

國立交通大學

顯示科技研究所

碩士論文

高效率倒置式有機發光二極體之研究

Investigation of Highly Efficient Inverted Organic Light-Emitting
Devices



研究生：陳思邑

指導教授：陳金鑫 博士

謝漢萍 博士

中華民國 九十五年 七月

高效率倒置式有機發光二極體之研究

Investigation of Highly Efficient Inverted Organic Light-Emitting
Devices

研究生：陳思邑

Student : Szu-Yi Chen

指導教授：陳金鑫博士

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

謝漢萍博士

Dr. Han-Ping Shieh

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 & Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial fulfillment of the requirements

for the degree of

Master of Science

in

Display Institute

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

高效率倒置式有機發光二極體之研究


研究生：陳思邑

指導教授：陳金鑫 博士

謝漢萍 博士

國立交通大學顯示科技研究所

摘 要



倒置式有機發光二極體元件可以由非晶矽薄膜電晶體驅動，是大尺寸主動有機電激發光顯示器的主要技術之一，為了得到良好的元件效率，我們使用了不同電子注入層材料降低氧化銦錫 (ITO) 與有機材料電子傳輸層之間的能障，我們發現雙重電子注入層 Mg/Cs₂CO₃:Bphen 擁有最佳的元件效率，電子注入效率的提升機制可解釋為界面偶極矩與缺陷能階之產生。因此，我們不只可以得到高效率的倒置式有機發光二極體元件，更因為摻雜碳酸銫使得原有 Bphen 有機分子間形成空間障礙而使薄膜不容易形成結晶態，也增加了薄膜的穩定性，對有機發光二極體元件壽命的提升有所助益。

Investigation of Highly Efficient Inverted Organic Light-Emitting Devices

Student : Szu-Yu Chen

Advisor : Dr. Chin Hsin Chen

Dr. Han-Ping Shieh

Display Institute
National Chiao Tung University



Inverted Organic Light-Emitting Device (IOLED) has great potential to be integrated with a-Si TFT and applied in large active-matrix OLED displays. In order to get good performance, we have developed a highly efficient IOLED in which the barrier height between indium tin oxide (ITO) and organic electron transport material has been reduced by different electron injection materials. The mechanism of electron injection can be rationalized by the formation of interfacial dipole and trap states. By using Mg/Cs₂CO₃: Bphen as electron injection bi-layer, the device of IOLED can achieve not only high performance but also more stable device than those of the conventional OLED.

謝 誌

隨著時間經過，兩年的碩士生涯轉瞬間就要結束了。仔細回想，在這兩年間，也讓我從原本的懵懵懂懂，逐漸成熟。因為身邊有著許多支撐，才能使我今天順利的完成這本論文。

首先我要感謝指導教授首先感謝我的指導老師陳金鑫老師與謝漢萍老師，在我來交大以前，就已經對老師的盛名有所聽聞，當我進來實驗室之後，也讓我了解 OLED 是什麼。除此之外，老師還不厭其煩幫我修改 paper，每當我們報實驗進度時，老師更是細心指導我們，老師並不會因為我們之前剛進實驗室什麼都不懂，反而還告訴我們該如何發現問題，更應該如何解決問題。這也讓我在這兩年期間，收穫甚多，除了教導我有關 OLED 的知識和求學的方法外，對於待人處世的態度和國際觀也是影響我很大的。另外也要感謝口試委員陳皇銘老師、陳登銘老師和 謝宗雍老師對於論文的修改及指導，如此能夠讓我的論文更趨完整。

在實驗上，首先要特別感謝孝文和達雅學長，達雅學長是我進實驗室一路帶著我的學長，帶我進入有機光電領域，更是再日常生活學長都時時關心著我，很熱心的教導及幫助我，很感謝學長對我的照顧。感謝學長世男、士峯、孟庭、展晴、曜杉、世文、志鴻、啟宏、治明、榮安、家銘、孟寰在我遇到困難時給我的建議和鼓勵；更要感謝俊雄，沒有你的幫忙，我們實驗不可能那麼順利的完成。學弟超榮、圃成，和你們一起做實驗的

日子很愉快，因為你們都很幫忙，讓我能省下許多時間做我自己的題目，你們一定要繼續努力維護實驗室的種種設備鼓勵。來這實驗室已快兩年了，認識了許多同甘共苦的好夥伴，尤其是我的同學嘉偉，這兩年來，一起討論、奮鬥、扶持的好同伴，更常常協助我，希望大家在日後都能往心目中的方向繼續前進。

也要謝謝好友大鈞、育彰、信富、淵楠、菱君、育奇、國隆等人，當我兩年前第一次離家讀書時常給我幫助與鼓勵，讓我有勇氣與信心去面對這一切的種種。兩年的時間，要感謝的人實在太多，無法一一詳述，但衷心的感謝所有幫助過我的人，謝謝。

最後，僅將這份碩士學位的榮耀與喜悅獻給我最敬愛的父母及摯愛的弟弟，因你們的支持是我不斷前進的動力，讓我無後顧之憂的完成學業，未來我會更加努力，將所學貢獻於實務，豐富生命擁抱理想。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
壹、緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 有機發光二極體之簡介.....	2
1-3 倒置式有機發光二極體之簡介.....	6
1-3-1 陽極.....	8
1-3-2 陰極.....	10
貳、動機與目標.....	19
參、實驗部分.....	23
3-1 實驗流程.....	23
3-2 元件製造程序.....	23
3-3 薄膜分析步驟.....	28
3-4 實驗材料.....	29

3-5 實驗儀器.....	30
肆、結果與討論.....	32
4-1 電子注入.....	32
4-2 電洞注入.....	46
4-3 綠光元件.....	47
4-4 藍光元件.....	55
伍、結論.....	57
參考文獻.....	58



圖目錄

圖 1-1 典型有機電機發光二極體元件之結構圖.....	4
圖 1-2 有機電機發光二極體材料結構圖.....	5
圖 1-3 倒置式有機發光二極體元件之結構圖.....	6
圖 1-4 J-V圖(a) hole-only , (b) electron-only devices.....	14
圖 1-5 插入F ₄ -TCNQ: m-MTDATA前後元件的J-V特徵.....	10
圖 1-6 ITO功函數的改變與單層吸收的Broinsted示意圖(a) 酸 , (b) 鹼.....	12
圖 1-7 不同秒數N ₂ 電漿處理後, I(AlN _x)及I(Al)的比例.....	15
圖 1-8 表面平整度 (a) Al和 (b) AlNd.....	16
圖 1-9 electron-only元件的J-V , 具有相同的上陰極[(LEP)/NaF/Al] , 並搭配不同的(a) [Al/NaF/ (LEP)] (solid symbols) ; [Al/(LEP)] (open symbols) ; (b) [NaF/Al/ (LEP)] (solid symbols) and [Al/(LEP)] (open symbols).....	17
圖 1-10 XPS元素光譜分析 , 只有Al及and Al-on-alkali-metal- fluoride.....	18
圖 1-11 有/沒有trilayer元件的I-V , 使用(a) Ag , (b) Al.....	19
圖 3-1 薄膜蒸鍍的原理.....	25
圖 3-2 蒸鍍機之內部配置圖.....	25
圖 3-3 元件發光面積示意.....	26

圖 3-4 封裝單元示意圖.....	27
圖 3-5 元件穩定度測試之示意圖.....	28
圖 3-6 AFM 操作原理示意圖.....	29
圖 4-1 傳統綠光元件之結構圖.....	33
圖 4-2 不同electron-only元件的 J-V 特徵圖.....	34
圖 4-3 不同元件的J-V 特徵.....	35
圖 4-4 不同厚度的 Mg 所得到的 J-V 特徵.....	36
圖 4-5 (a)電子向ITO表面移動而形成dipole當只有很薄的鎂時, (b) 當鎂越 來越厚時, 表面的dipole將會減弱.....	37
圖 4-6 ITO/Alq ₃ 和 ITO/Mg/Alq ₃ 的能接圖. (a) 電子遭遇1.7 eV能障時, (b) 能障因產生charge-transfer dipole被減小.....	38
圖 4-7 IBOLED的J-V-L特徵: ITO/Mg/Alq ₃ /NPB/WO ₃ /Al.....	39
圖 4-8 不同厚度的CH ₃ COONa 蒸鍍在ITO和Alq ₃ 之間的J-V圖(a) 單層, (b) 摻雜.....	40
圖 4-9 Cs ₂ CO ₃ 當作 EIL 的 J-V 圖.....	41
圖 4-10 不同濃度 n-doped 的 J-V 圖.....	42
圖 4-11 不同濃度 n-doped 的 J-V 圖.....	43
圖 4-12 能接示意圖.....	44
圖 4-13 用UPS去測Alq ₃ 及Alq ₃ 摻雜不同濃度的Cs ₂ CO ₃ 的光譜(Alq ₃ : Cs ₂ CO ₃	

of 64:1 and 16: 1 weight ratios).....	45
圖 4-14 薄鎂和Cs ₂ CO ₃ : Bphen的能接圖示意圖.....	45
圖 4-15 傳統與倒置式 OLED 之 hole-only 元件結構 J-V 圖.....	47
圖 4-16 IBOLED與傳統OLED的結構.....	48
圖 4-17 ITO/O ₂ /CuPc/NPB/Alq ₃ /LiF/Al (Device A) , ITO/Cs ₂ O:Bphen /Alq ₃ /NPB /WO ₃ /Al (Device B) , ITO/Li:Bphen/ Alq ₃ / NPB /WO ₃ /Al (Device C)的元件壽命.....	50
圖 4-18 由 AMF 測得的 Bphen 及 Cs ₂ O:Bphen 的 morphology(a) 退火前的 Bphen (b) 退火後的Bphen (c) 退火前的Cs ₂ O : Bphen (d)退火後的 Cs ₂ O : Bphen.....	51
圖 4-19 IBOLED 與傳統 OLED 之 Luminance Efficiency-current density.....	52
圖 4-20 IBOLED 發光層使用 C-545T:Alq ₃ 的綠光元件 (a) Current density-voltage-luminance (b) Power efficiency-luminance-luminance efficiency.....	53
圖 4-21 IBOLED從視角0°到75° 的EL 光譜.....	54
圖 4-22 (a)初始亮度為 3300 cd/m ² 和 7200 cd/m ² 下所做的亮度衰減測量 , (b)以 n=1.47 去估計半衰期.....	55
圖 4-23 IBOLED 和傳統 OLED 之 carrier-only 的 J-V 圖.....	57

表目錄

表 1-1 由XPS去測量經不同處理過ITO表面的成分分析.....	12
表 1-2 元件結構.....	14
表 2-1 a-Si 和 poly-Si 的優缺點比較.....	20
表 4-1 IBOLED 與傳統 OLED 在電流密度 20 mA/cm^2 時的詳細數據.....	49



壹、緒論

1-1 前言

最近的數十年中，我們可以發現顯示科技的重大變革正在快速的進行中，人們需要性能更好、更為符合生活需求的新一代平面顯示器。也因此像陰極射線管（cathode ray tube, CRT）等上一代的顯示技術由於其龐大的體積不符合空間的利用原則之類的顯示器，正逐漸被新世代具有體積優勢的電漿顯示器（plasma display panel, PDP）及液晶顯示器（liquid crystal display, LCD）所取代。也因為具有輕薄優勢顯示器技術的成熟，逐漸帶起其他電子商品的發展，如全彩化手機、個人數位助理（PDA）、筆記型電腦（Notebook）等等。然而，不同於電漿顯示器只能適用於大尺寸的應用，液晶顯示器將更廣泛應用於不論大型或是小型顯示器，因此再新一代的顯示器技術中，液晶顯示器將成為顯示技術改革的重心。

可是液晶顯示器確有著其天生的限制，因技術並非自發光、反應速度慢、色彩飽和度、低對比、視角及製程步驟複雜等問題的存在，所以並不能夠堪稱完美；也因此讓同樣擁有輕薄體積、製程簡單並同時擁有自發光、廣視角（達 170° 以上）、反應時間快、高發光效率、低操作電壓、色彩飽和度、高對比及更省電都有相對優勢的有機發光二極體（organic light-emitting devices, OLED）對未來的發展更具有競爭力，加上有機發光二極體具有製造可撓式顯示器的特性，如此種種的因素使得有機發光二極體被譽為下一

世代平面顯示器的主角。

1-2 有機發光二極體之簡介

有機發光二極體最早的發現是在 1963 年 Pope [1] 等人所發現，當時是以膜厚約為 0.5 nm 的單層蒽 (anthracene) 晶體當作發光層夾在兩電極中，施以電壓使電子電洞分別透過陰極、陽極注入 anthracene 中，經由電子電洞結合形成 anthracene 的激發子，當激發子由激發態跳回基態便能放光，雖然所製作的元件能發出薄弱的藍光，但是其有機發光二極體所需的電壓卻高達 400 伏特以上，有機發光二極體也因此而沉寂了一段時間。直到了 1987 年，才由柯達公司鄧青雲等人對有機發光二極體有了重大的突破，C. W. Tang 和 S. A. Van Slyke 將有機材料利用真空蒸鍍的方式製作了分別以 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) 當作電子傳輸層與發光層、tri(aryl)amine 當作電洞傳輸層形成了雙層元件，此雙層在小於 10 V 的電壓即可以達到外部效率 1% 的成果，更重要的是將元件的半衰期 ($t_{1/2}$) (再相同電流密度下驅動元件，其發光電鍍衰退到發光起始亮度一半所需要的時間) 延長到數百小時，如此的發展，使得有機發光二極體更具有實用的可能性，也激起了大家對有機發光二極體在基礎科學上的興趣，自 1987 年 C. W. Tang 在 Applied Physics Letters 發表結果至今，近二十年中已有二千五百多篇文獻 (SCI 期刊資料庫)。接著再 1990 年英國劍橋大學研究群利用旋轉塗

步鍍膜的方式將共軛高分子材料 PPV [poly (phenylene vinylene)] 製成一單層結構的高分子薄膜元件，也因此有機發光二極體開始以大、小分子兩類同時展開研究。而在本文將專注於小分子有機發光二極體來做探討。

一般來說，有機發光二極體元件的結構為多層結構（如圖 1-1），依序為陽極（anode）、電洞注入層（hole injection layer, HIL）、電洞傳輸層（hole transport layer, HTL）、發光層（emission layer, EML）、電子傳輸層（electron injection layer, EIL）、電子注入層（electron transport layer, ETL）、陰極（cathode），依不同的元件，層數可有所增減。基板通常都是以透明的玻璃或是塑膠當作基材，在傳統有機發光二極體中，是採取下發光元件（即光由發光層經由陽極將光導出），而陽極是以導電性高的透明金屬所組成，其中又以銦錫氧化物（indium tin oxide, ITO）或銦鋅氧化物（indium zinc oxide, IZO）具有透明、導電率佳及陽極必備的高功函數等特性而成為最廣泛使用的陽極材料。就電洞來說，為了使電洞的注入更加容易並降低操作電壓，常在 ITO 與 HTL 間夾雜一層 HIL 或是 p-type 的摻雜；在電子方面，為了要使電子容易注入有機層，通常是選擇用低功函數的金屬當作陰極，如 Mg [2]、Yb [3] 及複合型的 LiF/Al [4]、Cs₂CO₃/Al [26] 或是 Ag 及合金型 Mg:Ag [5] 等等。

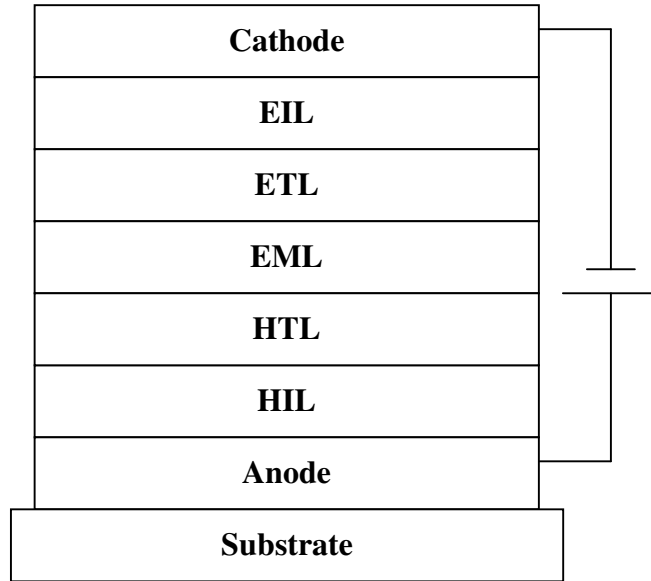


圖 1-1：典型有機電機發光二極體元件之結構圖

傳統 OLED 的電洞注入層常為 CF_x 膜或是 Copper Phthalocyanine (CuPc) (圖 1-2(a))，電洞傳輸層以 N,N-di(naphthalene-1-yl)-N,N-diphenylbenzidine (NPB) (圖 1-2(b)) 為最常用的材料之一，發光層與電子傳輸層以 Alq_3 (圖 1-2(c)) 為最常使用的材料之一。

