

## 第九章 結果與討論

### 9.1 藍光發光體之合成與鑑定討論

螢光單體FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 以及FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>是屬於芴(fluorene)系列的衍生物，於Scheme 5中，首先於鹼性環境下拔去2,7-Dibromofluorene芴環9號位置的酸性氫，並接上兩個具有十一個碳的長碳鏈以形成2,7-Dibromo-9,9- di[11-hydroxyundecyl]-fluorene (3)。三苯基胺類材料(triphenylamine, TPA)具有傳電洞的功能，本研究透過Wittig-Horner反應可成功的合成化合物(4)，接下來在正丁基鋰的作用下，脫去化合物(4)的三苯基胺中位置的溴原子以形成陰離子，此時可見溶液呈現陰離子特有的顏色(深紅色)，而此陰離子在低溫的情況下將可與2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane作用以形成硼酯類化合物(5)。化合物(6)的合成手法主要與化合物(5)相似，不同之處在於將三苯基胺改成蔥，並製成硼酯類化合物。這兩個中間物將可與化合物(3)透過鈴木偶合法(Suzuki coupling, [97])將苯基溴與含有硼酯取代的苯環化合物中的兩個苯環相互連接，以構成兩個螢光系統的藍光發光體。

在分子結構的設計上，中間核外圍所修飾出的十一個碳的長碳鏈羥基主要為親水性，而主鏈發光團的共軛部分則作為親油部分，此兩性的界面活性劑(amphiphilic surfactant)將可以於酸性的環境下，與矽源(TEOS)行溶膠-凝膠(sol-gel)製程，並將少量的發光體包覆在中孔洞矽材之中，以達到本研究中欲連接有機發光材料與無機矽材，並組成奈米複合材料的目的。

另一方面，對於磷光系統Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub>來說，此系列的磷光錯合物為藍綠色-天藍色的材料，放光波長通常落於 470-510 nm [170]。在有機合成的概念上基本上與螢光系統相同，都是利用長碳鏈羥基來構成親水端，建構成兩性的界面活性劑並與TEOS行溶膠-凝膠製程。於Scheme 6中，首先，

在鹼性的情況下將2-Bromo-3-pyridinol接枝上長碳鏈構成化合物(7)，接下來透過鈴木偶合法將含有苯基溴的化合物(7)與含有硼酯取代的苯環化合物2,4-difluorophenyl boronic acid相互連接，以構成配位基 [化合物(8)]。最後再以過量的配位基，與三氯化銱的水合物( $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )反應，在銀鹽的催化劑下 ( $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ , silver trifluoromethanesulfonate)，以碳酸鉀為鹼，乙氧基乙醇為溶劑，可得mer形式的銱錯合物 $\text{Ir}(\text{F}_2\text{OC}_{11}\text{ppy})_3$ 。此合成步驟相當的簡單，只需短短的三步驟即可合成最終反應物，並且符合本研究所欲達到連接磷光錯合物及矽源的目的。而主體分子CA-C11，一樣是依據相同的概念，將長碳鏈將上吡啶的九號位置，以便能夠在奈米複合材料中同時將CA-C11/  $\text{Ir}(\text{F}_2\text{OC}_{11}\text{ppy})_3$  依照不同的重量百分比與矽材混合，搭配成主體客體系統(host/guest)，以應用於發光二極體元件。在結構的鑑定上主要以 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖、質譜圖以及元素分析等結果為依據來確認單體的結構無誤。其數據均附於第八章實驗部分。

以下將分別針對螢光系統與磷光系統，就型態、電化學、光學特性以及發光元件做系統化的分析。

## 9.2 螢光系統

### 9.2.1 分子模擬

圖 9-1 為採用 B3LYP 密度官能化理論 (B3LYP density functional theory, DFT)，所計算出來的兩個螢光藍光發光體的三維空間能量最佳化模擬圖。從圖中可明顯的看出對於 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 來說，芴環與相鄰的苯環之間的角度約為  $38^\circ$ ，而對於 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 來說，芴環與相鄰的苯環之間的角度約為  $102^\circ$ 。對於這兩個分子來說，FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 是較為平面的，然而 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 則是較傾向三度空間的立體結構。基於分子模擬圖，在薄膜態中，較為平面狀的 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 會較容易堆疊，因此在螢光放射光譜 (PL) 中所表現出來的堆疊效應將會較為明顯。此部分於光學性質將會詳細說明。

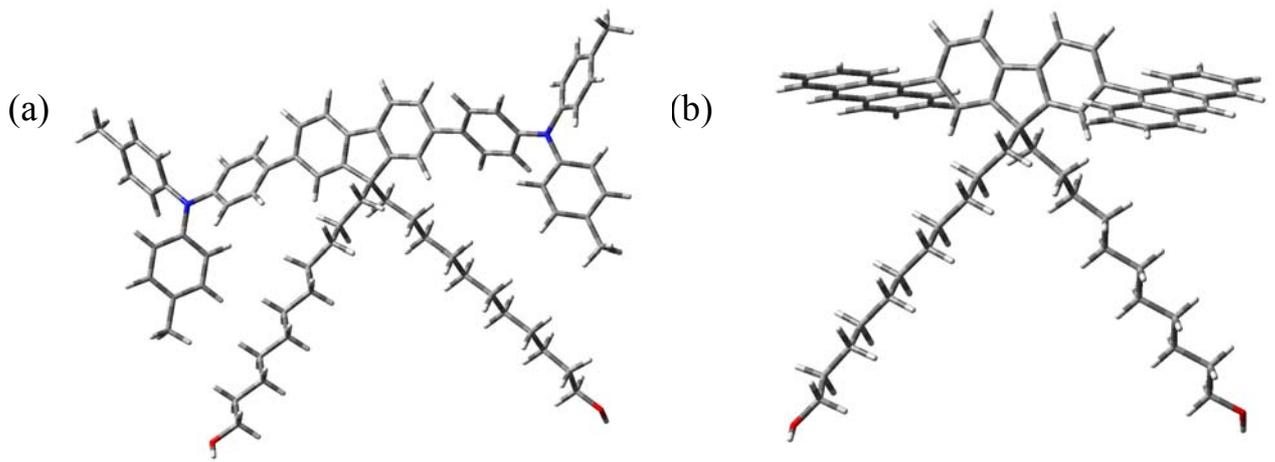


圖 9-1 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 分子模擬圖，紅色為 O，藍色為 N

## 9.2.2 X 光繞射圖譜 (XRD, X-ray diffraction)

以 X 光繞射儀分析所得的奈米複合材料，如圖 9-2，可見對於 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 及 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 來說，其  $2\theta$  角分別位於  $1.54^\circ$  及  $1.56^\circ$  的位置，這兩個繞射峰所對應的  $d$ -spacing 分別為  $57.3$  及  $56.6 \text{ \AA}$ 。從 X 光繞射光譜可得知由溶膠-凝膠製程，經溶劑揮發作用後所得到的奈米複合材料具有連續規則狀的排列，此論點亦可由穿透式電子顯微鏡(TEM)圖加以驗證。

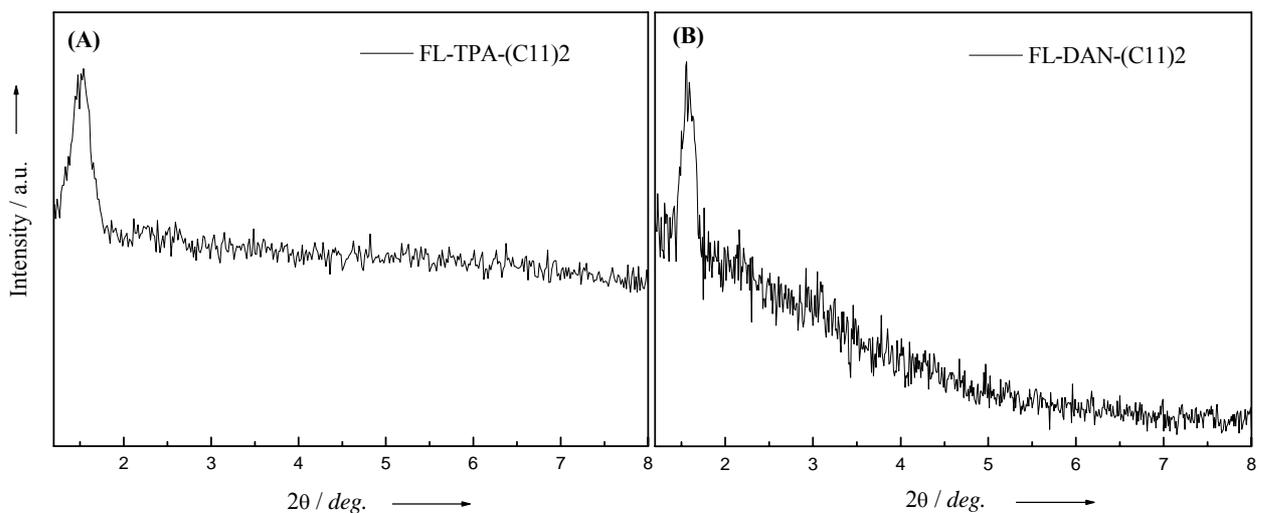
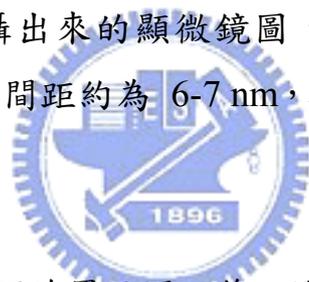


圖 9-2 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的 X 光繞射光譜圖

### 9.2.3 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM)

圖 9-3 為利用掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡觀察奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 及 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的樣貌圖。從 9-3 (a)及 9-3 (c)為分別表示 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 及 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的 SEM 圖。從圖 9-3 (a)中可看出對於 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 來說，其呈現出類似蟲狀(worm-like)的樣貌，長度約為數百個奈米。另一方面，對於 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 來說[圖 9-3 (c)]，其呈現出球狀(spherical-like)的樣貌，直徑約為幾個微米( $\mu\text{m}$ )。其對應的 TEM 圖則分別如 9-3 (b)及 9-3 (d)所示，從圖 9-3 (b)中可看出對於 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 來說，其沿著[0,0,1]方向所拍攝出來的顯微鏡圖，呈現出相當規則狀的六角中孔洞排列(hexagonal-like)。孔洞中心與中心之間的距離約為 7 nm，與 X-射線繞射所得的結果相當吻合。另一方面，圖 9-3 (d)所表現出的 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 分子，其沿著[1,1,0]方向所拍攝出來的顯微鏡圖，表現出規則條狀的特徵(well-defined striped patterns)，間距約為 6-7 nm，與 X-射線繞射所得的結果亦相當一致。



當合成溶液於室溫下放置兩週之後，溶液中的溶劑逐漸揮發後，樣品中的溶膠將會轉變為凝膠，從圖中 9-3 (a)及 9-3 (c)圖中的右上角可見，將樣品瓶倒置之後，溶液中的凝膠因凝結在一起因而並不會掉落，若施加紫外光光源，則因溶液中同時含有藍光螢光分子以及矽材，因而在兩個例子中均可見整個樣品瓶顯現出藍光的光色。

圖 9-4 及 9-5 分別表示奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 及 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的 EDX 電子圖，從圖中亦可明顯的分辨出奈米複合材料含有矽、碳及氧等原子。

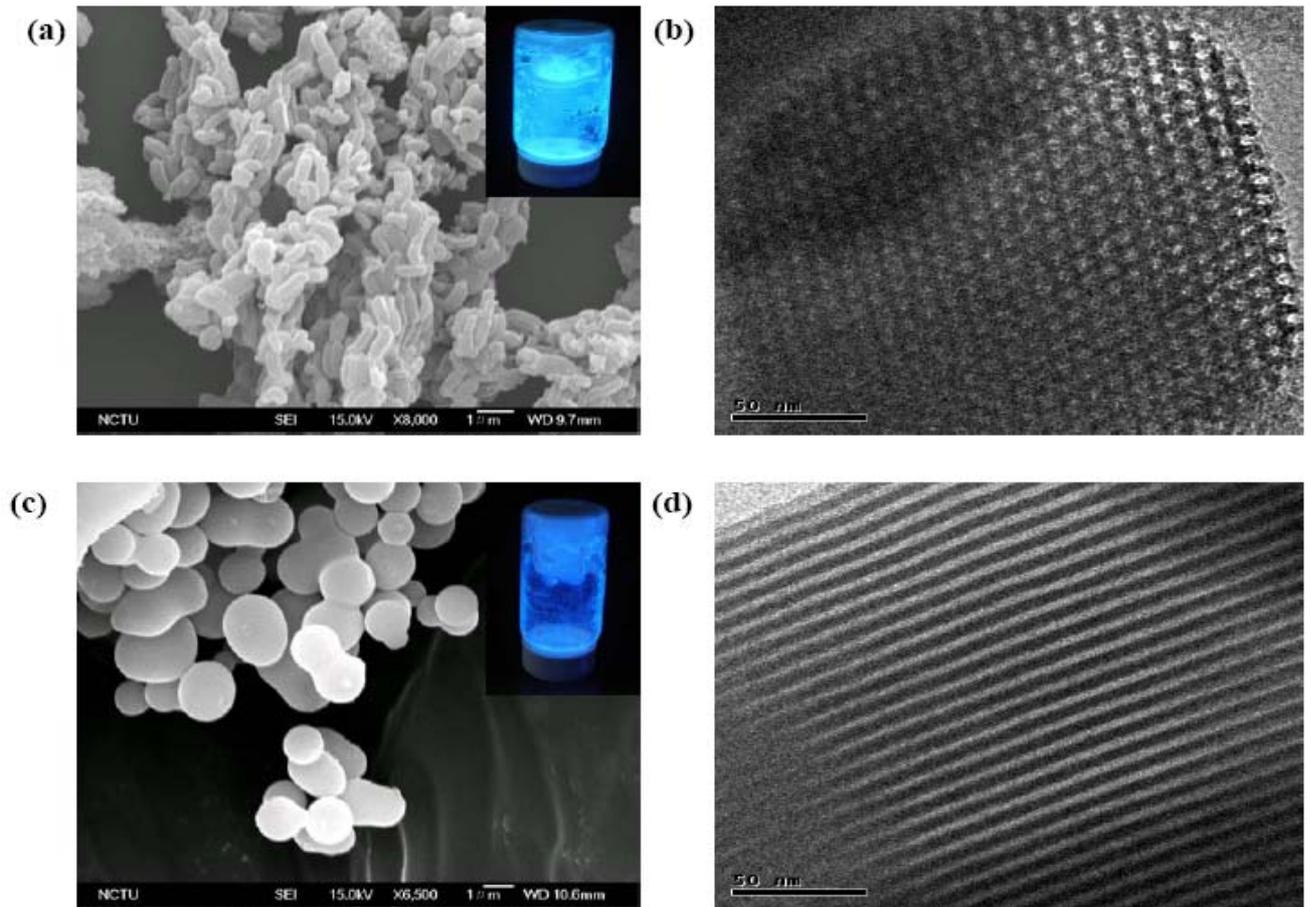


圖 9-3 SEM [(a)、(c)]及 TEM [(b)、(d)]電子顯微鏡圖。(a)、(b) 表示 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、(c)、(d) 表示 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>，圖中倒置的樣品瓶表示奈米複合材料於凝膠後以紫外光照射所放光的情形

