

國立交通大學

顯示科技研究所

碩士論文

共主體之等雙極材料應用於 $p-i-n$ 有機發光二極體研究

$p-i-n$ organic light-emitting diodes with a common *ambipolar* host material

研究生：林冠亨

指導教授：陳金鑫 博士

許根玉 博士

中華民國 九十八 年 七 月

共主體之等雙極材料應用於 *p-i-n* 有機發光二極體研究

p-i-n organic light-emitting diodes with a common *ambipolar* host material

研究生：林冠亨

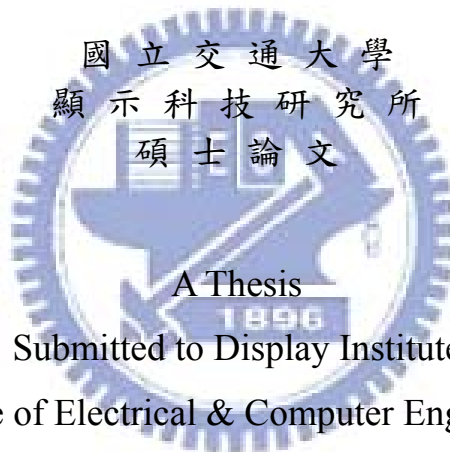
Student : Kuan-Heng Lin

指導教授：陳金鑫博士

Advisor : Dr. Chin-Hsin Chen

許根玉博士

Dr. Ken-Ying Hsu



College of Electrical & Computer Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of
Master of Science
in

Display Institute

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

會議文獻(Presentations)

1. Kuan-Heng Lin, Meng-Huan Ho, and Chin H. Chen, *TDC'08*, 119 (2008).
2. Kuan-Hung Lin, Meng-Huan Ho, Ming-Ta Hsieh, Chi- Sheng Chang, Shang-Yu Su , Chang-Yen Wu, Chin H. Chen, “Power efficient OLED with a novel p-doped layer”, *IDW'08* , OLEDp-15, 1009-1012 (2008).
3. Kuan-Hung Lin, Meng-Huan Ho, Ming-Ta Hsieh, Meng-Yu Liu, Shang-Yu Su , Chang-Yen Wu, Chin H. Chen, “Simple sky blue p-i-n organic light-emitting diodes with a common ambipolar host material”, *IDMC'09* , Wed-P7-18, (2009).

學術論文(Juornal paper)

1. Meng-Huan Ho, Ming-Ta Hsieh, Kuan-Heng Lin, Teng-Ming Chen, Jenn-Fang Chen, and Chin H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 023306 (2009).



共主體之等雙極材料應用於 $p-i-n$ 有機發光二極體研究

研究生：林冠亨

指導教授：陳金鑫博士

許根玉博士

國立交通大學顯示科技研究所



運用雙極特性的材料 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) 摻雜 p 型材料氧化鎢(WO_3)以及 MADN 摻雜 n 型材料氟化銫(CsF)做為新穎性且為單一材料當做主體的 p 及 n 型摻雜層。研究發現運用 10%的 WO_3 摻雜到 MADN 內以 tris(8-quinolinolato)-aluminium Alq_3 當做發光層的 $p-i-i$ 元件中具有較佳的電流效率(4.0 cd/A)以及能量效率(2.4 lm/W)，比使用 NPB 當做 p 型摻雜層主體有更好的效率。另外；運用 MADN 摻雜 WO_3 與 CsF 當做 p 型及 n 型的摻雜層，運用在 MADN 摻雜 BUBD-1 的天藍光發光層的有機電激發光二極體元件可以在亮度 1700 cd/m^2 時得到很低的驅動電壓(4.7V)，高效率(5.7 lm/W)且光色為 $\text{C.I.E}_{x,y}=(0.18, 0.33)$ 。最後利用這個 $p-i-n$

的結構製成雙波段的螢光白光；利用天藍光與橘光的光色混成，在亮度 1800 cd/m^2 時得到很低的驅動電壓 (4.5V)，高效率 (6.3 lm/W) 且光色為 $\text{C.I.E}_{x,y}=(0.38, 0.40)$ ，演色性指數(CRI)為 67。這個新穎的結構可以容易地簡化 *p-i-n* 元件的製程與節省材料。



p-i-n organic light-emitting diodes with a common *ambipolar* host
material

Student : Kuan-Heng Lin

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

Dr. Ken-Y Hsu

Display Institute

National Chiao Tung University

ABSTRACT

Efficient *p*-doped and *n*-doped transport layers composed of a common *ambipolar* material, 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) with tungsten oxide (WO₃) and cesium fluoride (CsF), respectively have been developed. The incorporation of 10% WO₃ into MADN as *p*-doped HIL and 30% CsF into MADN as *n*-doped EIL have been found to enhance the carrier injection from both anode and cathode, respectively. By also using MADN as a *common* material as host emitter, we demonstrated a much simplified *p-i-n* sky blue OLED device based on BUBD-1 dopant with low drive voltage (4.7 V), and high power efficiency (5.7 lm/W) at 1700 cd/m² and C.I.E_{x,y} (0.18, 0.33) as well as a dichromatic *p-i-n* white fluorescent OLED device based on BUBD-1

and yellow EY-53 dopant with low drive voltage (4.5 V), and high power efficiency (6.3 lm/W) at 1800 cd/m², C.I.E_{x,y} (0.38, 0.40) and Color Redering Index(CRI) 67.



謝誌(Acknowledgment)

轉眼間，交通大學的碩士生涯即將接近尾聲了，仔細回想，無限感慨點滴在心頭。能順利完成此論文，最要感謝指導教授陳金鑫博士和許根玉博士的殷切教誨，除了專業領域的指導外，更重要的是拓展自我的心胸以迎接國際化的挑戰，謹此致以最衷心之敬意與感激。另外也要感謝口試委員謝宗雍、吳忠懺和陳皇銘老師對於論文的修改與指導，如此才能讓我的論文更趨完整。

來這實驗室已快兩年了，認識了許多同甘共苦的好夥伴，無論在學術上或生活上都有豐碩的收穫。首先要特別感謝世男、孟寰和陳振芳老師實驗室的明達學長，孟寰學長是帶我進入有機光電領域的啟蒙者，很熱心的教導及幫助我，很感謝學長對我的照顧；透過和學長的討論克服許多實驗上的困難才能使這本論文更加完整。感謝已畢業學長重君、孟庭、士峰、曜杉、圃成、超榮與繼聖對我傳授OLED的經驗與知識；尚裕、長晏則是兩年來一起討論、奮鬥、扶持的好同伴，希望大家都能往心目中的方向繼續前進；感謝學弟孟宇、依濠、薪閔的支持與幫助；實驗室行政助理美貞兩年來的照顧，祝大家今後一切順利。

也要謝謝陳方中老師實驗室以及陳皇銘老師實驗室認識的夥伴，一起替有機電子元件的領域努力，特別感謝顯示所的兩朵花國珮和毓筠替顯示所增添不少色彩。兩年的時間，要感謝的人實在太多，無法一一詳述，但

衷心的感謝所有幫助過我的人，謝謝。

最後最感謝我的家人讓我無後顧之憂，可以專心地學習，也謝謝你們的陪伴，有你們在背後支持，是激勵我前進的原動力，我會更加的努力，謹以此論文獻給我最愛的你們。



目 錄

會議文獻.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	IV
謝誌.....	VI
目錄.....	VIII
圖目錄.....	XI
表目錄.....	XIV
第壹章、緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機電激發光二極體(OLED)之簡介.....	2
1.3 OLED 全彩化的介紹.....	8
1.4 <i>p-i-n</i> 元件結構.....	10
1.4.1 <i>p-i-n</i> 簡介.....	10
1.4.2 <i>p-i-n</i> 的基本原理.....	11
1.4.3 串聯(Tandem)結構.....	14
1.4.4 <i>p-i-n</i> WOLED 結構.....	20

第貳章、研究動機.....	22
第參章、實驗部分.....	27
3.1 實驗流程圖.....	27
3.2 實驗材料.....	28
3.2.1 蒸鍍材料.....	28
3.2.2 基板.....	30
3.2.3 其它耗材.....	30
3.3 元件製作步驟.....	30
3.3.1 ITO 基板清洗.....	30
3.3.2 ITO 前處理.....	31
3.3.3 薄膜蒸鍍.....	32
3.3.4 元件封裝.....	34
3.3.5 元件特性及壽命測試.....	35
第肆章、結果與討論.....	37
4.1 MADN 應用於傳輸層研究.....	37
4.2 <i>p-i-i</i> 元件.....	42
4.3 <i>i-i-n</i> 元件.....	51
4.4 <i>p-i-n</i> 元件.....	56
4.4.1 <i>p-i-n</i> Alq ₃ -based 綠光元件.....	57

4.4.2 $p-i-n$ 天藍光元件.....	59
4.4.3 $p-i-n$ 白光元件.....	61
第五章、結論.....	64
參考文獻.....	66



圖目錄

圖 1	有機發光二極體元件結構圖.....	3
圖 2	電子、電洞再結合所產生的激發態.....	4
圖 3	OLED 應用產品.....	5
圖 4	Amazon 推出的電子書”Kindle”.....	6
圖 5	全彩化 OLED 技術示意圖.....	10
圖 6	(a) n 型摻雜的能階圖 (b) p 型摻雜的能階圖.....	12
圖 7	在不同的 n 型摻雜的電子注入層的厚度與其電性的特性示意圖.....	13
圖 8	1-unit 和 tandem OLEDs 結構示意圖.....	14
圖 9	(a) 在 1-unit 的四種模態的比例 (b) 在 2-units 的四種模態的比例.....	16
圖 10	單位個數與正面光強度的特性.....	17
圖 11	2-stack MPE 元件結構.....	19
圖 12	ADN 及其衍生物結構.....	24
圖 13	ADN 及其衍生物的載子移動速率.....	25
圖 14	95° C 回火一小時後(a)ADN 和(b)MADN 的 AFM 圖.....	25
圖 15	薄膜蒸鍍單元示意圖.....	32
圖 16	蒸鍍機之設備圖.....	33

圖 17	元件光罩示意圖.....	34
圖 18	封裝單元示意圖.....	35
圖 19	(a) Photo diode (b) 元件壽命量測示意 (c) KEITHLEY 供電系統.....	36
圖 20	Hole-only 元件電性特性圖.....	38
圖 21	(a)：元件 A 結構。(b)：元件 B 結構.....	39
圖 22	元件 A、B、C 和 D 的 J-V 與效率曲線.....	40
圖 23	元件 A 與 B 在 20 mA/cm^2 時的電激光譜圖.....	41
圖 24	<i>p</i> 型摻雜層與電極間的能階示意圖.....	43
圖 25	OLED 的等效電路模型.....	44
圖 26	<i>p</i> -HTL 對電洞注入的 hole-only 元件 J-V 特性.....	46
圖 27	元件 E-J 的結構圖.....	47
圖 28	元件 E-J 的(a)J-V 以及(b)效率-亮度特性圖.....	48
圖 29	(a)：元件 F、I 與 J 在 20 mA/cm^2 的電激光譜圖。 (b)：元件 F 在不同的電流密度下所驅動量測的元件光譜.....	49
圖 30	MADN:Cs ₂ CO ₃ 與 MADN:CsF 注入特性 I-V 比較.....	53
圖 31	(a)：元件 L 結構圖。(b)：元件 K 結構圖.....	54
圖 32	(a)：元件 A、K 與 L 的 J-V 特性曲線。(b)：元件 A、K 與 L 的效率特性曲線.....	55

圖 33	元件 A、K 與 L 在 20 mA/cm^2 的光譜圖.....	56
圖 34	元件 M 結構圖.....	57
圖 35	元件 A、F 與 M 的 J-L-V 特性曲線比較.....	58
圖 36	(a)：元件 M 量測在不同起始亮度下的半衰期。(b)：推估加速因子及不同亮度下的元件半衰期.....	59
圖 37	(a)：元件 N 的結構圖。(b)：元件 O 的結構圖.....	60
圖 39	元件 N 與 O 的壽命比較圖.....	61
圖 40	<i>p-i-n</i> 白光元件 P 的 J-L-V 特性曲線.....	63
圖 41	元件 p 在不同電流密度下的壽命半衰期跟驅動電壓特性曲線.	63



表目錄

表 1	各平面顯示技術與 OLED 之比較.....	7
表 2	SID'07 會議上，Novaled 公司發表了 <i>p-i-n</i> 元件效能特性.....	18
表 3	多層 MPE 白光結構的 $CIE_{x,y}$	20
表 4	Wellmann 等人在 SID'05 所提出 <i>p-i-n</i> 各種光色元件的效率.....	21
表 5	Novaled 在 SID'06 所提出 <i>p-i-n</i> 白光元件的效率.....	21
表 6	常用的 <i>p</i> 型摻雜氧化物比較.....	44
表 7	<i>p-i-i</i> 元件效率比較表.....	50
表 8	鹼金屬氟化物增加電子注入效率.....	52
表 9	元件 A、K 與 L 在 20 mA/cm^2 的特性比較.....	56
表 10	元件 A、F 與 M 在 20 mA/cm^2 的特性比較.....	58
表 11	元件 P 在 20 mA/cm^2 的各項特性數據.....	63

第壹章、緒論

1.1 前言

從上個世紀到今天，顯示與照明一直與人類習習相關。自從愛迪生發明了燈泡以後，跨時代發明也點亮了人類的歷史。只要把開關打開，電流流過電燈泡後，發出的光就能有足夠的照明效果。經過了半個世紀的改變，傳統的白熾燈與鹵素燈泡的照明已經不符合環保省電的需求。而在顯示科技方面，從陰極射線管 (Cathode Ray Tube, 簡稱 CRT) 顯示器開始深入了人類的生活；監視器、電視、顯示資訊及醫療處處占據了每一吋目光。但是這樣的顯示器還是有缺點，即使到了現在已經有了成熟的液晶顯示器 (Liquid Crystal Display, 簡稱 LCD) 技術，但是 CRT 的耗電量與 LCD 的複雜製程與應用在醫療資訊的對比度標準都是目前很難改進的特性。綜合以上的資訊，我們可以知道在照明技術上需要更省電的方法以及顯示器科技發展更佳的畫質與節能是未來顯示科技發展的重大指標。

自發光特性的奈米元件或許是解決上列技術的根本。再次檢視現用照明設備與 LCD 的原理，現用照明設備是以紫外光激發高效率螢光粉為主的方法；LCD 技術則是以液晶控制光的通行在顯示器上顯示明與暗。都是需要再利用照明以外的方法進行能量轉換以及光的通行，在此方法已經先有能量損耗的情況。再者，LCD 方面液晶漏光的情形造成顯示對比不佳。雖然目前市面上已經有動態對比 10000 : 1 的 LCD 顯示器，不過距離醫療應用

的目標 100000 : 1 以上還是有技術上的問題。直到今天，固態照明(Solid-State Lighting, 簡稱 SSL) 技術包含了發光二極體(Light emitting diode, 簡稱 LED) 與有機電激發光二極體(Organic light emitting diode, 簡稱 OLED) 擁有了自發光的特性，尤其是 OLED 可以利用熱蒸鍍技術成膜，與 LED 需在晶圓上長晶的方法比較簡易且應用面廣，可以利用在照明技術及顯示技術上。對於目前照明及顯示器的兩大課題，OLED 擁有高效率節能以及實際上高解析與高對比的產品出現。各研究單位與照明廠、面板廠紛紛投入資金研究，無疑的，OLED 在學術研究上以及對於人類的未來都有實質上的重大意義。

1.2 有機電激發光二極體(OLED)之簡介

OLED 也可稱為有機電激發光(Organic Electroluminescence, 在日本常被稱為 OEL)，最早是在 1963 年由 Pope 教授所發現，當時他以數百伏特的偏壓施加於 Anthracene 的晶體上，觀察到發光的現象，是最早的文獻報導 [1]。由其過高的電壓與不佳的發光效率，在當時並未受到重視。一直到 1987 年，美國柯達公司的 Tang 及 Van Slyke 發表以真空蒸鍍法製成多層式結構的 OLED 元件 (如圖 1-1) [2]，可使電洞電子侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層之界面附近再結合，大幅提高了元件的性能，其自發光特性、低操作電壓與高亮度的商業應用潛力吸引了全球的目光。而 1990 年英國劍橋大學的 Friend 等人成功的開發出以塗佈(Spin Coating)方式將多分子應用在 OLED

上[3]，即 Polymer LED，亦稱為 PLED，對 OLED 的發展有推波助瀾之效，也使得 OLED 的未來更形寬廣。

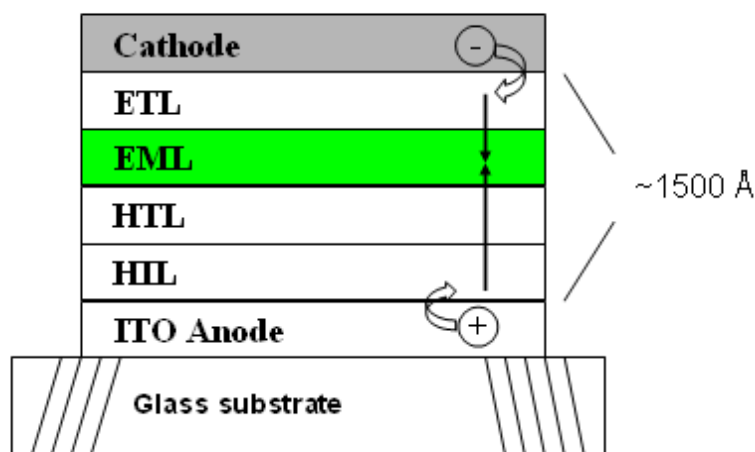


圖 1：有機發光二極體元件結構圖

OLED 發光的原理是利用一正向外加偏壓，使電洞電子分別經過電洞傳輸層(Hole Transport Layer)與電子傳輸層(Electron Transport Layer)後，進入一具有發光特性的有機物質，在其內再結合時，形成一激子(Exciton)後，利用發光材料的特性，將能量以光的形式釋放出來而回到基態(Ground State)。而這些釋放出來的能量當中，通常由於發光材料的選擇及電子自旋的特性(Spin State Characteristics)，只有 25% (單重態到基態，Singlet to Ground state)的能量可以用來當作 OLED 的發光，其餘的 75% (三重態到基態，Triplet to Ground State)是以磷光或熱的形式回歸到基態。由於所選擇的發光材料能隙(Band Gap)的不同，可使這 25%的能量以不同顏色的光的形式

