

國立交通大學

顯示科技研究所

碩士論文

高效率 *p-i-n* 串列式白光有機發光二極體之研究

Study toward High-Efficiency *p-i-n* White Organic Light-Emitting  
Diodes with Tandem Structure

研究生：葉圃成  
指導教授：陳金鑫 博士  
陳皇銘 博士

中華民國九十六年七月

高效率  $p-i-n$  串列式白光有機發光二極體之研究

Study toward High-Efficiency  $p-i-n$  White Organic Light-Emitting  
Diodes with Tandem Structure

研究生：葉圃成

Student : Pu-Cheng Yeh

指導教授：陳金鑫 博士

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

陳皇銘 博士

Dr. Huang-Ming Chen

國立交通大學  
顯示科技研究所  
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Photonics  
& Display Institute

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Display Institute

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

## 會議文獻(Presentations)

1. Pu-Cheng Yeh, Jia-Wei Ma, Shiao-Wen Hwang, Shih Feng Hsu, Chao Jung Chen, Chin H. Chen, “**White Organic light-emitting diodes with *n*-type and *p*-type doped transporting layers**”, *Proceeding of the 6th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Phenomena*, P9.44
2. Pu-Cheng Yeh, Shiao-Wen Hwang, Jia-Wei Ma, Meng-Huan Ho, Shih Feng Hsu, Chin H. Chen , “**Highly-Efficient Tandem White Organic Light Emitting Devices**”, *Proc. of SID 07*, P.180



# 高效率 $p-i-n$ 串列式白光有機發光二極體之研究

研究生：葉圃成

指導教授：陳金鑫 博士

陳皇銘 博士

國立交通大學顯示科技研究所



一個高效率、操作壽命長的元件，可由串接的方式 (Tandem Structure) 來實現，而摻雜  $p$  型和  $n$  型的物質 ( $p-i-n$  Structure)，亦可使元件的驅動電壓大幅降低，進而達到高效率。基於上述，本論文探討兼具此兩結構特性之元件，即高效率  $p-i-n$  串列式白光有機發光二極體。

在串列式 (Tandem) 元件結構中，連接層的特性是非常關鍵且重要的，影響的將是元件的操作特性、效率、色彩穩定度、視角、壽命....等。在本論文中，我們找出了一個穩定、有效且非常適合作為連接層的材料  $\text{NPB:WO}_3$ 。

接著我們分別將本實驗室目前所發表過，不論在電壓、效率及色穩定度

上具有最佳效能的 1-unit 雙波段 *p-i-n* 白光元件及 1-unit 三波段 *p-i-n* 白光元件加以串聯，並且分別將它們最佳化。

(1) 在雙波段白光部分：當 1-unit 元件操作於 20 mA/cm<sup>2</sup> 下，其驅動電壓、電流效率、能量效率以及色座標分別為 4.5 V，10.5 cd/A，7.4 lm/W 以及 (0.31, 0.42)，當操作於 200~2000 nits 的亮度下，色偏 ( $x, y$ ) 值小於 0.02；經串接並將其最佳化後，該元件在相同的電流密度下操作，驅動電壓約為 1-unit 元件的兩倍，此 Tandem 元件之圖譜幾乎與 1-unit 元件圖譜重合，而在電流效率上更有顯著的提升，達 1-unit 元件的 2.3 倍之高，功率效率為 7.8 lm/W，NTSC Ratio 為 62%，不論在亮度 400~4000 nits 下及視角 0~60° 下，其色偏值皆小於 (0.02, 0.02)。

(2) 在三波段白光部分：我們發現在串列式 OLED 中連接層的厚度對於白光在色溫上的改變影響非常大。因此我們可針對不同的應用方向，如顯示或照明，藉由調變白光元件中連接層相對的厚度，以控制色溫獲得所需的光色；除此之外我們也模擬了串列式白光 OLED 搭配高階彩色濾光片的結果，所模擬出的 NTSC Ratio 值高達 88%，並且比較白光經傳統的 LCD 彩色濾光片及高階彩色濾光片後色彩上的差異，作為日後相關元件結構設計的參考。

# Study toward High-Efficiency *p-i-n* White Organic Light-Emitting Diodes with Tandem Structure

Student : Pu-Cheng Yeh

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

Dr. Huang-Ming Chen

Department of Photonics & Display Institute

National Chiao Tung University



In addition to the introduction of phosphorescent dopants, which is well-known for enhancing efficiency, both the architectures of *p-i-n* and tandem Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) provide interesting strategies to increase the brightness of displays as well. In this thesis, we integrate both the structural features of *p-i-n* and the tandem device into one White Organic Light Emitting Diodes (WOLEDs) and demonstrate for the first time the apparent benefit in exploiting these two technologies.

In the architecture of tandem OLEDs, an effective interconnecting layer is critical as if ineffective material were employed, it may increase the driving voltage and lower the efficiency. In this part of the research we found that BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NPB:WO<sub>3</sub> is an excellent interconnecting layer.

After connecting two *p-i-n* WOLEDs of the two-components system with the highly transparent BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NPB:WO<sub>3</sub>, the driving voltage (at 20 mA/cm<sup>2</sup>), current efficiency and CIE<sub>x,y</sub> of the tandem OLEDs can be improved to 9.6 V, 23.9 cd/A and (0.30, 0.43) as compared to the single-unit OLED with 4.5 V, 10.5 cd/A and (0.31, 0.42), respectively. The CIE<sub>x,y</sub> coordinates of the tandem 2-unit

device reveals little change ( $\Delta_{x,y} < 0.02$ ) from brightness of 400  $\text{cd/m}^2$  to 4000  $\text{cd/m}^2$  and from forward viewing angle of  $\pm 60$  degree ( $\Delta_{x,y} < 0.02$ ). This overall performance is considerably better than what have been reported in the literature.

In the second part of my research with three-components system, it is found that the optical length of interconnecting layer plays an important role in changing the color temperature of tandem WOLEDs and the desired color can be obtained by adjusting the thickness of interconnecting layer. Besides, we also got a high NTSC ratios (88 %) from the simulation of our tandem WOLEDs coupling with an advanced color filter (CF). The comparison of our tandem WOLEDs transmitted through conventional LCD CF with the advanced CF has been made to aid future device structure design.



## 誌謝(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陳皇銘博士的殷切教誨，除了專業領域的指導外，更重要的是拓展自我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方中老師、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。感謝學長嘉偉、孟寰、世男、曜杉在我遇到困難時給我的建議和鼓勵；還有已畢業的學長世文、孟庭、志鴻、啟宏、治明 在我碩一的時候也給我很大的幫助；希望大家都能往心目中的方向繼續前進；也感謝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。

也要謝謝好友仕龍、守智、孟炤、鐵諺、騰緯 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

喜怒哀樂的思穎，帶給我許多快樂也替我分擔了許多煩憂，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，我會更加的努力，謹以此論文獻給我最愛的你們。

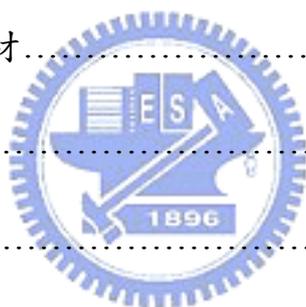


# 目 錄

會議文獻.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	IV
誌謝.....	VI
目錄.....	VIII
圖目錄.....	XI
圖式目錄.....	XII
表目錄.....	XIV
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 <i>p-i-n</i> 白光和串聯式結構.....	26
貳、	研究動機.....	33
參、	實驗部分.....	36
3.1	實驗流程圖.....	36
3.2	實驗材料.....	37
3.2.1	蒸鍍材料.....	37
3.2.2	基板.....	38
3.2.3	其它耗材.....	38
3.3	實驗儀器.....	39
3.4	元件製作步驟.....	41
3.4.1	ITO 基板清洗.....	41
3.4.2	ITO 前處理.....	42
3.4.3	薄膜蒸鍍.....	43
3.4.4	元件封裝.....	45
3.4.5	元件特性及壽命測試.....	46
肆、	結果與討論.....	48
4.1	<i>p-i-n</i> 白光元件串列式.....	48
4.1.1	Tandem 元件之連接層.....	48



4.2 雙波段 $p-i-n$ 白光元件.....	56
4.3 三波段 $p-i-n$ 白光元件.....	62
伍、結論.....	67
參考文獻.....	69
Biography.....	78



## 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) <i>n</i> -type 的能階圖 (b) <i>p</i> -type 的能階圖.....	27
圖 1.13	1-unit 和 tandem OLEDs 結構示意圖.....	28

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	元件穩定度測試之示意圖.....	41
圖 3.2	薄膜蒸鍍單元示意圖.....	43
圖 3.3	蒸鍍機之內部配置圖.....	44
圖 3.4	元件發光面積示意圖.....	45
圖 3.5	封裝單元示意圖.....	46
圖 4.1	(a)(b) BPhen 經 80°C 約二十分鐘的熱退火前及退火後之薄膜特性，(c)(d) BPhen:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 經 80°C 約二十分鐘的熱退火前及退火後之薄膜特性析.....	50
圖 4.2	(a) NPB : WO <sub>3</sub> (1 : 1) 共蒸鍍於矽晶片上，其厚度為 100 nm 退火前(b) 以攝氏 110 度高溫退火一個小時及後,AFM 表面量測結果.....	51
圖 4.3	BPhen:Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NPB : WO <sub>3</sub> (1 : 1) 於可見光範圍內之穿透度.....	52
圖 4.4	(a)元件 A 結構 (b) 元件 B 結構.....	54
圖 4.5	元件 A、B 結構在 20 mAcm <sup>-2</sup> 的 EL 頻譜.....	55
圖 4.6	元件 B 之視角-圖譜特性.....	55
圖 4.7	元件 A, B 之 JV 特性曲線.....	55

圖 4.8	元件 B 與 Lambertian 視角-強度特性比較.....	55
圖 4.9	(a) 元件 C 的結構 (b) 元件 D 的頻譜.....	59
圖 4.10	元件 C 和元件 D (a) 電流密度-電壓 (b) EL 頻譜 (c)電流效率-電 流 密 度 (d) 以 及 電 源 功 率 效 率 - 亮 度 的 特 性.....	59
圖 4.11	元件 D (a) 亮度-視角的特性 (b) 頻譜-視角的特性 (c)正向頻譜 透 過 率 光 片 濾 出 的 三 原 色.....	61
圖 4.12	(a) 元件 E 結構 (b) 元件 F, G, H, I 結構: (X=10, 20, 40, 70).....	64
圖 4.13	元件 E, F, G, H, I 之 EL 圖譜.....	65
圖 4.14	元件 G 的白光頻譜與傳統 LCD 濾光片(CF1)及高階濾光片(CF2) 之穿透度模擬.....	65
圖 4.15	元件 G 的白光頻譜經傳統 LCD 濾光片(CF1)及高階濾光片(CF2) 所得到的 RGB 三原色發光頻譜之模擬.....	65

## 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
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 <i>p-i-n</i> 效能.....	32
表 1.7	<i>p-i-n</i> WOLEDs 之效能.....	32
表 4.1	元件 A、B 的效能.....	56
表 4.2	元件 1-unit (Device C) 及 2-unit (Device D)的效能.....	60
表 4.3	經由傳統 LCD 濾光片(CF1)以及高階濾光片(CF2)過濾後所獲得的 RGB 色彩及色域模擬結果.....	66

# 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 OLEDs)具有的輕、薄、小、彩、省、美、多(元化)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。

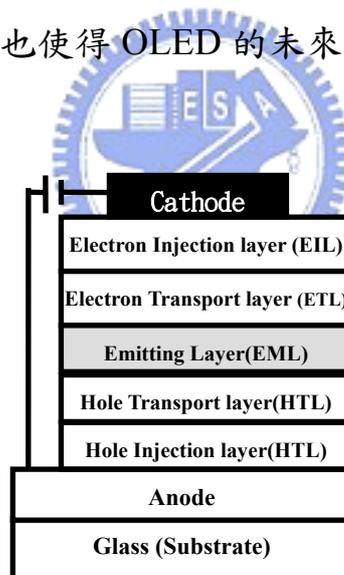


圖 1-1：有機發光二極體元件結構圖

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)將有機材料成膜在基板(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(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吋 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( $\sim 1 \mu\text{s}$ )、(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 是相似的，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。

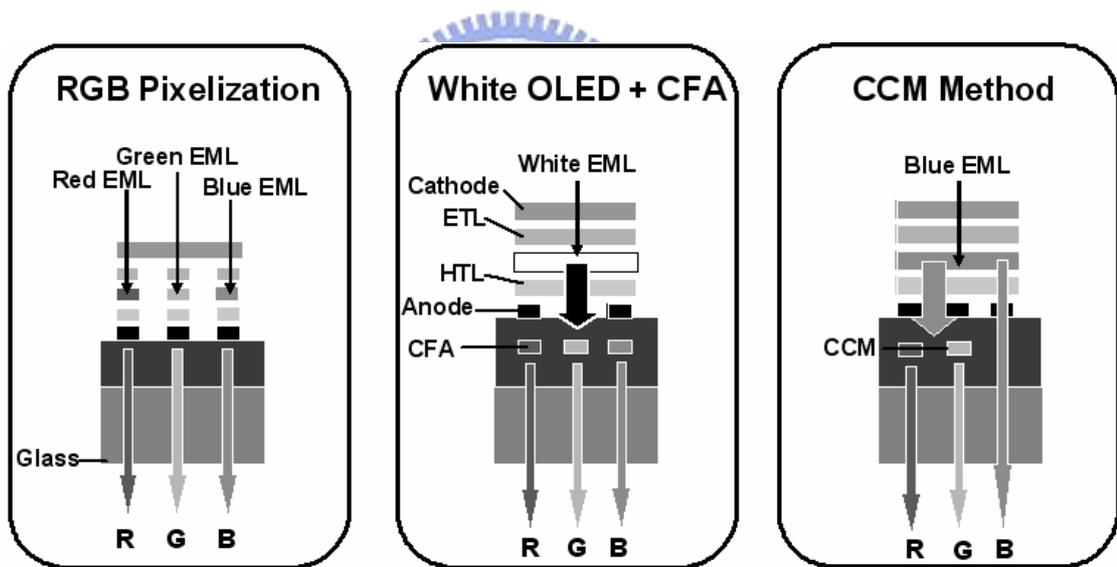


圖 1-2：全彩化 OLED 技術示意圖

## 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。

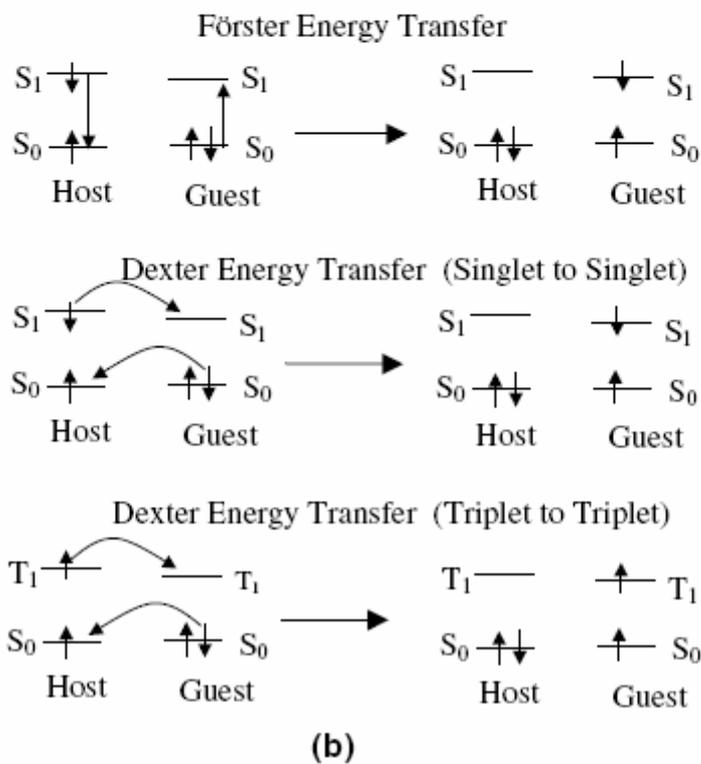
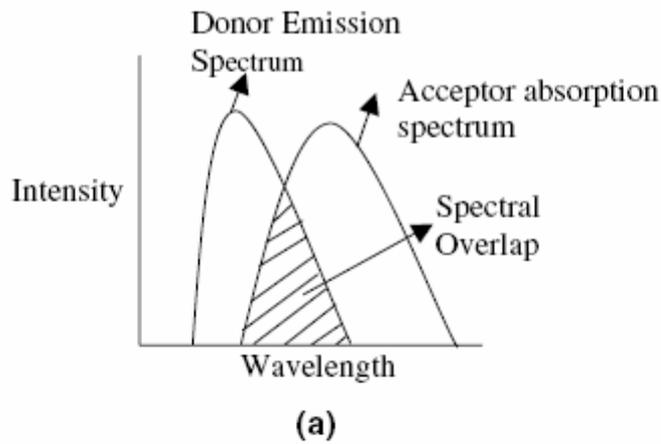


