

第一章 緒論

1.1 有機電激發光元件之基本原理簡介

電激發光(electroluminescence, EL)是指物質在一定電場下，被相應的電能所激發而產生的發光現象。最早的研究可追溯至 1963 年Pope 等人¹，於蔥(Anthracene)單晶(10~20 μm)兩端通上 400 伏特電壓後，發現有電流之流通與藍色螢光之現象。但由於單晶成長、大面積化困難、所需之驅動電壓太大(> 400 V)，且發光效率又較無機材料差，因此實用價值低。其後的二十多年雖有零星發展，但一直未有重大突破。直到 1987 年，美國柯達(Kodak)公司的C.W.Tang及Vanslyke²利用真空蒸鍍非晶(amorphous)有機薄膜的技術及異質介面(heterojunction)多層有機膜(multiplayer)之元件結構製成有機電激發光元件，才有革命性的發展。元件結構如 Fig. 1.1 所示，以 diamine 作為電洞傳輸層材料，Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)作為電子傳輸層及發光材料，並以低功函數的鎂銀合金為陰極，於低驅動電壓下(< 10 V)，產生亮度可達 1000 cd/m^2 ，量子效率達 1%之綠光(520 nm)元件，確立了有機電激發光元件的實用性，因此引發一波OLED研究的熱潮。

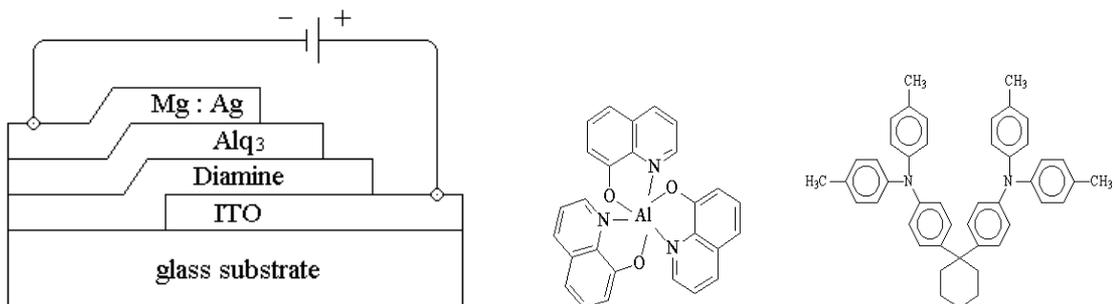


Fig. 1.1 1987 年 Kodak 公司的 device

1990 年，英國劍橋大學Friend等人³以旋轉塗佈的方式，將共軛高分子PPV (poly(p-phenylene vinylene)做為發光層，作出單層結構之聚合物發光二極體(polymer light-emitting diode, PLED)，由於其具有製程簡單及高分子良好的機械性質，很快地再次引發了第二波的研究熱潮。

有機發光二極體依材料的不同可分為兩大系統，一為以共軛高分子材料為主的高分子發光二極體(PLED)；另一為以染料小分子材料為主的有機發光二極體(OLED)。兩者相比較，PLED 具有成膜性佳、可撓曲特性及可大面積化等優點；而 OLED 具有螢光效率高、易純化及易製備等優點，但小分子有結晶的問題，容易造成元件損壞，且由於蒸鍍製程的關係，所以成本較高。

平面顯示器(Flat Panel Display, FPD)已逐漸取代傳統CRT。然而 LCD顯示器有視角不夠大、需要背光源、反應速度慢及低溫不易操作等弱點，使得有機發光二極體能有竄起的機會。OLED具有自發光、省電、廣視角、高亮度、可撓曲、低驅動電壓、應答速度快及攜帶方便等優點，極有潛力成為新一代的顯示器主流。不過，至目前為止，OLED仍有需要進一步改善的地方，包括色飽和度、穩定度和元件壽命等⁴。