釋放出來。

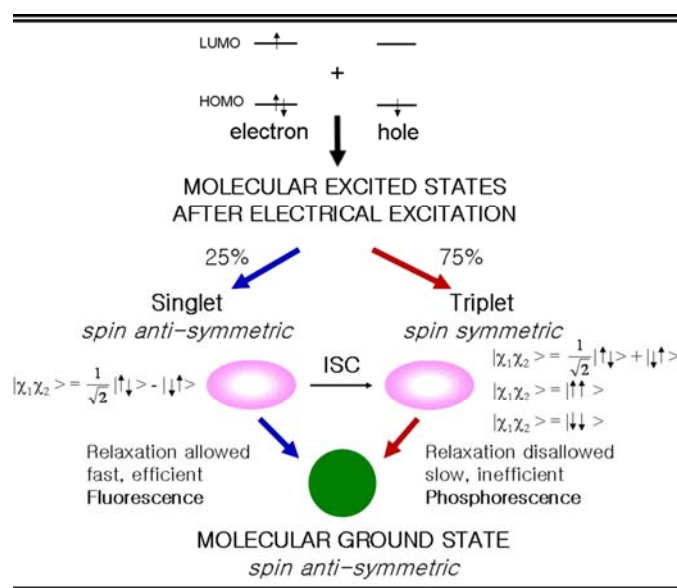


圖 2：電子、電洞再結合所產生的激發態[4]

小分子 OLED 的元件是以真空蒸鍍法(Vacuum Deposition)將有機材料成膜在基板(Substrate)上。一般常用的元件構造都脫離不了底下類型元件的原理。以低功函數(Low Work Function)且高反射率的金屬為陰極，Alq₃ 為電子傳輸層，NPB 為電洞傳輸層，CuPc 為電洞注入層，以高功函數、導電且透明的 ITO (Indium Tin Oxide)玻璃為陽極，在 Alq₃ 與 NPB 之間則夾有一發光層，將少許的螢光摻雜物(Fluorescent Dopant)分散(Disperse)在主發光體材料(Host Material)內所構成的，適當的摻雜物不僅可以改變主發光體的光色，也可以提高發光效率及增進 OLED 元件的操作穩定性。

OLED 的發展是以全彩化的平面顯示器為最高目標在前進，目前高效

率的紅、藍、綠三原色螢光摻雜材料都已成功開發出來了，已可在市場上看到的含有小尺寸 OLED 顯示器的商品，例如 Nokia 於 2009 年量產的 N86 手機，另外 SNOY 公司率先在世界上發表了第一台量產 OLED TV 於 2007 年第四季時所開始販售。另外白光 OLED 技術也是最近的一項研究重點，在 2009 年東京照明展會上，Panasonic 等四家公司皆以地球暖化為主題大力提倡 Solid-State Lighting(SSL)並提出了 OLED 與 LED 在理論上最高可到 150 lm/W 以上以及不同的應用層面，皆顯示了 OLED 的發展已經刻不容緩。

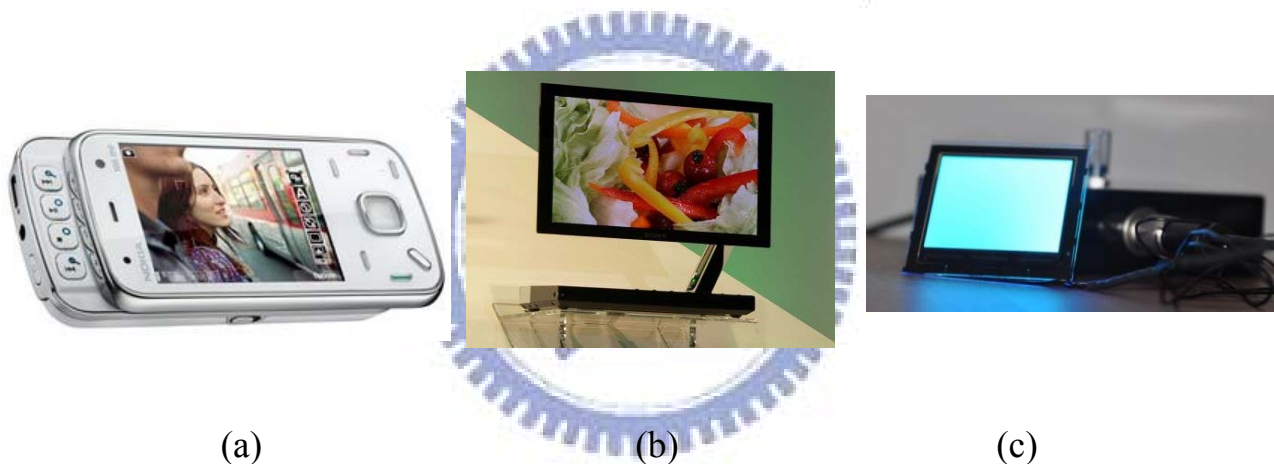


圖 3：OLED 應用產品：(a)、Nokia N86。(b)、SONY XEL-1。

(c)、Philips lighting。

(來源：各公司官方網站。)

1998 年，美國的 Baldo 等人研究出以銥金屬錯合物(Iridium Complex)製成的元件，利用重原子偶合效應可以把原先三重態中無法放光的 75% 電子透過這種偶合效應而放光，將 OLED 元件的發光效率大幅提昇三倍以上

[5]，是近來 OLED 技術開發上的一大突破。這幾年來，科學家正在研究以塑膠基板取代玻璃基板，製成可撓曲式的 OLED，即 Flexible OLED(FOLED)，在美國奇異公司的研發團隊在 2006 年成功研發 Roll to Roll 製程[6]，運用最簡單的方法將 OLED 製於軟性基板上，而目前國內外也大力提倡軟性電子技術，電子書報[7]以及可攜式輕薄光源已經可見其雛型。



圖 4. Amazon 推出的電子書”Kindle”。

(來源：Amazon 官方網站。)

OLED 元件由於其具備了以下之優點： (1) 自發光性、(2) 廣視角(達 165°以上)、(3) 高對比、(4) 低操作電壓(2~9 VDC)、(5) 高應答速度(~1 μ s)、(6) 全彩化、(7) 製程上較簡單、(8) 面板厚度薄(小於 3 mm)，可容易製作成大尺寸與可撓曲性(Flexible)面板等。由於這些優點使得 OLED 被視

為新世代平面顯示器技術之一，而表 1 為 OLED 平面顯示器技術與其他技術之比較。

表 1：各平面顯示技術與 OLED 之比較

◎：極佳 ○：佳 △：普通 X：差

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

1.3 OLED 全彩化的介紹

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

(1) 紅綠藍畫素並置法(RGB Side-by-Side Pixelation) [8]：

紅綠藍畫素並置法，這是利用熱阻絲依序加熱藍、綠、紅色有機發光材料，當在蒸鍍其中之一發光源時利用光罩(Mask)遮避其它兩個畫素，然後利用高精密度的對位系統移動光罩，再進行下一發光源之蒸鍍，達到全彩化 OLED 顯示器之方法，如圖 1-2 所示，此全彩技術好處在於能夠完全表現出藍、綠、紅色有機發光材料各別之飽和色純度和發光效率。但缺點是目前紅、藍、綠三個有機發光材料之元件操作穩定性各不相同，當顯示器經一段長時間驅動後將會出現色偏移的問題；再加上當解析度越高時，相對得畫素(Pixel)需越小，此時會面臨光罩對位之準確度與光罩材質因熱漲冷縮所導致變形的問題，這將會造成整個全彩化 OLED 製程良率之下降。

(2) 白色發光源加上彩色濾光片(White OLED + Color Filter Array) [9]：

白色發光源加上彩色濾光片法，此全彩化技術與目前 TFT-LCD 是相同，首先需利用藍色發光源加上黃色發光源或紅、綠和藍色發光源搭配出

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



(3) 藍色發光源加上色轉換材料法(Color Conversion Medium，簡稱 CCM)
[10]：

藍色發光源加上色轉換材料法，是利用一個藍色發光源當作激發光源，經由激發綠色和紅色之色轉換材料，透過能量轉移的方式得到紅、綠、藍三種光色，如圖 4 所示，此種全彩化技術其優點在於其只需一藍色發光源，不同於白光需要數各發光源組成，因此製作上相較於白色發光源要簡單。但其缺點是需要一高效率且高操作穩定性之藍色發光源，且藍色發光源與綠色或紅色之色轉換材料間之色轉換率也是一大關鍵；再加上出光的時候會有光散射問題，造成光色產生加成現象導致整個顏色偏移，雖然此

問題可以加上一個彩色濾光片來維持其色純度，但是經過一次能量轉換與濾光後，其發光效率已經大幅下降許多。

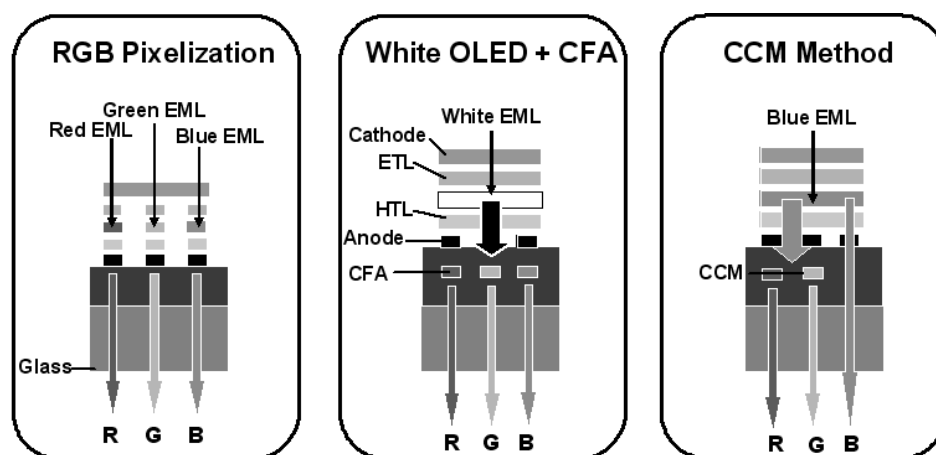


圖 5：全彩化 OLED 技術示意圖

1.4 $p-i-n$ 元件結構

1.4.1 $p-i-n$ 簡介

隨著 OLED 的商業化，其所要求的低電壓以及高效率，由一般傳統的元件結構似乎很難達到此目的，因而開發出另一種藉由類似半導體的 p 型以及 n 型摻雜物，不但可以有效的降低電壓，還能提升元件的效率[11]，也對於元件的壽命有顯著的改善，因此，我們將先介紹 $p-i-n$ 的元件結構具有的特性。在相同的驅動電壓下， $p-i-n$ 的元件結構能提供較傳統元件結構更高的電流密度，因此可以有效的提升元件的效率。這是由於 p 型或是 n 型的導體層能有效的增加電子以及電洞的注入能力，因此可以有效的降低傳輸層間的電壓，我們將由第二小節來說明其工作原理。

1.4.2 *p-i-n* 的基本原理

由有機材料所製成的元件，不像無機半導體一樣，會常用到摻雜的結構，其主要原因是由於很難再有機材料中找出一個可以好控制又穩定的材料，然而如果要將有機材料運用到摻雜的結構，這一點又是必要的條件。

由半導體的費米能階(Fermi Level)來解釋的話，我們可以藉由移動費米能階使其能階可以到達電洞或是電子的傳輸區，這樣可以有效的降低從電極端到傳輸層的電壓並且可以減少歐姆損耗。能有這樣的結果其主要是因為在電極以及傳輸層間我們增加了pn介面，使其電洞或是電子可以沿著這介面往傳輸層移動，而這個原理就類似於無機半導體的原理。所謂*p*型摻雜意即電洞傳輸層在HOMO狀態的電子傳給摻雜物的LUMO狀態，此類的摻雜物如氧化劑SbCl₅ [12]、FeCl₃ [13]、I (iodine) [14]、F₄-TCNQ [15]、TBAHA [16]、B (bromine) [17]、V₂O₅ [18]、WO₃ [19]、MoO₃ [20]，此*p*型摻雜層可以當作有效的電洞注入層。以電洞傳輸層NPB和F₄-TCNQ摻雜物為例，由於NPB的HOMO能階與F₄-TCNQ的LUMO能階相近，因此NPB的HOMO的電子可以跳躍至F₄-TCNQ的LUMO能階，使得電洞傳輸層形成自由電洞，因而增加電洞傳輸層的導電度[21]；反之如果摻入雜質，會讓電子傳輸層的HOMO能階和雜質的LUMO能階相近時，使得電子傳輸層在HOMO狀態的電子跳躍至雜質的LUMO狀態而形成*n*型摻雜。Gao et al.[22]，提出使用Thermoelectric Effect (Seebeck Effect)的結果與使用XPS/UPS/IPES來量測有

機材料的介面偶極矩(Interface Dipole)、HOMO能階以及LUMO能階相吻合。Seebeck Effect 是一個簡單準確的良測費米能階(E_F)與傳導能階(E_μ)的差值，公式如下所示。

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

Harada et al.[23]也提出分子[Ru(terpy)₂]⁰和F₄-TCNQ摻雜至ZnPc分別當作*n*型摻雜還有*p*型摻雜。如圖6所示。

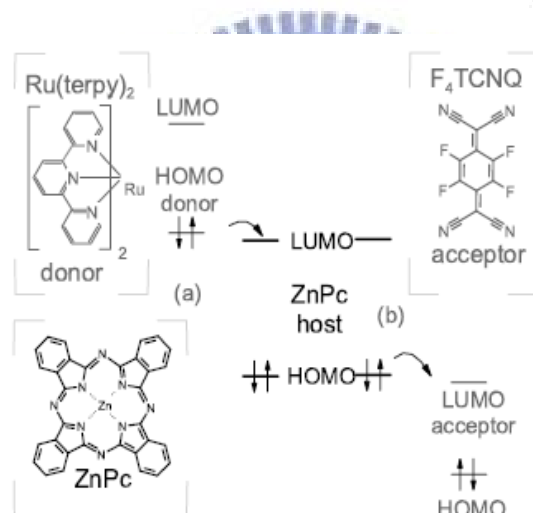


圖 6 : (a) *n* 型摻雜的能階圖 (b) *p* 型摻雜的能階圖

本實驗室也開發一種新的*p*型摻雜WO₃ [18]，摻雜至NPB和2-TNATA都能有不錯的效果。所謂*n*型摻雜意即雜質將其HOMO狀態的電子傳給電子傳輸層的LUMO狀態。此類雜質如鹼金屬如Li 和Cs，最早是由Kido教授發表以Li摻雜至Alq₃中，Kido並以Alq₃薄膜與摻雜Li的Alq₃薄膜比較其UV-vis吸收光譜，發現有摻雜Li的薄膜收值降低許多，顯示Li可能與Alq₃發生反應產

生 $\text{Li}^+\text{Alq}_3^-$ 錯合體[24]。因為Li和Cs反應性高需要特殊的備料與蒸鍍設備，因此許多研究者試圖找出其他替代品，如鹼金屬的鹽類。在2006年，Wu 等人[25]藉由UPS光譜量測，證明 Cs_2CO_3 就是一個 n 型摻雜物。更重要的是要避免這些激發子被這些電性摻雜物，如 Li^+ 、 Cs^+ 或 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 所淬熄，才能維持較高的發光效率。因此在發光層與 p 型或 n 型傳輸層之間，必須分別加入中間層(Interlayer)，這些中間層的主要目的是為了避免發光層和 p 型或 n 型傳輸層直接接觸，降低淬熄的機率。而 p - i - n 結構仍有一些特性，如圖7所示。

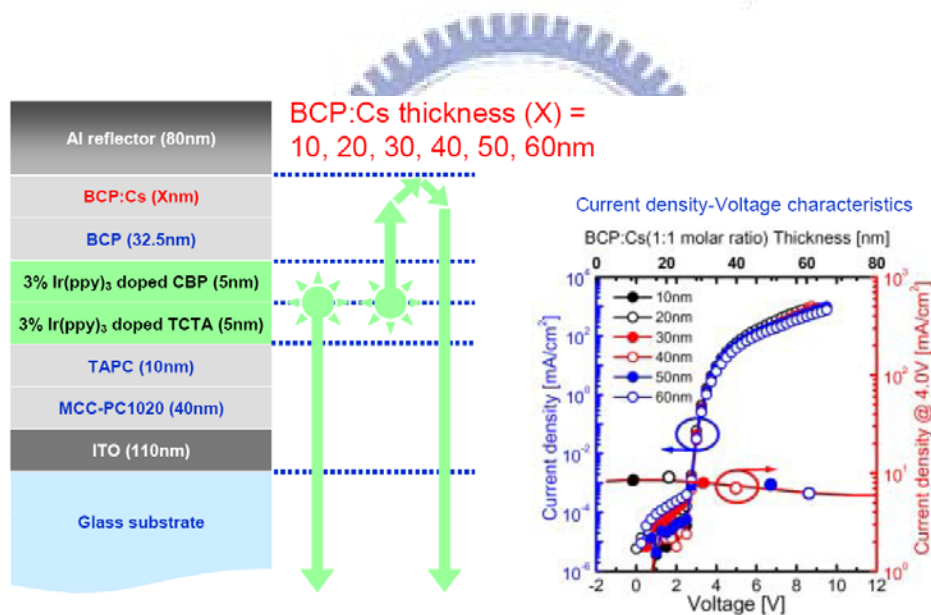


圖 7：在不同的 n 型摻雜的電子注入層的厚度與其電性的特性示意圖。

在不同的 p 型摻雜電洞注入層或是 n 型的摻雜電子注入層厚度之下，其電性都保持一定，也因為此特性，我們可以藉著在不改變其驅動電壓的條件之下，來調整其光程差來獲得我們所需要的光色。而這個特性尤其在

下一節中的串聯(Tandem)結構中格外重要。

1.4.3 串疊(Tandem)結構

若將兩個 $p-i-n$ 元件串疊起來，不僅可以提升效率，更重要的是在相同亮度下元件壽命更長，串疊式OLED的概念是由日本山形大學Kido教授首次提出，如圖1-8所示。

