

2010 TOPCO 崇越論文大賞

論文題目

高效率、高演色性白光有機電致發光二極體

報名編號：SC0020

摘要

本研究使用五種波段的染料，分別為深藍光(MDP3FL)、天藍光(DSB)、綠光(Ir(ppy)_3)、橘紅光深(Ir(2-phq)_3)以及深紅光染料($\text{Ir(piq)}_2(\text{acac})$)搭配一間隙層 (TCTA)以及螢、磷光發光層結構，製備出在 100 cd/m^2 下效率為 23.3 lm/W ，在 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下效率為 14.3 lm/W ，演色性均為 93 之元件，為非常高演色性白光元件中，效率之世界記錄。此高演色性，除了使五種染料同時放光，其光譜幾乎涵蓋了可見光範圍。而適當厚度的中間層，能有效的平衡激子分布，控制載子的再結合區，可提高元件效率同時維持其高演色性。

關鍵字：有機發光二極體、演色性、白光效率

目錄

摘要.....	2
目錄.....	3
圖目錄.....	5
表目錄.....	7
壹、緒論.....	1
貳、文獻回顧.....	3
2-1、發光原理.....	3
2-4、白光有機發光二極體之發展.....	7
2-4.3、兩波段白光元件.....	8
2-4.4、三波段白光元件.....	10
2-4.5、四波段白光元件.....	12
2-4.6、活化雙體和活化錯合物之白光 OLED 元件.....	13
參、實驗方法.....	14
3-1、材料.....	14
3-2、蒸鍍裝置.....	15
3-3、蒸鍍源之製備.....	15
3-4、基材清洗.....	16
3-5、旋轉塗佈電洞傳輸層.....	16
3-6、元件之電路設計.....	16
3-7、負電極的製備.....	17
3-8、元件電流、電壓、亮度及演色性特性量測.....	17
3-9、演色性和電致發光 (Electroluminescent spectrum, EL spectra) 光譜之量測.....	18
3-10、能量轉換效率 power efficiency (lm/W).....	18
肆、結果與討論.....	19
4-1、三波段橘黃光有機電致發光二極體.....	19
4-2、五波段白光有機電致發光二極體.....	21

4-2.1 不同中間層厚度之五波段白光 OLED 元件結構	21
4-2.3 不同電子傳輸層對元件電流密度和效率影響	26
伍、結論	28
六、參考文獻	29

圖目錄

圖 一、有機電致發光元件之結構及能階示意圖.....	4
圖 二、電子與電洞經再結合後之能量分配及能階示意圖 ³³	5
圖 三、1931 國際照明標準委員會(Commission International de L'Eclairage)色座標 ⁴²	7
圖 四、2002 Forrest 製備雙波段、三波段白光元件結構.....	8
圖 五、2002 Forrest 製備雙波段、三波段白光元件之光譜圖.....	9
圖 六、2008 Kido 團隊使用載子和激子侷限層製備高效率白光之元件 結構.....	9
圖 七、2008 Kido 團隊使用載子和激子侷限層製備高效率白光之元件 光譜.....	10
圖 八、Leo 團隊使用深藍螢光、綠光和紅光磷光染料分子製備三波段 白光 OLED 元件能階結構圖.....	11
圖 九、p-i-n 結構搭配和摻混電子傳輸材料之中間層之白光 OLED 元件 結構圖.....	11
圖 十、雙激子侷限層之白光 OLED 元件結構圖.....	12
圖 十一、四波段白光元件 OLED 元件光譜圖.....	12
圖 十二、四波段白光元件 OLED 結構圖.....	13
圖 十三、使用鉑的活化雙體的白光 OLED 元件光譜圖.....	13
圖 十四、真空蒸鍍系統之示意圖.....	15
圖 十五、OLEDs 元件的電路及其製作流程.....	16
圖 十六、OLEDs 元件之電流-電壓-亮度(I-V-B)、電致發光光譜、CIE 色座標和演色性量測示意圖.....	17
圖 十七、三波段橘黃光 OLED 元件結構圖.....	19
圖 十八、橘黃光元件能階結構圖.....	19
圖 十九、橘黃光 OLED 元件之電致發光(EL)光譜.....	20
圖 二十、三波段橘黃光 OLED 元件光色、深藍光和天藍光單色光在 CIE1931 色坐標位置圖.....	20
圖 二十一、五波段白光 OLED 之元件結構圖.....	21
圖 二十二、五波段白光 OLED 元件之能階結構圖和本實驗所使用之主、 客體染料分子名稱及相對能階.....	21
圖 二十三、五波段白光 OLED 之 EL 光譜圖.....	23
圖 二十四、不同中間層厚度對五波段白光 OLED 之能量效率之影響	24
圖 二十五、有無中間層厚度對五波段白光 OLED 元件 EL 光譜之影響	24
圖 二十六、(a)無中間層時，電子、電洞大多數於螢光藍光層中結合放 光以及 (b)置入中間層時，幫助電洞注入磷光發光層，而阻擋電子	

進入螢光藍光層對五波段白 OLED 元件之電子、電洞分佈之示意圖.....	25
圖 二十七、使用電子傳輸性較佳的 TPBi 取代元件 II 之電子傳輸材料之五波段白光 OLED 能階結構圖	26
圖 二十八、使用 TPBi 和 Alq ₃ 電子傳輸材料對五波段白光 OLED 元件電流密度之影響.....	27
圖 二十九、不同電子傳輸層對五波段白光 OLED 元件效率之影響...	27

表目錄

表 一、不同色光之波長、HOMO-LUMO 能階差及 CIE 座標.....	4
表 三、不同中間層厚度之五波段白光 OLED 元件發光特性表.....	22
表 四、不同電子傳輸層對五波段白光元件發光特性之影響.....	26

壹、緒論

白光有機發光二極體(WOLED)具高效率、高演色性、面光源、可大面積量產等特性，使它極具潛力成為未來的固態照明光源¹⁻⁵；演色性為照明重要參數之一，照明光源之演色性，可分為非常高演色性 (CRI>90)、高演色性 (CRI>75)、中間演色性 (CRI>40)和低演色性(CRI<40)等四個範圍⁶；目前 WOLED 效率的世界記錄由 kido 教授團隊所發表，在亮度 1,000 cd/m² 下為 44 lm/W，由於使用兩波段的發光染料，演色性為 68，位於中間演色性的範圍⁷；Franky So 教授團隊利用雙發光層，分別摻雜紅、綠、藍染料，搭配激子侷限層，在 1,000 cd/m² 下，元件演色性為 79，效率為 26 lm/W⁸；Forrest 團隊以藍螢光和其互補色的紅光和綠光磷光染料，製備出內部量子效率接近 100%的元件，其 500 cd/m² 下演色性為 85，元件效率 22 lm/W⁹；Karl Leo 使用高三重態螢光分子，有效抑制 dexter 的能量轉移，製備出在 1,000 cd/m² 下演色性為 86，效率 22 lm/W 之元件¹⁰；誠如前面中間演色性到高演色性的白光元件表現，高演色性的表現需要犧牲其元件效率表現；然而，在住宅區、美術館、博物館和手術燈或醫療照明上，非常高演色性的光源為不可或缺；因此，近年來除高效率 WOLED 之研究外，亦有文獻探討非常高演色性 WOLED 之製備；Kalinowski 教授團隊以混和活化雙體和活化錯合物，製備出 500 cd/m² 下演色性為 90，效率 9 lm/W 之元件¹¹；楊教授團隊以三發光層，製備出在 1,000 cd/m² 下演色性為 91 之元件，其效率為 3.1 lm/W¹²；李昀教授團隊以深藍光磷光層搭配高三重態雙侷限層，製備出在亮度 1,000 cd/m² 下，演色性 94，效率 3.8 lm/W 之元件¹³；黃維楊與馬東閣團隊使用鉑的衍生錯合物，製備出目前演色性最高的 WOLED，演色性為 97，其元件最大效率為 5.48 lm/W¹⁴；然而，效率為照明應用上的關鍵，上述非常高演色性之 WOLED，其能量效率仍然有很大的進步空間。

本研究使用五種波段的發光染料搭配高三重態能隙間隙層以及螢、磷光發光層結構，製備出在 100 cd/m² 下效率為 23.3 lm/W，在 1,000 cd/m² 下效率為 14.3 lm/W，演色性均為 93 之元件，為非常高演色性 OLED 元件中，效率之世界記錄；本研究中，元件之高演色性可歸因於五種染料同時放光，而得到寬廣的電致發光光譜；除了採用深紅光染料，更使用了螢光深藍光染料；原因在於磷光深藍光染料，不易找到匹配的高能隙主體來驅動，且

材料的穩定性不佳；相較於磷光，螢光材料光色可更深藍，且壽命較佳；另外，元件結構設計中，間隙層的使用，更能有效的平衡激子分布，控制載子的再結合區，可提高元件效率同時維持其高演色性。

貳、文獻回顧

2-1、發光原理

圖六為最基本的 OLED 結構，由上下兩層電極夾住有機薄膜的三明治結構，由於必須讓發出的光穿透元件，所以至少有一方的電極必需使用透明電極，如 ITO；由於發光機制為載子注入型（carrier injection type），當施加一正向偏壓於正負電極時，在正負電極產生的電洞與電子，會分別注入有機材料的最高填滿分子軌域（highest occupied molecular orbital, HOMO），與最低未填滿分子軌域（lowest unoccupied molecular orbital, LUMO）能階能階(圖六)；又因外加電場造成的電位差，使電荷載子在有機薄膜中移動結合，而在發光層中產生激子（exciton），亦或是釋放出激態能量（excited energy）；此激子會再激發發光層中的發光分子，使其電子由低能階軌域（基態）躍升到高能階軌域（激發態）；由於位於激發態的電子極不穩定，因此，電子很快會掉回原有軌域，並釋放出能量；當電子從高能階軌域折回低能階軌域時，部分能量會以光的形式放出，若輻射出的波長落在可見光的範圍內，則會以可見光形式發出，此即我們所觀察到之發光現象；此外，由於發光分子的 HOMO 與 LUMO 之結合能量（binding energy）皆不同，且能隙（energy-gap）也不同，因而產生各式發光光色，如表一所列。

表 一、不同色光之波長、HOMO-LUMO 能階差及 CIE 座標

顏色	波長 λ (nm)	Bandgap 能階差 (eV)	CIE 色座標 (x, y)
遠紅外光	1000	1.24	-
紅	700	1.77	(0.735, 0.265)
橘	620	2.00	(0.691, 0.308)
黃	580	2.15	(0.513, 0.487)
綠	530	2.34	(0.155, 0.806)
藍	470	2.64	(0.124, 0.058)
紫	420	2.95	(0.171, 0.005)
近紫外光	300	4.15	-
遠紫外光	200	6.20	-

