

半導體膠體量子點之未來應用一 電激發光元件

■ 陳學仕

一、前言

奈米材料尺度介於巨觀塊材與微觀原子之間，一方面具有塊材性質，另一方面又有類似原子特性。奈米材料之物理及化學性質，與傳統材料有明顯差異，在半導體光學元件、奈米檢測器及生醫材料之應用極具潛力⁽¹⁻³⁾，可應用產品如圖一所示。

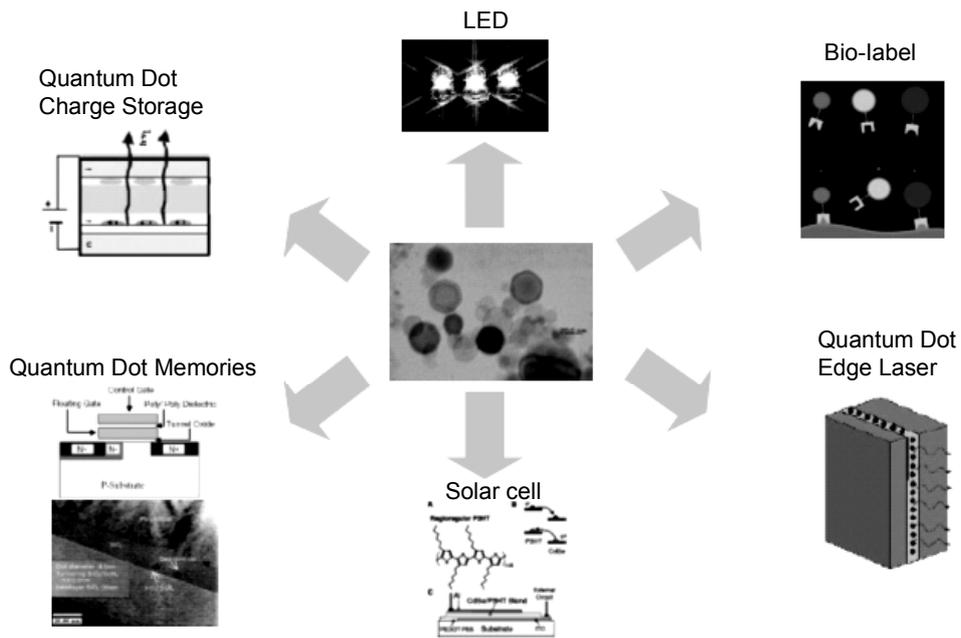
二、量子點理論背景

量子點晶體僅有數奈米，故其載子 (Carrier) 受到量子侷限效應 (Quantum Confinement Effect)，傳輸性質受到影響，使得能帶結構產生變化，因此量子點之發光性質與塊材相異，較著名的材料如矽，為間接能隙半導體 (Indirect bandgap semiconductor)，因受到量子侷限效應的影響，量子點之能帶結構近似直接能隙半導體 (Direct bandgap semiconductor)，在可見光範圍具有發光行為。

利用膠體化學法在高溫非水相溶液中，所合成之II-VI族化合物半導體量子點，如CdX(X=S, Se, Te)及ZnX(X=S, Se, Te)量子點，說明了量子侷限效應最佳的例子。1993

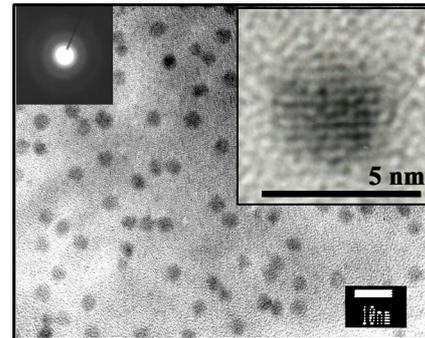
年MIT之M.G. Awendi教授與其工作團隊在美國化學協會期刊 (Journal of American Chemical Society)發表高溫非水相聚合之硒化鎘膠體量子點，此法所生成之硒化鎘奈米晶體具有良好結晶度、尺寸分布均勻、光電性質佳；最重要的是，原來發光波長在紅外光範圍之之硒化鎘塊材，其光激發光波長藍移至可見光，且發光波長可由尺寸調整，此一發展造就了量子點之研究熱潮。圖二為工研院所合成量子點之穿透式電子顯微鏡照片。

