

國立交通大學

顯示科技研究所

碩士論文

高反射率與高導電率的雙層式陽極

應用在上發光有機發光二極體



Top emitting organic light-emitting diodes
with a high reflective and conductive bilayer anode

研究生：彭依濠

指導教授：陳金鑫 博士

許根玉 博士

中華民國 九十九 年 八 月

高反射率與高導電率的雙層式陽極應用在上發光有機發光二極體

Top emitting organic light-emitting diodes with
a high reflective and conductive bilayer anode

研究生：彭依濠

Student : Yi-Hao Peng

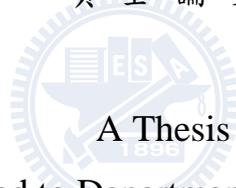
指導教授：陳金鑫 博士

Advisor : Dr. Chin H. Chen

許根玉 博士

Dr. Ken Y. Hsu

國立交通大學
顯示科技研究所
碩士論文



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

August 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十九 年 八 月

高反射率與高導電率的雙層式陽極應用在上發光有機發光二極體

研究生：彭依濠

指導教授：陳金鑫 博士

許根玉 博士

國立交通大學顯示科技研究所

摘 要

我們利用上發光結構有機發光二極體的微共振腔效應增強元件的效率，用新穎的雙層陽極 Al/ITO，同時兼具高反射率與高導電性，能階上的匹配成功幫助上發光元件有好的電洞注入特性能夠降低操作電壓，最後優化元件的光學條件讓各種元件光色更為飽和，滿足目前顯示器廣色域的需求。我們也試圖研發出上發光的白光，我們還利用簡單的光學原理，在元件外增加了一層附蓋層(capping layer)增加了半穿透陰極的穿透率，不但降低了微共振腔效應也保護金屬不受外力刮傷，成功發展出一個寬波寬的雙波段高效率上發光白光，在 20 mA/cm^2 條件下達亮度有 3000 nits，電流效率到達 13 cd/A ，CIEx,y 色座標在(0.30,0.39)，屬於高色溫的白光。

Top emitting organic light-emitting diodes with a high reflective and conductive bilayer anode

Student : Yi-Hau Peng

Advisor : Dr. Chin H. Chen

Dr. Ken Y. Hsu

Display Institute
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We demonstrate efficient top organic light emitting diodes (TOLED) with microcavity effect using a novel high reflective and high conductive bilayer anode. The novel bilayer Al/ITO anode with which the sputtered-ITO thin layer is found to improve the hole injection into the organic hole-transport layer. Finally, we had optimized the single color devices to provide greater brightness and larger color gamut in TOLEDs. In addition, by capping with a transparent organic layer of NPB on the semitransparent cathode to enhance transparency of cathode while suppressing the undesirable microcavity effect, a broadband white emission can be achieved. The dichromatic WTOLEDs with two adjacent fluorescent blue/yellow emissive layers can achieve an EL efficiency of 13.7 cd/A at high luminance of 3,000 cd/m² and a low driving voltage of 5.9 V with a Commission Internationale d'Eclairage (CIE) coordinates of (x=0.30, y=0.39).

謝誌

兩年來，感謝陳金鑫教授以及許根玉教授於這段日子的悉心指導。陳皇銘教授、謝宗雍教授、莊賦祥教授三位口試委員百忙之中，撥冗指導，提供寶貴的建議，使我獲益良多。於此獻上最深的謝意。

研究期間，要感謝陳金鑫教授的不只是專業知識上的傾囊相授以及研究上的啟發，嚴謹的工作態度和正面積極的處世精神更是影響深遠，老師的諄諄教誨在未來的日子的學習對象，人生道路上的目標。

感謝何孟寰、李世男學長等人在平時研究的討論與幫助，為實驗室的付出與維護，以及助理郎克瑜對於實驗室事務上的幫助。感謝蘇尚裕、林冠亨、吳長宴學長們帶著我們了解實驗室的機台與製程的各個流程，薪閔、孟宇同學，在修課方面的陪伴，分享和生活上的大大小小，以及俊雄、嘉良學弟幫忙處理實驗上的各種問題。

最後，感謝我的家人與朋友，尤其是父母與姊姊在我求學的過程中的支持與鼓勵，以及無怨無悔的付出與照顧。

目錄

一、 緒論	1
1.1 前言:	1
1.2. 有機電激發光二極體簡介.....	1
1.3 元件結構簡介.....	6
1.3.1 微共振腔效應	11
1.4 電洞載子注入.....	16
二、 研究動機.....	20
三、 實驗部份	23
3.1. 實驗流程.....	23
3.2. 實驗材料.....	23
3.2.1. 蒸鍍材料	23
3.2.2. 基板	25
3.2.3. 其他耗材	25
3.3. 元件製作步驟.....	26
3.3.1. 玻璃基板清洗	26
3.3.2. 前處理步驟	26
3.3.3. 薄膜蒸鍍	27
3.3.4. 元件封裝	29

3.3.5. 元件特性	30
四、 結果與討論	33
4.1. Al/ITO 電極特性	33
4.2. Hole-only 元件	37
4.3. 上發光單色光元件	42
4.4. 上發光白光元件	51
4.4.1. 陰極覆蓋層	52
4.4.2. 上發光白光元件	57
五、 結論	62



圖目錄

圖 1.1 雙層式元件結構圖.....	2
圖 1.2 (a) 創見 MP3 (b) SONY 11-inch OLED TV (c) SONY rollable OLED	3
圖 1.3 有機電激發光的機制，從電子與電洞的結合到單重態或三重態激發 子的放光或非輻射蛻變現象.....	5
圖 1.4 多層結構的有機發光二極體元件.....	7
圖 1.5 下發光與上發光 AMOLED 結構及開口率比較圖.....	8
圖 1.6 傳統結構與倒置式結構.....	11
圖 1.7 不同穿透率的鏡面會影響微共振腔效應的強弱.....	12
圖 1.8 半穿透陰極對於增益值的曲線圖(a)反射電極反射率對其影響(b)固定 反射電極反射率，半高寬對於增益效應的影響.....	14
圖 1.9 電洞傳輸層厚度對元件電激發光光譜.....	15
圖 1.10 不同光學腔長下的電激發光光譜.....	15
圖 1.11 韓國 LG 化學開發出的電洞注入層材料.....	18
圖 2.1 <i>p</i> -type、 <i>n</i> -type 參雜後能階變化圖.....	21
圖 3.1 真空腔體的示意圖.....	28
圖 3.2 元件發光面積示意圖.....	29
圖 3.3 為封裝單元示意圖.....	30
圖 3.4 元件穩定度測試之示意圖.....	31

圖 4. 1 鋁金屬及不同反射陽極的反射率.....	34
圖 4. 2 不同金屬的反射率與 TE 模態的增益情形.....	36
圖 4. 3 雙層式陽極的 AFM 圖.....	37
圖 4. 4 Hole-only devices 在不同反射陽極下的電洞注入能力.....	38
圖 4. 5 SEM top view (a)Al 厚度 120 nm (b)Al (120 nm)/ ITO (10 nm) Cross-section(c) Al 厚度 120 nm (d) Al (120 nm)/ ITO (10 nm).....	41
圖 4. 6 綠光、黃光、藍光單色光元件結構圖.....	44
圖 4. 7 改變 Ca 厚度量測半穿透陰極的反射率及吸收率.....	44
圖 4. 8 (a)單色光元件的 J-V 曲線 (b)單色光元件的電流效率與電流密度 圖.....	46
圖 4. 9 三個單色光的 EL 光譜圖.....	47
圖 4. 10 (a) BUBD-1 藍光的下發光與上發光光譜 (b)視角與藍光光譜的變 化.....	49
圖 4. 11 (a)視角與綠光光譜的變化圖 (b)視角與黃光光譜的變化圖.....	50
圖 4. 12 實驗元件的色座標與 NTSC 座標比較.....	51
圖 4. 13 綠光單色光元件 Life time.....	51
圖 4. 14 (a) 綠光元件的視角變化光譜圖形 (b)綠光元件加上覆蓋層的視角 變化光譜圖形.....	53

圖 4. 15 (a)三波段上發光白光結構各視角的光譜圖 (b)同樣結構加上附蓋層 後的白光各視角光譜圖.....	54
圖 4. 16 黑線為 NPB 的吸收光譜, 藍線為 PL 放射光譜.....	55
圖 4. 17 半穿透陰極增加附蓋層前後的穿透率比較.....	56
圖 4. 18 半穿透陰極加上 SnO ₂ 當作覆蓋層的穿透率比較.....	56
圖 4. 19 雙波段上發光白光元件結構及其能階圖形.....	57
圖 4. 20 寬波寬白光光譜與微共振腔效應下單色光光譜比較.....	58
圖 4. 21 視角與白光光譜變化圖形.....	59
圖 4. 22 (a)白光元件的 J-V 圖 (b)電流效率與電流密度圖.....	60



表目錄

表 1.1 各種半穿透陰極的發展.....	9
表 4.1 ITO 厚度及薄膜特性.....	36
表 4.2 在 20 mA/cm^2 條件下量測的單色光元件數據.....	48
表 4.3 在 20 mA/cm^2 條件下量測的白光元件數據.....	59



一、緒論

1.1 前言

近半世紀，顯示器技術突飛猛進的發展，現在顯示器和我們的生活已經是密不可分。為了符合人們的各種需求，從大尺寸電視到中尺寸的電腦螢幕到隨身攜帶的手機，顯示器變成了我們日常使用的科技產品。從早期的陰極射線管（cathode ray tube, CRT）顯示技術由於其龐大的體積不符合空間利用原則的顯示器，正逐漸被新世代具有較小體積優勢如電漿顯示器（plasma display panel, PDP）及液晶顯示器（liquid crystal display, LCD）所取代，這些變更也說明了日後顯示器一定會朝向輕、薄、方便攜帶等特點發展。PDP 有著 CRT 一樣高的色彩飽和度，但因為需要較大的電壓才能使用，耗能問題一直無法解決，所以也逐漸在市場上被其他產品取代。LCD 是現在顯示器的主流，雖然在色彩尚無法與 CRT 和 PDP 抗衡，但因為比 PDP 更為輕、薄，且耗電量也較低，成功的受到消費者的認同，而且價錢也快速的下降，使市場的接受度上升，可是因為 LCD 不是自發光，必須藉著背光模組與液晶來控制明暗，對比度當然就不及 CRT 螢幕。

正因為如此，有機發光二極體(organic light-emitting diodes, OLED)，且為自發光，製程方式為熱蒸鍍，與 LED 的磊晶方式相比較為簡單且應用性高，有著這些強而有力的優點，是目前全世界都在極力研發的產品。

1.2. 有機電激發光二極體簡介

OLED 最早為 1963 年美國 Pope 教授所發表^[1]，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，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。1987 年，Kodak 實驗室的 C. W. Tang 及 S. A. VanSlyke 發表以真空蒸鍍製程雙層式的元件結構^[2](如圖 1.1 所示)，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、低操作電壓、好的內部量子效率等，爾後也有相當多的人投入 OLED 研究，包括高分子發光二極體(Poly light-emitting diodes, PLED)，使用旋轉塗佈(spin coating)的方式^[3]，提高有機材料的利用率，有助於降低成本，也因為這些潛力，有機電激發光二極體才被受注目。

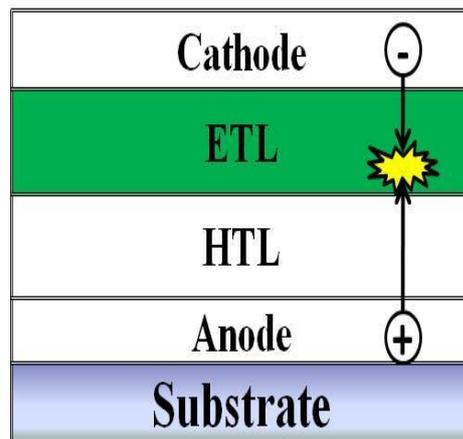


圖 1.1 雙層式元件結構圖

OLED 的應用非常廣泛，除了硬質的玻璃基板外，可撓曲式(flexible)的基板也是目前最熱門的研究題目之一^[4]，SONY 更在 SID 2010 發表可捲曲的 OLED 搭配 OTFT 顯示器^[5]，且 OLED 為自發光的特性並可與 TFT 結合成為一個個的畫素開關，不需透過液晶或濾光片來分光，更加有利於發展體積小、輕便、甚至是可攜式顯示器^[6]。另一方面，因為 OLED 製程上的特性，可以製作大面積的面光源，無需其他導光板的燈具，是目前其他光源做不到的，所以有機會往應用照明燈具的方向發展；從圖 1.2 可了解 OLED 顯示器從較早的單色光小尺寸顯示器到 SONY 推出的 11 吋電視，以及完整顯現出 OLED 優勢的 Flexible 顯示器，這個演進代表著 OLED 正逐漸的展現其優勢，踏入顯示器的市場，目前主要的應用產品還是集中於中小尺寸電視、手機面板、像機等較小尺寸的顯示器商品，但韓國 LG 公司也表示，預計 2012 年將會發表大尺寸的電視產品，並且成本有機會下降 50%。

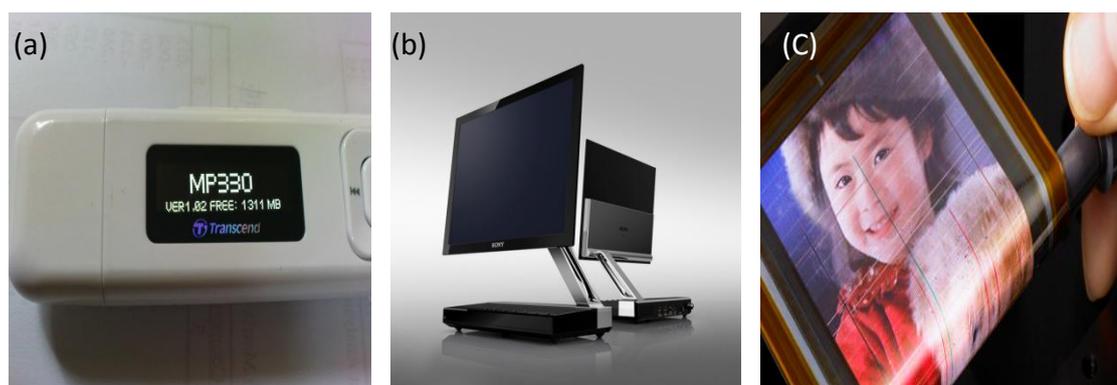


圖 1.2 (a) 創見 MP3 (b) SONY 11-inch OLED TV (c) SONY rollable

OLED。

OLED 發光的原理是在元件外加上一正向偏壓，使電洞電子分別於陽極與陰極注入元件內部，然後經過電洞傳輸層(Hole Transport Layer, HTL)與電子傳輸層(Electron Transport Layer, ETL)，進入一具有發光特性的有機物質，電子電洞在此物質內產生再結合(recombination)的現象，形成激發子(Exciton)，利用發光材料的特性，將能量以光的形式從高能量的激發態回到基態(Ground State)。如圖 1.3 所示，其中激發子會因為分子內依機率分成 25% 單重激發態(singlet)的自旋反對稱(spin anti-symmetry)或 75% 三重激發態(triplet)的自旋對稱(spin symmetry)激發子，再由這些激發態以放光的形式釋放能量回到基態，由於所選擇的發光材料能隙(band gap)不同，可使 25%單重態激發子的能量以不同光色的形式釋放出來。三重激發態在常溫故態下會以熱振盪的方式降回基態，因此我們無法觀察到放光現象，原因是因為三重態激發子的生命週期(life time)都大於 $1 \mu\text{sec}$ ，所以激發子有時間產生震盪、旋轉、碰撞方式來是放熱能回到基態，所以想要看到磷光發光就必須要讓發光材料物值降溫到液態氮的程度($< 77 \text{ K}$)才有機會看到有機化合物的磷光。

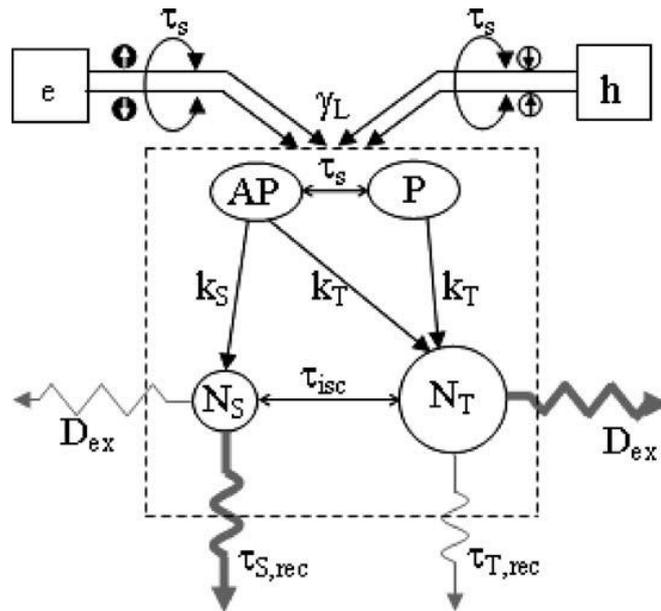


圖 1.3 有機電激發光的機制，從電子與電洞的結合到單重態或三重態激發子的放光或非輻射蛻變現象^[7]

1998 年，美國的 Baldo 等人研究出以銨金屬錯合物(Iridium Complex) 如 Ir(ppy)_3 製程的磷光 OLED 元件^[8]，靠著大分子產生重原子效應(heavy atom effect)的原理有助於自旋軌域耦合作用(spin-orbital coupling)，便可以部份不遵守選擇定律(selection rule)的限制，讓三重態能量接近單重態能量，產生內部能量轉換(intersystem crossing, ISC)，達到在三重態能階的激發子也能以放光的形式掉回基態。為了減少三重態激發子的生命週期，使其不會產生三重態-三重態相互毀滅效應(triplet-triplet annihilation)減少三重態激發子的數量，可以把原先三重態中流失的能量補救回來，將 OLED 元件的發光效率大幅提昇，是近來 OLED 技術開發上的一大突破。