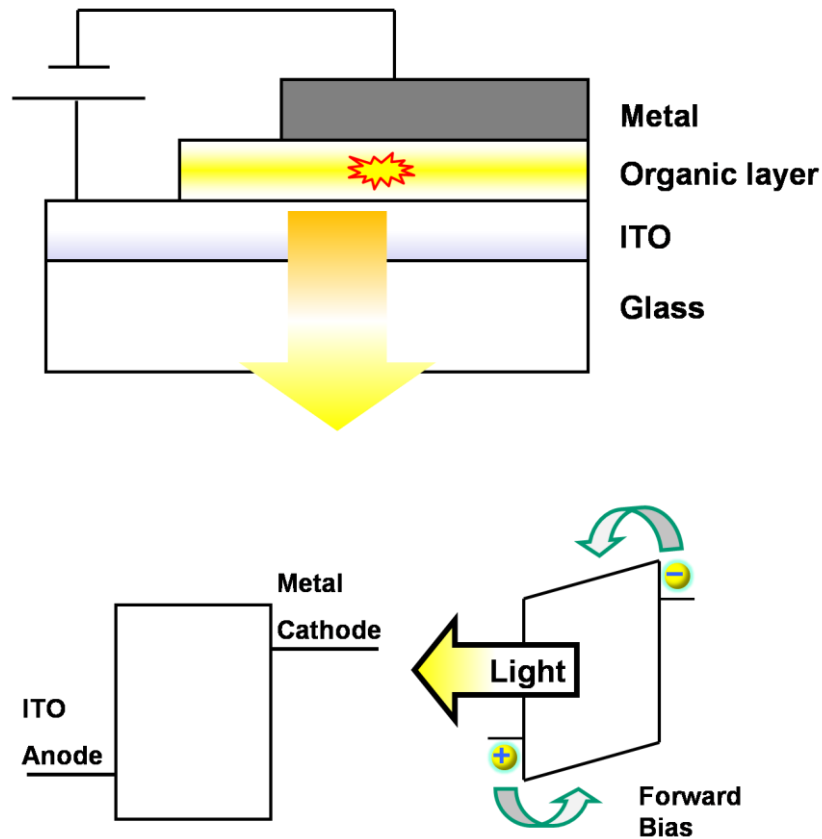
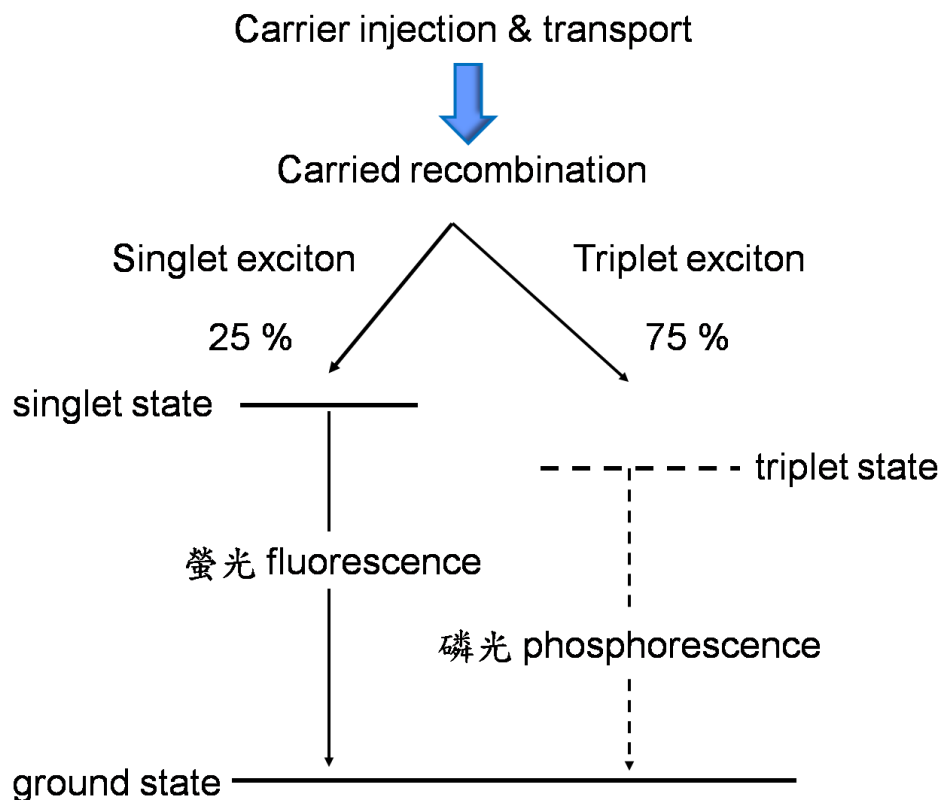


圖 一、有機電致發光元件之結構及能階示意圖

圖七所示為電洞與電子在有機發光體中，經再結合後的能量分配圖；在有機半導體中，激子的能量是由電子與電洞的結合而成，而產生的激子會依電子自旋方位的組合，分為單重態 (Singlet) 與三重態 (Triplet)；簡單來說，當激發態與基態的電子自旋方位 (spin state) 為反對稱 (anti-symmetry) 時，

稱為單重態，對稱 (symmetry) 時則稱為三重態，產生單重態與三重態的比為 1：3；對一般螢光發光材料來說，單重態激子在返回基態時，會釋放出光子；三重態激子則因放光過程，違反 Pauli 不相容原理，在量子力學上，此轉換是被禁制的 (forbidden transition)，故螢光有機材料經由電激發產生的三重態激子是不能用於發光；所以，螢光 OLEDs 理論上之內部量子效率，被限制在 25 %；因此，理論上螢光元件所能達到的最大發光效率 = 1/4 (主發光體的發光效率) × (客發光體的螢光效率)³³；相較於螢光，磷光材料則是利用三重態激子來發光，因此，其內部量子效率可達 75%。



圖二、電子與電洞經再結合後之能量分配及能階示意圖³³

另外，元件內部產生的光，必須穿透透明陽極與玻璃而出，在此過程中，會產生光的折射與全反射，使得少部分的光能正向(forward viewing)放出；因此，OLED 的元件效率，受到許多因素的影響³⁶⁻³⁷，可表示為：

$$\eta_{\text{ext}} = \alpha \times \gamma \times \eta_{\text{ex}} \times \phi_{\text{pl}} = \alpha \times \eta_{\text{int}}$$

η_{ext} : External quantum efficiency

α : Light output coupling factor

γ : Probability of carriers recombination

η_{ex} : Production efficiency of an exciton

25 % for singlet-state (fluorescence)

75 % for triplet-state (phosphorescence)

ϕ_{pl} : Fluorescence or phosphorescence quantum yield

η_{ext} : Internal quantum efficiency

其中， α 與有機材料的折射率有關；一般有機材料的折射率約為 1.7 左右，使得 α 值約為 20%；元件內部電子、電洞若能達到平衡， γ 將可能達到 100%；而有機發光分子的 ϕ_{pl} ，約在 50~100%之間；因此，螢光型與磷光型的 OLED 元件的外部量子效率理論極限，分別為 5%與 20%左右；若使用高折射率的玻璃基板減少全反射，或者覆蓋微透鏡於玻璃基板外面，則能提高出光因子，大幅提升元件外部量子效率。

2-4、白光有機發光二極體之發展

為定義 OLEDs 元件光源之色彩性，可藉由一色座標(x, y)加以描述；如圖九所示，為 1931 年國際照明標準委員會(Commission International de L'Eclairage, CIE)制訂之(x, y)色座標，此 CIE 座標通常以二維圖形表示，單色光在馬蹄形曲線中，是從左下方的純藍座標(0.16, 0.02)，以順時針方向行經藍綠色、綠色、黃色與橘色座標點，而達右下方之純紅座標(0.73, 0.27)，一既定能量之光源的 CIE 色座標及光譜形狀將落入該曲線之範圍中；均勻地加總所有波長，可在圖形之中獲得一純白白光座標點，其 CIE(x, y)座標為(0.33, 0.33)；另外，有一照明用白光光色範圍，其色溫從 2,500 至 3,000 K，而其演色性需達 80^{2, 41}。

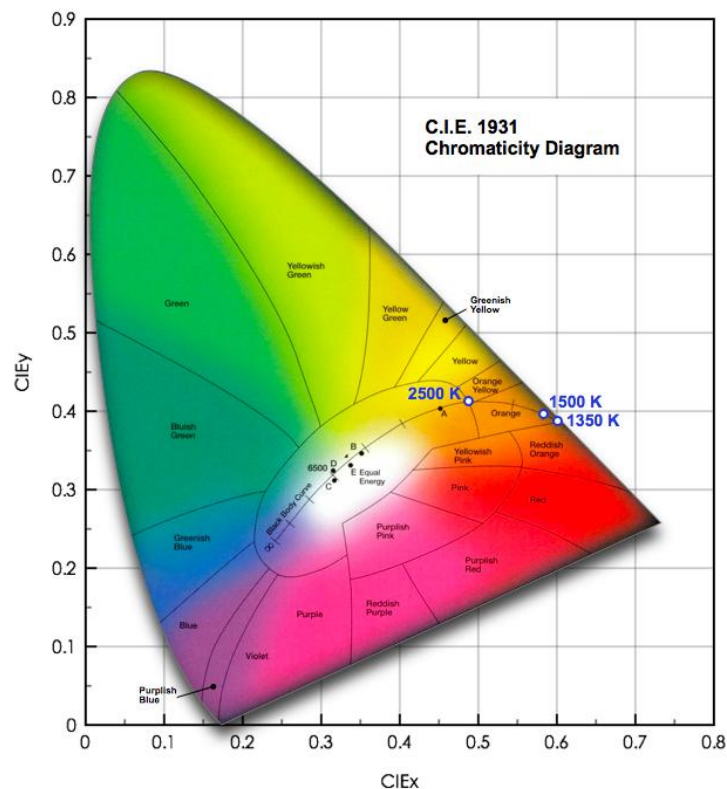


圖 三、1931 國際照明標準委員會(Commission International de L'Eclairage)色座標⁴²

一般而言，製作 WOLEDs 元件，主要可分兩個系統：一、利用橘光與淡藍光、或黃光與深藍光，雙色混成雙波長白光；二、利用紅、綠、藍三色光，同時發光混成三波長白光；如圖十、圖十一所示，WOLEDs 元件可依結構區分為：單層型及積層型 WOLEDs 元件；單層型元件，為二種以上發光分子摻雜同一主體，即單一發光層；積層型元件，則為多層發光層同時

放光，如藍色與橘紅色雙層發光層，所成之雙波長積層型 WOLEDs；無論在單層型或積層型 WOLEDs 元件中，以兩種互補光色的染料，組合成兩波段的白光 OLEDs，為產生白光的最簡單方式，但其最大缺點，在於演色性不佳，因而，陸續發展出三波段的白光 OLEDs，甚至是四波段的白光，以提高演色性，符合照明的需求，以下兩波段、三波段及多波段的 WOLEDs 發展歷史作介紹。