圖 1-3：(a)主發光體的放射光譜和客發光體的吸收光譜的重疊 (b) Förster Energy Transfer 和 Dexter Energy Transfer 的示意圖

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。

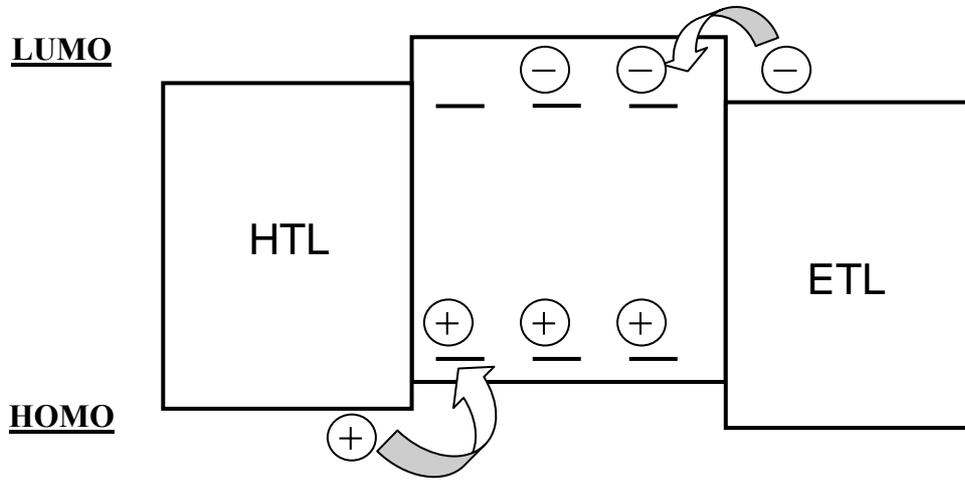


圖 1-4：能階示意圖

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。

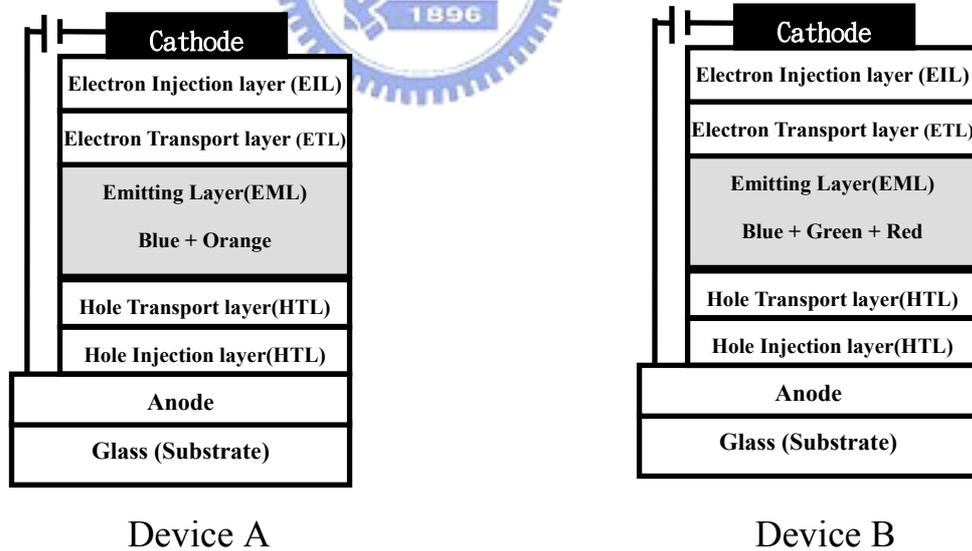


圖 1-5：單層式結構示意圖

其中作者 Yu Duan et al. [13]發現少量電洞穿過發光層(ADN：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 (ADN : 0.05% rubrene ) , 摻雜藍光客發光體(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) ,  $\alpha$ -NPD(**B**)/ $\alpha$ -NPD : DCM2 (**R**)/BCP(Block layer)/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  $\alpha$ -NPD 穿過阻擋層傳給 Alq , 再穿過阻擋層回傳給 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(UGH2)摻雜磷光深藍光(FIr6) 、綠光( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) 、紅光(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(FIrpic)和紅光(DCJTb)元件效率可達 9.2 cd/A , 其中 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 <sub>(Δx,Δy)</sub>	Ref.
ITO/NPB/DVBi : 0.8% Rubrene/Alq/LiF/Al	15840 nits @17V	(0.34,0.36) @5 V	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	(0.26,0.32)@4mAcm <sup>-2</sup>	9
	2.45cd/A@20mAcm <sup>-2</sup> 1.75 lm/W @20mAcm <sup>-2</sup>	(0.02,0.04) @ 4~400 mAcm <sup>-2</sup>	
ITO/CuPc/NPB/JBEM : Perylene : DCJTB/Alq/MgAg	878cd/m <sup>2</sup> @20mAcm <sup>-2</sup>	(0.32,0.38) (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	(0.34,0.39)	11
	@810 mAcm <sup>-2</sup>	@1.8mAcm <sup>-2</sup>	
	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	(0.38,0.44)	12
	@810 mAcm <sup>-2</sup>	@4mAcm <sup>-2</sup>	
	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	(0.32,0.34)	13
	2.88 lm/W @4 mAcm <sup>-2</sup>	@20mAcm <sup>-2</sup>	
		(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	(0.31,0.34)	14
	5.59cd/A	@20mAcm <sup>-2</sup>	
	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	(0.38,0.36) @6 V	15
	3 lm/W @ 5V	(0.07,0.05)	
		@ 6~17 V	
ITO/NPB/PAP-NPA : 0.025% Rubrene/TPBI/ MgAg	42000 nits @ 14V	(0.33,0.35) @6V	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	(0.33,0.33)	17
	1.65cd/A@20mAcm <sup>-2</sup>	@ 10 mAcm <sup>-2</sup>	
		(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	$CIE_{(x,y)}$ & $CIE_{(\Delta x, \Delta y)}$	Ref.
ITO/NPD/TCTA/UGH4 : 20 % Fir6 : 0.5 % Ir(ppy) <sub>3</sub> : 2 % PQIr/TPBI/LiF/Al	CRI=78 8 lm/W @1000 nits 10.5 lm/W @100 nits	(0.43,0.45) @0.1mAcm <sup>-2</sup> (0.05,0.01) @ 0.1~10 mAcm <sup>-2</sup>	19
ITO/NPB/DCB : 8% Flrpic : 0.4% DCJTb /BPhen/MgAg	18200 nits 9.2 cd/A	(0.32,0.36)@9 V (0.03,0.02) @ 9~17V	20

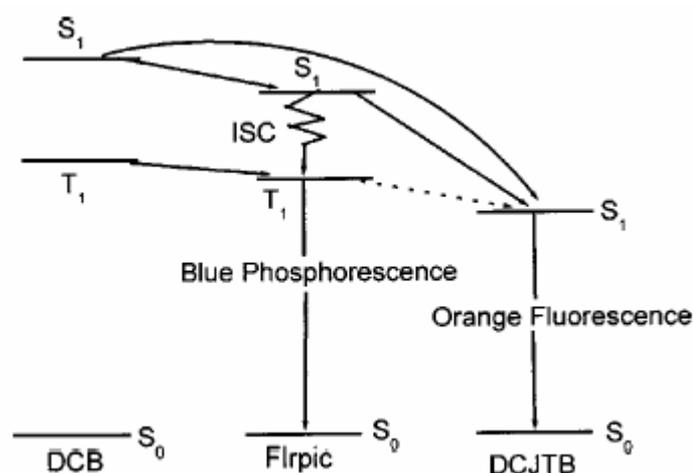


圖 1-6：以磷光為增感劑的示意圖

## 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。

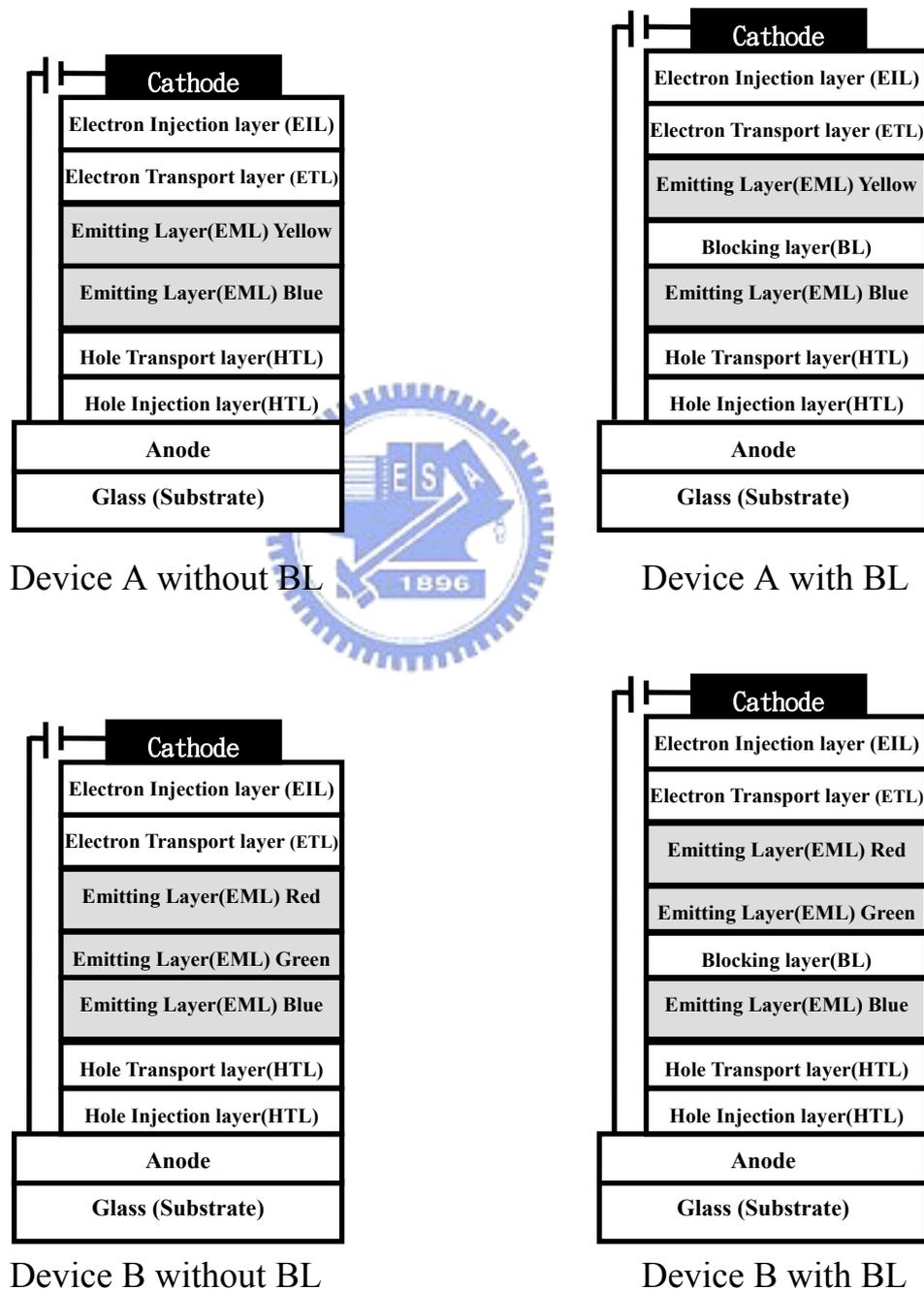


圖 1-7. 多層式白光結構示意圖

(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不足，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(Refs 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。S. R. 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 100 ns 比在 CBP : 10%Ir(ppy)<sub>3</sub> 系統中的生命週期 500 ns 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佈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。

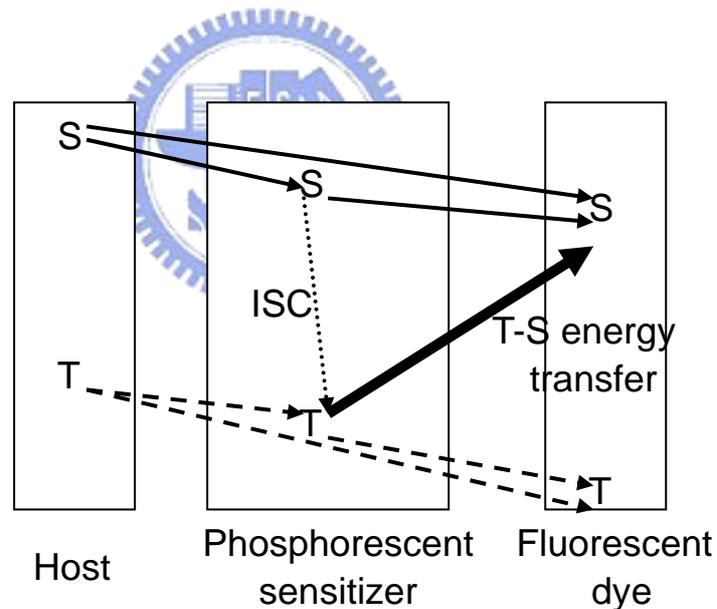


圖 1-8：以磷光為增感劑的示意圖

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 @5.8 V	(0.04,0.04)@5~12 V	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@5.5 V	(0.291,0.303)@6 V (0.01,0.01)@6~14 V	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 3.75 lm/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@8.4 V	(0.32,0.28)@8.4 V (0.05,0.08)@8~13 V	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)@1000 nits	27
ITO/PEDOT : PSS/NPB/NPB : DCM2 (0.33%)( <b>R</b> )/DPVBi : BCzVBi (9.1%)( <b>B+G</b> )/Alq/LiF /Al	1.15 lm/W@7.75 V	(0.31,0.32)@7 V	28
ITO/CuPc/NPB/NPB : TBRb (1.2%)/MADN : DSA-Ph(3%)/Alq/LiF/Al	12.8 cd/A @20 mA/cm <sup>2</sup>	(0.31,0.38)@20 mA/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	$CIE_{(x,y)}$ & $CIE_{(\Delta x, \Delta y)}$	Ref.
ITO/NPB( <b>B</b> )/CBP : Dmbpy-Re(2%)( <b>Y</b> ) /BCP/LiF/Al	5.1 cd/A@2410 nits	(0.36,0.43)@2410 nits	30
ITO/NPB( <b>B</b> )/CBP : Ir(ppy) <sub>3</sub> (3%) : DCJTB(2%)( <b>R</b> )/BCP/LiF/Al	6.0 cd/A@4 V 4.1 lm/W@3 V	(0.43,0.41)@4 V (0.02,0.02)@8~20 V	31
ITO/NPB/DPVBi : DSA( <b>B</b> )/CBP : Ir(ppy) <sub>3</sub> : PR( <b>G+R</b> )/BCP/Alq/LiF/Al	10.62 cd/A & 6.07 lm/W@100 nits	(0.28,0.38)@100 nits	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	10.7 lm/W@4 V	(0.44,0.44)@4 V (0.15,0.1)@4~18 V	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	9.22 cd/A@0.9 mA/cm <sup>2</sup>	(0.30,0.37)@1000 nits (0.01,0.01)@11~22 V	34
ITO/NPB/DCB : FIrpic(8%)( <b>B</b> )/CPB : Ir(piq) <sub>2</sub> (acac)(7%)( <b>R</b> )/BPhen/Mg : Ag	10.5 cd/A@295 nits	(0.28,0.37)@6 V (0.04,0.07)@6~14 V	35



