

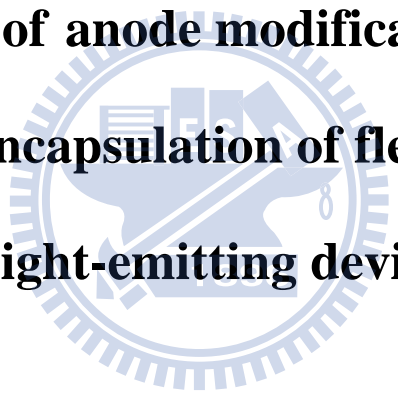
國立交通大學

應用化學研究所

博士論文

可撓曲式有機電激發光元件之  
陽極改善與薄膜封裝的研究

**Study of anode modification and  
thin-film encapsulation of flexible organic  
light-emitting devices**



研究生：李世男

指導教授：陳金鑫 教授

中華民國九十九年七月

## 中文摘要

可撓曲式有機電激發元件(flexible organic light-emitting device, FOLED)的電致發光性質受到氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)塑膠基板的表面型態所影響，包括基板表面的圖案化及製程條件。我們提出證據證明 FOLED 的發光效率可以經由基板的前處理，得到大大的改善。除了使用原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)及光學顯微鏡進行 ITO/PET 及 ITO/玻璃基板表面分析，也會討論到不同基板前處理對 FOLED 電致發光性質的影響。我們並且首先加入了陽極修飾層 LiF 到塑膠基板的 ITO 上，有效降低元件的操作電壓。

在導電陽極製作方面，室溫下使用負離子束濺鍍技術(negative ion-beam sputtering deposition technology)在 polyethersulfone (PES)基板上濺鍍 ITO 薄膜，在濺鍍時導入 Cs 蒸氣，ITO/PES 薄膜的光學及電特性都獲得改善。在最佳的條件下，ITO/PES 薄膜的電阻率可以達到  $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，比傳統射頻濺鍍(radio frequency sputtering, RF sputtering)的  $1.58 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  還低。可見光區域的光學穿透度是 85%，ITO/PES 薄膜的表面型態在最佳的條件下，表面粗糙度是 0.95 nm。除此之外，我們還利用此技術在塑膠基板上沈積氣體阻絕層。在最佳的條件下，我們可以得到  $\text{Si}_x\text{N}_y$  及  $\text{Al}_x\text{O}_y$  的表面平整度(root mean square, Rms)分別為 1.54 nm 及 0.63 nm。

在元件的薄膜封裝方面，我們發展出新穎的運用在薄金屬 OLED 的薄膜封裝技術，第一個利用非高分子聚合物的有機小分子搭配無機多層薄膜方式保護元件，可以有效降低水氣及氧氣的滲透速率。比較元件的操作壽命，使用薄膜封裝的 OLED 元件操作壽命，和使用玻璃封裝的 OLED 元件壽命接近。

## Abstract

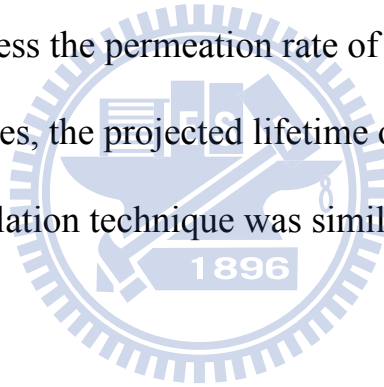
Electroluminescence (EL) performance of flexible organic light-emitting device (FOLED) was found to be highly related to the surface morphology of the indium tin oxide (ITO)/plastic substrate as well as the patterning and processing conditions of the substrate. This thesis presents evidences showing that luminance efficiency of FOLED can be greatly improved by ITO pretreatment. Surface analysis of the ITO/PET by means of atomic force microscope (AFM) and optical microscope was compared with that of the ITO/glass and the influence of flexible OLEDs substrate treatment by various methods on EL performance were discussed. It was found that LiF as modified layer of ITO on plastic substrates led to the decrease of the operating voltage of FOLED devices.

In fabrication of anode, ITO thin films were deposited onto polyethersulfone (PES) substrate at room temperature by negative ion-beam sputtering deposition technology of Plasmion Corporation. The optical and electrical properties of ITO/PES thin films were improved by introducing the Cs vapor during sputtering. Under the optimal condition, the resistivity of ITO/PES can reach  $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ , which is lower than  $1.58 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  of the conventional RF sputtered films. The optical transmittance is 85%

throughout visible region. Surface morphology of the optimal ITO/PES films is 0.95 nm of the surface roughness under this condition.

In addition, we use negative ion- beam sputtering deposition technology to deposit gas barrier layer on the plastic substrate. Under the optimal condition, we got the Rms of 1.54 nm and 0.63 nm for  $\text{Si}_x\text{N}_y$  and  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , respectively.

In thin film encapsulation, we have developed a novel thin film encapsulation method for top-emitting and transparent OLED by introducing organic (not polymer)/inorganic multiple thin films to protect the devices, which is shown to suppress the permeation rate of moisture and oxygen. From the stability test of devices, the projected lifetime of transparent OLED with such a thin film encapsulation technique was similar to that with glass lid encapsulation.



## 謝誌

首先要感謝台大吳忠幟教授、IGNIS innovation Inc.湯舜鈞博士、友達李重君博士及交大的陳登銘教授及謝宗雍教授，惠允協助學生的畢業論文口試及論文審定，因為您們的指導，使得學生的畢業論文得以順利完成。

當然最要感謝的人，就是我的指導教授陳金鑫老師。能夠進入陳金鑫老師的實驗室，可以說是我人生的一大轉捩點。因為進入這個實驗室後，讓我成長了不少。這多年來的研究生生涯，使我除了對有機電激發光元件有了更多的認識外，也學到了許多待人接物的經驗。更重要的是，我的人生歷練也因此而更加豐富了。

在此，我要感謝陳金鑫老師，除了在實驗方面給予我熱心的指導外，還讓我學到了許多有趣又深富哲理的人生經驗。由於他不求回報的付出，才成就了今天的我。

此外，還要感謝在我一路走來陪伴著我的實驗室學長及學弟學妹們，在我需要幫忙時，適時的提供人力上的幫忙。當然還有許多的好友及社團朋友，在我遇到困境時都能給我幫忙，我想我要感謝的人真的太多了，可能寫三天三夜也寫不完，沒有被我提到的人也不要難過，因為這不表示我沒有想到你。

最終要感謝我的父母及兄姊提供我一個溫暖的家，讓我隨時有一個安全的避風港，由於有他們的支持，才能讓我順利地完成這博士的求學生涯。

# 目錄

中文摘要.....	i
Abstract .....	ii
謝誌.....	iv
目錄.....	v
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
<b>一、 緒論.....</b>	<b>1</b>
1.1 背景.....	1
1.2 相關文獻回顧.....	13
1.2.1 陽極導電層.....	13
1.2.2 水氧阻絕層與元件封裝.....	19
1.3 動機.....	32
1.4 論文大綱.....	35
<b>二、 實驗部份.....</b>	<b>36</b>
2.1 實驗設備.....	36
2.2 材料清單.....	38
2.3 實驗步驟.....	39
<b>三、 陽極的前處理與修飾改善.....</b>	<b>45</b>
3.1 簡介.....	45
3.1.1 陽極蝕刻與圖案化(patterning).....	46
3.1.2 電洞注入層.....	47
3.2 實驗結果與討論.....	48
3.2.1 陽極蝕刻與圖案化(patterning).....	48
3.2.2 陽極的前處理與元件效率.....	53
3.2.3 陽極修飾與電洞注入層.....	54

<b>四、 負離子束濺鍍.....</b>	<b>58</b>
4.1 負離子束濺鍍技術 .....	58
4.2 實驗結果與討論 .....	60
4.2.1 濺鍍速率.....	61
4.2.2 可見光區穿透度.....	64
4.2.3 表面特性.....	66
4.2.4 元件特性.....	67
<b>五、 可撓曲式有機電激發光元件的封裝.....</b>	<b>69</b>
5.1 簡介 .....	69
5.2 實驗結果與討論 .....	70
<b>六、 有機電激發光元件的薄膜封裝.....</b>	<b>77</b>
6.1 簡介 .....	77
6.2 鈣測試 .....	78
6.2.1 鈣測試原理.....	78
6.2.2 鈣測試實驗與結果討論.....	80
6.3 薄膜封裝元件 .....	90
<b>七、 總結與未來展望.....</b>	<b>94</b>
7.1 總結 .....	94
7.2 未來展望 .....	95
<b>參考文獻.....</b>	<b>97</b>

## 表目錄

表 1	手戴式可撓曲AMOLED規格.....	11
表 2	6.5 吋上發光主動式OLED規格.....	11
表 3	SiN <sub>x</sub> 及CN <sub>x</sub> :H的成長條件.....	22
表 4	Parylene在不同塑膠基板的水氣滲透率比較.....	24
表 5	各種可撓曲基板之最大製程溫度.....	33
表 6	常用有機蒸鍍材料簡稱、結構式及化學全名.....	38
表 7	不同濃度蝕刻液在 20 mA/cm <sup>2</sup> 下所得到的元件特性.....	52
表 8	不同鉅加熱溫度的電阻率比較 (單位:°C,單位:10 <sup>-4</sup> Ω-cm).....	66
表 9	標準元件的封裝結構與元件初始亮度(在 20 mA/cm <sup>2</sup> 下).....	73
表 10	元件的封裝結構與在初始亮度 200 cd/m <sup>2</sup> 時的半生命期.....	74
表 11	元件的封裝結構與在初始亮度 200 cd/m <sup>2</sup> 時的半生命期.....	76
表 12	不同薄膜封裝方式的水氣滲透率(g/m <sup>2</sup> /day).....	88





## 圖目錄

圖 1	大日本印刷株式會社的可撓曲式紅、綠、藍元件樣品 .....	2
圖 2	可撓曲式有機電激發光顯示器的原型展示 .....	2
圖 3	UDC, Vitex System 及PARC在 2004 SID會議所展示的可撓曲式面板 .....	3
圖 4	NHK的 3.6 吋全彩可撓曲式顯示器 .....	3
圖 5	東京工藝大學的透明可撓曲式元件(a)元件未通電,(b)及(c)元件通電 .....	3
圖 6	日本Pioneer的可穿式可撓曲式有機電激發光顯示器 .....	4
圖 7	Teonex® Q65 與熱穩定的PET基板特性比較圖 .....	5
圖 8	凹版印刷概念圖 .....	6
圖 9	可撓曲OLED面板 .....	6
圖 10	可撓曲OLED的應用 (a)電子POP (b)車廂廣告 .....	7
圖 11	OLED陣列元件製作過程 .....	7
圖 12	高對比OLED結合太陽能電池元件 .....	9
圖 13	手戴式可撓曲AMOLED規格 .....	11
圖 14	Ni嵌入TO陽極的下發光OLED元件結構示意圖 .....	17
圖 15	(a) ORGACON™結構式 (b) 利用Orgacon™製作的大面積OLED照明 .....	18
圖 16	水氧阻絕層 Barix™的結構示意圖 .....	19
圖 17	各種水氧阻絕技術的水氣滲透率比較 .....	20
圖 18	SiON薄膜的光學穿透度及水氧阻絕能力 .....	22
圖 19	使用SiN <sub>x</sub> /CN <sub>x</sub> :H水氧阻絕層的可撓曲式元件 .....	23
圖 20	Parylene水氧阻絕層製作過程 .....	23
圖 21	Parylene薄膜封裝示意圖 .....	26
圖 22	可撓曲式元件 (a)使用parylene封裝 (b)使用多層式封裝 (c)封裝上視圖 .....	26
圖 23	(a)薄膜封裝結構示意圖 .....	27
圖 24	(a)傳統OLED元件封裝 (b)使用高分子封裝蓋 (c)薄膜封裝 .....	28

圖 25	氣體阻絕層製作示意圖.....	31
圖 26	(a) PDMS封裝在flexible OLED (b) 顯微鏡下封裝過後的FOLED側邊剖面圖.....	32
圖 27	可撓曲式有機電激發光元件構造圖.....	33
圖 28	日真SOLCIET OLED 真空薄膜蒸鍍機.....	36
圖 29	磁控濺鍍及銫注入器設備示意圖.....	43
圖 30	(a)未蝕刻之PET塑膠基板 (b)蝕刻後之PET塑膠基板.....	49
圖 31	光阻膜塗佈不均勻 (a)塗完光阻劑後 (b)蝕刻完成後.....	49
圖 32	ITO基板過度蝕刻.....	50
圖 33	(a) ITO過度蝕刻的照片 圖中白色較亮的部份是ITO圖案.....	50
圖 34	(a)以 5%的鹽酸蝕刻液蝕刻ITO的AFM圖 (b)以 3%的草酸蝕刻液蝕刻ITO的AFM圖.....	51
圖 35	FOLED元件結構圖.....	52
圖 36	(a) 光阻劑殘留 (b)手套的粉末殘留 (c)部份清洗的基板 (d)基板清洗完成.....	53
圖 37	不同厚度LiF下，電流密度對操作電壓作圖.....	55
圖 38	不同厚度LiF下，元件亮度對操作電壓作圖.....	55
圖 39	不同厚度LiF下，元件操作功率 對電流密度作圖.....	56
圖 40	有LiF與沒有LiF的元件壽命的比較圖.....	56
圖 41	加入WO <sub>3</sub> 後的玻璃元件電流密度對操作電壓作圖.....	57
圖 42	濺鍍腔體照片與改裝示意圖.....	60
圖 43	負離子產生機制.....	60
圖 44	ITO薄膜濺鍍速率對銫蒸氣加熱溫度作圖.....	61
圖 45	薄膜濺鍍速率對濺鍍功率作圖.....	63
圖 46	薄膜濺鍍速率對不同氧分壓作圖.....	63
圖 47	PES/ITO基板在不同濺鍍條件下的穿透度比較.....	64
圖 48	不同濺鍍條件下的ITO/PES薄膜的電阻率變化.....	65
圖 49	PES/ITO薄膜的AFM圖.....	67
圖 50	可撓曲式綠光標準元件電流密度對操作電壓圖比較.....	68
圖 51	可撓曲式有機電激發光元件封裝示意圖.....	70

圖 52	$\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜厚對濺鍍功率圖 .....	71
圖 53	在不同濺鍍功率下所形成的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜的AFM圖 .....	72
圖 54	標準元件在不同封裝條件下的穩定性比較.....	73
圖 55	摻雜元件在不同封裝條件下的穩定性.....	75
圖 56	鈣測試封裝的結構圖 (a)穿透式 (b)反射式 .....	79
圖 57	鈣測試封裝的結構圖 .....	81
圖 58	不同基板於 50 倍光學顯微鏡下所拍攝的鈣測試樣品照片，四周的 色線為對位用人工標線.....	81
圖 59	50 倍光學顯微鏡下所拍攝的鈣測試樣品照片 (a) 0 小時 (b) 6 小時 後 (c) 18 小時後 .....	82
圖 60	PET/ITO基板鈣測試的光學反射率隨時間變化.....	82
圖 61	PET/ITO基板鈣測試隨時間增加的水氧吸附量.....	83
圖 62	$\text{Si}_3\text{N}_4$ /polyacrylate多層封裝在 $\times 50$ 的光學顯微鏡下照光圖.....	84
圖 63	自行組裝偵測光學穿透度變化的鈣測試儀器照片.....	85
圖 64	偵測光學穿透度變化的鈣測試設備示意圖.....	85
圖 65	CuPc/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 三層封裝在 $\times 50$ 的光學顯微鏡下照光圖 .....	86
圖 66	CuPc/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多層封裝在 $\times 50$ 的光學顯微鏡下照光圖 .....	86
圖 67	不同薄膜封裝方式的鈣測試。計算隨時間累計反應掉的水氣量 ..	87
圖 68	不同封裝條件下，相對光學穿透度對時間的比較。 .....	89
圖 69	兩個封裝條件在鈣薄膜都變成鈣鹽後的光學穿透度比較 .....	89
圖 70	(a) MADN薄膜退火 1 小時的AFM圖 (b)有機/無機多重層的SEM圖 .....	90
圖 71	薄膜封裝與玻璃封裝下發光OLED的元件壽命比較.....	91
圖 72	薄膜封裝與玻璃封裝薄金屬OLED的元件壽命比較.....	92
圖 73	NCTU-OLED的可撓曲式元件.....	95
圖 74	可撓曲顯示器發展說明圖 .....	96

# 一、緒論

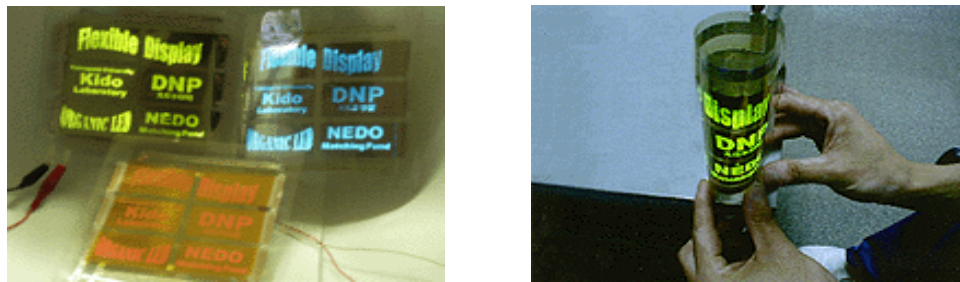
## 1.1 背景

隨著科技的進步，人們對於接收外界資訊的顯示面板也越來越依賴，而對於顯示面板的要求也越來越高。除了要便於攜帶外，還要顧及美觀好看，而且最重要的是要好用又便宜。所以未來顯示面板將會朝向輕薄、便宜、小巧、彩色、省電、美觀、多元化的趨勢發展。而以有機電激發光原理所製作出來的顯示器(OLED)相較於發展已經一段時間的薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)，具有成本低、較輕薄、廣視角、製程較為簡單等長處，所以有成為這一世紀主流顯示器的潛力。

但是最初的有機電激發光元件如同薄膜電晶體液晶顯示器，是以玻璃當做基板，會有易於破碎、重量重及價格不易降低等問題，而且最重要的是沒有辦法彎曲或撓曲，降低了顯示面板的方便及多樣性，所以必須改用其他比較具有撓曲性的基板來製作有機電激發光元件。在西元 1992 年時，G. Gustafsson 等人首次發表利用 poly(ethylene terephthalate)(簡稱PET)當做可撓曲式的基板，再搭配可導電高分子，製作出第一個以高分子為主體的可撓曲式有機電激發光元件<sup>1</sup>，此元件的量子效率約 1%。之後在西元 1997 年時，G. Gu 等人則將小分子材料應用在元件中，取代原本高分子所扮演的角色，成功地製作出可撓曲式的小分子有機電激發光元件<sup>2</sup>。自此以後，製造出一個可以撓曲的顯示器不再是一個遙遠的夢想。

2001 年 4 月大日本印刷株式會社發表 FOLED 的製程，是利用墨水印刷技術將高分子發光材料塗佈於可撓曲式基板上，與真空蒸鍍技術的不同處是它不必在真空的環境下製作，如此可以降低成本，並且可以應用於大尺寸面版的製作。

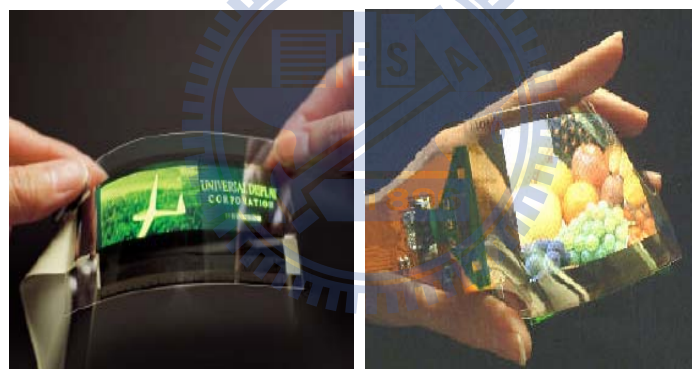
圖 1 為其紅、綠、藍元件樣品 (厚度：0.25 mm；基板大小：150 mm × 150 mm；顯示面積：110 mm × 90 mm)。



資料來源: 大日本株式會社

圖 1 大日本印刷株式會社的可撓曲式紅、綠、藍元件樣品

SID 2002 會議中，DuPont Display 展示了塑膠基板的被動式 OLED 元件。在 SID2003，UDC 展示了單色可播放動畫的面板，Pioneer 則展示 3 吋全彩可撓曲式面板。



UDC flexible OLED

Pioneer 3" Full-Color FOLED

資料來源: UDC、Pioneer

圖 2 可撓曲式有機電激發光顯示器的原型展示

UDC及Vitex及PARC在 2004 年西雅圖所舉行的SID會議中，展示了以金屬基板加薄膜封裝的可撓曲式面板，如圖 3所示。在IDW 2004，NHK發表了以PES為基板的 3.6 吋全彩可撓曲式顯示器(如下圖 4)，利用白光加濾光片的方式達到全彩的目的。韓國工研院的C. S. Hwang等人發表了在以Al/Cr為陽極的上發光可撓曲式元件。日本工藝大學的T. Uchida等人以IZO當做透明電極，製作透明可撓曲式元件(如下圖 5)。不過並沒有關於這些元件操作壽命的數據。

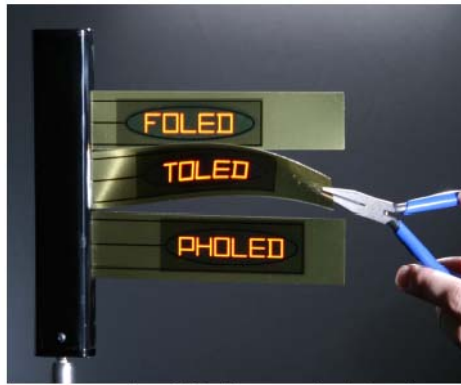
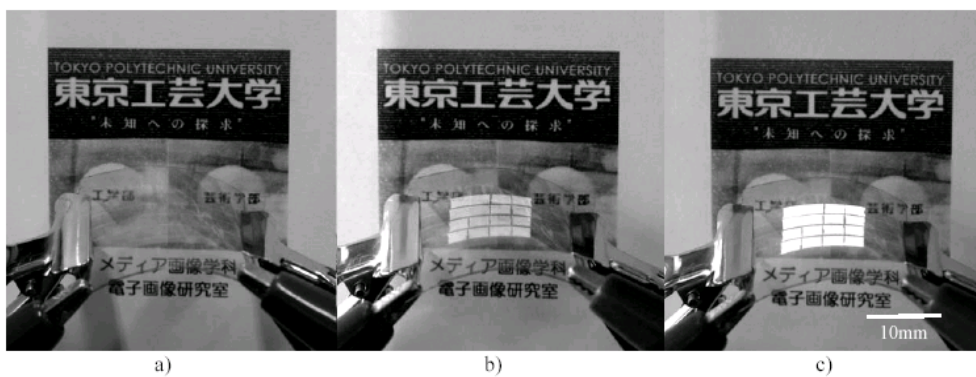


圖 3 UDC, Vitex System 及 PARC 在 2004 SID 會議所展示的可撓曲式面板



資料來源: IDW 2004 NHK

圖 4 NHK 的 3.6 吋全彩可撓曲式顯示器



資料來源: 日本東京工藝

圖 5 東京工藝大學的透明可撓曲式元件(a)元件未通電，(b)及(c)元件通電

其他如IBM所鼓吹的未來「可穿式電腦」(wearable computer)，Olympus鼓吹的「可穿式電視」(wearable TV monitor)－”Eye-Trek”及日本Sharp公司開發中的”TV Wallpaper”－可以將臥房的天花板變成一個大的電視螢幕，營造不同的情境，也可以將每天的新聞透過網路連線的方式，傳送到螢幕上，或是播放梵谷的畫。Pioneer展示的可穿式FOLED顯示器(如下圖6)，可以讓人將顯示面板”穿”著走，隨時隨地可以接受新的資訊，或是當做手機使用。



資料來源：日本 Pioneer

圖 6 日本 Pioneer 的可穿式可撓曲式有機電激發光顯示器

從 2003 年開始，越來越多的研究人員投入可撓曲式有機電激發光顯示技術的研究，也開始有一些可撓曲式顯示面板的原型被製作出來。UDC 在 2004 年與 L-3 通訊顯示系統合作，替美國國防部發展尖端全彩主動式可撓曲式顯示面板，研發可提供高資訊量的顯示面板。未來打算運用此技術到車輛外表，駕駛可以輕易地改變車子的顏色，達到軍事上的迷彩掩護效果。由此可知可撓曲式顯示技術的重要性。除了可以創造更舒適的生活環境，對於國防也有一定的助益。

在SID 2005，南韓的J. H. Cheon等人在不鏽鋼基板上製作 4.1 英寸上發光AMOLED顯示器<sup>3</sup>。金屬板上p-通道TFTs的場效移動率  $75.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，臨界電壓是-3.9V，次臨界擺幅是  $0.9\text{V}/\text{dec}$ 。此可撓曲AMOLED解析度為 65

ppi，亮度 100 cd/m<sup>2</sup>。英國杜邦帝人薄膜公司的W. A. MacDonald等人在SID 2005 發表可撓曲電子用聚酯薄膜Teonex ®Q65 (polyethylene naphthalate (PEN))的最新發展<sup>4</sup>。下圖 7是此薄膜與PET的物理特性比較。W. A. MacDonald 在Teonex ®Q65 上製作多層結構，分析機械行為及環境條件對其影響。而這些研究可以幫助了解何種基板可運用在可撓曲電子上，之後在SID 2008 又有進一步的相關研究<sup>5</sup>。其他類似的文獻，由K. Hashimoto等人發表在IMID 05'會議中<sup>6</sup>。

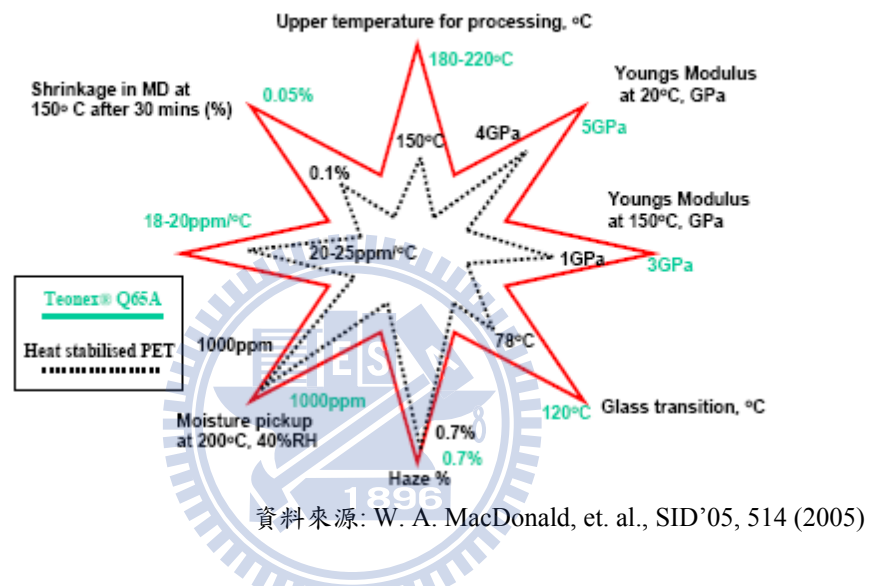
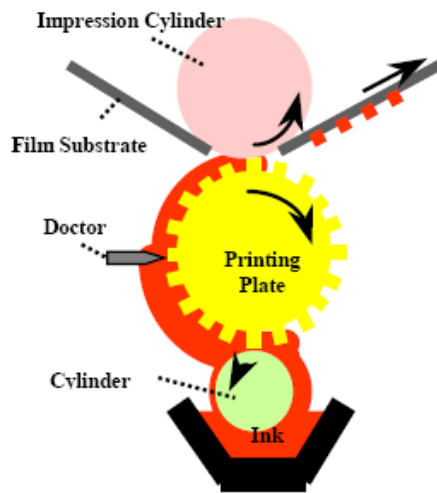


圖 7 Teonex® Q65與熱穩定的PET基板特性比較圖

大日本印刷的H. Nakajima等人成功使用凹版印刷的方式來製作可撓曲OLED<sup>7</sup>。在元件的發光層中使用凹版印刷法，藉由極佳化發光材料墨水的參數，可以得到 80 nm厚的發光層，發光性質也很均勻。跟使用旋轉塗佈的元件比較，發光特性接近。然則在實際的使用上，H. Nakajima等人並不能保證發光區域厚度的一致性。下

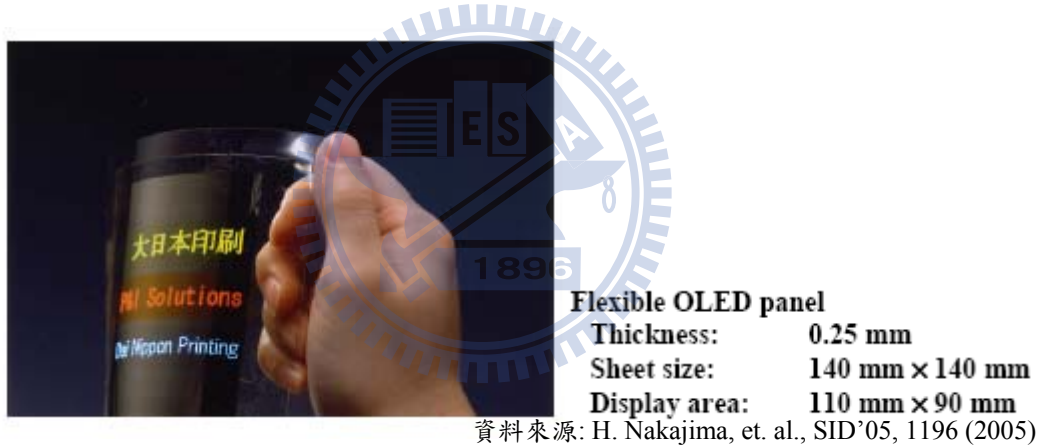
圖 8是凹版印刷概念圖。製作成如下圖 9的元件，其元件壽命在 100 cd/m<sup>2</sup>發光亮度下，大於 1000 個小時。





資料來源: H. Nakajima, et. al., SID'05, 1196 (2005)

圖 8 凹版印刷概念圖



資料來源: H. Nakajima, et. al., SID'05, 1196 (2005)

圖 9 可撓曲 OLED 面板

凹版印刷方式製作的面板可以量產，雖然壽命及效率不如電視及電腦監視器，但可應用在POPs或海報上。如圖 10，將會是印刷材料的選項之一。

(h)

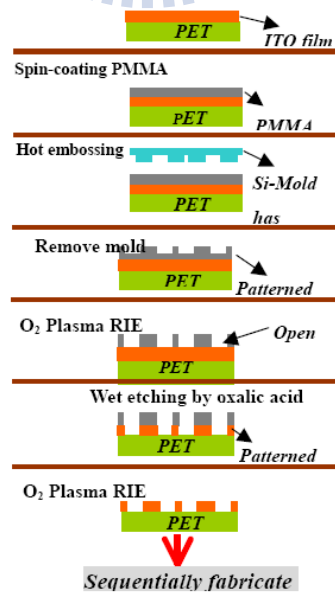
(a)



資料來源: H. Nakajima, et. al., SID'05, 1196 (2005)

圖 10 可撓曲 OLED 的應用 (a)電子 POP (b)車廂廣告

2005年IDMC會議，台灣成功大學的C. Y. Cheng等人使用壓印平版印刷方式(imprint lithography)圖型化塑膠基板<sup>8</sup>。詳細過程如下圖，在ITO/PET基板上先塗佈PMMA，再用Si模型做出浮雕，接著依序使用O<sub>2</sub>電漿、草酸溶液、O<sub>2</sub>電漿蝕刻。蝕刻後的ITO/PET基板製作可撓曲OLED元件，其驅動電壓為4.8V、最大發光效率為4.7 cd/A、最大功率2.8 lm/W、最大亮度30,000 cd/m<sup>2</sup>。



資料來源: C. Y. Cheng, et. al., IDMC'05, 778 (2005)

圖 11 OLED 陣列元件製作過程

在IDMC 2005，台灣虎尾科技大學的M. Y. Lin等人，在藍光主發光體ADS082中摻雜紅色DCJT得到發白光的可撓曲OLED元件<sup>9</sup>。藉著調整摻雜位置，在距離NPB/ADS082介面15 nm的區域中，可以得到光子的有效擴散區。進一步加入綠光C6材料到藍光發光層中可得到白光CIE (0.34, 0.34)。在50 mA下，最大亮度2000 cd/m<sup>2</sup>，發光效率>6 cd/A。