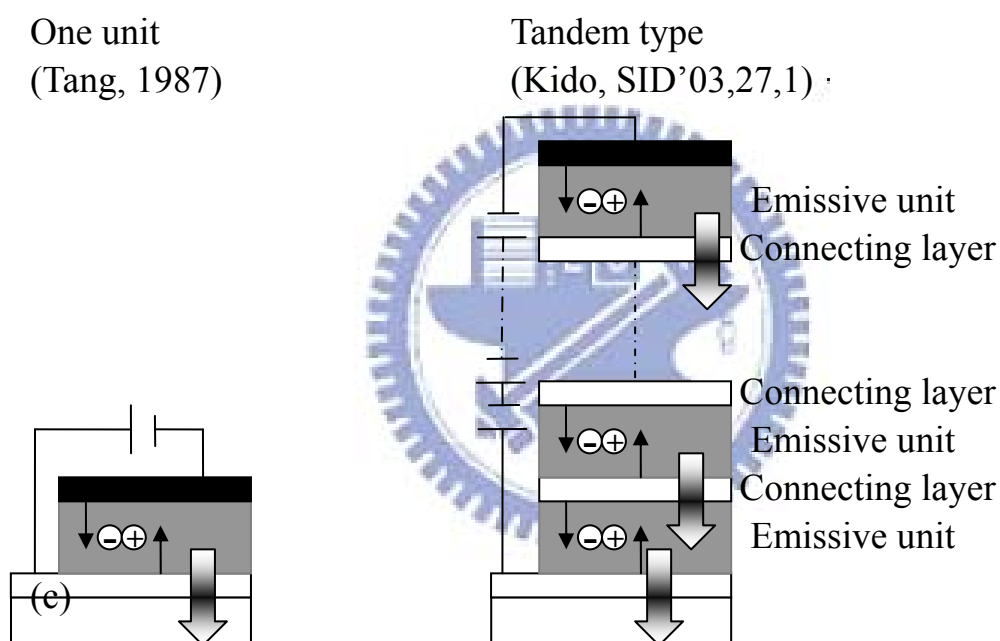


圖 8: 1-unit和tandem OLEDs結構示意圖

山形大學研究團隊是利用Cs:BCP/ V_2O_5 當作透明的連接層[17]，將數個發光元件串疊起來，串疊式OLED擁有較高的發光效率，其發光效率可以隨著串疊的元件個數，呈倍數成長，而且在相同的電流密度的測試下，串疊式OLED與一個單位的OLED的劣化特性是一樣的，但由於串疊式OLED的

初始亮度較大，引此換算成同樣的初始亮度時，串疊式OLED的壽命比傳統的還長，但這種元件的驅動電壓會隨著串疊的元件個數呈倍數成長。

2004年，交通大學OLED研究團隊發表了以Mg:Alq₃/WO₃作為連接層，在調整WO₃的厚度時發現了一個有趣的現象，當WO₃的厚度為30 nm時，串疊兩個元件的效率會剛好是傳統元件的兩倍，但隨著WO₃厚度的減少，效率可以提到傳統元件效率的四倍到五倍，此增幅的效應是否為共振腔效應還有待釐清[26]。

Cho等人[27]提出了一種平面波展開來計算有機發光二極體的光學效應。分別可計算四種模態存在有機層的波導(Waveguid Mode)、存在玻璃間的波導，沿著金屬表面傳遞的表面波(Plasmon Mode)以及可出光而被人眼接受的。在此篇論文中計算Tandem OLEDs的光學，結果如圖1-9所示。我們可以發現當發光區域距離反射陰極越長時，其電漿模態(Plasmon Mode)趨近於零；當有機層厚度增加時波導增加，且到厚度增加到某一程度時最後呈現震盪模式。

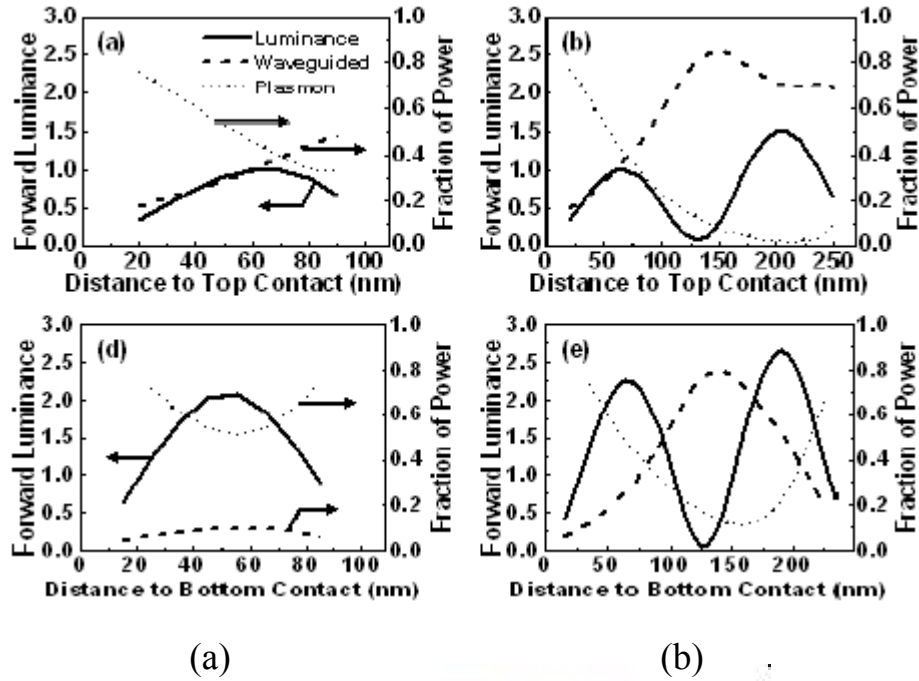


圖9：(a)在1-unit的四種模態的比例 (b)在2-units的四種模態的比例

作者利用高穿透度的ITO當陽極，高反射的鋁當陰極，這是非共振的模式，其元件的結構如下所示。1-unit :Glass/ITO(120 nm)/m-MTDATA :2wt%F₄-TCNQ(20nm)/NPD:2wt%F₄-TCNQ(8nm)/NPD(10nm)/TCTA(10nm)/TCTA:8wt%Ir(ppy)₃(5nm)/TAZ:8wt%Ir(ppy)₃(10nm)/TAZ(10nm)/BPhen(10nm)/BPhen:20mol%Cs(27nm)/Al(1nm)/Ag(150nm);2-units :Glass/ITO(120nm)/m-MTDATA :2wt%F₄-TCNQ(20nm)/NPD:2wt%F₄-TCNQ(10nm)/NPD(10nm)/TCTA(10nm)/TCTA:8wt%Ir(ppy)₃(5nm)/TAZ:8wt%Ir(ppy)₃(10nm)/TAZ(10nm)/BPhen(10nm)/BPhen:20mol%Cs(40 nm)/NPD:2wt%F₄-TCNQ(40nm)/NPD(10nm)/TCTA(10nm)/TCTA:8wt%Ir(ppy)₃(5nm)/TAZ:8wt%Ir(ppy)₃(10nm)/TAZ(10nm)/BPhen(10nm)/BPhen:20mol%

Cs(40nm)/Al(1nm)/Ag(150nm)，作者將tandem OLEDs的光學計算結果如圖1-10所示。

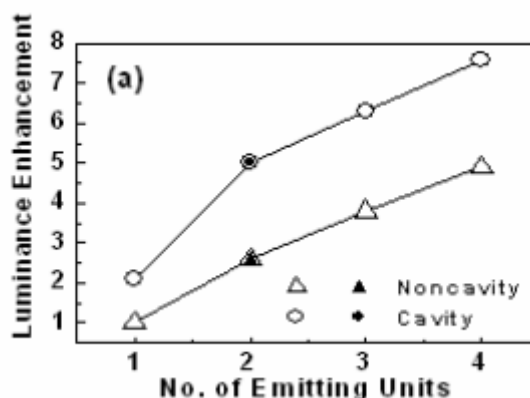


圖 10：單位個數與正面光強度的特性

我們可以發現當2-units其正面光最大可以增加2.6倍。而在2007年Kodak的Spindler等人[28]也發表了用藍紅黃綠四層的Tandem結構光色在20 mA/cm²下可以達到(0.32, 0.35)，驅動電壓為9.3V，在500 nits下， $t_{1/2}$ 可達到140000小時。

而在2007年SID會議上，Novaled公司[29]發表了*p-i-n*綠光的螢光以及磷光系統的效能特性、紅光的螢光及磷光系統的效能特性、以及螢光白光系統的效能特性，我們將之整合於表2中。

表 2：SID'07 會議上，Novaled 公司發表了 *p-i-n* 元件效能特性

<i>p-i-n</i> structure	type	performance
綠光磷光	Top	1000,000hur@500nits
綠光螢光	Bottom	200,000hur@500nits
紅光磷光	Top	(0.68, 0.31),31 cd/A 19 lm/W, 2.7V@1000nits 250,000hur@1000nits
紅光螢光	Bottom	(0.67, 0.33),7 cd/A 2.8V@1000nits 1000,000hur@1000nits
三波段螢光白光	Bottom	6%E.Q.E,(0.23, 0.31) @1000nits 29,000hur@1000nit

而 Hitachi 公司也在 2007 年提出了以螢光藍光層結構(Monochromatic Emission unit)以及磷光綠光以及紅光結構(Polychromatic Emission Unit)在這兩個結構中插入一層電荷產生層(Charge Generation Layer, CGL)的多層光子發光(Multi Photon Emission, MPE)的白光結構，而此篇論文的 CGL 是採用 V_2O_5 ，而此元件結構如圖 11 所示[30]。

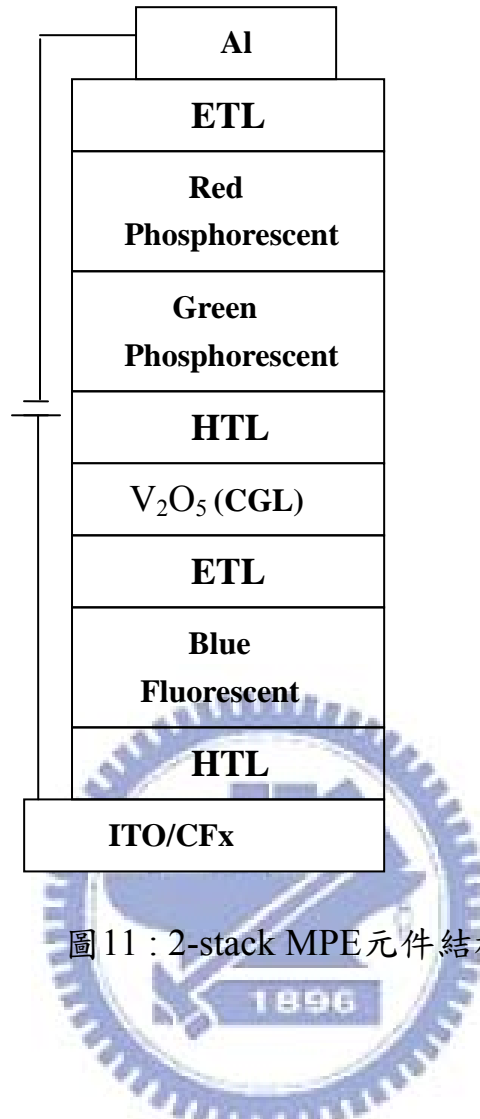


圖11：2-stack MPE元件結構

而我們也列出由Hitachi所發表的多層MPE的元件 $CIE_{x,y}$ 值部分，如表3所示。其三層堆疊的MPE白光結構，是由藍綠紅所組成；而四層堆疊的MPE白光結構，是由藍藍綠紅所組成，而元件的壽命在1000nits下，其 $t_{1/2}$ 也可達至11000小時。而由表1-5也顯示隨著堆疊層數越多，其光色越接近純白光的(0.33, 0.33)，但其電壓也隨著堆疊個述的增加，在四層堆疊時，1000nits下，其電壓已經達到30V。

表 3：多層MPE白光結構的CIE_{x,y}

stack MPE structure	CIE (x , y)
3-stack MPE (R/G/B)	(0.39 , 0.39)
4-stack MPE (R/G/B/B)	(0.31 , 0.32)

1.4.4 *p-i-n* WOLED 結構

綜合以上文獻回顧可以發現多層式白光 OLED 的製作由於其可得到較高的發光效率、色純度因此成為目前的主流方法。另外，利用磷光材料也是一種趨勢(PHOLED)，然而磷光材料的穩定性仍是一大關鍵，雖然綠光和紅光元件於 1000 cd/m² 初始亮度下其操作穩定性可達 100,000 小時 [31]，但對於白光 OLED 元件中最重要的藍光部分，卻是磷光材料的最大挑戰。除此之外，*p-i-n* 的結構可以大幅提升能量損耗率，但磷光藍光的壽命仍有很大改善的空間，所以現在以 *p-i-n* 的螢光藍光、磷光綠光和磷光紅光為主流[32]，如果搭配串聯式的磷光白光，則可以達到非常高效率的白光，也這是目前的主流方式。表 4 是 Wellmann 等人 [33] 在 SID'05 提出目前 *p-i-n* RGB 三種元件的效率。

表 4：Wellmann 等人在 SID'05 所提出 *p-i-n* 各種光色元件的效率

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

而 Novald 公司在 SID'06 也提出雙波段 (2-color) 和三波段 (3-color) *p-i-n* 白光的效率，如表 5 所示。其中雙波段是用螢光客發光體而三波段結合螢光和磷光客發光體，其詳細結構並沒有列出[34]。

表 5：Novald 在 SID'06 所提出 *p-i-n* 白光元件的效率

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

第貳章、研究動機

從第一章的 OLED 發展告訴了我們 OLED 的多層式結構發展主要來自於各個不同的層中有各種不同的應用，這源自於材料的研發得以簡單化與重點化。所以至今 OLED 發展才會如此快速。但是隨著 OLED 的商品化，勢必在 OLED 的結構與製程簡單化。在此 single-layer OLED 的觀念再一次的被討論與研究。在最近幾年的發展中，是以材料的發展做為 single-layer OLED 的基礎，例如 2008 年 Matsushita 發表的以 POPy₂ 為主體以及 BST 為發光摻雜材料的 OLED 元件[35]，以 ITO 為陽極、MgAg 合金為陰極的元件中，在元件驅動電流為 20 mA/cm² 時具有 5~6 V 的驅動電壓以及 1.6 % 的外部量子效率。另外在同一年的研究中也有不同的團隊發表了不同材料為主體的做法[36, 37]，但是與現在多層式結構相比較，在電子與電洞的注入以及能量從主發光體轉移到客發光體還是以多層式結構得到一個良好的效果。為了改善驅動電壓與發光效率兩種問題，除了材料的選擇以外在降低驅動電壓與發光效率兩種問題中進行改善。

自從 *p-i-n* OLEDs 結構被發明後，透過適當的摻雜得到類似無機半導體 *p* 型或 *n* 型的傳輸層。這個方法可以大大降低電子與電洞從電極注入到有機層的注入電壓。和一般傳統的元件相比較的話，*p-i-n* OLEDs 在相同元件的注入電流下，驅動電壓只有傳統多層結構的 70%~50%。到目前為止，一般的

*p-i-n*結構，在*p*型摻雜層Host材料方面以最高佔有軌域(HOMO)和低功函數的透明導電膜能階匹配的材料為主；反之在*n*型摻雜層Host材料方面以最低未占有軌域(LUMO)和高功函數金屬能階匹配的材料為主。這兩類的材料方面若以*p*型摻雜層的Host材料來看，通常在電洞傳輸速率方面會較電子傳輸速率來得好；反之*n*型摻雜層的Host材料來看，通常在電子傳輸速率方面會較電洞傳輸速率來得好。在這兩種極端的材料比較，良好電洞傳輸材料的電洞傳輸速率會比良好電子傳輸材料的電子傳輸速率來的快。[38]在許多的研究中證實了電子與電洞的不平衡是造成OLED效率不佳的主因之一[39]。其中的想法是如果有一個完美材料可以匹配陽極ITO及陰極Al的功函數且在電洞的傳輸速率與電子的傳輸速率相同的話，透過*p*型及*n*型摻雜可以提供*p*型電洞傳輸層(*p*-HTL)與*n*型電子傳輸層(*n*-ETL)進而降低電子與電洞的注入能障。此概念於2009年2月時被日本東京大學所提出。東京大學的團隊運用3,7-bis[4-(N-carbazolyl)phenyl]benzo[1,2-b:4,5-b⁰] difuran (CZBDF)為主體所製成的OLED元件[40]，並摻雜V₂O₅為*p*-doping HTL、摻雜Cs為*n*-doping ETL。但螢光元件製成後在電壓-效率上隨驅動電壓不同有不同的量子效率，此元件在穩定性上有所不足。

在找到上述做法對於 single-layer OLED 的驅動電壓有所改進的方法後，在材料的挑選上我們訂立了幾個條件：1、在 HOMO/LUMO 能階上要與常用的電極功函數相匹配。2、材料具備足夠的電子與電洞的移動率。3、

材料具備 *ambipolar* 特性。4、材料具有 3 eV 以上的 bang gap，如此可包括 R、G、B 三種不同的摻雜材料。5、成膜穩定性以及製成元件後有良好的壽命。

2002 年，石建民及鄧青雲博士首度將柯達公司使用的藍光主發光體材料 9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene (ADN) 發表於期刊上[41]，這個結構的載子傳輸特性研究在 2006 年被香港浸會大學的團隊所發表。除了 ADN 以外、ADN 的衍生物 2-(*t*-butyl)-9, 10-*di* (2-naphthyl)anthracene (TBADN)[42]以及 2-methyl-9, 10-*di* (2-naphthyl) anthracene (MADN)[43]皆有電子與電洞相同的傳輸速率[44]