表 1-3：雙層式阻擋層和非摻雜系統的元件結構與效能

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

- (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 S. 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( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )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。

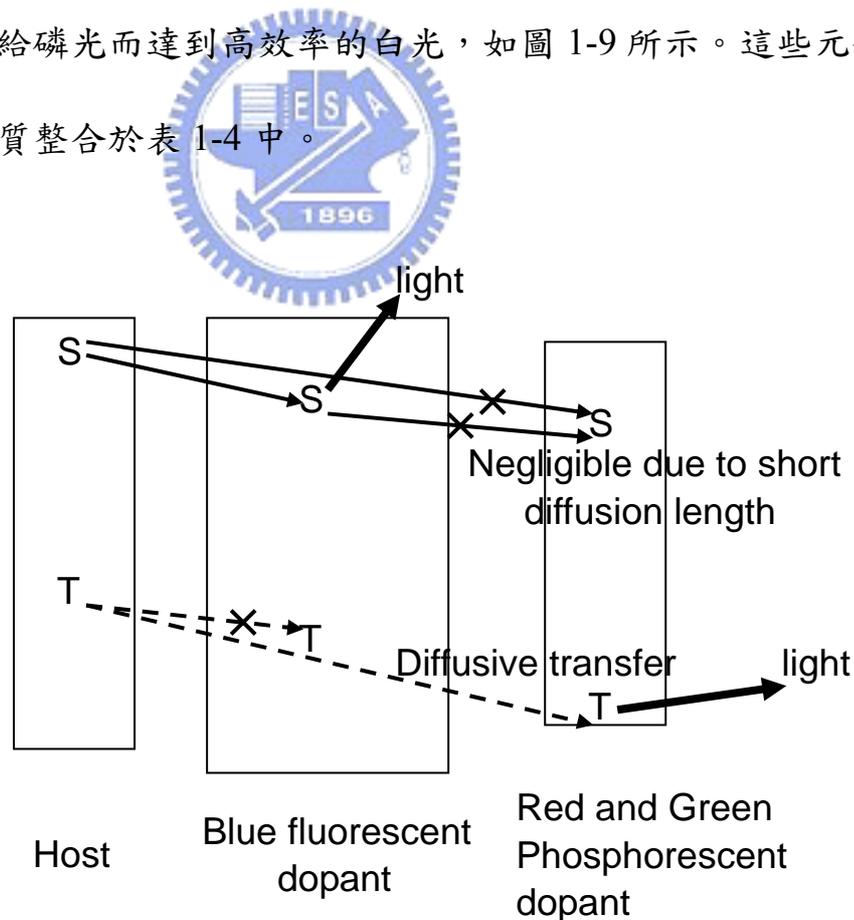


圖 1-9：螢光藍光能量轉移給磷光黃光的示意圖

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 : DCM(5%)( <b>R</b> )/Alq/Mg : Ag	1.97 lm/W@6.5 V	(0.35,0.34)@6 V (0.05,0.02) @6~12 V	50
ITO/PEDOT : PSS/NPD/ CBP : Flrpic(6%)( <b>B</b> )/CBP : Btp <sub>2</sub> Ir(acac)(8%)( <b>R</b> )/CBP : Btp <sub>2</sub> Ir(acac)(8%)( <b>Y</b> )/BCP/LiF : Al	6.4 lm/W(Max) 11 cd/A(Max)	(0.37,0.40) @10 mA/cm <sup>2</sup> (0.04,0.04) @1~500 mA/cm <sup>2</sup>	51
ITO/ PEDOT : PSS /TCTA / TCTA : Ir(ppy) <sub>3</sub> (%) : Rubrene(%)( <b>G</b> )/DPVBi( <b>B</b> ) /BAIq : Ir(piq) <sub>2</sub> (acac)( <b>R</b> )/BAIq / Alq/LiF : Al	13.8 cd/A@6V 8.0 lm/W@5V	(0.36,0.37)@8.1 V (0.03,0.02) @8.1~14 V	52
ITO/TPD( <b>B</b> )/TAZ/Alq( <b>G</b> )/Alq : Nile(5%)( <b>R</b> )/Alq/LiF/Al			53
ITO/CuPc/α-NPD/DPVBi( <b>B</b> )/ α-NPD/Alq( <b>G</b> )/Alq : DCM1(2%)( <b>R</b> )/Alq/LiF/Al	3.8 lm/W @250 nits 5.14 cd/A @4.82 mA/cm <sup>2</sup>	(0.35,0.36) @6 V	54
ITO/NPB( <b>B</b> )/TPBI/Alq( <b>G</b> )/DCM(1Å)( <b>R</b> )/ TPBI /Alq/LiF/Al	1.31 lm/W@5V	(0.455,0.386) @6 V (0.17,0.1) @4~19 V	55
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	28.8 lm/W @500 nits	(0.40,0.41) @1 mA/cm <sup>2</sup> (0.02,0.01) @1~100 mA/cm <sup>2</sup>	56

### 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得到寬廣之光譜，因而得到一白光 OLED 光

譜圖，如圖 1-10 所示。

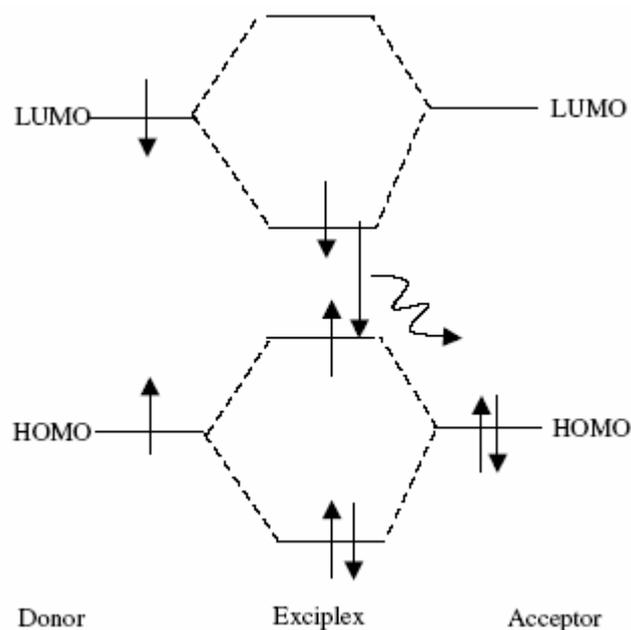


圖 1-10：活化激發複體示意圖

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，由於其分子具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 Bound 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。

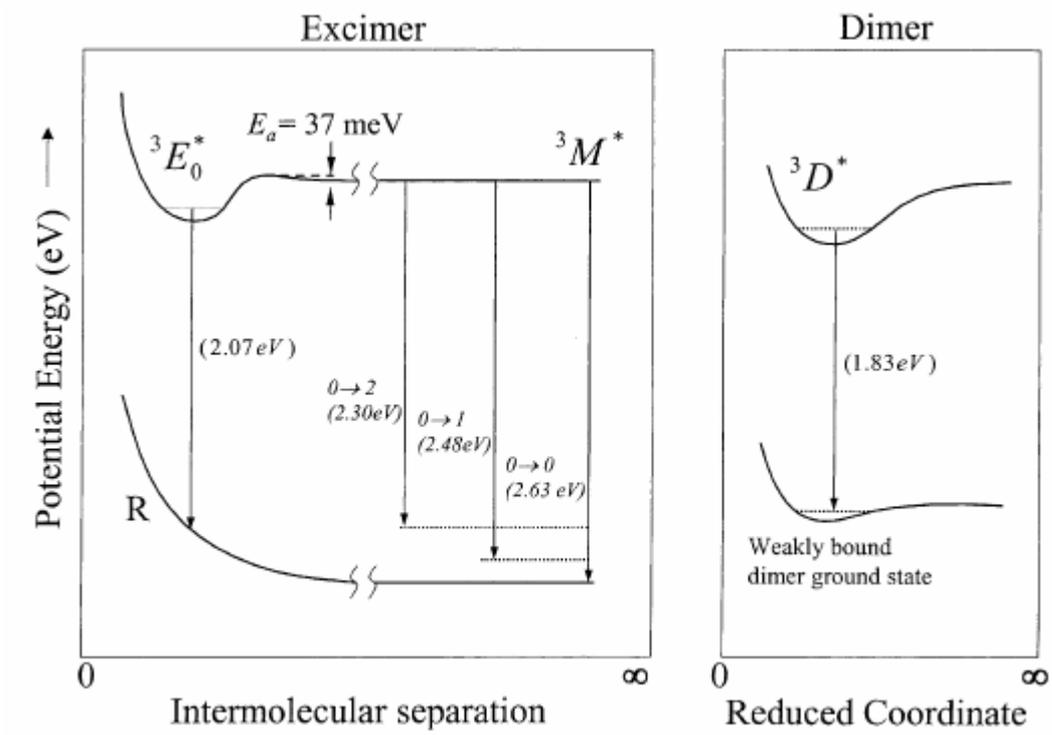


圖 1-11：活化激發複體之能階示意圖



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>	Ref
ITO/NPB/(dppy)BF/Alq/LiF/Al	0.58 lm/W@9 V	(0.29,0.33)@10 V (0.04,0.04) @10~25 V	59
ITO/NPB/BPh <sub>2</sub> (pybm)/ Alq/LiF/Al	0.8 cd/A @110 nits	(0.31,0.335) @10 V (0.01,0.01) @10~20 V	60
ITO/NPB/PPSP/PyPySPyPy/Mg : Ag	3.4 %E.Q.E @100 mA/cm <sup>2</sup>		63
ITO/PEDOT/TPD/Za(BZT) <sub>2</sub> /Al			64
ITO/PEDOT : PSS/α-NPD/ CBP : Flrpic(6%) : FPt1(6%) / BCP/LiF/Al	9.2 cd/A@5 V		65,
ITO/NPD/Irppz/mCP : 1(16%)/BCP/ Alq/LiF/Al	12.2 lm/W & 17 cd/A@1 nits 8.1 lm/W & 11.3 cd/A@500 nits	(0.36,0.44) @1 nits	67
ITO/MTDATA : F <sub>4</sub> -TCNQ/Ir(ppz) <sub>3</sub> /mCP : 1(12%)/BPhen/BPhen : Li/Al	11 lm/W@1 nits 4.3 lm/W @500 nits	(0.35,0.43) @1 nits	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 或 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 意即電洞傳輸層將在 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]、M<sub>0</sub>O<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 LUMO 能階和雜質的 HOMO 能階相近，使得雜質在 HOMO State 的電子跳躍至電子傳輸層的 LUMO State 而形成 *n*-type。作者 Pfeiffer et al. [81]、Weiyng 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 ( $E_F$ ) 與傳導能階 ( $E_\mu$ )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 $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^0$ 和  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  摻雜至  $\text{ZnPc}$  分別當作  $n$ -type 還有  $p$ -type 的摻雜物。如圖 1-12 所示。

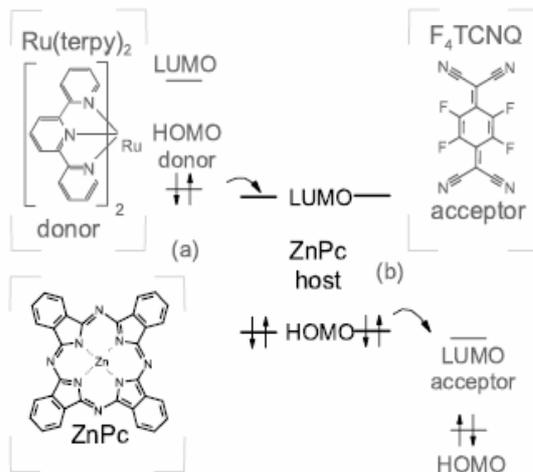


圖 1-12：(a)  $n$ -type 的能階圖 (b)  $p$ -type 的能階圖

本實驗室也開發一種新的  $p$ -type 摻雜物  $\text{WO}_3$  [78]，摻雜至 NPB 和 2-TNATA 都能有不錯的效果。而  $n$ -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  $\text{Li}^+\text{Alq}^-$  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  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$  或  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  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，驅動電流較小，因此元件的壽命更長。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。

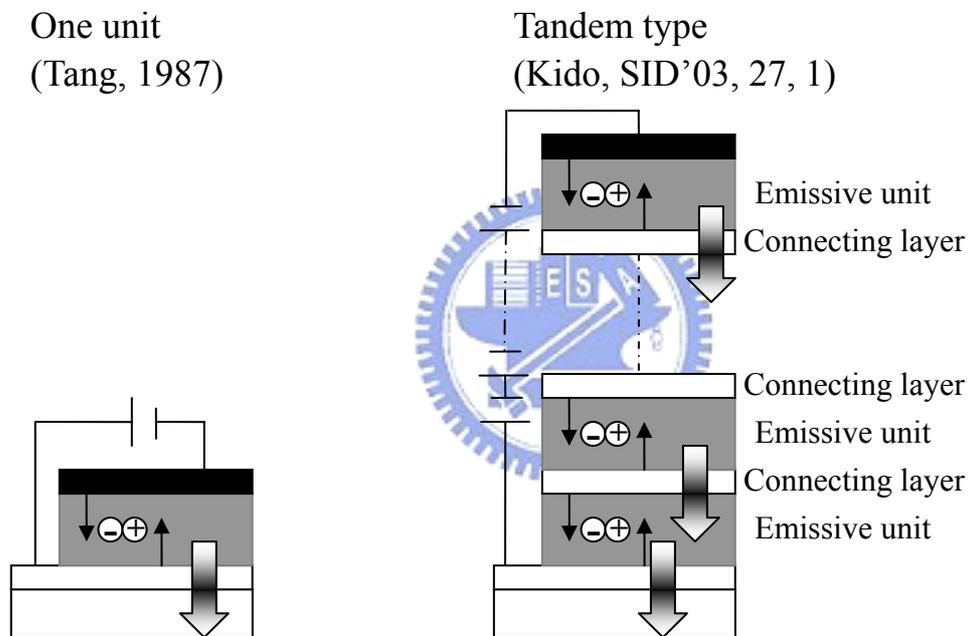


圖 1-13：1-unit 和 tandem OLEDs 結構示意圖

他們是利用 Cs:BCP/ $V_2O_5$  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 130 cd/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 30 nm 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。

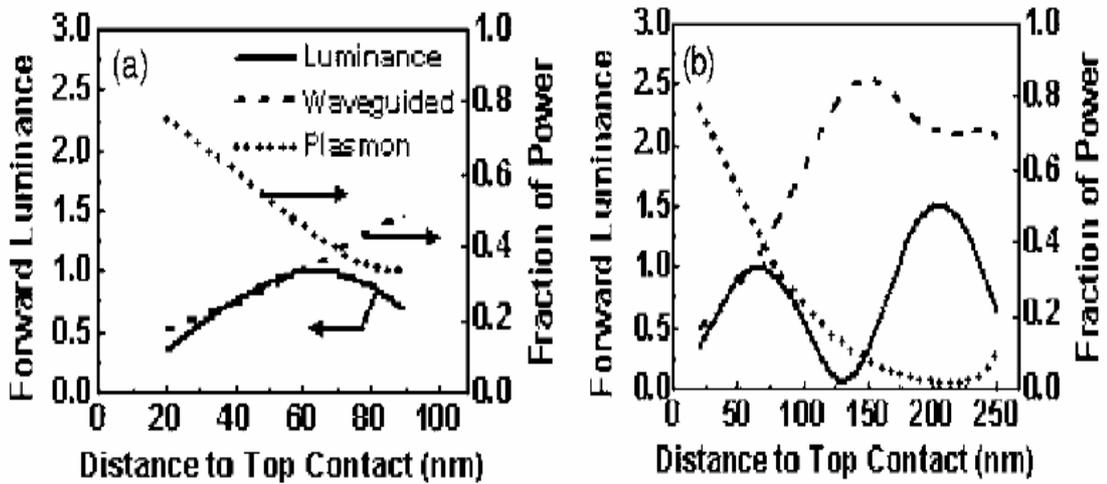


圖 1-14：(a)在 1-unit 四種模態的比例 (b) 在 2-unit 四種模態的比例

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。

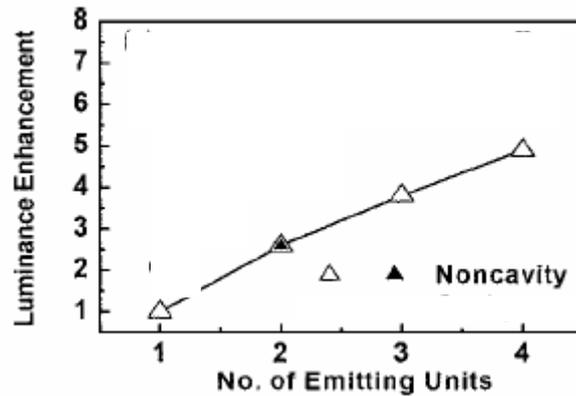


圖 1-15：unit 的個數與正面光強度的特性

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 Phosphorescence OLED，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 100 cd/m<sup>2</sup> 亮度下[78]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[79]，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

