

3

电荷注入与传递材料

3.1 阴极材料

为了将电子或空穴有效地注入有机材料,如前所述,降低注入能垒是第一要务。由于大部分应用于电致发光的有机材料的 LUMO 能级在 $2.5\sim 3.5\text{eV}$,及 HOMO 能级在 $5\sim 6\text{eV}$,因此阴极必须是一个低功函数的金属;同理,阳极则需要用一个高功函数的材料去配合,才可得到最低的注入能垒。

3.1.1 常用金属材料

由于界面偶极子的存在,故不容易测量金属功函数与固态有机材料的 LUMO 能级间能量差以及电子注入能垒,因此许多研究便积极探索阴极功函数对于电子注入的影响程度。Stossel 研究团队曾针对各种功函数的金属材料($2.63\sim 4.70\text{eV}$),以真空热蒸镀在 Alq_3 层之上作为阴极,并对 OLEDs 器件影响进行了一系列探讨^[1,2]。如图 3-1 所示,相较于镁阴极,当套用电极功函数低于 3.6eV 的器件,其发光效率并不会比镁阴极器件有显著的提升,但降低材料功函数的同时,器件的电流密度确实得到提升。这种现象可能是因为 Alq_3 能级受到活性金属的作用而改变,以至于激子以非放光的形式(non-radiatively)回到基态的比例增加。图 3-1 也显示出高真空(HV, $9\times 10^{-4}\text{Pa}$)条件下制成的器件效率明显比超高真空

(UHV, 5×10^{-7} Pa) 条件下的结果要低。参照 Seki 的研究内容, 这些差异是因为界面偶极矩减小所至^[3]。该结果也清楚地验证, 即使电极/有机层界面间存在强烈的作用力, 但载流子(carrier)注入能垒大小仍同电极功函数的大小相关。相同的结果也出现在高分子型发光二极管中, 图 3-2(a) 举出以不同金属作为阴极时, 器件结构为 ITO 阳极/高分子/金属阴极的能级图, 可以发现当金属功函数越小时, 与高分子 LUMO 能级的能垒愈小。其结果表现在图 3-2(b) 所示的 J - V 特性上, 注入能垒愈小的器件, 其起始电压愈低。表 3-1 列出周期表中金属的功函数(此处需说明的是, 功函数与金属的晶面也有很大关系, 如 Al(111), Al(100) 及 Al(110) 晶面的功函数分别为 4.18, 4.27 及 3.88eV^[4]), 低功函数的如碱金属(alkali)跟碱土(alkaline earth)族金属或镧系元素(lanthanide)都可用来作为有机发光二极管的阴极材料。然而低功函数的金属在大气中的稳定性差, 抗腐蚀的能力也不好, 具有易被氧化或剥离的难题。

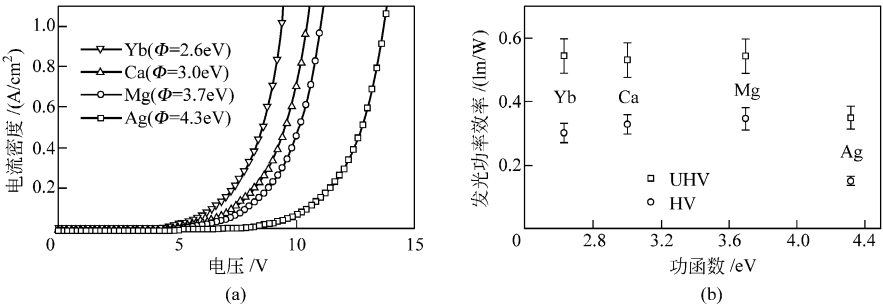


图 3-1

- (a) 以不同功函数金属阴极制成的器件 J - V 特性;
- (b) 以不同功函数金属阴极及不同蒸镀压力下制成的器件效率^[2]

