



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I875113 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112129395

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

C08G81/00 (2006.01)

H10K85/00 (2023.01)

(30)優先權：2022/08/26

美國

63/401,145

(71)申請人：天光材料科技股份有限公司 (中華民國) RAYNERGY TEK INCORPORATION (TW)

新竹市新竹科學工業園區園區二路 60 號 2 樓

(72)發明人：張怡鳴 CHANG, YI MING (TW)；廖椿毅 LIAO, CHUANG YI (TW)；蕭育堂 HSIAO, YU TANG (TW)；賴振昌 LAI, CHENG CHANG (TW)

(74)代理人：林育雅

(56)參考文獻：

TW 201006862A

CN 103229322A

JP 2013-58713A

US 2020/0274069A1

審查人員：楊謹璋

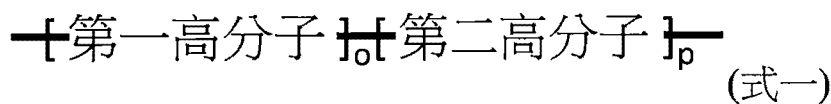
申請專利範圍項數：9 項 圖式數：6 共 63 頁

(54)名稱

嵌段式共軛高分子材料及應用其之主動層材料及有機光電元件

(57)摘要

一種有機光電元件，包含第一電極、主動層以及第二電極。主動層中的主動層材料包含有式一結構之嵌段式共軛高分子材料：



其中第一高分子為具有高能隙的 p 型高分子，且第一高分子包含有交替排列的一第一電子供體及一第一電子受體。第二高分子為具有低能隙的 p 型高分子，且第二高分子包含有交替排列的一第二電子供體及一第二電子受體。o、p>0。本發明之有機光電元件藉由低能隙之第二高分子傳遞載子，並藉由高能隙之第一高分子抑制載子複合機率，進而降低有機光電元件之漏電流產生。

An organic optoelectronic device comprises a first electrode, an active layer and a second electrode. Active layer materials of the active layer comprise a block conjugated polymer materials which includes a structure of formula I:

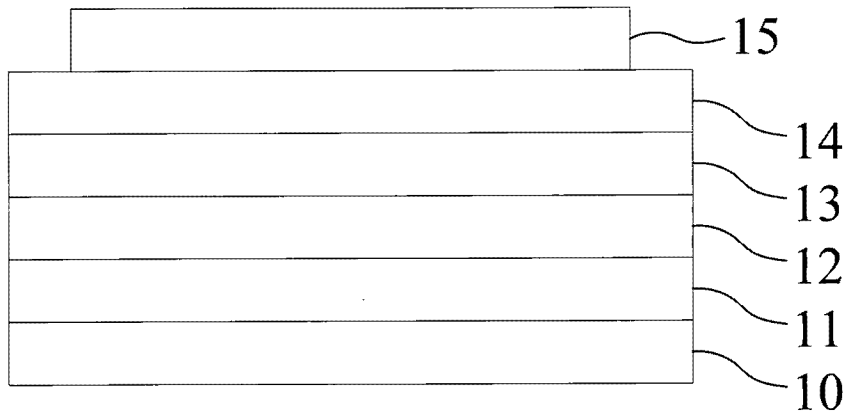


The polymer 1 is a p-type polymer with high energy gap, and the polymer 1 comprises a first electron donor and a first electron acceptor arranged alternately. The polymer 2 is a p-type polymer with low energy gap, and the polymer 2 comprises a second electron donor and a second electron acceptor arranged

alternately, ϕ and $\mu > 0$. The organic optoelectronic device of the present invention transfers carriers through the polymer 2 with low energy gap, and suppresses the recombination probability of carriers through the polymer 1 with high energy gap, thereby reducing the leakage current of the organic optoelectronic device.

指定代表圖：

1
↓



符號簡單說明：

1:有機光電元件

10:基板

11:第一電極

12:第一載子傳遞層

13:主動層

14:第二載子傳遞層

15:第二電極

圖1

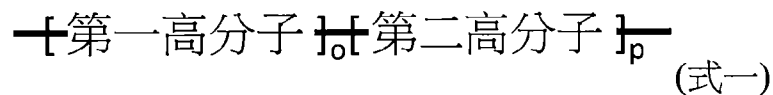
發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段式共軛高分子材料及應用其之主動層材料及有機光電元件 / BLOCK
CONJUGATED POLYMER MATERIALS AND ACTIVE LAYER
MATERIALS AND ORGANIC OPTOELECTRONIC DEVICE USING THE
SAME