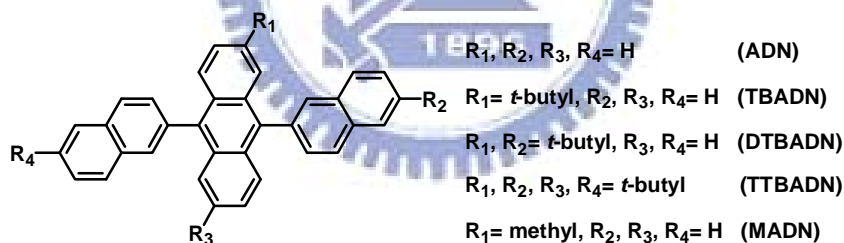


圖 12. ADN 及其衍生物結構

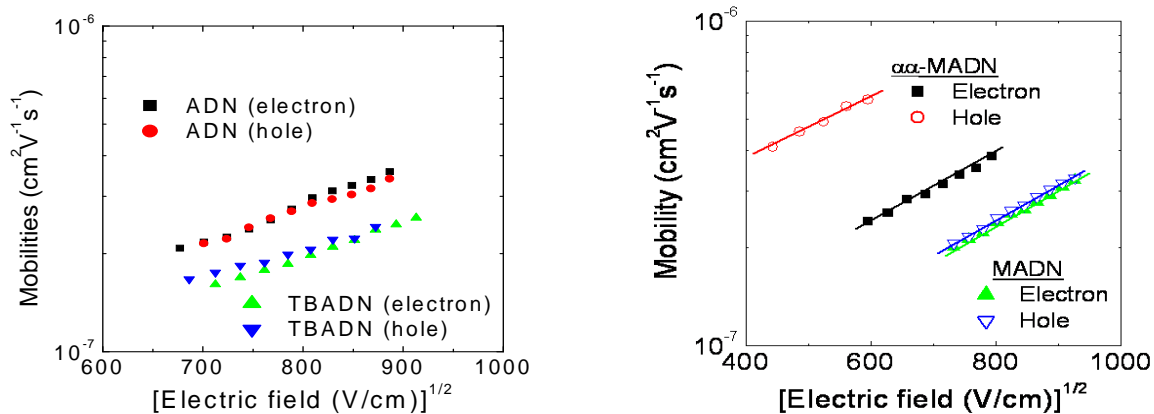


圖 13. ADN 及其衍生物的載子移動速率

由以上的分析可以得到，ADN 系列的材料以及衍生物其電子與電洞的載子移動速率可以說是非常接近。再仔細研究則發現 ADN 以及 MADN 兩種材料在一定的外加電場下有相同電洞與電子的移動速率。此外，在成膜穩定性上並使得 MADN 在回火前後顯現的 AFM 薄膜形態影像比 ADN 好。

[45]

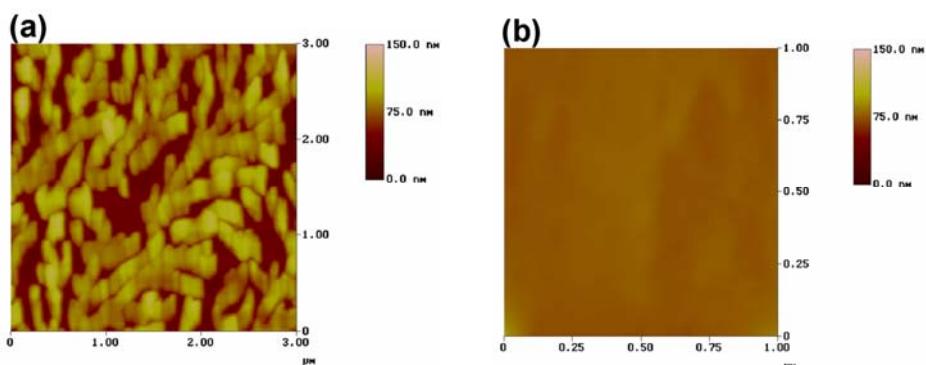


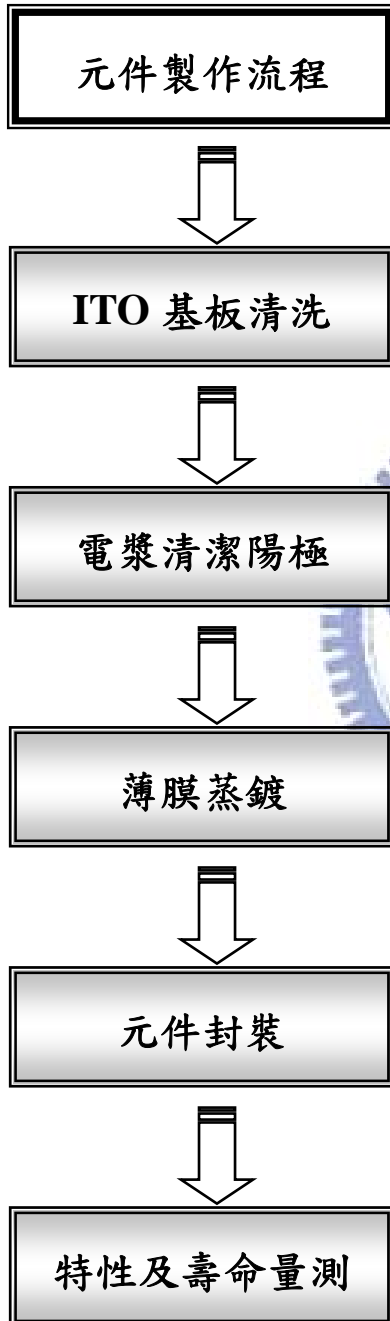
圖 14. 95^o C 回火一小時後(a)ADN 和(b)MADN 的 AFM 圖

從上述 MADN 的特性敘述，MADN 的特性在下列兩點：1. 相同的電洞與電子移動速率。2. 成膜穩定性。由這兩點以及 MADN 的 HOMO(5.5 eV) 與 LUMO(2.5 eV) 可以知道；利用此一材料摻雜 p 型摻雜材料及 n 型摻雜材料可利用在幫助電洞以及電子從電極注入到有機層內。此一方法可以簡化常用 p 型及 n 型摻雜層的製程與材料的製備，只需運用一種主體透過摻雜就可以達到 $p-i-n$ OLED 的製作。



第參章、實驗部分

3.1 實驗流程圖



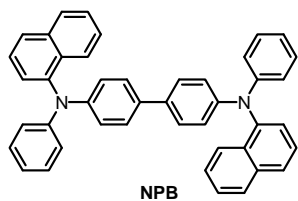
3.2 實驗材料

3.2.1 蒸鍍材料

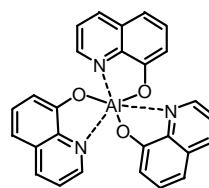
- A. NPB(N,N'-diphenyl-N,N'-(2-naphthyl)-4,4'-diamine)：電洞傳輸材料
- B. Alq₃(Tris(8-quinolinolato)aluminum)：電子傳輸材料
- C. BPhen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline)：電子傳輸材料
- D. MADN(2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene)：藍光主發光材料
- E. C-545T(10-(2-Benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H,11H-(1)benzopyrroprano(6,7-8-I,j)quinolizin-11-one)：綠光客發光材料
- F. BUBD-1：藍光客發光材料
- G. EY-53：橘光客發光材料
- H. LiF(lithium fluoride)：電子注入材料
- I. WO₃(tungsten oxide)：*p* 型摻雜物
- J. Cs₂CO₃(cesium carbonate)：*n* 型摻雜物
- K. CsF(Caesium fluoride)：*n* 型摻雜物
- L. Al(aluminum)：陰極材料



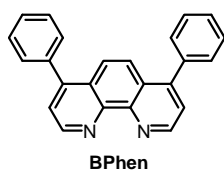
各種材料的分子結構如下列圖示：



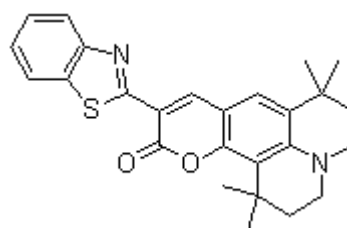
NPB



Alq3



BPhen



C-545T



MADN

BUBD-1

3.2.2 基板

(1) Indium Tin Oxide (ITO) / 玻璃

3.2.3 其它耗材

(1) Tungsten boat (鎢舟)

(2) Ti crucible (鈦坩鍋)

(3) N₂(氮氣), O₂(氧氣), CHF₃

3.3 元件製作步驟

3.3.1 ITO 基板清洗

ITO 基板在使用之前，會先經過以下的清洗程序，以去除有機、無機等殘留物，確保表面之清潔。



(1) 將 ITO 基板放入丙酮中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water

(去離子水)沖洗

(2) 將 ITO 基板放入 Detergent(清潔劑)中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，

之後用 DI water 沖洗

(3) 將 ITO 基板放入 DI water 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 IPA

(異丙醇)沖洗

(4) 將 ITO 基板放入甲醇中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用氮氣吹

乾，把清洗完之 ITO 基板放入烘箱以 110°C 烘乾至少 30 分鐘

3.3.2 ITO 前處理

此外，在 ITO 基板置入蒸鍍機之前，還必須先放到電漿處理機中進行前處理。至於在 OLED 製程中所用的電漿前處理技術，是以氧氣當作工作氣體進行所謂乾式清洗的動作，它的目的有三：

- (1) 帶負電的氧原子，會對 ITO 表面的針狀結晶進行物理性的撞擊，可以達到修飾表面平整度的目的，避免尖端放電所造成的局部電場。
- (2) 氧原子和氧分子合成為臭氧，而高活性的臭氧會和基板上殘存的碳氫化合物(可能是溶劑或光阻劑)進行反應而形成水和二氧化碳，之後由真空幫浦抽走而達到清潔表面的目的。
- (3) 氧原子也會打入 ITO 的結晶之內，這樣可以提高它的氧含量並降低 Sn/In 的比值，藉以提高功函數，達到活化 ITO 的目的。

至此，我們已完成前處理步驟，接著再繼續注入 CHF_3 氣體於電漿處理機中進行電漿聚合反應，此反應會將 $(\text{CF}_x)_n$ 附著在 ITO 基板上作為電洞注入層，增加元件的電洞注入能力。至於需不需要以 CHF_3 當做電洞注入層皆看元件設計。

3.3.3 薄膜蒸鍍

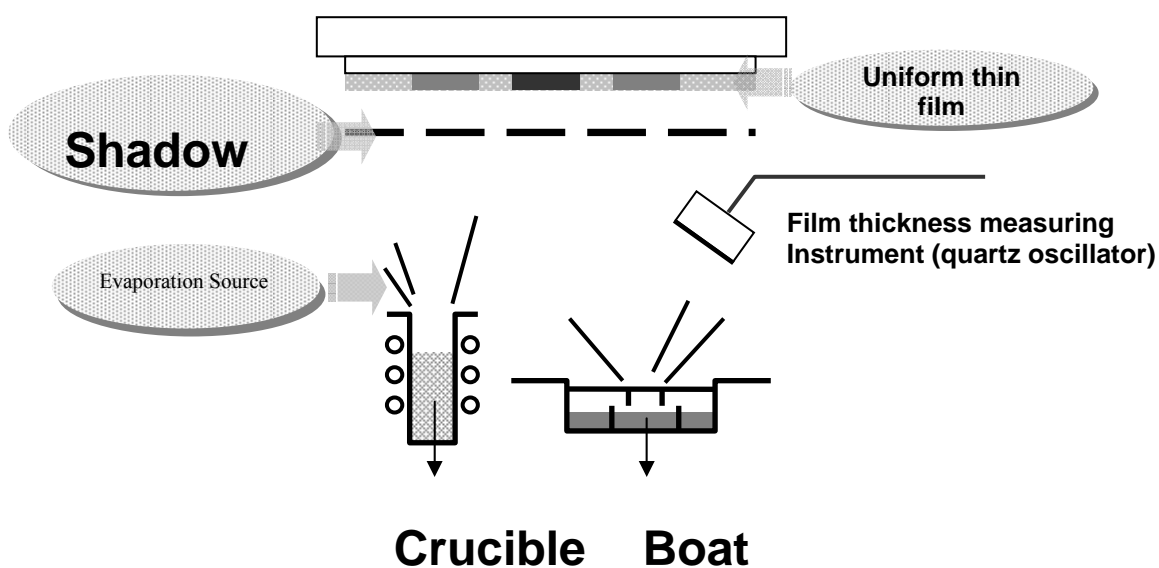


圖 15. 薄膜蒸鍍單元示意圖

一般在小分子 OLED 製程中所用的製膜單元多採用真空昇華(Vacuum Sublimation)技術，而蒸鍍機(Coater)的操作環境必須要在高真空($\sim 10^{-5}$ torr)下。將已用氣體電漿處理完成的 ITO 玻璃基板，置入真空蒸鍍機的旋轉載具上。當蒸鍍機腔體的真空度達到 10^{-5} Torr 時，即可開始蒸鍍有機材料。而有機材料加熱方式：電流通過線圈後產生熱，然後再將熱能傳導到坩鍋上，如此一來，蒸鍍速率就不會產生大幅跳動而造成材料的浪費。通常這種坩鍋的造型為長柱型，並在中心挖空以盛裝有機材料。圖 3-1 為薄膜蒸鍍單元示意圖。

在蒸鍍時，由於蒸發源(Source)位於平台下方，因此在裝載基板時需將 ITO 面朝下。蒸鍍時，依據實驗條件可以選擇以旋轉或非旋轉的方式蒸鍍。

確定真空腔體的壓力達到接近於 10^{-4} pa 後，依序分別以 $0.01\sim 2.0$ Å/sec 的速率蒸鍍電洞傳輸層或電洞注入層、發光層(或發光層加電洞阻擋層)及電子傳輸層或電子注入層，圖 16 為蒸鍍機設備圖。



圖 16. 蒸鍍機之設備圖

蒸鍍完有機材料之後，接下來則是蒸鍍陰極(Al)。當要開始蒸鍍陰極時，首先要先變換光罩(Shadow Mask)，因為蒸鍍有機材料跟陰極的光罩是不同的，接著開使用交流電源加熱，直接沉積於 ITO 玻璃上，Al 的蒸鍍速率為 $3\sim 10$ Å/s，厚度為 1500 Å。每個元件有四個發光點(Pixel)，每個光點的面積為 9 mm^2 (圖 17)

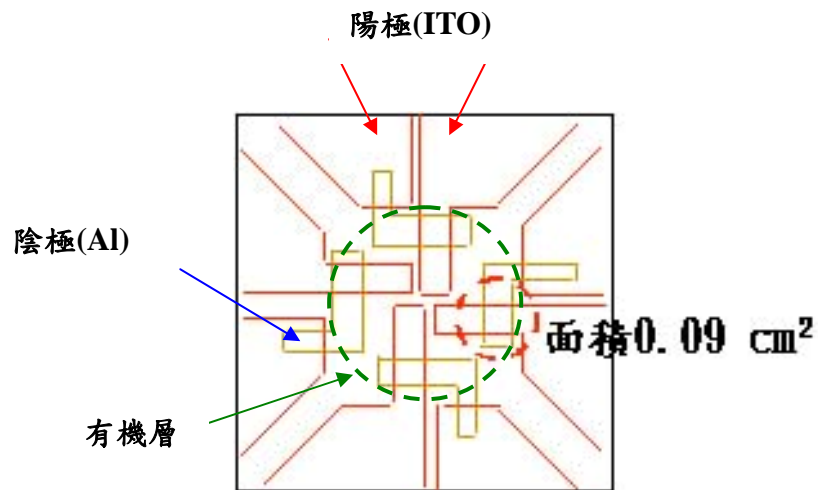


圖 17. 元件光罩示意圖

3.3.4 元件封裝

OLED 元件在長時間的操作之下，它的效率會因為產生黑點或是內部消光機制而逐漸衰退。至於產生黑點的原因可能是由於高活性的陰極與空氣中的水份發生電解反應所致，或者是水氣滲入有機層中，發生了化學反應而使得材料變質。然而，這一部份卻可以透過更換較穩定的陰極材料或良好的封裝技術來獲得改善。

至於封裝的方法，本實驗室常用的技術為 UV 封裝；顧名思義，就是使用 UV 硬化的膠水當作接著劑的封裝技術。首先，將封裝蓋的四週以點膠機先上一圈 UV 膠，並在封裝蓋內加入乾燥劑，而後同元件於鈍氣環境下以 UV 紫外光封合；在封合的過程中，將周圍環境抽至真空以加強封合的強度。圖 3-4 為封裝單元示意圖。

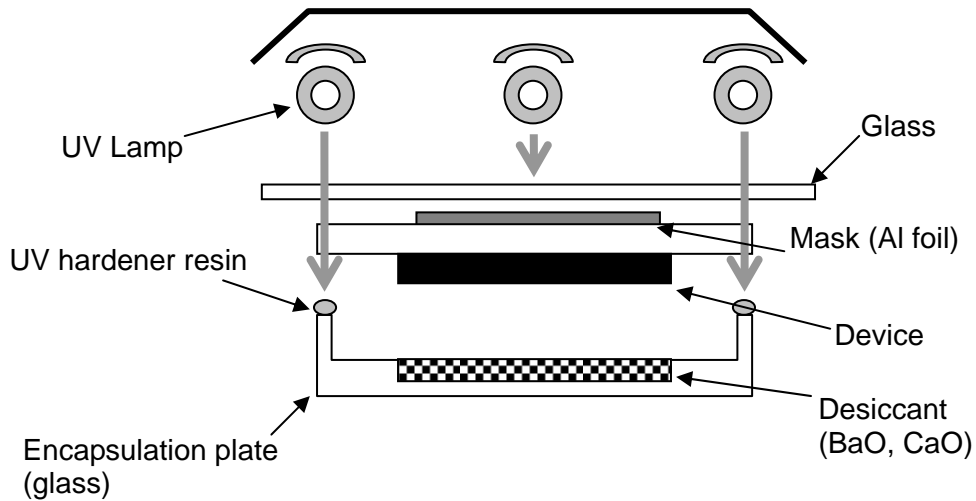
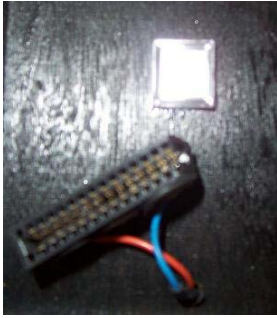


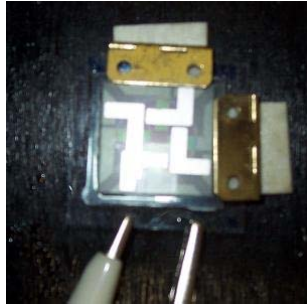
圖 18. 封裝單元示意圖

3.3.5 元件特性及壽命測試

元件封裝後，在 LabVIEW 程式控制 KEITHLEY 2400 電壓-電流源供給元件電流；元件在固定電流密度下光譜、亮度與色度等性質使用 PR-650 進行量測，並記錄數據。之後，將量測完的元件置入氮氣箱內，以 Photo Diode 來偵測元件的光電流而以定電流源供給固定的電流密度為 20 mA/cm^2 ，然後在 LabVIEW 程式控制量測元件的操作壽命。元件的操作壽命或操作半衰期的定義為當發光亮度衰退至起始亮度的 50% 所需的時間。



(a)



(b)



(c)

