

白光OLED之回顧與現況及其趨勢

(The Review and Present and Trends of White-Light OLED)

(南台科技大學 光電系所 謝煜弘 教授)

摘 要

白光OLED(Organic-Light-Emitting-Device,有機電致發光元件)是極富潛力的固態光源。它已被應用在全彩顏色(此意味著先要有白光色的OLED先被發明)的平面顯示器上,肇因於它具有省能、環保、輕薄及長壽命、安全等優點。OLED相關產品之元件製成技術;具有下列優越的使用特性:1).自發光。2).超薄特性。3).高亮度。4).高發光效率。5).高對比。6).微秒級反應時間。7).超廣視角。8).低功率消耗。9).可使用溫度範圍大。10).面板可曲撓性。近年來,白光OLED已被若干大廠發展出一種低污染、更省電的商品化元件。其市場應用領域,以先切入小尺寸的利基應用為主;而主動式OLED技術,則已可製作成高解析度、大尺寸、高資訊量的全彩顯示器之應用產品。未來則以可取代TN/STN-LCD及VFD等應用領域為終極為目標;包括行動電話、個人數位助理(PDA)、數位相機攜帶式遊戲機、車用顯示器、電子辭典等其他消費性電子產品。另外,在不久的將來(約8年內),全球科學家一致公開預測「2015_屆時,白光OLED勢必成為照明界主流」。

關鍵字：白光OLED、全彩平面顯示器、照明、固態光源、有機電致發光、高亮度、可曲撓性、被動式OLED技術、主動式OLED技術

一、前言

有機發光最早是在1963年由Pope教授所發現,當時他以數百伏特的偏壓施加於蔥的晶體上,觀察到發光的現象,這是最早的文獻報導。由於其過高的電壓與不佳的發光效率,在當時並未受到重視。[1]一直到1987年美國柯達公司的鄧青雲博士及Steve VanSlyke 發表以真空蒸鍍法製成多層結構的OLED元件,可使電洞與電子侷限

在電子傳輸層與電洞傳輸層之介面附近再結合，大幅提高了元件的性能。其低操作電壓與高亮度的商業應用潛力吸引了全球的目光，從此開啟OLED風起雲湧的時代。而1990年劍橋大學的J.Burroughes 及 Richard Friend 等人，成功的開發出以旋轉塗佈方式將高分子應用在OLED上(POLED)，對OLED的發展有推波助瀾之效，也使得OLED的未來發展與市場更形廣闊。[2]

我國工研院材料所於民國92年獲得能源會支持，開始研發OLED照明技術，主要是為了開發高效率，長壽命的白光OLED材料與元件技術及OLED照明應用與產品技術。[3]此一技術具有下列優越的使用特性：

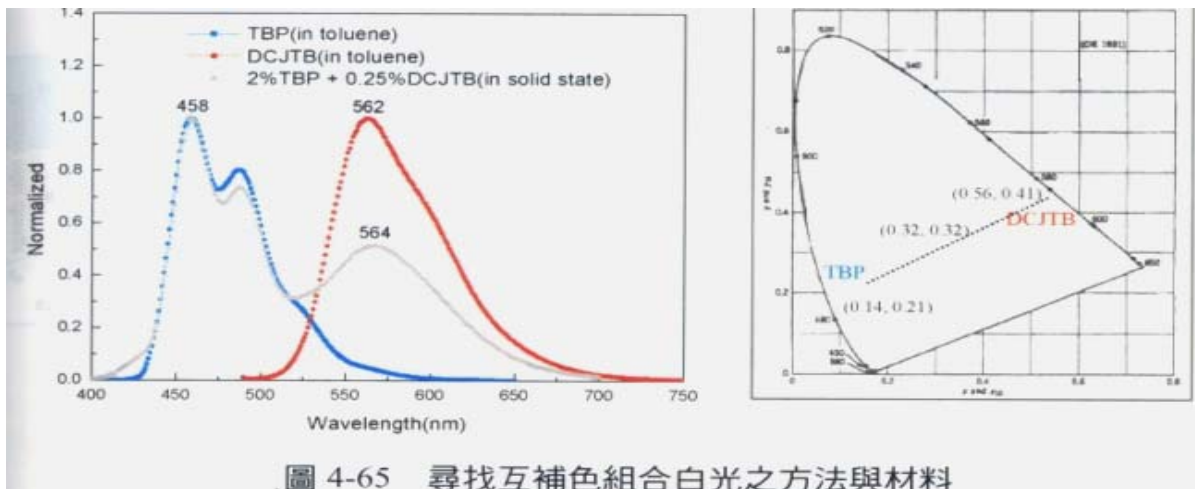
1).自發光。 2).超薄特性。 3).高亮度。 4).高發光效率。 5).高對比。 6).微秒級反應時間。 7).超廣視角。 8).低功率消耗。 9).可使用溫度範圍大。 10).可曲撓面板。隨著OLED發光效率及其性能不斷地提升，在過去十年內，已經使得很多公司認為OLED是極富潛力的固態光源，也被應用在平面顯示器上，都因於它具有省能、環保、輕薄及安全等優點。加上現代科技一日千里，勢必將照亮未來世界。[4]

