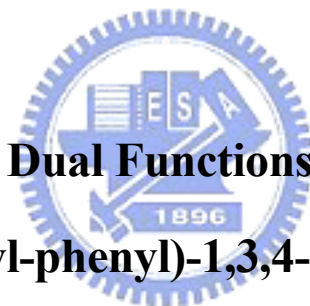


# 國立交通大學

顯示科技研究所

## 碩士論文

以雙功能性有機材料提升高分子藍光二極體元件效率



**Dual Functions of  
1,3-bis[(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxidiazolyl]phenylene  
in Blue Triplet Polymer Light-Emitting Diodes**

研究生：陳永軒

指導教授：陳方中 博士

中華民國九十七年七月

以雙功能性有機材料提升高分子藍光二極體元件效率

**Dual Functions of  
1,3-bis[(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxiadiazolyl]phenylene  
in Blue Triplet Polymer Light-Emitting Diodes**

研究生：陳永軒

Student：Yung-Shiuan Chen

指導教授：陳方中 博士

Advisor：Dr. Fang-Chung Chen



電機學院顯示科技研究所碩士班  
碩士論文

A Thesis  
Submitted to Institute of Display  
College of Electrical and Computer Engineering  
Nation Chiao Tung University  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master  
In  
Display Institute  
July 2008  
HsinChu, Taiwan, Republic of China.

中華民國九十七年七月

# 以雙功能性有機材料提升高分子藍光二極體元件效率

碩士研究生:陳永軒

指導教授:陳方中

國立交通大學顯示科技研究所碩士班

## 中文摘要

在這項研究中，我們改變有機發光層中電子傳輸材料 1,3-bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]phenylene (OXD-7) 比例，製作高效率的高分子藍色磷光發光二極體。僅單層的發光層及使用陰極 Ca/Al 可以達到 17 cd/A 的發光效率，5.2 lm/W 能量效率以及 7.88% 的外部量子效率。此外，在探討提升元件表現的機制過程中，發現在摻雜的電子傳輸材料在藍光磷光元件扮演雙重功能性作用，不僅可以提升在主動層內電子遷移，另外從表面形貌上的探討當中，觀察到此材料具有減少主動層內部多種有機材料混合之間的所產生相分離或者聚集的現象，進而改善其表面型態，提升高分子發光元件發光效率。更進一步地將此電子傳輸材料嘗試應用在紅光元件中，觀察是否有相同的作用，最後利用最佳條件的藍光元件摻雜少許的紅光摻雜物，製成高效率高分子白光二極體。

# Dual Functions of 1,3-bis[(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxiadiazolyl]phenylene in Blue Triplet Polymer Light-Emitting Diodes


Student: Yung-Shiuan Chen

Advisor: Fang-Chung Chen

Department of Photonic and Display Institute

National Chiao Tung University

## Abstract



*In this work, we have changed the concentration of the electron transporting materials, 1,3-bis[(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxiadiazolyl]phenylene (OXD-7), in the emission layer to enhance the polymer blue light emitting diodes. By spin-coating a single emission layer, the best performance (17.1cd/A, 5.21 lm/W, and EQE=7.88%) of the polymer blue triplet device using Ca/Al as the cathode has been achieved while the weight concentration of OXD-7 was 70% to poly(vinylcarbazole) (PVK). We have found that this electron transporting materials can not only enhance the electron mobility but also improve the morphology of the emission layer. We have demonstrated that the emission layer has less phase separation between PVK and OXD-7 while the weight concentration of OXD-7 was increased. Moreover, we have replaced FIrpic with Btp<sub>2</sub>Ir and compared the functions of OXD-7 in these two devices. Finally, by blending the blue and red emission materials, the polymer white light emitting diodes has been achieved with the good performance [8.82cd/A, and CIE<sub>xy</sub>=(0.33,0.35)].*

## 誌謝

首先，誠摯地感謝指導教授陳方中老師在我兩年的碩士生涯中給予許多教誨、關懷與鼓勵，且在研究室裡提供了良好的實驗環境和設備，使我可以在研究上專心，當實驗遇到瓶頸時，也不吝指導我正確的研究方向，讓我對於有機薄膜電晶體有更深入的瞭解與想法，除了研究方面之外，老師在做人的教導，更讓我在這兩年之間學習到正確的做事情態度。

兩年的實驗室生活裡，我在上傑、義凱及志力學長的指導及照顧下，有個很安穩的碩士生活，其中特別感謝上傑學長，常常幫我分析實驗的結果，提供我許多專業領域的知識，使我研究可以更順利地進行，同時也在他的幫助下，讓我有機會可以去國外參加SID大型的研討會，擴展我的視野。而在我碩一的時候，感謝志力學長循序漸進的帶我做實驗，打好我的研究基礎，以及在我碩一的生活裡，多虧了義凱學長帶給我歡樂，使我在繁忙的課業及研究壓力之餘，仍抱持樂觀積極的態度。

同時也感謝我同窗的夥伴們，呈祥、昱仁、煒棋、政豪、信展，在他們的陪伴下，可以分享許多生活酸甜苦辣及討論研究上所遇到的問題，感謝他們為實驗室的運作盡心盡力付出，使我們實驗室很穩定的在進步，而特別讓我感到興奮的是，我的這些夥伴們都有與我相同的娛樂及嗜好，一起運動一起玩樂，拿下過許許多多的運動競賽。

接下來要感謝實驗室的學弟威寬、炳瑞、佳霖、冠霖、洪毅和文哲，在有畢業壓力的碩二期間，有你們的協助使我的研究工作更順利，感謝你們為實驗室的付出，讓實驗室更上軌道，而你們的加入也為實驗室增添了歡笑。

最後，我要感謝我的家人，你們在我求學的過程中，精神上是我前進的動力支柱，生活上是我永遠溫暖的避風港，有了你們的支持，讓我無後顧之憂地追求學問及享受學生生活，如今將完成碩士學位，成為邁入社會的新鮮人，是該讓自己去承擔生活上和經濟上的壓力，闖出自己的天空，希望你們不需再為我操心，可以好好開始享受及規劃自己的人生，同時也期許自己，可以帶給你們成就感，並以我為榮。

## 目錄

中文摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii

## 第一章 概論..... 1

1-1 前言.....	1
1-2 有機發光二極體的發展.....	2
1-3 有機材料發光的特性.....	3
1-4 有機電激發螢磷光機制.....	5
1-5 有機發光二極體的結構.....	7
1-6 有機發光二極體的工作原理.....	9
1-7 元件電流特性分析.....	10
1-8 元件光電特性分析.....	12

## 第二章 研究動機與目的..... 14

## 第三章 實驗架構..... 19

3-1 ITO玻璃基板的圖樣化(pattern) .....	19
3-2 ITO基板表面清洗、處理，及旋轉塗佈PEDOT:PSS[22].....	20
3-3 有機發光層的材料.....	21

3-4 蒸鍍金屬陰極.....	23
3-5 封裝與量測.....	23
3-6 實驗儀器.....	24

## 第四章 實驗結果..... 26

4-1 藍色磷光元件.....	26
4-1-1 電激發元件.....	26
4-1-2 單一載子元件.....	31
4-1-3 表面形貌(morphology).....	34
4-2 紅色磷光元件.....	38
4-2-1 電激發元件.....	38
4-2-2 表面形貌(morphology).....	43
4-3 白色磷光元件.....	45

## 第五章 結論和未來展望..... 49

5-1 結論.....	49
5-2 未來展望.....	49

## 第六章 參考文獻..... 50

# 表目錄

## 第一章

表 1-1 光度學與放射學的對應名稱與單位.....	12
----------------------------	----

## 第二章

表 2-1 RGB 的磷光元件的效率及色座標[20].....	17
---------------------------------	----

表 2-2 RBW 的磷光元件的效率及色座標[21].....	18
---------------------------------	----

## 第四章

表 4-1 電激發藍光元件參數.....	30
----------------------	----

表 4-2 M-I-M 的元件參數(面積為 $0.12\text{cm}^2$ ).....	33
--	----

表 4-3 AFM 高度及相位形貌差與元件效率對照表.....	38
---------------------------------	----

表 4-4 電激發紅光元件參數.....	43
----------------------	----

表 4-5 FIrpic 與 Btp <sub>2</sub> Ir 在不同比下之元件參數 at $100\text{cd/m}^2$ .....	48
---	----



# 圖目錄

## 第一章

圖 1-1 (a) 諾基亞以全彩OLED為顯示螢幕的行動電話( <a href="http://www.ledinside.com.tw">www.ledinside.com.tw</a> ). (b) 有機白光二極體(WOLED) ( <a href="http://www.universaldisplay.com">www.universaldisplay.com</a> ).....	1
圖 1-2 (a) 當電子自旋反向時會產生單重激發態. (b) 當電子自旋為同向時會產生三重激發態.....	4
圖 1-3 能量轉移機制.....	5
圖 1-4 磷光元件主客體間的轉移.....	7
圖 1-5 (a) 旋轉塗佈(spin coating) (b) 印刷式塗佈(inkjet printing).....	8
圖 1-6 有機發光二極體元件結構示意圖.....	8
圖 1-7 載子在有機材料中傳遞.....	10
圖 1-8 元件工作原理示意圖.....	10
圖 1-9 (a) 穿隧模式: 當外加電場增大時, 電荷穿過薄位障. (b) 熱注入模式: 當熱注入電荷受到溫度獲得足夠熱能時, 電荷跨過位障.....	11
圖 1-10 元件出光與光導損耗.....	13
圖 1-11 CIE <sub>x,y</sub> 1931 色度座標圖.....	13

## 第二章

圖 2-1 (a) 單重態藍光(PFO)、橘光(MEH-PPV)、白光(2%MEHPPV:PFO)在Ca/Al or Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al之元件效率. (b) 在摻雜不同MEH-PPV比例下的EL spectrum [17].....	15
圖 2-2 不同操作電壓下白光元件的EL spectrum[17].....	15
圖 2-3 不同顏色的磷光摻雜物光譜.....	16
圖 2-4 白色磷光元件的效率及發光光譜[21].....	17

## 第三章

圖 3-1 氧化銻錫的圖樣化流程.....	19
圖 3-2 (a) PEDOT:PSS 化學結構與組成方式 (b) PEDOT:PSS 能階示意圖.....	20~21
圖 3-3 有機發光層材料.....	22
圖 3-4 有機發光層材料能階.....	22
圖 3-5 陽極金屬能階.....	23

## 第四章

圖 4-1 元件A、B、C、D之(a)發光效率-電流密度 (b)量子效率-電流密度.....	27
圖 4-2 元件A、B、C、D之電流密度-操作電壓.....	28
圖 4-3 元件A、B、C、D之發光亮度-操作電壓.....	29
圖 4-4 元件A、B、C、D之電激發光光譜.....	30
圖 4-5 electron only 元件結構及能階圖.....	31
圖 4-6 OXD-7 重量百分濃度為 10%、40%、70%、100% 下電子傳輸元件電流密度- 操作電壓.....	32
圖 4-7 OXD-7 的重量百分濃度為 10%、40%、70%、100% 下電子遷移率-操作電壓..	33
圖 4-8 OXD-7 的重量百分濃度為 10% 和 70% 下電子傳輸元件電流密度-操作電壓.....	34
圖 4-9 有機層在OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100% 下AFM height mode (右下角的數字為其高度粗糙度). ....	35
圖 4-10 有機層在OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100% 下AFM phase mode (右下角的數字為其相位粗糙度). ....	37
圖 4-11 Excimer 能階示意圖.....	37
圖 4-12 元件A、B、C、D之(a)發光效率-電流密度 (b)元件能量效率-電流密度.....	39
圖 4-13 元件A、B、C、D之電流密度-操作電壓.....	40

圖 4- 14 元件在OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70%發光效率-操作電壓. ...	41
圖 4- 15 元件A、B、C、D之發光亮度-操作電壓 .....	42
圖 4- 16 元件A、B、C、D之電激發發光光譜.....	42
圖 4- 17 有機層在OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100% 下AFM height mode (右下角的數字為其高度粗糙度).....	43
圖 4- 18 有機層在OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100% 下AFM phase mode (右下角的數字為其相位粗糙度). ....	44
圖 4- 19 方形為藍色及紅色磷光元件之CIE座標，三角形為純白光的CIE座標(0.33,0.33). .....	45
圖 4- 20 元件發光效率- 電流密度 .....	46
圖 4- 21 元件量子效率- 電流密度 .....	46
圖 4- 22 元件電激發光譜at 100cd/m <sup>2</sup> .....	47
圖 4- 23 實體元件發光時的照片(by DC).....	47



# 第一章 概論

## 1-1 前言

有機發光二極體的研究及發展，開啟了軟性顯示器的時代，可具有廣大視角、快速驅動反應( $\sim 1\mu\text{s}$ )、低操作電壓和面板厚度薄( $< 2\text{mm}$ )等優勢，進而帶給使用者較便利及較少經濟負擔的新時代商品，吸引我們投入更多的心力去研究 OLED/PLED 領域，使其具有更高的能量轉換效率，足以應用在日常生活中，像是手機和 MP3 等以輕巧為訴求的面板[圖 1-1(a)]，或者利用 RGB 製成白光元件而應用在照明設備或作為液晶顯示器的背光源[圖 1-1(b)]。此外雖然目前轉換效率仍無法超越無機的元件，但在未來的研究發展上，仍有其特有的優勢存在。

- (一)可用較簡單的溶液製程技術，易於使用在大面積的元件製作。比起物理氣相沉積或化學氣相沉積，有較便捷的製作過程。
- (二)有機材料的製程上屬於低溫的製程，可用於塑膠基板，進而取代較高成本的矽晶圓基板。
- (三)有機化學材料可以透過化學合成技術，改變其化學結構，來滿足所需的材料特性(能隙、溶解度及晶格排列等)。

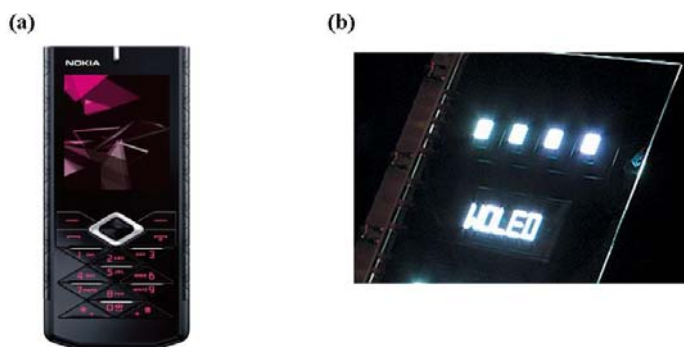


圖 1-1 (a)諾基亞以全彩OLED為顯示螢幕的行動電話([www.ledinside.com.tw](http://www.ledinside.com.tw)). (b)有機白光二極體(WOLED) ([www.universaldisplay.com](http://www.universaldisplay.com)).

## 1-2 有機發光二極體的發展

其實有機材料的應用在我們日常生活中隨處可見，像是我們的衣物和塑膠等，都含有有機分子聚合物的成分，雖是如此，卻不知道許多有機材料具有半導體的特性而可以應用在電子產業上。最早在 1977 年，C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park 等人所組成的研究團隊利用化學摻雜在 poly(acetylene)[PA]，發現有機材料具有半導體特性[1]，於是開啟了化學以及物理之間相互應用的研究，並且漸漸地讓學術界和業界有更多興趣投入人力和物力去發展這門領域，在過去 30 年的研究中，慢慢有研究團隊研發出可以利用透過化學合成出不同材料，使材料在物理或化學上有不同的特性，應用在半導體元件上，像是利用電場將載子注入至有機層，而使電子電洞複合產生放光效果，如有機發光二極體(organic light-emitting diodes)[2]、高分子發光二極體(polymer light-emitting diodes)[3]和有機雷射(organic laser)[4]，或者利用有機材料吸收光譜的範圍，吸收太陽光能而轉換成電能，而製成有機太陽能電池(organic solar cell)[5,6]，另外還有有機薄膜電晶體(OTFT)[7,8]被使用在可撓式顯示器及有機記憶體元件(organic memory)等，可見有機半導體的研究領域已經相當廣泛。

即便如此，相較於無機發光二極體的快速發展，有機發光材料發展顯得緩慢些，直到 1987 年才由美國柯達公司鄧青雲團隊，將有機螢光染料以熱蒸鍍方式製程雙層結構的元件(bi-layer)，在可以在較低的操作電壓下，其外部量子效率可以達到 1%，使得有機發光材料與元件更具有實用性的可能，並且隨後在 1990 年，英國劍橋研究團隊發表了第一個利用共軛高分子 PPV [poly (phenylenevinylene)]製成 PLED 元件[9]。然而在電激發光元件中，有機材料的缺點主要是具有較低的導電性，固定的電場下，只有少量的電流可以注入到發光層內，但電激發光是靠注入的載子結合而放光，於是當注入的電流太少時，會導致電子電洞的結合數目受到限制，而無法放出足夠的亮度。普通顯示器所需的基本亮度在  $100\text{cd/m}^2$ ，也就是說對於一個具有外部量子效率 1% 的元件，所通過的電流密度需要達到  $1\text{mA/cm}^2$ ，這對於導電性低的有機材料來說無疑是一個相當大的電流，而且一般主動式面板操作的電流密度範圍在  $10\sim 40\text{ mA/cm}^2$ ，被動式面板電流範圍更達

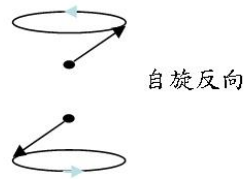
到  $100\sim 1000\text{ mA/cm}^2$ ，所以發光層內除了有扮演發光角色的有機材料，元件中也需要有幫助載子傳遞或注入的功能的有機材料，提高載子在發光層的數目，一個高效率 and 長生命期的元件，需要綜合有機材料的功能及元件結構設計的最佳化，近年來有機發光元件已經大大提升其規格表現且陸續商品化了，並且持續向全彩可撓式顯示器的領域邁進。

