

# 發明專利說明書

(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： 94139599

※ 申請日期： 94.11.11

※IPC 分類：H01L51/40, B32B9/04,

一、發明名稱：(中文/英文)

CO9K11/06

多層有機分子光電元件之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

張俊彥/CHANG, CHUN-YEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 TA-HSUEH RD., HSINCHU, TAIWAN R.O.C.

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 孟心飛/MENG, HSIN-FEI

2. 洪勝富/HORNG, SHENG-FU

3. 許千樹/HSU, CHAIN-SHU

4. 林世昌/LIN, SHI-CHENG

5. 廖華賢/LIAO, HUA-HSIEN

#### 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：  
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

**五、中文發明摘要：**

提供一種在製造過程中不會產生層間互溶現象之高安定性多層有機分子光電元件、以及可利用較簡便的溶液製程製造多層有機分子光電元件之方法。

**六、英文發明摘要：**

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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種高安定性多層有機分子光電元件、以及製造多層有機分子光電元件之方法。具體而言，本發明係提供一種在使用溶液製程的製造過程中不會產生層間互溶現象之高安定性多層有機分子光電元件、以及可利用較簡便的溶液製程製造多層有機分子光電元件之方法。

### 【先前技術】

一般的有機光電元件，係於玻璃基板上設置一由銦錫氧化物(ITO)等之透明導電材料所形成的陽極，並於該陽極上依序設置電洞注入領域、電洞輸送領域、發光領域、電子輸送領域及陰極，藉由積層而形成。這樣所構成的有機光電元件，係藉由在陽極及陰極間施加直流電壓而發光。

有機光電元件因具有許多無機元件無法比擬之優點，且可做為次世代光電裝置之構件，所以一直受到矚目並被廣泛應用於全彩有機發光顯示器、手機背光模組、可撓式電子產品、可撓式電子 IC、汽車用面板、平面電視等之半導體光電產業，可撓式電子應用產業，塑膠 IC 產業、照明設備產業，平面顯示器產業及電視產業。

又，有機光電元件依照製造原料分子大小可區分為有機分子有機光電元件及小分子有機光電元件兩種。目前在小分子光電元件之供應方面，多以日、韓等亞洲國家為主導；而有機分子有機光電元件，則以歐美國家居多。另外，就有機光電元件之製造方法而論，小分子元件有機光電元件的製程

通常是以蒸鍍方式為主，而有機分子有機光電元件之製程則是以旋塗方法為主。

雖然，已知利用蒸鍍製程可容易製造出具有多層結構的小分子有機光電元件，但此種製程卻不適合於製造大面積之有機光電元件或裝置。相對地，由於有機分子有機光電元件在製程上較小分子有機光電元件更為簡單且便宜，所以適合使用於製造大面積光電元件及裝置上。另一方面，雖然可利用較簡便的旋轉塗布方式來製作有機分子有機光電元件，然而也已知道將有機分子製作多層結構時會有嚴重的層間互溶現象之問題產生，所以目前所製造的有機分子有機光電元件尚不能符合簡便穩定製造之光電產業需求。

為了解決上述製造多層有機分子元件之困難、以及克服有機分子互溶之問題點，在先前技術中已提議有如文獻一至四等之各種解決方案。文獻一所揭示者係屬於一種改變發光材料本身溶解性之方法，即將有機分子材料以旋塗方式塗布於玻璃基板上，經加熱烘烤後，再利用紫外燈照射材料使之形成團塊聚集而不被溶，然後重複以上步驟得到多層元件，進一步進行蒸鍍與封裝柄製得多層光電元件。然而，文獻一所描述之方法，由於係從化學性材料上著手，因而具有在有機分子結構設計上受到侷限、無法進行大幅變化之缺點。

再者，在文獻二及文獻四所提案者，則係一種屬於改變發光材料本身溶解性之方法，亦即將有機分子材料以旋塗方式塗布於玻璃基板上，經利用熱處理使材料本身形成團塊聚集而不被溶，然後重複以上步驟得到多層元件，並進行蒸鍍

與封裝而製得多層光電元件。與文獻一之方法比較之下，文獻二及四所描述之方法，由於也是從化學性材料上著手，同樣地也具有在有機分子結構設計上受到侷限、無法進行大幅變化的問題點。

另外，文獻三所揭之方法則是一種屬於改變發光材料本身溶解性之方法，即將有機分子材料加入金屬摻雜後，以旋塗方式塗布於玻璃基板，經加熱烘烤而成膜，並重複以上步驟得到多層元件，經進一步進行蒸鍍與封裝而製得多層光電元件。同樣地，文獻三所描述之方法，由於也是從化學性材料上著手，因而也具有在有機分子結構設計上受到侷限、無法進行大幅變化的缺點。

從而，一直期望著可以提供一種在製造過程中不會產生層間互溶現象之高安定性多層有機分子光電元件、以及可利用較簡便的溶液製程製造多層有機分子光電元件之方法。

【文獻 1】 *Multi-colour*

*organic light-emitting displays by solution processing* C.

