

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95100137

※ 申請日期：95-1-3

※IPC 分類：H01K 1/06

H05B 33/4

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) ID：46804706

國立交通大學

代表人：(中文/英文) 張俊彥

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 韋光華 ID：D101443245

2. 周嘉宏 ID：F124223985

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國

2. 中華民國

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明為提供可製成高分子發光二極體之奈米複材，而奈米複材是導入具表面改質之硫化鎘(量子點)於樹枝狀聚萘發光高分子而形成，並可有效地提升螢光發光效率及電激光效率，製成發光二極體元件後亦能增加元件之穩定性及電性。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係提供一以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，尤指該發光二極體係由一奈米複材所製成，而該奈米複材係為導入具表面改質之硫化鎘(量子點)於樹枝狀聚萸發光高分子而形成，進而提升電激發光效率及螢光發光效率，可應用於顯示器的發光材料方面。

【先前技術】

目前無機半導體發光二極體需要高真空、高溫之製程環境，而利用高分子發光二極體具有製程簡便、易大面積化及可製作撓曲形狀元件的優勢，亦是工業上極具發展潛力的材料。但是該高分子內部螢光發光效率最高只能達到 25%，所以高分子與無機材料的結合便受到了矚目；雖然近期有磷光高分子發光二極體之開發，但合成時必須使用到重金屬，來源並不穩定。

如 1998 年於 Journal of Applied Physics 期刊第 83 期中提到無機的硒化鎘 (CdSe) 與有機的正三辛基磷/正三辛基氧化磷 (TOP/TOPO) 可用硫化鋅 (ZnS) 作覆蓋保護，將量子點及發光聚合體 (light emitting polymer, LEP) 作成不同層階之元件結構 (鋁/奈米顆粒 (CdSe)/有機電洞傳導層/金屬氧化物 (Organic

激發光，在高的操作電壓下，大部分都是硒化鎘所放的光(600nm)，而聚苯基乙烯(Poly(phenylene vinylene), PPV)(500~550nm)(HTL)的貢獻反而比較少；此元件的表現((P)v.s.(I) slope)主要取決於量子點層(dot layer)的厚度；於壽命測試(lifetime test)相當穩定，此元件操作時間可以超過 50-100 小時。也有相當高的外部量子效率 0.1%。

如 1995 年於 Applied Physics Letters 期刊第 66 期中提到不同層階之元件結構如鋁/硒化鎘/聚乙烯吡啶(Poly(vinylcarbazole), PVK)/聚丁二烯(PBD)/金屬氧化物，室溫下用不同的量子點大小，可使電激發光及光激發光之波長轉換分別為~530nm 及~650nm；在低電壓(77k)時，電激發光僅只有量子點之放光，但在高電壓時，量子點和聚乙烯吡啶均會有放光；經由高溫迴火後的薄膜在電激發光的表現較佳。

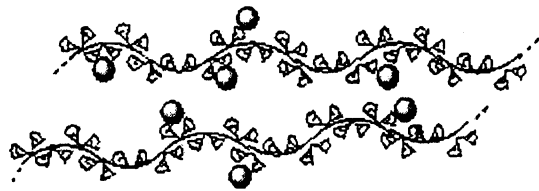
如 2003 年於 Applied Physics Letters 期刊第 82 期中提到硫化鉛(PbS)與共軛性高分子(如：MEHPPV 及 CNPPV)製成元件；且依據不同奈米顆粒的大小，可調整光色(1000-1600nm)；此外，它們也用不同長度的覆蓋保護之配位基(capping ligand)作為比較。

雖然上述之習知技術，可製成發光二極體，但無法使用同一種材料製作，使製程較為複雜。故，一般習用者係無法符合使用者於實際使用時之所需。


【發明內容】

本發明之主要目的係在於提供一可結合高發光效率之量子點與高分子發光材料之奈米複材，以該奈米複材製成高分子發光二極體元件，進而達到提高電激發光效率及螢光發光效率，並可控制量子點之粒徑大小，調整為不同的發光波長，且提高該元件之效率、耐熱度及使用壽命。

為達上述之目的，本發明係提供一以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，係為一以奈米複材所製成之高分子發光二極體，該奈米複材係結合具表面改質之量子點及樹枝狀聚萸發光高分子 PF-GX 而形成，該 X 為 0, 1 及 2 擇其一，該奈米複材之化學結構如下：



其中，該  係為具表面改質之硫化鎘；以及



該  係為樹枝狀聚萸發光高分子之側鏈。


【實施方式】

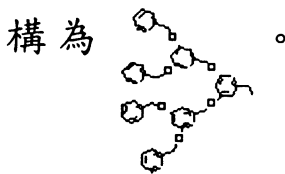
本發明係為一種以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，該發光二極體係以導入具表面改

