

# 明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

## 發光薄膜與薄膜變形之探討 Investigation of Luminescence film and film deformation

計畫類別：任務型計畫 整合型計畫 個人計畫

計畫編號：MUST-97 機械-05\_

執行期間：97 年 3 月 1 日至 97 年 9 月 30 日

計畫主持人：王 明 忠

共同主持人：

計畫參與人員：曾 增 平

處理方式：公開於校網頁

執行單位：機械工程系

中 華 民 國 九 十 七 年 九 月 三 十 日

## 摘 要

在先前的計畫中，發現 OLED 薄膜在通電發光時，都會產生變形，初步發現發光性能與變形有極高的關連性，由於 OLED 薄膜變形理論仍非常不完備，很難從理論上推論 OLED 薄膜的變形行為。而薄膜變形與薄膜與基板間附著力有密切關係，薄膜異常的變形代表薄膜的附著異常，即 OLED 薄膜所承受的熱應力或彎矩應力超過薄膜基材與薄膜間之介面附著力，而造成薄膜之附著上的問題，使薄膜變形異常，致薄膜無法正常運作發光。本計畫擬在正常的工作電壓下使 OLED 薄膜正常運作，而不會損及原薄膜的構造及組織，希望透過量測其變形即可解讀其發光功能運作正常與否或耐久性。本計畫首先利用自行組立的實驗設備進行有機發光二極體顯示器(OLED)試片的實驗探討，OLED 試片在通電後，OLED 薄膜中的變形可以使用雷射量出（此方法已申請發明專利），同時使用分光光譜儀量測 OLED 試片之輝度值，大量長期進行實驗以研究 OLED 薄膜變形及輝度對時間的變化，最後並歸納出 OLED 之輝度與變形的關係，便可由薄膜變形行為來預測 OLED 發光輝度行為，並提供 OLED 發光輝度一種省時省料的新檢測方法。

關鍵詞：有機發光二極體、變形、薄膜、流明、平面顯示器

# Abstract

In previous research, the OLED film deformation was found when the OLED specimen was electrified. In the initial stage, the highly correlated relationship between the film deformation and luminescence of OLED's film was also found. It is difficult to predict the deformation behavior of OLED's film by theory due to the under-developed theory of OLED's film deformation. The OLED's film deformation has close relation with the adhesion between film and the substrate. The unusual OLED's film deformation means the unusual adhesion between film and substrate. i. e. the thermal or bending stress applied on OLED's film overriding the adhesion between film and substrate cause the film deformed unusually. At last OLED's film cannot function normally to radiate. In this project, the self-assembled experiment equipments were used to further investigate the OLED thin film, powered under normal voltage without damaging the structure of OLED's film, in order to find the luminance function of OLED's film by measuring the OLED's film deformation. Once the OLED is electrified, The OLED film deformation can be measured by using the laser equipment. At the same time, the OLED luminance can be measured by using spectroscope. Then, the relationships of the OLED deformation vs. time and the OLED luminance vs. time are investigated. Finally, the relationship between OLED deformation and OLED luminance is concluded. The result can be the base of using the OLED deformation behavior to predict the OLED luminance behavior, also provide a new method with saving time and specimens to inspect the OLED luminance.

**Keywords :** OLED, deformation, Thin Film, luminance, Flat Panel Displays

# 目 錄

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 錄.....	III
表目錄.....	IV
圖目錄.....	V
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	4
第三章 原理.....	7
3.1 OLED 製程及發光原理.....	7
3.1.1 元件基本構造.....	7
3.1.2 OLED 薄膜製程.....	7
3.1.3 發光原理.....	10
3.2 薄膜變形.....	12
3.2.1 薄膜應力.....	12
3.2.2 壓電效應.....	15
3.3 雷射位移計原理.....	16
第四章 實驗試片及裝置.....	17
4.1 實驗試片(OLED).....	17
4.2 實驗裝置.....	17
4.2.1 量測發光輝度系統.....	17
4.2.2 量測薄膜變形系統.....	18
第五章 實驗程序.....	20
5.1 短期測試實驗.....	20
5.2 長期測試實驗.....	20
第六章 結果與討論.....	22
6.1 實驗設備的選用及架設.....	22
6.1.1 雷射位移計的選用.....	22
6.1.2 實驗試片的架設.....	23
6.2 實驗結果.....	24
6.2.1 長期工作電壓的選取.....	24
6.2.2 長期實驗.....	25
6.2.3 發光區域熄滅.....	26
第七章 結論.....	28
參考文獻.....	29
符號彙編.....	32

## 表目錄

表 6.1 實驗目錄.....	35
表 6.2 藍光試片與時間、電壓、輝度值、變形量、溫度之探討.....	36

# 圖目錄

圖 3.1 OLED 基本結構.....	37
圖 3.2 多層式 OLED 結構[42].....	37
圖 3.3 有機發光材料之蒸發源的結構[44].....	38
圖 3.4 有機蒸發源的膜厚分佈[44].....	38
圖 3.5 OLED 的製造流程[48].....	39
圖 3.6 薄膜成長過程.....	39
圖 3.7 真空蒸鍍裝置[49].....	40
圖 3.8 OLED 成膜、封合構造及元件的構造[45].....	40
圖 3.9 光激發光(PL)及電激發光(EL)的發光原理[52].....	41
圖 3.10 有機薄膜電荷傳輸機制[45].....	41
圖 3.11 有機電激發光元件發光機制[27].....	42
圖 3.12 薄膜應力類型[54].....	42
圖 3.13 牛頓環法測薄膜應力[10].....	43
圖 3.14 懸臂法測薄膜應力[10].....	43
圖 3.15 相位移 Twyman-Green 干涉儀[10].....	44
圖 3.16 正電壓效應[56].....	44
圖 3.17 逆電壓效應[56].....	45
圖 3.18 壓電材料方向表示法[57].....	45
圖 3.19 鏡射式(specular)和散射式(diffuse)雷射探頭.....	46
圖 3.20 三角形量測系統[58].....	46
圖 3.21 不同目標物與雷射的關係[58].....	47
圖 3.22 有機薄膜變形定義.....	47
圖 3.23 雷射探頭原理[59].....	48
圖 4.1 綠色螢光試片.....	48
圖 4.2 藍色螢光試片.....	48
圖 4.3 OLED 試片架設.....	49
圖 4.4 實驗裝置.....	49
圖 4.5 量測輝度設備.....	50
圖 4.6 輝度值數據列表.....	50
圖 4.7 Excel.....	51
圖 4.8 CS-S1w 程式.....	51
圖 4.9 量測變形量設備.....	52
圖 4.10 雷射探頭規格.....	52
圖 4.11 示波圖.....	53

圖 4.12 內部設定 .....	53
圖 4.13 儲存設定 .....	54
圖 5.1 短期測試實驗 .....	55
圖 5.2 長期測試實驗 .....	56
圖 6.1 GLORY 雷射位移系統 .....	57
圖 6.2 LC-2400A 雷射位移系統 .....	57
圖 6.3 散射式雷射位移系統 .....	58
圖 6.4 鏡射式雷射位移系統 .....	58
圖 6.5 試片架設平台 .....	59
圖 6.6 量測試片架設平台 .....	59
圖 6.7 藍光試片發光輝度與電壓關係圖 .....	60
圖 6.8 藍光試片薄膜變形量與電壓關係圖 .....	60
圖 6.9 藍光試片發光輝度與時間關係圖(工作電壓 4.5 V) .....	61
圖 6.10 藍光試片發光輝度與時間關係圖(工作電壓 5.0 V) .....	61
圖 6.11 藍光試片發光輝度與時間關係圖(工作電壓 4.0 V) .....	62
圖 6.12 藍光試片發光輝度與時間關係圖(7000 min) .....	62
圖 6.13 藍光試片薄膜變形量與時間關係圖(7000 min) .....	63
圖 6.14 綠光試片發光輝度與時間關係圖(75 hour) .....	63
圖 6.15 綠光試片薄膜變形量與時間關係圖(75 hour) .....	64
圖 6.16 藍光試片壽命 40 min 發光輝度與時間關係圖 .....	64
圖 6.17 藍光試片壽命 40 min 薄膜變形量與時間關係圖 .....	65
圖 6.18 藍光試片壽命 170 min 發光輝度與時間關係圖 .....	65
圖 6.19 藍光試片壽命 170 min 薄膜變形量與時間關係圖 .....	66
圖 6.20 藍光試片壽命 3430 min 發光輝度與時間關係圖 .....	66
圖 6.21 藍光試片壽命 3430 min 薄膜變形量與時間關係圖 .....	67
圖 6.22 發光區域產生白點 .....	67

# 第一章 前言

近年來民眾接受 LCD 越來越高，幾乎已取代 CRT 的局面，躍升為顯示器的主流，但新興技術經過不斷的研發，也陸續進入市場應用階段，OLED 面板就是其中之一，由於 OLED 具備有自發光、廣視角、高反應速度、低操作電壓、低消耗功率、製程簡易及結構簡單等優點，其未來的市場潛力及產品的競爭力非常值得期待，自 1997 年起陸續由先鋒(Pioneer)、柯達、錫寶等公司，將小尺寸多色或全彩 OLED 面板應用於手機、數位相機等商品，使 OLED 進入日常生活用品中，此外，OLED 之面板厚度約為 2 mm，相較於商品化之 LCD 面版，在材料、重量、體積方面可大幅減少，對於量產的成本是極具競爭力。除了因 OLED 特性有操作溫度廣與大尺寸的潛力外，另具備可撓曲的特性，所以在產品應用範圍方面極為廣泛，由於 OLED 顯示器特性正好可彌補現有平面顯示器的缺點，此意味著除了現有之應用，或許也有機會搭配在原本無顯示器之產品上以提高其附加價值，因 OLED 產品品質特性極具競爭力，受到市場的高度興趣與關注，人們都期待其為下一代的新顯示器。

OLED 優點繁多猶有些缺點尚待克服，發光壽命不夠長，即為其一，目前 OLED 產品普遍存有使用壽命不長的問題，相較於薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)的背光板壽命多在 5 萬小時以上，目前 OLED 壽命多僅 1 萬小時左右，呈現明顯不足，未來 OLED 若欲往大尺寸面板市場發展，將使用壽命提高將是首先必須要克服的問題。OLED 壽命分析有許多方面可以探討，其中 OLED 的內部基本結構包括陰極、電子傳輸層、發光層、電洞傳輸層、陽極等多層薄膜，每一層厚度約在數十至數百奈米之間，由於光是由薄膜發出，薄膜品質與發光的輝度一定有著密切的關係。而造成薄膜劣化現象為下列幾點：

## (1) 焦耳熱造成有機材料的再結晶

當 OLED 元件通電後，電子通過一金屬材料時，由於電子與金屬原子碰撞而損失動能，損失動能會以熱能的形式放出，使材料的溫度升高，此即為焦耳熱效應；電子流過導體中原子的空隙時，振動了導體中的原子而使其溫度上升，這種由於電流的流動，在導體內產生的熱，就是所謂焦耳熱，單位為焦耳(J)。Fujihira[1-3]等人利用穿透式電子顯微鏡、原子力顯微鏡(AFM)、掃描電子顯微鏡(SEM)及歐傑(Auger)電子光譜儀研究元件 ITO / TPD / Alq<sub>3</sub> / Al 的破壞過程，其結果顯示由外加電場所產生的焦耳熱會使得電洞傳輸層 TPD 產生再結晶現象，致使此元件效能衰退。在常溫下大部分有機材料為固體，當有機材料持續加熱至某個溫度後，其狀態會由固態轉變為軟化的狀態(橡膠態)，此使固態轉變為橡膠態的溫度就稱為玻璃轉換溫度(Tg)，當有機薄膜在持續發光時，產生的焦耳熱，容易造成薄膜中 Tg 較低的有機材料形成結晶化，進而破壞材料原本非晶形特性，使得有機層與電極之間的介面及有機薄膜間之界面受到破壞，甚至出現薄膜脫層的現象，而造成薄膜發光輝度度衰減、壽命減短[4]。由薄膜脫層的現象

可推測出，OLED 元件通電後所產生的焦耳熱，因薄膜中 Tg 較低的有機材料形成結晶化，讓薄膜產生質變，導致發生薄膜脫層，影響薄膜發光壽命減短。

#### (2)有機層界面間分子交互擴散現象

Fujihira[5]提出在有機薄膜發光過程中有機分子會有交互擴散的情形，而對發光輝度產生衰退的影響。由於有機分子間的交互擴散，使得薄膜表面形態因而改變，進而破壞發光層與電極間的接觸，導致載子注入能力降低，或是薄膜脫層現象發生，使得薄膜劣化[6]。由薄膜脫層的現象和有機分子間的交互擴散，使得薄膜表面型態因而改變，可推測出經長時間薄膜變化，讓有機薄膜層受到破壞，導致發生薄膜脫層，影響薄膜發光壽命減短。

#### (3)環境中的水氣與氧氣，導致元件劣化毀壞。

Burrows 及 Philips 兩研究群[7,8]推測水氣及氧氣是造成薄膜劣化的因素。ITO 基板表面的水氣、有機材料中所含的水分、真空蒸鍍腔體中殘留的微量水分、有機層中擴散進入的水分、OLED 封裝後擴散進入的水分等，都會造成薄膜的有機材料氧化或電極氧化，而造成薄膜變質，無法正常發光，使得薄膜劣化[6]。

#### (4)電極氧化損壞。

由於電極採用的是容易放出電子的金屬材料，因此，容易在通電後，產生電極氧化的現象。而有機發光二極體元件的負極，通常選擇低功函數的金屬，所謂功函數為一個電子從金屬脫離所需的最小功，如：鎂、鈣等，而這些金屬的活性均相當大，在熱的催化下很容易與發光層發生反應，薄膜性質隨之變化，致使薄膜輝度及壽命減低[9]。OLED 長時間發光，會導致金屬電極與有機層的界面粗糙度上升，造成界面接合效率降低，引起界面脫層的可能，因而影響 OLED 效能減低[10]。

#### (5)ITO 上銦(In)的擴散

Schlatmann[11]提出來自 ITO 內的銦(In)擴散至有機層的現象，也是造成薄膜發光效能降低的因素。OLED 於高電場作用下，會有銦擴散至發光層，影響發光層中有機材料，進而造成薄膜變質，讓發光層輝度衰減，而高分子電洞傳輸層的加入被推測可防止銦的擴散[9]。

除了上述對薄膜材料的研究外，對 OLED 發光輝度的研究多著重於壽命的提升，如 Chwang[12]使用封裝磷光 OLED 試片來探討元件的壽命，邱永昇[6]藉由高分子基材摻入電洞傳輸層和對元件適當的熱處理及選用適當的保護層薄膜材料的三種方法來提高元件壽命，蕭傑穎[13]以封裝與不封裝 OLED 元件進行可靠度試驗，證實被封裝的 OLED 元件能延長生命週期。他們都是以保護薄膜材料和封裝材料來提升發光元件之壽命，對 OLED 發光輝度檢測的研究則沒有看到相關的論文。而當今生產線上對 OLED 壽命所設計的測試系統，主要以作電氣特性的量測，如正負電壓和電流的供給及量測、亮度的量測及自動量測 OLED 亮度壽命時間，此系統是屬於直接點亮量測亮度到最後的傳統方式，量測時間過長，導致結果無法在短時間得知，浪費的人力物力也會隨量測時間遞增而增大。

本研究利用自行組立的實驗設備進行有機發光二極體試片發光的實驗探討，以發展一 OLED 發光輝度檢測新技術，OLED 試片在通電後，OLED 中的有機薄膜會產生變形，推測變形應是 OLED 通電後類似壓電效應而造成，當 OLED 薄膜正常時，此變形保持在一定的限度內，當薄膜受到上述各項因素造成 OLED 薄膜劣化質變時，則薄膜與基板間的附着力將不若往昔，造成薄膜受到同樣的電場強度時，造成較大的變形量。本研究嘗試從薄膜變形量的大小來探討 OLED 發光輝度行為，此變形量可以使用雷射位移計量出，同時使用分光光譜儀量測 OLED 試片之輝度值，以探討 OLED 薄膜變形及輝度對時間的變化，最後並歸納出 OLED 之輝度與變形的關係，為爾後由薄膜變形行為來預測 OLED 發光輝度行為奠下基礎，並提供 OLED 發光輝度一種新檢測方法，此檢測方法希望未來能夠可以大幅提高對 OLED 品管時的檢測速度，並進而使 OLED 發光效率與品質穩定度提高，增進產品的市場競爭力。

## 第二章 文獻回顧

OLED 最早的起源可以追溯至 1965 年 Helfrich[14]等人的蒽(anthracene)單晶元件的研究，但是由於選擇性單層結構與有機材料的問題，以蒽分子的單晶外加電壓而發光的方式，因為操作電壓太高，所以沒有受到大家的重視。1982 年 Vincett[15]等人，將蒽熱昇華至氧化鋁電極上，再鍍覆一層金屬電極，成功地製備出有機薄膜電激發光元件，大大地降低了驅動電壓至 12V，但其發光壽命(lifetime)與量子效率(quantum efficiency)仍偏低；往後幾年間，陸續有人利用蒽製作元件，朝向發光機制、電荷轉移、注入電流及量子效率的研究[16]，但離實用仍有一段很大的差距。

1987 年美國柯達公司 C.W.Tang 和 Vanslyke[17,18]等人，利用真空蒸鍍非晶系(amorphous)或幾近非晶之有機薄膜技術，與創新的異質界面(hetero junction)多層有機薄膜之元件結構，其結構是以銦錫氧化物(ITO)當作陽極，利用芳香二胺(aromatic diamine)作為電洞傳輸層(HTL)，Alq<sub>3</sub> 當作電子傳輸層(ETL)與發光層，鎂銀合金(Mg-Ag Alloy)當作陰極，可使得電子與電洞能侷限在電子傳輸層與電洞傳輸層的界面再結合，大幅提昇 OLED 的性能：如 OLED 穩定性增加、操作電壓僅需 10 伏特及大於 1%的量子效率，因此有機發光二極體顯示器已克服了高電壓操作等缺點，此項技術可得到高量子效率、高發光效率及不錯的穩定性，這是第一個接近實用的小分子真空蒸鍍 OLED，也激起世人對 OLED 的興趣，更開啟了學術界以及工業界積極投入 OLED 研發的熱潮。

1988 年，日本九州大學的 Tsutsui[19]研究團隊發表一個三層式的 OLED 結構[20]，其結構為電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層，藉由選擇適當的電子傳輸材料及電洞傳輸材料，使發光層中的電子與電洞作有效的再結合。1989 年，柯達公司實驗室的 Tang 和 VanSlyke[21]發表另一重大發明，利用具有高位能之主發光體(host emitter)，將能量傳送到摻雜的客發光分子(guest emitter)。因為客發光分子具有比主發光體短的再結合生命週期(recombination lifetime)，可經由能量轉移(energy transfer)的方式，將主發光體上形成之激子(exciton)轉移到摻雜於其中的客發光分子上，產生迅速且有效率地再覆合而發光。此種方式可使 OLED 的外部量子效率大幅提升達 2.5 %，除了可提升元件發光效率，亦可藉由更換客發光分子，改變 OLED 件發光的顏色。

1992 年日本山形大學的 Kido 教授[22-24]，進一步修改了三層結構，稱為為囚禁式(confinement)結構，OLED 所產生的光可以來自電洞傳輸層或電子傳輸層，若電洞傳輸層與電子傳輸層同時發光，可混合而得到白光元件。2000 年日本教授 Kido[25]將金屬摻雜再電子傳輸層中，特色為將鋰金屬與 Alq<sub>3</sub> 共蒸鍍後再鍍覆鋁金屬作為陰極，可有效降低有機層及陰極間的位能障高度，讓元件可在較低的電壓時驅動且有較高的亮度。2005 年 UCLA 的 Yang 教授[26]提出以預

先溶解有機發光染料與主體材料方式製作發出白光的 OLED 新裝置；將多種的發光染料與主體材料於固體粉末狀態下滲混，雖即在高壓氮氣環降下中加熱使其融化混合，待其冷卻後再將此混合物質，以真空蒸鍍方式製作白光的 OLED；預先溶解有機發光染料與主體材料方式可避免使用共蒸鍍製程，成功製作單一發光層之白光的 OLED；且更容易控制客發光分子在主體材料中滲雜量，對於白光的 OLED 顯示及照明產業的發展有很大的幫助。

OLED 薄膜的劣化機構極為複雜，而到目前為止，其主要薄膜質變原因仍沒有統一定論，如下所示：Fujihira[1-3]等人利用穿透式電子顯微鏡、AFM、SEM 及 Auger 電子光譜儀研究元件 ITO / TPD / Alq<sub>3</sub> / Al 的破壞過程，其結果顯示由外加電場所產生的焦耳熱會使得電洞傳輸層 TPD 產生再結晶現象，致使此元件效能衰退；Fujihira[5]在有機薄膜發光過程中有機分子會有交互擴散的情形，而對發光輝度產生衰退的影響；Burrows 及 Philips 兩研究群[7,8]推測水氣及氧氣是造成薄膜劣化的因素；由於電極採用的是容易放出電子的金屬材料，因此，容易在通電後，產生電極氧化的現象和在熱催化下與發光層發生反應，致使薄膜輝度及壽命減低；Schlatmann[11]提出來自 ITO 內的鈦擴散至有機層的現象，也是造成薄膜發光效能降低的因素。而 OLED 目前最大的缺點，仍然在於它發光壽命過短的問題上，目前學術界以及工業界在 OLED 壽命的探討繁多，其中，由於 OLED 容易受水氣及氧氣所破壞，Chwang[12]使用封裝磷光 OLED 試片來探討 OLED 的壽命，邱永昇[6]藉由高分子基材摻入電洞傳輸層和對 OLED 適當的熱處理及選用適當的保護層薄膜材料的三種方法來提高 OLED 壽命，蕭傑穎[13]以封裝與不封裝 OLED 進行可靠度試驗，證實被封裝的 OLED 能延長生命週期，朱哲民[27]以複合封裝膜保護 OLED，增加 OLED 穩定度和及效阻抗水汽侵入，延長 OLED 壽命，黃文新[28]利用保護層增加有機發光二極體之壽命。

此外，改善焦耳熱造成有機材料結晶化問題，Kido[9]等人利用高分子具有相當高 Tg 的特性，採用小分子摻雜至高分子中的技巧，將小分子散佈(dispersed)於具惰性(inert)且不易產生反應的高分子基地中，藉由高分子不易結晶的特性，避開小分子易結晶化的問題。翁國文[29,30]採用將有機小分子摻雜至高分子基地中的技巧製備 OLED，將有機分子與具有聚合成高分子能力的單體共蒸鍍於基板上，形成具有高分子基地保護的有機發光層，有效提昇有機薄膜熱穩定性。黃士欣[31]將聚亞醯胺(PAA)摻入電洞傳輸層中並以不同溫度作亞醯胺化處理，改善了電洞傳輸材料之熱安定性，提升 OLED 的壽命與半衰期。IBM 實驗室[32]利用具離子鍵的鹽類作為電洞傳輸材料，在經過熱處理後，由掃瞄式電子顯微鏡(SEM)及粉末 X 光繞射(XRD)分析得知其仍可維持為非晶質形式，顯示以離子鍵的鹽類作為電洞傳輸材料時，將使 OLED 具較佳的熱安定性，可降低 OLED 在操作期間發生劣化的情形。

OLED 顯示器因為結構最簡單，最適用於可撓面板，在可撓面板中 OLED 薄膜將不可避免的會承受彎矩應力，不論熱應力或彎矩應力若超過薄膜基材或薄膜間之介面附著力，就會造成薄膜之斷裂或鬆脫，最終 OLED 顯示器之發光品質就會

漸趨惡化。國內在有關薄膜應力研究有：黃吉宏[33]、江政忠[34]利用商用干涉儀探討光學薄膜應力，田春林[35]、French[36]利用 X 光繞射法探討結晶型薄膜，Zhao[37]發展一套量取結晶型薄膜之彈性模數、波意伸(Poisson ratio)比及熱膨脹系數，Lin[38]和 Wu[39]探討薄膜附著在基材時產生之殘留應力，Moulard[40]應用影像處理技術改善光學薄膜應力之量測，Stoney[41]利用金屬薄片基板之變形來推論電鍍薄膜應力，但他們的研究都著重於光學薄膜或晶體型薄膜，與 OLED 薄膜非常不同，因 OLED 薄膜非光學薄膜，亦非晶體型薄膜，且 OLED 薄膜為多層薄膜組成，複雜度更高。一般 OLED 製造公司雖然亦對 OLED 薄膜應力進行探討，但都以公司機密視之，不對外公布，故有必要針對 OLED 薄膜變形特別作探討。

## 第三章 原理

### 3.1 OLED 製程及發光原理

#### 3.1.1 元件基本構造

有機電激發光元件的基本結構是由一透明半導體性質的銦錫氧化物(ITO)為陽極與金屬陰極鋁(Al)，將有機材料包含於兩電極中，有機發光二極體的基本結構圖 3.1 所示，有機發光層薄膜為本實驗量測變形量之薄膜。當元件外加偏壓時，電子由 Al 陰極產生，電洞由 ITO 陽極產生，在電子與電洞再結合(recombination)成為激發光子(exciton)後，從激發態(excited state)回到基態(ground state)的方式不全都是會輻射衰退(radiative decay)，而在有機發光二極體中，有機薄膜與電極的接觸面為一個主要的電荷的驟熄所(quenching site)，因為大多數的有機材料都是單一極性(unipolar)，也是說大多數的有機材料不是傳導電子就是傳導電洞，很少有材料傳導電子與電洞的速度是一樣，在此情況下，會使電子與電洞的在結合區域離某一端電極較近，易於被金屬面所驟熄，大大的減低了發光的效率，因此如何使電子與電洞的再結合區域遠離金屬面，是元件設計上的一個重要課題，而多層膜結構就提供了解上述問題的方法[42]。

多層膜結構最簡單的形式就是將一傳導電子及另一傳導電洞的兩種有機分子分別成兩層有機薄膜於兩電極中，如此可以改善電荷傳輸速率，修正電子、電洞的再結合區域，並且在適當的電場之下，電子、電洞停留在有能障的界面，使得再結合的機率增加以大幅度提高元件的發光效率，如圖 3.2 所示[42]，圖(a)為雙層結構，電子傳輸層(ETL)同時為發光層，電洞進入電子傳輸層與停留在電子傳輸層的電子結合，而造成在電子傳輸層發光；圖(b)為電洞傳輸層(HTL)同時為發光層之雙層結構，電子進入電洞傳輸層與停留在電洞傳輸的電洞結合，而造成電洞傳輸層的發光；圖(c)為三層 OLED 結構，在電子傳輸層與電洞傳輸層之間加入一個發光層(EML)，使電子與電洞在此發光層結合發光。

OLED 三層結構與雙層結構相比，具有更優良的發光特性，原因為:(1)利用多層結構可以將產生單激態分子(singlet state)的發光區域和電極隔離，可以避免單激態分子向電極產生遷移而造成能量的損失；(2)在材料設計上具有更大的彈性，電子傳輸層、發光層、電洞傳輸層可依個別所需之特性，選擇適當的材料，而不需要開發同時具備發光及電荷載子傳輸功能的材料，因此在材料設計上具有更大的彈性空間，也較易達到提升 OLED 性能的目的[43]。

#### 3.1.2 OLED 薄膜製程

目前 OLED 的有機材料設計著重於光色度、效率和壽命，換言之即是所謂化

學及熱穩定性要足夠高，非晶質狀態有機薄膜的安定性是影響有機發光二極體之電性可靠度的因素之一，在 OLED 中各層大致為數百埃厚度而總計則有 1000 埃左右，在驅動時而外加 10(V)電壓，則其電場強度為  $10^5$  V/cm，要能耐住如此高之電場，則如何生長無孔洞(pinhole)且均勻緻密的非晶質薄膜是很重要的。非晶質薄膜的安定性與玻璃轉移溫度有直接關係，驅動中的 OLED 溫度會因產生熱能而升高，進而影響 OLED 壽命和材料的玻璃轉換溫度特性。有機薄膜分子結構變化為 OLED 特性致命因素，其可能造成電極界面之接觸不良和薄膜之不均勻性都是引起驅動電壓值的上升和發光亮度的下降，薄膜分子結構的變化與 Tg 值的高低有關並影響其結晶化現象，例如：電洞傳輸層的有機材料 TPD，其 Tg 則是約  $60^\circ\text{C}$ ，有非常好的電洞移動度，但 Tg 值太低而影響到 OLED 壽命，以 TPD 為基本架構而形成星狀結構之高分子比 TPD 結構大，其 Tg 值提高為  $75^\circ\text{C}$  而比 TPD 的 Tg 略高，若分子構造更進一步增大，則 Tg 值有可能提高為  $100^\circ\text{C}$  並具有低的離子化位能[44]，由此得知 TPD 分子結構增大，而 Tg 值也越大，TPD 分子結構變小，而 Tg 值會變小。若有機薄膜的 TPD 經長時間的發光導致薄膜質變，可推論因薄膜質變，影響原本分子間附着力(氫鍵和凡得瓦力)，而造成分子結構改變，若分子結構變小而 Tg 值也會變小，Tg 值低而造成薄膜質變很容易發生，再加上電場強度大於分子間附着力，而有可能導致有機薄膜脫層。

理想的有機薄膜，則所用的有機材料應有如下：(1)電洞移動度高；(2)電化學的安定；(3)離子化位能(IP)小；(4)電子親和力(EA)小；(5)玻璃轉移溫度高；(6)真空蒸鍍好；(7)薄膜成形優等特性。其中玻璃轉移溫度、離子化位能和真空蒸鍍好為選擇有機材料重要的考量之一，離子化位能與有機材料的電洞傳輸性有關，IP 值低則電子易游離而易形成陽離子活性基(cation radical)和電洞移動度有偏高的特性，並有利於電洞在分子間之中性離子和陽離子的反覆跳躍，若適當離子化位能值的材料加於電洞傳輸層中，則在電洞傳輸過程中可添加電化學可逆之特徵，此特性是其他材料所沒有的優點[44]。玻璃轉換溫度可因分子結構的變化而使其提升，但是其離子化位能必須要高，這兩者是呈現互相增長的關係，故要獲得高玻璃轉換溫度以及低離子化位能是不容易的且只能尋求其最佳化值[45]；構成真空蒸鍍好之有機材料的特性有(1)高的蒸氣壓；(2)在高溫下易分解、易變性和蒸發源內之分壓而易結晶化；(3)粉體時熱傳導差；(4)多色發光色主體材料和摻雜材料的控制是重要的，在 100 %主體材料中，0.5 ~ 2.0 %摻雜材料的添加以使蒸鍍性改善。如圖 3.3 和圖 3.4 所示，蒸發源的結構圖和有機蒸發的膜厚分佈，在蒸發速度為 5 ~ 8 埃/sec 時，可於 200 mm 的基板領域中獲得 350 埃的膜厚[44,46]。

