



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201023412 A1

(43) 公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：097147068

(22) 申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 04 日

(51) Int. Cl. :

*H01L51/50 (2006.01)*

*H01L51/42 (2006.01)*

*H01L51/56 (2006.01)*

*H01L51/48 (2006.01)*

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)  
新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：孟心飛 MENG, HSIN FEI (TW)；洪勝富 HORNG, SHENG FU (TW)；曾信榮  
TSENG, HSIN RONG (TW)；李冠成 LI, GUAN CHENG (TW)

(74) 代理人：陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：6 共 26 頁

(54) 名稱

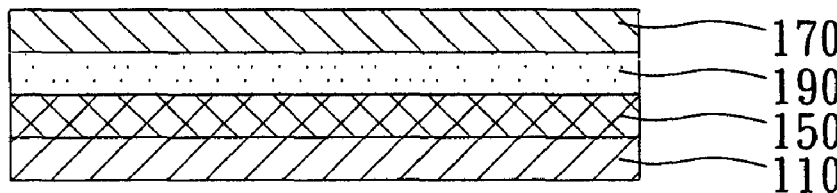
有機光電元件

ORGANIC OPTOELECTRONIC COMPONENT

(57) 摘要

一種有機光電元件，包括第一電極；形成於該第一電極上之主動層；形成於該主動層上之第二中間層；以及形成於該第二中間層上之第二電極；其中，該第二中間層包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。本發明之有機光電元件係以溶液製程製備而得，具有製程簡便、改善薄膜成膜性和提升元件效率之優點。

10'



10'：有機光電元件

110：第一電極

150：主動層

170：第二電極

190：第二中間層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97147068

※申請日： 97.12.04 ※IPC分類：H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 51/56 (2006.01)

有機光電元件

H01L 51/48 (2006.01)

ORGANIC OPTOELECTRONIC COMPONENT

## 二、中文發明摘要：

一種有機光電元件，包括第一電極；形成於該第一電極上之主動層；

形成於該主動層上之第二中間層；以及形成於該第二中間層上之第二電極；其中，該第二中間層包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。本發明之有機光電元件係以溶液製程製備而得，具有製程簡便、改善薄膜成膜性和提升元件效率之優點。

## 三、英文發明摘要：

An organic optoelectronic component includes a first electrode, an active layer formed on the first electrode, a second intermediate layer formed on the active layer, and a second electrode formed on the second intermediate layer. The second intermediate layer includes a second mixture of a second polymer and a second organic micro-molecules. The second organic micro-molecules are hole transfer material, electron transfer material, electron block material, hole block material. The organic optoelectronic component is prepared by a solution process and advantageously characterized by a simple process, improved film-forming, and enhanced efficiency of the component.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1B ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10' 有機光電元件
- 110 第一電極
- 190 第二中間層
- 150 主動層
- 170 第二電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：  
無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種有機光電元件，更詳而言之，係關於一種具有聚合物和有機小分子之混合物的中間層之有機光電元件。

### 【先前技術】

光電元件，如發光二極體、太陽能電池以及光偵測器，皆係利用材料本身之光學或電學性質產生電磁輻射或電流。

以有機光偵測器為例，有機光偵測器是利用光敏元件將光訊號轉換為電訊號的偵測器。具體而言，有機光偵測器中之有機光敏材料吸收電磁輻射後，產生一被激發之分子狀態，亦即具有電子電洞對(electron-hole pair)之激子(exciton)，當該電子電洞對分離時即產生所謂的光電流。

為達到較佳的元件特性，通常需要具有不同功能之層幫助傳輸載子或阻擋載子，如 WO9820565A1 揭露一種以聚合物材料作為電子傳輸層或電洞阻擋層。然而，由於聚合物係包含複數個不同鏈長度之經聚合分子，故可視為具有相同結構重複單元(repeating unit)的混合物，當以該聚合物本身用於，例如，載子傳輸或甚至是作為主動層時，會因為化合物之結構的複雜度，不容易控制元件的性能。又，如 Advanced Functional Materials, 16, 611 (2006)揭露一種包含聚合物和小分子所構成的主動層，該聚合物係用於轉換能量，故亦存有前述的問題，此外，該期刊所揭露之載

子傳輸層係藉由蒸鍍小分子而得，也不利於製作大面積的元件，且更耗費成本。

因此，業界亟需一種製程簡單且便於製作大尺寸之光電元件之方法以及提升元件效率之有機光電元件，並降低成本。

### 【發明內容】

鑒於上述習知技術之缺點，本發明之一目的在於提供具有聚合物和有機小分子之混合物的中間層之有機光電元件。

本發明之另一目的係在於提供一種提升元件效率之有機光電元件。

本發明之又一目的係在於提供一種有機發光元件。

本發明之再一目的係在於提供一種有機光偵測裝置。

本發明之又一目的係在於提供一種有機太陽能電池。

為達上述目的及其他相關目的，本發明提供一種有機光電元件，包括第一電極；主動層，係形成於該第一電極上；第二中間層，係形成於該主動層上，使該主動層夾置於該第一電極和該第二中間層之間；以及第二電極，係形成於該第二中間層上，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；其中，該第二中間層包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

於一態樣，本發明復提供一種有機發光元件，其係使

用本發明之有機光電元件。

於另一態樣，本發明提供一種有機光偵測裝置，包括如本發明之有機光電元件，以及電性連接至該光電元件之電流偵測元件。

於本發明之又一態樣，係提供一種有機太陽能電池，其係使用本發明之有機光電元件，用以吸收電磁輻射產生電流。

此外，本發明復提供一種製造有機光電元件之方法，包括提供第一電極；將溶解於第一溶劑之包括第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物施用於該第一電極上以形成第一中間層；移除該第一溶劑後，於該第一中間層之表面形成主動層；於該主動層之表面形成第二電極，使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間；其中，該第一有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

根據此一方法所形成的有機光電元件，包括第一電極；形成於第一電極上之第一中間層；形成於第一中間層上之主動層，俾使第一中間層夾置於第一電極和主動層之間；以及第二電極形成於主動層上，俾使主動層夾置於第一中間層和第二電極之間，其中，該第一中間層包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

本發明之另一態樣中，復提供一種製造有機光電元件

之方法，包括：提供第一電極；於該第一電極之表面形成主動層；將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層上以形成第二中間層，使該主動層夾置於該第二中間層和第一電極之間；移除該第二溶劑後，於該第二中間層之表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；其中，該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

本發明結合有機小分子之光電特性與聚合物之成膜性，以溶液製程製作本發明之有機光電元件，簡化製程之繁瑣和條件並提升元件之效率。

#### 【實施方式】

以下係藉由特定的具體實例說明本發明之實施方式，熟悉此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之其他優點與功效。

習知有機光電元件係藉由真空蒸鍍所欲的層，例如載子傳輸層，因此，在製作大尺寸之元件上有其困難。為解決此問題，本發明提供一種製造有機光電元件之方法，包括提供第一電極；將溶解於第一溶劑之包括第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物施用於該第一電極上以形成第一中間層；移除該第一溶劑後，於該第一中間層之表面形成主動層；於該主動層之表面形成第二電極，使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間；其中，且該第一有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻

擋材料或電洞阻擋材料。

或者，於另一態樣中，本發明復提供一種製造有機光電元件之方法，包括：提供第一電極；於該第一電極之表面形成主動層；將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層上以形成第二中間層，使該主動層夾置於該第二中間層和第一電極之間；移除該第二溶劑後，於該第二中間層之表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；其中，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

在本發明中，第一溶劑係選自可溶解第一聚合物及/或第一有機小分子之溶劑，較佳地，第一溶劑係選自可溶解第一聚合物及第一有機小分子之溶劑，更佳地，第一聚合物與第一有機小分子可互溶。或者，可選擇溶解有機小分子之溶劑，再依溶劑的特質，選擇溶於該溶劑的聚合物。