質之硫化鎘(量子點)於樹枝狀聚萘發光高分子 PF-GX 所形成之奈米複材為材料，該 X 為 0, 1 及 2 擇其一，該奈米複材之化學結構式如下：



其中，該  係為具表面改質之硫化鎘(CdS)；以及該  係為樹枝狀聚萘發光高分子之側鏈。

其中，當 X 為 0 時係為 PF-G0，其側鏈結構為 $-\text{CH}_3$ ；當 X 為 1 時係為單層的樹枝狀聚萘發光高分子 (PF-G1)，其側鏈結構為 ；以及，當 X 為 2 時係為雙單層的樹枝狀聚萘發光高分子 (PF-G2)，其側鏈結構為



請參閱『第 1、第 2A 及第 2B 圖』所示，係本發明之奈米複材之製程示意圖、本發明之步驟 1 之化學反應示意圖及本發明之步驟 2 之化學反應示意圖。如圖所示：本發明之奈米複材之製作過程係至少包括下列步驟：

步驟 1：將硫化鎘 11(量子點)經由硫苯修飾基 12 進行表面改質，形成具表面改質之硫化鎘 13。(如第 2A 圖所示)

步驟 2：將含有樹枝狀結構之單體 211、212 進行合成，再經由鈴木式耦合(Suzuki coupling)而與雙硼化合物單體 22 進行聚合，得到樹枝狀聚萘發光高分子 23。(如第 2B 圖所示)

步驟 3：將步驟 1 之具表面改質之硫化鎘 13 及步驟 2 之樹枝狀聚萘發光高分子 23 藉由物理摻混進行 π - π 交互作用(π - π interaction)反應結合，並經熱處理後即可形成穩定的奈米複材結構。

本發明之高分子發光二極體係藉由該奈米複材而製成，而該奈米複材之特性係在於高發光效率之具表面改質之硫化鎘 13 與樹枝狀聚萘發光高分子 23 結合，可提高製成之發光二極體之電激發光效率，進而改變具表面改質之硫化鎘 13 之粒徑大小，可控制不同的發光波長，並可提高發光效率、耐熱度及使用壽命。

請參閱『第 3 圖』所示，係本發明之奈米複材於固態之吸收及光激發對照圖。如圖所示：係檢測本發明之樹枝狀聚萘發光高分子 PF-GX 之消光係數(ϵ^a)51、於固態吸收之光學密度(O.D.^b)52、薄膜厚度(L^c)53、螢光色團濃度(M^d)54 及量子效率(η^e)55 等參數值：當 X 為 1 時，係包括不含量子點(具表面改質之硫化鎘)之單層的樹枝狀聚萘發光高分子 PF-G1 41、量子點濃度含量為 3wt%之 PF-G1 42、量子點濃度含量為 4wt%之 PF-G1 43 及量子點濃度含量為 8wt%之 PF-G1

44；於 X 為 2 時，包括不含量子點之雙單層的樹枝狀聚萸發光高分子 PF-G2 45、量子點濃度含量為 3wt% 之 PF-G2 46 及量子點濃度含量為 4wt% 之 PF-G2 47。由上可知，無論於單層的樹枝狀聚萸發光高分子 41 或雙單層的樹枝狀聚萸發光高分子 45 等高分子發光材料中，摻混量子點，均可達到加強高分子的螢光效率。

請參閱『第 4 圖』所示，係本發明之高分子發光二極體之電激發光譜圖。如圖所示：係包括一第一光譜曲線 61、一第二光譜曲線 62、一第三光譜曲線 63 及一第四光譜曲線 64。該第一光譜曲線 61 係為不含量子點(具表面改質之硫化鎘)之單層的樹枝狀聚萸發光高分子(PF-G1)經電激發光所得之光譜曲線，由此可知其強度最強時光波長範圍係介於 426 奈米(nm)及 465 奈米之間，故為藍綠光；另外該第二光譜曲線 62 係為具量子點濃度含量為 3%之 PF-G1 經電激發光所得之光譜曲線，該第三光譜曲線 63 係為具量子點濃度含量為 4%之 PF-G1 經電激發光所得之光譜曲線，及該第四光譜曲線 64 係為具量子點濃度含量為 8%之 PF-G1 經電激發光所得之光譜曲線，由該第二光譜曲線 62、第三光譜曲線 63 及第四光譜曲線 64 可知 PF-G1 經導入一濃度含量之量子點，其半高全寬(full width half maximum, FWHM)從原第一光譜曲線上之半高全寬 A 點降至第四光譜曲線上之半高全寬 B 點，可看出