### 1-3 有機材料發光的特性

有機材料的吸收發光特性是由分子的軌域來決定，每一個分子軌域至多可填兩個電子，而由最低能階的軌域開始填，當電子填到最高佔有軌域(highest occupied molecular orbit)(HOMO)時，此分子處於基態(ground state)[GS]，激發態(excited state)[ES]則是指電子激發到反鍵結(anti-bonding)軌域的狀態，當激發光的振動頻率與分子能階差一致時，導致分子與光共振，光能量會被分子吸收，形成分子激發態，一般激發態的電子會很快的經由內轉換或振動鬆弛回到最低能量的反鍵結軌域，簡稱最低未佔有軌域(lowest unoccupied molecular orbit)(LUMO)。在量子力學中，以波函數來描述載子的狀態和分佈機率，且電子自旋量子數  $1/2$ ，由於電子自旋角動量的不同，有兩種不同的狀態激發子；[圖 1-2(a)]當電子電洞自旋反向時，此時自旋量子數  $S=0$ ，屬於單重激發態(singlet excited state)，[圖 1-2(b)]當電子電洞自旋同向，此時自旋量子數  $S=1$ ，屬於三重激發態(triplet excited state)，並且此兩種不同狀態的激發子會分別由螢光和磷光不同的方式放光躍遷回基態HOMO能階。但由量子力學計算，三重激發態跳回基態的過程是不被允許的，加上三重態的激發子生命期大約為  $10^{-3}$  秒，相較於單重態的激發子  $10^{-9}$  秒有更長的時間，經由許多途徑如分子鍵的旋轉、伸縮或分子間相互碰撞的情形，將能量轉換成熱，鈍化(deactivate)回到基態，而損失 75%的內部量子效率[10]。



(a)



(b)

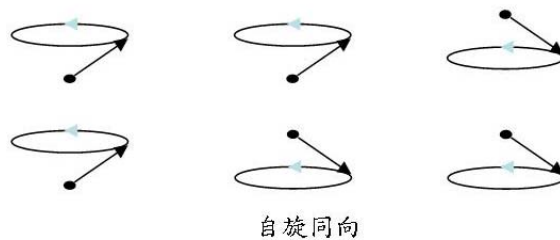
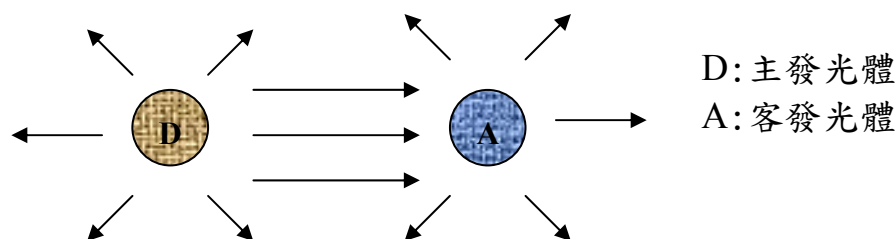


圖1- 2 (a)當電子自旋反向時會產生單重激發態. (b)當電子自旋為同向時會產生三重激發態.

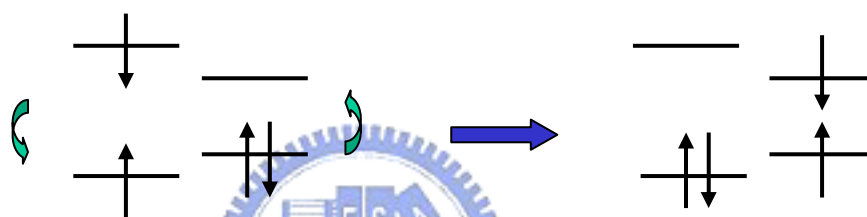
此外能量轉移的理論在有機材料發光機制中扮演重要的角色。當處於高激發態的分子，把能量傳給低能態的分子，此過程成稱之能量轉移(energy transfer)，此機制在摻雜系統中常常發生，即利用含有較高能態的主發光體(host emitter)將能量轉移到客發光體(guest emitter)，而摻雜物(dopant)就是扮演客發光體的角色，因此只要摻雜少量具有不同能隙(bandgap)的客發光體，即可藉由能量轉移，放出不同波段不同顏色的光譜，能量轉移機制可分為輻射能量轉移和非輻射能量轉移兩種，輻射能量轉移即是利用主發光體放光後，讓客發光體吸收後再進行放光，其中主發光體的量子效率、光路經上的客發光體濃度、客發光體在主發光體發光波段的莫耳吸收度有關，此機構常會造成總螢光量子效率下降，因此須避免此一機制來主導發光。而另一種非輻射能量轉移又可分為兩類：(1)Förster 能量轉移，利用分子間偶極-偶極(dipole-dipole)作用而造成，發生於分子間距離為 5~10nm[11]。(2)Dexter 能量轉移，利用兩分子間直接交換電子的方式，涉及電

子雲的重疊和分子間的碰撞，因此只發生於分子距離大約 1nm 的時候，且兩種型態的能量轉換，電子交換前後保留其電子自旋方向[圖 1-3][12]。

(a) 輻射能量轉移(摻雜物吸收後在放射)



(b) Förster (庫倫作用力)



(c) Dexter (電子交換)

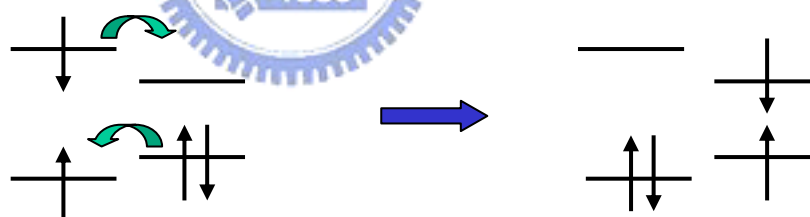


圖 1-3 能量轉移機制

#### 1-4 有機電激發螢磷光機制

尤其是在主客摻雜發光體的系統中，主發光體具有優越載子傳輸特性，可以和各種客發光體結合得到高效率的電激發元件及各種不同的光色，一般對於材料分子的型態來說，扁平型的高共軛電子分佈系統具有較高的載子導電性，讓分子間有效的推疊，發揮



最佳的載子傳輸與遷移，然而為了使有機分子薄膜發光效提昇，卻是希望分子與分子間沒有互相作用或易堆疊的特性，否則會導致系統中能量轉換後的淬熄(quench)，如此在材料選擇方面，可以依照主客發光體能階與界面的搭配，將載子傳送、導電功能與發光機制分開，個別的改善分子材料以至於在有機元件結構中發光和傳導特性上最佳化，達到較高效能的有機發光元件，且摻雜發光體的最大好處，是將電激發子轉移到高螢光效率及穩定的摻雜物中放光，以提高元件操作穩定度[13]。此外，若是可以將主客發光體的系統應用在磷光的發光機制上，即可使材料達到更高的內部電激發光效率。

磷光發光元件最早在 1998 年由 Baldo 和 Forrest 教授等人發現[14]，三重態的磷光摻雜物常常都是由重金屬原子(heavy atom)所組成的錯合物，如 Pt、Ir、Os、Ru、Au 等，利用重原子效應，強烈的電子自旋角動量及電子軌域偶合作用(spin-orbital coupling)，造成單重激發態與三重激發態的能階互相混合，解除原本被禁止的三重激發態能量釋放限制，進而能以磷光的形式放光。磷光元件的主客發光體系統中，有兩種發光機制[圖 1-4]:(1) 能量轉移的方式，主體材料經由 Förster 或 Dexter 的方式將能量轉移到磷光摻雜物的單重激發態中，透過磷光摻雜物產生內部快速的系間跨越(intersystem crossing)，將單重激發態的能量轉換到三重激發態，進而放出磷光。(2) 載子捕捉(charge trapping)的方式，由電子電洞直接在客發光體上在結合形成 Frenkel 的激發子(Frenkel 激發子是指電子電洞在同一個分子內)，放出磷光，此機制發生在客發光體摻雜在能隙較大的主發光體中，且客發光體的 HOMO 以及 LUMO 都被包含在主發光體的 HOMO 和 LUMO 能階內，利用能階上的差異，使載子被捕捉在客發光體(即磷光摻雜物)的能階上，然後產生躍遷。以上兩種方式通常是同時存在的，只是依照情況不同，會偏向某一個方式成為主要的發光機制，一般來說，高摻雜或低電流密度下，載子捕捉是主要的發光機制。

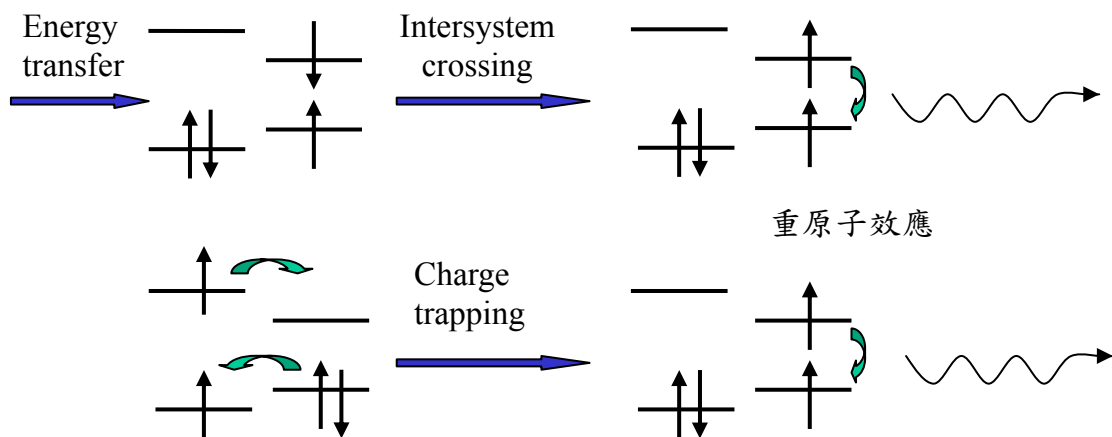


圖1-4 磷光元件主客體間的轉移

### 1-5 有機發光二極體的結構

有機發光二極體依所使用的材料做區分，可分成兩種，一種是使用小分子為主體的元件稱為有機發光二極體(OLED)，一種是使用高分子聚合物為主體的元件稱為高分子發光二極體(PLED)，為前者的發展較早，且在元件效率及穩定度上都有較好的呈現，此外兩者還有製作過程不同處，小分子為主體的元件，主發光層的材料因可溶性較差，通常使用熱蒸鍍的方式到基板上，相較於高分子材料，可以溶於許多不同有機溶劑中，即可利用溶液塗佈製程(solution process)，例如旋轉塗佈(spin-coating)[圖 1-5(a)]、噴灑塗佈(dip-coating)和印刷式塗佈(inkjet printing)[圖 1-5(b)]等，無須耗費時間及能源達到高真空及高溫環境，對於製作大面積的元件，或多層結構的有機層，具有完全的便利性。

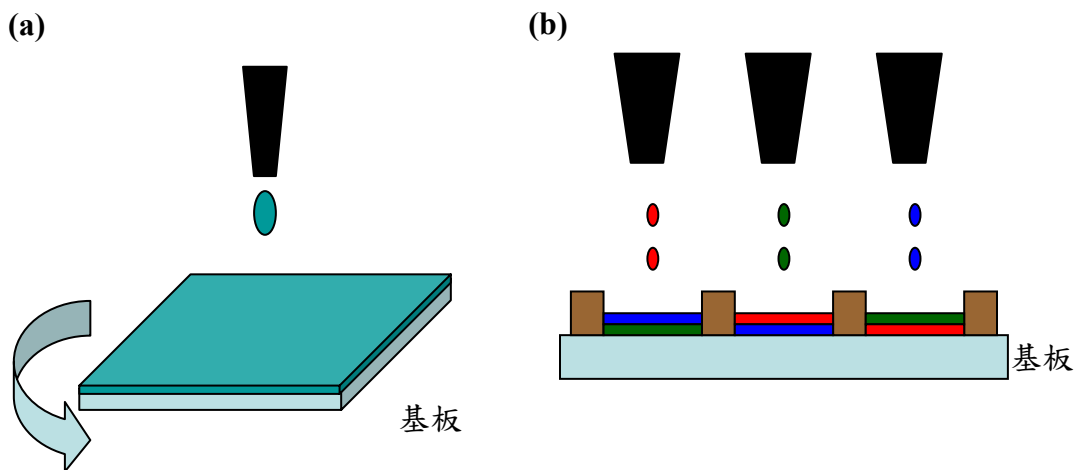


圖 1-5 (a)旋轉塗佈(spin coating) (b)印刷式塗佈(inkjet printing)

[圖 1-6]為常見的有機發光二極體的結構，大致上是以兩層的電極中夾著一層有機發光層，為了滿足電極功函數與有機層的能階(HOMO LUMO)匹配要求，陽極以氧化銦錫(ITO)最常被使用，具有較高的功函數，幫助電洞注入，且有高透明性和高導電性，又十分的堅固，非常適合濺鍍在玻璃基板上，進行接下來的製程，而在陰極方面，以低功函數的金屬為訴求，如鈣、銻、鋇、鋰等[15]，但是低功函數的金屬，容易和氧起反應，氧化後形成氧化物降低元件電性，所以在蒸鍍完低功函數的金屬後會多蒸鍍一層像鋁這種不易氧化的金屬作為保護層。

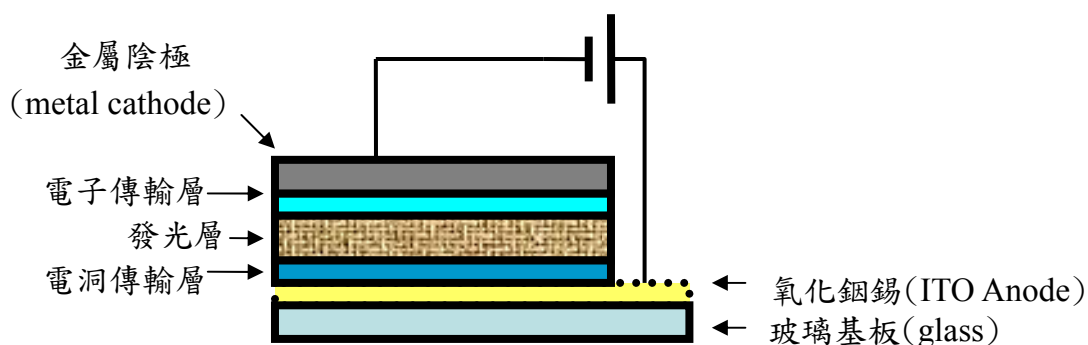


圖1-6 有機發光二極體元件結構示意圖

## 1-6 有機發光二極體的工作原理

有機發光二極體由電流驅動後，可分成--載子注入(charge injection)、載子傳輸(charge transport)及載子復合(charge recombination)三種機制。

當在陽極和陰極之間加入電壓之後，開始會有載子藉由電極傳導至有機層中，但是有機層的能階(HOMO and LUMO)與電極功函數有所差距，而產生了注入位障(injection barrier)，因此必須當電壓超過某一個值時，才會較大量產生電流，此過程稱為載子注入，此時電洞經由陽極注入至有機層的 HOMO 能階，電子則是經由陰極注入 LUMO 能階，載子進入有機層後，與無機半導體不同的是，有機半導體中並沒有延續的能帶，而是利用有機結構中都有定域化(delocalized)的  $\pi$  電子，在有機層材料分子間跳躍式(hopping)的傳遞載子[圖 1-7][16]，隨後復合成激發子(exciton)，經由激發態跳回基態的過程中進行放光[圖 1-8]。然而因為材料結構或特性會影響電子或電洞的傳導力，會造成電子電洞數不匹配的狀況，無法有效率的利用載子，而有漏電流情況，因此降低載子結合成激發子的機會，另一方面激發子也有可能受到電場或者發光位置(recombination zone)影響，而使激發子分離無法放光，造成淬熄(quench)，以至於影響發光效率。以上這兩點即是有機發光二極體提升量子效率(quantum efficiency)的重要的研究課題。在過去的研究中，往往使用多層的結構[圖 1-6]，利用有機材料的能階特性，加入電子電洞傳輸層或電洞電子阻擋層，可以同時減少漏電流和淬熄的情形發生，提升元件的量子轉換效率。例如在鍍有氧化銦錫的玻璃上，旋轉塗佈上一層 PEDOT:PSS，不單單增加電洞的傳導性和電洞的注入，另外也可以形成一個較平整的表面，使下一層有機材料更容易塗佈上去。

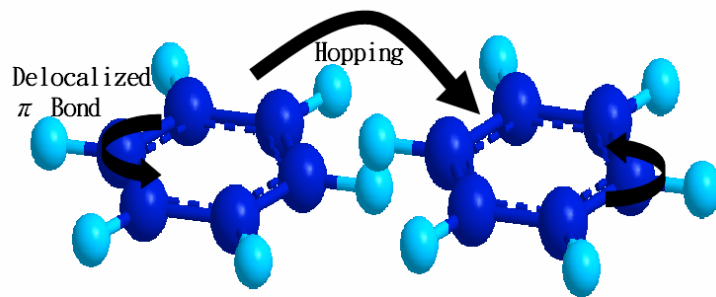


圖 1-7 載子在有機材料中傳遞

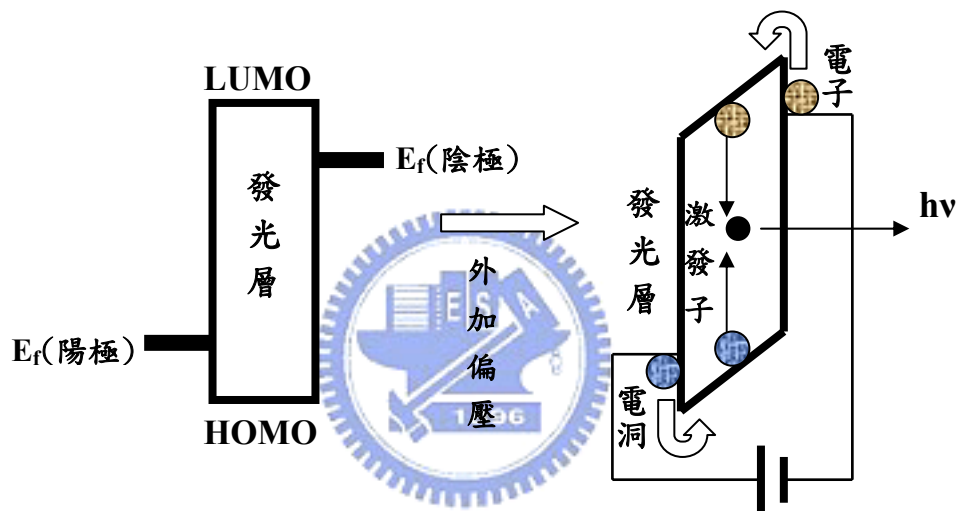


圖1-8 元件工作原理示意圖

### 1-7 元件電流特性分析

電流流經有機發光二極體可分成載子注入跟傳遞兩個步驟，而由接觸面和有機材料的特性影響，可分成兩種型態討論。一種是當界面注入位障很大，界面注入的電流遠小於空間電荷限制電流時，最大電流即由接觸面的注入特性來限制，此界面又稱非歐姆接觸(non ohmic contact)，載子注入的方式可以分成穿隧效應和熱注入的方式，穿隧理論是當外加電場增大時，會導致能帶越傾斜，能障牆越薄，電子即可穿過此能障[圖 1-9(a)]，熱注入電荷受到溫度獲得足夠熱能，克服電極與有機層的位障，注入有機層 [圖 1-9(b)]。

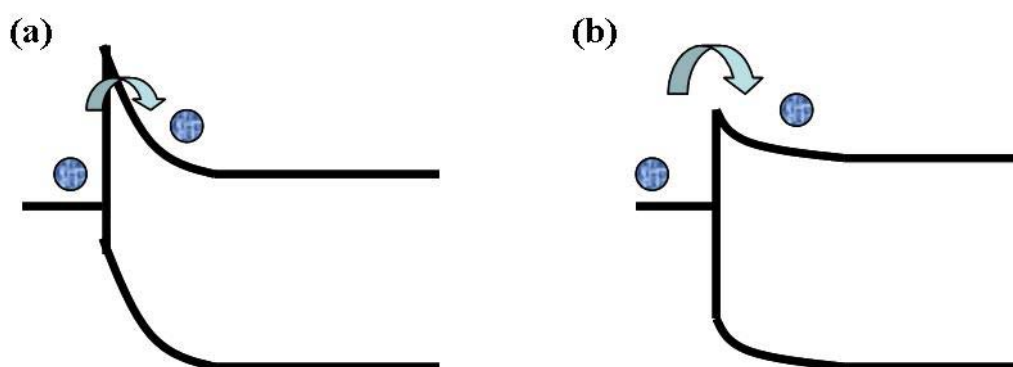


圖 1- 9 (a)穿隧模式:當外加電場增大時，電荷穿過薄位障. (b)熱注入模式:當熱注入電荷受到溫度獲得足夠熱能時，電荷跨過位障.

