

第一章 緒論

1-1.前言

我們最早能看到的動態影像是紀錄片型態的電影，之後陰極射線管（CRT，Cathode Ray Tube）的發明產生了新商品——電視機，並成為必備的家用產品；但隨著科技的進步發展，陰極射線管又拓展成電腦產業中的螢幕。但是因為陰極射線管擁有內部電子槍結構而使顯示器體積龐大並非常佔空間，不利於薄型化、輕量化，而且陰極射線管所製成的顯示器都有輻射線問題，會造成健康的傷害。而進幾十年來，隨著消費電子產品的普及化，輕薄短小可隨身攜帶之顯示器的需求更是強烈。

平面顯示器(Flat Panel Displays)近年來已受到很大的重視，其中包含了液晶顯示器（LCD，Liquid Crystal Display）、場發射顯示器（FED，Field Emission Display）、真空螢光顯示器（VFD，Vacuum Fluorescent Display）、有機電激發光顯示器（OELD 或 OLED，Organic Electroluminescence Display）和電漿顯示器（PDP，Plasma Display Panel）等。

而FPD中的有機電激發光顯示器近來已成為國內外非常熱門的新興平面顯示器產業，主要是因為其擁有：低能量損耗、自發光、廣視角、反應時間快（ $\sim 1\mu\text{s}$ ）、高亮度、高對比度、可全彩化、可製作大尺寸與可撓式面版，而且製程簡單、可節省製造成本[1]。

1-2.有機發光二極體的發展

1960 年由 Dresner[2]和 Helfrich[3]等研究小組首先發表了利用 $50\mu\text{m}$ 至 1mm 厚度之大單晶有機固體之蒽（Anthracene）為材料的電激發光元件，但是由於它需要高達大於一百伏特的電壓才能驅動載子（carrier）如電子與電洞注入晶體內，因而不太實用。

1987 年由 Dr. Tang 的研究小組[4]，成功的製造出高效率的有機發光二極體，此一實用性的有機發光二極體（OLEDs，Organic light-emitting diodes）是藉由真空蒸鍍的方式，以製作電子和電洞傳輸層以及金屬電極層，此有機發光二極體的

材料為小分子有機化合物，例如：電子傳輸層為 Alq_3 (Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum)(如圖 1-1)、電洞傳輸層為 aromatic diamine (如圖 1-2) 等。此異質構造使元件的操作電壓小於十伏特並具有每平方公尺數百燭光 (Cd/m^2) 之亮度，同時其發光效率為 $1.5\text{lm}/\text{W}$ 。

1990 年英國劍橋大學則發表了高分子有機發光二極體 (PLEDs, Polymer light-emitting diodes)，其發光材料為 PPV(p-phenylene vinylene) (如圖 1-3) [5]，雖然其發光效率不高，但帶動起 PLED 研究風潮。

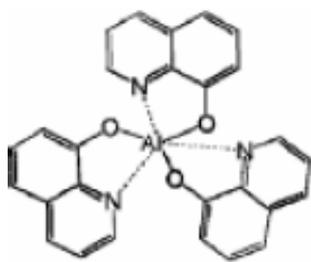


圖 1-1 電子傳輸層 Alq_3

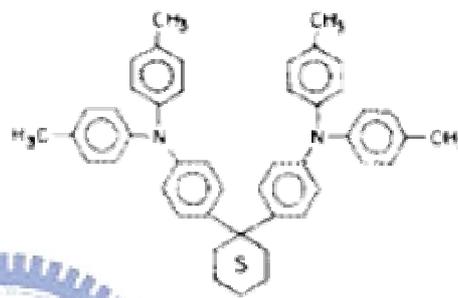


圖 1-2 電洞傳輸層 diamine

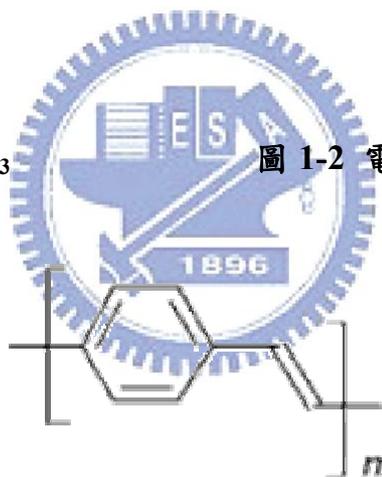


圖 1-3 高分子發光材料 PPV

1-3.有機發光二極體發光原理及結構

有機分子在照光後會將在最高佔有軌域 (HOMO, Highest Occupied molecular orbital, 類似半導體中的共價帶) 的電子激發到最低未佔有軌域 (LUMO, Lowest unoccupied molecular orbital, 類似半導體中的傳導帶)，形成激子 (Exciton)，當電子從 LUMO 回到 HOMO 以光的形式釋出能量，即為光致發光 (PL, Photoluminescence)，如圖 1-4。