1.3 元件結構簡介

1987 年 Kodak 實驗室的 C. W. Tang 及 S. A. VanSlyke 利用雙層式元件結構達到提升效率的效果，就是靠著不同的有機物傳遞電子和電洞的不同載子移動率，把結構分成電子傳輸層與電洞傳輸層，各自把載子傳輸到發光區，已達到降低操作電壓的效果，並在介面上使再結合的激發子能有效的發光，提升元件的發光效率。如圖 1.4 表示多層結構的有機發光二極體元件，小分子有機物發光二極體元件大多使用真空蒸鍍法(vacuum deposition)，因為蒸鍍有較高的基板選擇自由度，所以可以將基板分成硬式和可撓曲式，一般硬式基板大多採用可透光的玻璃基板，因為玻璃在可見光有很高的穿透性，不會吸收掉 OLED 的發光；而可撓曲式的基板種類就相當多，如 PET、PES、薄金屬基板、甚至是可以撓曲的玻璃都有，但為了減少撓曲時應力產生的崩壞，大多還是用塑膠基板較多，金屬基板有好的熱穩定性，不會因為製程或是 OLED 元件通電後產生的熱讓基板變形，但是當基板撓曲超過一定程度時，就會產生折痕影響元件的電性，但如果一定彎曲範圍內還是不錯的基板選擇。傳統的 OLED 結構會讓光經過反射電極，將光導向從基板的方向射出，所以需要高穿透性的基板，而我們將這結構稱之為下發光結構(bottom emission)。

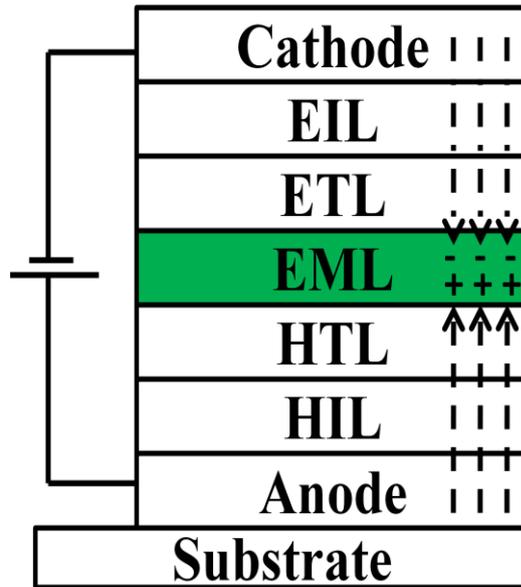


圖 1.4 多層結構的有機發光二極體元件

相反的，如果光是從另一邊半穿透電極(semi-transparent electrode)射出，則我們稱之為上發光結構(top emission OLED, TOLED)。主動式 OLED 發光元件必須靠薄膜電晶體 (think film transistors, TFTs) 來控制。因此如果元件是以下發光的形式放光，光經過基板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被限制而變小，如圖 1.5 所顯示 TOLED 結構有較大的開口率(aperture ratio, AR)，在要求相同亮度之下上發光的開口率大所以須要通過每個畫素的電流就相對變小，而我們知道 OLED 元件在長時間通以大電流的情況下，生命週期(life time)就會降低，因此上發光結構應用於全彩顯示器對於產品壽命是有相當的助益，而且 TFT 等補償電路的設計上也較傳統下發光簡單，所以目前顯示器較多使用上發光結構。

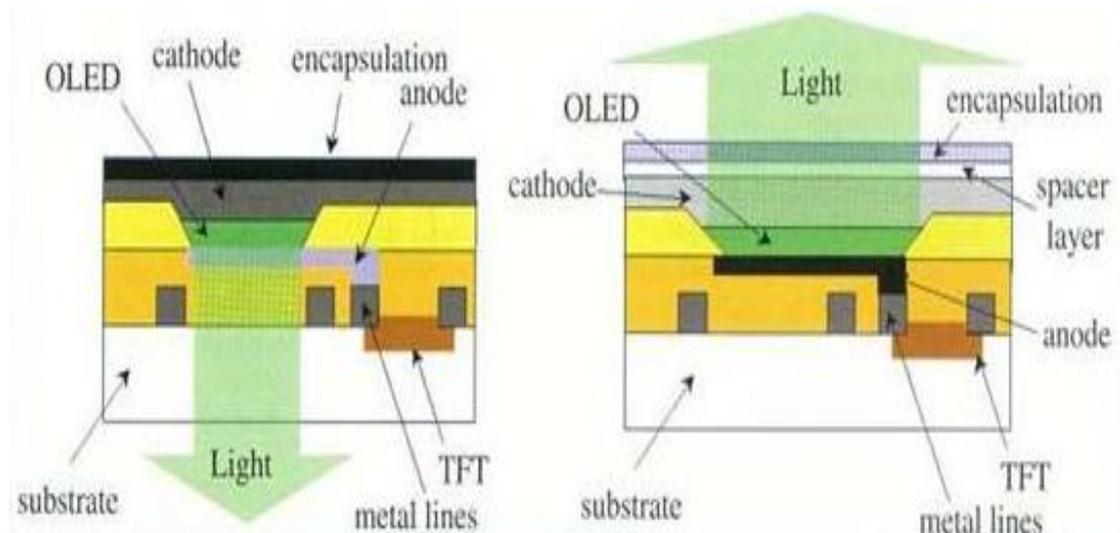


圖 1.5 下發光與上發光 AMOLED 結構及開口率比較圖

上發光結構最主要是光必須從半穿透電極射出，所以半穿透式電極的選擇將會影響整個元件結構的出光量^{[9],[10],[11],[12],[13]}。在電性上還必須考慮電子注入的能力，通常會選用低功函數的金屬，低功函數的金屬電極主要是與有機物的最低未佔有分子軌域(lowest unoccupied molecule orbit, LUMO)能階匹配，電子才能較容易的注入有機材料之中。但多數的低功函數金屬都有較差的抗腐蝕性(corrosion resistance)及較高的化學反應性(chemical reactivity)，具有氧化或剝離的問題，因此便發展出金屬合金(metal alloy)陰極與雙層式(Bilayer)陰極來改善此問題。1996 年 S. R. Forrest 率先使用 Mg:Ag 加上 ITO 當作半透明電極^[14]，其穿透度在可見光區大約為 70%。所製程的 Alq₃ 元件上下都會發光，加起來對外量子效率~0.1%。在驅動電壓 10 V 下，發出的光可達到 500 cd/m²。而發光圖譜和一般 Alq₃ 差不多，但是上發出的光大約比從下發出的光大概紅位移了 10 nm。爾後也有許多人利用

LiF:Al 和 Mg:Ag 金屬合金當作陰極^{[15],[16],[17],[18]}，因為 Ag 有較好的導電度，因此厚度能更薄，穿透度可以提升讓更多光導引出元件外，為了得到更好的穿透率與效率也有人發展 Ca, Sr, Yb 等金屬與 Ag 搭配成為半穿透電極^{[19],[20]}。在雙層式陰極方面，鹼金屬化合物(alkali metal compounds)搭配 Al 也是常用的陰極材料，鹼金屬化合物的最佳厚度通常是 0.3-1.0 nm，常見的鹼金屬化合物材料有 Li₂O、LiBO₂、K₂SiO₃、Cs₂CO₃^{[21],[22]}、NaCl、KCl、RbCl 等^[23]，另外還有醋酸鹼金屬(alkali metal acetates, CH₃COOM where M = Li, Na, K, Rb, and Cs)搭配 Al 的陰極。在 2001 年 L. S. Hung, Ching Tang 等人提出了 ITO-free 的電極^[24]，利用薄薄的 LiF/Al 加上導電性質較佳的 Ag 做為半透明陰極，完全是以熱蒸鍍的方式成膜。值到目前 LiF/Al 陰極是最多人使用的雙層式陰極之一，一般蒸鍍在 Alq₃/Al 之間 LiF 的最佳厚度在 0.1-1.0 nm，如此薄的 LiF 不但有良好的化學穩定性，更有不錯的耐腐蝕性。

表 1.1 是不同陰極材料的光學特性比較，我們可以很清楚的發現，不管是金屬合金陰極或者是雙層式陰極都比一般單一層的 Al 陰極有更好的電子注入特性，使得電子、電洞注入更加平衡，這也是元件效率提升的一個重要原因^[25]。

表 1.2 各種半穿透陰極的發展

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 ^[26]
CuPc/ITO	85%	穿透式	1998 年 ^[27]
CuPc/Li (1 nm)/ITO	--	穿透式	1999 年 ^[28]

BCP/Li (0.5~1 nm)/ITO	90%	穿透式	2000 年 ^[29]
Ca (10 nm)/ITO (50 nm)	80%	穿透式	2000 年 ^[30]
LiF (0.3 nm)/Al (0.6 nm)/Ag (20 nm)/Alq ₃ *	--	上發光	2001 年 ^[31]
LiF (0.5 nm)/Al (3 nm)/Al:SiO (30 nm)	--	上發光	2003 年 ^[32]
Ca (12 nm)/Mg (12 nm)/ZnSe*	78%	上發光	2003 年 ^[33]
Ca (20 nm)/Ag (15 nm)	--	上發光	2003 年 ^[34]
Ca (10 nm)/Ag (10 nm)	80%	上發光	2004 年 ^[35]
<i>n</i> -摻雜層/ITO	> 90%	上發光	2004 年 ^[36]
Sm (9 nm)/Au (15 nm)	60%	上發光	2004 年 ^[37]
Yb (2 nm)/Ag (20 nm)	40%	上發光	2006 年 ^[38]
LiF/Al	56%	上發光	2007 年 ^[39]
Sr (8 nm)/Ag (10 nm)	78%	上發光	2009 年 ^[40]
LiF (0.3 nm)/Al (2 nm)/Ag (18 nm)	--	上發光	2010 年 ^[41]
T _{max} : 最大穿透度。 * : 覆蓋層(capping layer)			

因為反射電極通常都是低功函數的金屬，因此也有人將反射電及當成元件的陰極，讓電子容易注入有機物，而半穿透電極當作陽極，我們稱之為倒置式上發光結構(inverted top-emitting OLED, ITOLED)；倒置式結構是與一般傳統結構恰好相反(圖 1.6)，基板上沉積的是陰極，附蓋上有有機物，最後上電極是陽極，因此有機物的蒸鍍順序也須要倒置，這結構適合與 *n*-type a-Si TFT 結合。倒置式上發光 OLED 的好處是因為反射陰極本身就是低功函數的金屬，所以在注入電子上比電洞適合，但問題就在要找到合適的電洞注入層，要如何兼具好的電洞注入能力及高穿透率，濺鍍(sputters)高穿透率的材料如 ITO 等變成是致力研發的方向，但因為濺鍍氧化金屬需要較高的功率，原先的有機層可能會被破壞^{[42],[43]}，所以開發新的濺鍍技術與適當的保護層將會是此方法的關鍵^[44]。

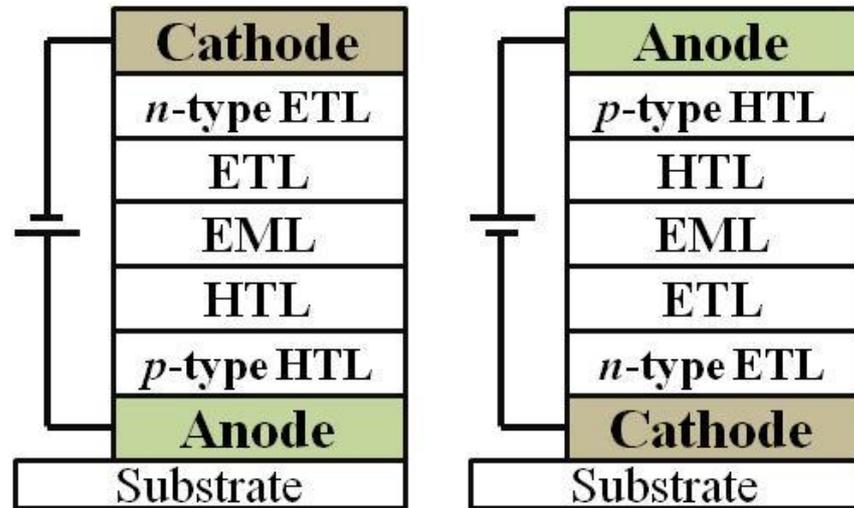


圖 1. 6 傳統結構與倒置式結構

1.3.1 微共振腔效應

傳統下發光結構是由一透明導電電極(transparent conductive electrode, TCE)與高反射率陰極構成，OLED 有機層所放的光會因為基板與透明導電金屬、有機層跟反射金屬等各介面折射率的不匹配，在元件內產生全反射，又因為元件的厚度與可見光的波長在同一數量級，所以這些全反射的光會與原先的光產生干涉，這就是微共振腔效應(microcavity effect)的基本模型(圖 1.7)^[45]。因為透明導電電極的反射率低，所以元件內部反射的光少，微共振腔的效應不明顯，稱為弱微共振腔效應；反觀上發光結構的半穿透金屬電極的反射率高出許多，所以會有強微共振腔效應。根據幾何光學與波動光學理論，一般 OLED 元件的光輸出耦合效率大約為 20%，換句話說有 80%的光被侷限在元件內部無法被利用，所以我們必須要透過不同的方法來

將光導出，上發光結構就是其中之一，可以增加出光率，由於共振腔內產生的干涉效應，有機會讓兩光波產生建設性干涉讓光的強度得到提升，因此調整共振腔腔長讓干涉效應更明顯，以達到我們想要的光學增益效果。

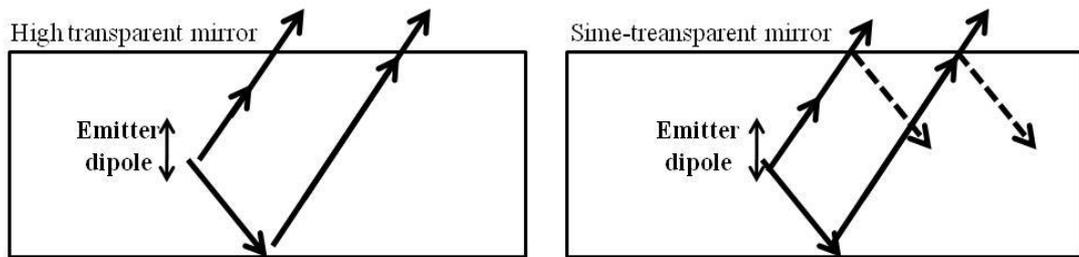


圖 1.7 不同穿透率的鏡面會影響微共振腔效應的強弱

根據 Fabry – Perot 共振腔理論，我們可以將 OLED 視為電磁波的共振腔，在元件中全反射的光與自發光會產生互相的干涉效應，如圖 1.7 所示，根據公式(1) 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， ζ 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 ζ 數值必須為最大值，即發光位置在駐波反節點(antinode)上。

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

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

L 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 為其材料厚度，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， ψ_m 是金屬側的反射相位差，有此公式就能計算出我們所要設計的元件厚度，達到藉由微共振腔效應增強元件發光效率的效果^[46]。

實際的應用上，台大 Wu 教授提出了相當多的文獻，其中以模擬各種不同反射率及穿透率的金屬與出光增益值的影響最為廣泛^{[47][48]}，由圖 1.7 (a) 固定放光在 520 nm 的波長，改變反射鏡面反射率 R_1 從 0.5、0.9，並對應不同的 A_2 出光鏡面的吸收率，雖然吸收率的變異值不大，但可以發現在 R_2 出光鏡面的反射率改變後，對其增益效應的影響是相當的巨大，有將近 3 倍的增強效果，所以電極的選擇對於元件光學結構上是非常的重要，優劣與否足以影響整個元件的好壞。而圖 1.7 (b) 則是改變半波寬 ($\Delta\lambda$)，在固定 τ_{cav}/τ 的比值為 1 的情況，也就是激發子在共振腔或是自由空間中從激態掉回穩態的時間一樣，但根據 Leo 教授的文獻^[49]，在微共振腔中的時間較長其比值應該要大於 1，以及其他的條件 $R_1=0.9$ 、 $A_2=0.1$ 的情況下，當半波寬越窄時，其增益值就越大，換句話說，當微共振腔效應越明顯時，就會有越尖銳的光譜圖形，也就是元件光色越為飽和。