製作 OLED 薄膜時所需的有機熱蒸鍍設備，對設備廠商來說是一項新的領域與挑戰，因為有機材料的特性與金屬、陶瓷等材料非常不相同，不適合需要以高熱和高能量的方式鍍膜，在製作 OLED 薄膜時必須避免有機材料產生熱裂解或化學反應以免產生缺陷[47]，現階段 OLED 薄膜的製造的過程和所用的製造設備均在真空狀態的環境中製作，換言之，真空技術(vacuum technology)在整個 OLED 薄膜的製造過程中扮演一項重要的技術，常用 SI 制的真空單位為 torr， $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ 。對

OLED 的製程而言，其過程約略敘述如圖 3.5 所示[48]，一般先將玻璃基板上形成陽極，陽極是由透明電極膜 ITO 與補助電極 Cr 等薄膜共同構成，附有陽極薄膜之玻璃基板先進行濕式或電漿式的清洗基板，接著在陽極上層蒸鍍多層薄膜，其中包含電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層，然後鍍上金屬電極層，最後進行封合以及測試其功能。在 ITO 成膜製程中需考量導電性和結晶性而必須在室溫下進行，但是室溫下所成之非晶質膜因有水氣存在的影響，而必須再做將基板溫度上升 200 °C 的熱處理。若 ITO 基板表面存在氧氣和水氣有可能會導致薄膜質變，故在 ITO 薄膜表面上附著之水氣和氧氣應儘可能予以清除，基板前處理可使表面吸附之殘留氣體脫離達到清潔表面的目的，如此可除去薄膜與基板表面間之雜質，增加薄膜與基板面間之密著性(凡得瓦力)，且也可以改善成長 ITO 薄膜之結晶性與緻密性，目前基板前處理法有：(1)使用平行平板型輝光放電(glow discharge)ITO 表面氧化法；(2)真空紫外光照射衍生臭氧而利用臭氧(ozone)的 ITO 表面氧化法；(3)利用電漿(plasma)產生氧化活性基(oxygen radical)而利用氧化性基的 ITO 表面氧化法[44,46]。

有機薄膜形成方式是使用真空蒸鍍法(乾式製程)[49]，將需要製成膜物質放於真空中，透過加熱使其蒸發或昇華(轉變為氣相)，然後分子撞擊基板，吸附並把動能轉移其上，吸附分子尚未和基板達熱平衡，可在基板上移動並和其他吸附分子反應成更大的分子團，分子團尚未穩定，可能脫離基板或結合，達到一臨界尺寸後即穩定下來，成為晶核，其均勻的分散在基板上，當晶核密度成長飽和，然後經由吸附分子平行擴散或垂直撞擊的聚合而成長，逐漸長成一個小島(islands)，小島互相聚結(coalescence)以減少其表面積和表面能，分子的吸附亦可增加小島的尺寸，即為晶粒形成，如圖 3.6 所示。從蒸發源蒸發出來的分子在向基板沈積過程中還不斷與真空中殘留的氣體分子相碰撞使蒸發分子失去定向運動的動能，而不能沈積於基板，若真空中殘留氣體分子越多，即真空度越低，則實際沈積於基板上的分子數越少，因此該過程要求在高真空中進行[50]。真空蒸鍍具有機層構造容易形成、在結合效率提升以及結合介面之較容易控制等優點[45]。真空蒸鍍裝置如圖 3.7 所示，真空腔體內有三組加熱載舟(source boats)，及一組石英震盪膜厚計；蒸鍍前使用機械馬達先行抽氣，待腔體內真空度低於  $2 \times 10^{-2}$  torr 時，再利用擴散馬達作進一步高真空的抽氣動作，當腔體內真空度達  $4 \times 10^{-5}$  torr 時，開始進行鍍膜。鍍製 OLED 時，準確的薄膜厚度及穩定的蒸鍍速率可以提升 OLED 之發光表現，因為所製備之 OLED 薄膜，已屬於奈米級薄膜(nanofilm)，有機分子蒸鍍速率的快慢與薄膜厚度，會直接影響 OLED 的品質，因此，必須了解各個有機物分子的蒸鍍速率和薄膜厚度的關係[51]。

石英震盪膜厚計為偵測分子蒸鍍於基板上之速率及厚度，為了增加量測之精確度，需將膜厚計盡量靠近基板，且與基板的高度相同，並固定膜厚計與加熱載舟間高度；石英震盪膜厚計上的膜厚越厚，其振動頻率越慢，膜厚計震盪的頻率會隨其膜厚增加而下降，其頻率的變化值經過計算，而得到蒸鍍速率及膜厚值。由於石英震盪膜厚計對不同有機分子的蒸鍍速率之感應皆有不同，且會因加熱載舟

位置不同而有所不同，因此所偵測到的值，並非有機分子真正的蒸鍍速率與厚度，故膜厚計讀值僅能視為一相對參考值，需再以量測膜厚之儀器，如膜厚度量測儀器( $\alpha$ -step)或橢圓測厚儀做校正，以得實際膜厚值。為了獲得準確的薄膜厚度，需針對各種不同有機薄膜材料，做各別的膜厚及蒸鍍速率之校正，首先，固定蒸鍍源位置與石英震盪膜厚計高度位置，分別將各種有機材料，鍍製而成的薄膜，利用 $\alpha$ -step量測實際之薄膜厚度；藉由石英震盪膜厚計與 $\alpha$ -step之間的比例關係，可精確控制薄膜的蒸鍍速率與厚度[51]。

此外，封裝技術可說是在整個 OLED 製程中相當重要的一環，因為 OLED 的有機材料易受水氣和氧氣的影響，封裝過程中需隔除空氣中水氣，故封裝技術的成敗直接影響 OLED 的成敗，所以對於封裝的要求特別嚴苛，現在主要的應用要求如下[47]：(1)與 OLED 製程一體，不再破真空；(2)薄膜封裝取代玻璃蓋或金屬蓋；(3)封裝材料水氣滲透率小於  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/day；(4)封裝材料氧氣滲透率小於  $10^{-3}$  g/m<sup>2</sup>/day；(5)封裝薄膜沒有針孔(pinhole)，邊緣沒有缺陷；(6)大面積，成膜速度快；(7)透明性；(8)低溫製程；(9)黏著力強、抗應力(stress)。如圖 3.8 所示為 OLED 成膜、封合構造及 OLED 的構造。OLED 薄膜製程過程直接影響薄膜的品質及薄膜與基板間的附著力，此與本研究有密切的關係。

### 3.1.3 發光原理

OLED 的發光原理可分為光激發光(PL)和電激發光(EL)，兩者的原理非常相似，均是由外界提供電能或光能，形成激發光子，再經由輻射式衰退發光[52]，如圖 3.9 所示，LUMO 為最低未填滿軌域，HOMO 為最高填滿軌域。目前最常使用的是電激發光，其原理為外加電場時，電子由陰極 Al 產生，電子由陰極注入電子傳輸層的 LUMO 能階；電洞由 ITO 陽極產生，電洞由陽極注入電洞傳輸層的 HOMO 能階，因電場作用下，使電子和電洞在發光層相向移動並產生再結合現象，再結合所發出的能量將產生激發光子，使其處於高能量且非穩定得激發狀態(excited state)，激發光子從激發態經由輻射式衰退的方式回覆到低能量穩定的基態，其衰退能量以光的形式釋放出來，且此能差大小剛好在可見光範圍內，人眼即可透過透明的 ITO 玻璃看到此有機材料的螢光放射行為。

有機薄膜電荷的傳輸機制，如圖 3.10 所示，朝向有機發光層中輸入的載體有陰離子活性基(anion radical)的電子和陽離子活性基(cation radical)的電洞；在陰極與有機薄膜界面發生有機分子獲得電子之還原反應而形成陰離子活性基，而同時向陽極方向作跳躍式移動(hopping)，在陽極與有機薄膜界面發生有機分子失去電子之氧化反應而形成陽離子活性基，而同時向陰極方向作跳躍式移動；陰離子活性基的形成是電子輸入最低未佔據分子軌域(LUMO)而陽離子活性基的形成則是電子離開最高佔據分子軌域(HOMO)。有機薄膜的厚度僅在 1000 埃左右，電子和電洞的再結合反應均在數十奈秒(ns)非常短的時間內，故而 OLED 薄膜的響應速度也就非常地快[47,50]。

當 OLED 薄膜中化學分子受到外來能量的激發後，其電子組態的變化將由基態( $S_0$ )提升至激發態(excited state)，若激發態的電子自旋(electron spin)和基態電子成對的話，則此一狀態稱之為單重項態(singlet)；若兩個電子自旋不成對且是平行的，則此一狀態為三重項態(triplet)。在一般的情況下，三重項態的能量比單重項態的能量為小，且直接地激發至三重項態之跳躍方式的可能性較小，但單重項態的電子自旋則有可能經不同階段的跳躍方式轉變成三重項態。圖 3.11 為有機電激發光元件發光機制，單重項態、三重項態以及分子內各種能量衰變過程之能階圖。一個激發的分子會藉由兩種去活化(deactivation)途徑回到基態：(1)以光子的形式釋放，分為螢光(fluorescence)和磷光(phosphorescence)；位於激發態最低振動能階的電子，以輻射的方式到基態的任一振動能階稱為螢光，其化學式： $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ，若經由系統間跨越(intersystem Crossing)，使得一個激發電子的自旋(spin)被反轉到三重激發態之後，再以輻射方式返回基態的任一振動能則稱為磷光，其化學式  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ；(2)以非輻射途徑釋放，如熱或內轉換(internal conversion)，外轉換(external conversions)及振動緩解(vibrational relaxation)；對 OLED 而言，以光子形式釋放能量的比率越高越好[27,44,47]。

有機電機發光薄膜的發光效率有內部量子效率(internal quantum efficiency)和外部量子效率(external quantum efficiency)之區分，而外部量子效率是與陰極材料、電子傳輸材料、電極和有機層間插入緩衝層、電流密度以及定電流驅動下，其量子效率劣化現象均存有很大的相依性。外部量子效率與激發強度也有很大的相依性，電流密度增加一個級數而量子效率將增加 10 ~ 15% 的比例值，一般有機電激發光薄膜的發光強度在原理上是隨著電流比例地增加而增加，又量子效率是隨著電流密度的增加而持續地增加，但事實上並非如此而量子效率是有上限值的，在一定電流的情況下，OLED 元件連續地驅動而將造成外部量子效率連續的降低，此歸因於有機層的不可逆物理性和化學性劣化、電荷平衡因子之長期變化和螢光的量子效率降低等[44]。

就實際的薄膜發光而言，有兩項重要的物理性質分別為發光的能量效率( $\eta_E$ )和發光的量子效率( $\eta_{EL}$ )， $\eta_E$  的定義為在 OLED 薄膜中輸入的電能而相對於所產生之發光能量的比值； $\eta_{EL}$  的定義則為一個電洞所能發出幾個光子數的情形[44]。在 OLED 薄膜通電後，所產生的電子與電洞在發光層上相結合(recombine)所產生的激子(激態的電子)，而激子所釋放出來的能量會有 25% 的部分，經由單重態將能量以螢光的形式釋放出來，另外 75% 的能量則經由三重態，將能量以熱或磷光的形式釋放出來，不過由於磷光的發光效率不高，因此 75% 的能量大部分都無法發光，而以熱的形式將能量消耗掉，因此 OLED 薄膜之內部量子效率為輸入電荷載體數和有機薄膜內部所發生光子數的比值[44]，OLED 薄膜內部量子效率理論上限為 25% [53]，而外部發光效率與有機材料的折射率有關，與內部發光效率間有一芬耐爾的公式(Fresnel equation)的關係式存在如下[4]：

$$\eta_{EL(ext)} = (\eta_{EL}) \times \frac{1}{(2n)^2} \quad (3.1)$$

$\eta_{EL(ext)}$  為有機發光二極體薄膜的外部量子效率， $\eta_{EL}$  為有機有機發光二極體薄膜的內部量子效率， $n$  為有機發光材料的折射率，一般來說，有機材料的折射率約為 1.5 ~ 1.7，將有機材料的折射率代入公式(3.1)，可得一般 OLED 的外部最大發光效率大約在 20 % 左右[47]。OLED 薄膜的發光性能與薄膜品質有直接的關係，而薄膜品質與其材料材質是否穩定有密切的關聯。

## 3.2 薄膜變形

### 3.2.1 薄膜應力

薄膜變形與薄膜應力有密切關係，故宜對薄膜應力進行瞭解。基板沈積成膜以後，薄膜處於應變的狀態，若以薄膜應力造成基板彎曲形變的方向來區分，可將應力分為張應力(tensile stress)與壓應力(compressive stress)，如圖3.12所示，張應力是當膜施力外伸張基板向內壓縮使膜表面下凹(concave film)，於張應力的作用下薄膜本身有收縮的趨勢，如果膜層的張應力超過薄膜的彈性限度，則薄膜就會破裂、剝離基板而翹起。壓應力則相反，使膜表面外凸(convex film)，於壓應力的作用下薄膜有向表面擴張的趨勢，如果壓應力到極限時，則會使薄膜向基板內側捲曲，數學上將張應力掛上正號、壓應力掛上負號。造成薄膜總應力的主要來源外應力(external stress)、熱應力(thermal stress)、本徵應力(intrinsic stress)，其中外應力是由外力作用施加於薄膜所引起的，熱應力是因為基板與膜的熱膨脹係數相差太大而引起，此情形發生於製鍍薄膜時基板的溫度，冷卻至室溫取出而產生，熱應力隨溫度差的不同而有不同，如下公式[54]：

$$\sigma_T = E_f (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (3.2)$$

其中  $\sigma_T$  為熱應力， $E_f$  為薄膜材料的彈性模數， $\alpha_f$  為薄膜的熱膨脹係數， $\alpha_s$  為基板的熱膨脹係數， $\Delta T$  為量測溫度與薄膜蒸鍍溫度之差。薄膜與基板的熱膨脹係數越接近、溫差越小，則熱應力也就越小。

本徵應力則是薄膜本身與基板材料的特性，主要取決於薄膜的微觀結構和分子沈積缺陷等因素，所以薄膜彼此間界面及薄膜與基板邊界之相互作用就相當重要，這完全控制於製鍍的參數與技術上[54]，若本徵應力大於膜與基板的間之附著力，薄膜會剝落脫層，應力小則膜會龜裂。而造成薄膜本徵應力形成的原因如下分述[55]：(1)在薄膜形成初期凝聚成島狀結構時，由於表面積的變化引起表面能的變化；(2)在薄膜形成過程中，薄膜溫度上升和形成之後溫度下降引起薄膜的溫度變化；(3)在薄膜形成過程中伴隨著變相所產生的體積變化；(4)在薄膜形成中，因薄膜材料由固態變氣態的蒸發、快速的凝結，此劇烈的變化使得薄膜分子無法找到一個最低能位，所以將產生許多點缺陷，薄膜中的點缺陷容易產生原子空位，使得外界的雜質原子或分子被夾入晶體結構內。本徵應力定義為薄膜內部任意一截

面上，於熱平衡、不受外力施壓下，其單位截面的一側受到另一側施加的力，一般用  $\sigma$  表示，單位為  $\text{Nt}/\text{mm}^2$ 、 $\text{dyn}/\text{mm}^2$  或是  $\text{Gpa}$ 。目前量測薄膜本徵應力的方法如下陳述[10]：

#### (1)牛頓環法

如圖 3.13 所示，此為利用圓基板鍍膜後彎曲面與一參考平面產生牛頓環，當其膜面直徑比膜厚大 50 倍以上時，量其干涉條紋半徑  $r$  即可由下式導出其應力  $\sigma$ ，

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{r(1-\nu)} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (3.3)$$

其中  $t_s$  為基板厚度、 $t_f$  為膜厚， $E_s$  為基板楊氏彈性模數(Young's Modulus)、 $\nu$  為基板之普松比(Poisson's ratio)。

#### (2)懸臂法

此法為將基板一端固定位，如圖 3.14 所示，鍍膜基板即會因應力往上彎(壓應力)或往下彎(張應力)，此彎曲角度  $\delta$  可用雷射光打在基板自由端上一點，蒸鍍後量此反射光偏移量  $\theta$ ，則  $\delta = \theta/2$ ，設光反射點距基板固定點長度為  $\ell$ ，則彎曲半徑近似  $r = \ell^2/2\delta$ ，代入 3.4 式，可知應力為

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{E_s \delta}{\ell^2(1-\nu)} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (3.4)$$

#### (3)干涉儀相位移法

此法為利用杜曼-格林(Twyman-Green)干涉儀，如圖 3.15 所示，量測膜曲面與參考平面之干涉圖，用相位移法求出未鍍前基板之曲率半徑  $R_1$ ，及鍍膜後之曲率半徑  $R_2$ ，求得干涉條紋半徑  $r$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \quad (3.5)$$

再利用(3.3)式求薄膜之應力，因為膜長在基板上不一定為圓對稱，所以用相位法比上述可以求出更精確之平均半徑值，因此所求得的薄膜應力也更精確。

#### (4)X-ray 繞射法

利用布拉格(Bragg)繞射公式藉由 X-光(X-ray)求出薄膜結構中微粒間之距離  $d$ ，故在無應力狀態之下求得薄膜材料結構微粒間距  $d_0$ ，由此可得微粒晶格之應變為

$$\epsilon_d = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (3.6)$$

而求得應力

$$\sigma = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} \epsilon_d P_m \quad (3.7)$$

其中  $E_f$  及  $\nu_f$  分別為膜材料彈性模數及普松比， $P_m$  為堆積密度。

薄膜是在基板之上生成的，基板和薄膜之間就會存在著一定的相互作用，這種作用通常的表現方式是附著，薄膜的一個介面附著在基板上並受到約束作用，因此

薄膜容易產生應變，若考慮與薄膜面垂直的任一斷面，斷面兩側會產生本徵應力，附著和本徵應力為薄膜極為重要的固有特徵。設基板和薄膜屬於不同種物質，附著力現象所考慮的對象是二者間的邊界和界面，二者之間的互相作用能就是附著能，附著能可看作是界面能的一種，附著能對基板與薄膜間的距離微分，微分最大值就是附著力[55]。不同種物質原子之間最普遍的作用力為凡得瓦力，可以解釋許多附著現象，此種力是永久偶極子、感應偶極力之間的作用力以及其他色散力的總稱，其中色散力為分子中電子的運動產生瞬時偶極矩，它使鄰近分子瞬時極化，後者又反過來增強原來分子的瞬時偶極矩。對不同的分子，這三種力的貢獻不同，通常色散力的貢獻最大。設兩分子間的上述互相作用能為  $U$ ，則  $U$  可表示為

$$U = -\frac{3\alpha_A \alpha_B}{2r_{AB}^6} \cdot \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (3.8)$$

式中， $r_{AB}$  為分子間距離， $\alpha$  為分子的極化率， $I$  為分子的游離能(IE)，其為將氣態的中性分子移去一個最外層電子所需的能量， $A$  和  $B$  分別代表  $A$  分子和  $B$  分子。除此之外，與附著相關的因素中還要考慮相互擴散，此擴散作用在薄膜和基板的兩種原子間互相作用大的情況下發生，由於兩種原子的混合或化合，造成界面消失，附著能變成混合物或化合物的凝聚能[55]。

薄膜形成過程中，有機材料加熱使其蒸發或昇華轉變為氣相，在真空中移動的原子未能移動至安定位置即被固定，或朝自由表面緩慢擴散至消滅，因而產生應變，原子排列形成巨型材(bulk)時，單位表面積之應變能隨堆積量增加而增大造成不安定，應變能若超過某一極限，將產生失配(misfit)差排(刃狀差排)而使應變釋放，應變能單位  $\text{erg} / \text{cm}^3$ ， $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ 。薄膜中存在本徵應力意味著存在應變能，設薄膜的本徵應力為  $\sigma$ ，彈性模數為  $E$ ，則單位體積薄膜中儲存的應變能  $u$  為

$$u = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (3.9)$$

單位面積基板上附著的薄膜，若其膜厚為  $d_m$ ，則該部份薄膜所具有的應變能為

$$ud_m = \frac{\sigma^2 d_m}{2E} \quad (3.10)$$

如果  $ud_m$  超過了薄膜與基板的附著力，薄膜就會從基板上剝離，由此說明本徵應力大時，應變能容易超過附著力[49,55]。

OLED 顯示器因為結構最簡單，最適用於可撓面板，在可撓面板中 OLED 薄膜將不可避免的會承受彎矩應力，不論熱應力或彎矩應力若超過薄膜基材或薄膜間之介面附著力，就會造成薄膜之斷裂或鬆脫，最終影響 OLED 顯示器之發光品質。OLED 薄膜為多層有機薄膜組成，與上述薄膜應力理論是基於單層膜與基板的關係上不同，複雜度更高，所以一般薄膜應力理論不適用於 OLED 薄膜。

### 3.2.2 壓電效應

OLED 試片在通電後，OLED 中的有機薄膜會產生變形，推測變形應是 OLED 通電後壓電效應而造成，壓電性(piezoelectrics)為一種機械能與電能之間能量互換的現象。由介電(dielectric)理論可知，在電場的作用下，介電質中帶有不同電性的電荷，電荷間會產生相對的位移，此一相對位移的存在使介電質內存在有電偶極或雙極，而使物質內存在有雙極的現象即稱之為極化(polarization)，極化量為微小磁極的整齊一致的程度，越整齊磁場愈大，大部分的壓電體材料依不同的需求，利用大的電場來做極化，在運用上一個壓電體可以做任意方向的極化。壓電現象又可分為正逆兩種效應，同時具有正逆兩種效應的材料即稱為壓電材料[57]。所謂的正壓電效應(direct piezoelectric effect)為當機械負載施加於壓電材料時，在施力處會伴隨著產生電荷，同時產生電位移。隨著施力的方向不同，電荷的極性亦會隨之而逆反，如圖 3.16 所示，圖(a)無受力；圖(b)壓縮；圖(c)拉伸。而逆壓電效應(converse piezoelectric effect)為當一直流電場施加於材料的兩端時，材料的形變會隨著電場的大小而改變，若電場的方向逆反時，材料的形變方向也會隨著改變。因此若施加交流電場時，材料會隨著電場的正負做收縮及膨脹的交互變化，OLED 通電後薄膜變形的現象可能為逆壓電效應，由電能(電流)轉換為機械能(薄膜變形)的方式所形成，如圖 3.17 所示圖(a)收縮；圖(b)膨脹；圖(c)收縮及膨脹的交互變化[57]。

假設  $P$  為晶體的極化量，現在有一應力  $\sigma$  作用於晶體上使它產生一應變  $\epsilon$ 。因應變  $\epsilon$  的存在表示原子間會產生一相對位移，而產生一極化量的改變  $\Delta P$ ，

$$\Delta P = q\epsilon \quad (3.11)$$

其中  $q$  稱為壓電常數(electric constant)。當施加電場  $Q$  於介電材料時，所產生的總電位移  $D$ ，可表示為：

$$D = \epsilon Q + \Delta P = \epsilon^e Q + q\epsilon \quad (3.12)$$

上式中  $\epsilon$  稱為介電常數 (Dielectric constant)， $\epsilon^e$  表示零應變時之介電常數。對壓電材料而言，電極化量可因應變產生以外，其應變也可因電場所形成。因此，因電場而作用在介電質裡的平均應力為

$$\sigma_0 = qQ \quad (3.13)$$

而作用於介電質的總應力等於外加應力  $\sigma$  及因電場所產生的應力  $\sigma_0$ ，同時由虎克定律(Hook's law)可知

$$\sigma = C^Q \epsilon - qQ \quad (3.14)$$

上式  $C^Q$  稱為零電場下的彈性常數(Elastic constant)。(3.12)及(3.14)即稱為本構方程式(constitutive equation)。壓電關係基本上並不是單純之純數關係，而為一個有方向性的向量或張量關係，一般機械變數(應力及應變)為二階對稱張量，而介電變數(電場及電位移)為向量。壓電參數表示機械變數與介電變數之間的關係，所以為三階張量，彈性參數表示兩個二階張量之關係故為四階張量，而介電參數表示兩個向量的關係故為二階張量。應力(或應變)擁有六個分量，三個正向及三個剪向，而介電量則只有三個縱向關係，如圖3.18所示。由圖可知1, 2, 3分別表示直角座標

$x, y, z$ 的方向而4, 5, 6則表示其剪力方向，其中4所表示為yz或zy的剪力，5表示xz或zx的剪力，而6表示xy或yx的剪力。因此由方向性之故，完整的本構方程式必須有方向的表示[57]，如下

$$\begin{aligned}\sigma_m &= c_{mn}^Q \epsilon_n - q_{mi} Q_i \\ D_i &= q_{im} \epsilon_m + \epsilon_{ij}^s Q_j \\ &\text{或} \\ \epsilon_m &= s_{mn}^D \sigma_n + g_{mi} D_i \quad m, n=1, 2, 3, \dots, 6 \\ Q_i &= -g_{im} \sigma_m + \beta_{ij}^\sigma D_j \quad i, j=1, 2, 3\end{aligned}\quad (3.15)$$

上述壓電效應所造成薄膜的變形或位移尚屬推測，有待更進一步探討及研究。

### 3.3 雷射位移計原理

由雷射二極體發出光束，待其照射受測物體的表面時，會產生鏡射式反射(Specular)和散射式反射(Scattering)二種，鏡射式反射顧名思義主要發生在如鏡面的表面上，其入射光的方向等於反射光的方向，另外一種散射式反射則發生在較粗糙的工作表面上。雷射位移計為藉由鏡射式和散射式兩種原理，研發出鏡射式和散射式雷射探頭，如圖 3.19 所示。其原理均為三角形量測系統，如圖 3.20 所示，從感測器發出的雷射光束，在物體表面反射(鏡射式)和散射(散射式)，接收物鏡將部份光會聚於一點，聚焦到 CCD 上，當目標位置改變時，光聚集的角度也會改變，導致 CCD 上得焦點位置發生變化，感測器檢測變化並量測目標的移動[58]。若目標物表面為不同物質其雷射探頭之功率和發射時間也會不同，如圖 3.21 所示，目標物表面反射率高，雷射探頭會呈現功率低和發射時間短的現象；目標物表面反射率低，則雷射探頭會呈現功率高和發射時間長的現象。

本實驗量測方法為可見光激光光束透射過玻璃基板至薄膜，若薄膜變形慢慢往下則雷射位移計量測數值會慢慢上升，反之，變形往上數值也會往下，如圖 3.22 所示。雷射位移計量測原理為由雷射探頭發出雷射光束，雷射光束照射到目標物會鏡射式反射回雷射頭經光學透鏡至 PSD(Position Sensitive Detector)，如圖 3.23 所示，雷射光束射在 PSD 上時會輸出兩電流  $I_1$  和  $I_2$ ，由(3.16)公式

$$X = \frac{L}{2} \times \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (3.16)$$

可得 X(電流量)，電流量由主機內部程式轉換成電壓量，以  $1(V) = 63.5(\mu m)$  電壓量轉成變形量，變形量會顯示在雷射位移計的主機螢幕上，或是透過資料擷取系統紀錄變形量在電腦中。

## 第四章 實驗試片及裝置

### 4.1 實驗試片(OLED)

本實驗試片是由銖寶科技股份有限公司提供，屬於有機電激發光的試片，可分為藍色螢光和綠色螢光兩種，規格都屬於 $5\times 5(\text{cm}^2)$ 正方形試片，一片試片有八個可測量發光面積，其測量發光面積固定為 $2\times 2(\text{mm}^2)$ ，每次實驗僅針對一小塊的發光面積進行量測，銖寶公司提供綠色螢光試片的工作電壓為 6.0 V，藍色螢光試片的工作電壓約為 3.0 ~ 4.5 V。如圖 4.1 所示，使用綠色螢光試片發光，OLED 試片的工作電壓為 6.0 V，如圖 4.2 所示，使用藍色螢光試片發光，OLED 試片的工作電壓為 4.0 V。如圖 4.3 所示為架設試片所需之設備：(1)手動精密移動平台為坦聯企業有限公司所生產型號 LC-38zv 單軸手動精密移動平台，手動精密移動平台面為 $38\times 38\text{ mm}$ 、最大上升高度為 10 mm、解析可達 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，其功能為固定 OLED 試片，方便讓電源夾夾住或觸碰試片不鬆動，還可微調試片與雷射探頭之距離，以方便校正雷射探頭可量測範圍；(2)直流電源供應器由固緯電子實業股份有限公司所生產型號 GPC-6030D 的直流電源供應器，提供直流電讓 OLED 試片發光；(3)平台材料為金屬鋁，平台面為 $50\times 50\text{ cm}$ ，主要為連接手動精密移動平台和防震桌，讓手動精密移動平台架設在防震桌上，目的是讓整個平台能和雷射探頭夾具在同一平面，減少實驗誤差；(4)防震桌為匠星光電儀器企業股份有限公司生產的第五代穩流型隔離氣室防震系統，內含進口高靈敏度桌面水平調整氣閥，可有效隔離低頻震動，減少環境所造成的實驗誤差。

### 4.2 實驗裝置

本實驗設備架構，實驗裝置可分為量測發光輝度系統和量測薄膜變形系統，當 OLED 試片通電後，OLED 薄膜除了會發光外，亦會產生變形，如圖 4.4 所示，量測發光輝度系統之分光光譜儀可量取 OLED 試片發光區域的輝度，量測薄膜變形系統之雷射位移計所附的雷射探頭可發出雷射光量取 OLED 薄膜的變形量。裝置分述於下：

#### 4.2.1 量測發光輝度系統

本系統可自動連續量測 OLED 試片發光區域，使用程式來控制分光光譜儀量測輝度值，並將實驗資料自動記錄到程式儲存夾中。量測發光輝度系統，如圖 4.5 所示，主要設備如下：