有機電激發光元件如圖 1-5，其有機電激發光的原理為從陰極注入電子，從

陽極（通常為 ITO 玻璃，即 Indium-tin-oxide）注入電洞（如圖 1-6），接著因外加電場所產生的電位差而促使這些電子和電洞在薄膜層中移動並相遇產生再結合（Recombination）現象，此一再結合形成一激子（Exciton），而激子處於高能量且非常不穩定的激發狀態（激態），當能量以光的形式釋出後則將回復到低能量穩定的基態，而產生所謂的注入型電激發光，因此電激發光是一種電流驅動的現象。

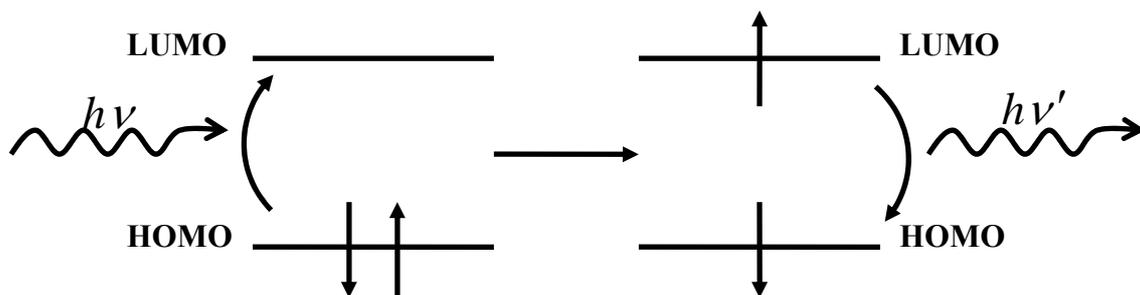


圖 1-4 光激發示意圖

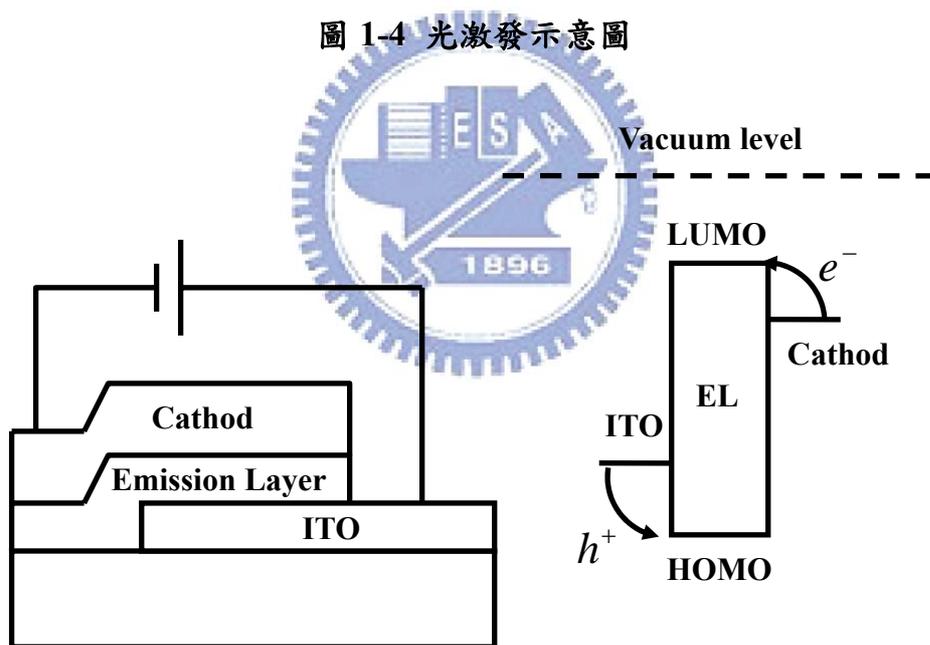


圖 1-5 有機發光二極體元件圖

圖 1-6 電荷注入有機層示意圖

1-4. 有機二極體發光的發光效率

當化學分子受到外來能量激發後，其電子組態的變化將由基態（ground state）

提升為激態 (excited ground)，此時激發態的電子自旋 (electron spin) 和基態的電子自旋是成對的話，稱為單重態 (singlet)，如圖 1-7 所示，從單重態的狀況下發出的光為螢光 (fluorescence)；其次若兩個電子自旋不成對為平行的話，此時狀態稱為三重態 (triplet)，如圖 1-8 所示。

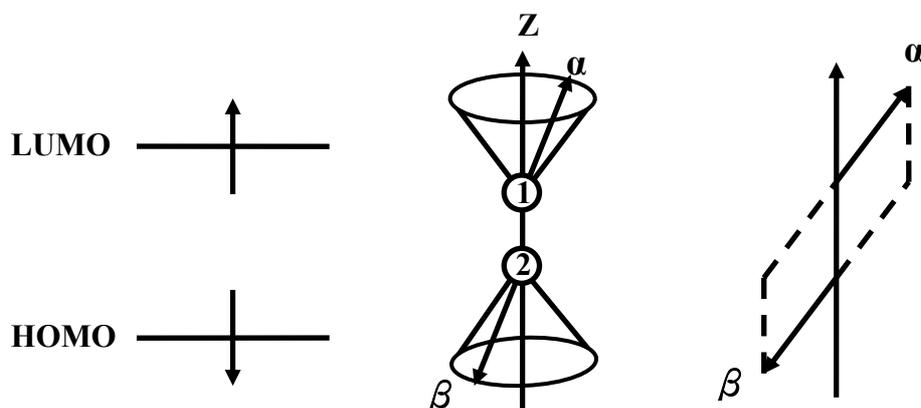


圖 1-7 單重態示意圖