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

而 Novald 在去年 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

WOLED	$CIE_{(x,y)}$	Performance@1000nits
2-color	(0.34,0.35)	3.3 V, 14 cd/A
3-color	(0.42,0.45)	3.7 V, 17 cd/A
3-color stacked	(0.44,0.42)	11.9 V, 80 cd/A

## 貳、研究動機

單色 OLED 顯示器自從 1997 年問世以來，全球各大顯示器廠商、學術單位便開始積極投入全彩化 OLED 顯示技術之研究與相關商品的開發。此外，在日本所舉辦的國際顯示器會議(IDW'03)中，Sony<sup>[80]</sup>和 Sanyo<sup>[81]</sup>更揭示未來全彩 OLED 的兩大走向：(1) 大尺寸顯示器 (2) 高解析度顯示器。

在此，對此兩大方向做個簡單的介紹：

大尺寸全彩 OLED 顯示器的需求是高亮度、高色彩飽合度和快應答速度，但也因整個基板尺寸的增大，使得解析度上的要求並不需要到極高的程度，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，如果再結合串接式 OLED 的應用，更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(通常應用於攜帶式電子產品)，則是注重高解析度<sup>[81]</sup>和耗電性上，如果我們採用的是紅、綠、藍序列式蒸鍍法，需要高精確度的對位系統，及低膨脹係數的 Shadow Mask，而 Shadow Mask 的開口尺寸誤差、遮罩開口阻塞及污染問題，往往是導致整個面板的解析度無法有效被提升的關鍵因素；但若我們採用白光 OLED，結合現有市場量產技術已經成熟的彩色濾光片技術，則可排除上述所提到 Shadow Mask 所造成的問題，而其解析度的高低只取決於彩色濾光片以及底下的薄膜電晶體的面積，因此可以進一步的將整個面板解析度提昇，此外相較於紅、綠、藍三色序列式蒸鍍

法，白光搭配彩色濾光片採用單一 OLED 光源，因此紅、綠、藍三原色的亮度壽命相同，沒有色彩失真現象，能有效的表現出更高的畫質。基於上述原因，使得白光成為一個需要詳細研究的重點。

此外，由於面板的能量損耗(Power Consumption)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。而一個高效率的元件可以在低電流和低電壓的驅動下擁有較高的亮度，這將使得功率損耗被大大降低。除此之外，要特別注意 OLED 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 Thin Film Transistor (TFT)的關係。另一方面，由於人眼對於色偏( $\Delta CIE_{x,y}$ )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。

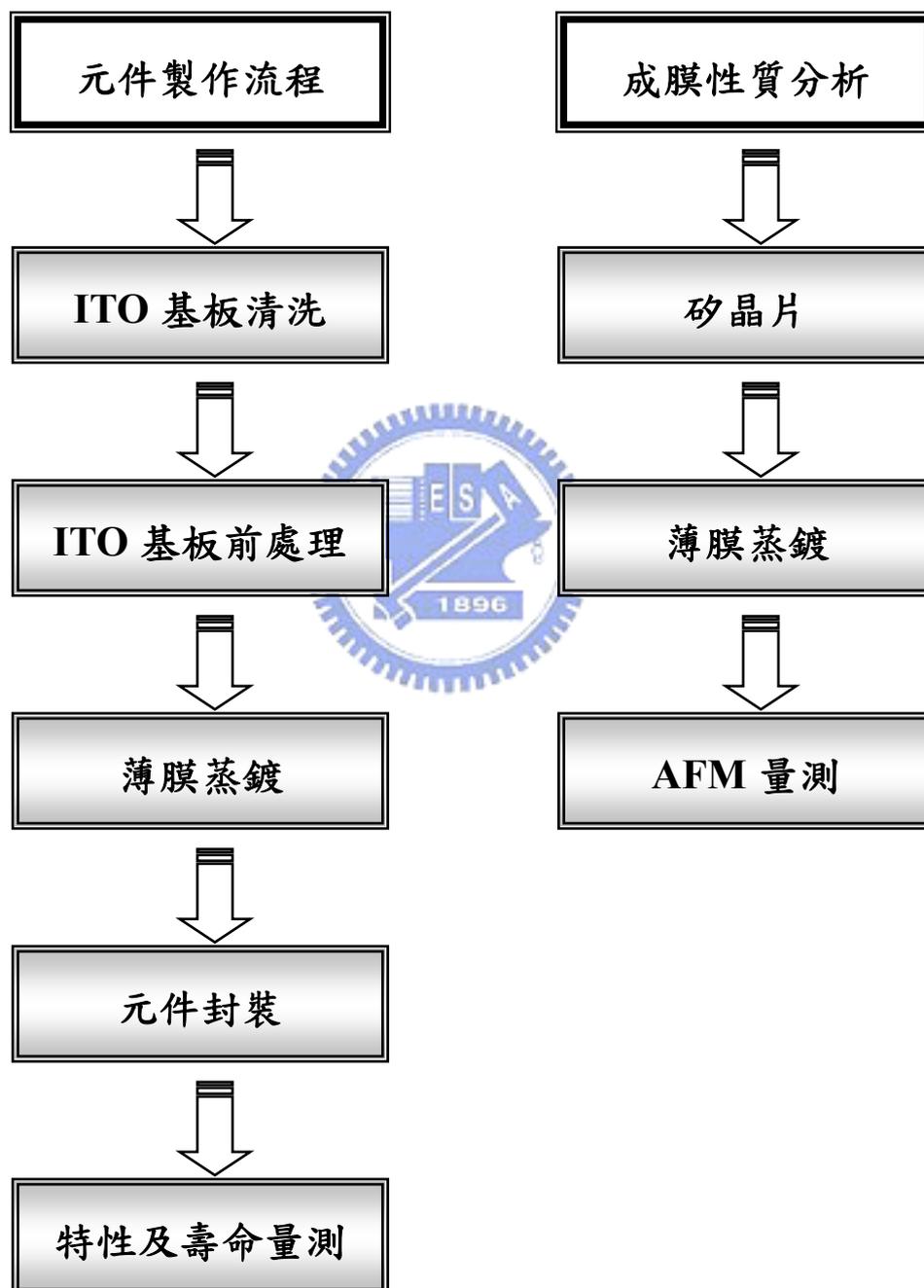
在有機發光二極體中，*p-i-n* 元件結構具有降低驅動電壓提高效率之優點。串接式 (Tandem) 元件結構相較於 1-unit 元件結構，效率上不僅可達串接 1-unit 元件個數的 *n* 倍甚至 *n* 倍以上，此外若換算成相同的亮度，串接式元件結構具有較低的驅動電流，因此具有提高元件操作穩定性及增加元件壽命之優點；Tandem 結構中連接層對於元件電性、效率、視角、壽命...等效能的好壞皆會造成一定程度的影響，因此在連接層的材料選擇方面將是一大關鍵。

本論文著重於尋找出穩定且有效的連接層材料，並試著整合  $p-i-n$  結構及 Tandem 結構於同一元件中，以得到此兩種結構之優點，即高效率、低電壓、壽命長、高色穩定度之白光元件。其中，以雙波段及三波白光元件為主，我們亦將針對不同的應用（如：顯示器背光源、或照明..等），藉由調整  $p-i-n$  白光元件中連接層相對的厚度，來獲得我們所需的色溫，並且模擬白光 OLED 在搭配傳統的 LCD 彩色濾光片及高階彩色濾光片後，色彩上的差異，以作為日後相關元件結構設計的參考。



## 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

- A. NPB (N,N'-diphenyl-N,N'-(2-naphthyl)-4,4'-diamine): 電洞傳輸材料
- B. F<sub>4</sub>-TCNQ (Tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) : *p* 型摻雜物
- C. TPAC (1,1-Bis[N,N-di(*p*-tolyl) amin -ophenyl]-cyclohexane) : 電洞傳輸材料
- D. Alq<sub>3</sub> (Tris(8-quinolinolato)aluminum): 電子傳輸及綠光主發光材料
- E. BPhen (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline): 電子傳輸材料
- F. BAlq (Bis-(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium):  
電洞阻擋材料
- G. MADN (2-methyl-9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene):  
藍光主發光材料 provided by 昱鐳光電
- H. CBP (4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl ) : 磷光主發光材料
- I. mCP (bathocuproine) : 磷光主發光材料
- J. DSA-Ph (*p*-bis(*p*-N,N-diphenyl-aminostyryl)benzene): 螢光藍光客  
發光材料 本實驗室合成
- K. EB512: 螢光深藍光客發光材料 provided by 昱鐳光電
- L. C-545T(10-(2-benothiazoly1)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro  
-1H,5H, 11 H-*benzo*[*l*]-pyrano[6,7,8-*ij*]quinolizin-11-one :

螢光綠光客發光體材料 provided by 昱鐳光電

M. DCJTb: 螢光紅光客發光材料

N. rubrene (5,6,11,12-tetraphenylanthracene) : 螢光黃光客發光材料

O. Ir(ppy)<sub>3</sub> : 磷光綠光客發光體材料

P. Ir(piq)<sub>3</sub> : 磷光紅光客發光體材料

Q. LiF: 電子注入材料 > 99.999% provided by Adrich

R. WO<sub>3</sub> : *p*-type 摻雜物

S. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : *n*-type 型摻雜物

T. Al : 陰極材料 > 99.999% provided by Adrich

### 3-2-2 基板

(1) ITO 玻璃 面電阻 10 Ω/□  
厚度 70 nm

(2) 矽晶片 Type (111) *n*-type

### 3-2-3 其它耗材

(1) Tungsten boat 鎢舟

(2) Ti crucible 鈦坩鍋

(3) N<sub>2</sub> 99.9995 % 聯華氣體

(4) O<sub>2</sub> 99.9995 % 聯華氣體

CHF<sub>3</sub> 99.9995 % 聯華氣體

### 3-3 實驗儀器

#### (一) 真空熱蒸鍍機 (Coater)

##### 1. 真空系統：

###### a. 低真空系統

抽氣系統是使用排氣量為 320 l /min 之油封迴轉真空幫浦 (Oil Seal Rotary Pump)，可將真空度抽至  $1 \times 10^{-3}$  Torr 左右。低真空度之量測是使用對流式真空計 (Convection Gauge)

###### b. 高真空系統

抽氣系統是使用排氣量為 500 l/sec 之擴散幫浦 (Diffusion Pump)，配合油封迴轉真空幫浦可將真空度抽至  $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下。高真空度之量測是使用冷極式電離真空計。

##### 2. 熱蒸鍍腔體：

腔體內有 18 吋旋轉式 Coater，轉盤可放置六個基板，並轄兩個活動遮板 (Shutter) (一為蒸鍍有機層；二為蒸鍍陰極所使用)，八個坩鍋以鎢熱阻絲通電流加熱；五個石英震蕩感應器個別監控不同的蒸鍍源，並連接 IC-5 膜厚測定儀以震盪頻率換算膜厚。

##### 3. 電流供應器及溫度控制器

本系統之電源供應系統區分為直流電與交流電兩大類，其中直流電是用以供應非金屬或非陰極層材料使用 (蒸發點低的物質)；交流

電則是用來提供金屬及金屬氧化物所用。只有直流電源連接蒸鍍腔體內之加熱溫控系統，並由熱電偶（Thermal Couple）偵測坩鍋加熱溫度加以回饋至加熱系統調整加熱所須知電流值。

#### 4. IC-5 膜厚控制儀

由 Inficon 所製成之膜厚測定儀，必須尤其資料庫所登陸的材料選擇所需蒸鍍之材料，並輸入所校正之 Tooling Factor，使可以測量蒸鍍膜厚。

#### 5. 冷卻系統

冷卻系統最主要是用來冷卻擴散式幫浦所加熱的油氣，以使擴散幫浦正常運轉。



#### (二) 電漿處理器 (Plasma Reactor)

在電漿反應器的腔體內有兩平行平板，一個連接正極；一個連接負極。在腔體抽至 50 mTorr 的真空度時，通入所需要的氣體（如氧氣或是  $\text{CHF}_3$ ）達到腔體內部平衡後，在藉由導入高壓電至平行板中產生電漿，便可以進行腔體的清潔步驟和 ITO 基板的前製處理。

#### (三) 分光分度計 (Colorimeter, Scan Spectra PR-650, Photo Research Inc.)

搭配電源供應器 (Programmable Power Supply, KEITHLEY 2400)，作為本實驗元件效率、電流密度對電壓特性圖、元件放光的 Commission International d'Éclairage ( $\text{CIE}_{x,y}$ ) 和發光光譜的量測工具。

#### (四) 元件壽命檢測器

本實驗室所採用的直流電系統的電源供應器，供電的電流密度可以隨意調控，通常在  $20 \text{ mA/cm}^2$  下量測。收光的儀器是採用 Photodiode 來偵測元件的光電流。並用 LabVIEW 的程式加以控制和紀錄元件的衰退情形。

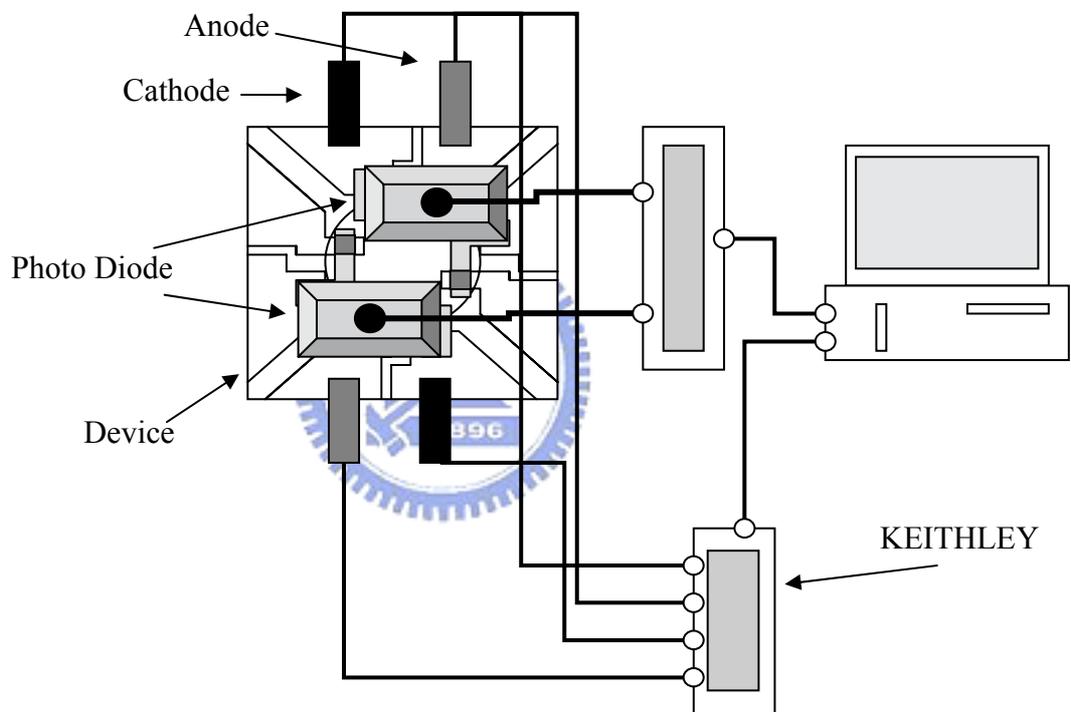


圖 3-1: 元件穩定度測試之示意圖

#### (五) 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)

觀測薄膜的表面特性

##### 3-4 元件製作步驟

##### 3-4-1 ITO 基板清洗

準備已經蝕刻好的 ITO 基板(尺寸 40 x 40 mm)，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<sup>0</sup>C 烘乾至少 30 分鐘



