

國立交通大學

光電工程研究所

碩士論文

摻雜型漸進式發光層於有機發光二極體之研究



Study of doped graded-emission layer in organic
light-emitting diodes

研究生：莊竣雄

指導教授：陳金鑫 博士

陳皇銘 博士

中華民國 一 百 年 九 月

摻雜型漸進式發光層於有機發光二極體之研究

Study of doped graded-emission layer in
organic light-emitting diodes

研究生：莊竣雄

Student : Chun-Hsiung Chuang

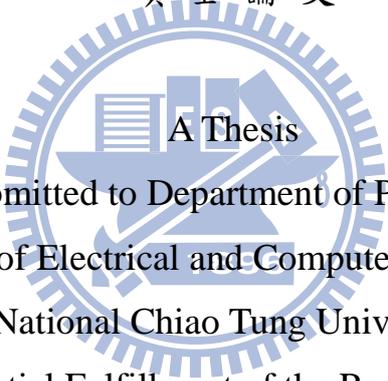
指導教授：陳金鑫 博士

Advisor : Dr. Chin H. Chen

陳皇銘 博士

Dr. Huang M. Chen

國立交通大學
光電工程研究所
碩士論文

A circular logo of National Chiao Tung University, featuring a gear-like border and a central emblem with a book and a lamp. The text "A Thesis" is overlaid on the logo.

A Thesis

Submitted to Department of Photonics
College of Electrical and Computer Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
in

Institute of Electro-Optical Engineering

September 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 年 九 月

摻雜型漸進式發光層於有機發光二極體之研究

研究生：莊竣雄

指導教授：陳金鑫 博士

陳皇銘 博士

國立交通大學光電工程研究所

摘 要

本研究利用新製程，在一般熱蒸鍍機台上製作了具摻雜客發光體之漸進式雙主發光體結構，我們使用 NPB/Alq₃ 摻雜 C545T、NPB/BAIq 摻雜 EY53、CBP/EPH31 摻雜 Ir(ppy)₃ 這三組材料作為主發光體及客發光體，並與傳統異質接面元件、雙主發光體元件相比較，驗證了摻雜型漸進式元件能同時擁有不錯的電流效率及元件壽命。**NPB/Alq₃ 摻雜 C545T 之元件**: 摻雜型漸進式元件之電流效率滾降幅度低於雙主發光體元件，並且元件壽命為傳統異質接面元件的 1.8 倍；**NPB/BAIq 摻雜 EY53 之元件**: 在一般漸進式結構上出現了濃度淬熄效應，透過結構改良，改良之漸進式結構元件能避免犧牲電流效率，並且元件壽命提升為傳統異質接面元件的 4.8 倍；**CBP/EPH31 摻雜 Ir(ppy)₃ 之元件**: 使用 TCTA 作為阻擋層能改善電流效率，但卻使元件壽命下降，而摻雜型漸進式元件不需額外阻擋層，不但能擁有不錯的電流效率，並且元件壽命也有不錯的表現。

Study of doped graded-emission layer in organic light-emitting diodes

Student : Chun-Hsiung Chuang

Advisor : Dr. Chin H. Chen

Dr. Huang M. Chen

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

We introduced new fabrication method and a novel doped graded-dual-host emitter structure (G-EML) for OLED by utilizing a conventional research thermal-evaporation coater. NPB/Alq₃ doped with C545T and NPB/BAIq doped with EY53 and CBP/EPH31 doped with Ir(ppy)₃ were three pairs of host and guest materials that were selected to demonstrate the advantages of the doped graded emitting layer. **By NPB/Alq₃ doped with C545T:** Compared with conventional bi-layer (B-EML) and mixed-emission (M-EML) structures, the current efficiency roll-off in G-EML was slower than M-EML. And the lifetime was 1.8 times than the B-EML. **By NPB/BAIq doped with EY53:** The concentration quenching was found in conventional G-EML device. We report an improved doped graded-emission layered structure (IG-EML) which the lifetime was 4.8 times for B-EML device and did not compromise its current efficiency. **By CBP/EPH31 doped with Ir(ppy)₃:** Using TCTA to be the blocking layer could enhance the current efficiency, but the device lifetime would drop. The G-EML device could enhance the current efficiency without blocking layer, and the lifetime was also good.

謝誌

碩士生涯轉眼即將接近尾聲，仔細回想，無限感慨點滴在心。此篇論文能順利完成，最要感謝指導教授陳金鑫博士及陳皇銘博士的殷切教誨，除了專業領域的指導外，更重要的是拓展自我心胸以迎接國際化的挑戰，謹此致以最衷心之敬意與感激。另外也要感謝口試委員陳方中老師、莊賦祥老師及何孟寰博士對於論文的修改與指導，讓我的論文更趨完整。

在兩年實驗室的生活，由於許多人的幫忙，使得不論在研究上和生活中的困難皆能順利的渡過。首先要感謝世男和孟寰學長，不論在量測系統的建立、軟體的撰寫及實驗室大小事務處理上的幫助，使得我們這些實驗室學弟在研究上更為順利；感謝學長長晏、尚裕、冠亨、依濠、薪閔、孟宇、智仁平日在研究上的教導及幫助，使我能克服了許多的困難，並在實驗上帶給我很多啟發；而嘉良則是一起奮鬥和打氣的伙伴，讓我在英文上獲得許多幫助；感謝學弟璽安的支持與幫助，讓我們能夠減少負擔、專心實驗；和實驗室行政助理克瑜兩年來的照顧，許多與實驗無關的問題也能快速的解決；感謝東華物理的同學們，時常給我幫助與鼓勵，與我一同分享喜怒哀樂；最後最感謝我的家人讓我無後顧之憂，可以專心地學習，也謝謝你們的陪伴，有你們在背後支持，是激勵我前進的原動力，我會更加的努力，謹以此論文獻給我最愛的你們。

目錄

摘要	I
Abstract.....	II
謝誌	III
目錄	IV
表目錄	VI
圖目錄	VII
一、 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 有機電激發光二極體之簡介	2
1.3 元件壽命影響之因子	7
1.3.1 接面產生載子的累積	7
1.3.2 陽離子的淬熄效應	9
1.3.3 再結合區的大小	11
1.4 漸進式結構文獻回顧	11
二、 研究動機	21
三、 實驗方法	22

3.1	實驗流程圖	22
3.2	實驗材料	27
四、	結果與討論	29
4.1	漸進式結構之製程研究	29
4.2	NPB 和 Alq ₃ 為主發光體之螢光綠光元件	31
4.3	NPB 和 BAlq 為主發光體之螢光黃光元件	34
4.3.1	傳統異質接面元件與雙主發光體元件	34
4.3.2	摻雜型漸進式發光層元件	36
4.3.3	改良摻雜型漸進式發光層元件	38
4.3.4	元件操作壽命及效率討論	41
4.4	CBP 和 EPH31 為主發光體之磷光綠光元件	42
4.4.1	傳統異質接面元件與雙主發光體元件	42
4.4.2	摻雜型漸進式發光層元件	45
4.4.3	元件操作壽命及效率討論	47
五、	結論	50
六、	參考文獻	51

表目錄

表 1-1、雙主發光體元件(MH)和漸進式元件(LCF)效率比較	19
表 4- 1、Device A、B 及 C 在 20 mA/cm^2 的電激發光表現.....	34
表 4- 2、Device D、E 在 20 mA/cm^2 的電激發光表現	35
表 4- 3、Device F 與 Device G 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現	38
表 4- 4、Device H 與 Device I 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現.....	40
表 4- 5、Device D、E、F 與 Device I 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現	42
表 4- 6、Device J 至 Device Q 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現.....	49



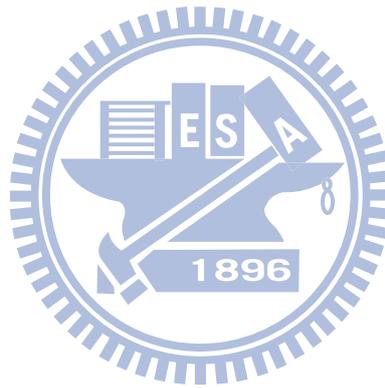
圖目錄

圖 1- 1、(a)C. W. Tang 等人所提出之低壓雙層 OLED 元件;(b)主-客摻雜系統之電激發光光譜(1)未摻雜(Alq_3) (2) $\text{C540}/\text{Alq}_3$, and (3) $\text{DCM1}/\text{Alq}_3$	3
圖 1- 2、多層式有機發光二極體元件結構示意圖	4
圖 1- 3、電子、電洞再結合所產生的激發態 ^[6]	5
圖 1- 4、Sony 在 SID 2010 所發表的“Rollable OLED” 面板.....	6
圖 1- 5、OLED 與 LED 照明應用範圍的區別	6
圖 1- 6、(a)熔點與亮度衰減之關係(b) 玻璃轉移溫度與亮度衰減之關係(c) HOMO 能階與亮度衰減之關係	8
圖 1- 7、元件結構圖.....	10
圖 1- 8、元件 PL 光譜 (a)未電流趨動 (b)電流趨動 10 小時後 (c)電流趨動 50 小時後 (d)未插加入 5 nm 的 Alq_3 發光層 (e)陰極由 Mg-Ag 電極改由 Ag 電極，並經電流趨動 50 小時.....	10
圖 1- 9、(a) Graded 發光層結構示意圖;(b) Bilayer、Mixed 及 Graded 1 元件效率比較.....	14
圖 1- 10、(a)HJ (■)、uniformly mixed (●)、GM (▲)及磷光元件(◆)之效率特性;(b)元件壽命量測圖	14
圖 1- 11、(a) 單一有機層元件之結構;(b)TCTA、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 及 BPhen 之能階圖	15

圖 1- 12、內部熔合層結構示意圖	16
圖 1- 13、NFGJ 製程之薄膜吸收光譜與濃度分佈	17
圖 1- 14、(a)雙主發光體黃光元件;(b)漸進式黃光元件	18
圖 1- 15、磷光紅光元件操作壽命量測	19
圖 1- 16、In-Line Evaporation 蒸鍍方法	20
圖 1- 17、傳統異質界面元件(Hetero)與漸進式元件(Graded)之 (a)結構示意 圖及元件效率;(b)元件壽命量測	20
圖 3- 1、實驗流程圖	22
圖 3- 2、元件發光面積示意圖	23
圖 3- 3、薄膜蒸鍍單元示意圖	25
圖 3- 4、封裝單元示意圖	26
圖 3- 5、元件穩定度測試示意圖	27
圖 4- 1、(a)漸進式熱蒸鍍製程之 NPB 及 Alq ₃ 鍍率-時間變化;(b)NPB 與 Alq ₃ 薄膜和漸進式薄膜之吸收光譜比較	30
圖 4- 2、(a)漸進式熱蒸鍍製程之 NPB 及 BA1q 鍍率-時間變化;(b)NPB 與 BA1q 薄膜和漸進式薄膜之吸收光譜比較	31
圖 4- 3、Device C (a)發光層之主發光體鍍率-時間變化;(b)發光層之濃度分 佈	33
圖 4- 4、Device A、B 及 Device C 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效	

率-電流密度特性.....	33
圖 4- 5、Device A、B 及 Device C 之操作壽命量測	34
圖 4- 6、Device D 及 Device E 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率- 電流密度特性.....	35
圖 4- 7、Device F 及 Device G 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率- 電流密度特性.....	36
圖 4- 8、(a)Device F 發光層之 NPB、BAIq 的鍍率-時間記錄;(b)Device F 發 光層之濃度-厚度分佈;(c)Device G 發光層之 NPB、BAIq 的鍍率-時間記 錄;(d)Device G 發光層之濃度-厚度分佈.....	37
圖 4- 9、改良連續調變式發光層示意圖	39
圖 4- 10、Device H 及 Device I 之發光層及連接層濃度分佈	39
圖 4- 11、Device H 及 Device I 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率- 電流密度特性; (c)元件電激發光光譜比較.....	40
圖 4- 12、Device D、E、F 與 Device I 之元件操作壽命量測.....	41
圖 4- 13、Device J 及 Device K 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率- 電流密度特性.....	43
圖 4- 14、Device J、K、L、M 與 Device N 之元件電流效率-電流密度特性	44
圖 4- 15、Device K、O 和 Device P 之電流效密-電流密度特性.....	45
圖 4- 16、Device Q 發光層(a)之 CPB、EPH31 的鍍率-時間記錄;(b)濃度-厚	

度分佈;(c)元件電流效密-電流密度圖	46
圖 4- 17、元件操作壽命量測(a)Device J、K、L、M 與 Device N;(b) Device K、 O、P 及 Device Q.....	48
圖 4- 18、元件操作壽命量測.....	49



一、緒論

1.1 前言

隨著科技的進步，人們對平面顯示器(Flat panel display, FPD)的要求也逐步提昇，從陰極射線管(Cathode ray tube, CRT)的廣泛使用，由於體積、重量等的缺點，逐步被電漿顯示器(Plasma display panel, PDP)及液晶顯示器(Liquid crystal display, LCD)所取代，PDP 則因難以往小尺寸發展、及散熱等問題，現今以技術逐漸成熟的 LCD 成為市場上的主流，但 LCD 顯示器依然有其缺點，反應速度較慢、觀看視角有限制、漏光等問題，使得擁有更好顯示技術的有機發光二極體(Organic light-emitting diode, OLED)逐漸受到人們的重視，可望成為新世代顯示器主流。

智慧行動影音裝置的加速普及，如智慧型手機、平板電腦和超輕薄筆電，人們需要更輕薄、省電且色彩豐富的顯示器來滿足生活，希望能在輕巧的行動裝置上，擁有大尺寸卻便於攜帶的彩色螢幕，因此 OLED 開始吸引人們的目光。OLED 擁有著輕薄、反應快速、廣視角、高對比度、省電及飽合的色彩等超越現今主流 LCD 的優勢，在未來，更擁有製成大尺寸可撓曲彩色且便於攜帶顯示器的潛力，備受市場期待。現今，主動式矩陣有機發光二極體面板(Active matrix organic light-emitting diode, AMOLED)也開始使用在小尺寸行動裝置上，目前其一限制 OLED 發展的原因，為面板使用壽命受限、顏色衰退，若能改善此一問題，將使 OLED 加速推廣，人們

能有更高的生活品質。

1.2 有機電激發光二極體之簡介

最早的有機電激發光現象可追溯至 1963 年，美國 Pope 教授以約 400 伏特之偏壓施加於 anthracence 單晶上而觀察到發光現象^[1]，但過高之操作電壓及亮度過低，使得有機電激發光無應用價值而不受重視。直至 1987 年，美國柯達實驗室(Kodak)的 C. W. Tang 及 S. A. VanSlyke 等人利用真空熱蒸鍍方式將一具傳輸電洞能力(diamine)及一具傳輸電子能力(Alq₃)之有機材料，製成雙層式有機發光元件(如圖 1-1(a))，有效的將電洞與電子侷限至電洞傳輸層及電子傳輸層界面再結合，在低於十伏特的操作電壓下，達到 1% 的外部量子效率且大於 1000 cd/m² 的亮度^[2]，而 1989 年，C. W. Tang 等人又提出利用主-客摻雜系統(Guest-host system)，進一步將外部量子效率大幅提昇外，並成功的製作出藍綠至橘紅色等"不同"顏色的元件(如圖 1-1(b))^[3]。由於這二項重要的發明，使得 OLED 在元件穩定性、發光效率、顏色調變上，更進一步接近實際應用，如今多層式結構及主-客摻雜系統已成為主流。至 1990 年，英國劍橋 J. H. Burroughes 等人利用旋轉塗佈方式(Spin coating)將共軛高分子 PPV [poly(p-phenylene vinylene)]成膜於二個電極之間，製作成第一個高分子有機發光二極體(Polymer light-emitting diode, PLED)^[4]，對有機發光二極體的發展，亦起了推波助瀾之效。

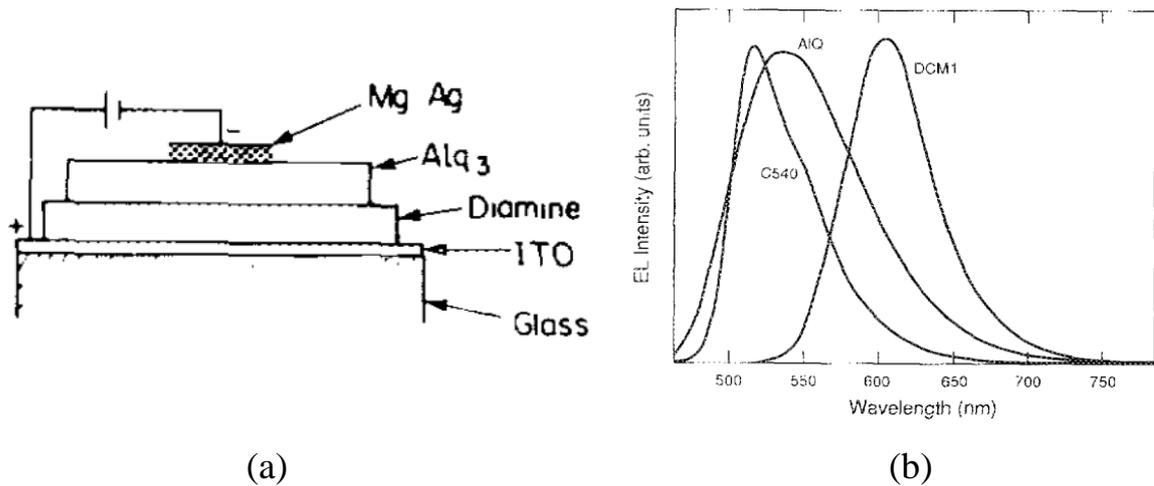


圖 1-1、(a)C. W. Tang 等人所提出之低壓雙層 OLED 元件；(b)主-客摻雜系統之電激發光光譜(1)未摻雜(Alq_3) (2) $\text{C540}/\text{Alq}_3$, and (3) $\text{DCM1}/\text{Alq}_3$.

