

1. 電子顯示器用光學材料之市場動向
2. 可撓式顯示器用奈米類玻璃基板材料
3. 電子紙的近況
4. 電致變色智慧型材料之應用
5. 高折射奈米光學材料的製作與應用
6. 有機薄膜電晶體之載子移動率與微結構關係
7. 有機薄膜電晶體微結構分析技術開發
8. 表面導電電子發射顯示器簡介

盡在材料世界網 <http://www.materialsnet.com.tw>



# 有機/無機量子點在OLED之應用

## Application of Organic/inorganic Quantum Dots on Organic Light-Emitting Diode

謝孟婷 M.T. Hsieh  
工研院工業材料研究所 MRL / ITRI

### 摘要

有機發光二極體(Organic Light Emitting Devices; OLEDs)目前已儼然成為下一世代的平面顯示器主流。相較於液晶顯示器，其有廣視角、高對比及低電耗的優點。而量子點具有獨特的光學特性，如光强度高、高顏色飽和度及較高的光化學穩定性。經由調整量子點的大小，在同一激光激發下可發出不同顏色的光，這些特性使其在各領域受到重視。因為量子點的高發光效率與高顏色飽和度，適合作為有機發光二極體的發光體(Lumophore)。所以將有機材料和量子點結合，製造出量子點-有機發光元件(QD-OLED)，未來也有可能取代液晶顯示器，成為平面顯示器的另一選擇。然而，如何將量子點-有機發光二極體整合入現有平面顯示器的生產技術是一大挑戰。除了現階段單一畫素的製造技術外，未來要使其進入全彩化生產，將會是重要的發展課題。

### Abstract

Organic light emitting devices (OLEDs) are supposed to be the significant techniques applied to the flat panel displays (FPDs) in the next generation. OLEDs have the advantage of wide viewing angles, high color contrast, and low power consumption with respect to liquid crystal displays (LCDs). In addition, quantum dots (QDs) have the specifically optical properties, e.g. high emission intensity, high color saturation, and higher stability of photochemistry. By tuning the size of QDs, the different colors of photoluminescence can be obtained using the excitation source with a single wavelength. As such, inorganic QDs have generated interest in the OLED community as efficient alternative lumophores, which are combined with organic materials and used to produce the QD-OLED farther. However, a great challenge is to have a complete picture for how QD-LEDs



fit into the mix of FPD technologies. Under the fabrication techniques of individual QD-LED pixels, it will be an important project to obtain the production of full-color emissive displays.

### 關鍵詞/Key Words

量子點(Quantum Dots)、有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diode)、硒化鎘(CdSe)、核殼結構(Core-Shell Structure)

## 何謂量子點？

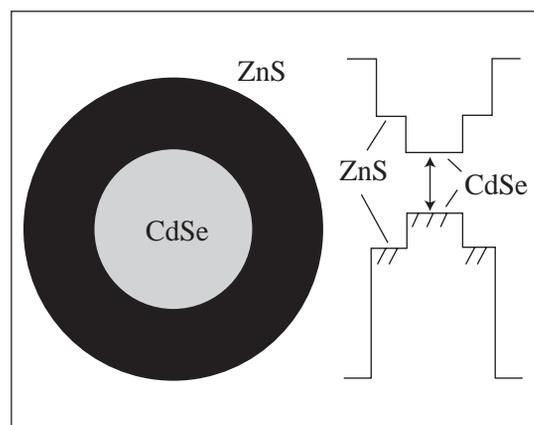
量子點(Quantum Dot)是屬於零維(Quasi-Zero-Dimensional)的奈米材料，三個維度的尺寸都在 30 奈米(nm)以下的奈米晶粒(Nanocrystals)。主要由 II-VI 族、III-V 族或 IV-VI 族元素所形成，較為常見的如表一所示。與常見之塊材相較，量子點是由少數的原子所構成，其內部電子在三個空間維度上的運動都受到侷限，而導致類似原子的不連續電子能階結構，稱為量子侷限效應(Quantum Confinement Effect)。其使量子點產生與不同於塊材之物理與化學性質，也因此量子點又被稱為「人造原子」(Artificial Atom)。所以量子點擁有隨著粒徑減小，能階變大所產生的藍位移現象，也就是說，量子點只要改變其粒徑大小，就可