### 3-4-2 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，前處理步驟已完成，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 [41]，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。

### 3-4-3 薄膜蒸鍍

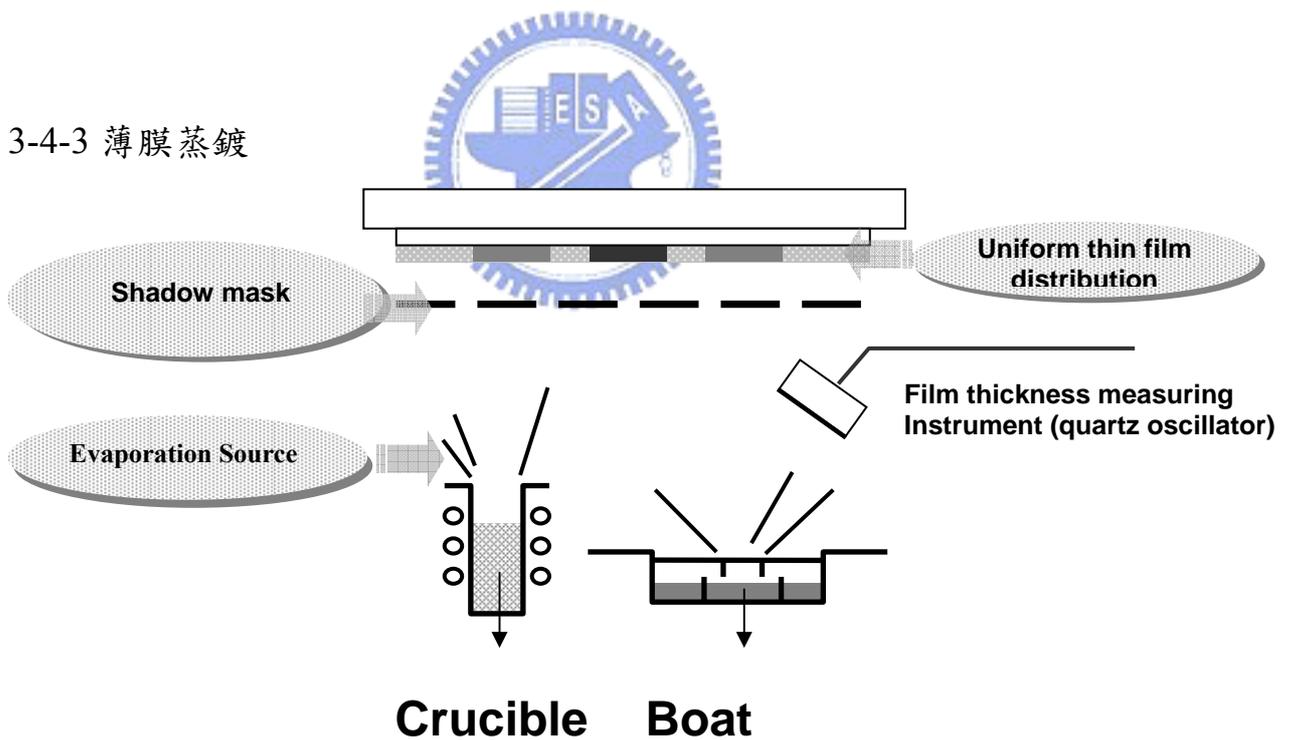


圖 3-2: 薄膜蒸鍍單元示意圖

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。

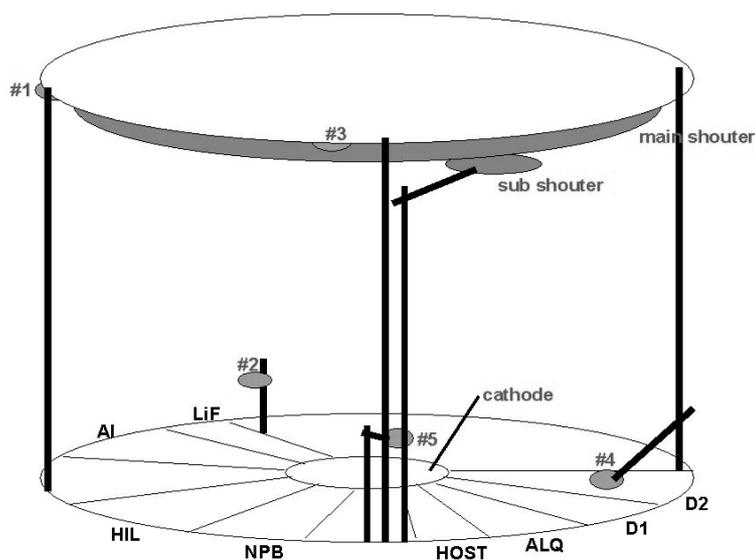


圖 3-3: 蒸鍍機之內部配置圖

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)

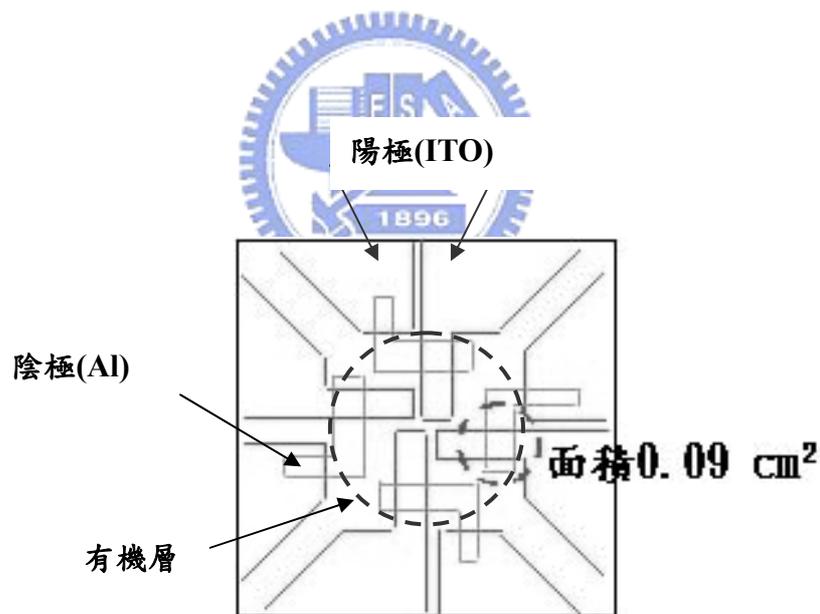


圖 3-4: 元件發光面積示意圖

#### 3-4-4 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<sup>[82]</sup>，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。

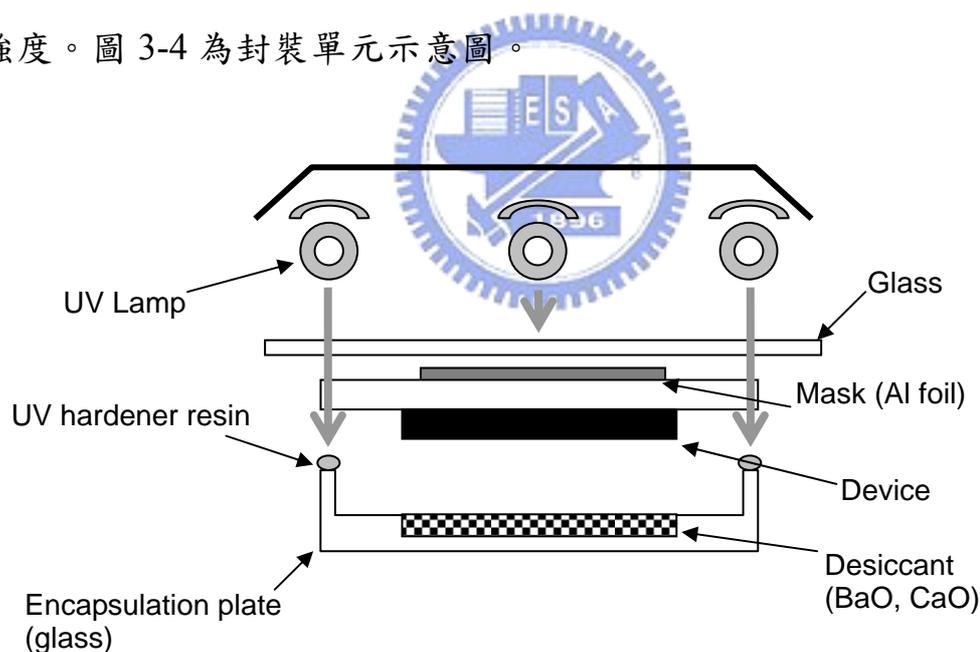


圖 3-5: 封裝單元示意圖

#### 3-4-5 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。



## 肆、結果與討論

### 4.1 *p-i-n* 串列式白光元件

#### 4.1.1 Tandem 元件之連接層

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，元件壽命更長。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1-unit 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。作者Ting-Yi Cho et al. [77]更提出一種平面波展開來計算單一光色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 (Surface Plasmon 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波 (Radiation Mode)。作者將tandem OLEDs的光學計算結果發現，當2-unit 的元件為非共振腔系統時，其正面光最大電流效率可增加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，一個良好的連接層材料選擇必須考量到以下幾個特性 **1. 高穿透度**：高穿透度使得由發光層發出的光能有效率的被耦合出來 **2. 低反射率**：低反射率之材料，使得在多層堆疊後的元件其共振腔效應減低，進而抑制於不同視角下

所產生的元件色偏問題 3. 良好的電性: 在串接數個元件後，其總電壓接近其中每個 1-unit 元件驅動電壓之總和，且並不造成額外驅動電壓顯著的增幅

#### 4.膜穩定性。

除上述特性外，對於應用於顯示器中，業界常用的 2-unit tandem 元件效能要求標準如下(相較於 1-unit 元件): (1) 相同電流密度驅動下，電流效率至少達兩倍以上；(2) 驅動電壓約為 1-unit 元件之兩倍；(3) 元件壽命: 相同的驅動電流密度下 Tandem 元件具有與 1-unit 元件相同的衰退情形；(4) 不同視角下的色偏: 在視角 $-75^{\circ}\sim 75^{\circ}$ 下  $\Delta CIE_x, \Delta CIE_y < 0.03$  (5) 不同亮度下的色偏: 對於 2-units 元件，亮度 400~4000 nits 下  $\Delta CIE_x, \Delta CIE_y < 0.02$  (6) 在視角 60 度時，仍保有正向角強度的 50% 以上。

此外，實驗室學長 Chan-Chin Chen et al.[100]發表過皆是以  $Mg:Alq_3/WO_3$  作為連接層之兩種不同的白光結構，(1) 其中一種是以連接層將 1-unit 的藍光元件及 1-unit 的黃光元件串接，混合成白光的方式來實現；(2) 另外一種是以兩個 1-unit 的雙波段白光元件以連接層相接，做成的串接式白光元件。實驗結果發現以連接層將 1-unit 的藍光元件及 1-unit 的黃光元件串接，混合成白光的方式，在不同的視角下，色偏問題較嚴重，作者認為在此結構中，因藍光及黃光波長的不同及發光位置的不同，將造成在不同視角下觀測，具較大的色偏值，且因藍光元件及黃光元件不同的衰退速率，隨著操作時間的增加  $CIE_{(x,y)}$ 值變動量相對於串接兩個白光元件方式來得嚴重。因此在後續

的實驗設計上，我們將以串接兩個白光元件的方式，來達到高效率且光色穩定的白光。

首先探討以 BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作為 *n*-type layer 的成膜特性，我們發現將碳酸銫摻入 BPhen 中，不僅能有效降低電子注入的能障，並且也能改善 BPhen 有機材料的薄膜特性，由於 BPhen 的分子量小且呈平面結構，其玻璃轉換溫度( $T_g$ )只有 60°C 很容易形成結晶態，我們將 BPhen 蒸鍍在玻璃基板的薄膜加熱至 80°C 約二十分鐘，由原子力顯微鏡 (AFM) 發現薄膜呈現明顯的結晶態，表面粗糙度的方均由 4.3 nm 變成 18.9 nm (圖 4-1 (a),(b))，然而當 BPhen 摻雜碳酸銫之後的薄膜在加熱前後的表面粗糙度並沒有明顯改變，表面均方粗糙度分別為 2.9 nm 與 2.3 nm (圖 4-1(c),(d))，我們認為摻雜碳酸銫使得原有 BPhen 有機分子間形成空間障礙而使薄膜不容易形成結晶態，也增加了薄膜的穩定性，對於 OLED 壽命的提升有所助益。

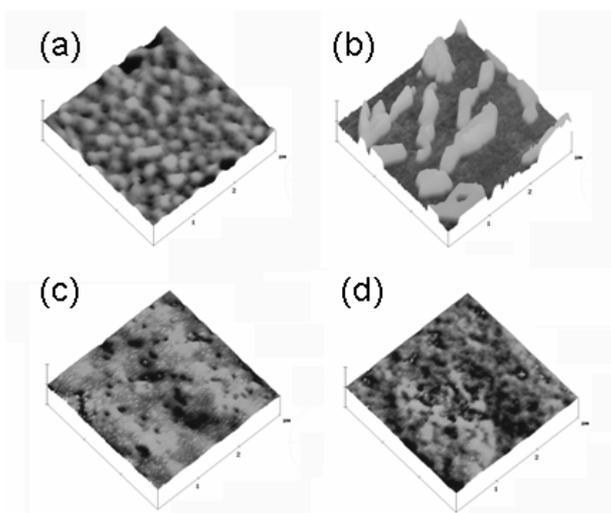


圖 4-1 BPhen 經 80°C 約二十分鐘的 (a)熱退火前及 (b)退火後之薄膜形貌，BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 經 80°C 約二十分鐘的 (c)熱退火前及 (d)退火後之薄膜形貌

相對的也探討以 NPB:WO<sub>3</sub> (1 : 1)作為 *p*-type layer 成膜特性，我們將 NPB:WO<sub>3</sub> (1 : 1)共蒸鍍於矽晶片上，厚度為 100 nm，以攝氏 110°C 的高溫退火一個小時(NPB 之  $T_g = 98^\circ\text{C}$ )，再以 AFM 量測並且比較退火前:見圖 4-2 (a)，與退火後:見圖 4-2 (b)，此膜的穩定性，其結果所示，我們可以發現 NPB:WO<sub>3</sub>(1 : 1)在經退火後表面粗糙度的方均由 0.82nm 變成 0.96 nm，並無明顯的結晶現象，薄膜亦非常穩定。

接著我們對於此 *n*-type 材料搭上 *p*-type 材 BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NPB : WO<sub>3</sub>(1 : 1)料做光學特性量測，首先我們在玻璃基板上蒸鍍 BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 其中厚度為 20 nm，接著再蒸鍍 NPB : WO<sub>3</sub>(1 : 1) 其厚度 70 nm，再以 UV-Vis 光譜儀量測此薄膜的光學特性。對於可見光的穿透度極高(波長 400~550 nm 範圍之光線，穿透率可達 80 %以上，波長 550~800 nm 的光線穿透度更可達 90 %以上)，高穿透率的連接層，有效的結合各發光層的發光效率，連接層於可見光範圍中各波長的穿透度，如圖 4-3 所示。

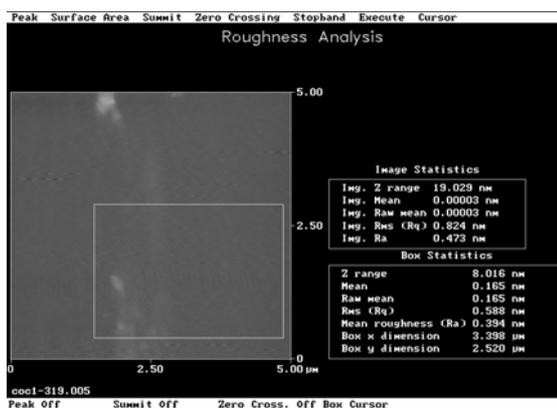


圖 4-2(a)

