

以無機量子點及溶膠-凝膠製程製備高效能奈米有機發光元件

學生：楊衷核

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學 應用化學研究所 博士班

摘要

本研究主要分成兩部分，以探討引進無機量子點(Quantum Dots)及溶膠凝膠製程(Sol-Gel process)，進而有效提升有機發光二極體之效能。於第一部份，採用鎳催化-Yamamoto 聚合及鈀-催化 Suzuki(鈴木)偶合法，配合適當的苯基溴(aryl bromide)以及硼酯類(boronic ester)取代基單體，可成功的聚合出一系列含有硫的有機聚芴同元及異元高分子(PFS, PF1, PF3 及 PF4)。另外合成三種不含硫的聚芴高分子(PF2, PF5 及 PFC6)與上述含硫高分子以茲區別。這些聚芴高分子則透過 FT-IR、元素分析、DSC、TGA、螢光光譜(PL)以及電激發光實驗來做為其定性上的分析。其中 PFS, PFC6, PF1 – PF3 可發藍光(440-468 nm)，而 PF4 – PF5 則發黃綠光(540 nm)。迴火實驗證實，相較於同結構的聚芴高分子(PFC6)，含硫聚芴高分子的表現出較佳的抗氧化性(PFS)，連帶抑制了傳統聚芴高分子常見的光譜偏移問題(keto defect)。電激發光元件可驗證此系列含硫聚芴高分子表現出相當良好的光譜穩定性，在高電壓的操作之下並不會有光譜偏移的現象發生。以高分子 PF1 所製備的多層電激發光元件 ITO/PEDOT/ PF1/CsF/Al 為例，於電壓 8V 時可

達最大亮度 2991 cd/m^2 ，並於電流密度 75 mA/cm^2 時達到最大效率 1.36 cd/A 。另一方面，經由配位基交換製程，此硫原子中的孤對電子可與量子點的空價軌域行配位共價鍵鍵結。以此有機/無機(聚芴高分子/量子點)混成奈米複合材料所製成的電激發光元件，相較於原本未含硫的聚芴高分子來說，表現出更佳的亮度及效率。

以有機半導體所製成的電激發光二極體擁有極佳的亮度及效率，同時具有可商業化的潛力。然而其潛在問題為薄膜態時，發光分子之間經常會彼此堆疊並降低放光效率。在本論文的第二部份，導入了兩個以芴環為主體，以三苯基胺或蔥作為側取代基的藍色發光體，透過溶膠-凝膠製程(sol-gel process)在酸性的環境下與矽源反應(TOES)，並研究其自組裝後所形成中孔洞薄膜間的分子吸引力關係。此以芴環為主的兩性藍光界面活性劑，配合矽氧烷所形成的共自組裝薄膜，可有效的將發光分子固定在矽烷所形成的奈米孔洞之中，進而避免分子之間堆疊，以提高放光效率。以此奈米薄膜所製成的電激發光元件，可簡單的利用旋轉塗佈溶液製程而得，而其表現相較於原本未加矽烷的薄膜來說，亦有大幅的增加。繼螢光系統之後，本實驗引入無機磷光銻錯合物，透過簡單的有機合成方法，在第三步驟反應之後得到帶有三個長碳鏈羥基的天藍色最終單體。利用帶有唑(carbazole)長碳鏈羥基小分子與此銻錯合物單體，依照不同的重量比例，在與矽烷作用後所得到的奈米薄膜，可有效的製備出高效能的客體/主體有機電激發光元

件。此手法將可望建構出一種嶄新的製備奈米有機電激發光元件的製程，
以簡化複雜的共蒸鍍及摻混製程，同時增進元件本身的效能。



Fabrication of High-Efficiency Nano-OLED devices based on Inorganic Quantum Dots and Sol-Gel Process