另一種是當電極與有機層界面注入的位障非常小時，此接觸面稱為歐姆接觸(ohmic contact)，這時最大電流是由空間電荷限制(space-charge limited)，是指當注入的自由電荷比材料介質中可以接受電荷的位置數目多時，注入將被限制，此特性出現在電荷移動率低的材料，在固定電場下，電流與有機發光層厚度有關，於是我們可以利用公式，計算元件內電子或電洞的遷移率，關係式如下：

$$J = \frac{8\varepsilon\mu V^2}{9d^3} \quad (1.1)$$

且參數分別為電流密度:J、操作電壓:V、介電常數:ε、載子遷移率:μ、厚度:d，於是我們可以元件結構，只有電子傳輸的元件(electron only device)或者只有電洞傳輸的元件(hole only device)，分別計算元件內電子或電洞的遷移率，因為元件結構改變了陰極或陽極材料，使得電極有一邊的注入位障很大，使得只有單一種載子在元件中傳輸，此類元件並不會發光，不過可以進一步討論單一載子的注入或傳輸能力是否匹配。



## 1-8 元件光電特性分析

有機發光二極體的特性如同二極體一般，施以一順向直流偏壓時，開始有電流流經元件，當電壓達到元件起始電壓後，元件開始發光，而在逆向偏壓下，幾乎不會有電流通過，並且元件也不會發光。在發光效率計算方面有兩種規格，一種是因為考慮人眼視覺感受，使用光度學(photometry)的定義，另外一種規格是物理定義，是為了要了解光源實際發出的能量，因此採用放射學(radiometry)的單位，其對應關係如[表1-1]。

表 1-1 光度學與放射學的對應名稱與單位

放射學		光度學	
名稱	單位	名稱	單位
輻射率	W/sr · m <sup>2</sup>	亮度	cd/m <sup>2</sup>
輻射效率	W/sr · A	發光效率	cd/A
功率效率	W/W	能量效率	lm/W

$$\text{且} \quad \text{lm/W} = \frac{\text{cd} \times \pi}{A \times V} \quad (1.2)$$

然而由於有機發光二極體為電流驅動，即電子電洞注入後再結合，因此量子效率轉換比較可以描述發光機制的好壞，而量子效率可分成外部量子效率和內部量子效率。外部量子效率是指在感測方向上，射出元件表面的光子數與注入電子數目的比率，但是因為元件可能為多層結構，發光層所發出的光會經由波導效應(waveguide)再吸收或損失[圖1-10]，而內部量子效率是排除波導效應後實際發光層的量子轉換，因此兩者之間會有一個倍數因子 $\eta_c$ 存在。此外元件的發光顏色可以用CIE<sub>x,y</sub>1931色度座標[圖1-11]來辨別與定義，以科學化的發法標示顏色的基本規範所訂定的色度座標系統，說明光源的顏色或在給定照明情況下物體表面所反射的光顏色，且中央的部份通稱白光，純白的色度座標為(0.33,0.33)。

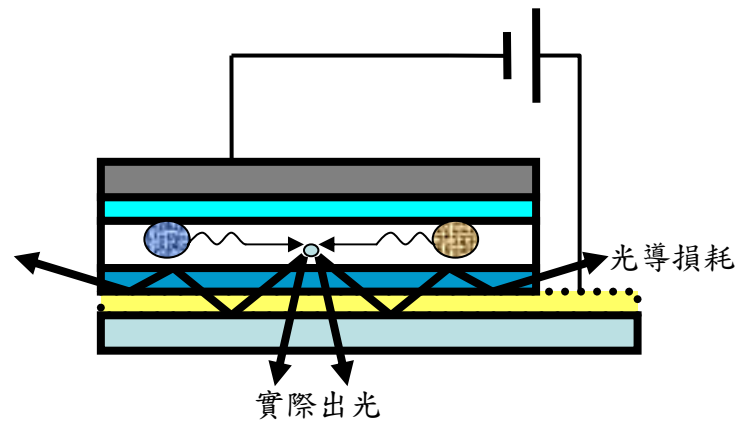


圖 1-10 元件出光與光導損耗

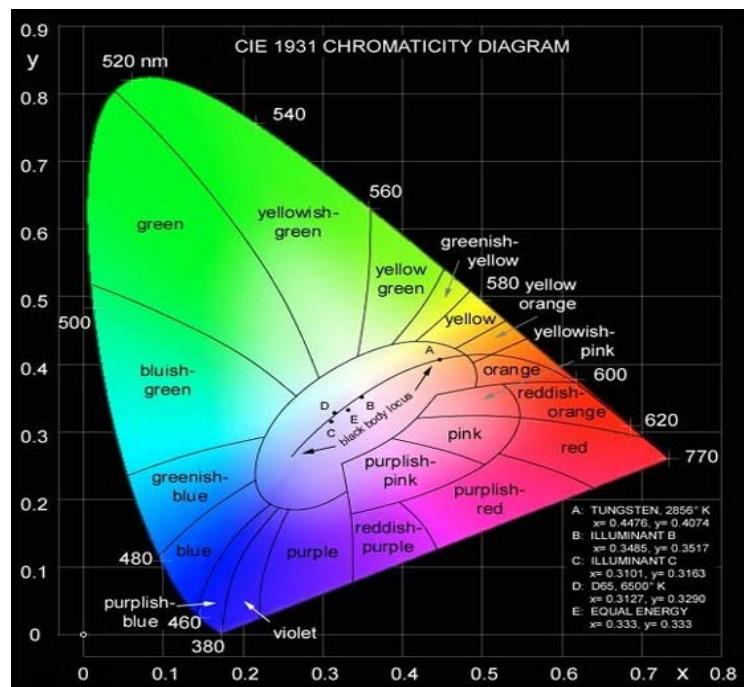


圖 1-11 CIE<sub>x,y</sub>1931 色度座標圖



## 第二章 研究動機與目的

如前一章所述，有機發光二極體具有可撓、輕薄及製程簡便等特性，這些都是無可替代的優勢，雖是如此，但目前在轉換效率和元件生命期方面，仍然無法與其他顯示器(液晶、電漿、LED)競爭，以致於處在研發改進的階段。尤其是高分子發光二極體，可以藉由高分子的易溶性進行溶液製程，使我們的研究團隊對於這方面領域相當有興趣，而在過去的研究中，高分子紅光與綠光元件已有不錯的規格表現，如今想要將高分子元件往全彩顯示器或液晶螢幕的白色背光源發展，其最大的挑戰與瓶頸就是高分子藍光元件。

過去有關高分子藍光元件的文獻中，Fluorene此分子結構是最常被使用在高分子藍色螢光元件的材料，如poly(9,9-dioctylfluorene)[PFO]作為單層的發光層，可以發出深藍色的光，也可以透過混合MEH-PPV一種可作為橘色螢光發光層的材料的方式，製成單發光層的白色螢光元件[17]。由於PFO的化學結構較不利於電子傳輸，在電子電洞不匹配的情況下，其效率呈現方面不佳，只能達到 2~3 cd/A，於是有研究團隊利用具有較低功函數的金屬鹽類如 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 做為電子注入層，降低電子注入位障，使電子較易注入，達到提高效率的效果[圖 2-1(a)]。[圖 2-1(b)]為不同MEH-PPV的混合比例，分別為A:0.25%、B:0.5%、C:1%、D:2%下，其電激發光譜，可明顯觀察到MEH-PPV比例微量增加時，藍光的峰值隨之下降，影響其色座標的變化。然而電激發光不僅受MEH-PPV的比例影響，也會受到操作的電壓影響，因為在相異操作電壓下，藍光與橘光效率呈現上各別有所不同，於是規一化的電激發光譜也會隨之改變[圖 2-2]。此外可以發現藍色材料在白光元件中佔了大部分的比例，以此白光系統來說大藍橘比例為 99.75 : 0.25，於是若要增進白光元件的規格呈現，藍光元件佔絕大部分的主導權。

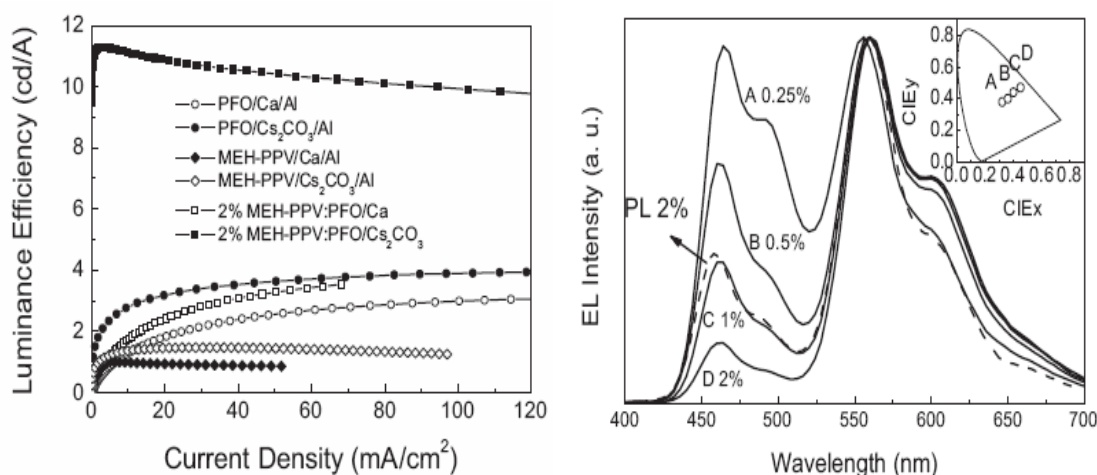


圖 2- 1 (a)單重態藍光(PFO)、橘光(MEH-PPV) 、白光(2%MEHPPV:PFO)在Ca/Al or Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al之元件效率. (b)在摻雜不同MEH-PPV比例下的EL spectrum [17].

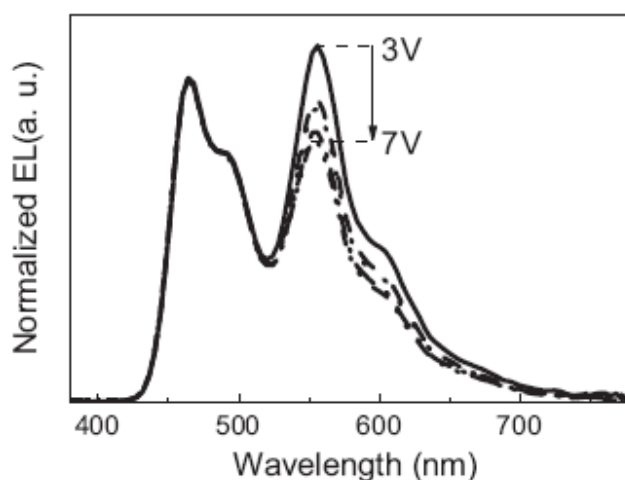


圖2- 2 不同操作電壓下白光元件的EL spectrum[17]

然而如第一章所述，有機螢光電激發元件由於電子自旋方向與量子力學的理论限制下，只能利用25%的内部量子效率，相較於藉由摻雜含重金屬化學結構的客發光體的磷光發光層，利用重金屬效應而產生強烈的電子自旋耦合效應，使三重態激發子得以釋放能量到基態，放出磷光，克服量子力學的限制，而使磷光元件可達到更高效率的内部量子轉換[圖2-2]。也因為如此，許多研究團隊不斷的利用化學合成，或製程方式，進而提升磷光元件的效率。

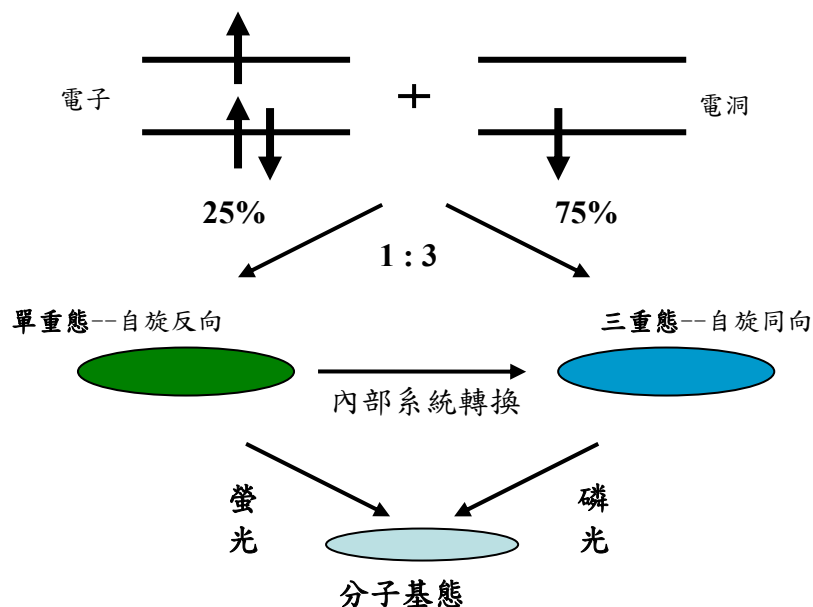


圖2-2 利用磷光摻雜物達到100%內部量子轉換效率

過去在磷光元件的系統中，大部分的文獻都是以poly(vinylcarbazole) [PVK]為主發光體，PVK除了具有很大的能隙可以與摻雜物有很好的能量轉換或載子捕捉的關係，同時PVK相較於poly(fluorene)[PF]，與摻雜物之間有較小的相分離(phase separation)，可以減少小分子摻雜物的聚集[18]，可以使磷光摻雜物較有效率地藉由載子捕捉或能量轉移的到三重態的激發子，因此視PVK為優越的主發光體，並且可以透過不同的磷光摻雜物，放射不同波段及顏色的磷光[圖2-3]。

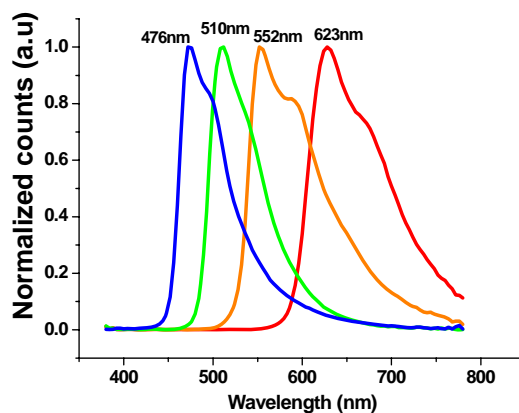


圖 2-3 不同顏色的磷光摻雜物光譜

此外一般磷光元件中，會混合一定比例的電子傳輸材料，來彌補主發光體電子傳輸能力的不足，過去在綠色和紅色磷光元件中，2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)是最常被使用的電子傳輸材料，但對於bis(2-(4,6-difluorephenyl)pyridinato-N,C<sup>2</sup>) Flrpic 藍色摻雜物，使用1,3-bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]phenylene (OXD-7)當電子傳輸材料製成的藍色磷光元件，其效率規格較PBD的高[19]，可以發出(0.17,0.37)天藍色的光，在相關的文獻中，對於陰極為鈣鋁的元件來說，效率可以達到6~7cd/A，同樣地若是改用有較強電子注入力的陰極材料，一樣有大幅提升效率的功用[表2-1][20]。此外也有研究團隊透過摻雜微量Btp<sub>2</sub>Ir(acac)紅色摻雜物，電激發出色座標非常接近(0.33,0.33)白光[圖2-4][表2-2][21]。

表 2- 1 RGB 的磷光元件的效率及色座標[20]

