高效率白光有機發光元件技術

Advanced Technology for High-Efficiency White OLED

李孟庭[1]、朱妙采[2]

工研院材化所(MCL/ITRI) [1]研究員、[2]助理工程師

有機發光元件應用於照明上，具有一些傳統照明技術所無法實現的應用，例如：大面積、面光源、透明性、可撓曲性、無紫外光和無汞金屬元素等。隨著磷光有機材料、光取出技術、摻雜載子傳輸層技術的持續發展，OLED的發光效率已可達100 lm/W，逐步實現在照明上的應用。

OLEDs possess properties, such as large-size, flat shape, transparency, flexibility, ultraviolet-free and mercury-free, which were not realized by the traditional lighting sources. As the performances of phosphorescent material, out-coupling and doping carrier transport layer technique, continued to improve, the power efficiency of OLED already achieved 100 lm/W which progressively allowed OLED for lighting utilization in the near future.

關鍵字/Key Words

有機發光元件(organic light-emitting device；OLED)、照明(lighting)、白光(white light)

一、能源危機--新照明技術

根據經濟部能源局的統計，台灣一年總用電量為2,214億度，而用於照明部分佔總用電量的12%，約每年260億度，若僅計算政府單位，照明用電量更佔年總用電量的26%。因此，為因應全球能源日趨短缺，響應節能減碳的潮流，政府推動「585白熾燈汰換計畫」，預計以5年時間，將低發光效率的白熾燈汰換為省電燈泡或其它高效率燈具，估計每年將可省下8億度電。不過，除了以汰換白熾燈來達到節能的效果，更積極的作法就是發展具有高發光效率的新照明技術。

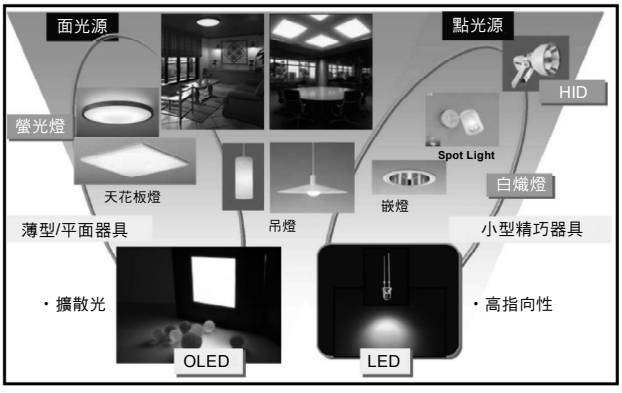
二、OLED照明光源之特性與優勢

目前兩大備受矚目的新照明技術，一為有機發光二極體(OLED)，其二為無機發光二極體(LED)。兩者最大的差異在於OLED本質為一平面且擴散性的光源，而LED則為點且指向性的光源。因此，日本松下電工高新技術開發研究所技術總監、兼任日本大阪大學特聘教授的菰田卓哉表示，兩者新照明技術可朝向「OLED取代螢光燈，LED取代白熾燈」的定位推進開發(**圖一**)。他認為與其勉強讓點光源的LED實現面發光，倒不如直接採用OLED來得方便。

除了上述光源本質特性的不同外，OLED還具備許多目前照明設備所無法實現的特性及應用。(1)高演色性(color rendering index；CRI)：由於有機材料本質具有寬廣的放光範圍(半波峰寬>60nm)，透過多種顏色的有機發光材料組成，能輕易拼湊出涵蓋整個可見光區域的光源(**圖二**)。以此光源照射於物體上，更能夠忠實呈現物體的顏色，可應用於美術館或珍貴珠寶的展示上；(2)可撓曲性：OLED可製作於具撓曲特性的塑膠或是不鏽鋼基板上，使其可應用於任何型式的表面上，而且塑膠不像玻璃有碎裂的問題，可提升燈具的安全性(**圖二**)；(3)透明性：將OLED元件中原本的反射金屬陰極，改由厚度較薄的金屬或以透明電極(例如ITO)取代，則可製作成具有可穿透性的OLED元件。可將其應用於建築物的窗戶上，白天接受外界的日光，晚上則使用OLED作為照明(**圖二**)；(4)環境優化：由於OLED不具有紫外光的波長，也不使用汞金屬元素，所以對於人體及環境皆不具傷害性，是符合企業追求的綠色科技發展方向。

