## 第一章 序論

自人類開始發現火的存在及蠟燭的使用後,人們在黑暗中不再沒有 光;直到了愛迪生於1879年發明白熾電燈泡後,黑暗中所照亮的器具已 由蠟燭轉變到按一下開關就可以讓電燈泡發出的光並且有足夠的照明效 果。

往後的百年各式各樣的照明產品被發明出來,如省電燈泡及鹵素燈 等等充斥著我們的生活,直到發光二極體(Light Emitting Diode, LED) 的發明之具有低操作電壓和高效率及低成本等優勢下,同樣是固態照明 (Solid-State Light, SSL)的有機發光二極體(Organic Light Emitting Diode, OLED)備受注意。

當電力照明被開始使用時,在一世紀的期間僅有白熾燈的光源技術,而第二種型式的光源科技就是固態照明(Solid-State Lighting, SSL), 是指使用固態電子元件,其種類又可分為無機固態照明(Inorganic Solid-State Lighting)及有機固態照明(Organic Solid-State Lighting)兩種, 而無機固態照明也就是發光二極體為第一個固態照明的科技提供顯著的 能源節約和長壽命的潛力。這些因素已將一般照明社群吸引到這一個新 的科技了。對大多數的人們,發光二極體這個名詞僅與經常在電子設備 上所看到的小型指示燈相關,例如:收音機和遙控器。雖然發光二極體 是在 1960 年代後期開發出來的,而研究人員和開發者,卻花費了近三十 年製造用此一科技的白光。然而在此期間,有顏色的發光二極體之強度 顯著地增加。在1990年代的後半期間,發光二極體開始在交通號誌上取 代了白熾燈。在此一應用方面,與其對應的白熾燈比較,發光二極體已 顯示可節省超過 80%以上所用的能源。如此大的能源節約可被實現,是 因為傳統的彩色的號誌,在白熾燈上須用光學的濾光器。這些濾光器吸 收,並顯著地浪費了由光源所產生的一部分的輻射能源。另一方面來說, 發光二極體以一個狹窄波段來發光,因而可以有效率地產生彩色的光。 當發光二極體在交通號幟上取代白熾燈時,它們不只是以能源效率來展 露;事實上當白光 LED 技術逐步進化時,產業界專家預期發光二極體將 可能使照明工業產生突破性的變革。

而有機發光二極體在 1987 年被發明後,相較發光二極體其自發光、 廣視角(達 170 度以上)、反應時間快(~1 us)、高發光效率、低驅動電壓 (3~10 V)、面板厚度薄(小於 2 mm)、可撓區性面板及製程簡單優點備 受關注。

2

## 第二章 研究動機與目的

顯示器色彩化最早起源於陰極射線管顯示器(Cathode Ray Tube, CRT),早期的陰極射線管顯示器技術,僅能顯示光線的強弱,展現黑白 畫面。當然,對於雷達這一類僅需顯示簡單目標資料的系統來說,黑白 陰極射線管顯示器的選擇已經是綽綽有餘了。不過,要輪到電視轉播上 頭,彩色陰極射線管顯示器技術就變得日形重要了。自然界所有顏色都 是都是由不同波長的光所組合而成。我們讓太陽光通過三棱鏡,可以分 色出各種不同波長的光所產生的光譜。這個『光譜』就是我們人類視覺 範圍內所能看到的顏色區間。透過反向推導,將色彩產生原理應用在顯 示器上,就是『加色法』這樣的方式來產生人工的顏色光線。混合主要 的三種顏色:紅、綠、藍即可產生白光,產生其他顏色也只需要將三種 光依比例重疊即可。

有機發光二極體全彩化可以分成四種,分別為

(a) 紅、綠、藍畫素並置法(Side-by-side Pixelation)

(b) 色轉換法(Color Conversion Method, CCM)

(c) 彩色濾光片(Color Filter)法

(d) 微共振腔調色法

其中彩色濾光片法製作其方向是沿用 LCD 全彩化原理,利用發白光 有機發光二極體再加上彩色濾光片濾出三原色。這個方法的好處在於採 用了單一種 OLED 光源,有效減緩色彩失真的問題,也不需要考慮遮罩 對位的問題,可增加畫面的精細度。因此現有的有機發光二極體顯示器 全彩化的大多以白光有機發光二極體搭配彩色濾光片,但由於彩色濾光 片會降低約三分之二的光強度,因此發展出高效率且穩定的白光是先決 條件。

白光有機發光二極體發光頻譜與彩色濾光片穿透頻譜若無法匹配, 所產生的三原色半高寬將變大,其結果將使紅色色座標、綠色色座標及 藍色色座標所圍成的色域(Color Gamut)不夠大,影響顯示的色彩飽和 度。因此本論文將設計一款具同微共振腔 (Micro-Cavity)效益的帶通濾波 器(Band-Pass Filter) 光學薄膜,使白光有機發光二極體經過濾後與彩色濾 光片(Color Filter)的出光進行匹配使色域(Color Gamut)得以提升。

## 第三章 有機發光元件

#### 3.1 有機發光元件簡介

有機發光二極體的發光也是屬於電激發光(Electroluminescence, EL) 領域。電激發光為一物質在電場下,電子(Electron)和電洞(Hole)分別由陰 極和陽極注入,電子和電洞再結合形成激發子(Exciton),緩和回至基態時 將能量以光的形式放出。有機電激發光(Organic Electroluminescence)最早 是在1963年由Pope 教授等人所發表的[1]之論文內以數百伏特的偏壓施 加於5 um的單晶蔥( Anthracene )晶體當發光層, 觀察到很微弱的藍光, 由於其上百伏特高壓及發光效率極低之情況下,在當時研究領域裡並未 受到重視。直到1987年美國柯達公司的鄧青雲博士( Ching W. Tang )及 Steve VanSlyke 發表以低電壓驅動有機發光二極體,其元件為有機螢光染 料以真空蒸鍍法製作雙層元件 [2],其結構使得電洞與電子侷限在電子傳 輸層與電洞傳輸層之界面再結合。而有機發光二極體的發展與市場更加 寬廣是在1990年英國劍橋大學的J. Burroughes 及 Richard Friend等人,開 發出以旋轉塗佈 (spin coating) 方式將共軛高分子 (Poly(P-Phenylenevinylene))應用在有機發光二極體上,製成單層的高分子 發光二極體 (Polymer Light Emitting Diode, PLED) [3]。

### 3.2 有機發光二極體發光原理

有機發光二極體的發光原理可分別由三個步驟來進行說明,如下圖

一所示,當施加一正向外加偏壓,電洞與電子克服界面能障後,經由陽 極以及陰極注入,分別進入電洞傳送層(Hold Transporting Layer, HTL) 的最高佔有軌域(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能階和電子 傳送層(Electron Transporting Layer, ETL)的最低未佔有軌域能階(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)。



