

國立交通大學  
光電工程研究所  
碩士論文

高效率白光有機發光二極體之研究

Study Forward the Fabrication of High-Efficiency White Organic  
Light-Emitting Diodes

研究生：馬嘉偉  
指導教授：陳金鑫 博士  
謝漢萍 博士

中華民國 九十五年 七月

高效率白光有機發光二極體

Study Forward the Fabrication of High Efficiency White Organic  
Light-Emitting Diode

研究生：馬嘉偉

Student : Jia-Wei Ma

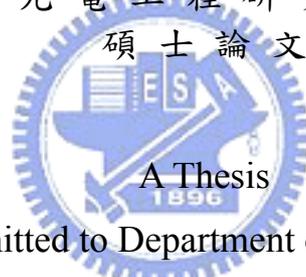
指導教授：陳金鑫博士

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

謝漢萍博士

Dr. Han-Ping Shieh

國立交通大學  
光電工程研究所  
碩士論文



Submitted to Department of Photonics  
College of Electrical & 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

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

## 會議文獻(Presentations)

1. Chan-Ching Chang, Shiao-Wen Hwang, Ming-Ta Hsieh, Jia-Wei Ma, Chin H. Chen, Jenn-Fang Chen, IDW/AD'05, p.687
2. Jia-Wei Ma, Shiao-Wen Hwang, Chan-Ching Chang, Shih Feng Hsu, Chin H. Chen, SID 06 DIGEST, 964



# 高效率白光有機發光二極體之研究

研究生：馬嘉偉

指導教授：陳金鑫博士

謝漢萍博士

國立交通大學光電工程研究所

## 摘 要



一個高效率的元件可由高效率的磷光材料，或是摻雜 p 型和 n 型的物質而使元件的電壓大幅降低而達到高效率。基於上述本論文探討兩個高效率的元件：一是利用高效率的磷光天藍光客發光體，iridium(III)bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C<sup>2'</sup>) picolinate (FIrpic)和高效率的磷光黃光客發光體，(2-2'-(4-fluorophenyl)benzothiazolato-N,C<sup>2'</sup>) platinum ( acetylacetonate ) (Pt(F-bt)acac)，以具有高能階 1,3-Bis(carbazol-9-yl)-benzene (mCP)為主發光體。利用黃光客發光體平面分子特性，產生堆疊使得兩分子間鉑重金屬產生作用而形成活化複體(Excimer)，使得該頻譜產生紅位移現象再搭配天藍光而得到寬頻譜的白光。該元件最大電流效率為 19.68 cd/A，最大外部量子效率為 10.94%，色座標為(0.399,0.453)且色偏 x, y

值小於 0.02 之白光。

另外以  $\text{WO}_3$  和  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  分別摻雜於電洞傳輸層 (N,N'-diphenyl-N,N'-(2-naphthyl)-4,4'-diamine, NPB) 和電子傳輸層 (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline, BPhen) 當作 p 型和 n 型。藉由在電子傳輸層和發光層中間加入藍光發光層 (雙層發光層)，在配合有效的電洞阻擋層 (1,1-Bis [N,N-di(p-tolyl)amin-ophenyl]-cyclohexane TPAC) 和電子阻擋層 (BPhen) 可以改善元件隨不同電流密度下色偏的情況 (相對於單層發光層)。可得到最大電流效率為 10.13 cd/A，最大能量效率為 10.48 lm/W，色座標為 (0.319,0.427) 且在 100~2000 nits 下色偏(x,y)值小於 0.02 之白光。

接著將 p-i-n 白光元件串聯，由於尚未將其最佳化使得光學滿足建設性干涉。因此該元件的電壓為一個白光元件的兩倍但效率卻只有 1.6 倍。該元件最大電流效率為 16.7 cd/A，最大能量效率為 7.79 lm/W，色座標為 (0.266,0.402) 且色偏分別在 200~4000 nits 下及視角 0~60 度下色偏分別小於 0.02 和 0.03 之白光。

# Study Forward the Fabrication of High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diode

Student : Jia-Wei Ma

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

Dr. Han-Ping Shieh

Institute of Electro-Optical Engineering  
National Chiao Tung University



We have demonstrated high-efficiency i-i-i three-wavelength WOLEDs with a new orange phosphorescent dopant of Pt complex which produces excimer emission including green, yellow and red region of visible spectrum. A maximum EQE of 10.94%, luminance efficiency of 19.68 cd/A, NTSC ratio of 60.9% and a stable chromaticity with a near constant CIE coordinates under different drive current conditions were achieved. We also demonstrated a high-efficiency two-wavelength and also color stable p-i-n white device with double emitting layer and two blocking layer of TAPC and BPhen, that achieved a power efficiency of  $9.2 \text{ lmW}^{-1}$  (maximum :  $10.48 \text{ lmW}^{-1}$ ), current efficiency of

9.86  $\text{cdA}^{-1}$  (maximum : 10.13  $\text{cdA}^{-1}$ ) at  $1000 \text{ cdm}^{-2}$ , NTSC ratio of 60.9% and the change of  $\text{CIE}_{(x,y)}$  coordinate from 100 to  $2000 \text{ cdm}^{-2}$  was less than (0.02, 0.02). Furthermore, we stacked two p-i-n WOLEDs. A color stable and high-efficiency two-unit WOLEDs achieved a power efficiency of  $6.16 \text{ lmW}^{-1}$  (maximum :  $7.79 \text{ lmW}^{-1}$ ), current efficiency of  $16.7 \text{ cdA}^{-1}$  (maximum :  $16.78 \text{ cdA}^{-1}$ ) at  $20 \text{ mAcm}^{-2}$ , NTSC ratio of 60.9%. The change of  $\text{CIE}_{(x,y)}$  coordinate of this stacked WOLEDs are essentially unchanged from luminance of 200 to  $4000 \text{ cdm}^{-2}$  and with respect to viewing angle of  $0\sim 60^\circ$  .



## 謝誌(Acknowledgment)

轉眼間，交通大學的碩士生涯即將接近尾聲了，仔細回想，無限感慨點滴在心頭。能順利完成此論文，最要感謝指導教授陳金鑫博士和謝漢萍博士的殷切教誨，除了專業領域的指導外，更重要的是拓展自我的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皇銘老師、陳登銘老師、謝宗雍老師對於論文的修改與指導，如此才能讓我的論文更趨完整。

來這實驗室已快兩年了，認識了許多同甘共苦的好夥伴，無論在學術上或生活上都有豐碩的收穫。首先要特別感謝孝文和士峯學長，士峯學長是帶我進入有機光電領域的啟蒙者，很熱心的教導及幫助我，很感謝學長對我的照顧；而孝文學長也給我在實驗上很大的幫忙，透過和學長的討論克服許多實驗上的困難才能使這本論文更加完整。感謝學長世男、展晴、孟寰、曜杉、達雅在我遇到困難時給我的建議和鼓勵；還有已畢業的學長榮安、世文、孟庭、家銘、志鴻、啟宏、治明在我碩一的時候也給我很大的幫助；思邑、睿志則是兩年來一起討論、奮鬥、扶持的好同伴，希望大家都能往心目中的方向繼續前進；感謝學弟圃成、超榮、仲威、世龍的支持與幫助；實驗室助理俊雄在真空與機械技術方面的協助還有實驗室行政助理美貞兩年來的照顧，祝大家今後一切順利。

也要謝謝好友世瑋、坤憲、家榮、之翔、宜興、博文、裕康等人，時

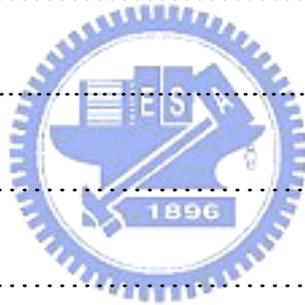
常給我幫助與鼓勵，讓我有勇氣與信心去面對挑戰；還有一直陪在我身旁，與我一同分享喜怒哀樂的佳臻，替我分擔許多憂愁與困擾，感謝妳。兩年的時間，要感謝的人實在太多，無法一一詳述，但衷心的感謝所有幫助過我的人，謝謝。

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，我會更加努力，謹以此論文獻給我最愛的你們。



# 目 錄

會議文獻.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	IV
謝誌.....	VI
目錄.....	VIII
圖目錄.....	XI
圖式目錄.....	XII
表目錄.....	XVI
壹、緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機電激發光二極體(OLED)之簡介.....	1
1.3 OLED 全彩化的介紹.....	5
1.4 白光文獻回顧.....	7
1.4.1 單層式白光.....	11
1.4.2 多層式白光.....	14
1.4.3 活化錯合物白光.....	22



1.4.4	單一化合物的白光.....	25
1.4.5	高效率的 p-i-n 白光和串聯式結構.....	26
貳、	研究動機.....	33
參、	實驗部分.....	35
3.1	實驗流程圖.....	35
3.2	實驗材料.....	36
3.2.1	蒸鍍材料.....	36
3.2.2	基板.....	37
3.2.3	其它耗材.....	37
3.3	元件製作步驟.....	37
3.3.1	ITO 基板清洗.....	37
3.3.2	ITO 前處理.....	38
3.3.3	薄膜蒸鍍.....	39
3.3.4	元件封裝.....	41
3.3.5	元件特性及壽命測試.....	42
肆、	結果與討論.....	44
4.1	磷光激發複體白光元件.....	44
4.2	p-i-n 白光元件.....	64
4.3	2-unit 白光元件.....	78

伍、結論.....	83
參考文獻.....	85
Biography.....	95



## 圖目錄

圖 1.1	有機發光二極體元件結構圖.....	2
圖 1.2	全彩化 OLED 技術示意圖.....	7
圖 1.3	(a)主發光體的放射光譜和客發光體的吸收光譜的重疊 (b) Förster energy transfer 和 Dexter energy transfer 的示意圖.....	9
圖 1.4	能階示意圖.....	10
圖 1.5	單層式結構示意圖.....	11
圖 1.6	以磷光為增感劑的示意圖.....	14
圖 1.7	多層式白光結構示意圖.....	15
圖 1.8	以磷光為增感劑的示意圖.....	17
圖 1.9	螢光藍光能量轉移給磷光黃光的示意圖.....	21
圖 1.10	活化激發複體示意圖.....	23
圖 1.11	活化激發複體之能階示意圖.....	24
圖 1.12	(a) n-type 的能階圖 (b) p-type 的能階圖.....	27
圖 1.13	1-unit 和 tandem OLEDs 結構示意圖.....	20
圖 1.14	(a)在 1-unit 四種模態的比例 (b) 在 2-unit 四種模態的比例.....	30
圖 1.15	unit 的個數與正面光強度的特性.....	31

圖 3.1	薄膜蒸鍍單元示意圖.....	39
圖 3.2	蒸鍍機之內部配置圖.....	40
圖 3.3	元件發光面積示意圖.....	41
圖 3.4	封裝單元示意圖.....	42
圖 3.5	元件穩定度測試之示意圖.....	43
圖 4.1	(a) 四種不同取代基的分子結構 (b) D3 的 X 光繞射分析.....	45
圖 4.2	D1、D2、D3、D4 之 PL 光譜圖.....	46
圖 4.3	元件結構和在 20 mAcm <sup>-2</sup> EL 頻譜.....	47
圖 4.4	(a) 元件 A 結構 (b) 5、7、9 % D2 元件在 20 mAcm <sup>-2</sup> EL 頻譜, inset: 電流密度和電流效率的關係圖.....	49
圖 4.5	(a) 元件 B 結構 (b) 在 20 mAcm <sup>-2</sup> 的 EL 頻譜.....	50
圖 4.6	(a) 元件 C、D、E 的結構 (b) 元件 C、D、E 的頻譜.....	51
圖 4.7	(a) 元件 C 隨著不同電流密度下的頻譜 (b) 為濾光片對於三種原色的穿透度以及 (c) 為元件 C 的 EL 頻譜透過濾光片濾出的三種原色 (R、G、B).....	53
圖 4.8	mCP、CBP、Flrpic 能階示意圖.....	54
圖 4.9	(a) 元件 F 的結構 (b) 元件 F 的頻譜.....	55

圖 4.10	(a) 電壓-電流密度的特性 (b) 電流密度-電流效率的特性.....	56
圖 4.11	(a) 元件 G、H、I、J 的結構 (b) 元件 G、H、I、J 的頻譜 (c) 元件 G、H、I、J 電壓-電流密度的特性 (d) 元件 G、H、I、J 電流密度-電流效率的特性.....	57
圖 4.12	(a) 元件 K、L 的結構 (b) 元件 K、L 的頻譜 (c) 元件 K、L 電壓-電流密度的特性 (d) 元件 K、L 電流密度-電流效率的特性.....	60
圖 4.13	(a) 元件 M、N、O、P 的結構 (b) 元件 M、N、O、P 的頻譜.....	61
圖 4.14	(a) 電流密度-電流效率的特性 (b) 電流密度-外部量子效率的特性.....	62
圖 4.15	(a) 元件 O 在不同亮度下的頻譜 (b) 元件 O 再 $20\text{mAcm}^{-2}$ 下透過濾光片所濾出的三種原色.....	63
圖 4.16	Pt(F-bt)acac 的吸收光譜和 Flrpic 的放射光譜.....	64
圖 4.17	2-TNATA、 $\text{WO}_3$ 、2-TNATA： $\text{WO}_3$ 的紅外線吸收光譜.....	66
圖 4.18	(a) 元件 A 結構 (b) 元件 A 隨著不同電流密度下其頻譜的變	

	化.....	67
圖 4.19	single emitting layer 能階示意圖.....	68
圖 4.20	(a) 元件 B 結構 (b) 元件 B 隨著不同電流密度下其頻譜的變化.....	69
圖 4.21	double emitting layer 能階示意圖.....	70
圖 4.22	(a) 元件 C、D 結構 (b) 元件 C 隨著不同電流密度下其頻譜的變化 (c) 元件 D 隨著不同電流密度下其頻譜的變化.....	71
圖 4.23	(a) 元件 E 的結構 (b) 元件 E 的 EL 頻譜.....	73
圖 4.24	(a) 功率效率-亮度的特性；inset：亮度-電壓的特性 (b) EL 頻譜透過濾光片濾出的三原色.....	74
圖 4.25	(a) 元件 F 結構 (b) 元件 E、F 的頻譜 (c) 元件 E、F 的電流密度-電壓的特性.....	76
圖 4.26	標準白光元件和 p-i-n 白光元件的亮度 - 電壓特性.....	77
圖 4.27	元件 1-unit 和 2-unit (a) EL 頻譜 (b) 電流密度-電壓 (c) 電流效率 - 電流密度 (d) 以及功率效率 - 亮度的特性.....	80

圖 4.28 元件 2-unit (a) 亮度-視角的特性 (b) 頻譜-視角的特性 (c) 正向  
頻譜透過濾光片濾出的三原色.....82



## 表目錄

表 1.1	各平面顯示技術與 OLED 之比較.....	5
表 1.2	單層式元件結構與效能(螢光系統).....	13
	單層式元件結構與效能(磷光系統).....	14
表 1.3	雙層式雙摻雜系統的元件結構與效能.....	18
	雙層式磷光增感劑系統的元件結構與效能.....	19
	雙層式阻擋層和非摻雜系統的元件結構與效能.....	20
表 1.4	三層式元件結構與效能.....	22
表 1.5	活化錯合物元件結構與效能.....	25
表 1.6	R、G、B p-i-n 效能.....	32
表 1.7	p-i-n WOLEDs 之效能.....	32
表 4.1	元件效能.....	47
表 4.2	元件效率.....	49
表 4.3	元件 C、D、E 的效能.....	52
表 4.4	元件 F 的效能.....	56
表 4.5	元件 G、H、I、J 的效能.....	58
表 4.6	元件 K、L 的效能.....	59
表 4.7	元件 M、N、O、P 的效能.....	62

表 4.8	白光標準元件之效能.....	65
表 4.9	元件 D、E 的效能.....	74
表 4.10	標準白光元件和 p-i-n 白光元件的效能.....	78
表 4.11	元件 1-unit 和 2-unit 的效能.....	81



# 壹、緒論

## 1.1 前言

平面顯示器(Flat Panel Display, 簡稱 FPD)是目前最重要的光電產品之一, 其與日常生活的緊密相關性, 使得光電業界多年來莫不持續地努力研發新型的平面顯示器, 以追求更完美的功能。主流的平面顯示技術也一路從陰極射線管(Cathode Ray Tube, 簡稱 CRT) 顯示器發展到了液晶顯示器(Liquid Crystal Display, 簡稱 LCD)。尤其當進入了二十一世紀後, 人們需要性能更好、更能符合未來生活需求的新一代平面顯示器, 來迎接這個“3C”(即電腦, Computer、通訊, Communication、消費性電子器材, Consumer Electronics)及“3G”(即第三代行動電話)時代的來臨。放眼望去, 有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diodes, 簡稱 OLED)具有的輕、薄、靈、巧、彩、美、小等特性, 是最能符合未來人們對平面顯示器的要求的一項技術, 也因此在全球光電相關的產學界掀起了一股研究熱潮, 國內外許多大廠也紛紛投入大量人力與資金加以研究, 其所具有的商業應用潛力, 可說是二十一世紀高科技產業界中, 一顆閃亮耀眼的巨星。

## 1.2 有機電激發光二極體(OLED)之簡介

OLED 也可稱為有機電激發光(Organic Electroluminescence, 在日本常被稱為 OEL), 最早是在 1963 年由 Pope 教授所發現, 當時他以數百伏特的

偏壓施加於 Anthracene 的晶體上，觀察到發光的現象，是最早的文獻報導 [1]。由其過高的電壓與不佳的發光效率，在當時並未受到重視。一直到 1987 年美國柯達公司的 C. W. Tang 及 Steve Van Slyke 發表以真空蒸鍍法製成多層式結構的 OLED 元件 (如圖 1-1) [2]，可使電洞電子侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層之界面附近再結合，大幅提高了元件的性能，其低操作電壓與高亮度的商業應用潛力吸引了全球的目光，從此開啟 OLED 風起雲湧的時代。而 1990 年英國劍橋大學的 Friend 等人成功的開發出以塗佈(Spin Coating) 方式將多分子應用在 OLED 上[3]，即 Polymer LED，亦稱為 PLED，對 OLED 的發展有推波助瀾之效，也使得 OLED 的未來更形寬廣。

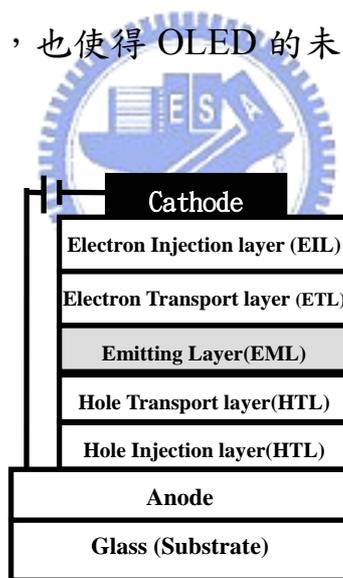


圖 1-1：有機發光二極體元件結構圖

OLED 發光的原理是利用一正向外加偏壓，使電洞電子分別經過電洞傳輸層(Hole Transport Layer)與電子傳輸層(Electron Transport Layer)後，進入一具有發光特性的有機物質，在其內再結合時，形成一"激發光子"(Exciton)

後，利用發光材料的特性，將能量以光的形式釋放出來而回到基態(Ground State)。而這些釋放出來的能量當中，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 OLED 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。由於所選擇的發光材料能隙(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。

小分子 OLED 的元件是以真空蒸鍍法(Vacuum Deposition)將有機材料成膜在受質(Substrate)上。一般常用的元件構造都脫離不了底下類型元件的原理。以低功函數(Low Work Function)金屬為陰極，Alq<sub>3</sub> 為電子傳輸層，NPB 為電洞傳輸層，CuPc 為電洞注入層，以高功函數、導電且透明的 ITO (Indium Tin Oxide)玻璃為陽極，在 Alq<sub>3</sub> 與 NPB 之間則夾有一發光層，將少許的螢光摻雜物(Fluorescent Dopant)分散(Disperse)在主發光體材料(Host Material)內所構成的，適當的摻雜物不僅可以改變主發光體的光色，也可以提高發光效率及增進 OLED 元件的操作穩定性。

OLED 的發展是以全彩化的平面顯示器為最高目標在前進，目前高效率的紅、藍、綠三原色螢光摻雜材料都已成功開發出來了，近年來已可在市場上看到的含有小尺寸 OLED 顯示器的商品。另外白光 OLED 技術也是最近的一項研究重點，除了希望能用來作為照明光源或是液晶螢幕的光

源，可大幅減少目前白光光源所佔的空間與重量之外，要發展全彩化的 OLED 技術，高效率且穩定的白光 OLED 發光源是不可或缺的。

1998 年，美國的 Baldo 等人研究出以銥金屬錯合物(Iridium Complex)製成的元件，可以把原先三重態中流失的能量補救回來，將 OLED 元件的發光效率大幅提昇三倍以上 [4]，是近來 OLED 技術開發上的一大突破。這幾年來，科學家正在研究以塑膠基板取代玻璃基板，製成可撓曲式的 OLED，即 Flexible OLED，也稱為 FOLED，如果能順利研發成功，則類似筆捲式行動電話的商品，將不再是只能在電影中看到的科幻情節了。

有機電激發光二極體(OLED)元件由於其具備了以下之優點： (1) 自發光性、(2) 廣視角(達  $165^\circ$  以上)、(3) 高對比、(4) 低操作電壓(3~9 VDC)、(5) 高應答速度( $\sim 1 \mu s$ )、(6) 全彩化、(7) 製程上較為簡單，低成本(比 TFT-LCD 便宜 30~40%)、(8) 面板厚度薄(小於 2 mm)，可製作成大尺寸與可撓曲性(Flexible)面板等。由於這些優點使得 OLED 被視為新世代平面顯示器技術之一，而表 1-1 為 OLED 平面顯示器技術與其他技術之比較。

表 1-1：各平面顯示技術與 OLED 之比較

	CRT	LCD	OLED	LED	PDP	VFD
電壓特性	X	⊙	⊙	⊙	X	△
發光亮度	○	○	⊙	△	△	○
發光效率	○	○	⊙	△	△	○
元件壽命	⊙	○	○	⊙	△	△
元件重量	X	⊙	⊙	△	○	△
元件厚度	X	⊙	⊙	△	○	△
應答速度	⊙	△	⊙	⊙	○	○
視角	⊙	△	⊙	X	△	○
色彩	⊙	○	⊙	△	○	○
生產性	○	○	○	○	△	△
成本價格	⊙	○	○	○	X	△

### 1.3 OLED 全彩化的介紹

當 OLED 元件步入平面顯示器應用階段，全彩化 OLED 技術是一非常重要關鍵。目前全彩化 OLED 技術大致可分為三種方法：

(1) 紅綠藍畫素並置法(RGB side-by-side pixelation) [5]：

紅綠藍畫素並置法，這是利用熱阻絲依序加熱藍、綠、紅色有機發光材料，當在蒸鍍其中之一發光源時利用光罩(mask)遮避其它兩個畫素，然後利用高精密度的對位系統移動光罩，再進行下一發光源之蒸鍍，達到全彩化 OLED 顯示器之方法，如圖 1-2 所示，此全彩技術好處在於能夠完全

表現出藍、綠、紅色有機發光材料各別之飽和色純度和發光效率。但缺點是目前紅、藍、綠三個有機發光材料之元件操作穩定性各不相同，當顯示器經一段長時間驅動後將會出現色偏移的問題；再加上當解析度越高時，相對得畫素(pixel)需越小，此時會面臨光罩對位之準確度與光罩材質因熱漲冷縮所導致變形的問題，這將會造成整個全彩化 OLED 製程良率下降之主要原因。

## (2) 白色發光源加上彩色濾光片(white OLED + color filter array) [6]：

白色發光源加上彩色濾光片法，此全彩化技術與目前 TFT-LCD 是相同的，首先需利用藍色發光源加上黃色發光源或紅、綠和藍色發光源搭配出一白色 OLED 發光源，在利用彩色濾光片呈現出所需之紅、藍、綠三種光色，如圖 1-2 所示，此種全彩化技術好處在於只需製作出大面積之白色發光源，可免除精確之光罩對位問題，而畫素大小則可由 TFT 和彩色濾光片來決定，如此整個製程良率可以大幅提昇也可以得到較高之解析度。但其缺點是因為彩色濾光片的透光率不佳大約只有 20~30%，因此透過彩色濾光片後會有 60%以上之發光亮度損失，所以想要提昇亮度就必須調高驅動電壓，但這會使得白光 OLED 加速劣化而使元件之操作穩定性大幅降低；因此，如何製作具有高發光效率和高操作穩定性之白色光源是此全彩化技術之關鍵。

## (3) 藍色發光源加上色轉換材料法(color conversion medium, 簡稱 CCM) [7]：

藍色發光源加上色轉換材料法，是利用一個藍色發光源當作激發光源，經由激發綠色和紅色之色轉換材料，透過能量轉移的方式得到紅、綠、藍三種光色，如圖 1-2 所示，此種全彩化技術其優點在於其只需一藍色發光源，不同於白光需要數各發光源組成，因此製作上相較於白色發光源要簡單。但其缺點是需要一高效率且高操作穩定性之藍色發光源，且藍色發光源與綠色或紅色之色轉換材料間之色轉換率也是一大關鍵；再加上出光的時候會有光散射問題，造成光色產生加成現象導致整個顏色偏移，雖然此問題可以加上一個彩色濾光片來維持其色純度，但是經過一次能量轉換與濾光後，其發光效率已經大幅下降許多。

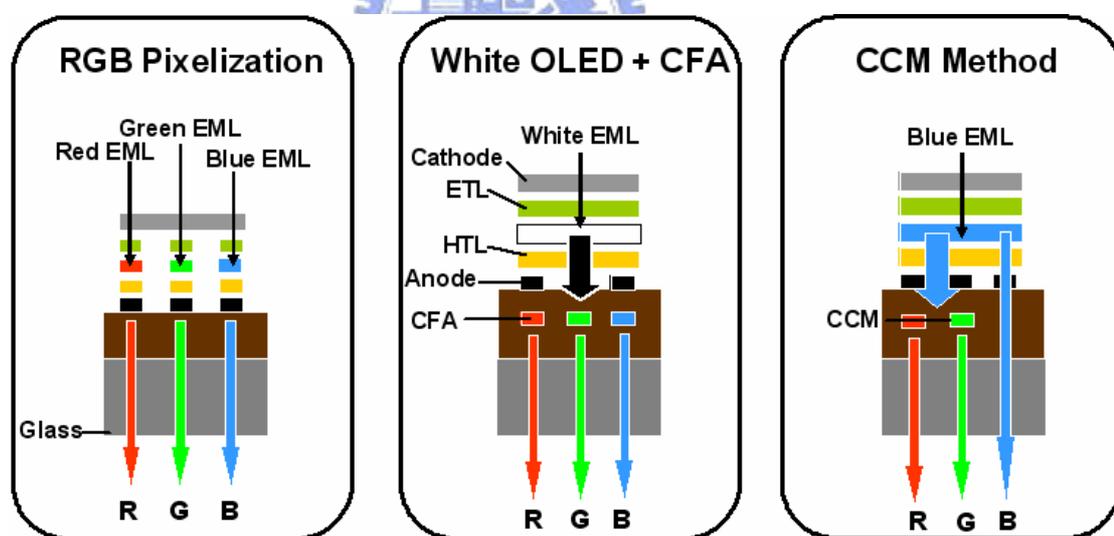


圖 1-2：全彩化 OLED 技術示意圖

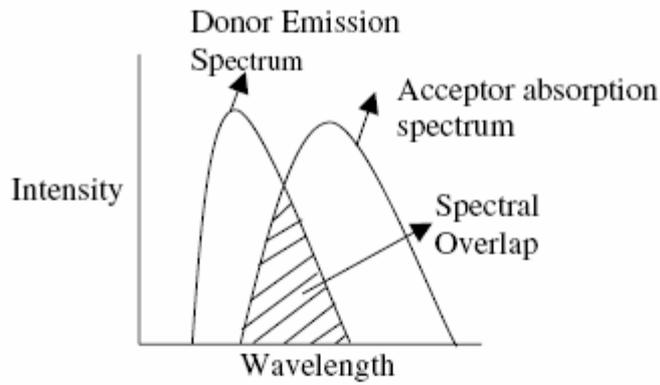
## 1.4 白光文獻回顧

白光 OLED 除了可以搭配彩色濾光片作為全彩顯示器外；也因為磷光技術的發展，使得其也具備作為液晶顯示器的背光源和取代照明燈泡的潛

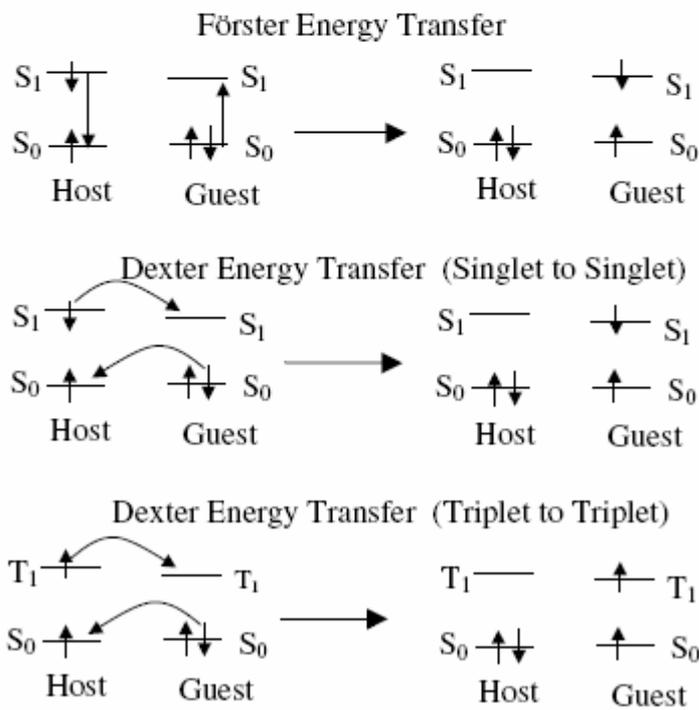
力。

白光的光譜涵蓋 400 nm 至 700 nm。理想的白光光色為 1931 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage)座標值為( $x=0.33$ ,  $y=0.33$ )；而 CRI(color rendition index)之值大於 80，才是一個優質的白光光源。