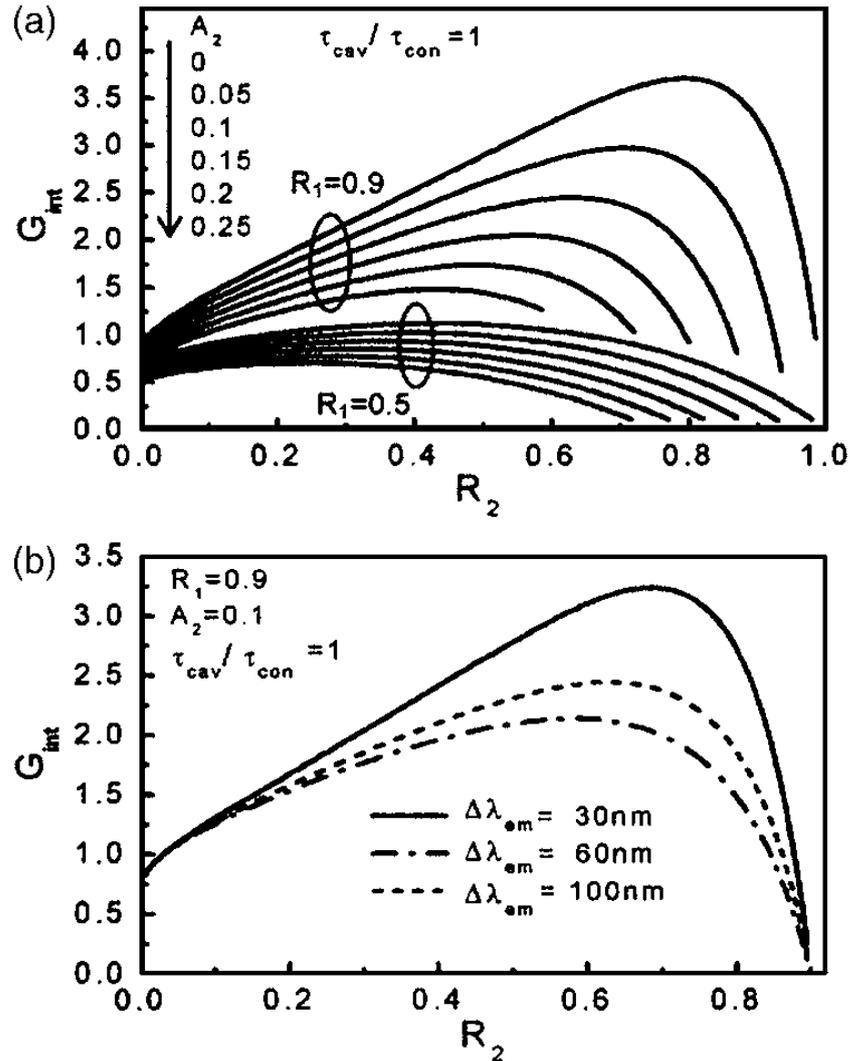


圖 1.8 半穿透陰極對於增益值的曲線圖(a)反射電極反射率對其影響(b)固定反射電極反射率，半高寬對於增益效應的影響

我們可以從 2010 年 Ma 教授所發表的文獻上了解實際應用微共振腔效應的方式^[50]，他使用藍光發光材料，搭配上為共振腔效應產生深藍光甚至是白光的元件，如圖 1.9 改變電洞傳輸層厚度，就將原本的藍光發光元件變成綠光元件，不難發現在上發光結構中有較窄的波寬光譜，但在材料上的本質發光波段還是會有殘留一些光發出來，這是光學上難以避免的現象。

而當他們將 NPB 厚度調整到相當厚的厚度以後，產生了不只一個模態的微共振腔效應，如圖 1.10，這狀況也讓他們用單一的單色發光材料成功的製做出一個有多重波段的白光元件，但是這種方式其光色通常都會偏向綠色，且因為電洞傳輸層非常的厚，元件的操作電壓會上升，所以功率效率通常都來的低，但在用來理解微共振腔效應上是不錯的選擇。

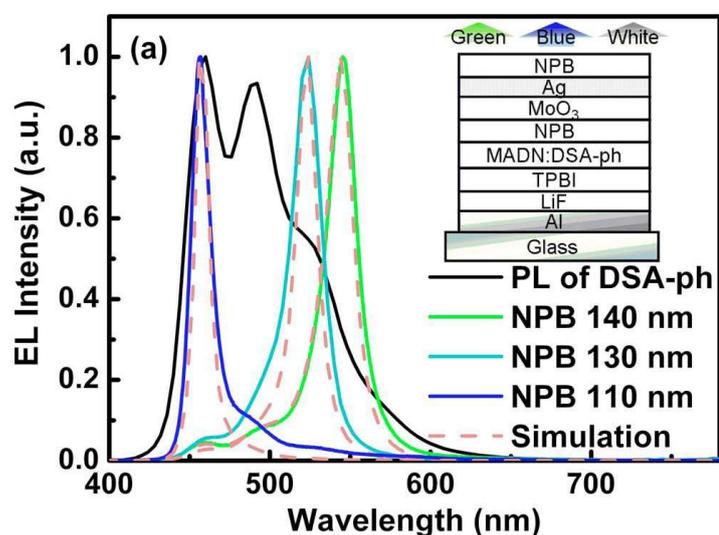


圖 1. 9 電洞傳輸層厚度對元件電激發光光譜的影響

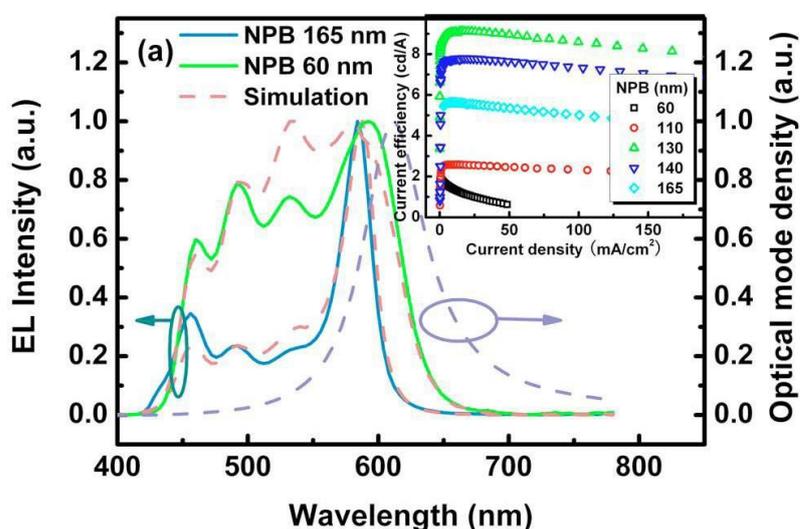


圖 1. 10 不同光學腔長下的電激發光光譜

1.4 電洞載子注入

OLED 是靠著電子與電洞兩種載子經由電極注入，再由有機物把載子傳輸到發光層，因此空有好的發光材料還是不足以構成一個好的發光元件，必須要有好的注入及傳輸材料把電子與電洞傳到發光層才能發揮最好的效率。電洞注入的介面需要一個高功函數的金屬當作電極，減少與有機物的最高佔有分子軌域(highest occupy molecule orbit, HOMO)能階的能量差距，讓電洞能較容易的注入到有機層，很多這一類的金屬都是惰性的(inert)。與陰極材料比較起來，這方面的選擇因為材料有限而顯的比較容易，最常被使用的陽極是導電的透明錫銦氧化物 ITO (Indium Tin Oxide)^{[51],[52]}，它的功函數在 4.5-5 eV 左右，且表面經由 O₂ 電將貨 UV-臭氧處理後，不但可以清洗 ITO 表面，還可以增加 ITO 的功函數，ITO 在大氣下也是個相當穩定且導電性佳的透光材料。因為銦 (Indium)屬稀有金屬，所以價錢較為昂貴，因此就找了其他的金屬氧化物來代替，最常見的就是氧化鋅(Zinc Oxide)來取代^[53]，如 Al-Zn-O (AZO)、Ga-Zn-O (GZO)等。但因為上發光元件較不同的是必須要把從有機物發出的光利用反射電極反射至穿透電極，所以如果用傳統高穿透率的金屬氧化物無法把光反射至上電極，但是使用一般金屬其功函數又過低，會產生相當大的注入能障，元件的操作電壓就會上升，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 均曾經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/Au^[54]，Al/ITO^[55]，Ag/ITO^{[56],[57]}或是 Al/Ni^[58]，Al/Pt^[59]，Au/ITO^[60]。

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^[61]，確定 UV-ozone 處理後在 Ag 的表面形成一層薄薄的 Ag₂O (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^[62]。

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^[63]，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^[64]。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^[65]，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 1.11 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 200 nm 的 HAT (hexanitriphenylene)，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。

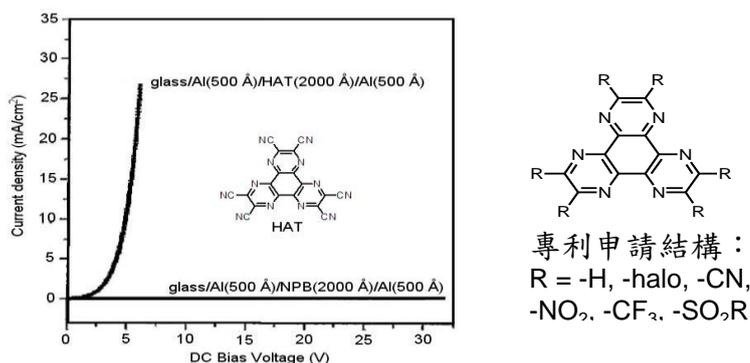


圖 1.11 韓國 LG 化學開發出的電洞注入層材料

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^[66]。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^{[67],[68]}，而且蒸鍍溫度在同樣氧化金屬中較低；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，這方法直到 2009 年都還是有人繼續的提出相關的研究文獻^[69]。

因為有機物通常電洞的載子移動率 (mobility) 都較電子來的快，使得電子、電洞再結合區會偏向於陰極，而產生激發子的猝息，因此為了減緩電洞注入，達到電子/電洞平衡的目的，便開始有人提出一些改變陽極電洞注

入的方法，其中一個較典型的例子是在陽極與電洞傳輸層之間導入一層緩衝層(buffer layer)。Van Slyke 等人在 1996 年利用 copper phthalocyanine (CuPc)作為緩衝層材料不但有效的提升了 OLED 元件的發光效率也改善了元件的操作壽命^[70]，但是因為緩衝層阻擋了電洞的傳輸，操作電壓也會隨著厚度而增加。元件發光效率提升的原因歸究於 CuPc 能有效的減緩電洞注入，改善電子、電洞的再結合率。然而用在電激發光元件上，我們除了要求電洞材料有高的移動率之外，它還要能夠在高真空中被蒸發囤積形成無針孔缺陷的薄膜。現在設計及合成新的電洞輸送材料的重點是放在要有高的耐熱穩定性，在 HTL/陽極界面中要減少能障，及自然形成好的薄膜形態。如果高玻璃轉移溫度(T_g)的電洞輸送材料能夠在蒸鍍元件過程中形成穩定的非結晶形態，那麼所形成的薄膜將不易產生針孔。下列是由 Shirota 教授在 2002 年所提出的幾項非結晶形分子材料結構設計方針：(1)以非平面分子結構增加分子幾何構形(conformers)；(2)導入巨大及高分子量取代基，藉以提高分子體積及分子量，並達到維持玻璃狀態的穩定性；(3)利用剛硬(rigid)基團或由分子間氫鍵與非平面分子的結合，以提高有效分子量^[71]。

二、 研究動機

隨著顯示科技日新月異的進步，不同種的顯示器在市場上扮演著不同角色，甚至是取代原先非顯示器的產品，如數位相機取代了傳統底片等，不變的是演進過程中顯示器朝著各種需求，變的更輕、更薄、色彩更鮮豔，因為如此 TFT 與固態薄膜發光體的結合就成為現在最受重視的研究之一。

在這些研究中，主動式矩陣有機發光二極體(Active matrix OLED, AMOLED)是研發的重心，利用 side-by-side 的方式，將 OLED 的畫素以陣列的方式排列，發光的 OLED 不同於 LCD 複雜的結構，可以將顯示器產品做的更薄，色彩也會比 LCD 更為飽和。因為傳統下發光 OLED 與 LTPS TFT 結合後^[72]，會受到金屬導線或不透光材料製程的 TFT 影響，導致開口率下降；因此 TOLED 就能有效的利用基板的面積，也不會因為金屬導線或 TFT 的材料影響到出光率，尤其是目前 TFT 的數量隨著硬體需求的提高正在急速地增加，開口率的問題越顯的重要；尤其在近年 Oxide TFT 當作背板的顯示器受到重視^[73]，因此上發光結構就成了唯一能與之結合的 OLED 結構。而且在微共振腔效應下，光色的飽和度與 NTSC 都會上升，這樣的優勢下，目前中小尺寸的 OLED 顯示器幾乎為上發光結構，如 Samsung 多款 AMOLED 手機。

而在上發光結構中，為了達到高反射率，大多數使用鋁或銀當作反射陽極，但因為功函數不匹配有機物的 HOMO，對於電洞就會產生相當大的能障，讓驅動電壓上升，導致元件效率下降。為了克服此問題，我們先套用了 $p-i-n$ 結構至我們的元件，透過適當的摻雜得到類似無機半導體 p 型或 n 型的傳輸層。這個方法可以大大降低電子與電洞從電極注入到有機層的注入電壓，原理如圖 2.1 所示。和一般傳統的元件相比較的話， $p-i-n$ OLED 在相同元件的注入電流下，驅動電壓只有傳統多層結構的 70%~50%。 p 型參雜的傳輸層通常用氧化金屬當作參雜物，且想要 p 型參雜的傳輸層效果明顯，都需要相當高的參雜濃度，而氧化金屬的穿透率較低，在高濃度或 p 型參雜傳輸層厚度高的狀況下，光學的影響將會使元件效率下降。

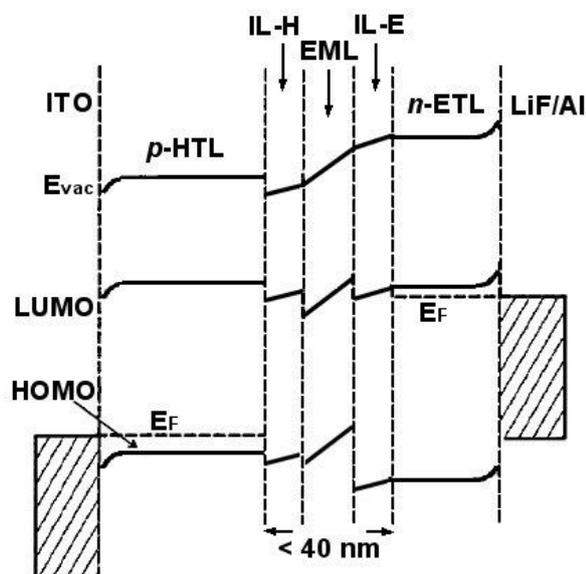


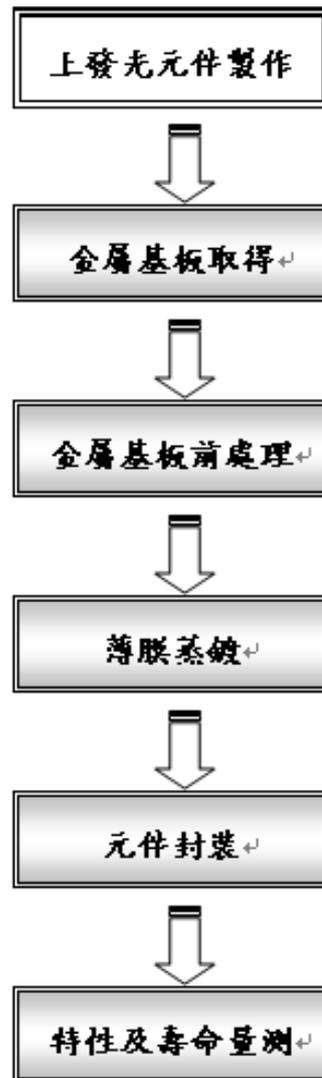
圖 2.1 p -type、 n -type 參雜後能階變化圖

為了能解決能階上不匹配的問題以及光學上的影響，我們想到利用氧化透明導電金屬 ITO 與鋁金屬做結合，當作雙層的陽極來幫助電洞注入有機元件當中，因為 ITO 薄膜在可見光範圍的穿透率高，也可以透過改變其厚度使得元件光學腔長(optical length)改變，達到調整微共振腔效應改變光色的效果^[74]。而我們為了能與顯示器做結合，除了三色的單色光元件外，也想辦法克服光學上的微共振腔效應，至做出一個高效率的上發光白光元件，不但能應用在顯示器背光上，對於白光照明也希望能有所貢獻。



三、 實驗部份

3.1. 實驗流程



3.2. 實驗材料

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 (WO_3) : *p* 型摻雜材料

(4) 2-methyl-9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene (MADN):

藍光、黃光主發光材料

(5) 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*,

11*H*-[1]benzopyrano[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) (EY-53):

黃光客發光體材料



(8) 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) : 電子傳輸層材料

(9) 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP):

電動阻擋層

(10) Lithium fluoride (LiF): 電子注入材料

(11) Cesium carbonate (Cs_2CO_3) : *n* 型摻雜材料

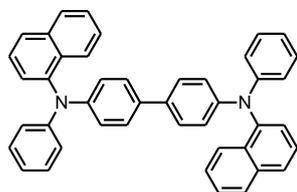
(12) Indium Tin Oxide (ITO) : 濺鍍靶材

(13) Calcium (Ca) : 陰極金屬材料

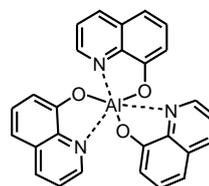
(14) Silver (Ag) : 陰極金屬材料

(15) Aluminum (Al) : 陽極金屬材料

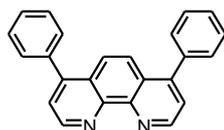
各材料分子結構如下



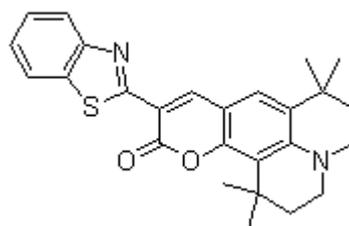
NPB



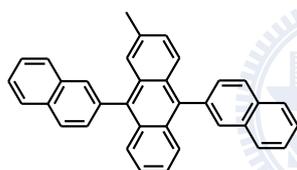
Alq3



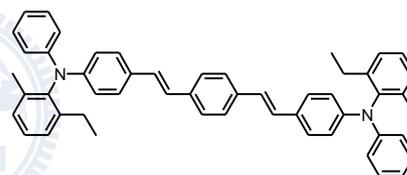
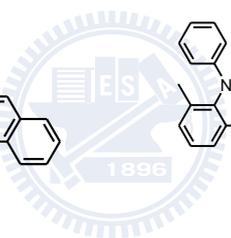
BPhen



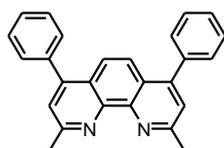
C-545T



MADN



BUBD-1



BCP

3.2.2. 基板

(1) 玻璃再熱蒸鍍鋁金屬電極

3.2.3. 其他耗材

(1) Tungsten boat

(2) Ti crucible

(3) N_2 , O_2 , CHF_3

3.3. 元件製作步驟

3.3.1. 玻璃基板清洗

玻璃基板在使用之前，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) 將玻璃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) 將玻璃基板放入 detergent 中清洗，並加以超音波震盪五分鐘，之後用 DI water 沖洗。
- (3) 將玻璃基板放入 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) 將玻璃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，把清洗完之玻璃基板放入烘箱以 $110^{\circ}C$ 烘乾至少 30 分鐘。

