

發明專利說明書

200524193

(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：93136762

※申請日期：93.11.29

※IPC 分類：H01L 51/00

一、發明名稱：(中文/英文)

電場發光裝置

ELECTROLUMINESCENT DEVICE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

J L 凡 德 渥

VAN DER VEER, J. L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

GROENEWOUDSEWEG 1, 5621 BA EINDHOVEN, THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 瑞福 愛塔 慕茲塔法 海克瑪

HIKMET, RIFAT ATA MUSTAFA

2. 強漢尼司 威廉 何夫史崔特

HOFSTRAAT, JOHANNES WILLEM

國 籍：(中文/英文)

1. 賽普勒斯 CYPRUS

2. 荷蘭 THE NETHERLANDS

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：

1. 歐洲專利機構；2003年12月02日；03104494.4

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

有機電場發光裝置在從照明至全彩發光顯示器之許多應用中被視為相當重要。其基本架構係在電極層與提供電子及電洞至發光層之傳輸層間夾置一發光有機層。

【先前技術】

在有機電場發光裝置中，注入發光有機層之最低未佔用分子軌道(LUMO)的電子，與注入最高已佔用分子軌道(HOMO)之電洞結合產生電洞電子對(激子)，其等再結合以發射光。因此電洞及電子的平衡注入是很重要，其係在發光層中再結合。

有機發光材料(通常是電場發光聚合物)，可經設計顯示以呈現良好電子及電洞二種傳輸。此外，電場發光聚合物之HOMO及LUMO的位準可調整，使得其等可配合一般可用的陰極及陽極材料使用(如，ITO陽極、鋇陰極)。此導致簡單的三層結構(電極-有機發光層-電極)，稱為一聚合物發光裝置PolyLED。小有機分子也用於電場發光裝置(OLED)的生產。在OLED之情況中，通常使用多於三層以改進該等裝置的效率。

近來，以染料摻雜有機材料受到許多關注。具有大頻帶隙之主體(host)材料可以具有較小頻帶隙之染料摻雜。在一三層組態中，電子及電洞中被注入聚合物層中以產生激子，其接著可被轉移至染料分子用於發光。此在發光波長中允許有很廣泛選擇，因為其變得只需關注選擇適當之染

料。為了獲得有效能量轉移，需要將染料均勻地分散於發光層中，且維持該染料分子緊密靠近有機主體材料(例如聚合物鏈)。由於此等原因，染料分子在合成期間通常是共價地附著至聚合物。

然而，因為通常染料分子之穩定性有限，稱作量子點(QD)的奈米尺寸半導體晶體已被提出作為 OLED 及 PolyLED 中之染料的替代物。在此，量子點係與一有機主體材料混合/混雜以形成一發光矩陣，夾置在層結構之電極間(一 QD-OLED 或 PolyLED)。此等裝置係揭示於(例如)「量子點跳躍(Quantum dot leap)」，The Engineer (ISSN 0013-7758)291，19，2002 年及「紅外線發光之量子點複合物 LED(Quantum-dot composite LED emits in IR)」，Photonics Technology World，2003 年 6 月(<http://www.photonics.com/spectra/tech/XQ/ASP/techid.1557/QX/read.htm>)中。電子及電洞注入矩陣中會在聚合物中產生激子，其會轉移至 QD 用於再結合及發光。除了較佳穩定性外，QD 提供超越染料的一些優勢。雖然其係反應性，但易於將 QD 封裝於一「鈍化」或「覆蓋」層中，使其等抵抗空氣及溼氣。同時，QD 具有在中其等尺寸所決定的頻率處發光的獨特特性。因此，可簡單地藉由在製造期間調整其等之尺寸，以在一相當寬廣之波長跨距中精確及連續調諧來自 QD 之發光波長。

使用 QD 與染料相比下具有的一缺點在於，激子轉移成量子點係較困難。使在有機分子中及聚合物中共軛烴鏈內

之 π 分子軌道非定域化，提供電子、電洞及激子之有效傳輸。電洞及電子的注入在發光層內之隨機位置產生激子，通常會遠離QD。同時，電子及電洞可在有機主體材料中傳輸且於QD無適當激子組成下再結合。良好的電子及電洞的傳輸允許在該層中產生及傳輸激子，但激子自電場發光材料進入QD之耦合呈現出瓶頸。

QD-OLED或PolyLED不應與其他類型之LED混淆(特徵在於QD)，其中一QD之薄層係夾置於有機半導體(電洞及電子)傳輸層間。在此處，電子及電洞會被直接供應至QD或是在QD上之覆蓋分子(不是在一有機主體材料中)，且電洞/電子及激子傳輸或衰變並不成為問題。

【發明內容】

本發明的一目的在於增進自電場發光有機材料至嵌入其等內之QD的電能轉移。

在一第一方面中，本發明提供一用於增進自電場發光有機分子至嵌入一有機材料矩陣中之量子點的電能轉移之方法，該方法包含下列步驟：

- 提供一具有嵌入式量子點之電場發光有機分子的矩陣；
- 提供一或多個轉移分子在該等量子點之表面上；
- 使用與該有機矩陣電接觸之第一及第二電接觸供應電子及電洞至該矩陣；
- 在以激子之形式該矩陣之電場發光有機分子中產生激發狀態；

- 將激子自該電場發光有機分子轉移至該等量子點上之該等轉移分子；及
- 將激子自該等轉移分子轉移成該等量子點。

在矩陣中嵌入QD意味著該QD係在空間上遍佈於該有機矩陣中。該等QD最好至少實質上均勻地分布在該有機矩陣中。該空間分佈可為隨機或有次序，或介於二者間。該等QD最好藉由一些至少實質上鍵結狀相互作用結合或緊密接觸該等有機分子。較佳的是，該等QD係嵌入有機主體材料中，且因此形成一單一、QD摻雜之發光層。

一具有嵌入式QD的電場發光有機分子(較佳是聚合物)的矩陣，通常是藉由攪拌或混合有機分子及QD之液體溶液而形成。所產生之溶液可沉積(通常藉由旋塗)在一諸如一電極之基板上，且允許乾燥，從而形成該矩陣。轉移分子通常會在QD溶液混合進入該有機溶液前提供至QD的表面上。

該等電場發光有機分子可為目前使用在OLED及PolyLED中之任何電場發光有機物質。然而，為了形成一適合有機矩陣，該物質最好可溶解或可經改良成為可溶解。此允許適當地嵌入QD至有機矩陣中。此等物質的一進一步優勢係其等可從溶液處理，使得發光層可易於圖案化用於多色或全彩發光。此外，該有機主體材料及QD溶液可只部份乾燥，使得可形成一液體發光層。

較佳的是，根據本發明的電場發光有機分子係電場發光聚合物。聚合物係有機分子，且「有機分子」及「聚合

物」將用以指在以下描述中之發光層的矩陣主體材料，無意於限制只有在聚合物的範圍。

即使該等有機分子提供有效激子傳輸，在電場發光有機分子中的激發狀態或激子的生命期之長度不足以使激子轉移成QD發生。雖然直接在該等量子點表面上的激發狀態呈現幾乎100%之能量轉移，此值在離量子點之表面3奈米處已減少到約10%。因為此表現，該等激子需要被帶至緊密靠近量子點，以增加能量轉移速率。此可藉由使一激子再結合及/或轉移在量子點表面上之分子而達成。然而，其仍需要將在有機矩陣中產生之激發狀態轉移到該等轉移分子。根據Förster對於共振能量轉移的理論，在一具有之吸收光譜與施體發光光譜重疊的靠近(受體)分子出現時，部份由該施體吸收之能量會以一效率E非輻射地轉移至該受體，該效率E如下：

$$E = \left(1 + \left(\frac{r}{R_0} \right)^6 \right)^{-1},$$

其中 r 係二發光中心間的距離，而 R_0 係 Förster 半徑 (以 Å 計)：

$$R_0 = a(\kappa^2 n^{-4} Q_D J(\lambda))^{1/6}.$$

在此複數方程式中， $a=9.78 \cdot 10^3$ ， n 係媒體之折射率， Q_D 係在缺少該受體時獲得之施體螢光量子，且 $J(\lambda)$ 係光譜重疊整數 (以 $M^{-1} \cdot cm^3$)。 κ^2 是一幾何因子，其在自由旋轉染料情況下平均至 2/3。

