

國立交通大學

顯示科技研究所

碩士論文

上發光有機電激發光二極體元件結構開發

與可撓曲基板應用



Study of Top-emitting Organic Light Emitting Diodes
on Flexible Substrate

研究生：蘇尚裕

指導教授：陳金鑫 博士

陳皇銘 博士

中華民國 九十八 年 七 月

上發光有機電激發光二極體元件結構開發與可撓曲基板應用

Study of Top-emitting Organic Light Emitting Diodes on Flexible
Substrate

研究生：蘇尚裕

Student : Shang-Yu Su

指導教授：陳金鑫 博士

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

陳皇銘 博士

Dr. Huang-Ming Chen

國立交通大學
顯示科技研究所
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Photonics
College of Electrical and Computer Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of
Master of Science
in

Display Institute

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八 年 七 月

上發光有機電激發光二極體元件結構開發與可撓曲基板應用

研究生：蘇尚裕

指導教授：陳金鑫 博士

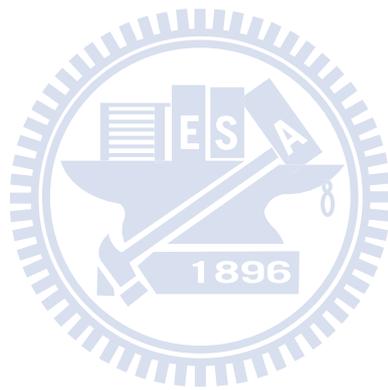
陳皇銘 博士

國立交通大學顯示科技研究所



我們運用傳統 C545T 綠光下發光元件結構當作基礎模型，替換玻璃使用不鏽鋼基板(Stainless steel foil, SS) 並鍍上高反射率的銀、鋁金屬作為上發光元件陽極，藉由 p 型材料(Tungsten oxide, WO_3) 摻雜於(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, NPB) 當電洞注入層及 n 型材料(Dipotassium phthalate, PAK2)或(Cesium carbonate, Cs_2CO_3) 摻雜於(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline, BPhen) 為電子注入層以及在陽極金屬與電洞注入層間再加入一層 WO_3 薄膜，能夠有效地使金屬與有機材料能階匹配，搭配雙層半穿透陰極 Ca/Ag 以降低電子的注入能障，量測覆蓋層(Capping layer)反射及穿透率，調變結構至最佳的微共振腔厚度，使用 Alq_3

摻雜 C545T 作為此綠光上發光元件發光層其效率在 SS 基板上 20 mA/cm^2 下電流效率可達 26.7 cd/A 和能量效率 19.8 lm/W 、 $\text{CIE}_{x,y}$ 色座標為(0.244, 0.719)轉至 75° 時位移至(0.196, 0.724)， $\Delta\text{CIE}_{x,y}$ 為 ± 0.05 。



Study of Top-emitting Organic Light Emitting Diodes on Flexible Substrate

Student : Shang-Yu Su

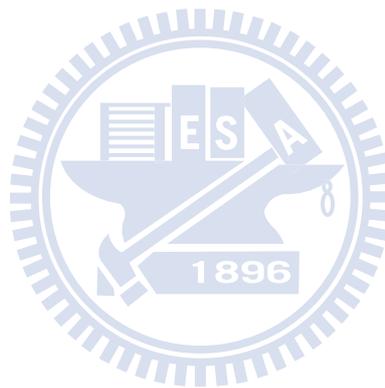
Advisor : Dr. Chin-Hsin Chen

Dr. Huang-Ming Chen



Highly efficient flexible top-emitting organic light emitting diodes (FTOLED) employing highly reflective Ag or Al as anode and a semitransparent Ca/Ag as cathode was fabricated on SS substrate by incorporating *p*-dopant (tungsten oxide, WO_3) and *n*-dopant (dipotassium phthalate, PAK2) or (cesium carbonate, Cs_2CO_3) in hole transparent layer (4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, NPB) and electron transparent layer (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline, BPhen), respectively. Proper insertion of anodic buffer layer (WO_3) between anode and HIL as bilayer hole injection layer is effective in overcoming the deficiency of low work function of anode. Ca/Ag double layer films with capping layer were prepared on the glass substrate for the investigation of optical characteristics, along with

an optimized microcavity structure. A green fluorescent C545T doped Alq₃ TOLED on SS substrate achieved high EL efficiencies of 26.7 cd/A and 19.8 lm/w with a highly saturated green color of (0.244, 0.719) and at ± 75 degree the color shift of $\Delta CIE_{x,y}$ was ± 0.05 .



謝 誌

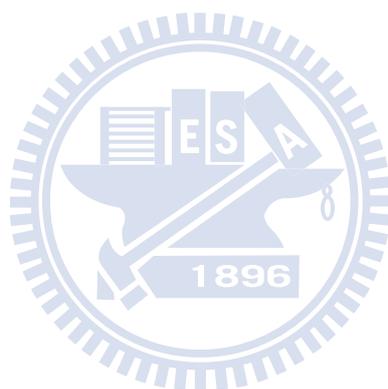
驪歌初動，離情輾轉，驚惜韶光匆促...熟悉的歌聲在交通大學碩士生涯尾聲中響起，電資大樓外的荷花，在畢業季節依然如此美麗。仔細回想這兩年的日子，無限感慨點滴在心頭。能順利完成此論文，還是最要感謝指導教授陳金鑫博士與陳皇銘博士的諄諄教誨，不僅在專業領域的細心指導，更重要的是讓我有勇氣迎接國際化的挑戰，謹此致以最衷心之敬意與感激。此外，感謝口試委員吳忠懺教授、許根玉教授和謝宗雍教授對於本論文的指導，使我在研究的方向及態度上更臻成熟。

在交大OLED實驗室兩年的時間裡認識了許多同甘共苦的好夥伴，無論在知識和處理事物的角度上都有比以前來的成熟。首先要特別感謝孟震學長，從我碩一暑假來實驗室學習，在專業領域很熱心的教導及幫助我，對我來說就像大樹一樣。也要感謝世男學長，除了在實驗上的指導外，也讓我了解很多人生的道理，感謝圃成、超榮學長在大型蒸鍍機台元件製程的教導，也感謝學長繼聖為我們實驗室帶來許多的歡樂及在我遇到困難時給我的建議和鼓勵，長晏、冠亨兩年來一起討論、奮鬥、扶持、玩樂的好同伴、好兄弟，希望大家都能往心目中的方向繼續前進，感謝學弟依濠、薪閔和孟宇的支持與幫助及親切的助理美貞媽媽在實驗室事務方面協助，祝大家今後一切順利。

也要謝謝其他陳皇銘、陳方中、劉伯村老師實驗室的好友等人，與國

科會奮鬥的那段日子我不會忘的，另外還有國中以來認識至今近十年的好友兼麻吉承偉從以前到現在對我的幫助，你永遠是我追尋的目標。兩年的時間，要感謝的人實在太多，無法一一詳述，但衷心的感謝所有幫助過我的人，謝謝。

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

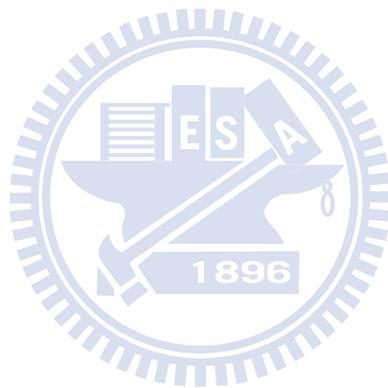


目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
謝誌.....	V
目錄.....	VII
圖目錄.....	X
表目錄.....	XIV
壹、緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 有機電激發光二極體簡介.....	2
1.3 上發光文獻回顧.....	4
1.3.1 上發光陽極金屬與電洞注入材料.....	6
1.3.2 半穿透陰極與電子注入材料.....	8
1.3.3 微共振腔效應(Microcavity effect).....	11
1.4 可撓曲基板.....	15
貳、研究動機.....	22
參、實驗方法.....	24
3.1 實驗流程圖.....	24

3.2	元件材料.....	24
3.2.1	蒸鍍材料.....	24
3.2.2	基板.....	26
3.2.3	其它耗材.....	26
3.3	元件製作步驟.....	26
3.3.1	ITO 玻璃、SS 基板清洗.....	26
3.3.2	PES 基板清洗.....	26
3.3.3	ITO 玻璃、PES/ITO 前處理.....	27
3.3.4	PES/Metal、SS/Metal 前處理.....	27
3.3.5	薄膜蒸鍍.....	28
3.3.6	元件封裝.....	30
3.3.7	元件特性及壽命測試.....	31
3.4	使用儀器.....	32
肆	、結果與討論.....	34
4.1	透明導電薄膜.....	34
4.2	陽極金屬.....	37
4.3	電洞注入層.....	38
4.4	電子注入層.....	41
4.5	雙層半穿透陰極和陰極覆蓋層.....	43

4.6 不同元件比較.....	45
4.7 整合 TOLED 與 OTFT.....	52
伍、結論.....	55
陸、參考文獻.....	56
附錄.....	61



圖目錄

圖 1-1	各個不同的 OLED 產品.....	1
圖 1-2	<i>p-i-n</i> OLED 能階圖.....	3
圖 1-3	(a)下發光元件、(b)上發光元件和(c)穿透式元件.....	4
圖 1-4	下發光與上發光主動面板示意圖.....	5
圖 1-5	韓國 LG 化學開發出的電洞注入層材料.....	7
圖 1-6	陽極反射率對元件效率的模擬圖.....	7
圖 1-7	第一個具透明陰極的穿透式元件結構和 EL 光譜.....	9
圖 1-8	元件結構(a)碳酸銫共蒸鍍 和 (b)LiF 當作電子注入搭配 ITO 電極.....	10
圖 1-9	(a) wide-angle 和 (b) multiple-beam interference 示意圖.....	11
圖 1-10	改變電洞傳輸層的厚度來滿足出光模式.....	13
圖 1-11	多波段放射的上發光元件結構與 EL 光譜 (插圖為不同視角下的 EL 光譜)	14
圖 1-12	利用 Orgacon™ 製作的大面積 OLED 照明.....	16
圖 1-13	摻入不同濃度的輔助摻雜物 Rubrene 來提升白光效率.....	17
圖 1-14	捲軸式濺鍍設備.....	18
圖 1-15	(a) 66 dpi, 5.6 英吋 AMOLED (b) 100 dpi, 4 英吋 AMOLED (c)	

	160 (RBG) × 120, 3 英吋 PMOLED (d) 128 (RGB) × 72, 5 英吋 PMOLED.....	20
圖 1-16	未來 R2R 生產技術.....	21
圖 1-17	GE 發表世界第一個 ”R2R” OLED 照明製程設備.....	21
圖 3-1	不鏽鋼基板表面性質.....	28
圖 3-2	真空腔體的示意圖.....	29
圖 3-3	元件發光面積示意圖.....	30
圖 3-4	封裝單元示意圖.....	31
圖 3-5	元件穩定度測試之示意圖.....	31
圖 4-1	濺鍍時間與成膜速率關係圖.....	35
圖 4-2	不同厚度 ITO 之穿透率.....	35
圖 4-3	(a)元件結構圖 (b)元件 FD-A 與 D-B <i>J-V</i> 曲線.....	36
圖 4-4	(a)SS/PR/ITO 的 AFM 圖(RMS = 8.8 nm) (b)SS 基板反射率.....	36
圖 4-5	(a)SS/PR 的 AFM 圖 (b) SS/PR/Ag 的 AFM 圖.....	37
圖 4-6	SS/PR/Ag 的 SEM 圖.....	37
圖 4-7	SS/PR/Ag 與玻璃/Metal 的反射率.....	38
圖 4-8	<i>p</i> 型摻雜層與電極間的能階示意圖.....	38
圖 4-9	不同厚度 WO ₃ 穿透率(a)無退火(b)退火後.....	39
圖 4-10	不同電洞注入層的 <i>J-V</i> 特性在(a) Ag (b)Al 陽極金屬上.....	40

圖 4-11	J-V 曲線特性(a)WO ₃ /HIL vs. HIL(b) WO ₃ /HIL vs. HIL/ WO ₃	41
圖 4-12	不同位置的雙層 HIL(a) WO ₃ /HIL (b) HIL/WO ₃	41
圖 4-13	不同 EIL 的 J-V 曲線特性.....	43
圖 4-14	Ag 厚度為(a)4 nm(b)8 nm(c)16 nm 下 SEM Top-view 圖.....	43
圖 4-15	Ca(x nm)/Ag(16 nm)的穿透率.....	44
圖 4-16	覆蓋層厚度與穿透率關係.....	45
圖 4-17	(a)D-C 元件結構圖 (b)元件 D-B 與 D-C J-V 曲線.....	46
圖 4-18	D-B、D-C 元件頻譜圖.....	46
圖 4-19	(a)D-D、D-E 元件結構圖 (b)元件 D-D 與 D-E J-V 曲線.....	47
圖 4-20	(a)不同基板元件結構圖 (b) 不同基板元件 J-V 曲線.....	48
圖 4-21	FD-G (a)元件視角變化圖 (b)CIE _{x,y} 隨著視角變化.....	49
圖 4-22	FD-G 不同角度 EL 強度分佈圖.....	49
圖 4-23	Glass/Ag(200 nm)/HTL(x nm)/EML(30 nm)/ETL(30 nm)/Ag(20 nm).....	50
圖 4-24	D-K、D-L 元件頻譜圖.....	50
圖 4-25	D-M 元件視角變化圖.....	51
圖 4-26	RGB TOLED 光譜圖.....	51
圖 4-27	D-J 元件 lifetime@20 mA/cm ²	52
圖 4-28	整合元件初始圖型.....	52
圖 4-29	(a)元件電路圖 (b)改良後的元件圖型.....	53

圖 4-30 可撓曲不鏽鋼基板整合元件.....53

圖 4-31 (a) J - V 比較圖(b) Power efficiency vs. Luminance 比較圖.....54



表目錄

表一	OLED 與其他顯示器的差異.....	2
表二	透明陰極的發展.....	8
表三	最佳化的紅綠藍上發光元件特性.....	14
表四	可撓曲式基板比較圖.....	19
表五	SS 基板不同平坦化的方法.....	19
表六	不同厚度 ITO 薄膜性質.....	35
表七	20 mA/cm ² 下 FD-A、D-B 元件性質.....	36
表八	20 mA/cm ² 下 D-B、D-C 元件性質.....	46
表九	20 mA/cm ² 下 D-D、D-E 元件性質.....	47
表十	20 mA/cm ² 下不同基板元件性質.....	48
表十一	RGB TOLED 元件性質@20 mA/cm ²	52
表十二	玻璃(D-O)與 SS 基板(FD-P)上發光 OLED 元件性質.....	54

壹、緒論

1.1 前言

當進入了二十一世紀後，人們需要性能更好、更能符合未來生活需求的新一代平面顯示器，來迎接這個“4C”，即電腦(Computer)、通訊(Communication)、消費性電子器材(Consumer electronics)、汽車電子(Car electronics)及“3G”（即第三代行動電話）時代的來臨，尤其未來的趨勢是要在輕巧的韌體上傳輸大量的資訊和影像，現今的平面顯示器顯然已不符合需求。

而有機電激發光二極體(Organic light emitting diodes, OLEDs)具有輕、薄、短、彩、美、小的特性，是最能符合人們對平面顯示器要求的一項技術，由於 OLED 具有極高潛力成為下一代夢幻顯示器，因此引起國內外的許多產學界以及大廠紛紛投入大量的人力跟資金加以研究，因 OLED 能創造出可撓曲(Flexible)的產品差異性 (Product differentiation)，即所謂的「Killer application」，因而造成了此顯示器的應用範圍非常廣泛，如：手機面板、汽車音響面版、全彩顯示器、LCD 的背光源、甚至可做為照明用日光燈……等等，如圖 1-1 所示。而 OLED 顯示器具備了：(1) 自發光性、(2) 廣視角、(3) 高對比、(4) 低耗電、(5) 高應答速度、(6) 全彩化、(7) 製程簡單、(8) 可製作成大尺寸與可撓曲性面版等優點，使得 OLED 顯示器被視為下一世代新興的顯示器。表一為 OLED 與其他顯示器相比的特性



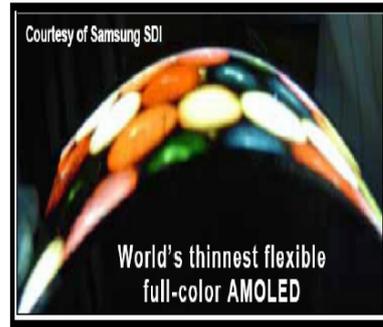
Samsung Jet phone



Sony XEL-1 OLED TV



未來照明概念設計(RIOE)



Samsung Flexible AMOLED

圖 1-1 各個不同的 OLED 產品

表一 OLED 與其他顯示器的差異

	CRT	TFT-LCD	OLED	PLED	LED	PDP	Inorganic EL	VFD
Driving voltage	×	◎	◎	◎	◎	×	×	△
Brightness	○	○	◎	◎	△	△	△	○
Efficiency	○	○	◎	◎	△	△	△	○
Lifetime	◎	○	◎	△	◎	△	×	△
Device weight	×	◎	◎	◎	△	○	◎	△
Thickness	×	◎	◎	◎	△	○	○	△
Response speed	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○
Directionality	◎	△	◎	◎	×	△	◎	○
Full color	◎	○	◎	△	△	○	×	○
Manufacture	○	○	○	△	○	△	○	△
Cost	◎	○	○	○	○	○	○	△

◎ : very good ○ : good △ : moderate × : poor

1.2 有機電激發光二極體簡介

有機電激發光(Organic electroluminescence)的現象，早在 1963 年美國 Pope 教授就發表過，當時他以約 400 伏特的偏壓，施加於 Anthracene 晶體上觀察到發光的現象[1]，不過因為操作電壓太高及亮度太低的問題，使得這項發現在當時並未受到重視。到了 1987 年 Kodak 實驗室的 C. W. Tang 及 S. A. Van Slyke 發表以真空蒸鍍製成雙層式的元件結構[2]，可使得電子與電洞能夠侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層的界面再結合，大

幅提昇元件的性能，如：元件穩定性增加、操作電壓僅需 10 伏特、大於 1% 的量子效率等，所以有機電激發光才被受注目。

有機電激發光的原理可以很簡單的能階圖來說明，如圖 1-2 所示，當施加一正向外加偏壓，電洞和電子克服界面能障後，經由陽極和陰極注入，分別進入電洞傳送層(Hole transporting layer, HTL)的最高佔有軌域(Highest occupied molecular orbital, HOMO)能階（類似半導體中所謂的共價帶）和電子傳送層(Electron transporting layer, ETL)的最低未佔有軌域(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能階（類似半導體中所謂的傳導帶）。接著是電荷因外部電場的驅動下，傳遞至電洞傳輸層和電子傳輸層的界面，因為界面的能階差，使得界面會有電荷的累積。而後則是當電子、電洞在有發光特性的有機物質內再結合後，形成一激發子(Exciton)，此激發態在一般的環境中是不穩定的，能量將以光或熱的形式釋放出來而回到穩定的基態，因此電激發光是一個電流驅動的現象。

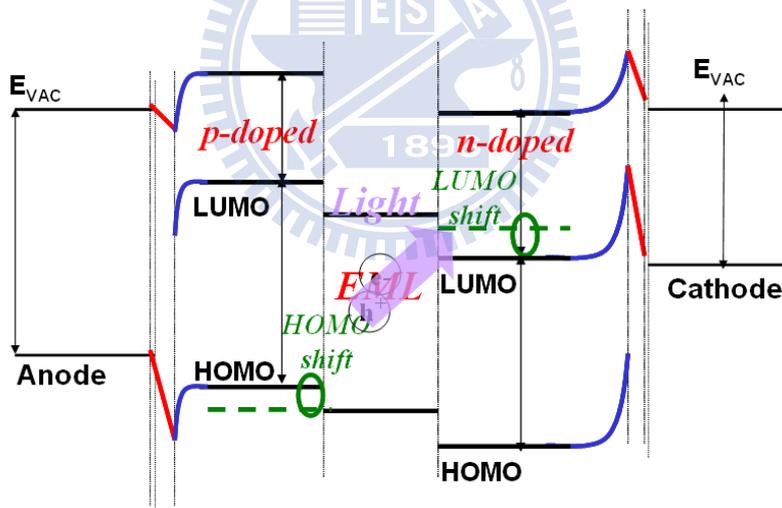


圖 1-2 p-i-n OLED 能階圖

與上述有機分子受光激發不同的是，光激發產生的是單重激發態，但經由電子、電洞再結合所產生的激發態，理論上只有 25% 的單重激發態，其餘的 75% 為三重激發態，將以磷光或熱的形式回歸到基態，這比例是由電子自旋(Spin state)的特性組合而來。三重激發態為自旋對稱(Spin symmetrical)，生命期較長，室溫下發光效率較差，但是近年來無可否認的在 OLED 科學及技術上具突破性的關鍵發展之一是 Forrest 和

Baldo 等人在 1998 年所發表的電激發磷光現象(Electrophosphorescence) [3]，他們利用了再結合後產生機率較大的三重激發態，並發表了一系列高效率的磷光分子，也打破了一般認為三重激發態發光效率不好的觀念。

1.3 上發光文獻回顧

一般 OLED 元件的光都是經由基板射出，也就是下發光。而所謂的上發光(Top emission)就是光不是經過底下玻璃基板而是從半透明陰極射出，由圖 1-3(b)可得知若基板之上為高反射的陽極，而光是經由表面的半透明陰極放光。但如果陽極材料是使用傳統的透明 ITO 陽極，搭配半透明陰極則元件的兩面都會發光，也就是所謂的穿透式元件(Transparent devices)，見圖 1-3 (c)。