Cathode		Red	Green	Blue
Cs/Al	Luminous efficiency (cd/A)	4.3	31	14
	CIE coordinate (x, y)	(0.66, 0.33)	(0.31, 0.60)	(0.17, 0.30)
Ca/Al	Luminous efficiency (cd/A)	2.5	24	6.7
	CIE coordinate (x, y)	(0.67, 0.32)	(0.35, 0.60)	(0.20, 0.38)

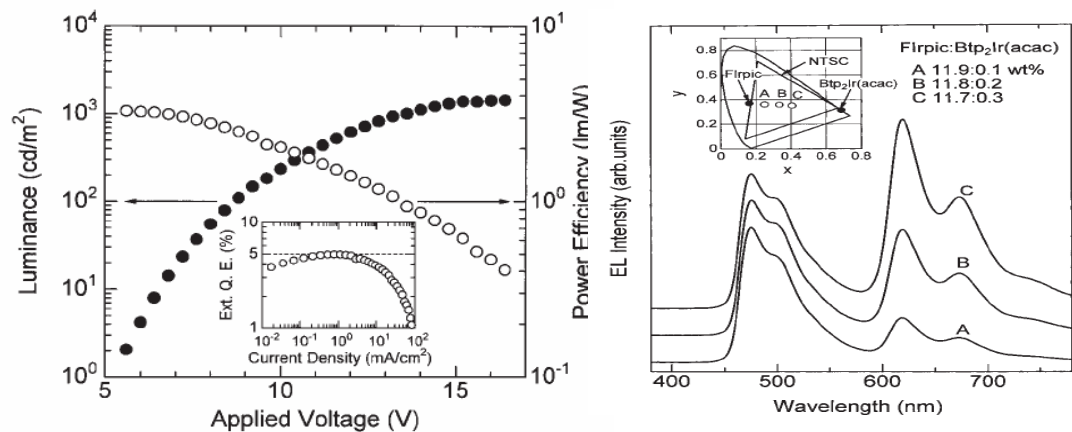


圖2- 4 白色磷光元件的效率及發光光譜[21]

表 2- 2 RBW 的磷光元件的效率及色座標[21]

	Phosphorescent dye (concentration)		
	Flrpic (12.0 wt%)	Flrpic (11.8 wt%) Btp <sub>2</sub> Ir(acac) (0.2 wt%)	Btp <sub>2</sub> Ir(acac) (1.0 wt%)
EL color	Blue	White	Red
CIE (x, y)	(0.16, 0.37)	(0.33, 0.36)	(0.69, 0.31)
External quantum efficiency (%)			
At 100 cd/m <sup>2</sup>	5.9	4.9	4.6
(max)	(5.9)	(5.0)	(5.2)
Power luminous efficiency (lm/W)			
At 100 cd/m <sup>2</sup>	5.4	2.6	1.0
(max)	(6.4)	(3.3)	(1.9)

本篇論文將討論電子傳輸材料 OXD-7 影響藍色磷光元件效率的機制，並且達到陰極為鈣跟鋁條件下高效率的表現，並將其探討的機制，套用在紅色磷光摻雜物上，觀察是否有相同的效果，或者是有其不一樣的機制存在，最後在利用藍光及紅光其色座標的匹配度，完成單層高效率的白色磷光元件。



## 第三章 實驗架構

### 3-1 ITO 玻璃基板的圖樣化(pattern)

我們使用的ITO(indium tin oxide)玻璃基板，其規格為 1mm厚的玻璃基板上鍍有整片厚度為 200nm的氧化銦錫，其電阻值  $10\Omega/\square$ ，在元件製程前需要將ITO完成圖樣化的工作，方便元件完成後外接操作電壓或電流。其ITO圖樣化之流程如[圖 3-1]，一開始先將基板利用玻璃清潔劑(Detergent)與丙酮搓洗ITO玻璃基板，隨後置入去離子水(DI water)中進行超因波震盪，最後再使用氮氣槍將基板表面水氣吹乾，並放置加熱板上烘烤，使水氣完全蒸發，冷卻後利用旋轉塗佈的方式將正型光阻均勻塗佈在基板表面，在加熱板上以  $90^{\circ}\text{C}$  烘烤 1 分鐘，此加熱過程稱之軟烤，接著將所需圖樣之光罩與ITO玻璃基板準確的對位，利用紫外曝光機進行曝光，再進行顯影，將照到光的光阻部份，利用顯影液去除，即可讓需蝕刻的ITO裸露，經去離子水洗去顯影液後，在加熱板上以  $90^{\circ}\text{C}$  烘烤 3 分鐘，此加熱過程稱之硬烤，冷卻後放入濃度為 35%的鹽酸進行蝕刻，蝕刻後利用丙酮將光阻洗去，即可完成ITO圖樣化。

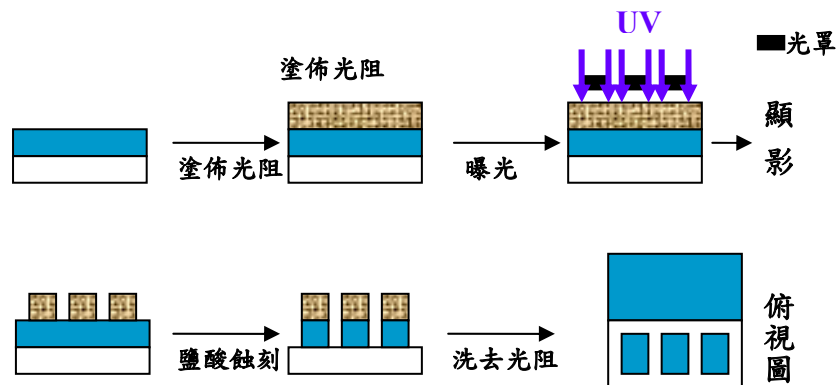


圖 3-1 氧化銦錫的圖樣化流程

### 3-2 ITO 基板表面清洗、處理，及旋轉塗佈 PEDOT:PSS[22]

首先用玻璃清潔劑搓洗基板，去除ITO表面的殘存的油脂，再的去離子水沖洗，接著分別浸泡在去離子水、丙酮、異丙醇溶液進行超音波震盪，經氮氣槍吹乾後放入烘箱確保水氣完全蒸發。在旋轉塗佈PEDOT:PSS (polyethylene dioxythiophene doped with polystyrene sulfonic acid)之前，須先將基板置於臭氧產生機(UV-Ozone)中進行表面處理15 分鐘，使ITO表面經臭氧反應後，提高ITO功函數和改善表面的親水性，可降低有機材料的HOMO與陽極間的位障差，也可使PEDOT:PSS較易均勻的附著在ITO表面。表面經臭氧處理後，導電高分子PEDOT:PSS以轉速 4000r.p.m旋轉塗佈成膜後，經 120°C烘烤 60 分鐘即完成。PEDOT:PSS [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)] 為高分子有機材料[圖 3-2(a)(b)]，具有高電洞傳輸能力外，其功函數大概是 5.2eV，如此可以與有機發光層的HOMO匹配，減少電洞注入的位障[圖 3-3]，加上ITO的表面較不平整，若是直接塗佈上發光層，將會得到較差的薄膜，若事先塗佈上PEDOT:PSS，可幾彌補表面不平整處，使有機發光層可以平整均勻的塗佈在PEDOT:PSS此電洞傳輸層上。

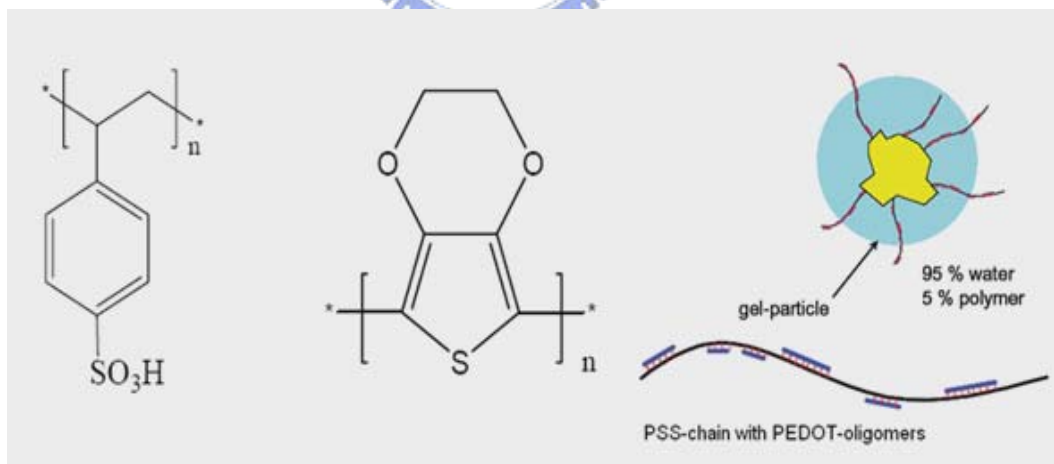


圖 3- 2 (a) PEDOT:PSS 化學結構與組成方式



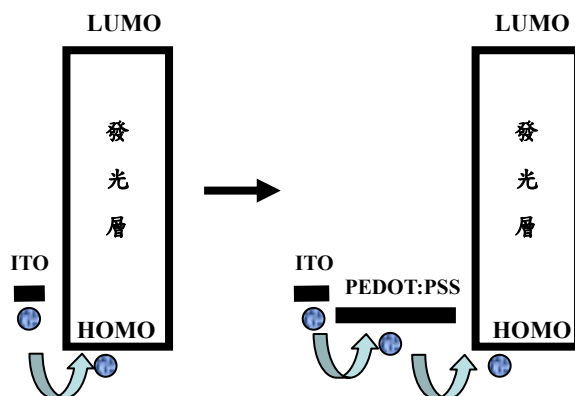


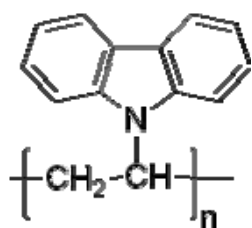
圖3-2(b) PEDOT:PSS能階示意圖

### 3-3 有機發光層的材料

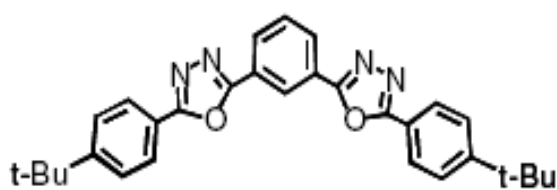
此元件的發光層所使用的有機材料分別有poly(vinylcarbazole) (PVK)、1,3-bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]phenylene (OXD-7)、bis(2-(4,6-difluorephenyl)pyridinato-N,C<sup>2</sup>) (FIrpic)、bis(2-(2'-benzo-thienyl)pyridinato-N,C<sup>3'</sup>)(acetyl-acetate) [Btp<sub>2</sub>Ir(acac)]其化學結構和能階關係如[圖3-3] [圖3-4]。

PVK為常用的高分子磷光主發光體，其化學結構為carbazole的衍生物，具有電洞傳輸的特性，且可溶性極高，對於溶液製程有相當大的幫助，為了彌補PVK的電子傳輸能力，所以摻雜電子傳輸材料OXD-7，幫助平衡發光層內電子電洞，進而提升量子效率，而FIrpic和Btp<sub>2</sub>Ir(acac)分別為藍色和紅色摻雜物，可以有效的捕捉載子，並且產生重金屬效應得以釋放出磷光。將此三種材料藉由電子天秤依重量比例混合，經抽真空後，去除水氣和氧氣。而接下來的元件製程都在氮氣環境下進行，首先將材料溶於氯苯(chlorobenzene)[圖3-3]中，利用旋轉圖佈將主發光層材料沉積在PEDOT:PSS上，其厚度介於200nm上下，接著放置在加熱盤上，作蒸鍍陰極前的加熱(pre-annealing)，其條件為以120°C加熱15分鐘，完成主發光層的薄膜沉積。

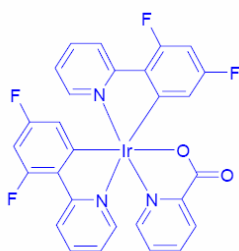




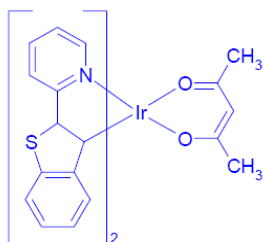
PVK



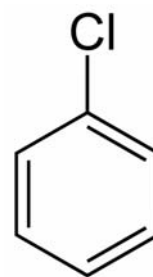
OXD-7



FIrpic



Btp<sub>2</sub>Ir(acac)



氯苯(chlorobenzene)

圖3-3 有機發光層材料

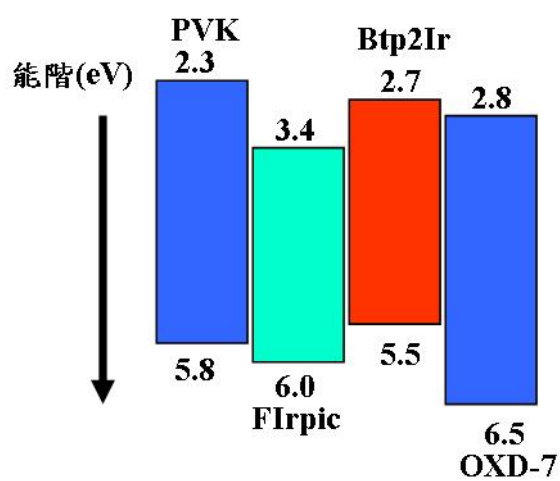


圖 3-4 有機發光層材料能階

### 3-4 蒸鍍金屬陰極

熱處理後，需要將發光層刮掉一小部份，將陽極裸露出來，如此ITO可接觸蒸鍍的金屬，以致於量測時可以方便接上驅動電源，電壓和電流即可透過金屬導入下層的ITO，驅動元件。隨後將處理後的基板確實放入特定圖樣的shadow mask，並移至熱蒸鍍的真空腔體內，利用油氣擴散幫浦將氣體抽出，達到壓力值為  $6 \times 10^{-6}$  以下，方可開始蒸鍍陰極材料鈣、鋁。鈣蒸鍍方式是控制電流量通過鎢絲線圈產生高溫使鈣粒蒸發，其鍍率在  $0.2\text{nm/s}$  左右，直到厚度達到  $30\text{nm}$ ，而鋁的蒸鍍方式是以控制電流量通過鎢舟加熱鋁粒產生鋁蒸氣，其鍍率在  $0.3\text{nm}$  左右，直到厚度  $100\text{nm}$ ，隨後須維持真空下冷卻 20 分鐘以上，完成蒸鍍。過去在陽極的選擇方面，許多文獻也利用一些金屬鹽類粉末舉取代鈣來進行熱蒸鍍，像是  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CsF}$  等，此舉可使陽極功函數與發光層的LUMO更匹配，減少電子注入位障，達到提升效率的效果。

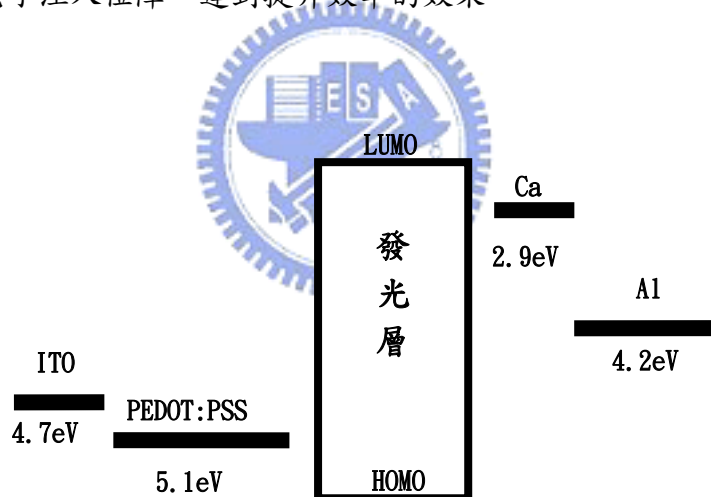


圖3-5 陽極金屬能階

### 3-5 封裝與量測

蒸鍍後將腔體破真空卸下元件，然而需將有機發光元件拿到大氣環境下量測，為了避免元件長時間接觸過多的水氣和氧氣，導致元件效率下降，必須將元件以蓋玻片透過epoxy黏附在元件上，覆蓋整個元件只露出小部分接觸的電極，由於epoxy受到UV光罩受後會硬化，形成緻密的保護層，如此可避免接觸水氣，而使金屬氧化或發光層材料

受水氧影響而衰退(decay)。發光元件量測方面，利用Keithley 2400做電壓或電流的供應，使元件驅動，先以感測器(silicon photodiode)在手套箱內進行量測，得到經感測器感光後，經光電轉換後的電流值，再以PR650偵測其元件發光強度及發光波長，求得轉換因子，進一步作圖下，可得到操作電壓(V)-電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )、操作電壓-亮度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、色座標和發光光譜圖，經計算可得電流密度-量子效率( $\text{cd}/\text{A}$ )、電流密度-能量效率( $\text{lm}/\text{W}$ )。

### 3-6 實驗儀器

#### 1. Supersonic vibrate(超音波震盪器):

清洗基板使用，將基板以去離子水、丙酮、異丙醇浸泡透過超音波震盪去除雜質。

#### 2. UV-Ozone(紫外臭氧機):

利用紫外光照射氧氣分子形成臭氧，以臭氧燃燒去除ITO表面的有機物質。

#### 3. Spin Coater(旋轉塗佈機):

將基板以抽真空方式吸附，將欲旋轉之溶液材料，滴滿基板表面，利用旋轉時產生的離心力，甩去多餘的液體並沉積成薄膜，可藉由轉速大小控制薄膜厚度。

#### 4. 熱蒸鍍機:

因為一般小分子或金屬材料無法溶解成溶液狀態，若要形成薄膜需採用熱蒸鍍方式，透過加熱使材料到達沸點而形成蒸氣，過程稱之物理氣相沉積，此外為了避免高溫下加速氧化，必須在高中空下進行，材料氣體及可透過遮罩形成所需的薄膜圖樣。