另一選擇是，轉移效率可經由該螢光生命期測量為：

$$E = (1 - \tau_{D(A)} / \tau_{D(0)}),$$

其中 $\tau_{D(A)}$ 及 $\tau_{D(0)}$ 分別是在受體出現或缺少時之施體生命期。因此當使用一具有極大 Förster 半徑的能量轉移分子時，能量可自有機矩陣很有效地轉移到激子，轉移分子在第二步驟轉移該能量到該等量子點。

為了在染料摻雜系統中利用 Förster 及 Dexter 二者之能量轉移，必須選擇一適當之客-主系統。以一高度有效率發光客體，在主體中單一態及三重態激子之能量位準必須處於客體中的對應位準之上，且有效能量轉移需要在主體中之發光及客體中之吸收重疊，以使 Förster 及 Dexter 轉移有作用。來自主體之 Förster 或 Dexter 能量轉移之效率也可由以下說明

$$E = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_R + k_{NR}}$$

在此 k_{ET} 係自有機分子到能量轉移分子之能量轉移的比率，而 k_R 及 k_{NR} 分別係施體之輻射及非輻射比率。此等式提出如果 $k_{ET} > k_R + k_{NR}$ 則能量轉移係有效。雖然在單一態激子間之 Förster 能量轉移係在奈米時間規模發生，三重態-三重態之 Dexter 能量轉移通常是在微秒範圍中。因此，激子生命期必須超過微秒範圍，以具有藉由 Dexter 機制之三重態-三重態能量轉移。

一轉移分子是一可自一有機分子(最好是該矩陣的一聚合物)接收一激子之一分子，且轉移該激子至該 QD。在另一方程式中，一轉移分子是可一被在該矩陣之有機分子中一激發狀態所激發之分子，(例如)藉由交換相互作用

(Dexter能量轉移)或藉由較長程之雙極性相互作用(Förster能量轉移)，且已激發之轉移分子可藉由一類似機制激發該QD。

更較佳的是，一轉移分子係被選定具有頻帶隙(E_{transfer})，其係小於該矩陣的電場發光分子之頻帶隙($E_{\text{org.mol.}}$)，且大於該等量子點的頻帶隙(E_{QD})。為確保激子自該等有機分子至轉移分子的有效轉移，該等激子應該在其等在有機分子中衰變或再結合前轉移。因此，一轉移分子最好經選擇，使得激子自該等電場發光有機分子到轉移分子之轉移速率係大於激子在電場發光主體中的衰變速率。

同樣地，該激子應該在其於轉移分子中衰變或再結合前，自轉移分子轉到QD。因此，最好選擇一轉移分子，使得激子自該等轉移分子至該等量子點的轉移速率係大於激子在該等轉移分子中之衰變速率。視需要，一轉移分子是一具有可激發的長生命期三重態狀態之磷光分子，即激子將具有小衰變/再結合速率。

該等轉移分子可經選擇使得其等具有一到QD及到電場發光有機主體分子的最小距離。該二步驟能量轉移過程使其可能減少(間接地)QD及有機分子間的有效距離。應小心以避免太多此等分子出現在表面上，因此避免濃度中止。

在一第二方面中，本發明提供一具有已增進自電場發光有機分子至已嵌入量子點之電能轉移的量子點嵌入式有機材料裝置，該裝置包含：

- 一電場發光有機分子的矩陣，其嵌有量子點，及
- 第一及第二電接觸，其供應電子及電洞至該矩陣，其中一量子點具有一或多個轉移分子附著在其表面上，用以接收在該電場發光有機分子中產生之激子，且轉移已接收之激子到該量子點，該等轉移分子經選擇，使得激子自該等電場發光有機分子到該等轉移分子之轉移速率係大於激子在該等電場發光有機分子中的衰變速率。

再者，該等一或多個轉移分子最好經選擇，使得激子自該等轉移分子到該等量子點的轉移速率係大於激子在該等轉移分子中的衰變速率。

較佳的是，依據第二方面之裝置係一發光裝置，即一QD-PolyLED。使用此一裝置可產生一層狀結構，其中該等激子係首先在該聚合物上產生，之後轉移至表面改良分子，且最後到發生發光之量子點處。

當使用一聚合物主體時，可調整電場發光聚合物之HOMO及LUMO位準，使得其等可使用共同可用陰極及陽極材料，諸如一ITO陽極及一鋇陰極，以致形成一三層結構。在一較佳具體實施例中，該發光裝置包含一或多個其他層，諸如除了該有機發光層外的一電洞傳輸及電子阻隔層及/或一電子傳輸及電洞阻隔層。此等層(位於各自之電極及有機矩陣間)用於提供有效電洞/電子自陰極/陽極傳輸進入該發光層中，同時限制該等激子在發光層中。在理想情況中，電子傳輸(電洞阻隔)層係位於陰極側且具有的LUMO位準係與有機矩陣相同，且HOMO位準較佳是低於

該有機矩陣的。此一材料也預期會顯現比電洞遷移性較高之電子遷移性。該理想電洞傳輸(電子阻隔)層係位在陽極側，另一方面具有之LUMO位準將高於該有機矩陣，且HOMO位準較佳是稍低於有機矩陣的，但高於陽極之費米(fermi)能階。此一電洞傳輸(電子阻隔)層也預期顯現比電子遷移性更高之電洞遷移性。

也用作平坦化層之此額外層的一已知實例係PEDOT/PSS電洞傳輸層，其係應用在ITO陽極及有機發光層間。因此，根據本發明第一方面的方法可包含藉由提供電子及電洞阻隔層鄰近該矩陣而限制矩陣中的電子及電洞之步驟。

本發明可應用於一包括複數個像素的顯示器，各像素包含一根據本發明第二方面之發光量子點嵌入式有機分子裝置。在一較佳具體實施例中，該顯示器係主動的，因為各像素的開/關狀態可個別地控制。在另一較佳具體實施例中，該顯示器是一彩色顯示器，因為該等像素具有不同彩色，諸如二或以上不同彩色(例如紅、綠及藍)。像素的彩色係藉由頻帶隙決定，且因而決定該等量子點嵌入像素之發光層中尺寸。

在一第三方面中，本發明提供一用於製造一具有已增進自電場發光有機分子至量子點之電能傳輸之發光量子點嵌入式有機裝置之製程，該製程包含下列步驟：

- a. 在溶液中提供複數個電場發光有機分子；
- b. 提供一溶液，其包含具有一或多個轉移分子附著在其等表面上之複數個量子點，該等轉移分子具有的頻帶

- 隙 (E_{transfer}) 係小於該電場發光有機分子之頻帶隙 ($E_{\text{org.mol.}}$)，且大於該等量子點之一頻帶隙 (E_{QD})；
- c. 混合該電場發光有機分子溶液與該量子點溶液；
 - d. 提供一第一電接觸；
 - e. 藉由沉積該已混合溶液在該電接觸上，形成一具有嵌入式量子點於第一電接觸上之電場發光有機分子的矩陣；及
 - f. 沉積一第二電接觸在該矩陣上。

