

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※ 新穎光電材料及奈米結構元件之研究 ※

※ 子計畫四：有機光電半導體及元件研究(1/2,2/2)

※

※

※

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89—2215—E—002—049—

NSC 90—2215—E—002—025—

執行期間： 89年08月01日至91年07月31日

計畫主持人：吳忠幟

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學光電工程研究所

中 華 民 國 91 年 10 月 31 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 新穎光電材料及奈米結構元件之研究

### 子計畫四：有機光電半導體及元件研究(1/2,2/2)

### Studies of Organic Semiconductors and Optoelectronics

計畫編號：NSC 89-2215-E-002-049, NSC 90-2215-E-002-025

執行期限：89年8月1日至91年7月31日

主持人： 吳忠幟

國立台灣大學光電工程研究所

計畫參與人員：陳介偉、林舜文、張興華、林于庭、洪文誼

莊儼郁、江獲先、卓庭毅

國立台灣大學光電工程研究所

#### 一、中文摘要

近年來，有機半導體材料在電子及光電元件的領域裡，逐漸展現實用化的潛力。有機光電材料與元件的發展至今始進入初期的應用階段，所以無論是在元件製程、元件物理、新材料的開發以至應用的技術上，均蘊含許多發明與創新的機會，為一豐富、前瞻之研究領域。本計畫主要的目的即是針對這些重要的議題進行研究，以達到製作高功能性有機光電元件的目的。

**關鍵詞：**有機光電半導體；有機光電半導體元件；有機發光二極體

#### Abstract

With the rapid progress of organic semiconductors in recent years, organic semiconductor optoelectronics have demonstrated great potential of practical applications. Because the applications of organic optoelectronics are still in a beginning stage, there are still plenty of opportunities of invention and innovation in devices, materials and processing techniques. Therefore, the purpose of this project is to study these issues. The goal is to use these understandings in the fabrication of highly functional organic optoelectronic devices

**Keywords:** Organic Semiconductors, Organic Optoelectronic Devices, Organic LEDs

#### 二、緣由與目的

近年來，隨著有機導體、絕緣體、及半導體材料的進展，有機光電材料已應用在各式電子及光電元件裡，例如有機發光二極體 (organic light-emitting diodes)、感光二極體 (photodiodes)、光導元件 (photoconductors)、太陽能電池 (solar cells)、及薄膜電晶體 (thin film transistors, TFTs)。一般而言，有機半導體光電元件具有薄膜元件及低溫製程的特性，適用於各種基板以及大面積的製作方式，將產生許多與傳統無機半導體有明顯區隔之應用，如大面積或中小型用量極大之光電系統等。本計畫近二年來，致力於新興之有機光電材料與元件 (organic optoelectronic materials and devices) 以及與大面積光電系統 (large-area electro-optical system)，如平面顯示器，相關之光電材料、薄膜元件與應用技術課題等之研究。以下就本計畫主要的研究工作與成果作分類摘要說明。

#### 三、結果與討論

## I. 建立有機光電材料與元件研究相關設施

我們先後建立了各式有機光電材料與元件研究所需之製程與光電特性量測設施。製程方面包括：高真空昇華純化系統、高功能性之高真空薄膜沉積系統、與元件的基本製程。在材料及元件光電特性量測方面，則已建立包括：(1)電激發光(Electroluminescence, EL)相關量測設施；(2)有機薄膜或固態材料之光致發光(PL)及絕對量子效率(thin-film PL quantum yield)量測系統，我們相信這是國內第一套相關量測系統；(3)有機薄膜或固態材料之飛行時間法(Time-of-Flight)載子移動率量測系統，相信亦是國內少數常態運作之相關量測系統；(4)材料與元件之感光特性(photoresponse)量測系統。這些設施的建立，允許我們對有機光電材料、薄膜及元件特性作深度而廣泛的探討，並使得不同領域之同仁得以進行跨領域合作研究。

