國 立 交 通 大 學

顯 示 科 技 研 究 所

碩 士 論 文

漸進式連接層於有機發光二極體複合發光系統之研究

Study of Composite Emitter with Graded-connecting layer in Organic Light-emitting Diodes

研 究 生：陳璽安
指導教授：陳金鑫 博士
陳皇銘 博士

中華民國 一百零一 年 七 月

漸進式連接層於有機發光二極體複合發光系統之研究

Study of Composite Emitter with Graded-connecting layer in Organic Light-emitting Diodes

研 究 生：陳璽安　　Student：Hsi-An Chen

指導教授：陳金鑫 博士　　Advisor : Dr. Chin H. Chen

陳皇銘 博士　　Dr. Huang M. Chen

國 立 交 通 大 學

顯 示 科 技 研 究 所

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Display Institute

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 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一百零一 年 七 月

漸進式連接層於有機發光二極體複合發光系統之研究

研究生：陳璽安　　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

摘　要

本論文在傳統的真空熱蒸鍍設備上開發新型製程，製作了漸進式連接層之複合式發光體結構。我們使用 NPB/BAlq 摻雜 C545T 這組材料作為主發光體及客發光體系統，並與傳統異質接面元件、複合式發光體元件以及漸進式發光層元件相比較，驗證了漸進式連接層之複合式發光體元件能同時擁有較佳的電流效率及元件壽命。NPB/BAlq 摻雜 C545T 之元件，在漸進式發光層結構上出現了濃度焠熄效應，而透過漸進式連接層之引入，搭配複合式發光體結構，不僅能有效模糊異質接面、增加電荷的平衡，使元件之操作壽命提升為傳統異質接面元件的 13.6 倍。

Study of Composite Emitter with Graded-connection layer in Organic Light-emitting Diodes

Student：Hsi-An Chen Advisor : Dr. Chin H. Chen

Dr. Huang M. Chen

Display Institute

National Chiao Tung University

Abstract

We introduced novel fabrication method and a composite emitter structure with graded-connecting layer (CG-EML) for OLED by utilizing a conventional R&D thermal-evaporation coater. Hole-transporting NPB/electron-transporting BAlq doped with green fluorescence C545T was selected as the composite system of mixed hosts and guest materials of study to demonstrate the advantages and attributes of the CG-EML OLED. Compared with conventional bi-layer (B-EML), composite-emission layer (C-EML) and graded-emission layer (G-EML) devices, the current efficiency and the lifetime of CG-EML device were superior, especially in suppressing concentration quenching as was found in G-EML device. Lifetime of CG-EML OLED was also 13.6 times better than that of B-EML by the formation of a fuzzy interface that promotes better the charge balance in the doped emitter.

謝誌

兩年之碩士生涯即將接近尾聲，也代表人生下一階段的開始，令人感到無限期待。首先要感謝指導教授陳金鑫博士及陳皇銘博士的悉心教誨，不僅在專業領域的傾囊相授及研究上的啟發，而授予我以開放的態度迎接國際化的挑戰亦是影響深遠，謹此致以最深切之敬意與感激。另外也要感謝口試委員陳方中教授、莊賦祥教授及何孟寰博士對於論文的修改與指導，讓我的研究論文更趨完整。

在兩年實驗室的生活，首先要感謝世男和孟寰學長，即使畢業後在量測系統的建立、軟體的應用的傳承及實驗室廠務處理上的幫助，使得我在研究上更為順利;感謝學長依濠、智仁、竣雄、嘉良平日在研究上的協助及指導，並在實驗上帶給了我很多啟發;而實驗室行政助理克瑜兩年來的照顧，許多實驗室行政上的問題也能細心的協助，使我獲得寶貴的社會經驗;感謝其他昔日彰師大物理系及交大電子所的同學們，時常分享不同領域的新資訊讓我吸收與學習，並與我一同分享碩士生活的喜怒哀樂;最後感謝親愛的家人一直在背後陪伴著我，讓我可以專心地研究，你們無私的奉獻，是激勵我前進的原動力，我將以謙卑的態度面對未來種種的新挑戰，謹以此論文獻給我最愛的你們。

目錄

摘　要 I

Abstract II

謝誌 III

目錄 IV

表目錄 VII

圖目錄 VIIII

一、　緒論 1

1.1　前言 1

1.2　有機電激發光二極體之簡介 2

1.3　影響元件壽命之因子 7

1.3.1　不穩定的陽離子 8

1.3.2　接面產生的載子累積 10

1.3.3　再結合區的寬窄 12

1.4　漸進式結構相關文獻 14

1.4.1　一般真空熱蒸鍍設備製作漸進式結構 14

1.4.2　非一般真空熱蒸鍍設備製作漸進式結構 24

二、 研究動機 31

三、 實驗方法 32

3.1 實驗流程圖 32

3.2 實驗儀器 33

3.3 實驗材料 34

3.3.1 蒸鍍材料 34

3.3.2 基板 35

3.3.3 其他耗材與氣體 35

3.4 元件製作與量測 35

3.4.1 ITO 基板清洗 35

3.4.2 電漿清潔陽極 36

3.4.3 薄膜蒸鍍 36

3.4.4 元件封裝 38

3.4.5 元件特性及壽命量測 39

四、 實驗結果與討論 40

4.1 漸進式結構之製程研究 40

4.2 NPB 和 BAlq 為主發光體之綠色螢光元件 42

4.2.1 傳統異質接面元件與複合式發光體元件 42

4.2.2 連續型漸進式發光層元件 44

4.2.3 漸進式連接層搭配複合式發光層元件 47

4.2.4 元件操作壽命及效率討論 49

五、 結論 51

六、 參考文獻 52

表目錄

表 4-1、Device A、Device B 及 Device C 在 20 mA/cm^2 的電激發光表現..43

表 4-2、Device D 與 Device E 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現.....46

表 4-3、Device F 與 Device G 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現.....48

表 4-4、Device A、C、E 與 G 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現.....50

圖目錄

圖 1-1、C. W. Tang 等人所提出之雙層式 OLED 元件結構 3

圖 1-2、C. W. Tang 等人所提出主-客摻雜系統之電激發光光譜 (1)未摻雜 Alq_3 (2) C540/Alq_3 (3) DCM1/Alq_3 3

圖 1-3、多層式有機發光二極體元件結構示意圖 4

圖 1-4、電洞、電子再結合所產生的激發態 5

圖 1-5、SONY 發表的 Rollable OLED 面板 6

圖 1-6、SHARP 發表的 Flexible OLED 面板 6

圖 1-7、OLED 與 LED 照明應用範圍的比較 7

圖 1-8、H. Aziz 等人設計之元件結構圖 9

圖 1-9、元件 PL 光譜 (a)未電流趨動 (b)電流趨動 10 小時後 (c)電流趨動 50 小時後 (d)未插加入 5 nm 的 Alq_3 發光層 (e)陰極由 Mg-Ag 電極改由 Ag 電極，並經電流驅動 50 小時 9

圖 1-10、(a)熔點與亮度衰減之關係 (b)玻璃轉移溫度與亮度衰減之關係 (c) HOMO 能階與亮度衰減之關係 11

圖 1-11、Vi-En Choong 等人提出之雙主發光體系統元件結構 13

圖 1-12、室溫下元件操作壽命測試比較圖 13

圖 1-13、Graded 元件發光層結構示意圖 15

圖 1-14、Bilayer、Mixed 及 Graded 1 元件效率比較圖 15

圖 1-15、HJ(■)、uniformly mixed(●)、GM(▲)及磷光元件(◆)之效率特性 17

圖 1-16、元件操作壽命量測圖 17

圖 1-17、(a) 單一有機層元件之結構 (b)TCTA、$Ir(ppy)_3$ 及 BPhen 之能階圖 19

圖 1-18、內部熔合層結構示意圖 20

圖 1-19、NFGJ 製程之薄膜吸收光譜與濃度分佈 21

圖 1-20、G-EML 以及 IG-EML 發光層濃度分布圖 23

圖 1-21、各元件之操作壽命圖 23

圖 1-22、傳統蒸鍍與行進中蒸鍍方法比較 24

圖 1-23、Hetero 與 Graded 元件之(a)結構示意圖及元件效率 (b)元件操作壽命量測 25

圖 1-24、(a)雙主發光體黃光元件 (b)漸進式黃光元件 27

圖 1-25、磷光紅光元件操作壽命量測 27

圖 1-26、S. Lee 等人所設計之坩鍋模組 29

圖 1-27、藍色磷光元件之能階圖 29

圖 1-28、外部量子效率與電流密度關係圖 30

圖 1-29、(a)LGM (b)UM 元件效率量測圖 30

圖 3-1、實驗流程圖 32

圖 3-2、SOLCIET 真空薄膜熱蒸鍍系統 33

圖 3-3、(a) KEITHLEY 2400 (b) PR-650 33

圖 3-4、真空腔體示意圖 37

圖 3-5、封裝單元示意圖 38

圖 3-6、元件穩定度測試示意圖 39

圖 4-1、(a) NPB 及 BAlq 漸進式製程鍍率-時間變化 (b)NPB 與 BAlq 薄膜與漸進式薄膜之吸收光譜 41

圖 4-2、Device A、B 及 C 之(a)電流密度-電壓-亮度特性 (b)電流效率-電流密度特性 43

圖 4-3、(a)Device D 發光層之 NPB、BAlq 的鍍率-時間記錄 (b)Device D 發光層之濃度-厚度分佈 (c)Device E 發光層之 NPB、BAlq 的鍍率-時間記錄 (d)Device E 發光層之濃度-厚度分佈 45

圖 4-4、Device D 及 DeviceE 之(a)電流密度-電壓-亮度特性 (b)電流效率-電流密度特性 46

圖 4-6、Device F 及 Device G 之發光層及連接層濃度分佈 48

圖 4-7、Device F 及 Device G 之(a)電流密度-電壓-亮度特性 (b)電流效率-電流密度特性 48

圖 4-8、Device A、C、E 與 Device G 之元件操作壽命量測 50

圖 4-9、各元件之(a)電流密度-電壓-亮度特性(b)電流效率-電流密度特性 . 50

一、 緒論

1.1 前言

近半個世紀以來，隨著科技快速的進步，身為視覺動物的人類對於平面顯示器(flat panel display, FPD)的需求也愈求講究。從早期陰極射線管(cathode ray tube, CRT)的顯示技術由於其大尺寸時的體積、重量、耗電等缺點，逐漸被相對有較小縱深的電漿顯示器(plasma display panel, PDP)及液晶顯示器(liquid crystal display, LCD)所取代。其中 PDP 雖然有較佳的色彩飽和度，但其耗能及散熱等問題則使之難以往小尺寸發展，而以現今以技術逐漸成熟的 LCD 成為市場上的主流，但 LCD 仍然有其本質上缺點，反應速度較慢、視角限制、必須藉由背光模組搭配液晶來控制明暗等問題，使得擁有更好顯示表現的有機發光二極體(organic light-emitting diode, OLED)逐漸受到人們的重視，可望成為新世代顯示器主流。

近十年來，可攜式影音裝置的快速普及帶來了一陣潮流，如智慧型手機、平板電腦和超輕薄筆記型電腦，人們需要更輕薄、省電且色彩豐富的顯示器來滿足生活，希望能在輕巧的行動裝置上，擁有低耗能並且便於攜帶的彩色螢幕，因此 OLED 開始吸引人們的目光。OLED 擁有著輕薄、反應快速、廣視角、高對比度、省電及飽和的色彩等超越現今主流 LCD 的潛力。而未來，更擁有製成大尺寸彩色可撓曲顯示器的前景，備受市場期待。

1.2 有機電激發光二極體之簡介

有機電激發光的現象最早可追溯至1963年，由美國紐約大學的M. Pope所發表。當時他以約400伏特之偏壓，施加於單層蒽(anthracence)晶體上而觀察到發光的現象[1]，但由於所製成之元件操作電壓過高，並且發光效率不佳，使得有機電激發光在應用的價值上並未受到重視。

直到1987年，美國柯達實驗室的C. W. Tang及S. A. VanSlyke等人發表利用真空熱蒸鍍製程方法將一電洞傳輸有機材料及一電子傳輸有機材料，製成如圖1-1所示之雙層式有機發光元件，可以有效將電洞與電子侷限至電洞傳輸層及電子傳輸層之接面再結合，在低於10伏特的操作電壓下，可以達到1%的外部量子效率並且大於1000 cd/m^2 的發光亮度[2]。

而 1989 年，C. W. Tang 等人又進一步的提出利用主-客摻雜系統(guest-host system)，除了將元件外部量子效率大幅提昇外，並成功的製作出如圖1-2所示之不同發光顏色的元件[3]。由於這二項重要的發明，使得OLED在元件穩定性、發光效率、顏色調變上，更進一步接近實際應用，如今多層式結構及主-客摻雜系統已成為主流。

至1990年，英國劍橋研究群J. H. Burroughes等人利用旋轉塗佈方式(spin coating)製作成第一個高分子的有機發光二極體(polymer light-emitting diode, PLED)[4]，其提高材料的利用率，對有機發光二極體的發展，亦起了推波助瀾之效。

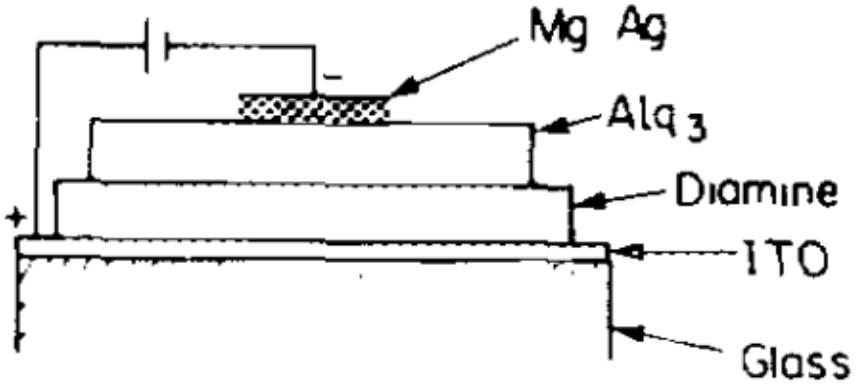


圖 1-1、C. W. Tang 等人所提出之雙層式 OLED 元件結構[2]

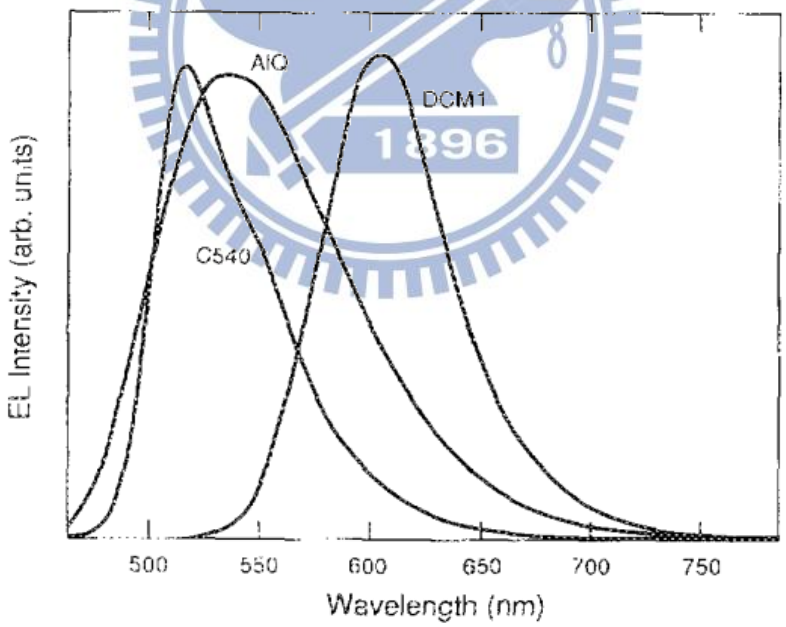


圖 1-2、C. W. Tang 等人所提出主-客摻雜系統之電激發光光譜 (1)未摻雜 Alq_3 (2) C540/Alq_3 (3) DCM1/Alq_3[3]

現今 OLED 大部分為多層式結構，如圖 1-3 所示，其發光原理是外加一正向偏壓，使得電洞及電子分別經由陽極和陰極注入元件，經過電洞注入層(hole injection layer, HIL)、電洞傳輸層(hole transport layer, HTL) 、電子注入層(Electron injection layer, EIL)、電子傳輸層(electron transport layer, ETL)，進入至一具有發光性質的發光層(Emitting layer, EML)內，電子電洞在此發生再結合(recombination)現象，形成激發子(exciton)，而能量以光的形式從激發態(excited state)回到基態(ground state)。當電洞、電子產生再結合後，因電子自旋的特性，將產生二種激發子。如圖 1-4，依機率可以分為自旋反對稱(spin anti-symmetry)佔 25%的單重態激發子(singlet)，及自旋對稱(spin symmetry)佔 75%的三重態激發子(triplet)。由於三重態激發子回到基態的過程，違反了「鮑利不相容原理」(Pauli Exclusion Principle)，三重態在常溫下以熱振盪等非放光途徑回到基態，導致於我們無法觀察到發光現象。