2-4.3、兩波段白光元件

2002，Forrest 團隊使用紅光和藍光兩種波段的雙層磷光發光層，和激子侷限層，得到雙波段白光元件，元件一，最大元件效率為 3.6 lm/W，演色性為 53，其元件結構如圖十二所示；而元件二是除紅光、藍光發光層外，並增加了黃光發光層；從圖十三的光譜中可看出，將既有兩波段的白光元件，增加一黃光發光光譜的峰值後，其元件之演色性，可大幅提升至 83，最大效率為 6.4 lm/W⁵⁸。

Device 1	Device 2
LiF / Al	LiF / Al
BCP (40 nm)	BCP (40 nm)
Yellow EML (2 nm)	Yellow EML (10 nm)
Red EMR (2 nm)	Hole /Exciton blocker (3 nm)
Blue EMR (20 nm)	Blue EMR (20 nm)
HTL [NPD] (30 nm)	HTL [NPD] (30 nm)
PEDOT: PSS (40 nm)	PEDOT: PSS (40 nm)
ITO	ITO
Glass	Glass

圖四、2002 Forrest 製備雙波段、三波段白光元件結構

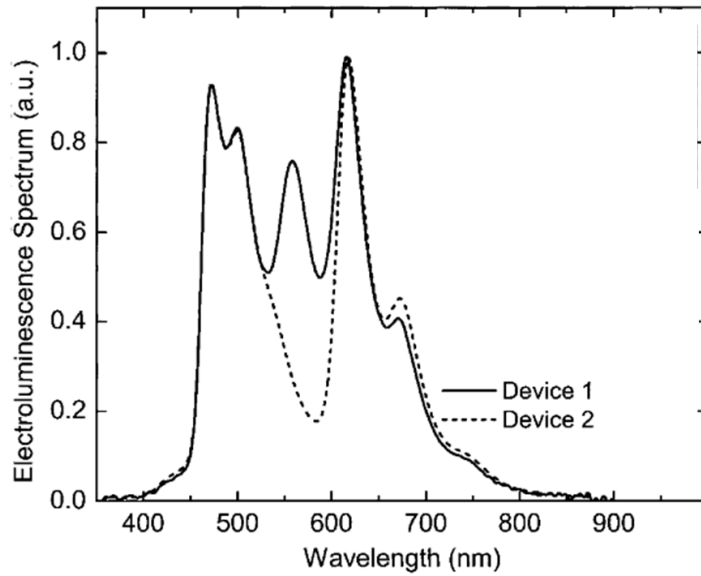


圖 五、2002 Forrest 製備雙波段、三波段白光元件之光譜圖

2008 年，Kido 團隊使用 Flrpic 染料兩層藍光發光層中，包圍兩層 0.25 nm 厚的使用 PQ2Ir 橘光染料的發光層其元件結構如圖十四所示，靠近陽極使用電洞傳輸性較佳的 TCTA 為主體，而靠近陰極則使用雙極性的主體 DCzPPy，製備出兩波段之白光元件，其元件光譜如圖十五所示，其能量效率在 $1,000 \text{ cd/m}^2$ ，為 45 lm/W ，而演色性為 68^{48} 。

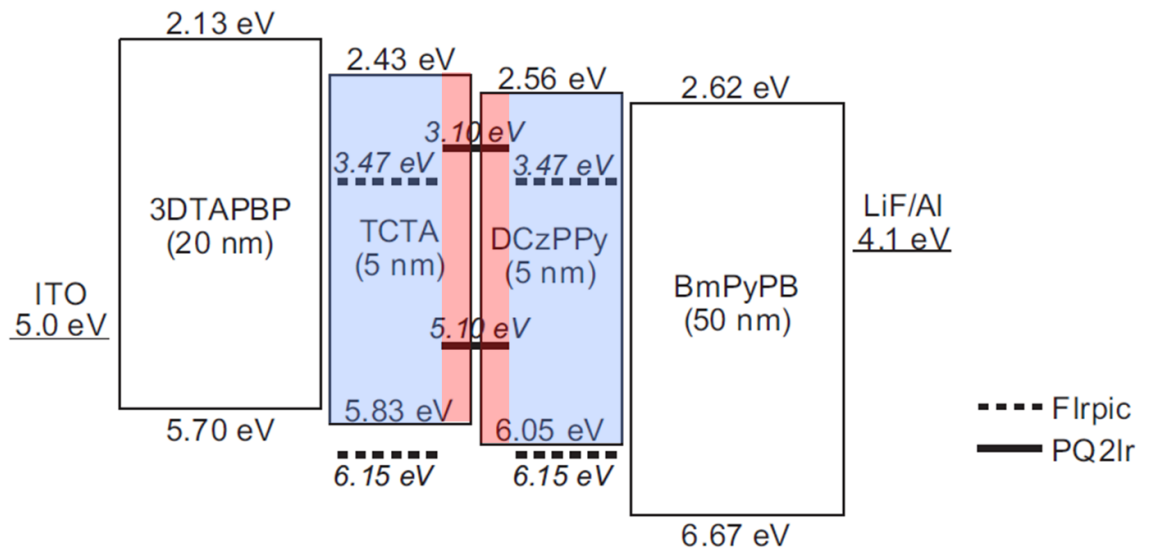


圖 六、2008 Kido 團隊使用載子和激子侷限層製備高效率白光之元件結構

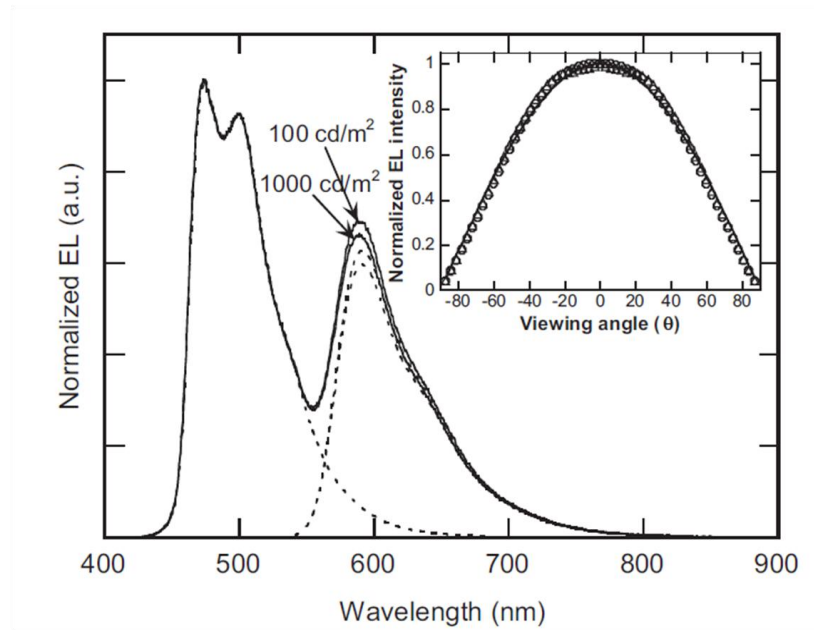


圖 七、2008 Kido 團隊使用載子和激子侷限層製備高效率白光之元件光譜

2-4.4、三波段白光元件

2006年，美國Forest教授研究群，發表一結合藍色螢光、綠光、紅光磷光發光材料之積層型白光OLED元件⁹；其元件結構為ITO/TPD/CzVBi doped CPB/ CBP/PQIr doped CBP/Ir(ppy)₃ doped CBP/CzVBi doped CPB/BCP/LiF/ Al，最高效率可達37.6 lm/W，而在500 cd/m²下，為23.8 lm/W，其演色性為85。

2007年，Leo 團隊使用紅光、深藍光、綠光三發光層，並將具有較低三重態的發光染料置於兩側，如圖十七所示，充分利用三重態激子，在亮度1,000 cd/m²下，元件效率達22 lm/W，演色性86³。

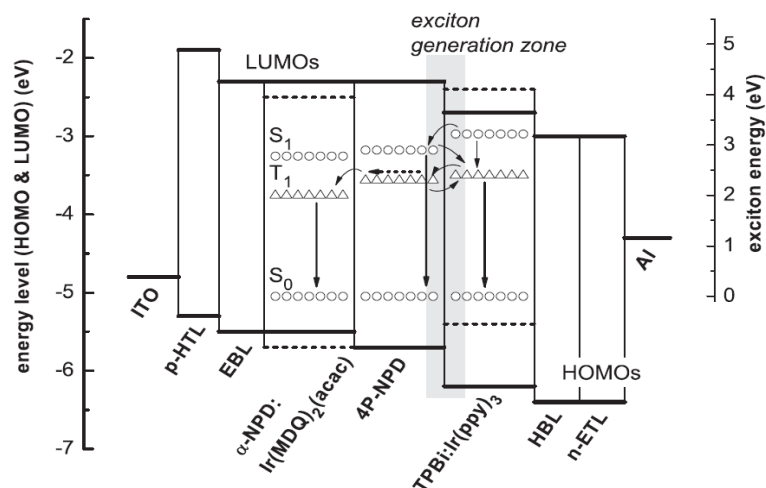


圖 八、Leo 團隊使用深藍螢光、綠光和紅光磷光染料分子製備三波段白光 OLED 元件能階結構圖

2008 年，Leo 團隊除了使用以 p-i-n 結構外，還在兩層發光間的中間層摻混電子傳輸材料，目的是為了增加該層的電子傳輸性，並使用藍光螢光染料當作橘紅光染料之主體製作一橘紅光發光層，並搭配深藍光螢光層和綠光發光層，其元件結構如圖十八所示，可大幅減少在高亮度下的效率降滾 (Roll-off)，在亮度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下，元件效率達 25 lm/W ，演色性 82^{60} 。

Al	100 nm
BPhen:Cs	30 nm
TPBi	10 nm
TPBi:Ir(ppy) ₃ 1%	10 nm
TCTA:TPBi 1:3	3 nm
4P-NPD:Ir(MDQ) ₂ (acac) 0.2%	10 nm
TAPC	10 nm
MeO-TPD:F ₄ -TCNQ 4%	60 nm
ITO	

圖 九、p-i-n 結構搭配和摻混電子傳輸材料之中間層之白光 OLED 元件結構圖

2009 年，So 團隊使用雙白光發光層，每層發光層皆摻雜藍光、綠光以及紅光染料，搭配 p-i-n 結構，製備出在亮度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下，元件效率達 26 lm/W ，演色性 82 之白光元件⁸。

2010 年，Chi 團隊使用新穎深藍光銦錯合物、高效率的綠光和紅光發光層，搭配雙激子侷限層，有效將激子侷限於四層發光層中，其元件結構如圖十九所示，製備出高色安定性白光元件，在亮度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下，元件效率為 3.8 lm/W ，演色性為 94^{13} 。