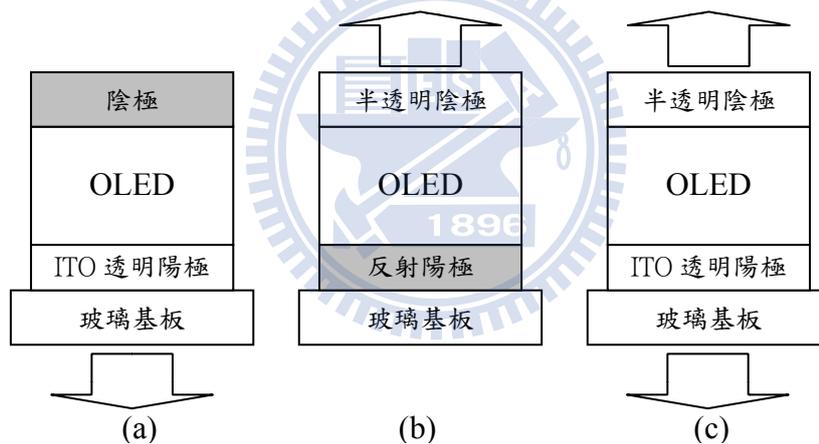


圖1-3 (a)下發光元件、(b)上發光元件和(c)穿透式元件

在主動式 OLED(Active matrix OLED, AMOLED)發光元件是由薄膜電晶體(Thin film transistor, TFT)來控制。因此如果光是以下發光的形式放光，光經過基板時勢必會被建立在基板上的 TFT 和金屬線電路所擋住，所以實際發光的面積就會受到限制，縮減可以發光面積所佔的比率也就是所謂的開口率(Aperture ratio)。尤其現今許多公司及研究單位為了改善因畫素間的差異性，所導致的顯示器畫面品質不均勻問題，紛紛提出用電路補償方式的畫素結構，一般其畫素結構內是採 2 顆以上的 TFT 來加以改善上述之變異，如果是以下發光的面板結構，則光透過的面積將更小，所造成的問題將更

嚴重。但相對於上發光元件而言，光不是經過基板而是從另一邊發光，因此不會受到 TFT 和金屬線的遮擋，所以 TFT 的數量都不是問題。

從圖 1-4 可以清楚地看到上發光元件的開口率比下發光元件明顯大的多。由於高解析度、高亮度、長壽命的面板將是未來的趨勢，開口率低的下發光系統如果要達到和上發光相同的亮度，勢必要增加流過每個畫素的電流密度，這樣會加速有機材料與面板老化而減短壽命。由於考量到面板壽命這個極為重要的因素，目前世界的主流都是採用開口率大的上發光結構。[4,5]

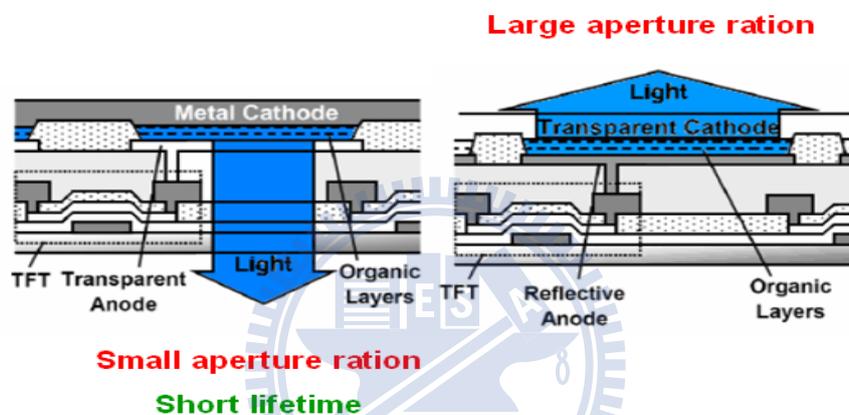


圖1-4 下發光與上發光主動面板示意圖

上發光元件的發展必須考慮陰極的穿透率與反射率，因為光經由發光層在陽極陰極間干涉，通常使用高反射率的陽極搭配低反射率的陰極，因此陰極的光學特性決定了元件出光的多少。而陰極通常都是由金屬組成，若想使穿透度高勢必要把金屬厚度變薄，太薄無法導電，且會影響元件的操作穩定性，因此透光度受到一定的限制。而且金屬本身也會吸光，所以想要同時具備好的穿透度和導電度的陰極似乎不容易。若是要使用傳統的透明電極 ITO，就會有可能損傷到有機層，故現在大部份都以熱蒸鍍金屬當作透明電極，當然也是有發展出各種不同的保護層材料來減低濺鍍對元件的損傷。

1.3.1 上發光陽極金屬與電洞注入材料

OLED 的陽極通常都是由高功函數的材料所組成的，而上發光元件中，陽極必須具反射性，所以功函數和反射率往往是上發光元件中陽極考量的重要性質。一些常見的金屬如 Al、Ag、Au、Ni、Pt 均曾被發表用在上發光元件中。Au、Ni、Pt 的功函數較高，但是反射率只有 50%~60%，Ag 和 Al 在可見光區的反射率都高達 90% 以上，但是功函數稍低，並不十分適合作為陽極。因此通常需要搭配合適功函數的材料，其他一些研究將 ITO 濺鍍在高反射率的金屬上，如 Al/ITO [6]，Ag/ITO[7]或是 Al/Ni [8]，Al/Pt[9]，Au/ITO[10]。

2003 年，Wu 等人利用 UV-ozone 處理過的 Ag 當作上發光元件的反射陽極。經由 XPS 量測[11]，確定 UV-ozone 處理後在 Ag 的表面形成一層薄薄的 Ag_2O (4.8-5.1 eV)。這種表面經過修飾的陽極可以有效地增加電洞的注入而降低操作電壓，且維持很好的反射率(82%-91%)。2005 年，Lee 以相同的概念，利用氧電漿在銀基板上形成 AgO_x ，同樣也可以幫助電洞的注入[12]。

另外 Tsai 等人在 2007 年將 AuGeNi 複合層覆蓋在 Al 金屬上當作幫助電洞注入的材料[13]，Huang 等人發表了利用 Ni/Au 複合層在 Al 金屬，並探討 Al 和 Ni/Au(x pair) 其反射率和功函數的改變造成上發光效率變化情形 [14]。使用適合的電洞注入材料也提高功函數，若在 Anode/HTL 能階之間加入一層電洞注入材料，有利於增加介面間的電荷注入，最後還能改進元件的效率與壽命。2004 年，韓國 LG 化學開發出一種電洞注入層材料[15]，比較特殊的是它的化學結構是屬於拉電子特性，一般是用在電子傳送材料，但結果顯示它可以幫助低功函數的陽極（如 Al 或 Ag）有效地注入電洞，如圖 1-5 所示，如果是一般的電洞傳送材料 NPB，電洞幾乎無法從 Al 注入 NPB，而最特別的是即使蒸鍍 2000 Å 的 HAT (hexanitrile hexaazatriphenylene)，起使電壓也只有 2.5 V。此種獨特性質使得陽極的選擇更有彈性，這對於上發光元件非常有幫助，且可助於防止漏電流發生。

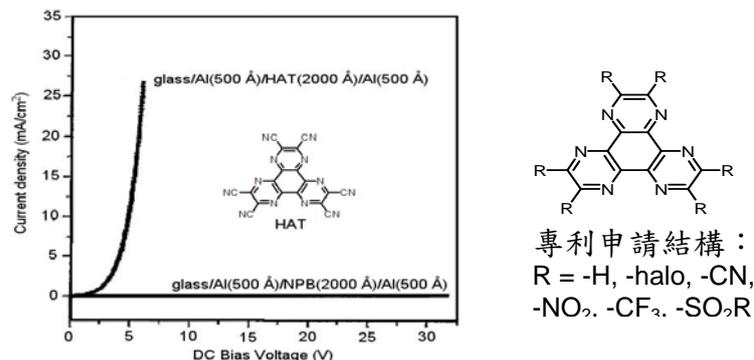


圖 1-5 韓國 LG 化學開發出的電洞注入層材料

Hung 和 Zhu 等人利用高反射的銀加上一層利用電漿聚合的 CF_x 薄膜(3 Å)來幫助電洞注入[16]，成功的運用在上發光元件的陽極。柯達也使用銀當作陽極，搭配 CF_x 或是熱蒸鍍 1-2 nm 的氧化鉬(MoO_x)，都可以有效改善 Ag 電極的電洞注入，降低電壓[17]。Cao 等人證明用 MoO_x 修飾 Ag 其功函數比 Ag/ Ag_2O 和經過氧電漿處的 ITO 還高[18]，其中，使用銀搭配電洞注入層 CF_x ， Alq_3 為發光層，元件壽命在 1000 cd/m^2 下，可超過 2000 小時。

雖然高功函數的陽極電洞注入效果較好，但是只要選擇適當的電洞注入層，上發光元件的效率往往由陽極的反射率來決定。如圖 1-6 顯示以不同反射率的金屬為陽極與元件效率的關係，其中以高反射的鋁和銀當作陽極，元件效率可以是下放光元件的 1.6 倍。如果以反射率 80% 的 Mg 當作陽極的效率也還超過下放光元件，之後，其他反射率較低的金屬，效率都比下放光元件低，因此高反射的陽極還是主流。

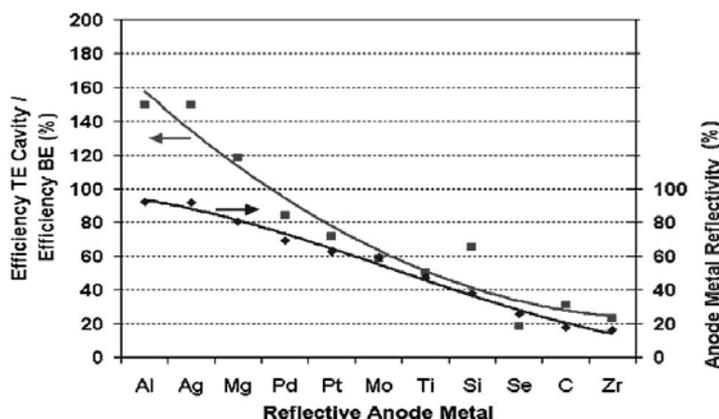


圖1-6 陽極反射率對元件效率的模擬圖 [17]

1.3.2 半穿透陰極與電子注入材料

在上放光元件結構中，最重要的就是透明陰極。要讓光從陰極發出，最直接的做法就是將發光元件的陰極變薄，這樣就不用考慮功函數的問題，但是陰極層很薄時，常常會有斷路或是金屬容易氧化的問題，所以通常會再加上透明導電的 ITO 作輔助電極並同時增加陰極導電度，然而在有機層上濺鍍 ITO 又不破壞元件不是容易的事，在這方面還需要許多的技術來克服。透明電極的發展與所應用的元件結構列於表二。

表二 透明陰極的發展

陰極結構	T _{max}	元件結構	文獻
Mg:Ag (10 nm)/ITO (40 nm)	70%	穿透式	1996 年[19]
CuPc/ITO	85%	穿透式	1998 年[20]
CuPc/Li (1 nm)/ITO	--	穿透式	1999 年[21]
BCP/Li (0.5~1 nm)/ITO	90%	穿透式	2000 年[22]
Ca (10 nm)/ITO (50 nm)	80%	穿透式	2000 年[23]
LiF (0.3 nm)/Al (0.6 nm)/Ag (20 nm)/Alq ₃ *	--	上發光	2001 年[24]
LiF (0.5 nm)/Al (3 nm)/Al:SiO (30 nm)	--	上發光	2003 年[25]
Ca (12 nm)/Mg (12 nm)/ZnSe*	78%	上發光	2003 年[26]
Ca (20 nm)/Ag (15 nm)	--	上發光	2003 年[27]
Ca (10 nm)/Ag (10 nm)	80%	上發光	2004 年[28]
n-摻雜層/ITO	> 90%	上發光	2004 年[29]
Sm(9 nm)/Au(15 nm)	60%	上發光	2004 年[30]
Yb(2 nm)/Ag(20 nm)	40%	上發光	2006 年[31]
Sr(8 nm)/Ag(10 nm)	78%	上發光	2009 年[32]

T_{max}：最大穿透度。*：覆蓋層(capping layer)

1996 年 Forrest 等人率先使用 10 nm 的 Mg:Ag (30:1)加上 40 nm 的 ITO 當作半透明陰極，其穿透度在可見光區大約為 70%。所製成的 Alq₃ 元件上下都會發光，外部量子效率加起來約 0.1%(圖 1-7)。另外值得注意的是，為了避免濺鍍 ITO 造成有機層的損壞和電極的短路，他們所使用 RF (Radio-frequency)濺鍍的功率減低到只有 5 W，沉積速率也只有 0.3 nm/min，所以可以想像要濺鍍 40 nm 就需要超過兩個小時的時間。Liao 等人用 XPS、UPS 量測濺鍍對有機分子 Alq₃ 的影響 [33]，發現 N-Al 和 C-O-Al

鍵結在濺鍍過程中會被打斷，並造成 HOMO、LUMO 能階顯著的改變，因此直接 ITO 的濺鍍確實會造成有機分子的破壞。

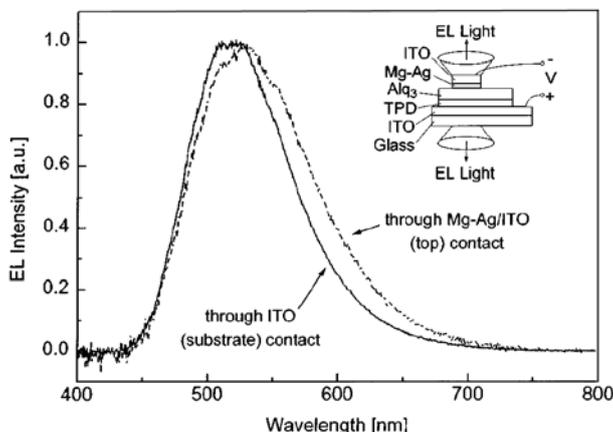


圖1-7 第一個具透明陰極的穿透式元件結構和EL光譜[18]

相較於之前以 Mg:Ag/ITO 做為電極，1998 年 Forrest 使用了非金屬的材料來取代金屬。他們在 Alq₃ 發光層上蒸鍍 CuPc 後再濺鍍 ITO，使得陰極的反射率、吸收度都降低，穿透度在可見光區可提高到 85%。CuPc 也用來當做濺鍍 ITO 的保護層，但可以想像 Alq₃/CuPc/ITO 界面的能階並不是十分匹配。根據了這個想法，1999 年柯達 Hung 和 Tang 為了降低 CuPc/Alq₃ 和 CuPc/ITO 之間的能障，進一步增加電子的注入，在兩層中間加入了厚度小於 1 nm 的鋰金屬[34]。在濺鍍 ITO 方面，RF 功率也提升到 50-100 W，沉積速率是 3.6-10 nm/min。使用 Li/CuPc/ITO 為電極的元件，元件效率接近以 Mg:Ag 為陰極的下發光元件，但是操作電壓比較高，這是由於 CuPc 和 ITO 之間能障較大。所以也嘗試 CuPc/Li/ITO 為電極的元件，發現上下發光輸出的總合與 Mg:Ag 為陰極的下發光元件相同，比 Li/CuPc/ITO 為電極的元件更好。接著 2000 年 Forrest 等人再利用 BCP 取代 CuPc [35]。在濺鍍 ITO 方面，採用 RF 功率 50 W，沉積速率是 18 nm/min。BCP 本身的電子注入和電子傳輸能力都比 Alq₃ 和 CuPc 好。以 BCP/Li/ITO 為電極，其穿透度在可見光區接近 90%。元件的結果顯示不論是 BCP/Li/ITO 或是 Li/BCP/ITO 為電極都可以增進電子的注入，因為這 0.5~1 nm 的 Li 會擴散到 70 Å 的 BCP 裡面。元件的操作電壓和外部量子效率都和以一般以金屬為電極的下發光元件相

同。同時也發現，加入 Li 之後比沒有加入的元件之外量子效率增加了 3.5 倍。

相較於以上種種需要濺鍍 ITO 的製程，往往費時又要考量濺鍍時 OLED 元件可能受到的損壞，雖然已有需多例子被報導，但此問題並沒有完全被解決。熱蒸鍍金屬電極雖然穿透度較低，但是在製程上還是比較能接受的方式。2001 年，Hung 和 Tang 等人利用熱蒸鍍金屬完全取代 ITO 的濺鍍製程[36]。元件結構如下：Ag/ITO/NPB (75 nm)/Alq₃ (75 nm)/LiF (0.3 nm)/Al (0.6 nm)/Ag (20 nm)/Alq₃ (52 nm)，在電流密度 100 mA/cm² (操作電壓 7.5 V) 下，元件最高效率只有 2.75 cd/A。2003 年 Han 等人利用半透明的電荷注入層 LiF (0.5 nm)/Al (3 nm)/Al:SiO (30 nm)作為上發光元件的陰極[37]，Al:SiO 不但具有好的穿透度，更可以當作防止濺鍍 ITO 造成元件損壞的緩衝層。以 Alq₃ 為發光層的元件可得到最大亮度 1900 cd/m² 和效率 4 cd/A 的上發光元件。

在 2004 年 SID 會議上，Canon 發表電子傳輸材料 c-ETM，搭配碳酸鈉(Cs₂CO₃) 摻雜物做為 n-摻雜的電子注入層(10-100 nm)。以 Cumarin-6 的綠光元件為例，元件結構如圖 1-8。使用 n-摻雜的電子注入層，ITO 為電極，與另外使用傳統的電子注入材料 LiF 搭配 ITO 電極做為比較。使用碳酸鈉 n-摻雜的元件在亮度 1000 cd/m² 下，操作電壓為 4.2 V。相對於電子注入比較差的 LiF 元件，在亮度 1000 cd/m² 下，操作電壓高達 19.6 V。這也證明了碳酸鈉摻雜層與 ITO 搭配作為透明陰極有很好的電子注入能力。

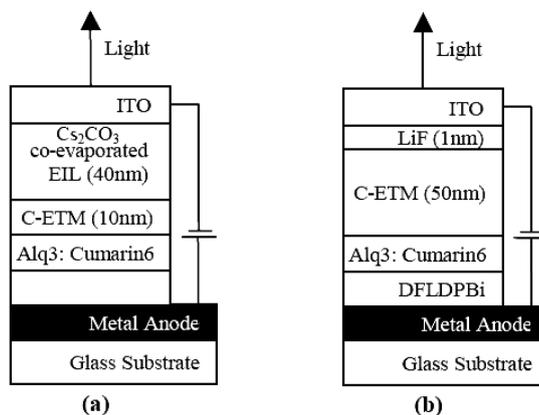


圖1-8 元件結構(a) 碳酸鈉共蒸鍍 和 (b)LiF當作電子注入搭配ITO電極

綜合上述的介紹，透明陰極的透明度與導電度是一個重要的考量因素，對上發光元件來說要半透明陰極不一定需要有很好的穿透度，但要避免使用在可見光區有吸收的材料，而非金屬陰極（如 ITO）的濺鍍需要非常小心地控制，避免 OLED 元件受到損壞。如果使用熱蒸鍍的薄金屬陰極，太薄則導電度不好，太厚則穿透度不佳，在上發光元件又會造成微共振腔(Microcavity)效應，元件的光學設計則需要進一步考量。

1.3.3 微共振腔效應(Microcavity effect)

所謂的微共振腔效應就是元件內部的光學干擾，在無機面射型雷射或無機二極體中已被廣泛研究，在 OLED 中，不論是上發光或是下發光元件，都有程度不一的共振腔效應，微共振腔效應主要是指不同能態的光子密度被重新分配，使得只有特定波長的光在符合共振腔模式後，得以在特定的角度射出，因此光波的半高寬 (Full width half maximum, FWHM) 也會變窄，在不同角度的強度和光波波長也會不一樣。下發光元件的陰極具有高反射率，陽極則有高穿透性，當光子從發光層發出後，因為光是往四面八方發射的，所以大部分的光直接穿出透明電極，一部分則是經由高反射率的電極全反射，如圖 1-9 (a)，此時的干涉現象比較屬於廣角干涉(Wide-angle interference)。而在上發光元件中，陰極往往都是半透明的金屬電極，因此光在此電極的反射增加，而造成多光子束干涉(Multiple-beam interference)，如圖 1-9 (b)，因此微共振腔效應也就更明顯。在顯示器的應用上，發光強度和顏色會隨視角而改變是最大的致命傷，因此如何控制微共振腔效應是應用上放光元件時所需注意的。

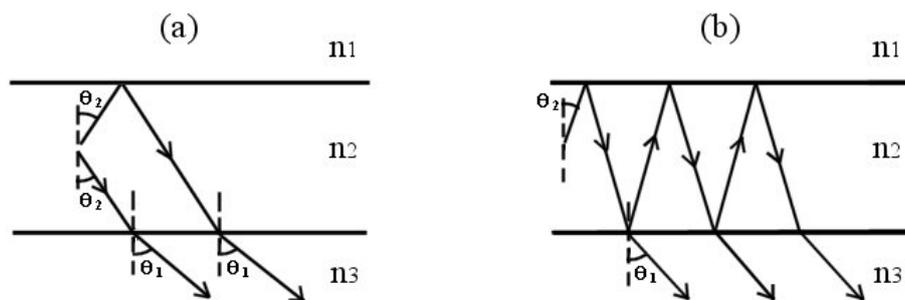


圖1-9 (a) wide-angle 和 (b) multiple-beam interference 示意圖[38]