Student : Chung-He Yang

Advisers : Dr. Chain-Shu Hsu

Department (Institute) of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

The goal of this study is aimed to improve the performance of the light emitting diodes by introducing inorganic quantum dots and sol-gel process. In the first part, a new series of sulfide-containing polyfluorene homopolymers and copolymers (**PFS**, **PF1**, **PF3** and **PF4**) comprised of aryl bromide and bromic ester moieties were synthesized by Ni(0)-mediated Yamamoto coupling and palladium-catalyzed Suzuki polymerizations. Three other polyfluorenes (**PF2**, **PF5** and **PFC6**) without sulfur atom in the alkyl side chains were also synthesized by a similar method for comparison purpose. These fluorene-based polymers were characterized using FT-IR spectroscopy, elemental analysis, DSC, TGA, photoluminescence (PL) spectroscopy. The synthesized polymers **PFS**, **PF1-PF3** emit blue light at around 440-468 nm, while copolymers **PF4** and **PF5** emit green light at 540 nm. In the annealing experiments, these polymer films show better stability against thermal-oxidation than polymer **PFC6**. Sulfide-containing polymers show not only good electroluminescent color stability, but their EL spectra also remain unchanged at high driving voltage. A double-layer electroluminescent device with the configuration of ITO/PEDOT/**PF1**/CsF/Al exhibited a stable sky-blue emission with CIE (0.21, 0.23) at 10 V,

which showed a maximum brightness of 2991 cd/m² at 8 V (75 mA/cm²) and a maximum efficiency of 1.36 cd/A. Finally, by ligand exchange process, the sulfur element could form coordination bonding with quantum dots, and PLED devices using these new QDs-containing organic/inorganic hybrid materials as light emitting layers exhibited superior or comparable EL performance compared to those without quantum dots.

Organic semi-conductors show efficient electroluminescence which has led to their commercialization in LEDs. However, they have been marred by the thorniest problem of solid-state quenching. In the second part, we report the synthesis and characterization of two fluorene-based blue amphiphilic emitters containing triphenylamine or anthracene side groups. The formation of the hybrid meso-structured nanocomposites by sol-gel co-assembly with tetraethyl ortho-silicate was demonstrated, and the molecular interactions within the mesophases were studied. The blue light luminescent films made of fluorene-based amphiphile/silica co-assembled nanocomposite have been successfully prepared with enhanced emission. Different kinds of light emitting devices based on these nanocomposites showed improved efficiencies several times higher than the corresponding pristine chromophores. Furthermore, we report the synthesis and characterization of cyclometalated iridium complex which emits sky-blue light. The hybrid meso-structured nanocomposites by sol-gel co-assembly with tetraethyl *ortho*-silicate and the molecular interactions within the mesophases were also demonstrated. Electroluminescent devices were fabricated using carbazole-based precursor and iridium complex act as host/guest system through co-assembled sol-gel process. Light emitting devices based on these nanocomposites showed improved efficiencies several times higher than similar chromophore elaborated in the literature. The demonstration of nano-sized chromophoric amphiphiles/silica architecture may offer an easier strategy for fabricating high-efficiency phosphorescent OLEDs.

誌謝

《江城子 - 正月二十日夜記夢》

蘇軾

十年生死兩茫茫，不思量，自難忘。

千里孤墳，無處話淒涼。

縱使相逢應不識，塵滿面，鬢如霜。

夜來幽夢忽還鄉，小軒窗，正梳妝。

相顧無言，唯有淚千行。

料得年年斷腸處，明月夜，短松岡。

十年前，我從南部來到交大就讀應化所大學部，因緣際會之下，當時與志同道合的摯友黃軍浩，一同選擇進入心目中首選的許千樹老師實驗室。碩一下，因受 Martina 小姐的刺激以及父親心中對我的期望，心中反覆思索，毅然決然選擇了直攻博士這一條路。上述這一闕蘇軾的江城子，無論在當時碩一選擇直升時的心境，抑或此時此刻的心情，都有相當程度的符合之處。