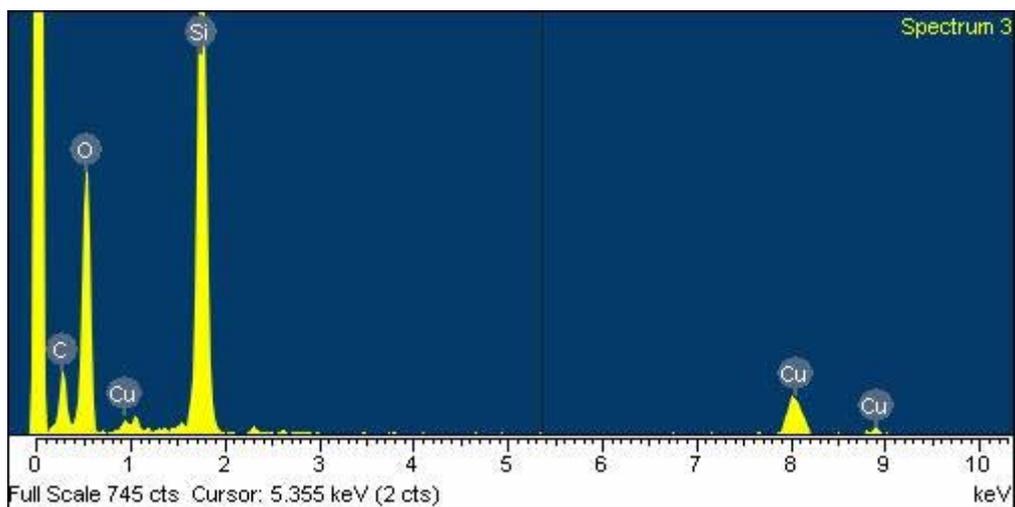


圖 9-4 奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 的 EDX 圖

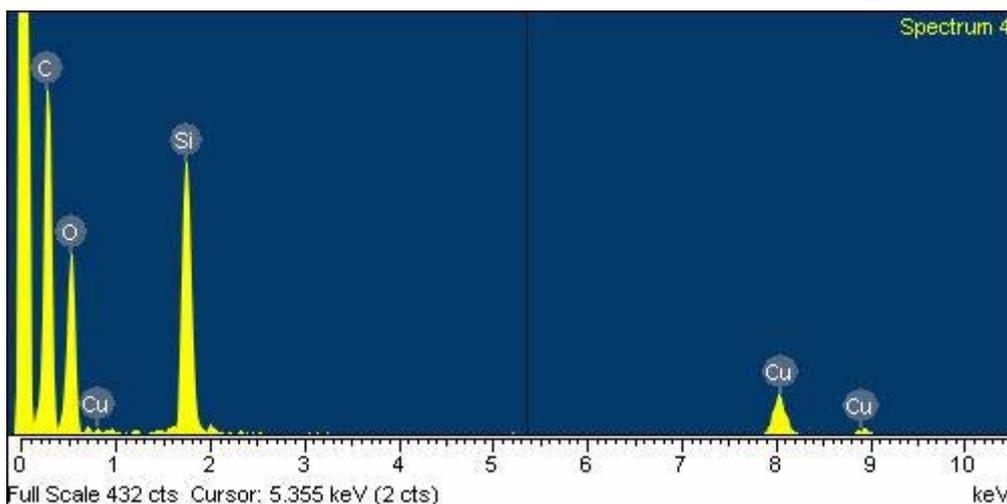


圖 9-5 奈米複合材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的 EDX 圖

## 9.2.4 電化學性質，循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

奈米複合材料的電化學特性係利用循環伏安計量(CV)分析材料之 HOMO 與 LUMO 能帶分布以及光學能階差。實驗方式如 4.8 所述。分別將奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>，透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位( $E_{ox,onset}$ )、還原電位( $E_{red,onset}$ )、能階差(Energy gap,  $E_g$ )、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據並列於表 9-1，其綜合的能帶圖以及個別的 CV 圖則附於圖 9-6 ~ 9-8。奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>，其可逆的氧化電位曲線氧化曲線於 0.83 及 1.01 V 表現出兩個特徵峰，分別代表了三苯基胺以及芴環在氧化過程中的位置[104]。另一方面，奈米複合材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>，其可逆的氧化電位曲線氧化曲線於 1.16 及 1.47 V 表現出兩個特徵峰，分別代表了蔥以及芴環在氧化過程中的位置。值得注意的是，奈米複合材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 其 HOMO 值相對於 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 來說要來得較低，FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的 HOMO 為 5.87 eV，而 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 的 HOMO 為 5.41 eV，此值會強烈的影響其在電激發光元件上的表現，並詳細討論於章節 9.2.6.2。

Vacuum Level

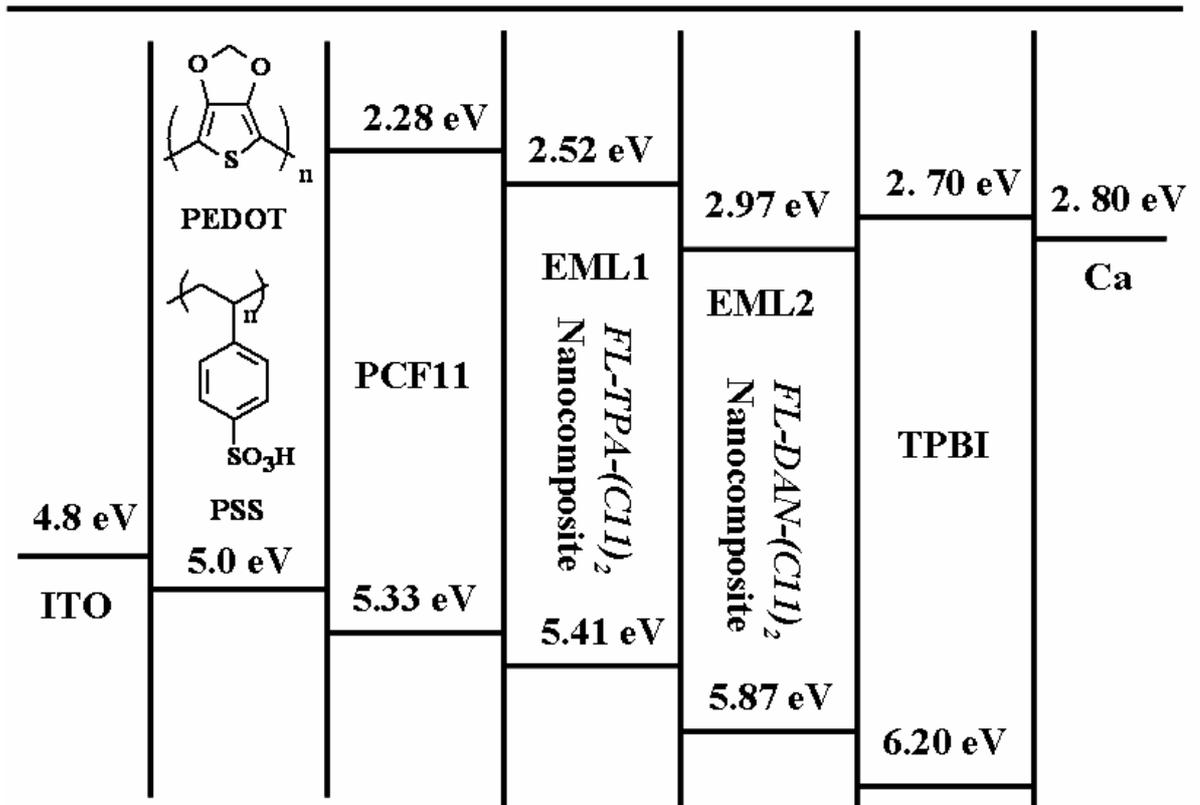


圖 9-6 奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的能帶關係圖

表 9-1 奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的電化學性質

Sample	Optical band gap (eV)	E <sub>ox</sub> (V)	E <sub>red</sub> (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub>	2.89	1.01	-1.88	-5.41	-2.52
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub>	2.90	1.47	-1.43	-5.87	-2.97

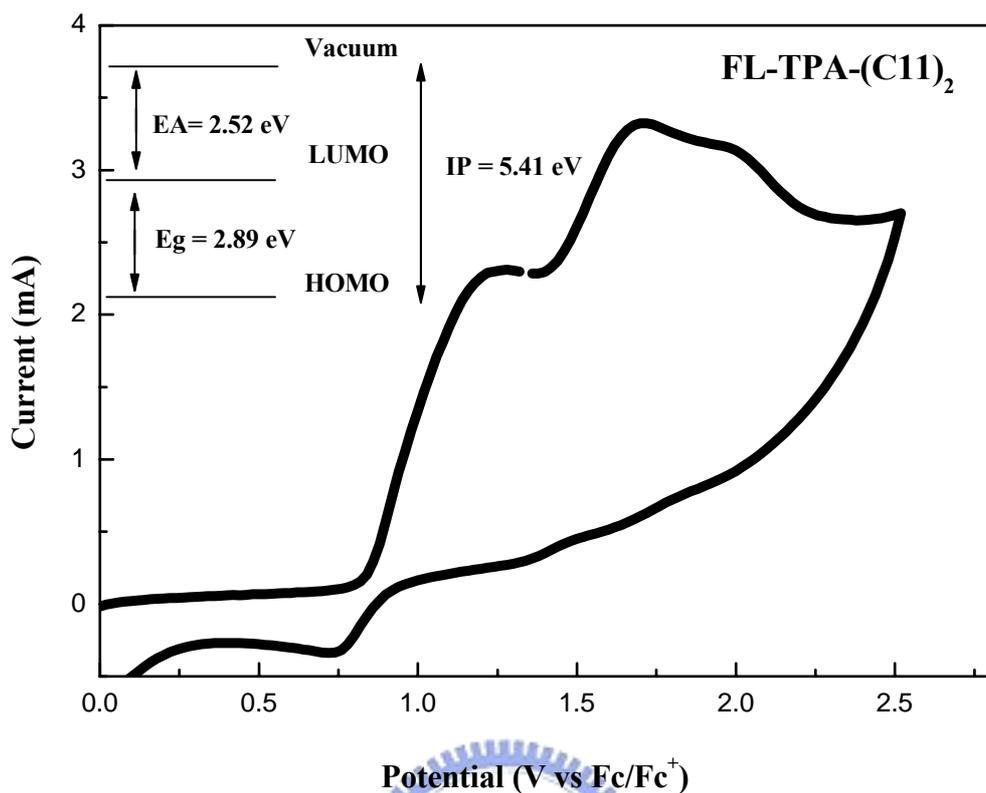


圖 9-7 奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 的循環伏安計量(CV)圖

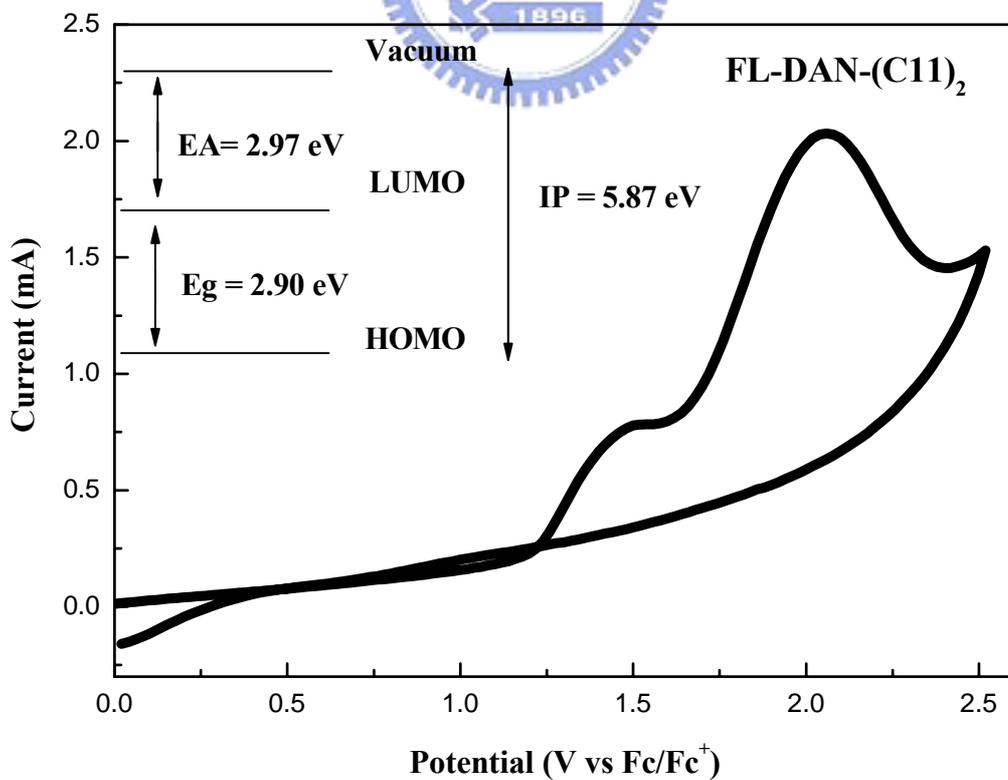


圖 9-8 奈米複合材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的循環伏安計量(CV)圖

## 9.2.5 光學性質，紫外可見光譜與螢光光譜分析

### 溶劑及薄膜態的 UV-PL 光譜

同第四章所述，當發光材料吸收一適當的能量之後，其螢光的放射峰主要源自於激發態的電子從高能階的軌域輻射緩解至一較低的振動能階，而振動能階通常有相當多種組態，這些高低不同的能階差偶合之後便造成了螢光分子的 UV 吸收及 PL 放射光譜。本研究所合成的藍光發光體 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>，均為具有高螢光性的藍光分子，其詳細的 UV-Vis 吸收，與 PL 放射最大位置如表 9-2 所示。薄膜態的光譜皆是以 THF 為溶劑，以 0.5 % (w/v) 為濃度，1500 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨玻璃上，而溶液態吸收放射依舊是以 THF 做溶劑。個別的光譜圖則列於圖 9-9 ~ 9-12。

從圖 9-9 中可知，由於電子於  $\pi$ - $\pi^*$  能階之間的遷移，使得螢光分子 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 的吸收光波長範圍約介於 374 nm，然而對於其薄膜態的 UV 吸收來說，其吸收峰紅位移至 384 nm。此分子的螢光放射峰位於 432 nm，為一亮藍色的發光材料，然而對於其薄膜態的 PL 放射來說，其放射峰紅位移至 445 nm，且其 PL 絕對強度呈現有大幅減小的趨勢，此現象主要歸因於發光分子於薄膜態易產生堆疊或構形的改變。對於發光分子來說，在薄膜態時，由於分子之間作用力的增加，會導致一亞穩態(metastable state)的產生，進而使得激子會從原本的激發態先經由非輻射緩解至亞穩態，再回到基態而放光，如此一來便導致了所謂的紅位移現象，或通常稱之為螢光淬熄現象(fluorescence quenching)。而這種分子之間作用力的增強，通常會由於激子之間的躍遷而伴隨著能量的消耗，最明顯可觀察到的現象就是 PL 放射強度的大幅減弱、光色的偏移(紅位移)以及絕對量子效率的降低。顯然的，此問題同時是欲將發光分子有效應用在光電顯示器薄膜中最需要克服的課題。然而，本實驗將螢光分子 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 而包覆於中孔洞的矽材中，可發現對於溶液態(THF)來說，其 UV 吸收以及 PL 放射圖譜幾乎都與