視需要，該製程進一步包括一或多個下列步驟：

- 使用一導電材料層平坦化該接觸。
- 在該矩陣及第一或第二電極間形成一材料層，其用於提升電洞傳輸及退化或阻隔電子傳輸。
- 在該矩陣及第二或第一電極間形成一材料層，用於提升電子傳輸及退化或阻隔電洞傳輸。

在本發明上述方面後支撐之原理係使用一二步驟能量轉移過程，以改進自電場發光有機分子到嵌入其內之量子點的電能轉移。從上述清楚可見，非輻射能量轉移與該等發光中心間的距離成反比，到達QD之激子轉移效率隨著距離增加而非線性地減少。藉由導入一中間階段(附著至QD之轉移分子)，可獲得二較短之暫態而非一較長者。由於能量轉移對距離之非線性相依，整體效率係因而增進。

大多數QD會與空氣、溼度等反應，因而需要保護其等的表面，以保持其等之發光效率。通常，該等QD會覆蓋一鈍化層，防止QD之激發狀態中止，大體上藉由低能量

表面狀態協調。然而，該覆蓋也會增加 QD 及有機分子間的距離，且結果自有機主體到 QD 之能量轉移效率會嚴重地受阻。

因此，本發明也提供一用於增進自電場發光有機分子至嵌入一有機材料矩陣中之量子點的電能轉移之方法，該方法包含下列步驟：

- 提供一含有一或多種型式之量子點的溶液；
- 附著鈍化分子至該等量子點之表面上，因此在該等量子點上形成一鈍化層；
- 藉由選擇長度少於 1 奈米之鈍化分子，或例如少於 0.8 奈米、諸如少於 0.6 奈米或少於 0.4 奈米或 0.2 奈米，或諸如少於覆蓋該量子點表面的吡啶之厚度，而有助於使電能轉移於鈍化層之上。
- 混合具有鈍化層之該等量子點與電場發光有機分子，以形成一具有嵌入式量子點的一有機矩陣。

在此使用用於鈍化層之短分子，藉由減少一中間層之厚度而降低有機矩陣與 QD 間的實際距離。將該等有機分子與 QD 束縛緊密在一起也可降低實際距離。

因此，本發明也提供一用於增進自電場發光有機分子至嵌入一有機材料矩陣中該等之量子點的電能轉移之方法，該方法包含下列步驟：

- 提供一含有一或多種型式之量子點的溶液；
- 以具有與無機結晶性材料有強相互作用之官能基製備複數個電場發光有機分子；

- 混合該等量子點與電場發光以形成一具有嵌入式量子點的一有機矩陣，藉由在該有機分子上與該等量子點之官能基間形成至少鍵結狀相互作用，有助於在該有機分子與該等量子點上之官能基間的電能轉移。

此方法藉由將分體(其與無機微粒的表面具有強相互作用)併入有機分子中，而減少該等電場發光有機分子及QD間的有效距離。此分體可為羧酸鹽、磷酸鹽、磷化氫、磷化氫氧化物、磺酸鹽、硫醇基、胺、吡啶等。在一較佳具體實施例中，其中該等有機分子是聚合物，此官能基可藉由應用在一最佳濃度中出現之改良單體而併入聚合物中。

該等QD可覆蓋一鈍化層，在該情況中該官能基與鈍化層分子相互作用，或形成該鈍化層的部份。

該鍵結狀相互作用是一鍵結相互作用，其取決於在聚合物上之官能基上、或在QD表面上、或者其鈍化層上之分子。該鍵結可為共價、離子化、氫化或凡得瓦(van der Waal)鍵，或複合組成的結果。

本發明可應用以增進根據一具有嵌入式QD之電場發光有機矩陣的所有裝置之功率效率及效能。本發明可因此導致使用此等裝置於目前使用其他發光裝置之大量應用中。同時，其可導致使用此等裝置於目前電能轉移的效率阻止轉移此技術的可能性之範圍。因此，本發明不限於改進發光裝置，且可用以改進在其他範圍內基於具有嵌入式QD的有機矩陣之裝置的功率效率及效能，諸如微/奈米電子組件、感應器、光伏打裝置及其他非發光裝置。

參考以下說明之具體實施例，將說明並可瞭解本發明之此等及其他方面。

【實施方式】

在圖1顯示之較佳具體實施例中，本發明提供一發光裝置2。該裝置包含一陰極4及一在一透明基板5上之透明陽極6，其具有一電源供應器8，用以在其等間產生一電場。在該等電極間是一發光層10，其由一電場發光有機分子及QD的混合物組成。在所描述的具體實施例中，該等有機分子是聚合物。

圖2顯示圖1之裝置2的放大剖面之示範，該圖示放大相對尺寸。在此，發光層10可見到係由一具有QD 14之聚合物12的矩陣組成，其具有遍佈該矩陣的轉移分子。同時，可見到一薄膜平坦化層11介於陽極6及發光層10間。

在下文中，會描述製造圖1及圖2之發光裝置2的較佳方法。當設計裝置2時，電極工作函數應匹配聚合物中之HOMO及LUMO位準，使得其易於注入一穩定供應之電子及電洞對進入聚合物中。對於陽極6，一透明導體氧化銦錫(ITO)之薄層係沉積在玻璃或者塑膠基5上。一薄膜平坦化層11(通常是50到150奈米厚)係使用(例如)旋塗或印刷技術從溶液中沉積在陽極6上。該平坦化層是一非發光導電聚合物(聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)或聚苯胺摻雜聚苯乙烯磺酸(PSS))，其作用為一電洞注入層且具有比ITO更高之工作函數。為了形成該發光層10，一電場發光聚合物及QD之溶液係使用(例如)旋塗或印刷技術沉積在平坦化層11

上。聚合物及QD溶液的製備以下將描述。最後，一金屬陰極4係蒸發在發光層10頂部。陰極6係一具有低工作函數的反射性金屬層(例如鈣或者鋇)，以匹配聚合物的LUMO位準。替代性製造技術及結構均屬可能。

在PolyLED裝置中，在陰極及陽極材料間之工作函數中的差通常小於聚合物之頻帶隙。因此，有一能量阻障防止電子及電洞進入聚合物(其會阻止激子產生、減低效率)。這種對電荷注入之電位能量阻障通常出現在陰極/聚合物介面處。此問題的一解決辦法係在陰極插入一介電質的薄層(例如氟化鋰)，其提升電子注入且改進裝置效率。

該裝置通常係氣密地封閉，以防止可使有機材料及反應性金屬陰極退化的水及氧氣的侵入。目前產生之結構通常使用金屬或玻璃容器封裝，以一膠密封至基板。

有機矩陣形成發光層是在一有機分子之混合物及QD的溶液沉積且該溶劑蒸發時形成。典型之電場發光聚合物及寡聚物是聚合或寡合的p-苯基乙烯基(PPV)及聚合或寡合芴族(如，聚(9,9'-二辛基芴))。其他電場發光聚合物包含聚合或寡合之苯基、聚合或寡合之苯乙烯基、聚合或寡合之茛芴、聚合或寡合之乙烯吡啶、聚合或寡合之噁唑，及其共聚物或混合物。也可能使用具有適合側基之小有機分子用作溶解度及薄膜形成。其等也可能以例如枝狀聚合物的高度分枝分子形式，以改進其等之溶解度以及薄膜形成特性。此小分子的實例係一芴、芴衍生物、芘(perylene)、芘之衍生物、香豆素(coumarine)、香豆素衍