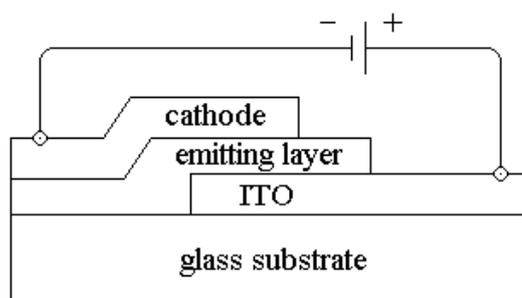


Fig. 1.2 單層三明治結構的 PLED

1.2 PLED 元件發光原理及基本結構

PLED 的基本結構為：基板/ITO/發光層/金屬陰極(Fig. 1.2)。高透光性及導電度的 ITO (Indium Tin Oxide) 為陽極(Anode)，以旋轉塗佈的方式將發光層成膜於陽極基材上，再熱蒸鍍上低功函數的金屬如鋁、鎂做為陰極(Cathode)。在外加電壓的驅動下，電子(electron)從陰極注入到有機物的最低未填滿分子軌域(LUMO)；電洞(hole)從陽極注入到有機物中的最高填滿軌域(HOMO)，因外加電場衍生的電位差而促使這些電子、電洞在薄膜中移動並相遇，進而再結合(recombination)，此一再結合所放出的能量將激發發光分子使形成一激發子(exciton)，激子處於高能量且非穩定的激發狀態，在有機固體薄膜中不斷地做自由擴散運動，並以輻射或非輻射的方式釋放能量，當能量以光的形成釋出時便是電激發光的現象。



1.3 有機電激發光機制

當分子受到外來能量的激發後，其位於基態(ground state)能階的電子被激發至激發態(excited state)的能階，此時位於激發態的電子即稱為激子(exciton)。激子隨即會以不同的能量方式(光或熱)衰退返回基態，其間的能量差值，將視材料分子的化學結構而定。一般的非共軛性材料大部份是以熱的形式放出；而共軛性結構之材料，則會有若干比例以光的形式釋出。

當電子被激發後，由基態躍遷至激發態，受到激發的電子將依不同的途徑釋出能量回到基態，其過程說明如下⁵：

1. 振動鬆弛(vibrational energy relaxation):

分子被激發至電子激發態(S_1)的某一振動激發態上，緊接著由於分子間或與溶劑分子的相互碰撞而以熱的方式耗散其部份能量，從振動激發態鬆弛到 S_1 的最低振動態上，此一過程即為振動鬆弛。振動鬆弛發生

的時間大約在 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ s 的量級，小於螢光輻射躍遷的壽命(10^{-8} s)，所以螢光輻射躍遷的始態幾乎都是 S_1 的最低振動態。

2. 內轉換(internal conversion, IC)

指激發態分子經過非輻射躍遷耗散能量而落回相同自旋度低能態的過程。與振動鬆弛不同的是，其為一種”能態間”的過程。內轉換發生的速率為 10^{-12} s 左右，由於它的存在，我們很難觀察到由 S_2 以上的激發單重態至基態的螢光輻射躍遷，絕大多數的螢光躍遷是 $S_1 \rightarrow S_0$ 。此外，螢光和內轉換是相互競爭的，一個分子的螢光性能好壞，不但決定於螢光發射速率常數(k_f)，還受到內轉換速率常數(k_{ic})所控制。

3. 外轉換(external conversion)

指激發分子會因與未激發分子或溶劑分子等其它分子間相互作用而能量轉移，此時能量轉移以熱的型式釋出。

4. 系統間跨越(intersystem crossing, ISC)

若 S_1 與 T_1 能階交疊或有很好的耦合，電子則可能改變其自旋方向進入 T_1 ，此過程即為系統間跨越。於 T_1 的電子以輻射方式回到基態的過程即為磷光(phosphorescence)。如果兩能階的耦合較小，則大部份激發分子仍將在 S_1 態內鬆弛，最終以螢光(fluorescence)或內轉換的方式回至基態。