控制其發光顏色。

由於量子點具有很高的表面積 / 體積比，粒徑小的量子點在表面的原子約佔總數之 70%，因此表面缺陷(Surface Defect)強烈影響量子點的光學性質。藉著在量子點表面，用較大能隙的有機材料包覆，或是非有機材料附著生成，以形成核殼結構(Core-Shell Structure)，如圖一，可用來提升對抗化學衰滅的穩定度，並且因減少表面缺陷所造成的電子—電洞非輻射再結合位置，可使量子效率(Quantum Yield)增加，也就是所謂的抑制效應(Passivation)。

表一 常見之量子點種類

Group	Quantum Dots
II-VI	ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe
III-V	GaAs、InGaAs、InP、InAs
IV-VI	PbS、PbSe、PbTe



▲圖一 核殼結構量子點之結構與能階示意圖



## 量子點之製造方式

目前量子點的製備方法主要可分為二種：1.化學溶膠法(Chemical Colloidal Method)：以化學溶膠方式合成，過程簡單並且可大量生產，容易應用於 OLED。2.自組裝法(Self-Assembly Method)：使用分子束磊晶(Molecular-beam Epitaxy)或化學氣相沉積(Chemical Vapor Deposition)製程，並利用晶格差異(Lattice Mismatch)，使量子點在特定基材表面自身成長(Self-Assembly)，產生排列規則的量子點，多半用於量子點雷射、記憶元件之製程。

化學溶膠法雖然較為簡單，但是傳統所使用的 Trioctylphosphonic Oxide (TOPO)較為昂貴，美國 Rice 大學的研究人員研發出降低 CdSe 量子點製造成本的方法<sup>(1)</sup>，成功使用另外兩種低價的熱傳遞液體，DTA 與 T66，分別是 Biphenyl 與 Diphenyl 的混合，或是 Terphenyl 與 Polyphenyl 的混合製造出同樣尺寸的量子點。同時也創造一套數學公式來預測量子點的成長，這套數學公式包含溶液流速、表面能量可以溶解 CdSe 粉末。這種方式可以大量的生產 Cadmium Selenide (CdSe)量子點或是半導體奈米結晶體，而生產成本可大幅降低 80%。

## 量子點於 OLED 應用層面

量子點在目前科技領域上可應用的範圍很廣，主要可分為幾項：發光二極體、量子點雷射、量子點記憶元件、紅外線探測器，或是在生物檢測方面。而

在細胞標定(Cell Labeling)方面已有良好的發展，達到可應用之階段；但量子點—有機發光二極體(Quantum Dot Organic Light-Emitting Diode; QD-OLEDs)也是另一項目前正被研究開發的重點。在此將這方向的一些研究成果做一簡單介紹。

---

### 量子點在發光二極體上之應用

---

量子點因具有隨粒徑大小改變其光色的特徵，且不同大小之量子點混合，互相不受影響的特性，可將其應用於取代螢光粉。美國新墨西哥州 Sandia 國家實驗室的科學家 Lauren Rohwer 和其研究同僚已開發出一種包裹式的量子點<sup>(2)</sup>，可以被整合入目前市場上的發光二極體晶片中，用其來產生出白光。這些量子點相較於傳統的螢光粉，後者對於近紫外光的吸收較差，並且改變光色必須改變其成分配比；而量子點可吸收發光二極體的近紫外光，而將之以白光的方式放射出來，控制粒子尺寸的大小就可以改變量子點的光學性質。而他們也發現量子點與用來埋入的材料間的相互作用也會影響所發出光的顏色。