在IMID 2005，美國柯達及普林斯頓大學的Y. Hong等人使用不鏽鋼金屬基板製作堅固、低成本、可撓曲主動式OLED<sup>10</sup>。文獻中探討了非電子級金屬基板的幾項主要的問題，並且專注在表面平整度及電容。作者提出表面平整度至少要從peak-to-peak < 0.2 μm開始，加上單一的鍍膜過程，是比較好的選擇。根據分析，要適合32" OLED HD TV的運用，保護/平滑層的電容至少要小於2 nF/cm<sup>2</sup>。

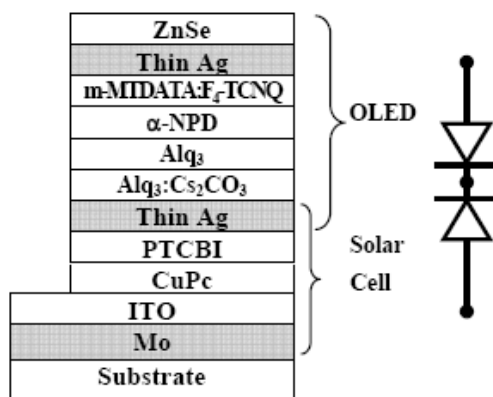
在IMID 2005，韓國工研院的S. M. Chung等人在PES基板上製作上發光OLED元件，以Al及Cr多層當做陽極<sup>11</sup>。在上發光OLED中，要獲得高效率的元件，陽極的選擇是非常的重要，必須有良好的反射率及低的洞子注入能障。文獻中的上發光元件結構如下：Cr(20 nm)/Al(100 nm)/Cr(20 nm)/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(2nm)/Ag(20 nm)/NPB(200 nm)，其中NPB當做保護層。此可撓曲上發光元件跟製作在Si基板的元件比較，外部量子效率較差，作者宣稱不會相差太多。韓國的C. J. Lee等人，在紙基板上製作上發光元件<sup>12</sup>，作者在紙基板上先塗佈5 μm厚的parylene用來抵擋水及當做表面平滑層，接著用Ni當做陽極，依序蒸鍍15 nm的2TNATA (4,4',4''-tris[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-triphenylamine)，50 nm的α-NPD (4,4'[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl)，35 nm的Alq<sub>3</sub>摻雜1% C6 (3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)-2H-1-benzopyran-2-one)及10 nm BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)，LiF/Al當做陰極。元件電性在10 V下，亮度109 cd/m<sup>2</sup>，效率2.3 cd/A。元件效率並不是很好，但是紙元件或許可以成為下一代的顯示器。

在IDW 2005，日本的K. Yase等人將OLED製作在直徑50~300 μm的玻璃纖維上<sup>13</sup>，此大小與平板顯示器的像素尺寸相符。實驗結果雖然不好，蒸鍍在玻璃纖維上的有機物質，均勻性不佳，但是所使用的基板是一種新的想法，纖維的圓形剖面作用如同透鏡，可以加強原本平的基板所發的光到兩

倍。在SID 2006，K. Yase等人也有發表後續的相關研究<sup>14</sup>。日本NHK的M. Suzuki.等人使用噴墨列印的方式製作可撓曲OLED顯示器<sup>15</sup>，噴墨溶液使用高效率的磷光材料，ITO陽極及polyimide溝槽用轉移的方法製作，PEDT/PSS當做發光層。在極佳化溶劑、主體高分子的分子量、OLED材料在溶劑中的濃度後，可以製作出噴墨列印用的RGB磷光墨水。作者使用轉移的方式，可以在塑膠基板上製作出精確的ITO線及polyimide溝槽結構，最終做出的可撓曲顯示器可以顯示影像，但是發光層的表面不夠平整，必須改善以使每個像素可以獲得較大的發光區域。

韓國D. U. Jin等人在2006年發表世界上第一個在不鏽鋼基板上的可撓曲全彩5.6吋主動式上發光OLED，使用低溫多晶矽TFT驅動OLED，並且使用低價位的平滑層技術取代昂貴的化學機械平滑方法<sup>16</sup>。UDC、Vitex Systems與L3 Communications等公司合作在可撓曲不鏽鋼基板上開發出世界上最高解析度的全彩上發光主動式OLED<sup>17</sup>，使用多層薄膜封裝元件，解析度為100 dpi。QVGA畫質。

台大吳忠幟等人在2007年提出結合OLED與太陽能電池的高對比顯示元件(如圖12)，元件周圍光反射比低到只有1.4%，比使用偏光板的結果更好，且不會影響電致發光效率。光子入射能或OLED無法放光的部份能量可被回收轉換成電力，此項技術可以運用在需要高對比及高電力使用效能的可攜式電子設備上<sup>18</sup>。



資料來源: SID'07 Digest

圖 12 高對比 OLED 結合太陽能電池元件

使用溶液製程製作OLED，可以讓roll-to-roll (R2R)列印量產等製程有達到最大生產量的機會。瑞士T. A. Beierlein等人在2008年發表調整OLED溶液製程相關研究，不過他們是運用旋轉塗佈方式製作，並沒有真正運用在R2R生產設備上<sup>19</sup>。

UDC的M. Hack在2007年與韓國的J. W. Choi等人合作在不鏽鋼基板上加上一層2.6 μm厚平滑層，在其上製作的a-Si TFT與在玻璃上製作的a-Si TFT有相近的特性表現，可以用來製作40吋主動式OLED，而製作磷光OLED的結果也顯示在不鏽鋼基板上的功耗也只比在玻璃上高幾個百分點而已<sup>20</sup>。在2008年，UDC的R. Q. Ma等人與韓國的J. H. Cheon等人合作發表製作在超薄(25μm)不鏽鋼基板上的低功耗主動式OLED，使用非結晶TFT當背板，磷光材料製作上發光OLED，初步的結果顯示非結晶TFT背板足夠驅動主動式OLED顯示器，在彎曲直徑只有5 mm下仍可正常操作<sup>21</sup>。

韓國S. Y. Le等人在2008年發表了一款可以聽的顯示器<sup>22</sup>。使用roll-to-roll濺鍍ITO電極在壓電材料polyvinylidene difluoride (PVDF)上，雷射蝕刻方式圖案化電極。之後在上面再製作OLED，結果顯示發聲元件及OLED顯示元件都可以運作的很好，而此聲音結合影像的方式，也是下一代電子元件的趨勢。

在SID 2009，UDC、LG及L3 communications一起合作發表世界上第一個手戴式溝通用的低功耗、可撓主動式OLED，如圖13，規格為4-inch QVGA全彩，使用磷光材料，可以讓穿戴者在一個不規則的物體上(如手腕上)，觀看高資訊內容的影片<sup>23</sup>。這裡他們使用不鏽鋼當基板，其他規格如表1。

Samsung的D. U. Jin等人在SID 2009發表世界上面積最大(6.5吋)的可撓曲全彩上發光主動式OLED研究<sup>24</sup>。使用塑膠材質當基板，並且進行一系列的彎曲測試，面板曲率半徑<5 mm時，光學檢驗沒有機械性質上的破壞，具有成為捲曲式面板的潛力，其規格如表2。



資料來源: SID'09 Digest

圖 13 手戴式可撓曲 AMOLED 規格

表 1 手戴式可撓曲 AMOLED 規格

Display type	Emissive (Top-emission OLED)
Active area	81.6 (H) X 61.0 (V) mm : 4" diagonal
Resolution	320 X RGB X 240
Pixel density	100 ppi
Colors	16.7 M
Color method	Phosphorescent OLED (PHOLED)
Luminance	100cd/m <sup>2</sup> @Full White
Contrast ratio	1,000:1
Driving voltage	15V
Bending radius	2"
Power Consumption	1 W @ Full White
Panel thickness	0.3 mm

資料來源: SID'09 Digest

表 2 6.5 吋上發光主動式 OLED 規格

Items	Specification
Diagonal size	6.5 inch
	WQVGA
No. of pixels	160 x 3 x 272
Pixel element	2Tr 1Cap
Gray	256 gray
Emission Type	Top Emission

資料來源: SID'09 Digest

本實驗室的蘇尚裕等人在 2009 年也發表了在加上平滑層的不鏽鋼金屬基板上製作上發光 FOLED<sup>25</sup>。此元件使用高效率 p-i-n 結構方式製作，高

反射性Ag當做陽極，半穿透性Ca/Ag當做陰極。P摻雜為WO<sub>3</sub>、n摻雜為PAK2，發光層為Alq<sub>3</sub>摻雜C545T，最大元件效率可以達到26.7 cd/A，在20 mA/cm<sup>2</sup>下為19.8 lm/w，是所有有報導的FOLED中，效率最高之一。

Add-Vision的D. MacKenzie等人使用列印的方式製作可撓曲高分子OLED顯示器及照明元件<sup>26</sup>。有氣體阻絕層的ITO塑膠基板上先以solution製程的方式沈積具有摻雜物的高分子LEP(light emitting polymer)層，厚度為250 nm ~ > 1 μm厚，最後是列印在空氣中穩定的陽極層。此方式製作元件或許不像傳統的顯示器具有高解析度，但價格可以便宜許多，適合戶外顯示器運用，例如隨身智慧卡的小型顯示面板等。SEIKO Epson的S. Seki等人在SID 2009年時，發表列印式OLED的發展現況比較<sup>27</sup>。一個使用噴墨列印的1000 cd/m<sup>2</sup>高分子綠光元件，元件壽命可以超過45,000小時，若是小分子系統則元件發光效率可以到40 cd/A。從一些發展現況看來，藉由噴墨列印的方式製作大尺寸低價格OLED是可行的。

台灣工研院的J. J. Huang等人在高T<sub>g</sub>(~350°C)的PI基板上製作微結晶矽TFT背板並在其上製作4.1吋可撓式QVGA主動式OLED<sup>28</sup>，此TFT是使用PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)系統在200°C下製作，有穩定的電性、可撓曲度及平整度。此μc-Si:H TFT背板結合可彎曲的主動式OLED顯示器為全球首例。

韓國S. Y. Kim等人則使用一種創新的方法來製作FOLED，先將OLED製作在堅固的玻璃基板上，再使用剝離(peel off)法，藉由控制金屬與氧化物間的吸附能將OLED從玻璃基板上分離，剝離前後的元件效率沒有受到什麼影響<sup>29</sup>。此篇文獻在glass/MgO/Ag/PI基板上製作OLED，剝離處是MgO與Ag之間，未使用MgO前的glass-Ag間吸附能是19 gf/cm，插入MgO後，glass-Ag間吸附能只剩1.4 gf/cm。使用此方式可以克服塑膠基板在OLED製作上的一些困難。

「可撓曲式有機發光二極體」(FOLED)是歐、美、日等國先進的實驗室目前最熱門的研究課題之一。利用有機材料本身具有良好的可撓曲性，較容易製作在質量輕、體積小的塑膠基板上，具有未來攜帶型平面顯示器所需「輕薄、便宜、體積小、全彩、省電、美觀、多元化」的特性，且符合3C、3G、無線寬頻、藍芽等高度資訊化及知識經濟時代的需求，一直

是眾所期待的尖端技術。

雖然已經陸續有許多人製作出可撓曲式有機電激發光元件及顯示器，但對於要商品化而言，還是有很大的改進空間。因為這些元件仍有效率不佳或是穩定度不好等問題需要克服。尤其是以塑膠當做基板時，會因為水氧氣滲透基板到元件中造成元件壽命的縮短，如何有效延長元件的使用壽命是一個重要的課題。此外還有如何提升元件的效率，或是元件在經過多次撓曲的操作之後，仍然可以維持原來的特性。這些問題都需要持續不斷的投入許多人力進行研究及解決。

## 1.2 相關文獻回顧

### 1.2.1 陽極導電層

H. Kim 等人在 2001 年發表以脈衝雷射沈積法(pulsed laser deposition, PLD)的方式在可撓曲式的 PET 基板上製作 ITO 導電薄膜<sup>30</sup>，在基板溫度 25 °C、氧分壓 45 mTorr 及薄膜厚度 200 nm 的條件下，可以得到透光度 ~87 % (400–700 nm)，電阻率  $\sim 7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  的 ITO 導電薄膜。在基板溫度 100 °C、氧分壓 45 mTorr 及薄膜厚度 200 nm 的條件下，可以得到透光度 ~90 %，電阻率  $\sim 4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  的 ITO 導電薄膜。將其製作成元件，結構為 PET/ITO(200 nm)/N,N'-diphenyl-N, N-bis (3-methylphenyl)1,1'-diphenyl-4,4'-diamine/tris(8-hydroxyquinolinolato) aluminum (III)/Mg:Ag (12:1) 時，相較於使用相同結構的玻璃基板元件，可以有效降低操作電壓及增加 luminous power efficiency。

K. Noda 等人在 2003 年發表的以 roll-to-roll 的方式，搭配直流磁控濺鍍 (DC magnetron sputtering)，在 PET 塑膠基板上製作 ITO 導電薄膜<sup>31</sup>。基板捲在一個可以加熱的圓鼓狀物上 (heated drum)，加熱溫度為 100 °C，用來除去 PET 基板所含有的水分。在薄膜厚度為 20~30 nm 時，可以得到透光度 ~80 %，片電阻為 200~500  $\Omega/\square$  的 ITO 導電薄膜。此種方式的好處是可以大量生產，比較大的片電阻適合應用在液晶觸控面板上，並不適合應用在可撓曲



式有機電激發光元件方面。

Y. Yang等人在2004年發表用離子束輔助沈積法(ion-assisted deposition, IAD)的方式，在有hard coat的PET塑膠基板上製作ITO導電薄膜<sup>32</sup>，在膜厚200 nm時，可以得到平整度3.6 nm，透光度>85%，電阻率 $\sim 7 \times 10^{-4}$  Ω-cm的ITO導電薄膜。製作成元件結構為ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>:DiQA/BCP/Li/MgAg的元件時，驅動電壓為4 V，最大亮度為11,000 cd/m<sup>2</sup>，在100 cd/m<sup>2</sup>的條件下的power efficiency為2.5 lm/W。此方式可以在低溫下得到平整、黏著性佳的緻密氧化物薄膜，不過沒加hard coat的PET基板，很容易因為離子撞擊而損壞，所以在基板的選擇上，會受到一些限制。

J. Ma等人在1997年發表使用反應性蒸鍍法的方式，在80 μm的PET基板上製作ITO導電薄膜<sup>33</sup>。In-Sn合金放置在石英玻璃舟中，使用熱電阻加熱蒸鍍，通入的氧分壓從 $3 \times 10^{-5}$ 到 $3 \times 10^{-4}$  Torr，基板的加熱範圍從80~240°C。在最佳的控制蒸鍍參數下，可以達到~83%的光學穿透度，電阻率 $7 \times 10^{-4}$  Ω-cm。此文獻中的PET基板在加熱溫度220°C時，宣稱可以達到52 Ω/□的片電阻，但並沒有提及在此溫度下的基板是否有變形或其他問題發生。而且使用蒸鍍的方式蒸鍍合金，會因為兩種材質的昇華溫度不同而有控制薄膜組成不易的問題。

C. N. de Carvalho等人在2003年發表使用射頻電漿加強式反應性熱蒸鍍法(radio frequency plasma enhanced reactive thermal evaporation)的方式，在PET及PEN(polyethylene naphthalate)塑膠基板上沈積ITO導電薄膜<sup>34</sup>，膜的平均厚度為40 nm，氧分壓的變化範圍從 $2 \times 10^{-4}$ 到 $4 \times 10^{-3}$  mbar，結果在氧分壓為 $6 \times 10^{-4}$  mbar時，在PET基板上可以得到透光度~80%，的ITO導電薄膜。本篇文獻由於在傳統的活化反應蒸鍍法中加入射頻電漿，因此可以不用對沈積之後的薄膜加熱，就可以得到不錯的薄膜性質，但此最佳電阻率 $\sim 1.9 \times 10^{-2}$  Ω-cm仍然過大，不適合用來做可撓曲式有機電激發光元件。之後C. N. de Carvalho等人又在2004年發表用相同的技術製作在PET基板上<sup>35</sup>，這篇文獻中改變合金的組成，範圍從5到20 wt%，在85% In: 15% Sn的合金條件下，可以得到厚度90 nm，電阻率 $1.6 \times 10^{-3}$  Ω-cm，透光度~85%的ITO導電薄膜。

Y. S. Kim等人在2003年發表以射頻反應式磁控濺鍍(RF reactive

magnetron sputtering)的方式在PET基板上形成ITO導電薄膜<sup>36</sup>。RF的功率變化範圍從 30~50 W，濺鍍的時間從 15~50 分鐘不等。沈積的溫度條件為室溫。增加氧分壓會導致成長速率變慢，遷移率(mobility)降低，粒子尺寸變小。在濺鍍壓力為  $5.6 \times 10^{-1}$  Pa，氧分壓為 10%，濺鍍功率為 40 W的條件下ITO導電薄膜的載子濃度為  $\sim 5.9 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>，遷移率為  $\sim 37$  cm<sup>2</sup>/V。相同條件下，當濺鍍功率增加為 50 W時可以得到膜厚為 270~280 nm，電阻率為  $\sim 1.9 \times 10^{-3}$  Ω-cm。根據這篇文獻所形成的薄膜，其遷移率較單晶時的遷移率(100 cm<sup>2</sup>/V)為小。載子濃度較其他沈積技術的濃度為低，且沈積速率只有 5~6 nm/min，並不是很快。

T. Minami等人在 1995 年發表使用直流磁控濺鍍(DC magnetron sputtering)的方式，在塑膠基板上成長 20~30 nm的導電氧化物層<sup>37</sup>，基板加熱溫度為 60°C，使用的濺鍍氣體為純氬氣，DC的功率為 50 W靶材的組成為In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>的比例為 0~10%)。在濺鍍成膜之後，接著在大氣中對薄膜做 150°C的退火處理 1~100 個小時。在SnO<sub>2</sub>的組成為 1 wt%，退火處理的時間為 25 小時的條件下，可以得到透光度~97%，電阻率為  $4 \times 10^{-3}$  Ω-cm的導電薄膜。此文獻所製作出來的是以觸控面板的需求來做考量，電阻率還有改善的空間。

A. K. Kulkarni等人在 1998 年發表使用射頻濺鍍(rf sputtering)的技術在PET基板上製作ITO導電陽極<sup>38</sup>，並研究其片電阻，透光度及微結構等特性。濺鍍的功率固定為 100 W，氧分壓的變化範圍從 5%到 20%，濺鍍時間從 15 到 200 分鐘不等。作者發現在固定濺鍍時間為 15 分鐘時，使用不同基板所製作出來的片電阻也會不同。當濺鍍時間固定為 30 分鐘，氧分壓固定為 10%，濺鍍在PET、PC (polycarbonate)、glass上的片電阻分別為 0.250 kΩ/□、0.587 kΩ/□、0.293 kΩ/□。而隨著濺鍍時間的加長，基板造成的片電阻差異就變得毫無意義。另外經由片電阻與x-ray的結果，具有(400)波峰的PET/ITO導電薄膜有最高的導電度。本篇作者並沒有註明ITO導電薄膜在塑膠基板上的厚度。

J. W. Bae等人在 2000 年發表，在PET基板上以氧離子束輔助沈積的方式(oxygen ion beam assisted deposition)製作ITO導電薄膜<sup>39</sup>，並針對沈積時，氧氣流速所造成的影響進行研究。ITO導電薄膜是使用帶有氧離子槍

的電子束(electron beam)蒸發系統來進行沈積。當固定氧離子槍的沈積功率時，增加氧氣流速不但會減少離子槍中的氧離子密度，還會減少氧離子到基板的流量(oxygen ion flux)。但是在氧氣流率為 6 sccm時，原子的氧自由基有最大值。此時在室溫下，可以得到透光度~90 % (at 550nm)，電阻率為  $6.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  的PET/ITO導電基板。

J. Herrero 等人在 2002 年使用射頻濺鍍(RF sputtering)的方式，在PET基板上成長ITO導電薄膜<sup>40</sup>。靶材的組成為 95 %  $\text{In}_2\text{O}_3$ : 5 % Sn，在總壓力為 0.8 Pa, 氧分壓為  $5 \times 10^{-3}$  Pa下，濺鍍 7 分鐘可以得到 0.5  $\mu\text{m}$  的ITO導電薄膜，成長速率高達 12 nm/s。此條件下所成長的薄膜經比較XRD (400)/(222) 的強度比，其值為 0.83，平均透光度為~78 % (400-1100 nm)，片電阻可達到 4  $\Omega/\square$ ，導電率為  $4.1 \times 10^{-3} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 。此較佳的導電度推測是由於存在較多的氧空缺離子的緣故。

美國Plasmion Corporation的M. H. Sohn等人在 2003 年發表，使用的技術，在PC基板上濺鍍ITO導電薄膜<sup>41</sup>。製作的方式是在傳統的磁控濺鍍設備的陰極端周圍加裝可釋出微量銻蒸氣的設備。此微量的銻蒸氣使得ITO靶材的功函數降低並且產生帶負電的indium及tin離子束，此負離子束帶有動能，可以用來沈積具有較佳光電性質且超平整的ITO導電薄膜。在使用此技術之後，可以在 $<50^\circ\text{C}$ 的溫度下，在PC基板上得到平整度Rms  $<1$  nm，電阻率為  $4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  的PC/ITO導電基板，透光度為 85 % (at 550 nm)。

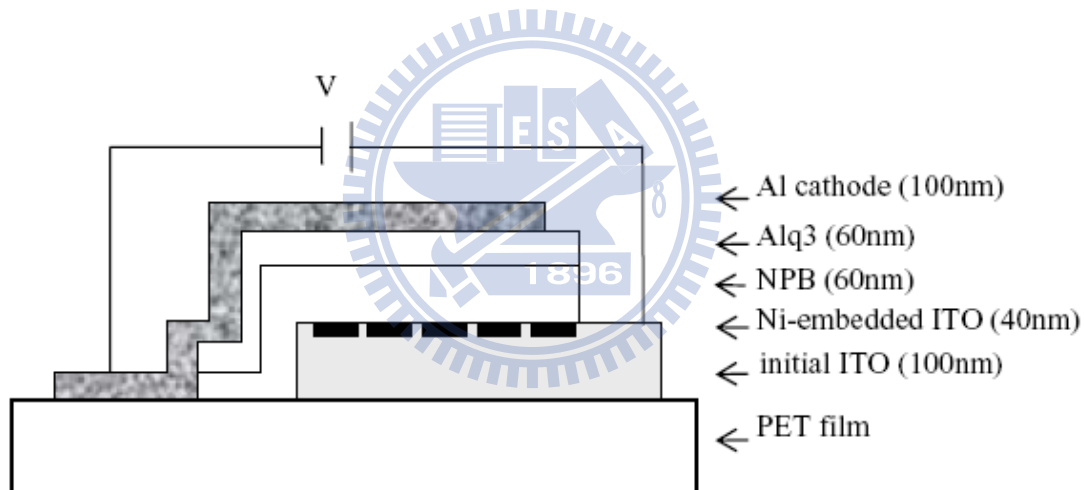
美國 SKION Corporation的D. Kim等人在 2003 年使用直流磁控濺鍍型負金屬離子源(SNMIS)的技術，在PC基板上濺鍍ITO導電薄膜<sup>42</sup>，此原理跟負濺鍍離子束(negative sputter ion beam, NSIB)的原理相同。薄膜厚度的範圍從 12 到 150 nm，厚度增加，電阻率降低。跟傳統直流濺鍍的最低電阻率( $1.3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ )相較，使用SNMIS的 100 nm ITO導電薄膜有最低的電阻率  $5.1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 。在透光度的比較上，使用SNMIS技術所生長的ITO導電薄膜也較佳(96 %~84 %)。

D. Kim在 2003 年使用直流磁控濺鍍型負離子源(d.c. magnetron sputter type negative ion source, SNIS)的技術在PET基板上濺鍍ITO導電薄膜<sup>43</sup>，並針對銻氣分壓對光電特性及表面平整度的關係進行研究。銻氣分壓的範圍從  $1.0 \times 10^{-3}$  到  $2.2 \times 10^{-3}$  Pa，在銻氣分壓為  $1.7 \times 10^{-3}$  Pa時，ITO導電薄膜的電

阻率可以達到  $6.2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，透光度為 87 % (at 550 nm)，表面平整度  $R_{\text{ms}} = 1.16 \text{ nm}$ 。從 AFM、SEM 及 Hall effect 測量中可以得知，此較佳的光電特性是因為表面較平整，較高的載子濃度，及多晶狀形成的緣故。

在 IMID 2005，韓國 S. K. Jung 等人利用低頻率磁控濺鍍方法 (LFMSM) 在 PET 及 PES 基板上製作 ITO 電極<sup>44</sup>。在室溫下，利用 LFMSM 方法沈積所得的 ITO 薄膜，不必經過後處理，可以顯示出非常平滑的表面、高穿透率、好的導電度。比較光學、電性及結構性質，製作在 PES 上的 ITO 薄膜比 PET 的好。

在 IDW 2005，台灣南台科技大學的 C. M. Hsu 等人將 Ni 嵌進可撓曲 OLED 元件的 ITO 陽極中，有效減少啟動電壓 2.3 V，藉由化學-機械拋光，可以減少 ITO 及 Ni 表面的粗糙度<sup>45</sup>，ITO 的表面粗糙度從 2.60 nm 進步到 0.36 nm。下發光元件結構示意圖如下：



資料來源: C. M. Hsu, et. al., IDW'05, 679 (2005)

圖 14 Ni 嵌入 TO 陽極的下發光 OLED 元件結構示意圖

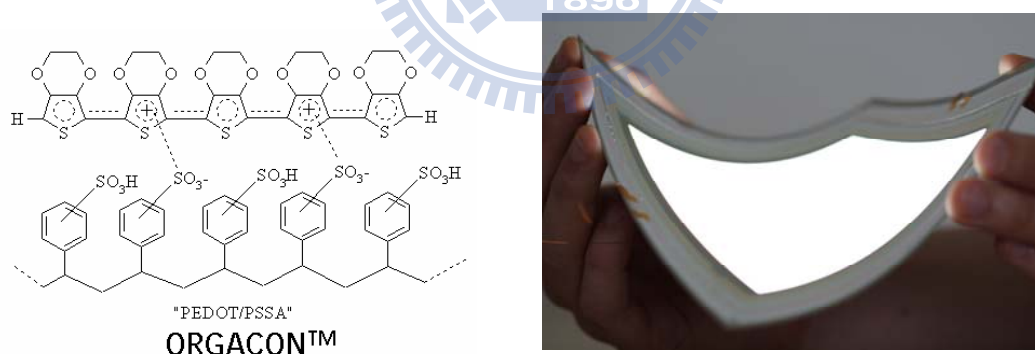
最常被當做顯示器電極的 ITO，在圖案化過程中容易產生微碎裂，尤其是可撓曲元件的 ITO 通常是非結晶型態的，還容易被酸性高分子層蝕刻，在 2007 年，K. Ramji 等人報導有關這些腐蝕造成的 ITO 碎裂現象，這些現象是在發展下一代可撓曲顯示器必須思考的地方<sup>46</sup>。

香港 X. Yu 等人將不鏽鋼基板進行拋光處理，表面粗糙度達到 1.93 nm，可以直接做上發光 OLED 的陽極，發光材料為 Alq<sub>3</sub>，此元件初始亮度

1135 cd/m<sup>2</sup>時，在真空下( $5 \times 10^{-3}$  Pa)量測到的元件壽命(半生命期)是 18 小時。以glass/Al做為陽極的上發光OLED元件壽命是 20.5 小時，但初始亮度只有 296 cd/m<sup>2</sup>。此不鏽鋼陽極OLED的最大亮度為 61,200 cd/m<sup>2</sup>，比glass/Al做為陽極的上發光OLED亮度大 3 倍，不鏽鋼基板厚度只有 0.05 mm，曲率半徑可達到 2 mm，未來有發展成可撓曲白光照明或顯示的潛力<sup>47</sup>。

2008 年P. A. Levermore 等人在SID上發表了應用Vapor phase polymerization poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) (VPP-PEDOT) 旋轉塗佈在塑膠基板當作陽極<sup>48</sup>，但不論是電壓或元件效率與ITO或VPP-PEDOT塗佈在玻璃基板相比都來的差，歸因於電極的接觸及使用電子注入層較差的LiF，其白光(0.30, 0.26)在 100 nits下電壓 8.4 V，發光效率 0.9 cd/A。

Agfa材料的F. Louwet在SID 2008 提出透明導電聚合物Orgacon<sup>TM</sup> EL-350 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate), PEDOT/PSS-based) (圖 15a) 噴墨在金屬或塑膠基板上替代成本較高的ITO當作陽極<sup>49</sup>，之後在 2009 年，進一步與飛利浦研究群和Holst Centre公司合作，製作出第一個完全沒有ITO的  $12 \times 12$  cm<sup>2</sup>可撓式白光(圖 15b)，不但符合未來可撓顯示器的概念，也可使得製作成本降低。<sup>50</sup>



資料來源: SID'08 Digest

圖 15 (a) ORGACON<sup>TM</sup> 結構式 (b) 利用 Orgacon<sup>TM</sup> 製作的大面積 OLED 照明

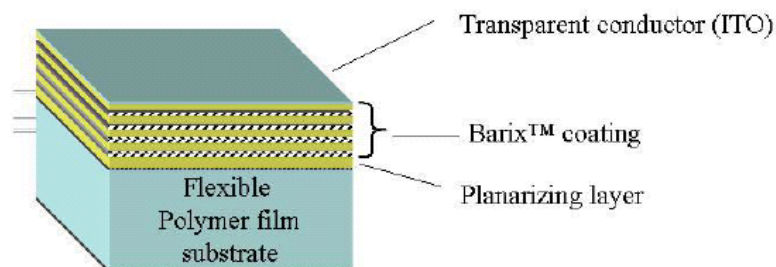
## 1.2.2 水氧阻絕層與元件封裝

### (1)水氧阻絕層

增加水氧阻絕層可以有效延長可撓曲式有機電激發光元件操作壽命。塑膠可撓曲式有機電激發光元件，其基板抵抗水氧的能力相較於傳統的玻璃基板遠遠不及，為了補強塑膠基板面的抗氧及抗水氣穿透之能力，在其表面塗上氣體阻隔材料是最主要的方法。由於基板的透光率會影響到光的利用率及色差與否，故材料選擇除了須具有水氧阻隔的效果外，也須要求材料具有高透光性及避免對可見光的吸收。氣體阻隔層可使用之材料如 EVA(Ethylene Vinyl Acetate Copolymer)，其透氣性為 $1\sim 10\text{ ml/m}^2/\text{day/atm}/20^\circ\text{C}$ ，亦可使用無機材料蒸鍍；或利用UV光或加熱方式將有機樹脂(acrylic resin、melamine resin、urethane resin and epoxy resin)硬化等等。目前在新材料的開發如有機/無機混成的sol-gel材料、clay改質acrylic or epoxy resins之 narrow composites (UV或加熱硬化)等都被發現有特別的氣體阻隔特性。

常見的氣體阻絕層是 $\text{SiO}_x$ 無機薄膜，如A. P. Roberts等人在2002發表的在PET基板上塗佈一層 $\text{SiO}_x$ 阻絕層，並計算水氧的穿透模式<sup>51</sup>。無機膜在室溫條件下，漏氣率要達到 $10^{-2}\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下並不容易，因為成膜時會有孔洞及缺陷產生。

在2000年，P. E. Burrows等人提出一種獨特的水氧阻絕層Barix<sup>TM</sup>，對水氣和氧氣的阻隔效果不錯<sup>52</sup>。該阻絕層是由聚合物薄膜和無機氧化薄膜以多層式的方法形成，總厚度約為 $3\mu\text{m}$ 。結構如下圖 16。

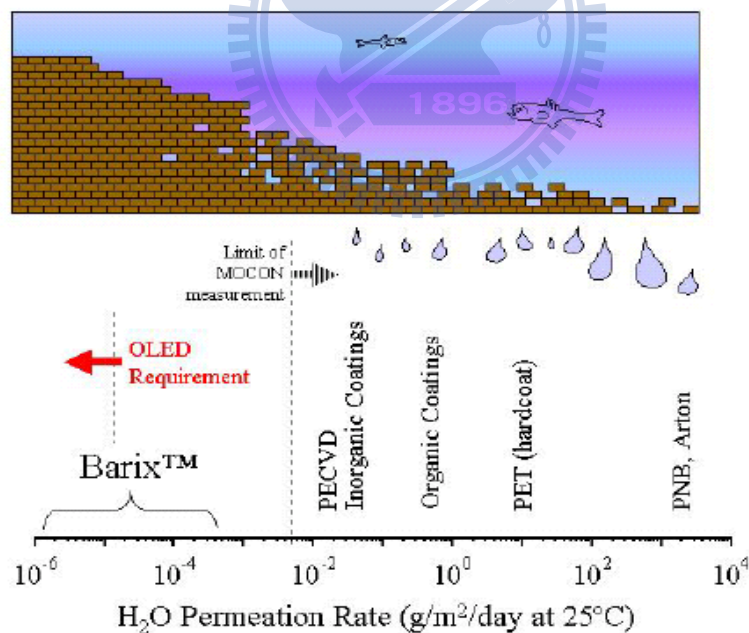


資料來源: P. E. Burrows et al. SPIE, 4105, 75 (2000)

