

有機發光二極體 (Organic Light Emitting Diode, OLED) 材料系統簡介

Reporter：陳俊榮
Adviser：郭艷光 博士
Date：2004/04/06

Outline

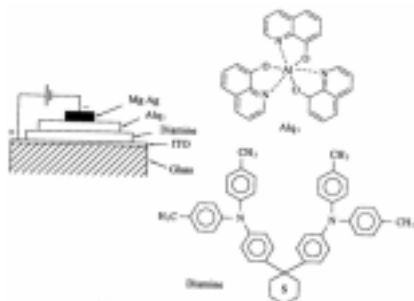
- Introduction
- OLED元件結構簡介
- OLED元件材料介紹
- 待續...

Introduction

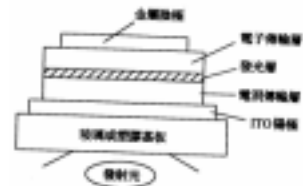
- Pope博士的研究小組於1963年，首先在偏壓400 V以上的萘單晶(Anthracene)觀察到電激發光(EL)的現象。
- 1987年美國Kodak公司Tang等人利用熱蒸鍍方式將Alq和HTM-2製成異質結構的OLED，並具有低驅動電壓和高量子效率的特性，為一大突破。
- 1990年英國劍橋大學Burroughws的研究小組發表以共軛高分子材料PPV(Poly p-phenylene vinylene)為發光層的OLED元件。

OLED元件結構簡介

1987年兩層型構造之OLED結構圖

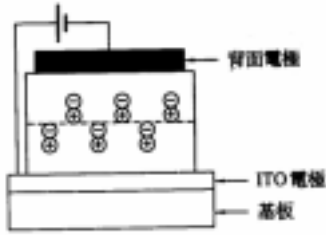


傳統式分子OLED之有機層和上下電極 所構成元件基本結構



電子傳輸層(ETL)：TPD有機材料
發光層(EML)：Alq2(Blue)和Alq3(Green)
電洞傳輸層(HTL)：TAZ有機材料
陰極：低功函數的金屬和合金(Mg-Ag、Li-Al)
陽極：薄而透明半導體性質的錫錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)

單層型有機EL元件結構

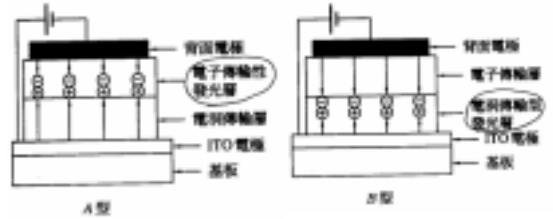


2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

7

雙層型A、B有機EL元件結構

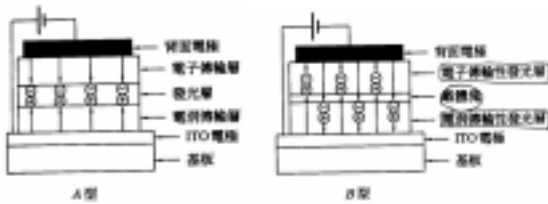


2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

8

參層型A、B有機EL元件結構



載體塊：Carrier Block

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

9

OLED元件材料介紹

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

10

OLED各層材料

材料	Green	Red	Yellow	Blue	White
低分子材料	Alq ₃ 、DPT、Alq ₃ 、Beboq ₂ 、DMQA、Coumarin6、Q、NMQ、Quinacrine	DCM-2、TMS-SiPc、DCJTb、ABTX	Rubrene	TPAN、DPAN、DPAP、Perylene(C20H12)、DPVBi、PPD、α-NPD2、b-NPD、TTBND、DCTA、TDAPTz	TTBND/ETX-1
HTL	TPAC、TPD、α-NPD、2Me-TPD、FTPD、Spuo-TPD(TAD)、t-TNATA、OTPAC、CuPc、TPTE、m-MTDATA				
ETL	Alq ₃ 、Beboq ₂ 、BND、OXD、ZnPBT、PBD、TAZ				
高分子材料	PPV、PF、MEH-PPV				
HTL	PEDOT、PAni、PVK、PTPDES				