這一本博士論文的順利完成，有師長的指導關心，有好友的相互砥礪，有感情的辛酸甜美，亦有自我的堅持不懈。

首先感謝恩師許千樹老師，從我大學時期一直到進實驗室的這六年來，無論是學術上的指導琢磨，生活上的關心以及為人處事的態度方針，令我銘感五內。許千樹老師對於實驗上大方向的拿捏以及學生在實驗上不順利時的寬容態度也令學生點滴心頭。同時也感謝口試委員陳登銘教授、孟心飛教授、周卓輝教授和蘇安仲教授對我論文的提問和指正。尤其是孟心飛老師平時在奈米會議上，不時的提出對於實驗上的卓越見解，更是令學生受益非淺。

再者感謝摯友羅大楠在博士生涯中，無數個夜晚的促膝長談，無論是深夜在實驗室流 column 的辛苦日子，或者在寢室您與我互相討論實驗中的矛盾與可行之處，在下畢生難忘。第三感謝摯友豬哥文以及黃強尼在元件、有機合成上的指教，以及生活上喜怒哀樂的分享，三位好友的貢獻在本論文之中，實留下了難以磨滅的痕跡。第四感謝學長勝雄以及 Chetan，兩者對於我最後一年發表期刊時的鼎力相助，居功非淺。而勝雄以及小百學長更是我這五年來指導我在實驗室學業上的良師益友。

清華、文欽、書文、敏華、鍾毅學長姐，在我碩一時在有機合成上的指導幫助，讓我在後來的博士生涯中，在有機合成上總能夠游刃有餘的處理問題。阿達學長在我當系總幹時對我的支持令我終生難忘。永鑫哥與大嫂，還有小泉今日子、弘益、杰修、信嵐在這幾年來的分憂解勞，令我能夠打起精神來面對有時實驗上的不順遂。感謝我的資訊部主任阿慶，雖然你目前暫時無法完成博士學業，但我總認為你的腦袋瓜與眾不同。同時感謝實驗室同仁在五年來的包容幫忙，永明哥在深夜陪我搖旗吶喊的場景令我無法忘懷；建宏剛正且務實的態度，令我覺得他今日在實驗上的成就實至名歸，幾次深談後也確實令我感到志趣相投；希望在法國的豬哥文在感情上以及學業上都順利，與你還有大楠、小孩對於國語老歌的鑑賞力讓我常覺得找到知己，我希望到香港看劉德華演唱會的一天早日來臨。晉彥學長在有機合成上的功力與平時討論更令我欽佩，敏碩以及小施用功努力的程度相信實驗室諸位都無話可說，特別感謝小毛在我最需要幫忙的時候給我的支持，請記住我欠你一份人情，你活潑的態度確實為這個實驗室帶來了欣欣向榮的氣氛。我一向認為念博士班的人，在某種程度上具有較高的理想性，我希望各位千萬要堅持下去，也由衷祝福八位早日取得博士學位。

給實驗室裡的學妹們，月評認真又帶點傻大姐的個性以及善解人意的湘盈小姐，還有帶給我蛋蛋的哀傷的漂亮的大胚、認真且個性直來直往的小胚，都豐富了我在實驗室的生活，而親愛的林芳學妹，妳多年來的貼心關

懷，學長都記在心裡。我也一向都把五位當成親妹妹看待。給從大學以來感情就很好的欣怡，感謝你這些日子來的關心與協助，我由衷希望看到屬於妳的幸福來臨的一天。而實驗室裡的學弟們，率真直爽的怡碩，近兩年來的相處讓我覺得你是個踏實的真情男子。另外也感謝建凱、建呈、韋伯、迪迪、小 P、彧群、鈺婷的相伴。特別向實驗室助理小燕致謝，多虧妳的提醒和關助，才讓事情可以順利完成。

接下來特別要給可愛的又加，雖然學長的生活過的一向很尊爵。但是我想跟妳說，妳是少奶奶的命，妳以後的日子也一樣會很尊爵。

我永遠忘不了碩一時的某一個夜晚，當我得知 Martina 移情別戀時，piggy 36 小姐用眼神的深情相擁，而佳兒在我失落時的關懷更令我誌念終生。同學們布魯斯威利、隆哥、蘇菲馬索、Baken、靜玟、淑慧、學妹小呆、師吉，你們的歡言笑語都點綴了我燦爛的博士生涯。尤其感謝情同家人的 cu、多年的室友不來安太歲、對我像親弟弟的吳盈熹及劉佳菁姊姊，幸好小孩在香港的小熊國把流浪的吳姐找回來，否則結果真是不堪設想。還有一輩子的偶像劉德華，真多虧了你們一路上的相知相惜，不離不棄。