現今 OLED 多為多層式結構(如圖 1-2)，其發光原光原理為使用一正向外加偏壓，使電洞及電子分別經由電洞注入層(Hole injection layer, HIL)、電洞傳輸層(Hole transport layer, HTL)及電子注入層(Electron injection layer, EIL)、電子傳輸層(Electron transport layer, ETL)，進入至一具有主-客摻雜系統之發光層(Emitting layer, EML)內，電子電洞在此產生再結合(recombination)，形成激發子(Exciton)，並由高能量的激發態(Excited state)回到基態(Ground state)，將能量以光的形式放出。由於當電子、電洞再結合後，因電子自旋的特性，產生二種激發子。分別為因自旋反對稱(Spin anti-symmetry)而佔 25%的單重態激發子(Singlet)，及因自旋對稱(Spin symmetry)佔 75%的三重態激發子(Triplet)，如圖 1-3。由於三重態激發子回到基態的過程，違反了「鮑利不相容原理」(Pauli Exclusion Principle)，而在

常溫下無法順利回到基態，使能量依非放光途徑釋放而損失。直至 1998 年，美國普林斯頓大學的 Baldo 和 Forrest 教授等人研究出，透過具有重金屬原子的有機金屬錯合物，依重原子效應(Heavy atom effect)產生自旋軌域偶合作用(Spin-orbital coupling)，使得三重態激發子也能在常溫下以光的形式回到基態^[5]，使 OLED 的內部量子效率(Internal quantum efficiency)能達到 100% 的使用。

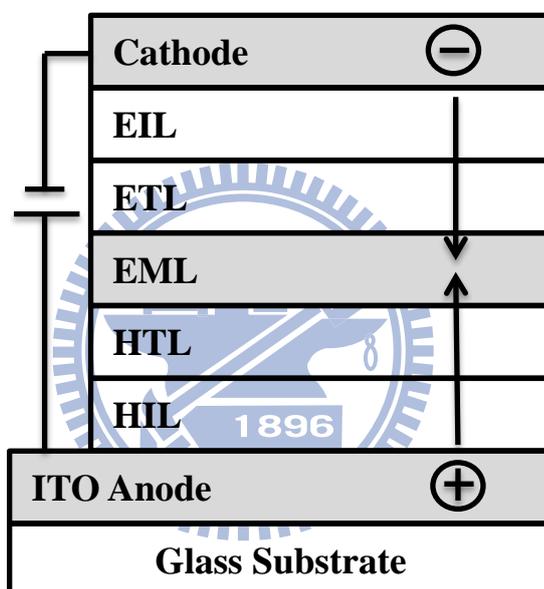


圖 1-2、多層式有機發光二極體元件結構示意圖

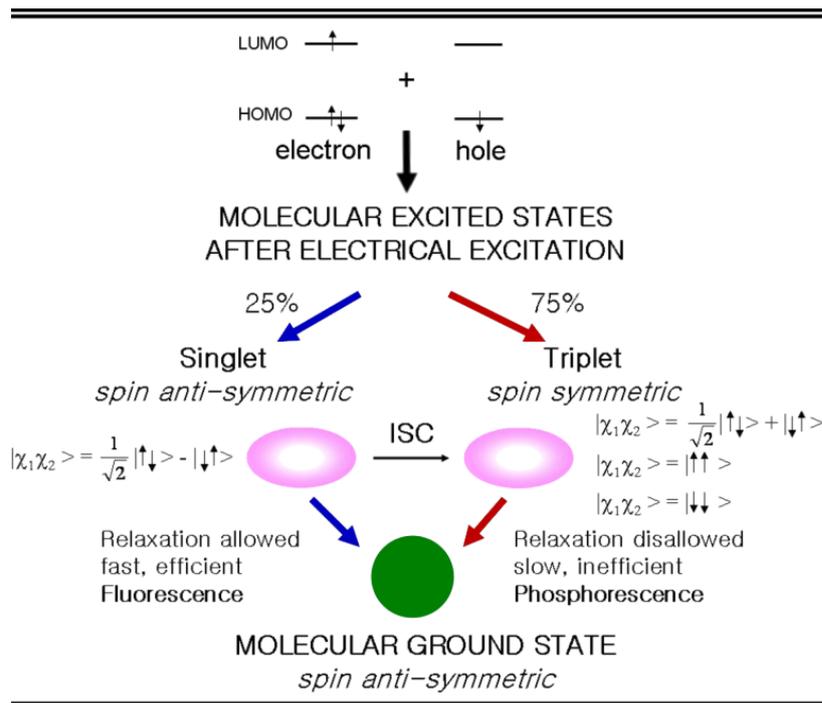


圖 1-3、電子、電洞再結合所產生的激發態^[6]

目前 AMOLED 面板已開始步入了量產，而輕巧的可撓曲式 OLED 面板及 OLED 白光照明，亦是 OLED 所要發展的重要方向。許多顯示技術無法製作可撓曲面板，而 OLED 正能滿足人們的需要，從 1992 年 Gustafsson 等人首次發表利用 PET 基板所製作的高分子有機可撓曲元件^[7]，1997 年，Gu 等人也成功的製作出可撓曲的小分子有機元件^[8]，至 2010 年，Sony 甚至發表了捲曲式(rollable)OLED 面板，這是別的顯示技術所難以想像的，如圖 1-4，未來軟性 OLED 面板甚至能利用 Roll-to-Roll 製程製作，使生產成本更能大幅下降。



圖 1-4、Sony 在 SID 2010 所發表的“Rollable OLED”面板

OLED 也擁有製作高效率且高演色性白光照明光源的潛力，不同於無機發二極體(LED)之點光源，OLED 為面光源，二者可分別在不同領域使用，如圖 1-5，並且 OLED 不含有紫外光的波長和金屬汞，對人體及環境皆不具傷害，未來可望和 LED 共同成為主流照明光源。

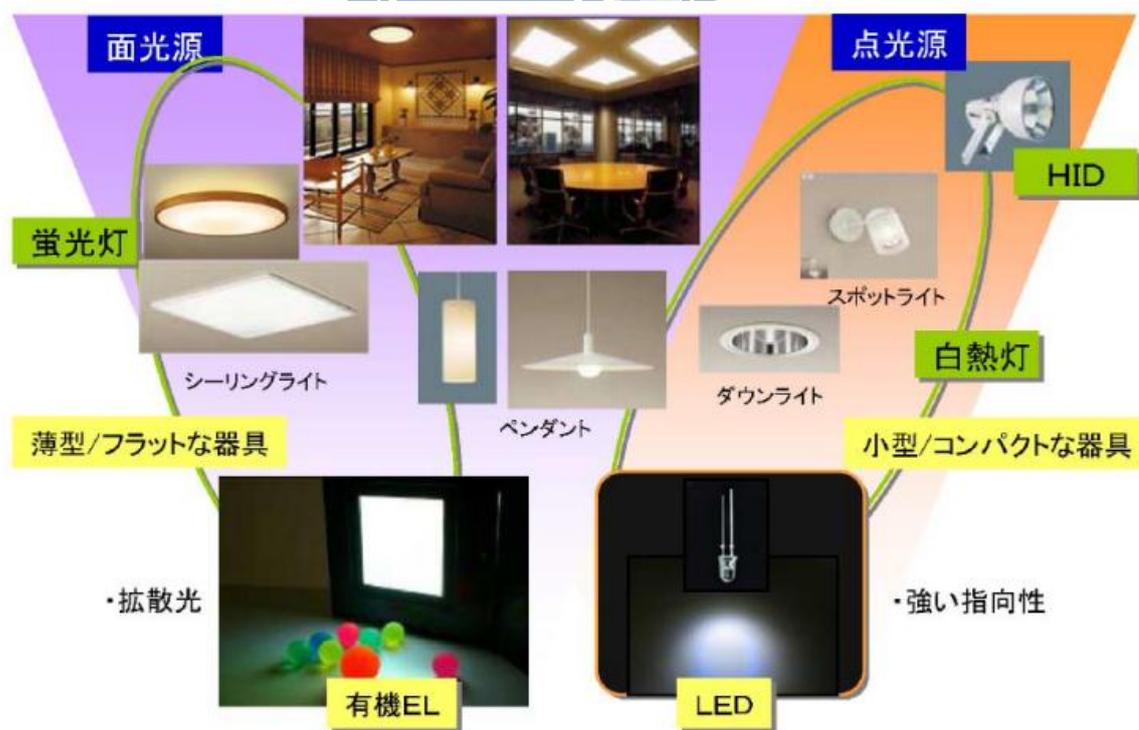


圖 1-5、OLED 與 LED 照明應用範圍的區別

1.3 元件壽命影響之因子

現今限制 OLED 發展的主要因素，除了製程良率不高尚需改善，另一個則是元件的操作壽命的加強，目前 OLED 面板主要使用在如手機、MP4 player 這類非長時間使用、短時間內因有新型產品問市就可能更換的電子商品，而操作壽命的加強，能幫助 OLED 朝大尺寸裝置如電視這類人們會長時間使用且不常更換的產品上推廣。影響元件壽命的因子很多，例如元件的封裝、基板的污染、可移動的離子雜質等，其中有些影響因子是可以透過元件結構改善而能避免的。

1.3.1 接面產生的載子累積

多層式結構會產生接面能障造成載子累積，而載子累積雖能增加電子、電洞的再結合率，卻也會影響元件的操作壽命。Chihaya Adachi 等人分別使用 14 種具不同 HOMO 能階的電洞傳輸材料製成元件，比較元件亮度的衰減程度與材料之 HOMO 能階、玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g) 及材料熔點與元件操作壽命之關聯，如圖 1-6，當陽極與電洞傳輸層之間的能障越低，元件亮度經過十小時連續點亮後所產生衰減的幅度越低，而材料熔點及玻璃轉移溫度似乎無關。因此，他們提出陽極/電洞傳輸層接面間能障越大，使得電洞累積，在接面間將會產生大量的焦耳熱，可能會使得電洞傳輸層的非晶薄膜產生結晶化或是分子堆疊，造成電洞陷阱(Hole traps) 或影響電洞注入，同時在靠近電洞傳輸層的發光層接面上，因電洞傳輸層

傳遞電子的能力不佳，將會產生電子累積，而在元件內形成電容，並且電子與激發子可能在發光層內產生相互干擾，使得能量以非輻射路途釋放，造成元件亮度隨時間操作而降低^[9]。而 Kondakov 等人觀察元件經由通電老化所造成的正電荷累積現象，也發現元件內部正電荷累積和元件亮度衰退確實是有相當關聯的^[10]。

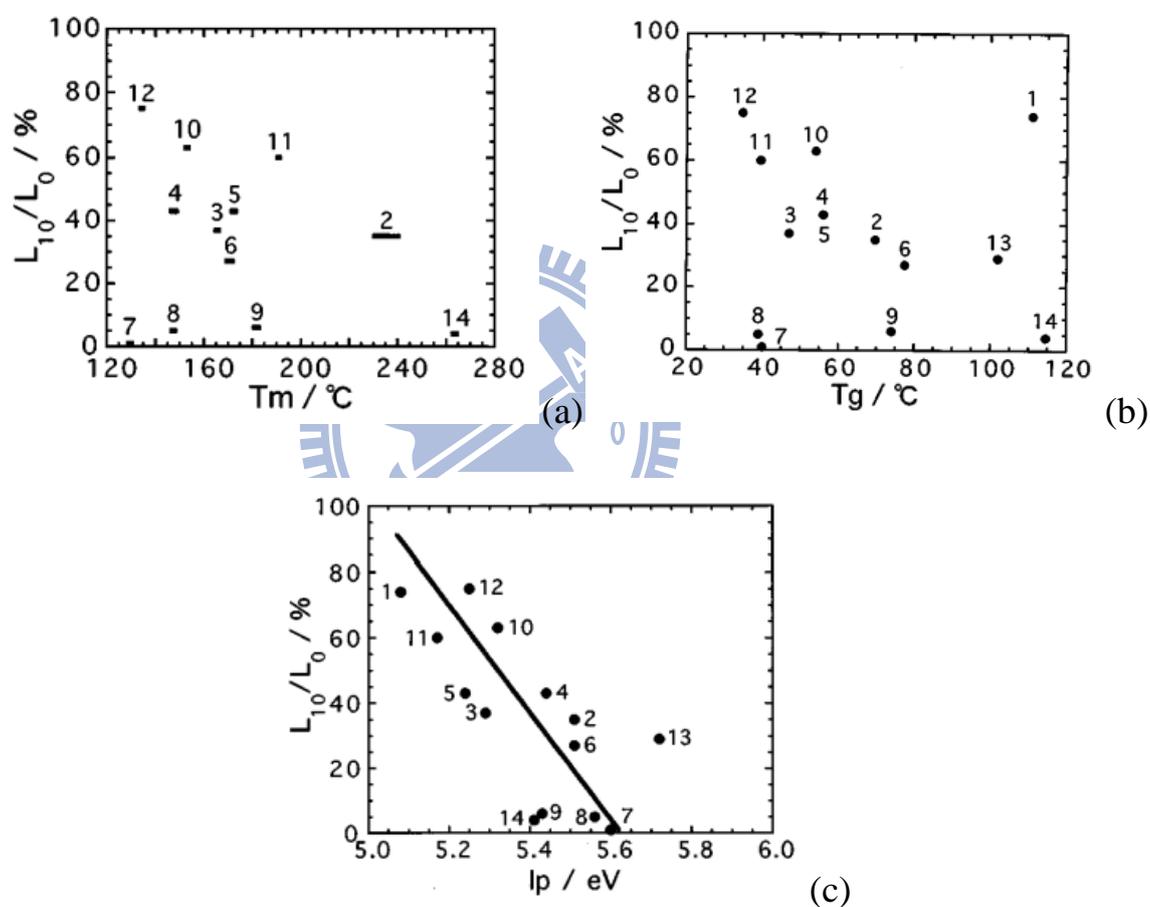


圖 1-6、(a)熔點與亮度衰減之關係(b) 玻璃轉移溫度與亮度衰減之關係(c)

HOMO 能階與亮度衰減之關係

1.3.2 陽離子的淬熄效應

發光層不平衡的電子-電洞數也可能造成元件產生消光離子，降低元件效率。Hany Aziz 等人在雙層電洞傳輸層 NPB 間插入 5 nm 之常用電子傳輸材料 Alq₃ 作為發光層，元件結構如圖 1-7，在定電流下長時間趨動元件，因 NPB 的傳輸電洞的特性，使插入之 Alq₃ 發光層擁有過多之電洞，造成電子-電洞數不平衡，並觀察元件的光激發光(Photoluminescence, PL)效率，他們發現元件的 PL 光譜強度隨著電流趨動時間增加而逐漸下降，如圖 1-8，認為 Alq₃ 發光層因電洞數目過多，形成 Alq₃⁺陽離子造成消光，並使用高功函數的 Ag 代替 Mg-Ag 陰極，使得陰極與電子傳輸層之間的能障增加，造成電子更不易注入到發光層，加強載子不平衡的現象，發現元件 PL 光譜在相同時間的電流操作後，比起 Mg-Ag 陰極元件，消光現象更為明顯，而他們將 NPB 改以電子傳輸材料替代，則不會出現 PL 光譜強度下降的問題，並提出使用電洞注入材料 CuPc 等方法影響電洞注入，使發光層的電子-電洞數平衡而延長元件的操作壽命，亦是減少 Alq₃⁺陽離子形成所造成的^[11]。此外，也有文獻指出常用的電洞傳輸材料 NPB 之 NPB⁺陽離子，也會造成藍光的消光^[12]。

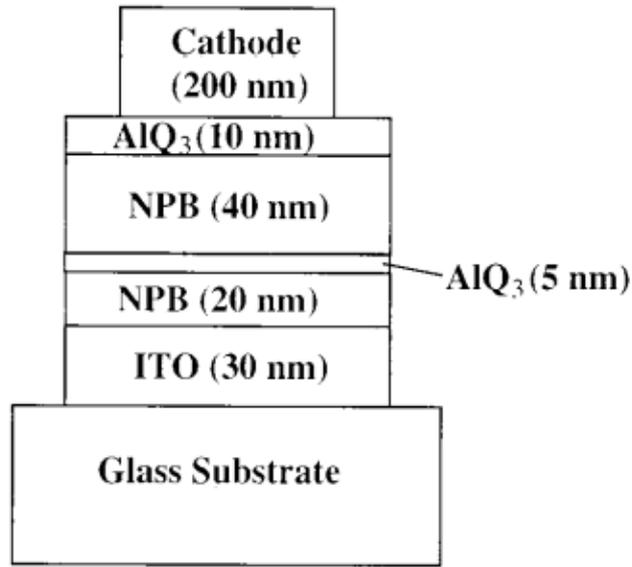


圖 1-7、元件結構圖

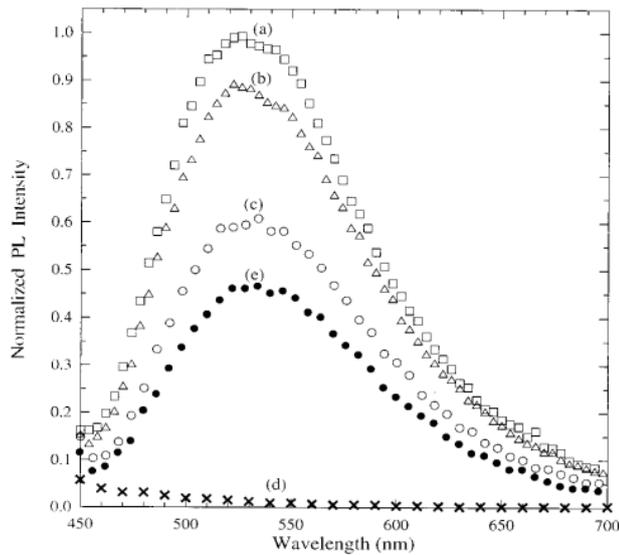


圖 1-8、元件 PL 光譜 (a)未電流趨動 (b)電流趨動 10 小時後 (c)電流趨動 50 小時後 (d)未插加入 5 nm 的 Alq₃ 發光層 (e)陰極由 Mg-Ag 電極改由 Ag 電極，並經電流趨動 50 小時