在本發明之方法中，若第一電極為陽極、第二電極為陰極，第一中間層係作為電洞傳輸層或電子阻擋層，且本發明之聚合物係用以提供成膜性質，而有機小分子則貢獻所欲的光電性質，是以，當第一中間層作為電洞傳輸層時，則有機小分子係選自電洞傳輸材料；若第一中間層作為電子阻擋層時，有機小分子係選自電子阻擋材料。

同樣地，第二中間層係作為電子傳輸層或電洞阻擋層，且有機小分子分別選自電子傳輸材料或電洞阻擋材料。

本發明之主動層可使用任何適當材料和方法製備，例



如，當使用小分子時，可運用真空蒸鍍法形成薄膜層，或者，當使用聚合物材料時，則可利用溶液製程製作大面積的薄膜。於本發明中，較佳地係使用聚合物材料製備主動層。此外，當運用溶液製程時，係選擇不會破壞第一中間層之溶劑，或選擇不會破壞第一中間層之製程方法。

於本發明製造有機光電元件之方法之另一態樣，可復包括於形成第二電極之前，將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層表面以形成第二中間層，俾在移除該第二溶劑後，於該第二中間層表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和該第二電極之間，其中，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。該第二溶劑係選自與該主動層之材質不互溶之溶劑，以避免破壞主動層之薄膜而影響了所欲的光電性能。舉例而言，某些電洞阻擋層可溶於醇類溶劑，而主動層又不溶於醇類溶劑時，則可選擇與醇類溶劑互溶的聚合物，例如，但不限於，聚乙烯基吡咯啉酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙二醇(PEG)等，使得作為電洞阻擋層之有機小分子和提供成膜性之聚合物形成互溶之溶液。此外，由於主動層不溶於醇類溶劑，故於形成中間層時不會破壞已先形成的主動層或其他層。除此之外，亦可藉由獨特之製程方式，如刮刀製程，可利用任意溶劑形成中間層且不會破壞主動層。

在本發明之方法中，係藉由塗佈方式將第一混合物塗

佈於該第一電極上以形成第一中間層。同樣地，第二中間層亦係藉由塗佈方式將第二混合物塗佈於該主動層表面以形成所欲的薄膜。塗佈的實例包括，但不限於旋轉塗佈或刮刀塗佈等。

如第 1A 圖所示，根據本發明之方法，本發明提供一種有機光電元件 10，包括第一電極 110；形成於該第一電極 110 上之第一中間層 130；形成於該第一中間層 130 上之主動層 150，使該第一中間層 130 夾置於該第一電極 110 和該主動層 150 之間；形成於該主動層 150 上之第二電極 170，使該主動層 150 夾置於該第一中間層 130 和第二電極 170 之間；其中，該第一中間層 130 包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

復參閱第 1B 圖，本發明之另一有機光電元件 10'，包括第一電極 110；主動層 150，係形成於該第一電極 110 上；第二中間層 190，係形成於該主動層 150 上，使該主動層 150 夾置於該第一電極 110 和該第二中間層 190 之間；以及第二電極 170，係形成於該第二中間層 190 上，使該第二中間層 190 夾置於該主動層 150 和第二電極 170 之間；其中，該第二中間層 190 包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

第 2 圖係顯示本發明另一態樣之有機光電元件 20，除第一中間層外 130，該有機光電元件 20 復包括形成於該主動層 150 和第二電極 170 之間的第二中間層 290，其中，該第二中間層 290 包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料，並令該第二有機小分子不同於該第一有機小分子。

在本發明中，電極可包含金屬或金屬替代物。金屬係指包含除金屬元素的材料或包含金屬合金之材料，其中，金屬合金為包含兩種或兩種以上金屬之材料。金屬替代物係指具有類金屬性質材料，但非一般習知定義的金屬，諸如經摻雜的半導體或透明的導電氧化物，如氧化銦錫 (ITO)。通常，氧化銦錫係作為陽極。陰極則通常可利用一層金屬或如鈣/鋁、鈣/銀、鋇/銀等之兩層金屬所構成，當然亦可利用兩層或兩層以上金屬鹽類與金屬搭配，如氟化鋰/鋁、氟化鋰/鈣/鋁、氟化銻/鋁等，並使該金屬鹽介於主動層或中間層與陰極之間。

在本發明具有第一中間層和第二中間層之具體實例中，該第一中間層為電洞傳輸層，則該第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層；或者，該第一中間層為電子阻擋層，則該第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層。在該具體實例中，第一中間層若作為電洞傳輸層或電子阻擋層或者第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層時，則第一電極為陽極、第二電極為陰極。另一方面，第一中間層可同時包括

電洞傳輸層和電子阻擋層等二子層(sub-layers)，或同時包括電子傳輸層和電洞阻擋層。舉例而言，在具有複數子層的態樣中，第一中間層可包括一層聚 3,4-乙炔二氧噻吩／聚苯乙炔磺酸(PEDOT:PSS)做為輔助電洞傳輸和修飾表面之用且與陽極接觸，其他的子層則可為如本發明所述之具有聚合物和有機小分子的電洞傳輸層或電子阻擋層。

本發明之有機光電元件之具體實例中，並未特別限制聚合物的實例，只要是具有成膜性質的聚合物皆為適合的材料，通常，聚合物(包括第一聚合物和第二聚合物)之數量平均分子量介於 1000 至 5,000,000。另一方面，該有機小分子之分子量介於 50 至 1000。在具有第一和第二中間層之有機光電元件中，第一和第二有機小分子的分子量皆介於 50 至 1000。

此外，雖然，通常本發明之聚合物僅係使用具有成膜性而不具有光電性質的材料，但所屬技術領域具有通常知識者在參酌本發明後，亦可選擇具有光電性質的聚合物，具體而言，該第一聚合物係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。或者，在具有第二中間層之有機光電元件中，該第一聚合物係選自電洞傳輸材料或電子阻擋材料，該第二聚合物則係選自電子傳輸材料或電洞阻擋材料。

為使本發明之有機光電元件之中間層產生所欲的性能，該中間層所含的有機小分子的含量亦相當重要，舉例而言，在具有一層中間層之有機光電元件中，以包括第一

聚合物和第一有機小分子的第一混合物的重量計，該第一有機小分子的含量為 30 至 95wt%。較佳地，該第一有機小分子的含量為 50 至 90 wt%。同樣地，在具有第二層中間層之有機光電元件中，以該第二混合物的重量計，該第二有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。較佳地，該第二有機小分子的含量為 50 至 90 wt%。

更具體地，如第 3 圖所示，於一具體實施例中，以 2-(4-二苯基)-5-4-(第三丁基苯基-1,3,4-噁二唑 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 作為有機小分子，並以聚乙炔基吡咯啉酮(PVP)的聚合物作為基質，藉由塗佈法將含有該有機小分子的基質成膜於陽極和陰極之間，製成元件並測試其電流密度。當本發明使用約 30 wt% 的 PBD 即可達到所欲的電流密度。較佳地，有機小分子的含量為 50 wt% 以上，或以 70 wt% 為更佳。另一方面若考慮成膜性質，有機小分子的含量則小於 95 wt%，並以 90 wt% 以下為佳。再者，雖然第 3 圖係以 PBD 作為有機小分子的示例性實例，然而在使用不同有機小分子的實施例中，皆具有相似之電流密度和成膜性，此外，本文所提及之數值範圍皆包含上下限端的數值，且可任意組合數值範圍。

以下藉由有機發光元件之實施例說明本發明，但各層所使用之材料、厚度以及濃度，並非用以限制本發明之範圍。

在本發明之一實施例中，將以不同濃度比例之電洞傳

輸材料來測試元件之操作電壓、電流密度以及電流效率。

### 實施例 1

在本發明之第一實施例中，第一電極為陽極；有機小分子係選用 1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene, TPBi)作為電洞阻擋材料和第二中間層、第二中間層之聚合物係選用數量平均分子量約為 1,000,000 之甲基丙烯酸甲酯(PMMA)；主動層係選用聚(9,9-雙辛基芴)(PFO)；第二電極為陰極。實施之步驟如下：

