

國立交通大學

電子物理研究所 博士論文

高效率有機電激發光元件之研究
Study of the highly-efficient organic
electro-luminescent devices

研究生：張展晴

指導教授：陳金鑫教授

指導教授：陳振芳教授

中華民國九十五年二月

國立交通大學

研究所博士班

論文口試委員會審定書

本校電子物理系博士班 張展晴 君
所提論文 高效率有機電激發光元件之研究

合於博士資格水準，業經本委員會評審認可。

口試委員： _____

張子中

劉錫洲

張國良

楊賜麟

李威儀

指導教授：陳金鑫 陳拓芳

系主任：朱仲夏 教授

中華民國 95 年 2 月 24 日

**Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University**

Taiwan, Republic of China

February 24, 2006

We have carefully read the dissertation entitled

Study of the highly-efficient organic electro-luminescent devices

submitted by Chan-Ching Chang in partial fulfillment of the requirements of the degree of **DOCTOR OF PHILOSOPHY** and recommend its acceptance.

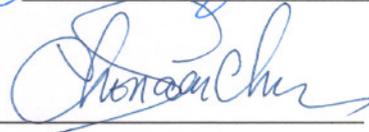
利錦昌 Vincent Jaw 許世強 Sulin Yang
趙子中 Vincent Jaw 林偉一
潘家偉 Gary

Thesis Advisor :



Jen-Jang Chen

Director of Institute of Electrophysics :



致謝

本論文得以完成，首先要感謝的是陳金鑫與陳振芳老師，四年來在學業上的教誨與生活上的照顧，讓我在交大的研究生活學習到正面積極的處事態度。更要感謝黃孝文博士，在研究上的討論使我獲益良多，以及謝明達、朱達雅、李孟庭、鄭榮安、溫世文、李世男、吳曜杉、徐士峰、何孟寰、朱達雅、蔡志鴻、廖啟宏、張家銘、葉治明、馬嘉偉與陳思邑在實驗上的量測與幫忙。另外也感謝 MBE 實驗室的學弟妹們在日常生活的照顧與幫忙。

感謝媽媽與老婆給我的支持，更感謝兩位姐姐幫我照顧三個寶寶，使我無後顧之憂地在學業上努力，謹以此論文獻給你們。



摘要

在這論文中我們製作高效率串聯式有機二極體元件，以連接層整合兩個綠光與白光元件於一垂直結構。我們也製作一種 *p-i-n* OLED，包含了 *p*-型摻雜層使用無機氧化物 WO_3 ，摻雜電洞傳輸層 2-TNATA。

製作高效率串聯式有機二極體元件之結構使用 $\text{ITO}/\text{CuPc}/\text{NPB}/\text{C545T}:\text{Alq}_3/\text{Alq}_3/\text{Mg}:\text{Alq}_3/\text{WO}_3/\text{NPB}/\text{C545T}:\text{Alq}_3/\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$ 。我們發現串聯式元件的發光效率可以被 WO_3 的厚度所控制。串聯式元件的 WO_3 薄膜厚度為 4 nm，在電流密度 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 時發光效率可以達到 $34.9 \text{ cd}/\text{A}$ ，幾乎是傳統元件 ($\text{ITO}/\text{CuPc}/\text{NPB}/\text{C545T}:\text{Alq}_3/\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$) 的四倍，比較所有的研究報告這種倍增效應是從未被發現，其外部量子效應約為 8.8%，以及擁有飽和的綠光顏色 ($\text{CIE}_x = 0.33$ ， $\text{CIE}_y = 0.64$)，是很好的螢光染料摻雜有機發光元件。我們也證明電子注入層 $\text{Mg}:\text{Alq}_3$ 對於增強發光效率是必需的。此研究結果可以來證實串聯式元件是一種高發光效率且高生命期的有機二極體元件。

兩種串聯式白光有機的發光二極體 (OLEDs)，使用 $\text{Mg}:\text{Alq}_3/\text{WO}_3$ 連接層連接。當分別的藍色與黃光的 OLEDs 的串聯時，(CIE) 對視角是很敏感，然而連結兩發出白色的 OLEDs 的串聯元件則變化較少。在串聯元件 WO_3 厚度為最佳 5nm 時，亮度效率是單個元件的三倍。包括兩白色螢光的 OLEDs 可以產生最大的效率 $22 \text{ cd}/\text{A}$ ，並且在最初亮度 $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ 的半衰期是超過 80,000 h。

我們也成功地使用連接層 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 來串聯兩個元件，並探討了串聯式結構的光電特性，因此將探討 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 之光電特性，並製作一種測試元件，量測其電特性，深入討論連接層的物理機制。我們發現連接層是 $p-n$ 介面，穿遂物理機制是 Fowler Nordheim 穿遂模型。我們也將使用 $p-n$ 介面製作穿遂式有機發光元件 (TJOLED)，此種穿遂介面可以增長元件壽命，提升電洞注入。我們論證了 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 異質介面，在逆向偏壓時是一種 Fowler Nordheim tunneling 模型扮演著歐姆接觸的功能，這種穿遂介面可以改善元件的電洞注入，由 ITO 注入 NPB 的效率，也可以增長元件的壽命，這種原因也許歸因於 ITO 與 NPB 介面之間的位障降低及粗糙度變好導致更均勻的介面電場分佈。

最後，我們製作一種 $p-i-n$ OLED，包含了無機氧化物 WO_3 ，與電洞傳輸層 2-TNATA 共蒸鍍來形成 p -型摻雜層，並以 *tris*(8-quinolinolato)aluminium (Alq_3) 當作發光層來討論光電特性，目的在於取代高揮發性的 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 。除此之外，也將藉由改變摻雜濃度探討 2-TNATA: WO_3 層的特性與功能。我們製作一種 $p-i-n$ OLED，包含了 p -型摻雜層與 n -型摻雜層來提高載子的注入， Alq_3 發光元件在 100 cd/m^2 時電壓為 3.1 V，發光功率效率可以達到 3.5 lm/W。我們以導納頻譜分析 NPB- Alq_3 雙異質接面有機發光二極體中的 NPB 摻雜入 tungsten oxide (WO_3) 後的電特性影響。由變溫導納頻譜的量測分析得知，將 WO_3 的摻雜濃度由 0 到 16% 可以增加 NPB 層中的電洞濃度由 1.97×10^{14} 到 $1.90 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，並且同時降低 NPB 層中電阻的活化能由 0.354 到 0.176 eV。

由以上的實驗數據可得知摻雜 WO_3 之候會造成ITO與NPB界面的能帶彎曲度增加，藉由此介面所產生的narrow depletion region使得電洞更易於從ITO經由穿遂進入NPB層中。此現象得以解釋改善電洞注入特性的原因。由實驗數據並且得到NPB層隨 WO_3 參雜濃度的增加，可以有效的降低電阻，進而得到降低元件中歐姆損耗的現象。



Abstract

In this thesis, we report on the fabrication of multilayer organic light emitting diodes (OLEDs) with high electroluminescent (EL) yield by integrating two units of green and white emissive devices in series. We also demonstrate *p-i-n* organic light-emitting diodes (OLEDs) incorporating a *p*-doped transport layer which comprises tungsten oxide (WO_3) and 4,4',4''-tris(*N*-(2-naphthyl)-*N*-phenyl-amino)triphenylamine (2-TNATA).

The architecture of the multilayer OLEDs used in the experiment is ITO/CuPc/NPB/C545T:Alq₃/Mg:Alq₃/WO₃/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/LiF/Al. We found the efficiency of the two-unit device can be controllable by the thickness of WO₃. The two-unit device with 4 nm WO₃ produces the highest luminance efficiency of 34.9 cd/A at 20 mA/cm², which is around thrice of that of the controlled single-unit device (ITO/CuPc/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/LiF/Al). Compared to research reported to date, the “amplification effect” discovered in our device is a rather unexpected result. The external quantum efficiency of 8.8%, with a near saturated Commission Internationale d’Eclairage coordinates (CIE_x = 0.33, CIE_y = 0.64), is one of the best ever reported for a fluorescent dye-doped OLEDs. We also demonstrate the electron injection layer of Mg:Alq₃ is a necessary component for the enhancement of EL efficiency. These results may prove to be an effective method to enhance the efficiency as well as the lifetime of current OLEDs.

Two types of tandem organic light-emitting diodes (OLEDs) with white-light emission have been developed by using Mg:Alq₃/WO₃ as the interconnecting layer. While the Commission Internationale d’Eclairage (CIE) coordinates of the tandem device with individual blue and yellow-emitting OLEDs was sensitive to the viewing angle and the operating time, tandem

device connecting two white-emitting OLEDs was considerably less. At an optimal WO_3 thickness of 5 nm, the tandem 2-unit device produced thrice higher luminance efficiency than that expected of a single-unit device. A maximum efficiency of 22 cd/A was achieved by the tandem device comprising two white-fluorescent OLEDs, and the projected half-life under the initial luminance of 100 cd/m^2 was over 80,000 h.

We also demonstrate enhanced hole-injection and lower driving voltage in vacuum-deposited organic light-emitting diodes (OLEDs) with a tunneling junction composed of the $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ layer. We propose the laminated $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3/\text{NPB}$ functions as a Fowler-Nordheim tunneling junction, which leads to efficient carrier injection by tunneling and improves the electric contact between ITO and NPB. The improvement of operational stability in TJ-OLED may be attributed to the distribution of applied field in interface or the reduction in the contact resistance of ITO and NPB interface and its planarization .

Finally, we demonstrate *p-i-n* organic light-emitting diodes (OLEDs) incorporating a *p*-doped transport layer which comprises tungsten oxide (WO_3) and 4,4',4''-tris(*N*-(2-naphthyl)-*N*-phenyl-amino)triphenylamine (2-TNATA) to replace the volatile $\text{F}_4\text{-TCNQ}$. We propose the 2-TNATA: WO_3 composition functions as a *p*-doping layer which significantly improves hole-injection and conductivity of the device that leads to the fabrication of Alq_3 based *p-i-n* OLEDs with long lifetime, low driving voltage (3.1 V), and high power efficiency (3.5 lm/W) at 100 cd/m^2 . The effect of tungsten oxide (WO_3) incorporation into the 1,4- bis[*N*-(1-naphthyl)-*N'*-phenylamino]-4,4' diamine (NPB) layer is investigated in NPB- Alq_3 heterojunction organic light-emitting diodes. The admittance spectroscopy studies show that increasing the WO_3

concentration from 0 to 16 % can increase the hole concentration of NBP layer from 1.97×10^{14} to $1.90 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and decrease the activation energy of the resistance of the NPB layer from 0.354 to 0.176 eV. Thus, this incorporation reduces the ohmic loss and increases the band bending in the NBP layer near the interface, resulting in an improved hole injection via tunneling through a narrow depletion region.



總目錄

中文摘要	I
英文摘要	V
總目錄	VIII
圖表目錄	X
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 研究動機與構想	3
1-3 章節提要	5
第二章 理論基礎與文獻回顧	6
2-1 有機分子發光理論	6
2-2 有機電激發光元件發光原理	6
2-3 元件結構與載子注入	7
2-3-1 元件結構	7
2-3-2 載子注入與傳送	10
2-4 串聯電阻對導納(admittance)量測的影響	14
參考文獻	15
第三章 串聯式有機電激發光二極體元件之製作與研究	22
3-1 前言	22
3-2 綠光串聯式元件結構設計與製作	23
3-2-1 綠光串聯式元件與傳統元件的特性比較	24
3-2-2 光學長度對串聯式元件的影響	26
3-2-3 結論	28
3-3 白光串聯式元件結構設計與製作	28
3-3-1 白光串聯式元件的製作	30
3-3-2 白光串聯式元件的視角特性與元件壽命	31
3-3-3 結論	32
3-4 雙面有機電激發光顯示器之製作	33
3-4-1 上發光元件之製作	33
3-4-2 雙面顯示器之製作	33
3-4-3 結論	34
參考文獻	35
第四章 Mg:Alq ₃ /WO ₃ 穿遂界面的電特性與元件應用	58
4-1 前言	58
4-2 Mg:Alq ₃ /WO ₃ 之光電特性研究	58
4-2-1 WO ₃ ;NPB 之吸收光譜分析	58

4-2-2 Mg:Alq ₃ /WO ₃ 之電特性研究	59
4-2-3 結論	60
4-3 以 Mg:Alq ₃ /WO ₃ 來製作穿遂式有機發光元件(TJOLED)	60
4-3-1 穿遂式有機發光元件(TJOLED)的製作	60
4-3-2 穿遂式有機發光元件與傳統元件的比較	62
4-3-3 結論	63
參考文獻	64
第五章 <i>p</i> -型摻雜層的研究與元件應用	75
5-1 前言	75
5-2 使用 2-TNATA:WO ₃ 摻雜層的高效率有機發光元件	75
5-2-1 <i>p</i> -型摻雜層(2-TNATA:WO ₃)的電洞注入特性	77
5-2-2 <i>p-i-n</i> 高效率有機發光元件	77
5-2-3 結論	79
5-3 以導納頻譜分析 WO ₃ 摻雜入 NPB 之電特性影響	79
5-3-1 導納頻譜量測與等效電路模型分析	80
5-3-2 <i>p</i> -型摻雜層 NPB:WO ₃ 的變溫導納頻譜分析	81
5-3-3 結論	83
參考文獻	84
第六章 總結論	98



圖表目錄

圖(2-1) 有機半導體的分子能階與發光機制	18
圖(2-2) 有機半導體的分子能階與發光機制	19
圖(2-3) 多層發光元件 multi-photon-emitting (MPE) Device	20
圖(2-4) 有機測試元件之電容與電阻的等效模型	21
圖(3-1 a)傳統元件(control device)的結構，串聯式元件 (2-units device)結構 (3-1 b)	39
圖(3-2) (○)傳統元件和(■)WO ₃ 厚度(10 nm)的串聯式元件之電激發光譜	40
圖(3-3) (○)傳統元件和(■)WO ₃ 厚度(10 nm)的串聯式元件在電流密度 20 mA/cm ² 時的 J-V-L 特性	41
圖(3-4) (○)傳統元件和(■)WO ₃ 厚度(10 nm)的串聯式元件發光效率與電流密度之關係圖，插圖為發光功率效應與電壓的關係圖	42
圖(3-5) 四種不同連接層的串聯式元件 J-V-L 特性	43
圖(3-6) 四種不同連接層的串聯式元件之發光效率對電流密度的關係圖	44
圖(3-7) 六個 2-unit devices 其 WO ₃ 薄膜厚度為 1、2、4、12、21 和 30 nm 的發光效率與電流密度關係圖	45
圖(3-8) 六種不同 WO ₃ 薄膜的元件 EL 與半高寬的特性曲線	46
圖(3-9) 元件在驅動電流為 20 mA/cm ² 的元件穩定測試圖	47
圖(3-10) (a) 傳統白光元件(Control device)與兩種白光串聯式元件 (b)Device 1 和(c)Device 2	48
圖(3-11) 白光有機發光元件在不同視角量測的電激發光譜圖(EL)	49
圖(3-12) 量測白光有機發光元件垂直玻璃的 EL 強度與元件視角特性	50
圖(3-13) 白光有機發光元件的 CIE x, y 與視角的關係圖	51
圖(3-14) 白光有機發光元件的發光效率與亮度的關係	52
圖(3-15) 白光有機發光元件的電流密度與電壓關係	53
圖(3-16) 白光有機發光元件的壽命測試，固定電流密度 20 mA/cm ²	54
圖(3-17) 雙面顯示有機發光元件結構	55
圖(3-18) 雙面顯示元件之電激發光譜圖	56
圖(3-19) 5x5 被動式矩陣雙面有機電激發光顯示器的離型	57
圖(4-1 a) NPB、V ₂ O ₅ 、NPB:FeCl ₃ 與 NPB:V ₂ O ₅ 薄膜在石英玻璃上的 UV-Vis-NIR 吸收光譜圖	66
圖(4-1 b) 200 nm 的 NPB、WO ₃ 、與 NPB:WO ₃ 薄膜在石英玻璃上的 UV-Vis-NIR 吸收光譜圖	66
圖(4-2 a) 測試元件(T-1)的結構	67

圖(4-2 b) 測試元件(T-2)的結構	67
圖(4-3) 測試元件(T-1)與(T-2)的電流與電壓量測	68
圖(4-4) 測試元件(T-2)的電流與電壓，變溫 100k、200k 及 330k 量測	69
圖(4-5) 所示為傳統元件與串聯式元件之理想模型	70
圖(4-6) 穿遂式有機發光元件(a)與傳統元件(b)的結構	71
圖(4-7) 四種元件的電流與電壓關係：None (未加入)、Mg: Alq ₃ 、WO ₃ 及 Mg: Alq ₃ / WO ₃ 穿遂式有機發光元件	72
圖(4-8) 四種元件在電流密度 20 mA/cm ² 的發光功率效率與電壓的關係：四種不同 WO ₃ 厚度的元件，分別 5 nm(TJ-B1)、10 nm(TJ-B2)、20 nm(TJ-B3) 及 40 nm(TJ-B4)	73
圖(4-9) 為穿遂式有機發光元件與傳統元件的壽命測試	74
圖(5-1) 200 nm 的 2-TNATA、WO ₃ 、與 2-TNATA:WO ₃ 薄膜在石英玻璃上的 UV-Vis-NIR 吸收光譜圖	87
圖(5-2) WO ₃ 摻雜濃度元件的電流與電壓關係如圖，圖(5-2)中的插圖為元件的結構	88
圖(5-3) <i>p-i-i</i> 元件 Device A、B、C 和 D (WO ₃ 摻雜濃度分別是 0、17、33 和 50%)， <i>p-i-n</i> 元件 Device E 之結構圖	89
圖(5-4) 元件 A、B、C 和 D 在電流密度 20mA/cm ² 時的電壓與發光功率效率關係圖	90
圖(5-5) 元件 A、C 和 E 的電流密度與電壓關係圖	91
圖(5-6) 元件 A、C 和 E 發光功率效率與輝度的關係圖	92
圖(5-7) 元件 A 和 E 在驅動電流為 20 mA/cm ² 的元件穩定測試圖	93
圖(5-8) 元件 A 在 300 K 偏壓為 0V 下的電容-頻率(C-F)與電導-頻率(G-F)的量測實驗數據	94
圖(5-9) 不同 WO ₃ 摻雜濃度元件 G/F 與 F 的關係	95
圖(5-10) WO ₃ 摻雜濃度元件的電阻與量測溫度倒數的函數，插圖為元件的電流與電壓關係	96
圖(5-11) 元件 A、B、C、D 的 ITO 與 NPB 的能帶圖	97
表(3-1) 傳統元件與串聯式元件在電流密度 20 mA/cm ² 時的光電特性	37
表(3-2) 不同 WO ₃ 厚度的串聯式元件之光電特性	38
表(4-1) 穿遂式元件與傳統元件之電特性	65
表(5-1) Device A、C 及 E 在電流密度(20mA/cm ²)的光電特性	85
表(5-2) 不同摻雜層的電特性	86

第一章

緒論

1-1 前言

目前以主動式有機發光顯示器(AMOLED)來製作電視的技術越來越受到注重，因為 AMOLED 有很多優點都超越液晶顯示器(LCD)與電漿顯示器(PDP)，但是至今仍存在著幾種量產化的問題需要去克服。其中最為重要的分別是：製作大尺寸方法需要改進、AMOLED 的結構設計，及 OLED 效率與壽命提升。除此之外 AMOLED 的價格更應該低於 LCD 與 PDP，才具有競爭力。

目前製作大尺寸的 AMOLED 的方法有三種，但是仍存在著一些問題。

1. 熱蒸鍍法：這種方法通常應用在製作小分子有機發光元件(OLED)。優點是高產出率(High throughput)，及使用線蒸鍍源可以製作大尺寸面板。但缺點是 RGB 的畫素(patterning)需要使用金屬遮罩(mask)，在熱蒸鍍製作時 mask 會有對位與張力應變等問題。
2. 噴墨列印技術(Inkjet printing)：這種方法通常應用在製作高分子有機發光元件(PLED)。優點是高產出率，及使用線性印刷可以製作大尺寸面板。但缺點是印刷薄膜的均勻性與噴頭的穩定性等問題。
3. 雷射熱轉印方法 LITI(Laser Induced Thermal Imaging)：目前此種方法仍是 3M 公司與三星電子的專利，於 2005 年的 SID 會議上展出以 LITI 方式製作的 17” AMOLED 顯示器，此技

術的優點是高產出率，及使用線性製程可以製作大尺寸面板。有更多優點如：乾製程技術與高解析度。但缺點是雷射的穩定度、雷射光產生的局部熱效應，與專利問題。

在製作 AMOLED 的結構設計也是非常重要的，需要考量有機元件與 TFT 的搭配，目前新發展的設計方法有三種：

1. 下發光(Bottom emission)：此種方法較為傳統，OLED 的陽極與 TFT 的電極連接，製作方便，但是只能製作低解析度的面板。
2. 上發光(Top emission)：此種方法需要透明陰極技術，需要更多的光學設計，可以製作解析度較高的面板。
3. 反轉式發光(Inverted type emission)：此 OLED 的陰極與 TFT 的電極連接，所以稱為反轉式。然而此種方法需要透明陰極技術製作下發光元件，透明陽極技術製作上發光元件。需要更多的光學設計。可以製作解析度較高的面板，其特殊優點是可以搭配 n 型非晶矽薄膜二極體(n type a-TFT)。

以上的製程技術與 AMOLED 的結構設計都各有優缺點，目前國際面板大廠都分別發展不同的技術，值得注意的是，大家正期待著三星於 2006 年的 SID 會議上公佈 40" WXGA AMOLED TV 的製程技術，此將成為一個重要的風向球。

然而在 OLED 本身更存在著一些迫切欲解決的問題，例如：

1. 壽命需要提升：可以改善元件的結構、更穩定的有機材料、封裝技術及更成熟的製程設備。

2. 發光效率提高：高效率的有機材料及元件結構的改善。
3. 製造成本降低：便宜的材料、量產化的製程設備及製造良率提升。

由以上可以隱約看到只要尋找到適合量產的方法，與改善 OLED 的特性，在不久的未來將就可以量產出高品質、低價格的 AMOLED 產品。

1-2 研究動機與構想

目前 OLED 最迫切的問題之一是如何提升元件的發光效率，然而發光效率有兩種，一種是發光效率或是電流效率(current efficiency)，另一種是發光功率效率(power efficiency)。為了解決 OLED 的發光效率問題，本論文首先將藉由串聯式元件的結構設計來製作高發光效率的元件，在相同的電流密度注入之下，元件的發光效率可以高達兩倍以上。並對串聯式元件與傳統元件比較，探討其光電特性與元件壽命。更進一步製作串聯式白光有機發光二極體(Tandem WOLEDs)。最後應用串聯元件的技術製作一種新的雙面顯示元件。

其次探討串聯式元件裡的連接層之光電特性，並深入討論此連接層的物理機制。最後將製作新的 p -型摻雜電洞傳輸層(2-TNATA:WO₃)來改善電洞注入與傳輸能力，期望能降低元件的操作電壓，提高元件的發光功率效應。使用 p -型摻雜層製作 $p-i-i$ 與 $p-i-n$ 元件，並比較其光電特性，期望能製作出具有低電壓與高發光功率效率特性的 $p-i-n$ 元件。將經由吸收光譜量測與導納頻譜分析，深入探討 p 型摻雜層的光電特性。

1-3 章節提要

本論文之章節名稱與內容大綱如下：

第一章：緒論

主要說明目前有機電激發光二極體的最近發展與研究方向，以及本論文的研究動機與構想。

第二章：理論基礎與文獻回顧

詳細說明有機電激發光二極體的基礎理論，首先說明有機材料的分子理論，以及發光元件的發光原理，接著介紹元件結構與載子注入，最後介紹電容與電壓量測理論。

第三章：串聯式有機電激發光二極體製作與特性之研究

擬利用串聯原理，將螢光 OLED 串聯。首先我們會使用新的 Mg:Alq₃/WO₃ 連接層製作綠光串聯式元件，並與傳統元件的特性比較。其次探討光學長度(Optical length)對串聯式元件的光學特性影響。更進一步製作兩種串聯式白光有機發光二極體(Tandem WOLEDs)，並探討白光元件的視角特性與元件壽命。最後應用串聯元件的技術製作一種新的雙面顯示元件。

第四章：Mg:Alq₃/WO₃ 穿遂介面的電特性與元件應用

探討 Mg:Alq₃/WO₃ 之光電特性，並製作一種測試元件，量測其電特性，深入討論此連接層的物理機制。我們發現連接層是 *p-n* 介面，穿遂物理機制是 Fowler Nordheim 穿遂模型。我們也將使用 *p-n* 介面製作穿遂式有機發光元件(TJOLED)，此種穿遂介面可以增長元件壽命，提升電洞注入。

第五章：*p*-型摻雜層的研究與元件應用

我們製作新的 *p*-型摻雜電洞傳輸層(2-TNATA:WO₃)，探討其

電洞注入與傳輸能力。應用此 p -型摻雜層製作兩種 $p-i-i$ 與 $p-i-n$ 元件並比較其光電特性，發現可藉由 p -型摻雜層來降低 ITO/HTL 介面的位障， $p-i-n$ 元件具有低電壓與高發光功率效率的特性。另一方面將以導納頻譜分析 WO_3 摻雜入 NPB 之電特性影響。

第六章：總結論



第二章

理論基礎與文獻回顧

2-1有機分子發光理論

有機材料的分子軌域是由原子軌域的疊加，在每個分子軌域上可以存在兩個自旋相反的電子，然而大部份的電子都會由最低能階開始填滿，而電子位於最高佔有軌域(HOMO)的能階稱為基態(ground state, S_0)，如圖(2-1)，當分子吸收可見光或紫外光時，使得電子跳到較高的能階稱為激態(excited state)，電子通常經過內能轉換或振動鬆弛(relaxation)到最低位佔有軌域(LUMO)，多數的被激發的電子自旋方向與基態電子相反，則形成單一激態(singlet excited state, S_1)，很少數的激發的電子自旋方向與基態電子相同，則形成三重激態(triplet excited state, T_1)，這種電子會由激態(S_1)回到基態(S_0)，並將能階的能量差以光能的型式釋放，所放出的光能稱為螢光(fluorescence)，另外一種電子由激態(S_1)經系統間的跨越(intersystem crossing)到能階較低的三重激態(T_1)，再回到基態(S_0)，並將能階的能量差以光能的型式釋放，所放出的光能稱為磷光(phosphorescence)。

2-2有機電激發光元件之發光理論

發光二極體元件發光過程涉及激子的形成及衰退，前者包括了載子的發射、傳遞及再結合，而後者則伴隨著衰退途徑的輻射與非輻射的競爭，此與材料的螢光特性有關。故除使用高螢光效率的發光材料外，決定量子效率最重要的因素為，載子注入與電子電洞傳遞之平

衡；其中載子注入量與有機材料和電極間能障有關。一般有機電激發光元件(OLED)的陽極使用透明導電氧化膜，尤其是氧化銦錫(Indium Tin Oxide-ITO)，因為其透光率好，功函數(work function)高，能與有機材料的HOMO能階匹配，容易注入電洞。陰極通常選擇低功函數材料，例如：Ca，Mg，能與有機材料的LUMO能階匹配，容易注入電子。

當外加偏壓於OLED，於發光層處電子與電洞形成自旋激子，並復合發光，此種激態發光有兩種機率，25%的單重激發光或是75%的三重態激發光。所以單重態的有機發光二極體會有75%的三重態非放光的損失。然而對三重態有機發光二極體而言將會有非常高的發光效率，一般來說傳統的有機發光二極體外部量子效應的極限是5%，^[1]因此有許多研究企圖以開發磷光摻雜材料和元件來達到三重態激子發光效率。^[2-4]但是壽命仍是一大問題。而此論文研究的是單重態有機發光二極體。一個激子放出由激發態到基態能階差的光譜，這種復合發光稱為螢光光譜。當一個電子從激發態LUMO要遷回基態HOMO並釋放相當於此能階差的光波，因此可藉由發光層的能接差來發出不同顏色的光。