LiF / Al
TAZ
UGH2
UGH2 : B 6 %
CzSi : R 1.2 %
CzSi : G 2 %
CzSi : B 6 %
TCTA
α -NPD
ITO
Glass

圖 十、雙激子侷限層之白光 OLED 元件結構圖

2-4.5、四波段白光元件

2007 年，Yu 團隊開發出新的黃光磷光染料 Ir(Flpy)_3 ，圖二十為搭配紅、綠、藍三種波段的發光染料，製備出更為飽滿的白光元件光譜，並使用電遷移率較高的傳輸材料，當作電洞阻擋層，其元件結構如圖二十一所示，製備出極高色安定性白光元件，最大元件效率為 21.1 lm/W ，演色性為 87^{61} 。

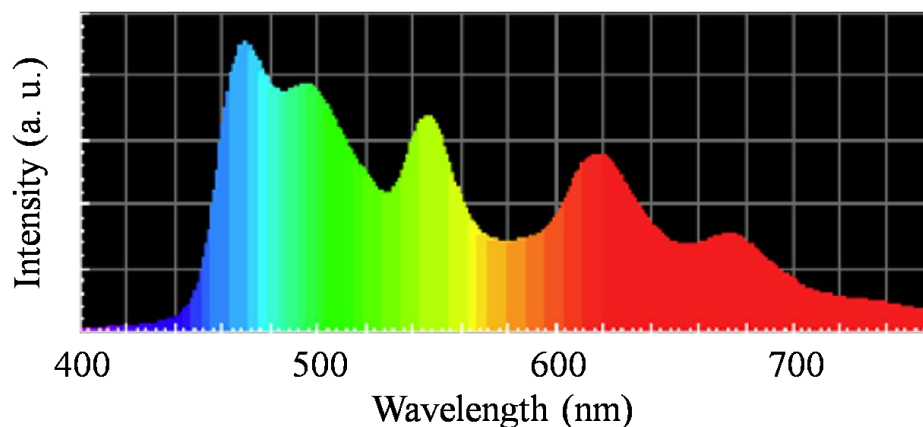


圖 十一、四波段白光元件 OLED 元件光譜圖

LiF / Al
TPBi (25 nm)
CBP :8% Ir(ppy) ₃ (5 nm)
CBP :10% Ir(Flpy) ₃ (8 nm)
CBP :10%Ir (btp)2(acac) (7 nm)
Hole blocking layer
mCP :8% FIrpic (15 nm)
NPB (40 nm)
ITO (75 nm)
Glass

圖 十二、四波段白光元件 OLED 結構圖

2-4.6、活化雙體和活化錯合物之白光 OLED 元件

2009 年，黃教授團隊使用鉑的演生錯合物 Pt [PtII ppy-type b-diketonato complexes (Hppy= 2-phenylppyridine)]，此發出綠光的錯合物，也因活化雙體使分子堆疊而發出更深紅的紅光，圖二十二顯示白光光譜更為飽滿，在最大亮度 15,000 cd/m²，演色性達 97；元件最大效率為 5.5 lm/W，為目前已發表文獻中的最高演色性¹⁴。

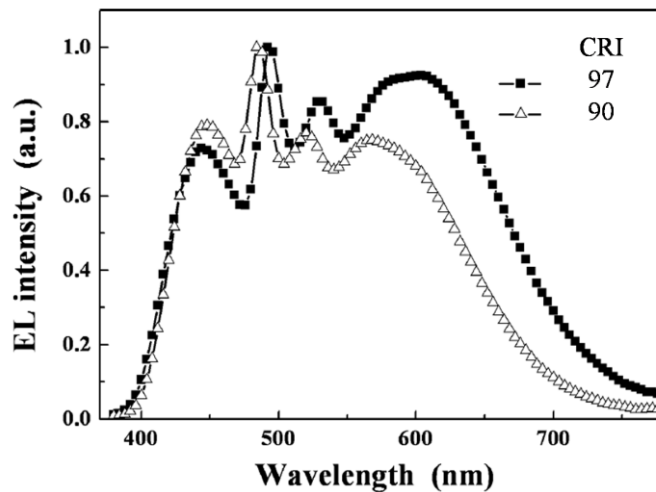


圖 十三、使用鉑的活化雙體的白光 OLED 元件光譜圖

參、實驗方法

3-1、材料

電洞傳輸材料 PEDOT:PSS 購自德國 Bayer 公司；電子侷限材料 TAPC，藍光主體 MDP3FL，綠光染料 Ir(ppy)_3 ，橘光染料 Ir(2-phq)_3 ，紅光染料 $\text{Ir(piq)}_2(\text{acac})$ ，間隙層(interlayer) TCTA，主體材料 CBP，電子傳輸材料 Alq_3 、TPBi、Bphen；以上有機材料，皆購自機光科技股份有限公司(Luminescence Technology Corp.)；天藍光材料 DSB，則購自銳擘科技股份有限公司(Labeltek INC.)，材料純度 99.9 % 以上，圖二十三和二十四則為本實驗所使用之材料化學結構式，表二為本實驗所使用之材料化學式；LiF 購自美國 Strem Chemicals 公司，純度 99.95 %；鋁錠購自日本昭和化學株式會社，純度 99.999 %；ITO 玻璃，機光科技股份有限公司(Luminescence Technology Corp.)，面電阻值 $13 \pm 2 \text{ } \Omega/\text{square}$ ，透光率 90 %，ITO 厚度 125 nm，玻璃基材厚度 0.7 mm。

3-2、蒸鍍裝置

如圖二十五所示，為本實驗所用真空蒸鍍系統；其中，真空腔體內有三組加熱載舟，及一組石英震盪膜厚計；在製備 OLEDs 元件前，需先使用機械幫浦(mechanic pump)對此腔體抽氣，待腔體內真空度低於 2×10^{-2} Torr 時，再利用擴散幫浦(diffusion pump)作進一步高真空抽氣動作；待腔體內真空度低於 4×10^{-5} Torr 時，再開始加熱載舟進行鍍膜。

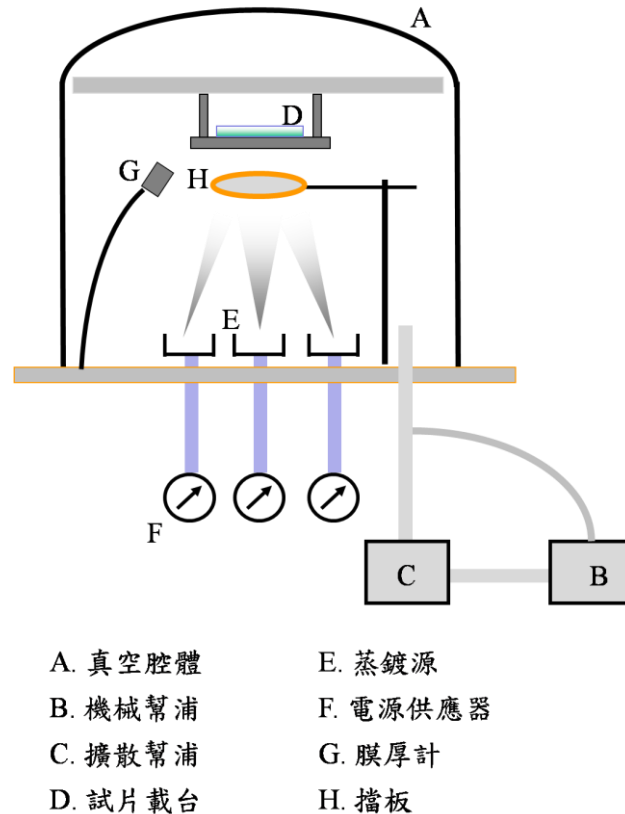


圖 十四、真空蒸鍍系統之示意圖

3-3、蒸鍍源之製備

將所需之主體材料與客發光材料，分別溶解於有機溶劑中，如：甲苯或四氫呋喃(tetrahydronfuran)，再依發光層所需組成及濃度，配製所需濃度的混合溶液，其中，是以染料分子佔主體分子的重量百分比(wt%)作為濃度比例依據；隨後將此混合溶液置入一蒸鍍載舟中，同時置入一真空烘箱內，以 60°C 烘烤三個小時，以去除載舟中有機溶劑，待其完全乾燥後，即為發光層之蒸鍍源(deposition source)。

3-4、基材清洗

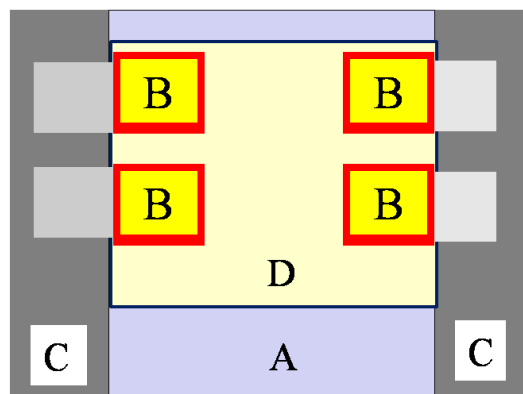
本研究中，ITO 玻璃基材的清洗步驟如下：先用水沖洗表面後，以中性清潔劑(detergent, Merck Taiwan Ltd.)用手作初步搓洗，去除表面油漬與附著物，再分別使用下列溶液於超音波震盪器內震盪十分鐘：去離子水→丙酮→異丙醇；接著，將 ITO 置入沸騰的雙氧水中，持溫十分鐘，進行表面處理；待完成後以去離子水清洗後，再置入異丙醇中震盪十分鐘後，再以氮氣流吹乾 ITO 表面，隨即放入真空腔體內準備鍍膜。

3-5、旋轉塗佈電洞傳輸層

首先，以水相的 PEDOT:PSS 當作電洞傳輸材料，使用旋轉塗佈機，以 4000 rpm 的轉速製備 PEDOT:PSS 膜於銦錫氧化物 (ITO)透明導電玻璃上。旋轉塗佈完成的 PEDOT:PSS 膜。

3-6、元件之電路設計

圖二十六為實驗所用 OLEDs 元件的電路設計及其製作流程，其中，元件發光面積為 0.25 cm^2 ；由於 OLEDs 元件為一種二極體結構，需在正、負兩端電極以探針碰觸正、負電極，施加電壓以驅動元件；但是，由於所用 OLEDs 元件的負電極材料為極薄的金屬薄膜，容易因探針的接觸而刺穿，致使元件無法正常操作；為改良此一缺失，本實驗將負電極導通至 ITO 薄膜上，即可在不損傷負電極下，再施加電壓，量測元件效能表現。