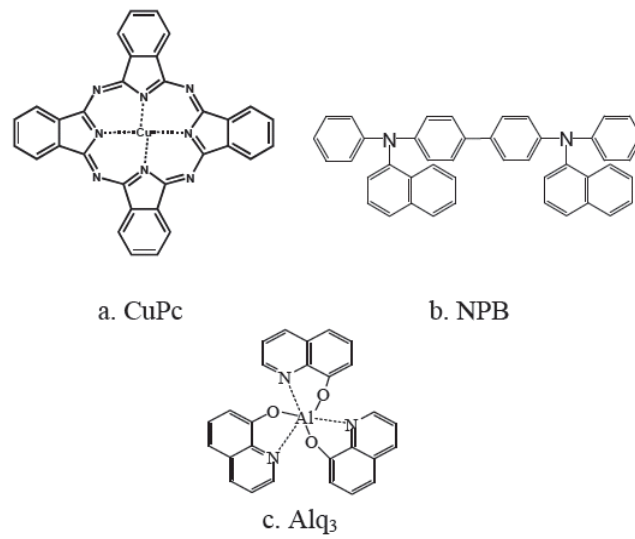


圖 1-2：有機電機發光二極體材料結構圖

上述所介紹的有機電機發光二極體，我們稱之為傳統式有機發光二極體，也就是陽極直接與基板接觸。主動驅動的有機發光顯示器(Active Matrix Organic Light-Emitting Device, AMOLED)的發展是目前平面顯示器中相當重要的技術之一。在本文中，為了將有機電機發光二極體元件與薄膜電晶體做良好的整合，而發展出另一種倒置式有機發光二極體，其與傳統式有機發光二極體製作順序完全相反，倒置式有機發光二極體的元件是直接將元件的陰極與基板接觸，在陰極金屬上蒸鍍有機薄膜後再成長陽極導電膜，這恰好和一般傳統式有機發光二極體完全相反(如圖 1-3)。這種倒置式有機發光二極體適合與 n 通道的 a-Si 結合作為高效率的主動矩陣驅動的元件，除了可以作為上發光型 OLED (Top-Emitting OLED) 增加開口率，亦可發展為倒置穿透式 OLED (Transparent OLED, TOLED)。由於 n 通道的

a-Si 適用於大尺寸的顯示面板上，因此在本文中，將著重在倒置式下發光有機發光二極體的元件(即光經由發光層激發而生成，由 ITO 將光導出)，為了使倒置式有機發光二極體的元件達到更高效率，較低的驅動電壓，我們將以各種不同的材料並加上物理機制做適當的研究與調整。

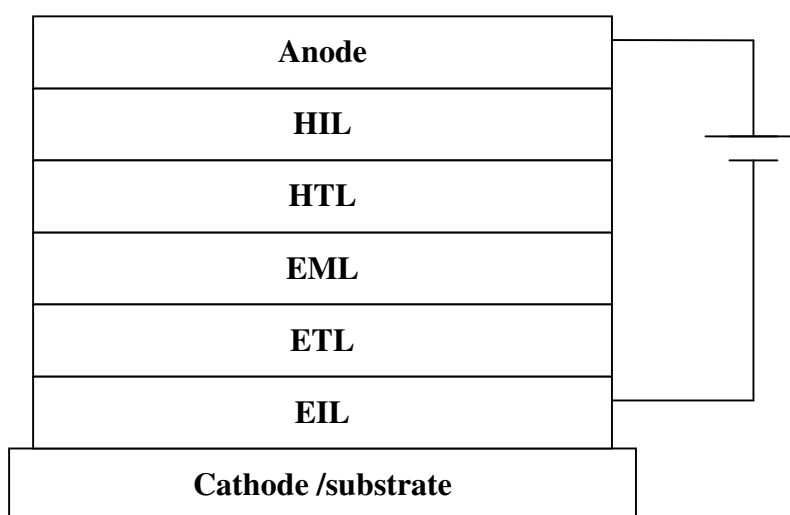


圖 1-3：倒置式有機發光二極體元件之結構圖

1-3 倒置式有機發光二極體的文獻回顧

因為OLED是以電流驅動，因為我們常用量子效率(Quantum Efficiency, O. E.)去描述OLED元件的好壞，量子效率可以分為外部量子效率(η_{ext})與內部量子效率(η_{int})。外部量子效率是指在觀測方向，射出元件表面的光子數目與注入電子數目的比率，而內部量子效率則是排除此一效應後發光層實際

的發光效率，其可以用下列式子來描述其關係：

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_c \times \eta_{\text{int}} = (1/2n^2) \times (\gamma \eta_r \eta_f)$$

由關係式，可以發現電子、電洞的再結合率或載子平衡因子 γ 是影響

OLED 元件發光量子效率其中一個重要的因素；因此，使電子、電洞注入更平衡， γ 值趨近於1.0，是常被用來提高量子效率最簡單且最有效的方法之一。目前，應用載子平衡的方式來增加OLED 元件發光效率的相關文獻主要可以分為三大方向[6]：第一，改變電子、電洞注入特性來平衡注入的載子；第二，載子傳輸材料的改良，進而改變載子在有機傳輸材料的移動能力，來達到平衡；第三，藉由元件結構的改善來達到載子平衡。

傳統有機發光二極體中，常使用具有高功函數的透明電極 ITO 當作陽極，低功函數金屬 Mg: Ag 或是 Al/LiF 當作陰極，反觀倒置式有機發光二極體的結構和傳統有機發光二極體結構完全相反，在倒置式有機發光二極體中，其下電極不再是陽極而是陰極。如此的結構，也使得倒置式有機發光二極體的陰極與有機材料的 LUMO 存在著一個很大的能障而阻礙了電子的注入，因此在電極的選用上，要如何有效的搭配電極與有機層的能接並達到電子電洞的平衡則是製作倒置式有機發光二極體的主要挑戰。在過去的研究中，如何選用一個正確的電極和有效的搭配陰極和有機層的 LUMO 被視為一個重要的因素來決定電子注入，但是有越來越多的文獻指出，能接並不能完全地決定載子注入，在本篇論文中，我們將為達到良好的效率而

對電子電洞的注入與平衡做一系列詳細的探討。

1-3-1 陽極

倒置式有機發光二極體的元件最早在1994年是由Baigent等人[7]在矽晶片上鍍上高分子薄膜後，再以離子濺鍍ITO薄膜作為陽極金屬，而在濺鍍ITO薄膜時，會因為過高的溫度而造成有機層的破壞，所以在濺鍍過程中，以水冷式降溫避免有機薄膜被破壞，成膜後再以攝氏220度退火12小時幫助ITO薄膜結構得到較低電阻率，而降低驅動電壓。為了將濺鍍的破壞可以減到最小，Forrest等人於1997年首次提出小分子的倒置式有機發光二極體[8]，並發現可以用CuPc或PTCDA作為濺鍍的保護層，其中又以PTCDA的效果較CuPc好，這是因為高分子有機材料的玻璃轉換溫度(T_g)較小分子材料高許多，因此在濺鍍ITO薄膜時有機材料不易被破壞。Vaufrey等人改變RF濺鍍的ITO參數，藉此將ITO濺鍍在小分子有機材料或高分子材料上製作倒置式有機發光二極體[9]。Dobbertin等人使用具有高電洞傳導率及高熱穩定性的pentacene有機材料作為濺鍍保護層避免有機層受到ITO濺鍍的損害，為了降低濺鍍ITO時所造成破壞，Dobbertin等人在濺鍍ITO時採取了低功率及較高功率兩階段式濺鍍[10]。首先，前10-nm ITO緩衝層是以非常低的功率作濺鍍，接下來，在升高濺鍍功率以高功率濺鍍。同年Dobbertin等人又發表了一篇在再濺鍍ITO之前，以旋轉塗佈法成長一層高分子材料

(PEDOT:PSS)當作最後濺鍍保護層在小分子有機材料上，PEDOT:PSS除了可以減少有機層的損害，並由於其具有高傳導率，所以可以減低操作電壓（圖1-4）、提高元件效率，最重要的事，元件有較長的穩定性[11]。除了在濺鍍保護層方面，濺鍍ITO薄膜的導電性及光學特性也需在元件製作中被考慮，ITO在低溫下濺鍍的表面電性、光學性質和結構特性都是相當重要而被研究的。因此，在倒置式有機發光二極體研究中，如何有效的防止使用濺鍍ITO導電薄膜作為陽極造成有機材料的破壞以及在低溫下濺鍍高導電率的ITO薄膜都是相當重要的。Leo and Forrest等人合作發表的倒置穿透式元件在3.1 V即可達到500 cd/m²的亮度，發光功率效率達23 lm/W，其中濺鍍ITO的保護層是使用210 nm厚度的p-摻雜的電洞傳輸層[12]。

倒置式有機發光二極體元件的陽極透明導電極雖可用濺鍍ITO薄膜，但是由於濺鍍ITO有過大的能量對有機層會造成嚴重的損害進而造成元件的不佳化。Zhou等人企圖去蒸鍍同樣具有高功函數且能用熱蒸鍍來沉積的金(Au)薄膜當作陽極製作倒置式透明雙發光有機二極體元件[13][14]。Miyashita等人則是使用IZO (Idemitsu Kosan, In₂O₃: ZnO= 9: 1) 當作陽極[15][16]，選用IZO主要是因為IZO比ITO薄膜更加柔軟。因此，IZO形成薄膜時對下面的有機層所造成的傷害會小於ITO的，並IZO天生比傳統的透明陽極對水、氧更加的穩定，所以IZO也常廣泛的應用在OLED電極使用。除了上述的電極之外，仍然有許多相關的研究對於不同性質與材質的研究。C.C.

Wu將Ag/TeO₂之導電薄膜取代所需要濺鍍的ITO當作陽極[17]。可是，在Ag和HTL(α -NPD)之間存在著很大的位障，所以作者加入了一層HIL，F₄-TCNQ:m-MTDATA去幫助電洞的注入；在圖1-5中，我們可以輕易的發現有電洞注入層與沒有電洞注入層在J-V的差別。除此之外，在Ag陽極上又覆蓋了一層高折射率的介電值TeO₂ (n~2.2-2.3)當作index-matching層來幫助光的導出而得到更好的光學穿透率。S. W. Park等人使用熱蒸鍍的方式去蒸鍍半透明的NiO當作陽極[18]；不幸地，由於NiO的面電阻太高並且在可見光區域的穿透率只有約50%，與傳統ITO薄膜相比，由於傳統ITO薄膜在可見光的穿透率可以高達約90%，因此使用NiO的元件在效率及電壓方面，均不及傳統ITO元件。

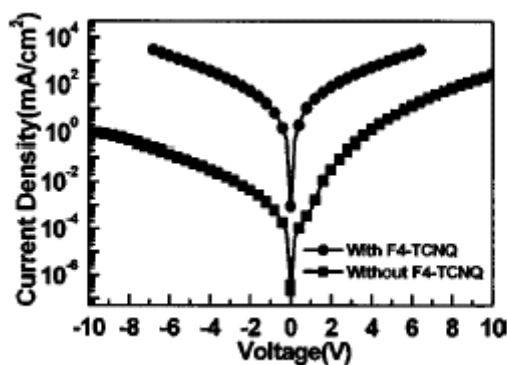


圖 1-5：插入F₄-TCNQ:m-MTDATA前後元件的J-V特徵

1-3-2 陰極

一般而言，在傳統的有機發光二極體元件都是以高功函數ITO電極當作其陽極，然後在倒置式有機發光二極體元不論是製作上、下發光或是

雙面發光元件，常常必使用低功函數的金屬或是插入EIL來幫助電子注入。最早，在1997年，Bulovic等人直接使用低功函數的Mg:Ag合金當作陰極 [19]，為了了解Mg:Ag/ Alq₃介面，她們製作了Mg:Ag-Alq₃-Mg:Ag的electron-only元件，卻發現了不對稱性的結果，電子由上電極注入的效果遠遠大於從下電極注入，主要原因當鍍完Alq₃再鍍鎂銀合金時，合金會與Alq₃產生化學反應形成interfacial defects而降低位障；相反來說，當先鍍合金再鍍Alq₃產生化學反應的效果將大大減低，對於電子的注入成果並不顯著。

ITO因高功函數的特性，且具有高穿透率在可見光區、高傳導率及附著力強，因此常常被用來當做陽極的選擇，但是由於ITO具有如此的特性，所以也有些人試著做些改善而讓ITO形成一個良好的陰極材料。所以在1999年Rothberg等人，在ITO上面做一些表面處理，如O₂、N₂ plasma或是浸泡在酸、鹼水溶液中 [20]，在經過這些表面處理的過程後，可以由 *ultraviolet photoelectron spectroscope* (UPS) 的分析判斷功函數的改變，由圖1-6和表1-1，Fermi edge可以被決定並將沒有做表面處理的ITO當作一個基準點，結果發現泡過酸液的ITO基板其功函數明顯的上升；相反來說，泡過鹼液的ITO基板其功函數則大幅下降。Rothberg等人則是將此現象歸功於再介面產生一個偶極(dipole)，如圖1-6(a)和(b)所示。

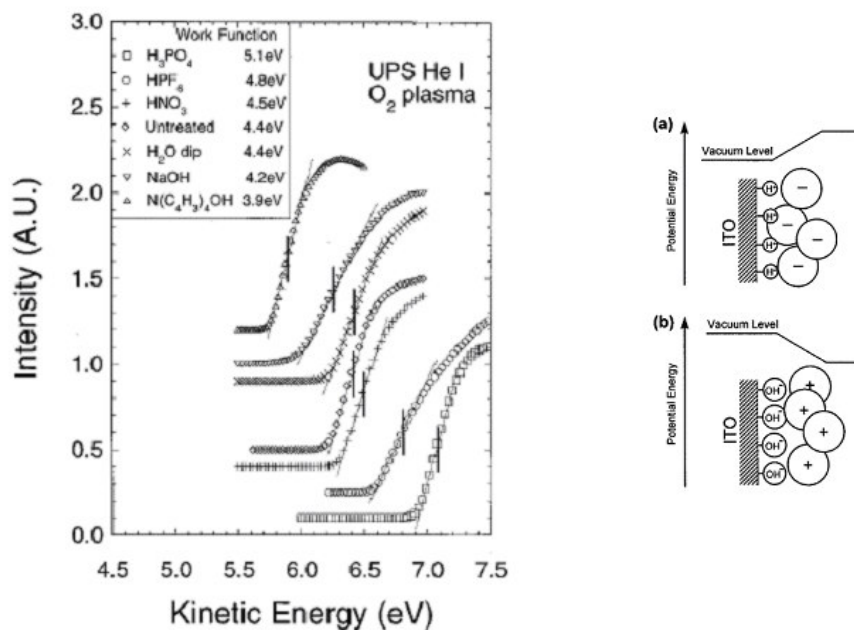


圖 1-6：ITO功函數的改變與單層吸收的Broinsted示意圖(a)酸，(b)鹼 [20]

表 1-1 由XPS去測量經不同處理過ITO表面的成分分析

Plasma treatment	Acid/ Base	$\Delta \Phi$ (eV)	In(%)	Sn(%)	O(%)	C(%)
Oxygen	None	0	31.9	4.5	54.7	8.9
Oxygen	H ₃ PO ₄	0.7	27.5	4.0	58.3	10.2
Argon	None	0	39.2	1.5	44.8	14.5
Argon	N(C ₄ H ₉) ₄ OH	-0.9	33.2	1.6	44.9	20.3

在圖1-6中，沒經過處理的ITO基板經由UPS測得的功函數約為4.4 eV，但泡過N(C₄H₉)₄OH溶液的基板的功函數則是掉到3.9 eV，ITO基板經不同過程處理過的功函數值則是詳細的紀錄在表 1-1中。當ITO浸泡在酸性的溶液中時，H⁺會與表面的一些質子結合而產生表面偶極進而改變vacuum level；當然，ITO浸泡在鹼性的溶液中時，鹼中的OH⁻會從鹼液中分離出來，

而形成與酸液時相反的偶極方向，也因為如此，當浸泡酸液後，會因偶極的產生使得ITO的功函數上升；相反低，鹼液形成相反的偶極方向而使得ITO的功函數下降。

Zhou等人仍然使用穿透率高的ITO當作陰極的使用，Bphen作為ETL和HBL[13][14]在兩邊電極都使用高功函數的ITO當電極；然而，ITO的功函數與電子傳輸層Alq₃的LUMO有著約1.8 eV很大的能障所存在（Bphen的電子親和力約為3.0 eV，ITO的功函數為4.8 eV），所以當電子要注入發光層時，將會遇到極大的障礙進而導致電子電洞的不平衡。因此藉由插入一層Li:Bphen的n型摻雜，此摻雜層並會貢獻其價電子及形成Li⁺在ITO與Alq₃的介面間，使得在ITO和Li:Bphen的介面，形成薄的space-charge layer或是band bending，讓電子更容易注入ITO從陰極中，而得到更低的驅動電壓，元件在電流密度5 mA/cm²只需要4 V即可。同年，Dobbertin等人的上發光元件(ITOLED)使用了低功函數的Mg以及Al當作電極[11]，發現雖然Al的功函數比Mg高出許多，但搭配有效的n型摻雜，亦可得到良好的電子注入（如圖1-4），詳細的結構圖如表1-2。

表 1-2： 元件結構

Device	Layer sequence
A	Mg-Alq ₃ (30)/Alq ₃ :Ph-QAB(30)/ α -NPD(5)/1-TNATA(43)/pentacene(45)-ITO(90)
B	Al-Bphen:Li (5)/Alq ₃ (25)/Alq ₃ :Ph-QAB(30)/ α -NPD(5)/1-TNATA(43)/pentacene(45)-ITO(90)
C	Al-Bphen:Li (5)/Alq ₃ (25)/Alq ₃ :Ph-QAB(30)/ α -NPD(5)/1-TNATA(43)/pentacene(20)-ITO(40)

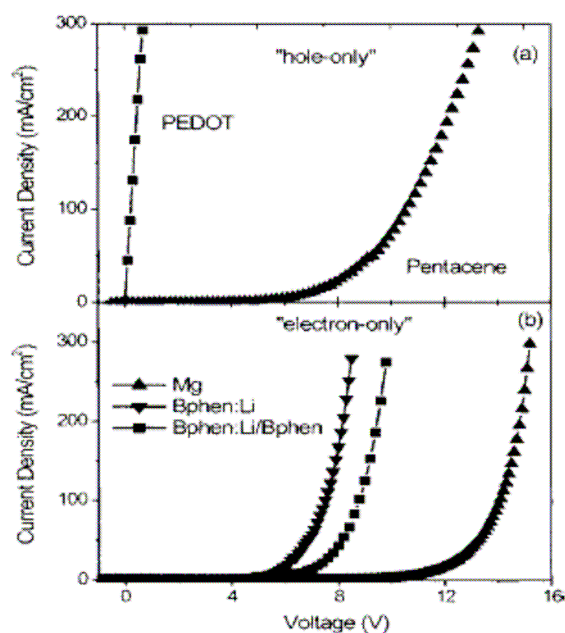


圖 1-4： J-V 圖(a) hole-only，(b) electron-only devices.