明顯驟減，故可抑制準分子(excimer)生成，並較不含量子點之 PF-G1 光色純度高。

請參閱『第 5A 及 5B 圖』所示，係本發明之高分子發光二極體之電流密度與電壓關係示意圖及本發明之高分子發光二極體之亮度與電壓關係示意圖。如圖所示：於電流密度與電壓關係示意圖中係包括一第一電流密度與電壓關係曲線 71、一第二電流密度與電壓關係曲線 72、一第三電流密度與電壓關係曲線 73 及一第四電流密度與電壓關係曲線 74；於亮度與電壓關係示意圖中係包括一第一亮度與電壓關係曲線 81、一第二亮度與電壓關係曲線 82、一第三亮度與電壓關係曲線 83 及一第四亮度與電壓關係曲線 84。該第一電流密度與電壓關係曲線 71 及第一亮度與電壓關係曲線 81 係為不含量子點(具表面改質之硫化鎘)之單層的樹枝狀聚萘發光高分子(PF-G1)隨電壓變化所產生之電壓密度及亮度曲線；該第二電流密度與電壓關係曲線 72 及第二亮度與電壓關係曲線 82 係為量子點濃度含量為 3%之 PF-G1 隨電壓變化所產生之電壓密度及亮度曲線；該第三電流密度與電壓關係曲線 73 及第三亮度與電壓關係曲線 83 係為量子點濃度含量為 4%之 PF-G1 隨電壓變化所產生之電壓密度及亮度曲線；以及，該第四電流密度與電壓關係曲線 74 及第四亮度與電壓關係曲線 84 係為量子點濃度含量為 8%之 PF-G1

隨電壓變化所產生之電壓密度及亮度曲線。由上述電壓與電流密度及亮度關係曲線可知，於單層的樹枝狀聚芴發光高分子中導入量子點，係可使由此材料所製成之發光二導體元件乘載之電流值提升，並可知量子點濃度含量 8% 之 PF-G1 之最大亮度約為 1196cd/m^2 ，而不含量子點之 PF-G1 之最大亮度約為 298cd/m^2 ，故可得知亮度最大可增強為原來的 4 倍

綜上所述，本發明係為以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，製成發光二極體元件之奈米複材可比原本未導入量子點之高分子發光材料更能提高電激發光效率及螢光效率，製成發光二極體元件後，可提高該元件之穩定性及電性，進而使本發明之產生能更進步、更實用、更符合使用者之所需，確已符合新型專利申請之要件，爰依法提出專利申請，尚請 貴審查委員撥冗細審，並盼早日准予專利以勵創作，實感德便。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍；故，凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖，係本發明之奈米複材之製程示意圖。

第 2A 圖，係本發明之步驟 1 之化學反應示意圖。

第 2B 圖，係本發明之步驟 2 之化學反應示意圖。

第 3 圖，係本發明之奈米複材於固態之吸收、光激發光及量子效率對照圖。

第 4 圖，係本發明之高分子發光二極體之電激發光譜圖。

第 5A 圖，係本發明之高分子發光二極體之電流密度與電壓關係示意圖。

第 5B 圖，係本發明之高分子發光二極體之亮度與電壓關係示意圖。

【主要元件符號說明】

硫化鎘 11

硫苯修飾基 12

具表面改質之硫化鎘 13

樹枝狀結構之單體 211、212

雙硼化合物單體 22

樹枝狀聚萘發光高分子 23

單層之樹枝狀聚萘高分子 41

量子點濃度含量為 3wt%之 PF-G1 42

量子點濃度含量為 4wt%之 PF-G1 43



量子點濃度含量為 8wt%之 PF-G1 44


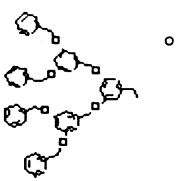
雙單層之樹枝狀聚萘高分子	45
量子點濃度含量為 3wt%之 PF-G2	46
量子點濃度含量為 4wt%之 PF-G2	47
消光係數	51
於固態吸收之光學密度	52
薄膜厚度	53
螢光色團濃度	54
量子效率	55
第一光譜曲線	61
第二光譜曲線	62
第三光譜曲線	63
第四光譜曲線	64
第一電流密度與電壓關係曲線	71
第二電流密度與電壓關係曲線	72
第三電流密度與電壓關係曲線	73
第四電流密度與電壓關係曲線	74
第一亮度與電壓關係曲線	81
第二亮度與電壓關係曲線	82
第三亮度與電壓關係曲線	83
第四亮度與電壓關係曲線	84