原本螢光分子 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 相同(見表 9-2)，顯示在溶液態時，不論有沒有形成奈米複合材料，螢光分子都可以均勻的分散在 THF 溶液之中，此時溶質分子之間的作用力相當微弱，不足以造成紅位移現象，所表現出來的 UV 吸收及 PL 放射均為其螢光分子固有的特徵峰。

然而有趣的是，對於薄膜態來說，當發光分子被矽材包覆在中孔洞時，其型態被矽材限制在三度空間，分子之間堆疊的情況可以有效的被抑制住。此現象可以同時從 UV 吸收及 PL 放射圖譜來觀察(見圖 9-9, 9-10)，首先，相較於單純螢光分子薄膜態 UV 吸收峰(384 nm)，奈米複合材料的薄膜態可藍位移至 376 nm，與溶液態的 374 nm 相當接近，且整個吸收峰的波形亦相當的雷同。其次，對於 PL 放射光譜來說，相較於單純螢光分子薄膜態 PL 放射峰(447 nm)，奈米複合材料的薄膜態亦呈現相同的藍位移現象，位移至 438 nm，與溶液態的 432 nm 較為接近，而發光分子於薄膜態的 PL 絕對放光強度也因為中孔洞奈米複合材料的形成而大大的增強了六倍之多。此螢光強度增強的現象，如同相似文獻所描述的，主要是由於螢光分子有次序的分佈在規則狀的奈米中孔洞材料所引起 [167]。其採用積分球所量測出的外部絕對量子效率(quantum yield,  $\Phi$ )，對於單純的 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 薄膜態只有 7.6%，然而將其製成奈米複合材料之後，外部絕對量子效率可有效的提升至 21.5%，約提升了三倍之多(見表 9-2)。螢光效率及強度的增強，以及光色的藍位移現象，都是將螢光分子侷限在奈米複合材料所顯現出的特有現象。

對於另一個在空間構形較為平面的藍光發光體 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 來說，其溶液態(THF)的 UV 吸收有三個特徵峰，分別落於 350、368、388 nm (見圖 9-11)，為含有蔥取代芴環的螢光分子所固有的特徵峰。然而對於其薄膜態的 UV 吸收來說，其吸收峰紅位移 4-5 nm 至 354、373、393 nm。當將螢光分子 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 限制於奈米矽材時，薄膜態吸收峰可回復至 351、370、390 nm，與溶液態的吸收峰相當接近，此藍位移現象與

FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>的系統有相同的趨勢。此分子的螢光放射峰主要位於 415 nm，另有一側峰座落於 432 nm，亦為一亮藍色的發光材料，然而對於其薄膜態的PL放射來說，其放射峰紅位移至 440 nm，且其PL絕對強度呈現亦有大幅減小的趨勢（見圖9-12）。

同章節 9.2.1 所述，對於FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>來說，芴環與相鄰的苯環之間的角度約為38°，而對於FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>來說，芴環與相鄰的苯環之間的角度約為102°。對於這兩個分子來說，FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>是較為平面的，因此在單純的發光分子薄膜態時，其所引起的堆疊效應較為明顯，因此紅位移的現象也比較嚴重，從 415 nm紅位移至 440 nm，這麼大的 25 nm的紅位移現象，以及螢光絕對強度的大幅降低，在此處亦歸因於發光分子於薄膜態產生堆疊所造成的螢光淬熄現象。然而，對於PL放射光譜來說，相較於單純螢光分子薄膜態PL放射峰(440 nm)，當FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>形成自組裝奈米複合材料之後，其薄膜態呈現藍位移現象，位移至 432 nm，與溶液態的 415 nm較為接近，而發光分子於薄膜態的PL絕對放光強度也因為中孔洞奈米複合材料的形成而大大的增強了三倍之多。外部絕對量子效率（quantum yield,  $\Phi$ ），對於單純的FL-DAN-(C11)<sub>2</sub>薄膜態只有5.0%，然而將其製成奈米複合材料之後，外部絕對量子效率可有效的提升至30.0%，約提升了六倍之多(見表9-2)。

這種藉由中孔洞奈米複合材料將發光分子侷限在較微小的區域，並抑制分子間堆疊，進而造成發光分子薄膜態較不會紅位移及絕對螢光強度增強的情況，於本實驗中相當致效。而於奈米複合材料中的疏水性發光團核心，其外圍的長碳鏈末端羥基可與矽源(TEOS)作用，進而在中孔洞有效的限制其分子構形，分子之間堆疊的機會大幅降低，因此螢光強度得以有效增強。同時，由於中孔洞的粒徑相當一致，因此每一個中孔洞矽材內所包覆的發光分子基本上相當的一致，不會有差距過多的現象，而發光分子所帶有的長碳鏈將可以有效的區隔發光團，空間上的差異明顯的避免了所謂

的螢光淬熄現象 [167]。相關的研究文獻都一再顯示，當發光材料介於奈米尺寸時，其光學特性基本上與其在塊材(bulk)時大不相同 [167, 172]。仔細考慮發光團分子在中孔洞矽材中所處的三維空間結構時，每一個發光分子之間規則地被彼此的長碳鏈區隔開，而數十個發光團分子之間再被矽中孔洞區隔開，將可明顯的減少了分子之間的 $\pi-\pi$ 吸引力，進而增強放光強度、量子效率及保有原本的光色。類似的發光高分子或碳簇所形成的奈米堆疊研究亦可見於近期的文獻中 [173]。

表 9-2 藍光發光體 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 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

Sample	UV Absorption ( $\lambda_{\max}$ (nm))		PL( $\lambda_{\max}$ (nm))		PL <sub>eff</sub> (%)	
	THF	Film	THF	Film	THF	Film
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub>	374	398	432	435	79.8	7.6
TPA-nanocomposite	374	384	432	429	80.4	21.5
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub>	350, 368, 388	354, 373, 393	415	444	68.4	5.0
DAN-nanocomposite	350, 368, 388	351, 370, 390	415	432	70.1	30.0