2-3元件結構與載子注入

2-3-1元件結構

基本發光結構是有機材料介於陽極與陰極之間，通常陽極為ITO (Indium Tin Oxide) 為一透明之導電膜以濺鍍或蒸鍍的方式附著在玻璃或塑膠基板上^[5]，陰極則為含有Mg、Al、Li、Ag等金屬或合金

[6]，單層元件基本組合為：玻璃基板/ITO /發光層/金屬電極。如圖(2-2)，元件在外加電場的驅動下，電子與電洞分別由陰極與陽極端注入，電子與電洞在發光層中再結合(recombination)，也就是電子由激發態躍遷到基態形成激子(exciton)，當其衰退時以放光來釋出能量，此即為有機電激發光之原理。由於很多OEL 材料它們電洞、電子的流動性(mobility)並不相同，因此會造成電洞、電子再結合的區域比較接近某一個電極，而當再結合區離電極越接近，電荷就越容易被金屬面所驟熄(quench)^[7]，如此一來則會大大減低了發光的效率。為了改善此種情況，最簡單的解決方式就是使用多層的結構。有機發光二極結構以及其特性如圖(2-2)所示。

(1) 多層發光二極體結構(multilayer)

一個多層的OLED 元件可分為下列幾個部分：玻璃基板(glass support)/陽極(Anode)/電洞傳輸層(Hole Transporting Layer, HTL)/發光層(Emitting Layer, EML)/電子傳輸層(Electron Transporting Layer, ETL)/陰極(Cathode)。這種多層結構的優點，首先就是能夠藉由HTL 和ETL 來增進電洞、電子的流動性，以修正再結合的區域。除此之外，由於HTL 與ETL 兩層之間所具有的界面能障(energy barrier)，在適當的電場下，電洞、電子會停留在這個界面附近，使得再結合的機率增加；而且這個界面能障還可以減低因電洞、電子相互穿過而中和在陽、陰極接觸面的能量消耗，故能夠大幅提高EL 的效率。然而，多層結構元件的操作電壓仍然很高，對顯示器而言不適合此種高電壓，高能量損耗的元件，故降低元件的能量損耗將有助於顯示器的廣泛應用。

(2) PIN結構

改善電極與有機材料之間的界面位障有助於提高電荷注入的效率，降低操作電壓，可以在電洞傳遞層與陽極間加入電洞注入層（Hole Injecting Layer, HIL），同樣地在電子傳輸層與陰極間加入電子注入層（Electron Injection Layer, EIL）。最近幾年更發展有機薄膜摻雜技術，在電洞傳遞層與陽極間加入 p -型摻雜層（ p -doping），同樣地在電子傳輸層與陰極間加入 n -型摻雜層（ n -doping），如此更能大幅地降低元件的操作電壓與提高發光效率。在下一節中會深入介紹 p -型摻雜層與 n -型摻雜層。當今以Leo教授的研究最為成功，^[8]是以 F_4 -TCNQ摻雜電洞傳輸層製作 p -型摻雜層，這種方法傳統上是把電洞傳輸層與強拉電子材料一起共蒸鍍，而這種摻雜材料例如：tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane (F_4 -TCNQ)^[9]或氧化劑 $SbCl_5$ 、^[10] $FeCl_3$ 、^[11] 及 iodine。^[12] 這些方法如同無機半導體材料一樣控制摻雜量來達到高效率元件，來降低ITO/HTL接面的位障，達到歐姆接面，進而增加電洞注入機率。

在 $p-i-n$ 元件結構的開發比較值得注意的是，2002年K. Leo等人提出使用 p -型摻雜層使用100-nm-thick MTDATA摻雜2 mol. %的 F_4 -TCNQ，^[13] n -型摻雜層使用Bphen摻雜Li，製作綠色螢光 $p-i-n$ 元件，以 Alq_3 當作發光層，在 100cd/m^2 可以達到2.55 V, 4 lm/W的效率。2004年K. Leo等人又提出使用 p -型摻雜層使用100-nm-thick N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine (MeO-TPD)-摻雜2 mol. %的 F_4 -TCNQ，^[14] n -型摻雜層使用Bphen摻雜Cs，製作綠色磷光 $p-i-n$ 元件，以TCTA:Ir(ppy)₃當作發光層，在 100cd/m^2 可以達到2.75 V, 45 lm/W的效率。隨後又提出一種綠色磷光雙發光層(D-EML)的 $p-i-n$ 元件，^[15]以磷光染料tris(phenylpyridine)iridium. 摻雜

TCTA與TAZ，在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 可以達到 2.65V ， $77\text{lm}/\text{W}$ 的效率。2005年K. Leo等人提出新的n-型摻雜層，^[16]摻雜源使用NDN-1來製作紅、綠、藍之上發光高效率p-i-n元件，在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 效率分別可以達到 $11\text{lm}/\text{W}$ 、 $70\text{lm}/\text{W}$ 、和 $8.4\text{lm}/\text{W}$ 。下發光白光p-i-n元件(color coordinates (0.35, 0.37))，在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 效率分別可以達到 $16.31\text{lm}/\text{W}$ 。

(3) 串聯式發光元件的結構

(Tandem OLED) 2003年Kido *et al.* 開發出另一種增加有機二極體元件的發光效率策略^[17]，如圖(2-3)所示，他們稱作多層發光元件“multi-photon-emitting (MPE)”，其使用Cs:BCP/ V_2O_5 來連接各個有機發光元件於垂直結構在，這種串聯式元件使用C545T當綠光螢光摻雜體，能夠在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 達到 $30\text{cd}/\text{A}$ 的發光效率，最近Liao等人，也提出一篇垂直式結構的有機二極體元件，他們使用不同的傳輸層和介面，包括N型($\text{Alq}_3:\text{Li}$)和P型($\text{NPB}:\text{FeCl}_3$)摻雜有機層，來連接單獨的電激發光元件，以C545T當綠光螢光摻雜體的三層串聯式元件，此元件發光效率是 $32\text{cd}/\text{A}$ 。^[18]

2-3-2 載子注入與傳送

關於電子電洞傳遞速率之平衡對於量子效率的影響，由於應用於發光二極體的有機材料，其內部電洞飄移率遠大於電子的飄移率，如此載子傳遞速度的不平衡會造成載子再結合率的降低，為了增進其發光效率，可於二極體的結構中添加電子傳遞層 (electron transport layer, ETL)，製作成多層結構的元件來增進其量子效率。然而外加载子的注入與傳輸對元件的特性是很重要的，有機材料

與電極介面的能障將影響元件的操作電壓與發光效率。為了降低陽極ITO與有機材料介面的位障，可以加入電洞注入層來降低元件之操作電壓。在電子傳輸層與陰極介面也可以加入電子注入層來幫助電子注入之介面位障。

(1) 電洞注入層

自從鄧青雲 and Van Slyke開發出兩層有機發光二極體(OLED)^[19]，在OLED的陽極材料，廣泛的使用導電特性良好，透明度高的金屬氧化模，其中又以Indium-tin-oxid(ITO)最被廣泛使用因為它不但具有導電性也有高穿透度而且又具有高功函數。然而使用ITO當作陽極電極仍然有許多缺點，如注入電洞與信賴性問題。解決這種問題最好的方法是改善ITO與HTL之間介面。方法如；(1)ITO表面改質(2)加入電洞注入層(3)加入*p*-型摻雜層。

1997年，吳忠幟等人使用氧離子電漿對ITO做表面處理，^[20]提高ITO表面功函數由4.6eV變成4.9eV。不過此種方法只能減少界面間的電洞注入位障。1999年Mason等人使用氧離子電漿方法，^[21]在紫外光加臭氧的環境下對ITO表面作處理，也可改善界面位障由4.6eV變成5.02eV，這兩種方法主要是在去除表面吸附的碳氫化合物，增加表面的氧濃度，提高陽極功函數。

解決電洞注入與信賴性問題的另一個方法，是於ITO與有機層之間界面插入電洞注入層，來提高電洞注入能力與發光效率，值得注意的是電洞注入層需要能降低界面位障，也需要在可見光區域是高穿透率，然而目前此種材料研究集中

於兩種方法，一是插入一個緩衝層提高電洞的穿遂機率，另一個方法是在陽極上形成一個 p 型摻雜的電洞注入層，來增加導電度與自由電洞濃度。在1996年Van Slyke使用CuPc作為電洞注入層，^[22]成功的解決元件穩定性的問題，但是此種元件仍然具有較高的操作電壓。然而在降低電壓方面，1999年Deng等人使用SiO當作緩衝層，^[23]被證實具有改善電洞從ITO注入NPB的能力。之後也發現許多的絕緣層也具有相同的效果，包括CF_x、^[24]AgO、NaCl、LiF、Si₃N₄和Al₂O₃。在這期間也已經被證明電子與電洞均可藉由絕緣緩衝層來提高載子注入，這理由是由於很薄（1~2 nm）的絕緣緩衝層誘發界面能階重新排列，降低界面的位障，並增加電洞穿遂界面的機率。然而也有人使用高功函數的半透明金屬或是金屬氧化物來當作電洞注入層，包括Ni、Pt、Cu、Pr₂O₃、Y₂O₃、CuO和NiO，^[25, 26]研究發現很薄的緩衝層或金屬氧化物薄膜確實可以降低操作電壓，但元件的穩定性並不理想，可能是受到薄膜表面粗造度影響，產生焦耳熱破壞元件的穩定性。

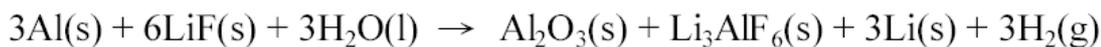
p 型摻雜在傳統 OLED 的電洞注入層，能夠改善電洞注入到電洞傳輸層的效果。2001年K. Leo等人首次開發出一種 p 型摻雜電洞注入層，使用之摻雜源是 tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane (F₄-TCNQ)，^[27]是一種很強的電子受體有機分子，將 F₄-TCNQ 摻雜入電洞傳輸層形成 p 型摻雜，這是因為 F₄-TCNQ 的電子親合力 electron affinity (EA)，非常接近主體 (Host) 的電子游離能 ionization potential (IP)，導致電子從主體 (Host) 的 HOMO 傳遞到

F_4 -TCNQ 的 LUMO，以致增加自由電洞，如此電洞注入層能與陽極達到很好的歐姆接觸來降低操作電壓，即使有很高的界面位障也能使得穿遂機率增大，提高電洞注入。但這種技術仍然存在一些問題例如低摻雜量的再現性與元件穩定性，以及 F_4 -TCNQ 材料本身穩定性不佳。

另一種 p 型摻雜方法是由日本山形大學 Kido 教授於 2002 年，^[28]開發出一種增加電洞注入的策略，他們利用 $FeCl_3$ 或 V_2O_5 與 NPB 摻混，並證明電荷轉移會在界面形成 $FeCl_3^- / NPB^+$ 或 $V_2O_5^- / NPB^+$ ，造成 p 型摻雜效果，他們提出一個證據，當 NPB 混合 $FeCl_3$ 或 V_2O_5 會產生新的吸收光譜在紅外波長 (800 to 2000 nm)。我們也證實此種現象也發生在其他金屬氧化層與有機物質的介面。

(2) 電子注入層

低功函數的金屬例如 Ca ,^[29] Mg ,^[30] Gd ^[31] 已經被使用在陰極，然而此種低的 IP 材料，在空氣下並不穩定非常容易起反應，所以一些穩定的金屬合金 Ca/Al , Mg/Ag , $Mg/MgAg$, 和 Gd/Al 也可以使用，^[32] Al (4.28eV), Ag (4.6eV) 化學性質較安定，但高功函數使得在金屬與有機介面位障相對較高，導致電子注入效率降低，故可藉由鍍上 LiF , SiO , Al_2O_3 , MgF_2 或是 CsF 絕緣層，^[33,34] 藉由此 EIL 可以有效降低操作電壓。Shaheen 等人提出了兩種可能的原因 (a) 絕緣層介面會形成電偶矩 (dipole moment)，導致位障降低。(b) 絕緣層例如 LiF , CsF 薄膜與 Al 金屬產生化學反應。Heil 等人利用二次離子質譜儀 (SIMS) 發現元件 Al 陰極中含有 Li 離子，可能主因是蒸鍍 Al 時與真空中殘存的水分子共同與薄膜 LiF 起化學反應，反應是如下



另一方面，如同 p -型摻雜層的方法一樣，在ETL摻雜具有推電子的材料，也就是摻雜物很容易給ETL電子，而形成 n -型摻雜層。通常這種摻雜物為鹼金屬Li、Cs，或是鹼金屬化合物CsF，研究均指出此種 n -型摻雜層有很好的電子注入效果。

2-4 串聯電阻對導納(admittance)量測的影響

由於以熱蒸鍍製作有機發光元件，其薄膜具有低載子漂移率與濃度極高的缺陷。一般來說了解此種高阻質材料飄移率的方法是利用飛行時間法(time of flight method, TOF)，此種方法是需要在透明ITO基板上成長1000 nm以上的有機薄膜，之後再蒸鍍電極，再以一脈衝雷射光束從ITO側照射，因此有機薄膜會產生激發的載子，此載子受到外加偏壓(E)會移動到金屬介面，由此移動時間(t)與薄膜厚度(L)，可以推算出載子的飄移率。然而導納(admittance)量測法，製作一個測試元件並以半導體理論為基礎，量測元件之電容與電阻的RC效應，除了可以得到材料薄膜的飄移率，也可得到載子濃度與電阻率，經過元件的變溫量測更可以求得摻雜能階的活化能。

如果對一元件送入一交流的小電壓訊號 $Ve^{i\omega t}$ ，元件會產生一個交流電訊號 $Ie^{i\omega t}$ ，導納即為

$$Y=I/V=G+i\omega C$$

導納(admittance)量測法不可避免地必須考慮串聯電阻對導納量測的影響，因為有機元件在電極金屬與有機材料之間有很大的串聯

電阻將會產生寄生效應(parasitic effects)，因此，當一個電容串聯一個電阻時，其阻抗值為

$$Z(\omega) = R + 1/(i\omega C), \text{ 導納為 } Y(\omega) = 1/Z(\omega) = G_R(\omega) + iC_R(\omega)$$

針對圖(2-4)的等效電路模型，可以推導出等效的電容隨頻率變化的方程式如下：

$$C(\omega) = \frac{C_0}{1 + (C_0^2 R_3^2 \omega^2)}$$

$$\text{其中 } C_0 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \left[1 + \frac{C_2 / C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 (C_1 + C_2)^2} \right]$$

此即為RC時間常數效應。

將測試元件在0V偏壓時，經C-F量測並作圖，可以由此得到相對應的頻率響應(ω inflexion)。並經由頻率響應方程式如下：

$$\tau^{-1} = \omega \text{ inflexion} = [R_1(C_1 + C_2)]^{-1}$$

以此導納(admittance)量測法可以求得有機材料 R_1 電阻值，並可得

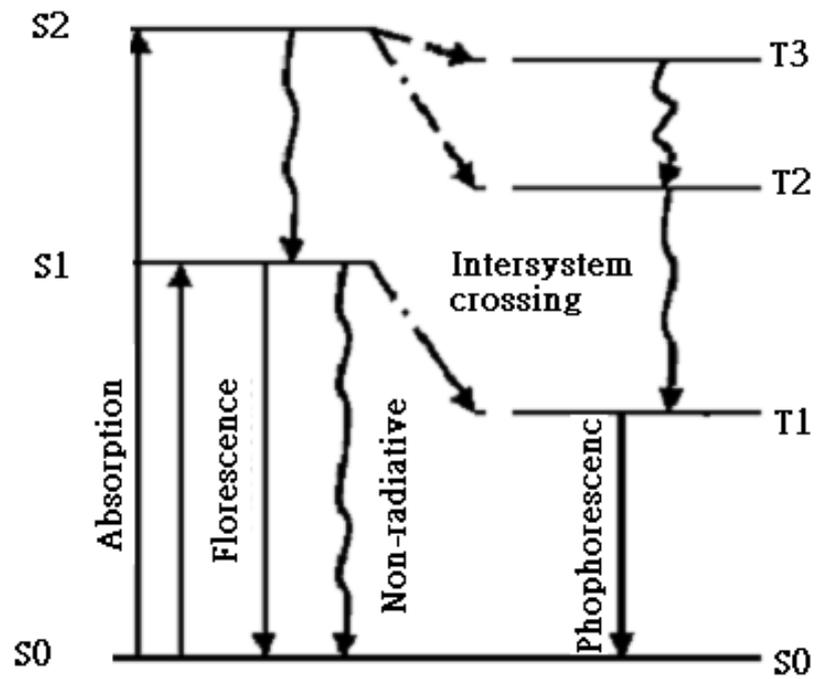
到電極金屬與有機材料之間的串聯電阻值。

參考文獻

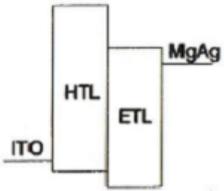
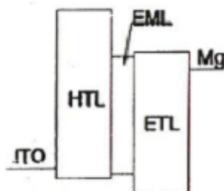
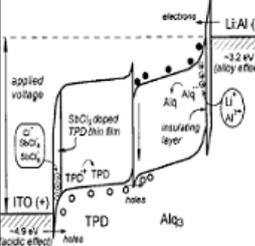
- 1 L. J. Rothberg and A. J. Lovinger: *J. Mater. Res.* **11**, 3174. (1996)
- 2 Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest and M. E. Thompson: *Science* **276**, 2009 (1997)
- 3 C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest: *J. Appl. Phys.* **90**, 5048 (2001)
- 4 Y. Kawamura, S. Yanagida and S. R. Forrest: *J. Appl. Phys.* **92**, 87 (2002)
- 5 Ishida, T.; Kobayashi, H.; Nakato, Y. *J. Appl. Phys.*, **73**, 4334. (1993)
- 6 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610. (1989)
- 7 Kelly, S. M.; *Flat Panel Displays Advanced Organic Materials*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- 8 M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3202 (1998).
- 9 J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 729 (1998).
- 10 C. Ganzorig and M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4211 (2000).
- 11 D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, and B. Francois, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1659 (1995).
- 12 F. Huang, A. G. MacDiamid, and B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2415 (1997).
- 13 T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi and J. Kido: *IDMC'03* 413. (2003)
- 14 L. S. Liao, K. P. Klubek and C. W. Tang: *Appl. Phys. Lett.* **84** 167. (2004)
- 15 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913. (1987)
- 16 C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1348(1997)
- 17 M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, *J. Appl. Phys.* **86**, 1999 (1999)
- 18 VanSlyke, S. A.; Tang, C. W.; Roberts, L. C. US Patent 4,720,432,1998.
- 19 B. Deng, X. M. Ding, S. T. Lee, and W. A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.* **74**, (1999) 2227
- 20 L. S. Hung, L. R. Zheng, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 673(2001)
- 21 W. P. Hu and M. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 806(2002)
- 22 I-Min Chan, Tsung-Yi Hsu, and Franklin C. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1899(2002)
- 23 Xiang Zhou,* Jan Blochwitz, Martin Pfeiffer, Andreas Nollau, Torsten Fritz, and Karl Leo, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 310(2001)
- 24 Jun ENDO, Toshio MATSUMOTO and Junji KIDO, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 358(2002)

- 25 J. M. Bharathan and Y. Yang, J. Appl. Phys. **84**, 3207 (1998)
- 26 M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmer, and A. Winnacke, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **68**, 387(1999)
- 27 S. C. Kim, S. N. Kwon, M. W. Choi, C. N. Whang, K. Jeong, S. H. Lee, J. G. Lee, and S. Kim, Appl. Phys. Lett. **79**, 3726 (2001)
- 28 M. Matsumura, A. Ito, and Y. Miyamae, Appl. Phys. Lett. **75**, (1999) 1042
- 29 L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, Appl. Phys. Lett. **70**, (1997) 152
- 30 X. Yang, Y. Mo, W. Yang, G. Yu, and Y. Cao, Appl. Phys. Lett. **79**, (2001) 563
- 31 J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Liu, Appl. Phys. Lett. **80**, 139 (2002)
- 32 G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, J. Appl. Phys. **95**, 5773 (2004)
- 33 G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, and J. Salbeck, Appl. Phys. Lett. **85**, 3911 (2004)
- 34 J. Birnstock, M. Hofmann, S. Murano, M. Vehse, and J. Blochwitz-Nimoth, Q. Huang, G. He, M. Pfeiffer, and K. Leo., SID Symposium Digest **36**, 40 (2005)

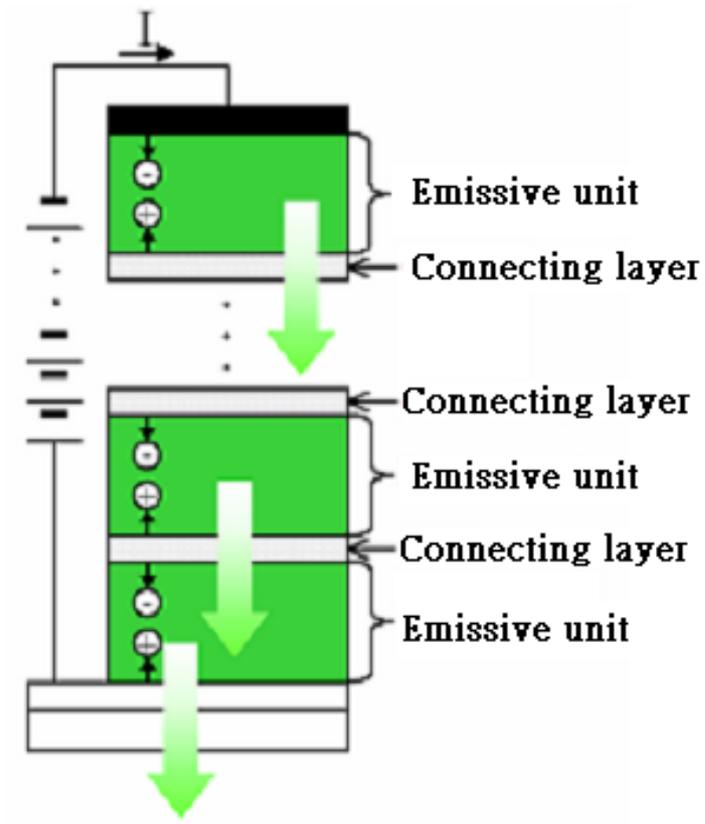




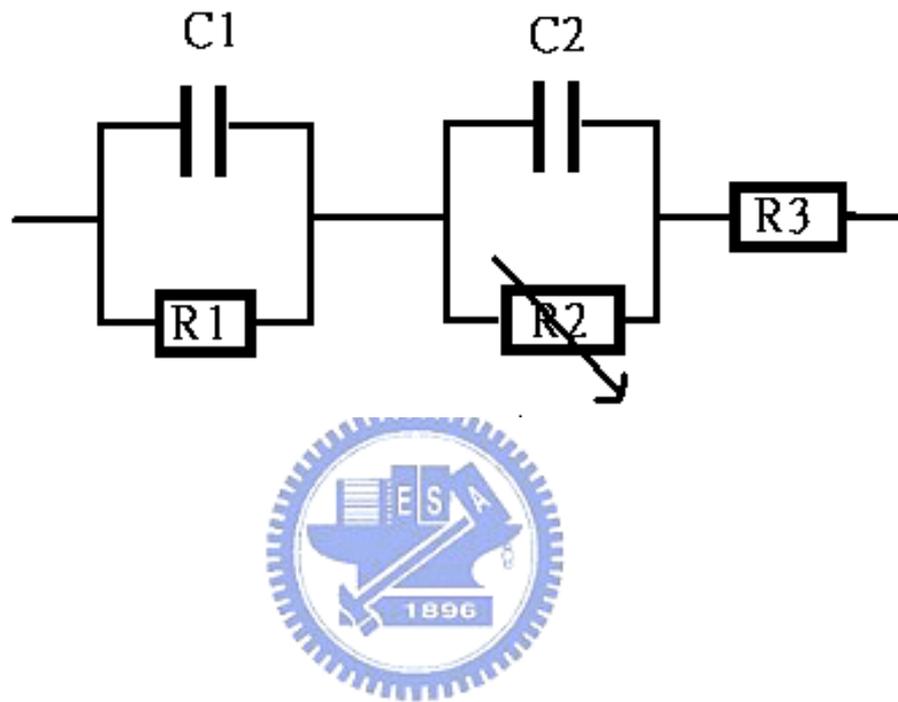
圖(2-1) 有機半導體的分子能階與發光機制

Structure	Double layer	Multilayer	PIN
Description	HTL/ETL	HTL/EML/ETL	HIL/HTL/EML/ETL/ EIL
Energy diagram			
Advantage	Confine e-h pair recombination at interface	Control color (R,G,B,W), efficiency, stability	Thicker OLED stack: Reduce drive voltage
Disadvantage	Higher voltage & short stability, efficiency	Higher voltage	manufacture : Cost, reliability,

圖(2-2) 有機半導體的分子能階與發光機制



圖(2-3) 多層發光元件 multi-photon-emitting (MPE) Device



圖(2-4) 有機測試元件之電容與電阻的等效模型

第三章

串聯式有機電激發光二極體製作與特性之研究

3-1 前言

有機電激發光 (OLED) 顯示器是現今最熱門的資訊商品之一，因為其具有輕薄短小、易於攜帶、工作電壓低、以及無幅射線等優點，適合大規模生產，所以逐漸取代傳統陰極射線管顯示器，成為電腦、PDA、監視器、投影機及筆記型電腦等螢幕的新寵。利用有機小分子產生電激發光是目前應用在平面顯示器上最有潛力的技術。但是有機螢光小分子受到電子自旋的影響，最大內部量子效率的極限是 25%。近年來無可否認的在 OLED 科學及技術上具突破性的關鍵發展之一，是 Forrest 和 Baldo 等人在 1998 年所發表的電激發磷光現象 (electrophosphorescence)，它使得一般常用於元件內摻雜物的內部量子效率可由 25 % 提升近 100 %，但由於磷光材料內常含有貴重金屬，純化也較困難，且對純度的要求也比螢光材料嚴格，成本也比螢光 OLED 來得高。因此本章節擬利用串聯原理，將螢光 OLED 串聯，使得在同樣電流下，突破材料本身發光效率的限制，得到更高的發光效率，此技術將使 OLED 的發光效率成倍數成長，壽命進一步提升，這將是很有潛力的新型應用。

首先我們使用新的 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 連接層製作綠光串聯式元件，並與傳統元件的特性比較。其次探討光學長度 (Optical length) 對串聯式元件的光學特性影響。更進一步製作兩種串聯式白光有機發光二極體 (WOLEDs)，並探討白光元件的視角特性與元件壽命。最後應

用串聯元件的技術製作一種新的雙面顯示元件。

3-2 綠光串聯式元件結構設計與製作

自從Tang and Van Slyke開發出兩層有機發光二極體，其中包括了電子發光層和電洞傳輸層，其增加了發光效率，^[1-4] 有很多學者在改善元件效能上付出很多努力，就像改善載子的傳輸平衡與激子發光的複合區域，^[5-7] 甚至提高螢光染料的發光效率來增加有機發光二極體的電激發光效率，如此也只能控制一小部分的電激發激子，因為只有25 %的單重激發光可以被電子所激發，而75 %的三重態激子實際是不會發光的。一般來說傳統的有機發光二極體外部量子效應的極限是5 %，^[8] 因此有許多研究企圖以開發磷光摻雜材料和元件來達到三重態激子發光效率。^[9-11]