這一段要給四年多來感情上的依靠--- ruru 小姐，我很想給妳幸福，也只願守護，有妳給我的幸福。希望你能瞭解我對感情的態度，正如笑傲江湖中的任盈盈般的執著，我也沒有忘卻妳在英國時，我們倆對於感情的那份堅持。我想再次引用孫中山先生寫給宋慶齡的名言送給妳，“精誠無間同憂樂，篤愛有緣共死生”，實惟我心中所願。

最後要感謝我的爸爸媽媽，你們在我背後的精神支持是我堅持念博士的主要動力，妹妹(任我行)與弟弟多來的感情相守無疑的堅定了我的信心。還想要給我在天之靈的爺爺奶奶，我真的很希望你們能看到這一天。

後漢人李固寫給黃瓊信中提到：「嶢嶢者易折，皦皦者易污。陽春白雪，和者蓋寡。盛名之下，其實難副。」後面兩句，我想正是指我。

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
誌謝.....	VI
目錄.....	IX
合成目錄.....	XV
表目錄.....	XVI
圖目錄.....	XVIII
第一章 緒論.....	1
1.1 有機電激發光簡介.....	1
1.1.1 有機電激發光的起源.....	1
1.1.2 電激發光原理與高分子發光二極體.....	3
1.1.2.1 電激發光原理.....	3
1.1.2.2 電極的選擇.....	6
1.1.2.2.1 陽極 (Anode).....	6
1.1.2.2.2 陰極 (Cathode).....	6
1.1.2.3 發光層 (Emitting layer, EML).....	8
1.1.2.5. 雙層與多層結構之元件介紹.....	11
1.1.2.5. 高分子發光二極體材料簡介.....	13

1.2. 聚芴高分子材料.....	14
1.2.1 聚芴的發展及性質介紹.....	14
1.2.2 聚芴材料於純藍光中所遭遇到的瓶頸：發雙體/堆疊亦或酮化缺陷？.....	17
1.2.3 效率最佳的紅、藍、綠光聚芴材料.....	19
1.3 無機奈米晶體(量子點, Quantum Dots).....	20
1.3.1 奈米晶體的特性.....	20
1.3.2 量子侷限效應 (QCE, Quantum Confinement Effect)	21
1.3.3 量子點於發光元件上的應用.....	22
1.3.3.1 金屬氧化物奈米粒子.....	22
第二章 研究動機.....	25
第三章 實驗部份.....	26
3.1 試藥.....	26
3.2 儀器.....	26
3.3 合成部分.....	29
3.3.1 單體 M1 ~ M6 的合成.....	29
3.3.2 聚芴高分子 PFS, PFC6, PF1 ~ PF5 的合成.....	33
3.3.2.1 同元聚芴高分子 PFS 及 PFC6 的合成.....	35
3.3.2.1 異元聚芴高分子 PF1 ~ PF5 的合成.....	35

3.3.3 聚芴高分子 PFS, PFC6, PF1 ~ PF5 的光譜以及元素分析.....	37
3.4 量子點 CdSe 以及 ZnSe 的合成.....	38
3.5 配位基交換製程 (Ligand exchange process).....	39
第四章 結果與討論.....	45
4.1 單體 M1 ~ M6 之合成與鑑定.....	45
4.2 聚芴高分子 PFS, PFC6, PF1 ~ PF5 之合成討論.....	46
4.3 高分子分子量鑑定.....	46
4.4 高分子熱性質分析.....	47
4.5 量子點鑑定.....	49
4.6 奈米複合材料的鑑定.....	51
4.7 含硫聚芴高分子材料的熱性質分析.....	58
4.8 電化學性質.....	62
4.9 光學性質.....	68
4.9.1 溶劑及薄膜態的 UV-PL 光譜.....	68
4.9.2 PL 量子效率的量測.....	69
4.9.3 聚芴高分子與量子點接枝所得奈米複合材料的光學性質.....	74
4.10 有機發光二極體元件製作與光電性質量測.....	75
4.10.1 ITO 圖形化的製作.....	75
4.10.2 發光元件的結構.....	76

