

# 國立交通大學

## 影像與生醫光電研究所

### 碩士論文

以微共振腔效應推估有機發光電化學元件複合區位置

Extracting Evolution of Recombination Zone Position in  
Sandwiched Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells  
by Employing Microcavity Effect

研究生：王亭瑋

指導教授：蘇海清 副教授

中華民國一百零二年六月

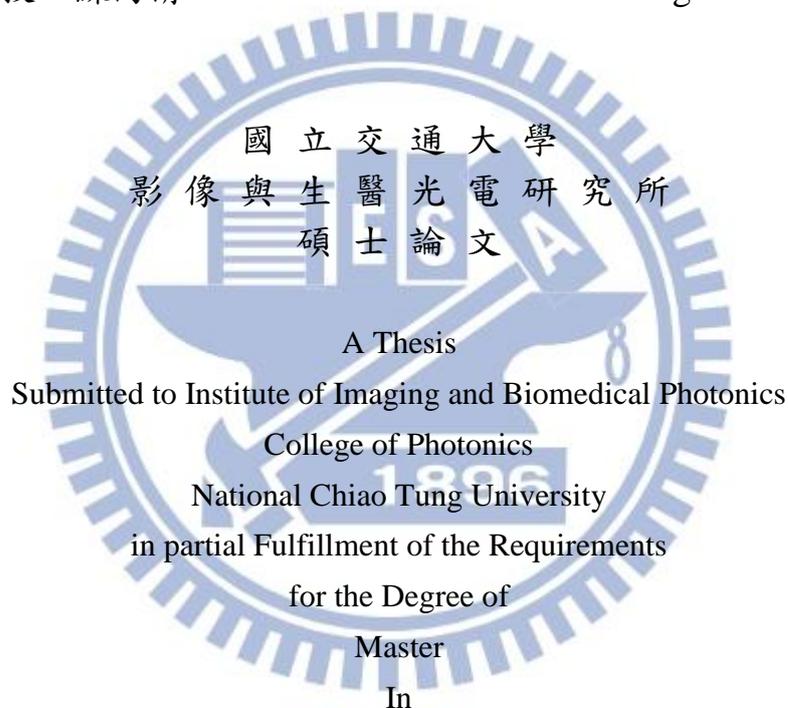
以微共振腔效應推估有機發光電化學元件複合區位置  
Extracting Evolution of Recombination Zone Position in  
Sandwiched Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells  
by Employing Microcavity Effect

研究生：王亭瑋

Student : Ting-Wei Wang

指導教授：蘇海清

Advisor : Hai-Ching Su



Imaging and Biomedical Photonics

June 2013

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年六月

# 以微共振腔效應推估有機發光元件複合區位置

學生：王亭瑋

指導教授：蘇海清 副教授

國立交通大學

影像與生醫光電研究所碩士班

## 摘要

探測三明治結構有機發光電化學元件(light-emitting electrochemical cells, LEC) 隨時間不同而改變的複合區位置之技術，對於改善元件效率或光色是非常重要的。因為此技術可提供直接的實驗證據來證實當調整元件參數時，載子平衡也被改變了。然而，以直接成像的方式來觀察發光層薄膜裡的複合區變化情形是非常困難的。在本論文中，將提出一種替代方式來得知複合區位置變化，利用微共振腔效應以動態探測方式來推估複合區位置移動情形，具微共振腔結構的三明治結構的有機發光電化學元件其波長會受光輸出耦合效率影響，因此當複合區移動時，電激發光頻譜也會跟著改變，因此，藉由調整以模擬方式輸出的電激發光頻譜與量測出的電激發光頻譜作匹配對照，可推估出複合區移動大概位置，有了此推估方法，可由量測及模擬出的結果得知載子平衡會明顯受載子傳輸、載子注入的調整而影響改變，更顯示微共振腔效應對於探討三明治結構的有機發光電化學元件之複合區位置變化有很大影響。

# **Extracting Evolution of Recombination Zone Position in Sandwiched Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells by Employing Microcavity Effect**

Student: Ting-Wei Wang

Advisor: Prof. Hai-Ching Su

Institute of Imaging and Biomedical Photonics

National Chiao-Tung University

## **Abstract**

Techniques of probing for time-dependent evolution of recombination zone position in sandwiched light-emitting electrochemical cells (LEC) would be highly desired since they can provide direct experimental evidence to confirm altered carrier balance when device parameters are adjusted. However, direct imaging of recombination zone in a thin emissive layer could not be obtained easily. In this work, we propose an alternative way to extract evolution of recombination zone position by utilizing microcavity effect. Recombination zone positions can be estimated by fitting the measured electroluminescence spectra to simulated output spectra based on microcavity effect and properly adjusted emissive zone positions. With this tool, effects of modified carrier transport and carrier injection on performance of LEC are studied and significantly altered carrier balance can be measured, revealing that microcavity effect is effective in tracing evolution of recombination zone position in sandwiched LEC.

## 致謝

能夠順利畢業首先感謝指導教授蘇海清老師，給予高度的發展空間環境讓我在跨領域學習路上得以將學習到的知識與原有的學歷背景作結合，並培養以最快效率解決問題的能力，研究路上獲益良多。同時，也感謝已畢業的博士班志騰學長，雖然只有短暫相處一年，但是不管研究上或是處事上，很多建議都帶給我生涯規劃上很大幫助；還有也感謝一同研究的同學元佩、柏村，學弟妹佳陵、瑞哥、融昇，讓兩年研究所生涯充滿了許多有趣的回憶；還有感謝求學生涯中超麻的重要夥伴忠德，不管研究上還是生活上，互相打氣是一定要的；還有也感謝千雅、政廷、瑤珊、光耀、建邦、柏昌、敬堯等朋友，豐富了我除了研究以外的生活。

最後，要感謝家人們在我一路求學過程中，給予支持，提供了所有需求及幫助，並在挫折時大大的勉勵我，如果沒有你們，就不會有現在的我。還有很多很多在這段日子幫助過我的人，由衷感謝所有人在我求學階段給予的陪伴及照顧。

## 目錄

摘要 .....	i
Abstract .....	ii
致謝 .....	i
目錄 .....	i
圖目錄 .....	v
表目錄 .....	ix
第一章 序論 .....	1
1.1 導言 .....	1
1.2 有機發光元件簡介 .....	2
1.3 有機發光電化學元件簡介 .....	8
1.4 離子性過渡金屬錯合物有機發光電化學元件簡介 .....	10
1.5 複合區探討文獻回顧 .....	15
1.6 研究動機及目的 .....	18
第二章 理論基礎 .....	20
2.1 激子形成機制 .....	20

2.2	激子的能量放射 .....	21
2.2.1	載子捕捉(carrier trapping).....	22
2.2.2	螢光與磷光 .....	23
2.3	有機發光電化學元件發光原理 .....	25
2.3.1	電化學架構(Electrochemical model) .....	27
2.3.2	電動力學架構((Electrodynamic model).....	29
2.4	有機發光元件之電流機制 .....	31
2.4.1	空間電荷限制電流 .....	31
2.4.2	注入電荷限制電流 .....	33
2.5	有機發光元件之效率 .....	33
2.6	有機發光元件之微共振腔效應 .....	36
第三章 實驗流程與設備簡介.....		39
3.1	實驗設備介紹 .....	39
3.2	元件製作流程 .....	44

3.3	元件量測系統建構與量測步驟 .....	48
3.3.1	量測設備 .....	48
3.3.2	元件量測步驟 .....	52
3.4	元件材料 .....	54
第四章	實驗設計與結果分析 .....	58
4.1	模擬理論 .....	58
4.2	實驗一：以 LEC 標準結構探討複合區位置 .....	64
4.2.1	電激發光頻譜與複合區位置推估結果分析 .....	65
4.2.2	複合區位置變化與元件效率分析 .....	68
4.3	實驗二：以摻雜型 LEC 作載子捕捉探討 .....	70
4.3.1	電激發光頻譜與複合區位置推估結果分析 .....	71
4.3.2	複合區位置變化與元件效率分析 .....	73
4.4	實驗三：利用阻擋載子注入以達 LEC 載子平衡之探討 ...	76
4.4.1	電激發光頻譜與複合區位置推估結果分析 .....	77

4.4.2 複合區位置變化與元件效率分析 .....	79
第五章 結論 .....	83
參考文獻 .....	84



## 圖目錄

圖 1 有機發光二極體元件結構圖 .....	5
圖 2 由左至右各別是下發光型元件、上發光型元件、穿透式元件之結構	5
圖 3 有機發光二極體之發光機制示意圖 .....	6
圖 4 有機發光電化學元件 LEC 的元件結構 .....	9
圖 5 $[\text{Ru}(\text{BPY})_3]^{2+}$ 之結構 [14] .....	12
圖 6 $[\text{Ir}(\text{PPY})_2(\text{DTB-BPY})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構 [19] .....	14
圖 7 $[\text{Ir}(\text{DF}(\text{CF}_3)\text{PPY})_2(\text{DTB-BPY})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構 [21] .....	15
圖 8 有機電化學元件光學顯微影像，左右兩邊的黑區塊為電極部分 [23] .....	16
圖 9 以 UV 燈照射元件之成像圖，其中 (A)圖為未驅動電壓前，以 800V 電壓驅動後，(B)第 1.5 分鐘，(C)第 2.5 分鐘，(D)第 4.0 分鐘，(E)第 7.5 分鐘， (F)第 8.5 分鐘之變化趨勢 [23] .....	18
圖 10 為基態、單重激發態、三重激發態之示意圖 .....	21
圖 11 FRENKEL EXCITON 的能階示意圖 .....	23

圖 12	JABLONSKI 能量路徑示意圖.....	24
圖 13	兩種架構的電位變化示意圖 [33].....	26
圖 14	電化學架構及電場示意圖 [35].....	28
圖 15	電動力學架構及電場示意圖 [35].....	30
圖 16	有機元件空間電荷限制電流示意圖.....	32
圖 17	注入電荷限制電流示意圖 (A)熱注入(B)穿隧注入.....	33
圖 18	出光效率示意圖.....	34
圖 19	外部量子效率推算示意圖.....	36
圖 20	微共振腔效應示意圖.....	37
圖 21	蒸鍍機結構圖.....	43
圖 22	蒸鍍用金屬遮罩.....	47
圖 23	橢圓偏光儀架構圖.....	49
圖 24	元件量測平台整體儀器架構圖.....	51

圖 25	元件量測電極表面位置及元件量測探針與金線示意圖.....	52
圖 26	PEDOT:PSS 分子結構圖.....	55
圖 27	$\text{Ru}(\text{DTB-BPY})_3(\text{PF}_6)_2$ 分子結構圖.....	56
圖 28	MCP 分子結構圖.....	57
圖 29	DTTCI 分子結構圖.....	57
圖 30	DEVICE I、II 及 III 之能階圖.....	60
圖 31	(A) DEVICE I (B) DEVICE II (C) DEVICE III 在 2.5 V 電壓驅動下，隨時間變化而不同的電流密度(空心點)與亮度(實心點).....	63
圖 32	DEVICE I 之模擬(實點)和量測(空心點)的電激發光頻譜在以 2.5 V 的電壓驅動下，第(A)8、(B)12、(C)18 及(D)58 分鐘之情形。複合區位置( $Z_1$ )可藉由匹配模擬和量測的電激發光頻譜來推估。.....	67
圖 33	DEVICE I 在 2.5 V 電壓驅動下，量測最初 70 分鐘其外部量子效率及複合區位置變化比較的情形。其內插的圖為完整量測 10 小時後的外部量子效率變化趨勢.....	69
圖 34	DEVICE II 之模擬(實點)和量測(空心點)的電激發光頻譜在以 2.5 V 的	

電壓驅動下，第(A)13、(B)50、(C)125 及(D)250 分鐘 之情形。複合區位置( $Z_1$ )  
可藉由匹配模擬和量測的電激發光頻譜來推估..... 72

圖 35 DEVICE II 在 2.5 V 電壓驅動下，量測最初 300 分鐘其外部量子效率  
及複合區位置變化比較的情形。其內插的圖為完整量測 10 小時後的外部量  
子效率變化趨勢..... 75

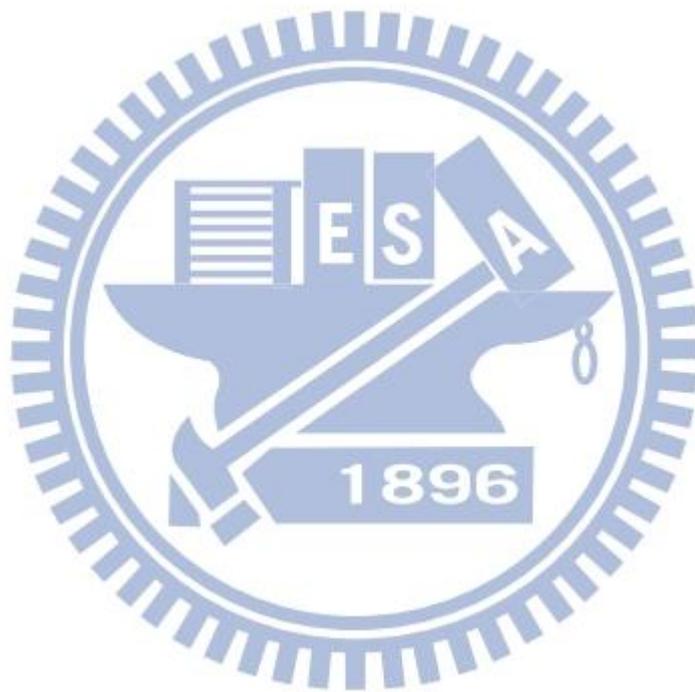
圖 36 DEVICE III 之模擬(實心點)和量測(空心點)的電激發光頻譜在以 2.5 V  
的電壓驅動下，第(A)12、(B)23、(C)58 及(D)175 分鐘 之情形。複合區位置  
( $Z_1$ )可藉由匹配模擬和量測的電激發光頻譜來推估 ..... 78

圖 37 DEVICE III 在 2.5 V 電壓驅動下，量測最初 200 分鐘其外部量子效率  
及複合區位置變化比較的情形。其內插的圖為完整量測 10 小時後的外部量  
子效率變化趨勢..... 81

圖 38 (I)、(II)、(III) 分別代表 DEVICE I、II、III 以固定電壓驅動後之複合  
區移動趨勢..... 82

## 表目錄

表 1 LEC 元件電激發光特性整理.....	62
-------------------------	----



# 第一章 序論

## 1.1 導言

近幾年，有機發光二極體(organic light-emitting diodes, OLEDs)吸引了學術界及業界強烈關注，尤其在平面顯示器及固態照明等領域有很高的潛在發展 [1] [2]。其中有機材料的應用性為關鍵之一，除了 OLED 製程之外，也可製成有機薄膜電晶體(organic thin-film transistors, OTFTs)及有機太陽能電池(organic solar cells, OSCs)等新型光電元件，2007 年，Sony 發表了 OLED 的全彩可撓式顯示器，說明了利用有機材料製作元件的優點除了可以使用溶液製程 (solution process)，如旋轉塗佈 (spin coating)、噴墨列印 (ink-jet printing) 等簡單的低溫製作程序之外，還有可在撓曲性基板上製作且大面積製作容易等優點。

與有機發光二極體 OLED 相比，有機發光電化學元件(light-emitting electrochemical cells, LEC) [3] [4] 具有幾個更具競爭力的優勢，LEC 之結構為金屬陰極及透明導電陽極中間夾帶一發光層，形成三明治的結構，其製程在一般大氣環境下以溶液塗佈方式成膜，且僅需單層結構，金屬陰極則採用常見的低活性金屬，如銀、金、鋁等等，製程方式簡單，以低電壓即可驅動並獲得高效率，而如何將 LEC 在紅外發光波段或是紫外發光波段作

有效應用是為特殊用途或者提升白光亮度及效率，將是未來 LEC 首要發展，而複合區位置推估方法的發現，將會為光色及效率的調變帶來更大的突破，以下章節將詳細闡述之。

## 1.2 有機發光元件簡介

與有機發光電化學元件 LEC 相同以電激發光(electroluminescence, EL)的有機發光二極體 OLEDs，其第一篇文獻可追溯到 1963 年由 Pope 等人所發表 [5]，其研究團隊將兩片銀箔作為電極，中間夾以厚約於 10  $\mu\text{m}$  至 20  $\mu\text{m}$  的蒽(Anthracene)薄膜通電，發現此元件可以導通並產生電激發光現象，並發出微弱藍光，但由於操作電壓高達上百伏特，其發光效率也不佳，故當時研究結果並未受到重視。直至美國柯達公司的鄧青雲博士與 Van Slyke 等人於 1987 年 [1]，利用真空蒸鍍技術將有機螢光分子材料 Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium ( $\text{AlQ}_3$ )作為電子傳遞以及發光層，並以二胺(diamine)製成雙層結構的有機發光二極體，並使用低功函數的鎂銀合金做陰極以提高電子的注入效率利用多層結構之異質界面(heterojunction)的能障(energy barrier)調控載子的空間分佈，使電子電洞被侷限於電子傳輸層與電洞傳輸層界面附近複合，以 10 V 電壓操作下，得到 1 % 的外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)、1.5 流明/瓦特(lm/w)的能量效率、與

1000 燭光/平方公尺( $\text{cd}/\text{m}^2$ )的亮度之綠光元件。

除了以小分子結構作為發光材料的小分子有機發光二極體 OLED 外，1982 年 Partridge 在聚合物 Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 中發現電激發光的現象 [6]，接著以溶液塗佈方式將非共軛高分子材料製成的高分子有機發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)，而 1990 年，英國劍橋大學 Burroughes 及 Friend 等人 [7]，成功將共軛高分子 poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 利用旋轉塗佈的方式製成第一個可發光之單層高分子有機發光二極體，元件之外部量子效率達 0.05%，發黃綠色光，由於發光特性和簡易的製程，OLED 及 PLED 的技術在學術跟工業界掀起了有機發光元件的研究熱潮。

除了製成單層或雙層結構來調變效率或光色外，將不同光色的材料以特定比例加入原本主體材料中的第一篇研究文獻於 1989 年發表，由鄧青雲博士等人研究 [8]，研究發現在發光層材料中，以微量比例之客體材料摻雜於主體材料內，因主客體的光色不同，可藉由調控摻雜的比例，使發光顏色及壽命得以調變，也因客體的摻雜有效協助內部能量的轉移效率而提高外部量子效率。

以小分子為主要材料的有機發光二極體 OLED，經過幾年發展後，元

件主要為多層結構，如圖 1 所示，由陽極電極、電洞注入層(hole injection layer, HIL)、電洞傳輸層(hole transport layer, HTL)、發光層(emitting layer, EL)、電子傳輸層(electron transport layer, ETL)、電子注入層(electron injection layer, EIL)、陰極電極所構成。陽極電極材料選擇則為了讓元件出光透射出去，一般會選用如 ZnO、AZO、ITO 等透明又導電的薄膜；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越過發光層的電子，使激子能停留在發光層中發光避免淬熄，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材料；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，如圖 2 所示。



圖 1 有機發光二極體元件結構圖

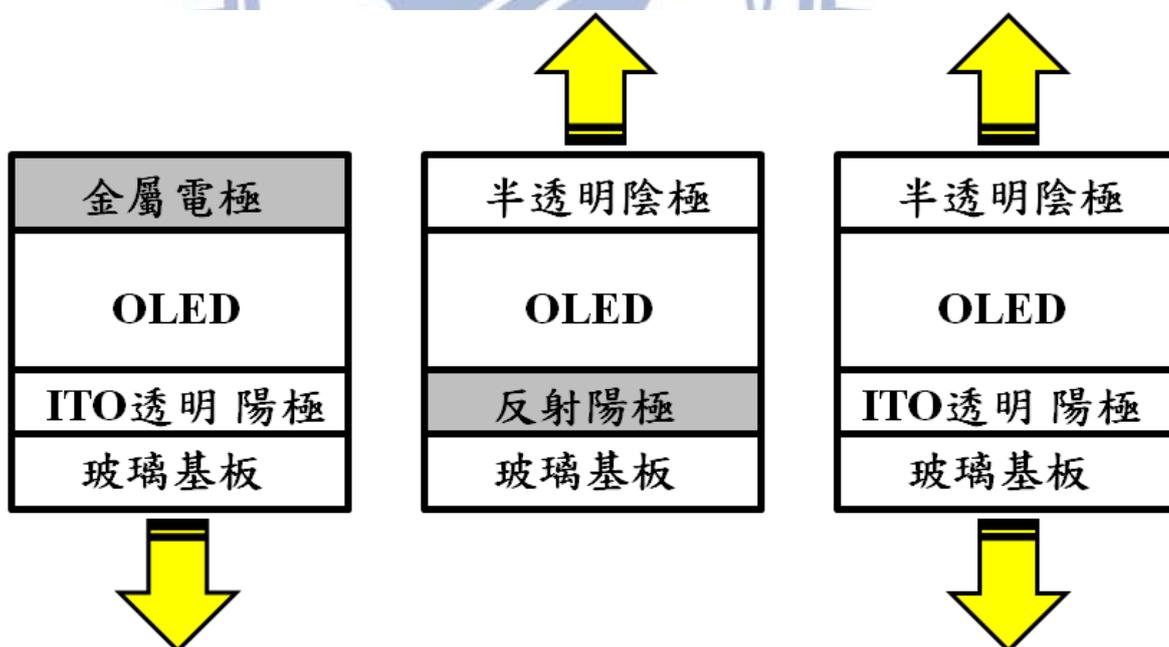


圖 2 由左至右各別是下發光型元件、上發光型元件、穿透式元件之結構

其發光原理為以外加電壓驅動時，電洞經過電洞注入層、電洞傳輸層的最高已填滿軌域，而電子則經由電子注入層、電子傳輸層的最低未填滿軌域通過，接者在發光層複合形成激子(exciton)，此激發態分子回到基態(ground state)時會將能量以光能形式釋放，此即為多層結構之元件發光原理，如圖 3 所示。