日本山形大學Kido教授開發出另一種增加有機二極體元件的發光效率策略，他們稱作多層發光元件“multi-photon-emitting (MPE)”，其使用Cs:BCP/V₂O₅來連接各個有機發光元件於垂直結構在，^[12] 這種串聯式元件使用C545T當綠光螢光摻雜體，能夠在20 mA/cm²達到30 cd/A的發光效率，他們認為，V₂O₅與NPB在介面會形成(V₂O₅⁻ / NPB⁺)的載子產生層 (Charge generation layer)，他們提出一個證據，當NPB混合V₂O₅ (或FeCl₃)會產生V₂O₅⁻NPB⁺紅外波長(800 to 2000 nm)的吸收光譜，^[13] 當外加偏壓時分別於V₂O₅ 和NPB膜層中的電子和電洞，會分別注入兩邊的發光層，^[14] 最近Liao博士，也提出一篇垂直式結構的有機二極體元件，他們使用不同的傳輸層和介面，包括N型(Alq₃:Li)和P型(NPB:FeCl₃)摻雜有機層，來連接單獨的電激發光元件，以C545T當綠光螢光摻雜體的三層串聯式元

件，此元件發光效率是32 cd/A。^[15]

此章節中探討了多項製作高效率串聯式有機二極體元件(簡稱:串聯式元件)之技術，整合兩個綠光元件於一垂直結構，串聯式元件結構使用ITO/CuPc/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/Mg:Alq₃/WO₃/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/LiF/Al。在這章節中，我們提出新型兩層串聯式元件，ITO/CuPc/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/Mg:Alq₃/WO₃/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/LiF/Al，以Mg:Alq₃/WO₃來連接兩個發光元件，比較Kido教授與Tang博士的結構發現，我們使用鎂取代鋰或銫原子摻雜在有機薄膜中，這種鋰或銫原子摻雜都是很難控制的，因為容易氧化，所以需要特殊蒸鍍源與蒸鍍方式，我們發現Mg:Alq₃和WO₃都是很容易熱蒸鍍，而且擁有良好的光、電特性，我們也證明Mg:Alq₃電子注入層對電激發光的效率是不可缺少的，而且兩個單體元件的發光效率可以受到WO₃的膜厚來控制，與以前的研究比較，這種發光效率的倍增效應是一種少見的結果，這預期將提供給高亮度的電視以及照明用品一種新的製程方法。

3-2-1 綠光串聯式元件與傳統元件的特性比較

實驗基板為使用玻璃基板上成膜100nm厚的ITO，面電阻約為35 Ω/sq，ITO玻璃經過ACE和IPA以及去離子水以石英震盪器清洗，有機物質成膜前經過30秒的氧氣電漿處理表面，接著在10⁻⁷ Torr的環境下以蒸鍍機ULVAC SOLCIET OLED coater，而WO₃和LiF薄膜以熱蒸鍍法在真空10⁻⁶ Torr.下成膜。傳統元件(control device)的結構如圖(3-1 a)是[ITO/CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/5% v/v C545T:Alq₃ (37.5 nm)/Alq₃ (37.5 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)]

而串聯式元件(2-units device)結構如圖(3-1 b)是 [ITO/CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/5% v/v C545T:Alq₃ (37.5 nm)/Alq₃ (27.5 nm)/Mg:Alq₃ (10 nm)/WO₃ (x nm)/NPB (60 nm)/5% v/v C545T:Alq₃ (37.5 nm)/Alq₃ (37.5 nm)/LiF(1 nm)/Al (200 nm)]。其中Mg:Alq₃ 薄膜是使用共蒸鍍方法成膜，蒸鍍速率均為1 Å/s，所有元件使用橢圓儀來控制與校正膜厚，電激發光元件的發光區域為3×3 mm²，電流密度與電壓和發光亮度的量測是使用Photo Research PR650分光計和電源供應器(Keithley 2400)，穩定性量測的環境是控制在氮氣和氧氣小於1ppm，且在1大氣壓力下測試。

傳統元件和 WO₃ (10 nm)的串聯式元件之電激發光譜圖(EL)如圖(3-2)所示，兩者的光譜圖之最大峰值落在 526 nm，此螢光來自於 C545T 發光，圖(3-3)所示為 J-V-L 特性，在電流密度 20 mA/cm² 時驅動電壓分別為 11 和 18 V，輝度分別達到 2354 和 6401 cd/m²，在 J-V-L 圖中發現在高電壓時傳統元件的輝度和電流密度會趨近飽和，而串聯式元件則隨著電壓增加而持續增加發光效率。串聯式元件的發光效率與電流密度之關係如圖(3-4)所示，發現串聯式元件發光效率為(32 cd/A) 是三倍的傳統元件(11 cd/A)，在高電流密度(250 mA/cm²)時發光效率可以達到 40 cd/A，如圖(3-4)中的插圖所示，串聯式元件發光功率效率也同樣的增加，表(3-1)綜合兩種元件在電流密度 20 mA/cm² 時所有的特性，有關串聯式元件的重要因素將在以下討論。

關於 Kido 先生提出的理論，NPB 有可能會與 V₂O₅ 或 FeCl₃ 參與反應，在界面形成載子傳輸複合層(Charge transfer complex)，當外加高電場驅動時電子與電洞分別注入相對的單元體，如此增加

電流密度也增加了複合放射，在圖(3-5)所示，四種不同連接層的串聯式元件 J-V-L 特性，看來沒有 WO_3 薄膜的串聯式元件，其增加的雙層有機薄膜導致了電壓的上升，這意味著在 WO_3 和 NPB 的介面對載子的注入是非常重要的如同 V_2O_5 連接 NPB，串聯式元件其連接層是 $Mg:Alq_3/WO_3$ 擁有最大輝度 $1.2 \times 10^5 \text{ cd/m}^2$ ，如圖(3-5)所示。

圖(3-6)所示，為四個元件之發光效率對電流密度的關係圖，很明顯的只有使用 $Mg:Alq_3/WO_3$ 在串聯式元件當作連接層，發光效率才會大幅增加，而其它的只有少量增加，然而 $Mg:Alq_3$ 對本身元件的發光再吸收是不可能的，因為沒有足夠的吸收光譜與發光光譜重疊，而其他元件的效率少量增加，原因歸因於提高了載子平衡與載子復合，這樣的現象常見於一般的多層有機發光二極體。

鹼金族與鹼土族摻雜於有機薄膜扮演電子注入層已經被很多研究學者所報導，^[16-17]根據 Mg 摻雜 Alq_3 薄膜的光激發螢光光譜圖發現新的低電子能階，能階產生起因於 Mg 原子與 Alq_3 分子之間強大的交互作用，^[18-19]如此將降低電子注入的位障以及增加元件的發光特性，根據這個理由我們提出看法， $Mg:Alq_3$ 薄膜是不可缺少的，因為他改善了 WO_3 與 Alq_3 的能障，幫助電子注入到下一個元件。

3-2-2 光學長度對串聯式元件的影響

我們發現串聯式元件的發光效率可以被 WO_3 的厚度所控制。串聯式元件的 WO_3 薄膜厚度為 1 nm，在電流密度 20 mA/cm^2 時發光效率可以達到 42 cd/A，幾乎是傳統元件(ITO/CuPc/NPB/C545T: $Alq_3/Alq_3/LiF/Al$)的四倍，比較所有的研究報告這種倍增效應是從未被發現，其外部量子效應約為 12.6%，以及擁有飽和的綠光顏色(CIE x

= 0.27, $CIE_y = 0.68$)，是很好的螢光染料摻雜有機發光元件。我們也證明電子注入層 $Mg:Alq_3$ 對於增強發光效率是必需的。此研究結果可以來證實串聯式元件是一種高發光效率且高生命期的有機二極體元件。

以 Matsumoto 等人和 Liao 等人分別的報導，^[12,15] 都說提高亮度的方法是在垂直元件內增加更多的單元數，舉例來說， N 個單元數的元件發光效率通常是傳統元件的 N 倍，然而在我們的研究中發現一種相當有趣的”倍增效應”現象，我們以 WO_3 的膜厚當作研究元件特性的變因，分別製作六個 2-unit devices 其 WO_3 薄膜厚度為 1、2、4、12、21 and 30 nm，如圖(3-7)所示發光效率隨著電流密度增加而增加，也隨著 WO_3 薄膜變薄而增加， WO_3 薄膜厚度為 30-nm 的串聯式元件的發光效率是傳統元件的兩倍，不管如何發光效率在高電流密度時都會遞減，此現象是連接層在高電流時崩潰了。

此六個元件的光電特性整理於表(3-2)， WO_3 膜厚 1-nm 的串聯式有機二極體元件在電流密度為 20 mA/cm^2 時發光效率為 49.2 cd/A ，外部量子效率為 12.6%，而且擁有接近飽和的色座標為($x = 0.27$, $y = 0.68$)，然而此元件之驅動電壓值接近沒有 WO_3 薄膜的元件電壓值，這也許是因為 1-nm-厚的 WO_3 薄膜實際上是一層不均勻的薄膜， WO_3 膜厚 2-nm 的串聯式有機二極體元件的發光功率效率約為 6.8 lm/W ，比其他元件都好。

圖(3-8)所示為六個元件不同 WO_3 薄膜厚的電激光譜圖與半高寬，我們得到最大強度的波峰是相同的，但是半高寬隨著 WO_3 的膜

厚增加而變寬，這種半高寬變窄的效應也許來自於微共振腔 (microcavity effect) 的建設性干涉效應。^[20]

圖(3-9)所示，封裝完的元件在驅動電流為 20 mA/cm^2 的穩定度，測量環境的氫氣與氧氣控制在小於 1ppm 的環境下。 WO_3 膜厚 4-nm 的串聯式元件其半衰期比 WO_3 膜厚 21-nm 的串聯式元件來得長，然而 WO_3 膜厚 4-nm 的串聯式元件初始亮度是傳統元件的三倍，假設以 Coulombic degradation 的理論 ($L_0 \times t_{1/2} = \text{constant}$)，^[21] 對一 L_0 為 100 cd/m^2 ， WO_3 膜厚 4-nm 的串聯式元件的半衰期 ($t_{1/2}$) 可以超過 40,000 h。

3-2-3 結論

一種新型的垂直結構元件，ITO/CuPc/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/Mg:Alq₃/WO₃/NPB/C545T:Alq₃/Alq₃/LiF/Al，串聯式有機二極體元件的光激發光可以由 Mg:Alq₃/WO₃ 薄膜來連接，這種製程是容易經由連續熱蒸鍍來製作，我們提出一個結論觀點，Mg:Alq₃ 薄膜易於注入電子到發光層，此層對增加發光效率是不可缺少的，WO₃ 薄膜的厚度也能夠改變發光效率，WO₃ 薄膜厚度為 1 nm 的串聯式有機二極體元件，其發光效率是傳統元件的四倍，而串聯式有機二極體元件的操作穩定度也實質的被改善。

3-3 白光串聯式元件結構設計與製作

有機電激發光元件 (OLEDs) 吸引很多人重視，因為他們擁有的特性是優於今天的大多數主流顯示器和照明光源。使用不同的有機螢光或磷光染料當發光層時，他們能發出各種顏色。然而不同的綠色、

藍色、和紅色高亮度效率的 OLEDs，以及低的元件能量損耗，和長的操作壽命，均已經陸續被研究發表，並且商品化正進行中。最近有機電激白光元件 (WOLEDs) 吸引相當多注意，因為最近被廣泛應用在全彩大尺寸 "maskless" 方面。藉由彩色率光片 (CF) 製作全彩顯示器，或者使用他們作為液晶顯示幕的背光源 (backlight)。對大尺寸的應用而言，WOLEDs 是具有高品質、低成本、薄及可以扭曲等特性，優於無機發光二極體 (LED) 或螢光燈。

然而純有機色料鮮少有放白光的，所以要得到發白光的元件，一般要將電激發光顏色以兩種或者三種原色的混合，分別得到兩波段或是三波段的白光。這種改變白光元件的結構和對白光的研究均已被報告。^[22-24]自從 Tang 博士在柯達首次提出後，用各種各樣的螢光或發磷光的染料組合製作白光元件，已經廣泛的被使用。例如；藉著控制激子 (exciton) 重新結合區域，或是利用發光體和客發光體之間的能量轉移來獲得色平衡的白色發光元件。^[25-26]雖然目前發磷光的 OLEDs 已經被證明有高效率的白光輝度，但是元件操作的可靠性仍然需要進一步研究。^[27]近期，另一個卓越的解決方法是由 Kido 教授在 IDMC '03 會議上提出，^[28]以分別串聯藍色和紅色元件，可以得到 CIE_{xy} 色度座標為 (0.36, 0.23) 的粉紅色光，利用這種串聯的設計可改變各樣的顏色，也不用擔心發光激子結合區域的潛在變化因素，導致不想要的發光顏色。而且，Kido 教授發現有 N 元件串聯時，發光效率通常是單個元件的 N 倍。這種得到非常高效率 WOLEDs 的方法是非常受人注目。不過，很少文章討論發光顏色的設計組合對白光元件的特性和穩定性的影響。

3-3-1 白光串聯式元件的製作

在這章節的研究裡，將製作兩種串聯式 WOLEDs 並與傳統元件比較，如圖(3-10)所示，包含了一層連接層 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 。在前面章節有提到 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 薄膜於可見區具有低吸收的特性，^[29] 所以它適合當作 WOLEDs 的連接層。

在實驗裡使用的基板與前處理，均與前章節敘述相同，這裡不再贅述。元件製作完成後，在 ITO 陽極施加 DC 偏壓，白色光源從玻璃面發射。如圖(3-11)所示，並且量測三個元件在不同視角量測的電激發光譜圖(EL)。傳統元件 (Control Device) 電激發光譜圖(EL)的範圍，在可見區有三個波峰 470、500 與 550 nm，此波峰分別來自發光層 DSAPh 與 rubren 的螢光，而且隨著視角不同具有穩定的色穩度。^[30] 相反的串聯式元件的光譜圖(EL)，在 500 和 550 nm 的電激發光光譜(EL)之強度隨著視角的增加而遞減。這現象不能解釋於發光層的再結合區域移動，因為這些元件全部被驅動於同一的電流。我們把光譜的改變歸於光的微共振腔效應(Microcavity Effect)影響，此現象已經有被發表於串聯式的元件。^[31] 而且，Device 1 光譜的視角變化比 Device 2 更嚴重。這可能來自於 Device 1 中的藍光單元與黃光單元有著不同的光學長度和發光位置所影響。^[32] 因為長的發光波長容易逃離垂直面板的方向。我們推斷以串聯二個白色光的 OLEDs，來獲得視角可接受的高效率白色光元件是可能的。

圖(3-12)顯示，量測垂直玻璃的電激發光頻譜的強度與三個元件視角的特性，很明顯的串聯式結構之電激發光頻譜的強度對量測的角度是很敏感，然而串聯式元件的視角特性與 Lambertian 輻射特性是相同。圖(3-13)所示，三個發光元件的 CIEx, y 與視角的關係圖，傳

統元件(Control Device)的 CIE x 和 y 隨著視角在 0 到 75 度的變化量，是 0.021 和 0.012。由 Device 2 與 Device 1 比較，可以發現當視角大於 30 度時 CIE x, y 只有微小的變化。但是明顯地，Device 1 的 CIE x, y 隨著角度的變化非常敏感約為 0.082 和 0.158。根據我們觀察元件的強度和顏色隨視角的變化，發現微共振腔原理(microcavity effect)是影響這些串聯元件顏色變化的極重要的因素。

3-3-2 白光串聯式元件的視角特性與元件壽命

圖(3-14)顯示白光元件的發光效率與亮度的關係圖。而元件的最大亮度超出 $60,000 \text{ cd/m}^2$ 。圖(3-15)顯示三種元件的 J-V 特性，如期望的那樣，驅動電壓會隨著元件串聯的數目而倍數增加。然而 Control Device、Device 1 和 Device 2 的驅動電壓在固定電流密度 (20 mA/cm^2) 分別是 7.8 V、19.1 V 和 16.9 V。Device 2 擁有最高的發光效率為 22 cd/A ，然而這是 Control Device 的 3 倍。Control Device 和 Device 2 的元件亮度在不同的電流密度與輝度時，沒有發現電流猝熄與 CIE 色座標飄移的現象，這表示重新結合區域在藍色和黃色(發光層)的界面附近，並且在元件裡的發光區域沒有變化^[33]。因此由此可知 Device 2 的光學特性與 Control Device 相同。然而一種有趣的光學倍增效應也在 Device 2 裡被發現，這種使用連接層(Mg:Alq₃/W₀₃)的串聯式元件，其發光效率幾乎是 Control Device 的 3 倍。這大概由於光學微共振腔原理(microcavity effect)影響集中光子數量於正向發射，在本章 3-1 節的研究也發現，綠色的串聯元件發光效率是傳統元件的 4 倍，相對的元件側邊視角的強度也變小

了。^[34]因此，元件的光學設計對於串聯元件的光引出是非常重要的。

封裝完成後的元件，操作在固定電流密度 20 mA/cm^2 ，量測元件壽命如圖(3-16)所示，三種元件的壽命有不同的衰減趨勢，Device 2 比其它兩個元件不穩定，這原因來自於元件承受比較多的操作功率 ($J \times V = 0.382 \text{ W/cm}^2$)，而 Device 1 和 Control Device 的功率分別 (0.338 W/cm^2) 和 (0.156 W/cm^2)，Device 1 的功率最小同時擁有最佳的元件壽命。然而在串聯元件裡的連接層並非具有很好的歐姆介面，其產生的溫度崩潰效應，也許是元件劣化的主要因素。^[35] 然而以庫倫衰減定律 (Coulombic degradation $L_0 \times t_{1/2} = \text{constant}$) 來估算，Device 2 的初始亮度 (L_0) 是 100 cd/m^2 ，其半衰期 ($t_{1/2}$) 約是 80,000 hours。如圖(3-16)中的插圖所示，為三種元件的 CIE 顏色座標的量測值。很明顯比較串聯元件 Device 2 的顏色座標值，在經過 1000 小時長時間操作後，依然能與傳統元件一樣擁有相當好的顏色穩定性。

3-3-3 結論

我們成功的使用 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 當連接層製作兩種有機電激白光串聯元件，這些串聯元件的發光強度與色座標值是隨著視角而改變，這種隨著角度改變的因素主要是元件內部微共振腔效應 (Microcavity Effect) 的影響，所以對於串聯元件而言元件的光學設計是很重要的。然而白光的串聯元件製作方法，是以疊加兩個白光發光單元為最佳的結構設計，擁有高亮度、顏色穩定度及可接受的元件壽命，這種設計最重要的成果是得到一種高效率 22 cd/A 和令人接受的視角特性。

3-4 雙面有機電激發光顯示器之製作

此章節中探討了製作新型雙面有機電激發光顯示器的方法，這是一種很有潛力的技術，整合了串聯式有機發光技術與透明陰極技術，製作 ITO/CuPc/NPB/DSAPh:MADN/Alq₃/Mg:Alq₃/Al/WO₃/NPB/Rubrene:Alq₃/Alq₃/Ca/Ag 元件。一個為下發光藍光元件與上發光黃光元件，藍光與黃光分別透過 ITO 與 Ca/Ag 電極穿出。兩個不同發光元件於一發現兩個不同發光元件可以由 Mg:Alq₃/Al/WO₃所連接，並以 Al 當作中間的反射電極。

3-4-1 上發光元件之製作

上發光因為光是穿過陰極發出，因此陰極的穿透度決定了元件出光的多少。而陰極通常都使用金屬或是氧化物，考量製作純熟度與電極導線功能，選擇 Ca、Ag 金屬當作半透明電極。

實驗基板為使用玻璃基板上成膜 100nm 厚的 ITO，面電阻約為 35 Ω/sq，ITO 玻璃的清洗與成膜前氧氣電漿表面處理，如同章節所述。接著在 10⁻⁶~10⁻⁷ Torr 的環境下以蒸鍍機 ULVAC SOLCIET OLED coater 成膜，我們利用 ITO 做為陽極、NPB 為電洞傳輸層、Alq₃ 為發光層及 Ca/Ag 為半透明電極。元件結構為 ITO/NPB(600 Å)/Alq(750 Å)/Ca/Ag。我們發現雙層透明電極 Ca/Ag 的最佳厚度分別為 Ca(50 Å)/Ag(150 Å)。

3-4-2 雙面顯示器之製作

雙面顯示元件 (double-side device) 結構是

[ITO/CuPc/NPB/DSAPh:MADN/Alq₃/Mg:Alq₃/Al/WO₃/NPB/Rubren:Alq₃/Alq₃/Ca/Ag]，其中 Mg:Alq₃ 薄膜是使用共蒸鍍方法成膜，蒸鍍速率均為 1 Å/s。整合一個下發光元件與一個上發光元件於一垂直結構，製作新型雙面顯示有機發光元件如圖 (3-17) 所示，(PM Double-Sided OLED) ITO/CuPc/NPB/DSAPh:MADN /Alq₃/Mg:Alq₃/Al/WO₃/NPB/Rubrene:Alq₃/Alq₃/Ca/Ag。以 Mg:Alq₃/Al/WO₃/NPB 來連接兩個發光元件，一個為下發光藍光元件與上發光黃光元件，分別透過 ITO 與 Ca/Ag 電極穿出。

Al 電極扮演了反射層角色並與 Mg:Alq₃ 形成歐姆接觸使兩元件能分別透過透明電極發光。雙面顯示元件之電激發光譜圖如圖 (3-18) 所示，藍光與黃光分別來自上下兩個透明電極，兩者的光譜圖之最大峰值落在 470 nm 與 630nm，此螢光來自於 DSAPh 與 Rubrene 發光，在圖 (3-19) 所示，我們成功展示 5x5 被動式矩陣雙面有機電激發光顯示器的雛型。

3-4-3 結論

一種新型的被動式雙面有機電激發光顯示器被成功的開發出來，顯示器可以由 Mg:Alq₃/Al/WO₃ 來連接兩個發光元件，一個為下發光藍光元件與上發光黃光元件，分別透過 ITO 與 Ca/Ag 電極穿出。這種製程是容易經由連續熱蒸鍍來製作。我們提出一個結論觀點，Ca/Ag 半透明電極具有低電阻以及高穿透度的薄膜特性，WO₃/NPB 介面能夠易於注入電洞，WO₃ 薄膜也能與 Al 薄膜形成歐姆介面，而此種被動式雙面顯示器已被實際製作 5x5 被動式矩陣面板。

參考資料

- 1 C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987)
- 2 L. S. Huang and M. G. Mason: Appl. Phys. Lett. **78**, 3732 (2001)
- 3 J. Kido, M. Kimura and K. Nagai: Science **267**, 1332. (1995)
- 4 Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang and A. J. Heeger: Nature **397**, 414 (1996)
- 5 Q. Xu, J. Ouyang, Y. Yang, T. Ito and J. Kido: Appl. Phys. Lett. **83**, 4695 (2003)
- 6 H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, W. Rieß and K. Neyts: J. Appl. Phys. **94**, 5290 (2003)
- 7 T. Shiga, H. Fujikawa and Y. Taga: J. Appl. Phys. **93**, 19 (2003)
- 8 L. J. Rothberg and A. J. Lovinger: J. Mater. Res. **11**, 3174. (1996)
- 9 Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest and M. E. Thompson: Science **276**, 2009 (1997)
- 10 C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest: J. Appl. Phys. **90**, 5048 (2001)
- 11 Y. Kawamura, S. Yanagida and S. R. Forrest: J. Appl. Phys. **92**, 87 (2002)
- 12 T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi and J. Kido: IDMC'03, p. 413. (2003)
- 13 J. Endo, T. Matsumoto and J. Kido: Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L358 (2002)
- 14 J. Kido and T. Hayashi: U.S. Patent No. 20030189401A1 (Oct. 9, 2003).
- 15 L. S. Liao, K. P. Klubek and C. W. Tang: Appl. Phys. Lett. **84**, 167 (2004)
- 16 A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher and J. M. Phillipse: J. Appl. Phys. **80**, 6954 (1996)
- 17 J. Kido and T. Matsumoto: Appl. Phys. Lett. **73**, 2866 (1998)
- 18 G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn and S. R. Forrest: J. Appl. Phys. **89**, 4986 (2001)
- 19 C. Shen, A. Kahn and J. Schwartz: J. Appl. Phys. **89**, 449 (2001)
- 20 A. Rajagopal and A. Kahn: J. Appl. Phys. **84**, 355 (1998)
- 21 S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang: Appl. Phys. Lett. **69**, 2160 (1996)
- 22 J. Kido, in *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, edited by S. Miyata and H. S. Nalwa (Gordon and Breach, Amsterdam, 1997), p. 335.
- 23 A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, and T. M. Miller, Appl. Phys. Lett. **65**, 2308 (1994)
- 24 R. S. Deshpande, V. Bulovic, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **75**, 888 (1999)
- 25 C. H. Kim and J. Shinar, Appl. Phys. Lett. **80**, 2201 (2002)
- 26 J. T. Lim, N. H. Lee, Y. J. Ahn, G. W. Kang, and C. H. Lee, Curr. Appl. Phys. **2**,

- 295 (2002).
- 27 B. W. D'Andrade, B. J. Holmes, and S. R. Forrest, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **16**, 624 (2004)
- 28 T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, and J. Kido, in *Proceedings IDMC'03* (2003), p. 413.
- 29 C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen, and J. F. Chen, in *Proceedings of the IDW'04* (2004), 1285.
- 30 M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Tsai, and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3301 (2004)
- 31 V. Bulovic, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **58**, 3730 (1998)
- 32 Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and J. M. Phillipse, *J. Appl. Phys.* **80**, 6955 (1996)
- 33 T. H. Liu, Y. S. Wu, M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao, and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 19 (2004)
- 34 C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen, and J. F. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **43**, 6418 (2004)
- 35 X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, X. M. Ding, X. Y. Hou, X. M. Zhang, X. Q. He, and S. T. Lee, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **12**, 265 (2000)



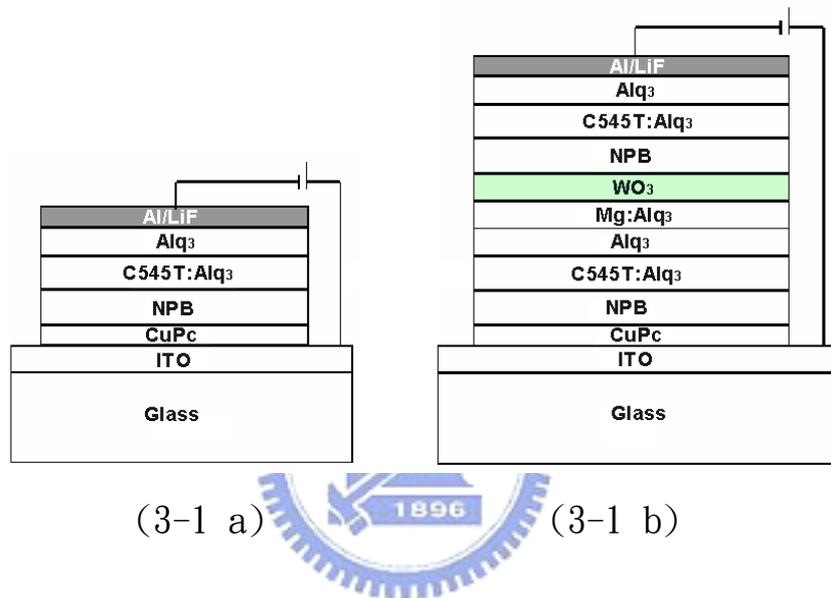
表(3-1)傳統元件與串聯式元件在電流密度 20 mA/cm^2 時的光電特性

Units	Yield (cd/A)	Power efficiency (lm/W)	Voltage (V)	EQE (%)	CIE _x	CIE _y	Peak (nm)
1	11.0	3.37	11	3.07	0.33	0.629	528
2	32.0	5.55	18	8.08	0.27	0.678	528