David Muller, Aur?lie Falcou, Nina Reckefuss, Markus Rojahn, Valurie Wiederhirn, Paula Rudati, Holger Frohne, Oskar Nuyken, Heinrich Becker, Klaus Meerholz Nature 421, 829 - 833 (20 Feb 2003) Letters to Nature

【文獻 2】 *Polymer multilayer systems for electronic*

*applications* Krüger, H.; Wedel, A.; Janietz, S. pp. 267-271

【文獻 3】 *Interfacial Microstructure Function in Organic Light-Emitting Diodes: Assembled Tetraaryldiamine and Copper*

*Phthalocyanine Interlayers* Advanced Materials Volume 14,  
Issue 8, Date: April, 2002, Pages: 565-569 J. Cui, Q. Huang,  
J.G.C. Veinot, H. Yan, T.J. Marks

【文獻 4】 *Enhanced Polymer Light-Emitting Diode  
Performance Using a Crosslinked-Network Electron-Blocking  
Interlayer* Advanced Materials Volume 16, Issue 21,  
Date: November, 2004, Pages: 1948-1953 H. Yan, B. J. Scott, Q.  
Huang, T. J. Marks

【發明內容】

本發明人等即有鑑於此等狀況，乃以提供一種本發明係關於一種高安定性多層有機分子光電元件、以及製造多層有機分子光電元件之方法做為本發明之課題。

本發明人等乃刻意地就製造多層有機分子光電元件之方法重複地進行研究，結果發現使用具有以下構成之高安定性多層有機分子光電元件可以解決上述之課題，至此乃完成本發明。

也就是說，本發明係提供一種多層有機分子光電元件之製造方法，其係包括：

- (1) 一在由玻璃基板或塑膠構成之乾淨透明基材上塗布含有 A 有機分子之溶液，以使形成 A 有機分子層之步驟；
- (2) 一於 A 有機分子層上塗布一含有緩衝劑之溶液，以使形成非永久性緩衝層之步驟；
- (3) 一於非永久性緩衝層上塗布一含有 B 有機分子之溶液，以使形成 B 有機分子層之步驟；



- (4) 視情況需要，一除去非永久性緩衝層之步驟；以及
- (5) 反復操作(2)、(3)、(4)之步驟而得到二層或以上之有機分子層的光電元件。

另一方面，本發明亦提供一種多層有機分子光電元件，其係可使用於液晶顯示元件或液晶顯示器。

## 【實施方式】

依照本發明多層有機分子光電元件之製造方法，其係可以使用於任何以溶液製程製作具有兩層或以上之有機分子薄膜或元件的用途上。所謂的溶液製程，即是一種將有機分子材料均溶解於溶劑中使形成液態狀，再以塗布或者噴墨等方式塗布於基板上，待溶劑揮發後而形成有機分子層之製程。

以下，參照附圖進一步說明本發明之方法。例如，第 1a ~ 1d 圖係為顯示藉由利用本發明之方法以製造二層有機分子元件之製作流程示意圖。依照本發明製造多層有機分子光電元件之方法，首先係如第 1a 圖所示在基板上形成 A 有機分子層，接著如第 1b 圖所示在 A 有機分子層上形成用以預防 B 有機分子溶液破壞 A 有機分子層用的非永久性緩衝層，繼續再如第 1c 圖所示於該緩衝層上形成 B 有機分子層，然後再除去該非永久性緩衝層，即可使 B 有機分子材料不致破壞 A 有機分子層地形成於 A 有機分子層上，而成功地得到如第 1d 圖所示之在基板上具有 A、B 有機分子層之薄膜或元件。從而，只要依照本發明之方法，在基板上依序形成 A 有機分子層、非永久性緩衝層、B 有機分子層，然後再除去緩

衝層即可以形成具有 A、B 有機分子層之薄膜或元件。

同樣地，依照本發明第 1a~1d 圖所示之製造二層有機分子光電元件之方法，亦可以製造出二層以上之有機分子薄膜或元件。具體而言，即藉由利用本發明之方法，依照第 1a~1d 圖所示之二層有機分子元件之製作流程，反復地在有機分子層上形成一非永久性緩衝層，接著再形成另一有機分子層，並繼續除去緩衝層即可以形成具有二層或以上之有機分子薄膜或元件。也就是說，只要依照本發明之方法，在基板上依序形成 A 有機分子層、非永久性緩衝層、B 有機分子層、非永久性緩衝層、C 有機分子層 . . . 等，並且除去各緩衝層後，即可以形成具有 A 有機分子層、B 有機分子層、C 有機分子層 . . . 等三層或更多層之薄膜或元件。從而，依照本發明之方法可以使用於任何以溶液製程，並且可以依照需要而製造二層或以上之多層有機分子光電薄膜或元件。

又，依照本發明之製造方法，可以使用來做為多層有機分子光電元件中的透明基材，舉例來說，例如其可以是玻璃基板、聚碳酸酯、聚醚砜、聚甲基甲丙烯酸酯、或聚三乙醯纖維等之任一種軟質膠片。

可以使用於本發明做為構成 A、B 有機分子層之有機材料，只要是共軛導電或發光特性的有機分子與小分子材料即可，並沒有特別地限定。舉例來說，可以使用經取代或未取代的芳香族系共軛有機分子等，例如聚(p-伸苯基伸乙烯基)(PPV)系有機分子、聚(伸苯基伸乙基)(PPE)系有機分子、聚萘系有機分子、聚噻吩系有機分子、聚吡咯系有機分子等之