二、發光原理

發光原理，係在透明陽極與金屬陰極間蒸鍍有機薄膜，注入電子與電洞，並利用其在有機薄膜間複合，將能量轉成可見光。並且可搭配不同的有機材料，發出不同顏色的光，來達成全彩顯示器的需求。同樣是利用材料的特性，將電子傳輸層(Electron Transport Layer, ETL)、電洞傳輸層(Hole Transport Layer, HTL)和發光材料層(Emitting Material Layer, EML)結合，而將電子激發的形式降回基態，將多餘的能量以光波的形式釋出，因而達到不同波長的發光元件的產生。有機發光二極體的技術依其所使用的有機薄膜材料的不同，大致可分為二類，小分子有機發光二極體被稱為SMOLED，高分子發光二極體則被稱為Polymer OLED。[4]

在早期文獻中，最早是由Kido等人以TPD為藍光發光體、Alq₃為綠光發光體、Alq₃:Nile Red為紅光發光體[5]，p-EtTAZ為電洞阻擋層來控制各顏色激發子產生的比例，實際的元件結構為[ITO/TPD(40nm)/p-EtTAZ(3nm)/Alq₃(5nm)/Alq₃:1%Nile Red(5nm)/Alq₃(40nm)/Mg:Ag(9:1)100nm，但TPD為一個不穩定的藍光發光體，因此白光元件也不夠穩定。第一個穩定的白光元件是由TDK所發表他們利用diphenylanthracene(DPA)衍生物為藍光發光體，Rb為黃光發光體，元件結構為[ITO/TPD/TPD:Rb/DPA/Alq₃/Li:Al/Al]，可以得到CIEx,y色度座標(0.32,0.35)的白光在初始亮度7500cd/m²平方下元件壽命為650小時，而且只會產生3%的色度座標偏移。此種具電子傳送性的藍光發光層和Rb摻混的電洞傳輸發光層的雙發光層白光結構，後來也被sanyo/Kodak所應用，如：天藍加黃橘光(二波段)或紅加綠加藍光(三波段)的組合，目前以二波段的組合最為成熟而且元件的製成也最為簡單，其原理由下圖來說

明，在CIE_{x,y}色度座標途中分別標示出TBP和DCJTB發光顏色的CIE_{x,y}色度座標，CIE_{x,y}=(0.14,0.21)為天藍色和CIE_{x,y}=(0.56,0.14)為橘紅色，若這兩點連線可通過白光區域[CIE_{x,y}=(0.32,0.32)]，則可預測利用此兩光色調配必可合成出二波長白光，這兩種顏色稱之為互補色(complementary color)。在下圖也顯示出TBP和DCJTB再甲苯溶液中的發光光譜，經由2%TBP和0.25%DCJTB摻雜在透明的PMMA(polymethyl methacrylate)高分子中，確實證明可以得到CIE_{x,y}=(0.32,0.32)的白光光譜。因此可以了解如果藍光變的越深藍，則只需黃橘光搭配，如果藍光越偏藍綠，則需要更紅的紅光材料才可以達到白光組合的需求，依此類推，如果兩種顏色不是互補色，不管以什麼摻混比例都無法達到CIE_{x,y}接近(0.33,0.33)的白光。[6]