(1)分光光譜儀

由日本 MINOLTA 公司製造生產，型號為 CS-1000A，此功能為可高速量測和穩定測量低輝度物體；可測量種類為 CRT、LCD、有機 EL、OLED…等各類顯示裝置或非接觸測量反射物體；量測面積最小可至  $\phi 0.45 \text{ mm}$ ，最小角度可到  $0.14^\circ$ ；測試資料可顯示在液晶螢幕上，也可外接軟體使用。CS-1000A 架設在油壓雲台上，實驗時油壓雲台能完全固定分光光譜儀，RS232 傳輸線連接分光光譜儀和電腦，使測量資料傳送至 CS-S1w 程式進行記錄與儲存。分光光譜儀所測得數值為輝度值，輝度係指光源體在某一方向上，每單位投影面積所發出的光度，輝度是用來評估光源或發光點之光亮與刺眼程度，光度起高的光源產生的輝度也越高，眼睛感覺越刺眼，輝度(luminance)單位： $\text{Nit} = \text{cd} / \text{m}^2$ ，表示每平方公尺上燭光數，cd 為燭光。

#### (2)CS-S1w

CS-S1w 為控制分光光譜儀之程式，其功能包含簡單測量(F5)、間隔測量和平均測量，在資料處理方面，每個檔案能儲存 500 筆資料，每筆資料詳細地顯示在資料清單中，如圖 4.6 所示，可從清單中選擇想要的資料進行分析，而實驗資料可以傳輸至 Excel，如圖 4.7 所示，以方便實驗分析，如圖 4.8 為 CS-S1w 程式連續間隔量測發光輝度。

#### (3)三腳架、油壓雲台與不斷電系統

三腳架為巨成股份有限公司生產，型號 JUY-504，可載重 15 公斤，油壓雲台由 Manfrotto 公司製造，型號 Manfrotto 501，可載重 6 公斤，其功能為讓分光光譜儀架設在油壓雲台上，油壓雲台可做 X、Y 方向的調整，三腳架可做 Z 方向調整。不斷電系統由飛瑞股份有限公司所製造，型號為 UPS C-1000，不斷電系統連接電腦主機、量測變形主機、分光分譜儀、電源供應器可提供穩定電壓和防止跳電的功能。

## 4.2.2 量測薄膜變形系統

包含雷射位移計和資料擷取裝置，本系統可自動連續量測，由雷射位移計量測 OLED 薄膜變形量，變形量可顯示在主機的液晶螢幕上或以資料擷取裝置來擷取資料到電腦進行儲存。其設備分述如下：

#### (1)雷射位移計

由美國 MTI 公司所製造，型號為 Microtrak 7000，包含主機、雷射探頭(MT-100-20)、雷射探頭夾具如圖 4.9 所示。主機規格為分辨率  $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 、取樣頻率 100 kHz 及反應頻率 20 kHz，其本身有加裝穩壓功能，所以資料不受電壓不穩定影響，主機上有液晶螢幕顯示資料，操作面板可設置上下限、歸零、平均數、單位切換等功能，一臺主機可同時接二個雷射探頭可依需求換雷射探頭無需再校正。雷射探頭為非接觸式位移感測計(三角雷射位移感測計)，其雷射探頭可發出可見光激光光束來調整量測位置，雷射探頭規格如下：探頭離可量測範圍距離(stand-off) 25.4 mm、可量測範圍(range) 0.51 mm、解析度(resolution)

$12.7 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ，如圖 4.10 所示。雷射探頭夾具主要固定雷射探頭和調整雷射探頭和試片之距離，夾具架設在防振桌上與手動精密平台同一水平面，避免外界的干擾而減少實驗數據誤差。

## (2) 資料擷取裝置

為美國 GM 公司所設計生產，包含 16 頻道資料擷取盒 (iNet-100)、資料擷取卡 (iNet-200)、擷取程式 (instruNet World)、類比輸出訊號線 (BNC 接頭)。使用類比訊號線連接主機至 16 頻道資料擷取盒第一頻道 GND (黑線) - VIN<sup>+</sup> (紅線)，再連接至電腦資料擷取卡，主機讀取數據以電壓方式傳輸到 16 頻道資料擷取盒轉成數位傳輸至擷取程式中以示波圖顯示資料如圖 4.11 所示。資料擷取裝置最快取樣速度可達 100 MS/s，以數位方式傳輸資料，每一頻道訊號皆在資料擷取盒內數位化，可降低電腦及環境雜訊的干擾，資料擷取裝置可延伸至 1000 英尺，因此整個系統控管範圍較大，每一類比訊號讀入頻道皆有單獨的放大器，微量訊號擷取不必再連接其它放大器，可以減少所佔的空間，提供光電藕合絕緣器，避免所提供之電源不穩定，造成設備的損害。instruNet World 是可控制 16 頻道資料擷取盒和資料擷取卡之程式，提供含有長條圖及示波圖顯示之記錄軟體，且每一頻道可提供獨立設定參數，設定參數分為內部設定：頻道、單位、電壓位移轉換、濾波參數，如圖 4.12 所示；儲存設定：每秒掃瞄點數、儲存資料形式，如圖 4.13 所示。

## 第五章 實驗程序

### 5.1 短期測試實驗

本實驗針對藍色螢光試片不同的工作電壓，進行初步薄膜變形和發光輝度的探討，最後選取適合長期的工作電壓，本實驗選用五片不同的試片，如圖 5.1 所示為實驗之程序，其實驗步驟說明如下：

#### (1) 架設 OLED 試片

將 OLED 試片黏貼在手動精密移動平台上，接著微調手動精密移動平台使電源夾頭夾持試片正負兩極(較密為正極)，開啟電源供應器，測試 OLED 試片是否發光，若 OLED 試片不發光，檢查試片是否有白點(發光區域損壞，無法點亮)或是電源夾未觸碰試片的電極。

#### (2) 調整量測變形系統

開啟雷射位移計主機，選擇 OLED 試片中一小塊發光區域，將雷射光束照在試片中心點，然後調整雷射探頭與試片距離約 25.4 mm 左右，可量測範圍必須在 0.51 mm 內，一直到主機顯示器出現讀數為止，再微調雷射探頭與試片距離，使讀數在可量測試片薄膜之範圍內，將薄膜可量測範圍之中間值重設為零以方便量測。

#### (3) 調整量測輝度系統

調整分光光譜儀，將分光光譜儀的物鏡中心點(黑點)去校正到 OLED 試片發光之中心點後，分光光譜儀之鏡頭會自動對焦至試片發光區域，最後用油壓雲台固定角度。

#### (4) 設定電壓與時間

開啟電源供應器，設定 OLED 試片工作電壓和量測 OLED 試片時間間隔，每 10 分鐘增加一次工作電壓 0.5 V。

#### (5) 啟動系統

將量測變形系統和量測輝度系統同時啟動，以量測薄膜變形量及薄膜發光輝度值。

#### (6) 試片溫度量測

對試片進行溫度量測。

#### (7) 資料輸入 EXCEL

將雷射位移計的主機螢幕上薄膜變形量、分光光譜儀螢幕上薄膜發光輝度值、溫度及時間資料輸入至 EXCEL 中，以 XY 分佈圖形來進行分析判讀。

### 5.2 長期測試實驗

使用藍光試片工作電壓為 4.0 V 和綠光試片工作電壓為 6.0 V，以不同的試片作長時間的量測，找出變形量與輝度值的相關性。長期測試的實驗步驟與短期實驗差不多，長期實驗差別於使用資料擷取系統和 CS-S1w 程式，以連續紀錄實驗數據，如圖 5.2 所示為實驗之程序。

## 第六章 結果與討論

### 6.1 實驗設備的選用及架設

本研究屬於開創性之研究，實驗設備需自行設計組立，故有必要對實驗設備的選用及架設進行討論於下：

#### 6.1.1 雷射位移計的選用

雷射位移計的選用，花費相當長的時間進行測試，因薄膜的變形非常微小，需非常精密的雷射位移計方可量出其細微變化，此外雷射在照射 OLED 薄膜時需充足的反射率，在市面上位移感測計種類繁多，大致可分類為感應式位移感測計和非接觸位移感測計，本實驗以透射方式量測 OLED 試片薄膜變形，所以選用非接觸位移感測計，本實驗曾選用四種不同的雷射位移計進行 OLED 試片之薄膜變形量測測試，分別介紹於下：

##### (1)GLORY 雷射位移計

GLORY 雷射位移計由美國 GLORY 公司所製造，其系統包含雷射探頭 (PDS-P50)、訊號轉換器、資料傳輸線、16 頻道資料擷取盒(iNet-100)、資料擷取卡(iNet-200)、擷取程式(instruNet World)所組成，如圖 6.1 所示，PDS-P50 規格為雷射探頭離可量測範圍距離(stand-off) 25.0 mm、可量測範圍(range)  $\pm 5.0$  mm、解析度(resolution)  $3.0 \mu\text{m}$ ，以  $1(\text{V}) = 4000(\mu\text{m})$  電壓量轉成變形量。此雷射位移計的主機是附在雷射探頭上，所以雷射探頭的 12.0 V 電源來自 iNet-100，訊號轉換器連接雷射探頭和 iNet-100 作為轉換和放大訊號的功能，iNet-100 以資料傳輸線連接至電腦的資料擷取卡，雷射探頭讀取數據後以電壓方式傳輸到 iNet-100 轉成數位傳輸至 instruNet World 中以示波圖顯示數據。當使用 GLORY 雷射位移計量測 OLED 試片，當雷射探頭發出雷射光束以透射玻璃基板至薄膜時，發現雷射光束在對 OLED 薄膜無法聚焦反射，而散射至其他方向，使雷射探頭無法正常接收反射回來之雷射光束，加上此雷射位移計解析率為  $3.0 \mu\text{m}$ ，不符合實驗的精確度，因此 GLORY 雷射位移計無法量測 OLED 薄膜變形。

##### (2)LC-2400A 系列雷射位移計

LC-2400A 系列雷射位移系統為 keyence 公司所生產，包含主機、雷射探頭 (LC-2420)和資料傳輸線，如圖 6.2 所示。主機解析度為  $0.01 \mu\text{m}$  和 50 KHz 取樣率，LC-2420 規格為雷射探頭離可量測範圍距離(stand-off) 10.0 mm、可量測範圍(range)  $\pm 0.2$  mm、解析度  $0.32 \mu\text{m}$ ，雷射探頭讀取數據後藉由資料傳輸線以電壓方式傳輸到主機，經由主機內部程式以電壓轉換為變形量後，顯示在主機螢幕上。使用 LC-2400A 系列雷射位移計量測 OLED 試片，當雷射探頭發出雷射光束以透射玻璃基板至薄膜時，發現雷射探頭能正常接收反射回來之雷射光

束，但是還是無法量測薄膜變形，推測原因為主機雷射功率不足，雷射光反射光強度不夠導致無法量測薄膜變形，推論此雷射位移計屬於散射式，因此 LC-2400A 系列雷射位移計不適用於本實驗。

#### (3)Microtrak 7000 雷射位移計(散射式雷射探頭)

由美國 MTI 公司所製造，型號為 Microtrak 7000，包含主機和雷射探頭 (MT-250-200)，如圖 6.3 所示，主機規格為解析度  $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 、取樣頻率 100 kHz 及反應頻率 20 kHz，MT-250-200 是屬於散射式雷射探頭，其規格如下：探頭離可量測範圍距離(stand-off) 63.5 mm、可量測範圍(range) 5.1 mm、解析率(resolution)  $0.127 \mu\text{m}$ ，雷射探頭讀取數據後藉由資料傳輸線以電壓方式傳輸到主機，經由主機內部程式以電壓轉換為變形量後，顯示在主機螢幕上。使用 Microtrak 7000 雷射位移計(雷射探頭為 MT-250-200)量測 OLED 試片，當雷射探頭發出雷射光束以透射玻璃基板至薄膜時，發現與 GLORY 雷射位移計情況一樣，雷射光散射至其他方向，使雷射探頭無法正常接收反射回來之雷射光束，因此散射式雷射探頭無法量測 OLED 試片，由此得知本實驗 OLED 試片之薄膜不屬於粗糙的表面。

#### (4)Microtrak 7000 雷射位移計(鏡射式雷射探頭)

使用 Microtrak 7000 雷射位移計量測(雷射探頭為 MT-100-20)OLED 試片，如圖 6.4 所示，當雷射探頭發出雷射光束以透射玻璃基板至薄膜時，發現雷射探頭能正常接收反射回來之雷射光束，且其鏡射式雷射探頭可量測範圍為 0.51 mm、解析度可達  $12.7 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ ，測量範圍夠大和解析率夠小符合本實驗需求，故本實驗決定選用 Microtrak 7000 雷射位移計(鏡射式雷射探頭)來進行量測 OLED 試片之薄膜變形，由此可知本實驗 OLED 試片的薄膜較屬於鏡面的表面。本文定義變形量差值為在某情況時，變形量初值與某情況的變形量之差距值；總變形量差值為變形量最大和最小值之差距，輝度值衰減度為輝度值的最大與最小之差距值。

### 6.1.2 實驗試片的架設

OLED 試片架設方法為將試片黏貼在手動精密移動平台上，如圖 6.5 所示，因在實驗過程中，稍微的碰觸就會造成 1.0 至 2.0 mm 位移，此位移量遠超過薄膜變形量，嚴重影響到以後薄膜變形量之量測精準度，雷射探頭上有分離卡，可調整雷射頭和試片之距離，但在調整分離卡時，會造成雷射光束照射偏離測量區域，影響雷射光的反射率，所以選用手動精密移動平台來微調雷射探頭與試片之距離，手動精密移動平台架設金屬鋁的平台上，此整個平台又架設在防震桌上，目的是讓整個平台能和雷射探頭夾具在同一平面，減少實驗誤差，防震桌可有效隔離低頻震動，減少環境所造成的實驗誤差。在 OLED 試片沒有通電時，使用 Microtrak 7000 雷射位移計系統對此架設進行穩定度測試，實驗共進行兩次每次歷時 225 min，實驗編號為 NO.1 ~ NO.2，如圖 6.6 所示，NO.1 實驗的最大變形量為  $0.78 \mu\text{m}$  左右，最小值大約為  $-0.02 \mu\text{m}$ ，總變形量差值大約  $0.80 \mu\text{m}$ ，

NO.2 實驗的最大變形量為  $0.42\ \mu\text{m}$ ，最小值大約為  $-0.25\ \mu\text{m}$ ，總變形量差值大約  $0.67\ \mu\text{m}$ ，NO.1 實驗和 NO.2 實驗的變形量差值不到  $1.0\ \mu\text{m}$ ，遠低於實驗實際薄膜的變形量，此架設方法的穩定度符合要求。

## 6.2 實驗結果

本研究的實驗耗時長久，故無法進行太多實驗，最後共進行 17 次輝度及變形實驗(包含試片架設測試)，各項實驗目的如表 6.1 所示。在進行輝度量測時，會對各個試片進行熱測試，即將 OLED 試片通電約一小時，用遠紅外線溫度計測 OLED 發光區域的溫度，如表 6.2 所示，NO.3 ~ NO.7 實驗的實驗室室溫均為當時室溫  $27.0\ ^\circ\text{C}$ ，NO.3 ~ NO.7 實驗發覺溫度升高或下降  $0.5$  至  $1.0\ ^\circ\text{C}$ ，顯然溫度變化不大，熱的影響應不大。

### 6.2.1 長期工作電壓的選取

銖寶公司所提供藍色螢光試片的工作電壓約為  $3.0 \sim 4.5\ \text{V}$ ，短期測試實驗的目的在找出藍光試片適合長期實驗的工作電壓，在相同電壓的條件下對試片的發光輝度與薄膜變形量同時進行實驗。實驗共使用五片試片每次歷時 40 分鐘左右，實驗編號為 NO.3 ~ NO.7。

如圖 6.7 所示，NO.3 ~ NO.7 實驗的藍光試片上一塊發光面積所發光的輝度值，皆隨電壓增大而遞增，在  $0 \sim 4.0\ \text{V}$ ，NO.3 ~ NO.7 實驗輝度值的斜率逐漸升高， $4.0\ \text{V}$  後輝度值的斜率繼續上升，在電壓  $4.5\ \text{V}$  時，NO.3 ~ NO.7 的輝度值都為最大值，表示越大電壓能使發光區域輝度值越高。如圖 6.8 所示，NO.3 ~ NO.7 實驗的藍光試片上薄膜變形量皆隨電壓增大而遞增，在電壓  $4.5\ \text{V}$  時，NO.3 ~ NO.7 實驗的變形量差值都為最大值，表示越大電壓能使有機薄膜變形量差值越大。長期工作電壓的選取中，由圖 6.7 和圖 6.8 所示，電壓在  $4.5\ \text{V}$  時，藍光試片的薄膜變形量差值和發光輝度為最大值最易檢測，因此初步選定  $4.5\ \text{V}$  為長期實驗的工作電壓，但  $4.5\ \text{V}$  的工作電壓經實驗測試後，如圖 6.9 所示，NO.8 實驗的輝度值從  $1242\ \text{Nit}$  開始逐漸下降至  $329\ \text{Nit}$ ，在時間  $4500\ \text{min}$  後，輝度值突然降為零，表示試片發光區域沒有在發光， $4510\ \text{min}$  的發光壽命過於短，故  $4.5\ \text{V}$  不適合做為長時間藍色試片的工作電壓，為確認  $4.5\ \text{V}$  是否適合長時間藍色試片的工作電壓進行實驗 NO.9，設定工作電壓為  $5.0\ \text{V}$ ，如圖 6.10 所示，在  $240\ \text{min}$  之後，試片就會熄滅，不在發光，故確定  $4.5\ \text{V}$  工作電壓過高，不適合做為長時間實驗的工作電壓，然後改採  $4.0\ \text{V}$  為工作電壓，進行 NO.10 實驗，如圖 6.11 所示，實驗的一開始輝度值從  $534\ \text{Nit}$  隨時間增加而慢慢遞減，在  $5000\ \text{min}$  時，輝度值約為  $149\ \text{Nit}$ ，故工作電壓  $4.0\ \text{V}$  的發光輝度值在長時間實驗之下，輝度值隨時間增加而遞減，有符合一般期待，而不會在某個輝度值時，發光區域瞬間熄滅，電壓  $4.0\ \text{V}$  為藍光試片長時間量測之最佳工作電壓。

## 6.2.2 長期實驗

本實驗主要以藍光試片和綠光試片作長期測試實驗，進行薄膜變形量差值與輝度值衰減度相關性之探討，藍光實驗選用兩片不同的試片，共進行兩次每次歷時 7000 min 左右，實驗編號為 NO.11 和 NO.12；綠光實驗選用同片但不同發光區域的綠光試片，共進行兩次每次歷時 75 hour 左右，實驗編號為 NO.13 和 NO.14。如圖 6.12 所示，藍光試片發光面積所發光的輝度值，皆隨時間而遞減，符合一般的期待，NO.11 實驗的發光區輝度值一開始是從 383 Nit 逐漸往下遞減，NO.12 實驗的發光區輝度一開始是從 323 Nit 慢慢往下降，直到 6000 min 後，NO.11 有一段急遽下降，而 NO.12 實驗保持平穩往下降。從輝度值對時間的圖形中，NO.11 實驗的輝度值衰減度大約 304 Nit 左右，NO.12 實驗的輝度值衰減度大約 230 Nit 左右，顯然 NO.11 實驗的發光區亮度衰減比 NO.12 實驗的發光區域亮度衰減大。圖 6.13 是兩片藍光試片發光區域薄膜變形量與時間關係圖，如圖所示，NO.11 和 NO.12 實驗的發光區域通電後薄膜往下膨脹，故變形量皆為正值。NO.11 實驗的變形量開始就急遽上升至 14.0  $\mu\text{m}$  後，就小幅上升，至 18.0  $\mu\text{m}$  後，變形量再急遽上升至 35.0  $\mu\text{m}$  後，上升斜率都保持緩和，一路上升到 37.0  $\mu\text{m}$ ，變形量第三度急遽升高至 52.0  $\mu\text{m}$  後，變形量就小幅下降，至 6000 min 後，變形量第四度急遽上升至終點，達 80.0  $\mu\text{m}$  左右。NO.12 實驗的變形量開始就急遽上升至 25.0  $\mu\text{m}$  後，就小幅上下振盪遞增至最後 35.0  $\mu\text{m}$ 。從發光區薄膜變形量對時間圖形中，變形量差值最大為 NO.11 實驗，大約 80.0  $\mu\text{m}$  左右，NO.12 實驗的變形量差值約為 35.0  $\mu\text{m}$  左右。

接著討論輝度值與變形量間的關係，從圖 6.12 和圖 6.13 進行比較，可看出 NO.11 實驗的輝度值衰減越大而其變形量也越大；NO.12 實驗的輝度值衰減較小而其變形量也較小。NO.11 實驗的發光區輝度值衰減度最大，約為 304 Nit，而 NO.12 實驗的發光區輝度值衰減度較小，約為 230 Nit，變形量差值最大為 NO.11 實驗，大約為 80.0  $\mu\text{m}$ ，NO.12 實驗較小，大約為 35.0  $\mu\text{m}$ ，由此可得 NO.12 發光區的輝度整體上要較 NO.11 發光區的輝度表現佳，而 NO.12 發光區的薄膜變形量整體表現上比 NO.11 發光區薄膜要穩定。

如圖 6.14 所示，綠光試片上兩塊發光面積所發光的輝度值，皆隨時間而遞減，符合一般的常理。NO.13 實驗的發光區輝度一開始是從 831 Nit 急遽下降至 774 Nit，其後輝度值逐漸往下遞減，在 53 hour 後，輝度值急遽下降至終點，可到達 565 Nit；NO.14 實驗的發光區輝度一開始則是從 1060 Nit 往下降至 738 Nit，在 9.5 hour 時，突然輝度值上升可達 816 Nit，其後輝度值逐漸往下遞減至最後，可達 578 Nit。在 30 hour 前，NO.14 實驗的發光區輝度值都較 NO.13 實驗的發光區來得高，30 hour 後，二者之輝度值就差距不大，但顯然在 30 hour 前 NO.14 實驗的發光區亮度是要較 NO.13 實驗的發光區要高。圖 6.15 是綠光試片上的兩塊發光區薄膜的變形與時間關係圖，如圖所示，NO.13 和 NO.14 實驗的發光區域薄膜通電後都往下膨脹，故變形量皆為正值。NO.13 實驗的變形量開始就急遽上升至 18.0  $\mu\text{m}$  後，

就小幅向下振盪，變化振幅一直保持不大，直到 54 hour，變形量突然再急遽增加，最高可達 40.0  $\mu\text{m}$  左右；NO.14 實驗的變形量一開始則急遽上升至 38.2  $\mu\text{m}$  後，在 9.5 hour 時，變形量有下降至 37.5  $\mu\text{m}$  後，上升斜率就保持和緩，一路上升至終點，達 47.8  $\mu\text{m}$  左右。NO.13 實驗的總變形量差值為 40.0  $\mu\text{m}$  左右，NO.14 實驗的總變形量差值 47.8  $\mu\text{m}$  左右，二者實驗共通處為第一波變形量急升後，變形幅度趨和緩，NO.13 實驗至 54 hour 時變形量二度急遽升高，NO.14 實驗的變形量則一路保持緩升的態勢。

接著討論輝度與變形量間的關係，從圖 6.14 和圖 6.15 進行比較，可看出 NO.13 實驗的輝度值衰減較小而其變形量也較小；NO.14 實驗的輝度值衰減越大而其變形量也越大。NO.13 實驗在 0 ~ 4 hour、53 ~ 75 hour 與 NO.14 實驗在 0 ~ 5 hour 時，輝度值急遽下降而變形量也急遽上升；NO.14 實驗在 9.5 hour 時，輝度值有明顯上升而變形量有明顯下降，此四個時間範圍可得知，輝度值與變形量有密切的關係。NO.13 實驗的輝度值衰減度大約 266 Nit，總變形量差值為 40.0  $\mu\text{m}$ ；NO.14 實驗的輝度值衰減度大約 482 Nit，總變形量差值 47.8  $\mu\text{m}$ ，顯然 NO.14 實驗的發光區亮度衰減比 NO.13 實驗的發光區域亮度衰減大，而 NO.14 實驗的發光區的薄膜變形量差值比 NO.13 實驗的發光區域薄膜的變形量差值要較大，NO.13 實驗的發光區的輝度整體上要較 NO.14 實驗的發光區的輝度表現佳，而 NO.13 實驗的發光區薄膜變形量整體表現上也比較 NO.14 實驗要穩定。在 NO.11、NO.12 與 NO.13、NO.14 實驗中，發光區域輝度值衰減度越小，薄膜總變形量差值也越小，反之，薄膜變動量越大，發光區域亮度衰減越快，總變形量差值越小表示薄膜較穩定，發光區域亮度衰減慢，其試片壽命也越高。

### 6.2.3 發光區域熄滅

在長期測試實驗中有些藍光試片的發光區域，在工作電壓 4.0 V 時，會在某個輝度值時，發光區域瞬間熄滅，所以針對此熄滅的發光區域進行探討，找出熄滅的過程中薄膜有何變化，並討論變形量差值與輝度值衰減度，實驗中發現有三試片發生此種狀況，實驗編號為 NO.15 ~ NO.17。如圖 6.16 和 6.17 所示，NO.15 實驗的發光面積所發光的輝度值隨時間而遞減，符合期待，實驗的發光區輝度值一開始是從 277 Nit 急遽往下遞減，而實驗的變形量開始就急遽上升至 10.0  $\mu\text{m}$  左右，直到 20 min 後，輝度值急遽下降至 72 Nit，接著變形量維持平緩上升至 11.7  $\mu\text{m}$ ，在 40 min 時，發光區域的輝度值為零後，變形量又急遽上升至約 18.7  $\mu\text{m}$ ，其後變形量有明顯小幅增加的振盪。接著從如圖 6.16 與圖 6.17 進行比較，可看出在 NO.15 實驗輝度值為零後，變形量有明顯小幅度增加振盪。如圖 6.18 和 6.19 所示，NO.16 實驗的輝度值隨著時間而增加，不符一般常理，實驗的輝度一開始從 99 Nit 慢慢往上升至 107 Nit，而變形量開始就急遽上升至 84.0  $\mu\text{m}$  左右，在 160 ~ 170 min 間，變形量有一小段下降至 80.0  $\mu\text{m}$ ，在 170 min 時，發光區域的輝度值瞬間為零，變

形量快速增加至 85.0  $\mu\text{m}$  左右。接著從如圖 6.18 與圖 6.19 進行比較，可看出在 NO.16 實驗輝度值為零後，變形量有明顯上升。

如圖 6.20 和 6.21 所示，NO.17 實驗的發光面積所發光的輝度值隨時間而遞減，符合一般常理，實驗的發光區輝度值一開始是從 491 Nit 隨時間逐漸往下遞減，實驗的變形量開始就急遽遞增至 28.8  $\mu\text{m}$  左右，在 1310 min 時，輝度值為 245 Nit 後，輝度值緩慢上升，直到 2680 min，在這期間變形量並未減少，反而稍微遞減至約 27.3  $\mu\text{m}$ ，在 2680 min，輝度值 212 Nit 慢慢下降至 185 Nit，變形量開始就小幅下降振盪，在 3430 min 後，輝度值突然急速到達 0 Nit，變形量趨於平緩至 31  $\mu\text{m}$ 。接著從如圖 6.20 與圖 6.21 進行比較，可看出在 NO.17 實驗輝度值為零後，變形量的振盪有明顯趨於和緩，NO.17 實驗在 0 ~ 1000 min 時，輝度值急遽下降而變形急速上升；NO.17 實驗在 1320 ~ 2680 min 時，輝度值有明顯上升而變形量也有明顯下降，此兩塊時間範圍可得知，輝度值與變形量有密切的關係。

在三次實驗中，在最後發光區域熄滅時薄膜變形量都很大，熄滅後 NO.15 實驗的變形量有明顯小幅增加的振盪，NO.16 實驗的變形量有明顯的增加，NO.17 實驗變形量有小幅的振盪。如圖 6.22 所示，當電源關閉後，發光區域上會產生白點，全部發光區域的薄膜會繼續向下變動，這表示發光區域的薄膜似已造成脫層，因此可證明當薄膜脫層就失去發光能力的推論，實驗 NO.15 ~ NO.17 的試片發光熄滅後，變形量不是大增或是有振盪的現象，這都是薄膜產生脫層的現象。NO.15 實驗的發光區域壽命為 40 min，其輝度值衰減度為 277 Nit，總變形量差值為 11.9  $\mu\text{m}$ ，通常變形量差值越小，表示其附著力高，此實驗的差值很小就產生脫層，似乎意味著正常的 OLED 薄膜在初期通電時，應有適度的變形，才会有正常的發光能力；NO.16 實驗的發光區域壽命為 170 min，其輝度值衰減度為 107 Nit，總變形量差值為 84.0  $\mu\text{m}$ ，此實驗輝度值一開始就不是很穩定，導致薄膜變形過大，產生薄膜脫層；NO.17 實驗的發光區域壽命為 3430 min，其輝度值衰減度為 491 Nit，變形量差值為 31.9  $\mu\text{m}$ ，由於此實驗在 1320 ~ 2670 min 時，輝度值和變形量同時產生變化，輝度值上升和變形量變小的關係後，薄膜就產生小幅振盪，此現象可能導致發光區域薄膜不穩，產生脫層。此三次實驗的發光壽命過於短，三塊發光區域應為不良品。

## 第七章 結論

本研究利用自行組立的實驗設備進行有機發光二極體試片發光的實驗探討，以發展一 OLED 發光輝度檢測新技術，OLED 試片在通電後，OLED 中的有機薄膜會產生變形，嘗試從薄膜變形量的大小來探討 OLED 發光輝度行為，可獲得下面幾點之結論：

1. OLED 薄膜在通電發光時，溫度仍保持室溫，表示 OLED 在運作時發熱量並不足改變附近的溫度，故可推測本實驗中薄膜的變形應非熱所造成，而是壓電效應所造成。
2. OLED 剛開始通電發光時，都會有適度的變形，變形過高或過低時，OLED 常會發光異常，尤其在變形達到最大時，往往就是發光輝度最低時，說明薄膜變形量與發光輝度有著密切的關係。
3. 在工作電壓為 3.0~4.5 V 範圍下進行實驗時，在相同電壓下薄膜會有不同的輝度值及變形量，但是輝度值和變形量會隨電壓增大而增加的趨勢。
4. 從長期實驗中，發現輝度值衰減度越慢，薄膜總變形量差值也越小，總變形量差值越小表示薄膜較穩定，發光區域亮度衰減慢，其試片壽命也越高。推測原因為質佳的薄膜材料在薄膜製造過程，薄膜材料必然是均勻分布，附著力佳，故其長期通電後，總變形量差值較小，薄膜也應該較穩定，而發光的輝度衰減度也較低在長期工作電壓的選取中，發現並不是高電壓就適合 OLED 試片，雖然高電壓會得到高輝度值，但發光壽命會減短。
5. 當 OLED 試片發光熄滅時，可能是薄膜脫層所致，由試片發光熄滅時實驗所得的變形會急速增大或上下振動可得明証。

。

## 參考文獻

1. Fujihira, M., Do, L., Koike, A. and Han, E., Appl. Phys. Lett. 68, 1787 (1996).
2. Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D., Friend, R. H. and Gymer, R. W., Nature., 47, 359 (1992) .
3. Kolb, E. S., Gaudiana, R. A. and Mehta, P. G., Macromolecules 29, 2359 (1996).
4. 李孟庭，有機電激發光元件之新穎綠色客發光體材料的合成與應用，國立交通大學，碩士論文，中華民國九十一年。
5. Fujihira, M., Do, L., Koike, A. and Han, E., Appl. Phys. Lett. 68, 1787 (1994).
6. 邱永昇，保護層薄膜材料對有機電致發光元件壽命影響之研究，國立清華大學，碩士論文，中華民國九十年。
7. Burrows, P. E., Bulovic, V., Forrest, S. R., L. S., Sapochak, D., McCarty, M. and Thompson, M. E., Appl. Phys. Lett. 65, 2922 (1994).
8. Huang, M. B., McDonald, K., Keay, J. C., Wang, Y. Q., Rosenthal, S. J., Weller, R. A. and Feldman, L. C., Appl. Phys. Lett. 73, 2914 (1998).
9. 湯富雄，苯二甲藍銅之熱處理對有機電致發光元件之影響，國立清華大學，碩士論文，中華民國九十四年。
10. 李正中，薄膜光學與鍍膜技術，藝軒圖書出版社，中華民國九十年。
11. Schlattmann, A. R., Wilms Floet, D., Hilberer, A., Garten, F., Smulders, P. J.M., Klapwijk, J. M., and Hadziioannou, G., Appl. Phys. Lett. 69, 1764 (1996).
12. Chwang, A.B., Rothman, M.A., Mao, S.Y., Hewitt, R.H., Weaver, M.S., Silvernail, J.A., Rajan, K., Hack, M. and Brown, J.J., "Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays, ", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.83, NO.3, (2003).
13. 蕭傑穎，封裝材料對有機發光元件特性與壽命影響之研究，南台科技大學，碩士學位論文，中華民國九十三年。
14. Helfrich, W., et al. ,Phys. Rev. ett. ,Lett. ,14, P. 229 ~ 235 (1956).
15. Vincett, P. S., Barlow, W. A., Hann, R. A. and Robert, G. G., Solid Thin Films. 94, 171 (1982).
16. Patridge, R. H., Polymer. 24, 733 (1983). VanSlyke, S. A., Tang, C. W. and Robert, L. C., US. Pat. No.4, 720,432 (1988).
17. Tang, C. W. and VanSlyke, S. A., Appl. Phys. Lette., 51, 913 (1987).
18. VanSlyke, A., Tang, C. W., Robert, L. C., U. S. Pat. No.4, 720, 432 (1988).  
Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. and Saito, S., Jpn., J. Appl. Phys. 27, L713 (1988).
19. Era, M., Adachi, C., Tsutsui, T., and Saito, S. Chem. Phys. Lett. 178, 54 488 (1991).