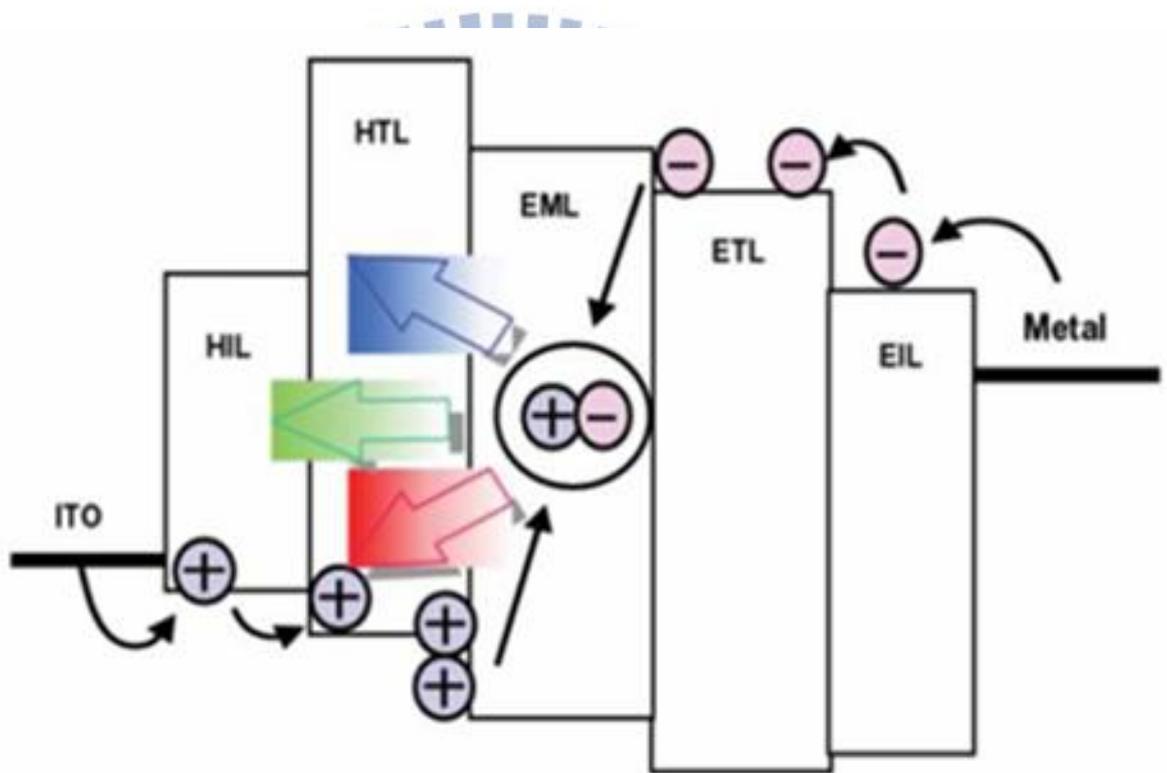


圖 3 有機發光二極體之發光機制示意圖

OLED 與 PLED 發元原理相似，使用有機材料作為發光元件的優勢為材料分子結構經由適當化學合成設計下，可根據結構來調變材料的熱性

質、發光顏色與導電特性等，但有機材料的缺點在於本身的導電性較差，一般只有極少量的電流可以在一定的電場內被注入，電激發光是靠注入的電子與電洞再結合發光所致，如果有機材料本身導電性質不佳，在固定電壓驅動下只會有少量的電流注入，電子與電洞的再結合數目減少，其材料又有偏向於電子或電洞的注入較容易的不對稱特性時，更易造成載子注入不平衡而使再結合效率降低 [9]。而 PLED 使用高分子有機材料，可以溶液製程方式製成單層或雙層結構，OLED 則多使用小分子作為材料，需用真空蒸鍍的製程方式蒸鍍才能形成多層的結構，雖多層結構能使元件擁有較高的效率及較低的操作電壓，卻也使製程變複雜，設備昂貴，將其製成大面積的面板或大面積的照明面板，成本不僅昂貴，良率的維持也是一大問題。而 PLED 由於使用高分子材料，成膜性良好，可以直接使用溶液製程製作，材料熱穩定性又高且較能抵抗水氧，相較之下製程簡單，設備成本低，適合製作大面積面板以及可撓式的元件，但高分子材料的純化較不易，可能會造成元件發光層純度不一，進而引起產品壽命不良的問題。因此，合成出幫助電子或電洞傳遞或是阻擋電子或電洞的傳遞之有機材料，以及各種發光顏色的發光有機材料，進而調控複合區發光位置，使發光二極體更易達到高效率及高壽命效果，將會是顯示器及照明領域的一大關鍵。

### 1.3 有機發光電化學元件簡介

OLED 和 LEC 同樣以小分子作為主體材料，多層結構的 OLED 其發光機制為電子和電洞分別從陰極和陽極注入再傳輸到有機發光層中，因此條件會受限於為了減少電洞與電子的注入能障，需考慮與有機材料層的 HOMO 或 LUMO 能匹配的電極材料，陽極需要高功函數、陰極則需選擇如鈣或鎂銀合金等低功函數的電極材料。

在 1995 年，Heeger 以及 Pei 等人發表了第一篇提及 LEC 相關文獻來克服多層有機發光元件的缺點 [3] [4]，最大差別為利用溶液製程製成單層發光元件，以發綠光的高分子材料 poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV) 作為主要發光材料，並摻了鹽類  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ，以提供可移動離子，但有機的發光材料和無機的鹽類因其極性不同而容易產生相分離 (phase separation) 的現象造成元件毀損，因此需再加入高分子材料 poly(ethylene oxide) (PEO) 使其相分離現象降低，其元件結構為 ITO/ PPV+PEO ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )/Al，低活性的鋁電極提高了元件整體壽命。LEC 之結構如圖 4 所示。

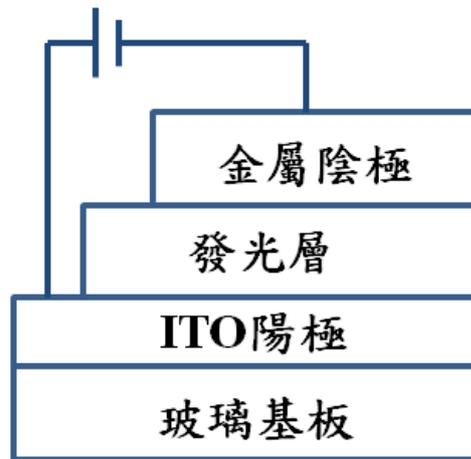


圖 4 有機發光電化學元件 LEC 的元件結構

當施加一足夠高的偏壓驅動元件，電荷從電極注入到 PPV 發光層，接近 ITO 陽極附近的高分子 PPV 開始氧化，反之，接近 Al 金屬陰極的高分子 PPV 開始進行還原反應，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，並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，其反應式可表示為：



LEC 和 OLED 相較之下，除了只需單層結構，溶液製程較簡單、不須價格昂貴的製程設備，對電極的選擇也較廣泛，一般電極的選擇為空氣下穩定的金屬，在操作元件特性方面，單層結構的 LEC 操作電壓低，可以順

偏或逆偏甚至交流電方式驅動，且發光效率高，產生 p-i-n 接面(p-i-n junction)現象的離子是經由氧化與還原反應產生，因此缺點為反應時間較慢，且 p-i-n 接面無法長時間維持。而 OLED 要達成 p-i-n 接面的效果，需要在各層中加入適當的導電性摻雜，製程較複雜。

#### 1.4 離子性過渡金屬錯合物有機發光電化學元件簡介

對於以一電極搭配發光材料層以達到高效率的有機光電元件來說，離子性過渡金屬錯合物(ionic transition metal complex, iTMC)的發展為傳統的 OLED 及 LEC 帶來了另一種可達更高效率的途徑，與使用有機共軛高分子作為發光材料不同的是，離子性過渡金屬錯合物可使用單一材料達成元件的載子注入、電荷傳輸以及載子的複合發光。其相同以旋轉塗佈法製成的元件不會有以高分子材料製成 LEC 般因材料的極性不同而有相分離之問題，且擁有更良好的熱穩定性、電荷傳輸能力，多樣化的發光頻譜，且製程更簡單，因不需要額外的無機鹽類或離子性傳導高分子來加速啟動，合成過程也相對更容易純化 [10]，也由於螢光材料的內部量子效率最高理論極限僅達 25%，利用材料本身的重金屬原子效應，使自旋軌域耦合 (spin-orbital coupling)作用將單重態(singlet state)與三重態(triplet state)的能階相互混合，原本無法放光的三重態能量可以磷光放光，占 25 %的單重激

發態以及占 75 % 三重激發態皆能被利用在放光上，使元件的發光效率可達到更好的效果，這些優點使離子性過渡金屬錯合物近幾年備受關注 [11][12][13]。

第一篇關於使用離子性過渡金屬錯合物製成 LEC 之文獻，是於 1996 年由 Handy 等人發表，以陽離子過渡金屬錯合物(cation transition metal complex, CTMC)為發光材料製成的元件，其元件的外部量子效率可達 1 % [14]，因以鈦錯合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6)^-$ 作為發光層材料，其中 bpy 為 2,2'-bipyridine，而 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的結構式如下圖 5 所示。

當以電壓驅動元件，元件內部電場形成，離子往相異電性的電極開始漂移，此時  $\text{PF}_6^-$  被解離出來，並往陽極附近累積， $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  也往陰極附近累積，由於 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  其空間結構較  $\text{PF}_6^-$  巨大，飄移至陰極速度會較慢，漸漸的電極附近會形成摻雜區間，此摻雜區間會使載子容易從電極注入至有機發光層內，進而發光。

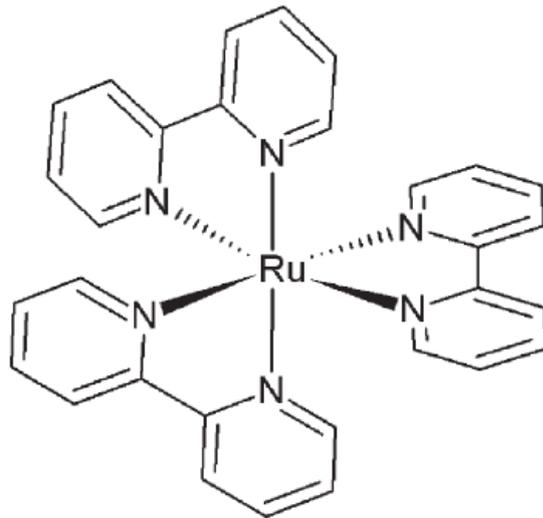


圖 5  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  之結構 [14]

此外，除了使用鈦(Ruthenium, Ru)作為過渡金屬錯合物之外，銥(Iridium, Ir)、銱(Osmium, Os)等第三列過渡金屬錯合物也常被當作主客體摻雜發光系統中作為高效率的主體材料，以提高元件的效率，因為 ligand-field splitting energies (LFSEs)增加，抑制了電子電洞對在非輻射路徑的複合。目前效率最高的離子性過渡金屬錯合物元件是由 Zhang 等人使用  $[\text{Cu}(\text{dnbp})(\text{DPEphos})]^{+}(\text{BF}_4^{-})$  達到 16 % 的外部量子效率，其中，dnbp 是 2,9-di-n-butyl-1,10-phenanthroline，DPEphos 為 bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]- ether，其中，Cu 錯合物還有價格較低且毒性也較低的特色 [15]。

除了提高效率，不同光色的離子性過渡金屬錯合物的合成也隨著研究的發展越發多樣化，由於早期被廣泛使用的 Ru 與 Os 錯合物，其 LFSEs 較

低，發紅色或橘紅色的光，Ng 等人發表了一系列的 terpyridyl (tpy) 與 Ru 的錯合物可以發出頻譜位於 650 nm 的深紅光材料以及頻譜位於 750–800 nm 的近紅外光材料 [16]。Bolink 等人也發表了基於 Ru 的深紅光材料  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ ，以及近紅外光的材料  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{trz})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$  與  $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})(\text{trz})]^{2+} [\text{PF}_6^-]_2$ ，trz 是 aryl-substituted 2-phenyl-4,6-dipyridin-2-yl-1,3,5-triazine，材料中的酯類取代基被發現可以顯著的增加外部量子效率 [17] [18]。在 2004 年，Slinker 等人發表了第一篇以銜過渡金屬錯合物製程的 LEC 元件，利用  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$  作為主體發光材料，結構圖如圖 6 其中 ppy 為 2-phenylpyridine，dtb-bpy 為 4,4'-di-tert-butylbipyridine 以固定電壓 3 V 驅動，發光頻譜波峰位在 560 nm，亮度可達  $300 \text{ cd/m}^2$ ，功率效率  $10 \text{ lm/W}$ 。由於 Iridium(III) 錯合物的 LFSEs 增加， $\pi^*$  軌域位於配位基，因此可經由計算來調整 Iridium(III) 錯合物的發光頻譜，隨後離子性過渡金屬錯合物光色調整的研究就集中在中心過渡金屬材料以及配位基的置換 [19]。

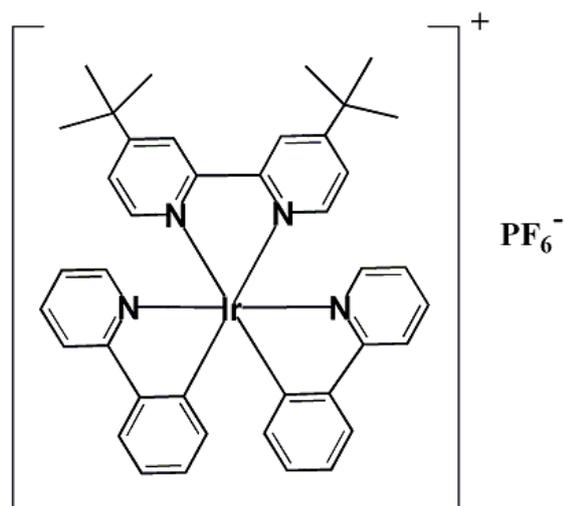


圖 6  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$  結構 [19]

第一個綠光 iTMC 元件是使用 Iridium 錯合物  $[\text{Ir}(\text{F-mppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，F-mppy 是 2-(4'-fluorophenyl)-5-methylpyridine，因為 ppy 基團上的氟取代基造成的中介效應(mesomeric effects)與強烈的誘導效應(inductive effects)，使發光頻譜藍位移，以此材料作為發光主體的元件，其發光頻譜位於 542 nm，且可達 1.8 % 的外部量子效率 [20]。同樣以氟作取代基變化的文獻，還有 Lowry 等人以  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，其結構如圖 7 所示，dF(CF<sub>3</sub>)ppy 為 2-(2,4-difluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine，製作出了發光頻譜在 500 nm 的藍綠光元件 [21]。

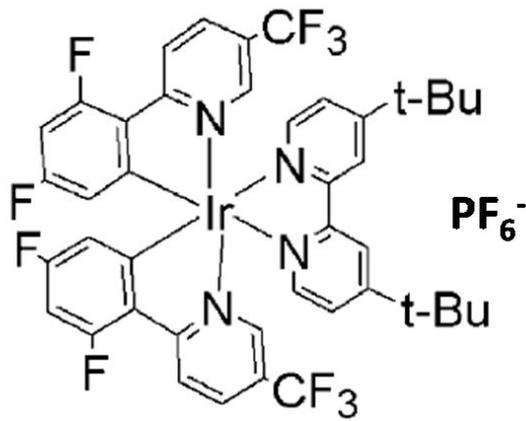


圖 7  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$  結構 [21]

### 1.5 複合區探討文獻回顧

自從 Heeger 及 Pei 等人在 1995 年發表首篇的單層結構有機發光電化學元件後，其發光機制架構及複合區探討漸漸引起注目。此團隊以鋁 (Aluminum, Al) 作為電極，主動層材料為 PPV、鹽類  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ，並添加 PEO 防止相分離，將其混合以溶液製程成膜，形成平面結構，並以 4 V 電壓驅動此元件，由光學顯微成像觀察到有機發光電化學元件之主動層中在電激發光時，電極附近會累積形成如 p 型摻雜和 n 型摻雜的區域，並且在載子介面處形成絕緣摻雜交界，其狹小的放光區在兩金屬電極中間的主動層中形成，其寬度和形狀在當時還無詳細實驗可以佐證 [3] [4]。

而關於探討表面結構電勢分佈的 LEC 約在十幾年前首度被發表，Dick 等人發現元件操作時，除了元件內的狹小區域之外，並無電場存在 [22]，此外，從數據顯示了這個寬約  $2\ \mu\text{m}$  的窄區域正是放光的區域，此實驗觀察到的結果，可推測 LEC 之電化學架構放光機制誘導了 p-i-n 接面的形成，如圖 8 所示。

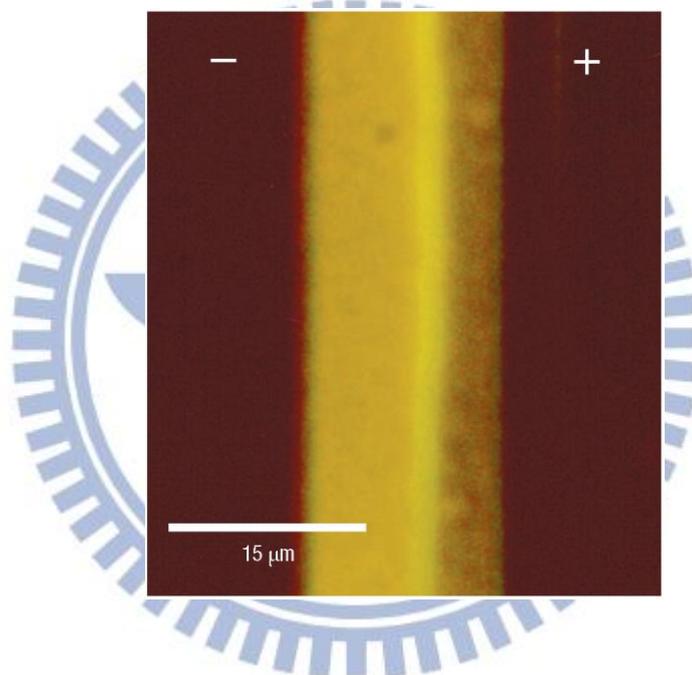


圖 8 有機電化學元件光學顯微影像，左右兩邊的黑區塊為電極部分 [23]

Hu 及 Gao 等人在 2006 年發表了將 LEC 以螢光成像方式拍攝出高解析度的不同階段摻雜過程 [23]。以 poly[5-(2'-ethylhexyloxy)-2-methoxy-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) 及 PEO 和鹽類  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  或  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  (europium triflate) 作為厚度高達 11 nm 的主體夾

在合成藍寶石基板陽極跟陰極 Au 中，形成基板/MEH-PPV: PEO: Eu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/Au 平面結構元件，接著，以 4 W 的 365 nm 波段的紫外 (ultraviolet, UV) 燈照射，使之螢光成像，並在 70 °C 環境下以 800 V 電壓驅動，加熱之目的為克服一開始驅動時 11 mm 之距離產生的電阻，並設定每 30 秒以數位相機拍攝一張，其觀察結果如圖 9 所示，+ 表示為陽極，- 表示為陰極，圖 9 (a) 為一開始以 UV 燈照射使 MEH-PPV 產生光激發光 (Photoluminescence, PL) 而發橘紅光的本質層，接著 p 型摻雜區與 n 型摻雜區開始建立，可觀察到靠近電極兩邊的區域漸漸變暗，如圖 9 (b)，p 型及 n 型隨時間持續移動擴散，本質層區漸漸縮小，形成 p-n 接面，如圖 9 (d)、(e)，當 p-n 接面完全建立後，如圖 9 (e)，由於此材料之 p 型摻雜擴大速度比 n 型摻雜快，最後在 n 型摻雜區有很明顯的猝熄現象。