3.3.2. 前處理步驟

先將清洗完成的玻璃基板熱蒸鍍上鋁金屬當作陽極，再用濺鍍的方式將 ITO 沉積在鋁金屬之上，而前處理的過程是以電漿做為乾式清洗的動作，其目的有三：

- (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，接著再繼續注入 CHF₃ 氣體於電漿處理機中進行電漿聚合反應，此反應會將(CF_x)_n 附著在 ITO 薄膜上作為電洞注入層，增加元件的電洞注入能力。接下來就可以將基板置入蒸鍍機(coater)中進行有機層和金屬層的蒸鍍。

3.3.3. 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 10⁻³ 到 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 3.1 所示，並且其裝備的作用如以下的描述。

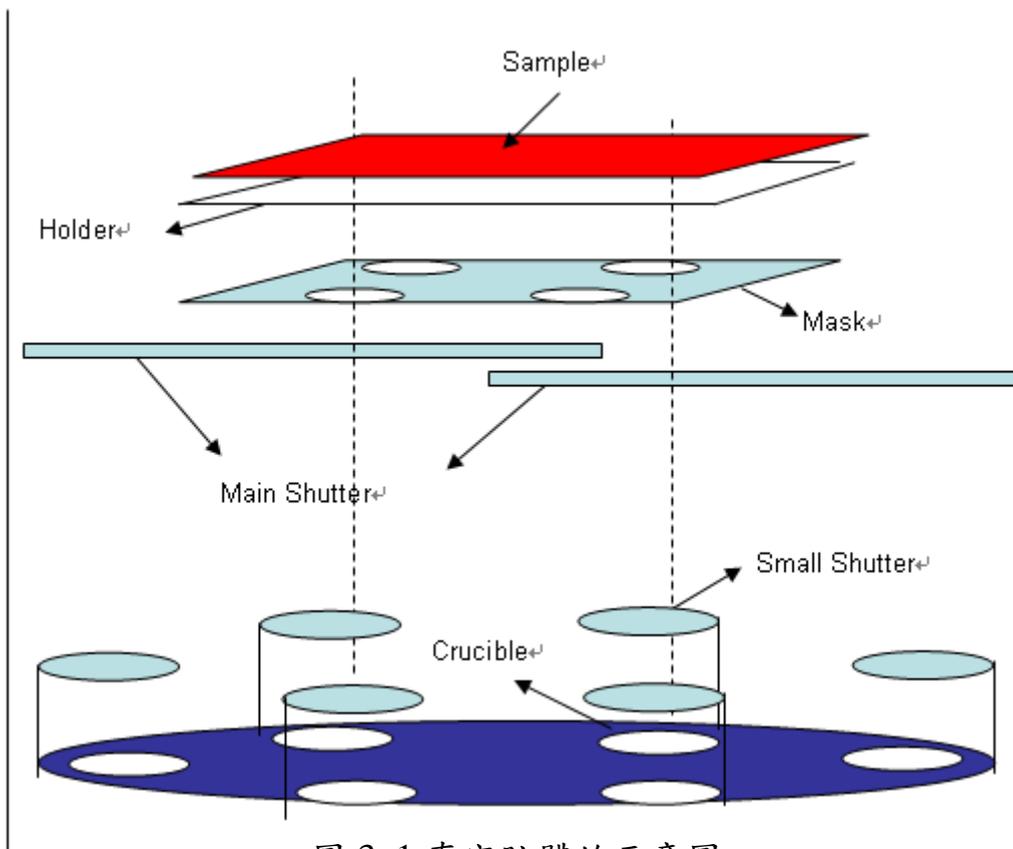


圖 3.1 真空腔體的示意圖

- (1) holder：將實驗的基板放於此，經由儀器的旋轉，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 $3\sim 5 \text{ \AA} / \text{s}$ ，厚度為 1300 \AA 。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 $0.4 \text{ \AA} / \text{s}$ ，厚度 40 \AA 。Ag 鍍率 $1 \text{ \AA} / \text{s}$ ，厚度 160 \AA 。玻璃、玻璃基板的面積為 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ，每個元件有四個發光點(pixel)，每個光點的面積為 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。(圖 3.2)

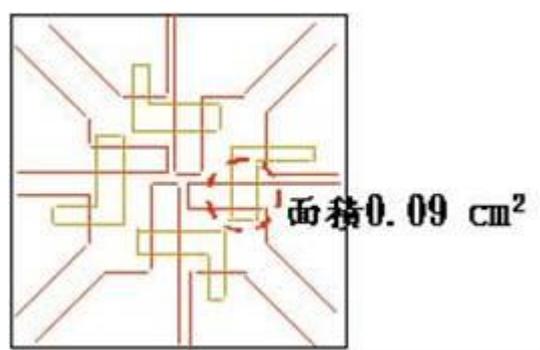


圖 3.2 元件發光面積示意圖

3.3.4. 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^[75]，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(圖 3.3)；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。

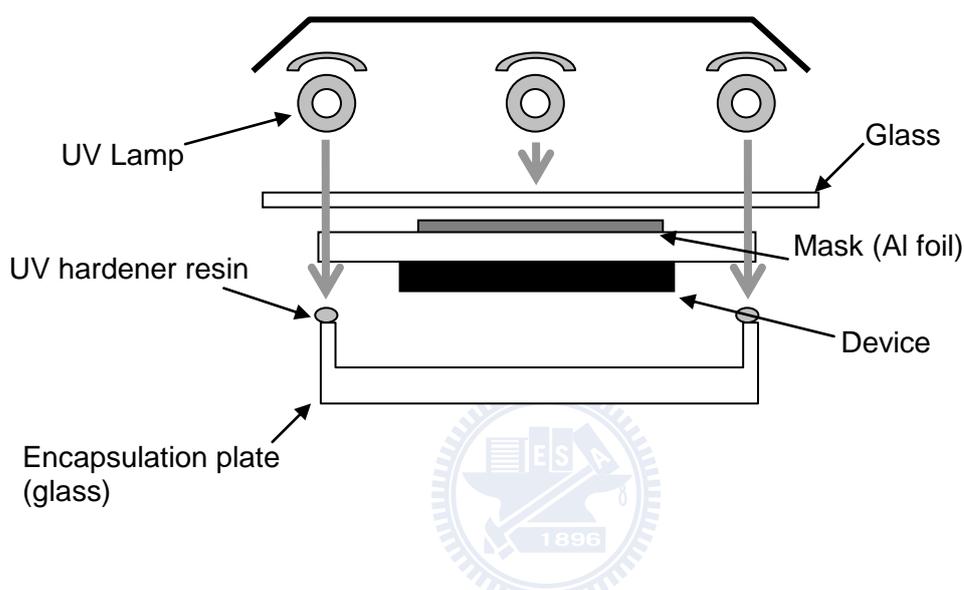


圖 3.3 為封裝單元示意圖。

3.3.5. 元件特性

元件封裝後，在 LabVIEW 程式控制下，以 KEITHLEY 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 3.4。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。

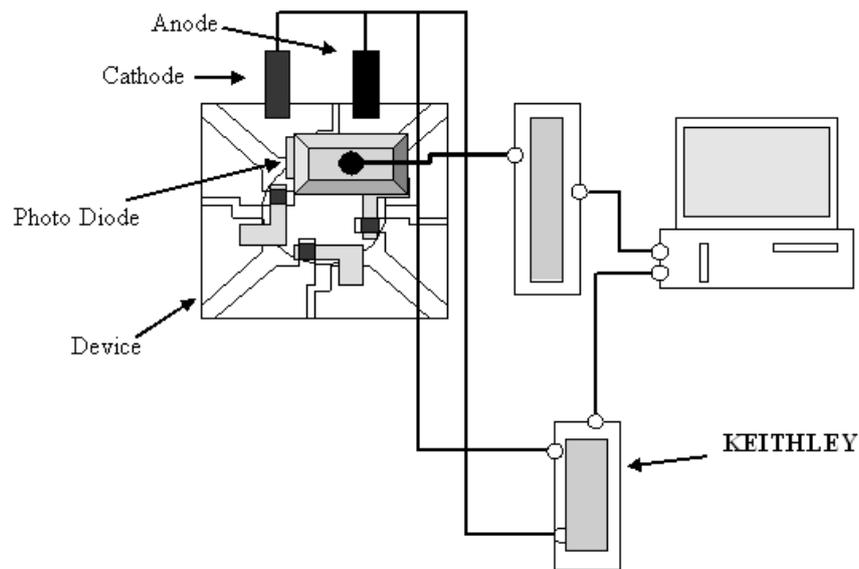


圖 3.4 元件穩定度測試之示意圖

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

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) 分光分度計(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 CIE_{x,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 microscopy, 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

分析樣品的吸收光譜，以及用來量測多層薄膜的穿透和吸收率。

(8) PL 光譜儀

用光激發光的原理，量測薄膜下的有機物發光光譜。

(8) 四點探針(four point probe)

常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻。

(9) 表面粗糙度量測儀 (α -step)

可測量粗糙度、波紋度和段差高度，此實驗中用來校正 ITO 薄膜厚度。

四、 結果與討論

4.1. Al/ITO 電極特性

由兩金屬面形成的 TOLED 結構最主要的優勢便是強微共振腔效應，而影響微共振腔效應最主要的三個主因：(1)鏡面特性，(2)微共振腔腔長，(3)發光耦極於共振腔腔體中的位置，所以我們先從影響效率最明顯的條件開始討論。為了要尋找足夠高的功函數能與有機物匹配且光學上又不能吸收太多的可見光，因此我們在這裡特別想尋找到一個可以兼具電性及光學能符合期待的陽極。在一般上發光元件結構使用的 Al 電極的功函數和有機物的 HOMO 並不匹配，會有相當大的能障，造成電洞不易注入到有機元件之中，元件之操作電壓就會上升，且電洞過少的情況下再結合效率也會下降，量子效率也跟著下降。因此我們想把功函數提升但又希望能保持 Al 金屬高反率的特性，產生足夠強的微共振腔效應以提升元件的效率，所以我們挑選了傳統元件較常使用的氧化金屬電極 ITO；ITO 在可見光的範圍內有相當高的穿透率，所以我們希望當 Al 上沉積了 ITO 後，還是能保持相當高的反射率。為了濺鍍出良好的 ITO 導電薄膜，我們使用射頻濺鍍法成膜，靶材與基板距離 15.5 cm，背景壓力低於 1×10^{-3} 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，此時腔體內壓力約為 0.54 Pa，每次濺鍍前先空打 20 分鐘，目的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，再用 α -step 做薄膜厚度量測，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 。為了使實驗數據有比較性，我們先比較各個不同厚度的 ITO 薄膜與 Al 金屬結合，其光學特性的結果與分析。

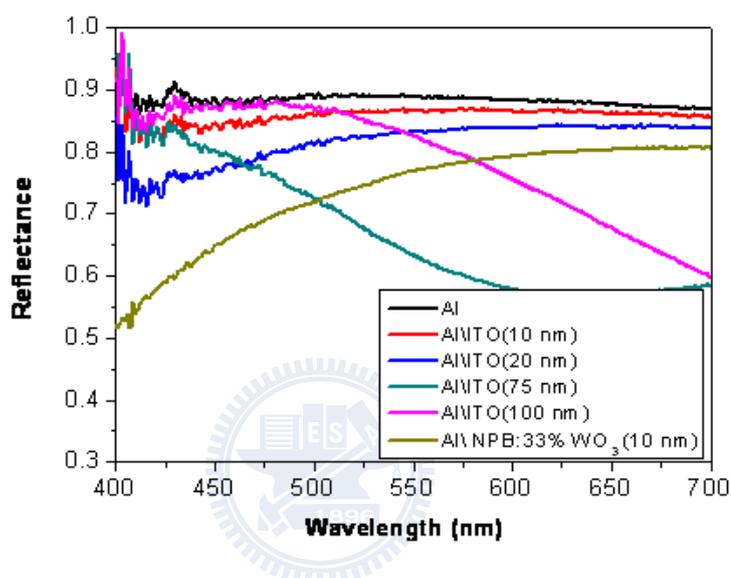


圖 4.1 鋁金屬及不同反射陽極的反射率

如上圖 4.1 表示，在單純一個薄膜 Al 金屬 (120 nm) 情況下，可見光範圍 400~700 nm 中反射率都在 90% 左右，用來當作上發光元件的反射電極相當的適合；而在我們沉積了 ITO 後，當厚度 10 nm 時，可以發現到反射率也都維持在 85% 以上，並沒有明顯的下降趨勢，厚度在 20 nm 的情況下，反射率掉了 10%，到了 75 nm 甚至 100 nm 的時候，整體的反射率都下降了，厚度是 75 nm 的樣品更在波長為 650 nm 的地方產生一個反射的低峰，其物理原理為反射光與折射光產生的干涉現象造成，根據公式(1)可以計算出相

鄰兩反射光與折射光的相位差 δ ，其中 n 為薄膜折射率， d 為光學薄膜厚度， φ 是上下電極的相位角；而光學薄膜的反射率 R 則可靠著公式(2)推算，其中 r 為反射系數，因此在相同入射角的情況下，介面的反射系數是由薄膜的光學常數所決定，而相位差僅由薄膜的厚度所決定，因此整體的反射率就會受到光學薄膜的厚度改變而有變化，其中當 δ 為 π 的正整數時會有最大值。

$$\delta = \varphi_1 - \varphi_2 + \frac{4\pi}{\lambda} nd \cos \theta \dots\dots\dots(1)$$

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_1 r_2 \cos \delta}{1 + r_1^2 r_2^2 + r_1 r_2 \cos \delta} \dots\dots\dots(2)$$



另外的一種方式提升電洞注入至有機元件的方式是 *p*-type 電洞傳輸層，裡用共蒸鍍的方法將氧化金屬重參雜到有機電洞傳輸層中，而本實驗室也用 WO_3 參雜在 NPB 中當成電洞注入層^[76]，經過證明這種方式確實能增加電洞注入的機率，但因為 WO_3 參雜的量必須相當多才能達到效果且蒸鍍溫度也高，而 WO_3 這種氧化金屬並非透明，所以在為了達成好的電洞注入效果濃度提升或增加厚度的狀況下，光容易被吸收，造成在藍光的反射率低於 60%，這現象會影響到製程藍光元件的微共振腔效應增益值，而無法如預期產生深藍光的元件；在長波長的部分，反射率有所提升但還是比 Al/ITO bilayer anode 來的低。由此可知我們所使用的 Al/ITO 在反射率比較中有較

好的結果，而這樣的結果會使得微共振腔效應的影響上更為劇烈，根據台灣大學 Wu 教授的模擬結果^[77]，在半穿透陰極的反射率及吸收率固定的情況下，反射陽極的反射率為 0.9 或 0.5 其增益值最高可以差 2 至 3 倍；2003 年 Kodak 公司 Van Slyke 也發表了嘗試不同反射陽極金屬對於影響 TE mode cavity 會有多少的增益現象^[72]，如圖 4.2 所示，可以發像兩者的變因是為正相關，當反射率過低時 TE mode 反而比原先元件開始來的低，所以好的反射率會使得元件有較強的微共振腔效應，表示其他微共振腔效應的影響如半波寬及視角與光強度的關係都會受到所選擇電極的光學特性不同而有所差異。

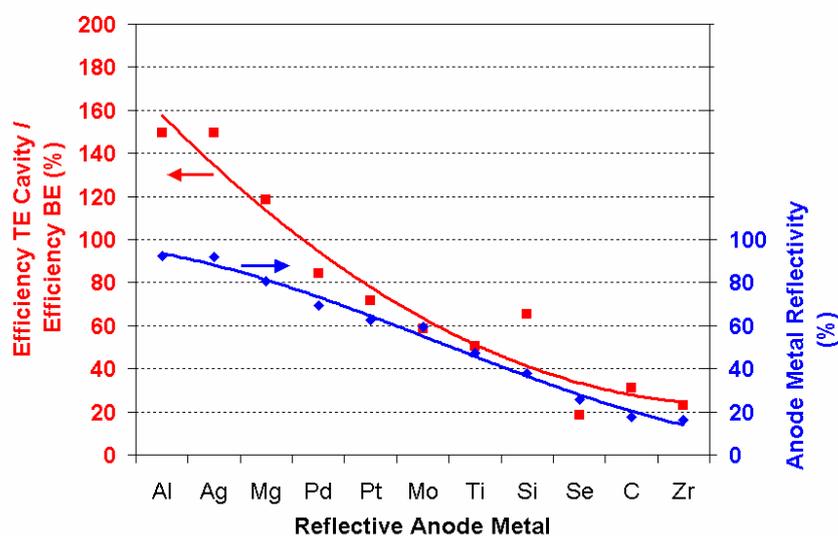


圖 4.2 不同金屬的反射率與 TE 模態的增益情形^[78]

因為我們將 ITO 完整覆蓋到所有鋁金屬的電極圖案上，因為 ITO 的導電率大約只有半導體的級數，為了怕影響導線的導電率，讓整體元件的電壓上升，我們將樣品去測量四點探針，測試樣品薄膜的片電阻，在單一層鋁金屬 150 nm 的厚度下量測到 453 mΩ/sq，而當我們加上一層極薄的 ITO (10 nm)後，量測到的片電阻因為厚度的增加下降到 372 mΩ/sq，而從片電阻的定義中我們可以計算出電阻率，單一層鋁金屬的電阻率為 $6.8 \times 10^{-8} \Omega\text{-m}$ ，而 bilayer anode 的電阻率則是 $5.9 \times 10^{-8} \Omega\text{-m}$ ，有此可之在我們濺鍍 ITO 後，並不會因為 ITO 的導電性(電阻率約為 $3.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-m}$)不如鋁金屬而影響到電極外的導電特性，下表是我們之前對 ITO 厚度所做的薄膜分析。