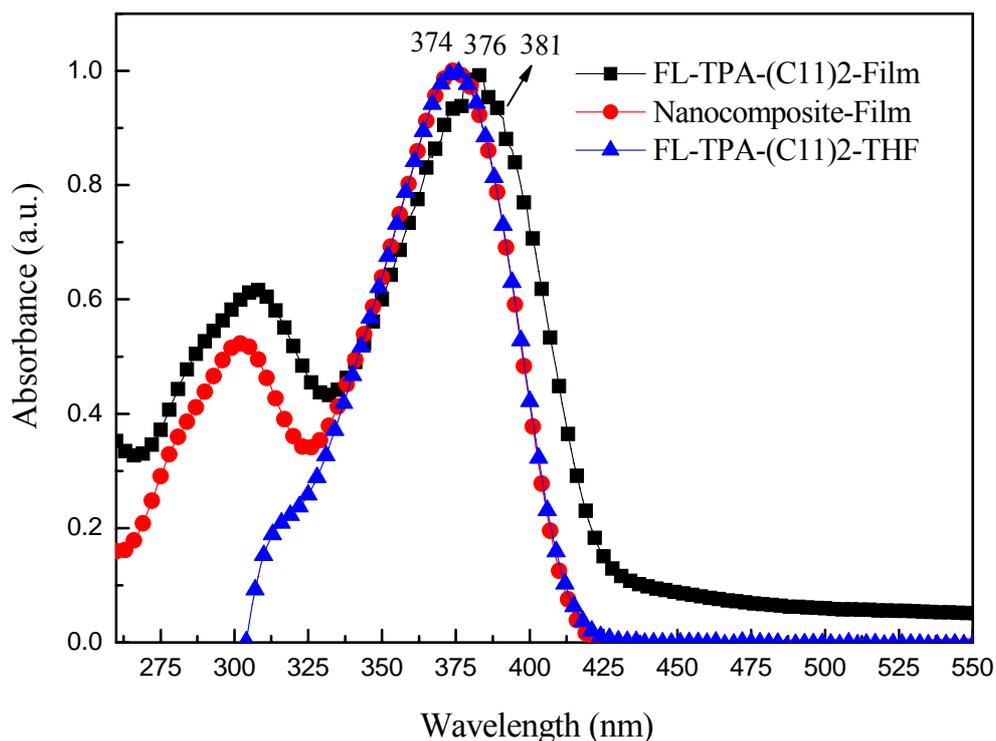


圖 9-9 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖

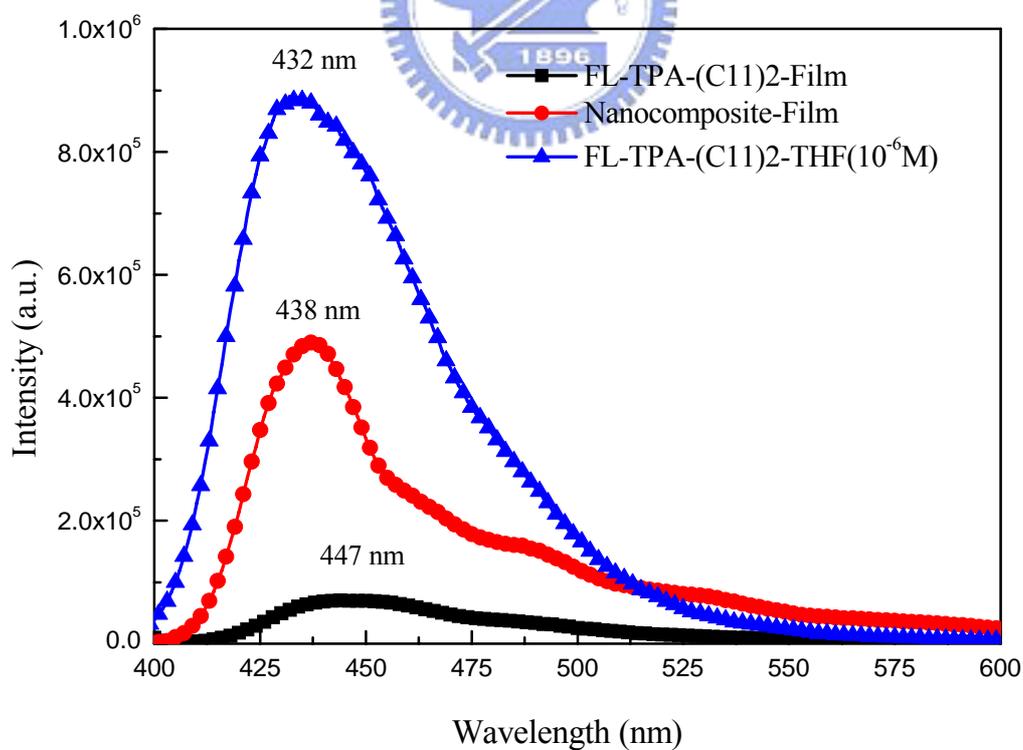


圖 9-10 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖

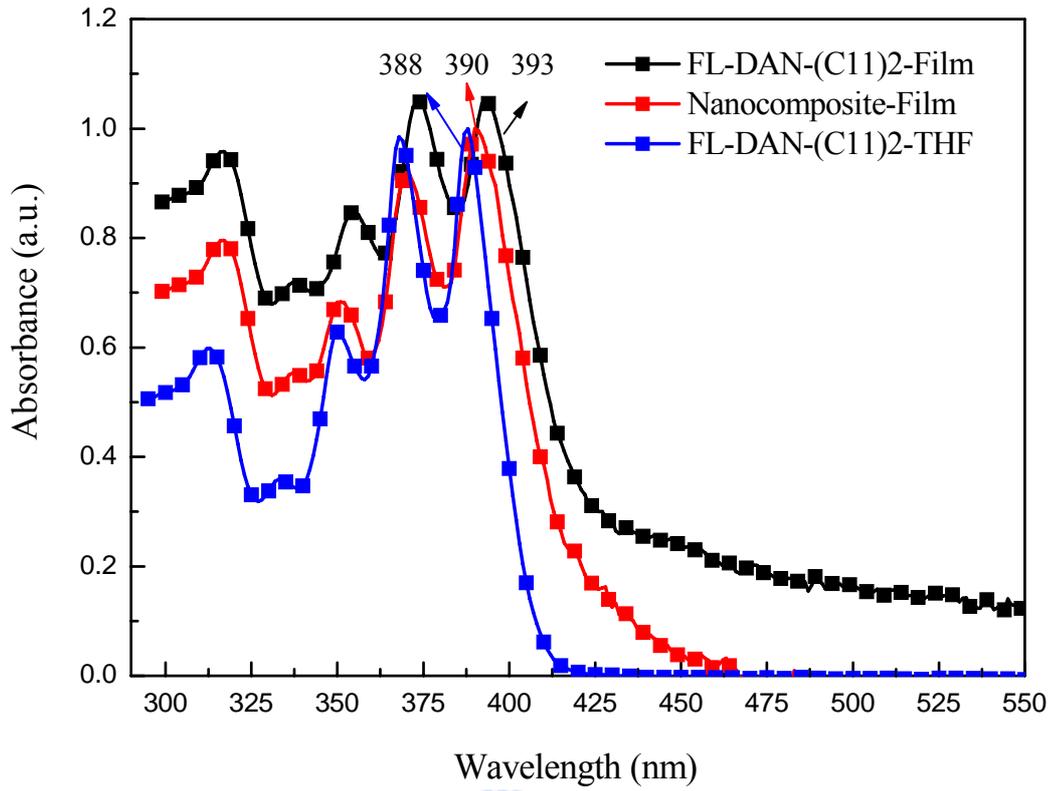


圖 9-11 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 UV 吸收光譜圖

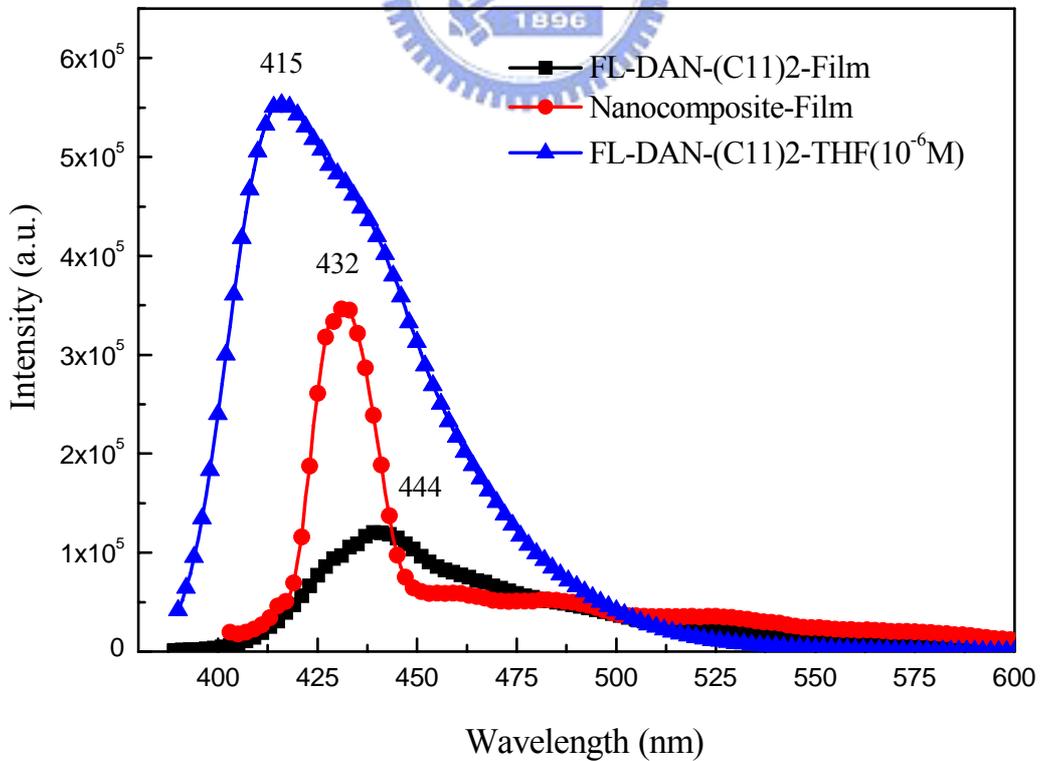


圖 9-12 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放射光譜圖

## 9.2.6 奈米有機發光二極體元件製作與光電性質量測

### 9.2.6.1 發光元件的結構

奈米有機發光二極體元件係採用三種不同的多層結構（如圖 9-13），其中 PEDOT 作為電洞傳輸層（見圖 4-28）。由於導入多層的結構可增進元件的發光特性，因此本研究之中在  $3 \times 10^{-6}$  torr 的壓力下，以熱蒸鍍法引進 TPBI（20 nm）作為電子傳輸及電洞阻擋層，TPBI 的 HOMO 及 LUMO 能階及分子結構分別附於圖 9-6 及圖 9-14。TPBI 本身的 HOMO 相當的低，約位於 6.20 eV，此極低的 HOMO 將可有效的將電洞阻擋在發光層，以增進電子電洞再結合的機會。本實驗導入另一可行光交聯性的電洞傳輸層 PCF11，其 HOMO 及 LUMO 能階及化學結構亦分別附於圖 9-6 及圖 9-14。PCF11 為本實驗室近年來所致力發展的可光聚電洞傳輸材料，其 HOMO 能階為 5.33 eV，高於本實驗中的兩個發光層的 HOMO 能階，此芴環及三苯基胺的團聯共聚物相當適合用來做為電洞傳輸材料。其側鏈上另掛有光聚基團 oxetane，此光聚材料經紫外光照射之後，會快速的透過陽離子聚合機制以交聯成聚醚，膜表面的平整性幾乎不受到破壞，適合用於多層發光元件的製作。此光交聯物質在玻璃基板上所形成的薄膜，經由紫外光交聯之後，將會形成一化學本質上完全不溶的型態，無法再被溶劑所溶解或者熔化（見圖 9-15）。因此本實驗將其應用於 Device B 之中，在濃度 1.0 wt % 之下以 3000 rpm 旋轉 30 秒，成膜於 PEDOT 之上，隨後以 302 nm 的紫外光行光交聯程序 1 分鐘，之後再塗佈上奈米複合材料做為發光層，值得再三強調的是，光交聯後的 PCF11 將不會被奈米複合合成液中的 THF 溶劑所洗掉，因而適用於多層的溶液製程。

陰極部分則是採用功函數較低的鈣，同時為避免在元件封裝時陰極的鈣金屬接觸到氧氣，在鈣金屬的上方，另外蒸鍍了一層鋁金屬以作為鈣陰極的保護層。在 PEDOT 的旋轉塗佈方面，基本上與章節 4.10.2 所述相同，以 6500 rpm 旋轉 30 秒，塗佈完成後於 120°C 下烘烤 1 小時。此系統中的發

光層，均為以溶膠-凝膠製程所得的 THF 合成液配置，經由測試一系列的轉速與濃度配方之後，此研究中最恰當的濃度為，取原本的合成液再分別稀釋 3-5 倍不等，以 1000-1500 rpm 旋轉 30 秒，將溶液以 4.5  $\mu\text{m}$  的鐵氟龍 (Teflon) 分子過濾板過濾，旋轉塗佈一結束之後，馬上以 THF 溶液拭去非發光區域以防凝膠形成而阻礙導電。接下來置於真空烘箱內抽真空並以 80°C 烘烤 1 小時，然後將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍。在陰極金屬的蒸鍍上面，先將塗佈高分子薄膜的基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，以高真空馬達抽真空使腔體內壓力達到  $9 \times 10^{-7}$  torr，即可進行金屬 Ca 與 Al 的蒸鍍，其厚度分別為 35/100 nm。

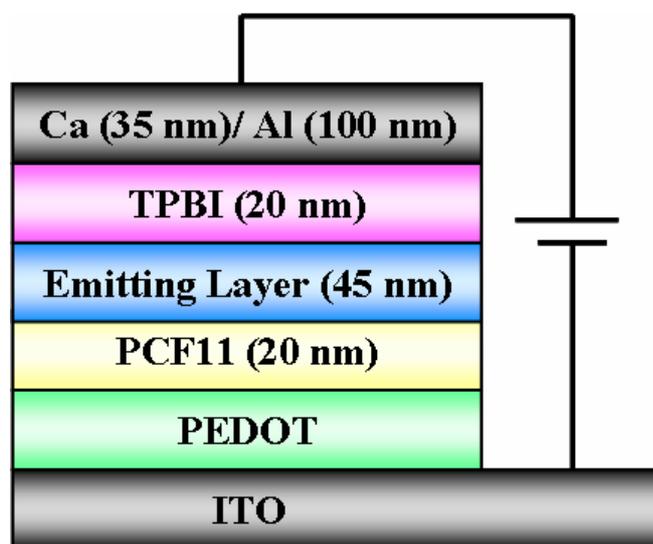
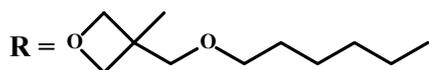
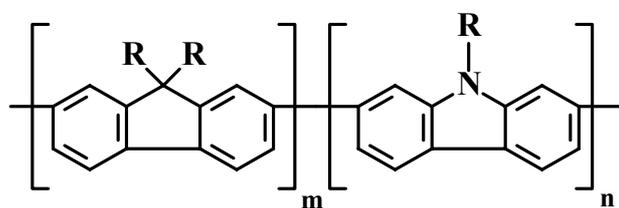
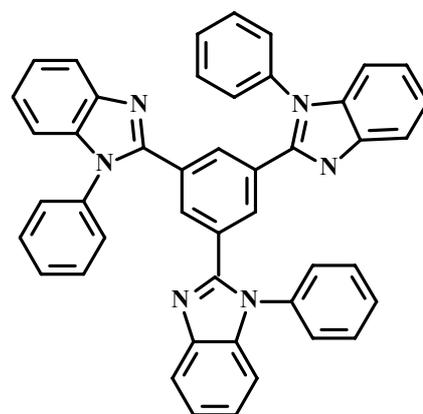


圖 9-13 多層元件結構示意圖



PCF11  $m : n = 1 : 1$



TPBI

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

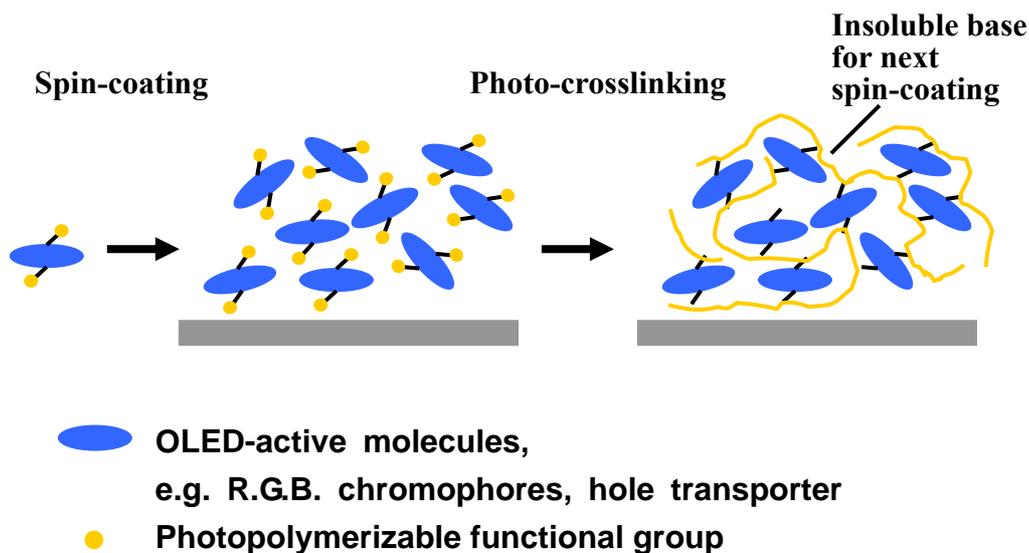


圖 9-15 可交聯電洞傳輸材料 PCF11 於發光元件中行光交聯機制示意圖

### 9.2.6.2 元件光電性質討論

本研究採用三種元件架構，分別如下所示：

Device A : ITO/PEDOT/EML (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm) ,

Device B : ITO/PEDOT/ PCF11 (20 nm)/EML (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm) ,

Device C : ITO/PEDOT/ EML (40 nm)/TPBI (20 nm) /Al (100 nm) 。

首先就元件 A 加以討論，元件 A 為簡單的雙層結構，以 PEDOT 做為電洞傳輸，Ca 與 Al 做為陰極。在元件 A 的系統中，發光層係採用原本的藍光發光體及其奈米複合材料，並研究製成奈米複合材料前後究竟對發光元件有何影響。圖 9-16 (D)及 9-17 (D)為兩個藍光發光體 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub>、FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 在製成奈米複合材料前後的電激發光圖譜以及奈米複合材料薄膜態的 PL 光譜，如同章節 9.2.5 所述，對於螢光小分子系統，其處於薄膜態時通常容易有堆疊的情況產生，光色通常會紅位移且發光效率會降低。從圖 9-16 (D)之中可看出，原本的 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 在濃度 5.0 wt %時亦

可以利用旋轉塗佈成膜，其 EL 放光光譜座落於 400-600 nm 之間，在電壓為 14 V 時，色度座標為(0.28, 0.37)，波形相當的寬廣，是一個綠光的材料，與其原本在奈米複合材料薄膜態的 PL 放光光譜截然不同，此光譜的差異顯然是由於發光分子堆疊所造成的現象。然而，以 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 的奈米複合材料製成的元件，其 EL 放射峰主要位於 428 nm，不論是波峰或波形，基本上都與奈米複合材料薄膜態的 PL 放光光譜極為相似。這顯示分子之間堆疊的情況可藉著溶膠-凝膠製程所得的奈米複合材料，而有大大的改善。此光譜圖同時亦強烈的暗示在奈米複合材料中，發光分子基本上是被矽材所規則的區隔開，因而沒有機會彼此堆疊在一起。

然而，對於另一個藍光發光體 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 來說，其單純的 THF 溶液，與大多數的小分子相同，並不適合以旋轉塗佈成膜，因而無法比較製成奈米複合材料前後的 EL 光譜。然而，從圖 9-17 (D) 之中，還是可以發現奈米複合材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的 EL 光譜與其奈米複合材料薄膜態的 PL 放光光譜極為雷同，基本上波峰都是位於 432 nm 之處，只是 EL 波形稍微寬廣了一點。要強調的是，對於絕大多數的螢光小分子系統來說，由於其分子量太小，成膜性不佳，因此需藉助真空熱蒸鍍的方式製成元件。而在本實驗中，成功的利用中孔洞矽材將小分子包覆其中，並適用於溶液製程，以製成發光元件。

FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 及 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 所有的 EL 元件數據整理附於表 9-3 之中。圖 9-16 為 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 在三種元件下的電激發光特性圖，在元件 A 之中，奈米複合材料的最大亮度可於 12 V 時達到 247 cd/m<sup>2</sup>，最大效率可達 0.05 cd/A，放射波長座落於 428 nm。雖然單純的 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 亦可利用旋轉塗佈的手法製成發光元件，但其最大亮度只有 61 cd/m<sup>2</sup>，最大效率達 0.04 cd/A，且光色從原本的藍光偏移至綠光，並不是理想的藍光材料。為了加以改進這一系列藍光奈米複合材料的電激發光特性，本實驗引入厚度

為 20 nm 的電洞傳輸層 PCF11，此 PCF11 層介於 PEDOT 及發光層之間，其 HOMO 能階為 5.33 eV，將可有效的增進電洞傳輸的能力，促進發光層中電子電洞再結合的程度，提升元件的亮度及效率。元件結構為 ITO/PEDOT/ PCF11 (20 nm)/EML (40 nm)/Ca (35 nm)/Al (100 nm)，稱之為 Device B。從圖 9-16 (A)可看出，元件 B 的電流密度相較於元件 A 來說，確實有增加的趨勢，而從表 9-3 可知，對於藍光奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 來說，其最大亮度可從 247 增加至 588 cd/m<sup>2</sup>，最大效率可從 0.05 增進至 0.18 cd/A，約提高了四倍之多。在 Device C 的系統之中，以熱蒸鍍法導入了 TPBI 層，並介於發光層以及 Al 電極之間，元件結構為 ITO/PEDOT/ EML (40 nm)/TPBI (20 nm) /Al (100 nm)。此層的功用在於更進一步的推進電子傳輸的能力，同時利用其極低的 HOMO 能階，將電洞阻擋在發光層以及 TPBI 層之間。從電流密度對電壓圖可明顯的看出電流密度隨著 TPBI 的導入而明顯的變小(見圖 9-16 (A))，顯示電洞被阻擋在發光層與 TPBI 層的界面之間，增進電子電洞再結合的機會，進一步的提高亮度及效率。整體來說，對於其最大效率可從 0.05 增進至 0.12 cd/A，惟亮度只有 135 cd/m<sup>2</sup>(見圖 9-16 (C))。

圖 9-17 為另一個藍光發光材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 在三種元件下的電激發光特性圖，在元件 A 之中，奈米複合材料的最大亮度可於 13 V 時達到 161 cd/m<sup>2</sup>，最大效率可達 0.04 cd/A，放射波長座落於 432 nm。然而，當將電洞傳輸材料 PCF11 引入此發光元件中時(Device B)，其元件的效果並不如 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 系統來的那麼顯著，其最大亮度於 13 V 時還是只有達到 140 cd/m<sup>2</sup>，最大效率可達 0.09 cd/A，且其電流密度不但沒有增加，反而呈現減低的趨勢。能階圖可以為這個現象做一個較為合理的詮釋。首先，奈米複合材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 與 PCF11 的 HOMO 能階差還是太大(E<sub>g</sub> = 0.54 eV，見圖 9-6)，電洞到了 PCF11 層依舊難以傳輸至發光層，而 PCF11 的 LUMO 能階對於 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 來說，顯得有點太高，電子有可能到此層即被擋

住，因而間接了提高了發光效率，從原本的 0.04 至 0.09 cd/A。在 Device C 的系統之中，TPBI 層的引入可將其效率從 0.04 增進至 0.27 cd/A，約有八倍的提升，但亮度只有 116 cd/m<sup>2</sup>。FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 的 HOMO 能階相當的低，為 5.87 eV，此值對於電洞傳輸基本上相當的不利，因此材料先天的本性即侷限了它本身在發光元件中的表現。

