

透明電極在有機發光二極體 應用之發展與摻鋁氧化鋅薄膜 之特性分析

Development of the Transparent Electrode in OLED Applications and Characteristics of the Al-doped ZnO Films

蔡宗叡¹、鄭湘菱²、劉國辰³、郭守義⁴、楊瑞福⁵

長庚大學(Chang Gung University)光電所 ¹博士後研究員、²專任研究助理、³副教授
長庚大學(Chang Gung University)電子所 ⁴助理教授、⁵兼任助理

現今光電元件發展中，利用有機發光二極體作為光源來取代傳統燈源，已成為重要的課題。利用透明電極所製作出的上發光式及全透式有機發光二極體，更增加有機發光二極體的應用層面，其中透明電極材料的發展，由傳統的金屬薄膜發展到現今研發重點的透明金屬氧化物薄膜，在各類透明金屬氧化物薄膜材料中，摻鋁氧化鋅薄膜具有相對優良的特性，本文將介紹有機發光二極體技術的最近發展，並針對摻鋁氧化鋅薄膜當作透明電極的材料之特性做整理及介紹。

To replace the traditional lighting by organic light emitting diode (OLED) has become an important topic in the development of optoelectronic devices. Top-emitting and full transparent OLEDs with transparent electrodes will increase applicative regions. The transparent electrode materials have been developed from thin metal films to the transparent metal-oxide films in the recent years. Among the transparent metal-oxide films, the aluminum-doped zinc oxide (AZO) has more great properties than other ones. This article will introduce the recent progress of the OLED technology and the characteristics of the AZO, which is treated as the transparent electrode of OLED.

關鍵字/Key Words

透明有機發光二極體(transparent OLED)、透明電極(transparent electrode)、摻鋁氧化鋅(AZO)

一、緒論

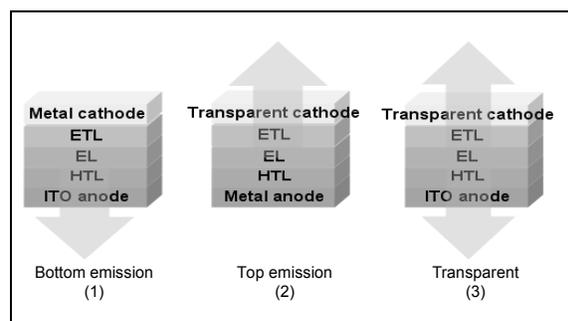
根據美國Sandia國家實驗室所公佈統計，全美能源需求逐年以1.5%的幅度增加當中，而對全美照明裝置所消耗的電力約佔全美總電力的20%，佔全美所有能源的6.7%。為了降低照明電力的消耗，及減緩照明對於電力的需要，必須開發出新的照明裝置來降低能源損耗，美國能源部把這種新的照明裝置定義為「固態照明(solid state lighting；SSL)」。在當今全球致力於節能減碳的目標下，屬於固態照明的傳統無機發光二極體(LED)與有機發光二極體(OLED)，似乎都成為適合發展與應用的方向。然而，由於OLED光譜較柔和，也沒有尖起光色，不會產生讓人不適的眩光，使OLED光源成為新照明裝置的最佳選擇。除此之外，OLED比傳統照明具備更多優點，包含：視角較廣、輕薄、節能、操作電壓低、環保、製程容易、反應時間快、能夠自由地調整發光顏色，且CRI值接近100(類太陽光)，而展現出高品質的特性。此外，OLED屬於面光源，所以發光範圍不受尺寸之限制。OLED最大的特色在於元件能夠製作在任何基板上，如玻璃基板、金屬基板、軟性基板和布料等，使OLED具備獨特的可撓性，增加各種光電產品的應用範圍。

OLED的結構主要可分為三類：(1)傳統的下發光式OLED(bottom emitting OLED；BEOLED)；(2)上發光式OLED(top-emitting OLED；TEOLED)；(3)全透式OLED(transparent OLED；TOLED)(圖一)。下發光的元件主要以金屬作為陰極，其優點在於金屬的功函數較低，可幫助電子注入有機層，降低