1.3.3 再結合區的大小

Sean W. Culligan 等人利用不同元件結構，配合使用具相同 HOMO 能階之 ADN、ANF 及 ADF 三種材料為發光層之主發光體，發現不論元件結構為何，元件壽命之順序皆為: $ADN > ANF > ADF$ ，操作電壓及效率大小皆為: $ADN < ANF < ADF$ ，由於這三種主發光體材料之 HOMO 能階相同，所以電洞由 NPB 注入發光層之能障是相同的，而材料之電洞遷移率順序為: $ADN (\mu_h = 3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}) > ANF (\mu_h = 8.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}) > ADF (\mu_h = 3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$ ，作者認為因 ADF 之電洞遷移率低，造成再結合區侷限於 HTL/EML 接面上及操作電壓最大，並因界面載子濃度高而有較高的元件效率；而 ADN 之電洞遷移率較高，使得 ADN 元件之操作電壓最低，並且再結合區域不再侷限於接界而延長到發光層內，造成元件有較佳的操作壽命，但也因此犧牲了元件效率^[13]。在使用雙主發光體系統元件^[14]、和使用多功能性的雙載子傳輸(bipolar)材料^[15,16]製作單層元件，也因為消除了異質界面或幫助載子注入發光層，使再結合區變寬、元件操作壽命增長。

1.4 漸進式結構文獻回顧

在一般熱蒸鍍機台上能利用多層的雙主發光體系統製作階梯式漸進結構，但所需製程時間長，各層之間不為連續變化，而連續變化的漸進式結構在一般熱蒸鍍機台上並不容易製作，需要利用不同於層層蒸鍍的方式或是使用非一般熱蒸鍍機台，使得相關研究受限而不多。

1.4.1 階梯式及單一有機層的漸進式結構

Dongge Ma 等人使用 NPB 與 Alq₃ 製作無摻雜客發光體的階梯式漸進結構(Graded), 其發光層結構如示意圖 1-9(a), 並與傳統異質接面元件(Bilayer)、雙主發光體元件(Mixed)相比較, 結構分別為 **Bilayer**: ITO/NPB (50 nm)/Alq₃ (50 nm)/ MgAg; **Mixed**: ITO/NPB (50 nm)/NPB: Alq₃/ Alq₃ (20 nm)/ MgAg 和 **Graded**: ITO/NPB (30 nm)/ Stepwise graded region (50 nm)/ Alq₃ (20 nm)/ MgAg, Graded 元件的階梯式發光層分為五層, 由接近 HTL 之一邊為 NPB:Alq₃ = 10:1 逐漸變化為 NPB:Alq₃ = 1:10, 依所含 NPB 比例由高到低分別為 Graded III>Graded II>Graded I, 而 Mixed 元件之均勻混合發光層之 NPB 與 Alq₃ 比例與 Graded 元件之發光層相同, 實驗結果元件之電流效率順序為 Graded 1> Mixed> Bilayer, 如圖 1-9(b), 作者認為由於階梯式的漸進式變化使 Graded 1 之發光層內產生不均勻的局部電場(non-uniform local electric), 使載子更容易進入至發光層內增加再結合機率, 使得 Graded 1 元件達到較好的效率^[17]。

而 Anna B. Chwang 等人也製作了階梯式的漸進式結構(GM), 並與傳統異質接面元件(HJ)、雙主發光體元件(uniformly mixed)相比較, 其結構為 **HJ**: CuPc (150 Å) / NPD (600 Å) / Alq₃: 0.9% C545T (375 Å) / Alq₃ (375 Å) / LiF (12 Å) / Al (700 Å); **GM**: CuPc (375 Å) / NPD: 5% Alq₃ (300 Å) / NPD: 20% Alq₃ (75 Å) / NPD: 35% Alq₃ (75 Å) / 500 Å NPD: Alq₃: C545T ([1:1]:1%) / NPD: 90% Alq₃ (150 Å) / LiF (12 Å) / Al (700 Å), 及 **uniformly mixed**: CuPc (375 Å) / 800 Å

NPD: Alq₃: C545T ([1:1]:1%)/ NPD: Alq₃ (200Å)/ LiF (12 Å)/ Al (700 Å)，實驗結果為圖 1-10(a)，元件之電流效率高低為: HJ> GM> uniformly mixed，作者認為加入 NPD 到發光層內，使得電子-電洞再結合區去定域化而不在侷限為界面，使元件效率下降，但由於 GM 結構能幫助載子的注入，並對電子、電洞有較佳的侷限在發光層內的能力，因此 GM 元件之效率高於 uniformly mixed 元件，同理，HJ 元件將載子累積於界面，侷限電子、電洞範圍的能力更強，所以效率為最高的。而元件操作壽命順序為: uniformly mixed > GM> HJ，如圖 1-10(b)，作者認為因 uniformly mixed 之結合區範圍最大，使的 Alq₃⁺陽離子產生機率最低，因此有最佳的元件壽命^[18]。

以上兩篇文獻所使用之結構類似，並且主要材料皆為 NPB (即是 NPD)、Alq₃，但實驗結果卻不太一致，我們推測可能原因為有無客發光體(C545T)的摻雜。Dongge Ma 作者之元件皆無摻雜客發光體，以 Alq₃ 為發光分子，在 Graded 1 元件內，因漸進式結構幫助電子、電洞的注入，增加再結合率，而在漸進式結構內的 exciton 不論位置皆可利用 Alq₃ 放光，因此有高於異質界面和雙主發光體系統元件的電流效率；而在 Anna B. Chwang 作者之 GM 結構裡，以客發光體 C545T 為發光分子，但摻雜範圍只限於漸進式結構中的一層雙主發光體，由於漸進式結構造成的再結合區變寬廣，而客發光體摻雜範圍有限，使得 exciton 無法有效的被 C545T 使用，造成元件效率低於異質界面和雙主發光體系統元件，我們推測，若客發光體能在漸進式的發

光層內皆有摻雜，就能改善 GM 元件的電流效率，並同時擁有不錯的元件操作壽命。

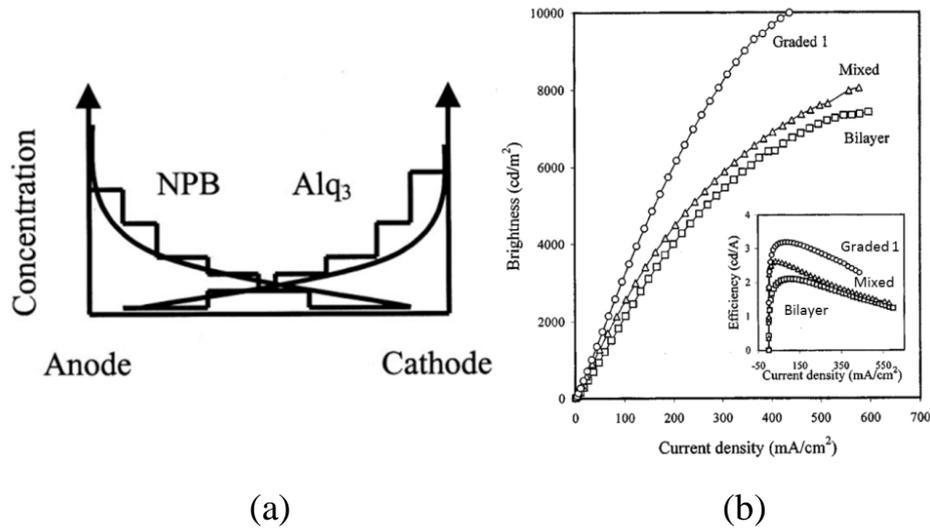


圖 1- 9、(a) Graded 發光層結構示意圖；(b) Bilayer、Mixed 及 Graded 1 元件

效率比較

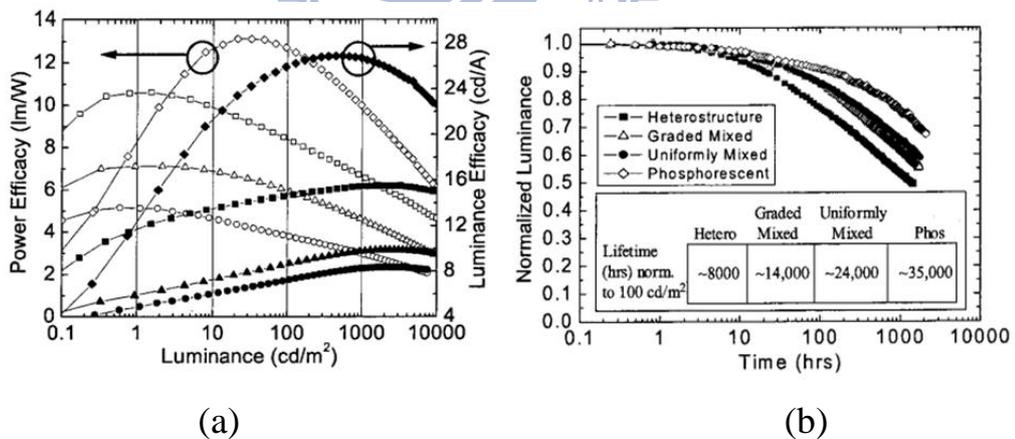


圖 1- 10、(a)HJ (■)、uniformly mixed (●)、GM (▲)及磷光元件(◆)之效率特性；(b)元件壽命量測圖

在量產上，OLED 結構越簡單越好，但過於簡單如只有單一有機層的元件，元件效率通常會被犧牲，Nicholas C. Erickson 等人使用 TCTA 及 BPhen 摻雜磷光客發光體 Ir(ppy)₃，利用漸進式結構，成功的製作出單一有機層且

高效率的綠光結構。其單一有機層的漸進式元件如圖 1-11(a)，TCTA 之濃度由 100% 線性降為 0%，而 BPhen 則是由 0% 線性升為 100%，而 Ir(ppy)₃ 之濃度則為固值，整體漸進式結構皆有摻雜客發光體，實驗結果，元件的最高外部量子效率達到了 19.3(+/-)0.4%，最高功率效率達到了 66.5(+/-)1.3 lm/W。作者認為由於漸進式結構使再結合區變大，並且幫助載子平衡，而 TCTA 與 BPhen 之的 HOMO 與 LUMO 之間的能障相當大，如圖 1-11(b)，會阻止電洞跳往 BPhen、電子跳往 TCTA，增加電子與電洞被 Ir(ppy)₃ 使用的機會，使得元件效率提升；而雙主發光體之電洞與電子傳輸材料為均勻分佈至整個元件中，使得電洞、電子也分佈至整個元件，導致漏電流的產生，而降低效率，雙主發光體元件之最高外部量子效率為 13.7(+/-)0.4%，而最高功率效率為 47.8(+/-)3.3 lm/W^[19]。

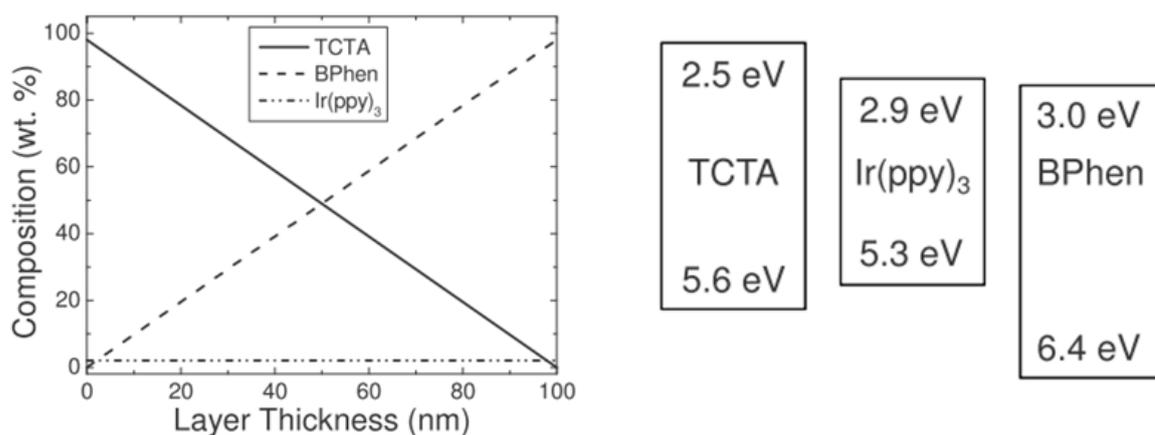


圖 1- 11、(a) 單一有機層元件之結構;(b)TCTA、Ir(ppy)₃ 及 BPhen 之能階圖

1.4.2 依材料熱性質制作漸進式結構

利用材料之間具有不同的熱性質，在一般熱蒸鍍機台也可以製作出具連續的漸進式結構。台大的 C.-W. Chen 等人提出利用內部熔合層(Interfacial fusing layer)製作模糊接面的方法，如圖 1-12，作者使用 DPSVB ($T_g \sim 30^\circ\text{C}$) 夾於 α -NPD ($T_g \sim 100^\circ\text{C}$) 與 Alq_3 ($T_g \sim 170^\circ\text{C}$) 之間、和 BCP ($T_g \sim 80^\circ\text{C}$) 夾於 TATE ($T_g \sim 150^\circ\text{C}$) 與 Alq_3 ($T_g \sim 170^\circ\text{C}$) 之間，使得元件經過退火後，DPSVB 與 BCP 因擴散至 HTL 與 ETL 而產生模糊界面，相較於傳統異質界面結構，在操作電壓及發光效率上皆獲得改善，功率效率由 14 lm/W 提升為 20 lm/W，作者推測在電洞阻擋材料(DPSVB 及 BCP)所產生的模糊界面，可能影響了載子注入及傳輸，但實際機制尚不清楚^[20]。

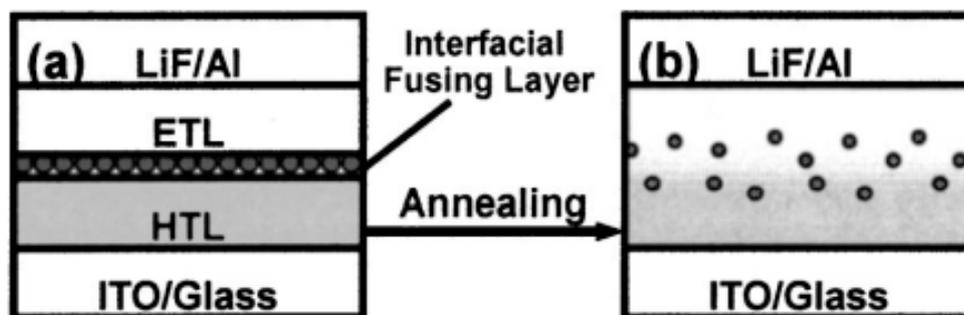


圖 1-12、內部熔合層結構示意圖

加州大學的 Yan Shao 等人將不同材料依比例預先混合至單一坩鍋內，利用不同材料具有不同的蒸鍍溫度制作連續的模糊界面，例如 TPD 之 T_g 及 T_m 分別為 50°C 及 170°C ，而 Alq_3 之 T_g 及 T_m 分別為 175°C 及 412°C ，因此 TPD 所需昇華的溫度較 Alq_3 低，使得蒸鍍過程中，TPD 因有較高的鍍率，使初始蒸鍍時，TPD 有較高的濃度，但隨著蒸鍍時間增加，TPD 材料減少

並降低鍍率，Alq₃ 所含濃度自然就提高了，他們稱之為自然形成的漸變式連接結構(Naturally-formed graded junctions, NFGJ)，他們並將此蒸鍍製程分階段蒸鍍薄膜後量測吸收光譜，推測元件結構濃度的分佈(如圖 1-13)，證實所蒸鍍之薄膜為漸進式結構。實驗結果，NFGJ 元件之效率與傳統異質界面元件相當，但有較佳元件操作壽命^[21]。

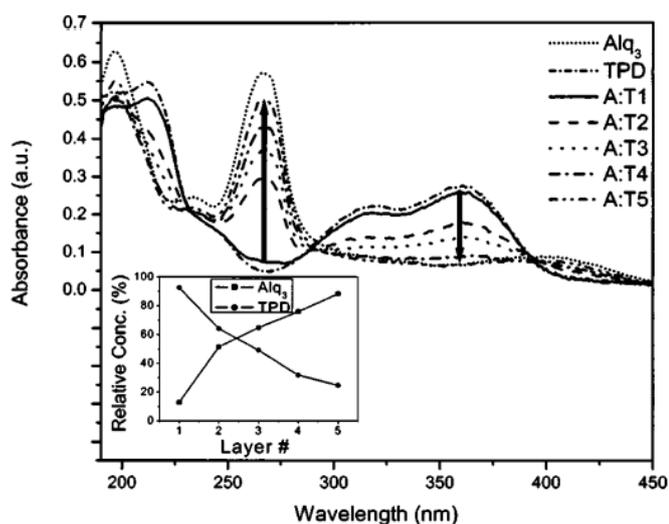


圖 1- 13、NFGJ 製程之薄膜吸收光譜與濃度分佈

1.4.3 非一般熱蒸鍍設備製作漸進式結構

Florian Lindla 等人使用 OVPD (Organic vapor phase deposition) 製程製作具線性變化的漸進式結構，稱為 cross-fading layer，作者將磷光紅光及綠光客發光體前後蒸鍍至發光層內，如圖 1-14，並調整紅、綠客發光體在發光層所佔的寬度比例改變顏色，由表 1-1 可得知，漸進式元件擁有較好的效率，調整紅、綠比例，外部量子效率皆維持在約 16%，而雙主發光體元件之外部量子效率皆低於 12%，作者認為由於漸進式的結構使電子、電洞再結合