文獻所載，理論上量子點之發光效率可接近100%，然而，因量子點僅數奈米，晶體表面曲率甚大且有懸擺鍵的存在，使得發光效率降低。在1996~1998年間P. Guyot-Sionnest、M.G. Bawedi及A.P. Alivisatos教授分別發表了在硒化鎘膠體量子點外，成長高能隙殼層材料如硫化鋅的論文，其研究發現在硒化鎘膠體量子點外包覆高能隙之殼層，可大幅提升其發光效率，係因高能隙之外殼層可有效侷限晶體內之載子，並可移除晶體表面不發光之缺陷，故此種核/殼量子點 (Core/shell quantum dots)之發光效率可接近100%(圖三)，圖四為M.G. Bawedi教授發表之核/殼量子點穿透式電子顯微鏡照片。

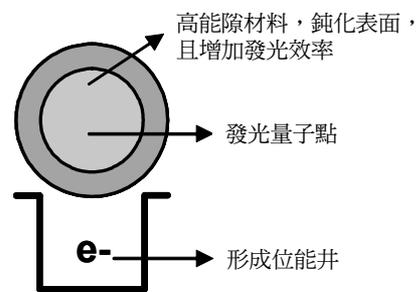


圖一 量子點之應用產品

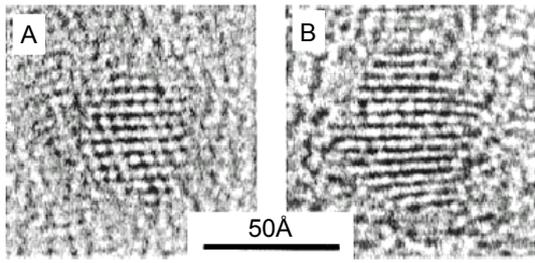
目前發光元件若要改變發光顏色，須使用不同的發光材料，然而量子點除了發光效率高外，最具優勢的是可由粒徑調整發光波長。相較於傳統無機或有機發光材料，想要改變材料發光波長，一般需利用其他元素或官能基改變材料組成或結構，以此方法較耗時耗力，且無法大幅位移發光波長。膠體量子點之光激發光譜如圖五所示，由左至右量子點粒徑為 2.5~5.5nm，其發光波長由 510~630nm，肉眼見為由藍綠光變成紅光。除紅光外，光激發光尖峰之半高寬皆小於 30nm，此表示量子點粒徑分佈均勻，由光譜與電子顯微鏡推斷，分佈小於 $\pm 10\%$ 。圖六為 MIT 實驗室將不同粒徑之硒化鎘量子點溶於甲苯中及照射紫外光後之照片。



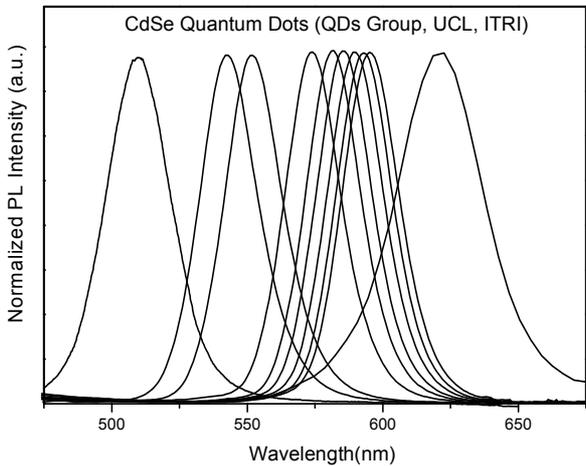
圖二 由氧化物在非水相所合成之硒化鎘量子點⁽⁴⁾



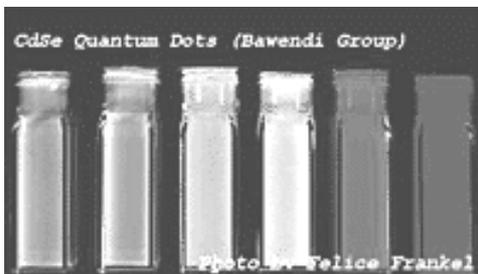
圖三 核/殼量子點之位能侷限示意圖



圖四 由有機金屬在非水相所合成之硒化鎘量子點，A 為硒化鎘量子點；B 為核/殼硒化鎘/硫化鋅量子點



圖五 工研院之硒化鎘膠體量子點光激發光譜



圖六 M.G.Bawedi 實驗室展示之硒化鎘膠體量子點照片(由左至右為藍光到紅光)