A: 陽極 (ITO) B: 發光區
C: 陰極 (Al) D: 有機層

步驟一：待ITO玻璃洗淨後，隨即旋塗或蒸鍍有機層薄膜。
步驟二：使用不同鍍膜面板 (mask)，鍍製陰電極Al膜。

圖 十五、OLEDs 元件的電路及其製作流程

3-7、負電極的製備

將有機薄膜蒸鍍完成之元件，移出真空腔體，進行更換金屬專用 mask，完成後再將其置入真空腔體中進行抽氣，待真空度到達 4×10^{-5} Torr 後，隨即進行電子注入材料氟化鋰(LiF)與金屬鋁膜之蒸鍍。

3-8、元件電流、電壓、亮度及演色性特性量測

如圖二十七所示，為 OLEDs 元件特性量測示意圖；其中，使用 Keithley 2400 電源供應器及 PR-655 分光式色度、輝度計，作為 OLEDs 元件電流-電壓-亮度(I-V-B)及 CIE 色座標即時量測，並量測發元件光譜及其演色性，量測時，設定 0.5 V 及訊號穩定時間 3 秒為量測間隔，進行 0 V 至 12 V 之元件特性量測；量測過程中，元件皆在未封裝、大氣環境下、室溫中進行；所記錄之發光亮度，為元件正向發光亮度。

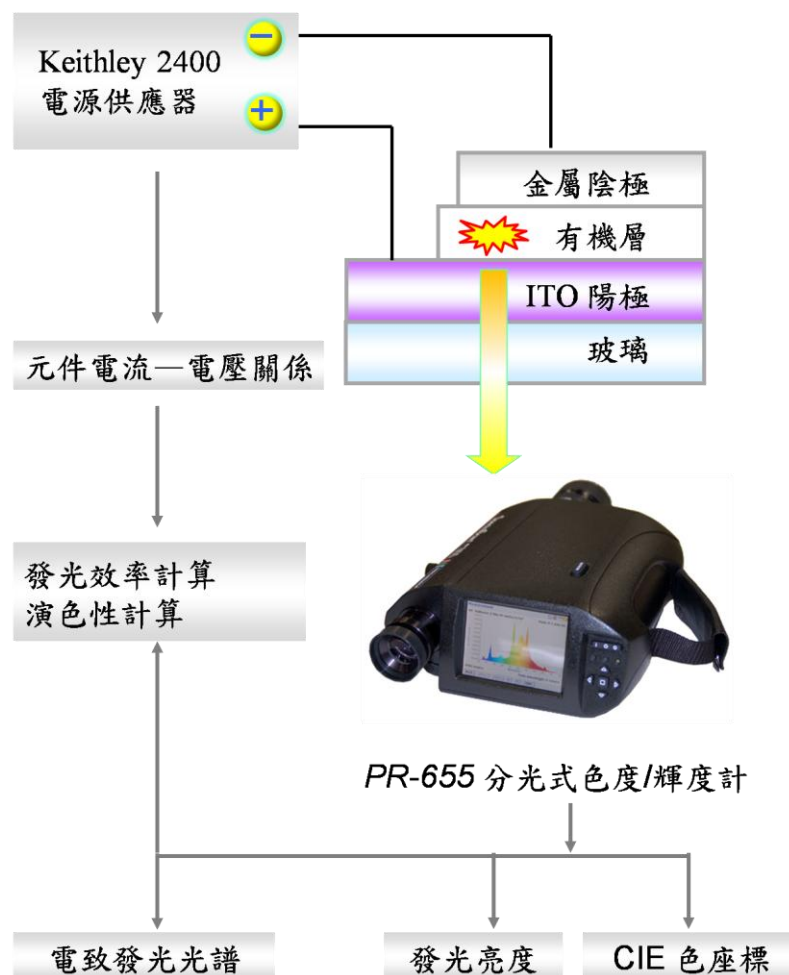


圖 十六、OLEDs 元件之電流-電壓-亮度(I-V-B)、電致發光光譜、CIE 色座標和演色性量測示意圖

3-9、演色性和電致發光 (Electroluminescent spectrum, EL spectra) 光譜之量測

演色性(color rendering index)為光源呈現物體真實顏色的能力；本實驗使用 PR-655 分光式色度/輝度計量測演色性和電致發光光譜，其計算方法為測試光源與相同色溫下的基準光源同時照射一物體，其物體反射出的顏色於的偏離程度(deviation) ΔE_i ；目前共有十五種基準光源，當偏離程度越小，其演色越高；當色溫小於 5000 K 時，以黑體輻射為參考光源，而色溫大於 5000 K 時，則使用國際色彩學會(CIE)所制定的標準光源⁶²⁻⁶³。

3-10、能量轉換效率 power efficiency (lm/W)

$$= \frac{\text{輸出亮度(lm)}}{\text{輸入功率(W)}}$$

$$= \frac{\pi \times L \text{ (cd/m}^2\text{)}}{J \text{ (A/m}^2\text{)} \times V \text{ (voltage)}}$$

將所得亮度(cd/m²)轉換為(lm/m²)，同時配合量測所得之電流及電壓值，帶入換算後即可得到元件之發光效率。

肆、結果與討論

4-1、三波段橘黃光有機電致發光二極體

本實驗製備之三波段橘黃光 OLED 元件，發光層以 CBP 為發光層主體材料，摻雜綠光、橘光、深紅光，製備出橘黃光 OLED 元件；元件結構與能階結構如圖二十八與圖二十九所示；依序為 ITO/PEDOT:PSS (400 Å)/TAPC (100Å)/ CBP 摻雜 3 wt% Ir(ppy)₃, 1 wt% Ir(2-phq)₃, 1 wt% Ir(piq)₂(acac) (80 Å)/ TPBi (240 Å)/LiF (7 Å)/Al (1500 Å)。

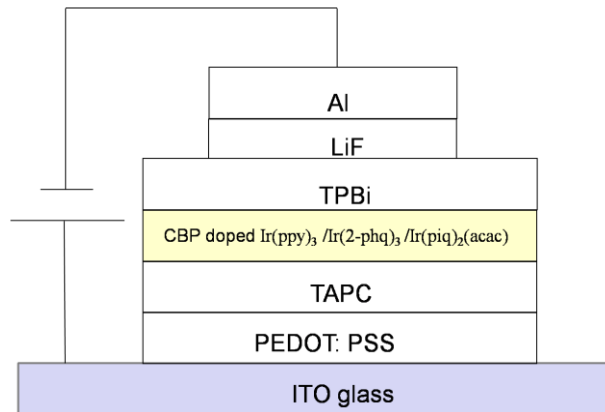


圖 十七、三波段橘黃光 OLED 元件結構圖

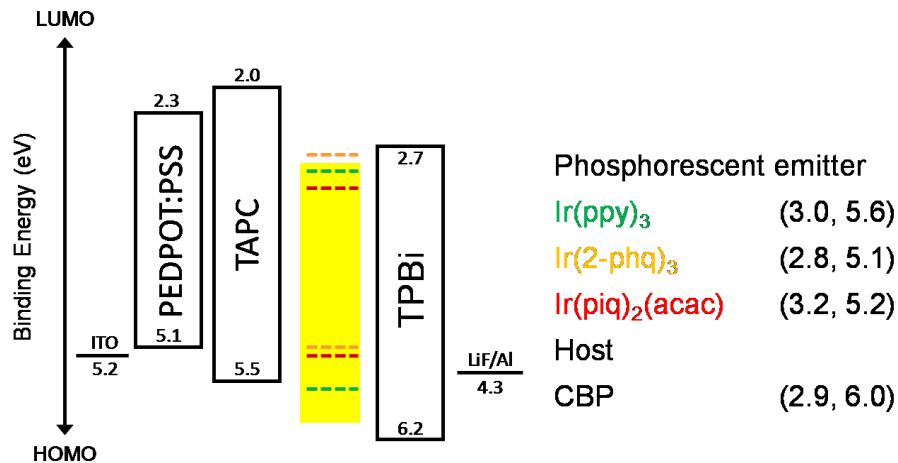


圖 十八、橘黃光元件能階結構圖

從圖三十橘黃光 OLED 元件光譜圖中發現，在亮度為 100 和 1000 cd/m² 下之元件 EL 光譜幾乎重疊，只有綠光峰值些微上昇，顯示其色偏範圍極小，光譜中的三波段峰值，分別為綠光 (510 nm)、橘光 (585 nm)、深紅光(624 nm)；圖三十一為橘黃光 OLED 元件，在亮度為 100 和 1000 cd/m² 下，於 CIE1931 色座標位置，分別座落於(0.489, 0.485)、(0.485, 0.487)，能量效率為 18.9 和 14.0 lm/W，演色性為 71。

為了製備高演色性白光 OLED 元件，我們需使用深藍光色的螢光材料，以及具天藍光色的螢光染料分子，來填補在 EL 光譜上發光波長為 440 nm 的深藍光，和發光波長為 510 nm 的綠光的空缺，使元件 EL 光譜更為寬廣⁶⁴；因此，除了採用上述製備三波段之橘黃光元件外，並結合螢光深藍光主體 MDP3FL⁶⁵ 和搭配天藍光染料 DSB⁶⁶ 之 CIE 色坐標，進而製備五波段白光 OLED 元件。

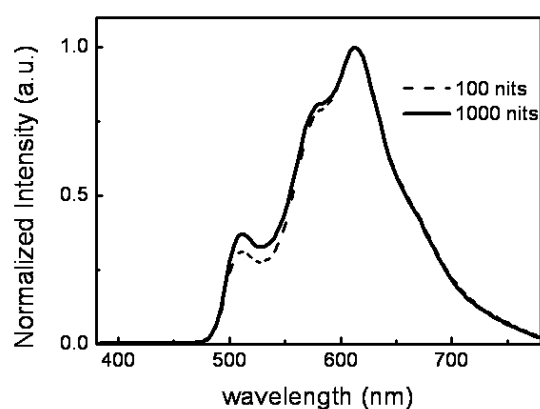


圖 十九、橘黃光 OLED 元件之電致發光(EL)光譜

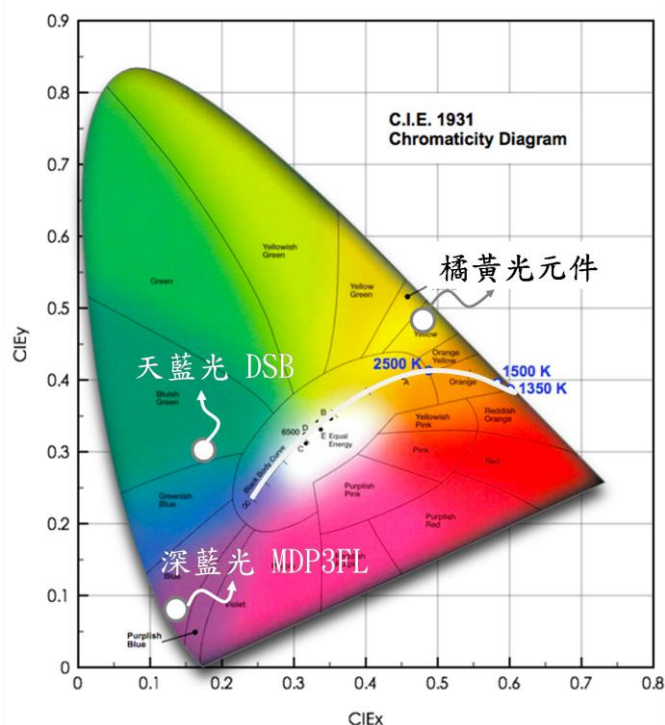


圖 二十、三波段橘黃光 OLED 元件光色、深藍光和天藍光單色光在 CIE1931 色坐標位置圖

4-2、五波段白光有機電致發光二極體

4-2.1 不同中間層厚度之五波段白光 OLED 元件結構

圖三十二和三十三為五波段白光 OLED 元件結構與能階結構圖；依序為 ITO/PEDOT:PSS (400 Å)/TAPC (100Å)/螢光藍光發光層 (100Å)/ 中間層(X Å)/磷光橘光發光層 (30Å)/Bphen (150 Å)/Alq₃(50 Å)/LiF (7 Å)/Al (1500 Å)，螢光藍光發光層使用深藍光MDP3FL和天藍光材料DSB兩種發光染料，而磷光橘光發光層則使用 CBP 為主體，摻雜 3 wt% Ir(ppy)₃ 綠光染料, 1 wt% Ir(2-phq)₃ 橘光染料, 1 wt% Ir(piq)₂(acac) 深紅光染料，製備一系列不同中間層厚度之五波段白光 OLED 元件。

