

## 優化電洞傳輸效率並引入複合發光層以實現高效環保白光量子點發光二極體

邢予泓

國立臺東大學應用科學系物理組

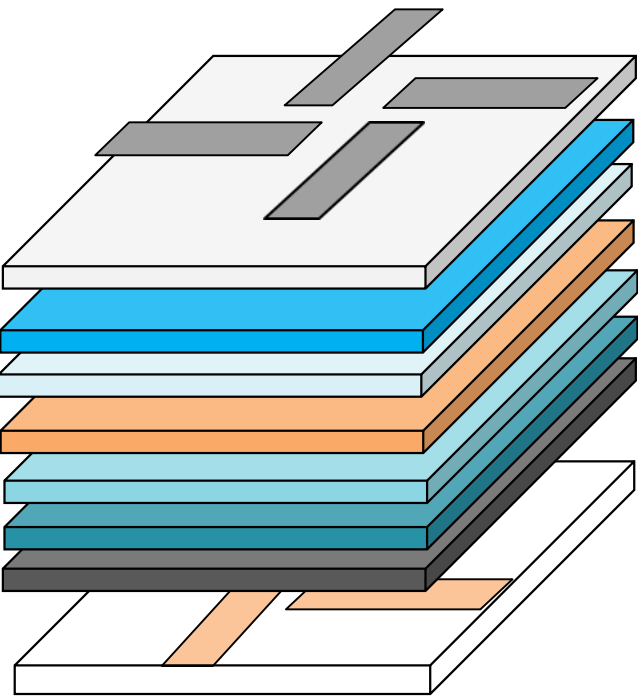
指導教授:黃俊元 教授

### 摘要

量子點發光二極體 (QLED) 被視為下一代高性能、節能的照明和顯示技術。然而現在常見的QLED中的CdSe量子點 (QDs) 存在重金屬污染的問題。因此InP QLED被視為主要的替代方案。然而與CdSe QLED中存在的空穴注入不良問題相似，不平衡的電子和電洞注入導致效率無法提升。因此本研究透過雙電洞注入層和混合發光層來增強電洞的注入以提高效率。在此基礎上，使用電荷控制層(CCL)實現白光發光二極體。

### 關鍵詞

磷化銦、發光二極體、雙電洞注入層、電荷控制層



Al  
MgZnO  
Blue QD  
PVK  
CBP-doped InP QD  
TFB  
poly-TPD  
PEDOT:PSS  
玻璃/ITO

# 壹. 前言

量子點(Quantum dots, QDs)具有高量子產率、窄螢光發射峰、小顆粒、無散射損失以及可調光譜等[1-3]優越的光電性能，其合成與器件製造主要基於溶液法工藝。與OLED顯示技術相比，量子點在降低材料與設備成本、大尺寸製造等方面展現出巨大潛力[4-6]。因此量子點特別是基於量子點的電驅動發光器件，對顯示螢幕的應用有著重要貢獻。

目前，市場上的量子點顯示技術主要是傳統背光顯示(LCD)與新型量子點材料的結合，但仍然無法解決LCD技術本身的漏光、低對比度和可視角度差等問題。發展量子點主動顯示技術(QLED)，將更能凸顯其快速回應、廣視角、低功耗、輕薄、高色純度及廣色域等固有優勢。

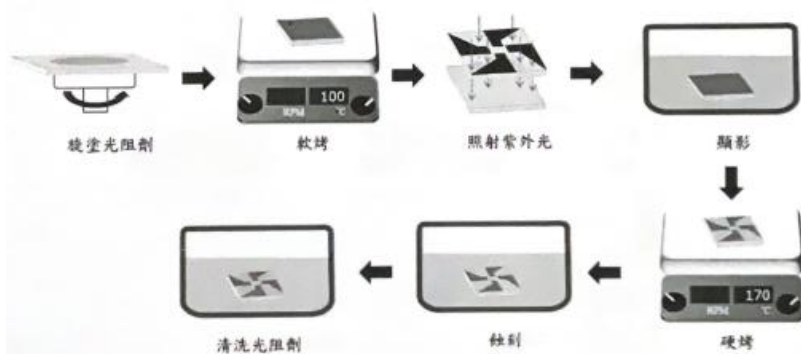
當前的量子點電致發光體系研究主要集中在鎘(CdSe)、銻基(InP)、鉛基(APbX<sub>3</sub>)、鋅基(ZnSe)和銅基(CuInS<sub>2</sub>)等材料。CdSe量子點(QDs)及其相應的量子點發光二極體(QLED)已通過多項材料和器件的研究取得顯著進展，紅、綠、藍QLED的外量子效率(EQE)分別提升至30.9%、28.7%和21.9%。儘管APbX<sub>3</sub>(A=Cs、MA、FA等；X=Cl、Br、I)的發展較晚，但在EQE方面已基本達到鎘基材料的水準。然而這些成就無法消除人們對重金屬毒性的擔憂，特別是**全球對電子設備中鎘、鉛等重金屬含量的法規日益嚴格**。InP量子點擁有1.35 eV的體帶隙和10 nm的激子玻爾半徑[7-9]，通過調整尺寸可實現藍光、綠光和紅光的發射，且發光純度良好，半峰全寬(FWHM)可小於50 nm甚至40 nm。儘管InP量子點的發光效率可能低於CdSe QLED，但其器件壽命相對較短，無害性質仍使其成為一個有吸引力的替代選擇[10-14]。因此提高InP量子點器件的發光效率並擴大其應用範圍已成為一個重要目標。研究人員正在積極努力提升InP器件的性能，以實現更高的發光效率。