另一方面，矽材的引入對於發光材料的驅動電壓似乎沒有太大的影響，從圖 9-16 (B)及 9-17 (B)可見奈米複合材料的驅動電壓都只有 7-8 V，與常見的共軛高分子系統的驅動電壓差不了多少。要強調的是，在前製作業的溶膠-凝膠反應之時，需小心的控制矽源(TEOS)與發光團之間的比例，一旦矽源的量加的太多，過多的氧化矽即有可能影響到驅動電壓。不論如何，本實驗確實成功的利用中孔洞矽材將小分子藍光發光體包覆其中，並適用於溶液製程，以製成 OLED 發光元件。

表 9-3 奈米複合材料電激發光特性表

Emitting Layer	Device Structure	L <sub>max</sub> (cd/m <sup>2</sup> )	EL λ <sub>max</sub> (nm)	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	CIE' 1931 (x,y)
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Pristine)	A	61	520	0.04	0.28,0.37
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	A	247	428	0.05	0.16,0.18
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	B	588	428	0.18	0.17,0.18
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	C	135	428	0.12	0.16,0.18
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub> (Pristine)	A	---	---	---	---
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	A	161	432	0.04	0.18,0.18
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	B	140	432	0.09	0.18,0.19
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	C	116	432	0.27	0.18,0.18

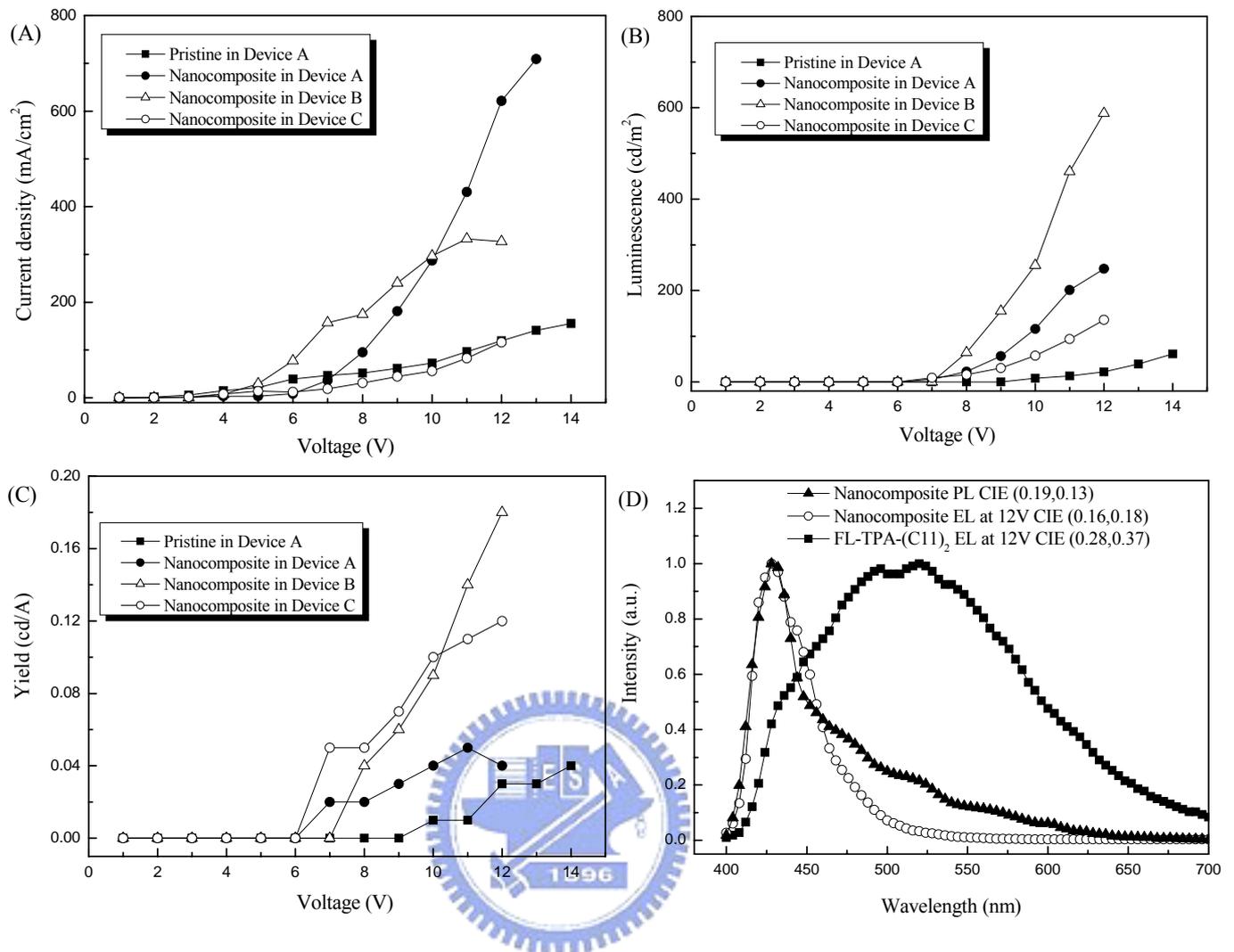


圖 9-16 奈米複合材料 FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電壓對電流密度；(B)電壓對亮度；(C)電壓對效率圖；(D)電激發光光譜圖

### FL-TPA-(C11)<sub>2</sub> 電激發光特性整理

Emitting Layer	Device Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	CIE' 1931 (x,y)
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Pristine)	A	61	520	0.04	0.28,0.37
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	A	247	428	0.05	0.16,0.18
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	B	588	428	0.18	0.17,0.18
FL-TPA-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	C	135	428	0.12	0.16,0.18

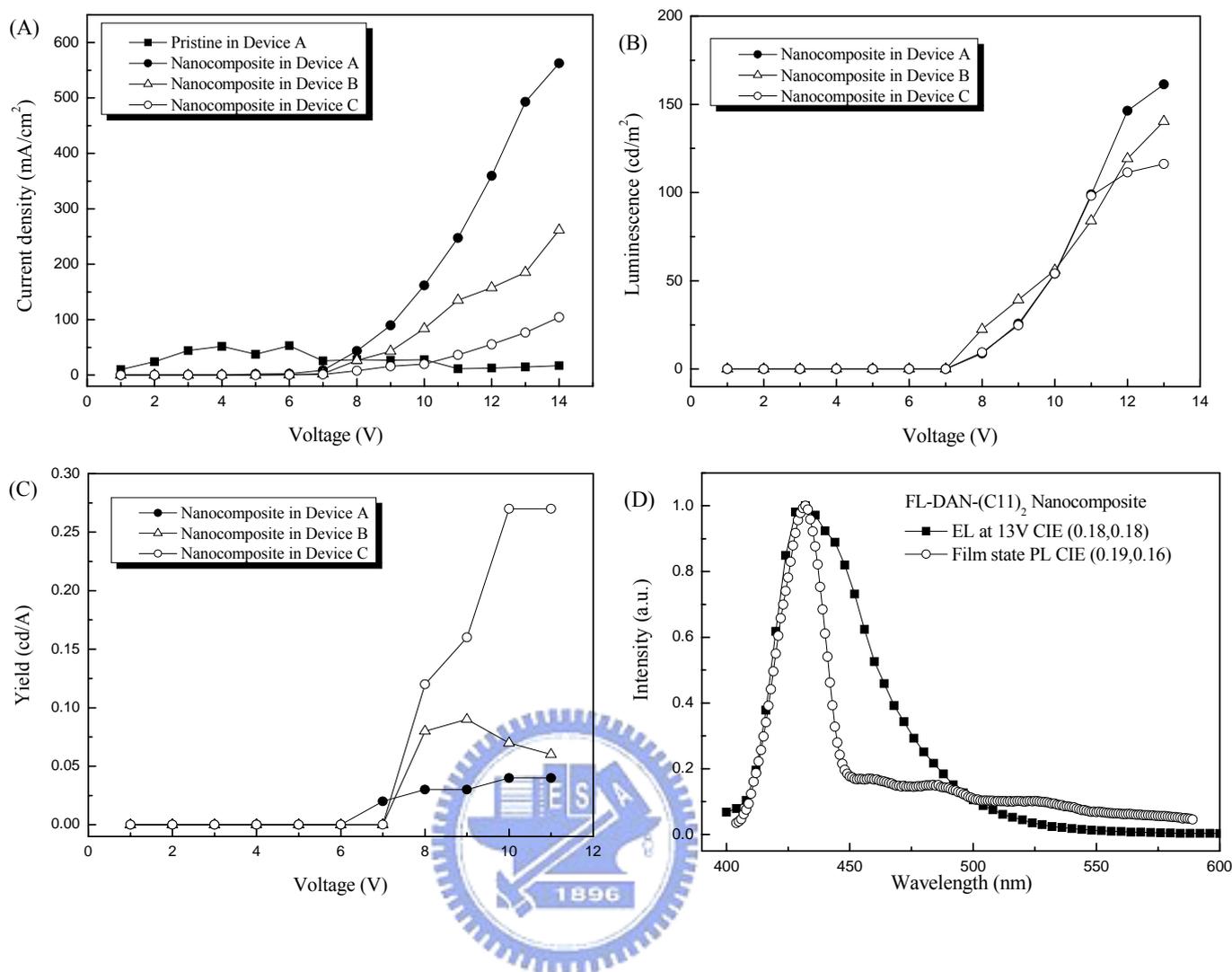


圖 9-17 奈米複合材料 FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 於三種不同元件架構下的電激發光特性圖(A)電壓對電流密度；(B)電壓對亮度；(C)電壓對效率圖；(D)電激發光光譜圖

### FL-DAN-(C11)<sub>2</sub> 電激發光特性整理

Emitting Layer	Device Structure	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	EL $\lambda_{\max}$ (nm)	Yield <sub>max</sub> (cd/A)	CIE' 1931 (x,y)
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	A	161	432	0.04	0.18,0.18
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	B	140	432	0.09	0.18,0.19
FL-DAN-(C11) <sub>2</sub> (Nanocomposites)	C	116	432	0.27	0.18,0.18

## 9.3 磷光系統

### 9.3.1 X 光繞射圖譜 (XRD, X-ray diffraction)

以 X 光繞射儀分析所得的磷光奈米複合材料  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ ，如圖 9-18，可見對於  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  來說，其  $2\theta$  角分別位於  $1.6^\circ$ 、 $2.6^\circ$ 、 $2.9^\circ$  的位置，分別代表奈米結構中(100)、(110)、(200)的繞射面，這三個繞射峰所對應的  $d$ -spacing 分別為  $d_{100} = 60$ 、 $d_{110} = 34$  以及  $d_{200} = 30 \text{ \AA}$ 。比較  $d_{100} : d_{110} : d_{200} = 1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$ ，足以證明其具有高規則度的六方對稱結構 (hexagonally periodic packing)。此經由溶膠-凝膠製程，經溶劑揮發作用後所得到的奈米複合材料具有連續規則狀的六方對稱排列現象，亦可由穿透式電子顯微鏡(TEM)圖加以驗證。

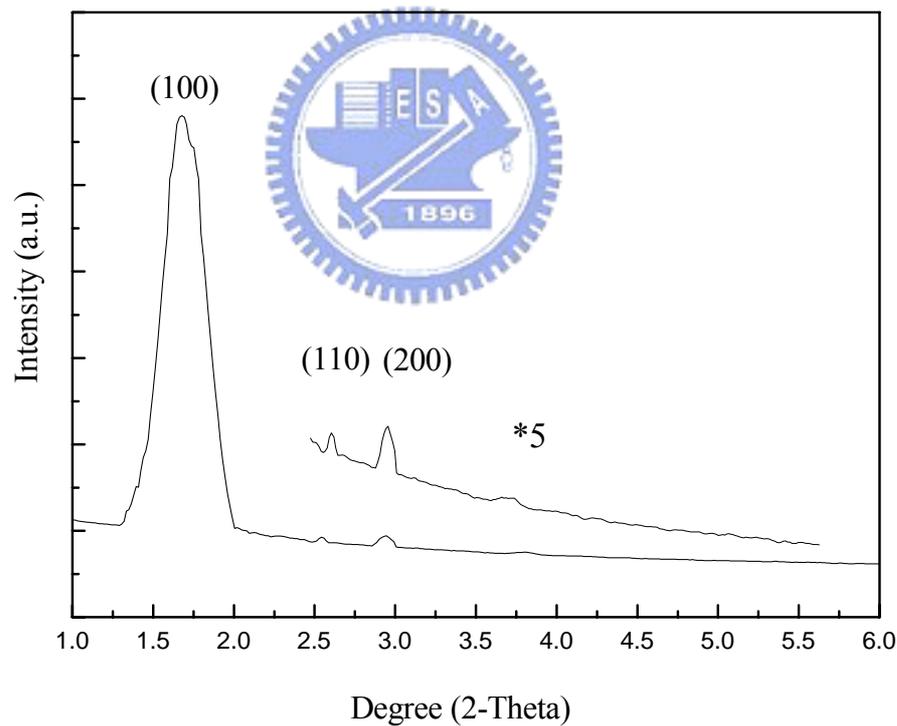


圖 9-18 奈米複合材料  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  的 X 光繞射光譜圖

### 9.3.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及穿透式電子顯微鏡 (TEM)

圖 9-19 為利用掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡觀察奈米複合材料  $\text{Ir}(\text{F}_2\text{OC11ppy})_3$  的樣貌圖，從中可看出其呈現出類似薄層片狀的樣貌，長度約為幾個微米( $\mu\text{m}$ )。其對應的 TEM 圖則分別如 9-20 所示，由左至右分別為沿著 $[1,1,0]$ 及  $[0,0,1]$ 方向所拍攝出來的顯微鏡圖，呈現出相當規則狀的六角中孔洞排列(hexagonal-like)。孔洞中心與中心之間的距離約為 7 nm，(晶格常數， $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ )，與 X-射線繞射所得的結果相當吻合。因此，於本實驗中，不論是在螢光或者是磷光系統之中，此中性的界面活性劑確實可透過溶膠-凝膠製程與矽源(TEOS)作用，得到中孔洞奈米矽材，並有次序的排列成六角堆積。