元件操作電壓。另一方面，金屬電極也有極高的反射率，可增加出光強度。然而，由於新一代主動式顯示器的誕生，若使用傳統式的BEOLED元件，則會因為元件下層的驅動電路阻擋發光，而減少發光面積。因此就有上發光式OLED元件的誕生，利用其透明陰極的結構，使元件的發光完全不受不透明的驅動電路影響而增加孔徑比。此外，目前受到矚目的OLED元件，就是全透式OLED元件，其結構具備了透明的陽極及透明/半透明陰極，因此上下都可以發光。此種元件不僅適合用於新一代的顯示器如：透明顯示器、全彩式顯示器(full color display)等，亦可應用於智慧型玻璃，如：汽車擋風玻璃、應用於建築結構等。近年來由於全球進入節能減碳的新時代，固態照明取代目前現有照明設備以達到節省能源，並提高亮度的情勢日益提升，全透式OLED應用於固態照明更是未來發展的趨勢。

二、透明陰極材料應用介紹

要製作高效能的上發光式或全透式OLED元件，陰極材料的選擇及沉積條件是影響元件



▲圖一 OLED元件分類(1)下發光式；(2)上發光式；(3)全透式

品質的關鍵因素。高品質的透明電極必須具備(1)高導電性以提升電子傳輸效率；(2)在可見光區有高透明度以增加元件出光效率；(3)低的表面粗糙度以避免漏電流及尖端放電的產生；(4)低的功函數以利於電子注入有機發光層，增加元件發光效率。透明陰極在近年來已經受到相當的矚目，許多人著手研究各種不同的陰極結構，也採用不同的陰極材料製作低成本、高效能的透明陰極。根據前述透明陰極製作的條件，目前製作透明陰極主要可從四方面來說明其功能與應用。

(一)多層金屬薄膜陰極(如：Ca/Ag)

金屬薄膜通常具備了低功耗，高導電性的優點，將其應用於陰極時，可以有效降低電子注入有機發光層的效率，以降低元件操作電壓。再加上金屬本身非常適合用熱蒸鍍法沉積，因此能有效地降低對內部元件的傷害。此外，金屬薄膜也可藉由控制其厚度及結構，在元件內部產生微腔體效應來增加出光量。然而，使用金屬薄膜亦有其缺點，主要在於金屬的能帶較窄，當厚度增厚時，對於可見光吸收強，反射率大幅提升，也會降低元件亮度。此外，一般金屬陰極多使用活性較大的金屬，曝露於空氣中容易氧化而改變其特性，進而影響元件效率。

(二)無金屬透明電極(如：CuPc/ITO)

另一方面，無金屬透明電極也正在陸續發展中，無金屬電極主要是以有機化合物作為電子傳輸層，配合透明導電薄膜共同組成的陰極結構。CuPc本身結構中具備許多不飽和雙鍵，因此在ITO沉積前先鍍上一層CuPc，可有

效吸收上方ITO沉積的能量，而減少對元件內部的傷害。此外，CuPc也可有效降低電子注入有機層的能障，提高元件效率。

(三)半透明金屬薄膜/TCO(如：Mg:Ag/ITO)

另一種和無金屬透明陰極結構相仿的陰極，是半透明金屬薄膜/TCO，其原理主要利用金屬薄膜作為緩衝層及電子傳輸層，以減低濺鍍能量對元件內部的傷害，並降低電子注入有機層的機率，提高元件效率。然而缺點在於金屬薄膜通常會降低陰極的透明度，使其成為半透明陰極，因而降低元件亮度。

(四)TCO/金屬/TCO(如：ITO/Ag/ITO)

一般來說，透明導電薄膜(TCO)通常具備了對可見光的高透明性及適當的導電性，然而由於其功函數比金屬高，較不利單獨應用於陰極，因此另一種陰極結構：TCO/金屬/TCO便引起廣泛的興趣。此結構在兩層TCO中間加入一層大約10nm的薄金屬層，不但可以有效提升導電性，其整體的透光度也和單層的TCO薄膜相仿。再加上薄金屬層也可在元件內部建立微腔體結構，以便提高出光亮度，非常適合於OLED元件的應用。

三、透明導電薄膜之摻雜鋁的氧化鋅(ZnO:Al)薄膜介紹與特性分析

由上所述，透明氧化物薄膜在光電元件(如OLED透明電極)應用上，其在可見光範圍內，穿透度必須高於80%且電阻率須達到在 10^{-4}Wcm 的等級。此外，在沉積過程中必須注意沉積功率及溫度對下層元件特性的影響。一

