

第一章 序論

號稱為 21 世紀明星產業的通訊產業，包括了各種可攜帶式的通訊產品，而這些產品所必備的平面顯示器是人機溝通的主要介面之一，因此顯示器體積的輕薄短小將會是發展的重心。

有機電激發光元件(organic light-emitting device, OLED)相較於其他類型的顯示器來說，具有相當多的優點：1. OLED元件總厚度可以小於 2 mm：相較於商品化之LCD面板來說，不需背光源(back light)、彩色濾光片(color filter)及液晶面板製程，除了在材料上的減少外，在重量及體積方面也可大幅減少，對於量產上的成本是極具競爭力。2. OLED元件的放射光具有寬廣的視角：OLED並沒有LCD視角不夠寬的問題，其視角可以達到~170 度。3. 低操作電壓，電壓低於 10 伏特：由於面板的結構簡單化，光的利用效率高，因此降低了操作電壓。4. 低消耗功率：由於低電壓、高效率，所以消耗功率較低，此優點對於電力極為敏感的攜帶式產品將是一大進步。5. 高解析度，每個畫素(pixel)面積可以低於 0.3 mm^2 ：畫素的尺寸越小，其解析度越高，此一特點對於已經商品化的LCD來說是一大優勢。6. 高應答速度($<10^{-6}$ sec)：由於LCD之應答時間不夠快，導致播放動態畫面會有殘影問題，而OLED具有快速應答時間將可解決此問題。7. 可製作高分子可撓曲式(flexible)顯示器面板：可以將有機發光材料蒸鍍於高分子塑膠基板

上，而可撓曲式OLED面板也是現今全球所共同研究的目標。在顯示器的應用上，具有的高度潛力，符合下一代平面顯示技術的要求與標準，更有機會成為下一代的主流顯示技術。

第一節 歷史回顧

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)的起源可追溯至1960年代，Pope¹等人在研究10~20 μm 厚的蒽(anthracene)單晶片時首先發現在晶體兩端施以400伏特電壓後，可觀察到蒽發出藍色螢光，使得有機電激發光的研究跨出了第一步，元件結構如圖1.1所示；但由於單晶成長、大面積化困難，且所需的驅動電壓太大，發光效率又較無機材料差，因此不具實用價值，這也是為什麼之後二十幾年發光二極體(Light Emitting Diode, LED)的顯示技術都只侷限在Ga/As等無機材料上。

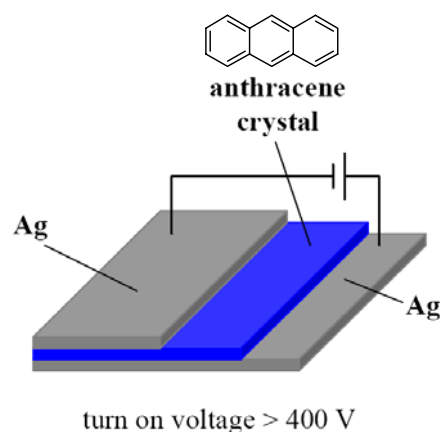


圖 1.1 Pope 等人之元件結構

隨後Helfrich²和Williams³等人持續的研究，將電壓降至100伏特左右，

可獲得約5 %、光子/電子的外部量子效率，但由於單晶厚度還是過大，因而使得驅動電壓也較高，造成電能轉化成光能的效率太低。1982年Vincett⁴等人利用真空蒸鍍法製成了僅50 nm厚的蔥薄膜，進一步將驅動電壓降至30伏特即能觀察到藍色螢光，不過由於電子注入效率太低，且蔥的成膜性不好，所以其外部量子效率只有0.03 %左右。直到1987年美國柯達公司(Eastman Kodak company) Tang 及VanSlyke等人⁵首先發表有機發光二極體(organic light-emitting diodes, OLEDs)，才有突破性的發展。他們將芳香二胺(HTM-2)作為電洞傳輸層材料，和成膜性好的8-羥基喹啉鋁(*tris*(8-hydroxyquinolato)aluminum(III), Alq₃)作為電子傳輸層和發光材料，利用真空蒸鍍方法製成60~70 nm的薄膜，並以低功函數(work function)的鎂銀合金為陰極，提高電子和電洞的注入效率。其雙層式的元件結構，使電子與電洞在p-n界面重新結合(recombination)釋放出光來；元件結構如圖1.2所示。