但微共振腔效應並不是沒有好處，在適當的控制下，可使得上發光元件的色純度和效率都比下放光元件大幅提升，因此越來越多人對於調整元件的光學效應感興趣。上放光元件中的微共振腔是在反射陽極和半穿透的陰極之間形成，而微共振效應可以簡單地視為一種 Fabry-Perot 的共振腔。式 1 中 G_{cav} 為有微共振腔效應的正向(Forward direction)發光增益， R_1 、 R_2 各代表半穿透陰極和陽極的反射係數， τ_{cav}/τ 為在微共振腔效應中的分子激發態與自由空間的分子激發態壽命比值， ξ 為共振腔內不同位置的強度增益，要達到最大的正向發光增益，其 ξ 數值必須為最大值，即發光位置在駐波反節點(Antinode)上。

$$G_{cav}(G) = \frac{\xi}{2} \frac{(1 + \sqrt{R_2})^2 (1 - R_1) \tau_{cav}}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 \tau} \quad (式 1)$$

$$L = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{n_{eff}}{\Delta n} \right) + \sum_i n_i d_i + \left| \frac{\phi_m}{4\pi} \lambda \right| \quad (式 2)$$

$$FWHM = \frac{\lambda^2}{2L} \times \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi (R_1 R_2)^{1/4}} \quad (式 3)$$

$L(=n_i d_i \cos \theta_{int})$ 為上下電極的光學路徑長， n_i 為不同材料的折射係數， d_i 為其厚度，而經由 Snell law 和假設達到最大共振條件計算，總光學路徑 L 可變為式 2， n_{eff} 和 Δn 分別是半穿透陰極的有效折射率和兩層間高低折射率的差， ϕ_m 是金屬側的反射相位差。而光譜變窄是最常出現在具有微共振腔效應的元件裡，從式 3 可以知道，反射率 R_1 和 R_2 越高的話，微共振腔效應也會越大，光譜的半高寬愈窄。因此上發光元件發展過程中為了避免受到強烈的微共振腔效應影響，常採取的策略是將其中一個電極的反射率降低，並調整光學長度使得出光的特性是符合實際應用的。[39]

台灣大學吳忠幟教授團隊對於半穿透的薄金屬電極元件之光學模型深入探討，利用共振腔效應求得最大強度增益時需滿足底下的公式，滿足(式 4)代表陽極和陰極間的光學長度 (L) 符合共振波長，滿足(式 5)則代表發光偶極恰巧位於駐波的反節點時。其中 L_1 是發光偶極至反射金屬的距離， Φ 是從陰極和陽極反射相位差的總合， ϕ_m 是反射金屬側的相位差，因此在選定陰極和陽極材料和共振波長後，可由兩式決定最佳

化的元件厚度[40]。

$$\frac{\Phi}{2\pi} - \frac{2L}{\lambda} = m \quad (m = \text{integer}) \quad (\text{式 4})$$

$$\frac{\phi_m}{2\pi} - \frac{2L_1}{\lambda} = l \quad (l = \text{integer}) \quad (\text{式 5})$$

2004 年，柯達 Van Slyke 等人將 Fabry-Perot 共振腔的原理應用在上放光元件的模擬[41]。首先假設元件中再結合區域通常靠近電洞傳輸層和發光層的介面，因此固定發光層和電子傳輸層的厚度，改變電洞傳輸層的厚度來調整共振腔的長度。模擬的元件結構是 Glass/Ag (100 nm)/NPB (x nm)/EML (30 nm)/Alq₃ (30 nm)/MgAg (14 nm)/Alq₃ (85 nm)。使用銀當作陽極，MgAg 當作陰極，之後再加一層可以提高穿透度和光導出率的 Alq₃ 當作折射率相配層，其中紅光發光層設定為 Alq₃:(5% Rubrene + 2% DCJTb)，綠光設定為 Alq₃:0.5% C545T 和藍光為 TBADN:2% TBP。固定發光層和電子傳輸層的厚度在 30 nm，改變 NPB 的厚度使得整個光學厚度符合原本紅、綠、藍發光層的發光顏色。

RGB 模擬結果如圖 1-10，以綠光為例子，在 NPB 厚度 50 nm 時，元件光學長度符合原本 C545T 的發光波長，在第二個週期 $m = 1$ 時，NPB 厚度為 200 nm。實際的元件結果如表三，紅光效率可達到 6.1 cd/A，藍光為 2.9 cd/A，而最值得注意的是綠光微共振腔元件，在 20 mA/cm² 的電流密度下效率達到 21 cd/A，大約是下放光元件的兩倍，而且此三色元件在視角 0° 和 70° 最大發光波長幾乎沒有改變。因此如果小心控制微共振腔效應，上發光元件是有許多好處的。

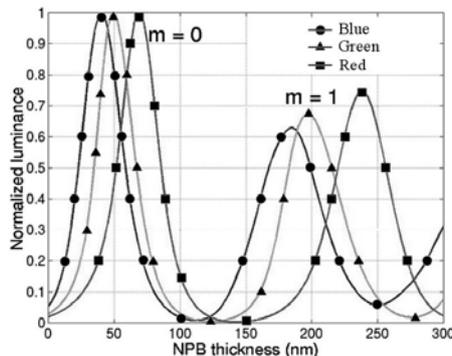


圖1-10 改變電洞傳輸層的厚度來滿足出光模式

表三 最佳化的紅綠藍上發光元件特性

EL color	NPB (nm)	EML (30 nm)	Voltage (V)	Efficiency (cd/A)	Peak (nm)	Peak 70° off axis (nm)
紅	60	Alq ₃ :1%DCJTB	8.2	6.1	604	604
綠	50	Alq ₃ :1%C545T	6.3	21.6	528	524
藍	30	TBADN:2%TBP	6.6	2.9	468	464

也有許多研究者希望在微共振腔中得到多波段的白光放射，例如調整共振腔的光學長度來得到多模態(Multimode)的放射[42]，或在元件內設計多個共振腔[43]，但是這些設計往往需要很厚的光學長度，而且效率也都不高，沒有實際應用價值。交通大學 OLED 研究團隊在 2005 年的 SID 會議中，發表第一個高效率上發光白光元件的例子[44]，如圖 1-11，此元件以 Ca/Ag/SnO₂ 為透明陰極，Ag/CF_x 為反射陽極，有機層結構為 NPB (50 nm)/NPB:1.5% Rubrene (20 nm)/MADN:3% DSA-Ph (40 nm)/Alq₃ (10 nm)。與使用 Ag/ITO 陽極的 Device A 比較可以發現，Device A 中有強烈的微共振腔效應，只有單一模式的放射，而 Device B 有明顯的三個發射峰，且隨著視角變化，EL 光譜並無太大改變，Device B 的 CIE_{x,y} 色座標為(0.31, 0.47)，效率可達 22 cd/A，是下發光元件效率的兩倍[44]。

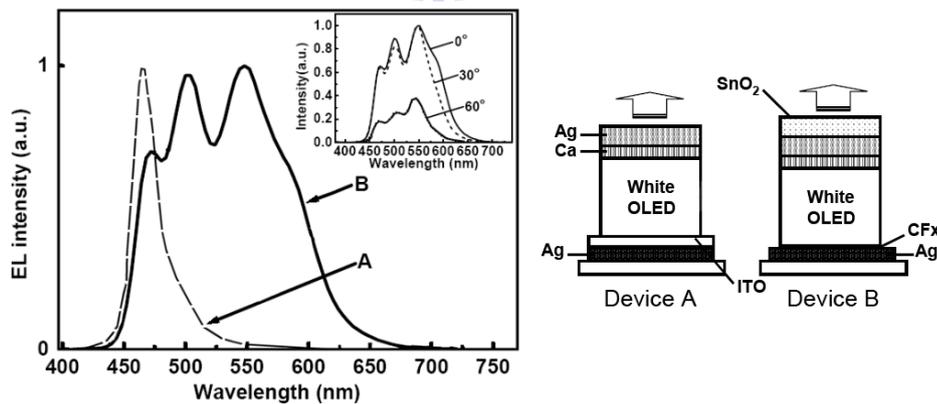


圖1-11 多波段放射的上發光元件結構與EL光譜（插圖為不同視角下的EL光譜）

1.4 可撓曲基板

最初的有機電激發光元件是以玻璃當做基板，與現有的平面發光或顯示技術比較，在外觀上似乎感覺不到差異。西元 1992 年時，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[45]，此元件的量子效率約 1%。此後讓人們開始瞭解到有機電激發光技術的特別之處，可撓曲式顯示器一直是人們夢想中會出現的產品，有機電激發光技術似乎可以完成這個夢想。之後，在 1997 年時，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[46]。

「可撓曲式有機發光二極體」(Flexible OLED)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、小、彩、省(電)、美、多(功能)」的特性，且符合未來 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。

製作一個耐撞擊、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、水氧阻絕層的水氧阻絕能力、導電陽極的平整度與導電度、陽極的圖案化製程、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機械應力如撓曲程度及次數等。

可撓曲式基板中最基礎的研究，就是基板端陽極的改善。而可撓曲式有機電激發光元件與傳統的玻璃有機電激發光元件的主要差別就在使用的基板不同，所以在可撓曲式基板鍍上導電陽極，結果也會不同。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，所以表面粗糙度要小($< 1 \text{ nm}$)且電阻率要低($< 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)，傳統在玻璃上濺鍍 ITO 時，大多採高溫的製程，而此製程並不適合應用在以塑膠材質為基板的可撓曲式元件。因為塑膠的玻璃轉移溫度皆不高，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，是一個重要的課題。近年來由於銾 (Indium) 的資源缺乏，以有機導電膜材料 (如 Baytron® PH500) 取代 ITO，也越來越受到重視。2008 年 P. A. Levermore 等人在 SID 上發表了應用 Vapour phase polymerization poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) (VPP-PEDOT) 旋轉塗佈在塑膠基板當作陽極[47]，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 下電壓為 8.4 V，發光效率 0.9 cd/A。而在 2009 年，由 AGFA 材料、飛利浦研究群和 Holst Centre 公司也研發出使用透明導電聚合物 Orgacon™ EL-350 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate), PEDOT/PSS-based) 噴墨在金屬或塑膠基板上替代成本較高的 ITO 當作陽極，製作出第一個完全沒有 ITO 的 $12 \times 12 \text{ cm}^2$ 可撓式白光(圖 1-12)，不但符合未來可撓顯示器的概念，也可使得製作成本降低，並預計 OLED 白光照明將會在 2011 年衝擊整個消費市場。[48]



圖 1-12 利用 Orgacon™ 製作的大面積 OLED 照明

如果從光學性質來比較玻璃與塑膠基板，因玻璃基板的折射係數 ($n = 1.52$) 和發光層折射係數相比較小，故光容易被侷限在元件裡頭，若將玻璃替換成塑膠基板 ($n =$

1.65)，則能減少 46%光學損失，而元件的效率則能提高 10~20%。A. Mikami 等人在塑膠基板上混合紅光 (Nile-red) 及藍光 (TPB) 發光層得到白光，但使用單一主發光體 (PVK) 所得到白光效率 EQE 在 100 nits 下只有 2%，其原因是在於紅光的效率太低，解決方法是使用 Rubrene 當作發光輔助摻雜物 (Emitter assist dopant)，將紅光效率提高 (圖 1-13)。而重新得到白光的 EQE 提高到 4%，CIEx,y 色座標為(0.33, 0.33)。

[49]

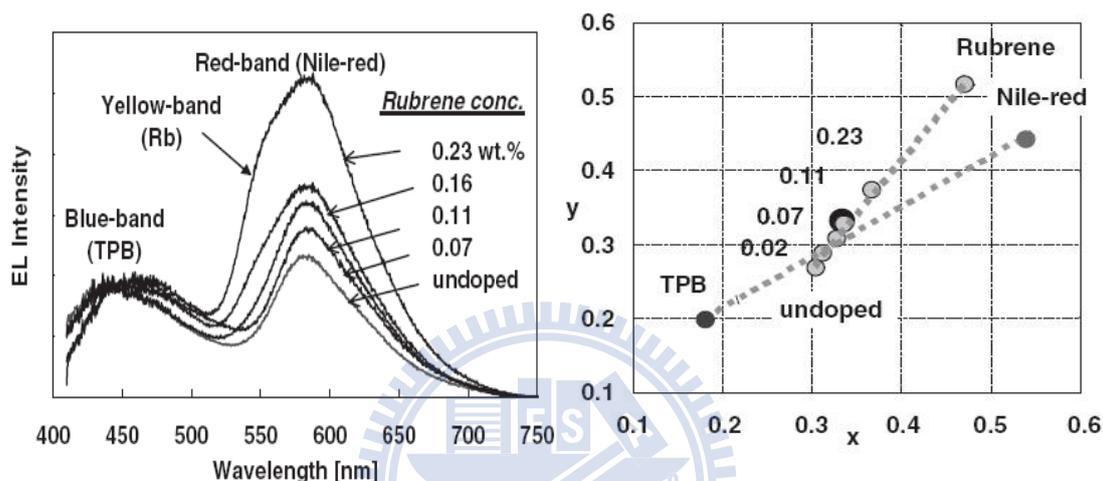


圖 1-13 摻入不同濃度的輔助摻雜物 Rubrene 來提升白光效率

以塑膠為基板的 OLED 元件有下列優點，重量輕、耐久、可適應不同使用情況、可以使用低成本的 Roll-to-roll(R2R)製造技術。ITO/PET 基板使用在 LCD 已有很長的一段時間，由於取得容易，最常被當做可撓曲式有機電激發光元件的基板。在 1992 年時，Gustafsson 等人首次發表可撓曲式高分子電激發光元件時，即使用此基板。1997 年時，Gu 等人製作的可撓曲式小分子有機電激發光元件同樣使用 PET 基板。Noda 等人在 2003 年發表了以 R2R 製程製作 ITO/PET[50]，其設備如圖 1-14，這種製作方式可以大量生產 ITO/PET 基板，降低成本。

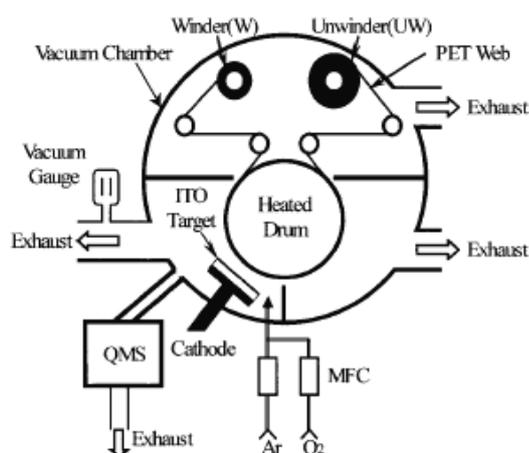


圖1-14 捲軸式濺鍍設備

PES 基板的 $T_g > 200^\circ\text{C}$ ，比 PET 基板的 150°C 還高，可以承受較高的製程溫度，在基板上濺鍍 ITO 或其他水氧阻絕層時，基板較不易受熱變形而產生不良的影響，因此適合拿來當做可撓曲式有機電激發光元件的基板。Park 等人在 2001 年發表以射頻磁控濺鍍的方式在 $180\ \mu\text{m}$ 的 PES 基板上濺鍍 $100\ \text{nm}$ 的 ITO 薄膜[51]，藉由減少基板在製作時的張力及熱膨脹，可以在 PES 基板上得到沒有裂痕的 ITO 薄膜。

DuPont display 的 Innocenzo 等人在 SID 2003 發表了可應用在可撓曲式顯示器的 PEN 塑膠基板相關研究[52]。此篇文獻中的 PEN 在加入具有平滑作用的塗佈層之後，最大的突出缺陷不會高於 $0.02\ \mu\text{m}$ ，基板在可見光區的穿透度大於 80%，熱穩定性比 PET 好，非常適合當作可撓曲式顯示器的基板。其他如 PC 基板則透光度較差且撓曲度有限，並不適合拿來當做下發光元件的基板。基於塑膠基板防止水氧穿透的能力不佳，Auch 等人在 2002 年發表超薄玻璃基板 ($50\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$)[53]，在基板上旋轉塗佈一層 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 的環己酮 (Cyclohexanone)，接著在 225°C 烘烤一小時聚合，增加超薄玻璃的撓曲性。表四是這三種可撓曲式基板的比較，可發現以高分子塗佈的超薄玻璃，兼具了撓曲性和抗水氧穿透的優點。在 2004 年美國西雅圖所舉辦的 SID 研討會中，Lee 等人更發表了以紙為基板的 FOLED，他們在紙基板上塗佈一層 Parylene，再鍍上鎳為陽極。但是元件在 $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 的電流密度下，操作電壓為 $19.5\ \text{V}$ ，而亮度才 $342\ \text{cd}/\text{m}^2$ ，效率並不是很好，但也顯示出 OLED 幾乎可以製作在任何基板上[54]。

表四 可撓曲式基板比較圖

	Polymer foils	Thin glass	Ultra thin glass- polymer system	Metal foils
Water & Oxygen permeation	×	○	○	○
Thermal & Chemical stability	×	○	○	○
Mechanical stability	○	×	○	○
Flexibility	○	×	○	○
Weight	○	×	○	×
High temperature display manufacturing process	×	○	×	○

另一個可以使用的基板種類就是金屬基板[55,56,57]，不但具有撓曲性且防止水氣滲透的能力比塑膠佳，最重要的是可以承受較高的製程溫度，典型製作多晶矽 TFT 的溫度約在 300°C 以上，無法製作在塑膠基板上，但金屬基板如不銹鋼(Stainless steel, SS)的熔點在 1400°C 左右，可以容忍的製程溫度高達 900°C。只是由於金屬不透光的特性，只能用來製作上發光元件。2006 年 SID 研討會中，Samsung SDI 和 UDC 即發表了在不銹鋼基板上製作 LTPS-TFT 的主動面板[58]，Samsung SDI 開發出一種表面平整技術可使得不銹鋼基板 RMS 粗糙度從 81.4 nm 降低到 3.3 nm，表五列出近年來在 SS 基板上不同平坦化的方法，可知目前 SS 基板粗糙度可做到 1~2 nm 的水準。

表五 SS 基板不同平坦化的方法

Ref.	Organization	Method	Roughness(nm)	Year
[59]	Seoul National University	Benzocyclobutene (BCB)	1.20±0.40	2007
[60]	Seoul National University	Polymer/Silicon nitride	5.00	2007
[61]	UDC	Organic planarization	1.00	2007
[62]	Hong Kong University	Electrical-chemical polished	1.93	2008
[63]	Arizona State University	PTS-E(Interlayer dielectric)	2.02	2008

而 UDC 的特點在於他們使用了 Vitex Systems 的薄膜封裝技術，但由圖 1-15 可以發現，與被動面板相比，所試製出的主動面板還是有許多缺陷。可撓曲基板主要的問題除了製程溫度外，尺寸安定度與各層間的應力才是關鍵的地方，上述的文獻中鮮少對於此問題進行研究，尤其是主動面板各層不同材料眾多，如果各層間的應力無法消除，基板會產生翹曲，而且在彎折測試後是否會產生薄膜剝離、龜裂等問題都尚待釐清，因此主動可撓曲顯示技術還有許多進步的空間。而在 2008 年 SID 中 N. Yamada 提出利用 Sol-gel 方法塗佈在 SS 基板上，可得到極高的絕緣效果($1 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$)[64]。

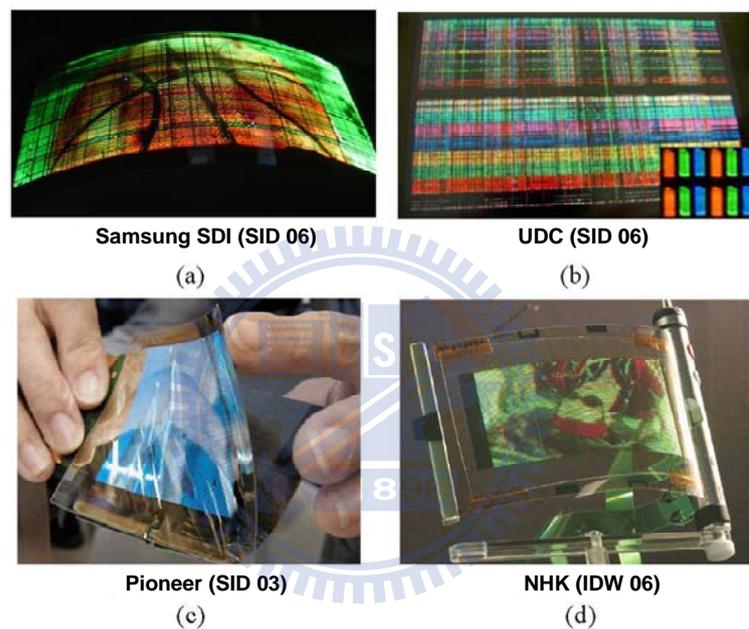


圖1-15 (a) 66 dpi, 5.6英吋 AMOLED (b) 100 dpi, 4英吋 AMOLED (c) 160 (RGB) × 120, 3英吋 PMOLED (d) 128 (RGB) × 72, 5英吋 PMOLED

發展新的基板製程技術 R2R 是為了因應軟性產品時代來臨，其原理是以滾筒在可撓性基材上，以連續性滾壓複製的方式生產大面積的元件(圖 1-16)，GE 在 2008 年 Global Research Center 發表第一個採用 R2R 的連續式量產 OLED 元件的設備所生產的長條形 OLED Lighting，此種量產方式類似列印報紙的製程，具有快速、連續式、大面積、低成本的生產優勢，並與 ECD 和 NIST 合作，共同開發出此一卷對卷量產 OLED Light 的設備，預計在 2010 年可以順利生產出低成本的 OLED Light 產品。(圖 1-17)