在一般的情況下，三重態的能量比單重態小，但在激發分子時要使電子直接到三重態之跳躍可能性不大，不過單重態情況下受激發的電子可藉由內部系統交叉效應 (ISC, intersystem crossing) 轉變成三重態，而三重態在去活化 (deactivation) 過程產生時可以發光，所發出的光稱為磷光 (phosphorescence)，但一般在室溫下，磷光效率不高，因此並不容易被觀察到。

以電激發光的發光過程而言，注入的電子與電洞只有部分可以再結合，而再結合的電子電洞對中只有部分能變成激子，同時並非所有激子都可以以光的形式放出，會有部分以熱的形式或是其他各式各樣的方法釋出；此外，在一般螢光元件中只有單重態激子可以有效的被應用在發光，最後，激子在元件中因受全反射因素的限制，也並不是全部的光都可被耦合至元件外，所以簡單來講，有機二極體的發光效率可由公式 1-1 表示：

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \eta_p = \gamma \eta_r \phi_f \eta_p \quad (1-1) [1]$$

其中， η_{ext} 為外部量子效應 (external quantum efficiency)

η_{int} 為內部量子效應 (internal quantum efficiency)

η_p 為光耦合效率 (light out-coupling efficiency)

γ 載子平衡因子 (charge carrier balance factor, e/h)

η_r 激子產生效率 (luminance efficiency of the excitons)

ϕ_f 發光內部量子效應 (internal quantum efficiency of luminescence)