表 4.2 ITO 厚度及薄膜特性

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

做為下電極，電極的平坦度是會影響整個元件的效率呈現，如果表面過於粗糙，就容易在尖端累積過多的電荷，並在沉積有機物後不容易完全附蓋，電極可能會直接接觸到發光層等區域，降低元件的壽命，因此我們用 AFM 儀器量測了當 Al 上沉積了 ITO 後的 morphology，為的就是要確定這雙層式的陽極表面是否平坦。量測後其 RMS 值為 2.9 nm 對於 OLED 是

可以接受的值，因為電洞傳輸層的厚度大約都超過 30 nm，因此能完全的附蓋在陽極上，避免電極直接接觸到發光層。

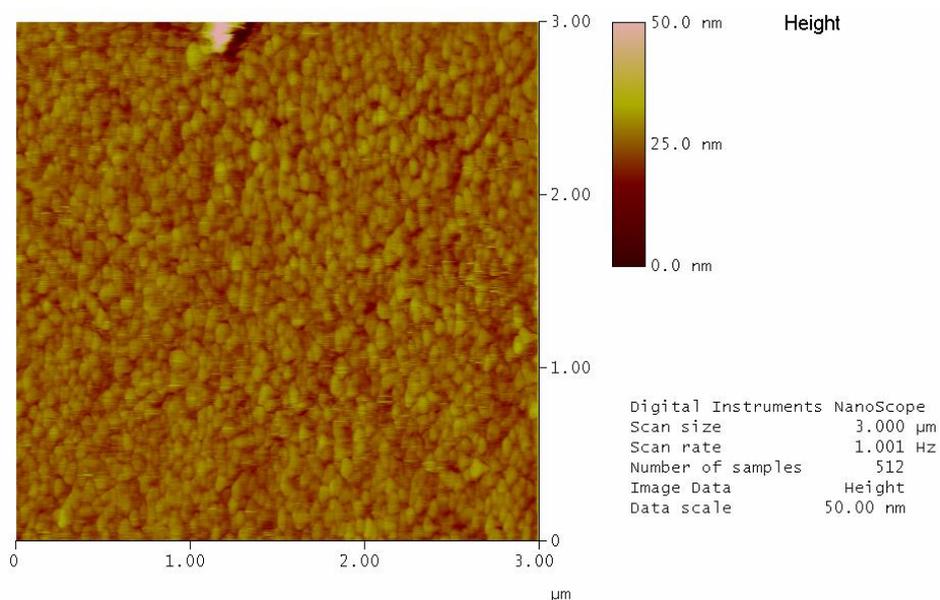


圖 4.3 雙層式陽極的 AFM 圖

4.2. Hole-only 元件

討論完電極的光學特性後，我們還必須考量到之前所討論的電洞注入問題，根據文獻 Al 的費米能階(Fermi energy)大約為 4.1 eV，而一般元件使用的電洞傳輸層材料 NPB 的 HOMO 能階值約為 5.3 eV，這之間差了 1.2 eV 的能障。為此我們必須要想辦法提高 Al 的功函數，所以我們使用 ITO 附蓋在 Al 金屬上當作雙層電極結構(bilayer anode)，如同剛剛分析光學特性一樣，ITO 有高的功函數 4.7 eV，已經相當匹配有機物的 HOMO 能階，而我們在 ITO 與有機物中再利用 plasma 的方式沉積極薄的 CF_x 薄膜當作電洞注入層^[79]，因為 CF_x 中的 F 容易吸引電子，所以會在電漿技術處理過後的 ITO 電

極與有機層的介面堆積正電荷形成電偶極，產生能帶的彎曲，提高 ITO 的功函數至 5.0 eV 降低與有機物的能障，幫助電洞能順利的注入元件中。

為了比較各種元件的電洞注入能力，我們設計了一個 hole-only device 結構用來純粹的比較各種陽極的電洞注入能力；將陽極電極當成變因區分成 Al/ITO (10 nm) /NPB (100 nm)/Al (120 nm) (device A)、Al/NPB: 33% WO₃ (10 nm) /NPB (100 nm)/Al (120 nm) (device B)、Al/NPB (100 nm)/Al (120 nm) (device C)與 ITO/NPB (100 nm)/Al (120 nm) (device D)四種，其中 device A 與 device D 都使用上述的 CF_x 當作電洞注入層，使用 NPB 是因為它的電洞傳輸能力比電子來的大很多；且直接接著用 Al 當作陰極，目的是使電子不易注入到元件中，讓電洞成為主要傳輸載子的元件，而固定 NPB 的厚度，因此載子電洞的傳輸距離一樣，所以只有比較各陽極的電洞注入能力。如下圖 4.4 所示，device A 與 device C 相比確實有效的增加了電洞注入的數量，在通過 turn on voltage 之後，相同的電壓下差了將近 10⁵ A 之多，證明在 Al 金屬上濺鍍上極薄的 ITO 還是能夠有效的讓電洞注入增加。

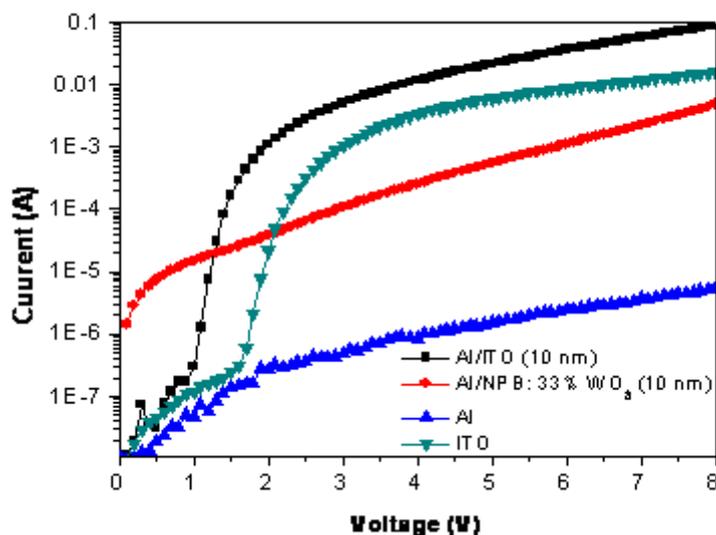


圖 4.4 Hole-only devices 在不同反射陽極下的電洞注入能力

元件要有好的電性也與薄膜的成膜性質好壞有關，所以我們量測厚度 10 nm 的 ITO 是否能順利覆蓋在鋁金屬上形成一層導電薄膜；因此我們用電子掃描式顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)看表面成膜的情形與 cross-section 的薄膜圖形，如圖 4.5 所示，圖(a)為單純鋁金屬蒸鍍在矽基板上的表面，厚度為 120 nm，圖(b)為在相同厚度的鋁上濺鍍 10 nm 的 ITO 導電薄膜後的照片，在相同放大倍率(150K)下可以看出表面結晶構造有所不同，可以合理的推測就是濺鍍所形成 ITO 的薄膜，且薄膜均勻的覆蓋在鋁金屬上。圖 c 為單一層鋁金屬的 cross-section 圖，由軟體內計算鋁金屬層的厚度與膜厚偵測器所即時量測到的數值差不多約為 120 nm，可以確定實驗機台上所蒸鍍上去的實際膜厚是差不多的，圖 d 是濺鍍上 ITO 厚度為 10 nm 的薄膜後所量測的 cross-section 圖，我們可以清楚地從圖中看到金屬與 ITO

之間有明顯的分層，薄膜厚度也與我們實際濺鍍上去的厚度差不多。由上述的 SEM 照片可以證明我們在濺鍍完 ITO 薄膜後電性上有好的表現與我們一開始的假設 ITO 能在 Al 上形成完整的薄膜，形成階梯式的能階幫助電洞的注入。

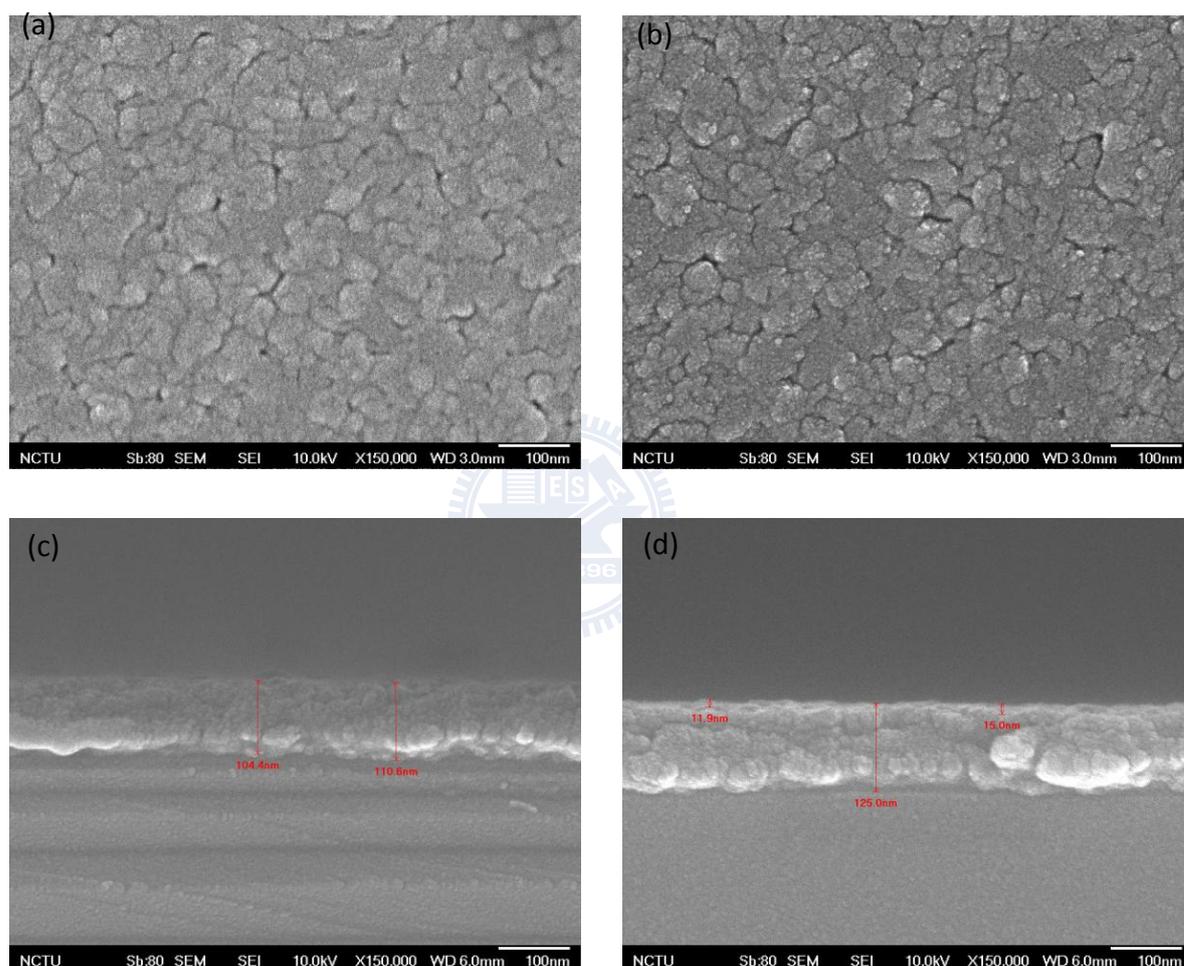


圖 4.5 SEM top view (a)Al 厚度 120 nm (b)Al (120 nm)/ ITO (10 nm)

Cross-section(c) Al 厚度 120 nm (d) Al (120 nm)/ ITO (10 nm)

相較於 device A 與 device B，device B 雖然一開始的有較高的電流，但在 device A turn on 後，電流就以指數的方式增加，較符合二極體的特性，

也證明了 Al/ITO 此種 bilayer anode 加上 CF_x 電洞注入層的電洞注入方式比 p -type 電洞傳輸層較有二極體特性，且在電壓增加後也有比 p -type 電洞傳輸層更多的電洞注入到元件中。由上述 hole-only 結構可知，我們所用的 bilayer anode 在相較於 p -type 有較好電洞注入特性，也確實比單一層 Al anode 增加了許多的電洞注入到元件中，這在解決傳統式上發光元件結構電洞注入問題有相當大的幫助。

4.3. 上發光單色光元件

因為上發光結構主要是希望能與 TFT 結合應用在顯示器上，所以我們將利用微共振腔效應製作出比傳統元件效率好、色彩飽和度高的上發光元件，尤其是提高深藍光 OLED 元件的效率最為主要，因為有好的深藍光能增加顯示器的 NTSC (National Television System Committee) 值，才能製作出廣色域的顯示器，但是微共振腔效應造成視角變化產生的色偏移是主要被解決的問題。

根據以上對反射陽極之電性與光學的討論，我們選用了 Al/ITO 這種擁有好的電洞注入特性與高反射率性質的 bilayer anode，透過實驗室之前對上發光元件的研發經驗與文獻上的資料，我們對有此 bilayer anode 之上發光元件結構的光學微共振腔腔長做最佳化，得到以下的元件結構(圖 4.6)。我們在覆蓋 ITO 當作輔助電洞注入的電極後，用 plasma 的方式將 ITO 做完前

處理如 O_2 清洗^[80]，在用相同的方式沉積上 CF_x 當作電洞注入層提高 ITO 的功函數，接著再用熱蒸鍍的方式沉積上有機薄膜，電洞傳輸層 NPB 在此實驗也是用來調整光學腔長(optical length)的材料，用以調整光色，如圖 4.6 中所示，根據所要增強的波長長度、NPB 的厚度也有所不同，其中藍光元件的 NPB 厚度最薄，也因為藍光元件對微共振腔較敏感，雖然用光學方式增強單色光元件雖然是最簡單的方法之一，但在調整元件結構時要很小心，以免將錯的結構套入其中，不但光色偏移也會使得效率大幅下降；而發光層的部分分成綠色、黃色、藍色，綠光是由電子傳輸層 Alq_3 參雜綠光發光材料 C545T，黃光是由 MADN 當作主發光體參雜黃光發光材料 EY-53，而藍光元件的主發光層也是用 MADN 但改變參雜物，使用藍光參雜物 BUBD-1，而電子傳輸層是使用 Alq_3 ，*n*-type 電子傳輸層是使用 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) 參雜 Cs_2CO_3 ^[81]，接著是元件的陰極，因為半穿透陰極金屬必須相當的薄，如果導電度不夠好會使得元件電壓快速上升，我們選擇高導電度及高穿透的銀金屬當作 TOLED 的半穿透陰極，使用 16 nm 的銀金屬，其厚度已經可以形成薄膜，並為了使電子更容易注入，用鈣金屬當作緩衝層，其功函數(2.8 eV)匹配 *n*-type 有機層的 LUMO，使電子更容易地注入，我們也改變 Ca 的厚度量測 Ca/Ag cathode 的穿透率與反射率(圖 4.7)，達到之前 Wu 教授文獻中所提到的高反率及低吸收率的半穿透陰極，正向強度可以有將近兩倍以上的提升。

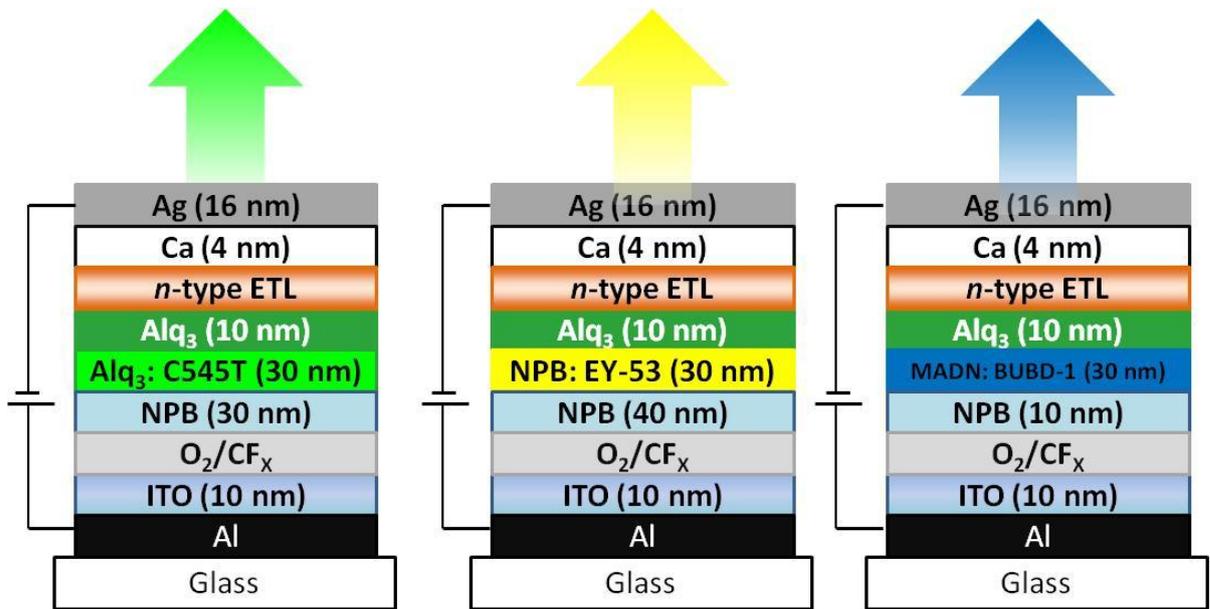


圖 4.6 綠光、黃光、藍光單色光元件結構圖

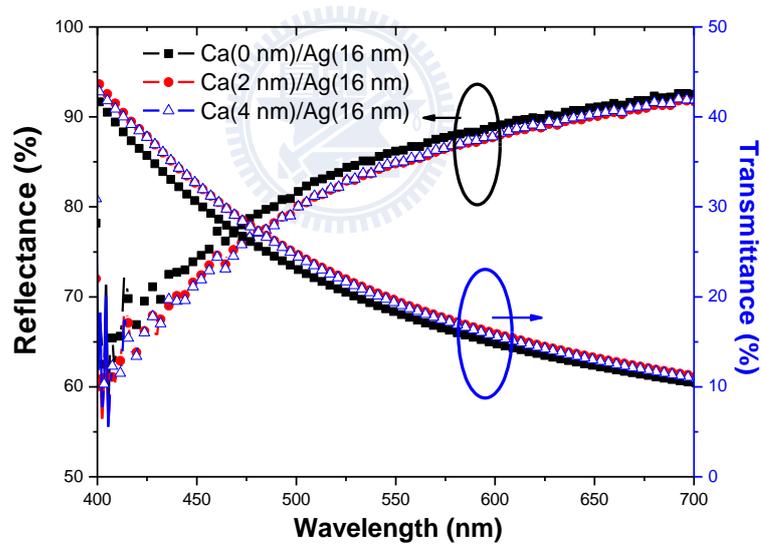


圖 4.7 改變 Ca 厚度量測半穿透陰極的反射率及吸收率

圖 4.8 (a) J-V 圖所示，在相同的電流密度下，綠光有最小的操作電壓 4.9 V，其次為藍光結構元件，但三個元件在低電流密度下其電壓差距都不超過 0.5 V。由之前所討論的結果，我們選擇了高反射及低吸收的鏡面、將微共

