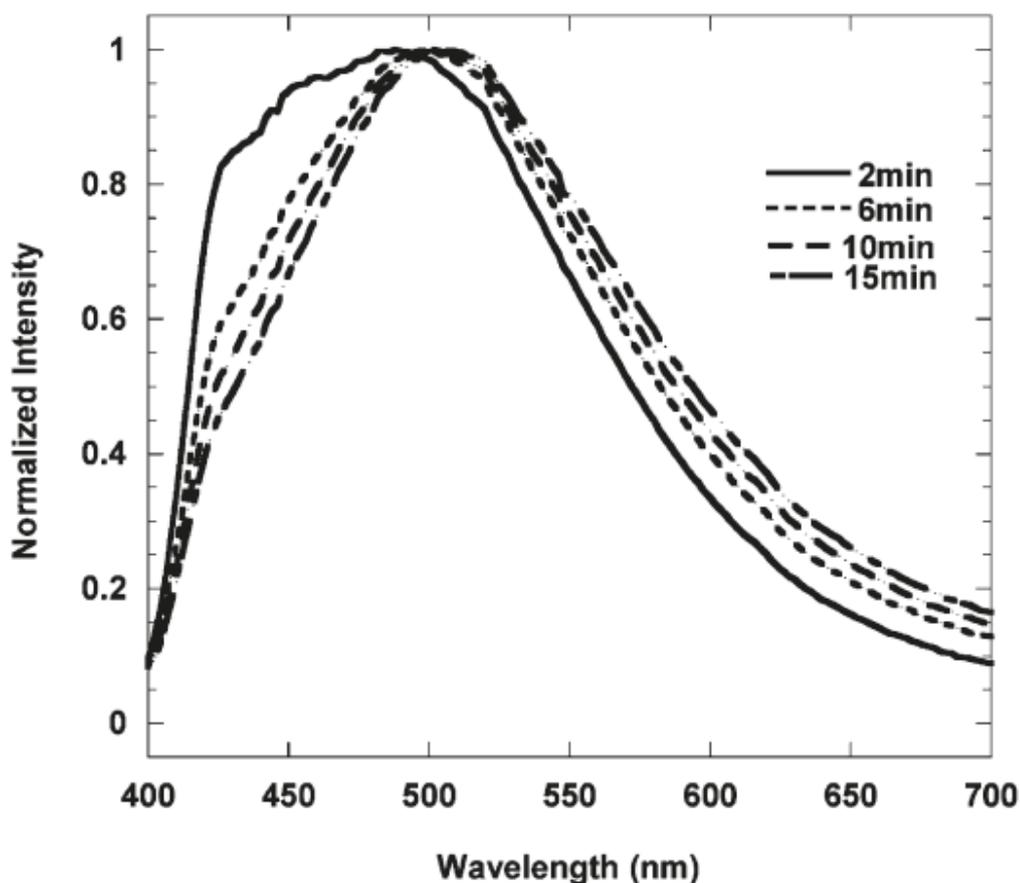


圖 6、芴噁二唑共聚物白光元件電激發光頻譜[16]

在 2011 年，Tang 等人使用三種材料各自發藍光、綠光、紅光，如下圖 7，再以特殊比例混和後製成單一發光層的白光 LEC 元件[17]，其構成白光的原理為能量傳遞及載子捕捉(carrier trapping) [1]，三種材料能量傳遞是由高能階往低能階傳遞，例如藍光傳向綠光、綠光傳向紅光，而載子捕捉發生於驅動電壓較低，則能量不足以將載子推向高能階，導致載子一直往低能階累積而無法使高能階材料發光。此元件得到 CIE (0.39,0.43)、演色性指數 83、電流效率 3.1 燭光/安培、功率效率 1.6 流明/瓦、元件長時間的穩定度。

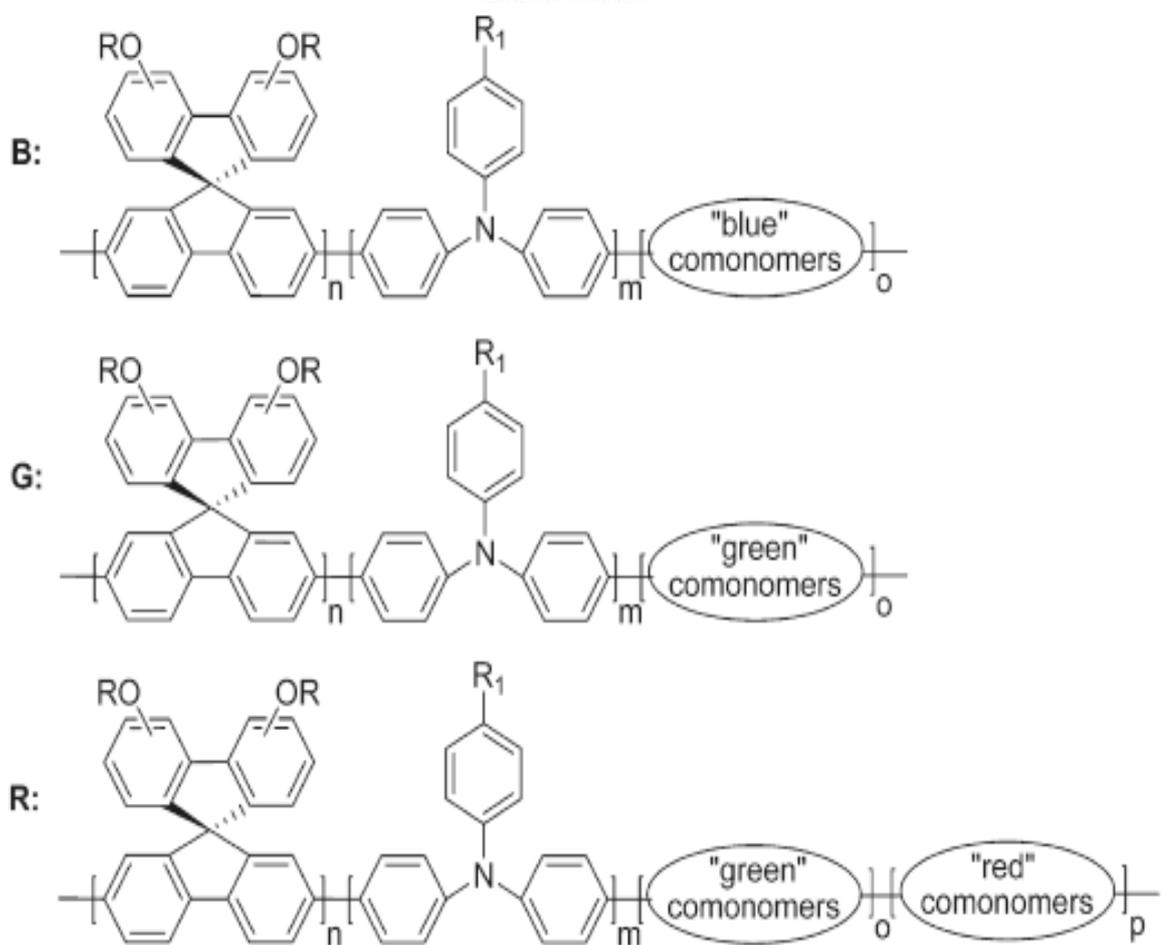


圖 7、藍光、綠光、紅光材料結構式[17]

Tang 等人又在 2013 年發表使用多種螢光基團的共軛聚合物 (multifluorophore conjugated polymer) 當作單一白光發光層材料[18]，並加入 trimethylolpropane ethoxylate (TMPE) 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  鹽類，其比例為 1 : 0.1 : 0.03，利用 TMPE 將分子架開減少激子猝熄 (Quenching) 現象，如下圖 8 (a)、(b)。得到演色性指數 82、電流效率 3.8 燭光/安培、相對色溫 4000 K 的良好數據。

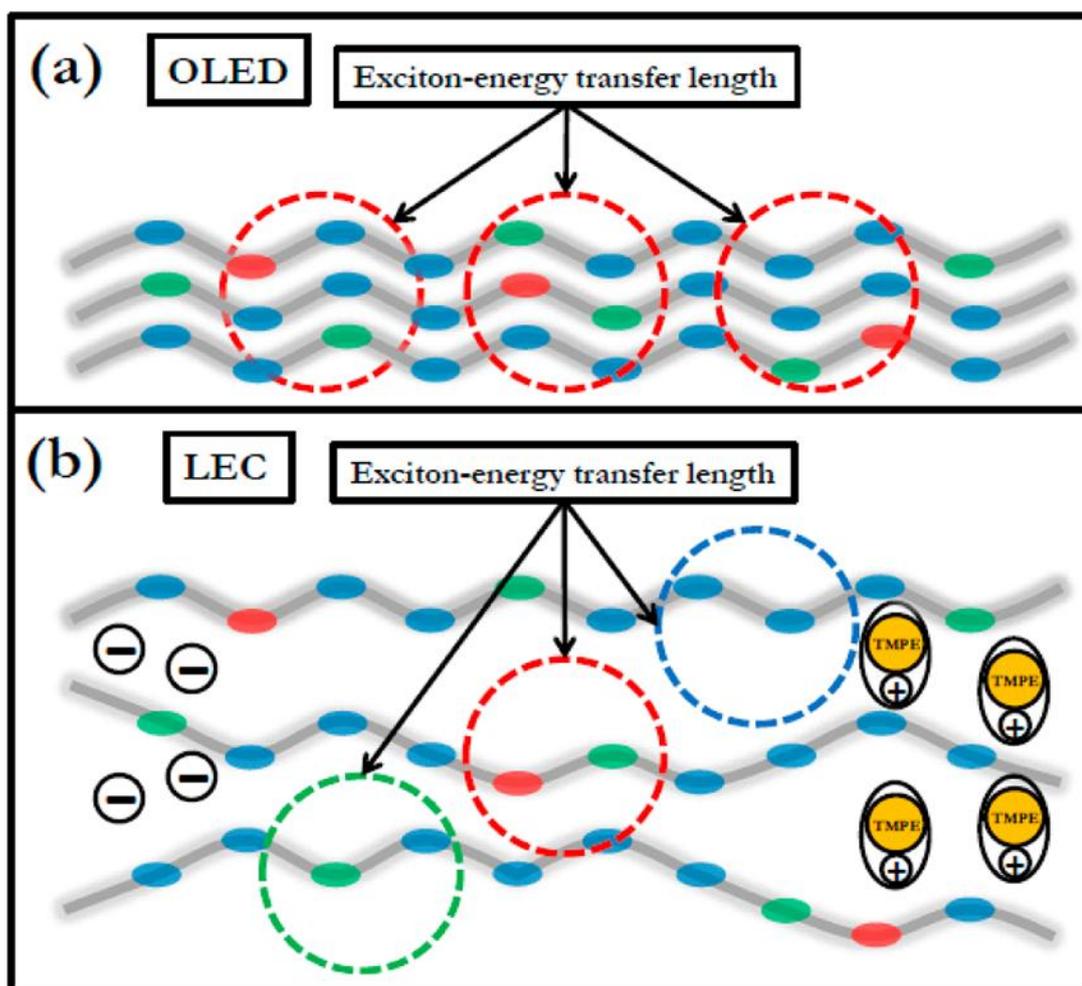


圖 8、(a)分子間距太短導致只有紅光發光  
(b)TMPE 架開分子間距使三色光可同時發光[18]

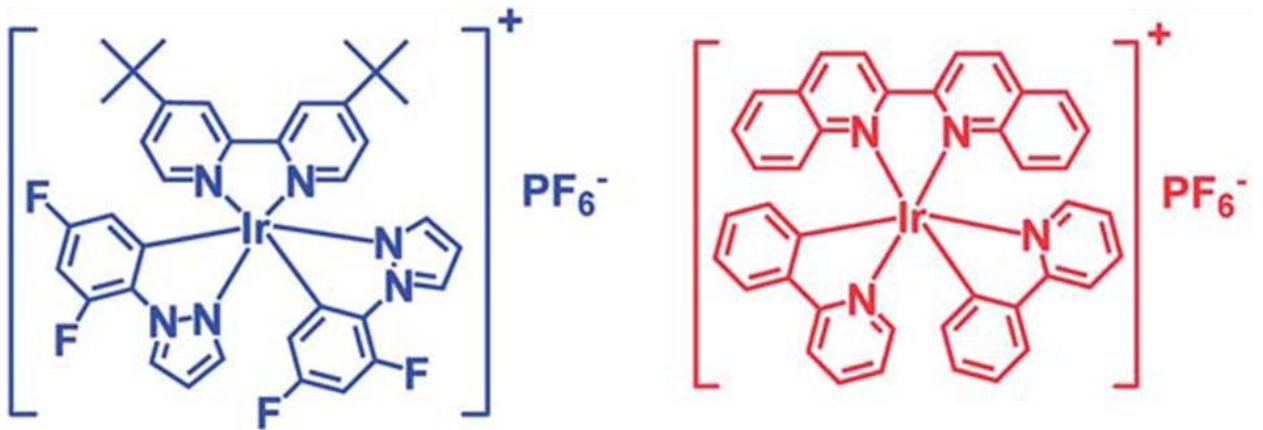
## 1.4.2 iTMC 材料

高分子 LEC 顯示出共軛高分子的自然螢光會因電子自旋態的量子規則而限制其電激發光效率[1]，為了提升效率，磷光性的 iTMC 材料在固態白光 LEC 領域中逐漸被應用[19]。

首篇使用 iTMC 材料來製成白光 LEC 元件是在 2008 年由 Su 等人發表的文獻[20]，以藍綠光 iTMC 材料 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dedaf})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為主體 (host)，其中 dfppz 為 1-(2,4-difluorophenyl)pyrazole、dedaf 為 9,9-Diethyl-4,5-diazafluorene、紅光 iTMC 材料 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為客體摻雜，其中 ppy 為 2-phenylpyridine、biq 為 2,2'-biquinoline，來組成一個主客體結構當做發光層，加入 1-n-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  來提供額外的離子以幫助 p-n 接面快速建立降低反應時間，其元件效率可達到外部量子效率 4 %、功率效率 7.8 流明/瓦、演色性指數超過 80。

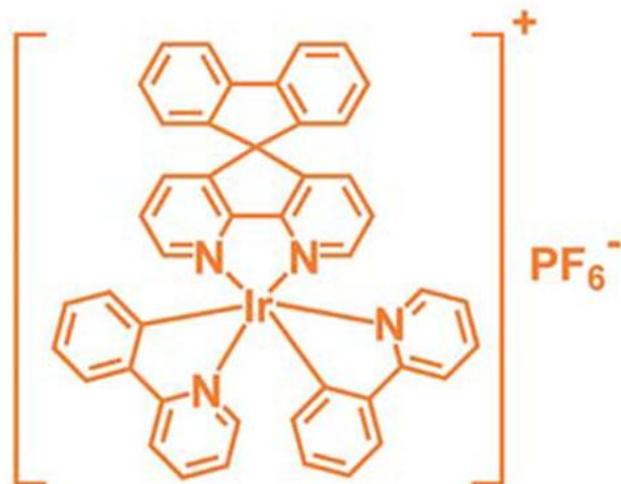
在 2009 及 2010 年 He 等人的發表文獻中，以 iTMC 材料作為主客體白光系統的 LEC 元件，其外部量子效率和功率效率提升至 5.6 % 及 11.2 流明/瓦 [21,22]。

2011 年 Su 和 Shen 等人利用雙摻雜的主客體系統來提高白光 LEC 的效率 [23]，將 2008 年所提出的藍綠光摻雜紅光的單摻雜模型加以優化，使用藍綠光 iTMC 材料 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為主體材料，其中 dtb-bpy 為 [4,4'-di(tert-butyl)2,2'-bipyridine]，加入一客體紅光 iTMC 材料 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，此外再加入一橘光 iTMC 材料 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，其中 dasb 為 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene，形成雙摻雜系統，其材料結構如下圖 9 所示，其雙摻雜系統改善了載子注入的平衡進而達到更高效率表現，其外部量子效率 7.4 %、功率效率 15 流明/瓦、電流效率 14.8 燭光/安培。



1號藍綠光錯合物

2號紅光錯合物



3號橘光錯合物

圖 9、1 號藍綠光錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，2 號紅光錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，3 號橘光錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$  [21]

2012年Wu和Su等人提出以藍綠光LEC元件配合一個紅光色彩轉換層混合成白光的文獻[24]，其藍綠光材料結構 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 、紅光材料結構 4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTB)，如下圖10 (a)，元件結構如圖10 (b)，其發光原理利用藍綠光輻射到色彩轉換層，以光激發光的方式激發出色彩轉換層的紅光，以此兩種光色在相互混合輻射出白光，其元件效率達到外部量子效率5.93 %、功率效率15.34 流明/瓦，且其光色為長時間穩定性的白光。

