

第六章 緒論

6.1 中孔洞氧化矽材料

中孔洞材料的起源為 1992 年由 Mobil Research and Development Corporation 的研究團隊所開發出來的 M41S 系列中孔洞氧化矽[8]。中孔洞材料具有孔徑大小均一的特點。IUPAC 所定義的中孔洞尺寸範圍介於 2-50 nm [109]，如圖 6-1 所示，孔道之間的堆積可分成一維空間的六角型對稱排列(P6mm；MCM-41)、三維立方體對稱排列(Ia3d；MCM-48)，層狀對稱排列(MCM-50)等數種對稱排列 [110]。中孔洞材料同時還具有高表面積(> 700 m²/g)的特性，可應用於較大的有機分子的觸媒反應和分離技術上，亦可做為奈米分子以及光電材料的宿主(host)。

如圖 6-1 所示，中孔洞材料的合成機制通常在液相中進行，具有液晶相的界面活性劑(surfactant)或具有親水親油兩性的分子(amphiphiles)通常會被挑選成為模版，當模版分子在溶液中的濃度達到了所謂的臨界微胞濃度時(critical micelle concentration, CMC)，模版分子將會進行自組裝而成為球狀或圓柱狀的微胞 [111]。同時隨著溶劑的揮發，溶液的濃度將會逐漸的增加而進一步的形成六角柱，立方或層狀的排列，如圖 6-2 所示 [110]。矽源(silica species)與模版分子則是透過氫鍵以及庫倫靜電力等作用力而結合。

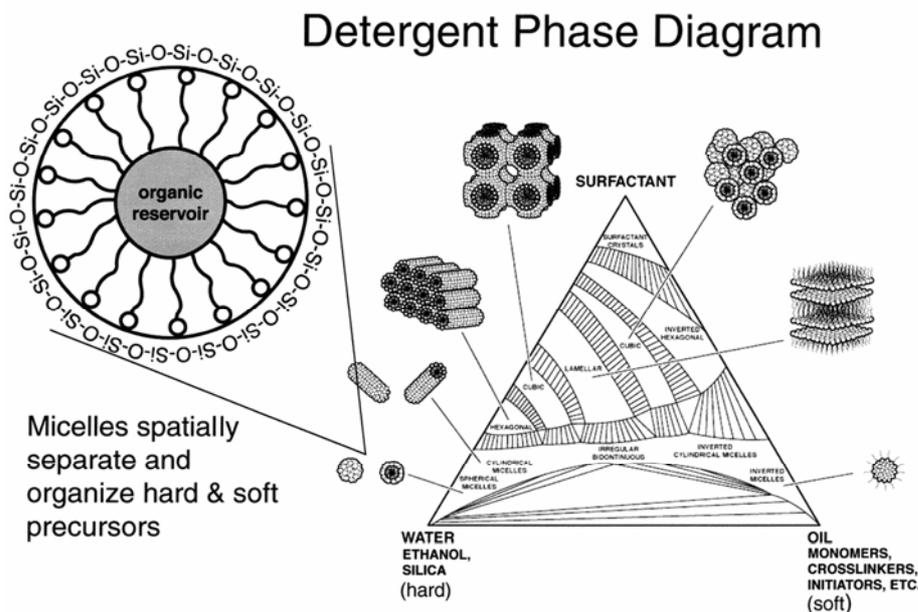


圖 6-1 中性界面活性劑(兩性分子)在水溶液中的相圖

中孔洞氧化矽薄膜的製備分法，主要可分為水熱法(hydrothermal synthesis)及溶膠-凝膠法(sol-gel)。水熱法主要係利用雲母(mica)或石墨等基材，水平的置入反應溶液中，以生長出中孔洞氧化矽薄膜 [112]。此生長機制主要是靠矽源-界面活性劑模版分子-基材三種物種之間的作用力，促使界面活性劑在基材上行自組裝作用，形成微胞而作為晶種，當此微胞於基版上不斷的繼續沈積將可形成所謂的中孔洞薄膜。此法在某些具有方向性的基材上所製備出的薄膜，其孔道排列會受基材影響而具有方向性。缺點是合成的過程十分耗時，且薄膜表面粗糙易碎，實用性不高。

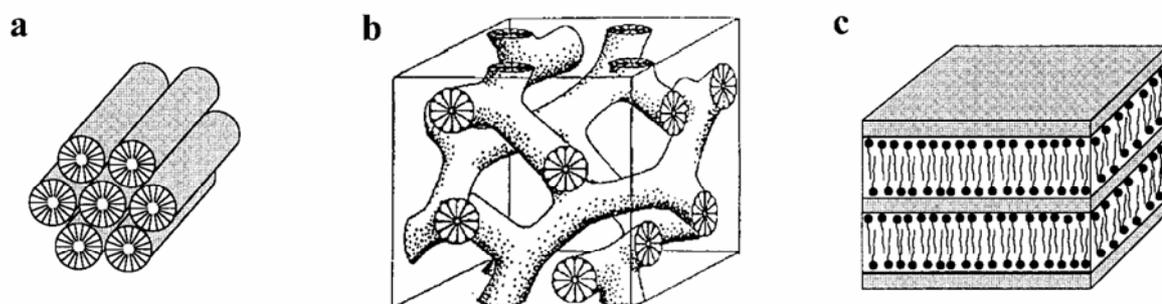
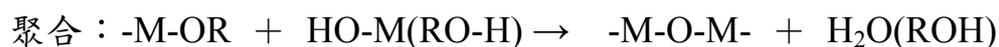


圖 6-2 中孔洞材料的三種對稱性：(a)六角排列、(b)立方體排列、(c)層狀排列

6.2 溶膠-凝膠法

第二種製備中孔洞氧化矽薄膜的方法為溶膠-凝膠法(sol-gel) [113]，此反應係利用溶膠在酸或鹼性的環境下行催化水解反應，並透過縮合的機制之後轉變成為凝膠。水解及聚合的反應式如下所示：



而水解聚合的反應在酸鹼條件下會有不同的情況，通常在酸性條件下其水解及聚合的速度會與氫離子的濃度成正比，且水解的速率比聚合的速度要快，因此所得的薄膜傾向於形成較少分枝的長鏈。另一方面，在鹼性

的條件之下，水解及聚合的速度與氫氧根離子有關，在此過程之中，聚合的速度會快於水解的速度，因此所得的薄膜傾向於形成多分枝的塊狀團簇。

在近二十年來的溶膠-凝膠法研究中，最有名的為 C. J. Brinker [110、111、114]、R. Ryo [115]及 G. D. Stucky [116]等研究團隊。其主要的研究領域為透過酸性條件，使水溶液中的 TEOS 等矽源產生水解聚合反應，並加入各式各樣的模版分子以及溶劑(如乙醇)，等反應老化(aging)一段時間之後，再透過浸漬(dip coating)或旋轉塗佈等方式形成不同種類的中孔洞薄膜。在塗佈前，合成液中所含模版分子濃度遠小於臨界微胞濃度($C_0 < cmc$)，而溶液中的溶劑成分(如乙醇)相較於模版分子來說有較高的蒸氣壓，會在塗佈的過程中先揮發，隨後水氣會視塗佈環境的濕度而在薄膜內外擴散，平衡時可達到一固定的 H_2O/SiO_2 比值 [117]，進而相對的增加了模版分子及矽源在整個溶液中的相對濃度。而在溶劑逐步的揮發的過程之中，由於模版分子(界面活性劑)濃度逐漸的上升，此時所誘導的自組裝現象將可成為氧化矽-界面活性劑微胞，再進一步的排列成液晶相(liquid crystal mesophases)，此過程稱之為溶劑揮發誘導自組裝現象(solvent evaporation-induced self assembly) [111]，並如圖 6-3 所示。大部分文獻上的酸性溶膠-凝膠製備法均將合成液的 pH 值控制在 2 左右，此乃因在此環境中，矽源的聚合反應最慢，而自組裝的現象愈可趨近規則狀的薄膜。

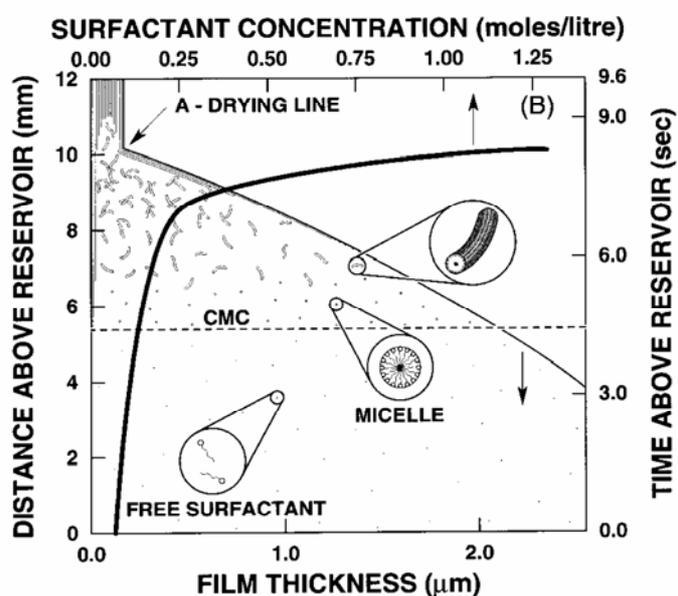


圖 6-3 溶劑揮發誘導自組裝現象示意圖

而 Brinker, C. J. 等人以二維空間的 X-射線繞射儀，發現在溶劑揮發誘導自組裝反應時，溶液組成與薄膜最終所形成的形態之間有某種程度的關係。如圖 6-4 所示，不同的 CTAB/Si 莫耳比，在老化的時間變化下，其溶劑/水/CTAB 可能會沿著不同的軌跡而演變出不同的薄膜形態。[118] 註：此處的 CTAB 指的是帶有正電荷四級銨鹽界面活性劑。結構參考圖 6-5。