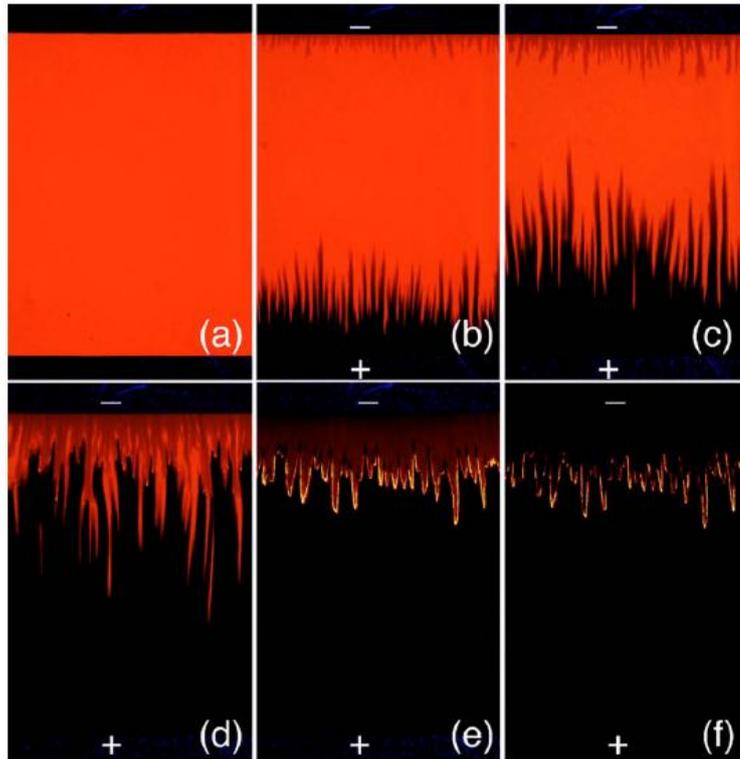


圖 9 以 UV 燈照射元件之成像圖，其中 (a)圖為未驅動電壓前，以 800V 電壓驅動後，(b)第 1.5 分鐘，(c)第 2.5 分鐘，(d)第 4.0 分鐘，(e)第 7.5 分鐘，(f)第 8.5 分鐘之變化趨勢 [23]

## 1.6 研究動機及目的

為了使 LEC 達更高的效率，避免複合區太過接近電極而導致激子猝熄成為首要條件 [24] [25]，然而，三明治結構的薄膜 LEC 其發光層非常薄(小於  $1\ \mu\text{m}$ )，很難直接藉由觀察以得知複合區的位置。另一個得知複合區位置的可行替代方式，可利用光學探測方式在 LEC 的電極與電極間之平面間距量測，此間距需大於毫米(mm)等級。以此種方法，可以實驗方式明確的證

明 LEC 特性會受添加鹽類所提供的額外離子多寡 [26]、電極的功函數 [27]、摻雜機制過程 [23] [28] 或複合區位置 [29] [30] 等幾個條件所影響。平面量測方式其電極與電極間的距離遠比三明治結構的間距還要大，由於離子遷移率、載子注入效率和載子遷移率的問題，因此所需驅動電壓不同，電場也會有顯著的大小差異，平面量測方式電壓需高達百伏，而三明治結構僅需低電壓數伏。由於離子遷移率、載子注入效率和載子遷移率，皆會因為電場的關係進而影響複合區位置，因此以平面量測方式量測 EL 頻譜特性，可發現與三明治結構的頻譜特性會有所不同。

而為了研究易達高效率特性的離子性過渡金屬錯合物為發光主體製成的三明治結構元件之物理機制及為了改善元件其他特性，本論文提出了一個可行的新穎技術以得知複合區位置，在實驗中，利用微共振腔效應以動態探測方式來推估複合區位置移動情形。具微共振腔結構的三明治結構 LEC 其波長會受光輸出耦合效率影響，因此當複合區移動，電激發光頻譜也會跟著改變，因此，藉由以模擬方式輸出的電激發光頻譜與量測出的電激發頻譜作匹配對照，可推估出複合區移動大概位置，有了這個技術，會有完整的實驗證據證明載子捕捉 [31] 和載子注入效率 [32] 對於三明治結構 LEC 載子平衡的影響，對於優化三明治結構的元件效率是非常有用的。

## 第二章 理論基礎

### 2.1 激子形成機制

有機材料的吸收及放光特性可用紫外/可見光光譜儀 (UV/Vis spectrophotometer) 或螢光光譜儀 (fluorimeter) 來量測，材料的吸收及放光特性主要是由其分子軌域來決定，泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle) 中提到，每一分子軌域上最多只能容納兩個自旋方向相反的電子，具有相同量子數的電子是不可能存在的 [9]。當有機材料中的電子與電洞相遇後會以激子 (exciton) 的形式束縛在一起而並非馬上複合消失或是放出能量，此為一種電子的激發態 (excited state)。其中，電子在軌域中依順時針或逆時針自旋方向的不同，自旋量子數  $m_s$  分別為  $+1/2$  及  $-1/2$ ，可定義出其自旋重數 (Spin multiplicity,  $s=2S+1$ )。若電子均成對且自旋方向不同於基態時，自旋重數為 1，稱此激發態為單重態 (singlet state)；而兩者電子自旋若相同，則自旋重數為 3，此激發態為三重態 (triplet state)，如圖 10 所示。

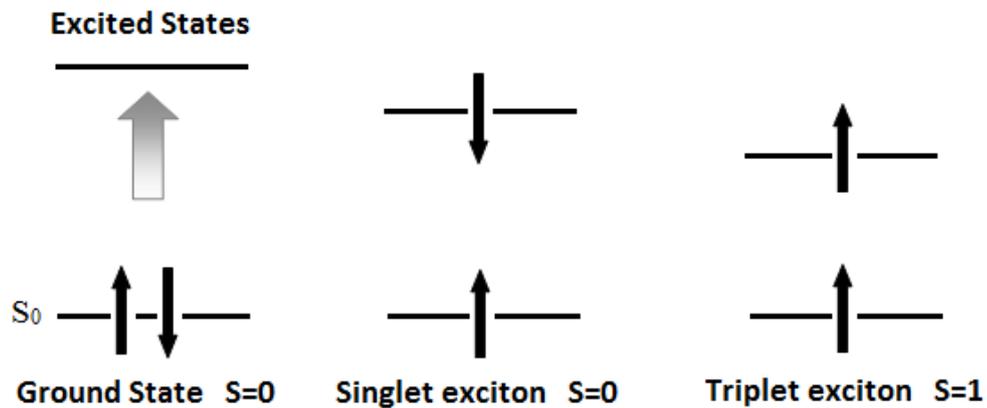


圖 10 為基態、單重激發態、三重激發態之示意圖

## 2.2 激子的能量放射

有機材料中，激子主要是以能量轉移(energy transfer)與載子捕捉(carrier trapping)的方式放出能量。能量轉移機制可分為輻射過程與非輻射過程。輻射過程能量轉移為由一個施體分子(donor)發出光，並被另一受體分子(acceptor)吸收，即為放射再吸收，以此方式轉移能量；而非輻射過程能量轉移又可分為 Förster 與 Dexter 兩種方式。Förster 能量轉移是由庫倫力所產生的偶極-偶極(dipole-dipole)來傳遞能量，適合長距離之能量轉移；Dexter 能量轉移則是以近距離之電子交換方式來傳遞能量。而載子捕捉是指電子與電洞對直接在客發光體上再結合成 Frenkel 激子(Frenkel exciton)，即電子電洞對位於同一分子內的激子，進而激發客發光體來發光。由單重態掉回基態並放出光的過程稱之為螢光(fluorescence)放光；反之，由三重態降回基

態並放出光的過程稱之為磷光(phosphorescence)放光，以下小節將詳述之。

### 2.2.1 載子捕捉(carrier trapping)

除了藉由主發光體轉移到客發光體的方式外，也可能經由載子捕捉方式來激發客發光體，即電子與電洞直接在客發光體上再結合成 Frenkel 激子 (Frenkel exciton)，即電子電洞對位於同一分子內的激子，進而激發客發光體來發光。此機制會發生在客體材料摻雜在能隙較大的主體材料中，且客體材料的 HOMO 與 LUMO 能階皆被包覆在主體材料的 HOMO 與 LUMO 能階內，如圖 11 所示。當主體材料的能隙過大時，電子與電洞不易注入到主體材料，而容易直接注入到客體材料上進行再結合使客體材料放光。但如果客體材料的 HOMO 或 LUMO 能階只有其中一個包含在主體材料的 HOMO 與 LUMO 能階內，則需參考客體材料的 Frenkel 激子是否處於較低的能態，如果是的話則傾向於形成客發光體而激發放光，如果不是的話則傾向於形成主客體材料間的電子電洞對而致不利放光 [9]。在高摻雜濃度或低電流密度下，載子捕捉會是主要的發光機制。

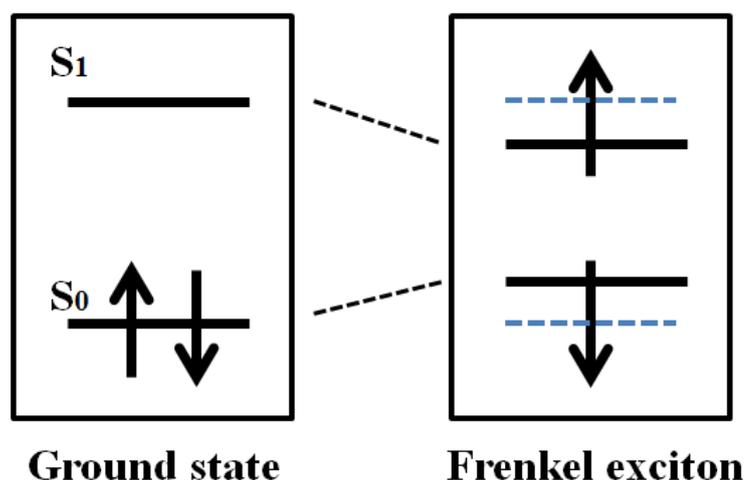


圖 11 Frenkel exciton 的能階示意圖

### 2.2.2 螢光與磷光

根據泡利不相容原理，每一個分子軌域最多只可以填滿兩個電子，從最低能階開始向上填滿可以得到最低能量的電子組態，當電子只填滿 HOMO 時，此時為基態，表示為  $S_0$ ，而未被激發的分子一般都在基態的位置，當一激發光的振動頻率與分子的任一個能階差一致時，分子會與光進行共振(resonance)，光的能量被分子吸收，使電子躍遷到較高的軌域，是為激發態。但處於激發態的電子會很快經由內轉換過程或振動鬆弛過程掉回到能量最低的軌域，此時為 LUMO。電子與電洞經由結合的激發態，分為單重態 (singlet excited state,  $S_n$ ) 與三重態 (triplet excited state,  $T_n$ ) 兩種。由單重態掉回基態並放出光的過程稱之為螢光(fluorescence)放光；反之，由三重

態降回基態並放出光的過程稱之為磷光(phosphorescence)放光。以下將搭配圖 12 能階路徑圖以詳述之。

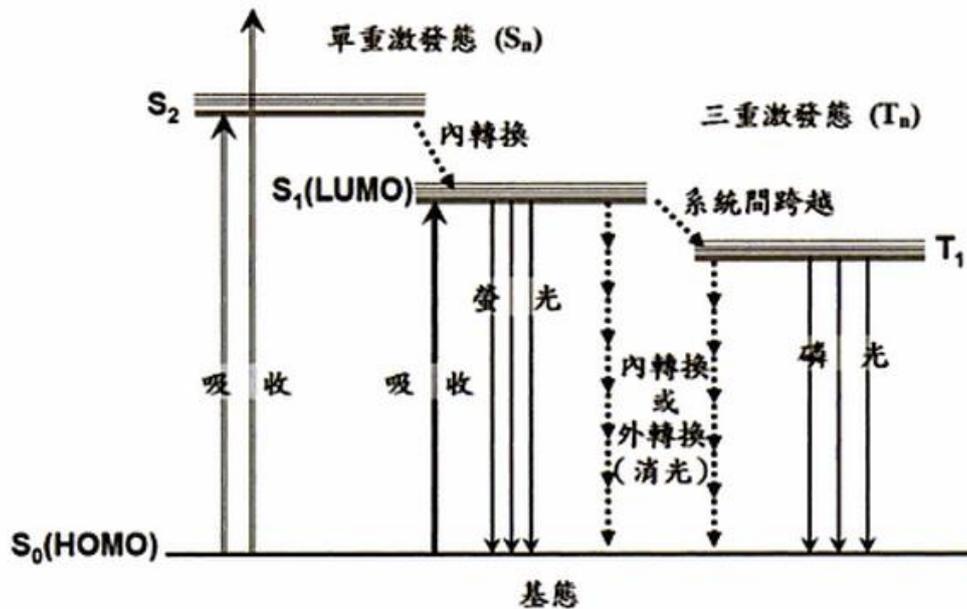


圖 12 Jablonski 能量路徑示意圖

### 1. 螢光放光

分子吸收光的能量後，電子從基態  $S_0$  躍遷至激發態  $S_2^*$ ，處於激發態  $S_2^*$  的電子可以透過不同途徑釋放能量回到基態，例如電子可以從  $S_2^*$  透過短於  $10^{-12}$  秒的內轉換過程躍遷至能量較低的激發態  $S_1^*$ ，接著  $S_1^*$  以發光的方式釋放出能量回到基態，此時發出的光就是螢光，其壽命約為  $10^{-8}$  至  $10^{-5}$  秒。而螢光性質會受其分子結構影響，當分子為具剛硬且平面的結構時，會有較強烈的螢光；或是分子取代基含有推電子基團，均可以增加螢光強

度，反之，取代基含有拉電子基團，則螢光強度則會降低。此外，當溫度上升會使分子碰撞機率增加，能量會容易以外部轉換的形式散失，使發光強度降低。

## 2. 磷光放光

當分子吸收光的能量後，電子從基態  $S_0$  躍遷至激發態  $S_2^*$ 。處於激發態  $S_2^*$  的電子可以透過不同途徑釋放能量回到基態，例如電子可以從  $S_2^*$  透過短於  $10^{-12}$  秒的內轉換過程躍遷至能量較低的激發態  $S_1^*$ ，接著  $S_1^*$  經由系統間跨越過程躍遷至能量較低的激發態  $T_2^*$ ，再經由內轉換過程躍遷至激發態  $T_1^*$ ，以放光形式釋出能量回到基態  $S_0$ 。由於在三重激發態的電子要回到基態需藉由分子旋轉、伸縮、或是分子間相互碰撞等方式，並改變自旋態並釋放能量，故電子停留在三重激發態的時間會較長，此過程約為  $10^{-4}$  秒至數分鐘或數小時不等，光停止照射後，還有相當數量的電子保持在  $T_1^*$  上持續發光直到所有的電子回到基態，此過程稱為磷光放光。

### 2.3 有機發光電化學元件發光原理

有機發光電化學元件之結構為利用透明高功函數導電材料氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO) 做為陽極，再利用為了降低注入能障而選用的低功函數金屬如：鋁、銦、鎂、鈣等，在陰陽兩極中間為發光材料製成的主動

發光層，是為一類似三明治結構的單層元件，加以偏壓驅動時，主動層之分子受到電場作用形成 n 型與 p 型區域而產生電子電洞對造成電激發光。其發光機制在目前已發表文獻之相關學術研究中有兩種發光原理架構，分別為電化學模型(Electrochemical model)及電動力學模型(Electrodynamic model)，如圖 13 所示，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。

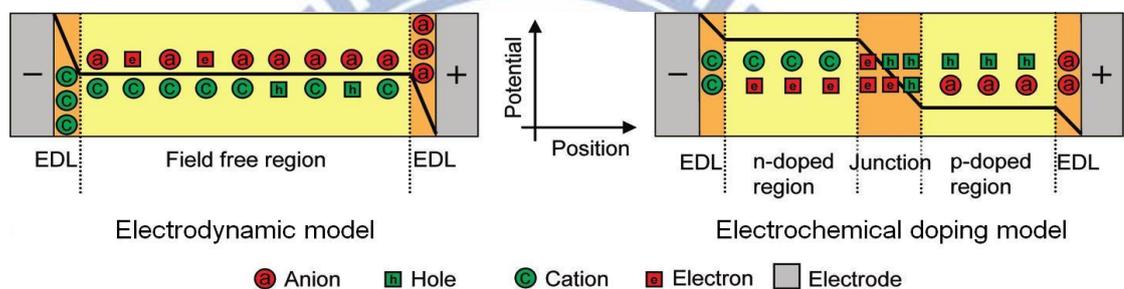


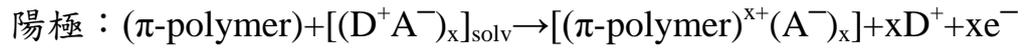
圖 13 兩種架構的電位變化示意圖 [33]

因此，Reenen 等人對於電化學架構和電動力學架構提出了比較解說 [33]，如圖 13 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區域，其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，兩種模型理論皆有相同的解釋，由於陰陽離子的累積，該區域產生了電場，形成一層區域，其電位差將會促進載子的注入，而該區域的電位變

化也最為劇烈。

### 2.3.1 電化學架構(Electrochemical model)

由 Pei 等人所主張的電化學架構其理論為在適當電壓驅動下，電洞與電子的注入會使靠近電極附近的有機材料作氧化與還原反應，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，以補償已氧化或還原的分子，這些現象會在電極附近漸漸累積並形成如 p 型摻雜(靠近陽極)和 n 型摻雜(靠近陰極)的區域，此摻雜區域會使主動層與電極間形成歐姆接觸(Ohmic contact)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，通常離子之體積越大，移動速度越慢，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 [3]，圖 14 為發光原理示意圖。以下兩式為在不同電極附近的反應式 [34]：



- |   |                   |   |        |  |                                |
|---|-------------------|---|--------|--|--------------------------------|
|  | Oxidized molecule |  | Cation |  | Hole                           |
|  | Reduced molecule  |  | Anion  |  | Electron                       |
|   |                   |   |        |  | Recombining electron-hole pair |

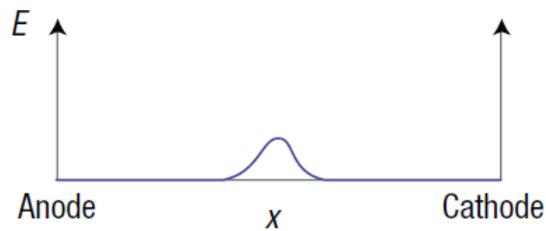
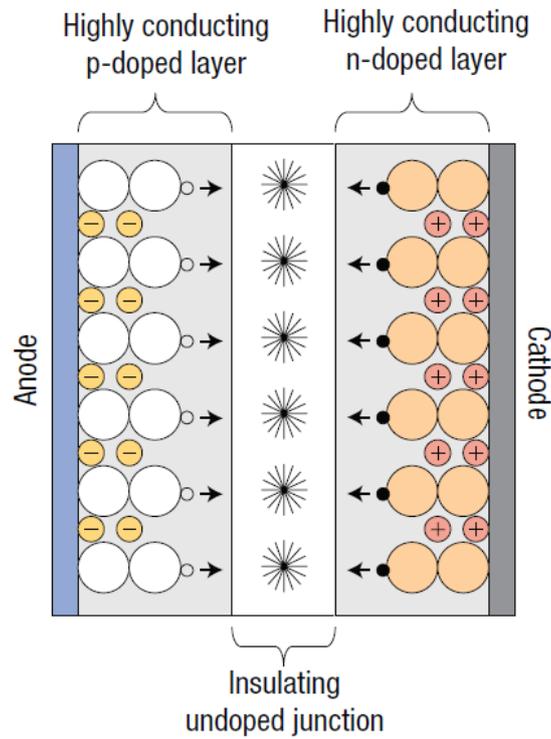


圖 14 電化學架構及電場示意圖 [35]

### 2.3.2 電動力學架構((Electrodynamic model)

deMell 等人所支持的電動力學架構其原理為當施予驅動電壓時，離子電荷會漂移且做些微的重新分布使得在陰極和陽極上分別累積的陽離子和陰離子，離子的飄移運動會直到整個主動層內的區塊也達到穩定的狀態並變成一個自由場區，同時足夠高的離子累積在靠近電極附近將造成該區域的電場大幅提升，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自由場區並再複合發光 [35]，圖 15 為發光原理示意圖。



- Oxidized molecule
- Reduced molecule
- ⊕ Cation
- ⊖ Anion
- Hole
- Electron
- ✱ Recombining electron-hole pair