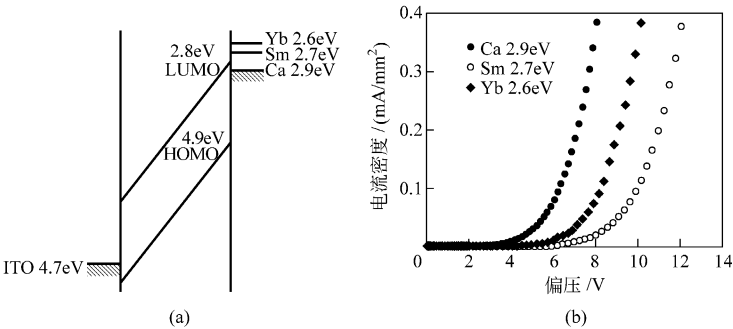


图 3-2 以不同功函数金属阴极在高分子发光二极管的影响^[5]

3.1.2 金属合金

为了克服低功函数金属,如钙(Ca)、钾(K)及锂(Li)等具有高度化学活性的问题,利用各种低功函数金属与抗腐蚀金属的合金(如 Mg:Ag 及 Li:Al)来作为阴极材料,而且此类合金一般具有较好的成膜性与稳定性。以下举出两个例子说明这些合金仍足以提供良好的电子注入能力。

1. 镁银合金

在最早的器件中,体积比为 10:1 的镁银合金是最为常见的阴极材料,而银的添加除了改善阴极的稳定性外,在蒸镀过程中也提升阴极在 Alq_3 的附着能力^[6],镁合金所做成的器件在电流驱动下也不会发生 Mg 扩散的问题。在研究镁银合金的注入特性时发现,玻璃/MgAg(阳极)/ Alq_3 /MgAg(阴极)的单层器件具有高度非对称的 J - V 特性,该结果指出相同电压下从阴极金属电极所注入的电流比阳极电极大上 $10^2 \sim 10^3$ 倍,推测该不对称行为是因为蒸镀金属时($1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)Mg 与有机层相互反应所致,而该缺陷也提升了电子注入。然而随后的报道中指出,在超高真空环境下($2.6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$)制作的玻璃/MgAg/ Alq_3 /MgAg 器件结构却具有对称的 J - V 特性^[7],可能是先前在 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 蒸镀的 MgAg 阳极表面,很快就会有氧化物产生,而影响了随后的注入界面。

2. 锂铝合金

锂是一种低功函数的金属,作为 OLEDs 的阴极能显著提升器件功能,然而锂会与 Alq_3 反应且在大气下极不稳定,在固定的亮度工作下,使用双层阴极 Li(0.3nm)/Al(120nm)套用在 Alq_3 的器件中作为阴极时,器件在几秒后便有明显老化发生^[8],这是因为锂会扩散到有机薄膜而产生消光性物种所致。解决方法之一是使用较为稳定的锂铝金属合金作为阴极,而掺有锂的铝阴极器件也确实改善了电子的注入及工作寿命。然而要在阴极中掺入最佳浓度的锂(大约 1%)却不容易,因此便有人以溅射镀膜(以下简称溅镀)的方法在 OLED 元件上镀上掺有锂的铝阴极,但溅镀过程中有机材料会因为工作过程受到高能量的撞击而受损,因此需要在溅镀前镀上一层 CuPc 缓冲层来降低受损影响^[9]。虽然 CuPc 会产生电子注入能垒,然而锂会从阴极材料扩散到 CuPc 并累积在 CuPc/ Alq_3 界面而降低电子注入能垒。利用溅镀方法将锂铝阴极套用于 ITO/NPB/ Alq_3 /CuPc/Li:Al 结构制成的器件,显现出几乎与 ITO/NPB/ Alq_3 /MgAg 热蒸镀器件相同的特性,这些器件在 20 mA/cm^2 电流密度下工作具有显著的稳定性,其半衰期远高过 3800h,溅

镀阴极的另一个好处是可以增加产率,极有潜力运用在合金阴极量产制程上^[10]。

Naga 等人更系统性地比较了铝中掺杂不同功函数金属(Li、Ca 和 Mg)的影响效果,并计算这些低功函数金属对降低注入能垒(Schottky barrier)的影响。如图 3-3 所示,以 Al 中分别掺杂 5%(原子分数)的 Li、Ca 和 Mg 为阴极,可以发现掺杂金属的功函数愈低,合金的注入能垒愈小^[11]。