振腔長調整到最佳的位置，目的是希望利用光學效果達到比傳統元件還高的發光效率。圖 4.8 可知結果也符合預期，綠光上發光元件比傳統元件在電流發光效率上提升了 2 倍(傳統 C545T 元件大約為 12 cd/A)，在 20 mA/cm² 下達到了 28 cd/A，黃光元件能提升到 11 cd/A，藍光部分特別把電洞傳輸層由 MADN 改成 NPB，將發光層與電洞傳輸層用 MADN 與 NPB 來產生能階差，使電子電洞能在此處再結合產生激發子，提高參雜物的發光機會，發光效率提升至 8 cd/A，雖然在效率上看不出太大的差一，但光色由原先的天藍光變為深藍光，且光色也比傳統下發光飽和。在電流密度持續增加的情況下，各元件的電流效率都維持在一定值，由此可知當在不同電壓驅動電流情況下元件再結合區還是維持在發光層內。在光譜圖(圖 4.9)裡可以看的出黃，綠，藍三種光色色彩飽和度都比傳統元件來的高，證明我們在設計元件上是成功的應用微共振腔結構將光色純化。

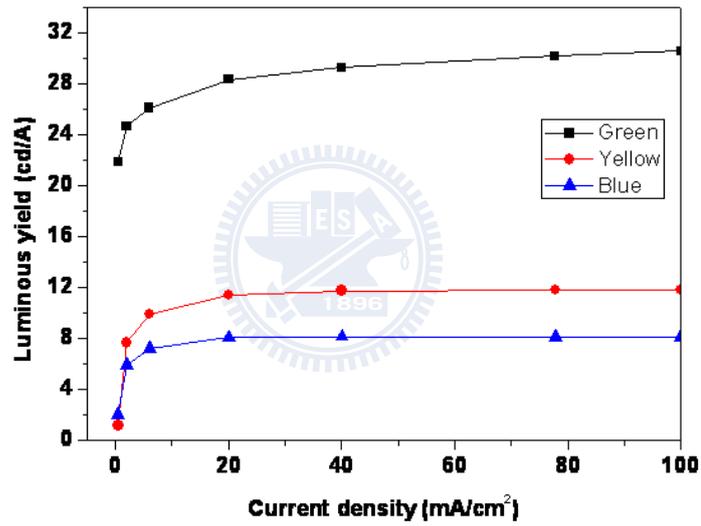
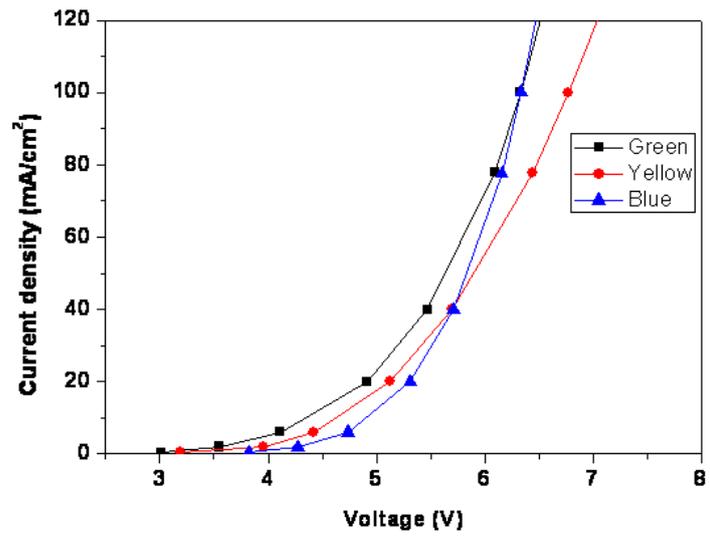


圖 4.8 (a)單色光元件的 J-V 曲線 (b)單色光元件的電流效率與電流密度圖

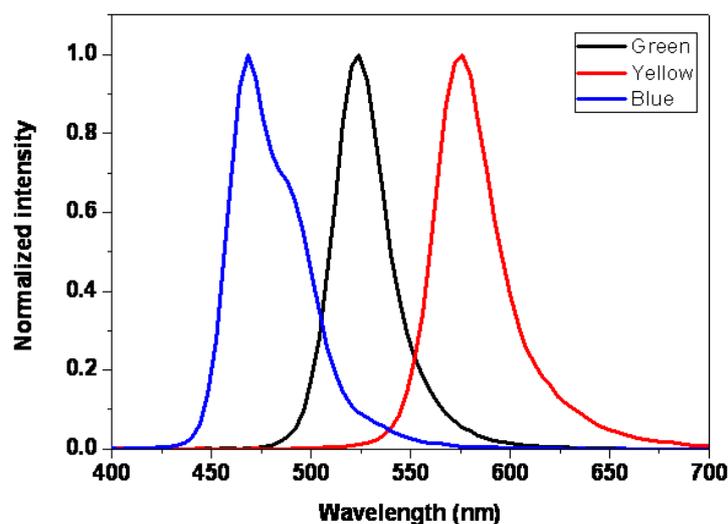


圖 4.9 三個單色光的 EL 光譜圖

接著特別針對藍光元件做討論，因為 OLED 目前深藍光的材料放光效率都不高，且光譜都過寬，高效率的藍光參雜物其發光光譜往往包含了一些綠光的部分，使得深藍光光色不夠純，因此我們希望能透過光學的設計將天藍材料 BUBD-1 的兩個波峰 468 nm、496 nm 中較長波長的去掉，並用共振方式加強短波長的強度形成深藍光元件，如圖 4.10 (a)，黑色曲線為傳統下發光元件的 EL 光譜圖，而紅色曲線是上發光元件結構的光譜。可以看到黑線在藍光部分有兩個波峰，及一個綠光的肩膀(shoulder)，CIEx,y 色座標值(0.16,0.30)，所以肉眼看起來是天藍光，而紅色線部分如同我們所計算的，用總共振腔長度較短的結構，將微共振腔效應的增益效應調整到短波長波峰上，成功使 496 nm 波長的光被削弱，並增強了深藍光的部分，光色也更接近飽和，CIEx,y 座標在(0.12,0.16)，已經是相當不錯的深藍光光色。如圖 4.10 (b)所示，可以了解元件光譜對角度的變化，我們將元件正向出光

定義為 0° ，而旋轉元件改變正向出光與量測儀器 PR 650 之間的夾角，可以發現當角度在 0° 到 45° 時，藍光的波峰並沒有明顯的改變，都還是落在 464 之間，且光強度也只降低 70%；視角與光色的部分，由公式(3)， θ 為與元件法線方向的夾角， L 為光學腔長， n, m 為正整數， ϕ 是在半穿透鏡面的相位差，由此可知當角度越大時，微共振腔的等效腔長如同變短一樣，會產生藍位移，為了彌補微共振腔效應產生的因為視角不同而產生光色變化的問題，調整共振腔長度落在發光光譜較短波長的位置，可以減少因為改變視角所產生的光色偏移^[82]。我們用此方法所製作的藍光元件 $CIE_{x,y}$ 值從 0° : (0.12,0.16) 到 75° : (0.14,0.12)，與傳統下發光的 $CIE_{x,y}$ 值(0.16,0.30)比較，可以明顯觀察到 y 值的下降，代表由 BUBD-1 材料本質的天藍光，透過 OLED 光學設計產生深藍光的元件，而如此小的視角藍位移主要是因為我們將微共振腔效應放在本質放光頻譜的短波長位置，當我們在改變視角時會因為此處本質放光減少而抑制了藍位移的發生。

$$\lambda = \frac{4n\pi L \cos \theta}{\phi(\theta) - 2\pi m} \dots\dots\dots(3)$$

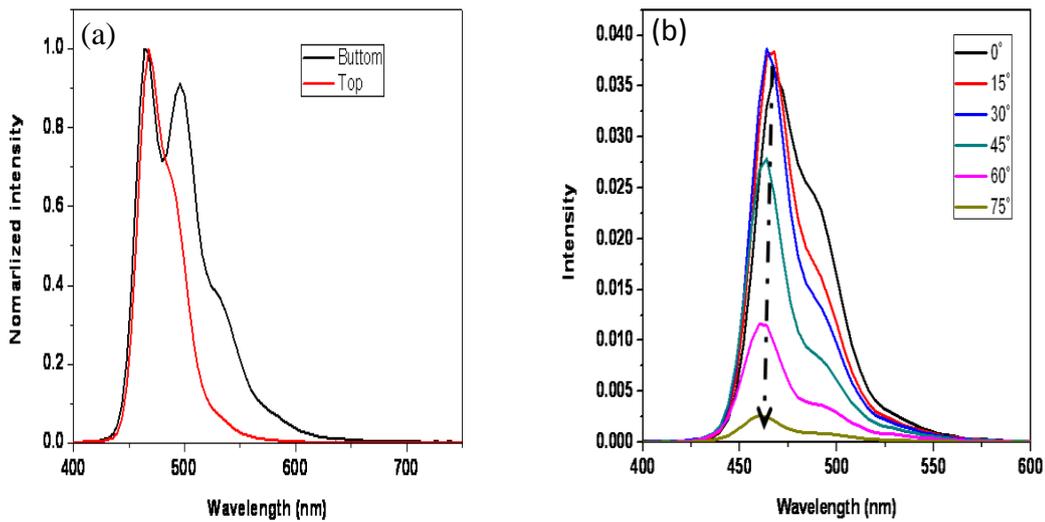


圖 4.10 (a) BUBD-1 藍光的下發光與上發光光譜 (b)視角與藍光光譜的變化

如圖 4.11，我們同樣用調整元件厚度的方式改變共振腔腔長，量測綠光及黃光元件的視角與電激發光光譜，可以發現到綠光的強度在視角改變實有明顯的變化(圖 4.10 (a))，原因可能為人眼對綠光的敏感度較高，所以只要稍微的變化就會影響到光譜強度^[83]，但到了一定程度後就有緩和的趨勢， $CIE_{x,y}$ 值的改變量 $\Delta < (0.01, 0.04)$ ；而黃光的強度變化就較不明顯(圖 4.10 (b))， $CIE_{x,y}$ 值的改變量 $\Delta < (0.01, 0.03)$ 。而我們將以上黃、藍、綠三種單色光元件效率以表列的方式整理在表 4.1 中，其量測標準固定在 20 mA/cm^2 ，實驗結果的亮度均已超過目前顯示器所需的標準。

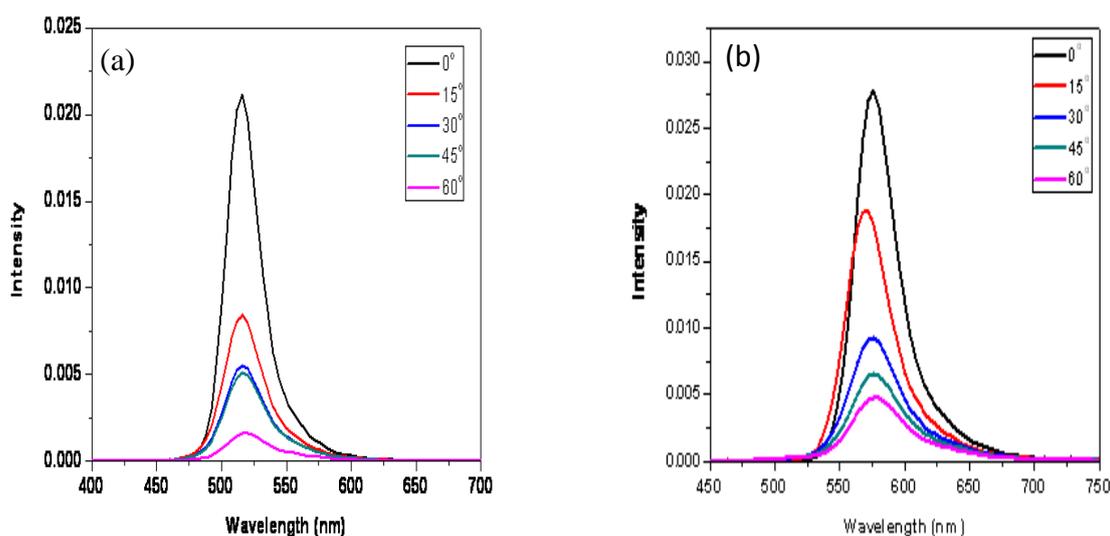


圖 4.11 (a)視角與綠光光譜的變化圖 (b)視角與黃光光譜的變化圖

表 4.1 在 20 mA/cm^2 條件下量測的單色光元件數據

	Voltage (V)	Luminance (cd/cm^2)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/w)	Peak (nm)	CIE_{xy}
Green	4.9	5671.5	28.3	18.1	534	0.19,0.73
Yellow	5.1	2290.8	11.4	7.0	576	0.51,0.49
Blue	5.3	1616.2	8.1	4.8	464	0.12,0.16

而我們將這三個單色光元件的 $\text{CIE}_{x,y}$ 座標放在與 NTSC 做比較(圖 4.12) 可以發現，元件的落點都非常接近馬蹄形色座標的邊緣，代表色彩非常的飽和，只有單一一個波長，但是因為黃光的 y 值不夠低，所以導致看起來色域並不足夠包覆 NYSC 所定義的座標。最後圖 4.13 是綠光元件的 Life time 在起始亮度為 5500 時，定電流密度在 20 mA/cm^2 情況下做測量， $T_{1/2}$ 有將近 250 小時。

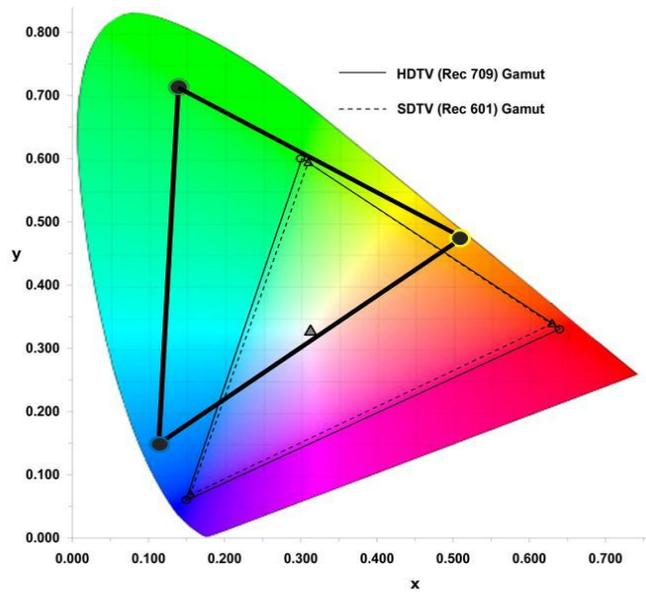


圖 4. 12 實驗元件的色座標與 NTSC 座標比較

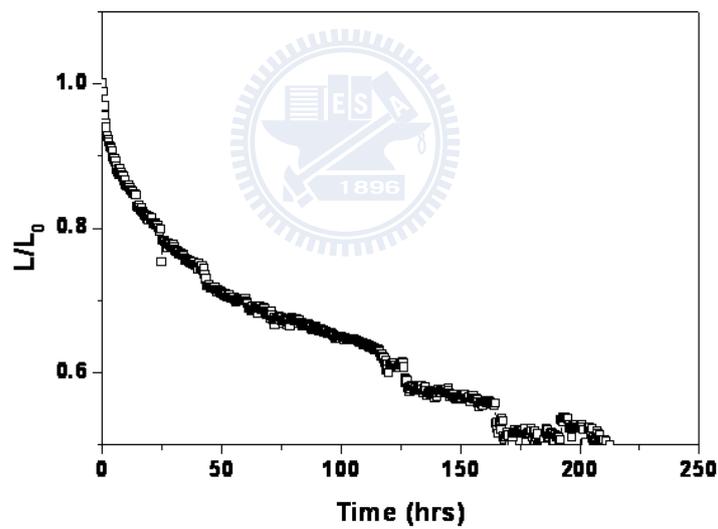


圖 4. 13 綠光單色光元件 Life time

4.4. 上發光白光元件

在 OLED 顯示器中，另外一種製作全彩化的方式，便是將白光的 OLED 利用 CF(color filter)色轉換的方式產生 RGB 三種顏色，上發光的白光加上彩色濾光片的方式製作面板，開口率是明顯比較好的。但是因為白光要通