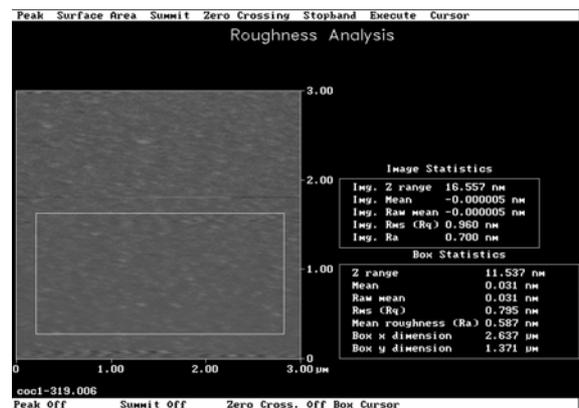


圖 4-2 (b)

NPB : WO<sub>3</sub>(1 : 1) 共蒸鍍於矽晶片上，其厚度為 100 nm 退火前(圖 4-2

(a.)，及以攝氏 110°C 高溫退火一個小時及後(圖 4-2 (b).) AFM 表面量測結果。

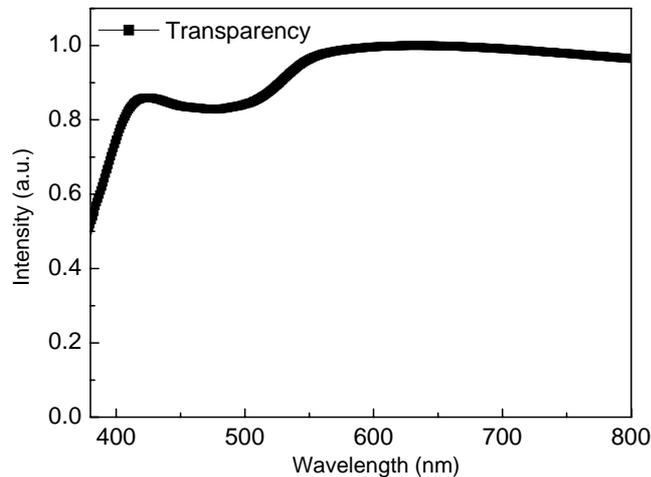


圖 4-3: BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NPB : WO<sub>3</sub>(1 : 1) 於可見光範圍內之穿透度

基於上述特性及優點，我們以 BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NPB:WO<sub>3</sub>(1:1)作為 Tandem 元件之連接層，並使用此材料串接兩個 1-unit 的雙波段 *p-i-n* 白光元件，其中 1-unit 元件結構 A 為 ITO/ NPB : F<sub>4</sub>-TCNQ (150 nm)/ NPB (10 nm)/ NPB : 3 % rubrene ( 10 nm)/ MADN : 3% DSA-Ph : 5 % NPB (30 nm)/ Alq<sub>3</sub> (40 nm)/ BPhen:2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 nm)/Al (150 nm) 如圖 4-4 (a).所示。2-unit 元件結構 B 為 ITO/ NPB : F<sub>4</sub>-TCNQ (150 nm)/ NPB (10 nm)/ NPB : 3 % rubrene ( 10 nm)/ MADN : 3% DSA-Ph : 5 % NPB (30 nm)/ Alq<sub>3</sub> (40 nm)/ BPhen:2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 nm)/ NPB : 50% WO<sub>3</sub> (10 nm)/ NPB (10 nm)/ NPB : 3 % rubrene ( 10 nm)/ MADN : 3% DSA-Ph : 5 % NPB (30 nm)/ Alq<sub>3</sub> (40 nm)/ BPhen:2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10

nm)/ Al (150 nm) 如圖 4-4 (b)所示。其元件正向圖譜整合於圖 4-5，元件亮度隨視角的關係、JV 特性曲線及頻譜隨視角的關係如圖 4-6、圖 4-7 圖及圖 4-8 所示。效能則整合於表 4-1，由此結果我們可以發現 2-units 元件之電壓約為 1-unit 之兩倍。效率也可達到 2.2 倍，在不同視角(-75°~75°)下色偏:  $\Delta CIE_x$ ,  $\Delta CIE_y < 0.02$ ，在不同亮度(400~4000 nits)下色偏  $\Delta CIE_x$ ,  $\Delta CIE_y < 0.02$ ，在 60° 角其發光強度仍維持於正向角強度的 0.65 倍。因此我們認為以 NPB:WO<sub>3</sub>(1:1)/ BPhen: 2% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作為連接層材料，確實是個不錯的選擇。但由於該元件之驅動電壓仍然偏高，因此我們決定引入本實驗所發表的高效率低電壓低色偏之 *p-i-n* 白光元件結構，來提降低元件驅動電壓並提升其效能。



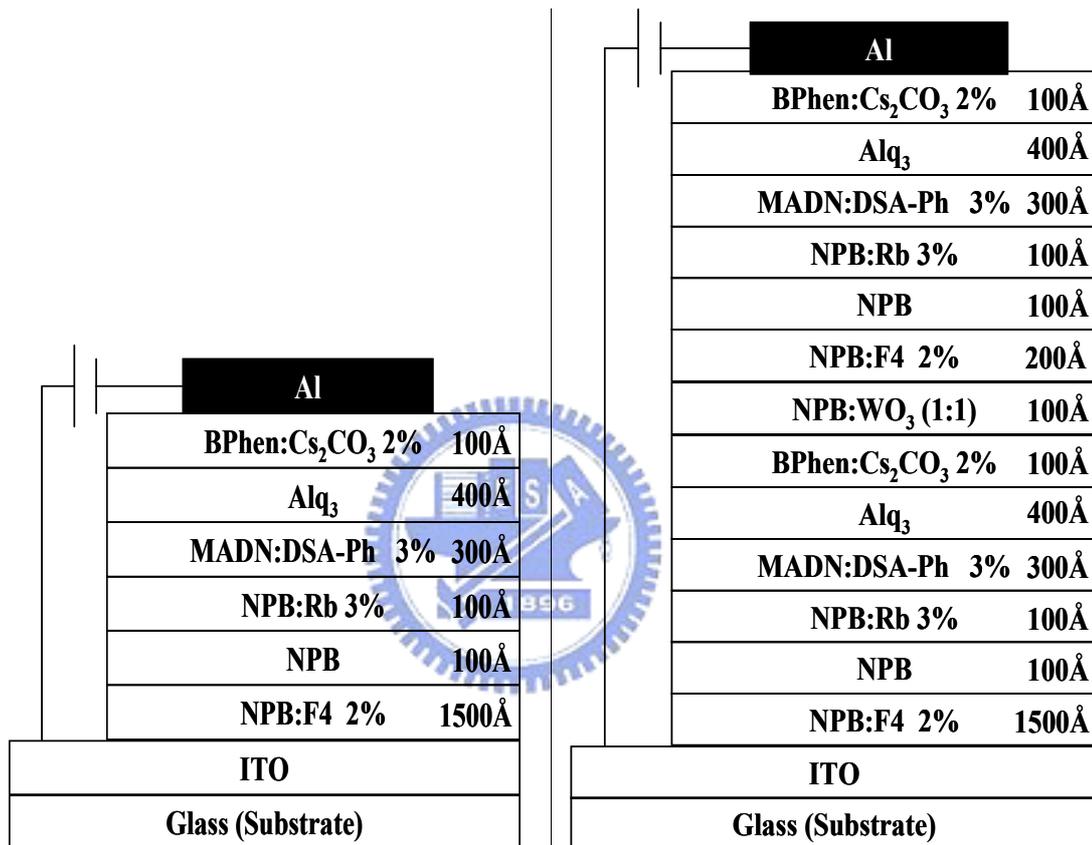


圖 4-4(a) 元件結構 A

圖 4-4(b) 元件結構 B

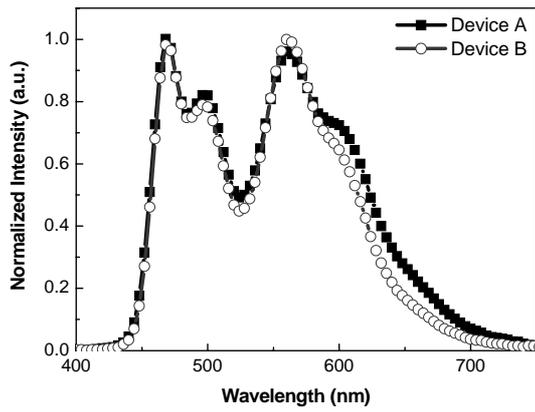


圖 4-5: 元件 A, B 之 EL 圖譜

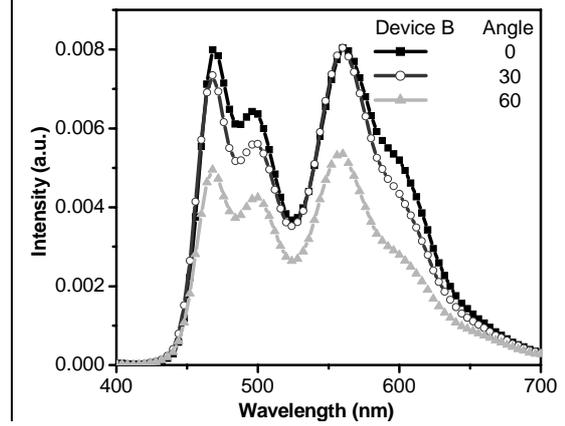


圖 4-6: 元件 B 之視角-圖譜特性

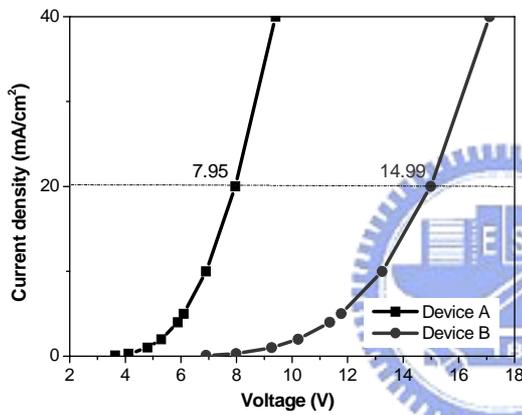


圖 4-7: 元件 A, B 之 JV 特性曲線

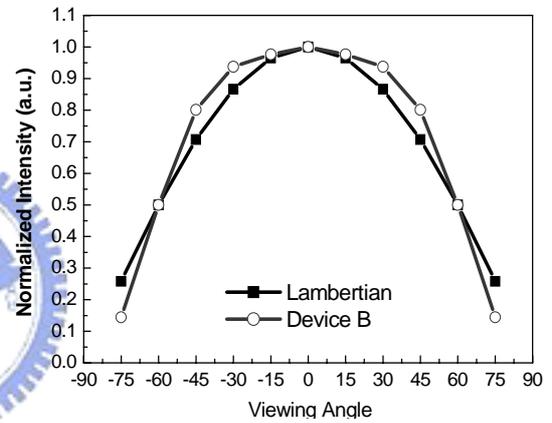


圖 4-8 元件 B 與 Lambertian 視角-強度特性比較

表 4-1.: 元件 A、B 的效能

device	Performance@20mA/cm <sup>2</sup>			
	CIE <sub>(x,y)</sub> &CIE <sub>(Δx,Δy)</sub> @ 200~2000 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
A	(0.35, 0.41)	7.9	7.0 cd/A	(0.64, 0.35)
	(0.02, 0.01)		& 2.8 %	(0.31, 0.59)
	59.7 %		&2.5 lm/W	(0.11, 0.17)
B	(0.34, 0.42)	14.9	15.2 cd/A	(0.65, 0.35)
	(0.01,0.01)		& 5.8 %	(0.31, 0.60)
	58.3 %		&3.2 lm/W	(0.11, 0.17)

## 4.2 雙波段 *p-i-n* 白光元件

本實驗室學長 Jia-Wei Ma et al.[101]發表低電壓、高效率，且在不同視角及不同亮度下具低色偏特性之雙波段 *p-i-n* 之白光元件，其中元件結構 C (圖 4-9 (a).) 以 WO<sub>3</sub> 及 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)，再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 10.5 cd/A，最大能量效率為 9.1 lm/W，色座標為 (0.31,0.42) 且在 200~2000 nits 下及視角 0~60 度下，色偏皆小於 0.02 之白光。

因此在本論文中，我們沿用此結構並將兩個 1-unit 的白光元件以 BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NPB:WO<sub>3</sub> (1:1)作為連接層串聯起來，因 NPB:WO<sub>3</sub> 為一 *p* 型摻雜材料，藉由控制連接層中 NPB:WO<sub>3</sub> (1:1)的厚度將元件做最佳化(即靠近陰極端的 *p*-layer)，因此藉由控制該層的膜厚，來調整最佳光學厚度，將不會使元件在電壓上有巨幅的變化，使元件能達到最高之效能，而經最佳化後的元件結構 D(圖 4-9(b).)如下：ITO/NPB : 50% WO<sub>3</sub> (20 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> (70 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)。



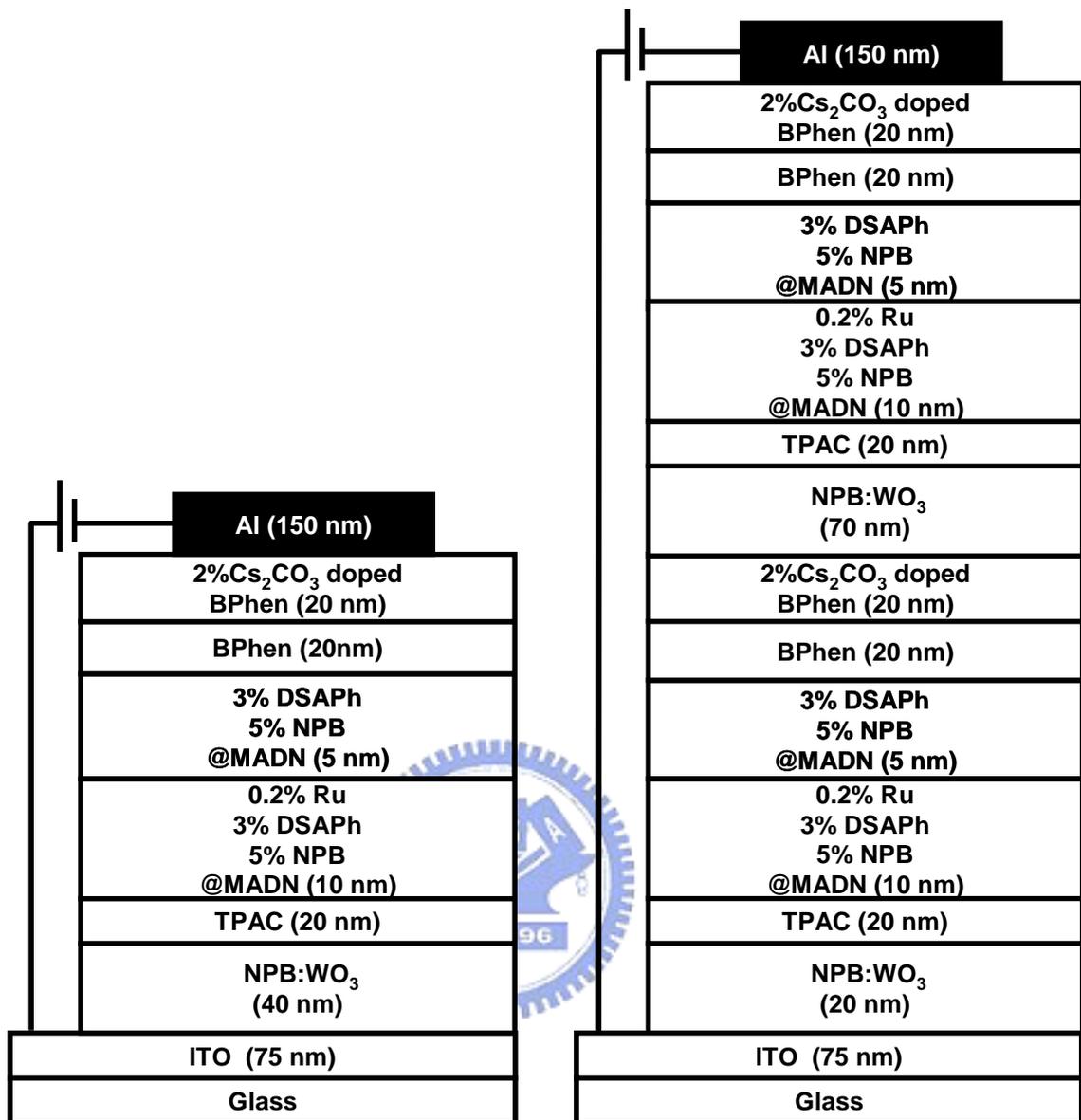
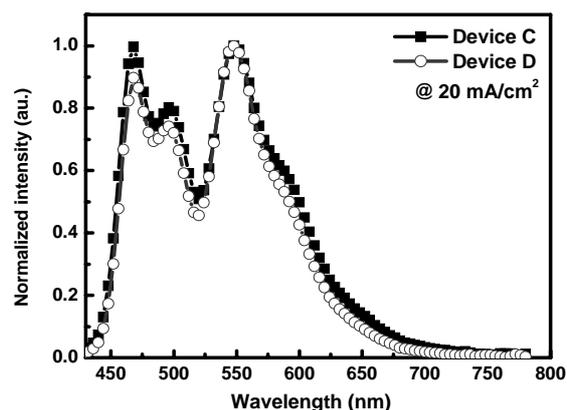
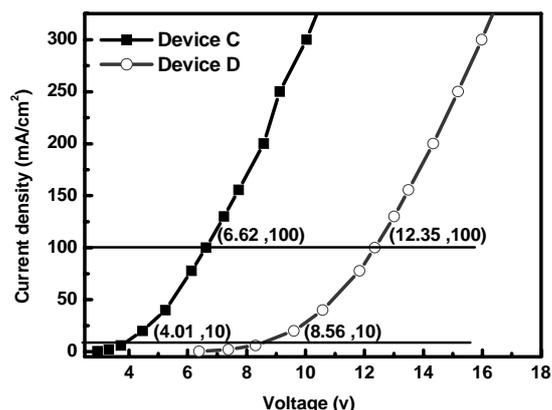