4.10.3 元件光電性質討論.....	78
4.10.4 奈米複合材料元件光電性質討論.....	86
4.10.5 電荷遷移率(Mobility)性質討論.....	92
第五章 結論.....	94
第六章 緒論.....	95
6.1 中孔洞氧化矽材料.....	95
6.2 溶膠-凝膠法.....	96
6.3 界面活性劑(Surfactant).....	98
6.4 薄膜塗佈的方式(Coating).....	101
6.5 中孔洞氧化矽材料的應用.....	101
6.6 磷光發光二極體材料簡介.....	103
6.6.1 螢光與磷光.....	103
6.6.2 主體客體能量傳遞.....	104
6.6.3 磷光元件的放光機制.....	105
6.6.4 磷光元件的效率.....	106
6.6.5 三原色磷光材料之發展.....	108
6.6.5.1 紅色磷光材料.....	109
6.6.5.2 綠色磷光材料.....	110
6.6.5.3 藍色磷光材料.....	110

6.6.5.4 主發光體材料.....	112
第七章 研究動機.....	118
第八章 實驗部份.....	119
8.1 試藥.....	122
8.2 儀器.....	122
8.3 合成部分.....	122
8.4 溶膠-凝膠(sol-gel)製程.....	128
第九章 結果與討論.....	131
9.1 藍光發光體之合成與鑑定討論.....	131
9.2 螢光系統.....	132
9.2.1 分子模擬.....	132
9.2.2 X光繞射圖譜 (XRD, X-ray diffraction)	133
9.2.3 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM)	134
9.2.4 電化學性質, 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)	136
9.2.5 光學性質, 紫外可見光譜與螢光光譜分析.....	139
9.2.6 奈米有機發光二極體元件製作與光電性質量測.....	145
9.2.6.1 發光元件的結構.....	145
9.2.6.2 元件光電性質討論.....	147
9.3 磷光系統.....	153

9.3.1 X 光繞射圖譜 (XRD, X-ray diffraction)	153
9.3.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM)	154
9.3.3 電化學性質, 循環伏安計量(Cyclic voltammetry)	155
9.3.4 光學性質, 紫外可見光譜與螢光光譜分析.....	158
9.3.5 奈米有機磷光發光二極體元件製作與光電性質量測.....	162
9.3.5.1 發光元件的結構.....	162
9.3.5.2 元件光電性質討論.....	162
第十章 結論.....	167
第十一章 參考文獻.....	168



合 成 目 錄

Scheme 1 發光單體 M1 – M6 的合成途徑.....	42
Scheme 2 末端終止試劑 End capping reagent 1 ~ 2 的合成途徑.....	43
Scheme 3 聚芴高分子 PFS 及 PFC6 的合成途徑.....	43
Scheme 4 聚芴高分子 PF1–PF5 的合成途徑.....	44
Scheme 5 發光單體 FL-TPA-(C11) ₂ 以及 FL-DAN-(C11) ₂ 的合成途徑.....	129
Scheme 6 磷光單體 Ir(F2OC11ppy) ₃ 以及主體分子 CA-C11 的合成途徑...	130