---

### 量子點在 OLED 方面之發展

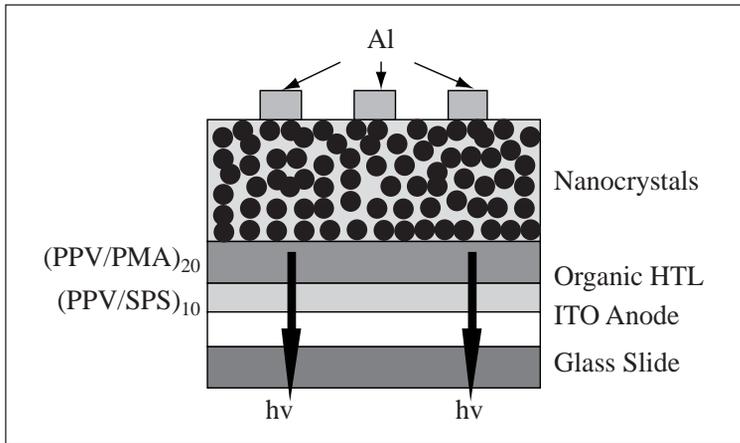
---

量子點—有機發光二極體因結合有機材料的製程簡易、成本低及量子點的光學性質而受到重視。歷年來許多結構也相繼被報導出來。

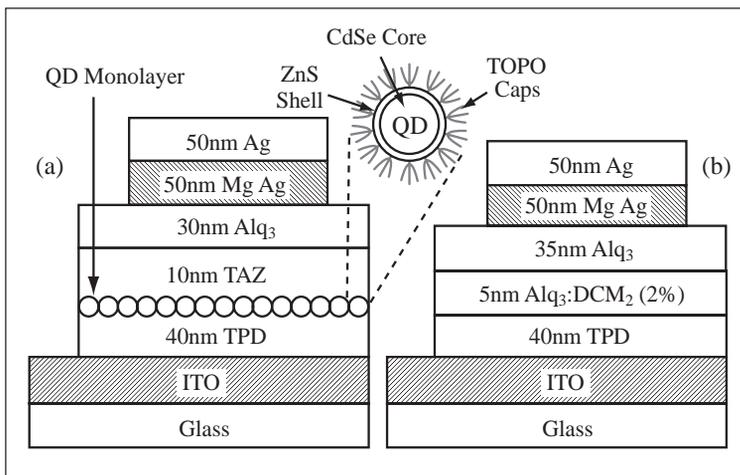
單層的 QD-OLEDs<sup>(3)</sup>是將傳輸與激

發的部分混合，也就是將量子點與電子、電洞與傳輸材料三者混合，夾在 ITO 與 Al 電極之間，因量子點層厚而傳導性不佳，所以發光效率並不高。雙層的 QD-OLEDs<sup>(4)</sup>將量子點與電子傳輸層材料混合（如圖二），元件表現較單層結構好，外部發光效率可達到約 0.1%。但是將量子點同時作為激發層與電子傳輸層，由於量子點會影響高分子層的表面型態和電荷的傳導，使得電荷的注入、傳輸

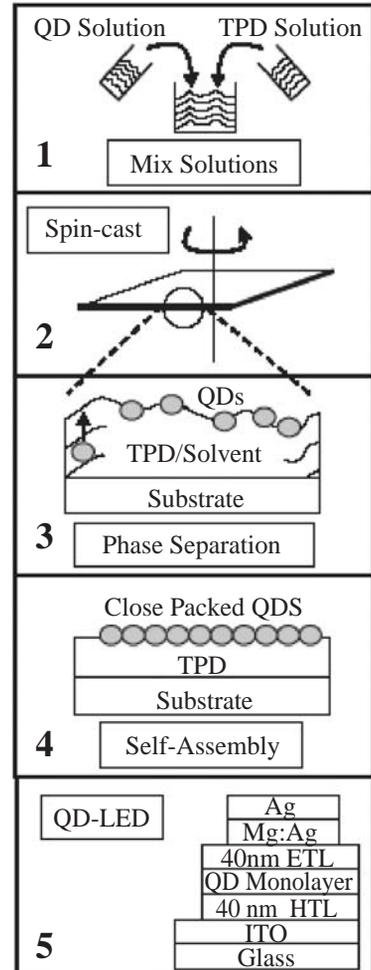
與激子的再結合區域都減少，使發光效率變差。而激發層是在金屬電極的旁邊，導致抑制激發的現象。2002 年，S. Coe-sullivan 等人<sup>(5)</sup>將原本的有機元件結構中，在電子、電洞傳輸層間加入單層量子點作為激發層，形成三層結構，如圖三所示，在其間加入一個電場，讓電子與電洞被捕捉於量子點層，並且再結合發光，如此作法，可讓反應時間更快，效率更高，與之前的研究成果相較，可