圖 19. (a) Photo diode (b) 元件壽命量測示意 (c) KEITHLEY 供電系統



第肆章、結果與討論

4.1 MADN 應用於傳輸層研究

在使用 MADN 成為 p 型及 n 型傳輸層 host 前，我們必須要針對 MADN 是否對於載子的傳輸可以實際應用於元件上。在最初的研究中我們利用 MADN 做為電洞傳輸層(Hole Transport Layer，以下簡稱 HTL)，並以 Alq₃ 做為發光層(Emitting Layer，以下簡稱 EML)及電子傳輸層(Electron Transport Layer，以下簡稱 HTL)。

對於我們認為 MADN 為何可以使用於 OLED 元件的 HTL 看法有二，一是 MADN 的 HOMO 能階是 5.5 eV，和 ITO 經過氧電漿製程後的功函數 5.1 eV 相匹配，二是 MADN 的能隙(Energy Gap)有 3 eV，這個能隙足以讓發光層激發子避免進入 HTL 而淬熄。由於我們使用 MADN 做為 OLED 元件 HTL 的測試，在實際製作元件量測之前使用 Hole-only 元件評估且預測 MADN 用做 HTL 的可行性。Hole-only 元件結構為 ITO/CFx/NPB (100 nm)/Al(150 nm)以及 ITO/CFx/MADN (50 nm)/NPB (50 nm)/Al(150 nm)。圖 20 所示為 Hole-only 元件的電性分析。所製做的元件在於與陰極的接合處為 NPB，如此可視為兩元件在電子注入皆有相同的標準，所以電洞的注入以及載子移動率可視為影響電性最主要的原因。由電壓與電流的關係可以知道在相同電流下的電壓，由陽極注入到 MADN 的元件是較為高的。即使

如此，兩種元件在驅動後的電流都在同一數量級。這結果與兩種材料的 HOMO 和 ITO 功函數的能障以及本身的載子移動速率所顯現出來的趨勢相符。

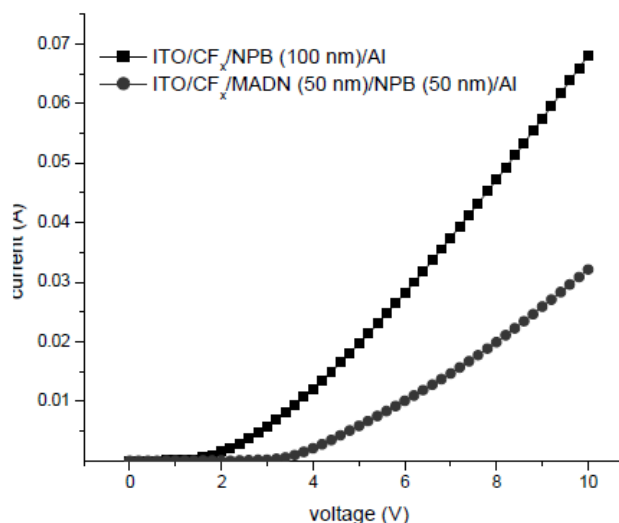


圖 20. Hole-only 元件電性特性圖。

由此一結果我們可以知道 MADN 運用在 OLED 元件中的 HTL 是可行的，另外當 MADN 應用在電洞傳輸層時，因為電洞遷移速率與 Alq₃ 相近且由 hole-only 元件分析陽極注入到 MADN 可以減緩電洞傳輸的依據，因此以傳統綠光元件結構做為實際元件設計想必會有良好的載子平衡效果。

在標準綠光元件的比較中在電流-電壓的特性上發現元件 A 在相同的電流密度下的操作電壓都比元件 B 來的低，如圖 22 所示，這樣的結果也表現在兩種材料的 HOMO 能階上，以 NPB 材料的 HOMO 能階為 5.3 eV，而 MADN 為 5.5 eV [8]，陽極 ITO 功函數為 5.1 eV，所以在電洞由陽極分別注入到 NPB 的能障較低而注入到 MADN 的能障較高，加上 NPB 的載子

移動速率較快所以在電流-電壓特性上有著這種結果並不令人驚訝。但是在發光效率如圖 22 所示，以 20 mA/cm^2 電流密度下所量測到元件 A 的效率為 4.3 cd/A ，而元件 B 為 6.7 cd/A ，在效率上提升了 1.5 倍，而此一結果也證明了載子平衡的構想。

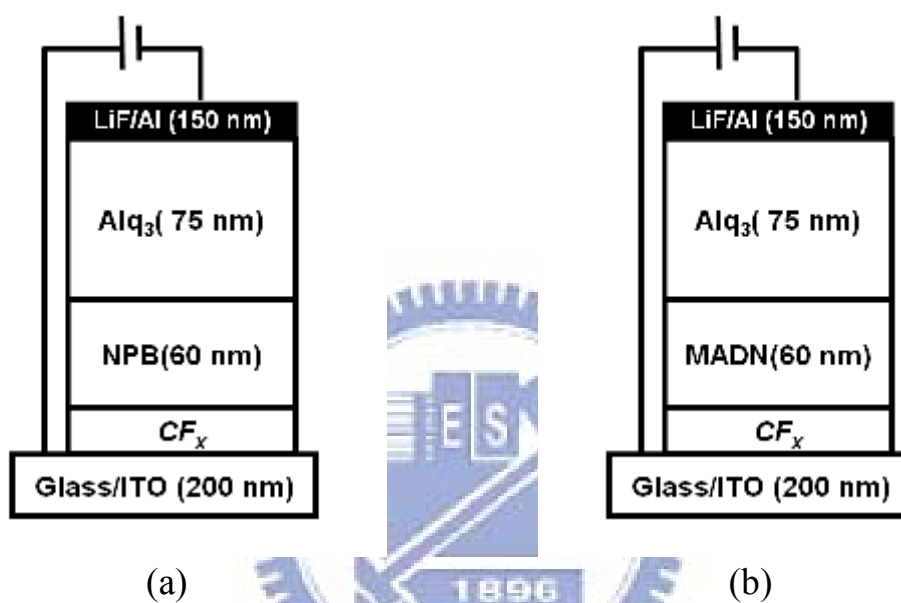


圖 21. (a)：元件 A 結構。(b)：元件 B 結構

在標準綠光元件的比較中在電流-電壓的特性上發現元件 A 在相同的電流密度下的操作電壓都比元件 B 來的低，如圖 22 所示，這樣的結果也表現在兩種材料的 HOMO 能階上，以 NPB 材料的 HOMO 能階為 5.3 eV ，而 MADN 為 5.5 eV [8]，陽極 ITO 功函數為 5.1 eV ，所以在電洞由陽極分別注入到 NPB 的能障較低而注入到 MADN 的能障較高，加上 NPB 的載子移動速率較快所以在電流-電壓特性上有著這種結果並不令人驚訝。但是在

發光效率如圖 22 所示，以 20 mA/cm^2 電流密度下所量測到元件 A 的效率為 4.3 cd/A ，而元件 B 為 6.7 cd/A ，在效率上提升了 1.5 倍，而此一結果也證明了載子平衡的構想。而在摻雜客發光體 C-545T 在 Alq_3 內的綠光發光元件在使用兩種不同的電洞傳輸層中也如同以 Alq_3 當做發光層的標準元件結果現象相同，元件 C 的結構為 $\text{ITO/Cf}_x/\text{NPB} (60 \text{ nm})/\text{Alq}_3 : 1\% \text{ C-545T} (37.5 \text{ nm})/\text{Alq}_3 (37.5 \text{ nm})/\text{LiF}/\text{Al}$ 、元件 D 的結構為 $\text{ITO/Cf}_x/\text{MADN} (60 \text{ nm})/\text{Alq}_3 : 1\% \text{ C-545T} (37.5 \text{ nm})/\text{Alq}_3 (37.5 \text{ nm})/\text{LiF}/\text{Al}$ 。

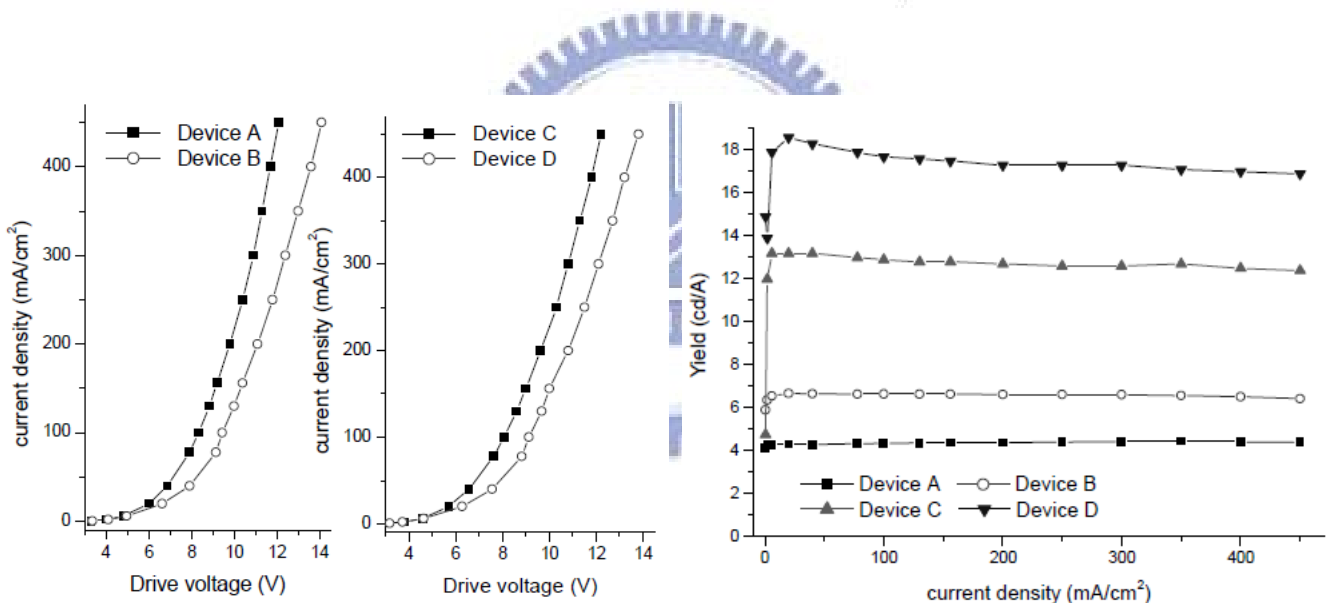


圖 22. 元件 A、B、C 和 D 的 J-V 與效率曲線

在 J-V 特性上於相同電流密度下以 MADN 用在電洞傳輸層的元件電壓皆比 NPB 為電洞傳輸層的高，效率上於 20 mA/cm^2 電流密度下所量測到元件 C 的效率為 13.2 cd/A ，而元件 D 為 18.6 cd/A ，效率上提升了 1.4 倍。

由這個結果可以知道即使利用了摻雜客發光體的綠光元件，使得以 MADN 為電洞傳輸層的綠光元件效率大幅提升。我們比較關切的地方為光色的偏移，不過在元件的電激發光譜分析(圖 23)上並沒有這種情況發生。元件 A 與 B 分別在電流密度為 20 mA/cm^2 時的電激光譜，可以發現對於 MADN 為電洞傳輸層元件的綠光光譜圖和以 NPB 用在電洞傳輸層的元件相同，進而分析對於 MADN 當做電洞傳輸層元件在不同電流密度下的光譜波峰都在相同位置。

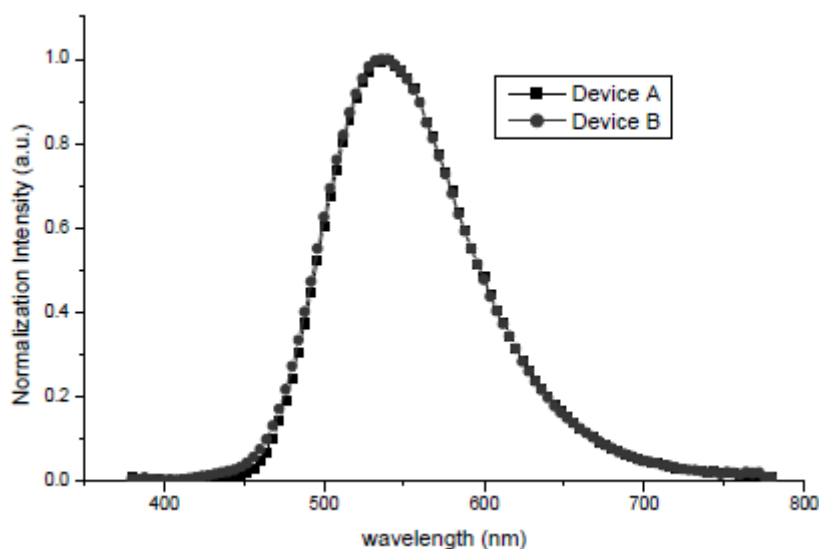


圖 23. 元件 A 與 B 在 20 mA/cm^2 時的電激光譜圖

在這個部分利用了 MADN 於能階以及載子移動率的特性，將 MADN 用於電洞傳輸層，其製程簡單且在不影響發光層光色下，在以 Alq_3 當做發光層之綠光元件，以 MADN 當做電洞傳輸層之發光效率較以 NPB 當做電洞傳輸層之元件在相同電流密度 20 mA/cm^2 提升了 1.5 倍。並在以 C545T

當做客發光體的綠光元件上效率提升了 1.4 倍。由這些結果顯示 MADN 不僅僅可以當作常用的天藍光發光層，更可以運用在載子傳輸上，透過適當的條件下利用載子平衡的原理使得元件效率得以提升。

4.2 *p-i-i* 元件

一般傳統多層結構式的 OLED 通常利用單一電洞注入層幫助電洞從 ITO 陽極注入到有機層內。常見的電洞注入層有 Copper Phthalocyanine (CuPc)[46]、4,4',4''-tris-N-naphthyl-N-phenylamino-triphenylamine (TNATA)[47]或是在經過氧氣電漿處理後再以 CHF₃ 電漿在 ITO 上濺鍍一層非常薄的緩衝層(Buffer Layer)[48]，例如在 4.1 節中我們在探討的元件即以 CHF₃ 當做電洞注入層。在前言提到利用摻雜氧化劑於電洞傳輸層中可以形成 *p* 型傳輸層，且此傳輸層可以更有效的協助電洞注入。以電洞傳輸材料 NPB 和 F₄-TCNQ 摻雜物為例，由於 NPB 的 HOMO 能階與 F₄-TCNQ 的 LUMO 能階相近，因此在 HOMO 能階的電子可以跳躍至 F₄-TCNQ 的 LUMO 能階，在電洞傳輸層形成自由電洞，因而增加電洞傳輸層的導電度。而且摻雜會使得能帶彎曲(Band Bending)，使得電洞有機會以穿隧(Tunneling)的方式注入，造成近似歐姆接觸(Ohmic contact)。

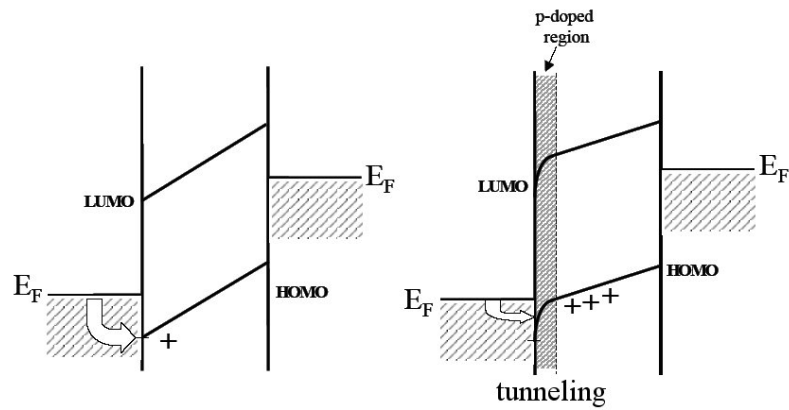


圖 24. p 型摻雜層與電極間的能階示意圖

p 型傳輸層與傳統使用的電洞注入層最大的差異為在一定的厚度以內(200 nm 以下)，元件的 p 型傳輸層厚度增加，而其於有機層厚度不變的情況下，元件在相同電流密度下的驅動電壓並不會隨之提升。在這方面的應用可在調整載子平衡以及上發光的光學共振腔。

常見的 p 型摻雜材料有 F_4 -TCNQ、 WO_3 、 MoO_3 以及 V_2O_5 ，然而， F_4 -TCNQ 卻有兩個很大的缺點：（1）蒸鍍的控制不易，並且當腔體內溫度很高時，容易和腔體中其他材料互相污染（2）由於當 F_4 -TCNQ 作 p 型摻雜時，其濃度只能非常的微量，但是由實驗的經驗，其熱穩定性並不佳，使得 Matrix 材料的溫度不能太大，這也造成在量產下的困難。但在上述各型氧化物的摻雜層來說，研究出有非常好的穩定性以及摻雜後具有良好的導電性，在此我們下列出了幾種常用的 p 型摻雜氧化物的比較。[49]

表 6. 常用的 p 型摻雜氧化物比較

材料	V_2O_5	WO_3	MoO_3
穿透度	低	高	高
傳導特性	n -type	n -type	p -type
功函數	5.5	4.6	5.5
有無毒性	有	無	無

2006 年，交通大學陳振芳老師實驗室團隊針對了 OLED 的 p 型摻雜層進行分析和模型上的解釋[50]，如圖 25。

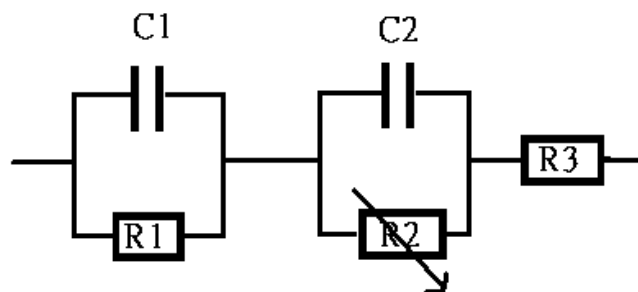


圖 25. OLED 的等效電路模型

在元件結構 ITO/ p -HTL (NPB: $x\%$ WO_3)/ Alq_3 /Al 中，我們假設在 Alq_3 (R_2 、 C_2)相較於 p -HTL(R_1 、 C_1)以及電極(R_3)有非常大的電阻，所以在導納的特性分析上 p -HTL 以及 Alq_3 的電阻-電容時間常數(RC Time Constant)會有差異性，而此一證據可由電容-頻率(Capacitance-Frequency)以及阻抗/頻率