區侷限在 HTL/EML 界面與發光層中間，當綠光的激發子擴散往陽極方向時，則會被紅光客發光體所利用，若往陰極方向，也會被其它綠光客發光體利用，使得元件的外部量子效率能高於雙主發光體元件。並且作者認為，使用二種不同傳輸特性的主發光體共同均勻摻雜，會使傳輸電洞或電子的分子彼此之間距離增加，造成發光層的載子遷移率下降、電壓上升，而在靠近陽極端的區域，通常電子已經消耗完畢而不需電子傳輸材料的傳導，相較於雙主體發光體，漸進式結構更能減少這不必要的電壓^[22]。作者也製作了磷光紅光的漸進式元件並量測操作壽命，漸進式元件之效率依然高於雙主發光體元件，但元件操作壽命卻與傳統異質界面元件相當，並低於雙主發光體元件，如圖 1-15，作者表示原因尚待釐清^[23]。

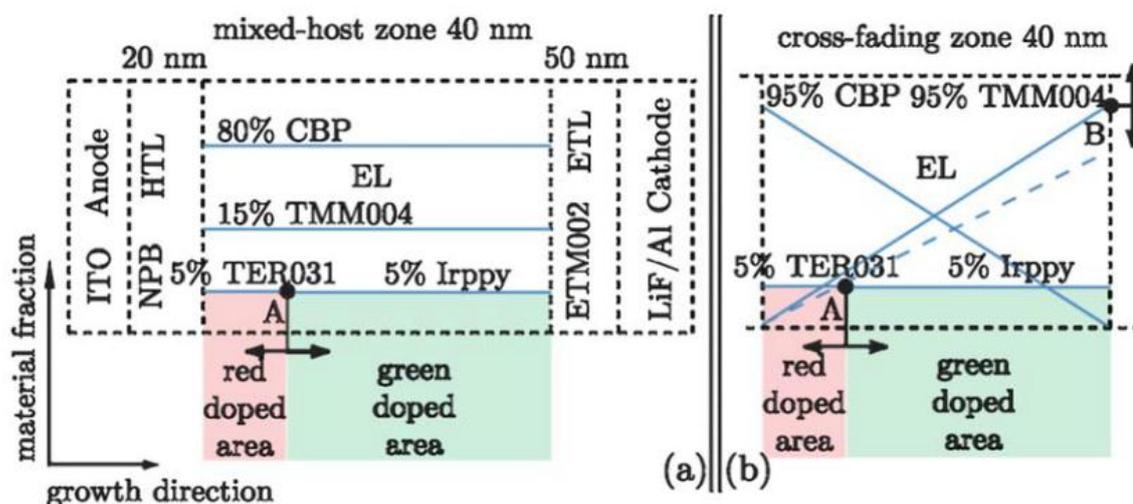


圖 1-14、(a)雙主發光體黃光元件;(b)漸進式黃光元件

表 1-1、雙主發光體元件(MH)和漸進式元件(LCF)效率比較

OLED	Red:green (nm:nm)	CIE _x /CIE _y	cd/A	lm/W	EQE (%)
1-LCF	00:40	0.32/0.62	50.9	39.7	14.3
2-LCF	05:35	0.37/0.58	51.1	41.0	15.8
3-LCF	10:30	0.47/0.50	42.2	32.9	16.2
4-LCF	15:25	0.56/0.43	33.9	26.3	16.2
5-LCF	40:00	0.62/0.39	30.1	21.6	16.6
6-MH	05:35	0.43/0.53	33.3	24.8	11.8
7-MH	10:30	0.51/0.47	27.5	19.7	11.6
8-MH	15:25	0.57/0.42	23.1	15.5	11.5

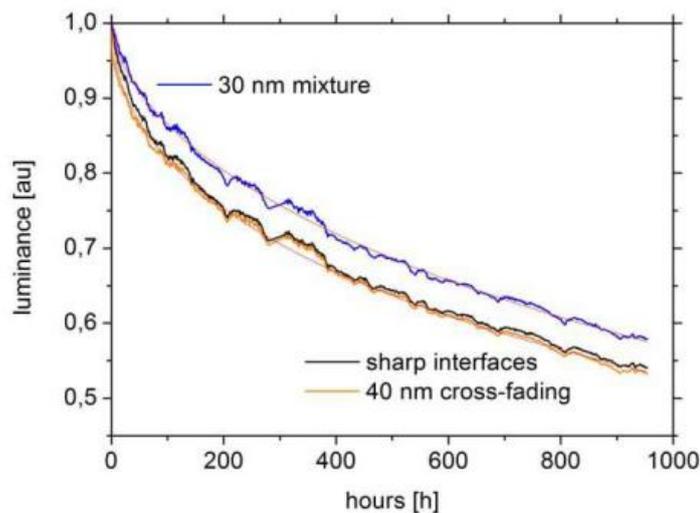


圖 1-15、磷光紅光元件操作壽命量測

日本山形大學的 Kido 教授也在 SID 2008 的會議上發表了磷光紅光漸進式元件，製作方法為使用特別設計的熱蒸鍍機台，如圖 1-16，因蒸鍍之鍍率與蒸鍍源相對位置有關，元件基板在二個蒸鍍源之間移動，即可製作漸進式結構。作者分別製作了傳統異質接面結構與漸進式結構，其結構分別為 Hetero: ITO/MCC (20 nm)/ NPd (30 nm)/ BA1q: 3%Ir(piq)₃ (20 nm)/ BA1q

(30 nm)/Liq/Al 及 Graded: ITO/MCC (20 nm)/ NPD (30 nm)/ NPD (30 nm):
 3%Ir(piq)₃: BAlq (50nm) /Liq/Al，其實驗結果如圖 1-17，漸進式元件不論在
 操作電壓、功率效率、外部量子效率之表現皆優於傳統異質界面元件，而
 元件之操作壽命更由 100 小時大幅提升至超過 20000 小時^[24]。

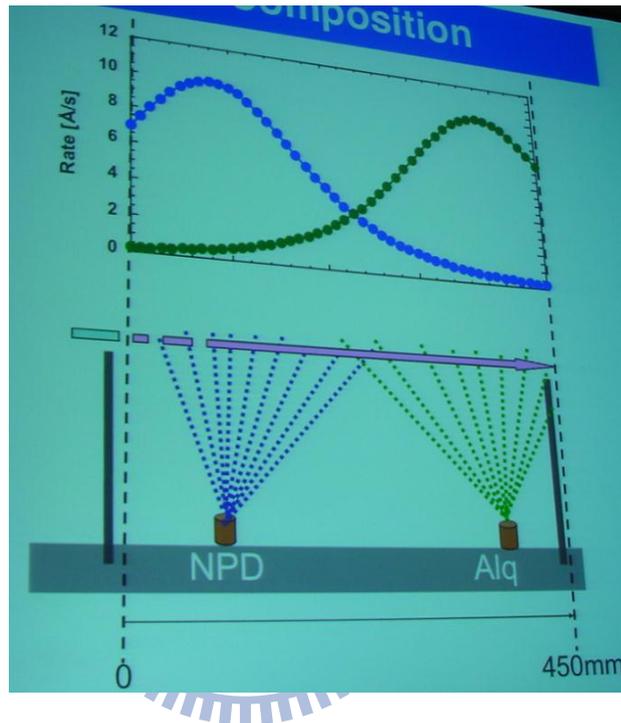


圖 1- 16、In-Line Evaporation 蒸鍍方法

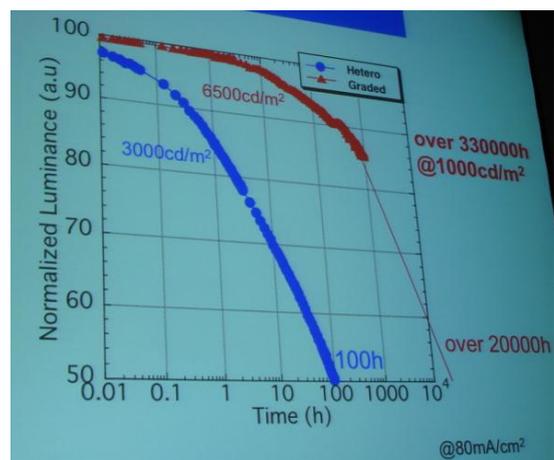
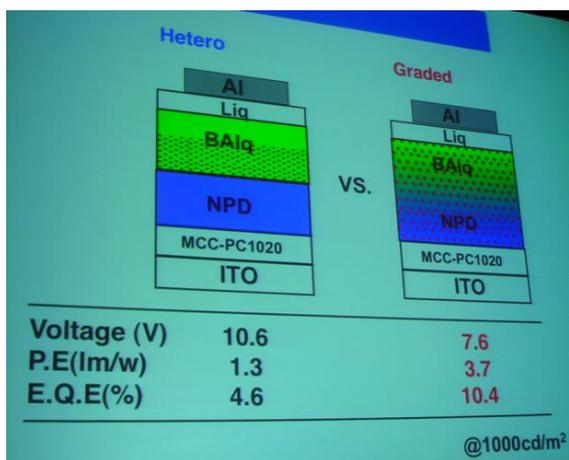


圖 1- 17、傳統異質界面元件(Hetero)與漸進式元件(Graded)之 (a)結構示意

圖及元件效率;(b)元件壽命量測

二、研究動機

現今 OLED 以多層式結構為主流，各層材料具有不同的最高分子佔有軌道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)及最低未佔有分子軌道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，利用異質接面(Hetero-junction)間 HOMO 及 LUMO 能階不匹配所產生之能障(Energy barrier)，將電子或電洞累積至 HTL/EML 或 EML/ETL 接面上，增加電子、電洞在發光層再結合的機率，進一步提升元件的發光效率，並且能選則不同特性之材料，使各層材料各司其職，進一步降低電壓和提高發光效率。雖然多層式結構擁有許多優點，但也因多層式的結構而產生一些元件老化機制。

傳統主-客摻雜系統之發光層可能會有電子或電洞過多的問題，雖然可以使用具雙載子傳輸特性的主發光體材料減少不平衡的現象，但此類材料的選擇還是有限，因此，人們想到了漸進式結構，利用具不同載子傳輸性質之主發光體材料作為發光層，使發光層的電子、電洞更為平衡，同時幫助異質接面模糊化減少載子累積，並且在 OLED 面板量產或製作大面積元件時，基板在線蒸鍍源與線蒸鍍源之間移動，也可能造成元件內部產生類似漸進式的模糊結構，提早了解漸進式結構對元件的影響，更能幫助我們在 OLED 領域的領先。

三、實驗方法

3.1 實驗流程圖

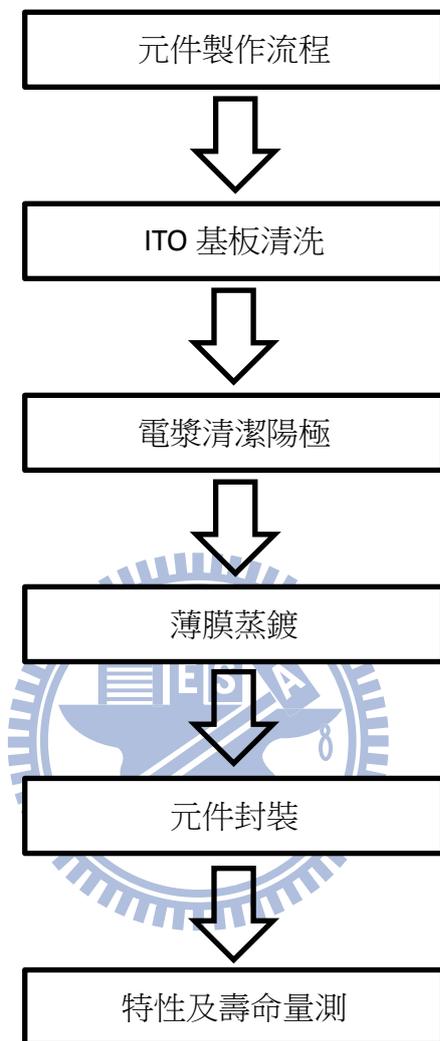


圖 3-1、實驗流程圖

3.1.1 ITO 基板清洗

本篇論文所使用的 ITO 基板為 4 cm x 4 cm，發光面積為 0.09 cm²(如圖 3-1)。在基板使用之前，會先經過以下清洗程序，以去除有機、無機等殘留物，確保表面之清潔。

(1) 將 ITO 基板放入丙酮中清洗，並加以超音波震盪十分鐘，之後以去離子

- 水 (DI water)沖洗。
- (2) 將 ITO 基板放入 Detergent 中清洗，並加以超音波震盪十分鐘，之後用 DI water 沖洗。
 - (3) 將 ITO 基板放入 DI water 中清洗，並加以超音波震盪十分鐘，之後用異丙醇(異丙醇)沖洗。
 - (4) 將 ITO 基板放入甲醇中清洗，並加以超音波震盪十分鐘，之後用氮氣吹乾，把清洗完之 ITO 基板放入烘箱以 75°C 烘乾至少一小時。

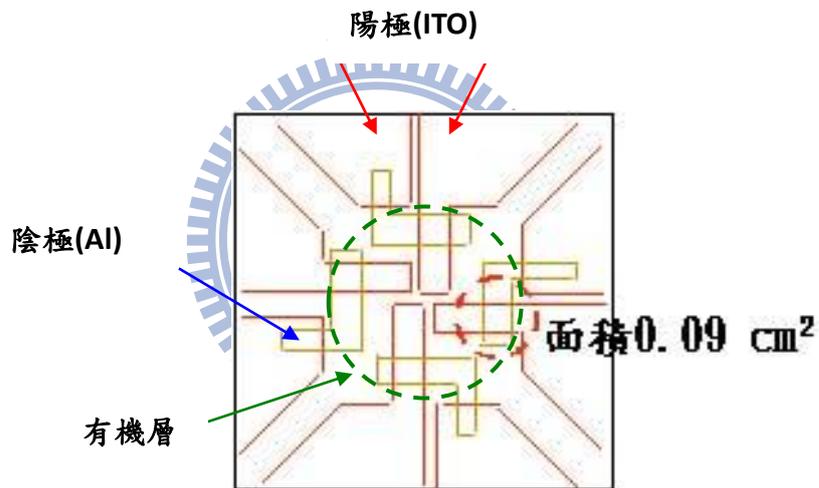


圖 3- 2、元件發光面積示意圖

3.1.2 電漿清潔陽極

在 ITO 基板置入蒸鍍機之前，必須先放至到電漿處理機中進行前處理。至於在 OLED 製程中所使用的電漿前處理技術，是以氧氣當作工作氣體進行所謂乾式清洗的動作，它的目的有三：

- (1) 中性的氧原子，會對 ITO 表面的針狀結晶進行物理性的撞擊，可以達到修飾表面平整度的目的，避免尖端放電所造成的局部電場。

- (2) 中性氧原子和氧分子合成為臭氧，而高活性的臭氧會和基板上殘存的碳氫化合物(可能是溶劑或光阻劑)進行反應而形成水和二氧化碳，之後由真空幫浦抽走而達到清潔表面的目的。
- (3) 氧原子也會打入 ITO 的結晶之內，這樣可以提高它的氧含量並降低 Sn/In 的比值，藉以提高功函數，達到活化 ITO 的目的。

至此，我們已完成前處理步驟，接著再繼續注入 CHF_3 氣體於電漿處理機中進行電漿聚合反應，此反應會將 $(\text{CF}_x)_n$ 附著在 ITO 基板上作為電洞注入層，增加元件的電洞注入能力。接下來就可以將 ITO 基板置入蒸鍍機(Coater)中進行有機層和金屬層的蒸鍍。

3.1.3 薄膜蒸鍍

一般小分子 OLED 製程，多採用真空昇華(Vacuum Sublimation)技術，而在蒸鍍薄膜時，腔內環境需達到高度真空($\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} torr)。前置處理結束，將 ITO 基板置於蒸鍍機載具上，並利用機械手臂傳輸至蒸鍍腔體中，即可進行薄膜蒸鍍。

本實驗室有機材料加熱方式為使用石墨或鈦(Ti)坩鍋(crucible)，利用環形線圈通以電流加熱，使坩鍋能均勻受熱並維持穩定的蒸鍍鍍率而不會產生大幅度的跳動。而金屬材料蒸鍍，則是使用鎢舟(Tungsten boat)通以電流加熱並且可依實驗條件選擇是否使載具旋轉，圖 3-2 為薄膜蒸鍍單元示意圖。

製作傳統異質界面元件時，有機薄膜之鍍率皆控制在小於 1.0 \AA/s ，而常用電極 Al，則是以 $4\sim 10 \text{ \AA/s}$ 蒸鍍並旋轉載具使薄膜厚度更佳均勻。而在多蒸鍍源時，則利用各別之石英振盪器來監控並以體積百分比做摻雜。

製作連續漸進式發光層元件時，則固定蒸鍍源加熱功率，蒸鍍源獲得少於或多於升溫所需功率，使蒸鍍源產生鍍率逐漸下降或逐漸上升的變化，使用多蒸鍍源並配合各別之石英振盪器來監控和記錄，就能得知漸進式發光層各別材料之厚度與濃度變化。