以下將分別獨立討論這些因素。

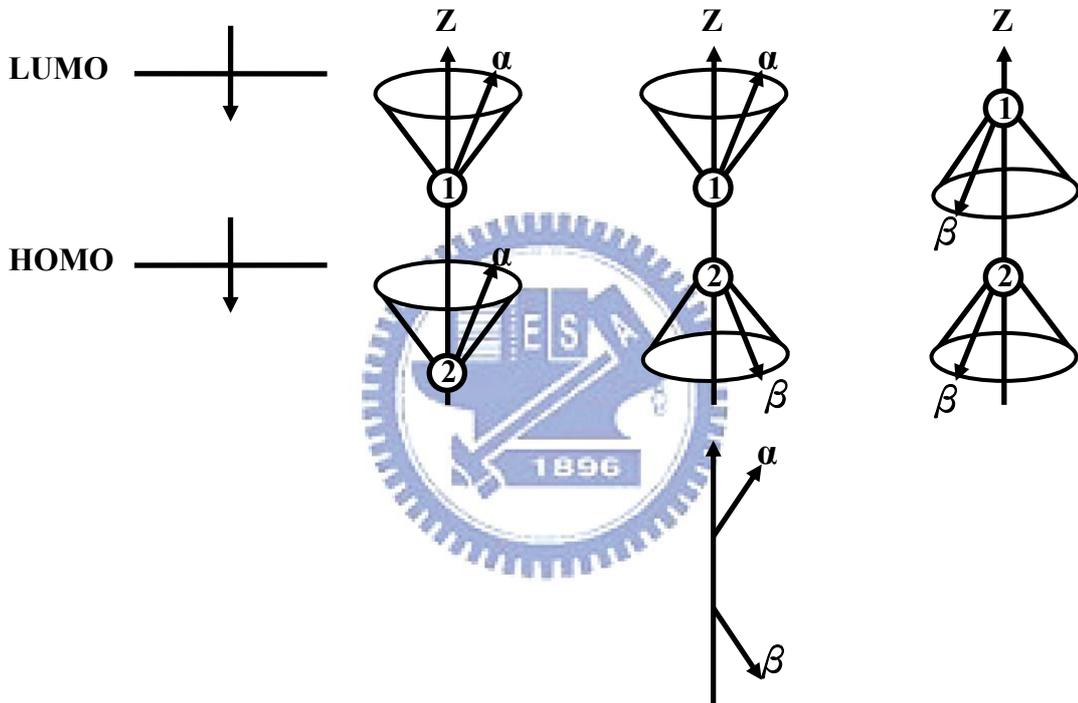


圖 1-8 三重態示意圖

1-4-1. 電荷平衡因子 γ

γ 為電子與電洞的注入平衡因子，當電子與電洞分別從陰極和陽極注入時，在電路中流動的電子和電洞會形成所謂的電子電洞對，進而產生再結合現象，但並不一定所有的電荷都會產生再結合現象，最後過剩的電子與電洞分別跑到陽極和陰極，而被電極中和掉，此時 γ 便會小於 1。

早期單層的 OLEDs 要注入相同量的電子、電洞是一件困難的事情，因為電

子、電洞在同一種材料中的傳輸速率是不同的，因此早期的電荷平衡因子都會小於 1。所以之後便演變成多層結構的 OLEDs，為了使電子電洞傳輸速率一樣，而使用了電子傳輸層和電洞傳輸層，更進一步有電子電洞阻障層，把電子、電洞困在發光層內，以期望電子、電洞能在發光層附近再結合，使電荷平衡因子趨近於 1。

最後用圖 1-9 來簡單說明電荷平衡因子，在陽極與陰極之間的薄膜層加上一電場，在不考慮載子注入的影響下，外部電路可以觀測到的總電流為 J ，而 J 會等於由陽極注入的電洞流 J_h 加上在薄膜層內未再結合的並流到陽極的電子流 J_e' ；或者等於由陰極注入的電子流 J_e 加上在薄膜內未再結合的並流至陰極電洞流 J_h' （式 1-2）。另外在薄膜層內再結合所消失的電流 J_r 會等於 $J_e - J_e'$ 或 $J_h - J_h'$ （式 1-3），由前文到此可以用式 1-4 來定義電荷平衡因子 γ 。