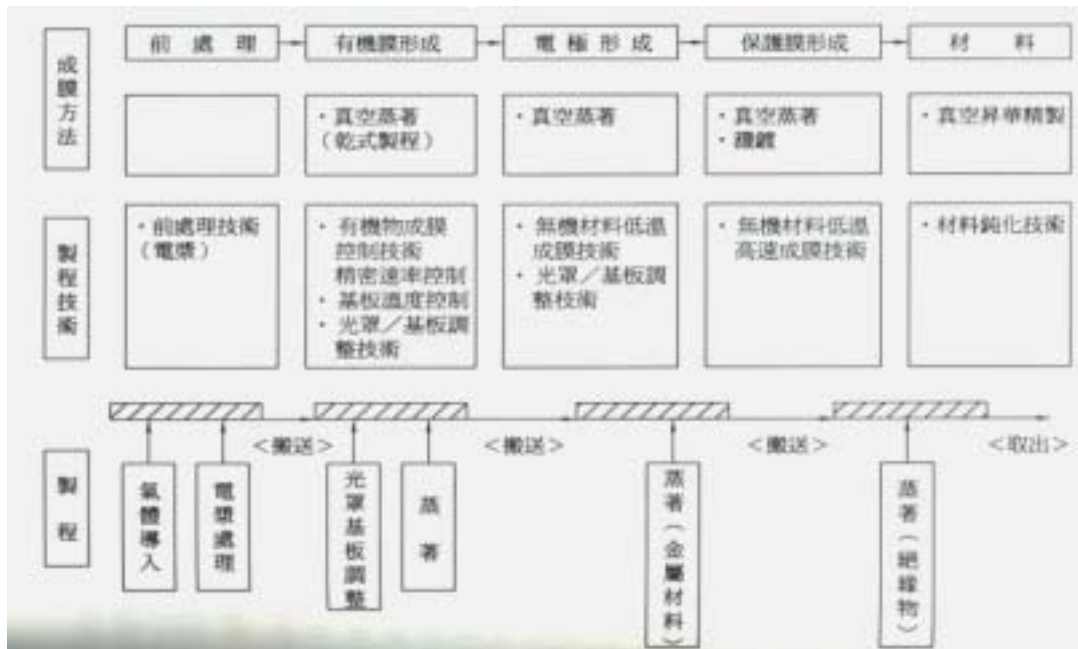


三、元件的製程與結構

1. 製程

由於現今OLED製程設備還在起步與不斷改良階段，所以並沒有一定標準的量產技術。在OLED製程上有五項薄膜沉積反應室：預處理室、銻錫氧化物鍍濺室、有機化合物沉積室、金屬蒸鍍室、純化層沉積室等等。另外，所有薄膜反應室是與封裝處理是連接在一起，以防止水氣和氧氣對有機化合物起化學反應而產生劣化作用。

有機LE元件製造之必要關鍵技術有基版前處理技術、銻錫氧化物薄膜的形成技術、有機高分子材料薄膜化技術、無機材料薄膜低溫形成技術、高解析化技術、封裝技術和材料純化技術等。圖下為低分子系有機EL元件製造過程。[7]



這些製造過程中的設備均在真空狀態的環境中製作，所以真空技術為整個有機EL元件的製造過程中最重要的一項技術。

(一) 基板前處理技術

在介面結合處，ITO薄膜的表面功函數(約4.67eV)和電洞層的表面功函數(約5.2eV)之差值即為表面電位；在製作成元件時其發光起動電壓會有數伏特的電壓值變化。又基板表面的汙染及水氣的附著等問題將使ITO薄膜的表面功函數產生約0.5eV~1.0eV的變化。進行ITO薄膜的表面電位和電洞層表面電位之整合ITO薄膜的表面功函數處理即是所謂基板前處理技術。目前基板前處理法有：

1. 使用平行平行板型Glow放電ITO表面氧化法。
2. 真空紫外光照射衍生臭氧而利用臭氧的ITO表面氧化法
3. 利用電將產生氧活性基的ITO表面氧化法等三種類型

而，所用的處理方法將視為將基版的狀態而定；無論使用何種方法，ITO薄膜表面上附著之氧、水氣和有機物應盡最大限度予以清除，已使表面氧化而獲得適當的功函數。[7][9]