## II. 新穎之有機光電半導體及元件製程及應用

近來我們發展出一新式有機光電半導體摻雜技術，我們稱之為有限摻雜源之擴散熱轉印法(Finite-source dye-diffusion thermal transfer, FS-D2T2)，透過圖案化的熱轉印源，可對已形成之有機半導體薄膜進行局部的摻雜，達到局部調制光電特性的目的。利用有限摻雜源之擴散熱轉印法(FS-D2T2)可局部調制光電特性的特質，我們發展出製作彩色的、任意圖案的、大面積、單層或多層異質結構有機發光元件的方法。此外，我們進一步發現此技術可用以控制摻雜物在有機半導體薄膜之縱深分佈以優化或調制元件之各項光電特性。另外，為了降低此項製程所需之溫度，增加熱轉印之效率，我們進一步提出利用有機蒸汽輔助之有限摻雜源之擴散熱轉印法，以增進此法之應用範圍及熱轉印之解析度。同時，應用 Fick's 擴散理論，我們發展出一簡單之有限摻雜源之擴散熱轉印模型，得以相當準確分析、預測及事先設計在不同條件

下之熱轉印結果與摻雜物分佈等。相關的結果我們已連續發表於三篇 Applied Physics Letters (APL) 期刊論文及數篇國內外學術會議論文，已獲准一項專利，並獲邀至學術會議作邀請演講(Invited Talk)。(參考文獻 [1]-[3])

## III. 高性能或功能性之異質結構有機發光元件

利用不同性質有機半導體材料層，透過高度控制之高真空沈積系統，形成各種形式之有機半導體異質結構，我們藉以研究其中之各種物理機制及據以研製高性能或功能性之有機光電元件。

### (1) 世界第一個可程式化有機發光元件 (Programmable Organic Light-Emitting Device)

例如最近我們在 Applied Physics Letters (APL) 期刊上發表了世界上第一個所謂的可程式化之有機發光元件(Programmable OLEDs)。由於不同之有機材料具有不同的相變溫度，我們發現在適當的材料及元件結構搭配下，有機薄膜發光元件可具有可程式化的特性與功能。當我們對元件通以高電流或加熱時，使元件溫度達至某些材料層之相變溫度時，可引起元件結構性之改變，從而改變元件之操作特性及機制等。例如在我們所報導的可程式化之有機發光元件中，我們即是應用其中一電荷載子攔截材料層(carrier blocking layer)同時作為程式化時之犧牲熔接層(sacrificial fusing layer)，在程式化過程中用以橋接兩側之材料層，使電荷載子攔截功能喪失，元件之發光顏色由原來之藍色材料層特性轉變為綠色材料層特性，而且轉變後之元件仍為正常工作的元件。利用此種元件可程式化之特性，控制元件局部之溫度可局部改變元件發光顏色，據以產生多色、圖案化之元件。此種可程式化元件或可應用於彩色 OLED 顯示器、非揮發性光學記憶元件、使用者可自行設定光色圖案之顯示商品等。此項發明與技術在 APL 揭露後，獲得多家國際科

技雜誌新聞部門之注意及詢問，目前已獲國際光學工程學會(International Society for Optical Engineering, SPIE) OE Magazine 報導為值得特別注意及觀察之光電元件及顯示器技術。(參考文獻 [4])

(2)模糊接面有機發光元件  
(Fuzzy-Junction Organic Light-Emitting Device)：能量使用效率最高之綠光螢光元件

目前典型之有機發光二極體之元件結構，是分別將具有電洞傳導特性、發光特性及電子傳導特性之非晶態有機材料薄膜依序沈積在已鍍有 ITO 透明電極(陽極)之玻璃基板上，最後再鍍上金屬電極(陰極)。由於各種不同的有機材料是依次沈積而形成元件，再加上有機材料間分子能階及傳導特性的不匹配，所以在兩種不同有機材料薄膜之間的介面，會形成遽變異質接面(abrupt hetero junction)。這樣的接面可以使得電子和電洞被侷限在此遽變異質接面附近，電子和電洞之濃度提高，而使得元件之發光量子效率提升。但是另一方面，也是由於遽變異質接面，使正負載子不易注入到遽變異質接面另一側之有機層，而在接面附近造成高濃度空間電荷(space charge)的累積，易形成局部的高電場，因此對元件之操作電壓上升以及元件壽命有不利之影響。因而我們發明一種新型的有機漸變接面(Organic fuzzy junction)發光元件。利用在玻璃轉換溫度(Glass transition temperature,  $T_g$ )較高的有機材料之間加入一層玻璃轉換溫度較其他材料層低的有機材料作為接面熔接層(interfacial fusing layer)，當元件內部溫度高於接面熔接層之玻璃轉換溫度時，接面熔接層會引發材料間的交互擴散(interdiffusion)，進而造成漸變的有機接面(fuzzy junction)。利用此漸變有機接面所製作出的有機發光二極體元件，可降低元件操作電壓同時發光效率也大幅提昇，因此元件的在相同亮度之下所消耗的能量也就大幅的下降。例如利用此種技術，我們在 Applied Physics Letters 上