20. 池俊毅，硼取代基之衍生物在有機發光二極體的應用，國立清華大學，碩士論文，中華民國九十一年。
21. Tang, C. W., VanSlyke, S. A. and Chen, C. H., *J. Appl. Phys.* 65, 3610(1989).
22. Kido, J., Kohda, M., Okuyama, K., and Nagai, K., *Appl. Phys. Lett.* 61,761 (1992).
23. Kido, J., Kimura, M., and Nagai, K. *Science* 267, 1332 (1995).
24. Kido, J., Shionoya, H. and Nagai, K., *Appl. Phys. Lett.* 67, 2281 (1995).
25. Kido, J. and Mizukami, T., US. Pat. No. 6,013,384 (2000).
26. Shao, Y. and Yang, Y., *Appl. Phys. Lett.* 86, 073510 (2005).
27. 朱哲民，開發逆式壓印技術及其應用於大尺寸可撓曲 OLED 面板與 OLED 封裝膜之製備，國立成功大學，碩士論文，中華民國九十三年。
28. 黃文新，利用保護層增加有機電激發光元件壽命，國立成功大學，碩士論文，中華民國九十一年。
29. Weng-Kou Wen, Jwo-Huei Jou, Jeng-Feng Chiou, Win-Pin Chang, Wha-Tzong Whang, *Appl. Phys. Lett* 71, 1302 (1997).
30. 翁文國，真空蒸鍍聚合法製備有機電致發光元件，國立清華大學，博士論文，中華民國八十八年。
31. 黃士欣，國立清華大學，碩士論文，中華民國九十年。
32. Chondroudis, K. and Mitzi, D. B., *Appl. Phys. Lett.* 69, 58(2000).
33. 黃吉宏、游憲一、施茂源，“光學薄膜蒸鍍溫度對光學薄膜應力之影響”，第二十屆機械工程研討會論文集，1993。
34. 江政忠、李中正、田春林，“干涉相儀式薄膜應力量測”，科儀新知，第二十一卷第五期，2000。
35. 田春林，光學薄膜應力與熱膨脹係數量測之研究，中央大學，博士論文，中華民國八十九年。
36. French, B. L. and Biello, “Laue Transmission Diffraction Optics for Thin Film Stress Calculation”, *J. of Applied Physics*, pp. 224-230 (2003).
37. Zhao J. H., Ryan, T. and Ho, P. S., “Measurement of Elastic Modulus, Poisson Ratio, and Coefficient of Thermal Expansion of On-wafer Submicron Films”, *J. of Applied Physics*, pp. 6421-6424 (1999).
38. Lin, C. H., Wang, H. L., and Hon, M. H., ”The effect of residual stress on the adhesion of PECVD-coated aluminum oxide films on glass”, *Thin Solid Films*, 283, pp. 171-174 (1996).
39. Wu, W. J., and Hon, M. H., “The effect of residual stress on adhesion of silicon-containing diamond-like carbon coating”, *Thin Solid Films*, 345, pp. 200-207 (1999).
40. Moulard, G., Contoux, G., Gardet, G., Motyl, G., and Courbon, M., ”An improved optical cantilever technique using image processing for measuring in situ stress in

- thin films”, *Surface and Technology*, 97, pp. 206-211 (1997).
41. Stoney, G. G., “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis”, *Proc. Roy. Soc.*, A82, pp. 172-175 (1909).
  42. 王文揚，Dipyrazolopyridine系列螢光材料之合成、性質與電激發光元件應用研究，國立清華大學，碩士論文，中華民國九十四年。
  43. 孫銘成，低溫熱處理對有機電致發光元件之影響，國立清華大學，碩士論文，中華民國九十年。
  44. 顧鴻壽，光電有機電激發光顯示器技術及應用，新文京開發出版股份有限公司，中華民國九十一年。
  45. 顧鴻壽，光電液晶平面顯示器技術基礎及應用，新文京開發出版股份有限公司，中華民國九十三年。
  46. 顧鴻壽、周本達、陳密、張德安、樊雨心、周宜衡，平面面板顯示器基本概論，高立圖書有限公司，中華民國九十三年。
  47. 黃孝文、陳金鑫，有機發光二極體技術及應用，行政院國科會光電小組，中華民國九十三年。
  48. 岩井善弘、越石健司，平面顯示器的關鍵元件·材料技術，全華科技圖書股份有限公司，中華民國九十三年。
  49. 白木靖寬、吉田真史，薄膜工程學，全華科技圖書股份有限公司，中華民國九十五年。
  50. 徐敘琮，光電材料與顯示技術，五南圖書出版公司，中華民國九十三年。
  51. 王人仰，控制激子在單一發光層的擴散得到高發光效率及高色穩定性之螢光白光有機發光二極體，國立清華大學，碩士論文，中華民國九十四年。
  52. 葉怡燕，雙酮基鎔化物之發光性質探討，國立中山大學，碩士論文，中華民國九十一年。
  53. 蘇秋燕，藍光有機發光二極體之發光效率提昇研究，崑山科技大學，碩士論文，中華民國九十三年。
  54. 黃文雄，製程參數對薄膜應力影響之研究，國立中央大學，碩士論文，中華民國九十年。
  55. 許小紅、武海順，壓電薄膜的製備、結構與應用，科學出版社，中華民國九十一年。
  56. 林盈旭，壓電式振動微發電機之設計與製作，國立中興大學，碩士論文，中華民國九十一年七月。
  57. 魏文彬，壓電材料結合之楔形體在面外剪力負載下之機電場分析，國立成功大學，碩士論文，中華民國九十一年六月。
  58. 台灣keyence公司，雷射位移器簡介，<http://www.keyence.com.tw>.
  59. 王明忠、范盛強，“有機發光二極體顯示器發光輝度與薄膜變形之探討”，OPT2006，中華民國九十五年。

## 符號彙編

Symbol	Meaning
AFM	原子力顯微鏡
Al	鋁
Alq <sub>3</sub>	三(8-基羥喹啉)鋁
C <sup>0</sup>	零電場下的彈性常數
Cr	鉻
CRT	陰極射線管
D	總電位移
d	薄膜結構中微粒間之距離
d <sub>0</sub>	無應力狀態薄膜材料結構微粒間距
d <sub>m</sub>	單位面積基板上附著的薄膜膜厚
E	彈性模數
EA	電子親和力
EL	電激發光
ETL	電子傳輸層
EML	發光層
E <sub>f</sub>	薄膜材料的彈性模數
E <sub>s</sub>	楊氏彈性模數
e	電子
e <sup>-</sup>	負電子
HOMO	最高填滿軌域
HTL	電洞傳輸層
hν	光能量
I	分子的游離能
I <sub>1</sub>	PSD 的輸出電流量
I <sub>2</sub>	PSD 的輸出電流量
IE	游離能
In	銦
IP	離子化位能
ITO	銦錫氧化物
LCD	液晶顯示器
LUMO	最低未填滿軌域
l	光反射點距基板固定點長度
M	有機分子
M <sup>+</sup>	陽離子活性基的電洞

$M^-$	陰離子活性基的電子
Mg-Ag Alloy	鎂銀合金
$n$	有機材料折射率
OLED	有機發光二極體
P	晶體的極化量
$P_m$	堆積密度
PAA	聚亞醯胺
PL	光激發光
PSD	位移感測器
Q	施加電場
$q$	壓電常數
$R_1$	未鍍前基板之曲率半徑
$R_2$	鍍膜後之曲率半徑
$r$	干涉條紋半徑
$r_{AB}$	A 和 B 分子間距離
$S_0$	基態
$S_1$	激發狀態最低振動能階
$S^*$	激發狀態
SEM	掃描電子顯微鏡
$T_1$	三重項態最低振動能階
$T_g$	玻璃轉換溫度
TFT-LCD	薄膜電晶體液晶顯示器
TPD	三苯基胺衍生物
$t_s$	基板厚度
$t_f$	膜厚
U	兩分子間的上述互相作用能
u	單位體積薄膜中儲存的應變能
X	雷射位移計輸出電流
XRD	粉末 X 光繞射
$\eta_E$	發光能量效率
$\eta_{EL}$	發光量子效率
$\eta_{EL(ext)}$	外部量子效率
$\epsilon$	應變
$\epsilon_d$	微粒晶格應變
$\sigma$	應力
$\sigma_Q$	電場作用在介電質的平均應力

$\sigma_T$	熱應力
$\alpha$	分子的極化率
$\alpha_f$	薄膜的熱膨脹係數
$\alpha_s$	基板的熱膨脹係數
$\Delta T$	溫度與薄膜蒸鍍溫度之差
$\Delta P$	極化量的改變
$\nu$	基板之普松比
$\nu_f$	薄膜材料普松比
$\delta$	彎曲角度
$\theta$	反射光偏移量
$\epsilon$	介電常數
$\epsilon^E$	零應變的介電常數

表 6.1 實驗目錄

實驗編號	實驗內容
NO.1	測試試片架設的穩定度
NO.2	
NO.3	長期工作電壓的選取
NO.4	
NO.5	
NO.6	
NO.7	
NO.8	
NO.9	
NO.10	
NO.11	實驗測試時間 7000 min
NO.12	
NO.13	實驗測試時間 75 hour
NO.14	
NO.15	發光區域熄滅
NO.16	
NO.17	

表 6.2 藍光試片與時間、電壓、輝度值、變形量、溫度之探討

實驗編號	電壓 (V)	變形量 ( $\mu\text{m}$ )	輝度值 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (min)
NO.3	0	0	0	27	0
	3	0.7	4.33	26.5	10
	3.5	1.8	22.4	27	20
	4	2.4	127	26.5	30
	4.5	2.6	318	26.5	40
NO.4	0	0	0	27	0
	3	4	3.09	27	10
	3.5	6	56	27	20
	4	7.9	191	26.5	30
	4.5	9	440	27	40
NO.5	0	0	0	27	0
	3	9	26	27.5	10
	3.5	13	184	27.5	20
	4	14.7	518	27.5	30
	4.5	15	1133	27	40
NO.6	0	0	0	27	0
	3	4	19.5	26.5	10
	3.5	6.4	159	27	20
	4	7.7	505	27	30
	4.5	8.9	1112	27	40
NO.7	0	0	0	27	0
	3	5	4.12	27.5	10
	3.5	6.4	22.8	27	20
	4	7	66	27.5	30
	4.5	7.1	104	27.5	40

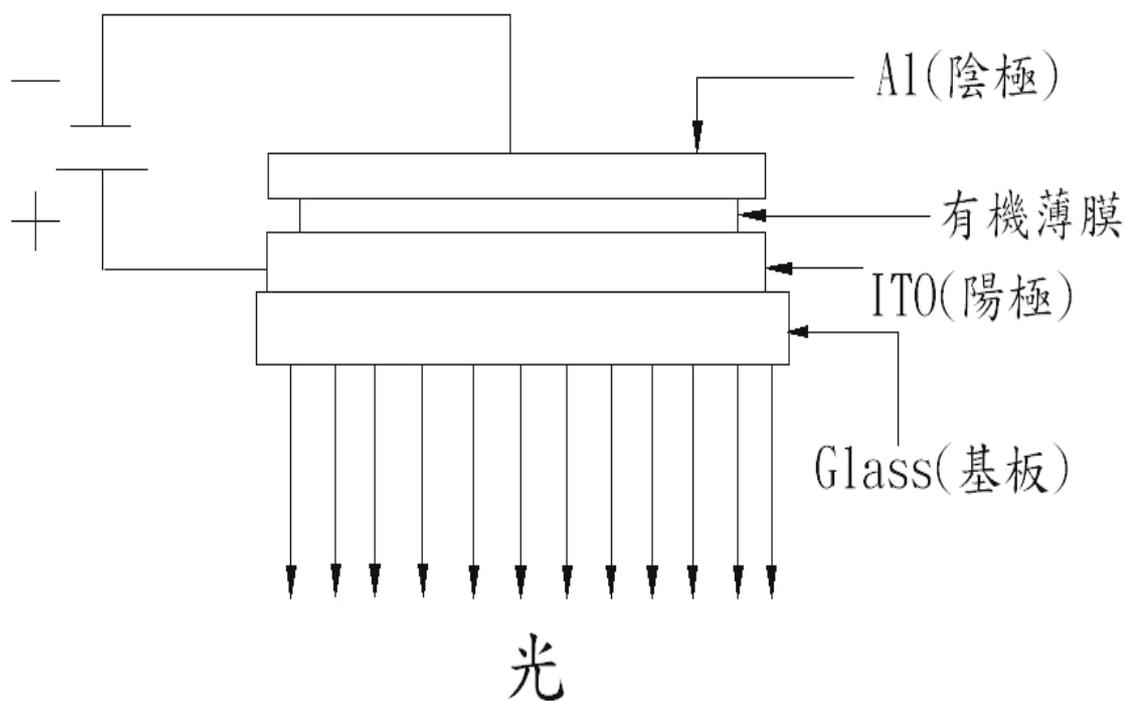


圖 3.1 OLED 基本結構

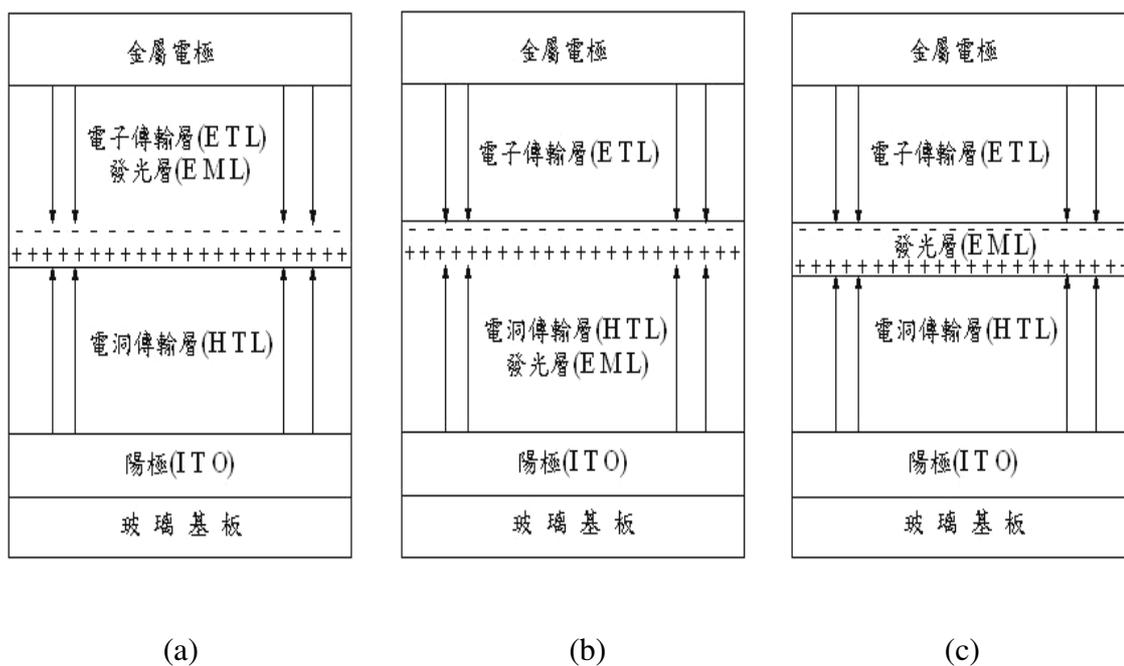


圖 3.2 多層式 OLED 結構[42]

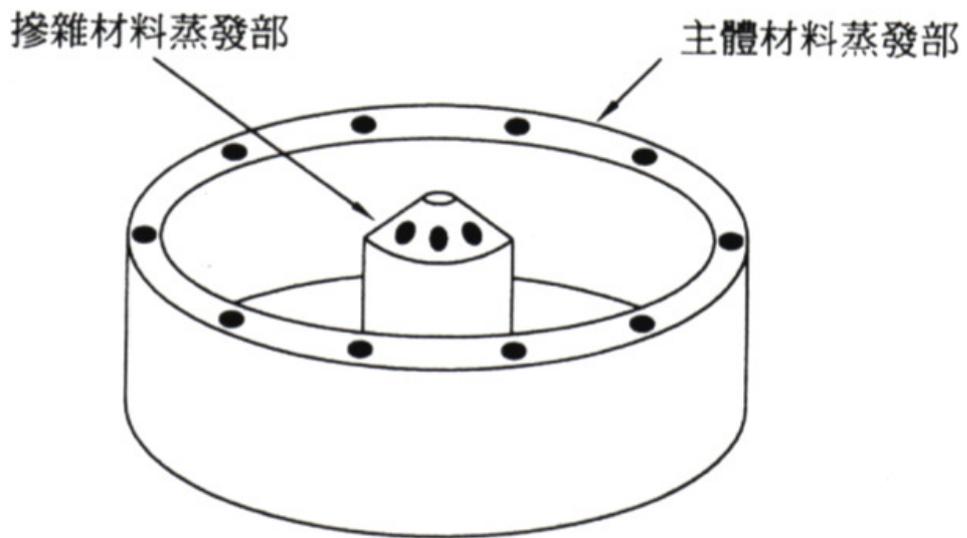


圖 3.3 有機發光材料之蒸發源的結構[44]

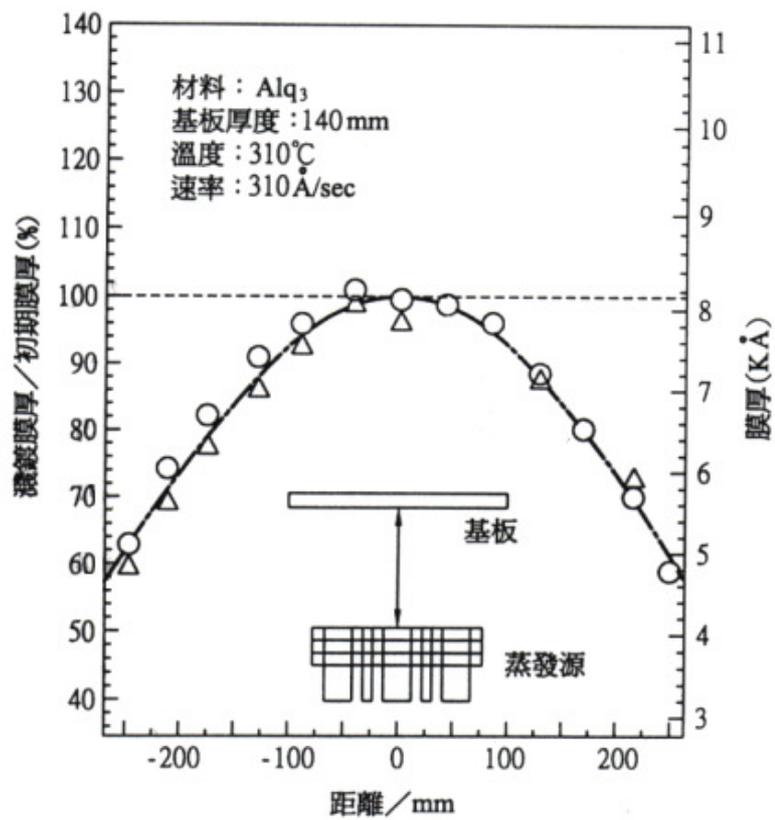


圖 3.4 有機蒸發源的膜厚分佈[44]

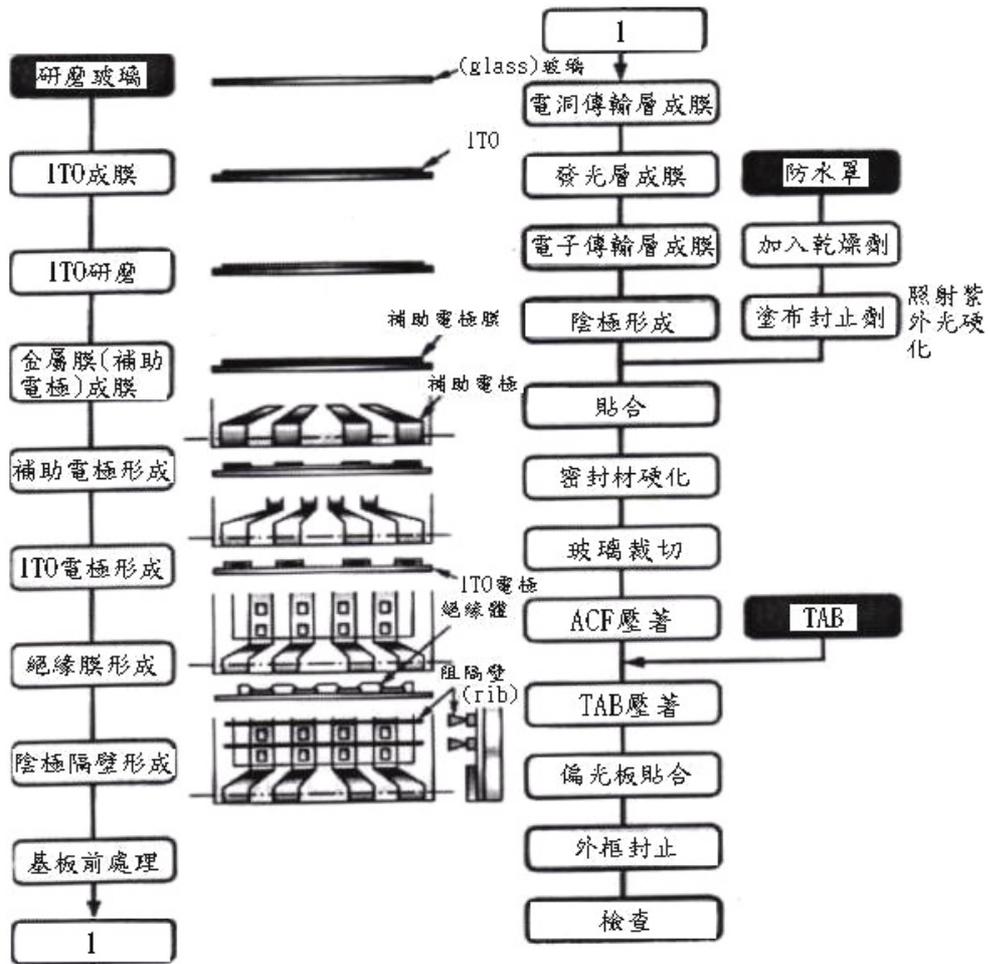


圖 3.5 OLED 的製造流程[48]

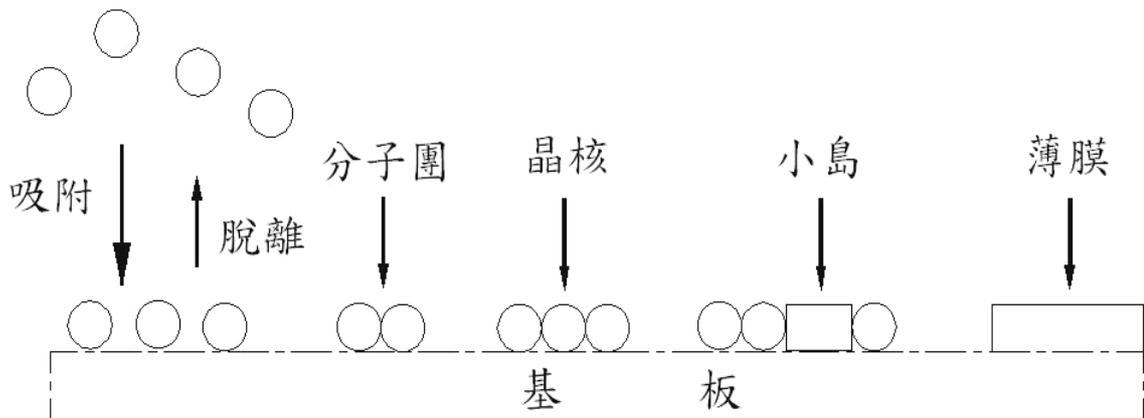


圖 3.6 薄膜成長過程

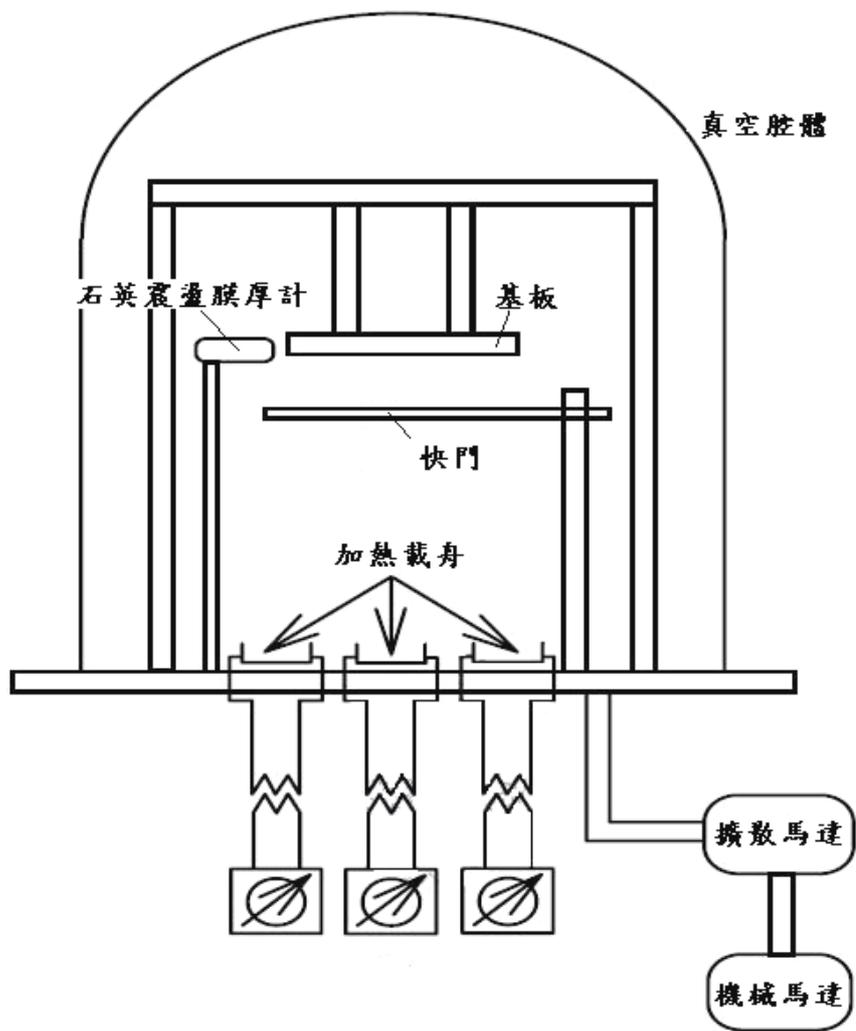


圖 3.7 真空蒸鍍裝置[49]