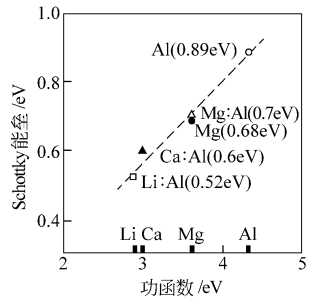


图 3-3 合金功函数与注入能垒 (Schottky barrier) 的关系

3.2 阳极材料

作为 OLED 阳极导电层的阳极材料,其先决条件是:(1)良好的导电性;(2)良好的化学及形态的稳定性;(3)功函数需与空穴注入材料的 HOMO 能级相匹配。当用作下发光或透明器件的阳极时,另一个必要的条件就是在可见光区的透明度要高。具有上述特性的阳极,可以有效提升 OLED 器件的效率及寿命。最常被当作阳极的材料主要有透明导电氧化物(transparent conducting oxide, TCO)及金属两大类。导电氧化物有 ITO、ZnO、AZO (Al : ZnO)等,导电氧化物通常在可见光区是接近透明的。而金属一般具有高导电性,但是不透光,高功函数金属如 Ni、Au 及 Pt 都适合作为阳极材料,如果要想金属电极透光,其厚度要足够薄,一般来说,膜厚需小于 15nm 才在可见光区有足够的穿透度。以下主要针对导电氧化物进行介绍,另外阳极材料常常需要搭配一些表面处理来增加功函数,在此一并介绍。

3.2.1 导电氧化物

最常被当作阳极导电体的金属氧化物是氧化铟锡(indium tin oxide, ITO), ITO 的功函数一般在 4.5~4.8eV 左右^[12],它是相当稳定、导电性优良而且透光的材料,非常适合作为阳极的导电材料,由此在 OLED 的研发中被广泛使用^[13]。其对可见光的透射率接近 90%,而且它的电阻率也很低($1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$)。ITO 薄膜的制作一般用的是溅镀^[14,15]、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[16]、喷雾高温分解(spray pyrolysis)^[17]等方式。ITO 靶材的组成为 In_2O_3 掺

杂 10% 的 SnO_2 , 因为 In 具有 3 价, 当置换成掺杂的 Sn 时, 会产生 n-掺杂 (n-doping) 的效果, 降低薄膜的电阻。此外薄膜内氧空位形成时, 每产生一个氧空位便会多出两个电子, 因此提高了载流子浓度, 降低薄膜的电阻。当氧浓度过高时, 氧空位便会减少, 因此载流子的浓度随之降低, 而造成薄膜的电阻率升高^[18,19]。在溅镀氧化铟锡的同时, 对所要溅镀的基板进行加热, 可促进晶格生长, 也可有效降低电阻率。但对低温制程 ($<100^\circ\text{C}$) 来说, 出光兴产所开发的氧化铟锌 (IZO) 具有较低的电阻率和较高的功函数^[20]。IZO 与 ITO 的比较如表 3-2, IZO 为非晶态的薄膜, 因此基板温度对其电阻率影响不大, 而且功函数也比 ITO 高。其他功函数更高的透明阳极, 如 GITO ($\text{Ga}_{0.08}\text{In}_{0.28}\text{Sn}_{0.64}\text{O}_3$) 和 ZITO ($\text{Zn}_{0.45}\text{In}_{0.88}\text{Sn}_{0.66}\text{O}_3$)^[21], 功函数可高达 5.4 和 6.1 eV, 已与一般空穴传送层的 HOMO 能级相当接近。

表 3-2 IZO 与 ITO 比较

导电氧化物	IZO	ITO	
材料	$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$	$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$	
组成 / % (质量分数)	90 : 10	90 : 10	
成膜基板温度 / $^\circ\text{C}$	-20~350	室温	200~300
膜质	非晶态	部分结晶	结晶
电阻率 / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	300~400	500~800	200 以下
透射率 / %	81	81	
折射率	2.0~2.1	1.9~2.0	
功函数 / eV	5.1~5.2	4.5~5.1	
特性	表面平滑性 低温成膜性 具热稳定性	低电阻	