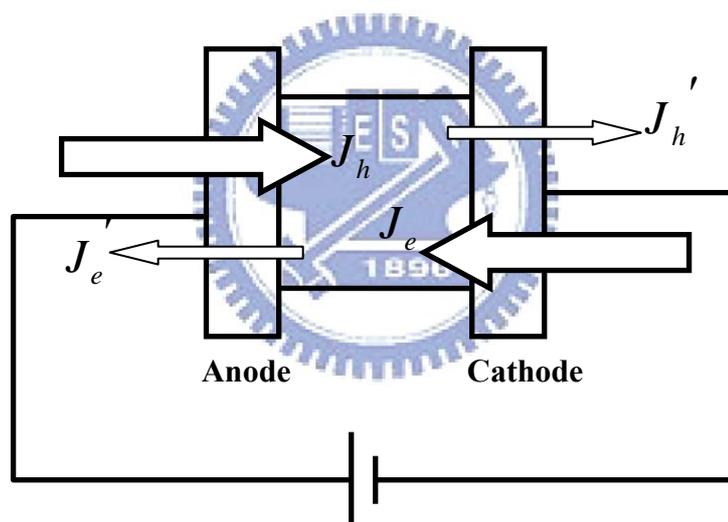


圖 1-9 載子平衡因子示意圖

$$J = J_e + J_h' = J_h + J_e' \quad (1-2)$$

$$J_r = J_h - J_h' = J_e - J_e' \quad (1-3)$$

$$\gamma = J_r / J \quad (1-4)$$

其中 J_e 、 J_e' 分別代表進出有機層的電子流密度

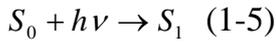
J_h 、 J_h' 分別代表進出有機層的電洞流密度

J 為電路電流 (circuit current)

J_r 為被利用來作再結合的電流密度 (current used for charge recombination)

1-4-2. 激子產生效率 η_r

當有機分子受到激發而產生電子與電洞對時，有單重態激發分子與三重態激發分子，其簡單化學表示式為：



其中 S_0 為基態能階

S_1 為單重態能階

T_1 為三重態能階

但在室溫下，只有單重態激發分子會發光，三重態的並不發光，如圖 1-10 所示，且由前文可以知道單重態和三重態的比例為 1 比 3 (圖 1-7 與圖 1-8)，所以激子產生效率理論上最大值為 25%，但如果再將單重態激子會經過三重態—三重態消滅過程 (Triple-Triple annihilation) 產生單重態激子的情況列入考慮的話，可以達到 40% [6]。

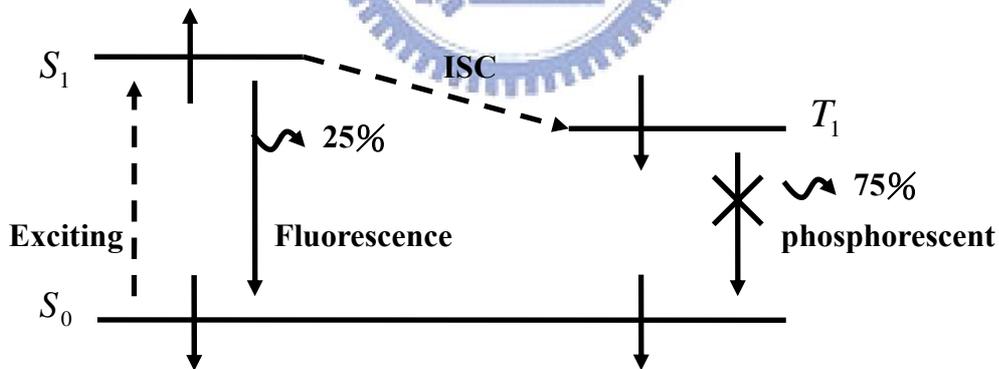


圖 1-10 激子產生效率示意圖

但在高分子螢光材料中，往往會發現單重態跟三重態的比例和小分子的單重態與三重態的比例不同，都比 25% 高的多，並且會因為高分子結構的不同，單重態的比例會在 35~63% 之間 [7,8]。

不過就現今 OLEDs 發展來說，可以藉由重金屬效應把主體單重態的激子轉成客體三重態，這些磷光分子，在室溫下可高效率地發出磷光，而其磷光效率可

高達接近 100%[9]。

1-4-3.發光內部量子效應 ϕ_f

當有機分子受激發後，要產生再結合的電子電洞對中僅有部分會產生發光性激發態分子(單重態分子)，部分因為內部系統交叉轉換成不發光的三重態分子，而另一部份可能轉變成熱的形式或其他形式放出，如圖 1-11。因此發光內部量子效應可以利用式 1-7 來表示。因為製作元件之後所新產生的非放光性過程會變得相當複雜，所以不只能考慮分子的量子效應。一般認為非放光性過程包括激子直接移動至電極而造成能量的損耗，另外可能在製作過程中所無意摻入的非發光性分子或缺陷存在，而造成能量的轉移。另外有機發光材料會因為本身環境的改變而改變其量子效應，例如當發光材料的濃度過濃時，會產生濃度淬熄效應，例如產生低發光效率的 excimer，以簡單的化學式表示 (1-8)，此時為了提高其發光效率，便會將發光材料 (Guest) 摻雜在一主體 (Host) 中，用以稀釋發光材料的濃度，來達到高的量子效率，而現今 OLEDs 發光內部量子效應亦可以達到 100%[9]。