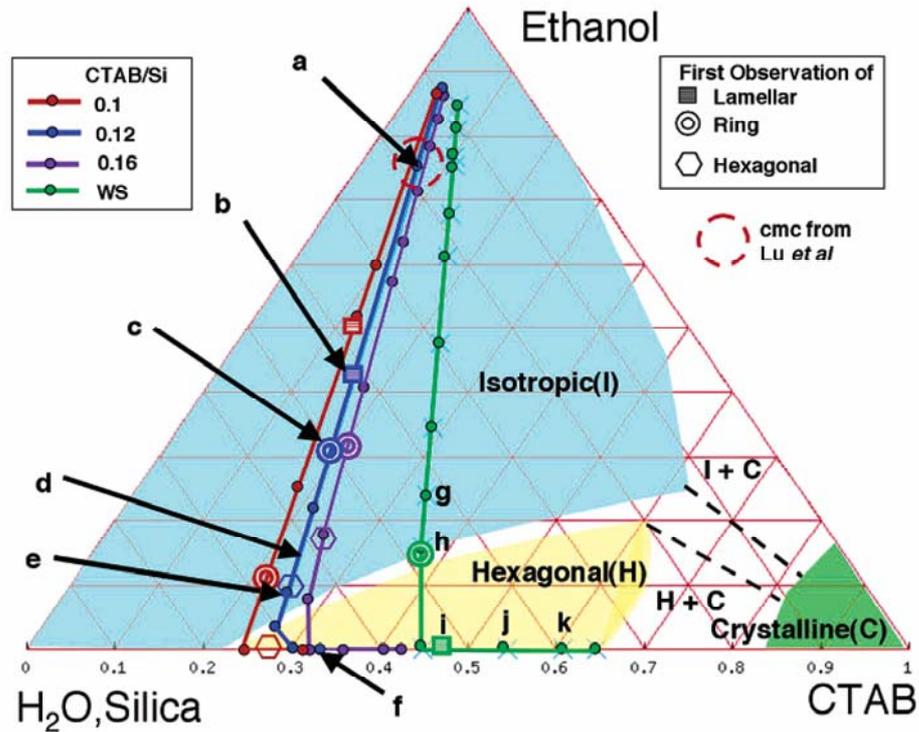


圖 6-4 不同的起始溶液配方，在相圖中將可能導致不同的薄膜形態

6.3 界面活性劑 (Surfactant)

界面活性劑影響反應結束後所製備的中孔洞材料甚巨，一般來說，界面活性劑可簡單的區分為兩類。第一種為離子型的界面活性劑，其中又可細分為帶有正電荷或者是帶負電荷的兩種(S^+ , S^-)，第二種則為中性的非離子型界面活性劑(S^0)，例如 BrijR56 (見圖 6-5)。界面活性劑與氧化矽溶液之間的作用情形則如同之前所述，與溶液的 pH 值有很大的關係，當 $pH < 2$ 時，氧化矽的表面帶有正電(I^+)，所以正離子界面活性劑與氧化矽之間會有較弱的庫倫靜電力(S^+X^-)，X 為界面活性劑本身的抗衡離子(counter ion)，

若當 $\text{pH} > 2$ 時，則氧化矽帶負電(Γ^-)，兩者之間會形成較強的庫倫靜電力，(見圖 6-6) [119]。於本研究之中，皆採用中性的界面活性劑，搭配發光團以製成中孔洞的奈米複合發光材料，並應用於發光二極體元件之中。

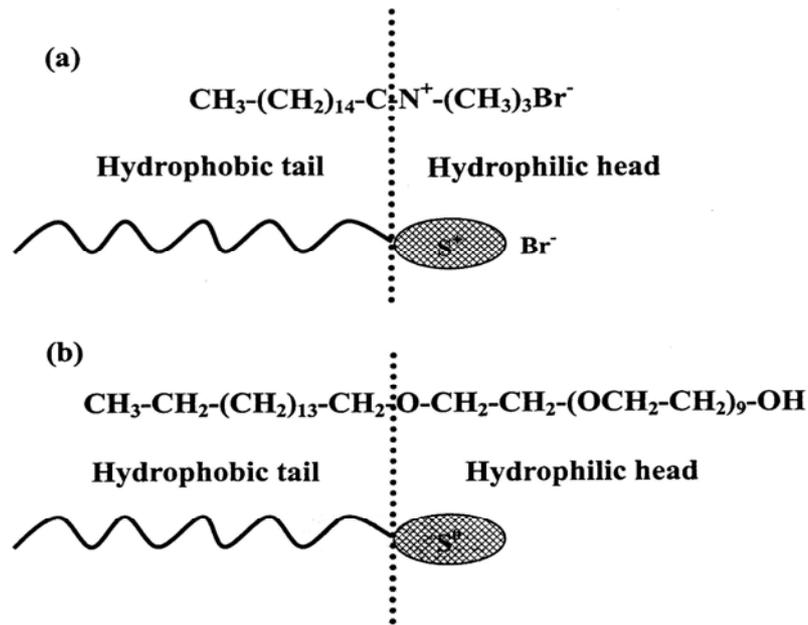


圖 6-5 界面活性劑示意圖：(a) CTAB(S^+)，(b) BrijR56(S^0)

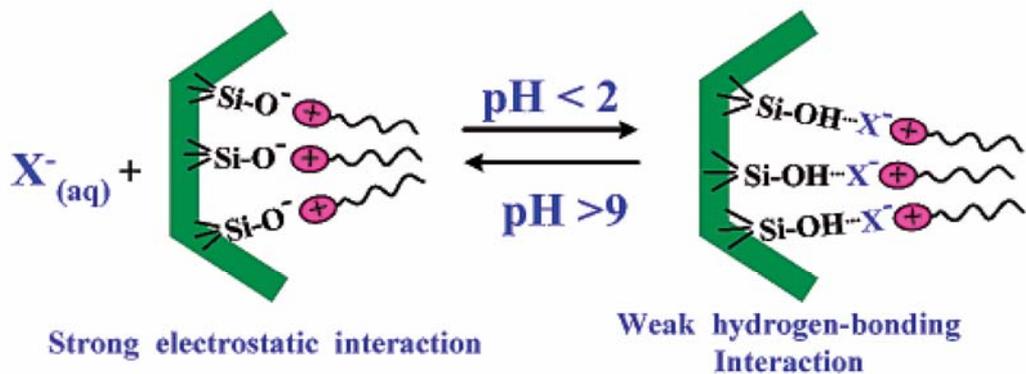


圖 6-6 pH 值對氧化矽與正離子界面活性劑之間作用的影響示意圖

在含有界面活性劑的合成溶液之中，Israelachvili [120]等人定義了其造成中孔洞材料的有效堆積係數 (g)：

$$g = V/la_0$$

此處 V 為疏水端的有效體積， l 為疏水端的長度

a_0 為親水端在界面上的有效面積

$$V (\text{\AA}^3) = 27.4 + 26.9 n \quad l (\text{\AA}) = 1.5 + 1.265 n$$

n : 單一疏水端分子中(hydrophobic chain)的碳原子數

當 $g < 1/3$ 時，分子之間傾向於形成球形微胞(spherical micelles)，當 $1/3 < g < 1/2$ 形成棒狀微胞(rodlike micelles)， $1/2 < g < 1$ 形成囊胞或雙層狀微胞， $g > 1$ 時形成轉化微胞 (inverted micelles) [120、121]。另一方面，Stucky 研究群利用不同的雙子星或氫氧基改質中性界面活性劑(gemini，hydroxy-functional)來影響疏水鏈的碳數(V/l)與親水端的有效面積(a_0)及電荷密度，發現當 g 值增加時，中孔洞的結構可由立方晶系(cubic)經由六方晶系(hexagonal)轉至層狀結構(lamellar)，見表 6-1。同時，利用三區塊高分子 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) 作為中性界面活性劑，在酸性的條件下以合成出高對稱、六角堆積($p6mm$)的 SBA-15 與立方堆積的($Im-3m$)的 SBA-16 [122]。

表 6-1 有效堆積係數(g)，堆積型態與結構之間的關係 [123]

g 值	結構	空間群 (space group)	例子
$< 1/3$	三維六方堆積 (3d-hexagonal packing)	$P6_3/mmc$	SBA-2
$1/3 < g < 1/2$	雙連續立方堆積 (bicontinuous cubic)	$Pm-3n$	SBA-1
$1/2$	二維六方堆積 (hexagonal packing)	$P6mm$	SBA-3
$1/2 < g < 1$	雙連續立方體 (bicontinuous cubic)	$Ia-3d$	MCM-41
1	層狀 (lamellar)		MCM-48