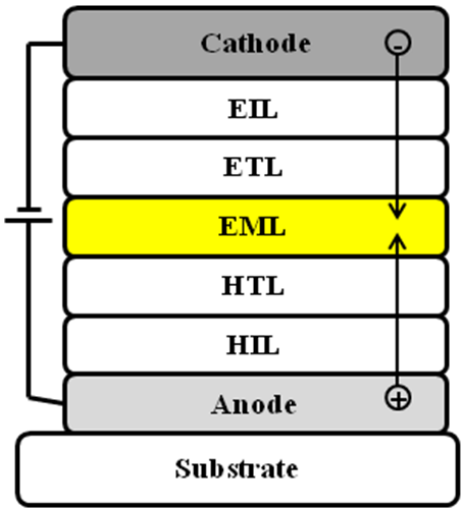


圖 1-3、多層式有機發光二極體元件結構示意圖

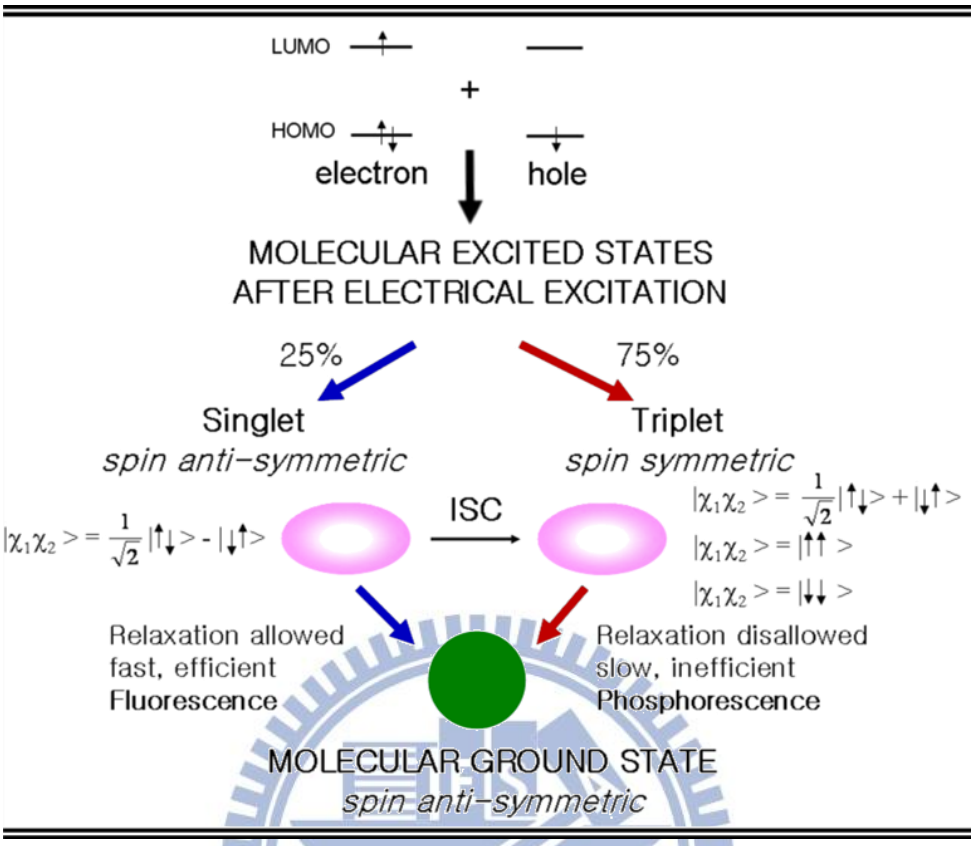


圖 1-4、電洞、電子再結合所產生的激發態[5]

直至 1998 年，美國普林斯頓大學的 M. A. Baldo 和 S. R. Forrest 教授等人研究指出，透過合成重金屬原子的有機金屬錯合物，如 $Ir(ppy)_3$ 製成的磷光 OLED 元件[6]，根據重原子效應(heavy atom effect)產生自旋軌域偶合作用(spin-orbital coupling)，達到部分不遵守選擇定律(selection rule)的限制，因此三重態激發子也能在常溫下以光的形式回到基態[7]，使得 OLED 的內部量子效率(internal quantum efficiency)能達到 100%的利用，也促使 OLED 的發展更往應用層面邁進了一大步。

在目前市場上主動式矩陣有機發光二極體(AMOLED)在小尺寸面板開始進入量產，而前瞻性的可撓曲式(flexible)面板及白光照明，也是未來 OLED 所要發展的重點。有機分子的薄膜特性應用於可撓式顯示技術，其優點在於加工性好，並可在任何基板成膜。1992 年 G. Gustafsson 等人首次發表利用 PET 基板所製作的高分子有機可撓曲元件[8]。而 1997 年 G. Gu 等人也成功的製作出可撓曲的小分子有機元件[9]。到了 2010 年，SONY 發表由 OTFT 搭配 OLED 的可捲曲式(rollable)面板[10]。SHARP 也在 SID 2012 發表了 3.4 吋解析度達 326 ppi 的可撓曲式面板。未來軟性 OLED 面板甚至能利用 roll-to-roll 製程方式來量產，使生產成本更能大幅下降。

圖 1-5、SONY 發表的 Rollable OLED 面板

圖 1-6、SHARP 發表的 Flexible OLED 面板

OLED 也擁有製作高效率且高演色性白光照明光源的潛力，不同於無機發光二極體(LED)之點光源，OLED 最大特色為面光源，二者可分別在不同領域使用，如圖 1-7，並且 OLED 不含有紫外光的波段和金屬汞，對人體及環境皆不具傷害，未來可望和 LED 共同成為主流照明光源。

圖 1-7、OLED 與 LED 照明應用範圍的比較

1.3 影響元件壽命之因子

現今影響 OLED 發展的主要因素，除了製程良率還須改善之外，另一項則是元件的操作壽命的加強，目前主流的 OLED 面板主要使用在可攜式且汰換率高的電子產品，如手機、行動播放器、平板電腦等這類非長時間使用的顯示器。而操作壽命的加強，能幫助 OLED 進一步邁向大尺寸裝置發展，如電視、大型看板牆等這些人們會長時間使用且不常更換的產品。

影響元件壽命的因子很多，例如元件的封裝、基板的污染、可移動的離子雜質、不穩定的陽離子、接面的載子累積、再結合區的寬窄等，其中有些影響因子是可以透過元件結構改善而能避免的。

1.3.1 不穩定的陽離子

元件發光層內不平衡的電子-電洞數也可能產生不穩定的陽離子，造成元件的衰老。1999 年，H. Aziz 等人設計一種只允許電洞通過發光層的元件，元件結構如圖 1-8 所示，在雙層電洞傳輸層 NPB 間插入 5 nm 之常用電子傳輸材料 Alq_3 作為發光層，在定電流下長時間趨動元件，因 NPB 的傳輸電洞的特性，使 Alq_3 發光層擁有過多之電洞，造成電子-電洞數不平衡，並透過螢光量測系統觀察元件的光激發光(Photoluminescence, PL)效率，如圖 1-9 所示，他們發現隨著電流驅動時間增加，元件的 PL 光譜效率逐漸衰退。他們認為原因在於 Alq_3 發光層的電洞數目過多，形成[$Alq_3^{+\cdot}$]陽離子進而造成消光，並且又使用了高功函數的 Ag 代替 Mg-Ag 陰極，使得陰極與電子傳輸層之間的能障增加，造成電子更不易注入到發光層，增加載子不平衡的現象，觀察發現 Ag 陰極元件之 PL 光譜在相同時間的電流操作後，比起 Mg-Ag 陰極元件，衰減現象更為明顯。而他們也提出使用電洞注入材料 CuPc 在電洞傳輸層內形成電洞補捉點，降低電洞的傳輸速率，減少[$Alq_3^{+\cdot}$]陽離子的形成，可以有效提升元件穩定度[11]。此外，R. H. Young 在 SID 2008 發表常用的電洞傳輸材料 NPB 之[$NPB^{+\cdot}$]陽離子，也會造成元件的消光[12]。

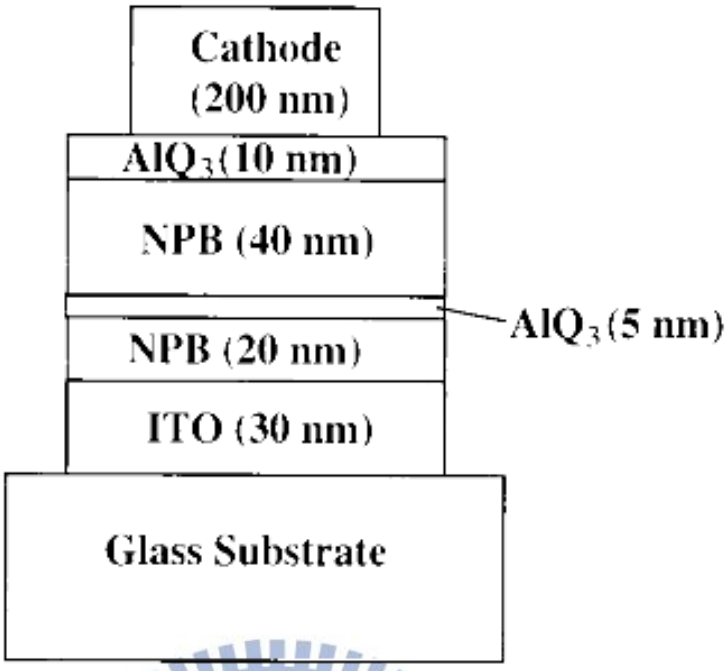


圖 1-8、H. Aziz 等人設計之元件結構圖[11]

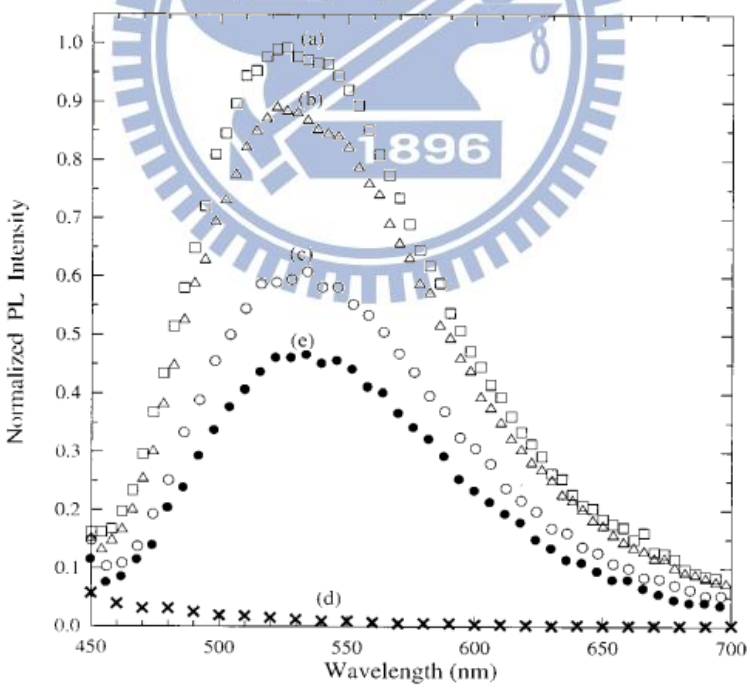
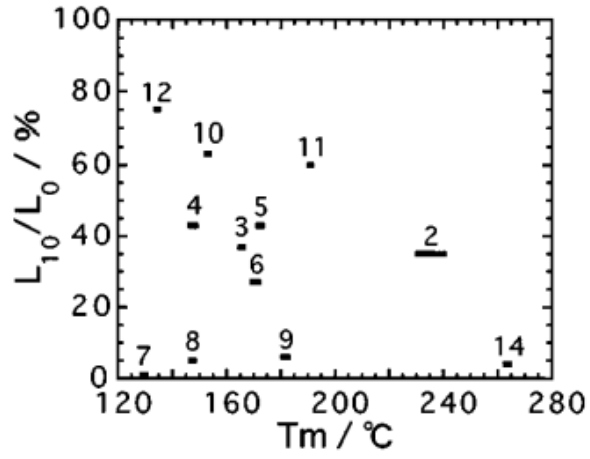


圖 1-9、元件 PL 光譜 (a)未電流趨動(b)電流趨動 10 小時後(c)電流趨動 50 小時後(d)未插加入 5 nm 的 Alq_3 發光層(e)陰極由 Mg-Ag 電極改由 Ag 電極，並經電流驅動 50 小時[11]

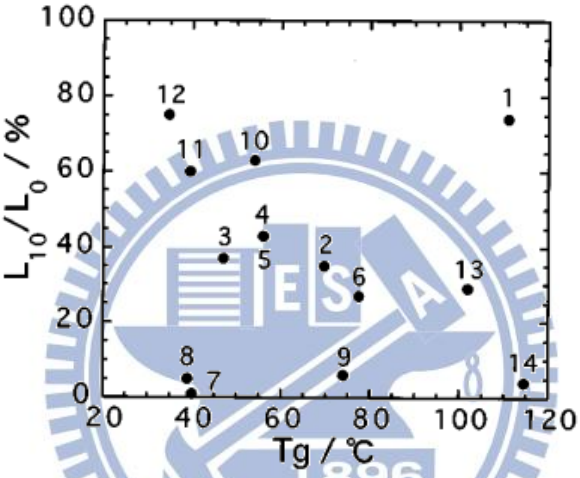
1.3.2 接面產生的載子累積

多層式 OLED 結構會在接面產生能障差，造成載子累積，雖然可以增加電子、電洞的再結合率，卻也會影響元件的操作壽命。1995 年 C. Adachi 等人分別使用 14 種具不同最高分子佔有軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)能階的電洞傳輸材料製作成元件。分別比較各種元件之 HOMO 能階、玻璃轉移溫度(glass transition temperature, T_g)和材料熔點(melting point, T_m)與元件操作壽命之關係。如圖 1-10 所示，當陽極材料與電洞傳輸層之間的能障愈低，元件亮度在經過連續 10 小時通電後所產生衰減的幅度也愈低，而材料熔點及玻璃轉移溫度與元件亮度的衰減並無明顯線性關係。因此，他們提出陽極/電洞傳輸層接面間能障差越大，將造成電洞堆積，在接面間會產生大量的焦耳熱，可能會使得電洞傳輸層的非晶薄膜產生結晶化或是分子堆疊，形成電洞陷阱(hole traps)而影響電洞注入。同時在靠近電洞傳輸層的發光層接面上,因電洞傳輸層傳遞電子的能力較差，將會產生電子累積，而在元件內部形成電容器，造成電子與激發子可能在發光層內產生相互干擾，使得能量以非輻射路途釋放，因此元件亮度隨操作時間增加而降低[13]。

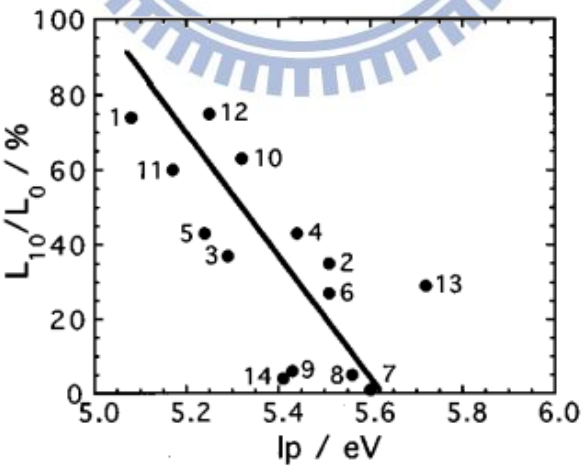
除此之外，2003 年 D. Y. Kondakov 等人觀察元件經由通電老化所造成的正電荷累積現象，也同樣被發現在元件內部，因此載子的累積與元件亮度衰減確實是有相當的關聯[14]。



(a)



(b)



(c)

圖 1-10、(a)熔點與亮度衰減之關係(b)玻璃轉移溫度與亮度衰減之關係(c) HOMO 能階與亮度衰減之關係[13]

1.3.3 再結合區的寬窄

1999 年 Vi-En Choong 等人提出雙主發光體系統元件(bipolar transport and emitting layer, BTEL)，如圖所示 1-11 所示，他們將 NPB 及 Alq_3 以等比例的方式均勻混摻製成 BTEL 元件，並與傳統異質接面元件(heterostructure)比較元件之操作壽命，測試結果如圖 1-12，BTEL 元件之操作壽命約提升了 6 倍。作者認為 BTEL 的雙極性傳輸的特性消除了異質接面載子累積的現象，換言之就是改善了再結合區的寬度，因此能有效地改善元件的穩定性，若再適當優化摻雜比例，預期還能得到更佳的發光效率[15]。

2006 年 S. W. Culligan 等人利用 HOMO 能階相近之 ADN、ANF 及 ADF 三種主體發光材料為發光層，發現不論元件結構為何，元件壽命大小之順序皆為 ADN > ANF > ADF，而操作電壓及效率大小皆為 ADN < ANF < ADF，由於這三種主發光體材料之 HOMO 能階相近，所以電洞由電洞傳輸層注入發光層之能障是相同的，而材料之電洞遷移率(hole mobility, μ_h)順序為 $ADN(\mu_h = 3.1\times10^{-4}\ cm^2/V\cdot s) > ANF(\mu_h = 8.9\times10^{-5}\ cm^2/V\cdot s) > ADF(\mu_h = 3.6\times10^{-5}\ cm^2/V\cdot s)$。