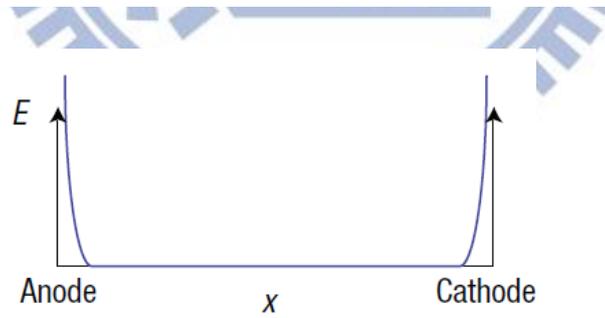
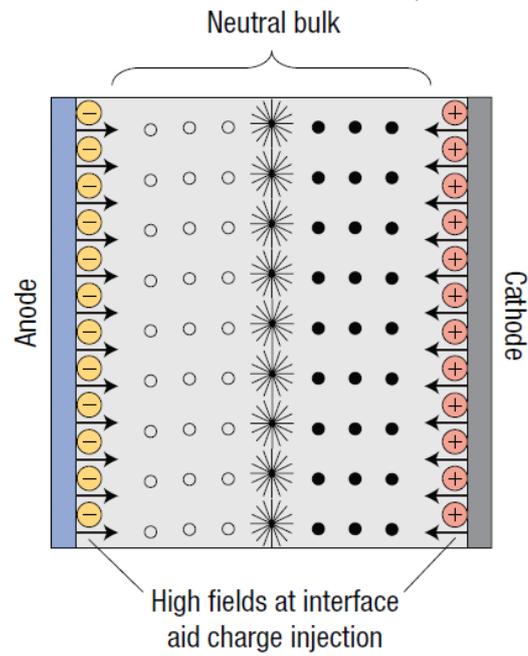


圖 15 電動力學架構及電場示意圖 [35]

## 2.4 有機發光元件之電流機制

發光效率不僅取決於其發光機制，另一方面會由元件電流的注入條件所決定。而各層有機材料的特性如其載子傳輸速率、輻射轉移機制、LUMO、HOMO 能階高低以及主客體的摻雜濃度等皆會影響元件的效能。有機發光元件電流電流的限制分為兩種：空間電荷限制電流 (space-charge limited current, SCLC) 以及注入限制電流 (injection-charge limited current, ICLC)。當有機層與電極的介面注入的能障非常小時，此接觸面為歐姆接觸 (ohmic contact)，元件之最大電流將由空間電荷限制電流所決定；當介面注入能非常大時，元件之最大電流將由注入電荷限制電流所決定。

### 2.4.1 空間電荷限制電流

此機制是由於注入載子的漂移率太低，無法快速傳輸結合或是傳導至另一電極，移動速度低於注入速度，導致載子累積於電極和有機材料的界面上，這些累積會產生電場排斥其後注入的載子，且當自由電荷累積過多時，可能會擴散回到電極，形成損失進而影響元件電流，如圖 16 所示。其中載子注入情形可分為四個階段：

1. 在低電壓驅動下，因注入的載子均在電荷陷阱(指的是擁有比主體更容易

接受電子或電洞能階的位置)被捕捉，導致有效載子移動率下降，此時可用移動率低的歐姆傳導(ohmic conduction)描述，電流與電壓成正比。

2.電壓上升，載子注入增加(超過熱平衡載子濃度)，在電荷陷阱內被捕捉之載子濃度會維持一定值。

3.電壓漸增大時，在電荷陷阱維持不變的情況下，載子移動率快速上升，此時電流和電壓呈指數上升關係。

4.電壓持續上升，電荷陷阱大量產生，載子同時也增加了，所以電荷陷阱被填滿，因而回到空間電荷限制電流機制。

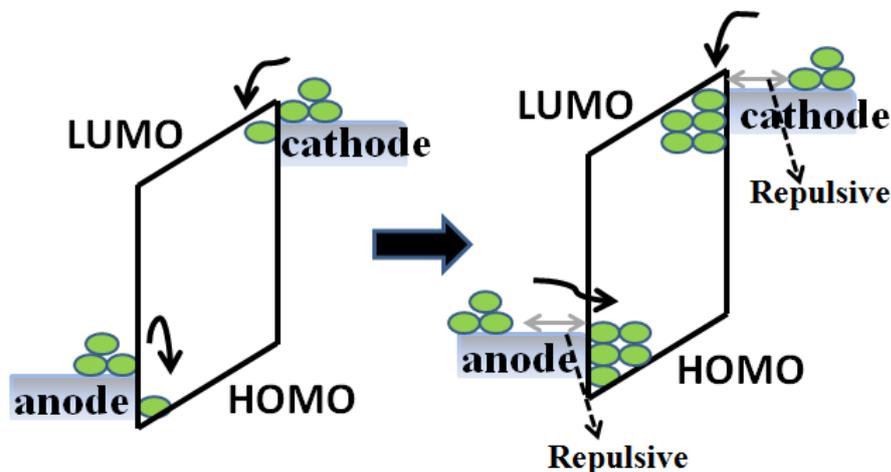


圖 16 有機元件空間電荷限制電流示意圖

## 2.4.2 注入電荷限制電流

注入電荷限制電流會受注入至有機層中的電荷多寡及電極與有機層之間的能障以及接面特性所影響，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，熱注入理論為電子或電洞需有足夠的熱能克服電極與有機層的能障後，才能注入有機層內，因此與電流密度和溫度有關，如圖 17 (a)；而穿隧注入理論中，電極與有機層的能障圖如三角形的一角，如圖 17 (b)所示，當施加電場夠大，能帶就愈傾斜，能障牆就愈薄，想像電子能穿過此能障牆，從電極的費米能階注入有機層的 LUMO 能階，與電流密度和溫度無關。

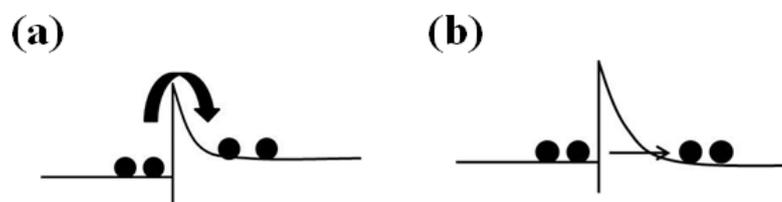


圖 17 注入電荷限制電流示意圖 (a)熱注入(b)穿隧注入

## 2.5 有機發光元件之效率

注入的電子、電洞只有部分可以再結合，並只有部分能夠變成激子，而產生激子的過程中依照材料的發光量子效率，部分會轉成光子，其餘的

部分會經由各式各樣的途徑而鈍化消失。而每對電子、電洞對所能產生出的光子數，將以外部量子效率量化之，如下算式表示之：

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

其中每一個參數之物理意義為， $\alpha$ ： $\alpha = 1/2n^2$ ，代表元件正向出光效率，如圖 18 所示，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係數，其中  $n$  為元件基板材料的折射率，本實驗為下發光型元件，以 ITO 玻璃為基板，將 ITO 折射率代入公式後，可得一般出光效率 $\alpha$ 都大約為 20%，如果將此參數從外部量子效率的公式中扣除， $\gamma \times \eta_{ex} \times \varphi_{pl}$ 則為元件內部的量子效率之公式。

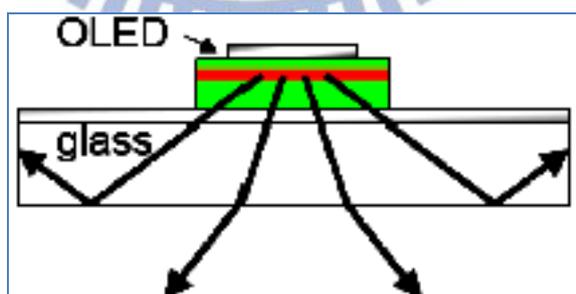


圖 18 出光效率示意圖

$\gamma$ ：載子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情況下，此值可假設為 100%，由此參數可看出，載子的平衡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，電子激發態分為單重態和三重態，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理論值為 25%，三重態理論值是 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%，推算如圖 19 所示。

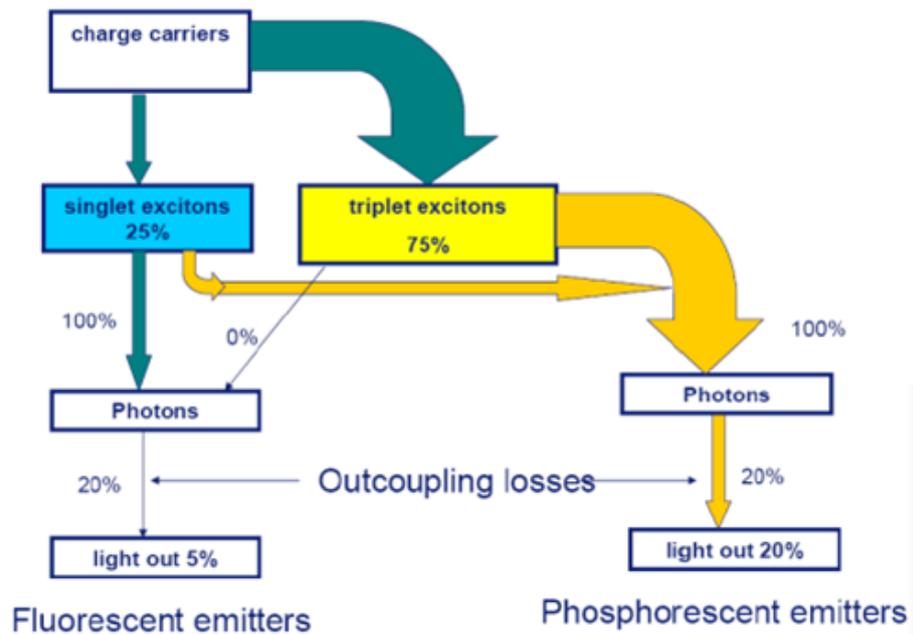


圖 19 外部量子效率推算示意圖

## 2.6 有機發光元件之微共振腔效應

微共振腔效應(microcavity effect)為元件內部的光學現象，無機二極體或面射型雷射中常被廣泛的研究，其為光通過兩個互相平行的一全反射面及一半反射面所形成的結構，光在反射面間來回反射，目的是使被激發的光經過增益介質多次，以得到足夠的放大，當放大到可以穿透半反射面時，光便從半反射鏡發射出去，如圖 20 所示。而夾在兩反射面中間的空間層厚度大概毫米(mm)等級或小至奈米(nm)等級即有微共振腔效應存在 [36]，不論是上發光型或下發光型元件，都有程度不一的共振腔效應，當不同能態

的光子被重新分配後，使得只有特定波長的光在符合共振腔模式後，得以特定的角度射出，因此光波的半高寬(full width at half maximum, FWHM)也會變窄，在適當的控制下，可以改善元件的發光顏色純度、發光強度及調控效率。

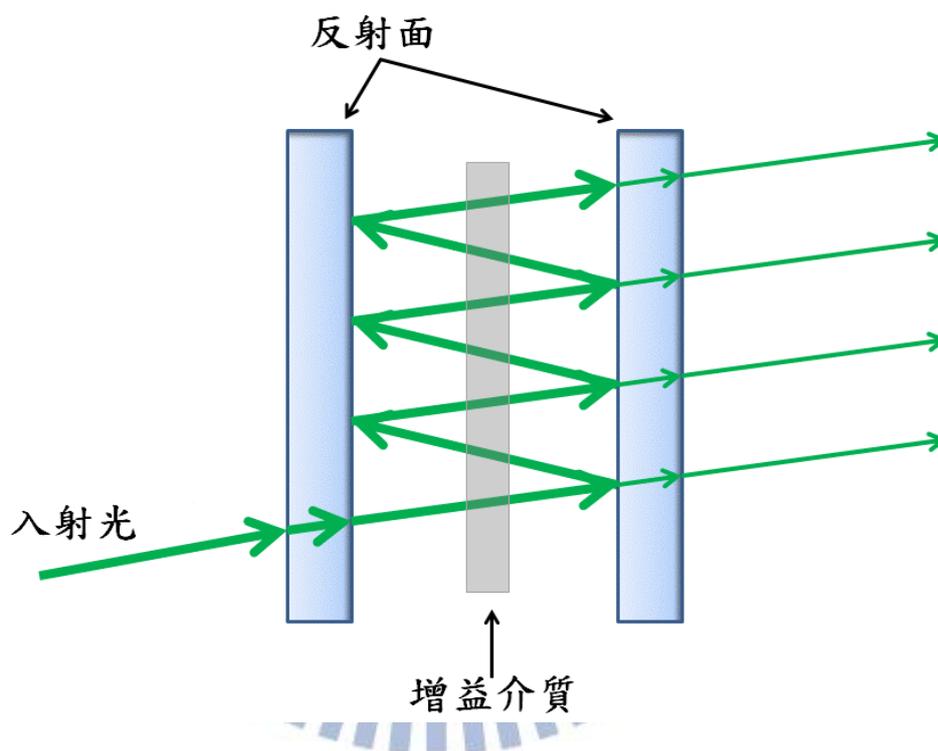


圖 20 微共振腔效應示意圖

而微共振腔效應可以簡單視為一種 Fabry-Perot 的共振腔，如上述結構所提及，其半穿透電極可分為薄金屬及布拉格鏡面(distributed bragg reflector, DBR)兩類，早期 DBR 元件中，利用古典光學可以導出共振腔放光光譜，其條件滿足下式 [9]：

$$|E_{\text{cav}}(\lambda)|^2 = \frac{\frac{(1 - R_2)}{i} \sum_i \left[ 1 + R_1 + 2(R_1)^{0.5} \cos\left(\frac{4\pi X_i}{\lambda}\right) \right]}{1 + R_1 R_2 - 2(R_1 R_2)^{0.5} \cos\left(\frac{4\pi L}{\lambda}\right)} \times |E_{\text{nc}}(\lambda)|^2$$

而總光學長度  $L$  由下列公式推出：

$$L = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{n_{\text{eff}}}{\Delta n} \right) + \sum_i n_i d_i + \left| \frac{\phi_m}{4\pi} \lambda \right|$$

當陰、陽極的反射率越高，微共振腔效應也會越大，光譜的半高寬也會越窄，可由半高寬公式導出：

$$\text{FWHM} = \frac{\lambda^2}{2L} \times \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi(R_1 R_2)^{0.25}}$$

其中各項符號均有其物理意義， $n_{\text{eff}}$  和  $\Delta n$  分別是 DBR 的有效折射率和兩層間高低折射率的差， $\phi_m$  為金屬側的反射差， $R_1$  是反射電極的反射率， $R_2$  為半穿透反射電極或 DBR 的反射率， $X_i$  為發光偶極與反射電極的有效距離， $|E_{\text{nc}}(\lambda)|^2$  為發光偶極在自由空間的發光強度 [9]。

## 第三章 實驗流程與設備簡介

### 3.1 實驗設備介紹

#### 1. 鑽石刀切割平台

以三用電表量測 ITO 面，並將 ITO 玻璃正面朝上固定置於平台上，利用鑽石切割刀以及滑輪軌道輔助，利用粗、細調節輪將切割刀高度可以調整至 1 mm 左右的高度，於 ITO 玻璃表面切割出一道直線刮痕，再施以輕微外力折斷，即可得到有別於使用筆型手動鑽石刀所切割出來可能有大小不一或是切割面不平整的狀況，利用玻璃切割平台可使玻璃邊緣切割較為平整，確保每次實驗中所使用的 ITO 玻璃條件一致。

#### 2. 超音波震洗槽(DELTA D150)

超音波震洗槽是以每秒 43 kHz 的振動傳導，使清洗槽內的清洗液反覆快速產生微細的真空氣泡，稱之為孔蝕效應(cavitations)；當氣泡相互撞擊時，瞬間局部性的高壓會將 ITO 玻璃基板表面的汙物帶走，同時產生極為細小的水柱，衝擊 ITO 基板表面，進而產生清洗作用。

### 3. 震洗壺(染色壺)

以裁切好的玻璃載玻片作為間隔，每次製程即可進行大量清洗的空間，且因玻璃材質於超音波震洗槽中清洗可達良好的震洗效果，在加熱平臺上也可達到良好的熱傳遞效果，確保 ITO 玻璃基板之清洗過程完整。

### 4. 紫外光臭氧清洗機(Novascan PSD-UV3)

紫外線臭氧洗淨為一種不需要任何溶劑或媒介的乾式清洗技術，藉由 254 nm 波長的紫外線照射，達到以光清洗洗淨玻璃基板及以光改變表面浸潤性這兩種作用：

#### (a) 表面紫外光清洗：

腔內的氧分子經紫外光照射分解為氧原子後，與另一氧分子結合生成臭氧，對清洗物上的有機污染分子，如光阻劑、油脂、清潔劑殘留等，引起光敏氧化分解，去除掉附著於物體表面上的有機污染分子，即達到洗淨的效果。

#### (b) 表面紫外光改質：

在紫外光照射將有機污染物分解的同時，紫外光也會使清洗物的有機

表層化學結構斷開，進而與氧氣受照射分解的產生氧原子結合，變換成具有高度親水性的官能基，如-OH，-CHO，-COOH，用以提高表面的浸潤性，使後續的旋轉塗佈能更均勻的分布，也提升了 ITO 功函數，使驅動元件時，電洞注入更加容易。

## 5. 旋轉塗佈機 (TOP TECH TR15)

旋轉塗佈法是將試片置於機台圓盤中心處，利用幫浦抽氣將試片固定於圓盤上，將適量之溶液滴附於試片中心，藉由機台旋轉產生的加速離心力，使溶液往試片外擴散而達到均勻塗佈，並可藉由旋轉的轉速及時間改變達到預定之膜厚。其厚度除了和溶液本身黏滯係數有關，濃度及表面張力皆會影響成膜厚度。

## 6. 真空蒸鍍機

由蒸鍍腔體(evaporator chamber)，及一組用以提供蒸鍍所需之真空度的真空系統所組成的，真空系統包含有各級真空泵、閘門及壓力計，如圖 21 所示。在蒸鍍室內，固態的沉積材料，稱為蒸鍍源(source)，被放置在一只具高阻值、耐高溫的導電材料所製成的坩堝內。當適當的電流通往坩堝之後，藉著坩堝因電阻效應所產生的熱，置於坩堝內的蒸鍍源將被加熱，直

到接近蒸鍍源的熔點附近。在本實驗中，坩堝材料為以鎢製成的鎢舟，操作時，兩端接上直流電源，以穩定的低電壓(1~2 V)和高電流(60~70 A)通過鎢舟，鎢舟會因電阻效應產生高熱，使得鎢舟內的蒸鍍源(本實驗以銀作為蒸鍍源)被加熱，直到接近蒸鍍源的熔點附近，此時蒸鍍源的汽化能力將非常強，產生蒸鍍源蒸氣，因為初期產生的蒸氣不穩定會造成蒸鍍速率不均，影響膜厚均勻度，所以蒸氣產生初期會在被鍍物與蒸鍍源之間闔蓋遮蔽器(shelter)，待蒸鍍速率穩定，汽化的蒸鍍氣體附著沉積於基板，待冷卻後，達到蒸鍍的效果。

本實驗室真空蒸鍍機之真空系統的第一級泵為機械泵(mechanical pump)，壓力範圍在一大氣壓至  $10^{-3}$  torr；第二級泵為擴散泵(diffusion pump)，壓力範圍在  $10^{-3}$  torr 至  $10^{-9}$  torr。操作時首先利用機械泵將腔體壓力粗抽至  $5 \times 10^{-2}$  torr 以下，再使用擴散泵，利用高分子量高速運動之蒸氣分子，經由碰撞將動量轉移至待抽氣體，使待抽氣體得到較高動量，而排往較高壓力之區域，因此可將壓力抽至  $1 \times 10^{-5}$  torr，此過程中加入液態氮可凝結待抽氣體分子使其容易被蒸氣分子包覆，利用擴散幫浦抽出，使腔體內壓力下降到低於  $6 \times 10^{-6}$  torr，達到蒸鍍金屬電極的環境條件。