ITO 透明电极用在一般的玻璃基板上, 通常是在 215°C 以上较高的温度生长成膜。如果要在塑料基板上制作 ITO 电极, 在这样高的温度下, 目前市面上可取得的塑料基材都难以承受, 基板会变形且裂解。所以如何控制制程条件并选择适合的塑料基材及透明电极材料来形成低阻值的阳极薄膜, 对塑料基板的 OLED 而言是非常重要的。其中一种方式是利用低温制程成长 ITO 薄膜, 如激光脉冲熔射 (pulsed laser ablation)^[22] 及离子束辅助沉积 (ion beam assisted deposition)^[23,24] 等方法, 但会有膜的均匀性欠佳及沉积速率不高等限制。另外, 负离子束溅镀技术 (negative sputter ion beam technology), 则是一个可以在低温下快速成长 ITO 薄

膜的新方法,它是由 SKION 继 IBM 后所发展的一项技术,利用均匀地将少量铯(cesium)蒸气注入传统的溅镀钼材表面,使原为中性的离子束产生带负电的几率增加。根据美国 Plasmion 公司的 M. H. Sohn 等人在 2003 年所发表的文献[25],负离子束溅镀技术可以在低于 50°C 的温度下,得到表面粗糙度 $\text{RMS} < 1\text{nm}$, $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率(resistivity),对 550nm 光的透射率大于 90% 的 ITO 薄膜。

3.2.2 阳极的表面处理

为了达到更好的注入效率,阳极表面的前处理也变成与阳极材料相互搭配的制程。文献指出,未处理过的 ITO 表面,功函数只有 $4.5 \sim 4.8\text{eV}$ 左右,表面碳氢化合物的污染也会造成功函数的下降^[26]。利用氧等离子体^[27]、紫外光臭氧处理(UV-ozone)^[28]清洁 ITO 表面,发现均可使 ITO 的功函数增加至 5eV 以上^[29],并增进与有机层界面间的接合性质,增加空穴的注入,降低驱动电压,更重要的是可以增加器件的稳定性与寿命。在金属阳极方面,2003 年 Wu 等人利用 UV-ozone 处理过的 Ag 作为上放光型器件的反射阳极^[28]。经由 XPS 测量,确定 UV-ozone 处理后在 Ag 的表面形成一层薄薄的 Ag_2O ,使得功函数上升至 $4.8 \sim 5.1\text{eV}$ 。

3.3 空穴注入材料

虽然 ITO 表面经由 O_2 等离子体或 UV-臭氧处理后,可使 ITO 表面的功函数升高至趋近 5eV ,而此值仍低于大部分空穴输运材料(HIM)的 HOMO 能级约 0.4eV 。介于 ITO/HTL 能级之间加入一层空穴注入材料,将有利于增加界面间的电荷注入,最后还能改进器件的效率与寿命。有机的空穴注入材料主要是引入 HOMO 能级与 ITO 功函数最匹配的结构,因此有时会与空穴输运层材料混合采用,有机的空穴注入材料常常也具有空穴输运能力。常见的空穴注入材料如图 3-4 所示,有 CuPc ^[30],星状的 arylamines 如 $4,4',4''\text{-tris-N-naphthyl-N-phenylamino-triphenylamine}$ (TNATA)^[31]和 polyaniline^[32]。另一种广泛用于促进空穴注入的高分子材料 $\text{poly}(3,4\text{-ethylenedioxythiophene})$: $\text{poly}(\text{styrene})$ (俗称 PEDT:PSS,或简称 PEDOT),常作为高分子型 PLED 的空穴注入层,也被发现在混成(hybrid)OLED 结构中相当有用,因为它结合了 PLED 和多层小分子 OLED 的优点^[33]。PEDOT 作为空穴注入层,可将 ITO 表面平整化,减少器件短