小分子白光的發展分為螢光材料和磷光材料兩種。因為螢光材料的發展較早，也因此從開始發展 OLED 以來，有較多的期刊論文對白光著墨；自 1999 年磷光發展以來，開始有較多的磷光白光期刊論文被發表，因為磷光的高效率，使得磷光白光有潛力成為下一代的照明設備。白光元件中包含主發光體 (host) 和客發光體 (guest)，其機制可分為主發光體能量轉移給客發光體、還有客發光體自行捕抓載子放光。能量轉移包括 Förster energy transfer (dipole-dipole interaction) 和 Dexter energy transfer (electron exchange)，因此前者的作用距離較遠約 50~100 Å，而後者的作用牽扯到電子雲的交換所以距離較近約為 10 Å。能量轉移利用高能隙的主發光體，其通常有較高的最低電子未填滿分子軌域(LUMO)和較高的最高電子填滿分子軌(HOMO)，將低能隙的客發光體的 LUMO、HOMO 涵蓋，使得有較高的能量轉移效率，如圖 1-3 所示。



(a)



(b)

圖 1-3：(a)主發光體的放射光譜和客發光體的吸收光譜的重疊 (b) Förster energy transfer 和 Dexter energy transfer 的示意圖

載子捕捉則是因為客發光體有較低的能階，故電子或電洞容易進入造成捕捉。如圖 1-4 所示其中螢光或磷光白光中的深藍光都面臨到找不到能隙夠大的主發光體，故現在大多認為深藍光主要由自行捕抓載子發光，要特

別注意磷光的深藍光還要考慮夠大的 Triplet energy 才不會導致深藍光將能量回傳給主發光體造成猝熄。

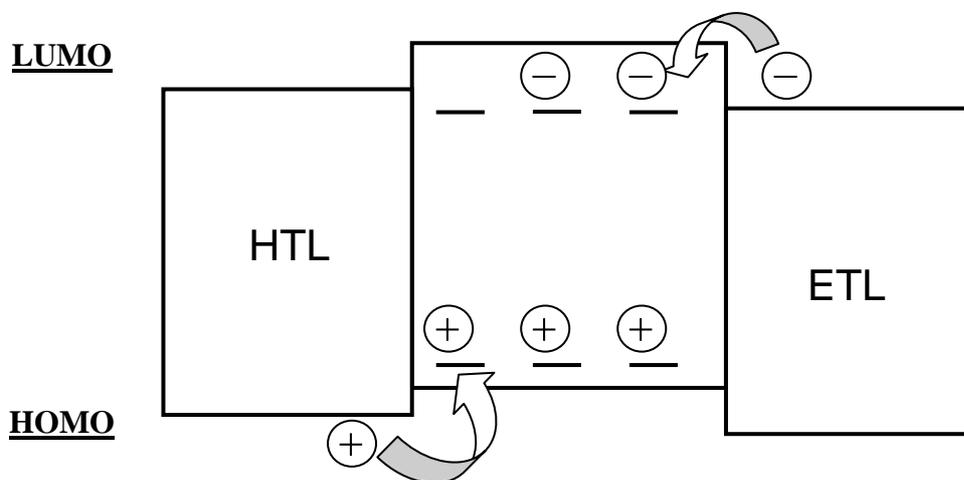


圖 1-4：能階示意圖

目前已知的白光元件可分為四類。一為單層式白光元件、二為多層式白光元件、三為含有活化錯合物的白光元件，最後一類則是利用單一化合物來形成白光的元件。一般單層式的元件多利用能量轉移的方式來形成白光，因此元件的色度座標比較不會隨著驅動電流改變而改變，但通常客發光體摻雜的濃度都很小故不好控制，為其缺點；多層式的元件是利用兩個以上的再結合區域放出不同頻譜的光色來達到白光，因為有多個再結合的區域可能使得白光色度座標隨著驅動電流改變而改變；而活化錯合物則是因為有機分子間的吸引力形成較低能量的活化激發複體放光，造成頻譜額外的紅位移而形成寬頻譜，因此可能使得元件的效率及穩定性不佳；最後單一化合物白光的特點就是本身可放出寬頻譜的光色，通常其有機分子都

是利用活化錯合物而造成寬頻譜。以下將各別詳述之。

### 1.4.1 單層式白光

單層式的白光可分為兩類(a)雙波段白光、(b)三波段白光，如圖 1-5 所示。兩種類型都藉由單層高效率的藍光主發光體，如 DPVBi、JBEM、SAIq、ADN、DCB，自行發光並靠著能量不完全轉移傳給螢光客發光體，如常見的黃光(Rubrene)和紅光(DCJTb、DCM2) [8~15]；或共摻雜磷光和螢光客發光體[16, 17]，藉由調整客發光體的濃度和主發光體的膜厚來調整光色。此系列文章也指出客發光體也會自行捕捉載子發光，是可能造成元件隨不同電流密度下產生色偏的原因。

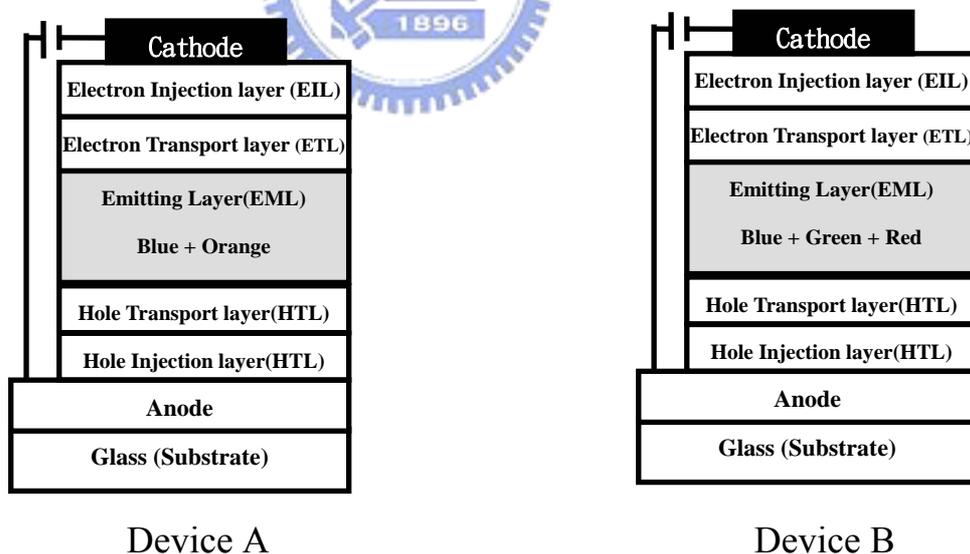


圖 1-5：單層式結構示意圖

其中作者 Yu Duan et al. [13]發現少量電洞穿過發光層(AND:0.5%)到達

電子傳輸層( $\text{Alq}_3$ )而發綠光。作者 Jiang Li et al. [14]發現在單層式白光結構中( $\text{AND} : 0.05\% \text{ rubrene}$ )，摻雜藍光客發光體( $\text{TBADN}$ )，不僅可以提升效率也改善膜的 morphology，提升元件的壽命。作者 S. R. Forrest et al. [18] 在文獻中提出一種能量轉移的方式(*Interlayer sequential energy transfer*)， $\alpha\text{-NPD}(\mathbf{B}) / \alpha\text{-NPD} : \text{DCM2} (\mathbf{R}) / \text{BCP}(\text{Block layer}) / \text{Alq}$  藉由增加阻擋層的厚度，發現(紅光/藍光)的比例變小，推測此系統的能量轉移方式為  $\alpha\text{-NPD}$  穿過阻擋層傳給  $\text{Alq}$ ，再穿過阻擋層回傳給  $\text{DCM2}$ 。以上所述搭配螢光的主發光體和螢光的客發光體的元件效率都不高，而為了達到高效率的白光作者 Brian W. D'Andrade et al. [19]在高能隙的發光層( $\text{UGH2}$ )摻雜磷光深藍光( $\text{Fir6}$ )、綠光( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )、紅光( $\text{PQIr}$ )藉由能量不完全轉移發出三波段的白光，並測量藍光的生命週期從未摻雜的  $1.6 \mu\text{sec}$  降低到  $0.75 \mu\text{sec}$  間接證明藍光能量轉移給綠光和紅光。除此之外，作者 Gangtie Lei et al. [20]藉由螢光藍光主發光體摻雜磷光的天藍光( $\text{FIrpic}$ )和紅光( $\text{DCJTb}$ )元件效率可達  $9.2 \text{ cd/A}$ ，其中  $\text{FIrpic}$  當作增感劑(*phosphorescent sensitizer*)。其機制如圖 1-6 所示。這些元件結構與性質整合於表 1-2 中

表 1-2：單層式元件結構與效能(螢光系統)

Device structure	EL Performance	CIE(x,y) & CIE( $\Delta x, \Delta y$ )	Ref.
ITO/NPB/DVBi : 0.8% Rubrene/Alq/LiF/Al	15840 nits @17V	<u>(0.34,0.36) @5V</u>	8
	5.8 cd/A @6V	(0.02,0.04)	
	3.11 lm/W @17V	@ 5~13V	
ITO/CuPc/NPB/DPVBi : 0.08% DCJTB/Alq/LiF/Al	7822 nits @14V	<u>(0.26,0.32)@4mAcm<sup>-2</sup></u>	9
	2.45cd/A@20mAcm <sup>-2</sup>	(0.02,0.04)	
	1.75 lm/W @20mAcm <sup>-2</sup>	@ 4~400 mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/CuPc/NPB/JBEM : Perylene : DCJTB/Alq/MgAg	878cd/m <sup>2</sup> @20mAcm <sup>-2</sup>	<u>(0.32,0.38)</u> (0.01,0.01)	10
	2.88 lm/W @4 mAcm <sup>-2</sup>	@ 4~400 mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/TPD/SAIq : 0.5% DCJTB/Alq/LiF/Al	20400 nits	<u>(0.34,0.39)</u>	11
	@810 mAcm <sup>-2</sup>	<u>@1.8mAcm<sup>-2</sup></u>	
	2.3 lm/W @ 1 mAcm <sup>-2</sup>	(0.03,0.01) @ 1.8~36 mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/PEDOT : PSS/TPD/SAIq : 0.3% DCM2/Alq/LiF/Al	20400 nits	<u>(0.38,0.44)</u>	12
	@810 mAcm <sup>-2</sup>	<u>@4mAcm<sup>-2</sup></u>	
	2.3 lm/W @ 1 mAcm <sup>-2</sup>	(0.06,0.04) @ 4~160 mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/m-MTDATA/NPB/ADN : 0.5% Rubrene/Alq/ LiF/Al	6.4 cd/A @ 6V	<u>(0.32,0.34)</u>	13
	2.88 lm/W @4 mAcm <sup>-2</sup>	<u>@20mAcm<sup>-2</sup></u>	
		(0.01,0.01) @ 20~500mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/NPB/ADN : 2.5% TADN : 0.025% Rubrene/Alq/ MgAg/Ag	20100 nits @14.6V	<u>(0.31,0.34)</u>	14
	5.59cd/A	<u>@20mAcm<sup>-2</sup></u>	
	CRI=78	(0.01,0.01) @ 20~500mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/m-MTDATA/NPB/Bepp <sub>2</sub> : 0.2% Rubrene/Alq/ LiF/Al	6.3 cd/A @ 7V	<u>(0.38,0.36) @6 V</u>	15
	3 lm/W @ 5V	(0.07,0.05) @ 6~17 V	
ITO/NPB/PAP-NPA : 0.025% Rubrene/TPBI/ MgAg	42000 nits @ 14V	<u>(0.33,0.35) @6V</u>	16
	6.11cd/A @ 7V	(0.01,0.04)	
	2.92 lm/W @ 6.5V	@ 6~12V	
ITO/NPB/BNA : Perylene : 0.5% DCJTB/Alq/MgAg	4100 nits	<u>(0.33,0.33)</u>	17
	1.65cd/A@20mAcm <sup>-2</sup>	<u>@ 10 mAcm<sup>-2</sup></u>	
		(0.01,0.01) @ 10~200mAcm <sup>-2</sup>	

表 1-2：單層式元件結構與效能(磷光系統)

Device structure	EL Performance	$\underline{CIE}_{(x,y)}$ & $\underline{CIE}_{(\Delta x, \Delta y)}$	Ref.
ITO/NPD/TCTA/UGH4 : 20 % Fir6 : 0.5 % Ir(ppy) <sub>3</sub> : 2 % PQIr/TPBI/LiF/Al	CRI=78	(0.43,0.45)	19
	8 lm/W @1000 nits	@0.1mAcm <sup>-2</sup>	
	10.5 lm/W @100 nits	(0.05,0.01) @ 0.1~10 mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/NPB/DCB : 8% FIrpic : 0.4% DCJTb /BPhen/MgAg	18200 nits	(0.32,0.36)@9V	20
	9.2 cd/A	(0.03,0.02)	
		@ 9~17V	

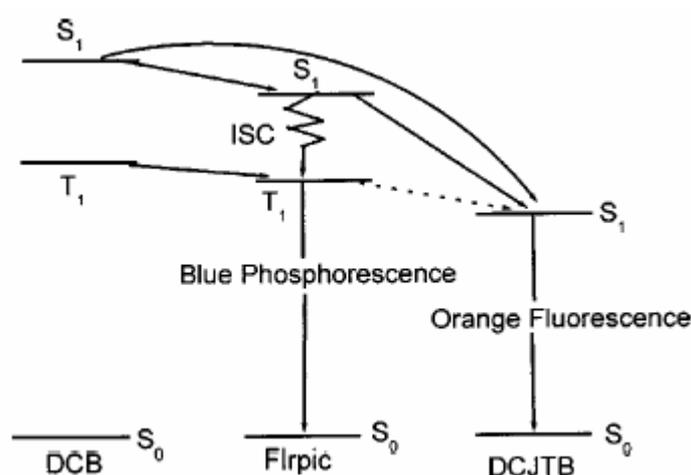


圖 1-6：以磷光為增感劑的示意圖

## 1.4.2 多層式白光

多層式發光層白光元件的機制大致如單層式發光層，包括能量轉移和載子捕捉，不同的是可能越過不同的發光層進行能量轉移，其中以磷光的激發子擴散距離較遠，因其激發子的生命週期(lifetime)較長，而螢光的能量轉移距離雖然較短，但藉由介面處的結合區域，載子可越過介面進行能量轉移。更重要的是，可以適當的選擇不同的發光層，藉由各層的能障及其

厚度的調節與摻雜濃度的最佳化，使得結合區內的載子重新分佈進而調整各發光層光色的比例。然而此種多層式白光架構相對複雜了元件製程，且元件可能隨著操作電壓改變，再結合區域的偏移也使得元件的顏色改變。多層式白光結構可分為三類，如圖 1-7 所示。

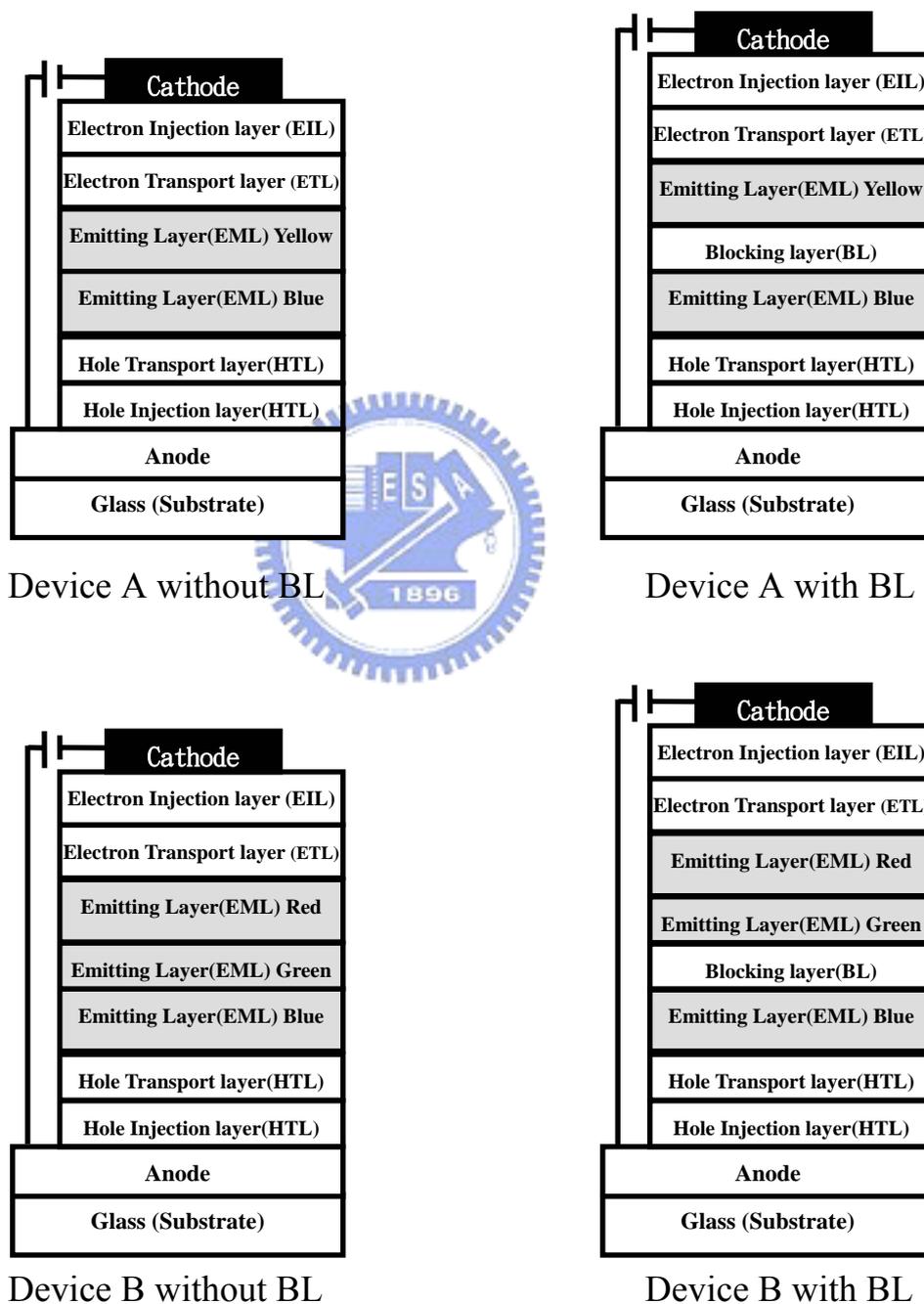


圖 1-7. 多層式白光結構示意圖

(a) 雙層式白光，利用一螢光藍光發光源，可由單層藍光主發光體或是摻雜藍光客發光體，加上螢光黃色或紅色發光源，但這樣的元件結構會造成綠光和深紅光區域，使得元件的 CRI 值較低。所以為了解決缺少綠光和深紅光的問題，可利用摻雜螢光綠色客發光體或深紅色發光體的系統，或是利用雙摻雜系統來解決 (Ref 21~29)，但摻雜的濃度需準確的控制為其缺點。作者 M. Li et al. [24] 在文獻中提出，黃光客發光體(Rubrene)在 NPB : 0.7% Rubrene(8nm)系統內，在低電流密度下大部分以能量轉移發光而在高電流密度下以自行載子捕捉發光。為了提高元件效率，摻雜磷光的客發光體是一項不錯的選擇 [35]，螢光和磷光在不同的發光層[30, 33]或在同一發光層的螢光和磷光 [31, 32, 34]，藉由高效率高能隙的磷光當作感光劑利用能量轉移(triplet-singlet energy transfer) [36, 37]傳給低能隙的螢光，如圖 1-8 所示。R.S. Forrest 在此文獻中 CBP : 10%Ir(ppy)<sub>3</sub> : 1%DCM2 提出 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的生命週期為 100ns 比在 CBP : 10%Ir(ppy)<sub>3</sub> 系統中的生命週期 500ns 短間接證明 Ir(ppy)<sub>3</sub> (phosphor-sensitized)的確透過能量轉移給 DCM2(fluorescent dye)。除此之外，若將客發光體摻雜至電洞和電子傳輸層中，藉由電子傳輸層和電洞傳輸層間所造成的能障，使得結合區落在此介面 [38, 39]。雙層式白光中，如果在

兩層發光層中，引入一層阻擋層，藉由調整其厚度重新分配結合區域或避免能量轉移來達到調整不同光色的比例 [40~45]，但其阻擋層和發光層間的能障，若不能有效的侷限載子，則元件可能隨著不同電流密度其結合區域會偏移而造成色偏；若能有效的侷限載子和避免激發子的擴散便能使色偏減少。為了簡化雙層式白光結構，將能隙小能捕捉載子的黃光或紅光客發光體不摻雜於主發光體中，而以極薄的厚度直接當發光層捕捉載子 [46~49]。這些元件結構與性質整合於表 1-3 中。

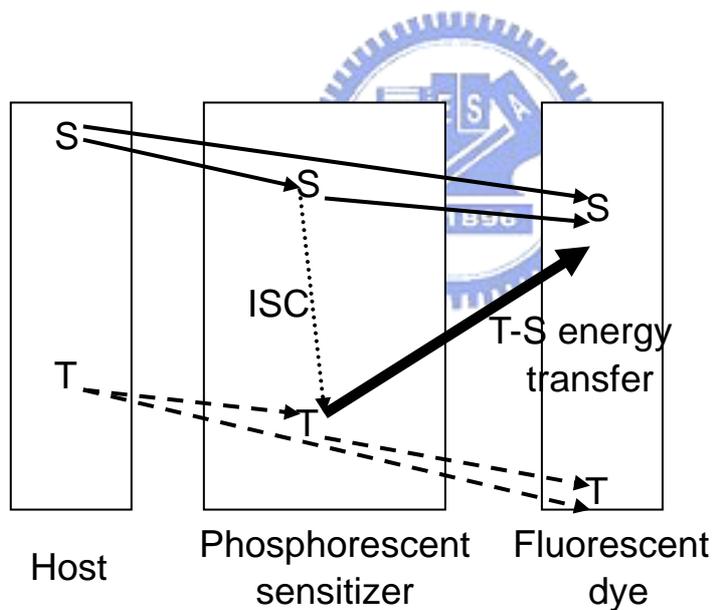


圖 1-8：以磷光為增感劑的示意圖

表 1-3：雙層式雙摻雜系統的元素結構與效能

Device structure	Performance	CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub>	Ref.
ITO/ $\alpha$ -NPD/Zn(BTZ) <sub>2</sub> ( <b>B</b> )/ Zn(BTZ) <sub>2</sub> : DCM2(0.8%)( <b>B+R</b> )/Alq/LiF/Al	0.27 lm/W @11.2V	(0.36,0.33)@100 nits (0.02,0.02)@4~100mA/cm <sup>2</sup>	21
ITO/TPD : 6%DCDM : 2.5%()/CAN( <b>R+G</b> )/BCP( <b>B</b> )/Alq/Mg:Ag/Ag	0.5~0.6 lm/W	(0.34,0.35)	22
ITO/CuPc/NPB/DVPBi : Rubrene(0.25%)( <b>B+Y</b> )/DVPBi( <b>B</b> )/Alq/CsF/Al	11 cd/A 6 lm/W @5.8V	(0.04,0.04)@5~12V	23
ITO/CuPc/NPB( <b>B</b> )/NPB : Rubrene(0.7%)( <b>B+Y</b> )/TPBI/Alq/LiF/Al	3.7 cd/A 2.1 lm/W@5.5V	(0.291,0.303)@6V (0.01,0.01)@6~14V	24
ITO/PEDOT : PSS/ $\alpha$ -NPD/ $\alpha$ -NPD : DCM2(0.2%)( <b>R</b> )/DPVBi( <b>B</b> )/Alq/LiF/Al	3.1% E.Q.E 3.75lm/W@100nits	(0.33,0.36)@6V	25
ITO/2-TNATA/NPB( <b>B</b> )/24MeSAlq : DCJTb(0.5%)( <b>R</b> )/Alq/LiF/Al	1.74%E.Q.E & 1.82 lm/W@8.4V	(0.32,0.28)@8.4V (0.05,0.08)@8~13V	26
ITO/CuPc/NPB/DPVBi : DCM2 (0.025%)( <b>B+Y</b> )/Alq : C <sub>6</sub> (0.1%)( <b>G</b> )/Alq/LiF/Al	5 lm/W(Max)	(0.30,0.36)@1000nits	27
ITO/PEDOT : PSS/NPB/NPB : DCM2 (0.33%)( <b>R</b> )/DPVBi : BCzVBi (9.1%)( <b>B+G</b> )/Alq/LiF /Al	1.15lm/W@7.75V	(0.31,0.32)@7V	28
ITO/CuPc/NPB/NPB : TBRb (1.2%)/MADN : DSA-Ph(3%)/Alq/LiF/Al	12.8cd/A@20mA/cm <sup>2</sup>	(0.31,0.38)@20mA/cm <sup>2</sup>	29

表 1-3：雙層式磷光增感劑系統的元素結構與效能

Device structure	Performance	CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub>	Ref.
ITO/NPB( <b>B</b> )/CBP : Dmbpy-Re(2%)( <b>Y</b> ) /BCP/LiF/Al	5.1cd/A@2410nits	(0.36,0.43)@2410nits	30
ITO/NPB( <b>B</b> )/CBP : Ir(ppy) <sub>3</sub> (3%) : DCJTB(2%)( <b>R</b> )/BCP/LiF/Al	6.0cd/A@4V 4.1lm/W@3V	(0.43,0.41)@4V (0.02,0.02)@8~20V	31
ITO/NPB/DPVBi : DSA( <b>B</b> )/CBP : Ir(ppy) <sub>3</sub> : PR( <b>G+R</b> )/BCP/Alq/LiF/Al	10.62cd/A & 6.07lm/W@100nits	(0.28,0.38)@100nits	32
ITO/m-MTDATA/NPB( <b>B</b> )/TPBI : Ir(ppy) <sub>3</sub> (4%) : Ir(piq) <sub>2</sub> (acac)(2%) ( <b>G+R</b> )/Alq /LiF/ Al	10.7lm/W@4V	(0.44,0.44)@4V (0.15,0.1)@4~18V	33
ITO/NPB/DPVBi( <b>B</b> )/CPB : Ir(ppy) <sub>3</sub> (8%) : Rubrene(0.5%) ( <b>G+Y</b> )/BCP/Alq /LiF/ Al	9.22cd/A@0.9mA/cm <sup>2</sup>	(0.30,0.37)@1000nits (0.01,0.01)@11~22V	34
ITO/NPB/DCB : FIrpic(8%)( <b>B</b> )/CPB : Ir(piq) <sub>2</sub> (acac)(7%)( <b>R</b> )/BPhen/Mg : Ag	10.5cd/A@295nits	(0.28,0.37)@6V (0.04,0.07)@6~14V	35



表 1-3：雙層式阻擋層和非摻雜系統的元素結構與效能

Device structure	Performance	CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub>	Ref.
ITO/NPB/TCTA : TPP(2%)( <b>B</b> )/BCP :	<a href="#">3.23cd/A@0.032mA/cm<sup>2</sup></a>	(0.32,0.26)@10V	38
Ir(piq) <sub>3</sub> (0.4%)( <b>R</b> )/Alq/Mg : Ag		(0.08,0.03)@8~15V	39
ITO/SA( <b>B</b> )/PBD/Alq :			40
DCM(1%)( <b>G+R</b> )/Alq/Mg : Ag			40
ITO/CuPc/α-NPD/DPVBi( <b>B</b> )/α-NPD /Alq :	<a href="#">0.763lm/W@220nits</a>	(0.31,0.33)@11V	41
Rubrene(5%)( <b>Y</b> )/Alq/Li/Al		(0.15,0.2)@6~15V	41
ITO/PEDOT : PSS/α-NPD /CDBP :	18.0cd/A & 10lm/W		
(CF <sub>3</sub> ppy) <sub>2</sub> Ir(pic) (1%)( <b>B</b> )/BAIq/ CDBP :	@0.01mA/cm <sup>2</sup>	(0.35,0.36)@ 0.01mA/cm <sup>2</sup>	42
(CF <sub>3</sub> ppy) <sub>2</sub> Ir(acac) (3%) ( <b>R</b> )/BAIq/LiF /Al			
ITO/NPB( <b>B</b> )/BCP/Alq( <b>G</b> )/LiF/Al	<a href="#">4.43cd/A@1.59mA/cm<sup>2</sup></a>	(0.316,0.426)@5V	43
		(0.02,0.03)@5~18V	
ITO/NPB/NPB : C545T(1%) :		(0.34,0.39)@12V	
DCJTb(1%)( <b>R</b> )/NPB/DNA( <b>B</b> )/BCP/Alq/LiF/Al	<a href="#">12cd/A@7.8mA/cm<sup>2</sup></a>	(0.03,0.02)@12~24V	44
ITO/NPB/NPB : TBRb(1.5%)( <b>Y</b> ) /BAIq			
/MADN : DSA-Ph(3%)( <b>B</b> )/NPB/ MADN :	<a href="#">9.9cd/A@20mA/cm<sup>2</sup></a>	(0.30,0.41)@ 20mA/cm <sup>2</sup>	45
DSA-Ph(3%)( <b>B</b> )/Alq/LiF/Al		(0.03,0.02)@6~200mA/cm <sup>2</sup>	45
ITO/NPB/DCM1(0.5Å)( <b>R</b> )/DPVBi( <b>B</b> )/Alq/LiF/Al	<a href="#">1.74lm/W@125nits</a>	(0.34,0.36)@6V	46
		(0.06,0.06)@4~15V	
ITO/m-MTDATA/NPB/Rubrene(1Å)/	<a href="#">2.94lm/W@20mA/cm<sup>2</sup></a>	(0.39,0.41)@4V	47
TPBI/Alq/LiF/Al		(0.07,0.08)@4~14V	47
ITO/NPB/TBVB( <b>B</b> )/Rubrene(15Å)( <b>Y</b> )/Alq/LiF/Al	3.2cd/A@6V	(0.33,0.34)@4000nits	48
		(0.04,0.08)@6~16V	
ITO/NPB/Rubrene(1Å)( <b>Y</b> )/DPVBi( <b>B</b> )/Alq/LiF/Al	4.82cd/A@6V	(0.302,0.328)@11V	49
	3.18@4V	(0.01,0.01)@5~11V	49