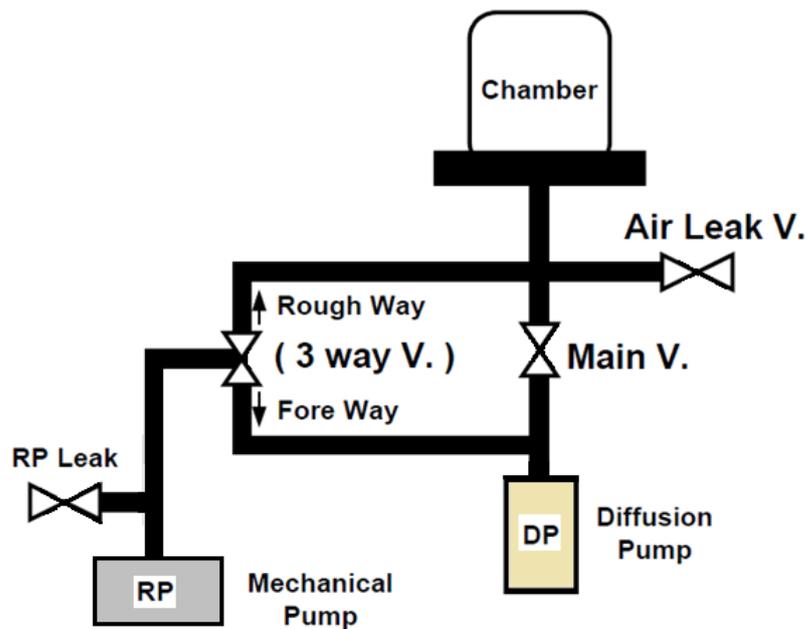


圖 21 蒸鍍機結構圖

## 7. 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的有機層很容易和大氣中的水氣和氧氣產生作用，而使有機材料製成的薄膜特性衰退或是變質，而一些低功函數的金屬電極如鈣，也容易受水氧而氧化，進而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。

### 3.2 元件製作流程



其步驟為：

#### Part I. 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 1.9 cm x1.9 cm 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玻璃基板表面，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，刷洗方向儘量一致，並且小心較大的玻璃碎屑刮傷基板表面，之後用 DI water 去離子水沖洗基板表面除去 Detergent 介面活性劑，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槽的震洗槽中震洗 10 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. 將已震洗 10 分鐘的玻璃基板以鑷子取出，再放入裝去離子水的震洗壺震洗 10 分鐘，再同樣放入裝 CMOS 丙酮的震洗壺中震洗 10 分鐘，最後再放入沸騰丙酮持續煮沸 20 分鐘，最後再放入沸騰甲醇煮沸 20 分鐘。
6. 最後將玻璃基板緩慢的從沸騰甲醇中夾起，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。
7. 將夾起的玻璃基板 ITO 面朝上，放置在紫外光臭氧清洗機上的平台，並蓋上遮罩開始照射紫外光 30 分鐘。

## **Part II. 旋轉塗佈與真空蒸鍍：**

1. 調製 PEDOT:PSS 溶液，調製好的 PEDOT:PSS 溶液利用孔徑為 0.2  $\mu\text{m}$  的尼龍(Nylon)過濾頭過濾可能結塊的高分子，存放在樣品瓶中，並以鋁箔紙包覆，作為元件的第一層薄膜材料。

2. 設定旋轉塗佈機的旋轉轉速與時間，將經臭氧處理的元件基板取出，置於旋轉塗佈機的旋轉台上以真空吸附固定，ITO 面朝上，用滴管一次吸取適量的 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，以 4000 rpm 轉速塗佈元件。
3. 旋轉塗佈完成後，以鑷子將基板夾放至乾淨培養皿中，並且放置加熱平台以 150 °C 烤 30 分鐘，以蒸發 PEDOT:PSS 溶液中的水份，再放置冷卻至室溫。
4. 以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濾頭過濾掉雜質才能旋轉塗佈。
5. 設定旋轉塗佈機參數，將降至室溫的元件置於旋轉塗佈機旋轉台上真空吸附，用滴管吸取約 0.3 c.c 發光層溶液均勻並迅速滴滿元件表面，啟動旋轉塗佈機，以 3000 rpm 轉速塗佈元件。
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，以 60 °C 低溫烤 6 小時，使發光層薄膜中的溶劑得以揮發。

7. 將成膜後的元件置於實驗室設計之蒸鍍電極用遮罩，鎢舟上放置適量銀錠，並同時放置蒸鍍機中，將機械泵粗抽真空至壓力  $1 \times 10^{-2}$  torr，再以擴散泵細抽至壓力  $6 \times 10^{-6}$  torr，當腔體抽至達到蒸鍍標準的高度真空時，以適當穩定的輸出電流加熱鎢舟產生高熱以融解並汽化銀錠，蒸鍍前先不移開遮罩的擋板預鍍五秒，讓蒸鍍源表面的雜質先汽化出來以避免金屬膜厚不均或造成汙染破壞，5 秒後移開遮罩的擋板，穩定地操控鍍率蒸鍍 15 秒，鍍上平坦且均勻的電極薄膜，便完成一片最多能有 64 顆元件的基板。而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，如圖 22 所示，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，取出的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。

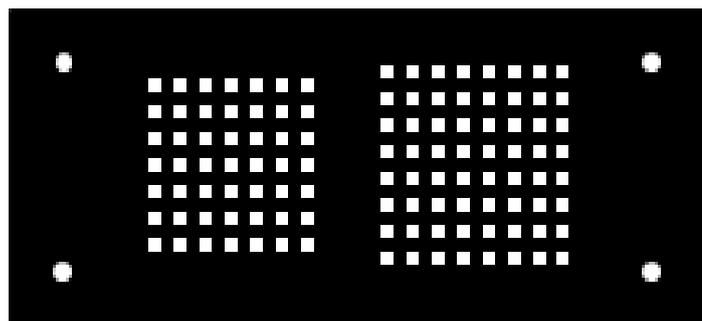


圖 22 蒸鍍用金屬遮罩

### 3.3 元件量測系統建構與量測步驟

#### 3.3.1 量測設備

##### 1. 橢圓偏光儀(Ellipsometry)

係使用 J.A.Woollam 公司製造的  $\alpha$ -SE™ 機型。用以量測物質折射率及薄膜厚度。橢圓偏光術是一種非接觸式、非破壞性、以光學技術量測薄膜表面特性的方法。量測原理為運用光在兩層薄膜間的介面或薄膜中發生的現象及其特性的一種光學方法，利用偏振光束在介面或薄膜上的反射或穿透時出現的偏振轉換，得到橢圓參數，再經由所建構的物理模型，計算求得折射係數  $n$ 、吸收係數  $k$  值及膜厚  $t$ ，如圖 23 所示。

橢圓偏光儀無法直接測量樣品的物理參數，需藉由建立模型來描述樣品的物理性質，以數值分析求得實際上樣品的物理參數，因此，數值分析方法決定橢圓偏光儀量測的準確性及應用的範圍。其主要量測不同偏振態改變量的比例，而不量測光的絕對強度，因此增加了量測的精確度。對於比較單純的結構，尚可以等比級數的公式加以計算，當考慮多層膜結構時，由於各層間皆有交互作用，無法利用級數法來求解，必須利用遞迭的方式，一層層地以電腦程式計算穿透係數及反射係數。

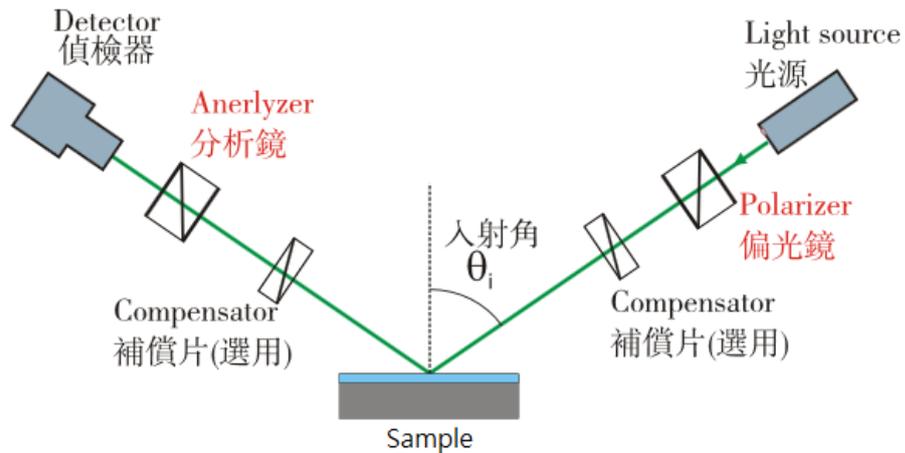


圖 23 橢圓偏光儀架構圖

## 2. 紫外-可見吸收光譜儀(Ultraviolet-visible Absorption Spectrophotometer) 與螢光光譜儀(Fluorescence Spectrophotometer)

係採用 Princeton Instruments Acton 2150 機型。紫外-可見吸收光譜可以用來偵測軌域中之電子被激發進而產生躍遷的情形，故放射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為先將溶劑放入長方體狀的石英製分光液體槽(cuvette)，並放入儀器的樣品槽中，並設定好參數作為背景掃描，再將分光液體槽溶劑替換為樣品溶液，進行掃描量測。

而螢光光譜可以用來偵測發光團分子之電子被激發後以放光形式回到基態(ground state)的情形，故放射光的波長和物質內的電子結構有關。操作方法為調配適當濃度，並將紫外-可見吸收光譜量測所得到的激發波長設

定好，再放入螢光光譜儀量測。

### 3. 半導體參數分析儀(Agilent 4155C)

為安捷倫科技股份有限公司出產的半導體參數分析儀，量測解析度約可達  $10^{-14}$  A 及  $10^{-7}$  V，內含 DesktopEasy EXPERT 軟體，可透過 PC 圖形介面操控儀器進行量測。而 4511C 的 CH1 及 CH2 接上探針作為陰極及陽極量測元件的電壓及電流特性，CH3 接上光電二極體量測元件的光電流，如圖 24 所示。

### 4. 光纖光譜儀(Ocean Optics USB2000+)

USB2000+ 微型光纖光譜儀是由一個強大的 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 接頭所組成，半高寬 FWHM 量測可高達 0.35 nm 的辨別率。當 USB2000+ 通過 USB 2.0 接頭與電腦連接後，可透過電腦介面進行數據量測，將每毫秒(ms)截取並儲存一張完整的光譜圖至電腦儲存設備中，其內部矽基板 CCD 硬體光譜理論量測範圍依量測靈敏度不同極限可達 1200 nm，而軟體則限制最高至於 895 nm。

## 5. 光電二極體檢測器 (Photodiode)

光電二極體檢測器為一種能將光的信號轉換為電信號的半導體元件。測量接收到光子的能量，以計算的方式算出電流密度、量子效率、亮度、發光效率、電流效率等元件數據分析，量測平台放置在超低水氧手套箱環境中進行量測。

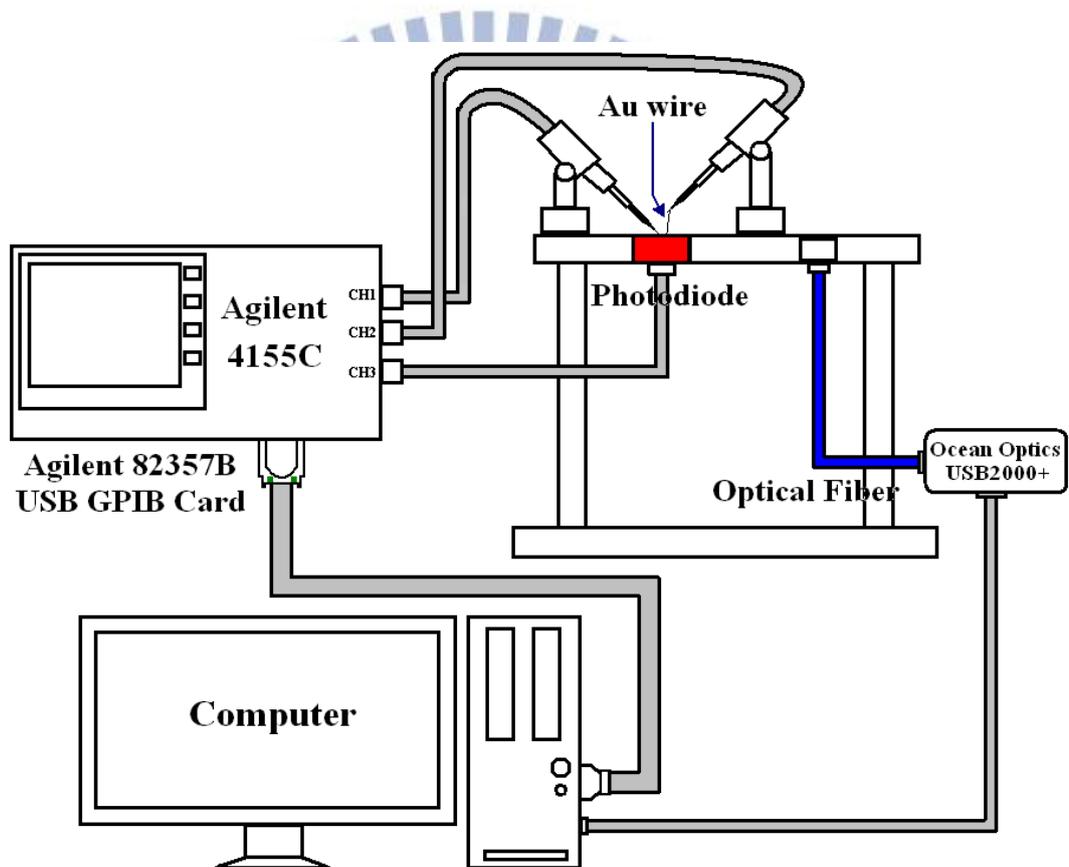


圖 24 元件量測平台整體儀器架構圖

### 3.3.2 元件量測步驟

#### 1. 頻譜量測

將鍍上電極的已完成的下發光型元件，放置於水氧值皆低於 1 ppm 以下的氮氣手套箱中，電極面朝上，並在欲測量的元件下方對準量測頻譜用的光纖頭小孔，固定陰極、陽極探針後進行量測，如圖 25 所示。

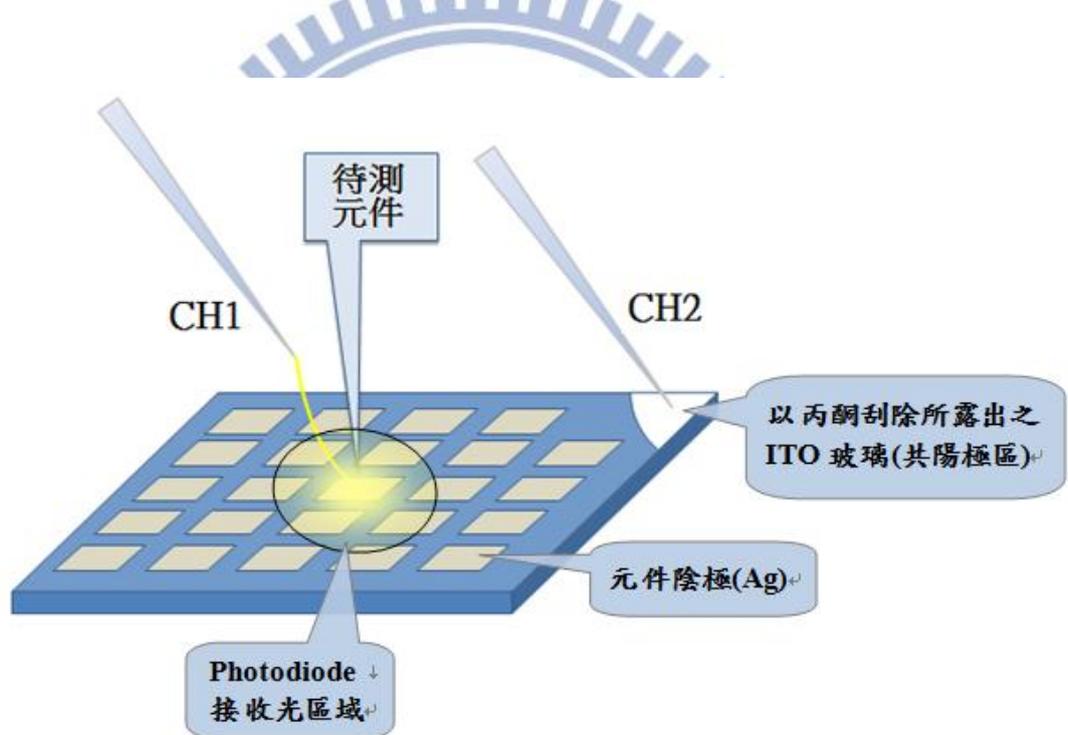


圖 25 元件量測電極表面位置及元件量測探針與金線示意圖

半導體參數分析儀的 CH1 設定為電壓訊號，是為陰極端；CH2 為接地，是為陽極端。確認 CH2 輸出端所連接之探針(針尖為 20  $\mu\text{m}$ )接觸到共陽極區

域，再將 CH1 輸出端的探針頭與線徑為 0.05 mm 的純金導線(99.95%)與錒錫焊接在一起，以金線尖端與銀金屬陰極接觸，為確保量測中不會受外在光源影響，闔上金屬蓋遮蔽光源即可開始進行量測。

量測時，電腦內的 Agilent Desktop EasyEXPER 程式透過 GPIB 卡來遙控 Agilent 4155C，並以設定固定驅動電壓以驅動元件，同時以電腦控制 OOIBase32 程式與 Ocean Optical USB2000+ 紀錄頻譜變化，即可得到元件在固定驅動電壓下隨不同時間之變化頻譜。

## 2. 電性量測

如同量測頻譜的步驟，選擇另一未量測的元件，在欲測量的元件下方對準連接 CH3 的光電二極體上方，固定陰極、陽極探針後進行量測。再以 Agilent Desktop EasyEXPER 程式操作半導體參數分析儀設定固定驅動電壓輸出，對元件做 10 小時(時間依元件特性而定)之電激發光特性與電性量測，量測後可得元件在固定電壓驅動下隨時間變化的電流、光電流以及頻譜。

### 3.4 元件材料

#### 1. 陰極材料 (material of cathode)

為了將電子或電洞有效注入有機材料，能夠降低注入能障的電極選擇是非常重要的。其注入能障的大小與電極功函數的大小有關，注入能障越小的元件，起始電壓越低。一般低功函數如鹼金(alkali)及鹼土(alkaline earth)族金屬或鐳系元素(lanthanide)皆可作為有機發光二極體的陰極材料。本實驗曾以功函數為 2.87 eV 的鈣(Calcium, Ca)作為陰極，但大多低功函數金屬具有高活性，易與環境中的水氧起反應特性，因此蒸鍍時在鈣的表面再鍍上一層薄銀作為隔絕水氧的保護層，但由於實驗環境的關係，量測速度不及金屬氧化速度，故本實驗後來採用在環境中相對穩定的銀(Ag)作為陰極材料，其功函數為 4.26 eV。

#### 2. 陽極材料(material of anode)

本實驗為下發光型元件，因此陽極選擇的條件需選用透明度高，具備良好導電度以及良好的化學及形態穩定性，功函數需與電洞注入材料的 HOMO 能階匹配才能夠有效提升元件的效率及壽命。因此採用氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)作為陽極的導電材料，功函數在 4.5 eV 至 4.8 eV 左右，其特性穩定且透明導電，本實驗中是直接購買已商業化並成膜在玻璃

基板上的 ITO 玻璃基板，並以 UV-ozone 進行表面處理，此時 ITO 之功函數可以提升至 5 eV 以上。

### 3. PEDOT:PSS

PEDOT:PSS 為 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 及 poly(styrenesulfonate) 兩個離子交聯的高分子聚合物，為具有高透光性且導電率極高的水溶液，可根據不同的調配方式得到導電率不同之水溶液，結構如圖 26 所示。其 HOMO 值約為 -5.0 eV，可幫助電洞注入發光層，是良好的電洞傳輸材料。在 ITO 玻璃基板上加入此層，可以改善無機的 ITO 表面平整度不佳的缺陷，以及使成膜性和電性效果更加優化。

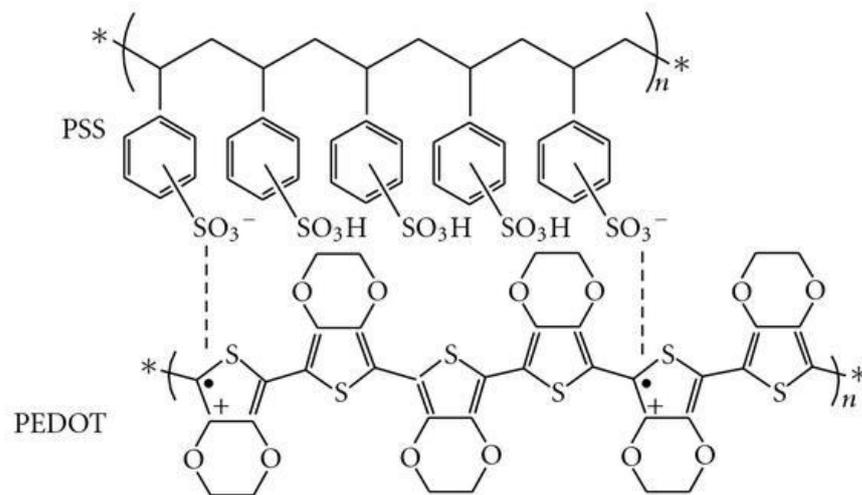


圖 26 PEDOT:PSS 分子結構圖

#### 4. $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3 (\text{PF}_6)_2$

在 OLED 中常用於當作紅光摻雜材料，其中 dtb-bpy 為 4,4'-ditertbutyl-2,2'-bipyridine，結構如圖 27。於 THF 溶劑中吸收頻譜峰值為 289.5 nm，其光激發光頻譜峰值為 614 nm。在本實驗中作為探討複合區的主要主體發光材料。以循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)測得 HOMO 與 LUMO 分別為 -5.62 eV 和 -3.23 eV，由 Luminescence Technology Corp.購得。