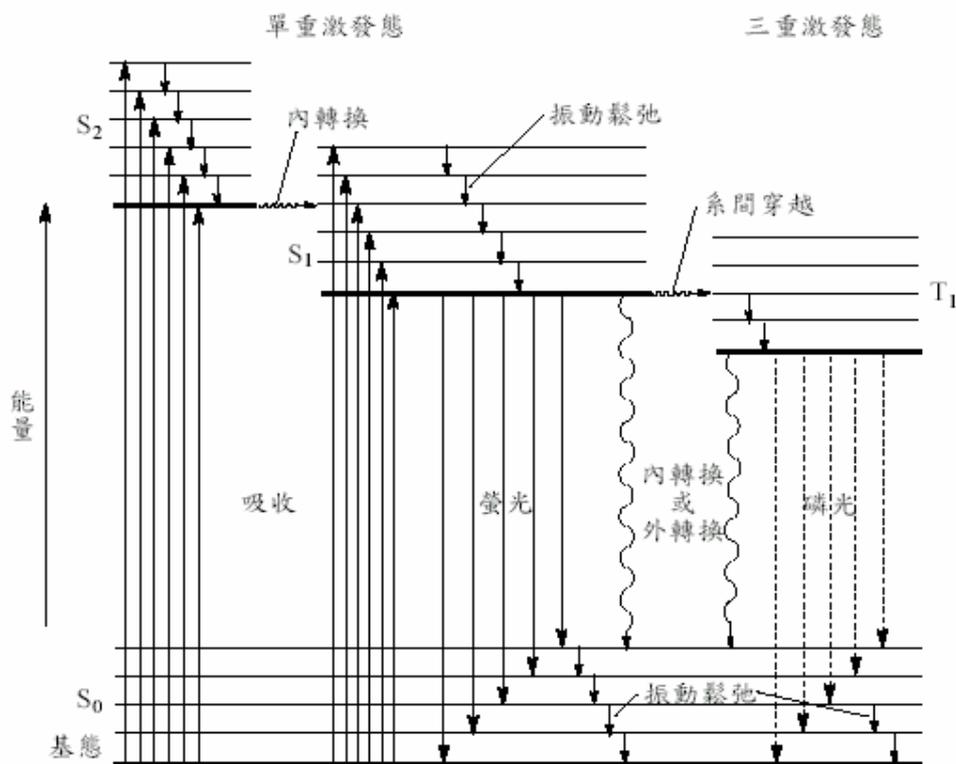


Fig. 1.3 激發分子的釋能機制

1.4 對苯二乙烯衍生物於光化學上的應用⁶

開發合成新的OPV (oligo(phenylenevinylene))衍生物一直以來都受到相當大的注意⁷，因為其具有廣泛的應用性，如電激發光二極體、化學感應器、非線性光學材料和有機電磁性材料等。由於HOMO和LUMO能階差的不同，而決定了這些材料的不同應用性。

增加苯乙烯鏈的長度可以減少HOMO和LUMO的能階差，可以藉此調整光色。然而苯乙烯鏈到了一定長度後⁸ (10 單位的苯基和九個雙鍵)，由於電子分散程度達到一定飽和極限，使得螢光光譜不會持續地紅移而只能到 536 nm。

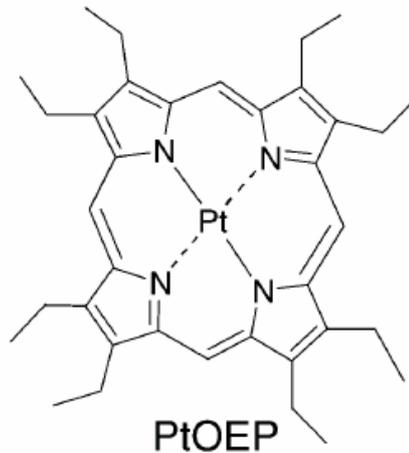
共軛雙鍵系統下的分子中，D-A-D 的分子會比 D- π -D 分子有更強的紅位移現象，這是因為電荷轉移(charge transfer)的運動中，外部的推電子基在中間有拉電子基時，其共振運動更容易產生。

此外，OPV的架構上，可以於外圍兩端接上不同基團以改變其共軛長度及光電性質。最常見的是引入苯胺基團，除了做為電洞傳輸的成份外，也可以加強螢光的延緩(fluorescence decay)⁹。

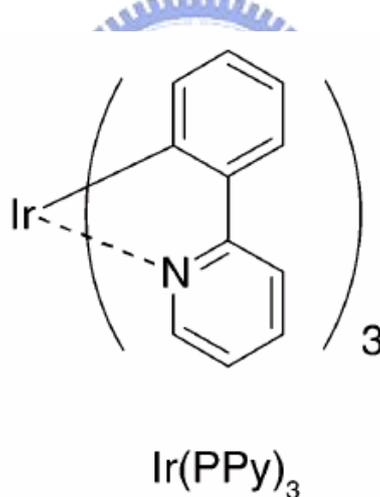
1.5 磷光元件之發展

由於自旋禁阻(spin forbidden)的限制，螢光電激發光元件的激發三重態都以非輻射的方式失活，所以元件的內部量子效率理論上最大值為 25 %¹⁰。相較之下，有機磷光發光材料理論上可使內部量子效率提高至接近 100 %¹¹。但由於有機磷光材料在室溫下發射效率不高，三重態生命期過長，限制了元件的使用性，且高濃度時會有濃度驟熄(concentration quenching)的現象。