#### 5. N<sub>2</sub> Glove BOX(手套箱):

為了避免有機材料在一般大氣環境下跟水或氧反應，導致實驗結果不穩定，因此元件製作過程需在大部分充滿惰性氣體(氮氣)的密閉腔體內進行。

#### 6. Atomic Force Microscope(AFM) (原子顯微鏡):

本實驗原子顯微鏡構於DI instrument，屬於掃描探針顯微技術的一種，利用微小探，透過穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波來進行表面偵測，即可得到相位模式和高度模式表面形貌。

7.Keithley 2400 source-measure unit:

利用Keithley 2400量測元件的J-V曲線，可求得元件的重要參數。

8.PE650:

可以感測元件發出的亮度跟波段，並透過電腦程式控制記錄下來，得到元件在不同電流下的發光亮度及發光光譜。



## 第四章 實驗結果

### 4-1 藍色磷光元件

實驗一的條件設計，目的在探討電子傳輸材料 OXD-7 對於藍色磷光元件的影響。所調配的發光層材料以高分子的主發光體 PVK 為比例基準，以重量百分濃度 2wt% 溶於氯苯(chlorobenzene)中，且 PVK 與藍色摻雜物 FIrpic 的比例為 100:10，而實驗的操作條件為 OXD-7 與 PVK 的比例且分別為 100:10、100:40、100:70、100:100。其元件發光層條件如下：

Device A -- PVK:OXD-7:FIrpic=100 : 10 : 10

Device B -- PVK:OXD-7:FIrpic=100 : 40 : 10

Device C -- PVK:OXD-7:FIrpic=100 : 70 : 10

Device D -- PVK:OXD-7:FIrpic=100 : 100 : 10

元件結構 -- ITO/PEDOT/Emission layer/Ca(30nm)/Al(100nm)。

#### 4-1-1 電激發元件

[圖 4-1(a)]為元件 A~D 之量子效率-電流密度作圖，元件 A 到元件 C，其發光效率以倍數增加，從元件 A 只有 3.83cd/A，到元件 B 增加到 7.79cd/A，而到元件 C 時已大幅提升至 17.1cd/A，可知其隨著電子傳輸材料 OXD-7 增加，對藍光元件的量子效率有顯著的幫助，也是主要影響電性的參數條件，而到了元件 D 時，其重量比例已達到跟主發光體 PVK 相等，過多的 OXD-7 使元件衰退，此時的發光效率降至 11.28cd/A。而在能量效率-電流密度的作圖[圖 4-1(b)]，也有相同的趨勢，其詳細數值如[表 4-1]。

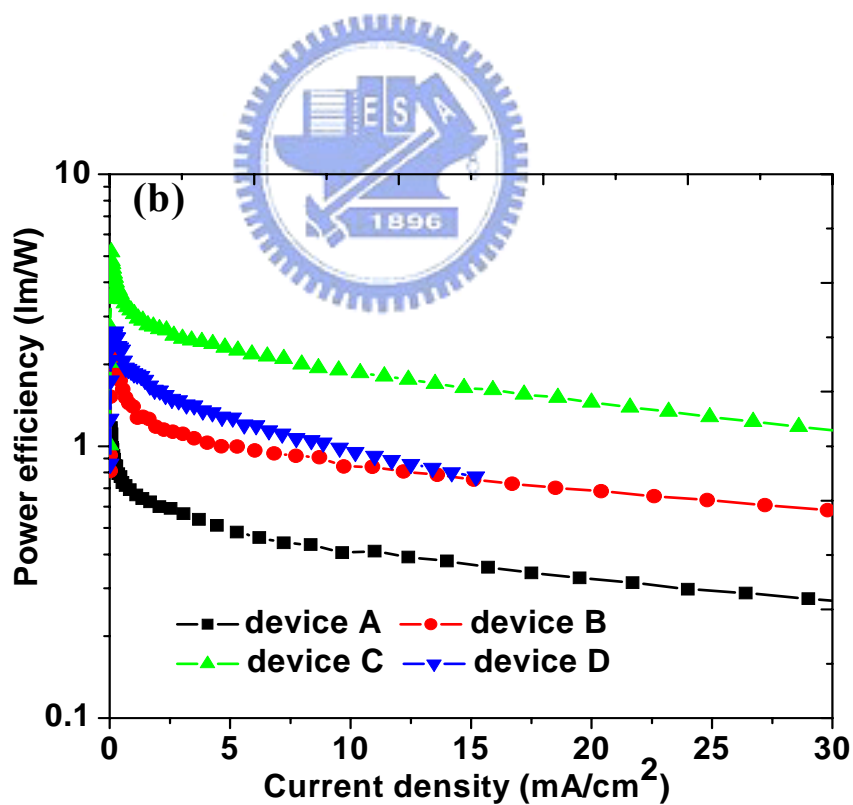
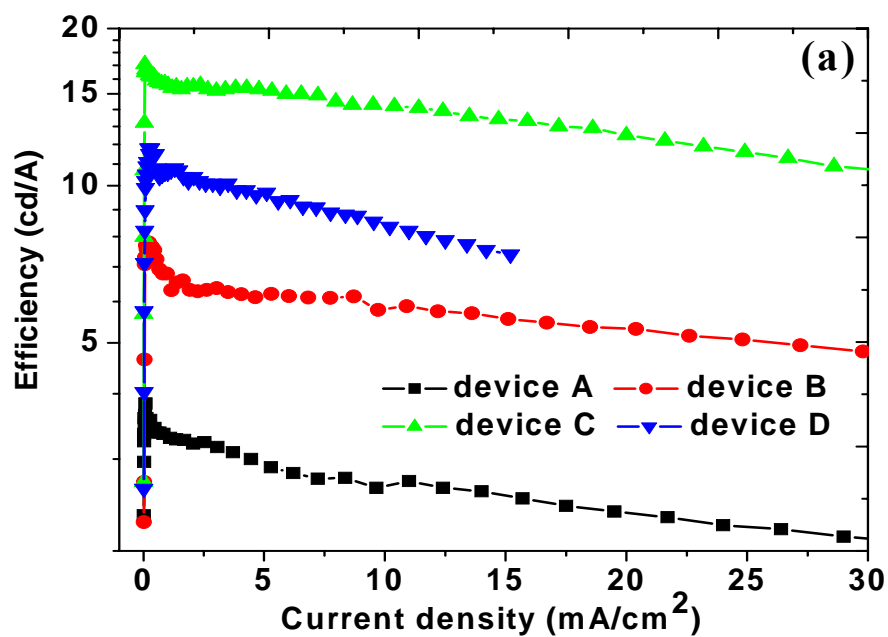


圖 4-1 元件 A、B、C、D 之(a)發光效率-電流密度 (b)量子效率-電流密度

[圖 4-2]為元件A~D之操作電壓-電流密度作圖，隨著OXD-7 的比例增加，其元件在相同的電壓下卻得到較低的電流，原本預期增加摻雜OXD-7 的比例，提升電子傳輸能力後，會使電流上升，但在電激發光元件的J-V曲線呈現相反的趨勢，推測是由於OXD-7 可能增加了藍色摻雜物載子捕捉的效率，而使載子流經元件受到更大的阻力，其阻力使磷光摻雜物獲得更多載子，使更大量的電子電洞數目復合，提升了元件在相同操作電壓下的發光亮度如 [圖 4-3]，其為元件A~D之操作電壓-發光亮度作圖。由此可知元件A~C，此段OXD-7 不斷增加的過程中，在相同的操作電壓下，元件的電流密度越來越小，且在發光亮度卻有大幅的提升，且元件C的最大亮度可以達到將近  $2500\text{cd/m}^2$ ，由此透露其發光效率大幅提升的原因，而在元件D的操作電壓與發光亮度的曲線上，似乎已呈現衰退的現象，發光亮度驟減。

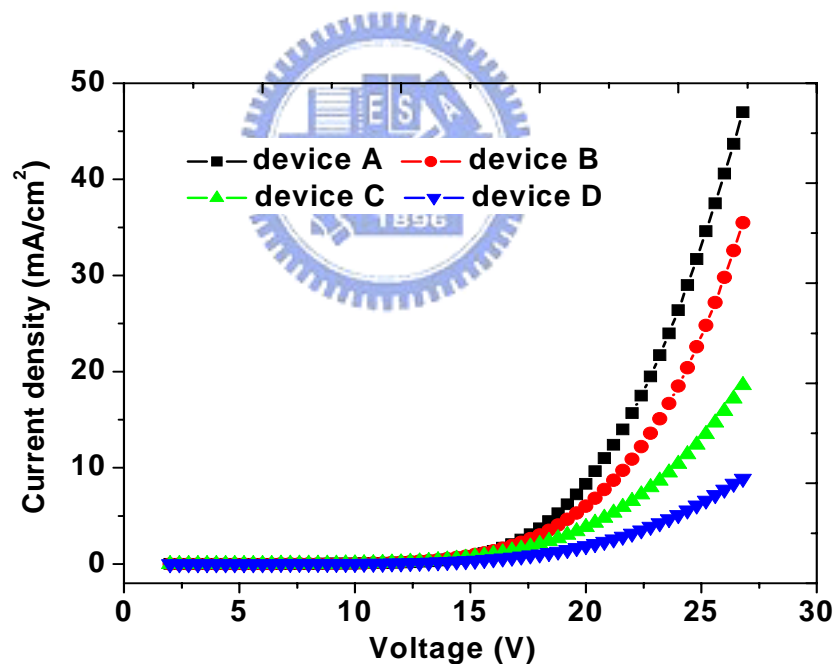


圖 4-2 元件 A、B、C、D 之電流密度-操作電壓

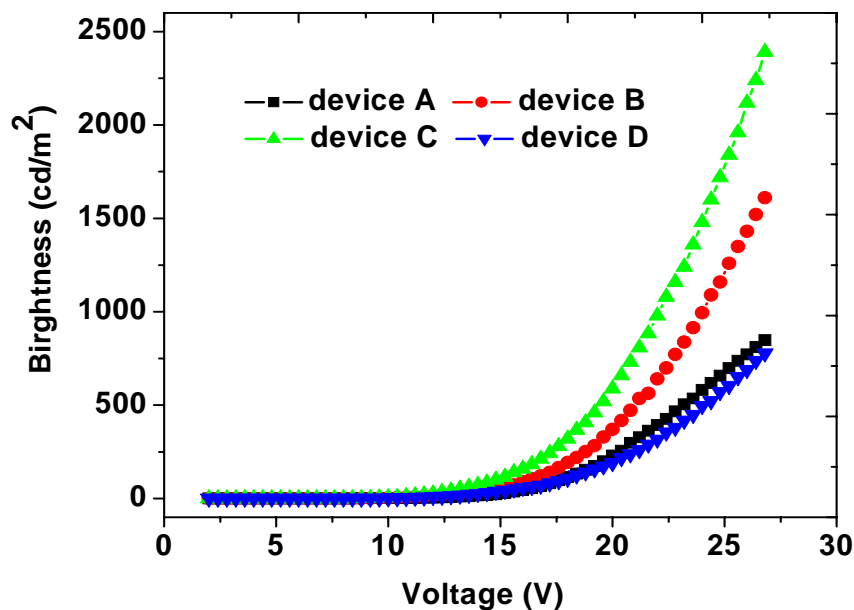


圖 4-3 元件 A、B、C、D 之發光亮度-操作電壓



[圖 4-4]為元件 A~D 電激發發光光譜，元件 A 的發光峰值在 472nm，但其 CIE 色座標為(0.27,0.40)，並非我們所期待的青藍色磷光元件，推測是由於過多的 FIrpic 小分子聚集(aggregation)所影響，可由本節接下來的 AFM 表面型態得到驗證；而觀察元件 B 跟元件 C 的發光光譜，其發光峰值為 472nm 且 CIE 色座標分別為(0.20 , 0.37)及(0.17,0.37)，符合以 FIrpic 為摻雜物之元件所發出的青藍色光，但兩者的光譜圖仍有微小的改變，同樣地在元件 D 的發光光譜，其光譜的波峰已轉為 496nm，且色座標也是屬於偏青綠色(0.18,0.40)。過去文獻中曾提到，此光譜上的改變與其發光位置(recombination zone)不同所導致的光學效應(optical effect)有關[23]，[表 4-1]為元件 A~D 相關參數。



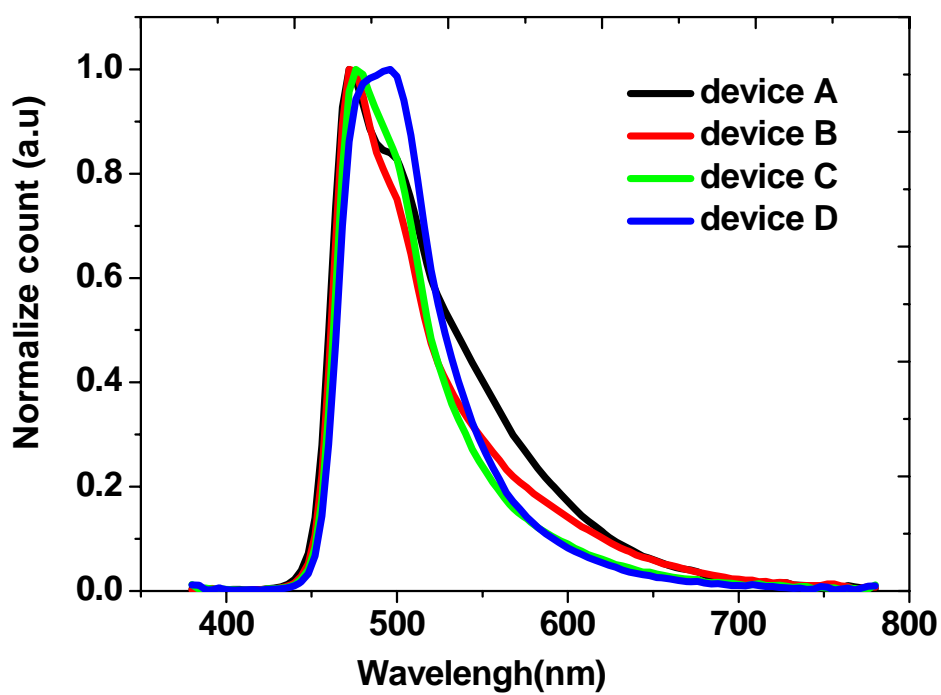


圖 4-4 元件 A、B、C、D 之電激發光光譜

表 4-1 電激發藍光元件參數

Device	Thickness (nm)	Efficiency (cd/A)	Power efficiency (lm/W)	CIE <sub>xy</sub>
A	153	3.83	1.17	(0.23 , 0.40)
B	159	7.79	2.25	(0.20 , 0.37)
C	163	17.1	5.18	(0.18 , 0.37)
D	165	11.28	2.58	(0.18 , 0.40)

#### 4-1-2 單一載子元件

過去文獻中提到 OXD-7 增加會提升電子傳輸及注入能力[22]，本小節將透過製作只有電子傳輸的元件 (electron only device)，此元件結構及材料能階如[圖 4-5]，量測各在不同 OXD-7 比例下，其電流密度-操作電壓曲線，透過計算及輔助線證明 OXD-7 具有此項功用。

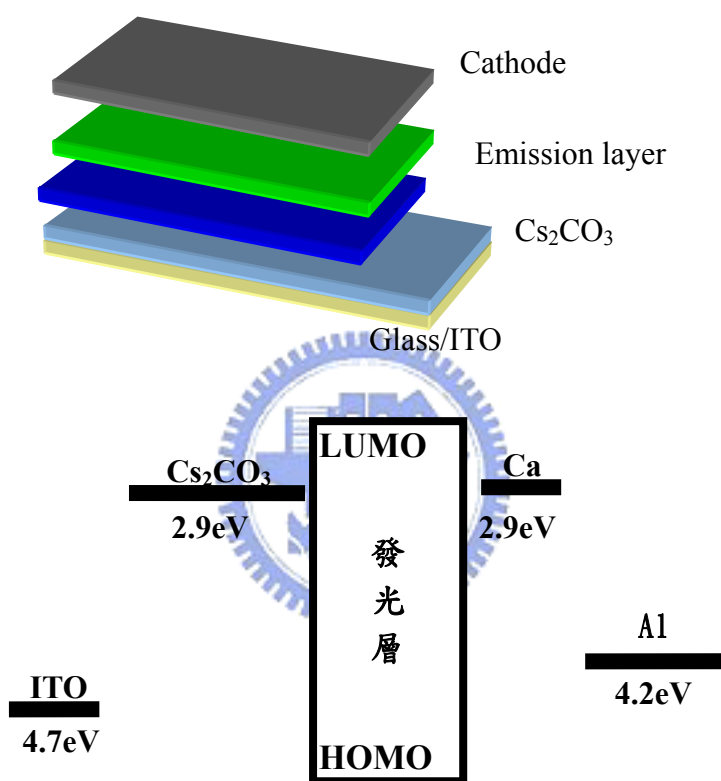


圖 4-5 electron only 元件結構及能階圖

此元件結構是將原本磷光元件結構中的電洞傳輸材料PEDOT:PSS，以 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 替代，此層的製成方式是將 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 的粉末以重量濃度 0.2wt%溶於乙二醇單乙醚，再以 2000r.p.m轉速旋轉圖佈上ITO基板上，利用 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 的低功函數的特性，使電洞無法注入發光層的HOMO，只有電子在元件中傳導，形成單一載子(電子)的元件。[圖 4-6]為不同 OXD-7 的比例下，單一載子(電子)傳輸元件的電流密度與操作電壓的曲線圖。並可用下列公式求得電子遷移率 $\mu$ :

$$J = \frac{8\epsilon\mu V^2}{9d^3}$$

目前已知電流密度、操作電壓及發光層膜厚；而關於介電常數  $\epsilon$  數值，由於發光層中的有機材料在比例上有差異，因此必須先利用 M-I-M 的結構測量其對應的電容值，並且進一步算出在各個比例下的介電常數  $\epsilon$ ，其對應的參數如[表 4-2]，得到隨著 OXD-7 的比例增加，其介電常數有變小的趨勢。接著取 8V、10V 及 12V 這三個操作點，將參數帶入公式，可求得電子開始注入後，在不同操作電壓下所對應的電子遷移率  $\mu$ [圖 4-7]，其趨勢如同之前文獻所提到，增加 OXD-7 的比例的確可以提升電子的傳輸能力，且當 OXD-7 比例為 100%時達到飽和。