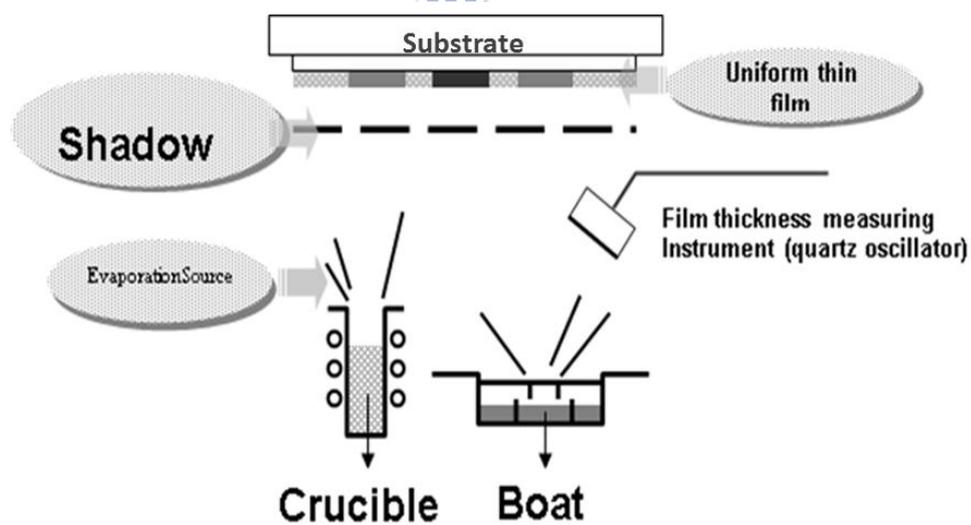


圖 3-3、薄膜蒸鍍單元示意圖

3.1.4 元件封裝

OLED 元件在長時間的操作下，會因發光區產生黑點或是內部消光機制而逐漸消退，使得發光效率逐漸下降。產生黑點的原因可能是由於高活性的陰極與空氣中的水份發光電解反應所致，或是水氣滲入有機層中，發生了化學反應而使得材料變質。然而，這一部分可以透過更換較穩定的陰

極材料或良好的封裝技術來獲得改善。本篇論文所使用的封裝方法為使用 UV 封裝技術，其步驟如下：

- (1) 將封裝蓋使用自動點膠機塗上一圈 UV 固化膠，並放置於可固定位置之載具上，送入腔體內，並將封裝蓋之環境抽取真空。
- (2) 待腔體內真空達到約 10^{-5} torr 時，將欲封裝之元件利用機械手臂傳輸至有封裝蓋之腔體內，再使用液氮破除真空，並同時貼合 OLED 元件及封裝蓋。
- (3) 將貼合之元件取出，使用鋁箔遮住有機材料之區塊，以 UV 光源進行 UV 膠固化，圖 3-4 為封裝單元示意圖。

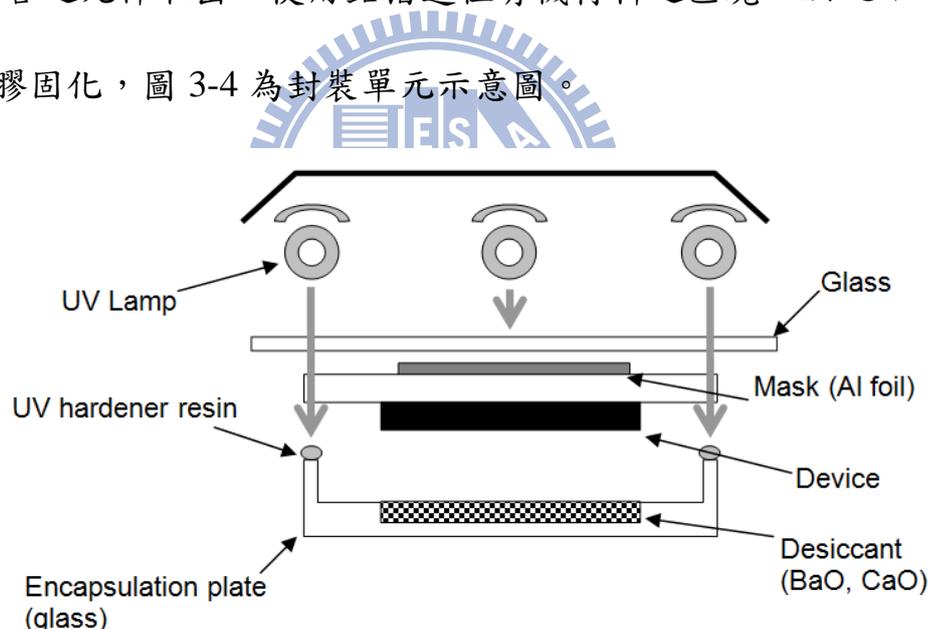


圖 3-4、封裝單元示意圖

3.1.5 元件特性及壽命量測

本實驗室的元件特性量測系統為使用電腦和 Labview 程式控制，以 KEITHLEY 2400 提供元件直流電流，並搭配 PR-650 量測元件光譜、亮度及色座標，並記錄數據。之後將元件置入氮氣箱內，以定電流提供元

件固定直流電，並以 photodiode 偵測元件的光電流，搭配電腦和 Labview 程式控制，記錄元件亮度及時間變化，見圖 3-5。

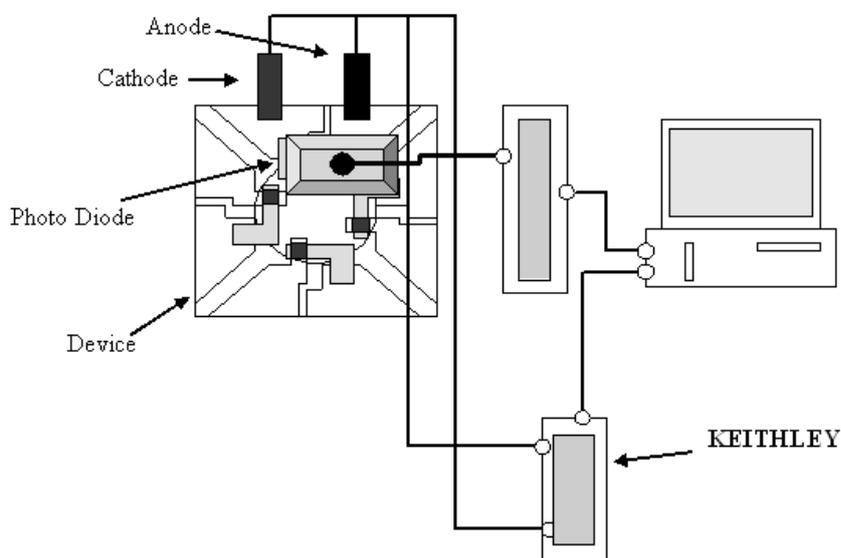


圖 3-5、元件穩定度測試示意圖

3.2 實驗材料

3.2.1 蒸鍍材料

- (1)NPB: 電洞傳輸材料
- (2)TCTA: 三重態激發子阻擋材料
- (3)Alq₃: 電子傳輸和螢光綠光主發光體材料
- (4)BAIq: 電子傳輸材料
- (5)BPhen: 電子傳輸材料
- (6)CBP: 磷光綠光主發光體材料
- (7)EPH31: 磷光綠光主發光體材料
- (8)C545T: 螢光綠光客發光體材料

(9)EY53: 螢光黃光客發光體材料

(10)Ir(ppy)₃: 磷光綠光客發光體材料

(11)LiF: 電子注入材料

(12)Cs₂CO₃: *n* 型摻雜物

(13)Al: 陰極電極材料

3.2.2 基板

(1) Indium Tin Oxide (ITO)/玻璃

3.2.3 其它耗材

(1) Tungsten boat

(2) Ti crucible

(3) N₂, O₂, CHF₃



四、結果與討論

4.1 漸進式結構之製程研究

漸進式發光層在一般熱蒸鍍機台不易製作，因此製作元件之前需研究如何蒸鍍。NPB 及 Alq_3 為常見的電洞和電子傳輸材料，我們觀察到在材料的溫度、鍍率穩定時，加熱源所提供的加熱功率約為一定值，因此我們希望藉由固定功率的方式，使得 NPB 為逐漸降溫並且鍍率也隨之下降，而 Alq_3 為逐漸升溫並且鍍率也逐漸上升。我們調控 NPB 鍍率為 $0.5\text{\AA}/\text{s}$ 、 Alq_3 鍍率為 $0.04\text{\AA}/\text{s}$ ，並且在溫度、鍍率穩定的情況下，觀察加熱源所提供給 NPB 及 Alq_3 之功率分別約為 47 瓦及 50 瓦，我們將加熱源所提供之功率分別固定為 41 瓦及 53 瓦，使 NPB 逐漸降溫而 Alq_3 逐漸升溫。石英振盪器所反應 NPB 及 Alq_3 之鍍率隨時間變化為圖 4-1(a)，我們再將此製程分為二階段共同蒸鍍 NPB 及 Alq_3 至石英片上，膜厚皆固定為 200\AA ，並與膜厚皆為 200\AA 之 NPB 和 Alq_3 薄膜比較吸收光譜，量測結果如圖 4-1(b)。可發現 NPB 與 Alq_3 分別在波長 347 nm 與 268 nm 有明顯吸收，而固定功率所蒸鍍之薄膜，依組成之 NPB 和 Alq_3 比例的多寡，在波長 347 nm 與 268 nm 之吸收強度也會隨濃度越高而吸收越強，配合石英振盪器的記錄，NPB 之鍍率隨時間而逐漸下降、 Alq_3 之鍍率隨時間而逐漸上升，因此我們認為利用此“漸進式熱蒸鍍”製程可製作出 NPB 及 Alq_3 之漸進式變化結構。

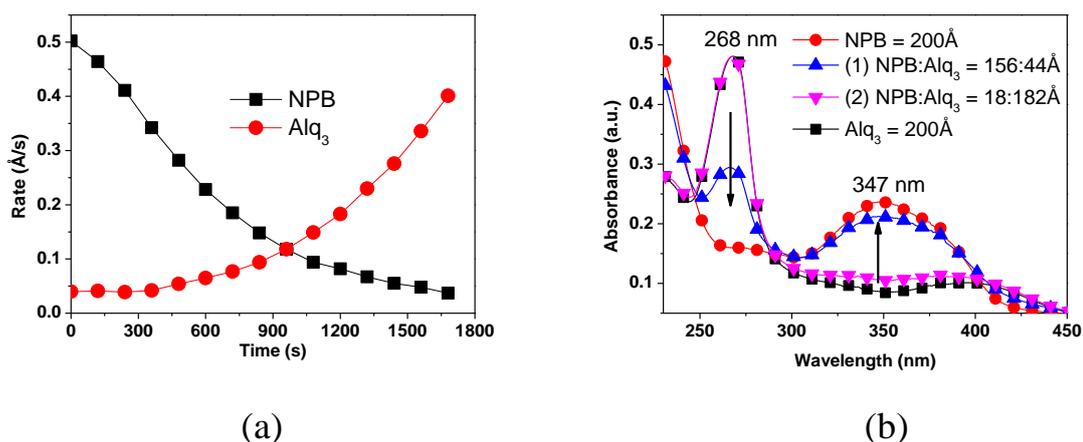


圖 4-1、(a)漸進式熱蒸鍍製程之 NPB 及 Alq₃ 鍍率-時間變化;(b)NPB 與 Alq₃ 薄膜和漸進式薄膜之吸收光譜比較

接著我們使用漸進式熱蒸鍍製程將 NPB 及 BA1q 分三階段共同蒸鍍至三片石英片上，厚度皆為 200 Å，並與 200 Å 的 NPB 及 BA1q 薄膜比較吸收光譜，NPB 與 BA1q 之鍍率隨時間的變化如圖 4-2(a)，吸收光譜量測結果如圖 4-2(b)所示。NPB 與 BA1q 之鍍率隨時間也有逐漸下降和上升的變化，並且可發現漸進式熱蒸鍍之薄膜隨 NPB 及 BA1q 比例的變化，在波長 350 nm 及 265 nm 的吸收強度也呈現漸增及漸減的變化，因此使用 NPB 及 BA1q，也可製作具漸進式變化結構，我們認為此製程具有一般性，對一般有機材料皆可使用此製程製作漸進式變化結構。

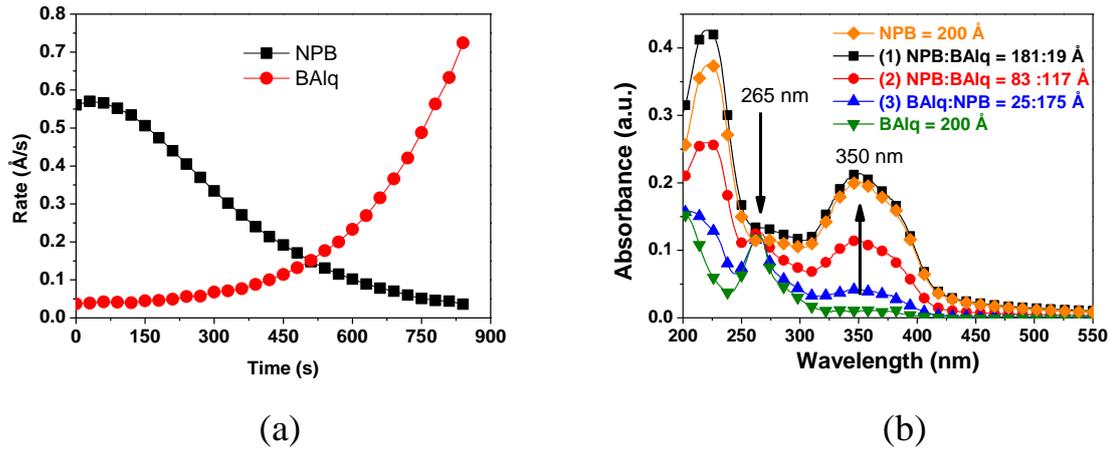


圖 4- 2、(a)漸進式熱蒸鍍製程之 NPB 及 BA1q 鍍率-時間變化;(b)NPB 與 BA1q 薄膜和漸進式薄膜之吸收光譜比較

4.2 NPB 和 Alq₃ 為主發光體之螢光綠光元件

在論文回顧時，我們推測若客發光體 C545T 能在漸進式結構內均有摻雜，漸進式結構可望能同時擁有不錯的電流效率和良好的操作壽命。在確定可使用本實驗室之熱蒸鍍機台製作漸進式結構後，我們製作傳統異質界面元件(Device A)、雙主發光體元件(Device B)及摻雜型漸進式發光層元件(Device C)，研究異質界面模糊化對元件效率的影響。其結構分別為 **Device A**: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ Alq₃: 1%C545T (37.5 nm)/ Alq₃ (37.5 nm)/ LiF/ Al，**Device B**: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ 60%Alq₃: 40%NPB: 1%C545T (37.5 nm)/ Alq₃ (37.5 nm)/ LiF/ Al，**Device C**: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB∞ Alq₃: 1%C545T (37.5 nm)/ Alq₃ (37.5 nm)/ LiF/ Al，∞為漸進式發光層表示符號，而 Device C 發光層之鍍率隨時間變化及濃度分佈如圖 4-3。實驗結果如圖

4-4, Device B 及 C 不論電性及效率皆較 Device A 優秀, 因 Device A 之發光層以 Alq₃ 為主發光層, 而 Device B 及 C 之發光層加入 NPB, 而 NPB 之電洞遷移率($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)明顯高於 Alq₃ 之電子遷移率($\sim 10^{-6}\text{-}10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [25,26], 使得元件電壓受 NPB 比例主導, NPB 在整體元件比例提高, 使操作電壓下降, 並且發光層之特性由傳輸電子變為雙載子傳輸, 電洞-電子數目在發光層內之比例更為平衡, 使元件效率提升。我們發現 Device B 之電流效率隨電流密度提升而下降的幅度高於 Device A 及 C, 我們認為因 NPB 的加入幫助電洞注入發光層, 但也增加了 Alq₃ 與電洞形成 Alq₃⁺陽離子的機率, 因此隨電流密度增加, 發光層所含電洞數目也越多, 使 Device B 之電流效率呈現快速下降的現象, 但在 Device C 發光層內, NPB 和 Alq₃ 則是漸進式的分佈, 由 NPB 逐漸變為 Alq₃ 為主要發光體, 又電洞及電子分別以 NPB 及 Alq₃ 傳輸, 使電洞和電子在發光層也呈現漸進式分佈, 靠近 HTL 端的發光層, 電洞為主要載子、電子為次要載子, 而靠近 ETL 端的發光層則相反, 使得再結合率提高, 降低形成 Alq₃⁺陽離子的機率, 因此 Device C 之電流效率隨電流密度之變化有較平緩的下降, 並且有較高的電流效率, 三個元件在 20 mA/cm² 下之效率整理於表 4-1, 漸進式元件之電流效率為 13.5 cd/A, 明顯高於異質接面元件的 11.8 cd/A。我們固定元件初始亮度為 4000 cd/m² 量測元件的操作壽命, 我們認為因發光層加入 NPB 減少異質接面造成的載子累積, 避免了長時間元件操作產生的不穩定, 並使再結合區變寬, 不論

在 Device B 或 Device C，元件壽命皆高於 Device A，而 Device B 之發光層與 HTL、ETL 之間仍有異質接面的存在，因 NPB 與 Alq₃ 之 HOMO 與 LUMO 分別為 5.5 和 2.4 eV^[27] 與 5.7 和 3.0 eV^[28]，能階差距不大，降低 Device B 之異質接面的載子累積，使得 Device B 與 Device C 有近似的元件操作壽命，量測結果為圖 4-5，漸進式元件的操作壽命達 125 小時。