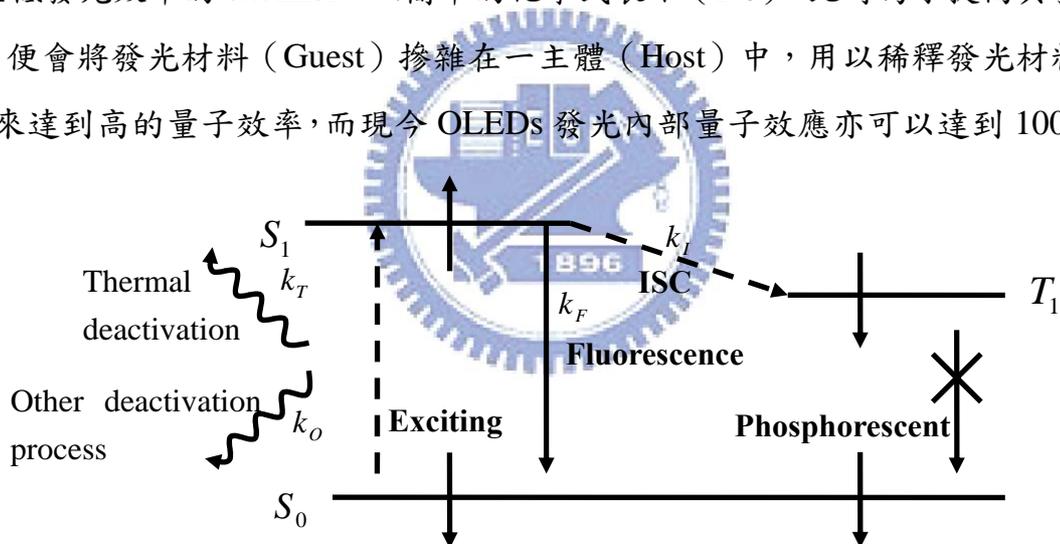


圖 1-11 發光內部量子效應示意圖

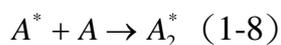
$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_r + k_O + k_I} \quad (1-7)$$

其中， k_F 為螢光發光速率常數

k_I 為內部系統交叉效應速率常數

k_O 為其他去活性化速率常數

k_T 為轉化成熱的速率常數



其中， A^* 為激發狀態的分子

A 為未激發狀態的分子

A_2^* 為激發狀態中的 Excimer

1-4-4. 光耦合效率 η_p

由前文至此可以知道內部量子效應為每一個外加電子可以在內部產生幾個光子，而最後的外部量子效應 η_{ext} 為內部光子可以被外界所接收的比例。由式 1-1 知道影響最後外部量子效應 η_{ext} 的有內部量子效應 η_{int} 與光耦合率 η_p ，內部量子效應已經在前面介紹過了。而之所以會有光耦合率的關係是因為當光從光密進入光疏時，會產生全反射，因此只有少部分的光會通過玻璃與空氣的介面。而我們可以由 Snell's law (1-9) 式計算光產生全反射時的臨界角，進而計算光耦合效率。

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r \quad (1-9)$$

而較實際的元件如圖 1-12 所示，可以分為外部模式 (external mode)、基板模式 (substrate mode) 和 ITO/有機層模式 (ITO/organic mode)，但是只有外部模式可以出光，而另兩種模式的光雖然可能會以波導的方式從側面出光，但其並不是我們所想要的出光面。

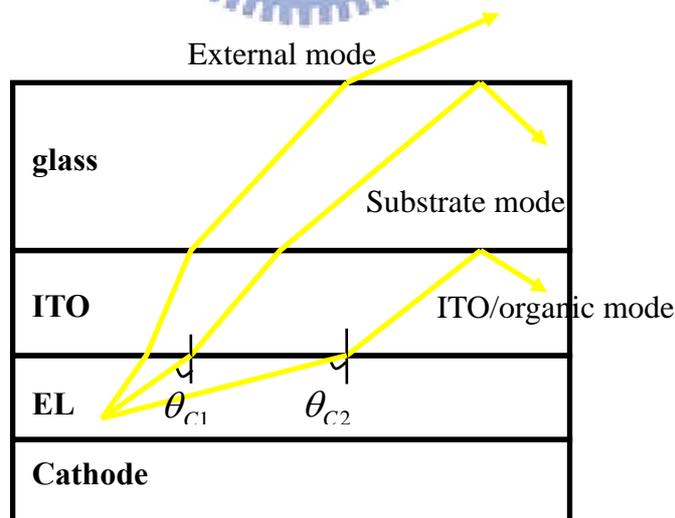


圖 1-12 光在元件內部全反射示意圖 [1]