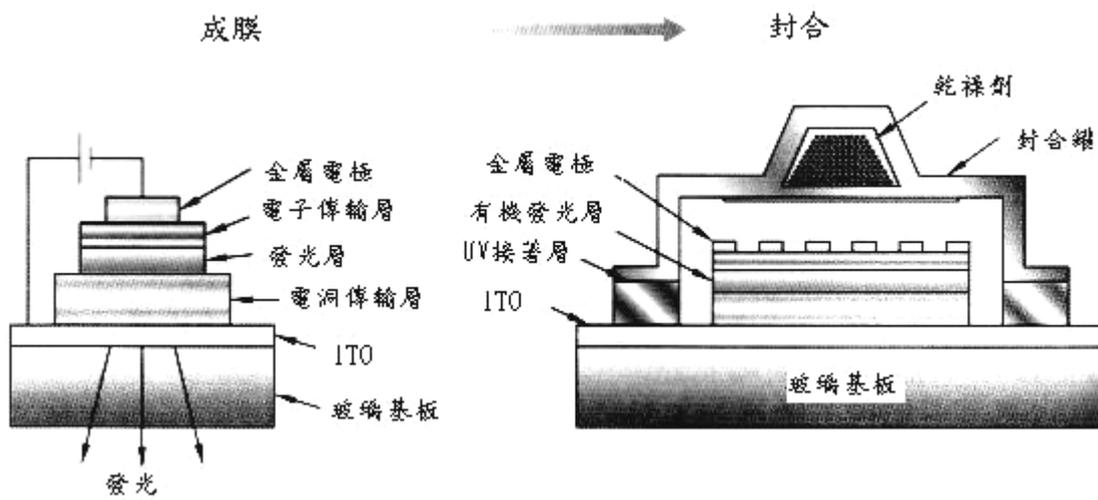


圖 3.8 OLED 成膜、封合構造及元件的構造[45]

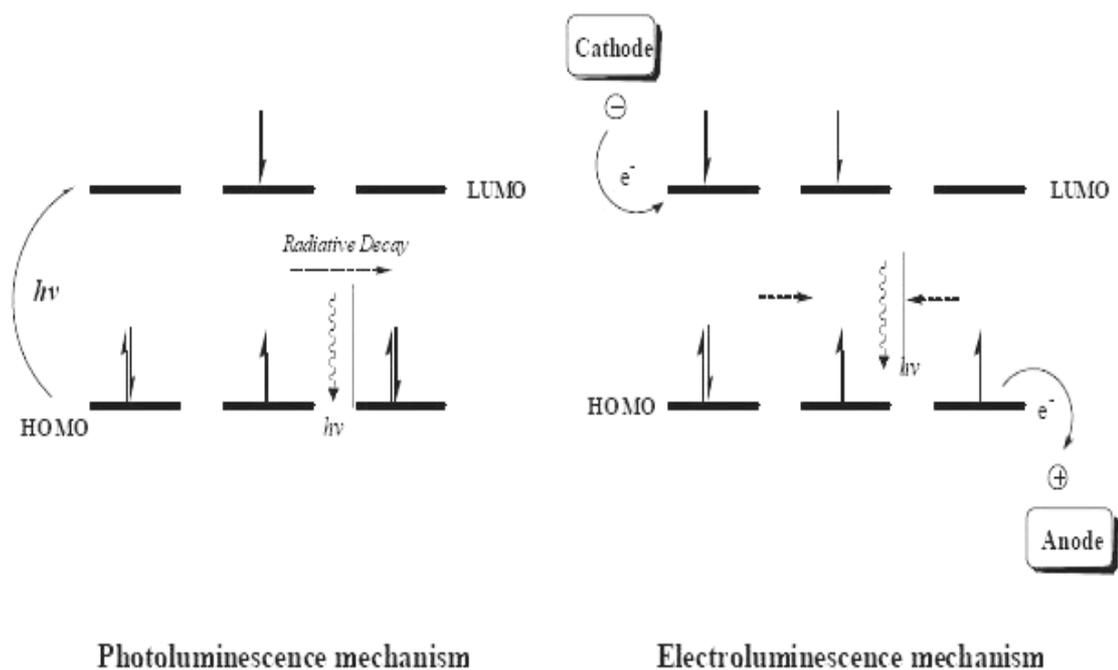


圖 3.9 光激發光(PL)及電激發光(EL)的發光原理[52]

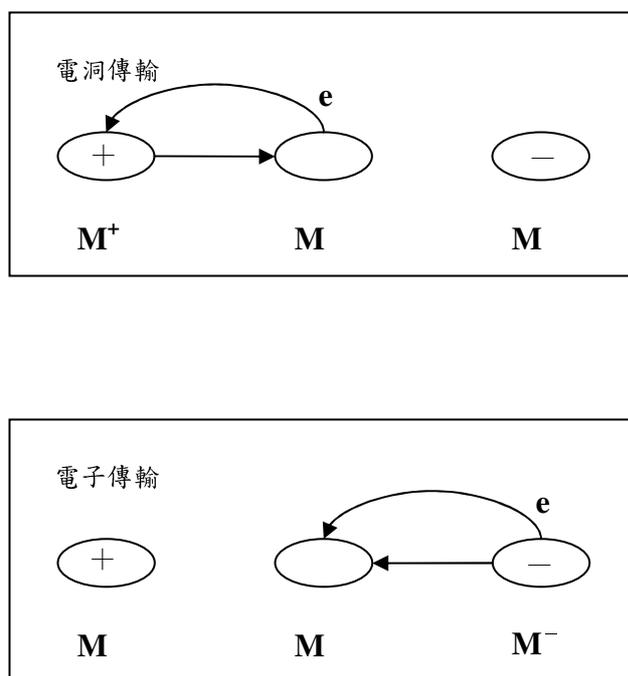


圖 3.10 有機薄膜電荷傳輸機制[45]

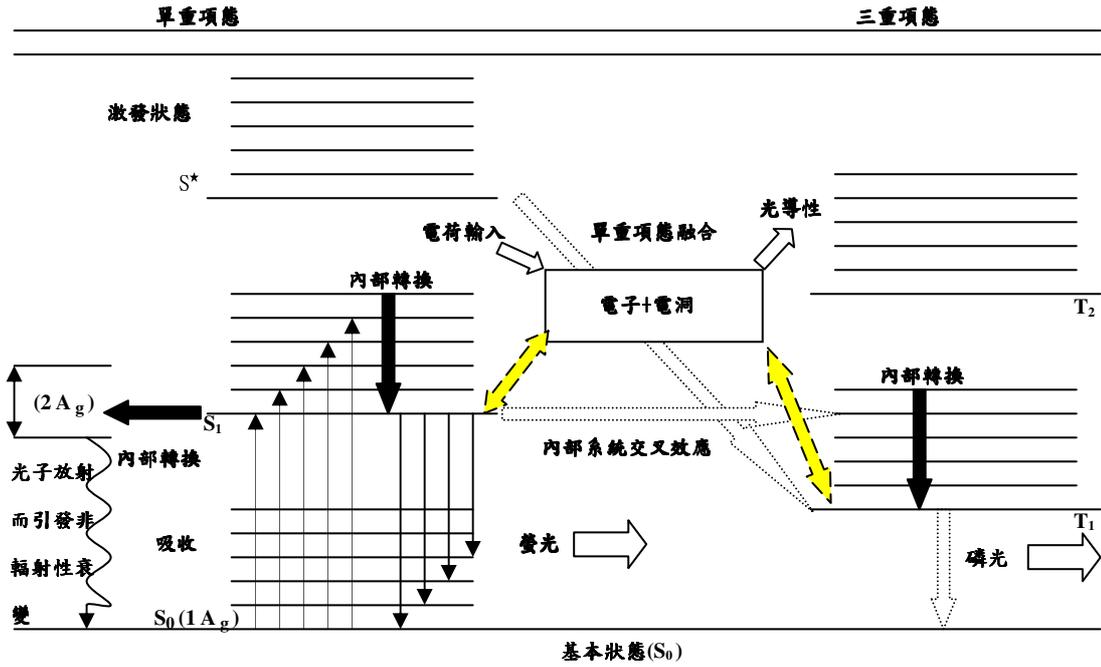


圖 3.11 有機電激發光元件發光機制[27]

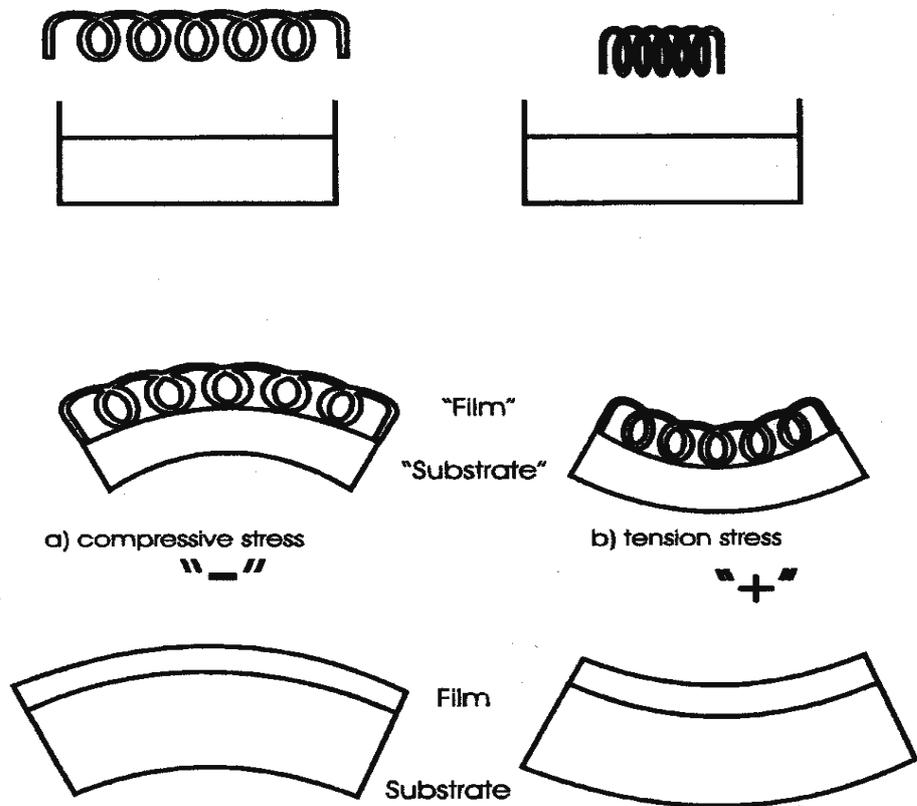


圖3.12 薄膜應力類型[54]

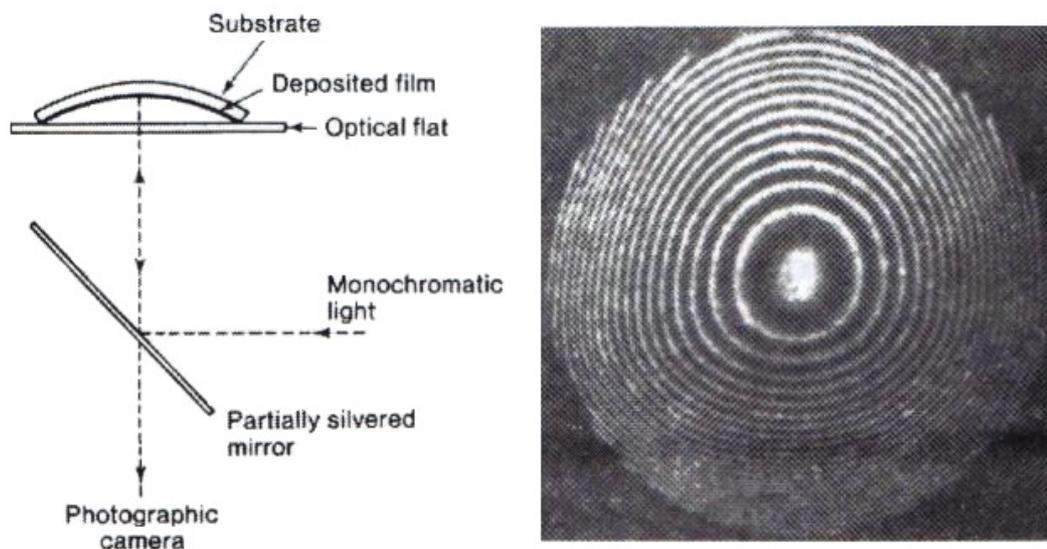


圖3.13 牛頓環法測薄膜應力[10]

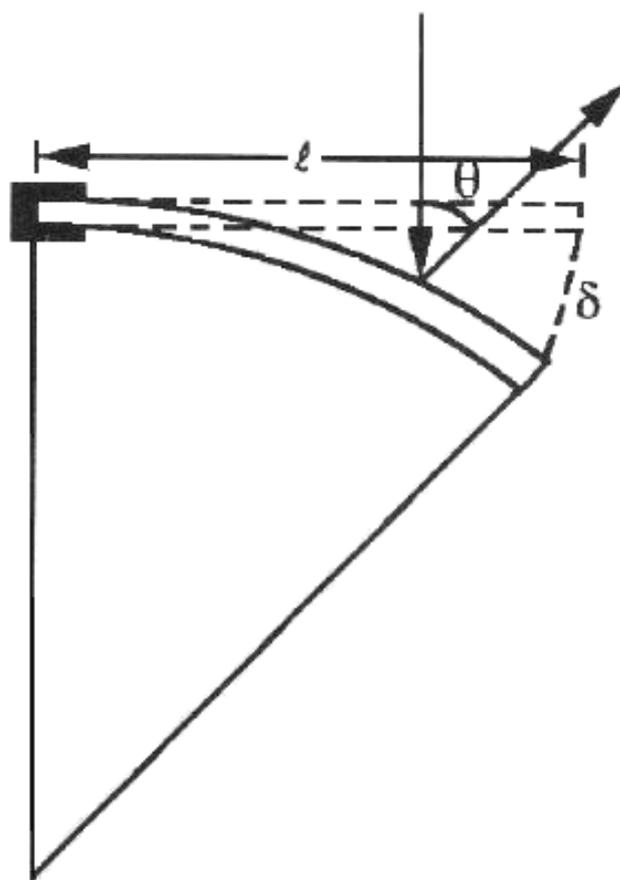


圖3.14 懸臂法測薄膜應力[10]

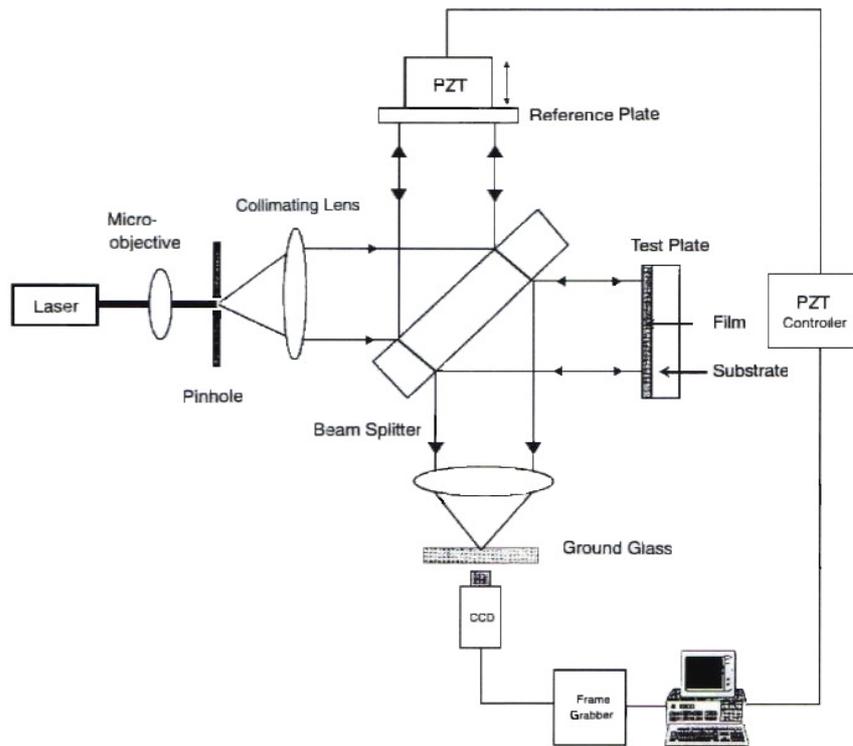


圖3.15 相位移Twyman-Green干涉儀[10]

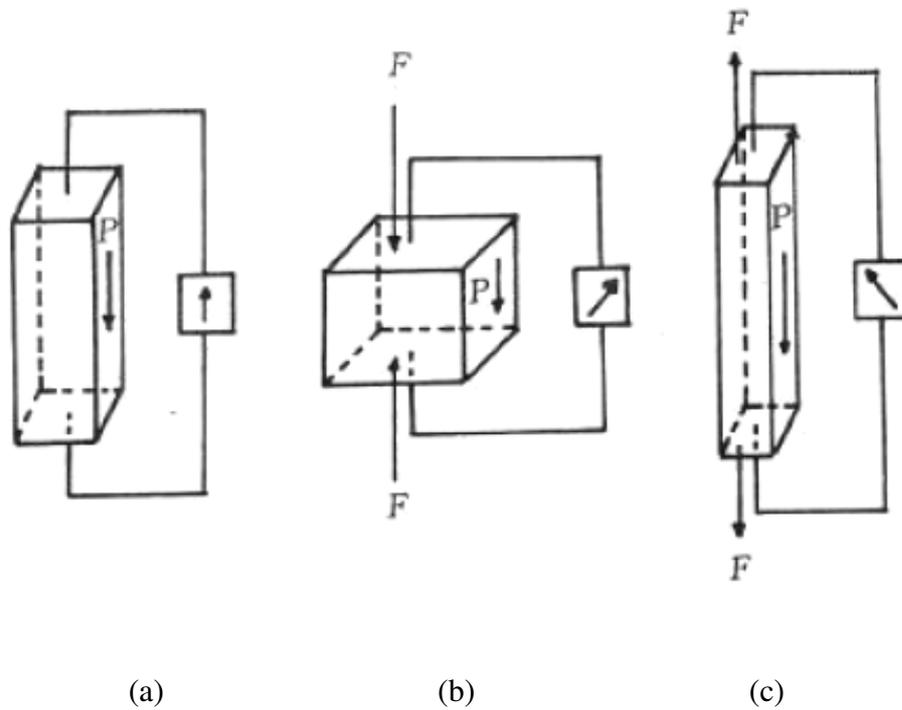


圖3.16 正電壓效應[56]

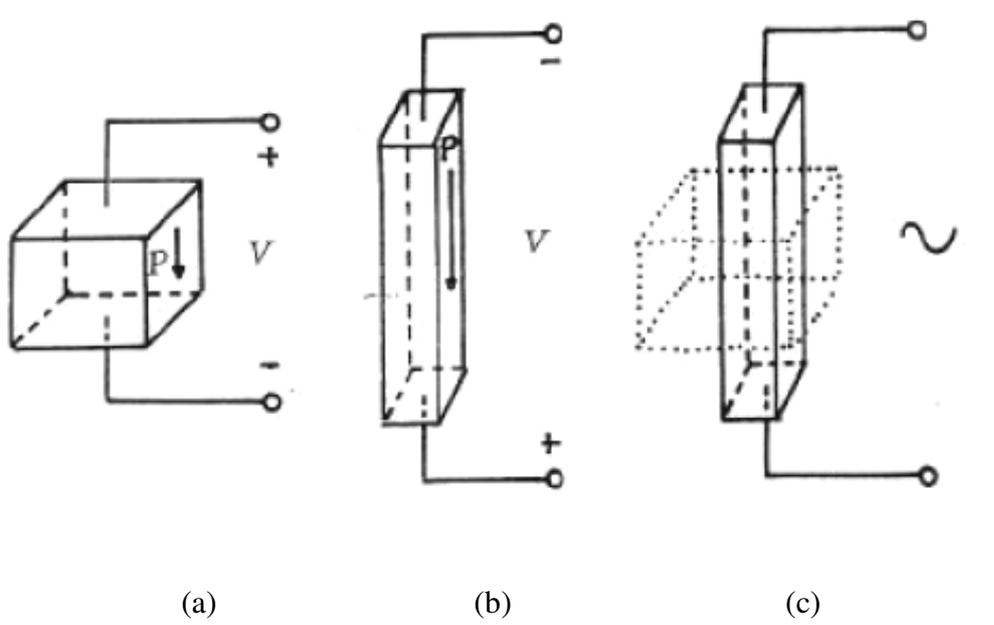


圖3.17 逆電壓效應[56]

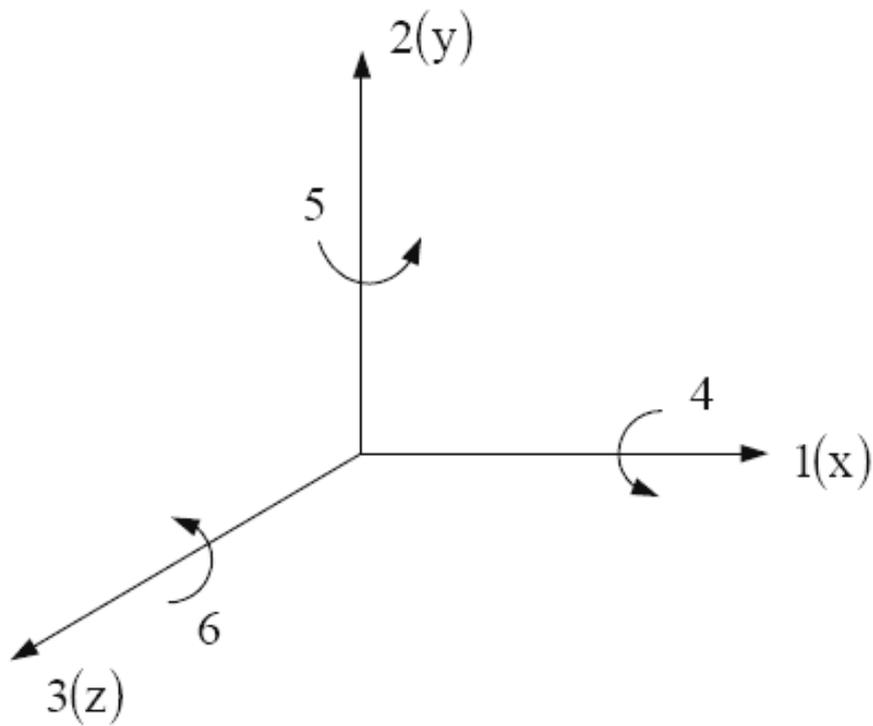


圖3.18 壓電材料方向表示法[57]

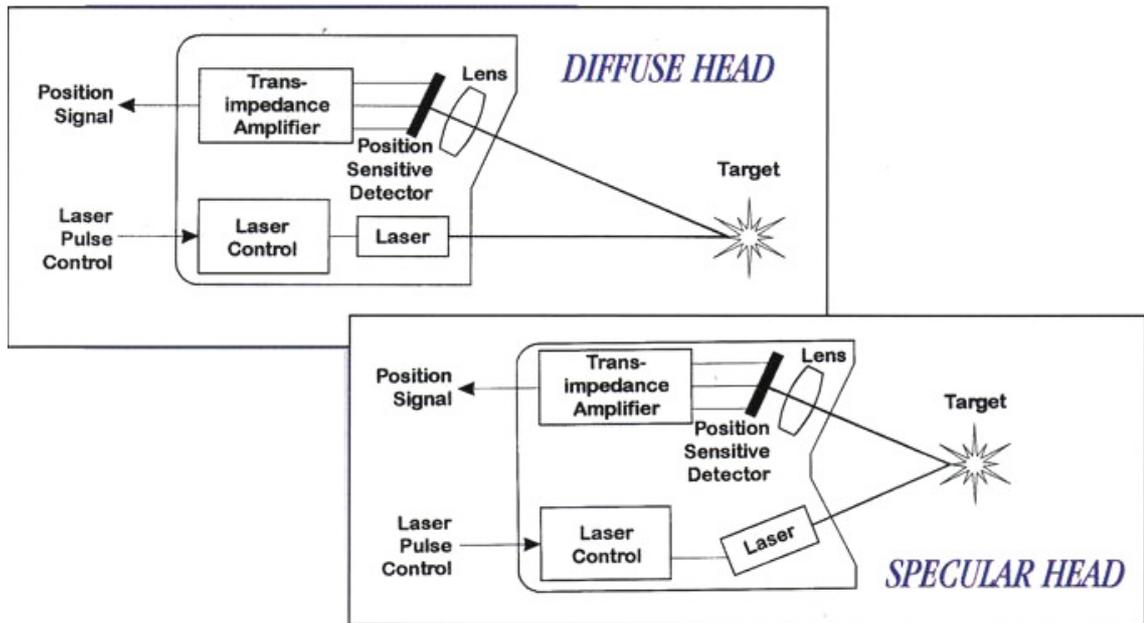


圖3.19 鏡射式(specular)和散射式(diffuse)雷射探頭

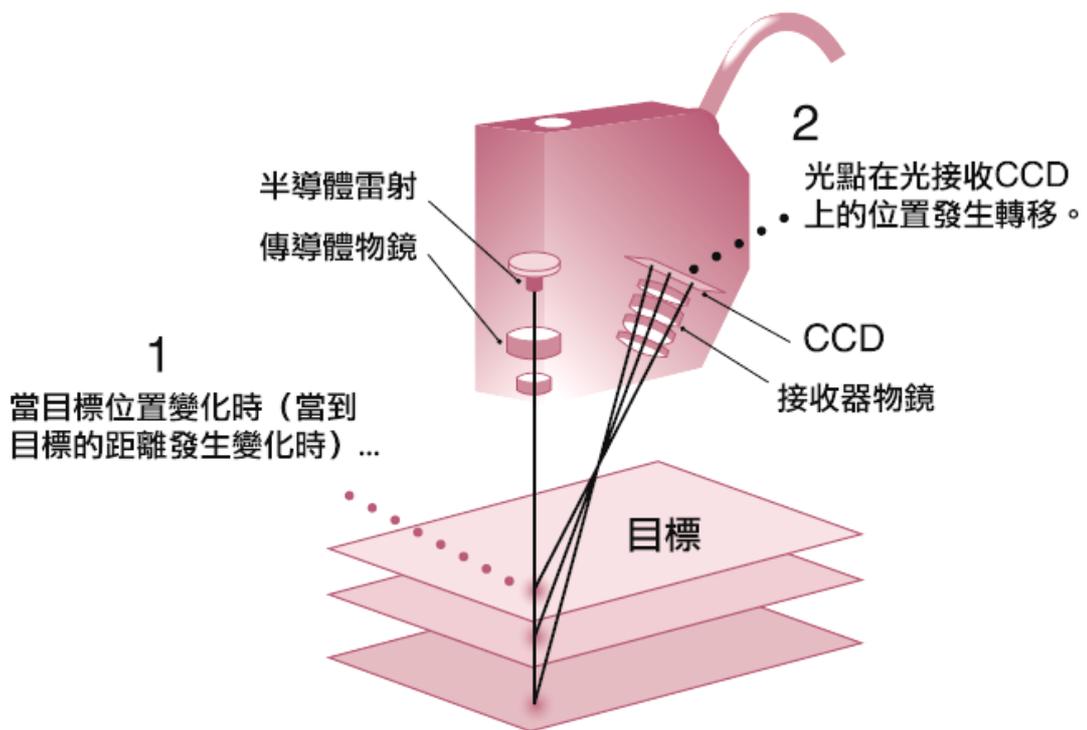


圖3.20 三角形量測系統[58]

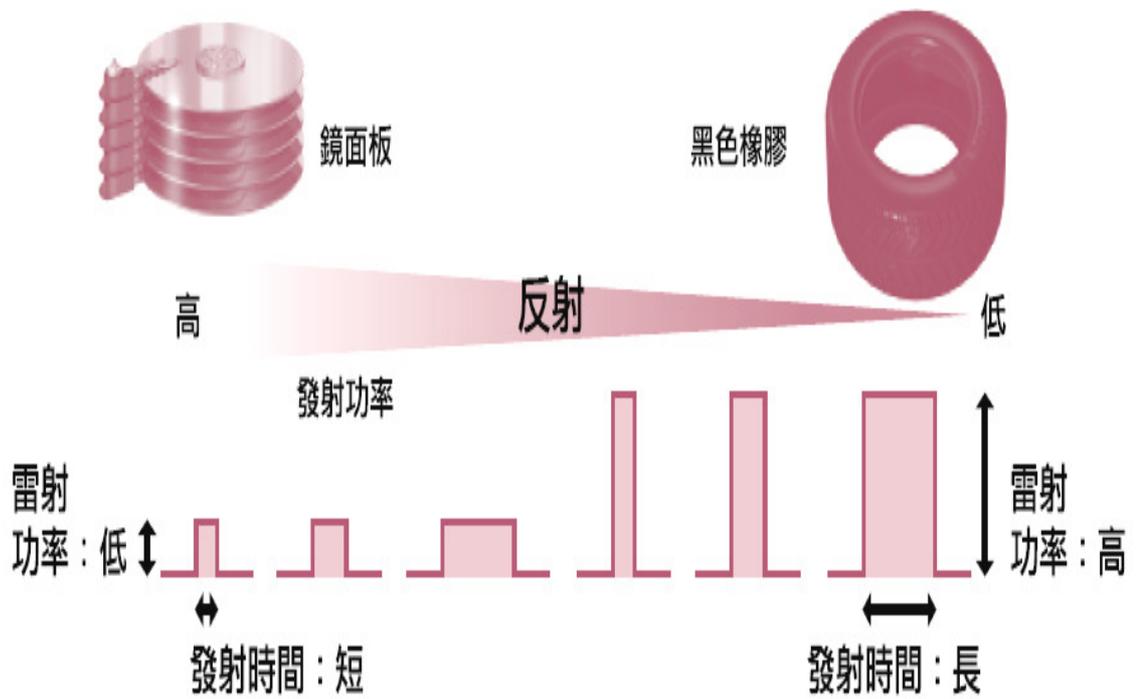


圖3.21 不同目標物與雷射的關係[58]