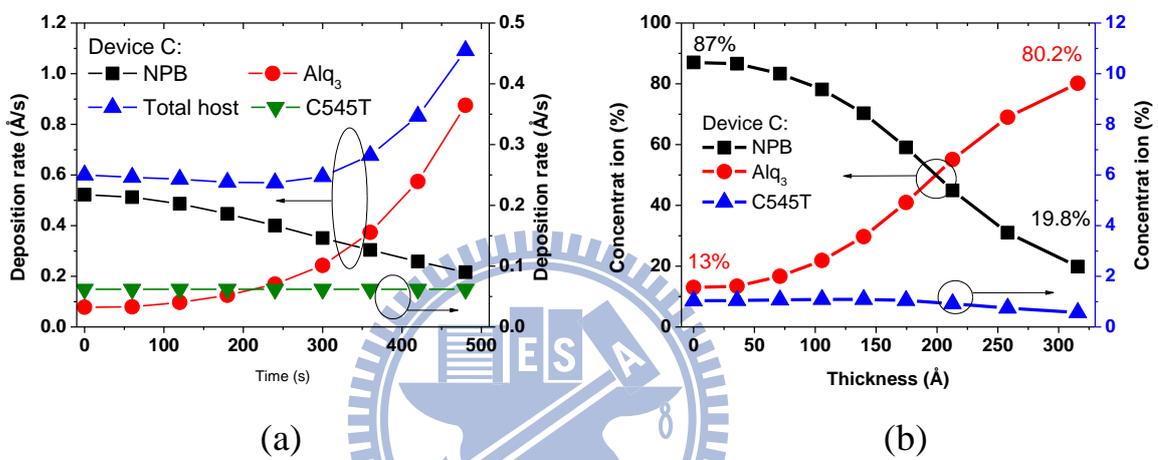


圖 4- 3、Device C (a)發光層之主發光體鍍率-時間變化;(b)發光層之濃度分佈

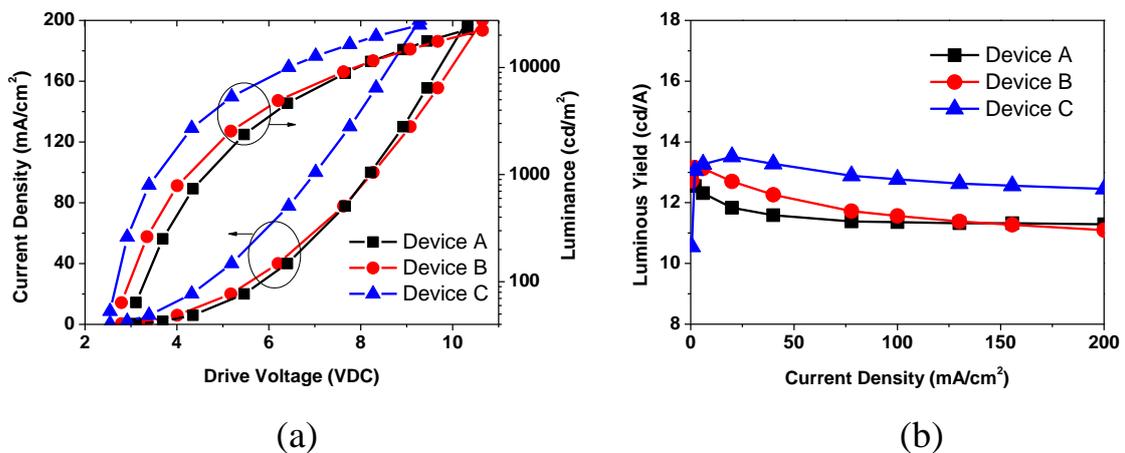


圖 4- 4、Device A、B 及 Device C 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率-電流密度特性

表 4- 1、Device A、B 及 C 在 20 mA/cm² 的電激發光表現

At 20 mA/cm ²						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	CIE _{x,y}
Device A	5.5	2368	11.8	6.8	3.2	(0.30, 0.65)
Device B	5.2	2541	12.7	7.7	3.4	(0.29, 0.65)
Device C	4.3	2704	13.5	9.8	3.7	(0.28, 0.65)

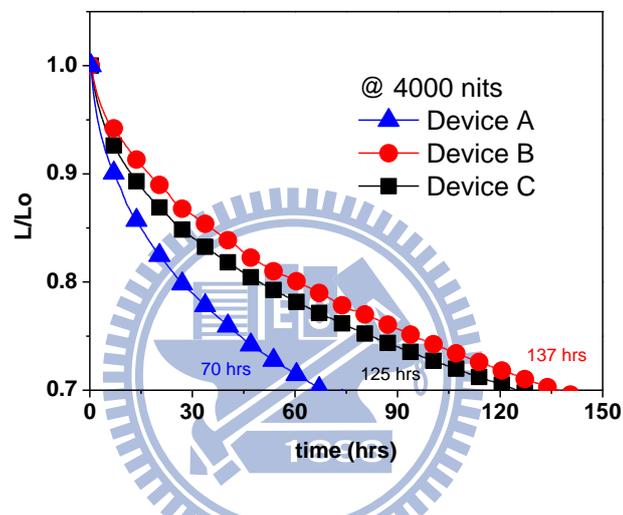


圖 4- 5、Device A、B 及 Device C 之操作壽命量測

4.3 NPB 和 BA1q 為主發光體之螢光黃光元件

4.3.1 傳統異質界面元件與雙主發光體元件

NPB 之 HOMO/LUMO 為 5.5/2.4 eV，BA1q 之 HOMO/LUMO 為 5.9/2.9 eV^[28]，相對於 Alq₃ 之 HOMO/LUMO 為 5.7/3.0 eV，BA1q 與 NPB 界面間能障較大，更能使載子累積於異質界面增加載子累積影響元件操作壽命。我們製作了傳統異質界面元件及雙主發光體元件，其結構分別為 **Device D**: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB: 3%EY53 (40 nm)/ BA1q (45 nm)/ LiF/ Al 及

Device E: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB: 33%BAIq: 3%EY53 (40 nm)/ BAIq (45 nm)/ LiF/ Al, EY53 為一適合 NPB 之黃光螢光客發光體，其最佳濃度為 3%。實驗結果如圖 4-6，由於在發光層內加入了 BAIq，使得元件整體 BAIq 比例提高，而 BAIq 之電子遷移率($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[29]低於 NPB 之電洞遷移率($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，使得在 20 mA/cm^2 下，Device E 元件之操作電壓較 Device D 提高，由 7.8 V 升為 8.9 V，但 Device E 之電流效率因加入了 BAIq 而使發光層之電洞-電子較為平衡，由 10.8 cd/A 提升至 11.3 cd/A，元件之效率整理至表 4-2。

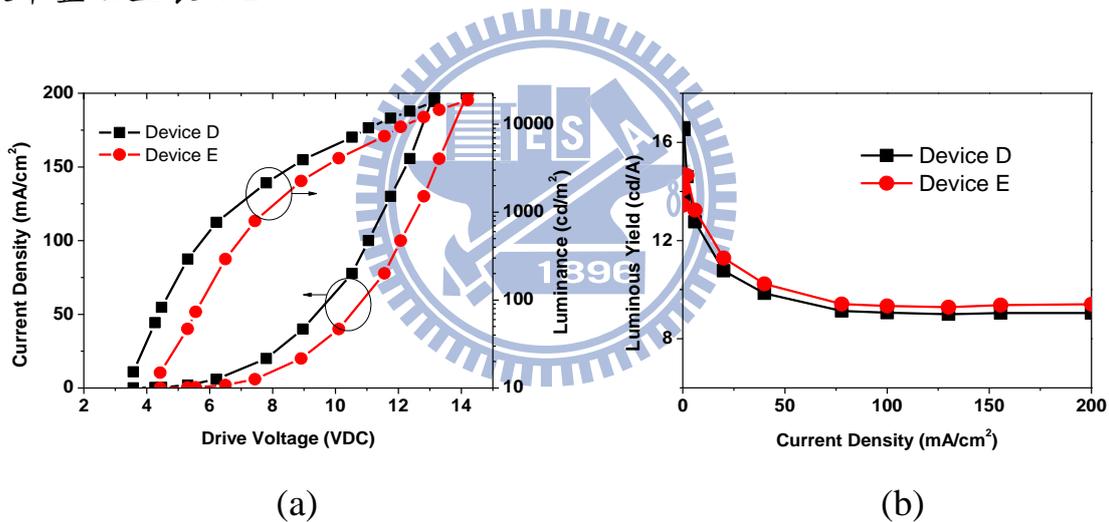


圖 4- 6、Device D 及 Device E 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率-電流密度特性

表 4- 2、Device D、E 在 20 mA/cm^2 的電激發光表現

At 20 mA/cm^2						
Device	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	CIE _{x,y}
Device D	7.8	2154	10.8	4.3	4.6	(0.55, 0.43)
Device E	8.9	2258	11.3	4	5.1	(0.57, 0.42)

4.3.2 摻雜型漸進式發光層元件

由於製作漸進式發光層時，NPB 之鍍率為逐漸下降而 BA1q 則為逐漸上升，使總體主發光體之鍍率非是固定值，而客發光體則維持固定鍍率，造成客發光體的摻雜濃度也非是固定值，我們製作不同客發光體摻雜濃度之元件，觀察客發光體摻雜濃度變化對漸進式元件的影響。其結構分別為 **Device F**: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB_∞ BA1q: 1.5%EY53 (40 nm)/ BA1q (45 nm)/ LiF/ Al 及 **Device G**: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB_∞ BA1q: 3%EY53 (40 nm)/ BA1q (45 nm)/ LiF/ Al，而 1.5%EY53 及 3%EY53 分別代表發光層開始蒸鍍時客發光體 EY53 之摻雜濃度為 1.5% 及 3%，其實驗結果如圖 4-7。

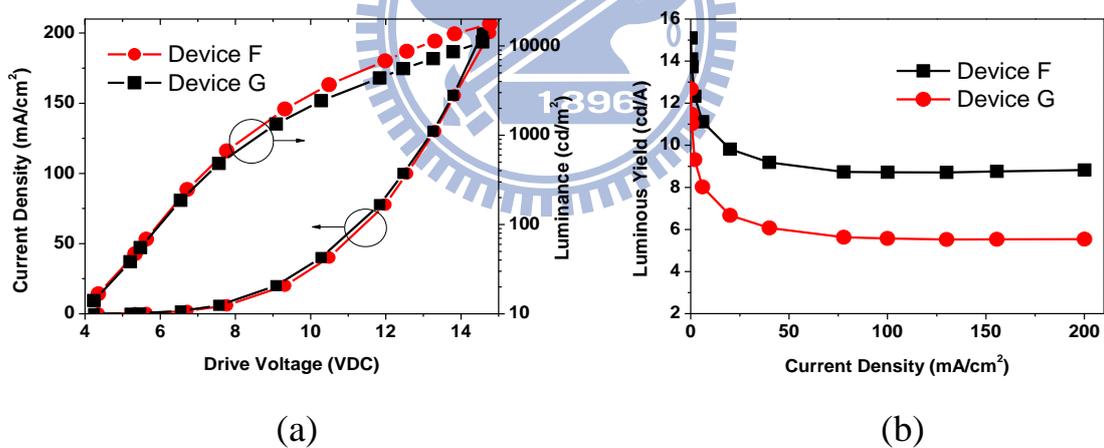


圖 4-7、Device F 及 Device G 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率-電流密度特性

Device F 及 Device G 發光層之鍍率隨時間記錄及濃度分佈如圖 4-8，因 EY53 適合之濃度約為 3%，而 Device F 之客發光體濃度由 1.5% 升至 3.3% 後逐漸降為 1.6%，摻雜濃度偏低造成載子無法有效被客發光體捕捉或是主-

客發光體之間能量轉移不完全^[30,31]，而使元件效率低於異質接面元件 Device

D，Device G 之客發光體雖然初始摻雜濃度約為 3%，但因主發光體總鍍率的下降，在發光層厚度約 250 Å 處，客發光體濃度升為 6%，過高的摻雜濃度產生濃度淬熄效應，而導致 Device G 之電流效率更大幅降低，由 9.8 cd/A 降為 6.7 cd/A(在 20 mA/cm² 下)，如表 4-3。

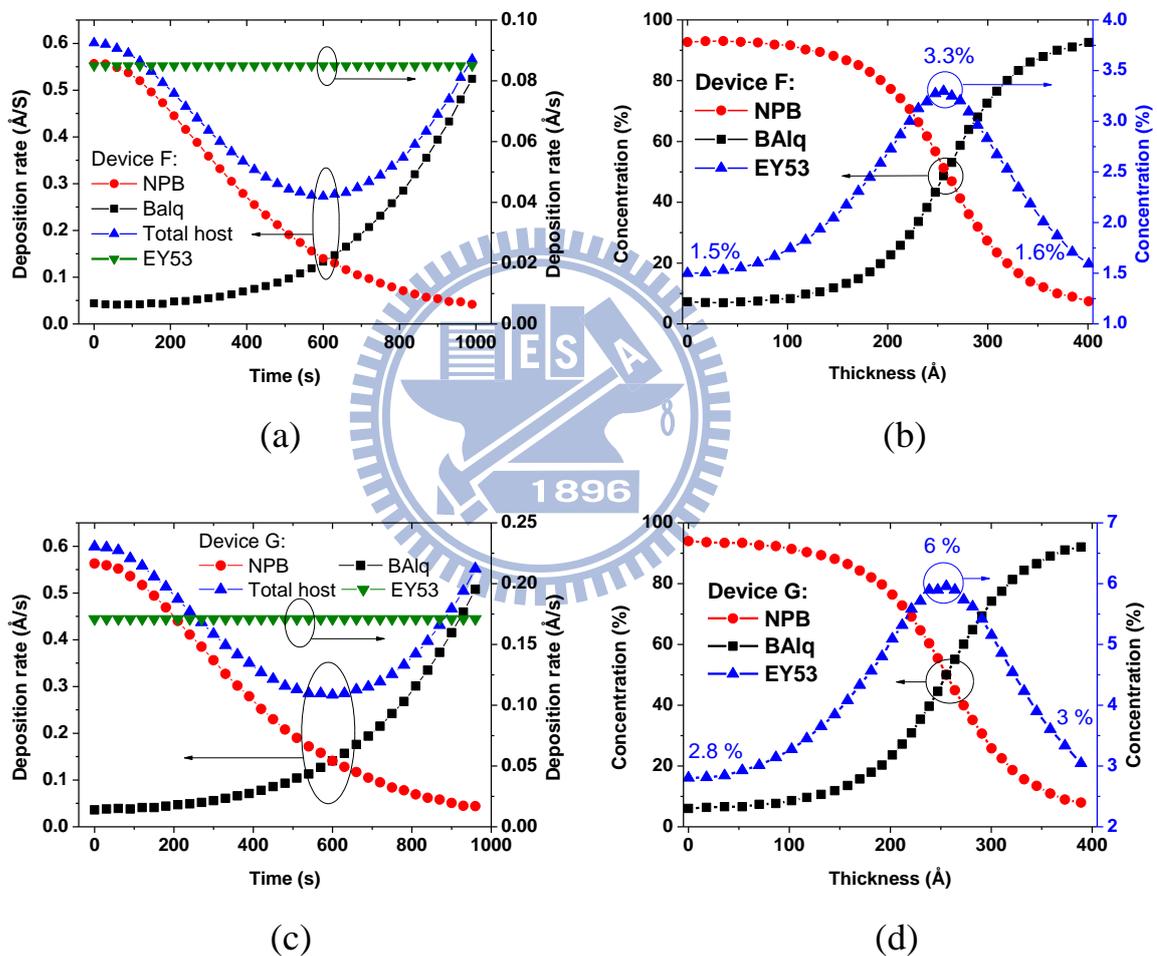


圖 4- 8、(a)Device F 發光層之鍍率-時間記錄;(b)Device F 發光層之濃度-厚度分佈;(c)Device G 發光層之鍍率-時間記錄;(d)Device G 發光層之濃度-厚度分佈

表 4- 3、Device F 與 Device G 之元件在 20 mA/cm² 的電激發光表現

At 20 mA/cm ²						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	CIE _{x,y}
Device F	9.3	1964	9.8	3.3	4.4	(0.57, 0.42)
Device G	9.1	1334	6.7	2.3	3.2	(0.58, 0.41)

4.3.3 改良摻雜型漸進式發光層元件

為避免客發光體摻雜濃度不足及過高而使元件之效率下降，我們提出改良摻雜型漸進式發光層結構，其示意如圖 4-9，在雙主發光體之發光層與電洞傳輸層、電子傳輸層之間，加入二層漸進式結構作為連接層，造成模糊界面避免載子累積。元件結構分別為 **Device H**: ITO/ CF_x/ NPB (50 nm)/ NPB∞ BAq (10 nm)/ NPB: BAq: 3%EY53 (40 nm)/ NPB∞ BAq (10 nm)/ BAq (35 nm)/ LiF/ Al 及 **Device I**: ITO/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB∞ BAq:1.5%EY53 (10 nm)/ NPB: BAq: 3%EY53 (20 nm)/ NPB∞ BAq: 3%EY53 (10 nm)/ BAq (45 nm)/ LiF/ Al，其發光層濃度分佈如圖 4-10。實驗結果如圖 4-11，Device H 之光譜在波長約 500 nm 處有一不正常放光，而 NPB 及 BAq 之放光約為 450 nm，推測由於連接層所造成的模糊界面使得結合區變大，而連接層無客發光體能有效利用電洞及電子，使得電洞載子停留至 NPB 分子上，而電子載子停留至 BAq 分子上，因此在長波長產生 NPB⁺/BAq⁻的激發復合子(exciplex)放光，Device I 在連接層內加入客發光體，使電洞、電子能快速被 EY53 利用，避免產生不正常放光，元件在 20 mA/cm²