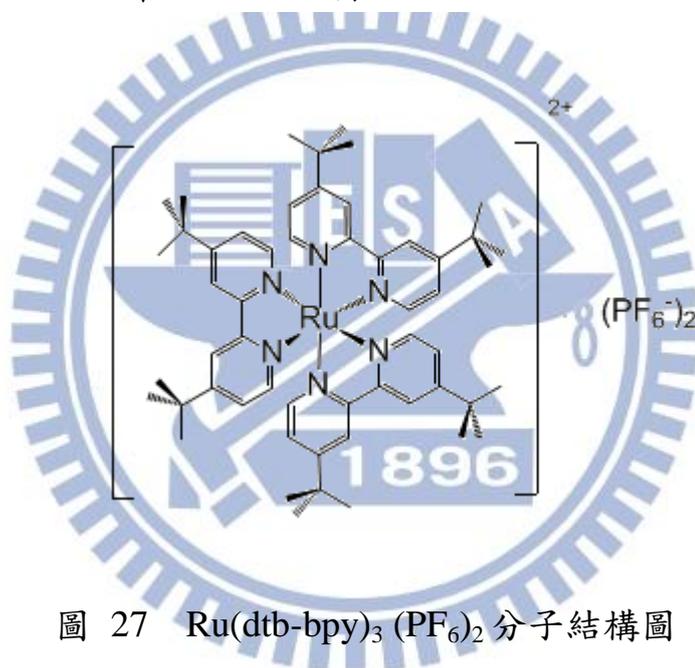


圖 27  $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3 (\text{PF}_6)_2$  分子結構圖

#### 5. $N,N'$ -dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)

在 OLED 領域為常見的電洞傳輸材料，HOMO 和 LUMO 值分別為 -5.9 eV 和 -2.4 eV，在本實驗中，利用其高游離電位，可達到阻擋電洞注入到發光層的效果。分子結構式如圖 28，由 Luminescence Technology Corp.購得。

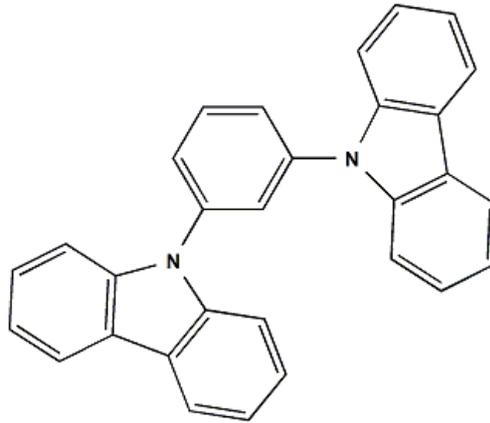


圖 28 mCP 分子結構圖

### 6. 3,3'-diethylthiatricarbocyanine iodide (DTTCl)

為吸收頻譜峰值約 765 nm，光激發光頻譜峰值約 780 nm 之近紅外光的雷射染料，結構如圖 29。HOMO 與 LUMO 值分別為 -4.70 eV 和 -3.11 eV，在本實驗中，利用其低能帶寬 1.59 eV 可用來當作在發光主體 Ru(dtb-bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 中作為載子捕捉材料，由 Sigma-Aldrich Co. 購得。

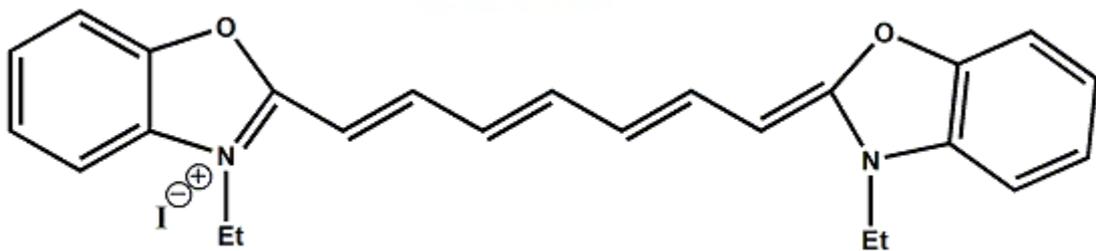


圖 29 DTTCl 分子結構圖

## 第四章 實驗設計與結果分析

### 4.1 模擬理論

由於 LEC 之有機層厚度會影響可見光波在共振腔裡所走的路徑長度，以具有高反射率的金屬 Ag 做為陰極，以具有高穿透性的 ITO 玻璃作為陽極，當光子從發光層發出後，光往四面八方發射，大部分的光會直接穿過透明電極，一部分則經由高反射率的金屬陰極全反射，使此下發光型元件形成一微共振腔結構，利用以推估下發光型 OLED 元件之電激發光頻譜之方程式來推估複合區位置，當改變光學模型的密度，電激發光頻譜也會跟著改變 [37]，如下式所示：

$$|E_{ext}(\lambda)|^2 = \frac{T_2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ 1 + R_1 + 2\sqrt{R_1} \cos\left(\frac{4\pi z_i}{\lambda} + \varphi_1\right) \right]}{1 + R_1 R_2 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos\left(\frac{4\pi L}{\lambda} + \varphi_1 + \varphi_2\right)} \times |E_{int}(\lambda)|^2$$

其中， $R_1$  和  $R_2$  分別為反射陰極及反射玻璃基板的反射率， $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分別為陰極及玻璃基板的反射相位差， $T_2$  為玻璃基板穿透率， $L$  為共振腔層的總有效光學長度， $|E_{int}(\lambda)|^2$  為未受微共振腔效應影響之有機材料發光頻譜， $|E_{ext}(\lambda)|^2$  為將受微共振腔效應影響的參數加總，與未受微共振腔效應影響的光激發光頻譜相乘獲得的模擬頻譜， $z_i$  為發光層至陰極之間的光學有效距

離。而 LEC 之 p-n 接面(p-n junction)的寬度推估，可由當 p 型和 n 型層完全建立後，以電容量測，得知大概約主動層厚度的 10 %左右 [44]，發光層寬度不會超過主動層厚度的十分之一，因此當發光層寬度為 45 nm，則光學模擬中  $N=45$ 。而光激發光頻譜則利用主體發光材料  $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3 (\text{PF}_6)_2$  以 3000 rpm 轉速旋轉塗佈方式塗佈在石英基板上，形成厚約 450 nm 的薄膜元件，由於沒有蒸鍍上高反射的金屬，故頻譜不會有微共振腔效應。以此模擬方法，會隨時間變化而改變(time-dependent)的 LEC 複合區位置(recombination zone)可藉由量測出的電激發光頻譜和模擬出的電激發光頻譜互相匹配對照去推估發光層的複合區位置。

為了展示透過微共振腔效應去探討 LEC 複合區移動位置的方法，本論文將會設計三個不同的參數參數作探討，主動層發光材料  $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3 (\text{PF}_6)_2$  以錯合物 1 號表示之，將會隨時間變化改變的量測電激發光頻譜和模擬電激發光頻譜的結果來探討複合區的移動位置，以下為改變三種參數的元件結構：

#### **Device I:**

ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/ 錯合物 1 號 (450 nm)/Ag (100 nm)

**Device II:**

ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/ 錯合物 1 號摻雜 0.1 wt.% DTTCl (450 nm)/Ag (100 nm)

**Device III:**

ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/mCP (20 nm)/ 錯合物 1 號 (450 nm)/Ag (100 nm)

以循環伏安法(cyclic voltammetry)量測錯合物 1 號的能階 [45] [46] [47] [48]，其 Device I、II 和 III 的能階圖如圖 30 所示。

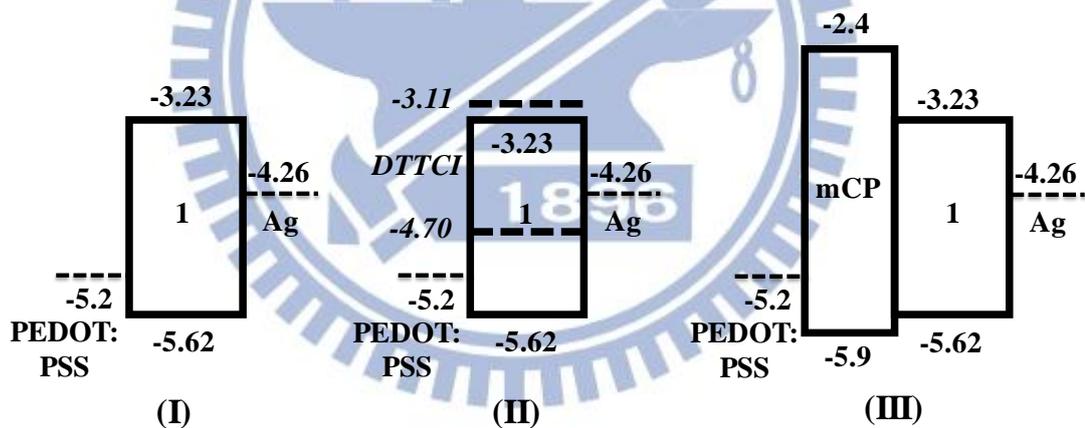


圖 30 Device I、II 及 III 之能階圖

當此三種不同條件的 LEC 以 2.5 V 電壓驅動元件時，電激發光特性整理於表 1，其電流密度及亮度特性也都會隨時間不同而改變，其結果如圖 31 所示。在恆壓操作下，可看到 LEC 元件均展現了會隨時間不同而改變的

趨勢，如圖 38 所示。當電壓驅動，由於載子注入的增加使電極附近的 p 型及 n 型摻雜層逐漸形成，元件的電流及亮度也逐漸上升，當摻雜層完全建立，元件的電流及亮度也會趨近於定值，這些結果都和已發表的釘錯合物的相關文獻相似 [6] [8]，而由量測出的電激發光頻譜如何與模擬的電激發光頻譜匹配結果去推估複合區的位置，將會在以下作詳細探討。

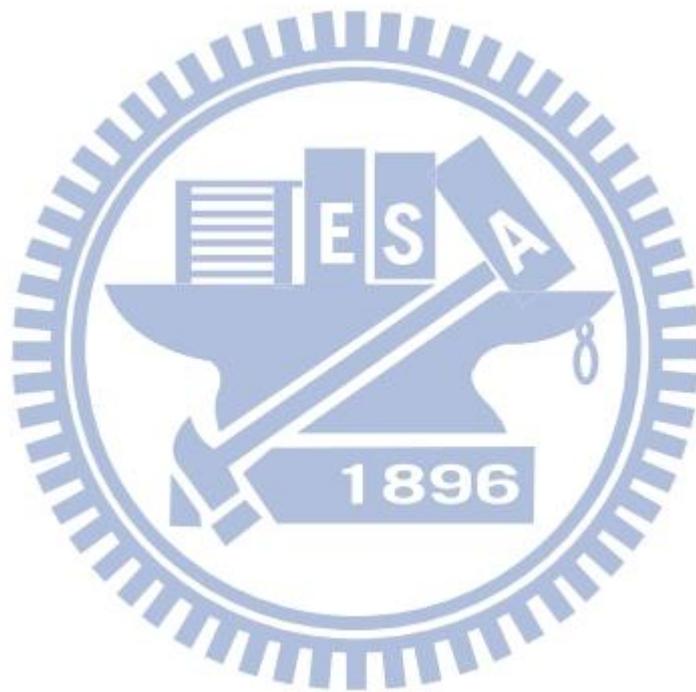


表 1 LEC 元件電激發光特性整理

Device <sup>a</sup>	Bias (V)	$t_{\max}$ (min) <sup>b</sup>	$L_{\max}$ (cd $\text{m}^{-2}$ ) <sup>c</sup>	$\eta_{\text{ext, max}}$ (%) <sup>d</sup>	$\eta_{\text{p, max}}$ (lm $\text{W}^{-1}$ ) <sup>e</sup>	$\eta_{\text{ext, steady}}$ (%) <sup>f</sup>
I	2.5	115	0.66	2.69	3.07	1.8
II	2.5	>600 <sup>g</sup>	2.85	2.20	2.18	1.1
III	2.5	>600 <sup>g</sup>	2.90	2.03	2.21	1.2

<sup>a</sup> 元件結構 **Device I:** ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/錯合物 1 號 (450 nm)/Ag (100 nm) ; **Device II:** ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/錯合物 1 號摻雜 0.1 wt.% DTTCl (450 nm)/Ag (100 nm) 及 **Device III:** ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/mCP (20 nm)/錯合物 1 號(450 nm)/Ag (100 nm) <sup>b</sup>

元件達最高亮度所需時間。 <sup>c</sup> 在固定驅動電壓下元件達其最大亮度的數值。

<sup>d</sup> 在固定驅動電壓下元件達其最大外部量子效率。 <sup>e</sup> 在固定驅動電壓下元件達其最大能量效率數值。 <sup>f</sup> 在固定驅動電壓下元件達穩態之外部量子效率。

<sup>g</sup> 驅動 10 小時後還未達最大亮度。

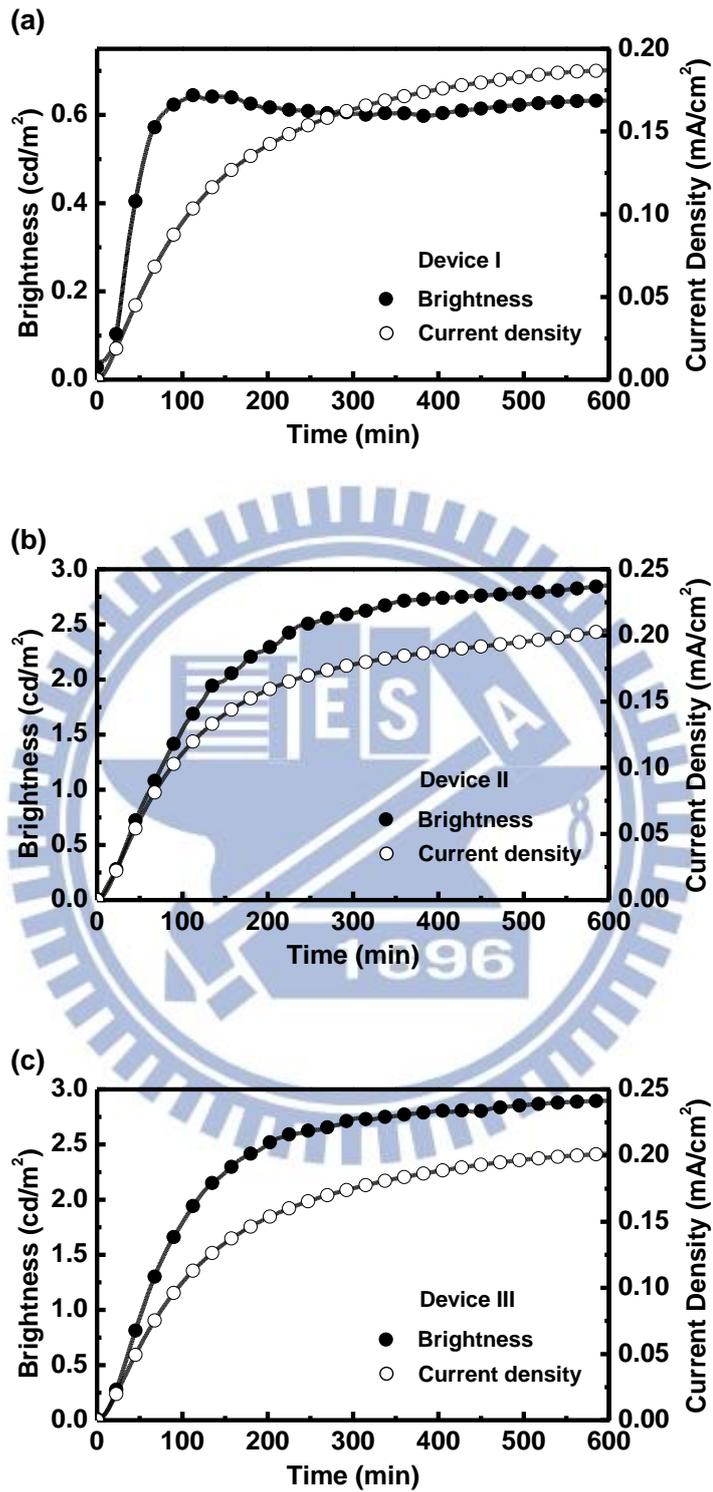


圖 31 (a) Device I (b) Device II (c) Device III 在 2.5 V 電壓驅動下，隨時間變化而不同的電流密度(空心點)與亮度(實心點)

## 4.2 實驗一：以 LEC 標準結構探討複合區位置

將發光層塗佈在 PEDOT:PSS 層上，再蒸鍍上 Ag 電極，此為一般常見在文獻上的 LEC 標準結構 [10-49]，其能階圖如圖 30 **Device I、II 及 III** 之能階圖之 Device I 所示。

### ◆ 材料配製

- ✓ 溶液濃度：250 mg/c.c，溶劑：Acetonitrile( $\text{CH}_3\text{CN}$ )
- ✓ 發光主動層材料： $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3(\text{PF}_6)_2$

### ◆ 元件結構

#### **Device I：**

ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/ **錯合物 1 號** (450 nm)/Ag (100 nm)

### ◆ 製程條件

1. PEDOT:PSS 以旋轉塗佈機 4000 rpm 旋轉塗佈 1 min，膜厚約 30 nm
2. PEDOT:PSS 塗佈完以 150 °C 退火 30 min
3. 主動發光層以旋轉塗佈機 3000 rpm 旋轉塗佈 1 min，膜厚約 450 nm
4. 主動發光層放置低水氧手套箱以 60 °C 退火 6 hr 以上

#### 4.2.1 電激發光頻譜與複合區位置推估結果分析

會隨時間不同而改變的電激發光頻譜，並不能全然歸因於發光層材料的衰退引起，以發光層較薄的元件(約 100 nm) 證實，當相同以固定 2.5 V 的偏壓驅動 10 小時，量測後會得到穩定無劇烈變化的電激發光頻譜。但以 2.5 V 偏壓驅動 **Device I** 時，量測後經第 8 分鐘、第 12 分鐘、第 18 分鐘及第 58 分鐘的電激發光頻譜分別如圖 32 (a)、(b)、(c)及(d)所示，會有劇烈波峰的位移，此現象為微共振腔結構使然 [37]。在發光層較厚的元件，如 **Device I** 的發光層厚達 450 nm，從電激發光頻譜的量測可看到光色在紅光到近紅外發光的區域變寬了，如圖 32 (b)和(c)所示，甚至出現雙波峰的發光頻譜，如圖 32 (d)所示，是由於當複合區移動時，相對波區的建設性干涉的強度被增加了所導致。然而，發光層較薄的元件(約 100 nm)，量測的電激發光頻譜波峰穩定不會變動，是因為建設性干涉的區域落在**錯合物 1 號**發光區以外，故即使複合區移動了，量測出的電激發光頻譜也不會有劇烈的變化。因此，許多相關文獻將類似的釘錯合物作為發光層製成較薄的 LEC 元件(約 100 nm)，在量測操作下，不會看到所得的電激發光頻譜有顯著變化 [38] [39] [40]。

將量測出的電激發光頻譜，與利用上一小節所介紹的方程式去調整複

合區位置( $z_i$ )以 Matlab 軟體模擬出的電激發光頻譜，將其結果的強度均一化後，互相對照做複合區位置匹配的圖可參考圖 32。最初，以 2.5 V 定電壓驅動元件時，在模擬公式調整  $z_i$  值，以推估出複合區距離陰極的位置，最後實驗結果其複合區位置( $z_i$ )較靠近陰極( $z_i = 100$  nm，圖 32 (a))，之後量測的 1 小時中，漸漸的往主動層中心位置( $z_i = 250$  nm，圖 32 (d))移動，量測 1 小時後，電激發光頻譜趨近穩定不會再變化，複合區位置也固定了。此趨勢的演變可藉由圖 30 的 **Device I** 能階圖來闡明，其電洞注入能障(0.42 eV)遠小於電子注入能障(1.03 eV)，當施加一偏壓，陽極處因為注入能障小，達到歐姆接觸所需累積的陰離子也較少，比起能障比較高的陰極處，達到歐姆接觸所需累積的陽離子較多，意即電洞歐姆接觸建立的比電子歐姆接觸早，因此在電化學摻雜層形成的初期階段，電洞注入效率會比電子好，複合區會往陰極偏移，當 p 型及 n 型層完全建立，主動層內的載子注入也逐漸達到平衡，複合區也逐漸推回元件中央，圖 38 為示意圖。驅動 1 小時後，LEC 元件中的本質層(intrinsic layer)範圍會因 p 型摻雜層及 n 型摻雜層區間範圍不斷擴延的情況下收縮 [41]，因此，持續提高的電流增加了電場，本質層的厚度也逐漸變小，參照圖 31 (a)，載子會在變薄的本質層中複合，因為穩定的載子注入效率及空間限制，複合區位置固定不變。