高分子材料，或含有上述五種有機分子單元之任一種或彼等之組合的共聚物。又，具共軛導電或發光特性的小分子可以是蒽、稠五苯、菲、紅螢烯(rubrene)、2,3-苯基蒽、芘、9,10-菲醌、苯并菲(triphenylene)、1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯、N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(NPD)、鈦氧基酞花菁、4,4',4''-三(N-(萘-2-yl)-N-苯基胺基)三苯基胺(2-TNATA)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)-1,4-伸苯基二胺、三苯基胺、三-p-甲苯基胺、三(4-(二乙基胺基)苯基)胺、N,N'-二苯基聯苯胺、2-(4-雙苯基)-5-苯基-1,3,4-喹二唑(PBD)、2,5-二苯基-1,3,4-喹二唑、5-(4-吡啶基)-1,3,4-喹二唑-2-硫醇、2-(4-溴苯基)-5-苯基-1,3,4-喹二唑、2,5-雙(4-胺苯基)-1,3,4-喹二唑、5-苯基-1,3,4-喹二唑-2-thiol、2,1,3-苯并喹二唑-5-羧酸、5-(4-甲氧基苯基)-1,3,4-喹二唑-2-硫醇、7,7,8,8-四氰喹二甲烷(TCNQ)、四氰乙烯(TCNE)、全氟四氰喹二甲烷(TCNQF4)、2-[4-((雙(2-羥乙基)胺基苯基)-氰亞甲基)-2,5-環己二-1-基二烯]丙二腈；及/或例如，三-(8-羥基喹啉醇根)鋁(AlQ3)、8-羥基喹啉鋅鹽(ZnQ3)、N,N-聯苯基-N,N-雙 3-甲基苯基-1-1-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)、4,4'-雙(9-卡唑基)-2,2'-聯苯(CBP)等之金屬錯合物等材料。

另外，可以使用於本發明之製造方法中做為緩衝層之材料，並沒有特別地限定，只要是一種不會破壞有機分子層特性之材料即可，然而較宜是一種由不會溶解A有機分子層之材料所構成之緩衝劑。緩衝劑較宜是不會溶解有機分子的醇

系或烷系溶液，舉例來說，例如其可以是 1,2-丙二醇、甲醇、乙醇或甘油等。

又，從可以確實發揮本發明效果之觀點看來，緩衝劑之分子量較宜小於 2000。其次，從操作容易性及本發明功效之觀點來看，含有緩衝劑之溶液的黏滯度  $V_{bf}$  較宜是介於 10 ~ 2000  $\eta/\text{mPas}$ ，更宜是 15 ~ 1950  $\eta/\text{mPas}$  之範圍，最佳是在 20 ~ 1900  $\eta/\text{mPas}$  之範圍。再者，從緩衝層之去除容易性之觀點來看，本發明之含有緩衝劑之溶液的沸點  $T_{bf}$  也較宜是在 350°C 以下。又，從可以充分發揮本發明功效之觀看來，該含有緩衝劑之溶液的黏滯度  $V_{bf}$  與含有 A 高分子之溶液的黏滯度  $V_A$  間的差值 ( $V_{bf}-V_A$ ) 較宜是在 1 ~ 2000  $\eta/\text{mPas}$  之範圍，更宜是在 5 ~ 1900  $\eta/\text{mPas}$  之範圍，特佳是 10 ~ 1800  $\eta/\text{mPas}$  之範圍，最好是 20 ~ 1700  $\eta/\text{mPas}$  之範圍。

另外，依照本發明之多層有機分子光電元件之製造方法，可以使用來做為緩衝層之材料形態，並沒有特別地限定，可以是液態或以固態之形式存在。又，緩衝層之厚度只要是不會破壞本發明之效果即可，也是沒有特別地限定。

#### 【實施例】

首先，例示說明本發明施加緩衝層之產業利用性。

[參考例 1] (無緩衝層)

在 IT0 基板上以旋塗 BP-79 (商品名，道化學公司製) 塗布液 (濃度：2 重量%，溶劑：二甲苯) 後，再於 120°C 熱板上加熱一小時使乾燥固成膜，並以厚度計量儀 (ET-4000) 測量膜厚度為約 1500 Å，接著以同樣的操作，於 BL 層旋塗上二

甲苯有機溶劑層並量測剩餘的膜厚約為 100 Å。結果發現：直接於 BP-79 高分子層旋塗有機溶劑(例如，二甲苯)時，有機溶劑會溶解 BP-79 高分子層(發光層)，大約為 1400 Å。

[ 參考例 2 ] (烷系緩衝層)

和參考例 1 同樣地，在 ITO 基板上形成 BP-79 高分子層，並以厚度計量儀(ET-4000)測量膜厚度為如表 1 所示。接著，於前述經乾燥成膜之 BP-79 高分子層上，和前述同樣地旋塗如表 1 所示之緩衝劑，並藉由加熱乾燥而形成一緩衝層(BL)。繼續，以同樣的操作，於 BL 層旋塗上二甲苯有機溶劑層並量測剩餘的膜厚，藉以觀察緩衝層對第一層發光層的保護效果。

表 1

T0 (Å)	1720	1600	1700
烷系緩衝劑種類	辛烷(C8)	癸烷(C10)	十八烷(C18)
T1 (Å)	630	550	610
溶解厚度(T0-T1)(Å)	1090	1050	1090
溶解比例 (%)	63%	66%	64%

T0：BP79 高分子層之初始厚度；T1：塗布二甲苯後之發光層剩餘厚度

由上述表 1 之數據，可知選用烷類當緩衝層之參考例 2 的 BP-79 高分子發光層被溶解 1000 Å ~ 1150 Å 左右，其係小於參考例 1 之 1400 Å。因此，具有緩衝層之參考例 2 顯然具有優於無緩衝層之參考例 1 的保護效果。

[ 參考例 3 ] (醇系緩衝層)

除了將參考例 2 中之烷系緩衝劑改為使用表 2 之醇系緩衝劑以外，均以和參考例 2 同樣的做法，在 IT0 基板上形成 BP-79 高分子層、緩衝層、二甲苯有機溶劑層，並以厚度計量儀 (ET-4000) 測量膜厚度為如表 2 所示。