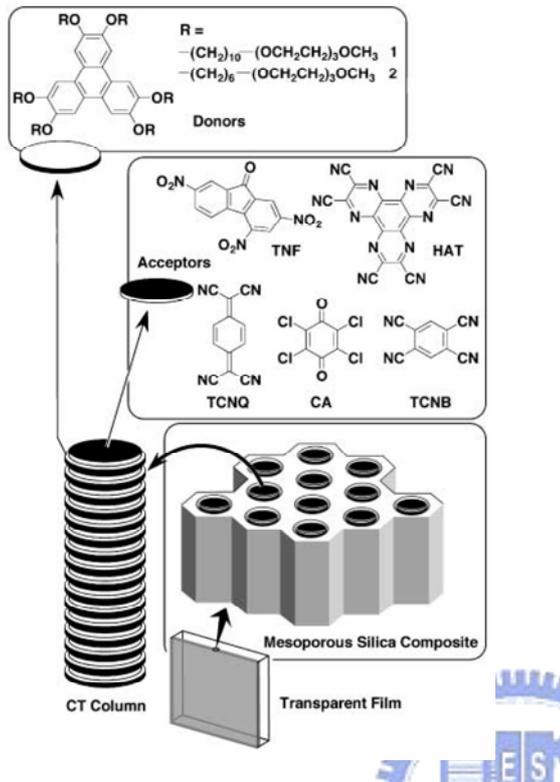
6.4 薄膜塗佈的方式 (Coating)

薄膜塗佈的方式可分成相當多種，包括了浸漬塗佈(dip-coating)，旋轉塗佈(spin-coating)，噴墨印刷(ink-jet printing)...等技術。本論文採用旋轉塗佈法，故針對此法簡單描述如下。基本上，旋轉塗佈成膜主要可根據 Bornside 等人的定義而分成四個步驟 [124]。1.將溶液沈積於基版上(deposition)、2.開始旋塗(spin-up)、3.塗佈層因旋轉而變的均勻(spin-off)、4.溶劑的揮發使得塗佈層變的更薄(evaporation)。薄膜的厚度無疑的與溶液的濃度以及溶劑揮發的情況有關。此處要強調的是，此法為目前最常用的薄膜製備法，所製成的薄膜亦同時具有光學透明及連續平整的特性，符合商業化及學術上製膜的要求。

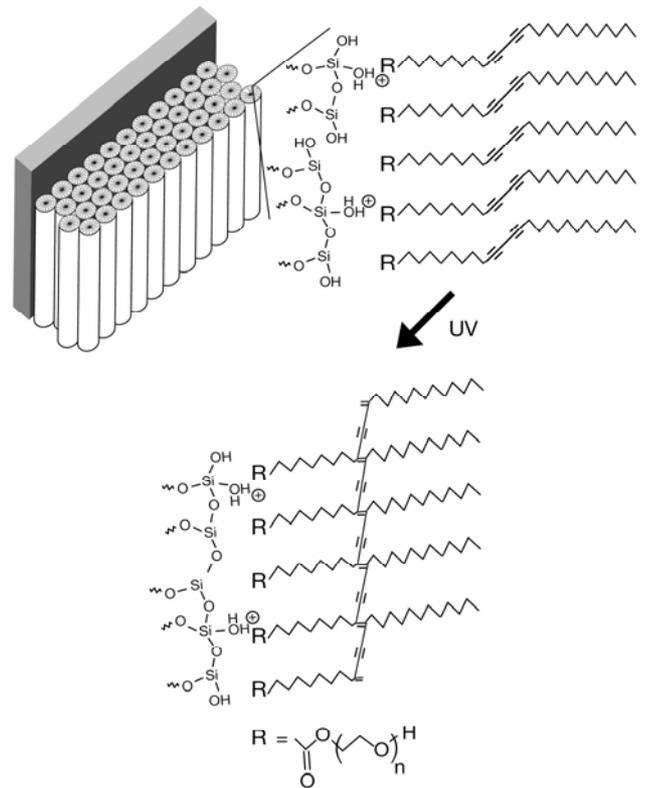
6.5 中孔洞氧化矽材料的應用

相較於有機薄膜來說，中孔洞氧化矽薄膜具有較佳的熱穩定性、機械強度以及抗氧化性，同時又具備可再生(即可重複使用)等優點，因此可廣泛的應用於氣體、液體乃至於超臨界流體的分離工業上。另外，其連續狀的多孔性結構更提供了此類材料應用在催化劑化學中的可行性。其它相關的領域如薄膜(membranes) [125]、感應器(sensors) [126]、波導(waveguides) [127]、雷射(lasers) [127, 128]、低介電常數絕緣體(low k insulators) [129]等均可見與中孔洞材料相關的的文獻相繼的被報導出來。其中比較特別的有 Okabe 團隊於 2002 年所發表的文獻 [130]，其將電荷傳輸材料限制在一維空間管柱中孔洞材料，並造成規則狀的六方最密堆積，開啟了中孔洞材料應用在光導電材料的契機。研究中孔洞材料的大師級人物 Brinker. C. J. 於 2001 年首先利用具有雙乙炔的共軛中性界面活性劑，利用光照將參鍵聚合成共軛高分子，同時此共軛高分子被包覆在氧化矽烷所形成的規則性層狀結構中，此新穎的技術可應用於光圖案化(photo patterning)技術之中，並發表於 Nature 雜誌中 [131]，相當的具有前瞻性。

(A)



(B)



(C)

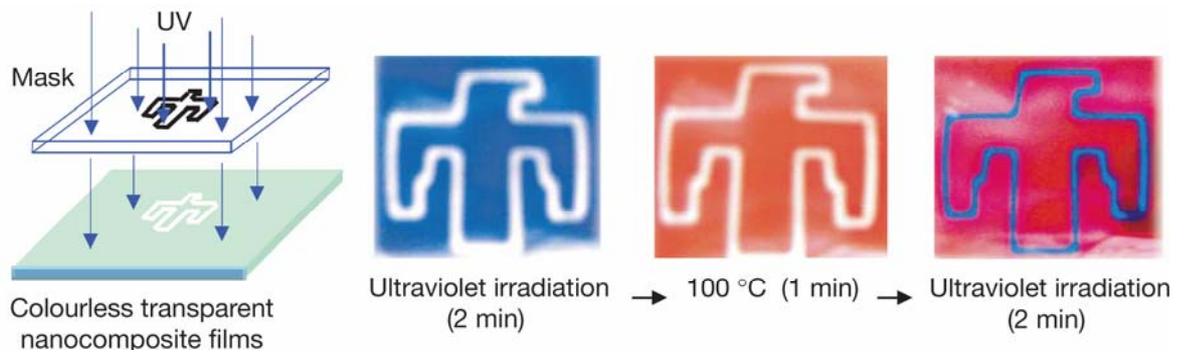


圖 6-7 (A) 管柱狀的中孔洞電荷傳輸材料, (B) 規則性六角柱雙乙炔可聚合型材料聚合前後示意圖, (C) 以紫外光行光聚圖案化示意圖

6.6 磷光發光二極體材料簡介

6.6.1 螢光與磷光

電子與電洞再結合時，所釋出的能量會將位於基態(ground state)的電子激發至較高能階的激發態(exited state)。此激發態電子隨即衰退返回至基態，而部分能量以光的型式釋出時，及產生螢光(fluorescence)或是磷光(phosphorescence)。螢光是單重激發態至單重基態的躍遷($S_1 \rightarrow S_0$ transition)，此時電子自旋是可被允許的(spin allowed)，故生命期(lifetime)較短，約在皮秒(pico second)至微秒(micro second)之間。而磷光是三重激發態至單重基態的躍遷($T_1 \rightarrow S_0$ transition)，其生命期較長，約在微秒至分之間。當分子受到能量激發時，會產生自旋反對稱(spin anti-symmetric)的單重態激子(exiton)與自旋對稱(spin symmetric)的三重態激子。就電子自旋統計的觀點而言，其產生的機率分別為 1/4 與 3/4，如圖 6-8 所示。

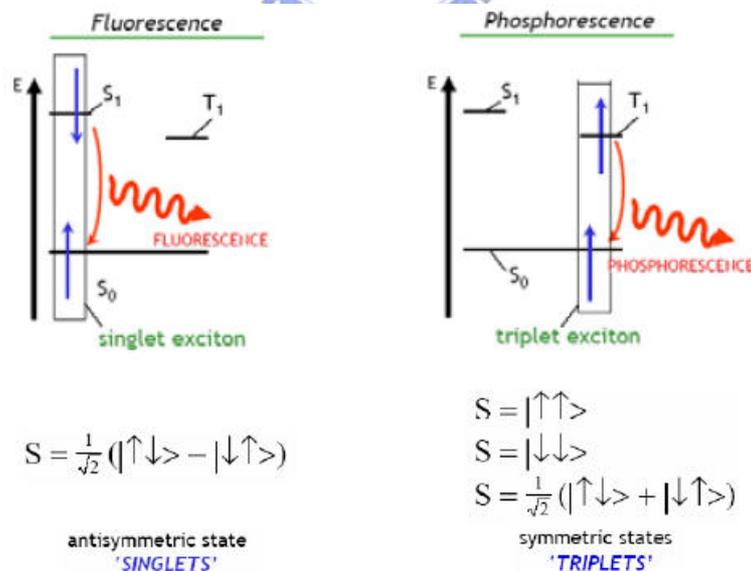


圖 6-8 螢光與磷光的放光機制 OLED 元件放光機制

6.6.2 主體客體能量傳遞 [132~134]

增加有機電激發光二極體效率的關鍵性技術，主要來自於主客體摻雜發光(host-guest dopant emitter)系統之發展 [133~134]，如圖 6-9 所示，藉由具備高電子傳輸特性的主體材料(host)，結合具有高螢光或磷光效率的發光客體材料(guest)，可大幅提高元件整體的在結合與放光效率。主體在經由電激所產生之激子可轉移到高發光效率的混摻物(dopant)中發光，此舉除了降低能量由非輻射衰減(non-radiative decay)的機率之外，另一方面，低混摻濃度同時亦可減少發光客體發生自我淬熄(self-quenching)的機率。