他們認為因為 ADF 之電洞遷移率最低，導致操作電壓最大，且再結合區被侷限於電洞傳輸層/發光層接面上，但是因為接面再結合濃度高而有較高的元件效率；而 ADN 之電洞遷移率較高，使得 ADN 元件之操作電壓最低，並且再結合區域不再侷限於接界而延伸到發光層內部，使得元件有較佳的操作壽命[16]。

此外，使用多功能性的雙極性載子傳輸材料[17,18]製作單層元件，也同樣因為平衡了發光層中電洞-電子的數量或幫助載子注入發光層，使得再結合區變寬、元件操作壽命增長。

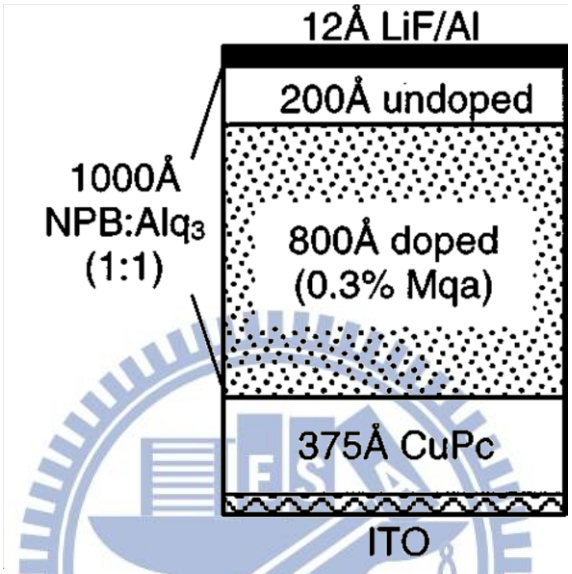


圖 1-11、Vi-En Choong 等人提出之雙主發光體系統元件結構[15]

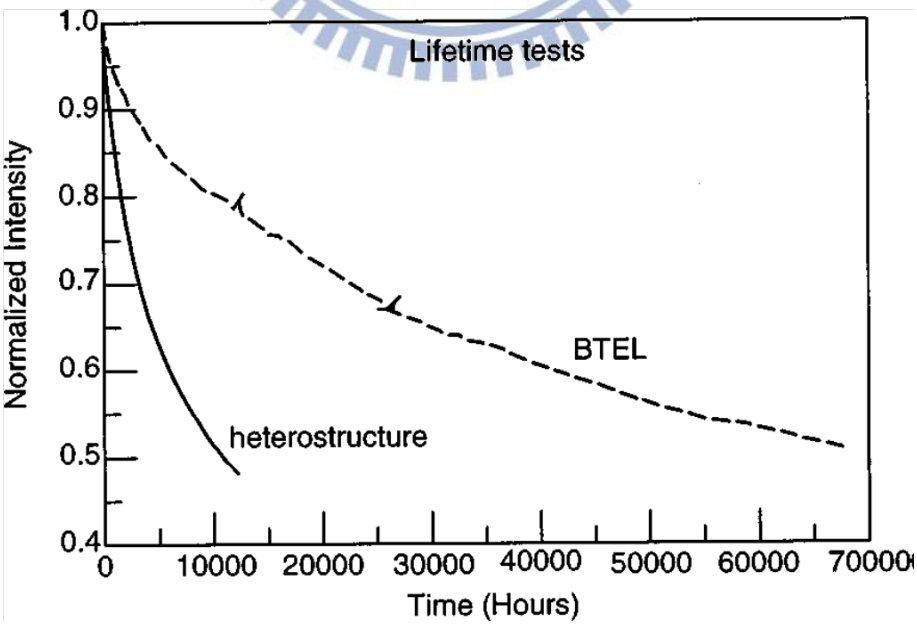


圖 1-12、室溫下元件操作壽命測試比較圖[15]

1.4 漸進式結構相關文獻

從改善元件結構的觀點來克服影響壽命的因子，漸進式結構似乎是值得研究的方法之一。而在一般傳統真空熱蒸鍍機台上可以利用多層的雙主發光體系統製作階梯式結構，但所需製程時間長，並且各層之間實際上為不連續變化；而連續變化的漸進式結構在一般真空熱蒸鍍設備上並不容易製作，必須不斷測試材料加熱或自然降溫的分布曲線，難以準確控制主發光體材料與客發光體材料的摻雜比例，除了使用特殊設計的熱蒸鍍機台來改善此問題，使得漸進式結構相關研究因此受限。

1.4.1 一般真空熱蒸鍍設備製作漸進式結構

2002 年，D. Ma 等人使用 NPB 與 Alq_3 製作無摻雜客發光體材料的階梯式漸進結構(Graded)，其發光層結構如示意圖 1-13，與傳統異質接面元件(Bilayer)、雙主發光體元件(Mixed)互相比較，其元件結構分別為 **Bilayer**: ITO/ NPB (50 nm)/ Alq_3 (50 nm)/ MgAg；**Mixed**: ITO/ NPB (50 nm)/ NPB: Alq_3/ Alq_3 (20 nm)/ MgAg 和 **Graded**: ITO/ NPB (30 nm)/ Stepwise graded region (50 nm)/ Alq_3 (20 nm)/ MgAg。其中 Graded 元件的階梯式發光層分為五個部分，由接近 HTL 一端 NPB/Alq_3 比例為 10:1 逐漸改變為 NPB/Alq_3 比例為 1:10，並在三個 Graded 元件發光層之 NPB 含量比例由高到低分別為 Graded III>Graded II>Graded I，而 Mixed 元件之均勻混合發光層的 NPB 比例分別與 Graded 元件之發光層相同。

如圖 1-14所示，元件之電流效率大小順序為 Graded 1> Mixed> Bilayer，作者認為由於 Graded 1 元件之發光層內產生不均勻的局部電場(non-uniform local electric)分布，驅使載子更容易進入發光層內，並增加再結合機率，因此 Graded 1 元件能達到比較好的電流效率[19]。

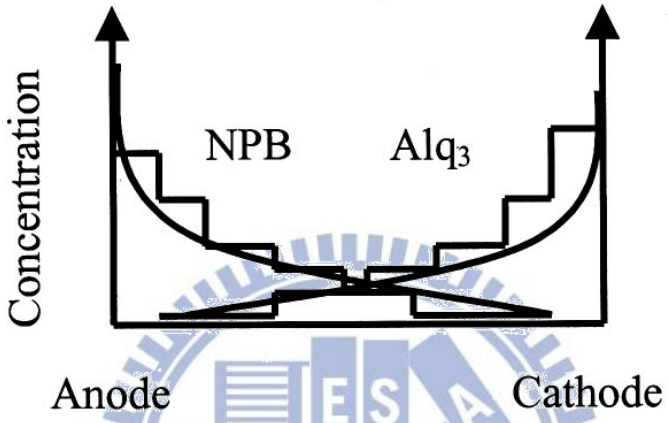


圖 1-13、Graded 元件發光層結構示意圖[19]

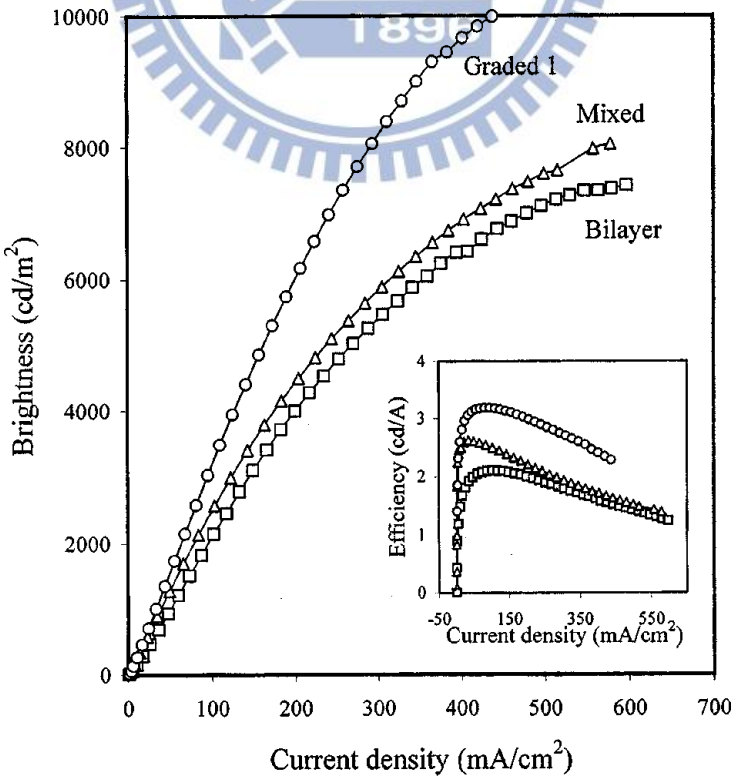


圖 1-14、Bilayer、Mixed 及 Graded 1 元件效率比較圖[19]

而 A. B. Chwang 等人製作了 NPD 與 Alq_3 摻雜客發光體 C545T 的階梯式漸進結構(GM)，並且與傳統異質接面元件(HJ)、雙主發光體元件(uniformly mixed)相比較，其元件結構分別為 **HJ**: ITO/ (150 Å) CuPc/ (600 Å) NPD/ (375 Å) Alq_3: 0.9%C545T/ (75 Å) Alq_3/ (12 Å) LiF/ Al；**uniformly mixed**: ITO/ (375 Å) CuPc/ (800 Å) NPD: Alq_3: C545T ([1:1]:1%)/ (200Å) NPD: Alq_3/ (12 Å) LiF/ Al 及 **GM**: ITO/ (375 Å) CuPc/ (300 Å) NPD: 5%Alq_3/ (75 Å) NPD: 20%Alq_3/ (75 Å) NPD: 35%Alq_3/ (500Å) NPD: Alq_3: C545T ([1:1]:1%)/ (150 Å) NPD: 90%Alq_3/ (12 Å) LiF/ Al。

實驗結果如圖 1-15 所示，其元件之電流效率高低為: HJ> GM> uniformly mixed。作者認為 uniformly mixed 元件加入了 NPD 到發光層內，使得電洞-電子的再結合區產生去定域化，不再侷限於接面處，使元件效率下降；而同樣加入 NPD 至發光層內，由於 GM 結構能幫助載子注入發光層，並且對電洞、電子有較佳的侷限能力，因此 GM 元件之效率高於 uniformly mixed 元件。而 HJ 元件將大部分載子僅累積於接面，侷限電子、電洞範圍的能力更強，所以效率為最高的。

另一方面，如圖 1-16 所示，元件操作壽命順序為 uniformly mixed > GM> HJ，作者認為因 uniformly mixed 結構之結合區範圍最大，導致[$Alq_3^{+\cdot}$]陽離子產生機率為最低，能有效抑制過多陽離子所造成的淬熄效應，因此 uniformly mixed 結構有最佳的元件壽命[20]。

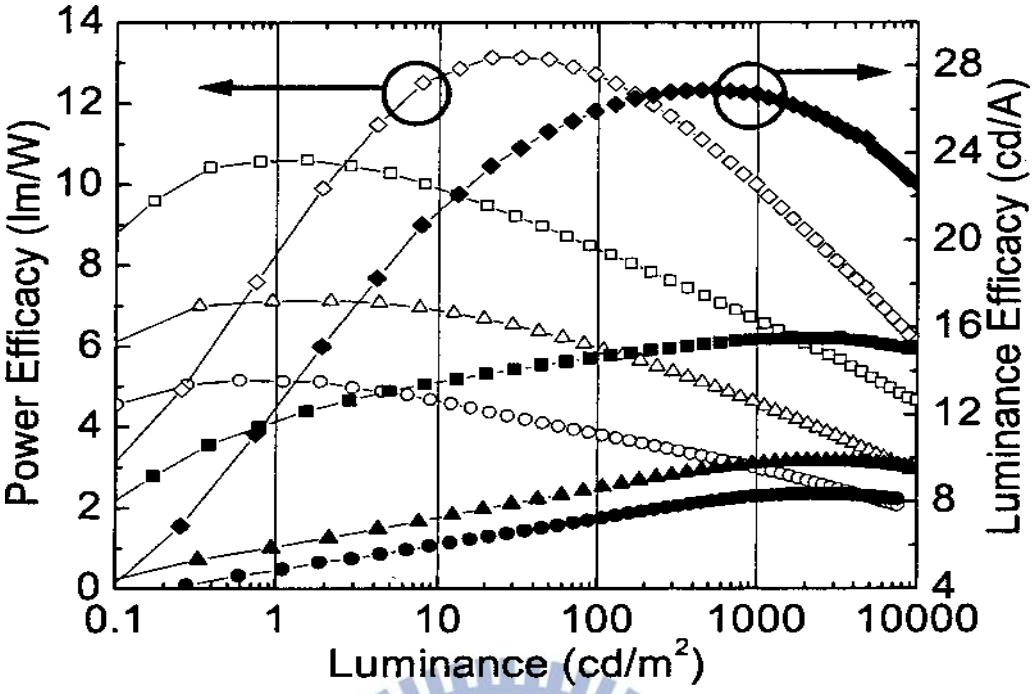


圖 1-15、HJ(■)、uniformly mixed(●)、GM(▲)及磷光元件(◆)之效率特性[20]

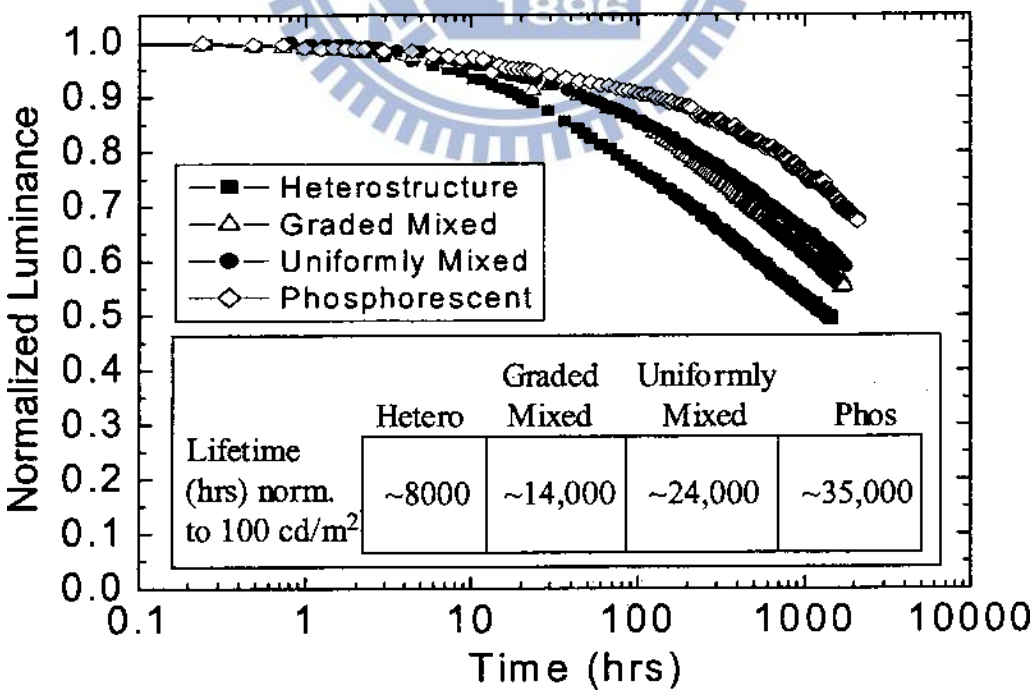


圖 1-16、元件操作壽命量測圖[20]

以上兩篇文獻使用類似之階梯式漸進結構，並且主體發光材料皆為 NPB (NPD)、Alq_3，但實驗結果的趨勢卻不盡相同。而仔細探討之下，兩者中最大的差異在於有無客發光體材料(C545T)的摻雜。

首先，在 D. Ma 等人之元件中，發光層皆無摻雜客發光體材料，主要還是以 Alq_3 為發光分子，又 Graded 1 元件內，因漸進式結構幫助電子、電洞的注入，增加再結合機率，而且在發光層內的激發子皆可利用 Alq_3 發光，因此有高於 Bilayer 和 Mixed 元件的電流效率；其次，在 A. B. Chwang 之 GM 結構裡，以客發光體 C545T 為發光分子，但摻雜範圍只分布於 GM 結構中的一層雙主發光體材料，由於 GM 結構造成再結合區變得寬廣，而客發光體摻雜範圍有限，使得激發子無法有效的被客發光體 C545T 使用，造成 GM 的元件效率低於 HJ 元件。因此，我們推論若能增加客發光體材料在 GM 元件的發光層摻雜的範圍，或許可以改善 GM 元件的電流效率，並能同時擁有優於 HJ 及 uniformly mixed 結構的元件操作壽命。