之後如下圖二所示電荷因外部電場的驅動下,傳遞至電洞傳送層和電子傳送層的界面,因為界面的能階差,使得界面存在電荷的累積。



圖二 電荷因外部電場驅動下之能階圖

隨之如下圖三當電子、電洞在有發光特性的有機物質內再結合後形成激發子(Exciton),此激發態在一般的環境中是不穩定的,能量將以光或熱

的形式釋放出來而回到穩定的基態,通常由於發光材料的選擇及電子自 旋的特性(spin state characteristics),只有25%單重態到基態(singlet to ground state)的能量可以用來當作有機發光二極體的發光,其餘的75% 三重態到基態(triplet to ground state)是以磷光或熱的形式回歸到基態, 但螢光材料三重態到基態的躍遷是禁止的,所以會以振動(熱)的形式釋放 能量。由於所選擇的發光材料能階(band gap)的不同,可使這25%的能 量以不同顏色的光的形式釋放出來,而形成有機發光二極體的發光現象。



### 3.3 有機發光二極體元件結構

真空蒸鍍法製造有機發光二極體元件大致上可分為單層和多層兩種 結構,最早的結構就是由Pope 在陰極與陽極間夾一層有機層(見下圖四),



圖四 陰陽極之間夾一層有機層結構圖

其發光效率不佳是因為有機薄膜材料的電荷傳送性質不一致且會隨電場 大小而改變。

雙層結構如下圖五及圖六所示分別由柯達公司及日本Kyushu大學 Saito研究室在原有的單層結構中再研究出來,其中柯達公司則是將原先 發光層改以組成物為芳香胺化合物類的電洞傳輸層(Hold Transporting Layer, HTL)及組成物為tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)的發光 兼電子傳輸層(Electron Transporting Layer, ETL)。



此方法有效修正單層結構中存在的有機薄膜擁有二極化傳導性的問題並 僅需小於10V 的驅動電壓即可發光;而日本Kyushu大學Saito研究室則是 發現了可由輸送電洞的薄膜發光[4]。



圖六 陽極、電子傳輸層、發光兼電洞傳輸層和陰極結構圖

式元件結構,

		電子傳輸層 (ETL)
	++++++	發光層
-		(HTL) 電洞傳輸層
	陽極	

圖七 將發光層夾在電子及電洞傳輸層結構圖

他們發現發光層(Emitting Layer, EML)可以薄到只需兩層有機色素分子的重疊厚度就可以限制被產生的激發子在這發光體內使之產生強烈的光[5]。

隨之如下圖八再修改這種結構稱之為幽禁式的結構[6],而這種結構發出來的電激發光可以由中間的激發子幽禁層(Exciton Confinement Layer, ECL)的厚度控制來自電洞傳輸層或是電子傳輸層。

,	陰極
-	↓↓↓電子傳輸層 ↓↓↓ 電子傳輸層 ↓↓↓
	↓↓ 侷限層
	(HTL) <b>+++</b> 電洞傳輸層 <b>* * *</b>
	陽極
	基板

圖八 將揭限層夾在電子及電洞傳輸層結構圖

隨後為了幫助電子或電動可以有效從電極注入有機層,科學家又加入了如下圖九電動注入層(Hole Injection Layer, HIL)及電子注入層

(Electron Injection Layer, EIL)用來改善電子傳輸層與電極的界面,現今 許多元件皆是此一結構。



圖九 將發光層、電子及電洞注入加入結構圖

但由於多層元件在量產時比較煩瑣,因此也有科學家繼續努力於製 作高效率的單層元件也就是分子量約數萬至數百萬,以共軛性高分子為 有機材料的高分子元件(Polymer Light Emitting Diode, PLED),發光原理 是施加電壓在共軛性高分子(Conjugated Polymer)可使高分子材料發光, 當陰極提供的電子(Electron)與陽極提供的電洞(Hole)在高分子材料結 合使材料由基態(Ground State)提高到激態(Excited State),當材料能量 由激態跳回基態時,便發出光來。

下表一為有機發光二極體 (Organic Light Emitting Diode, OLED)與高分子發光二極體(Polymer Light Emitting Diode, PLED)的比較

	OLED	PLED			
	分子量約數百,其染料及	分子量約數萬至數百萬,以			
有機材料	顏料為小分子元件	共軛性高分子為材料的高			
		分子元件。			
製程設備技術	採真空蒸鍍技術	採Ink-Jet(噴墨)印刷,塗佈			
		有機材料物質			
應用範疇	高單價小尺寸面板	低單價的大尺寸面板			
特色	易彩色化	不需薄膜製程、真空裝置,			
	簡單驅動電路即可發光 ES	元件構成只有二層,投資成			
	製程簡單	本低。			
	可製成可撓式面板 1896	Lun I			
優點	容易彩色化。	製程設備(採溶液旋轉塗			
	蒸鍍製程自動化技術較成	佈)成本較低。			
	熟。	可利於噴墨技術,易大尺寸			
	材料的合成及純化度、精	化。			
	製容易。	元件特性簡單,並可容忍較			
		高的電流密度與溫度環境			
		(耐熱性)。			
缺點	使用真空設備,成本偏高。	1、噴墨技術之墨滴均一化			

對水份、氧的耐受性不佳。	及RGB三畫素定位精度不
大尺寸基本均一化技術未	易控制,影響全彩化產品進
成熟,發展大型面板受限。	程。
熱穩定性較高分子為差。	

下列為有機發光二極體發光方式進行分類

- (a) 下發光元件
- (b) 上發光元件
- (C) 穿透式元件



圖十 有機發光二極體三種Type 結構圖

一般有機發光二極體元件的光都是經由基板射出,也就如圖十(a)所 示稱之為下發光元件(Bottom-Emitting Devices)。而如圖十(b)所示所謂的 上發光(Top-Emitting Devices)就是不是同於下發光元件經過底下基板而 是從另一邊出光,這一類型發光方式在主動式有機發光二極體 (Active-Matrix Organic Light Emitting Diode, AMOLED)進行使用是因為 其經由薄膜電晶體進行有機發光二極體發光的控制,因此若選用上發光 元件將不會受到薄膜電晶體(Thin-film-transistor, TFT)和金屬線的遮擋, 也將不會影響到發光面積所佔的比例也就是所謂的開口率(Aperture Ratio or Fill Factor),此時薄膜電晶體數量將不是問題,如下圖十一所示 可以發現由於上發光元件開口率比下發光元件明顯大得多,因此在高解 析度、高亮度及高壽命的面板被大幅度地被使用。



圖十一 上發光元件及下發光元件開口率效益圖

而其基板通常為高反射的陽極,陰極是透光的,倘若陽極材料還是使用 傳統的透明銦錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)陽極再搭配透明陰極則 元件將可兩面都發光,此時將如圖十(C)所示稱之為穿透式元件

(Transparent Emission Devices) •

#### 3.4 有機發光二極體陽極材料的選擇

有機發光二極體為了使電洞有效注入,其陽極材料必須(1) 良好的 導電度;(2) 良好的化學及形態的穩定性;(3)功函數需與電洞注入材 料的最高佔有軌域能階匹配;(4) 作為下發光或透明元件時在可見光需 要有高透射,上述條件將有效提升有機發光二極體元件效率及壽命。

最常當作陽極材料主要有透明導電氧化物(Transparent Conducting Oxide, TCO)及金屬兩大類,導電氧化物有銦錫氧化物、氧化鋅(ZnO)、 ZnO: Al (AZO)等,其在可見光區是接近透明的,氧化銦錫由於穩定、導 電性高且透光非常適合用來作為陽極材料,因此在有機發光二極體研發 中廣泛地被使用[7]。