十、申請專利範圍：

1. 一種以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其材料係為一導入具表面改質之硫化鎘(S-CdS)於樹枝狀聚萸高分子 PF-GX 之奈米複材，該 X 為 0, 1 或 2 擇其一，其化學結構如下：



其中，該  係為經表面改質之硫化鎘(量子點)；以及該  係為樹枝狀聚萸發光高分子之側鏈。

2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其中，該 X 為 0 時係為 PF-G0，其側鏈結構為 $-CH_3$ 。
3. 依據申請專利範圍第 1 項所述之以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其中，該 X 為 1 時係為單層的樹枝狀聚萸發光高分子 PF-G1，其側鏈結構為 .
4. 依據申請專利範圍第 1 項所述之以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其中，該 X 為 2 時係為雙單層的樹枝狀聚萸發光高分子 PF-G2，其側鏈結構為 .

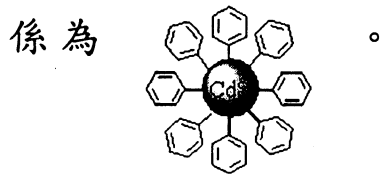
5. 依據申請專利範圍第 1 項所述之以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其中，該奈米複材之製造過程係包括：

(a) 將硫化鎘經由硫苯修飾基進行表面改質；

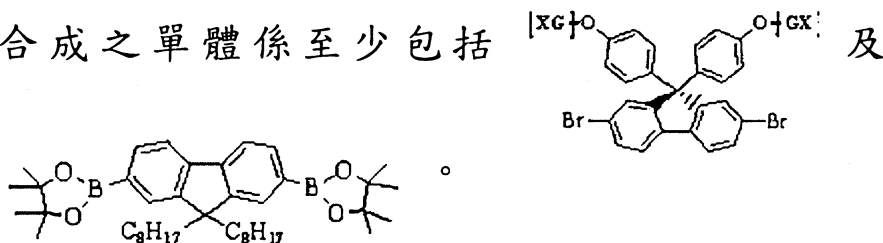
(b) 將一以上之單體加以合成，再經由鈴木式耦合 (Suzuki coupling) 與雙硼化合物單體進行聚合；以及

(c) 分別將 (a) 及 (b) 所形成之化合物藉由物理摻混進行 π - π 交互作用反應結合，即可得到一奈米複材。

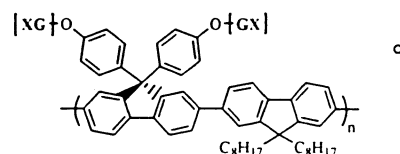
6. 依據申請專利範圍第 5 項所述之以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其中，該 (a) 所形成之化合物係為具表面改質之硫化鎘，其化學結構係為

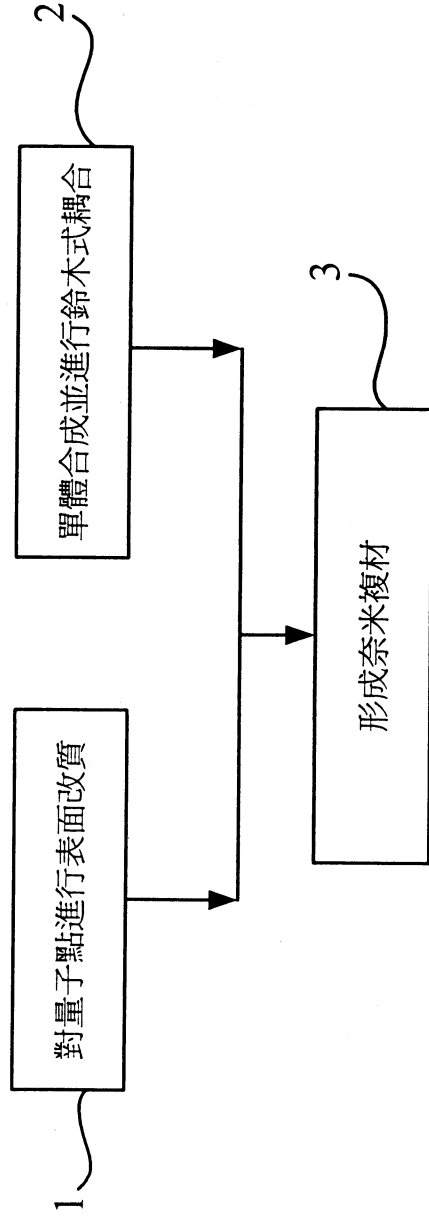


7. 依據申請專利範圍第 5 項所述之以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其中，該 (b) 中被合成之單體係至少包括