(b) 三層式白光，將藍、綠和紅分別獨立成一發光層，透過不同的主發光體及摻雜濃度的最佳化調整各光色的比例。相對地層數越多也複雜了元件的製作，也導致元件的再結合區域可能隨著不同偏壓而改變 [50~53]。如果在兩層發光層中，引入一層阻擋層，藉由調整其厚度重新分佈結合區域或避免能量轉移來達到

調整不同光色的比例 [51~56]，但其阻擋層和發光層間的能障，若不能有效的侷限載子，則元件可能隨著不同電流密度其結合區域會偏移而造成色偏；若能有效的侷限載子和避免激發子的擴散使的色偏減少。作者 Stephen R. Forrest et al. [56]在文獻中利用螢光的藍光客發光體(BCzVBi)搭配磷光的綠光( $\text{Ir(ppy)}_3$ )和紅光(PQIr)客發光體，藉由主發光體 25%單從激發態傳給螢光藍光、75%三重激發態傳給磷光而達到高效率的白光，如圖 1-9 所示。這些元件結構與性質整合於表1-4 中。

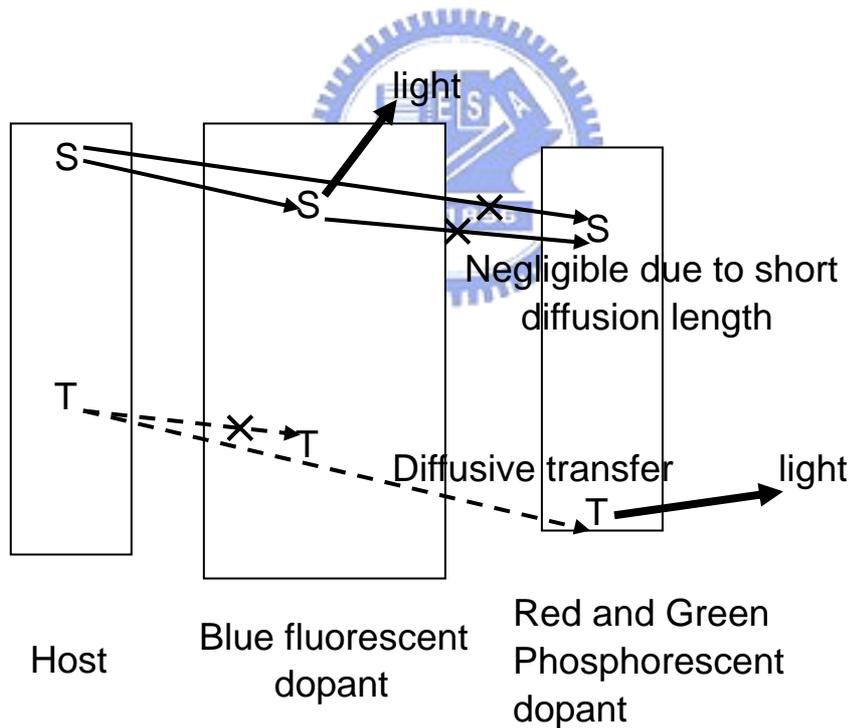


圖 1-9：螢光藍光能量轉移給磷光黃光的示意圖

表 1-4：三層式元件結構與效能

Device structure	Performance	CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub>	Ref
------------------	-------------	--	-----

ITO/NPB/PAP-Ph( <b>B</b> )/Alq( <b>G</b> )/Alq :		(0.35,0.34)@6V	
DCM(5%)( <b>R</b> )/Alq/Mg : Ag	1.97lm/W@6.5V	(0.05,0.02)	50
		@6~12V	
ITO/PEDOT : PSS/NPD/ CBP :		(0.37,0.40)	
FIrpic(6%)( <b>B</b> )/CBP :	6.4lm/W(Max)	@10mA/cm <sup>2</sup>	51
Btp <sub>2</sub> Ir(acac)(8%)( <b>R</b> )/CBP :	11cd/A(Max)	(0.04,0.04)	
Btp <sub>2</sub> Ir(acac)(8%)( <b>Y</b> )/BCP/LiF : Al		@1~500mA/cm <sup>2</sup>	
ITO/ PEDOT : PSS /TCTA / TCTA :		(0.36,0.37)@8.1V	
Ir(ppy) <sub>3</sub> (%) : Rubrene(%)( <b>G</b> )/DPVBi( <b>B</b> )	13.8cd/A@6V	(0.03,0.02)	52
/BAIq : Ir(piq) <sub>2</sub> (acac)( <b>R</b> )/BAIq / Alq/LiF : Al	8.0lm/W@5V	@8.1~14V	
ITO/TPD( <b>B</b> )/TAZ/Alq( <b>G</b> )/Alq :			53
Nile(5%)( <b>R</b> )/Alq/LiF/Al			
	3.8lm/W	(0.353,0.357)	
ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/DPVBi( <b>B</b> )/ $\alpha$ -NPD/Alq( <b>G</b> )/Alq :	@250nits	@6V	54
DCM1(2%)( <b>R</b> )/Alq/LiF/Al	5.14cd/A		
	@4.82mA/cm <sup>2</sup>		
		(0.455,0.386)	
ITO/NPB( <b>B</b> )/TPBI/Alq( <b>G</b> )/DCM(1Å)( <b>R</b> )/ TPBI /Alq/LiF/Al	1.31lm/W@5V	@6V	55
		(0.17,0.1)	
		@4~19V	
ITO/NPD/CBP : BCzVBi(5%) ( <b>B</b> )/CBP/ CBP : PQIr(4%) ( <b>R</b> )/ CBP : Ir(ppy) <sub>3</sub> (5%) ( <b>G</b> )/ CBP/ CBP : BCzVBi(5%)( <b>B</b> )/TPBI / Alq/LiF/Al	28.8lm/W	@1mA/cm <sup>2</sup>	56
	@500nits	(0.02,0.01)	
		@1~100mA/cm <sup>2</sup>	

### 1.4.3 活化錯合物白光

活化錯合物白光，利用有機分子與鄰近層之分子產生激發錯合物 (Exciplex) [57~64]或是利用自身分子產生激發複體(Excimer) [65~70]，此類的激發態為較低能量故造成紅位移解寬廣之光譜，因而得到一白光 OLED 光譜圖，如圖 1-10 所示。

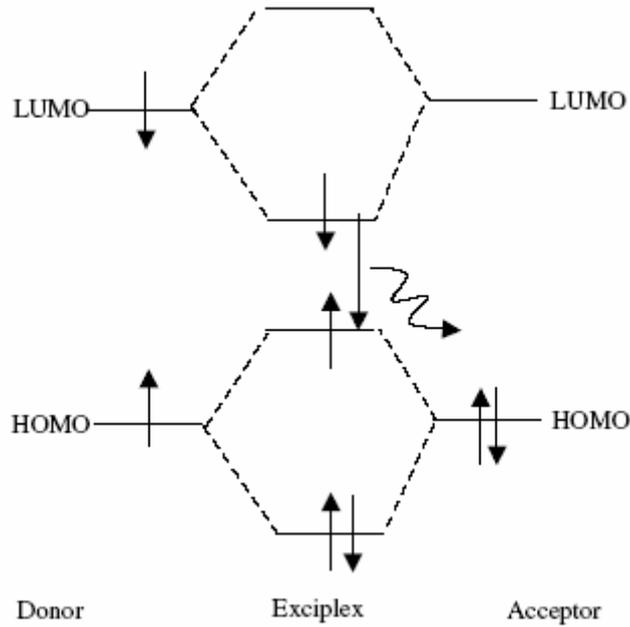


圖 1-10：活化激發複體示意圖

然而此種元件結構其發光效率皆不高；作者 Jing Feng et al. [59]在文獻中以 NPB 和(dppy)BF 在介面產生激發錯合物。直到 W. D'Andrade et al. [65]利用以鉑為中心金屬之磷光錯合物，由於其分子向平面性因而分子間容易形成激發複體，搭配磷光藍光客發光體材料，可得到一具有高效率的白光元件。且由於激發複體無 bond ground state 存在，所以可以避免藍光客發光體材料將能量轉移至能量較小的激發複體上導致能量的損失，如圖 1-11 所示。這些元件結構與性質整合於表 1-5 中。此種白光元件製作方式的好處，在於製作上簡單且不會有摻雜物間互相作用影響元件顏色的問題。

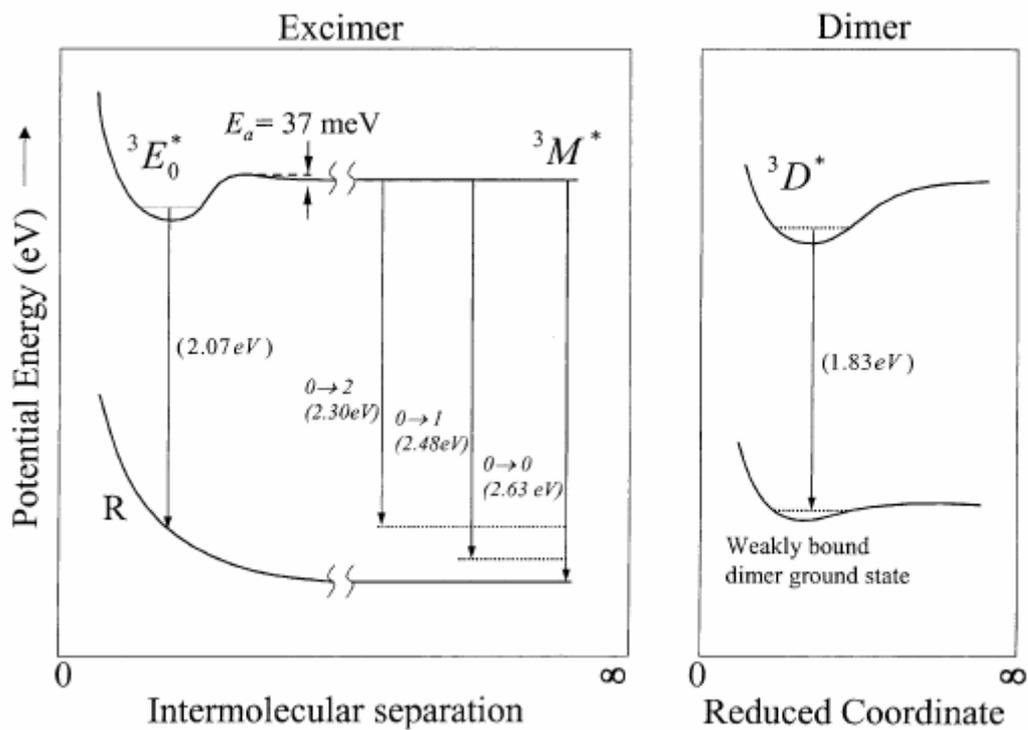


圖 1-11：活化激發複體之能階示意圖



表 1-5：活化錯合物元件結構與效能

Device structure	Performance	CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub> (0.29,0.33)@10V	Ref
ITO/NPB/(dppy)BF/Alq/LiF/Al	0.58lm/W@9V	(0.04,0.04) @10~25V (0.31,0.335)	59
ITO/NPB/BPh <sub>2</sub> (pybm)/ Alq/LiF/Al	0.8cd/A @110nits	@10V (0.01,0.01) @10~20V	60
ITO/NPB/PPSPP/PyPySPyPy/Mg : Ag	3.4%E.Q.E @100mA/cm <sup>2</sup>		63
ITO/PEDOT/TPD/Za(BZT) <sub>2</sub> /Al			64
ITO/PEDOT : PSS/α-NPD/ CBP : FIrpic(6%) : FPt1(6%) / BCP/LiF/Al	9.2cd/A@5V		65,
ITO/NPD/Irppz/mCP : 1(16%)/BCP/ Alq/LiF/Al	12.2lm/W & 17cd/A@1 nits 8.1lm/W&11.3 cd/A@500nits	(0.36,0.44) @1nits	67
ITO/MTDATA : F <sub>4</sub> -TCNQ/Ir(ppz) <sub>3</sub> /mCP : 1(12%)/BPhen/BPhen : Li/Al	11 lm/W@1nits 4.3 lm/W @500nits	(0.35,0.43) @1nits	70

#### 1.4.4 單一化合物的白光

到目前為止似乎還沒真正找到一個分子的EL頻譜是在可見光內的寬頻譜。但有一些分子利用活化激發複體產生綠光和紅光，進而造成寬頻譜的白光。如 1.4.3 所述，利用 complex or excimer 確實可以達成。這也是相當令人感興趣的，因為這會使得白光的製程大量被簡化而使成本降低。

#### 1.4.5 高效率的 p-i-n 白光和串聯式結構

除了上述高效率的磷光白光還可以採用另外一種高效率的 p-i-n 白光。引入 p-type 和 n-type 這些摻雜層比原本為摻雜時有較好的導電度，並可以降低電洞和電子的注入能障，因此導入這些結構可以使整個元件的電壓大幅降低，使得能量使用效率提高(lm/W)。所謂 p-type 意即電動傳輸層將在 HOMO state 的電子傳給雜質中的 LUMO state，此類雜質如氧化劑 SbCl<sub>5</sub> [71]、FeCl<sub>3</sub> [72]、碘(iodine) [73]、F<sub>4</sub>-TCNQ [74]、TBAHA [75]、B (bromine) [76]、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [77]、WO<sub>3</sub> [78]、MoO<sub>3</sub> [79]，此 p 型摻雜層可以當做有效的電洞注入層。以電洞傳輸層 NPB 和 F<sub>4</sub>-TCNQ 摻雜物為例，由於 NPB 的 HOMO 能階與 F<sub>4</sub>-TCNQ 的 LUMO 能階相近，因此 NPB 的 HOMO 能階的電子可以跳躍至 F<sub>4</sub>-TCNQ 的 LUMO 能階，使得電動傳輸層形成自由電洞，因而增加電洞傳輸層的導電度 [80]；反之如果摻入雜質，電子傳輸層的 HOMO 能階和雜質的 LUMO 能階相近，使得電子傳輸層在 HOMO state 的電子跳躍至雜質的 LUMO state 而形成 n-type。作者 Pfeiffer et al. [81]、Weiying Gao et al. [82]、提出使用 thermoelectric effect (Seebeck effect) 的結果與使用 XPS/UPS/IPES 來量測有機材料的界面偶極距 (interface dipole)、HOMO 能階還有 LUMO 能階相吻合。Seebeck effect 是一個簡單又有用的工具，可以準確量測費米能階 (E<sub>F</sub>) 與傳導能階 (E<sub>μ</sub>) 的差值。公式如下所示。

$$S(T) = \frac{1}{e} \left( \frac{E_F - E_\mu}{T} \right) + A$$

作者 K. Harada et al. [83]也提出用分子[Ru(terpy)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>和 F<sub>4</sub>-TCNQ 摻雜至

ZnPc 分別當作 n-type 還有 p-type 的摻雜物。如圖 1-12 所示。

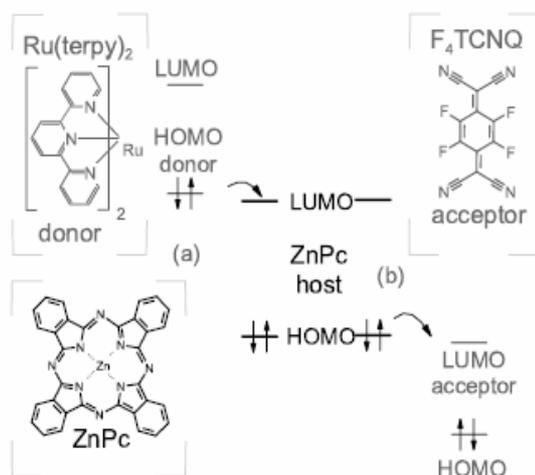


圖 1-12：(a) n-type 的能階圖 (b) p-type 的能階圖

本實驗室也開發一種新的p型摻雜物WO<sub>3</sub> [78]，摻雜至NPB和2-TNATA都能有不錯的效果。所謂n-type意即雜質將其HOMO state的電子傳給電子傳輸層的LUMO state。此類雜質如鹼金屬如Li或Cs，最早是由Kido教授發表以Li摻雜至Alq中，Kido並以Alq薄膜與摻雜Li之Alq薄膜比較其UV-vis吸收光譜，發現有摻雜Li之薄膜吸收值降低許多，顯示Li可能與Alq發生反應產生Li<sup>+</sup>Alq<sup>-</sup>錯合體 [84]。因為Li或Cs反應性高需要特殊的裝料與蒸鍍設備，因此許多研究者試圖找出替代品，如鹼金屬鹽類。在2004，日商Canon公司發表以碳酸鈉 [85]物有不錯的效果。在2006，作者Chih-I Wu et al. [86] 藉由量測UPS光譜，證明碳酸鈉就是一個n型摻雜物。更重要的是要避免激發子被這些電性摻雜物如Li<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>或F<sub>4</sub>-TCNQ所淬熄，才能維持較高的發光效率。因此在發光層與p型或n型傳輸層之間，必須分別加入中間層

(interlayer)。這些中間層的主要目的是避免發光層和p型或n型傳輸層直接接觸，降低淬熄機率。

若將兩個 p-i-n 的元件串聯起來，不僅可以提高效率，更重要的是在相同亮度下元件可以活的更長。串聯式 OLED 的概念是由日本山形大學 Kido 教授首次提出，如圖 1-13 所示。

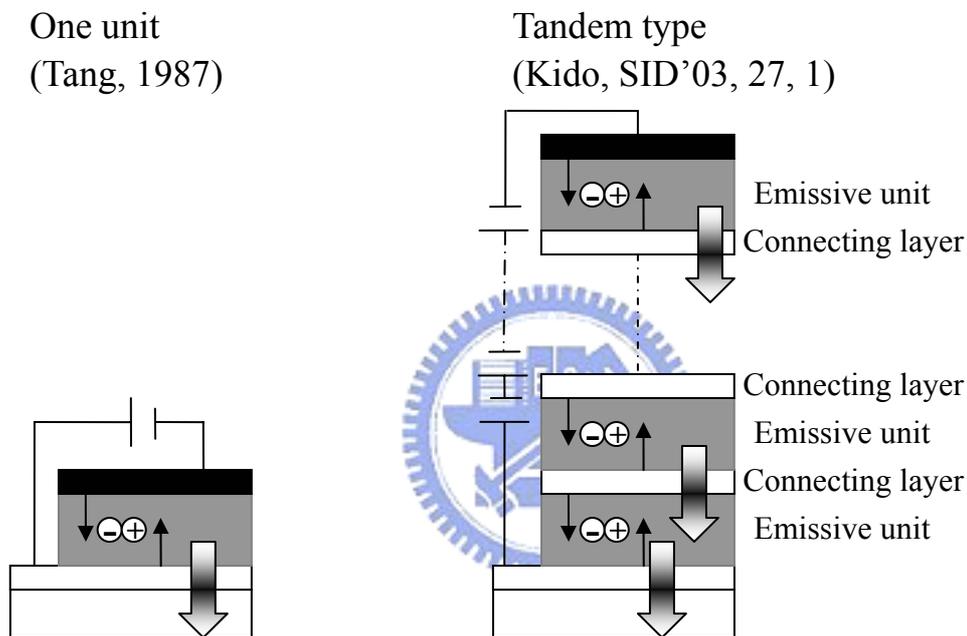


圖 1-13：1-unit 和 tandem OLEDs 結構示意圖

他們是利用 Cs:BCP/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 當作透明的連接層 [87]，將數個發光元件串聯起來，串聯式 OLED 擁有較高的發光效率，其發光效率隨著串聯元件的個數，可以成倍數成長，而且在相同電流密度下測試時，串聯式 OLED 與一個 unit 的 OLED 的劣化特性是一樣的，但由於串聯式 OLED 的初始亮度較大，因此換算成同樣初始亮度時，串聯式 OLED 的壽命將比傳統 OLED

還長，但這種元件的驅動電壓會隨著元件串聯的數目而倍數增加。

2004 年 Liao 與鄧青雲博士也發表以 Li:Alq/FeCl<sub>3</sub>:NPB 作為串聯式的連接層 [88]。他們以三個綠光元件堆疊，可達到 130cd/A 的效率。但他們發現如果直接以 n-doping/p-doping 作為連接層，元件的電壓會隨著時間而增加，這可能是 n-doping 和 p-doping 的介面因為互相擴散而破壞所致，因此如果加入一中間層(如氧化物或金屬)可以改善<sup>[76]</sup>。

2004 年，交通大學 OLED 研究團隊發表以 Mg:Alq/WO<sub>3</sub> 當作連接層，在調整 WO<sub>3</sub> 的厚度時發現一有趣的增幅現象，當 WO<sub>3</sub> 的厚度為 30nm 時，串聯兩個元件的效率剛好是傳統元件的兩倍，但隨著 WO<sub>3</sub> 的厚度減少，效率可以提升到傳統元件的四倍或五倍，此增幅效應是否為微共振腔效還有待釐清。

作者 Ting-Yi Cho et al. [89]提出一種平面波展開來計算有機發光二極的光學效應。分別可以計算四種模態存在有機層的波導 (waveguided mode)、存在玻璃間的波導 (waveguided mode)、沿著金屬表面傳遞的表面波 (plasmon mode) 以及可出光而被人眼接收的。在此論文中計算 tandem OLEDs 的光學，結果如圖 1-14 所示。我們可以發現當距離金屬陰極越遠時其電漿模態 (plasmon mode) 趨近於零；當有機層厚度增加時波導增加，且到當厚度增加到某一程度時最後呈震盪模式。

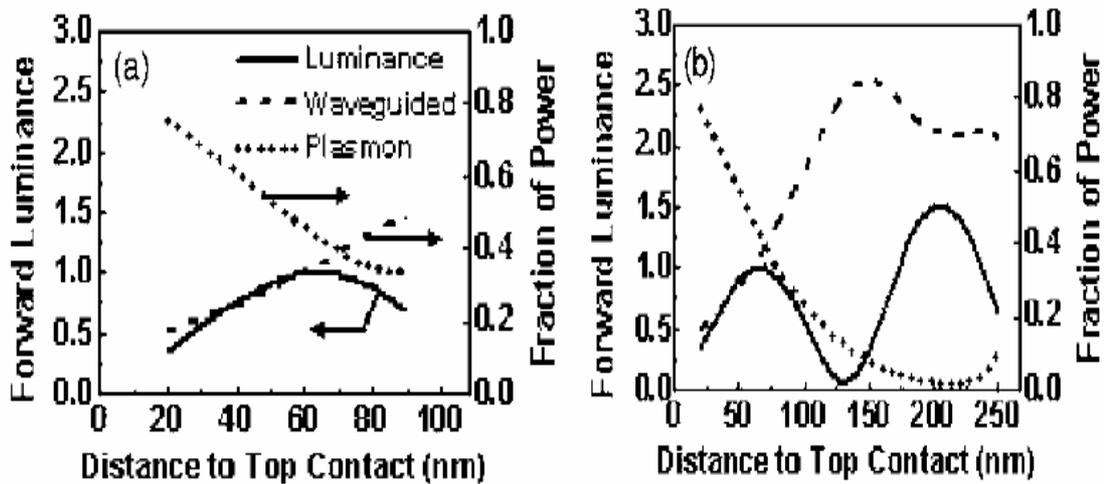


圖 1-14：(a)在 1-unit 四種模態的比例 (b) 在 2-unit 四種模態的比例

作者利用高穿透的 ITO 當陽極、高反射的鋁 (Al)當陰極，這是非共振腔的模式，其元件結構如下所示。1-unit, glass/ITO (120 nm) /m-MTDATA : 2 wt % F<sub>4</sub>-TCNQ (20 nm) /  $\alpha$ -NPD : 2 wt % F<sub>4</sub>-TCNQ (8 nm) /  $\alpha$ -NPD (10 nm) /TCTA (10 nm)/TCTA : 8 wt % Ir(ppy)<sub>3</sub> (5 nm)/TAZ : 8 wt % Ir(ppy)<sub>3</sub> (10 nm) /TAZ (10 nm)/BPhen (10 nm)/BPhen : 20 mol % Cs (27 nm)/Al (1 nm)/Ag (150 nm) ; 2-units, glass/ITO (120 nm) /m-MTDATA : 2 wt % F<sub>4</sub>-TCNQ (20 nm) /  $\alpha$ -NPD : 2 wt % F<sub>4</sub>-TCNQ (10 nm) /  $\alpha$ -NPD (10 nm) /TCTA (10 nm)/TCTA : 8 wt % Ir(ppy)<sub>3</sub> (5 nm)/TAZ : 8 wt % Ir(ppy)<sub>3</sub> (10 nm) /TAZ (10 nm)/BPhen (10 nm)/BPhen : 20 mol % Cs (40 nm) /  $\alpha$ -NPD : 2 wt % F<sub>4</sub>-TCNQ (40 nm) /  $\alpha$ -NPD (10 nm) /TCTA (10 nm)/TCTA : 8 wt % Ir(ppy)<sub>3</sub> (5 nm)/TAZ : 8 wt % Ir(ppy)<sub>3</sub> (10 nm) /TAZ (10 nm)/BPhen (10 nm)/BPhen : 20 mol % Cs (40 nm)/Al (1 nm)/Ag (150 nm)。作者將 tandem OLEDs 的光學計算結果如圖 1-15 所示。

我們可以發現當 2-unit 其正面光最大可增加 2.6 倍。

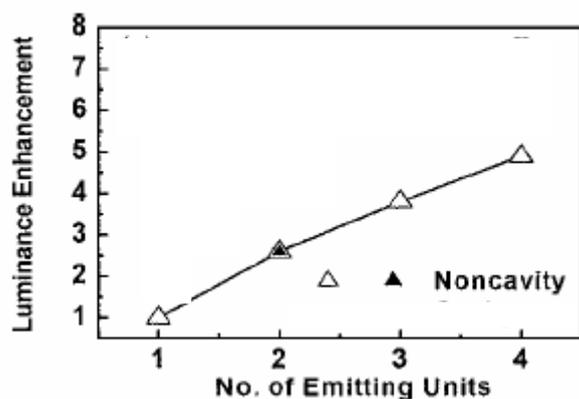


圖 1-15：unit 的個數與正面光強度的特性

綜合以上文獻回顧可以發現多層式白光 OLED 的製作由於其可得到較高的發光效率、色純度因此成為目前的主流方法。另外，利用磷光材料也是一種趨勢(PHOLED)，然而磷光材料的穩定性仍是一大關鍵雖然綠光和紅光元件其操作穩定性可達 15,000 小時於 100cd/m<sup>2</sup> 亮度下<sup>[78]</sup>但對於白光 OLED 元件中最重要的藍光部分，卻是磷光材料的最大挑戰。除此之外，p-i-n 的結構可以大幅提升能量損耗率，但磷光藍光的壽命仍有很大改善的空間，所以現在以 p-i-n 的螢光藍光、磷光綠光和磷光紅光為主流<sup>[79]</sup>，如果搭配串聯式的磷光白光，則可以達到非常高效率的白光，也故這是目前的主流方式。表 1-6 是作者 P. Wellmann et al. [90] 在 SID'05 提出目前 p-i-n RGB 三種元件的效率。

表 1-6：R、G、B p-i-n 效能

	<b>CIE<sub>(x,y)</sub></b>	<b>Performance@100nits</b>	<b>Performance@1000nits</b>
綠色磷光 (p-i-n)	<b>(0.28,0.64)</b>	<b>2.75V,69cd/A,79lm/W 13,000hr@500nits</b>	<b>3V,66cd/A,69 lm/W</b>
紅色磷光 (p-i-n)	<b>(0.69,0.31)</b>	<b>2.4V,7.5cd/A,10lm/W 30,000@500nits</b>	<b>3.1V,6.6cd/A,7.4 lm/W</b>
	<b>(0.64,0.36)</b>	<b>2.5V,14cd/A,17.5lm/W</b>	<b>3.0V,11.3cd/A,11.9 lm/W</b>
藍色螢光 (p-i-n)	<b>(0.15,0.24)</b>	<b>2.8V,6cd/A,6.7lm/W 5000hr@500nits</b>	<b>3.3V,5.8cd/A,5.6lm/W</b>

而 Novald 在今年 SID'06 也提出雙波段 (2-color) 和三波段 (3-color) p-i-n 白光的效率，如表 1-7 所示。其中雙波段是用螢光客發光體而三波段結合螢光和磷光客發光體，其詳細結構並沒有列出[91]。