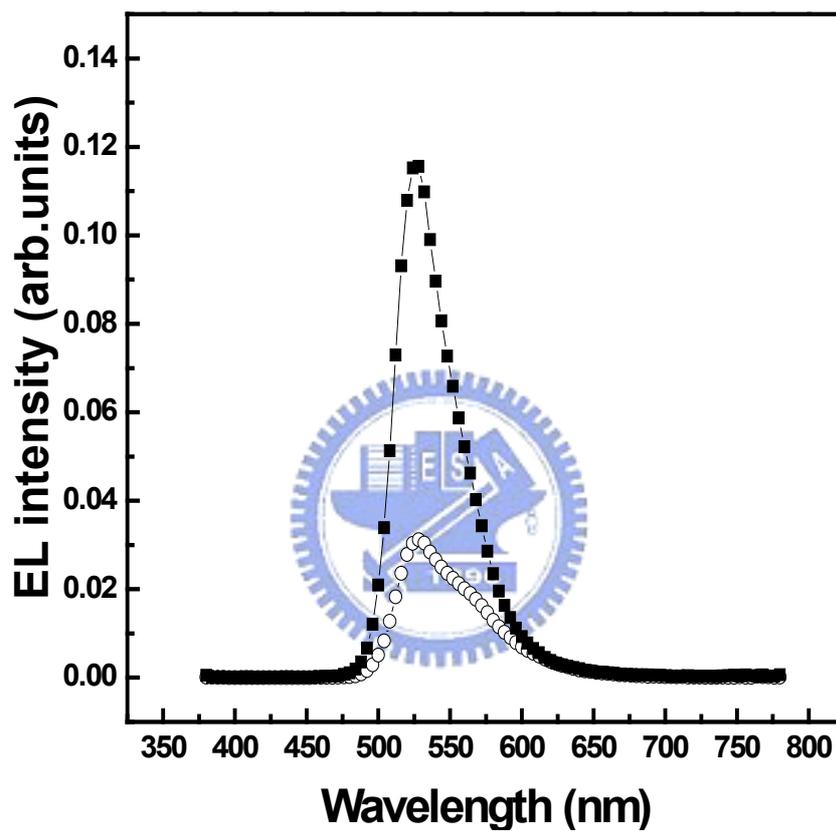


表(3-2) 不同 WO₃厚度的串聯式元件之光電特性

Thickness of WO ₃ (nm)	Yield (cd/A)	Power efficiency (lm/W)	Voltage (V)	EQE (%)	CIE _x	CIE _y
0	13.4	1.3	32	3.4	0.25	0.69
1	49.2	5.5	28	12.6	0.27	0.68
2	45.6	6.8	21	11.6	0.28	0.67
4	34.9	5.5	20	8.8	0.33	0.64
12	30.9	5.0	19	7.8	0.34	0.63
21	25.6	4.1	20	6.7	0.35	0.62
30	21.1	3.4	20	5.6	0.37	0.61

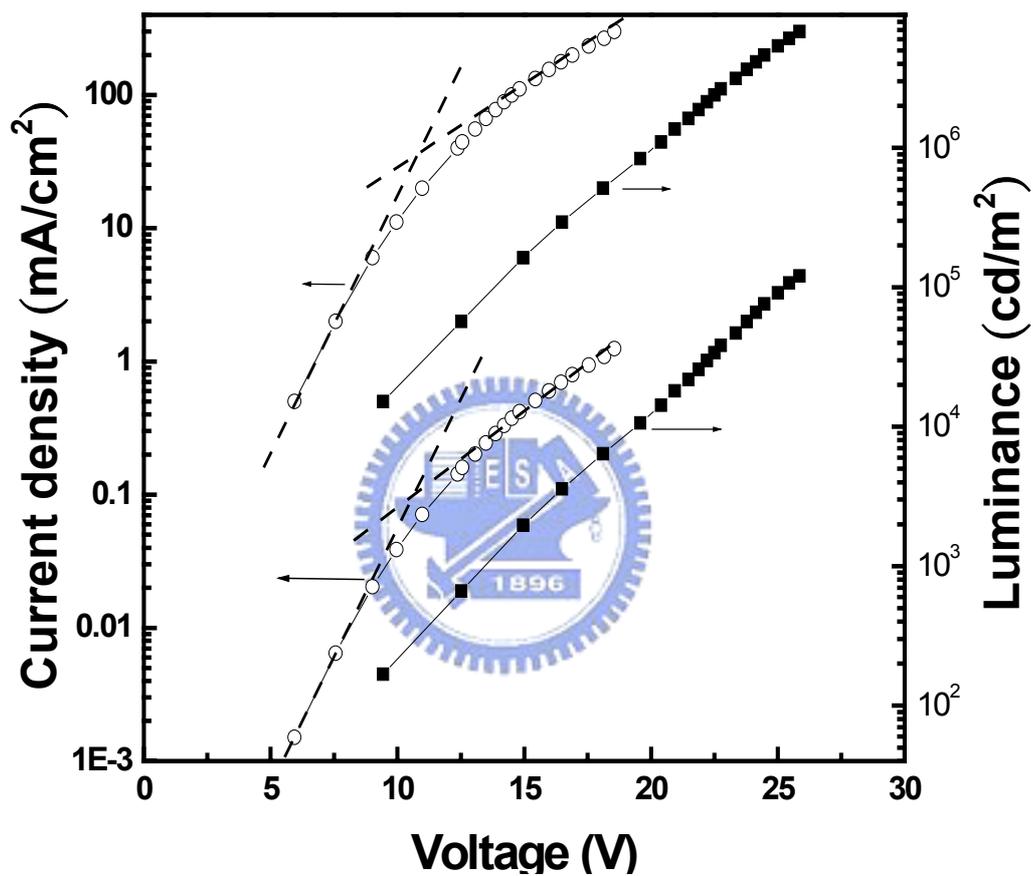


圖(3-1 a)傳統元件(control device)的結構，串聯式元件
(2-units device)結構 (3-1 b)

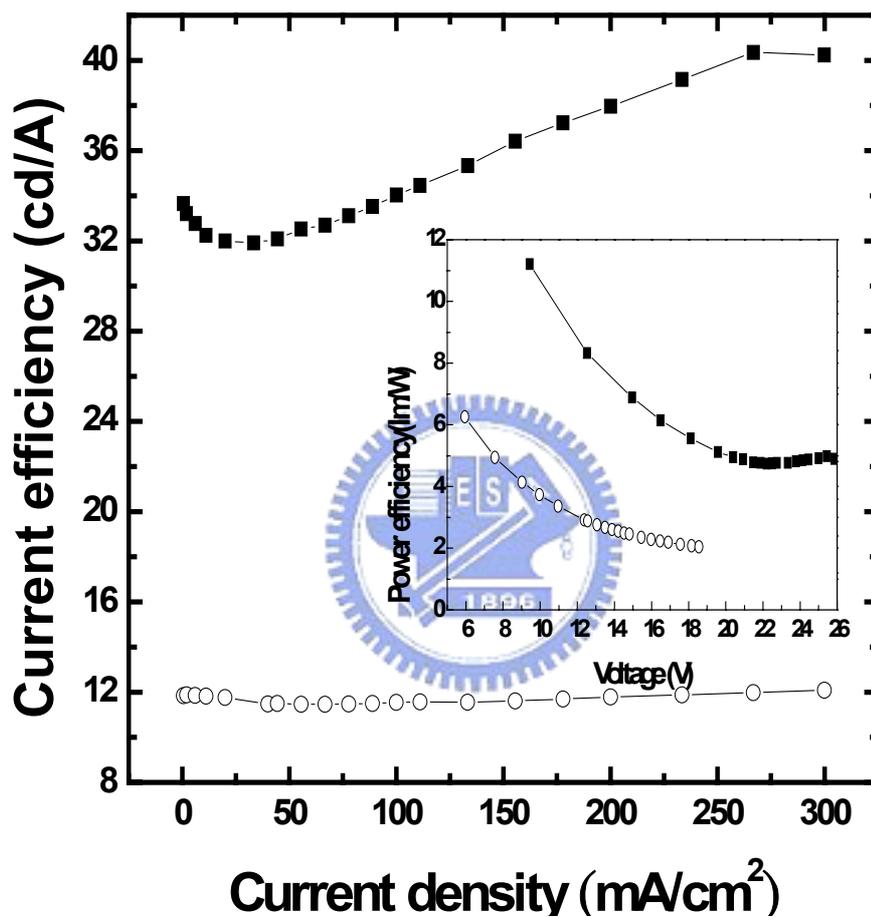


圖(3-2) (○)傳統元件和(■)WO₃ 厚度(10 nm)的串聯式元件之

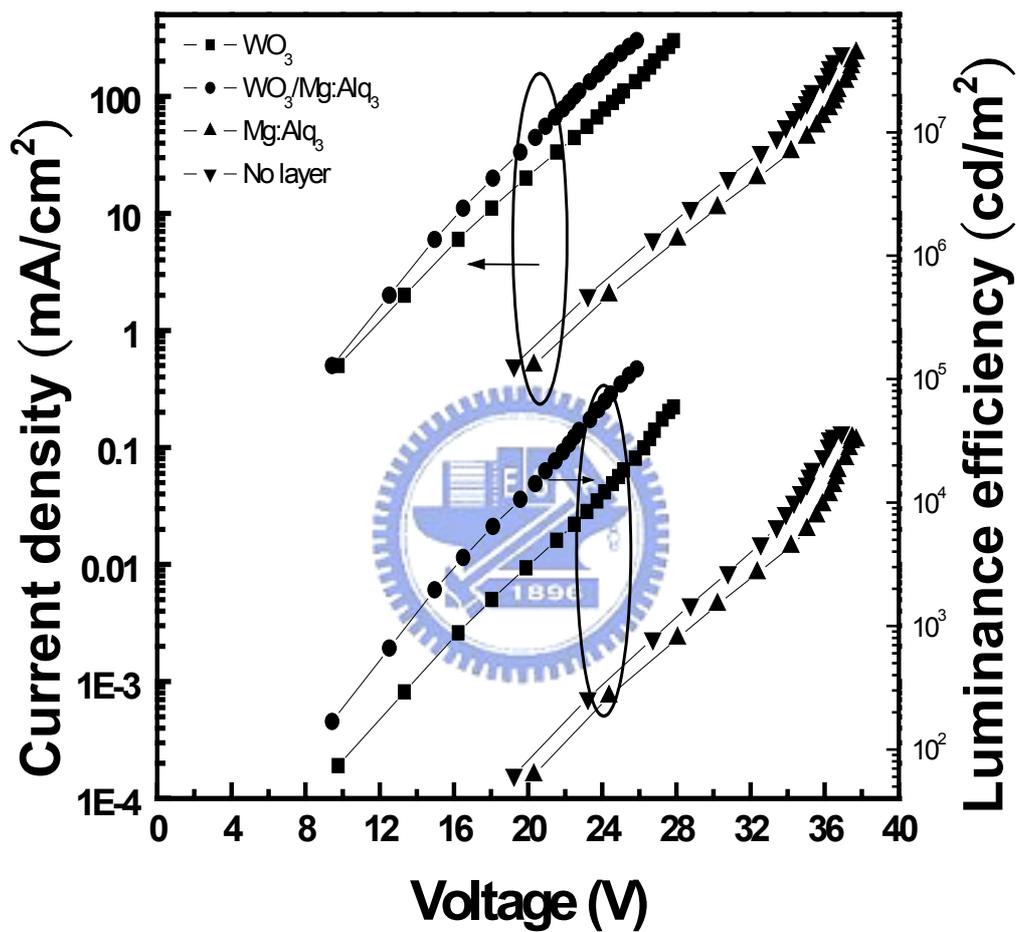
電激發光譜圖



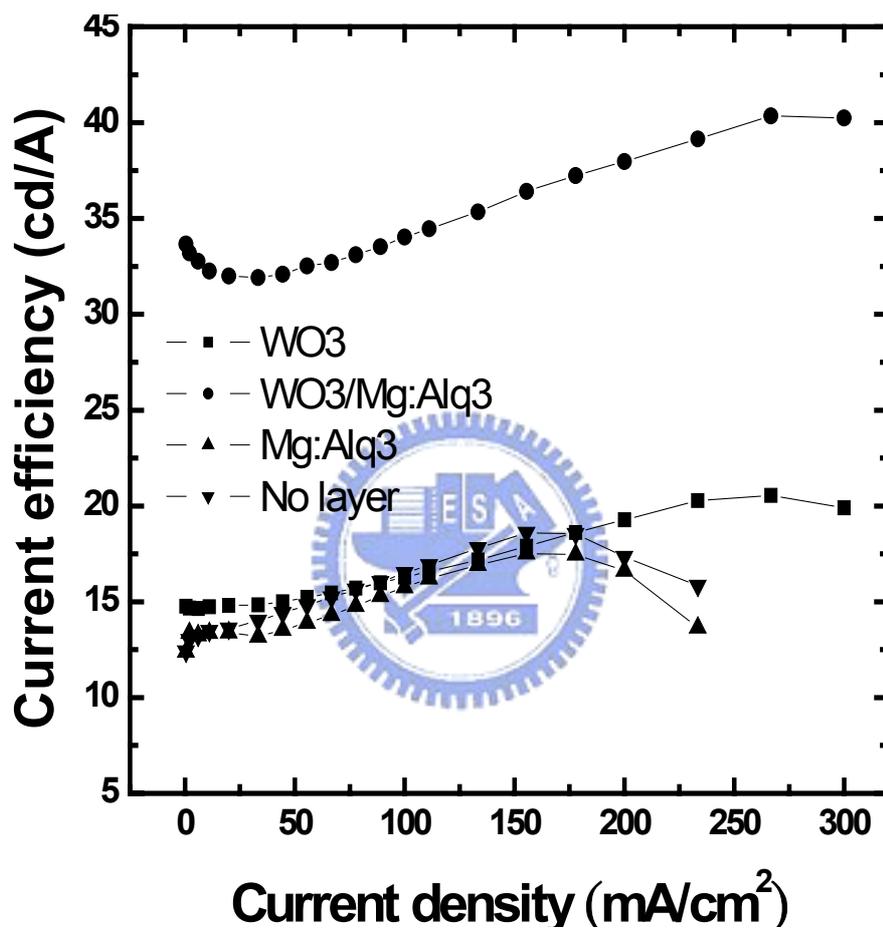
圖(3-3) (○)傳統元件和(■)WO₃ 厚度(10 nm)的串聯式元件在電流密度 20 mA/cm²時的 J-V-L 特性



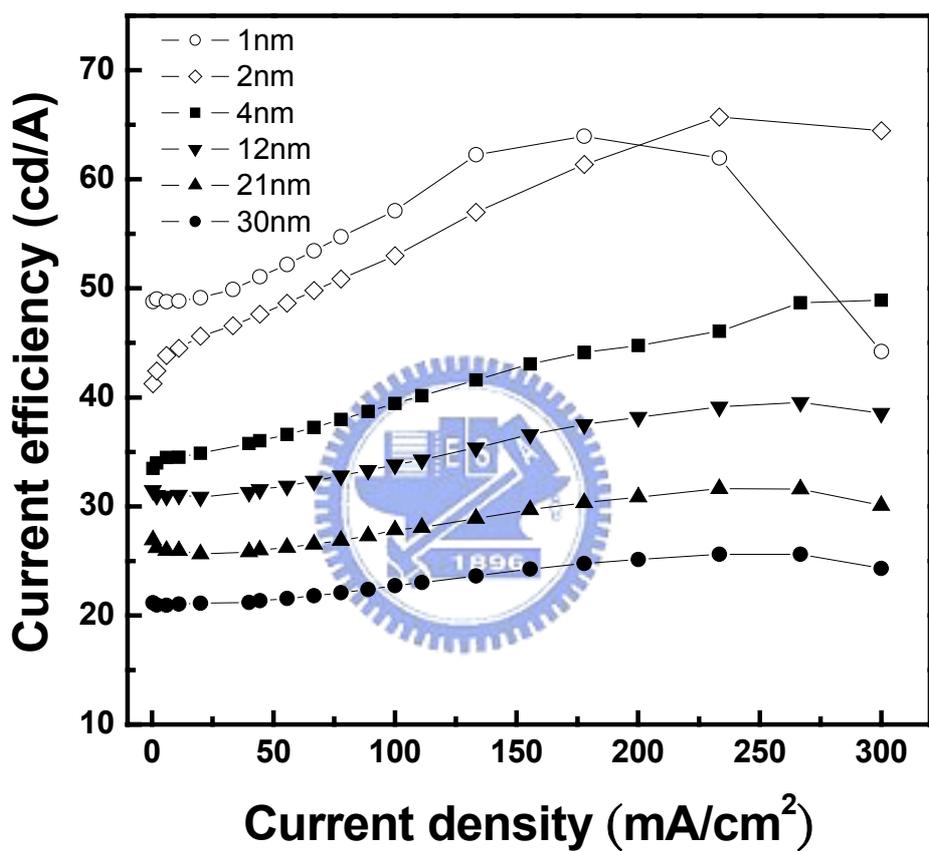
圖(3-4) (○)傳統元件和(■)WO₃ 厚度(10 nm)的串聯式元件發光效率與電流密度之關係圖，插圖為發光功率效應與電壓的關係圖



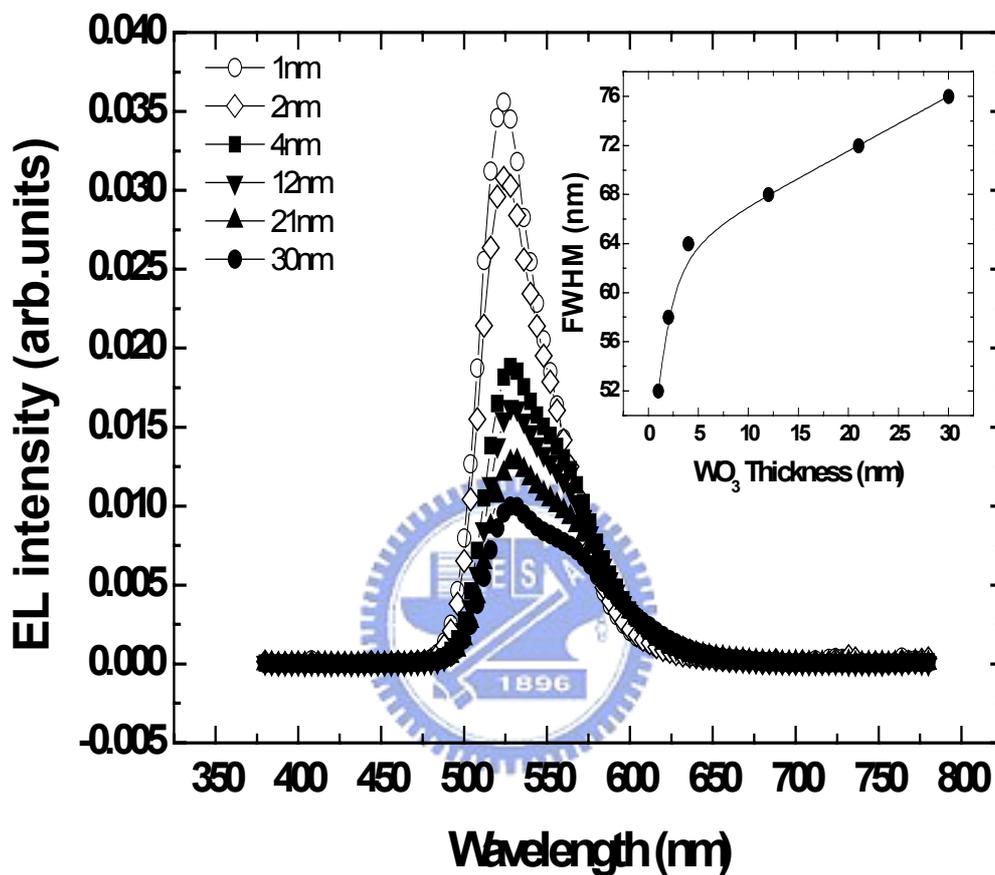
圖(3-5) 四種不同連接層的串聯式元件 J-V-L 特性



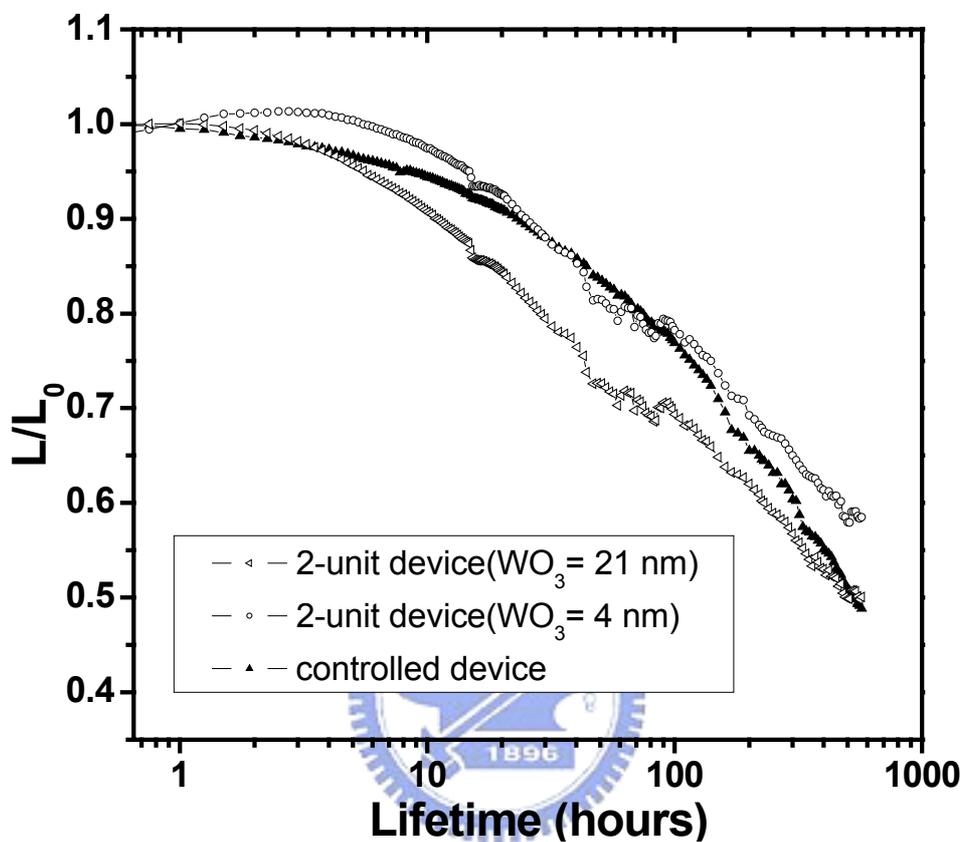
圖(3-6) 四種不同連接層的串聯式元件之發光效率對電流密度的關係圖



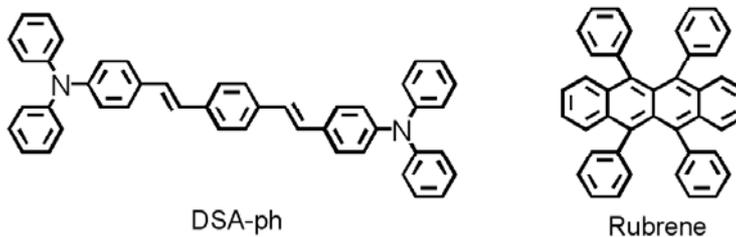
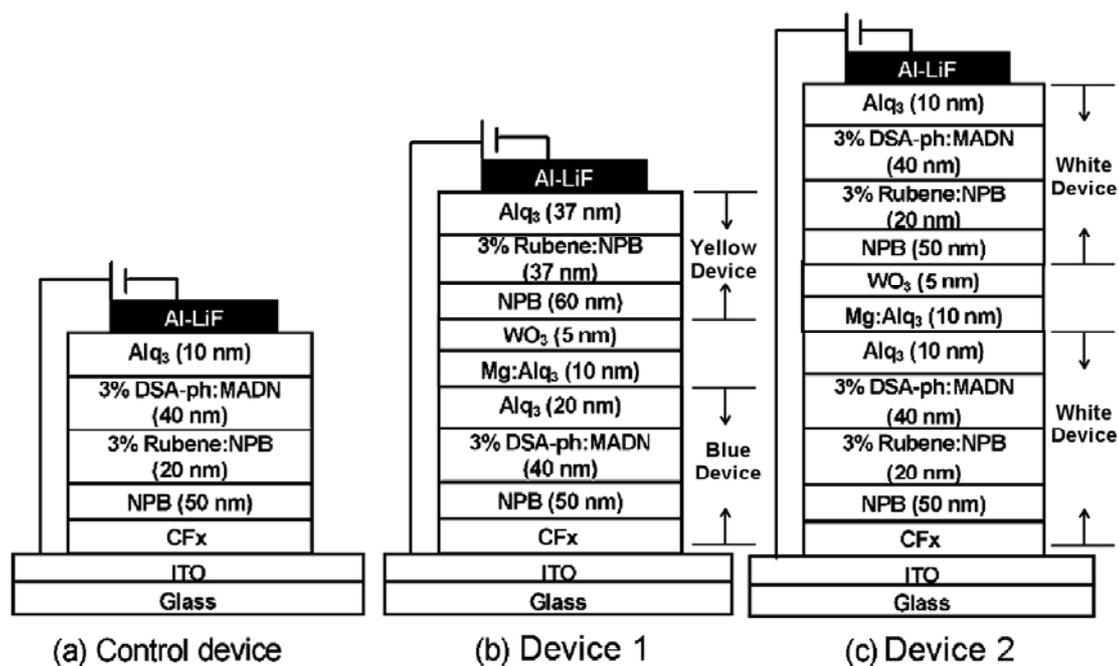
圖(3-7) 六個 2-unit devices 其 WO₃ 薄膜厚度為 1、2、4、12、21 和 30 nm 的發光效率與電流密度關係圖