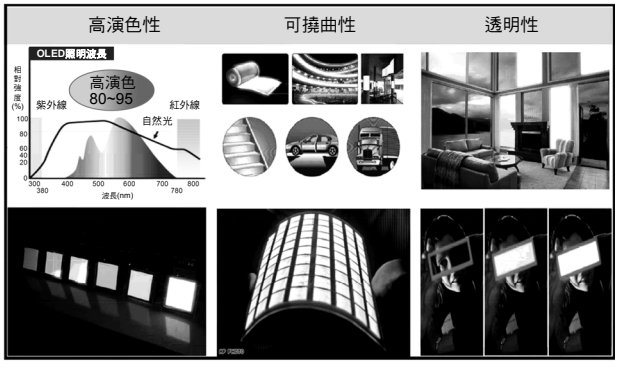
三、實現OLED照明--高發光效率

為使OLED照明能真正進入實用化，提升OLED發光效率是首要重點。相較於現有的照明技術(**圖三**)，OLED目前的效率仍不及螢光燈或LED。然而根據理論的推算，OLED的發光效率有達到200 lm/W的潛力；然而目前所發表的OLED發光效



(來源：Panasonic, FineTech 2009)

▲圖一　OLED和LED照明技術應用領域分野



(來源：工研院材化所整理)

▲圖二　OLED照明光源特性及應用

率普遍約在40~70 lm/W，仍有相當的成長空間。OLED的發光效率正比於元件的內部量子效率(internal quantum efficiency；IQE)乘上光取出效率($\eta_{outcoupling}$)除以操作電壓(voltage；V)。而內部量子效率取決於載子再結合率(γ)、激發子生成率($\eta_{exciton}$)和材料量子效率($\eta_{material}$)的乘積(**圖四**)。

要提升OLED的發光效率，可從**圖四**的公式找到方向。(1)激發子生成率($\eta_{exciton}$)：假設載子再結合率(γ)和材料量子效率($\eta_{material}$)皆能最佳化達100%；但當電子、電洞在有機分子再結合後，因電子自旋對稱方式的不同，產生兩種激發態的形式。一種是非自旋對稱(anti-symmetry)的激態電子，形成的單重激發態(singlet)形式佔25%，會以螢光的形式釋放出能量回到基態。另一種為自旋對稱(spin-symmetry)的激態電子，形成的三重激發態(triplet)形式佔75%。然而，從量子力學的角度來看，三重激發態回到基態的過程，會在基態產生一對自旋方向相同的電子，此違反了「鮑利不相容原理」(Pauli exclusion principle)在同一層能階中的電子對自旋方向必須是相反的，而無法順利回到基態。所以將75%的三重激發態使用於放光上，將可大幅提升OLED元件的內部量子效率；(2)提升光取出效率($\eta_{outcoupling}$)：根據推算OLED的光取出效率約僅有17~25%，主要是因為有機材料的折射率(n~1.8)和玻璃基材(n~1.5)間，及玻璃基材和空氣間(n~1.0)的落差過大所致。提升光取出效率，將能有效大幅提升OLED的發光效率；(3)降低操作電壓：越低的操作電壓就能有越高的發光效率，然而一般有機材料皆為不導體，提升有機材料的導電度及對載子的傳輸速率，將可大幅降低操作電壓並提升OLED的發光效率。另外，降低電極與有機材料間的注入能障，也能有效降低元件的操作電壓。

照明光源		發光效率(lm/W)	演色性	壽命(hr)
白熾燈		10~15	>90	1,000
螢光燈		40~80	70	10,000
LED		>80	80	>10,000
OLED		64	>90	10,000

(來源：工研院材化所整理)

