

溶液製程OLED技術發展

Development of Solution Process OLED Technology

廖鎔榆

工研院材化所(MCL/ITRI) 研究員

小分子OLED的製程從傳統的真空蒸鍍邁向低成本的溶液製程。在單層超薄薄膜塗佈方面，以狹縫式、噴嘴式及凹版印刷式的塗佈，不論在膜層的均一性及大型化的可能性上，都有較佳性質的成果已被報導。另外在多層膜堆疊上，直接塗佈堆疊很難避免膜層間互溶，而轉印法堆疊則有待繼續開發。

The manufacturing of OLED is changing gradually from the traditional vacuum thermal evaporation to the solution process. In the coating of the ultra thin single layer film, the slot (slit), nozzle and gravure processes were reported to have better performances in terms of uniformity and large-scale possibility. On the other hand, in the stacking of multilayer films, the interaction of solvent between layers is inevitable in the direct stacking process. The transfer methods still require some improvement before they can be applied to the manufacturing of OLED.

關鍵字/Key Words

溶液製程有機發光二極體(solution process OLED)、單層膜塗佈(coating of single layer film)、多層膜堆疊(stacking of multilayer film)

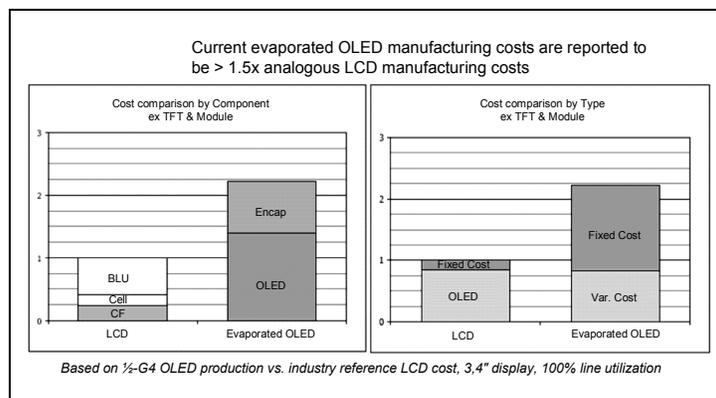
一、前言

長久以來，有機發光二極體(或有機電激發光)技術一直被認為是最有競爭力的下世代顯示技術之一。具有自發光的特性，不需背光模組，極薄(<10 μ m)的元件膜層，一般被認為是可以大幅減低材料成本的絕佳優勢。低操作電壓及高發

光效率也被認為是新世代節能顯示器的實惠選擇。然而，從1996年Pioneer發表的PMOLED顯示器商品化以來，OLED顯示器似乎在大型化及量產化的過程中遭遇極強的挑戰。重大挑戰來自兩方面，第一是主動矩陣的TFT背板優良的商品性，另一就是有機材料的製程及封裝問題。

如果只考量有機材料的製程，需要考慮的性質有材料的利用率、製造良率、可量產等特性。目前小分子量產的主流是真空蒸鍍方式，係將有機材料在高度真空的條件下以加熱昇華的方式，氣化並均勻沉積在需要的基板上。這樣的蒸鍍方式需要真空製程及蒸鍍遮罩等較昂貴的固定成本，且在製程中的材料使用率極低。所以根據美國DuPont的評估，目前蒸鍍OLED的成本仍舊高於同尺寸的LCD(圖一)⁽¹⁾，也就是說目前的OLED並未發揮其原來被認為之結構簡單、材料需求少的優勢。

有機發光材料有兩大分支，一種為小分子材料，另一種為高分子材料。在製程上由於小分子通常都不太可溶，且純化技術主要以與蒸鍍類似的昇華為主，所以採用蒸鍍製程是相當本能的選擇；而高分子由於分子量過大及分子



▲圖一 杜邦公司評估目前蒸鍍OLED與LCD的成本差異⁽¹⁾

量分佈不同而無法昇華/蒸鍍，所以尋求低成本濕式溶液製程，包括旋轉(spin)、噴墨(ink-jet)、噴灑(spray)、狹縫式 slit)、噴嘴(nozzle)、刮刀(blade)等塗佈方式。所以長期以來，小分子OLED與高分子PLED的製程，總是涇渭分明，各自發展。