表 1-7：p-i-n WOLEDs 之效能

<b>WOLED</b>	<b>CIE<sub>(x,y)</sub></b>	<b>Performance@1000nits</b>
<b>2-color</b>	<b>(0.34,0.35)</b>	<b>3.3V, 14cd/A</b>
<b>3-color</b>	<b>(0.42,0.45)</b>	<b>3.7V, 17cd/A</b>
<b>3-color stacked</b>	<b>(0.44,0.42)</b>	<b>11.9V, 80cd/A</b>

## 貳、研究動機

自第一個單色的 OLED 顯示器於 1997 年問世以來，全球就更積極的朝向全彩 OLED 之路邁進。

在日本 Information Display Workshop (IDW'03)的會議中，Sony [92]和 Sanyo [93]揭示了未來全彩 OLED 的兩個走向，一是走大尺寸顯示器；另外則是走高解析度顯示器。

在此，將對這兩個方向做一簡單的介紹：大尺寸全彩 OLED 顯示器的需求是高亮度、高色飽合度和快應答速度，也因為整個基板尺寸的增加，使得解析度不需要到非常高的地步，如此將能增加紅綠藍序列式蒸鍍法製作的方便性，而讓整個生產線的良率得以有效得提升，如果再加上串接式 OLED 的應用，將能有效的使整個面板的壽命得到大幅的提升。而高解析度全彩顯示器(通常用於攜帶式電子用品)則是注重高解析度和耗電性上，如果今天使用的是紅綠藍序列式蒸鍍法，因為 mask 限制導致整個面版解析度不能有效的提升；但若使用白光加上彩色濾光片的話，因為不需要使用 mask，所以解析度的決定是由彩色濾光片和底下的薄膜電晶體來決定，如此可以進一步的將整個面板的解析度提昇，這樣便能夠有效的展現出更細緻的畫面。基於上述原因，使得白光成為一個需要詳細研究的重點。

除此之外，由於面板的能量損耗(power consumption)的公式如下所

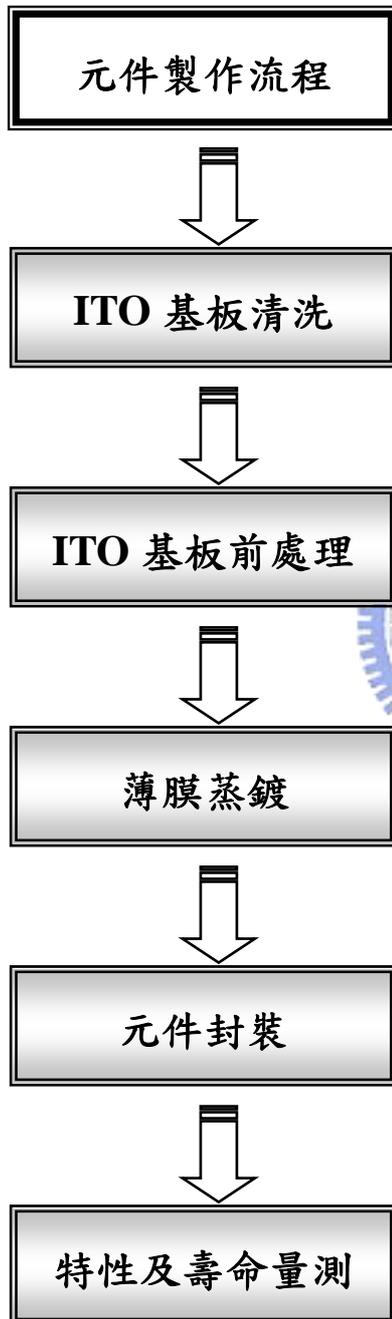
示。

$$P \doteq I(R_{\text{OLED}} + R_{\text{IC}}) + \frac{1}{2}CV^2$$

其中電阻可分為有機發光二極體所造成的合整個面板電路造成的，另外電容和電壓為面板電路以及有機發光二極體所造成的。我們可以發現一個高效率的元件可以在低電流和低電壓的操作下能具有高的亮度，這可以使得功率損耗被大大降低。除此之外，要特別注意有機發光二極體的操作電壓不能大於 15V，這項限制是來自於現有薄膜電晶體 (TFT)的關係。另一方面，由於人眼對於色偏大於 0.04 的光源即可分辨，故一個高效率、高穩定、高色純度及隨不同電流密度下色偏低於 0.04 的白光全彩面板對於 OLED 的發展是很重要的，因此本篇論文將會著重在多層式磷光白光元件和高效率的 p-i-n 白光元件的討論，先找出影響白光元件效率的最大因素，繼而以調整白光的圖譜來符合彩色濾光片的需求以求得到較佳的 NTSC 比例。

## 參、實驗部分

### 3.1 實驗流程圖



## 3.2 實驗材料

### 3.2.1 蒸鍍材料

- (1) NPB(N,N'-diphenyl-N,N'-(2-naphthyl)-4,4'-diamine)：電洞傳輸材料
- (2) TPAC(1,1-Bis[N,N-di(p-tolyl) amin -ophenyl]-cyclohexane)：電洞傳輸材料
- (3) Alq<sub>3</sub>(Tris(8-quinolinolato)aluminum)：電子傳輸材料
- (4) BPhen([4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline](#))：電子傳輸材料
- (5) BAlq([Bis-\(2-methyl-8-quinolinolate\)-4-\(phenylphenolato\)aluminium](#))：電洞阻擋材料
- (6) BCP(bathocuproine)：電洞阻擋材料
- (7) MADN(2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene)：藍光主發光材料
- (8) CBP([4,4'-Bis\(carbazol-9-yl\)biphenyl](#))：磷光主發光材料
- (9) mCP([1,3-Bis\(carbazol-9-yl\)benzene](#))：磷光主發光材料
- (10) DSA-Ph(p-bis(p-N,N-diphenyl-aminostyryl)benzene)：螢光藍光客發光材料
- (11) Rubrene (5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene)：螢光黃光客發光材料
- (12) FIrpic(iridium(III)bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C<sup>2</sup>)picolinate)：磷光天藍光客發光材料

- (13) Pt(F-bt)acac{(2-2'-(4-fluorophenyl)benzothiozolato-N,C<sup>2'</sup>)platinum ( acetylacetonate )} : 磷光綠光客發光材料
- (14) LiF(lithium fluoride) : 電子注入材料
- (15) WO<sub>3</sub>(tungsten oxide) : p 型摻雜物
- (16) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(cesium carbonate) : n 型摻雜物
- (17) Al(aluminum) : 陰極材料

### 3.2.2 基板

- (1) ITO 玻璃



### 3.2.3 其它耗材

- (1) Tungsten boat
- (2) Ti crucible
- (3) N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>

## 3.3 元件製作步驟

### 3.3.1 ITO 基板清洗

ITO 基板在使用之前，會先經過以下的清洗程序，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，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water (去離子水)沖洗
- (2) 將 ITO 基板放入 Detergent 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water 沖洗
- (3) 將 ITO 基板放入 DI water 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 IPA (異丙醇)沖洗
- (4) 將 ITO 基板放入甲醇中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用氮氣吹乾，把清洗完之 ITO 基板放入烘箱以  $110^{\circ}\text{C}$  烘乾至少 30 分鐘

### 3.3.2 ITO 前處理



此外，在 ITO 基板置入蒸鍍機之前，還必須先放到電漿處理機中進行前處理。至於在 OLED 製程中所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  $\text{CHF}_3$  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。

### 3.3.3 薄膜蒸鍍

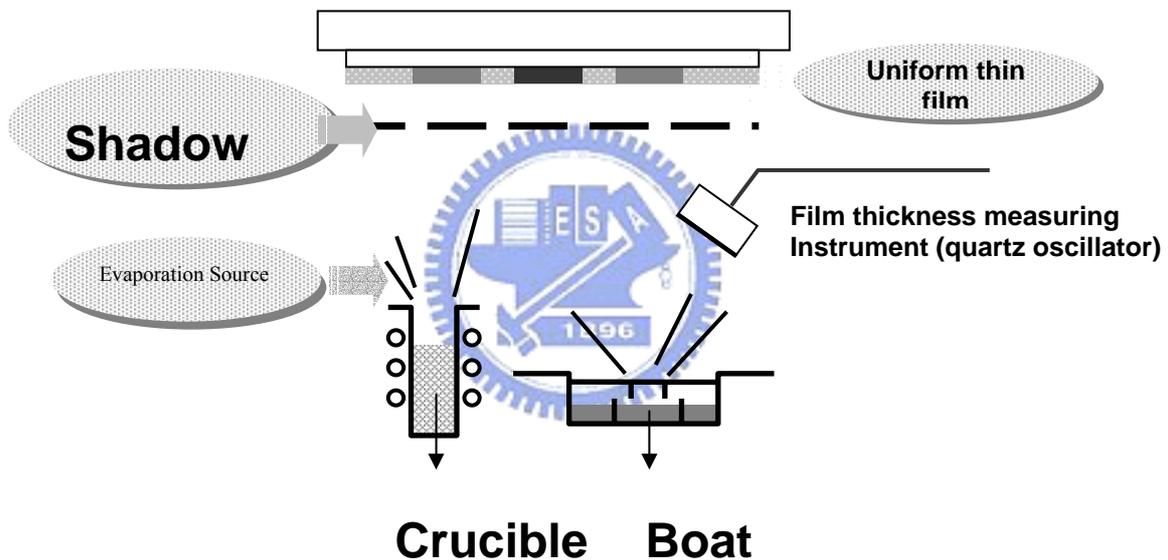


圖 3-1：薄膜蒸鍍單元示意圖

一般在小分子 OLED 製程中所用的製膜單元多採用真空昇華 (Vacuum Sublimation) 技術，而蒸鍍機 (Coater) 的操作環境必須要在高真空 ( $\sim 10^{-5}$  torr) 下。將已用氣體電漿處理完成的 ITO 玻璃基板，置入真空蒸鍍機的旋轉載具上。當蒸鍍機腔體的真空度達到  $10^{-5}$  Torr 時，即可開始蒸鍍有機材料。

而有機材料加熱方式：電流通過線圈後產生熱，然後再將熱能傳導到坩鍋上，如此一來，蒸鍍速率就不會產生大幅跳動而造成材料的浪費。通常這種坩鍋的造型為長柱型，並在中心挖空以盛裝有機材料。圖 3-1 為薄膜蒸鍍單元示意圖。

在蒸鍍時，由於蒸發源(Source)位於平台下方，因此在裝載基板時需將 ITO 面朝下。蒸鍍時，依據實驗條件可以選擇以旋轉或非旋轉的方式蒸鍍。確定真空腔體的壓力達到 $\sim 10^{-5}$  torr 後，依序分別以  $0.02\sim 2.0$  Å/sec 的速率蒸鍍電洞傳輸層或電洞注入層、發光層(或發光層加電洞阻擋層)及電子傳輸層或電子注入層，圖 3-2 為蒸鍍機之內部配置圖。

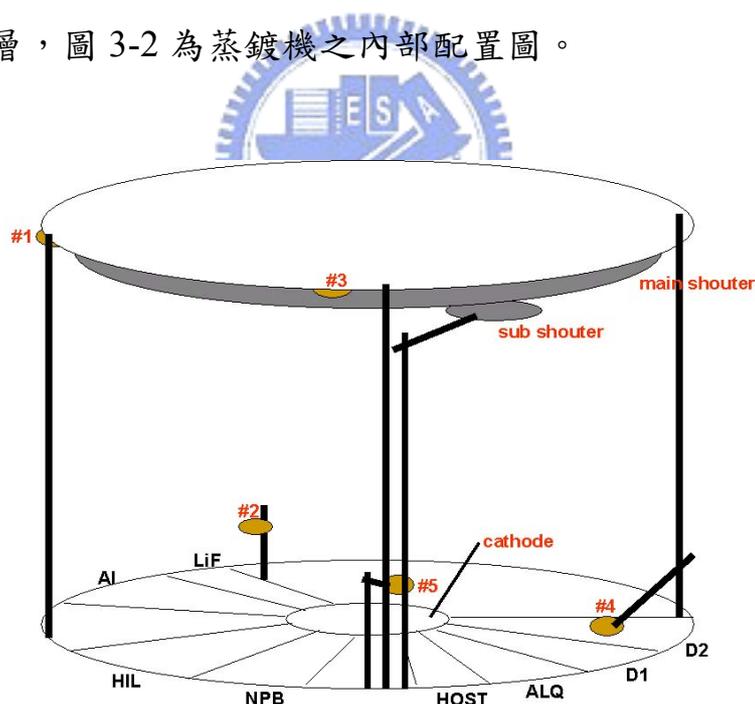


圖 3-2：蒸鍍機之內部配置圖

蒸鍍完有機材料之後，接下來則是蒸鍍陰極(Al)。當要開始蒸鍍陰極時，首先要先變換光罩(Shadow Mask)，因為蒸鍍有機材料跟陰極的光罩是

不同的，接著開使用交流電源加熱，直接沉積於 ITO 玻璃上，Al 的蒸鍍速率為  $3\sim 10 \text{ \AA} / \text{s}$ ，厚度為  $2000 \text{ \AA}$ 。每個元件有四個發光點(Pixel)，每個光點的面積為  $9 \text{ mm}^2$  (圖 3-3)

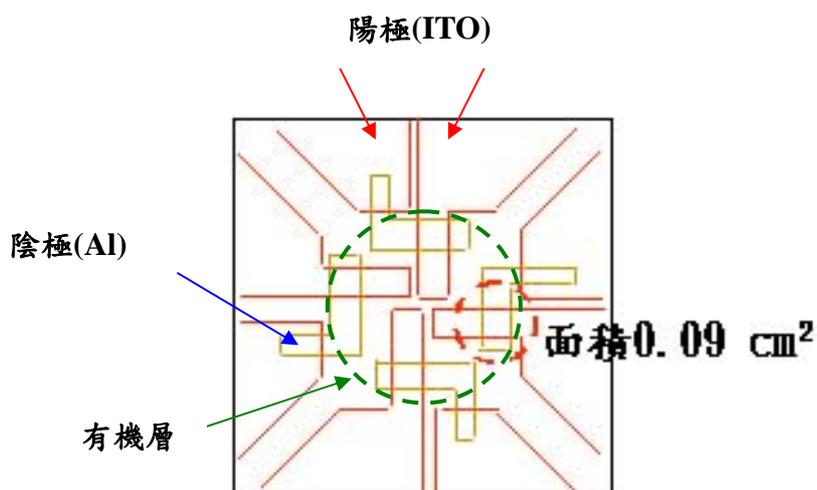


圖 3-3：元件發光面積示意圖

### 3.3.4 元件封裝

OLED 元件在長時間的操作之下，它的效率會因為產生黑點或是內部消光機制而逐漸衰退。至於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生電解反應所致，或者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，這一部份卻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。

至於封裝的方法，本實驗室常用的技術為 UV 封裝；顧名思義，就是使用 UV 硬化的膠水當作接著劑的封裝技術。首先，將封裝蓋的四週以點膠

機先上一圈 UV 膠，並在封裝蓋內加入乾燥劑，而後同元件於鈍氣環境下以 UV 紫外光封合；在封合的過程中，將周圍環境抽至真空以加強封合的強度。圖 3-4 為封裝單元示意圖。

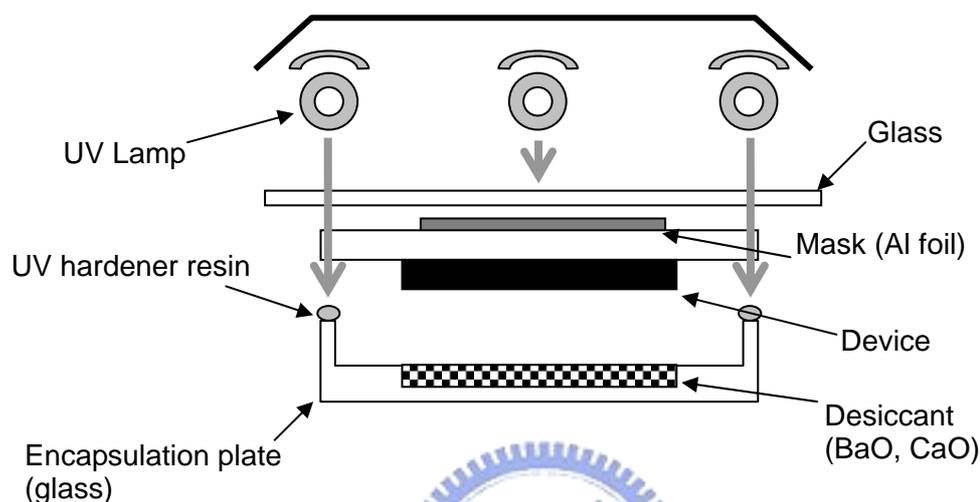


圖 3-4：封裝單元示意圖



### 3.3.5 元件特性及壽命測試

元件封裝後，在 LabVIEW 程式控制下，以 KEITHLEY 供給電流，PR-650 量測元件光譜、亮度與色度等性質，並記錄數據。之後，將量測完的元件置入氮氣箱內，以 Photo Diode 來偵測元件的光電流而以 KEITHLEY 供給固定的電流密度為  $20 \text{ mA/cm}^2$ ，然後在 LabVIEW 程式控制下量測其元件的操作壽命，見圖 3-5。元件的操作壽命或操作半衰期的定義為當發光亮度衰退至起始亮度的 50% 所需的時間。

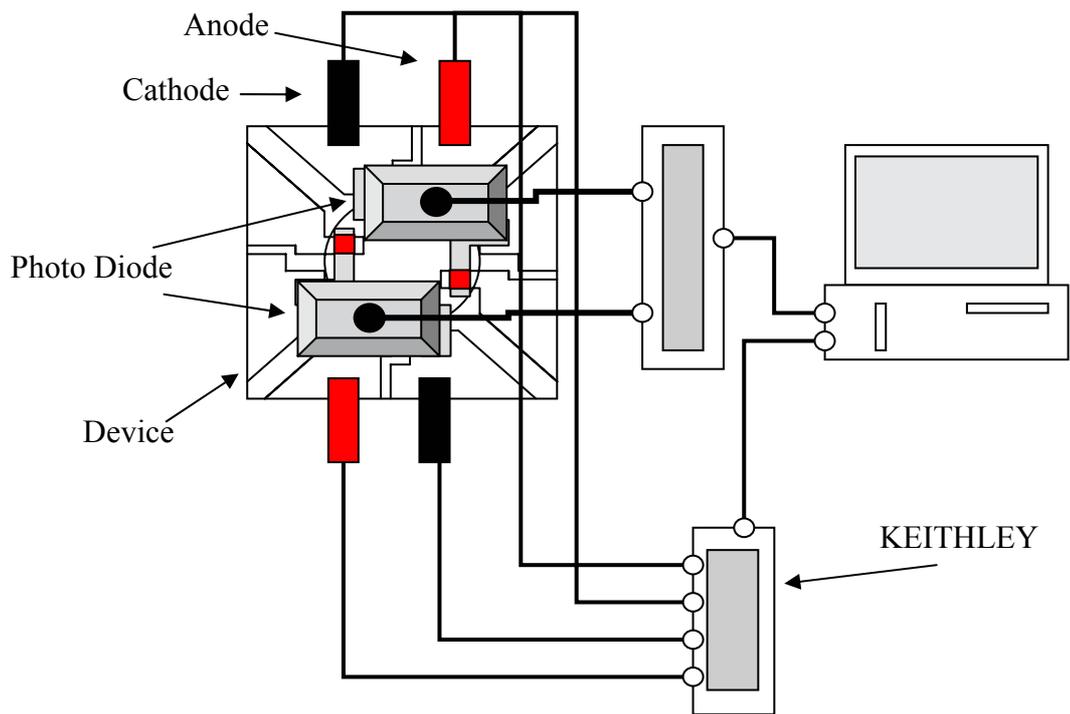


圖 3-5：元件穩定度測試之示意圖



## 參、結果與討論

### 4.1 磷光激發複體白光元件

回溯到第一章白光文獻回顧中提到，利用自身分子產生激發複體 (Excimer) [60~64]，造成紅位移解寬廣之光譜，因而得到一白光 OLED 光譜圖。作者 W. D'Andrade et al. [65] 利用以鉑為中心金屬之磷光錯合物，由於其分子向平面性因而使得分子間容易推疊，可能造成分子間的  $\pi$ - $\pi^*$  交互作用、分子間的鉑金屬交互作用形成激發複體，搭配磷光藍光客發光體材料，可得到一具有高效率的白光元件。除此之外，作者對於此元件色偏小的解釋為並沒有能量從藍光轉移到橘光的機制。因為一方面活化激發複體並沒有一個穩定的基態吸收態；二方面此橘光的吸收光譜和天藍光的放射光譜的重疊 (overlap) 很小，導致其 Dexter energy transfer 的機制不易發生，因而降低從天藍光的三重激發態傳給橘光的三重激發態。

進一步作者也以 Pt complex 為基礎合成一天藍光的客發體，將其摻雜至主發光體 mCP 中可得到一個寬頻譜且高效率的白光 [67]。我們對此感到非常有興趣，因為只使用單一客發光體即可達到白光的結構可使製程簡化。在本論文中，所探討的雙層式磷光便以此篇文獻為基礎，將以陳證明老師所提供的高效率以鉑為中心金屬之磷光錯合物 [94, 95]，Pt(bt)acac、Pt(F-bt)acac、Pt(OMe-bt)acac 和 Pt(CF<sub>3</sub>-bt)acac，其結構如圖 4-1(a) 所示。由

於分子具平面性使得分子間容易推疊，可能造成分子間的  $\pi-\pi^*$  交互作用、分子間的鉑金屬交互作用，而形成激發複體產生寬廣的頻譜，如圖 4-1 (b) 所示。再搭配磷光天藍光客發光體(FIrpic)，最佳化其各層的膜厚及客發光體的濃度，達到高效率的白光。

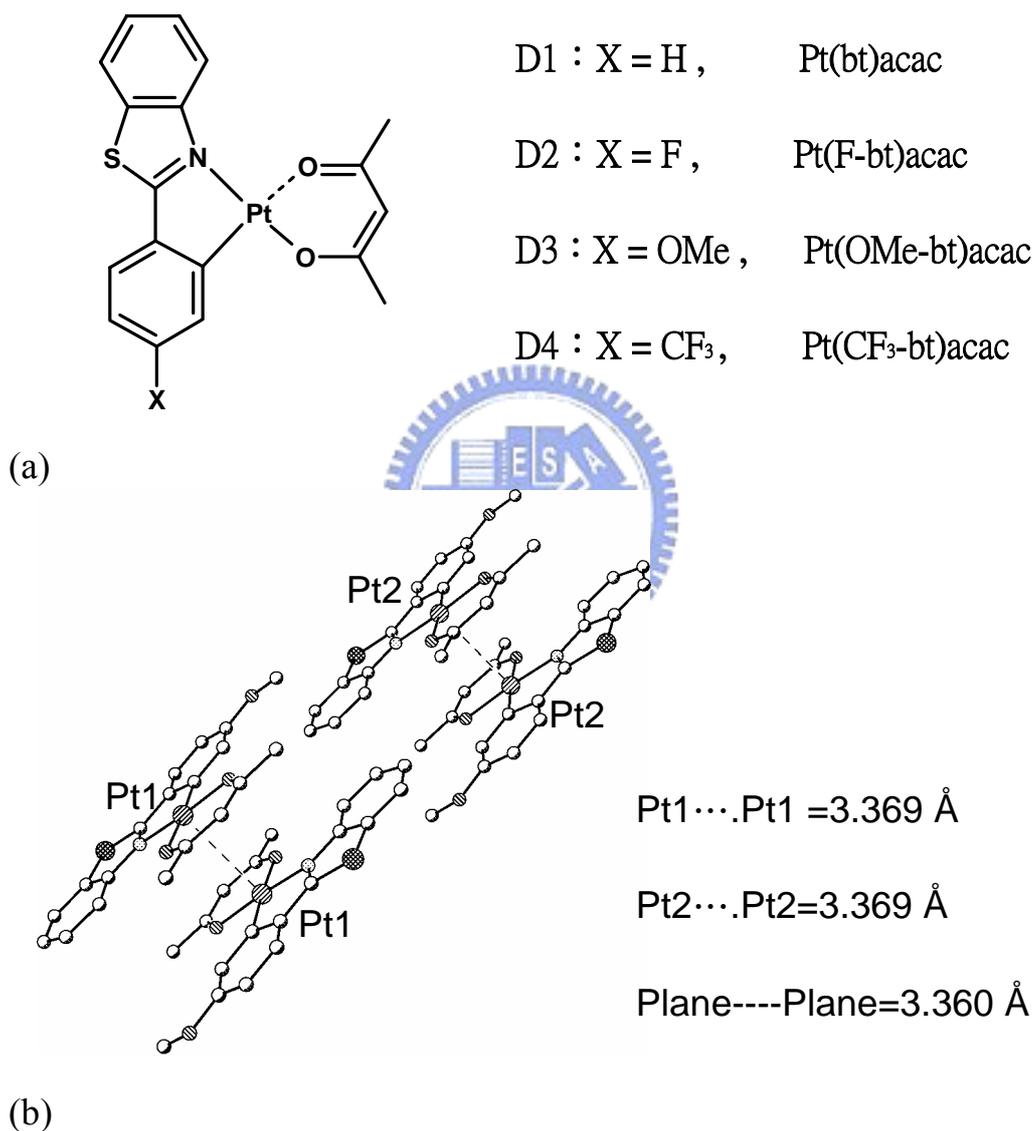


圖 4-1 : (a) 四種不同取代基的分子結構 (b) D3 的 X 光繞射分析

基於本實驗室與陳登銘老師在卓越計畫對此研究的成果，以下將研究

成果簡述之。作者 Inamur R. Laskar et al. [94, 95] 找出上述四種有最好的材料量子效率，所以將四種以鉑為中心金屬之磷光錯合物，以 DCM 為溶劑濃度為  $10^{-3}$  M，測得其溶液螢光譜，發現  $\eta_{X1} > \eta_{X2} > \eta_{X3} > \eta_{X4}$ ，如圖 4-2 所示。由 PL 光譜我們可以知道 D1 和 D2 有較高的量子效率。

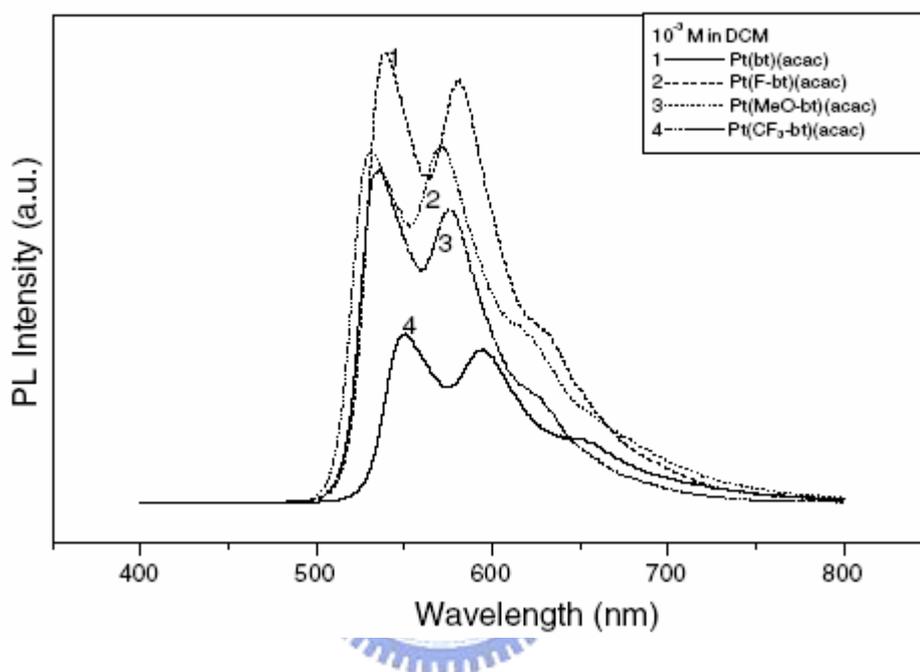


圖 4-2：D1、D2、D3、D4 之 PL 光譜圖

接著作者 Inamur R. Laskar et al. [96] 選取 D1 和 D2 摻雜於 CBP 中，其結構為 ITO/NPB(50 nm)/CBP : dopant(20 nm)/BCP(10 nm)/Alq(65 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm) 改變其客發光體的濃度分別為 5、7、9%，其 CF<sub>x</sub> 當作電動注入層、N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine NPB 當電洞傳輸層、[4,4'-Bis\(carbazol-9-yl\)biphenyl](#) CBP 為主發光體、aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato) 4-phenylphenolate BCP 為電洞阻

擋層、tris(8-quinolinolato) aluminum Alq 為電子傳輸層、LiF 為電子注入層、金屬鋁當陰極，其詳細元件結構和元件 EL 頻譜如圖 4-3 所示。元件效率整合於表 4-1。我們可以發現元件的頻譜不會隨著電壓改變，但隨著濃度增加其頻譜深紅光部分也提升一些。