路的几率,降低器件起始电压,并延长器件的工作寿命^[34]。2004 年,韩国 LG 化学开发出一种空穴注入层材料^[35],比较特殊的是,尽管从它的化学结构看具有拉电子的特性,一般是用在电子传送材料,但结果显示它可以帮助低功函数的阳极(如 Al 或 Ag)有效地注入空穴,如图 3-5 所示,如果是一般的空穴传送材料 NPB,空穴几乎无法从 Al 注入 NPB,而相对地即使蒸镀 200nm 的 HAT(hexanitriple hexaazatriphenylene),起始电压也只有 2.5V。此种独特性质使得阳极的选择更富灵活性,这对于上发光型器件非常有帮助,且可蒸镀厚膜有助于防止漏电流发生。

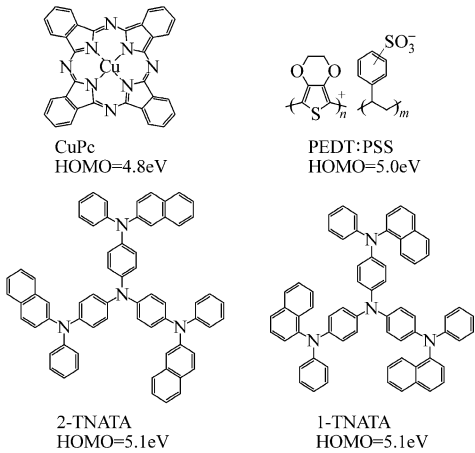


图 3-4 空穴注入材料结构

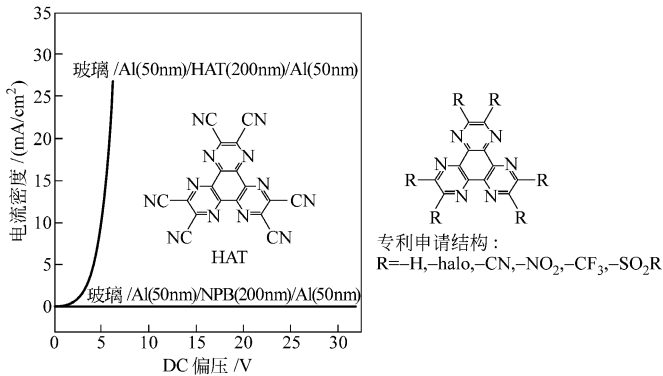


图 3-5 韩国 LG 化学开发出的空穴注入层材料

除了利用能级的匹配外,将空穴输运层掺杂氧化剂如 $\text{SbCl}_5^{[36]}$ 、 $\text{FeCl}_3^{[37]}$ 、碘 (iodine) $^{[38]}$ 、*tetra* (fluoro)-*tetra* (cyano) quinodimethane ($\text{F}_4\text{-TCNQ}$) $^{[39]}$ 及 *tris* (4-bromophenyl)aminium hexachloroantimonate(TBAHA) $^{[40]}$ 可以造成 p 型掺杂效果,此 p 型掺杂层可以当作有效的空穴注入层。以空穴输运材料 NPB 和 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 掺杂物为例(图 3-6),由于 NPB 的 HOMO 能级与 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 的 LUMO 能级相近,因此在 HOMO 能级的电子可以跳跃至 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ 的 LUMO 能级,在空穴输运层形成自由空穴,因而增加空穴输运层的导电性 $^{[41]}$ 。而且掺杂会使得能带弯曲 (band bending),如图 3-7 所示,使得空穴有机会以隧道贯穿 (tunneling) 的方式注入,造成近似欧姆接触 $^{[42]}$ 。