圖 1-16 未來 R2R 生產技術



圖 1-17 GE 發表世界第一個 ”R2R” OLED 照明製程設備

貳、研究動機

隨著數位時代的來臨，平面顯示器市場蓬勃發展下，帶動主動式平面液晶顯示器的需求急劇成長，如家用電視、攜帶式資訊產品、筆記型電腦、數位相機等許多的應用如雨後春筍般的出現帶給人們更便利的生活，因此許多新穎的製作技術與薄膜電晶體的相關研究已經備受矚目。

在主動式 OLED(Active Matrix OLEDs)發光元件是由薄膜電晶體(Thin film transistor, TFT)來控制。因此如果光是以下發光的形式放光，光經過基板時勢必會被建立在基板上的 TFT 和金屬線電路所擋住，所以實際發光的面積就會受到限制，縮減可以發光面積所佔的比率也就是所謂的開口率(Aperture ratio)。尤其現今許多公司及研究單位為了改善因畫素間的差異性，所導致的顯示器畫面品質不均勻問題，紛紛提出用電路補償方式的畫素結構，一般其畫素結構內是採 2 顆以上的電晶體來加以改善上述之變異，如果是以下發光的面板結構，則光透過的面積將更小，所造成的問題將更嚴重。但相對於上發光元件而言，光不是經過基板而是從另一邊發光，因此不會受到 TFT 和金屬線的遮擋，所以 TFT 的數量都不是問題。

與傳統 OLED 的效率相比，TOLED 因有微共振腔效應(Microcavity)而擁有更高的效率及色域，而上發光元件的開口率比下發光元件明顯大的多，由於高解析度、高亮度、長壽命的面板將是未來的趨勢，開口率低的下發光系統如果要達到和上發光相同的亮度，勢必要增加流過每個畫素的電流密度，這樣會加速有機材料與面板老化而減短壽命。由於考量到面板壽命這個極為重要的因素，目前世界的主流都是採用開口率大的上發光結構。另外由於 Ag、Al 金屬由於功函數較低於 ITO，並不適合電洞注入至有機層，因此在本文中我們使用 bilayer *p*-dopant 幫助電洞注入，搭配合適的 *n*-dopant layer 及半穿透陰極，提高上發光元件的效率。

目前平面顯示器所使用的基板材料主要以玻璃基材為主，與現有的平面發光或顯示技術比較，在外觀上似乎感覺不到差異，所以並無沒有業界所期望 OLED 能創造的產品差異性，這也導致 OLED 的顯示產品似乎一直都找不到所謂的「Killer

application」，讓別的顯示技術都無法做到的。然而當平面顯示器的基板越作越大時，因本身應力因素，在傳輸運送過程當中，易發生碎裂的問題而提高產品風險與降低良率。是故在發展新世代顯示器時，其重要主軸之一即為使用更輕更薄更耐衝撞力且沒有應力問題的基板材料取代傳統玻璃基材。而由於塑膠基板與金屬薄片可撓性佳，因此成為市場上受矚目的亮眼之星。除了本身材料成本低、不易破碎，易裁切等優勢外，於元件製程部份，可撓曲式基板中最基礎的研究，就是基板端陽極的改善。而可撓曲有機電激發光元件與傳統的玻璃有機電激發光元件的主要差別就在使用的基板不同，所以在可撓曲基板鍍上導電陽極，結果也會不同。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，所以表面粗糙度要小($< 1 \text{ nm}$)且電阻率要低($< 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)，但塑膠材質為並不適合高溫的製程，因此在本文中使用的不鏽鋼金屬薄片當作可撓曲基板以承受更高的溫度，利用簡易單層的平坦絕緣材料解決不鏽鋼金屬粗糙及導電的問題，並製作上發光元件在相同結構下有不輸玻璃基板的效率。



參、實驗方法

3.1 實驗流程圖



3.2 元件材料

3.2.1 蒸鍍材料

- (1) N,N'-diphenyl-N,N'-(2-naphthyl)-4,4'-diamine (NPB)：電洞傳輸材料
- (2) Tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq₃)：電子傳輸及綠光主發光材料
- (3) Tungsten oxide (WO₃)：p 型摻雜材料
- (4) 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)：藍光主發光材料
- (5) 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzopyran

o[6,7,8-ij]quinolizin-1-one (C545T)：綠光客發光體材料

(6) (BUBD-1)：藍光客發光體材料

(7) 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen)：電子傳輸層材料

(8) Lithium fluoride (LiF)：電子注入材料

(9) Cesium carbonate (Cs₂CO₃)：n 型摻雜材料

(10) Dipotassium phthalate (PAK2)：n 型摻雜材料

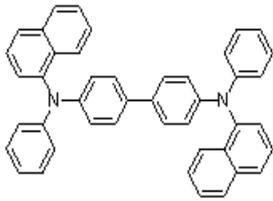
(11) Indium tin oxide (ITO)：濺鍍靶材

(12) Calcium (Ca)：陰極金屬材料

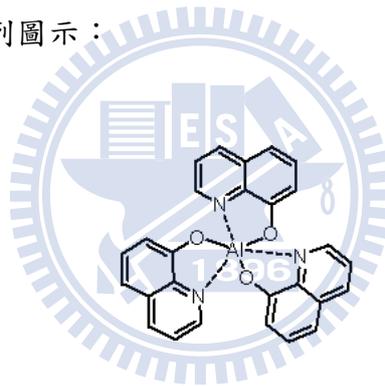
(13) Aluminum (Al)：陽極、陰極金屬

(14) Silver (Ag)：陽極、陰極金屬

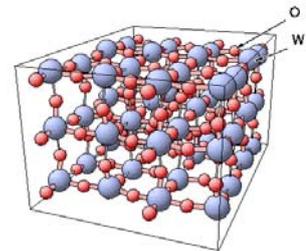
各種材料的分子結構如下列圖示：



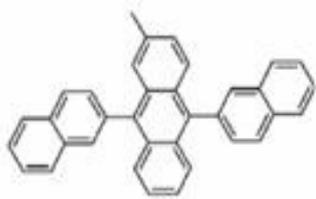
(1) NPB



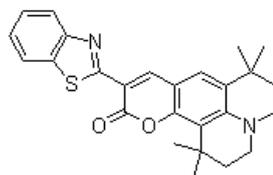
(2) Alq₃



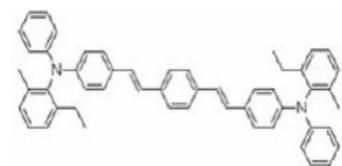
(3) WO₃



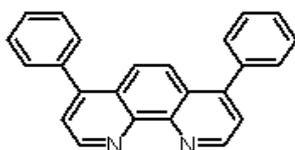
(4) MADN



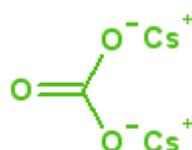
(5) C545T



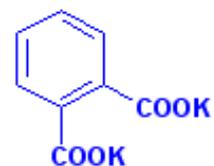
(6) BUBD-1



(7) BPhen



(8) Cs₂CO₃



(9) PAK2

3.2.2 基板

- (1) ITO、Al、Ag 玻璃(AUO 提供)
- (2) PES (購自全化科技)
- (3) Stainless steel foil(工研院提供)

3-2-3 其它耗材

- (1) Tungsten boat (購自偉斯)
- (2) N₂, O₂, Ar (購自洽隆)

3.3 元件製作步驟

3.3.1 ITO 玻璃、SS 基板清洗

ITO 玻璃與 SS 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) 將基板放入丙酮中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water (去離子水) 沖洗
- (2) 將基板放入 Detergent 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water 沖洗
- (3) 將基板放入 DI water 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用異丙醇(IPA)沖洗
- (4) 將基板放入甲醇中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用氮氣吹乾，把清洗完之 ITO 玻璃基板放入烘箱以 110°C 烘乾至少 30 分鐘

3.3.2 PES 基板清洗

- (1) 將 PES 基板放入 IPA 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water 沖洗
- (2) 將 PES 基板放入 Detergent 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water 沖洗

- (3) 將 PES 基板放入 DI water 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 IPA (異丙醇) 沖洗
- (4) 將 PES 基板放入甲醇中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用氮氣吹乾，把清洗完之 ITO 基板放入烘箱以 50°C 烘乾至少 30 分鐘

3.3.3 ITO 玻璃、PES/ITO 前處理

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

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

至此，我們已完成前處理步驟，接著再繼續注入 CHF_3 氣體於電漿處理機中進行電漿聚合反應，此反應會將 $(\text{CF}_x)_n$ 附著在 ITO 基板上作為電洞注入層[65]，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。

3.3.4 PES/Metal、SS/Metal 前處理

在製作上發光元件時，陽極的金屬性質是元件好壞重要的因素之一，我們在清洗過後的 PES 基板鍍上 Al 或 Ag 金屬，其蒸鍍速率為 3~7 Å/s，厚度為 1500 Å，但 SS 基板本身具有高導電性及表面極為粗糙的特性，故在鍍上陽極金屬前必須再做前處理。

SS 表面處理是由陳皇銘老師實驗室完成，經由旋轉塗佈(Spin coating)光阻劑(EOC130B)，便有平坦及絕緣的雙重效果。由於 spin coater 之真空吸力過強，造成基板在旋塗過程中，出現因真空吸力造成基板中央之暫時性形變，以致於表面局部塗佈不均勻之現象發生，而後改採以不鏽鋼基板下方黏貼素玻璃載體，避免直接真空吸附，旋轉塗佈之均勻性即獲得改善。原始未處理之不鏽鋼箔之 AFM 量測結果列於圖 3-1(a)，不鏽鋼箔基板表面有大於 40 nm 之表面粗糙度($R_a=47.3$ nm)及大區域之峰谷形態，研究結果發現經由一次 EOC130B 光阻劑旋轉塗佈處理後，即可有效達成表面平坦處理，達到目標在 $R_a = 0.6$ nm 之表面粗糙度，AFM 量測結果如圖 3-1(b)所示，所得之表面粗糙度在 1nm 左右。不鏽鋼基板經平坦化處理後鍍 Al 圖 3-1(c)(d)之表面非常光亮，其可證明若使用金屬在此基板上，足以當作 TOLED 高反射率的陽極。

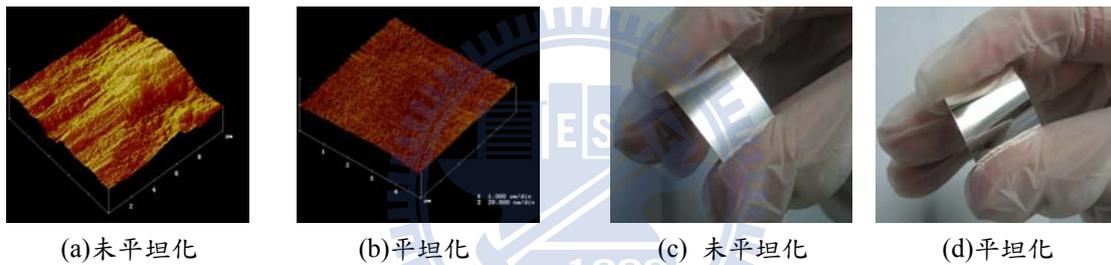


圖 3-1 不鏽鋼基板表面性質

3.3.5 薄膜蒸鍍

我們蒸鍍所有材料都是在真空腔中，當其蒸鍍的真空度壓力範圍為 1×10^{-3} 到 1×10^{-4} Pa，即可開始蒸鍍有機材料。而有機材料加熱方式：電流通過線圈後產生熱，然後再將熱能傳導到坩鍋上，如此一來，蒸鍍速率就不會產生大幅跳動而造成材料的浪費。通常這種坩鍋的造型為長柱型，並在中心挖空以盛裝有機材料。我們之所以會用真空系統主要是因為要避免水氣以及氧氣對有機層的破壞。而此真空系統 (Vacuum coater)如圖3-2所示，並且其裝備的作用如以下的描述。

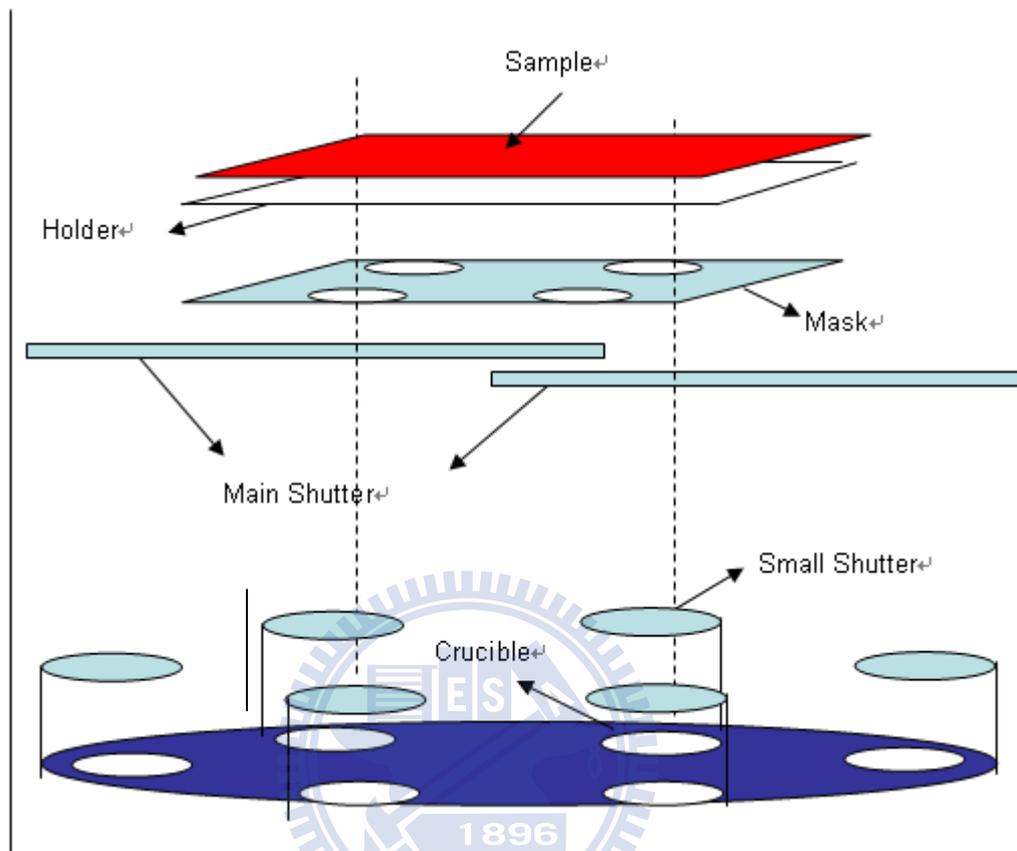


圖3-2 真空腔體的示意圖

- (1) Holder：將實驗的基板放於此，經由儀器的Rotate，可使鍍上的膜平整。
- (2) Thickness/rate monitors：此裝置可以經由晶體振盪器偵測膜厚及鍍率。
- (3) Shutter：當shutter打開時，可以鍍上我們要的有機材料，而當膜厚到我們要的膜厚時，將shutter關閉。
- (4) Crucible：我們放材料在此裝置中，藉由鎢絲線來加熱此裝置，使得裝置中的材料因加熱而蒸鍍在元件上。
- (5) Heater：加熱器有兩種型式:一種是直流加熱器，另一種是交流加熱器。

蒸鍍完有機材料之後，接下來則是蒸鍍陰極(Al、Ca、Ag)。當要開始蒸鍍陰極時，首先要先變換光罩(Shadow Mask)，因為蒸鍍有機材料跟陰極的光罩是不同的，接著開

使用交流電源加熱，直接沉積於基板上，Al 的蒸鍍速率為 3~5 Å/s，厚度為 1500 Å。而在上發光中的半穿透陰極 Ca/Ag 因其厚度極薄，故不可使用太高的鍍率、Ca 鍍率為 0.4 Å/s，厚度 40 Å。Ag 鍍率 1 Å/s，厚度 160 Å。玻璃、玻璃基板與可撓曲基板上的面積為 4 cm×4 cm，每個元件有四個發光點(Pixel)，每個光點的面積為 3 mm×3 mm。(圖 3-3)

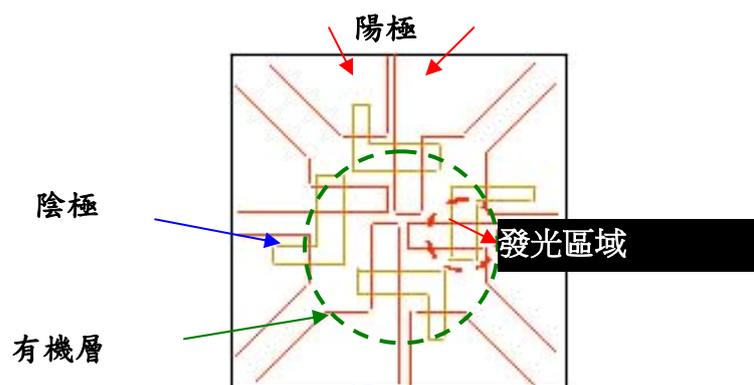


圖3-3 元件發光面積示意圖

3.3.6 元件封裝

OLED 元件在長時間的操作之下，它的效率會因為產生黑點或是內部消光機制而逐漸衰退。至於產生黑點的原因可能是由於高活性的陰極與空氣中的水份發生電解反應所致[66]，或者是水氣滲入有機層中，發生了化學反應而使得材料變質。然而，這一部份卻可以透過更換較穩定的陰極材料或良好的封裝技術來獲得改善。

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

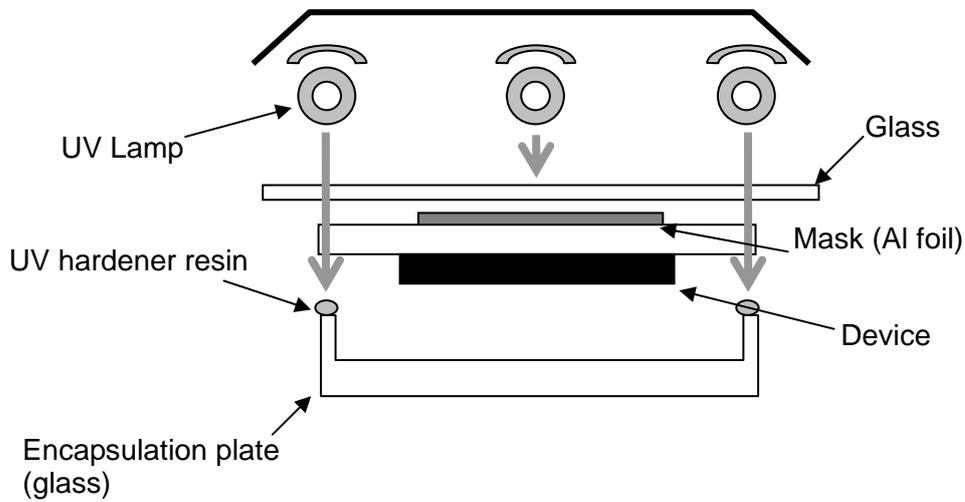


圖 3-4 封裝單元示意圖

3.3.7 元件特性及壽命測試

元件封裝後，在 Lab VIEW 程式控制下，以 Keithley 2400 供給電流，PR-650 量測元件光譜、亮度與色度等性質，並記錄數據。之後，將量測完的元件置入氮氣箱內，以 Photo diode 來偵測元件的光電流而以 Keithley 2400 供給固定的電流以維持同樣的電流密度和亮度，然後在 LabVIEW 程式控制下量測其元件的操作壽命，見圖 3-5。元件的操作壽命或操作半衰期的定義為當發光亮度衰退至起始亮度的 50%所需的時間。

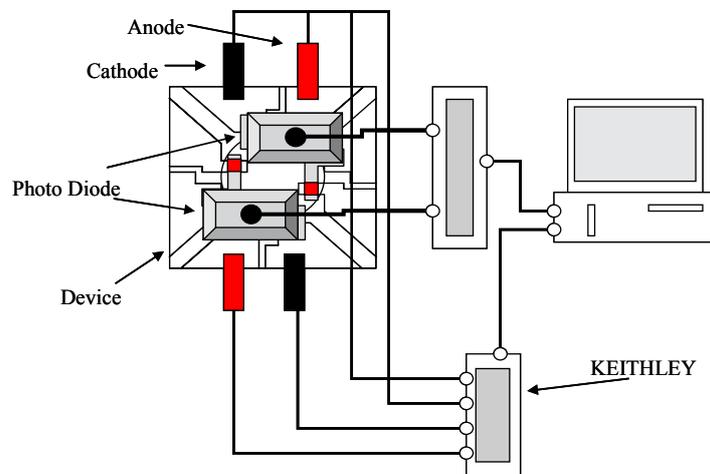


圖 3-5 元件穩定度測試之示意圖

3.4 使用儀器

(1) 日真 SOLCIET OLED 真空薄膜蒸鍍機

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氣阻絕層的製作

(2) 電漿處理器 (Plasma Asher)

在電漿反應器的腔體內有兩平行板，一個連接正極；一個連接負極。導入氣體藉由高壓電於平行板中產生電漿，進行 ITO 基板的前製處理

(3) 分光光度計(Colorimeter, Scan spectra PR-650)

搭配電源供應器，進而測量元件效率、電流密度對電壓特性圖、元件 CIEx,y 座標和發光光譜的量測工具

(4) 元件壽命檢測器

使用直流電系統的電源供應器，其供應電流密度可自行調變，利用 photodiode 偵測元件的光，LabVIEW 程式加以控制和記錄元件衰退情形。

(5) 掃描電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)