在 1998 年，美國普林斯頓大學(Princeton) Forrest 小組於 Nature 雜誌¹²所發表的成果指出，將高效率的磷光材料(PtOEP)摻雜在主體材料中，能量可從主體傳遞到磷光材料而發光，可以將外部量子效率提高到 4 %，從此開啟了磷光發光材料的熱潮。具有高效率的磷光摻雜物(dopant)多是含重原子的材料，這是由於重原子可使得電子自旋-軌道耦合(spin-orbital coupling)作用增強，有效地混合單重態與三重態，增加 $S_1 \rightarrow T_1$ 系統間穿越的機率，此現象即為”重原子效應(heavy atom effect)”。除此之外，重原子的加入也可以減低三重態的放光生命期。



1994年Forrest and Thompson¹¹發表利用Ir(ppy)₃做出綠色的磷光材料。由於其較PtOEP具有更短的三重態生命期，可以減少在高電流密度下的磷光飽和(saturation)，避免三重態-三重態的驟熄(T-T annihilation)，因此可提高元件於高電流密度下的外部量子效率。



磷光有機電激發光元件的結構包括電洞傳輸層、摻雜磷光材料的發光層、抑止激發子擴散的電洞阻擋層和電子傳輸層(HTL/EML/HBL/ETL)。由於磷光的三重激發態生命期很長，三重態激子的擴散範圍較單重態電子大上許多，為了提高元件效率，必須將三重態激子限制在發光層中，如此才能有效地將能量從主體傳遞到客體，因此需要有電洞阻擋層(hole blocking layer, HBL)的存在¹³。作為HBL的材料具有極大的游離能，可以阻擋激子的擴散，尤其當主體與客體軌道重疊弱時，此層的功用更是重要。

磷光材料結構大多由過渡金屬及配位基組成，此類過渡金屬錯合物常見的有三價銦錯合物和二價鉑錯合物。之所以選用此類過渡金屬錯合物是因為這些金屬擁有 d^6 電子組態、具較強的鍵結、long-lived激發態和較高發光效率等特性¹⁴，得以加強發光強度和減少非輻射衰退。對於原子序 $Z=75\sim 77$ 的重金屬離子而言，因為擁有較強的自旋軌域耦合 (spin-orbit coupling)，增加系統間跨越能力，使得單重態激發態跳躍至三重態激發態的機率增高，進而增加磷光放光效率。

有機磷光材料由於可以善用激發三重態的能量，使得有機電激發光元件的外部量子效率得以有效提升，但是仍有幾點需要特別留意的。首先，室溫下的磷光材料較少，所以材料的選擇範圍較螢光材料少；再者，磷光材料由於激發態的生命期長，於高電流密度下易有三重態-三重態的驟熄(T-T annihilation)的現象產生，使得元件效率下降；最後，值得注意的是環境中氧對三重態有驟熄的影響，這是因為基態氧也是三重態，它對激發三重態有強烈的驟熄能力，不加以保護就會影響元件的發光強度及壽命。



1.6 奈米粒子之介紹

奈米(Nanometer, nm)，即為億分之一米(10^{-9} m)，介於原子、分子與巨觀尺度之間。奈米粒子一般定義為直徑小於 100 nm的粒子。所謂的奈米科技，就是將各式元件之基本構造縮小至奈米的程度，當物質於奈米尺度時，相對於塊材而言，由於量子效應、物質之侷限性以及巨大的表面和界面效應，使得奈米粒子具有異於塊材之諸多物理及化學特性，包括高延展性、高硬度、低熔點以及不同於塊材之導熱性、導電性、催化性¹⁵、磁性及光學性質^{16,17}等。而奈米技術即是將這些特性，廣泛的應用於光電^{18,19}、資訊、生醫^{20~23}等產業上。

1.6.1 奈米材料的幾何結構

奈米材料可以簡單的由其外觀的幾何結構分為下列三種(Fig. 1.4)：

1. 零維(zero-dimensional)的奈米結構：

零維的奈米結構稱為奈米粒子(nanoparticles)或是量子點(quantum dots)，其結構是在三維空間中之 X 軸、Y 軸與 Z 軸均極微小(小於 100 nm)，如 Fig. 1.4 (a) 所示。