之後，Kho等人報導在蒸鍍有機材料之前先在Al陰極上置入N₂電漿處理 [21]，而有效的改善IOLED的特性。為了了解Al表面在做了N₂ plasma後於表面形成一層絕緣層AlN_x的化學變化，他們並用 X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS)去分析相同N₂ plasma功率下不同N₂ plasma秒數的差別。

圖1-7 (a) 表示經由一段時間N₂ plasma處理之後，XPS光譜可以測得只有Al與打過N₂電漿的能譜分析，並可得到不同秒數處理過的AlN_x的能譜面積I(AlN_x)與沒做過處理Al的能譜面積I(Al)關係圖在經過不同秒數的N₂電漿處理去陰極Al來，經過XPS的分析後，推測出AlN_x與Al的比例(如圖1-7a))。

在圖1-7(b)中，雖然打N₂電漿的秒數越多，I(AlN_x)/ I(Al)就越大，但是由實驗所得，I(AlN_x)/ I(Al)最好的條件大約在30秒，可以對電子的注入有很大的改善；然而，當N₂電漿打了50秒以後，由於AlN_x太厚了，反而對電子的注入沒有改善。

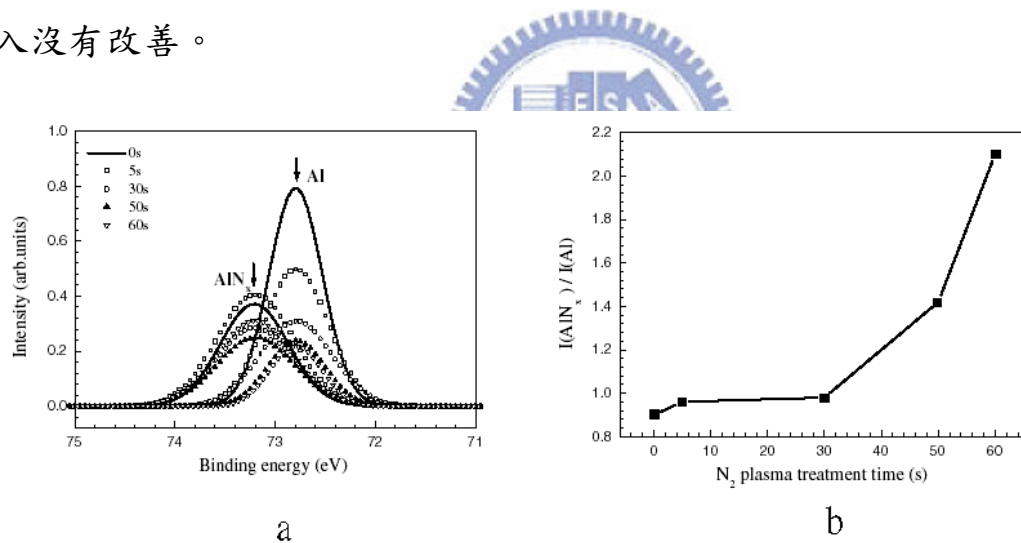


圖 1-7： 不同秒數N₂電漿處理後，I(AlN_x)及I(Al)的比例

Miyashita等人在發表了一系列有關於使用AlNd的文獻當作陰極的研究 [15][16]，用AlNd除了有比Al擁有更有效的電子注入，並且AlNd的表面平整度更優於Al（圖1-8），圖1-8顯示出Al和AlNd薄膜的AFM中，其表面粗操

度分別2.09和1.24 nm，AlNd的表面粗糙度約為Al的一半。因此，當使用AlNd電極，可以得到更平整的表面粗糙度；並且和Al電極相比，可以擁有更小的漏電流。

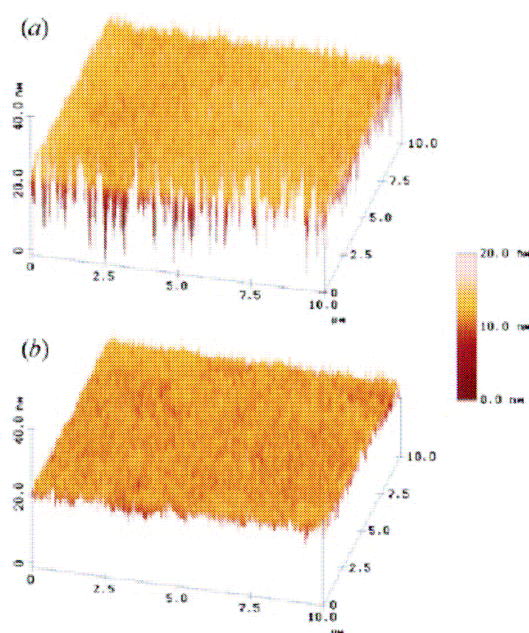


圖 1-8：表面平整度 (a) Al和 (b) AlNd

在有機發光二極體中，電子的注入是影響元件效率的一大關鍵，因此Liu等人發表了一系列用鹼金屬氟化物提升電子注入的方法與機制[22]。在過去的文獻中，鹼金屬氟化物之所以可以提升電子注入可以歸功於兩種常見的解釋(1)有極性的金屬鹵化物(metal-halides)會在金屬與有機層介面形成一個偶極，而降低金屬與有機層之間的能障(2)鹼金屬氟化物容易將鹼金屬分解出來，而鹼金屬會去與有機層形成 n -type在介面而降低

了穿隧能障 (tunneling barrier)。傳統有機發光二極體一般在有機層和金屬電極間夾雜了一層薄的金屬氟化物做為幫助電子注入的工具；但是，倒置式有機發光二極體由於元件結構完全和傳統有機發光二極體(其相同結構，但蒸鍍順序不同)相反(圖1-9 (a))。不幸地，圖1-9(a)指出電子在IOLED中的注入，並不像電子在傳統有機發光二極體的注入一樣，可是，令人驚訝的事，當鹼金屬氟化物鍍在Al的下面時，竟然可以得到較好的電子注入效果，如圖1-9((b))。

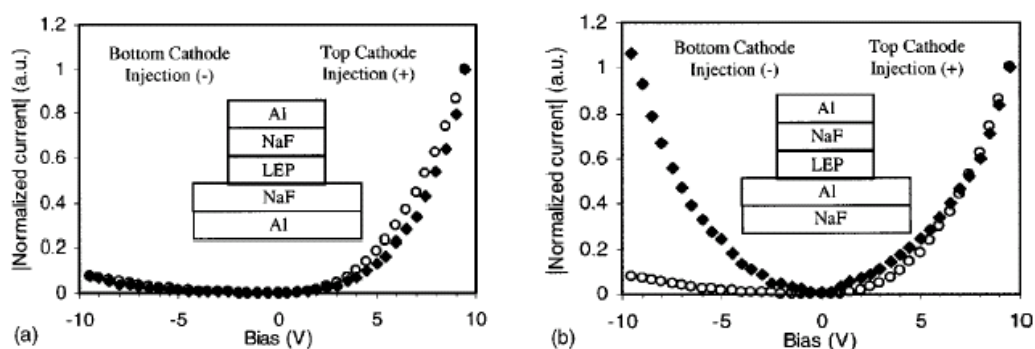


圖 1-9： electron-only元件的J-V，具有相同的上陰極[(LEP)/NaF/Al]，並搭配不同的 (a) [Al/NaF/ (LEP)] (solid symbols)；[Al/(LEP)] (open symbols)；(b) [NaF/Al/ (LEP)] (solid symbols) and [Al/(LEP)] (open symbols) [22]

為了了解如此結果的原因，他們使用XPS去做了一系列接觸能量差的測量關於Al-alkali-fluoride和alkali-fluoride-on Al，XPS可以清楚的說明，為什麼在Al下面的鹼金屬氧化物能夠降低Al的功函數。在圖1-10中，可以發現只

有Al和Al-on-LiF的元件光譜幾乎是一樣的，可是其他像NaF、KF、CsF位於Al下方的鹼金屬氟化物，均可以在光譜上發現強烈鹼金屬的信號(即Na、K、Cs)。由這些鹼金屬的存在與氟化物的消失，可以推測當蒸鍍Al金屬時，Al較大的能量會造成NaF、KF、CsF分離，使得這些鹼金屬遷移到金屬的表面，如此的現象，將符合在Al表面出現鹼金屬而降低功函數。可是在圖1-10中，Li並沒有因為被LiF分離而被UPS所測到，主要的原因是因為當Al和NaF、KF、CsF結合時，是形成放熱的反應，然而當LiF分解時卻是吸熱的反應，所以相較起其他鹼金屬氟化物時，存在著有不同的特徵。

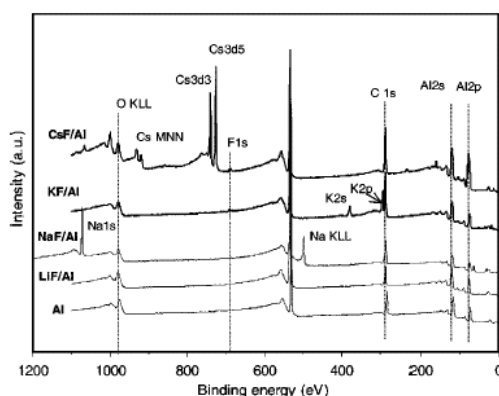


圖 1-10： XPS元素光譜分析，只有Al及and Al-on-alkali-metal- fluoride

Wu等人為了改善電子的注入而在元件中插入一層薄的tri-layer (Alq₃/LiF/Al)當作EIL [17]。由熱力學所允許的反應，可以表示為3LiF + Al + 3Alq₃ → AlF₃ + 3 Li⁺Alq₃⁻，此反應之所以可以幫助電子的注入主要是因為形成了薄的Li摻雜Alq₃之n型摻雜當作EIL或是使用Li當作低功函

數的陰極而幫助電子注入。圖1-11，電子不論從Al或是Ag注入到有機材料的LUMO時，tri-layer都能有效的改善電子的注入。

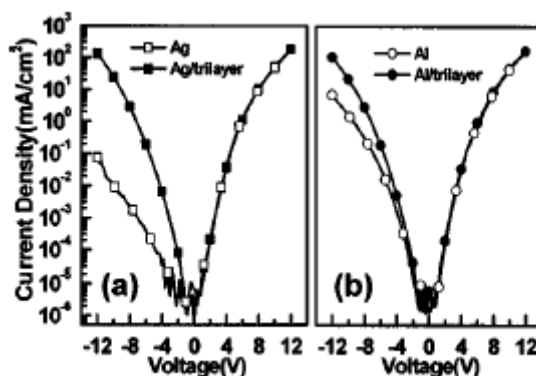


圖 1-11：有/沒有trilayer元件的I-V，使用(a) Ag 和 (b) Al

貳、動機和目標

有機發光二極體元件有著自發光、廣視角(超過 170 度)、反應時間快、高效率、低操控電壓及高對比等優點存在，使得有機發光二極體被稱為繼液晶顯示器 (LCD) 後下一代平面顯示器的主角，有機發光二極體元在下一代平面顯示器的重要性也正逐漸的提升，為了將 OLED 與 TFT 做整合，AMOLED 在現代平面顯示器當中變成最重要的顯示技術之一。在主動式的驅動下，有兩種不同的製造過程：*polycrystalline silicon* (poly-Si)和 *amorphous silicon* (a-Si)。目前市面上多以低溫多晶矽 (LTPS) 的薄膜電晶體 (TFT) 作為驅動電路，主要是因為 poly-Si 與 a-Si 相比，具有較高的載子移動率，並且 poly-Si TFT 含有 n-type 或是 p-type TFTs 作為其驅動方式。

然而為了不使電晶體的驅動電路受到有機發光二極體光元件隨著驅動時間電壓的改變而影響，傳統式的有機電激發光元件陽極銦錫氧化物（Indium Tin Oxide, ITO）通常可以直接與的低溫多晶矽的集極（drain）相連接，因此電晶體的驅動電路不會受到有機電激發光元件隨著驅動時間電壓的改變而影響。然而在低溫多晶矽電晶體的技術上，仍有許多缺點，如均勻性不佳、技術不成熟、成本太高並且 poly-Si 被限制只能應用在小尺寸的面板上…等缺點存在。比照起低溫多晶矽電晶體，非晶矽電晶體就具有較佳的成膜均勻性，在大尺寸的製造技術上也較低溫多晶矽成熟，最重要的是在大尺寸顯示器中具有較佳的成本優勢，為了將有機發光二極體元件與薄膜電晶體結合為主動驅動的有機發光顯示器及各方面的考量上來看，非晶矽薄膜電晶體與有機電激發光元件將是未來再大尺寸面板的一項趨勢所在。a-Si 與 poly-Si 之間之詳細的比較於表 2-1。

表 2-1： a-Si 和 poly-Si 的優缺點比較

	a-Si TFT	Poly-Si TFT
Mobility	Low	High
Uniformity	Better	Worse
Masks	4 or 5	9 or 10
Cost	Low	High
Gen. Size (mm ²)	7.5 (1950×2250)	4 (730×920)

可是，非晶矽薄膜電晶體(a-Si)只能製作n型的薄膜電晶體，因此如果要搭配非晶矽薄膜電晶體與傳統有機發光二極體元件，傳統式有機發光二極體元件的陽極ITO則必需連接在源極(source)，如此一來，閘極與源極間的電壓(V_{gs})則會受到有機二極體元件內有機材料的影響，而造成顯示器壽命不佳的結果。在過去的數十年中，有機發光二極體元件都是以傳統的結構為主要發展的目然而這也是目前市面上的主動驅動式有機發光顯示器的產品主要都是搭配低溫多晶矽薄膜電晶體(LTPS)驅動的原因。使用製作倒置式的有機發光二極體元件即可解決上述問題，所謂的倒置式有機發光二極體元件也就是將原本的製程順序顛倒，將下基板電極當作陰極，依序蒸鍍有機電子傳輸層、發光層、電洞傳輸層及上電極(陽極)。由於倒置式電激發光元件的下電極為陰極，因此可連接在n型非晶矽薄膜電晶體的集極，電晶體電路就不會受到有機材料的影響了。雖然過去文獻中，曾提出上發光元件(光由發光層產生，經高反射陰極將光由上半透明或是透明陽極而導出)的許多優點，如出口率，但由於上發光元件在壽命、視角等各方面，皆比不上下發光元件，所以在本文中，我們皆專注於下方光元件的研究。

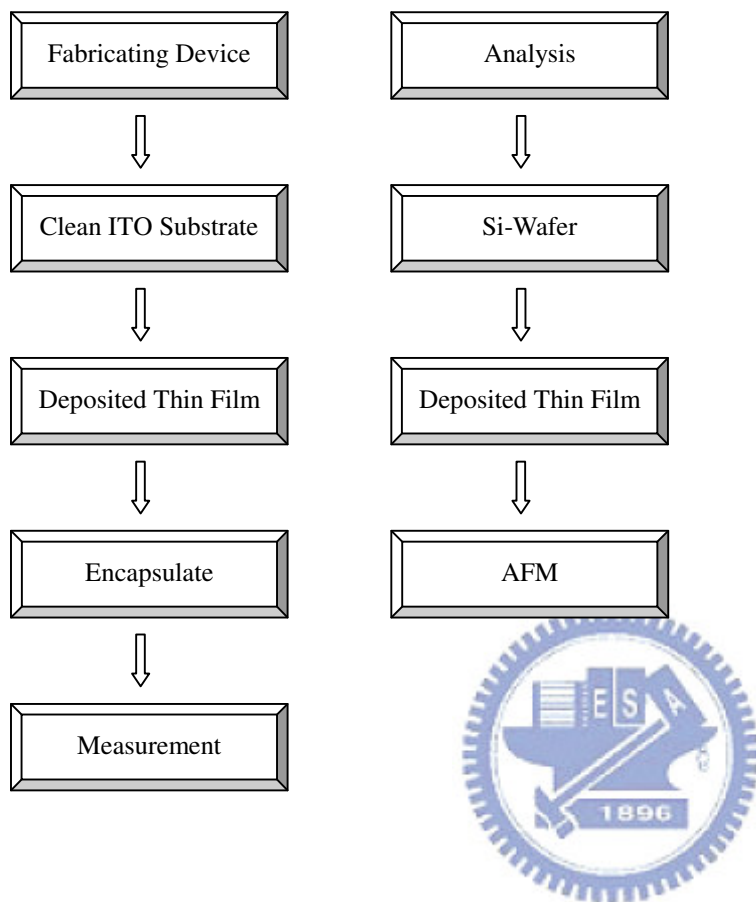
使用 IOLED 可以有效的解決電晶體電路受到有機材料影響的問題，但是所謂的 IOLED 有與傳統 OLED 相反的製作過程，透明電極 ITO，接著分別依序蒸鍍有機層 EIL、ETL、EML、HTL 和 HIL，最後再覆蓋一層反射電極作為陽極使用。因為 ITO 具有很好的透明度，所以在本文中仍然使用 ITO