圖 4-9 (a) 元件結構 C

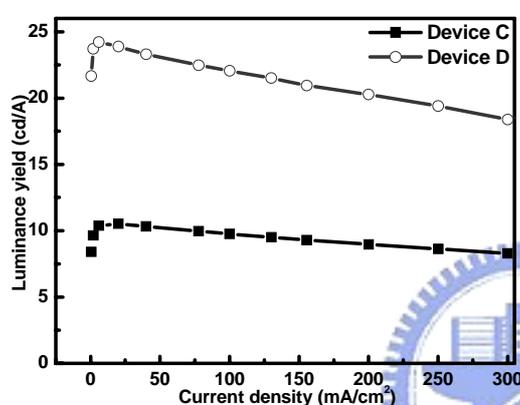
圖 4-9 (b) 元件結構 D

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，分別如圖 4-10 (a)、(b)、(c)、(d)所示。我們發現串接後的驅動電壓並無明顯的增幅現象，大約為 1-unit 元件的兩倍，在相同的驅動電流操作下，此 Tandem 元件之圖譜幾乎與 1-unit 元件圖譜重合。而在電流效率上，有顯著的提升至 1-unit 元件的 2.3 倍之高。

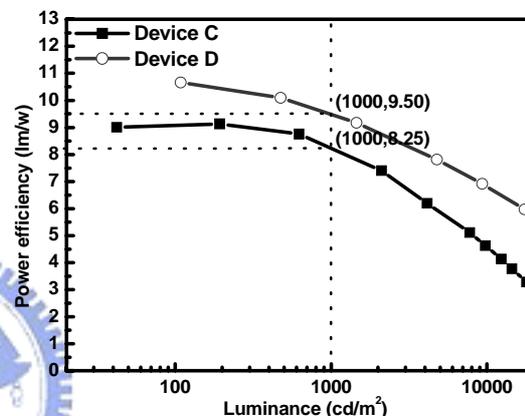


(a)

(b)



(c)



(d)

圖 4-10: 元件 1-unit 和 2-unit (a) 電流密度-電壓 (b) EL 頻譜 (c) 電流效率-電流密度 (d) 以及功率效率-亮度的特性

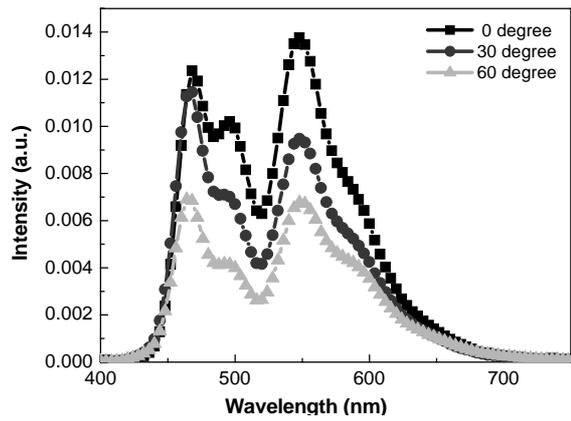
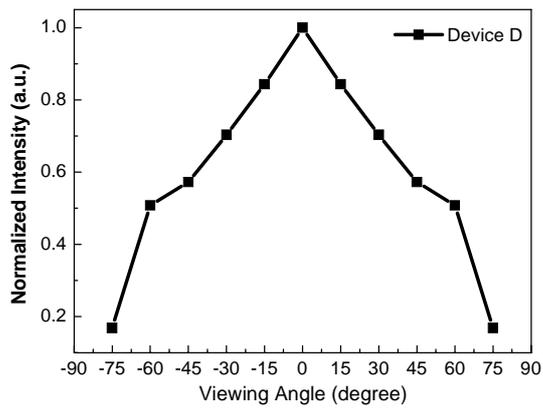
元件亮度視角的關係、頻譜隨視角的關係以及在正向頻譜透過濾光片濾出的三原色，如圖 4-11 (a)、(b)、(c) 所示。元件 1-unit 和 2-unit 的效能整合於表 4-2。

亮度隨視角的變化比傳統的 Lambertian 還好，更重要的在視角 0~60° 色偏只有 (0.02, 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 7.8 lm/W (maximum:10.1 lm/W)，電流效率為 23.9 cd/A (maximum: 24.2 cd/A) at 20 mA/cm<sup>2</sup>，NTSC Ratio 為 62%，在亮度 400~4000nits 下其色偏約為(0.02, 0.02)以及在視角 0~60°色偏只有(0.02, 0.02)。

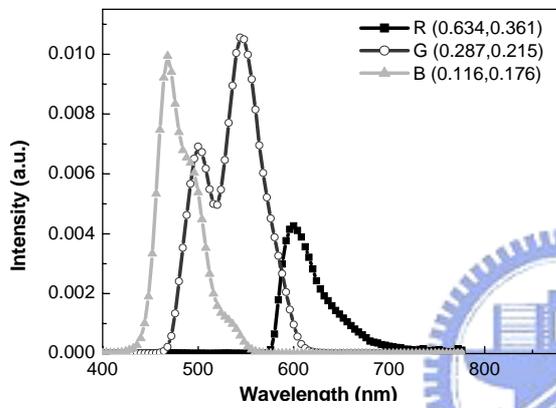
表 4-2:元件 1-unit (Device C) 及 2-unit (Device D)的效能

Device	Performance@ 20 mA/cm <sup>2</sup>				
	Ratio of Luminance yield at 60° and CIE <sub>(x,y)</sub> between 0~60°	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
C	0.68 (0.01,0.02)	(0.31, 0.42) (0.02, 0.02)	4.5	10.5 cd/A	(0.68, 0.36)
			62.6 %	& 3.9 % 7.4 lm/W	(0.29, 0.61) (0.12, 0.17)
D	0.57 (0.02,0.02)	(0.30, 0.43) (0.02, 0.02)	9.6	23.9 cd/A	(0.63, 0.36)
			61.9 %	& 8.5 % 7.8 lm/W	(0.29, 0.62) (0.12, 0.18)



(a)

(b)



(c)

圖 4-11 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  
透過率光片率出的三原色

### 4.3 三波段 *p-i-n* 白光元件

在三波段 Tandem WOLEDs 中我們仍然採用 BPhen:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NPB:WO<sub>3</sub> 當作我們的連接層，藉由調變連接層中 NPB:WO<sub>3</sub> 的膜厚進而研究在元件上對應 EL 效能之變化情形。

許多的研究指出在 OLED 中的陰極及陽極間的總厚度，即光學長度與發光層的位置將決定正向的電激發光(EL)圖譜以及發光效率特別是在 Tandem 的結構。在此篇研究中我們選擇調整 Tandem 元件中的 *p*-type 摻雜層或 *n*-type 摻雜層來調整元件效能。

如圖 4-12 (a)、(b)所示，我們準備 1-unit (Device E)及 2-unit Tandem 元件(Device F G, H,以及 I; X=10, 20, 40 及 70 nm)始用 3 波段 WOLEDs 系統。這些元件的 EL 圖譜如圖 4-13。從此圖我們發現 Device E 的圖譜紅,綠,藍光相對強度幾乎相等。當我們以 NPB:WO<sub>3</sub> 連接兩個 OLED 元件，我們改變此 NPB:WO<sub>3</sub> 的厚度 *X*，當我們將 *X* 由 10 nm 增加至 20 nm，紅光的相對強度輕微的減少。我們繼續將 *X* 由 20 nm 增加至 40nm，紅光的相對強度增加了約原本的 43 %，藍光也掉了 40 %；當我們繼續增加 *X* 至 70 nm，藍光甚至綠光衰減得更嚴重。由這些結果，我們發現 NPB:WO<sub>3</sub> 的厚度對於正向角度的 EL 圖譜是非常關鍵的。

圖 4-14.為 Device G 的白光光譜穿過展茂(AMTC)公司所開發的典型彩色濾光片，我們以 CF1 表示之(虛線)，以及高階彩色濾光片，我們以 CF2 來表

示(實線)。

彩色濾光片中，較窄的藍光及綠光頻帶，用來增加色純度。紅綠及藍光光譜經由白光光譜穿過彩色濾光片來獲得，見圖 4-15。在將 CF1 置換成 CF2 後，藍光及綠光色純度顯著的被提升。

Devices E ,F ,G, H 及 I 藉經由傳統 LCD 彩色濾光片 CF1 及高階彩色濾光片 CF2，所獲得的 RGB 色座標，色域，相對色溫(CCT)，代表兩種不同參考光源演色性 (CIE A 及 CIE D65 整理於表 4-3 中。其中 Device H 及 I 相對於 CIE A，具有較高的演色性，參考光源 CIE A 是一種與白熾燈或家中常見到的鎢絲燈(色溫:2856 K)類似的光源。在我們的三波段系統中，我們做下列的歸納:當我們將連接層中 NPB:WO<sub>3</sub> 的厚度調整在介於 20 nm 與 40 nm 間，將可得到一個類似白熾燈或鎢絲燈源的 Tandem 白光 OLED。

Device F 及 Device G 相對於 CIE D65 具有較高的演色性，CIE D65 在光色的表現上就像是自然白晝光(相關色溫約 6504 K)。這代表著當我們將連接層中 NPB:WO<sub>3</sub> 的厚度調整在介於 10 nm 與 20 nm，將可得到一個適合做為自然白晝光的光源照明的應用。透過 CF1 後，Devices E,F 及 G 有很好的色域 (NTSC Ratio > 70 %)。在將典型的 LCD 彩色濾光片 CF1 置換成 CF2 後，我們可以在 Device F 及 Device G 中，得到非常良好的 NTSC Ratio 值 (NTSC Ratio>85 %)。

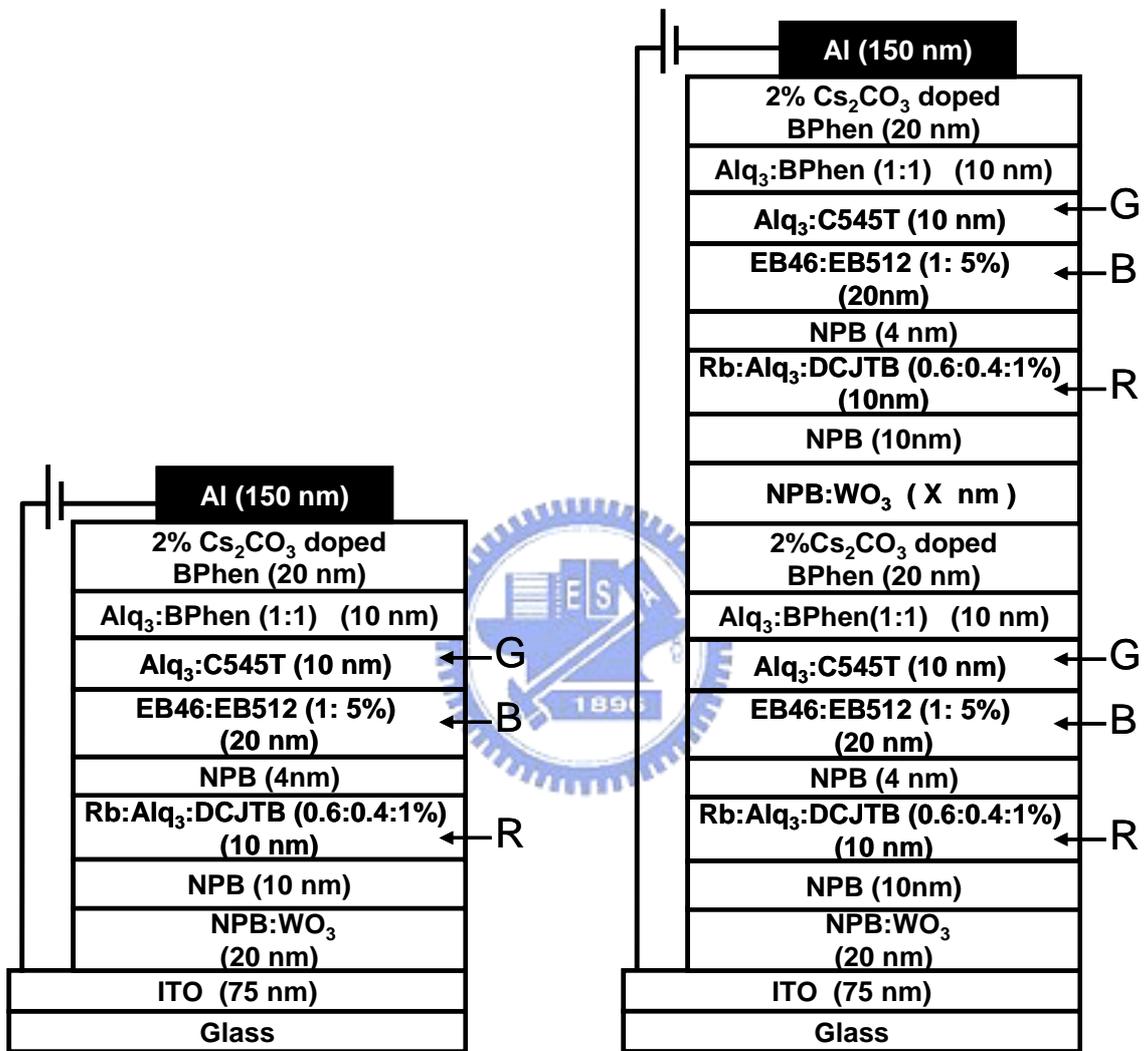


圖 4-12: (a):元件 E 結構 (b)元件 F, G, H, I 結構:(X=10, 20, 40, 70)