▲圖二 雙層量子點—有機發光二極體之元件結構圖



▲圖三 以單層量子點為發光層的三層發光二極體元件結構圖



▲圖四 以單層量子點為發光層的三層發光二極體元件流程圖



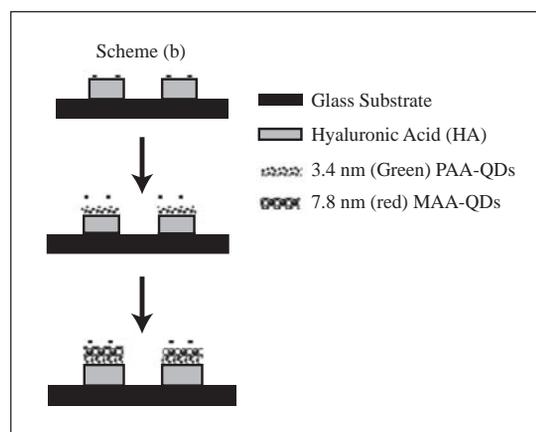
達到 25 倍的提升，接近 OLEDs 的程度。

但這樣的作法，量子點層為單層或多層將會影響元件特性。當有機層傳輸載子到量子點的附近，若量子點層為多層（10~20 層厚度），而此層將兼具電子傳輸與激發層功能。多層的量子點導電度差，會使電荷注入不平衡，所以發光效率很低。而量子點多層間的小孔隙也會引起低元件效率(Device Yield)和不一樣的元件效能。然而如何形成單層量子點是一項重要的挑戰，S. Coe-Sullivan 等人利用碳鏈(Aliphatic)相與苯環(Aromatic)相之間的相分離現象(如圖四<sup>(6)</sup>)，將電洞傳輸層材料 N, N0-diphenyl-N, N0-bis(3-methylphenyl)-(1, 1 0-biphenyl)-4, 4 0-diamine (TPD)與 TOPO-CdSe 量子點相混後加以旋轉塗佈，使量子點在如此過程中會逐漸分離至表面，進而形成單層 CdSe 量子點。由 AFM 圖(圖五)<sup>(5)</sup>，

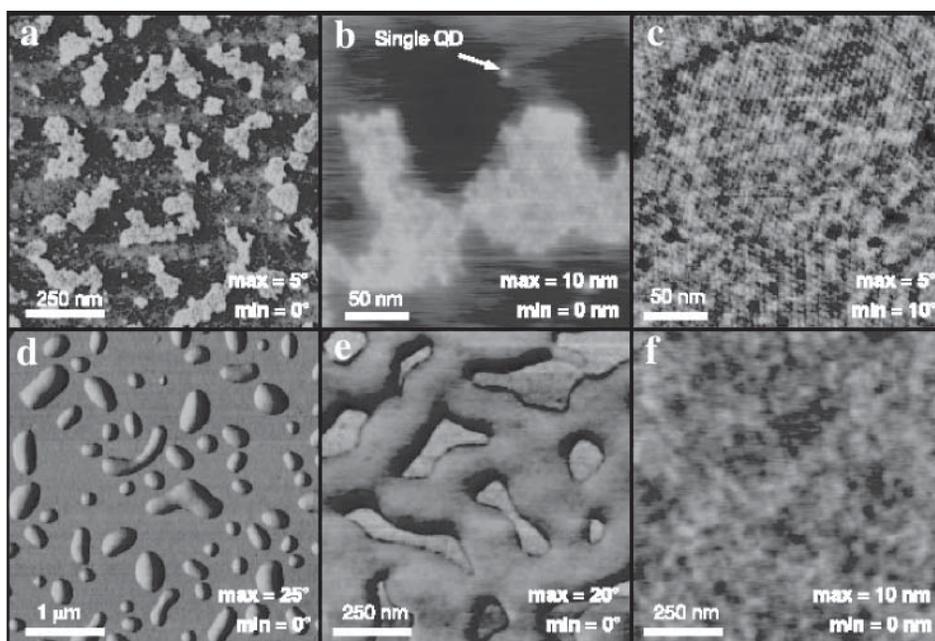
可知其表面呈單層六方(Hexagonal)結構排列，故能有效率上的提升。

關於製作量子點元件全彩化方面，Saeeda Jaffar 等人<sup>(7)</sup>提出以改變量子點表面包覆劑的方

式進行，如圖六所示。在表面已受過 Hyaluronic Acid (HA)處理的玻璃上，依次沈積一層帶正電的紅光 PAA-量子點及一層帶負電的綠光 MAA-量子點，利用正負電相互作用，穩定此結構於基板上。圖七則是經過濾光片螢光影像，在相同的區域裡，顯示了整個基板上的沈