般來說，傳統以濺鍍方式沉積之透明陰極較容易產生高能量的粒子，如：O離子、Ar中性粒子及濺鍍粒子等，當這些高能粒子經過電場加速直接轟擊元件時，容易造成對元件內部的傷害而降低元件效率。因此，以熱蒸鍍法沉積陰極，便可有效降低高能粒子對元件的傷害。然而此種方式主要用於金屬陰極的沉積，對於透明氧化物陰極則較不適用，因此陸續有許多研究發展出低傷害高沉積密度的方式，用以沉積透明陰極。

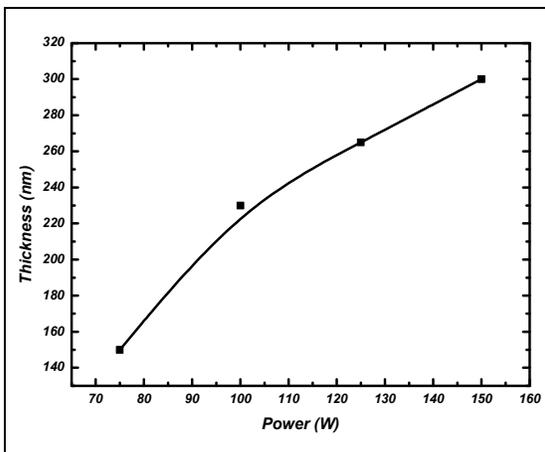
透明陰極的選擇，除各種低功函數的金屬薄膜之外，最不可或缺的就是透明導電薄膜(TCO)。第一次實現的透明導電薄膜是氧化錫，時間可追溯到100年前，其藉由錫濺鍍來沉積而具有透明及導電性，然而氧化錫具有相對較小的能隙($E_g=2.3\text{eV}$)及高毒性。很多透明導電材料是由以銦、錫、鋅和鎘等為基礎的單元、二元及三元金屬氧化物來完成，藉由雜質摻雜到這些氧化物，來改善其電性及光學特性，以增加高透光性及類似金屬的高導電性。目前在市場上應用最普遍，發展最成熟的TCO就是氧化銦錫(ITO)，它不僅被廣泛應用於陽極，更有許多研究將它應用於陰極。然而ITO有其特性上的限制，如：ITO的優化條件必須在高溫通氧的環境下才能達到，而一般陰極的沉積必須在常溫下不通氧沉積，才不會傷害內部元件。對於ITO來說，沉積陰極時無法達到優化條件，也因此容易降低元件品質，加上ITO的成本很高，且銦的來源有限，因此有許多氧化物陸續被開發來取代ITO。其中最受矚目的就是以氧化鋅為基礎的TCO，包括：銦鋅氧化物(IZO)、鋁摻雜氧化鋅(AZO)、鎘摻雜氧化鋅(GZO)、鋅摻雜氧化鋅(ZZO)等，還有

其它如：氧化鎢(WO_3)等。其中AZO由於原料來源普遍、價格便宜，且具備高導電性及透明性，因此非常受到矚目。

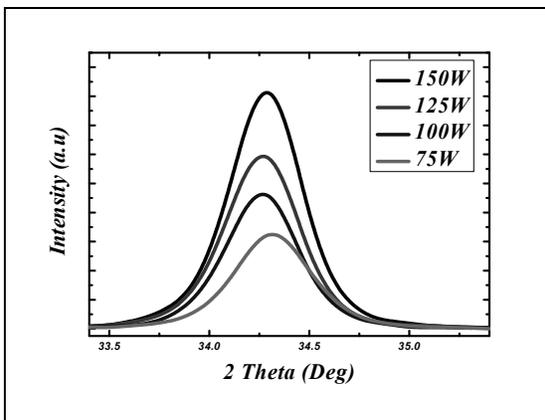
摻雜鋁的氧化鋅(AZO)當作透明導電材料具有很大的潛能，是由於其高能隙($>3.3\text{eV}$)，呈現高透光性及其它所要求低成本、無毒的特性。其能隙高於無摻雜氧化鋅，因為氧化鋅基本的能隙剛好位在發光頻譜的尾端，因此透光點在波長300 nm附近，允許紫外光吸收的裁切。摻雜鋁的氧化鋅為六方晶系纖維鋅礦型結構，是II-IV族n型退化半導體，藉由外質施體(鋁雜質)和本身已有的施體如氧空缺和間隙的鋅原子，而提供 $10^{20}\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 自由載子濃度等級，高載子濃度使其能夠具有 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 等級的低電阻。摻雜鋁氧化鋅的研究可追溯到Minami等人的報導，在RF磁性濺鍍中，利用一個氧化鋅靶材加上2wt%氧化鋁的成分來製作完成，表現出 $2\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 的低電阻，以及在可見光範圍中高於80%的透光度。儘管無摻雜的氧化鋅膜在這些情況表現出不穩定的性質，摻雜鋁氧化鋅膜在高溫下(到 400°C)及高濕度下具有長時間的穩定性。