當作陰極，可是因為 ITO 具有高功函數的特徵(約 4.7 eV)，所以電子要由 ITO 注入到一般有機材料中電子傳輸層 Alq₃ 的 LUMO(約 3.0 eV)時，存在著極大的能障(約 1.7 eV)而妨礙了電子的注入，因此倒置式有機發光二極體的元件成果並不好。為了達到較好的倒置式有機發光二極體元件成果，使用 n、p 摻雜分別當作 EIL 和 HIL 的方法是目前已發表過文獻中最常見的方法。雖然使用 n、p 摻雜分別當作 EIL 和 HIL 能幫助載子的注入並得到高效率，但是使用 n、p 摻雜的方法時卻會影響元件的壽命是最常見的問題。在過去的文獻可以將元件衰退的速率簡單歸類為 (1) 有機薄膜的穩定性 (2) 陽極與有機層的接觸面 (3) 激發態的穩定性 (4) 可移動的離子雜質 (5) 正電荷累積機制…等，因此在本文中，我們除了試著做出高效率低電壓的倒置式並解決 n、p 摻雜會影響元件衰退的問題。

因此，在本文中，我們可以除了可以得到高效率低驅動電壓的元件，更重要的事，我們成功藉由對衰退機制的了解，而成功的解決有機發光二極體光元件一般最常遇見的壽命問題並在第四章做一個詳細的討論。

參、實驗部分

3-1 實驗流程



3-2 元件製造程序

(一) 準備已經蝕刻好的 ITO 基板 (尺寸為 40x40 mm)

(二) ITO 基板的清洗步驟如下

- a. 將 ITO 基板放入裝有丙酮溶液的容器中，接著將容器放置在超音波震盪槽震盪 5 分鐘
- b. 再將 ITO 基板放入裝有清潔劑 (Detergent) 溶液的容器中，接著將容器放置在超音波震盪槽震盪 5 分鐘
- c. 再將 ITO 基板放入裝有去離子水 (D.I. Water) 的容器中，接著將容

器放置在超音波震盪槽震盪 5 分鐘

- d. 再將 ITO 基板放入裝有甲醇溶液的容器中，接著將容器放置在超音波震盪槽震盪 5 分鐘
- e. 取出 ITO 基板，用氮氣槍將殘餘溶液吹乾。
- f. 將 ITO 基板放置烤箱，以高於 100°C 的溫度烘烤 1 小時

(三) 將蒸鍍機腔體內清理乾淨，並放入所需蒸鍍材料

(四) 有機層的蒸鍍

將前置處理完的 ITO 基板放置到蒸鍍機台內，等蒸鍍機腔體真空度到達 10^{-6} Torr 時，開始加熱有機層，其示意圖如圖 3-1 所示。蒸鍍有機材料時，如果只有單層有機層，鍍率通常控制在 1 \AA/s ，而薄膜的蒸鍍速率則是用石英震盪片來做監測。一個腔體內可含有六種不同的蒸鍍材料，每種材料有其獨立的監測石英震盪片來個別監測，如圖 3-2。依序分別以 $0.02\sim 2.0 \text{ \AA/sec}$ 的速率蒸鍍電洞傳輸層 NPB (或 *c*-HTL)、發光層(或發光層加電洞阻擋層)及電子傳輸層 Alq_3 。在藍光發光元件，2-methyl-9,10-*di*(2-naphthyl)anthracene (MADN) 為主發光體，*p*-bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl)benzene (DSA-Ph)則為客發光體。在綠光發光元件， Alq_3 為主發光體，10-(2-benothiazoly1)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-benzo[1]-pyrano[6,7,8-*ij*]quinolizin-11-one (C-545T)則為客發光。Cs₂CO₃ 當作 guest，Bphen 作為 host，WO₃ 則為 HIL。蒸鍍完有機材料之後，接下來則是蒸鍍陽極(Al)

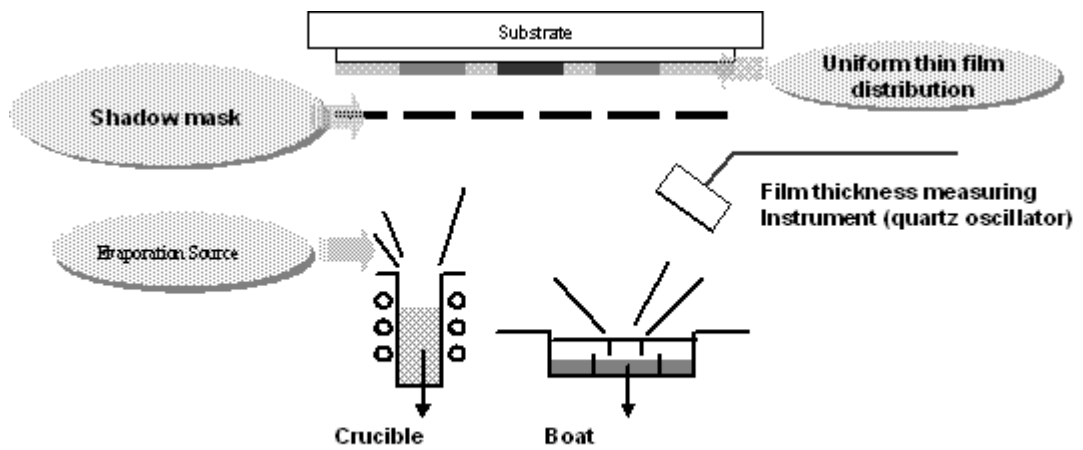


圖 3-1： 薄膜蒸鍍的原理

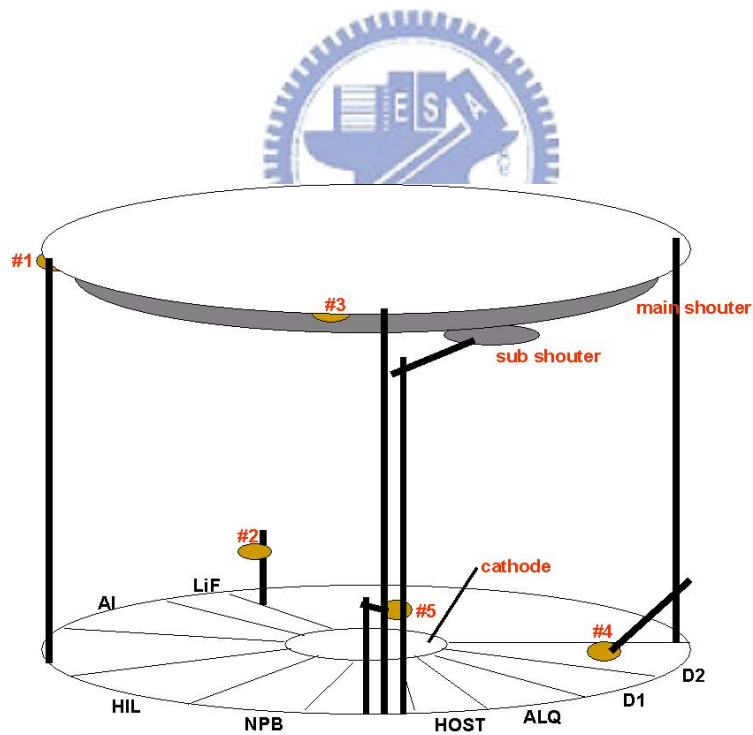


圖 3-2: 蒸鍍機之內部配置圖

(五) 陽極蒸鍍

由於我們是用 ITO 當作我們的陰極，因此在陽極的選擇上，我們可嘗

試不同高反射率的金屬，金屬的蒸鍍方式則是使用鎢舟 (W-boat)，用通以電流產生熱的方式將金屬做蒸鍍，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鋁錠，當鋁錠到達一定的溫度後便會開始昇華出來，直接沉積於 ITO 玻璃上，Al 的蒸鍍速率為 $3\sim 10 \text{ \AA} / \text{s}$ ，厚度為 1000 \AA 。每個元件有四個發光點(Pixel)，每個光點的面積為 9 mm^2 (圖 3-3)。

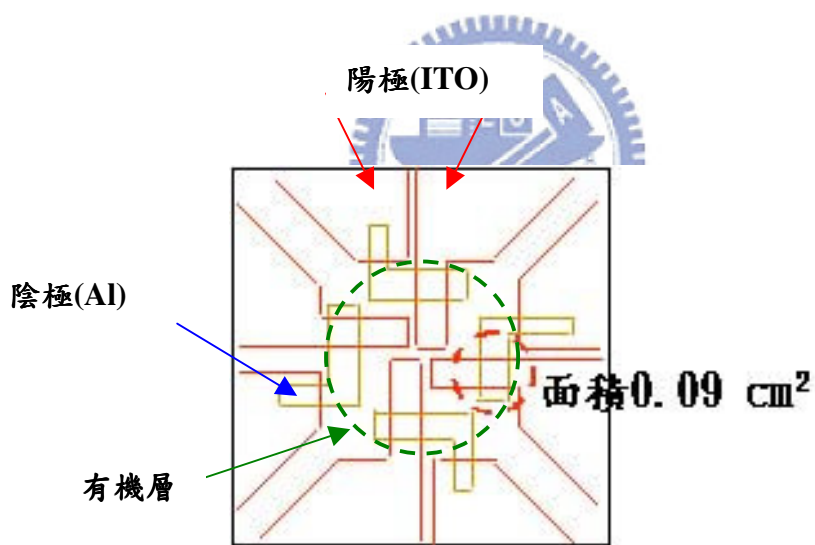


圖 3-3: 元件發光面積示意圖

(六) 元件封裝

本實驗室採用 UV 封裝技術，封裝蓋為玻璃噴沙素材。將玻璃蓋點上 UV 膠，與剛製作完成的元件一起放入手套箱中，再將 ITO 基板

與玻璃封裝蓋密合，用 UV 光來進行交的聚合反應。圖 3-4 為封裝單元示意圖。

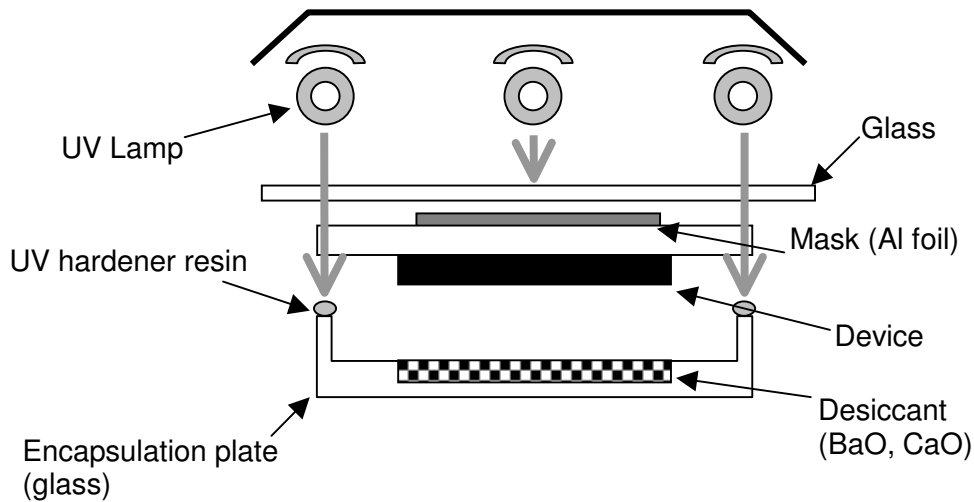


圖 3-4: 封裝單元示意圖

(七) 元件測量與穩定度的測量

本實驗室所採用的直流電系統的電源共應器，供電的電流密度可以隨意調控，通常在 20 mA/cm^2 下量測。收光的儀器是採用 photodiode 來偵測元件的光電流。並用 LabVIEW 的程式加以控制和紀錄元件的衰退情形，見圖 3-5。元件的操作壽命或操作半衰期的定義為當發光亮度衰退至起始亮度的 50% 所需的時間。

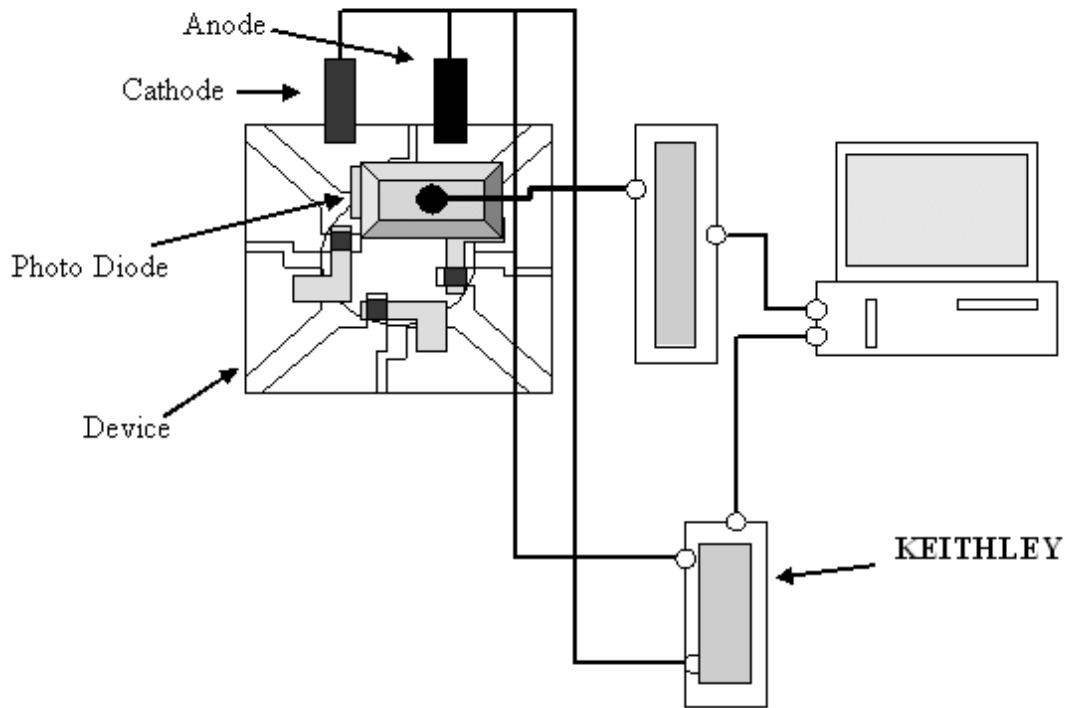


圖 3-5: 元件穩定度測試之示意圖

3-3 薄膜分析步驟

- (一) 將 Si Wafer 基板清洗乾淨，Si Wafer 基板的清洗步驟與 ITO 基板清洗步驟相同，請參考 3-2 之(二)步驟(a)~(f)。
- (二) 將有機薄膜蒸鍍至 Si Wafer 基板上，操作方式與 元件之有機薄膜蒸鍍方式相同。
- (三) 將需要退火(Anneal)之樣品放入真空烘箱內加溫，並以機械幫浦抽真空。
- (四) 利用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope 簡稱 AFM)觀察樣品表面之型態與變化。圖 3-6 為 AFM 操作原理示意圖。