▲圖三　OLED和現有照明技術之比較

OLED發光效率：

$$\eta_{power\ efficiency} \propto \frac{IQE \times \eta_{outcoupling}}{V}$$

$\eta_{outcoupling}$：光取出效率

$$IQE = \gamma \times \eta_{exciton} \times \eta_{material}$$

γ：載子再結合率

$\eta_{exciton}$：激發子生成率

$\eta_{material}$：材料之量子效率

▲圖四　影響OLED元件發光效率之因子

四、提升激發子生成率--磷光有機材料

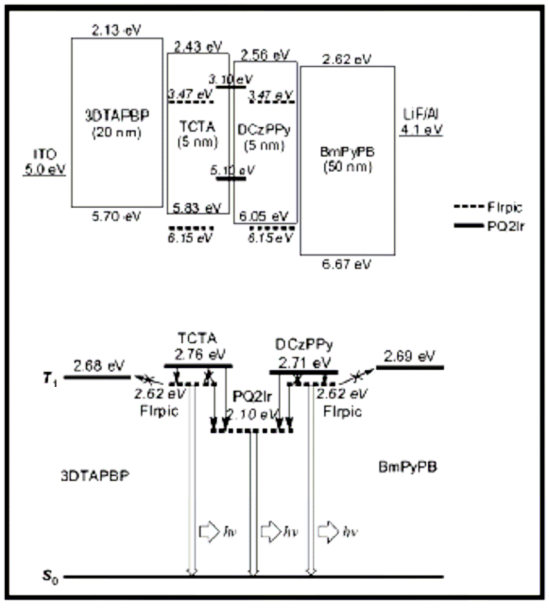
1998年，美國普林斯頓大學的Baldo和Forrest教授等人發現三重態磷光可以在室溫下被利用[1]，透過具有重金屬原子(如：Ir、Pt、Os)等有機金屬錯合物，強烈的自旋軌域偶合作用(spin-orbital coupling)造成單重激發態與三重激發態的能階互相混合，使原本被禁止的三重態能量，能以放磷光的形式緩解至基態。透過

使用含有重金屬的磷光有機材料，可使OLED元件的內部量子效率達到100%的使用。

(一)全磷光OLED元件

近年來，許多高發光效率白光OLED的發表皆是採用全磷光有機材料製作而成，例如：2008年日本城戶實驗室[(2)]透過一藍色磷光材料(FIrpic)和一黃色磷光材料(PQ2Ir)，在可供照明使用的操作亮度1,000cd/m^2下，發光效率可達44 lm/W，操作電壓為3.84V，色度座標為(0.335, 0.396)、演色性為68。如此的高發光效率，除了可歸因於使用磷光有機材料外，另外就是元件的設計。其利用具有高三重態能階的電洞和電子傳輸材料(**圖五**)，其能有效地將激發子侷限在發光層中，因此可縮小發光層的厚度，以得到較低的操作電壓。第二，其利用兩種不同載子傳輸屬性的有機材料作為主發光體，其中TCTA具可傳輸電洞載子的特性，而DCzPPy具有可傳輸電洞和電子的雙載子傳輸特性，如此可有效擴大載子再結合區域，提升載子利用率。然而，這些使用全磷光有機材料所組成的白光OLED元件，鮮少有報導相關的壽命數據，主要是因為藍色磷光有機材料的穩定性不佳，例如FIrpic之壽命約僅有數百至數千小時而已。

不過，日本Konica與Minolta兩公司在合併之前的1999年，Konica內部就已經開始對OLED於照明應用上進行研發。當時雖然有機材料的主流是穩定性較高的螢光材料，但該公司斷定如欲用於照明用途，螢光材料的效率仍過低，因此開始著手磷光材料的研究。特別將未能取得研發進展的藍色磷光有機材料作為開發重點，透過對5,000種化合物的特性進行理論計算，決定材料設計的方向。終於在2007年SID年會上發表具高效率且長壽命的全磷光白光OLED元件，在可供照明使用的操作亮度1,000cd/m^2下，其發光效率達64 lm/W，操作電壓為3.6V，色度座標為(0.37, 0.42)、相對色溫為4,500K，而壽命可達10,000小時[(3)]。優異的元件性質可歸因於以下幾點：(1)高效率及高穩定性的藍色磷光有機材料：透過該公司所開發的藍色磷光有機材料KMDB-342，相較於熟知的FIrpic，雖然外部量子效率並無明顯的差異，分別為17%和16%，但在穩定性方面，KMDB-342具有16,000小時，而FIrpic卻僅有<100小時，如**圖六(a)**；(2)增加載子再結合率之發光層技術：該元件中所使用的紅光材料對於載子的捕捉能力不佳，因此在紅光發光層中導入另一個能有效捕捉載子的有機分子，並提供有效的能量轉移至紅光有機材料上，如**圖六(b)**；(3)低操作電壓：透過摻雜的方式於