(二) 有機高分子材料薄膜化技術

有機薄膜形成法是使用所謂的真空蒸著法，有機薄膜形成室有材料蒸發源、膜厚感測基板控制、金屬擋版光罩控制機構等組成。所使用的有機材料比無機材料有高的蒸氣壓，蒸氣溫度由100c~500c之廣範圍。

在生產設備裝置中未避免電洞傳輸層的和發光層/電子傳輸層的形成過程產生交互污染效應，而將反應室予以分隔成個別式的。特別是摻雜材料的交互汙染是必須要注意的，這是三色發光之全彩元件生產時，各色反應室之裝置組成的基本要項。在三色發光元件中為獲得高色解析度線條圖案而必需使用高解析的金屬擋版光罩、光罩精密位置之對位的方法、光罩上附著膜之去除方法、光罩的熱膨脹性、光罩/

基板間加工精密度也是重要的考量因素。[7][9]

(三) 無機材料(電擊和保護膜)薄膜低溫形成技術

電極形成室是由金屬蒸發源、厚膜感測器和基板金屬擋版光罩等所構成。電極膜是成行於有機薄膜之後，而金屬膜的形成則是在低溫電漿狀態下進行，以避免產生損傷現象；又因其金屬材料是使用所謂低值功函數的活性金屬，成膜時極力排除殘留不純物之高真空排氣系統的超高真空化是很重要的。電極用之金屬材料一般有：Mg, Ag, MgAg-Al, LiAl和LiF-Al等。Mg和Ag是共蒸著而成膜，至於其他材料則是以層狀形成。在生產裝置中使用Li和LiF時，對大面積基板之蒸發量的控制和膜厚分布的掌握是應多加留意的。電極用金屬材料一般均於450~1200°C之高溫的情況下蒸發，而於蒸發源的輻射熱作用下，有機材料形成於基板後會有不好的影響，故基板溫度之上升應抑制在80~100°C以下。在Al電極方面，因蒸發源材料是屬於高活性的材料且於高溫下其濕潤性良好，在適當條件下可得低電阻的Al電極膜。其一般值較塊材Al的電阻高出2倍。此一Al金屬材料薄膜形成之製程條件是蒸著速度為 $20 \text{ \AA}/\text{sec}$ ，成膜之壓力為 $1 * 10^{-6} \text{ Torr}$ ，Al的電阻值和蒸著速度的關係，如圖7-4所示。[7][8][9]

。

(四) 封裝

一般是以環氧樹脂為主的液態封裝材料；有熱固性（加熱硬化）和光固性（紫外線硬化）兩種。通常熱固性比光固性有較好的物性和化性（ $T_g, \text{CTE} \dots$ ），但是OLED可以耐的溫度不高，所以熱固性的封裝材料也只能加熱到70 左右。為了節省製程時間，目前傾向於使用光固性的材料。其封裝材料所需之性質如下：

1. 黏著性要好，通常是玻璃和玻璃介面，也有可能是玻璃和PCB介面。
2. 透氧性，透水性要低。
3. 熱膨脹係數要小。（不易受熱變形）
4. 熱玻璃轉移溫度高。（耐高溫）[10]

2. 結構

OLED的基本結構，正極為一層薄而透明具導電性質的銦錫氧化物（ITO），陰極為金屬組合物，將有機材料層包夾其中包括電洞傳輸層（HTL）、發光層（EL）與電子傳輸層（ETL）。當通入適當的電流(I)，注入正極的電洞與陰極來的電荷在發光層結合時，釋放的能量激發有機材料產生光線，而不同的有機材料會發出不同顏色的光。若以材料的組成分子大小來看，可分為小分子(OLED)及高分子(PLED) 二種；依驅動方式，OLED可概分為主動矩陣式OLED（Active Matrix OLED；AMOLED）與被動矩陣式OLED（Passive Matrix OLED；PMOLED）。[10][11] [7]