一般有機層折射率 n 大約 1.7、ITO 約為 1.9、玻璃約為 1.5，於是在空氣與玻璃交界、玻璃與 ITO 交界皆會產生全反射，其臨界角分別為 θ_{C1} 、 θ_{C2} ，如下圖

1-12 所示。由 Snell's law (1-9) 可以算出：

$$\theta_{C1} = \theta_{air/glass} = \text{Sin}^{-1}(n_{air} / n_{organic}) = 36.03^\circ \quad (1-10)$$

$$\theta_{C2} = \theta_{glass/ITO} = \text{Sin}^{-1}(n_{glass} / n_{organic}) = 61.93^\circ \quad (1-11)$$

Greenham 等人[10]以下圖 1-13 簡單的雙層模型，利用幾何光學 (ray optical) 和 Snell's law，計算光耦合效率 η_p ：

$$\eta_p = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_c} T(\theta) I(\theta) r^2 \text{Sin}\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) r^2 \text{Sin}\theta d\theta d\phi} \quad (1-12)$$

其中， $I(\theta)$ ：Radiation of emitting dipole

$T(\theta)$ ：Energy transmission coefficients

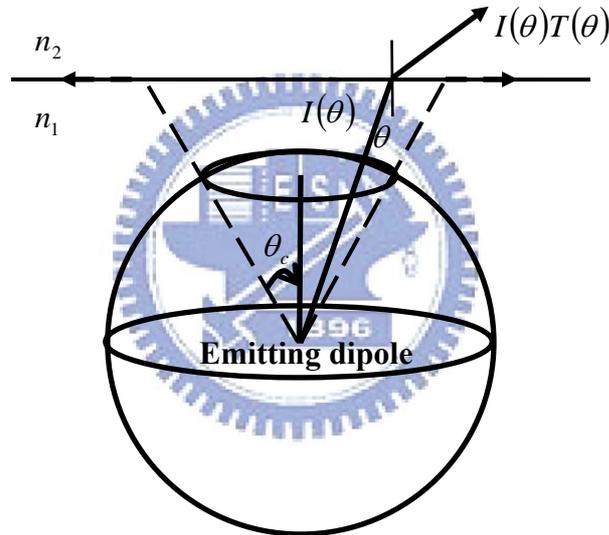


圖 1-13 雙層界質出光模型[10]

當我們假設 $T(\theta)$ 為 1，此時 $I(\theta)$ 為等向性 (isotropic) 與角度無關，所以 (1-12) 式經計算為：

$$\eta_p = 1 - \text{Cos}\theta_c = 1 - \left\{1 - (n_2 / n_1)^2\right\}^{0.5} \approx \frac{1}{2n_1^2} \quad (1-13)$$

由 (1-13) 式可以演變成下面三個式子 (1-14)、(1-15) 和 (1-16)，以計算外部模式 (external mode) η_{ext} 、基板模式 (substrate mode) η_{sub} 和 ITO/有機層模式 (ITO/organic mode) $\eta_{ITO/org}$ 。

$$\eta_{ext} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_{c1}} T(\theta) I(\theta) r^2 \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) r^2 \sin\theta d\theta d\phi} = 1 - \cos\theta_{c1} \quad (1-14)$$

$$\eta_{sub} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\theta_{c1}}^{\theta_{c2}} T(\theta) I(\theta) r^2 \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) r^2 \sin\theta d\theta d\phi} = \cos\theta_{c1} - \cos\theta_{c2} \quad (1-15)$$

$$\eta_{ITO/org} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_{\theta_{c2}}^{\frac{\pi}{2}} T(\theta) I(\theta) r^2 \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta) r^2 \sin\theta d\theta d\phi} = \cos\theta_{c2} \quad (1-16)$$