2. 一維(one-dimensional)的奈米結構：

一維的奈米結構若縱深比(aspect ratio)較大者稱為奈米線(nanowires)，較小者稱為奈米棒(nanorods)，其結構是在三維空間中的 X 軸可以無限延伸，但是 Y 軸與 Z 軸均極微小(小於 100 nm)，如 Fig. 1.4 (b) 所示。

3. 二維(two-dimensional)的奈米結構：

二維的奈米結構稱為奈米薄膜(nanofilm)或量子井(quantum well)，其結構是在三維空間中的 X 軸與 Y 軸可以無限延伸，但是 Z 軸極微小(小於 100 nm)，如 Fig. 1.4 (c) 所示。

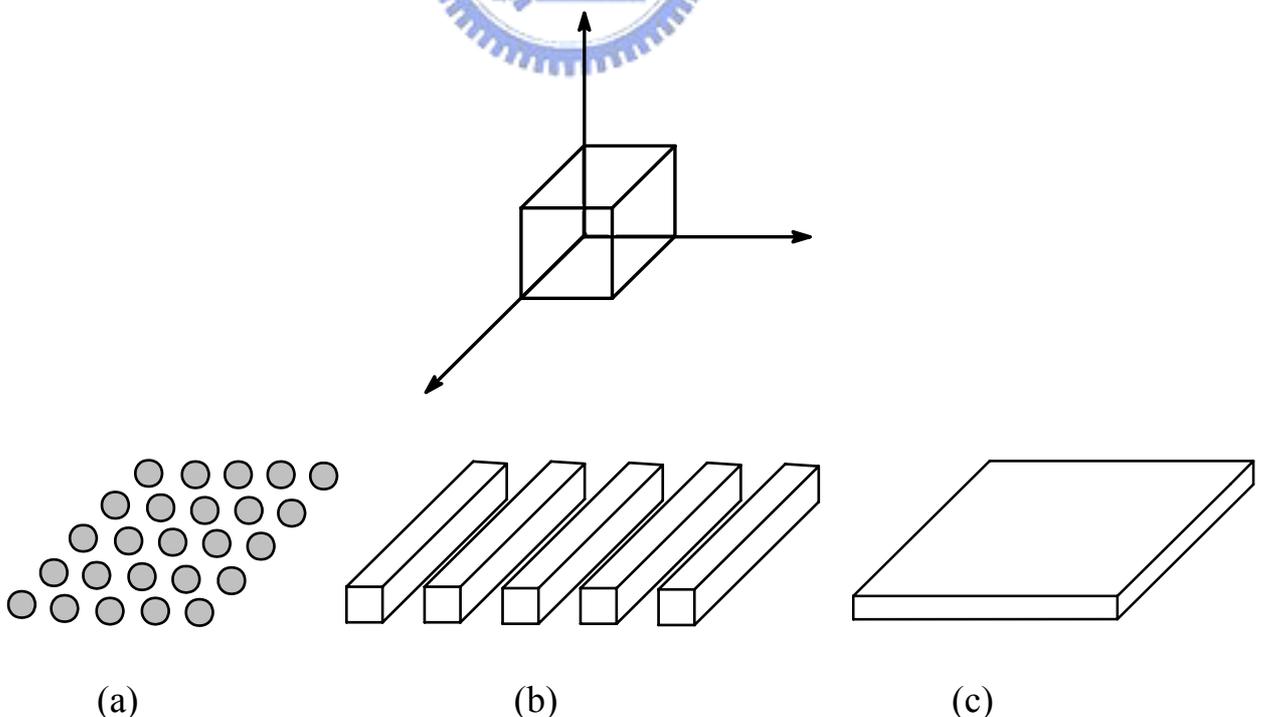


Fig. 1.4 材料的維度(dimension)：(a)零維、(b)一維、(c)二維奈米材料

1.6.2 奈米材料的特性

奈米材料所表現出的特性主要有以下兩種：

1. 量子侷限效應(Quantum confinement effect)²⁴

材料的物理性質大部分是由電子與電洞所決定，例如Debye長度用來描述材料中電子與電子之間作用力的長度、de Broglie波長用來定義材料的粒子性質與波動性質²⁵，由於傳統三維空間的塊材(bulk)尺寸遠大於上述這些電子與電洞的物理特徵長度，因此其物理性質可以使用古典物理來解釋，但是當材料的尺寸小到100 nm以下時，與這些特徵長度相近，因此會產生許多特別的現象。