表 目 錄

表 1-1 陰極金屬及 ITO 的功函數值.....	7
表 1-2 四種不同的金屬於 PPV 元件中做為傳輸電子的發光效率值.....	7
表 3-1 高分子 PFS, PFC6, PF1 ~ PF5 的聚合反應物用量一覽表.....	36
表 3-2 高分子 PFS, PFC6, PF1 ~ PF5 的化學組成一覽表.....	36
表 3-3 合成聚芴高分子與量子點的奈米複合材料配方表.....	41
表 4-1 高分子 PFS、PFC6 以及 PF1-PF5 的分子量分布以及熱性質.....	49
表 4-2 高分子 PF1 以及 PF4 及其奈米複合材料於熱分析實驗(TGA)下的殘餘量.....	55
表 4-3 高分子 PFS、PF1-PF5 的電化學性質.....	65
表 4-4 高分子 PFS、PF1-PF5 的 UV 吸收、PL 放射光譜值及絕對量子效率.....	69
表 4-5 高分子 PF1、PF3 及 PF4 及其奈米複合材料的 UV 吸收、PL 放射譜值以及絕對量子效率值.....	76
表 4-6 高分子 PFS、PF1-PF5 電激發光特性.....	81
表 4-7 高分子 PF1、PF3 及 PF4 及其奈米複合材料元件特性表.....	89
表 6-1 有效堆積係數(g), 堆積型態與結構之間的關係.....	101
表 9-1 奈米複合材料 FL-TPA-(C11) ₂ 、FL-DAN-(C11) ₂ 的電化學性質.....	137

表 9-2 藍光發光體 FL-TPA-(C11)₂、FL-DAN-(C11)₂ 及其奈米複合材料的
UV 吸收、PL 放射光譜值及絕對量子效率.....142

表 9-3 奈米複合材料電激發光特性表.....150

表 9-4 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy)₃、CA-C11 的電化學性質.....157



圖 目 錄

圖 1-1	電激發光元件示意圖.....	2
圖 1-2	PVK 以及 PPV 分子的結構示意圖.....	3
圖 1-3	能量轉移示意圖.....	5
圖 1-4	單層電激發光元件示意圖.....	5
圖 1-5	發光層放光機制示意圖.....	6
圖 1-6	OLED 元件中常見主發光體化學結構.....	9
圖 1-7	OLED 元件中常見客發光體化學結構.....	9
圖 1-8	OLED 元件中常見電子傳輸材料化學結構.....	10
圖 1-9	OLED 元件中常見電洞傳輸材料化學結構.....	10
圖 1-10	雙層結構的 OLED 發光元件.....	12
圖 1-11	三層結構的 OLED 發光元件.....	12
圖 1-12	PPV 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖.....	13
圖 1-13	Thiophene 及其衍生物的化學結構以及光色範圍圖.....	14
圖 1-14	共軛藍光高分子材料.....	14
圖 1-15	芴(fluorene)分子示意圖.....	15
圖 1-16	Yamamoto 偶合法.....	16
圖 1-17	Suzuki 偶合法.....	17
圖 1-18	Fluorenone (keto defect)產生的機制.....	18
圖 1-19	藍光發光體.....	19
圖 1-20	藍光發光體.....	19
圖 1-21	綠光發光體.....	20
圖 1-22	紅光發光體.....	20
圖 1-23	利用磊晶的量子井有效的將能量轉移至量子點之中.....	24
圖 3-1	鈴木偶合法 Suzuki coupling 氧化還原機制.....	34
圖 3-2	配位基交換製程 (圖示).....	40
圖 4-1	高分子 PFS、PF1-PF5 於氮氣下的 TGA 圖.....	48