三、量子點/導電分子複合發光材料及有機/無機複合發光二極體 (Organic-Inorganic LED, OI-LED)

發光二極體 (Light Emitting Diodes, LEDs) 為一種電激發光元件，其重量輕、體積小、反應速度快且無污染，被視為下一世代的照明產品。然而，目前商業化之發光二極體大部分為半導體磊晶結構，發光波長調整需藉由磊晶層之組成調整，製備程序較複雜，機台昂貴。另一方面，有機發光二極體雖然製程較簡易，機台成本較低，但因有機材料較不穩定，較令人質疑產品之可靠度。

具發光特性之半導體量子點為無機材料，發光效率高，並可由尺寸調整發光波長，如硒化鋅量子點可發波長360~440nm之紫外光或藍光；硒化鎘量子點約可發460~640nm之可見光；磷化銻量子點約可發640~730nm之紅外光；砷化銻量子點約可發900~1,500nm之紅外光。若以量子點作為發光二極體之發光層，則發光二極體可任意調控發光波長，甚至可混合不同發光顏色的量子點，作為多種波長或是白光發光二極體。

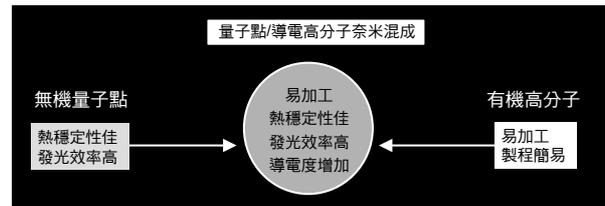
雖然前述之膠體量子點光電性質極為優異，但因膠體量子點是球型晶體，難以直接製成為光電元件，故應用受限。幸運的是，我們可以将膠體量子點與有機(高)分子摻混後，輕易的借用有機高分子發光二極體的元件製程，以製備量子點光電元件。在有機分子的選擇，可依據不同的用途，選擇導電性與非導電性分子，若是要製備發光二極體，導電性分子因具導電性，電荷傳輸性質較佳，適合作為量子點之基質。圖七簡單說明

量子點/導電高分子複合物結合了有機及無機材料之優點。

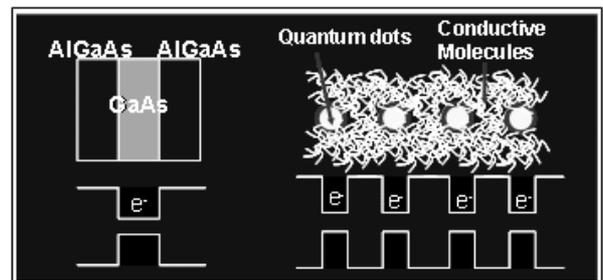
膠體量子點與導電性分子相混合後，可得類似半導體異質接面的量子井結構。因載子在量子點晶體內受到三度空間的侷限，故每一個量子點皆可視為三維位能井。在理想狀況下，導電分子基質內以萬計之量子點皆為位能井，所以可以預期的是，此種結構之發光二極體或雷射二極體之光電性質，將遠超過傳統發光或雷射元件，如圖八所示。

1998年 M.G.Bawendi 教授及其研究團隊，將硒化鎘量子點與導電高分子 PPV 摻混，製成有機/無機異質結構之發光二極體，首度揭露了以量子點作為發光層之電激發光元件，雖然其所製之元件發光效率較低，但因可藉由不同粒徑之量子點粒徑與 PPV 摻混，故可輕易的改變發光二極體之發光波長。另外，因製備方法類似高分子有機發光二極體，製程簡單且可大面積塗佈，故應用潛力十足，如圖九所示⁽⁵⁾。