過彩色濾光片，會讓整個的光強度下降，所以高效率上發光白光是必須。

另外，如何在元件中減低微共振腔效應的課題非常的重要，否則視角的問題將影響未來在顯示器上的應用。

4.4.1. 陰極覆蓋層

由上述討論我們可以知道，當上發光結構容易產生強的微共振腔效應，根據 Fabry-Perot 共振腔理論，當在 E_0 電場下的自由空間產生發光耦極時，經過反射鏡面 R_1 後，必須從出光鏡面 R_2 耦合出光，而當 $R_1 > 0.9$ 、 $R_2 > 0.6$ 時，就會產生強的微共振腔效應^[84]，雖然此理論基礎只適用於正向出光，但也透露了一些訊息。如果我們想減少微共振腔效應並產生一連續寬波寬的光譜，我們就必須從降低出光鏡面的反射率，提高穿透率這方面著手。2009 年 Leo 教授發表相關文獻^{[85],[86]}，在忽略有機物極小的吸收率情況下，可由公式(5)得知， F 為影響出光波寬的因子，由此可知固定反射陽極的反射率後，出光鏡面的反射率越小將可得到越大的半波寬；在由公式(6)計算不同共振腔與視角對發光波長的增強效果， T_2 為出光鏡面也就是半穿透陰極的穿透率， θ 為出光方向與元件的夾角，在此可視為視角， δ 為兩鏡面相位差，可由公式(1)求出， z_1 是發光耦極到反射鏡面的距離，如圖 4.13 Leo 教授也提出了模擬與實驗的結果，圖 4.13 (a)是傳統上發光的綠光元件結構，在改變視角時會產生光譜的藍偏移，且光譜較為尖銳，圖 4.14 (b)是在相同的條件下，在半穿透陰極上沉積一層層附蓋層(capping layer)，降低了半穿

透陰極的反射率後成功的製做出寬波寬的單色光元件^[87]，令人驚訝的是連光學造成的視角問題都有效改善了，他們提出的解釋是因為兩電極之間光的相位差產生的極化作用，造成 TE 模模態波的強度下降，伴隨著 TM 模態波加強強度，使得視角在改變後光譜產生不連續的變化，如圖 4.14 (b)視角為 60°時藍光部分的波峰。

$$F = \frac{\pi\sqrt{R_1R_2}}{1-R_1R_2} \dots\dots\dots (5)$$

$$I(\lambda, \theta) = \frac{T_2[1+R_2+2\sqrt{R_2}\cos(4\pi n z_1 \cos \theta_{org,emt}-\varphi_2)]}{(1-\sqrt{R_1R_2})^2+4\sqrt{R_1R_2}(\sin\frac{\delta}{2})^2} \dots\dots\dots (6)$$

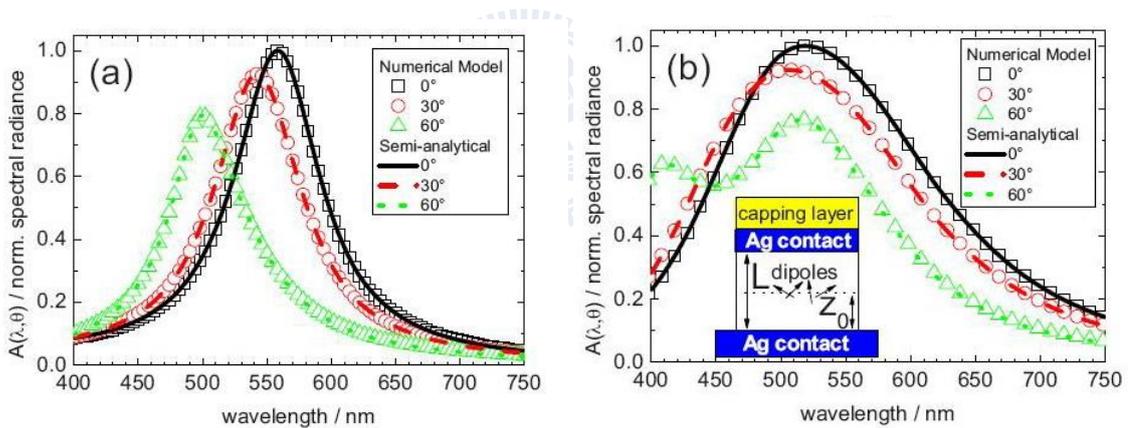


圖 4.14 (a) 綠光元件的視角變化光譜圖形 (b)綠光元件加上覆蓋層的視角變化光譜圖形

圖 4.15 是由螢光藍光加上磷光綠光及紅光所組成的 hybrid 三波段白光元件結構，同樣的利用 capping layer 的方式比較兩元件光學上所產生的變化，圖 a 是傳統上發光元件，不難發現在沒有覆蓋層時，微共振腔效應只有增強到長波長紅光的部分，且在不同角度量測時光譜也有明顯的藍位移，

CIE_{x,y} 座標更是從原本的紅光往綠光變化，圖 4.15 (b)為有覆蓋層的元件，正面 0°時光譜就比圖 4.15 (a)要來個寬，綠光及藍光部分都有波峰，但因為是 hybrid 系統，磷光強度太強，使得藍光波峰在此光譜不明顯；當視角改變時，可以看到綠光和紅光幾乎是等比例的下降，但因為還有較微弱的微共振腔效應，所以在 450 nm 到 500 nm 的藍光部份波峰強度還是有所增加。

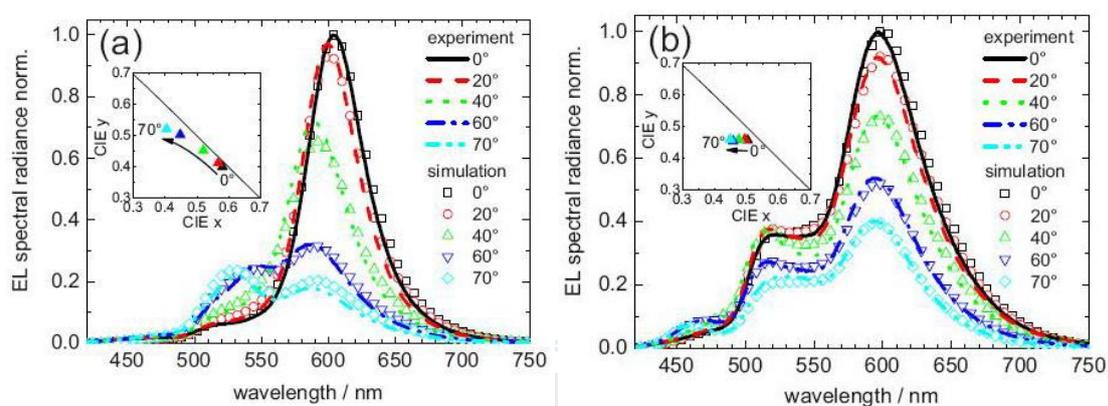


圖 4.15 (a)三波段上發光白光結構各視角的光譜圖 (b)同樣結構加上附蓋層後的白光各視角光譜圖

而我們也想利用此方式在半穿透陰極 Ca/Ag 上覆蓋一層 Capping layer 增加穿透率，材料的選擇上其吸收光譜必須避開可見光的區域，以免將元件所發出的光被覆蓋層給吸收，因此我們選擇 NPB ($n \sim 1.7$)當作我們的覆蓋層，其吸收與 PL 光譜如圖 4.15，黑線是吸收光譜，吸收最強的波峰在 342 nm，已超出可見光藍光的範圍，因此可以確保在材料吸收上 NPB 是不會影響元件的放光；NPB 在當作覆蓋層還有以下優點：(1)NPB 容易合成且純化不難，材料價錢上較便宜。(2)蒸鍍容易，在超高真空中(Pa: 10^{-6} torr)還是由

固態到液態再到氣態蒸發，鍍率與成膜較為穩定。以上為我選擇使用 NPB 的原因。

圖 4.17 為半穿透陰極覆蓋 NPB 後的穿透率圖，黑線是沒有任何 capping layer 的 Ca/Ag 結構，其可見光穿透率在藍光還有 50%但在較長波長時就下降至不到 40%，再增加覆蓋層後，我們改變不同厚度的 NPB，可以發現厚度在 50 nm 前都有不錯的增強穿透率效果，原理上可以將 NPB 層視為光學腔長調整層^[88]，用來調整反射鏡面到出光介質的相位差，同樣的根據公式(1)(2)我們能套用在穿透率上。當 NPB 厚度在 30 nm 時，藍光有特別的穿透率，所以我們元件上選擇使用 30 nm 當作 capping layer，理由是藍光的發光強度比黃光低，所以我們希望能讓藍光強度增強，使得白光更為接近 CIE_{x,y} 座標(0.33,0.33)的標準；當超過 80 nm 後，整體的穿透率都會小於原先的半穿透陰極，這樣會產生更強的微共振腔效應，不適用於白光元件結構。在先前實驗室學長也使用過 SnO₂ 材料厚度為 22.5 nm 當作覆蓋層^[89]，主要原因是附蓋後在可見光的穿透率都有不錯的表現，適合用在寬波寬的白光元件結構(圖 4.18)。

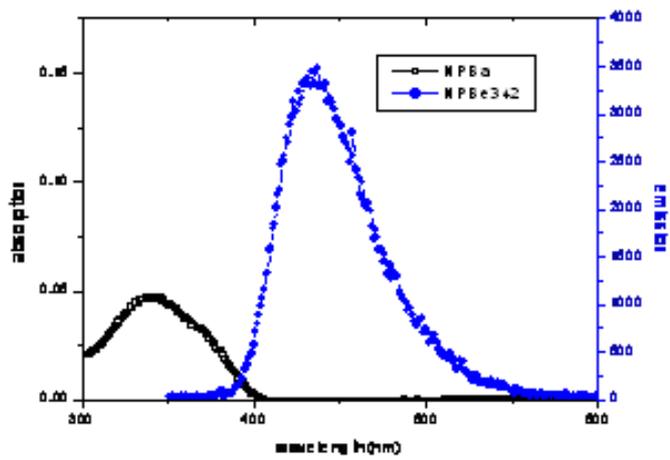


圖 4.16 黑線為 NPB 的吸收光譜，藍線為 PL 放射光譜

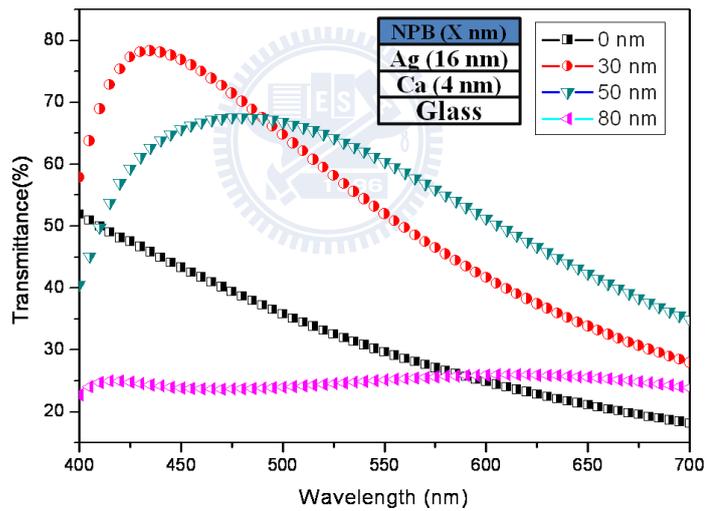


圖 4.17 半穿透陰極增加附蓋層前後的穿透率比較

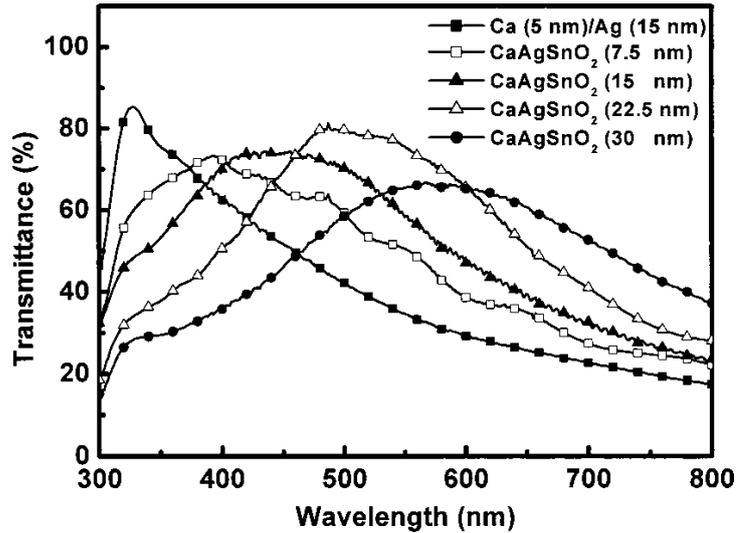


圖 4. 18 半穿透陰極加上 SnO₂ 當作覆蓋層的穿透率比較

4.4.2. 上發光白光元件

在完成覆蓋層的選擇後，接著我們要決定元件的結構，發光層方面選擇雙波段的結構，深藍光加上黃光混合產生白光；我們套用上述單色光元件結構中的藍光元件結構，原因是透過微弱的微共振腔效應希望還是能稍微增強藍光的強度。圖 4.19 是元件結構圖及能階圖，與單色光元件不同的是，因為白光元件總發光層厚度不變，但必須將其分給黃光、藍光發光層，所以為了有效的將再結合區限制在發光層內，我們將原先的 Alq₃ 電子傳輸層改變成 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, BCP 電洞阻擋層，把電洞侷限在藍光發光層中，增加再結合成激發子的機率，才不會因為藍光發光層變薄而使得效率下降；而黃光效率本身就比藍光好，所以兩層發光層中間沒有另外的連接層。

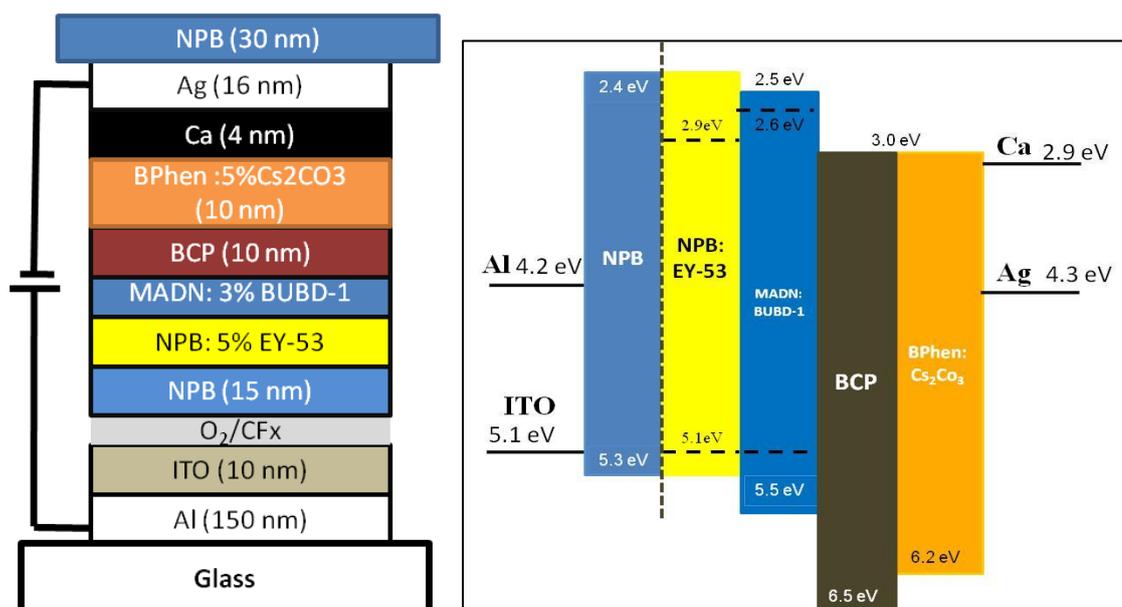


圖 4.19 雙波段上發光白光元件結構及能階圖形

下圖 4.20 為白光光譜與沒有覆蓋層以及上一章節的單色光藍光、黃光比較，黑線是有 NPB 覆蓋層的元件，其光譜的黃光部分強度明顯比沒有覆蓋層元件(褐色圖騰)大，且因為覆蓋層影響了微共振腔效應，使得增強的波峰紅位移到了 BUBD-1 的 496 nm 的波峰，證明了 NPB 附蓋層有效的降低共振腔的效果，使得原先非符合共振腔波段的光也能從元件內射出。波寬的部分，從兩個單色光元件光譜重疊後，發現並沒有像白光元件一樣有這麼連續的波寬，也證明了附蓋層讓穿透率增加使得波寬能像傳統下發光白光元件一樣有連續寬波寬的波長。圖 4.21 是改變視角觀察光譜的變化，由圖中可以看到如同文獻中的解釋一樣，當角度變化時還是會有輕微的藍位移，從原先最強的 496 nm 波峰移動到較短波長的 462 nm，但藍光與黃光整體的下降還是成比例。