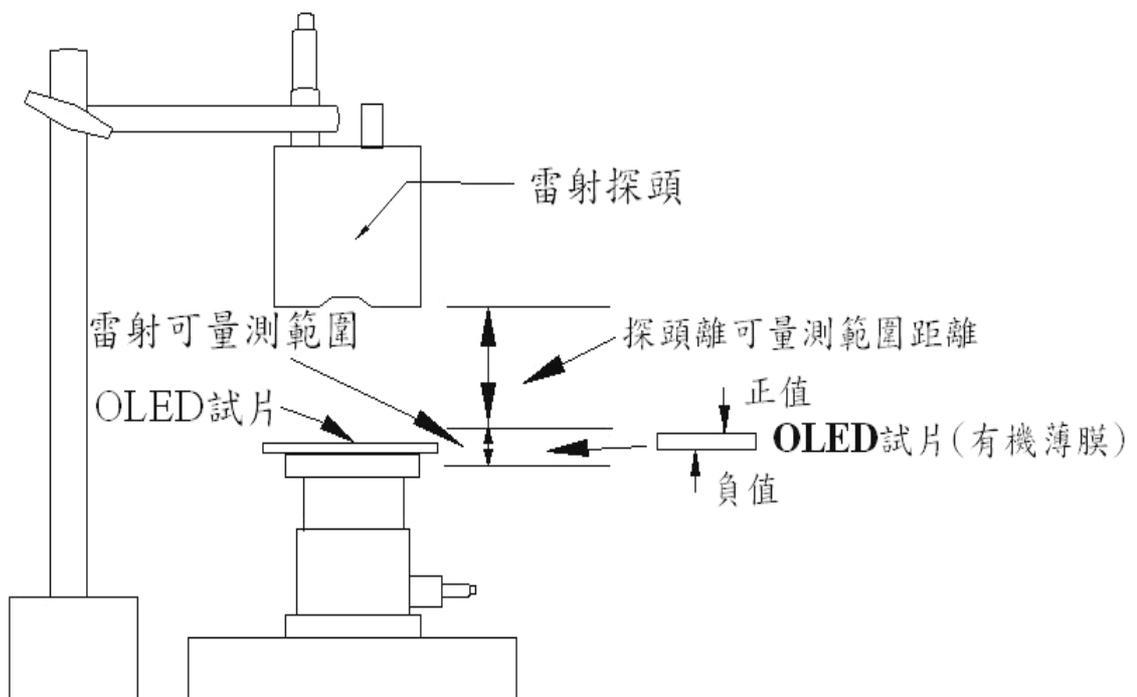


圖 3.22 有機薄膜變形定義

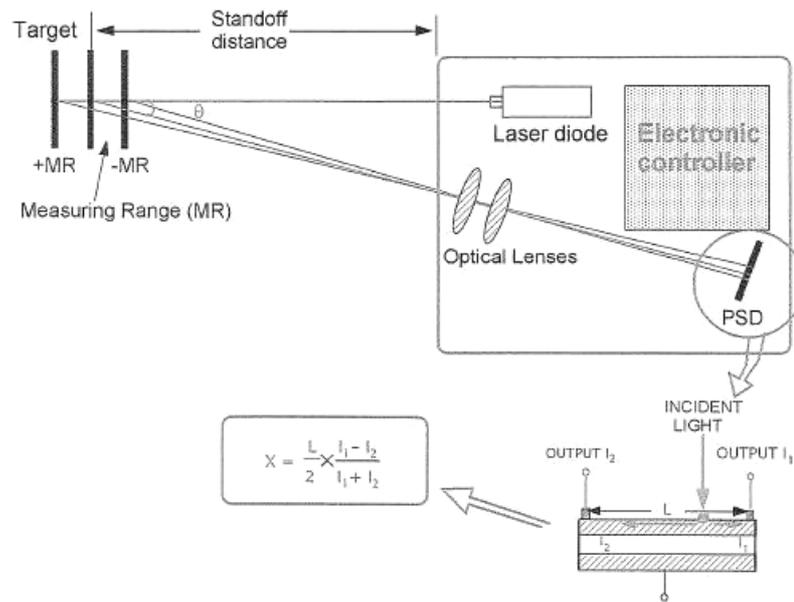


圖 3.23 雷射探頭原理[59]

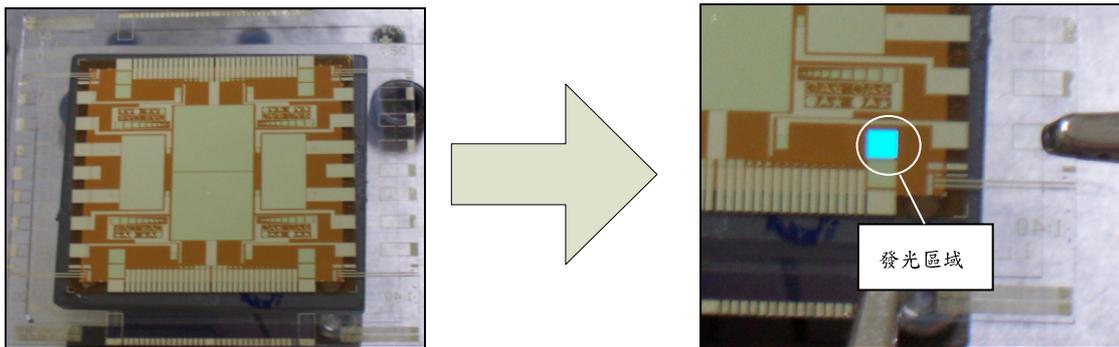


圖 4.1 綠色螢光試片

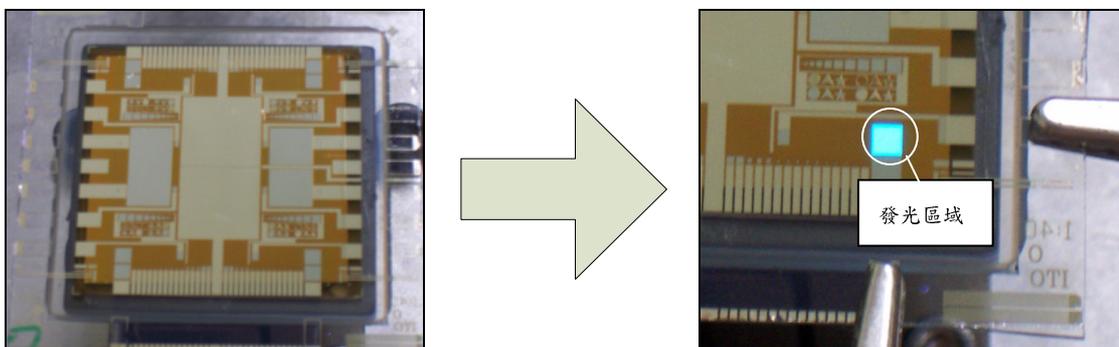


圖 4.2 藍色螢光試片

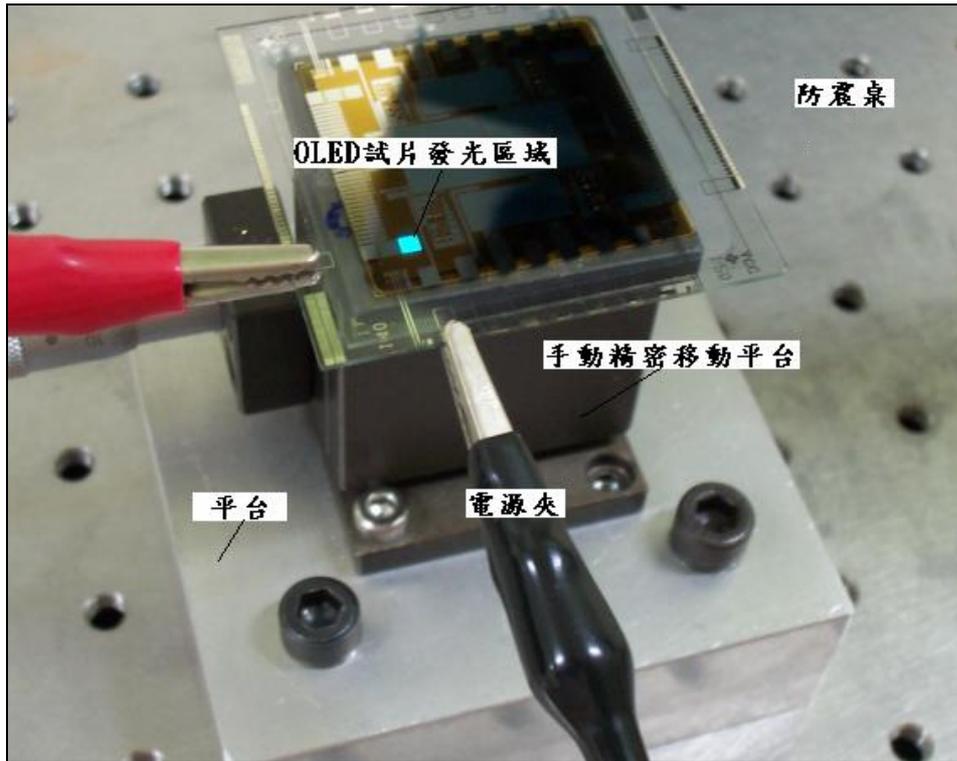


圖 4.3 OLED 試片架設

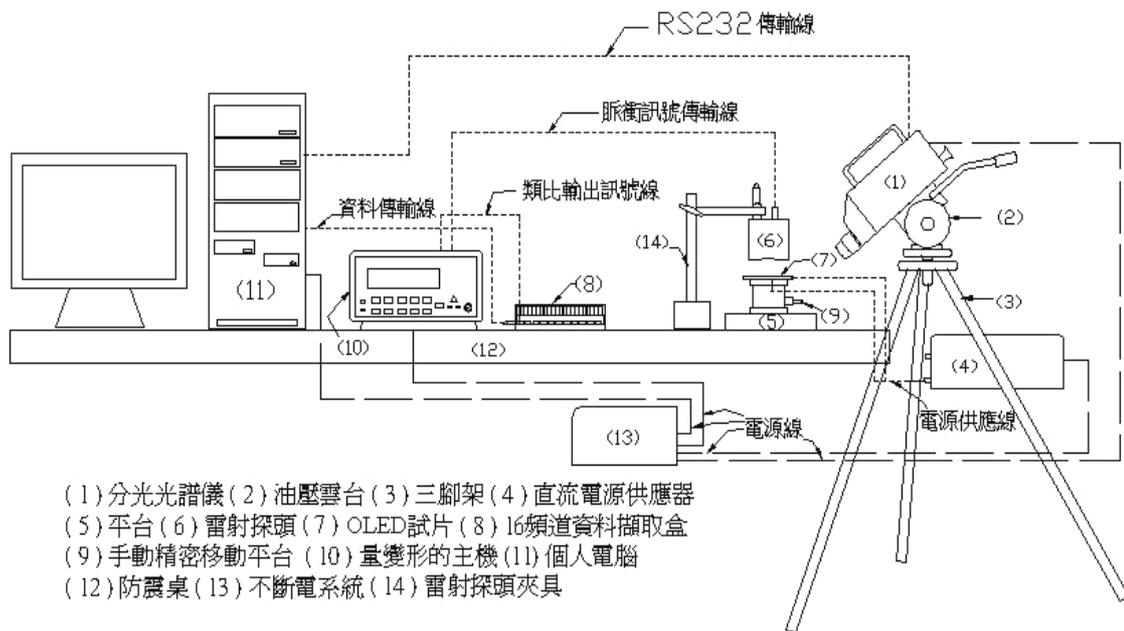


圖 4.4 實驗裝置

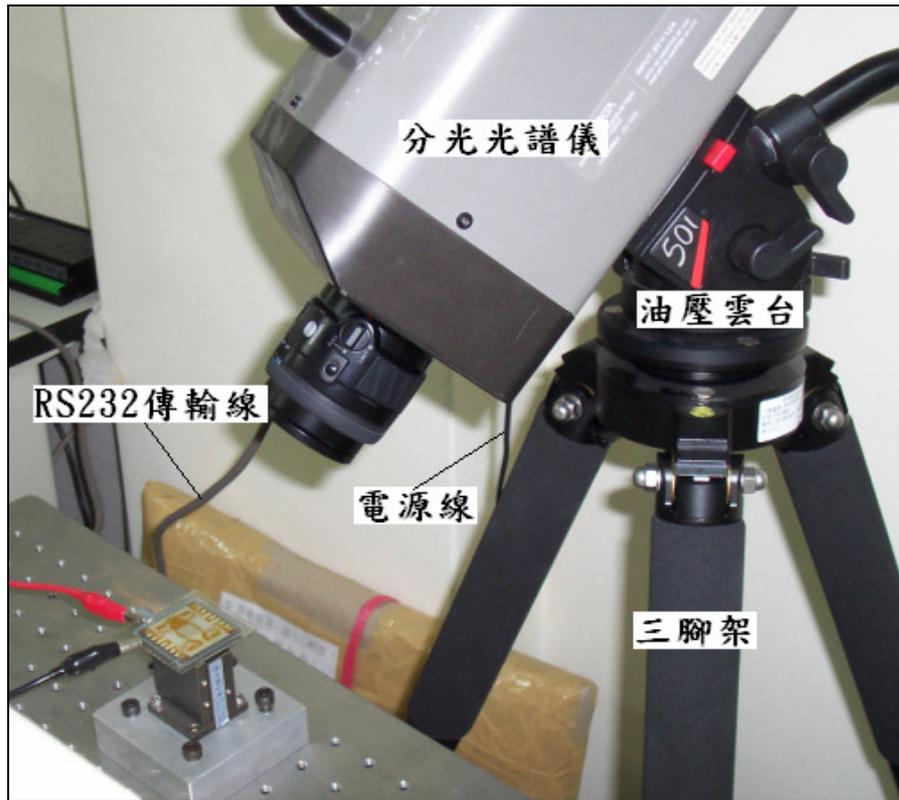


圖 4.5 量測輝度設備

Unit	Lv
1	4.794E+02
2	4.916E+02
3	4.723E+02
4	4.463E+02
5	4.180E+02
6	4.247E+02
7	4.211E+02
8	4.192E+02
9	4.187E+02
10	4.151E+02
11	4.094E+02
12	4.025E+02
13	3.951E+02
14	3.890E+02
15	3.853E+02
16	3.812E+02
17	3.750E+02
18	3.664E+02
19	3.598E+02
20	3.570E+02
21	3.548E+02
22	3.519E+02
23	3.481E+02
24	3.440E+02
25	3.396E+02
26	3.394E+02
27	3.386E+02
28	3.373E+02