▲圖六 不同表面包覆劑的量子點沈積於基板上之製程流程



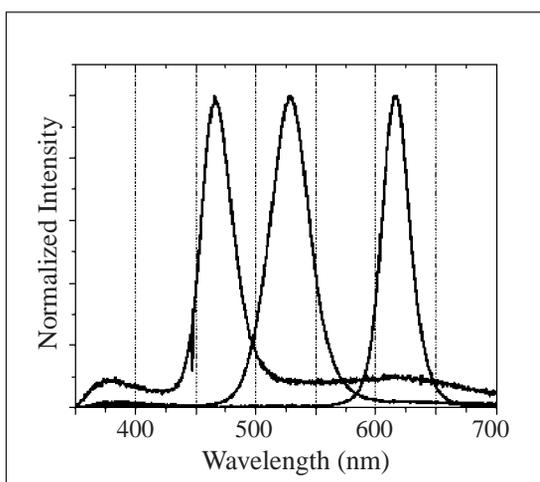
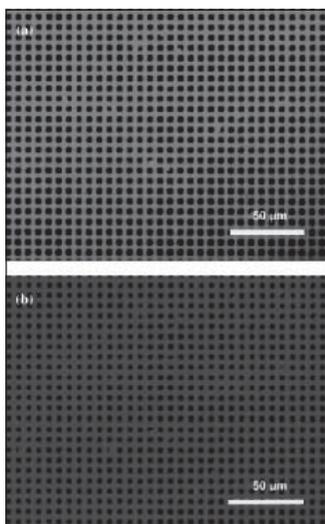
圖五 CdSe 量子點於電洞傳輸層(TPD)上的 AFM 圖，可知其表面型態。



積是相當均勻且平整的，只沈積在經過處理的部分，並且可以達到大面積的目的。

而 Coe-Sullivan<sup>(8)</sup>等人則是利用 Micro-contact Printing 的方式進行。先利用 PDMS 複製光罩，並將含有量子點的溶液塗佈在 PDMS 上，再以壓印的方式壓在 4-4'-N, N'-dicarbazolyl-biphenyl (CBP) (HTL) 上，即可得到單色的畫素。透過

圖七►  
在綠色及紅色濾光片下，相同區域中的螢光影像（彩色圖請見目錄頁）



▲圖八 利用壓印技術製作的三色量子點—有機發光二極體之螢光光譜

重複壓印，就可做出 RGB 三色畫素，甚至也可以將三色的量子點混合，同時壓印出發白光的區域。圖八是壓印後的 RGB 三色各自的螢光光譜，擁有相當好的顏色飽和度。

## 結語

雖然現今量子點—有機發光二極體的發光效率並不是很高，無法與磷光 OLED 相比。但是在綠光及紅光的部分已經可以達到很好的特性，也滿足了平面顯示器及影像應用上技術的需求。可以預期藉由量子點與有機材料的整合，將量子點—有機發光二極體推向磷光 OLED 發光領域，這種結合有機製程技術與無機材料的發光性質，可用來製備製程簡單、大面積的發光元件，其物理性質又可藉由量子點方面來做調整；當量子點的合成及元件製程考慮更完善時，相信對於近期内科技有相當大的助益。

## 參考文獻

1. 廣州市納米技術資訊中心。
2. Small Times, 10/9/2003
3. B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, and M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1316 (1995).
4. H. Mattoussi, L. H. Radzilowki, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi, and M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* 83, 7965 (1998).
5. S. Coe-Sullivan *et al.*, *Nature* 420 800(2002).
6. S. Coe-Sullivan *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1117
7. Jaffar, S.; Nam, K.T.; Khademhosseini, A.; Xing, J.; Langer, R. S.; Belcher, A. M. *Nano Lett.*, 2004; 4(8); 1421.
8. SPIE 2005 Proceeding. Vol. 5739 : Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications IX, p108.
9. Seth Coe-Sullivan a,1, Wing-Keung Woo b,1, Jonathan S. Steckel b, Mounqi Bawendi b, Vladimir Bulovi\_c a, *Organic Electronics* , 4 (2003) 123.