圖 16 水氧阻絕層 Barix<sup>TM</sup> 的結構示意圖

其中聚合物層的形成方法：先將一種液體前驅物(liquid precursor)快速蒸發成為氣體，之後流入一個真空腔體，在真空腔體中以液體形式凝聚在基板上。不同於蒸發、化學氣相沈積(CVD)這類傳統真空製程所採用的氣體-固體沈積方式，將產生與下面基板表面粗糙度相同的覆蓋層。

而在此篇文獻所述製程中，基板上形成的聚合物薄膜是氣體至液體的凝聚而不是沈積。前驅物氣體分子運動到基板上並在基板的所有表面上凝聚為液體，因而使整個結構完全密封和平整化。在產生一個理想的水氧阻絕表層後，將基板移動到紫外(UV)光源處，使液體產生聚合反應，產生固態聚合物膜，接著在聚合物膜上沈積無機薄膜。由於聚合物層表面很平滑，無機膜只有非常少的缺陷，所以能形成一個良好的水氧阻絕層。但這種品質並不能滿足OLED顯示器的要求，因此還必須重覆這個過程，產生一個多層聚合物層和無機層的堆疊，經檢測，所形成的水氧阻絕層的滲水率大約為  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/day at 25°C，該指標可以滿足OLED顯示器對滲水率的技術要求。下圖 17是各種水氧阻絕技術的水氣滲透率比較。



資料來源: P. E. Burrows et al. SPIE, 4105, (2001) 75

圖 17 各種水氧阻絕技術的水氣滲透率比較

多層式水氧阻絕層中的無機層可以有效阻止水氧氣的穿透，聚合物層除了可以填平無機薄膜所產生的缺陷外，也可緩和元件在彎曲時產生的應

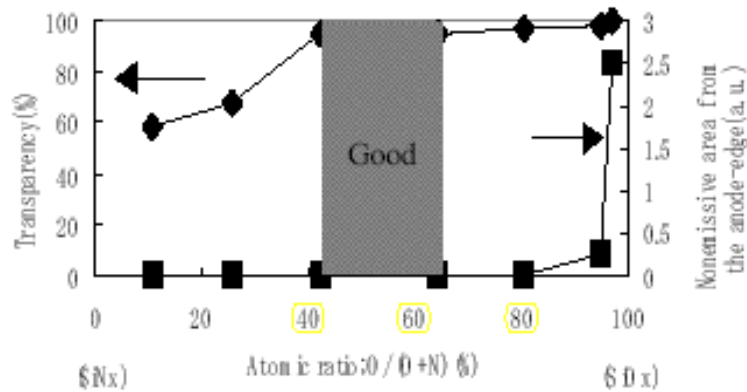
力。利用此種多層式結構，不但可以維持元件可以撓曲的特性，還可以有效地防止水氧穿透所造成的元件壽命衰減。自從多層式結構被提出後，一直是製作可撓曲式元件水氧阻絕層的主流。

美國UDC的M. S. Weaver在2002年發表以175  $\mu\text{m}$  的PET為基板的可撓曲式元件<sup>53</sup>，使用(polyacrylate/inorganic oxide)多層膜的方式來當水氧阻絕層，水氣滲透率可以達到  $2 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。其中聚合後的polyacrylate表面平整度 $< 1 \text{ nm}$ ，無機層的材質是10- 30 nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。製作磷光元件時，在 $2.5 \text{ mA/cm}^2$ 的操作電流密度下，元件初始亮度 $425 \text{ cd/m}^2$ 時，元件壽命為 3800 小時。而美國UDC及Vitek Systems共同發表的顯示器<sup>54,55</sup>，則在基板端及元件陰極端都有多層式( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /polyacrylate)的水氧阻隔層，顯示器的半生命期在初始亮度 $\sim 100 \text{ cd/m}^2$ 下為200小時，元件的半生命期則為2500小時。

日本Pioneer的Ayako Yoshida等人在 2003 年的平面顯示器年會中，發表了第一個 3 吋全彩的塑膠基板OLED顯示器<sup>56</sup>。顯示器的解析度為  $160 \times \text{RGB} \times 120$ ，像素的大小為  $0.13 \text{ mm} \times 0.39 \text{ mm}$ ，約為  $0.3 \text{ mm}$ 厚，重量約 3 g。元件的結構如下: Plastic/smooth layer/SiON/smooth layer/SiON/IZO/CuPc (25 nm)/ NPB (45 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm)/ LiF (1nm)/Al/Passivation film( $\text{SiN}_x$ )，經由換算，元件半生命期在初始亮度為  $1000 \text{ cd/m}^2$ 時，大於 5000 小時，跟玻璃元件的元件壽命在相同等級。基板上的水氧阻絕層使用 [resin ( $1\mu\text{m}$ )/SiON (100 nm)]多層膜的方式來阻絕水氧及使表面平整，元件的封蓋層則為silicon nitride (SiN)。

OLEDs要能製作在塑膠基板上，必須考量如水氧阻絕能力、光學穿透度及抗熱性。Silicon nitride (SiN)薄膜防止水氧穿透的能力不錯，但是卻帶有棕色，因此不適合當下發光元件基板端的水氧阻絕層。另一被考慮且常用的氣體阻絕層 $\text{SiO}_x$ 雖然是透明的，但防止水氧穿透的能力不夠。silicon oxynitride (SiON)則同時兼顧水氧阻絕能力及光學性質。在這篇文獻中，使用 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 當做靶材，在濺鍍時通入Ar及 $\text{O}_2$ ，以RF-sputtering的方式形成 200 nm SiON薄膜，最佳條件如下圖 18。。





資料來源: SID 2003

圖 18 SiON 薄膜的光學穿透度及水氧阻絕能力

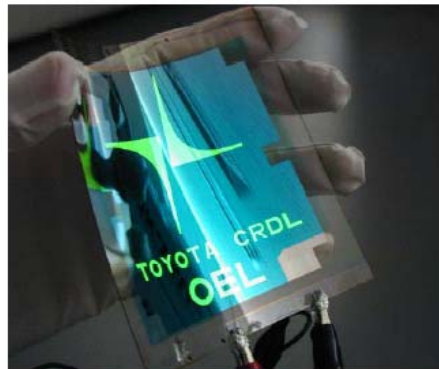
在IDW 2004 (The 11<sup>th</sup> International Display Workshops)中，K. Akedo等人發表了一篇文獻，在epoxy基板上形成SiN<sub>x</sub>/CN<sub>x</sub>:H水氧阻絕層<sup>57</sup>。基板先使用N<sub>2</sub> plasma 處理，以移去表面的污染物。500 nm的SiN<sub>x</sub>無機層使用電漿-化學氣相沈積(plasma-CVD)的方式成膜。此成膜方式有好的覆蓋率且水氧不易穿透，不過卻易破裂。CN<sub>x</sub>:H薄膜使用電漿聚合的方式形成。詳細製程條件如

表 3。圖 19是使用SiN<sub>x</sub>/CN<sub>x</sub>:H水氧阻絕層的可撓曲式有機電激發光元件。

表 3 SiN<sub>x</sub> 及 CN<sub>x</sub>:H 的成長條件

Item	SiN <sub>x</sub>	CN <sub>x</sub> :H
Gas	SiH <sub>4</sub> / NH <sub>3</sub> / N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> / N <sub>2</sub>
Flow (sccm)	20 / 20 / 900	20 / 10
Pressure (Pa)	106	100
RFpower(W/cm <sup>2</sup> )	0.08	0.23
Ts (°C)	100	23
Thickness (nm)	200	500
Stress (MPa)	20-30	< 5

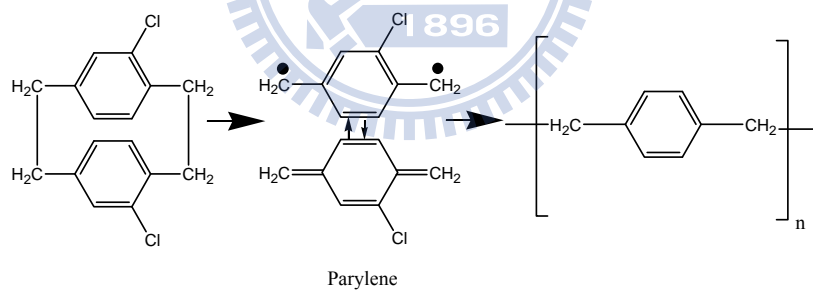
資料來源: K. Akedo, IDW'04



資料來源: K. Akedo,

圖 19 使用  $\text{SiN}_x/\text{CN}_x:\text{H}$  水氧阻絕層的可撓曲式元件

在IDW 2004，S. C. Nam 第一次報導在塑膠基板 (PET, PC, PI, PES) 上，塗佈一層Parylene聚合物當做氣體阻絕層<sup>58</sup>。此阻絕層透明、化學穩定性高、具有極佳的均勻性及覆蓋率，在進行陽極蝕刻時，不易受到化學蝕刻劑的影響。薄膜形成的機制如下圖 20。



資料來源: S. C. Nam et al, IDW'04

圖 20 Parylene 水氧阻絕層製作過程

Parylene C dimer (DPX-C, Specialty Coating Systems, USA)在 110~150 °C 下揮發，之後在 690°C 分解，最後在室溫形成聚合物。表 4 是 Parylene 在不同塑膠基板的水氧滲透率比較，相較於 OLED 的要求 ( $< 10^{-5} \text{ g/m}^2\text{day}$ )，仍有很大的改善空間。本篇作者在基板的另一端同時濺鍍  $\text{SiON}$  層來增加水氧阻絕效果，不過製成可撓曲式元件時，元件操作壽命並不好，頂多只有 10 幾個小時。

表 4 Parylene 在不同塑膠基板的水氣滲透率比較

Film	OTR(cc/m <sup>2</sup> ·day)	WTR(g/m <sup>2</sup> ·day)
Bare PET	13.2	4.6
Coated PET	11.3	2.0
Bare PC	out of range	24.7
Coated PC	53.9	3.5
Bare PI	49.6	17.8
Coated PI	18.0	3.2
Bare PES	242.8	60.2
Coated PES	50.6	3.7

資料來源: S. C. Nam et al, IDW'04

如果是製作成上發光的可撓曲式元件，不用考慮可見光的穿透度。可用不透光的金屬當做阻絕層<sup>59</sup>。由於金屬具有緻密的特質，亦是可以考慮的方向。

## (2) 薄膜封裝

為了維持可撓曲式元件的撓曲性，不能使用傳統的玻璃封裝方式，必須採用可維持元件撓曲特性的方式。從文獻中得知，常見被使用在有機電激發光元件(OLED)中的封裝材料有玻璃及金屬兩種。但在可撓曲式有機電激發光元件(FOLED)中，為了使元件在製作完成之後仍然具有可撓曲性，所以並不能以玻璃或金屬封裝蓋來進行封裝，此時可以使用一層保護膜來避免元件受到水氧的影響。使用保護膜不但可以使得元件的整體厚度變薄，還可以使塑膠基板元件仍然維持可撓曲特性。此保護層的技術跟基板端的水氧阻絕層技術大同小異，唯一差別就在於考慮可見光穿透度與發光面的關係，如果是要發光的那一面，封裝或阻絕層就必須在可見光的光學穿透度高。

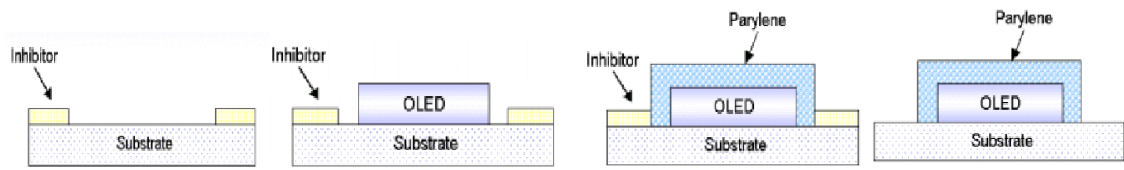
傳統使用封裝蓋的方式又貴又不方便，許多相關研究人員投入輕薄封裝的研究。如K. Yamashita<sup>60</sup>等人及S. Kho<sup>61</sup>等人使用電漿聚合parylene薄膜的方式。J. W. Lee等人所發表的SiN<sub>x</sub>及AlN<sub>x</sub>當做封裝層<sup>62</sup>。Kunio Akedo等人在SID 2003 發表以電漿-CVD SiN<sub>x</sub>/電漿聚合CN<sub>x</sub>: H當做多層式的封裝層<sup>63</sup>。Kwon 等人使用高密度polyethylene (HDPE)及Al-Li合金組成的多層式結構<sup>64</sup>。Hoon Kim等人在IDW'02 發表了一系列無機氧化物的薄膜封裝，

其中MgO可以有效保護陰極，不受到水氧氣的影響<sup>65</sup>。之後Hoon Kim等人又在SID 2003 發表可撓曲式元件的無機薄膜封裝，使用適當的無機組成可以產生有效防止水氧氣的薄膜<sup>66</sup>。S. H. Kwon等人在IDW'02 發表使用poly-(p-xylylene) 薄膜封裝以PET基板製作的可撓曲式元件<sup>67</sup>。

日本 Pioneer 公司的 Ayako Yoshida 等人在 SID 2003 所發表的 3 吋全彩 OLED，使用光學穿透度高的 silicon oxynitride (SiON)當做水氧阻絕層，略帶黃色的 silicon nitride (SiN<sub>x</sub>)當做保護層<sup>23</sup>。其中 SiN<sub>x</sub> 保護層使用電漿輔助化學氣相沈積 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)的方式鍍膜。

美國 Vitex Systems 的 A. B. Chwang 等人使用 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polyacrylate)<sub>n</sub> 多層膜的方式封裝可撓曲式磷光顯示器<sup>21,22</sup>。此 80 dpi 的顯示器使用 Flexible Glass<sup>TM</sup> 基板，以被動矩陣方式在室溫下操作，在初始亮度 100 cd/m<sup>2</sup> 下，可以達到 200 小時。而 5 mm<sup>2</sup> 畫素的元件以 DC 方式操作，壽命可以達到 2500 小時。在這裡的無機氧化物當做水氧的阻絕層，高分子層可以減少氧化物的缺陷及增加撓曲性。此兩層重覆 4~5 次，總厚度約為 5~7 μm。高分子層的製作方式是先蒸鍍單體到元件上，再用 UV 聚合成高分子。

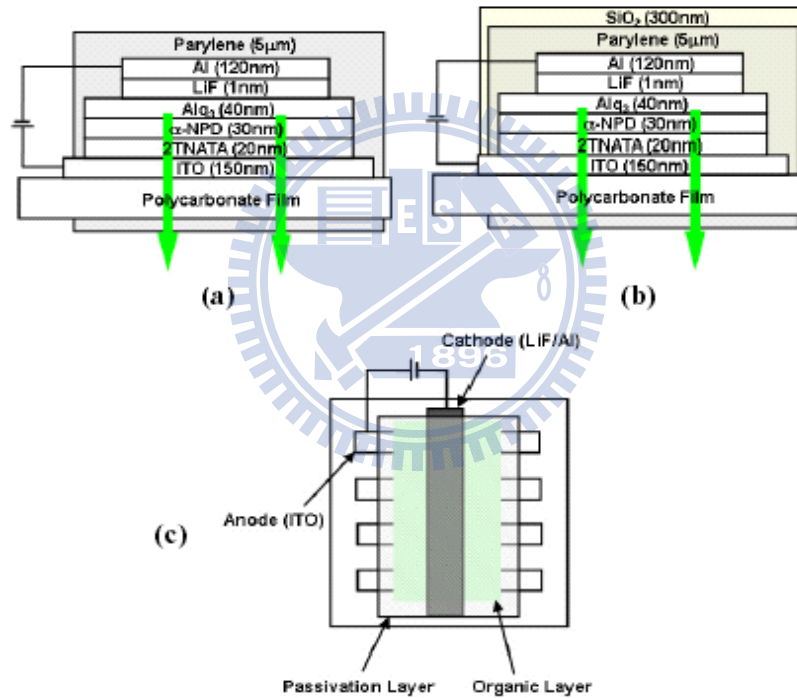
在IDW 2004中，J. Oh等人發表一種可以選擇性封裝Parylene的新方式<sup>68</sup>。在可撓曲式元件的封裝中，現在最常使用的是(有機/無機層)封裝方式，其中聚合後的Parylene作為有機層可以維持元件的撓曲性。元件的佈線及電極接觸部份不能封裝，之前是使用膠帶做為遮罩，CVD塗佈parylene後，再以手動去除膠帶，但此舉會因應力關係造成不同界面間的脫落分層。在本篇文獻中，作者封裝的方式如下：(1)使用丙酮、異丙醇及去離子水清洗PET基板，氮氣吹乾；(2)將不要形成封裝層的部份浸泡 10 wt% FeCl<sub>3</sub> tetra(ethylene glycol)溶液<sup>69,70</sup>，再氮氣乾燥；(3)製作OLED元件；(4)Parylene單體在175°C下蒸發，650°C下在高溫分解腔轉換成反應性的p-xylylene，基板控溫在-10°C，腔體維持在35°C。封裝完成之後再移去鹽類。其示意圖如圖 21。此一封裝方式簡單且方便，可有效減少薄膜剝離的機會。



資料來源: J. Oh et. al., IDW'04

圖 21 Parylene 薄膜封裝示意圖

S. H. Choi 等人在 IDW'04 發表使用 parylene 搭配  $\text{SiO}_2$  的多層式封裝結構<sup>71</sup>。使用 polycarbonate (PC) 當做基板，元件的結構及封裝如下圖 22 所示。



資料來源: S. H. Choi et. al., IDW'04

圖 22 可撓曲式元件 (a)使用 parylene 封裝 (b)使用多層式封裝 (c)封裝上視圖

S. H. Choi 等人經由實驗證實，多層式封裝的元件壽命比沒有封裝的元件增加超過 3 倍，而且在三個小時後所產生的黑點也是最少的。

G. H. Kim 等人在 2004 發表層積封裝製程，使用黏合劑及鋁當做封裝層，封裝後的元件以  $27.45 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度驅動，壽命在初始亮度為  $1840 \text{ cd/m}^2$  時，可以達到 229.4 小時<sup>72</sup>。此篇文獻中，黏合劑多層結構是由

polyacrylate為主的黏合劑(15  $\mu\text{m}$ )和Al(185  $\mu\text{m}$ )組合而成。在37.8°C及100%相對濕度的量測條件下，使用MOCON儀器( PERMATRANW® 3/31 MA)量測，水氣滲透率低於儀器極限 $5 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2 \text{ day}$ 。元件的製作使用已有200 nm ITO陽極的PES為基板，依序蒸鍍4,4',4-tris(N-3(3-methylphenyl)-N-phenylamino)triphenyl amine (MTDATA, 20 nm)/NPB(40 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/LiF(1.2 nm)/Al(75 nm)/NPB(100 nm)，最後鍍在陰極金屬上的NPB層可以有效延長元件的壽命。元件製作完之後，再將(有機/無機)多層結構在氮氣環境下層積到元件上。其示意圖如下圖 23(a)。圖 23(b)則顯示出封裝之後的元件壽命獲得很大的改善。

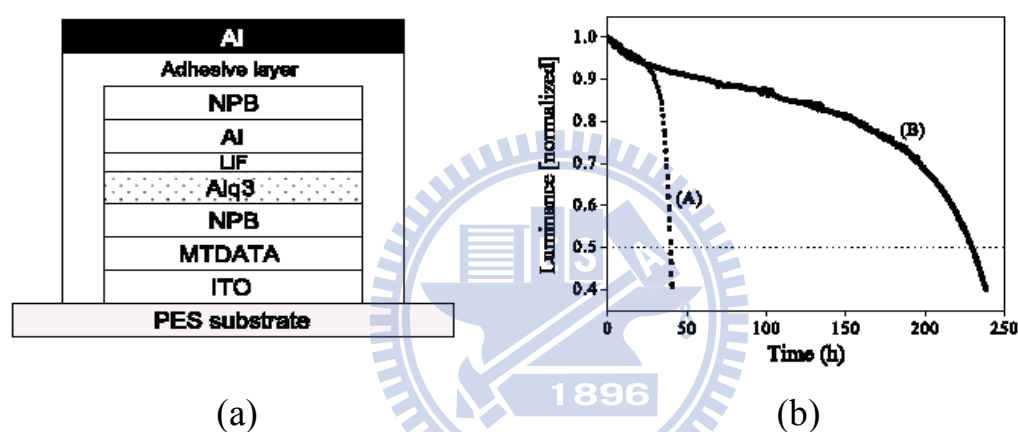
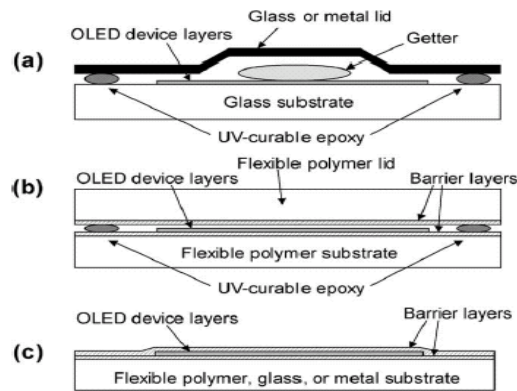


圖 23 (a)薄膜封裝結構示意圖  
資料來源: G. H. Kim et. al., Thin Solid Films, 467, 1 (2004)

(b)有無封裝層在電流 27.45 mA/cm<sup>2</sup> 下的元件壽命比較

S. J. Yun 等人<sup>73</sup>在2004年發表含有少量氮的氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: N) 薄膜當做保護層，元件在封裝前後的I-V特性沒有改變。元件封裝後的壽命比沒有封裝前延長6.2倍。此種封裝方式有應用在可撓曲式元件上的潛力。

在2004年的IEEE期刊上，Jay J. Lewis及Michael S. Weaver發表了一篇主題”Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices”的文獻<sup>74</sup>。文章中對近來一些水氧阻絕層及封裝層的技术做回顧及介紹最新的阻絕層技術，並探討可撓曲式有機電激發光元件的機械及光學性質。是一篇具有重要參考價值的文獻。



資料來源: J. S. Lewis et.al., IEEE J. Sel. Top. Quant. Electr., 10, 45 (2004)

圖 24 (a)傳統OLED元件封裝 (b)使用高分子封裝蓋 (c)薄膜封裝

圖 24是OLED封裝的演進圖，圖 24(a)是一般傳統的玻璃元件，使用玻璃或金屬封裝蓋，並且加入乾燥劑；圖 24(b)使用塗有阻絕層的高分子封裝蓋，使用UV膠黏合；圖 24(c)則是現在所使用的薄膜封裝，可以減少元件的厚度及重量，且能節省成本。

Philips研究室的H. Lifka等人在IDMC 2005 發表一篇在玻璃基板OLED元件上沈積封裝薄膜的文獻<sup>75</sup>。不同於以往的觀念，在這篇文獻中作者使用plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)技術沈積無機的封裝薄膜。相較濺鍍沈積而言，PECVD已被證實有良好的無機層覆蓋率。作者使用 silicon-nitride (N) and siliconoxide(O) PECVD多層結構當做水氧阻隔層。在 80°C沈積的NON封裝層，水氣滲透率少於  $1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{day}$ 。OLED元件以 130°C沈積的PECVD SiN-SiO-SiN-SiO-SiN堆疊封裝後，發光效率近似金屬蓋封裝。作者也展示了運用此封裝層技術的全彩QCIF主動式的面板及 64x96 單色被動式面板。

義大利SAES的P. Battilana等人提出運用在OLED/PLED中的乾燥劑定性方法<sup>76</sup>。他們提出了三種測試方法，分別為(1)體積測試(2)微重量測試(3)空氣暴露測試。其中微重量測試提供最多的有用資訊，不過實驗架設上比較不容易操作；而空氣暴露測試相較之下比較好操作，只要在剛開始測試時，頻繁的測量增加的重量及歸一化水的濃度到10 ppm，可以獲得相同的資訊。

美國國家澱粉化學公司的D. Herr等人與美國顯示器聯合會合作，發展

出一些新型OLED使用的邊緣封裝劑且進行物理及化學分析<sup>77</sup>。這些高分子UV封裝膠的可滲透性可以用下式表示:

$$P=D*S$$

其中P、D及S分別代表滲透係數、擴散係數及溶解係數；滲透表示歸一化樣品厚度下的滲透傳輸率，擴散表示基質(matrix)物理傳輸滲透物質的能力(一般跟分子的遷移率或自由容積相關)，溶解表示滲透物質跟基質的親和力。封裝材料的滲透係數越低越好，可以透過結晶、高交聯密度，以高分子當骨幹或物理交聯等方式形成低自由容積及低分子遷移率的基質來減少擴散性；或是使用跟水親和力差的高分子/填充系統來降低溶解性。此篇作者群測量這些新封裝材料水氣滲透性、界面黏著力、UV cure的速度及轉換率、水氣吸附及氣體逸出等特性，並且在飽和的KCl水氣下進行Ca測試，都得到不錯的結果。

荷蘭Philips實驗室的J. J. W. M. Rosink等人使用矽-氮及矽-氧的多層式PECVD薄膜當做OLED的封裝層<sup>78</sup>，此一NONON堆疊的水氣滲透率為 $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>day。使用薄膜封裝可以減少發光元件的整體厚度(例如玻璃基板的元件厚度，減少到剩0.4-0.6 mm)，而且因為封裝層是直接跟元件作用層接觸，沒有殘留水氣的空間，因此不必使用乾燥劑。運用在OLED的薄膜封裝必須符合下列條件:一、對水氣的阻隔能力好；二、機械性質堅固；三、不會影響到下面的元件作用層。作者提出PECVD技術覆蓋性良好，可以通入SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>，進行薄膜封裝。但在操作溫度少於130°C時，會造成薄膜中有較高的氮含量，較低的密度及較多的孔洞。而且在PECVD的製程中，會有粉塵形成，會造成封裝層中的孔洞，作者試著解決這些問題。作者提出了NONON的多層結構，且認為SiO可以改變有缺陷區域的化學介面，可以讓SiN成長的更好。而解決製程中粉塵的方式，就是在NONON層上，再加上一層保護層。在最佳的條件下(NONON堆疊共12層再加上top coat)，水氣滲透率可以達到 $3.6 \times 10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>day，作者將此一封裝方式運用在PLED上。

適當的封裝對OLED顯示器的壽命是很重要的，不過一般較好的封裝方式，其水氣氧氣滲透率都低於商售機器可以量測的範圍。美國General Atomics的R. Dunkel等人利用氚水(tritium-containing water, HTO)當做追蹤材料<sup>79</sup>，水氣滲透率的理論偵測極限可以到  $2.4 \times 10^{-8}$  g/m<sup>2</sup>day。相較於鈣測



試，此種方法可以提供水氣滲透率的絕對數值。

韓國的J. W. Lee等人透過RF濺鍍方式製作OLED元件的薄膜保護層<sup>80</sup>，靶材材質為MgO (3wt %): SiO<sub>2</sub> (1wt %)，跟用電子束蒸鍍薄膜保護層的元件比較，阻隔水氧的能力接近，跟沒有封裝的元件比較，延長了元件壽命。作者認為可以運用在大尺寸的顯示器及可撓曲顯示器上。

荷蘭OTB的M. Hemerik等人使用誘導偶極電漿(ICP)沈積SiN阻隔層<sup>81</sup>。NH<sub>3</sub>氣體以蓮蓬頭的方式注入電漿腔體，形成的自由基朝基板擴散，與SiH<sub>4</sub>反應，在基板上形成SiN層。極佳薄膜封裝過程所得的20吋元件，封裝壽命在60°C及90%相對濕度下，可以達到500小時。跟使用玻璃-乾燥劑封裝的元件比較，PLED的壽命不再受限於封裝方法，而是由發光高分子本身的品質所決定。

GE研究中心的M. Yan等人在IMID 2005，以polycarbonate為基板，用無機silicone oxynitride區搭配有機silicone oxycarbide區的方式製作非不連續界面封裝<sup>82</sup>。其中無機silicone oxynitride是最常被用來當做無機阻絕材料之一，有機silicone oxycarbide用來去除個別無機區域的缺陷。用相似的材質做封裝，可以避免層與層之間的剝離，熱膨脹係數也不會相差太多。此一結構可以達到水氣穿透率 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{day}$ 。Vitex Systems 的LLM Moro等人，在IMID 2005也發表了之前就報導過的Barix多層封裝結構的後續研究<sup>83</sup>。

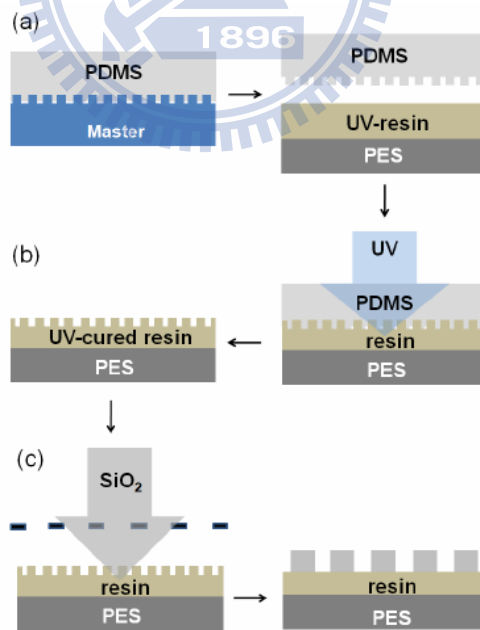
在2006年，台灣華映的湯舜鈞等人發表高光學穿透度(70%)、低操作電壓(3V)的上發光主動式OLED，ITO透明電極沈積速率為極快的速率40 Å/s，元件封裝以SiON、CF<sub>x</sub>再加上低溫下塗佈UV膠層等方式來保護上發光元件，CF<sub>x</sub>在40°C以下以PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)方式沈積。此篇封裝方式不只有效保護元件，而且能提高上發光元件出光率。最後作者還以這種封裝方式封裝2.2吋透明主動式OLED顯示器<sup>84</sup>。

Y. Zhang等人在2008年提出一個新穎檢驗及視覺化阻絕層缺陷的方法-使用螢光標記<sup>85</sup>。首先在PEN (polyethylene naphthalate)基板上以原子層沈積(ALD)法沈積鋁塗層25 nm，接著浸在含有螢光標記物的溶液中5分鐘，此標記物一端為脂類，可吸附親油性的基板(也就是沒有鋁保護層的部份)，

不會吸附親水性的鋁塗層，另一端則為螢光部份，藉此可以照光觀察及計算出缺陷的大小。

英國的H. Nörenerg與日本的S. Hoshi等人合作發展出一種方法可以檢測水氣滲透率範圍為  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day的可撓曲電子元件<sup>86</sup>。利用壓力偵測器偵測水蒸汽穿過被測樣品後的壓力值變化對時間的關係，最終可以換算成水氣滲透率值。

在 2009 年，韓國大學的J. H. Choi等人以模仿大自然甲蟲背部的方式，在PES基板上製作氣體阻絕層<sup>87</sup>，製作方式如圖 25，先在石英上固化PDMS，再利用奈米轉印技術在PES基板上製作具有疏水性質的UV樹脂微結構，接著在上面製作SiO<sub>2</sub>親水點。製作完成的光學穿透度仍然有 90%以上。在 20°C、95%相對濕度下，PES基板水氣滲透率為 2.31 g/m<sup>2</sup>/day，加了平坦UV樹脂水氣滲透率為  $3.12 \times 10^{-1}$  g/m<sup>2</sup>/day，UV樹脂經微結構處理後水氣滲透率為  $5.14 \times 10^{-2}$  g/m<sup>2</sup>/day，整個氣體阻絕層完成後可以達到  $3.08 \times 10^{-2}$  g/m<sup>2</sup>/day。此種簡單及便宜的方式，可以延伸應用在大面積基板的量產上。



資料來源: SID'09 Digest

圖 25 氣體阻絕層製作示意圖

(a)PDMS 固化在石英上(b)奈米轉印 UV 樹脂製作疏水表面(c)親水點製作

德國J. Meyer等人使用ALD(atomic layer deposition)技術在低溫80°C下沈積 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 交替奈米薄膜層當做氣體阻絕層，在70°C及相對濕度70%下量測水氣滲透率為 $4.7 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。與只有單層 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 封裝層比較，統計缺陷的密度較少<sup>88</sup>。