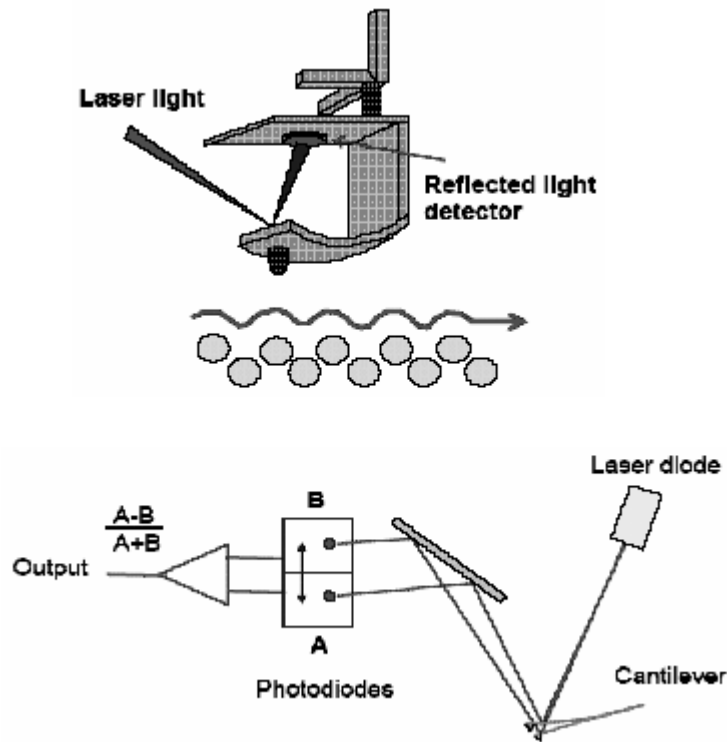


圖 3-6: AFM 操作原理示意圖

3-4 實驗材料

(一) 蒸度材料：

(1) N,N-di(naphthalene-1-yl)-N,N-diphenylbenzidine(NPB) 昱鐳光電

(2) tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq₃) 昱鐳光電

(3) 2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN) 昱鐳光電

(4) 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H, 11

H-benzo[*l*]-pyrano[6,7,8-*ij*]quinolizin-11-one (C-545T) 昱鐳光電

(5) *p*-bis(*p*-N,N-diphenylaminostyryl)benzene (DSA-Ph) 本實驗室合成

(6) LiF > 99.999% Aldrich

(7) Al > 99.999% Aldrich

(二) 基板：

(1) ITO 面電阻 $10\Omega/\square$

厚度 70 nm

(2) 矽晶片 Type : (111) n-type

(三) 氣體：

(1) 超高純度氮氣 (N_2) : 99.9995 % 聯華氣體

(2) 超高純度 CHF_3 : 99.9995 % 聯華氣體

(3) 超高純度氧氣 (O_2) : 99.9995 % 聯華氣體

3-5 實驗儀器



(一) 真空熱蒸鍍機 (coater)

1. 真空系統：

a. 低真空系統

抽氣系統是使用排氣量為 320 L/min 之油封迴轉真空幫浦 (Oil Seal Rotary Pump)，可將真空度抽至 1×10^{-3} Torr 左右。低真空度之量測是使用對流式真空計 (Convection Gauge)

b. 高真空系統

抽氣系統是使用排氣量為 500 L/sec 之擴散幫浦 (Diffusion Pump)，配合油封迴轉真空幫浦可將真空度抽至 2×10^{-6} Torr 以下。高真空度之量測是使用冷極式電離真空計。

2. 熱蒸鍍腔體

腔體內有 18 吋旋轉式 Coater，轉盤可放置六個基板，並有兩個活動遮板 (shutter) (一為蒸鍍有機層；二為蒸鍍陰極所使用)，八個坩鍋以鎢熱阻絲通電流加熱；五個石英震盪感應器個別監控不同的蒸鍍源，並連接 IC-5 膜厚測定儀以震盪頻率換算膜厚。

3. 電流供應器及溫度控制器

本系統之電源供應系統區分為直流電與交流電兩大類，其中直流電是用以供應非金屬或非陰極層材料使用 (蒸發點低的物質)；交流電則是用來提供金屬及金屬氧化物所用。只有直流電源連接蒸鍍腔體內之加熱溫空系統，並由電偶極 (Thermal Couple) 偵測坩鍋加熱溫度加以回饋至加熱系統調整加熱所須知電流值。



4. IC-5 膜厚控制儀

由 Inficon 所製成之膜厚測定儀，必須尤其資料庫所登陸的材料選擇所需蒸鍍之材料，並輸入所校正之 Tooling Factor，使可以測量蒸鍍膜厚。

5. 冷卻系統

冷卻系統最主要是用來冷卻擴散式幫浦所加熱的油氣，一來可使擴散幫浦運轉；二來可以避免油氣擴散到熱蒸鍍腔體導致污染。

(二) 電漿處理器 (Plasma Asher)

在電漿反應器的腔體內有兩平行平板，一個連接正極；一個連接負極。

在腔體抽至 50 mTorr 的真空度時，通入所需要的氣體（如氧氣或是 CHF_3 ）達到腔體內部平衡後，在藉由導入高壓電至平行板中產生電漿，便可以進行腔體的清潔步驟和 ITO 機板的前製處理。

（三）分光分度計（Colorimeter, Scan spectra PR-650）

搭配電源供應器（Programmable Power Supply, KEITHLEY 2400），作為本實驗元件效率、電流密度對電壓特性圖、元件方光的 Commission International d'Eclairage ($\text{CIE}_{x,y}$)和發光光譜的良測工具。

（四）元件壽命檢測器

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

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

觀測薄膜的表面特性

肆、結果與討論

4-1 電子注入

一般而言，ITO 具有高功函數的特性，常被當作陽極使用，在本文中，我們選用 ITO 當作倒置式有機發光二極體陰極，然而如此最大的挑戰是如何有效的讓電子有效的從高功函數的氧化銦錫注入電子傳輸層的最低未佔據

態能階(LUMO)。由於氧化銦錫 (ITO) 的功函數約為4.7 eV，若要將電子從氧化銦錫 (ITO) 注入到常見的電子傳輸層Alq₃ (LUMO約為3.0 eV) 將有極大的能障。因此我們比較不同電子由ITO注入到Alq₃的與本實驗室所做的傳統綠光的結構為ITO/O₂/CFx/NPB/Alq₃/LiF/Al (圖4-1) 做比較，而此綠光結構的電子由於Alq₃/LiF/Al產生了化學作用，根據方程式可寫為：

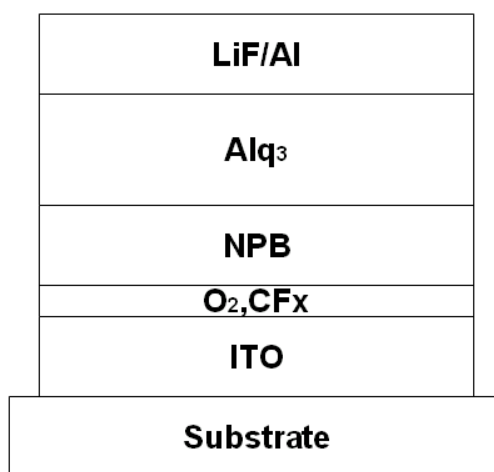
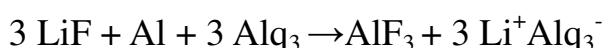


圖 4-1：傳統綠光元件之結構圖

因此為了確定電子的注入從 ITO 進入 Alq₃ 的 LUMO 是否良好，在文獻中最常使用的就是設計一些 electron-only 元件來驗證。C.C Wu 等在於 2004 發在 Applied Physics Letters 的文獻中，她們使用了很薄的 Alq₃/LiF/Al 當做一個電子注入層，其結構及結果如下 (圖 4-2) [17]

Al (or Ag) /ultrathin trilayer/Alq₃ (80 nm) /LiF (0.5 nm) /Al

Al or Ag /Alq₃ (80 nm) /LiF (0.5 nm) /Al

Note:

ultrathin trilayer : Alq₃ (0.2 nm) -LiF (0.2 nm) -Al (0.3 nm)

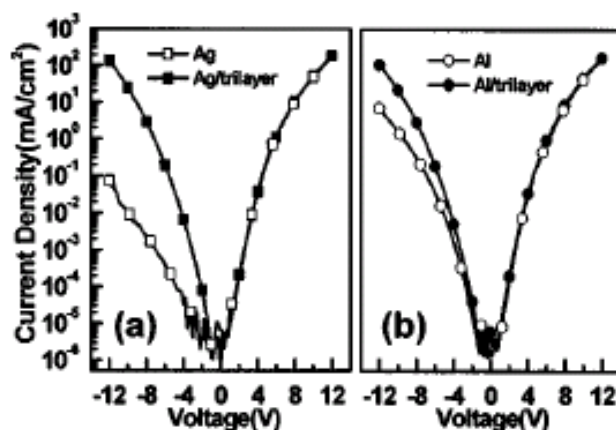


圖 4-2：不同 electron-only 元件的 J-V 特徵圖 [17]

為了要比較電子注入的效果，她們分別施加了正電壓與負電壓在電極上，去比較電子分別從傳統 OLED 的陰極與由 Al (或是 Ag)經由 tri-layer (EIL)到 Alq₃ LUMO 的效果。由圖 4-2 可以看出，電子由電極 Al 注入由於有 Alq₃/LiF/Al 化學反應所以比較起電子直接由 Al 或是 Ag 注入 Alq₃ 的 LUMO 將容易的多，當我們加了一層 trilayer 在 Al 或是 Ag 與 Alq₃ 間明顯的看出電子的注入好了許多，甚至於可以媲美原來的電子由陰極 Al 注入 Alq₃。因此在本文中，我們為了要了解 ITO 當陰極時，電子由 ITO 注入 Alq₃ 的能障大小，我們也做了一系列的 electron-only 元件(圖 4-3):(1) Al/Alq₃ (80 nm)/Al, (2) ITO/Alq₃ (80 nm)/Al and (3) ITO/tri-layer/Alq₃ (80 nm)/Al 來驗證 trilayer 的能效。

由圖 4-3，可以明顯的發現電子從 Al（下陰極）注入到 Alq₃ 的能力優於電子從 ITO（下陰極）注入到 Alq₃ 的能力，由於存在著較大的位障再 ITO 和 Alq₃ 之間，造成電子要從 ITO 注入 Alq₃ 的困難度遠遠大於電子從 Al 到 Alq₃。雖然電子從 Al 到 Alq₃ 有較好的注入，可是卻也只有 12 V 電流密度為 10 mA/cm² 左右，而傳統 OLED 中電子由 Al(上陰極)經由或學反應幫助電子由陰極注入 Alq₃ 在 12 V 時獲得了約 100 mA/cm²，還差了一段很大的距離；因此，我們希望由產生化學反應而幫助電子注入。由圖 4-3(b)中我們可看出，插有 ultrathin trilayer 的元件，的確可以獲得較大的電流密度，但是不像 ultrathin trilayer 對於 Al 幫助那樣顯著，我們歸咎於主要是因為能障太大了，也因此化學反應不能造成顯著的影響。

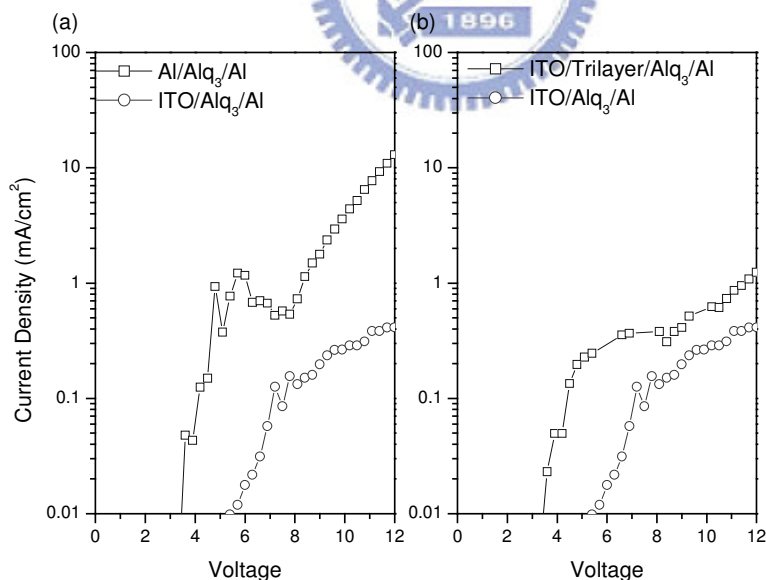


圖 4-3：不同元件的 J-V 特徵

因此，我們再 ITO 上面蒸鍍一層低功函數的金屬希望降低電子注入時的能障，我們認為 ITO 本身是一個金屬，所以在 ITO 上鍍低功函數的金屬，可以避免 ITO 與低功函數金屬的位障而形成共陰極，而在此我們選用 2A 族的鎂 (Mg)，當做一個與 ITO 陰極作為共陰極的材料，可是因為光要從 ITO 那面發出，所以再此我們只能蒸鍍一層很薄的低功函數金屬，始能達到增進電子的注入與避免太厚的金屬層而影響光的穿透，在此，我們蒸鍍不同厚度的鎂金屬在 ITO 上，希望能找到最佳的厚度與良好的電子注入。結構與結果如圖 4-4。

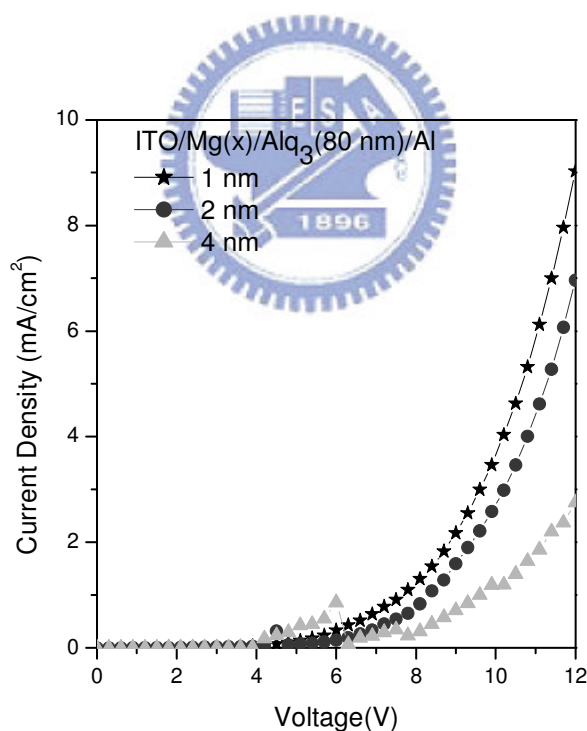


圖 4-4：不同厚度的 Mg 所得到的 J-V 特徵

由圖 4-4我們可以看出，在鎂厚度只有1 nm時有個最好的結果，再相同電壓時，可以達到約 10 mA/cm^2 ，可是當鎂金屬的厚度越來越後的時候，反而結果越來越差，因此我們認為電子注入效率的提升是因為鎂的電子被氧化銦錫表面的氧原子所吸引，而產生的界面偶極矩降低了原有的能障而不是低功函數的因素（如圖4-5及圖4-6）。當只有很薄的鎂存在時，鎂的電子會大量的被ITO所吸引而感應成一個charge-transfer dipole進而降低ITO到 Alq_3 的能障。然而當鎂越鍍越厚時，ITO表面上也覆蓋著越來越多的鎂，因此鎂原子和鎂原子之間會產生作用而會減少鎂和ITO之間的interfacial electron transfer，所以dipole的強度也逐漸變弱，造成當鎂越厚時，電子注入的效果卻更差了。

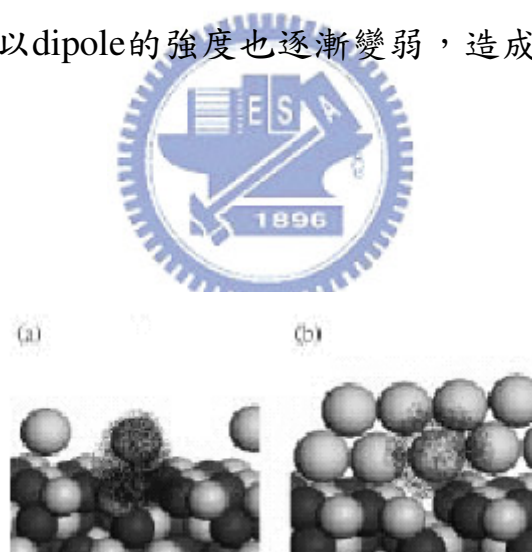


圖 4-5：(a)電子向ITO表面移動而形成dipole當只有很薄的鎂時，(b) 當鎂越來越厚時，表面的dipole將會減弱

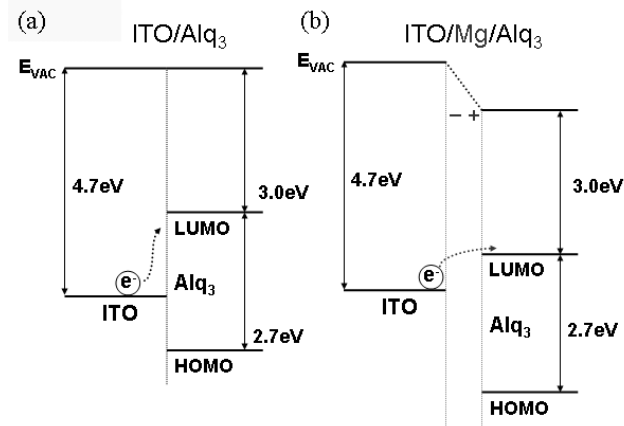


圖 4-6：ITO/Alq₃ 和 ITO/Mg/Alq₃的能接圖。(a) 電子遭遇1.7 eV能障時，(b)能障因產生charge-transfer dipole被減小

我們將ITO/Alq₃/Al和ITO/Mg/Alq₃/Al的electron-only 元件做比較，可以發現當插入一層薄鎂後，在相同電流密度1 mA/cm²下，其驅動電壓可以由13.8降至7.8 V，最後，我們將此機制搭配到綠光的IBOLED元件中，而結構為glass/ITO (cathode)/Mg (1 nm)/Alq₃ (60 nm)/NPB (60 nm)/WO₃ (5 nm)/Al (150 nm, anode)。此元件，電子可以藉由1 nm的薄鎂幫助由ITO下陰極注入，其IBOLED的threshold voltage為4.2 V。圖4-7顯示元件的current density-voltage- luminance (J-V-L)特徵，並發現可以達到1.51 lm/W的luminous efficiency及4.66 cd/A的current efficiency在8.9 V、20 mA/cm² 電流密度時。並且，其可以到達940 cd/m²的光強度。

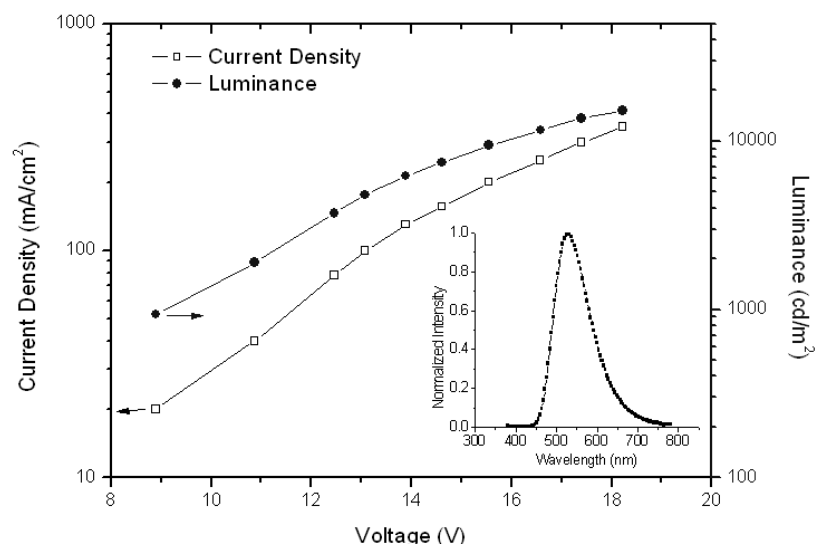


圖 4-7 IBOLED的 J-V-L特徵: ITO/Mg/Alq₃/NPB/WO₃/Al.