在這份報告中，使用了poly-TPD/TFB的雙電洞注入層**逐步電洞注入提高電洞注入能力**，以解決電子與電洞不平衡的問題，此外還在量子點溶液中**摻雜了CBP**，以進一步提升電洞注入效率並增強元件的穩定性。最終，我們實現了電流效率大於1 cd/A，且亮度超過20000 cd/m<sup>2</sup>。最後，我們插入了PVK作為電荷控制層，並與藍光量子點形成複合發光層，成功構建了一個簡單的白光發光二極體。

## 貳. 實驗步驟

### • 一. 蝕刻氧化銦錫玻璃基板

1. 使用三用電表檢查ITO 玻璃基板。
2. 使用丙酮清潔ITO 玻璃基板表面並使用氮氣吹乾。
3. 塗轉塗佈正光阻劑：  
Ta:800 rpm, 5 seconds Tb:1800 rpm, 40 seconds
4. 將ITO 玻璃基板置於 120°C加熱板上軟烤2分鐘。
5. 將ITO 玻璃基板放入光罩中並固定好，以手持式紫外光燈曝光一分鐘。
6. 將ITO 玻璃基板置於顯影液中去除被紫外光照射區域的光阻劑。
7. 以去離子水清洗殘留於 ITO 玻璃基板上的顯影液。
8. 將 ITO 玻璃基板置於 180°C加熱板上硬烤30分鐘。
9. 將ITO 玻璃基板置於蝕刻液中約10~15分鐘去除無光阻劑保護區域之ITO。
10. 以去離子水清洗殘留於ITO玻璃基板上的蝕刻液。
11. 以丙酮洗掉光阻劑並使用氮氣吹乾。



### • 二. 合成氧化鎂鋅奈米粒子

1. 溶液A：配置 0.297 克醋酸鋅與 0.033 克醋酸鎂於燒杯中並加入15 毫升二甲基亞砜（DMSO），將燒杯放置於旋轉加熱平臺，以240rpm 混合攪拌30分鐘。
2. 溶液 B：配置 7.7 毫升無水酒精與 2.3毫升四甲基氫氧化銨（Tetramethylammonium hydroxide, TMAH）於20毫升樣品瓶，放置於旋轉加熱平臺，以240轉攪拌30分鐘。
3. 使用針管吸取五毫升溶液B，慢慢滴定於溶液 A 中，並以240rpm 混合攪拌60分鐘。
4. 滴定結束後將溶液加入60毫升乙酸乙酯，並平均分裝進15毫升離心管中，放入離心機，離心四分鐘。
5. 倒掉上清液，並加入3毫升無水酒精分散沉澱物。
6. 分散完的溶液加入MEA 分散劑並放入超音波震盪機震盪一小時。
7. 震盪後將溶液加入60 毫升乙酸乙酯，並平均分裝進 15 毫升離心管中，放入離心機，離心四分鐘。
8. 倒掉上清液，並加入3 毫升無水酒精分散後即可獲得 15%氧化鎂鋅奈米粒子溶液。

### 三. 元件製作

將圖案化的玻璃基板/ITO經過清潔液、丙酮、水、丙酮、異丙醇等溶液依次清洗，隨後進行25分鐘的紫外臭氧處理。

接著，在基板上旋塗

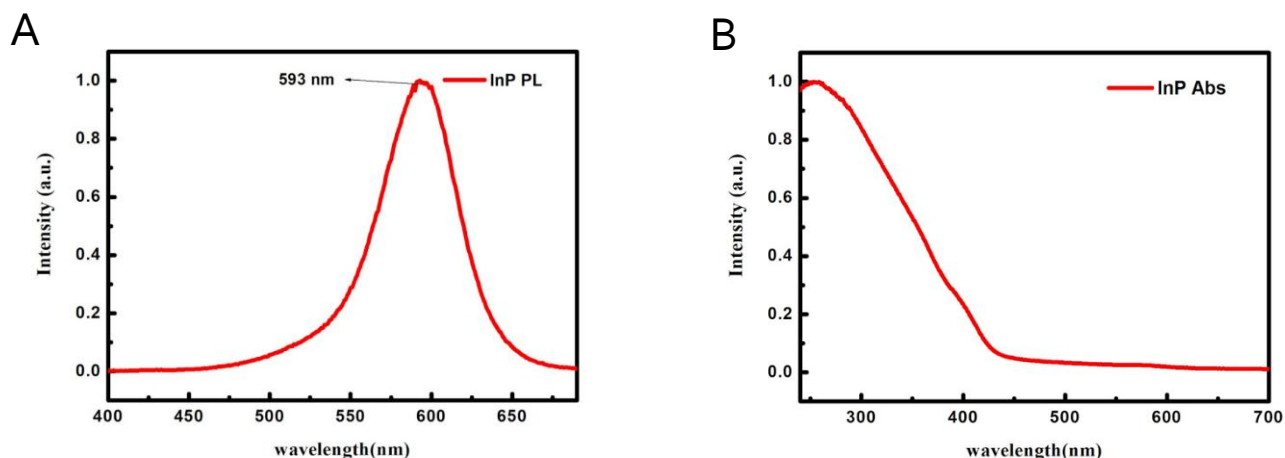
PEDOT:PSS層，轉速為4000轉/分鐘，持續40秒，並在空氣環境中於150°C烘烤30分鐘。