如圖26，J. M. Han在2008年提出利用poly(dimethylsiloxane) (PDMS)在polycarbonate (PC)塑膠基板的OLED新穎封裝技術<sup>89</sup>，將原本的水氣穿透率 $0.57 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 降低至 $1 \times 10^{-7} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。此方法無須使用溶劑來製作保護層，因此相當適用於生產商業化的可撓曲OLED元件。

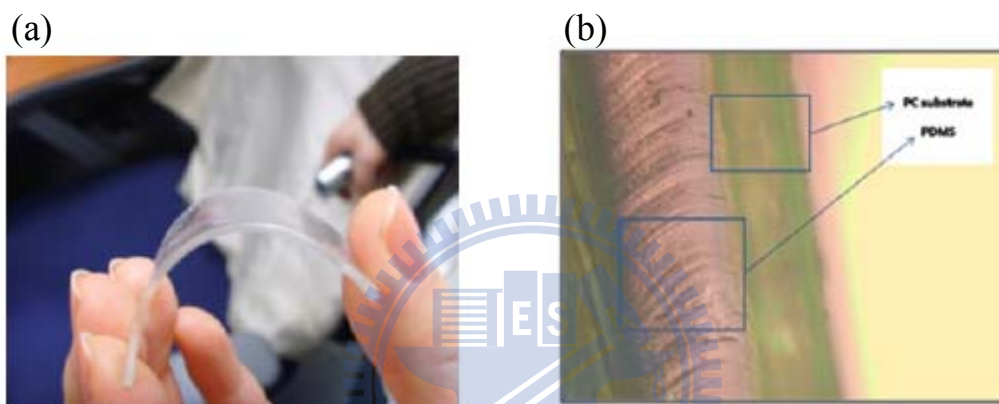


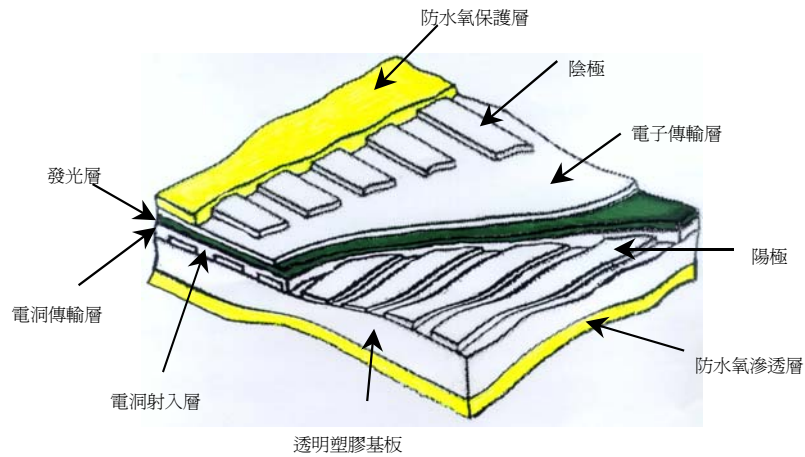
圖 26 (a) PDMS 封裝在 flexible OLED (b) 顯微鏡下封裝過後的 FOLED 側邊剖面圖

### 1.3 動機

製作出一個耐撞擊、不易破碎、輕薄、便於攜帶的可撓曲式顯示器，讓人們可以隨時將顯示器捲起來放入口袋，或是可以穿戴在身上，是一個美好的理想。而要完成這個目標則需要從整體考量，如果不考慮驅動電路設計方面的問題，單單就可撓曲式元件的製作方面來看，就要考慮如基板材質的選擇、導電陽極的平整度與導電度、陽極的圖案化、洞子從陽極注入有機界面的特性、元件製作後的效率與顏色、還有元件完成之後的封裝效果好壞、最終是元件壽命的長短及可以承受的撓曲程度及次數。

圖 27是可撓曲式有機電激發光基本元件構造圖。它主要包含防水氧滲透層、塑膠基板、導電陽極、OLED層和封裝層。

圖 27 可撓曲式有機電激發光元件構造圖



其中最重要的也是最基礎的研究，就是陽極的改善。主要分為兩部份：(1)導電陽極的製作與改善；(2)陽極表面的處理。導電陽極的平整度與電阻率會影響元件的穩定度及元件效率，所以我們想要得到表面平整度佳 ( $< 1 \text{ nm}$ ) 且電阻率低 ( $< 5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ) 的可撓曲導電基板。由於使用的基板並不是傳統的玻璃基板，所以在可撓曲式基板上鍍上導電陽極後，表面的特性也會不同。傳統在玻璃上濺鍍氧化銦錫 (ITO) 時，大多採用高溫的製程，而此製程如果應用在以塑膠材質為可撓曲式基板的可撓曲式元件上，並不適合，因為塑膠的玻璃轉移溫度皆不高，如表 5。

表 5 各種可撓曲基板之最大製程溫度

最大製程溫度	材料	特性(good, OK, bad)
500+	Steel	不透明、合理的熱膨脹係數、耐化學性、poor surface finish
275	Polyimide (Kapton)	高熱膨脹係數、橙色、貴、好的耐化學

		性
250	Polyetheretherketone (PEEK)	黃褐色、好的耐化學性、貴
200	Polyetherimide (PEI)	貴、strong、易脆、模糊顏色
174	Polyethersulphone (PES)	透明的、尺寸穩定性好、耐溶劑性差、貴
150	Polyethylenenaphthalate (PEN)	透明的、合理的熱膨脹溫度、好的耐化學性、不貴的
120	Polyester (PET)	透明的、合理的熱膨脹溫度、好的耐化學性、便宜

所以如何在低溫的條件下，根據不同的基板，製作出導電性及平整度皆不錯的導電陽極，是我們想要深入研究的課題之一。此外，在陽極表面的處理方面，經由陽極表面的處理或是在陽極上蒸鍍一層薄的緩衝層，可以有效地改善元件的效率及穩定度。為求對可撓曲式有機電激發光元件全面性的瞭解與研發，我們也希望對此課題有所研究。

另外一個重要的部份，就是可撓曲元件的封裝。元件製作完成後的封裝決定了元件壽命的好壞。不過為了維持可撓曲式元件的撓曲特性，所以不能使用傳統的玻璃或金屬封裝方式，而必須採用其他可以維持元件撓曲特性的方式。因此薄膜封裝的研究也是一個重要的課題。

基於上述的背景與動機，本論文的主要研究重點在：

- 開發透明導電體成膜在可撓曲式及耐撞擊的塑膠基板製程技術。
- 改善陽極界面的處理，以搭配可撓曲式塑膠基板材質的特性並最佳化 FOLED 的發光效率。

- 設計研發防滲透水、氧氣的元件封裝技術。
- 完成高效率及元件操作壽命長的可撓曲式有機電激發光元件（FOLED）的製作。

## 1.4 論文大綱

在這本論文中，我們研究許多可以改善 FOLED 元件效率及元件壽命的方法，這些方法可以提供 FOLED 研發一個參考與方向。在第一章中我們列出了可撓曲式有機電激發光顯示器的發展背景及相關文獻。

在第二章列出實驗相關設備清單、材料清單及實驗步驟。

在第三章中，我們研究可撓曲 ITO 基板的前處理與修飾對元件效率的影響，結果顯示元件效率提昇，加入一層 LiF 可以降低元件操作電壓。

在第四章中，我們成功將負離子濺鍍技術與 RF 磁控濺鍍技術結合，在低溫製程條件下得到光學性質及電性皆佳的可撓曲式 ITO 導電膜。

在第五章中，我們製作 FOLED 元件，並嘗試各種不同的薄膜封裝方式，得到不錯的元件效率及元件操作壽命。

在第六章中，我們利用鈣的光學變化原理，研發出可以更方便檢測薄膜封裝樣品品質的技術。在這章中，為了簡化問題，我們將薄膜封裝製作在玻璃基板上。另外我們也製作 OLED 元件及薄金屬 OLED 元件來驗證薄膜封裝的效果，結果證明與玻璃封裝的效果接近。

第七章是總結與未來展望。

## 二、 實驗部份

### 2.1 實驗設備

#### (一) 真空熱蒸鍍機 (coater, SOLCIET, ULVAC)

日本真空技術株式會社(ULVAC, Japan)所製造，此名為 SOLCIET 的蒸鍍設備(圖 28)，可用在玻璃/塑膠陽極基板(可製作 100 mm × 100 mm 的元件)的蒸鍍及 FOLED 顯示面板的研發。此機台具有 5 個真空腔體，其中第二個 RGB 摻雜物蒸鍍腔體，裝置有 CCD RGB 對位系統，可製作全彩面板。第四個濺鍍腔體可進行元件陽極與水氧阻絕層的製作。



圖 28 日真 SOLCIET OLED 真空薄膜蒸鍍機

#### (二) 電漿處理器 (plasma reactor)

在電漿反應器的腔體內有兩平行平板，一個連接正極；一個連接負極。在腔體抽至 50 mTorr 的真空度時，通入所需要的氣體(如氧氣或是  $\text{CHF}_3$ )

達到腔體內部平衡後，在藉由導入高壓電至平行板中產生電漿，便可以進行腔體的清潔步驟和 ITO 機板的前製處理。

### (三) 分光分度計 (colorimeter, scan spectra PR-650)

搭配電源供應器 (programmable power supply, Keithley 2400)，作為本實驗元件效率、電流密度對電壓特性圖、元件放光的 Commission International d'Eclairage (CIE<sub>x,y</sub> 1931)和發光光譜的量測工具。

### (四) 元件壽命檢測器

本實驗室所採用的直流電系統的電源供應器，供電的電流密度可以隨意調控，通常在  $20 \text{ mA/cm}^2$  下量測。收光的儀器是採用光感應二極體 (photodiode)來偵測元件的光電流。並用 LabVIEW 的程式加以控制和紀錄元件的衰退情形。

### (五) 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)

觀測薄膜的表面特性

### (六) SEM

觀測薄膜的表面及剖面特性

### (七) UV-vis (ultraviolet-visible)

量測薄膜的光學反射率及穿透度變化

### (八) 光學顯微鏡 (optical microscope, Olympus)



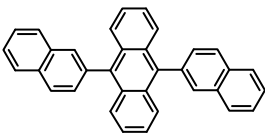
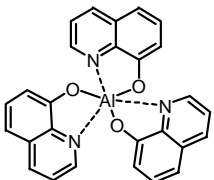
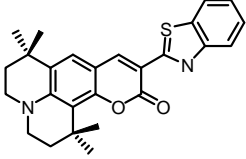
檢測薄膜的光學反射率及光學穿透度變化，附 CCD 鏡頭可以拍照記錄

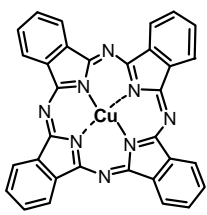
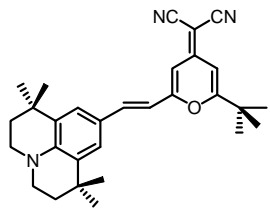
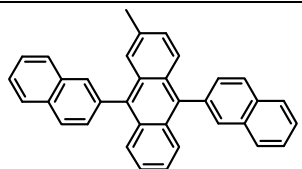
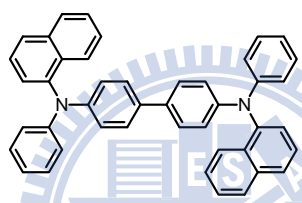
## 2.2 材料清單

### 蒸鍍材料

- (a) NPB: 電洞傳輸材料(購自昱鐳光電)
- (b) Alq<sub>3</sub>: 電子傳輸及綠光主發光材料(購自昱鐳光電)
- (c) MADN: 藍光主發光材料(購自昱鐳光電)
- (d) ADN: 藍光主發光材料(購自昱鐳光電)
- (e) CuPc: 電洞注入材料(購自昱鐳光電)
- (f) C-545T: 螢光綠光客發光體材料(購自昱鐳光電)
- (g) DCJTb: 螢光紅光客發光體材料(購自昱鐳光電)
- (h) LiF: 電子注入材料( >99.999%, 購自 Adrich)
- (i) Al: 陰極材料( >99.999%, 購自偉斯)
- (j) Ca: 鈣測試材料(購自偉斯)
- (k) WO<sub>3</sub>: p 型摻雜物

表 6 常用有機蒸鍍材料簡稱、結構式及化學全名

英文簡稱 (Abbreviation)	化學結構式 (Material Structure)	化學全名 (Chemical Nomenclature)
ADN		9,10-di(2-naphthyl) anthracene
Alq <sub>3</sub>		tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum
C545T		10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7- tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro -1H,5H,11H-benzo[l]-pyrano[ 6,7,8-ij]quinolizin-11-one

CuPc		copper phthalocyanine
DCJTb		4-(dicyanomethylene)-2- <i>t</i> -butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran
MADN		2-methyl-9,10- <i>di</i> (2-naphthyl)anthracene
NPB ( $\alpha$ -NPD)		<i>N,N'</i> -Bis(naphthalen-1-yl)- <i>N,N'</i> -bis(phenyl)-benzidine

### 基板及其他耗材

- (a) ITO 玻璃(片電阻 10  $\Omega$ /□、ITO 厚度 70 nm，AUO 提供)
- (b) PET 塑膠基板(新竹聯享光電提供)
- (c) PES 塑膠基板(購自日本住友)
- (d) Tungsten boat (購自偉斯)
- (e) Ti crucible (購自揚聲)
- (f) N<sub>2</sub> (99.9995 %), O<sub>2</sub> (99.9995 %), Ar, CHF<sub>3</sub> (購自洽隆)
- (g) UV 膠(型號 A-1153H，購自 Nagase)
- (h) Polyacrylate 材料

## 2.3 實驗步驟

## ITO 基板蝕刻

可撓曲式導電基板使用台灣新竹聯享光電所供應的觸控面板等級的 PET/ITO 塑膠基板，ITO 電阻率  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 。ITO 玻璃基板購自默克光電，電阻率  $1.8 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 。首先是用異丙醇、清潔劑、去離子水及甲醇在超音波水浴震盪下，依序清洗基板，此步驟可以移除 ITO 上的有機污染物，ITO 上的污染物會影響到接下來的蝕刻過程。

清洗完之後，接著是陽極的圖案化。圖案化首先是旋轉塗佈正型光阻，光阻塗佈的厚度約為  $1 \mu\text{m}$ ，在烘烤後，使用光罩對位及 UV 曝光 90 秒，接著是放入顯影劑中約 60 秒，及  $75^\circ\text{C}$  烘烤 2 分鐘，烘烤完後再將樣品放入水浴溫度  $35\sim 40^\circ\text{C}$  的 3%  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液中，放置時間約為 2 分鐘。

## 陽極修飾層及元件製作

製作元件前的 ITO 表面前處理，使用日真的 SOLCIET 蒸鍍機蒸鍍不同厚度的 LiF 層，厚度分別為 0.5、1、1.5 nm，蒸鍍速率  $0.1 \text{ \AA/s}$ ，或是使用流量 60 sccm 的  $\text{O}_2$  電漿活化 ITO 而不蒸鍍 LiF。元件製作為依序蒸鍍 CuPc、N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,10-biphenyl-4,40-diamine (NPB)、tris(8-hydroxyquinolato)aluminum ( $\text{Alq}_3$ )，腔體壓力值為  $\sim 10^{-5} \text{ Pa}$ ，陰極蒸鍍時的腔體壓力值為  $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 。元件結構如下：

[ITO/LiF (x nm)/CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/ $\text{Alq}_3$  (75 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)]。

## 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 10 分鐘，之後用 DI water (去離子水) 沖洗
- (2) 將 ITO 基板放入 Detergent 中清洗，並加以超音波震盪 10 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 10 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 10 分鐘，之後用氮氣吹乾，把清洗完之 ITO 基板放入烘箱以  $110^{\circ}\text{C}$  烘乾至少 30 分鐘

塑膠基板的清洗則將丙酮換成 IPA，避免丙酮對塑膠基板的影響，烘烤時則在真空烘箱中  $75^{\circ}\text{C}$  低溫烘烤至少 1 小時。

## 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) 中性的氧原子，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) 中性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，接著再根據實驗條件需求選擇性繼續注入  $\text{CHF}_3$  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。接下來就可以將 ITO 基板置入蒸鍍機(Coater)中進行有機層和金屬層的蒸鍍。

## 元件製作程序

- (一) 準備已經圖型化好的 ITO 基板
- (二) ITO 基板的清洗
- (三) 將蒸鍍機腔體內清理乾淨，並放入所需蒸鍍材料
- (四) 有機層的蒸鍍

將前置處理完的 ITO 基板放置到蒸鍍機台內，等蒸鍍機腔體真空度到

達  $10^{-4}$  Torr( $\sim 10^{-4}$  Pa)時，開始加熱有機層。蒸鍍有機材料時，如果只有單層的有機層，鍍率通常控制在  $1\text{\AA}/\text{s}$ ，而薄膜的蒸鍍速率則是用石英震盪片來做監測。一個腔體內可含有六種不同的蒸鍍材料，每種材料有其獨立的監測石英震盪片來個別監測。

#### (五) 陰極蒸鍍

使用 Al 當做陰極，金屬的蒸鍍方式則是使用鎢舟 (W-boat)，用通電流產生熱的方式蒸鍍金屬。

#### (六) 元件封裝

本實驗室採用 UV 封裝技術，封裝蓋為玻璃噴沙素材。將玻璃蓋點上 UV 膠，與剛製作完成的元件一起放入手套箱中，再將 ITO 基版與玻璃封裝蓋密合，用 UV 光來進行交的聚合反應。如果是薄膜封裝則根據不同實驗條件封裝，如濺鍍，熱蒸鍍或高分子聚合等。

#### (七) 元件測量與穩定度的測量及鈣測試等。

### 負離子束濺鍍及元件製作

ITO 薄膜濺鍍沈積在  $0.2\text{ mm}$  的 PES 基板上。PES 基板來自於日本住友化學，型號為 FS-1300，素 PES 基板的  $T_g$  為  $223^\circ\text{C}$ ，表面粗糙度為  $2.2\text{ nm}$ 。射頻磁控濺鍍系統 (RFS-1305A) 裝置在日真 SOLCIET 蒸鍍機的封裝腔體內，在 6 英吋 ITO 靶材周圍裝有環狀銫注入器，如下圖 29 所示。

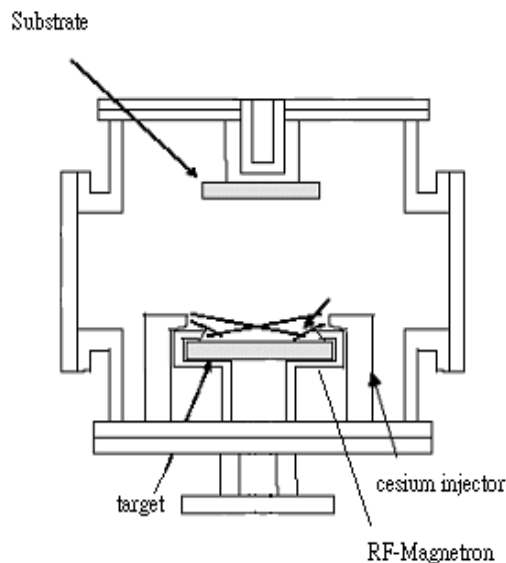


圖 29 磁控濺鍍及鈹注入器設備示意圖

在濺鍍前，腔體先抽真空到 $8 \times 10^{-4}$  Pa，然後氫氣流速維持在27 sccm，鈹蒸氣從注入器射入靶材的表面，注入的量由鈹注入器溫度控制。當鈹注入器溫度穩定後，我們打開射頻磁控的電源，開始將ITO薄膜沈積在PES基板上。

由於之前實驗中，射頻磁控在300瓦的濺鍍功率下，有最低的電阻率。我們於是先將濺鍍功率維持在300瓦，鈹加熱溫度從 $100^{\circ}\text{C}$ 變化到 $170^{\circ}\text{C}$ 。在此條件下得到的樣品，量測電阻率及穿透率。接著鈹注入的溫度被設在極佳值 $150^{\circ}\text{C}$ ，濺鍍功率從50瓦到450瓦，得到的樣品也量測電阻率及穿透率。

薄膜穿透率使用UV-vis光度計量測，素PES基板在可見光區的平均穿透率約為89%，均勻度(uniformity)及表面粗糙度(roughness)使用原子力顯微鏡量測，導電薄膜電阻率使用四點探針(four-point probe)的方式量測。膜厚測量用橢圓儀(ellipsometry)及632 nm的雷射光源。導電薄膜的表面結構及型態分析，使用 X-ray繞射方法。

元件製作完成後，與 ITO/glass 做的標準 OLED 元件構造來比較它們的光電特性及驅動穩定性，輝度-電流-電壓(BIV)的檢測使用交大OLED顯示研究實驗室現有的儀器及設備，如分光儀 (PhotoResearch Spectro Scan PR-650)，色彩儀(Minolta Colorimeter)及直流電源器 (Keithley 2400 Power Source Meter) 等。電激發光元件效率 (EL Performance) 的評估使用電腦化的Labview Softwave 來操作硬體電源的輸送。

所有的製作經封裝後的元件，經過一定時間的等電流量驅動穩定性及耐候性的測試及評估。驅動測試的實驗條件為：在直流電流密度  $20 \text{ mA/cm}^2$  下。元件亮度衰減至初始亮度一半時的操作時間。

### 鈣測試樣品製作

在乾淨的石英片上蒸鍍 200 nm 的鈣，再蒸鍍選定的有機材料當做緩衝層，最常用的是 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)。接著依序沈積 silicon nitride (SiN), MADN 及 silicon oxynitride (SiON)。SiN 及

SiON 層在濺鍍腔體內完成，使用相同的靶材，差別在於有無通入氧氣，MADN 層則是使用熱蒸鍍的方式。

測試樣品的結構為：石英/Ca (200 nm)/MADN (100 nm)/SiN (130 nm)/MADN (100 nm)/SiON (200 nm)/MADN (100 nm)/SiN (130 nm)/MADN (100 nm)/SiON (200 nm)/MADN (100 nm)/SiN (130 nm)。與之比較的參考樣品結構為：石英/Ca (200 nm)/SiN (130 nm)/SiON (200 nm)/SiN (130 nm)/SiON (200 nm)/SiN (130 nm)。



## 三、 陽極的前處理與修飾改善

### 3.1 簡介

在可撓曲式有機電激發元件中，我們首先要研究的就是基板端陽極的改善。基板與陽極就如同房子的地基，必須先穩固好。否則之後一連串元件的製作，只是在浪費時間與材料。可撓曲式基板如果要拿來製作下發光或透明元件，透光度必須要高，除此之外，最好是具有高 $T_g$ 及價格便宜。有鑑於此，就地取材用 LCD常用的PET塑膠基板作為借鏡是一個不錯的選擇。因為PET的透光度高、價格便宜取得容易。其他市面上基材的選擇還有 Polyethylenesulfone (PES), Polyimide, Polyether-Polyimides, Polycarbonates (PC)等。ITO 成膜在PC上曾為近年來學術界研究熱門的題目之一。PC 材質硬，用射頻磁控做濺鍍，較不易受損，但它的玻璃轉移溫度( $T_g=135^\circ\text{C}$ )偏低。PES也是一種具潛力的高 $T_g$ 基材，日本的住友化學(Sumitomo Chemicals)及三井化學(Mitsui Chemicals)有供應，可以做為PET基板比較的對象。

除了以上的基材之外，也有其他研究人員試著用其他不同的可撓曲式基材來製作可撓曲式有機電激發光元件。如 C. C. Wu 等人在西元 1996 年所發表的將元件製作在金屬基板上的可撓曲式元件<sup>90</sup>，但是由於金屬基板不透光的特性，所以只能用來製作上發光元件。另外，M. D. J. Auck 等人在西元 2002 年發表以超薄硼矽玻璃 (50  $\mu\text{m}$ ) 加上一層透明塑膠膜當做基板來製作元件<sup>91</sup>，雖然具有撓曲性，可是在操作上仍然有易於破碎的問題。此外，還有如 C. J. Huang 等人所使用的ARTON塑膠基板<sup>92</sup>。而在美國西雅圖所舉辦的 2004 平面顯示器研討會中，C. J. Lee 等人則是發表了將上發光的元件製作在鍍有金屬的紙基板上<sup>93</sup>，但是元件在 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$  的電流密度下，操作電壓為 19.5 V，而亮度才 342  $\text{cd}/\text{m}^2$ ，效率並不是很好。

經過綜合考量基材的可見光透光性、玻璃轉移溫度、價錢等，我們選定 PET 及 PES 做為實驗的基材。



而在陽極的選擇方面，在考量可見光穿透度、導電度、化學及型態的穩定性及功函數（work function）能與有機電洞注入材料的HOMO(highest occupied molecular orbital)能階搭配等需求之後，選擇ITO導電體當做導電陽極。因為它不但有很高的可見光透明度（~90%），而且它的電阻率也很低（ $1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ ）。

ITO 薄膜成長在玻璃上，一般用的是濺鍍（sputtering），化學氣相沈積（chemical vapor deposition）及溶膠（sol-gel）。在塑膠 LCD 的基板製程中，目前常用的成膜技術為 DC-sputtering、或RF sputtering 及低溫真空沈積法（low temperature vacuum deposition）。基於 FOLED 的基板與塑膠 LCD 的基板要求相似，本論文選擇以實驗室現有的RF sputtering設備濺鍍長膜。

### 3.1.1 陽極蝕刻與圖案化(patterning)

通常在有機電激發光二極體中，為了使元件可以發出不同圖案的亮點，必須對陽極做圖案化的處理，一般有 (1)在濺鍍氧化銦錫時直接使用光罩的方式或是(2)對整片的 ITO 基板進行蝕刻等方式。至於蝕刻又分為乾式蝕刻及溼式蝕刻兩種。使用光罩時會有對位不準及在濺鍍時由於光罩及基板的間隙所造成的圖案暈開等問題，此種情況在濺鍍塑膠基板時，由於張力的問題，更是容易發生。至於乾式蝕刻則由於成本昂貴的考量而未採用，而溼式蝕刻則由於條件極為嚴苛，所以必須小心操作，但因為溼式蝕刻一次可以製作大量的基板，相較於濺鍍時的生產效率高，所以值得深入研究。

### 3.1.2 電洞注入層

OLED 的元件製作，陽極必須要經過活性化處理，一方面為的是要改良 ITO 表面與有機材料的附著性(adhesion)，一方面也是為了要增加 ITO 的功函數 (work function) 以利電洞的注入。

ITO 的功函數與它成膜後的結晶型態有很大的關係。功函數可用紫外線發射光譜 (UV photoemission spectroscopy measurement) 去定位，一般是在4.7eV左右，這個位能範圍剛好是在有機電洞傳導層的HOMO附近(譬如NPB的HOMO是5.5eV)，但是 ITO 要將電洞注入有機層內需克服一個0.5~0.8eV的能障 (energy barrier)，這個能障的減少將有助於元件驅動電壓的降低，進而改進整個FOLED元件的發光功率。

ITO 在玻璃上的功位能已被證明可以用紫外線-臭氧 (UV-Ozone) 及氧離子電漿 (Oxygen plasma) 調節到 5~5.1eV 左右，這個活化後的功位能與 NPB 的位能障礙 (energy barrier) 可降至0.3eV 左右。這裡我們還可以用一層電洞射入材料，如 CuPc(HOMO=5.3eV)，m-MTDATA (5.1eV) 或炭粉薄膜(5.2 eV)來搭配以減低洞子射入的能量消耗。此外如美國 Uniax 公司用的 PANI，英國 CDT Ltd，及荷蘭 Philips 公司用的 PEDOT-PSS 都為極佳的多分子電洞射入材料。由於用在 FOLED 的塑膠基材有一個玻璃轉移溫度的上限 (150~200°C)，我們不可能期望 ITO 成膜後的結晶態會比在高溫下玻璃基材上好，所以相對的 ITO 塑膠基板的電阻值也不易很低我們沿用玻璃的活性處理方式，加入電洞注入層(hole injecting layer)

這裡我們使用LiF當做電洞注入層，由於LiF同時也是OLED元件陰極所使用的材料之一，使用LiF來修飾陽極在製程上來說，將會最為方便簡單。此外，利用其他材質，如WO<sub>3</sub>等，也可當做電洞注入層來達到降低元件操作電壓的目的。

## 3.2 實驗結果與討論

### 3.2.1 陽極蝕刻與圖案化(patterning)

在進行溼式蝕刻時所使用的條件，如蝕刻液種類或濃度的不同會影響到 ITO 基板表面的平整度，進而造成之後製作成元件時的元件效率好壞、壽命長短及黑點多寡等結果。再加上如果使用塑膠基板來製作元件的話，更加深了顯影蝕刻時的操作難度。

由於本實驗室在玻璃基板上黃光顯影蝕刻已有相當成熟的技術，因此我們直接將整個步驟應用在塑膠基板上，這裡所使用的塑膠基板為 PET 上有本實驗室自行濺鍍上的二氧化矽 20 nm 及 ITO，表面的片電阻為 40  $\Omega/\square$ ，塑膠基板的大小為 63 mm x 63 mm。首先利用旋轉塗佈機將正型濕式光阻液均勻塗佈在 ITO 塑膠基板上，之後置於烘箱中 100°C、30 秒去除光阻液之溶劑使其形成光阻膜，再利用陽極圖案的光罩經曝光機曝光 90 秒。之後將塑膠基板置於碳酸鈉水溶液中，以超音波震盪處理，將受紫外光曝光之光阻膜去除，以清水將殘留的碳酸鈉水溶液洗淨。再以鹽酸水溶液將沒有光阻膜保護的 ITO 蝕刻掉，再以清水將鹽酸洗淨。之後以丙酮將剩餘的光阻膜去除。經過濕式蝕刻的方式，所得到的陽極圖案的確明顯改善了陰影的問題，且蝕刻後的圖案邊緣相當的清晰。

但量其蝕刻後的片電阻，由先前的 40  $\Omega/\square$ ，急遽提昇至 80~90  $\Omega/\square$ ，由兩者的表面分析可以清楚的看到，未經蝕刻的塑膠基板 ITO 表面非常平整且均勻，但經顯影蝕刻後塑膠基板 ITO 表面明顯被破壞，如圖 30 所示，可能是塑膠基板耐化學藥劑及酸鹼的能力較差，或是 ITO 與塑膠基板的附著性不好，導致 ITO 被破壞，片電阻提高。

(a)



(b)

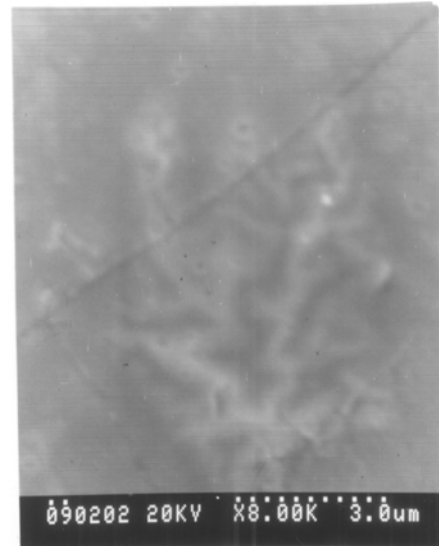


圖 30 (a)未蝕刻之 PET 塑膠基板 (b)蝕刻後之 PET 塑膠基板

我們另外取得由台灣新竹聯享光電所提供的觸控面板等級的PET/ITO可撓曲式基板。PET 基板厚度為  $188 \mu\text{m}$ ，PET/ITO 塑膠基板的電阻率為  $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ，片電阻為  $100 \Omega/\square$ 。在陽極圖案化方面：首先是將 ITO 基板以異丙醇、中性清潔劑、去離子水及甲醇分別進行清洗以去除髒汙及油漬，接著再塗佈正型光阻劑。在塗佈正形光阻劑時必須注意不能使光阻膜在基板表面形成氣泡或顆粒，因為不管是氣泡或是顆粒所造成的光阻膜不均勻，皆會使得之後在進行蝕刻時，會有缺陷產生(如圖 31)。

(a)



(b)



圖 31 光阻膜塗佈不均勻 (a)塗完光阻劑後 (b)蝕刻完成後

在塗完光阻劑之後接著要進行軟烤，軟烤的時間我們試過從 45 秒到 300 秒等條件，最後選擇 100~120 秒左右為最佳條件。至於曝光我們試過從 70 秒到 130 秒不等，最佳條件為曝光~90 秒。在曝完光之後，接著以弱鹼碳酸鈉( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )進行顯影成像，顯影的濃度介於 3%~5%之間，溫度為 35~40°C，顯影時間則為~50 秒，顯影此一步驟非常重要，會決定整個陽極圖案化過程的成敗。顯影完成之後，接著便是硬烤，之後再用稀釋的草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )及鹽酸( $\text{HCl}$ )約 3%~5% 進行 ITO 基板的蝕刻。在蝕刻時，時間及溫度的掌控非常重要，如果控制不好，或是之前顯影過度，使得光阻膜失去保護作用，就會造成蝕刻過度的問題，使得 ITO 基板會產生缺陷(如圖 32 及圖 33)。