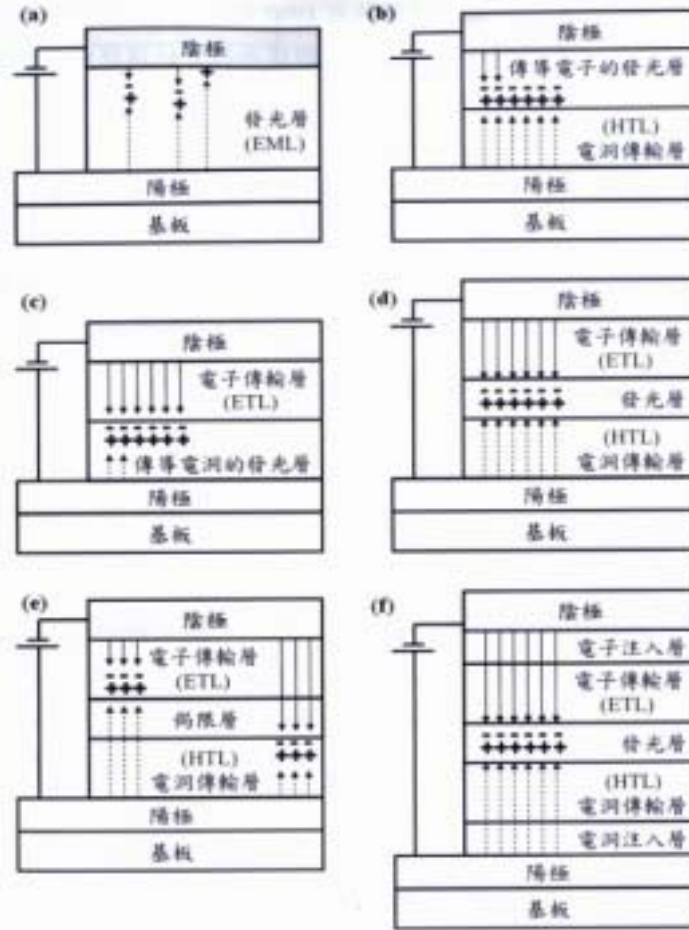


圖 2-14 各種 OLED 元件結構

陰陽兩極的材料是重要的一環。陰極的金屬必需具備低功函數(work function)的特性，才能有效的將電子注入有機層內。鎂 (Mg) 的功函數夠低 (3.5eV)，也相當穩定，十分符合元件的要求。而當鎂銀 (Ag) 以十比一的比例形成合金後，少量的銀可以提供成長區(nucleating site)給鎂，使得鎂可以順利的在有機層上成膜。這樣的合金與比例便成為後續研究的範本。另外，鋰 (Li) 金屬 (1.4eV) 的化合物如LiF、Li₂O等，與鋁 (Al) 金屬 (3.4eV) 的化合物，也是另一種普遍使用在陰極上的材料。而在陽極材料上的選擇，則必需是一種高功函數又可透光的材質；符合這種條件的材料，選擇性並不多。ITO (indium tin oxide) 這樣的金屬氧化物，不但具有4.5eV—5.3eV的高功函數，且性質穩定又透光，便成了最佳的選擇。延用至今，這兩者仍是目前OLED元件中最常被使用的陰陽極材料。[11]

表一、OLED及LED之特性比較

	LED	OLED
光效率	15 lm/W	16-8 lm/W

撓曲性	普通	良好
反應速度	奈秒級(約在 10^{-9} 秒)	微秒計 ($\sim 1\mu\text{s}$)
視角問題	有(160度)	無(170度)
顏色純度	75%	90%
功率消耗	15~40W	<10W
壽命	十萬小時以上	目前依顏色不同，有1000小時至10000小時之別。
對比度	有漏光問題	高，暗時可達全暗
色域	普通	較廣
色偏問題	有	無
電壓特性	良好(2.3~3.4V)	良好(3~9V DC)
發光亮度	普通 200cd/m^2	良好 (100 – 4000 cd/m)
元件重量	普通	良好
元件厚度	普通	良好(2 mm)
生產性	普通	普通
成本價格	普通	普通
使用溫度範圍	-40 ~75	-30 ~80