金屬雖然具有高導電度,但是缺點就是在可見光區不透光,因此若 選用高功函數金屬鎳(Ni)、金(Au)及白金(Pt) 作為陽極材料,其厚度需小 於15 nm 才可以使高功函數金屬在可見光區有足夠的透光度。

為了達到更好的注入效率,陽極表面處理變成陽極材料相互使用的 程序,其功函數將由原先4.5~4.8 eV 左右因表面碳氫化合物的污染造成 功函數下降[8],利用氧電浆[9]、紫外光臭氧處理(UV - Ozone)[10]進行 氧化銦錫表面清潔後可增加氧化銦錫功函數提升至5 eV [11],並增加有機 層界面接合性質、電洞注入增加、降低驅動電壓及增加元件的穩定性及 壽命。

### 3.5 有機發光二極體陰極材料的選擇

為了使電子有效注入有機材料,陰極材料必須是低功函數的金屬。 在Stossel 團隊與Seki 的研究可以證實載子注入能障的大小與電極功函 數有關[12][13][14],不過低功函數的金屬在大氣的穩定性差、抗腐蝕能 力不佳及易氧化等化學活性問題才發展出使用低功函金屬與抗腐蝕金屬 的合金來做為陰極材料,而鎂銀合金是最早被使用,而氧化物的產生使 得鋰鋁合金被發明使用並於現今被廣泛地使用。而本論文的研究將在現 有的上發光白光有機發光二極體元件的陰極架構加上具有微共振腔 (Microcavity)效應的帶通濾波器(Band Pass Filter) 將色彩進行過濾。



## 第四章 有機發光二極體色彩萃取

#### 4.1 色座標

在顏色感知的研究中, CIE 1931 XYZ 色域是一個最先採用數學方式 來定義的色彩空間,由國際照明委員會(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE)色座標系統發展,於 1931 年以科學化方法標示顏色的基 本規範之一,因為人類眼睛有響應不同波長範圍的三種類型的顏色感測 器,所有可視顏色的完整繪圖是三維的。但顏色的概念僅可以分為兩部 分:明度和色度。CIE XYZ 色彩空間故意設計 Y 參數是顏色的明度或亮 度的測量。系統以光色座標 (X, Y, Z) 標示可由三主色組合成某一色的相對 比例,而下圖十二中座標上僅有 X 及 Y 座標,其 Z 值則可由恆等式 Z = 1-X-y 導出。



圖十二 色域圖

4.2 微共腔效應

微共腔效應(Mircocavity Effect)就是元件內部的光學干涉現象,在 有機發光二極體中無論是上發光或者下發光元件都有共振腔效應的現 象。微共腔效應主要是指不同型態的光子密度因為被重新分配,使得只 有特定波長的光在符合共振腔模式下,得以在特定角度下射出,因此光 波的半寬高(FWHM)也會變窄[16][17][18],且在不同的角度的強度和 波長會不一樣。下發光元件中因為陰極具有高反射而陽極具有高穿透 性,因此當光子由發光層發出後,由於光是往四周發射出去,所以如下 圖十三所示大部份的光直接穿出透明電極,而一部份則是經由高反射率 的電極全反射,此時的干涉現象比較屬於廣角干涉(Wide-Angle Interference)。



圖十三 Wide-Angle Interference 示意圖

但在上發光元件中,由於陰極都是半透明的金屬電極,因此光在此電極的反射增加,如下圖十四造成了多光子束干涉(Multiple-Beam Interference),因此微共振現象就更加明顯。



圖十四 Multiple-Beam Interference 示意圖

以光學的觀點而言,有機發光元件可視為嵌入發光源之 Fabry-Perot 共振腔,如下圖十五所示,其中  $E_0$  為自由空間中發光源的電場強度  $E_2$ 為從出光鏡面 $M_2$  耦合出光的電場強度  $\sqrt{R_1}e^{j\phi}$  為鏡面 $M_1$  的複數反射係數  $(R_1 為 M_1 的反射率), \sqrt{R_2}e^{j\phi}$  為鏡面 $M_2$  的複數反射係數 $(M_2$  的反射率、穿 透率與吸收率分別以 $R_2$ 、 $T_2$   $\mathcal{Q}$   $A_2$ 進行表示),  $L_1$  是發光源到鏡面 $M_1$  的距 離,  $L_2$  是發光源到鏡面 $M_2$  之距離, L 是總腔體長度 $(L = L_1 + L_2)$ 。

圖十五 有機發光元件內一般光學結構及特性示意圖

此結構配置中, M<sub>1</sub>和 M<sub>2</sub> 可視為元件兩側等效鏡面,其呈現主要反 射特性的界面以及其外材料層等效反射光特性,總腔體長度 L 代表的是 此兩界面間之所有材料層等效光學長度。倘若考慮腔體對場的分佈與對 分子激發躍遷速率的影響,可以得到波長λ經鏡面M,正向出光,相對於 自由空間發光的增益因子G<sub>cav</sub>(λ)如下公式

$$G_{cav}(\lambda) = \frac{|E_1|^2}{|E_0|^2} \times \frac{\tau_{cav}}{\tau_0} = \left[1 - \frac{4\sqrt{R_1}\sin^2\left(\frac{\phi_1 - 2kL_1}{2}\right)}{\left(1 + \sqrt{R_1}\right)^2}\right] \times \left[\frac{T_2\left(1 + \sqrt{R_1}\right)_2}{\left(1 + \sqrt{R_1R_2}\right)^2 + 4\sqrt{R_1R_2}\sin^2\left(\frac{\phi_1 + \phi_2 - 2kL}{2}\right)}\right] \frac{\tau_{cav}}{\tau_0}$$
(4-2-1)

上列中 k 為有機層的波向量(wavevector),  $\tau_{cav}$  和  $\tau_0$  分別表示腔體中及自由空間的分子激發態的生命期。

在此考慮一個有機發光體的本質放光頻譜為 $S(\lambda)$ 且假定下列為高斯 分佈頻譜,波峰為 $\lambda_{em}$ 而半寬高為 $\Delta\lambda_{em}$ 。依據(4-2-1),要使腔體鏡面 $M_2$ 有最大出光亮度,腔體的共振波長需設定在 $\lambda_{em}$ 附近( $\phi + \phi_2 - 2kL = 2m\pi$ ) ,其中整數 m 表示共振腔體的共振模態階數,這可以靠調整腔體長度 L 及將發光體放在 $M_1$ 反節點附近( $\phi - 2kL = 2l\pi$ )其代表整數來達成。(4-2-1) 中 $G_{cav}(\lambda)$ 描述在正向方向之單波長發光相對於自由空間等向發光增強情 形。而有機發光體在一般情況下具有相當寬的放光頻譜,一般則是定義 有機發光元件架構從某一出光鏡面放光,相對於 ITO 當作透明陽極和高 反射金屬為陰極的典型非共振腔(弱共振腔)下發射型有機發光元件的發 光全頻增益情形 $G_{uv}$ ,如(4-2-2)所示

$$G_{\rm int} = \frac{\int S(\lambda) G_{cav}(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) G_{con}(\lambda) d\lambda}$$
(4-2-2)