發表了世界上能量使用效率最高( $20 \text{ lm/W}$ )之有機螢光綠光元件。同時已申請一項專利。(參考文獻 [5])

(3)世界最亮之有機藍光元件

利用我們所架設之有機薄膜之光致發光(PL)絕對量子效率(thin-film PL quantum yield)量測系統，我們發現一系列之新型藍光有機光電材料：含嘧啶環(pyrimidine)之寡連芳香化合物(Aromatic oligomer)，具有非常高之固態PL量子效率(>80%)，可說是有機藍光材料少見的記錄。在針對材料特性進行適當的元件結構設計，我們成功地製作出高效率以及高直流操作亮度( $80000 \text{ cd/m}^2$ )之藍光元件，是有機藍光元件僅見的紀錄。此項結果我們已發表於 Applied Physics Letters 及期刊 Organics Letters 等。(參考文獻 [6-8])

#### IV. 新型有機光電材料之探索與光電性質研究

有機光電材料一項迷人的特點即是透過有機合成，可產生無窮盡的新材料組合及隨之無窮盡可能的性質，而這些新材料的潛力與適當應用需要仔細的光電量測與光電元件試驗加以發掘。透過與化學合成教授的合作，我們不斷探索各種新型有機光電材料，而對這些新穎材料性質的探索也常帶給我們意想不到的有趣光電性質與元件應用。

(1)含 Furan 寡連芳香化合物(Aromatic oligomer)：具有最高電洞遷移率之非芳香胺類化合物

而另外一系列的含 Furan 寡連芳香化合物(Aromatic oligomer)，利用我們所架設的 TOF 輽子移動率量測系統，我們發現具有非常良好之電洞傳導特性及超過  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  之電洞移動率(hole transport mobility)，可在有機發光元件中用為高性能之電洞傳導層材料。由於目前大部分之有機發光元件電洞傳導層材料幾乎全為芳香

胺類分子，因此此類新型電洞傳導材料與分子之意義與重要性不言可喻。此項的結果，目前已申請一項專利，初步元件應用結果已為期刊 *Chemical Communication* 接受發表，而系列性分子之 TOF 輽子移動率特性及在元件中之傳導特性亦整理投稿至國際期刊。(參考文獻 [9-10])

#### (2) 寡聚芴化合物(Fluorene Oligomers)：效率最高之非摻雜藍光元件

利用我們所架設之有機薄膜之光致發光(PL)絕對量子效率(thin-film PL quantum yield)量測系統，我們發現一系列之新型藍光有機光電材料：寡聚芴化合物(Fluorene Oligomers)，具有非常高之固態PL量子效率(>80%)，同時具有良好之電荷傳遞特性，可在元件中同時扮演電荷傳遞及發光之角色。在針對材料特性進行適當的元件結構設計，我們成功地製作出不需摻雜之高效率藍光元件(3-4%)，是無摻雜藍光元件的紀錄，可大幅簡化元件之製作。此項結果我們已為期刊 *Journal of the American Chemical Society* 接受發表。(參考文獻 [11])

#### 四、計畫成果自評

本計畫之執行產生以下主要的成果及貢獻：

1. 建立國內第一套有機薄膜之發光量子效率量測系統。
2. 建立有機薄膜之載子遷移率率量測系統，為國內少數能常態運作之相關系統。
3. 發明有機光電半導體之新式摻雜技術：有限摻雜源之擴散熱轉印技術。
4. 發明世界上第一個可程式化之有機發光元件。
5. 發明模糊接面之有機發光元件，並用以製作具有最高能量使用效率之綠色螢光元件。
6. 研製世界最亮之有機藍光元件。
7. 共同發現數種新型及高性能之有機光電材料。

8. 發表超過十篇之國際期刊論文，部分研究成果並獲國際新聞報導(參考文獻 [1-11])。
9. 申請國內外專利四項(參考文獻 [18-21])。
10. 培養具有相關專業之碩博士生六位(參考文獻 [12-17])。