小分子純化容易且驅動電壓低，以及溶液製程的低成本高材料使用率，長久以來好似互不隸屬的關係，直到2008年的SID中打破了之間的藩籬。DuPont開發出可溶性的小分子OLED材料，搭配大日本Screen公司的nozzle printing技術，以及台灣奇晶光電的TFT背板，展示溶液製程的小分子OLED顯示器⁽¹⁾，也成功地開啟對於可溶性小分子材料及溶液製程的關注，其中特別關注塗佈成膜的技術細節。

二、單層膜塗佈技術

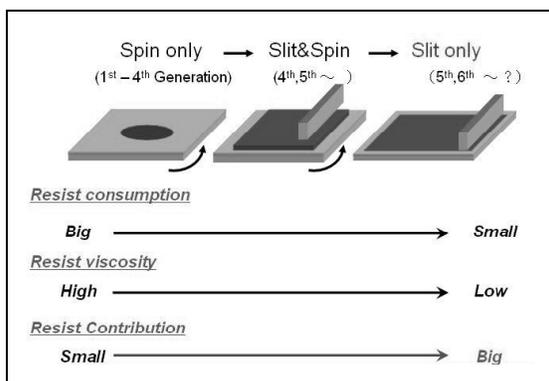
由於OLED的發光亮度與通過電流成正變的關係，而通過的電流均一性，取決於材料膜層的均一性。所以要控制OLED膜層均勻發光的話，必須要嚴格控制膜層厚度的均勻度，以下是常見的技術。

(一)旋轉塗佈

眾所周知，在LCD製程中的光阻塗佈，到了五、六代線之後的大尺寸基板上已經不適用了(圖二)⁽²⁾，而改用狹縫(slit)式。最主要因素在於大尺寸的旋轉速度及材料的耗損問題，已不易克服。所以在溶液製程OLED中使用旋轉塗佈，也僅在中小尺寸基板上可行的機會。

(二)噴墨、噴灑、狹縫式、噴嘴塗佈

在大型化的濕式製程中，比較有可能的是這四種方式。如果以溶液送出的連續與否來看，嚴格說起來只有3種，分別是以非連續液滴形式、非連續霧狀形式、連續出液等方式。



▲圖二 TFT-LCD製程中光阻塗佈方式演進⁽²⁾

▼表一 OLED材料發光層印刷製程方式比較⁽³⁾

	狹縫式塗佈	噴霧式塗佈	Ink-Jet
圖示			
塗佈速度	200mm/s	40mm/s	10~100mm/s
成膜後均一性	± 3%	± 5%	± 3~5%
材料使用效率	80%	50%	90%
說明	<ul style="list-style-type: none"> 速度快 膜厚均一性佳 材料使用效率高 設備構造簡單 可能需使用多層塗佈 	<ul style="list-style-type: none"> 少有實際成果 噴頭耐久性差 	<ul style="list-style-type: none"> 材料使用效率高 不適合大範圍塗佈 亮度不均(Mura) 設備構造複雜

資料來源：Panasonic電工，DIGITIMES整理，2009/6

其中連續出液方式包括狹縫式及噴嘴式，只是一個為線源(linear source)，一個為點源(point source)。表一為Panasonic電工⁽³⁾評估常見可大型化塗佈方式比較。根據其評論，雖然成膜的均一性皆有一定水準，不過噴墨式的製程在大型化的困難度較高，且由於出液為非連續式液滴形式，會造成局部的不均勻現象。另外非連續式的噴霧式，也有材料使用率較低的問題發生，所以Panasonic目前在開發溶液製程OLED時，主要採取狹縫式塗佈的製程。圖三是Panasonic電工在日本的NEDO計劃下，與日本的TAZMO公司開發的狹縫塗佈製程的結果，目前可達到100mm/s的塗佈速率(A4尺寸)，均勻度在±5%左右。

DuPont公司也有類似的結論。圖四為該公司比較非連續式噴墨與連續式噴嘴在製程上的差異⁽¹⁾。該公司認為噴墨式較適合非線性(區域式)圖案(pattern)的塗佈，而且pixel間需要擋牆(bank)，再讓液滴滴入擋牆所形成的「井」中，使液滴不會因表面張力而四處流竄移動。缺點是不易形成平坦均一的膜層，以及極度依賴微影製程所做的pixel間擋牆。相對地，連續式噴嘴製程適合長條型噴印，也較容易形成均勻膜層。除了噴嘴式塗佈外，DuPont也發表了利用狹縫式(slit or slot die)塗佈的結果，並比較狹縫式與旋轉塗佈在有擋牆圖案時的膜厚分佈(圖五)⁽⁵⁾。