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極(陽極)後，於該第一電極上以熱蒸鍍方式(亦可選用其他聚合物材料以溶液製程形成薄膜)，鍍上厚度 80 nm 之 PFO 作為主動層，接著，分別將重量 30 mg 和 70mg 之甲基丙烯酸甲酯和 TPBi 溶解於甲苯中，再以刮刀塗佈之方式將溶有甲基丙烯酸甲酯和 TPBi 之第二混合物塗佈於該主動層上，由於該溶劑與主動層之材料不互溶，故該第二混合物不會破壞主動層。之後，於 50°C 之真空環境烘乾移除溶劑 1 小時以得到第二中間層，最後以熱蒸鍍方式，形成厚度為 100 nm 之鋁第二電極(陰極)。

### 比較例 1

重複實施例 1 之方法，但該第二中間層係以蒸鍍法單

獨將 TPBi 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層。

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極(陽極)後,於該第一電極上以熱蒸鍍方式(亦可選用其他聚合物材料以溶液製程形成薄膜),旋轉塗佈上厚度 60 nm 之聚(9,9-雙辛基芴)作為主動層,接著,將 TPBi 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層,最後以熱蒸鍍方式,形成厚度為 2nm 的氟化鈹及 100 nm 之鋁第二電極(陰極)。

如第 4 圖所示,包含聚合物和有機小分子的本發明發光元件具有與蒸鍍法形成電洞阻擋層的比較例 1 的元件相當的電流效率,此外,相較於不含電洞阻擋層的元件,本發明實施例 1 之發光元件更具有較高的電流效率。

## 實施例 2

重複實施例 1 之方法,但該第二中間層之有機小分子係改以 2-(4-二苯基)-5,4-(第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)作為電洞阻擋材料,第二中間層之聚合物係選用數量平均分子量為 360,000 之聚乙炔基吡咯啉酮(PVP)且使用聚芴(Polyfluorene, PFO)作為主動層之材料。

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極(陽極)後,於該第一電極上以旋轉塗佈方式(亦可選用其他聚合物材料以溶液製程形成薄膜),鍍上厚度 60 nm 之 PFO 作為主動層,接著,將重量分別為 50 mg 和 50 mg 之 PVP 和 PBD 溶解

於 10 ml 之正丁醇中，再以旋轉塗佈之方式將溶有 PVP 和 PBD 之第二混合物塗佈於該主動層上，由於該溶劑與主動層之材料不互溶，故該第二混合物不會破壞主動層。之後，於 50°C 之真空環境烘乾移除溶劑 30 分鐘以得到第二中間層，最後以熱蒸鍍方式，形成厚度為 2nm 的氟化鈣及 100 nm 之鋁第二電極（陰極）。

### 比較例 2

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極（陽極）後，於該第一電極上以旋轉塗佈方式，鍍上厚度 60 nm 之 PFO 作為主動層，最後再以熱蒸鍍方式，形成厚度為 100 nm 之鋁第二電極（陰極）。

### 比較例 3

重複實施例 2 之方法，但該第二中間層係以蒸鍍法單獨將 PBD 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層。

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極（陽極）後，於該第一電極上以旋轉塗佈方式，鍍上厚度 60 nm 之 PFO 作為主動層，接著，將 PBD 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層，最後以熱蒸鍍方式，形成厚度為 100 nm 之鋁第二電極（陰極）。

如第 5 圖所示，相較於比較例 2 之單層之有機發光元



件，本發明之具有聚合物和有機小分子之有機發光元件之電流效率提升了2倍。另一方面，如第6圖所示，本發明之具有聚合物和有機小分子之有機發光元件之電流效率亦與比較例3之單純由PBD作為第一中間層之有機發光元件相當。

上述實施例僅例示性說明本發明之原理及其功效，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，舉凡所屬技術領域中具有通常知識者在未脫離本發明所揭示之精神與技術思想下所完成之一切等效修飾或改變，仍應由後述之申請專利範圍所涵蓋。

#### 【圖式簡單說明】

第1A圖係顯示本發明之有機光電元件的剖面示意圖；

第1B圖係顯示本發明另一有機光電元件的剖面示意圖；

第2圖係顯示本發明又一有機光電元件的剖面示意圖；

第3圖係顯示有機發光元件之電壓和電流密度圖；

第4圖係顯示具有TPBi作為電洞阻擋材料之有機發光元件之電壓和電流效率比較圖；

第5圖係顯示具有PBD作為電洞阻擋材料之有機發光元件之電壓和電流效率圖；以及

第6圖係顯示塗佈成膜所製得之元件與蒸鍍成膜所製

201023412

得之元件的電流效率比較圖。

【主要元件符號說明】

10、10'、20 有機光電元件

110 第一電極

130 第一中間層

150 主動層

170 第二電極

190、290 第二中間層

## 七、申請專利範圍：

## 1. 一種有機光電元件，包括：

第一電極；

主動層，係形成於該第一電極上；

第二中間層，係形成於該主動層上，使該主動層夾置於該第一電極和該第二中間層之間；以及

第二電極，係形成於該第二中間層上，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；

其中，該第二中間層包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，復包括形成於該主動層和第一電極之間的第一中間層，其中，該第一中間層包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料，並令該第二有機小分子不同於該第一有機小分子。

3. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一中間層為電洞傳輸層，且該第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層。

4. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一中間層為電子阻擋層，且該第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層。

5. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物之數量平均分子量介於 1000 至 5,000,000。
6. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物和第二聚合物之數量平均分子量皆介於 1000 至 5,000,000。
7. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，該第一有機小分子之分子量介於 50 至 1000。
8. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一有機小分子和第二有機小分子之分子量皆介於 50 至 1000。
9. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。
10. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物係選自電洞傳輸材料或電子阻擋材料，該第二聚合物則係選自電洞阻擋材料或電子傳輸材料。
11. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之有機光電元件，其中，該第一電極為陽極而該第二電極為陰極。
12. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，以該第一混合物的重量計，該第一有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。
13. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，以該第二混合物的重量計，該第二有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。

14. 一種有機光電元件，包括：

第一電極；

第一中間層，係形成於該第一電極上；

主動層，係形成於該第一中間層上，俾使該第一中間層夾置於該第一電極和主動層之間；以及

第二電極，係形成於該主動層上，俾使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間，其中，該第一中間層包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料且以該第一混合物的重量計，該第一有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。

15. 一種如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件之用途，其係用於有機發光元件。

16. 一種如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件之用途，其係用於光偵測裝置。

17. 一種如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件之用途，其係用於太陽能電池。

18. 一種製造有機光電元件之方法，包括：

提供第一電極；

將溶解於第一溶劑之包括第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物施用於該第一電極上以形成第一中間層；

移除該第一溶劑後，於該第一中間層之表面形成

主動層；

於該主動層之表面形成第二電極，使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間；

其中，且該第一有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

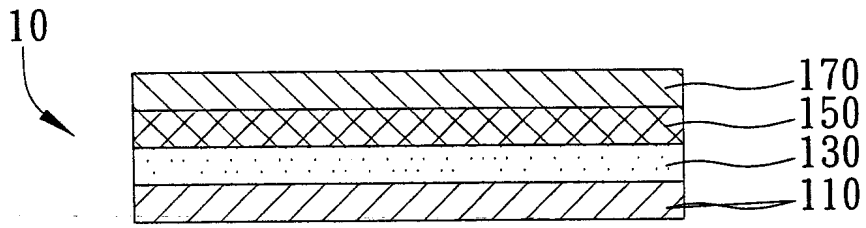
19. 如申請專利範圍第 18 項之製造有機光電元件之方法，復包括於形成第二電極之前，將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層表面以形成第二中間層，俾在移除該第二溶劑後，於該第二中間層表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和該第二電極之間，其中，該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。
20. 如申請專利範圍第 19 項之製造有機光電元件之方法，其中，該第二溶劑係與該主動層之材質不互溶。
21. 如申請專利範圍第 18 項之製造有機光電元件之方法，其中，係藉由塗佈方式將第一混合物塗佈於該第一電極上以形成第一中間層。
22. 如申請專利範圍第 19 項之製造有機光電元件之方法，其中，係藉由塗佈方式將第二混合物塗佈於該主動層表面以形成第二中間層。
23. 一種製造有機光電元件之方法，包括：
  - 提供第一電極；
  - 於該第一電極之表面形成主動層；