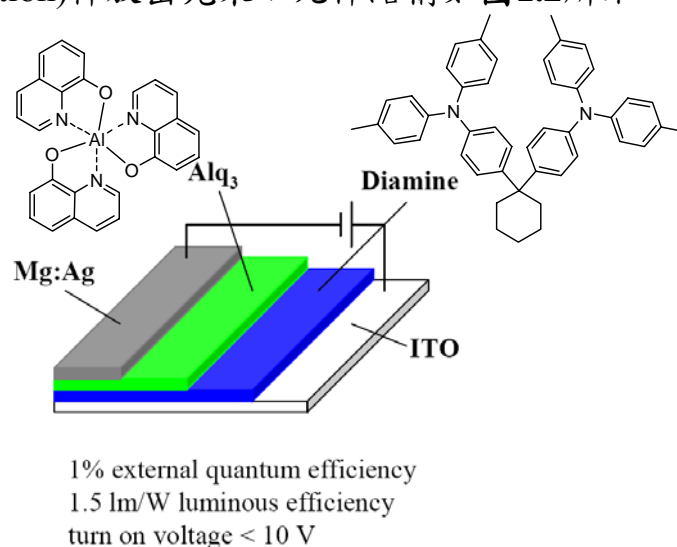


圖1.2 Tang等人之元件結構

其產生波長為 530 nm 的綠光，具有驅動電壓低、高量子效率($> 1\%$)及不錯的元件穩定性，大幅提升有機小分子電激發光元件的性質與實用性；至此，有機電激發光顯示技術才逐漸被重視。

第一個以有機高分子為發光層的元件，則在1990年，英國劍橋大學 (Cambridge University) 的 Friend 等人⁶發表高分子發光二極體 (polymer light-emitting diodes, PLEDs)，以旋轉塗佈的方式，將共軛高分子 PPV (poly(*p*-phenylene vinylene))當作發光層，製作出單層結構的聚合物電激發光元件，如圖1.3。由於其具有製程簡單、高分子良好的機械性質及類似半導體的特性，使得共軛高分子發光材料方面的研究快速發展。

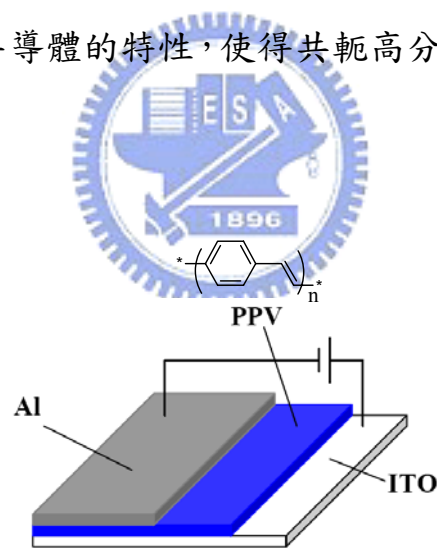


圖 1.3 Friend 等人之元件結構

第二節 產業現況

OLED的發展歷史並不長，卻因國際大廠的積極投入，發展相當迅速。美國柯達與日本三洋電機(Sanyo)於2002年10月上市配備彩色有機EL面板的手機。該手機配備的有機EL面板為主動矩陣 (Active

Matrix-AM) 型產品，畫面尺寸為2.2英寸。隔年6月上市配備彩色有機EL面板主動式數位相機，畫面尺寸為2.2英寸。東芝松下(Toshiba-Panasonic)顯示技術公司則利用噴墨(ink-jet)製程發表17吋大面積PLED顯示器。可以顯示26萬色。出光興產(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)成功地開發出使用白色發光光源，將其轉換成RGB色彩的有機EL面板技術。台灣奇美電子(CHI MEI Corp.)與IDT、IBM共同開發20吋非晶矽(amorphous silicon) OLED顯示器。台灣友達光電(AU Optronics Corp.)則發展非晶矽TFT驅動OLED面板技術，並與UDC合作開發磷光材料結合非晶矽驅動電路面板技術，於2003年SID展示4吋主動式面板⁷。