-頻率(Conductance/Frequency-Frequency)特性分析之。在此 R1 可以由公式(1)分析得到。

$$\tau^{-1} = \omega_{\text{inflexion}} = [R1(C1+C2)]^{-1} \quad (1)$$

再由公式(1)得到的電阻利用公式(2)可以求得 p-HTL 的載子濃度以及載子移動速率。

$$R = \frac{L}{q\mu N e^{-\frac{E_a}{KT}} A} \quad (2)$$

公式中的各物理量意義如下

R：有機層或是摻雜型有機層的電阻值

q：電荷

μ ：載子移動率

N：載子量

E_a ：有機層或是摻雜型有機層的活化能階

K：波茲曼常數(Boltzman Constant)

T：絕對溫度

A：元件面積

而活化能(E_a)可由公式(3)求得。

$$F = F_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (3)$$

在此研究中發現摻雜適量的 WO_3 ，除了前述穿隧效應外更可以降低活

化能，即電洞從 ITO 注入到有機層間的能階差。以 NPB 摻雜 33% 的 WO_3 為例，活化能小於 0.176 eV，遠比無摻雜的 NPB 活化能(0.354 eV)來的低。以這一理論為基礎，利用穩定的 p 型摻雜物 WO_3 和前面所發現 *ambipolar* 的傳輸層 MADN，研究並討論是否可結合成新穎性的 p -HTL。

我們依照上述理論並研究電洞注入，設計 Hole-only 元件探討此一 p -HTL 是否也可與 NPB: WO_3 相同具有幫助電洞注入的效果。Hole-only 元件結構為 ITO/MADN : $y\%$ WO_3 (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/Al (150 nm)，其中 $y\%$ 各為 0%、10%、20% 以及 30%。由於 Alq₃ 與 Al 中間沒有緩衝層(例如 LiF) 幫助電子注入，可視為整個元件僅有電洞一種載子在傳輸。將元件量測 J-V 特性結果如圖 26 所示。

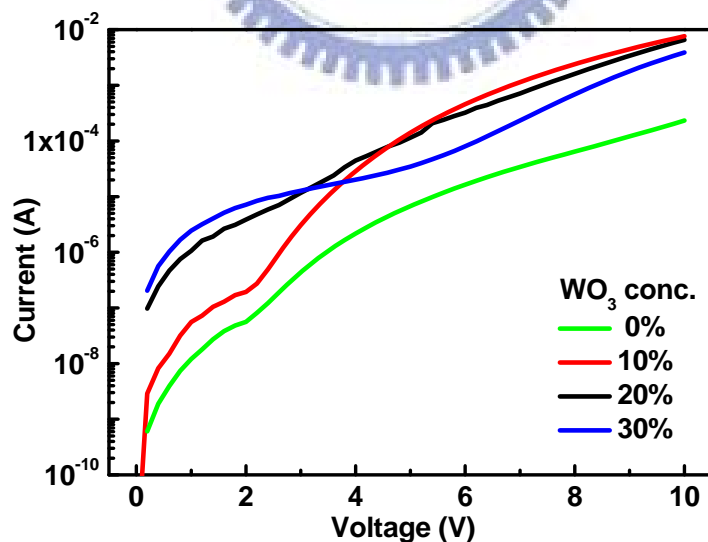


圖 26. p -HTL 對電洞注入的 hole-only 元件 J-V 特性

由 Hole-only 的 J-V 特性圖可以知道利用單層的 MADN 是較不易讓電洞從 ITO 注入到元件中，隨 WO_3 摻雜入 MADN 內的濃度提升，在相同的元件驅動電壓下皆比單層的 MADN 有較高的電流通過元件。依照元件設計的假設，我們清楚的知道 WO_3 摻雜進入 MADN 後抓取了 MADN 的電子而產生了自由陽離子，這個特性使得 *p*-HTL 內的電洞濃度提升，在低電壓時的電洞注入階段經具有降低活化能特性由穿隧方式注入到元件內，而在高電壓驅動時也有較單層 MADN 為佳的電性。由於 Hole-only 元件的結果將此 *p*-HTL 套用在 OLED 元件中是否在電性上有相同的效果。在元件設計上，利用 *p*-HTL 做為電洞注入、 Alq_3 則是發光層與電子傳輸層而 LiF 為電子注入層，元件的設計如下圖所示：

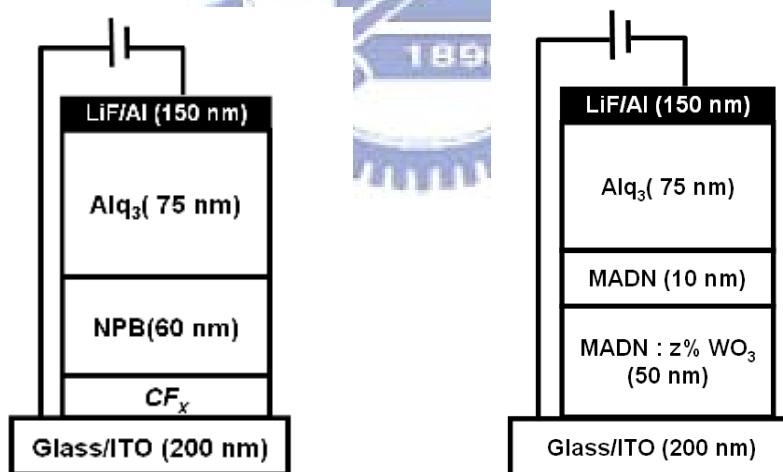


圖 27. 元件 E-J 的結構圖

在結構中， WO_3 在 MADN 內的濃度為 0%、10%、20% 以及 33% 各稱為 E、F、G 和 H 元件；元件 I 與 J 分別為上結構圖的(a)以及(b)小圖，I 為

之前所研究之 p -HTL (NPB : 33% WO_3) 使用於元件上而 J 為 4.1 中標準元

件。J-V 以及效率-亮度(Power Efficiency-Luminance)特性如下圖：

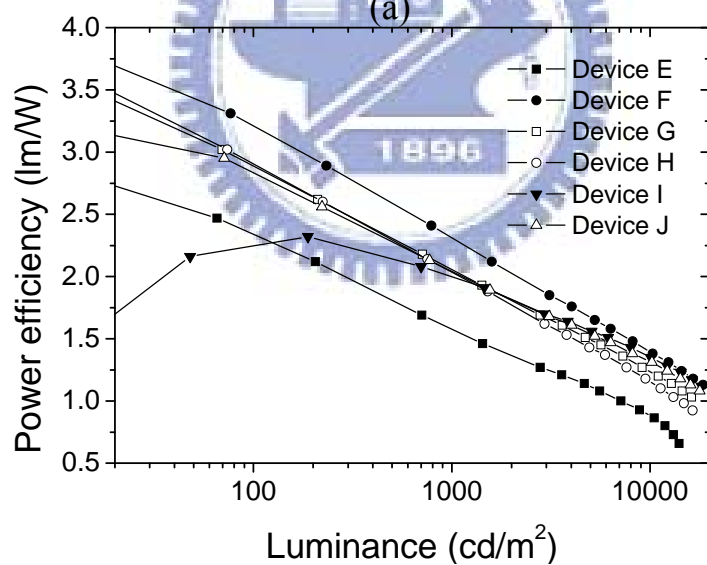
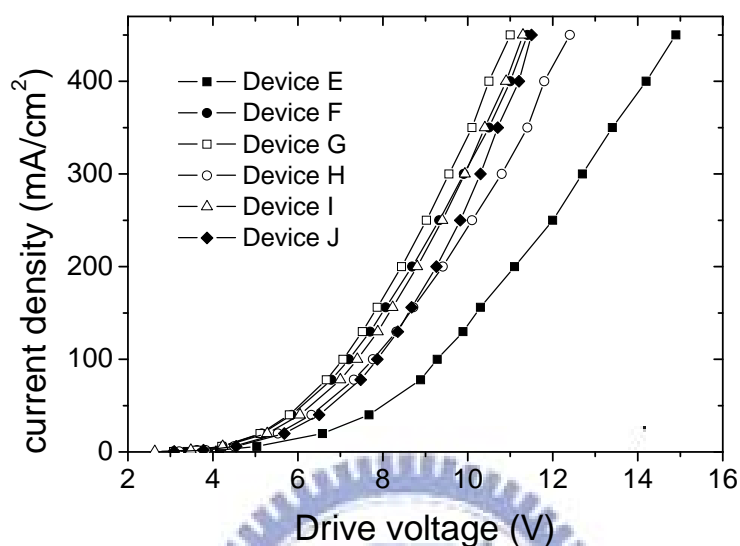
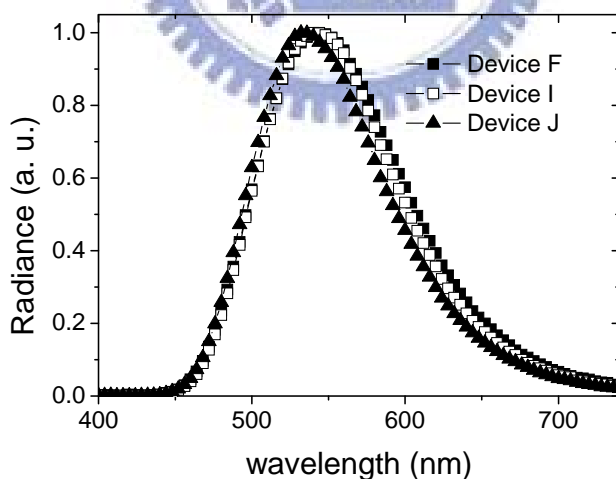
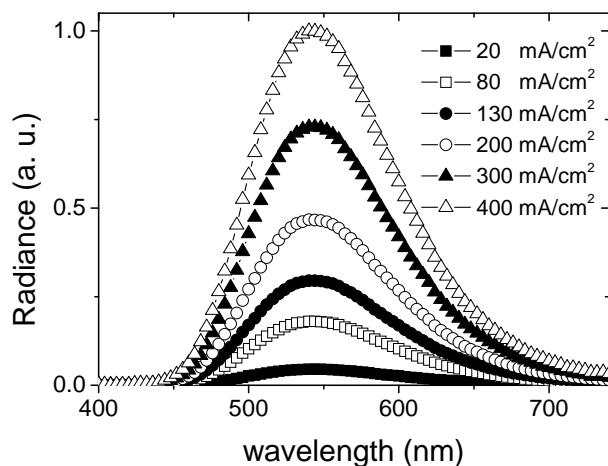


圖 28. 元件 E-J 的(a)J-V 以及(b)效率-亮度特性圖

從數據分析可以和 Hole-only 元件比較，在摻雜進 WO_3 的 p -HTL 對於元件的電洞注入是較有幫助的，進一步分析在 WO_3 摻雜濃度為 20% 於 MADN 內時元件有最低的電壓，並和常用 NPB : 33% WO_3 相比有相同的電性，且優於標準 Alq_3 發光元件 **J**。但是發光元件除了電性外還必須考慮到發光特性，在效率-亮度特性圖中發現在 MADN : 10% WO_3 為 p -HTL 時元件有最高的能量效率(Power Efficiency)為 2.4 lm/W。下圖為元件光譜分析，和標準 Alq_3 的綠光元件相比以及元件 **F** 在不同的電流密度下所驅動量測的元件光色相比；光譜的峰值都在相同的位置且無 MADN 的電激光譜(EL Spectrum)產生，最後我們表列元件 **E**、**F**、**I** 與 **J** 在 20 mA/cm² 時所量測到的特性在 p - i - i 元件中做個總結。



(a)



(b)

圖 29. (a)：元件 F、I 與 J 在 20 mA/cm^2 的電激光譜圖。

(b)：元件 F 在不同的電流密度下所驅動量測的元件光譜。

表 7. *p-i-i* 元件效率比較表

Device	Luminance (nits)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Power Eff. (lm/W)	CIE _{x,y}	E.Q.E (%)
E	624	6.6	3.5	1.7	(0.37, 0.53)	1.1
F	728	5.2	4.0	2.4	(0.38, 0.54)	1.3
I	636	5.3	3.5	2.1	(0.37, 0.55)	1.1
J	699	5.7	3.9	2.1	(0.35, 0.56)	1.2

4.3 *i-i-n* 元件

前述章節所提到有機材料的 HOMO 若可以越接近陽極電極的功函數對於電洞的注入越好，能更有效的降低元件驅動電壓；相同地，如果有機材料的 LUMO 若可以越接近陰極電極的功函數對於電子的注入越好。OLED 常用的陰極需具備一些條件：(一)需具有低功函數。(二)較佳的反射率。(三)高穩定性。然而低功函數的金屬在大氣中的穩定性差，抗腐蝕的能力也不好，具有氧化或剝離的難題。目前在傳統下發光 OLED 元件中最常用到的陰極為鋁，其功函數與金屬的晶面也有很大關係，如 Al(111)、Al(100)及 Al(110)晶面的功函數分別為 4.18、4.27 及 3.88 eV[51]。但是在一般有機材料中的 LUMO 卻是在 2.5~3.0 eV 間，如此次研究的 *ambipolar* 材料 MADN 的 LUMO 即在 2.5 eV。如此大的能障造成了電子注入到有機層內的不易，所以電子注入在 OLED 中亦為一門重要的課題。常見電子注入材料屬於鹼金屬氟化物，如 MF(其中 M=Li、Na、K、Rb 或 Cs)，與先前的化合物一樣，如果以 Al 當陰極，這些材料的最佳厚度通常小於 1.0 nm。其中最常用的當屬於 LiF。在 2001 年，C. Ganzorig 等人發表了一系列鹼金屬氟化物增加電子注入效率的比較[52]。當 CsF 取代 LiF 時，實驗中發現含鹼金屬氟化物元件的起始電壓與金屬成份的電負度(Electronegativity)有關[53]，在熱力學上 CsF 比 LiF 更容易與 Al 反應釋出金屬。除此之外，和 *p*-HTL 有相似的方法；利用 *n* 型摻雜材料摻雜到有機材料中形成 *n* 型摻雜層來降低注入能障，並

可以增加有機層的導電度，*n* 型摻雜主要的摻雜物為鹼金屬如 Li 或 Cs，最早是由 Kido 教授發表，元件結構為 ITO/NPB(40 nm)/Alq₃(65 nm)/Li:Alq₃ (5 nm)/Al，Kido 並以 Alq₃ 薄膜與摻雜 Li 之 Alq₃ 薄膜比較其 UV-vis 吸收圖譜，發現有摻雜 Li 之薄膜吸收值降低許多，顯示 Li 可能已與 Alq₃ 發生反應產生 Li⁺Alq₃⁻錯合體[54]。但 Li 或 Cs 容易擴散，研究指出 Li 在 CuPc 和 Alq₃ 中的擴散距離，分別可以達到(700±100) Å 和(300±100) Å[55]，如果擴散至發光層將會形成發光的淬熄中心。而且 Li 或 Cs 反應性高，需要特殊的裝料與蒸鍍設備，因此許多研究者試圖尋找替代品，如鹼金屬醋酸鹽，因為熱蒸鍍時會裂解並釋出金屬，因此共蒸鍍後亦會產生 *n* 型摻雜效果[56]。2004 年，日商 Canon 公司發表以碳酸銫(Cs₂CO₃)作為摻雜物[57]，結果顯示即使是使用 ITO 當作陰極，也擁有良好的電子注入能力。

表 8. 鹼金屬氟化物增加電子注入效率

EIM	Driving voltage (V)	Efficiency (cd/A)	Power efficiency (lm/W)
Al	14.0	0.97	0.13
Al/LiF	10.7	1.78	0.32
Al/NaF	9.7	1.86	0.37
Al/KF	8.5	1.90	0.38
Al/RbF	9.5	1.92	0.42
Al/CsF	8.8	2.17	0.49

在上述的討論中我們利用 CsF 與 Cs₂CO₃ 為 *n* 型摻雜材料，主要探討的

是否經由 n 型材料的摻雜進而將電子注入的位障影響降至最低，並應用 n -ETL 套用在 OLED 元件內。為了研究電子注入，設計 Electron-only 元件探討此一 n -ETL 是具有幫助電子注入的效果。Electron-only 元件結構為 ITO/Alq₃ (30 nm)/MADN: $\alpha\%$ Cs₂CO₃ (30 nm)/Al (150 nm) 與 ITO/Alq₃ (30 nm)/MADN: $\beta\%$ CsF (30 nm)/Al (150 nm)，其中 $\alpha\%$ 各為 5%、10%、15%； $\beta\%$ 各為 10%、20%、30%。由於 Alq₃ 與 ITO 中間沒有緩衝層(例如 CHF₃)幫助電洞注入，可視為整個元件僅有電子一種載子在傳輸。將元件量測 I-V 特性結果如圖所示。

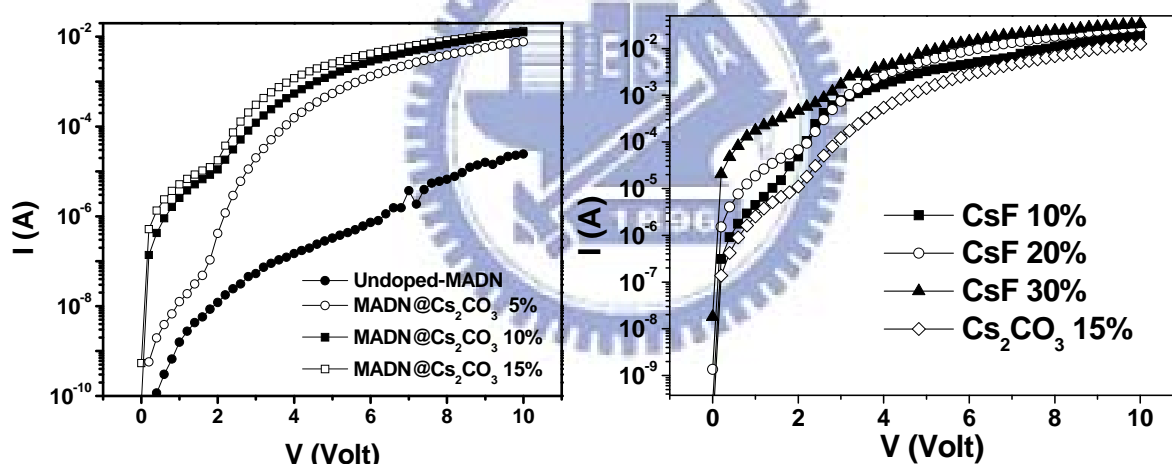


圖 30. MADN:Cs₂CO₃ 與 MADN:CsF 注入特性 I-V 比較

由 Electron-only 的 I-V 特性圖可以知道若無摻雜 n 型摻雜的 MADN 做為注入是較不易讓電子從 Al 注入到元件中，隨 CsF 及 Cs₂CO₃ 摻雜入 MADN 內的濃度提升，在相同的元件驅動電壓下皆比單層的 MADN 有較高的電流通過元件。依照元件設計的假設，我們清楚的知道 CsF 及 Cs₂CO₃ 摻雜進入