下之效率整理於表 4-4。

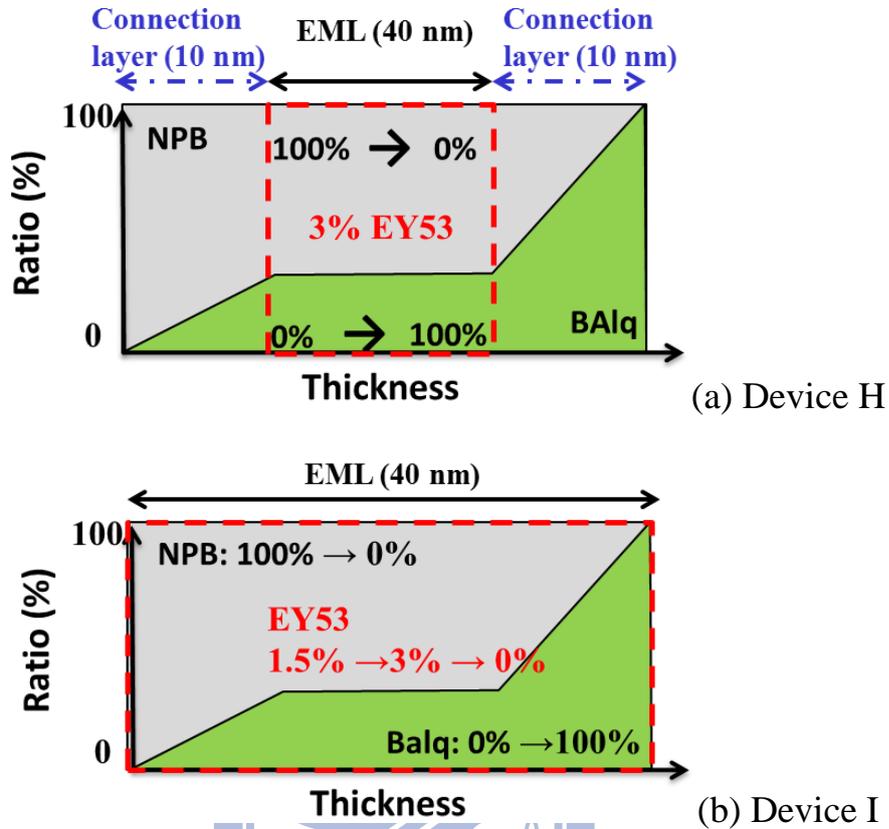


圖 4-9、改良連續調變式發光層示意圖

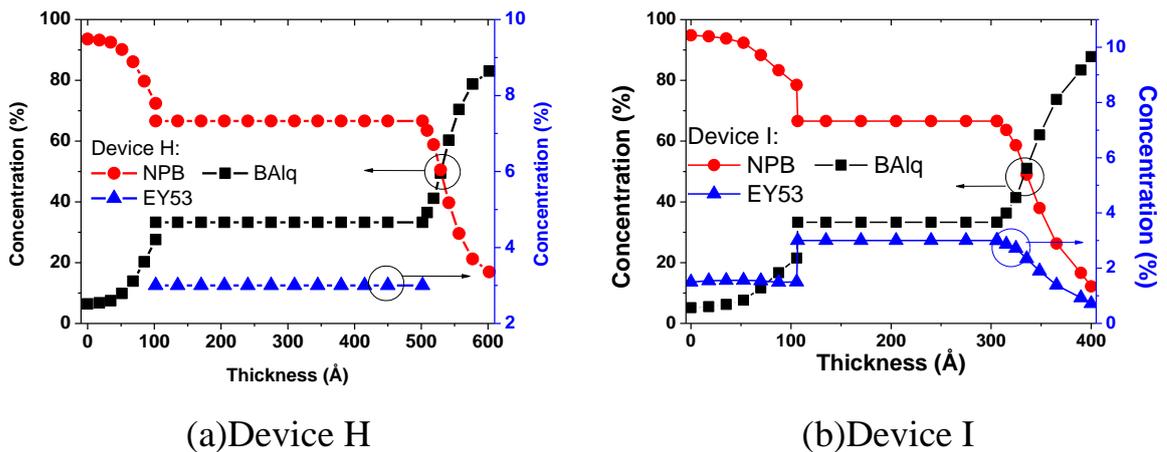


圖 4-10、Device H 及 Device I 之發光層及連接層濃度分佈

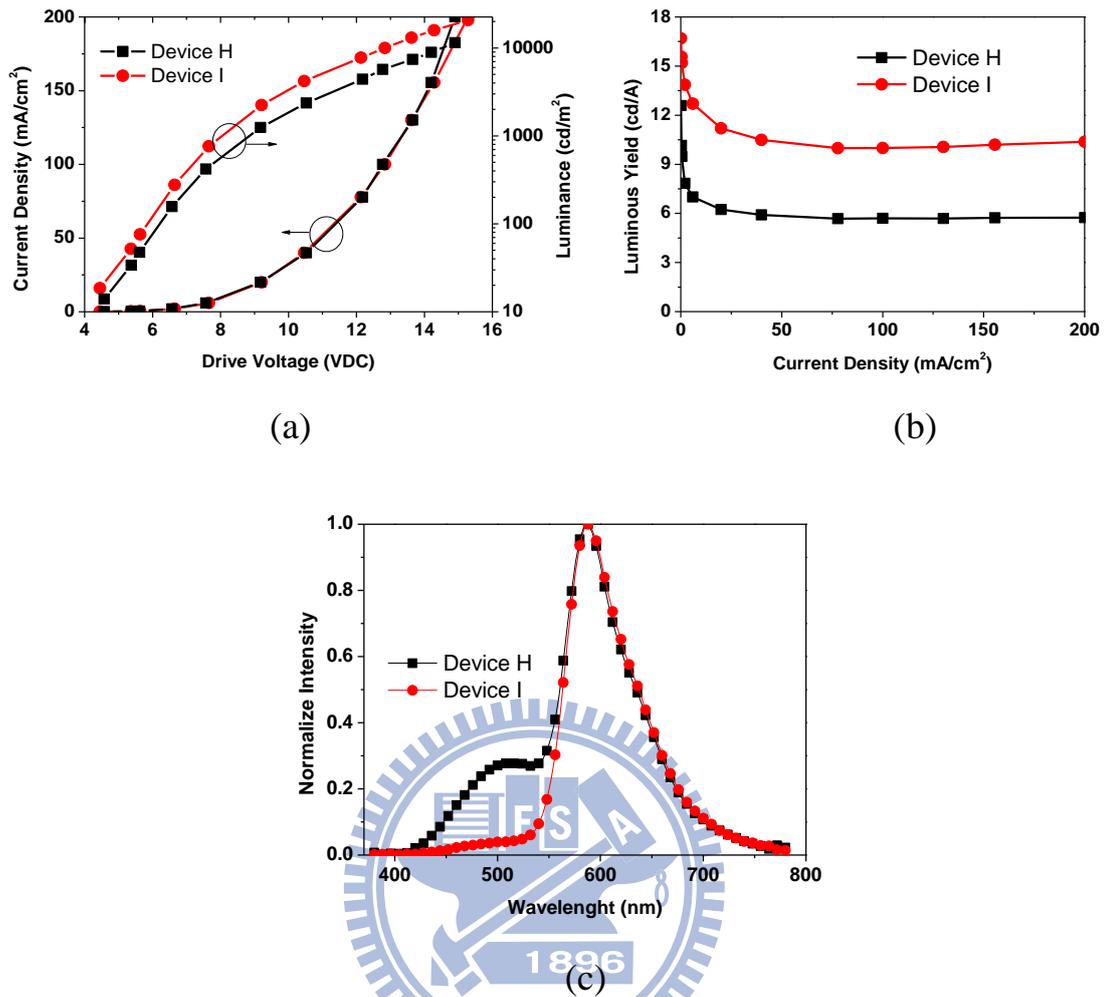


圖 4- 11、Device H 及 Device I 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率-電流密度特性;(c)元件電激發光光譜比較

表 4- 4、Device H 與 Device I 之元件在 20 mA/cm² 的電激發光表現

At 20 mA/cm ²						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	CIE _{x,y}
Device H	9.2	1248	6.2	2.1	2.6	(0.47, 0.43)
Device I	9.2	2241	11.2	3.8	4.8	(0.55, 0.43)

4.3.4 元件操作壽命及效率討論

我們固定 Device D、E、F 及 Device I 之初始亮度為 3000 cd/m^2 並量測之元件操作壽命。量測結果如圖 4-12，而元件效率整理於表 4-5。Device E 之發光層加入 BA1q，能幫助電洞和電子平衡，並且主發光體之總鍍率固定，客發光體有最佳的摻雜濃度，使得 Device E 有最佳的電流效率，但發光層與電洞和電子傳輸層之間並不是漸進式結構，而 NPB 與 BA1q 能階差距大，異質介面存在造成載子累積，使元件操作壽命的改善有限；Device F 擁有連續的模糊結構能有效的避免接面上的載子累積，而有不錯的操作壽命，但因客發光體無法固定為最佳摻雜濃度，使得元件之電流效率低於傳統異質介面元件 Device D；而改良後的摻雜型漸進式結構 Device I，不但有連續的模糊介面，元件壽命大幅改善，並且在發光層中間的雙主發光體結構能維持客發光體之最佳濃度，使得 Device I 也同時擁有不錯的電流效率。

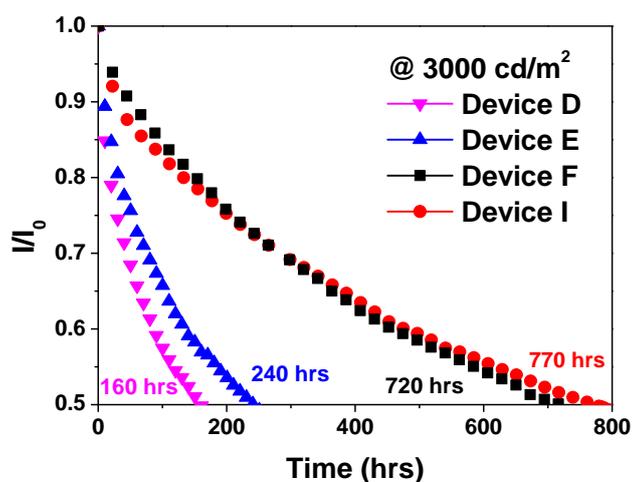


圖 4- 12、Device D、E、F 與 Device I 之元件操作壽命量測

表 4- 5、Device D、E、F 與 Device I 之元件在 20 mA/cm² 的電激發光表現

At 20 mA/cm ²						
Device	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	CIE _{x,y}
Device D	7.8	2154	10.8	4.3	4.6	(0.55, 0.43)
Device E	8.9	2258	11.3	4	5.1	(0.57, 0.42)
Device F	9.3	1964	9.8	3.3	4.4	(0.57, 0.42)
Device I	9.2	2241	11.2	3.8	4.8	(0.55, 0.43)

4.4 CBP 和 EPH31 為主發光體之磷光綠光元件

4.4.1 傳統異質接面元件與雙主發光體元件

磷光元件由於主發光體與客發光體彼此之間能量傳遞牽涉電子交換，能量傳遞距離較短，所以客發光體摻雜濃度通常高於螢光元件，在主發光體總鍍率會變化的情況下，可能會有較大的影響，並且磷光為三重態放光，材料間的三重態能階高低關係也需注意。我們製作二個傳統異質接面元件研究三重態能階對元件效率的影響，其結構為 **Device J**: ITO/ CF_x/ NPB (50 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: 100%CBP (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al 及 **Device K**: ITO/ CF_x/ NPB (50 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: 100%EPH31 (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al，其中 EPH31 為一適合磷光綠光客發光體 Ir(ppy)₃ 之主發光體，實驗結果如圖 4-13。雖然 Device K 有較低的操作電壓，但其電流效率卻明顯低於 Device J，由於材料之三重態能階順序分別為 EPH31 (T₁ = 2.76 eV) > CBP (T₁ = 2.56 eV) > NPB (T₁ = 2.5 eV)，但因 CBP 之傳輸載子特性為電洞傳輸為主(μ_h~10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹ > μ_e ~10⁻⁴

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[32, 33]，使得 Device J 之結合區靠近 CBP/BPhen 接面，而減少了 NPB/CBP 接面三重態激發子損失的機率；但在 Device K，EPH31 之傳輸載子特性為雙載子傳輸($\mu_h \sim 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1} \approx \mu_e \sim 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，在 NPB/EPH31 接面上無法侷限三重態激發子而使電流效率降低。

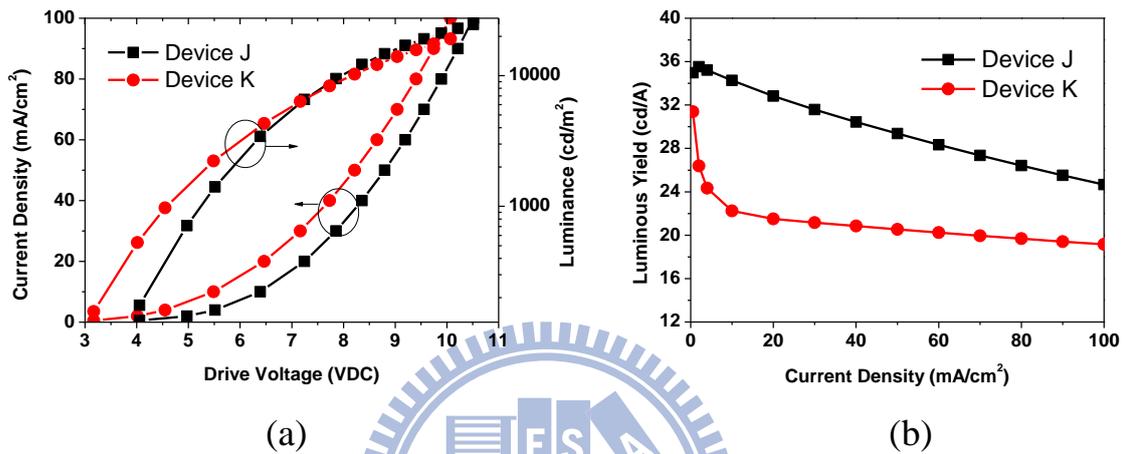


圖 4- 13、Device J 及 Device K 之(a)電流密度-電壓-亮度特性;(b)電流效率-電流密度特性

我們製作雙主發光體元件，調整 CBP 及 EPH31 之比例，觀察均勻混合 CBP 及 EPH31 之發光層對三重態激發子侷限的能力，其結構分別為 **Device L**: ITO/ CF_x / NPB (50 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: 66%CBP: 33%EPH31 (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al 及 **Device M**: ITO/ CF_x / NPB (50 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: 50%CBP: 50%EPH31 (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al，和 **Device N**: ITO/ CF_x / NPB (50 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: 33%CBP: 66%EPH31 (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al，實驗結果和傳統異質接面元件 Device J、K 比較，如圖 4-14。雙主發光體的

Device L 表現出較好的電流效率略高於傳統元件 Device J，但可發現隨著 EPH31 在發光層的比例升高，電流效率快速下降，我們認為在使用 CBP 與 EPH31 為雙主發光體元件之發光層時，因 EPH31 接觸到 NPB，使得 NPB 和雙主發光體之發光層之間也發生三重態激發子的流失。

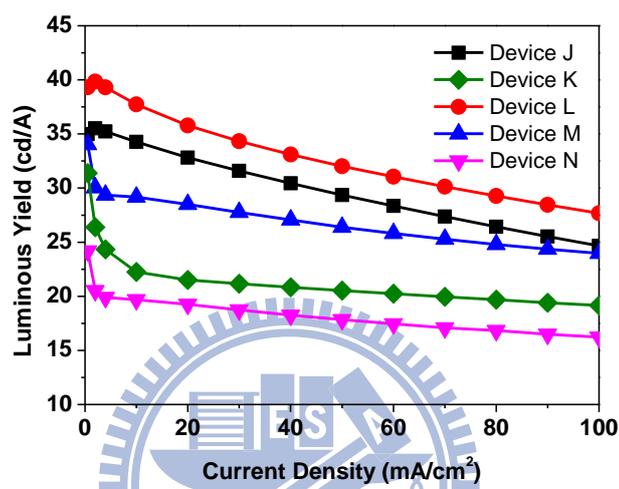


圖 4- 14、Device J、K、L、M 與 Device N 之元件電流效率-電流密度特性

為了確認 NPB/EPH31 接面之三重態激發子流失而使得電流效率下降，我們使用 TCTA ($T_1 = 2.85$ eV) 做為阻擋層夾在 NPB 與 EPH31 之間。其結構分別為 **Device O**: ITO/ CF_x / NPB (44 nm)/ TCTA (6 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: 100%EPH31 (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al 及 **Device P**: ITO/ CF_x / NPB (40 nm)/ TCTA (10 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: 100%EPH31 (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al，實驗結果和無 TCTA 之 Device K 相比較，如圖 4-15。加入 TCTA 後，三重態激發子有效的侷限在發光層，使得電流效率有效的提升，由不加阻擋層的 22.3 cd/A 提升至約

50 cd/A(在 20 mA/cm² 下)。

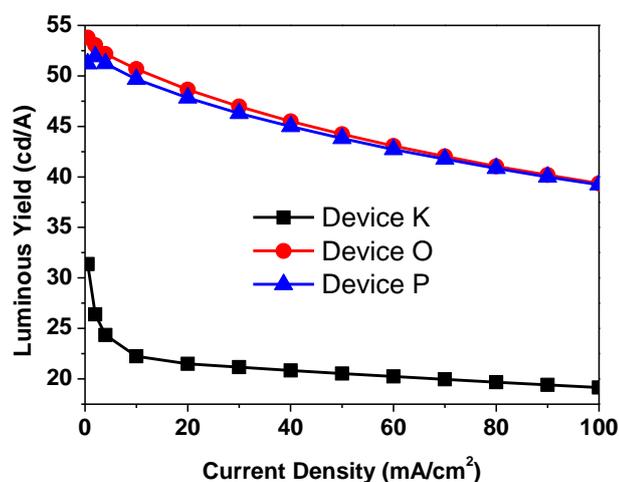


圖 4- 15、Device K、O 和 Device P 之電流效密-電流密度特性

4.4.2 摻雜型漸進式發光層元件

我們使用 CBP 與 EPH31 為主發光體製作摻雜型漸進式發光層元件，觀察 NPB 與發光層之間三重態激發子流失的影響，其結構為 **Device Q**: ITO/CF_x/ NPB (50 nm)/ 11%Ir(ppy)₃: CBP_∞ EPH31 (30 nm)/ BPhen (45 nm)/ BPhen: 5%Cs₂CO₃ (10 nm)/ Al，11%Ir(ppy)₃ 為開始蒸鍍時客發光體摻雜之濃度，發光層之主發光體鍍率隨時間記錄和濃度分佈如圖 4-16(a)、(b)，實驗結果和 Device K、Devie L 及 Device O 相比較，如圖 4-16(c)。Device L 的電流效率雖略低 Device O，但相對於 Device K 及 Device L，則有大幅的提升，我們認為 CBP 與 EPH31 所組合成的漸進式結構，能幫助避免 NPB 與發光層之間三重態激發子的流失。我們認為由於 CBP 和 EPH31 漸進式的變化，在靠近 NPB 之發光層以 CBP 為主要主發光體，使得電洞-電子結合區