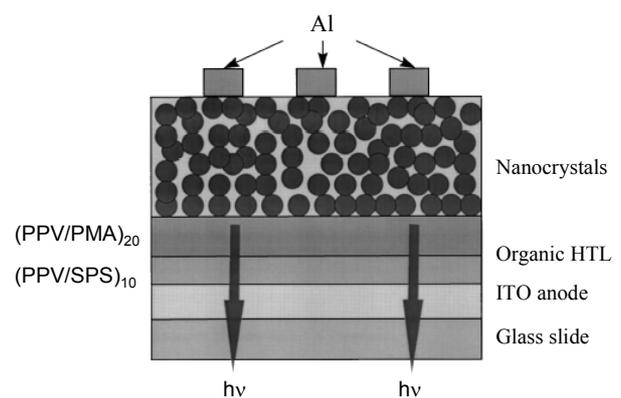
2002年 M.G.Bawendi 教授及其研究團隊在 Nature 上發表新型的量子點電激發光元件，將 Monolayer 之硒化鎘/硫化鋅量子點作為發光層⁽⁶⁾，利用有機小分子發光二極體的製程，以 TPD 及 Alq 作為載子傳輸層，製成似三明治結構之有機/無機複合發光二極體，元件之發光效率較先前之量子點電激發光元件高出 25 倍，達 $1.6\text{cdA}^{-1}@2,000\text{cdm}^2$ ，並證實以膠體量子點作為發光二極體之可行性。目前發光顏色仍有部分來至於有機分子，不但發光波長可輕易的由不同粒徑之量子點所控制，並因量子點理論發光效率高，未來可



圖七 量子點/導電高分子複合發光材料之優點



圖八 量子點/導電分子之異質界面及位能示意圖

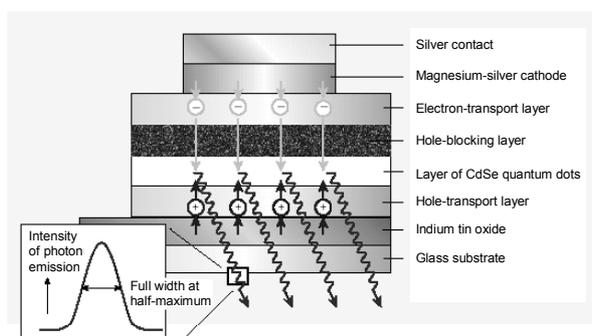


圖九 MIT 所發展之量子點發光二極體，其結構為有機無機異質結構，無機量子點為 3nm 之 CdSe，有機導電高分子則為 PPV

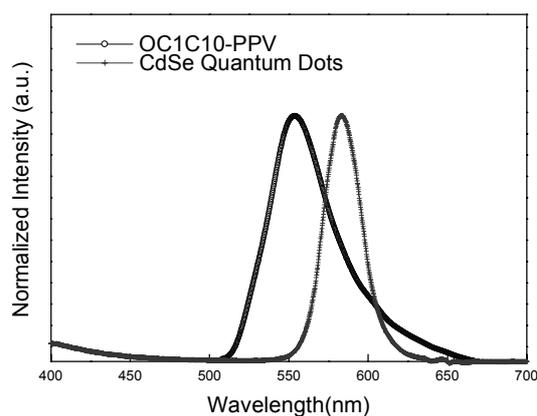
能實現發光效率趨近於100%之發光元件，其元件結構如圖十所示⁽⁷⁾。

四、量子點/導電分子共聚合技術

目前製備膠體量子點光電元件，皆為直接與有機(高)分子摻混，使得量子點在



圖十 在Nature上所展示之膠體量子點發光二極體，發光層為硒化鎘量子點，發光波長可藉由不同粒徑之硒化鎘量子點改變



圖十一 膠體硒化鎘量子點/導電高分子 OC1C10-PPV之光激發光譜圖，左為導電高分子；右為量子點⁽⁸⁾

高分子基質內，可能會有凝集或相分離現象，造成缺陷增加，降低元件之光電效率。除了量子點表面改質外，讓量子點在高分子基質內分散更好的方式，是直接將量子點與高分子進行共聚合。