圖 4-2 高分子 PFS、PF1-PF5 於氮氣下的 DSC 圖.....	49
圖 4-3 (a) ZnSe 量子點 (b) CdSe 量子點於氯仿溶液中, 不同時間所呈現出的 UV 吸收及 PL 放射光譜圖.....	50
圖 4-4 不同光色量子點於 336 nm UV 光照射下所表現出的螢光.....	50
圖 4-5 藍光量子點(CdSe)的穿透式電子顯微鏡圖(TEM).....	51
圖 4-6 奈米複合材料的穿透式電子顯微鏡圖(TEM).....	52
圖 4-7 高分子 PF1 及其奈米複合材料於氮氣下的 TGA 圖.....	53
圖 4-8 高分子 PF4 及其奈米複合材料於氮氣下的 TGA 圖.....	54
圖 4-9 (a)高分子 PF1、PF1 接枝 BQD、PF1 摻混 BQD、BQD;(b)高分子 PF1、PF1 接枝 GQD 以及 RQD 的 FTIR 圖.....	56
圖 4-10 高分子 PF3、PF3 接枝 BQD 以及 RQD 的 FTIR 圖.....	57
圖 4-11 高分子 PF4、PF4 接枝 BQD、GQD 以及 RQD 的 FTIR 圖.....	57
圖 4-12 高分子 PFC6、PFS 於空氣下的迴火實驗 FTIR 圖.....	60
圖 4-13 聚芴高分子 PFC6、PFS 於空氣的迴火實驗螢光光譜圖.....	61
圖 4-14 高分子 PFS、PF1-PF5 的能帶關係圖.....	64
圖 4-15 高分子 PFS 的循環伏安計量(CV)圖.....	65
圖 4-16 高分子 PF1 的循環伏安計量(CV)圖.....	65
圖 4-17 高分子 PF2 的循環伏安計量(CV)圖.....	66
圖 4-18 高分子 PF3 的循環伏安計量(CV)圖.....	66
圖 4-19 高分子 PF4 的循環伏安計量(CV)圖.....	67
圖 4-20 高分子 PF5 的循環伏安計量(CV)圖.....	67
圖 4-21 高分子 PFS 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖...71	71
圖 4-22 高分子 PF1 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖...71	71
圖 4-23 高分子 PF2 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖...72	72
圖 4-24 高分子 PF3 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖...72	72
圖 4-25 高分子 PF4 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖...73	73

圖 4-26	高分子 PF5 於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖...	73
圖 4-27	奈米複合材料 PF1-xQD(BQD、GQD、RQD)於甲苯溶液及薄膜態的 UV 吸收以及 PL 放射光譜圖.....	74
圖 4-28	元件結構，PEDOT 以及 TPBI 的分子結構圖.....	77
圖 4-29	高分子 PFS 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖.....	81
圖 4-30	高分子 PF1 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖.....	82
圖 4-31	高分子 PF3 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖.....	83
圖 4-32	高分子 PF4 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖.....	84
圖 4-33	高分子 PF2、PF5 於元件 A 下的亮度-電壓-效率圖.....	85
圖 4-34	高分子 PF1 接枝不同光色量子點下的電激發光特性圖.....	89
圖 4-35	高分子 PF3 接枝不同光色量子點下的電激發光特性圖.....	90
圖 4-36	高分子 PF4 接枝不同光色量子點下的電激發光特性圖.....	91
圖 4-37	高分子 PF1 與 PF4 接枝不同藍光量子點後，其元件的電壓對電流密度圖：(A) hole-only (B) electron-only.....	93
圖 6-1	中性界面活性劑(兩性分子)在水溶液中的相圖.....	95
圖 6-2	中孔洞材料的三種對稱性排列：(a)六角(b)立方體(c)層狀排列.....	96
圖 6-3	溶劑揮發誘導自組裝現象示意圖.....	97
圖 6-4	不同的起始溶液配方，在相圖中將可能導致不同的薄膜形態.....	98
圖 6-5	界面活性劑示意圖：(a) CTAB(S^+)，(b) BrijR56(S^0).....	99
圖 6-6	pH 值對氧化矽與正離子界面活性劑之間作用的影響示意圖.....	99
圖 6-7	(A)管柱狀的中孔洞電荷傳輸材料，(B)規則性六角柱雙乙炔可聚合型材料聚合前後示意圖，(C)以紫外光行光聚圖案化示意圖.....	102
圖 6-8	螢光與磷光的放光機制 OLED 元件放光機制.....	103
圖 6-9	混摻系統的主體-客體之能量傳遞.....	104
圖 6-10	Förster 及 Dexter 能量轉移機制.....	105