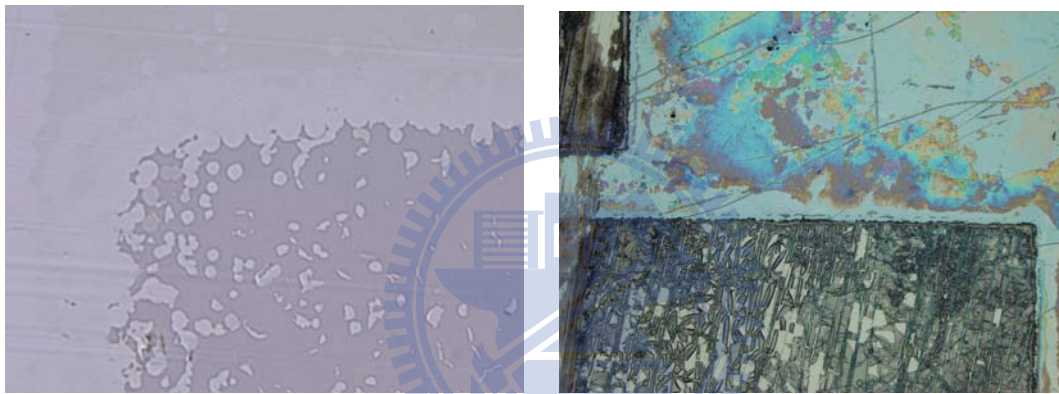


圖 32 ITO 基板過度蝕刻

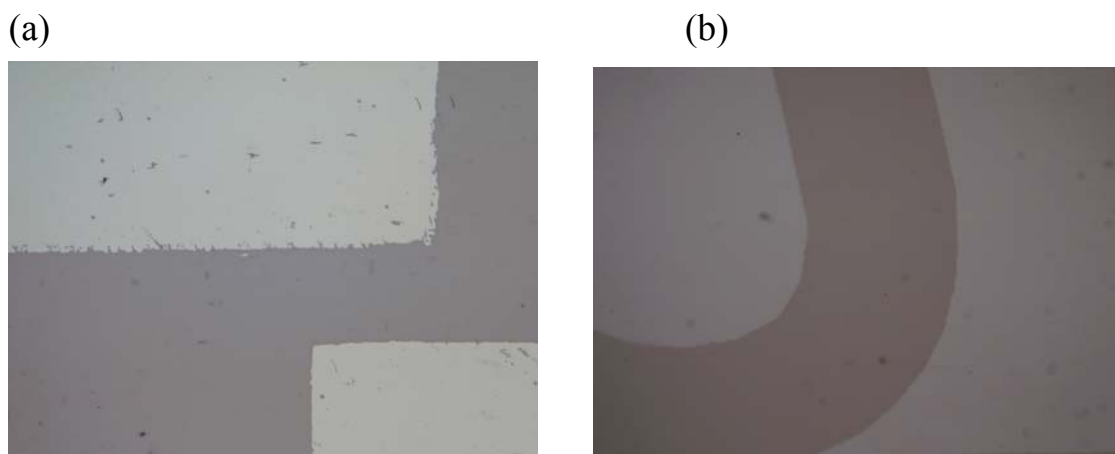


圖 33 (a) ITO 過度蝕刻的照片 圖中白色較亮的部份是 ITO 圖案

(b) 良好蝕刻的照片 圖中較暗的地方是 ITO 圖案的部份

圖 33(a)中的照片顯示的是ITO過度蝕刻的顯微鏡圖，當蝕刻ITO時所使用的蝕刻液濃度過濃或是蝕刻時間過久時，蝕刻液會滲透進入光阻劑所要保護的ITO部份，進而造成ITO圖案部份邊緣的不平整及圖案中有許多小小的坑洞，此坑洞會進一步導致製作成元件時的黑點問題，當有效地控制蝕刻時所使用的蝕刻液濃度及蝕刻時間時，可以有效地避免過度蝕刻的問題，如圖 33(b)。因此可以有效地減少製作成元件時，因為ITO缺陷所造成的黑點的問題。

蝕刻完的ITO基板以原子力顯微鏡(AFM)觀察量測(如圖 34)，並進一步做成 ITO/CuPC (15 nm) /NPB (60 nm) /Alq<sub>3</sub> (75 nm)/LiF (1 nm) /Al (200 nm) 的標準元件(如圖 35)來做比較(表 7)。

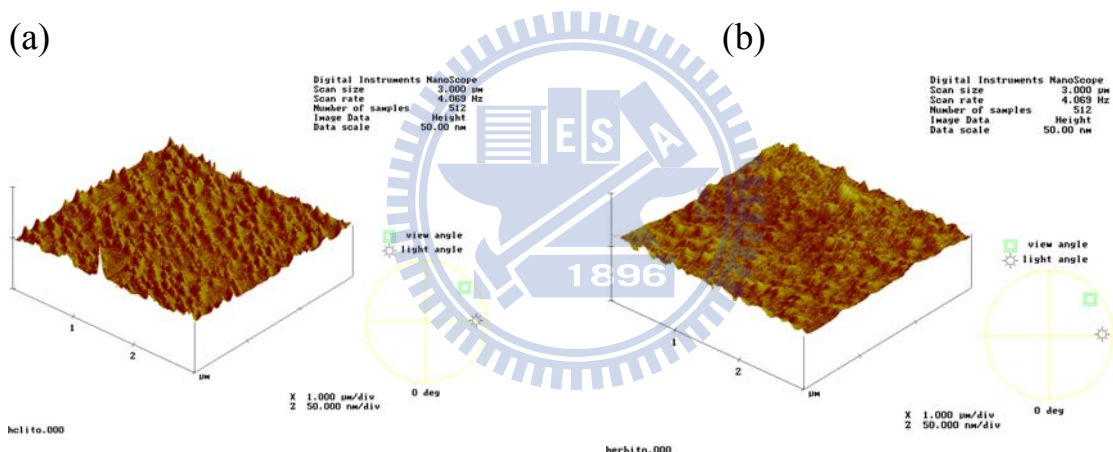


圖 34 (a)以 5%的鹽酸蝕刻液蝕刻 ITO 的 AFM 圖  
(b)以 3%的草酸蝕刻液蝕刻 ITO 的 AFM 圖

圖 34中顯示的是在 5%的鹽酸及 3%的草酸下所蝕刻出來的ITO，量測ITO表面的AFM圖，它們的Rms(root mean square)及Ra(average)分別為鹽酸的 2.19 nm、1.65 nm及草酸的 2.32 nm、1.72 nm。由量測所得到的平整度值可以知道以 5%的鹽酸所蝕刻出來的ITO其平整度較以 3%的草酸所蝕刻出來的平整度好。但是由於 5% 鹽酸蝕刻液的濃度較濃，蝕刻速率較快，所以相較於以 3% 草酸蝕刻液進行蝕刻時，5% 鹽酸蝕刻液的蝕刻時間更

短，操作條件視窗更窄，因此很容易就形成過度蝕刻或是蝕刻不足的問題。

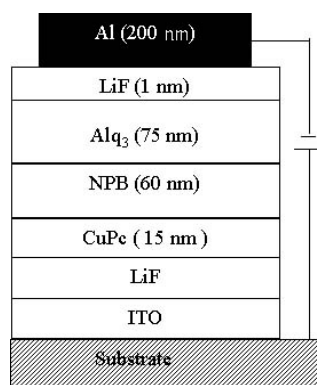


圖 35 FOLED 元件結構圖

當將其製作成 ITO/CuPc (15 nm) /NPB (60 nm) /Alq<sub>3</sub> (75 nm)/LiF (1 nm) /Al (200 nm) 的標準元件來做比較時，在 20 mA/cm<sup>2</sup> 下所得到的元件特性如下表 7。

表 7 不同濃度蝕刻液在 20 mA/cm<sup>2</sup> 下所得到的元件特性

	Voltage (V)	Brightness (cd/m <sup>2</sup> )	Current efficiency (cd/A)	Efficiency (lm/W)
5% HCl	10.2	866	4.33	1.34
3% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.0	742	3.71	1.06

從表中可以得知在 20mA/cm<sup>2</sup> 的操作電流下，無論是從操作電壓、亮度、電流效率或元件的發光效率來作比較。5% HCl 蝕刻液蝕刻 ITO 所做出來的 ITO 元件的元件性質表現皆優於以 3% H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 蝕刻 ITO 基板所做出來的元件。而對比於從 AFM 圖所得到的表面平整度數值，也可以證明由於 ITO 表面較平整，所以在製作成元件之後，其元件整體性質表現也較 ITO 表面平整度差的基板表現好。

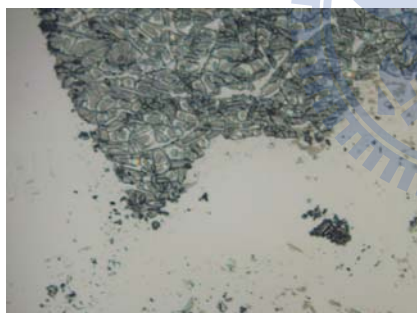
利用蝕刻顯影條件的控制，我們可以減少製作成元件時黑點的產生。

也可以得到較佳的 ITO 表面平整度。比較低的粗糙度可以改善元件的效率，由操作電壓 11 V 降至 10.2 V，發光效率由 3.7 cd/A 提升至 4.3 cd/A。因此我們推論妥善的控制蝕刻顯影條件可以減少黑點的產生，並且可以有效降低因使用較高片電阻的 ITO 基板所導致的高操作電壓的問題。而元件效率也因此獲得改善。

### 3.2.2 陽極的前處理與元件效率

而在顯影蝕刻之後，製作成元件之前的前處理也會對元件的效率及壽命產生影響。其中清洗是必須要注意的地方。下圖 36(a)(b)是在蝕刻完成後可能殘留在基板上的雜質的顯微鏡圖，圖 36(a)為光阻劑殘留，圖 36(b)為手套造成的污染，圖 36(c)則是只清洗一半基板的比較圖，右半部是清洗過的，而圖 36(d)則是完全清洗過的顯微鏡圖。

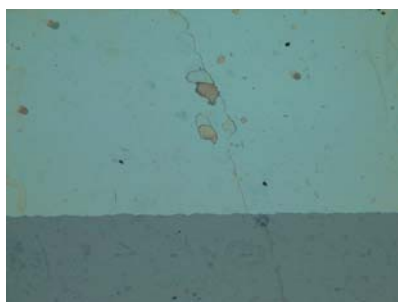
(a)



(b)



(c)



(d)



圖 36 (a) 光阻劑殘留 (b) 手套的粉末殘留 (c) 部份清洗的基板 (d) 基板清洗完成



要製作元件前，必須先將蝕刻好的 ITO 基板以異丙醇、清潔劑、去離子水 及 甲醇分別清洗去掉殘餘的光阻膜及污染之後，再放入日真的 SOLCIET coater 中進行蒸鍍。

### 3.2.3 陽極修飾與電洞注入層

除了清洗非常重要之外，要增加元件效率的方法，可以針對 ITO 表面進行電漿處理及加入一些緩衝層或電洞注入層，如 CuPc，可以有效地降低電洞注入的能障，進而達到提昇元件效率的目的。從文獻中得知，將 LiF 運用在 Alq<sub>3</sub> 與 Al 的夾層中，可以有效地降低電子注入的能障。陽極與有機分子之間的能階差會影響洞子注入的效率，也有文獻將 LiF 進一步運用在陽極 ITO 端來有效地增加元件的效率。

而 FOLED 所使用的塑膠基板由於無法承受較高的操作溫度，因此 ITO 在濺鍍成膜時往往會形成非結晶態的薄膜，進而導致較高的片電阻。此較高的片電阻會增加元件的操作電壓，因此尋找一種可以降低可撓曲式元件操作電壓的方式是非常重要的。由於許多跟可撓曲式元件相關的文獻，都只針對陽極的濺鍍改善來作探討，所以我們試著從改善電洞注入能障的方面來做研究與探討，希望能對其機制有更深入的了解。

我們首先考慮已被廣泛運用在玻璃元件中當做陰極的 LiF，在 ITO 陽極層上再加入一層 LiF 層，來降低元件操作時的電壓及改善元件效率。

元件製作時的真空度為  $10^{-4}$  Pa，蒸鍍速率  $\approx 0.1$  Å/S，LiF 層的膜厚分別為 5 Å、10 Å 及 15 Å。接著再依序在不同的腔體中蒸鍍 CuPc (150 Å)、NPB (600 Å)、Alq<sub>3</sub> (750 Å)、LiF (10 Å) 及 Al (2000 Å)。真空度皆為  $10^{-4}$  Pa  $\sim 10^{-5}$  Pa 之間，有機層蒸鍍速率為 1~2 Å/S 之間。元件結構為 ITO /LiF/CuPC/NPB/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al。本實驗中元件效率的量測，是使用 PR650，搭配 Keithley 2400 及 LabVIEW 軟體所得到的。表面平整度的量測是使用 AFM。表面觀察則是使用 Olympus 的光學顯微鏡所拍攝的。至於元件壽命的量測則是利用 Keithley 2000 及光感應二極體自行組裝量測而得。

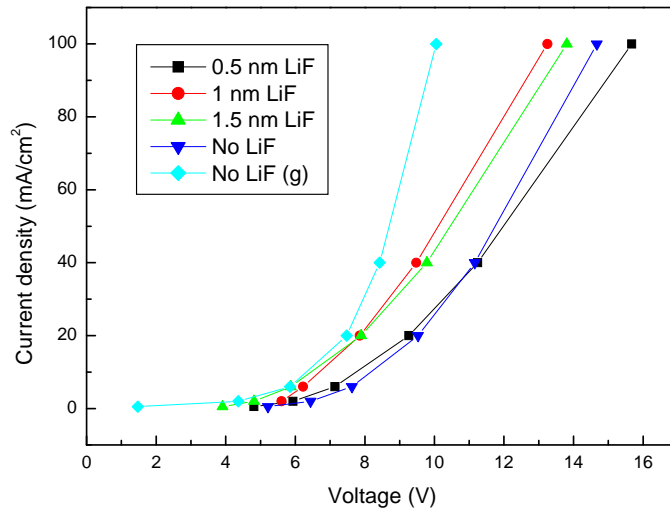


圖 37 不同厚度 LiF 下，電流密度對操作電壓作圖

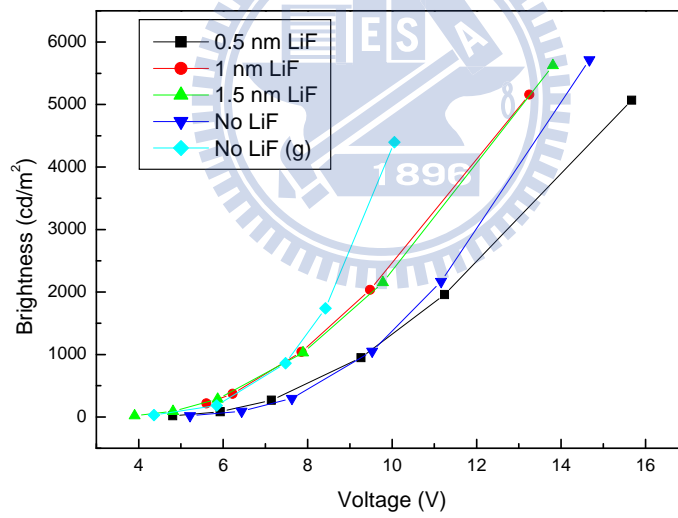


圖 38 不同厚度 LiF 下，元件亮度對操作電壓作圖

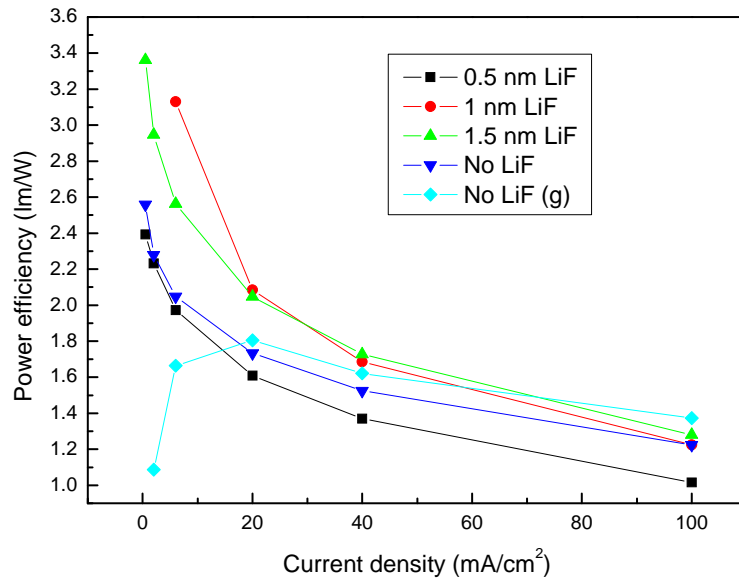


圖 39 不同厚度 LiF 下，元件操作功率 對電流密度作圖

在加入 1 nm LiF layer 到 ITO 及 CuPc 之間後，相較於沒有加入 LiF layer 的相同元件，操作電壓降低了約 1.6 V，而發光效率增加了 0.35 lm/W。因此我們推論加入 LiF layer 至元件中，可以有效降低因使用較高片電阻的 ITO 基板所導致的高操作電壓的問題。而元件效率也因此獲得改善。

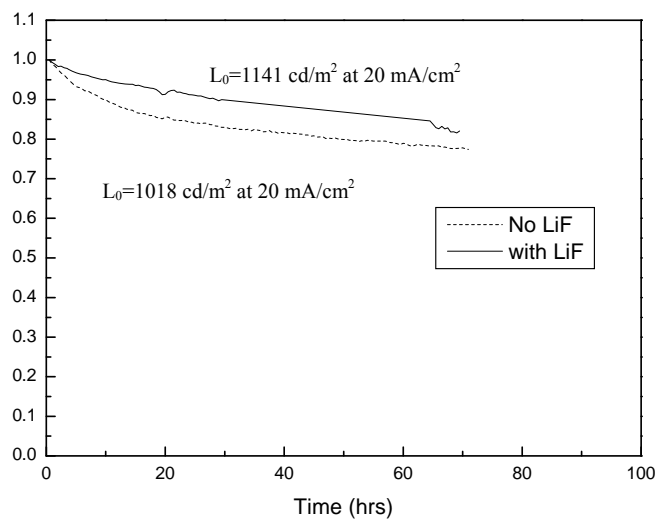


圖 40 有 LiF 與沒有 LiF 的元件壽命的比較圖

而如果比較加入LiF層之後與沒有加之前的元件壽命(如圖 40)，可以發現在加入了LiF緩衝層之後，元件壽命比沒有加入LiF還要好。

此外，我們試著以實驗室現有的WO<sub>3</sub>當做緩衝層，相較於沒有此層，可以發現在加入WO<sub>3</sub>之後，同樣可以達到降低操作電壓的目的(如圖 41)。

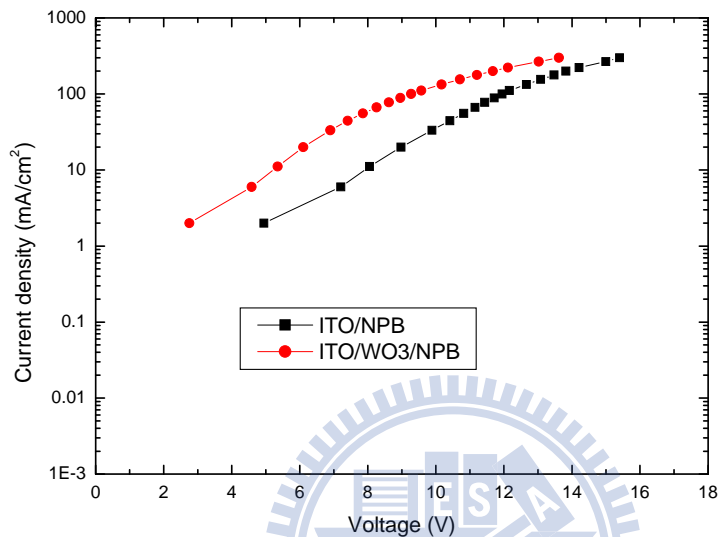


圖 41 加入 WO<sub>3</sub> 後的玻璃元件電流密度對操作電壓作圖

## 四、負離子束濺鍍

### 4.1 負離子束濺鍍技術

(negative ion-beam sputtering deposition technology)

ITO靶材的組成為 $\text{In}_2\text{O}_3$  摻雜 $\text{SnO}_2$ ，因為In具有3價，當置換成摻雜的Sn時，會產生n-doping的效果，降低薄膜的電阻。此外薄膜內氧空陷形成時，每產生一氧空缺便會多出二個電子，提高載子濃度，降低薄膜的電阻。當氧濃度過高時，氧空缺便會減少，因此載子的濃度跟著降低，而造成薄膜的電阻升高，導電度變差<sup>94,95</sup>。在濺鍍氧化銦錫的同時，對所要濺鍍的基板進行加熱，可有效降低電阻率。

在基板生長ITO薄膜時，基板溫度越高所形成的ITO阻值將越低，在OLED的應用上，一般較低的阻值則會有較好的發光效率。ITO透明電極用在一般的玻璃基板上，通常是以 $200^\circ\text{C}$ 以上的高溫去生長成膜。如果要在塑膠基板上製作ITO電極，在這樣高的溫度下，目前市面上可取得的塑膠基材都不能承受，基板會變形且裂解。

一般在有機電激發光元件所使用的ITO薄膜厚度在 $100\sim 200\text{ nm}$ 之間，而實驗室SOLCIET系統中，ITO濺鍍在玻璃基板時（基板無溫控裝置），可得到ITO沈積速率及電阻係數分別為 $0.92\text{ \AA}/\text{sec}$ 及 $2.5\times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ （RF power: 300 W，DC bias: -50 V，Ar flow rate: 27 sccm， $\text{O}_2$  flow rate: 0.6 sccm），但在PET、PES塑膠基板上的片電阻則偏高，約為 $70\sim 90\text{ }\Omega/\square$ ，而且表面粗糙度（Ra）大於一般所接受的 $1\text{ nm}$ 。雖然片電阻可以經由退火處理而降低，但由於塑膠基板的玻璃轉移溫度（ $T_g$ ）不高， $T_g$ 較高的PES也只有 $200^\circ\text{C}$ 左右，實驗發現在此溫度下退火，尚不足以有效改善片電阻。

有一種方式是低溫長成ITO薄膜。其選擇有pulsed laser ablation<sup>96</sup>及 ion beam assisted deposition<sup>97,98</sup>等方法，但會有膜的均勻性不佳及製造速率不快等限制。而負離子束濺鍍技術(negative ion-beam sputtering deposition technology)，則是一個可以在低溫下快速長成ITO薄膜的新方法。

負離子束濺鍍技術(negative ion-beam sputtering deposition technology)，是由SKION繼IBM後所發展的一項技術，後來有一些研究單位，採用了此項技術進行銻蒸氣的ITO濺鍍，像韓國Ulsan大學的D. Kim<sup>99</sup>。它可以均勻地將少量銻(cesium)蒸氣注入傳統的濺鍍靶材(target)表面，使原為中性的離子束，產生帶負電的機率增加。在2002年美國真空協會研討會(the American Vacuum Society Conference)的論文發表中顯示，它可以在低於30°C的溫度下，得到良好的ITO薄膜性質，如表面粗糙度RMS < 1 nm； $4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 的電阻率(resistivity)；在550 nm的光學穿透度大於90%，此低溫製程非常適合於製作塑膠ITO基板。根據美國Plasmion公司的M. H. Sohn 等人在2003年所發表的文獻<sup>100</sup>，負離子束濺鍍技術可以在低於50°C的溫度下，得到良好的ITO薄膜性質。最近2006年韓國的D. Kim在polycarbonate基板上濺鍍ITO，可以得到最低 $6.1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 的電阻率，在波長550 nm下的光學穿透度超過90%。

我們透過台灣俊尚公司，引進此負離子束濺鍍技術及設備，並進行設備的改良，如圖42。此設備主體為一環狀的結構，主體尺寸根據我們原本日真SOLCIET機台濺鍍腔體的容量而設計，設計完成後直接放入濺鍍腔體中，不必進行任何額外的改裝。所以搭配原本的機台使用，非常的方便。環狀結構的外圍，設計有六個空心的圓筒，每個圓筒中裝有一支Cs dispenser，當對Cs dispenser加熱時，Cs蒸氣會直接從出口逸出，高度接近靶材。當圓形注入器均勻地將少量銻(cesium)蒸氣注入傳統的濺鍍靶材(target)表面時，容易丟掉電子及降低靶材的工作函數(work function)，並產生一帶負電的離子束(如圖43)。由於銻是高反應性的元素，銻蒸氣隨著與噴頭距離增加而減少，此圓形注入器有助於銻蒸氣平均分佈於濺鍍靶材表面。

我們利用引進的低溫負離子束濺鍍技術，在一些塑膠基板(如PET、PES)上濺鍍ITO透明導電膜，並利用四點探針及原子力顯微鏡(AFM)來進行光電性質的量測。跟未使用此技術的濺鍍製程相較，得到導電性質可以降低一個級數。

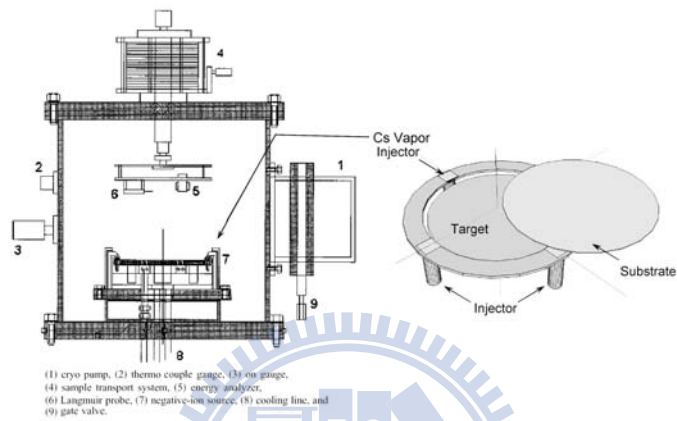


圖 42 濺鍍腔體照片與改裝示意圖

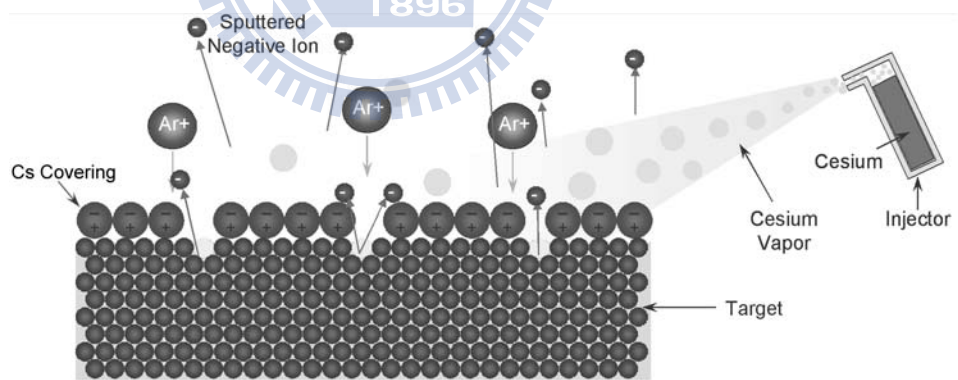


圖 43 負離子產生機制

## 4.2 實驗結果與討論

我們利用射頻磁控濺鍍系統中導入銫蒸氣的方式，在室溫的條件下，產生負離子束並濺鍍氧化銦錫層於塑膠 PES 上。從結果中得知，ITO/PES

薄膜的光學及導電特性可以藉著導入銫蒸氣的方式來獲得改善。在極佳的條件下，可以得到最低的電阻率( $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ )。相較於傳統的濺鍍製程( $1.58 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ )，電阻率可以降低達到接近一個級數。ITO/PES 薄膜在可見光的平均穿透度可以達到 85%，表面平整度(Rms)可以達到 0.95 nm(Ra: 0.74 nm)。除此之外，我們還利用此技術在塑膠基板上沈積氣體阻絕層。在極佳的條件下，我們可以得到  $\text{Si}_x\text{N}_y$  及  $\text{Al}_x\text{O}_y$  的表面平整度(Rms)分別為 1.54 nm 及 0.63 nm。

### 4.2.1 濺鍍速率

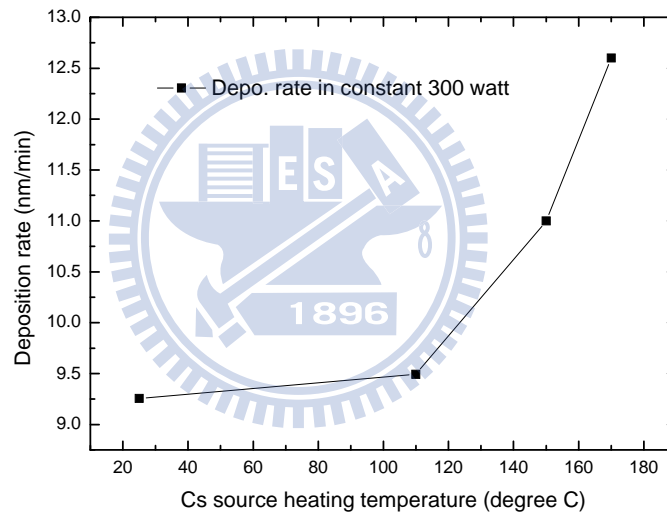


圖 44 ITO 薄膜濺鍍速率對銫蒸氣加熱溫度作圖

膜厚度量測以沈積在矽基板上的ITO膜為主，使用反射儀量測。



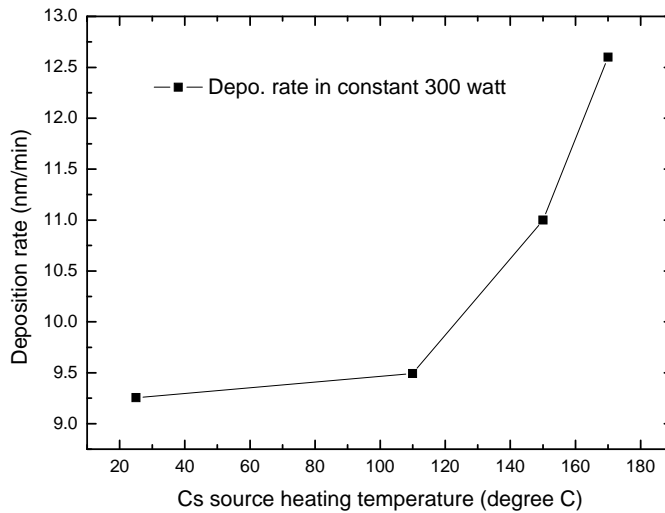


圖 44 為薄膜濺鍍的成膜速率對銫蒸氣加熱溫度作圖，操作時的氧分壓為 0%，濺鍍功率為 300 W。25°C 代表室溫下，沒有開啟銫加熱器。當比較濺鍍速率對銫蒸氣加熱溫度的結果時，從圖中很明顯的就可以知道在濺鍍時通入銫蒸氣，可以有效地提高成膜速率。當銫加熱器設定的溫度越高時，濺鍍速率越快。在 25°C 時，濺鍍速率約為 9.3 nm/min，在 110°C 時，濺鍍速率約為 9.5 nm/min。此時因為銫蒸氣尚未逸出達到 ITO 靶材表面，所以對濺鍍速率的影響不明顯。而在 150°C 及 170°C 時，濺鍍速率增加至每分鐘約為 11 nm 及 12.6 nm。由此可知在一定範圍內，銫加熱器設定的溫度越高時，濺鍍速率越快。這是因為銫蒸氣可以有效地附著在 ITO 靶材上，改變 ITO 靶材的表面特性，使 ITO 靶材內的粒子更容易被濺鍍出來，並且帶有較大的動能，可以快速地在基板表面成膜。