表 2

T0 (Å)	2140
醇系緩衝劑種類	甘油
T1 (Å)	2140
溶解厚度(T0-T1)(Å)	0
溶解比例 (%)	0%

由上述表 2 之數據，可知選用烷類當緩衝層之參考例 2 的 BP-79 高分子發光層被溶解 950Å ~ 1100Å 左右，其係小於參考例 1 之 1400 Å。因此，具有緩衝層之參考例 3 顯然也具有優於無緩衝層之參考例 1 的保護效果。

從而，由以上參考例 1~3 之結果可知：依照本發明之技術思想，藉由在以溶液製程製作多層有機分子元件過程中，透過「緩衝層」之利用即可以有效地防止習用先前技術製作的光電元件中所常見之上層與下層間互溶的問題。

以下，例示本發明之實施例，但是本發明不僅限定於此等實施例而已。

#### 【實施例 1】

〈A 有機分子層塗布液之配製〉

將聚(9,9-二辛基芴)(美國染料公司製，商品名：ADS129BE，分子量為 40000 ~ 120000)溶解於 p-二甲苯(沸

點：138.37°C) 或甲苯(沸點：110.63°C) 中而配製成濃度為 2% 之 A 有機分子層塗布液(PFO 溶液)。

〈緩衝層塗布液之配製〉

使用沸點為 187.6°C、分子量為 76.095 克/莫耳、0°C 時之黏滯係數為 248 $\eta$ /mPas、而在 25°C 時則降為 40.4 $\eta$ /mPas 之 1,2-丙二醇做為緩衝層塗布液。

〈B 有機分子層塗布液之配製〉

將 1,3,5-順式(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)溶解於甲苯(沸點：110.63°C) 中，配製成濃度為 2 重量%之 B 有機分子層塗布液。

〈含 A、B 有機分子層之光電元件之製作〉

使用 ITO 基板，並利用光學微影圖樣化方法定義出陽極及陰極之區域。接著，藉由旋轉塗布法，將聚(3,4-伸乙二氧噻吩：聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT)塗布於該 ITO 基板上，使形成膜厚約為 40 奈米之薄膜。旋轉塗布後，在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 200°C 並保持 5 分鐘，再進行退火歷 15 分鐘。

其次，利用旋轉塗布法將上述所得到之 PFO 溶液，塗布在 PEDOT 上而形成膜厚約為 60 奈米之薄膜。於旋轉塗布後，在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 120°C 並保持 40 分鐘後，再進行退火歷 15 分鐘。

繼續，將丙二醇旋轉塗布於 PFO 膜上約 1 秒，旋即塗布 TPBI 於緩衝層上，此時緩衝層仍為液體並保護原有之 PFO 膜。旋轉塗布後在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 120°C 並保持 1

小時，進行退火歷 15 分鐘以除去緩衝層溶劑。然後，將上述所得到的元件置於手套箱中依序熱蒸鍍上鈣、鋁電極，並進行封裝。

接著，利用凱撒利 2400 電流電壓源計量測上述所得到的光電元件之電壓-電流特性，利用 PR650 量測上述所得到的光譜、發光亮度、發光效益、CIE 座標等之光學特性，同時利用電腦程式結合凱撒利 2400 電流電壓源計對所得到的光電元件進行整體電性、光性量測。又，各項光電性能如第 2、3 圖所示。由第 2、3 圖所示之試驗結果，可知具備雙層 PFO（含電洞阻擋層 TPBI）元件展現出優於單層 PFO 元件之光電特性。亦即，本發明可有效地使用於製作多層光電元件。

## 【實施例 2】

### 〈A 有機分子層塗布液之配製〉

將聚〔2-甲氧基-5(2'-乙基己氧基)-1,4-伸苯伸乙烯〕（美國染料公司製，商品名：ADS100RE，分子量為 >500000）溶解於 p-二甲苯（沸點：138.37℃）或甲苯（沸點：110.63℃）中而配製成濃度為 2 重量 % 之 A 有機分子層塗布液（MEH-PPV 溶液）。

### 〈緩衝層塗布液之配製〉

使用沸點為 187.6℃、分子量為 76.095 克/莫耳、0℃ 時之黏滯係數為 248 $\eta$ /mPas、而在 25℃ 時則降為 40.4 $\eta$ /mPas 之 1,2-丙二醇做為緩衝層塗布液。

### 〈B 有機分子層塗布液之配製〉



將 LUMATION\*BP105 (商品名, 道化學公司製, IP 為 5.8eV, 沸點為 138.37°C) 溶解於 p-二甲苯中, 配製成濃度為 2 重量%之 B 有機分子層塗布液。

(含 A、B 有機分子層之光電元件之製作)

使用 ITO 基板, 並利用光學微影圖樣化方法定義出陽極及陰極之區域。接著, 藉由旋轉塗布法, 將聚(3,4-伸乙二噻吩: 聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT)塗布於該 ITO 基板上, 使形成膜厚約為 40 奈米之薄膜。旋轉塗布後, 在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 200°C 並保持 5 分鐘, 再進行退火歷 15 分鐘。

其次, 利用旋轉塗布法將上述所得到之 MEH-PPV 溶液, 塗布在 PEDOT 上而形成膜厚約為 50 奈米之薄膜。於旋轉塗布後, 在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 120°C 並保持 40 分鐘後, 再進行退火歷 15 分鐘。