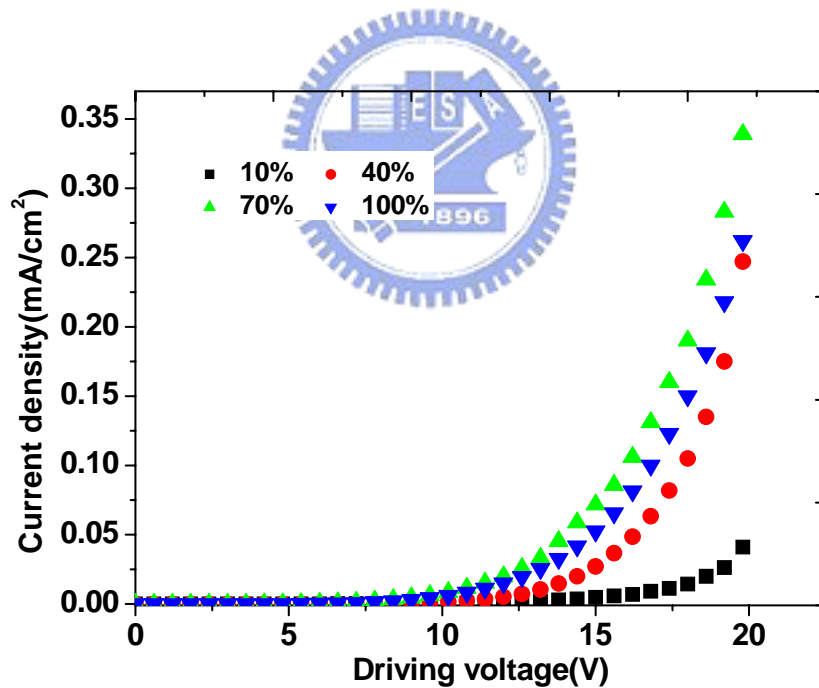


圖 4- 6 OXD-7 重量百份濃度為 10%、40%、70%、100%下電子傳輸元件電流密度-操作電壓。

表 4-2 M-I-M 的元件參數(面積為  $0.12\text{cm}^2$ )

OXD-7	Thickness (nm)	Capacitance (f)	$\epsilon$
10	160	$2.01\text{E-}09$	$2.69\text{E-}13$
40	185	$1.72\text{E-}09$	$2.65\text{E-}13$
70	215	$1.39\text{E-}09$	$2.49\text{E-}13$
100	240	$1.06\text{E-}09$	$2.11\text{E-}13$

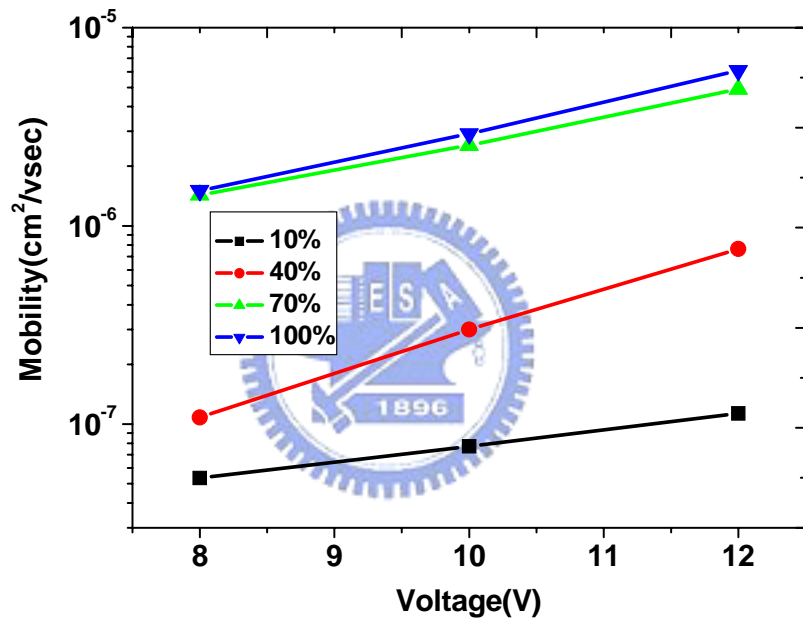


圖 4-7 OXD-7 的重量百份濃度為 10%、40%、70%、100% 下電子遷移率-操作電壓。

[圖 4-8]為發光層比例分別為 100:10:10 及 100:70:10 時，電流密度與操作電壓取 double log 的作圖，由輔助線的交叉點，可以比較出電子注入所需的電壓高低，觀察元件 C 的輔助線交叉點，其電子開始注入的電壓，大約在 7V~8V 之間，而元件 A 的輔助線交叉點，將近 10V 的電子注入電壓，兩個不同比例下的元件有著大約 2V 的差異，明顯有降低電子注入位障的趨勢，因此提升 OXD-7 的比例確實是可以降低注入位障進而提升電子的注入的能力，如此得到與理論相同的結果。

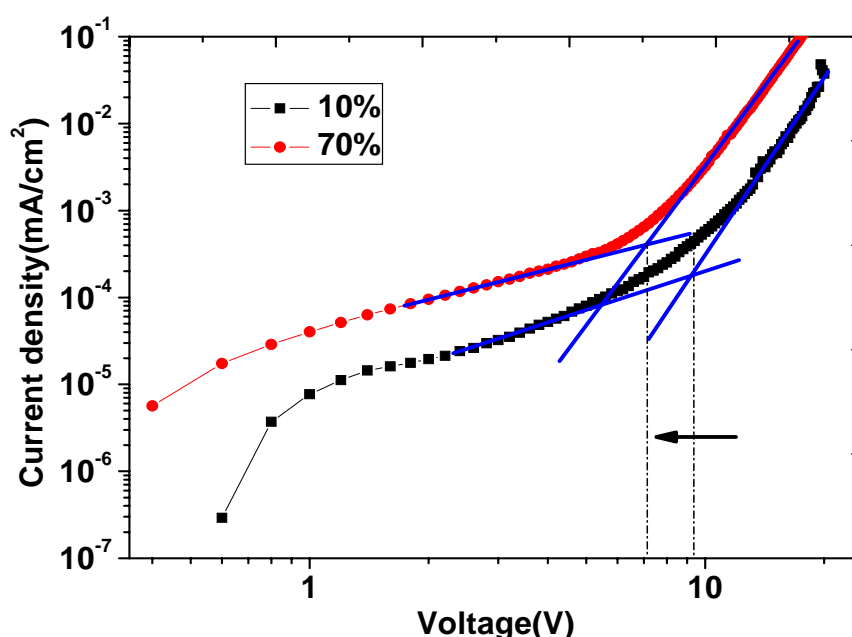


圖 4-8 OXD-7 的重量百份濃度為 10%和 70%下電子傳輸元件電流密度-操作電壓.

#### 4-1-3 表面形貌(morphology)

由第一小節中，各不同 OXD-7 比例下的藍色磷光元件，在效率表現上有極大的差異，除了電子傳輸及注入能力提昇理當造成效率改進外，也嘗試利用原子顯微鏡 (AFM)，掃描其發光層的表面形貌(morphology)，是否有差異性或者有改善的趨勢。表面形貌在有機發光二極體中扮演重要的角色，因為發光層與金屬的接觸狀況是有左右元件效率的作用，過去文獻中也曾提到其發光層的表面平整度，對於磷光元件的影響，若是有表面較不平整的情形，可以增加發光層與金屬的接觸面積，而提升電子的注入數目，進而改進元件的效率[24]；此外除了在高度上平整度以外，由於發光層內有三種不同的有機材料(PVK、OXD-7、Firpic)，對於此三種材料在有機發光層中的排列分佈，也有可能影響內部的發光效率，在過去的文獻中曾提到，若是主發光體跟摻雜物之間有明顯的相分離現象，則會導致元件效率無法提升，相反的，若是發光層內的兩種或兩種以上的有機材料可以均勻的分布，則可得到較高的元件效率[18]。[圖 4-9] [圖 4-10]分別為

AFM 在高度模式及相位模式下，掃描不同 OXD-7 比例的表面形貌，其 OXD-7 的重量百分濃度分別為(a)10% (b)40% (c)70% (d)100%，高度模式下每張圖的大小為  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ ，比較下似乎在表面平整度方面並沒有太大的差別，且其表面平整度相當的平滑，粗糙度大約為只有 0.5nm 左右[表 4-3]，因此可以排除因表面粗糙度差異而影響元件效率的因素。

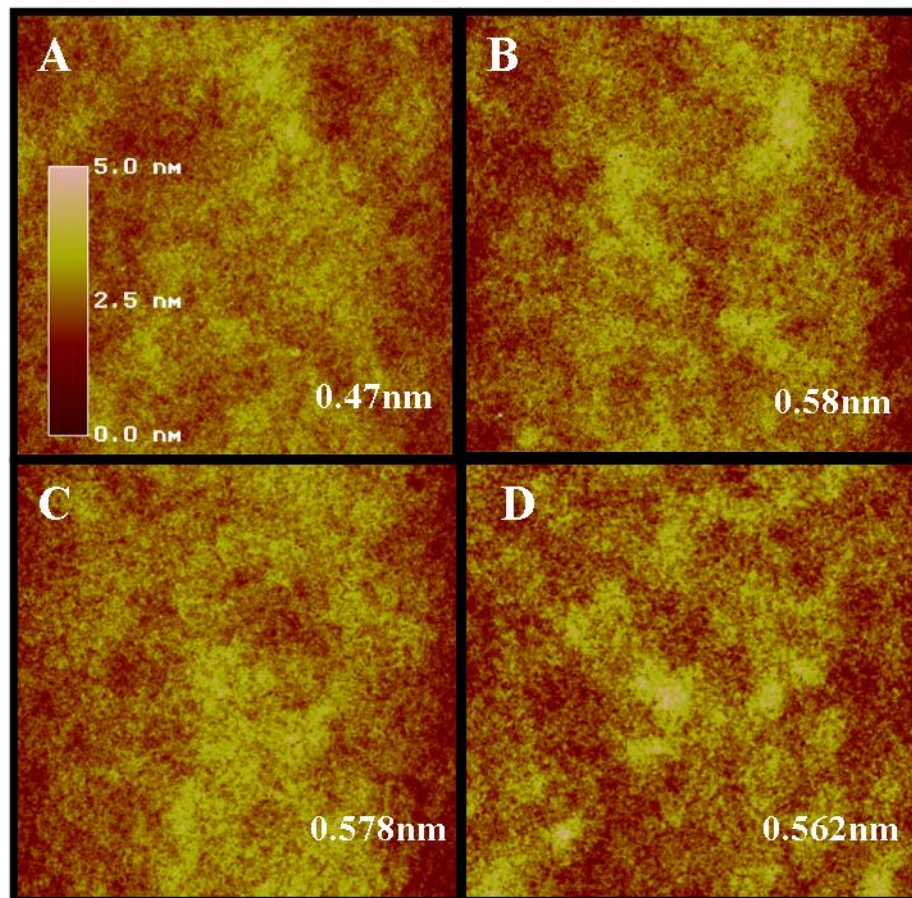



圖 4-9 有機層在 OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100%下 AFM height mode (右下角的數字為其高度粗糙度).



而AFM的相位模式可觀察到當有機層表面因材料特性不同時，而造成探針跳動頻率變化，以及相位變化，例如當表面有些區域的性質特別軟，造成探針在此區域掃描時跳動的頻率變慢，且會產生一相位差(Phase lag)，此模式能觀察到除了表面高度形貌之外的材料機械性質(附著力、磨擦力或黏彈力等)。[圖4-10]為AFM相位模式下掃描所得的圖，其每張圖的大小為 $0.3\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$ ，觀察到有一明顯的趨勢，且在過去有關藍色磷光元件文獻中，尚未提到電子傳輸材料OXD-7有此影響作用，當OXD-7的與PVK的比例為10%時，可以看到其相位差較大，將近 $25.5^\circ$ 相位差，且隨著比例增加，其相位差隨之減少，直到比例至70%時，達到最小的相位差  $5.36^\circ$ ，而後若是持續增加OXD-7的比例至100%時，其相位差就有微量的增加了[表4-3]。若是再進一步分析AFM的相位模式圖，在[圖4-10(a)]中有明顯的亮暗對比，代表似乎PVK與FIrpic兩種不同的材料各自產生聚集，使得主發光體與摻雜物之間較少的接觸連接，減少載子捕捉的機會，降低載子復合的機會，以致於元件內部量子效率較低，此外過多的小分子摻雜物聚集，會使小分子摻雜物化學鍵彼此間相互作用，產生excimer，影響放光能階，excimer產生是指因為當小分子摻雜物聚集時，若其中一個FIrpic分子經由能量轉移或載子捕捉從主發光體獲得激發子形成激發態後，然而在旁其他聚集的FIrpic的分子會與其作用，卻產生短生命期且較低的能階狀態[圖4-11]，進行放光，導致Device A磷光光譜在500nm之後的波段有較大的放光能量，影響到元件的CIE色座標。[圖4-10(b)]亮暗的差距有稍微減少，而[圖4-10(c)]達到最佳的比例條件，圖中已無明顯的亮暗差距，顯示發光層內的三種有機材料有相當平均分佈，直到當OXD-7的比例達到100%時[圖4-10(d)]，相位差有些微的上昇，發現似乎有較大面積且分部較廣的聚集，推測是由於過多的OXD-7的分子聚集所造成的結果。[表4-3]結果顯示當光層的相位差越小則藍色磷光元件的效率呈現就越佳，因此若發光層內的三種有機材料若有相當好的互融性，可使得電子電洞注入後，有更多的路徑結合方便放光機制的進行，提升發光效率，由比例趨勢推斷，OXD-7在發光層中即扮演此重要的角色。故本論文提出OXD-7在藍色磷光元件中除了增加電子傳導及注入的能力外，也同時有效減少發光層內PVK及FIrpic的相分離情形，擁有此雙重功能(dual functions)。



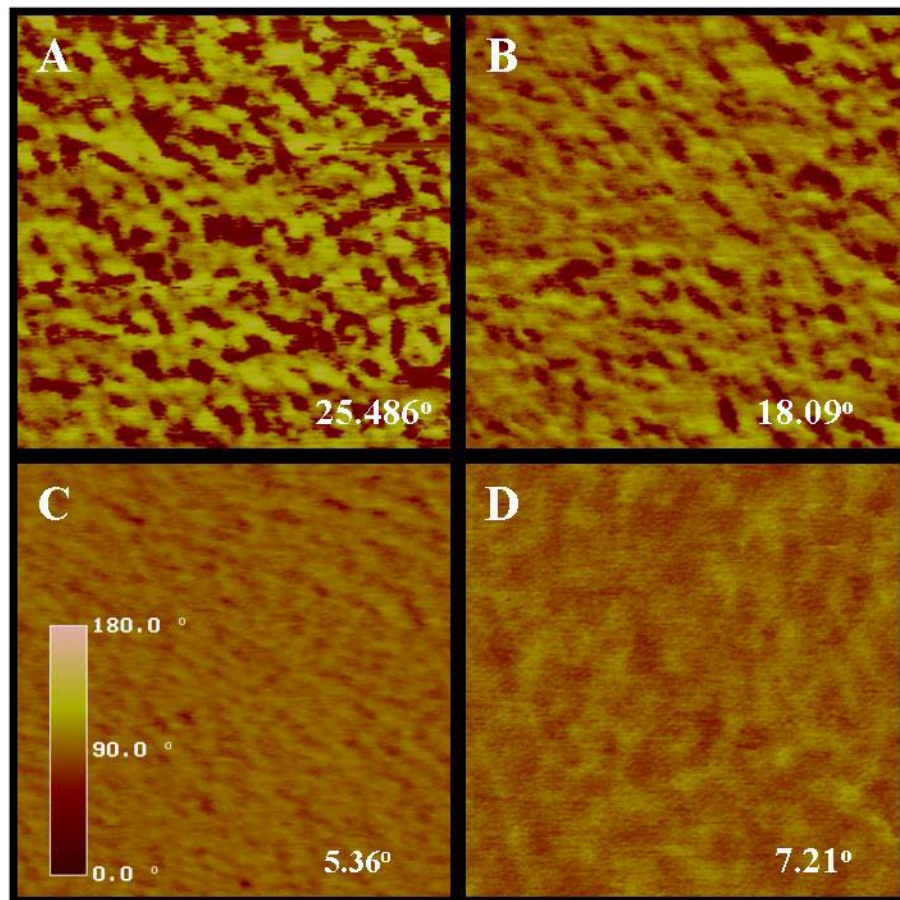


圖 4-10 有機層在 OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100%下 AFM phase mode (右下角的數字為其相位粗糙度).