高倍率放大觀察元件、薄膜等微細結構或剖面結構

(6) 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

利用探針與樣本間的相互作用力，此一作用力受探針與樣本間距離之影響，由於懸臂樑為彈性體，當作用力變化時，懸臂樑亦隨之彎曲、變形。以低功率雷射光打在懸臂末端上，雷射反射的雷射光角度的變化，感光二極體之電流也隨之不同，藉由量測電流的變化，可推算出懸臂被彎曲或歪斜的程度，經輸入電腦計算，可產生樣品表面三維空間的影像。

(7) 可見光譜儀(Visible spectrometer) Lambda 25

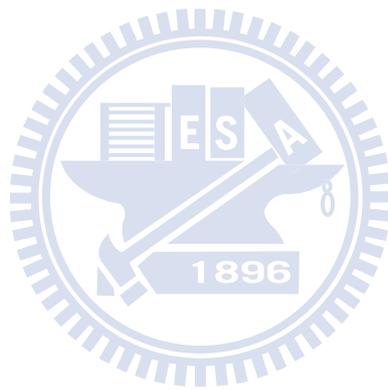
分析樣品的穿透和吸收率

(8) 四點探針(four point probe) NAPSON RT-7

測試半導體、雜質擴散層或離子佈植層的電阻值

(9) 薄膜測厚儀(alpha-step)

薄膜厚度，表面圖形量測



肆、結果與討論

4.1 透明導電薄膜

最常被當做陽極導電體的金屬氧化物是氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)，ITO 的功函數是在 4.5 eV-5.1 eV 左右[67]，它是相當穩定，導電($1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)而且透光(~90%)的材料，因此非常適合用來作為陽極的導電材料，所以在 OLED 或是其他的電子元件中被廣泛地使用[68]。ITO 薄膜的製作方式，一般用的是濺鍍(Sputter)[69,70]方式。ITO 靶材的組成為 In_2O_3 摻雜 10%的 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，因此提高了載子濃度，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，而造成薄膜的電阻率升高[71,72]。

為了濺鍍出良好的 ITO 導電薄膜，我們使用射頻 (Radio frequency, RF) 濺鍍法成膜，靶材與基板距離 15.5 cm，背景壓力低於 1×10^{-4} Pa，機台隨著功率瓦數增加，沉積速率和基板溫度也跟著上升，故我們研究 ITO 薄膜的特性時，將此功率定為 300 W，我們定氬氣(Argon, Ar)流量為 27 sccm，此時腔體內壓力為 0.54 Pa，每次濺鍍前先空打半小時，是為了清潔腔體及靶材，接著決定出射頻濺鍍機台的功率、時間和厚度的關係，基板濺鍍時並無加熱，過程中所觀察到的基板溫度都低於 50°C ，且為了使其實驗數據有比較性，我們先比較各個不同厚度的 ITO 薄膜性質，再製作元件於 PES 基板，並與玻璃/ITO 元件性質做對照。

在功率 300 W，Ar 流量為 27 sccm 下，所得到的 RF 濺鍍時間與成膜速率關係如圖 4-1 所示，可發現其圖形約為一條正比的斜直線，經由線性回歸計算出 ITO 厚度為 130 nm、150 nm、200 nm 濺鍍時間需各花 607 s、701 s、936 s，而穿透率則是由可見光譜儀得到(圖 4-2)，其他薄膜性質經由 AFM、可見光譜儀、四點探針、 α -step、霍爾效應量測得出(表六)，

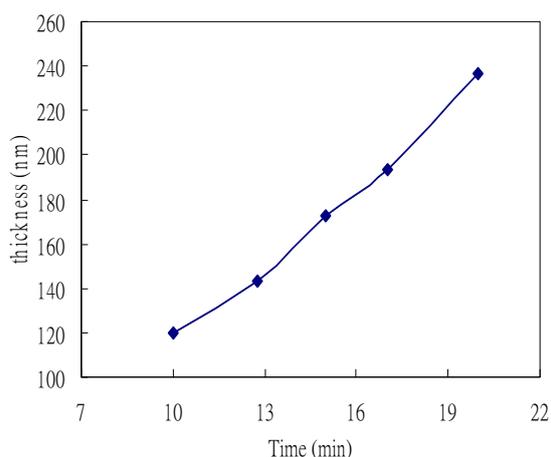


圖4-1 濺鍍時間與成膜速率關係圖

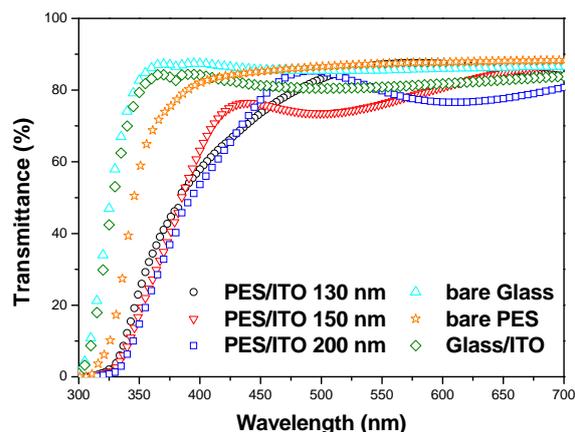


圖4-2 不同厚度ITO之穿透率

表六 不同厚度ITO薄膜性質

Thickness (nm)	Resistivity ($\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	Mobility (cm^2/Vsec)	Concentration ($10^{21}/\text{cm}^3$)	Roughness (nm)	Transmittance(%) ($\lambda = 550 \text{ nm}$)
130	5.8	184	0.06	1.19	80
150	5.7	22.2	0.5	1.49	87
200	5.3	1.7	7	1.10	76

電阻率(Resistivity, ρ)可由公式 $\rho = 2\pi s(V/I)$ 得到，此式為理想的量測狀態，必須要再考慮修正係數 (Correct factor, F)，修正係數包含樣品的邊緣效應、厚度效應、探針位置效應，故此式修正為 $\rho = 2\pi s(V/I)F$ ，而當樣品薄膜厚度 t 小於探針的間距 s 時，修正係數 $F = \frac{t/s}{2\ln(2)}$ ，將 F 代入上式得 $\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \left(\frac{V}{I} \right) = 4.532t \left(\frac{V}{I} \right) = R_s \times t$ 得到，其中 R_s 為薄膜片電阻， t 為薄膜厚度，不同厚度的ITO薄膜在可見光區穿透率如圖4-2，在波長550 nm時厚度200 nm的ITO薄膜穿透率是76%，其載子濃度高，而電阻率比其它厚度的ITO膜薄低 ($5.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)，並且薄膜的方均根(Root mean square, RMS)粗糙度在面積 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ (如表五所示)為1.1 nm，已達到我們預設1 nm左右的要求。選此厚度當作元件陽極，製作下發光綠光元件於PES基板上，元件蒸鍍時有機層和陽極、陰極時都是在腔體內移動，並無另外破真空，其結構為Flexible device A(FD-A)：PES/ITO (200 nm)/ $\text{O}_2/\text{CF}_x/\text{NPB}$ (60 nm)/ $\text{Alq}_3:\text{C545T}$ (1%, 37.5 nm)/ Alq_3 (37.5 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm)並與相同結構的玻璃元件Device B(D-B)比較。

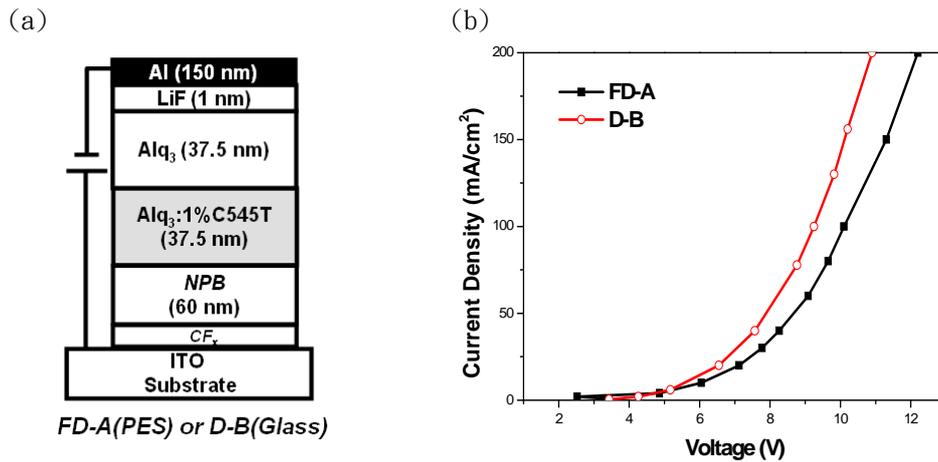


圖4-3 (a)元件結構圖 (b)元件FD-A與D-B J-V曲線

表七 20 mA/cm²下FD-A、D-B元件性質

	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Luminance (cd/m ²)	Pow. Eff. (lm/W)	E.Q.E. (%)
FD-A	7.1	15.4	3081	6.8	4.1
D-B	6.6	13.8	2755	6.6	3.7

由圖4-3可看出我們自行濺鍍ITO在PES基板上的綠光元件電壓還是比玻璃ITO高，但發光效率和功率效率比玻璃好(表七)，接著我們將ITO濺鍍於SS基板上，一開始我們想利用SS基板表面當作反射上發光元件的反射層，但發現SS本身的粗糙度不好，造成反射率不佳，上了光阻(Photoresist, PR)平坦層反射率也是沒有起色，且濺鍍ITO時可能會影響到光阻平坦層的結構，使得反射率更差(4-4(a))，由圖4-4(b)可看出SS/PR/ITO反射率在可見光區太低都只有35%以下，故考慮利用熱蒸鍍的方式將金屬鍍在基板當作反射層，若使用金屬來當基板的陽極，功函數和電性將與ITO薄膜不同，我們將會比較不同的電洞注入層、電子注入層、半穿透陰極及覆蓋層，以達到高效率的上發光元件。

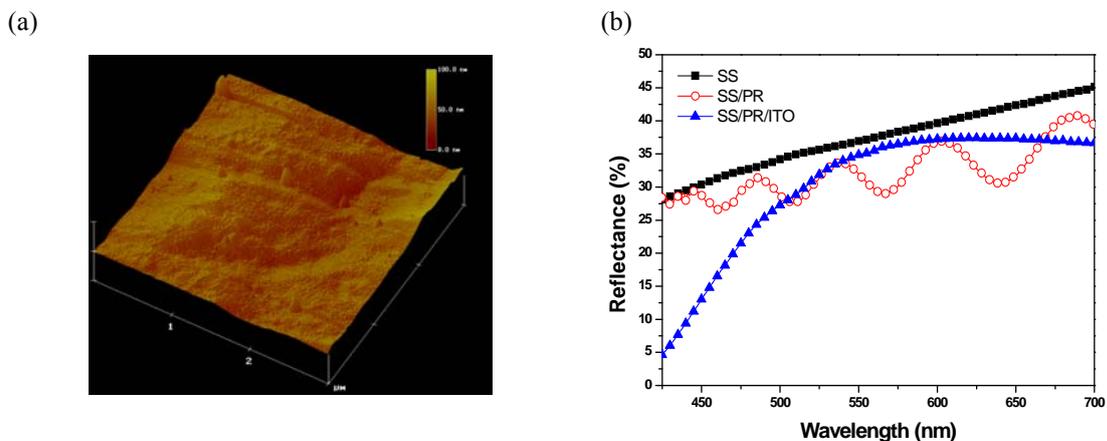
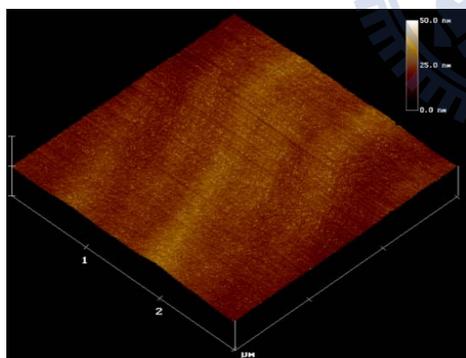


圖4-4 (a)SS/PR/ITO的AFM圖(RMS = 8.8 nm) (b)SS基板反射率

4.2 陽極金屬

傳統 OLED 的陽極通常都是由高功函數的材料所組成的，而在上發光元件中，功函數和反射率是選擇何種材料當作陽極的重要因素。因上發光元件的效率往往由陽極的反射率來決定。在此我們選擇使用 Ag 和 Al 當作上發光的陽極，Ag 和 Al 在可見光區的反射率都高達 90% 以上。且由於塑膠基板的阻隔水氧的能力差，若將 ITO 替換成金屬當作陽極，可減緩從塑膠基板端滲透到有機層的水氧，此外由光學性質來比較，當基板為 SS 時，光線還需經過 ITO 薄膜及 PR 到 SS 基板表面，其間就會多了 ITO 薄膜和 PR 層造成的光學損耗，但若在 SS/PR 上方鍍金屬當作反射層，光線到達金屬表面便反射回去，因而減少了其間的損耗，另外基板本身平整度的好壞也會影響到反射率，圖 4-5 為 SS/PR 的 AFM 圖，可看出 SS 表面藉由塗佈平坦層已達到粗糙度 RMS 為 1.7 nm，再鍍上 Ag，RMS 增加為 3.7 nm。而圖 4-6 為 Ag 在 SS/PR 基板上的 SEM 圖，圖 4-7 可知長在 Ag 反射率比 SS/PR/ITO 基板上的高。

(a)



(b)

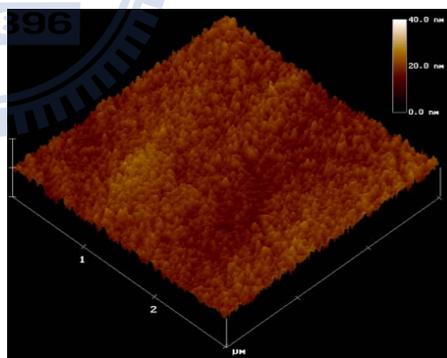


圖 4-5 (a)SS/PR 的 AFM 圖 (b) SS/PR/Ag 的 AFM 圖

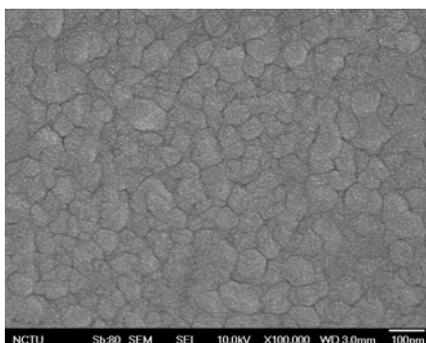


圖 4-6 SS/PR/Ag 的 SEM 圖

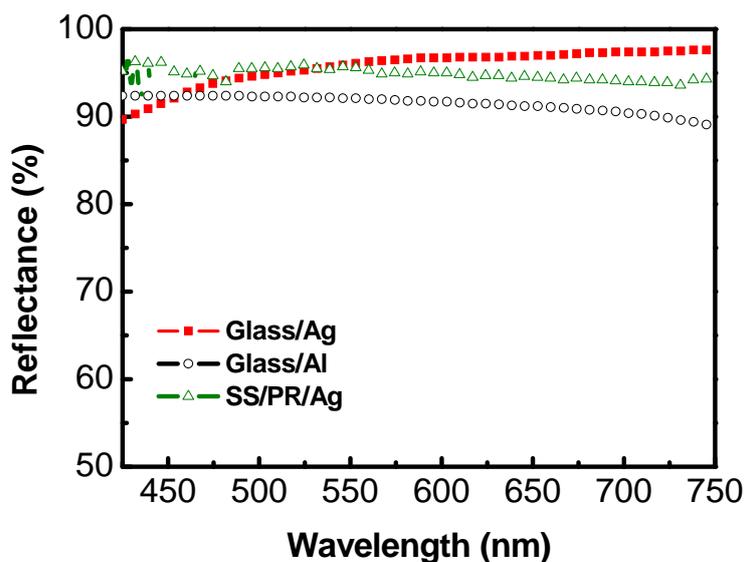


圖 4-7 SS/PR/Ag 與玻璃/Metal 的反射率

4.3 電洞注入層

雖然 Ag、Al 的反射率都達 90% 以上，但是功函數與 ITO 相比稍低，因此通常需
要搭配合適功函數的材料，有些研究是將高功函數的 ITO 濺鍍在陽極金屬上，或者用
合適的電洞注入材料，可以使操作電壓降低或增加電洞注入電流。[73]

除了利用能階的匹配外，將電洞傳輸層摻雜氧化劑如 WO_3 ，可以造成 *p* 型摻雜效
果，此 *p* 型摻雜層可以當作有效的電洞注入層，在電洞傳輸層形成自由電洞，因而增
加電洞傳輸層的導電度[74]。而且摻雜會使得能帶彎曲(Band bending)，如圖 4-8，使得
電洞有機會以穿隧(Tunneling)的方式注入，造成近似歐姆接觸[75]。

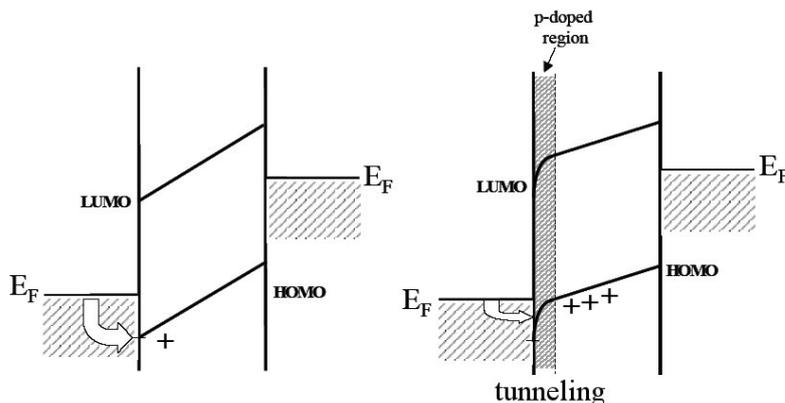


圖4-8 *p*型摻雜層與電極間的能階示意圖

另一種幫助電洞注入的方法，是於陽極上蒸鍍一層非常薄（0.5~數個 nm）的絕緣物質，文獻中亦稱作緩衝層(Buffer layer)，如 SiO_2 [76]、 CF_x [77]、Teflon[78]、 SiO_xN_y [79]、LiF[80]等，皆可以改進電洞注入效率降低驅動電壓，但這些緩衝層均有一個最佳厚度，超過此一最佳厚度後，驅動電壓反而會上升。通常要增加電洞注入電流即增加亮度強度必須在緩衝層小於 1 nm[81]，但是電壓並沒有大幅度的降低[82]，2002~2004 年 CuO_x 和 NiO 被成功地應用在 HIL[83(a-d)]，其操作電壓降約 3-4 V 及功率效率增加，但由於 CuO_x 的最佳厚度為 5 nm[84]，光學穿透率並沒有很高，導致很難去了解其元件光學性質[76(a)]，而 WO_3 在可見光區本身具有很高的穿透度和高功函數，J. Li 等人研究 WO_3 在可見區其穿透率的量測，圖 4-9(a)發現當 WO_3 鍍 1 nm 與 5 nm 其穿透率並無很大的變化，即使厚度到了 50 nm，其穿透率大約在 70%左右。圖 4-9(b)為經過 450°C 退火 1 小時後的穿透率量測結果[85]。故在本論文中將使用單層 WO_3 和 NPB 摻雜 WO_3 當作電洞注入層，當作我們雙層 HIL 的材料。

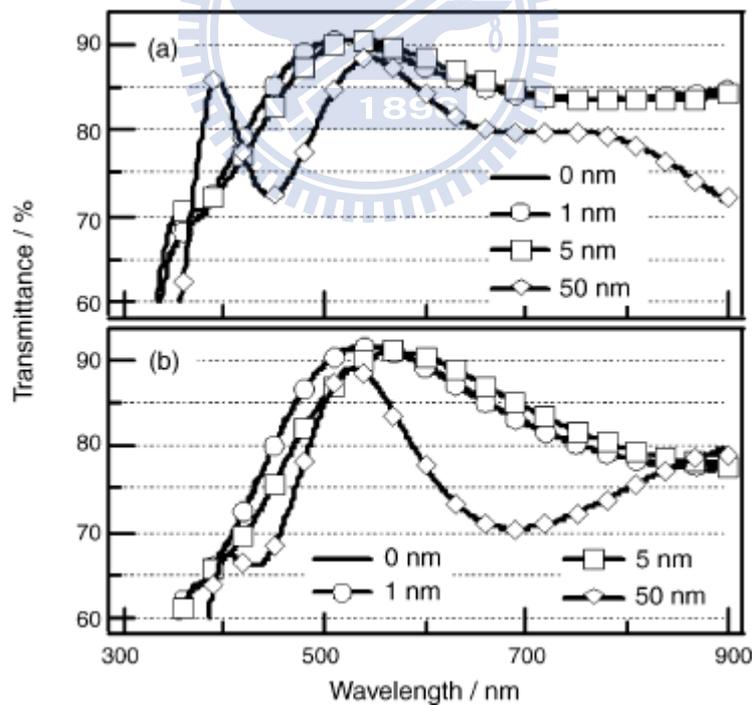


圖 4-9 不同厚度 WO_3 穿透率(a)無退火(b)退火後

2006 年 Hsieh 發現隨著 WO_3 的摻雜濃度增加，其在 NPB 的電阻值會降低，並且使 NPB 在無外加偏壓下材料本身的自由載子濃度變高，由這結果我們可以知道，將