生物、苯氧氮酮、苯氧氮酮衍生物、4-二氰甲基-2-甲基-6-(p-二甲基苯乙烯胺)-4H-嘓(DCM)、4-二氰甲基-2-甲基-6-(p-二甲基苯乙烯胺)-4H-嘓衍生物、若丹明(rhodamine)、若丹明衍生物、噁、噁衍生物、噁唑、噁唑衍生物、苯乙烯基、苯乙烯基衍生物、金屬有機複合物、對稱二苯代乙烯、對稱二苯代乙烯衍生物、黃素、黃素衍生物、螢光黃、螢光黃衍生物、吡咯甲烯、吡咯甲烯衍生物或任何其他染料。也可使用以銦及鉑複合物為主之三重態發光器。

此等系統也可含有導引下列分體之電子及/或電洞，以改進其等內的電荷傳輸。可調整頻帶隙、電子吸引力及電荷傳輸的電特性，及藉由各種替代物調整諸如黏性及溶解度的流變特性，因而修整該材料以適應特定應用及沉積方法。

一具有轉移分子15的QD 14係顯示於圖3中。該等QD最好是由溼式化學過程製備，且轉移分子15係在形成QD後加至表面。QD係半導體奈米晶體，且可包含第[II至VI]族之半導體化合物，諸如MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe及HgTe；及/或第[III至V]族半導體化合物，諸如砷化鎵、磷化鎵、氮化銦、砷化銦、磷化銦及銻化銦；及/或第IV族半導體化合物之晶體，諸如矽及鍺。此外，該半導體化合物可摻雜稀有土族金屬陽離子或者過渡金屬陽離子，諸如 Eu^{3+} 、

Tb^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ag^+ 或 Cu^+ 。可能QD係由二或以上之半導體化合物組成。很有可能該等QD包含氮化銦、磷化鎵銦或砷化鎵。QD的半徑係小於各自塊狀材料中之激子波耳(Bohr)半徑。很有可能該等QD具有不大於約10奈米之半徑。

QD可能包括一核心-外殼結構。在此情況下，一QD係由發光核心材料(例如硒化鎘)覆蓋著一更高頻帶隙之外殼材料(如硫化鋅)而組成，因此一激子被QD的核心限制住。

可透過二步驟方法合成膠體狀發光硒化鎘/硫化鋅核心-外殼奈米晶體。在第一步驟，單分散硒化鎘奈米晶體的製備係藉由將二甲基鎘與硒化三辛基磷在六癸胺三辛基磷化氫氧化物-三辛基磷化氫(HDA-TOPO-TOP)中反應，使混合物在攝氏270至310度穩定。圍繞膠體狀硒化鎘核心之硫化鋅外殼的成長，係藉由在攝氏180至220度緩慢添加二甲基鋅及雙三甲基甲矽烷硫化物(鋅及對應之硫磺前驅體)進入硒化鎘核心之溶液到HDA-TOPO-TOP混合物。合成之硒化鎘/硫化鋅核心-外殼奈米晶體具有一HDA-TOPO-TOP表面塗層，且係可溶解在如氯仿或甲苯之無極性溶劑中。

核心-外殼硒化鎘/硫化鋅奈米呈現強頻帶邊緣光致發光，其具有高達30至70%之室溫量子效率。發光帶的光譜位置係可以增加硒化鎘核心之尺寸自2至6奈米，而從紅調整至藍。圍繞硒化鎘核心成長之薄(~2單層)硫化鋅磊晶外殼明顯地改進微粒穩定性及發光效率。

該等微粒的表面可使用其他分子改良，導致全部或部份

取代HDA-TOPO-TOP。為了以轉移分子改良該等點的表面，可將其等置於標準覆蓋交換程序。具有適合官能基之過量轉移分子被加入在氯仿中之QD溶液且在攝氏50度攪拌數小時。可用甲醇以沉澱出該等QD。該等溶解及沉澱步驟可重複以移出未鍵結至QD表面之轉移分子。該等轉移分子可經選擇以具有離QD之小距離，其係藉由導入一直接附著至QD表面之官能基，例如經由一羧酸、磷酸、硫酸或硫醇基。

可能的轉移分子包含一芴寡聚物、芴聚合物、芴衍生物、苯乙烯基寡聚物、苯乙烯基聚合物、芘、芘衍生物、香豆素、香豆素衍生物、苯氧氮酮、苯氧氮酮衍生物、9,9'旋環雙芴基寡聚物、9,9'旋環雙芴基聚合物、苯基聚合物、苯基寡聚物、4-二氫甲基-2-甲基-6-(p-二甲基苯乙烯胺-4H-喃(DCM)、4-二氫甲基-2-甲基-6-(p-二甲基苯乙烯胺)-4H-喃衍生物、若丹明、若丹明衍生物、噁、噁衍生物、噁唑、噁唑衍生物、苯乙烯、苯乙烯衍生物、金屬有機複合物、對稱二苯代乙烯、對稱二苯代乙烯衍生物、黃素、黃素衍生物、螢光黃、螢光黃衍生物、吡咯甲烯、吡咯甲烯衍生物或任何其他染料。自然，可以取代該等寡聚物或聚合物的一或多個碳原子。較佳的是，以銥或鉑複合物為主(如圖4A至J所示)或蒽衍生物(其一顯示於圖6中)之三重態發光器可應用為轉移分子。

為了將電子及電洞限制在有機矩陣中用於激子形成，也可形成防止電子/電洞傳導通過有機矩陣之電子/電洞層阻

隔層。圖5顯示一類似圖1中具有此等層之裝置2的裝置17。在陰極4及有機矩陣10間，形成一電洞傳輸及電子阻隔層18。同樣地，一電子傳輸及電洞阻隔層19形成在陽極6及有機矩陣10間。

電洞傳輸、電子阻隔材料層18可包含一第三芳香胺、噻吩寡聚物、噻吩聚合物、吡咯寡聚物、吡咯聚合物、苯乙烯基寡聚物、苯乙烯基聚合物、乙烯吡啶酮寡聚物，乙烯吡啶酮聚合物、芴寡聚物、芴聚合物、苯乙烯寡聚物、苯乙烯聚合物、苯基寡聚物、苯基聚合物、乙炔寡聚物、乙炔聚合物、苯二甲素、苯二甲素衍生物、坡菲林或坡菲林衍生物。也可取代該等寡聚物或聚合物的一或多個碳原子。此一材料層也可包含具有一官能單元之分子，諸如一三苯基胺單元、一苯乙烯基寡聚物單元、一苯基寡聚物單元或一芴寡聚物單元。此外，具有在約四及約六電子伏特範圍內之最高佔用分子軌道(HOMO)的染料可被用作電洞傳輸、電子阻隔材料層18。

電子傳輸、電洞阻隔材料層19可能包含噁二唑、噁二唑衍生物、噁唑、噁唑衍生物、異噁唑、異噁唑衍生物、噻唑、噻唑衍生物、異噻唑、異噻唑衍生物、噻二唑、噻二唑衍生物、1,2,3噻唑、1,2,3噻唑衍生物、1,3,5噻嗪、1,3,5噻嗪衍生物、喹啉、喹啉衍生物、吡咯寡聚物、吡咯聚合物、苯乙烯基寡聚物、苯乙烯基聚合物、乙烯吡啶酮寡聚物、乙烯吡啶酮聚合物、芴寡聚物、芴聚合物、苯乙烯寡聚物、苯乙烯聚合物、苯基寡聚物、苯基聚合物、噻

吩寡聚物、噻吩聚合物、乙炔聚合物或乙炔寡聚物。也可取代替寡聚物或聚合物中的一或多個碳原子。

為最佳效能，電子傳輸(電洞阻隔)層需要具有一LUMO，其與埋入QD之主體有機材料幾乎相同，而電洞傳輸(電子阻隔)層需要有一LUMO，其與主體有機材料幾乎相同。在二情況中，電洞及電子傳輸層之頻帶隙係在6電子伏特之規模。此等層可自一溶液沉積，係藉由物理或化學汽相沉積。當使用溶液沉積時，其需要使用不溶解該等層之溶劑。