繼續, 將丙二醇旋轉塗布於 MEH-PPV 膜上約 1 秒, 旋即塗布 TPBI 於緩衝層上, 此時緩衝層仍為液體並保護原有之 MEH-PPV 膜。旋轉塗布後在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 120°C 並保持 1 小時, 進行退火歷 15 分鐘以除去緩衝層溶劑。然後, 將上述所得到的元件置於手套箱中依序熱蒸鍍上鈣、鋁電極, 並進行封裝。

接著, 利用凱撒利 2400 電流電壓源計量測上述所得到的光電元件之電壓-電流特性, 利用 PR650 量測上述所得到的光譜、發光亮度、發光效益、CIE 座標等之光學特性, 同時利用電腦程式結合凱撒利 2400 電流電壓源計對所得

到的光電元件進行整體電性、光性量測。又，各項光電性能如第 4、5 圖所示。由第 4、5 圖所示之試驗結果，可知具備雙層 MEH-PPV (含電洞阻擋層 BP105) 元件展現出優於單層 MEH-PPV 元件之光電特性。亦即，本發明可有效地使用於製作多層光電元件。

### 【實施例 3】

#### 〈A 有機分子層塗布液之配製〉

將聚〔(2-(4(3,7-二甲基辛氧)苯基)-3-苯基-1,4-伸苯基伸乙烯)-共-(2,5-二甲氧基-1,4-伸苯基伸乙烯)〕(DPOC10-DOMe-PPV) (EA=3.2, IP= 5.6,) 溶解於 p-二甲苯 (沸點：138.37°C) 或甲苯 (沸點：110.63°C) 中而配製成濃度為 2 重量%% 之 A 有機分子層塗布液 (DPOC10-DOMe-PPV 溶液)。

#### 〈緩衝層塗布液之配製〉

使用沸點為 187.6°C、分子量為 76.095 克/莫耳、0°C 時之黏滯係數為 248 $\eta$ /mPas、而在 25°C 時則降為 40.4 $\eta$ /mPas 之 1,2-丙二醇做為緩衝層塗布液。

#### 〈B 有機分子層塗布液之配製〉

將 1,3,5-順式(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI) 溶解於甲苯 (沸點：110.63°C) 中，配製成濃度為 2 重量% 之 B 有機分子層塗布液。

#### 〈含 A、B 有機分子層之光電元件之製作〉

使用 ITO 基板，並利用光學微影圖樣化方法定義出陽極及陰極之區域。接著，藉由旋轉塗布法，將聚(3,4-伸乙二氧

噻吩：聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT)塗布於該 ITO 基板上，使形成膜厚約為 40 奈米之薄膜。旋轉塗布後，在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 200°C 並保持 5 分鐘，再進行退火歷 15 分鐘。

其次，利用旋轉塗布法將上述所得到之 DPOC10-DOMe-PPV 溶液，塗布在 PEDOT 上而形成膜厚約為 60 奈米之薄膜。於旋轉塗布後，在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 120°C 並保持 40 分鐘後，再進行退火歷 15 分鐘。

繼續，將丙二醇旋轉塗布於 DPOC10-DOMe-PPV 膜上約 1 秒，旋即塗布 TPBI 於緩衝層上，此時緩衝層仍為液體並保護原有之 DPOC10-DOMe-PPV 膜。旋轉塗布後在真空下 ( $10^{-3}$  torr.) 加熱至 120°C 並保持 1 小時，進行退火歷 15 分鐘以除去緩衝層溶劑。然後，將上述所得到的元件置於手套箱中依序熱蒸鍍上鈣、鋁電極，並進行封裝。

接著，利用凱撒利 2400 電流電壓源計量測上述所得到的光電元件之電壓-電流特性，利用 PR650 量測上述所得到的光譜、發光亮度、發光效益、CIE 座標等之光學特性，同時利用電腦程式結合凱撒利 2400 電流電壓源計對所得到的光電元件進行整體電性、光性量測。又，各項光電性能如第 6、7 圖所示。由第 6、7 圖所示之試驗結果，可知具備雙層 DPOC10-DOMe-PPV (含電洞阻擋層 TPBI) 元件展現出優於單層 DPOC10-DOMe-PPV 元件之光電特性。亦即，本發明可有效地使用於製作多層光電元件。

**【發明功效】**

由以上實施例所例示之結果可知：依照本發明之技術思想，藉由在以溶液製程製作多層有機分子元件過程中，透過利用本發明之緩衝層即可以有效地防止習用先前技術製作的光電元件中所常見之上層與下層間互溶的問題。

## 【圖式簡單說明】

第 1 圖為顯示本發明的多層光電件之製造方法的示意圖。

第 2 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 1 所製作的光電件之電位和電流發光效益的關係曲線圖。

第 3 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 1 所製作的光電件之電位和電流密度的關係曲線圖。

第 4 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 1 所製作的光電件之電位和發光亮度的關係曲線圖。

第 5 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 2 所製作的光電件之電位和電流發光效率的關係曲線圖。

第 6 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 2 所製作的光電件之電位和電流密度的關係曲線圖。

第 7 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 2 所製作的光電件之電位和發光亮度的關係曲線圖。

第 8 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 3 所製作的光電件之電位和電流發光效率的關係曲線圖。圖內所顯示的為 DPOC10-DOMe-PPV 的結構式。

第 9 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 3 所製作的光電件之電位和電流發光效率的關係曲線圖。圖內所顯示的為

-- DPOC10-DOMe-PPV 的結構式。

第 10 圖為顯示依照本發明之方法於實施例 3 所製作的光電件之電位和發光亮度的關係曲線圖。

第 94139599 號「多層有機分子光電元件之製造方法」專利案

(2007 年 01 月 09 日修正)