WO₃ 摻雜入 NPB 中確實會降低電阻並使 NPB 變成 p-type 的電洞傳輸層。[86]。

一個元件的電性是跟許多因素有關，如電子/電洞的注入/傳輸、有機-有機的介面、金屬-有機的介面等，並不是單純地只有電洞注入的影響，為了證明加入 HIL 的確有用，我們在 Ag 和 Al 陽極金屬上製作 Hole-only 元件比較其電性，結構為 Metal(Ag or Al)/HIL/NPB(80 nm)/Ca(4 nm)/Ag(16 nm)。圖 4-10 分別為 Ag 和 Al 的 hole-only 元件電壓-電流密度圖，可看出在 Ag 上使用 NPB:50%WO₃ 其效果較好，而在 Al 上則是 NPB:33%WO₃ 好，同時我們有另一種想法就是利用雙層 HIL，其構想來自於金屬表面的不平整，易造成元件的不穩定，我們選擇使用單層 WO₃ 搭配 HIL 作為雙層電洞注入層，不僅可以增加電洞注入，也可達到更好的元件效率。

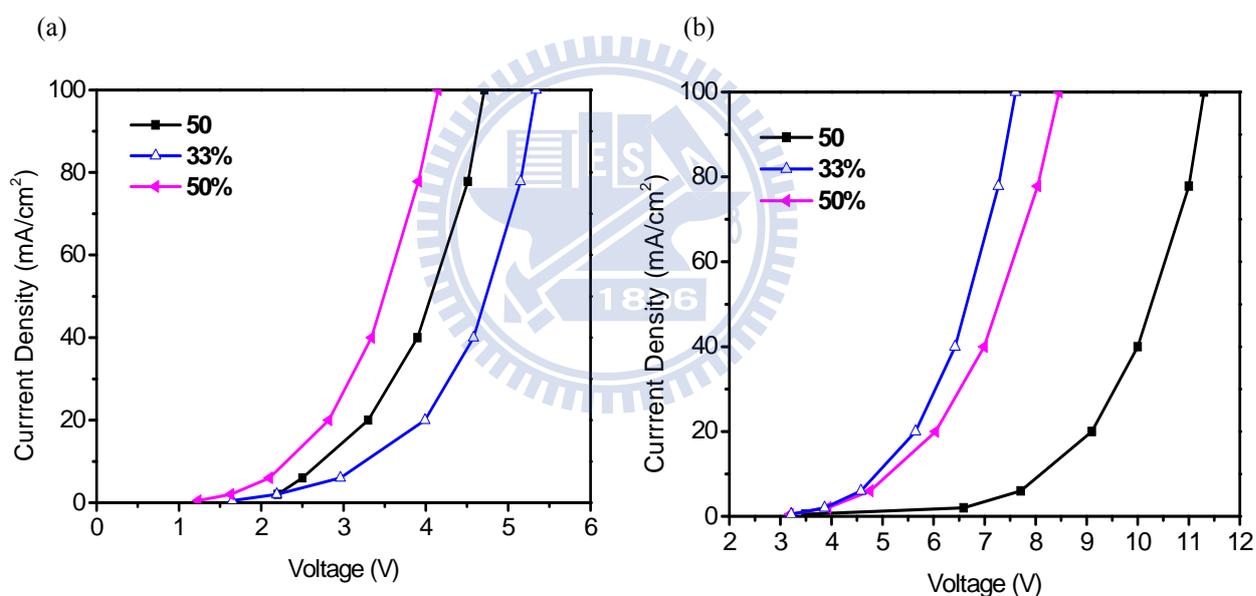


圖 4-10 不同電洞注入層的 J-V 特性在(a) Ag (b)Al 陽極金屬上

由 J. Li 等人可以得知 WO₃ 厚度在 1~5 nm 下並不會對陽極的反射率有太大的影響，為了解其雙層 HIL 的性質，我們製作了 hole-only 元件比較雙層 HIL 和單層 HIL 的電性，其結構為 Al/ WO₃(5 nm)/HIL(10 nm)/NPB(80 nm)/Ca(4 nm)/Ag(16 nm)，HIL 為 NPB:33%WO₃。如圖 4-11(a)得知使用雙層 HIL 可使電洞注入效果更好，於此，我們考慮 WO₃ 擺放的位置，有兩種可能，一種是 WO₃/HIL，另一則是 HIL/WO₃，同樣地我們製作 hole-only 元件比較電性，發現 WO₃ 放置在 HIL 前的操作電壓較小(圖 4-11(b))，其原因可由能階圖來解釋。圖 4-12(a)是將 WO₃ 放置在金屬與 HIL 的第一種

雙層 HIL，由於 WO_3 功函數為 5.7 eV[87]，在陽極金屬與 WO_3 介面處會發生電荷轉移，使得近介面處之能帶發光彎曲，此種情形下，電洞注入 p-type 所需克服的電位障非常小，而從圖 4-12(b)由於電洞注入時會受到高功函數的 WO_3 阻擋，使得電壓增加。

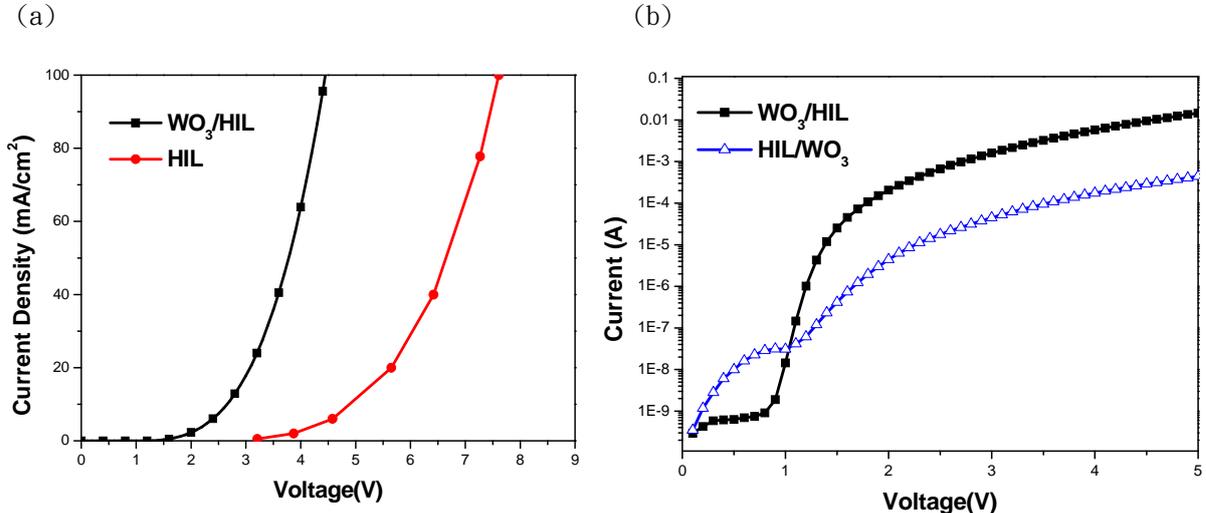


圖 4-11 J-V 曲線特性(a) WO_3/HIL vs. HIL(b) WO_3/HIL vs. HIL/ WO_3

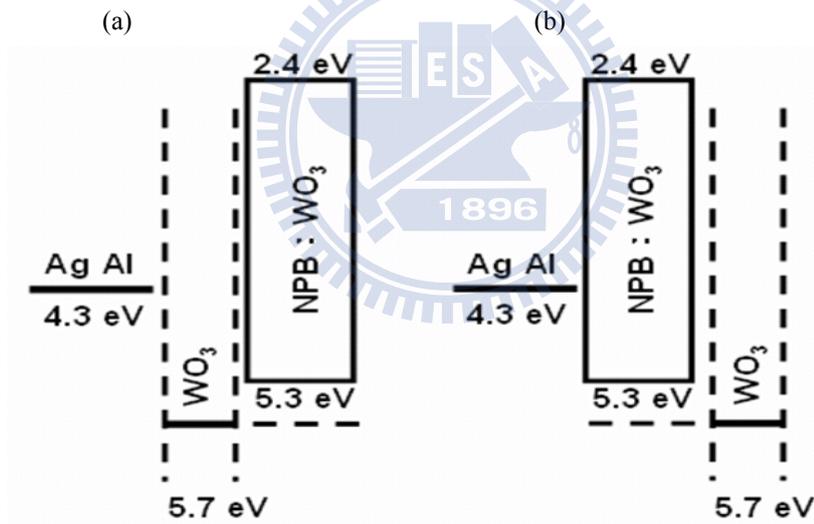


圖 4-12 不同位置的雙層 HIL(a) WO_3/HIL (b) HIL/ WO_3

4.4 電子注入層

電子注入層(Electron injection layer, EIL)顧名思義就是幫助電子從陰極注入有機層，電子注入材料發展至今，種類非常多樣性，包括鹼金屬化合物如氧化鋰(Li_2O)、氧化鋰硼(LiBO_2)、矽氧化鉀(K_2SiO_3)或碳酸鈉(Cs_2CO_3)，藉由最佳化厚度 0.3–1.0 nm，製成的元件能有效的降低驅動電壓及提升元件效率[88]，且相較於熱蒸鍍的 LiAl 合金

元件效能再現性更佳，這是因為在蒸鍍時鹼金屬化合物蒸鍍厚度較容易控制，此外不同的鹼金屬醋酸鹽類(CH_3COOM ; 其中 $\text{M}=\text{Li}\cdot\text{Na}\cdot\text{K}\cdot\text{Rb}$ 或 Cs)也具有相似的效果[89]。研究指出熱蒸鍍時，這些醋酸鹽類會裂解並釋出金屬[90]。

如同先前介紹過的 p 型摻雜層可以在陽極界面造成近似歐姆接觸，在陰極則可以使用 n 型摻雜層來降低注入能障，並可以增加有機層的導電度， n 型摻雜主要的摻雜物為鹼金屬如 Li 或 Cs ，但 Li 或 Cs 容易擴散，研究指出 Li 在 CuPc 和 Alq_3 中的擴散距離，分別可以達到 70 ± 10 nm 和 30 ± 10 nm[91]，如果擴散至發光層將會形成發光的淬熄。而且 Li 或 Cs 反應性高，需要特殊的裝料與蒸鍍設備，因此許多研究者試圖尋找替代品，如鹼金屬醋酸鹽，因為熱蒸鍍時會裂解並釋出金屬，因此共蒸鍍後亦會產生 n 型摻雜效果[92]。2004 年，日商 Canon 公司發表以碳酸銫(Cs_2CO_3)作為摻雜物[93]，結果顯示即使是使用 ITO 當作陰極，也擁有良好的電子注入能力。近來許多製程溫度較低的 n 型摻雜物被發現，如 Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)[94]和 Pyronin B (PyB)[95]都表現出良好的導電率及電子注入效果，本實驗室 M. H. Ho 等人在 2008 年 APL 所發表的利用 Dipotassium phthalate(PAK2) 摻雜 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen)[96]，其與 Cs_2CO_3 相比擁有較低的鍍膜溫度 (330°C)，故我們比較這兩種的電洞注入層，使用 Electron-only 元件，其結構為 $\text{Al}/\text{Alq}_3(80\text{ nm})/\text{EIL}(10\text{ nm})/\text{Ca}(4\text{ nm})/\text{Ag}(16\text{ nm})$ ，圖 4-13EIL 分別為 BPhen:5% Cs_2CO_3 、BPhen:10% Cs_2CO_3 ，BPhen:5% PAK2，BPhen:10% PAK2，發現電洞注入效果最好的為 BPhen:5% Cs_2CO_3 ，其次是 BPhen:10% Cs_2CO_3 ，但 Cs_2CO_3 濃度不宜過高而影響到元件穩定性，故我們將採用 BPhen:5% Cs_2CO_3 及 BPhen:5% PAK2 當作上發光元件的 EIL。

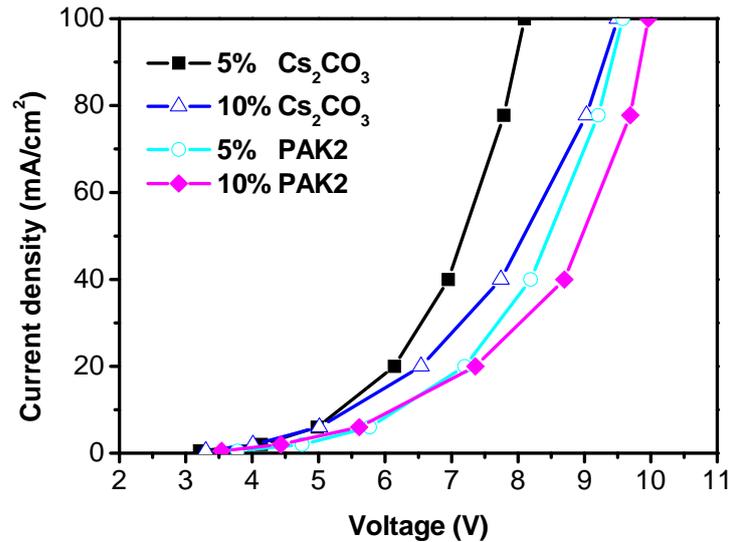


圖 4-13 不同 EIL 的 J - V 曲線特性

4.5 雙層半穿透陰極和陰極覆蓋層

我們首先想要了解單層 Ag 厚度與表面微結構特性的關係，故在矽晶體基板上鍍了 4 nm、8 nm、16 nm 的單層 Ag 薄膜，用 15 萬倍的 SEM 觀察表面，(如圖 4-14)發現在 4 nm 時 Ag 薄膜有類似米粒狀的分散開來，當厚度增加至 8 nm，米粒狀的顆粒逐漸連接起來，形成類似一座座的小島，而到了 16 nm 時，Ag 才形成整片的薄膜，這種形成的方式導致在厚度為 16 nm 前 Ag 的粗糙度都較大，穿透度低且導電性差[97]，另外為了克服低功函數金屬(如 Ca)具有高度化學活性的問題，我們選厚度 16 nm 的 Ag 金屬，搭配 Ca 金屬作為 TOLED 的陰極，並固定此 Ag 半穿透陰極厚度，探討 Ca(x nm)/Ag(16 nm)厚度的變化對反射、穿透率的影響。

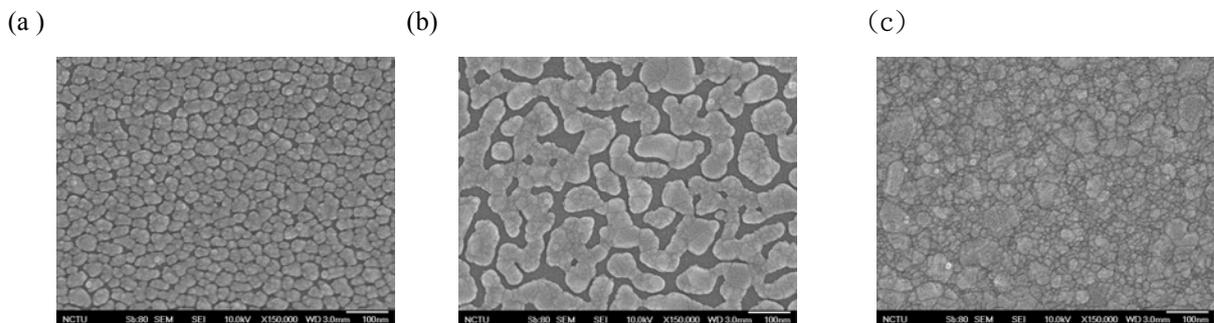


圖 4-14 Ag 厚度為(a)4 nm(b)8 nm(c)16 nm 下 SEM Top-view 圖

我們在將 Ca(x nm)鍍在玻璃基板上，其 Ca 的厚度為 0 nm、2 nm、4 nm，並隨後鍍上 Ag(16 nm)使 Ca 不易被氧化成 CaO 及增加導電度，用可見光譜儀量測反射及穿

透率，從圖可觀察到當厚度改變時反射率、穿透率都有些微的變動，Lee 在 2007 年說明此因有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的成分在 Ca/Ag 之間，因而導致穿透度的上升而反射率下降[98]。此說法在圖 4-15 也可映證。我們選擇 Ca 厚度為 4 nm 與 $\text{Ag}(16 \text{ nm})$ 當作 TOLED 的半穿透陰極，功函數(2.8 eV)匹配 n-type 有機層的 LUMO，使電子更容易地注入且能夠產生微共振腔效應使元件效率提高。

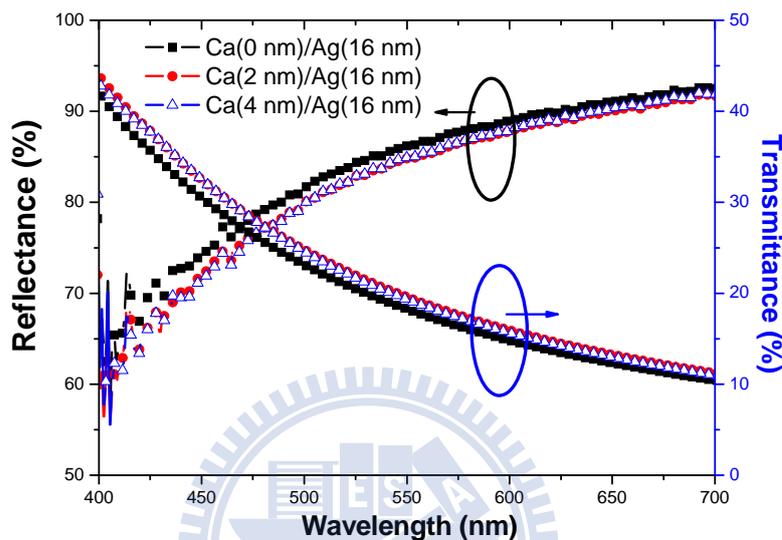


圖 4-15 $\text{Ca}(x \text{ nm})/\text{Ag}(16 \text{ nm})$ 的穿透率

另外在使用適當厚度且折射率相配的材料作為覆蓋層時，發現可以改變元件的光學性質，並提升元件出光的效率，卻不影響元件的電性。圖 4-16 為 $\text{Ca}(4 \text{ nm})/\text{Ag}(16 \text{ nm})/\text{NPB}(y \text{ nm})$ 的穿透率，我們固定前面的半穿透陰極，NPB 從 0 nm、40 nm、80 nm 和 120 nm 覆蓋在上面，發現當 NPB 為 80 nm 時，其穿透率在可見光區大約維持 25%，用於 TOLED 時的確有增加發光的效率，這是因為在穿透度較低的時候，微共振腔效應的影響更大。因此單純認為提高陰極穿透度可以避開光干涉的問題，在這些多層金屬電極系統中，真正的光學模型可能還是值得深思的。

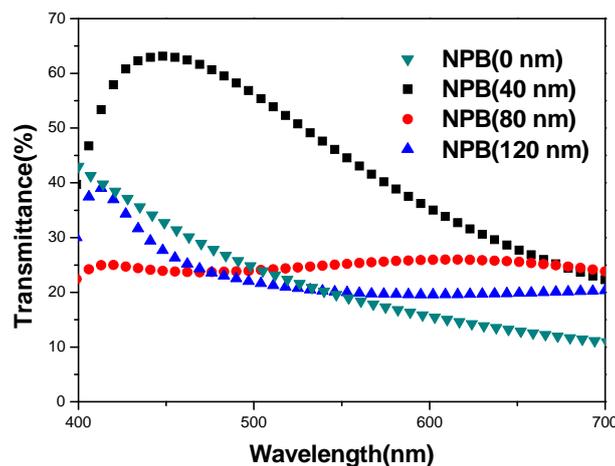


圖 4-16 覆蓋層厚度與穿透率關係

4.6 不同元件比較

TOLED 與 BOLED 相比，可以提升正向出光效率，達到更高的色純度，我們以傳統的下發光 C545T 綠光元件當作出發點，改進成簡易的上發元件並比較其性質。D-B：Glass/ITO/ O₂/CF_x/NPB (60 nm)/Alq₃:C545T (1%, 37.5 nm)/Alq₃ (37.5 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm) 和 D-C：Glass/Ag/ CF_x/NPB (40 nm)/Alq₃:C545T (1%, 30 nm)/Alq₃ (20 nm)/Alq₃:2%Cs₂CO₃ (10 nm)/Ca(4 nm)/Ag (20 nm)。圖 4-17 為 D-B 和 D-C 的 *J-V-L* 曲線，可看出在 D-C 元件時電壓比 D-B 高，原因是 ITO 的功函數(5.1 eV)比 Ag(4.3 eV)較高，電洞容易注入至有機層在發光層與電子結合，圖 4-18 為在 20 mA/cm² 發光頻譜圖，D-C 元件的最高強度比 D-B 高約兩倍，其原因即是微共振腔效應，但 C545T 理想的峰值是在 524 nm，而我們的 D-C 元件的波峰在 548 nm，且光色並沒有達到高色純度，表示我們還沒調到綠光最佳的共振腔長度，電壓也沒有降低，因此我們將導入 *p* 和 *n* 注入層結構，搭配最佳的微共振腔長，同時比較不同基板的特性。