在以下段落中，會提供該較佳具體實施例之發光裝置的可能應用。在此，本發明係用以形成複數個發光裝置，其等在一主動彩色顯示器中形成一像素。圖6顯示一根據本發明之標準彩色顯示器設計20，其可使用具有嵌入式QD之高度有效有機矩陣形成一彩色顯示器。在此，會形成一個別的紅、綠及藍像素的圖案，通常藉由印刷該等有機及QD的混合物溶液22、23及24直接進入預先圖案化之井26中。需要三不同有機材料及QD混合物溶液22、23及24，各具有經調諧以在適當紅、綠或藍波長處發光之QD-尺寸。各像素均對應於與圖1相關之裝置2。通常一形成在一多晶矽TFT基板30頂部之透明陽極28形成該井的底部，而一形成在一絕緣矽石分隔件32頂部的聚醯亞胺陰極31形成該等阻障。一平坦化及電洞注入PEDOT層34係沉積在陽極28上。當有機材料及QD混合物溶液22、23及24的溶質蒸發時，具有紅、綠及藍發光QD的有機矩陣35、36及37會

形成。

有關圖6所描述之主動彩色顯示器只是本發明許多可能應用中之一。由於根據本發明一具有嵌入式QD的電場發光有機矩陣之裝置的已改進電力效率及效能，可獲得在主動及被動顯示器設計中的新自由。可製成更小且形狀奇特、電力需求低而產生高解析度之像素。此外，可實現彈性薄片顯示器及「電子或數位紙張」。

一系列測量會實施以示範根據本發明自轉移分子到QD之能量轉移的工作原理。以下螢光測量說明本發明之第二步驟能量轉移的第二步驟。

圖8及圖9所示的第一系列測量示範在轉移分子及QD間之能量轉移，其係使用二方案之激發光譜；1)轉移分子不與QD附著，及2)轉移分子與QD附著。

經選擇用於此等測量的轉移分子係在圖7中顯示之蔥衍生物。

方案1)：QD及蔥衍生物在(相同)溶液中。圖8中，在來自溶液之激發的發光光譜62之360奈米處(QD及蔥衍生物在該處吸收)，顯示QD 64及蔥衍生物65之發光峰值。

光譜66是對應於在440奈米之蔥發光的一激發光譜。在此，於440奈米處之發光(來自蔥)被監控，而掃描該激發波長。產生的光譜顯示440奈米發光強度為激發波長的一函數，因此指出在一給定波長導致在440奈米處發光之激發量。激發峰值67是蔥之激發光譜。

圖8中顯示一激發光譜68，對應QD在610奈米處之發

光。可見到610奈米發光主要對應於QD之吸收。在此光譜中缺乏蒽吸收峰值67表示幾乎沒有能量從蒽轉移到QD。

方案2)：一具有附著蒽衍生物的QD乾膜。圖9顯示薄膜在360奈米激發之激發光譜72，係對應於圖8之發光光譜62。光譜72顯示QD之發光峰值73，但幾乎沒有來自蒽之發光。因此，當樣本在360奈米激發時，只有觀察到來自QD之發光而無蒽之發光，此表示任何在蒽中之吸收不再自蒽發射。

圖9也顯示一對應於QD在610奈米激發的激發光譜78，類似圖8之激發光譜68。激發光譜78明白顯示蒽之吸收峰值77疊置於QD吸收上。此證明蒽吸收對610奈米之QD發光有貢獻，且明白顯示從蒽到QD能量轉移之存在。

圖8及9之測量示範二步驟能量轉移的第二步驟，自轉移分子轉移激子到QD。針對乾薄膜觀察到之表現與針對該溶液觀察到之表現完全不同。在乾薄膜中，在轉移分子中產生的激子會以一大於其等在蒽中衰變之速率轉移至QD。

另一獲得自一分子到QD的更有效能量轉移方法，是透過增進轉移分子中激發狀態的生命期。以此方式，有更多時間可用於發生自該分子到QD的能量轉移。因此，在圖10、11及12中顯示的第二系列測量示範在有機三重態發光器及QD間之能量轉移。

由於此目的，吾人使用三重態發光器，其已知係具有長衰變時間。在圖10中，含有80% QD及20%三重態發光器的

一層之激發光譜82，係與一來自單純三重態發光器之激發光譜84一起顯示。

在圖11中，曲線92顯示一用於圖10之620奈米發光峰值之激發光譜，係與一用於單純QD層之量子點發光對應。曲線94也顯示一用於620奈米QD發光峰值之激發光譜，但用於含有80% QD及20%三重態發光器的一層。可見到在光譜94中，對於含有80% QD及20%三重態發光器的該層，其對在光譜94中之QD發光有更大的貢獻，表示620奈米發光大部份起源於三重態發光器中之吸收。圖11也顯示曲線96，其係光譜94針對在620奈米作用之量子點吸收(光譜92)及三重態發光器加以修正(圖10中的光譜84顯示三重態發光器也在620奈米發光，已監控之620奈米發光係針對此貢獻修正)。在此等修正後，可見到三重態發光器對QD發光仍有貢獻。

為驗證自三重態發光器到量子點之能量轉移，會實施時間分解測量。為此目的，自在530奈米的單純三重態發光器之發光衰變經測量為一時間之函數，其顯示在圖12之曲線102上。相同的發光衰變可在曲線104中看見，但用於含有80% QD及20%三重態發光器的該層。在此，可明顯看出當混合量子點到系統中時，針對單純三重態發光器可觀察到長衰變時間。事實上，曲線106的衰變類似曲線106中所示在616奈米衰變的衰變表現，其主要對應於QD。

強烈地減少衰變決定性地顯示自三重態發光器到量子點產生的激子轉移，比三重態之衰變快許多，其導引增加

QD發光。

【圖式簡單說明】

圖1顯示依據本發明一較佳具體實施例之發光裝置的剖面圖。

圖2顯示一聚合物之QD嵌入式矩陣的一放大剖面圖(未依比例)。

圖3顯示一具有轉移分子之QD的一放大剖面圖(未依比例)。

圖4A至J顯示一些以銨及鉑複合體為主之三重態發光器，其等可根據本發明用作轉移分子。

圖5顯示一根據本發明一較佳具體實施例，係包含電子/電洞阻隔、電洞/電子傳輸層之發光裝置的一剖面圖。

圖6顯示一依據本發明一具體實施例之主動彩色顯示器的剖面圖。

圖7顯示一蔥衍生物的分子配方。

圖8顯示QD及一蔥衍生物之發光及激發光譜之圖形。

圖9顯示QD及一蔥衍生物之發光及激發光譜之圖形。

圖10顯示QD及一三重態發光器之發光光譜圖形。

圖11顯示QD及一三重態發光器之激發光譜圖形。

圖12顯示QD及一三重態發光器之衰變圖形。

【主要元件符號說明】

2	透明基板
4	陰極
5	基板

6	陽極
8	電源供應器
10	發光層
11	平坦化層
12	聚合物
14	量子點
15	轉移分子
17	裝置
18	電洞傳輸/電子阻隔層
19	電子傳輸/電洞阻隔層
20	彩色顯示器
22	溶液
23	溶液
24	溶液
26	井
28	透明陽極
30	TFT基板
31	陰極
32	絕緣矽石分隔件
34	中間注入層
35	有機矩陣
36	有機矩陣
37	有機矩陣
62	激發光譜

64	量子點
65	蔥衍生物
66	激發光譜
67	峰值
68	激發光譜
72	激發光譜
73	峰值
77	峰值
78	激發光譜
82	激發光譜
84	激發光譜
92	激發光譜
94	激發光譜
96	曲線
102	曲線
104	曲線
106	曲線