第三節 有機電激發光原理

所謂有機電激發光的基本結構是一個三明治型態的結構，就是在兩個電極之間夾有一層或多層非晶形(amorphous)的有機分子或是高分子薄膜，這樣的結構與半導體中的p/n二極體相似。對兩電極施加正偏壓後，電子由陰極(cathode)注入電子傳輸層(Electron Transport Layer，簡稱ETL)的最低未填滿軌域(LUMO)，而電洞則由陽極(anode)注入電洞傳輸層(Hole Transport Layer，簡稱HTL)的最高填滿軌域(HOMO)，當載子傳輸至ETL與HTL的界面間，由於在界面位置具有較大的位能障礙，迫使電子與電洞在界面間再結合(recombination)

而產生放光現象，如圖 1.4 所示。

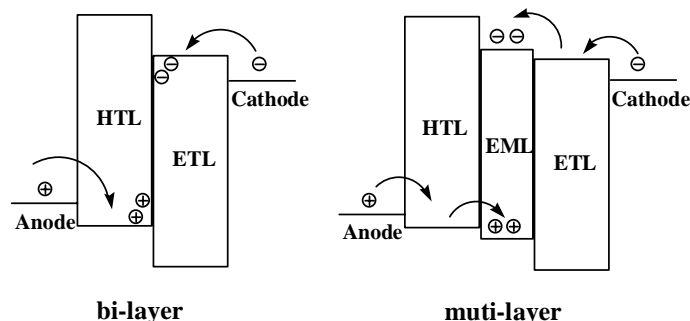


圖 1.4 雙層與三層有機電激發光元件能階示意圖

電子與電洞再結合時，所釋出的能量由基態電子(ground state)激發至激發態(excited state)，此激發態電子隨即衰退至基態，部分能量以光的型式釋出時，即產生螢光或磷光(如圖 1.5 所示)。螢光為單重激發態至單重基態之躍遷，生命期較短；磷光則為三重激發態至單重基態之躍遷，生命期較長。就電子自旋的統計觀點而言，其發生的機率各為 1/4 及 3/4。近年來Tsutsui⁸等人以銜金屬錯合物，製備出外部量子效率(External quantum efficiency)高達 13.7%的高效能元件，這在元件效能的提升，是一項很大的突破。

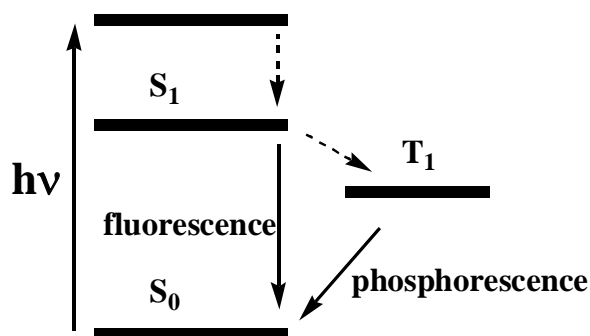


圖 1.5 磷光及螢光之發光途徑

第四節 元件的基本構造

本論文所討論的元件是一般較常見的構造。有機電激發光元件的基本構造通常有電子傳輸層(ETL)電洞傳輸層(HTL)兩層，夾兩端電極之間。陽電極(anode)選用的是高功函數而且透明的 ITO (indium tin oxide)，陰極常用低功函數的金屬如：Ca、Mg/Ag、LiF/Al 與 Li/Al 的合金電極，當我們提供元件一個正電壓，陽電極將會注入電洞至電洞傳輸層內，陰電極將會注入電子至電子傳輸層內。

在製備分子型 EL 元件是採用真空沉積法(vacuum deposition)或稱為真空蒸鍍法(vacuum evaporation)，逐漸沉積每一層有機分子，這類型的元件構造目前較常用的大致有下列三類：

單層型：此類型之製程最為方便(圖 1.6)，但較雙層及三層不常見。

此元件結構由下到上為：ITO / HTL&EML/ETL / cathode，即將有機材料中夾以陰極及陽極層。其中，此有機材料需具有傳電子、電洞亦具有發光之特性。

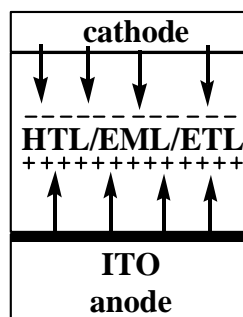


圖 1.6 單層型元件構造圖

雙層型：此類型為最常見也是最基本的兩層組合(圖 1.7)，最早是由

美國柯達公司發明。此元件結構由下到上為：ITO / HTL / ETL&EML / cathode，最主要是利用發光體(emitter)本身也兼具傳輸電子(electron transport)的功能⁵。而在日本KyuShu大學的Saito發現⁹，OLED 也可由電洞傳輸層發光，證明電子和電洞在界面附近再結合所產生的激發光子(exciton)是可以在電洞傳輸層中發光，並不限於電子傳輸層。