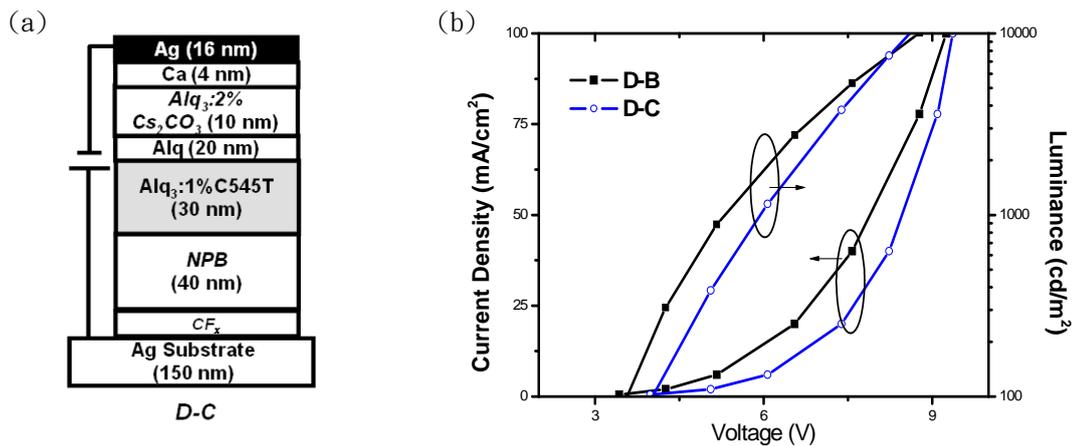


圖 4-17 (a)D-C 元件結構圖 (b)元件 D-B 與 D-C J - V 曲線

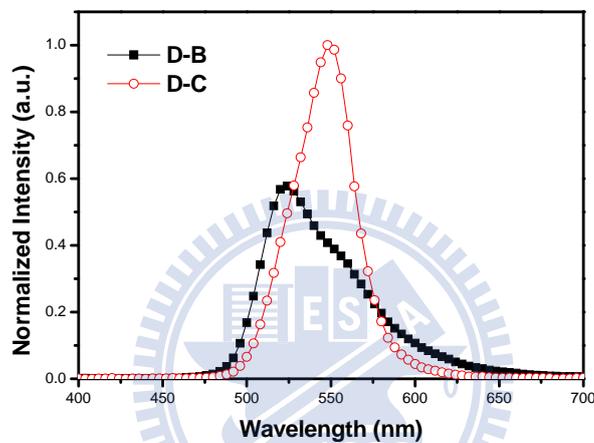


圖 4-18 D-B、D-C 元件頻譜圖

表八 20 mA/cm² 下 D-B、D-C 元件性質

	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Pow. Eff. (lm/W)	Peak (nm)	CIE _{x,y}	FWHM (nm)
D-B	6.6	13.8	6.6	524	(0.31, 0.64)	60
D-C	7.4	19.0	8.1	548	(0.31, 0.67)	40

藉由 p 摻雜材料(WO_3)和 n 摻雜材料(PAK2)，搭配覆蓋層 NPB(80 nm)，我們最佳化其結構得到 D-D：Glass/Ag(150 nm)/ WO_3 (5 nm)/NPB:50 % WO_3 (10 nm)/NPB (20 nm)/Alq₃: 1%C545T (30 nm) (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/BPhen:5% PAK2 (10 nm)/Ca (4 nm)/Ag (16 nm)/NPB (80 nm)，並比較雙層 p 摻雜中單層的 WO_3 擺放的位置不同是否會影響到元件電性和發光光色，結構為 D-E：Glass/Ag(150 nm)/ NPB:50% WO_3 (10 nm)/ WO_3 (5 nm)/NPB (20 nm)/Alq₃: 1%C545T (30 nm) (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/BPhen:5% PAK2 (10 nm)/Ca (4 nm)/Ag (16 nm)/NPB (80 nm)，表九列出了兩個元件的性質，其在光色上

面並沒有太大的改變，而是在電壓及效率上 D-E 比 D-D 差，從能階匹配性來想，因 WO_3 功函數為 5.7 eV[79]，從 Ag/NPB/NPB:WO₃ 傳遞電洞較為容易，D-E 的電洞注入並不像 D-D 那麼順利，反而會有一些阻礙(圖 4-12)，因而造成圖 4-19 J-V 曲線的形式。

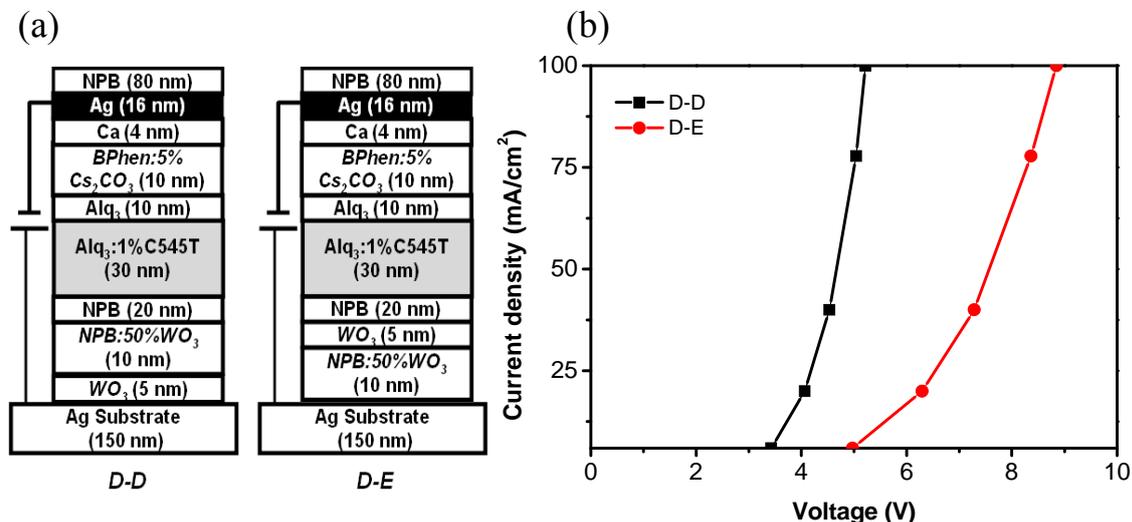


圖 4-19 (a)D-D、D-E 元件結構圖 (b)元件 D-D 與 D-E J-V 曲線

表九 20 mA/cm² 下 D-D、D-E 元件性質

	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Pow. Eff. (lm/W)	Peak (nm)	CIE _{x,y}	FWHM (nm)
D-D	4.1	29.6	22.9	532	(0.252, 0.703)	40
D-E	6.3	24.7	12.3	532	(0.258, 0.695)	44

而與 D-D 相同的 TOLED 結構，只是我們變換基板為 D-F(Glass/Al)、FD-G(SS/PR/Ag)、FD-H(PES/Ag)和穿透式元件 D-I(Glass/ITO)，去看是否改變基板會造成電性和光學上的變化，在圖 4-20(b)可看出陽極電極為 Ag 時，電壓較小，乃至 ITO，電壓最高的為 D-F(Glass/Al)金屬，因此由 J-V 曲線得知我們在軟式基板上電性已達到與玻璃類似，且元件發光效率並不輸玻璃基板，另外從 D-I 穿透式元件來看，TOLED 使用金屬當作陽極在正向可增加兩倍以上的效率。而在視角方面，CIE 色偏最大為 0.05 為人眼可接受的範圍內。圖 4-21(a)為 FD-G 的視角變化圖，視角變化在 20 mA/cm² 從 0° 到 60°，由於微共振腔效應，使得光色在 0° 時為 536 nm 轉到 60° 時有 12 nm 的藍位移(Blue shift)，可由下列公式了解為什麼會產生藍位移：

$$\delta_1 = \frac{2\pi 2 \sum n_i L_i \cos \theta_i}{\lambda} + (Q_{m1} + Q_{m2}) = 2\pi m \quad (\text{式 6})$$

$$\delta_2 = \frac{2\pi 2 \sum n_i L_i \cos \theta_i}{\lambda} + Q_{m1} = 2\pi m \quad (\text{式 7})$$

Q_{m1} 為陰極的相位差， Q_{m2} 為陽極的相位差，當 m 為固定值時， θ_i 角度增加，則導致波長 λ 減小，因此產生藍位移的現象。而 $CIE_{x,y}$ 色座標從 0° 至 75° 幾乎沒有太大的變化， 0° 時 $CIE_{x,y}$ 色座標為(0.244, 0.719)在 75° 時位移至(0.196, 0.724)， $\Delta CIE_{x,y}$ 為 ± 0.05 ，如圖 4-25(b)。而圖 4-22 則是不同角度 EL 強度分布，一般來說傳統下發光原件其強度是一個 Lambertian 分佈的圓形，而上發光由於微共振腔的影響，導致在正向出光強度最強，隨著角度的增加，而強度漸漸減弱，這也是 TOLED 本身的缺點，如何改進使得 TOLED 接近 Lambertian 分佈也是我們所追求的目標。

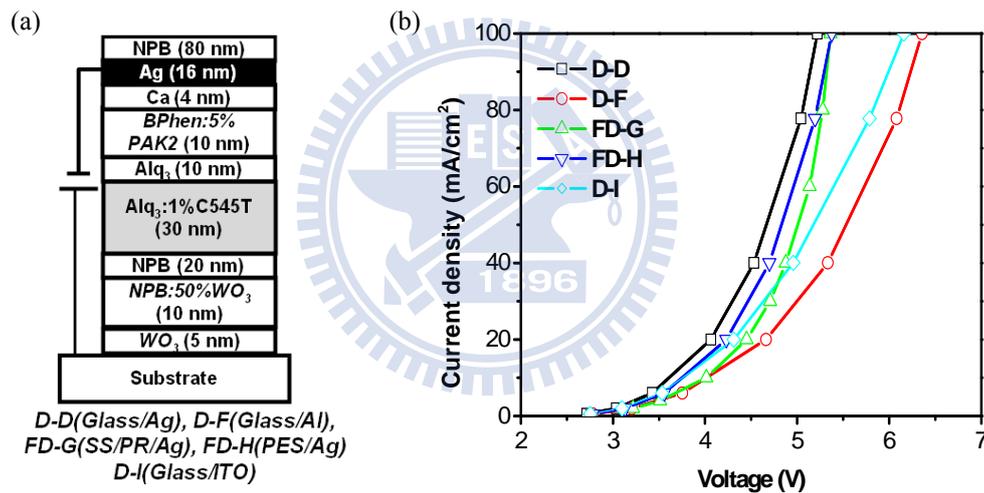


圖 4-20 (a)不同基板元件結構圖 (b) 不同基板元件 J - V 曲線

表十 20 mA/cm^2 下不同基板元件性質

	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Pow. Eff. (lm/W)	Peak (nm)	$CIE_{x,y}$	$\Delta CIE_{x,y}$ at 60°	FWHM (nm)
D-D	4.1	29.6	22.9	532	(0.252, 0.703)	± 0.04	40
D-F	4.7	29.4	19.8	520	(0.212, 0.713)	± 0.03	36
FD-G	4.2	26.7	19.8	536	(0.244, 0.719)	± 0.05	28
FD-H	4.5	33.6	23.7	532	(0.218, 0.733)	± 0.04	28
D-I	4.3	13.1	9.54	520	(0.291, 0.649)	-	52

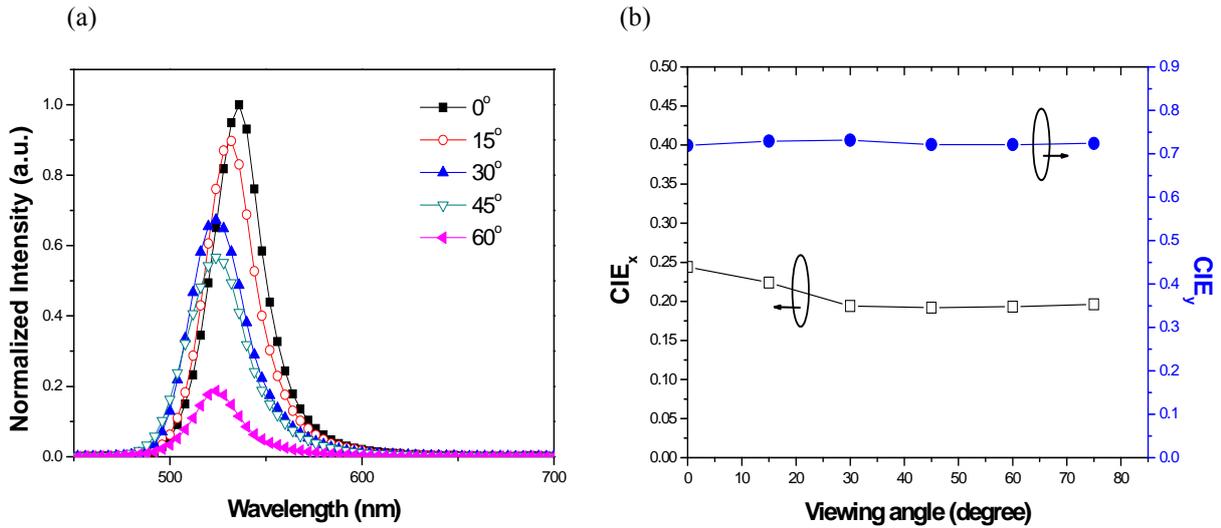


圖 4-21 FD-G (a)元件視角變化圖 (b)CIE_{x,y}隨著視角變化

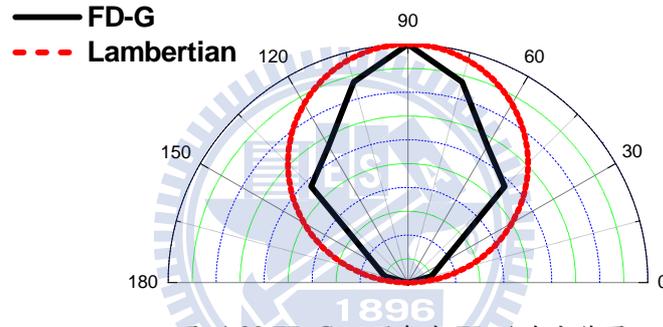


圖 4-22 FD-G 不同角度 EL 強度分佈圖

而後我們為了搭配 OTFT 電極，使用 Al 金屬當作陽極和反射層，改變電子及電洞注入層，其結構為 D-J: Ag(150 nm)/WO₃ (5 nm)/NPB:33% WO₃ (10 nm)/NPB (20 nm)/Alq₃: 1%C545T (30 nm) /Alq₃ (10 nm)/BPhen:5% Cs₂CO₃ (10 nm)/Ca (4 nm)/Ag (16 nm)/NPB (80 nm)，接著我們調整共振腔長度製作紅、天藍上發光元件，其雛形是用綠光元件搭配光學模擬圖而去做修正，圖 4-23 為上發光 RGB OLED 光學模擬圖，改變電洞傳輸層厚度去尋找藍光與紅光的第一反節點位置，利用此圖我們從綠光元件改變了共振腔結構而得到初步的天藍光與紅光，天藍光結構為 D-K: Glass/Al(150 nm)/WO₃ (5 nm)/NPB:33 % WO₃ (10 nm)/NPB (5 nm)/MADN:3%BUBD-1(30 nm) /Alq₃ (10 nm)/BPhen:5% Cs₂CO₃ (10 nm)/Ca (4 nm)/Ag (16 nm)/NPB (80 nm)、紅光結構為 D-L: Glass/Al(150 nm)/WO₃ (5 nm)/NPB:33 % WO₃ (10 nm)/NPB (50 nm)/60%Rb:40Alq₃: 1%DCJTb (30 nm)/Alq₃ (10 nm)/BPhen:5% Cs₂CO₃ (10 nm)/Ca (4 nm)/Ag (16 nm)/NPB

(80 nm)。

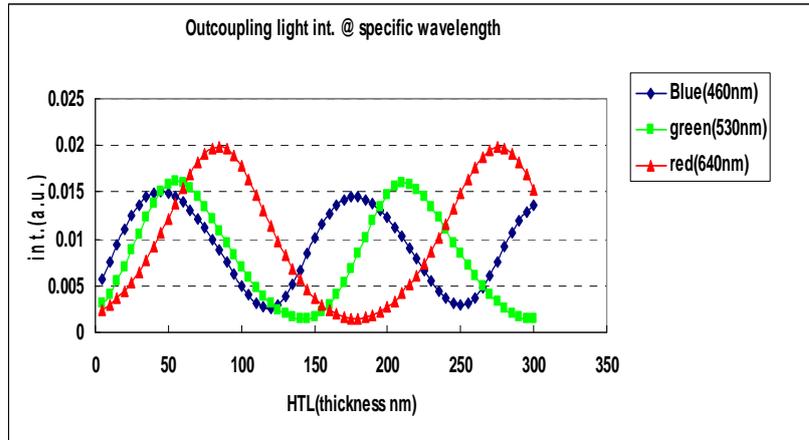


圖 4-23 Glass/Ag(200 nm)/HTL(x nm)/ EML(30 nm)/ ETL (30 nm)/ Ag(20 nm)

我們先比較天藍光 D-K 元件，發現其元件峰值並沒有在天藍光的光色，可能是電洞傳輸層太薄而導致共振腔並沒有加強到正確的波長，故我們將元件 NPB 變厚為 10 nm(D-M)，比較兩個元件的差異。如圖 4-24 為 D-K、D-M 在 20 mA/cm^2 下的可見光譜圖，D-K 並沒有在天藍光色 492 nm 的峰值。

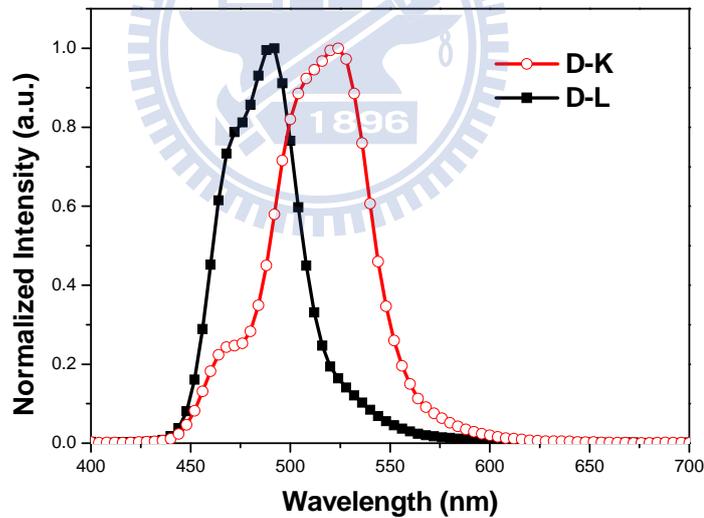


圖 4-24 D-K、D-L 元件頻譜圖

而從 D-M 元件的視角變化圖(4-25)來看，空心圓圈為傳統下發光光譜，可知我們在 0° 時已調整至正確的天藍光共振腔長，繼續加大角度，則會加強 BUBD-1 深藍光色的峰值，若想在正向角度加強深藍光，勢必得將共振腔長調整至第二反節點。而我們將 RGB 三色光譜圖(圖 4-26)和元件性質列為下表十一。我們也量測 D-J 元件的 lifetime，發現在 20 mA/cm^2 下 T_{50} 約為 1200 小時。(圖 4-27)

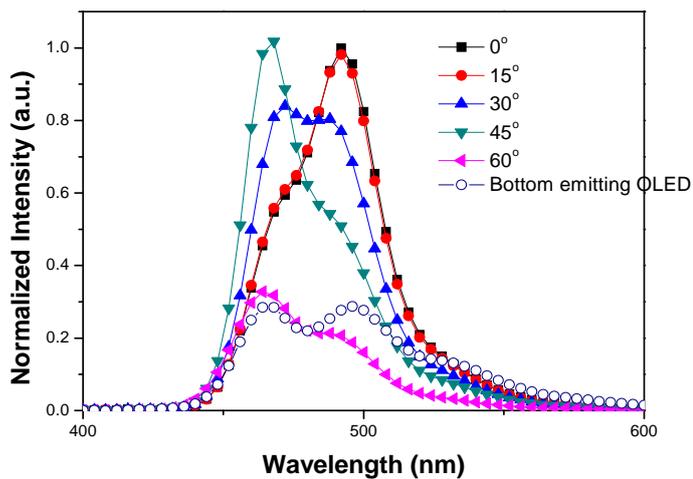


圖 4-25 D-M 元件視角變化圖

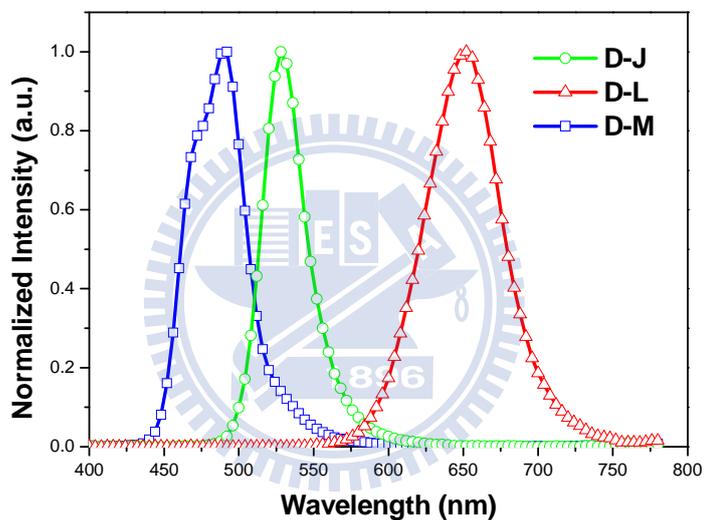


圖 4-36 RGB TOLED 光譜圖

表十一 RGB TOLED 元件性質@20 mA/cm²

	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Pow. Eff. (lm/W)	Peak (nm)	CIE _{x,y}	FWHM (nm)
D-J	4.9	32.9	21.3	532	(0.254, 0.702)	40
D-L	9.2	5.9	2.0	652	(0.684, 0.314)	56
D-M	6.0	14.1	7.5	492	(0.112, 0.248)	44