2010 年 N. C. Erickson 等人使用主體發光材料 TCTA 及 BPhen 摻雜磷光客發光體材料 $Ir(ppy)_3$，利用連續式漸進結構(G-EML)，成功的製作出單一有機層整層低摻雜且高效率的綠光元件並與異質接面結構(D-EML)、雙主發光體結構(M-EML)比較。其單一有機層的漸進式元件如圖 1-17(a)所示，從接近陽極之濃度為 100%的 TCTA 變化為靠近陰極之濃度為 100%的 BPhen，而 $Ir(ppy)_3$ 則以 2%之低濃度定值摻雜於整個元件內。

實驗結果方面,作者認為 M-EML 結構之電洞與電子傳輸材料為均勻分佈至整個元件中，使得電洞、電子也分佈至整個元件，也導致在低驅動電壓下會有較大的漏電流產生,使電荷載子發生不平衡現象而導致效率降低，元件之最高外部量子效率為 0.25(±)0.03 %、最高功率效率則為 0.28(±)0.03 lm/W;而 D-EML 元件由於在異質接面上存在足夠大的能障,相較於 M-EML 結構將有更好的電荷侷限能力，最高外部量子效率為 13.7(±)0. 4 %、最高功率效率則為 47.8(±)3.3 lm/W。而 G-EML 元件由於再結合區變大，並且幫助載子平衡，其中 TCTA 與 BPhen 之 HOMO 和 LUMO 間的能障相當大，如圖 1-17(b)所示，會阻止電洞、電子分別往 BPhen 及 TCTA 移動，低濃度摻雜的 $Ir(ppy)_3$ 並不參與載子的注入和傳輸，卻因為能階差的關係形成載子補捉，造成激發子直接形成在客發光體上，使得元件的外部量子效率及功率效率得以提升，最高外部量子效率提升到 19.3(±)0.4 %，最高功率效率也達到了 66.5(±)1.3 lm/W[21]。

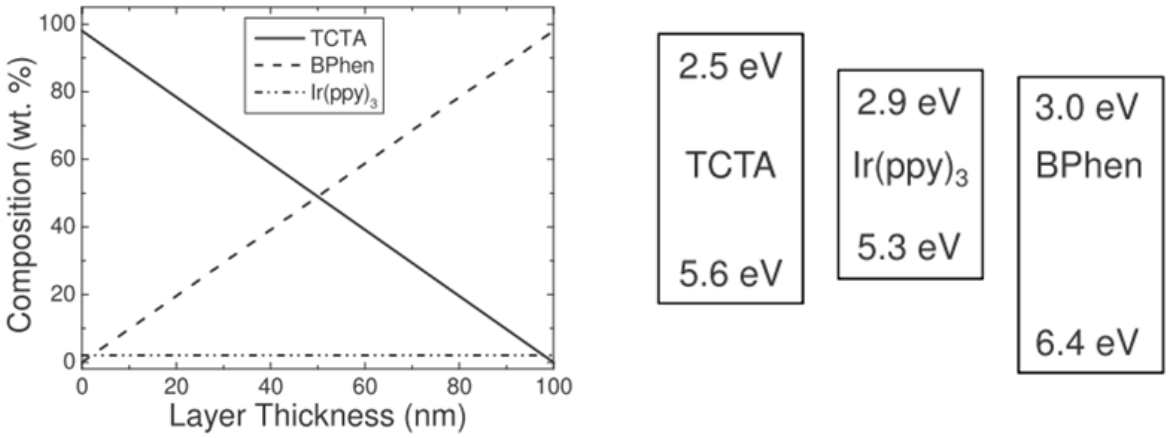


圖 1-171、(a) 單一有機層元件之結構 (b)TCTA、$Ir(ppy)_3$ 及 BPhen 之能階圖

在一般熱蒸鍍機台上除了利用多層雙主發光體的階梯式結構來模擬連續式漸進結構，以及分別控制材料的升、降溫曲線測試來製作漸進式結構以外，根據各種材料之間不同的熱性質，也能製作出連續的漸進式結構。

2002 年，台灣大學的 C. -W. Chen 等人提出內部熔合層(interfacial fusing layer) 的方法來模糊異質接面並藉此來製作漸進式結構。如圖 1-18 所示，作者將電洞阻擋材料 DPSVB (T_g~30℃)與 BCP (T_g~80℃)分別嵌入於 α-NPD (T_g~100℃)/Alq_3 (T_g~170℃)之間和 TATE (T_g~150℃)/Alq_3 (T_g~170℃)之間，進一步待元件經過退火後，DPSVB 與 BCP 將會擴散至 HTL 與 ETL 內而產生模糊接面，相較於傳統異質接面結構，在元件操作電壓及發光效率上皆獲得改善，功率效率也從 14 lm/W 提升為 20 lm/W，作者推測由 DPSVB 及 BCP 所產生的模糊接面，可能影響了載子注入及傳輸，但實際的反應機制仍然有待研究及探討[22]。

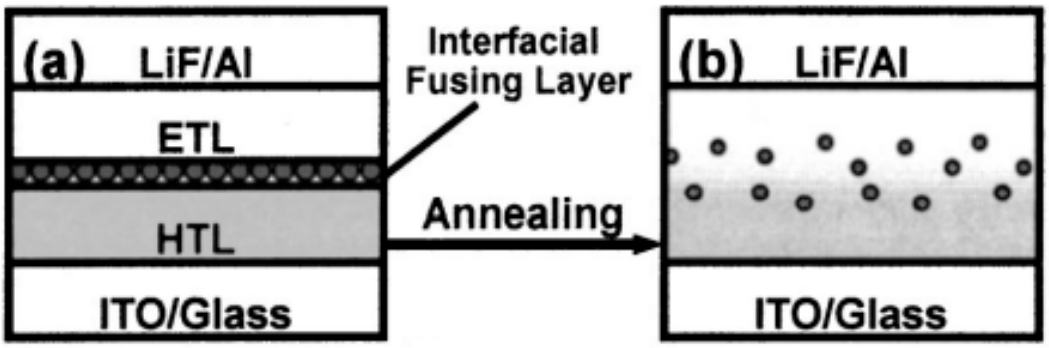


圖 1-18、內部熔合層結構示意圖[22]

2003 年美國加州大學的 Y. Shao 等人則是將不同材料按照比例預先混合在同一坩鍋內，利用不同材料間具有相異的蒸鍍溫度製作連續的模糊接面。例如 TPD 之 T_g/T_m 分別為 50℃/170℃，而 Alq_3 之 T_g/T_m 分別為 175℃/412℃，已知 TPD 所需昇華的溫度較 Alq_3 低，因而在蒸鍍初期，TPD 將有較高的蒸鍍速率以及濃度。但是隨著蒸鍍時間增加，TPD 材料量逐漸減少並且鍍率下降，而相對地 Alq_3 所佔比例將自然增加，並定義此方法為自然形成的漸變式連接結構(naturally-formed graded junctions, NFGJ)。他們將此蒸鍍製程分階段蒸鍍薄膜後量測其吸收光譜，分析元件結構濃度的分佈，如圖 1-19 所示，由吸收光譜峰值波長的消長情況證實，如此蒸鍍方法所製成之薄膜為漸進式結構。而在實驗結果討論方面，NFGJ 元件之效率與傳統異質接面元件相去不遠，但卻有較出色的元件操作壽命[23]。

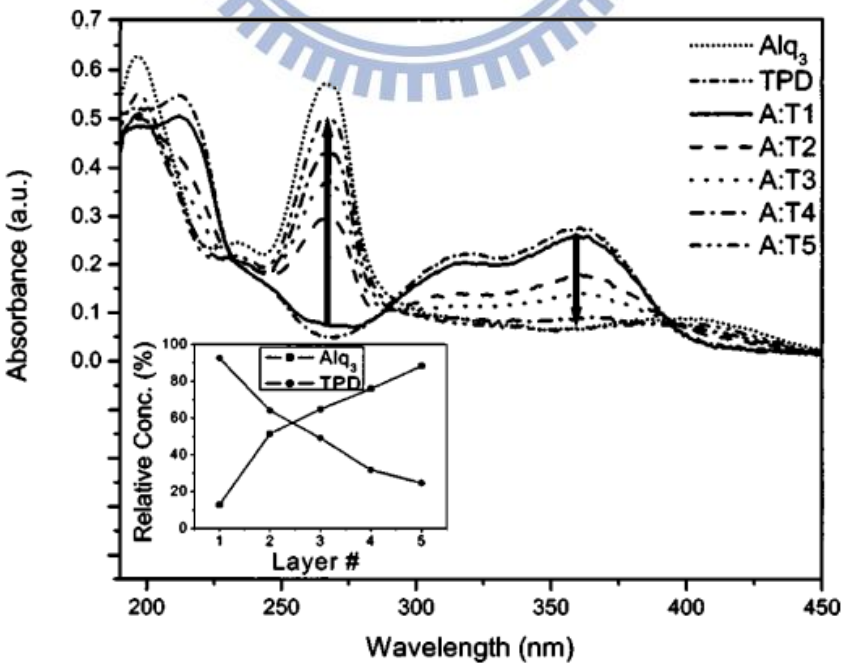


圖 1-19、NFGJ 製程之薄膜吸收光譜與濃度分佈[23]

交通大學 OLED 研究群的 C. -S. Chuang 在 SID 2011 發表了以 NPB 及 BAlq 為主體發光材料並摻雜黃色螢光客發光材料 EY53，製作改良摻雜型漸進式發光層結構(IG-EML)，如圖 1-20 所示。並且與傳統異質接面結構(B-EML)、雙主發光體結構(M-EML)、一般漸進式結構(G-EML)比較。

其元件結構分別為 **B-EML**: ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB：3%EY53 (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al; **M-EML**: ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB: 33%BAlq：3%EY53 (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al; **G-EML**: ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB∞ BAlq：1.5%EY53 (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al 以及 **IG-EML**: ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB∞ BAlq:1.5%EY53 (10 nm)/ NPB: BAlq：3%EY53 (20 nm)/ NPB∞ BAlq: 3%EY53 (10 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al ，而各元件操作壽命及效率如圖 1-21 與表 1-1 所示。

作者認為 M-EML 結構之發光層加入 BAlq，能幫助電洞和電子平衡，並且主發光體材料之總鍍率固定，客發光體有最佳的摻雜濃度，使得 M-EML 結構有最佳的電流效率，但發光層與電洞和電子傳輸層之間並不是漸進式結構，再加上 NPB 與 BAlq 能階差距大，存在異質接面而造成載子累積，使元件操作壽命的改善有限。G-EML 元件擁有連續的模糊結構能有效的避免接面上的載子累積，達到不錯的操作壽命，但因客發光體無法固定至最佳摻雜濃度，使其電流效率低於 B-EML 元件。而 IG-EML 結構不但有連續的模糊接面，使元件壽命大幅改善，並且在發光層中間的雙主發光體結構能維持客發光體之最佳濃度，使其也能兼顧良好的電流效率[24]。

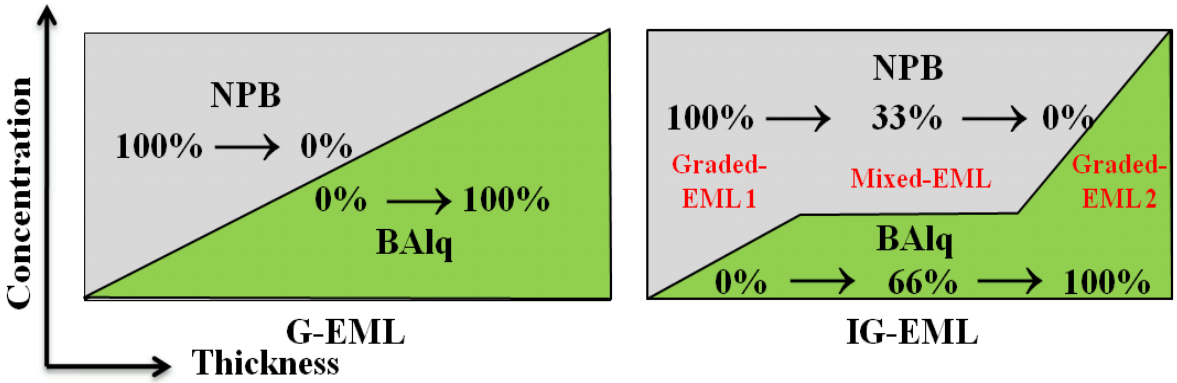


圖 1-20、G-EML 以及 IG-EML 發光層濃度分布圖[24]

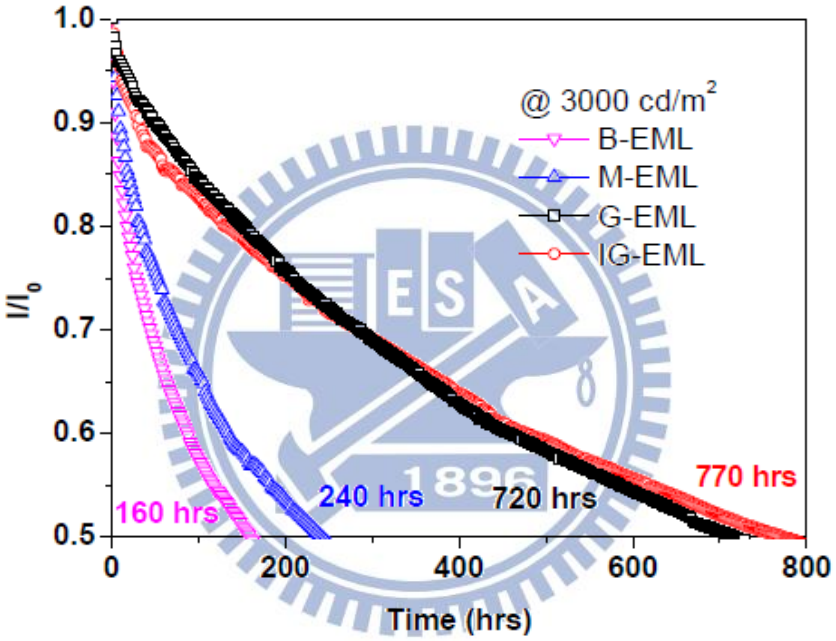


圖 1-21、各元件之操作壽命圖[24]

表 1-1、各種元件在 20 mA/cm^2 之下的電激發光表現[24]

Device	Voltage (V)	Luminance (cd/m^2)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	$CIE_{x,y}$
B-EML	7.8	2154	10.8	4.3	4.6	(0.55, 0.43)
M-EML	8.9	2258	11.3	4	5.1	(0.57, 0.42)
G-EML	9.3	1964	9.8	3.3	4.4	(0.57, 0.42)
IG-EML	9.2	2241	11.2	3.8	4.8	(0.55, 0.43)

1.4.2 非一般真空熱蒸鍍設備製作漸進式結構

日本山形大學的 J. Kido 教授在 SID 2008 的會議上發表了紅色磷光漸進式元件。如圖 1-22 所示，製程方法使用非傳統的真空熱蒸鍍設備，有別於一般分別為固定式基板與蒸鍍源的機台，其控制元件基板在二個蒸鍍源之間移動，改變基板與蒸鍍源之相對位置，造成蒸鍍速率的瞬時變化，即可製作漸進式結構。作者分別製作了傳統異質接面(Hetero)結構與漸進式(Graded)結構，其結構分別為 **Hetero**: ITO/MCC (20 nm)/ NPD (30 nm)/ BAlq: 3%Ir(piq)$_3$ (20 nm)/ BAlq (30 nm)/Liq/Al 及 **Graded**: ITO/MCC (20 nm)/ NPD (30 nm)/ NPD (30 nm): 3%Ir(piq)$_3$: BAlq (50nm) /Liq/Al。實驗結果如圖 1-23，Graded 元件不論在操作電壓、功率效率、外部量子效率之表現皆優於 Hetero 元件，而元件之操作壽命更由 100 小時大幅提升至超過 20000 小時[25]。

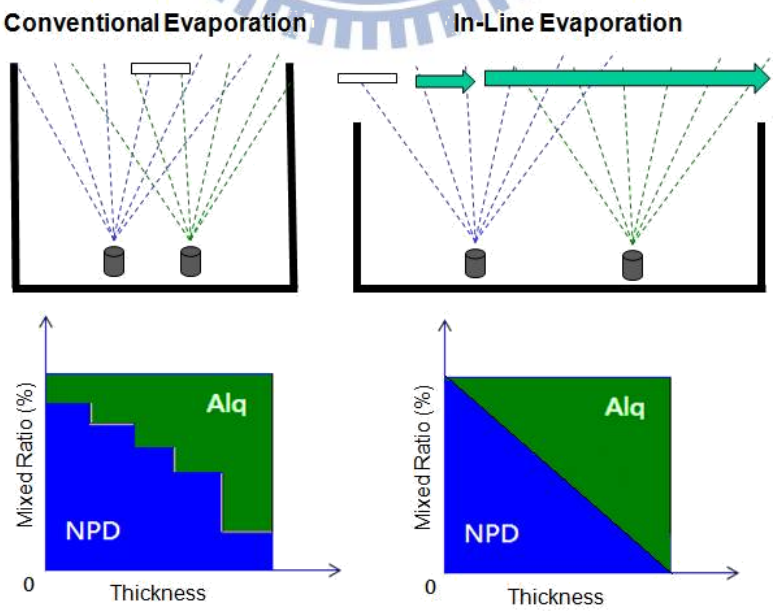
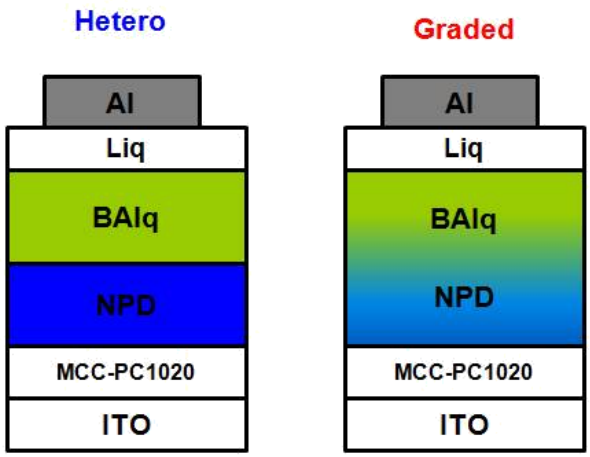