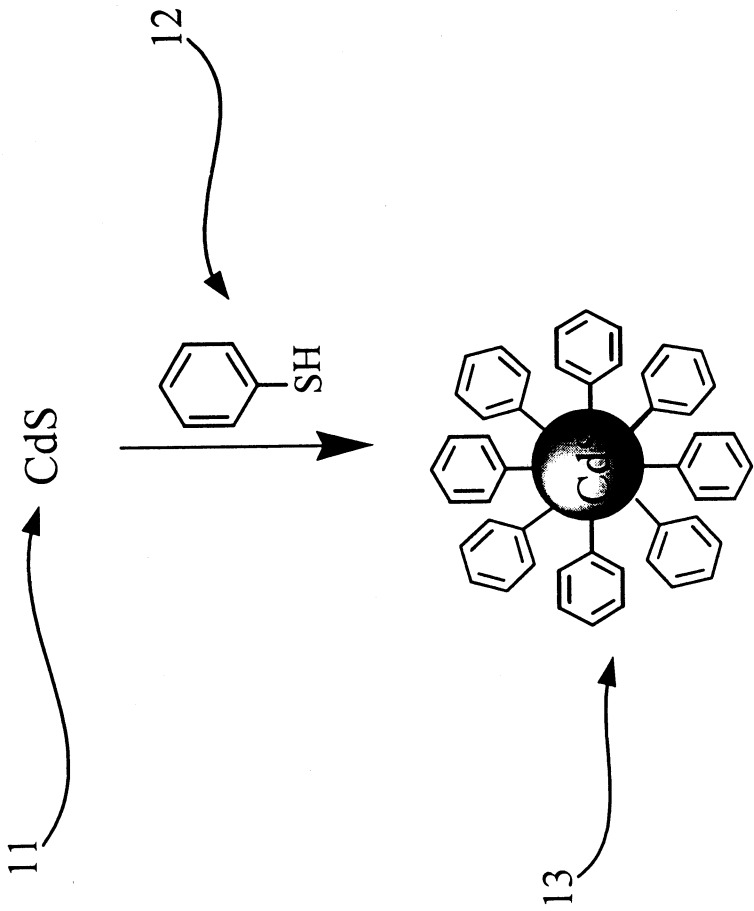


8. 依據申請專利範圍第 5 項所述之以半導體量子點加強螢光效率之高分子發光二極體，其中，該 (b) 所形成之化合物之化學結構為

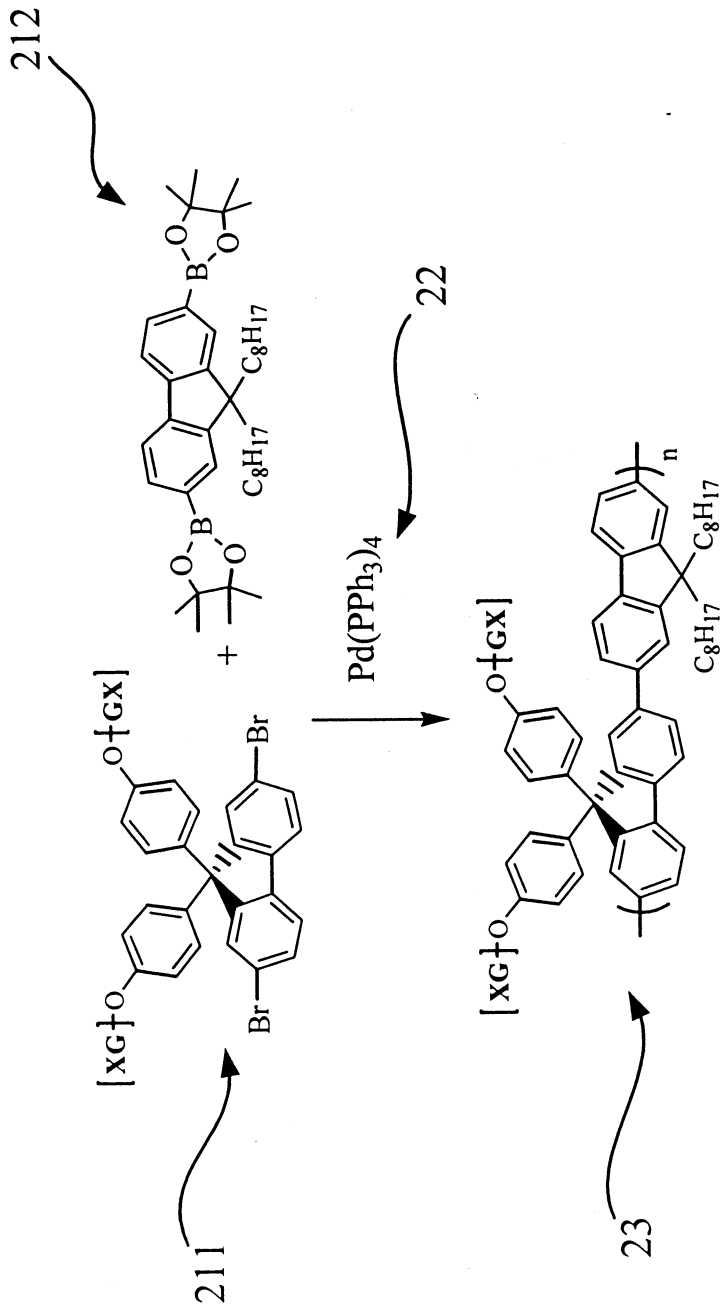




第 1 圖



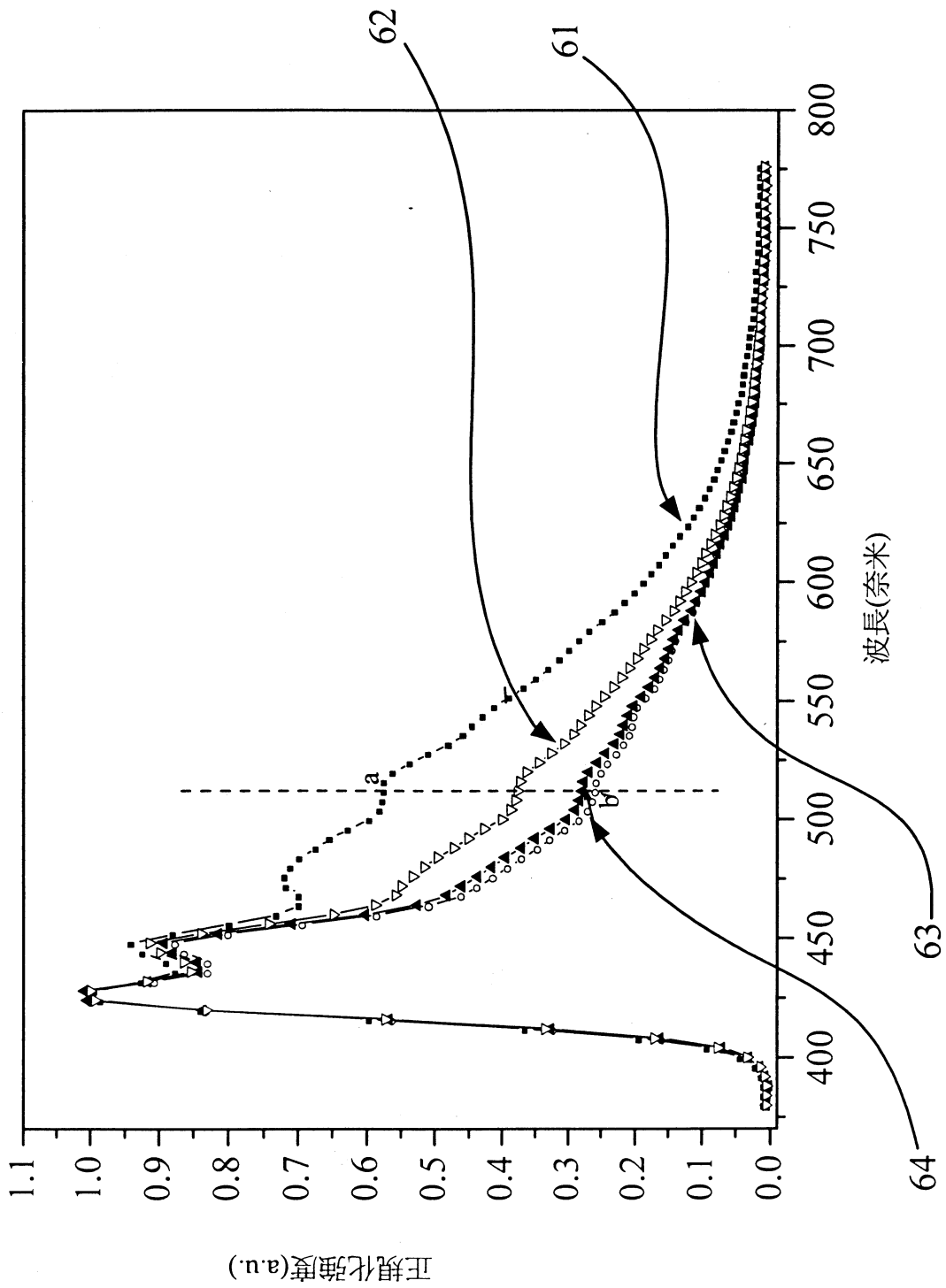
第2A圖