最後將折射率帶入式子 (1-14) 到 (1-16)，便可以得到各個模式所佔有的比例，其中外部模式 (external mode) η_{ext} 為 19.1%、基板模式 (substrate mode) η_{sub} 為 33.8% 和 ITO/有機層模式 (ITO/organic mode) $\eta_{ITO/org}$ 為 47.1%。

上述算法為古典光學計算，可以讓人瞭解到大部分的發光會因為光學效應 (全反射) 而無法從元件中射出，因此元件的光學設計很重要。而現今用來增加光耦合效率的方法有很多，像是加擴散層[11]、改變基板結構[12]、利用矽做成的微小球體做為散射材料[13]等等。



1-5. 研究動機

由上述所知，決定有機發光二極體效率的重要因素之一為光耦合效率 (η_p)。而增加有機發光二極體的光耦合效率的方法有許多，像是加擴散層[11]、改變基板結構[12]、利用矽做成的微小球體做為散射材料[13]或是用微透鏡陣列[14]等等，大多都是以破壞元件內的全反射，把元件的光導出來為基礎，這些方式將在下一章仔細的討論。至於本論文則是利用微小透鏡陣列來改變基板結構以破壞玻璃基板跟空氣間的全反射，輔以模擬得到最佳的透鏡大小與排列。

微透鏡陣列 (microlenses arrays) 已被廣泛地應用於各種光電元件之中，像是平面顯示器、光偵測器、太陽能電池、光纖通訊以及微光機電系統等領域等。S.R. Forrest 提出在發光二極體表面製作微小透鏡，能使發光效率提升 50% [15]；J.W. Swart 提出在光偵測器表面製作微小透鏡，能使光電流提升 11% [16]。因此，如何以經濟而有效的方法製作微小透鏡，同時能夠與光電元件相匹配，是亟需努力的

目標。

目前已經有一些技術成功的被應用於微小透鏡陣列的製作，像是噴墨列印 (ink-jet printing)[17]、光阻熱熔法[18]、熱壓模造法[19]、光罩微影法[20]以及雷射光刻 (laser direct writing)[21]。

噴墨列印法利用噴墨頭擠壓等量的液體透鏡材料於基板上，在表面張力的作用之下自動凝聚成半球狀液滴，固化後在基板的表面形成透鏡；藉由控制溶液的體積與基板的表面性質來控制透鏡的形狀，搭配噴墨列印技術與移動平台，精確控制透鏡的位置；缺點是設備昂貴，製作耗時[17]。

熱熔法則使用光阻作為透鏡材料，利用旋轉塗布來控制光阻的膜厚，以微影製程定義光阻的圖形與位置，加熱使光阻融熔成液態，在表面張力的作用下凝聚成半球狀，降回室溫後變成固體，再利用乾蝕刻將光阻的形狀轉換到基板的表面，在透鏡基底固定的情況下，光阻膜厚與透鏡形狀有一定的轉換關係；缺點是需要昂貴的微影設備，製作過程太過複雜[18]。

熱壓模造法利用微機械加工與鑽石研磨，在金屬塊材表面製作凹陷的透鏡母模，藉由射出成型或是用機械力加壓的方式，定義透鏡的形狀；缺點是母模的製作成本太高，透鏡無法微小化[19]。

光罩微影法利用灰階光罩來控制光通量的大小，以高分子作為透鏡材料，紫外光會將高分子的鍵結打斷成為小分子，小分子溶解於顯影液中而被帶走，光通量越大蝕刻深度越深；缺點是灰階光罩的製作成本昂貴，不容易取得[20]。

雷射光刻法是利用準分子雷射，直接將基板材料的鍵結打斷氣化，得到設定的透鏡形狀；缺點是準分子雷射設備昂貴，工件表面容易造成微小顆粒殘留，影響光穿透率[21]。綜合以上所述，每一種微小透鏡的製作方法都有其缺點，因此我們提出一種新的發明，利用材料本身的表面張力來製作微小透鏡，藉由微接觸印刷塗布自組裝單分子層以改變基板的表面特性[22]，定義微小透鏡的位置，達到簡單快速與節省成本的目的。

以上所述的方法都需要複雜的機器與製程，而本論文則利用本實驗室所發展出的方式製作微透鏡陣列[23]，並應用於增進 OLED 的光耦合效率。