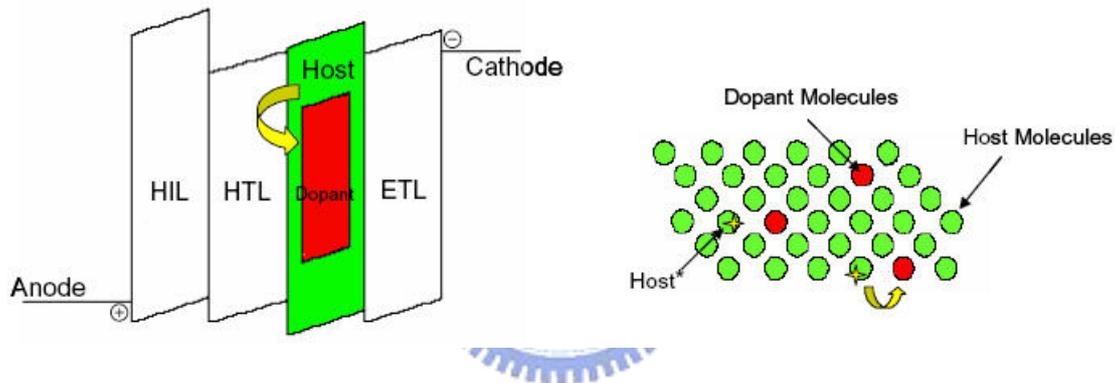
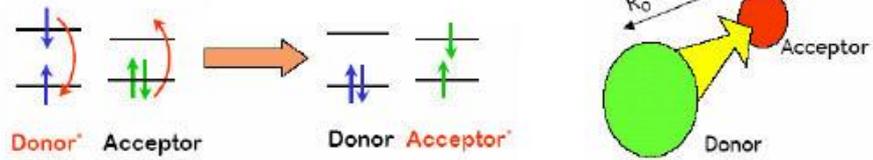


圖 6-9 混摻系統的主體-客體之能量傳遞

主體與發光客體之間的能量轉移機制，包含有 Förster 及 Dexter 兩種型的能量轉移（如圖 6-10）[132，135]。所謂的 Förster 能量轉移是指藉由主體（予體，donor）和發光客體（受體，acceptor）分子之間的偶極-偶極(dipole-dipole)耦合來傳遞能量，是屬於長距離(約 30-100 Å)之非輻射能量轉移。不論予體或是受體，其基態至激發態的躍遷須為自旋允許。故只有單重態間的能量傳遞是屬於 Förster 型式。而電子交換式的 Dexter 能量轉移則是藉由分子間軌域重疊，將激子由主體傳遞至客發光體，屬於近距離(約 6-20 Å)之輻射能量傳遞。在 Wigner-Witmer 選擇律下，Dexter 能量轉移只需要遵守予體和受體之總自旋量子數守恆(total spin conservation)。故此機制可允許單重態-單重態(singlet-singlet)及三重態-三重態(triplet-triplet)之能量轉移。

Förster Energy Transfer



Dexter Energy Transfer

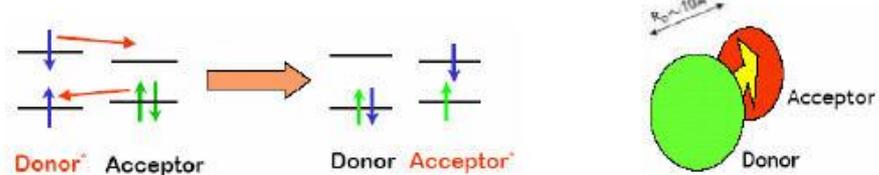


圖 6-10 Förster 及 Dexter 能量轉移機制

6.6.3 磷光元件的放光機制

由於自旋禁阻 (spin-forbidden) 的影響，一般螢光元件的放光僅限於來自單重態的激子能量，而絕大部分的三重態能量均以非輻射衰減的型式消耗。若將螢光效率較高的有機分子導入高原子序的過渡金屬中心(如：Ir、Pt、Rh、Os 等)，利用重原子所特有的自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 特性，將三重態混合某些單重態的特性，將可使原本禁阻的三重激發態至單重基態的躍遷成為局部允許 (partially allowed) [133~134]，進而釋出磷光 (如圖 6-11)。

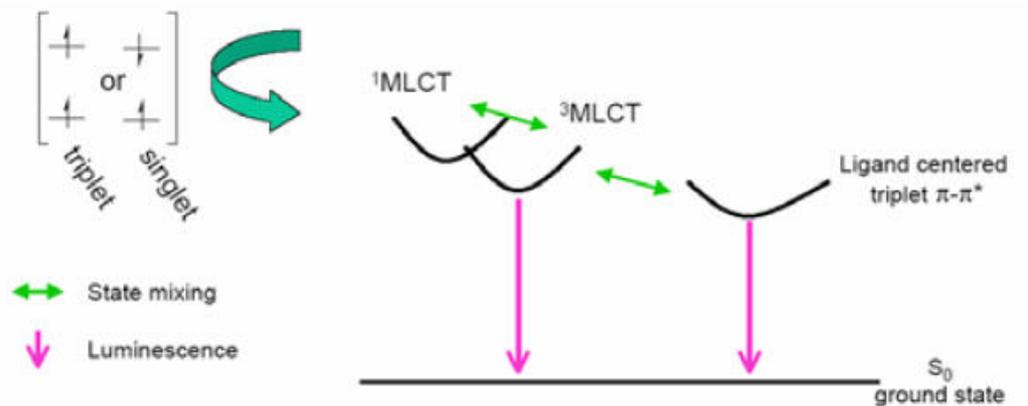


圖 6-11 重金屬錯合物的磷光放光機制

在磷光摻雜元件中，主體的單重態激子可以藉由 Förster 及 Dexter 能量轉移來進行單重態-單重態之間的能量傳遞 [135]。其單重激發態的電子，幾乎會全數的進行系統間跨越(intersystem crossing)至三重激發態而放出磷光。因此，一般磷光錯合物之單重激發態的生命週期短(<10 ps)且螢光效率不佳。而主體的三重激發態可經由 Dexter 能量轉移 [136]，將能量傳遞至發光客體之三重激發態進而釋放出磷光。由於磷光摻雜元件可以有效的傳遞單重態及三重態的能量而釋放出磷光，因此，其最大內部量子效率幾乎可達 100 % (如圖 6-12) [134]。

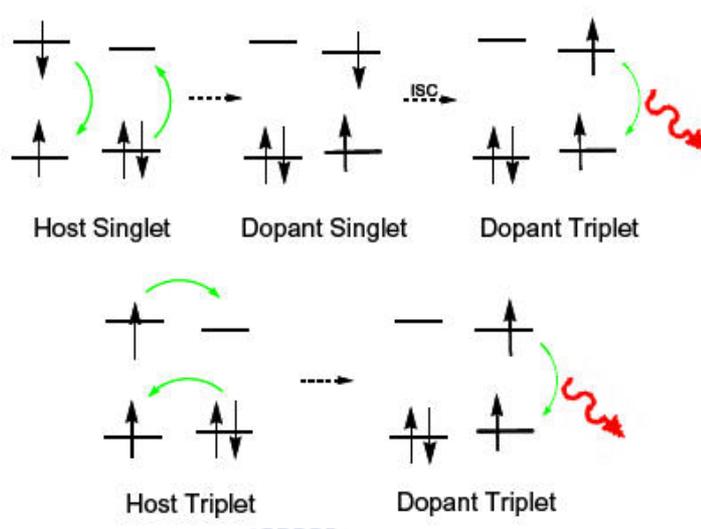


圖 6-12 磷光元件的主-客發光體能量轉移

6.6.4 磷光元件的效率 [137]

整體來說，磷光元件的發光效率取決於幾個因素 (如圖 6-13)：當元件的兩側電極端注入電子與電洞，經由再結合以形成電子-電洞對時(e-h pair)，其再結合的比例為 γ ，電子電洞對形成單重態和三重態的激子，其中生成效率為 η_p ，激子將能量轉移至發光分子，發光分子再依其磷光量子效率(ϕ_p)轉換成光子，最後光子由元件穿透，其穿透比例定義為 η_{ext} ，其大小取決於介質的折射率係數 n ，及 $\eta_{ext} = 1/(2n^2)$ 。

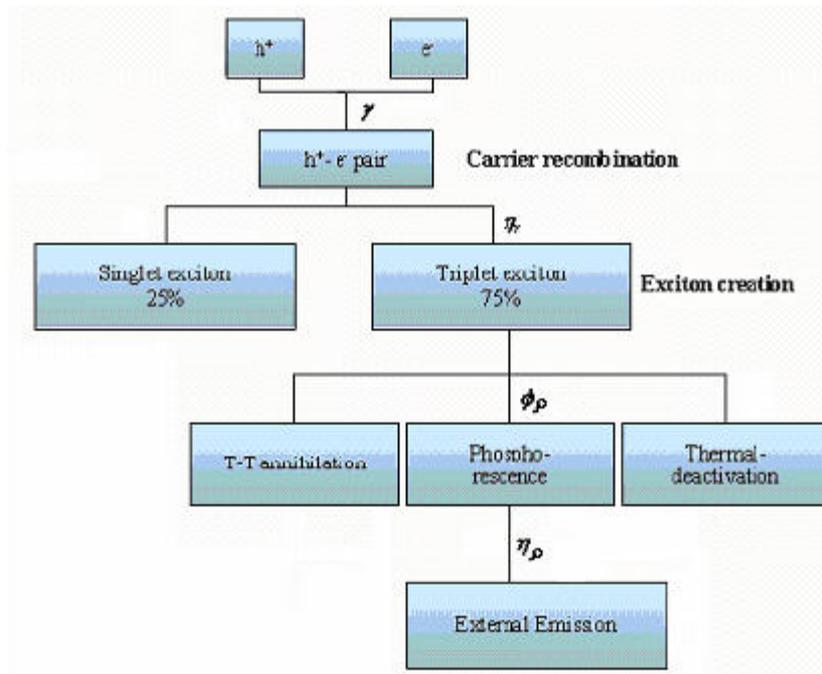


圖 6-13 磷光元件的發光效率關係圖

元件外部量子效率 $\eta_{\phi(ext)}$ 為向元件外部放出光子數與注入元件與注入元件電荷載子數之比值；而元件內部量子效率 $\eta_{\phi(int)}$ 則被定義為元件內部產生的光子數與注入元件電荷載子數之比值。二者最主要的差異，事實上就只有在光子在穿透元件的比例 η_{ext} 。因此， $\eta_{\phi(ext)}$ 可表示為：

$$\eta_{\phi(ext)} = \eta_{\phi(int)} \times \eta_{ext} \quad \eta_{ext} = 1/(2n^2)$$