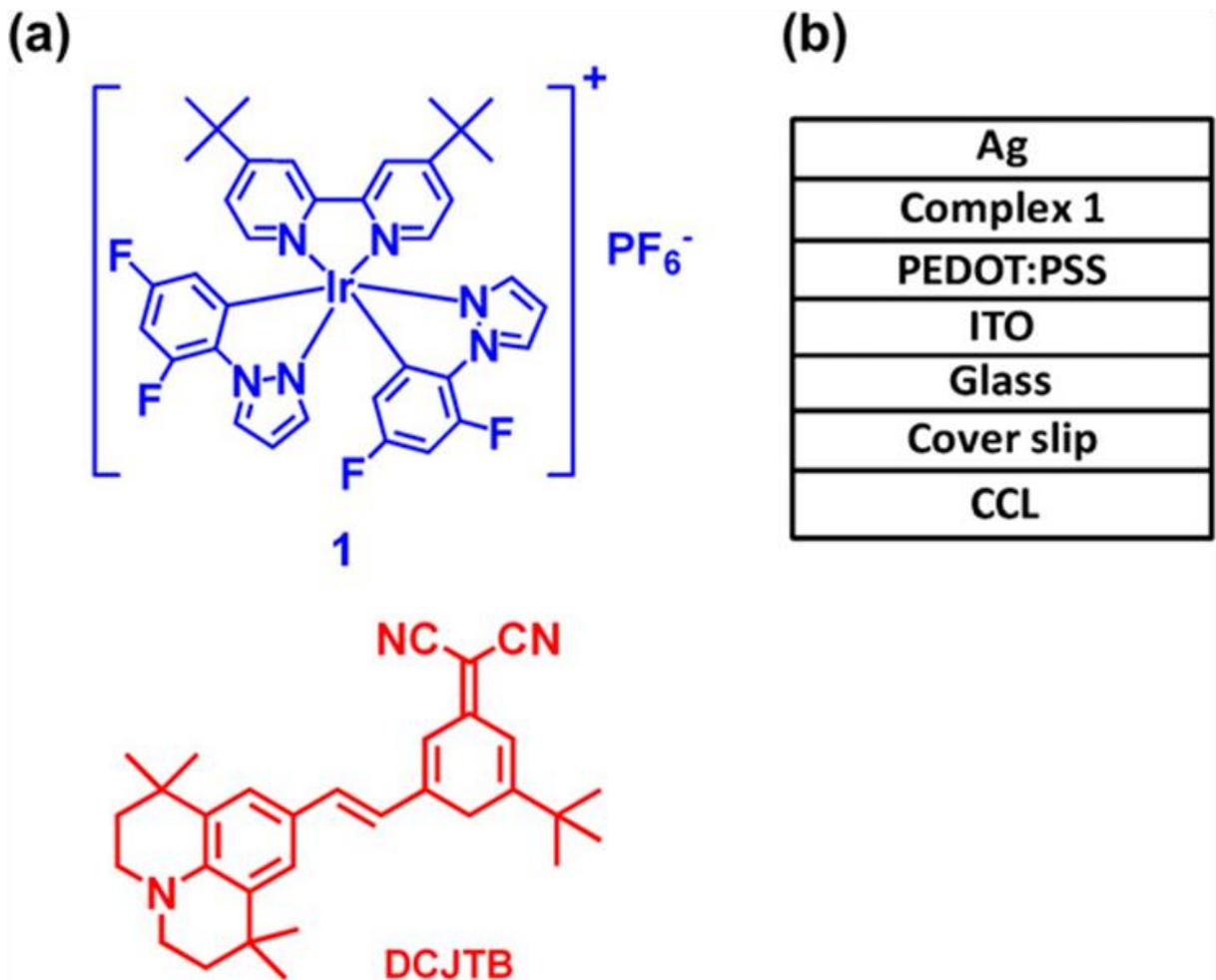


圖 10、(a)藍綠光、紅光的錯合物結構(b)元件結構圖[22]

同年Su和Chen提出利用主客體磷光敏化發光原理達到白光輻射[25]，使用藍綠光iTMC材料 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 作為主體摻雜，再以高效率紅光螢光染料 Sulforhodamine 101作為客體摻雜，材料結構如圖14，另外因為元件中產生微共振腔效應 (microcavity effect) 使白光光色更加接近CIE (0.33,0.33)，此文獻效率締造目前固態白光LEC元件的最高外部量子效率7.9 %及功率效率15.6 流明/瓦。

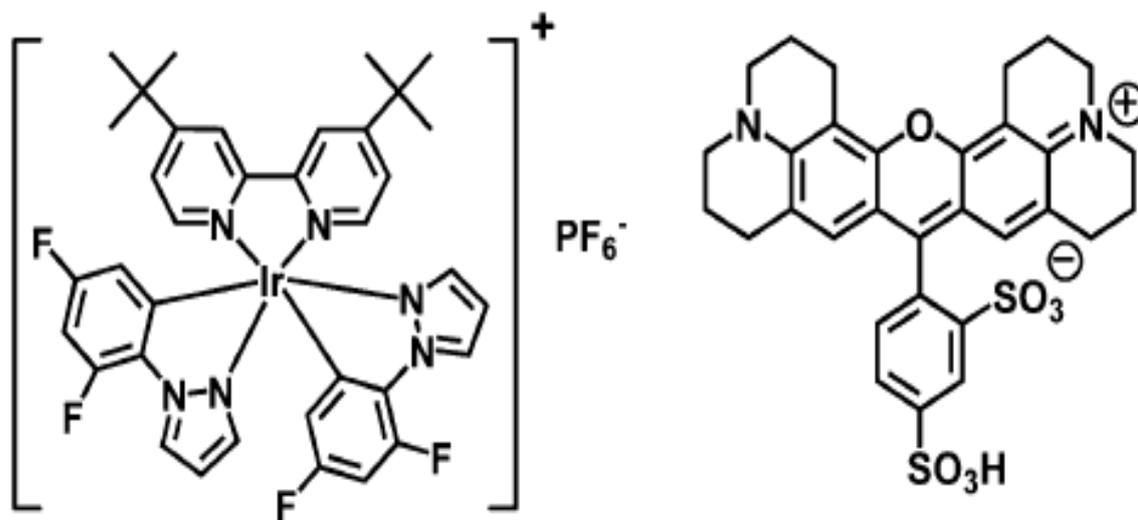


圖 11、圖左為藍綠光 iTMC 材料、圖右為紅光螢光染料[23]

LEC擁有比OLED更多的製程優勢，然而為了使LEC可以應用在實際產品上，其元件各方面的效率、元件壽命、穩定性光色都還必須有更大的進步才行，相信未來突破了這些實際應用上的瓶頸，LEC必定會成為新一代照明和顯示科技的另一個選擇。

## 1.5 研究動機與目的

回顧以往白光 LEC 元件的文獻，離子性過渡金屬錯合物大多使用主客體系統來完成白光元件，調配主客體摻雜比例時不易精確定量，此外，高分子材料不具有離子特性，在元件製程上需要加入鹽類來提供可移動離子，但因與鹽類極性不合而常造成相分離現象，必須另外加入 PEO 來減緩相分離。

本文利用離子性高分子材料製作白光 LEC 元件，兼具藍光與黃光基團，單一材料就可以產生白光，大大簡化了製程的複雜性。此外，本身即具有離子性，不必另外加入鹽類。並且材料本身為高分子，旋轉塗佈時成膜性佳，如此元件的特性表現較好且一致性。



## 第二章 理論基礎

### 2.1 發光機制

有機材料的吸收和放光特性，可分別由紫外光/可見光光譜儀和螢光光譜儀量測到，材料的吸收與放光特性由分子軌域來決定[1]，根據包利不相容原理，每一個分子軌域只能填滿兩個自旋方向不同的電子，簡單敘述就是具有相同量子數的兩個電子是不可能同時存在的。也就是說，同一原子中的任一個電子，它在原子軌域中的4個量子數（主量子數  $n$ 、副量子數  $l$ 、磁量子數  $m_l$  和自旋量子數  $m_s$ ）不可能完全相同。現在以氦 (He) 為例，氦擁有兩個電子，而其四個量子數的排列  $(n, l, m_l, m_s)$  分別為  $(1, 0, 0, -1/2)$  和  $(1, 0, 0, +1/2)$ ，其中不相同的地方就在自旋量子數  $m_s$ ， $-1/2$  和  $+1/2$  代表電子在軌域中的自旋方向為逆時針旋轉和順時針旋轉，也就是說同一軌域中的兩個電子，其自旋方向必不相同。

電子填滿最低能階的分子軌域後可得一最低能量的電子組態，也就是所謂的基態，又稱為單重基態 (singlet ground state,  $S_0$ )，下圖 12 (a)，電子成對且反向自旋。當分子吸收到能量時，電子就會躍遷，將基態的電子激發到更高能階形成非自旋對稱的激態電子狀態，稱之為單重激發態 (singlet excited state,  $S_n$ )，如下圖 12(b)，或是被激發到更高的能階形成自旋對稱的激態電子狀態，稱之為三重激發態 (triplet excited state,  $T_n$ )，如下圖 12(c)。

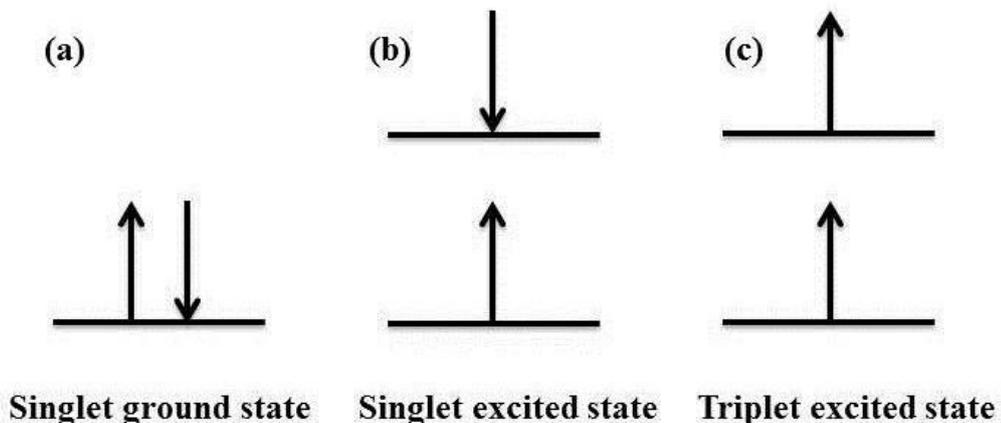


圖 12、(a)單重基態 (b)單重激發態 (c)三重激發態

在第一章提到的多層結構的 OLED，就是為了讓電子電洞匹配最高已填滿分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 及最低未填滿分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 而產生的結構，如下圖 13 示意圖。電洞注入層功用是陽極與電洞傳輸層間作為最高已填滿分子軌域的緩衝匹配，幫助電洞的注入，電洞傳輸層主要功能是傳遞電洞，其特性必須是電洞遷移率高於電子遷移率，電子注入層功能與電洞注入層相同，其最低未填滿分子軌域與陰極功函數匹配，電子傳輸層的電子電洞遷移率特性則與電洞傳輸層恰恰相反 [1]。

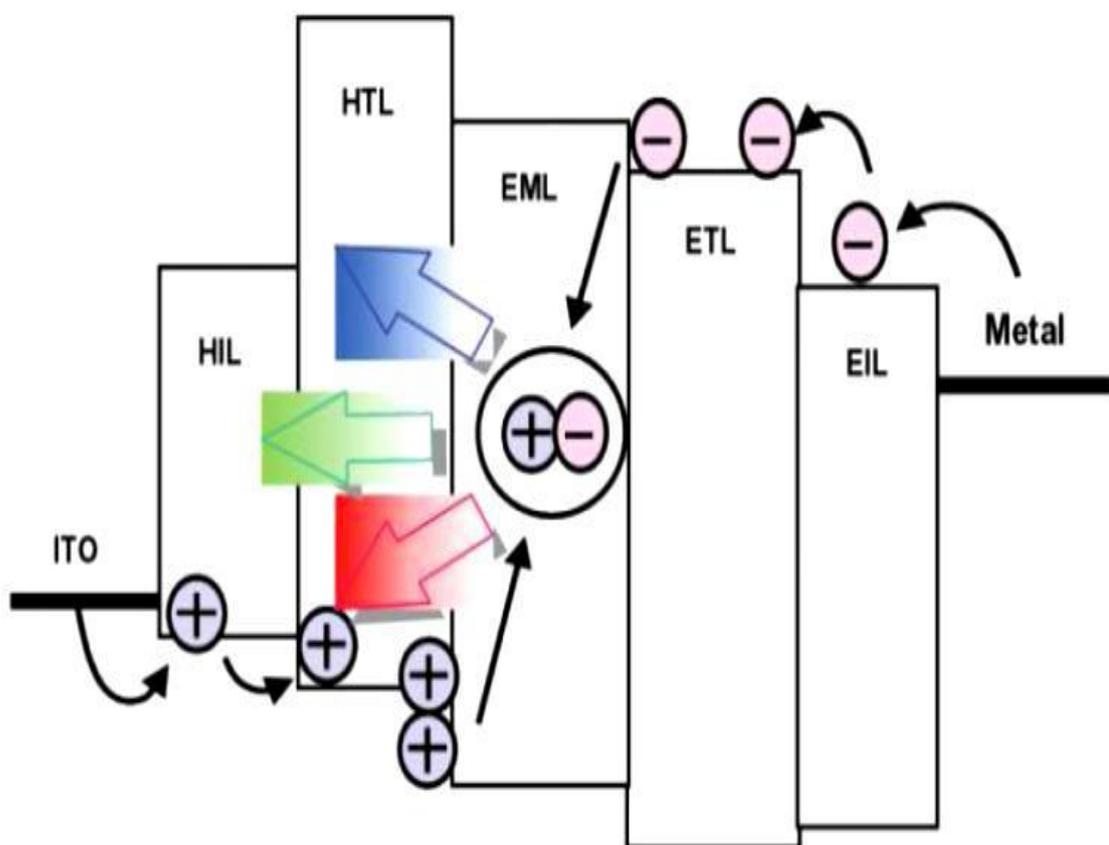


圖 13、電子電洞在多層結構有機發光二極體的傳遞方式

根據 Jablonski 分子能階圖，如下圖 14，受到激發的分子可經由非輻射或輻射方式來釋放能量，以下逐一介紹。

### 2.1.1 非輻射形式釋放

#### 1. 振動鬆弛 (vibrational relaxation)

受激發的電子因熱擾動使得分子相互碰撞，讓受激發的分子由較高的振動能階掉到較低的振動能階，以熱的方式釋放能量；生命週期  $10^{-12}$  秒內。

#### 2. 內轉換 (internal conversion)

激發態電子在由高能階掉到低能階時，如果兩個能階非常接近且振動能階重疊時，激發態電子即可躍遷； $S_n-S_{n-1}$  或  $T_n-T_{n-1}$ 。

#### 3. 系統間跨越 (intersystem crossing)

不同多重態的非輻射躍遷，伴隨著激發態電子自旋狀態的改變，如  $S_n-T_n$ ，系統間跨越容易發生在分子中含有分子量較大的原子，利用重原子的自旋軌域耦合現象使單重態與三重態混合，強化系統間跨越的效果。

### 2.1.2 輻射形式釋放

#### 1. 螢光輻射

激發態電子由單重激發態掉回基態時，以輻射光能的方式釋放，此輻射光稱為螢光，因單重激發態極不穩定，所以螢光放光時間在  $10^{-7} \sim 10^{-9}$  秒之間。

#### 2. 磷光輻射

激發態電子由三重激發態掉回基態時所輻射的光稱為磷光，由於是禁止躍遷，無法順利回到基態狀態，故激發電子停留在三重激發態的時間較長，放光時間  $10^{-4}$  秒～數秒，甚至可達數小時。

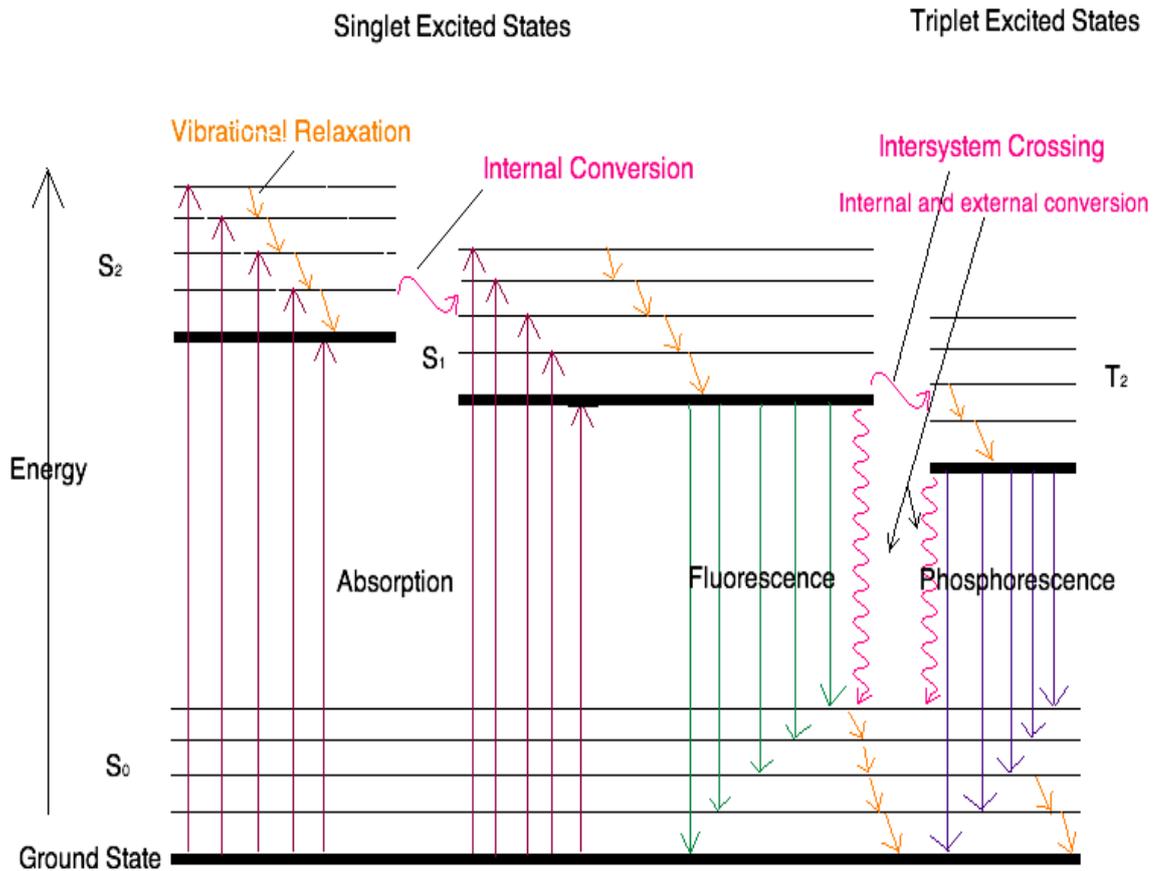


圖 14、Jablonski 分子能階圖

電子電洞再結合而造成的單重激發態激子與三重激發態激子的比例是 1 : 3，如圖 15 所示，代表在釋放能量的時候，螢光的能量釋放只佔發光機率的 25 % 而磷光佔 75 % 的機率，一般螢光元件最理想內部量子效率並排除所有非輻射形式的能量釋放，其理論極限只有 25 %。近年來許多研究藉由重原子為核心組成的錯合物造成單重激發態與三重激發態能階得以互相混合，讓原本被禁止的磷光得以放光，使發光機率可以提高到 100 % [1]。