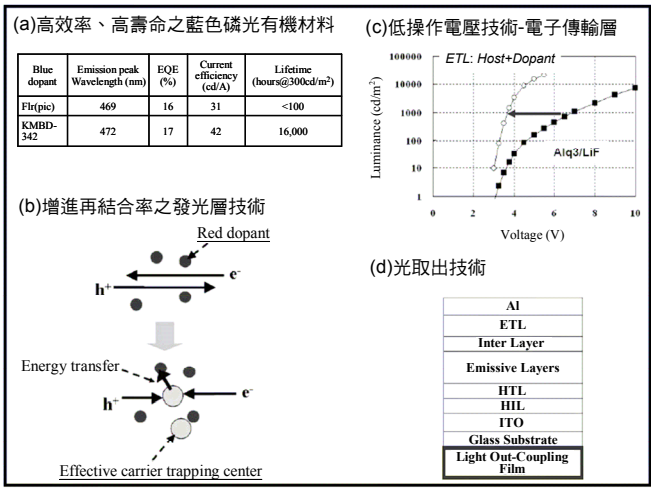
(來源：Advanced Material 2008)

▲圖五　日本城戶實驗室所發表的高效率全磷光白光OLED元件架構示意圖

電子傳輸材料中，達到降低操作電壓的目的，如**圖六(c)**；(4)光取出技術：透過貼附一光學膜於玻璃基板的表面上，如**圖六(d)**，能有效提升發光效率約1.6倍。

(二)混合型(hybrid)螢光/磷光OLED元件

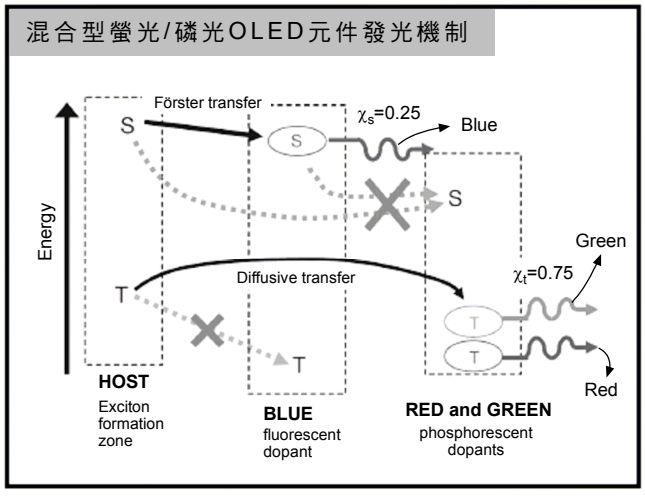
要合成出一個具高效率且高穩定性的藍色磷光有機材料並不容易，如果可以用較穩定的藍色螢光材料來取代，將有助於提升元件的壽命。然而，螢光材料中75%的三重態激發子並不能被使用，因此會大幅降低元件的內部量子效率。2006年美國普林斯頓大學的Sun和Forrest教授提出一全新的OLED元件架構[4]，如**圖七**所示。其希望電洞、電子在主發光體上再結合所產生的單重態和三重態激發子，可分別以不同的路徑：(1)Förster能量轉移給藍色螢光材料；(2)藉由三重態激發子較長激發態壽命的特性(在發光層中擴散距離達100nm)，可擴散至綠、紅色磷光材料發光層被使用，達到100%的元件內部量子效率。



Blue dopant	Emission peak Wavelength (nm)	EQE (%)	Current efficiency (cd/A)	Lifetime (hours@300cd/m²)
Flr(pic)	469	16	31	<100
KMBD-342	472	17	42	16,000

(來源：SID 2007)

▲圖六　日本Konica Minolta公司之白光OLED元件技術



(來源：Nature 2006)