為了達到更大的電流密度在相同驅動電壓之下，我們開始使用不同的材料與企圖去了解內部的機制來得到更好的效果。因此，我們開始發展另外一種結構，也就是 n 型摻雜，在之前的文獻中，很多不同的解釋關於 n 型摻雜來說明如何可以降低驅動電壓，如增加載子移動速率、提供額外的態讓載子移動…等，所以我們試著在 ITO 與 Alq₃ 中間加入 n 型摻雜，希望能降低位障。然而，作為 n 型摻雜的材料多半是鹼金屬元素，像 Li、Na、K 和 Cs，雖然這些元素可以幫助電子注入，可是她們卻很容易和空氣中的水氧反映，而不容易在實驗中操控，因此在此，我們使用鹼金屬化合物像鹼金屬氟化物及鹼金屬醋酸鹽幫助電子注入並避免如此容易和水氧反映的問題[23]。我們分別使用 CH₃COONa 和 CH₃COONa: Alq₃ 當作 EIL 並希望其能有效幫助電子注入，我們首先蒸鍍了不同厚度的單層 CH₃COONa 在 ITO 與 Alq₃ 之間（圖 4-8(a)），可是由圖所示，單層的 CH₃COONa 並不

能有效的幫助電子注入，不像文獻所敘述，當 CH_3COONa 插在 Alq_3 與 Al 之間，可以大幅度的增加電子注入。因此，為了達到較高的電流密度在相同電壓下，我們插入 $\text{CH}_3\text{COONa}:\text{Alq}_3$ 的 n 型摻雜當作 EIL 在 ITO 與 Alq_3 中間去降低位能障，當插入 n 型摻雜時，不只可以改善載子注入由於介面的改善，並且可以提升載子的傳輸而達幫助載子注入[24]。所以我們製作了不同厚度與濃度的元件並希望得到其最佳化的結果(圖 4-8 (b))，雖然 n 型摻雜可以幫助電子注入，可是由於遭遇的能障太大了，也因此大大的阻礙電子的注入。Wu 等人提出，有些鹼金屬化合物會產生化學反應而幫助電子的注入，可是其常常限制於 metal/EIL/ETL，最重要的是，金屬更常常只能 Al [25]，也因此在此，我們使用 ITO 當作金屬，並不能得到良好的化學反應而幫助電子注入。

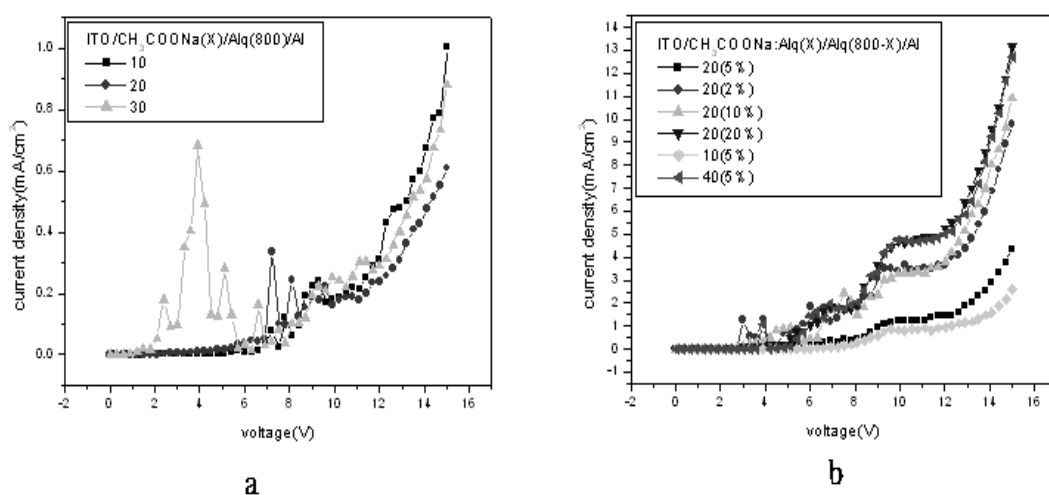


圖 4-8：不同厚度的 CH_3COONa 蒸鍍在 ITO 和 Alq_3 之間的 J-V 圖(a) 單層，(b) 摻雜

在 2004 年 SID 的會議上，Hasegawa 等人提出他們不論是使用單層的碳酸銫 (Cs_2CO_3) 或是 Cs_2CO_3 : C-ETL 再標準的有機發光二極體元件時，皆可以不論陰極材料為何，所做出來的元件具有一樣好的電性結果(圖 4-9)[26]，而不像以往如果使用 LiF 當電子注入層，陰極材質將只侷限在 Al。此外，在過去的文獻中，鋰原子常被當作一個常見 n-dopant 的 guest，但是因為鋰(Li)原子太小了，並容易擴散到有機層中造成不發光的機制 [27-29]，使得元件壽命的不佳化。

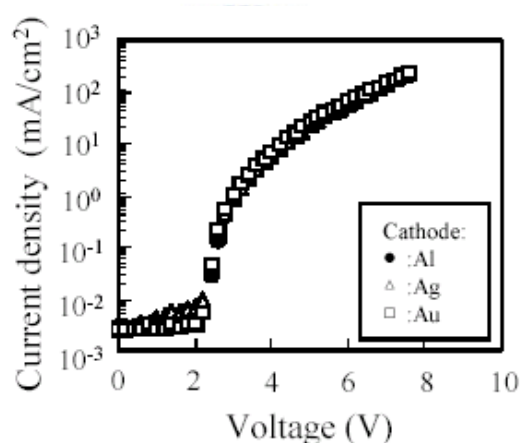


圖 4-9： Cs_2CO_3 as EIL 的 J-V 圖

反之，Cs 原子的具有較大的半徑，而不易擴散到有機層而形成不穩定的元件，但是純的銫原子其熔點低並易與空氣中的水氧反應造成在蒸鍍上的困難，由這個重要的資訊，因此決定使用碳酸銫當作 n 摻雜的客體，在 n 摻雜的主體方面，我們先使用一般常見的 Alq_3 來做摻雜，我們改變不同濃

度的 n 摻雜，希望能調整出一個最佳化的濃度。在文獻中，並沒有提及摻雜的濃度值為多少，因此在這裡，我們設計了 3 個不同濃度的只允許電子通過的元件 (electron-only device)。分別是 2%、5%、10%，由於之前的文獻曾經提過，銫 (Cs) 是屬於 1A 族的金屬，這族的金屬最大的特就是他很容易與氧氣反應以及原子很小易擴散至有機發光層，所以為了避免碳酸銫 (Cs_2CO_3) 在 n 摻雜中，濃度太高而影響元件壽命，所以我們嘗試著低濃度的摻雜，其結構與結果如圖 4-10

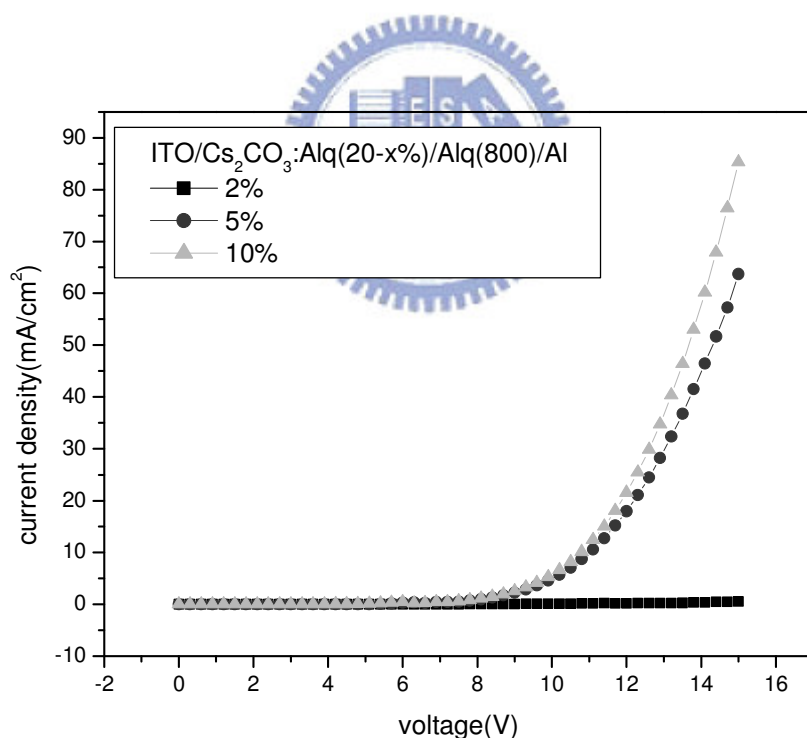


圖 4-10：不同濃度 n-doped 的 J-V 圖

在此 J-V 圖裡，我們發現的確電子的注入，有著極大的改善，在 12 V

時，電流密度已經可以達到約 30 mA/cm^2 。也因此我們相信，使用碳酸鉀來當摻雜的客體可以幫助電子的注入，因此我們為了得到更好的元件結果，我們將用 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen) 取代 Alq_3 ，由於根據文獻所示，Bphen 具有比 Alq_3 更低的 LUMO 及較佳的電子遷移率，所以我相信如果以 Bphen 取代 Alq_3 將會得到更好的效果（圖 4-11）。

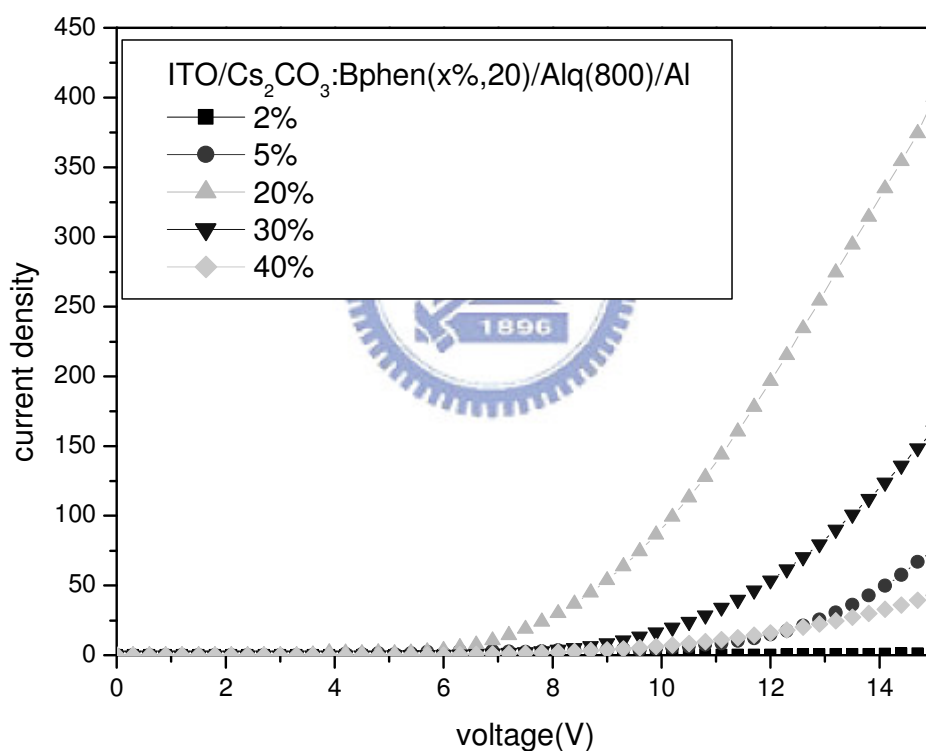


圖 4-11：不同濃度 n-doped 的 J-V 圖

圖 4-11 展現了良好的電子注入在濃度 20% 時，在圖 1-10 中，我們可以得知傳統有機發光二極體其上陰極在化學反應下，可以達到 100 mA/cm^2 在

驅動電壓 12 V 時，很高興的由圖 4-11，當碳酸銫摻雜再 20% 時，我們可以得到良好的電子注入效果。之所以碳酸銫摻雜能有效的幫助電子注入，主要是因為在介面產生了能態，此能態可以提供能接讓電子的注入更加容易（圖 4-12）。因為我們元件中的 $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Bphen}$ 只有 2 nm 的厚度，所以我們可以大膽的假設會幫助電子注入的機制不是載子的傳導速率變快，而是能態的生成。

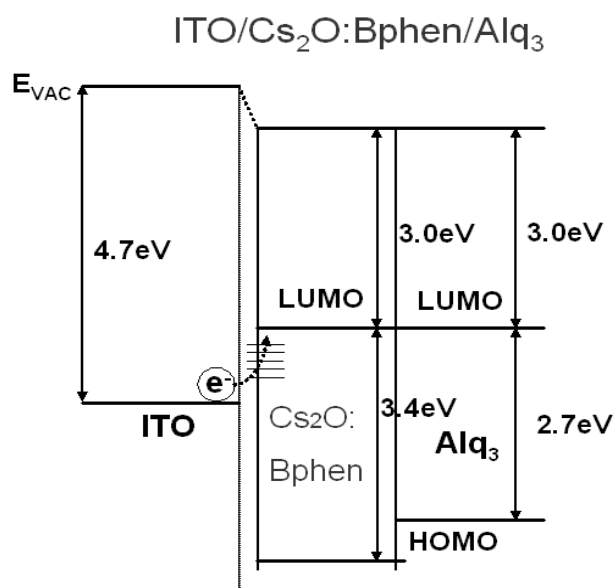


圖 4-12：能接示意圖

在2006發表的文獻中，Wu等人使用XPS去證明了一些有關電子注入的機制（圖4-13）[25]。圖4-13表示了 Alq_3 有摻雜沒摻雜碳酸銫的XPS能譜，當 Alq_3 摻雜碳酸銫時， Alq_3 的valence-band會移到較高的binding energies和 Alq_3 沒有摻雜碳酸銫相比。如此的結果顯示，會有額外的state產生當 Alq_3 摻雜碳酸銫時，如此的額外state可以當載子注入時提供一個類似階梯的作用而

有效的幫助電子注入。

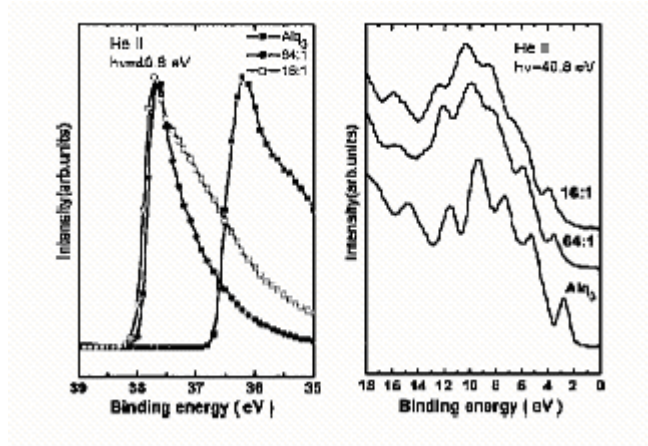


圖 4-13：用UPS去測Alq₃及Alq₃摻雜不同濃度的Cs₂CO₃的光譜(Alq₃:Cs₂CO₃ of 64:1 and 16: 1 weight ratios)

基於上述的機制，我們提出一個解釋當我們同時蒸鍍薄鎂和碳酸鈰摻雜時，可以得到良好的電子注入（圖4-14）。由圖4-14，有效的電子注入是因為interfacial dipole和trap states的bi-layer Mg/Cs₂CO₃: Bphen所形成。