MADN 後可以有效的降低電子注入的能障並使 n -ETL 形成近似歐姆接觸的導體，這個特性使得 n -ETL 內的電洞濃度提升，在低電壓時的電子注入階段經具有降低活化能特性由穿隧方式注入到元件內，而在高電壓驅動時也有較單層 MADN 為佳的電性。而在 CsF 與 Cs_2CO_3 兩種 n 型摻雜物比較方面，CsF 不管是在低濃度或是高濃度的摻雜都比 MADN : 15% Cs_2CO_3 在相同電壓驅動下有較高的電流，所以我們相信利用 CsF 當 n 型摻雜物可以有效的幫助電子從 Al 陰極注入到 OLED 元件內。雖然電性上以 MADN : 30% CsF 為電性最佳的 n -ETL 組合，但實際在元件上的效果仍需要驗證。

元件設計上，利用 CHF_3 為電洞注入緩衝層、NPB 以及 MADN 是電洞傳輸層、 Alq_3 則是發光層與電子傳輸層而 MADN : 30% CsF 為 n -ETL，並另外以標準 Alq_3 綠光元件做為比對，元件的設計如下圖所示：

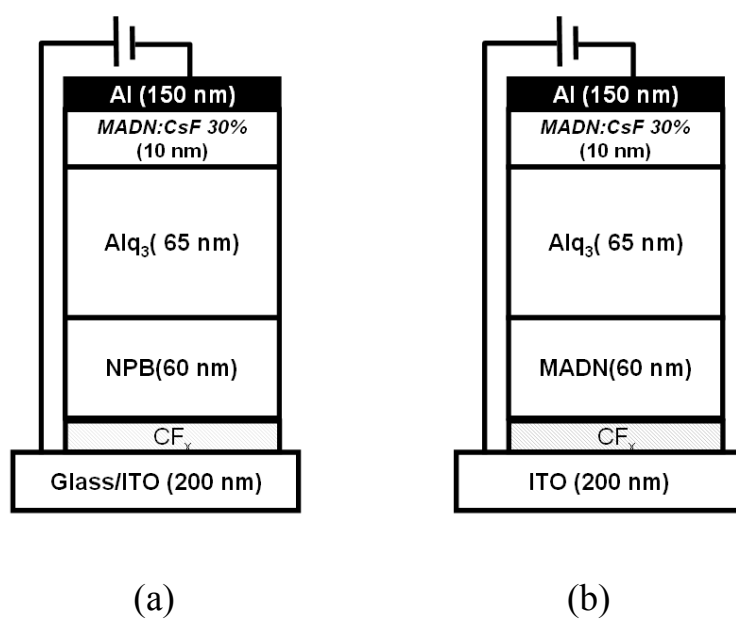


圖 31. (a)：元件 L 結構圖。(b)：元件 K 結構圖

實際應用在元件上的結果如圖所示，在電流效率-電流密度 (Current Efficiency-J)比較，將傳統綠光 Alq₃ 元件和元件 K 比較有相近的電流效率，但在驅動電壓上，元件 K 在相同電流密度下有比傳統綠光 Alq₃ 元件有更低的驅動電壓。如果將 HTL 更換為 4.1 節所討論到的 MADN，則載子平衡機制仍然存在而不受注入層由 LiF 更換成 *n*-ETL 的影響，並在元件電性表現上有更低的驅動電壓。

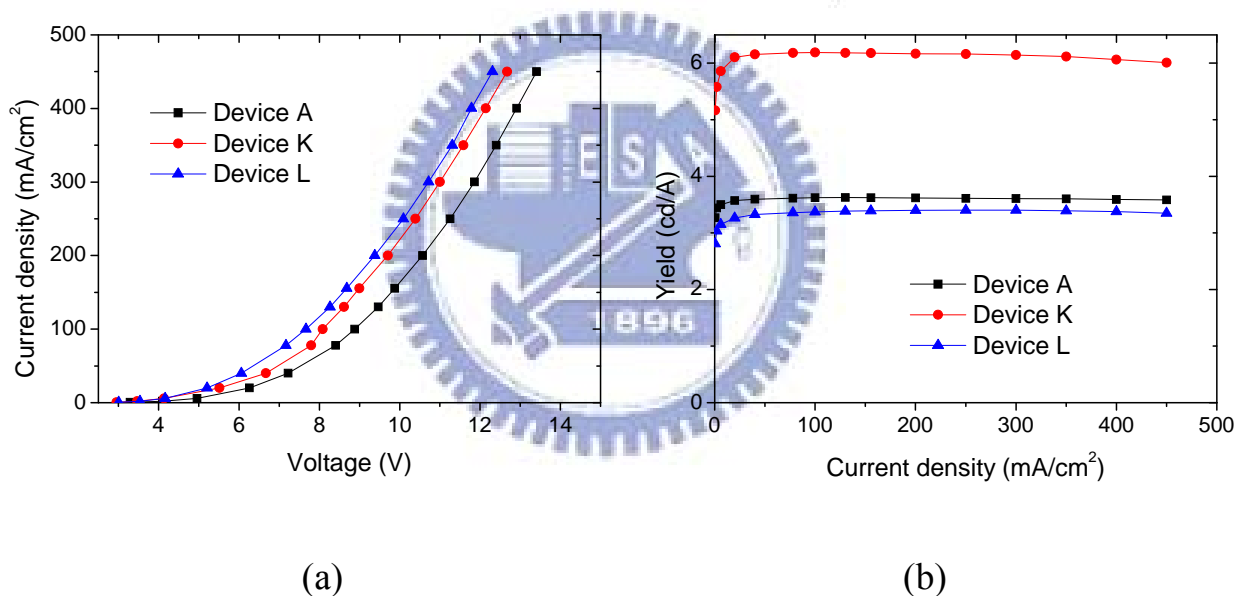


圖 32. (a)：元件 A、K 與 L 的 J-V 特性曲線。(b)：元件 A、K 與 L 的效率特性曲線

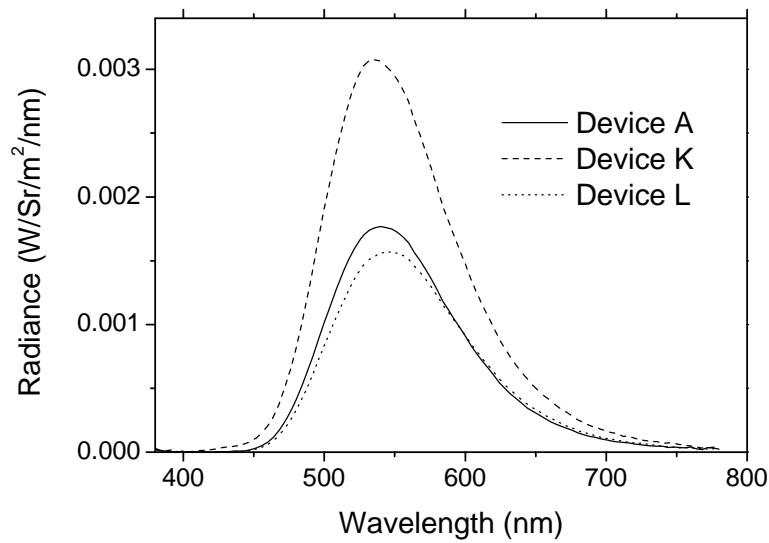


圖 33. 元件 A、K 與 L 在 20 mA/cm^2 的光譜圖

表 9. 元件 A、K 與 L 在 20 mA/cm^2 的特性比較

Device	Luminance (nits)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Power Eff. (lm/W)	CIEx, y	E. Q. E (%)
A	714	6.3	3.6	1.8	(0.37, 0.55)	1.1
K	1221	5.5	6.1	3.5	(0.36, 0.55)	1.9
L	653	5.2	3.3	2.0	(0.38, 0.55)	1.1

4.4 *p-i-n* 元件

在 4.1~4.3 節中，我們成功的將 *Ambipolar* 材料 MADN 經由 *p* 型及 *n* 型摻雜物的摻雜後為新穎性的 *p*-HTL 及 *n*-ETL，且和常用的電洞以及電子注入層相比較的話有較佳的注入特性而降低驅動電壓。最後我們將探討這套系統是否可同時於 OLED 上作用。

4.4.1 *p-i-n* Alq₃-based 綠光元件

初步的研究中，我們採取 Alq₃ 為發光層的元件為基礎，將 *p-i-n* 系統與標準 Alq₃ 綠光元件相比較電性以及實際元件上的差異。 *p*-HTL 為 MADN : 10% WO₃ 而 *n*-ETL 為 MADN : 15% Cs₂CO₃。元件結構如下圖所示：

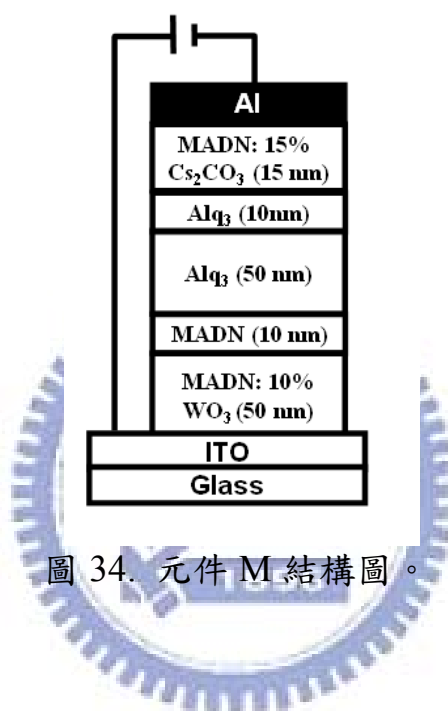


圖 34. 元件 M 結構圖。

元件 M 和標準 Alq₃ 綠光元件(元件 A)比較，在驅動電流 20 mA/cm² 時電壓各為 4.8 V 和 6.1 V，效率為 3.7 cd/A 以及 4.6 cd/A，由此可證明電洞以及電子從陽極及陰極注入的能障皆有降低，我們可再和元件 F 相比較的話發現在電流密度 20 mA/cm² 時驅動電壓從 5.2V 降至 4.8V 這差異性即 *n*-ETL 有效的降低電子注入能障使 OLED 元件驅動電壓再降低的證據。元件 A、F 及 M 的電流密度-亮度-電壓(J-L-V)的比較圖及在 20 mA/cm² 的元件特性比較列於下圖。

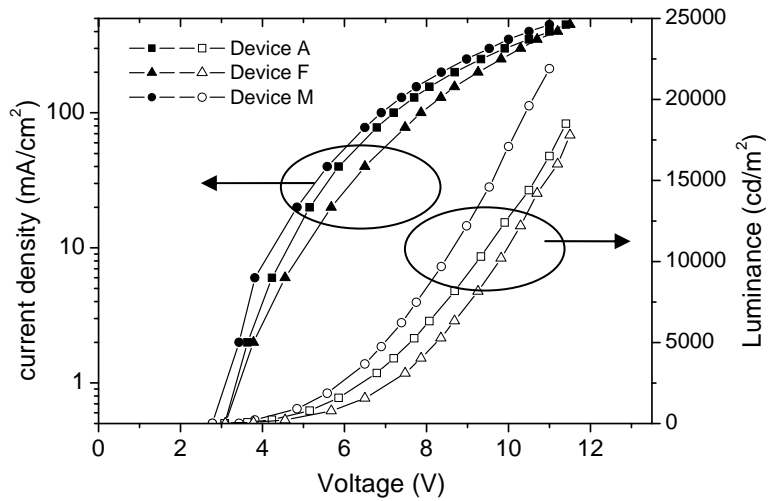


圖 35. 元件 A、F 與 M 的 J-L-V 特性曲線比較。

表 10. 元件 A、F 與 M 在 20 mA/cm² 的特性比較

Device	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Pow. Eff. (lm/W)	E.Q.E.
A	6.1	3.7	1.9	1.1
F	5.2	4.0	2.4	1.2
M	4.8	4.6	3.0	1.4

在元件穩定度方面利用第三章實驗方法中的穩定度量測此元件的穩定度，在純氮氣空間水氧值皆小於 10 ppm 下給予元件 20、30 以及 40 mA/cm² 的驅動電流，並量測何時初始亮度降至 50%。量測結果如圖 36 所示：

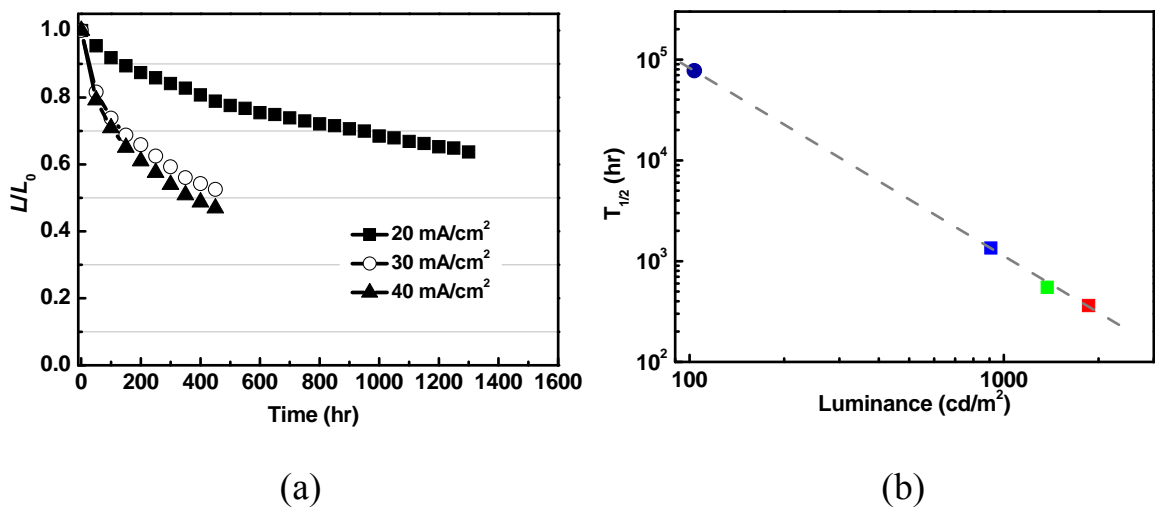


圖 36. (a)：元件 M 量測在不同起始亮度下的半衰期。(b)：推估加速因子及不同亮度下的元件半衰期。

利用三種不同的初始亮度量測得到的數據，可經由一轉換公式而求得不同亮度下的元件半衰期：

$$L_0^n \times T_{1/2} = \text{constant} \quad (4)$$

其中， L_0 為亮度； $T_{1/2}$ 為半衰期； n 為加速因子(acceleration exponent) [58].

在元件量測中的加速因子 $n=1.86$ 。因此，可以推得在初始亮度 100 cd/m² 其壽命可以高達 79,000 hours。這表示以新穎性 p -HTL 以及 n -ETL 經由驅動電壓的降低而使得元件有更穩定的壽命。

4.4.2 p - i - n 天藍光元件

一連串的研究發現了 MADN 可以用於 p -HTL 以及 n -ETL 的 Host，但是最早 MADN 卻是應用在天藍光的主發光體上，經由和客發光體 p -bis(p - N,N -diphenyl-aminostyryl) benzene (DSA-Ph) 以及 BUBD-1 的能量轉

移可以組成高效率的天藍光元件[59]。運用這兩種結果假想可以做成一個新穎性的 $p-i-n$ OLED 元件，即全部以 MADN 為 host 的發光元件。從最基礎的天藍光元件為基礎，設計新穎天藍光 $p-i-n$ OLED 元件如下圖所示：

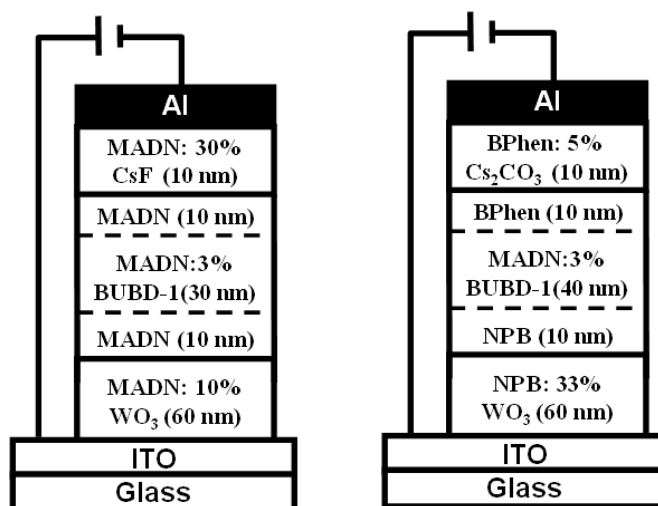


圖 37. (a)：元件 N 的結構圖。(b)：元件 O 的結構圖

元件的兩層 MADN 是當做電洞緩衝(Hole Buffer)以及電子(Electron Buffer)緩衝是避免發光層與 p 或 n 型傳輸層直接接觸，降低淬熄機率，才可再奈米結構中的發光層有效再結合。並和現常用 p -HTL(NPB:WO₃)和 n -ETL (BPhen:Cs₂CO₃) 所製成的 $p-i-n$ OLED 比較。結果如圖所示，在元件電流密度為 20 mA/cm² 時元件 N 和 O 分別為 4.7 V 和 4.2 V，在這我們可以由 BPhen 的 LUMO 為 3.0 eV 和 Al 的功函數接近來做為差異的基礎，但是在效率方面分別為 8.6 cd/A (5.7 lm/W)以及 8.1 cd/A (6.0 lm/W)顯示了兩種元件在電

流效率以及能量效率上已經可以到相同的標準。但是元件 N 最大的好處在於元件內部沒有任何的介面存在，在穩定度方面因為沒有任何載子累積在介面上造成的元件壽命會比較好，在下面將元件 N 及 O 初始亮度調整成 3000 cd/m^2 ，在此條件元件 N 的驅動電流為 37 mA/cm^2 、元件 O 為 38 mA/cm^2 為並比較其半衰期。在量測的結果中元件 O 經過 200 小時其亮度已經降至初始亮度的一半；元件 N 再經過 500 小時的驅動後亮度仍保持在初始亮度的 70%，依此驅勢元件的半衰期可在 1250 小時，而這個壽命也遠優於元件 O，由此可知無介面存在的 OLED 元件卻實可以在壽命上有所優勢。