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種電場發光有機材料的矩陣，其具有量子點嵌入其內。電極提供電子及電洞至矩陣，其形成待轉移成量子點之激子。本發明提供在量子點上之轉移分子，藉由首先將激子轉移成轉移分子，有助於從電場發光有機材料轉移激子至量子點。該等轉移分子經選定以造成激子從該有機材料到該等轉移分子之轉移速率，大於激子在該有機材料中之衰退速率。更明確言之，該有機矩陣在一發光裝置(LED)中形成一發光層。同時，該電場發光有機材料最好是一電場發光聚合物。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種用於增進自電場發光有機分子(12)至嵌入一有機材料矩陣中之量子點(14)的電能轉移方法，該方法包含下列步驟：
 - 提供一具有嵌入式量子點之電場發光有機分子的矩陣(10)；
 - 提供一或多個轉移分子(15)在該等量子點之表面上；
 - 使用與該有機矩陣電接觸之第一及第二電接觸(4、6)供應電子及電洞至該矩陣；
 - 以激子之形式在該矩陣之該電場發光有機分子中產生激發狀態；
 - 將激子自該電場發光有機分子轉移至該等量子點上之該等轉移分子；及
 - 將激子自該等轉移分子轉移至該等量子點。
2. 如請求項1之方法，其中該提供一具有嵌入式量子點之電場發光有機分子的矩陣之步驟，其包含從一有機分子與量子點之溶液製備該矩陣之步驟。
3. 如請求項1之方法，其進一步包含藉由提供電子及電洞阻隔層鄰近該矩陣，而限制電子及電洞在該矩陣中之步驟。
4. 如請求項1之方法，其中該提供一或多個轉移分子之步驟包含一選擇轉移分子之步驟，該等轉移分子具有一頻帶隙(E_{transfer})，其係小於該等電場發光分子之頻帶隙($E_{\text{org.mol.}}$)，且大於該等量子點的頻帶隙(E_{QD})。

5. 如請求項1之方法，其中該提供一或多個轉移分子之步驟包含一選擇磷光轉移分子之步驟。
6. 如請求項1之方法，其中該提供一或多個轉移分子之步驟包含一選擇轉移分子之步驟，使得激子自該等電場發光有機分子到該等轉移分子的一轉移速率係大於激子在該等電場發光分子中的一衰變速率。
7. 如請求項1之方法，其中該提供一或多個轉移分子之步驟包含一選擇轉移分子的步驟，使得激子自該等轉移分子至該等量子點的一轉移速率係大於激子在該等轉移分子中之一衰變速率。
8. 一種量子點嵌入式有機材料裝置(2)，其具有自電場發光有機分子(12)至嵌入式量子點(14)之增進電能轉移，該裝置包含：
 - 一電場發光有機分子的矩陣(10)，其嵌有量子點；及
 - 第一及第二電接觸(4、6)，其供應電子及電洞至該矩陣；其中一量子點具有一或多個轉移分子(15)附著在其表面上，用以接收在該等電場發光有機分子中產生之激子，且轉移已接收之激子到該量子點，該等轉移分子被選定，使得激子自該等電場發光有機分子到該等轉移分子的一轉移速率係大於激子在該等電場發光有機分子中的一衰變速率。
9. 如請求項8之裝置，其中該等一或多個轉移分子係被選定，使得激子自該等轉移分子至該等量子點的一轉移速

率係大於激子在該等轉移分子中的一衰變速率。

10. 如請求項8之裝置，其中該等電場發光有機分子係電場發光聚合物。
11. 一種用於製造一發光量子點嵌入式有機裝置(2)之方法，該裝置(2)具有自電場發光有機分子(12)至量子點(14)之增進電能轉移，該方法包含下列步驟：
 - a. 在溶液中提供複數個電場發光有機分子；
 - b. 提供一溶液，其包含具有一或多個轉移分子(15)附著在其等表面上之複數個量子點，該等轉移分子具有的一頻帶隙(E_{transfer})，其係小於該等電場發光有機分子之頻帶隙($E_{\text{org.mol.}}$)，且大於該等量子點的頻帶隙(E_{QD})；
 - c. 混合該電場發光有機分子溶液與該量子點溶液；
 - d. 提供一第一電接觸(6)；
 - e. 藉由沉積該混合溶液在該第一電接觸上，形成一具有嵌入式量子點於該第一電接觸上之電場發光有機分子之矩陣(10)；及
 - f. 沉積一第二電接觸(4)在該矩陣上。
12. 如請求項11之方法，其進一步包含在該矩陣及該等第一或第二電極間形成一材料層以提升電洞傳輸及使電子傳輸退化之步驟。
13. 如請求項11之方法，其進一步包含在該矩陣及該等第二或第一電極間形成一材料層以提升電子傳輸及使電洞傳輸退化之步驟。