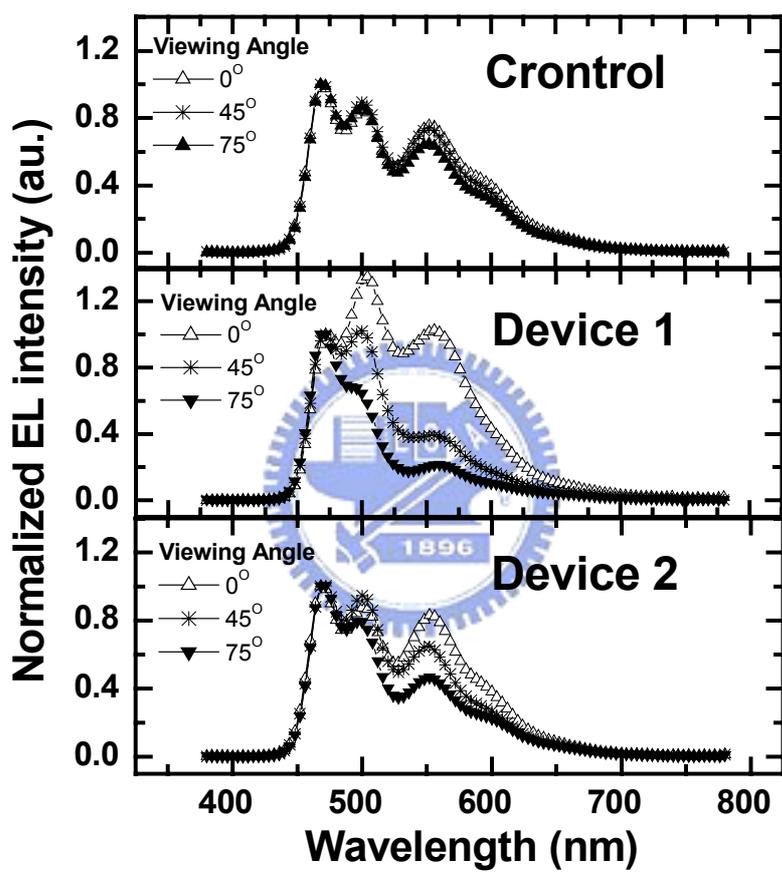
圖(3-8) 六種不同 WO₃ 薄膜的元件 EL 與半高寬的特性曲線



圖(3-9) 元件在驅動電流為 20 mA/cm^2 的元件穩定測試圖

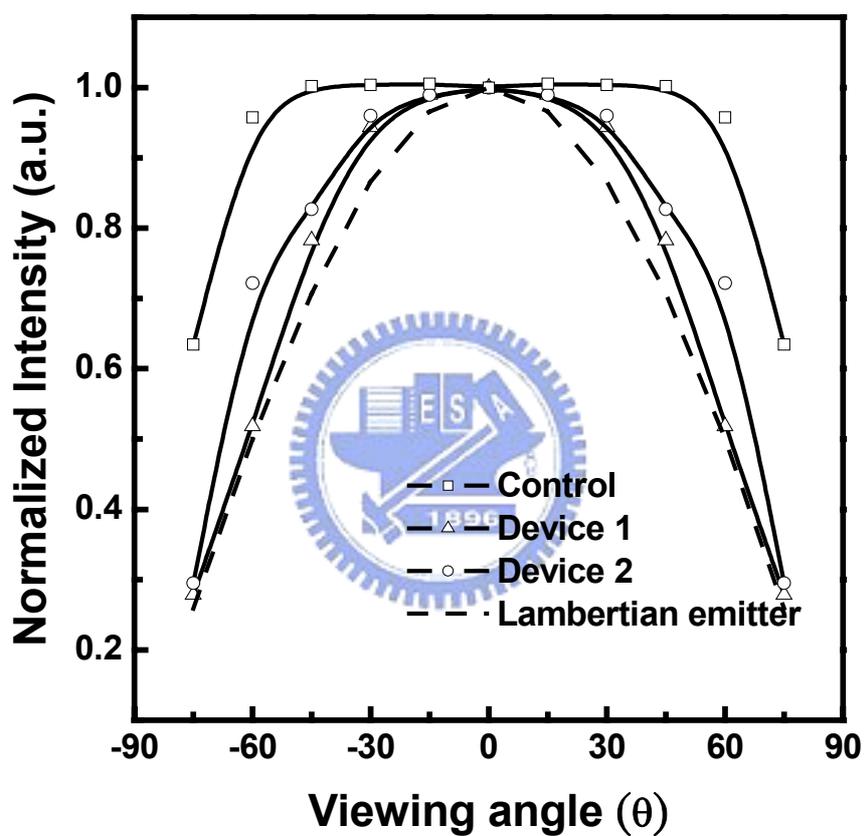


圖(3-10) (a) 傳統白光元件(Control device)與兩種白光串聯式元件(b)Device 1 和(c)Device 2

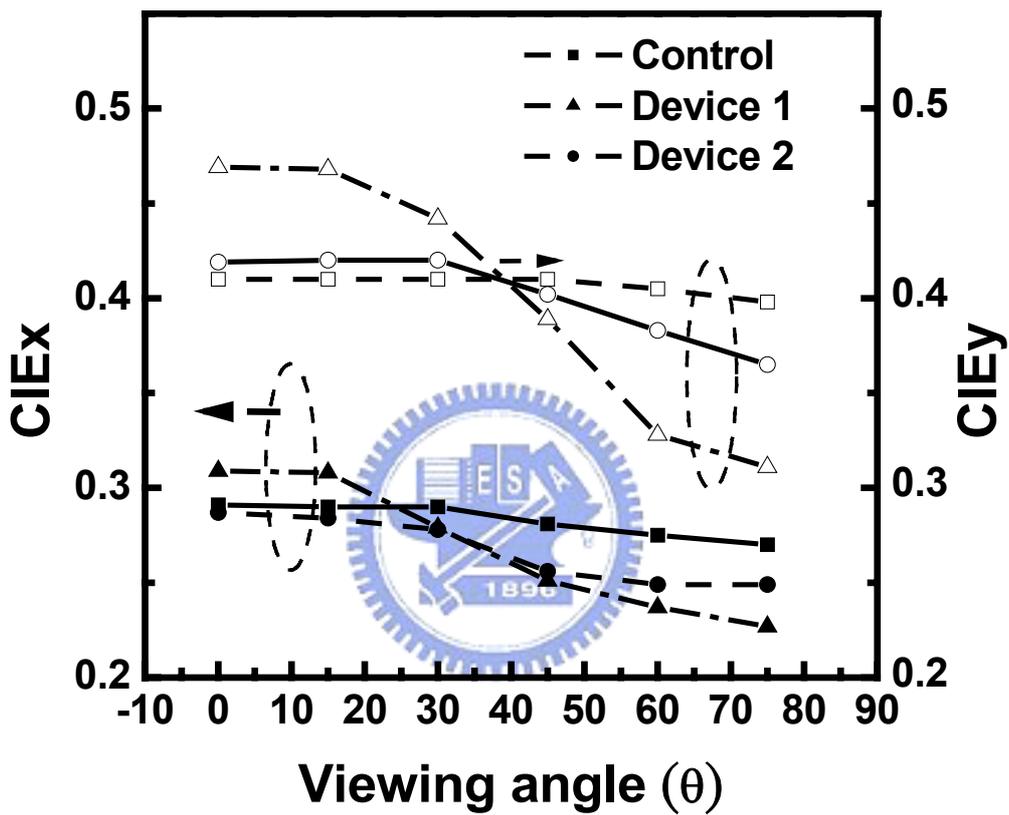


圖(3-11) 白光有機發光元件在不同視角量測的電激發光譜圖

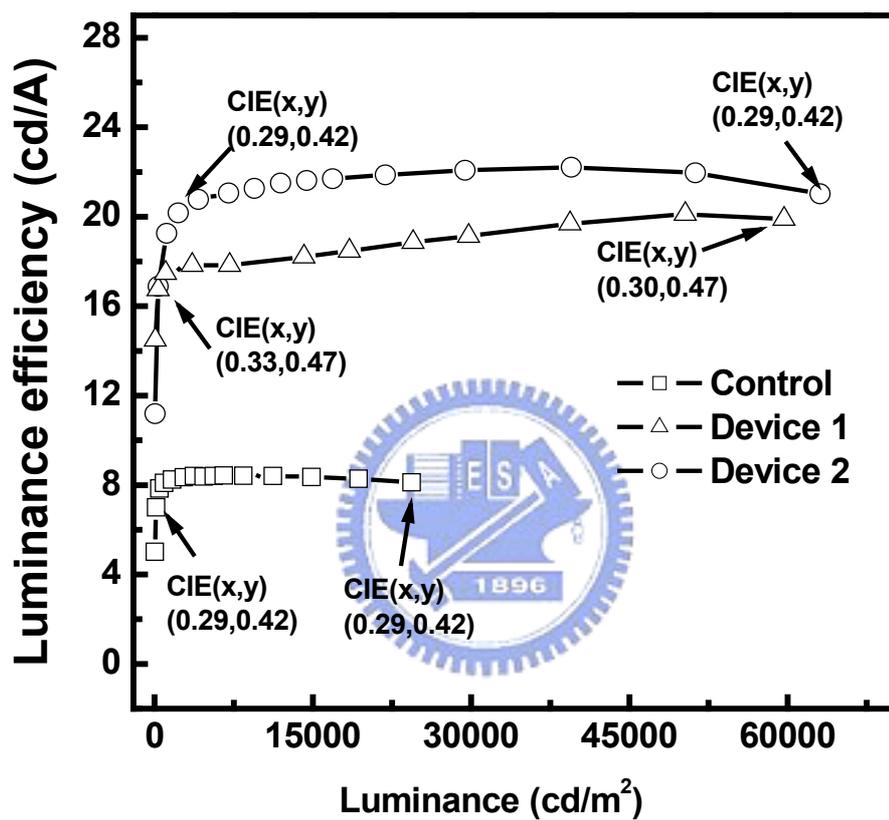
(EL)



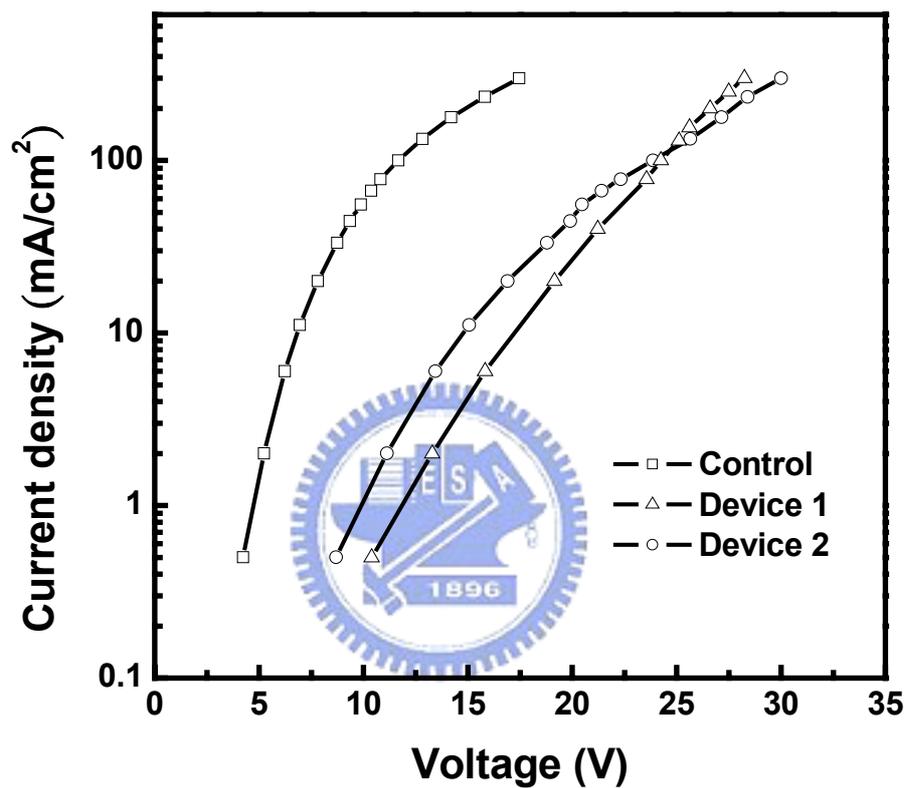
圖(3-12) 量測白光有機發光元件垂直玻璃的 EL 強度與元件
視角特性



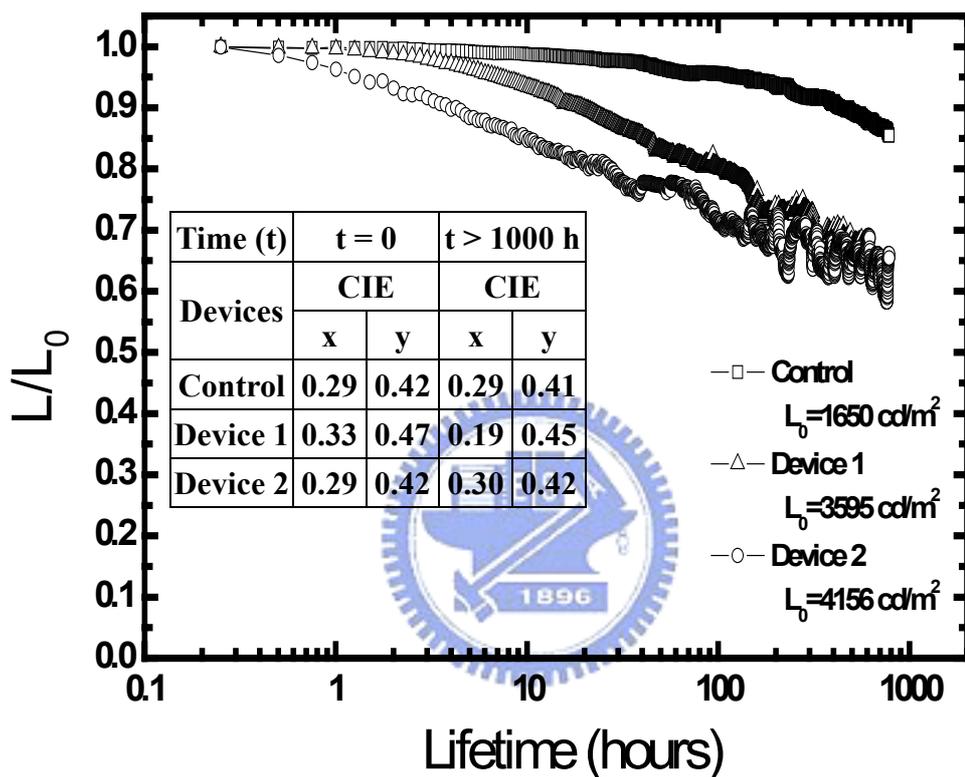
圖(3-13) 白光有機發光元件的 CIE x, y 與視角的關係圖



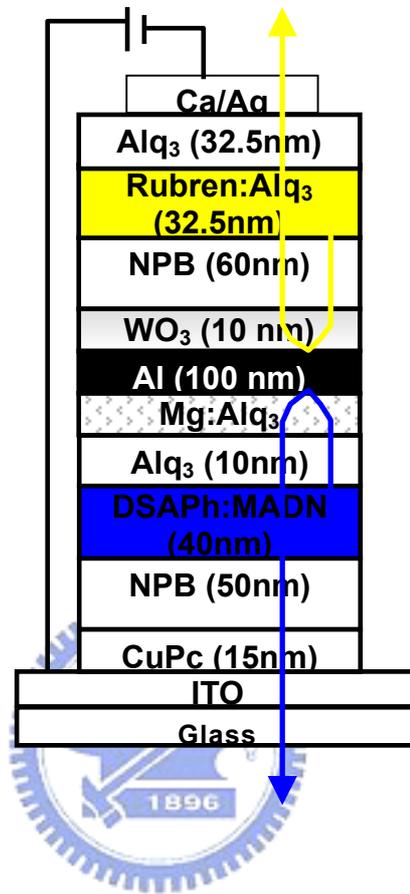
圖(3-14) 白光有機發光元件的發光效率與亮度的關係



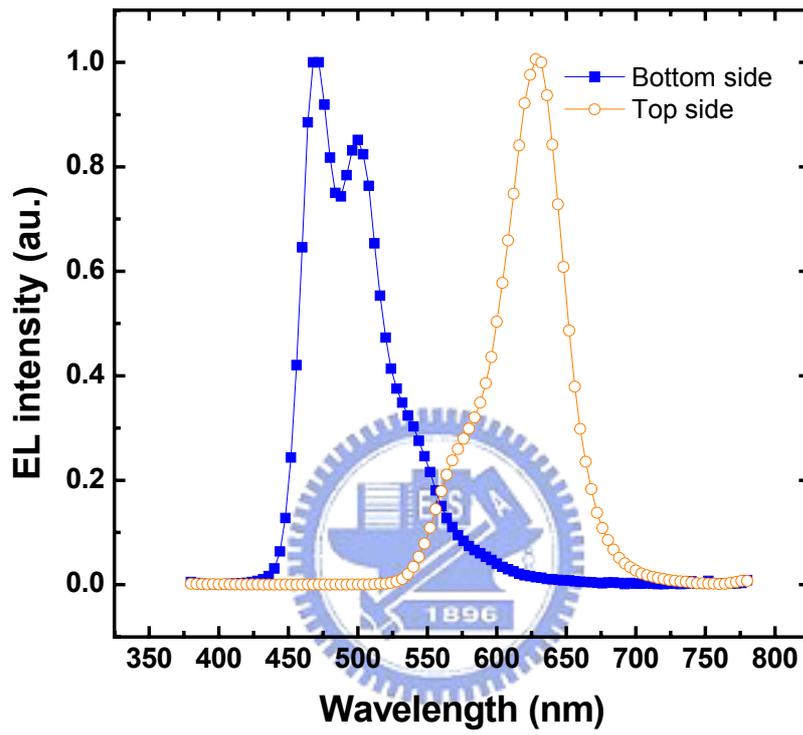
圖(3-15) 白光有機發光元件的電流密度與電壓關係



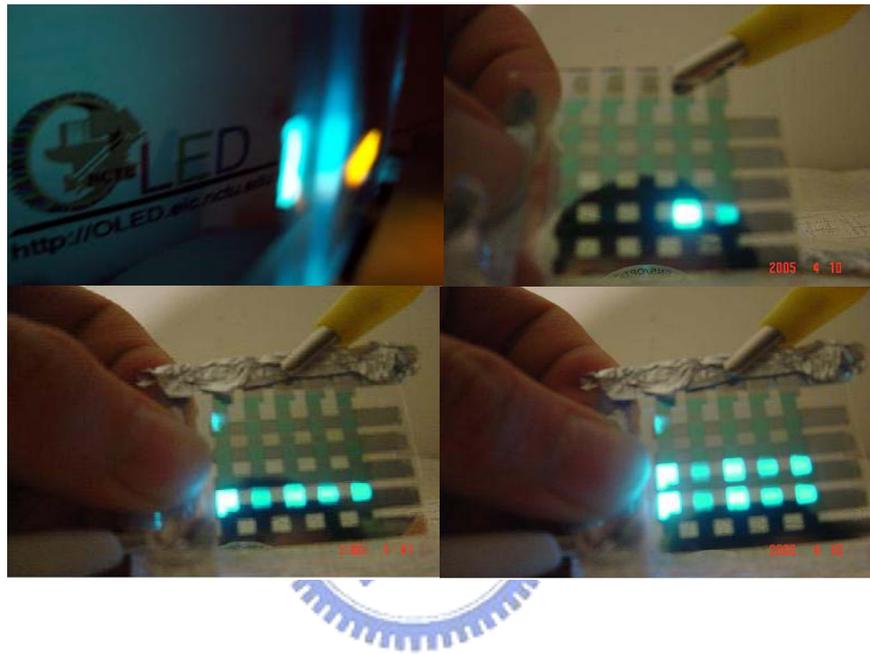
圖(3-16) 白光有機發光元件的壽命測試，固定在電流密度 20 mA/cm^2



圖(3-17)雙面顯示有機發光元件結構



圖(3-18)雙面顯示元件之電激發光譜圖



圖(3-19) 5x5 被動式矩陣雙面有機電激發光顯示器的雛型

第四章

Mg:Alq₃/WO₃ 穿遂介面的電特性與元件應用

4-1 前言

在前一章節提到了Kido教授和Tang博士都成功了製做出高效率的串聯式元件^[1-2]，其連接層分別使用BCP:Cs/V₂O₅、Alq₃:Li/NPB:FeCl₃與，然而卻沒有人深入探討連接層的物理機制。在第三章中我們也成功地使用連接層Mg:Alq₃/WO₃來串聯兩個元件，並探討了串聯式結構的光電特性，^[3]因此在此章節中將探討Mg:Alq₃/WO₃之光電特性，並製作一種測試元件，量測其電特性，深入討論連接層的物理機制。我們發現連接層是*p-n*介面，穿遂物理機制是Fowler Nordheim穿遂模型。我們也將使用*p-n*介面製作穿遂式有機發光元件(TJOLED)，此種穿遂介面可以增長元件壽命，提升電洞注入。

4-2 Mg:Alq₃/WO₃ 之光電特性研究

此章節中首先探討WO₃/NPB薄膜介面的特性，我們將使用吸收光譜量測來分析。最後製作一種測試元件，量測Mg:Alq₃/WO₃的電特性，深入討論連接層所扮演的物理機制。

4-2-1 WO₃;NPB 之吸收光譜分析

目前已經有很多研究到報告都指出一些氧化物能夠與電洞傳輸層形成複合物(Complex)，例如V₂O₅能夠接受從NPB來的電子，形成載子傳輸複合物(Charge-Transfer Complex)

V₂O₅⁻/NPB⁺，^[1]可以經過摻雜薄膜的吸收光譜量測得到佐證，如圖(4-1 a)在紅外光譜(800 nm 到 2000 nm)有一個強的吸收光譜。我們使用相同的解析方法，也可以在 WO₃與 NPB 混合層中發現這種相同吸收光譜，^[4]如圖(4-1 b)所示。在此可以更加明確的表示 WO₃也能夠由 NPB 的介面得到電子，在 WO₃/NPB 介面形成 Charge-Transfer Complex。因此我們推測 V₂O₅/NPB 介面、NPB:FeCl₃與 WO₃/NPB 介面都是一種 *p*-型摻雜層。另一方面 BCP:Cs Alq₃:Li 與 Mg:Alq₃這些都是 *n*-型摻雜層，所以由以上可以推測這種連接層是一種 *p-n* 介面。

4-2-2 Mg:Alq₃/WO₃之電特性研究

有兩種穿隧模型是用來解釋元件介面的穿隧機制，在 Fowler Nordheim 穿隧模型中電流與電壓的關係是與溫度無關，而且 $\ln(J/V^2)$ 正比於 $1/V$ 。為了釐清這個機制模型，^[5]我們製作了兩個測試元件如圖(4-2)所示測試元件(T-1) ITO(75 nm)/NPB(60 nm)/Mg:Alq₃(60 nm)/LiF (1 nm)/Al(150 nm)，測試元件(T-2) ITO(75 nm)/NPB(60 nm)/WO₃(10 nm)/Mg:Alq₃(60 nm)/LiF (1 nm)/Al(150 nm)，我們使用鋁當陰極。前一章節我們提過當串聯元件處於順向偏壓時，此連接層將處於逆向偏壓，在圖(4-3)測試元件的電流與電壓關係，可以發現包含 WO₃(10 nm)/Mg:Alq₃(60 nm)的元件 T-2 在逆向偏壓時有電流注入，相反的沒有 WO₃ 薄膜的元件 T-1 則沒有電流通過。我們也發現元件 T-2 的電流與電壓是一種函數關係，而且 $\ln(J/V^2)$ 正比於 $1/V$ 。我們改變元件 T-2 量測電流與電壓的溫度，100k、200k 及 330k 如圖(4-4)所示，發現此種關係與溫度無關，因此我們可以斷定此種 *p-n*

穿遂模型是 Fowler Nordheim 穿遂介面。

如圖(4-5)所示為串聯式元件之理想模型，當外加電壓在串聯式元件時，兩個單獨元件處於順向偏壓，穿遂介面是處於逆向偏壓，此時扮演歐姆接觸(Ohmic contact)的腳色，^[6]視為一種短路狀態，分別串聯兩個發光二極體。

4-2-3 結論

由吸收光譜的結果我們斷定 WO₃/NPB 介面形成 Charge-Transfer Complex。因此我們推測 V₂O₅/NPB 介面、NPB:FeCl₃與 WO₃/NPB 介面都是一種 *p*-型摻雜層。對於變溫測試元件的電壓與電流關係結果，我們可以論證此種 *p-n* 連接層的機制是一種 F-N 穿遂介面，在逆向偏壓時此種介面扮演著歐姆接觸的功能。

4-3 以 Mg:Alq₃/WO₃ 來製作穿遂式有機發光元件(TJOLED)

穿遂介面(Tunneling junction)經 Esaki 博士提出後已經被廣泛的應用，^[7]例如在無機三五族半導體元件(LED)、雷射元件(LD)及面射型雷射上(VCSELs)，^[8-13]都是用來當作陽極電洞注入的方法。然而根據 Kane 博士的 *p-n* Junction 理論，^[14,15]低的等效質量與高的摻雜濃度是提升穿遂機率最重要的兩種因素。在此研究中我們使用 *n*-型摻雜/*p*-型摻雜製作有機發光元件，此種穿遂介面可以增長元件壽命，提升電洞注入。

4-3-1 穿遂式有機發光元件(TJOLED)的製作

製作穿遂式有機發光元件(TJOLED)的結構如圖(4-6)中所示，並

比較三種傳統元件，其電洞注入層分別使用 CFx (OLED-A)、CuPc(OLED-B)及 WO₃ (OLED-C)。在 ITO 玻璃基板上蒸鍍有機薄膜，成膜製程方法如前章節所述一樣，在此不再贅述。在這元件中 NPB 為電洞傳輸層(HTL)，Alq₃為發光層(EML)，最後蒸鍍 1 nm 的 LiF 與 150 nm 鋁(Al) 的雙層陰極電極，所有的元件都經過封裝，並以光電系統量測。元件的壽命測試操作在穩定的氮氣環境下。

首先我們使用遮罩(mask)來製作四種元件，在同一個製程環境下製作，改變不同的介面層，None (未加入)、Mg: Alq₃、WO₃ 及 Mg: Alq₃/ WO₃ 穿遂式有機發光元件，量測電流與電壓關係如圖(4-7)所示，可以明顯的發現使用 Mg:Alq₃當作電洞注層入的元件，其電壓值非常的大，這原因來自於能階不匹配產生的介面位障。然而氧化層 WO₃ 介於 Mg: Alq₃與 NPN 中間時，元件的操作電壓明顯下降，這意味著 Mg: Alq₃/ WO₃ 能幫助電洞由 ITO 注入 NPB，量測在電流密度 20 mA/cm²時電壓可以達到 5.8 V，電壓值也小於 None (未加入)的元件 (8 V)。這種注入的機制如同上一節所討論的，Mg:Alq₃/ WO₃ 在逆向偏壓時是一種 F-N 穿遂介面，此種介面扮演著 ITO 與 NPB 歐姆接觸的功能。

另一方面，為了研究氧化層 WO₃ 厚度對穿遂式有機發光元件的影響，我們製作四種不同 WO₃ 厚度的元件，分別 5 nm(TJ-B1)、10 nm(TJ-B2)、20 nm(TJ-B3)及 40 nm(TJ-B4)。圖(4-8)所示為四種元件在電流密度 20 mA/cm²的發光功率效率與電壓的關係圖，最佳化 WO₃ 的厚度是 20 nm，發光元件在 20 mA/cm² 的發光功率效率是 1.8 lm/W，電壓為 5.8 V。由圖(4-8)中在剛開始的電壓遞減也許來自於氧化層厚度增加而改變了兩邊的 energy alignment，^[16]這種介面電場變化

提高了電洞的穿遂機率。然而當 WO₃ 變的太厚時，傳輸的電阻值則快速增加。

4-3-2 穿遂式有機發光元件與傳統元件的比較

我們也分別製作了不同電洞注入層的傳統元件，在電流密度 20 mA/cm² 的光電特性歸納於表(4-1)，電洞注入層分別為 CFx 2 nm (OLED-A)、CuPc 15 nm (OLED-B)及 WO₃ 20 nm (OLED-C)，並與穿遂式有機發光元件 TJ-B3(Mg:Alq₃ 10 nm/WO₃ 20 nm)比較。如同研究報告的一樣電洞注入層 CFx (OLED-A)可以提升電洞的注入，^[17]其電壓值可以達到 6.6 V，發光功率效率為 1.8 lm/W，相對的使用 CuPc (OLED-B)的元件其發光效率比較高，^[18]但是元件的操作電壓也比較高。藉由 WO₃ 當作電洞注入層的元件 OLED-C，操作電壓最高為 6.9 V，但是仍然有電洞注入的效果，此原因是來自於 WO₃/NPB 的介面複合層 (Charge transfer Complex)，提高了電洞注入的效果。然而穿遂式有機發光元件的電壓值是約 5.8V，此原因來自穿遂機率的提高。

將 Mg:Alq₃ 介於 ITO 與氧化層之間，如此可以延長元件的操作壽命，如圖(4-9)所示，為元件壽命測試的比較，我們發現穿遂式有機發光元件有比較好的壽命，在輝度 L₀=100 cd/m² 時可以長達 4,500 小時。然而元件在長時間操作後，元件會劣化(degradation) 的原因有很多種，在此我們提高了元件壽命的原因，是歸因於氧化物會與電洞傳輸層(HTL)產生化學作用，當元件處於偏壓時這是非常重要的，在穿遂式有機發光元件的(ITO/NPB)介面電場是與傳統元件不相同的，所以我們推測這種介面處於逆向偏壓或許是延長壽命的原因之一。然而有另一種提升壽命可能，我們知道 ITO 表面的凸起物(spikes)在外