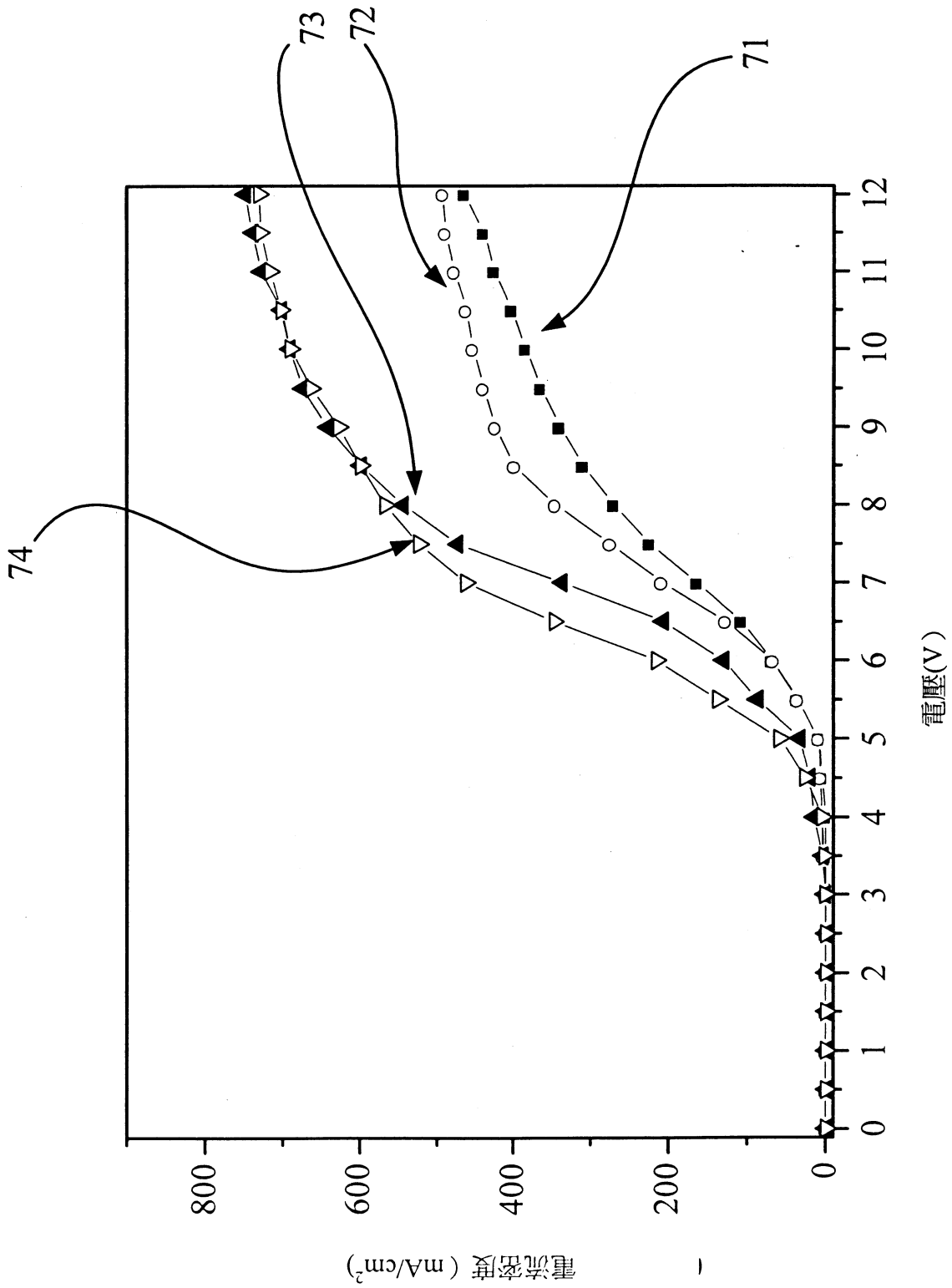
第 2B 圖

發光二極體元件	參數值	消光係數 ($M^{-1}cm^{-1}$)	於固態吸收 之光學密度	薄膜厚度 (nm)	螢光色團 濃度	量子 效率
41 → PF-G1		4.48×10^4	0.326	95	0.771	0.22
42 → 3 wt% S-CdS/PF-G1		4.61×10^4	0.301	106	0.620	0.39
43 → 4 wt% S-CdS/PF-G1		4.91×10^4	0.293	88	0.680	0.46
44 → 8 wt% S-CdS/PF-G1		4.92×10^4	0.290	90	0.655	0.44
45 → PF-G2		7.70×10^4	0.192	76	0.328	0.55
46 → 3 wt% S-CdS/PF-G2		7.62×10^4	0.203	84	0.317	0.78
47 → 4 wt% S-CdS/PF-G2		7.51×10^4	0.226	81	0.372	0.99