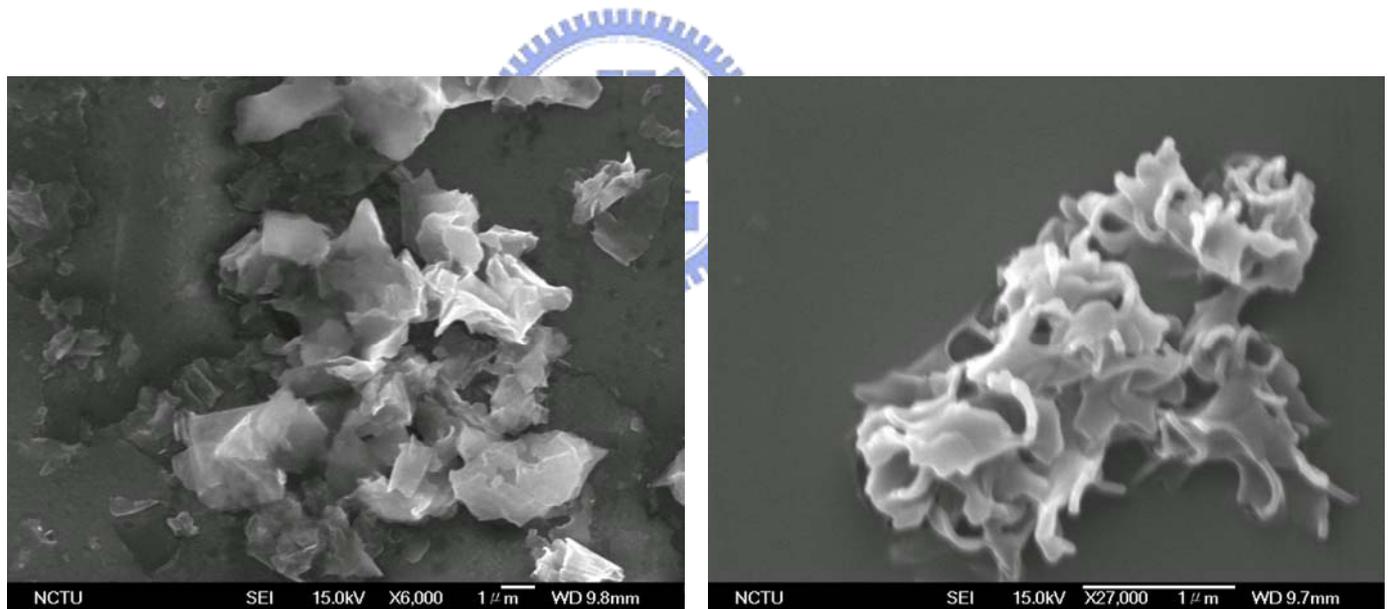


圖 9-19 奈米複合材料  $\text{Ir}(\text{F}_2\text{OC11ppy})_3$  的 SEM 圖

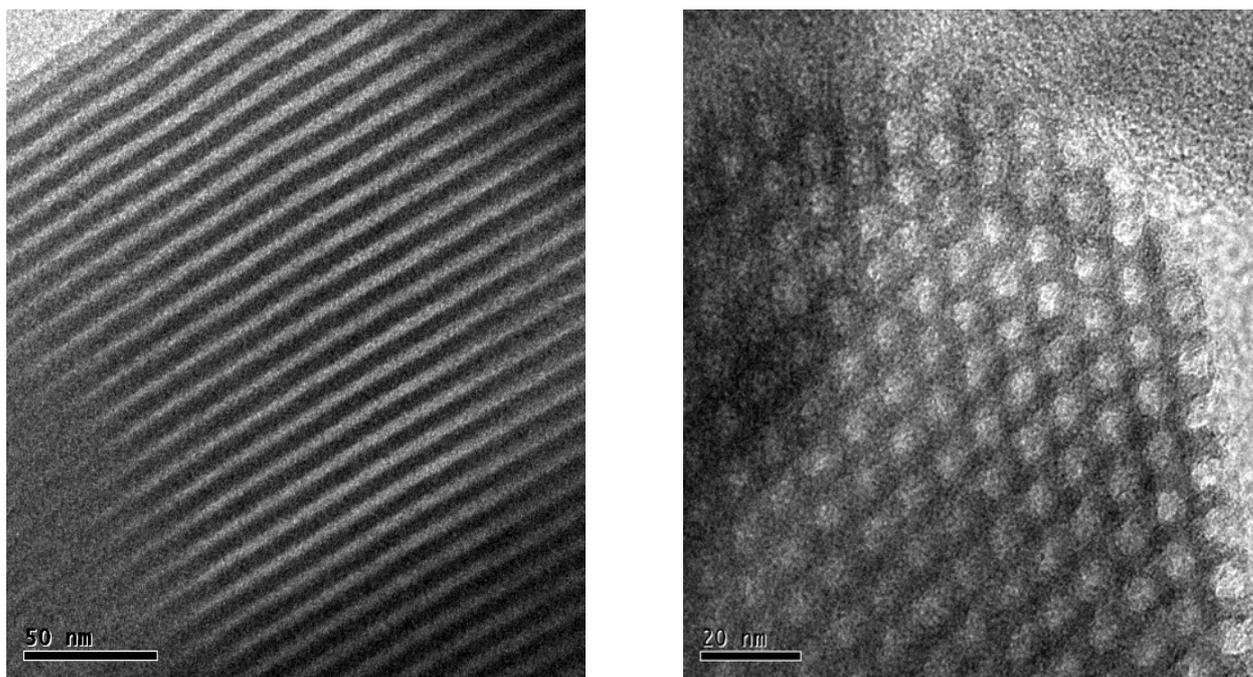


圖 9-20 奈米複合材料  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  的 TEM 圖

### 9.3.3 電化學性質，循環伏安計量(Cyclic voltammetry)

同章節 9.2.4 所述，奈米複合材料的電化學特性係利用循環伏安計量 (CV) 分析材料之 HOMO 與 LUMO 能帶分布以及光學能階差。此處分別將  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  以及 CA-C11 的奈米複合材料，透過 ferrocene 標準品校正求得氧化電位 ( $E_{\text{ox,onset}}$ )、還原電位 ( $E_{\text{red,onset}}$ )、能階差 (Energy gap,  $E_g$ )、以及 HOMO 與 LUMO 電位的數據列於表 9-4，其綜合的能帶圖以及個別的 CV 圖則附於圖 9-21 ~ 9-23。奈米複合材料  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ ，其可逆的氧化電位曲線氧化曲線於 1.18 V 表現出特徵峰，代表了銦錯合物在氧化過程中的電位，其 HOMO 能階位於 5.58 eV，此值與文獻上同樣發光主體的銦錯合物相符 [170]。另一方面，奈米複合材料 CA-C11，此分子係由咪唑外接長碳鏈所構成的小分子，當透過溶膠-凝膠製程與矽源反應之後，咪唑分子將可被矽源固定於一個個較微小的區域之中，同時具有成膜性，適用於旋轉塗佈溶液製程。其 HOMO 與 LUMO 能階分別位於 5.90 以及 1.90 eV，恰好涵蓋了較小的  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  的 HOMO 以及 LUMO 能階。因此相當適合

搭配銻錯合物來構成所謂的主客體系統(host/host system)。因此在後續的元件製作過程中，本實驗將採用混摻的方式，將 Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub> 以及 CA-C11 依照不同的重量比混摻，在酸性的環境之下與矽源作用，以形成同時含有主體客體(host/host)的奈米複合材料，省去了傳統製作磷光元件所需熱蒸鍍銻錯合物，或是混摻高分子(PVK)以做為主體及幫助成膜的繁雜製程。本實驗只需先行配好主體客體分子比例，再透過一小時的溶膠凝膠製程，即可將合成液以旋轉塗佈方式成膜，應用於發光元件，著實簡便許多。而主體分子 CA-C11 的 HOMO 能階與銻錯合物 Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub> 相差約 0.3 eV，當電洞遷移至發光層，便會被侷限於此處，因此有益於提高元件的表現。

表 9-4 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub>、CA-C11 的電化學性質

Sample	Optical band gap (eV)	E <sub>ox</sub> (V)	E <sub>red</sub> (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Ir(F2OC11ppy) <sub>3</sub>	2.98	1.18	-1.80	-5.58	-2.60
CA-C11	4.00	1.50	-2.50	-5.90	-1.90

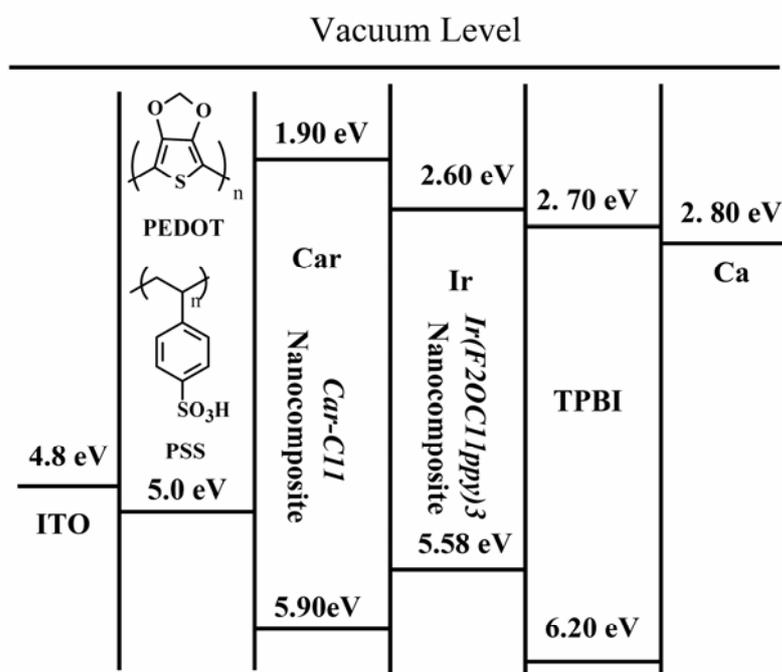


圖 9-21 奈米複合材料 Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub> 以及 CA-C11 的能帶關係圖

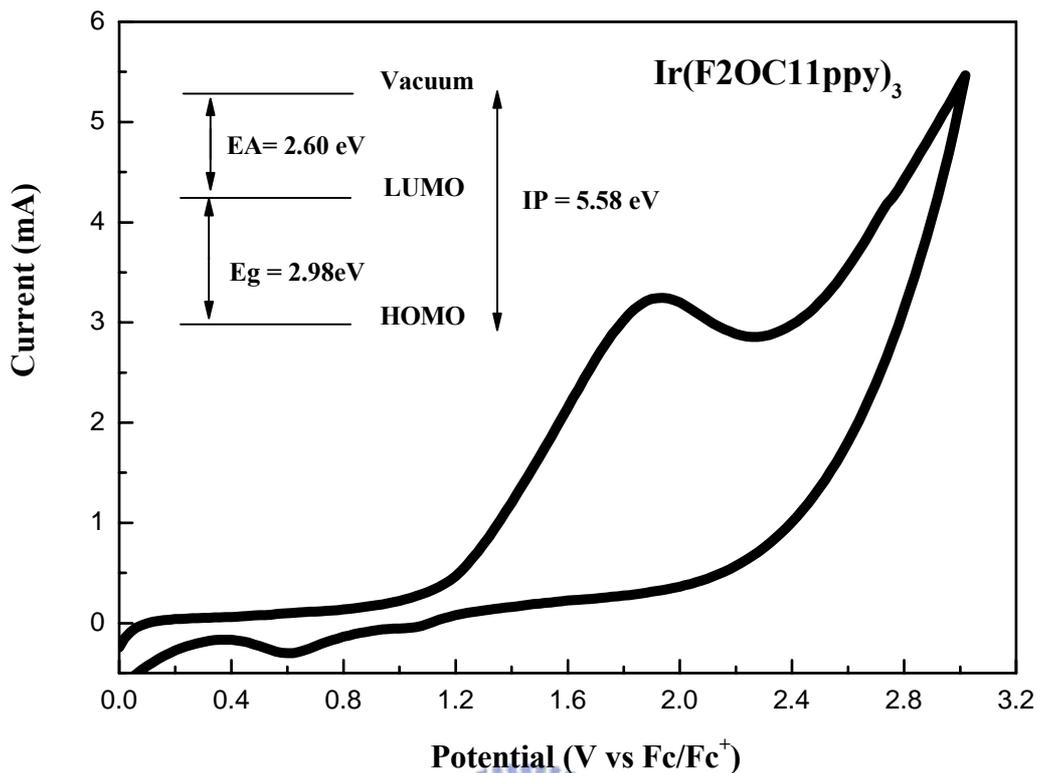


圖 9-22 奈米複合材料  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  的循環伏安計量(CV)圖

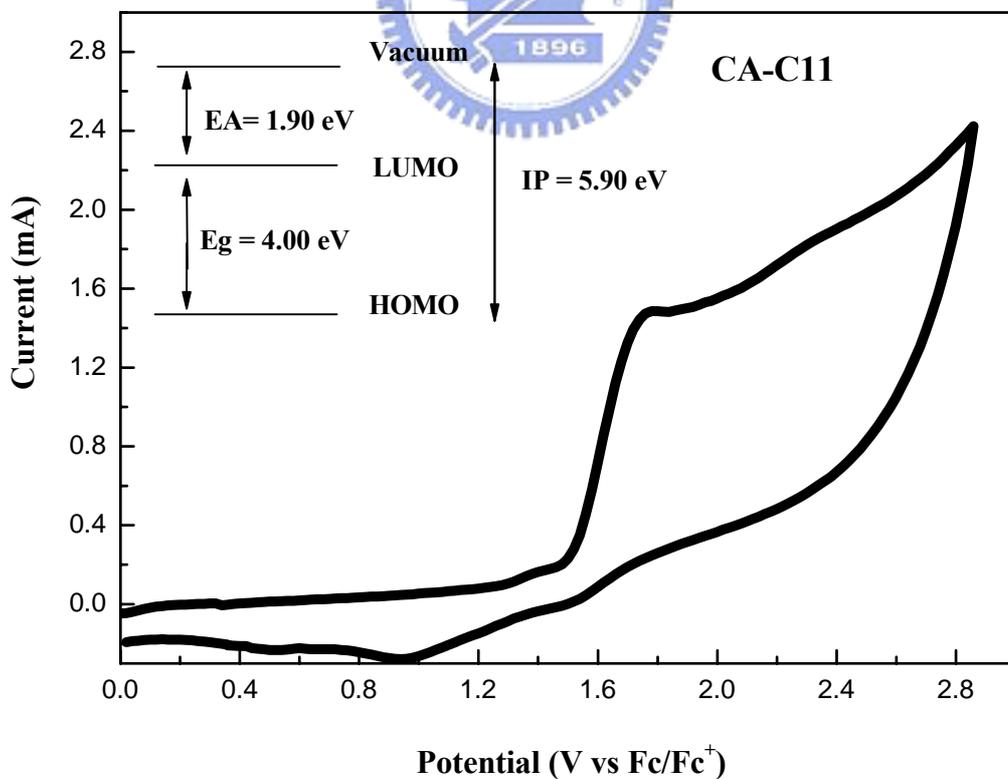


圖 9-23 奈米複合材料 CA-C11 的循環伏安計量(CV)圖

### 9.3.4 光學性質，紫外可見光譜與螢光光譜分析

#### 溶劑及薄膜態的 UV-PL 光譜

本研究所合成的磷光銥錯合物  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ ，為具有高發光性的藍綠光分子。奈米複合材料的薄膜態光譜是以 THF 為溶劑，在 0.5 % (w/v) 的濃度，1000 rpm 的速度旋轉塗佈在乾淨玻璃上，而溶液態吸收放射依舊是以 THF 做溶劑。其 UV 吸收及 PL 放射的光譜圖則分別列於圖 9-24 ~ 9-25。

從圖 9-24 中可知，磷光分子  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  的吸收峰主要位於 216 nm，為配位基(F2OC11ppy)本身自旋電子  $^1(\pi-\pi^*)$  的吸收值，隨後有一較寬廣的吸收帶約落於 250-300 nm，則是銥金屬至配位基的自旋允許的  $S_0 \rightarrow ^1\text{MLCT}$  吸收峰以及自旋禁阻的  $S_0 \rightarrow ^3\text{MLCT}$  吸收峰。從圖 9-25 中可看出，磷光分子於 THF 溶液態的放射峰位於 503 nm，為一藍綠色的發光材料，然而對於其薄膜態的 PL 放射來說，其放射峰除了在 506 nm 之處出現一放射峰之外，在 548 nm 長波長之處出現一強度更強的放射峰，此現象主要歸因於發光分子於薄膜態易產生堆疊或構形的改變。對於發光分子來說，分子間作用力影響其放光特性甚巨，為了確定此長波長 548 nm 放射峰究竟是否為磷光分子堆疊所造成，本研究以一無發光特性的高分子，聚甲基丙醯酸甲酯(PMMA， $\overline{Mn}$  約為 100,000)，混摻磷光分子  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ ，其主要用意有二。首先此高分子可幫助磷光分子成膜於玻璃基版上之外，更重要的是，藉著混摻不同濃度的 PMMA 於磷光分子  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  之中，可看出此磷光分子於高濃度時的堆疊情形。圖 9-26 為磷光分子  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  混摻 2、50、75、90 wt% PMMA 的薄膜態 PL 光譜圖，從圖中可明顯的看出，當 PMMA 濃度維持較高的濃度 90 wt% 時， $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  可有效的被 PMMA 分散開，此時 PL 放射峰只出現於 500 nm 之處，然而隨著磷光分子濃度的逐漸增加，在長波長 550 nm 之處開始產生放射峰，且強度隨著磷光分子濃度的增加而增加，然而 PMMA 本身並不會在可見光區域對 PL 光譜