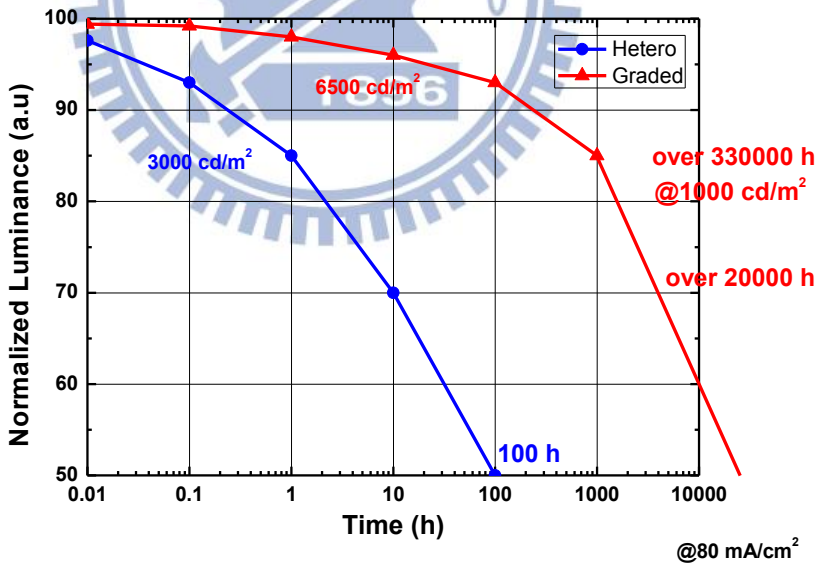
圖 1-22、傳統蒸鍍與行進中蒸鍍方法比較



Voltage (V)	10.6	7.6
P. E (lm/W)	1.3	3.7
E.Q.E (%)	4.6	10.4

@1000 cd/m²

(a)



(b)

圖 1-23、Hetero 與 Graded 元件之(a)結構示意圖及元件效率 (b)元件操作壽命量測

2009 年 F. Lindla 等人使用有機氣相沉積(organic vapor phase deposition, OVPD)法來製作線性變化的漸進式(linearly cross-faded, LCF)結構，如圖 1-24，作者以 CBP 及 TMM004 為主發光體材料，將紅色及綠色磷光客發光體依序摻雜至發光層內，並改變紅、綠客發光體在發光層所摻雜的比例範圍來調整發光顏色，再進一步與雙主發光體 (mixed-host, MH) 結構比較。

實驗結果由表 1-2 可知，LCF 元件普遍比 MH 元件擁有較佳的電流與功率效率，而調變紅、綠客發光體比例發現，LCF 元件之外部量子效率皆維持在約 16%，而 MH 元件之外部量子效率皆低於 12%。作者認為由於 LCF 的結構使電洞、電子之再結合區侷限在 HTL/EML 接面到發光層中間的範圍內。當激發子擴散往陽極方向時，則會被紅色客發光體所利用，若往陰極方向，也會被其它綠色客發光體利用，使得元件的外部量子效率能高於 MH 元件。作者更提出在 MH 結構方面，使用二種不同傳輸特性的主發光體共同均勻摻雜，會使得分子與分子彼此之間的距離增加，造成發光層的載子遷移率下降、電壓上升。而靠近陽極端的區域，通常電子已經消耗完畢而不需電子傳輸材料的傳導，相較於 MH 系統過多未複合的載子，LCF 結構更能減少這不必要的電壓[26]。

此外，作者也在其他文獻發表了紅色磷光 LCF 元件操作壽命的測試，雖然 LCF 元件之效率仍然高於 MH 元件，但元件操作壽命卻與傳統異質接面元件相當，甚至還低於 MH 元件，如圖 1-25 所示[27]。

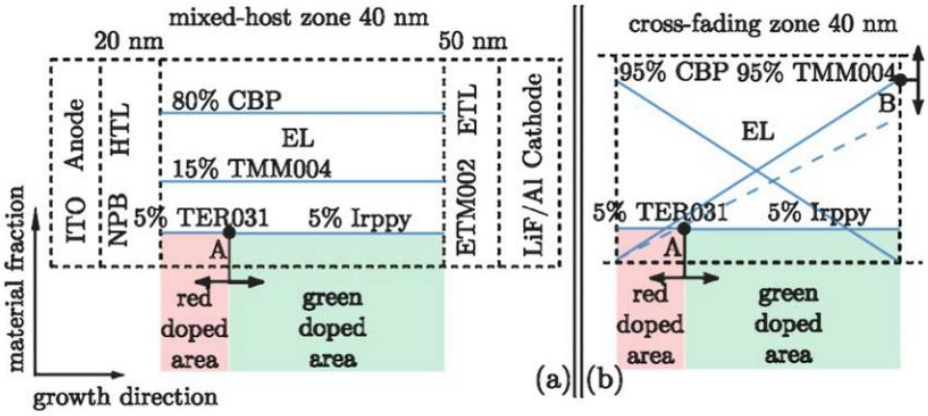


圖 1-24、(a)雙主發光體黃光元件 (b)漸進式黃光元件[26]

表 1-2、雙主發光體元件和漸進式元件效率比較[26]

OLED	Red:green (nm:nm)	CIE_x/CIE_y	cd/A	lm/W	EQE (%)
1-LCF	00:40	0.32/0.62	50.9	39.7	14.3
2-LCF	05:35	0.37/0.58	51.1	41.0	15.8
3-LCF	10:30	0.47/0.50	42.2	32.9	16.2
4-LCF	15:25	0.56/0.43	33.9	26.3	16.2
5-LCF	40:00	0.62/0.39	30.1	21.6	16.6
6-MH	05:35	0.43/0.53	33.3	24.8	11.8
7-MH	10:30	0.51/0.47	27.5	19.7	11.6
8-MH	15:25	0.57/0.42	23.1	15.5	11.5

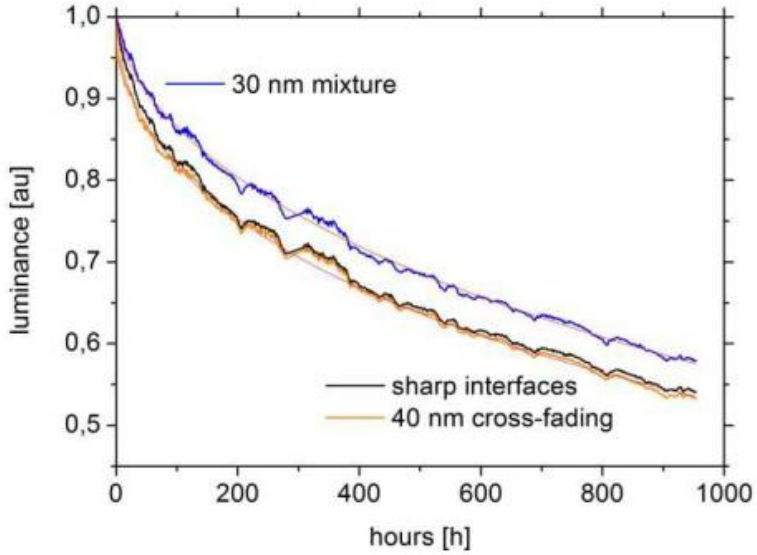


圖 1-25、磷光紅光元件操作壽命量測[27]

S. Lee 等人在 SID 2012 發表了利用線性漸進式結構(linearly-graded mixed host, LGM)來改善藍色磷光 OLED 元件[28]。如圖 1-26 所示，有別於傳統的熱蒸鍍製程，為了確實的製程 LGM 結構，他們設計了一種可即時性移動的新型坩鍋模組，並驗證此蒸鍍系統在鍍率感測上的準確度[29]。

圖 1-27 為藍色磷光元件的能階圖，其中虛線部分為發光層所分布的範圍，而實驗部分主要以線性漸進式結構(LGM)與雙主發光體結構(UM)比較，改變藍色磷光客發光體摻雜在發光層中的位置及範圍，觀察其效率變化，探討 LGM 結構與 UM 結構在發光層中的再結合區域之消長關係。

而實驗結果方面，由圖 1-28 的元件(C)及元件(D)可知，當分別在發光層靠近電洞傳輸材料及電子傳輸材料一端減少客發光體的摻雜量時，元件(D)相較於元件(C)的外部量子效率急劇下降，表示電洞、電子之再結合區在發光層內比較接近電子傳輸材料一端。

從圖 1-29 可發現，當分別減少 LGM 與 UM 元件在接近電子傳輸材料一端之客發光體的摻雜範圍後，UM 元件效率下降的幅度明顯大於 LGM 元件，作者推論由於 LGM 結構讓電荷在發光層中更加平衡，並且有效的驅使載子之再結合區域向發光層的中心位置移動，降低激發子在 EML/ETL 接面上產生淬熄的機率，因此能有效的提升元件效率。

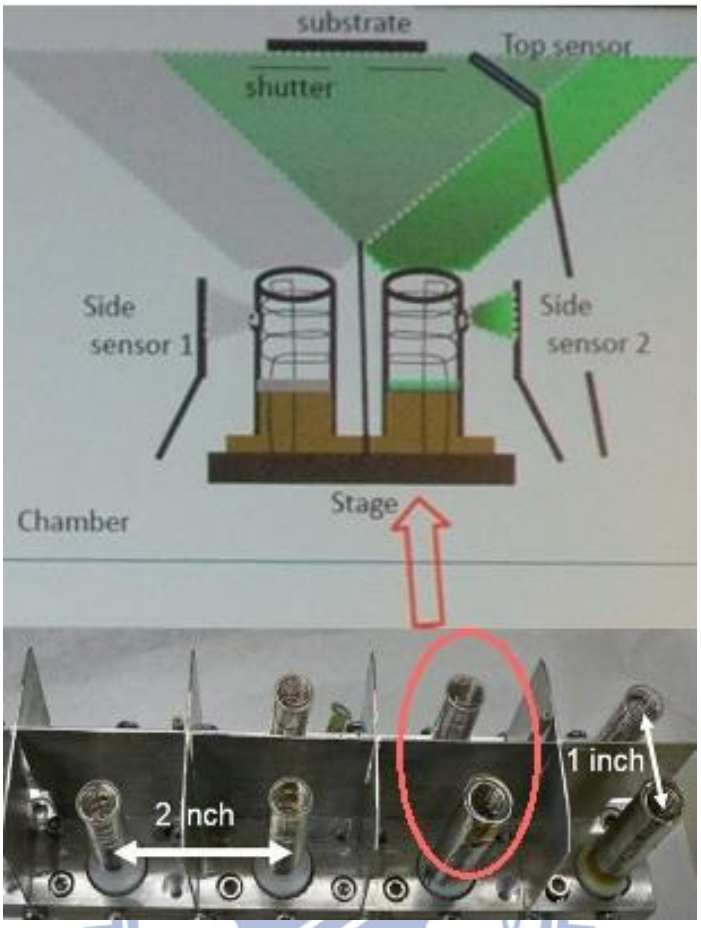


圖 1-26、S. Lee 等人所設計之坩鍋模組[29]

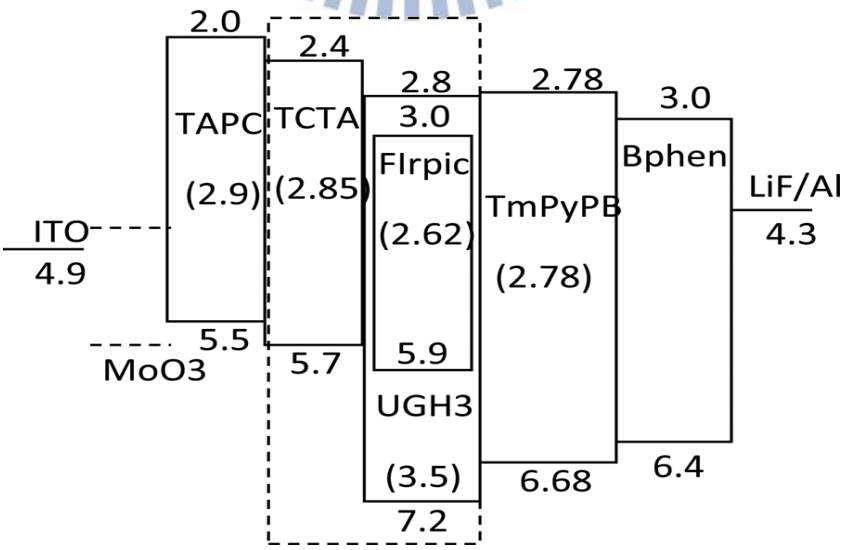


圖 1-27、藍色磷光元件之能階圖[28]

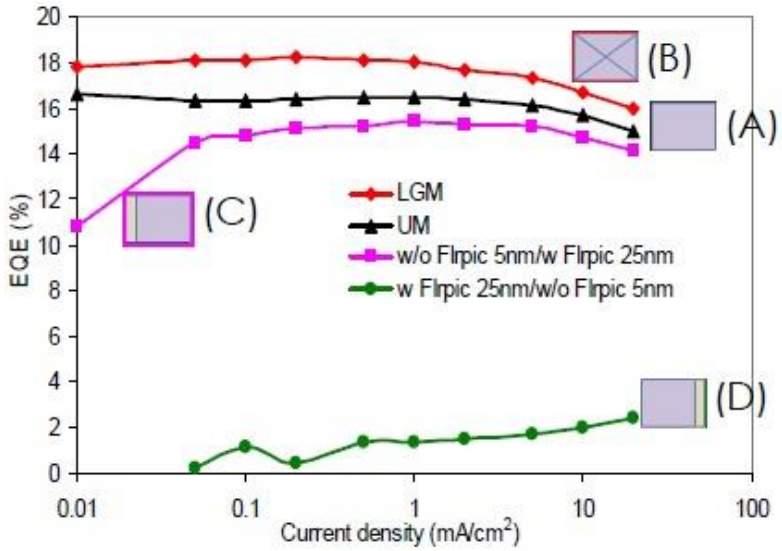


圖 1-28、外部量子效率與電流密度關係圖[28]

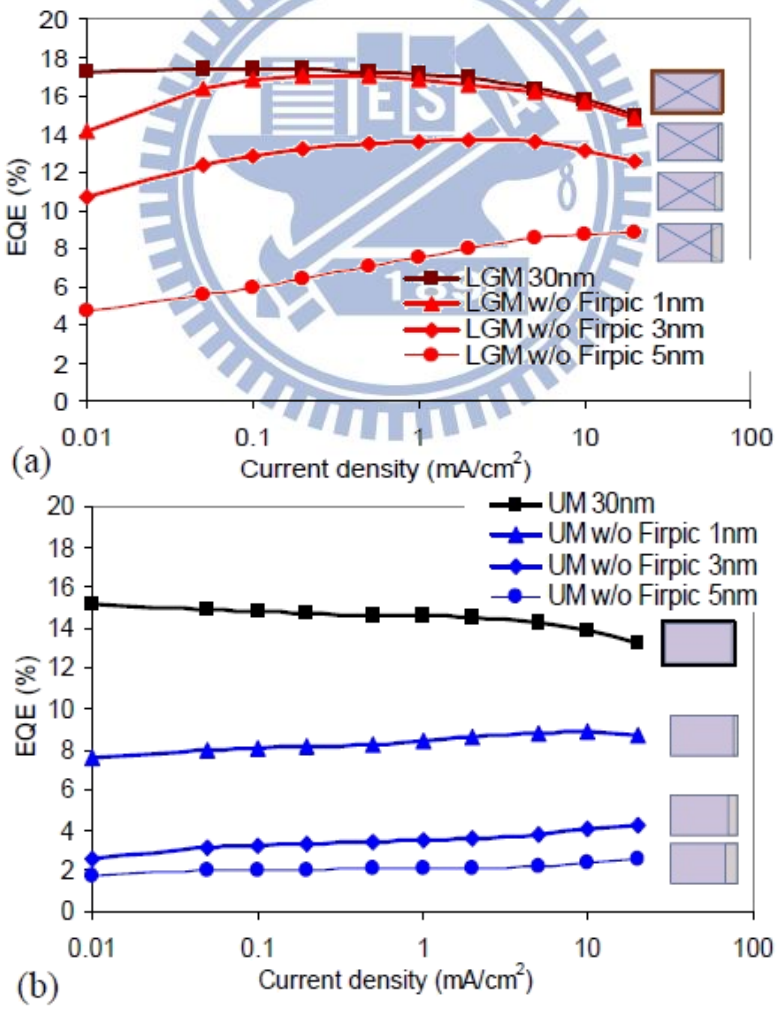


圖 1-29、(a)LGM (b)UM 元件效率量測圖[28]