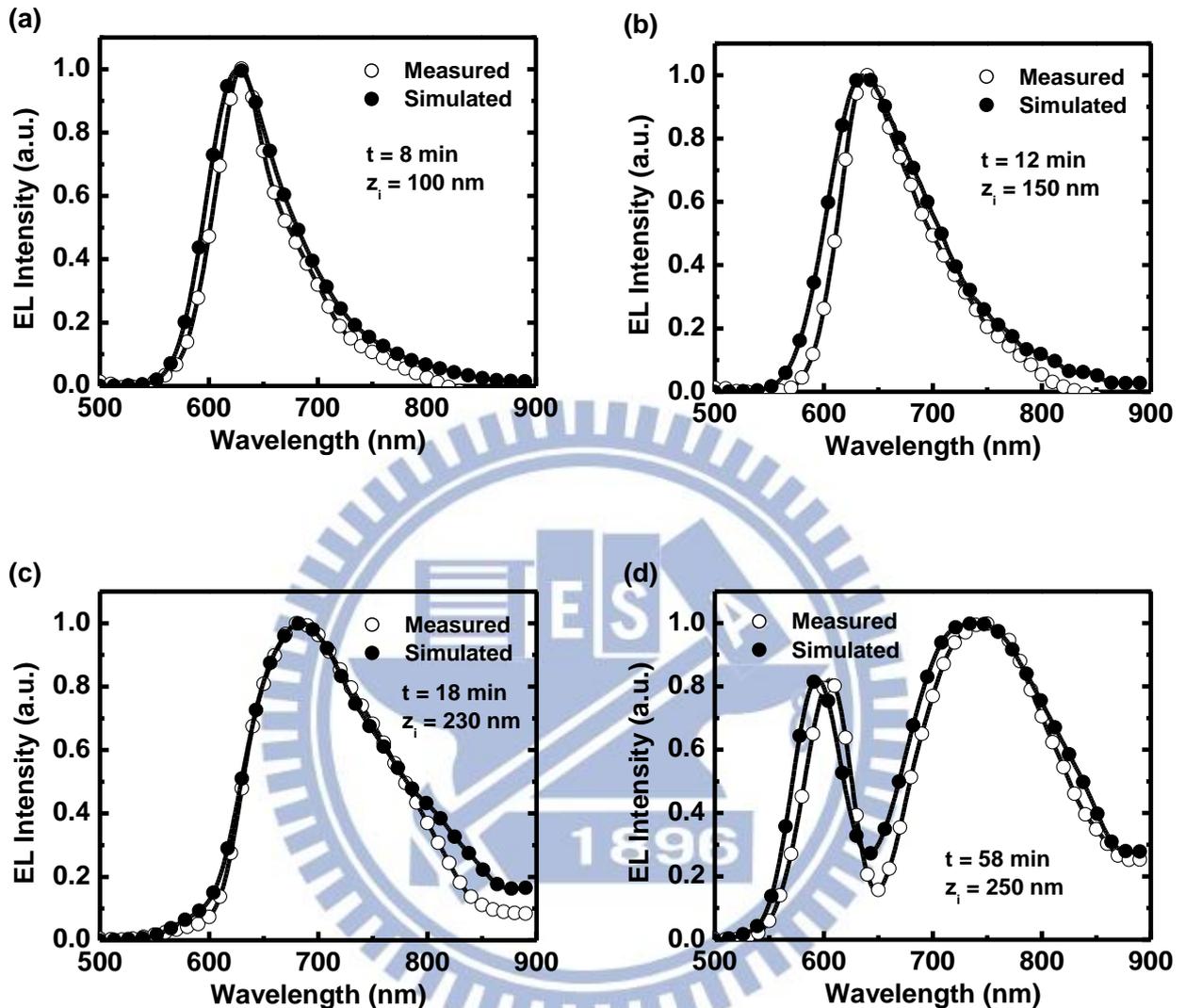


圖 32 Device I 之模擬(實點)和量測(空心點)的電激發光頻譜在以 2.5 V 的電壓驅動下，第(a)8、(b)12、(c)18 及(d)58 分鐘 之情形。複合區位置( $z_i$ )可藉由匹配模擬和量測的電激發光頻譜來推估。

#### 4.2.2 複合區位置變化與元件效率分析

複合區的移動也顯示了元件效率有隨時間變化而不同的物理相關性，**Device I** 以 2.5 V 電壓驅動，在圖 33 可以看到量測 10 小時後的外部量子效率(EQE)變化，值得注意的是與先前發表以鈦錯和物製成的薄膜(小於 100 nm) LEC 相關文獻 [38] [40] 相比，相對較厚的 **Device I** 之效率在初期有短暫的尖銳峰值出現。為了闡明這個短暫出現的尖銳峰值現象，將以 2.5 V 電壓驅動 70 分鐘後的圖，和複合區的相對位置做對照，如圖 33 所示，元件效率隨著複合區的移動有著明顯降低趨勢，操作 1 小時後，複合區位置及元件效率也趨近於穩定不變。根據文獻提出的三明治結構 LEC 操作發光機制 [41]，當載子注入的能障被克服後，本質層範圍會因為摻雜層的不斷擴張而持續縮小。

激子會在因摻雜層的擴張而逐漸變窄的本質層中形成，當複合區持續移動，而摻雜區間的擴大速度差異會偏向某邊電極造成激子的猝熄，因此元件效率也跟著下降，如圖 33 (t 小於 1 hr) 所示，當複合區固定不變，意味著 p 型摻雜層/本質層(未摻雜)/n 型摻雜層 p-i-n 的結構也趨近穩定，激子猝熄的程度也相對保持不變，故操作 1 小時後的元件效率幾乎維持一樣的值，如圖 33 (t > 1 hr) 所示。

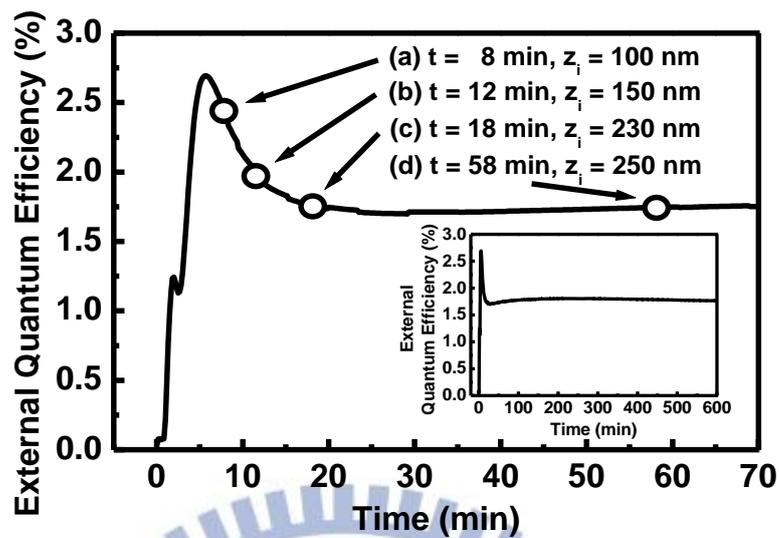


圖 33 Device I 在 2.5 V 電壓驅動下，量測最初 70 分鐘其外部量子效率及複合區位置變化比較的情形。其內插的圖為完整量測 10 小時後的外部量子效率變化趨勢

在以鈦錯合物製成的薄膜(小於 100 nm) LEC 相關文獻中 [38] [40]，激子猝熄發生在摻雜層範圍快速擴張而使本質層範圍也迅速變小的元件操作初期階段，因此，對於較薄的 LEC 元件來說，當偏壓驅動時，很難量測到有短暫的尖銳峰值的效率值。此時，將隨時間變化而改變的元件效率對照複合區位置，則成為了另一種可以為曾發表過的三明治 LEC 結構文獻 [41] 所提及的操作模式原理作為再次確認的方法。此外，這種因時間不同而改變的複合區位置之演變趨勢，對於具摻雜的載子捕捉機制及降低載子注入效率的 LEC 元件有很大的影響。

### 4.3 實驗二：以摻雜型 LEC 作載子捕捉探討

將低能隙近紅外螢光雷射染料 DTTCI 摻雜在發光層,作為載子捕捉,以達調整載子平衡作用 [26] ,其能階圖如圖 30 **Device II** 所示。

#### ◆ 材料配製

✓ 溶液濃度：250 mg/c.c，溶劑：Acetonitrile( CH<sub>3</sub>CN)

✓ 主體有機發光材料：客體有機發光材料

Ru(dtb-bpy)<sub>3</sub> (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> : DTTCI = 99.9 wt.% : 0.1 wt.%

#### ◆ 元件結構

**Device II :**

ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/錯合物 1 號摻雜 0.1 wt.% DTTCI (450 nm)/Ag (100 nm)

#### ◆ 製程條件

- 1.PEDOT:PSS 以旋轉塗佈機 4000 rpm 旋轉塗佈 1 min，膜厚約 30 nm
- 2.PEDOT:PSS 塗佈完以 150 °C 退火 30 min
- 3.主動發光層以旋轉塗佈機 3000 rpm 旋轉塗佈 1 min，膜厚約 450 nm
- 4.主動發光層放置低水氧手套箱以 60 °C 退火 6 hr 以上

#### 4.3.1 電激發光頻譜與複合區位置推估結果分析

在 LEC 發光層中摻雜載子捕捉因其顯著調整載子平衡的動作，證實了元件效率會被影響 [31]。然而，還未有文獻發表以實驗去證實複合區位置的變動會影響到元件效率。在本實驗中，以低能隙的近紅外材料 DTTCI 作為客體材料摻雜在主體材料錯合物 1 號中，是為 **Device II** 之主動發光層結構，其能階圖如圖 30 **Device II** 所示，其主體材料錯合物 1 號與客體材料 DTTCI 有著相似的 LUMO 能階，然而 HOMO 能階則有著顯著的差異，因為這樣的能階結構差異，電洞會在客體被捕捉而非直接注入到主體中，因此，客體在發光層作為電洞捕捉，接著同樣以操作 **Device I** 的方法進行 **Device II** 的量測，以推估會隨時間不同而改變的複合區位置變化。圖 34 (a)~(d)顯示了在 2.5 V 電壓驅動下，去推估第 13 分鐘、第 50 分鐘、第 125 分鐘及第 250 分鐘的複合區位置分別在離陰極 390 nm、377 nm、338 nm、295 nm 波段處，複合區由靠近陽極的地方漸漸往發光層中央位置移動，如圖 34 所表示。將具摻雜電洞捕捉的 LEC (**Device II**)和無摻雜的純膜 LEC (**Device I**)相比，其隨時間不同的複合區移動趨勢結果是相反的(比較圖 32 和圖 34)。

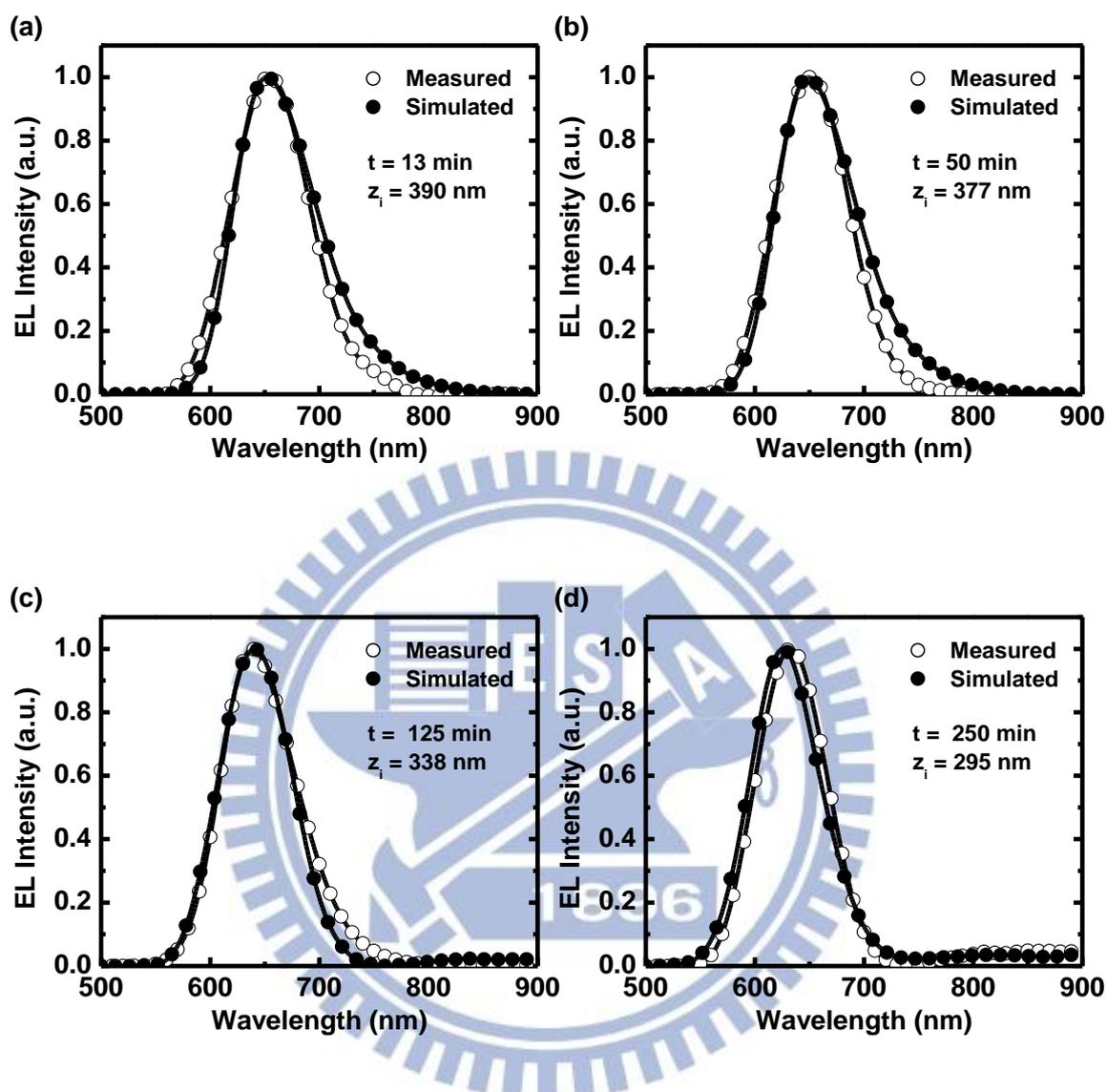


圖 34 Device II 之模擬(實點)和量測(空心點)的電激發光頻譜在以 2.5 V 的電壓驅動下，第(a)13、(b)50、(c)125 及(d)250 分鐘 之情形。複合區位置( $z_i$ )可藉由匹配模擬和量測的電激發光頻譜來推估

### 4.3.2 複合區位置變化與元件效率分析

當偏壓驅動的初始，摻雜層還未形成，此時複合區位置取決於低能隙客體誘使的電洞捕捉，當摻雜形成過程持續進行的同時，由於 **Device II** 具有較低的電洞注入位障，電洞注入效率的提升將會比電子快，參考圖 30，因此，複合區位置會往發光層中央位置移動。當摻雜層完全建立後( $t$  大於 250 min)，電洞及電子將維持相對不變的注入效率，而複合區位置也達到穩定。

會隨時間變化而改變的外部量子效率，以 2.5V 電壓驅動 **Device II**，並操作 10 小時，其結果於圖 35 所示。在 **Device II** 的初期量測中( $t$  小於 300 min)，可以看到外部量子效率有短暫的波鋒，並且在隨複合區的移動過程中，其元件效率也下降了，如圖 35 所示，也說明了因為摻雜層的擴張，激子在複合區猝熄了。

然而，和無摻雜的純膜 **Device I** 相比，**Device II** 要達到穩定之元件效率需花費較多的時間，且比較圖 31 (a)及(b)，看出 **Device II** 達到最大亮度值所需時間也比 **Device I** 長，經量測發現因其驅動時間(turn-on times)較長，其相似的結果都可以在摻雜低能隙客體的 LEC 類似文獻中看到 [25] [26]。摻雜低能隙客體的發光層因為載子捕捉，其電阻率也增加了，由於

一些壓降出現在摻雜層中，有效壓降因為跨越了無摻雜層而被降低了，此結果造成其有較低的電場，使游離子累積，而游離子累積越多，驅動元件所需的反應時間也會越長。此外，將圖 33 及圖 35 作對照，在穩定狀態下，達到相對固定的複合區時，**Device II** 的外部量子效率(1.1 %)明顯小於 **Device I** (1.8 %)，對於都達穩定複合區位置的兩元件來說，此為最大的差異了。對於 **Device I** 來說，達穩定時，複合區位置接近發光層的中央位置(離陰極 250 nm 處)，當確保複合區和摻雜區有著較大距離時，可預測到激子猝熄程度也會跟著較低。將已達穩定的複合區位置和 **Device I** 相比，**Device II** 因電洞捕捉使複合區被往陽極推 45 nm，如圖 35 所示。由於複合區較接近 p 型摻雜層，**Device II** 會有較嚴重的激子猝熄，使元件效率降低。這些結果證實了載子平衡可以藉由摻雜，使之具有載子捕捉效果以調控激子猝熄程度來調整元件的效率。

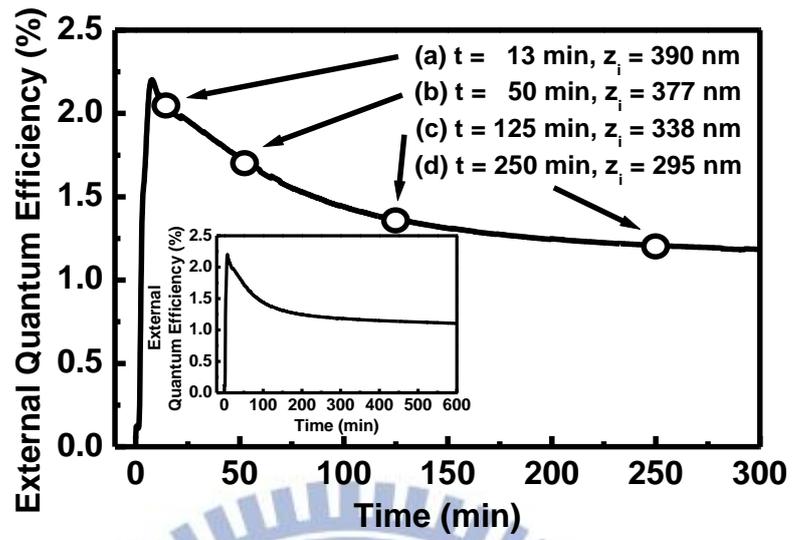


圖 35 Device II 在 2.5 V 電壓驅動下，量測最初 300 分鐘其外部量子效率及複合區位置變化比較的情形。其內插的圖為完整量測 10 小時後的外部量子效率變化趨勢

#### 4.4 實驗三：利用阻擋載子注入以達 LEC 載子平衡之探討

本實驗利用高游離電位的電洞傳輸材料，阻擋電洞注入使之達到載子平衡的作用 [42]，其能階圖如圖 30 **Device III** 所示。

##### ◆ 材料配製

▽ 發光主動層材料： $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3(\text{PF}_6)_2$

溶液濃度：250 mg/c.c，溶劑：Acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )

▽ 電洞阻擋層材料：mCP

溶液濃度：10 mg/c.c，溶劑：Chlorobenzene ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ )

##### ◆ 元件結構

**Device III：**

ITO (120 nm)/PEDOT:PSS (30 nm)/mCP (20 nm)/ 錯合物 1 號 (450 nm)/Ag (100 nm)

##### ◆ 製程條件

1. PEDOT:PSS 以旋轉塗佈機 4000 rpm 旋轉塗佈 1 min，膜厚約 30 nm
2. PEDOT:PSS 塗佈完以 150 °C 退火 30 min
3. 電洞阻擋層以旋轉塗佈機 5000 rpm 旋轉塗佈 1 min，膜厚約 20 nm
4. 電洞阻擋層放置低水氧手套箱以 60 °C 退火 6 hr 以上
5. 主動發光層以旋轉塗佈機 3000 rpm 旋轉塗佈 1 min，膜厚約 450 nm
6. 主動發光層放置低水氧手套箱以 60 °C 退火 6 hr 以上