▲圖七　混合型螢光/磷光OLED元件發光機制示意圖

在製作混合型螢光/磷光OLED元件時，要注意幾項設計重點：(1)所有的載子須在藍色螢光發光層再結合，因此所使用的磷光材料不能造成載子的捕捉；(2)由主發光體所產生的單重態激發子須馬上被藍色螢光材料給吸收；(3)螢光和磷光發光層間須具有一緩衝層，以防止藍色螢光材料所產生的放光，再以Förster能量轉移方式到較低能階的磷光材料上。**表一**整理部分已發表的混合型螢光/磷光白光OLED元件性質。由於製作混合型白光OLED元件，材料皆須謹慎選擇，才能達到最佳的效益，因而增加了元件製作的複雜性，另外值得注意的是從未有人發表過相關的元件壽命資料。所以，這樣的元件架構是否真能提升元件的壽命，是值得思考的。

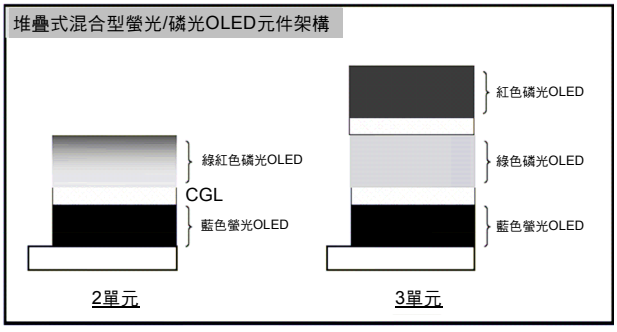
▼表一　部分已發表的混合型螢光/磷光白光OLED元件性質

緩衝層	操作亮度 (cd/m^2)	操作電壓 (V)	發光效率 (lm/W)	色度座標	演色性	參考文獻
CBP	500	–	23.8*	(0.38, 0.40)	85	4(a)
TCTA:TPBi	100	2.95	17.4	(0.47, 0.42)	85	4(b)
4-NPB	1,000	–	37.5*	(0.44, 0.47)	86	4(c)
未公開	1,000	4.0	21.4	(0.32, 0.32)	–	4(d)

*Total power efficiency

(三)堆疊式混合型螢光/磷光OLED元件

簡化混合型螢光/磷光OLED元件的製作，可以透過堆疊式元件架構來達到，分別將螢光材料與磷光材料製作於不同的OLED單元中，如此可免除繁複的緩衝層設計及材料的選擇，如**圖八**所示。另外，透過堆疊式元件架構，可大幅增加有機膜層的總厚度，對於元件的壽命及大面積製作時的均勻性，皆能有很顯著的改善。**表二**整理部分已發表利用堆疊式元件架構所製作的混合型螢光/磷光白光OLED元件性質。



(來源：工研院材化所整理)

▲圖八　堆疊式混合型螢光/磷光白光OLED元件架構示意圖

五、提升光取出效率

根據推算OLED的光取出效率約僅有17~25%，主要是因為有機材料的折射率(n~1.8)和玻璃基材(n~1.5)間，以及玻璃基材和空氣間(n~1.0)的落差過大所致。透過理論計算[6]，可將OLED元件中的光分佈(**圖九**)分為四個區域：(1)air mode：就是人眼可觀測到由OLED元件內部所放出的光約~20%；但該出光的比例會隨著元件中發光層距離陰極位置而有所改變；(2)substrate mode：由玻璃基板到空氣間的光比例約~30%；(3)organic mode：由有機膜層到玻璃基板間的光比例，約佔~30%；(4)因金屬表面產生的電漿子(plasmon)效應或吸收，造成的光損失約佔~20%；所以若能將substrate和organic mode中60%的光取出，將能大幅提升OLED元件的發光效率。

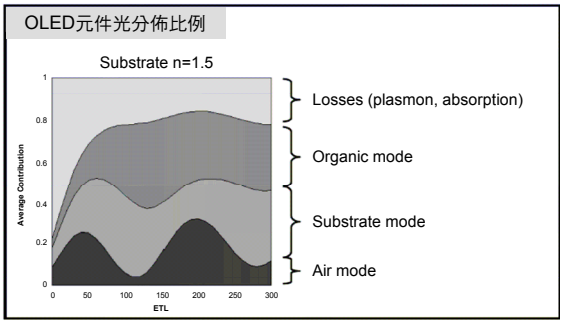
(一)Substrate Mode：**微透鏡陣列**(microlens array；MLA)、**光學膜**

OLED元件中substrate mode的光，主要是因為玻璃基板的折射率(n=1.5)遠大於空氣的折射率(n=1.0)，因此在界面會產生全反射，使光無法透過基板出來。所以最簡單的方法就是在玻璃基板表面貼附上一具有凹凸的微透鏡陣列，如**圖十**所示，藉由改變臨界角度