二、 研究動機

從 1987 年首次出現雙層式的 OLED 結構開始，至近年來的發展，多層式結構的 OLED 仍然為研究主流，由於各層材料具有不同 HOMO 能階及 LUMO 能階,利用異質接面間 HOMO 及 LUMO 能階不匹配所產生之能障，造成電洞或電子堆積在 HTL/EML 或 EML/ETL 接面上，增加電子、電洞在發光層再結合的機率，以提升元件的發光效率，而隨著各種功能性的材料開發，能使各層材料扮演適當的角色，進一步達到優化或克服元件本質上的缺陷。雖然多層式結構擁有許多無法忽視的優點，但以量產的角度來思考，多層式結構的致命傷還是在於產生元件老化的現象。

1999 年所出現的雙主發光體結構雖然可以使發光層中的再結分布更加寬廣，改善了載子平衡的問題，但到底仍然無法消除異質接面間的影響，而利用具雙載子傳輸特性的單一層主發光體材料雖然能減少此現象，但此類材料的選擇依然受限。

近年來漸進式結構的研究逐漸受到重視，利用具有不同載子傳輸性質之主發光體材料作為發光層，使發光層的電洞、電子更為平衡，同時幫助異質接面模糊化以減少載子累積。考慮在 OLED 面板量產或製作大面積元件時，基板在各個線蒸鍍源之間移動，將會自然在元件內部產生類似漸進式的模糊結構。而我們恰好可以利用漸進式結構對元件的影響，思考如何更有效率結合雙主發光體系統與漸進式結構的優點。

三、 實驗方法

3.1 實驗流程圖

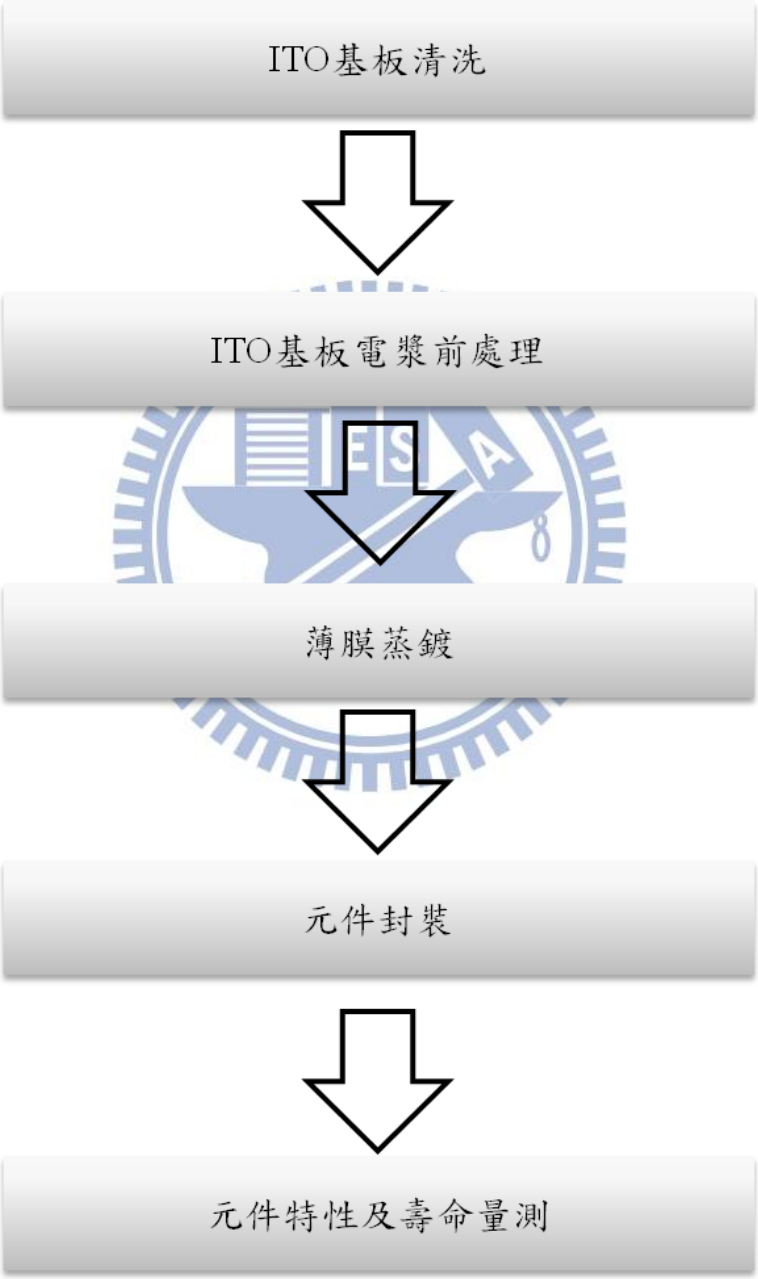


圖 3-1、實驗流程圖

3.2 實驗儀器

1. 真空薄膜熱蒸鍍設備： ULVAC Inc. -SOLCIET，共五個真空腔體，包括一個前處理腔體，兩個有機腔體，一個金屬腔體，以及一個濺鍍腔體，如圖 3-2 所示，各腔體以氣動閘門區隔。

2. 電源供應器：KEITHLEY 2400，圖 3-3 所示。

3. 分色光譜儀：Photo Research PR-650，圖 3-3 所示。

圖 3-2、SOLCIET 真空薄膜熱蒸鍍系統

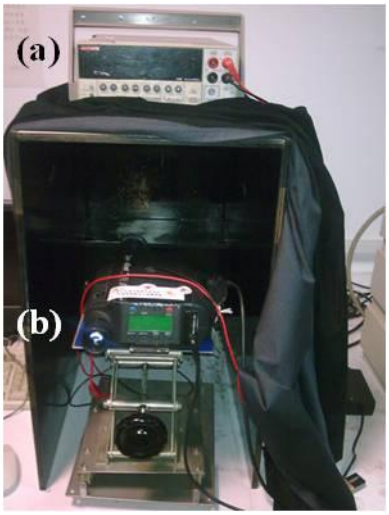
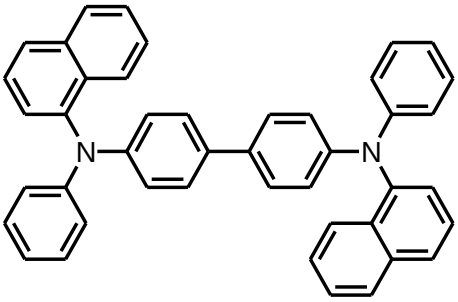


圖 3-3、 (a) KEITHLEY 2400 (b) PR-650

3.3 實驗材料

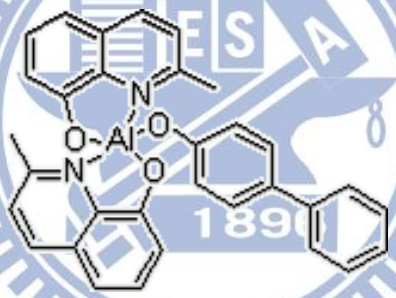
3.3.1 蒸鍍材料

(1) N,N’-dipheny1-N,N’-(2-napthy1)-4,4’-diamine (NPB)：電洞傳輸材料



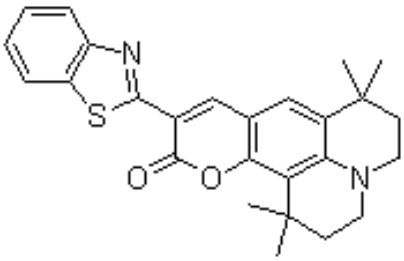
NPB

(2) Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum (BAlq)：電子傳輸材料



BAlq

(3) 10- (2-benzothiazolyl)-1, 1, 7, 7-tetramethyl-2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H, 11H, [l] benzo-pyrano [6,7,8-ij] quinolizin-11-one (C545T)：螢光客發光體



C545T

(4) Lithium fluoride (LiF)：電子注入材料

(5) Aluminum (Al)：陰極電極材料

3.3.2 基板

Indium Tin Oxide (ITO)/玻璃

3.3.3 其他耗材與氣體

(1) Tungsten boat

(2) Ti crucible

(3) N_2、 O_2、 CHF_3

3.4 元件製作與量測

3.4.1 ITO 基板清洗

本論文所使用的 ITO 基板尺寸為 40 mm x 40 mm，在使用基板之前，會先經過以下清洗程序，以去除有機、無機等殘留物，確保表面之清潔。

(1) 將 ITO 基板放入丙酮中清洗，並加以超音波震盪 10 分鐘，再以去離子水 (DI water)沖洗。

(2) 將 ITO 基板放入 Detergent 中清洗，並加以超音波震盪 10 分鐘，再用 DI water 沖洗。

(3) 將 ITO 基板放入 DI water 中清洗，並加以超音波震盪 10 分鐘，再用異丙醇(IPA)沖洗。

(4) 將 ITO 基板放入甲醇中清洗，並加以超音波震盪 10 分鐘，之後用氮氣吹乾，把清洗完之 ITO 基板放入烘箱以 75℃烘乾至少一小時。

3.4.2 電漿清潔陽極

在ITO基板在進行有機薄膜蒸鍍之前,必須先經過氣體的電漿前處理。至於在 OLED 製程中所使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，它的目的有三項:

(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(溶劑或光阻劑)進行反應而形成水和二氧化碳，再藉由真空幫浦抽走而達到表面清潔。

(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$(CF_x)_n$附著在 ITO 基板上作為電洞注入層，增加元件的電洞注入能力。接下來就可以將 ITO 基板置入蒸鍍機(Coater)中進行有機層和金屬層的蒸鍍。

3.4.3 薄膜蒸鍍

一般小分子有機材料的薄膜製程，大多採用真空昇華(Vacuum Sublimation)技術，而在蒸鍍薄膜時，腔體內環境需達到高度真空(~10^{-6} torr)，以確保有機材料在加熱昇華後有較佳的成膜品質。

本實驗室有機材料使用石墨或鈦(Ti)坩鍋(crucible)，搭配環形線圈通以電流加熱，使坩鍋能均勻受熱並維持穩定的蒸鍍鍍率而不會產生大幅度的跳動。而金屬材料蒸鍍，則是使用鎢舟(Tungsten boat)通以電流加熱並且可依實驗條件選擇是否使載具旋轉，圖 3-4 為真空腔體示意圖。

製作傳統異質接面元件時，有機薄膜之鍍率皆控制在小於 1.0 Å/s，而常用電極 Al，則是以 4~10 Å/s 蒸鍍並旋轉載具使薄膜厚度更佳均勻。而在多蒸鍍源時，則利用各別之石英振盪器來監控並以體積百分比做摻雜。

製作連續漸進式發光層元件時，則先固定蒸鍍源加熱功率，待材料鍍率穩定後，依需求調整給予蒸鍍源之功率大小，使蒸鍍源產生鍍率逐漸下降或逐漸上升的變化，如此使用多蒸鍍源並配合各別獨立之石英振盪器來監控和記錄，就能得知漸進式發光層各別材料隨時間其厚度與濃度變化。

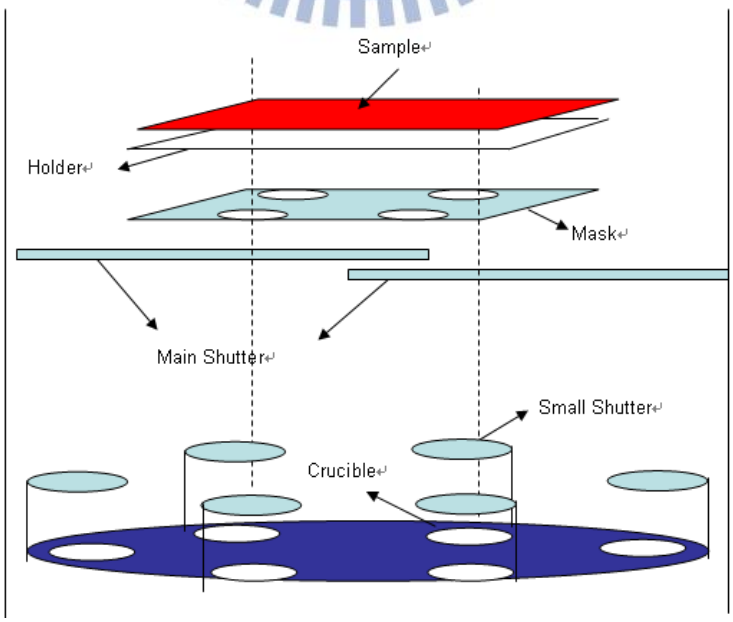


圖 3-4、真空腔體示意圖

3.4.4 元件封裝

OLED 元件在長時間的操作下，其發光效率會因元件發光區產生黑點或是內部消光機制而逐漸消退。產生黑點的原因可能是高活性的陰極材料與空氣中的水氣發生電解反應所導致[30]；或是水分子滲入有機層中，發生了化學反應而使得材料變質。這一部分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。本論文使用 UV 封裝技術，其步驟如下:

(1) 將封裝蓋使用自動點膠機塗上一圈 UV 固化膠，並放置於可固定位置之載具上，送入腔體內並將其抽至真空環境。

(2) 待腔體內真空達到約 10^{-5} torr 時，將欲封裝之元件利用機械手臂傳輸至封裝蓋所在之腔體內，待液態氮氣破除真空之瞬間，同時控制載台上升使 OLED 元件及封裝蓋完成貼合。

(3) 將完成貼合之元件取出，使用鋁箔遮住有機材料之區塊，以 UV 光源照射進行 UV 膠固化，圖 3-5 為封裝單元示意圖。

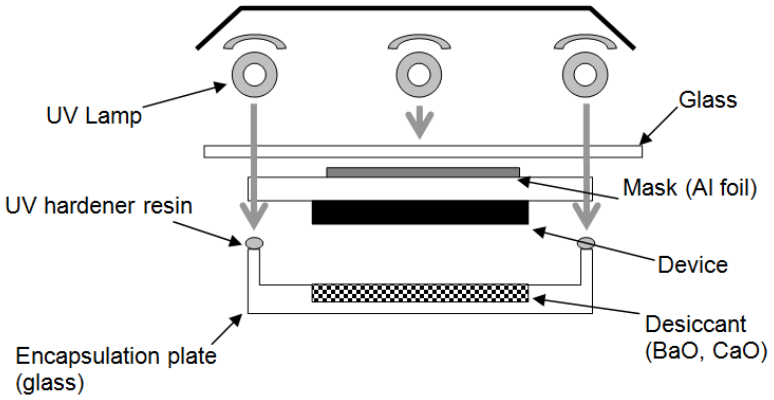


圖 3-5、封裝單元示意圖

3.4.5 元件特性及壽命量測

本實驗室的元件特性量測系統在 LabVIEW 程式控制之下，以 KEITHLEY 2400 提供 OLED 元件直流電源，並搭配分色光譜儀 PR-650 即可量測元件效率、光譜、亮度及色座標等數據。

元件操作壽命的量測方面，先將 OLED 元件存放於穩定監控水氧值之氮氣手套箱的環境內，同樣由 LabVIEW 程式控制，以 KEITHLEY 2000 提供 OLED 元件固定直流電，並由感光二極體(photo diode)模組來偵測元件的光電流，並記錄元件亮度隨時間之變化，見圖 3-6。