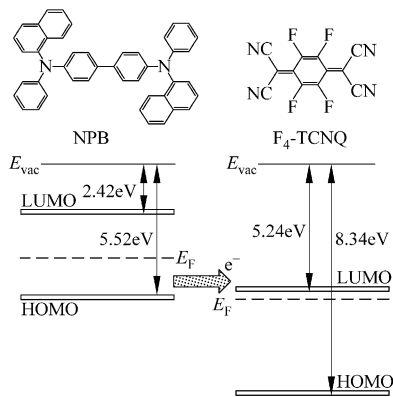


图 3-6 p 型掺杂原理

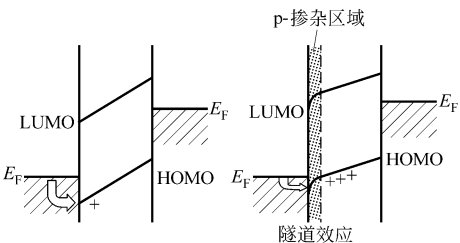


图 3-7 p 型掺杂层与电极间的能级示意图

另一种帮助空穴注入的方法,是在 ITO 上蒸镀一层非常薄(0.5~2nm)的绝缘物质,文献中也称作缓冲层 (buffer layer),如 $\text{SiO}_2^{[43]}$ 、 $\text{CF}_x^{[44]}$ 、Teflon $^{[45]}$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y^{[46]}$ 、 $\text{LiF}^{[47]}$ 等,皆可以改进空穴注入效率、降低驱动电压,但这些缓冲层均有一个最佳厚度,超过此最佳厚度后,驱动电压反而会上升。Zhao 等人提出一个解释来说明这些现象,如图 3-8 所示, δ_1 代表空穴原来的注入能垒,当绝缘的缓冲层加入后本身会造成一个压降,此压降会造成原来 ITO 与 NPB 间的能垒缩小为 δ_2 (与界面偶极子所产生的效果相似),缓冲层越厚则压降越大,因此到达最佳厚度时,注入能垒最小。但由于空穴通过绝缘层也会有一个障碍(以 Δ 代表),因此当厚度继续增加时, Δ 愈大,此时 $(\Delta+\delta_2)$ 会大于 δ_1 ,空穴注入反而不易。他们还提出当原本注入能垒越大时,缓冲层的最佳厚度也越大。反观如果 $\delta_1 < 0.5\text{eV}$,则加入缓冲层将不会有任何增进 $(\Delta+\delta_2 > \delta_1)$ 。

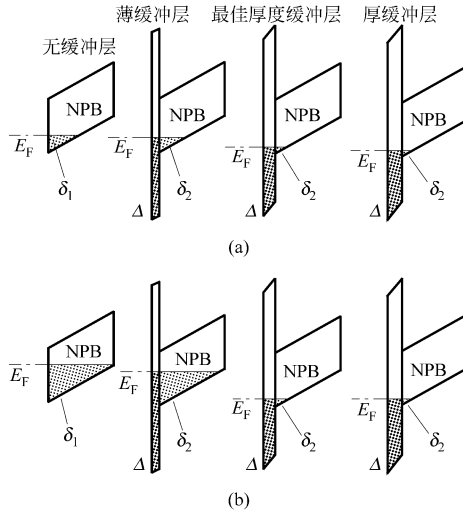


图 3-8 缓冲层的工作原理^[47]

(a) 小能垒; (b) 大能垒

3.4 空穴输运材料

很多空穴输运材料(HTM)被成功地用在有机电致发光的器件上。这些有机材料很多都是早先在发展复印技术(xerography)时发明的三芳香胺(triarylamine)类。三芳香胺这一类的有机化合物用在复印机上多半是混合在高分子里再涂布到光导体上,它们的空穴迁移率都很高,约有 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm}/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。然而用在电致发光器件上,除了要求空穴材料有高的迁移率之外,还要求它能够在高真空中被蒸发沉积形成无针孔缺陷的薄膜。现在设计及合成新的空穴输运材料的重点在于,要有高的耐热稳定性,在 HTL/阳极界面中要减少能垒,及自然形成好的薄膜形态。如果具有高玻璃化温度 T_g 的空穴输运材料能够在蒸镀器件过程中形成稳定的非结晶形结构,那么所形成的薄膜将不易产生针孔。下列是由 Shirota 教授在 2002 年提出的几项非结晶形分子材料结构设计方针:(1)以非平面分子结构增加分子几何构形(conformers);(2)导入巨大及高分子质量取代基,藉以提高分子体积及分子质量,并达到维持玻璃状态的稳定性;(3)利用刚硬(rigid)基团或由分子间氢键与非平面分子的结合,以提高有效分子质量^[48]。

自从发现以联苯(biphenyl)为核心的三芳香胺作为空穴输运层,可大幅改善 EL 效率及工作稳定性后^[49],大部分新开发的空穴输运材料多半包含这部分的基