放入氮氣充填的手套箱中依次旋塗poly-TPD、TFB、InP/ZnS橘光量子點、PVK CCL、

CdSe/ZnS藍光量子點和氧化鎂鋅，所用溶液分別為氯苯(CB)中的poly-TPD(8mg/mL)、甲苯(toluene)中的TFB(8mg/mL)、辛烷中的量子點(10mg/mL)、CBP(1mg/mL)和二甲基亞砜(DMSO)中的PVK(2mg/mL)。然後，熱蒸發層積100納米的鋁陰極，以完成器件的製作。器件的主動區域為2mm×2mm，由正交重疊的上、下電極定義。所有器件在氮氣充填的手套箱中進行測量及固定，箱內氧氣和水蒸氣濃度均低於1ppm。

# 參、結果與討論

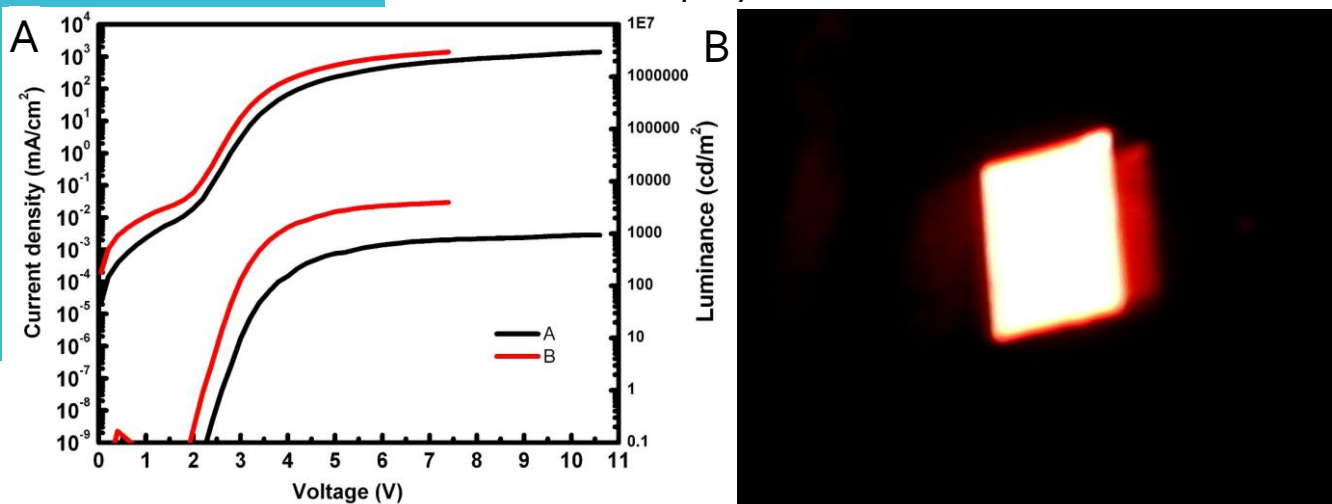
## 磷化銦量子點基本特性



圖(一).InP QDs 溶液(A)光致發光螢光光譜(B)吸收光譜

本研究使用之 InP/ZnS 量子點為橘光磷化銦量子點，其發光波長為 592 nm，半高寬 (FWHM) 為 58 nm，光致發光量子產率 (PLQY) 為 75%，如圖 (一) 所示。為評估其在元件中的發光表現，首先於基本結構中使用常見於紅光元件的 poly-TPD 作為電洞傳輸層進行元件製作與測試。從圖 (二) 可觀察到，無論使用單層或雙層發光層，其亮度表現皆不甚理想。特別是針對 PLQY 較低的情況，嘗試藉由塗佈雙層量子點以提升發光效率，但結果顯示此舉反而導致更高的驅動電壓、較低的電流密度與亮度，顯示在此條件下，單層發光層具有相對較佳的元件表現。

A:ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/InP QD /InP QD /ZnO/Al  
B:ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/InP QD/ZnO/Al