## 十、申請專利範圍：

1. 一種多層有機分子光電元件之製造方法，其係包括：
  - (1) 一在由玻璃基板或塑膠構成之乾淨透明基材上塗布含有 A 有機分子之溶液，以使形成 A 有機分子層之步驟；
  - (2) 一於 A 有機分子層上塗布一含有緩衝劑之溶液，以使形成非永久性緩衝層之步驟；
  - (3) 一於非永久性緩衝層上塗布一含有 B 有機分子之溶液，以使形成 B 有機分子層之步驟；
  - (4) 視情況需要，一除去非永久性緩衝層之步驟；以及
  - (5) 反復操作(2)、(3)、(4)之步驟而得到二層或以上之高分子層的光電元件。
2. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中透明基材為玻璃基板、或選自於聚碳酸酯、聚醚砜、聚甲基丙烯酸酯、及聚三乙醯基纖維所組成群類中之任一種軟質膠片。
3. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中 A 有機分子與 B 有機分子係為芳香族系共軛有機分子或金屬錯合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之多層有機分子光電元件之製造

方法，其中芳香族系共軛有機分子係選自於聚(p-伸苯基伸乙烯基)(PPV)系有機分子、聚(伸苯基伸乙基)(PPE)系有機分子、聚萘系有機分子、聚噻吩系有機分子、聚吡咯系有機分子、及/或以彼等之任一種或以上之組合為單體而構成之共聚物。

5. 如申請專利範圍第 3 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中芳香族系共軛有機分子係為蔥、稠五苯、菲、紅螢烯(rubrene)、2,3-苯基蔥、茈、9,10-菲醌、苯并菲(triphenylene)、1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯、N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(NPD)、鈦氧基酞花菁、4,4',4''-三(N-(萘-2-yl)-N-苯基胺基)三苯基胺(2-TNATA)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)-1,4-伸苯基二胺、三苯基胺、三-p-甲苯基胺、三(4-(二乙基胺基)苯基)胺、N,N'-二苯基聯苯胺、2-(4-雙苯基)-5-苯基-1,3,4-喹二唑(PBD)、2,5-二苯基-1,3,4-喹二唑、5-(4-吡啶基)-1,3,4-喹二唑-2-硫醇、2-(4-溴苯基)-5-苯基-1,3,4-喹二唑、2,5-雙(4-胺苯基)-1,3,4-喹二唑、5-苯基-1,3,4-喹二唑-2-thiol、2,1,3-苯并喹二唑-5-羧酸、5-(4-甲氧基苯基)-1,3,4-喹二唑-2-硫醇、7,7,8,8-四氰喹二甲烷(TCNQ)、四氰乙烯(TCNE)、全氟四氰喹二甲烷(TCNQF4)、或 2-[4-((雙(2-羥乙基)胺基苯基)-氰亞甲基)-2,5-環己二-1-基二烯]丙二腈等。

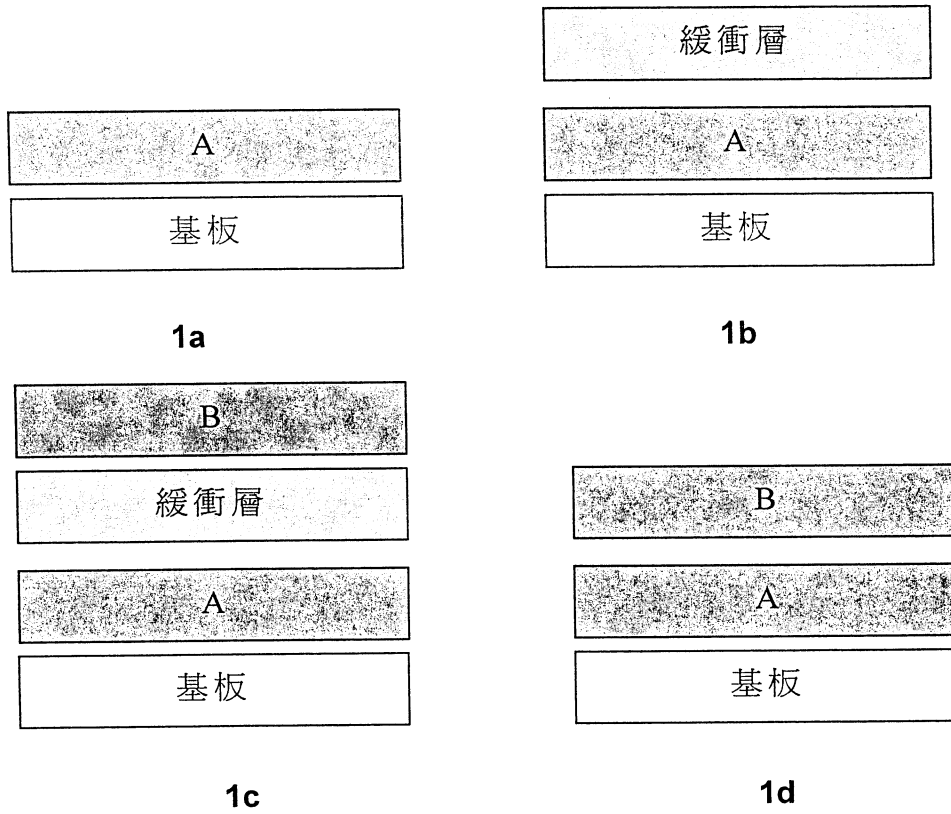
6. 如申請專利範圍第 3 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中金屬錯合物係為三-(8-羥基喹啉醇根)鋁(AIQ3)、8-羥基喹啉鋅鹽(ZnQ3)、N,N-聯苯基-N,N-雙 3-甲基苯基-1-1-聯苯基-4,4-二胺(TPD)、4,4'-雙(9-卡啞基)-2,2'-聯苯(CBP)等。
7. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中緩衝劑係不會溶解 A 有機分子層之材料。
8. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中緩衝劑係不會溶解有機分子的醇系或烷系溶液。
9. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中緩衝劑係為甲醇、乙醇或甘油。
10. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中緩衝劑之分子量  $M_{bf}$  係小於 A 有機分子之分子量  $M_A$ 。
11. 如申請專利範圍第 7 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中緩衝劑之分子量  $M_{bf}$  係等於或小於 2000。
12. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中含有緩衝劑之溶液的黏滯度  $V_{bf}$  係大於含有 A 高分子之溶液的黏滯度  $V_A$ 。
13. 如申請專利範圍第 9 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中含有緩衝劑之溶液的黏滯度  $V_{bf}$  與含有 A 高分