▼表二　部分已發表的堆疊式混合型螢光/磷光白光OLED元件性質

堆疊元件個數	發光層設計	操作亮度 (cd/m^2)	操作電壓 (V)	發光效率 (lm/W)	色度座標	壽命(hr)	參考文獻
2	螢光藍/磷光紅綠	1,000	6.2	25	(0.33, 0.35)	10,000	5 (a)
2	螢光藍/磷光紅綠	1,000	5.9	30	(0.34, 0.40)	30,000	5 (a)
3	螢光藍/磷光綠/磷光紅	1,000	9.1	38*	(0.43, 0.43)	100,000	5 (b)

* 光取出技術



(來源：Novaled, SID 2008)

▲圖九 OLED元件內部光分佈理論計算

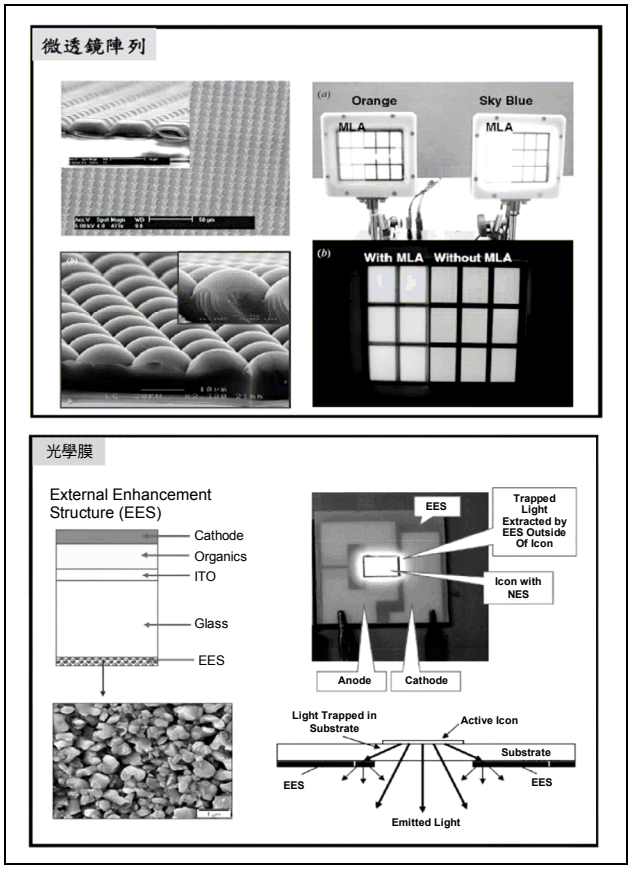
(critical angle)，增加光取出[7]。另外，也可在玻璃基板表面貼附上一具有不同大小顆粒且散亂分佈的光學膜，如圖十所示。藉由光打到顆粒產生的散射改變光的路徑，增加光取出[8]，以上方式大約可增加1.5倍的發光效率。藉由貼附光學膜於OLED玻璃基板表面，製程非常簡單且能顯著的提升發光效率，所以目前有意投入OLED照明生產的公司大多採用此方法來增加光取出效率，如：Panasonic、Konica Minolta及Lumiotec等。

(二) Organic Mode：low-index grid(LIG)、高折射率基板、光學膜

若要更提升光取出效率，就要想辦法讓有機材料到基板的光變多，也就是要降低organic mode的光捕捉。2008年美國密西根大學的Sun和Forrest教授[9]，提出在ITO表面上以具有低折射率的材料形成網狀的格線，如圖十一所示。經過模擬的計算，當格線由越低的折射率材料組成時(n~1.0)，越能增加光的出光率。另外，搭配在玻璃基板外貼附一微透鏡陣列，整體的光取出效率更能達到3.4倍，如圖十一所示。然而，實際應用上並不容易找到如此低折射率的材料，筆者以SiO_2為LIG的材料，其折射率相當於玻璃基板($n_{LIG}=n_{sub}$= 1.45)，進行實際的白光OLED元件製作。於ITO表面鍍上LIG，元件的外部量子效率約可提升1.3倍；於ITO表面貼附微透鏡陣列，約可提升1.7倍。而同時將LIG和微透鏡陣列應用於元件中，則可提升達2.3倍，如圖十一所示。