圖(二).(A)單層與雙層發光層之亮度-電流密度-電壓 (L-J-V) 關係圖(B)發光圖片



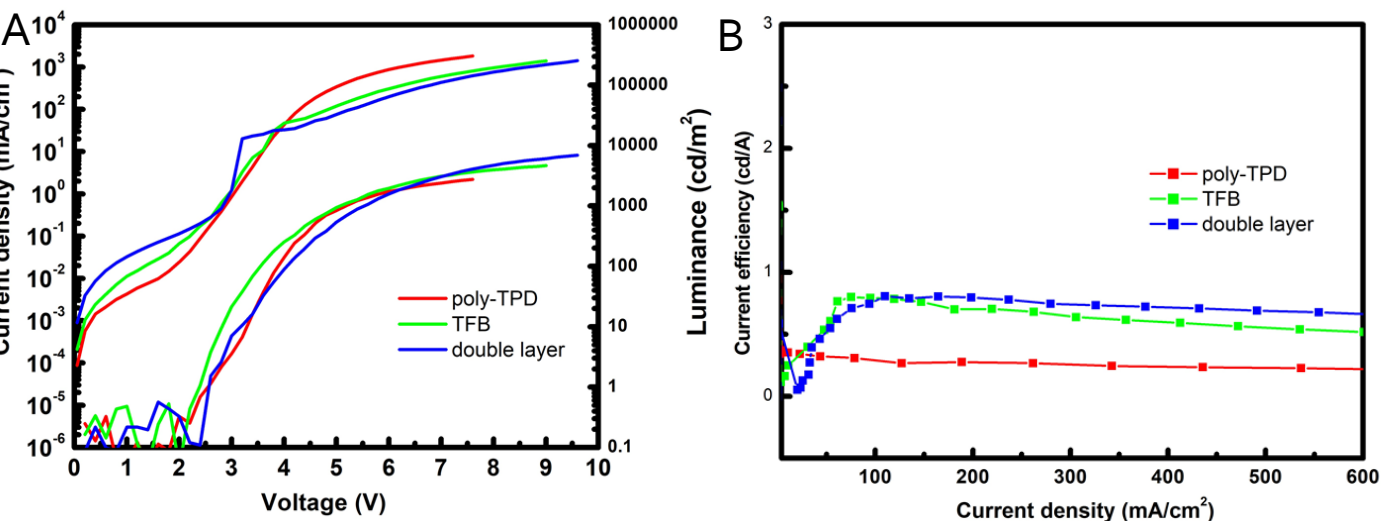
# 優化電洞傳輸層

為了提升元件效能，在圖（三）中比較了不同電洞傳輸層結構下的元件表現，對應數據整理如表（一）所示。

結果顯示，採用 TFB 作為電洞傳輸層時，相較於 poly-TPD，展現出更高的亮度與效率。基於此結果進一步導入雙電洞傳輸層設計（poly-TPD/TFB），藉由逐層電洞注入提升整體載子傳輸效率，以改善電子與電洞注入不平衡所導致的效率限制[15]。

從結果可見，雙電洞傳輸層元件不僅在亮度上有所提升，尤其在高電流密度條件下，展現出更穩定且更高的電流效率表現，證實此設計對改善元件整體效能具有顯著助益。

A:ITO/Pedot:PSS/poly-TPD/InP QD/ZnO/Al  
B:ITO/Pedot:PSS/TFB(CB)/InP QD/ZnO/Al  
C: ITO/Pedot:PSS/poly-TPD/TFB(tol)/InP QD/ZnO/Al



圖(三). 不同電洞傳輸層之(A)亮度-電流密度-電壓 (L-J-V) 關係圖及(B)電流效率 (current efficiency, CE) -電流密度關係圖

	起始電壓(V)	亮度(cd/m <sup>2</sup> )	效率(cd/A)
A	2.4	2756.8	0.41
B	2.2	4644.1	0.8
C	2.4	6916.3	0.81

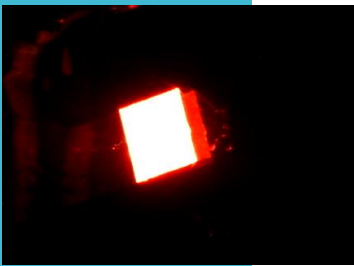
表(一). 不同電洞傳輸層之量子點發光二極體數據表

# 優化磷化銦量子點發光層

本研究以 poly-TPD/TFB 作為電洞注入層，搭配不同發光層配置製作元件，並測量其亮度 - 電流密度 - 電壓 (L-J-V) 關係以及電流效率 (current efficiency, CE) - 電流密度之表現，結果如圖 (四) 所示。

在圖 (四) 中可觀察到，使用單層量子點的元件相較於厚度較厚的 QD 元件，展現出更低的啟動電壓以及更高的亮度與電流密度。雖然塗佈雙層量子點可在低電流下略微提升效率，但其整體亮度與電流表現並無顯著改善。

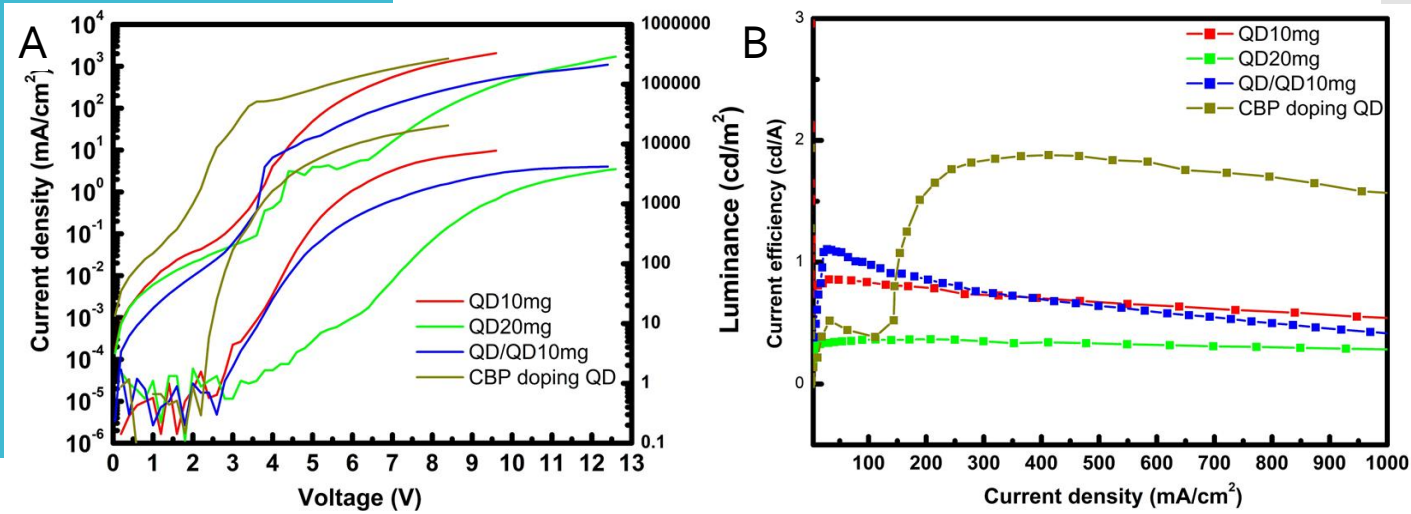
另一方面，於量子點中摻雜 CBP 所製作之元件顯示出最佳的表現，不僅有效降低啟動電壓，亦明顯提升亮度、電流密度與效率，並展現穩定的操作表現，證實摻雜策略有助於改善載子注入與發光效率。