十一、圖式：

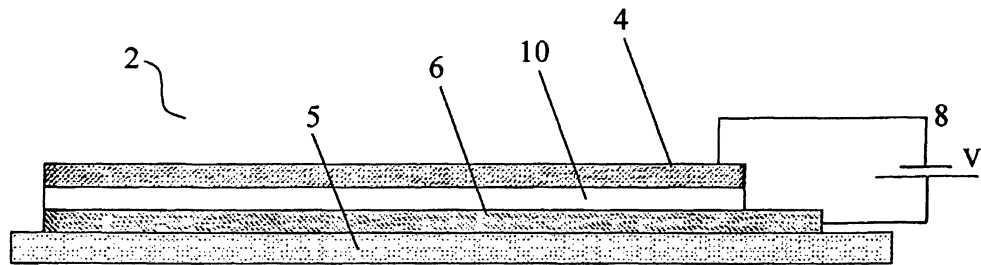


圖 1

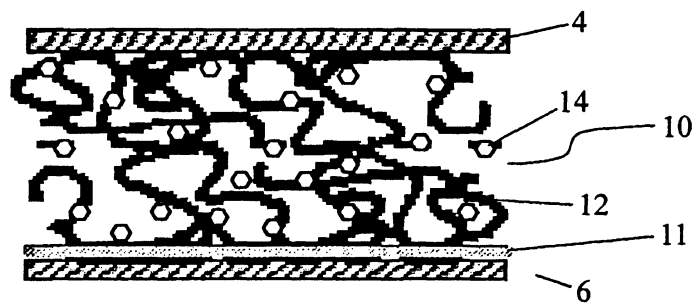


圖 2

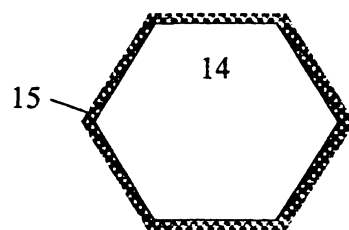


圖 3

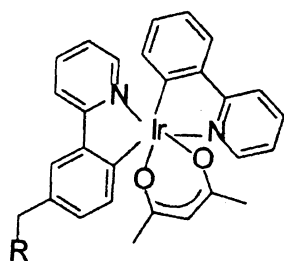


圖 4A

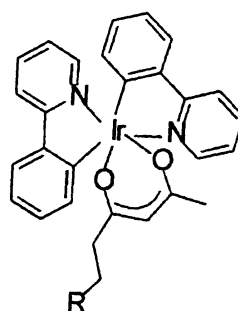


圖 4B

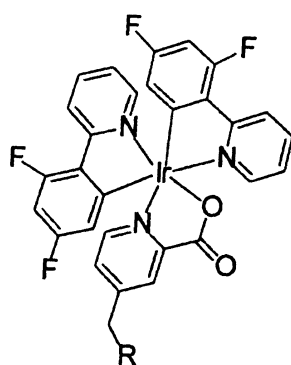


圖 4C

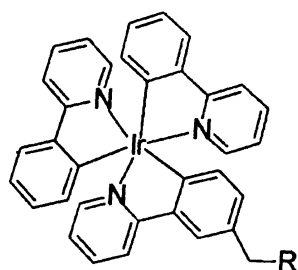


圖 4D

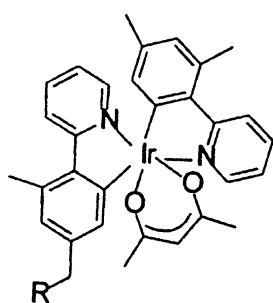


圖 4E

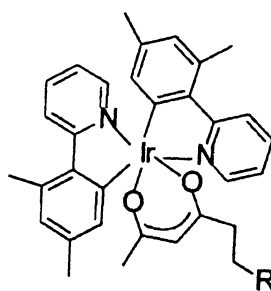


圖 4F

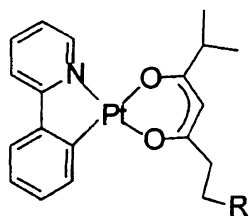


圖 4G

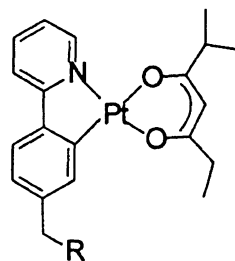


圖 4H

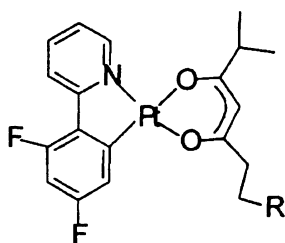