#### 五、參考文獻

- [1] C.C. Wu, C. Yang, H.H. Chang, C.W. Chen and C.C. Lee, August, 2000, "Finite-source dye-diffusion thermal transfer for doping and color integration of organic light emitting devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 77, pp. 794-796
- [2] H.H. Chang, C.C. Wu, C. Yang, C.W. Chen and C.C. Lee, February, 2001, "Graded doping profiles for reduction of carrier trapping effect in organic light emitting devices incorporating doped polymers," *Applied Physics Letters*, Vol. 78, pp. 574-576
- [3] C.C. Wu, S.W. Lin, C.W. Chen and J.H. Hsu, February, 2002, "Solvent-assisted dye-diffusion thermal transfer for electronic imaging applications," *Applied Physics Letters*, Vol. 80, pp. 1117-1119
- [4] C.C. Wu, C.W. Chen, Y.T. Lin, H.L. Yu, J.H. Hsu, T.Y. Luh, November, 2001, "Programmable organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 79, pp. 3023-3025
- [5] C.C. Wu, C.W. Chen, T.Y. Cho, H.L. Yu, T.Y. Luh, August, 2002, "Fuzzy-junction organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, Vol. 81, pp. 1570-1572
- [6] C.C. Wu, Y.T. Lin, H.H. Chiang, T.Y. Cho, C.W. Chen, K.T. Wong, Y.L. Liao, G.H. Lee, S.M. Peng, July, 2002, "Highly bright blue organic light-emitting devices using spirobifluorene-cored conjugated compounds," *Applied Physics Letters*, Vol. 81, pp. 577-579
- [7] K-T. Wong, T.S. Hung, Y.-T. Lin, C.C. Wu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.H. Chou and Y.O. Su, January, 2002, "Suzuki coupling approach for the synthesis of phenylene-pyrimidine alternating oligomers for blue light-emitting material," *Organic Letters*, Vol. 4, No. 4, pp. 513-514
- [8] C.F. Yang, H.D. Chen, K.H. Yang, M.K. Leung, C.C. Wu, C. Yang, C.C. Wang, W.S. Fann, August, 2001, "Synthesis and characterization of poly(2,2'-diphenylbiphenyl-4,4'-ylenevinylene-2",5"-bis(trimethylsilyl)-*para*-phenylenevinylene), a new efficient blue light-emitting polymer," *Material Science and Engineering B*, Vol. B85, pp. 236-241

- [9] L.-Z. Zhang, C.-W. Chen, C.-F. Lee, C.C. Wu, and T.-Y. Luh, 2002, "Non-amine-based furan-containing oligoaryls as efficient hole transporting materials," *Chemical Communication*, in press
- [10] C. C. Wu, W. Y. Hung, T. L. Liu, L. Z. Zhang, T. Y. Luh, 2002, "Hole transport properties of a furan-containing oligoaryl," *Journal of Applied Physics*, submitted
- [11] K.-T. Wong, Y.-Y. Chien, R.-T. Chen, C.-F. Wang, Y.-T. Lin, H.-H. Chiang, P.-Y. Hsieh, C.-C. Wu, C.-H. Chou, Y. O. Su, G.-H. Lee and S.-M. Peng, 2002, "Ter(9,9-diarylfluorene)s: highly efficient blue emitter with promising electrochemical and thermal stability," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **124**, No. 39, pp. 11576-11577
- [12] 羊振中碩士論文, "Studies of finite-source dye diffusion thermal transfer for doping of organic light emitting devices", June, 2000
- [13] 林舜文碩士論文, "Doping of polymer films and its applications to organic LEDs", June, 2001
- [14] 陳介偉碩士論文, "Programmable heterostructure organic LEDs", June, 2001
- [15] 張興華博士論文, "Doping in polymers for organic light-emitting Diodes", June 2001
- [16] 江獲先碩士論文, "Optical Modeling and Analysis of Organic Light-Emitting Devices", June, 2002
- [17] 莊儼郁碩士論文, "Room-temperature processed organic thin-film transistors", June 2002
- [18] 吳忠熾、羊振中、張興華、陳介偉,「有限攪雜源之擴散熱轉印法」, 中華民國專利, 發明第 153985 號 (2002)
- [19] T.-Y. Luh, L.-Z. Chang, J.-F. Lee, C.-W. Chen, C.-C. Wu, "Furan-containing hole transporting materials," 美國專利申請, application # 60/404,090, Aug. 16, 2002
- [20] 吳忠熾、陳介偉、卓庭毅、陸天堯,「有機漸變接面之製造方法」, 中華民國專利, 申請案號 91118651 (2002)
- [21] 汪根木叢, 吳忠熾,「具有芳香環取代基之寡聚芳化合物」, 中華民國專利申請 (2002)