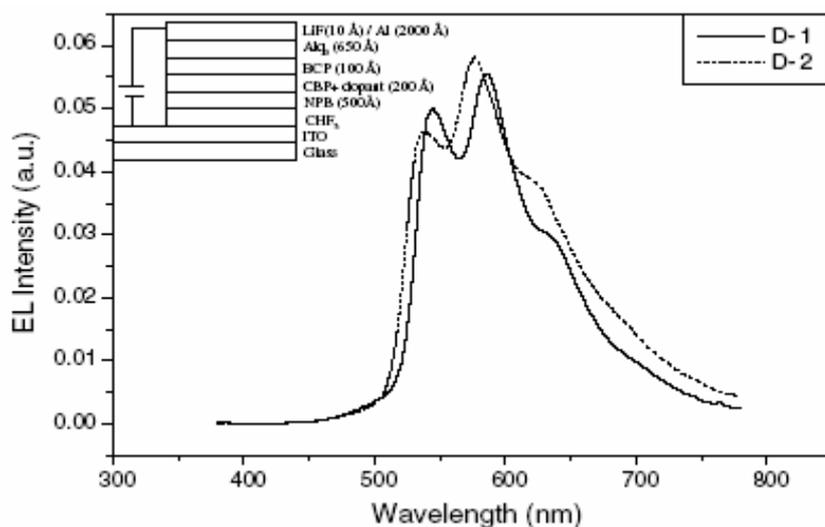


圖 4-3：元件結構和在  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  EL 頻譜

表 4-1：元件效能

	Conc.(%)	Performance @20mA/cm <sup>2</sup>			
		CIE <sub>(x,y)</sub>	Voltage(V)	Lum.Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)
Dopant 1	5	(0.48,0.50)	10.7	12.9	3.8
	7	(0.49,0.48)	11.2	13.2	3.7
	9	(0.52,0.47)	10.6	11.0	3.3
Dopant 2	5	(0.47,0.50)	11.2	14.1	4.0
	7	(0.48,0.50)	11.5	13.8	3.8
	9	(0.47,0.58)	10.7	12.2	3.3

由表 4-1 可知 Pt(F-bt)acac 的元件效率較高，故選其搭配磷光天藍光 Flrpic 作為白光元件。因為白光的效率限制來自於藍光的效率，接著為了提升 lifetime 作者 Shih-Feng Hsu 用 BA1q 取代 BCP，其元件結構 A: ITO/O<sub>2</sub>/CFx/NPB (30 nm)/ CBP : X% Pt(F-bt)acac(10 nm)/BA1q (30 nm)/Alq3 (15 nm)/LiF/Al，改變 Pt(F-bt)acac 濃度，分別為 5、7、9%。其元件詳細結構和在 20 mAcm<sup>-2</sup> 下的頻譜，如圖 4-4 所示。其元件效率整理於表 4-2。我們可以發現元件的頻譜不會隨著電壓改變，但隨著濃度增加其頻譜深紅光部分也提升一些。由圖 4-4 可知 Pt(F-bt)acac 頻譜有三個峰值分別為，540、580、628 nm 也就是具有綠、黃、紅的頻譜。其中特別注意的是當濃度增加時，其深紅光部分會增強也且半波寬也從 120 nm 增加至 170 nm。這部分的解釋是因為高濃度的 Pt(F-bt)acac 容易產生分子間的推疊聚集而產生了活化激發複體(excimer)。此元件最大電流效率和外部量子效率分別可達到 15.94 cd/A (6.6%)、14.46 cd/A (7.33%)、12.46 cd/A (6.98%)，我們可以發現當 Pt(F-bt)acac 的濃度增加時，其高電流密度下消光的程度被減低了，這是由於高濃度的 Pt(F-bt)acac 產生活化激發複體而使得生命週期(lifetime)降低進一步避免 triplet-triplet annihilation。

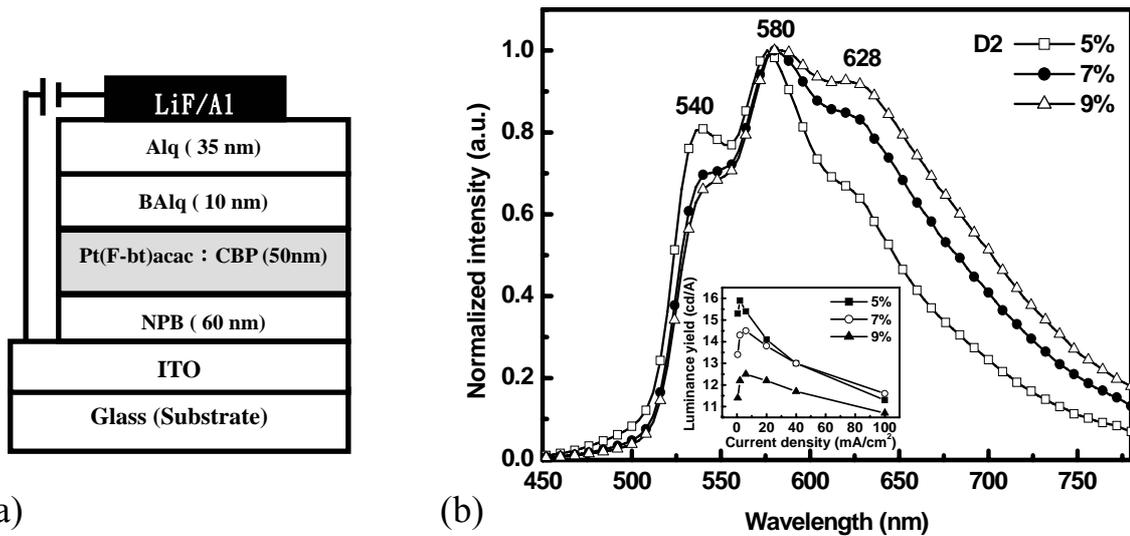


圖 4-4：(a)元件 A 結構 (b) 5、7、9 % D2 元件在  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  EL 頻譜，inset：電流密度和電流效率的關係圖

表 4-2：元件效率

	Conc.(%)	Performance @ $0.5 \text{ mA/cm}^2$			
		CIE <sub>(x,y)</sub>	Voltage(V)	Lum.Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)
Dopant 2	5	(0.482,0.505)	8.37	15.9	5.98
	7	(0.514,0.477)	8.37	14.3	5.38
	9	(0.524,0.468)	8.46	12.2	4.53

進一步作者 Shih-Feng Hsu 為了結合天藍光 iridium(III)bis(4,6-di-fluoro-phenyl)-pyridinato-N,C<sup>2</sup>) picolinate Flrpic 而達到寬頻譜的白光，先將天藍光的結構最佳化。此藍光結構 B 為：ITO/O<sub>2</sub>/CFx/NPB (30 nm)/ CBP : 7% Firpic (20 nm)/BAq (30 nm)/Alq3 (15 nm)/LiF/Al。其元件詳細結構和在  $20 \text{ mAcm}^{-2}$

的 EL 頻譜如圖 4-5 所示。

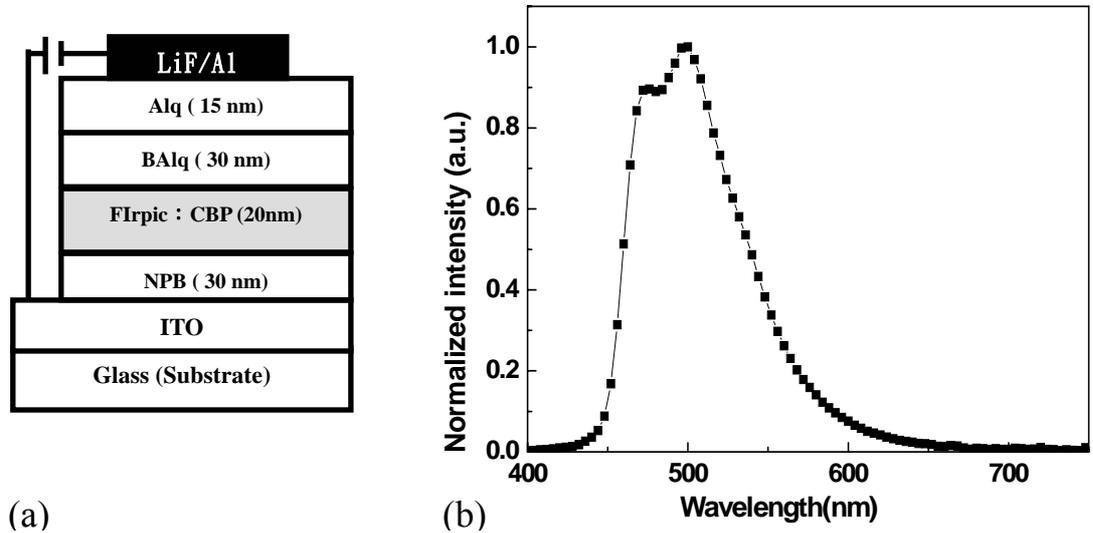


圖 4-5：(a) 元件 B 結構 (b) 在  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  的 EL 頻譜

接著 Shih-Feng Hsu et al. [97] 固定藍光發光層的厚度和濃度，其後將 Pt(F-bt)acac 摻雜至 CBP 固定其厚度改變其濃度，元件結構如下：  
ITO/O<sub>2</sub>/CF<sub>x</sub>/NPB (30 nm)/ CBP : 7% Firpic (20 nm)/ CBP : X% Pt(F-bt)acac(10 nm)/BAq (30 nm)/Alq<sub>3</sub> (15 nm)/LiF/Al，濃度分別為 10 (device C)、20 (device D)、30 % (device E)。其元件結構和 EL 頻譜，如圖 4-6 所示。我們可以發現其半波寬都大於 190 nm，當 Pt(F-bt)acac 高達 30%濃度時其半波寬竟高達 240 nm。這是由於高濃度的 Pt(F-bt)acac 產生活化激發複體的緣故，使得深紅光的強度增加。這是一個很方便的方式，只要藉由調整 Pt(F-bt)acac 的濃度就可以達到寬頻譜的白光。而且值得特別注意的是，此結構並沒有在兩

發光層間插入阻擋層來調整某一光色。

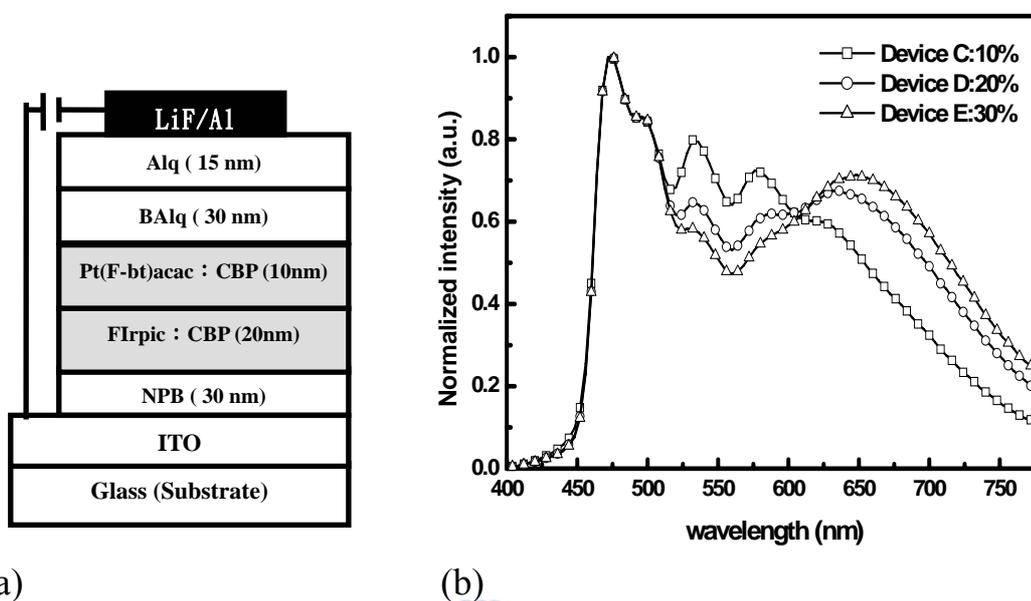


圖 4-6：(a) 元件 C、D、E 的結構 (b) 元件 C、D、E 的頻譜

表 4-3 為元件在  $20 \text{ mA/cm}^2$  下的效能。圖 4-7(a) 為元件 C 隨著不同電流密度下的頻譜、(b) 為濾光片對於三種原色的穿透度以及 (c) 為元件 C 的 EL 頻譜透過濾光片濾出的三種原色 (R、G、B)。我們可以發現元件 C 有最高的電流效率  $10.3 \text{ cdA}^{-1}$ ，另一方面元件 E 的色座標 (0.36, 0.39) 較接近白光 (0.33, 0.33)。除此之外，我們也發現其色座標在 200~10000 nits 下由 (0.422, 0.466) 改變至 (0.398, 0.444)，其色偏約為 0.02。對於這個的解釋為，一方面活化激發複體並沒有一個穩定的基態吸收態；二方面此橘光的吸收光譜 (375 nm、425 nm) 和天藍光的放射光譜重疊 (overlap) 很小，導致其 Dexter energy transfer 的機制不易發生，而降低從天藍光的三重激發態傳給橘光的

三重激發態。我們可以發現其 NTSC ratio 只有 60.9%，這是因為藍光不夠深藍且綠光不夠綠的緣故。

表 4-3：元件 C、D、E 的效能

device	Conc. (%) of Pt(F-bt)acac	Performance@20mA/cm <sup>2</sup>			
		CIE <sub>(x,y)</sub> &CIE <sub>(Δx,Δy)</sub> @ 150~3000 nits &NTSC ratio	Voltage (V)	Lum.Yield (cd/A) and E.Q.E(%) and Efficiency (lm/W)	CIE <sub>(x,y)</sub> of R、G、B
C	10	(0.35, 0.42) (0.01,0.01) 61.3%	9.8	10.3 cd/A & 5.3% &2.87lmW <sup>1</sup>	(0.66, 0.34) (0.28, 0.62) (0.11, 0.21)
D	20	(0.36, 0.40) (0.02,0.01) 61.7%	10.7	8.2 cd/A & 5.1% &2.42lmW <sup>1</sup>	(0.66, 0.33) (0.28, 0.59) (0.11, 0.21)
E	30	(0.36, 0.39) (0.02,0.01) 62.1%	10.0	7.7 cd/A & 5.2% &2.40lmW <sup>1</sup>	(0.67, 0.33) (0.21, 0.59) (0.11, 0.20)

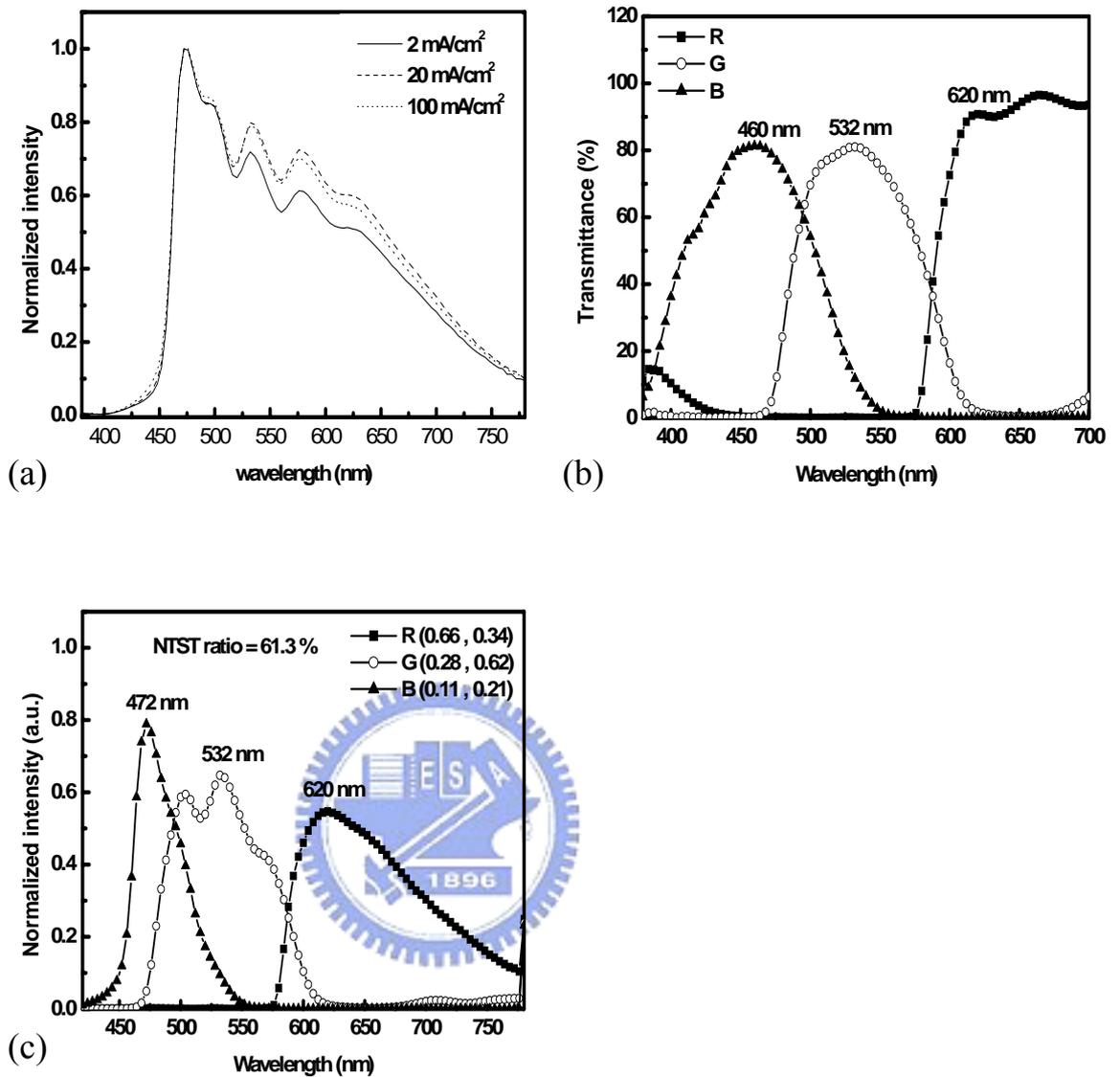


圖 4-7：(a)元件 C 隨著不同電流密度下的頻譜 (b)為濾光片對於三種原色的穿透度以及 (c)為元件 C 的 EL 頻譜透過濾光片濾出的三種原色 (R、G、B)

由上述可知，當 Pt(F-bt)acac 濃度為 10% 時有較高的效率，在  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  可得到效率為  $10.3\text{cd}/\text{A}$ 。基於此，本論文為了要提升此白光元件的效率，將選擇用 triplet energy 較高的主發光體 mCP。因為磷光藍光的 triplet energy

較高，如果主發光體的 triplet energy 不夠大時容易造成能量回傳給主發光體造成效率降低 [98]，該文獻指出 Triplet energy (Firpic)=2.62 eV、Triplet energy (CBP)=2.53 eV、Triplet energy (mCP)=2.91 eV 導致天藍光客發光體將能量回傳給主發光體 CBP 導致效率降低，如圖 4-8 所示。

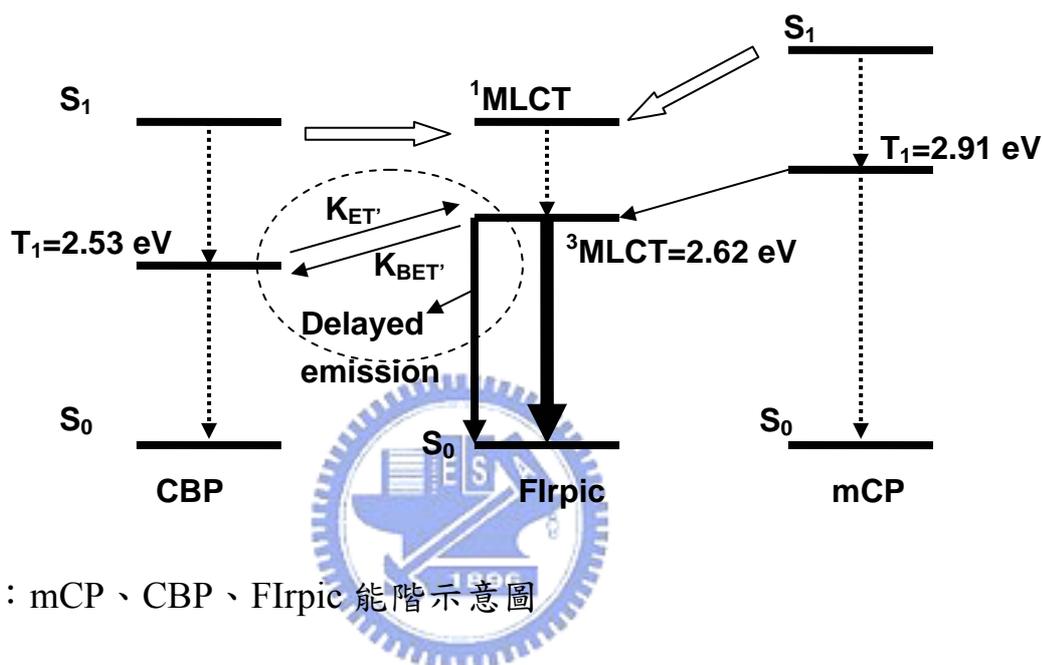


圖 4-8：mCP、CBP、Firpic 能階示意圖

基於以上原因，為了增加效率在本篇論文以 mCP 取代 CBP 當主發光體。因為白光的效率限制來自藍光的效率，所以首先為了最佳化藍光的結構設計以下實驗，元件結構 F：ITO/O<sub>2</sub>/CFx/ NPB (30 nm)/ mCP : x % Firpic (20 nm)/BAIq (30 nm)/Alq<sub>3</sub> (10 nm)/LiF/Al；實驗條件為改變 Firpic 的濃度，分別為 5%、7% 和 9%。其元件結構和 EL 頻譜如圖 4-9 所示。我們可以發現此天藍光有兩個波峰，分別為 472、492 nm。

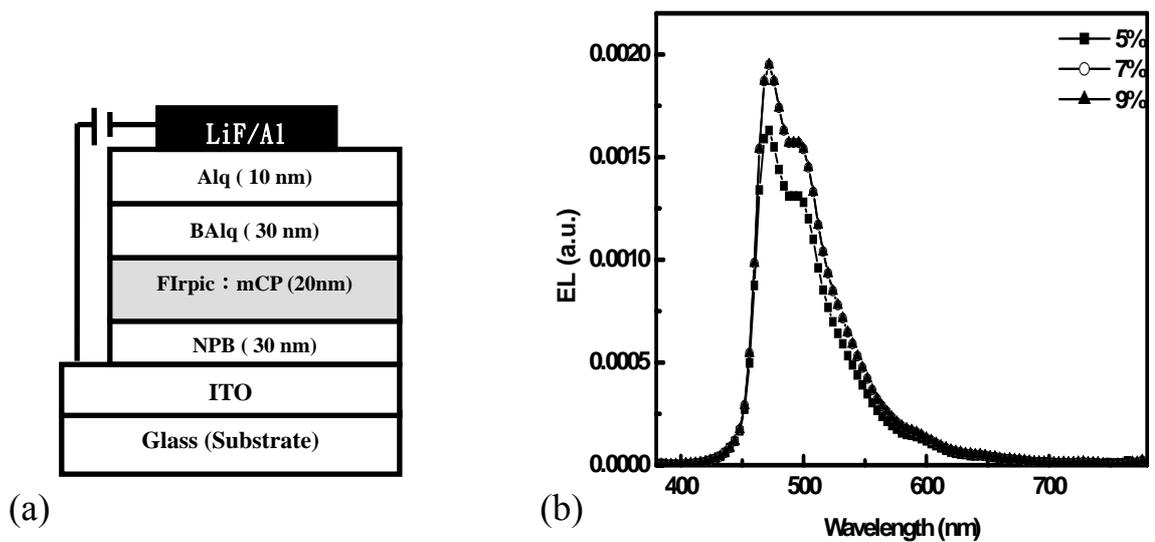


圖 4-9：(a) 元件 F 的結構 (b) 元件 F 的頻譜

其元件的電壓-電流密度以及電流密度-電流效率，如圖 4-10 所示。元件在  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  的特性整理於表 4-4。其最大電流效率和外部量子效率分別為  $5.77\text{ cd/A}$  (2.84%),  $6.95\text{ cd/A}$  (3.38%) and  $7.14\text{ cd/A}$  (3.42%)。我們發現當濃度增加至某一程度時，其效率並不會有顯著的增加。由此可知，Firpic 的最佳濃度為 9%。

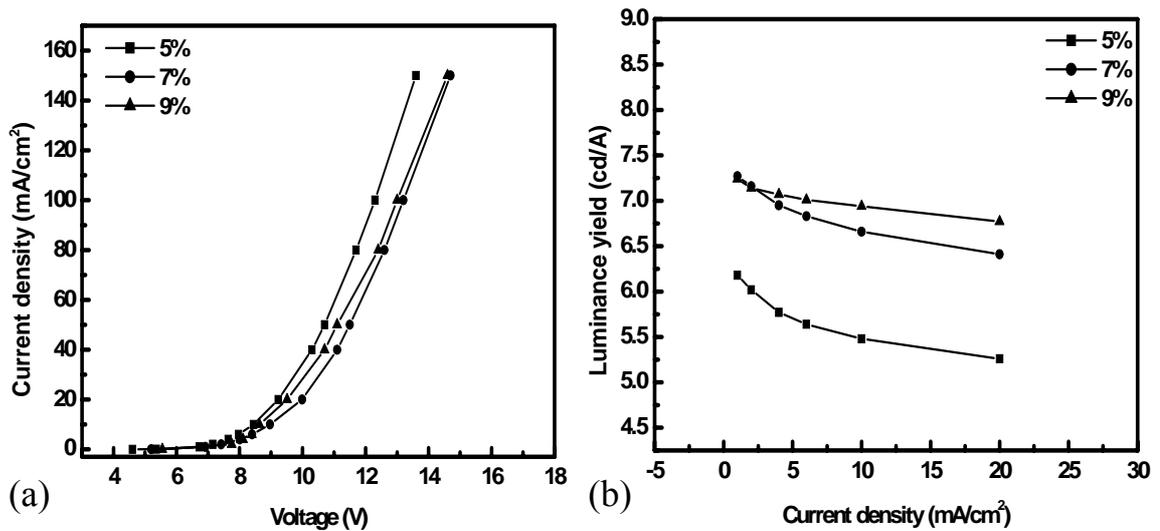


圖 4-10：(a) 電壓-電流密度的特性 (b) 電流密度-電流效率的特性

表 4-4：元件 F 的效能

Device	Conc. (%)	Performance @ 4 mA/cm <sup>2</sup>			
		CIE <sub>(x,y)</sub>	Voltage (V)	Lum. Yield (cd/A) and E.Q.E(%)	Radiance (WSr <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
F	5	(0.172,0.332)	7.64	5.77 cd/A & 2.84%	0.115
	7	(0.171,0.338)	8.01	6.95cd/A & 3.38%	0.137
	9	(0.171,0.347)	7.75	7.14cd/A & 3.42%	0.138

進一步，為了最佳化藍光結構，我們調整發光層和電洞傳輸層的厚度；其結構如下：ITO/O<sub>2</sub>/CF<sub>x</sub>/NPB (X nm)/ mCP : 7 % Flrpic (Y nm)/BAIq (30 nm)/Alq<sub>3</sub> (10 nm)/LiF/Al，其中 device G : X=30、Y=20，device H : X=10、

Y=20，device I：X=30、Y=40，device J：X=10、Y=40。其詳細元件結構、EL 頻譜、電壓-電流密度以及電流密度-電流效率的特性，如圖 4-11 所示。

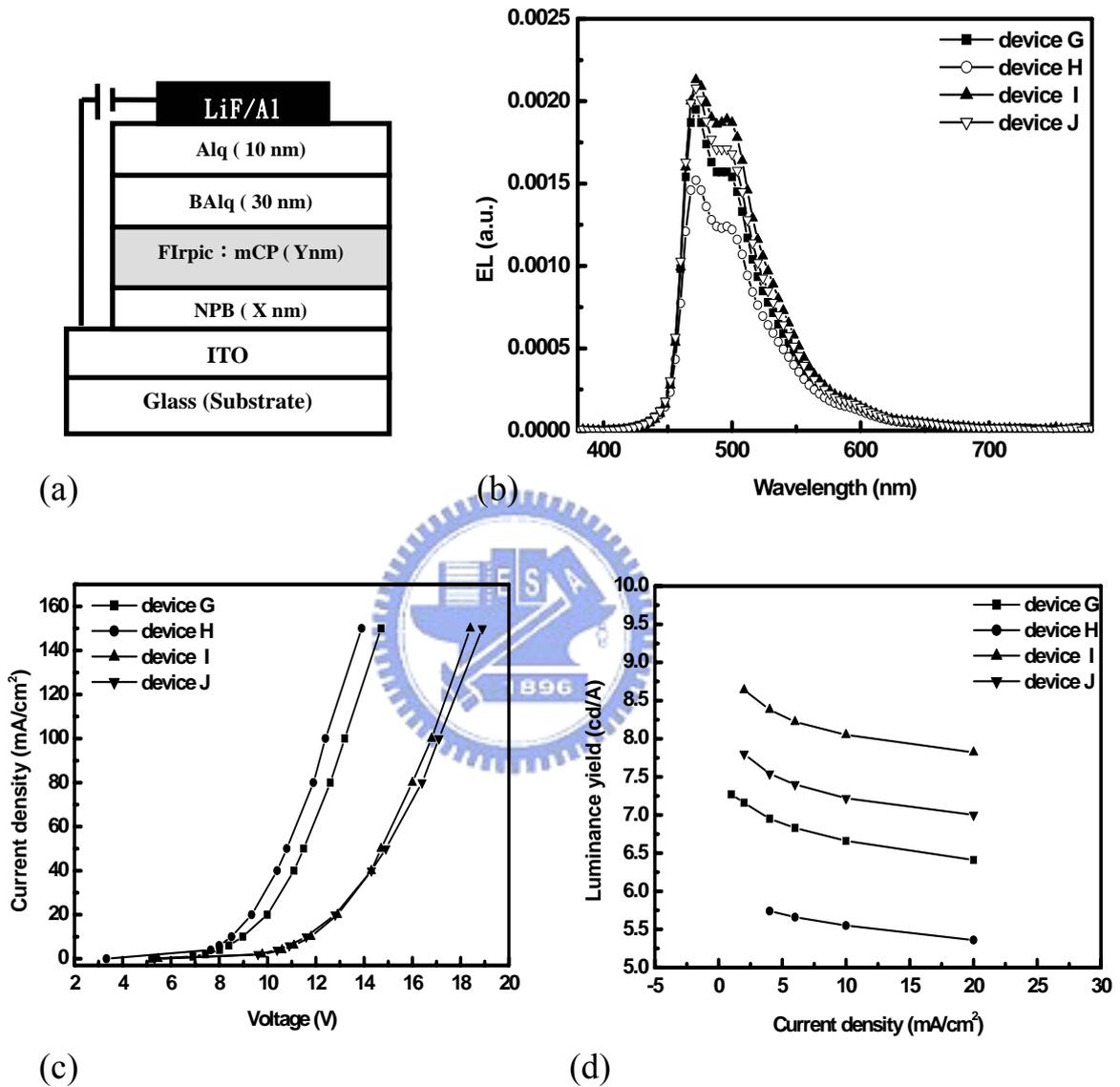


圖 4-11：(a) 元件 G、H、I、J 的結構 (b) 元件 G、H、I、J 的頻譜 (c) 元件 G、H、I、J 電壓-電流密度的特性 (d) 元件 G、H、I、J 電流密度-電流效率的特性