- A: ITO/Pedot:PSS/poly-TPD/TFB(tol)/InP QD/ZnO/Al
- B: ITO/Pedot:PSS/poly-TPD/TFB(tol)/InP QD(20mg/ml)/ZnO/Al
- C: ITO/Pedot:PSS/poly-TPD/TFB(tol)/InP QD/ InP QD /ZnO/Al
- D: ITO/Pedot:PSS/poly-TPD/TFB(tol)/InP QD(doping 5mg/ml CBP)/ZnO/Al

	起始電壓(V)	亮度(cd/m <sup>2</sup> )	效率(cd/A)
A	2.8	7760	0.858
B	3.6	3817.4	0.3672
C	2.8	4213.7	1.083
D	2.3	20440	1.8795

表(一). 不同發光層之量子點發光二極體數據表



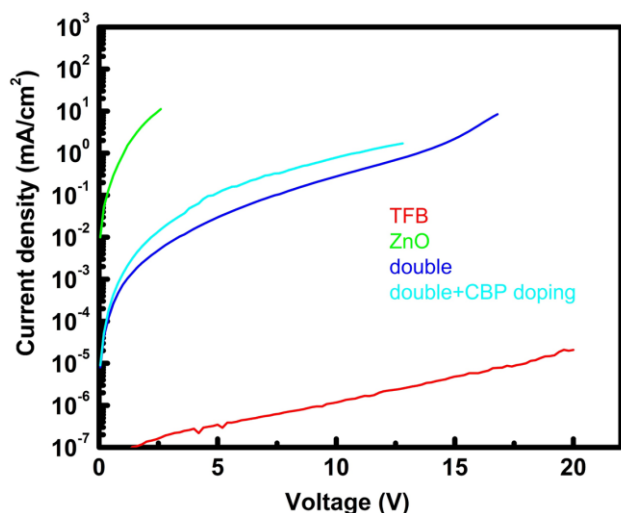
圖(四). 不同發光層之(A)亮度-電流密度-電壓 (L-J-V) 關係圖及(B)電流效率 (current efficiency, CE) -電流密度關係圖

## 電洞傳輸效率提升之證明

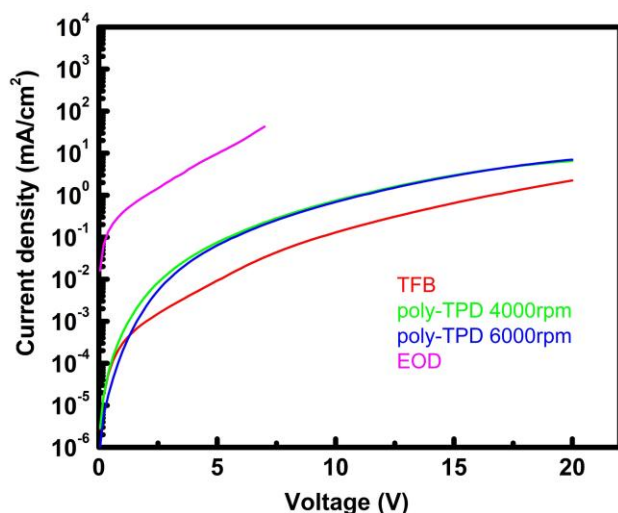
為了進一步探討元件中載子傳輸的情形，分別製作了含有量子點發光層與不含發光層的單載子元件，用以分析電子與電洞的傳輸行為。在圖（五）A所示的含量子點發光層之單載子元件中，觀察到以TFB作為單一電洞傳輸層時，其電流密度較低。然而當改採雙層電洞傳輸結構後，電流密度有明顯提升；進一步在量子點中摻雜CBP後，電流密度再度小幅上升，整體趨勢也更加接近ZnO為單電子傳輸層的元件行為，顯示電洞傳輸效率的逐步改善。

另外，圖（五）B展示的是移除量子點發光層干擾後，針對結構與旋轉塗佈速度所進行的優化比較。結果顯示，與單層TFB相比，雙層電洞傳輸結構同樣表現出較高的電流密度。在轉速方面，第一層poly-TPD於4000 rpm條件下，相較於6000 rpm展現出略微提升的電流表現。除此之外，將ZnO替換為MZO作為電子傳輸層後，藉由金屬離子填補氧缺陷，可有效降低缺陷態密度，進而改善載子注入平衡。綜合上述結果可知，透過雙電洞傳輸層的設計與CBP摻雜量子點的方式，確實能有效提升電洞傳輸效率，並促進載子注入平衡，進而有助於元件整體效能的提升。

ZnO:ITO/ZnO/QD/ZnO/Al  
TFB:TFB/QD/MoO<sub>3</sub>(2nm)/Al  
double:poly-TPD/TFB/QD/MoO<sub>3</sub>(2nm)/Al  
double+CBP doping: :poly-TPD/TFB/CBP-doped QD/MoO<sub>3</sub>(2nm)/Al



EOD:ITO/MZO/Al  
TFB:TFB/MoO<sub>3</sub>(10nm)/Al  
poly-TPD:poly-TPD/TFB/MoO<sub>3</sub>(10nm)/Al