此外，電荷電子結合率 γ 、激子生成效率 η_p 與發光材料磷光效率 ϕ_p 之乘積，為元件內部產生光子數和注入元件電荷載子數之比值，因此，內部量子效率可表示為：

$$\eta_{\phi(int)} = \gamma \times \eta_p \times \phi_p$$

在理想狀態下， γ 值及 ϕ_p 最大值可趨近 100%，由於磷光染料自旋-軌域耦合的作用混合了單重態及三重態，使得 η_p 接近 100%。因此，磷光元件的最大外部量子效率：

$$\begin{aligned} \eta_{\phi(ext)} &= \gamma \times \eta_p \times \phi_p \times \eta_{ext} \\ &= 100\% \times 100\% \times 100\% \times 20\% = 20\% \end{aligned}$$

驅動電壓決定了輸入電流，雖和量子效率無直接關係，但卻是能量效率的決定因子。元件發光能量效率 η_E 被定義為元件發光能量與輸入元件電能之比值：發光能量可利用內部量子效率 $\eta_{\phi(int)}$ 乘上光子平均能量 ε_p 得到，而輸入元件的電能則可利用外加電壓 V 來表示。因此可知：

$$\eta_{\phi(ext)} = \eta_{\phi(int)} \times \varepsilon_p / eV$$

然而，我們在實際量測 OLED 元件時，通常使用發光效率： lm/W 來表示元件效率的強弱，其中， lm 為光通過量的單位。它與量子效率並不完全相等但有相對應的關係，物理意義為每提供一瓦的能量在單位時間內輻射出光的總量。至於另一個常用來表示能量發光效率的則為電流效率： cd/A ， cd 為發光強度的單位，而 A 則為電流量的單位，物理意義則為每安培的電流可使元件產生的發光強度大小。

6.6.5 三原色磷光材料之發展



近年來 OLED 元件料的大幅提昇，主要源自於高效率磷光發光體的發展，磷光發光體在結構上多屬於高原子序之金屬錯合物，其強烈的自旋軌域耦合混合了單重態和三重態的能階，除了避免了自旋禁阻的限制之外，亦充分利用了三重態激子能量放光，使得一般摻雜之內部量子效率極限可 25% 大幅的提升至近 100% [134, 138]。然而磷光元件仍有其固有的缺陷，諸如：生命期過長所導致的發光飽和(saturation)、高電流密度下三重態之間的消光效應(T-T annihilation) [139] 和環境中的氧對三重態強烈的淬息作用等，這些因素都是在製備高效率磷光元件時，所必須考慮且改進的關鍵。以下分別針對紅、綠、藍色磷光材料及主發光體材料的起源與發展現況做一簡單介紹。

6.6.5.1 紅色磷光材料

1999 年，Forrest 等人發表了最早被用來製成 OLED 元件的三重態磷光材料 2,3,7,8,12,13,17,18-octa(ethyl)-12H,23H-porphine platinum(II) (PtOEP) 是以鉑(Pt)為中心金屬的紅色磷光體。其利用共蒸鍍的方式摻雜在主發光體 CBP 中，元件的最大外部量子效率可以達到 5.6 %，色度座標 CIE(1931)為 (0.7, 0.3) [140]。但是因為 PtOEP 的磷光生命期過長($\sim 80 \mu\text{s}$)，因此在高電流密度下，易造成三重態與三重態之間的消光效應 (triplet-triplet annihilation)，使得元件的量子效率大幅下降。另一個知名的以銨(Ir)為中心原子的紅色磷光材料 bis-2-(2-benzo[4,5a]thienyl)pyridinato-N,C3') iridium (acetyl-acetonate) (Btp2Ir(acac)) [141]，其摻雜於主發光體 CBP 的磷光元件，最大外部量子效率可達到 $(7.0 \pm 0.5) \%$ 。相較於 PtOEP 來說，Btp2Ir(acac) 具有較短的磷光生命期 ($\sim 4 \mu\text{s}$)，所以在 100 mA/cm^2 的高電流密度下，其外部量子效率可以達到 2.5 %。在光色方面，Btp2Ir(acac) 的最大放射波長為 616 nm，在 670 nm 和 745 nm 有較弱的放射峰。色度座標 CIE(1931)為 (0.68, 0.32)，非常接近國際顯示器標準的飽和紅色。在 2002 年，Canon 的研發團隊發表了具有比 Btp2Ir(acac) 更短的磷光生命期 ($3.5 \mu\text{s}$) 及高熱穩定性(熱裂解溫度為 384°C) 的 tris[1-phenyl-isoquinolino-C2,N] iridium(III) (Ir(piq)3) [142]，其最大放射波長為 656 nm，摻雜於主發光體 CBP 的磷光元件的最大亮度可達 11000 cd/m^2 ，在 100 cd/m^2 下，效率為 8.0 lm/W 和 10.3 %，CIE 色度座標為 (0.68, 0.32)。

除了常見的銨錯化合物之外，以鎔(Eu)及銱(Os)為中心的紅色磷光材料也在近年來陸續的被發展出來。如 $\text{Eu}(\text{TFacac})_3\text{phen}$ [143]，當利用電洞傳輸性質良好的 PVK 當作主發光體，以旋轉塗佈的方法製作發光元件 [ITO/PVK/PVK:Eu(TFacac)₃phen:PBD/PBD/Al]，其驅動電壓為 8 V，可在電壓 25V 時，達到最大亮度為 63 cd/m^2 。由於鎔具有 f 軌域，且其所放射的光是位於 f 軌域之間的過渡態，所以放射峰的半高寬通常都非常的窄，唯遺憾的

是其放光強度不夠強。至於鐵錯合物，由於其能有效的捕捉電子與電洞，使電荷能夠直接在錯合物中再結合放光，因此近年來也引起廣泛研究。2005年，以 3-(trifluoromethyl)-5-(2-pyridyl)pyrazole (fppzH) 當作配位基的 $\text{Os}(\text{fppz})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2$ [144] 被發展出來，其最大放射波長為 617 nm，生命期約為 0.8 μs ，以旋轉塗佈的方式製作元件 ITO/PVK:Os /PBD/LiF/Al，元件亮度及效率分別可達到 3276 cd/m^2 及 4 cd/A 。

綜合以上概念，製備高效率的紅色磷光材料的要點如下：(1)需設計具有推拉電子系統的配位基來減小能隙，使放光光色變紅；(2)材料的激發態形式必須是金屬-配位基電荷轉移(metal-to-ligand charge transfer, MLCT)，而非 $^3\pi-\pi^*$ 的形式，如此可得較高的效率；(3)配位基的 HOMO/LUMO 電子雲密度差異不要太大，可得到較高的效率；(4)結構越堅固越好，此舉可避免材料分子本身內部的轉動而損失的能量。



6.6.5.2 綠色磷光材料

最早發現的綠光磷光材料之一乃是 *fac tris*(2-phenylpyridine) iridium [$\text{Ir}(\text{ppy})_3$] [145]。其摻雜於 CBP 主發光體中，最大外部量子效率可以達到 8.0% (28 cd/A)，功率效率為 31 lm/W 。在驅動電壓 4.3 V，亮度為 100 cd/m^2 時，外部量子效率可以達到 7.5 % (26 cd/A)，且功率效率為 19 lm/W 。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 最大放射波長為 510 nm，色度座標 CIE(1931)為(0.27, 0.63)。Watanabe 等人進一步將材料純化及最佳化此發光件 [146]。當 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 摻雜濃度為 8.7 % 時，在 100 cd/m^2 的亮度下，外部量子效率可以達到 14.9 %，發光功率 43.4 lm/W ，量子效率和發光功率皆提昇兩倍左右。要達到高效率磷光元件的關鍵即是要將三重態激子有效的侷限在發光層中。Ikai 等人為了改善主發光體 CBP 對電洞傳輸的效果，採用星狀電洞傳輸材料 TCTA 當作主發光體 [147]，再利用星狀 $\text{C}_{60}\text{F}_{42}$ 作為電洞與激子阻擋層，摻雜 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的元件，在 3.52 V 的驅動電壓下，外部量子效率可以提升到 19.2 %。即使在 10~20

mA/cm² 的電流密度下，外部量子效率仍然可以超過 15 %，比照明用的螢光管更亮。2.4 V 的低壓電激發光及 72 lm/W 的發光功率，使此 Ir(ppy)₃ 所製成的 OLED 可望成為下一代低耗電量的顯示器元件及照明用的均勻散射光源，如此優良的性能主要歸功於主發光體的單重態與三重態都能有效的轉移給 Ir(ppy)₃ 而達到極高的外部發光效率。另外 bis(2-2-phenylpyridine) iridium(III) acetylacetonate [(ppy)₂Ir(acac)] 摻雜在 phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole (TAZ) 中，也被證明可以達到 (19±0.5) % 的外部量子效率及 (60±5) lm/W 的元件功率效率 [148]。