圖 6-11 重金屬錯合物的磷光放光機制.....	105
圖 6-12 磷光元件的主-客發光體能量轉移.....	106
圖 6-13 磷光元件的發光效率關係圖.....	107
圖 6-14 含吡啶基團的主發光體材料.....	114
圖 6-15 具電子傳輸性質的主發光體材料.....	116
圖 6-16 含矽原子的高能隙磷光主發光體材料.....	117
圖 7-1 規則六角柱狀的螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及螢光分子化學結構.....	118
圖 7-2 規則六角柱狀螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及其於有機發光二極體元件示意圖.....	121
圖 9-1 FL-TPA-(C11) ₂ 、FL-DAN-(C11) ₂ 分子模擬圖，紅色為 O，藍色為 N.....	133
圖 9-2 FL-TPA-(C11) ₂ 、FL-DAN-(C11) ₂ 的 X 光繞射光譜圖.....	133
圖 9-3 SEM [(a)、(c)]及 TEM [(b)、(d)]電子顯微鏡圖。(a)、(b) 表示 FL-TPA-(C11) ₂ 、(c)、(d) 表示 FL-DAN-(C11) ₂ ，圖中倒置的樣品瓶表示奈米複合材料於凝膠後以紫外光照射所放光的情形.....	135
圖 9-4 奈米複合材料 FL-TPA-(C11) ₂ 的 EDX 圖.....	135
圖 9-5 奈米複合材料 FL-DAN-(C11) ₂ 的 EDX 圖.....	136
圖 9-6 奈米複合材料 FL-TPA-(C11) ₂ 、FL-DAN-(C11) ₂ 的能帶關係圖.....	137
圖 9-7 奈米複合材料 FL-TPA-(C11) ₂ 的循環伏安計量(CV)圖.....	138
圖 9-8 奈米複合材料 FL-DAN-(C11) ₂ 的循環伏安計量(CV)圖.....	138
圖 9-9 FL-TPA-(C11) ₂ 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖.....	143
圖 9-10 FL-TPA-(C11) ₂ 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖.....	143
圖 9-11 FL-DAN-(C11) ₂ 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖.....	144

圖 9-12 FL-DAN-(C11) ₂ 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖.....	144
圖 9-13 多層元件結構示意圖.....	146
圖 9-14 可交聯電洞傳輸材料 PCF11 及電子傳輸材料 TPBI 的分子結構圖.....	146
圖 9-15 可交聯電洞傳輸材料 PCF11 於發光元件中行光交聯機制示意圖.....	147
圖 9-16 奈米複合材料 FL-TPA-(C11) ₂ 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電壓對電流密度；(B)電壓對亮度；(C)電壓對效率圖；(D)電激發光光譜圖.....	151
圖 9-17 奈米複合材料 FL-DAN-(C11) ₂ 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電壓對電流密度；(B)電壓對亮度；(C)電壓對效率圖；(D)電激發光光譜圖.....	152
圖 9-18 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy) ₃ 的 X 光繞射光譜圖.....	153
圖 9-19 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy) ₃ 的 SEM 圖.....	154
圖 9-20 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy) ₃ 的 TEM 圖.....	155
圖 9-21 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy) ₃ 以及 CA-C11 的能帶關係圖.....	156
圖 9-22 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy) ₃ 的循環伏安計量(CV)圖.....	157
圖 9-23 奈米複合材料 CA-C11 的循環伏安計量(CV)圖.....	157
圖 9-24 Ir(F2OC11ppy) ₃ 於 THF 溶液態下的 UV 吸收光譜圖.....	160
圖 9-25 Ir(F2OC11ppy) ₃ 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖.....	161
圖 9-26 Ir(F2OC11ppy) ₃ 混摻不同重量濃度 PMMA 的薄膜態 PL 光譜圖...	161
圖 9-27 磷光分子 Ir(F2OC11ppy) ₃ 、主體分子 CA-C11 以及電子傳輸材料 PBD 的分子結構圖.....	163
圖 9-28 磷光奈米複合材料於元件 A 下的電激發光光譜圖.....	165

圖 9-29 磷光奈米複合材料於元件 A 下的電流密度-電壓-亮度特性圖.....165

圖 9-30 磷光奈米複合材料於元件 B 下的電流密度-電壓-亮度特性圖.....166

圖 9-31 磷光奈米複合材料於件 A、B 下的電流密度-效率特性圖.....166