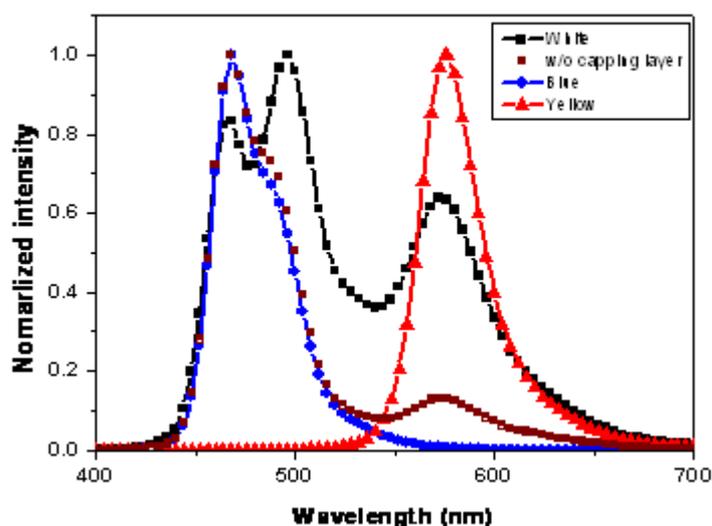


圖 4.20 寬波寬白光光譜與微共振腔效應下單色光光譜比較

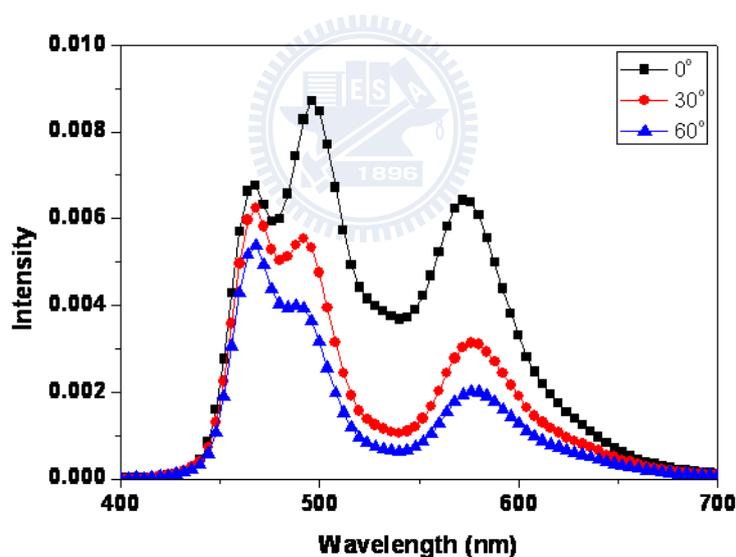


圖 4.21 視角與白光光譜變化圖形

圖 4.22 為白光元件的實驗成果，1000 nits 的亮度下電壓大約為 5 V，電流密度大約只有 15 mA/cm^2 ，表 4.2 是在 20 mA/cm^2 情況下所量測到的數據，亮度已經接近 3000 nits，而電流效率 13.7 cd/A ，功率效率也達到 7.3 lm/W ，

而 E.Q.E 只與一般下發光的情形差不多 5%，原因是因為光學效應被減弱，沒有增強元件的出光率，才導致 E.Q.E 比一般上發光元件低；而 $CIE_{x,y}$ 色座標落在(0.30,0.39)屬於色溫較高的冷光，從光譜上也不難發現，因為藍光的波峰較黃光大，所以在普郎克軌跡上會偏向高色溫，因此效率才沒有一般低色溫 WOLED 來的高，但用來當作一般電腦螢幕的背光源較為適合。

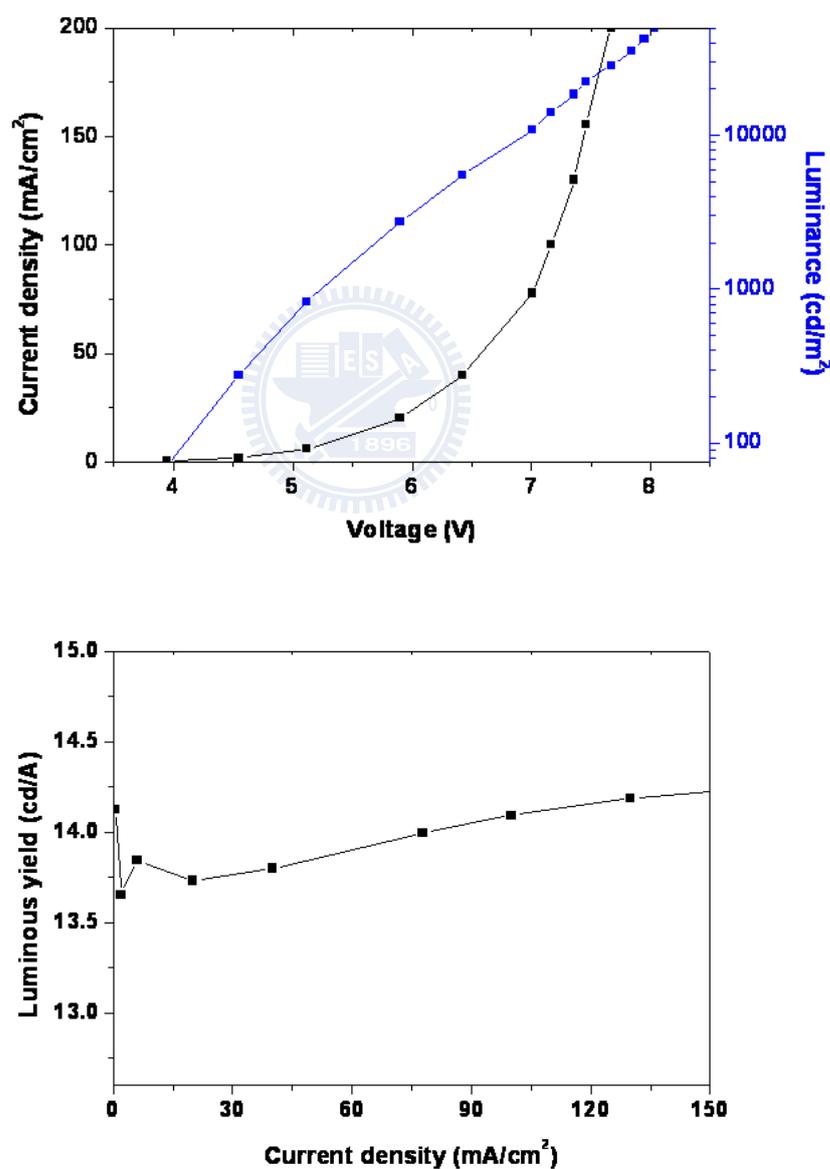


圖 4.22 (a)白光元件的 J-V 圖 (b)電流效率與電流密度圖

表 4.2 在 20 mA/cm² 條件下量測的白光元件數據

	Voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Luminouse (cd/A)	E.Q.E	CIExy	Efficiency (lm/W)
NPB	5.9	2756.9	13.73	5.5	0.30,0.39	7.3



五、 結論

本研究從上發光的反射陽極開始，從光學特性的探討，到克服電性上的電洞注入問題，經過一系列的驗證後，將此種 Al/ITO bilayer anode 應用在上發光有機發光二極體中，不論是單色光或是白光都有不錯的成績。

Al (120 nm)/ITO (10 nm)有相當高的反射率，在此情況下能產生強微共振腔效應，提升元件的發光效率，應此我們選用此厚度條件當作元件電極。電洞注入能力方面，在 Al/ITO bilayer anode 上用 plasma 的方式沉積極薄的 CF_x 可以有效的幫助功函數提升，達到增加電洞注入的能力。將此方式應用在單色光元件方面，產生了相當飽和的光色，在 20 mA/cm^2 綠光有 28 cd/A ，黃光 11 cd/A ，將天藍光材料透過微共振腔效應產生了一個深藍光的元件，CIE y 值在 0.16，且效率有 8 cd/A 。此外，覆蓋上 NPB 覆蓋層在半穿透陰極上增加穿透率，來減少微共振腔效應，再用藍光與黃光的雙波段製方式做一個寬波寬的白光元件，其 $CIE_{x,y}$ 色座標值(0.30,0.39)，在 20 mA/cm^2 下有 13 cd/A 的電流效率。

Reference

- ¹ M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
- ² C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- ³ N. C. Greenham, R. H. Friend, *Solid State Physics*, **49**, Edited by H. Ehrenreich, New York, Academic Press, 1955, p. 1-149.
- ⁴ A. B. Chwang, M. Hack, and J. J. Brown, *Proceedings of the SID 2005* , p.481(2005).
- ⁵ M. Noda, N. Kobayashi, M. Katsuhara, A. Yumoto, S. I. Ushikura, R. I. Yasuda, N. Hirai, G. Yukawa, I. Yagi, K. Nomoto, and T. Urabe. *Proceedings of the SID 2010* , p.710 (2010).
- ⁶ H. N. Lee, J. Kyung, M. C. Sung, D. Y. Kim, S. K. Kang, S. J. Kim, C. N. Kim, H. G. Kim, and S.T. Kim, *Proceedings of the SID 2008*, p.265 (2008).
- ⁷ M. Yunus, P. P. Ruden, and D. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **93**.123312 (2008).
- ⁸ M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- ⁹ H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, W. Ries, and K. Neyts, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5290, (2003).
- ¹⁰ C.-L. Lin, H.-W. Lin, and C.-C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 021101, (2005).
- ¹¹ H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, B. Ruhstaller, and W. Ries, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 466, (2003).
- ¹² 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).
- ¹³ S. Han, X. Feng, and Z. H. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 16. (2003).
- ¹⁴ G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2006 (1996).
- ¹⁵ J. Kido, T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866 (1998).
- ¹⁶ D. Grozea, A. Turak, X. D. Feng, and Z. H. Lua. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 17,

-
- (2002).
- ¹⁷ Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, W. Q. Zhu, X. Y. Zheng, Y. Z. Wu, S. H. Xu, *Synth. Mater.*, **137**, 1141 (2003).
- ¹⁸ N. Takada, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2032 (1993).
- ¹⁹ S.Y. Kim, D.G. Moon, C.J. Lee, and J.I. Han. *Thin Solid Films*, **517**, 2035, (2009).
- ²⁰ X. L. Zhu, J. X. Sun, X. M. Yu, M. Wong and H. S. Kwok, *Proceedings of the SID 2006*, p.1292 (2006).
- ²¹ C. I. Wu, C. T. Lin, Y. H. Chen, M. H. Chen, Y. J. Lu, and C. C. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 152104, (2006).
- ²² H.B. Michaelson, *J. Appl. Phys*, **48**, 4729 (1977).
- ²³ C. Ganzorig, K. Suga, M. Fujihira, *Mater. Sci. Eng.*, **B85**, 140 (2001).
- ²⁴ L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil,, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 544 (2001).
- ²⁵ M.A. Khan, W. Xua, F. Wei, Y. Bai, X.Y. Jiang, Z.L. Zhang, and W.Q. Zhu, *Solid State Communications*, **144**, 343 (2007).
- ²⁶ G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2606 (1996).
- ²⁷ G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2138 (1998).
- ²⁸ L. S. Hung and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3209 (1999).
- ²⁹ G. Parthasarathy, C. Adachi, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2128 (2000).
- ³⁰ P. E. Burrows, G. Gu, S. R. Forrest, E. P. Vicenzi, and T. X. Zhou, *J. Appl. Phys.*, **87**, 3080 (2000).

-
- ³¹ L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 544 (2001).
- ³² S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson and R. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2715, (2003).
- ³³ H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, B. Ruhstaller, and W. Rieß, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 466 (2003).
- ³⁴ S. F. Hsu, C. C. Lee and C. H. Chen, Proceedings of The 4th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena(ICEL-4), p.76, Aug. 27-30, 2003, Cheju, Korea.
- ³⁵ R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon, J. I. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4614 (2004).
- ³⁶ (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.
- ³⁷ 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).
- ³⁸ 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.
- ³⁹ S. H. Lee, D. W. Shin, S. J. Kim, Y. H. Kang, G. S. Lee, and J. Park, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **965**, (2007).
- ⁴⁰ S. Y. Kim, D. G. Moon, C. J. Lee and J. I. Han, *Thin Solid Films*, **517**, p. 2035 (2009).

-
- ⁴¹ X. W. Zhang , J. Li, L. Zhang, X. Y. Jiang, K. Haq, W. Q. Zhu, and Z. L. Zhang, *Thin Solid Films.*, **518**, 1756 (2010).
- ⁴² 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).
- ⁴³ G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Kozlov, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2138 (1998).
- ⁴⁴ J. K. Noh, S. H. Son, Y. C. Lee, Y. H. Hahm, and M. S. Kang. WO 2006019270 (2006).
- ⁴⁵ N. Takada, T. Tsutsui, and S. Saito. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2032, (1993).
- ⁴⁶ S. Chen, X Li, W. Xie, Y. Zhao, C. Li and S. Liu, *Thin Solid Films.*, **516**, 3364 (2008).
- ⁴⁷ C. C. Wu, C. L. Lin, P. Y. Hsieh, and H. H. Chiang, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 20 (2004).
- ⁴⁸ C. L. Lin, H. W. Lin, and C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 021101 (2005).
- ⁴⁹ Q. Huang, S. Reineke, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 263512 (2006).
- ⁵⁰ Q. Wang, Z. Deng, J. Chen, and D. Ma, *OPTICS LETTERS*, **35**, 4 (2010)
- ⁵¹ S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson, and R. Wood. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2715 (2003).
- ⁵² M. G. Mason, L S Hung, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p.1688 (1999).
- ⁵³ J. H. Bae, J. M. Moon, S. W. Jeong, J. J. Kim, J. W. Kang, D. G. Kim, J. K. Kim, J. W. Park, and H. K. Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, **1**, 155 (2008).
- ⁵⁴ J. J. Huang, H. Y. Ueng, Y. K. Su, S. J. Lin, and F. S. Juang, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.*, **8**, 5176 (2008).
- ⁵⁵ S. Han, X. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson and R. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2715 (2003).
- ⁵⁶ S. F. Hsu, C. C. Lee, A. T. Hu, and C. H. Chen, *Curr. Appl. Phys.*, **4**, 663.

-
- (2004).
- ⁵⁷ J. M. Moon, J. H. Bae, J. A Jeong, S. W. Jeong, N. J. Park, H. K. Kim, J. W. Kang, J. J. Kim, and M. S. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 163516 (2007).
- ⁵⁸ H. Riel, S. Karg, T. Beierlein, W. Rieß and K. Neyts, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5290 (2003).
- ⁵⁹ C. Qiu, H. Peng, H. Chen, Z. Xie, M. Wong, and H. S. Kwok, *IEEE Trans. Electron Devices*, **51**, 1207 (2004).
- ⁶⁰ L. Ke, R. S. Kumar, P. Chen, L. Shen, S. J. Chua, and A. P. Burden, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **17**, 543 (2005).
- ⁶¹ 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).
- ⁶² H. W. Choi, S. Y. Kim K.-B. Kim, Y.-H. Tak and J.-L. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 012104 (2005).
- ⁶³ C. R. Tsai, Y. S. Tsai, F. S. Juang, P. H. Yeh, Y. C. Chen, and C. C. Liu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 2727 (2007).
- ⁶⁴ J. J. Huang, Y. K. Su, S. H. Wang, Y. H. Liu and F. S. Juang, *Jap. Jou. Of App. Phy.*, **47**, 9, (2008).
- ⁶⁵ J.-G. Jang, S.-H. Son, WO2004054326 (2004).
- ⁶⁶ P. K. Raychaudhuri, J. K. Madathil , J. D. Shore and S. A. Van Slyke, *Journal of the SID*, **12/3**, 315 (2004).
- ⁶⁷ J. Cao, X. Y. Jiang, and Z. L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252108 (2006).
- ⁶⁸ Y. Nakayama, K. Morii, Y. Suzuki, H. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, Y. Noguchi, and H. Ishii, *adv. Materials.*, **19**, 3746 (2009).
- ⁶⁹ K. Hong and J. L. Lee, *Electronic Materials Letters*, **5**, No. 4 , p. 151 (2009).

-
- ⁷⁰ S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2160, (1996).
- ⁷¹ Y. Shirota, K. Okumoto, and H. Inada, *Synth. Met.*, **111**, 387 (2000).
- ⁷² S. Terada et al., *SID '03 Digest*, Vol. **34**, p.1463, (2003).
- ⁷³ H. N. Lee, J. Kyung, M. C. Sung, D. Y. Kim, S. K. Kang, S. J. Kim, C. N. Kim, H. G. Kim, and S. T. Kim, *Journal of the SID 2008*, p.265 (2008).
- ⁷⁴ S. F. Hsu, C. C. Lee, S. W. Hwang, H. H. Chen, C. H. Chen, and A. T. Hu, *Thin Solid Films*, **478**, 271 (2005).
- ⁷⁵ Y. F. Liew, H. Aziz, N. X. Hu, H. S. O. Chan, G. Xu, and Z. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2650 (2000).
- ⁷⁶ C. C. Chang, S. W. Hwang, C. H. Chen and J. F. Chen, *Jap. J. Appl. Phys.*, **43**, 6418 (2004).
- ⁷⁷ C. L. Lin, H. W. Lin, and C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 021101 (2005).
- ⁷⁸ P. K. Raychaudhuri, J. K. Madathil, Joel D. Shore, and Steven A. Van Slyke, *IDRC 2003*, 10 (2003).
- ⁷⁹ J. X. Tang, Y. Q. Li, L. R. Zheng, and L. S. Hunga, *J. Appl. Phys.* **95**, 8 (2005).
- ⁸⁰ J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W.R Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6859 (1998).
- ⁸¹ T. Y. Chu, J. F. Chen, S. Y. Chen, C. J. Chen, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 053503 (2006).
- ⁸² D. S. Leem, S. Y. Kim, J. H. Lee, and J. J. Kimb, *J. Appl. Phys.* **106**, 063114 (2009).
- ⁸³ S. Chen, W. Xie, W. Huang, and S. Liu, *OPTICS EXPRESS*, **16**, 2 (2008).
- ⁸⁴ M. T. Lee, and M. R. Tseng, *Current Applied Physics*. **8**, p.616 (2007).
- ⁸⁵ M. Thomschke, R. Nitsche, M. Furno, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 083303 (2009).
- ⁸⁶ Q. Huang, K. Walzer, M. Pfeiffer, V. Lyssenko, G. He, and K. Leo, *Appl.*

-
- Phys. Lett.*, **88**, 113515 (2006).
- ⁸⁷ X. Zhu, J. Sun, X. Yu, M. Wohg, and H. S, Kwok, *Jap. J. Appl. Phys.*, **46**, 4054 (2007).
- ⁸⁸ J. Hou, J. Wu, Z. Xie and L. Wang, *J. Appl. Phys.*, **42**, 035107 (2009).
- ⁸⁹ S. F. Hsu, C. C. Lee, S. W. Hwang and, and C.H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 253508 (2005).



會議文獻(Presentations)

1. S. Y. Su, M. H. Ho, P. Y. Kao, C. Y. Wu, Y. H. Peng, K. H. Lin, H. M. P. Chen, C. H. Chen, *SID'93 Digest*, **1524** (2009).
2. Y. H. Peng, M. H. Ho, S. Y. Su, and C. H. Chen, *SID'10 Digest*, **1883**, (2010).