圖十一為工研院聚合之導電高分子 OC1C10-PPV及硒化鎘膠體量子點之個別的光激發光譜。OC1C10-PPV發光尖峰位置約在555nm，半高寬約為50nm；量子點發光尖峰約在590nm，半高寬則約為26nm。為瞭解量子點與導電高分子共聚合之機制，研究人員將硒化鎘量子點分別與OC1C10-PPV及其前驅物摻混並聚合，經由光激發光及分子量分析可知，硒化鎘膠體量子點與聚合完成後之OC1C10-PPV摻混，OC1C10-PPV之分子量及分佈並不會受到量子點影響，而光激發光譜則為混合了原兩種材料之光譜。然而，若量子點與OC1C10-PPV前驅物溶液共聚合，量子點將會影響在OC1C10-PPV之分子量及分佈，推斷為量子點影響OC1C10-PPV之聚合反應，光激發光譜亦顯示了共聚物之光譜變寬，但仍為混合了兩材料之光譜(圖十二)。

五、量子點改善有機電激發光元件發光效率

量子點另外一個較特別的應用是可以改善有機發光二極體(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)之載子傳輸。

柯達公司在1987年以真空蒸鍍製作第一個雙層式有機發光二極體，大幅提昇有機發光元件之發光效率及穩定性⁽⁹⁾。1990年劍橋大學亦報導了利用共軛高分子所製作的有機

發光元件，引發了第二波的有機發光元件的研究熱潮⁽¹⁰⁾。有機發光顯示器被認為是最有可能取代TFT-LCD，成為下一代平面顯示器。OLEDs顯示技術之所以獲得廣大的青睞，主要是它具有輕、薄、廣視角、高對比、低耗電、高應答速度、全彩化，以及可撓曲化的特性。

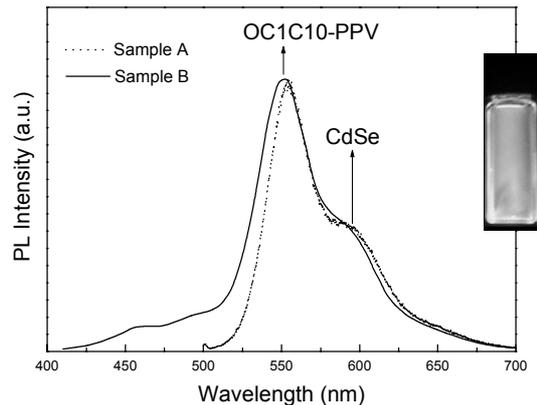
近年來有研究顯示，將適當比例的量子點摻混於高分子OLEDs時，可增進電荷載子的傳輸效率，並降低元件驅動電壓，改善元件發光效能⁽¹¹⁻¹²⁾。S.A.Carter等人於1997年的研究中指出，將氧化物量子點摻混於發光高分子PPV中，可有效提升元件發光亮度及效率，並提高元件注入電流密度⁽¹²⁾。此外，V.Bliznyuk等人亦指出，將量子點材料，以單層的方式直接鍍覆於ITO玻璃基材時，亦可使高分子OLEDs之發光效能獲得提升。

2003年工研院即委託清華大學材料系周卓輝教授實驗室，研究量子點在有機發光二極體之發光特性。利用II-VI族量子點與導電分子摻混，製備高分子及小分子有機/無機混成發光元件，研究發現II-VI族量子點亦可有效提升元件之發光亮度，並降低元件驅動電壓，元件為較寬廣之白光光譜，經由量子點條件的控制亦可得到單色光譜，元件之I/V圖形如圖十三所示。