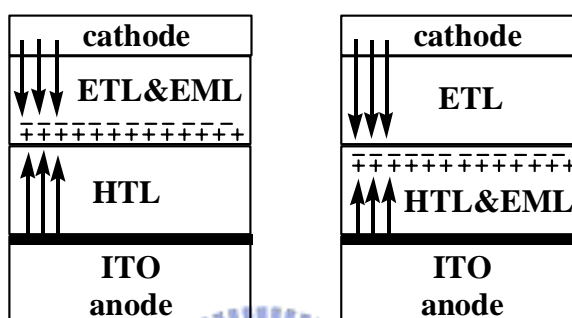


圖 1.7 雙層型元件構造圖

三層型：此類元件結構由電子傳輸層、電洞傳輸層及發光層所組成，由日本Adachi等人首先提出^{10,11}，如圖 1.8 所示。此元件典型的構造是 ITO / HTL / EML / ETL / cathode。只需兩層有機色素分子夾入一超薄發光材料，即可限制電子、電洞的再結合區於發光層中，進而產生激發光子發光¹²。

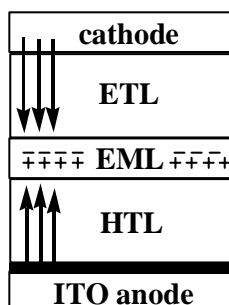


圖 1.8 三層型元件構造圖

第五節 常見的有機電激發光材料

OLED 所需的有機材料大致上有下列幾種：電洞注入材料、電洞傳輸材料、電子傳輸材料及發光體材料。

電洞注入材料

當ITO電極與電洞傳輸層的能障(energy barrier)過大時，會有電洞注入的困難與電洞傳輸效率低的問題，因此便需要在其間夾入一層電洞注入材料來減少ITO電極與電洞傳輸層界面間的能障，使得電洞能順利地從ITO電極注入至電洞傳輸層中。常用的材料如CuPc¹³及PEDOT:PSS等(圖 1.9)。

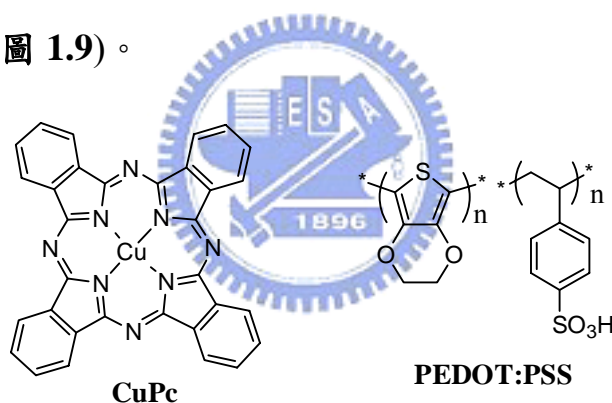


圖 1.9 常見的電洞注入材料

中研院林建村老師實驗室亦發表過熱穩定性極佳的電洞注入材料Spiro-9¹⁴ (圖 1.10)，其熱裂解溫度高於 430 °C。

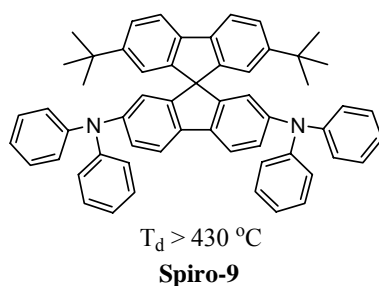


圖 1.10 含 spiro 之電洞注入材料結構

其他如日本Osaka 大學的 Shirota 所提出的星狀電洞注入材料，其結構式為 4,4',4''-tris(1-naphthyl-phenylamino)triphenylamine¹⁵ (簡稱 1-TNATA， $T_g=113^\circ\text{C}$)，這類型星狀物與TPD作成兩層式的電洞傳輸層，可以達到很高的發光效率及耐久性。另外相似的分子構造有 tris(phenoxazinyl)triphenylamine 及 tris(phenothiazinyl)triphenylamine 的衍生物，據專利的報導這種材料也擁有高度的耐熱及導電性¹⁶。此類型星放射狀電洞注入材料結構如圖 1.11 所示：