(三)凹版印刷(gravure)式

凹版印刷的概念如圖六所示，必須先將要印刷的凹版圖案刻製在下滾輪，待印刷的基材藉由上下滾輪的壓合，將下滾輪凹版內的溶液轉印到基材上，其膜厚由刮刀控制。此種方式

較適合用於導線或小面積、區域圖案的形成。目前大日本印刷公司(DNP)已經在2009年7月發表以此種方式製作出高分子系的PMOLED顯示器⁽⁶⁾。另外芬蘭的VTT技術研發中心，也利用此種方法印刷PEDOT等導電高分子導線。

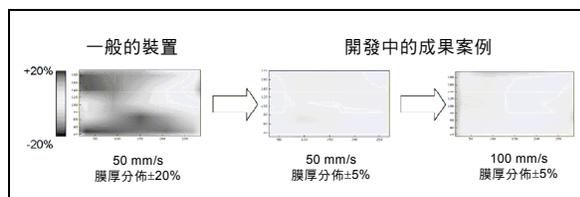
(四)刮刀式

目前有文獻報導利用刮刀式塗佈法，以及快速氣化溶劑的製程⁽⁷⁾，將含高分子的溶液塗佈於約 $5 \times 6 \text{cm}^2$ 的基材上，膜厚為 $60 \text{nm} \pm 10 \text{nm}$ (圖七)。由於OLED的單一膜層需求大約在 100nm 以下，而一般大面積連續式刮刀塗佈的濕膜厚度約在 $15 \mu\text{m}$ ⁽⁸⁾以上，所以如果要用刮刀來進行連續式大面積塗佈，必須使用大量的溶劑來稀釋固含量，對於塗佈後的乾燥過程，及大面積化後的膜層均勻度尚有疑慮。

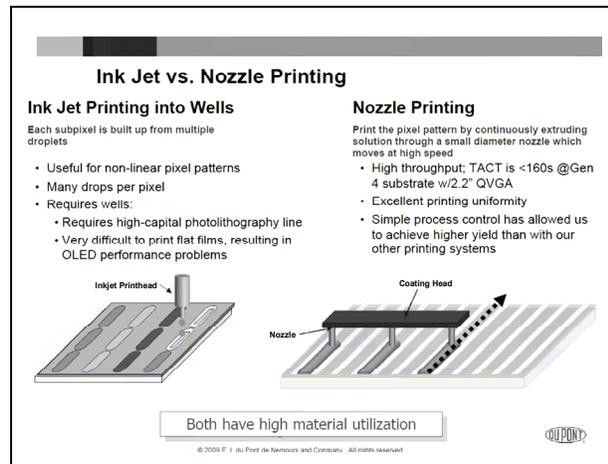
三、多層膜堆疊技術

OLED的有機層是多層堆疊的，除了發光層之外，至少還有電洞注入層、電洞傳輸層、電子傳輸層等有機材料需要塗佈。除了前述大型單層薄膜($20 \sim 60 \text{nm}$)平坦均一

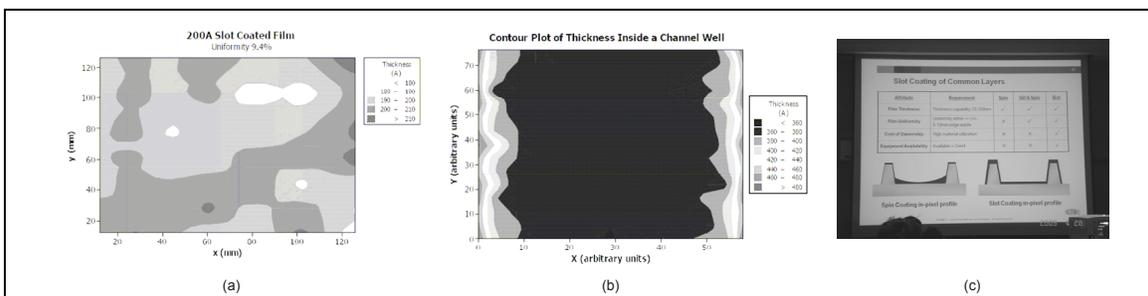
的塗佈技術之外，還需要有多層膜的堆疊技術，才有機會形成OLED元件。多層膜的堆疊，在傳統真空蒸鍍式的製程中是沒有問題的，依據時間差而堆疊的膜層，由於是固體，也沒有溶劑，各層間在製作的過程中沒有互相混溶的情形。然而，濕式塗佈製程由於多少需要溶劑，上層正在塗佈的溶劑，非常有機會在塗佈的過程中，移動