圖 45 為 ITO 薄膜濺鍍速率對濺鍍瓦數作圖，操作時的氧分壓為 0%，銫加熱器設定的溫度固定為 150°C。當比較濺鍍速率對濺鍍瓦數的結果時，從圖中可以知道濺鍍瓦數越大時，濺鍍速率越快。在 50 瓦時，濺鍍速率約為每分鐘只有 3.3 nm，在 200 瓦時，濺鍍速率約為每分鐘 8 nm，而在 300 瓦及 450 瓦時，濺鍍速率增加至每分鐘約為 11 nm 及 13 nm。這個結果跟我們之前未使用銫蒸氣時的實驗趨勢類似，當濺鍍的功率越大，成膜速率也隨之增加。

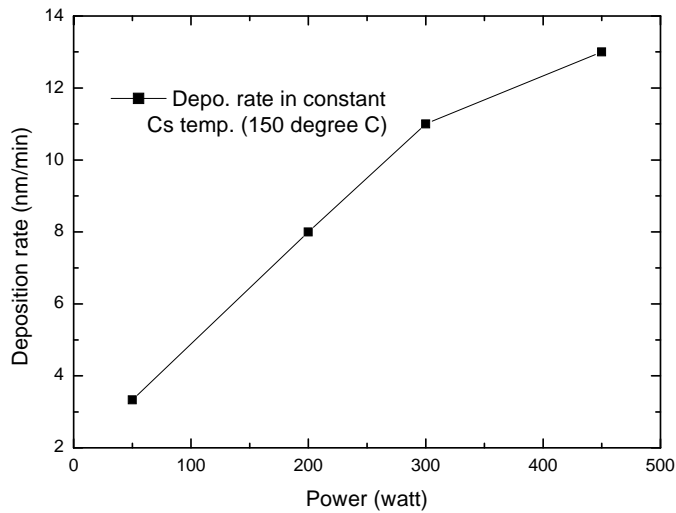


圖 45 薄膜濺鍍速率對濺鍍功率作圖

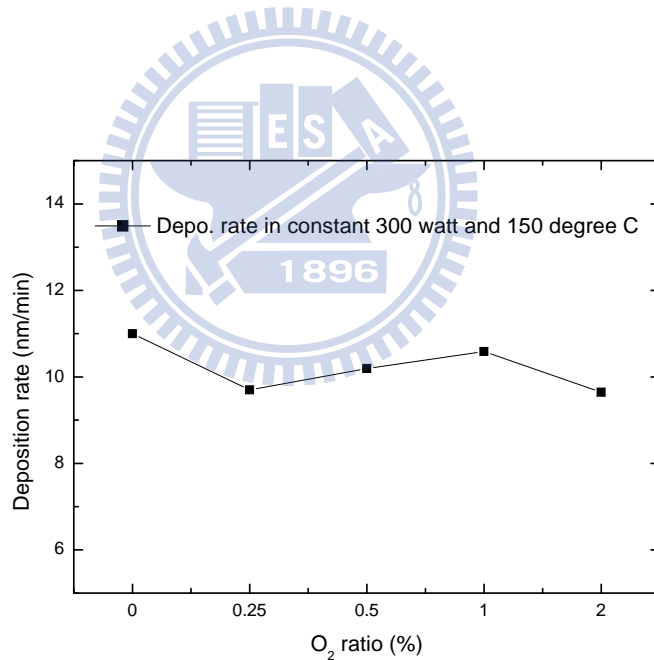


圖 46 薄膜濺鍍速率對不同氧分壓作圖

圖 46是ITO薄膜濺鍍速率對氧分壓作圖，濺鍍瓦數為 300 瓦。氧分壓是以氧氣的流量除以氧氣加氬氣的流量 $[O_2/(Ar+O_2)]$ 為計算標準。從圖中可以發現，當氧分壓為 0%時，濺鍍速率約為每分鐘 11 nm，而氧分壓為 0.25%時，濺鍍速率約為每分鐘 9.7 nm，而當增加氧分壓至 2%時，濺鍍速率為 9.6 nm。從實驗中可以發現在通入銫蒸氣的條件下，成膜速率跟氧分壓的

相互關係並不明顯，推測是因為鈯蒸氣佔有主導的地位，或是鈯跟微量的氧產生反應，因此成膜速率跟氧分壓的變化沒有明顯的關係。

## 4.2.2 可見光區穿透度

下圖 47是ITO薄膜濺鍍在PES塑膠基板上的穿透率對不同濺鍍條件作圖。當比較固定濺鍍功率為 300 W時的穿透率時，在鈯加熱器設定的溫度為 110°C時，由於鈯蒸氣尚未逸出，所以對穿透度沒有什麼明顯的影響，跟室溫未加熱鈯時的穿透率接近。當鈯加熱器設定的溫度增加到 150°C時，ITO膜的可見光平均穿透率增加到接近 85%，推測是因為受到通入的鈯蒸氣影響，ITO在PES基板上形成較緻密且平整的薄膜的緣故，減少光的散射，因此穿透度增加。而鈯加熱設定的溫度為 170°C時，雖然ITO薄膜穿透度相較於 150°C時稍微降低，但仍然比未使用鈯蒸氣時的 79% 好。當固定鈯加熱器的溫度為 150°C時，濺鍍功率從 50-300 W時，ITO薄膜穿透度皆維持在~85%，因此濺鍍功率對穿透度的影響並不明顯。至於 450 W時的薄膜，由於產生霧化現象，所以穿透度受到影響。

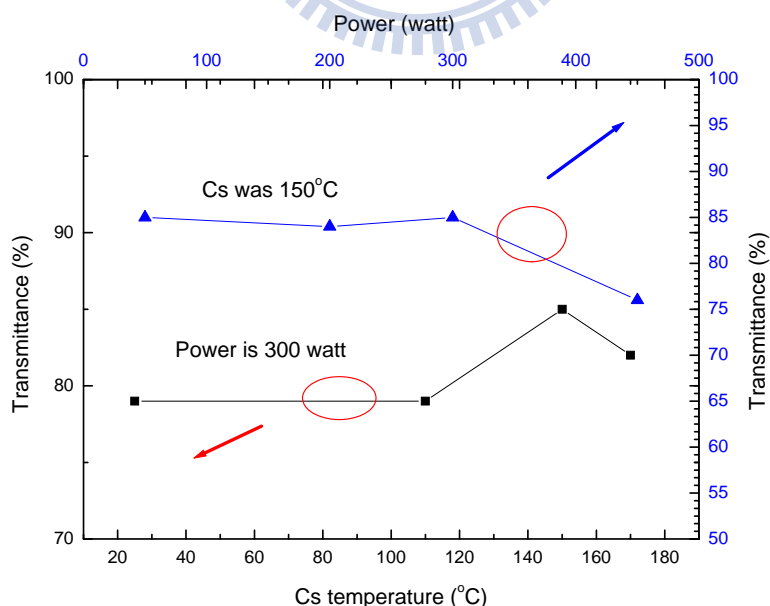


圖 47 PES/ITO 基板在不同濺鍍條件下的穿透度比較

下圖 48是ITO/PES薄膜在不同濺鍍條件下的電阻率，具有正方形點的線表示的是在固定濺鍍功率為 300 瓦時，變換鉯蒸氣的溫度，所得到的電阻率變化。其中 25°C 表示未使用鉯蒸氣。從圖中可以看到，在導入了鉯蒸氣之後，電阻可以有效地降低。在 150°C 時，可以得到最低的  $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 。相較於傳統的濺鍍製程  $1.58 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ，電阻可以降低達到接近一個級數。推測是由於負離子束所增加的額外動能，可以幫助ITO薄膜排列的較好，因此導電性質也獲得改善。另外具有三角形點的線是表示在固定鉯蒸氣的溫度 150°C 時，不同濺鍍功率的電阻率變化。當濺鍍功率太低時，無足夠動能形成良好的薄膜。從實驗結果中得知，200-300 W之間，可以得到電阻率較低的薄膜。

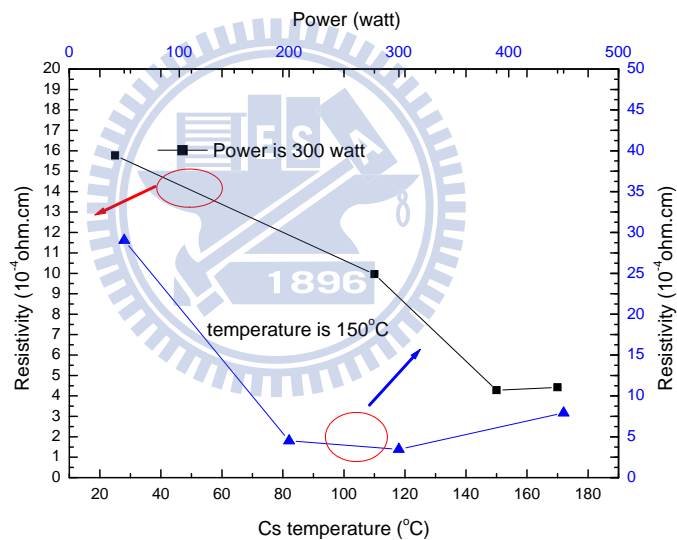


圖 48 不同濺鍍條件下的 ITO/PES 薄膜的電阻率變化

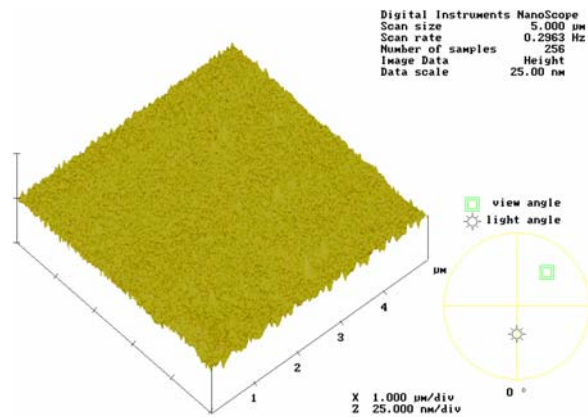
下表 8 是不同鉯加熱溫度的電阻率，基板有 Si、glass、PET 及 PES 四種，比較在不同基板上的 ITO 膜電阻率，可以得知在鉯設定的加熱溫度為 150 °C 時，可以得到最低的電阻率。而跟未使用鉯蒸氣比較，電阻率可以降低達到 1 個級數。

表 8 不同銻加熱溫度的電阻率比較 (單位:°C,單位: $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ )

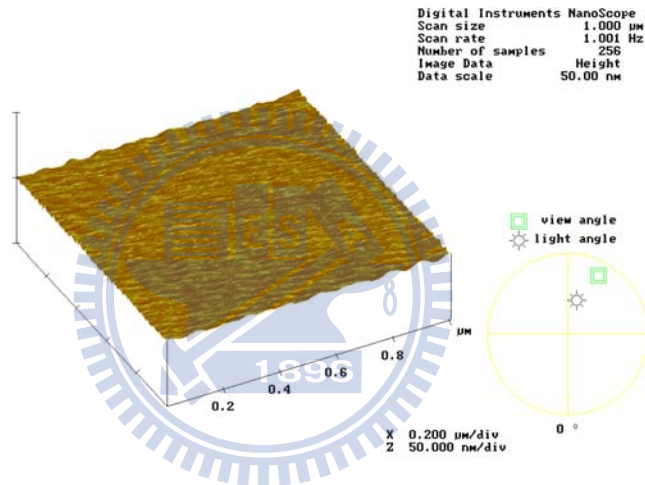
T \ R	Si	glass	PET	PES
25	12.15	15.34	16.98	15.77
110	30.14	20.44	18.34	
130	6.2	5.64	5.74	
150	4.49	3.64	3.58	4.28
170	5.58	4.98	5	4.42

### 4.2.3 表面特性

圖 49則是在濺鍍功率為 300 W下，ITO/PES薄膜AFM比較圖，圖a是未使用銻蒸氣的量測結果。圖b則是銻加熱器設定的溫度為 150°C。從表面平整度的值可以知道，使用了銻蒸氣可以有效地改善表面的粗糙度。未使用銻蒸氣時的Rms及Ra分別為 1.38 nm及 1.00 nm，在濺鍍的過程中通入銻蒸氣之後，Rms及Ra分別減少為 0.95 nm及 0.74 nm。這是因為被濺鍍離子因為銻蒸氣的緣故，帶負電子的機率增加，此負離子束會受到基板及靶材間的位能差加速，因此具有較大的動能，可以在基板上形成較緻密且排列良好的薄膜，平整度也因此比沒有使用銻蒸氣時好。當使用AC2 量測PES/ITO薄膜的功函數時，未使用銻蒸氣時的能階為 4.96 eV，而通入銻蒸氣後所形成的ITO薄膜可以降低到 5.41 eV。當做有機電激發光元件的陽極時，洞子將更容易注入。



(a) 未使用鉍蒸氣 (Rms = 1.38 nm, Ra = 1.00 nm)



(b) 鉍蒸氣的溫度 150°C (Rms = 0.95 nm, Ra = 0.74 nm)

圖 49 PES/ITO 薄膜的 AFM 圖

#### 4.2.4 元件特性

以 PES/ITO 當做可撓曲式有機電激發光元件的陽極，製作綠光標準元件，元件的結構如下：

**PES/ITO/CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/Alq<sub>3</sub>(75 nm)/LiF(1 nm)/Al (200 nm)**

從圖 50 實驗結果的比較得知，使用鉍蒸氣製作的 PES/ITO，其製作成標準元件時的驅動電壓遠小於未使用鉍蒸氣的 PES/ITO 元件，在 20 mA/cm<sup>2</sup> 的電流密度下，其操作電壓分別為 11.2 V 比 17.3 V，使用鉍蒸氣的 PES/ITO

元件小了接近 6 V，而這個結果也可以與薄膜的其他性質比較互相印證。

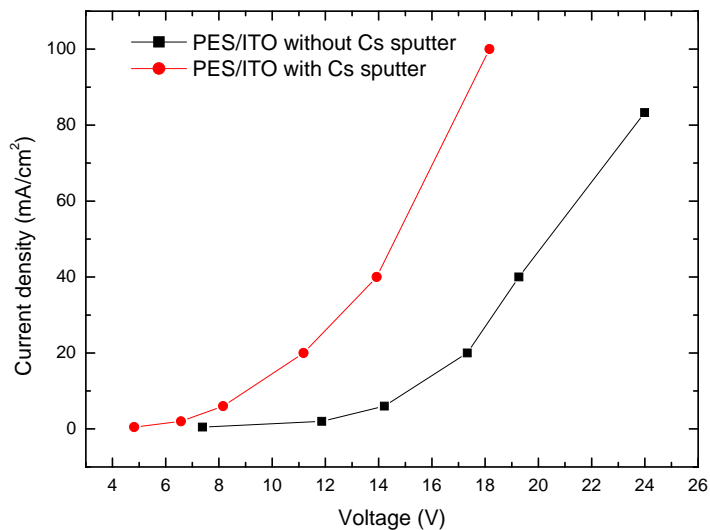


圖 50 可撓曲式綠光標準元件電流密度對操作電壓圖比較



## 五、可撓曲式有機電激發光元件的封裝

### 5.1 簡介

本論文 FOLED 的元件結構按次序是：【水、氧隔絕層、塑膠基板、ITO (陽極) 電洞射入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳導層、陰極及防水、氧保護封裝】，隔絕層也可置於塑膠基板與ITO中間。

為了補強塑膠基板面的抗氧及抗水氣穿透之能力，在其表面塗上氣體阻隔材料是最主要的方法。由於基板的透光率會影響到光的利用率及色差與否，故材料選擇除了須具有水氧阻隔的效果外，也須要求材料具有高透光性及避免對可見光的吸收。

氣體阻隔層可使用之材料如 EVA(Ethylene Vinyl Acetate Copolymer)，其透氣性可至  $1\sim 10\text{ml/m}^2/24\text{h/atm}/20^\circ\text{C}$ ，亦可使用無機材料蒸鍍；或利用 UV 光或加熱方式將有機樹脂(acrylic resin、melamine resin、urethane resin and epoxy resin)硬化等等。

目前在新材料的開發如有機/無機混成的液態(sol-gel)材料、陶瓷改質(clay)、壓克力(acrylic)或環氧樹脂(epoxy resins)之奈米組成(UV 或加熱硬化)等都被發現有特別的氣體阻隔特性。

FOLED 的陰極是低電位能的金屬，所以它的腐蝕性強，對水、氧氣滲透也特別敏感，所以封裝及乾燥的後段處理技術極為重要。由於 FOLED 的可撓曲性，傳統的硬鋁製含乾燥劑 (desiccant) 的封裝蓋(metal can) 將無法使用。近年來的趨勢是採用一種多層式的高分子/無機交替的封裝技術。其他材料如  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  都可考慮用作陰極的第一道保護層，尤其是  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  它還有相當的乾燥作用。

無機保護層使用日真 SOLCIET 機台的保護膜形成腔體 (Passivation chamber) 來濺鍍—此腔體在此是一個後備真空室，它可以用來生長保護膜



(passivation) 如  $\text{SiN}_x$ 、 $\text{AlN}_x$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等去保護易腐蝕的低位能陰極金屬以增加元件的環境穩定性。它也能如前所述用來做 ITO 長膜在塑膠基板上的低溫沈積技術的開發。

## 5.2 實驗結果與討論

這裡我們可以利用當鍍完陰極後再鍍上一層二氧化矽的保護膜 (passivation) 如此可防止水氧的滲透。

元件封裝的好壞決定了元件的操作壽命，而元件封裝又分為基板端及元件端的封裝。常見被使用在有機電激發光元件(OLED)中的封裝材料有玻璃及金屬兩種。而在可撓曲式有機電激發光元件(FOLED)中，為了使元件在製作完成之後仍然具有可撓曲性，所以並不能以玻璃或金屬封裝蓋來進行封裝。因此首先就使用鍍有 $\text{SiO}_2$ 的PET基板來進行封裝(如圖 51)。

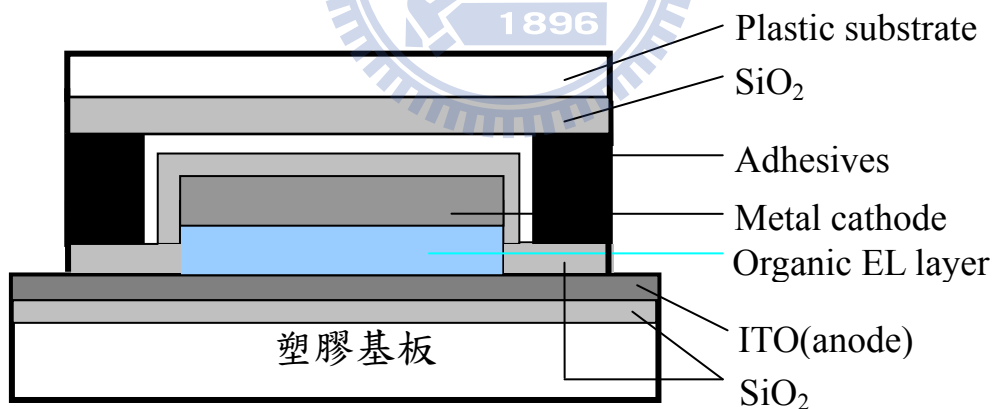


圖 51 可撓曲式有機電激發光元件封裝示意圖

但是元件兩端的 PET 基板及封裝蓋在進行撓曲測試時，由於所受到的應力並不一致，所以會影響到可撓曲式元件撓曲的程度，甚至在彎曲超過一定程度時，造成封裝蓋的剝離或是影響到元件的放光。因此為了改善這個問題，所以在參考文獻後，改採濺鍍無機封裝層及塗佈高分子封裝層的方式來進行封裝。無機層可以有效地隔絕水氧氣的穿透，而高分子封裝層

則可以有效減緩元件在彎曲時所受到的應力。

在無機濺鍍中可以使用的靶材材料除了有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  外，還有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等，經過比較，選擇  $\text{Si}_3\text{N}_4$  做為濺鍍時的靶材，並在濺鍍時通入氧氣。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  相較於  $\text{SiO}_2$  具在較佳的阻隔水氧氣特性，但因為其濺鍍時所形成的薄膜略帶有黃色，所以必須在濺鍍時通入氧氣使其透光性提昇。高分子材料則使用 polyacrylate 類的 UV 封裝膠。

於是針對封裝材料進行一些實驗。圖 52 為  $\text{Si}_3\text{N}_4$  靶材在濺鍍時間皆為 30 分鐘時，不同濺鍍功率對沈積膜厚的關係圖。從圖中可以換算出在不同濺鍍功率下，要達到目標膜厚所需的濺鍍時間。圖 53 為  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在不同濺鍍條件下成膜所測得的 AFM 圖，比較圖 53(a) 的  $R_{\text{ms}} = 5.2 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{a}} = 3.9 \text{ nm}$  及圖 53(b) 的  $R_{\text{ms}} = 8.2 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{a}} = 5.9 \text{ nm}$ ，可以得知條件(a)可以得到較為平整的膜。推測為較大瓦數時，粒子具有足夠的動能排列較緻密。但是考量沈積速率及濺鍍時撞擊力對元件損害情形，我們輪流使用 300 W 及 450 W 為封裝時的操作條件。

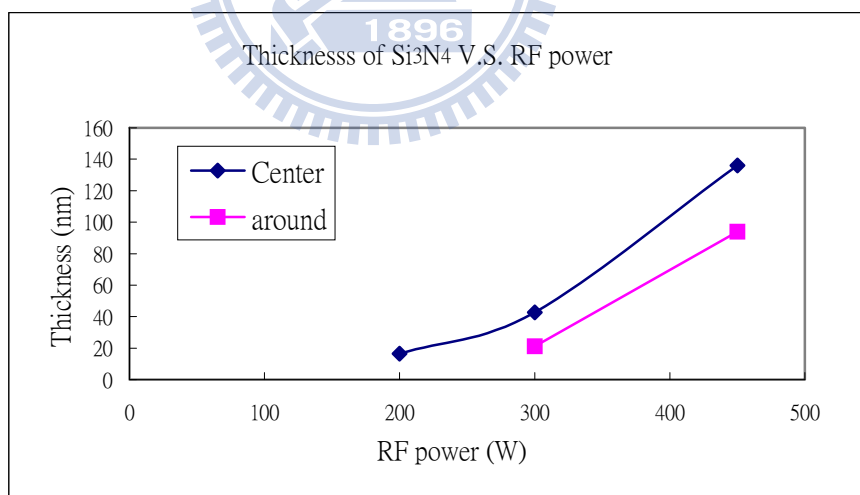
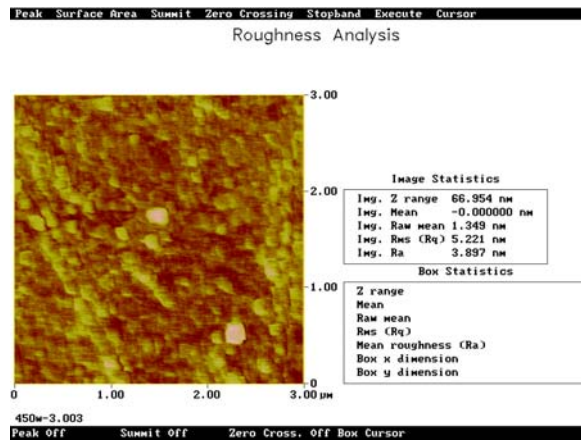


圖 52  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜厚對濺鍍功率圖

(a) 450 W, 30 min, 130 nm



(b) 300 W, 60 min, 100 nm

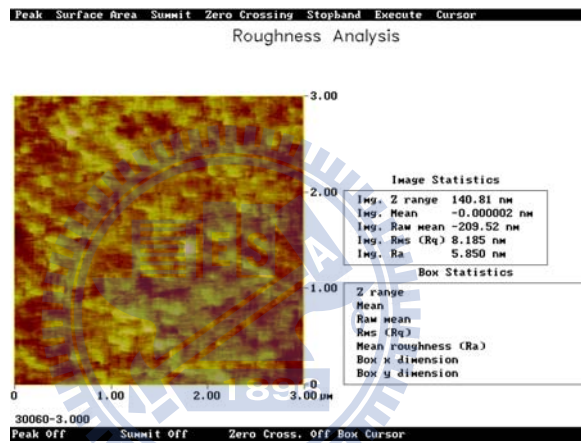


圖 53 在不同濺鍍功率下所形成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜的 AFM 圖

無機濺鍍所使用的材料是  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，而高分子材料則使用 polyacrylate 類的 UV 封裝膠。我們將此種無機與高分子交替封裝的型式套用在以玻璃或塑膠為基板的標準元件上，並測量元件的效率及元件的半生命期。結果成功地達到初始亮度在  $200 \text{ cd/m}^2$  時，元件的半生命期為 200 hr 的結果。

以下為實驗的內容，標準元件結構如下：

ITO glass/CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/Alq3 (75 nm)/LiF (1 nm)/Al (2000 nm)

表 9 標準元件的封裝結構與元件初始亮度(在 20 mA/cm<sup>2</sup> 下)

元件封裝結構	初始亮度 (cd/m <sup>2</sup> )
t1. Device/glass cap	939
t2. Device/Si3N4 (150 nm)/UV resin	900
t3. Device/Si3N4 (150 nm)/UV resin /Si3N4 (150 nm)/UV resin	888
t4. Device/Si3N4 (150 nm)/UV resin/glass cap	933
t5. Device/Alq3 (1000 nm)/Si3N4 (150 nm)/Alq3 (1000 nm)/Si3N4 (150 nm)/UV resin	866

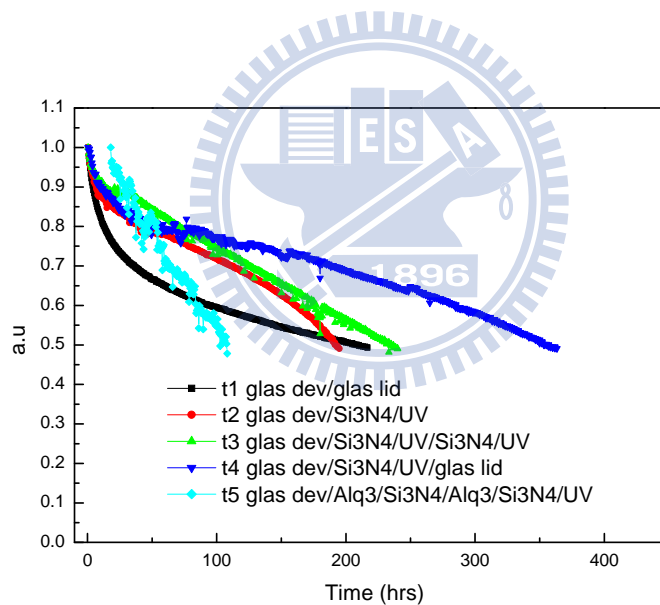


圖 54 標準元件在不同封裝條件下的穩定性比較

其中 t1 是傳統的 OLED 元件加玻璃封裝蓋，在這裡並未使用乾燥劑。在元件開始操作的初期，元件亮度有一明顯的下降，推測可能是元件並未先濺鍍一層保護層就直接破除真空，造成元件跟外界的水氣及氧氣直接接觸，即使是之後再使用玻璃封裝蓋，也不能去除原有的水氣及氧氣。所以元件受到水氣及氧氣的影響，造成元件效率有一明顯的下降。而比較 t2 的兩層封裝層及 t3 的四層封裝層，可以發現在元件剛開始操作的初期，兩者

之間的差距並不大，而且四層封裝層的表現較兩層的表現好，但隨著操作時間的增加，兩層封裝層的元件慢慢失去了保護作用，兩者之間的表現也慢慢產生了差距。而 t5 則是在濺鍍無機保護層之前，先蒸鍍一層有機層來探討此一層是否可以保護元件不受濺鍍的破壞，結果發現加入此一有機層之後，並沒有達到預期的效果，反而會造成元件特性的不穩，甚至減少元件的半生命期。

在玻璃上測試封裝結構之後，接著再將相同的結構應用在可撓曲式塑膠基板上，在此同時必須考慮塑膠基板在基板放光的那一面也會有水氧穿透的問題。此外，我們除了製作標準元件之外，同時也加入了有摻雜物發光系統的元件。

以下是實驗的內容，元件結構如下：

ITO /CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/C545T (1%):Alq<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub> (75 nm)/LiF (1 nm)/Al (2000 nm)

表 10 元件的封裝結構與在初始亮度 200 cd/m<sup>2</sup> 時的半生命期

元件封裝結構	半生命期 (hrs)
a. Glass device/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin	1163
b. SiON/PET device/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin	271
c. Glass/SiON/PET device/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin	652
d. UV resin/SiON/PET device/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin	342

比較 b、c、d 三個元件，其中一邊的封裝條件皆相同，只改變底部放

光那一端的封裝。如果只單純濺鍍一層 SiON 保護層，其穩定性最差，半生命期最短，在初始亮度為  $200 \text{ cd/m}^2$  時，可以達到 271 hrs，如果再加上一層高分子保護層或是玻璃封裝蓋，其穩定性可以獲得提昇，半生命期增加到 342 hrs、652 hrs，其中又以玻璃封裝蓋增加較多，不過三種封裝結構的元件皆已達到在初始亮度為  $200 \text{ cd/m}^2$  時，半生命期可以達到 200 hrs 以上的目標。

下圖 55 是摻雜物元件在不同封裝條件下，固定初始亮度為  $100 \text{ cd/m}^2$  時，元件半生命期的比較圖。

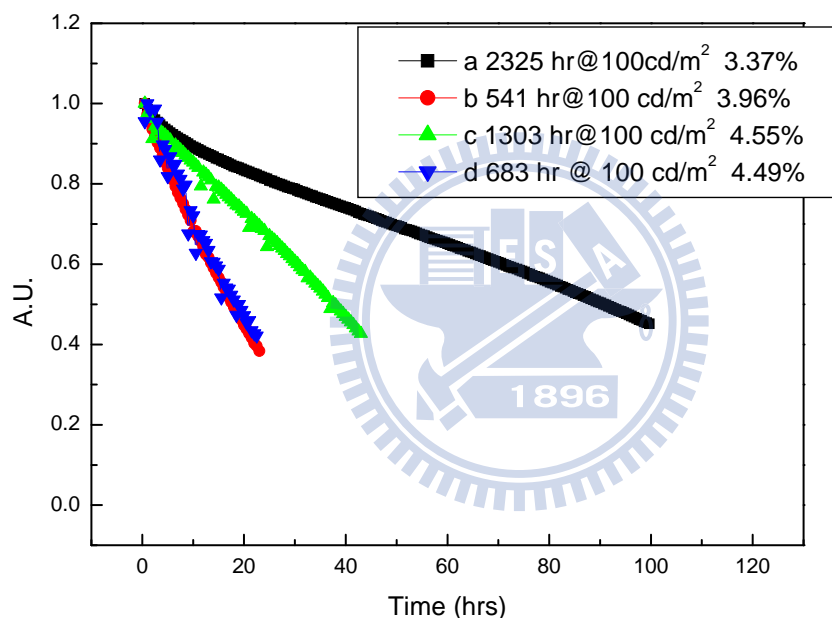


圖 55 摻雜元件在不同封裝條件下的穩定性比較

此外其他類似的實驗，如表 11，也可以得到初始亮度為  $200 \text{ cd/m}^2$  時，半生命期可以達到 200 hrs 以上的目標。

表 11 元件的封裝結構與在初始亮度  $200 \text{ cd/m}^2$  時的半生命期

元件封裝結構	半生命期 (hr)
e. SiON/PET dev/Alq <sub>3</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin	374
f. Glass/SiON/PET dev/Alq <sub>3</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin	238
g. UV resin/SiON/PET dev/Alq <sub>3</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UV resin	317



## 六、有機電激發光元件的薄膜封裝

### 6.1 簡介

數種近年來研發中的OLED技術，像是透明OLED<sup>101</sup>、堆疊式OLED<sup>102</sup>、上發光OLED<sup>103,104</sup>及可撓式OLED<sup>105</sup>等，有一個眾所週知的問題就是這些OLED元件中的某些有機材料及低功函數金屬易受水氧氣的影響，導致元件退化。一般最常使用玻璃或金屬封裝蓋來保護OLED不受水氧氣破壞，但這類封裝蓋既厚且重，會造成使用玻璃或金屬封裝蓋的OLED應用在可攜式或撓曲式顯示器等方面上的限制。因此有許多研究在開發以薄膜封裝OLED來取代這類封裝蓋。用同形覆蓋的數層薄膜層取代玻璃或金屬封裝蓋，可以讓元件變得更輕薄。

許多研發人員已經投入了薄膜封裝的研究與開發。例如van Assche等人使用電漿沈積三層氮化矽(a-SiN<sub>x</sub>:H)作為下發光OLED的保護層<sup>106</sup>。Philips的Rosink等人使用電漿輔助化學氣相沈積(Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition, PECVD)沈積多層堆疊的氮矽化合物-氧矽化合物(簡稱為NONON封裝)做為下發光OLED的水氧阻絕層<sup>107</sup>。