由圖 4-11(b)可知隨著電動傳輸或是發光層的增厚都使的藍光的第二個 shoulder 較高，這是因為總膜後增加導致光學的效應。另一方面，我們發現當發光層增加厚度時相較於增加電洞傳輸層的厚度，其效率較高但電壓也增幅較大。這是由於發光層相較於電洞傳輸層的載子移動率 (carrier mobility)較差，故電壓增幅大。另一方面，由於增加發光層厚度可以使得載子不易擴散至其他層，而更容易在此發光層發光進而提升效率。該元件在  $4 \text{ mA/cm}^2$  的效能整合於表 4-5 中。由表 4-5 可知天藍光(FIrpic)摻雜在 mCP 中的效率較高和文獻中的結果一致。因此我們得到最佳化的藍光結構為：電洞傳輸層的厚度為 30 nm、發光層厚度為 40 nm、FIrpic 得摻雜濃度為 9%。



表 4-5：元件 G、H、I、J 的效能

Device	X	Y	Performance @ 4 mA/cm <sup>2</sup>			
			CIE <sub>(x,y)</sub>	Voltage (V)	Lum.Yield (cd/A) and E.Q.E(%)	Radiance (WSr <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
G	30	20	(0.171,0.338)	8.01	6.95cd/A & 3.38%	0.137
H	10	20	(0.177,0.345)	7.65	5.74cd/A & 2.74%	0.111
I	30	40	(0.171,0.360)	10.58	8.64cd/A & 3.92%	0.159
J	10	40	(0.171,0.342)	10.39	7.54 cd/A & 3.65%	0.148

接著我們結合天藍光 FIrpic 和橘光 Pt(F-bt)acac 來達成寬頻譜的白光。其元件結構如下：ITO/O<sub>2</sub>/CF<sub>x</sub>/NPB (30 nm)/ mCP : 9 % FIrpic (40 nm)/ mCP : 10 % Pt(F-bt)acac (10 nm)/BAIq (30 nm)/Alq<sub>3</sub> (X nm)/LiF/Al；實驗變因為電子傳輸層的厚度，分別為 device K : X=10，device L : X=20。元件結構、EL 頻譜、元件的電壓-電流密度以及電流密度-電流效率，如圖 4-12 所示。元件的效能整理於表 4-6。我們可以達到最大的電流效率和外部量子效率分別為 15.85 cd/A (6.96%), 18.59 cd/A (8.48%)。我們可以發現隨著電子傳輸層的厚度增加時，其效率較高且只有紅光的強度倍增強。我們推測這是光學的效應，因為如果是載子的平衡其頻譜應該等比例的提升而不是只有紅光部分。我們發現最佳的電子傳輸層的厚度為 20 nm。



表 4-6：元件 K、L 的效能

device	X	Performance @ 1 mA/cm <sup>2</sup>			
		CIE <sub>(x,y)</sub>	Voltage (V)	Lum.Yield (cd/A) and E.Q.E(%)	Radiance (WSr <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
K	10	(0.362,0.467)	9.82	15.85cd/A & 6.96%	0.062
L	20	(0.377,0.466)	10.62	18.59cd/A & 8.48%	0.075

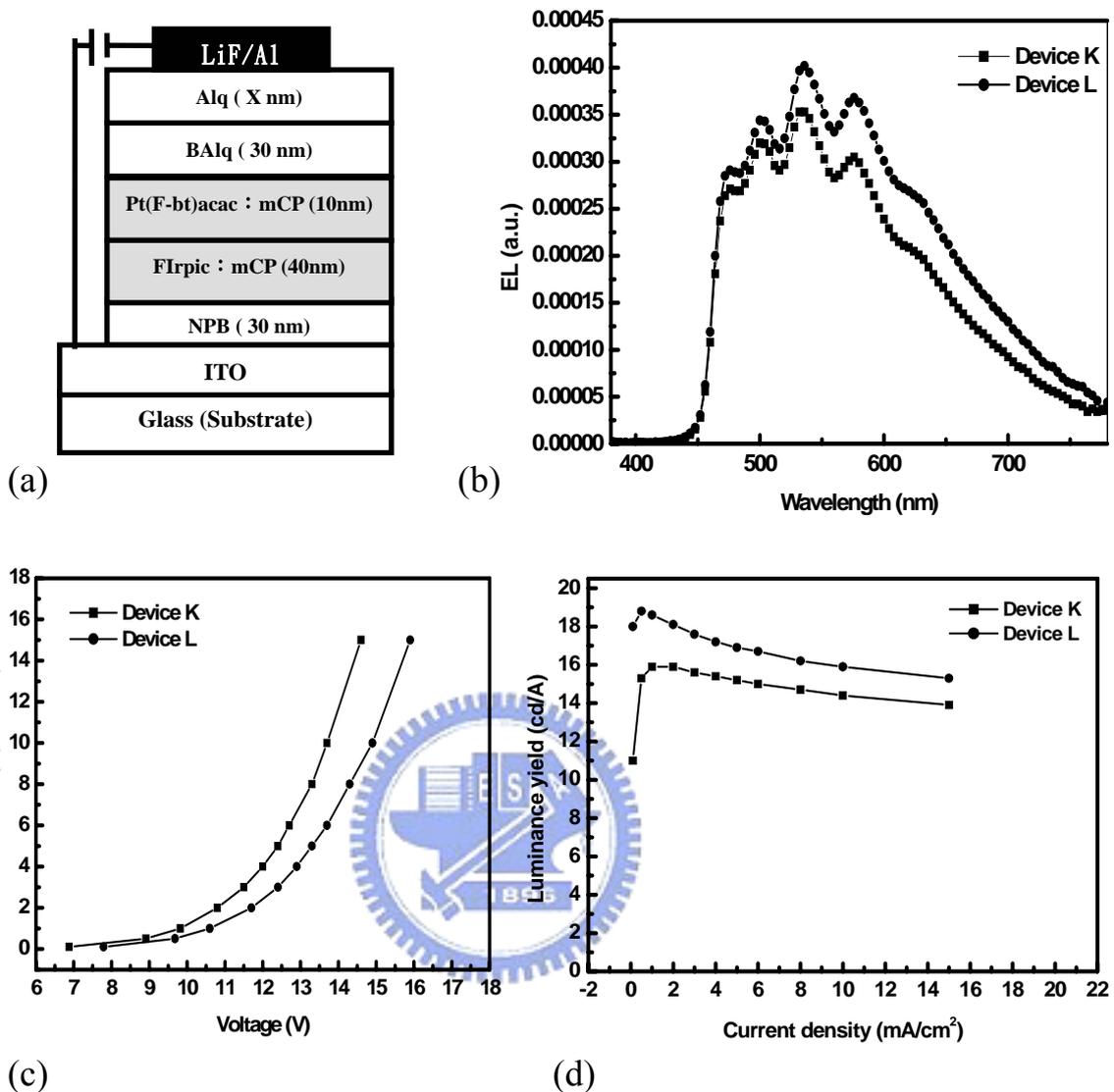


圖 4-12：(a) 元件 K、L 的結構 (b) 元件 K、L 的頻譜 (c) 元件 K、L 電壓-電流密度的特性 (d) 元件 K、L 電流密度-電流效率的特性

接著，我們調變 Pt(F-bt)acac 的濃度，其元件結構如下：ITO/NPB (30 nm)/mCP: 9% FIrpic (40 nm)/mCP: X %Pt(F-bt)acac (10 nm)/BAq (30 nm)/Alq<sub>3</sub> (20 nm)/LiF/Al，其中我們固定之前最佳化的膜厚。三個元件分別為 10%

(device M)、15% (device N)、20% (device O)以及 30% (device P)。其詳細的元件結構和 EL 頻譜，如圖 4-13 所示。

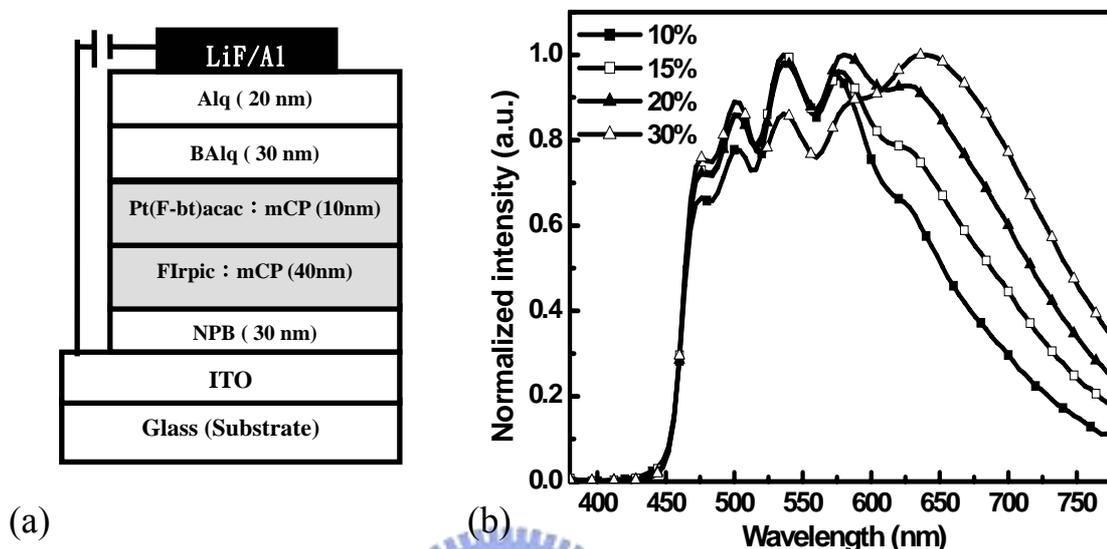


圖 4-13：(a) 元件 M、N、O、P 的結構 (b) 元件 M、N、O、P 的頻譜

我們可以發現其隨著 Pt(F-bt)acac 濃度的增加，其深紅光部分也越顯著，如同之前所解釋是來自於活化激發複體的效應。元件的電壓-電流密度以及電流密度-電流效率，如圖 4-14 所示。其元件效率整合於表 4-7 中。我們可以得到最大電流效率和外部量子效率分別為，18.81 cd/A (8.6%)、18.57 cd/A (9.52%)、19.68 cd/A (10.94%)以及 18.18 cd/A (11.63%)。元件 O 有較高的效率是來自於綠光強度的增加，這是由於活化激發複體的產生。另一方面，元件 P 的外部量子效率較高的原因是深紅光強度的增加。除此之外，我們也可以發現當 Pt(F-bt)acac 的濃度增加時，其在高電流密度下消光的程度被減低了，這是由於高濃度的 Pt(F-bt)acac 產生活化激發複體而使得生命

週期 (lifetime) 降低進一步避免 triplet-triplet annihilation。

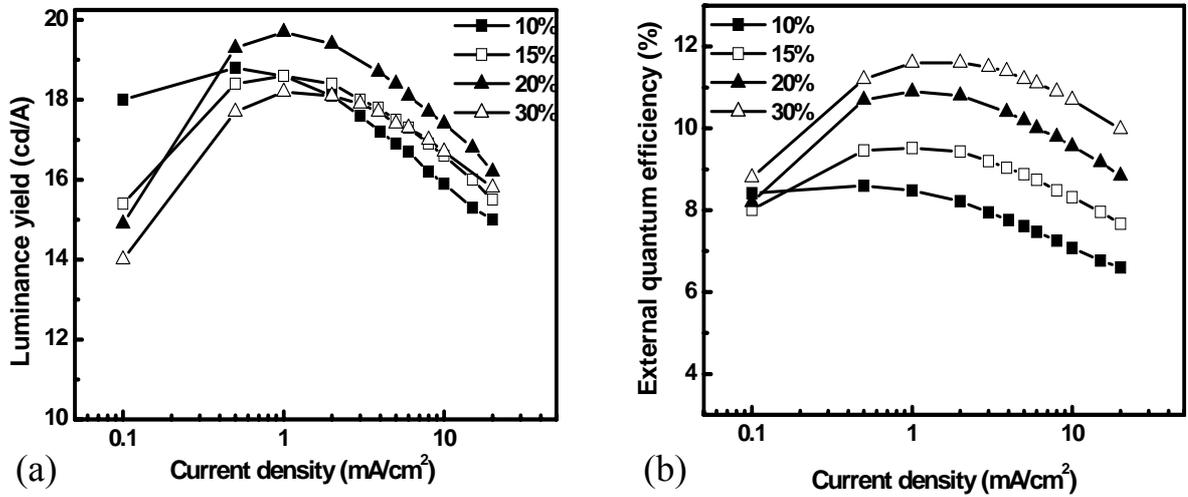


圖 4-14：(a) 電流密度-電流效率的特性 (b) 電流密度-外部量子效率的特性

表 4-7：元件 M、N、O、P 的效能

Device	Conc. (%) of Pt(F-bt)acac	Performance@ 1 mA/cm <sup>2</sup>			
		CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub> @ 100~2000 nits & NTSC ratio	Voltage (V)	Lum. Yield (cd/A) and E.Q.E.(%) and Efficiency (lm/W)	CIE <sub>(x,y)</sub> of R、G、B
M	10	(0.377, 0.466) (0.01, 0.01) 60.9%	10.62	18.59cd/A & 8.48% & 5.5 lmW <sup>-1</sup>	(0.66, 0.34) (0.30, 0.62) (0.10, 0.27)
N	15	(0.386, 0.458) (0.01, 0.01) 60.9%	10.63	18.57 cd/A & 9.52% & 5.49 lmW <sup>-1</sup>	(0.66, 0.34) (0.30, 0.61) (0.10, 0.27)
O	20	(0.399, 0.453) (0.02, 0.01) 60.9%	10.59	19.68 cd/A & 10.94% & 5.83 lmW <sup>-1</sup>	(0.66, 0.34) (0.30, 0.61) (0.10, 0.27)
P	30	(0.404, 0.442) (0.01, 0.01) 60.9%	10.65	18.18 cd/A & 11.61% & 5.36 lmW <sup>-1</sup>	(0.67, 0.33) (0.30, 0.61) (0.10, 0.27)

一個好的白光元件其必須具有高效率之外還得具有在隨著不同電流密度下其色偏小於 0.04，這是由於人眼對於色偏高於 0.04 的光源可分辨的出來。所以在多層式的白光結構必須有效的控制載子的結合區，使的色偏不至太大。圖 4-15 為元件 O 在不同亮度下的頻譜變化以及透過濾光片濾出的三種原色。

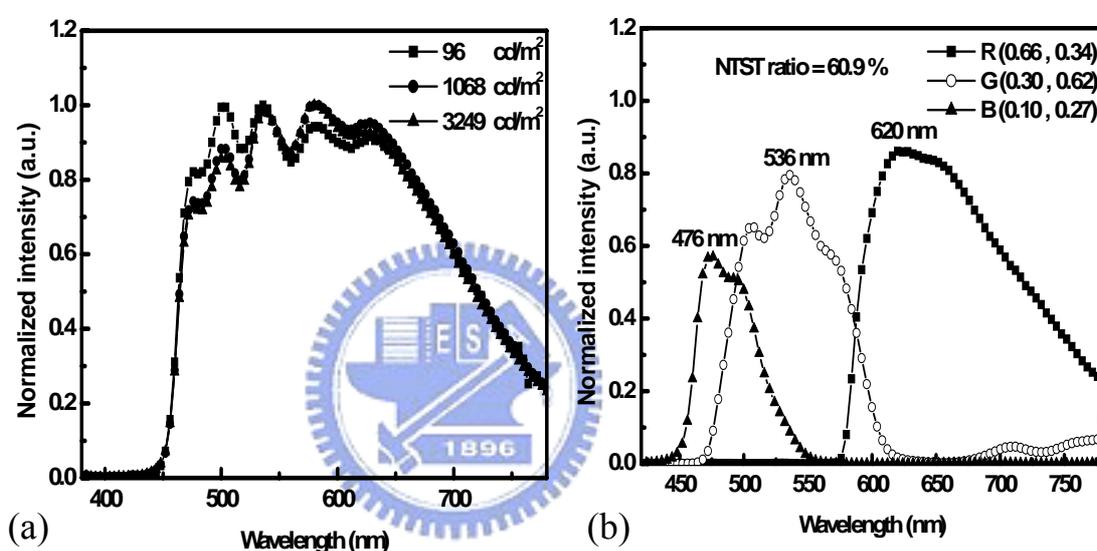


圖 4-15：(a) 元件 O 在不同亮度下的頻譜 (b) 元件 O 再  $20\text{mAcm}^{-2}$  下透過濾光片所濾出的三種原色

我們發現其色座標在 100~3000 nits 下由(0.394, 0.453) 改變至 (0.407, 0.455)，其色偏約為 0.01。對於這個的解釋為，一方面活化激發複體並沒有一個穩定的基態吸收態；二方面此橘光的吸收光譜(375 nm、425 nm) 和天藍光的放射光譜的重疊 (overlap) 很小，導致其 Dexter energy transfer 的機

制不易發生，而降低從天藍光的三重激發態傳給橘光的三重激發態，如圖 4-16 所示。我們可以發現其 NTSC ratio 只有 60.9%，這是因為藍光不夠深藍且綠光不夠綠的緣故。

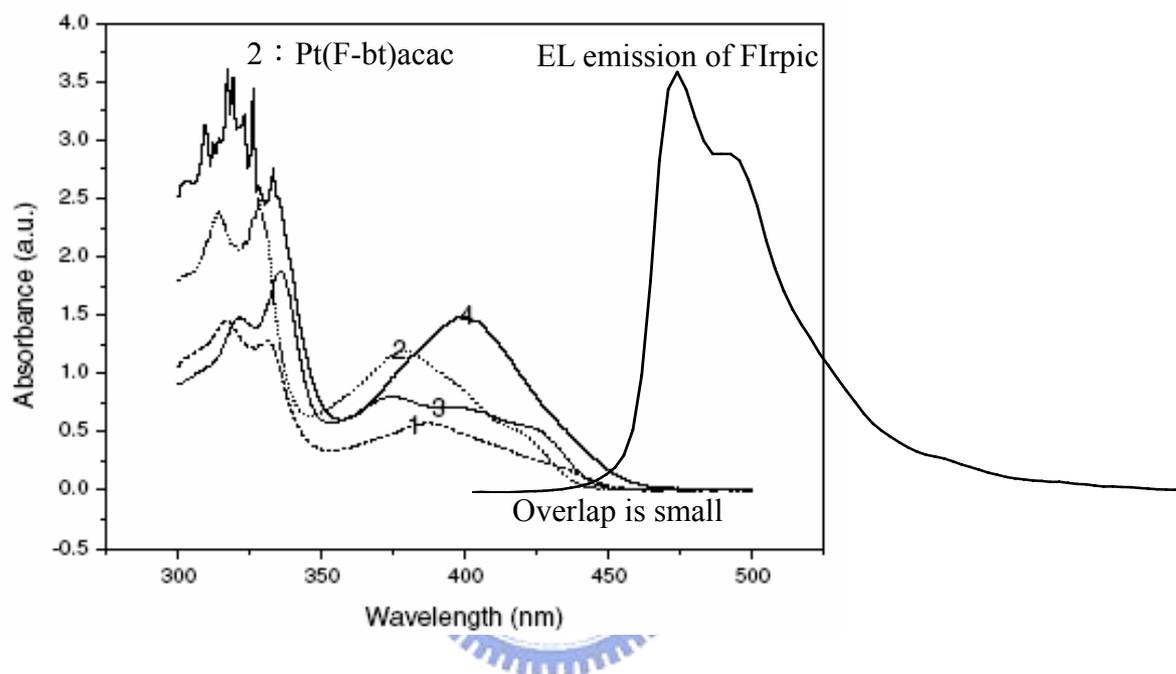


圖 4-16：Pt(F-bt)acac 的吸收光譜和 FIrpic 的放射光譜

在此我們利用天藍光 FIrpic 和橘光 Pt(F-bt)acac 的客發光體得到一個三波段高效率且顏色穩定的白光，其最大電流效率為 19.68 cd/A 以及最大外部量子效率為 10.94%，且在亮度 100~3000 nits 下色偏約 0.01 的白光。

## 4.2 p-i-n 白光元件

本實驗室 Tswen-Hsin Liu et al. [29, 99]發表雙層式白光，分別使用 Rb

黃光客發光體摻雜至電洞傳輸層 NPB 和天藍光客發光體 DSA-ph 摻雜至 MADN。此元件結構為：ITO/CuPc (15 nm)/NPB (50 nm)/ NPB : 1.2% rubrene (20 nm)/ MADN : 3% DSA-ph (40 nm)/Alq (10 nm)/LiF (1 nm)/ Al (200 nm) , 元件效率為 8.9 cd/A。除此之外，另一白光標準元件為：ITO/CFx/NPB (50 nm)/ NPB : 1.2% rubrene (20 nm)/ MADN : 3% DSA-ph (40 nm)/Alq (10 nm)/LiF (1 nm)/ Al (200 nm) , 其元件效率整合於表 4-8。

表 4-8：白光標準元件之效能

device	Performance @ 20 mA/cm <sup>2</sup>			
	CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub> @ 100~2000 nits	Voltage (V)	Lum.Yield (cd/A) and E.Q.E(%)	Pow. Eff. (lm/W)
conventional	(0.310,0.389) (0.01,0.01)	6.44	10.41cd/A & 4.29%	0.062

除此之外，實驗室學長Chan-Chin Chen et al. [78, 99]發表p-i-n綠光，將 WO<sub>3</sub>摻雜至電洞傳輸層2-TNATA當作p-type、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>摻雜至電子傳輸層 BPhen當作n-type。其元件結構為：ITO/2-TNATA : 33% WO<sub>3</sub> (100 nm)/NPB (10 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/Bphen (20 nm)/ BPhen:2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 nm) /Al (150 nm)。作者發現將WO<sub>3</sub>摻雜至電洞傳輸層2-TNATA時，其紅外線光譜可以發現多出一個小shoulder，如圖4-17所示。這是由於WO<sub>3</sub>和2-TNATA之前有電荷轉移的關係(WO<sub>3</sub><sup>-</sup>/2-TNATA<sup>+</sup>)，而這現象和 SbCl<sub>5</sub>/TPD、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NPB以及

FeCl<sub>3</sub>/NPB是類似的。作者也發現WO<sub>3</sub>:NPB也有相同的現象。

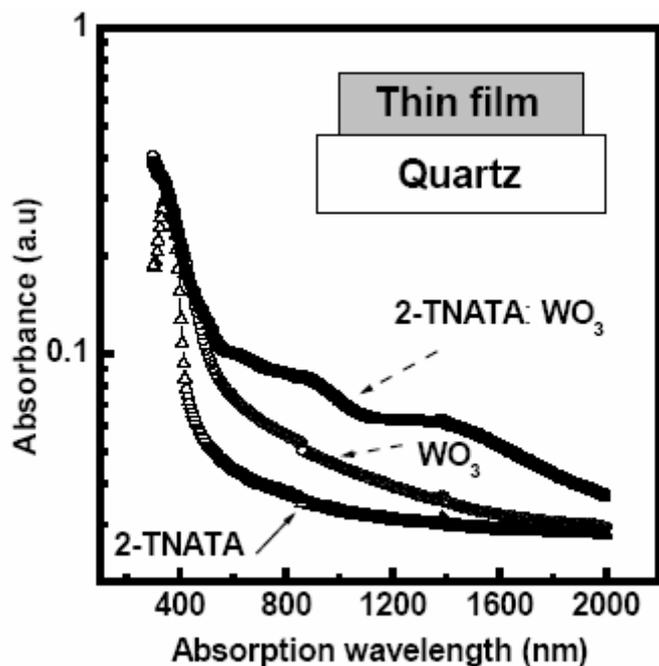


圖 4-17：2-TNATA、WO<sub>3</sub>、2-TNATA：WO<sub>3</sub> 的紅外線吸收光譜

在本論文中，為了達到高功率效率結合實驗室既有的白光結構和 p-type、n-type，來達到高效率的 p-i-n 白光。但目前只有少數的 p-i-n 白光被報導，這是由於引入 p-type、n-type 時其元件壽命和色偏都會有很大的影響。為了探討 p-i-n 白光結構中其載子的分佈情況和發光機制，在本論文中首先試做單一發光層(single emitting layer)的白光結構，也就是將天藍光和黃光共同摻雜至主發光體。推測如果發光機制是由於能量轉移所主宰的話，其色偏應該會很小，因隨著不同電流密度下顏色的比例等幅增減。元件結構 A 如下：ITO/NPB：50 % WO<sub>3</sub> (40 nm)/NPB (10 nm)/MADN：3 % DSA-ph：5 % NPB：0.2 % rubrene (20 nm)/Bphen (20 nm)/ BPhen：2 % Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

(20 nm) / Al (150 nm)；其中 NPB : 50 %  $\text{WO}_3$  當作 p-type、NPB 當作電洞傳輸層、MADN 當作發光層、BPhen 當作電洞阻擋層、BPhen : 2 %  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  當作 n-type。其詳細的元件結構和 EL 頻譜，如圖 4-18 所示。

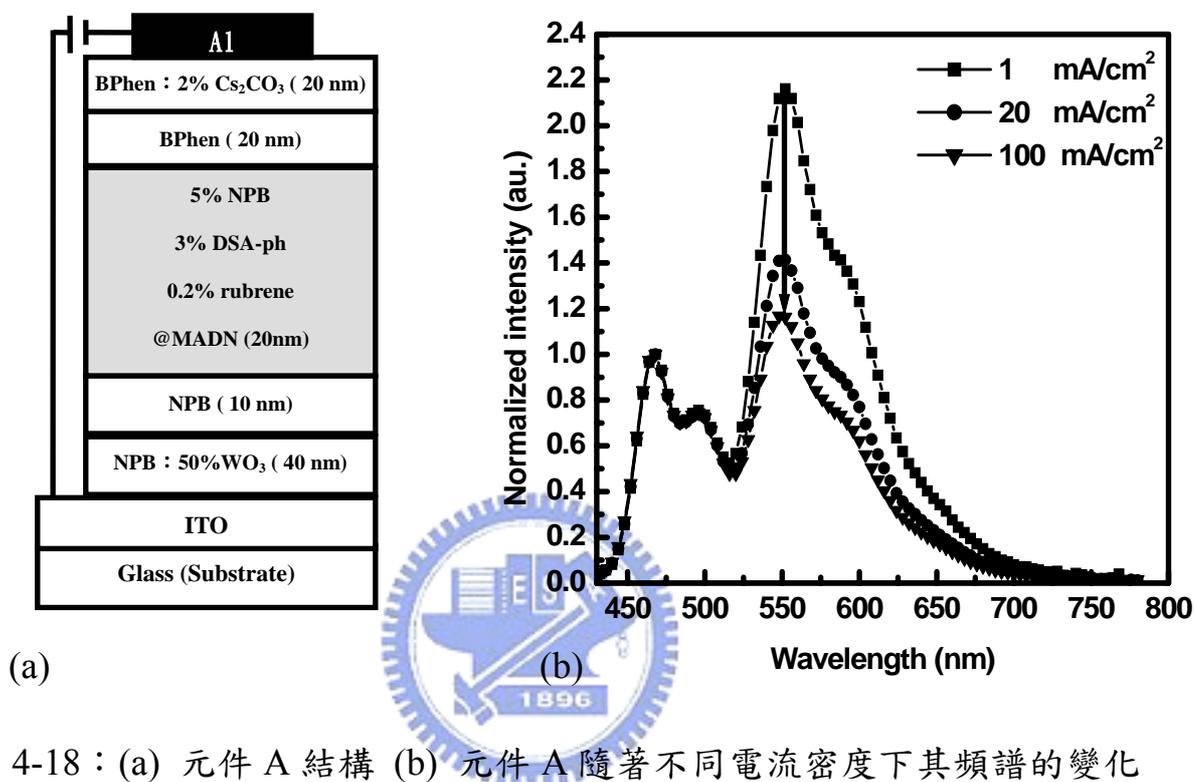


圖 4-18：(a) 元件 A 結構 (b) 元件 A 隨著不同電流密度下其頻譜的變化

我們可以發現其高低電流下，其黃光/藍光的比例改變相當大，其色偏在 100~2000 nits 下為(0.05, 0.04)。在白光結構中有許多載子結合的機制影響頻譜的變化，因此藉由觀察白光頻譜的變化是可以來研究載子的結合機制。載子捕捉和能量轉移是很長發生在此結合區內的兩種機制，但對於載子捕捉的限制是所摻雜的客發光體須具有較高的 HOMO 和較低的 LUMO。因此對於我們實驗結果的解釋是在此系統載子捕捉的機制主宰發光機制。如我們所知的，由於黃光客發光體 rubrene 具有較低的 LUMO，所以使得電