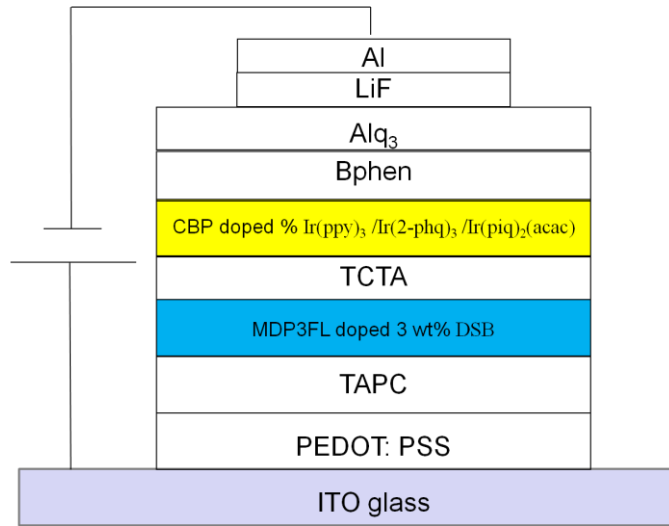


圖 二十一、五波段白光 OLED 之元件結構圖

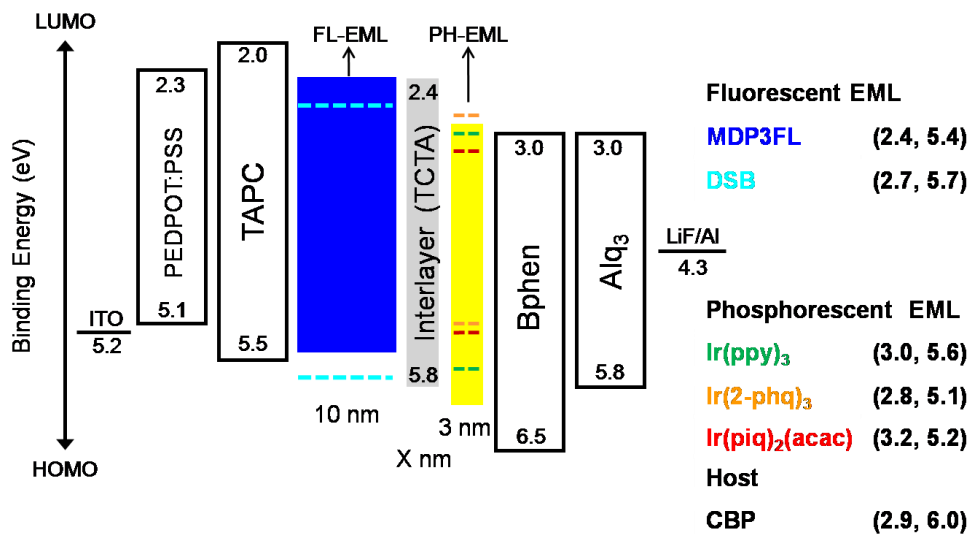


圖 二十二、五波段白光 OLED 元件之能階結構圖和本實驗所使用之主、客體染料分子名稱及相對能階

4-2.2 中間層厚度對元件效率和演色性的影響

表三為不同中間層厚度之五波段白光 OLED 元件發光特性表，在沒有使用中間層的情況下（元件 I），元件效率和演色性的表現最低，在 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下，效率與演色性分別為 1 lm/W 和 75；當置入 1.5 nm 厚的中間層時，在亮度 100 cd/m^2 下，效率可由 2.8 lm/W 提昇至 11 lm/W ；在 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下，則由 1 lm/W 提昇至 7 lm/W ，演色性也大幅提升至 94（元件 II）；隨著中間層厚度從 3.0 nm 增加至 6.0 nm （元件 III, IV and V），在 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下的元件效率也提昇至 9.4、13.0 和 12.7 lm/W ，但是其演色性也分別下降至 84, 83 and 83，其原因為中間層厚度達 3.0 nm 以上時，五波段白光 OLED 元件螢光藍光層的發光強度已幾乎消失，如圖三十四中，元件 III/ IV/ V 所示。

表 二、不同中間層厚度之五波段白光 OLED 元件發光特性表

Device	Interlayer (nm)	Power Efficiency (lm/W)	CIE 1931 (x, y)*	CRI*
		100 / 1000 cd/m^2		
I	--	2.8/ 1.0	(0.28, 0.27)	75
II	1.5	11.0/7.0	(0.45, 0.46)	94
III	3.0	13.7/9.4	(0.46, 0.48)	84
IV	4.5	17.6/13.0	(0.46, 0.50)	83
V	6.0	17.9/12.7	(0.46, 0.50)	83

* Data obtained at 1000 cd/m^2

圖三十四為不同中間層厚度之五波段白光 OLED 元件光譜圖，圖中標示了本元件使用的五種發光染料和相對應的波長，亦列出各元件中的中間層厚度與演色性表現。在元件 I 的光譜中，可看出其發光光譜主要由深藍光 (MDP3FL) 和天藍光染料 (DSB) 所貢獻，而綠光 (Ir(ppy)_3)、橘光 (Ir(2-phq)_3) 和深紅光 ($\text{Ir(piq)}_2(\text{acac})$) 等磷光染料的發光強度相對弱了許多，推測原磷光發光層產生的三重態激子，會傳至螢光三重態而浪費；因螢光的三重態能階會遠低於 LUMO 0.2 eV 以上，使磷光發光層產生的三重態激子，容易傳至三重態較低的螢光發光層⁶⁷，造成磷光發光強度遠低於螢光藍光，也造成元件一的效率低，在 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 下效率只有 1 lm/W 。此外，圖三十五顯示藍光螢光發光層的 MDP3FL 和 CBP 的 HOMO 有 0.6 eV 的能障差距，使得大

多數的電洞一開始容易被侷限在深藍光染料 MDP3FL 分子上，而部份由 DSB 較低的 LUMO 能階，進入螢光發光層的電子，與大多數被侷限在螢光發光層側的電洞相結合，如圖三十七(a) 所示，使得再結合發光區主要位於藍光發光層，其元件 EL 光譜主要為天藍光，其次為深藍光，也導致發光效率和演色性表現不佳。

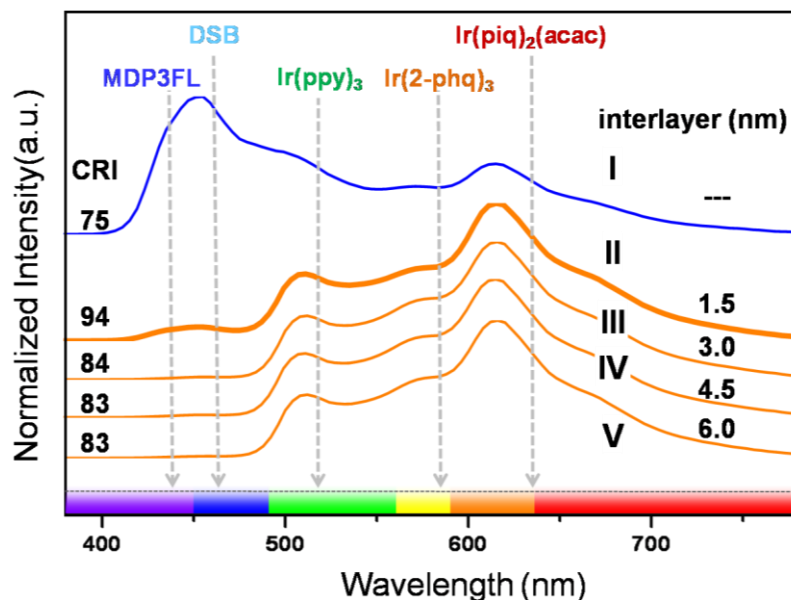


圖 二十三、五波段白光 OLED 之 EL 光譜圖

元件 II 至 V 系列為不同厚度的中間層，厚度依序為 1.5/ 3.0 / 4.5/ 6.0 nm，從元件二的光譜可看出，隨著中間層厚度的增加，藍光的發光強度逐漸下降，因螢、磷光發光層的中間層(TCTA)，為高三態能隙的材料，可有效阻擋磷光發光層所產生的三重態激子傳遞至螢光層，使激子可以留在效率較高的磷光發光層放光，使元件二系列的效率隨中間層厚度的增加而上升，如圖三十五所示。此外，在圖三十六中，在有中間層和無中間層的相同電流密度的 EL 光譜圖中，也同樣顯示出當沒有中間層時，磷光發光層的綠光 (510 nm)、橘紅光 (585 nm)和深紅光(624 nm)的發光強度，遠小於置入中間層時的磷光發光強度，而無論中間的有無，其螢光藍光在 EL 光譜圖中的發光強度都極為相近。