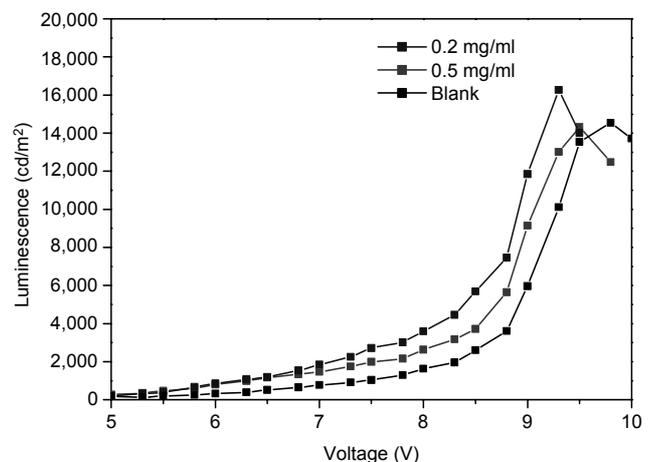
六、結論

在2005年2月日本東京之國際奈米展，隨處可見研究量子點之公司或組織，顯示量子點在未來發展之重要性。目前半導體膠體量子點於國際發展已十餘年，國內近五年來

也越來越多研究團隊參與，目前半導體量子點的應用為光電元件及生物標記。然而，目前量子點及其元件尚有許多物理及化學性質尚待釐清，而藉由應用性的研究將有助於更



圖十二 硒化鎘量子點/導電高分子OC1C10-PPV共聚合物之光激發光譜圖，樣品A為硒化鎘量子點與導電高分子之摻混物；樣品B則為導電高分子與硒化鎘量子點之共聚合物，其中量子點含量皆為5wt%⁽⁸⁾



圖十三 有機/無機量子點發光二極體⁽¹³⁾

瞭解其基本特性。量子點未來前途光明，但要真正能夠成就於生活中的一部份，仍需要研發人員及經費的投入。

然而，一個有價值及具獨占性的前瞻性研究，並不是短期內就可達成。前面提到從事量子點研究之團隊，如MIT的M.G.Bawendi教授，自1980年即在貝爾實驗室從事相關研究，到1993年才在美國化學協會期刊發表了硒化鎘膠體量子點製備方法，1997年在物理化學期刊(Journal of Physical Chemistry B)發表硒化鎘/硫化鋅核殼量子點製備方法，2002年在Nature上發表了硒化鎘量子點發光二極體之製備方法，到目前為止其研究仍繼續進行著，前後已近二十年；同樣的，另一位膠體量子點的專家UC Berkeley的A.P. Alivisatos教授，亦同樣經營了超過十年的時間。國內的研究計畫，有不少如同業界生產線一般，希望研究人員能著重時效，所以往往要求或期望研發人員能在短時間內，即能量產出國外頂尖團隊可能要花數年時間才能得到的成果。但是，基礎與尖端科技的進步，是需要靠研究人員長時間的成果與經驗的累積，也許之中有些研發到最後是失敗的，但是獲取的經驗卻是下一個成功產品或研究最有力的推手。

參考文獻

1. S. Dalmasoa et al., Thin Solid Films 380, 195 (2000).
2. H. M. Lin et al., NanoStructured Materials 6, 1001 (1995).
3. M. Bruchez et al., Science 281, 2013 (1998).
4. 陳學仕等, 2003奈米國家型科技計畫商機探討暨成果發表會, 146 - 149 (2003).
5. H. Mattoussia et al., J. Appl. Phys. 83, 15 (1998).
6. S. Coe et al., Nature 420, 800 (2002).
7. T. Tsutsui, Nature 420, 752 (2002).
8. H. S. Chen et al., Nanotech 2004 Vol. 3, Boston, 34-36 (2004).
9. C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
10. J. H. Burroughes et al., Nature 347, 539 (1990).
11. W. I. Sha et al., Opt. Lett. 19, 1922 (1995).
12. S. A. Carter et al., Appl. Phys. Lett. 71, 1145 (1998).
13. H. S. Chen et al., Nanotech 2005, Anaheim (accepted).

【作者資料】

陳學仕 工研院化工所高分子組無機複合高分子研究室研究員

邁入
20
改頭換面

化工資訊與商情20歲了！

23期5月號將以新面貌呈現，敬請舊雨新知繼續支持！

- 新增廠商園地，歡迎各類訊息來稿
詳情請洽：03-5732058 陳小姐
- 現在訂閱，更享超值優惠
詳情請洽：03-5732042 張小姐