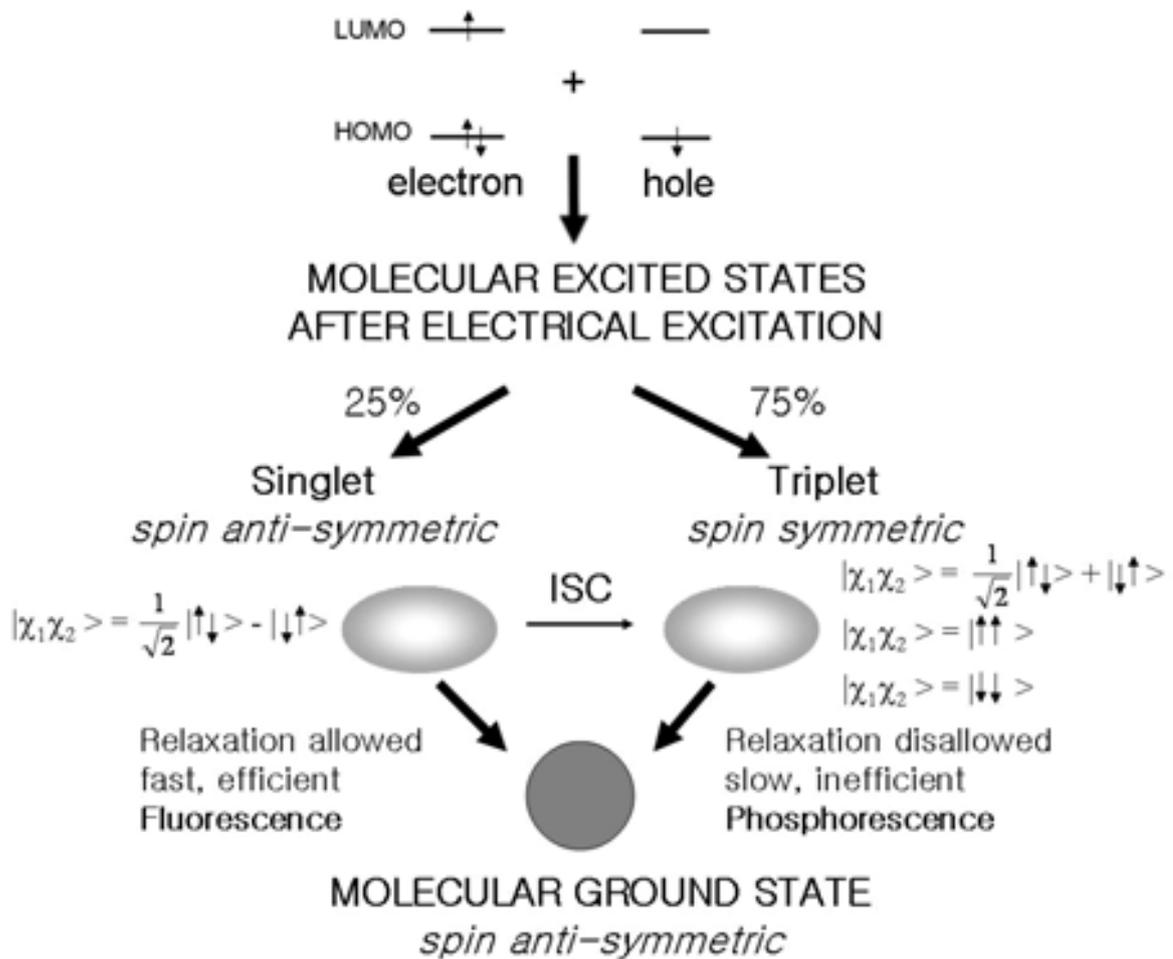


圖 15、電子電洞結合產生的激發態

## 2.2 LEC 元件驅動原理

目前來說，LEC 元件驅動方式主要分為兩大分流，電化學模型 (electrochemical model) 和電動力學模型 (electrodynamic model)，各自都有證據佐證自己的理論[26-29]。

### 2.2.1 電化學模型

當施加電壓在 LEC 元件上時，存在於主動層的正負離子會因電場的關係而解離，往相異電性的電極方向移動並在正負電極產生氧化還原反應，一連串的反应後會在電極附近逐漸累積形成如 p 型摻雜區和 n 型摻雜區，進而幫助主動層與電極形成歐姆接觸，且降低載子注入的能障[30-31]。

p 型與 n 型摻雜區域會隨時間而慢慢向主動層內部擴大，而兩者的擴散速度不一定相同，其影響因素為電子電洞的注入速度和混入主動層的正負離子移動速度而定，一般來說離子體積越大移動速度越慢。當 p、n 摻雜區互相接觸時會在交界處形成絕緣交界處，我們稱之為複合區，而注入的電子電洞會在複合區再結合而發光，而複合區會因 p、n 摻雜區擴散速度的不同而讓複合區偏向某一電極，下圖 19 為電化學模型，以下公式為在電極時的反應式[32]。

陽極：



陰極：

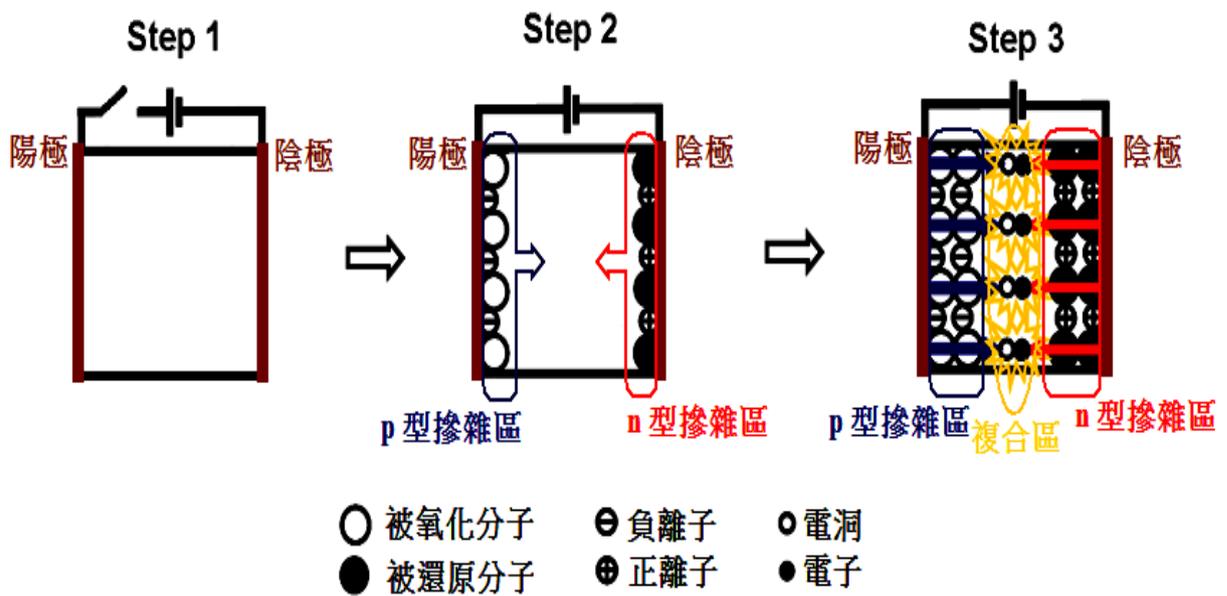
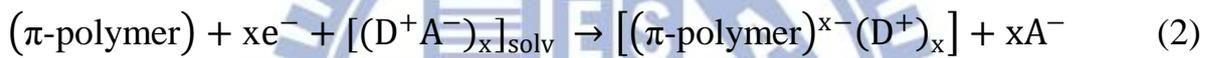


圖 16、電化學模型示意圖

## 2.2.2 電動力學模型

有機發光元件被施予驅動電壓後，混入在發光層內的鹽類會解離出正負離子，並分別漂移至陰極及陽極後逐漸累積，直到累積到整個發光層區域內達到一個穩定的狀態而形成自由場區，代表此區域正負離子互相補償成電中性。在電極兩處累積的離子使其電極區域電場提昇，進而使電極與發光層之間的位障得以降低來幫助電子電洞注入，注入的電子電洞在自由場區再複合發光[33-34]，下圖 17 為電動力學模型。

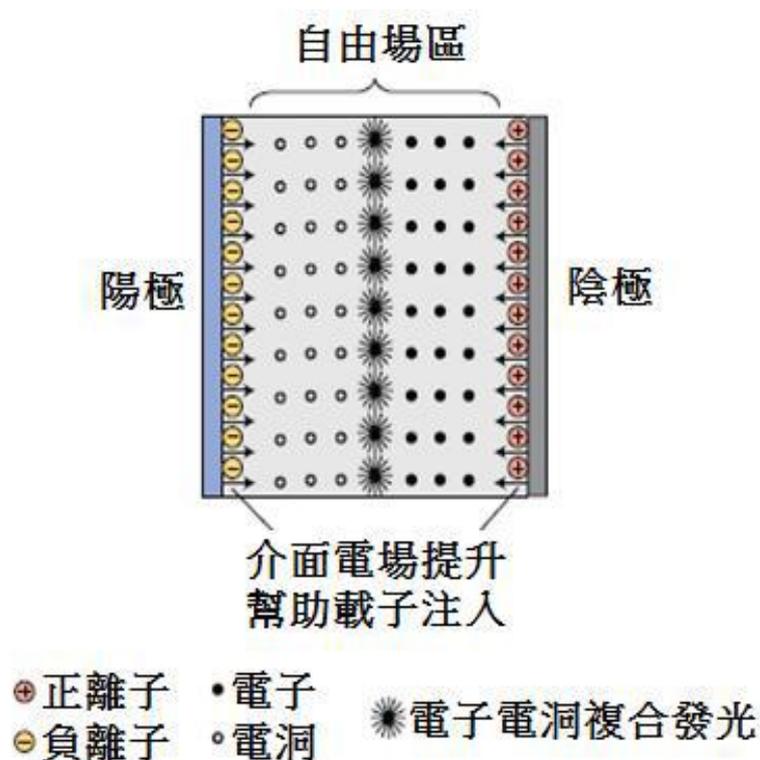


圖 17、電動力學模型

此兩種模型最大的差別就是發光層內部電位分佈的不同[19]，下圖 18 中的黑線代表電位大小，在電動力學的驅動結構中，可以發現在自由電場整個區域的電位都相同，而電化學的結構中只有 p、n 摻雜區的電位才是不變的，電子電洞複合區則是有劇烈的電位變化。兩者相似的地方就是在電極與發光層的介面處提出相似的解說，在電極兩處累積離子進而形成電場來降低注入位障，以利載子的注入。

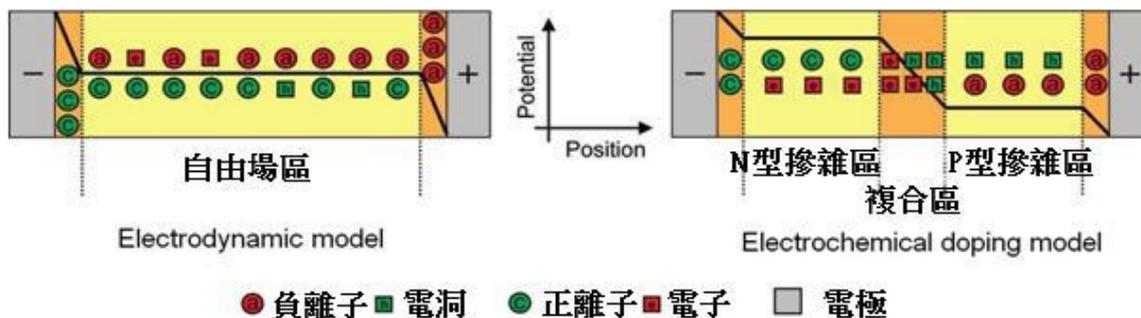


圖 18、兩種模型的電位變化示意圖

### 2.3 效率計算

有機電激發光元件的外部量子效率計算依照數個物理理論變數所組成，以下針對其中變數做詳細介紹，其公式如下：

$$\eta_{\text{eqe}} = \alpha \cdot \gamma \cdot \eta_{\text{ex}} \cdot \phi_{\text{pl}} \quad (3)$$

#### 1. $\alpha$ :

光從發光層內經過有機薄膜與玻璃等膜層後，輻射到正向量測儀器的比例系數，其公式為  $1/(2n^2)$ ， $n$  為材料折射率，其數值大約為 20 %，下圖 19 為發光路徑示意圖。

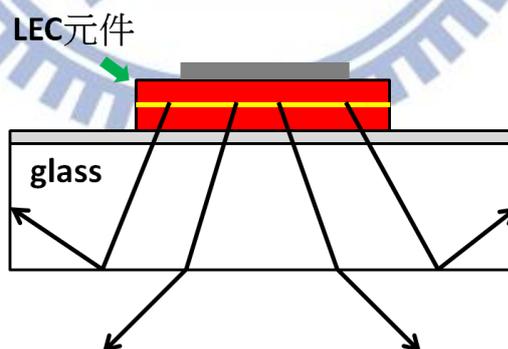


圖 19、發光路徑示意圖

#### 2. $\gamma$ :

載子注入至發光層後載子的複合機率，假設元件的電子電洞注入達到平衡，其再複合機率可視為 100 %。

### 3. $\eta_{ex}$ :

激子發光效率，依照前文所提到的電子激發態分為單重激發態 (25 %) 與三重激發態 (75 %)，螢光元件之激子僅單重激發態可發光，若為磷光元件，三重激發態激子也可以發光。故當元件為純螢光材料時其  $\eta_{ex}$  約略是 25 %；當元件為磷光元件時， $\eta_{ex}$  約略是 100 %。

### 4. $\phi_{pl}$ :

材料本身的光激發光量子效率，通常與材料內部的能量傳輸路徑有關。

綜合以上四種變數，推算出如果為純螢光元件最高的外部量子效率理論極限值為 5 %，而如果為磷光元件則可達 20 %，示意圖如圖 20。

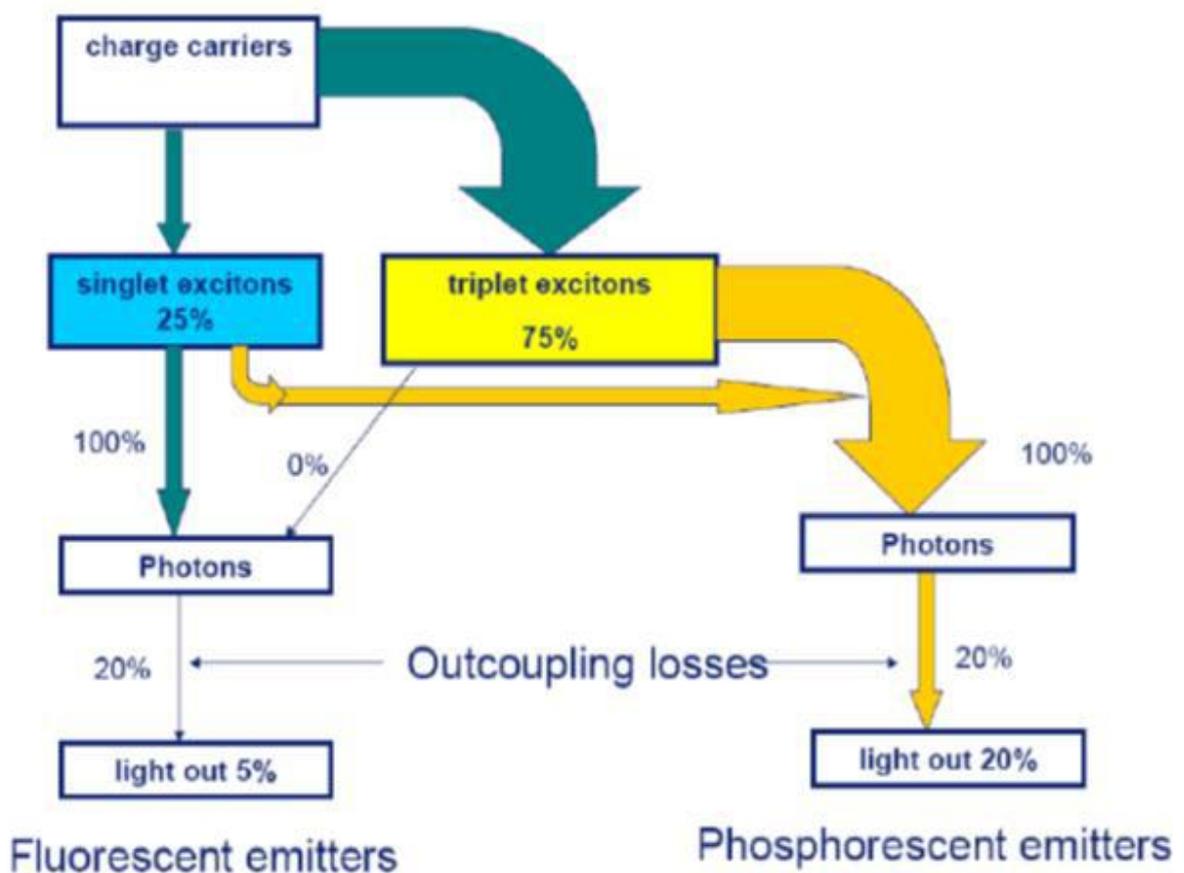


圖 20、外部量子效率推算圖

## 2.4 色彩學

### 2.4.1 色座標

採用 1931 年國際照明委員會(Commission Internationale de l'Eclairage)所訂定的色度座標系統，下圖 21 所示，用座標化的方式有效規範出顏色的區塊，說明一光源的顏色或在給定照明情況下物體表面所反射光的顏色。科學家發現人眼有短、中、長三種波長接收器，約略是藍色、綠色、紅色三種光色，以這三個參數來描述人眼感知顏色的量化數值，其計算方式是如下：