薄膜封裝的最終目的是可以運用在可撓式 OLED 上，但為了簡化問題，我們先以玻璃基板的薄陰極 OLED 元件作為封裝的實驗對象。這樣只需考慮薄膜封裝端的防水氧氣特性。使用薄金屬取代厚金屬的另一原因是確保水氧阻隔的效果是由待測試的封裝膜所主導。

要薄膜封裝 OLED，濺鍍水氧阻絕層是最常被使用的方法之一，然而上發光或是穿透式 OLED 的薄金屬電極(厚度<20 nm)，在濺鍍過程中易受到損傷，因此如何濺鍍水氧阻絕層而不損傷陰極金屬及 OLED 元件是一個必須特別注意的點。

本章主要的重點在研究哪些薄膜封裝具有良好的防止水氧滲透的能力。另外透過自行組裝儀器及撰寫 LabVIEW 軟體控制儀器，來定量薄膜封裝的水氧滲透率。之後並實際製作玻璃封裝及薄膜封裝的 OLED 元件做比較，得到兩者的元件操作壽命相近的結果。



## 6.2 鈣測試

適當的封裝對OLED顯示器的壽命是很重要的，OLED元件封裝完成後要如何知道封裝的效果?如果是一般市面上可以檢測水氧滲透率的機器，氧氣滲透率檢測極限約為 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ；水氣滲透率檢測極限約為 $5 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ ，並不適合用來檢測對水氧滲透條件極為要求的OLED元件。美國General Atomics的R. Dunkel等人利用氚水(tritium-containing water, HTO)當做追蹤材料<sup>108</sup>，水氣穿透率的理論偵測極限可以到 $2.4 \times 10^{-8} \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 。相較於鈣測試，此種方法可以提供水氣穿透率的絕對數值。但是使用上有許多限制及不便，材料也較昂貴。

OLED元件容許的氧氣滲透率條件在 $25^\circ\text{C}$ 及 $1 \text{ atm}$ 壓力下為 $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ；水氣滲透率為 $\sim 10^{-5} \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下。因此要有一種可以檢測微量滲透率而且操作簡易且便宜的方法，也就是鈣測試。韓國的J. H. Choi等人在SID 2008曾提出利用量測鈣金屬變成鈣鹽時，電阻變化的程度，可以有效換算出水氣滲透率，量測範圍為 $10^{-1}-10^{-5} \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 之間<sup>109</sup>。

### 6.2.1 鈣測試原理

國外Vitex Systems公司研究人員使用一種稱為鈣測試的方法，製作如圖 56的測試樣品，利用鈣容易與水、氧氣作用的特性，且會由不透明的金屬光澤鈣變成具有透光性的氫氧化鈣及氧化鈣的原理，可以用來偵測微量的水氧滲透率。最初的時候，鈣金屬層像鏡子一樣具有高度反射性，當水氧滲透到測試樣品中，會與鈣作用形成透明的鈣鹽<sup>110</sup>。利用量測反應前後光學穿透度或反射率的變化，可以計算得出水氧氣的滲透率。

圖 56(a)為穿透式的測試結構示意圖，待測樣品一端使用固定的均勻光源照射，另一端使用電荷耦合元件(CCD)光學相機拍照，接著用軟體計算光學穿透度的變化程度，並經由換算可以得到水氧氣滲透率。圖 56(b)為反射式的測試結構示意圖，使用配備有CCD相機的顯微鏡量測反射率，樣品中的銅提高鈣與鈣鹽對比，使得觀察及量測更為容易，同樣使用影像分析定量鈣金屬形成鈣鹽的比率。

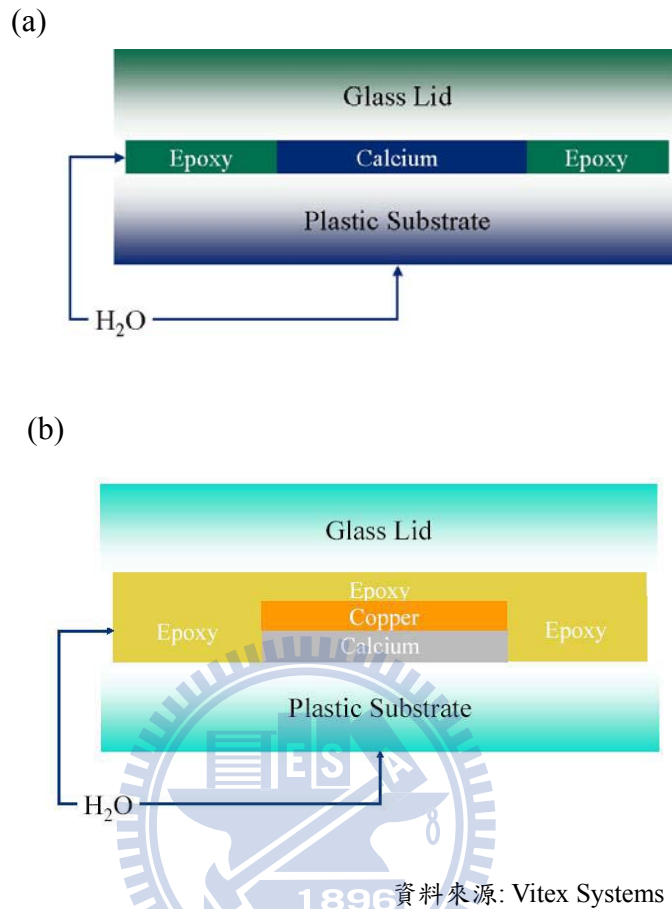
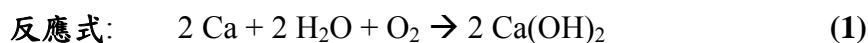


圖 56 鈣測試封裝的結構圖 (a)穿透式 (b)反射式

- 使用鈣測試方法，為了方便計算， Vitex Systems 公司研究人員假設：
- (1) 只有水氣會與鈣金屬反應成為鈣鹽（暫時忽略氧氣對鈣的影響），
  - (2) 水氣分子流穿過阻隔薄膜的速度不變，
  - (3) 所有的鈣金屬都反應成  $\text{Ca(OH)}_2$ 。

根據假設，可以得到如下的反應式及計算出水氣滲透率。



假設鈣層厚度為 50 nm, 已知密度=1.55 g/cm<sup>3</sup>，原子量=40.1 g  
將鈣的密度乘於厚度得到單位面積內鈣的克數，再除以鈣的原子量，可以

得到單位面積的鈣莫耳數，

$$(1.55 \text{ g/cm}^3 \times 50 \times 10^{-7} \text{ cm})/40.1 \text{ g} = 1.93 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \text{ (amount of Ca)}$$

根據反應式，水以相等比率的莫耳數與鈣反應，

$$1.93 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \times 18 \text{ g/mol} = 3.48 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \\ = 3.48 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \text{ (amount of H}_2\text{O)}$$

表示需要  $3.48 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$  的水使鈣完全變成鈣鹽。

如果經過 1632 小時後，有 74% 的區域反應完全，經由計算得到，水氣滲透率為  $3.79 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$

$$\text{For } 1632 \text{ hrs} = 68 \text{ days, reacted area is } 74\% \\ 3.48 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \times 0.74 = 2.58 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2 \\ (2.58 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2)/68 = 3.79 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$$

因此先使用光學儀器量測光學性質的變化，再換算出鈣金屬反應成鈣鹽的比率，接著透過以上的計算方式即可定量及比較不同封裝膜的水氣滲透率。

## 6.2.2 鈣測試實驗與結果討論

在計算水氣滲透率之前，要先取得鈣金屬變成鈣鹽過程中，光學穿透度或反射率隨著時間的變化情形，這也代表著水氣隨著時間被鈣金屬吸附的量。本論文使用了下列方式進行量測：(1)光學顯微鏡拍照；(2)自行組裝設備搭配 LabVIEW 儀控軟體，量測出光學變化後，再換算成水氣滲透率。本節會討論及比較這些檢測方式。

### (1)光學顯微鏡拍照

最初我們使用商業上最常使用到的PET/ITO基板當做測試的樣品，對照組為glass/ITO基板，兩者經過一系列的標準清洗流程及電漿清潔，接著在兩種基板上依序蒸鍍 50 nm Ca、200 nm Al，再以玻璃封裝蓋及封裝膠封裝，結構如下圖 57。在這裡使用Al的原因是因為直接取用蒸鍍機台現有的材料來保護Ca金屬，減少在大氣下封裝玻璃蓋前，水氧氣就已經先跟Ca金屬作用。

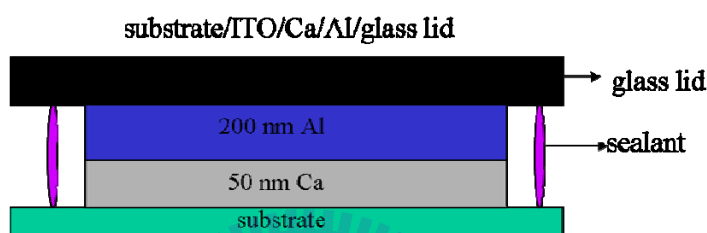


圖 57 鈣測試封裝的結構圖

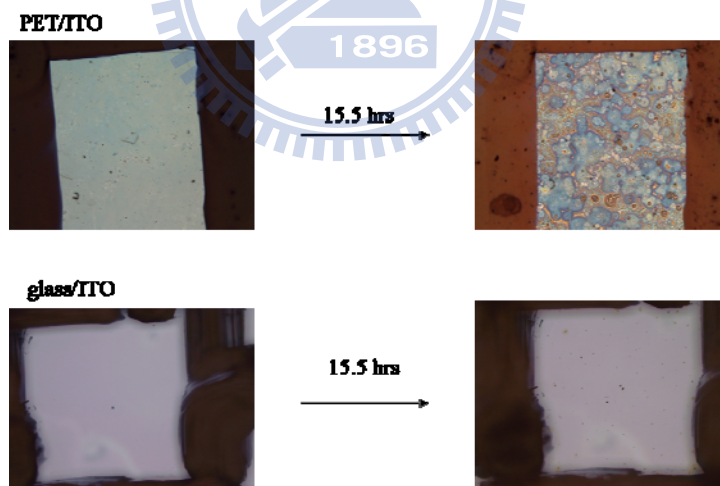


圖 58 不同基板於 50 倍光學顯微鏡下所拍攝的鈣測試樣品照片，四周的色線為對位用人工標線

待測樣品完成後，利用實驗室已有的Olympus光學顯微鏡每隔一段時間拍照，可以得到如圖 58 的照片。檢測空檔時，樣品被置於 25°C、

RH=50%環境下。圖中的二種基板在最初完成封裝時，皆呈現金屬光澤反射，隨著時間經過約 15.5 小時，以玻璃為基板製作的對照組，除了產生少數一些黑點外，基本上還是維持較佳的金屬反射性，而檢測的PET/ITO樣品則顏色較暗，且有不同色塊，推測是因為部份鈣金屬反應形成透光性較佳的CaO及Ca(OH)<sub>2</sub>，造成不同區域的光學反射程度不同，形成相異的顏色。

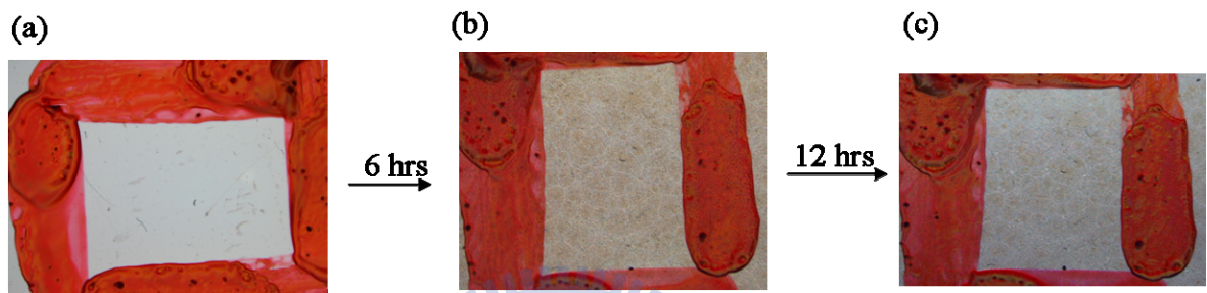


圖 59 50 倍光學顯微鏡下所拍攝的鈣測試樣品照片  
(a) 0 小時 (b) 6 小時後 (c) 18 小時後

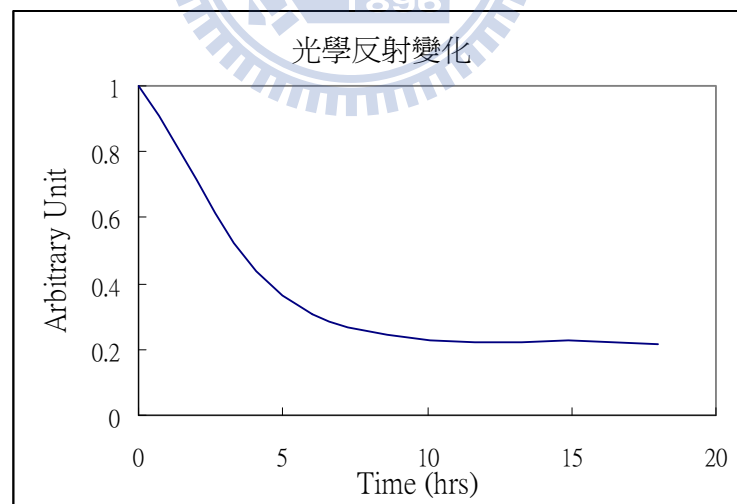


圖 60 PET/ITO 基板鈣測試的光學反射率隨時間變化

圖 59是PET/ITO基板的鈣測試樣品照片，樣品被放置在T=65°C、RH=85%的恆溫恆溼箱中，每隔一段時間取出拍照，所標紅線是為了確保每次量測

的區域固定。隨著時間變化，樣品從最初的金屬反射光澤，漸漸變成較暗的顏色，經由軟體換算明暗比即可得到如圖 60的圖表，經過 6 小時後，大約 69% 的鈣金屬反應成鈣鹽，經過 18 小時後，約 78% 的鈣金屬反應成鈣鹽。已知厚度 50 nm的鈣層經計算約有  $7.75 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$  的鈣金屬，完全反應成鈣鹽約需  $3.48 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$  的水參與反應，可以得到 6 小時後的平均水氣滲透率為  $9.60 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ ，18 個小時後的平均水氣滲透率為  $3.62 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ ，如圖 61所示。市面上商用的PET基板水氣滲透率介於  $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ ，兩者的水氣滲透率差不多。

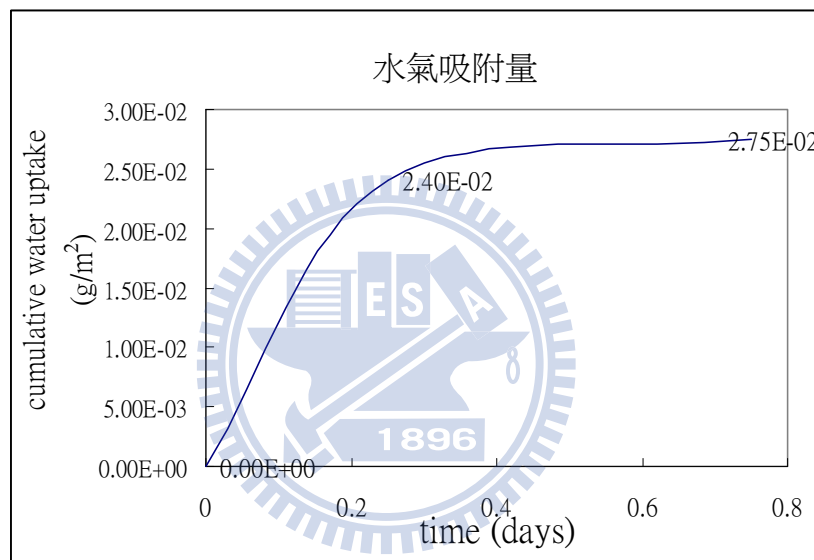


圖 61 PET/ITO 基板鈣測試隨時間增加的水氣吸附量

接著我們想要檢測  $\text{Si}_3\text{N}_4$  層的封裝效果，因此製作 glass/Ca (100 nm)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  (200 nm) 樣品，但是檢測樣品在接觸空氣後，很快就變成透明的鈣鹽，這表示只有單一層的無機層，因為孔洞過多的關係，並無法有效保護鈣金屬。因此改製作條件如下的檢測樣品：glass/Ca(100 nm)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ (150 nm)/Ca(100 nm)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  (150 nm)，雖然有效的減緩鈣金屬的反應速率，但大約經 0.5~1 小時，鈣金屬也慢慢變成透明的，因此加厚無機  $\text{Si}_3\text{N}_4$  並無法有效降低水氣滲透率到  $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$  以下。

根據之前所提，使用(高分子聚合物/無機層)<sub>n</sub>的方式可以有效減緩水氣

滲透率。我們製作結構如下樣品ITO/Ca(100 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(150 nm)/polyacrylate/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (150 nm) /polyacrylate/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (150 nm)，如圖 62所示，黑色部份是有鈣金屬的部份，經過 15 小時，鈣金屬邊緣的部份稍微變成透明，表示有部份鈣已變成鈣鹽，也就是與水氧氣作用掉。圖中的花紋是因為polyacrylate不平整所造成。之後我們試著要利用軟體換算反射率變化程度，卻發現由於加入polyacrylate及多層膜，會造成軟體明暗比換算誤差，因此無法得到準確水氣滲透率值，若使用穿透式的方法也會因polyacrylate過厚、周遭環境及拍照條件不同而產生誤差，使用此項量測方法也需要精確定位量測點，確保每次拍照位置皆相同，否則容易因膜各處的鈣變成鈣鹽的不均勻性造成實驗誤差。

ITO/Ca (100 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(150 nm)/polyacrylate/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (150 nm)/  
polyacrylate/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (150 nm)



圖 62 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/polyacrylate 多層封裝在×50 的光學顯微鏡下照光圖

我們也有試著改用可以直接量測光學穿透度及反射率的 UV 可見光儀器檢測，結果雖然可以減少周遭環境及定義照片明暗度比等原因所造成的誤差，但因為 UV 可見光儀器的光束只穿過檢測樣品的某一小點，同樣會有量測不同點造成的實驗誤差。

## (2)自行組裝設備及撰寫 LabVIEW 儀控程式

為了量測整個檢測樣品的平均光學變化，減少取樣點造成的實驗誤差，我將鈣測試方法改良成直接用如圖 63 中的光感應二極體量測，不但省去人工定時量測的麻煩而且較準確。樣品中鈣金屬膜的面積為 1 cm × 1 cm，剛好與光感應二極體面積相同，所以可以整個鈣金屬的變化都量測到。



圖 63 自行組裝偵測光學穿透度變化的鈣測試儀器照片

下圖 64是我自己架設的鈣測試設備示意圖。有封裝薄膜的樣品以一個穩定的LED面光源照射，電源供應器是一組可將交流電轉換成固定直流電的IC板，光感應二極體搭配Keithley 2000 電表用來偵測封裝薄膜的光學穿透度隨時間變化程度，擷取資料經由通用介面卡(GPIB)存到電腦中。

Labview 是一款商用軟體，可以利用它來撰寫操控儀器的程式，我自行撰寫及開發儀控程式，所以將樣品架設完成後，軟體即會自動量取數據並記錄在電腦中，省去不少人工操作的麻煩及誤差。

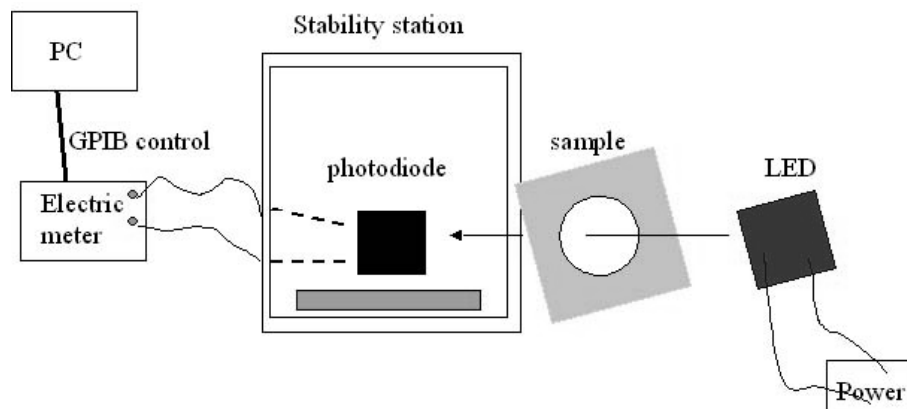


圖 64 偵測光學穿透度變化的鈣測試設備示意圖

利用這個檢測設備量測光學穿透度變化程度，我們試圖找出最佳的薄膜封裝條件。之前提到 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{polyacrylate}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{polyacrylate}/\text{Si}_3\text{N}_4$  多層膜的



封裝膜在這裡並不適用，因為由於數 $\mu\text{m}$  polyacrylate阻擋，所以光學穿透度變化無法有效量測到，而且因為機台限制的關係，我們必須破真空在大氣下塗佈UV及照光聚合，再送入SOLCIET機台內繼續濺鍍，這樣不但製作樣品費時，且多了很多可能造成實驗誤差的變因，因此我們試著想要以小分子CuPc取代polyacrylate但是其結果並不理想。推測其可能的原因是由於CuPc不如以高分子材料作為封裝層來得緻密，所以防止水氧穿透的能力較差。圖 65是CuPc/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>三層封裝在 $\times 50$ 的光學顯微鏡的下照光圖，從圖中可以發現有些鈣(圖中藍色部份)已開始反應成鈣鹽(褐色部份是下照光源穿過薄膜的顏色)，即使是我們重覆CuPc/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>多層結構，封裝薄膜仍然在1小時後就完全透光，如圖 66。

glass/Ca(100 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(150 nm)/CuPc(100 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (150 nm)

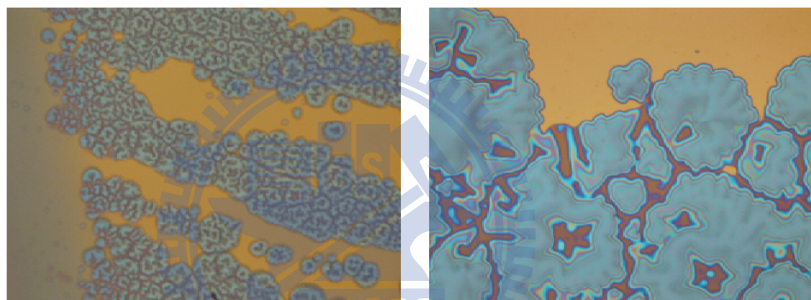


圖 65 CuPc/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>三層封裝在 $\times 50$ 的光學顯微鏡下照光圖

glass/Ca(100 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(150 nm)/CuPc(100 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (150 nm)/CuPc(100 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (150 nm)

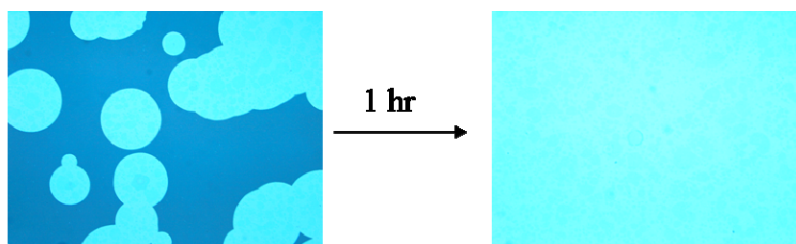


圖 66 CuPc/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>多層封裝在 $\times 50$ 的光學顯微鏡下照光圖

圖 67是不同薄膜封裝方式的鈣測試。以儀器量測出光學穿透度變化後，再換算成隨時間累計反應掉的水氣量，表 12是這些薄膜封裝的詳細結構及水氣滲透率。從圖 67中可以發現(樣品 1)單純使用無機SiN及SiON交替

的封裝，其效果並不好(水氣滲透率  $1.20 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ )。如果再將此結構樣品再多加一層 $\text{CHF}_x$ (樣品 2)，結果其薄膜封裝結果更差(水氣滲透率  $1.58 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ )，推測可能是置入電漿中，MADN有機緩衝層受到電漿的破壞。當使用有機/無機交替的多層薄膜封裝結構時(如樣品 5)，水氣滲透率可以達  $5.89 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ ，如果增加有機/無機交替循環的層數時(如樣品 3)，其水氣滲透率可以低到  $5.24 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ ，在這裡比較有趣的是樣品 4，相較於樣品 3 我們多增加了一層polyacrylate，結果在開始量測到 96 小時，其光學變化程度跟樣品 3 是相同的，之後忽然就往上升，推測是polyacrylate與下面的薄膜封裝層張力不一致，造成膜的破壞，不過這仍需要進一步的實驗數據證明。此外我們有要試著進行玻璃封裝蓋的鈣測試，不過受限於機台，無法收到很可靠的數據。

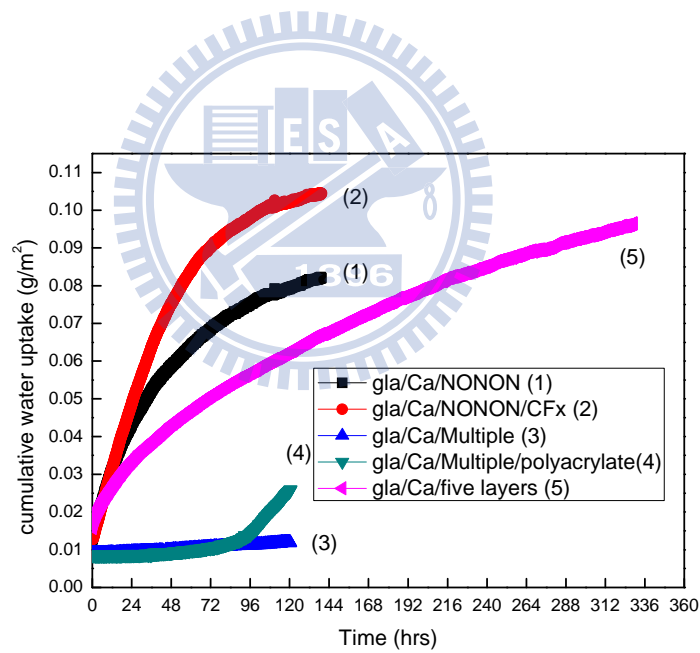


圖 67 不同薄膜封裝方式的鈣測試。計算隨時間累計反應掉的水氣量

表 12 不同薄膜封裝方式的水氣滲透率(g/m<sup>2</sup>/day)

封裝條件	水氣滲透率 (g/m <sup>2</sup> /day)
1 glass/Ca(200 nm)/MADN(400 nm)/SiN/SiON/SiN/SiON/SiN	$1.20 \times 10^{-2}$
2 glass/Ca(200 nm)/MADN(400 nm)/SiN/SiON/SiN/SiON/SiN/CHF <sub>x</sub>	$1.58 \times 10^{-2}$
3 glass/Ca(140 nm)/MADN(100 nm)/SiN/MADN/SiON/MADN/SiN/MADN/SiON/MADN/SiN	$5.24 \times 10^{-4}$
4 glass/Ca(140 nm)/MADN(100 nm)/SiN/MADN/SiON/MADN/SiN/MADN/SiN/polyacrylate	$3.40 \times 10^{-3}$
5 glass/Ca(200 nm)/MADN(450 nm)/SiN/MADN/SiON	$5.89 \times 10^{-3}$
6 glass/Ca(200 nm)/glass cap	$*1.08 \times 10^{-2}$
未標示的 MADN 厚度為(100 nm), SiN(130 nm), SiON(200 nm)	*非真空封裝

圖 68 是比較單純無機封裝層跟有機/無機多層結構的相對光學穿透度對時間的比較我們可以比較在經過相同時間後，相對光學穿透百分比增加較多的封裝膜，其阻隔水氣的能力較差。如同圖 68 所示，封裝結構為 MADN/SiN/MADN/SiON/MADN/SiN/MADN/SiON/MADN/SiN 的封裝層 (有機/無機多層結構) 其光學穿透度增加的幅度比沒有插入有機層的結構 (MADN/SiN/SiON/SiN/SiON/SiN) 慢。表示插入有機層後，水氣滲透率減低了。或許結果可以認為是因為有機/無機多層結構的封裝厚度較參考封裝方式厚，但是如果根據圖 68 中光學穿透度增加的幅度來看，厚度可能不是主要的原因，而是有機層可以有效填補無機層形成時的孔洞的緣故。

我們知道在濺鍍無機層薄膜時會形成孔洞，這些孔洞可能會影響接下來的封裝層，而水氣及氧氣可能藉由孔洞進入元件跟鈣作用，鈣測試樣品就會隨著時間變透明。而有機層可以適時地減少孔洞的形成，減緩水氣滲透的速度。

圖 69 是兩種封裝條件中的鈣金屬皆變成鈣鹽所測量的光學穿透度光譜，

390~400 nm的吸收來自於MADN薄膜。從光譜圖中，我們推估可見光區增加的光學穿透度，並不是來自於封裝層的透明度增加。我們知道是鈣變化之後所產生的透明度變化。

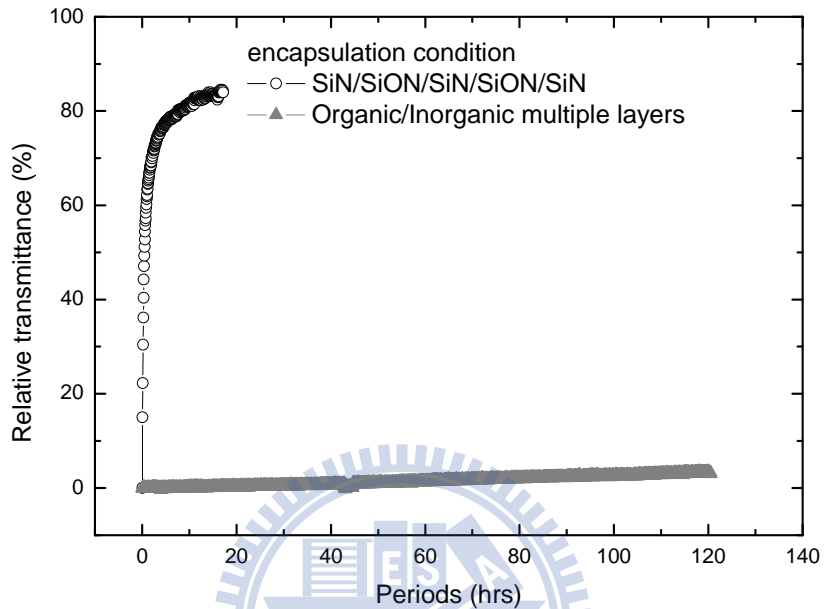


圖 68 不同封裝條件下，相對光學穿透度對時間的比較。

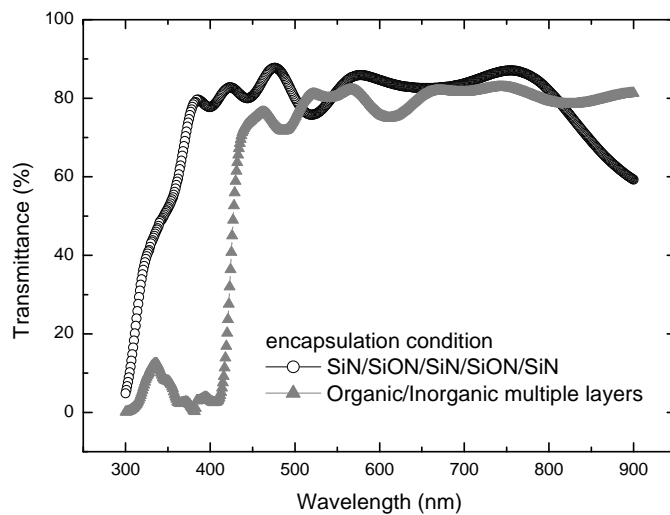


圖 69 兩個封裝條件在鈣薄膜都變成鈣鹽後的光學穿透度比較

下圖 70(a)是MADN薄膜蒸鍍在石英上的AFM圖。在95°C下退火1小時後，MADN的表面仍然非常的平滑，因此MADN適合拿來當做封裝層中的有機層材料。MADN在anthracene的2號碳位置上，有一個小的甲基取代基，使得AND對稱性變差，較不易結晶<sup>111</sup>。圖 70(b)是有機/無機多層結構的SEM圖，從剖面圖中可以清楚地看到封裝層的排列。