圖(五). 含有量子點發光層(A)與不含發光層(B)的單載子元件之J-V圖

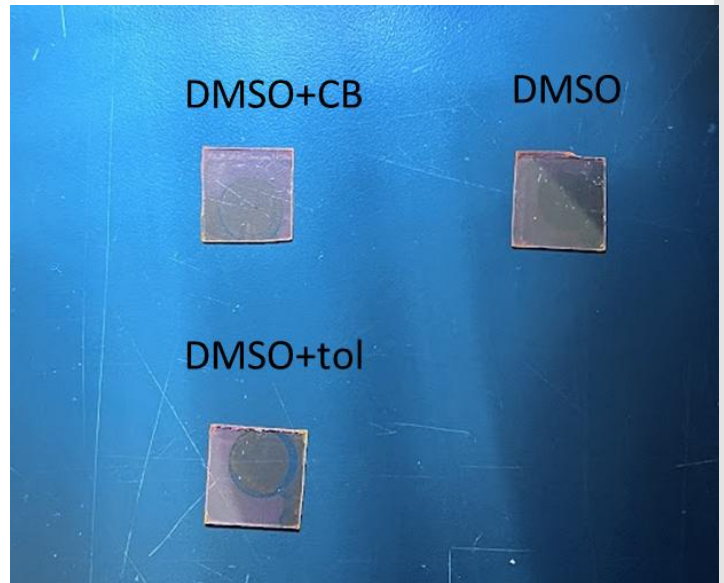


## 探討電荷控制層薄膜溶劑

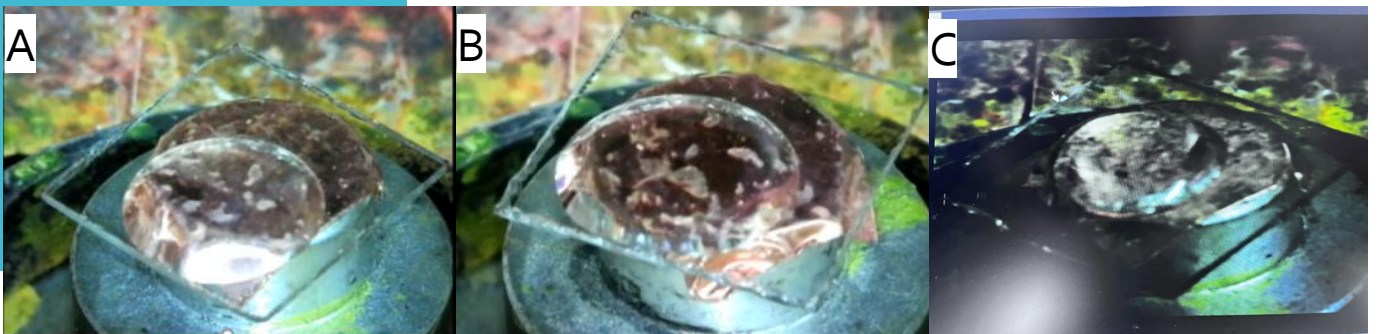
為提升元件效率，許多文獻中多採用在發光層間插入中間連接層以構成串聯型發光二極體，儘管可增強效率，但往往伴隨啟動電壓的大幅上升。為避免此問題，本研究改採於量子點（QD）層中插入單層電荷控制層（CCL）以形成複合發光層[17]。常見的 CCL 材料 PVK 需使用氯苯（chlorobenzene）作為溶劑，但氯苯會嚴重侵蝕 QD 薄膜、破壞其結構，如圖（六）所示。為改善此問題，進一步嘗試將氯苯與其他溶劑混合，並觀察其對薄膜的侵蝕行為（圖七）及表面接觸特性（圖八）。結果顯示 DMSO 與氯苯的混合溶劑會造成磷化銦量子點薄膜表面分布不均，從紫外燈下觀察尤為明顯。相比之下，單用 DMSO 雖然具有一定極性，仍可能影響元件界面，但其對薄膜的破壞較小，為目前較合適的替代溶劑。至於 DMSO 與甲苯的混合溶劑，則因甲苯對薄膜造成明顯的環狀侵蝕現象，無法有效取代 DMSO 或氯苯。