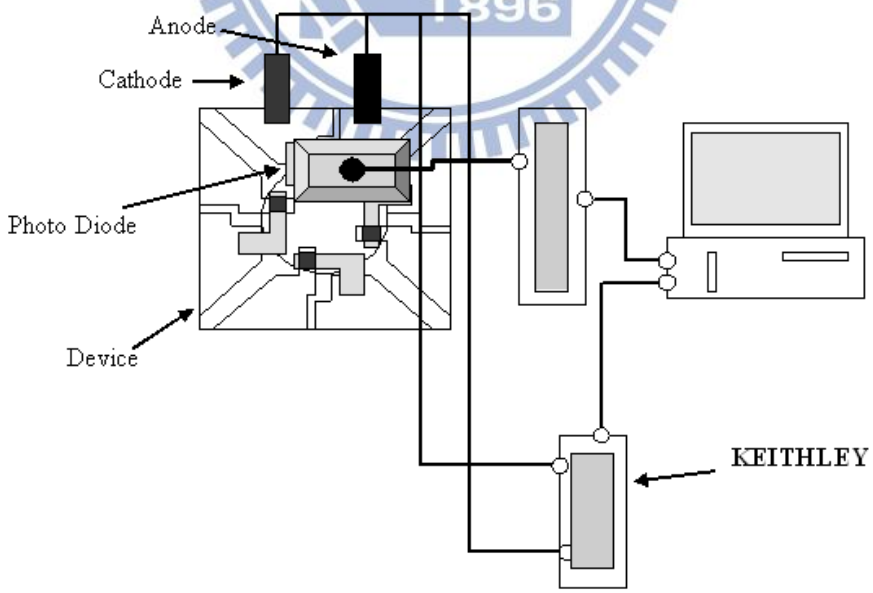


圖 3-6、元件穩定度測試示意圖

四、 實驗結果與討論

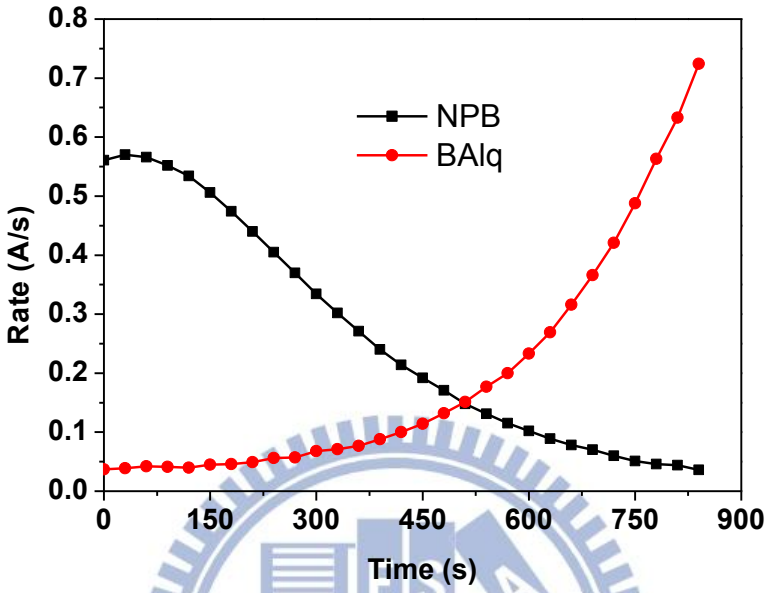
4.1 漸進式結構之製程研究

連續型漸進式結構在一般傳統熱蒸鍍設備不易製作，如何蒸鍍元件將成為我們首要研究課題。此測試採用 NPB 及 BAlq 這兩種常見的電洞和電子傳輸材料，首先將材料加熱升溫，可發現當材料的溫度、鍍率穩定時，加熱源所提供的加熱功率為定值，而不同材料在穩定時的固定功率也有所差異，因此我們測試並紀錄各種材料在穩定狀態下的功率值。

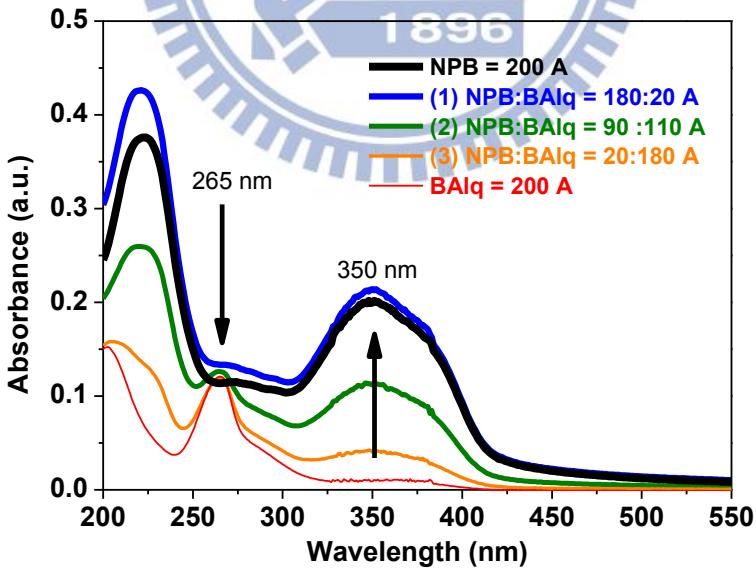
藉由調變固定功率的方式，預期 NPB 能逐漸降溫並且鍍率也隨之下降，而 BAlq 能逐漸升溫並且鍍率也逐漸上升，以達成漸進式分布曲線。我們調整 NPB 鍍率為 0.55 Å/s、BAlq 鍍率為 0.04Å/s，並且在鍍率、溫度及功率皆穩定的情況下，紀錄加熱源所提供給 NPB 及 BAlq 之穩定功率分別約為 46 W 及 28 W 。我們將加熱源之功率分別設定為 30 W 及 35 W，使 NPB 逐漸降溫而 BAlq 逐漸升溫，而各別之石英振盪器所紀錄 NPB 及 BAlq 之鍍率隨時間變化為圖 4-1(a)；將此製程分為三階段共同蒸鍍 NPB 及 BAlq 至石英片上，總膜厚皆固定為 200 Å，並與單層膜厚為 200 Å 之 NPB 和 BAlq 薄膜比較其吸收光譜，量測結果如圖 4-1(b)所示。

我們發現 NPB 與 BAlq 分別在波長 350 nm 與 265 nm 處出現明顯吸收峰值，依組成之 NPB 和 BAlq 比例的多寡，可發現在波長 350 nm 與 265 nm 之吸收強度將發生規律性的消長現象，配合石英振盪器的記錄 NPB 及 BAlq

之鍍率隨時間的變化資料，我們認為利用此“漸進式熱蒸鍍”製程可製作出 NPB 及 BAlq 之漸進式變化結構。



(a)



(b)

圖 4-1、(a) NPB 及 BAlq 漸進式製程鍍率-時間變化 (b)NPB 與 BAlq 薄膜與漸進式薄膜之吸收光譜

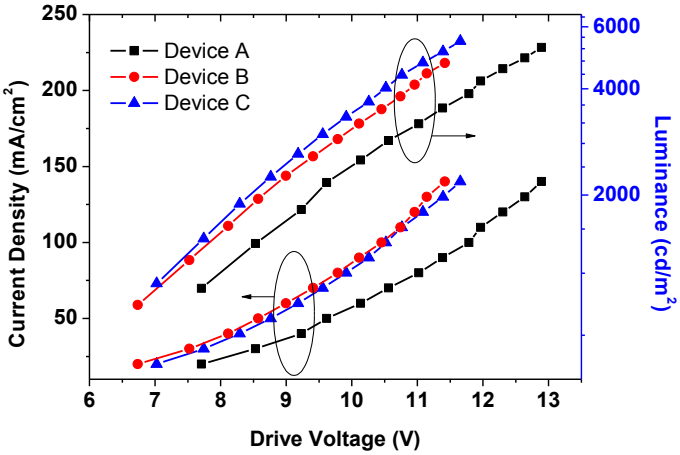
4.2 NPB 和 BAlq 為主發光體之綠色螢光元件

4.2.1 傳統異質接面元件與複合式發光體元件

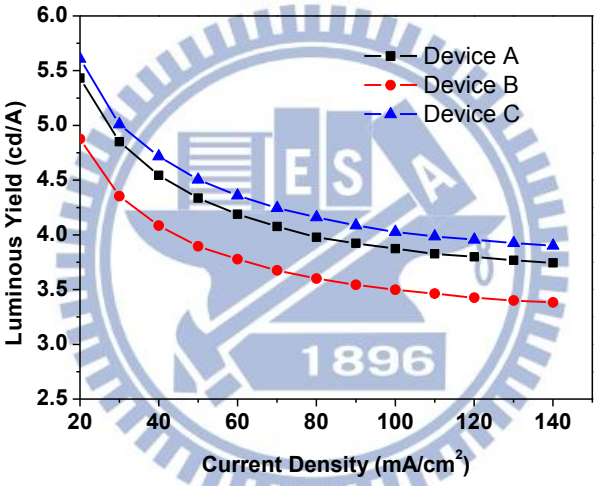
我們選用了接面能障相當大的 NPB 與 BAlq 當作主要的傳輸層及發光層材料，並使用 C545T 作為客發光體材料，其中 NPB 之 HOMO/LUMO 為 5.5/2.4 eV[31]，而 BAlq 之 HOMO/LUMO 為 5.9/2.9 eV[32]，而異質接面間的能障將增加載子累積，影響元件的操作壽命。

我們分別製作了傳統異質接面元件(Device A)及兩組不同比例的複合式發光體元件(Device B 與 Device C)，其結構分別為 **Device A**：ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ BAlq：1%C545T (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al，**Device B**：ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ 66%NPB：33%BAlq：1%C545T (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al 及 **Device C**：ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ 33%NPB：66%BAlq：1%C545T (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al。

實驗結果如圖 4-2 所示，Device B 與 Device C 在電性及電流效率皆優於 Device A，而 Device B 及 Device C 因為在發光層內加入了 NPB，使得整體元件中之 NPB 比例提高，又 NPB 之電洞遷移率 ($\sim 10^{-4}\ cm^2/V\cdot s$)[33]高於 BAlq 之電子遷移率 ($\sim 10^{-5}\ cm^2/V\cdot s$)[34]，使得元件的操作電壓將由 NPB 比例所主導，當 NPB 濃度愈高，元件操作電壓愈低。此外，加了適當濃度之 NPB 至發光層中也使得電洞-電子數目也更為平衡，並且擴大了載子的再結合區域，元件效率因而提升。在 20 mA/cm^2 下，各元件之效率整理至表 4-1。



(a)



(b)

圖 4-2、Device A、B 及 C 之(a)電流密度-電壓-亮度特性 (b)電流效率-電流密度特性

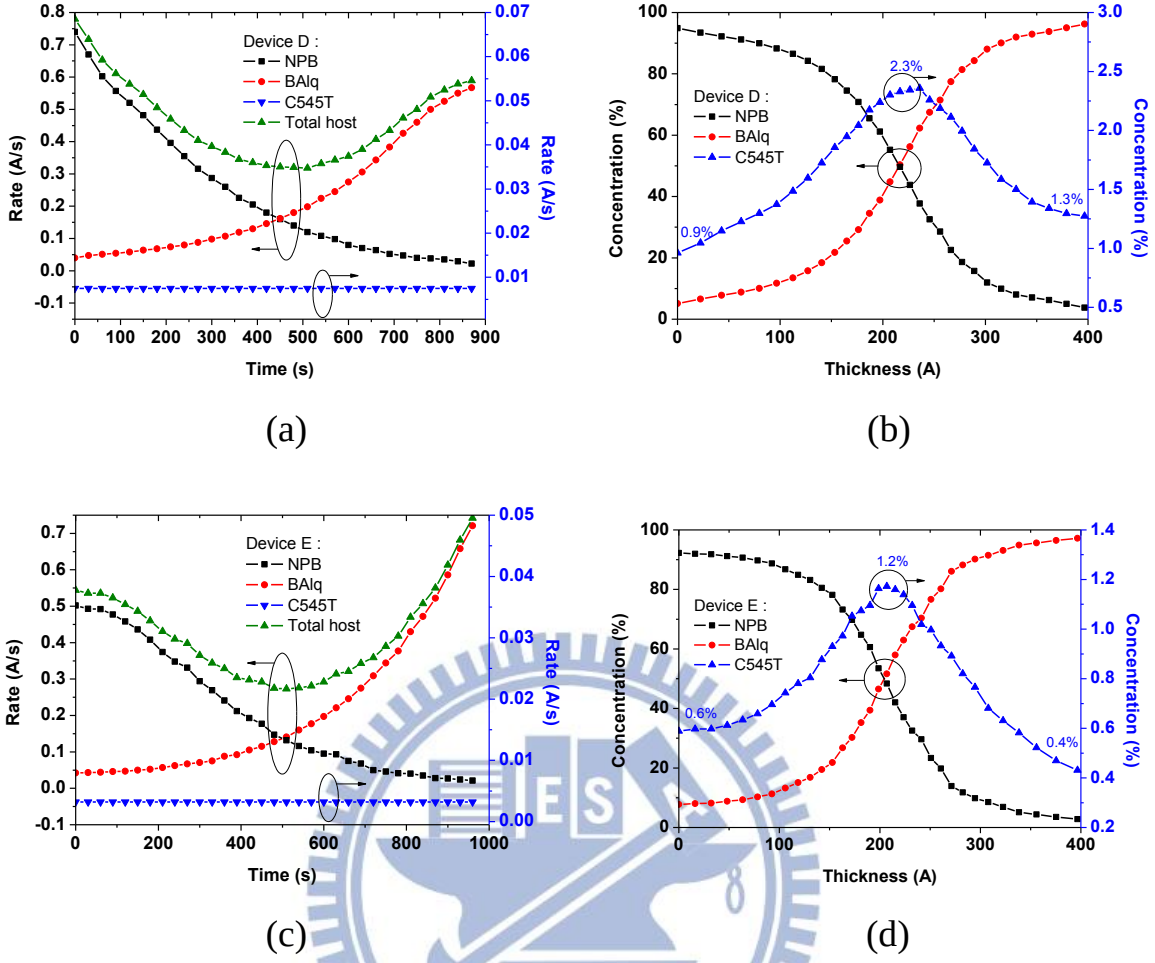
表 4-1、Device A、Device B 及 Device C 在 20 mA/cm^2 的電激發光表現

At 20 mA/cm²						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m²)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	$CIE_{x,y}$
Device A	7.7	1087	5.4	2.2	1.6	(0.26, 0.64)
Device B	6.7	975	4.9	2.3	1.4	(0.26, 0.64)
Device C	7.0	1122	5.6	2.5	1.7	(0.26, 0.64)

4.2.2 連續型漸進式發光層元件

製作連續型漸進式發光層時，我們使 NPB 之鍍率為逐漸下降而 BAlq 鍍率則為逐漸上升，由於蒸鍍設備的限制，使主發光體之總鍍率為非固定值，而客發光體則維持固定鍍率，導致客發光體的摻雜濃度也非定值。我們製作不同客發光體摻雜濃度之元件，觀察客發光體摻雜濃度變化對漸進式元件的影響。其結構分別為 **Device D**：ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB $\boxed{X}$ BAlq：1%C545T (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al 及 **Device E**：ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (60 nm)/ NPB $\boxed{X}$ BAlq：0.6%C545T (40 nm)/ BAlq (45 nm)/ LiF/ Al，其中 $\boxed{X}$ 為漸進式結構的表示符號，而 1% 及 0.6% C545T 分別為 Device D 及 Device E 發光層初始蒸鍍時客發光體 C545T 之摻雜濃度。

元件結構如圖 4-3 所示，我們記錄了在發光層中主發光體材料 NPB 與 BAlq 鍍率隨時間變化及濃度分佈，客發光體材料 C545T 之最佳摻雜濃度為 1%，在 Device D 的結構上，雖然初始摻雜濃度約為 1%，但由於主發光體總鍍率的下降，造成在發光層厚度約 220 Å 處，客發光體摻雜濃度升為 2.3%，而過高的摻雜濃度將產生濃度淬熄效應；因此，我們將 Device E 初始摻雜濃度下修至 0.6%，而在發光層厚度約 210 Å 處 ，客發光體摻雜濃度升為 1.2% ，雖然發光層中心處之摻雜濃度更接近最佳值，但是在接近 HTL 及 ETL 處卻發生摻雜濃度偏低，造成載子無法有效被客發光體捕捉或是主-客發光體之間能量轉移不完全[35,36]，以致於在效率上的改善有限。

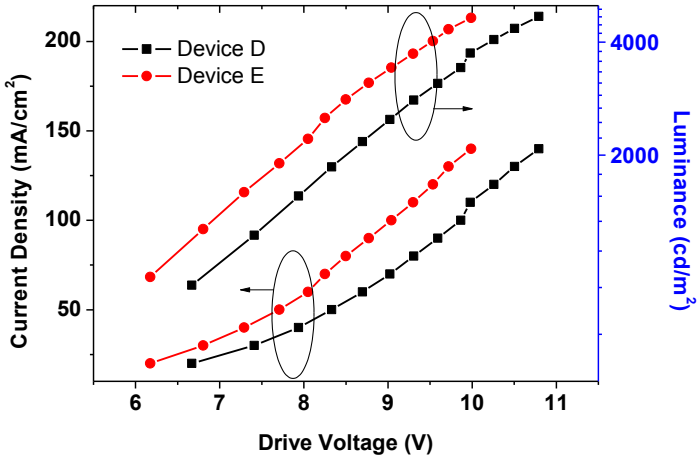


(a) (b)

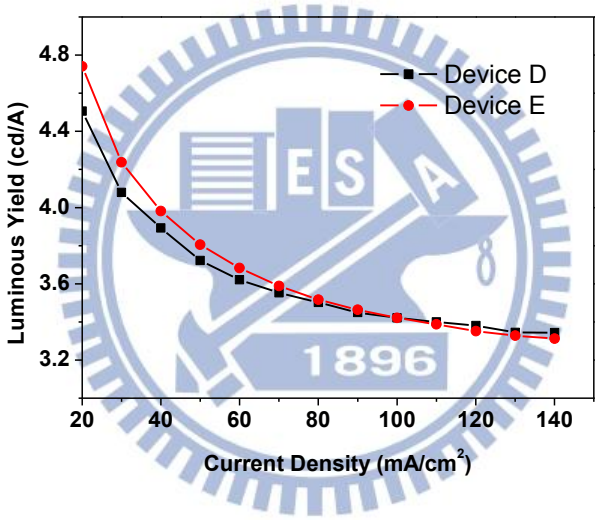
(c) (d)