四、OLED國內外發展情況

目前，發展OLED的廠商仍以小分子的發展為主，並以Kodak為主要的技術來源。目前，各家廠商皆已逐步邁向量產之路。應用產品亦朝向高解析度、低耗電之全彩化小尺寸OLED為主，如Camcorders、DSC、Smart Phone等；而在高分子的市場，CDT為主要的技術來源，CDT透過與Seiko-Epson的合作，一方面可獲得主動驅動技術，另一方面亦可以ink-jet printing技術逐步克服全彩化議題。[9][10]以市場應用領域而言，基於大尺寸基板良率掌握不易，且發光材料衰退現象限制了產品壽命，目前大部份投入者皆視中小型應用為OLED推出市場的首要戰場，尤其以柯達陣營的小分子OLED為主。而產品發展的方向亦以主動驅動的全彩產品為主。相較於全彩動態影像手機螢幕發展的限制，PDA與掌上型電玩在彩色化面板將蔚然成風，且產品亦訴求輕薄短小，耗電量要求又不若手機嚴苛，如是，將會使OLED有機會“大盛特盛”。[9][10][12]。

表二、主要OLED廠商佈局概況

Tohoku Pioneer	Yes	N/A	Tokki	Kodak	車用音響手機面板
Sanyo(SK Display)	Yes	Sanyo	ULVAC	Kodak	手機面板、PDA等小尺寸應用
Samsung NEC Mobile Display	Yes	NEC、SEC	Anelva	Kodak	手機面板、PDA等小尺寸應用
TDK	Yes	N/A	N/A	Kodak	汽車音響
Ritek	Mono Color	N/A	N/A	Kodak	手機面板等小尺寸應用
Seiko-Epson	Yes	Seiko-Epson	N/A	CDT	中大型尺寸應用
Sony	Yes	ST LCD	N/A	Idemitsu	中大型應用

台灣廠商的機會與挑戰

OLED產業對台灣廠商的吸引力亦不外乎前述技術複雜度較低、產品特性佳、與具有低成本潛力等特性。然在廠商一片樂觀的投產風潮下，不可忽略整體產業價值鏈的完整性亦為影響OLED是否能欣欣向榮的因素之一。儘管台灣向來為世界級資訊產品大廠的重要合作夥伴，具有完整的下游產品線，然而上游材料、設備投入與關鍵零組件的自主性與穩定來源，卻為廠商將來拓展市場的佈局埋下未知數。故廠商在發展新興顯示技術OLED時，仍舊須回歸基本面，就研發、技術、市場與成本作全面性的考量，思考是否宜待日本廠商技術發展較成熟時取得技轉，以規模經濟的方式經營，亦或該早期投入資源以掌握創新研發與市場的先佔優勢。[4][10]

五、OLED 未來發展趨勢

1. 國內廠商，目前已有許多家進入量產，由於OLED 目前並無標準製程，國內廠商除了要克服製程技術外，如何取得設備商的合作、儘速共同開發是致勝的關鍵。在市場胃納有限的情況下，對越早能開發量產技術者 將越為有利。
2. 主動式面板結合低溫多晶矽技術(LPTS)，有利於大尺寸的發展，因為比被動式OLED更被業界看好。國內業者若欲在OLED產業深耕，主動式面板為不可忽視的發展方向。雖然目前市場仍以被動式OLED為主，但由於日本廠商在LPTS 的技術

已趨成熟，主動式OLED技術將逐漸成熟，冀望未來國內廠商快點成長，以提早因應此一趨勢。

3. 隨著科技迅速發展，輕、薄、高畫質的平面顯示器將成為顯示器的主流。目前顯示器仍以技術最成熟的液晶顯示器為主，但由於有機發光二極體OLED平面顯示器具有自然光、廣視角、製程簡易及對溫度較穩定等優點；未來OLED非常有機會成為下一代中小型顯示器的主流。[9-11]

下圖是韓國三星在2004年的IMID研討會上所做的大膽預測：有關顯示器尺寸與解析度的關係圖。其中應用項目包括中小面板的手機、PDA或筆記型電腦，大尺寸的如電視、監視器等。[2]