子在低電流密度下容易被其捕捉而自行發光；反之在高電流密度下因電子有較大的能量所以不易被捕捉。這個原因使得此單一發光層結構的白光其色偏非常大。單一發光層能階示意圖，如圖 4-19 所示。

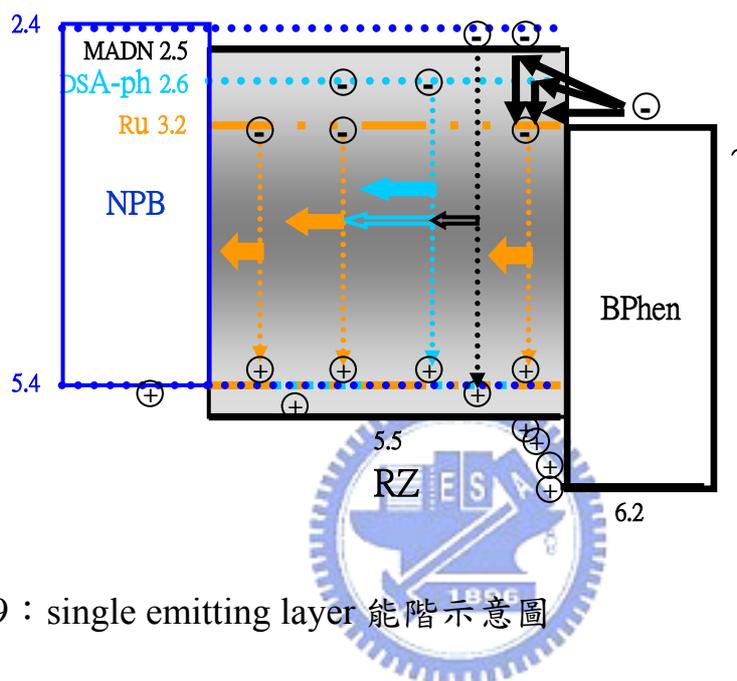
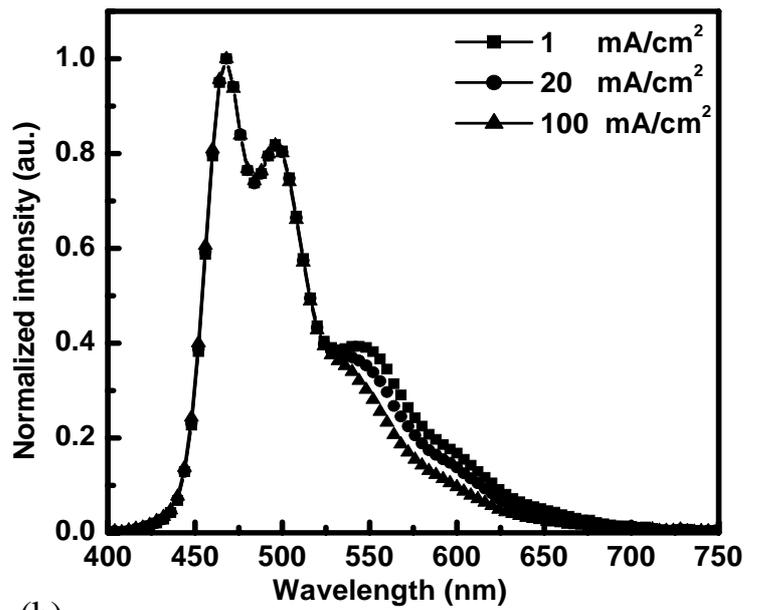
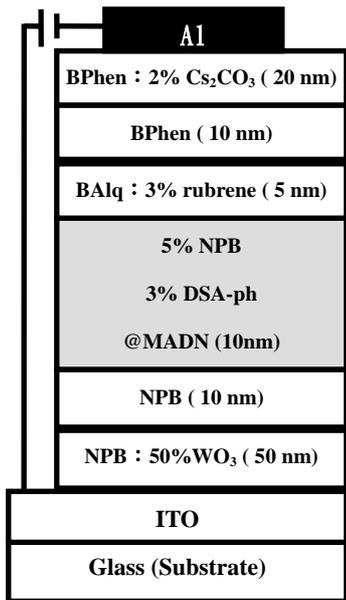


圖 4-19：single emitting layer 能階示意圖

另一方面，為了研究載子捕捉在此系統所扮演的角色，將黃光客發光體 rubrene 摻雜至 BA1q，其元件 B 結構如下：ITO/NPB：50 % WO<sub>3</sub> (50 nm)/NPB (10 nm)/MADN：3% DSA-ph：5% NPB (10 nm)/ BA1q：3 % rubrene (5 nm)/ BPhen (10 nm)/BPhen：2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 nm) /Al (150 nm)。元件詳細結構和 EL 頻譜，如圖 4-20 所示。由頻譜可知黃光的比例非常少，這是因為 BA1q 有阻擋電洞的效果而使得結合區落至藍光，在此推測黃光應該是由於自行捕捉載子發光。



(a)

(b)

圖 4-20：(a) 元件 B 結構 (b) 元件 B 隨著不同電流密度下其頻譜的變化

進一步我們推測如果在 co-dopant 發光層後插入一層藍光(MADN：3% DSA-ph：5% NPB) (double emitting layer)，可以使得色偏減少。其能階示意圖，如圖 4-21 所示。我們可以發現由於 BPhen 有良好的電洞阻擋層，使得結合區落至藍光層。因而在此藍光層並無 rubrene，所以在高低電流密度下電子注入並不會被 rubrene 所捕捉而減少色偏。在此系統大多以能量轉移的機制造成寬頻譜得白光，因此其色偏可以有效的改善。

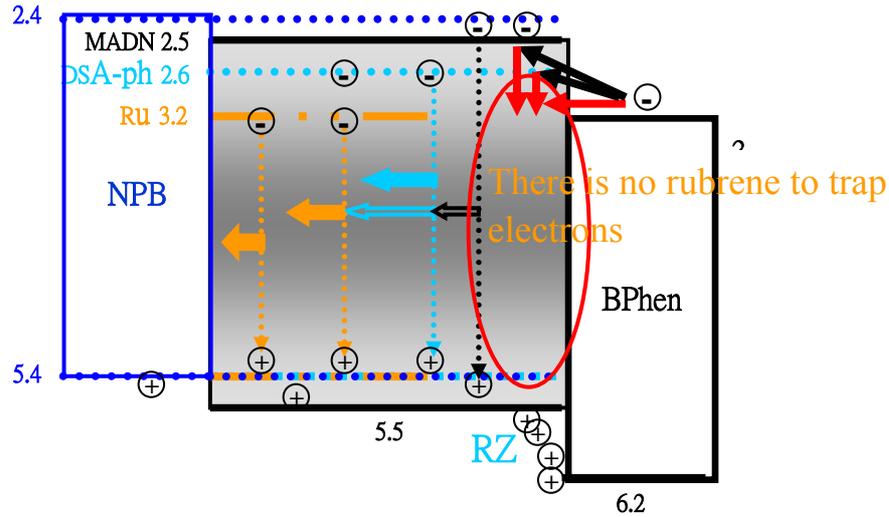


圖 4-21：double emitting layer 能階示意圖

由此可知，當系統為單一發光層時，結合區落於(MADN：3% DSA-ph：5% NPB：0.2 % rubrene)/BPhen 此界面，因此 rubrene 所造成得載子捕捉為其主要的機制。反之，系統為雙層發光層時，結合區落於(MADN：3% DSA-ph：5% NPB)/BPhen 此界面，由於此界面並無 rubrene 所以減低載子捕捉的機制而使得色偏獲得改善。基於此，我們設計以下實驗，其元件結構為：ITO/NPB：50% WO<sub>3</sub> (50 nm)/NPB (10 nm)/MADN：3% DSA-ph：5% NPB：0.2 % rubrene (15-X nm)/ MADN：3% DSA-ph：5% NPB (X nm)/Bphen (20 nm)/BPhen：2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 nm) /Al (150 nm)；device C：X=0 (single emitting layer), device D：X=5 (double emitting layer)。元件詳細的結構和 EL 頻譜，如圖 4-22 所示。我們可以發現色偏在 100~2000 nits 下有明顯的改善，從 single emitting layer 的色偏(0.05, 0.04)到 double emitting layer 的色偏

(0.03, 0.02)。

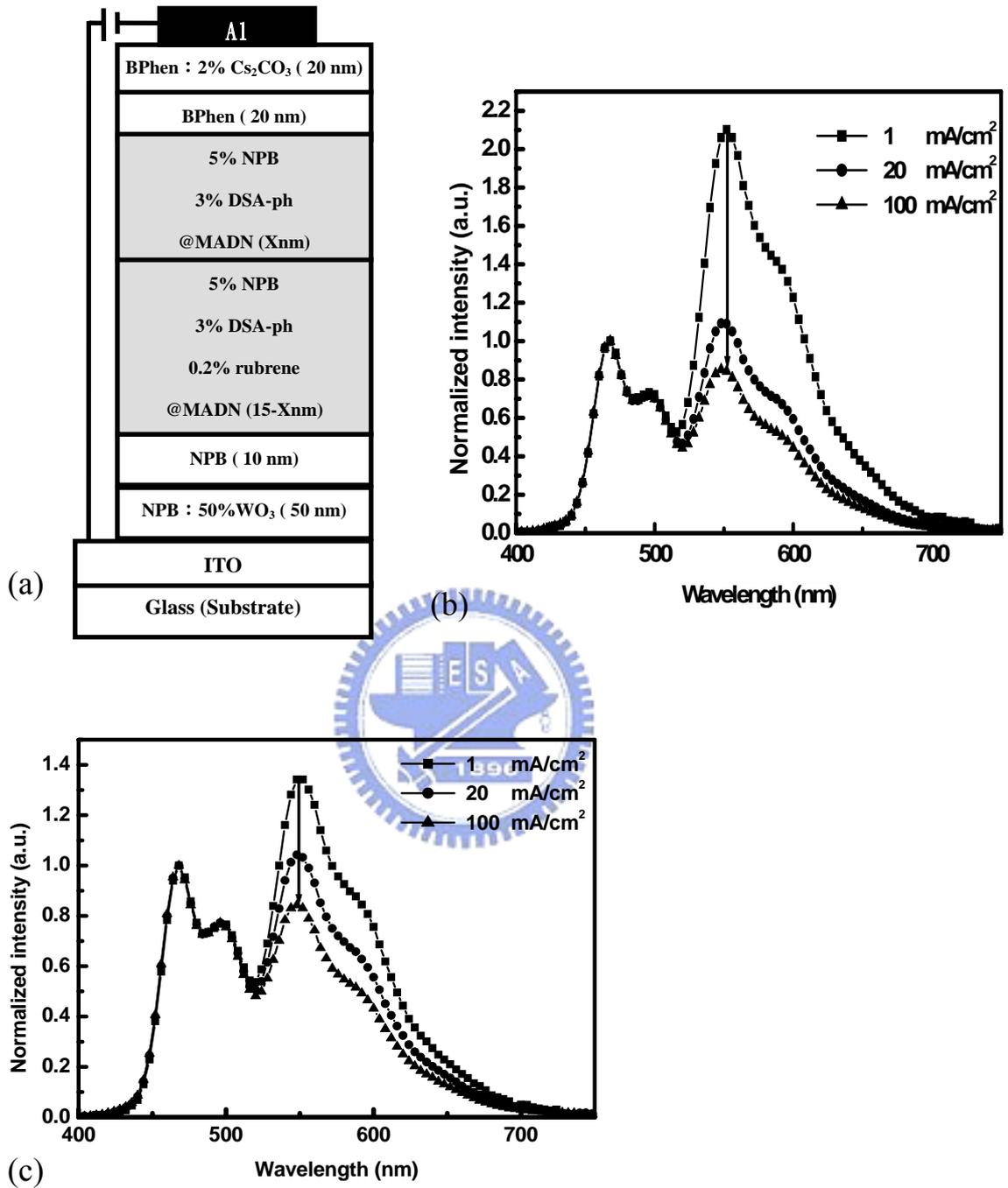


圖 4-22 : (a) 元件 C、D 結構 (b) 元件 C 隨著不同電流密度下其頻譜的變化 (c) 元件 D 隨著不同電流密度下其頻譜的變化

但此元件的效率只有 7.36 cd/A，進一步提升元件效率將引入電子阻擋層(1,1-Bis[N,N-di(p-tolyl)] TPCA。如我們所知，一個良好的載子阻擋層可以使得載子侷限於發光層中部進而使得載子擴散至其他層的機會降低，而達到高效率低色偏的白光。TPAC 的 HOMO 約為 5.4eV、LUMO 約為 2.0 eV。其 LUMO 能階和發光層 MADN 的能階差為 0.5eV，預期此位障侷限電子會有不錯的效果。除此之外，TPCA 的 HOMO 能階為 5.4 eV，與發光層 MADN 的 HOMO 能階一樣，預期電洞注入並不會有問題。除此之外，在電場強度  $10^7 \text{ Vm}^{-1}$  下，其 TPAC 的載子移動率約為  $10^{-4}$ – $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，約是 NPB 的六倍。以上所述，TPAC 是一個很好的洞洞傳輸層和電子阻擋層。在本論文中，我們使用 TPAC 為電子阻擋層來取代 NPB，其元件 E 結構為：ITO/NPB：50%  $\text{WO}_3$  (40 nm)/TAPC (20 nm)/MADN：3% DSA-ph：5 % NPB：0.2 % rubrene ( 10 nm)/ MADN：3% DSA-ph：5 % NPB (5 nm)/Bphen (10 nm)/BPhen：2%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (20 nm) /Al (150 nm)。此元件的詳細結構、分子結構以及 EL 頻譜如圖 4-23 所示。

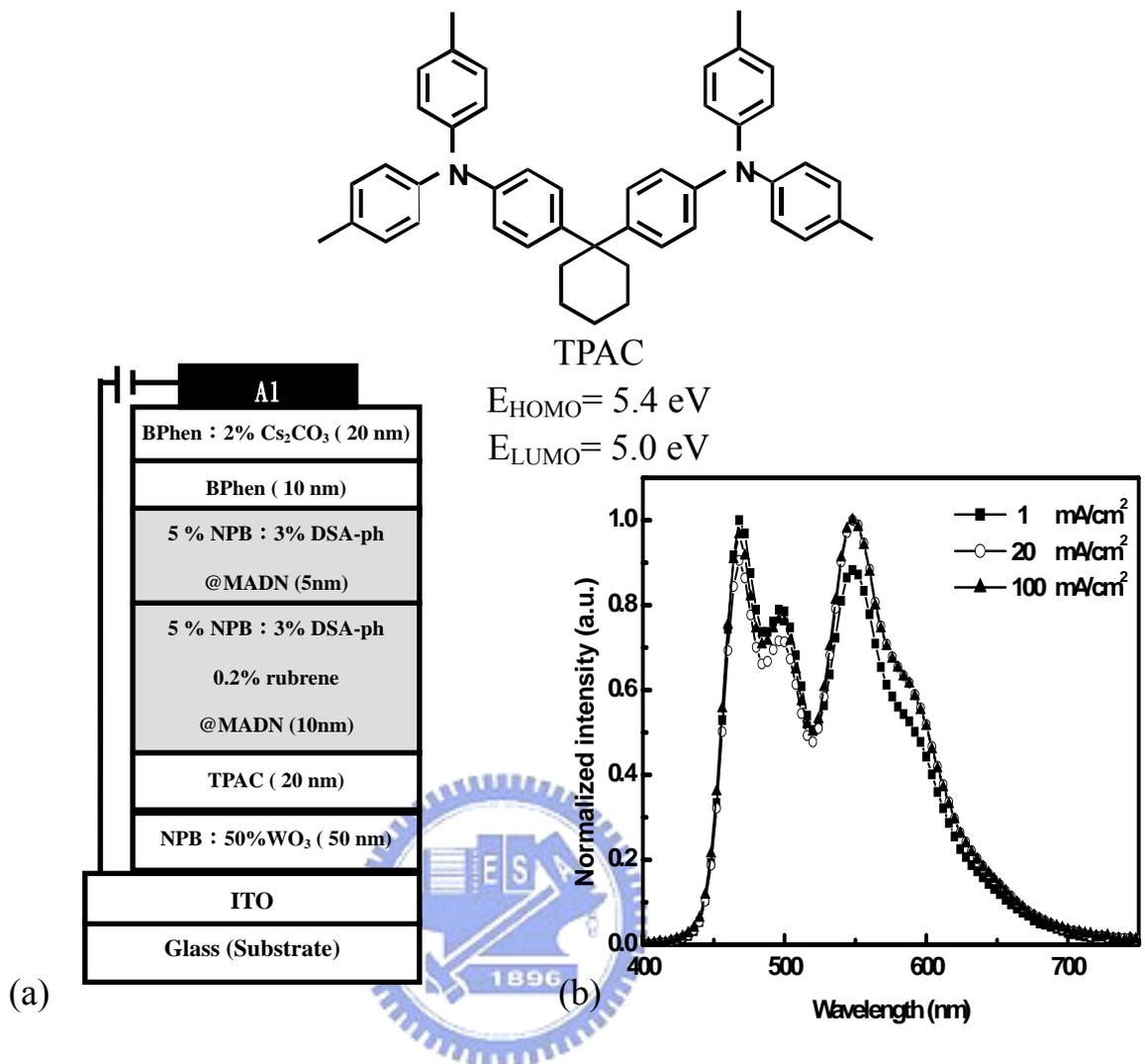


圖 4-23：(a) 元件 E 的結構 (b) 元件 E 的 EL 頻譜

電流效率-亮度的特性、亮度-電壓的特性以及其 EL 頻譜透過濾光片濾出的三原色，如圖 4-24 所示。元件的效能整合於表 4-9 中。我們可以發現元件的電流效率由 7.4 cd/A 提升至 9.9 cd/A，色偏也由 (0.03,0.02)改善為 (0.02,0.02)。由實驗結果可知，TPAC 是一個很好的洞洞傳輸層和電子阻擋層。其中要特別注意的是，亮度-電壓的特性兩者似乎沒差別的原因是引入 TPAC 雖使的效率提升但電壓也稍微增幅一些。

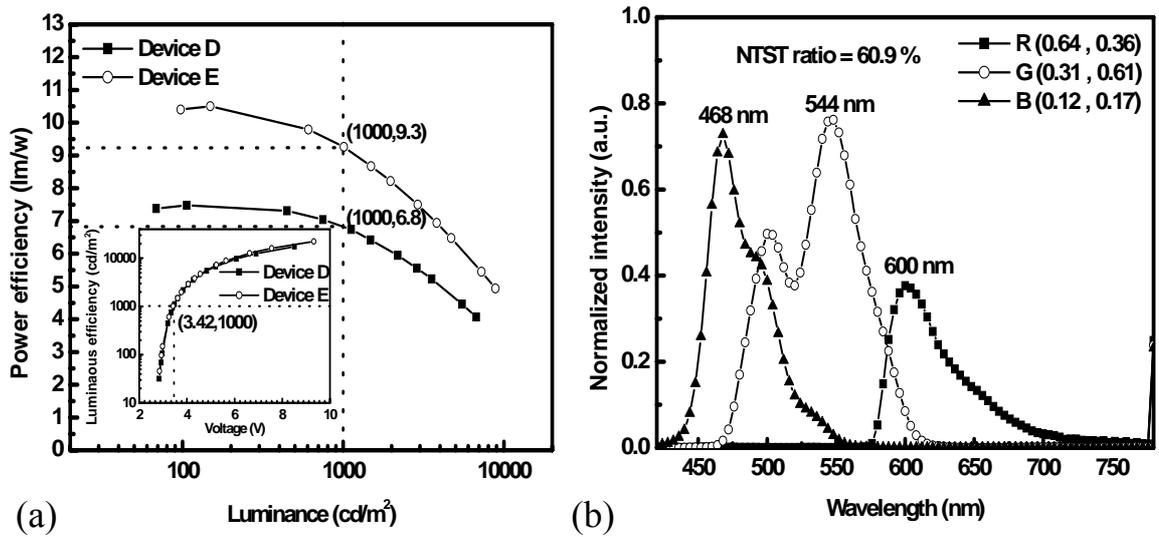


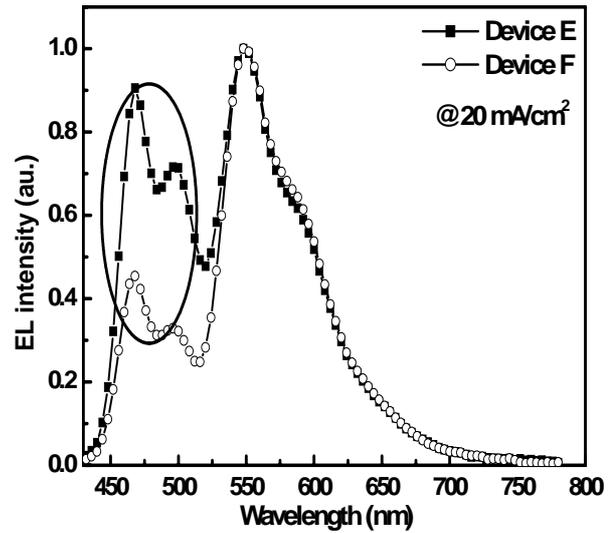
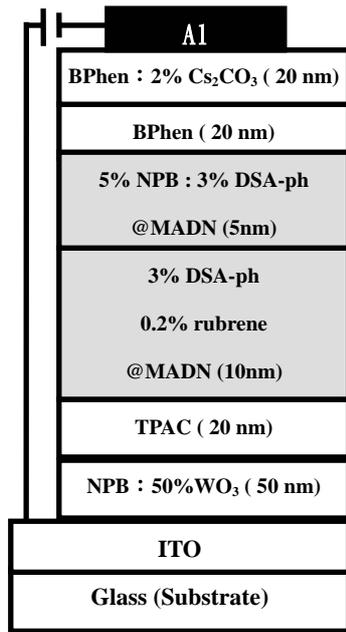
圖 4-24：(a) 功率效率-亮度的特性；inset：亮度-電壓的特性 (b) EL 頻譜透過過濾光片濾出的三原色

表 4-9：元件 D、E 的效能

Device	HTM	Performance @ 20 mA/cm <sup>2</sup>			
		CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx, Δy)</sub> @ 100~2000 nits & NTSC ratio	Voltage (V)	Lum. Yield (cd/A) and E.Q.E.(%) and Efficiency (lm/W)	CIE <sub>(x,y)</sub> of R、G、B
D	NPB	(0.332, 0.433) (0.03, 0.02) 60.9%	3.61	7.37cd/A & 2.62% & 6.42	(0.64, 0.36) (0.31, 0.61) (0.12, 0.17)
E	TPAC	(0.319, 0.427) (0.02, 0.015) 60.9%	3.77	9.86 cd/A & 3.61% & 8.22lmW <sup>-1</sup>	(0.64, 0.36) (0.30, 0.61) (0.12, 0.17)

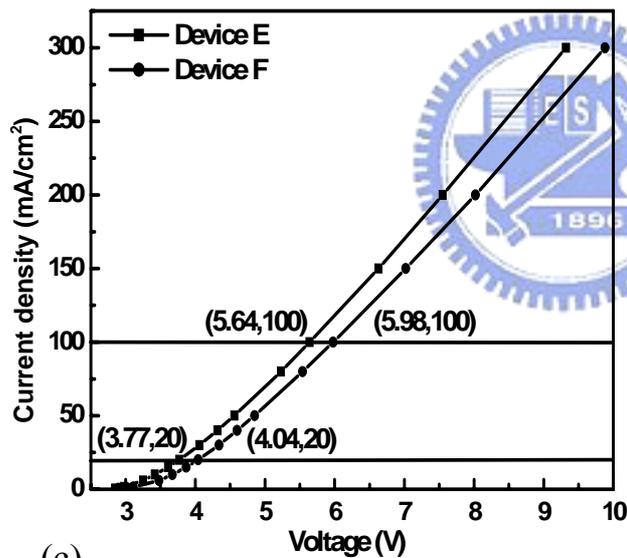
運用雙層結構和電子電洞阻擋層，我們可以得到一個高效率且顏色穩定的 p-i-n 白光，其功率效率為  $9.2 \text{ lmW}^{-1}$  (maximum :  $10.48 \text{ lmW}^{-1}$ )、電流效率為  $9.86 \text{ cdA}^{-1}$  (maximum :  $10.13 \text{ cdA}^{-1}$ ) 在  $1000 \text{ cdm}^{-2}$ 、NTST ratio 約為 60.9% 以及 在亮度 100 to  $2000 \text{ cdm}^{-2}$  色偏約為 (0.02, 0.02)。我們可以發現其 NTST ratio 不高的原因是綠光不夠綠。

接著為了知道 NPB 在發光層所扮演的角色，我們設計了以下實驗；元件 F 結構為：ITO/NPB : 50%  $\text{WO}_3$  (50 nm)/TAPC (20 nm)/MADN : 3% DSA-ph : 0.2 % rubrene ( 10 nm)/ MADN : 3% DSA-ph (5 nm)/Bphen (20 nm)/BPhen : 2%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (20 nm) /Al (150 nm)，其中 NPB 並沒有摻雜於發光層中。詳細的元件結構、EL 頻譜以及電壓-電流密度的特性，如圖 4-25 所示。我們可以發現，元件 F 的藍光相較於元件 E 較低且在有摻雜 NPB 時其電壓稍微降低一些。我們推測這是因為 NPB 扮演的角色為，幫助電洞注入以及分散電洞在黃光客發光體 rubrene 的濃度，因此造成電壓降低和黃光比例較低的現象。



(a)

(b)



(c)

圖 4-25 : (a) 元件 F 結構 (b) 元件 E、F 的頻譜 (c) 元件 E、F 的電流密度-電壓的特性

由以上所述，我們藉由雙層發光層結構降低由 rubrene 在低電流密度下捕捉載子而造成色偏的現象，再引入有效的電子電洞阻擋層(TPAC、

BPhen), 可以得到一個高效率 and 顏色穩定的 p-i-n 白光。其中要特別注意, 由於使用共蒸鍍將藍光黃光客發光體共摻雜於發光層中, 因此各客發光體的濃度會很嚴重影響頻譜, 尤其是黃光客發光體。而且黃光客發光體的濃度非常小, 也因此造成製程上的困難。除此之外, 在低電壓的 p-i-n 白光系統中, 發光層必須很薄, 因為在此系統發光層所佔的壓降幾乎是元件的壓降。因此在薄發光層的情況下要維持相同的效率和色偏, 必須引入良好的電子電洞阻擋層。

接著我們將最好的結果和標準白光相比, 其亮度-電壓如圖 4-26 所示。兩個元件的效能整合於表 4-10 中。我們可以發現雖然 p-i-n 的效率略比標準白光電流效率低 0.6 cd/A 但功率效率卻大幅提升, 更重要的是在 6V 下亮度由 1236 nits 提升八倍至 9937 nits。

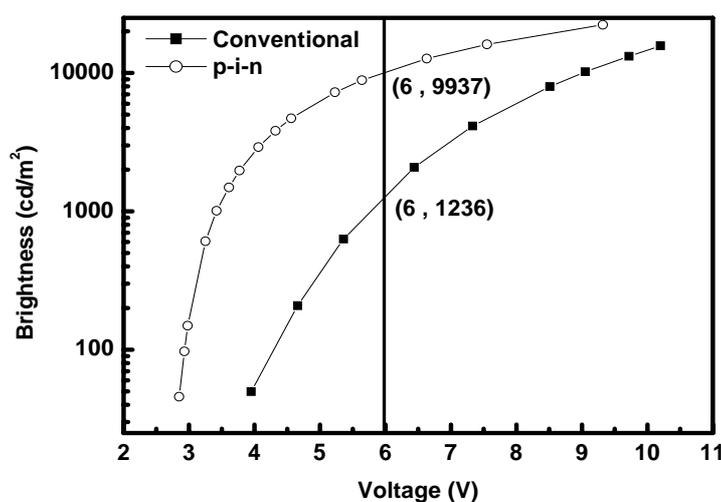


圖 4-26：標準白光元件和 p-i-n 白光元件的亮度-電壓特性

表 4-10：標準白光元件和 p-i-n 白光元件的效能

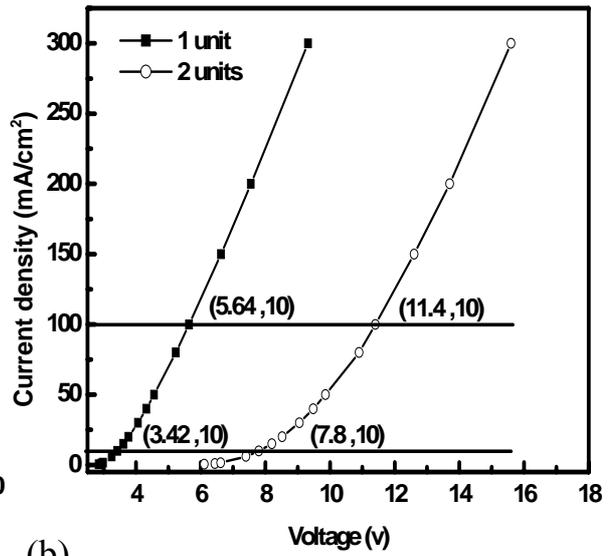
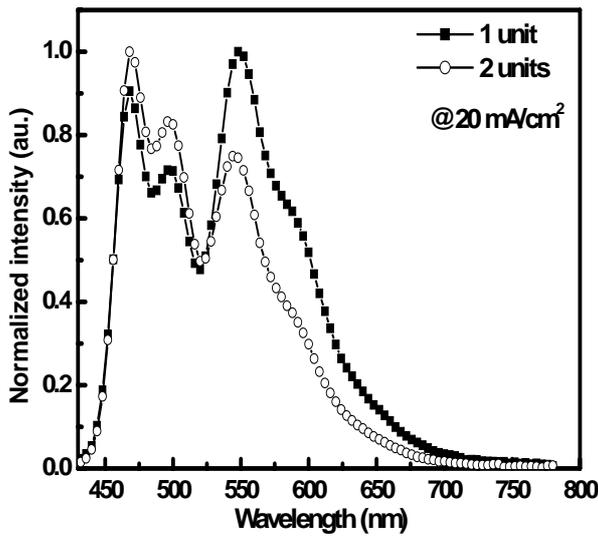
Device	Performance@ 20 mA/cm <sup>2</sup>			
	CIE <sub>(x,y)</sub> &CIE <sub>(Δx,Δy)</sub> @ 100~2000 nits &NTSC ratio	Voltage (V)	Lum.Yield (cd/A) and Efficiency (lm/W)	CIE <sub>(x,y)</sub> of R、G、B
Conventional	(0.332, 0.433) (0.01, 0.01) 60.9%	6.44	10.4 cd/A &5.08	(0.64, 0.35) (0.29, 0.59) (0.11, 0.16)
p-i-n	(0.319, 0.427) (0.02,0.02) 60.9%	3.77	9.86 cd/A &8.22lmW <sup>1</sup>	(0.64, 0.36) (0.30, 0.61) (0.12, 0.17)