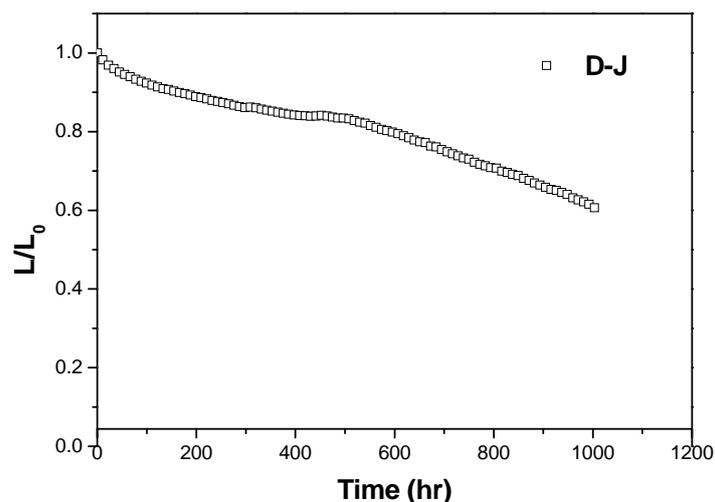


圖 4-27 D-J 元件 lifetime@20 mA/cm²

4.7 整合 TOLED 與 OTFT

在此我們將上節 OLED 的結構和 Organic TFT 結合，並進行 OTFT 與 OLED 元件之基本特性量測之電性特性分析。為了能夠成功地與 OTFT 整合於 SS 基板，我們先執行整合元件於玻璃基板上，其中濺鍍 ITO 當作 OTFT 與 OLED 電極，並導入 *p-i-n* 結構以求能夠減少 OLED 電壓，並達到一定的亮度，其結構為 D-N:ITO(20 nm)/NPB:33%WO₃(20 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃:1%C545T(40 nm)/Alq₃(27.5 nm)/Bphen:5%Cs₂CO₃(10 nm)/Al(150 nm)/NPB(80 nm)，如圖 4-28 所示。

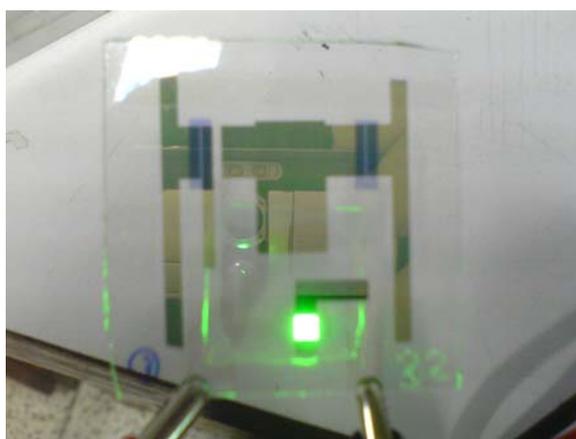
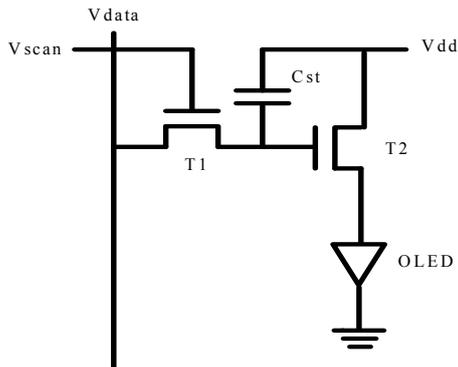


圖 4-28 整合元件初始圖型

但由於此元件 OTFT 給至 OLED 的電流過小，且因 OTFT 要長介電層時需蝕刻 OLED 元件 ITO 陽極區域，造成 OLED 陽極粗糙度過大，導致 OLED 發光效率低及電

壓過高，因而為了解決此問題，又搭配 SS 基板製作，我們重新規畫 OTFT 電路及其電容大小，將 T2 做成指叉狀以增加給定 OLED 電流，並與 OLED 電極同樣使用 Al 金屬以簡化製程並且 OTFT 製作時在此區域不加以蝕刻，以維持其表面的平坦，圖 4-29(a)為元件電路圖，而改良後的圖型如圖 4-29(b)。

(a)



(b)

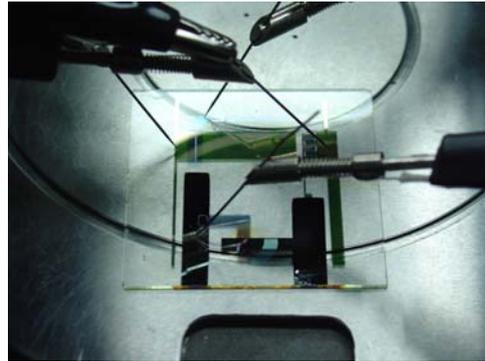


圖 4-29 (a)元件電路圖 (b)改良後的元件圖型

藉由玻璃上的經驗，將之應用在可撓曲不鏽鋼基板上，但 SS 基板有表面粗糙及導電的問題，故我們將 SS 基板旋轉塗佈一層 PR，便有平坦及絕緣的雙重效果，接著使用此 SS 基板製做整合型的元件，圖 4-30。

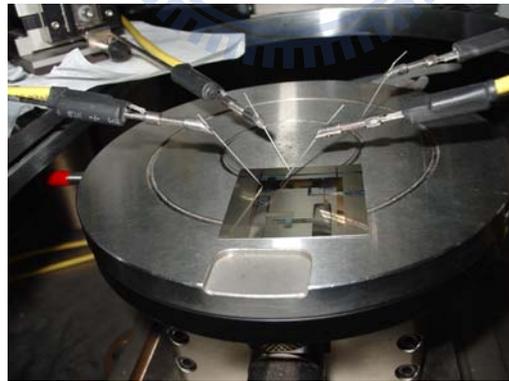


圖 4-30 可撓曲不鏽鋼基板整合元件

但我們量測後的結果，以同樣結構上發光 OLED 來說，玻璃(D-O)與 SS 基板(FD-P)其效率有些差異，圖 4-31(a)為玻璃及 SS 基板上發光 OLED 整合元件 $J-V$ 圖。我們可發現在不鏽鋼基板上的電壓較大，而亮度和發光效率也相對的較低，圖 4-31(b)，其原因可能是不鏽鋼基板上的修飾層表面較為疏水性(Hydrophobic)，以及閘極電極選用 Al 金屬的影響，元件性質如表十二。

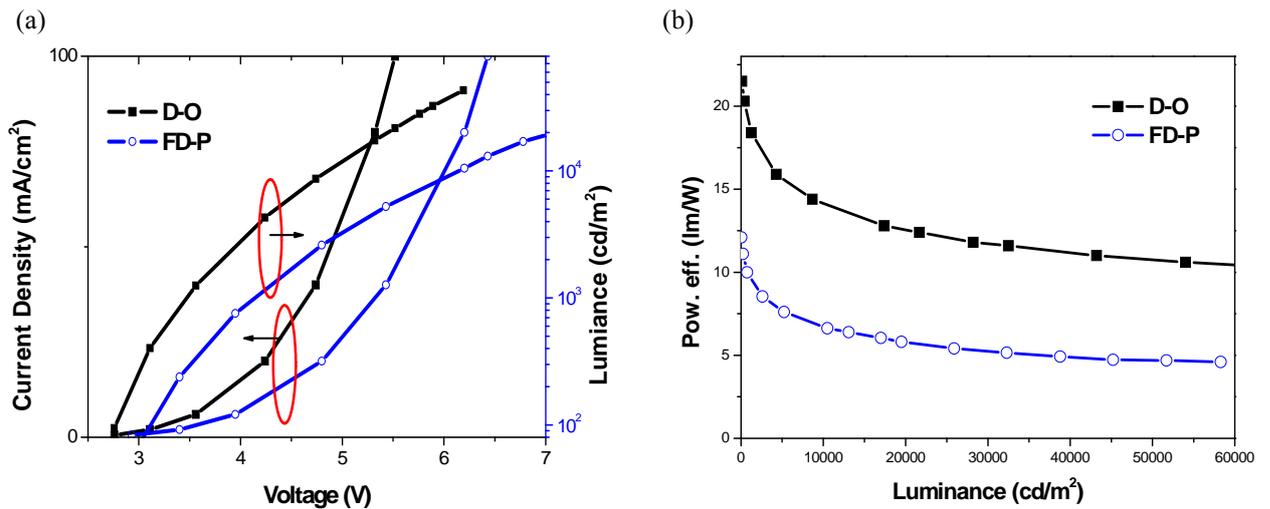


圖 4-31 (a)J-V 比較圖(b) Power efficiency vs. Luminance 比較圖

表十二 玻璃 (D-O) 與 SS 基板 (FD-P) 上發光 OLED 元件性質

	Voltage (V)	Yield (cd/A)	Pow. Eff. (lm/W)	Peak (nm)	CIE _{x,y}	FWHM (nm)
D-O	4.2	21.5	15.9	524	(0.21, 0.72)	32
FD-P	8.3	14.2	5.4	560	(0.35, 0.63)	40

伍、結論

我們運用傳統 C545T 綠光下發光元件結構當作基礎模型，替換玻璃使用不鏽鋼基板(Stainless steel foil, SS) 並鍍上高反射率的銀、鋁金屬作為上發光元件陽極，藉由 p 型材料(Tungsten oxide, WO₃)摻雜於(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, NPB) 當電洞注入層及 n 型材料(Dipotassium phthalate, PAK2)或(Cesium carbonate, Cs₂CO₃) 摻雜於(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline, BPhen) 為電子注入層以及在陽極金屬與電洞注入層間再加入一層 WO₃ 薄膜，能夠有效地使金屬與有機材料能階匹配，搭配雙層半穿透陰極 Ca/Ag 以降低電子的注入能障，量測覆蓋層(Capping layer)反射及穿透率，調變結構至最佳的微共振腔厚度，使用 Alq₃ 摻雜 C545T 作為此綠光上發光元件發光層其效率在 SS 基板上 20 mA/cm² 下電流效率可達 26.7 cd/A 和能量效率 19.8 lm/W、CIE_{x,y} 色座標為(0.244, 0.719)轉至 75°時位移至(0.196, 0.724)， $\Delta CIE_{x,y}$ 為 ± 0.05 。



陸、參考文獻

1. W. Helfrich, and G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965).
2. C. W. Tang, and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
3. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
4. M. H. M. Lu, M. Hack, R. Hewitt, M. S. Weaver and J. J. Brown, *Journal of display technology*, Vol. **4**, No. 1, 2008.
5. H. N. Lee et al., *Journal of the SID*, 16/2, 2008.
6. S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson and R. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2715, (2003).
7. S. F. Hsu, C. C. Lee, A. T. Hu, and C. H. Chen, *Curr. Appl. Phys.* **4**, (2004) 663.
8. H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, W. Rieß and K. Neyts, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5290 (2003).
9. C. Qiu, H. Peng, H. Chen, Z. Xie, M. Wong, and H. S. Kwok, *IEEE Trans. Electron Devices*, **51**, 1207 (2004).
10. L. Ke, R. S. Kumar, P. Chen, L. Shen, S. J. Chua, and A. P. Burden, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **17** (2005) 543
11. C.-W. Chen, P.-Y. Hsieh, H.-H. Chiang, C.-L. Lin, H.-M. Wu, and C.-C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5127 (2003).
12. H. W. Choi, S. Y. Kim K.-B. Kim, Y.-H. Tak and J.-L. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 012104 (2005)
13. C. R. Tsai, Y. S. Tsai, F. S. Juang, P. H. Yeh, Y. C. Chen, and C. C. Liu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 2727.
14. J. J. Huang, Y. K. Su, S. H. Wang, Y. H. Liu and F. S. Juang, *Jap. Jou. Of App. Phys.*, **47**, 9, 2008.
15. J.-G. Jang, S.-H. Son, WO2004054326 (2004).
16. Z. Xie, L. S. Hung, F. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 691, (2003).
17. P. K. Raychaudhuri, J. K. Madathil, J. D. Shore and S. A. Van Slyke, *Journal of the SID*, **12/3**, 315 (2004).
18. J. Cao, X. Y. Jiang, and Z. L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 252108.
19. G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2606 (1996).
20. G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2138 (1998).
21. L. S. Hung and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3209 (1999).
22. G. Parthasarathy, C. Adachi, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2128 (2000).
23. P. E. Burrows, G. Gu, S. R. Forrest, E. P. Vicenzi and T. X. Zhou, *J. Appl. Phys.*, **87**, 3080 (2000).
24. L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 544 (2001).
25. S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson and R. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2715, (2003).

-
26. H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, B. Ruhstaller, and W. Rieß, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 466 (2003).
27. S. F. Hsu, C. C. Lee and C. H. Chen, Proceedings of The 4th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena(ICELE-4), p.76, Aug. 27-30, 2003, Cheju, Korea.
28. R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon, J. I. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4614 (2004).
29. (a) T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, and H. Mizutani, *Proceedings of SID'04*, p.154, May 23-28, 2004, Seattle, Washington, USA. (b) J. Birnstock, J. Blochwitz-Nimoth, M. Hofmann, M. Vehse, G. He, P. Wellmann, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Proceedings of IDW'04*, p.1265, Dec. 8-10, 2004, Niigata, Japan.
30. G. G. Qin, A. G. Xu, G. L. Ma, G. Z. Ran, Y. P. Qiao, B. R. Zhang, W. X. Chen, S. K. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5406 (2004).
31. X. L. Zhu, J. X. Sun, X. M. Yu, M. Wong and H. S. Kwok, *Proceedings of SID'06*, p.1292, June 4-9, 2006, San Francisco USA.
32. S. Y. Kim, D. G. Moon, C. J. Lee and J. I. Han, *Thin Solid Films*, **517**, pp. 2035, (2009).
33. L. S. Liao, L. S. Hung, W. C. Chan, X. M. Ding, T. K. Sham, I. Bello, C. S. Lee, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1619 (1999)
34. L. S. Hung and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3209 (1999).
35. G. Parthasarathy, C. Adachi, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2128 (2000).
36. L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 544 (2001).
37. S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson and R. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2715, (2003).
38. D. Poelman, R. L. V. Meirhaeghe, W. H. Laflere, F. Cardon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25**, 1010 (1992).
39. S. Chen, X Li, W. Xie, Y. Zhao, C. Li and S. Liu, *Thin Solid Films*, **516**, 3364-3367 (2008)
40. C.-C. Wu, C.-W. Chen, C.-L. Lin, and C.-J. Yang, *Journal of Display Technology*, **1**, 248 (2005).
41. P. K. Raychaudhuri, J. K. Madathil, J. D. Shore and S. A. Van Slyke, *Journal of the SID*, **12/3**, 315 (2004).
42. A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, and T. M. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2308 (1994).
43. T. Shiga, H. Fujikawa, Y. Taga, *J. Appl. Phys.*, **93**, 19 (2003).
44. S. F. Hsu, S.-W. Hwang, C. H. Chen, *Proceedings of SID'05*, p.32, May 22-27, 2005, Boston, USA.
45. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
46. G. Gu, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, *Opt. Lett.*, **22**, 172 (1997).
47. P. A. Levermore, X. Wang, L. Chen, D. D. C. Bradley, *Proceedings of SID'08*, p.1989, May. 20-23, 2008, Los Angeles, USA.

-
48. http://www.agfa.com/en/sp/news_events/news/MAT_20090406_HOLST.jsp
49. A. Mikami, T. Koshiyama and T. Tsubokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 608 (2005).
50. K. Noda, H. Sato, H. Itaya, M. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **42**, 217 (2003).
51. S. K. Park, J. I. Han, W. K. Kim, M. G. Kwak, *Thin Solid Films*, **397**, 49 (2001).
52. J. G. Innocenzo, R. A. Wessel, M. O'Regan, M. Sellars, *Proceedings of SID'03*, p.1329, May 20-22, 2003, Baltimore, Maryland, USA.
53. M. D. Auch, O. K. Soo, G. Ewald, S. J. Chua, *Thin Solid Films*, **417**, 47 (2002).
54. C. J. Lee, D. G. Moon, J. I. Han, *Proceedings of SID'04*, p.1005, May 23-28, 2004, Seattle, Washington, USA.
55. (a) C. C. Wu, S. D. Theiss, G. Gu, M. H. Lu, J. C. Sturm, S. Wagner, S. R. Forrest, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **18**, 609 (1997).
56. X. Yu, J. Sun, X. Zhu, M. Wong and H. S. Kwok, *SID Symposium Digest*, pp. 2064-2066 (2008).
57. S. Chung, J. H. Lee, J. Jeong, J. J. Kim and Y. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 253302 (2009).
58. 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, *Proceedings of SID'06*, p.1855, June 4-9, 2006, San Francisco USA.
59. Y. Hong, S. Chung, A. Kattamis, I. C. Cheng and S. Wagner, *Proceeding of SPIE*, Vol. 6655 (2007).
60. C. W. Han, M. K. Han, N. B. Choi, C. D. Kim, K. Y. Kim and I. J. Chung, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **46**, No. 7A, pp. 4042-4045 (2007)
61. M. Hack, R. Hewitt, J. J. Brown, J. W. Choi, J. H. Cheon, S. H. Kim and J. Jang, *Proceedings of SID'07*, p. 210, May 22-25, 2007, Long Beach, California, USA.
62. X. Yu, J. Sun, X. Zhu, M. Wong and H. S. Kwok, *Proceedings of SID'08*, p.2064, May 20-23, 2008, Los Angeles, USA.
63. S. M. O'Rourke et al., *Proceedings of SID'08*, p.422, May 20-23, 2008, Los Angeles, USA.
64. N. Yamada, T. Ogura and Y. Kubo, "Evaluation of electrical insulating properties and flexibility of stainless steel foil with insulating film" *SID Symposium Digest*, pp. 136-139 (2008).
65. Wenfa Xie, Shiyong Liu, Yi Zhao, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36,1246(2003)
66. Y. F. Liew, H. Aziz, N. X. Hu, H. S. O. Chan, G. Xu, and Z. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2650 (2000).
67. T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4344 (1993).
68. S. Seki, Y. Sawada, T. Nishide, *Thin Solid Films*, **388**, 22 (2001).
69. M. Bender, J. Trube, J. Stollenwerk, *Appl. Phys. A*, **69**, 397 (1999).
70. T. Futagami, Y. Shigesato, T. Yasui, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **37**, 6210 (1998).
71. M. A. Martinez, J. Herrero, M. T. Gutierrez, *Thin Solid Films*, **269**, 80 (1995).
72. N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, A. Kinbara, H. Nanto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, 1636 (2001).
73. C. F. Qiu, Z. L. Xie, H. Y. Chen, M. Wong, H. S. Kwok, *J. Appl. Phys.*, **93**, 722 (2003).

-
74. B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, *Phys. Rev. B*, **64**, 195208 (2001).
75. J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, D.M. Alloway, P.A. Lee, N.R. Armstrong, *Org. Electron.*, **2**, 97 (2001).
76. Z. B. Deng, X. M. Ding, S. T. Lee, W. A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2227 (1999).
77. L. S. Hung, L. R. Zheng, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 679 (2001).
78. Y. Qiu, Y. Gao, L. Wang, and D. Zhang, *Synth. Met.*, **130**, 235 (2002).
79. C. O. Poon, F. L. Wong, S. W. Tong, R. Q. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1038 (2003).
80. J. M. Zhao, S. T. Zhang, X. J. Wang, Y. Q. Zhan, X. Z. Wang, G. Y. Zhong, Z. J. Wang, X. M. Ding, W. Huang, and X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2913 (2003).
81. X. M. Ding, L. M. Hung, L. F. Cheng, Z. B. Deng, X. Y. Hou, C. S. Kee, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2704 (2000).
82. C. F. Qiu, H. Y. Chen, Z. L. Xie, M. Wong, H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3485 (2002).
83. (a) W. P. Hu, K. Manabe, T. Furukawa, M. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2640 (2002)
 (b) W. P. Hu, M. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 806 (2002)
 (c) I. M. Chan, T. Y. Hsu, E. C. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1899 (2002)
 (d) I. M. Chan, E. C. Hong, *Thin Solid Films*, **450**, 304, (2004)
84. W. P. Hu, M. Matsumura, K. Furukawa, K. Torimitsu, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13116 (2004)
85. J. Li, M. Yahiro, K. Ishida, H. Yamada and K. Matsushige, *Synthetic Metals*, 151, 141-146 (2005)
86. M. T. Hsieh, C. C. Chang and J. F. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 103510 (2006)
87. K. Huang, Q. Pan, F. Yang, S. Ni and D. He, *Applied Surface Science*, **253**, 8923-8927 (2007)
88. T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron. Devices*, **44**, 1245 (1997).
89. C. Ganzorig, K. Suga, M. Fujihira, *Mater. Sci. Eng. B*, **85**, 140 (2001).
90. C. Ganzorig, M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4774 (2004).
91. G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **89**, 4986 (2001).
92. I. C. Chen, S. H. Hwang, C. H. Chen, *Proceedings of Taiwan Display Conference (TDC'04)*, p.336, June 10-11, 2004, Taipei, Taiwan.
93. T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, and H. Mizutani, *Proceedings of SID'04*, p.154, May 23-28, 2004, Seattle, Washington, USA.
94. Nollau, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, *J. Appl. Phys.* **87**, 4340 (2000).
95. A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4495 (2003).
96. M. H. Ho, M. T. Hsieh, T. M. Chen, J. F. Chen, S. W. Hwang and C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 083505 (2008).
97. K. H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee, H. J. Kim, *Thin Solid Films*, **341**, 152 (1999).
98. C. J. Lee, R. B. Pode, J. I. Han, D. G. Moon, *Applied Surface Science* **253**, 4249-4253

(2007).