G<sub>con</sub>(λ)表示為優化後的典型非共振腔下發射型元件的放光增益,也就是符 合反節點及共振條件下,相對於自由空間中等向放光的情形。對於下發 射型有機發光元件,其中一面鏡面通常具有很強的反射率(~90%,高反射性的鋁或銀電極),而另一面鏡面通常僅有很低的反射率(~3%,ITO/ 玻璃界面)以及~0%的吸收率。

考慮一個有機材料的本質放光頻譜 $S(\lambda)$ , 其波峰位置及半寬高分別 為 $\lambda_{em} = 520nm 和 \Delta \lambda_{em} = 60nm$ 。如下圖十六為一個優化的下發射型有機發光 元件之 $G_{com}(\lambda)$ ,



在*S*(λ)頻譜範圍變化不大。因此由*S*(λ)×*G*<sub>con</sub>(λ)計算可以得知,此元件放 光頻譜結果將與*S*(λ)相同,如下圖十七所示。



圖十七 元件發光頻譜效應

另一方面如下圖十八所示,顯示一個使用相同有機發光材料經優化的強 共振腔有機發光元件之 $G_{cav}(\lambda)$ (從鏡面 $M_2$ 放光),



圖十八 微共振腔有機發光元件正向增益因子

其 $R_1 = 0.9$ ,  $R_2 = 0.6$ ,  $A_2 = 0.1$ , 相較於 $G_{con}(\lambda)$ 其 $G_{cav}(\lambda)$ 明顯頻寬較窄且峰值 較大。所以如圖十九所示, 有機發光體本質的放光頻譜, 強共振腔元件 將顯現較窄的頻譜(較佳的色純度)。 1896

圖十九 對元件發光頻譜之效應

一般而言當光穿透一個 $M_2$ 的鏡面,依據(4-2-1) and (4-2-2)其 $G_{int}$ 為  $R_1 \cdot R_2 A_2 (T_2 = 1 - R_2 - A_2) \mathcal{B} \Delta \lambda_{em}$ 的函數,倘若共振腔分子激發態壽命 $\tau_{cav}$ 與 在傳統非共振腔元件中的 $\tau_{con}$ 不同, $G_{int}$ 亦與 $\tau_{cav}/\tau_{con}$ 比例有關。而一般由實 驗得知<sup> $\tau_{cav}/\tau_{con}$ </sup>比例常常趨進於 1(大部份是介於 0.8 至 1 之間),因此可假 設<sup> $\tau_{cav}/\tau_{con}$ </sup>比例近似於 1。以 $\lambda_{em} = 520nm$ 的標準綠光元件為例子,在  $\Delta\lambda_{em} = 60nm \times R_1 = 0.9 \sim 0.5 \times A_2 = 0 \sim 0.25$ 以及在最低階微共振腔膜態情況下 (m = 0, l = 1),在下圖二十顯示 $R_2$ 對 $G_{int}$ 的效應,



結果顯示若需要從一個特定元件的一邊(如穿透鏡面 $M_2$ )得到正向增益 ( $G_{int} > 1$ ),則同時需維持夠大的 $R_1$ 、夠小的 $A_2$ 及合適的 $M_2(R_2)$ 。最佳增益 隨著 $R_1$ 降低與 $A_2$ 增加而下降;也就是說當 $R_1 < 0.5$ 或者 $A_2 > 0.25$ 時,是無法 察覺到微共腔造成亮度增加的現象( $G_{int} < 1$ ),而在 $A_2 = 0$ (理想狀況無損耗) 下, $G_{int}$ 可能會達到~4。若在 $R_1 = 0.9 \times A_2 = 0.1 \pm \Delta \lambda_{em} = 30 ~ 100 nm$ 時,下圖 二十一顯示所計算出的 $G_{int}$ 對 $R_2$ 的函數,



圖二十一 模擬計算 $R_2$ 對 $G_{int}$ 的影響( $\lambda_{em} = 520 nm$ ):  $\Delta \lambda_{em}$ 為變數

較窄的分子放光頻譜與腔體模態峰值較吻合(如圖二十一),因此可以在 新同腔體結構下得到最佳效益。在圖二十二中可獲得 $G_{int}$ 峰值的 $R_2$ 大小, 藉由求微分值 $d\left[G_{cav}(\lambda_{em})/G_{con}(\lambda_{em})\right]/d\left[(1-R_2-A_2)/(1-\sqrt{R_1}\sqrt{R_2})\right]/d\sqrt{R_2}=0$ ,可用  $R_2 = R_1(1-A_2)^2$ 估計 $G_{cav}(\lambda_{em})/G_{con}(\lambda_{em})$ 最大值。而最佳 $R_2$ 值事實上是略低於 此值,使 $G_{cav}(\lambda)$ 的半高寬可略大為以更匹配 $\Delta\lambda_{em}$ 。

### 4.3 具有兩金屬反射之微共振腔有機發光元件

微共振腔效應對於各種有機發光元件皆會產生影響,具強微共振腔 結構的有機發光元件可以窄化其電致發光頻譜,進而提高色純度有利於 顯示應用,由適當的微共振腔結構的設計也可能對正向亮度及亮度效益 有所增益,因此具有強微共振腔結構的有機發光元件是受重視的高效能 有機發光元件技術。 微共振腔元件之反射鏡面可以使用介質反射鏡(由高/低折射率膜層 交替組合而成的布拉格反射鏡(DBR))或反射金屬,如下圖二十二為各種 不同反射鏡面組合之微共振腔有機發光元件結構。



圖二十二 (a) 及 (b) 使用一金屬鏡面及一介電質鏡面組合成微共振腔 1896 有機發光元件之結構 (C) 使用兩個介電質鏡面組合成微共振 腔有機發光元件之結構, (d) 及 (e) 使用兩金屬鏡面組合成微 共振腔有機發光元件之結構

早期在發展共振腔有機發光元件時,Nakayama 等人及 Dodabalapur 等人在下發射型有機發光元件中,使用上反射金屬電極以及在氧化銦錫 (Indium Tin Oxide, ITO)陽極下方製作*TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>或Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub>*介質鏡面形 成微共振腔元件,相較於發光材料本身的光激發頻譜,其電致發光頻譜 大幅窄化。Tsutsui 等人使用如圖二十二(a)的元件觀察到高指向性的微共 振腔放光。直到 1996 年 Jordan 等人使用一邊為金屬鏡和一邊為無損耗 介質鏡面的微共振腔有機發光元件結構(即圖二十二(a)),證實相較於弱 共振腔有機發光元件,強共振腔有機發光元件可以大幅增加發光強度。

以光學的觀點而言,有機發光元件可視為嵌入發光源之 Fabry-Perot 共振腔(無論是強共振或弱共振),因此將針對本論文所使用的 Fabry-Perot 共振腔所屬的光學薄膜進行介紹。



## 第五章 薄膜光學

#### 5.1 薄膜光學原理

光學薄膜是指在光學元件或基板上鍍一層或多層介電質或金屬膜或 介電質與金屬膜組成之膜堆來改變光的傳遞特性。而光學薄膜之所以可 以達到改變光的傳遞特性是藉由干涉作用來達到其效果,而干涉的結 果,如反射率 R,是與膜質本身及膜界兩面的折射率 n 與 k 有關,因此 光學薄膜至少具有下列功能