摻鋁氧化鋅(AZO)的沉積技術可藉由不同真空技術，如：濺鍍法、脈衝雷射沉積法、化學氣相沉積以及蒸鍍法順利完成。其它方法包含：溶液技術如濕製程方法和高溫分解塗佈法。AZO膜的光學、電學及結構特性，和特定沉積技術及製程參數有很強烈的決定性關係，所表現出來的薄膜品質和微結構、化學組成比及自然存在的雜質有關。現今常用的方法為磁控濺鍍法，可允許高品質膜在低溫下、高沉積速率來覆蓋於大面積上。磁控濺鍍是沉積AZO薄膜最普遍的技術之一，其中包含DC濺鍍與

RF濺鍍。濺鍍製程包含在陽極和陰極(靶材)之間產生電漿氣體，而高能離子會穿透靶材表面且釋放出能量。使用DC或RF產生輝光放電的高能離子轟擊靶材表面，造成原子被濺射出來沉積在基板上。在濺鍍AZO時，氣相態的正離子像是 O^+ 和 Ar^+ 會被加速至負偏壓的靶材上。相較於其它沉積技術，該方法具有低溫製程特性的優點。為了得到高品質AZO薄膜，必須優化各個沉積的參數，例如濺鍍功率、工作氣體壓力、基板溫度和薄膜厚度等。



▲圖二 室溫下不同功率下之AZO膜厚沉積圖



▲圖三 室溫下不同濺鍍功率下沉積之AZO薄膜(002)相面之XRD圖

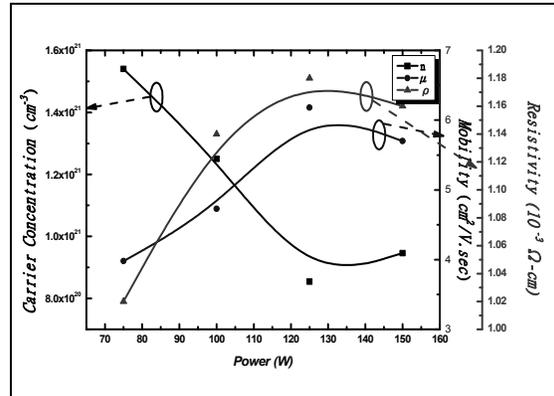
圖二所示為在室溫相同沉積時間下，不同射頻濺鍍電漿功率所沉積AZO薄膜厚度，可以得知隨著濺鍍電漿功率的上升，膜厚也跟著增加，這是因為當功率提升時， Ar^+ 離子受到電場加速後的動能增加，造成表面濺射到基板的粒子數目增多，電漿解離率變高，造成密度變大，使沉積速率加快。圖三所示為相對應之氧化鋅薄膜(002)晶相面變化情形，隨著膜厚的增加，使氧化鋅(002)晶相面強度也隨之增加，此外由於功率提升，使電漿密度增加，造成離子沉積至基板前的離子間碰撞機率增加，根據不同離子半徑： Zn^{2+} 半徑為0.074nm、 Al^{3+} 半徑為0.054nm、 O^{2-} 半徑為0.124nm，得知 $Al^{3+} < Zn^{2+} < O^{2-}$ 。因此可知， Al^{3+} 及 Zn^{2+} 半徑較小，不容易與電漿中的其它氣體產生撞擊，所以較易沉積在基板上，使 Al^{3+} 及 Zn^{2+} 進入間隙的機率提高，根據布拉格定律 $2d\sin\theta = n\lambda$ ，可得知氧空位減少，或是過量的 Al^{3+} 及 Zn^{2+} 位於 ZnO 間隙中，晶格常數因此變大，產生 2θ 往低角度偏移的現象。當電漿功率增加到125W後，電漿密度更高，使離子間碰撞機率增加，由於氧離子半徑較大，容易與其它電漿裡的氣體分子、離子、電子碰撞，使其更不易到達基板，氧空位增加，晶格常數因此變小，造成 2θ 反而往高角度偏移的現象。