圖 4.6 輝度值數據列表

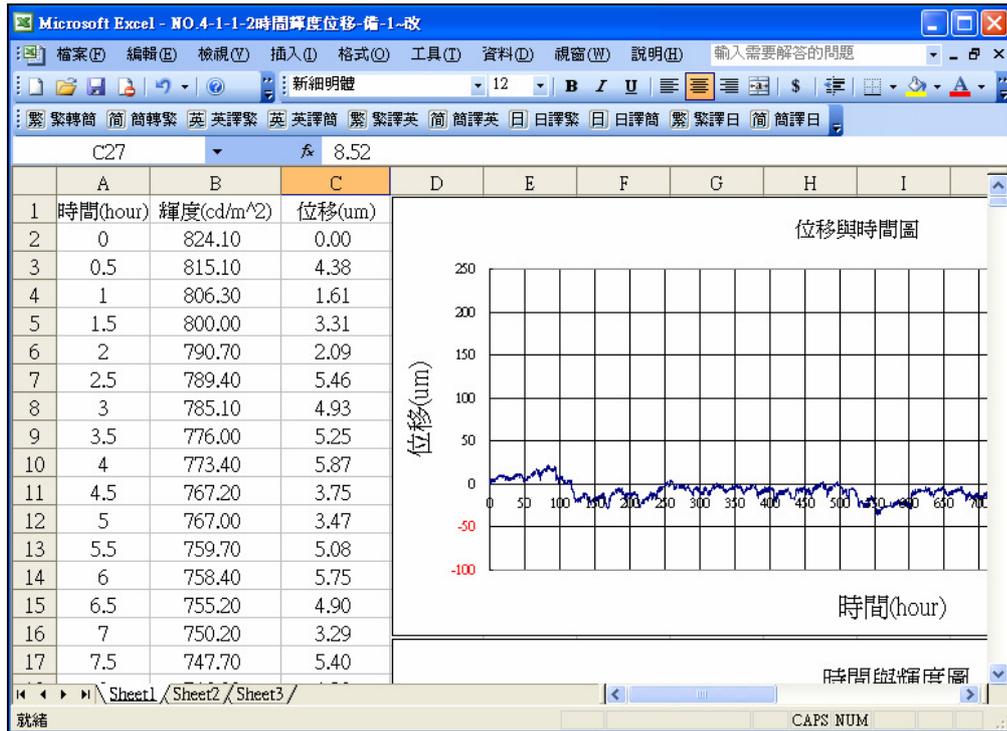


圖 4.7 Excel

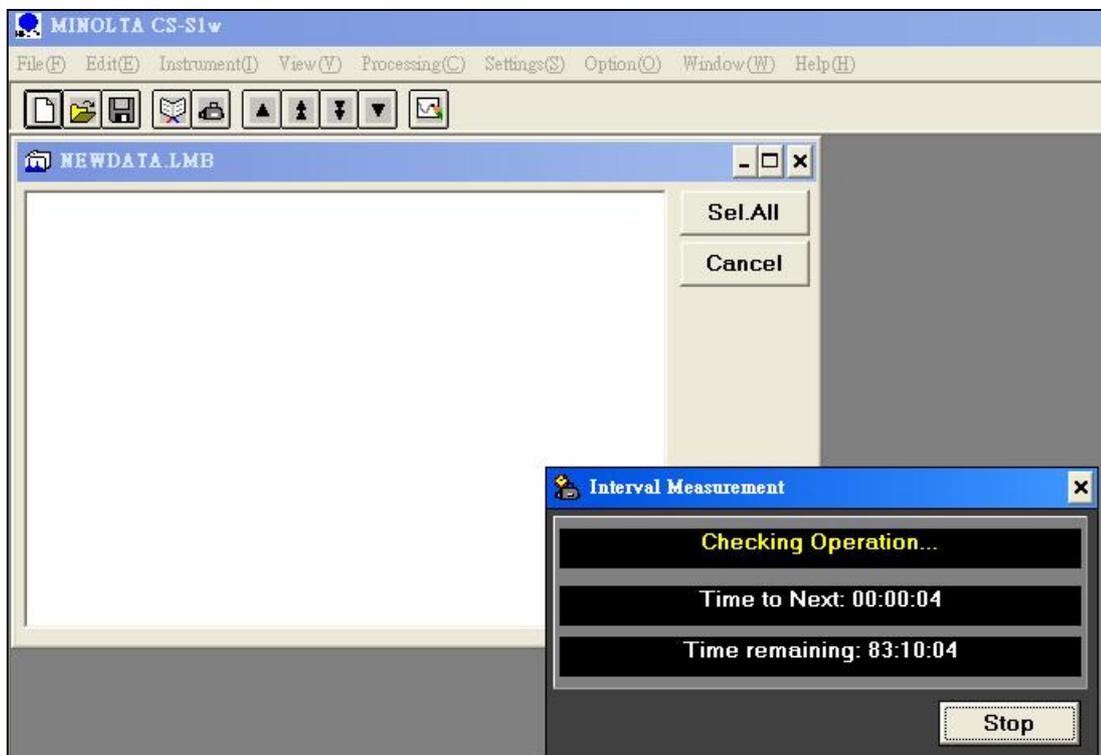


圖 4.8 CS-S1w 程式

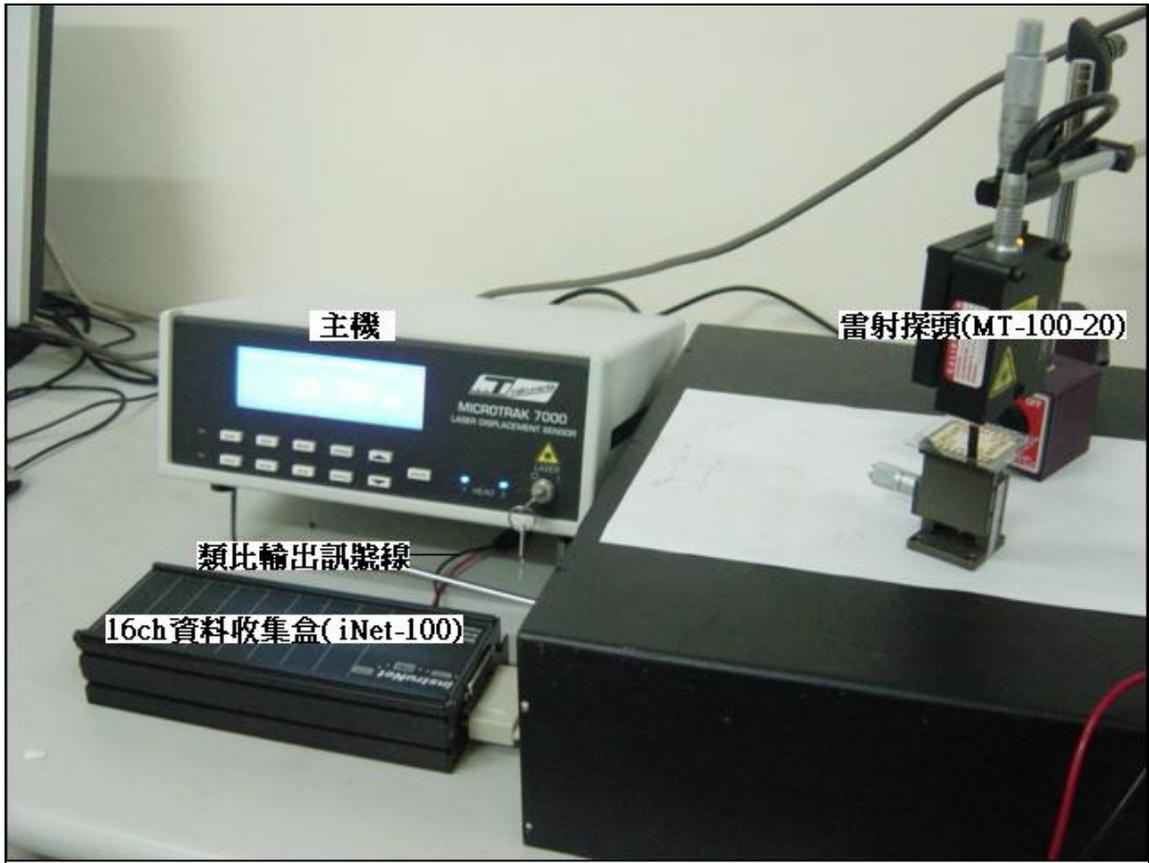


圖 4.9 量測變形量設備

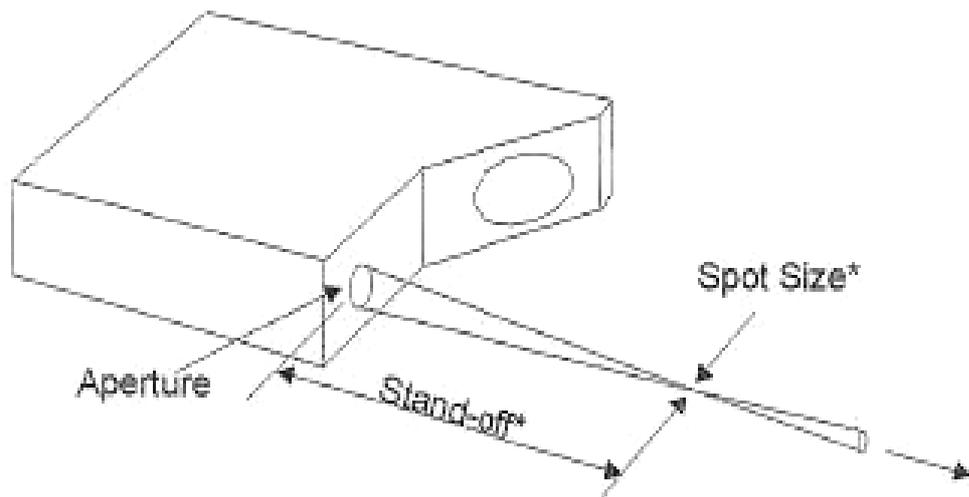


圖 4.10 雷射探頭規格

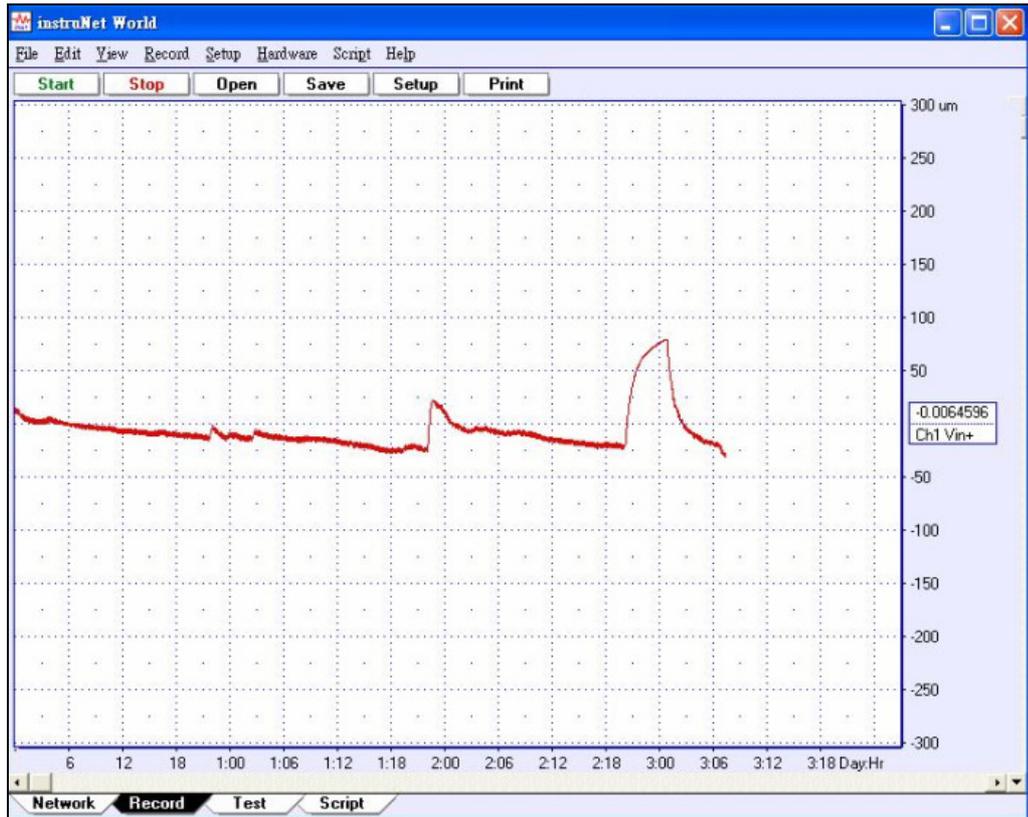


圖 4.11 示波圖

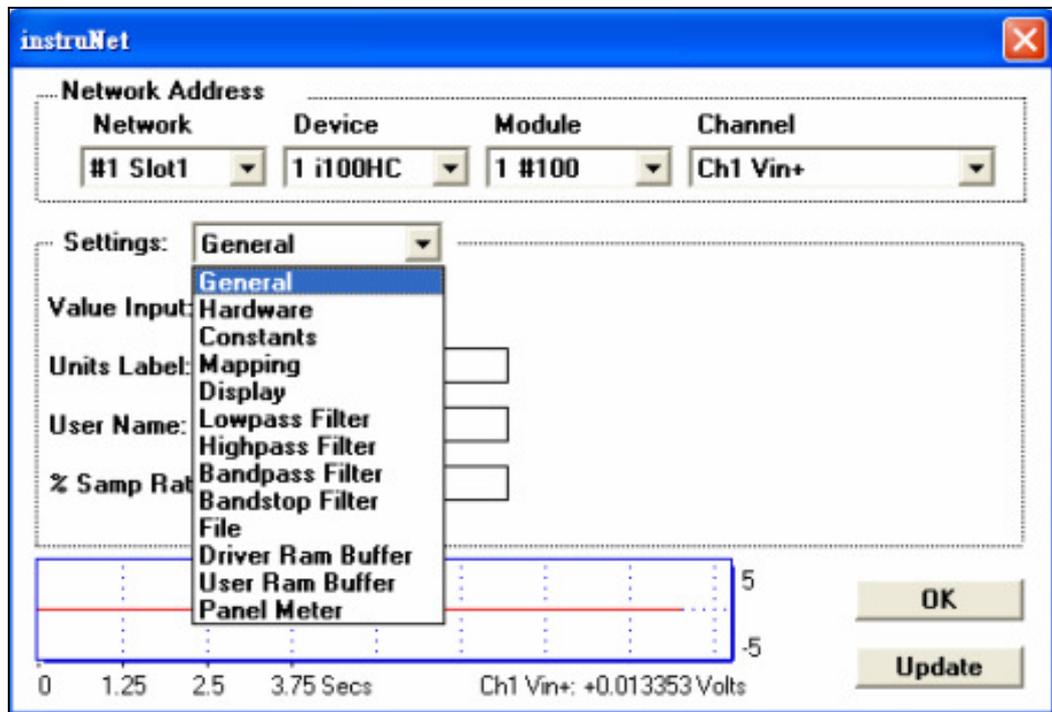


圖 4.12 內部設定

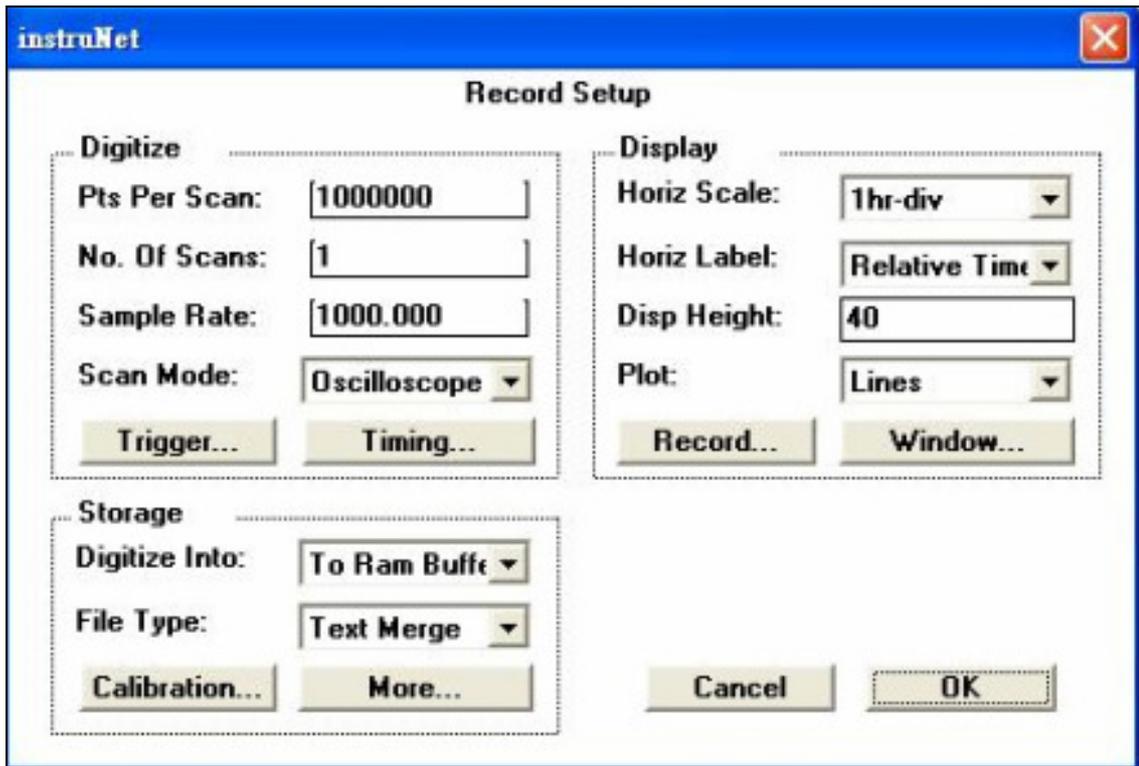


圖 4.13 儲存設定

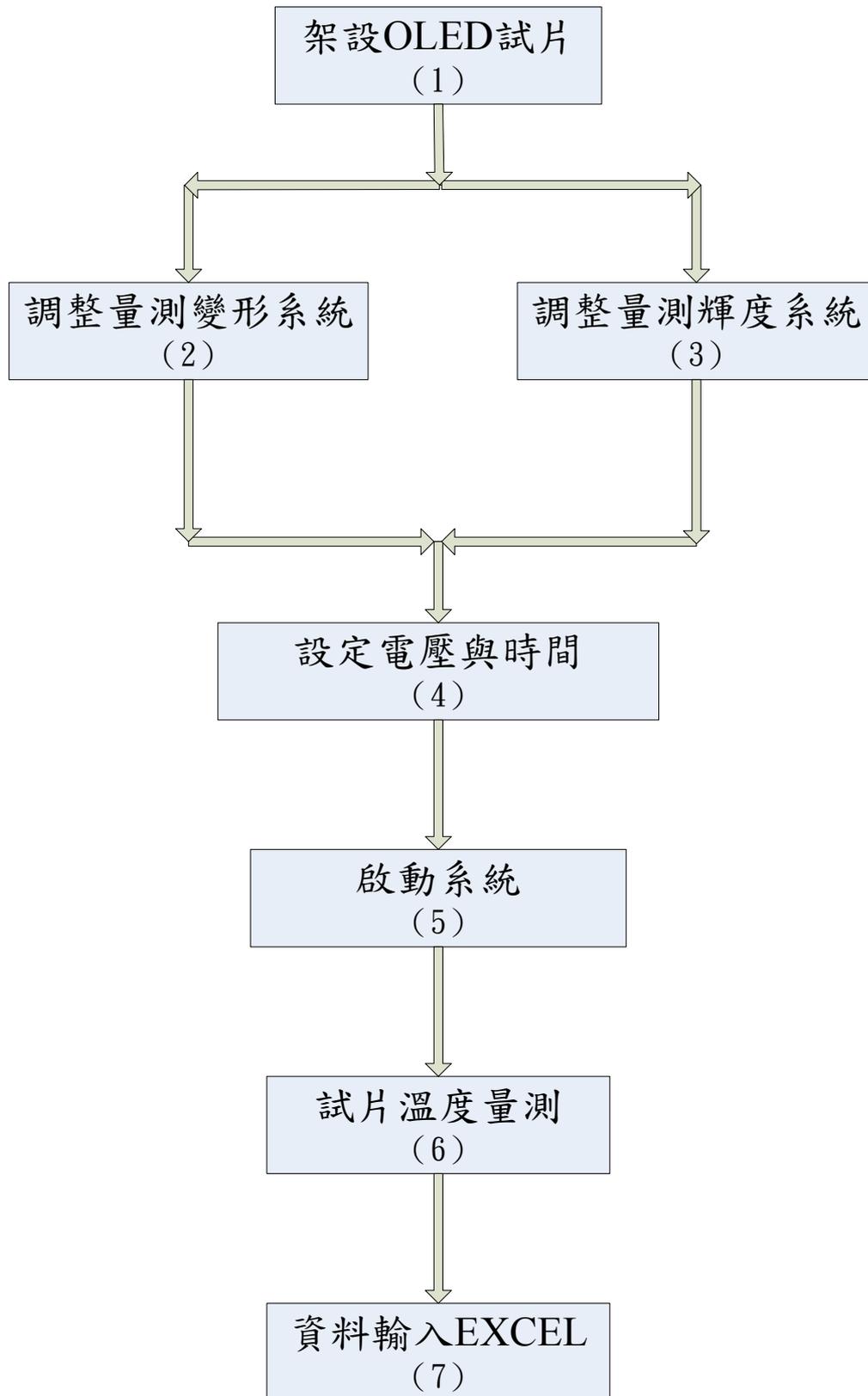


圖 5.1 短期測試實驗

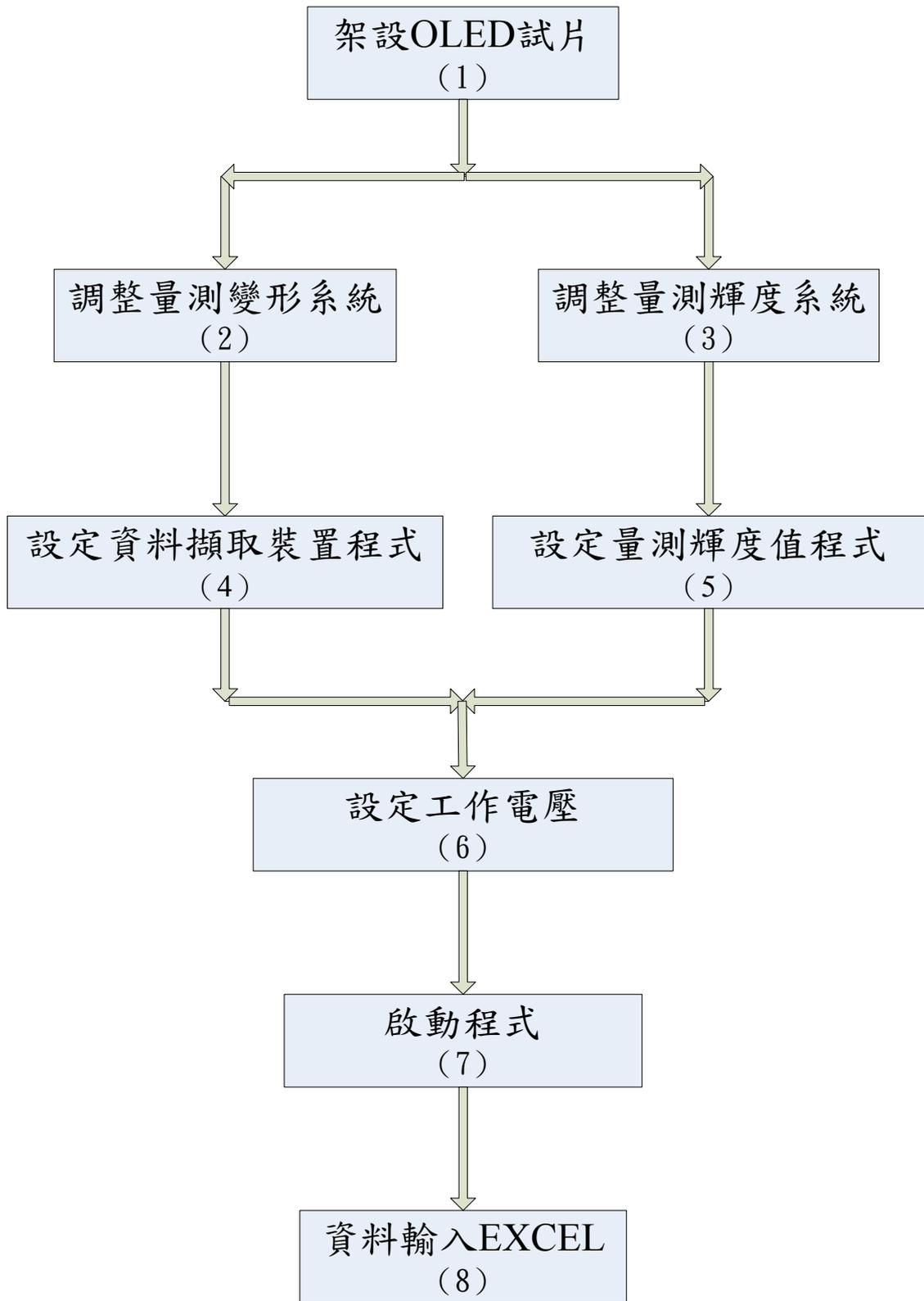


圖 5.2 長期測試實驗

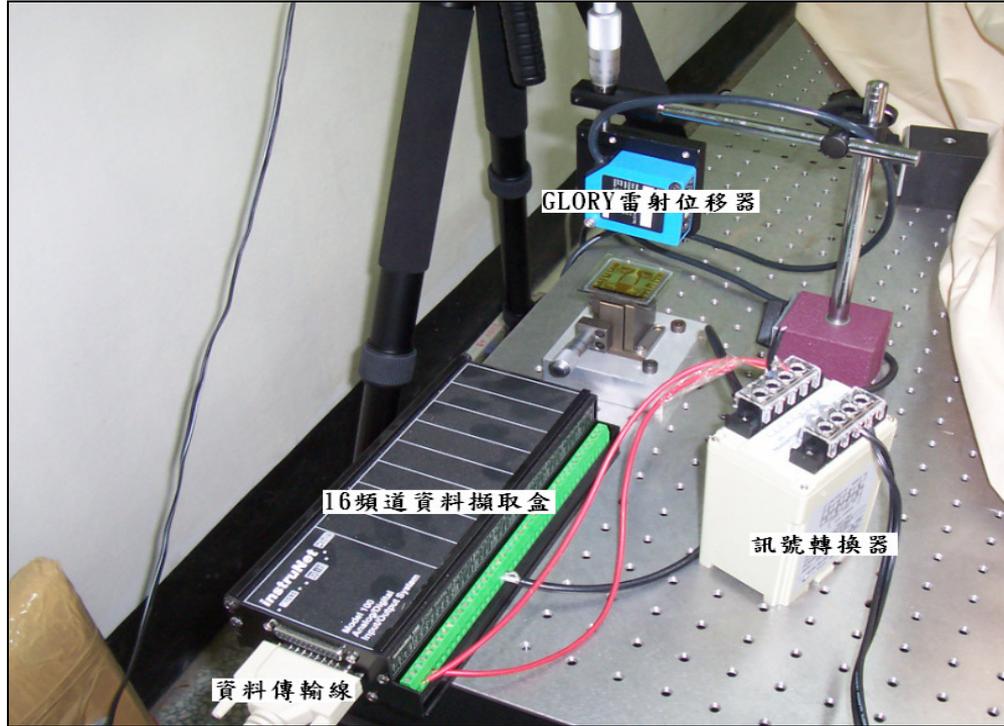


圖 6.1 GLORY 雷射位移系統

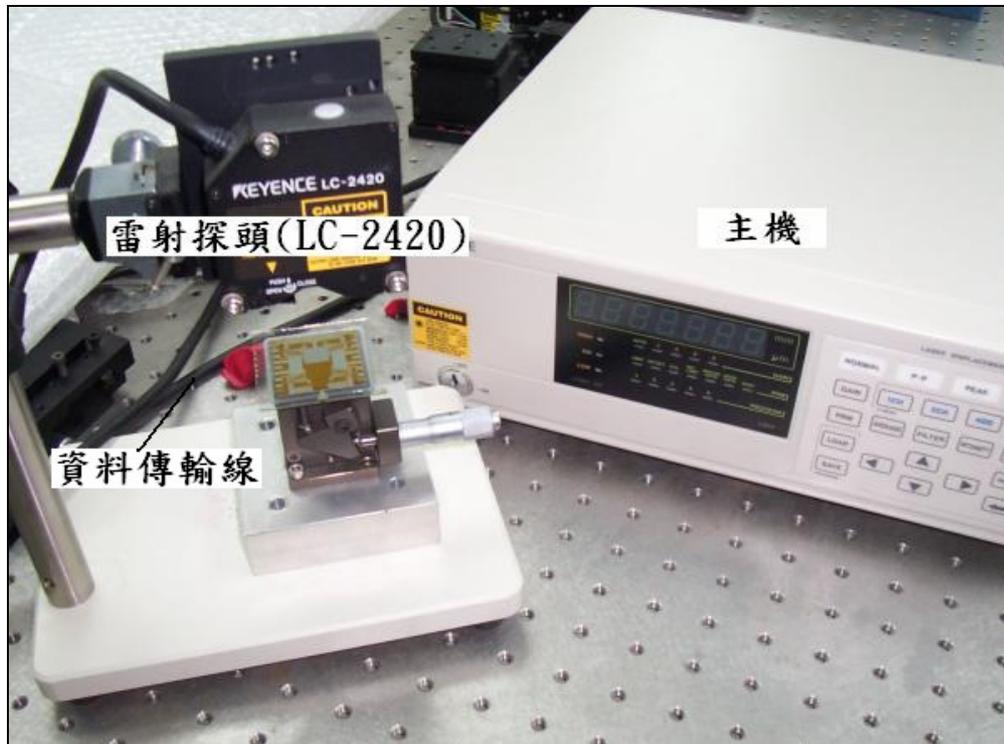


圖 6.2 LC-2400A 雷射位移系統

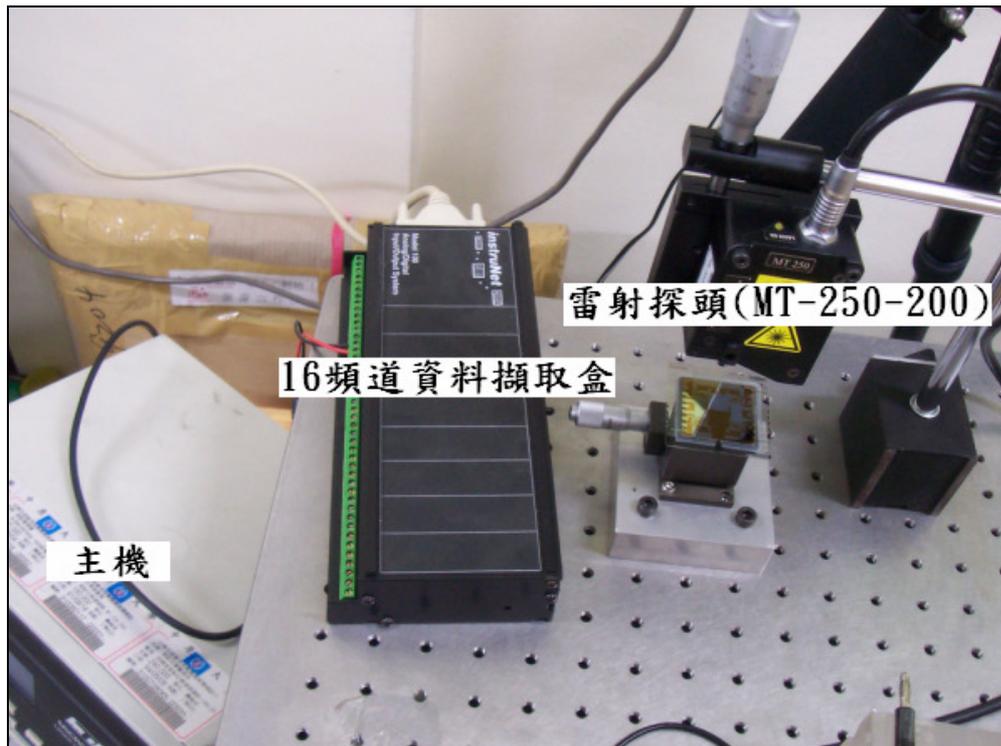


圖 6.3 散射式雷射位移系統

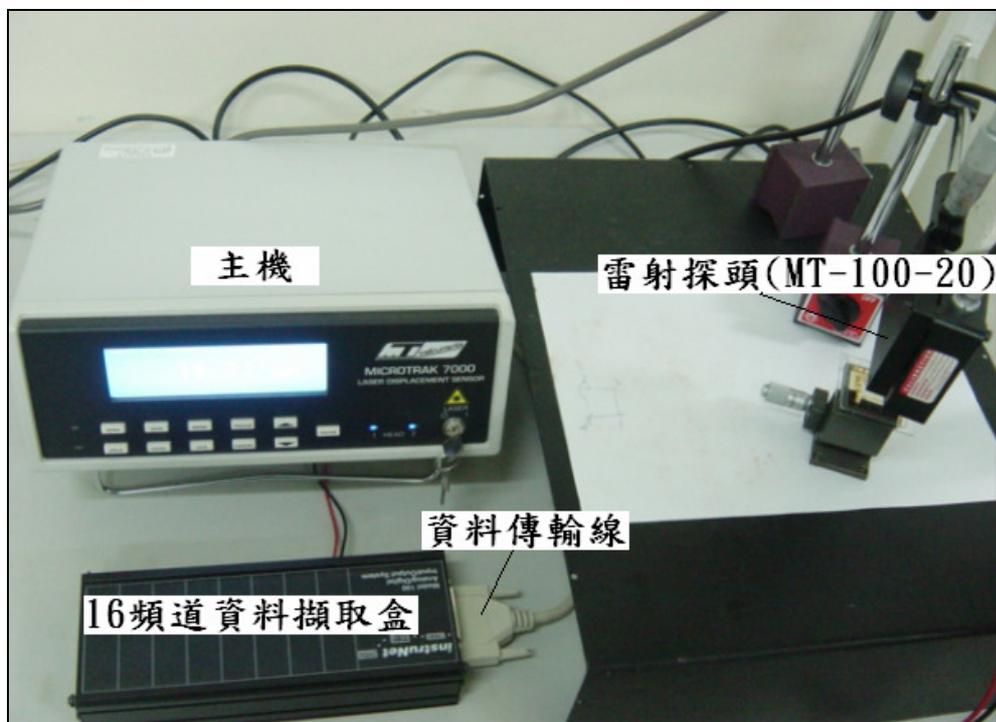


圖 6.4 鏡射式雷射位移系統

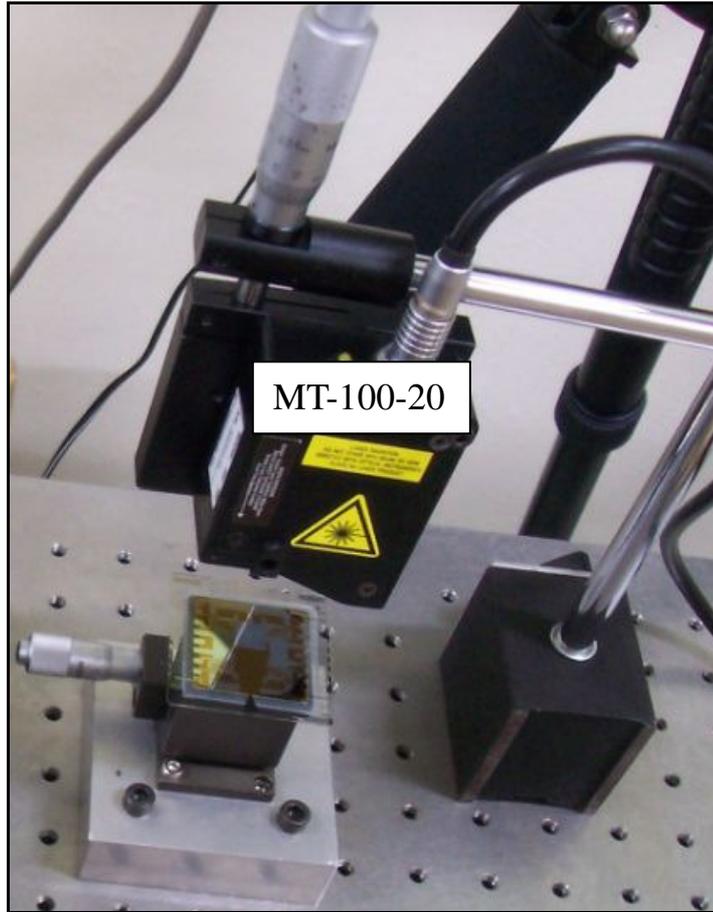


圖 6.5 試片架設平台

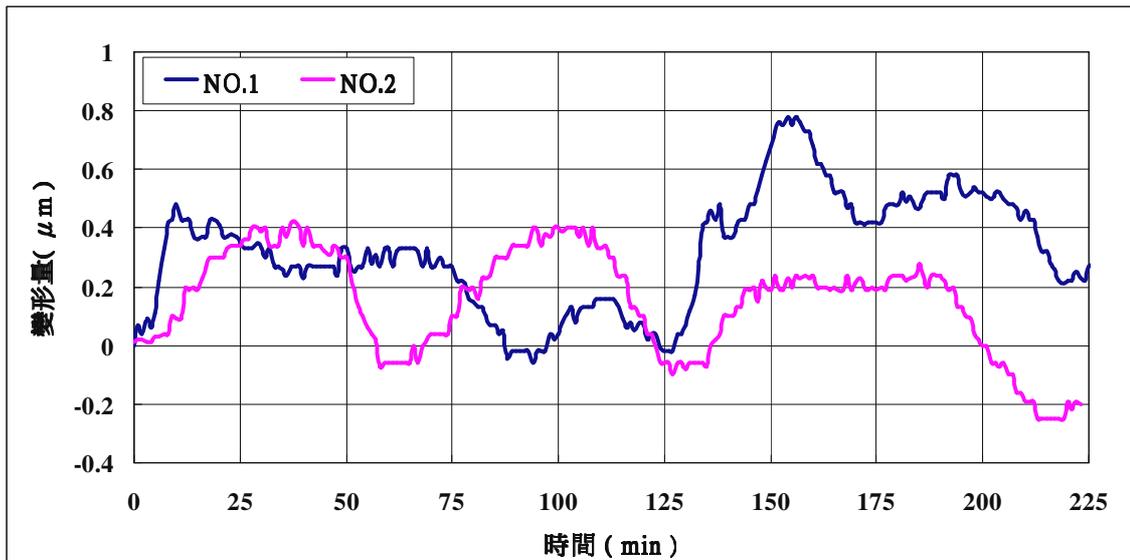


圖 6.6 量測試片架設平台

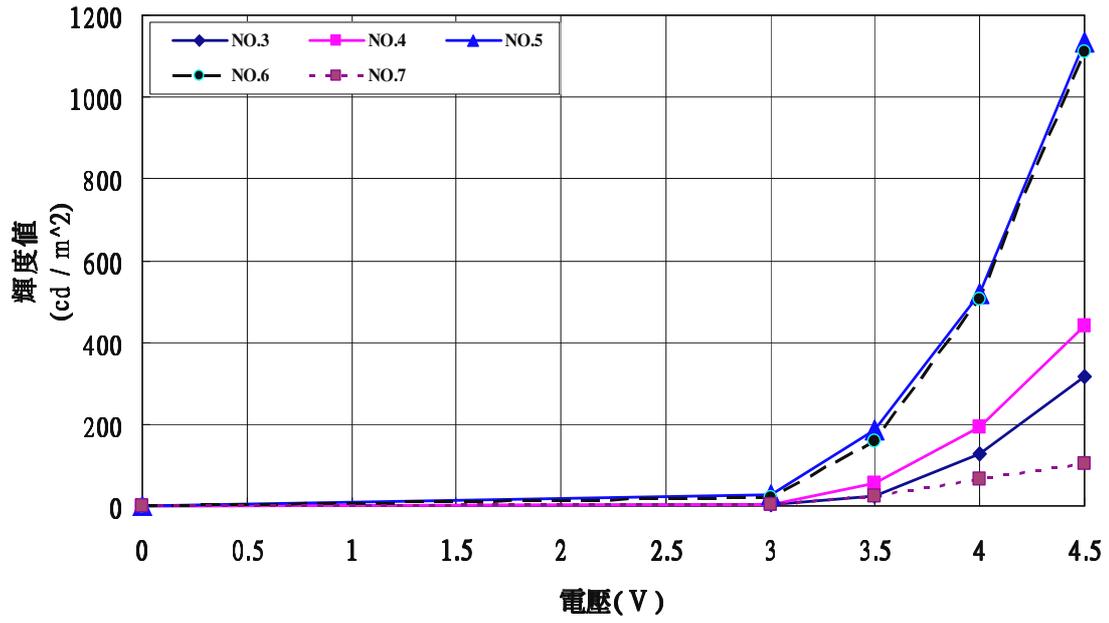


圖 6.7 藍光試片發光輝度與電壓關係圖

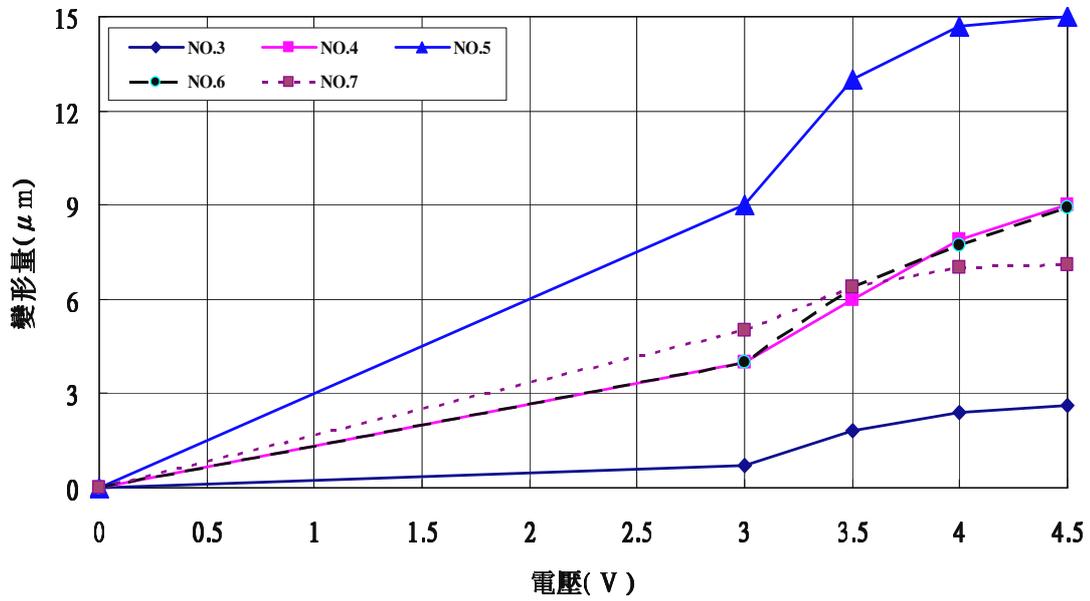


圖 6.8 藍光試片薄膜變形量與電壓關係圖

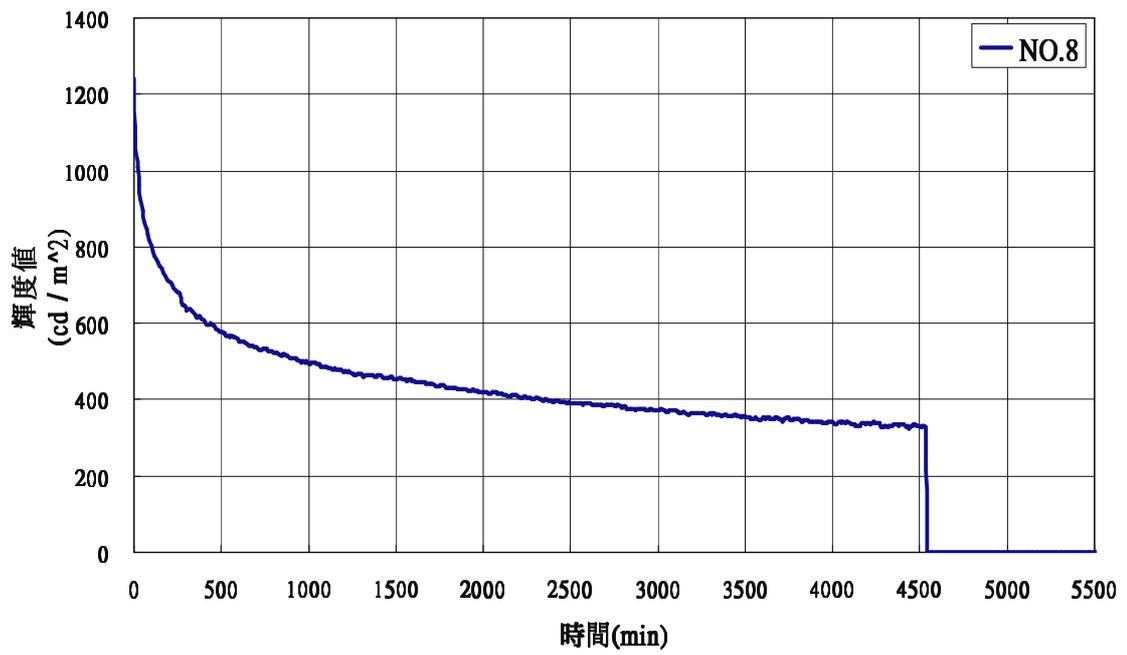


圖 6.9 藍光試片發光輝度與時間關係圖(工作電壓 4.5 V)

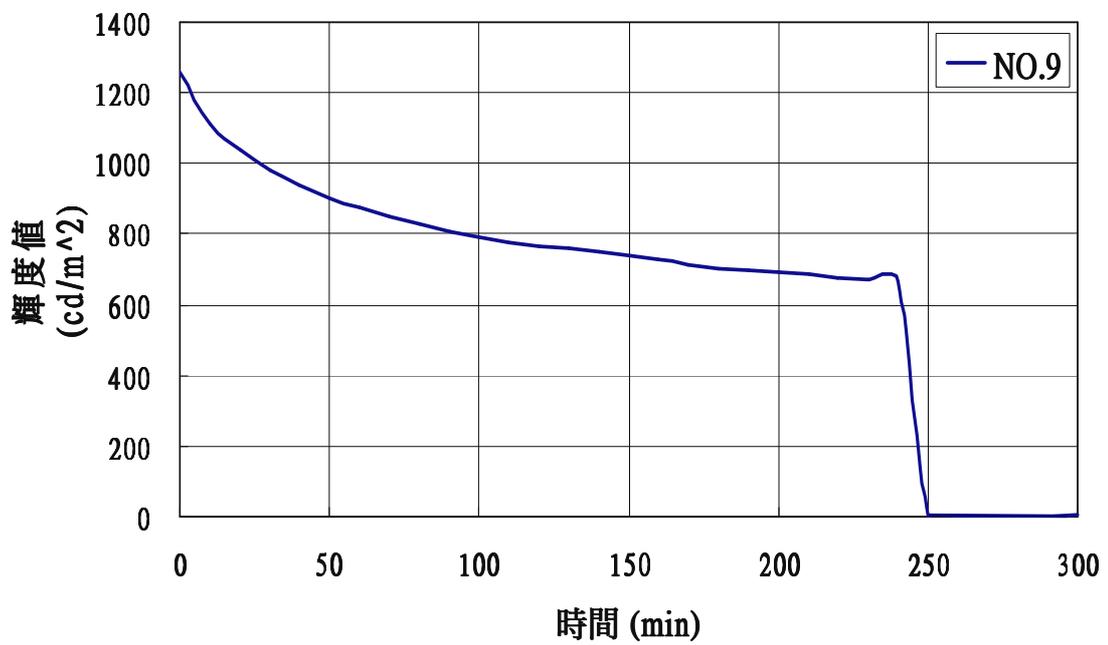


圖 6.10 藍光試片發光輝度與時間關係圖(工作電壓 5.0 V)