### 4.3 2-unit 白光元件

如 1.4.4 所述，若將兩個 p-i-n 的元件串聯起來，不僅可以提高效率，更重要的是在相同亮度下元件可以活的更長。串聯式 OLED 擁有較高的發光效率，其發光效率隨著串聯元件的個數，可以成倍數成長，而且在相同電流密度下測試時，串聯式 OLED 與一個 unit 的 OLED 的劣化特性是一樣的，但由於串聯式 OLED 的初始亮度較大，因此換算成同樣初始亮度時，串聯式 OLED 的壽命將比傳統 OLED 還長，但這種元件的驅動電壓議會隨著元件串聯的數目而倍數增加。作者 Ting-Yi Cho et al. [89]更提出一種平面波展開來計算有機發光二極的光學效應。分別可以計算四種模態存在有機層的波導 (waveguided mode)、存在玻璃間的波導 (waveguided mode)、沿著金屬表面傳遞的表面波 (plasmon mode) 以及可出光而被人眼接收的。作者

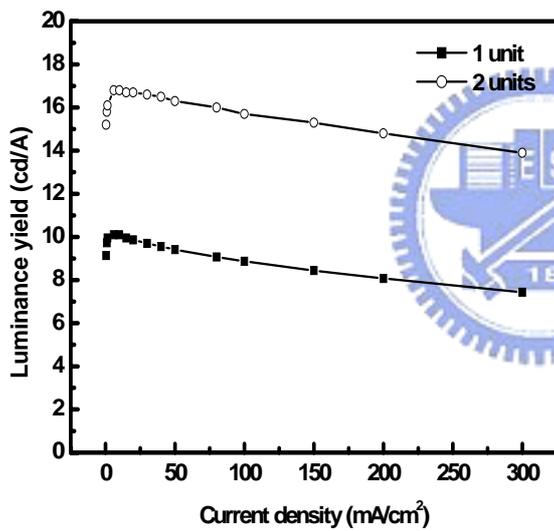
將 tandem OLEDs 的光學計算結果發現當 2-unit 的非共振腔系統其正面光最大可增加 2.6 倍。

除此之外，在串聯式 OLEDs 結構中一個有效的連接層是相當重要的，否則會使的元件電壓大幅增加且效率不高。本實驗室，Chan-Chin Chen 發現 NPB:WO<sub>3</sub>(1:1)/BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是一個很好的連接層。因此在本論文，我們沿用此結構將兩個 1-unit 的白光元件串聯起來，其元件結構為：  
ITO/NPB:50% WO<sub>3</sub> (40 nm)/ TPAC (20 nm)/MADN:3% DSA-ph:5 %  
NPB:0.2 % rubrene (10 nm)/ MADN:3% DSA-ph:5 % NPB (5 nm)/Bphen  
(20 nm)/BPhen:2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 nm) / NPB:50% WO<sub>3</sub> (40 nm)/TPAC (20  
nm)/MADN:3% DSA-ph:5 % NPB:0.2 % rubrene (10 nm)/ MADN:3%  
DSA-ph:5 % NPB (5 nm)/Bphen (20 nm)/BPhen:2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 nm) /Al (150  
nm)。元件 EL 頻譜、電流密度-電壓、電流效率-電流密度以及功率效率-亮度的特性，如圖 4-27 所示。我們可以發現元件 2-unit 的電壓約為 1-unit 的兩倍但其效率卻只有 1.6 倍，這是由於之前提過的光學效應所造成的，也就是此膜厚並非最佳的使得光學共振腔長度並不能造成建設性干涉。

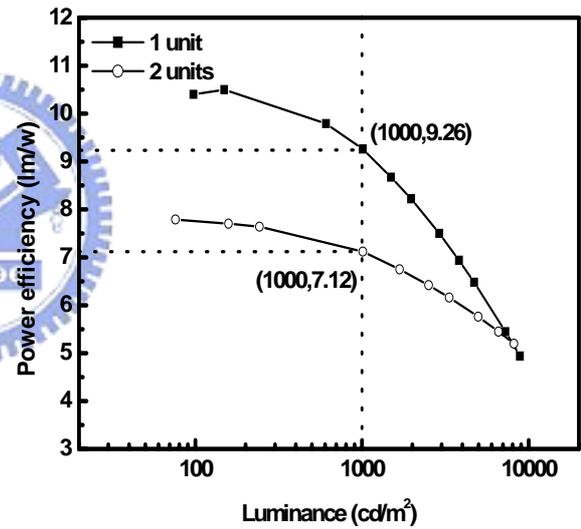


(a)

(b)



(c)



(d)

圖 4-27：元件 1-unit 和 2-unit (a) EL 頻譜 (b) 電流密度-電壓 (c) 電流效率-電流密度 (d) 以及功率效率-亮度的特性

元件亮度隨視角的關係、頻譜隨視角的關係以及在正向頻譜透過濾光片濾出的三原色，如圖 4-28 所示。元件 1-unit 和 2-unit 的效能整合於表 4-11。

亮度隨視角的變化比傳統的 Lambertian 還要好，更重要的在視角 0~60° 色偏只有(0.03,0.02)。對此現象的解釋，是由於高穿透的陽極 ITO 和 WO<sub>3</sub> 使得此一元件為非共振腔模式(non-cavity)。一個高效率且顏色穩定的 tandem OLEDs 元件，其功率效率為 6.16 lmW<sup>-1</sup> (maximum : 7.79 lmW<sup>-1</sup>), 電流效率為 16.7 cdA<sup>-1</sup>(maximum : 16.78 cdA<sup>-1</sup>) at 20mAcm<sup>-2</sup>, NTST ratio 約為 60.9%, 在亮度 200 to 4000 cdm<sup>-2</sup>下其色偏約為(0.01, 0.01)以及在視角 0~60° 色偏只有(0.03,0.02)。

表 4-11：元件 1-unit 和 2-unit 的效能

Device	Ratio of Luminance yield at 60° and CIE <sub>(x,y)</sub> between 0~60°	Performance@ 20 mA/cm <sup>2</sup>			
		CIE <sub>(x,y)</sub> & CIE <sub>(Δx,Δy)</sub>	Voltage (V) & NTST ratio(%)	Lum.Yield (cd/A) and E.Q.E(%) and Efficiency (lm/W)	CIE <sub>(x,y)</sub> of R、G、B
1 unit	0.5	(0.319, 0.427) & (0.02,0.015) @ 100~2000 nits	3.77 & 60.9%	9.86 cd/A & 3.61% & 8.22lmW <sup>-1</sup>	(0.64, 0.36) (0.30, 0.61) (0.12, 0.17)
2 unit	0.6 (0.03,0.02)	(0.266, 0.402) & (0.01,0.01) @ 200~4000 nits	8.52 & 60.9%	16.7 cd/A & 6.47% & 6.16lmW <sup>-1</sup>	(0.63, 0.36) (0.26, 0.61) (0.11, 0.17)

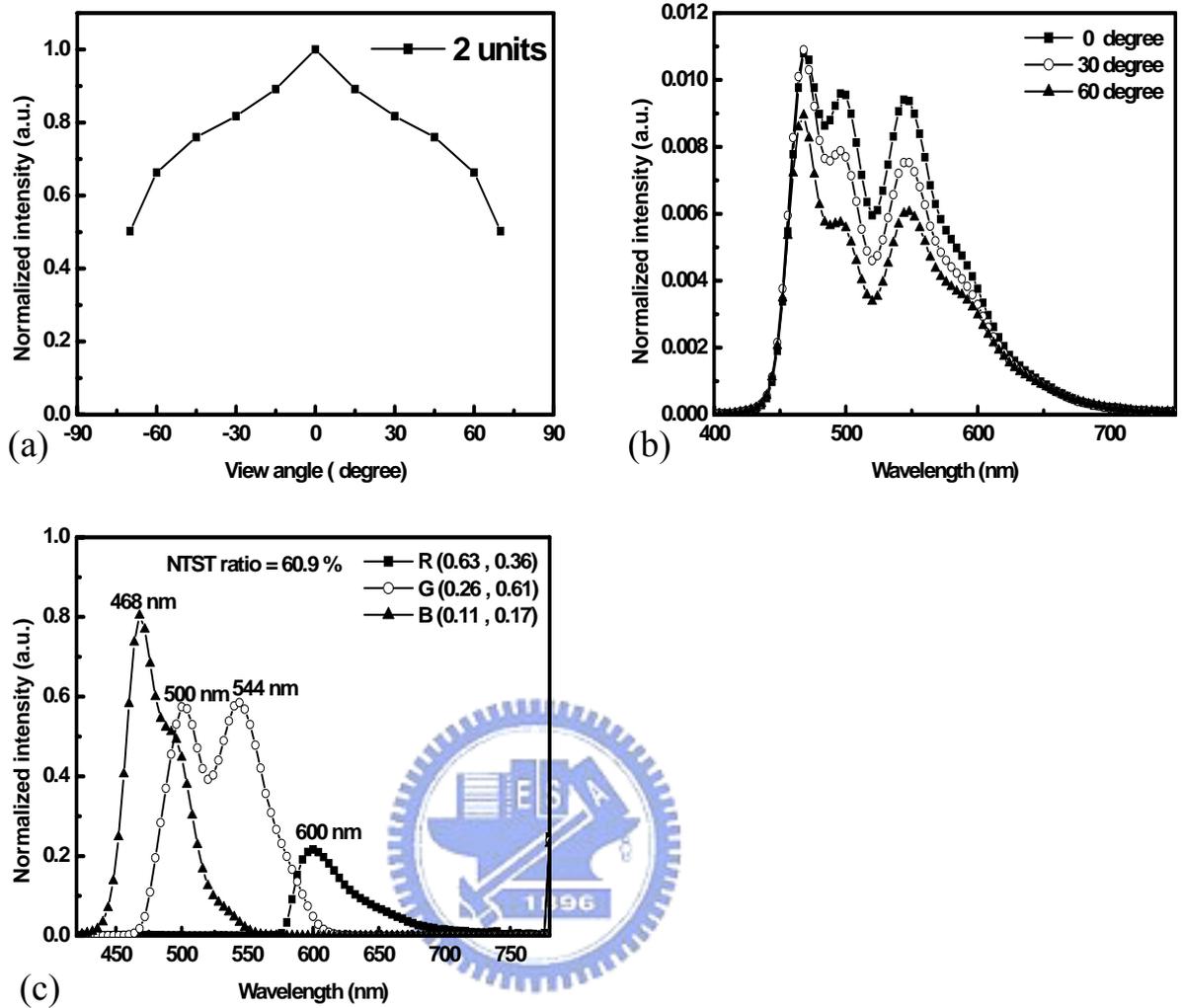


圖 4-28：元件 2-unit (a) 亮度-視角的特性 (b) 頻譜-視角的特性 (c) 正向頻譜透過濾光片濾出的三原色

## 伍、結論

一個高效率的元件可由高效率的磷光材料，或是摻雜 p 型和 n 型的物質而使元件的電壓大幅降低而達到高效率。基於上述本論文探討兩個高效率的元件：一是利用高效率的磷光天藍光客發光體，iridium(III)bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C<sup>2'</sup>) picolinate (FIrpic)和高效率的磷光黃光客發光體，(2-2'-(4-fluorophenyl)benzothiazolato-N,C<sup>2'</sup>) platinum ( acetylacetonate ) (Pt(F-bt)acac)，以具有高能階 [1,3-Bis\(carbazol-9-yl\)benzene](#)(mCP)為主發光體。利用黃光客發光體平面分子特性，產生堆疊使得兩分子間鉑重金屬產生作用而形成活化複體(Excimer)，使得該頻譜產生紅位移現象再搭配天藍光而得到寬頻譜的白光。該元件最大電流效率為 19.68 cd/A，最大外部量子效率為 10.94%，色座標為(0.399,0.453)且色偏(x,y)值小於 0.02 之白光。

另外以 WO<sub>3</sub> 和 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分別摻雜於電洞傳輸層(N,N'-diphenyl-N,N'-(2-naphthyl)-4,4'-diamine，NPB)和電子傳輸層([4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline](#)，BPhen)當作 p 型和 n 型。藉由在電子傳輸層和發光層中間加入藍光發光層(雙層發光層)，在配合有效的電洞阻擋層(1,1-Bis[N,N-di(p-tolyl)aminophenyl]-cyclohexane TPAC)和電子阻擋層(BPhen)可以改善元件隨不同電流密度下色偏的情況(相對於單層發光層)。可得到最大電流效率為

10.13 cd/A，最大能量效率為 10.48 lm/W，色座標為 (0.319,0.427)且在 100~2000 nits 下色偏(x,y)值小於 0.02 之白光。

接著將 p-i-n 白光元件串聯，由於尚未將其最佳化使得光學滿足建設性干涉。因此該元件的電壓為一個白光元件的兩倍但效率卻只有 1.6 倍。該元件最大電流效率為 16.7 cd/A，最大能量效率為 7.79 lm/W，色座標為 (0.266,0.402) 且色偏分別在 200~4000 nits 下及視角 0~60 度下色偏分別小於 0.02 和 0.03 之白光。



## 參考文獻

1. M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
2. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
3. N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Physics*, **49**, Edited by H. Ehrenreich, New York, Academic Press, 1955, pp. 1-149
4. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
5. J. Kido, K. Hongawa, K. Okutama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815(1994).
6. C. Hosokawa, E. Eida, M. Matuura, F. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *SID Digest*, 1037(1997).
7. K. O. Cheon, and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1738(2002).
8. Yu Duani Zhao, Gang Cheng, Wenlong Jiang, Jiang Li, Zhijun Wu, Jingying Hou, and Shiyong Liu, *Semicond.Sci.Technol.***19**, L32 (2004)
9. X.Y.Zheng, W.Q.Zhu, Y.Z.Wu, X.Y.Jiang, R.G.Sun, Z.L.Zhang, S.H.Xu, *Display*, **24**, 121(2003)
10. Zhi Lin Zhang, Xue Yin Jiang, Wen Qing Zhu, Xin You Zheng, You Zi Wu, Shao Hong Xu, *Synthetic Metals*.137,1141(2003)
11. Young Wook Ko, Choong-Heui Chung, Jin Ho Lee, Yong-Hae Kim,

- Choong –Yong Sohn, Bong-Chul Kim, Chi-Sun Hwang, Yoon-Ho Song, Jongtae Lim, Young-Joo Ahn, Gi-Wook Kang, Namheon Lee, Changhee Lee, *Thin Solid Films*, **426**, 246(2003)
12. J.T.Lim, M.J.Lee, N.H.Lee, Y.J.Ahn, C.H.Lee, D.H Hwang, *Current Applied Physics*, **4**, 327(2004)
13. Jiang Li, Yu Duan, Yi Zhao, Xinhong Li, Chuannan Li, Jingying Hou and Shiyong Liu, *Semicond.Sci.Technol.*, **21**, 148(2006)
14. Liduo Wang, Gangtie Lei, and Yong Qiu, *Journal of Applied Physics.*, **97**, 114503(2005)
15. Yu Duan, Wenlong Jiang, Jiang Li, Gang Chen, Yi Zhao , Jingying Hou, and Shiyong Liu, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 7501(2004)
16. Brian w. D’Andrade, Russell J. Holmes, and Stephen R. Forrest, *Advanced Materials*, **16**, 624(2004)
17. Gangtie Lei, Liduo Wang , and Yong Qiu, *Applied Physics Letters*, **85**, 5403(2004)
18. R. S. Deshpande, V. Bulovic, S.R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **75**, 888(1999)
19. Brian w. D’Andrade, Russell J. Holmes, and Stephen R. Forrest, *Advanced Materials*, **16**, 624(2004)

20. Gangtie Lei, Liduo Wang, and Yong Qiu, *Applied Physics Letters*, **85**, 5403(2004)
21. J.T. Lim, N.H. Lee, Y.J. Ahn, G.W. Kang, C.H. Lee, *Current Applied Physics*, **2**, 295,(2002)
22. Zhijian Chen, Kenji Ogino, Seizo Miyata, Youmei Lu and Toshiyuki Watanabe, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **35**, 742(2002)
23. G. Li and J. Shinar, *Applied Physics Letters*, **83**, 5359(2003)
24. Mingtao Li, Wenlian Li, Jinghua Niu, Bei Chu, Bin Li, Xiaoyan Sun, Zhiqiang Zhang, Zhizhi Hu, *Solid-State Electronics*, **49**, 1956(2005)
25. Nam Heon Lee, Mun Jae Lee, Jun Ho Song, Changhee Lee, Do Hoon Hwang, *Materials Science and Engineering C*, **24**, 233(2004)
26. J.T. Lim, C.H. Jeong, J.H. Lee, J.H. Lim and G.Y. Yeom, *Japan Journal of Applied Physics*, **45**, 1826(2006)
27. Yen Shin Huang, Jwo Huei Jou, Wen Kuo Weng, Jia Ming Liu, *Applied Physics Letters*, **80**, 2782(2002)
28. Jun Ho Choi, Yun Geun Lee, Soyoun Park, Jaesun Lee and Hong H. Lee, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **38**, 588(2005)
29. Tswen Hsin Liu, Yao Shan Wu, Meng Ting Lee, Hsian Hung Chen, Chi Hung Liao, Chin H. Chen, *Applied Physics Letters*, **85**, 4304(2004)

30. Feng Li, Gang Cheng, Yi Zhao, Jing Feng, Shiyong Liu, Ming Zhang, Yuguang Ma, Jiacong Shen, *Applied Physics Letters*, **83**, 4716(2003)
31. Gang Cheng, Feng Li, Yu Duan, Jing Feng, Shiyong Liu, Song Qiu, Dong Lin, Yuguang Ma, S.T. Lee, *Applied Physics Letters*, **82**, 4224(2003)
32. Tien Shou Shieh, Shu Tang Yeh, Miao Tsai Chu, Yueh Chuan Huang, Mei Rung Tseng, Jia Ming Liu, *Society of Information Display*, p.145
33. Wenfa Xie, Yi Zhao, Chuannan Li, Shiyong Liu, *Semiconductor Science and Technology*, **20**, 326(2005)
34. Yingfang Zhang, Gang Cheng, Yi Zhao, Jingying Hou, Shiyong Liu, *Applied Physics Letters*, **86**, 011112(2005)
35. Gangtie Lei, Liduo Wang, Yong Qiu, *Applied Physics Letters*, **88**, 103508(2006)
36. M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature*, **403**, 750(2000)
37. Brian W. D'Andrade, Marc A. Baldo, Chihaya Adachi, Jason Brooks, Mark E. Thompson, Stephen R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **79**, 1045(2001)
38. Dashan Qin, Ye Tao, *Applied Physics Letters*, **86**, 113507(2005)
39. X. Zhou, D. S. Qin, M. Pfeiffer, J. Blochwitz-Nimoth, A. Werner, J. Drechsel, B. Maennig, M. Bold, P. Erk, H. Hartmann, *Journal of Applied Physics*, **97**, 044505(2005)

40. Liu Zugang, Helena Nazare, *Synthetic Metals*, **111**, 47(2000)
41. S. S. Lee, T. J. Song, S. M. Cho, *Materials Science and Engineering*, **B95**, 24(2002)
42. Shizuo Tokito, Toshiki Lijima, Toshimitsu Tsuzuki, Fumio Sato, *Applied Physics Letters*, **83**, 2459(2003)
43. Jing Xiao, Zhen Bo Deng, Chun Jun Liang, Deng Hui Xu, Ying Xu, *Displays*, **26**, 129(2005)
44. Fawen Guo, Dongge Ma, Lixiang Wang, Xiabin Jing, Fosong Wang, *Semiconductor Science and Technology*, **20**, 310(2005)
45. Yao Shan Wu, Shiao Wen Hwang, Hsian Hung Chen, Meng Ting Lee, Wen Jian Shen, Chin H. Chen, *Thin Solid Films*, **488**, 265(2005)
46. Wenfa Xie, Shiyong Liu, Yi Zhao, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **36**, 1246(2003)
47. Wenfa Xie, Meng Meng, Chuannan Li, Yi Zhao, Shiyong Liu, *Optical and Quantum Electronics*, **37**, 943(2005)
48. Feng He, Haiquan Zhang, Yuguang Ma, *Applied Physics Letters*, **84**, 4457(2004)
49. Wenfa Xie, Zhijun Wu, Shiyong Liu, S.T. Lee, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **36**, 2331(2003)

50. C.W. Ko, Y.T. Tao, *Applied Physics Letters*, **79**, 4234(2001)
51. Brian W. D'Andrade, Mark E. Thompson, Stephen R. Forrest, *Advanced Materials*, **14**, 147(2002)
52. Gang Cheng, Yingfang Zhang, Yi Zhang, Shiyong Liu, *Applied Physics Letters*, **88**, 083512(2006)
53. P Jolinat, R Clergereaux, J Farenc, P Destruel, *Journal of Physics D : Applied Physics*, **31**, 1257(1998)
54. Jung Soo Park, Joo Won Lee, Young Min Kim, Sung Jin Bae, Jin Jang, Jai Kyeong Kim, Byeong Kwon Ju, *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, H196(2005)
55. Wenfa Xie, Yi Zhao, Chuannan Li, Shiyong Liu, *Semiconductor Science and Technology*, **20**, L57(2005)
56. Yiru Sun, Noel C. Giebink, Hiroshi Kanno, Biwu Ma, Mark E. Thompson, Stephen R. Forrest, *Nature*, **440**, 908(2006)
57. Soon Wook Cha and Jung-II Jin, *J. Mater. Chem.*, **13**, 479–484 (2003)
58. Yu Liu, Jianhua Guo, Huidong Zhang, and YueWang, *Angew., Chem. Int. Ed.*, **41**, 182 2002
59. Jing Feng, Feng Li, Wenbao Gao, Shiyong Liu, Yu Liu, Yue Wang, *Applied Physics Letters*, **78**, 3947(2001)

60. Jing Feng, Yu Liu, Feng Li, Yue Wang, Shiyong Liu, *Synthetic Metals*, **137**, 1101(2003)
61. Jing Feng, Yu Liu, Feng Li, Yue Wang, Shiyong Liu, *Optical and Quantum Electronics*, **35**, 259(2003)
62. F.S. Liang, Y.X. Cheng, G. P. Su, D. G. Ma, L.X. Wang, X.B.Jing, F.S. Wang, *Synthetic Metals*, **137**,1109(2003)
63. L.C. Palilis, A.J. Makinen, *Applied Physics Letters*, **82**, 2209(2003)
64. Samarendra P. Singh, Y. N. Mohapatra, M.Qureshi, S. Sundar Manoharan, *Applied Physics Letters*, **86**, 113505(2005)
65. Brian W. D'Andrade, Jason Brooks, Vadim Adamovich, Mark E. Thompson, Stephen R. Forrest, *Advanced Materials*, **14**, 1032(2002)
66. K.L. Paik, N.S. Baek, H.K. Kim, J.H. Lee, Y. Lee, *Macromolecules*, **35**, 6782(2002)
67. Vadim Adamovich, Jason Brooks, Arnold Tamayo, Alex M. Alexander, Peter I. Djurovich, Brian W. D'Andrade, Chihaya Adachi, Stephen R. Forrest, Mark E. Thompson, *New J. Chem*, **26**,1171(2002)
68. Brian D'Andrade, Stephen R. Forrest, *Chemical Physics*, **286**, 321(2003)
69. Chi-Ming Che, Siu-Chung Chan, Hai-Feng Xiang, Michael C. W. Chan, Yu Liu, Yue Wang, *Chem. Commun.*, p.1484(2004)

70. Brian W. D'Andrade, Stephen R. Forrest, *Journal of Applied Physics*, **94**, 3101(2003)
71. C. Ganzorig, M. Fujihira, *Applied Physics Letters*, **77**, 4211(2000)
72. D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, B. Francois, *Applied Physics Letters*, **67**, 1659(1995)
73. F. Huang, A. G. MacDiamid, B. R. Hsieh, *Applied Physics Letters*, **71**, 2415(1997)
74. J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Applied Physics Letters*, **73**, 729(1998)
75. A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Applied Physics Letters*, **72**, 2147(1998)
76. Y. Yamamoto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**, 1887(1979)
77. T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Proceedings of IDMC'03*, p.413, Feb. 18-21, 2003, Taipei, Taiwan.
78. Chan-Ching Chang, Shiao-Wen Hwang, Chin H. Chen and Jenn-Fang Chen, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 6418(2004)
79. Hiroshi Kanno, Russell J. Holmes, Yiru Sun, Stephane Kena-Cohen, and Stephen R. Forrest, *Advanced materials*, **18**, 339(2006)
80. B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, *Physical*



*Review*, **64**, 195208(2001)

81. M. Pfeiffer a, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, *Organic Electronics*, **4**, 89(2003)
82. Weiyang Gao, Antoine Kahn, *Organic Electronics*, **3**, 53(2002)
83. K. Harada, A. G. Werner, M. Pfeiffer, C. J. Bloom, C. M. Elliott, and K. Leo, *Physical Review Letters*, **94**, 036601(2005)
84. J. Kido, T. Matsumoto, *Applied Physics Letters*, **73**, 2866(1998)
85. Toshinori Hasegawa, Seishi Miura, Takashi Moriyama, Toshihide Kimura, Itaru Takaya, Yoichi Osato, and Hidemasa Mizutani, *SID Symposium Digest*, **35**, 154 (2004)
86. Chih-I Wu, Chan-Tin Lin, Yu-Hung Chen, Mei-Hsin Chen, Yin-Jui Lu, Chung-Chih Wu, *Applied Physics Letters*, **88**, 152104(2006)
87. T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Proceedings of IDMC'03*, p.413, Feb. 18-21, 2003, Taipei, Taiwan
88. L. S. Liao, K. P. Klubek, C. W. Tang, *Applied Physics Letters*, **84**, 167(2004)
89. Ting-Yi Cho, Chun-Liang Lin, and Chung-Chih Wu, *Applied Physics Letters*, **88**, 111106(2006)
90. P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim,

- G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, *Journal of the SID*, 13/5, 393, 2005
91. Ansgar Werner, Markus Burghart, Sven Murano, Oliver Schneider, Thomas Stübinger, Michael Limmert, Jan Blochwitz-Nimoth, *SID 06 Digest*, p.1099
92. T. Urabe, *IDW'03*, 251(2003)
93. K. Mameno, S. Matsumoto, R. Nishikawa, T. Sasatani, T. Yamaguchi, K. Yoneda, Y. Hamada, N. Saito, *IDW'03*, 267(2003)
94. Inamur R. Laskar and Teng-Ming Chen, *Chem. Mater.*, **16**, 111(2004)
95. Inamur R. Laskar, Shih-Feng Hsu, Teng-Ming Chen, *Polyhedron*, **25**, 1167 (2005)
96. Inamur R. Laskar, Shih Feng Hsu, Teng Ming Chen, *Polyhedron*, **24**, 881(2005)
97. S. F. Hsu, Inamur R. Laskar, T. M. Chen, S. W. Hwang, C. H. Chen, *Proceedings: International Display Manufacturing Conference & Exhibition*, p.694 (2005)
98. Yuichiro Kawamura, Kenichi Goushi, Jason Brooks, Julie Brown, Hiroyuki Sasabe, Chihaya Adachi, *Applied Physics Letters*, **86**, 071104(2005)
99. 陳金鑫，黃孝文，*有機電激發光材料與元件 (Organic Electroluminescent Materials and Devices)*，初版，台北市，五南，民國 94 (2005)。

## Biography

**Jia-Wei Ma** was born in Taiwan in 1982. He received the B.S. degree in physics from National Tsing Hua University (NTHU), Hsinchu, Taiwan in 2004. He is currently working toward the M.S. degree from National Chiao Tung University (NCTU), Taiwan, R.O.C., under the guidance of Prof. C. H. Chen.

His research interests are device engineering of highly efficient white OLED device and optical outcoupling.