加電場時會對 HTL 造成不平均的電流分佈，元件在長時間的操作下會產生黑點，元件劣化以致壽命降低。^[19-20]在量測原子顯微鏡(AFM)的研究發現，ITO 表面的粗糙度(Roughness) Rms=0.29、Ra=0.38，在這樣的平坦 ITO 玻璃使用 CFx 的元件當然可以擁有很好的元件壽命，然而在 ITO 表面蒸鍍 WO₃，其表面的 Rms=0.75、Ra=1.02，但是我們發現在 ITO 與 WO₃ 的介面插入 Mg:Alq₃ 薄膜，其表面的粗糙度(Roughness)會快速下降到 Rms=0.26、Ra=0.36，因此元件的壽命提升也許歸因於 ITO 與 NPB 介面之間的位障降低及粗糙度變好導致更均勻的介面電場分佈，^[21]這種效應也會降低介面的焦耳熱，降低元件劣化的速度。

4-3-3 結論

我們論證了 Mg:Alq₃/WO₃ 異質接面，再逆向偏壓時是一種 Fowler Nordheim tunneling 模型扮演著歐姆接觸的功能，這種穿遂介面可以改善元件的電洞注入，由 ITO 注入 NPB 的效率，也可以增長元件的壽命，這種原因也許歸因於 ITO 與 NPB 介面之間的位障降低及粗糙度變好導致更均勻的介面電場分佈。

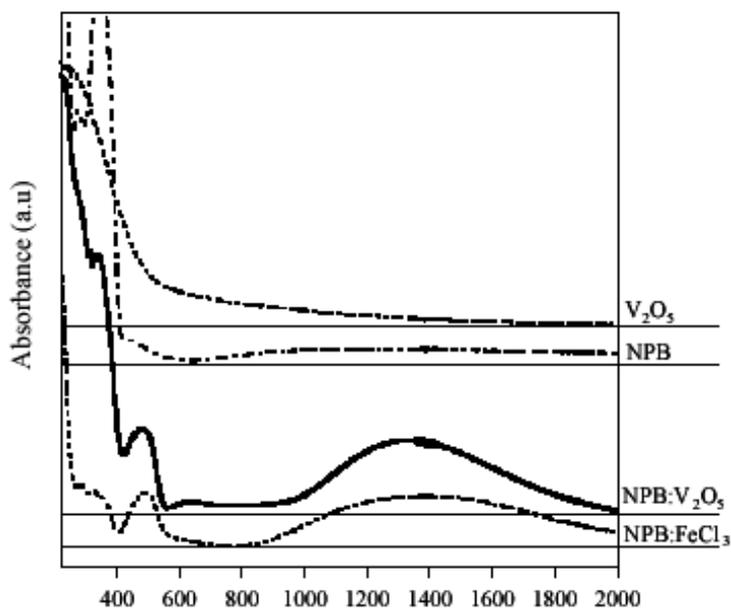
參考資料

- 1 T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi and J. Kido: IDMC'03, p. 413. (2003)
- 2 L. S. Liao, K. P. Klubek and C. W. Tang: *Appl. Phys. Lett.* **84**,167 (2004)
- 3 C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen, and J. F. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **43**, 6418 (2004)
- 4 C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen, and J. F. Chen, in *Proceedings of the IDW'04* (2004), 1285.
- 5 M. Lenzlinger and E. H. Snow, J., *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 278 (1969)
- 6 .T. A. Richard, E. I. Chen, A. R. Sugg, G. E. Höfler, and N. Holonyak, J., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3613 (1993)
- 7 L. Esaki, *Phys. Rev.*, **109**, 603 (1958).
- 8 M. Arzberger, M. Lonher, G. Boehm, and M.-C. Amann, *Electron. Lett.* **36**, 87 (2000).
- 9 N. Nishiyama, C. Caneau, and C. E. Zah, *Proc. SPIE* 5246, 10 (2003).
- 10 R. J. Seong and M. Y. Gye, *J. Korean Phys. Soc.* **41**, 1021 (2002).
- 11 W. E. Pinson, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 970 (1982).
- 12 E. Hall, S. Nakagawa, G. Almuneau, J. K. Kim, and L. A. Coldren, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **13**, 97 (2001).
- 13 J. Wierer, P. W. Evans, and J. N. Holonyak, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2286 (1997).
- 14 E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, **2**, 181 (1959)
- 15 E. O. Kane, *J. Appl. Phys.*, **32**, 83 (1961)
- 16 J. M. Zhao, S. T. Zhang, X. J. Wang, Y. Q. Zhan, X. Z. Wang, G. Y. Zhong, Z. J. Wang, X. M. Ding, W. Huang, and X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2913 (2003)
- 17 L. S. Hung, L. R. Zheng, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 673 (2001)
- 18 VanSlyke, S. A.; Tang, C. W.; Roberts, L. C. US Patent 4,720, (1998) 432,
- 19 J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hteschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, R. L. Moon, *J. Appl. Phys.*, **80**, 6002 (1996)
- 20 H. Aziz, Z. D. Popovic, C. P. Trppy, N. Hu, A.Hor, G. Xu, *Appl. Phys. Lett.***72**,2642 (1998)
- 21 C.Adachi, K. Nagai, N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2679 (1995).

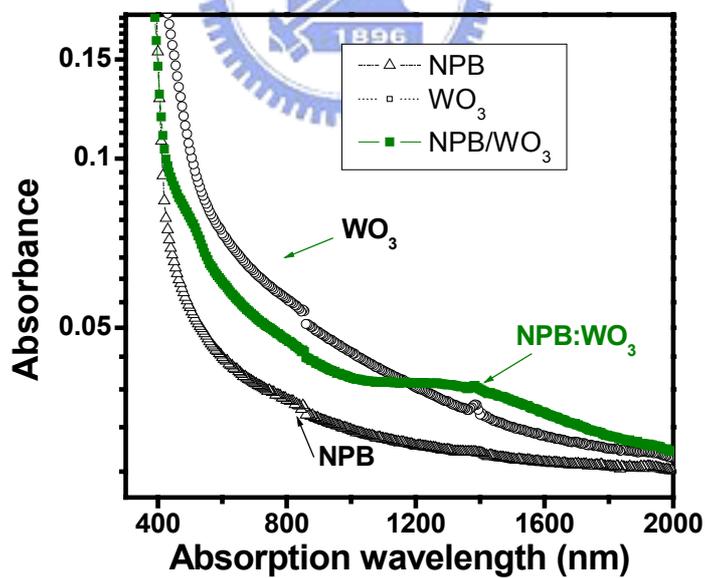
表(4-1)穿隧元件與傳統元件之電特性

Devices	Voltage (V)	Power efficiency (lm/W)	CIE coordinate	
			x	y
OLED-A (CF _x)	6.6	1.8	0.34	0.56
OLED-B (CuPc)	9.7	1.9	0.34	0.56
OLED-C (WO ₃)	6.9	1.6	0.34	0.56
TJOLED-B3	5.8	1.8	0.33	0.56

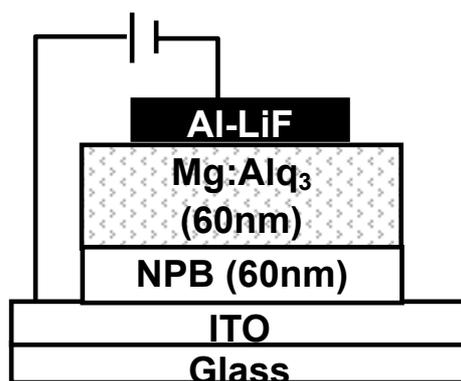




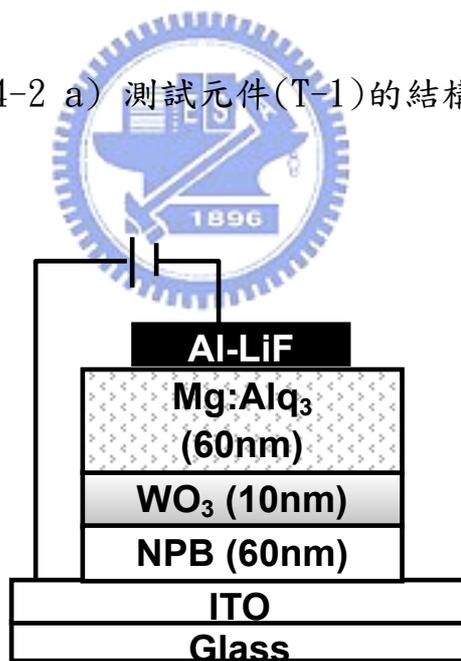
圖(4-1 a) NPB、V₂O₅、NPB:FeCl₃ 與 NPB:V₂O₅ 薄膜在石英玻璃上的 UV-Vis-NIR 吸收光譜圖 ^{ref. [1]}



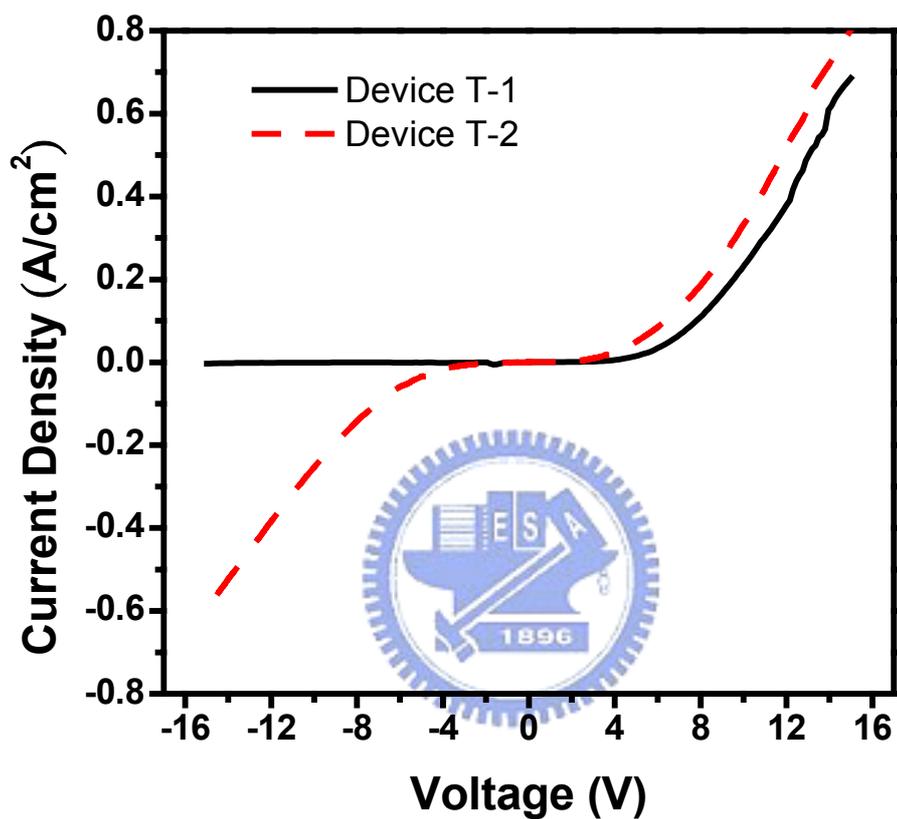
圖(4-1 b) 200 nm 的 NPB、WO₃、與 NPB:WO₃ 薄膜在石英玻璃上的 UV-Vis-NIR 吸收光譜圖



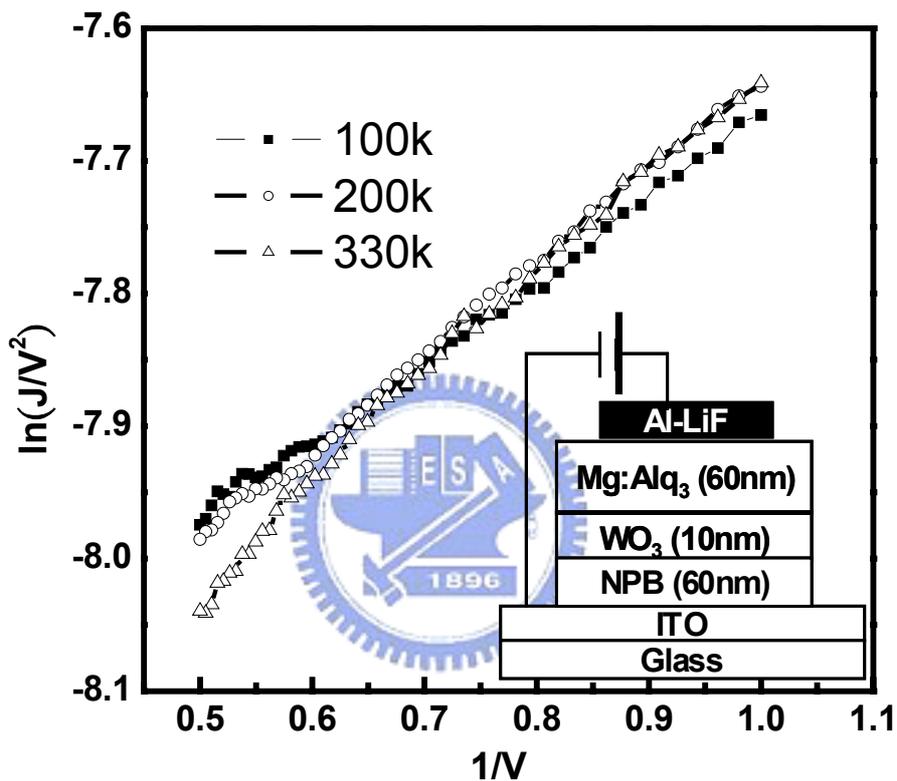
圖(4-2 a) 測試元件(T-1)的結構



圖(4-2 b) 測試元件(T-2)的結構

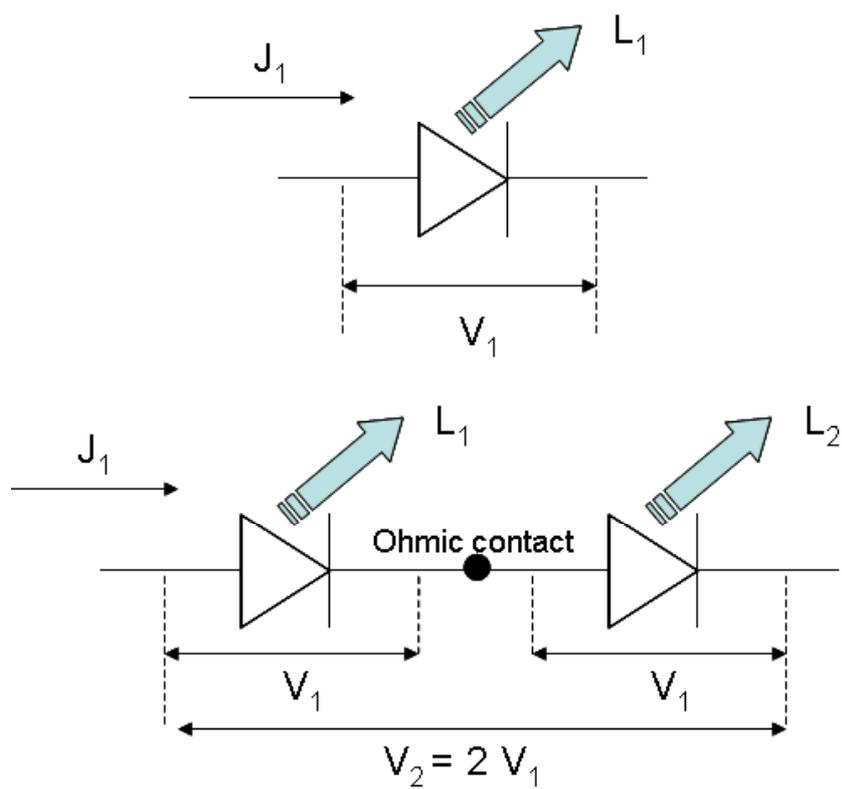


圖(4-3) 測試元件(T-1)與(T-2)的電流與電壓量測

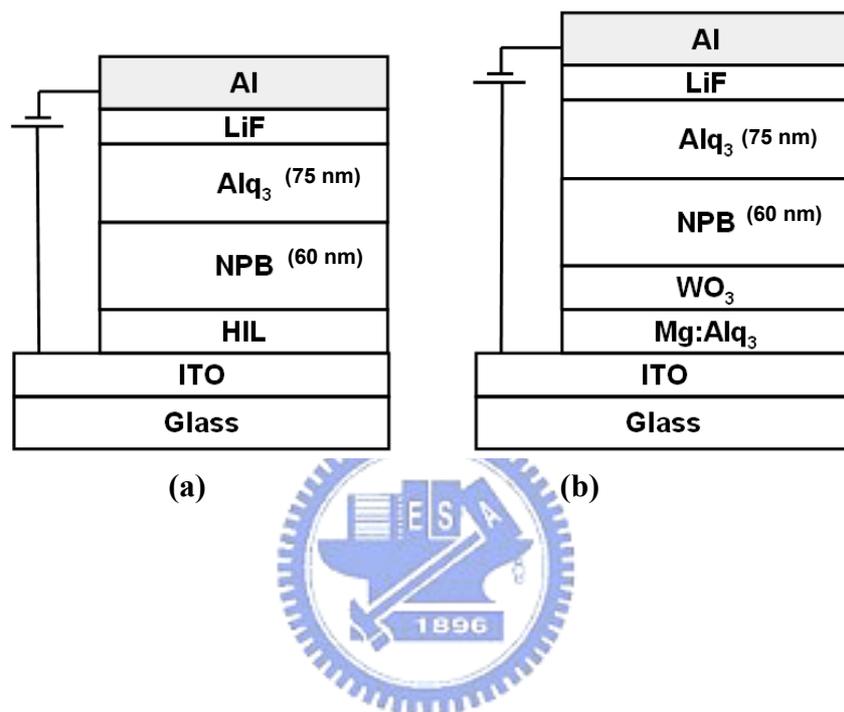


圖(4-4) 測試元件(T-2)的電流與電壓，變溫 100k、200k 及 330k 量

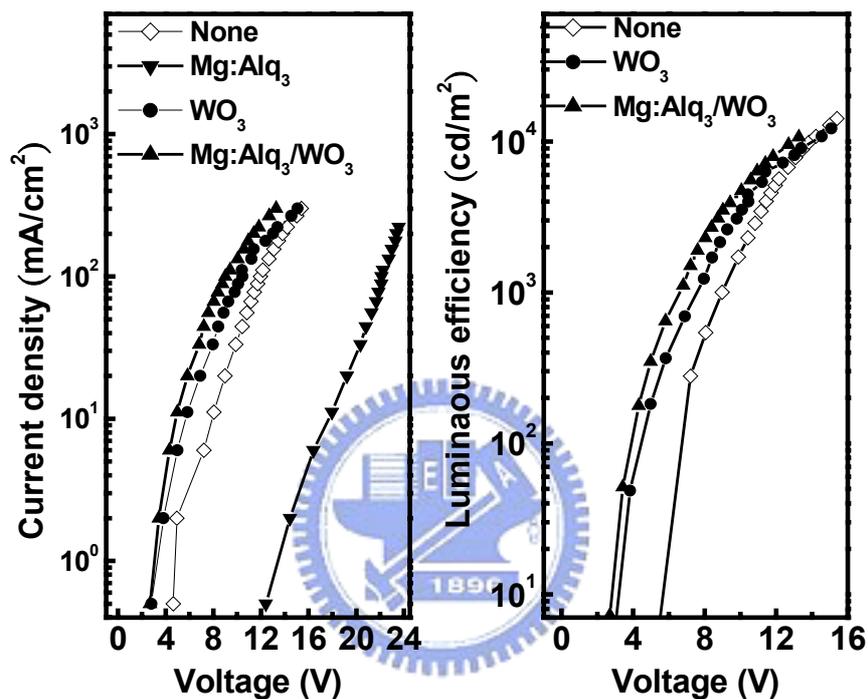
測



圖(4-5)所示為傳統元件與串聯式元件之理想模型

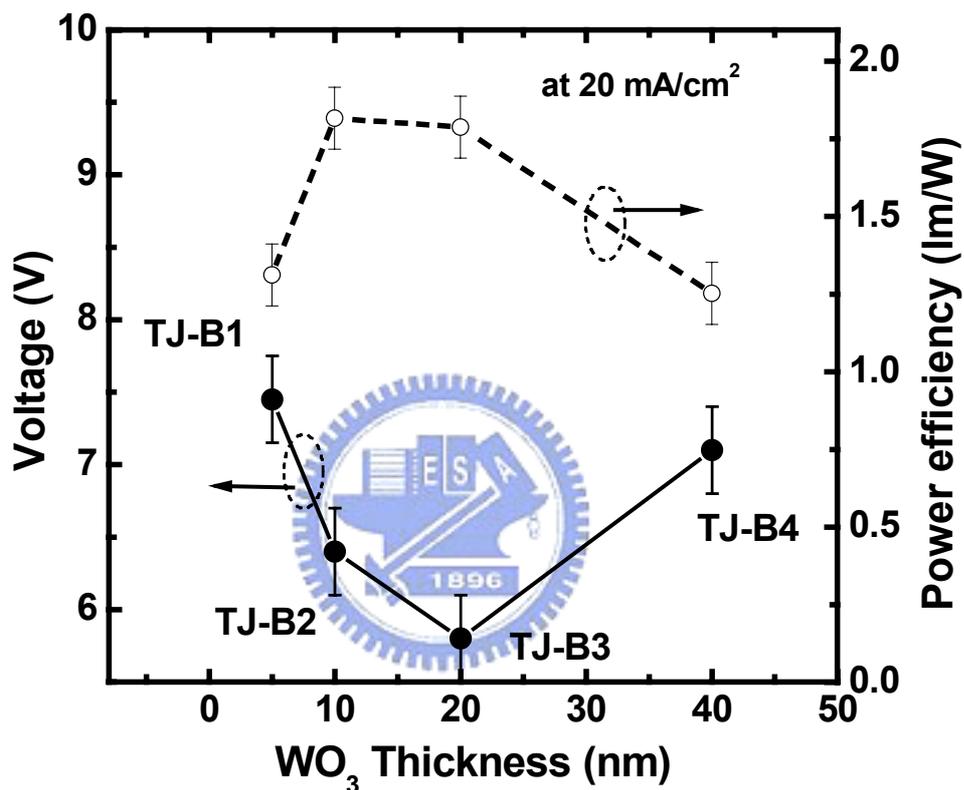


圖(4-6)穿遂式有機發光元件(a)與傳統元件(b)的結構

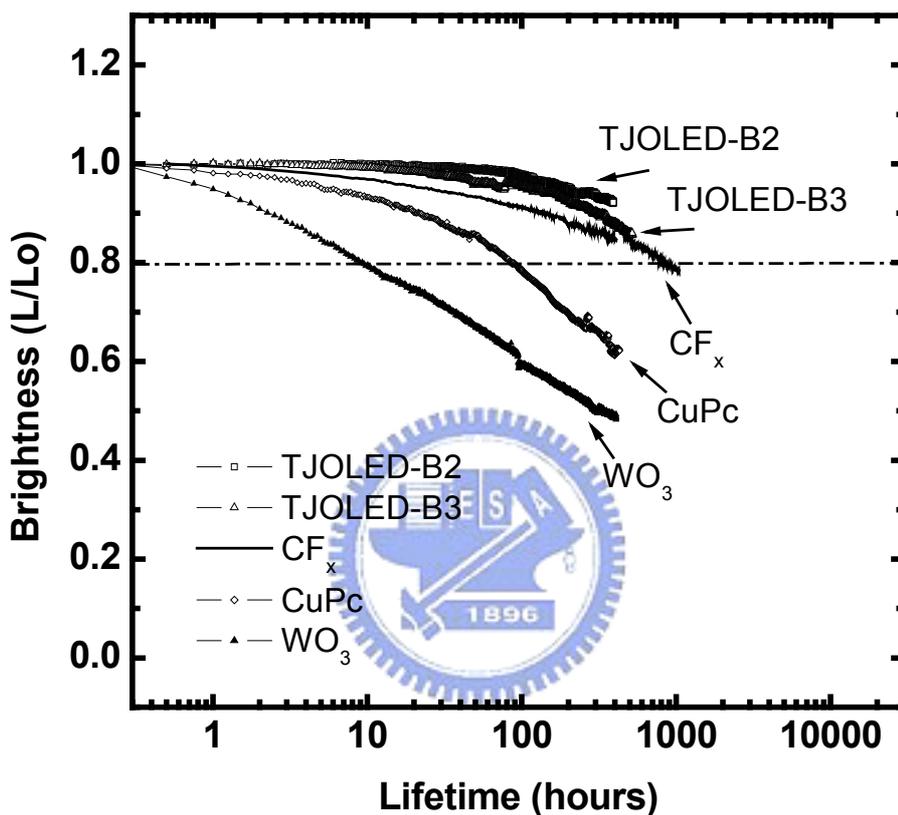


圖(4-7) 四種元件的電流與電壓關係：None（未加入）、Mg: Alq₃、

WO₃ 及 Mg: Alq₃/ WO₃ 穿遂式有機發光元件



圖(4-8)四種元件在電流密度 20 mA/cm² 的發光功率效率與電壓的關係：四種不同 WO₃ 厚度的元件，分別 5 nm(TJ-B1)、10 nm(TJ-B2)、20 nm(TJ-B3)及 40 nm(TJ-B4)



圖(4-9)為穿隧式有機發光元件與傳統元件的壽命測試

第五章

p-型摻雜層的研究與元件應用

5-1 前言

自從發現OLED元件以來，人們漸漸為了顯示器的應用，開發出具有高效率且長壽命特性的元件^[1-2]，然而應用在手機上需要考量電壓與效率兩個重要因素，為了達到低能量損耗與低操作電壓的元件，需要提高載子由電極端注入傳輸層的機率。在前面章節所提到的方法是藉由結構的串聯方式提高發光效率，但是串聯式元件的操作電壓很高是傳統的兩倍，不適合應用在主動式有機發光顯示器(AM OLEDs)。然而傳統元件的操作電壓與發光功率效率卻無法滿足在手機的應用，因此我們藉由*p*-型摻雜層來降低ITO/HTL介面的位障，製作*p-i-n*元件達到降低電壓並提高發光功率效率。此章節我們製作新的*p*-型摻雜電洞傳輸層(2-TNATA:WO₃)，並探討其電洞注入與傳輸能力，且應用此電洞摻雜層製作兩種*p-i-i* and *p-i-n* 元件並加以比較其光電特性。另一方面將以導納頻譜分析WO₃摻雜入NPB之電特性影響。

5-2 使用2-TNATA:WO₃摻雜層的高效率有機發光元件

我們由第二章知道提高電洞由電極端注入傳輸層的方法，可以藉由ITO表面的處理來提高功函數，增加電洞注入，例如：O₂的電漿處理，^[3]或是UV光的照射。^[4]也可以加入一層電洞注入層，例如copper phthalocyanine (CuPc)、^[5] starburst polyamines、^[6] polymeric PEDT:PSS、^[7] 及 4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)

triphenylamine (2-TNATA)。^[8]

最近以*p*-型摻雜電洞傳輸層來提高載子注入的方法越來越受到注視，這種方法傳統上是把電洞傳輸層與強拉電子材料一起共蒸鍍，而這種摻雜材料例如：tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane (F₄-TCNQ)^[9] 或氧化劑SbCl₅、^[10] FeCl₃、^[11] 及 iodine。^[12] 這些方法如同無機半導體材料一樣控制摻雜量來達到高效率元件。當今以Leo教授的研究最為成功，^[13] 是以F₄-TCNQ摻雜電洞傳輸層製作*p*-型摻雜層來降低ITO/HTL接面的位障，達到歐姆接面，進而增加電洞注入機率。然而在高真空的熱蒸鍍腔體使用高揮發性的F₄-TCNQ來當作摻雜源，將會導致許多問題，例如：容易污染腔體、污染其他材料以及元件熱穩定性。