#### 4.4.1 電激發光頻譜與複合區位置推估結果分析

載子注入的效率可藉由增加傳輸層，以達到提升載子注入或阻擋載子注入的功用，使 LEC 元件效率有效的可以被調控的文獻已被發表 [42]，然而，解釋元件效率的調整機制卻缺乏了直接的實驗證據 [42]。為了闡明 LEC 的載子平衡會受調整載子注入效率影響，本實驗利用 mCP 製成 20 nm 之薄膜作為具高游離電位的電洞傳輸層，塗佈在 PEDOT:PSS 層上，接著再塗佈發光層是為 **Device III** 結構，其能階示意圖如圖 30 **Device III** 所示，接著，相同依前面小節介紹的程序來推估會隨時間變化的複合區位置。圖 36 (a)~(d)，說明了相同以 2.5 V 電壓驅動元件，推估複合區位置在第 12 分鐘、第 23 分鐘、第 58 分鐘及第 175 分鐘的位置分別為離陰極 365 nm、355 nm、290 nm、273 nm 處。而會隨時間改變而不同之 **Device III** 複合區移動位置方向和 **Device II** 一樣，因為有層薄的傳輸層阻擋電洞注入，故操作過程中，複合區位置由接近陽極的地方往發光層中央移動。

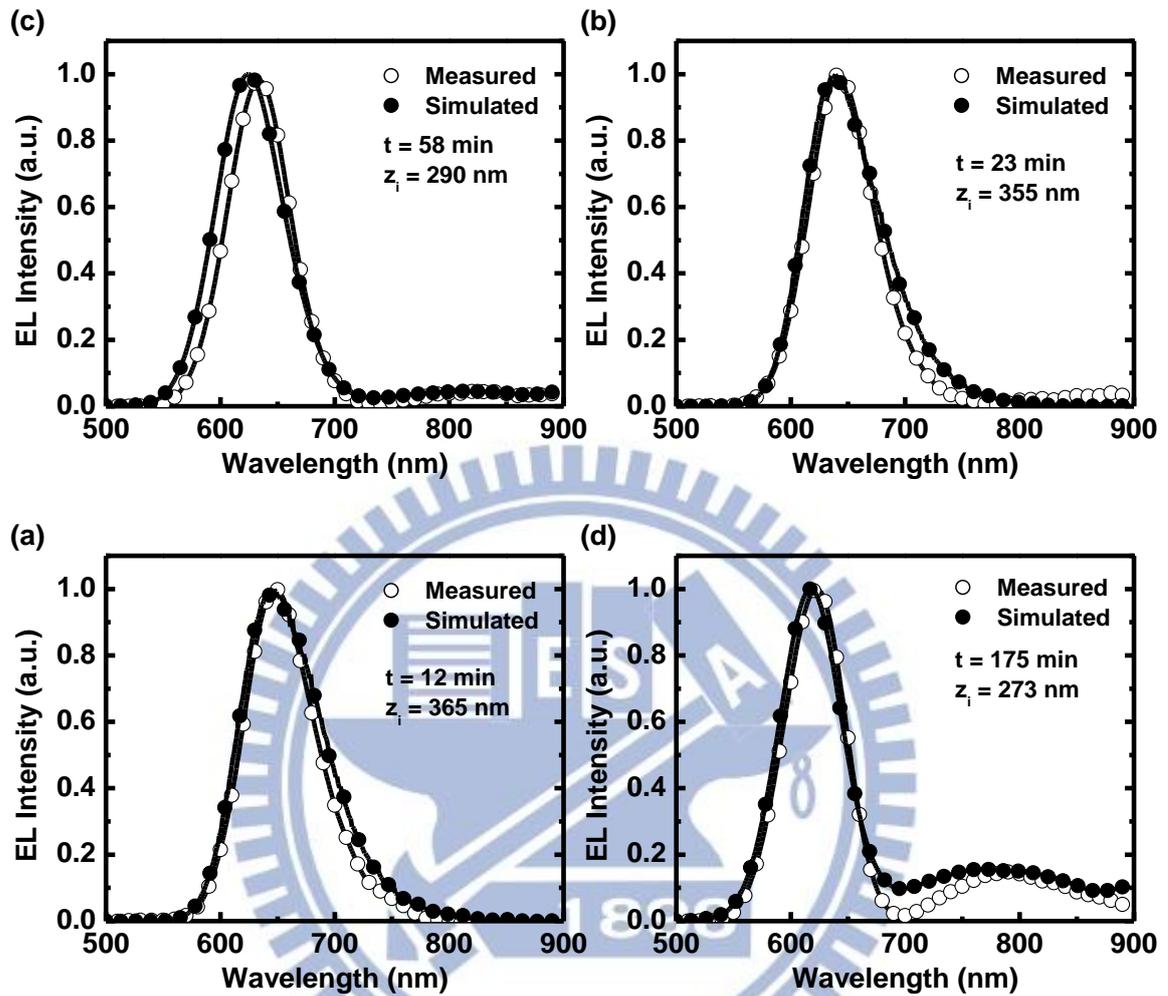


圖 36 **Device III** 之模擬(實心點)和量測(空心點)的電激發光頻譜在以 2.5 V 的電壓驅動下，第(a)12、(b)23、(c)58 及(d)175 分鐘 之情形。複合區位置( $z_i$ )可藉由匹配模擬和量測的電激發光頻譜來推估

#### 4.4.2 複合區位置變化與元件效率分析

當摻雜層尚未完全建立之時，由於 PEDOT:PSS/mCP 的界面有著很高的注入位障，使電洞注入到發光層的量有著很顯著的減少(參考圖 30 Device III)。因此，和 Device I 相比，Device III 在初期操作時，複合區會比較接近陽極。當摻雜過程持續進行的同時，在發光層中的陰離子會漂移到本質 mCP 層，形成了 p 型摻雜 [43]。隨著時間進行，當摻雜層漸漸建立時，電洞注入能障也漸漸的降低，注入到電洞的量也明顯增加了，複合區位置漸漸移到發光層的中央位置。最後，當摻雜層完全建立後( $t$  大於 200 min)，電子及電洞的注入效率將相對的維持不會改變，複合區位置也穩定不再變化。以 2.5 V 電壓驅動 10 小時後，隨時間不同而改變的 Device III 外部量子效率如圖 37 所示。開始驅動元件的初期，會有個短暫的峰值出現 ( $t$  小於 200 min)，並且在隨複合區的移動過程中，其元件效率也下降了，如圖 37 所示，摻雜層的擴張，使複合區也跟著移動，這樣的結果也說明了激子會在複合區猝熄是因為摻雜層的擴張。然而，在圖 37 的 3~20 分鐘看到當 Device III 以固定偏壓驅動後，其外部量子效率趨勢在下降後短暫略微回升。這種有別於前面實驗例子的特殊現象，可歸因於元件運作的初期，複合區與 p 型摻雜層邊界的距離被改變了所造成的。與非離子型材料的 mCP

層相比，離子型材料的發光層會有較高的離子遷移率，摻雜層形成速度也會較快。因此，以固定偏壓驅動元件不久後，p 型摻雜層擴張到發光層中央的速度會比複合區移離陽極的速度快，主要是由於 p 型摻雜是在 mCP 層中形成，電洞注入效率被增強了，複合區和 p 型摻雜層邊界的距離會縮短，導致發生了明顯的激子猝熄，使外部量子效率在最初有 3~6 分鐘急劇下降，如圖 37 所示。當 mCP 層中的 p 型摻雜層漸漸形成的同時，電洞注入效率也漸漸增加，複合區移離陽極的速度也大大增加，使複合區與 p 型摻雜的邊界之距離也增加了，因此，以固定偏壓驅動元件後，在第 6~20 分鐘可以觀察到激子猝熄的程度也會降低，元件效率也略為恢復，接著，後面元件效率之所以下降，則歸因於摻雜層不斷的擴張而使激子在複合區猝熄所造成。

**Device III** 達穩態時，外部量子效率為 1.2%，比 **Device I** 的外部量子效率 1.8 % 還要低，此結果和上小節所提及的 **Device II** 的外部量子效率會低於 **Device I** 有著相同理由，如圖 37 所示，當 **Device III** 的複合區穩定不會改變時，約在離陰極 273 nm 處的位置，和 **Device I** 相比之下，達到穩定的複合區位置則在離陰極 250 nm 遠處的位置，由於 **Device III** 的複合區位置太接近 p 型摻雜層，因此造成了嚴重的激子猝熄，使得元件效率變低。

這些實驗結果證明了加入電洞傳輸層使之阻擋載子注入，對於 LEC 的載子平衡是非常有效的，元件效率也得以被修改調整。

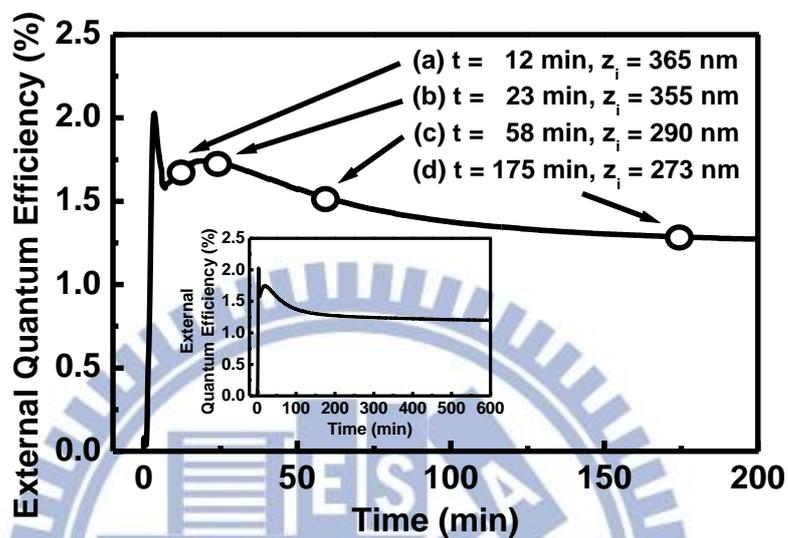
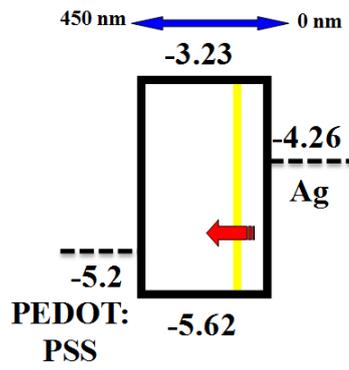
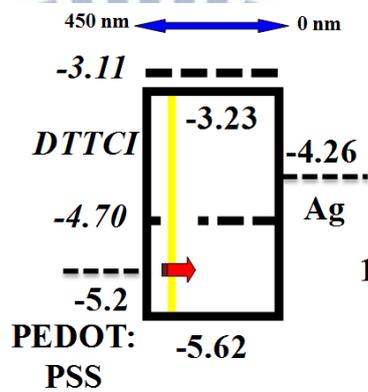


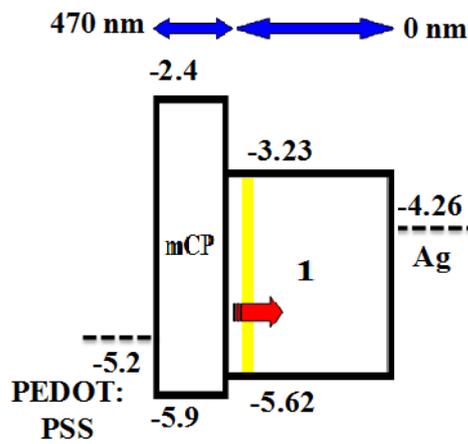
圖 37 Device III 在 2.5 V 電壓驅動下，量測最初 200 分鐘其外部量子效率及複合區位置變化比較的情形。其內插的圖為完整量測 10 小時後的外部量子效率變化趨勢



(I)



(II)



(III)

圖 38 (I)、(II)、(III) 分別代表 Device I、II、III 以固定電壓驅動後之複合區移動趨勢

## 第五章 結論

本論文設計了三種實驗方法來證明三明治結構的有機發光電化學元件之複合區可以利用微共振腔效應來進行複合區位置的推估，利用此方法可以得知，使用離子性過渡金屬錯合物的有機發光電化學元件摻雜低能隙的載子捕捉材料和純膜元件相比，複合區位置較為靠近陽極，導致嚴重的激子猝熄造成元件效率下降。同樣地，在元件增加一具有高游離電位的電洞傳輸層以阻擋電洞注入，也可使複合區位置更靠近陽極，當複合區位置接近陽極時，會使激子猝熄，並可以觀察到元件效率也下降了。以上這些結果都證明了有直接的實驗證據可以證明有機發光電化學元件的載子平衡可以藉由增加載子捕捉或者載子注入的方式來調控。此外，微共振腔效應被證明對於隨時間不同而改變的三明治結構的有機發光電化學元件有很大的影響，但要以直接量測方式來得知複合區位置是非常困難的，而本實驗設計的新方法將會是研究有機發光電化學元件之載子平衡的一項利器。未來，不管調變元件光色或者提高效率，可以利用模擬電激發光頻譜對照量測出的電激發光頻譜進行匹配，有效的調整元件載子平衡，並可避免激子猝熄效應發生，使整體元件效能達到理想元件之特性。

## 參考文獻

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," Applied Physics Letters, 51(12), 913, September 1987
- [2] 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
- [3] Q. Pei, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells," Science, 269, 1086, August 1995
- [4] Q. Pei, et al., "Polymer light-emitting electrochemical cells: In situ formation of a light-emitting p-n junction," Journal of the American Chemical Society, 118, 3922, April 1996
- [5] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals," Journal of Chemistry Physics, 38, 2024, 1963
- [6] R. H. Partridge, "Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: Pt. 1: Cabazole cations," Polymer, 24, 733, 1983
- [7] J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," Nature, 347, 539, October 1990
- [8] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin film," Journal of Applied Physics, 65, 3610, January 1989
- [9] 陳金鑫，黃孝文，夢幻顯示器：OLED 材料與元件，初版，台灣，五南

圖書出版，民國九十六年

- [10] S. Bernhard, et al., "Efficient Electroluminescent Devices Based on a Chelated Osmium(II) Complex" ,Advanced Materials, 14, 433–436, January 2002
- [11] L. He, et al., "Blue-Emitting Cationic Iridium Complexes with 2-(1H-Pyrazol-1-yl)pyridine as the Ancillary Ligand for Efficient Light-Emitting Electrochemical Cells" Advanced Functional Materials, 18, 2123–2131, June 2008
- [12] L. He, et al., "Toward Highly Efficient Solid-State White Light- Emitting Electrochemical Cells: Blue-Green to Red Emitting Cationic Iridium Complexes with Imidazole-Type Ancillary Ligands," Advanced Functional Materials, 19, 2950–2960, September 2009
- [13] M. A. Baldo, et al., "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", Nature, 395, 151–154, September 1998
- [14] E. S. Handy, et al., "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex," Applied Physics Letters, 69, 1686, September 1996
- [15] Q. Zhang, et al., "Highly Efficient Electroluminescence from Green-Light-Emitting Electrochemical Cells Based on CuI Complexes," Advanced Functional Materials, 16, 1203, 2006
- [16] W. Y. Ng, et al., "Electronic and Light-Emitting Properties of Some

Polyimides Based on Bis(2,2':6',2''-terpyridine) Ruthenium(II) Complex," Chemistry of Materials, 11, 1165, March 1999

- [17] H. J. Bolink, et al., "Observation of Electroluminescence at Room Temperature from a Ruthenium(II) Bis-Terpyridine Complex and Its Use for Preparing Light-Emitting Electrochemical Cells," Inorganic Chemistry, 44, 5966, July 2005
- [18] H. J. Bolink, et al., "Deep-Red-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Bis-chelated Ruthenium(II) Complexes," Inorganic Chemistry, 48, 3907, March 2009
- [19] J. D. Slinker, et al., "Efficient Yellow Electroluminescence from a Single Layer of a Cyclometalated Iridium Complex", Journal of the American Chemical Society, 126, 2763, February 2004
- [20] J. D. Slinker, et al., "Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes", Journal of Materials Chemistry, 17, 2976, June 2007
- [21] M. S. Lowry, et al., "Single-Layer Electroluminescent Devices and Photoinduced Hydrogen Production from an Ionic Iridium(III) Complex", Chemistry of Materials, 17, 5712, October 2005
- [22] Q. Pei, et al., "Operating mechanism of light-emitting electrochemical cells," Nature Materials, 7, 167, March 2008
- [23] Y. Hu, C. Tracy, J. Gao, "High-resolution imaging of electrochemical doping and dedoping processes in luminescent conjugated polymers",

Applied Physics Letters, 88, 123507, March 2006

- [24] K. W. Lee, et al., "Photophysical properties of tris(bipyridyl)ruthenium(II) thin films and devices ", Physical Chemistry Chemical Physics, 5, 2706, 2003
- [25] C. Y. Liu and A. J. Bard, "Highly efficient and bright electroluminescent Ru (bpy)<sub>3</sub>(ClO<sub>4</sub>)/Alq<sub>3</sub> device", Applied Physics Letters, 87, 061110, August 2005
- [26] Y. Hu, J. Gao, "Cationic effects in polymer light-emitting electrochemical cells", Applied Physics Letters, 89, 253514, December 2006
- [27] D. Hohertz, J. Gao, " How electrode work function affects doping and electroluminescence of polymer light-emitting electrochemical cells" Advanced Materials, 20, 3298, September 2008
- [28] J. Gao, J. Dane, "Imaging the doping and electroluminescence in extremely large planar polymer light-emitting electrochemical cells" Journal of Applied Physics, 98, 063513, September 2005
- [29] J. Fang, et al., "Identifying and alleviating electrochemical side-reactions in light-emitting electrochemical cells", Journal of the American Chemical Society, 130, 4562, April 2008
- [30] A. Sandström, P. Matyba, L. Edman, " Yellow-green light-emitting electrochemical cells with long lifetime and high efficiency" Applied Physics Letters, 96,053303, February 2010

- [31] C.-T. Liao, et al., "Tailoring balance of carrier mobilities in solid-state light-emitting electrochemical cells by doping a carrier trapper to enhance device efficiencies", Journal of Materials Chemistry, 21, 17855, 2011
- [32] C.-T. Liao, et al., "Improving the balance of carrier mobilities of host – guest solid-state light-emitting electrochemical cells", Physical Chemistry Chemical Physics, 14, 1262, 2012
- [33] 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
- [34] C. Yumusak, N. S. Sariciftci, "Organic electrochemical light emitting field effect transistors," Applied Physics Letters, 97, 033302, June 2010
- [35] J. C. deMello, "Organic electronics: What's in a name?" Nature Materials, 6, 796, November 2007
- [36] Vahala, Kerry J, "Optical microcavities", Nature, 424 ,6950, 839–846, August 2003
- [37] X. Liu, et al., "Microcavity organic light emitting diodes with double sided light emission of different colors" Journal of vacuum science & technology, 22, 764, May 2004
- [38] S. Bernhard, et al., "Electroluminescence in ruthenium(II) complexes", Journal of the American Chemical Society, 124, 13624, November 2002
- [39] 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
- [40] J. D. Slinker, et al., " Solid-state electroluminescent devices based on transition metal complexes ", Chemical Communications, 19, 2392, October 2003
- [41] M. Lenes, et al., "Operating Modes of Sandwiched Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Functional Materials, 21, 1581, 2011
- [42] C.-T. Liao, et al., " Tailoring carrier injection efficiency to improve the carrier balance of solid-state light-emitting electrochemical cells ", Physical Chemistry Chemical Physics, 14 , 9774, 2012
- [43] A. Sandström, et al., " Separating Ion and Electron Transport: The Bilayer Light-Emitting Electrochemical Cell", Journal of the American Chemical Society, 132, 6646, May 2010
- [44] I. H. Campbell, et al., "Capacitance measurements of junction formation and structure in polymer light-emitting electrochemical cells" Applied Physics Letters, 72, 2565, May 1998
- [45] C.-C. Ho, et al., "Phosphorescent sensitized fluorescent solid-state near-infrared light-emitting electrochemical cells", Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 17729, 2011
- [46] A. A. Gorodetsky, et al., "Contact issues in electroluminescent devices from ruthenium complexes", Applied Physics Letters, 84, 807, February

2004

- [47] Y. Shao, G. C. Bazan, A. J. Heeger, "Long-lifetime polymer light-emitting electrochemical cells", Advanced Materials. 19, 365, February 2007
- [48] Y. Sun, S. R. Forrest, " High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers ", Applied Physics Letters, 91, 263503, December 2007