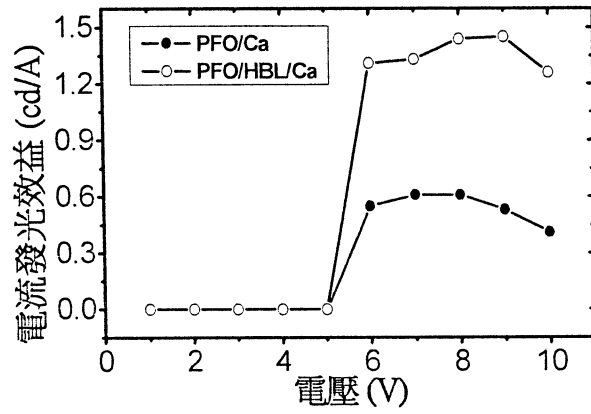
子之溶液的黏滯度  $\eta$  間的差值 ( $\eta_b - \eta_a$ ) 是在  $1 \sim 2000 \eta/\text{mPas}$  之範圍。

14. 如申請專利範圍第 11 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其中含有緩衝劑之溶液的沸點  $T_b$  係等於或小於  $350^\circ\text{C}$ 。
15. 如申請專利範圍第 1 項之多層有機分子光電元件之製造方法，其係可用於製造液晶顯示元件或液晶顯示器。
16. 一種多層有機分子光電元件，係以如申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之多層有機分子光電元件之製造方法製造而得。
17. 如申請專利範圍第 16 項之多層有機分子光電元件，其係可使用於液晶顯示元件或液晶顯示器。