$$x = X/(X + Y + Z) \quad (4)$$

$$y = Y/(X + Y + Z) \quad (5)$$

$$z = Z/(X + Y + Z) = 1 - x - y \quad (6)$$

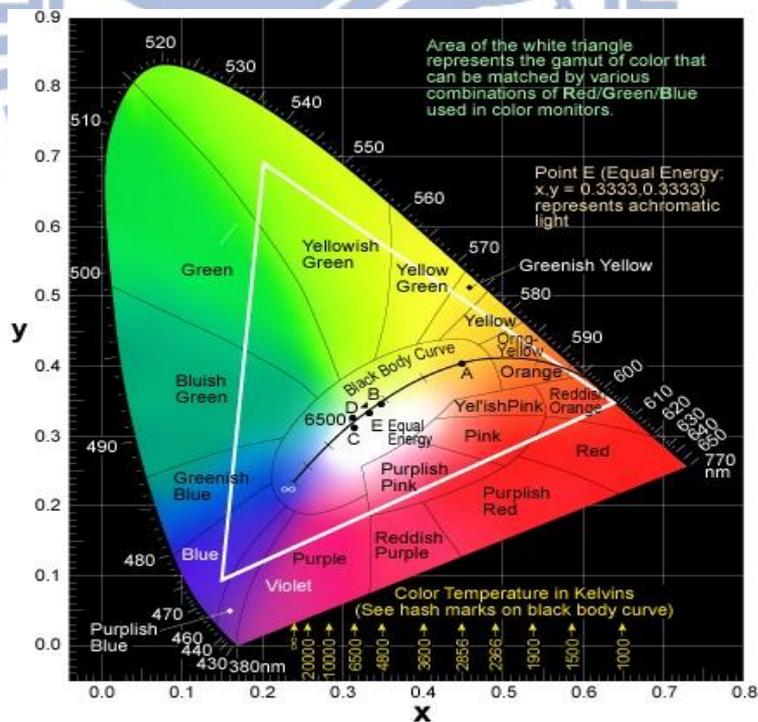


圖 21、CIE 1931 色域座標圖

在色座標圖 (chromaticity diagram) 中馬蹄型範圍內為可見光譜的所有顏色，而馬蹄型邊緣則為飽和單色光，我們可以在圖 21 用二維座標軸的方式表示所有顏色的光，而中央白光區域最中間點是(0.33,0.33)，但此點並不是最常被使用的，我們可以在圖 21 看見白光其實是一個區域，只要是在區域內的光都稱為白光，因為使用者的不同所以就出現了各種白光，例如冷白光、暖白光。

## 2.4.2 演色性

光源對物體的顯色能力稱為演色性，通過與同色溫的參考或基準光源（白熾燈或晝光）下物體外觀顏色的比較。光色是由發射光的光譜內容所決定的，但同樣光色可由許多或是兩個單色光波組合而成，直接影響了對各個顏色的演色性差異。二個相同光色的光源會有不同的光譜組成，演色性品質高的光源通常都由較廣的光譜所組成。

當光源光譜中，如果收到較少物體在基準光源下所反射的光波時，會使顏色產生明顯的色差 (color shift)。色差程度愈大，光源對該色的演色性愈差。演色指數系統 (Kaufman, 1981) 仍為目前定義光源演色性評價的普遍方法，飛利浦照明 (Philips lighting) 則在 1993 年提出改良後的演色向量系統，以下介紹此兩種系統：

### 1. 演色指數系統 (color rendering index, CRI)

晝光與白熾燈的演色指數定義為 100，視為理想的基準光源。此系統以 8 種彩度中等的標準色樣來檢驗，如下圖 22，比較在測試光源下與在同色溫的基準光源下，此 8 色的偏離 (deviation) 程度，以測量該光源的演色指數，取平均偏差值 Ra 20~100 (表 2)，以 100 為最高。平均色差愈大，Ra 值愈低，低於 20 的光源通常不適用於一般用途。

### 2. 演色向量系統 (color rendering vectors, CRV)

CRV 圖形顯示光譜中的所有顏色，選擇圓內 215 個測點，做為測試光

源演色能力的依據。此 215 個色樣在全光譜的基準光源下與在測試光源下各別顏色的偏差程度皆以向量表示，可各別分析其色差方向與大小：起始點為真實色，終點為光源下所顯現的顏色；兩點間距離長度代表此色的色差大小；箭頭朝向指色差的方向，朝圓周時飽合度增加，朝圓心則飽合度降低，如下圖 23。

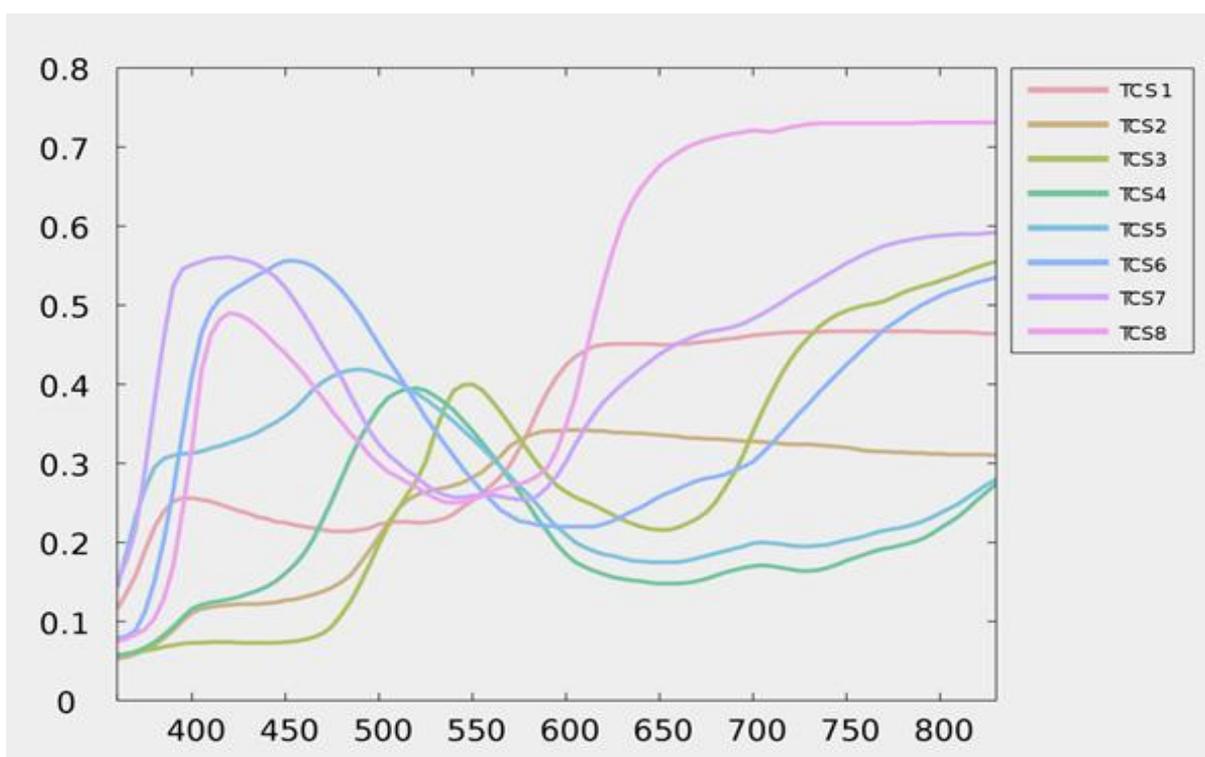


圖 22、計算 CRI 所需的八個測試光譜

表 2 演色性指數與評價所適用範圍

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的場所
80~89	1B	良	需要色彩正確判斷及討好表觀的場所
60~79	2	普通	需要中等演色性的場所
40~59	3	較差	演色性要求較低，為色差不可過大的場所
20~39	4	差	演色性不重要，明顯色差亦可接受的場所

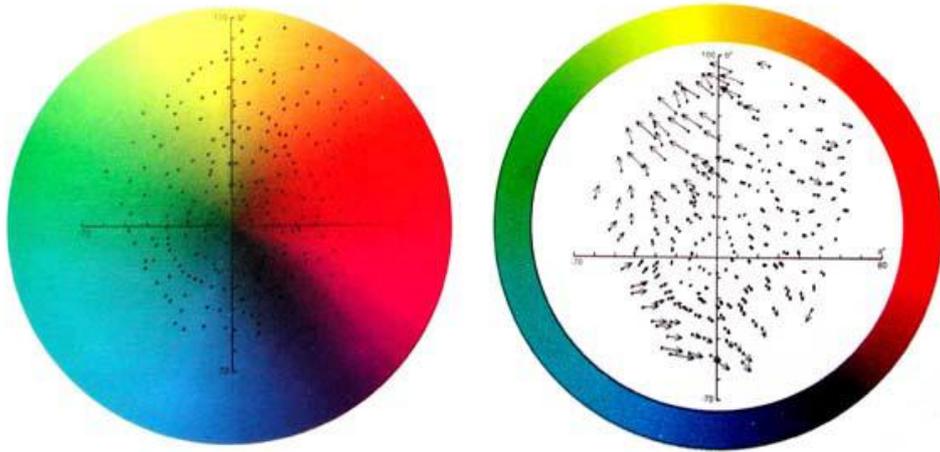


圖 23、演色性向量系統表示圖

### 2.4.3 相對色溫

要定義色溫，首先先定義黑體輻射 (blackbody radiation)。一物體在絕對溫度時之光譜輻射能量稱普朗克輻射定律。凡是滿足此式稱為黑體或完全輻射體 (full radiator)。黑體在某個溫度會輻射某種之連續光譜而呈現某種顏色，說明溫度與顏色間之關係。在色度圖所構成之軌跡稱黑體色溫曲線 (blackbody curve)，如下圖 24。例如白熾燈 (其燈絲發熱與光之過程近似黑體)，呈現昏黃色與黑體在 2856 K 時發出之顏色一樣，所以白熾燈之色溫為 2856 K，而燈絲溫度也接近此溫度。

但若一光源，例如螢光燈不是黑體輻射，而發出之顏色比照在黑體輻射同顏色時之溫度，我們稱為螢光燈之相對色溫 (correlated color temperature, CCT)。例如電腦或其他平面顯示器其 CCT 為 D65，即色溫 6500 K，意思是顯示器之紅、綠、藍混光所呈現之白光與黑體在 6500 K 呈現一樣顏色之白光，不是顯示器發出 6500 K 之高溫。至於色溫與顏色之關係，可用瓦斯爐的火做一個簡單例子。爐火若燃燒不全呈現較低溫的黃色，慢慢調整火，而至最後完全燃燒之青白色則溫度最高。

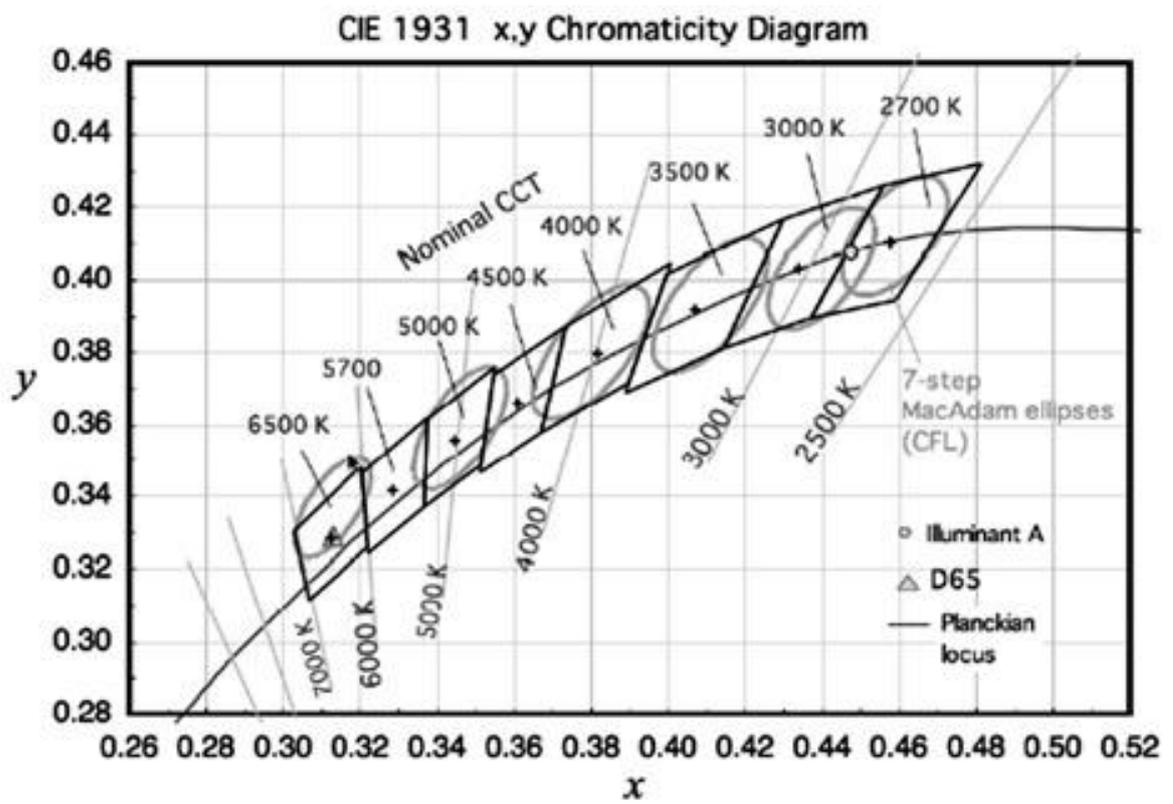


圖 24、CIE 1931 座標圖中的色溫曲線圖

## 第三章 實驗內容及步驟

### 3.1 實驗設備介紹

#### 3.1.1 鑽石刀玻璃切割臺

將 ITO 玻璃正面放置於切割平臺之上，利用鑽石切割刀、輔助平臺及滑輪軌道在 ITO 玻璃表面劃下一道痕跡，再施以外力折斷。相較於使用鑽石筆來切割 ITO 玻璃，其斷裂面較為平整，有利於實驗的一致性。

#### 3.1.2 超音波清洗機

超音波清洗機產生 43 千赫茲的超高頻聲波，此聲波在液體內傳導，齊力量超過液體的負荷範圍進而產生無數極微小真空氣泡，稱之為孔蝕效應。真空氣泡互相撞擊爆破的同時，產生的高壓及細小的水柱將待洗物表面微小塵埃或粒子帶走進而產生清洗的效果。

#### 3.1.3 紫外光臭氧清洗機

紫外線臭氧清洗是一種乾式清洗，不需要溶劑的輔助即可達到效果，也不會造成表面損傷。目前其分為表面 UV 光清洗及表面 UV 光改質兩大應用，本實驗只需前者的清洗效果即可：

1. 表面 UV 光清洗：利用紫外光以及由其產生的臭氧 OZONE，對有機物質所起的光敏氧化分解作用，以達到去除粘附在物體表面上的有機化合物（碳氫化合物），獲得超潔淨的表面。
2. 表面 UV 光改質：利用紫外光照射有機表面，在將有機物分解的同時，254 奈米波長的紫外光被物體表面吸收後，將表層的化學結構切斷，光子作用產生原子氧會與被切斷的表層分子結合，並將之變換成具有高度親水性的官能基（如-OH，-CHO，-COOH），從而提高表面的浸潤性。

### 3.1.4 旋轉加熱平臺

提供攝氏一百五十度以上的高溫，利用高溫將薄膜內部的溶劑及水份去除。在調製溶液時如需要攪拌，可加入小磁石於樣本瓶內，利用平臺的磁場來轉動磁石並同時加熱來快速攪拌小分子或是高分子材料。

### 3.1.5 微量電子天秤

用來量秤毫克等級的材料，其精準值可達小數點第一位，小數點第二位為估計值。

### 3.1.6 旋轉塗佈機

常見的溶液製程機臺，利用機械幫浦提供的真空吸力吸附基板，開始旋轉時滴附在基板上的有機材料會因離心力的影響而形成薄膜，而其厚度取決材料濃度、附著性、基板大小和形狀、旋轉轉速及時間有關。

### 3.1.7 真空熱蒸鍍機

蒸鍍元件金屬電極所需設備，由真空系統、真空腔體及控制監測系統所組成，本機臺真空系統由機械幫浦與擴散幫浦組成，真空腔體內含載臺、遮罩及加熱電極，控制監測系統則是調整直流電壓源大小及量測真空壓力數值。首先利用機械幫浦將真空腔體抽到中度真空 ( $5 \times 10^{-2}$  托爾)，再開啟擴散幫浦將壓力抽到高度真空 ( $6 \times 10^{-6}$  托爾)，此時即可開始蒸鍍金屬電極。