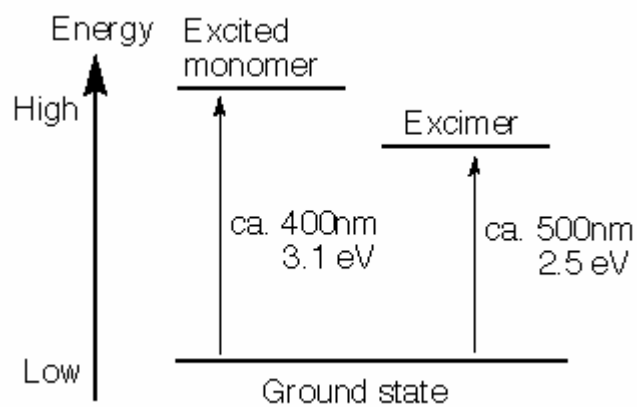


圖 4-11 Excimer 能階示意圖

表 4-3 AFM 高度及相位形貌差與元件效率對照表

OXD-7 Parameter	EQE (%)	Thickness (nm)	Roughness (degree)	Roughness (nm)
10	1.05	160	25.486	0.47
40	3.47	185	18.09	0.58
70	7.88	215	5.36	0.578
100	4.25	240	7.21	0.562

## 4-2 紅色磷光元件

接著嘗試將OXD-7的功用應用在其他可發出其它波段的磷光摻雜物，因此實驗二的條件設計是以紅色的磷光摻雜物Btp<sub>2</sub>Ir，替換原有機發光層中的FIrpic，進而觀察OXD-7是否具有雙重的功能在此結構中，其發光層厚度，利用配置溶液的重量百分度及旋轉塗佈之轉速，控制其膜厚大約在 150nm。

Device A – PVK:OXD-7:Btp<sub>2</sub>Ir=100 : 10 : 10

Device B – PVK:OXD-7:Btp<sub>2</sub>Ir=100 : 40 : 10

Device C – PVK:OXD-7:Btp<sub>2</sub>Ir=100 : 70 : 10

Device D – PVK:OXD-7:Btp<sub>2</sub>Ir=100 : 100 : 10

元件結構 -- ITO/PEDOT/Emission layer/Ca(30nm)/Al(100nm)。

### 4-2-1 電激發元件

[圖 4-12(a)]為紅色磷光元件在不同OXD-7的比例下其發光效率與電流密度的曲線圖，在發光效率的呈現方面，較沒有藍光元件變化來的大，元件A與元件B的曲線幾乎重疊在一起，其效率達大約為 3cd/A，而元件C與元件其效率有下降的趨勢，分別為 2.6cd/A與 2.1cd/A。但反觀能量效率與電流密度的關係圖[圖 4-12(b)]，此時元件B能量效率已超過元件A來到 0.86lm/W。[表 4-4]為元件各項參數。可知其最佳的條件為元件B，PVK:OXD-7:Btp<sub>2</sub>Ir=100 : 40 : 10。

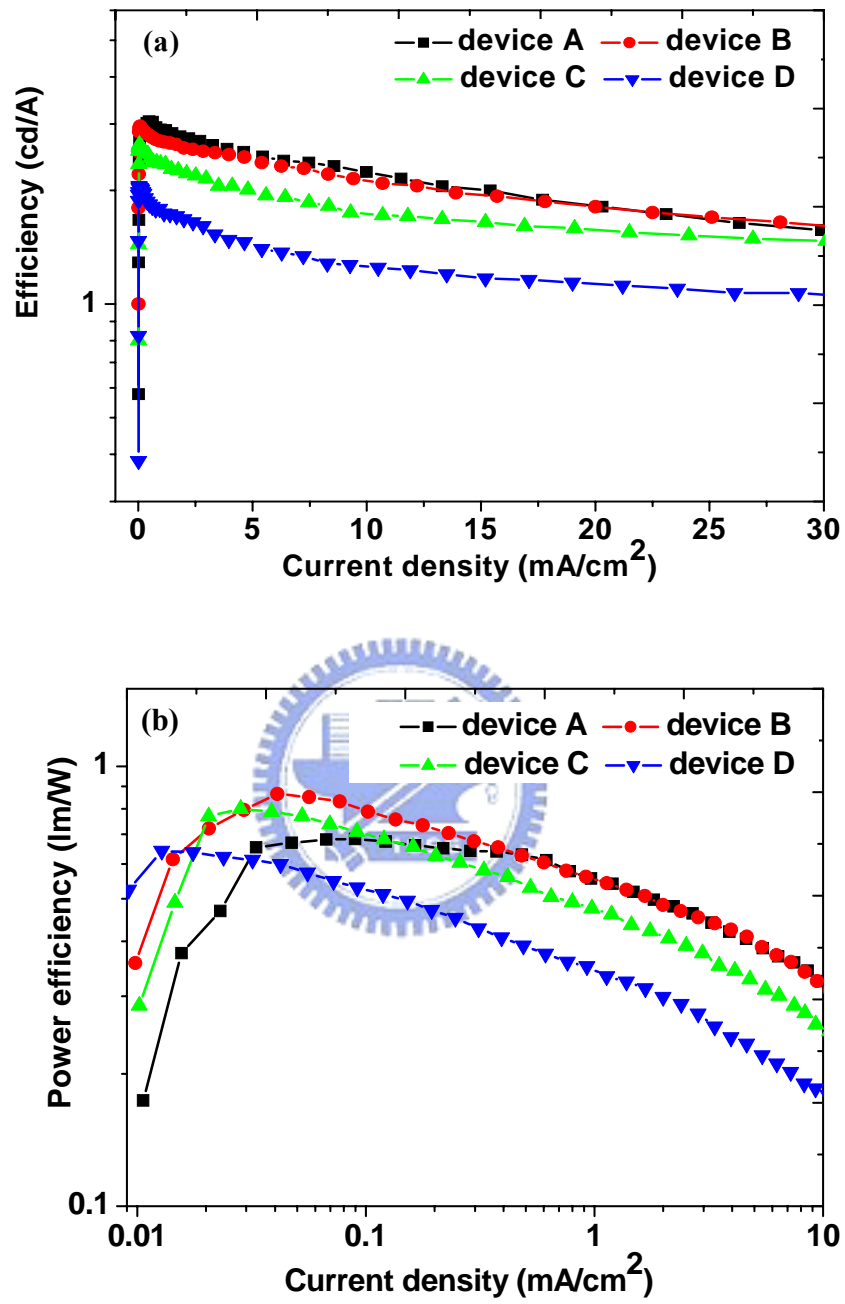


圖 4-12 元件 A、B、C、D 之(a)發光效率-電流密度 (b)元件能量效率-電流密度

[圖 4-13]為元件電流密度與操作電壓曲線圖，與藍光元件不同的是，隨著OXD-7 的增加，並不會造曲線太大的變化，可能是由於兩種不同化學結構的摻雜物，依照能階位置上的差異，導致載子捕捉上的機制有不同。[如圖 3-3]其FIrpic的LUMO為 3.4eV，比PVK(2.3eV)及OXD-7(2.8eV)的LUMO值都還來的大，其載子捕捉的機制是為電子捕捉 (electron trapping)，因此在藍光元件中隨電子傳輸材料OXD-7 的比例增加時，會增加藍色摻雜物捕捉電子的機制，使電流密度-電壓的曲線向右移動，而Btp<sub>2</sub>Ir的HOMO為 5.5eV，較PVK(5.8eV)及OXD-7(6.5eV)的HOMO值小，其載子捕捉的機制是為電洞捕捉 (hole trapping)，因此隨著OXD-7 的比例增加在電流密度-電壓的曲線沒有太大的變化，但由於增加OXD-7 比例可以增加電子的傳導能力，增加電子注入量，因此在較低的操作電壓下可以使元件達到載子平衡(charge balance)即電子電洞數目匹配，達到該元件的最高發光效率[圖 4-14]，導致元件的能量效率提升，這也是元件B之能量效率之所以比元件A的能量效率高的原因。

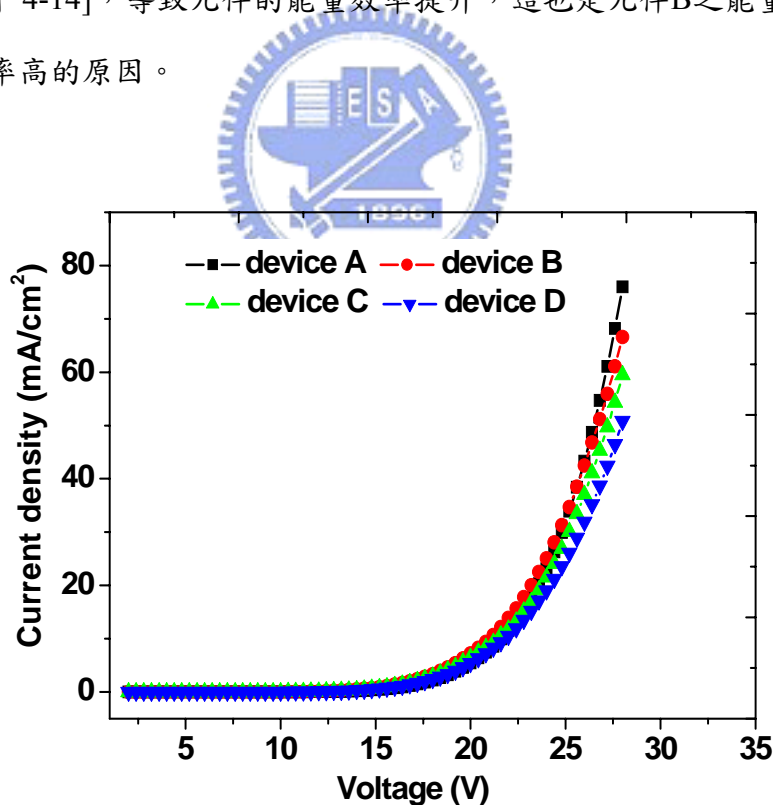


圖 4-13 元件 A、B、C、D 之電流密度-操作電壓

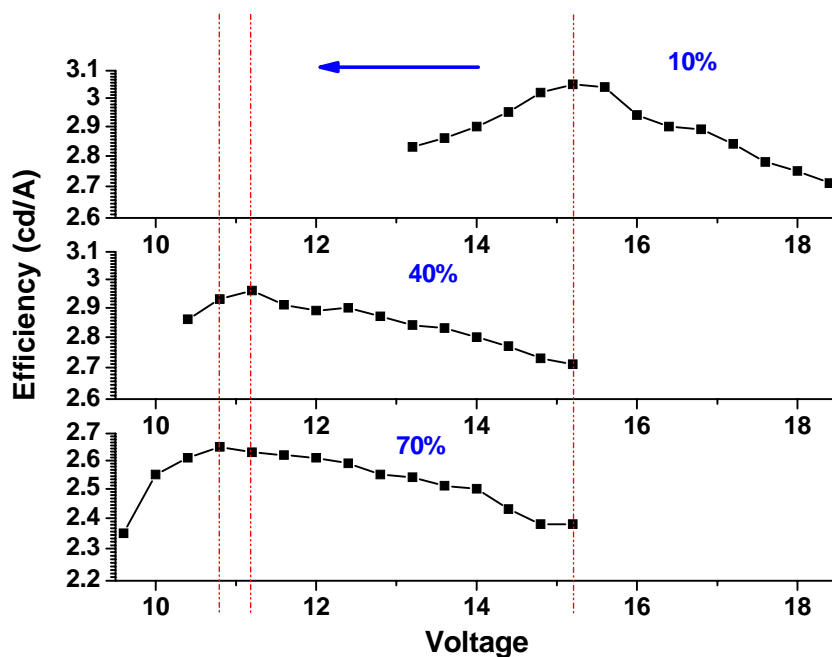


圖 4-14 元件在 OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70%發光效率-操作電壓.



[圖 4-15]為元件發光亮度與操作電壓曲線圖，元件 B 的發光亮度(max)雖然與元件 A 的發光亮度(max)相同，可以達到近 800cd/m<sup>2</sup>，不過在較低的操作電壓下，元件 B 的亮度較大，也就是說，其發光亮度的起始電壓較元件 A 低，再次證明 OXD-7 幫助電子注入及傳輸的結果，的確元件 B 在各方面都有較佳的規格呈現。[圖 4-16]元件 A、B、C、D 的電激發光光譜，觀察到變化趨勢，元件發光光譜隨著 OXD-7 增加，在 676nm 的峰值有變大的趨勢，推測同樣與發光位置所導致的光學效應有關，即便如此，此結果並不影響其色座標的顏色呈現，且其色座標值皆為(0.32,0.68)，發出為紅色的磷光。

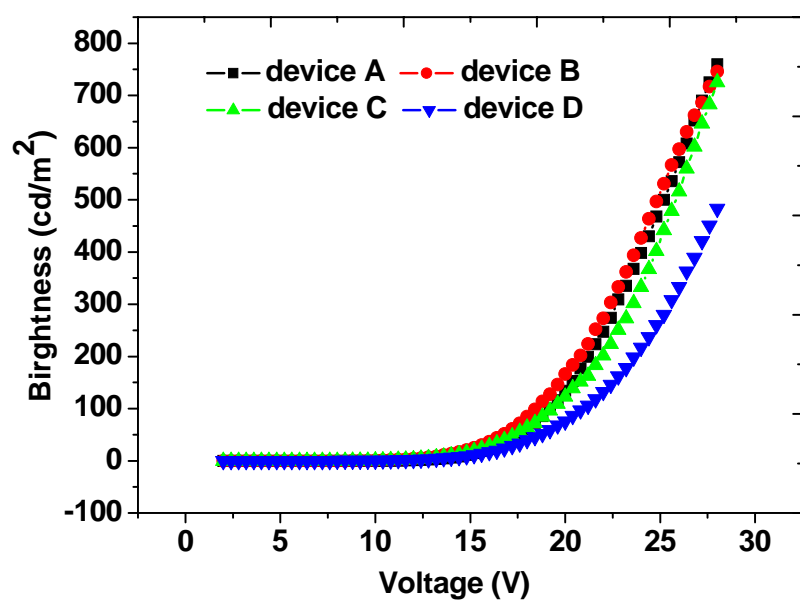


圖 4- 15 元件 A、B、C、D 之發光亮度-操作電壓

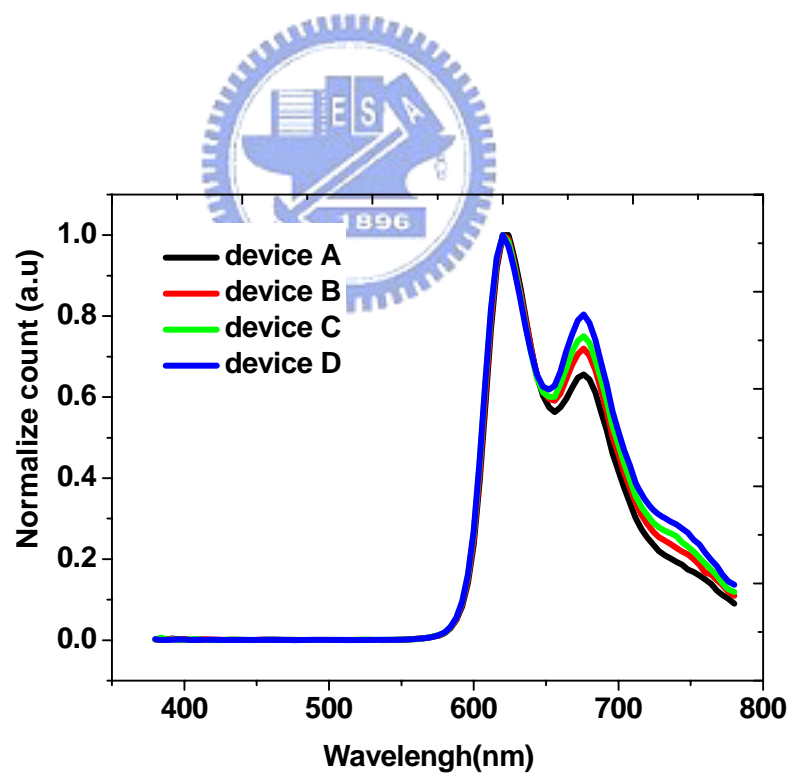


圖 4- 16 元件 A、B、C、D 之電激發發光光譜



表 4-4 電激發紅光元件參數

Device	Thickness (nm)	Efficiency (cd/A)	Power efficiency (lm/W)	CIE <sub>xy</sub>
A	99	3.05	0.68	(0.32 , 0.68)
B	103	2.96	0.86	(0.32 , 0.68)
C	102	2.65	0.80	(0.32 , 0.68)
D	105	2.06	0.64	(0.32 , 0.68)

#### 4-2-2 表面形貌(morphology)

[圖 4-17]是在 AFM 高度模式下掃描元件 A~D 之發光層所得到的表面形貌，其面積為  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ ，可以看到此四種不同 OXD-7 比例的發光層，似乎沒有太大的變化，且其高度差的方均根值皆大約為  $0.3\text{nm} \sim 0.4\text{nm}$  之間，屬於相當平滑的表面，因此如同藍光發光層的結果，在不同 OXD-7 比例摻雜下，並不會使表面粗糙度造成影響，而對元件效率有所作用。

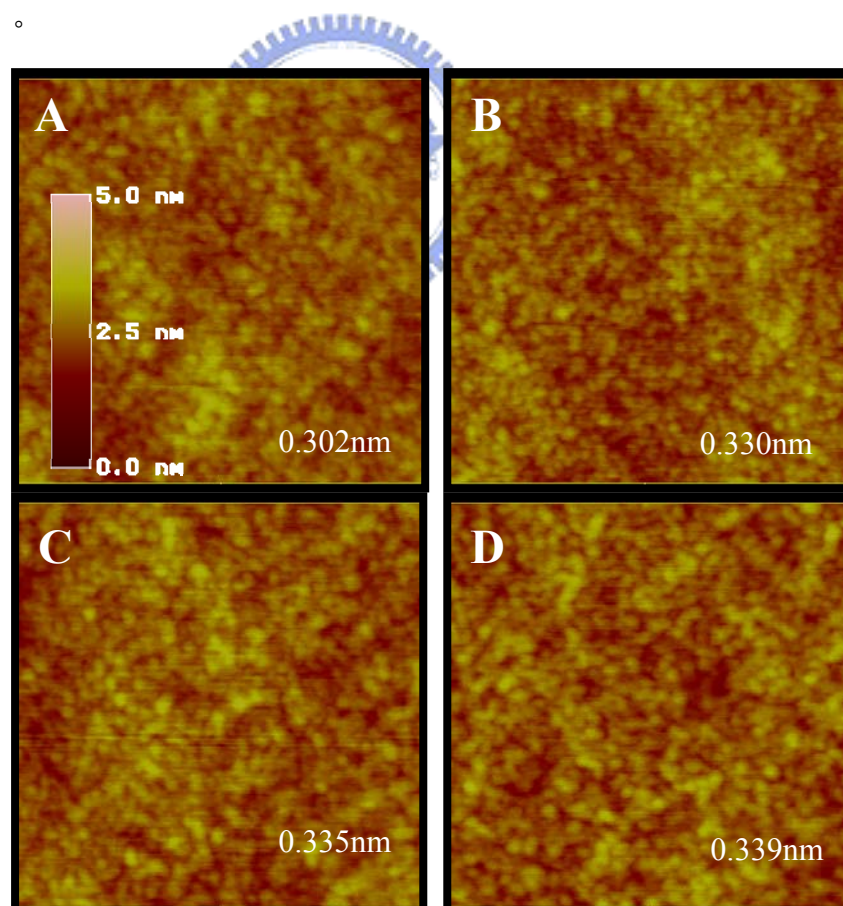


圖 4-17 有機層在 OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100%下 AFM height mode (右下角的數字為其高度粗糙度)。