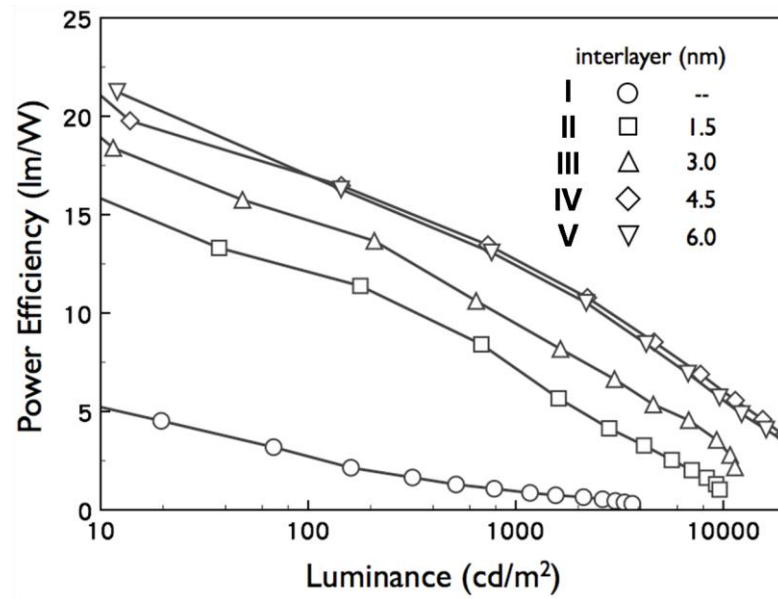


圖 二十四、不同中間層厚度對五波段白光 OLED 之能量效率之影響

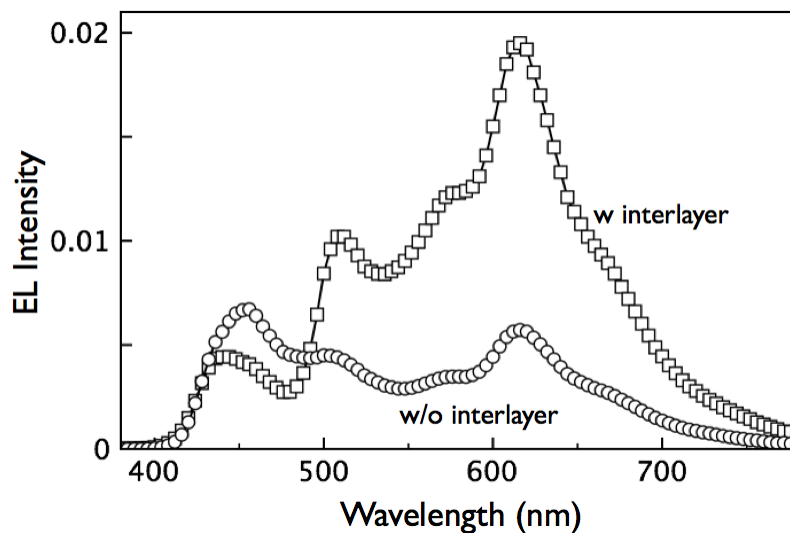


圖 二十五、有無中間層厚度對五波段白光 OLED 元件 EL 光譜之影響

另一方面，中間層(TCTA)的高電洞遷移率，以及 HOMO 能階為 5.8 eV，介於螢光深藍光主體 MDP3FL (5.4 eV)和磷光發光層之主體 CBP (6.0 eV)之間；相較於元件 I，自 MDP3FL 注入電洞至 CBP 之能障 0.6 eV，加入 TCTA 後，能形成一漸進階梯式之電洞注入結構，幫助電洞更易進入磷光發光層；同時，TCTA 的 LUMO 能階為 2.4 eV，能阻擋電子進入藍光發光層，如圖三十七所示；如此一來，將能使電子、電洞於磷光發光層再結合而放光。

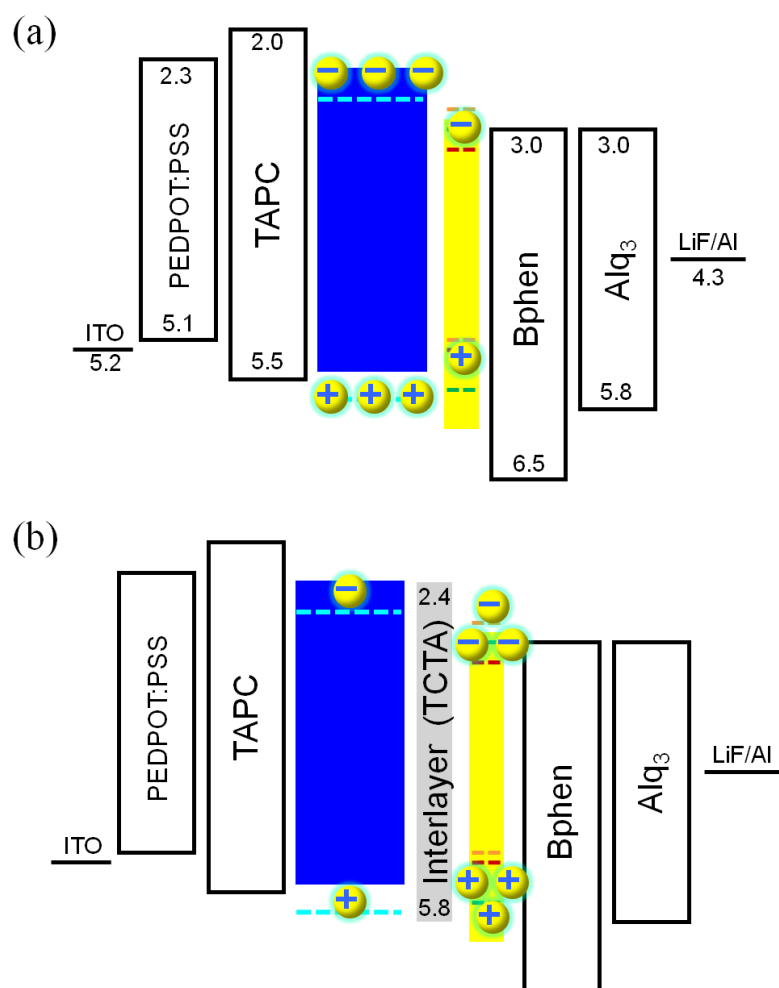


圖 二十六、(a)無中間層時，電子、電洞大多數於螢光藍光層中結合放光以及 (b)置入中間層時，幫助電洞注入磷光發光層，而阻擋電子進入螢光藍光層對五波段白 OLED 元件之電子、電洞分佈之示意圖

4-2.3 不同電子傳輸層對元件電流密度和效率影響

表四顯示出使用電子遷移率性較高的傳輸材料 TPBi，其元件演色性雖稍為降低，但其能量效率大幅提升。

表 三、不同電子傳輸層對五波段白光元件發光特性之影響

Device	ETL	Power Efficiency (lm/W)	CIE 1931 (x, y)*	CRI*
		100 / 1000 cd/m ²		
II	Alq ₃	11.0/7.0	(0.45, 0.46)	94
VI	TPBi	23.3/14.3	(0.43, 0.46)	93

* Data obtained at 1000 cd/m²

為更進一步提升效率表現，我們將元件 II 的電子傳輸材料 Alq₃，替換成較高電子傳輸性材料 TPBi；其能階結構和所使用之主、客體材料名稱，如圖三十八所示；當將電子傳輸性材料替換為 TPBi 時，電流密度明顯上升，表示電子注入數目增加，推測此時的電子、電洞注入更為平衡⁴⁰，因而得到較高效率，如圖三十九之電流密度所示；在圖四十中，更可看出使用 TPBi 的元件效率表現，遠優於使用 Alq₃ 之元件；在 100 cd/m² 下，效率由 11.0 提昇至 23.3 lm/W，在 1,000 cd/m² 下，元件效率可由 7 lm/W 提昇至 14.3 lm/W，且其演色性為 93，只略小於元件(II)之演色性 94。