將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層上以形成第二中間層，使該主動層夾置於該第二中間層和第一電極之間；

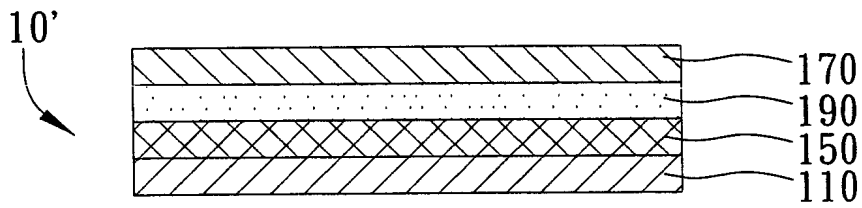
移除該第二溶劑後，於該第二中間層之表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；

其中，且該第二有機小分子係選自電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料。

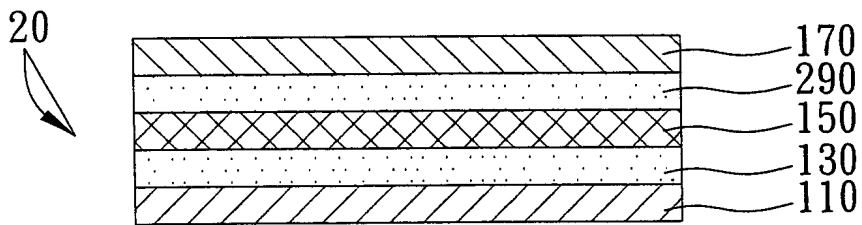
24. 如申請專利範圍第 23 項之製造有機光電元件之方法，其中，該第二溶劑係與該主動層之材質不互溶。
25. 如申請專利範圍第 24 項之製造有機光電元件之方法，其中，係藉由塗佈方式將第二混合物塗佈於該主動層表面以形成第二中間層。