[圖 4-18]是在AFM相位模式下掃描元件A~D之發光層所得到的表面形貌，其面積為  $0.3\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$ ，觀察得到與藍光系統中不同的地方在於紅光的系統中，這四種條件相位模式的表面型態，並沒有太大的差異或與藍光系統有相同趨勢的地方，其在相位差的方均根值介在  $0.4^\circ$  上下，沒有所謂相分離的現象，可知紅色的磷光摻雜物Btp2Ir與主發光體PVK之間，並沒有像藍光系統中FIrpic與主發光體產生相分離的現象發生，紅色摻雜物具有較高的互溶性，也因如此，增加OXD-7 比例，對於紅色磷光元件的發光效率的提升沒有太大幫助，同時驗證了OXD-7 的比例增加，之所以大大提升了藍光元件效率，有相當程度的原因出自於減緩其發光層相分離的情況，使主發光體與摻雜物之間有更好的排列，有效率的放出磷光。

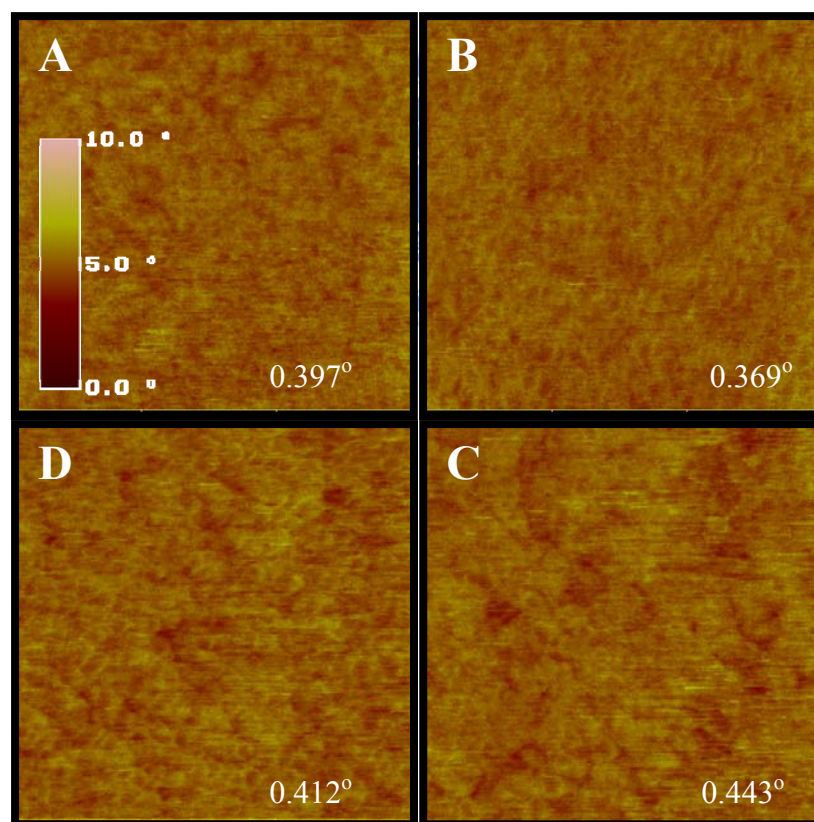


圖 4-18 有機層在 OXD-7 重量百分濃度為(A)10% (B)40% (C)70% (D)100%下 AFM phase mode (右下角的數字為其相位粗糙度).

### 4-3 白色磷光元件

由前兩節藍色及紅色的磷光元件的電激發光譜，及兩個色座標的連線[圖 4-19]，判斷若同時加入兩種摻雜物，可以使元件發出白色的磷光。因此本實驗的操作條件為FIrpic和Btp<sub>2</sub>Ir比例，且由於白光的磷光元件在不同電壓下光譜變動較大，因此在此小節的電激發元件量測，無法使用silicon diode做感測器，只能由PR650 在數點不同操作電流，測得發光亮度及對應之電壓。在電子傳輸材料的比例方面，由於FIrpic的比例遠大於Btp<sub>2</sub>Ir，因此OXD-7 的比例設計為藍光元件的最佳化條件 70%，即PVK:OXD-7=100:70。

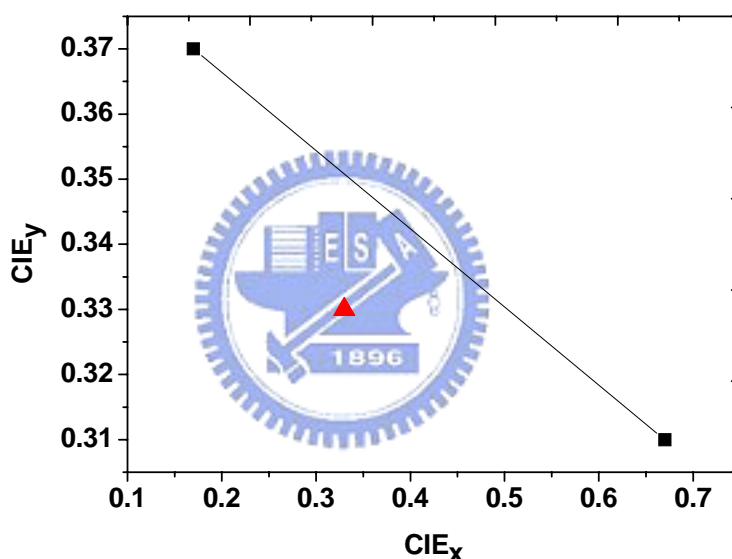


圖 4-19 方形為藍色及紅色磷光元件之 CIE 座標，三角形為純白光的 CIE 座標 (0.33,0.33).

Device A -- FIrpic:Btp<sub>2</sub>Ir= 10 : 0

Device B -- FIrpic:Btp<sub>2</sub>Ir= 10 : 0.25

Device C -- FIrpic:Btp<sub>2</sub>Ir= 10 : 0.5

Device D -- FIrpic:Btp<sub>2</sub>Ir= 10 : 0.75

元件結構 -- ITO/PEDOT/Emission layer/Ca(30nm)/Al(100nm)。

[圖 4-20]為量子效率-電流密度關係圖，device A 即藍色磷光元件，其效率(max)可達 16.5cd/A，而 device B 開始加入微量的紅色摻雜物，效率(max)隨即下降至 11cd/A，且 device C 和 device D 元件效率(max)分別為 8.96cd/A 及 5.16cd/A，同樣呈現逐漸下降的趨勢，此結果是由於紅色磷光元件本身的發光效率較低，相較於藍光的 16cd/A，紅光只有大約 3cd/A，因此促使整體元件效率衰退，且在能量效率方面，紅色磷光摻雜物也造成了衰退的影響[圖 4-21]。

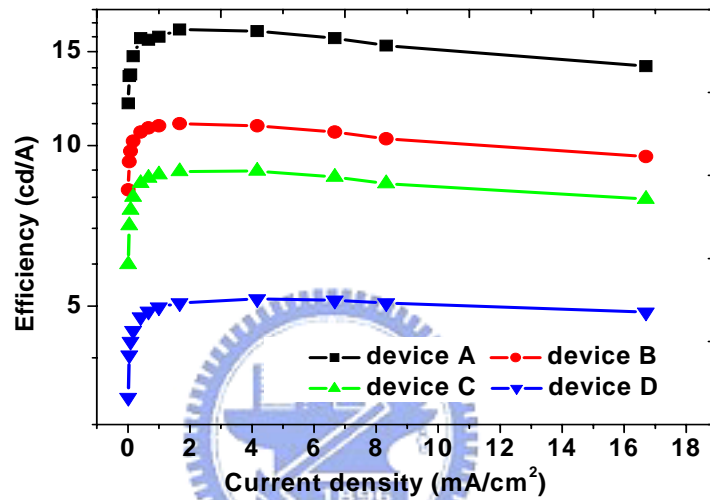


圖 4- 20 元件發光效率-電流密度

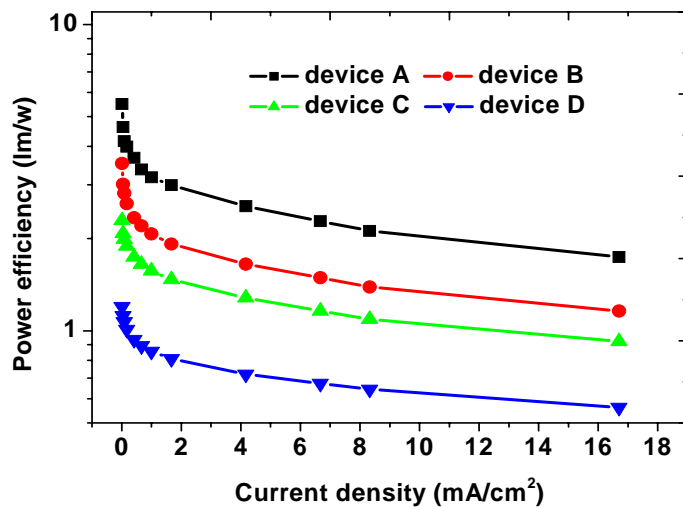


圖 4- 21 元件量子效率-電流密度

由於白光元件的電激發光譜會隨著操作點不同而有些微的改變，且白光在照明應用方面須亮度達到  $100\text{cd/m}^2$ ，因此各參數比較以亮度大約為  $100\text{cd/m}^2$  時作比較。[圖 4-22] 為元件亮度為  $100\text{cd/m}^2$  時的電激發光譜圖，觀察到若是逐漸增加紅色摻雜物的比例，其歸一化(normalize)光譜的變化在紅光部分的能量有增加趨勢，直到device D時，其發光光譜的峰值已轉移到紅光的  $620\text{nm}$ 。[表 4-5]為元件亮度為  $100\text{cd/m}^2$  時的各項參數，其CIE index以device C的座標(0.33,0.35)最接近白光，屬於色度相當純(purity)的白光[圖 4-23]，且元件的發光效率可達  $8.82/\text{A}$ ，能量效率為  $1.57\text{lm/W}$ 。

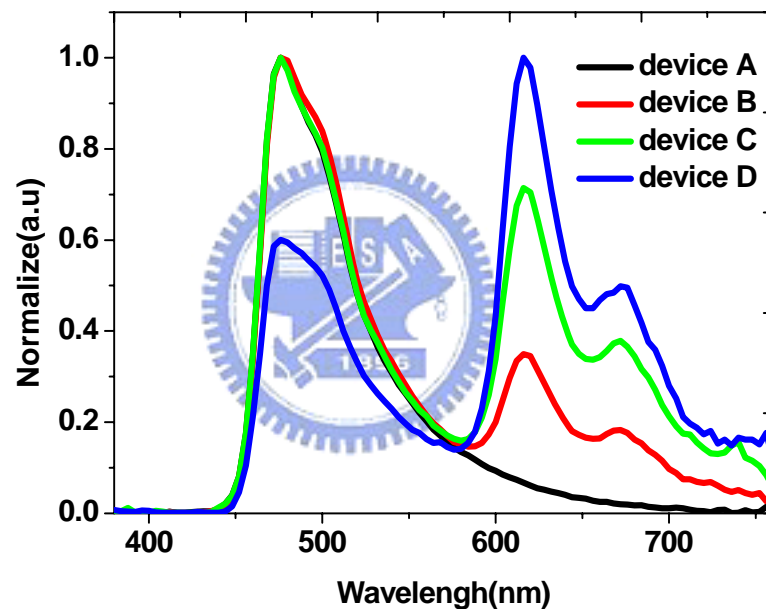


圖 4-22 元件電激發光譜at  $100\text{cd/m}^2$



圖 4-23 實體元件發光時的照片(by DC)

表 4- 5 Flrpic與Btp<sub>2</sub>Ir在不同比下之元件參數at 100cd/m<sup>2</sup>

Ratio	Efficiency (cd/A)	Power efficiency (lm/W)	CIE
10:0	15.79	3.36	(0.18 , 0.37)
10:0.25	10.89	2.07	(0.26 , 0.37)
10:0.5	8.82	1.57	(0.33 , 0.35)
10:0.75	5.07	0.81	(0.39 , 0.35)



## 第五章 結論和未來展望

### 5-1 結論

透過電子傳輸材料 OXD-7，在不同捕捉載子機制之摻雜物的元件，觀察到不同的結果，由於在藍光元件中，FIrpic 在能階位置上屬於電子捕捉，因此隨著 OXD-7 的增加，使得電子的傳輸與注入有明顯的提升，加上 FIrpic 與 PVK 具有相分離的現象，加入 OXD-7 可減緩此現象的產生，進而使 FIrpic 跟 PVK 之間有較好的路徑傳輸載子，由電子傳輸及注入能力的提升，及表面型態上減少相分離的作用，可以增加 FIrpic 電子捕捉的效率，進而提升元件大幅提升。反觀在紅色在載子捕捉機制上屬於電洞捕捉，且在紅色發光層中其表面型態並沒有像分離的現象產生，因此在電流密度-操作電壓曲線上並沒有看到有增加載子捕捉的效率，單單增加電子的注入及傳輸能力，使電子電洞可以在較低的操作電壓下達到平衡，即達到同一元件中最高效率值。在元件的表現方面，藍光元件可以達到 17cd/A 高發光效率的呈現，而白光元件也可達到 7cd/A 且色座標為 (0.33,0.35)高色純度表現。

### 5-2 未來展望

由於磷光元件中，載子捕捉為其中重要的機制，但此機制容易造成元件中含有較大的空間電荷，而造成有操作電壓過大，進而導致能量效率表現不佳的問題，因此在未來有關藍光元件的工作方面，希望可以利用摻雜一些電洞傳輸材料，使元件發光層的導電性提高，降低其操作電壓，使元件有更高的規格表現，也可以應用在白光元件上，使 PLEDs 在照明及 LCD 的背光源上有所貢獻。

## 第六章 參考文獻

1. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park et al., "Electrical- Conductivity in Doping Polyacetylene," Physical Review Letters 39 (17), 1098-1101 (1977).
2. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent Diodes," Applied Physics Letters 51(12), 913-915(1987).
3. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes et al., "Electroluminescence in Conjugated Polymers," Nature 397(6715), 121-128(1999)
4. M. D. McGehee and A. J. Heeger, "Semiconducting(conjugated)polymers as Materials for Solid-State Lasers," Advanced Materials 12(22), 1655-1668(2000).
5. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, "Plastic Solar Cells," Advanced Functional Materials 11(1),15-26(2001).
6. M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias et al., "Laminated Fabrication of Polymeric Photovoltaic Diodes," Nature 395(6699), 257-260(1998).
7. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend et al., "Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers," Nature 401(6754), 685-688(1999).
8. D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson et al., "Pentacene Organic Thin-Film Transistors-Molecular Ordering and Mobility ," IEEE Electron Device Letters 18(3), 87-89(1997).
9. C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, " Electroluminescence of Doped Organic Thin Films" Journal of Applied Physics 65, 3610(1989).
10. M. Baldo and M. Segal, "Phosphorescence as a Probe of Exciton Formation and Energy Transfer in Organic Light Emitting Diode," Physics Status Solidi A-Applied Research 201(6), 12051214(2004).



11. X. Gong, J.C. Ostrowski, D. Moses, G.C. Bazan, A.J. Heeger, "Electrophosphorescence from a Polymer Guest-Host System with an Iridium Complex as Guest: Förster Energy Transfer and Charge Trapping," *Advanced Function Materials* 13(6), 439-444(2003).
12. M. Klessinger, J. Michl, "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules," VCH Publishers, New York(1995).
13. J. Sshi and C. W. Tang, "Doped Organic Electroluminescent Devices with Improved Stability," *Applied Physics Letters* 70, 1665(1997).
14. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, "Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices," *Nature* 395(6698), 151-154(1998).
15. M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber et al., "Electron injection and transport in 8-hydroxyquinoline aluminum," *Synthetic Metals* 111, 19-24(2000).
16. W. D. Gill, "Drift Mobilities in Amorphous Charge-Transfer Complexes of Trinitrofluorenone and Poly-*n*-Vinylcarbazole," *Journal of Applied Physics* 43, 5033(1972).
17. J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, and Y. Yang, "Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices," *Advanced Materials* 18, 114-117(2006).
18. F. C. Chen, S. C. Chang, G. He, S. Pyo, Y. Yang, "Energy Transfer and Triplet Exciton Confinement in Polymeric Electrophosphorescent Devices," *Polymeric Electrophosphorescent Devices Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 2681-2690(2003).
19. X. H. Yang, F. Jaiser, S. Klinger, and D. Neher, "Blue polymer electrophosphorescent devices with different electron-transporting oxadiazoles," *Applied Physics Letters* 88, 021107 (2006)
20. A. Nakamura, T. Tada, M. Mizukami, and S. Yagyu, "Efficient Electrophosphorescent

- Polymer Light-Emitting Devices Using a Cs/Al Cathode,” *Applied Physics Letters* 84, 130(2004).
21. I. Tanaka, M. Suzuki and S. Tokito, ”White Light Emission from Polymer Electrophosphorescent Light-Emitting Devices Doped with Iridium Complexes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 2737–2740(2003).
  22. T. M. Brown, J. S. Kim and R. H. Friend et al., ”Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer,” *Applied Physics Letters* 75(12), 1679-1681(1999).
  23. Mathew K. Mathai, Vi-En Choong, Stelios A. Choulis, Benjamin Krummacher, and Franky So, ”Highly efficient solution processed blue organic electrophosphorescence with 14 lm/W luminous efficacy,” *Applied Physics Letters* 88, 243512 (2006).
  24. HongbinWu, Jianhua Zou, Feng Liu, Lei Wang, Alexander Mikhailovsky, Guillermo C. Bazan, Wei Yang, and Yong Cao, ”Efficient Single Active Layer Electrophosphorescent WhitePolymer Light-Emitting Diodes,” *Advanced Materials* 00, 1-7(2008).