為了改善氧化鋅的電性，可以藉由雜質摻雜量來增加電荷載子密度，此材料可以被摻雜直到摻雜密度達到Mott臨界密度。對於AZO膜而言，Mott臨界密度可從 $1.33 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 到 $1.21 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。實際上，AZO膜的載子密度大於 10^{20}cm^{-3} ，因此通常會表現出像退化型半導體的行為。圖四所示為利用UV-Vis分光儀量

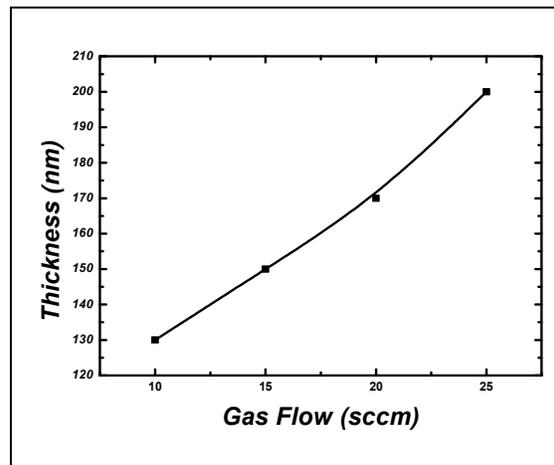
測在不同功率下所沉積的AZO薄膜穿透度，其中波長400~800nm為可見光區，大於800nm的波長為紅外光區，其在功率為75W時，有最高的平均透光率在87%左右。

圖五為不同功率下所沉積的AZO薄膜之電性分析測量結果，根據文獻指出，過量的 Al^{3+} 會在ZnO薄膜中形成 Al_2O_x 的化合物，使ZnO薄膜的載子濃度降低，電阻率升高。此外，ZnO的導電性也取決於間隙Zn原子和氧空缺，因此也有學者認為由於間隙Zn原子和氧空缺減少，而造成載子濃度降低。由於薄膜沉積動能增加，薄膜結晶性變好，因而使晶界散射影響減弱，載子遷移率因此上升。而在高電漿功率沉積環境下，由於氧空缺變多，使載子濃度變高，而受到離子化雜質散射效應的影響，造成遷移率下降。

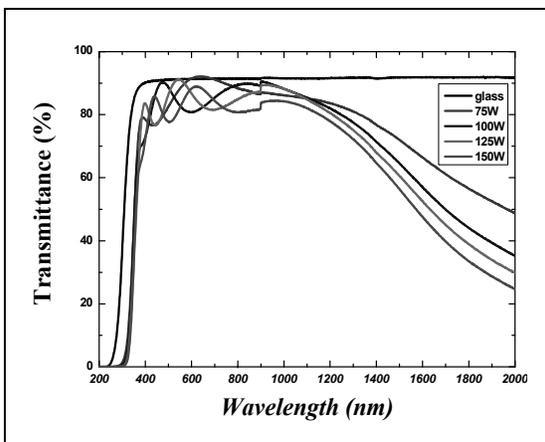
圖六為針對Ar氣體不同流量下，在相同沉積時間下所測得的膜厚。隨著流量增加，使用於濺鍍的 Ar^+ 增加，導致濺射到基板上的粒子數目增多，因此AZO厚度也隨之增加。圖七