第 1A 圖

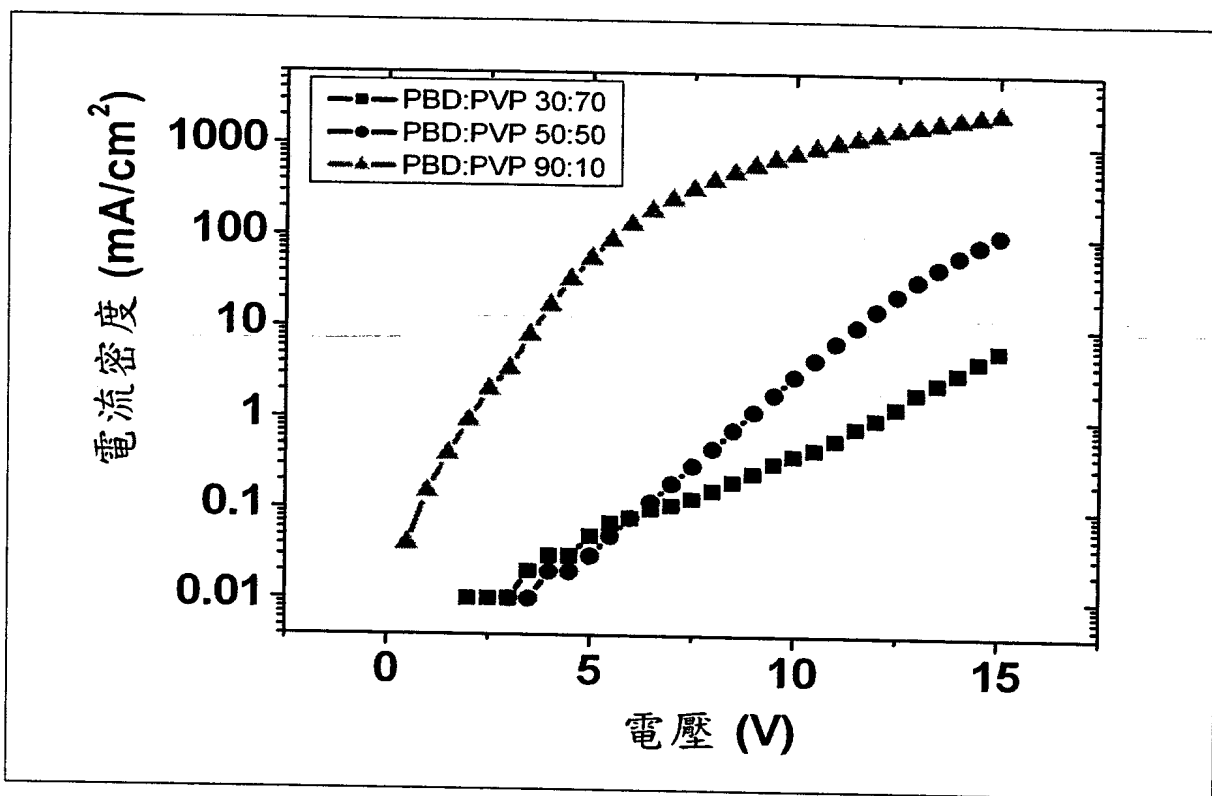


第 1B 圖

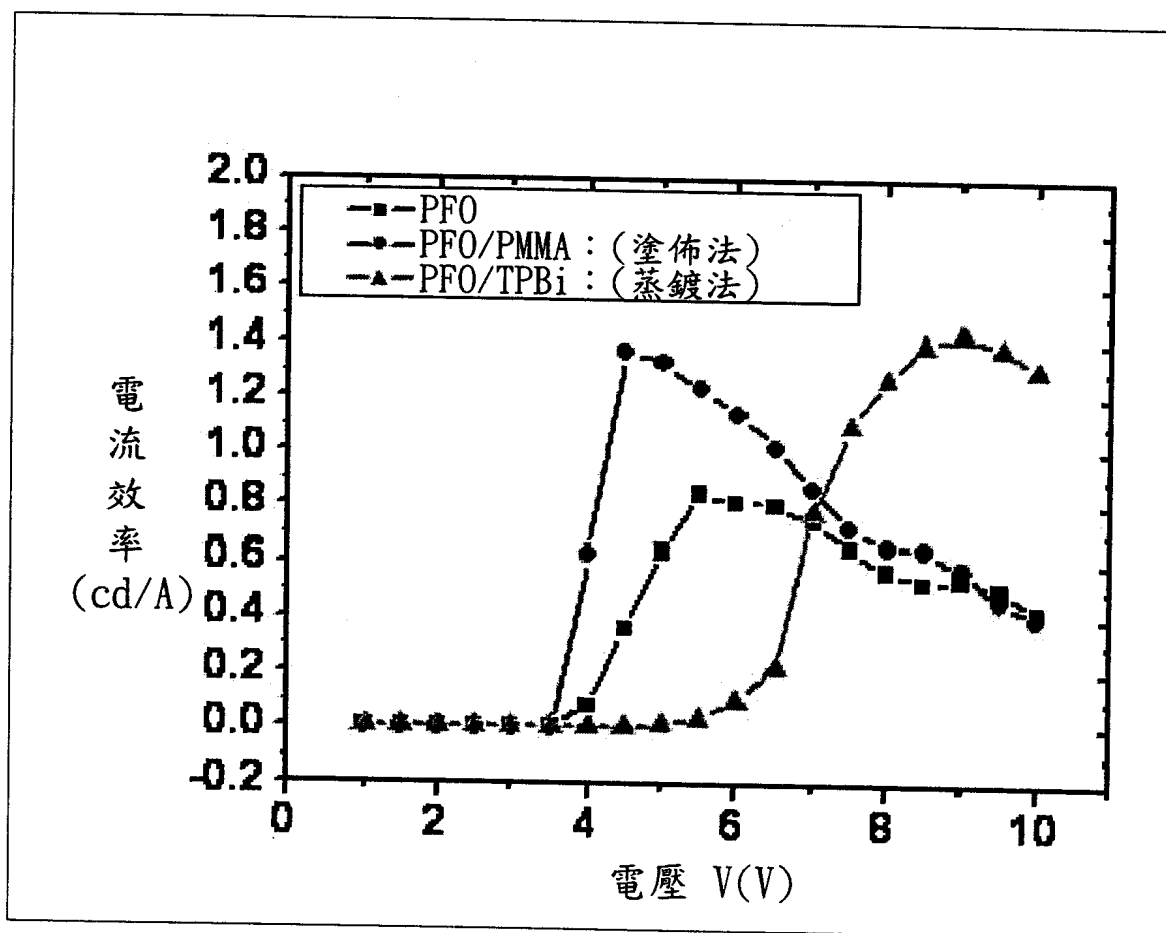


第 2 圖

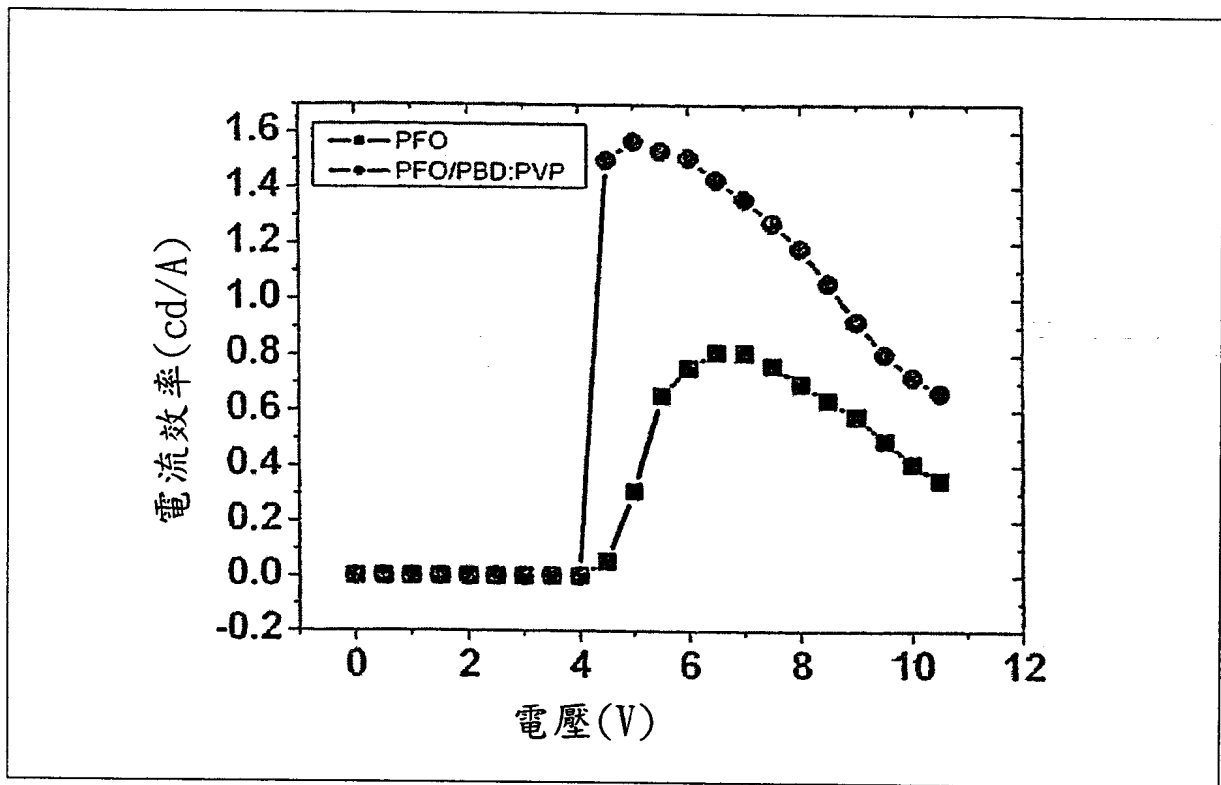




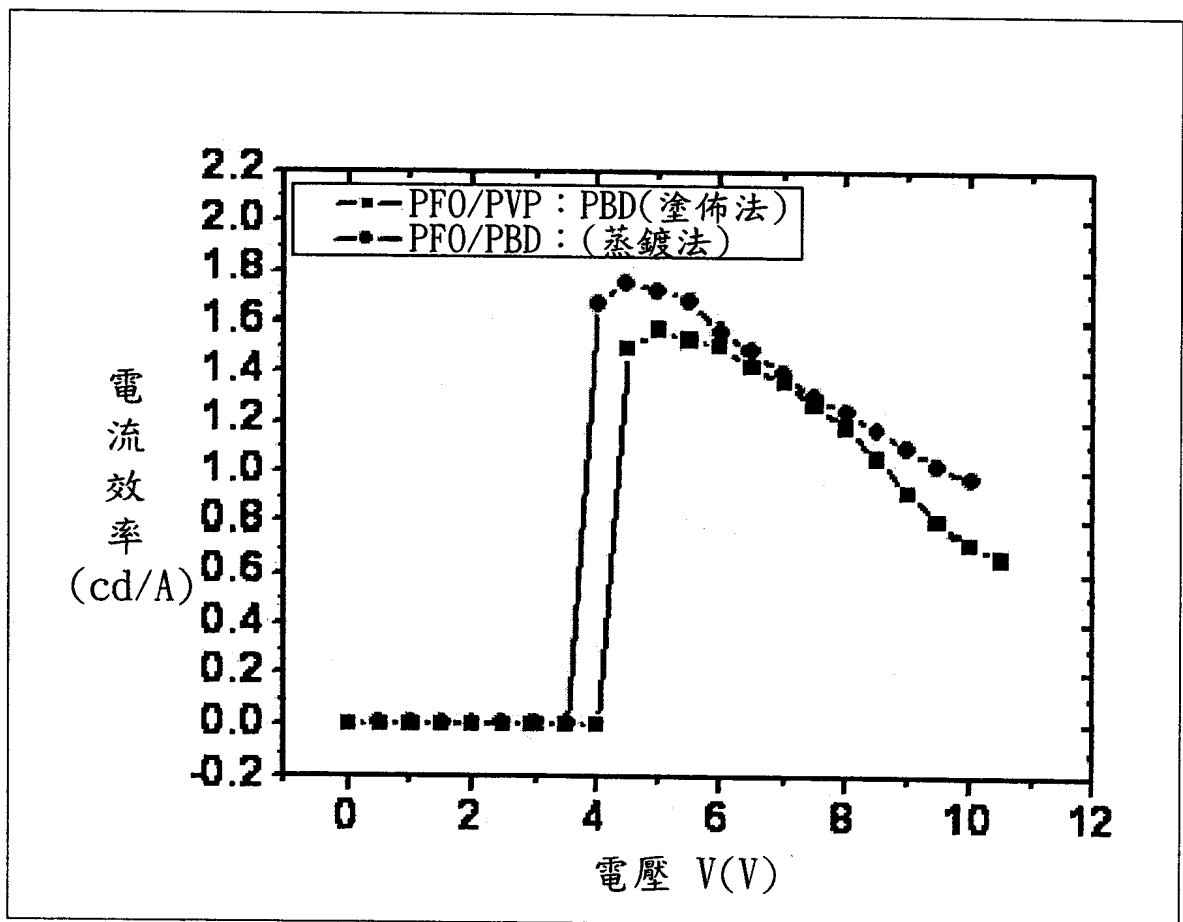
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97147068