- 反射率的提高及透射降低 \_\_\_
- 反射率的降低及透射提高
- 中性分光、雙色分光、偏振光分光等分光作用
- 輻射熱與發射率的控制及光通量的調變
- 相位的改變
- 光波的引導、光開關和積體光路
- 色光及色温调變
- 光資訊的記存
- 液晶顯示功能之彰顯
- 色光顯示、色光反射、偽鈔及有價証卷偽造的防止
- 光譜帶通、帶止及長波通或短波通等濾光作用

本論文將以帶通方示進行設計。

光學薄膜的功能大多為光波作用的結果,因此將把光視為一種波的 方式進行處理。光不論是來自太陽或其他光源皆可視為一種電磁波,所 以其行為將滿足 Maxwell's Equation 方程式。

$$\nabla \times E = \frac{-\partial B}{\partial t} \tag{5-1-1}$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t}$$
(5-1-2)

$$\nabla \cdot D = \rho \tag{5-1-3}$$

$$\nabla \cdot B = 0 \tag{5-1-4}$$

$$D = \sigma E; D = \varepsilon E; B = \mu H \tag{5-1-5}$$

上述公式中E為電場強度,H為磁場強度,D為電位移,B為磁場 強度,J為電流密度, $\rho$ 為電荷密度, $\sigma$ 為導電度, $\varepsilon$ 為介電常數, $\mu$ 為 導磁率。透過計算假設複數折射率N = n - ik,其中 n 為折射率的實部 而 k 為消光係數(Extinction Coefficient),最後可得 N,而E 與 H 的關係 式為

$$\frac{N}{C\mu}(\vec{S}\times\vec{E}) = H \tag{5-1-6}$$

S 為光傳播方向的單位向量。我們定義光學導納為介電質中磁場強度與電場強度之比,並定義自由空間導納

$$Y_0 \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon \circ}{\mu \circ}} \tag{5-1-7}$$

一般介質的光學導納為  $Y = \frac{N}{C\mu} = NY_0(\frac{\mu_0}{\mu})$  (5-1-8) 在光頻率中因為 $\mu \approx \mu_0$ ,所以  $Y = NY_0$ 

### 5.2 單層膜之透射與反射

如下圖二十三所示在一折射率為 Ns 的基板上,有一幾何厚度為 d、 折射率為 N 的薄膜附著。當光穿過 a 及 b 介面時,會有一相厚度的變化, 其值為  $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} Nd$ 。



圖二十三 折射率為N及光學厚度為d的薄膜在基板

若考慮a、b兩介面的邊界條件則可得

在界面a

$$E_{a} = E_{0a}^{+} + E_{0a}^{-} = E_{1a}^{+} + E_{1a}^{-}$$
 (5-2-1)

$$H_{a} = H_{0a}^{+} + H_{0a}^{-} = H_{1a}^{+} + H_{1a}^{-}$$
 (5-2-2)

由(4-1-6)式,(4-2-2)可改寫成

$$\eta_0 E_a = \eta_0 E_{0a}^{+} - \eta_0 E_{0a}^{-} = \eta E_{1a}^{+} - \eta E_{1a}^{-}$$
(5-2-3)

在界面b

$$E_{b} = E_{1b}^{+} + E_{1b}^{-}$$
 (5-2-4)

$$H_{b} = H_{1b}^{+} + H_{1b}^{-}$$
 (5-2-5)

或 
$$\eta E_b = \eta E_{1b}^{+} - \eta E_{1b}^{-}$$
 (5-2-6)

由於電場在薄膜由界面 a 到界面 b 仍有相位差的存在,因此

$$E_{1a}^{+} = E_{1b}^{+} e^{i\delta}$$
 (5-2-7)

$$E_{1a}^{-} = E_{1b}^{-} e^{-i\delta}$$
 (5-2-8)

由上述式子(4-2-4)、(4-2-5)可得

$$E_{1b}^{+} = \frac{\eta E_b + H_b}{2\eta}$$
 (5-2-9)

$$E_{1b}^{-} = \frac{\eta E_b + H_b}{2\eta}$$
 (5-2-10)

由上述式子(5-2-7)/(5-2-8)/(5-2-9) and (5-2-10)可得

$$E_{a} = E_{1a}^{+} + E_{1a}^{-} = E_{b} \cos \delta + H_{b} (\frac{i \sin \delta}{\eta})$$

$$H_{a} = H_{1a}^{+} + H_{1a}^{-} = E_{b} (i \eta \sin \delta) + H_{b} \cos \delta$$
(5-2-12)
(5-2-12)

若將式子(4-2-11) and (4-2-12)以矩陣進行表示,可得

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{\eta} \sin \delta \\ i\eta \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_a \\ H_b \end{bmatrix}$$
(5-2-13)

$$\Rightarrow \qquad M = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{\eta} \sin \delta \\ i\eta \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix}$$
(5-2-14)

上述特徵矩陣 M 代表單層膜的特性,且由(5-2-13)可看出其連結了 a、b 界面間電磁場的關係。

為了引入光學導納的觀念,將(5-2-13)式左右兩邊分別除以 $E_b$ ,則  $Y_b = \frac{H_b}{E_b}$ 等於基板的導納,而上述(5-2-13)可改寫成

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{\eta} \sin \delta \\ i\eta \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ y_s \end{bmatrix}$$
(5-2-15)  
其中B、C代表整個結構的特徵矩陣。

等效導納 
$$Y = \frac{B}{C}$$
 (5-2-16)

反射係數 
$$\rho = \frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}$$
 (5-2-17)

透射係數 
$$\tau = \frac{2\eta_0}{\eta_0 B + C}$$
 (5-2-18)

反射率 
$$R = |\rho|^2 = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}\right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C}\right)^*$$
 (5-2-19)

透射率 
$$T = \frac{\operatorname{Re}(Y_s)}{Y_0} |\tau|^2 = \frac{4\eta_0 R_e(y_s)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*}$$
 (5-2-20)

倘若薄膜與基板都不具吸收時 (k=0),則 N=n、N<sub>s</sub>=n<sub>s</sub>,此時特性 1896 矩陣與反射率 R、透射率 T 之關係將具有下列三個特性

(1) 矩陣之行列式等於1。

(2) 當膜層的相厚度增加π時,則厚度將增加半波長(二分之一波厚)的膜 矩陣特性將不變,所以也稱為半波厚(Half-wave layer)為虛設層

(Absentee Layer) •

(3) 當膜厚  $nd = m \cdot \frac{1}{4} \lambda_0$ 時,  $\frac{\partial R}{\partial (nd)} = 0$ 

m=偶數時極為上述(2)的狀況。

m=奇數時, R 將會有極大值或極小值, 而大小將依 n 大於或小於 n<sub>s</sub>來 決定。 依據上述膜矩陣的特性,對於膜層鍍在基板上將知到下述狀況,因 此先假設R。為沒有鍍膜的基板反射率