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

11

電洞傳輸層材料(HTL)

- 電洞傳輸層材料發展重點：
 - (1)提高熱穩定性
 - (2)降低電洞傳輸層與陽極(ITO)間界面的位能差。
- 主要材料：芳香族胺基化合物為最多。
- 非晶態薄膜的安定性是影響有機EL元件之電性可靠度的因素之一。(成長均勻緻密的非晶態薄膜)
- 非晶態薄膜的安定性與玻璃轉移溫度(T_g)有直接關係，元件在操作情形下，溫度升高影響元件壽命和材料的玻璃轉移溫度特性。
- 理想有機EL元件所用之有機化合物應有如下條件：
 - (1)電洞移動率高(2)電化學安定性(3)離子化位能(IP)小(4)電子親合力(EF)小(5)玻璃轉移溫度高(6)真空蒸著性好(7)薄膜成形優等。
- 電極界面接觸不良和薄膜之不均勻將引起驅動電壓上升和發光亮度下降。

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

12

有機化合物之玻璃轉移溫度 T_g

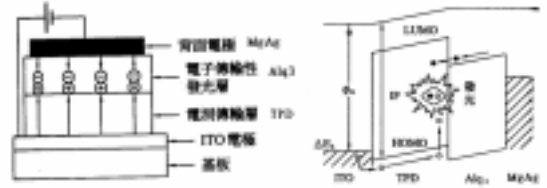
- 在聚合物材料中，有幾個相變化非常重要(1)玻璃轉移(glass transition)，(2)結晶(crystallization)，(3)熔解(melting)。
- 玻璃轉移溫度的探討觀點：
 - 結構觀點：材料由熔溶態降溫的過程，由於降溫太快或材料本身不夠規整而無法使部份甚至全部的原子排列成三度空間的有序結構。則材料由流體轉變成部份非晶質甚至完全非晶質的玻璃態結構。這個過程即稱為玻璃轉移。反之由玻璃態加溫至玻璃轉移溫度，材料亦會轉變成橡膠態。
 - 分子運動觀點：其實在上面的分子運動介紹時即已提到。玻璃態與橡膠態的分子運動差異主要是玻璃態時分子運動的規模較小。通常數個原子一起運動(一方面是因為溫度低另一方面是自由體積小)。相反的橡膠態的分子運動規模大多了。通常數十個原子、數個分子鏈一起動。
 - 物性的觀點：由於在玻璃轉移前後的結構與分子運動均有相當大的差異，因此物性上亦有很大的差異。例如玻璃態的運動過程，只有非常局部的結構有變化。因此機械強度沒有太大的變化。呈現出硬而脆的物性。而橡膠態的運動過程，結構變化的範圍較大。於是可大量變形而呈現出軟而韌的物性。

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

13

電洞傳輸層與發光層所形成典型的二層型元件結構



電洞傳輸層的基本要求：ITO陽極的費米準位和電洞傳輸層之最高占有分子軌道(HOMO)準位之間電位差值要小，以利於電洞的注入。

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

14

電洞傳輸層材料(HTL)

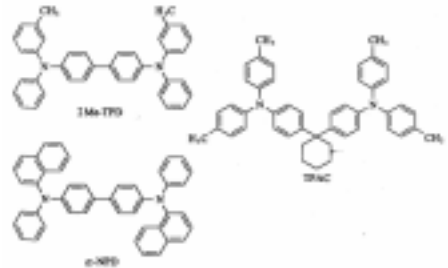
- 有機薄膜構造的變化是元件特性的致命因素。
- 薄膜構造的變化與 T_g 值的高低有關並影響其結晶。
- 發光層的Alq3其 T_g 為170°C，電洞傳輸層之TPD的 T_g 為60°C(TPD有高的電洞移動率，但 T_g 太低而元件壽命短)。
- 以TPD為基本架構而形成星狀結構之高分子m-MTDATA，其 T_g 值為75°C，若分子構造更進一步增大，可能提高為100°C以上。
- 最近報導顯示利用2個Spiro結合TPD構造其 T_g 可高達140°C的Spiro-TPD新化合物。
- 另有研究人員表示使TPD進行多量化聚合反應而形成多量TPD可使 T_g 提升至145°C(五量體TPD)，考量成膜性，四量體TPD(TPTE)的特性較佳且 T_g 為130°C。