Ir(ppy)₃ 除了量子效率高之外，另一個優點就是具有小於 1 μs 的磷光生命期，此優點使得磷光發光體在高驅動電流下的飽和機率可大幅下降。Thompson, M. E. 等人，在 2000 年的 Nature 期刊中報導了，*fac*-Ir(ppy)₃ 也可以當作磷光增感劑 (phosphorescent sensitizer) [149]，此舉乃將單重激發態與三重激發態的能量都用來激發單重態的螢光分子，可有效的提昇螢光色素的量子效率。以高濃度的磷光增感劑 Ir(ppy)₃ (5-10 %) 和螢光材料 DCM2 (~1 %) 摻雜在主發光體 CBP 中所製成的元件，在 0.01 mA/cm² 電流密度下，其外部量子效率高達 (9±1) %，在 10 mA/cm² 下，效率仍高達 (4.1±0.5) %。與不摻雜 CBP 的 Ir(ppy)₃ 發光元件效率是一樣的。這些實驗證實了在磷光增感劑 Ir(ppy)₃ 和 DCM2 之間的 Förster 能量轉移效率可達將近 100 % [150]。而摻入 DCM2 後，快速的 Förster 能量轉移減少了三重態之間的能量損失。因此在高電流密度下，量子效率下降的程度比不含的 Ir(ppy)₃ 元件要來得較低。

6.6.5.3 藍色磷光材料

相較於紅色與綠色磷光材料與元件已有不錯的性質表現與突破，如今想要在彩色面板中全面採用磷光元件，最大的挑戰與且需克服的瓶頸就是藍色磷光體。藍色的磷光體 iridium bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-*N,C*'²)

picolinate (FIrpic)可說是目前商業上最好的藍色磷光體。其最大放射波長在 475 nm，CIE 色度座標為(0.16, 0.29)。其分子的設計是藉由 2-phenylpyridine 的 4、6 位置接上氟，和將 β -diketonate 由 acetylacetonate 置換成 picolinate，其分別可以造成 40 和 20 nm 的藍位移。當摻雜在主發光體 CBP 中的元件外部量子效率為(5.7±0.3) % [151]。但是藍色磷光元件的效率和主發光體材料的三重態激發能量大小有很大的關係，當主發光體的三重態激發能量比藍色磷光材料低的時候，能量將會從摻雜物回傳給主發光體，使得元件效率降低。於是當 FIrpic 摻雜在三重態激發能量較高的主發光體時，元件效率便可獲得提升。如摻雜在 mCP 和 CDBP 時，外部量子效率分別被提升為 (7.8±0.8) % 和 10.4 % [152]。

2003 年 Thompson. 等人發表高能隙主發光體材料的同時，也發表了一系列的新式藍色磷光材料，分子設計的概念是保留 FIrpic 的 4',6'-difluoro-phenyl-2-pyridine，將輔助基 picolinate 基團改 pyrazoly 和 pyrazolyl-borate 基團，並發現藉由輔助基團的改變可以調整材料的吸收和放射波長與 HOMO 能階。其中將 iridium (III) bis(4',6'-difluorophenylpyridinato) tetrakis (1-pyrazolyl) borate (FIr6)摻雜在新式的主發光體 UGH2 中， η_{ext} 和 η_P 效率高達(11.6±1.2) %和(13.9±1.4) lm/W，CIE 色度座標為 (0.16, 0.26) [153-154]。

6.6.5.4 主發光體材料

在磷光元件的系統中，一般來說，主發光體的能隙需比摻雜物來得大，即能量是由主發光體傳遞給摻雜物，使摻雜物被激發而放光。不過因為磷光牽涉到是由生命期較長的三重態激發態放光，磷光元件和螢光元件的不同處在於前者需要在發光層和電子傳輸層之間加入一層激子阻擋層，如 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 和 aluminum(III) bis (2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate (BALq)，以防止生命期較長的三重態激子擴散到電子傳輸層放光，影響磷光元件的光色及效率。Yang 等人將

不同的磷光材料摻雜在聚合物 poly-[9,9-di(octyl)fluorene-2,7-diyl] (PF) 中 [155]，發現雖然 PF 的 HOMO 和 LUMO 能階可以涵蓋各個磷光材料，但能量轉移的情況及元件的效率會隨著磷光材料的三重態激發能階高低而有所不同。當磷光材料的三重態激發能量比主發光體的三重態激發能量高的時候，能量很容易會從摻雜物的三重激發態能階回傳到主發光體的三重態能階，降低元件的效率。故磷光主發光體材料的三重態能隙也必須要高於摻雜物的三重態能隙，才能將磷光材料的三重態激子侷限在發光層中，以達到高效率的磷光元件。Thompson 等人亦發表文獻證明當磷光材料摻雜在三重態激發能量較低的主發光體中時，磷光確實較容易被淬熄 [156]。

現今常用的磷光主發光體材料的化學結構中幾乎都含有咔唑(carbazole)基團，而且咔唑基團的衍生物具有電洞傳輸的特性 [157]。最常被使用的主發光體材料為 4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl (CBP)，其亦具有雙偶極傳輸的特性 [158]，使用 CBP 的綠光、黃光和紅光的磷光元件內部量子效率可達 60~80 %，外部量子效率可高於 10 %。不過 CBP 的三重態激發能量只有 2.56 eV，若摻雜具有較高三重態激發能量 (> 2.65 eV) 的藍色磷光材料時，會發生將能量回傳給主發光體的現象[此過程為放熱反應]，使元件的外部量子效率降為只有 (5.7 ± 0.3) % [151]。後來陸續發展出各式含有咔唑基團的衍生物做為磷光元件的主發光體材料。較有名的有 4,4',4''-tris(9-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) [147]，其係採用星狀電洞傳輸材料 TCTA 當作主發光體，結合星狀 $C_{60}F_{42}$ (CF-X) 作為電洞與激子阻擋層，摻雜 $Ir(ppy)_3$ 作為發光層，在 3.52 V 的驅動電壓下，外部量子效率可以提升到 19.2 %。

為了提升藍色磷光元件的效率，有效的利用主發光體材料的高三重態激發能量是必要的手段，*N,N'*-dicarbazolyl-2,5-benzene (mCP) [159] 便基於此概念而被發展出來(見圖 6-14)。此材料乃是將 CBP 的共振系統縮短，改將兩個咔唑基團取代在苯環的間位上，使 mCP 的三重態激發能量上升為

2.9 eV，且兩個咔唑基團也會因為彼此的氫原子與氫原子間的排斥力而錯開來，不在同一個平面就可以減少因為摻雜物堆疊而產生的濃度淬熄現象。mCP 摻雜三重態激發能量為 2.65 eV 的 Iridium bis(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-*N,C*^{2'}) picolinate (FIrpic) 藍光摻雜物，元件外部量子效率可提升至 (7.8±0.8) %。接著所發展出的 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2-dimethyl-biphenyl (CDBP) (圖 6-14)，此材料的設計構想是在 CBP 的聯苯結構上加入兩個甲基團將聯苯的兩個苯環錯開，破壞原本共平面的結構來縮短共振系統，以提升三重態激發能量，並避免摻雜物的濃度淬熄現象。經過實驗測量，CDBP 的三重態激發能量高達 3.0 eV。摻雜 FIrpic 的藍光元件， η_{ext} 可提升至 10.4 % [152]。

其它含有 carbazole 基團的衍生物如 mCP 的衍生物 *N,N'*-dicarbazolyl-1,4-dimethene-benzene (DCB) [160] (見圖 6-14)，當摻雜藍光材料 FIrpic 時，其最高元件效率及最大外部量子效率為 9.8 cd/A 和 5.8 %。Langeveld 等人也合成了一系列的咔唑寡聚物(oligomer) [161]，研究後發現可藉由在咔唑的 3、6、9 號位置上加入取代基來調控材料的 HOMO 能階，同時材料的三重態激發能量會隨著材料中的 poly(*p*-phenylene)鏈長增加而變小。上述兩項要素亦可提供高三重態激發能量的主發光體設計方向，而 HOMO 能階可以經由在咔唑的特定位置上加入取代基團的方式來加以控制。