- (1) 系統反射率將隨著膜層厚度的增加將遠離R。。
- (2) 在膜層厚度達到四分之一波長或相厚度達 90 度時,反射率將達到極

值。

(3) 膜厚再加厚時會重覆上述狀況。

依上述結論套在圖十,基板折射率為 1.52 且  $\delta = 90^{\circ}$ 時, (5-2-15)將修正 為  $\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{i}{n} \\ in & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix}$ 因此等效光學導納為 $Y = \frac{C}{B} = \frac{n^2}{n_s}$ (5-2-21) 穿透率極值為  $T = \frac{4n_0 \frac{n^2}{n_s}}{\left|n_0 + \frac{n^2}{n_s}\right|^2}$ (5-2-22) 反射率極值為  $R = \left|\frac{n_0 - \frac{n^2}{n_s}}{n_0 + \frac{n^2}{n_s}}\right|^2$ (5-2-23)

與基板反射率 $R_s = \left(\frac{n_0 - n_s}{n_0 + n_s}\right)^2$ 相比較得知當 $n > n_s$ 時,  $R > R_s$ ,  $n < n_s$ 時,  $R < R_s$ , ,  $D < n_s$ 時,  $R < R_s$ 

倘若膜層具有吸收性,將分成下列兩種進行探討

(1) 具微量吸收之介電質膜( $N=n-ik,k \ll n$ ):因膜層結構不完整或化學

組合不完全或參有雜質造成。

(2) k值比 n 值大的金屬膜:因吸收大大而使整體膜系的透射率 T 隨著金

屬膜的厚度而下降,因此針對有吸收性的膜層使用尚需針對其用途進行 選擇。

上述皆是以垂直入射(光線平行於法線進入到膜層)到膜層內進行探討,倘若光線入射到膜層不再平行於法線時矩陣方程式(2-1-15)仍可適用,除了矩陣中的相厚度 $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} Nd$ 將修正為 $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} Nd \cos\theta$ 外,各介電質的折射率將依P-偏振光或S-偏振光進行調變為 $\eta_P = \frac{n}{\cos\theta}$ 

 $\mathcal{B} \eta_s = n\cos\theta$ ,因此 P-偏振光及 S- 偏振光的反射率將會被修正為





圖二十四 基板上的多層膜簡化為單層膜

在多層膜的狀況下,膜矩陣將變為

 $\begin{bmatrix} B\\ C \end{bmatrix} = \begin{cases} q\\ \pi\\ j=1 \end{cases} \begin{bmatrix} \cos \delta_{j} & \frac{i}{\eta_{i}} \sin \delta_{i} \\ i\eta_{j} \sin \delta_{j} & \cos \delta_{j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1\\ \eta_{s} \end{bmatrix}$ (5-3-1) 其中  $\delta_{j} = \frac{2\pi}{\lambda} \eta_{j} d_{j}$ , q 為總膜層數量,  $\delta_{j} \in \eta_{j}$ 分別代表著第 j 層的相厚 度及折射率,而入為監控波長。

由(5-3-1)式可知道穿透率與相厚度有相關性,當nd定義為光學厚

度時,穿透率將在光學厚度為四分之一監控波長的整數倍時達到極值。 也就是說當固定監控波長時,穿透率將會隨著厚度而變化。

倘若膜層系統有吸收時,仍可有(5-3-1)進行運算。此時透射率將 會被修正為  $T = \frac{(1-R)\operatorname{Re}(Y_s)}{\operatorname{Re}(BC^*)}$ 而吸收率 A 將依能量守恆定律可得  $A = 1 - R - T = (1-R) \left[ 1 - \frac{\operatorname{Re}(Y_s)}{\operatorname{Re}(BC^*)} \right]$ 

#### 5.4 帶通濾光片

带通濾光片(Band-Pass Filter)是指某段波域內透射率很高而其兩 旁透射率很低的濾光片,而帶通濾光片依據型態可分為寬帶濾光片及窄 帶濾光片,而區分的方式為  $\Delta \lambda_h / \lambda_0 > 15\%$  時將其帶通濾光片稱為寬帶濾 光片,而當  $\Delta \lambda_h / \lambda_0 < 5\%$  時我們稱之為窄帶濾光片,其中 $\lambda_0$ 為通帶之中心 1896 波長,而  $\Delta \lambda_h$ 為最大透射率一半值之波寬簡稱為半寬高。

由公式
$$T = \frac{T_a T_b}{\left[1 - \left(R_a^{-} R_b^{+}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2} \left[1 + \frac{4\sqrt{R_a^{-} R_b^{+}}}{1 - \left(R_a^{-} R_b^{+}\right)^{\frac{1}{2}}} \sin^2\left(\frac{\phi_a + \phi_b}{2} - \frac{2\pi}{\lambda}nd\right)\right]^{-1}$$
,通

帶之透設率為 $T = \frac{T_a T_b}{\left[1 - \left(R_a^{-} R_b^{+}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2} \left[\frac{1}{1 + F \sin^2\left(\frac{1}{2}(\phi_a + \phi_b) - \frac{2\pi}{\lambda}nd\right)}\right]$ , 其中 F 為銳

度係數
$$F = \frac{4(R_a R_b)^{\frac{1}{2}}}{\left[1 - (R_a R_b)^{\frac{1}{2}}\right]^2}$$
,相關分析如下

(1) 中心波位:中心波位值應發生在 $\phi = \frac{2\pi}{\lambda_p} nd - \frac{\phi_a + \phi_b}{2} = m\pi$ , m = 0;

$$m=\pm 1$$
,  $m=\pm 2$ ;  $m=\pm 3$ ; ....., 也就是 $\frac{1}{\lambda_p}=\frac{1}{2nd}\left(m+\frac{\phi_a+\phi_b}{2\pi}\right)$ 

m 為級次,一般為 $\phi_a + \phi_b$ 為正值,所以當介電質空間層膜厚為二分之 一波長 $(\lambda = \lambda_0)$ 的整數倍時,中心波位 $\lambda_p$ 會比波長 $\lambda_0$ 短些,若 $\phi$ 為橫座標, 如下圖二十五所示可以看到每格 $\pi$ 有一高透射帶。



圖二十六 以¢為橫座標, m=1 透射帶

當級次 m=1 時長波區沒有透射。短波透射峰值在 $\lambda = \lambda_0/m$ 。倘若當 m=2 長波區有一透射在 $\lambda = 2\lambda_0$ ,其餘則在 $2\lambda_0/m$ 。 (2) 带通之半寬高 $\Delta \lambda_h$ :半寬高是指 $T = (1/2)T_{max}$ 處的波寬。

若空間層兩邊為對稱之高反射鏡,則 $R_a = R_b$ 則 $\Delta\lambda_h = \frac{(1-R_1)}{m\pi\sqrt{R_1}}\lambda_0$ 

若空間層兩邊反射率不同,則 $R_a = R_1, R_b = R_1 - \Delta$ 則 $\Delta \lambda_h \approx \frac{\left(1 - R_1 + \frac{1}{2}\Delta\right)}{m\pi\sqrt{R_1 - \frac{1}{2}\Delta}}\lambda_0$ 

所以為了使半寬高變窄可提高級次 m 也就是將介電值空間層膜厚加 厚或提高反射鏡之反射率。

窄带濾光片為本次論文設計的主軸,而最簡單的窄帶濾光片

(Narrowband Pass Filter)是依據多光束干涉形成之 Fabry-Perot 型膜系, 如圖二十七即在平行的平面板兩邊鍍上反射率一樣高反射的金屬膜,或 者如圖二十八在兩平面上鍍高反射率金屬膜其中間夾一層空間環;這兩 1896 種窄帶濾光片兩面必須要很平行,且基板的平整度要求也很高,再者由 於金屬膜具有吸收將造成Tmax 無法很高且不能很窄,倘若將金屬膜改以介 電質的高反射膜膜堆代替將可獲得改善。