有任何的貢獻，因此，此 550 nm 放射峰勢必為磷光分子的濃度效應所導致，故可以推論其應為分子之間堆疊所引起之效應。

其次，當磷光分子  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  被包覆於中孔洞的矽材之中時，可發現對於溶液態(THF)來說，其 UV 吸收以及 PL 放射圖譜幾乎都與原本螢光分子  $\text{FL-TPA}-(\text{C11})_2$  相同，顯示在溶液態時，不論有沒有形成奈米複合材料，此磷光分子可以均勻的分散在 THF 溶液之中，此時溶質分子之間的作用力相當微弱，不足以造成紅位移現象，所表現出來的 UV 吸收及 PL 放射均為其磷光分子固有的特徵峰。然而對於奈米複合材料的薄膜態來說（見圖 9-24），PL 光譜中出現兩個特徵峰，分別是長波長 551 nm 之處的強放射峰，以及 500 nm 之處的較微弱放射峰。比較製成奈米複合材料前後的薄膜態 PL 放射光譜，此磷光銻錯合分子的堆疊情形似乎並沒有隨著矽材的導入而降低，反而有增加的趨勢。此現象似乎與之前本論文所論述螢光分子被包覆於中孔洞矽材中，可明顯的減低其堆疊效應有矛盾之虞。推測可能有以下兩點原因：

1. 相較於之前的螢光分子來說，此磷光分子本身在其發光團外圍接有三條帶有羥基長碳鏈以備與矽源(TEOS)鍵結，在空間上較為類似球狀分子，然而在溶膠-凝膠的過程之中，這些羥基除了在酸性環境下可以與矽源作用之外，亦有可能與濃度較高的磷光自身分子作用（反應時的劑量為  $\text{TEOS} : \text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3 = 1 : 3$ ）。作用之後的奈米複合材料，其奈米孔洞內包覆有一定數量的磷光分子，這些磷光分子之間又因分子間作用力而彼此糾纏在一起，因此磷光分子之間的作用力便相對增強，導致有一長波長的放射峰出現。

2. 上述論點可藉由薄膜態的PL絕對量子效率加以驗證， $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ 於THF溶液態之中的量子效率為62.0%，其薄膜態的量子效率只有23.5%，薄膜態的值會較低是由於分子間作用力增強所導致的非輻射能量消耗，這種例子常見於發光分子之中。然而對於磷光分子 $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ 的奈米複合材料來說，其量子效率只有11.2%，此較低的數值所反映的現象為在中孔洞矽材中的磷光分子之間，產生更強的作用力，形成所謂的激發雙體(excimer)，因而導致更多的能量被浪費掉。

因此，發光分子之間的結構，在本實驗的溶膠-凝膠過程之中，確實在中孔洞奈米矽材之中造成不同的光物理效應。而中性界面活性劑外圍所修飾的長碳鏈羥基也對於中孔洞內分子間的分佈情形，造成了不同程度的影響。

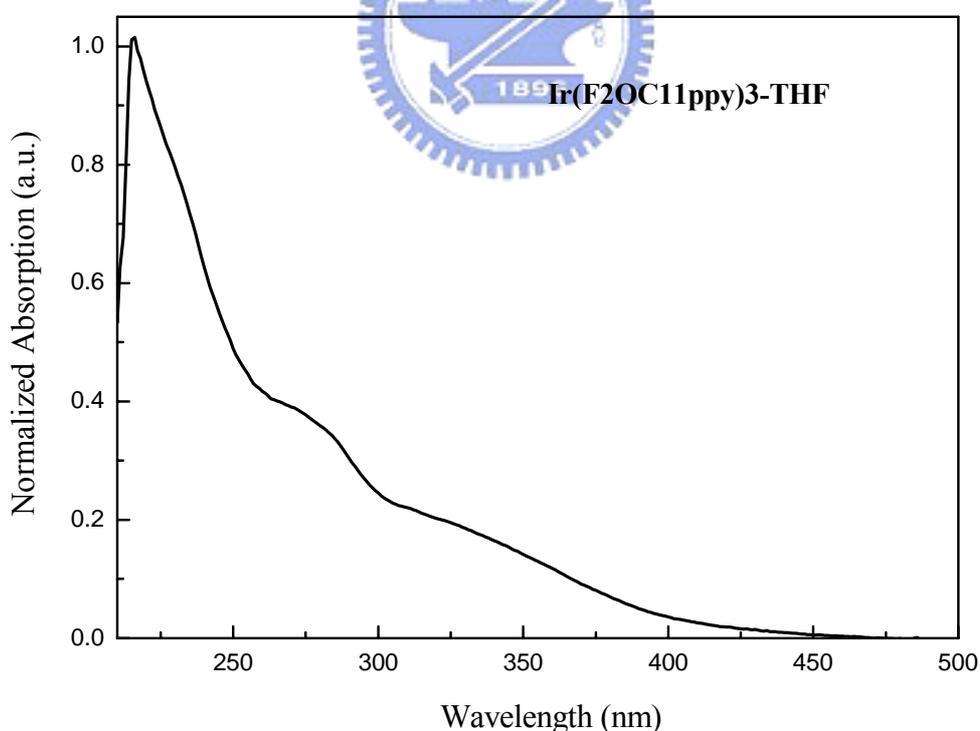


圖 9-24  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  於 THF 溶液態下的 UV 吸收光譜圖

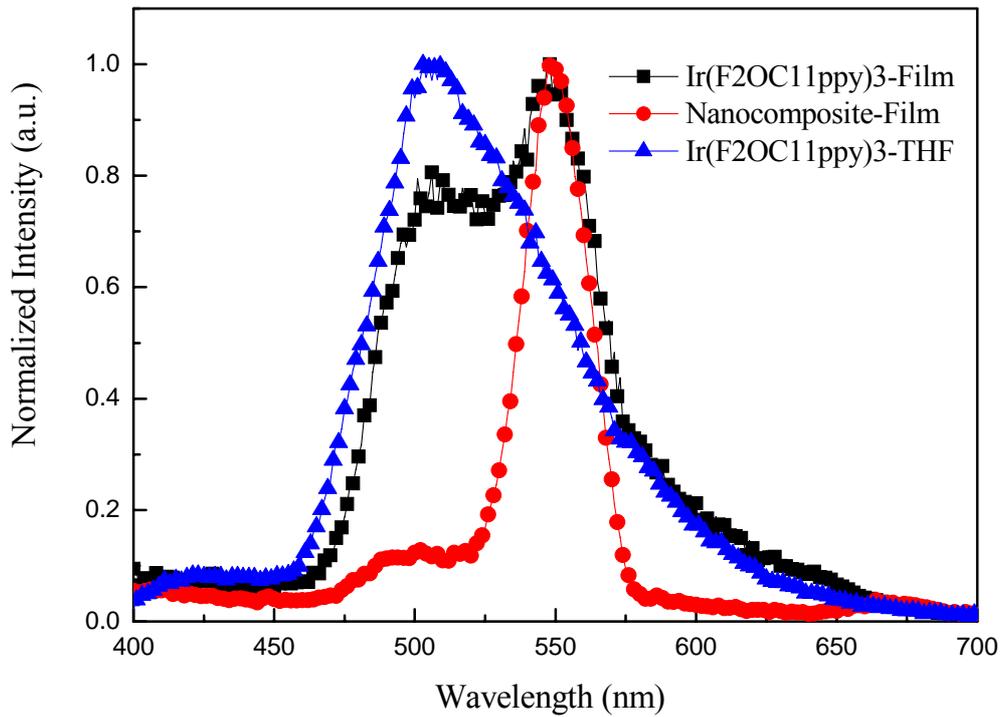


圖 9-25 Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub> 於 THF、薄膜態及奈米複合材料薄膜態下的 PL 放

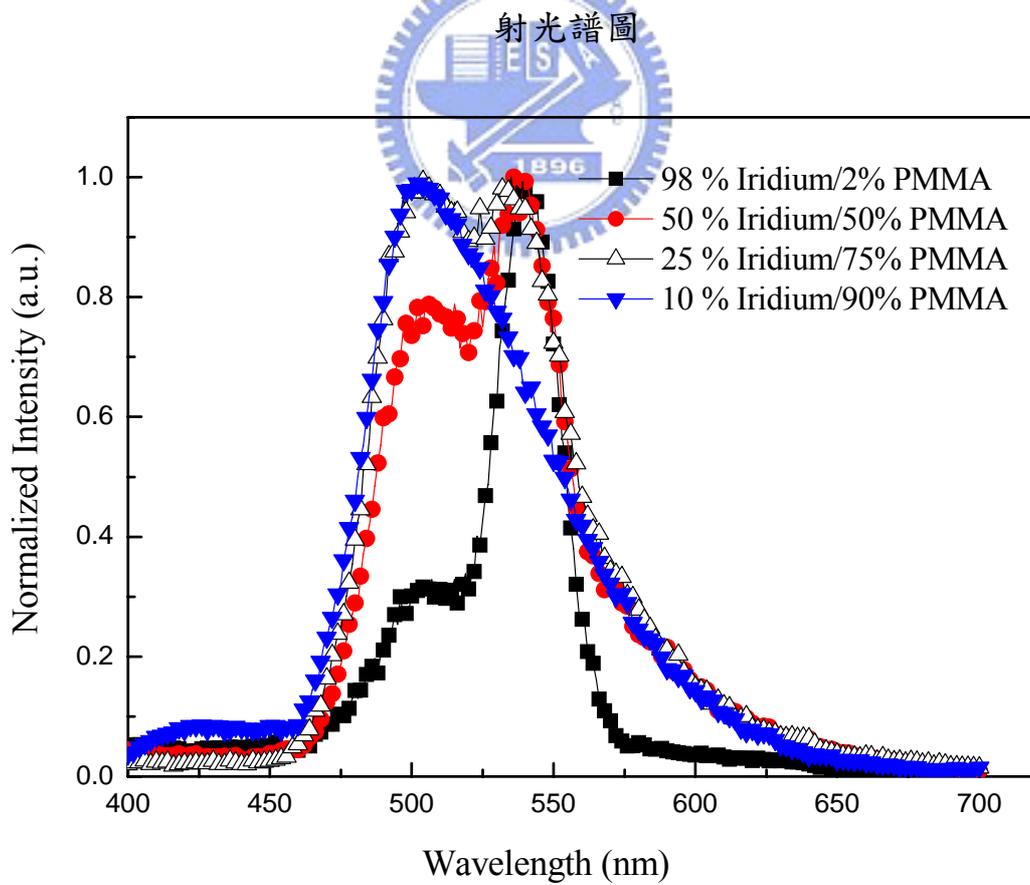


圖 9-26 Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub> 混摻不同重量濃度 PMMA 的薄膜態的 PL 光譜圖

## 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

### 9.3.5.1 發光元件的結構

奈米有機發光二極體元件係採用兩種多層結構（如下所述），其中 PEDOT 作為電洞傳輸層（見圖 4-28）。以熱蒸鍍法引進 20 nm 的 TPBI 可有效的作為電子傳輸及電洞阻擋層。陰極部分則是採用厚度為 20 nm 的電子傳輸層氟化鋰(LiF)，LiF 層介於發光層及 Al 電極之中，將可有效的增進電子傳輸的能力。在 PEDOT 的旋轉塗佈方面，基本上與章節 4.10.2 所述相同，以 6500 rpm 旋轉 30 秒，塗佈完成後於 120°C 下烘烤 1 小時。此系統中的發光層，均為以溶膠-凝膠製程所得的 THF 合成液配置，經由測試一系列的轉速與濃度配方之後，此研究中最恰當的濃度為，取原本的合成液再分別稀釋 3-5 倍不等，以 1000-1500 rpm 旋轉 30 秒，將溶液以 0.45  $\mu\text{m}$  的鐵氟龍(Teflon)分子過濾板過濾，旋轉塗佈一結束之後，馬上以 THF 溶液拭去非發光區域以防凝膠形成而阻礙導電。接下來置於真空烘箱內抽真空並以 80°C 烘烤 1 小時，然後將元件送入氮氣箱內作陰極的蒸鍍。在陰極金屬的蒸鍍上面，先將塗佈高分子薄膜的基材置於金屬蒸鍍機之腔體內，以高真空幫浦抽真空使腔體內壓力達到  $9 \times 10^{-7}$  torr，即可進行金屬 Al 的蒸鍍，其厚度為 100 nm。

### 9.3.5.2 元件光電性質討論

本研究採用兩種元件架構，分別如下所示：

Device A：ITO/PEDOT/Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub>:CA-C11:PBD/Li/Al

Device B：ITO/PEDOT/Ir(F2OC11ppy)<sub>3</sub>:CA-C11:PBD/ TPBI/Al

首先就元件 A 加以討論，元件 A 以 PEDOT 做為電洞傳輸，LiF 做為電子傳輸層，Al 做為陰極。在元件 A 的系統中，係採用磷光分子  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  及主體分子 CA-C11 的混合奈米複合材料建構出客體主體系統(host/guest system)，並配合電子傳輸材料 PBD 構成發光層 [174]，見圖 9-27。其最佳的元件為依照重量比  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3 : \text{CA-C11} : \text{PBD} = 1 : 99 : 20$  的配方所製造。

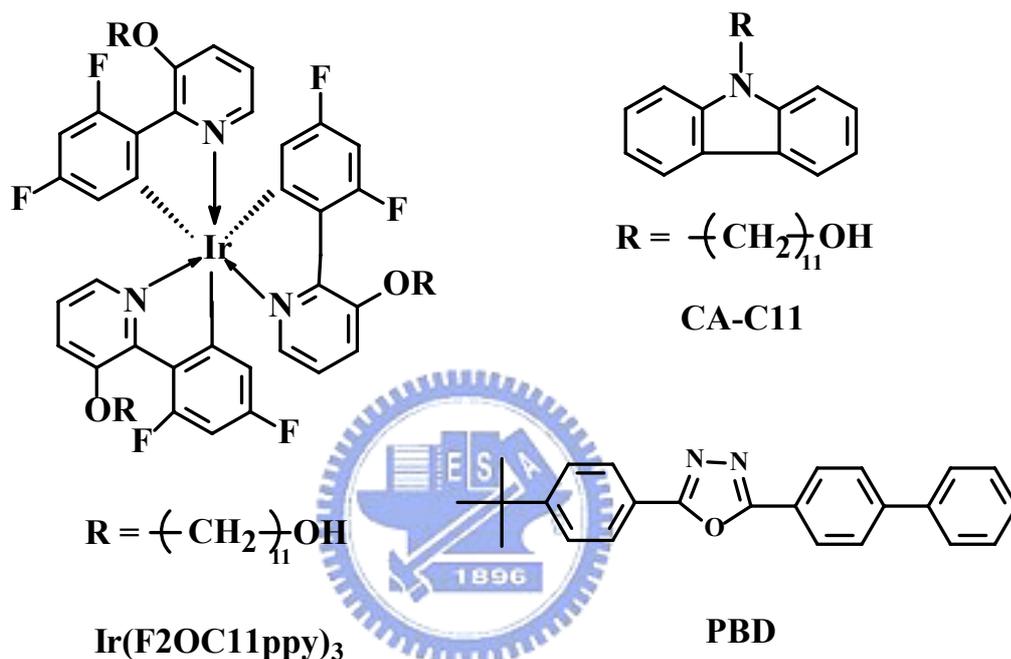


圖 9-27 磷光分子  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ 、主體分子 CA-C11 以及電子傳輸材料 PBD 的分子結構圖