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

15

一般電洞傳輸層有機材料(1)

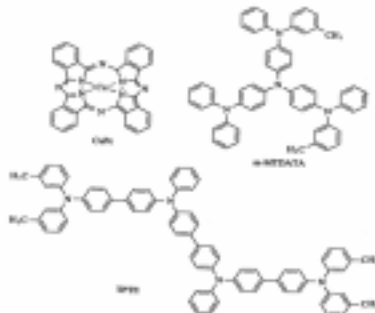


2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

16

一般電洞傳輸層有機材料(2)

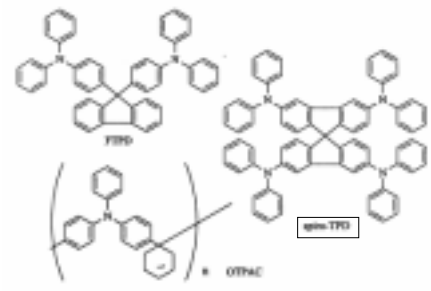


2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

17

一般電洞傳輸層有機材料(3)

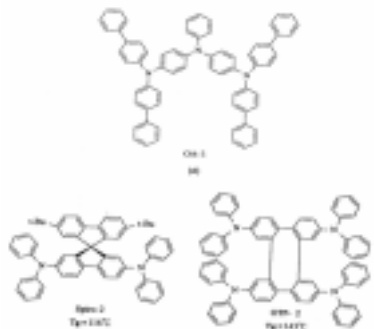


2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

18

一般電洞傳輸層有機材料(4)



2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

19

電洞傳輸層材料特性探討

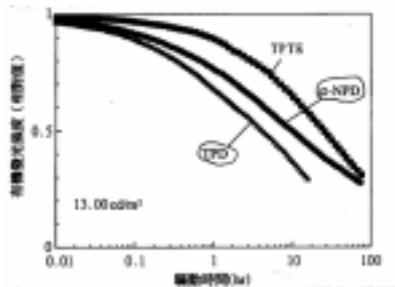
- ✦ 有機EL元件的壽命與電洞傳輸層材料的 T_g 值有直接的關係。
- ✦ 若發光層為Alq3，電洞傳輸層分別為TPD與 α -NPD，則使用壽命以 T_g 值高的 α -NPD較長。
- ✦ 改良結構：在電洞傳輸層和ITO層間插入耐熱性及安定性高的Cu-Phthalocyanines (CuPc)有機層，則元件的壽命均有所改善。
- ✦ 材料改良：以萘基(Naphthyl, $G_{10}H_7$)為末端基之TPTE可使 T_g 值達到147 °C而有較長之壽命。

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

20

在高電流驅動下，以TPD、 α -NPD和TPTE所構成三種不同元件的亮度變化關係



2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

21

電洞傳輸層的離子化位能(Ionization Potential, IP)對元件特性之影響

- ✦ IP值低的有機材料可以得到較高的電洞移動率。
- ✦ 電洞傳輸層的IP值小則與ITO費米準位(Fermi Level)的差值較小，使電洞易於傳輸。
- ✦ ITO的功函數約為4.5~5.0 eV，而代表性的電洞傳輸材料之IP值約為5.4 eV。
- ✦ 低IP值材料：m-MTDATA、四量體TPTE及CuPu等。
- ✦ 良好的電洞傳輸層材料特性(1)高 T_g 值(2)高電子親和性(3)低IP值。

2004/04/06

國立彰化師範大學藍光實驗室 陳俊榮

22

待續.....