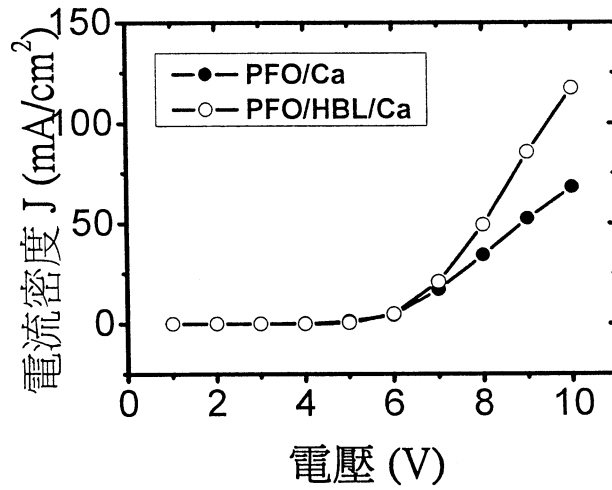
十一、圖式：



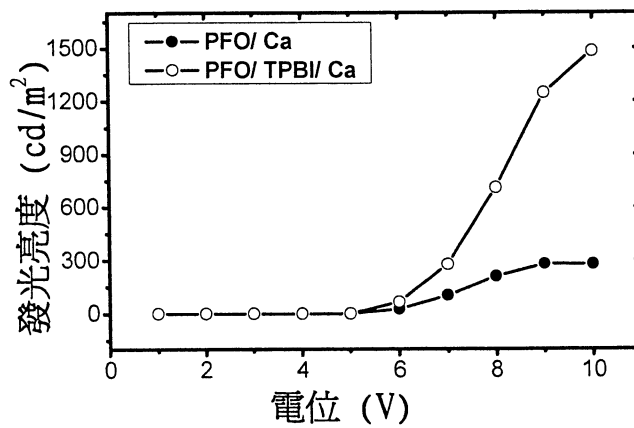
第 1 圖



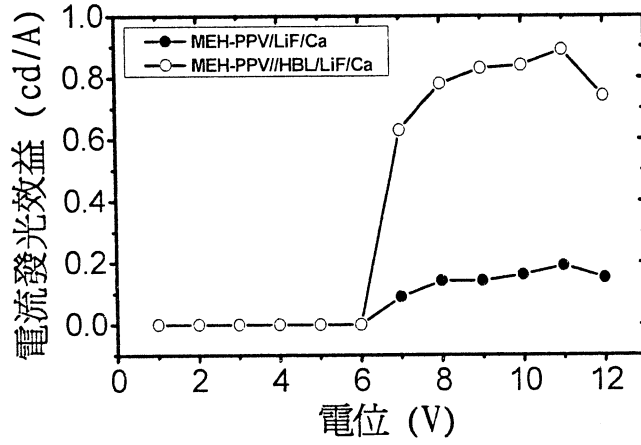
第 2 圖



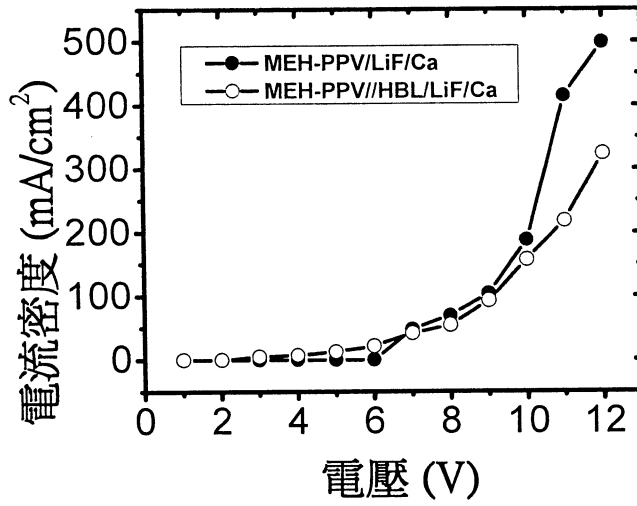
第 3 圖



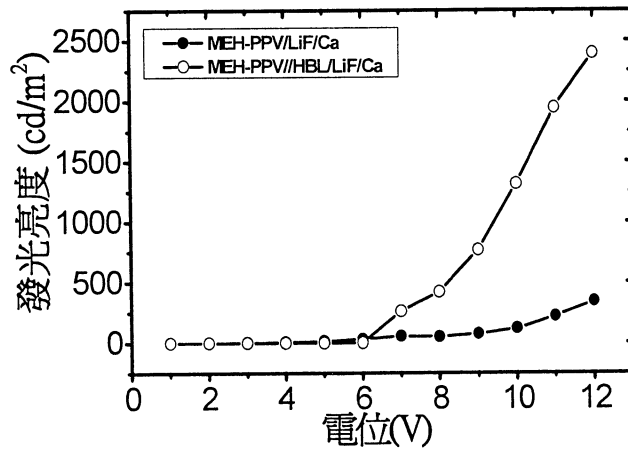
第 4 圖



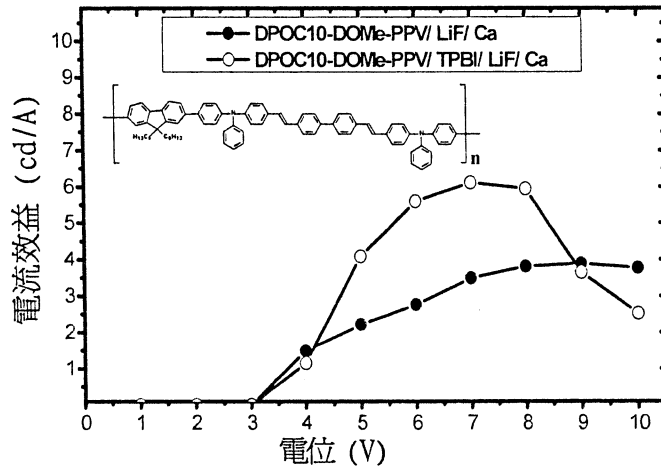
第 5 圖



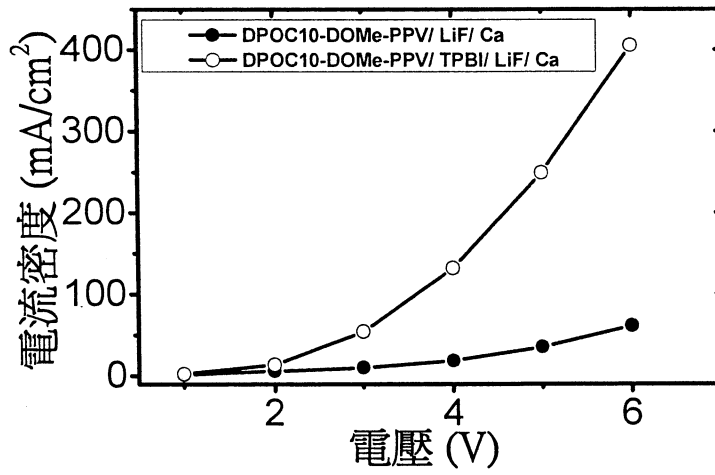
第 6 圖



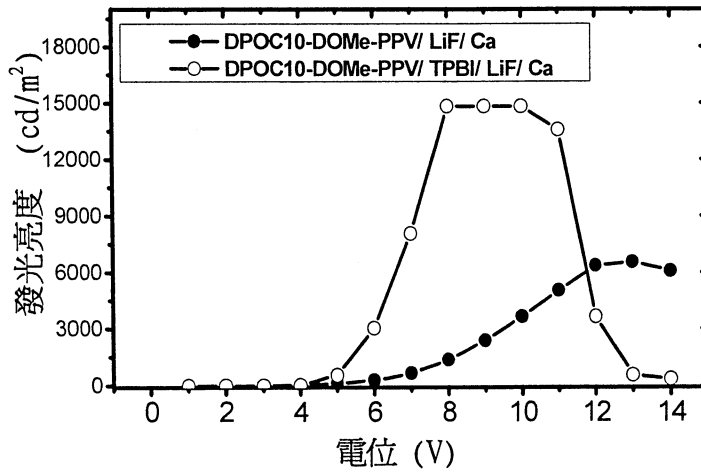
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