### 3.1.8 超低水氧手套箱

提供一個水氣及氧氣值低於 1 ppm 的環境。因有機電激發光元件容易與大氣中的水氣和氧氣結合反應進而造成元件老化，此外低功函數的陰極金屬活性高也容易氧化，所以在完成元件的同時必須盡速送入手套箱內防止元件進一步的老化而影響元件電性表現。

## 3.2 元件製作流程



### 3.2.1 ITO 玻璃切割清洗

1. 將 ITO 玻璃正面朝上置於切割平臺之上，調整鑽石刀高度後使用滾輪滑軌切出 1.9 公分乘 1.9 公分的正方形 ITO 玻璃，切割時不可一次切斷 ITO 玻璃只需劃出一道痕跡後在施力折斷即可，如此可以避免斷裂面不整齊的現象，最後在背面做上記號以方便辨認正反面。
2. 正式清洗 ITO 玻璃以前先以丙酮沖洗一次後再用氮氣槍吹過，可以將部分的髒污去除，再用沾滿介面活性劑的棉花棒仔細的刷洗 ITO 玻璃正反兩面，在刷洗時須注意方向一致性，去離子水沖洗乾淨後再用氮氣槍吹乾，重複數次直到肉眼看不見任何髒汙。
3. 準備五個震洗壺，依序裝滿介面活性劑、去離子水、CMOS 丙酮兩壺及 CMOS 甲醇。
4. 將刷洗乾淨的 ITO 玻璃正面朝下放入介面活性劑的震洗壺當中，並再次確認正面朝下且正面不可與內壁有貼合的情形，放入超音波清洗機後清洗十分鐘，結束後依序上述方法放入去離子水及 CMOS 丙酮的震洗壺之中震洗十分鐘。同時將剩下兩壺 CMOS 丙酮及甲醇放置加熱平臺中以攝氏 170 度加熱至沸騰。
5. 清洗後的 ITO 玻璃以同樣的放置方式再放入沸騰的 CMOS 丙酮並加熱二十分鐘，加熱結束後再放入沸騰甲醇之中同樣加熱二十分鐘。
6. 將上一步驟的基板慢慢的從沸騰之中的甲醇夾起，其夾起速度必須慢到 ITO 玻璃表面的甲醇完全揮發，並確保表面無任何甲醇殘留即可。
7. 將上述步驟的 ITO 玻璃放置於紫外線臭氧清洗機平臺上，並確認 ITO 正面朝上，蓋上臭氧清洗機後設定三十分鐘。

### 3.2.2 材料旋轉塗佈

1. 在臭氧清洗機運作的時間裡，調配適量的 PEDOT:PSS 溶液，並用 0.22 微米的尼龍過濾頭過濾，去除溶液內雜質及 PEDOT:PSS 的聚集現象，裝入不透光的樣本瓶。
2. 清洗完的 ITO 玻璃放置旋轉塗佈機後，將 PEDOT:PSS 溶液均勻的滴滿 ITO 玻璃表面，確認無氣泡殘留及塗佈轉速後開始塗佈。
3. 塗佈完成後的 ITO 玻璃放置於清洗乾淨的玻璃培養皿中，要確認正面朝上以免破壞膜層，將玻璃培養皿置於加熱平臺上以攝氏 170 度加熱三十分鐘，並留一空隙以利溶劑揮發。
4. 上述步驟結束後基板自然降溫三十分鐘，同時調配主動層所需溶液，其溶液用 0.22 微米的鐵氟龍過濾頭過濾雜質。
5. 基板自然降溫完成後放置到旋轉塗佈機上，將主動層溶液迅速均勻的塗滿在表面上後開始塗佈。
6. 塗佈結束後用溶劑在元件的一角擦拭，使 ITO 面露出當作基板陽極的接觸電極，接著送入超低水氧手套箱內，並以攝氏 60 度加熱最少六小時以上。

### 3.2.3 蒸鍍金屬電極

1. 將完成塗佈的基板放置在下圖 25 的金屬鍍膜遮罩，放入真空腔體中的載臺，並將銀錠放置在鎢舟之上，蓋上真空腔體外蓋後開始抽真空。
2. 當腔體達蒸鍍條件下的壓力時，開啟電源開始蒸鍍，預鍍 5 秒用以去除不純淨的銀，去除後蒸鍍 15 秒即完成蒸鍍。



圖 25、蒸鍍用金屬遮罩

### 3.3 元件結構

本文的 LEC 元件皆為三明治結構，在陰極和陽極中間夾帶一主動層，此結構為下發光型式元件，如下圖 26，當發光層發光時，發射的光會向四面八方射出，而在最上層的金屬陰極會將部分的光向下反射；本文的白光元件各層結構如下：

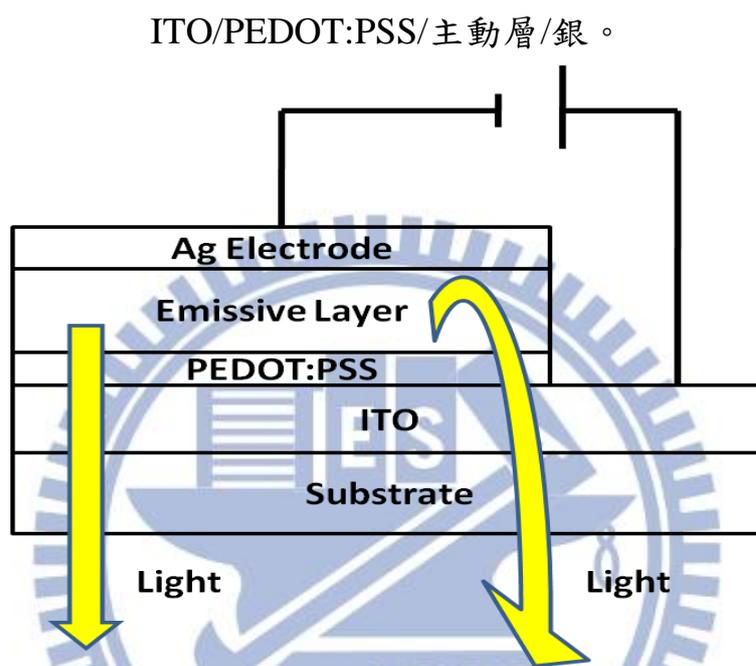


圖 26、元件結構示意圖

#### 3.3.1 陽極 (ITO)

陽極材料的選擇必須滿足導電性佳、化學與形態穩定及功函數要與有機材料的最高已填滿分子軌域能階互相匹配才行，且元件為下發光型態，必須選用可透光的導電層作為陽極。其演變從最早的氧化銦、氧化鋁到目前最常使用的氧化銦錫。

#### 3.3.2 PEDOP:PSS

因 ITO 玻璃的功函數較高，無法與發光層的最高已填滿分子軌域能階匹配，而造成注入能階有位障的產生，影響到元件驅動電壓的增加，因此為提高電洞注入到發光層效率，以此加在 ITO 與發光層之間，減低能階位障的影響及降低驅動電壓。此外，此層薄膜形成一平坦的表面，相較於直

接塗佈在 ITO 玻璃表面上，發光層塗佈在此層之上可增加薄膜均勻性及實驗的一致性。

### 3.3.3 發光層：

本文使用的高分子白光材料 P1-BF<sub>4</sub> 及 P1-PF<sub>6</sub>，兩者皆用濃度 50 毫克/毫升及 150 毫克/毫升來塗佈主動層，其有機溶劑為乙腈(acetonitrile)。

### 3.3.4 陰極 (Ag cathode)：

選用陰極材料時，必須考慮與發光層的最低未填滿分子軌域能階匹配，一般有機元件為提高電子注入效率，都會選用低功函數金屬當作電極，如鈣 (2.9 eV)、鎂 (3.7 eV)，但此類金屬的活性高，容易與大氣中的水氣及氧氣起反應而氧化，導致注入效果降低，使用此種金屬一般會用低活性金屬覆蓋其表面或是以合金的方式製成陰極，因此增加實驗的複雜度。而對自行產生 p-n 接面的 LEC 元件而言，與電極產生良好的歐姆接觸進而增強載子注入，因此可選用功函數較高的金屬來當作陰極，如銀 (4.3 eV)、金 (5.1 eV)皆可，本文使用銀為金屬電極。

### 3.4 材料介紹

#### 3.4.1 主動層材料

本文主動層所使用的白光材料是合成藍綠光基團聚芴(polyfluorene, PF)和黃光單體的苯并硒二唑(2,1,3-Benzoselenadiazole)，合成的高分子本文中稱 P1，P1 分別帶上兩種反離子  $\text{BF}_4^-$  及  $\text{PF}_6^-$ ，在本文稱為 P1- $\text{BF}_4$  及 P1- $\text{PF}_6$ ，下圖 27 為 P1- $\text{BF}_4$ 、P1- $\text{PF}_6$  結構圖。

#### 3.4.2 PEDOT:PSS

為高分子聚合物且導電率極高的水溶液，可根據不同的調配方式得到不同導電率的水溶液。該產品是由 PEDOT 和 PSS 兩種物質構成，PEDOT 是 EDOT(3,4-ethylenedioxythiophene) 聚合物，而 PSS 為 poly(styrenesulfonate) 聚合物，材料結構如圖 28 所示。

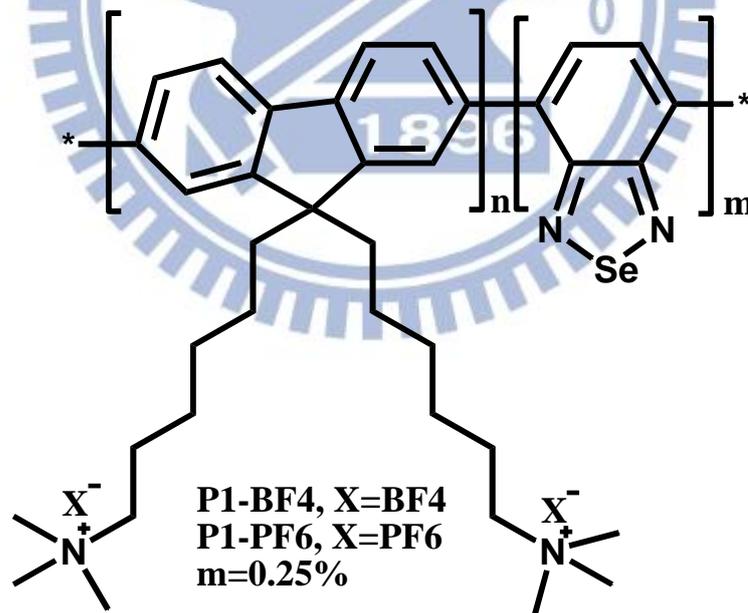


圖 27、P1- $\text{BF}_4$ 、P1- $\text{PF}_6$  結構圖

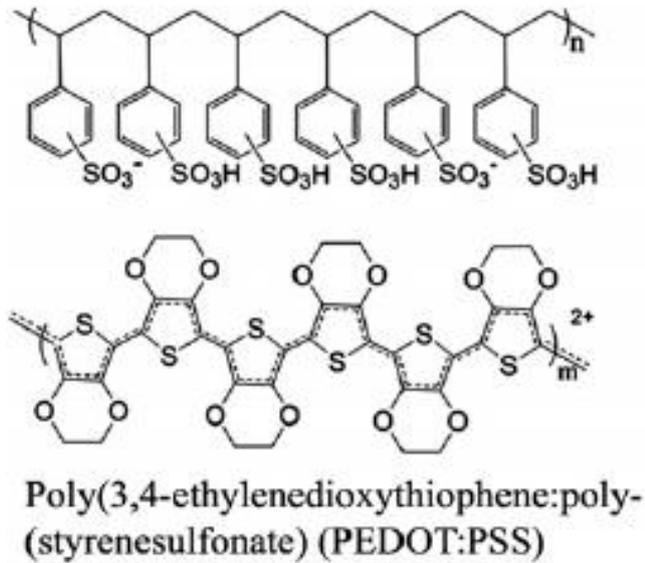


圖 28、PEDOT:PSS 結構式

### 3.5 元件量測

#### 3.5.1 量測設備

##### 1. 半導體分析儀

具高精準度的實驗室用桌上型參數分析儀，可精準分析先進元件的特性，內含 4 個高解析度信號監測模組(SMU)、2 個電壓供電模組(VSU) 和 2 個電壓監測模組(VMU)，搭配 Desktop EasyEXPERT 軟體透過電腦使用圖形介面來控制 Agilent 4155C 的參數及數據分析。

##### 2. 光電二極體

光電二極體的基礎結構通常是一個 PN 接面。當一個具有充足能量的光子衝擊到二極體上，它將激發一個電子，從而產生自由電子（同時有一個帶正電的電洞），此機制也被稱是光電效應。如果光子的吸收發生在空乏層，則該區域的內電場將會消除其間的屏障，使得電洞能夠向著陽極的方向運動，電子向著陰極的方向運動，於是光電流就產生了。實際的光電流是暗電流和光照產生電流的綜合，因此暗電流必須被最小化來提高器件對光的靈敏度。

### 3. 微型光纖光譜儀

微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 USB 2.0 接口組成，更提供了高達 0.35 奈米的分辨率 (FWHM)。當微型光纖光譜儀通過 USB 2.0 的接口與電腦連接後，可以每毫秒截取並儲存一幅完整的光譜圖像至儀器中，非常適用於化學、生物以及其他需要高速處理的應用。

#### 3.5.2 量測方式

元件的效率及電激發光頻譜量測平臺如圖 29 所示，元件探測的方式也如圖 30 所示。將待測物放置在與半導體分析儀通道三連接的光電二極體正上方，如圖 31 所示，連接通道一的探針視為陽極端，直接探觸在待測物裸露的 ITO 表面，為避免探針探觸時破壞元件薄膜，則在連接通道二的探針尖端處用焊錫連接延伸一條金線，此金線視為陰極端，直接探觸元件銀電極表面，完成探觸後蓋上不透光外蓋，隔絕外界的光源避免光電二極體接收外界光源，然後使用電腦的 Agilent Desktop EasyEXPER 軟體搭配 GPIB 卡來設定半導體分析儀所輸出的所有參數，以固定輸出電壓的方式來量測 LEC 元件隨時間所表現的電流及光電流數值表現。接著量測頻譜，將待測物移至光纖頭正上方並選擇未操作過的元件以同樣的探觸方式探觸，蓋上外蓋後以同樣條件施加電壓，同時開啟 OOIBase32 軟體儲存微型光纖光譜儀所量測的隨時間變化光譜數據。

以上步驟便完成一個電壓的數據，重複幾次蒐集不同電壓下電流、光電流及電激發光頻譜數據，透過計算方式算出元件的特性數據，如量子效率、電流密度、亮度、發光效率及電流效率等等數據。