1-unit 三波段 *p-i-n* 白光元件

2-unit 三波段 *p-i-n* 白光元件

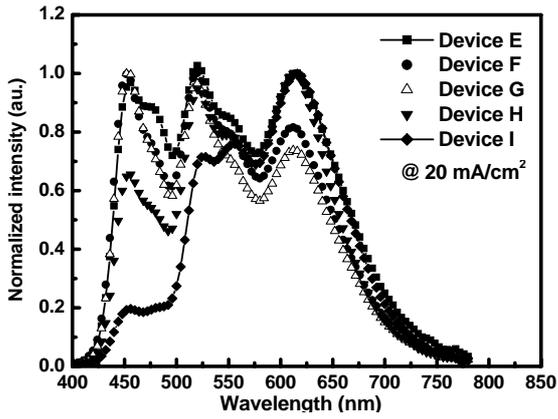


圖 4-13

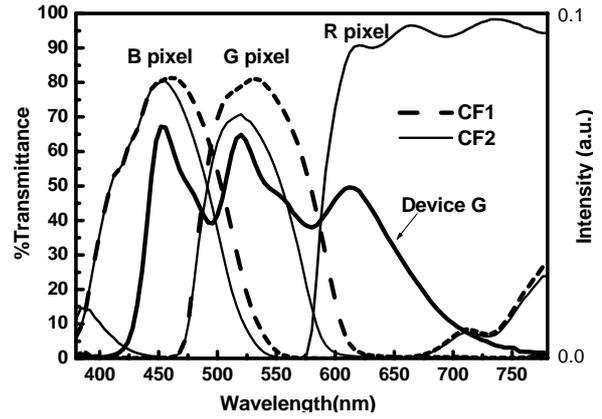


圖 4-14:

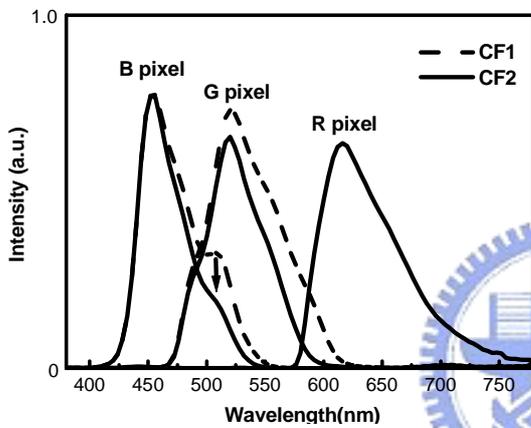


圖 4-15

圖 4-13:元件 E ,F ,G ,H ,I 之 EL 圖譜;

圖 4-14:元件 G 的白光頻譜與傳統 LCD 濾光片(CF1)及高階濾光片(CF2)之  
 穿透度模擬

圖 4-15:元件 G 的白光頻譜經傳統 LCD 濾光片(CF1)及高階濾光片(CF2)  
 所得到的 RGB 三原色發光頻譜之模擬

表 4-3: 經由傳統 LCD 濾光片(CF1)以及高階濾光片(CF2)過濾後所獲得的

RGB 色彩及色域模擬結果

Device	CCT ( K)	CRI		Red CIEx CIEy	Green CIEx CIEy	Blue CIEx CIEy	%NTSC Ratio
		Ref. Source CIE A	Ref. Source CIE D65				
D (CF1)	4651	23	44	0.634 0.361	0.287 0.615	0.116 0.176	62
E (CF1)	4739	55	72	0.661 0.334	0.285 0.615	0.129 0.140	70
F	5208	45	83	0.687 0.336	0.281 0.623	0.132 0.133	72
				(CF2)	0.657 0.336	0.215 0.655	0.135 0.091
G	5495	42	86	0.658 0.335	0.274 0.625	0.131 0.131	73
				(CF2)	0.657 0.336	0.215 0.655	0.135 0.091
H (CF1)	3861	71	56	0.660 0.336	0.298 0.623	0.129 0.163	68
I (CF1)	2736	83	21	0.664 0.335	0.328 0.623	0.124 0.258	57

## 伍、結論

一個高效率、操作壽命長的元件，可由串接的方式 (Tandem Structure) 來實現，而摻雜  $p$  型和  $n$  型的物質 ( $p-i-n$  Structure)，亦可使元件的驅動電壓大幅降低，而達到高效率。基於上述，本論文探討兼具此兩結構特性之元件即高效率  $p-i-n$  串列式白光有機發光二極體。

在串列式 (Tandem) 元件結構中，連接層的特性是非常關鍵且重要的，影響的將是元件的操作電性、效率、色彩穩定度、視角、壽命....等。在本論文中，我們找出了一個穩定且有效，非常適合當做連接層的材料  $\text{NPB:WO}_3$ 。

接著我們分別將本實驗室目前所發表過，最佳的 1-unit 高效率低電壓的雙波段  $p-i-n$  白光元件及 1 unit 三波段  $p-i-n$  白光元件串聯，並加以最佳化。

(1) 在雙波段白光部分：1 unit 元件操作於  $20 \text{ mA/cm}^2$  下，驅動電壓、最大電流效率、最大能量效率以及色座標分別為  $4.5 \text{ V}$ ， $10.5 \text{ cd/A}$ ， $7.4 \text{ lm/W}$  以及  $(0.31, 0.42)$ ，在  $200\sim 2000 \text{ nits}$  的亮度下色偏  $(x, y)$  值小於  $0.02$ ；經串接並將其最佳化後，之元件在相同的電流密度下操作，驅動電壓約為 1-unit 元件的兩倍，此 tandem 元件之圖譜幾乎與 1-unit 元件圖譜重合，而在電流效率上更有顯著的提升，達 1-unit 元件的 2.3 倍之高，功率效率為  $7.8 \text{ lm/W}$ ，NTSC ratio 為  $62\%$ ，不論在亮度  $400\sim 4000 \text{ nits}$ 、視角  $0\sim 60^\circ$  下色偏，色偏值皆小於  $(0.02, 0.02)$ 。

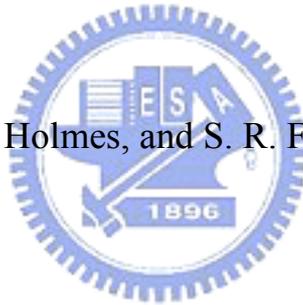
(2) 在三波段白光部分：我們發現在串列式 OLED 中連接層的厚度對於白光之色溫的改變是非常關鍵的。因此我們可針對不同的應用，如顯示或照明，藉由調變白光元件中連接層相對的厚度，控制色溫以獲得所需的光色，並且模擬我們的串列式白光 OLED 搭配高階彩色濾光片模擬的 NTSC ratio 值更高達 88%，並比較經傳統的 LCD 彩色濾光片及高階彩色濾光片後色彩上的差異，以作為日後相關元件結構設計的參考。



## 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 and R. H. Friend, *Solid State Phys.*, **49**, 1 (1955).
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, *Proceeding of SID'97*, 1037 (1997).
7. K. O. Cheon, and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1738 (2002).
8. Y. D. Zhao, G. Cheng, W. Jiang, J. Li, Z. Wu, J. Hou, and S. Liu, *Semic. Sci. Tech.*, **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, *Displays*, **24**, 121 (2003)
10. Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, W. Q. Zhu, X. Y. Zheng, Y. Z. Wu, S. H. Xu, *Synt. Met.*, **137**, 1141 (2003)
11. Y. W. Ko, C. H. Chung, J. H. Lee, Y. H. Kim, C. Y. Sohn, B. C. Kim, C. S.

- Hwang, Y. H. Song, J. Lim, Y. J. Ahn, G. W. Kang, N. Lee, C. 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, *Curr. Appl. Phys.*, **4**, 327 (2004)
13. J. Li, Y. Duan, Y. Zhao, X. Li, C. Li, J. Hou and S. Liu, *Semi. Sci. Tech.*, **21**, 148 (2006)
14. L. Wang, G. Lei, and Y. Qiu, *J. Appl. Phys.*, **97**, 114503 (2005)
15. Y. Duan, W. Jiang, J. Li, G. Chen, Y. Zhao , J. Hou, and S. Liu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 7501(2004)
16. B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **16**, 624 (2004)
17. G. Lei, L. Wang , and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5403 (2004)
18. R. S. Deshpande, V. Bulovic, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 888 (1999)
19. B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **16**, 624 (2004)
20. G. Lei, L. Wang, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5403 (2004)
21. J. T. Lim, N. H. Lee, Y. J. Ahn, G. W. Kang, C.H. Lee, *Curr. Appl. Phys.*, **2**, 295, (2002)
22. Z. Chen, K. Ogino, S. Miyata, Y. Lu and T. Watanabe, *J. Phys. D : Appl.*

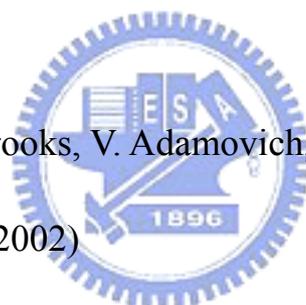


- Phys.*, **35**, 742 (2002)
23. G. Li and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5359 (2003)
24. M. Li, W. Li, J. Niu, B. Chu, B. Li, X. Sun, Z. Zhang, Z. Hu, *Solid-State Elec.*, **49**, 1956 (2005)
25. N. H. Lee, M. J. Lee, J. H. Song, C. Lee, D. H. Hwang, *Mate. Sci. Eng. C*, **24**, 233 (2004)
26. J. T. Lim, C. H. Jeong, J. H. Lee, J. H. Lim and G. Y. Yeom, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1826 (2006)
27. Y. S. Huang, J. H. Jou, W. K. Weng, J. M. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2782 (2002)
28. J. H. Choi, Y. G. Lee, S. Park, J. Lee and H. H. Lee, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **38**, 588 (2005)
29. T. H. Liu, Y. S. Wu, M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4304 (2004)
30. F. Li, G. Cheng, Y. Zhao, J. Feng, S. Liu, M. Zhang, Y. Ma, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4716 (2003)
31. G. Cheng, F. Li, Y. Duan, J. Feng, S. Liu, S. Qiu, D. Lin, Y. Ma, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4224 (2003)
32. Tien S. Shieh, S. T. Yeh, M. T. i Chu, Y. C. Huang, M. R. Tseng, J. M. Liu,

- Society of Information Display*, **36**, 145 (2005)
33. W. Xie, Y. Zhao, C. Li, S. Liu, *Semic. Sci. and Tech.*, **20**, 326 (2005)
34. Y. Zhang, G. Cheng, Y. Zhao, J. Hou, S. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 011112 (2005)
35. G. Lei, L. Wang, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 103508 (2006)
36. M.A. Baldo, M.E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **403**, 750 (2000)
37. B. W. D'Andrade, M. A. Baldo, C. Adachi, J. Brooks, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1045 (2001)
38. D. Qin, Y. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **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, *J Appl. Phys.*, **97**, 044505 (2005)
40. L. Zugang, H. Nazare, *Synt. Met.*, **111**, 47 (2000)
41. S. S. Lee, T. J. Song, S. M. Cho, *Mate. Sci. Eng.*, **B95**, 24 (2002)
42. S. Tokito, T. Lijima, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2459 (2003)
43. J. Xiao, Z. B. Deng, C. J. Liang, D. H. Xu, Y. Xu, *Displays*, **26**, 129 (2005)
44. F. Guo, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Semic Sci. and Tech.*, **20**, 310 (2005)
45. Y. S. Wu, S. W. Hwang, H. H. Chen, M. T. Lee, W. J. Shen, C. H. Chen, *Thin Solid Films*, **488**, 265 (2005)

46. W. Xie, S. Liu, Yi Zhao, *Journal of Physics D : Appl. Phys.*, **36**, 1246 (2003)
47. W. Xie, M. Meng, C. Li, Yi Zhao, S. Liu, *Optical and Quantum Electronics*, **37**, 943 (2005)
48. Feng He, Haiquan Zhang, Yuguang Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4457 (2004)
49. W. Xie, Z. Wu, S. Liu, S.T. Lee, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **36**, 2331(2003)
50. C. W. Ko, Y. T. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4234(2001)
51. B. W. D'Andrade, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **14**, 147 (2002)
52. G. Cheng, Y. Zhang, Y. Zhang, S. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083512 (2006)
53. P. Jolinat, R. Clergereaux, J. Farenc, P. Destruel, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **31**, 1257 (1998)
54. J. S. Park, J. W. Lee, Y. M. Kim, S. J. Bae, J. Jang, J. K. Kim, B. K. Ju, *J. Elec. Soc.*, **152**, H196 (2005)
55. W. Xie, Y. Zhao, C. Li, S. Liu, *Semic. Sci. and Tech.*, **20**, L57(2005)
56. Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **440**, 908(2006)
57. S. W. Cha and J. Jin, *J. Mater. Chem.*, **13**, 479–484 (2003)
58. Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, and Y. Wang, *Angew., Chem. Int. Ed.*, **41**, 182 (2002)

59. J. Feng, F. Li, W. Gao, S. Liu, Y. Liu, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3947 (2001)
60. J. Feng, Y. Liu, F. Li, Y. Wang, S. Liu, *Synt. Met.*, **137**, 1101 (2003)
61. J. Feng, Y. Liu, F. Li, Y. Wang, S. Liu, *Opt. Quant. Electr.*, **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, *Synt. Met.*, **137**, 1109 (2003)
63. L. C. Palilis, A. J. Makinen, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2209 (2003)
64. S. P. Singh, Y. N. Mohapatra, M. Qureshi, S. S. Manoharan, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 113505 (2005)
65. B. W. D'Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **14**, 1032 (2002)
66. K. L. Paik, N. S. Baek, H. K. Kim, J. H. Lee, Y. Lee, *Macromolecules*, **35**, 6782 (2002)
67. V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *N. J. Chem.*, **26**, 1171 (2002)
68. B. D'Andrade, S. R. Forrest, *Chem. Phys.*, **286**, 321 (2003)
69. C. M. Che, S. C. Chan, H. F. Xiang, M. C. W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.*, **13**, 1484 (2004)



70. B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **94**, 3101 (2003)
71. C. Ganzorig, M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett*, **77**, 4211 (2000)
72. D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, B. Francois, *Appl. Phys. Lett*, **67**, 1659(1995)
73. F. Huang, A. G. MacDiamid, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett*, **71**, 2415 (1997)
74. J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett*, **73**, 729 (1998)
75. A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett*, **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*, 413 (2003).
78. C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen and J. F. Chen, *Jpn. J. Appl.Phys.*, **43**, 6418 (2004)
79. H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. K. Cohen, and S. R. Forrest, *Adv.mater.*, **18**, 339 (2006)
80. B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, *Phys. Review*, **64**, 195208 (2001)
81. M. Pfeiffer a, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, *Org. Elec.*, **4**, 89 (2003)

82. W. Gao, A. Kahn, *Org. Elec.*, **3**, 53 (2002)
83. K. Harada, A. G. Werner, M. Pfeiffer, C. J. Bloom, C. M. Elliott, and K. Leo, *Phys. Review Lett.*, **94**, 036601 (2005)
84. J. Kido, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866 (1998)
85. T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, and H. Mizutani, *SID Symposium Digest*, **35**, 154 (2004)
86. C. I. Wu, C. Tin. Lin, Y. H. Chen, M. H. Chen, Y. J. Lu, C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **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, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 167 (2004)
89. T. Y. Cho, C. L. Lin, and C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 111106 (2006)
90. P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim, G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, *J. SID 05*, **13**, 393 (2005)
91. A. Werner, M. Burghart, S. Murano, O. Schneider, T. Stübinger, Michael Limmert, Jan Blochwitz-Nimoth, *SID 06 Digest*, 1099 (2006)
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. I. R. Laskar and T. M. Chen, *Chem. Mater.*, **16**, 111 (2004)
95. I. R. Laskar, S. F. Hsu, T. M. Chen, *Polyhedron*, **25**, 1167 (2005)
96. I. R. Laskar, S. F. Hsu, T. M. Chen, *Polyhedron*, **24**, 881 (2005)
97. S. F. Hsu, I. R. Laskar, T. M. Chen, S. W. Hwang, C. H. Chen, *Proceedings: International Display Manufacturing Conference & Exhibition*, 694 (2005)
98. Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett*, **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，民國 94 (2005)
100. C. C. Chang, J. F. Chen, S. W. Hwang and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett*, **87**, 253501 (2005)
101. J. W. Ma, S. W. Hwang, C. C. Chang, S. F. Hsu, C. H. Chen, *SID 06 DIGEST*, 964 (2006)



## Biography

**Pu-Cheng Yeh** was born in Maio-Li, Taiwan in 1979. He received the B.S. degree in Electronic Engineering from National Taipei University of Technology (NTUT), Taipei, Taiwan in 2002. 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.