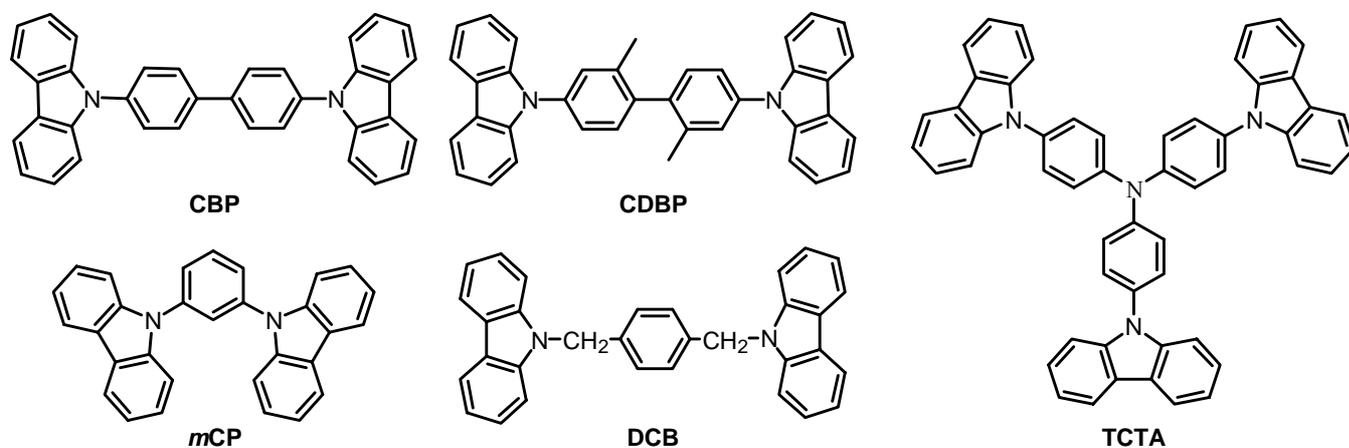


圖6-14 含咔唑基團的主發光體材料

除了使用具電洞傳輸性質的咪唑衍生物做為主發光體材料外，也有文獻試著使用具電子傳輸性質的材料做為主發光體材料。首先 Forrest 等人將 Ir(ppy)_3 分別摻雜在 3-phenyl-4(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole (TAZ)、2,9-dimethyl-4,7-dimethylphenanthroline (BCP) 和 1,3-bis(N,N-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (OXD7) 中，探討其對於元件效果的影響 [162]。這些材料除了具有電子傳輸的性質，亦可兼做磷光元件中的激子阻擋層。實驗結果發現，若只有單層發光層而無激子阻擋層的元件，其元件的效率會隨著發光層的厚度改變，因此將發光層厚度最佳化後，可將激子侷限在發光層中，而得到最佳的效率 (15.4 ± 0.2) %。不過由於這些材料的薄膜性質並不穩定，故元件壽命並不長。

2002 年，Adachi 等人開發出一系列以 1,8-naphthalimide 為中心核的材料 [163]，其中以 *N*-2,6-dibromophenyl-1,8-naphthalimide (niBr) 的性質最好，因 HOMO 能階很低 (7.3 eV)，亦可以當作激子阻擋層，不過因三重態激發能階較低 (~2.3 eV)，且和 Ir(ppy)_3 會產生活化錯合物(exciplex)，故只適合做紅光元件的主發光體，外部量子效率僅為 3.2%。2004 年，Adachi 等人又使用了 1,3,5-triazine 系列的化合物做為磷光元件的主發光體 [164]，其中以 2,4,6-tricarbazolo-1,3,5-triazine (TRZ) 的性質最好，三重態激發能量比 CBP 高 (2.81 eV)，摻雜 Ir(ppy)_3 的元件其外部量子效率可達 10.2%，發光功率效率為 14 lm/W。同一時期，Pioneer 公司也在 2004 年發表了使用具電子傳輸性質的 BA1q 當作紅色磷光元件的主發光體材料兼激子阻擋層 [165]，以簡化磷光元件的結構，元件效率可達 8.6%，而且 BA1q 的薄膜性質與熱穩定性佳，所以元件壽命非常穩定，可超過 30000 小時。一些常見的電子傳輸主發光材料附於圖 6-15。

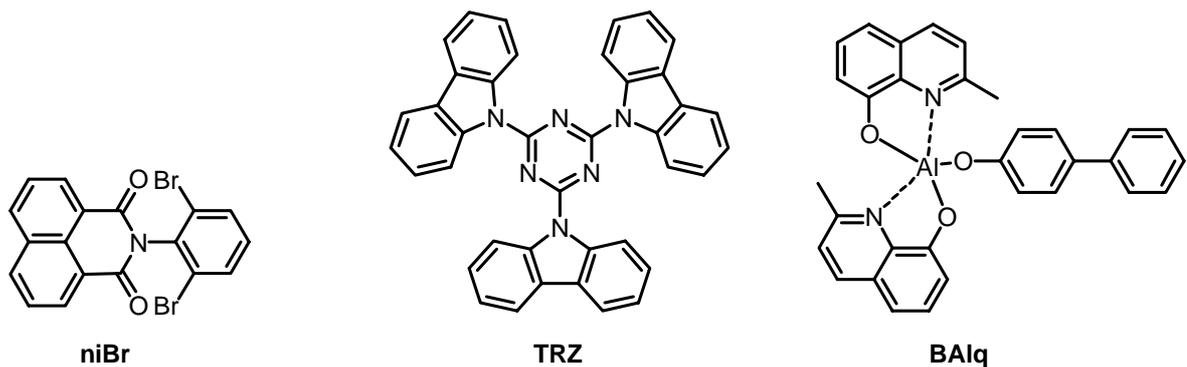


圖6-15具電子傳輸性質的主發光體材料

近年來，OLED 材料已逐漸發展到深藍光的系統，但隨著深藍光材料的開發，也就越難找到合適的主發光體材料。因為當摻雜物的能隙變大，主發光體材料的能隙也必須跟著變大，才能有效的將能量轉移給摻雜物。即使找到合適能隙的材料做為主發光體，但當應用在 OLED 元件裡面時，也會發生因為能隙過大造成電子或電洞不易由相鄰層的材料注入發光層的問題。為了有效解決這個問題，於是 Thompson, M. E. 等人提出當主發光體的能隙過大，使得電子電洞無法有效注入來激發主發光體時，電子電洞將會直接注入到摻雜物上並加以激發而放出光來的觀念。雖然主發光體沒有被激發，但因為是應用在磷光元件中，所以主發光體材料還是需要具有高三重態激發能量，避免能量回傳的現象發生。

他們同時也開發一系列 *tetra(aryl)silicon* 的材料稱為 UGHx (圖 6-16)，這系列材料的化學結構中，係利用矽原子將每個苯環隔開，將共振系統縮到最小，所以能隙都很大 (~4.3 eV)，也具有很高的三重態激發能量 (~3.15 eV)。不過也因為 UGHx 的能隙過大，所以元件必須加入一層 mCP 在電洞傳輸層與發光層之間，幫助電洞的注入及防止電子由發光層跑到電洞傳輸層，使發光層達到電荷平衡。其中以 *p*-bis(triphenylsilyly)benzene (UGH2) 的元件效果最好，當摻雜新式的藍色磷光材料— Iridium (III) bis(4',6'-difluorophenylpyridinato) tetrakis(1-pyrazolyl)borate (FIr6) 時，元件 η_{ext} 效率可達 (11.6±1.2) % 和 η_p 為 (13.9±1.4) lm/W，CIE 色度座標為 (0.16, 0.26)。

然而前述各式應用在藍色磷光元件的主發光體材料，都為了得到高能隙與高三重態激發能量，故分子量都較小而導致熱穩定性不佳，如 mCP 的玻璃轉移溫度(T_g)為 65 °C，而 UGHx 系列只有 30~50 °C。為了解決這個問題，中研院陳錦地老師實驗室合成出 3,5-bis(9-carbazolyl)tetraphenylsilane (SimCP) [166]，化學結構類似 mCP 與 UGHx 系列的綜合體 (圖 6-16)，將玻璃轉移溫度有效提升至 101 °C，除了增進熱性質之外，其三重態激發能量保持與 mCP 相近(~2.9 eV)。以 SimCP 摻雜 FIrpic 的元件，效率高達 14.4 % 和 11.9 lm/W。

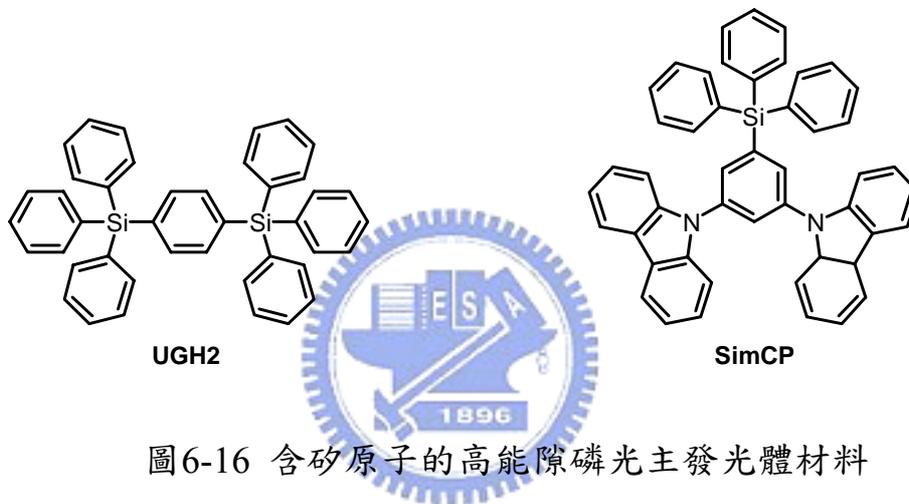


圖6-16 含矽原子的高能隙磷光主發光體材料

第七章 研究動機

本實驗室於2006年由布格立齊亭率先於 *Angew. Chem. Int. Ed.* 雜誌中發表了一新穎的藍光有機/無機混成薄膜(如圖 7-1 所示, [167]), 其係利用螢光小分子作為中性界面活性劑, 在分子的設計上, 採用長碳鏈的羥基作為親水端, 共軛性苯環作為親油端, 在酸性的環境之下, 與矽源(TEOS)作用以形成六角柱規則狀的中孔洞薄膜, 並將螢光分子限制在奈米孔洞之中。此舉可有效的抑制傳統有機薄膜最易發生的因堆疊所導致的螢光強度減弱效應, 並提高螢光量子效率及絕對螢光強度。