※申請日：

※IPC分類：

## 一、發明名稱：(中文/英文)

有機光電元件

ORGANIC OPTOELECTRONIC COMPONENT

## 二、中文發明摘要：

一種有機光電元件，包括第一電極；形成於該第一電極上之主動層；

形成於該主動層上之第二中間層；以及形成於該第二中間層上之第二電極；其中，該第二中間層包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。本發明之有機光電元件係以溶液製程製備而得，具有製程簡便、改善薄膜成膜性和提升元件效率之優點。

## 三、英文發明摘要：

An organic optoelectronic component includes a first electrode, an active layer formed on the first electrode, a second intermediate layer formed on the active layer, and a second electrode formed on the second intermediate layer. The second intermediate layer includes a second mixture of a second polymer and a second organic micro-molecules. The second organic micro-molecules are hole transfer material, electron transfer material, electron block material, hole block material. The organic optoelectronic component is prepared by a solution process and advantageously characterized by a simple process, improved film-forming, and enhanced efficiency of the component.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1B ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10' 有機光電元件

110 第一電極

190 第二中間層

150 主動層

170 第二電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：  
無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種有機光電元件，更詳而言之，係關於一種具有聚合物和有機小分子之混合物的中間層之有機光電元件。

### 【先前技術】

光電元件，如發光二極體、太陽能電池以及光偵測器，皆係利用材料本身之光學或電學性質產生電磁輻射或電流。

以有機光偵測器為例，有機光偵測器是利用光敏元件將光訊號轉換為電訊號的偵測器。具體而言，有機光偵測器中之有機光敏材料吸收電磁輻射後，產生一被激發之分子狀態，亦即具有電子電洞對(electron-hole pair)之激子(exciton)，當該電子電洞對分離時即產生所謂的光電流。

為達到較佳的元件特性，通常需要具有不同功能之層幫助傳輸載子或阻擋載子，如 WO9820565A1 揭露一種以聚合物材料作為電子傳輸層或電洞阻擋層。然而，由於聚合物係包含複數個不同鏈長度之經聚合分子，故可視為具有相同結構重複單元(repeating unit)的混合物，當以該聚合物本身用於，例如，載子傳輸或甚至是作為主動層時，會因為化合物之結構的複雜度，不容易控制元件的性能。又，如 Advanced Functional Materials, 16, 611 (2006)揭露一種包含聚合物和小分子所構成的主動層，該聚合物係用於轉換能量，故亦存有前述的問題，此外，該期刊所揭露之載

子傳輸層係藉由蒸鍍小分子而得，也不利於製作大面積的元件，且更耗費成本。

因此，業界亟需一種製程簡單且便於製作大尺寸之光電元件之方法以及提升元件效率之有機光電元件，並降低成本。

### 【發明內容】

鑒於上述習知技術之缺點，本發明之一目的在於提供具有聚合物和有機小分子之混合物的中間層之有機光電元件。

本發明之另一目的係在於提供一種提升元件效率之有機光電元件。

本發明之又一目的係在於提供一種有機發光元件。

本發明之再一目的係在於提供一種有機光偵測裝置。

本發明之又一目的係在於提供一種有機太陽能電池。

為達上述目的及其他相關目的，本發明提供一種有機光電元件，包括第一電極；主動層，係形成於該第一電極上；第二中間層，係形成於該主動層上，使該主動層夾置於該第一電極和該第二中間層之間；以及第二電極，係形成於該第二中間層上，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；其中，該第二中間層包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

於一態樣，本發明復提供一種有機發光元件，其係使

用本發明之有機光電元件。

於另一態樣，本發明提供一種有機光偵測裝置，包括如本發明之有機光電元件，以及電性連接至該光電元件之電流偵測元件。

於本發明之又一態樣，係提供一種有機太陽能電池，其係使用本發明之有機光電元件，用以吸收電磁輻射產生電流。

此外，本發明復提供一種製造有機光電元件之方法，包括提供第一電極；將溶解於第一溶劑之包括第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物施用於該第一電極上以形成第一中間層；移除該第一溶劑後，於該第一中間層之表面形成主動層；於該主動層之表面形成第二電極，使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間；其中，該第一有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

根據此一方法所形成的有機光電元件，包括第一電極；形成於第一電極上之第一中間層；形成於第一中間層上之主動層，俾使第一中間層夾置於第一電極和主動層之間；以及第二電極形成於主動層上，俾使主動層夾置於第一中間層和第二電極之間，其中，該第一中間層包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

本發明之另一態樣中，復提供一種製造有機光電元件

之方法，包括：提供第一電極；於該第一電極之表面形成主動層；將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層上以形成第二中間層，使該主動層夾置於該第二中間層和第一電極之間；移除該第二溶劑後，於該第二中間層之表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；其中，該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

本發明結合有機小分子之光電特性與聚合物之成膜性，以溶液製程製作本發明之有機光電元件，簡化製程之繁瑣和條件並提升元件之效率。

#### 【實施方式】

以下係藉由特定的具體實例說明本發明之實施方式，熟悉此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之其他優點與功效。

習知有機光電元件係藉由真空蒸鍍所欲的層，例如載子傳輸層，因此，在製作大尺寸之元件上有其困難。為解決此問題，本發明提供一種製造有機光電元件之方法，包括提供第一電極；將溶解於第一溶劑之包括第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物施用於該第一電極上以形成第一中間層；移除該第一溶劑後，於該第一中間層之表面形成主動層；於該主動層之表面形成第二電極，使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間；其中，且該第一有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電



子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

或者，於另一態樣中，本發明復提供一種製造有機光電元件之方法，包括：提供第一電極；於該第一電極之表面形成主動層；將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層上以形成第二中間層，使該主動層夾置於該第二中間層和第一電極之間；移除該第二溶劑後，於該第二中間層之表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；其中，且該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

在本發明中，第一溶劑係選自可溶解第一聚合物及/或第一有機小分子之溶劑，較佳地，第一溶劑係選自可溶解第一聚合物及第一有機小分子之溶劑，更佳地，第一聚合物與第一有機小分子可互溶。或者，可選擇溶解有機小分子之溶劑，再依溶劑的特質，選擇溶於該溶劑的聚合物。

在本發明之方法中，若第一電極為陽極、第二電極為陰極，第一中間層係作為電洞傳輸層或電子阻擋層，且本發明之聚合物係用以提供成膜性質，而有機小分子則貢獻所欲的光電性質，是以，當第一中間層作為電洞傳輸層時，則有機小分子係選自電洞傳輸材料用的化合物；若第一中間層作為電子阻擋層時，有機小分子係選自電子阻擋材料用的化合物。

同樣地，第二中間層係作為電子傳輸層或電洞阻擋層，且有機小分子分別選自電子傳輸材料或電洞阻擋材料

用的化合物。

本發明之主動層可使用任何適當材料和方法製備，例如，當使用小分子時，可運用真空蒸鍍法形成薄膜層，或者，當使用聚合物材料時，則可利用溶液製程製作大面積的薄膜。於本發明中，較佳地係使用聚合物材料製備主動層。此外，當運用溶液製程時，係選擇不會破壞第一中間層之溶劑，或選擇不會破壞第一中間層之製程方法。