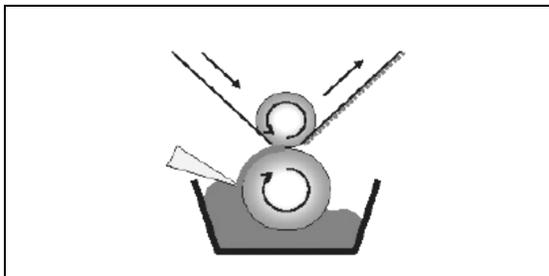
▲圖三 Panasonic電工與TAZMO在NEDO計劃下合作開發的狹縫式塗佈製程成果⁽⁴⁾



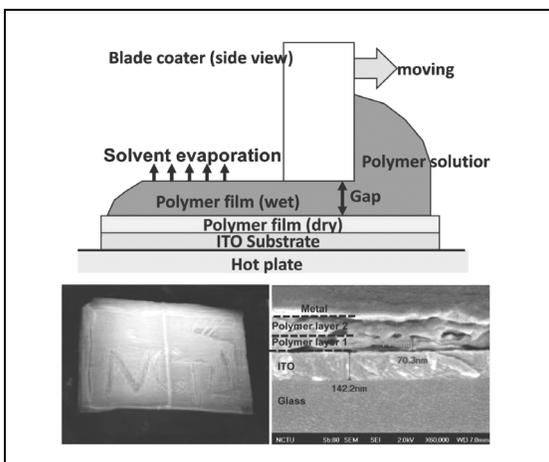
▲圖四 DuPont公司分析噴墨式與噴嘴式塗佈的差異⁽¹⁾



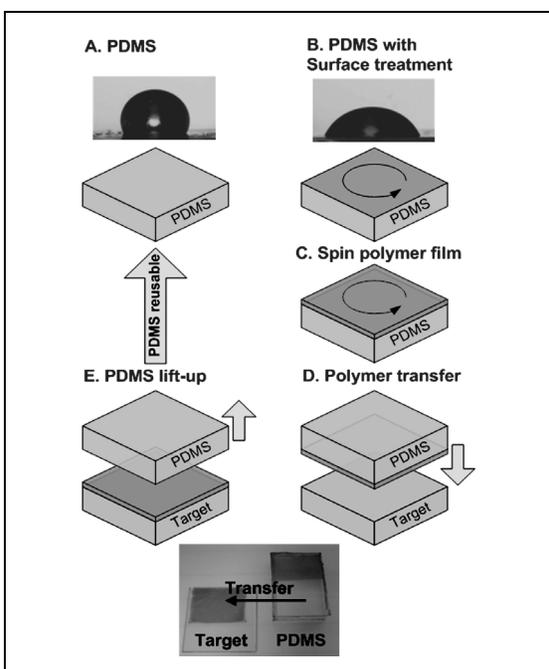
▲圖五 DuPont公司利用狹縫式塗佈在(a)玻璃上；(b)兩側具有擋牆的井狀圖案中；(c)比較狹縫式與旋轉塗佈在具有擋牆時的膜厚分布⁽⁵⁾



▲圖六 凹版印刷示意圖



▲圖七 刮刀式塗佈高分子製作PLED元件⁽⁷⁾



▲圖八 spin and stamp轉印法⁽⁹⁾

到下面乾燥的膜層，造成下層材料的再溶解，使應該分層的材料混合了。以下是幾種可能的解決方案。

(一)溶解度差異法

最常見的例子，就是作為OLED/PLED電洞注入層的PEDOT:PSS導電高分子，其使用的溶劑並不是塗佈製程中常見的toluene、chlorobenzene、dichlorobenzene、chloroform、THF等有機溶劑，而是水，這種性質確保了與其他膜層不會出現互溶的現象。不過所有OLED/PLED的材料中也只有PEDOT:PSS比較特別而已，其它材料膜層間則還是會面臨有機溶劑互溶的窘境。

溶劑的選取不是只有考量與材料的溶解度而已，如果要塗佈的是高分子或高分子摻雜小分子的膜層，還要考慮乾燥後膜層的morphology，以及元件受影響的程度。此外還有製程的需求，例如溶劑的沸點，溶劑是否為列管的毒化物等問題。若多層膜堆疊只考慮溶劑的溶解度，可能不容易達到最好的元件效果及量產性。