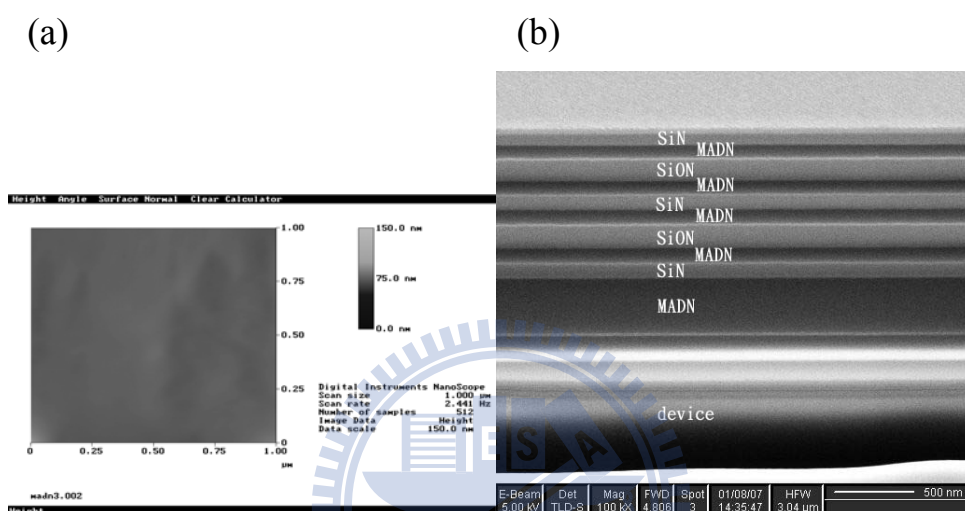


圖 70 (a) MADN 薄膜退火 1 小時的 AFM 圖 (b)有機/無機多重層的 SEM 圖

### 6.3 薄膜封裝元件

決定封裝條件的好壞，除了上述的鈣測試方法之外，一般最廣為使用的方式，就是製作成元件，再量測元件的半生命期。

OLED 元件使用 ITO 膜厚 100 nm、片電阻 35 Ω/□的 ITO 玻璃。此 ITO 玻璃依序以丙酮、清潔劑、去離子水超音波震盪清洗來移除有機污染物，接著基板再用 20 秒的氧電漿處理及 5 秒的 CHF<sub>x</sub> 電漿擊打。有機材料及陰極在日真 Solciet 蒸鍍機的熱蒸鍍腔體內形成，壓力值 10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> Pa。

元件結構為: ITO/O<sub>2</sub>, CF<sub>x</sub> plasma/NPB (60 nm)/C545T doped Alq<sub>3</sub> (37.5 nm, 1%)/Alq<sub>3</sub>(37.5 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm or 20 nm)。

在濺鍍封裝層前，先蒸鍍 450 nm 的 MADN 緩衝層預防元件受到濺鍍的損害。接著濺鍍 130 nm 的 SiN、100 nm 的有機 MADN 及 200 nm 的

SiON，重覆有機/無機層步驟數次，整個元件結構為: OLED/MADN (450 nm)/SiN (130 nm)/MADN (100 nm)/SiON (200 nm)/MADN (100 nm)/SiN (130 nm)/MADN (100 nm)/SiON (200 nm)/MADN (100 nm)/SiN (130 nm)。另外製作玻璃封裝蓋的標準 OLED 元件當做比較的對象。

OLED 的電性用 PR650 光度計及可程控的 Keithley 2400 電表量測。元件壽命使用連結到資料擷取設備及電腦的光感應二極體量測，測試環境為 25°C、RH=50%。

圖 71 是薄膜封裝與玻璃封裝下發光 OLED 的元件壽命比較圖，元件結構為: glass ITO/CF<sub>x</sub>/NPB/C545T:Alq<sub>3</sub> (1%)/Alq<sub>3</sub>/LiF /Al (200 nm)，薄膜封裝結構為: MADN (450 nm)/SiN/MADN/SiON/MADN/SiN/MADN/SiON/MADN/SiN。第一層 450 nm 的 MADN 是為了預防濺鍍對元件的損害。玻璃封裝蓋的元件當做參考元件。兩種封裝條件的 OLED 元件在 20 mA/cm<sup>2</sup> 電流密度下，初始亮度分別為 1870 cd/m<sup>2</sup> 及 1805 cd/m<sup>2</sup>。元件效率在一連串的蒸鍍及濺鍍過程後，並未受到太大的影響。從圖 71 的穩定性比較，在初始亮度 100 cd/m<sup>2</sup> 下，薄膜及玻璃封裝元件推算的元件壽命分別為 11,500 及 11,100 小時，處在相同的等級。表示薄膜封裝阻擋水氧的能力不錯。

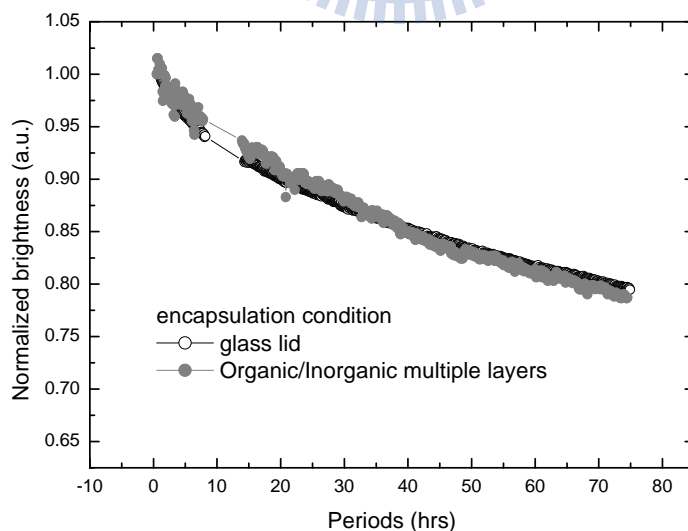


圖 71 薄膜封裝與玻璃封裝下發光 OLED 的元件壽命比較

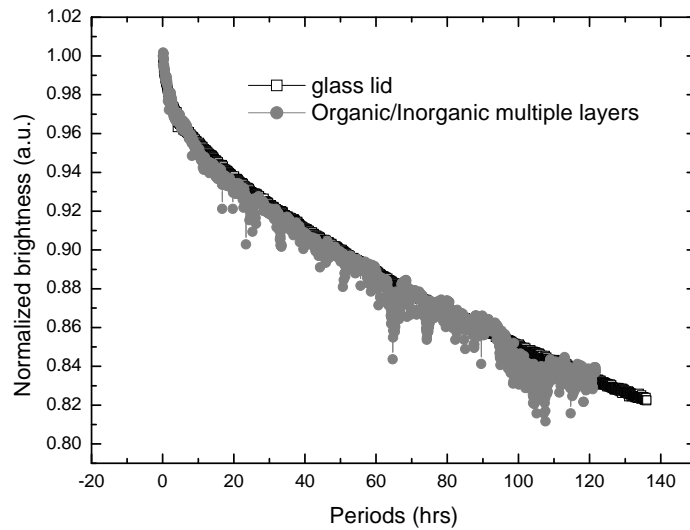


圖 72 薄膜封裝與玻璃封裝薄金屬 OLED 的元件壽命比較

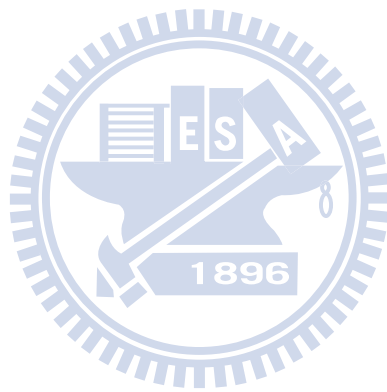
接著我們減少元件陰極金屬的厚度以模擬上發光或透明 OLED 的封裝效果。元件結構及封裝結構相同於下發光元件的條件，陰極 Al 的厚度減少到 20 nm。由於陰極變薄後，OLED 元件更容易受到濺鍍的損傷，所以濺鍍條件的控制更為重要。我們藉由減少濺鍍時的功率及延長時間，來保持相同厚度的無機層。

圖 72 是薄膜封裝與玻璃封裝薄金屬 OLED 的元件壽命比較，從圖中推測薄膜封裝與玻璃封裝的元件壽命接近，表示薄膜封裝運用在薄金屬 OLED 上，也有不錯的阻隔水氧效果。圖中的雜訊來自於穩定站的測量設備。

此一薄膜封裝的方式，相信也能成功的運用在可撓曲式 OLED 的封裝上，我們已成功地結合此一薄膜封裝與 FOLED 元件，元件效率可以被維持，可是必須要結合基板端的封裝等其他條件，才能有效的延長元件的操作壽命。

據我們所知，尚未有使用[有機小分子(非聚合物)/無機]多層薄膜封裝薄金屬 OLED 的報導。此外，雖然我們並未實際將此薄膜封裝套用在可撓曲式基板元件上，但對於產業界而言，可以利用現有的機台，不用加裝昂

貴的高分子聚合設備，仍可以達到代替玻璃封裝的目的，或許是一個可以思考的方向。





## 七、總結與未來展望

### 7.1 總結

從 AFM 分析，雖然玻璃基板上的 ITO 粗糙度值較大(3.8 nm)，ITO/PET 基板(3.4 nm)上的區域性尖峰卻可能影響沈積薄膜的均勻性，導致之後製作元件時形成黑點。此外，在 ITO 及 CuPc 界面間插入 1 nm LiF 層後，操作電壓減少，發光效率也增加了。PET 基板雖然電性不佳，卻能靠著 LiF 的修飾，大大地改善 FOLED 的元件表現。元件壽命測試中也發現加入 LiF 修飾陽極的元件比沒有加的穩定。

在陽極的濺鍍方面：負離子束濺鍍技術可以在室溫下形成平整的 ITO/PES 薄膜。在射頻磁控時引入銫蒸氣，不需要加熱基板就可以改善光電特性。我們得到的最低的電阻率為  $3.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，最高可見光區穿透度 85%。室溫下在 PES 上沈積 ITO 的最佳條件是電漿功率 300 W，銫加熱溫度 150°C。

使用負離子束濺鍍技術濺鍍沈積 ITO 薄膜、 $\text{Si}_x\text{N}_y$  及  $\text{Al}_x\text{O}_y$  水氧阻絕層時，可以有效地改善薄膜的表面平整度。這對於之後要製作可撓曲式顯示器時，有非常大的幫助。因為有機電激發光顯示器的 ITO 陽極如果不平整，會使得顯示器的穩定度變差，顯示器的壽命會變短。同樣地，一個良好且平整的水氧阻絕層可以避免水氧氣的穿透達到有效延長顯示器壽命的目的。

由於可撓曲式顯示器所使用的塑膠基板，無法承受傳統濺鍍 ITO 薄膜時的高溫製程及成膜之後的退火處理。而負離子束濺鍍技術則可以有效地解決此一問題。使得在製作 ITO 薄膜時，不用對基板加熱仍然可以得到電阻率低的 ITO 薄膜。

在元件薄膜封裝方面：薄膜封裝可以保護元件不受水氧的攻擊，因此

可以延長元件的壽命。由於上發光及透明 OLED 及可撓曲元件的需求，薄金屬的封裝，是一個重要的研究課題。就我們所知，沒有文獻使用非高分子的有機/無機多層膜來封裝薄金屬 OLED。我們第一次介紹小分子薄膜也可以有效的當做保護層，減少濺鍍時薄膜形成的孔洞。這提供了薄膜封裝一個新的思考方向。

## 7.2 未來展望

FOLED 輕薄可任意撓曲的特性，可取代傳統以剛硬的玻璃為基材所製成的顯示器，因此成為熱門的研究課題。現在已有很多的研究單位及公司投入人力在可撓曲式元件(FOLED)的技術研發。下圖是 NCTU-OLED 實驗室所製作出三原色元件及捲曲的可撓曲式有機電激發光元件。



圖 73 NCTU-OLED 的可撓曲式元件

從近來的發展，已知可撓曲式有機電激發光顯示器商品化的可行性更趨樂觀。但要達到元件效率穩定、操作壽命長及可大量生產的程度，仍有一些關鍵的研究需要突破，例如：

1. 如何設計新的阻絕層薄膜材料，去強化塑膠基板的防滲透水及氧氣的本質。
2. 如何改良及最佳化有機導電材料、電洞及發光材料去搭配並整合可撓曲式透明導電塑膠基板，以提高 FOLED 的發光效率及穩定性。

3. 如何改進現有 OLED 的製程與設備使其能配合 FOLED 的研發。
4. 如何改進現有的封裝及維持乾燥技術，增進 FOLED 的機械強度、驅動壽命及環境的長期穩定性。

雖然陸續有許多的人製作出可撓曲式有機電激發光元件及顯示器，但對於要商品化而言，這些元件仍有效率不佳或是穩定度不好等問題需要克服，或是成本過高的問題。尤其是以塑膠當做基板時，會因為水氧穿透造成元件壽命的縮短，如何有效延長元件的使用壽命是一個重要的課題，未來仍需要繼續封裝技術的突破，來改進元件的穩定度。或是元件在撓曲操作之後，仍然可以維持原來的特性，也是未來要努力的目標，這些問題都需要持續不斷的投入許多人力進行研究及解決。如此，相信再過幾年，可撓曲式顯示器的商品普及化將可以被實現。

下圖 74 是可撓曲式顯示器發展說明圖，從圖中可以看到可撓曲式顯示器的發展會從堅固耐用最終進展到像紙一樣便宜。可撓曲式有機電激發光顯示器製程比液晶顯示器簡單許多，也可以用 roll-to-roll 製程大量印製生產，有機會在可撓曲式顯示器領域佔有一席之地。而從 2005 年至今，可撓曲式有機電激發光顯示器也已經成為研究平面顯示器的研究人員重要目標之一。



資料來源: <http://www.displaybank.com/> (2007)

圖 74 可撓曲顯示器發展說明圖

## 參考文獻

- 1 G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
- 2 G. Gu, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, *Opt. Lett.*, **22**, 172 (1997).
- 3 J. H. Cheon, J. H. Choi, K. M. Kim, J. H. Hur, S. H. Park, S. K. Kim, J. Jang, H. S. Shin, J. B. Koo, J. K. Jeong, Y. G. Mo, H. K. Chung, SID'05 Digest, 1642 (2005).
- 4 W. A. MacDonald, K. Rollins, D. MacKerron, R. Eveson, R. A. Rustin, R. Adam, M. K. Looney, T. Yoshida, K. Hashimoto, SID'05 Digest, 514 (2005).
- 5 R. Eveson, W. A. MacDonald, D. MacKerron, A. Hodgson, R. Adam, K. Rakos, K. Rollins, R. Rustin, M. K. Looney, J. Stewart, M. Asai, K. Hashimoto, SID'08 Digest, 1431 (2008).
- 6 K. Hashimoto, W. A. MacDonald, K. Rollins, D. MacKerron, R. Eveson, R. A. Rustin, K. Rakos, IMID05' Digest, 622 (2005).
- 7 H. Nakajima, S. Morito, H. Nakajima, T. Takeda, M. Kadowaki, K. Kuba, S. Handa, D. Aoki, SID'05 Digest, 1196 (2005).
- 8 C. Y. Cheng, I. M. Chan, F. C. Hong, IDMC'05 Proceeding, 778 (2005).
- 9 M. Y. Lin, T. H. Yang, F. S. Juang, Y. S. Tsai, IDMC'05 Proceeding, 781 (2005).
- 10 Y. Hong, G. Heiler, I. C. Cheng, A. Kattamis, S. Wagner, IMID05' Digest, 892 (2005).
- 11 S. M. Chung, C. S. Hwang, J. I. Lee, S. H. K. Park, Y. S. Yang, M. D. Lee, H. Y. Chu, IMID05' Digest, 1374 (2005).
- 12 C. J. Lee, D. G. Moon, J. I. Han, S. H. Choi, M. H. Oh, IMID05' Digest, 1390 (2005).
- 13 K. Yase, K. K. Suzuki, M. Hiroshima, A. Mimura, Y. M. Shuu, S. Toda, H. Koaizawa, IDW'05 Proceeding, 761 (2005).
- 14 K. Yase, K. Suzuki, M. Hiroshima, A. Mimura, Y. M. Shuu, S. Toda, H. Koaizawa, SID'06 Digest, 1870 (2006).
- 15 M. Suzuki, T. Tsuzuki, T. Kurita, T. Koyama, T. Yamaguchi, T. Furukawa, S. Tokito, IDW'05 Proceeding, 601 (2005).
- 16 D. U. Jin, J. K. Jeong, H. S. Shin, M. K. Kim, T. K. Ahn, S. Y. Kwon, J. H. Kwack, T. W. Kim, Y. G. Mo, H. K. Chung, SID'06 Digest, 1855 (2006).
- 17 A. Chwang, R. Hewitt, K. Urbanik, J. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. Brown, J. P. Lu, C. W. Shin, J. Ho, R. Street, T. Ramos, L. Moro, N. Rutherford, K. Tognoni, B. Anderson, D. Huffman, SID'06 Digest, 1858 (2006).
- 18 C. J. Yang, T. Y. Cho, C. C. Wu, SID'07 Digest, 896 (2007).
- 19 T. A. Beierlein, R. Kern, C. J. Winnewisser, SID'08 Digest, 303 (2008).
- 20 M. Hack, R. Hewitt, J. J. Brown, J. W. Choi, J. H. Cheon, S. H. Kim, J. Jang, SID'07 Digest, 210 (2007).
- 21 R. Q. Ma, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, J. H. Cheon, S. H. Kim, M. H. Kang, W. G. Lee, J. Jang, SID'08 Digest, 425 (2008).
- 22 S. Y. Le, D. H. Park, W. K. Choi, SID'08 Digest, 1575 (2008).
- 23 R. Ma, K. Rajan, J. Silvernail, K. Urbanik, J. Paynter, P. Mandlik, M. Hack, J. J. Brown, J. S. Yoo, Y. C. Kim, I. H. Kim, S. C. Byun, S. H. Jung, J. M. Kim, S. Y. Yoon, C. D. Kim, I. B. Kang, K. Tognoni, R. Anderson, D. Huffman, SID'09 Digest, 96 (2009).
- 24 D. U. Jin, J. S. Lee, T. W. Kim, S. G. An, D. Straykhilev, Y. S. Pyo, H. S. Kim, D. B. Lee, Y. G. Mo, H. D. Kim, H. K. Chung, SID'09 Digest, 983 (2009).
- 25 S. Y. Su, M. H. Ho, P. Y. Kao, C. Y. Wu, Y. H. Peng, K. H. Lin, H. M. Chen, C. H. Chen,

- SID'09 Digest, 1524 (2009).
- <sup>26</sup> D. MacKenzie, J. Breeden, J. Chen, P. Hinkle, E. Jones, A. Menon, Y. Nakazawa, J. H. Shin, V. Vo, M. Wilkinson, Y. Yoshioka, J. Zhang, SID'09 Digest, 983 (2009).
- <sup>27</sup> S. Seki, M. Uchida, T. Sonoyama, M. Ito, S. Watanabe, S. Sakai, S. Miyashita, SID'09 Digest, 593 (2009).
- <sup>28</sup> J. J. Huang, Y. P. Chen, Y. S. Huang, G. R. Hu, C. W. Lin, Y. J. Chen, P. F. Lee, C. J. Tsai, C. J. Liu, H. C. Yao, K. Y. Ho, B. C. Kung, S. Y. Peng, C. M. Leu, J. Y. Yan, S. T. Yeh, H. L. Pan, H. C. Cheng, C. C. Lee, SID'09 Digest, 866 (2009).
- <sup>29</sup> S. Y. Kim, K. Kim, K. Hong, S. J. Kim, J. L. Lee, SID'09 Digest, 866 (2009).
- <sup>30</sup> H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 284 (2001)
- <sup>31</sup> K. Noda, H. Sato, H. Itaya, M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 217 (2003).
- <sup>32</sup> Y. Yang, Q. Huang, A. W. Metz, J. Ni, S. Jin, T. J. Marks, M. E. Madsen, A. Divenere, S. T. Ho, *Adv. Mater.*, **16**, 321 (2004).
- <sup>33</sup> J. Ma, S. Y. Li, J. Q. Zhao, H. L. Ma, *Thin Sol. Films*, **307**, 200 (1997).
- <sup>34</sup> C. N. de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, A. Amaral, *Thin Sol. Films*, **427**, 215 (2003).
- <sup>35</sup> C. N. de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, P. Vilarinho, A. Amaral, *Mater. Sci. Engine. B*, **109**, 245 (2004).
- <sup>36</sup> Y. S. Kim, Y. C. Park, S. G. Ansari, J. Y. Lee, B. S. Lee, H. S. Shin, *Surf. Coating. Technol.*, **173**, 299 (2003).
- <sup>37</sup> T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, S. Takata, *Thin Sol. Films*, **270**, 37 (1995).
- <sup>38</sup> A. K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan, K. H. Schulz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 1636 (1998).
- <sup>39</sup> J. W. Bae, H. J. Kim, J. S. Kim, Y. H. Lee, N. E. Lee, G. Y. Yeom, Y. W. Ko, *Surf. Coating. Technol.*, **131**, 196 (2000).
- <sup>40</sup> J. Herrero, C. Guillen, *Vacuum*, **67**, 611 (2002).
- <sup>41</sup> M. H. Sohn, D. Kim, S. J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21** (4), 1347 (2003).
- <sup>42</sup> D. Kim, S. Kim, *Surf. Coating. Technol.*, **176**, 23 (2003).
- <sup>43</sup> D. Kim, *J. Non-Cryst. Soli.*, **331**, 41 (2003).
- <sup>44</sup> S. K. Jung, S. H. Lee, M. C. Kim, D. K. Lee, Y. Cho, D. K. Park, S. H. Sohn, IMID05' Digest, 1560 (2005).
- <sup>45</sup> C. M. Hsu, Y. S. Chen, C. L. Tsai, W. T. Wu, IDW'05 Proceeding, 679 (2005).
- <sup>46</sup> K. Ramji, D. R. Cairns, K. A. Sierros, S. N. Kukureka, SID'07 Digest, 1790 (2007).
- <sup>47</sup> X. Yu, J. Sun, X. Zhu, M. Wong, H. S. Kwok, SID'08 Digest, 2064 (2008).
- <sup>48</sup> P. A. Levermore, X. Wang, L. Chen, D. D. C. Bradley, SID'08 Digest, 1989 (2008).
- <sup>49</sup> F. Louwet, SID'08 Digest, 663 (2008).
- <sup>50</sup> [http://www.agfa.com/en/sp/news\\_events/news/MAT\\_20090406\\_HOLST.jsp](http://www.agfa.com/en/sp/news_events/news/MAT_20090406_HOLST.jsp)
- <sup>51</sup> A. P. Roberts, B. M. Henry, A. P. Sutton, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, *J. Membr. Sci.* **208**, 75 (2002).
- <sup>52</sup> P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennet, L. Michalski, M. S. Weaver, J. J. Brown, D. Fogarty, L. S. Sapochak, *Proc. SPIE* **4105**, 75 (2000)
- <sup>53</sup> M. S. Weaver, L. A. Michalski, K. Rajan, M. A. Rothman, J. A. Silvernail, J. J. Brown, P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2929 (2002).

- <sup>54</sup> A. B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski, N. Rutherford, *SID'03 Digest*, 868 (2003).
- <sup>55</sup> Anna B. Chwang, M. A. Rothman, S. Y. Mao, R. H. Hewitt, M. S. Weaver, J. A. Silvernail, K. Rajan, M. Hack, J. J. Brown, X. Chu, L. Moro, T. Krajewski, N. Rutherford, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 413 (2003).
- <sup>56</sup> A. Yoshida, S. Fujimura, T. Miyake, T. Yoshizawa, H. Ochi, A. Sugimoto, H. Kubota, T. Miyadera, S. Ishizuka, *SID'03 Digest*, 856 (2003).
- <sup>57</sup> K. Akedo, A. Miura, H. Fujikawa, Y. Taga, Y. Akada, T. Umehara, *Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Display Workshops*, p. 1367, Niigata, Japan, , Dec. 8-10, 2004.
- <sup>58</sup> S. C. Nam, H. Y. Park, K. C. Lee, K. G. Choi, C. J. Lee, D. G. Moon, Y. S. Yoon, *Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Display Workshops*, p. 1383, Niigata, Japan, , Dec. 8-10, 2004.
- <sup>59</sup> A. Sugiyama, H. Tada, M. Yoshimoto, *Gennaio-Giugno*, **XXVIII**, 51 (1999).
- <sup>60</sup> K. Yamashita, T. Mori, T. Mizutani, *J. Phys., D. Appl. Phys.*, **34**, 740 (2001).
- <sup>61</sup> S. Kho, D. Cho, D. Jung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1336 (2002).
- <sup>62</sup> J. W. Lee, S. C. N. Cheng, *Thin Sol. Films*, **358**, 215 (2000).
- <sup>63</sup> K. Akedo, A. Miura, H. Fujikawa, Y. Taga, *SID'03 Digest*, 559 (2003).
- <sup>64</sup> S. H. Kwon, S. Y. Paik, O. J. Kwon, J. S. Yoo, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4450 (2001).
- <sup>65</sup> H. Kim, K. H. Kim, J. K. Kim, Y. H. Lee, L. M. Do, J. I. Han, J. Jang, B. K. Ju, *Proceeding of the 9<sup>th</sup> International Display Workshops*, p. 1167, Hiroshima, Japan, Dec. 4-6, 2002.
- <sup>66</sup> H. Kim, K. H. Kim, H. M. Koo, J. K. Kim, B. K. Ju, L. M. Do, M. H. Oh, J. Jang, *SID'03 Digest*, 554(2003).
- <sup>67</sup> S. H. Kwon, J. S. Kim, J. S. Yoo, Y. B. Kim, *Proceeding of the 9<sup>th</sup> International Display Workshops*, p. 1155, Hiroshima, Japan, Dec. 4-6, 2002.
- <sup>68</sup> J. Oh, S. K. Park, C. Hwang, Y. S. Yang, J. Lee, M. K. Kim, H. Y. Chu, K. S. Suh, *Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Display Workshops*, p. 1375, Niigata, Japan, , Dec. 8-10, 2004.
- <sup>69</sup> K. M. Vaeth, K. F. Jensen, *Adv. Mater.*, **11**, 814 (1999).
- <sup>70</sup> K. Y. Suh, R. Langer, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4250 (2003).
- <sup>71</sup> S. H. Choi, J. M. Kim, M. H. Oh, J. S. Kim, C. J. Lee, D. G. Moon, J. I. Han, *Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Display Workshops*, p. 1417, Niigata, Japan, , Dec. 8-10, 2004.
- <sup>72</sup> G. H. Kim, J. Oh, Y. S. Yang, L. M. Do, K. S. Suh, *Thin Sol. Films*, **467**, 1 (2004).
- <sup>73</sup> S. J. Yun, Y. W. Ko, J. W. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4896 (2004).
- <sup>74</sup> J. S. Lewis, M. S. Weaver, *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electr.*, **10**, 45 (2004).
- <sup>75</sup> H. Lifka, J. J. W. M. Rosink, H.A. van Esch, *Proceeding of International Display Manufacturing Conference & Exhibition*, p. 388, Taipei, Taiwan, Feb. 21-24, 2005.
- <sup>76</sup> P. Battilana, A. Bonucci, L. Cattaneo, *SID'05 Digest*, 178 (2005).
- <sup>77</sup> D. Herr, S. Kong, J. Cao, S. Grieshaber, L. Bao, S. Chaplinsky, R. Keefe, J. McVey, S. Gillissen, K. Severyns, S. Chen, J. Wang, T. Tomaso, *SID'05 Digest*, 182 (2005).
- <sup>78</sup> J. J. W. M. Rosink, H. Lifka, G. H. Rietjens, A. Pierik, *SID'05 Digest*, 1272 (2005).
- <sup>79</sup> R. Dunkel, R. Bujas, A. Klein, V. Horndt, M. Wrosch, *The 5<sup>th</sup> International Meeting on Information Display*, p. 589, Seoul, Korea, July 20-23, 2005.
- <sup>80</sup> J. W. Lee, Y. M. Kim, J. S. Park, S. J. Bea, N. R. Kim, J. K. Kim, *The 5<sup>th</sup> International Meeting on Information Display*, p. 1480, Seoul, Korea, July 20-23, 2005.
- <sup>81</sup> M. Hemerik, R. van Erven, R. Vangheluwe, J. Yang, T. van Rijswijk, R. Winters, B. van

- Rens, SID'06 Digest, 1571 (2006).
- <sup>82</sup> M. Yan, H. Ezawa, IMID05' Digest, 614 (2005).
- <sup>83</sup> L. L. M. Moro, N. Rutherford, X. Chu, R. J. Visser, IMID05' Digest, 616 (2005).
- <sup>84</sup> C. K. Tzen, W. J. Shen, H. C. Wang, C. F. Su, C. C. Wu, C. C. Lu, J. C. Tzen, C. Y. Su, S. J. Tang, SID'06 Digest, 972 (2006).
- <sup>85</sup> Y. Zhang, D. C Miller, J. A. Bertrand, S. H. Jen, R. Yang, M. L. Dunn, S. M. George, Y. C. Lee, SID'08 Digest, 143 (2008).
- <sup>86</sup> H. Nörenberg, S. Hoshi, T. Kondo, SID'08 Digest, 147 (2008).
- <sup>87</sup> J. H. Choi, Y. M. Kim, Y. W. Park, J. W. Jeong, T. H. Park, K. Y. Dong, J. H. Kwon, J. W. Lee, G. C. Cho, B. K. Ju, SID'09 Digest, 1317 (2009).
- <sup>88</sup> J. Meyer, D. Schneidenbach, P. Görrn, F. Bertram, T. Winkler, S. Hamwi, H. H. Johannes, T. Riedl, W. Kowalsky, P. Hinze, T. Weimann, SID'09 Digest, 1706 (2009).
- <sup>89</sup> J. M. Han, J. W. Han, J. Y. Chun, C. H. Okand D. S. Seo, *Jpn J. Appl. Phys.*, **47**, 12 (2008).
- <sup>90</sup> C. C. Wu, S. Theiss, M. H. Lu, J. C. Sturm, S. Wagner, *IEEE Electro. Dev. Mater.*, **957**, 30.8.1 (1996).
- <sup>91</sup> M. D. J. Auch, O. K. Soo, G. Ewald, S. J. Chua, *Thin Sol. Films*, **417**, 47 (2002).
- <sup>92</sup> C. J. Huang, W. C. Shih, *J. Electron. Mater.*, **32**, 9 (2003).
- <sup>93</sup> C. J. Lee, D. G. Moon, J. I. Han, SID'04 Digest, 1005 (2004).
- <sup>94</sup> M. A. Martinez, J. Herrero, M. T. Gutierrez, *Thin Sol. Films*, **269**, 80 (1995).
- <sup>95</sup> N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, H. Nanto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1636 (2001).
- <sup>96</sup> F. O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihar, *Thin Sol. Films*, **350**, 79, (1999).
- <sup>97</sup> H. J. Kim, J. W. Bae, J. S. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, **131**, 201 (2000).
- <sup>98</sup> J. Matsuo, H. Katsumata, E. Minami, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **161**, 952 (2000).
- <sup>99</sup> D. Kim, *Vacuum*, **81**, 279 (2006).
- <sup>100</sup> M. H Sohn, D. Kim, S. J. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 1347 (2003).
- <sup>101</sup> G. Gu, V. Bulovic', P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2606.
- <sup>102</sup> P. E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu, and S. R. Forrest: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 435.
- <sup>103</sup> S. F. Hsu, C. C. Lee, S. W. Hwang, and C. H. Chen: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 253508
- <sup>104</sup> S. F. Hsu, C. C. Lee, S. W. Hwang, H. H. Chen, C. H. Chen, and A. T. Hu, *Thin Solid Films* **478** (2005) 271.
- <sup>105</sup> A. N. Krasnova: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3853.
- <sup>106</sup> F. J. H. van Assche, R. T. Vangheluwe, J. W. C. Maes, W. S. Mischke, M. D. Bijker, F. C. Dings, M. F. J. Evers, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **35** (2004) 695
- <sup>107</sup> J. J. W. M. Rosink, H. Lifka, G. H. Rietjens, and A. Pierik: *SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.* **36** (2005) 1272.
- <sup>108</sup> R. Dunkel, R. Bujas, A. Klein, V. Horndt, M. Wrosch, IMID05' Digest, 589 (2005).
- <sup>109</sup> J. H. Choi, Y. M. Kim, Y. W. Park, B. K. Ju, SID'08 Digest, 1485 (2008).
- <sup>110</sup> Nilsson, P. O., G. Forssell, *Phys. Rev. B*, **16** (1977) 3352.
- <sup>111</sup> M. T. Lee, Y. S. Wu, H. H. Chen, C. H. Tsai, L. C. Liao, C. H. Chen, U.S.A., May 23-28, 2004. SID'04 Digest, 710 (2004).