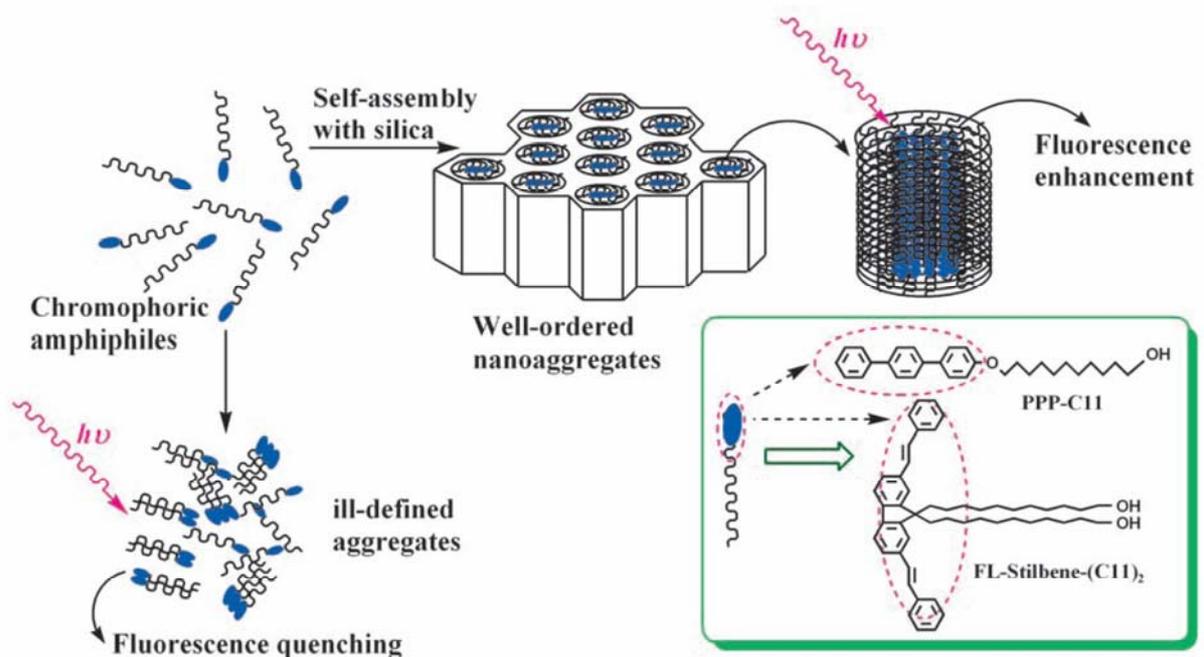


圖7-1 規則六角柱狀的螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及螢光分子化學結構 [167]

因此本論文擬設計出一系列的螢光及磷光藍光發光體, 經過有機合成的方式在分子的外圍修飾出親水性的長碳鏈羥基, 而發光團的共軛部分則作為親油部分, 此兩性的界面活性劑(amphiphiles surfactant)將可以於酸性的環境下, 與矽源(TEOS)行溶膠-凝膠(sol-gel)製程, 並藉由溶劑揮發所誘導的自組裝現象(EISA)來形成規則狀的六角柱中孔洞結構。螢光發光團的選擇主

要承接第一部份的芴環分子系統，再搭配三苯基胺以及蔥來構成兩個不同的藍光發光體。另一方面，磷光發光團的選擇，以及將此概念應用於 OLED 相關的背景問題則詳述如下：

首先，設計高效能的無機磷光錯合物並將其應用有機電激發光元件 (OLED) 在近幾年來引起廣泛的討論及研究。相對於螢光系統來說，磷光系統可同時利用單重態及三重態激子，理論上可達到內部 100 % 的量子效率 (η_{int})。高效率的 OLED 元件除了需有效的克服分子之間的吸引力之外，亦需要從兩極製造多量且平衡的載子，並促使其在結合於發光層，進而放光。基於高穩定性、高 PL 效率及相對來說有較短半生期的考量之下，本實驗採用銱錯合物作為探討的磷光分子。而在最佳化銱錯合物發光元件的領域之中，有相當多的先進做了大量的研究，其中有幾項背景知識是相當值得提出來討論的，茲列舉如下：

1. 小分子磷光發光體通常需以熱蒸鍍的方式去搭配一主體分子，以形成所謂的主體/客體系統來加以有效的控制電荷傳輸及激子擴散 (exciton diffusion) 等現象 [145]。然而，這種最常被採用來製造磷光元件的方式有其先天上固有的限制，熱蒸鍍法需要具有極佳熱穩定性的小分子以及龐大的機台設備。前者需要透過嫻熟的有機合成手法來進行，後者則需要足夠的空間以及經費才可實行。
2. 在製膜的過程中，若能夠以簡單的溶液製程 (旋轉塗佈) 取代繁瑣的熱蒸鍍，則可達到具有快速、簡易和低成本等優點。但是，當使用旋轉塗佈的手法製作發光元件時，由於所要塗佈的有機材料，多半需要先溶於有機溶劑中才得以進行旋轉塗佈，所以後來所要塗佈上材料的溶劑有可能會將先前已鍍上的材料溶解，使得製程大大的受到限制，無法作逐層的塗佈以構成多層結構，造成元件製作上的不穩定因素。另一方面，最重要的是如何有效的兼顧複雜的元件結構 (磷光小分子、高

分子主體材料、電荷傳輸材料)並達到發光元件的最佳化。如第六章所述，咔唑類的衍生物，具有高穩定性、電洞傳輸力佳且適用溶液製程，是較佳的磷光系統的主體材料。其中使用最廣泛的為 poly(N-vinyl carbazole) (PVK)，且其通常會搭配銦錯合物來構成主體/客體系統 (host/guest system) [168]。然而，這些元件的最大效率相較於第一點所述的小分子的最佳熱蒸鍍元件來說，還是略為遜色，此因素亦有可能是因為混摻系統的條件尚未達到最佳化所致。

3. 第三，有相當多的團隊發表了在銦錯合物的配位基上利用有機合成的方式接枝上咔唑、芴環或是苯基咔唑的衍生物 [169]。此舉除了加強磷光錯合物本身的分子量，促使這些分子量較大的磷光分子可適用於溶液製程之外。另一方面，在配位基外圍加掛增強電荷傳輸的分子同時可增進元件的效能，省去了原本需混摻的繁雜步驟。亦有文獻發表了在錯合物外圍的配位基上，接枝出一條條的樹枝狀結構，此舉可提高錯合物的分子量使其適用於溶液製程，避免其堆疊所造成的光色偏移現象，但有機合成的功夫在這些例子之中，通常需要相當的火候才行。[170]

綜合以上所述，為了達到製程簡單，且高效率的元件，本論文提出了一嶄新的論點。即透過溶膠-凝膠製程將螢光或者磷光發光團包覆在中孔洞的氧化矽薄膜之中，並應用於有機發光二極體，其示意圖如圖 7-2 所示。此舉具有以下的特點，茲分析如下：

1. **簡單的有機合成步驟：**本實驗設計了三種不同的螢光/磷光藍光發光體，並在其外圍接上多個十一個碳的長碳鏈的親水端，並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 [111]。另一方面，當溶劑揮發之後，膜變成凝膠(gel)，且將具有無法被溶劑溶解的特點，適用於再以旋轉塗佈法塗佈上可電子傳輸特性的材料，以進行多層元件的製備。
3. **更佳的藍色發光體**：在發光團的選擇中，本論文挑選了兩種螢光的藍光發光體，以芴環為主體，外圍分別接上三苯基胺以及蔥作為側取代基。另外挑選交通大學陳登銘老師實驗室在 2005 年所發表的銦錯合物藍光發光體 [170]。這一系列的中孔洞氧化矽奈米複合材料可表現出極佳的發光特性，並詳述於第九章之中。
4. **簡化磷光系統中複雜的共蒸鍍及摻混問題**：利用帶有啞長碳鏈羥基(carbazole)小分子與此銦錯合物單體，依照不同的重量比例，與矽源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。

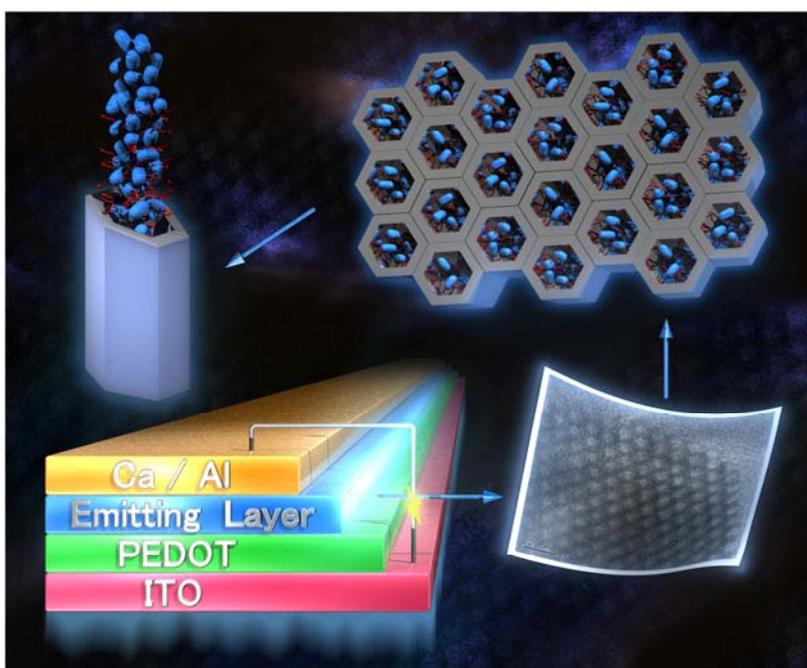


圖 7-2 規則六角柱狀螢光分子/氧化矽混成自組裝奈米薄膜及其於有機發光二極體元件示意圖