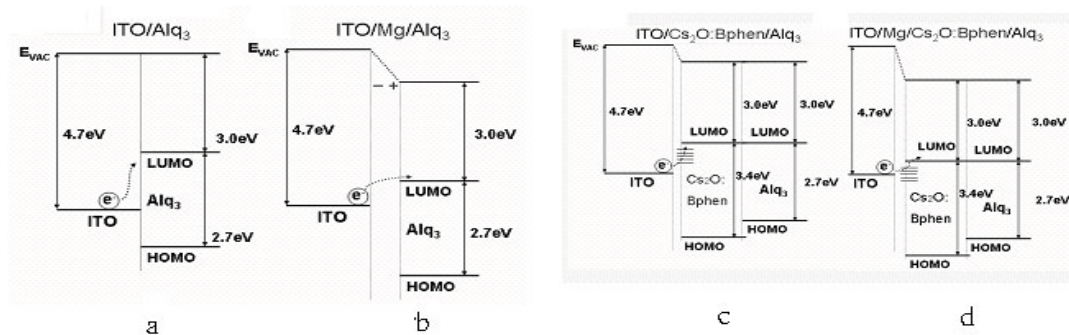


圖 4-14：薄鎂和Cs₂CO₃: Bphen的能接圖示意圖

4-2 電洞注入

再本次實驗中，主要的題目為 IBOLED，因此我們是使用 Al 當作陽極。而 N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) 為電洞傳輸層，所以要如何有效的搭配 Al (4.7 eV) 和 NPB 的 HOMO (5.1 eV) 將是一個需要解決的問題。由於在過去的文獻中，有許多關於 HIL 的報導，F₄-TCNQ 是最常用來當做 *p*-type dopants 的材料之一[30]。然而，F₄-TCNQ 卻有兩個很大的缺點：（1）蒸鍍的控制不易，並且當腔體內溫度很高時，容易和腔體中其他材料互相污染（2）由於當 F₄-TCNQ 作 *p*-dopant 時，其濃度只能非常的微量，但是由實驗的經驗，其熱穩定性並不佳，使得 matrix 材料的溫度不能太大，這也造成在量產下的困難。還有其他相關的文獻有關於不同材料的 HIL 像 V₂O₅ [31]、MoO₃ [32] 及 WO₃ [33][34] 報導在文獻中幫助電動的注入，與電子注入相比，電洞明顯簡單許多，因此再本次實驗中，我們直接採用實驗室學長之前所研究過對電洞注入有良好效果的 WO₃ 當作 HIL。在傳統 OLED 中，我們使用 O₂/CFx 或是 O₂/CuPc 當作 HIL。為了要更加了解 WO₃ 對於電洞注入的能力，因此我們製作了三個 hole-only 的元件（圖 4-15），分別為 NPB/WO₃/Al（上陽極）與傳統 OLED 中的電洞由 ITO（下陽極）/O₂/CFx 或是 ITO（下陽極）/O₂/CuPc 注入能力相比較，雖然 NPB/WO₃/Al (top anode) 電洞注入效果並不如 ITO(anode)/O₂/CFx，但是在 80 mA/cm² 也只

有 1 V 的些微差距，因此我們認為仍為 WO_3 是一個好的 HIL 在 IBOLE 中

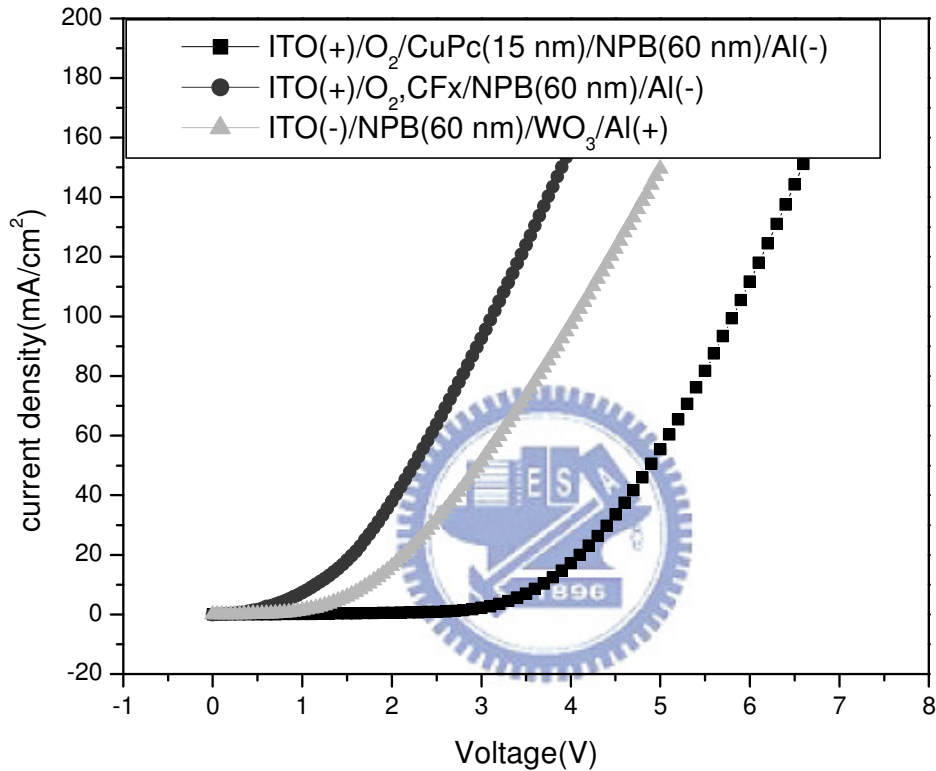


圖 4-15：傳統與倒置式 OLED 之 hole-only 元件結構 J-V 圖

4-3 綠光元件

在已經確定好兩邊介面的材質後，我們開始將此電子注入層、電洞注入層配合發光層，在傳統式的有機發光二極體中，綠光是擁有最簡單的製成但也卻是最能看出注入的一項機制，也因此我們從綠光開始我們的元

件製作。首先，我們的元件結構為標準綠光結構：
ITO/Mg/Cs₂CO₃:Bphen/Alq₃/NPB/WO₃/Al; ITO 為陰極，薄 Mg 和 Cs₂CO₃-doped 為 bi-layer 為 EIL，Alq₃ 為 ETL 和 EML，NPB 為 HTL，WO₃ 為 HIL，Al 為陽極。為了比較 IBOLED 和傳統 OLED 之差別，我們分別製作了傳統的 OLED, Li-doped 的 IBOLED 和 Cs₂CO₃-doped 的 IBOLED 其結構分別為圖 4-16 (a) (b) (c) : ITO/O₂/CuPc/NPB/Alq₃/LiF/Al (device A), ITO/Cs₂CO₃: Bphen/Alq₃/ NPB/WO₃/Al (device B)，ITO/Li:Bphen/Alq₃/NPB/WO₃/ Al (device C)。其元件的 current density-voltage-luminance (J-V-L)用 Photo Research PR650 spectrophotometer 去測量及 computer-controlled programmable dc source (Keithley 2400)。

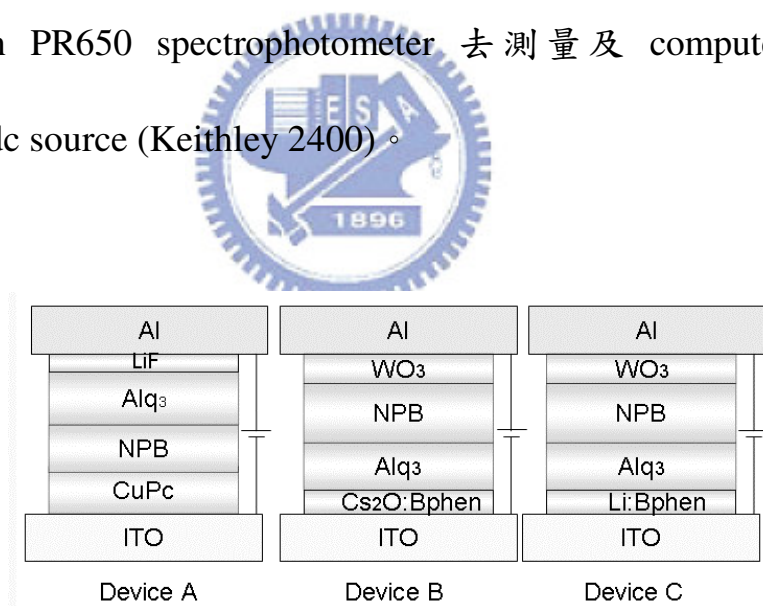


圖 4-16：IBOLED與傳統OLED的結構

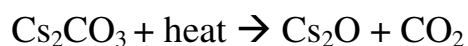
我們發現在相同電流密度下，Cs₂CO₃-doped 的 IBOLED 有最低的驅動電壓 8.15 V，並在效率方面可以媲美傳統 OLED，Cs₂CO₃-doping 的 IBOLED 其最大亮度可以到達 22,061 cd/m² 在 450 mA/cm²。表 4-1 將 20 mA/cm² 時的

元件成果做一個總結。

表 4-1：IBOLED 與傳統 OLED 在電流密度 20 mA/cm² 時的詳細數據.

ice	Voltage (V)	Brightness (cd/m ²)	Lum. Yield (cd/A)	Power Efficiency (lm/W)
A	8.32	1106	5.53	2.09
B	8.15	1038	5.19	2.00
C	9.60	1078	5.39	1.85

因此，Cs₂CO₃-doping的IBOLED展現了最好的結果，包含高效率及低驅動電壓，除此之外Cs₂CO₃-doping的IBOLED在元件壽命更是比其他兩者更加穩定（圖4-17）。元件壽命的測量，是在充滿氮氣的手套箱中，已固定電流密度20 mA/cm² 做測量。在過去的文獻中，鉍常被用來當做*n*-dopant而降低金屬擴散到有機層而造成消光的材料[35]。Wakimoto等人則報導了當Cs₂CO₃受到熱時，會分解成為Cs₂O根據下列的方程式[36]：



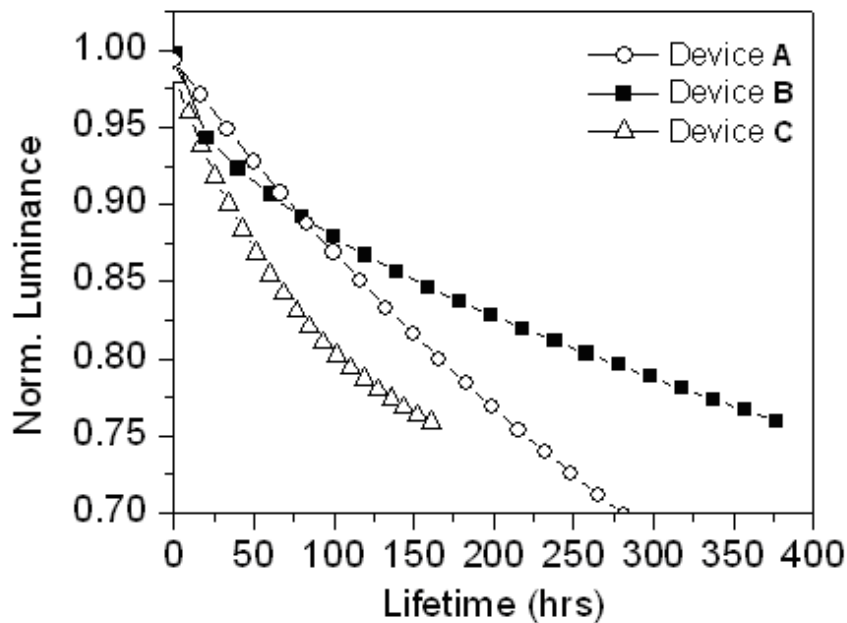


圖 4-17：ITO/O₂/CuPc/NPB/Alq₃/LiF/Al (Device A)，ITO/Cs₂O:Bphen /Alq₃/NPB/WO₃/Al (Device B)，ITO/Li:Bphen/ Alq₃/ NPB /WO₃/Al (Device C)的元件壽命

由圖 4-17，Cs₂CO₃-doped 的 IBOLED 展現出了最佳的元件穩定性，因為當 Cs₂CO₃ 加熱後，會分解成為 Cs₂O，而此分子型態的 Cs₂O 能更有效的避免擴散現象而造成不發光的機制。除此之外，Cs₂O-dopant 也能改善電子傳輸層的 morphology 而大大的改善元件的穩定性。以往的文獻中報導，Bphen 是一種非常容易不穩定容易結晶的材料，因為有如此的特性，常常使得元件壽命的不佳[37]。我們使用 AFM 去做薄膜表面的分析（圖 4-18）

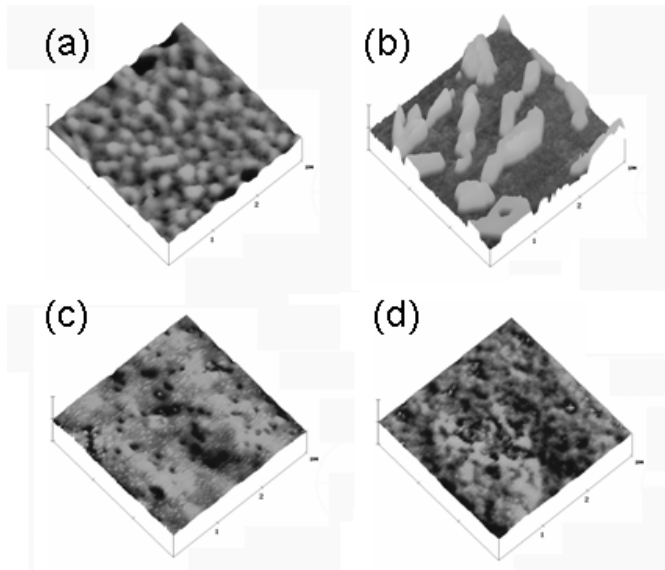


圖 4-18：由AMF 測得的Bphen及Cs₂O:Bphen的morphology (a) 退火前的Bphen (b) 退火後的Bphen (c) 退火前的Cs₂O : Bphen (d)退火後的 Cs₂O : Bphen



圖 4-18表示出當我們蒸鍍薄膜在玻璃上的表面AFM分析，由此我們可以看出平均方均根(RMS, root mean square average)分別為4.3, 18.9, 2.94 and 2.3 nm 對於已80°C for 20 minute 退火前後的Bphen 和相同條件的Cs₂O : Bphen在退火前後方均根之差別，圖4-18 (a)和圖4-18 (b)做比較，在Bphen中可以明顯發現結晶的現象，然而當我們摻雜Cs₂O在Bphen後，結晶的現象竟被大大的改善，這也代表Cs₂O : Bphen可以改善元件的操作穩定性在經過驅動之後進而可以得到較優的元件壽命。因此Cs₂O-doped之IBOLED的壽命衰退到可以t₈₀的時間是傳統OLED的1.7倍之多，更是Li-doping IBOLED衰退到t₈₀時間的2.5倍。為了得到更高的元件效率，我們將發展高效率穩定的綠光IBOLED元件，藉由在發光層摻雜高效率率光摻雜物C-545T，

IBOLED元件可以達到23.7 cd/A的luminescence efficiencies與12.4 lm/W的power efficiency。與傳統OLED具有相同發光層ITO (anode)/CuPc/NPB/C-545T: Alq₃/Alq₃/LiF/Al相比，傳統OLED在20 mA/cm²其效率為10.4 cd/A (圖4-19)。IBOLED其luminance efficiency可以到達22.2 cd/A在20 mA/cm²下，幾乎是傳統OLED效率為10.4 cd/A的兩倍之多。

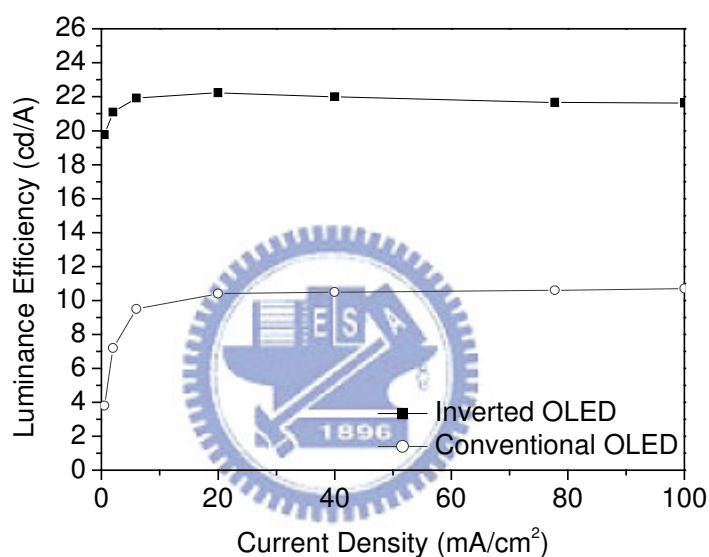


圖 4-19：IBOLED 與傳統 OLED 之 Luminance Efficiency-current density

圖 4-20 (a) 則表示了 C-545T 摻雜時，IBOLED 的 current density-voltage-luminance (J-V-L)，其threshold voltage為3.0 V，亮度4450 cd/m²在20 mA/cm²並可以達到最大亮度為106,800 cd/m²在450 mA/cm²時，圖 (4-20(b)) 表示著 power 和 current efficiencies 與 IBOLED 之關係圖。

Cs₂O-doped 之 IBOLED 最大 power efficiency 為 12.4 lm/W 在 the luminance efficiency 為 19.8 cd/A 時. IBOLED 獲得 100 cd/m² luminance 只需要電流密度 0.5 mA/cm²、驅動電壓 5V。元件的外部量子效率可以高達 6% 且最高 luminance efficiency 為 23.7 cd/A。