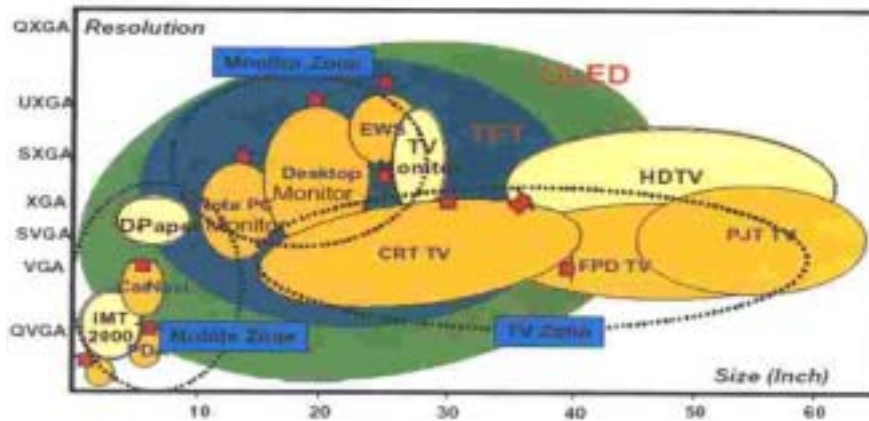


圖 1-2 各顯示技術應用的領域

資料來源：Samsung SDI, IMID2004

六、結語

現今的高科技社會裡，人們追求財富，亦追求著物質生活享受，但隨著高科技產物的出現，我們也發現污染變的更為嚴重，所以現在的發明注重的是高科技但同時污染也相對低的產品。LED的出現使得我們既享受著高物質生活，同時也不會污染地球，近年來更發展出OLED它是一種污染低、更省電的元件，然而OLED市場規模目前並不太大，但多家廠商皆看好此一市場的成長性，大部分廠商期待以製程較簡單、成本較低的被動式OLED為產品，先切入小尺寸的市場。應用領域以利用主動式OLED技術可製作高解析度、大尺寸為主的高資訊量的全彩顏色(此意味著先要有白光色的OLED先被發明)平面顯示器的之應用產品為目標，取代TN/STN-LCD及VFD等應用領域為切入點，包括行動電話、個人數位助理(PDA)、數位相機攜帶式遊戲機、車用顯示器、電子辭典等其他消費性電子產品。

以OLED自發光、重量輕、廣視角、高對比、低耗電及高應答速度等優異特性，預期當相關技術成熟之後，OLED產品將會迅速搶佔目前的平面顯示器市場，而對於可達到高資訊量、與高解析度的主動式OLED更會是下一代平面顯示器最佳的

選擇。另外；近來；白光OLED已被開始應用在照明光源上，且全球科學家一致預測，約於西元2015年時，白光OLED將會成為照明界的新主流。

七、參考文獻

- [1] M.Pope,H.Kallmann,P.Magnante,J.Chem.Phys.,2024(1963)
- [2] 陳金鑫,黃孝文,"OLED有機電激發光材料與元件",2005年9月,p6~7。
- [3] 謝煜弘,蔡晉弘,"固態冷光照明科技",南台科技大學學報,29期,2004,12月p52。
- [4] <http://tw.knowledge.yahoo.com/question/question?qid=1105052004510>
- [5] J.Kido,Science,267,1332(1995)。
- [6] 陳金鑫,黃孝文,"OLED有機電激發光材料與元件",2005年9月,p175~177。
- [7] 顧鴻壽,"光電有機電激發光顯示器",新文京開發出版有限公司,2004年2月。
- [8] 謝煜弘,"電子材料",新文京開發出版有限公司,2005年,4月,p370~376。
- [9] <http://tw.knowledge.yahoo.com/question/question?qid=1105061009347>
- [10] <http://tw.knowledge.yahoo.com/question/question?qid=1004120500328>
- [11] [http://64.233.179.104/search?q=cache:aC-WgcedDSYJ:psroc.phys.ntu.edu.tw/bimont/h/v23/307.doc+%E6%9D%B1%E5%85%83%E6%BF%80%E5%85%89%EF%BC%8C OLED&hl=zh-TW&ie=UTF-8](http://64.233.179.104/search?q=cache:aC-WgcedDSYJ:psroc.phys.ntu.edu.tw/bimont/h/v23/307.doc+%E6%9D%B1%E5%85%83%E6%BF%80%E5%85%89%EF%BC%8C+OLED&hl=zh-TW&ie=UTF-8)
- [12] "Nomura Seoul",資策會MIC整理,2002年1月。