圖二十七 利用平行明面板當空間層



圖二十八 Fabry-Perot 型窄帶濾光片

### 5.5 設計具有 Fabry-Perot 型窄帶濾光的有機發光二極體

隨後將依上述原理以 MATLAB 軟體模擬設計,將原先上發射型白光 有機發光二極體搭配彩色濾光片的結構 Air/Color Filter/WOLED,在陰極 部份加上具有為共振腔效應布拉格反射鏡的 Fabry-Perot 型窄帶濾光 器,將半寬高變窄的特性進行色彩萃取。如下圖二十九所示首先選定TiO<sub>2</sub> 及 MgF<sub>2</sub>當做布拉格反射鏡的高低折射率元素,而空間層的部份則是以 SiO<sub>2</sub>進行。



圖二十九 布拉格反射鏡的 Fabry-Perot 型窄帶濾光器

首先我們由下圖三十 ~ 圖三十三分別所示為結構白光有機發光二 極體 WOLED、RGB 彩色濾光片、RGB 彩色濾光片KGB 彩色濾光片搭配白光有機發光二



圖三十一 彩色濾光片紅/綠/藍色發光頻譜



圖三十二 WOLED 與其當背光源時的彩色濾光片發光頻譜



由圖三十二的白光有機發光二極體 + 彩色濾光片的發光頻譜可以 發現雖然透過彩色濾光片可以將有機發光二極體進行全彩化而使用在面 板或手機等產品上以取代現有的發光二極體或冷陰極燈管(Cold Cathode Fluorescent Lamp, CCFL)為發光源,但由於本身彩色濾光三原色的半寬 高較寬的原故,因此其白光有機發光二極體加上彩色濾光片全彩化後的 色域(Color Gamut 約 75%)如下圖三十所示將較 NTSC 來得小,



這樣即使在面板及手機等產品上雖然可以有全彩化的表現,但其色彩的 表示並不是很純,因此我們將如同上述 5.1 所示,在 Air/Color Filter/WOLED 結構間加入具同微共振腔原理的窄帶濾光片,將半寬高變 窄的特性進行色彩萃取。首先預計設計一款將空間層的光學厚度加厚以 形成帶通濾光片,此時藉由光在空間層下可以有三個 Band-Pass 的出 光,此時光線穿過彩色濾光片後色彩將被純化,下圖三十五 ~ 圖三十七 分別是將空間層的厚度分別變更為 730 nm ~ 800 nm 時的 Air/Color Filter/Band-Pass Filter/WOLED 後的頻譜、結構圖及色域圖。



圖三十五 WOLED 搭配 DBR730nm、DBR750nm、



圖三十六 WOLED 搭配 DBR730nm、DBR750nm、

DBR770nm、DBR800nm+Color Filter 結構圖



圖三十七 WOLED 搭配 DBR 厚度變更及彩色濾光片色域圖

此時再加上 RGB 彩色濾光片後,其色域將如下圖三十五由原先的 75.5% 1896 提升到最大如下表二為 107.8%。

Tune	Red		Green		Blue		NTCOM
туре	×	У	х	У	x	У	NTSC 76
WOLED+彩色濾光片	0.680	0.320	0.353	0.603	0.139	0.058	75.5%
WOLED+730nm+彩色濾光片	0.669	0.331	0.274	0.635	0.142	0.047	86.0%
WOLED+750nm+彩色濾光片	0.683	0.317	0.233	0.698	0.121	0.045	103.8%
WOLED+770nm+彩色濾光片	0.694	0.306	0.234	0.707	0.138	0.050	107.8%
WOLED+800nm+彩色濾光片	0.703	0.297	0.294	0.672	0.129	0.067	97.7%

表二 WOLED 與彩色濾光片及 DBR+彩色濾光片三原色色彩座標與色域

比較

上述模擬數據為同時產生三波段的 Band-Pass 的方式進行色彩的萃取。另外將嘗試以三組不同的共振腔體厚度搭配 RGB 頻譜進行設計以進

行色彩萃取,首先由下圖三十七得知當共振腔體厚度降低時,其最大穿透率將隨之改變,因最大穿透率隨共振腔體厚度進行改變,如下圖三十八、圖三十九、圖四十、圖四十一、圖四十二及圖四十三所示,隨著 RGB 彩色濾光片的出光將造成三原色因共振腔效應造成半寬高縮小,



圖三十八 共振腔體厚度降低時的發光頻譜



圖三十九 WOLED+DBR 厚度變更與紅色濾光片搭配結構圖



圖四十 WOLED+DBR 厚度變更與紅色濾光片搭配後發光頻譜



圖四十一 WOLED+DBR 厚度變更與紅色濾光片搭配後色域圖



圖四十二 WOLED+DBR 厚度變更與綠色濾光片搭配結構圖



圖四十三 WOLED+DBR 厚度變更與綠色濾光片搭配後發光頻譜



圖四十五 WOLED+DBR 厚度變更與藍色濾光片搭配結構圖



圖四十六 WOLED+DBR 厚度變更與藍色濾光片搭配後發光頻譜



圖四十七 WOLED+DBR 厚度變更與藍色濾光片搭配後色域圖

## 第六章 結論

- 由上述所設計具有共振腔效應的布拉格反射鏡體窄帶濾光片,藉由空間層的厚度改變光的干涉行為、光的半寬高及波峰的波段。
- II. 藉由光的波型改變達到 Band-Pass 模式並將色彩進行萃取。
- III. 色彩進行萃取不但可以將 RGB 三原色進行純化外,其色域也將之提升,如此若應用在 OLED 的面板上可將提升色彩的飽和度,使其顏色更加銳利。



# 參考文獻:

- M. Pope, H. Kallmann, P. Mabnante, Journal of Chemical Physics, "Electroluminescence in Organic Crystals", 38,2024(1963)
- 2 W. Helfrich, W. G. Schneider, Physical Review Letters," On the theory of filamentary double injection and electroluminescence in molecular crystals ",14,229(1965)
- <sup>3</sup> C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, Journal of Applied Physics," Electroluminescence of doped organic thin films",65,3610(1989)
- 4 C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, Japanese Journal of Applied Physics Part," Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure",2,27,L2713(1988)
- 5 M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, Chemical Physics Letters," Double-heterostructure electroluminescent device with cyanine-dye bimolecular layer as an emitter ",178,488(1991)
- J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K.Nagai, Applied Physics Letters," Organic electroluminescent devices based on molecularly doped polymers",61,761(1992)
- 7 S. Seki, Y. Sawada, T. Nishide, Tbin Solid Films," Indium tin-oxide thin films prepared by dip-coating of indium diacetate monohydroxide and tin dichloride",388,22(2001)
- 8 M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, Journal of Luminescence," Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium – tin-oxide surface",87,1165(2000)
- 9 J. S. Kim, M. Granstrom, R.H.Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, F.Cacialli, "Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance", Journal of Applied Physics, 84, 6859 (1998)
- 10 S.K. So1, W.K.Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung, C.F.Kwong, Applied Physics A," Surface preparation and characterization of indium tin oxide

substrates for organic electroluminescent devices",,68,447(1999)