當材料的粒子半徑愈接近激子波爾半徑(bohr radius)時，量子侷限效應愈明顯，在這樣的情況下，傳統三維空間塊材中連續的能帶消失，而產生離散的能階²⁶。如Fig. 1.5 所示，圖中可以看出半導體塊材的價電帶與導電帶是連續的能帶，而奈米晶粒則會形成離散的能階，這種現象將會造成發光性質的改變²⁷。

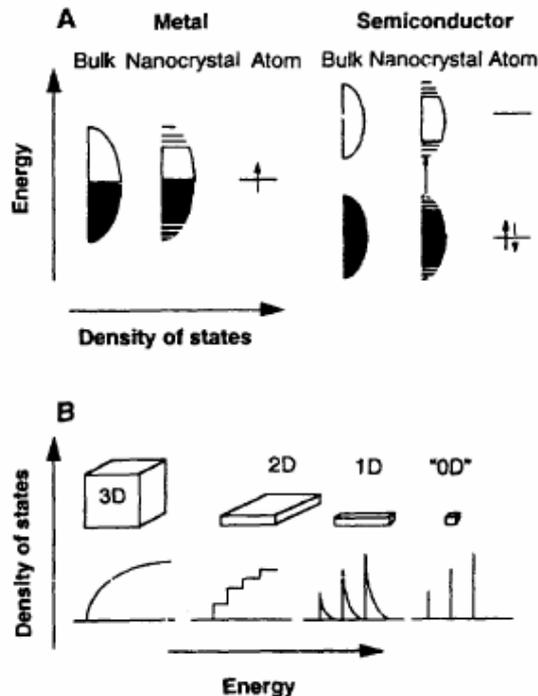


Fig. 1.5 金屬與半導體之塊材及奈米材料的能帶結構圖

2. 表面效應(Surface effect)

隨著顆粒直徑的減少，比表面積將會顯著的增大，表面原子佔總原子數的百分比也將迅速增加。如Table 1.1所示，當粒子直徑由10 nm 減少到5 nm 時，表面的原子數比例從20 % 提高到40 %；尺寸小至1 nm 時，表面原子數比例更是提高到99 %。由於奈米粒子的組成原子數較少，表面原子處於不安定狀態，使其表面晶格振幅較大，而具有較高的表面能。因此，當顆粒的直徑減少時，表面原子數、表面積和表面活性將大幅增加。此外，表面效應所造成的影響還包括吸附性質、催化與化學性質、熔點與燒結溫度及機械性質的改變。

Table 1.1 奈米粒子中所含的原子數以及表面原子所佔的比例(%)

| 粒子粒徑大小(nm) | 所含原子數 | 表面原子數比例(%) |
|------------|--------|------------|
| 1 | 30 | 99 |
| 2 | 240 | 80 |
| 5 | 4000 | 40 |
| 10 | 30000 | 20 |
| 20 | 250000 | 10 |

1.6.3 奈米材料在有機發光二極體元件上的應用

奈米材料應用在有機發光二極體元件上的例子並不多見，最早的研究是於1994年V. Colvin將CdSe混入PPV中，可藉由能量轉移的方式得到發CdSe光之元件²⁸。O. Onitsuka亦將CdSe混入PVK中，製作出含奈米粒子之有機發光二極體元件，但驅動電壓過高及光色隨電壓改變為其缺點²⁹。A. J. Heegar於1995年將C₆₀混入MEH-PPV中，並隨著混入比例的增加，能提升其光伏打元件之效率³⁰。同一年，N. C. Greenhan將CdSe混入MEH-PPV中，也同樣得到光伏打元件效率增加之結果³¹。1997年，S. A. Carter利用奈米化之TiO₂及SiO₂混入MEH-PPV中，成功的

將奈米粒子和有機發光二極體結合在一起³²，並得到亮度及效率皆有所提升之結果，且無驅動電壓變高及光色隨電壓改變之缺點。但奈米粒子在有機發光二極體元件中所扮演之角色及功能，至目前為止仍無較明確之結論。有研究指出奈米粒子在元件中能增進其電子或電洞之注入³²，亦有文獻認為奈米粒子能減緩發光分子之光氧化反應^{33,34}，進而增進其效率。也因為其未知性，如何將奈米粒子和有機發光二極體成功的結合成為一極具潛力之研究方向。