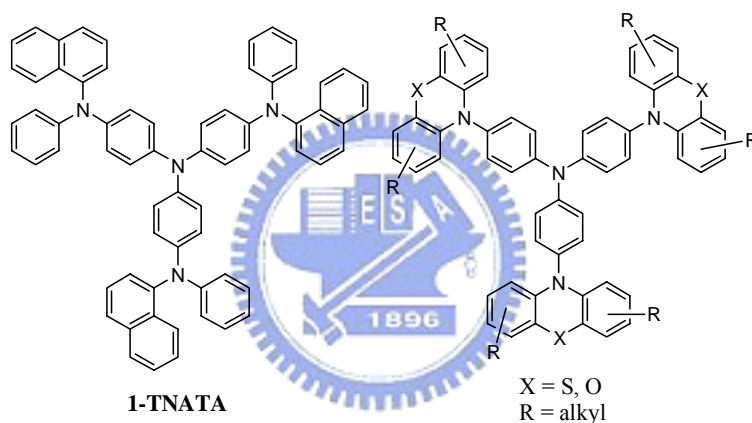


圖 1.11 星狀電洞注入材料結構

電洞傳輸材料

一般說來，電洞傳輸材料具有很高的電洞遷移率(hole mobility)。此類型材料較易失去電子，也就是分子較容易被氧化。目前設計合成的電洞傳輸材料還需以下特性：

- (1) 具有較高的耐熱穩定性，也就是具有較高 T_g 值。
- (2) 具有較好的成膜性 (thin-film morphology)。
- (3) 其HOMO 能階與陽極的功函數差距要小。

目前常見或是常用的電洞傳輸材料皆以三芳香族胺類(triarylamines)的結構為基礎(如圖1.12)：

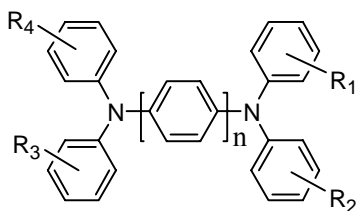


圖 1.12 三芳香族胺類(triarylamines)

其中包括 *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-amine (TPD, *N,N,N',N'*-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TTB) 和 *N,N'*-bis(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB)¹⁷ (圖 1.13)。

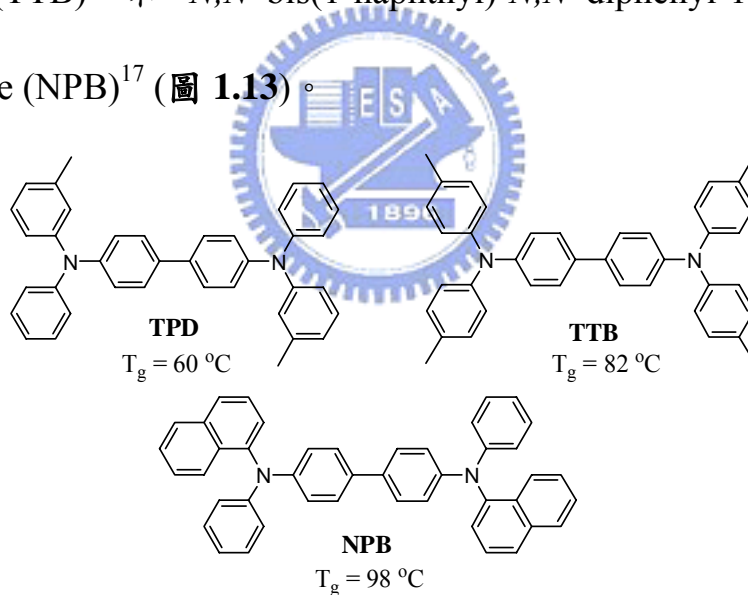


圖 1.13 常用的電洞傳輸材料結構

電洞傳輸材料的薄膜經過長時間的電壓操作後，會有再結晶的現象並產生針孔(pinhole)，這種現象被認為是有機電激發光元件通電後變暗的主因¹⁸，推測是 T_g 值不夠高，導致了再結晶的可能性增加(上列常用的電洞傳輸材料的 T_g 值普遍低於 100 °C)。因此，德國的J. Salbeck