- 11 M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, "Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices", Journal of Applied Physics, 86,1688(1999)
- 12 M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, A. Winnacker, Applied Physics A," White Light Emission from Organic LEDs Utilizing Spiro Compounds with High-Temperature Stability ",68,387(1999)
- 13 M. Stoβel , J. Staudigel , F. Steuber , J. Blassing , J. Simmerer , A. Winnacker , H. Neuner , D.Metzdorf , H. –H. Johannes, W. Kowalsky , Synth. Met.,19,111(2000)
- 14 K. Seki, N. Hayachi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, H. Ishii, Tbin Solid Films," Electronic structure of organic/metal interfaces ",393,298(2001)
- 15 S.K. So1, W.K.Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung, C.F.Kwong, Applied Physics A," Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices ",68,447(1999)
- 16 M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, Journal of Applied Physics, "Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices ",86,1688(1999)
- 17 M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, A. Winnacker, Applied Physics A," White Light Emission from Organic LEDs Utilizing Spiro Compounds with High–Temperature Stability ",68,387(1999)
- 18 陳金鑫,黃孝文,<u>OLED:有機電激發光材料與元件</u>,初版,台灣, 五南圖書出版,民國九十四年
- 19 陳金鑫,陳錦地,吳忠幟,<u>白光 OLED 照明</u>,台灣,五南圖書出版, 2009
- 20 李正中, 薄膜光學與鍍膜技術, 第六版, 台灣, 藝軒圖書出版, 2009
- 21 M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals", Journal of Chemistry Physics, 38, 2024, December 1962
- 22 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic Electroluminescent diodes", <u>Applied</u> <u>Physics Letters</u>, 51(12), 913, September 1987
- 23 J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated

polymers", Nature, 347, 539, October 1990

- 24 H. C. Su, et al., "Highly Efficient Orange and Green Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Ir<sup>III</sup> Complexes with Enhanced Steric Hindrance", <u>Advanced Functional Materials</u>, 17, 1019, April 2007
- 25 H.-C. Su, et al., "Efficient solid-state host-guest light-emitting electrochemical cells based on cationic transition metal complexes", <u>Applied Physics Letters</u>, 89, 261118, Decebmer 2006
- 26 H.-C. Su, et al., "Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes", <u>Journal of</u> <u>American Chemical Society</u>, 130, 3413, February 2008.
- 27 H.-C. Su, et al., "Decreased Turn-On Times of Single-Component Light-Emitting Electrochemical Cells by Tethering an Ionic Iridium Complex with Imidazolium Moieties", <u>Chemistry an Asian Journal</u>, 3, 1922, November 2008.
- 28 H.-C. Su, et al., "Solid-state light-emitting electrochemical cells employing phosphor-sensitized fluorescence", <u>Journal Materials</u> <u>Chemistry</u>, 20, 5521, November 2010
- 29 D. F O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, <u>Applied Physics Letters</u>.74, November 1999
- 30 M. A. Baldo, et al., "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer", <u>Nature</u>, 403, 750, February 2000
- 31 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
- 32 P. N. Murgatroyd," Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect ", Journal of Physics. 3, 151, February 1970
- 33 J. Frenkel, <u>Phys</u>. Rev.," On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors", 54, 647, October 1938.
- 34 M. A. Lambert and P. Mark, "current Injection in Solids", New York:

Academic, 1970.

- 35 S. Barth, U. Wolf, H. Bassler, P. Muller, H. Riel, h. Westweber, P. F. Seidler, and W. Riess, "Photogeneration and transport of charge carriers in hybrid materials of conjugated polymers and dye-sensitized TiO2," Phys. Rev., B 60, 8791, September 1999
- M. Kiy, I. Biaggio, M. Koehler, and P. gunter, <u>Applied Physics Letters</u>, 80, 4366, March 2002
- 37 A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and Julia M. Philips," Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes "<u>Journal of Applied Physics</u>, 80, 6954, December 1996
- 38 E. F. Schubert, N. E. J. Hunt, M. Micovic, R. J. Malik, D.L. Sivco, A. Y. Cho, and G. J. Zydzik, "Highly Efficient Light-Emitting Diodes with Microcavitys", <u>SCIENCE</u>, 265, 943, April 1994
- 39 S. Tokito, T. Tsutsui, Y. Taga, "Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions ",<u>Journal of</u> <u>Applied Physics</u>, 86, 2407, May 1999
- 40 S.R.forrest, D. D. C. Bradley, M. E. Thompson, "Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices", <u>Advanced Materials</u>, 15,1043, September 2003
- 41 Colorimety, commission Internationale de l'Eclairage(CIE), Paris, 1986
- 42 Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources, Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), Paris, 1974.
- 43 S. T. Parker, et al., "Improved Turn-on Times of Iridium Electroluminescent Devices by Use of Ionic Liquids", <u>Chemistry of</u> <u>Materials</u>, 17, 3187, June 2005

- 44 A. B. Tamayo, et al., "Cationic Bis-cyclometalated Iridium(III) Diimine Complexes and Their Use in Efficient Blue, Green, and Red Electroluminescent Devices", <u>Inorganic Chemistry</u>, 44, 8723, November 2005
- 45 Organic microcavity light-emitting diodes with metal mirrors dependence of the emission wavelength on the viewing angle, Aleksandra B. Djuris<sup>\*</sup> ic<sup>\*</sup> and Aleksandar D. Rakic, Dec 2002
- 46 Observation of spontaneous emission lifetime change of dye-containing Langmuir--Blodgett films in optical microcavities, Apl, 1991
- 47 Spontaneous emission and laser oscillation properties of microcavities containing a dye solution, f-1. Yokoyama, M. Suzukisal and Y. Nambu, Apl, 1991
- 48 Enhanced spectral power density and reduced linewidth at 1.3 mum in an InGaAsP quantum well resonant-cavity light-emitting diode, N. E. J. Hunt,
  E. F. Schubert, R. A. Logan, and G. J. Zydzik, Apl. 1992
- 49 Giant enhancement of luminescence intensity in Er-doped SiSiO[sub 2] resonant cavities, E. F. Schubert, A. M. Vredenberg, N. E. J. Hunt, Y. H. Wong, P. C. Becker, J. M. Poate , D. C. Jacobson, L. C. Feldman, and G. J. Zydzik , Apl. 1992
- 50 J. Kido, et al., "White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(*N*-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes", <u>Applied Physics Letters</u>, 64, 815, November 1993
- 51 B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, "White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting", <u>Advanced Materials</u>, 16, 1585, September 2004
- 52 X. Gong, et al., "Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-Light Emission with High Efficiency", <u>Advanced Materials</u>, 17, 2053, September 2005
- J. Huang, et al., "Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices", <u>Advanced Materials</u>, 18, 114, January 2006

54 H. C. Su, et al., "Highly Efficient Orange and Green Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Ir<sup>III</sup> Complexes with Enhanced Steric Hindrance", <u>Advanced Functional Materials</u>, 17, 1019, April 2007