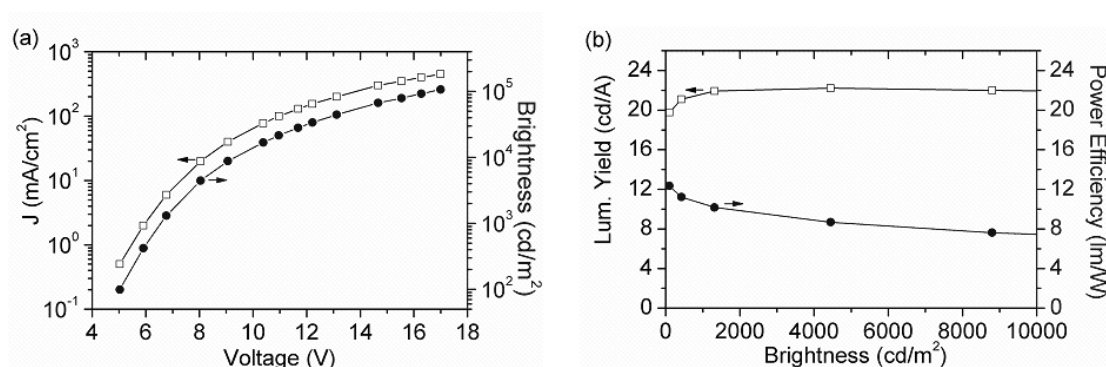


圖 4-20：IBOLED 發光層使用 C-545T: Alq₃ 的綠光元件 (a) Current density-voltage-luminance (b) Power efficiency vs. luminance vs. luminance efficiency

我們測量了不同視角時的 electroluminescence 圖譜 (圖 4-21)，並沒有發現任何顏色隨視角改變而改變，這也意味著 IBOLED 的高效率並非是 microcavity 而形成[38]。

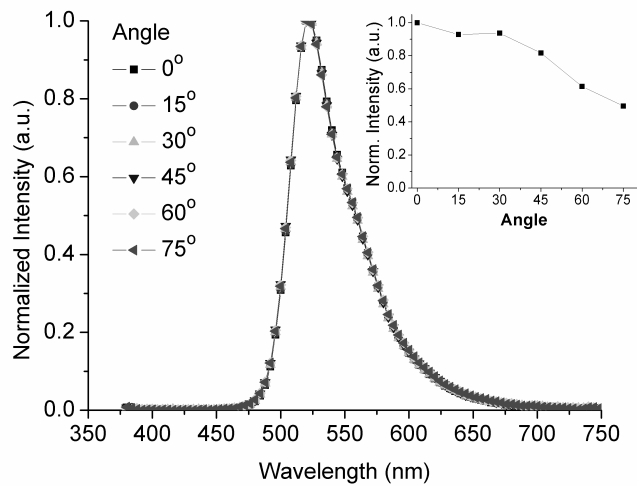


圖 4-21：IBOLED從視角0°到75° 的EL 光譜.

為了測量元件的穩定性，我們將作好的元件放入充滿氮氣的手套箱中，並分別施以一固定電流密度 15 mA/cm² (3300 cd/m²)和 33 mA/cm² (7200 cd/m²)，圖 4-22 表示 IBOLED 的元件操作穩定性，而元件之 lifetime 可由下式推得：

$$L_0^n \times t_{1/2} = \text{constant}$$

其中， L_0 為 luminance; $t_{1/2}$ 為半衰期； n 為 acceleration exponent [39]. 在 IBOLED 中的加速因子 $n = 1.47$ 。因此，C-545T: Alq₃ 的 IBOLED 率光元件可以推得在初始亮度 100 cd/m² 其壽命可以高達 104,000 hours。而在固定 15 mA/cm² 驅動時，電壓上升的幅度只有 0.97 V 在經過 600 hours.

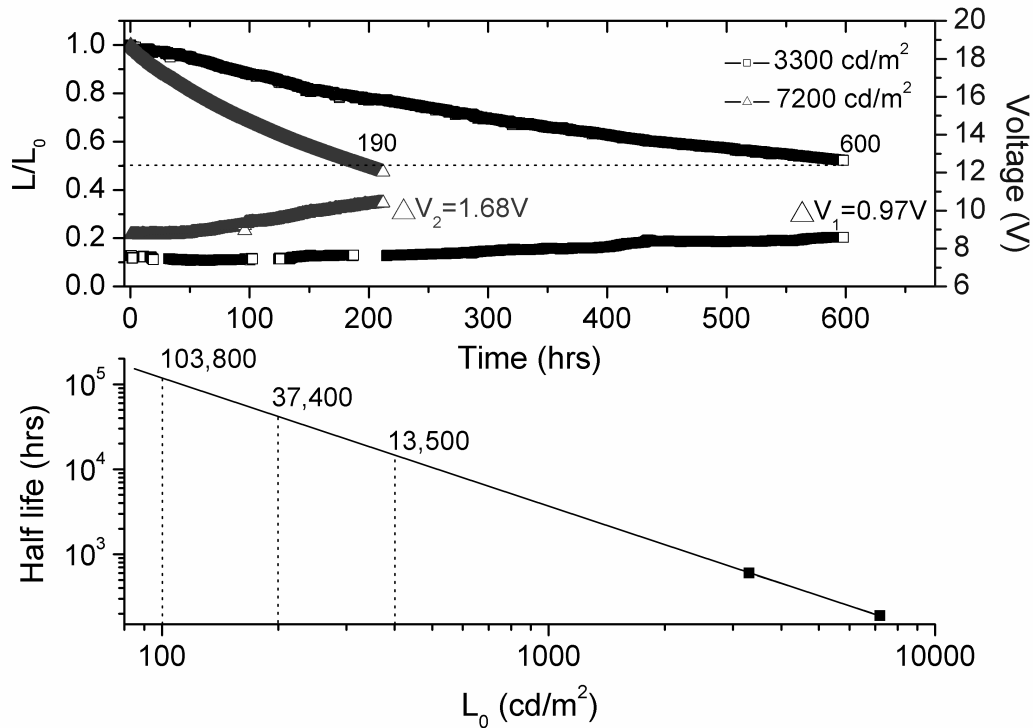
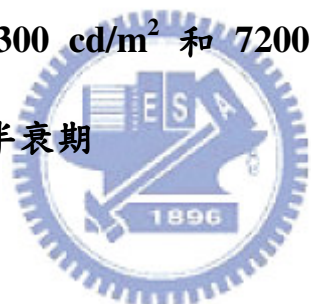


圖 4-22 (a) 初始亮度為 3300 cd/m^2 和 7200 cd/m^2 下所做的亮度衰減測量，(b) 以 $n=1.47$ 去估計半衰期



4-4 藍光元件

為了發展高效率、色純、壽命穩定的藍光元件，越來越多人投入方面的研究與探討。最近，本實驗室成功的發展出anthracene-base藍光host材料 [40]，2-methyl-9, 10-di(2-naphthyl)anthracene (MADN)，由於具有大的energy bandgap約為3.0 eV，並且其在熱蒸鍍時薄膜穩定，所以當他摻雜以 di(styryl)amine-based的藍光摻雜物，*p*-bis(*p*-*N,N*-diphenyl-aminostyryl) benzene (DSA-Ph)，其傳統有機發光二極體藍光元件效率可以到達9.7 cd/A 在電流密度 20 mA/cm^2 ， $\text{CIE}_{x,y}$ (0.16, 0.32)且在初始亮度 100 cd/m^2 下其操作

時數可以長達 46,000小時。因此，我們只改變IBOLED綠光結構由綠光發光層換為使用DSA-Ph : MADN的藍光發光材料，其電子電洞注入層依然分別為Mg/Cs₂O: Bphen and WO₃/Al。令人驚訝的，在IBOLED中，其效率可以到達12.3 cd/A在電流密度20 mA/cm²的驅動下，其CIE_{x,y} (0.16,0.31)。由此結果，傳統OLED和IBOLED的CIE值幾乎是相同的，可是在相同電流密度下，IBOLED的效率卻是傳統OLED的 1.3 倍之多。造成如此高效率的原因，我們歸咎於電子電洞的平衡，於是我們製作了 4 個carrier-only元件去比較：(1) ITO/O₂, CF_x/NPB (60 nm)/Al, (2) ITO/Alq₃ (75 nm)/Al, (3) ITO/Mg (3nm)/Cs₂O: Bphen (11 nm)/Alq₃ (60 nm)/Al and (4) ITO/ NPB (60 nm)/WO₃ (5 nm)/Al 其J-V關係圖則於圖 4-23。從圖 4-23，IBOLED的electron-only和hole-only元件位於傳統OLED之electron-only和hole-only元件的中間，由此結果，我們可以推斷，IBOLED的電子電洞比傳統OLED比例更佳的平衡，與因此造成在IBOLED擁有比傳統OLED有著更高的效率。

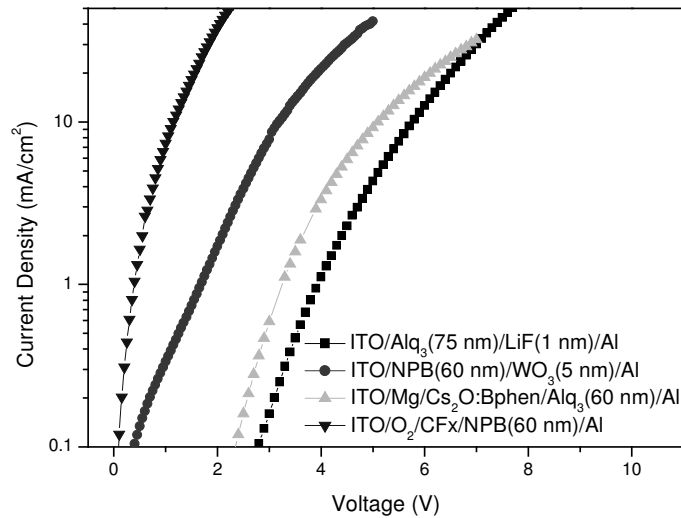


圖 4-23：IBOLED 和傳統 OLED 之 carrier-only 的 J-V 圖

伍、結論

為了降低電子由高功函數氧化銦錫 (ITO) 注入有機材料電子傳輸層的位障 (energy barrier) 並達到高效率元件，我們做了不同材料的探討並企圖去發覺其內在的機制。最後，我們得到用 bi-layer, Mg/Cs₂O: Bphen 可以有有效的增進電子的注入，並藉由插入 EIL 和 HIL 可以有有效的改善電子電洞平衡，因此在 IBOLED 可以得到比傳統 OLED 更高的效率。在藍光方面，IBOLED 的效率在相同電流密度下為傳統 OLED 的 1.3 倍之多，而綠光元件，用 C-545T 摻雜發光層的 IBOLED 其效率比傳統 OLED 的效率更是高達 2 倍之多。此外，當碳酸銫摻雜至 Bphen 時，碳酸銫的摻雜不僅會增加 Bphen 的載子濃度也會在原有的能隙間產生缺陷能階，進而產生額外的能

階使電子能更容易由電極注入至有機材料的 LUMO，所以我們不僅發現碳酸鈰摻雜能有效降低電子注入的能障，並且也能改善 Bphen 有機材料的薄膜特性，由於 Bphen 的分子量小且呈平面結構，其玻璃轉換溫度(Tg)只有 60°C 很容易形成結晶態，然而 Bphen 摻雜氧化鈰之後的薄膜在加熱前後的表面形貌並沒有明顯改變，我們認為摻雜氧化鈰使得原有 Bphen 有機分子間形成空間障礙而使薄膜不容易形成結晶態，也增加了薄膜的穩定性，對於有機發光二極體元件壽命的提升有所助益。超薄膜的鎂及碳酸鈰摻雜 Bphen 這二層對電子注入的效果可疊加在一起而得到最大的元件效率，雙重電子注入層的元件結構具有最大的電子注入效率，我們認為可同時擁有界面偶極與缺陷能階的功能而降低界面能障。此外，IBOLED 元件結構可以和 n-channel a-Si TFT backplane 做整合，而製作高效率穩定的大尺寸 AMOLED 的顯示面板。

參考文獻

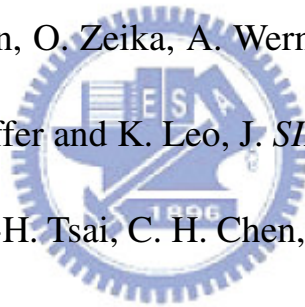
1. W. Helfrich and G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965)
2. M. Hiramoto, Y. Motohashi, N. Nagayama, H. Kumaoka, M. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L1041 (2004).
3. M. Stobel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Synt. Met.*, **19**, 111

- (2000).
4. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 152 (1997)
 5. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
 6. 陳金鑫, 黃孝文, 「有機電機發光材料與元件」, 五南圖書, Taipei, Taiwan (2005)
 7. D. R. Baigent, R. N. Marks, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2636 (1994)
 8. V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, M. R. Gokhale, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2954 (1997)
 9. David Vaufrey, Mohamed Ben Khalifa, Marie-Paule Besland, Jacques Tardy, Cosmin Sandu, Marie-Genevieve Blanchin, Jean-Alain Roger, *Mater. Sci. Eng.*, **21**, 265 (2002)
 10. T. Dobbertin, W. Kowalsky, D. Heithecker, D. Schneider, D. Metzdorf, H. Neuner, E. Becker, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 284 (2003)
 11. T. Dobbertin, O. Werner, J. Meyer, A. Kammoun, D. Schneider, T. Riedl, E. Becker, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5071 (2003)
 12. M. Pfeiffer, S. R. Forrest, X. Zhou, K. Leo, *Org. Elec.*, **4**, 21 (2003)
 13. X. Zhou, M. Pfeiffer, J. S. Huang, J. Blochwitz-Nimoth, D. S. Qin, A. Werner,

- J. Drechsel, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 922 (2002)
- 14.X. Zhou, J. Blochwitz-Nimoth, M. Pfeiffer, B. Maennig, J. Drechsel, A. Werner, K. Leo, *Synt. Met.*, **138**, 193 (2003)
- 15.T. Miyashita, S. Naka, H. Okada and H. Onnagawa, *Proc. IDW'04*, 2004, p. 1421.
- 16.T. Miyashita, S. Naka, H. Okada and H. Onnagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 3682 (2005)
- 17.C. W. Chen, C. L. Lin, and C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2469 (2004)
- 18.S. W. Park, J. M. Choi, E. Kim, S. Im, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 439 (2005)
- 19.V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, M. R. Gokhale, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2954 (1997)
- 20.F. Nu"esch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Quoc Toan Le, and Yongli Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 880 (1999)
- 21.S. Kho, S. Sohn and D. Jung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 552 (2003)
- 22.J. Liu, A. Duggal, J. J. Shiang and C. M. Heller, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 837 (2004)
- 23.C. Ganzorig, K. Suga and M. Fujihira, *Mater. Sci. Eng.*, **85**, 140 (2001)
- 24.J. H. Lee, M. H. Wu, C. C. Chao, H. L. Chen, M. K. Leung, *Chem. Phys. Lett.*, **416**, 234 (2005)

- 25.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)
- 26.T. Hasegawa, S. Miura, T. Moriyama, T. Kimura, I. Takaya, Y. Osato, and H. Mizutani, *Proceedings of the SID'04* (2004), p.154
- 27.V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1492 (1996)
- 28.E. I. Haskal, A. Curioni, P F Seidler, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1151 (1997)
- 29.G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys*, **89**, 4986 (2001)
- 30.J. Blochwitz-Nimoth, J. Brandt, M. Hofmann, J Birnstock, M. Preiffer, G. He, P. Wellhann and K. Leo, *Proceedings of the SID'04* (2004), p.1000
- 31.C. W. Chu, C. W. Chen, S.-H. Li, E. H.-E. Wu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 253503 (2005).
- 32.T. Miyashita, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, *Proceedings of the IDW'04* (2004), p.1421
- 33.J. Li, M. Yahiro, K. Ishida, H. Yamada, K. Matsushige, *Synt. Met.*, **151**, 141 (2005)
- 34.C. C. Chang, M. T. Hsieh, J. F. Chen, S. W. Hwang, J. W. Ma and C. H. Chen, *Proceedings of the SID'06* (2006), p.1106

- 35.G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer and K. Leo, *J. Appl. Phys. Lett.*, **95**, 5773 (2004)
- 36.T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, and M. Tsuchida, *IEEE*, **44** (1245), 1997
- 37.Brian W. D'Andrade, S. R. Forrest, and A. B. Chwang, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3858 (2003)
- 38.X. Zhu, J. Sun, H. Peng, M. Wong and H.-S. Kwok, *SID'05 Digest Paper*, p.793 (2005)
- 39.P. Wellmann, M. Hofmann, O. Zeika, A. Werner, J. Birnstock, R. Meerheim, G. He, K. Walzer, M. Pfeiffer and K. Leo, *J. SID'05 Digest Paper*, 393 (2005)
- 40.M.-T. Lee, C.-H. Liao, C.-H. Tsai, C. H. Chen, *Adv. Mater.*, **17**, 2493 (2005)



Biography

Szu-Yi Chen was born in Taiwan in 1982. He received a B.S. degree in Physics from National Normal Kaoshiung University (NKNU), Kaoshiung, Taiwan in 2004. He is currently working toward the M.S degree from National Chiao Tung University (NCTU), Taiwan, R.O.C. , under the guidance of Prof. C. H. Chen.

His research interests are device engineering of highly efficient inverted OLED devices.