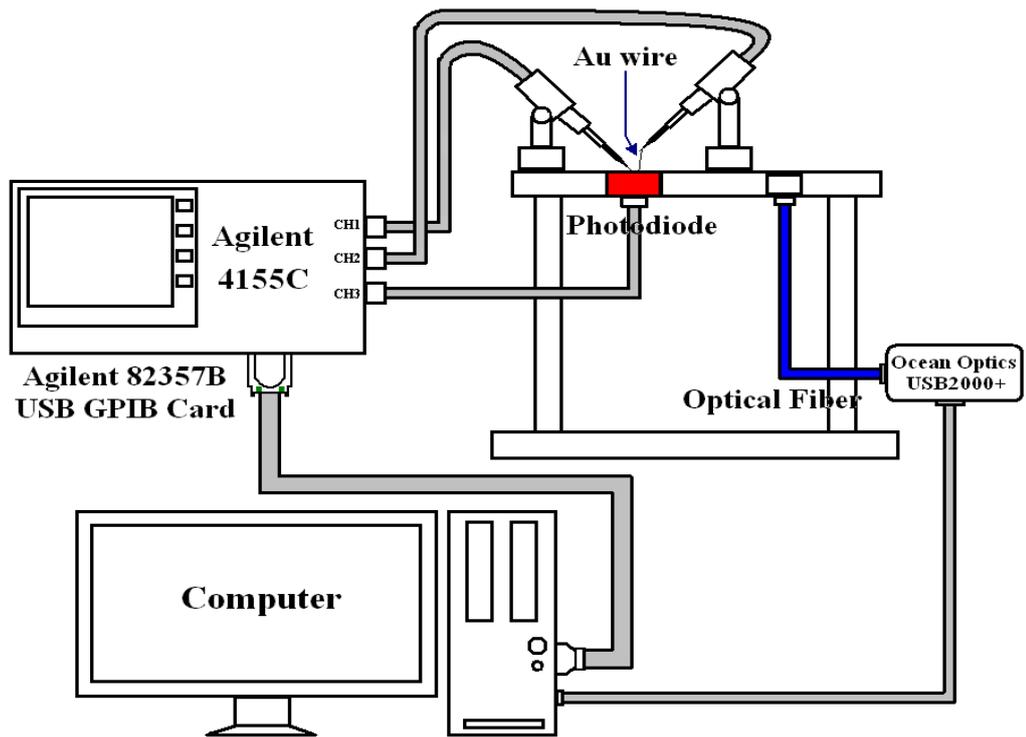


圖 29、量測平台示意圖

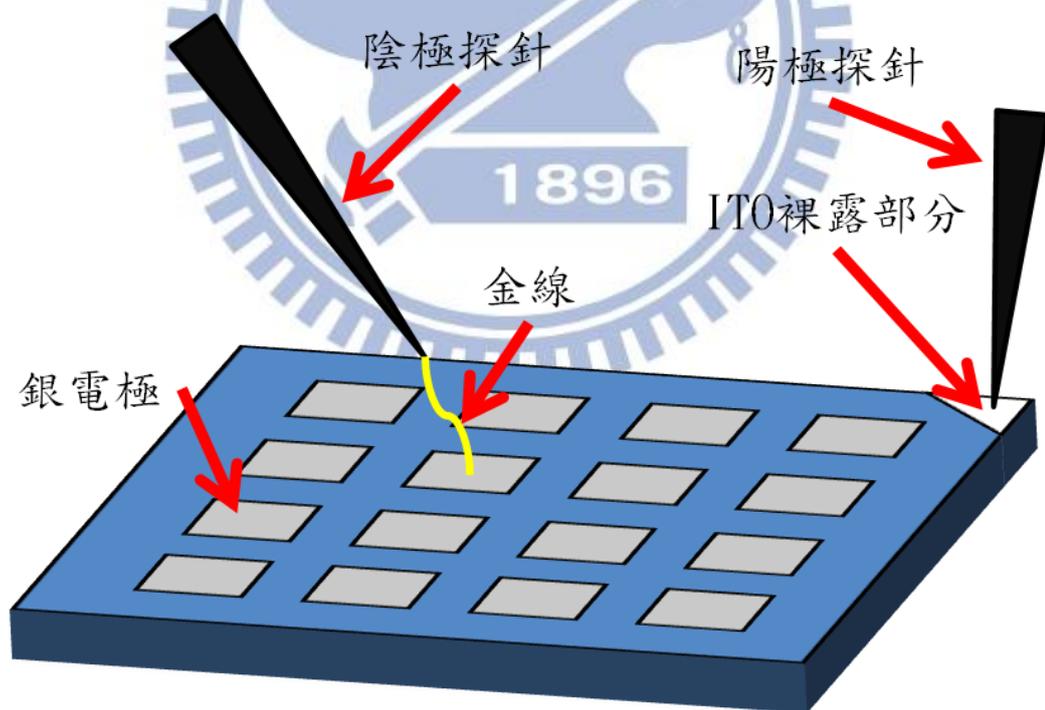


圖 30、量測時局部放大圖

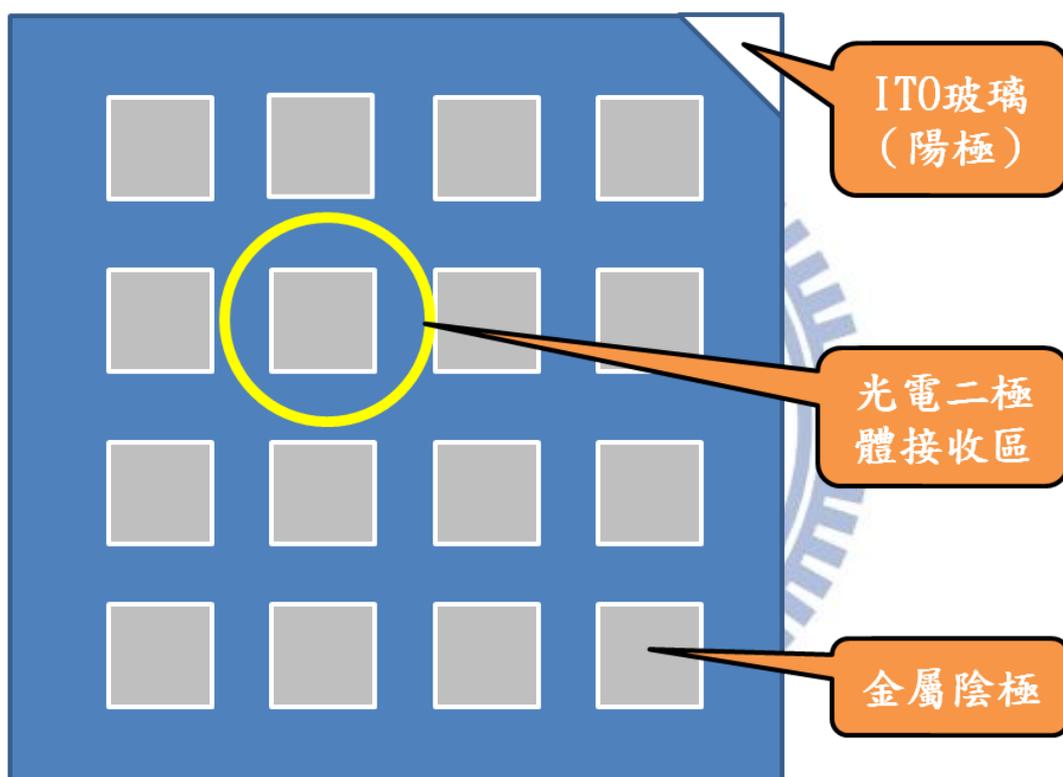


圖 31、元件與光電二極體的相對位置

## 第四章 實驗數據與分析

### 4.1 電性數據與分析

本文所發表的白光 LEC 元件均為單層結構，其結構皆為 ITO/PEDOT:PSS/emitting layer/Ag，使用 P1-BF<sub>4</sub> 及 P1-PF<sub>6</sub> 兩種離子性高分子白光材料作為發光層，元件 I、II 使用 P1-BF<sub>4</sub>，其濃度分別為 50 毫克/毫升、150 毫克/毫升，而元件 III、IV 使用 P1-PF<sub>6</sub>，其濃度分別為 50 毫克/毫升、150 毫克/毫升，其所有電性量測數據統整在下表 3，電壓或是元件主動層的厚度都會直接影響到元件光色或是效率，以下針對電壓及厚度對光色的影響、其效率光色對時間的變化來依序分析。

表 3、元件 I、II、III、IV 的電性與效率[44]

Devices <sup>a</sup>	Bias (V)	t <sub>max</sub> (s) <sup>b</sup>	J <sub>max</sub> (mAcm <sup>-2</sup> ) <sup>c</sup>	L <sub>max</sub> (cdm <sup>-2</sup> ) <sup>d</sup>	η <sub>ext,max</sub> (%) <sup>e</sup>	η <sub>p,max</sub> (lmW <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>	Lifetime (s) <sup>g</sup>	CIE (x,y) <sup>h</sup>	CRI <sup>h</sup>
I (180 nm)	3.0	30	11	54	0.29	0.55	550	(0.321,0.323)	86
	3.3	30	69	297	0.24	0.42	170	(0.254,0.244)	94
	3.5	20	116	440	0.24	0.34	140	(0.234,0.207)	— <sup>i</sup>
II (370 nm)	3.0	540	2	17	0.40	0.79	1540	(0.241,0.327)	60
	3.3	130	53	151	0.30	0.43	700	(0.332,0.429)	65
	3.5	60	120	226	0.17	0.31	320	(0.220,0.279)	65
III (170 nm)	3.0	550	28	4	0.04	0.09	910	(0.273,0.251)	86
	3.3	160	52	30	0.09	0.14	250	(0.247,0.230)	81
	3.5	140	56	43	0.11	0.15	110	(0.245,0.213)	— <sup>i</sup>
IV (380 nm)	3.0	990	1	13	0.69	1.56	2130	(0.360,0.383)	72
	3.3	500	10	113	0.66	1.28	790	(0.360,0.383)	72
	3.5	320	30	231	0.55	0.95	440	(0.309,0.344)	71

<sup>a</sup> 元件結構為 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/emitting layer/Ag (200 nm)，其元件 I 和 II 為材料 P1-BF<sub>4</sub> 濃度各為 50 毫克/毫升、150 毫克/毫升，元件 III 和 IV 為材料 P1-PF<sub>6</sub> 濃度 50 毫克/毫升、150 毫克/毫升。<sup>b</sup> 元件到達最大亮度所需時間。<sup>c</sup> 固定電壓下其元件達到的最大電流密度數值。<sup>d</sup> 固定電壓下其元件達到的最大亮度數值。<sup>e</sup> 固定電壓下其元件達到的最大外部量子效率數值。<sup>f</sup> 固定電壓下其元件達到的最大功率效率數值。<sup>g</sup> 固定電壓下元件的最大電度衰減到亮度為一半時所需時間。<sup>h</sup> 將穩定電激發光譜帶入程式並計算所得數值。<sup>i</sup> 其白光光譜因藍光比例過多而無法定義白光演色性指數。

#### 4.1.1 電壓與光色分析

在這一小節針對離子性高分子白光材料在不同電壓下所表現的電激發光頻譜，在此用元件 II、IV 來解釋，下圖 32 和 33 為元件 II、IV 在電壓 3.0 伏特、3.3 伏特、3.5 伏特下的電激發光頻譜，從圖中可以觀察到因為電壓的不同，其藍光與黃光的比例就會有明顯的不同，因此混和成不同的白光。在第二章時有說明了 LEC 元件在施予驅動電壓後，發光層會與兩側電極發生歐姆接觸來幫助載子的注入到藍光與黃光基團，載子注入後再結合形成激子，其放光方式會有兩種情形，其一是較高能階的藍光基團激子形成後除了本身會輻射藍光之外，還會能量轉移給較低能階的黃光基團[1]，兩個光色同時發光而得到白光，其二是載子陷入造成激子大多形成在黃光激團[1]，導致光色幾乎都是黃光的放光。

在低電壓時，因黃橘光基團的能階較低，載子容易陷入在此，所以大多數的載子傾向在黃光基團上再結合形成激子，最後導致白光材料在發光的時候，黃光的放光比例大於藍光，如下圖 32 和 33，在電壓為 3 伏特時，黃光放光明顯多於藍光。而逐漸增加驅動電壓時，能量足以推動載子到高能階的基團，載子就不會陷入在低能階基團，如此激子大多都在會高能階的藍光基團形成並放光，且能量轉移到黃光基團，使部分黃光得以釋放，進而混和形成白光輻射。

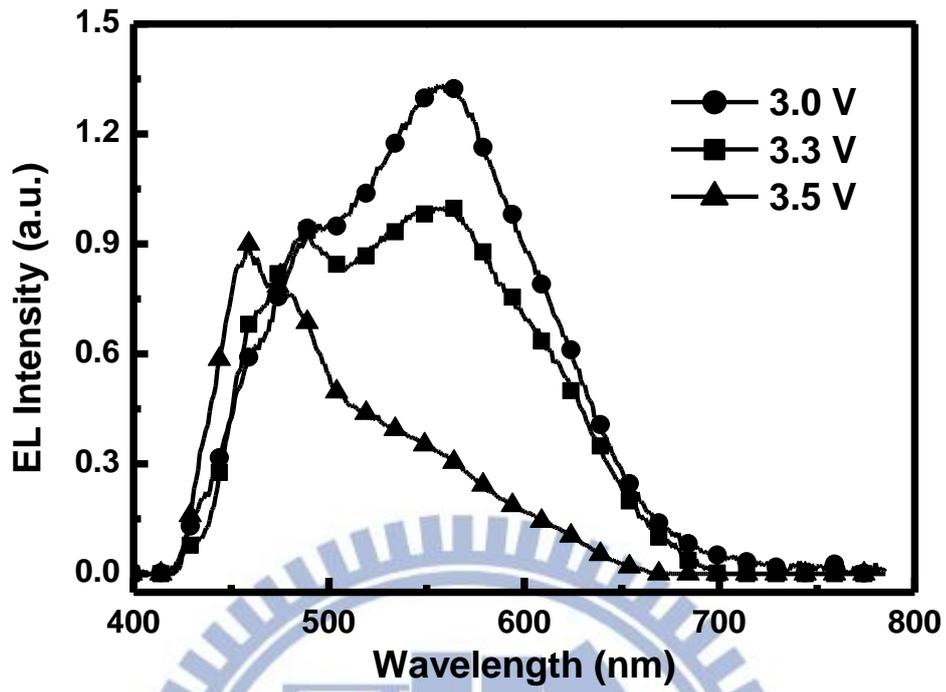


圖 32、元件 II 在三個電壓下的電激發光光譜[44]

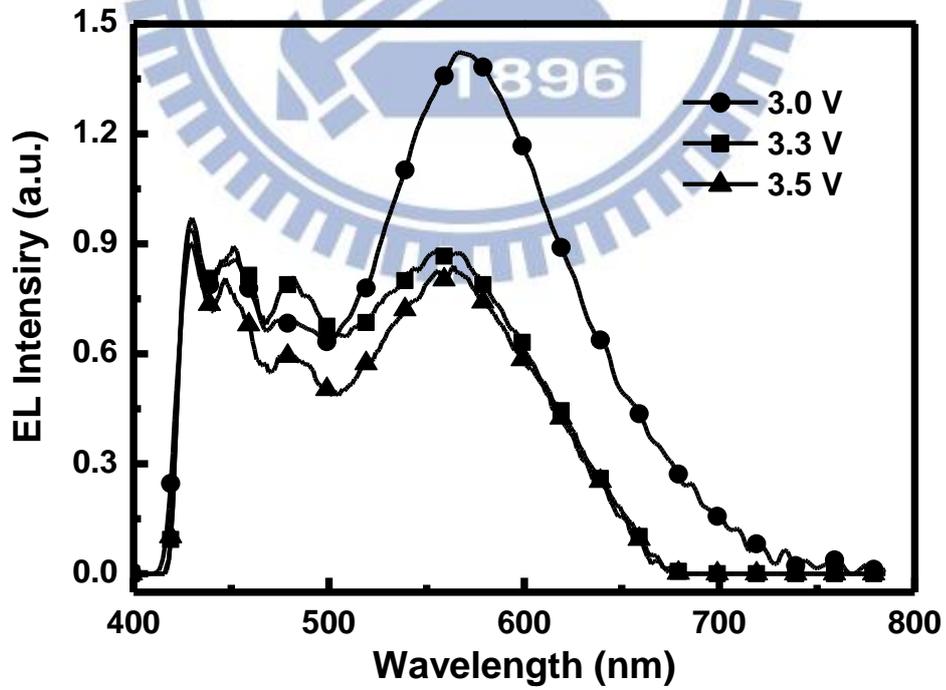


圖 33、元件 IV 在三個電壓下的電激發光光譜[44]

#### 4.1.2 厚度與光色分析

除了電壓會直接影響發光層光色外，其主動層厚度也是影響電激發光頻譜的主因之一，在此用分別用元件 I 和 II 為比較組，元件 III 和 IV 為另一組比較組，如下圖 34 和 35，可以發現元件在相同電壓 3 伏特的情況下，厚度越厚其黃光發光越多，反之藍光發光越多。元件外加電壓相同，在相同電場的情形下，主動層厚度較厚的元件，其元件電場相對較低，造成載子不易注入至高能階的藍光基團，因此激子大多在低能階的黃光基團上形成，其電激發光頻譜就會偏向發黃光的光色。相反，如果元件主動層厚度較薄，其元件電場較高，載子就可以輕易的注入至高能階的藍光基團並再結合形成激子後輻射藍光，而部份能量透過能量傳輸的方式傳給了黃光基團使其發光。

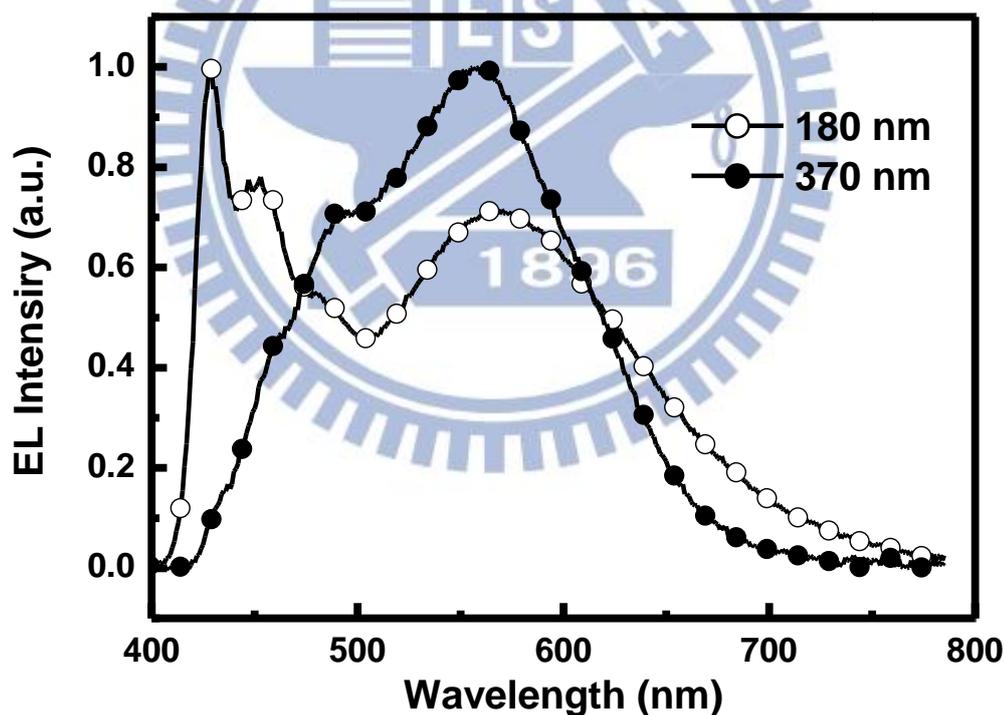


圖 34、元件 I、II 在電壓 3 伏特的電激發光光譜[44]