(二)快速移除溶劑法⁽⁷⁾

承圖七文獻所報導，該製程除了使用刮刀式塗佈外，在刮刀塗佈的同時也同步加熱，使膜層可以快速的乾燥，即使互溶，範圍也非常局部，可以成功製作出元件。

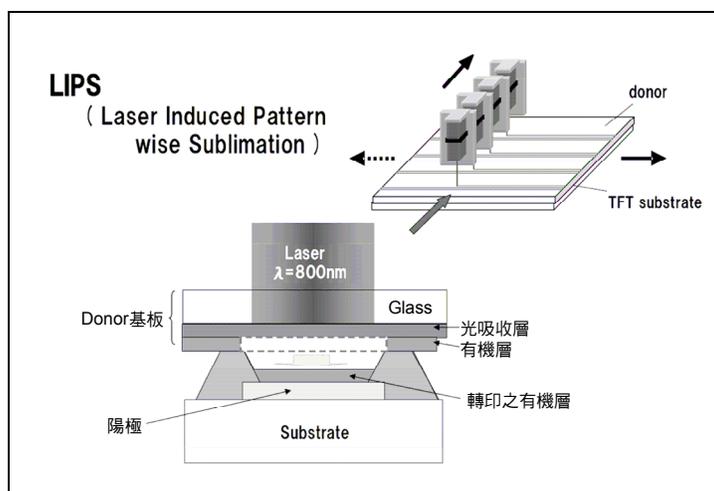
(三)轉印法

轉印(transfer)其實有很多方法，有類似蓋印章式的stamp transfer(圖八)。將需要的材料先塗佈在具有離形能力的基材上，再直接將基

材反轉，印在需要的基板上，即完成轉印⁽⁹⁾。另有利用高分子膜層不溶於水的性質，同樣將高分子材料塗佈在玻璃上，再將材料浸泡在水裡，使膜層與玻璃基板分離，重複將漂浮的膜貼合在需要的基板上，完成多層堆疊的water float off法⁽¹⁰⁾。還有雷射熱轉印式的方法，如圖九為SONY公司開發的LIPS (laser-induced pattern-wise sublimation)。將有機材料塗佈在具有光熱轉換層上，再將需要轉印的部份用雷射光加熱，完成轉印。轉印方法雖然可以確保膜層間不會相互影響，然而目前的製程尚未完全成熟，到達可應用的階段之前，還需更多的研究開發。

四、結語

溶液製程雖然對可溶性小分子OLED而言，是一個邁向低製造成本、高材料使用率及量產化的契機。然而不論是單層超薄薄膜的均勻性、大型化的問題，還是多層膜間互不影響的堆疊問題，都尚待克服，目前也都還在開發與嘗試的階段，尚未有量產的設備或製程出現。期待溶液製程的OLED能夠在生產成本上較LCD具有更佳的成本優勢，也真正在平面顯示器界中做到世代交替，以更優秀的表現及更低的成本，徹底取代LCD。



▲圖九 雷射熱轉印法示意圖

參考文獻

1. DuPont, http://www2.dupont.com/Displays/en_US/products_services/oled/index.html.
2. 顏以明,張雍政,“TFT-LCD光阻劑技術發展趨勢,”光電技術, 3 (Aug. 2005), pp.55-58.
3. 林芬卉,“Panasonic OLED照明兼顧高發光效率及演色性表現,”Digitimes, July. 17, 2009.
4. Panasonic電工, <http://panasonic-denko.co.jp/>.
5. Tami J. Faircloth, Jeffrey G. Innocenzo, Charlie D. Lang,“Slot Die Coating for OLED Displays,”SID 08 DIGEST, pp.645-647.
6. DaiNipponPrinting, http://www.dnp.co.jp/news/1207159_2482.html.
7. Shin-Rong Tseng, Hsin-Fei Meng, Kuan-Chen Lee, and Sheng-Fu Horng,“Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method,”Appl. Phys. Lett., 93 (2008), 153308.
8. 吳平耀,“塗層精密塗佈與乾燥技術介紹,”化工資訊與商情, 61 (July, 2008), pp.86-95.
9. Jen-Hsien Huang, Zhong-Yo Ho, Tsung-Hsien Kuo, Dhananjay Kekuda, Chih-Wei Chu, and Kuo-Chuan Ho,“Fabrication of multilayer organic solar cells through a stamping technique,”J. Mater. Chem., 19 (2009), pp.4077-4080.
10. C. M. Ramsdale, J. A. Barker, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. H. Friend, and N. C. Greenham,“The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene-based photovoltaic devices,”J. Appl. Phys., 92 (2002), pp.4266-4270.