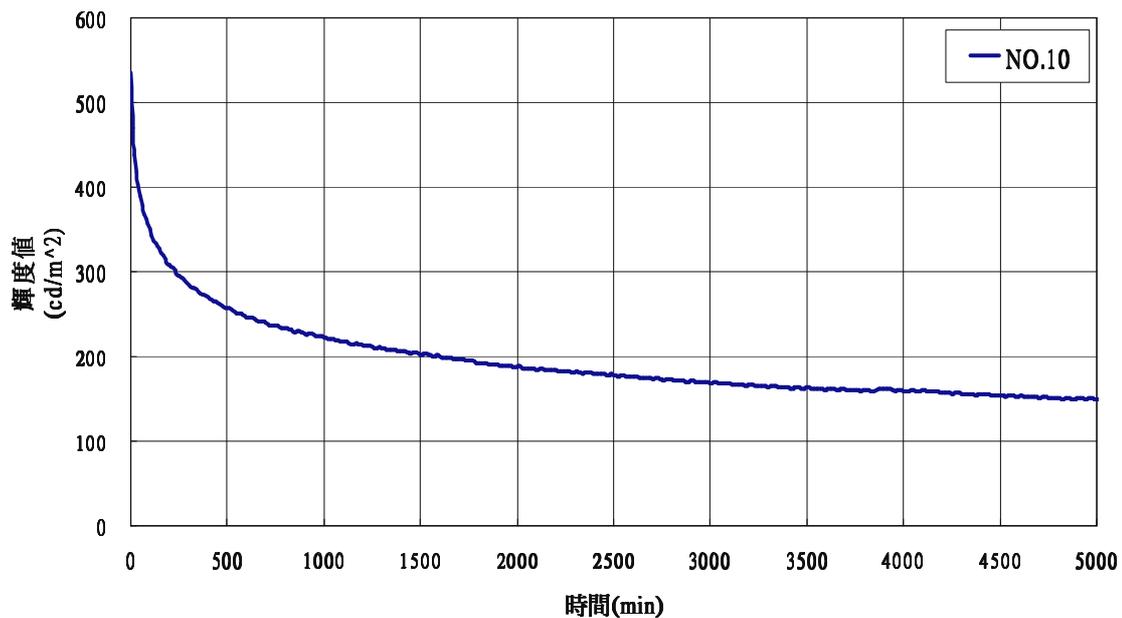


圖 6.11 藍光試片發光輝度與時間關係圖(工作電壓 4.0 V)

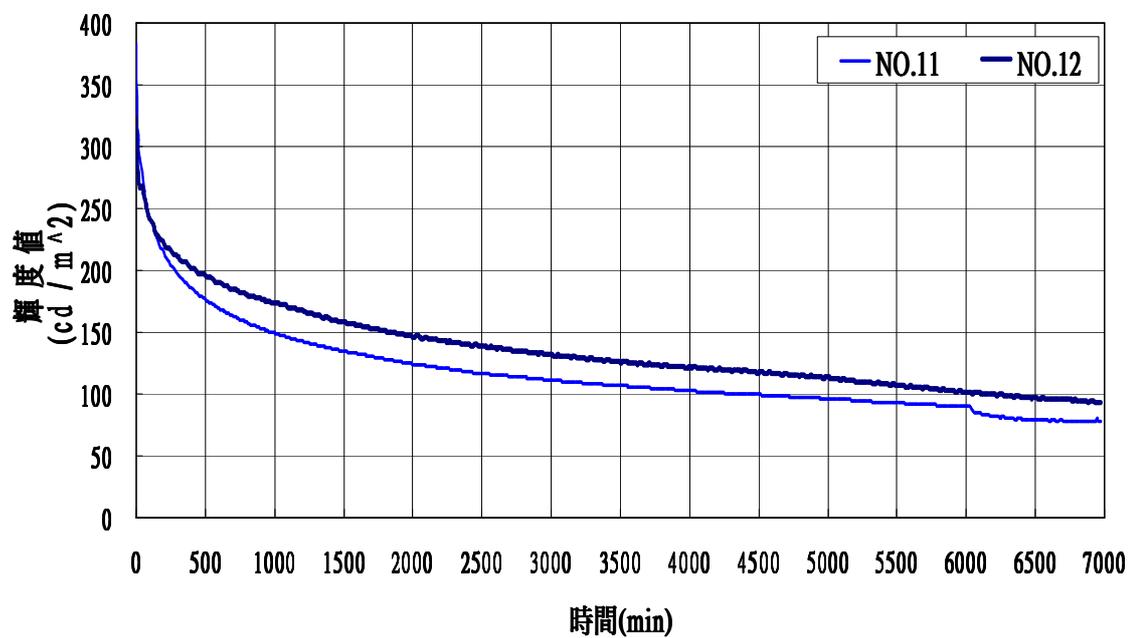


圖 6.12 藍光試片發光輝度與時間關係圖(7000 min)

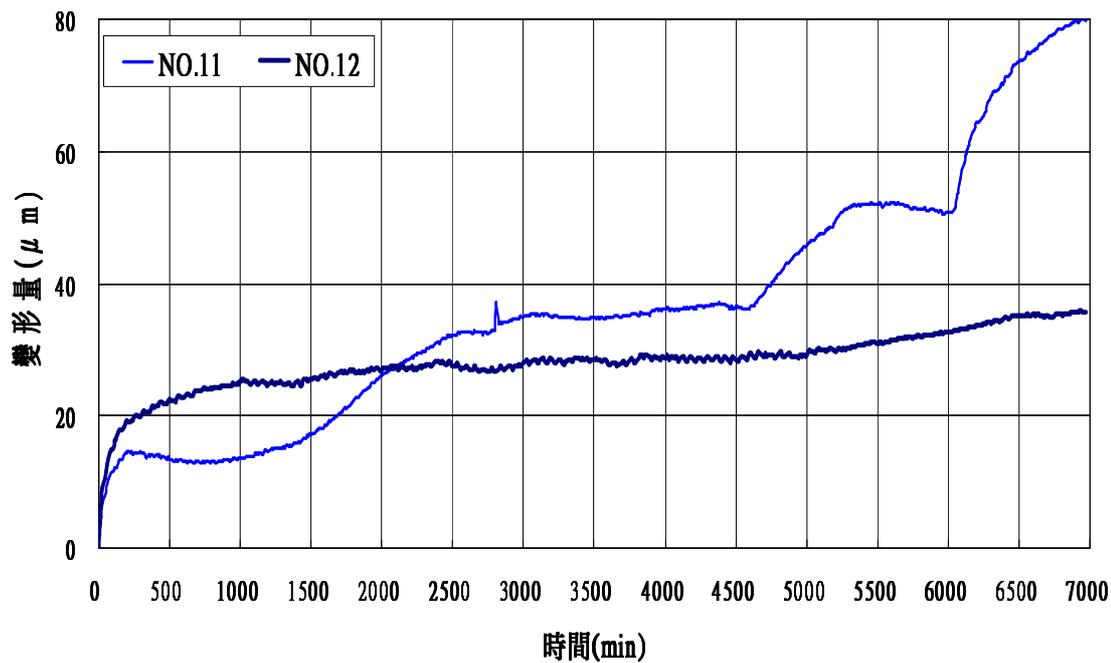


圖 6.13 藍光試片薄膜變形量與時間關係圖(7000 min)

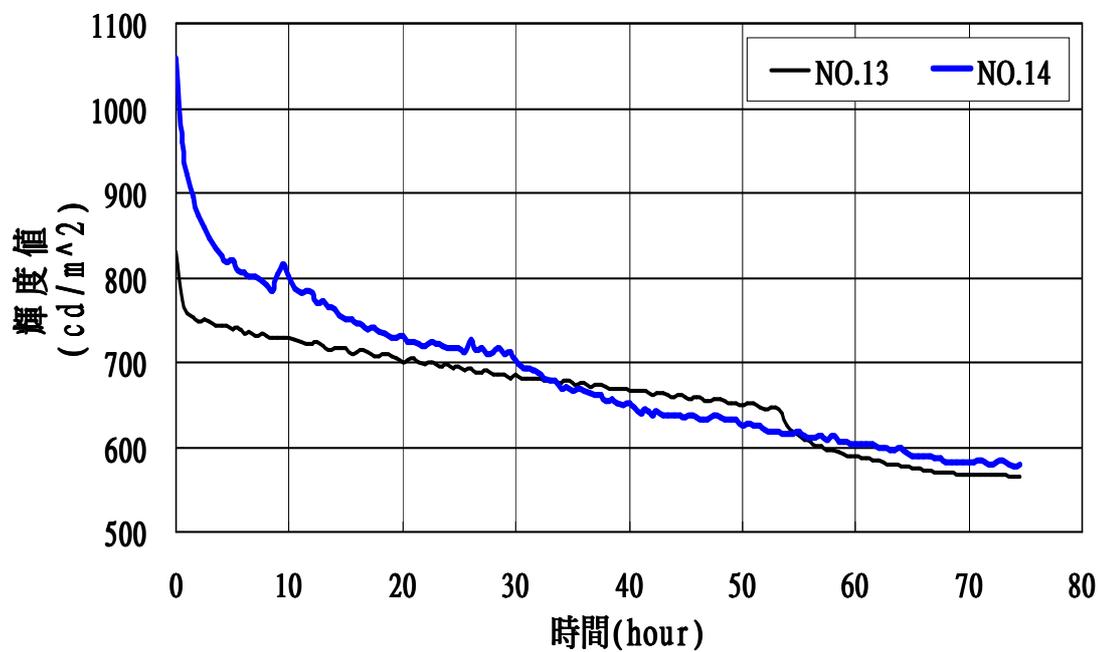


圖 6.14 綠光試片發光輝度與時間關係圖(75 hour)

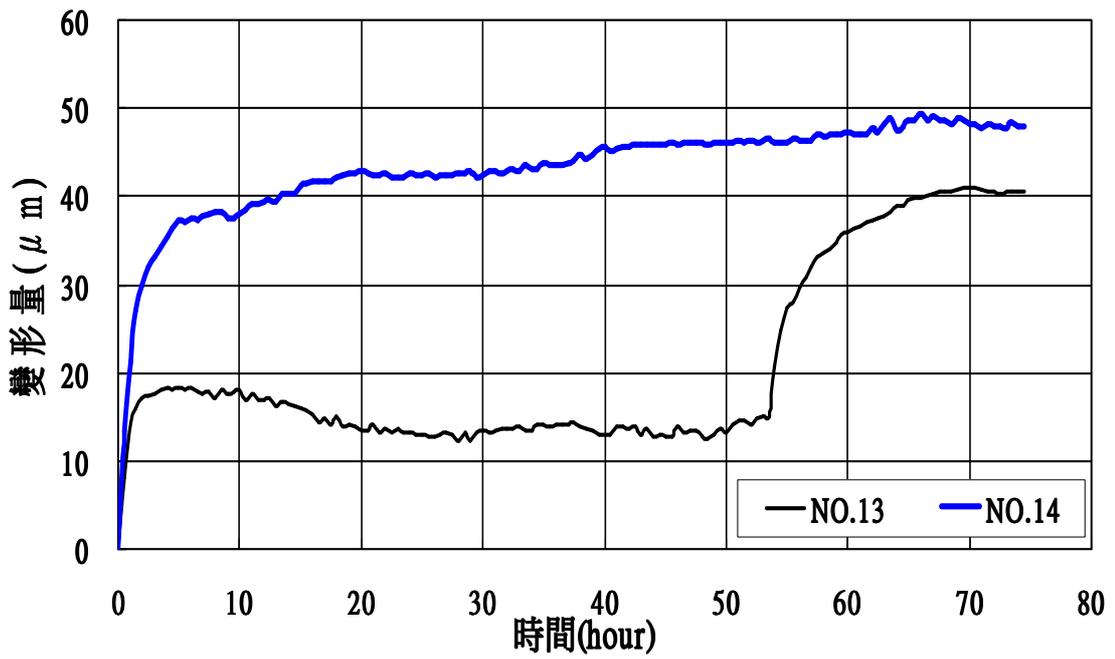


圖 6.15 綠光試片薄膜變形量與時間關係圖(75 hour)

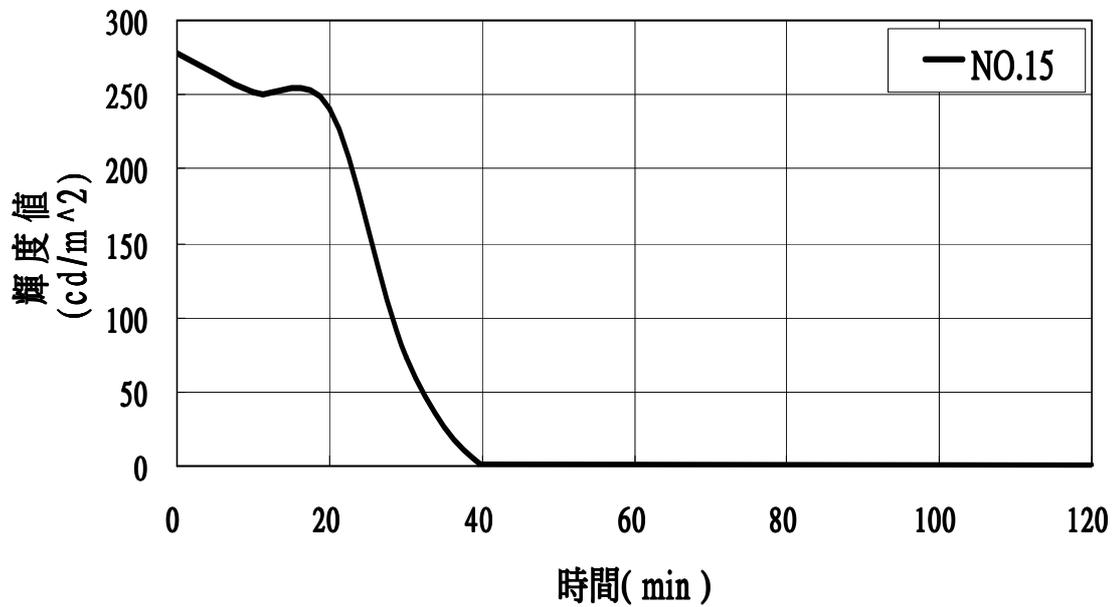


圖 6.16 藍光試片壽命 40 min 發光輝度與時間關係圖

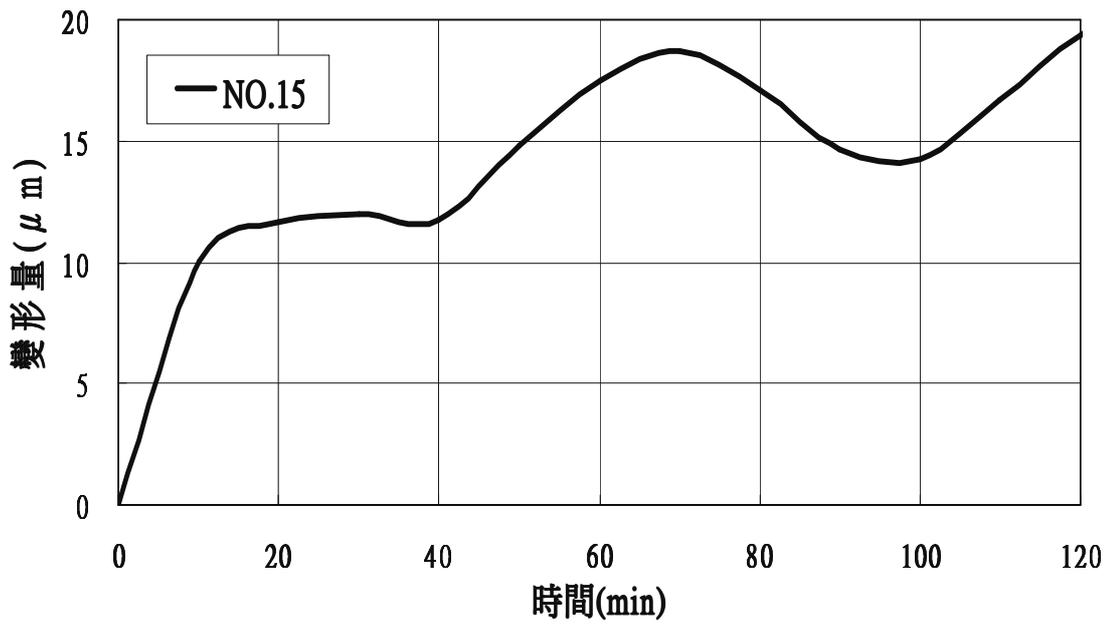


圖 6.17 藍光試片壽命 40 min 薄膜變形量與時間關係圖

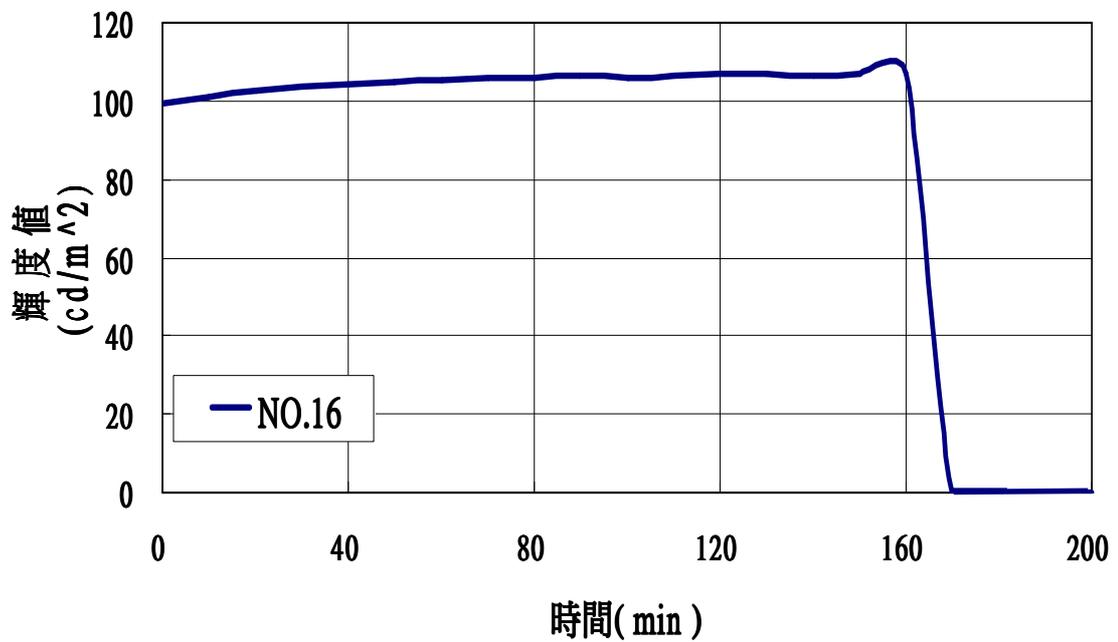


圖 6.18 藍光試片壽命 170 min 發光輝度與時間關係圖

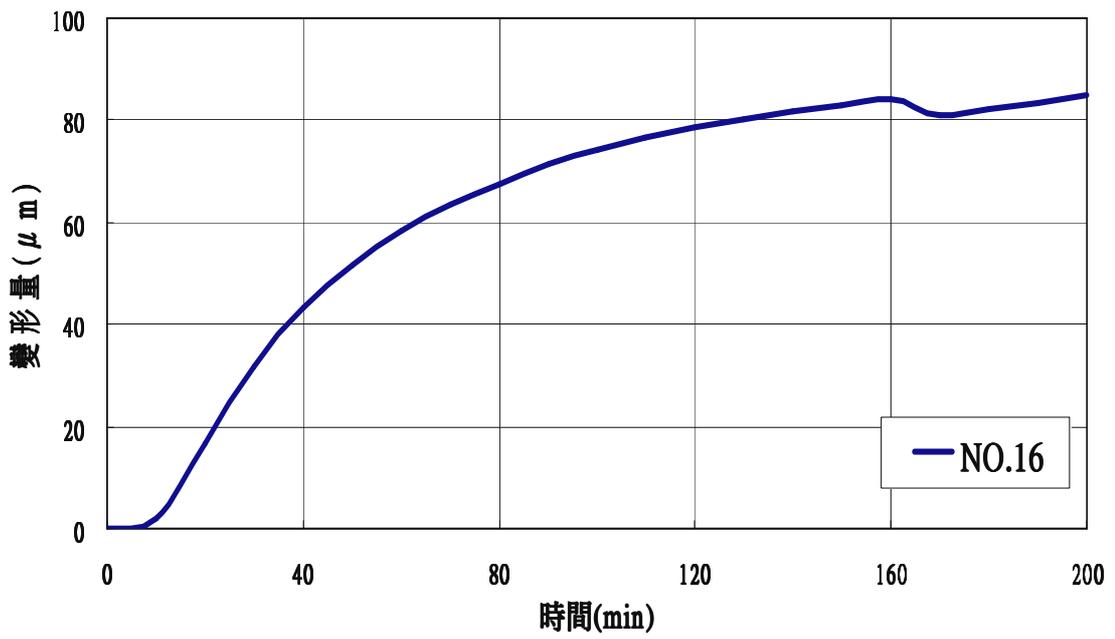


圖 6.19 藍光試片壽命 170 min 薄膜變形量與時間關係圖

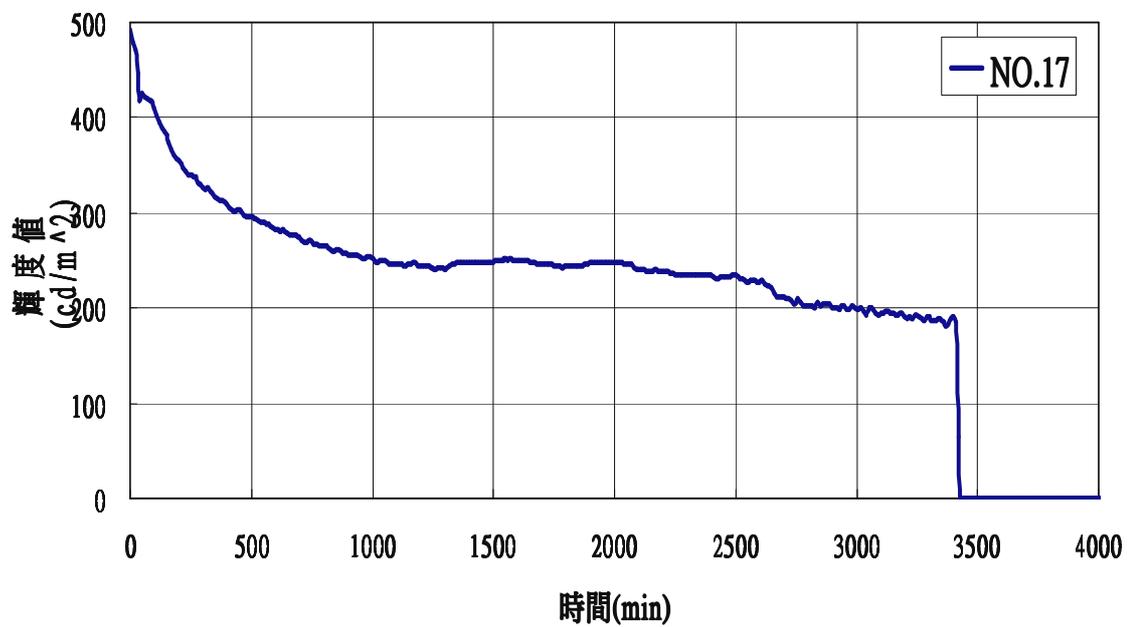


圖 6.20 藍光試片壽命 3430 min 發光輝度與時間關係圖

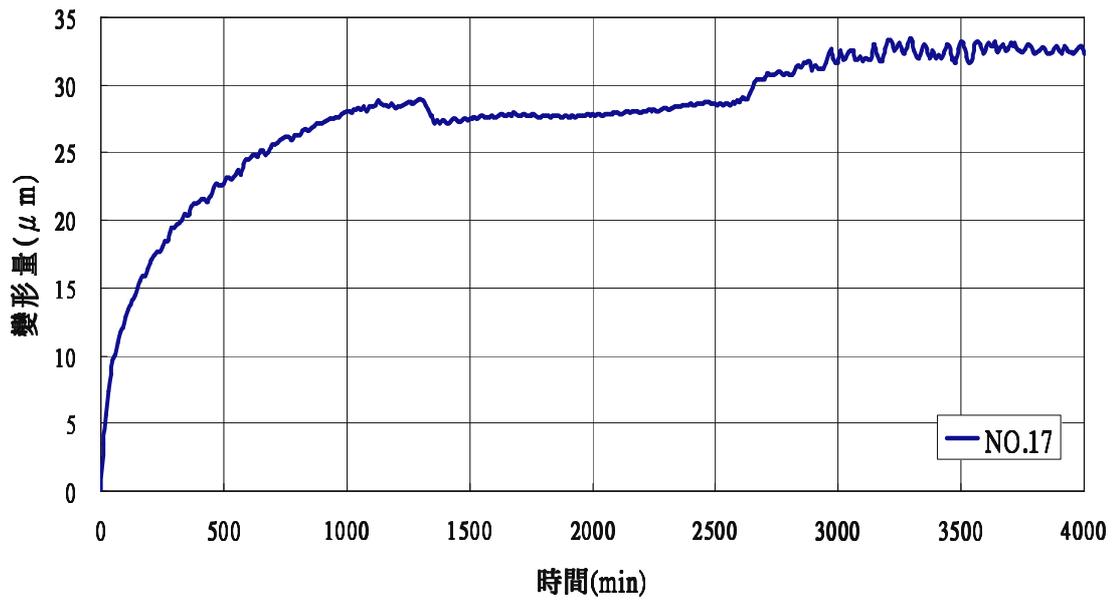


圖 6.21 藍光試片壽命 3430 min 薄膜變形量與時間關係圖

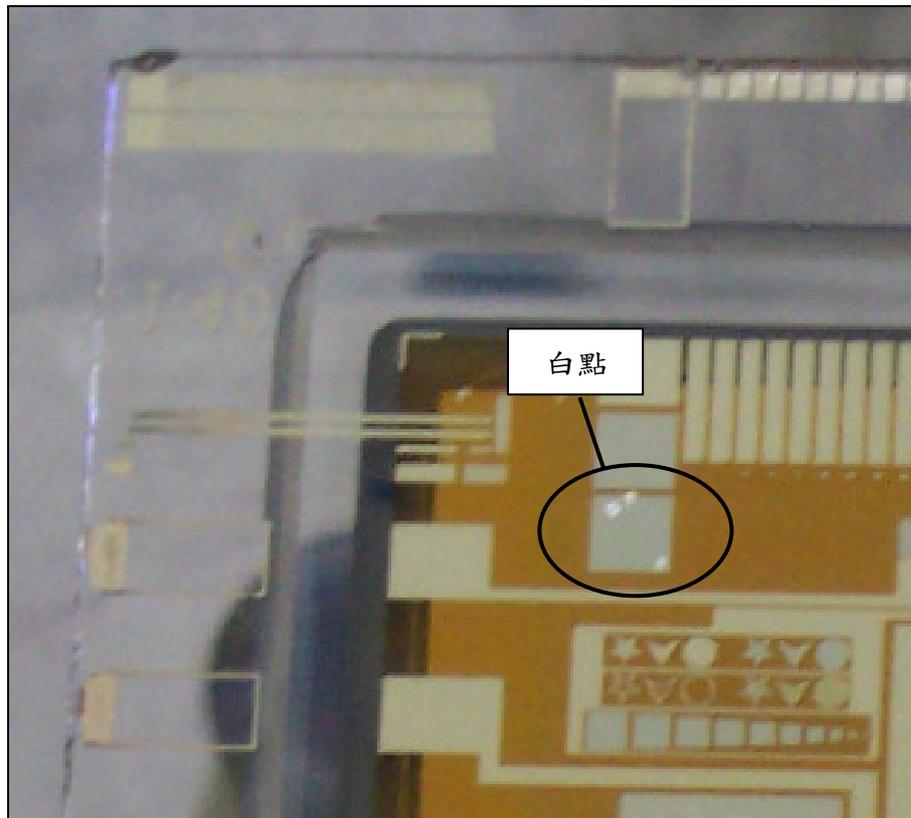


圖 6.22 發光區域產生白點

## 明新科技大學 97 年度 研究計畫執行成果自評表

計畫類別： <input type="checkbox"/> 任務導向計畫 <input type="checkbox"/> 整合型計畫 <input checked="" type="checkbox"/> 個人計畫 所屬院(部)： <input checked="" type="checkbox"/> 工學院 <input type="checkbox"/> 管理學院 <input type="checkbox"/> 服務學院 <input type="checkbox"/> 通識教育部 執行系別：機械系(中心) 計畫主持人：王明忠 職稱：副教授 計畫名稱：發光薄膜與薄膜變形之探討 計畫編號：MUST-97 機械 -05 計畫執行時間：97 年 3 月 1 日至 97 年 9 月 30 日	
計畫執行成效	教學方面 1. 對於改進教學成果方面之具體成效： <u>引進新的實驗方法及教學新觀念。</u> 2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效： <u>懂得如何運用邏輯思考，進行有效率的研究。</u> 3. 其他方面之具體成效： _____ _____
	學術研究方面 1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 計畫名稱：_____ 2. 該計畫是否有產生論文並發表 <input type="checkbox"/> 已發表 <input type="checkbox"/> 預定投稿/審查中 <input checked="" type="checkbox"/> 否 發表期刊(研討會)名稱：_____ 發表期刊(研討會)日期：____年__月__日 3. 該計畫是否有要衍生學合作案、專利、技術移轉 <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 請說明衍生項目： 專利申請中 _____
成果自評	計畫預期目標：本計畫擬在正常的工作電壓下使 OLED 薄膜正常運作，而不會損及原薄膜的構造及組織，希望透過量測其變形即可解讀其發光功能運作正常與否或耐久性。 計畫執行結果：本計畫最後並歸納出 OLED 之輝度與變形的關係，便可由薄膜變形行為來預測 OLED 發光輝度行為，並提供 OLED 發光輝度一種省時省料的新檢測方法。 預期目標達成率：100 %
	其它具體成效： _____