圖(六). 在紫外燈下氯苯對磷化銦量子點元件之侵蝕效果



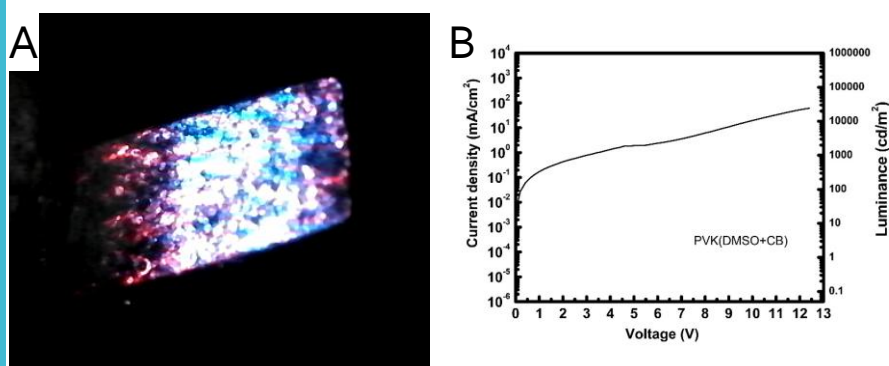
圖(七). 在紫外燈下不同溶劑對磷化銦量子點薄膜之侵蝕效果



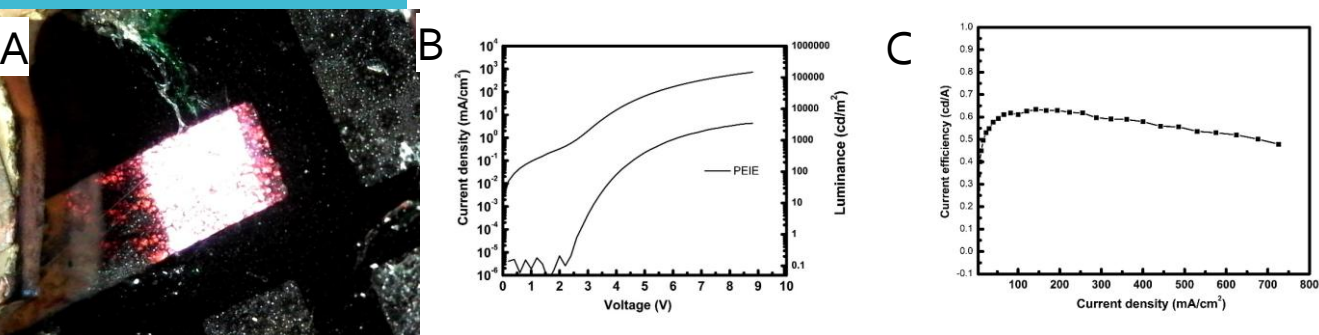
圖(八). DMSO:X(1:1)之溶劑在量子點薄膜上之接觸照片  
(A)氯苯 (B)甲苯 (C)二甲基亞砜

## 探討電荷控制層之替代方案

本研究進一步以藍光量子點作為第二發光層，製作雙層發光二極體，並採用氯苯與二甲基亞砷（DMSO）1:1 的混合溶液作為 PVK 的溶劑。元件製作完成後如圖（九）所示，觀察到發光面積異常擴散至電極外，顯示在第一層磷化銦量子點與陰極、陽極交界區域以外，也出現了輻射複合現象，並伴隨明顯的漏電流，顯示介面控制不佳。為解決此問題，嘗試以乙氧基化聚乙烯亞胺（PEIE）作為介面層，取代傳統的電荷控制層（CCL）。如圖（十）所示，PEIE 的確在一定程度上改善了漏電與發光擴散問題，但在蒸鍍後的元件表面卻出現破洞與膜缺陷，顯示其薄膜成膜性不良。綜合上述結果，雖 PEIE 具有部分改善效果，但在界面平整性與成膜穩定性方面仍存在缺陷，因此不適合作為 CCL 的最終替代方案。



圖(九). 氯苯與二甲基亞砷的混合溶液(1:1)作為 PVK CCL溶劑之元件(A)發光照片及(B)電流-電壓圖



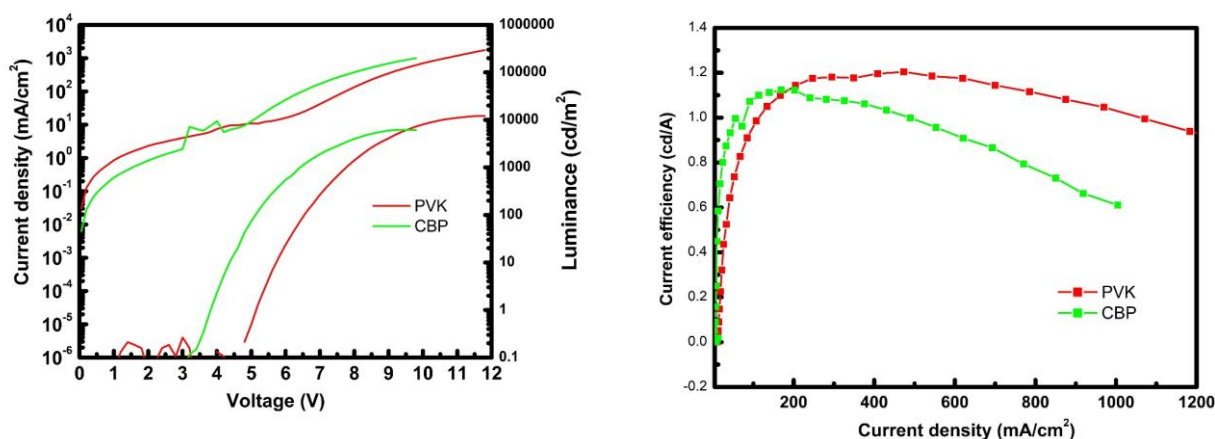
圖(十). PEIE作為介面層取代CCL之元件之(A)發光照片(B)亮度-電流密度-電壓（L-J-V）關係圖及(C)電流效率-電流密度關係圖

## 探討電荷控制層薄膜材料

本研究進一步比較了以 PVK 與 CBP 作為電荷控制層（CCL）材料所製作的元件，其溶劑皆採用二甲基亞砜（DMSO）。如圖（十一）所示，兩者元件皆呈現相對較高的啟動電壓，與先前使用 DMSO 與氯苯混合溶劑之結果相似。

由於 PVK 具有較高的最高已占軌域能階（HOMO），相較於 CBP 更有利於電洞注入，且在溶劑兼容性上不易溶解第一發光層。因此，採用 PVK 的元件展現出更高的亮度與效率，且其發光波長偏向天藍色。