於本發明製造有機光電元件之方法之另一態樣，可復包括於形成第二電極之前，將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層表面以形成第二中間層，俾在移除該第二溶劑後，於該第二中間層表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和該第二電極之間，其中，且該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。該第二溶劑係選自與該主動層之材質不互溶之溶劑，以避免破壞主動層之薄膜而影響了所欲的光電性能。舉例而言，某些電洞阻擋層可溶於醇類溶劑，而主動層又不溶於醇類溶劑時，則可選擇與醇類溶劑互溶的聚合物，例如，但不限於，聚乙烯基吡咯啉酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙二醇(PEG)等，使得作為電洞阻擋層之有機小分子和提供成膜性之聚合物形成互溶之溶液。此外，由於主動層不溶於醇類溶劑，故於形成中間層時不會破壞已先形成的主動層或其他層。除此之外，亦可藉由獨特之製程方式，如刮刀製程，可利用任

意溶劑形成中間層且不會破壞主動層。

在本發明之方法中，係藉由塗佈方式將第一混合物塗佈於該第一電極上以形成第一中間層。同樣地，第二中間層亦係藉由塗佈方式將第二混合物塗佈於該主動層表面以形成所欲的薄膜。塗佈的實例包括，但不限於旋轉塗佈或刮刀塗佈等。

如第 1A 圖所示，根據本發明之方法，本發明提供一種有機光電元件 10，包括第一電極 110；形成於該第一電極 110 上之第一中間層 130；形成於該第一中間層 130 上之主動層 150，使該第一中間層 130 夾置於該第一電極 110 和該主動層 150 之間；形成於該主動層 150 上之第二電極 170，使該主動層 150 夾置於該第一中間層 130 和第二電極 170 之間；其中，該第一中間層 130 包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

復參閱第 1B 圖，本發明之另一有機光電元件 10'，包括第一電極 110；主動層 150，係形成於該第一電極 110 上；第二中間層 190，係形成於該主動層 150 上，使該主動層 150 夾置於該第一電極 110 和該第二中間層 190 之間；以及第二電極 170，係形成於該第二中間層 190 上，使該第二中間層 190 夾置於該主動層 150 和第二電極 170 之間；其中，該第二中間層 190 包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自

作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

第 2 圖係顯示本發明另一態樣之有機光電元件 20，除第一中間層外 130，該有機光電元件 20 復包括形成於該主動層 150 和第二電極 170 之間的第二中間層 290，其中，該第二中間層 290 包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物，並令該第二有機小分子不同於該第一有機小分子。

在本發明中，電極可包含金屬或金屬替代物。金屬係指包含除金屬元素的材料或包含金屬合金之材料，其中，金屬合金為包含兩種或兩種以上金屬之材料。金屬替代物係指具有類金屬性質材料，但非一般習知定義的金屬，諸如經摻雜的半導體或透明的導電氧化物，如氧化銦錫 (ITO)。通常，氧化銦錫係作為陽極。陰極則通常可利用一層金屬或如鈣/鋁、鈣/銀、鋇/銀等之兩層金屬所構成，當然亦可利用兩層或兩層以上金屬鹽類與金屬搭配，如氟化鋰/鋁、氟化鋰/鈣/鋁、氟化銻/鋁等，並使該金屬鹽介於主動層或中間層與陰極之間。

在本發明具有第一中間層和第二中間層之具體實例中，該第一中間層為電洞傳輸層，則該第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層；或者，該第一中間層為電子阻擋層，則該第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層。在該具體實例中，第一中間層若作為電洞傳輸層或電子阻擋層或者第

二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層時，則第一電極為陽極、第二電極為陰極。另一方面，第一中間層可同時包括電洞傳輸層和電子阻擋層等二子層(sub-layers)，或同時包括電子傳輸層和電洞阻擋層。舉例而言，在具有複數子層的態樣中，第一中間層可包括一層聚 3,4-乙炔二氧噻吩／聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)做為輔助電洞傳輸和修飾表面之用且與陽極接觸，其他的子層則可為如本發明所述之具有聚合物和有機小分子的電洞傳輸層或電子阻擋層。

本發明之有機光電元件之具體實例中，並未特別限制聚合物的實例，只要是具有成膜性質的聚合物皆為適合的材料，通常，聚合物(包括第一聚合物和第二聚合物)之數量平均分子量介於 1000 至 5,000,000。另一方面，該有機小分子之分子量介於 50 至 1000。在具有第一和第二中間層之有機光電元件中，第一和第二有機小分子的分子量皆介於 50 至 1000。

此外，雖然，通常本發明之聚合物僅係使用具有成膜性而不具有光電性質的材料，但所屬技術領域具有通常知識者在參酌本發明後，亦可選擇具有光電性質的聚合物，具體而言，該第一聚合物係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。或者，在具有第二中間層之有機光電元件中，該第一聚合物係選自電洞傳輸材料或電子阻擋材料用的化合物，該第二聚合物則係選自電子傳輸材料或電洞阻擋材料用的化合物。

為使本發明之有機光電元件之中間層產生所欲的性

能，該中間層所含的有機小分子的含量亦相當重要，舉例而言，在具有一層中間層之有機光電元件中，以包括第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物的重量計，該第一有機小分子的含量為 30 至 95wt%。較佳地，該第一有機小分子的含量為 50 至 90 wt%。同樣地，在具有第二層中間層之有機光電元件中，以該第二混合物的重量計，該第二有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。較佳地，該第二有機小分子的含量為 50 至 90 wt%。

更具體地，如第 3 圖所示，於一具體實施例中，以 2-(4-二苯基)-5-4-(第三丁基苯基-1,3,4-噁二唑 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) 作為有機小分子，並以聚乙烯基吡咯啉酮(PVP)的聚合物作為基質，藉由塗佈法將含有該有機小分子的基質成膜於陽極和陰極之間，製成元件並測試其電流密度。當本發明使用約 30 wt% 的 PBD 即可達到所欲的電流密度。較佳地，有機小分子的含量為 50 wt% 以上，或以 70 wt% 為更佳。另一方面若考慮成膜性質，有機小分子的含量則小於 95 wt%，並以 90 wt% 以下為佳。再者，雖然第 3 圖係以 PBD 作為有機小分子的示例性實例，然而在使用不同有機小分子的實施例中，皆具有相似之電流密度和成膜性，此外，本文所提及之數值範圍皆包含上下限端的數值，且可任意組合數值範圍。

以下藉由有機發光元件之實施例說明本發明，但各層所使用之材料、厚度以及濃度，並非用以限制本發明之範

圍。

在本發明之一實施例中，將以不同濃度比例之電洞傳輸材料來測試元件之操作電壓、電流密度以及電流效率。

#### 實施例 1

在本發明之第一實施例中，第一電極為陽極；有機小分子係選用 1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene, TPBi)作為電洞阻擋材料和第二中間層、第二中間層之聚合物係選用數量平均分子量約為 1,000,000 之甲基丙烯酸甲酯(PMMA)；主動層係選用聚(9,9-雙辛基芴)(PFO)；第二電極為陰極。實施之步驟如下：

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極(陽極)後，於該第一電極上以熱蒸鍍方式(亦可選用其他聚合物材料以溶液製程形成薄膜)，鍍上厚度 80 nm 之 PFO 作為主動層，接著，分別將重量 30 mg 和 70mg 之甲基丙烯酸甲酯和 TPBi 溶解於甲苯中，再以刮刀塗佈之方式將溶有甲基丙烯酸甲酯和 TPBi 之第二混合物塗佈於該主動層上，由於該溶劑與主動層之材料不互溶，故該第二混合物不會破壞主動層。之後，於 50°C 之真空環境烘乾移除溶劑 1 小時以得到第二中間層，最後以熱蒸鍍方式，形成厚度為 100 nm 之鋁第二電極(陰極)。

## 比較例 1

重複實施例 1 之方法，但該第二中間層係以蒸鍍法單獨將 TPBi 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層。

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極(陽極)後，於該第一電極上以熱蒸鍍方式(亦可選用其他聚合物材料以溶液製程形成薄膜)，旋轉塗佈上厚度 60 nm 之聚(9,9-雙辛基芴)作為主動層，接著，將 TPBi 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層，最後以熱蒸鍍方式，形成厚度為 2nm 的氟化鈹及 100 nm 之鋁第二電極(陰極)。