等人合成了類似 dimer 的 spiro 系列化合物，如圖 1.14，2,2',7,7-tetrakis(diphenylamino)-9,9'-spiro-bifluorene (*spiro-TAD*) 當作 HTL，有效地提高材料的 T_g 值¹⁸。

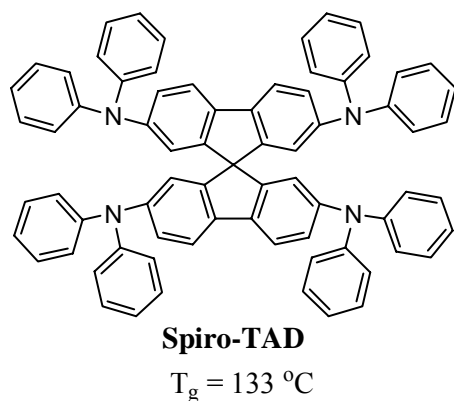


圖 1.14 Spiro 系列化合物

林建村老師實驗室於2000年發表含 carbazole 的衍生物¹⁹(圖 1.15)，其 T_g 點高達 $184\text{ }^\circ\text{C}$ ，比前述的電洞傳輸材料都還要高，有利於元件的利用，元件結構為ITO/carbazole衍生物/TPBI/Mg:Ag 起始電壓為5 V，在13.5 V時有最大發光 38000cd/m^2 ，外部量子效率為1.5%，放光的位置在530 nm，為綠光的材料。

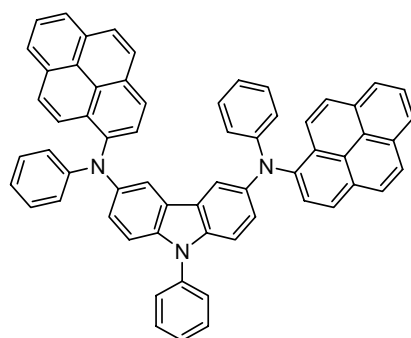


圖 1.15 含 carbazole 之電洞傳輸材料

由上述經由改良的材料趨勢來看，許多學者相信，電洞傳輸層材料的

再結晶現象，會嚴重縮短OEL元件壽命，因此無不致力於提高電洞傳輸材料的 T_g ，或是利用分子構造的設計來使材料不易結晶的方向努力，以達到改良元件效能及提高元件壽命的目的。

電子傳輸材料

Alq_3 (tris(8-hydroxyquinolinyl) aluminum) (圖1.16)²⁰是目前最普遍的一種傳電子的主發光體²¹，它的放射峰約在520 nm，發的是綠光。 Alq_3 的優點在於它能夠利用蒸鍍，形成相當穩定的薄膜，而且還具有不錯的電子流動性以及很差的電洞流動性，使得載子會密集的被拘限在HTL與ETL的界面之間，造成再結合的效率提高^{21,22}。此外， Alq_3 是一種介於有機與無機化合物之間的有機金屬化合物，將它夾在金屬電極與有機材料之間，可能可以調和 (mediate) 有機物與無機物之間界面斷裂的現象²²。這就是 Alq_3 廣泛的受到學術界以及工業界使用的原因。儘管如此， Alq_3 其量子效率及電子遷移率(mobility)仍有改進的空間²³。

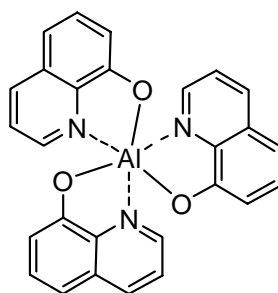


圖 1.16 電子傳輸材料 Alq_3 之結構

在非金屬螯合物材料方面，具螢光性質的雜環化合物如：TPBI

(1,3,5-tris(1-phenyl-1*H*-2-benzimidazolyl)benzene)、1,3,4-oxadiazole (OXD)及1,2,4-triazoles (TAZ)的衍生物(圖1.17)也曾作為電子傳輸材料的使用。