相較之下，CBP 元件因載子注入效率較低且部分溶解第一層發光材料，導致其亮度與效率皆低於 PVK 結構，且呈現偏紅的發光特性。



圖(十一). PVK與CBP作為電荷控制層之元件之(A) 亮度-電流密度-電壓（L-J-V）關係圖(B)電流效率-電流密度關係圖及(C)發光照片

	Von	Lmax	CEmax
PVK	5.1V	12141cd	1.2cd/A
CBP	3.9V	6128cd	1.12cd/A

表(二). 不同電荷控制層之量子點發光二極體數據表



## 肆、結論

1. 本研究成功透過 poly-TPD/TFB 雙電洞傳輸層結構，改善了電子與電洞注入不平衡的問題，顯著提升元件效率。
2. CBP 的摻雜策略進一步增強了電洞注入效率，並具有限制電子過度注入的效果。此外當CBP被激發後，其激發態可將能量轉移至量子點，有助於提升發光效率。
3. 綜合上述設計，元件之最大亮度由 $2756.8 \text{ cd/m}^2$ 提升至  $20440 \text{ cd/m}^2$ ，電流效率由  $0.41 \text{ cd/A}$  提升至  $1.87 \text{ cd/A}$ ，而啟動電壓亦從  $2.4 \text{ V}$  降低至  $2.3 \text{ V}$ ，顯示元件性能大幅優化。
4. 藉由在發光層中插入電荷控制層（CCL）形成複合發光結構，可有效避免傳統串聯型多層結構所產生的高啟動電壓問題。
5. 本研究亦探討了不同溶劑對磷化銦量子點薄膜的侵蝕與接觸行為，並嘗試以不同材料（如PVK、CBP、PEIE）作為CCL，分析其對元件電性與發光表現的影響。

## 伍、未來展望

儘管磷化銦量子點已具高度研究價值，但其藍光量子產率仍不及硒化鎘（CdSe）系統，因此本研究中暫以 CdSe 藍光量子點作為替代材料。另一方面，電荷控制層使用的二甲基亞砷（DMSO）在磷化銦量子點薄膜上呈現較大接觸角，易產生界面缺陷並導致嚴重漏電流。後續可從以下幾個方向進行優化與發展：

1. 界面改性：可嘗試水處理、溶劑置換等方式，改善量子點薄膜的表面能與濕潤性，降低正交性引發的界面缺陷與漏電流問題。
2. 發光層結構優化：調整旋塗轉速與量子點濃度，以改善雙層發光層的堆疊與能階對接，有望實現更高效率的純白光 QLED。
3. 封裝與穩定性提升：引入層壓型聚合物封裝膜或旋塗型液態聚合物（如環氧樹脂）作為保護層，以有效阻隔水氧滲透，延長元件壽命並提升操作



## 陸、參考文獻

- [1] M. Liu · N. Yazdani · M. Yarema · M. Jansen · V. Wood · E. H. Sargent · Nat. Electron. 2021 · 4 · 548.
- [2] C. B. Murray · C. R. Kagan · M. G. Bawendi · Annu. Rev. Mater. Sci. 2000 · 30 · 545.
- [3] F. Yuan · T. Yuan · L. Sui · Z. Wang · Z. Xi · Y. Li · X. Li · L. Fan · Z. a. Tan · A. Chen ·
- [4] H. Zhang · S. Wang · X. Sun · S. Chen · J. Phys. Chem. C 2017 · 5 · 817.
- [5] Z. Tan · F. Zhang · T. Zhu · J. Xu · A. Y. Wang · J. D. Dixon · L. Li · Q. Zhang · S. E. Mohny · J. Ruzyllo · Nano Lett. 2007 · 7 · 3803.
- [6] Y. R. Park · J. H. Doh · K. Shin · Y. S. Seo · Y. S. Kim · S. Y. Kim · W. K. Choi · Y. J. Hong · Org. Electron. 2015 · 19 · 131.
- [7] R. Toufanian · A. Piryatinski · A. H. Mahler · R. Iyer · J. A. Hollingsworth · A. M. Dennis · Front. Chem. 2018 · 6 · 567.
- [8] X. Jiang · Z. Fan · L. Luo · L. Wang · Micromachines 2022 · 13 · 709.
- [9] B. Chen · D. Li · F. Wang · Small 2020 · 16 · 2002454.
- [10] Y. H. Won · O. Cho · T. Kim · D. Y. Chung · T. Kim · H. Chung · H. Jang · J. Lee · D. Kim · E. Jang · Nature 2019 · 575 · 634. doi:10.6342/NTU20230247733
- [11] V. Brunetti · H. Chibli · R. Fiammengo · A. Galeone · M. A. Malvindi · G. Vecchio · R. Cingolani · J. L. Nadeau · P. P. Pompa · Nanoscale 2013 · 5 · 307.
- [12] L. Li · Y. Chen · G. Xu · D. Liu · Z. Yang · T. Chen · X. Wang · W. Jiang · D. Xue · G. Lin · Int. J. Nanomed. 2020 · 1951.
- [13] D. H. Shin · R. Lampande · S. J. Kim · Y. H. Jung · J. H. Kwon · Adv. Electron. Mater. 2022 · 8 · 2200256.
- [14] B. Zhang · Y. Luo · C. Mai · L. Mu · M. Li · J. Wang · W. Xu · J. Peng · Nanomater. 2021 · 11 · 1246.
- [15] Nat. Commun. 2018 · 9 · 2249. Zhu · Xiwen · et al. "Optimization of carrier transport layer: A simple but effective approach toward achieving high efficiency all-solution processed InP quantum dot light emitting diodes." Organic Electronics 96 (2021).
- [16] NASRUD · Din · et al. Solution Processed Light Emitting Diode Based on InP Quantum Dots with Hybrid Emissive Layer. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing · p. 012001. (2023)
- [17] Vu · H. T. · Huang · C. Y. · Yu · H. C. · & 1313 · Y. K. (2018). Ultrathin PVK charge control layer for advanced manipulation of efficient giant CdSe@ ZnS/ZnS quantum dot light-emitting diodes. Organic Electronics · 63 · 349-354.