另外，2009年德國德列斯登的Reineke和Leo教授[10]，提出直接使用具有高折射率的玻璃基板(n=1.78)，使有機材料到基板的折射率沒有落差，降低organic mode的光損失。從實驗結果可以得知，當比較不同折射率的玻璃基板，高折射率基板相較於一般玻璃基板，僅提升發光效率約1.1倍而已；而僅使用半圓形光取出裝置於玻璃表面上，則可以提升1.8倍。但同時將半圓形光取出裝置應用於具高折射率基板的元件上，則可大幅提升2.4倍，發光效率達81 lm/W。

從上述兩個例子可發現，僅修飾ITO表面或是使用具高折射率的玻璃基板，對於提升OLED整體的光取出是有限的。主要是因為這些方式雖可降低organic mode的損失，但若無法改善substrate mode的出光，大部分的光還是會被捕捉在元件內，所以必須同時改善organic和substrate mode，才能大幅提升光取出效率。不過，2008年美國柯達公司以一具有不同大小顆粒且散亂分佈的光學膜，將其置於基板與ITO電極間，就能有效提升光取出效率達2.3倍，如**圖十二**所示。

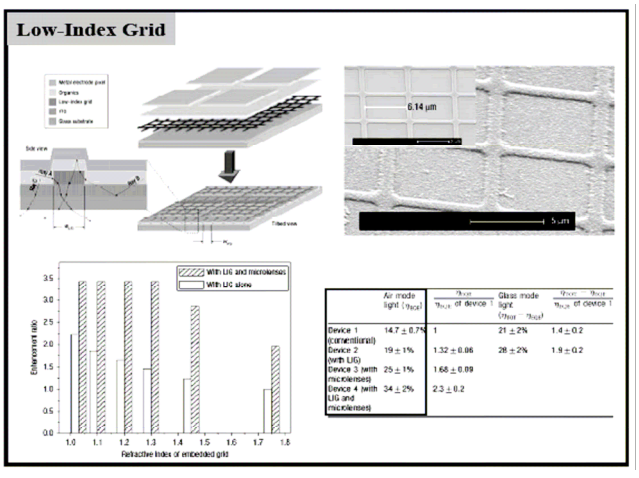


(來源：J. Micromech. Microeng. 2008和Kodak, SID 2008)

▲圖十　光取出技術：微透鏡陣列、光學膜改善OLED中substrate mode光取出

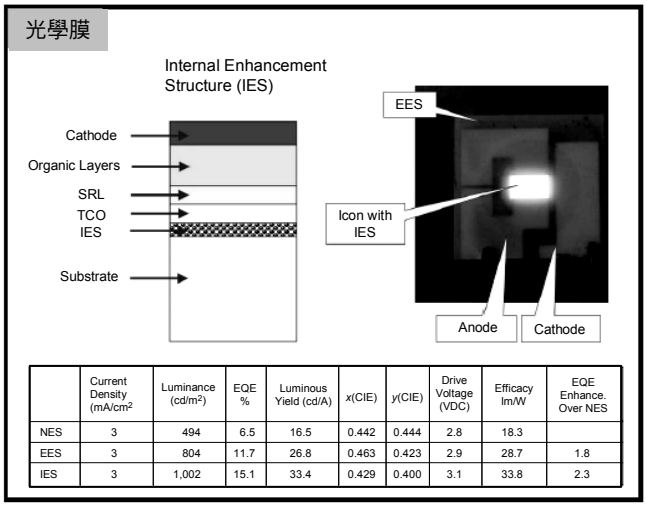
六、降低操作電壓—*p*和*n*摻雜載子傳輸層技術

越低的操作電壓，就能有越高的發光效率。一般的有機材料皆為不導體，而且電極與有機材料間通常存在著很大的能障，這都是造成元件有高操作電壓的原因。而這些問題可以透過*p*和*n*摻雜載子傳輸層技術，得到明顯的改善。所謂的*p*代表具有拉電子特性的分子材料(如：F_4-TCNQ)，可摻雜於電洞傳輸層中(如：ZnPc、NPB)；*n*代表具有推電子特性的分子材料(如：鹼金屬Li或是Cs)，可摻雜於電子傳輸層中(如：Alq_3, Bphen)。藉由*p*和*n*摻雜載子傳輸層技術，能有效提高載子傳輸層的導電度，並且造成電極與有機載子傳輸層界面產生能帶彎曲(band-bending)現象，使電子、電洞得以穿遂(tunneling)的注入方式，不再需要克服固有的能障，形成近