圖 4-3、(a)Device D 發光層之 NPB、BAlq 的鍍率-時間記錄 (b)Device D 發光層之濃度-厚度分佈 (c)Device E 發光層之 NPB、BAlq 的鍍率-時間記錄 (d)Device E 發光層之濃度-厚度分佈

如圖 4-4 及表 4-2 所示，我們雖然設法以 Device E 來優化 Device D 之發光層，以克服濃度過高的問題，但卻發生摻雜不足現象，而電流效率表現只有微幅的從 4.5 cd/A 提升至 4.7 cd/A，仍然低於異質接面結構(Device A)的 5.4 cd/A，及複合式發光體結構(Device B 與 Device C)的 4.9 cd/A 與 5.6 cd/A。值得注意的是，漸進式結構模糊了異質接面而增加載子注入，元件之操作電壓相較於 Device A，更從 7.7 V 下降至 6.2 V。



(a)



(b)

圖 4-4、Device D 及 DeviceE 之(a)電流密度-電壓-亮度特性 (b)電流效率-電流密度特性

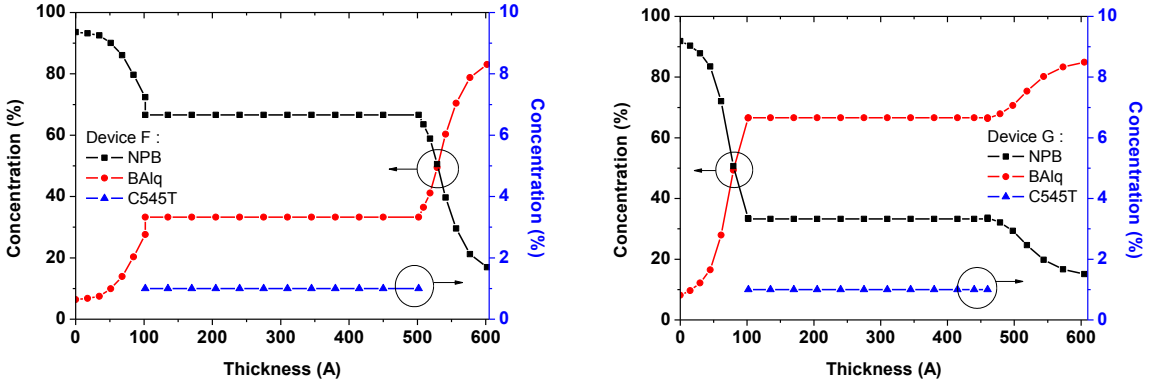
表 4-2、Device D 與 Device E 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現

At 20 mA/cm^2						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m^2)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	$CIE_{x,y}$
Device D	6.7	902	4.5	2.1	1.3	(0.26, 0.64)
Device E	6.2	950	4.7	2.4	1.4	(0.25, 0.64)

4.2.3 漸進式連接層搭配複合式發光層元件

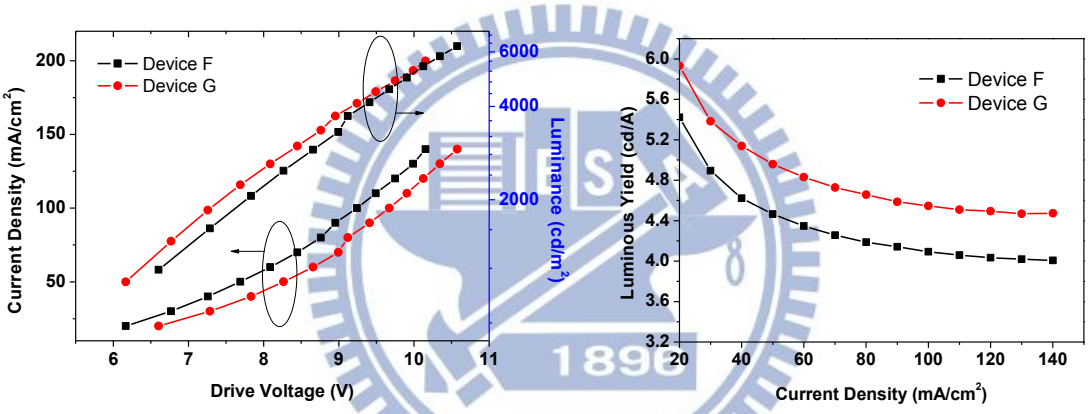
由以上實驗可得知，複合式發光體結構能使發光層中的載子數目更佳的平衡，擴展在載子的再結合區，進而增加元件效率；漸進式發光層結構雖然無法控制其最佳的客發光體摻雜濃度，但漸進式結構卻成功消除了異質接面，增加載子的注入，有效地降低了操作電壓。

綜合以上複合式發光體結構與漸進式發光層結構的優點，我們提出漸進式連接層搭配複合式發光層結構，在複合式發光體結構之發光層與電洞傳輸層、電子傳輸層之間，加入二層漸進式結構作為連接層，造成模糊接面避免載子累積，同時也能精準控制客發光體之摻雜濃度。如圖 4-5 所示，元件結構分別為 **Device F**：ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (50 nm)/ NPB X BAlq (10 nm)/ 66%NPB：33%BAlq：1%C545T (40 nm)/ NPB X BAlq (10 nm)/ BAlq (35 nm)/ LiF/ Al 及 **Device G**：ITO/ O_2/ CF_x/ NPB (50 nm)/ NPB X BAlq (10 nm)/ 33%NPB：66%BAlq：1%C545T (40 nm)/ NPB X BAlq (10 nm)/ BAlq (35 nm)/ LiF/ Al。實驗結果如圖 4-6 所示，我們發現 Device F 及 Device G 之各項表現的相對趨勢與複合發光體系統(Device B 及 Device C)之相對趨勢雷同，操作電壓同樣受到發光層中 NPB 的濃度主宰，而由於 Device F 及 Device G 在發光層的接面分別都加了漸進式連接層，使其操作電壓皆低於複合式發光體元件；由於元件之客發光體能有效固定摻雜濃度，使其電流效率都優於漸進式發光層結構，元件在 20 mA/cm^2 下之效率整理於表 4-3。



(a) Device F (b) Device G

圖 4-5、Device F 及 Device G 之發光層及連接層濃度分佈



(a) (b)

圖 4-6、Device F 及 Device G 之(a)電流密度-電壓-亮度特性 (b)電流效率-電流密度特性

表 4-3、Device F 與 Device G 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現

At 20 mA/cm^2						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m^2)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	$CIE_{x,y}$
Device F	6.2	1085	5.4	2.8	1.6	(0.25, 0.63)
Device G	6.6	1187	5.9	2.8	1.8	(0.25, 0.63)

4.2.4 元件操作壽命及效率討論

在初始亮度固定為 3000 cd/m^2 之下，我們選定 Device A、C、E 及 Device G 分別代表傳統異質接面、複合式發光層、漸進式發光層及漸進式連接層搭配複合發光系統，進行元件操作壽命之量測。操作壽命量測結果與各系統元件比較如圖 4-7 及圖 4-8 所示，而元件效率整理於表 4-4。

Device C 之發光層加入 33% 之 NPB，能幫助平衡電洞-電子數目，降低元件操作電壓，並且有效延展載子之再結合區，使其元件電流效率優於 Device A，但發光層與電洞、電子傳輸層之間仍存在異質接面，而接面載子累積的影響也造成元件操作壽命相較 Device A 僅稍微提升為 3.4 倍。

Device E 在傳統熱蒸鍍設備製程的限制下，漸進式變化的主發光體材料總鍍率無法固定，導致客發光體無法達到最佳摻雜濃度，使其電流效率低於 Device A，但接面上擁有連續的模糊結構卻能有效的避免載子累積，因此操作壽命有明顯改善，相較於 Device A 提升了 7 倍之多。

而 Device G 結合了 Device C 與 Device E 之優勢，不但能有效監控客發光體在複合式發光系統內的摻雜濃度，並且在發光層邊界形成連續的模糊接面，使其元件不論在發光效率的表現，抑或是操作壽命的穩定性，皆為四個元件之首，尤其在元件之操作壽命更提升至 Device A 的 13.6 倍。

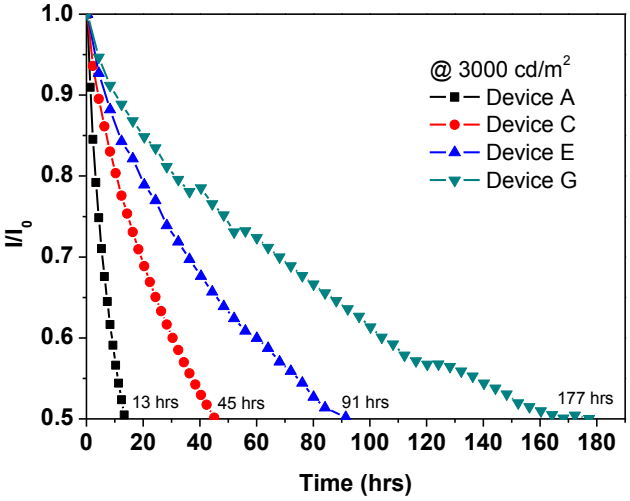


圖 4-7、Device A、C、E 與 Device G 之元件操作壽命量測

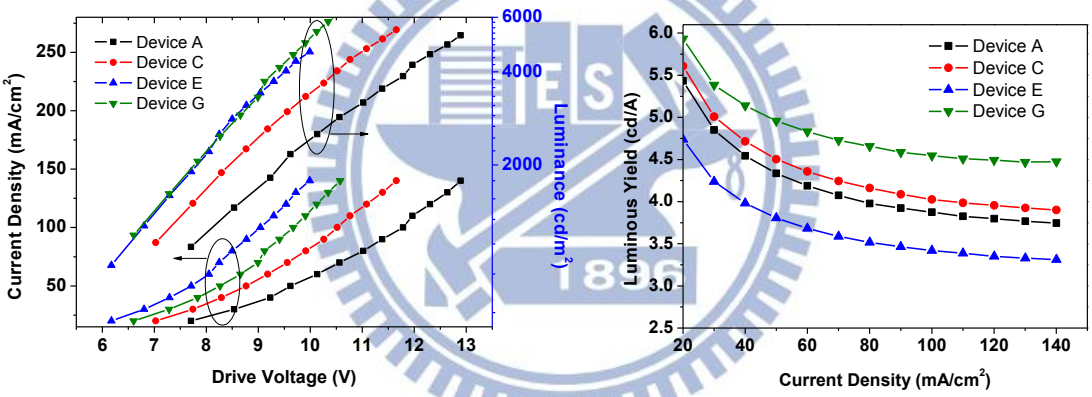


圖 4-8、各元件之(a)電流密度-電壓-亮度特性 (b)電流效率-電流密度特性

表 4-4、Device A、C、E 與 Device G 之元件在 20 mA/cm^2 的電激發光表現

At 20 mA/cm^2						
Devices	Voltage (V)	Luminance (cd/m^2)	Yield (cd/A)	Efficiency (lm/W)	EQE	CIE$_{x,y}$
Device A	7.7	1087	5.4	2.2	1.6	(0.26, 0.64)
Device C	7.0	1122	5.6	2.5	1.7	(0.26, 0.64)
Device E	6.2	950	4.7	2.4	1.4	(0.25, 0.64)
Device G	6.6	1187	5.9	2.8	1.8	(0.25, 0.63)

五、 結論

本論文首先討論如何在傳統熱蒸鍍設備上製程漸進式結構，並設計一套實驗包括傳統異質接面結構、複合型發光層結構與漸進式發光層結構，研究元件結構對於操作壽命之影響。我們發現在漸進式發光層結構上出現濃度淬熄的問題，經過結構改良，提出了兼具漸進式結構與複合型發光層優點之新型結構，在以 NPB、BAlq 為主發光體而摻雜 C545T 的元件上，此結構達到良好的電流效率及元件操作壽命。

複合型發光層結構由於加入適當濃度之 NPB 至發光層中，使電洞-電子數目更為平衡、再結合區域更加寬廣，因此改善了發光效率，而發光層與 HTL、ETL 接面仍存在異質接面，元件之穩定度則有待改善。

漸進式發光層結構分別在發光層與 HTL 及 ETL 之邊界產生模糊接面，提升了載子由傳輸層注入至發光層的能力，明顯地改善元件操作壽命，相較於傳統異質接面元件由 13 小時提升為 91 小時。但是在一般真空熱蒸鍍機台上製作連續變化的發光層，無法控制客發光體的摻雜濃度而導致淬熄問題，使得元件之發光效率不彰，必須設法克服。

綜合以上兩種元件之元件效率及穩定度，我們找到其平衡結構。由漸進式連接層產生模糊接面，減少載子堆積，並搭配複合型發光體結構，有效提升發光層內載子的平衡，使再結合區更加寬敞，改善元件效率。元件之操作壽命更提升至 177 小時，比傳統異質接面元件提升 13.6 倍。

六、 參考文獻

1. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
2. C. W. Tang, and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
3. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **65**, 3610 (1989).
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
5. S. R. Forrest, *Proceedings of IDMC'03*, Workshop, 2003, Taipei, Taiwan.
6. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).
7. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature*, **395**, 151 (1998).
8. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
9. G. Gu, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, *Opt. Lett.* **22**, 172 (1997).
10. 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).
11. H. Aziz, Z. D. Popovic, N.-X. Hu, A.-M. Hor, Gu Xu, *SCIENCE*, **283**, 1900 (1999).
12. R. H. Young, J. R. Lenhard, D. Y. Kondakov, and T. K. Hatwar, *SID Symposium Digest*, 705 (2008).
13. C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett*. **66**, 2679 (1995).
14. D. Y. Kondakov, J. R. Sandifer, C. W. Tang, R. H. Young, *J. Appl. Phys.* **93**, 1108 (2003).
15. V.-E. Choong, S. Shi, J. Curless, C. -L. Shieh, H. -C. Lee, F. So, J. Shen, and

Y. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 172 (1999).

16. S. W. Culligan, A. C.-A. Chen, J. U. Wallace, K. P. Klubek, C. W. Tang, and S. H. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1481 (2006).
17. M.-H. Ho, M.-T. Hsieh, J.-F. Chen, K.-H. Lin and Chin H. Chen, *Proceedings of SID'09*, paper No. **34.5**, 503 (2009).
18. M.-H. Ho, M.-Y. Liu, K.-H. Lin, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Proceedings of SID'10*, paper No. **39.2**, 5552 (2010).
19. D. Ma, C. S. Lee, S. T. Lee, and L. S. Hung, *Appl. Phys. Lett*. **80**, 3641 (2002).
20. A. B. Chwang, R. C. Kwong, and J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett*. **80**, 725 (2002).
21. N. C. Erickson and R. J. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 083308 (2010).
22. C.-W. Chen, T.-Y. Cho, C.-C. Wu, H.-L. Yu and T.-Y. Luh, *Appl. Phys. Lett*. **81**, 1570 (2002).
23. Y. Shao and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett*. **83**, 2453 (2003).
24. C.-S. Chuang, C.-L. Cheng, H.-A. Chen and Chin H. Chen, *Proceedings of SID'11* ,**1780** (2011).
25. Lecture from J. Kido, *Proceedings of SID'08*, paper No. **61.1**, 931 (2008).
26. F. Lindla, M. Boesing, C. Zimmermann, F. Jessen, P. van Gemmern, D. Bertram, D. Keiper, N. Meyer, M. Heuken, H. Kalisch, and R. H. Jansen, *Res. Soc. Symp. Proc*. **1154**, B05-07 (2009).
27. F. Lindla, M. Boesing, C. Zimmermann, F. Jessen, P. van Gemmern, D. Bertram, D. Keiper, N. Meyer, M. Heuken, H. Kalisch, and R. H. Jansen, *Appl. Phys. Lett*. **95**, 213305 (2009).
28. S. Lee, C. W. Tang, and L. J. Rothberg, *SID'12 Digest*, **441** (2012).
29. S. Lee and C. W. Tang, *J. Vac. Sci. Tech.* B, 29, 062401 (2011).

30. Y. F. Liew, H. Aziz, N. X. Hu, H. S. O. Chan, G. Xu, and Z. Popovic, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2650 (2000).

31. L. C. Palilis, A. J. M. kinen, M. Uchid and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2209 (2003).

32. B. D. Chin and C. Lee, *Adv. Mater.* **19**, 2061 (2007).

33. J. Kovac, T. C. Wong, M.K. Fung, M.W. Liu, V. Kremnican, I. Bello, S.T. Lee, *Mater. Sci. Eng.* **B85**, 172 (2001).

34. J. H. Seo, S. J. Lee, B. M. Seo, S. J. Moon, K. H. Lee, J. K. Park, S. S. Yoon, Y. K. Kim, *Organic Electronics*, **11**, 1759 (2010).

35. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **90**, 5048 (2001).

36. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4 (1999).