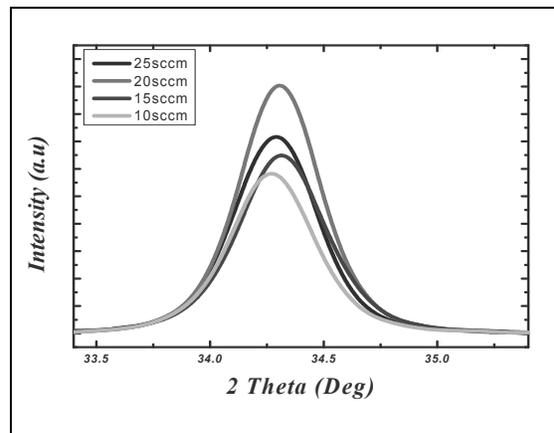
▲圖五 室溫下不同功率下沉積之AZO薄膜電性圖



▲圖六 室溫下不同氣體流量下之AZO膜厚沉積圖



▲圖四 室溫下不同濺鍍功率下沉積AZO薄膜之穿透率



▲圖七 室溫下不同氣體流量下沉積之AZO薄膜(002)相面之XRD圖

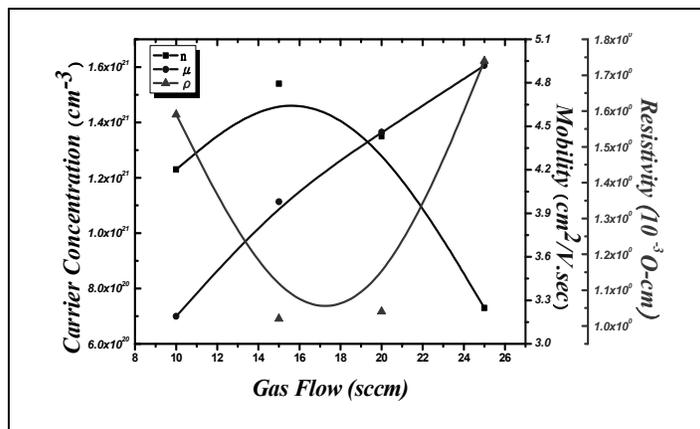
同樣可看出流量在15~20 sccm增加過程中，薄膜表面動能隨之變大，使表面原子獲得足夠能量擴散，相對的減少離子轟炸造成的壓應力，使2θ往高角度偏移的現象，而ZnO中的Al³⁺得到足夠的能量活化而提升導電性。在25 sccm流量中，造成過量的Al³⁺，在晶隙中形成Al₂O_x化合物導致往低角度偏移，其在15、20sccm的流量下，可測得在可見光區的平均穿透率達87%，其所對應到的電性如圖八所示。在氣體流量10~15sccm中，隨著流量增加，電阻率下降，其原因同樣因為在較高氣體流量下，Ar⁺離子數增加，使電漿密度變大，造成離子間碰撞機率增加，導致沉積在基板上的Al³⁺及Zn²⁺較多。因此載子濃度上升，造成電阻率下降，而遷移率也受到晶界散射的影響減弱而上升，當氣體流量增加到20sccm後，沉積在基板上的Al³⁺及Zn²⁺越來越多，表面活性能量越來越大，使過量的Al³⁺及Zn²⁺進入ZnO的間隙中，導致增加散射中心及形成Al₂O_x化合物，影響其載子濃度及遷移率，因

此造成AZO薄膜電阻率上升。由以上研究得知，透明氧化物薄膜AZO的特性，與製程條件的設定有很大的對應關係。

四、結語

本文除了介紹相關OLED元件技術發展外，亦針對作為OLED透明電極的透明金屬氧化物材料-摻鋁氧化鋅薄膜的特性做相關物性及電性之研究，本文利用RF濺鍍技術方式製作AZO薄膜，很明顯可以看出薄膜結構特性與電性深受實驗製程參數的影響。在濺鍍過程中，AZO的沉積速率主要決定於濺鍍時的功率密度和工作氣體壓力。沉積速率在趨勢上是直接約正比於RF功率大小(範圍從75W到150W)，在改變濺鍍功率、氣體流量之研究過程中，當基板溫度在室溫下時，射頻功率為75W、氣體流量為15sccm時，可沉積出最佳的電阻率，約為10⁻³Wcm，而其平均的可見光區之透光率約為87%以上。而在改變濺鍍沉積時間

研究中，當沉積時間達到150分鐘時，電阻率可達8×10⁻⁴Wcm，在可見光區之透光率約為84%以上。由以上論述得知，AZO薄膜的電性表現主要是由內部結構中鋅、鋁及氧等缺陷型態及含量比例所決定，因此針對不同沉積技術而言，如何找到薄膜最佳化的製程條件，是極為重要的課題。



▲圖八 室溫下不同氣體流量下沉積之AZO薄膜電性圖