(來源：Nature Photonic 2008)

▲圖十一　光取出技術：Low-Index Grid改善OLED中organic mode光取出



	Current Density (mA/cm²)	Luminance (cd/m²)	EQE %	Luminous Yield (cd/A)	x(CIE)	y(CIE)	Drive Voltage (VDC)	Efficacy lm/W	EQE Enhance. Over NES
NES	3	494	6.5	16.5	0.442	0.444	2.8	18.3	
EES	3	804	11.7	26.8	0.463	0.423	2.9	28.7	1.8
IES	3	1,002	15.1	33.4	0.429	0.400	3.1	33.8	2.3

(來源：Kodak, SID 2008)

▲圖十二 光取出技術：光學膜改善OLED中organic mode光取出

似-歐姆介面(*quasi*-ohmic contact)。如此可使元件的操作電壓近似於發光材料的熱動力極限(即光子的能量/基本電荷)；在綠光的*pin*-OLED元件結構，理想狀況下，其操作電壓僅需2.5V，相對於傳統的OLED元件能有效大幅降低操作電壓達一半以上。不過，近年來有機材料的快速發展，許多具有高載子傳輸能力的材料被開發出。因此複雜製程的p和n摻雜載子傳輸層技術是否必要，值得進一步的思考。

七、結語

透過磷光有機材料的發現，光取出技術的研發，高載子傳輸能力的有機材料開發，使OLED的發光效率在近年有顯著的突破。許多報導都顯示出白光OLED的發光效率已可達到100 lm/W，相當於螢光燈的水準。因此，美國能源部將先前「到2025年力爭實現OLED發光效率達150 lm/W」的開發目標，大幅提前到2012年預期實現。所以，相信在不久的將來，OLED照明將帶給人類新的生活體驗。

參考文獻

1. (a) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **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).
2. S. J. Su, E. Gonmori, H. Sasabe, and J. Kido, *Adv. Mater.* **20**, 4189 (2008).
3. (a) T. Nakayama, K. Hiyama, K. Furukawa, and H. Ohtani, Proceedings of Society of Information Display, p. 1018, 2007. (b) T. Nakayama, K. Hiyama, K. Furukawa, and H. Ohtani, *Journal of the SID* **16/2**, 231, (2008).
4. (a) Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* **440**, 908 (2006).
   (b) G. Schwartz, K. Fehse, M. Pfeiffer, K. Walzer, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 083509 (2006).
   (c) G. Schwartz, M. Pfeiffer, K. Walzer, and K. Leo, Proceedings of SPIE, **6655**, 66550J-1 (2007).
   (d) M. E. Kondakova, D. J. Giesen, J. C. Deaton, L. S. Liao, T. D. Pawlik, D. Y. Knodakov, M. E. Miller, T. L. Royster, and D. L. Comfort, Proceedings of Society of Information Display, p. 219, 2008.
5. (a) L. S. Liao, X. Ren, W. J. Begly, Y. S. Tyan, and C. A. Pellow, Proceedings of Society of Information Display, p. 818, 2008. (b) J. Birnstock, G. He, S. Murano, A. Werner, and O. Zeika, Proceedings of Society of Information Display, p. 882, 2008.
6. A. Werner, C. Rothe, U. Denker, D. Pavicic, and M. Hofmann, Proceedings of Society of Information Display, p. 522, 2008.
7. H. Kwon, Y. Yee, C. H. Jeong, H. J. Nam, and J. U. Bu, *J. Micromech. Microeng.* **18**, 065003 (2008).
8. Y. S. Tyan, Y. Rao, J. S. Wang, R. Kesel, T. R. Cushman, and W. J. Begley, Proceedings of Society of Information Display, p. 933, 2008.
9. Y. Sun and S. R. Forrest, *Nature Photonics* **2**, 483 (2008).
10. S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo, *Nature* **459**, 234 (2009).