能往以 EPH31 為主的發光層推移，幫助三重態激發子侷限在發光層內，並且電洞及電子也因為隨 CBP 與 EPH31 濃度變化呈現漸進式的分佈，幫助提高電洞-電子再結合的機率，因此電流效率比起雙主發光體的 Device L 大幅增加，但由於主發光體總鍍率的變化，使得發光層內客發光體摻雜濃度由 10.8% 升至 11.7% 後漸降為 5.3%，而不是維持最佳濃度 11%，因此電流效率略低於 Device O。

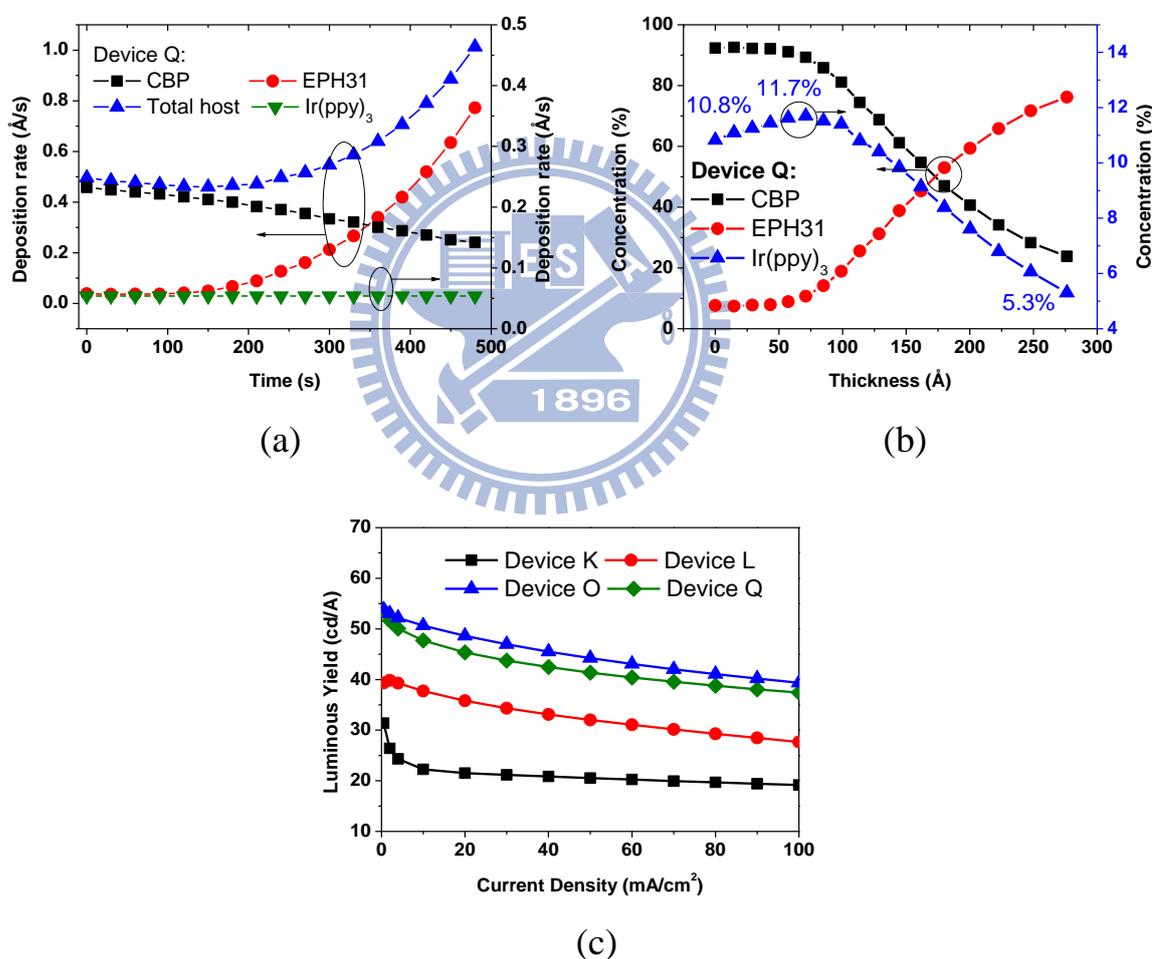


圖 4- 16、Device Q 發光層(a)之 CPB、EPH31 的鍍率-時間記錄;(b)濃度-厚度分佈;(c)元件電流效密-電流密度圖

4.4.3 元件操作壽命及效率討論

接面載子累積會影響元件的穩定性，我們固定初始亮度為 5000 cd/m^2 量測 Device J 至 Device Q 之元件壽命。如圖 4-17(a)，在傳統異質接面元件及雙主發光體元件 Device J 至 Device N 裡，可發現元件之操作壽命與發光層之 CBP 比例有關，當發光層為 100%CBP 時，元件壽命最差，隨 CBP 比例下降，元件操作壽命逐漸提升，我們認為因 NPB/CBP 接面之 HOMO 能階差距達 0.7 eV ，易使電洞產生累積，因此隨 CBP 在發光層所佔比例下降，電洞累積改善，元件壽命也跟著改善，並且 CBP 材料隨時間操作產生劣化造成不穩定性^[34]，所以隨 CBP 在發光層所佔比例下降，元件壽命也隨之上升。在元件效率方面，因 NPB 與 EPH31 之間三重態激發子的流失，使得若發光層中 EPH31 比例提高，雖改善元件壽命，但元件之電流效率則會產生下降，Device J 至 Device K 無法同時擁有好的元件操作壽命及不錯元件電流效率。

加入 TCTA 作為阻擋層雖然能幫助侷限三重態激發子於發光層內，大幅提高元件之電流效率，但元件結構使用層數增加，各層材料之 HOMO/LUMO 能階所造成的能障，提高異質接面載子累積的機率，使元件操作壽命受到影響，如圖 4-17(b)，因此 Device O 與 P 之元件操作壽命皆低於 Device K，又 Device P 之 TCTA 厚度為 10 nm ，成膜性較佳，更容易阻擋載子於接面上，使 Device P 之元件操作壽命低於 Device O；而 Device Q

為漸進式發光層結構，能夠不需使用額外阻擋層來侷限三重態激發子，並且由於 CBP 與 EPH31 為漸進式改變比例，使得載子不易集中分佈，元件操作壽命也有大幅的改善，並且同時擁有不錯的電流效率。

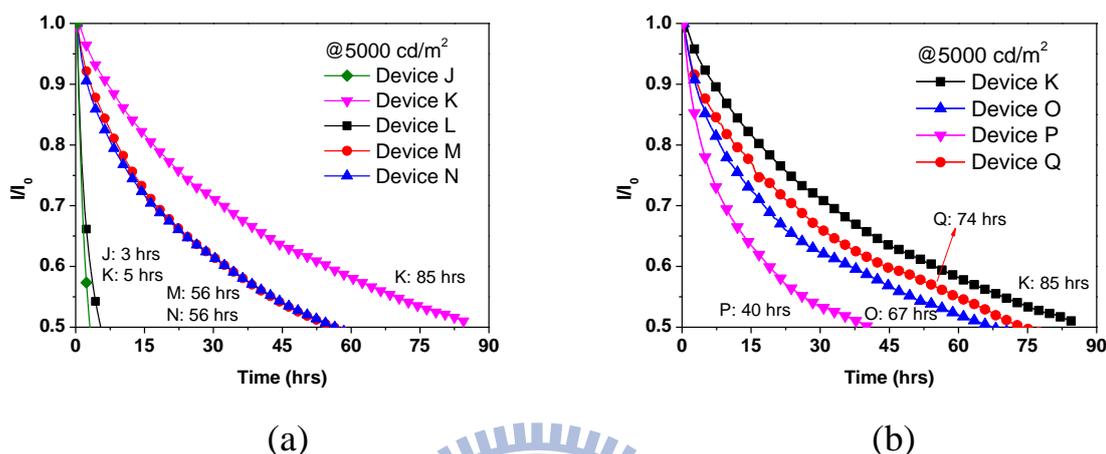


圖 4- 17、元件操作壽命量測(a)Device J、K、L、M 與 Device N;(b) Device K、O、P 及 Device Q

但由於雙主發光體元件與漸進式發光層元件在發光層使用 CBP 與 EPH31 混合摻雜，電洞、電子分別由 CBP 與 EPH31 傳導，而在單位空間所能填入的分子所限，造成因混合摻雜，CBP 與 CBP 分子間距拉大，而電洞遷移率下降，同理，EPH31 分子間距拉大，電子遷移率也下降，使得雙主發光體元件與漸進式發光層元件之操作電壓皆大於傳統異質接面元件，如圖 4-18，而在靠近 HTL 的有機區塊，電子載子已經大部分被消耗而不需電子傳輸材料的傳導，相較於雙主體發光體，漸進式結構更能減少這不必要的電壓。由於電壓的提升，使得 Device O、P 與 Q 有近似的電流效率，但 Device Q 之功率效率卻較低，電壓的問題可能可以透過具高載子遷移率

之材料改善，使元件同時擁有高效率及好的元件壽命，並且不需阻擋層。

Device J 至 Device Q 在 20 mA/cm^2 下的效率整理於表 4-6。

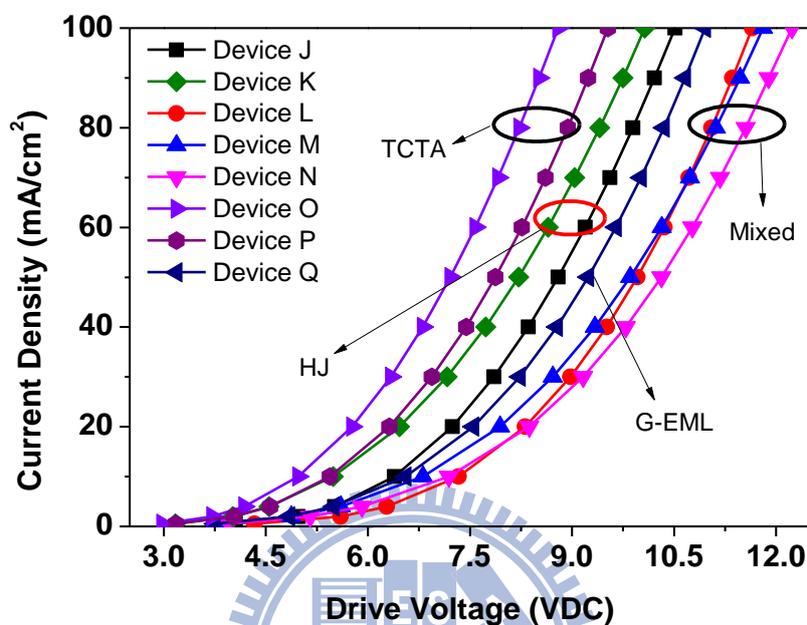


圖 4- 18、元件操作壽命量測

表 4- 6、Device J 至 Device Q 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現

At 10 mA/cm^2						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m^2)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	$\text{CIE}_{x,y}$
Device J	6.4	3427	34.3	16.9	9.8	(0.33, 0.62)
Device K	5.5	2225	22.3	12.7	6.3	(0.34, 0.61)
Device L	7.3	3772	37.7	16.2	10.7	(0.34, 0.61)
Device M	6.8	2718	29.2	13.5	8.3	(0.34, 0.61)
Device N	7.2	1969	19.7	8.6	5.7	(0.35, 0.60)
Device O	5.0	5067	50.7	32.0	14.6	(0.34, 0.61)
Device P	5.4	4966	49.7	28.7	14.3	(0.34, 0.61)
Device Q	6.6	4770	47.7	22.9	13.7	(0.34, 0.61)

五、結論

本論文一開始討論如何使用新製程讓一般熱蒸鍍機台也能製作具漸進式結構，接著發現了濃度淬熄的問題及三重態激發子的流失，經過結構改善，在 NPB、Alq₃ 摻雜 C545T 和 NPB、BAIq 摻雜 EY53 及 CBP、EPH31 摻雜 Ir(ppy)₃ 為主發光體之元件上，摻雜型漸進式結構皆有不錯的電流效率及元件操作壽命也有提升。

- (1) NPB/Alq₃ 摻雜 C545T 之元件: 雙主發光體元件因 Alq₃⁺陽離子影響，電流效率隨電流密度增加由最高的 13.2 cd/A 降為 11.1 cd/A，使用漸進式結構，電流效率由最高 13.5 cd/A 降為 12.5 cd/A，更為平緩，並且元件操作壽命相較於傳統異質界面元件提升了 1.8 倍。
- (2) NPB/BAIq 摻雜 EY53 之元件: 一般交叉漸進式結構有客發光體濃度過高的問題，使用改良摻雜型漸進式結構後，能同時擁有不錯的電流效率和操作壽命，元件電流效率在 20 mA/cm² 時為 11.2 cd/A，操作壽命相較於傳統異質界面元件提升了 4.8 倍。
- (3) CBP/EPH31 摻雜 Ir(ppy)₃ 之元件: 雙主發光體元件無法避免與 NPB 之間能量的流失，使用高三重態能階之材料為阻擋層，卻會使元件操作壽命下降，而摻雜型漸進式結構能幫助侷限三重態激發子，電流效率在 20 mA/cm² 時為 47.7 cd/A，同時擁有不錯的操作壽命。

六、參考文獻

1. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
2. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
3. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
5. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
6. S. R. Forrest, *Proceedings of IDMC'03*, Workshop, 2003, Taipei, Taiwan.
7. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
8. G. Gu, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, *Opt. Lett.* **22**, 172 (1997).
9. C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2679 (1995).
10. D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang, R. H. Young, *J. Appl. Phys.* **93**, 1108 (2003).
11. H. Aziz, Z. D. Popovic, N.-X. Hu, A.-M. Hor, Gu Xu, *Science*, **283**, 1900 (1999).
12. R. H. Young, J. R. Lenhard, D. Y. Kondakov, T. K. Hatwar, *Proceedings of SID 2008*, p. 705, May 20-23 (2008), Los Angeles, CA, USA.
13. S. W. Culligan, A. C. A. Chen, J. U. Wallace, K. P. Klubek, C. W. Tang, S. H. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1481 (2006).
14. J. H. Lee, C. I. Wu, S. W. Liu, C. A. Huang, Y. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 103506 (2005).
15. M. H. Ho, M. T. Hsieh, J. F. Chen, K. H. Lin, Chin H. Chen, *Proceedings of SID 2009*, p. 503, May 31- June 5 (2009), San Antonio, TX, USA.

- 16.M. H. Ho, M. Y. Liu, K. H. Lin, C. H. Chen, C. W. Tang, *Proceedings of SID 2010*, p. 552, May 23-28 (2010), Seattle, WA, USA.
- 17.D. Ma, C. S. Lee, S. T. Lee, L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3641 (2002).
- 18.A. B. Chwang, R. C. Kwong, J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 725 (2002).
- 19.N. C. Erickson, R. J. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 083308 (2010).
- 20.C.-W. Chen, T.-Y. Cho, C.-C. Wu, H.-L. Yu, T.-Y. Luh, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1570 (2002).
- 21.Y. Shao, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2453 (2003).
- 22.F. Lindla, M. Boesing, C. Zimmermann, F. Jessen, P. van Gemmern, D. Bertram, D. Keiper, N. Meyer, M. Heuken, H. Kalisch, R. H. Jansen, *Res. Soc. Symp. Proc.* **1154**, B05-07 (2009).
- 23.F. Lindla, M. Boesing, C. Zimmermann, F. Jessen, P. van Gemmern, D. Bertram, D. Keiper, N. Meyer, M. Heuken, H. Kalisch, R. H. Jansen, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 213305 (2009).
- 24.Lecture from J. Kido, *Proceedings of SID 2008*, p. 931, May 20-23 (2008), Los Angeles, CA, USA.
- 25.J. Kovac, T. C. Wong, M.K. Fung, M.W. Liu, V. Kremnican, I. Bello, S.T. Lee, *Mater. Sci. Eng.* **B85**, 172 (2001).
- 26.S. W. Liu, J. K. Wang, *Proc. of SPIE*, **6333**, 63331R (2006).
- 27.L. C. Palilis, A. J. M. kinen, M. Uchid, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2209 (2003).
- 28.B. D. Chin, C. Lee, *Adv. Mater.* **19**, 2061 (2007).
- 29.J. H. Seo, S. J. Lee, B. M. Seo, S. J. Moon, K. H. Lee, J. K. Park, S. S. Yoon, Y. K. Kim, *Org. Electron.* **11**, 1759 (2010).
- 30.C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **90**, 5048 (2001).

- 31.M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
- 32.S. Liu, B. Li, L. Zhang, H. Song, H. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 083304 (2010).
- 33.J. W. Kang, S. H. Lee, H. D. Park, W. I. Jeong, K. M. Yoo, Y. S. Park, J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223508 (2007).
- 34.D. Y. Kondakov, W. F. Nichols, W. C. Lenhart, *Proceedings of SID 2007*, p. 1494, May 19-25 (2007), Long Beach, CA, USA.