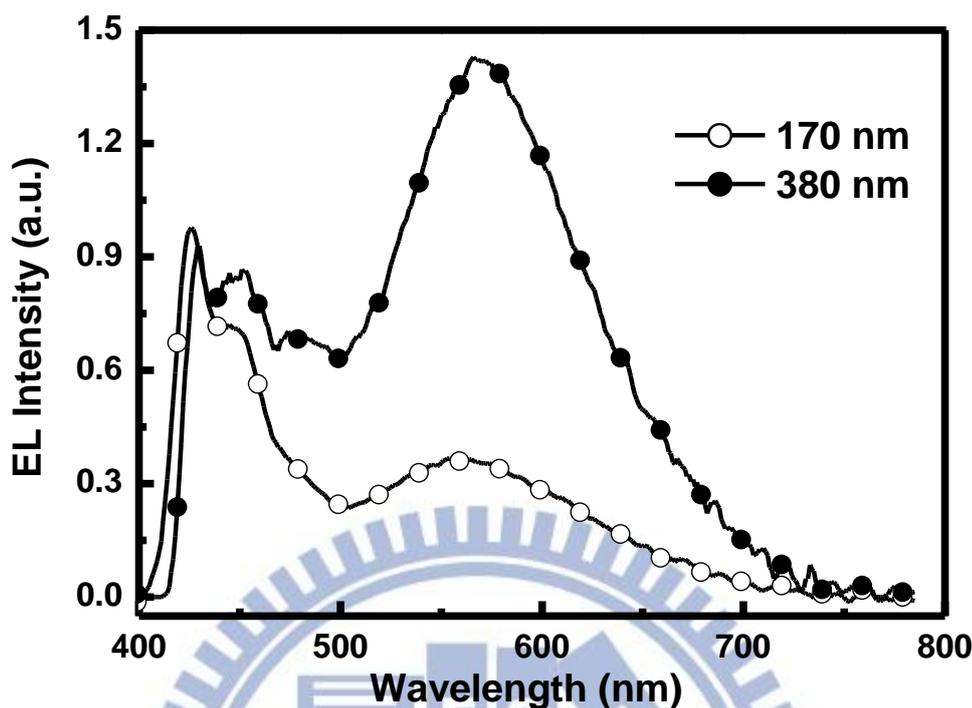


圖 35、元件 III、IV 在電壓 3 伏特的電激發光光譜[44]

#### 4.1.3 電性分析

本文所發表的單一白光發光材料，無論是 P1-BF<sub>4</sub> 和 P1-PF<sub>6</sub> 都具有相似的電性對時間的變化趨勢，下圖 36 是元件 II 在三種電壓下時間對亮度及電流密度的趨勢變化圖，可以觀察到元件在被施加電壓後，電流逐漸上升到一定值後開始穩定，而亮度方面，其成長趨勢一開始與電流的趨勢相同，到達亮度最大值後會隨時間慢慢衰減，其亮度到達最大值所需的時間會因施加電壓的遞增而遞減，造成此結果是因為在高電場下，電荷的累積速度加快，讓 p-n 摻雜區域的形成速率變快，表 3 記錄了詳細的啟動時間。元件 II 在 3.0 伏特、3.3 伏特、3.5 伏特電壓下的最大亮度分別為 17 燭光/平方公尺、151 燭光/平方公尺、226 燭光/平方公尺，可以發現亮度的大小是與電壓或電流的大小成正相關。在定值電壓的情形下，其元件的壽命會隨電流密度的增加而縮短，如表 3 所示，而壽命的定義為從元件的亮度最大值衰減到最大值的一半所經過的時間，從表 3 中可見元件電流越大，其亮

度越大但是壽命也相對的越短，因為在高電壓的情形下，元件會出現不可逆的化學反應並使有機發光材料分解，使其老化得更快[36]。

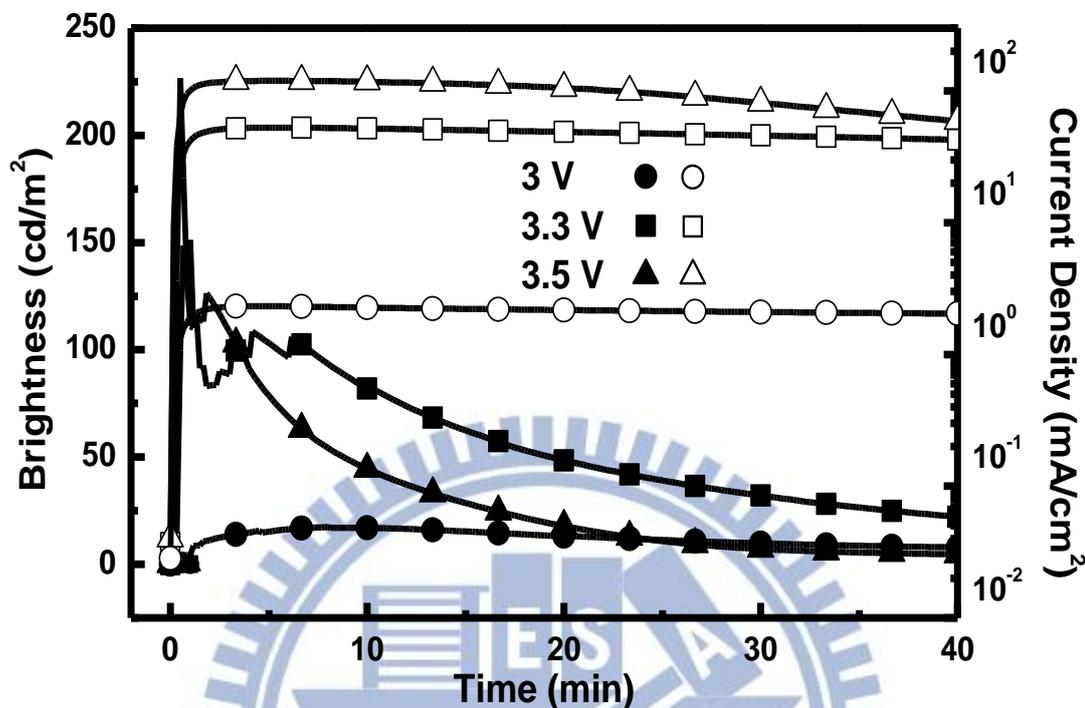


圖 36、元件 II 在三個電壓下的亮度（實心圖案）及電流密度（空心圖案）對時間的變化圖[44]

下圖 37 為元件 II 在三種電壓下時間對外部量子效率及功率效率的趨勢變化圖。在第二章時提到外部量子效率由四個參數所構成，假設載子注入再結合的機率未知，而其他三個參數已知，元件在施加一電壓後其外部量子效率很低就可得知載子注入平衡很差，如果改善了元件的載子注入平衡，就可以立即性看見外部量子效率的提升，表 3 記錄了元件 II 在電壓 3 伏特下其最大外部量子效率 0.4 % 及最大功率效率 0.79 流明/瓦的數據，其材料理論極限的外部量子效率帶入 2.3 節公式 3，材料薄膜態的 PLQY 16 %、螢光發光機率 25 %、光學耦合效率 20 %，可得材料本身的發光極限理論值 0.8 %，實驗結果與理論值相差甚大，其原因是因  $\text{BF}_4^-$  陰離子體積較小，堆積在陽極的密度較高，如此一來電洞注入的數量增多後，會造成載子注入不平衡，也會將發光層的複合區推向陰極造成了激子自我猝熄，導致元件效率降低。

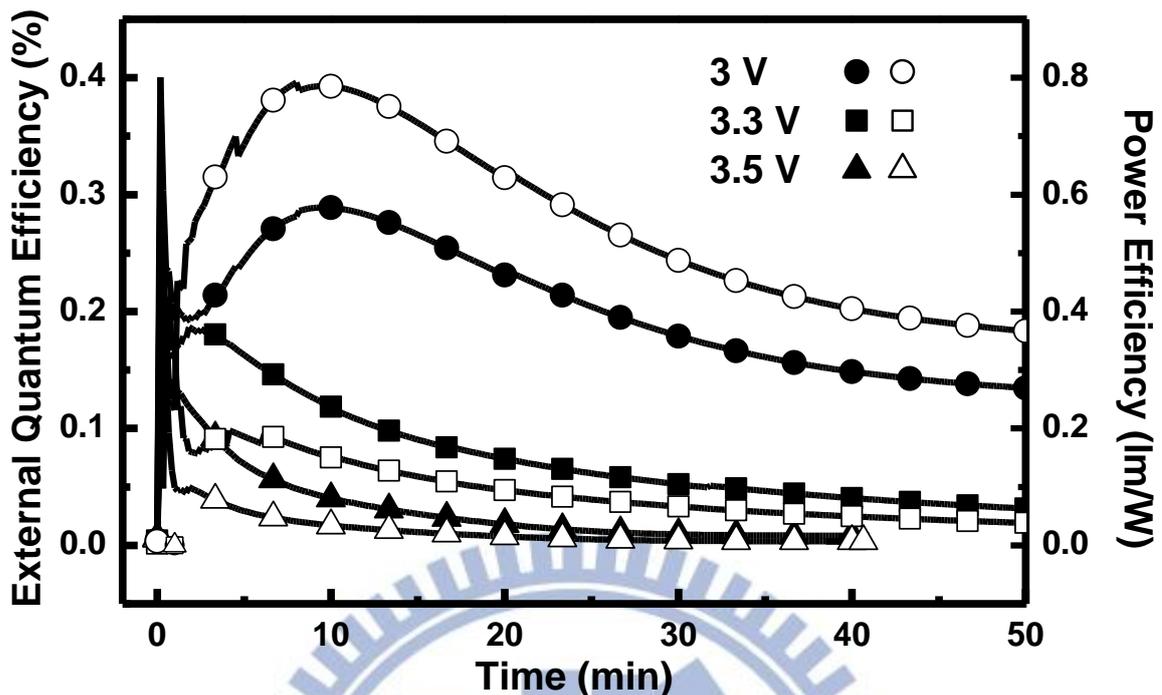


圖 37、元件 II 在三個電壓下的外部量子效率（實心圖案）及功率效率（空心圖案）對時間的變化圖[44]

在常見的固態 LEC 元件中[36-39]，其元件到達峰值後開始下降的效率可被歸類於幾個原因，其一在元件電流到達穩定電流值以前，本質層 (intrinsic layer) 的厚度會隨著 p-n 摻雜區的建立而慢慢的減少，同時建立在本質層的電場會因為 p-n 摻雜區隨時間慢慢的建立而逐漸增大[40]，本質層裡的載子再結合區域會持續的移動，會因為電子與電洞遷移率的不同造成載子再結合區域靠向某一電極，導致激子猝息不發光進而降低效率。當元件到達穩定電流後，其元件老化 (degradation) 效應是無可避免的，而老化的速率與發光材料本身有極大的關係[41]。其二有機發光層的厚度也會影響電激發光特性，在一個發光層比較薄的元件如元件 I、III，相同電壓下元件 I 的內電場較高，可以加速離子的移動並且縮短反應時間，此外還可以得到高電流密度及高亮度的結果。而在有機發光層厚度較厚的元件如元件 II、IV，可以有效的使載子再結合區域遠離 p-n 摻雜區域，如此一來可以避免激子靠近摻雜區域而猝息，就可以提升元件本身的效率[42]，如表 3 所示，同樣在 3 伏特下，元件 I、II 的外部量子效率從 0.29 % 提升到 0.4 %，此外元件的

內電場較低時可以降低電流使元件老化速度減慢使其壽命變長，從表 3 中可發現元件驅動電壓越低其壽命越長。

下圖 38 和 39 分別為元件 IV 三個電壓下的時間對亮度及電流密度、外部量子效率及功率效率的變化趨勢圖，元件 II 和 IV 最大的差異就是陰離子的不同， $\text{PF}_6^-$  的離子體積比  $\text{BF}_4^-$  還大，但此項改變並沒有顯著的影響到電激發光特性，最明顯的影響是反應時間的增長，因為  $\text{PF}_6^-$  離子體積較大減低了離子的遷移率[43]，表 3 中元件 III、IV 的啟動時間明顯大於元件 I、II。此外元件的電流密度降低及壽命延長如表 3，是因為  $\text{PF}_6^-$  離子體積較大，堆積在陽極的  $\text{PF}_6^-$  密度比較低，所以電洞通過的數量減少許多，導致電流密度比較低，元件老化的速度也減緩。元件 IV 所得到的最大外部量子效率和功率效率分別為 0.69 %、1.56 流明/瓦，都是目前高分子白光 LEC 文獻中相當好的數據。實驗結果逼近此離子性高分子材料的理論極限值，如此推知，元件 IV 的載子數目是處於較為均衡的狀態。

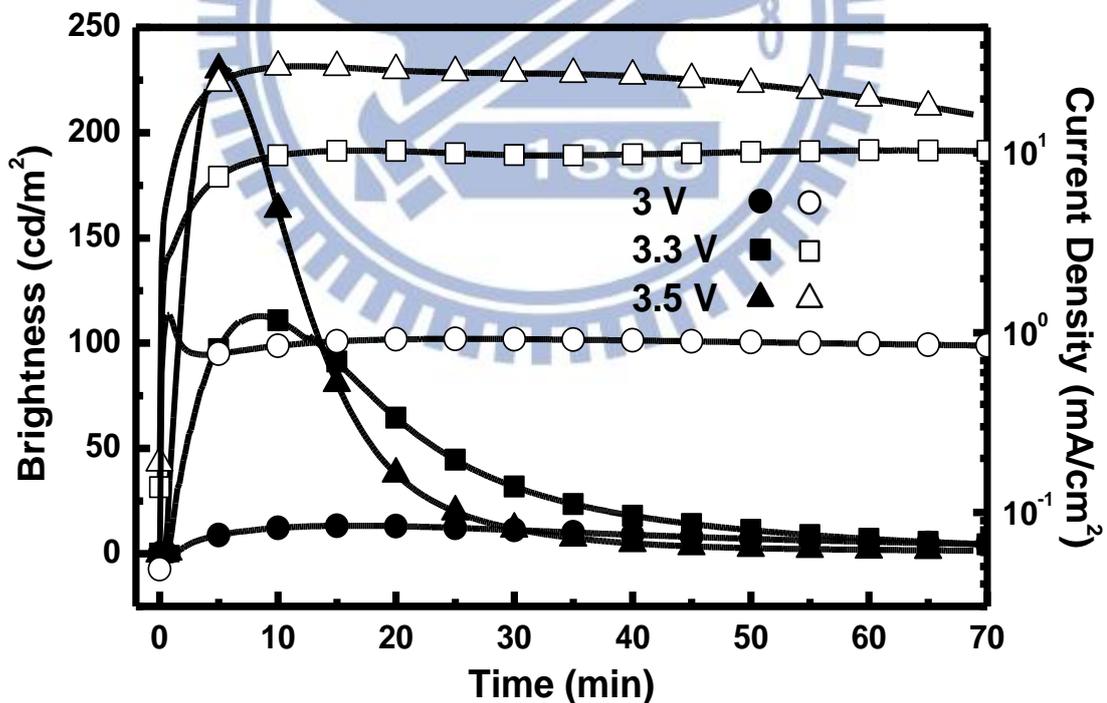


圖 38、元件 IV 在三個電壓下的亮度（實心圖案）及電流密度（空心圖案）對時間的變化圖[44]

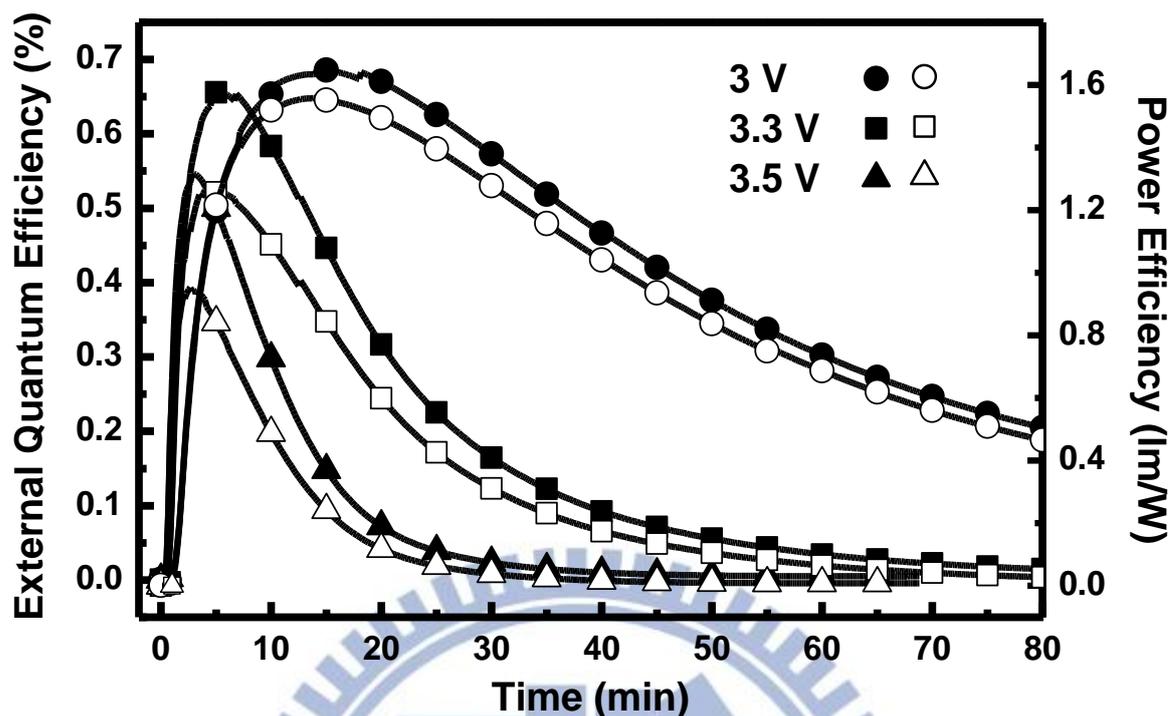


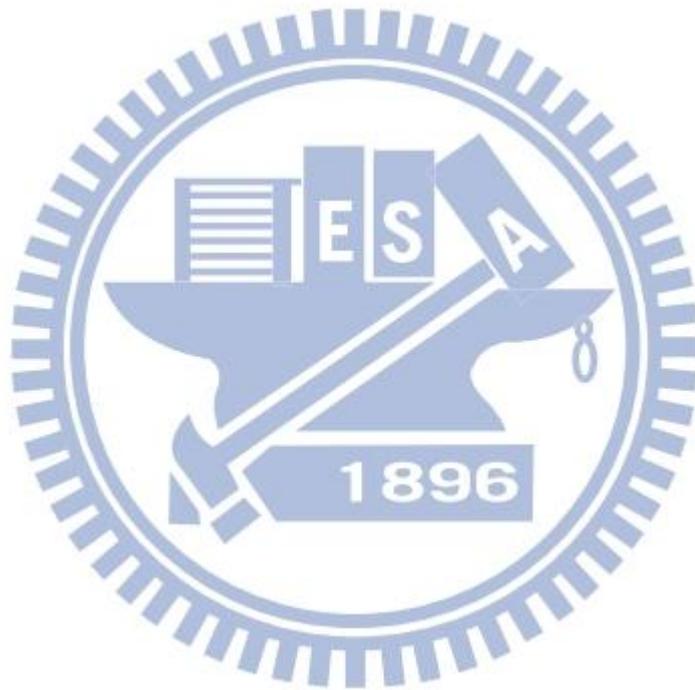
圖 39、元件 IV 在三個電壓下的外部量子效率（實心圖案）及功率效率（空心圖案）對時間的變化圖[44]