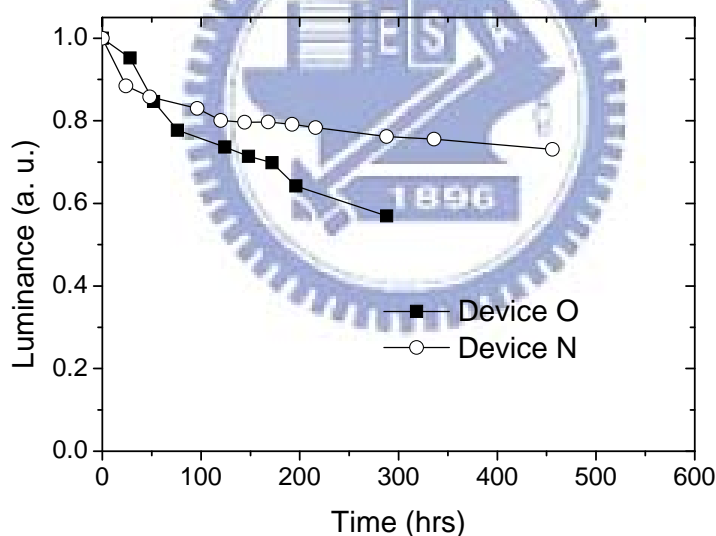


圖 38. 元件 N 與 O 的壽命比較圖。

4.4.3 *p-i-n* 白光元件

一般的白光 OLED 組成在第一章導論時已被許多研究單位提出，然而利用 4.4.2 小節中 *p-i-n* 天藍光 OLED 結構為基礎，是否可建立起以 MADN

為 Host 的白光結構？首先，OLED 自發光特性在色彩學上需依照顏色的加法性，兩種顏色的加法後所得到的顏色在 C.I.E_{x,y} 1931 座標上的兩個色點所連成線的中間。由於天藍光光色在 C.I.E_{x,y}=(0.16, 0.31)，搭配橘光光色可合成白光。在客發光體材料上選用昱鐳光電的橘光客發光螢光材料 EY-53 摻雜到 MADN 內配成白光。元件結構及能階圖如圖所示：

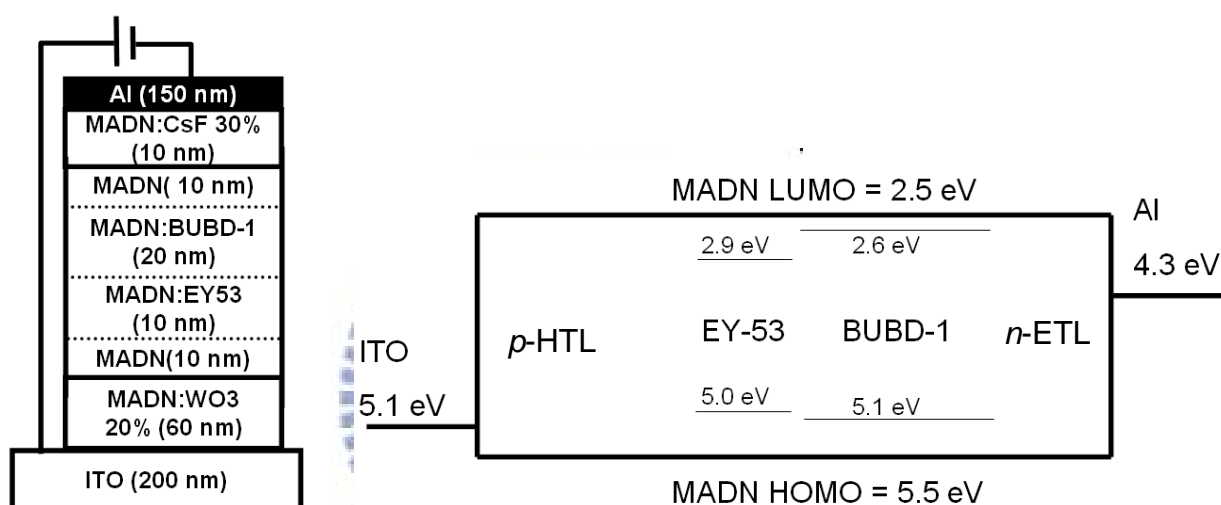


圖 39. 左：元件 P 的結構圖以及；右：能階圖。

元件在驅動電流 20 mA/cm^2 時，亮度 1800 cd/m^2 並得到很低的驅動電壓 (4.5V)，高效率 (6.3 lm/W) 且光色為 $\text{C.I.E}_{x,y}=(0.38, 0.40)$ ，演色性指數 (CRI) 為 67。量測壽命半衰期在起始電流為 20 mA/cm^2 時估計有 1500 小時的壽命，而在 60 mA/cm^2 時有 250 小時的壽命，推算加速因子 $n=1.54$ ，計算在 1000 cd/m^2 為初始亮度下有 3700 小時壽命，在 500 cd/m^2 為初始亮度下有 10800 小時壽命；在初始亮度為 1800 cd/m^2 情況下，操作電壓經過 480 小

時後僅上升 0.11 V。

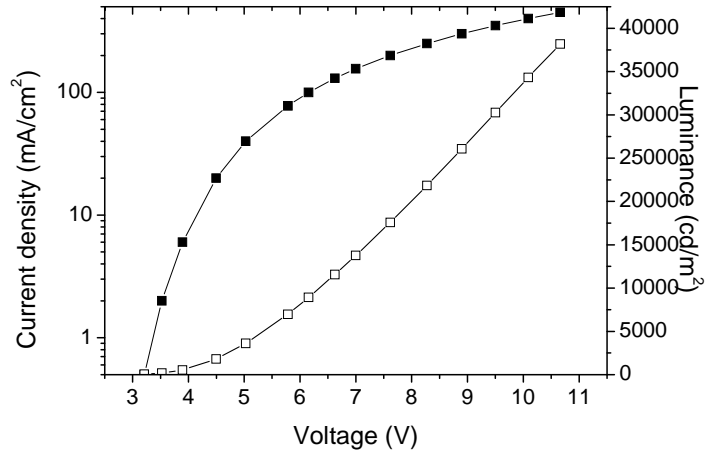


圖 40. *p-i-n* 白光元件 P 的 J-L-V 特性曲線。

表 11. 元件 P 在 20 mA/cm² 的各項特性數據。

Device	Luminance (nits)	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Power Eff. (lm/W)	CIE _{x,y}	E.Q.E (%)	CRI
P	1800	4.5	9.0	6.3	(0.38, 0.40)	3.7	67

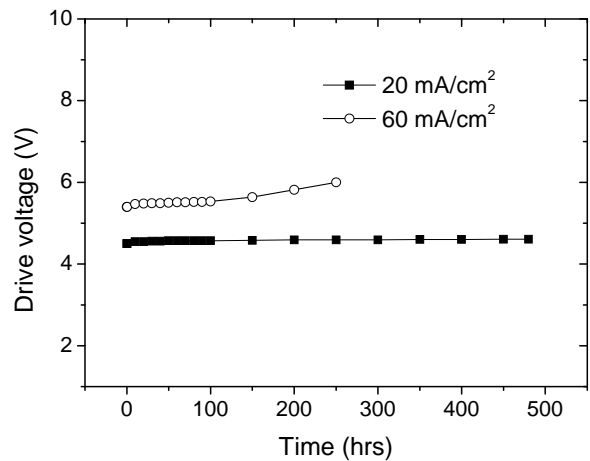
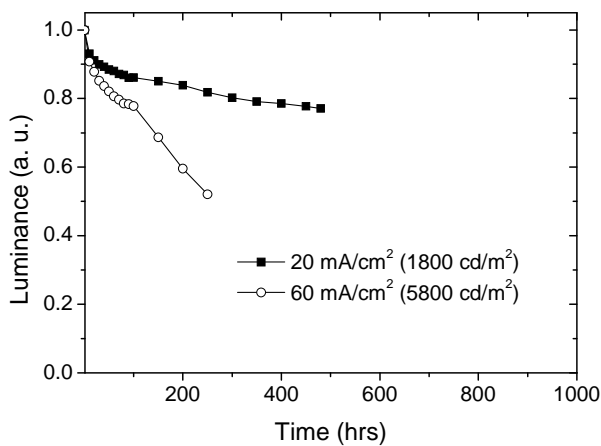


圖 41. 元件 p 在不同電流密度下的壽命半衰期跟驅動電壓特性曲線。

第五章、結論

2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)具有 *Ambipolar* 的傳輸特性且有相當良好的螢光性及薄膜穩定度，在之前的研究中皆是為天藍光主發光體材料。在此研究中利用了 *Ambipolar* 的傳輸特性優點並與 *p* 型摻雜物 WO_3 及 *n* 型摻雜物 Cs_2CO_3 、 CsF 結合成 *p* 及 *n* 型傳輸層。在物理的機制上可以有效降低從陽極(ITO)和陰極(Al)注入到 MADN 內的活化能，在 Hole-only 以及 Electron-only 的摻雜濃度的研究中在 *p* 型傳輸層以 MADN : 20% WO_3 、*n* 型傳輸層以 MADN : 30% CsF 為最佳 *p* 型及 *n* 型傳輸層。在實際 *p-i-i* 與 *i-i-n* 元件應用上能有效降低元件的驅動電壓。應用這兩種新穎性傳輸層組成的 *p-i-n* OLED 元件在 Alq_3 -based 的綠光元件上在驅動電流 20 mA/cm^2 時電壓為 4.8 V ，效率 4.6 cd/A ，與傳統 Alq_3 -based 的綠光元件相比可知道電洞以及電子從陽極及陰極注入的能障皆有降低，在穩定度方面在初始亮度 100 cd/m^2 其壽命可以高達 $79,000 \text{ hours}$ 。這表示以新穎性 *p* 型傳輸層以及 *n* 型傳輸層經由驅動電壓的降低而使得元件有穩定的壽命。另外結合 MADN 本身為天藍光主發光體的特性與 *p* 型傳輸層以及 *n* 型傳輸層結合可以得到一個元件內無界面的 OLED 元件，元件電流密度為 20 mA/cm^2 時驅動電壓 4.7 V ，效率方面為 8.6 cd/A (5.7 lm/W)，並和常用的 *p* 型及 *n* 型傳輸層比較顯示了兩種元件在電流效率以及能量效率上已經可以到相同的標準。在穩定度方面因為沒有任何載子累積在介面上造成的元件壽命會

比較好，元件在啟始亮度為 3000 cd/m^2 情況下有 1250 小時的半衰期。最後將無介面的 *p-i-n* OLED 元件利用天藍光與橘光摻雜物組成白光 OLED 元件在驅動電流 20 mA/cm^2 時，亮度 1800 cd/m^2 並得到很低的驅動電壓(4.5V)，高效率(6.3 lm/W)且光色為 $\text{C.I.E}_{x,y}=(0.38, 0.40)$ ，演色性指數(CRI)為 67。在此成功的提出了一個新穎性的 *p-i-n* OLED 結構可以有效的降低電子與電洞的注入能障並簡易的使用在不同光色元件上，而此結構對於製程的簡化也有所幫助。



參考文獻

- 1 M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
- 2 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 3 N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Physics*, **49**, Edited by H. Ehrenreich, New York, Academic Press, 1955, pp. 1-149
- 4 S. R. Forrest, *Proceedings of IDMC'03*, Workshop, 2003, Taipei, Taiwan.
- 5 (a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* (London), **395**, 151 (1998). (b) D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 442 (1999). (c) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1622 (2001). (d) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
- 6 J. Liu, L. N. Lewis, T. J. Faircloth and R. Duggal, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 223509 (2006).
- 7 <http://www.amazon.com/>
- 8 J. Kido, K. Hongawa, K. Okutama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815(1994).
- 9 C. Hosokawa, E. Eida, M. Matuura, F. Fukuoka, H. Nakamura, and T.

Kusumoto, *SID Digest*, 1037(1997).

- 10 K. O. Cheon, and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1738(2002).
- 11 P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim, G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, *Journal of the SID*, 13/5, 393, (2005)
- 12 C. Ganzorig, M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.*, **77**,4211(2000)
- 13 D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, B. Francois, *Appl. Phys. Lett.*, **67**,1659 (1995)
- 14 F. Huang, A. G. MacDiamid, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2415 (1997)
- 15 J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 729(1998)
- 16 A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2147 (1998)
- 17 Y. Yamamoto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**, 1887 (1979)
- 18 T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Proceedings of IDMC'03*, p.413, Feb. 18-21, 2003, Taipei, Taiwan.
- 19 C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen and J. F. Chen, *Jap. J. Appl. Phys.*, **43**, 6418 (2004)
- 20 H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. Kena-Cohen, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **18**, 339 (2006)
- 21 B. Maenning, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, *Phys. Rev.*, **64**, 195208 (2001)

-
- 22 W. Gao, A. Kahn, *Org. Electr.*, **3**, 53 (2002)
- 23 K. Harada, A. G. Werner, M. Pfeiffer, C. J. Bloom, C. M. Elliott, and K. Leo, *Physical Review Letters*, **94**, 036601(2005)
- 24 J. Kido, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866 (1998)
- 25 C. I. Wu, C. T. Lin, Y. H. Chen, M. H. Chen, Y. J. Lu, C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 152104 (2006)
- 26 C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen and J. F. Chen, *Jap. J. Appl. Phys.*, **43**, 6418 (2004)
- 27 T. Y. Cho, C. L. Lin, and C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 111106 (2006)
- 28 J. Spindler, T. K. Hatwar, *Proceedings of SID'07*, p.89, May 20-25, California, USA (2007)
- 29 J. Birnstock, T. Canzler, M. Hofmann, A. Lux, S. Murano, P. Wellmann, T. Romainczyk, and A. Werner, *Proceedings of SID'07*, p.1197, May 20-25, California, USA (2007)
- 30 S. Ishihara, K. Masuda, Y. Sakaki, H. Kotaki, S. Aratani, *Proceedings of SID'07*, p.1501, May 20-25, California, USA (2007)
- 31 B. W. D'Andrade, M. S. Weaver, P. B. Mackenzie, H. Yamamoto and J. J. Brown, *Proceedings of SID'08*, p.712, May 18-23, 2008, Los Angeles, California, USA.
- 32 Hiroshi Kanno, Russell J. Holmes, Yiru Sun, Stephane Kena-Cohen, and Stephen R. Forrest, *Advanced materials*, **18**, 339(2006)

-
- 33 P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim, G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer, K. Leo, *Journal of the SID*, 13/5, 393, 2005
- 34 Ansgar Werner, Markus Burghart, Sven Murano, Oliver Schneider, Thomas Stübinger, Michael Limmert, Jan Blochwitz-Nimoth, *SID 06 Digest*, p.1099.
- 35 T. Matsushima and C. Adachi, *Thin Solid Films*, **516**, 4288 (2008).
- 36 J. K. Yang, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 2 (2008).
- 37 M. Y. Lai, *et al*, *Angew Chem.*, **120**, 591 (2008).
- 38 G. G. Malliaras and J. C. Scott, *ibid*, **83**, 5399 (1998).
- 39 (a) T. Wakinmoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron. Devices*, **44**, 1245 (1997). (b) C. Ganzorig, K. Suga, M. Fujihira, *Mater. Sci. Eng.*, **B85**, 140 (2001). (c) Y. T. Tao, E. Balasubramaniam, A. Danel, B. Jarosz, P. Tomasik, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1575 (2000). (d) M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, T. Obara, K. Furukawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Proceedings of SID'05*, p.1652, May 22-27, 2005, ^{Boston}, USA. (e) S. A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2160 (1996). (f) E. W. Forsythe, M. A. Abkowitz, Y. Gao, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3948 (2000).
- 40 H. Tsuji, C. Mitsui, Y. Sato, and E. Nakamura, *Adv. Mater.*, **21**, 1 (2009).
- 41 J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **80** 3201 (2002).
- 42 J. Shi, EP 1,156,536 (2001).

-
- 43 M. T. Lee, Y. S. Wu, H. H. Chen, C. T. Tsai, C. H. Liao, and C. H. Chen, *Proceedings of SID'04*, p.710, May 23-28, 2004, Seattle, Washington, USA.
- 44 S. C. Tse, S. K. So, M. Y. Yeung, C. F. Lo, S. W. Wen and C. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, **422**, 354 (2006).
- 45 W. J. Shen, B. Banumathy, H. H. Chen, C. H. Chen, *Proceedings of the International Display Manufacturing Conference*, p.741, Feb. 18-22, 2003, Taipei, Taiwan.
- 46 S. A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2160 (1996).
- 47 (a) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 807 (1994). (b) Y. Hamada, N. Matsusue, H. Kanno, H. Fujii, T. Tsujioka, H. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **40**, L753 (2001). (c) D. Heithecker, A. Kammoun, T. Dobbertin, T. Riedl, E. Becker, D. Metzdorf, D. Schneider, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4178 (2003).
- 48 (a) Y. Yang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1245 (1994). (b) Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **87**, 171 (1997).
- 49 J. J. Kim, D. S. Leem and J. H. Lee, *Proceedings of SID'09*, p.491, May 31-June 5, 2009, San Antonio, USA.
- 50 T. Hsieh, C. C. Chang, J. F. Chen, and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 103510 (2006).
- 51 P. A. Serena, J. M. Soler, N. García, *Phys. Rev. B*, **37**, 8701 (1988).
- 52 C. Ganzorig, K. Suga, M. Fujihira, *Mater. Sci. Eng.*, **B85**, 140 (2001).

-
- 53 T. M. Brown and R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, T. Butler, and J. H. Burroughes, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.*, **93**, 6159 (2003).
- 54 J. Kido, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866 (1998).
- 55 G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **89**, 4986 (2001)
- 56 陳怡靜、黃孝文、陳金鑫, *Proceedings of Taiwan Display Conference (TDC'04)*, p.336, June 10-11, 2004, Taipei, Taiwan.
- 57 T.Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, and H. Mizutani, *Proceedings of SID'04*, p.154, May 23-28, 2004, Seattle, Washington, USA.
- 58 S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).
- 59 M. F. Lin, L. Wang, W. K. Wong, K. W. Cheah, H. L. Tam, M. T. Lee, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 121913 (2006).