如第 4 圖所示，包含聚合物和有機小分子的本發明發光元件具有與蒸鍍法形成電洞阻擋層的比較例 1 的元件相當的電流效率，此外，相較於不含電洞阻擋層的元件，本發明實施例 1 之發光元件更具有較高的電流效率。

## 實施例 2

重複實施例 1 之方法，但該第二中間層之有機小分子係改以 2-(4-二苯基)-5,4-(第三丁基苯基-1,3,4-噁二唑(PBD)作為電洞阻擋材料，第二中間層之聚合物係選用數量平均分子量為 360,000 之聚乙炔基吡咯啉酮(PVP)且使用聚芴(Polyfluorene, PFO)作為主動層之材料。

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極(陽極)後，於該第一電極上以旋轉塗佈方式(亦可選用其他聚合物材料以



溶液製程形成薄膜)，鍍上厚度 60 nm 之 PFO 作為主動層，接著，將重量分別為 50 mg 和 50 mg 之 PVP 和 PBD 溶解於 10 ml 之正丁醇中，再以旋轉塗佈之方式將溶有 PVP 和 PBD 之第二混合物塗佈於該主動層上，由於該溶劑與主動層之材料不互溶，故該第二混合物不會破壞主動層。之後，於 50°C 之真空環境烘乾移除溶劑 30 分鐘以得到第二中間層，最後以熱蒸鍍方式，形成厚度為 2nm 的氟化鈣及 100 nm 之鋁第二電極（陰極）。

### 比較例 2

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極（陽極）後，於該第一電極上以旋轉塗佈方式，鍍上厚度 60 nm 之 PFO 作為主動層，最後再以熱蒸鍍方式，形成厚度為 100 nm 之鋁第二電極（陰極）。

### 比較例 3

重複實施例 2 之方法，但該第二中間層係以蒸鍍法單獨將 PBD 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層。

於厚度 0.7 nm 之玻璃基板上形成 150 nm 之銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)作為第一電極（陽極）後，於該第一電極上以旋轉塗佈方式，鍍上厚度 60 nm 之 PFO 作為主動層，接著，將 PBD 蒸鍍至主動層上以形成第二中間層，最後以熱蒸鍍方式，形成厚度為 100 nm 之鋁第二電

極（陰極）。

如第 5 圖所示，相較於比較例 2 之單層之有機發光元件，本發明之具有聚合物和有機小分子之有機發光元件之電流效率提升了 2 倍。另一方面，如第 6 圖所示，本發明之具有聚合物和有機小分子之有機發光元件之電流效率亦與比較例 3 之單純由 PBD 作為第一中間層之有機發光元件相當。

上述實施例僅例示性說明本發明之原理及其功效，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，舉凡所屬技術領域中具有通常知識者在未脫離本發明所揭示之精神與技術思想下所完成之一切等效修飾或改變，仍應由後述之申請專利範圍所涵蓋。

#### 【圖式簡單說明】

第 1A 圖係顯示本發明之有機光電元件的剖面示意圖；

第 1B 圖係顯示本發明另一有機光電元件的剖面示意圖；

第 2 圖係顯示本發明又一有機光電元件的剖面示意圖；

第 3 圖係顯示有機發光元件之電壓和電流密度圖；

第 4 圖係顯示具有 TPBi 作為電洞阻擋材料之有機發光元件之電壓和電流效率比較圖；

第 5 圖係顯示具有 PBD 作為電洞阻擋材料之有機發

光元件之電壓和電流效率圖；以及

第6圖係顯示塗佈成膜所製得之元件與蒸鍍成膜所製得之元件的電流效率比較圖。

**【主要元件符號說明】**

- 10、10'、20 有機光電元件
- 110 第一電極
- 130 第一中間層
- 150 主動層
- 170 第二電極
- 190、290 第二中間層

七、申請專利範圍：

1. 一種有機光電元件，包括：

第一電極；

主動層，係形成於該第一電極上；

第二中間層，係形成於該主動層上，使該主動層夾置於該第一電極和該第二中間層之間；以及

第二電極，係形成於該第二中間層上，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；

其中，該第二中間層包括含有第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物，且該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，復包括形成於該主動層和第一電極之間的第一中間層，其中，該第一中間層包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物，並令該第二有機小分子不同於該第一有機小分子。

3. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一中間層為電洞傳輸層，且該第二中間層為電子傳輸層或電洞阻擋層。

4. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一中間層為電子阻擋層，且該第二中間層為電子傳輸

層或電洞阻擋層。

5. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物之數量平均分子量介於 1000 至 5,000,000。
6. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物和第二聚合物之數量平均分子量皆介於 1000 至 5,000,000。
7. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，該第一有機小分子之分子量介於 50 至 1000。
8. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一有機小分子和第二有機小分子之分子量皆介於 50 至 1000。
9. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。
10. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，該第一聚合物係選自作為電洞傳輸材料或電子阻擋材料的化合物，該第二聚合物則係選自作為電洞阻擋材料或電子傳輸材料的化合物。
11. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之有機光電元件，其中，該第一電極為陽極而該第二電極為陰極。
12. 如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件，其中，以該第一混合物的重量計，該第一有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。
13. 如申請專利範圍第 2 項之有機光電元件，其中，以該

第二混合物的重量計，該第二有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。

14. 一種有機光電元件，包括：

第一電極；

第一中間層，係形成於該第一電極上；

主動層，係形成於該第一中間層上，俾使該第一中間層夾置於該第一電極和主動層之間；以及

第二電極，係形成於該主動層上，俾使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間，其中，該第一中間層包括含有第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物，且該第一有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物且以該第一混合物的重量計，該第一有機小分子的含量為 30 至 95 wt%。

15. 一種如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件之用途，其係用於有機發光元件。

16. 一種如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件之用途，其係用於光偵測裝置。

17. 一種如申請專利範圍第 1 項之有機光電元件之用途，其係用於太陽能電池。

18. 一種製造有機光電元件之方法，包括：

提供第一電極；

將溶解於第一溶劑之包括第一聚合物和第一有機小分子的第一混合物施用於該第一電極上以形成第一

中間層；

移除該第一溶劑後，於該第一中間層之表面形成主動層；

於該主動層之表面形成第二電極，使該主動層夾置於該第一中間層和第二電極之間；

其中，且該第一有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

19. 如申請專利範圍第 18 項之製造有機光電元件之方法，復包括於形成第二電極之前，將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層表面以形成第二中間層，俾在移除該第二溶劑後，於該第二中間層表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和該第二電極之間，其中，該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。
20. 如申請專利範圍第 19 項之製造有機光電元件之方法，其中，該第二溶劑係與該主動層之材質不互溶。
21. 如申請專利範圍第 18 項之製造有機光電元件之方法，其中，係藉由塗佈方式將第一混合物塗佈於該第一電極上以形成第一中間層。
22. 如申請專利範圍第 19 項之製造有機光電元件之方法，其中，係藉由塗佈方式將第二混合物塗佈於該主動層表面以形成第二中間層。

23. 一種製造有機光電元件之方法，包括：

提供第一電極；

於該第一電極之表面形成主動層；

將溶解於第二溶劑之包括第二聚合物和第二有機小分子的第二混合物施用於該主動層上以形成第二中間層，使該主動層夾置於該第二中間層和第一電極之間；

移除該第二溶劑後，於該第二中間層之表面形成第二電極，使該第二中間層夾置於該主動層和第二電極之間；

其中，且該第二有機小分子係選自作為電洞傳輸材料、電子傳輸材料、電子阻擋材料或電洞阻擋材料的化合物。

24. 如申請專利範圍第 23 項之製造有機光電元件之方法，其中，該第二溶劑係與該主動層之材質不互溶。

25. 如申請專利範圍第 24 項之製造有機光電元件之方法，其中，係藉由塗佈方式將第二混合物塗佈於該主動層表面以形成第二中間層。