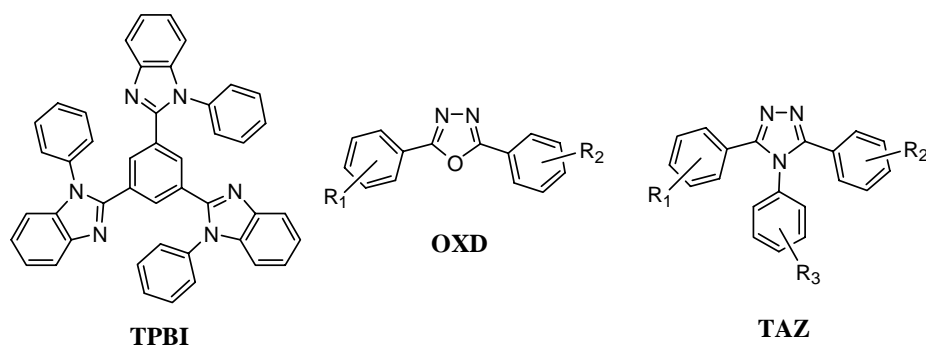


圖 1.17 電子傳輸材料 TPBI、OXD 及 TAZ 之結構

發光體材料

發光材料在有機電激發光元件中是最重要的材料，好的發光材料必需滿足四個條件：(1)高量子效率的螢光特性，且螢光光譜主要分佈在 400~700 nm 可見光區域內；(2)良好的半導體特性，具有高的導電率，能傳導電子或電洞，或者兩者皆有；(3)良好的成膜性，在幾十奈米的薄膜中不會產生針孔；(4)良好的熱穩定性。

發光層基本上可分成二類，最常見的是電激發光體本身已具有輸送電荷的性質，稱為主發光體(host emitter)。依 EL 構造的不同，主發光體又分為傳輸電子型(n-type)與傳輸電洞型(p-type)二種。其中，也有一些有機材料是具有雙極化(bipolar character)的性質，也就是既可傳導電子也可輸送電洞。

另一類則是客發光體材料(guest emitter)。此類型材料一般都是高度螢光的有機色料，使用共蒸鍍法(co-evaporation)將它分散(disperse)在主發光體中，經由能量轉移(energy-transfer)接受來自被激發的主發光體的能量，而導致不同顏色(紅、綠、藍)的產生(如圖 1.18 所示)。在此有一點要注意的是，這些高螢光度的有機色料在超過一定的濃度之下(尤其在固態中)，會“自我驟熄”(self-quenching)而使螢光銳減甚至消失。故它本身並不適用來作全部的發光層(emitter layer)。

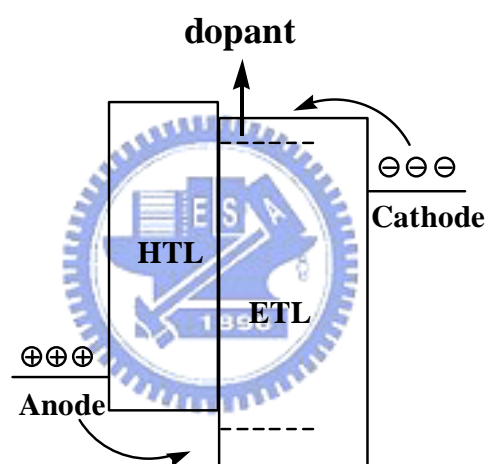


圖 1.18 主客型元件能階分佈圖

下圖 1.19 為一般常用的客發光體材料，分別為三原色紅(DCJT B)²⁴、綠(C-545T)²⁵、藍(Perylene)。

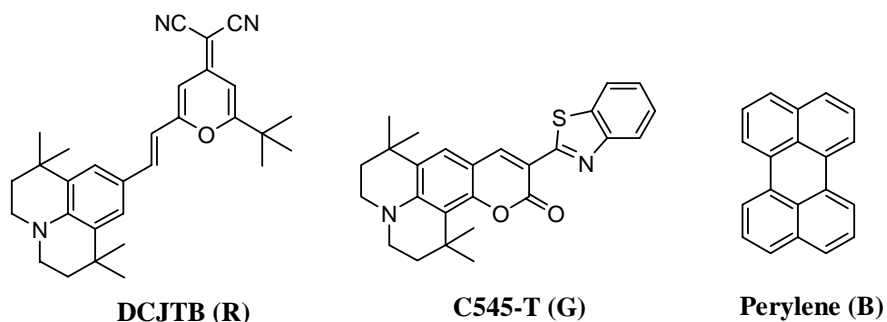


圖 1.19 常見的三原色摻雜物材料

值得注意的是，DCJTB (R) 與C-545T (G) 是分散蒸鍍在綠色主發光體Alq₃中，而perylene則需要藍色主發光體，才能經由能量轉移 (energy-transfer)而發出藍光。