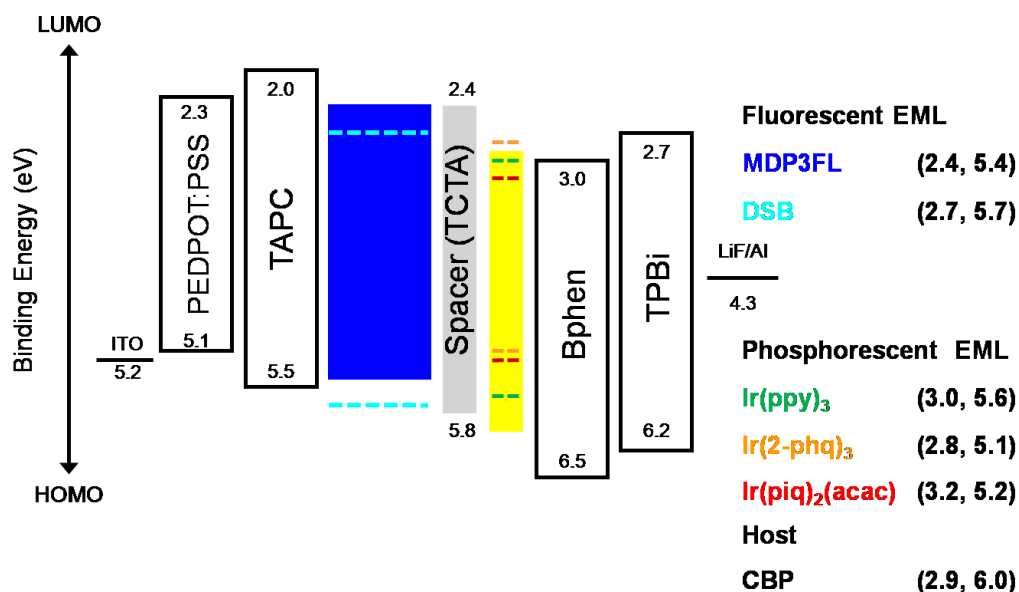


圖 二十七、使用電子傳輸性較佳的 TPBi 取代元件 II 之電子傳輸材料之五

波段白光 OLED 能階結構圖

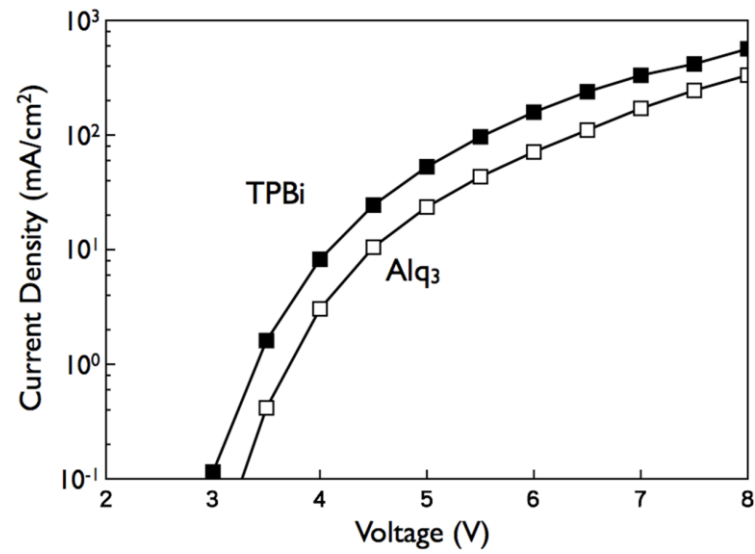


圖 二十八、使用 TPBi 和 Alq₃ 電子傳輸材料對五波段白光 OLED 元件電流密度之影響

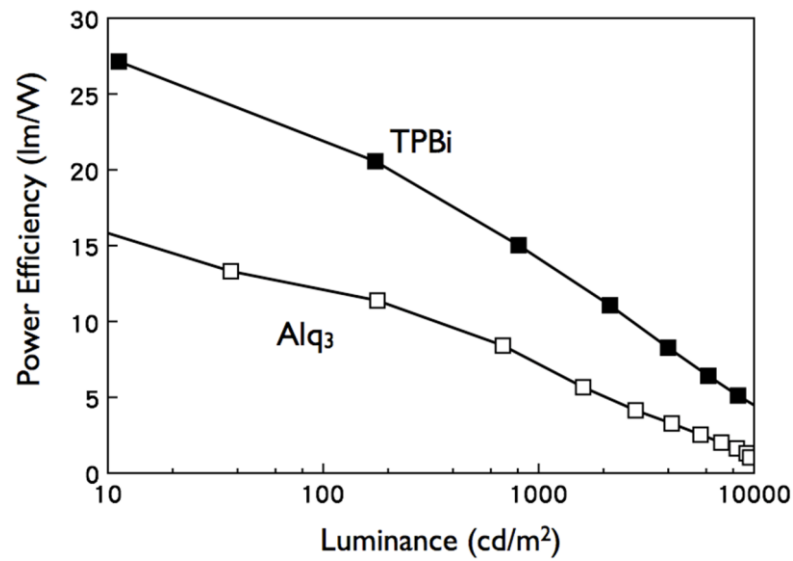


圖 二十九、不同電子傳輸層對五波段白光 OLED 元件效率之影響

伍、結論

本研究使用五種波段的發光染料搭配高三重態能隙間隙層以及螢、磷光發光層結構，其元件結構為 ITO/PEDOT:PSS (400 Å)/TAPC (100Å)/螢光藍光發光層 (100Å)/ 中間層(15 Å)/磷光橘光發光層 (30Å)/Bphen (150 Å)/Alq₃ (50 Å)/LiF (7 Å)/Al (1500 Å)，在中間層厚度為 15 Å 時，製備出在 100 cd/m² 下效率為 11.0 lm/W，在 1,000 cd/m² 下效率為 7.0 lm/W，演色性為 94 之元件；而為更進一步提升元件效能表現，我們在電子傳輸層使用 TPBi 取代 Alq₃，其元件效率在 100 cd/m² 下提升至 23.3.0 lm/W，在 1,000 cd/m² 下效率為 14.3 lm/W，演色性為 93 之白光 OLED 元件，為非常高演色性 OLED 元件中，效率之世界記錄；本研究中，元件之高演色性可歸因於五種染料同時放光，而得到寬廣的電致發光光譜；除了採用深紅光染料，更使用了螢光深藍光染料；原因在於磷光深藍光染料，不易找到匹配的高能隙主體來驅動，且材料的穩定性不佳；相較於磷光，螢光材料光色可更深藍，且壽命較佳；另外，元件結構設計中，間隙層的使用，更能有效的平衡激子分布，控制載子的再結合區，可提高元件效率同時維持其高演色性。

六、参考文献

- [1] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* 2000, 403, 750.
- [2] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Advanced Materials* 2004, 16, 1585.
- [3] G. Schwartz, M. Pfeiffer, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Advanced Materials* 2007, 19, 3672.
- [4] J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Science* 1995, 267, 1332.
- [5] R. F. Service, *Science* 2005, 310, 1762.
- [6] I. Navigant Consulting, *Energy Savings Potential of Solid-State Lighting in General Illumination Application 2010 to 2030* 2010.
- [7] S. J. Su, E. Gonmori, H. Sasabe, J. Kido, *Advanced Materials* 2008, 20, 4189.
- [8] S. H. Eom, Y. Zheng, E. Wrzesniewski, J. Lee, N. Chopra, F. So, J. G. Xue, *Applied Physics Letters* 2009, 94.
- [9] Y. R. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. W. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* 2006, 440, 908.
- [10] S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, K. Leo, *Applied Physics Letters* 2007, 91.
- [11] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Tattori, J. A. G. Williams, *Advanced Materials* 2007, 19, 4000.
- [12] H. S. Yang, Y. W. Shi, Y. Zhao, Y. L. Meng, W. Hu, J. Y. Hou, S. Y. Liu, *Displays* 2008, 29, 327.
- [13] C. H. Chang, K. C. Tien, C. C. Chen, M. S. Lin, H. C. Cheng, S. H. Liu, C. C. Wu, J. Y. Hung, Y. C. Chiu, Y. Chi, *Organic Electronics* 2010, 11, 412.
- [14] G. J. Zhou, Q. Wang, C. L. Ho, W. Y. Wong, D. G. Ma, L. X. Wang, *Chemical Communications* 2009, 3574.
- [15] M. C. A. Bernanose, P. Vouauzx, *J. Chem. Phys.*, *Chem. Phys.* 1953, 50, 64.
- [16] H. P. K. P. Pope, P. J. Magnante, *Chem. Phys.* 1963, 38, 2042.
- [17] W. Helfrich, Schneide.Wg, *Physical Review Letters* 1965, 14, 229.
- [18] W. Helfrich, Schneide.Wg, *Journal of Chemical Physics* 1966, 44, 2902.
- [19] W. A. B. P. S. Vincett, R. A. Hann, G. G. Robert, 1982, 92, 171.

- [20] R. H. Partridge, *Polymer* 1983, 24, 733.
- [21] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Applied Physics Letters* 1987, 51, 913.
- [22] C. W. T. S. A. Vanslyke, L. C. Robert, *US Patent*, 1988.
- [23] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, C. H. Chen, *Journal of Applied Physics* 1989, 65, 3610.
- [24] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 1990, 347, 539.
- [25] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 1988, 27, L713.
- [26] M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Chemical Physics Letters* 1991, 178, 488.
- [27] C. Hosokawa, H. Higashi, T. Kusumoto, *Applied Physics Letters* 1993, 62, 3238.
- [28] J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 1993, 32, L917.
- [29] J. M. Shi, C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 1997, 70, 1665.
- [30] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Peyghambarian, *Applied Physics Letters* 1998, 73, 1185.
- [31] T. M. J. Kido, *US Patent*, 2000.
- [32] J. H. Jou, Y. S. Chiu, C. P. Wang, R. Y. Wang, C. Hu, *Applied Physics Letters* 2006, 88.
- [33] K. Sugiyama, D. Yoshimura, T. Miyamae, T. Miyazaki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Journal of Applied Physics* 1998, 83, 4928.
- [34] T. Forster, *Ann. Phys* 1948, 6, 55.
- [35] J. C. P. L. Dexter, 1953, 21.
- [36] S. R. Forrest, *International Display Manufacturing Conference (IDMC)* 2003.
- [37] Murgatro.Pn, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 1970, 3, 151.
- [38] M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, M. Wang, *Journal of Applied Physics* 1999, 86, 1688.
- [39] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 1996, 69, 2160.

- [40] W. Y. Hung, T. H. Ke, Y. T. Lin, C. C. Wu, T. H. Hung, T. C. Chao, K. T. Wong, C. I. Wu, *Applied Physics Letters* 2006, 88.
- [41] B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Advanced Materials* 2004, 16, 624.
- [42] C. I. d. L. e. (CIE), *Colorimetry* 1986, Publication Reort No. 15.2.
- [43] K. S. S. Naka, H. Anada, *Electron. Tran. IEICE* 1997, 80, 1114.
- [44] C. H. Chuen, Y. T. Tao, *Applied Physics Letters* 2002, 81, 4499.
- [45] C. H. Chuen, Y. T. Tao, F. I. Wu, C. F. Shu, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 4609.
- [46] J. H. Jou, C. P. Wang, M. H. Wu, P. H. Chiang, H. W. Lin, H. C. Li, R. S. Liu, *Organic Electronics* 2007, 8, 29.
- [47] J. H. Jou, C. C. Chen, Y. C. Chung, M. T. Hsu, C. H. Wu, S. M. Shen, M. H. Wu, W. B. Wang, Y. C. Tsai, C. P. Wang, J. J. Shyue, *Advanced Functional Materials* 2008, 18, 121.
- [48] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *Applied Physics Letters* 1994, 64, 815.
- [49] Y. Shao, Y. Yang, *Applied Physics Letters* 2005, 86.
- [50] T. H. Liu, C. Y. Iou, C. H. Chen, *Applied Physics Letters* 2003, 83, 5241.
- [51] S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki, F. Sato, *Applied Physics Letters* 2003, 83, 2459.
- [52] T. H. Liu, Y. S. Wu, M. T. Lee, H. H. Chen, C. H. Liao, C. H. Chen, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 4304.
- [53] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj, T. M. Miller, *Applied Physics Letters* 1996, 68, 1192.
- [54] R. S. Deshpande, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* 1999, 75, 888.
- [55] Y. S. Huang, J. H. Jou, W. K. Weng, J. M. Liu, *Applied Physics Letters* 2002, 80, 2782.
- [56] G. Cheng, F. Li, Y. Duan, J. Feng, S. Y. Liu, S. Qiu, D. Lin, Y. G. Ma, S. T. Lee, *Applied Physics Letters* 2003, 82, 4224.
- [57] Y. F. Zhang, G. Cheng, Y. Zhao, J. Y. Hou, S. Y. Liu, *Applied Physics Letters*

2005, 86.

[58] B. W. D'Andrade, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Advanced Materials* 2002, 14, 147.

[59] G. Cheng, Y. F. Zhang, Y. Zhao, Y. Y. Lin, C. Y. Ruan, S. Y. Liu, T. Fei, Y. G. Ma, Y. X. Cheng, *Applied Physics Letters* 2006, 89.

[60] G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Applied Physics Letters* 2008, 92.

[61] X. M. Yu, G. J. Zhou, C. S. Lam, W. Y. Wong, X. L. Zhu, J. X. Sun, M. Wong, H. S. Kwok, *Journal of Organometallic Chemistry* 2008, 693, 1518.

[62] T. f. r. illuminant, *Commisssion International de L'eclairage* 1995, Section 5.3.

[63] 陳錦地. 陳金鑫, 吳忠幟, 2009.

[64] C. H. Chang, C. C. Chen, C. C. Wu, S. Y. Chang, J. Y. Hung, Y. Chi, *Organic Electronics* 2010, 11, 266.

[65] J. H. Jou, Y. P. Lin, M. F. Hsu, M. H. Wu, P. Lu, *Applied Physics Letters* 2008, 92.

[66] 王仲培, 博士論文 2006.

[67] G. Schwartz, S. Reineke, T. C. Rosenow, K. Walzer, K. Leo, *Advanced Functional Materials* 2009, 19, 1319.