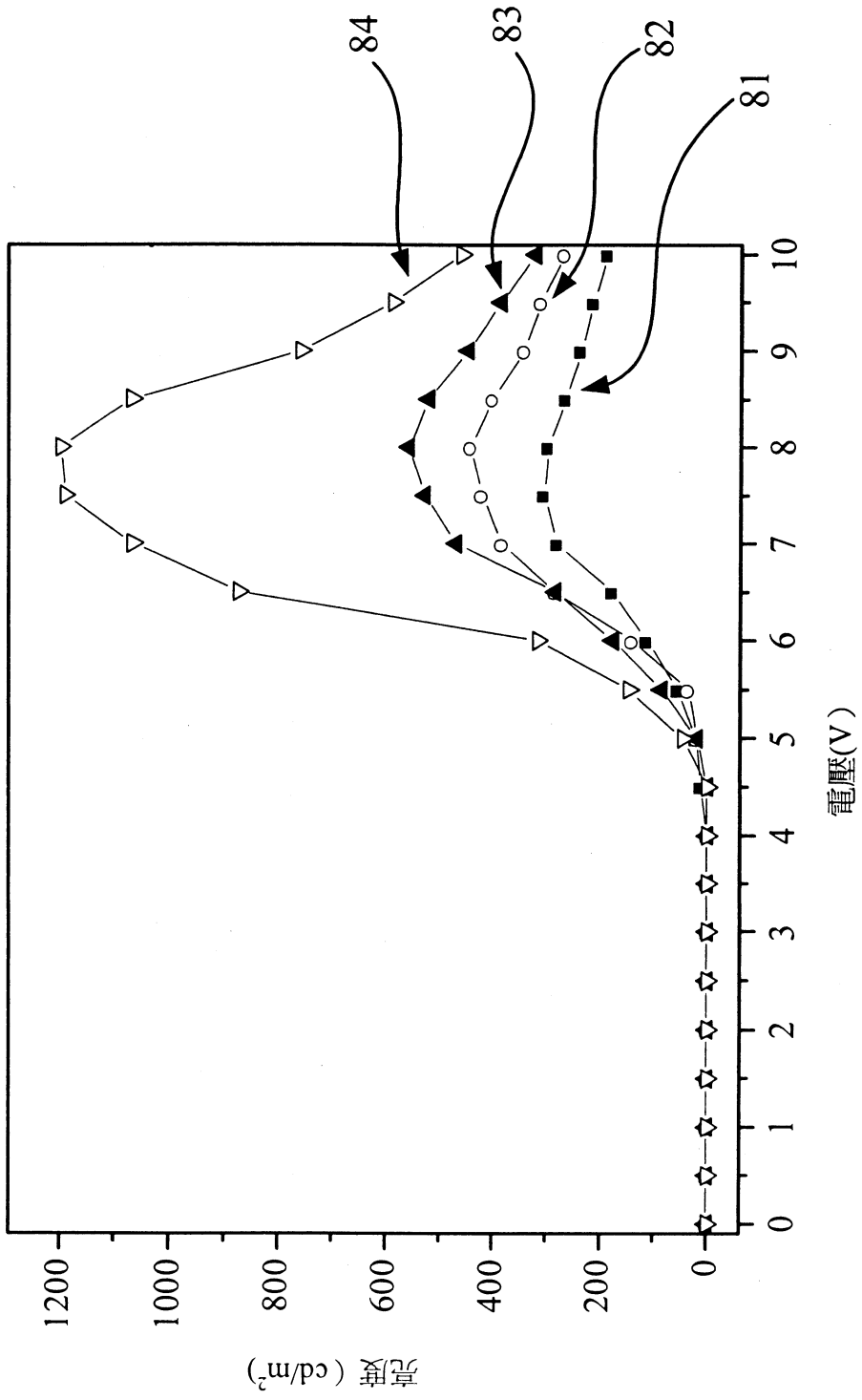
第3圖



第4圖



第5A圖



第 5B 圖