圖 9-28 為藍光發光體  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  在製成奈米複合材料後，於不同電壓下的電激發光圖譜，在電壓為 9 V 時，其 CIE 色度座標為(0.19, 0.26)，為一天藍色的材料，當電壓增至 13 V 時，光色基本上沒有太大的變化。此光譜圖同時亦強烈的暗示在奈米複合材料中，磷光分子基本上是被矽材與主體分子 CA-C11 規則的區隔開，因而沒有機會彼此堆疊在一起，EL 波形與磷光分子溶液態的波形相似。

圖 9-29 為藍光發光體  $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$  在元件 A 之中的電激發光特性圖，其最大亮度可於 12 V 時達到  $1338 \text{ cd/m}^2$ ，最大效率可達  $2.29 \text{ cd/A}$ ，放射波長座落於 488 nm。為了增進此藍光奈米複合材料的電激發光特性，本實驗引入厚度為 20 nm 的 TPBI 層，並介於發光層以及 Al 電極之間，元件結構為 ITO/PEDOT/ $\text{Ir}(\text{F2OC11ppy})_3$ :CA-C11:PBD/ TPBI/Al。此層的功用在於更進一步的推進電子傳輸的能力，同時利用其極低的 HOMO 能階，將電洞阻擋在發光層以及 TPBI 層之間。從電流密度對電壓圖可明顯的看出電流密度隨著 TPBI 的導入而明顯的變小(見圖 9-30)，顯示電洞被阻擋在發光層與 TPBI 層的界面之間，增進電子電洞再結合的機會，進一步的提高亮度及效率。整體來說，其最大效率成長了 43%，可從 2.29 增進至  $3.29 \text{ cd/A}$ ，亮度為  $1389 \text{ cd/m}^2$ (見圖 9-31)。相較於文獻所發表的同中心核結構磷光分子，其整體亮度增進了 4 倍，效率增進了兩倍之多 [170]。



本實驗成功的利用長碳鏈羰基唑(carbazole)小分子與此銻錯合物單體，依照不同的重量比例，與矽烷作用後所得到的奈米混成薄膜，其中的中孔洞矽材可將小分子包覆其中，並適用於溶液製程，以製備出高效能的客體/主體有機電激發光元件。此手法同時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問題，同時增進元件本身的效能。

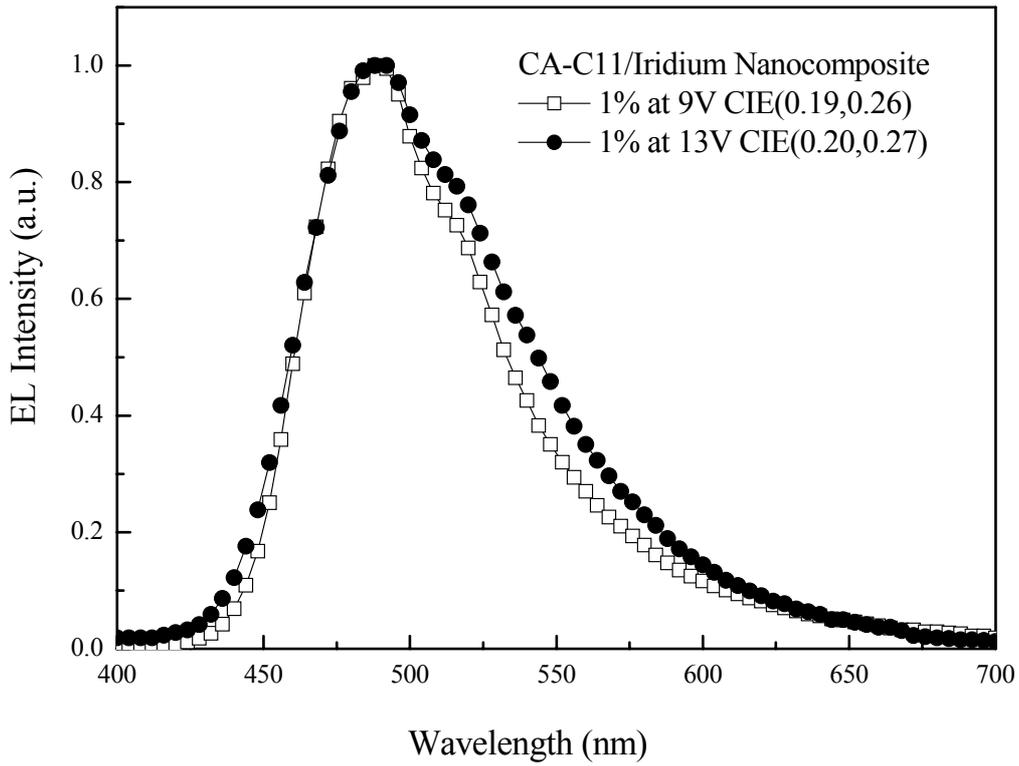


圖 9-28 磷光奈米複合材料於元件 A 下的電激發光光譜圖

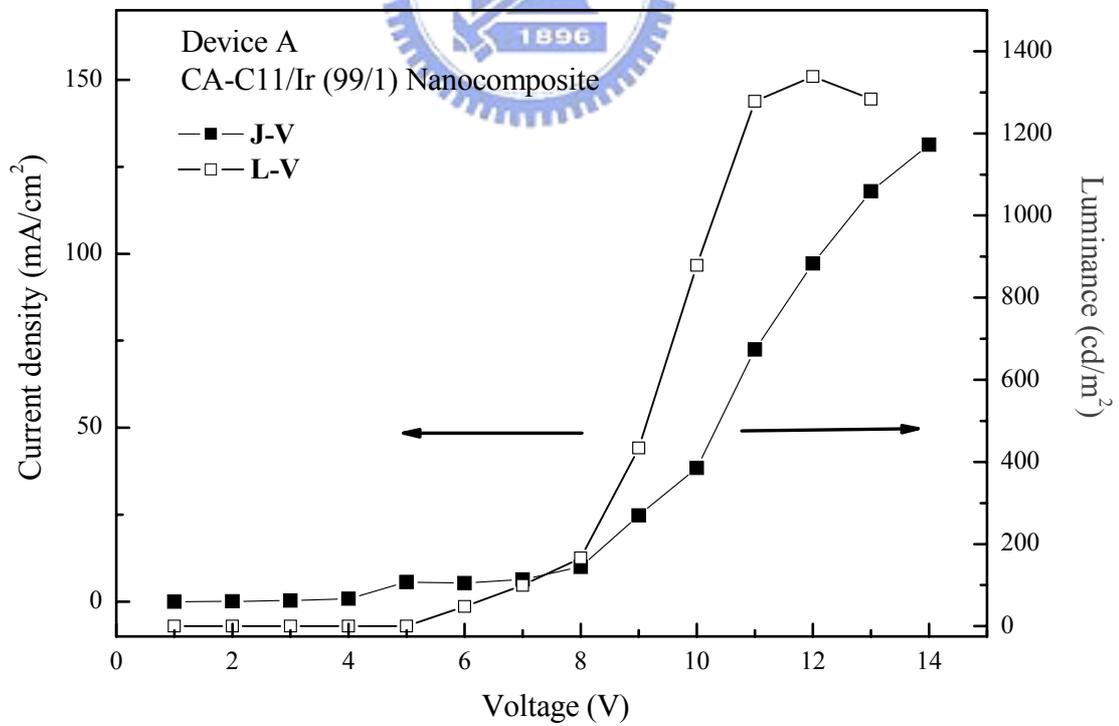


圖 9-29 磷光奈米複合材料於元件 A 下的電流密度-電壓-亮度特性圖

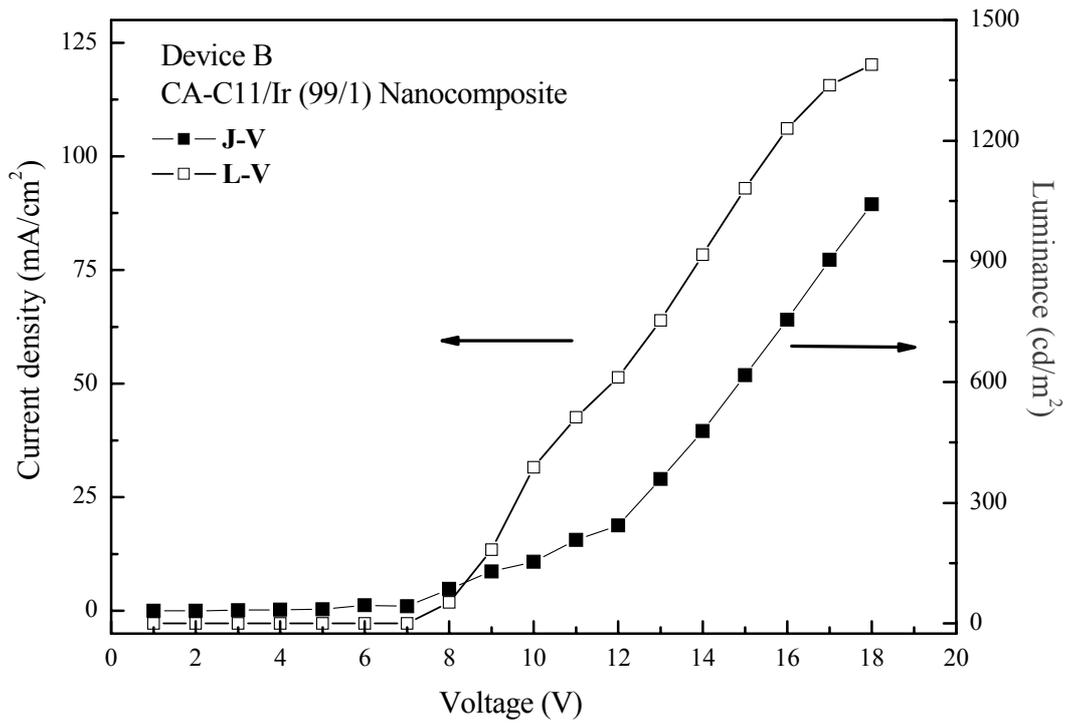


圖 9-29 磷光奈米複合材料於元件 B 下的電流密度-電壓-亮度特性圖

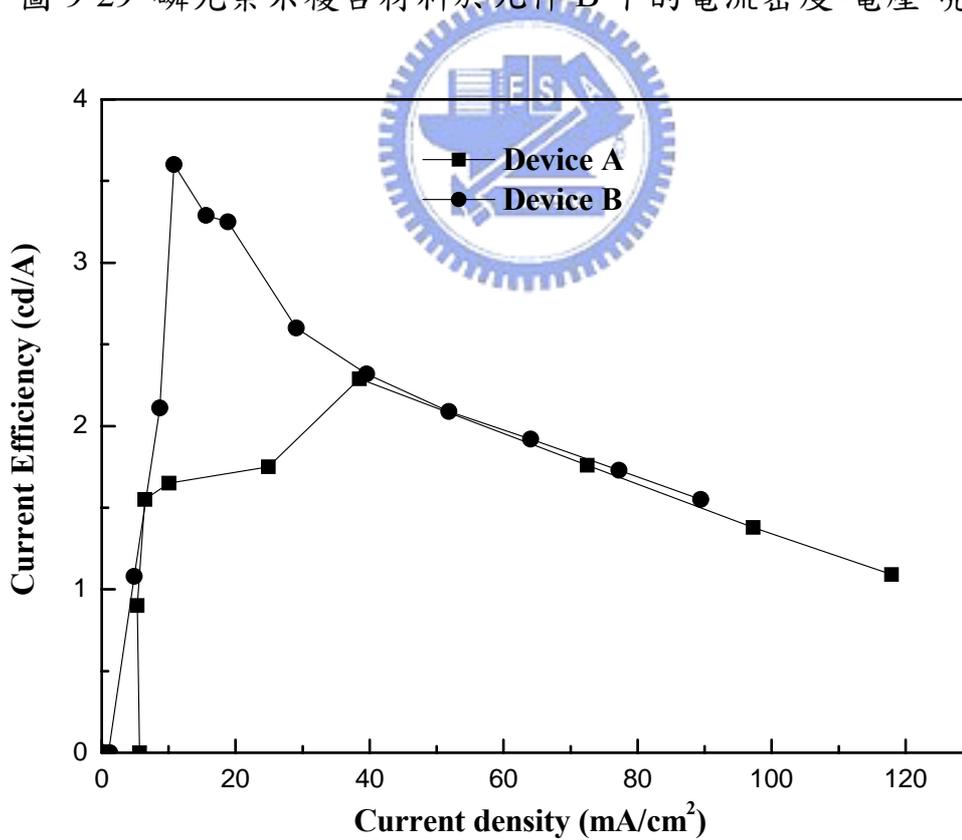


圖 9-31 磷光奈米複合材料於元件 A、B 下的效率-電流密度特性圖

## 第十章 結論

本實驗透過溶膠-凝膠(sol-gel)製程，成功的以中孔洞矽材包覆小分子藍光發光團，並以旋轉塗佈溶液製程，成功的應用於有機發光元件之中，並具有以下特點。

1. **簡單的有機合成步驟**：本實驗成功的合成出三種不同的螢光/磷光藍光發光體，並在其外圍接上十一個碳的長碳鏈的羥基親水端，以共軛發光團作為親油端。此中性的界面活性劑可透過溶膠-凝膠製程，幫助發光分子成膜於玻璃基版上。無須先合成功能性的小分子或寡聚物，再透過聚合的方式變成高分子，使其適用於溶液製程。此系統在合成單體之後即可進行溶膠-凝膠製程，並透過旋轉塗佈方式製作元件。
2. **成膜性佳且利於製作多層元件**：當旋轉塗佈之後，溶劑揮發所導致的自組裝現象將可有效的將發光團限制在一個個的中孔洞矽材之中。另一方面，當溶劑揮發之後，膜變成凝膠(gel)，且具有無法被溶劑溶解的特點，可再以旋轉塗佈法塗佈上可電子傳輸特性的材料，以利進行多層元件的製備。
3. **更佳的藍色發光體**：中孔洞氧化矽螢光奈米複合材料避免了分子堆疊效應，進而表現出極佳的發光特性，。
4. **簡化磷光系統中複雜的共蒸鍍及摻混問題**：透過帶有啞長碳鏈羥基小分子與銻錯合物，依照不同的重量比例，與矽烷作用後所得到的奈米混成薄膜，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問題，同時增進元件本身的效能。