圖 4I

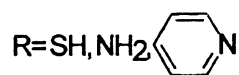


圖 4J

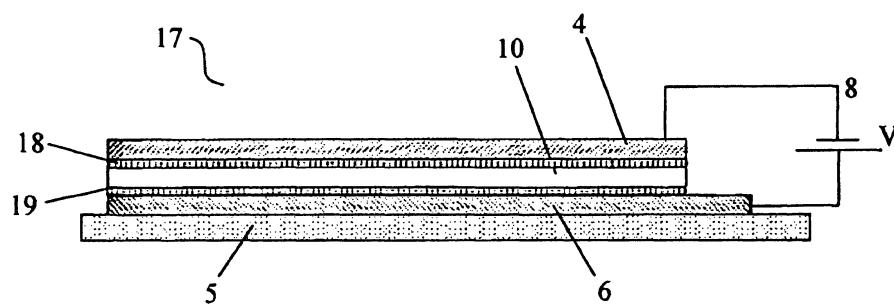


圖 5

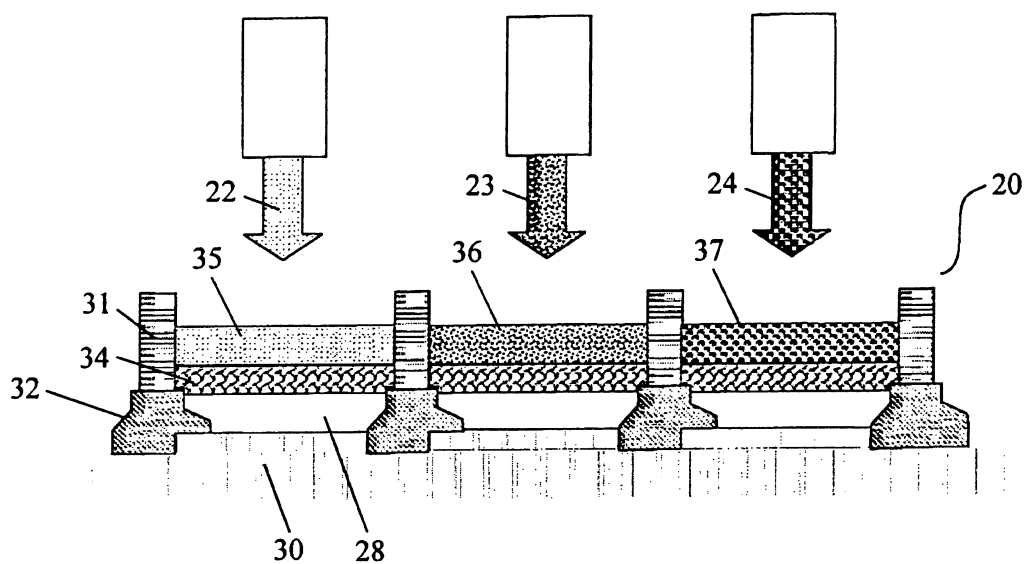


圖 6

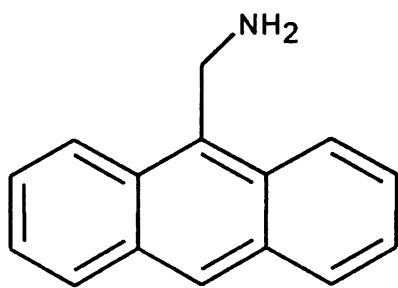


圖 7

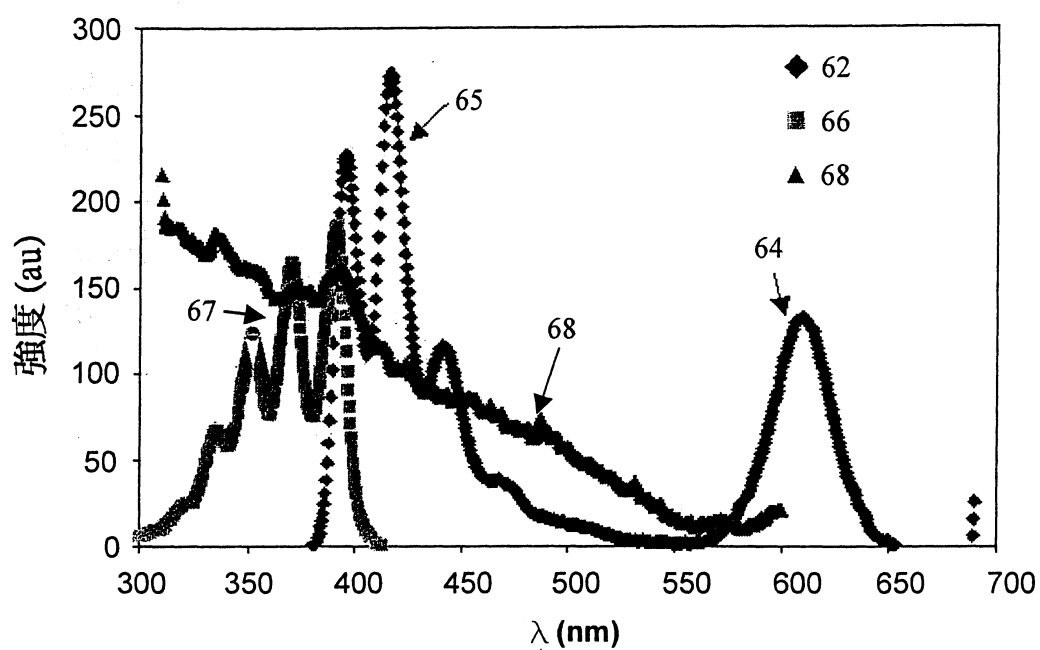


圖 8

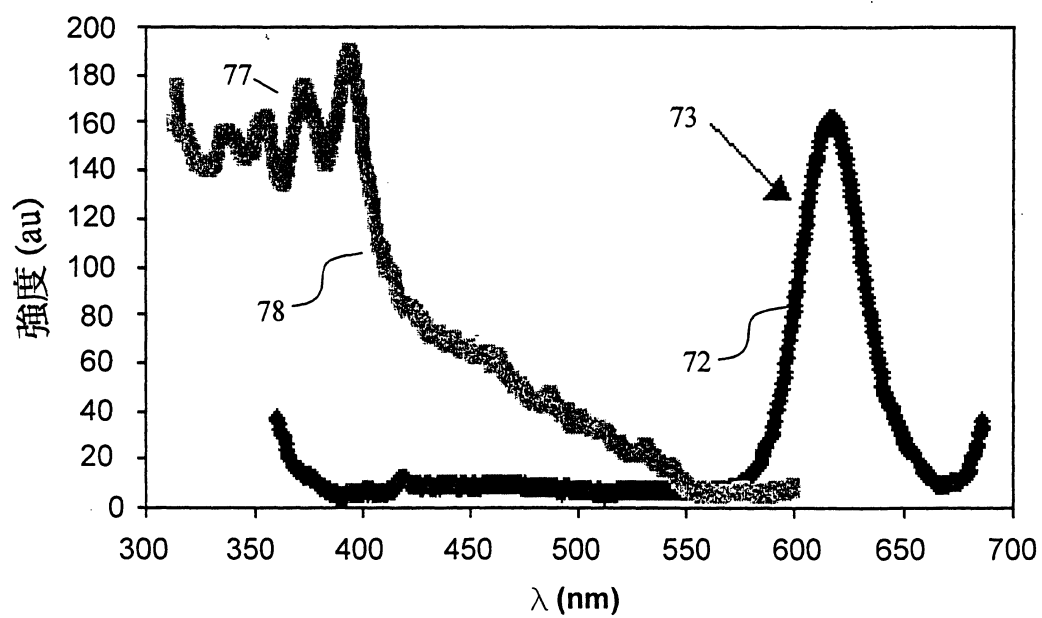


圖 9

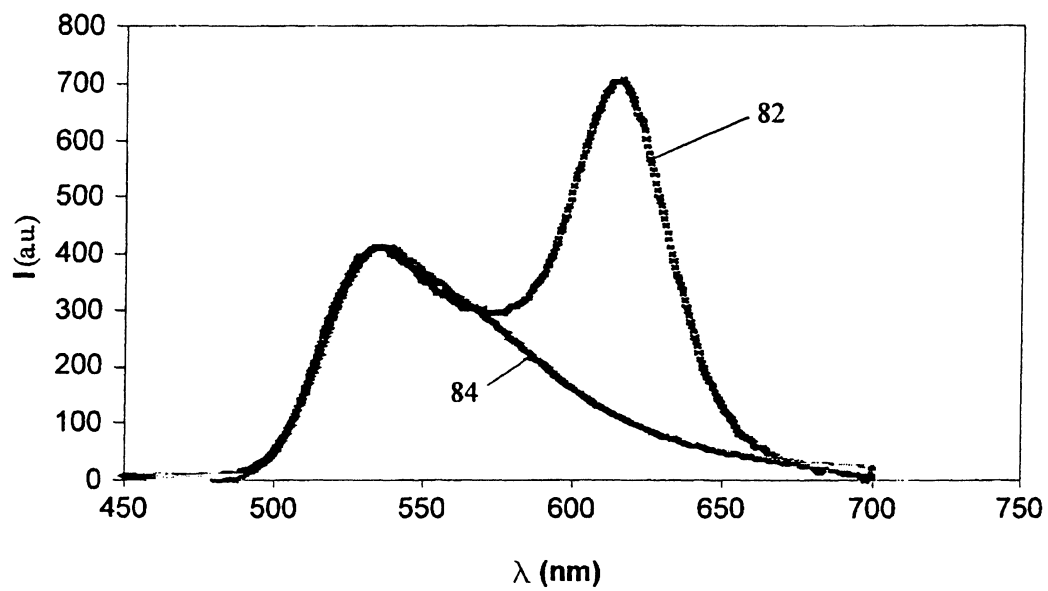


圖 10

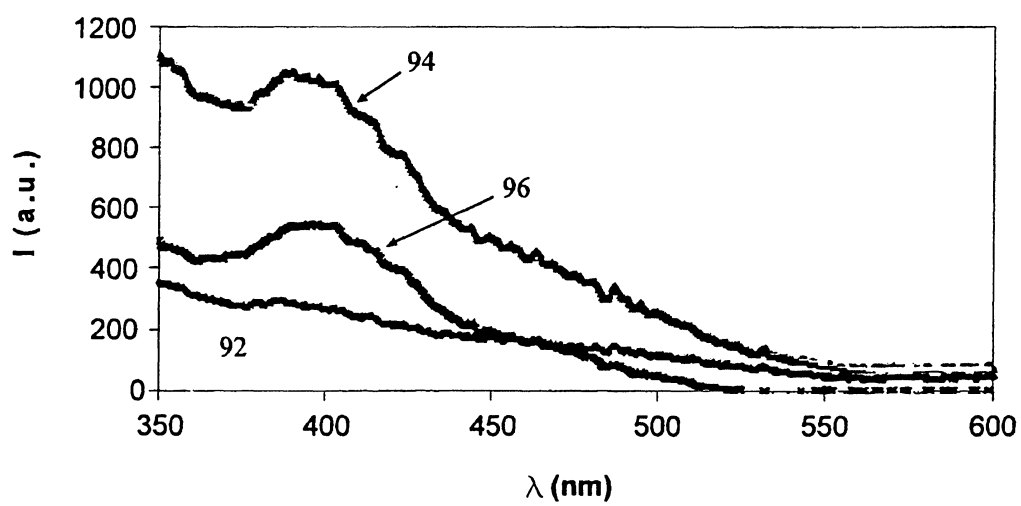


圖 11

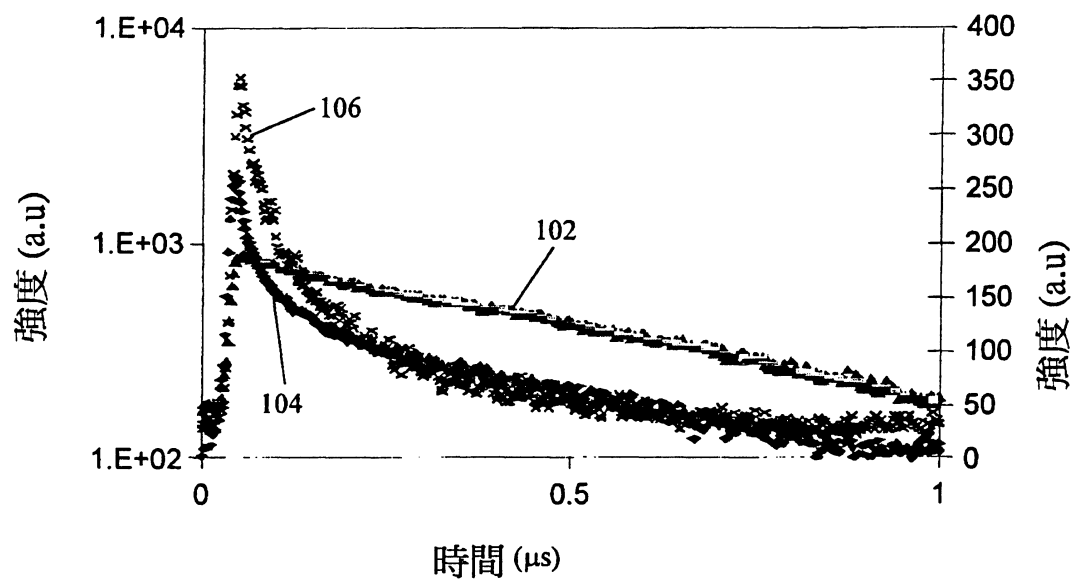


圖 12

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：

2	透明基板
4	陰極
5	基板
6	陽極
8	電源供應器
10	發光層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)