在這研究當中，我們使用一種無機氧化物WO₃，與電洞傳輸層2-TNATA 共蒸鍍來形成*p*-型摻雜層，並以tris(8-quinolinolato)aluminium (Alq₃)當作發光層來討論光電特性，目的在於取代高揮發性的F₄-TCNQ。除此之外，也將藉由改變摻雜濃度探討2-TNATA:WO₃ 層的特性與功能。我們製作一種*p-i-n* OLED，包含了*p*-型摻雜層與*n*-型摻雜層來提高載子的注入，Alq₃ 發光元件在20 mA/cm² 時電壓為4.1 V，發光功率效率可以達到3 lm/W。

5-2-1 *p*-型摻雜層(2-TNATA:WO₃) 的電洞注入特性

製作元件的ITO玻璃基板面電阻約35 Ω/sq，厚度約75 nm。並經過200 W氧氣電漿30秒的處理，再以熱蒸鍍法製作有機薄膜與陰極金屬薄膜。元件的有效發光區域是陰極與陽極交錯3×3 mm²。並將製作完成的元件在氮氣環境下封裝。經過(Keithley 2400)與Photo

Research PR650量測元件之電光特性，然而元件壽命的量測是在大氣環境下。

圖(5-1)所示為200 nm 的2-TNATA、 WO_3 、與 2-TNATA: WO_3 薄膜在石英玻璃上的 UV-Vis-NIR吸收光譜圖。經過摻雜所產生在1200 nm 的吸收光譜是來自於分子之間的載子傳輸(charge-transfer)，相似的情形也發生在 $SbCl_5/TPD$ 、^[14] V_2O_5/NPB 、^[15] 及 $FeCl_3/NPB$ 都均已經被發現。^[16] 單純2-TNATA 和 WO_3 薄膜的吸收光譜發生於400 nm，然而2-TNATA: WO_3 的摻混薄膜卻有一個新的吸收光譜在800 nm 與 1400 nm之間，這種吸收光譜的產生歸因於載子傳輸複合物($WO_3^-/2-TNATA^+$)的形成。

為了研究摻雜層 2-TNATA: WO_3 的電洞注入與傳輸能力，製作了一系列改變摻雜濃度的單純電洞元件(Hole only device)，ITO/2-TNATA: $x\% WO_3$ (100 nm)/NPB (60 nm)/Al (150 nm)。元件的結構如圖(5-2)中的插圖所示， WO_3 摻雜濃度元件的電流與電壓關係如圖(5-2)所示，我們發現元件的電流隨著 WO_3 摻雜濃度的提高而快速增加，然而這種電流的增加歸因於界面電阻與位障降低所導致。

5-2-2 *p-i-n* 高效率有機發光元件

製作兩種 *p-i-i* and *p-i-n* 元件並加以比較其光電特性，元件結構分別如下 ITO/2-TNATA: $x\% WO_3$ (100 nm)/NPB (10 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm) 和 ITO/2-TNATA:33% WO_3 (100 nm)/NPB (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/Bphen (20 nm)/ BPhen:2% Cs (10 nm) /Al (150 nm)，結構如圖(5-3)所示，這裡的 *N,N'*-bis-(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl, 1,1'-biphenyl-4,4'

-diamine (NPB)是電子阻擋層、 *tris*(8-quinolinolato) aluminium (Alq₃)是發光層和 bathophenanthroline (BPhen) 是電洞阻擋層。

在 *p-i-i* 元件裡的摻雜層 2-TNATA:WO₃ 厚度約 100 nm，元件 A、B、C 和 D 的 WO₃ 摻雜濃度分別是 0、17、33 和 50%，元件在電流密度 20mA/cm² 時的電壓與發光功率效率，如圖(5-4)所示。元件的電壓與發光功率效率是與摻雜濃度極為相關，我們發現在低濃度摻雜時，元件的驅動電壓與發光功率效率是隨著摻雜量的增加而遞減，然而這種元件的電壓與電流特性曲線，在高摻雜濃度 50%時，與單純電洞注入的元件趨勢是不一致的，這可能歸因於發光元件的電流不只有傳輸電流，也包含了激子複合產生的電流。這種沒有在發光層複合的電洞將會增加量測的電流，因此在相同電流密度時元件 D 的驅動電壓會更低。這種假設是來自於元件 D 的發光效率 2.2 cd/A，只有元件 C 的一半。這些結果很清楚的論證了，提高電洞注入是來自於 *p* 型摻雜層 2-TNATA:WO₃。以 WO₃ 摻雜 2-TNATA 當作元件的 *p* 型電洞注入層可以提高電洞注入機率，也能在相同電壓時增加發光效率。我們從另外的實驗也發現，不論是否在 *p-i-i* 元件的 ITO 表面加以氧氣電漿處理，都可以得到相同的電流與電壓特性，這意味著 ITO 與 *p* 型摻雜層的介面位障已經被消除了。

為了平衡 *p-i-i* 元件的 *p* 型摻雜層產生的電洞注入，我們製作一種 *p-i-n* 元件，此 *n* 型摻雜層是使用 BPhen:2% Cs 來提高電子注入達到電子與電洞平衡。圖(5-5)所示為電流密度與電壓的關係圖，使用 *p-i-n* 元件 E 在高電流密度時，其電壓值比未使用 *p*、*n* 摻雜層的元件 A 更低，圖(5-6)為發光功率效率與輝度的關係圖，*p-i-n* 元件 E 的發光功率效率高於 *p-i-i* 元件 C，這是因為 *n* 型摻雜層增加

了電子由陰極的注入，進而與多數電洞達到平衡提高激子結合率，綜合電子激發元件的光電特性整理如表(5-1)所示，*p-i-n* 元件 E 在電流密度 20 mA/cm^2 時元件發光效率可以達到約 4.5 cd/A ，發光功率效率約 3 lm/W ，電壓只需要 4.1 V ，這種結果可以媲美 K. Leo 教授最好的研究結果。

元件 A 和 E 固定在電流密度 20 mA/cm^2 的大氣環境下量測元件壽命，在圖(5-7)中可以發現元件 E 在 t_{90} 可以超過 700 小時，這種結果遠遠超過未使用摻雜注入層的元件 A，可以增加 10 倍，同時由圖中發現元件 E 的驅動電壓也比元件 A 來的穩定。

5-2-3 結論

電洞注入的提升是改善元件操作電壓最重要的因素。在這章節我們使用無機氧化物 WO_3 當作電子的受子(electron-accepting)，摻雜電洞傳輸中並製作 *p-i-n* 元件。我們發現 WO_3 材料更具熱穩定性、價格便宜、且容易蒸度，優於高揮發性又容易污染的有機摻雜材料 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 。我們也證明了使用 *p* 型摻雜層的 *p-i-n* 元件，其擁有長的元件壽命，在亮度 100 cd/m^2 時擁有低操作電壓(3.1 V)、以及高的發光功率效應(3.5 lm/W)。對於這些結果，我們深信這種 *p* 型摻雜層能夠提高電洞的注入，進而取代摻雜材料 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ ，達到更具量產性的 *p-i-n* 發光元件。

5-3 以導納頻譜分析 WO_3 摻雜入 NPB 之電特性影響

為了得到更高發光功率效率與更低驅動電壓的 OLED 元件，我們使用三氧化鎢(WO_3)作為 *p* 型摻雜物得到很好的特性。^[17] 在此研究中，

我們使用導納頻譜對 p 型摻雜層-Alq₃ 雙異質介面的 p 型摻雜層電特性做深入的研究與探討。

5-3-1 導納頻譜量測與等效電路模型分析

此章節我們將以(undope)NPB-Alq₃ 製作一測試元件，並以導納頻譜量測與等效電路模型，推導出等效的電容隨頻率變化，進而得到 NPB 層的電阻值。

此研究的結構為 ITO/NPB(undope)(60nm)/Alq₃(60nm)/Al，分別製作了元件 A。我們使用蒸鍍機台與蒸鍍方法如前章節所述，ITO 玻璃表面經 O₂ 電漿處理 30 秒。元件在製作完成後在氮氣環境下進行封裝，封裝完成後才進行量測。元件有效驅動面積為 9 mm²。導納頻譜量測是使用 HP4194A 機台而 oscillation level 為 0.1 V。

圖(5-8)為元件 A 在 300 K 偏壓為 0V 下的電容-頻率(C-F)與電導-頻率(G-F)的量測實驗數據。從圖中我們可以看到 C-F 有兩個階梯狀的趨勢，G-F 則有兩個峰值點(peak)出現。G-F 所出現 peak 位置與 C-F 的反曲點位置是相同的分別為 25 kHz 與 0.42MHz，認為此兩個 peak 是來自於兩個幾何電阻-電容時間常數(RC time constant)的效應。我們對此測試元件假設了一個等效電路模型於圖(5-8)之插圖中。在等效電路模型其中 C₁ 為 NPB 的幾何電容值而 R₁ 為 NPB 對應的電容值，C₂ 與 R₂ 分別為 Alq₃ 的幾何電容質與電阻值。R₃ 則為串聯電阻是來自於有機與金屬介面所產生的寄生效應。^[18] 在我們所研究的元件中，因為 R₂ 的值遠比 R₁ 與 R₃ 大故可以視為斷路。由此等效電路模型，可以推導出等效的電容隨頻率變化的方程式如下：

$$C(\omega) = \frac{C_0}{1 + (C_0^2 R_3^2 \omega^2)} \quad \text{Eq1}$$

其中 C_0 為

$$C_0 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \left[1 + \frac{C_2 / C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 (C_1 + C_2)^2} \right] \quad \text{Eq2}$$

而詳細的理論推導可以從另外的文獻中得知。^[19-20] 由 Eq1 與 Eq2 的方程式的模擬我們代入 $C_1 = 5.40 \text{ nF}$ ， $C_2 = 5.23 \text{ nF}$ ， $R_3 = 850 \text{ } \Omega$ 和 $R_1 = 3.9 \text{ k}\Omega$ (NPB 的電阻值)，得到與實驗數據相當吻合的曲線(方格為模擬，實線為實驗數據)。在這裡我們要注意的是如果 R_1 小於 R_3 則只會有一個反曲點或是只有一個 peak 出現在頻譜上。從圖(5-8)中我們看到在低於 1 kHz 是對應於 C_2 的電容值，而這個電容值非常符合 Alq_3 的厚度所對應的電容值。當頻率增加，NPB 中的載子開始跟不上 AC 訊號而電容值開始減少，而在此減少的過程中的反曲點則對應 NPB 的 RC 時間常數大約為 25 kHz 。並可由一簡單的關係式

$$\omega_{\text{inflexion}} = \tau^{-1} = [R_1(C_1 + C_2)]^{-1}$$

來得到 NPB 的電阻值。隨著頻率再增加，可以看到一個平台的出現，而此平台所對應的電容值為 C_1 與 C_2 電容的串聯值，因此就可以得到 C_1 ， C_2 與 R_1 的值。當 AC 訊號的頻率再增加，由於串聯電阻 R_3 的影響，電容值則又開始下降。值得注意的是，在此這兩個反曲點的位置將更容易被觀察於 G-F 所對應的 peak 位置。

5-3-2 *p*-型摻雜層 NPB:WO₃ 的變溫導納頻譜分析

此小節將應用上述的研究方法來探討不同 WO₃ 濃度摻雜 NPB 的電特性，並藉由改變不同量測的溫度可以求得摻雜層的活化能，我們發現隨著 WO₃ 摻雜濃度由 0 到 16% 可以降低活化能從 0.354 到 0.176 eV ，介面的位障已經幾乎被消除，甚至已經達到歐姆傳導的特性。

此研究的結構為 ITO/NPB:WO₃(0~33%)(60nm)/Alq₃(60nm)/Al，分

別製作了四個元件 A、B、C、D，而個別 WO_3 摻雜的濃度分別為 0、9、16、33%。圖(5-9)為這四個元件隨溫度變化的 G-F 在無外加偏壓下所量測數據圖。在元件 A，B 與 C，都出現兩個明顯的 peak：在低頻區域的 peak 為 NPB 的訊號所產生的，而在高頻區則對應串聯電阻的訊號。由圖中我們很明顯的看出，串聯電阻所對應的 peak 並不會隨溫度的變化而有所變化，而 NPB 所對應的 peak 則明顯的隨溫度的降低而向低頻的區域移動。為了方便比較，在圖中較寬的粗線為 300K 時所量測的數據。當 WO_3 的濃度增加，可以看到 NPB 的 peak 位置逐漸地向高頻的方向移動，並且與串聯電阻的 peak 合在一起而無法分辨。此現象指出，當增加 WO_3 濃度時可以有效降低 NPB 的電阻值。在降低溫度的時候，可以觀察到 WO_3 摻雜濃度越高時，需要再更低溫的狀態下才能將 NPB 從串聯電阻的訊號分離出來，猜測原因是由於 NPB 中的活化能隨摻雜濃度的增加而減少。一般來說，NPB 的電阻值可由一個簡單的幾何電阻公式得到：

$$R_{NPB} = \frac{L}{q\mu_{NPB}N_{HOMO} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)A} \quad \text{Eq3}$$

其中 q 為電荷量， μ_{NPB} 為 NPB 的載子遷移率， N_{HOMO} 為 HOMO 的狀態密度， E_a 為活化能， L 與 A 則各別為 NPB 的厚度與面積。由圖(5-9)中不同 WO_3 摻雜濃度元件 G/F 與 F 的關係，可以得到 NPB 在不同溫度下的電阻。圖(5-10) WO_3 摻雜濃度元件的摻雜層電阻與量測溫度倒數的函數，插圖為元件的電流與電壓關係，我們可以得到元件 A，B，C 的活化能。由結果得知，隨著 WO_3 摻雜濃度由 0 到 16% 可以降低活化能從 0.354 到 0.176 eV。

接著利用元件 A 所得到的活化能與電阻在代入載子遷移率

$\mu_{NPB}=5.1E-4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，^[21]計算後可以得到 N_{HOMO} 的值为 $1.698 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。接著利用 N_{HOMO} 的值代入元件 B 和 C 與 D 可以得到各別摻雜後的載子遷移率，而這些數據整理於表(5-2)中。由計算得知，隨著摻雜濃度由 0 到 16% 可以降低 NPB 的電阻由 3.89×10^3 降低到 $4.03 \times 10^2 \Omega$ 。此電阻的降低是因為 NPB 中的載子濃度由 1.97×10^{14} 增加到 $1.90 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，並且載子遷移率由 5.1×10^{-4} 降低到 $5.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。而 WO_3 的濃度增加到 33% 的時候(如圖(d))，無法將 NPB 的訊號分離出串聯電阻的訊號故無法得到其電阻值與其他的參數，但是猜測元件 D 的電阻必定小於 $10^2 \Omega$ 。

圖(5-11)為由實驗結果對元件 A, B, C, D 所畫的 ITO 與 NPB 的能帶圖。由於活化能為 HOMO 與費米能階之間的差，而摻雜 WO_3 之後會減少 NPB 的活化能。因此在介面的能障寬度減少會讓電洞藉由很窄的空乏區直接穿遂而由 ITO 注入 NPB 的能力獲得改善。此結果會改善電洞的穿遂效應，使得在小偏壓下即可達到傳導的特性。圖(5-10)中的插圖為元件在室溫下的電流-電壓(I-V)實驗數據圖。在此圖中可以看到，元件的 I-V 特性獲得改善由 A 到 C，在元件 D 中由於介面的位障已經幾乎被消除，甚至已經達到歐姆傳導的特性。這個結果也可以證明此結構的元件的電流主要是由電洞由 ITO 注入 NPB 所主導。

5-3-3 結論

探討不同 WO_3 濃度摻雜 NPB 的電特性，隨著摻雜濃度由 0 到 16% 可以降低 NPB 的電阻由 3.89×10^3 降低到 $4.03 \times 10^2 \Omega$ 。並發現活化能從 0.354 到 0.176 eV，ITO 與 NPB 介面的位障已經幾乎被消除，甚至已經達到歐姆傳導的特性。

參考資料

- 1 C. W Tang and S. A. Vanslyke Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- 2 L. S. Huang and M. G. Mason Appl. Phys. Lett. **78**, 3772 (2001).
- 3 J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli, J. Appl. Phys. **84**, 6859 (1998).
- 4 M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, J. Appl. Phys. **86**, 1688 (1999).
- 5 S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **69**, 2160 (1996).
- 6 Y. Yang and A. H. Heeger, Appl. Phys. Lett. **64**, 1245 (1994).
- 7 T. Grandlund, L. A. A. Pettersson, and O. Inganäs, J. Appl. Phys. **89**, 5897 (2001).
- 8 Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, and K. Imai, J. Luminescence, **72-74**, pp. 985-991, (1997).
- 9 J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, Appl. Phys. Lett. **73**, 729 (1998).
- 10 C. Ganzorig and M. Fujihira, Appl. Phys. Lett. **77**, 4211 (2000).
- 11 D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, and B. Francois, Appl. Phys. Lett. **67**, 1659 (1995).
- 12 F. Huang, A. G. MacDiamid, and B. R. Hsieh, Appl. Phys. Lett. **71**, 2415 (1997).
- 13 M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, and K. Leo, Appl. Phys. Lett. **73**, 3202 (1998).
- 14 C. Ganzorig and M. Fujihira, Appl. Phys. Lett. **77**, 4211 (2000).
- 15 T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, and J. Kido, in *Proceedings IDMC'03*, p. 413, Taipei, Taiwan, (2003)
- 16 J. Endo, T. Matsumoto and J. Kido, Jpn. J. Appl. Phys. Part (2), **41**, L358 (2002)
- 17 C. C. Chang, J. F. Chen, S. W. Hwang, and C. H. Chen, Appl. Phys. Lett., (accepted)
- 18 W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, and W. Riess, J. Appl. Phys. **89**, 1704 (1994)
- 19 W. G. Oldham and S. S. Naik: Solid-State Electron. **15**, 1085 (1972)
- 20 S. W. Tsang, S. K. So, and J. B. Xu, J. Appl. Phys. **99**, 013706-1(2006)
- 21 B. Chen, C. S. Lee, S. T. Lee, P. Webb, Y. C. Chan, W. Gambling, H. Tian, and W. Zhu, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, **39**, 1190 (2000)

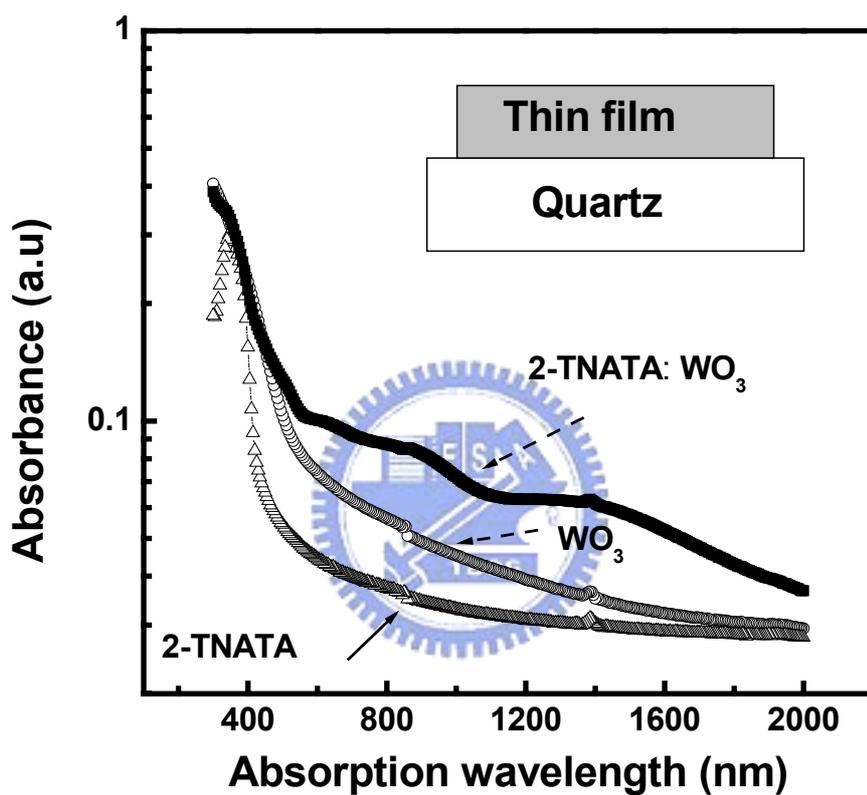
表(5-1) Device A、C 及 E 在電流密度($20\text{mA}/\text{cm}^2$)的光電特性

Device	A (Undoped)	C (<i>p-i-i</i>)	E (<i>p-i-n</i>)
Operating voltage (V) for $100\text{ cd}/\text{m}^2$	4.2	4.0	3.1
Driving voltage (V) for $20\text{ mA}/\text{cm}^2$	6.4	5.6	4.1
Power efficiency (lm/W) for $20\text{ mA}/\text{cm}^2$	2.1	2.3	3.3
Current efficiency (cd/A) for $20\text{ mA}/\text{cm}^2$	4.3	4.1	4.4

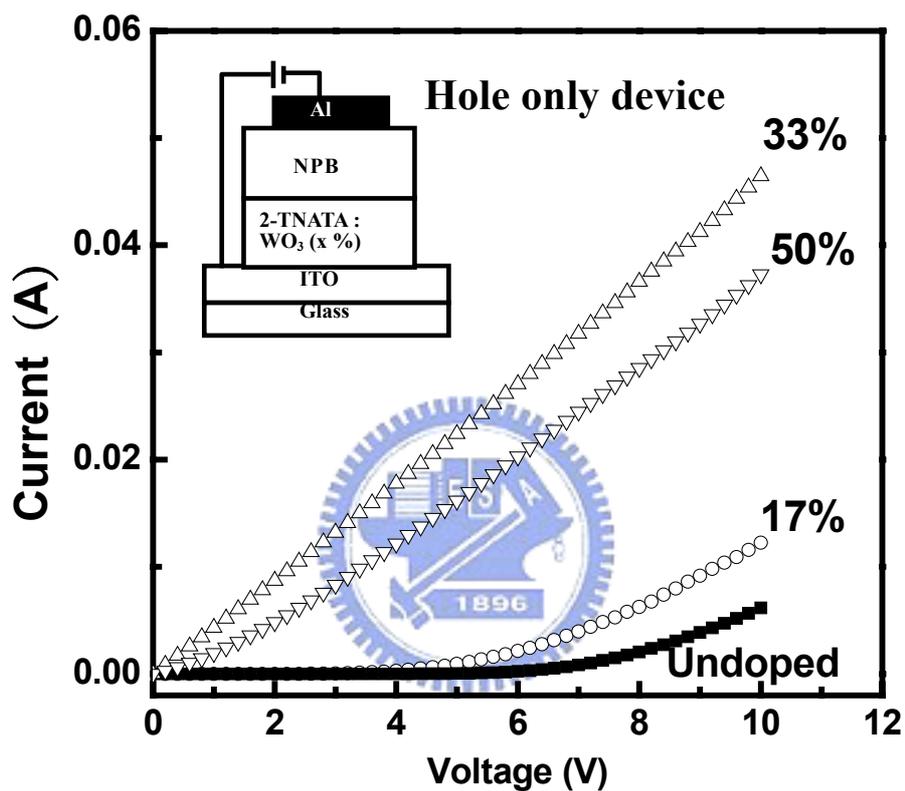


表(5-2)不同摻雜層的電特性

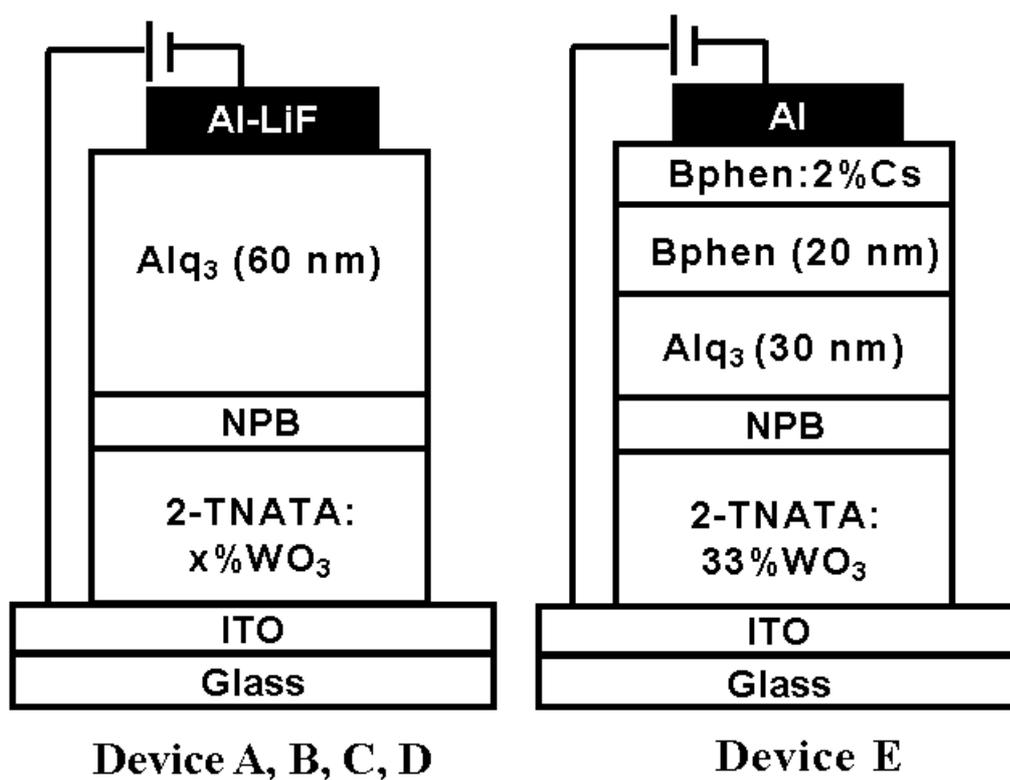
Device(WO ₃ %)	Hole concentration(cm ⁻³)	Mobility (cm ² /V-s)	Resistance(Ω)
Device A(0%)	1.97×10 ¹⁴	5.10×10 ⁻⁴	3.89×10 ³
Device B(9%)	1.54×10 ¹⁵	7.71×10 ⁻⁵	9.86×10 ²
Device C(16%)	1.90×10 ¹⁷	5.10×10 ⁻⁶	4.03×10 ²
Device D(33%)	>10 ¹⁷	<10 ⁻⁶	<10 ²



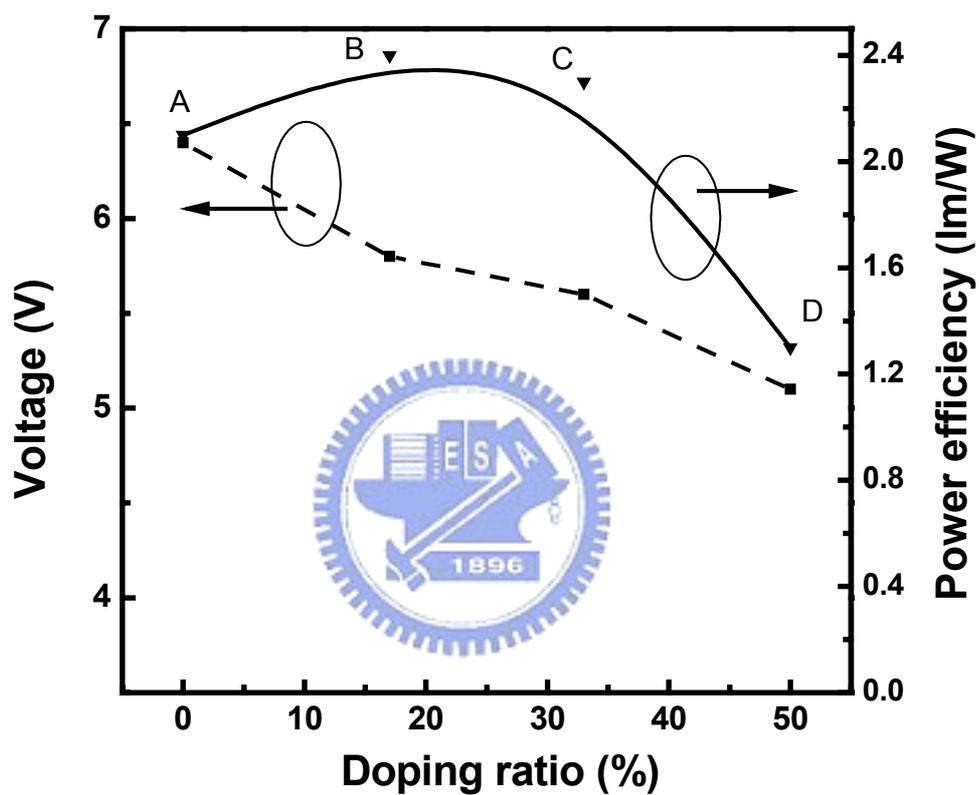
圖(5-1) 200 nm 的 2-TNATA、WO₃、與 2-TNATA:WO₃ 薄膜在石英玻璃上的 UV-Vis-NIR 吸收光譜圖