#### 4.1.4 光色與時間分析

本文提出的有機固態電化學白光元件，其電激發光頻譜所算出的 CIE 相當接近白光 (0.33, 0.33) 且演色性指數大於 85，是目前高分子白光 LEC 的文獻當中的最佳數據。

下圖 40 和 41 是元件 I、III 三個電壓下時間對電激發光頻譜及 CIE 坐標圖，可以觀察到兩個元件在 500 奈米到 550 奈米的頻譜會隨時間而慢慢的增大，而且光色也會逐漸的變動，如此現象在使用芴為主的文獻中很常見[15]，造成的原因是芴 9 號碳位置的側鏈烷基取代基因電氧化關係而裂解[43]。元件 I 在電壓 3.0 伏特、3.3 伏特、3.5 伏特下的 CIE 變動率( $\Delta x, \Delta y$ ) 分別是(0.033, 0.018)、(0.009, 0.066)、(0.039, 0.103)，元件 III 在電壓 3.0 伏特、3.3 伏特、3.5 伏特下的 CIE 變動率( $\Delta x, \Delta y$ )分別是(0.037, 0.067)、(0.021, 0.016)、(0.026, 0.015)，與 Tang 發表的主客體白光高分子 LEC 文獻[17]，其 CIE 變動率( $\Delta x, \Delta y$ )=(0.08, 0.03)互相比較之後表現相當優良。

即使芴的九號碳位置會因為電氧化而造成光色位移，本文提出的單一材料發白光的離子性高分子所發出的電激發光頻譜穩定性不亞於主客體結構的白光元件，高分子材料在混合時常會產生相分離現象，本文提出的白光材料並無這種影響，且因是單一材料所以製成白光元件更加簡便，如果想改善光色的穩定性，可以從材料的 9 號碳的側鏈烷基取代基著手，也有相關文獻在進行強化 9 號碳位置[17]。



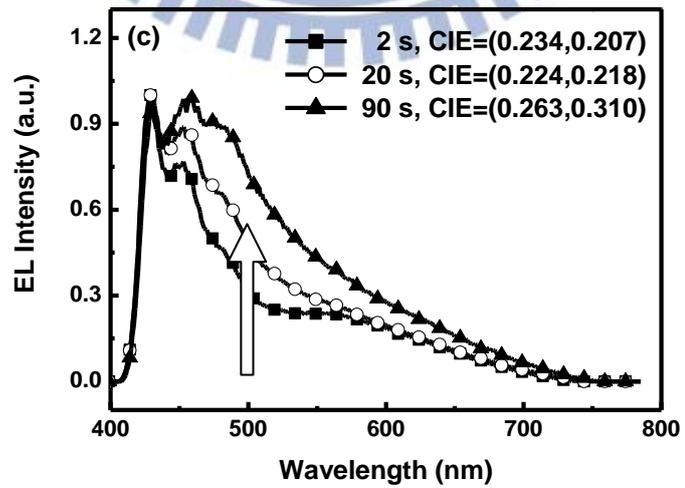
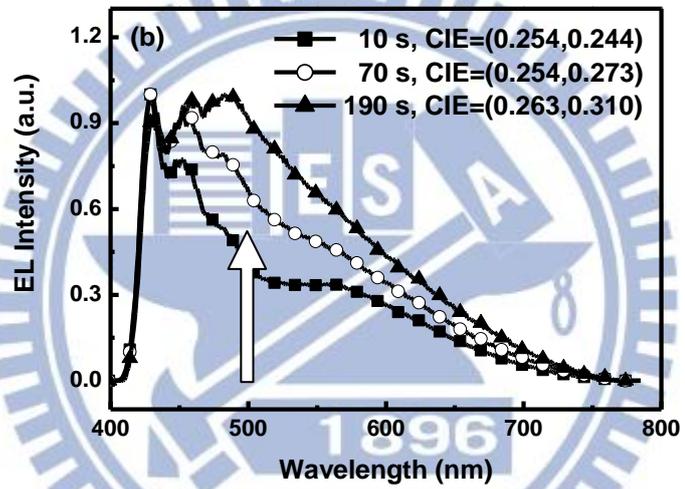
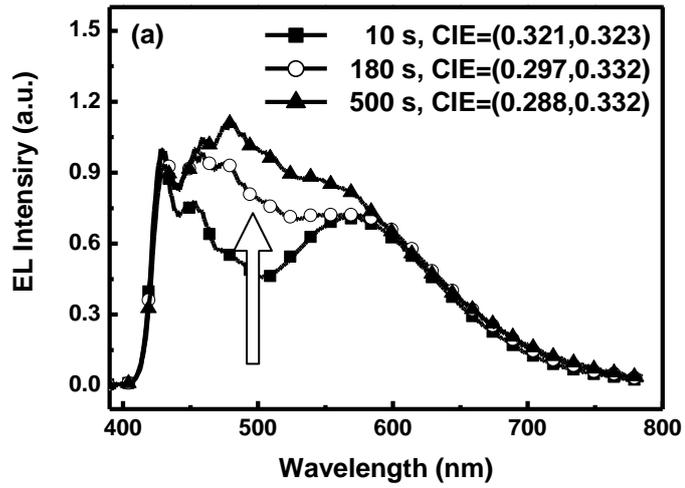


圖 40、元件 I 在(a) 3.0 伏特、(b) 3.3 伏特、(c)3.5 伏特電壓下的電激發光對時間變化圖及該時間電激發光光譜的 CIE 坐標[44]

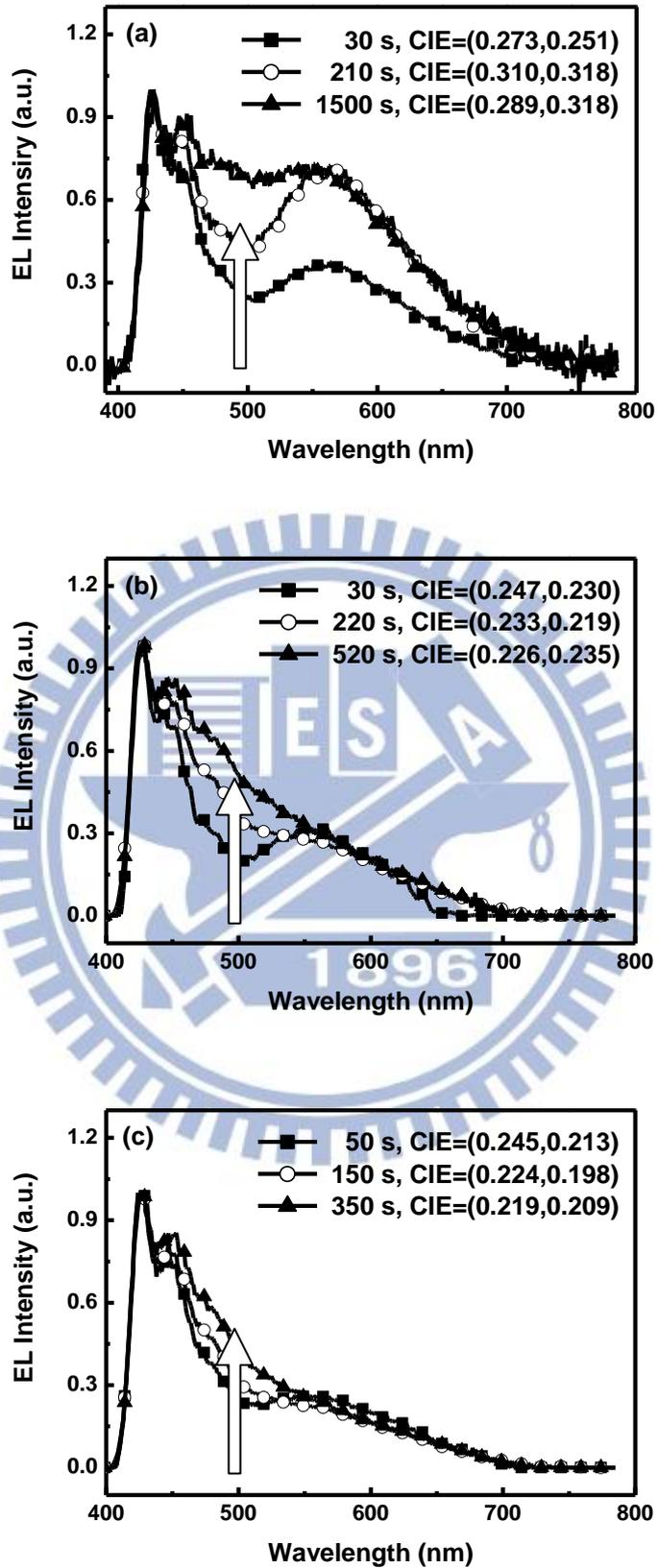


圖 41、元件 III 在(a) 3.0 伏特、(b) 3.3 伏特、(c)3.5 伏特電壓下的電激發光對時間變化圖及該時間電激發光光譜的 CIE 坐標[44]

## 第五章 結論

本文發表的一系列聚芴高分子結合了不同的陰離子，其中包括  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$  在側鏈取代基上，在此聚芴高分子除了要發出藍光之外，還要扮演電解質藉由離子解離建立 p-n 摻雜區域的角色，此外為了產生白光，我們在聚芴高分子的主鏈上合成黃光的苯并噻二唑單體，分別為 P1- $\text{BF}_4$ 、P1- $\text{PF}_6$ ，用來製作 LEC 元件。實驗中 P1- $\text{BF}_4$ 、P1- $\text{PF}_6$  在固態元件電激發光皆是波長落在 430 奈米、560 奈米的白光頻譜。

使用 P1- $\text{BF}_4$ 、P1- $\text{PF}_6$  兩種材料製作固態 LEC 元件，本身即具有離子性不需要摻入額外的離子性鹽類，又因為是單一發光層材料，所以不會有相分離現象，更不需額外摻入 PEO 減緩相分離，成功簡化了製程步驟。使用不同的陰離子不會造成光色的不同，而在電性的表現上則是帶有  $\text{PF}_6^-$  的表現較為亮眼。本文所提出的材料，成功做出到目前為止的高分子白光 LEC 元件的新紀錄，其中包括發光效率 1.56 流明/瓦、演色性指數大於 85、純度極高的白光光色。

## 參考文獻

1. 陳金鑫，黃孝文，OLED-夢幻顯示器：OLED 材料與元件，初版，臺灣，五南圖書出版，西元 2007 年
2. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals", Journal of Chemistry Physics, 38, 2024, 1963
3. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Applied Physics Letters, 51(12), 913, September 1987
4. R. H. Patridge, "Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 1. Carbazole cations", Polymer, 24, 733, October 1982
5. J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, 347, 539, October 1990
6. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", Journal of Applied Physics, 65, 3610, January 1989
7. Q. Pei, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells", Science, 269, 5227, August 1995
8. J. D. Slinker, et al., "Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes", Journal of Materials Chemistry, 17, 2976, June 2007
9. E. S. Handy, et al., "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex", Applied Physics Letters, 69, 16 1996
10. 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 American Chemical Society, 10, 1021, March 1999
11. 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, 16, 815, November 1993
12. B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, "White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting", Advanced Materials, 16, 1585, September 2004

13. X. Gong, et al., "Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-Light Emission with High Efficiency", Advanced Materials, 17, 2053, September 2005
14. J. Huang, et al., "Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices", Advanced Materials, 18, 114, January 2006
15. Y. Yang, Q. Pei, "Efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on poly[9,9-bis(3,6-dioxahexyl)-fluorene-2,7-diyl]", Journal of Applied Physics, 81, 3294, April 1997
16. M. Sun, et al., "A Fluorene-Oxadiazole Copolymer for White Light-Emitting Electrochemical Cells", Macromolecules, 43, 1714, January 2010
17. S. Tang, et al., "White Light-Emitting Electrochemical Cell", Applied Materials and Interfaces, 3, 3384, July 2011
18. S. Tang, et al., "White Light from a Single-Emitter Light-Emitter Electrochemical Cell", Journal of the American Chemical Society, 135, 3647, February 2013
19. T. Hu, et al., "Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium(III) complexes", Journal of Materials Chemistry, 22, 4206, January 2012
20. H. C. Su, et al., "Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes", Journal of the American Chemical Society, 130, 3413, 2008
21. L. He, et al., "Toward Highly Efficient White Light-Emitting Electrochemical Cells: Blue-Green to Red Emitting Cationic Iridium Complexes with Imidazole-Type Ancillary Ligands", Advanced Functional Materials, 19, 2950, September 2009
22. L. He, et al., "Highly Efficient Blue-Green and White Light-Emitting Electrochemical Cells Based on a Cationic Iridium Complex with a Bulky Side Group", Chemistry of Materials, 22, 3535, May 2010
23. H. C. Su, et al., "Highly efficient double-doped solid-state white

- light-emitting electrochemical cells", Journal of Materials Chemistry, 21, 9653, May 2011
24. H. B. Wu, et al., "Efficient and color-stable white light-emitting electrochemical cells employing red color conversion layers", Organic Electronics, 13, 483, January 2012
  25. H. C. Su, et al., "Efficient solid-state white light-emitting electrochemical cells based on phosphorescent sensitization", Journal of Materials Chemistry, 22, 22998, September 2012
  26. J. D. Slinker, et al., "Direct measurement of the electric-field distribution in a light-emitting electrochemical cell", Nature Materials, 6, 894, November 2007
  27. P. Matyba, et al., "The dynamic organic p-n junction", Nature Materials, 8, 672, June 2009
  28. D. B. Rodovsky, et al., "Concerted Emission and Local Potentiometry of Light-Emitting Electrochemical Cells", American Chemical Society NANO, 4, 2673, April 2010
  29. S. Reenen van, et al., "A Unifying Model for the Operaiton of Light-Emitting Electrochemical Cells", Journal of the American Chemical Society, 132, 13776, September 2010
  30. Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Leger, Science, 269, 1086, 1995
  31. Q. Pei, Y. Yang, "Efficient Photoluminescence and Eletroluminescence from a Soluble Polyfluorene", Journal of the American Chemical Society, 118, 7416, August 1996
  32. C. Yumusak, N. S. Sariciftci, "Organic electrochemical light emitting field effect transistors", Applied Physics Letters, 97, 033302, July 2010
  33. J. C. deMello, et al., "Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes", Physical Review B, 57, 12951, May 1998
  34. J. C. deMello, "Interfacial feedback dynamics in polymer light-emitting electrochemical cells", Physical Review B, 66, 235210, December 2002
  35. J. C. deMello, "Organic Electronics: What's in a name?", Nature Materials,

6, 796, November 2007

36. S. T. Parker, et al., "Improved Turn-on Times of Iridium Electroluminescent Devices by Use of Ionic Liquids", Chemistry of Materials, 17, 3187, May 2005
37. Y. Shao, et al., "Long-Lifetime Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells Fabricated with Crosslinked Hole-Transport Layers", Advanced Materials, 19, 365, 2007
38. J. Fang, P. Matyba, L. Edman, "The Design and Realization of Flexible, Long-Lived Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Functional Materials, 19, 2671, August 2009
39. R. D. Costa, et al., "Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells", Angewandte Chemie International Edition, 51, 8178, 2012
40. M. Lenes, et al., "Operating Modes of Sandwiched Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Functional Materials, 21, 1581, May, 2011
41. G. Kalyuzhny, et al., "Stability of thin-film solid-state electroluminescent devices based on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes", Journal of the American Chemical Society, 125, 6272, May 2003
42. D. J. Dick, et al., "Imaging the structure of the p-n junction in polymer light-emitting electrochemical cells", Advanced Materials, 8, 985, December 1996
43. H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, "Solid-state light-emitting devices based on the tris-chelated ruthenium(II) complex. 4. High-efficiency light-emitting devices based on derivatives of the tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) complex", Journal of the American Chemical Society, 124, 4918, May 2002
44. C. S. Tsai, S. H. Yang, B. C. Liu, H. C. Su, "Single-component polyfluorene electrolytes bearing different counterions for white light-emitting electrochemical cells", Organic Electronics, 14, 488, February 2013