圖(5-2) WO₃ 摻雜濃度元件的電流與電壓關係如圖，圖(5-2)中的插圖為元件的結構

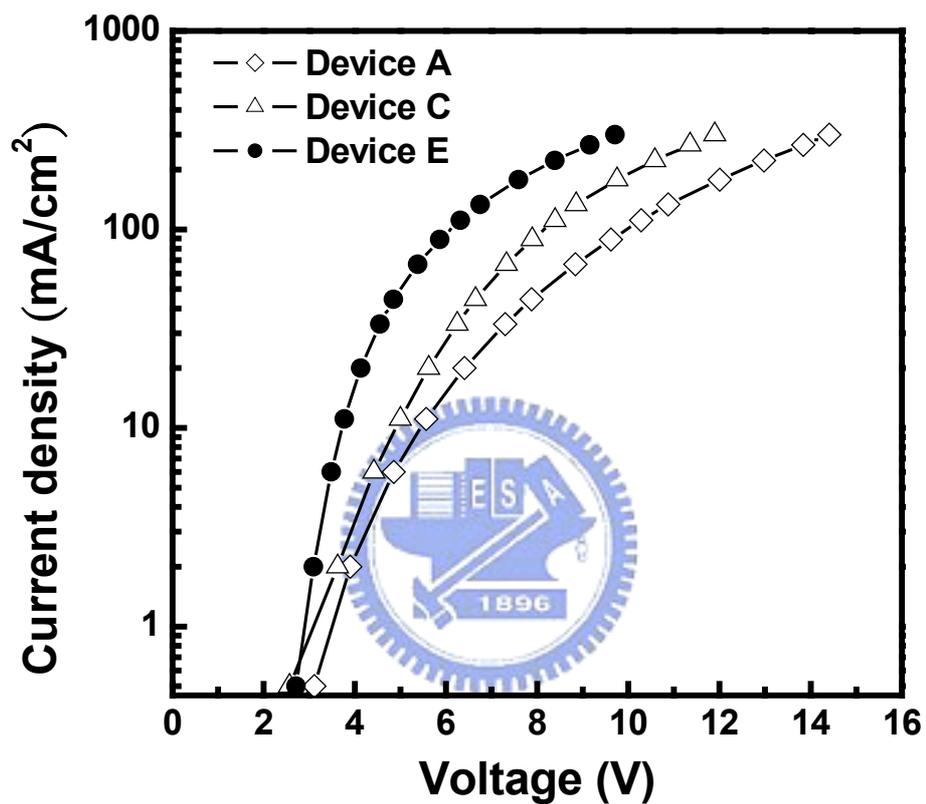


圖(5-3) *p-i-i* 元件 Device A、B、C 和 D (WO_3 摻雜濃度分別是 0、17、33 和 50%)，*p-i-n* 元件 Device E 之結構圖

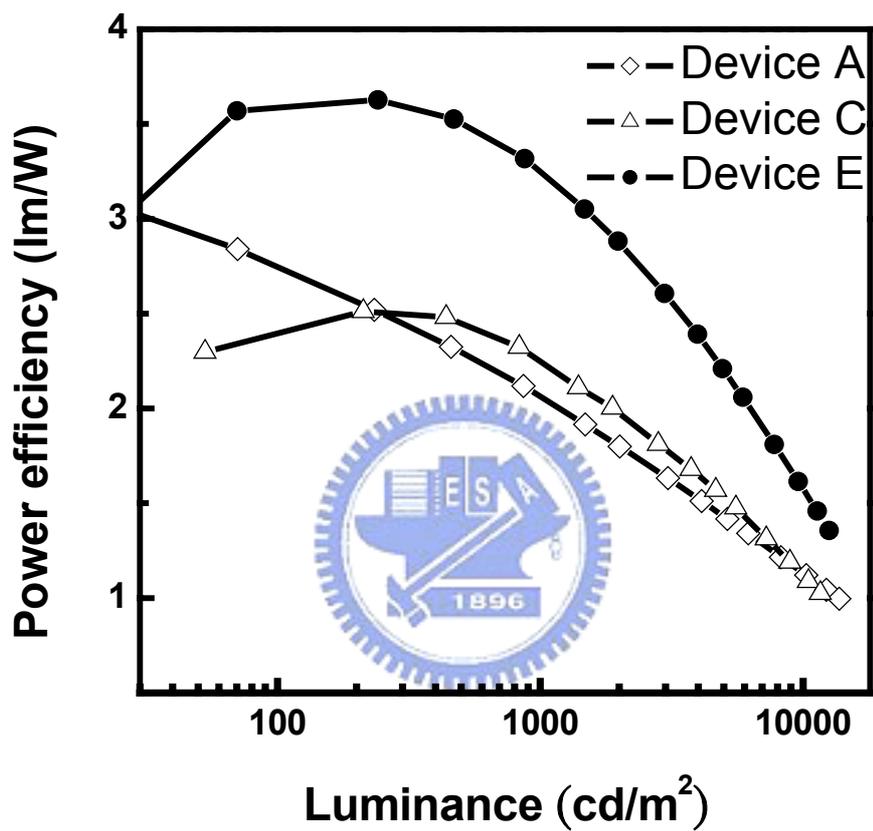


圖(5-4) 元件 A、B、C 和 D 在電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 時的電壓與發光功

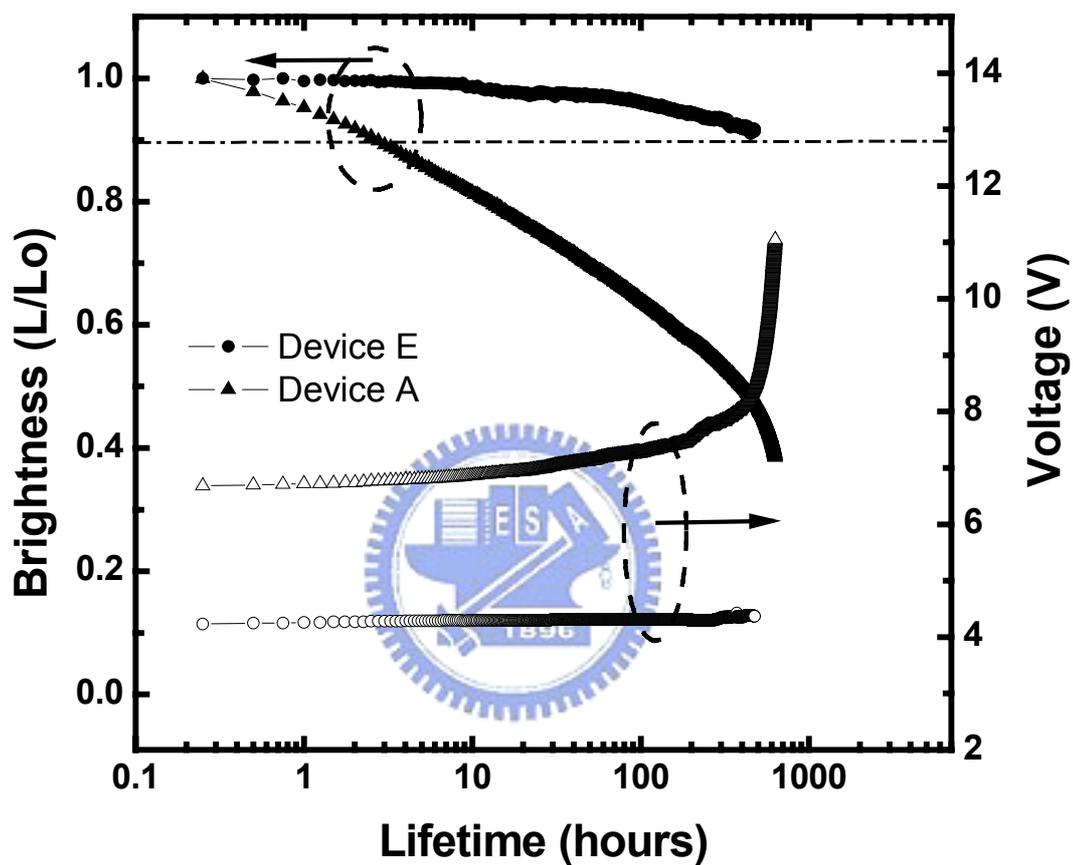
率效率關係圖



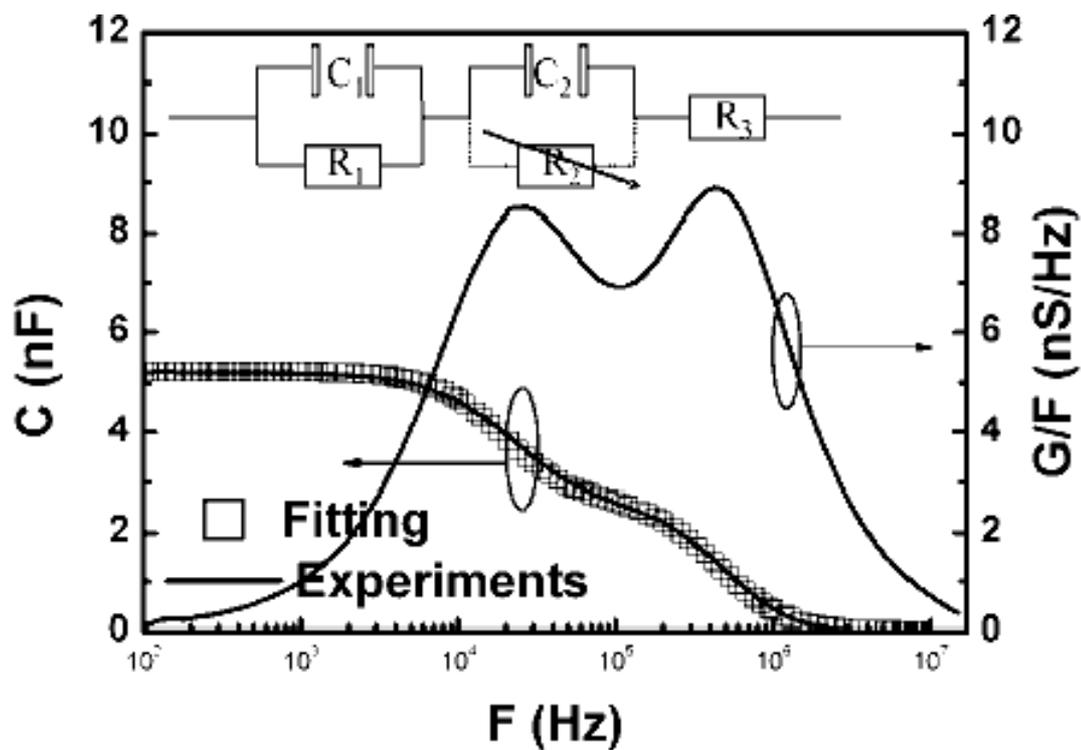
圖(5-5) 元件 A、C 和 E 的電流密度與電壓關係圖



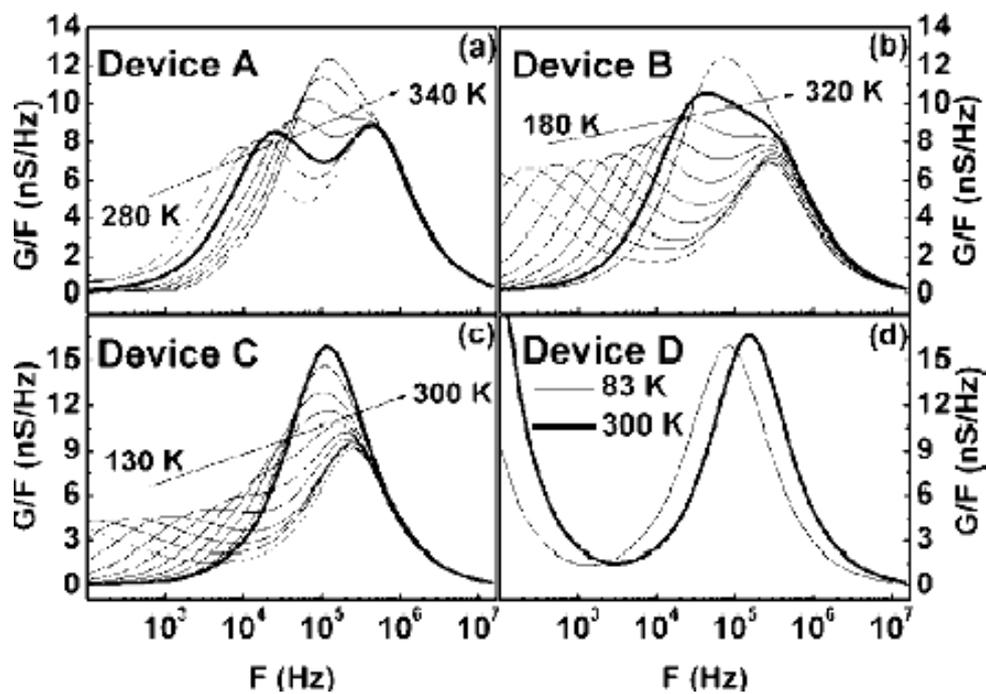
圖(5-6) 元件 A、C 和 E 發光功率效率與輝度的關係圖



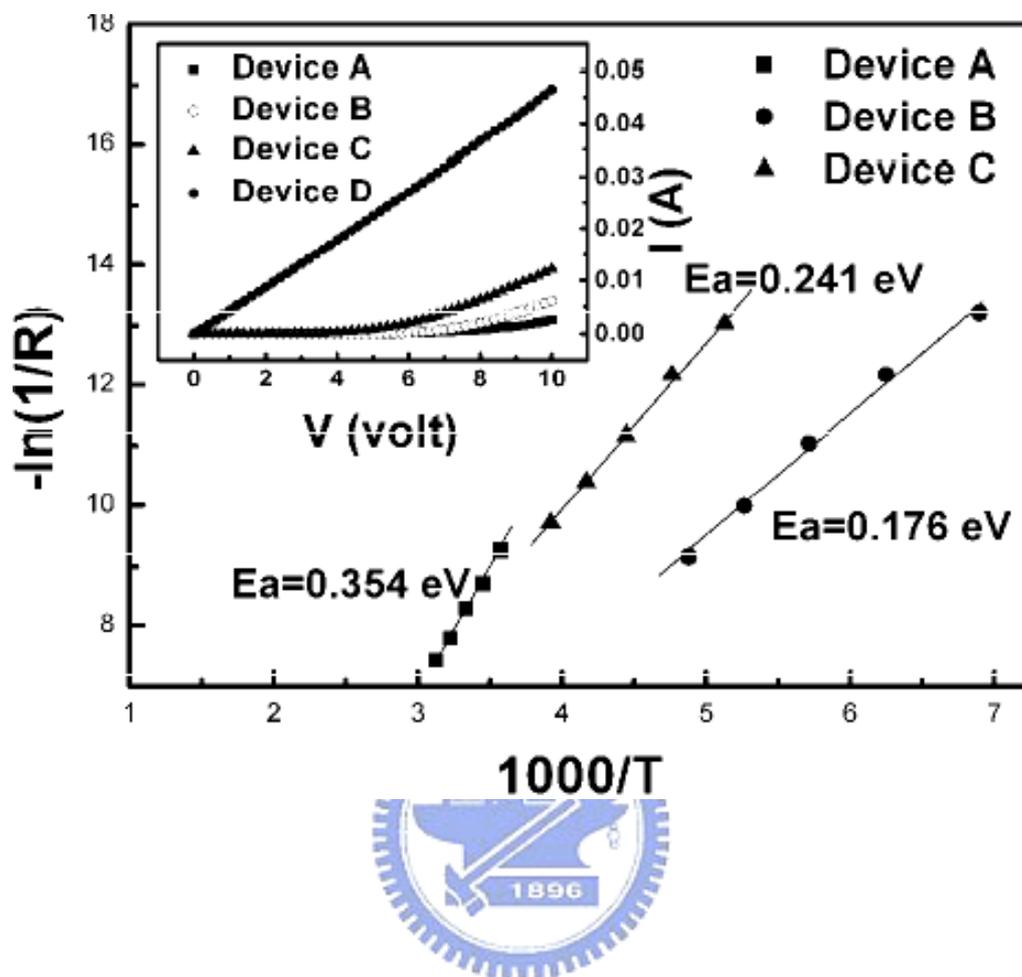
圖(5-7) 元件 A 和 E 在驅動電流為 20 mA/cm^2 的元件穩定測試圖



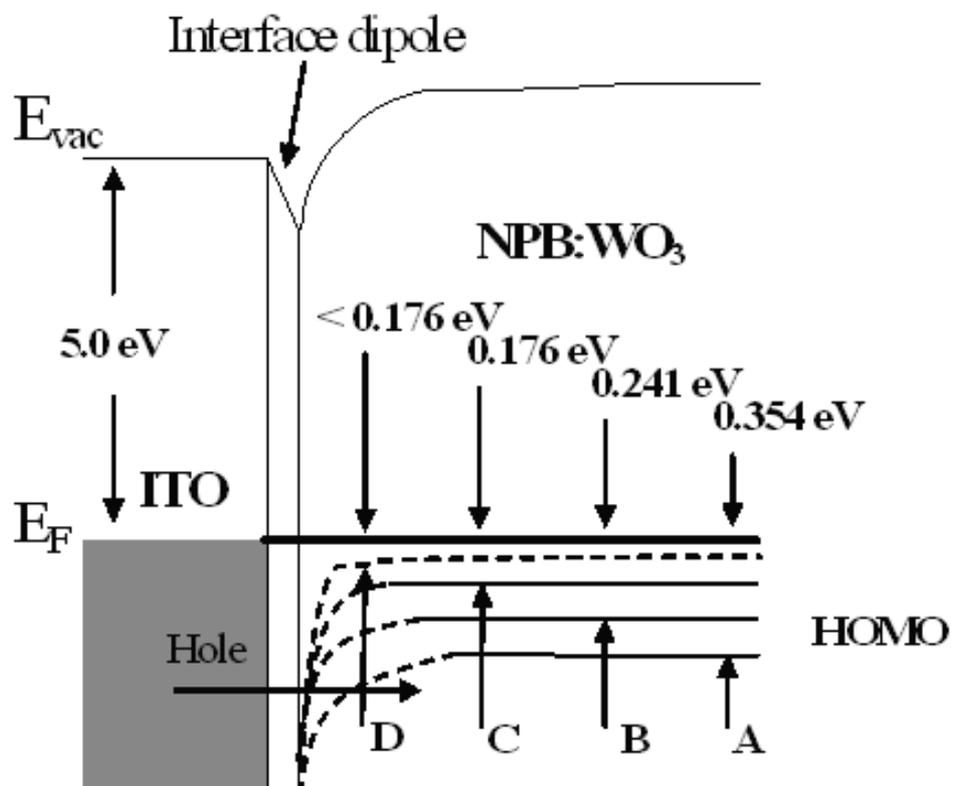
圖(5-8) 元件 A 在 300 K 偏壓為 0V 下的電容-頻率(C-F)與電導-頻率 (G-F)的量測實驗數據



圖(5-9) 不同 WO_3 摻雜濃度元件 G/F 與 F 的關係



圖(5-10) WO_3 摻雜濃度元件的電阻與量測溫度倒數的函數，插圖為元件的電流與電壓關係



圖(5-11)元件 A, B, C, D 的 ITO 與 NPB 的能帶圖

第六章

總結論

本論文主要是藉由元件的結構設計來提升元件的發光效率。首先，製作串聯式元件來提高元件的發光效率或是電流效率 (current efficiency)。其次，探討串聯式元件裡的連接層之光電特性，並深入討論此連接層的物理機制。最後，開發一種 p 型摻雜層製作 $p-i-n$ 有機元件，此元件可以達到相當好的發光功率效率 (power efficiency)。也經由吸收光譜量測與導納頻譜分析，深入探討 p 型摻雜層的光電特性。

以下共分三個研究結果

首先，將藉由串聯式元件的結構設計來製作高發光效率的元件，串聯式元件的光激發光可以由 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 薄膜來連接，在相同的電流密度 (20 mA/cm^2) 注入之下，元件的發光效率為 (32 cd/A)，是傳統元件 (11 cd/A) 的三倍。經由改變連接層的氧化層厚度，發現 EL 光譜的強度與半高寬隨著厚度成線性關係，所以我們推論此種倍增效影與半高寬變窄效應，是來自於微共振腔的建設性干涉影響。 WO_3 膜厚 4-nm 串聯式元件的半衰期 ($t_{1/2}$) 可以超過 40,000 h。更近一步製作串聯式白光有機發光二極體 (Tandem WOLEDs)，我們調整元件結構的設計發現，白光的串聯元件製作方法，是以疊加兩個白光發光單元為最佳的結構設計，擁有高亮度、顏色穩定度及可接受的元件壽命，這種設計最重要的成果是得到一種高效率 22 cd/A 和令人接受的視角特性。另一種成功的研究是開發出雙面有機電激發光顯示器，目前已製作

5x5 被動式矩陣面板雛型。

其次，經過摻雜薄膜的吸收光譜量測得到佐證，我們推測 WO_3/NPB 介面是一種 p -型摻雜層。經由測試元件的電流與電壓量測，發現 $\ln(J/V^2)$ 正比於 $1/V$ ，此種關係與溫度無關，因此我們可以斷定此種 $WO_3/Mg:Alq_3$ 連接層是一種 p - n 穿遂介面，其穿遂物理機制是 Fowler Nordheim 穿遂模型。此連接層在串聯式元件裡扮演歐姆接觸(Ohmic contact)的腳色，分別串聯兩個發光二極體，使串聯元件正常驅動。我們也將使用 p - n 介面製作穿遂式有機發光元件(TJOLED)，此種穿遂介面可以增長元件壽命，提升電洞注入。

最後，將製作新的 p -型摻雜電洞傳輸層(2-TNATA: WO_3)來改善電洞注入與傳輸能力，期望能降低元件的操作電壓，提高元件的發光功率效應。我們證明了使用 p 型摻雜層的 p - i - n 元件，其擁有長的元件壽命，在亮度 100 cd/m^2 時擁有低操作電壓(3.1 V)、以及高的發光功率效應(3.5 lm/W)。此種 WO_3 材料更具熱穩定性、價格便宜、且容易蒸度，優於高揮發性又容易污染的有機摻雜材料 F_4 -TCNQ。經由電容與電壓的量測，探討不同 WO_3 濃度摻雜 NPB 的電特性，發現隨著摻雜濃度由 0 到 16% 可以降低 NPB 的電阻由 3.89×10^3 降低到 $4.03 \times 10^2 \Omega$ ，活化能從 0.354 到 0.176 eV，因此可以推論 ITO 與 NPB 介面的位障已經幾乎被消除，甚至已經達到歐姆傳導的特性。

論文著作：

(A) 期刊論文

1. C. F. Lin, H. C. Cheng, **C. C. Chang** and G. C. Chi "Properties of Mg activation in thermally treated GaN:Mg films",* *J. Appl. Phys*, Vol. 88, 6515(2000) (SCI).
2. Jung-An Cheng, **Chan Ching Chang**, Chin-H. Chen, and J. F. Chen, "Crystal Structure of Tris(5-N-ethyl-N-phenylsulfonamide-8-quinolinolato) aluminum(III)-Ethanol(1/2)", *Analytical Sciences*, (2004)(SCI)
3. **C.-C. Chang**, S.-W. Hwang, Chin H. Chen*, and J.-F. Chen, "High Efficiency Organic Electroluminescent Device with Multiple Emitting Units", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, Vol. 43, 6418.(2004)(SCI)
4. **C. C. Chang**, J. F. Chen, S. W. Hwang, and C. H. Chen, "Highly-efficient white organic electro-luminescent devices based on tandem architecture", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 2535 (2005)(SCI)
5. **C. C. Chang**, J. F. Chen, S. W. Hwang, and C. H. Chen, "Highly power efficient organic light-emitting diodes with a novel *p*-doping layer" , Under Review to *Appl. Phys. Lett.* (2006)(SCI)
6. **C. C. Chang**, J. F. Chen, S. W. Hwang, and C. H. Chen, " Using tunneling junction to enhance hole-injection in organic light-emitting diodes " , in press to *Appl. Phys. Lett.* (2006)(SCI)
7. M. T. Hsieh, **C. C. Chang**, J. F. Chen, and C. H. Chen, " Admittance Spectroscopy of the Electric Properties of 1,4-bis[N-(1-naphthyl)-N'-phenylamino]-4,4'-diamine (NPB) doped with Tungsten Oxide (WO₃) ", submitted to *Appl. Phys. Lett.* (2006)(SCI)

(B) 研討會論文

1. **C.C. Chang**, G.C. Chi, and J.R. Dun, "Formation of p-type Gallium Nitride with Zn Ion Implantation", * *Invited paper, Electrochemical Society Proceeding*, Vol.99-17, p.88 (1999) The 1999 Joint International Meeting in Hawaii, USA. (*oral paper*)
2. **C.-C. Chang**, S.-W. Hwang, Chin H. Chen, J.-F. Chen, "Novel 2-units organic electroluminescent devices using semi-transparent contact layer", *Proceedings: Taiwan Display Conference (TDC)*, p.321 (2004).
3. **C.-C. Chang**, S.-W. Hwang, Chin H. Chen, J.-F. Chen, "Novel Mg:Alq₃/WO₃ interconnecting layer for tandem white organic light emitting devices" *IDW'04*, 1285 (2004). (*oral paper*)
4. **C.-C. Chang**, S.-W. Hwang, Chin H. Chen, J.-F. Chen, "Using Tunneling

Junction to Enhance Hole-injection in organic light-emitting diodes”
IDW'05, 687 (2005). (*post paper*)

5. **C.-C. Chang**, S.-W. Hwang, Chin H. Chen, J.-F. Chen, “Improvement of hole-injection by tunneling effect” Proceedings: *4th TOPLRDA*, p12 (2005). (*post paper*)
6. **C. C. Chang**, J. F. Chen, S. W. Hwang, C. H. Chen, "Highly power efficient organic light-emitting diodes with a novel *p*-doping layer”, submitted to SID'06 (2006)

專利申請

1. 張展晴, 黃孝文, 陳金鑫, "有機電致發光元件", Taiwan:94104589。
2. 張展晴, 黃孝文, 陳金鑫, 朱達雅, 廖啟宏, 湯舜均, 羅世奎, "疊加式有機電致發光元件"。Organic electro-luminescent device
Taiwan: 94107088 China: 2005 1005 4641.6 USA : 11/162, 033826
3. 張展晴, 黃孝文, 陳金鑫, 朱達雅, 廖啟宏, 湯舜均, 羅世奎, "有機致電發光元件與電洞傳遞層材質"Organic electro- luminescence device & material of hole transport layer。Taiwan: 94129915 China: 2005 1009 5893.3
4. 張展晴, 黃孝文, 陳金鑫, 湯舜均, "雙面顯示之有機電致發光元件", 台灣申請案號: (申請中)。