【中文】

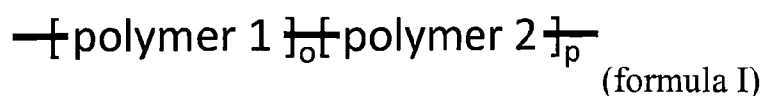
一種有機光電元件，包含第一電極、主動層以及第二電極。主動層中的主動層材料包含有式一結構之嵌段式共軛高分子材料：



其中第一高分子為具有高能隙的p型高分子，且第一高分子包含有交替排列的一第一電子供體及一第一電子受體。第二高分子為具有低能隙的p型高分子，且第二高分子包含有交替排列的一第二電子供體及一第二電子受體。
 $o、p > 0$ 。本發明之有機光電元件藉由低能隙之第二高分子傳遞載子，並藉由高能隙之第一高分子抑制載子複合機率，進而降低有機光電元件之漏電流產生。

【英文】

An organic optoelectronic device comprises a first electrode, an active layer and a second electrode. Active layer materials of the active layer comprise a block conjugated polymer materials which includes a structure of formula I:



The polymer 1 is a p-type polymer with high energy gap, and the polymer 1 comprises a first electron donor and a first electron acceptor arranged alternately. The polymer 2 is a p-type polymer with low energy gap, and the polymer 2 comprises a second electron donor and a second electron acceptor arranged alternately. $\phi_1 > \phi_2$. The organic optoelectronic device of the present invention transfers carriers through the polymer 2 with low energy gap, and suppresses the recombination probability of carriers through the polymer 1 with high energy gap, thereby reducing the leakage current of the organic optoelectronic device.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：有機光電元件

10：基板

11：第一電極

12：第一載子傳遞層

13：主動層

14：第二載子傳遞層

15：第二電極

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

嵌段式共軛高分子材料及應用其之主動層材料及有機光電元件 / BLOCK
CONJUGATED POLYMER MATERIALS AND ACTIVE LAYER
MATERIALS AND ORGANIC OPTOELECTRONIC DEVICE USING THE
SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係涉及應用於有機光電元件的一種共軛高分子材料，尤指一種嵌段式共軛高分子材料以及包含其之主動層材料及有機光電元件。

【先前技術】

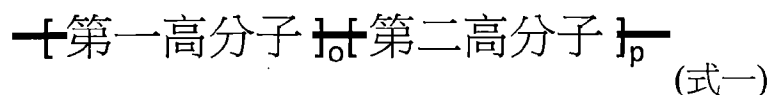
【0002】 有機光感測器(organic photodetector, OPD)技術係指以有機半導體材料為光電流響應來源之感光二極體。其原理與概念十分類似有機太陽能(organic photovoltaic, OPV)之作動機制。在有機光感測器之主動層中一般存在著兩種以上能階以電子供體(electrode donor)與電子受體(electron acceptor)功能相互配對的半導體材料。當材料吸收特定具有響應範圍之光線後產生電子電洞對(electron/hole pair, 亦稱exciton)，電子電洞對即會飄移至供體與受體之界面。因異質材料間的能階作用力驅使，將電子電洞對拆解為電洞與電子，並且依循著能帶傳遞至相對應之正負極，形成電流。而其中與太陽能技術不同的是，由於有機光感測器用於光感測需求，因此材料對於特定波段的感測能力，以及整體元件之訊噪比(signal/noise ratio)十分要求。因此在技術評價上，一般會參酌電壓電流曲線之第三象限

特徵，以外部量子轉換效率(external quantum efficiency, EQE)與其元件之洩漏電流(leakage current)作為依據。

【0003】 影像感測器成為成長最快的半導體產品類別之一，有機光感測器屬於其中之被動元件。其應用上主要可依據感光波段進行分類，如鏡頭、光通訊、生物晶片或指紋掃描均需要仰賴可見光(visible)波段之光感測技術，而現今主流技術即為單晶矽構成之感光元件。然而，在可預見的未來，不可見光(invisible)波段之應用需求將大幅提升，舉凡靜脈掃描辨識(vein scanner)、虹膜辨識(iris sensor)，以及面部辨識(facial recognition)等生物特徵技術，以及因COVID-19疫情導致需求量增加的脈搏血氧(pulse oximetry)量測之生理生命徵象監控技術，或是現行自駕車所需求之光達(LiDAR)、Time of flight sensor等機械視覺應用。因此，在以上應用所對應之近紅外光(near infrared)或短波紅外光(shortwave infrared)的光吸收範圍中，如何提供一種具有高性能與低成本之有機光感測器是目前非常重要的課題。

【發明內容】

【0004】 有鑑於此，本發明之一範疇在於提供一種嵌段式共軛高分子材料以突破現有技術之偵測度能力。根據本發明之一實施例，嵌段式共軛高分子材料包含式一結構：

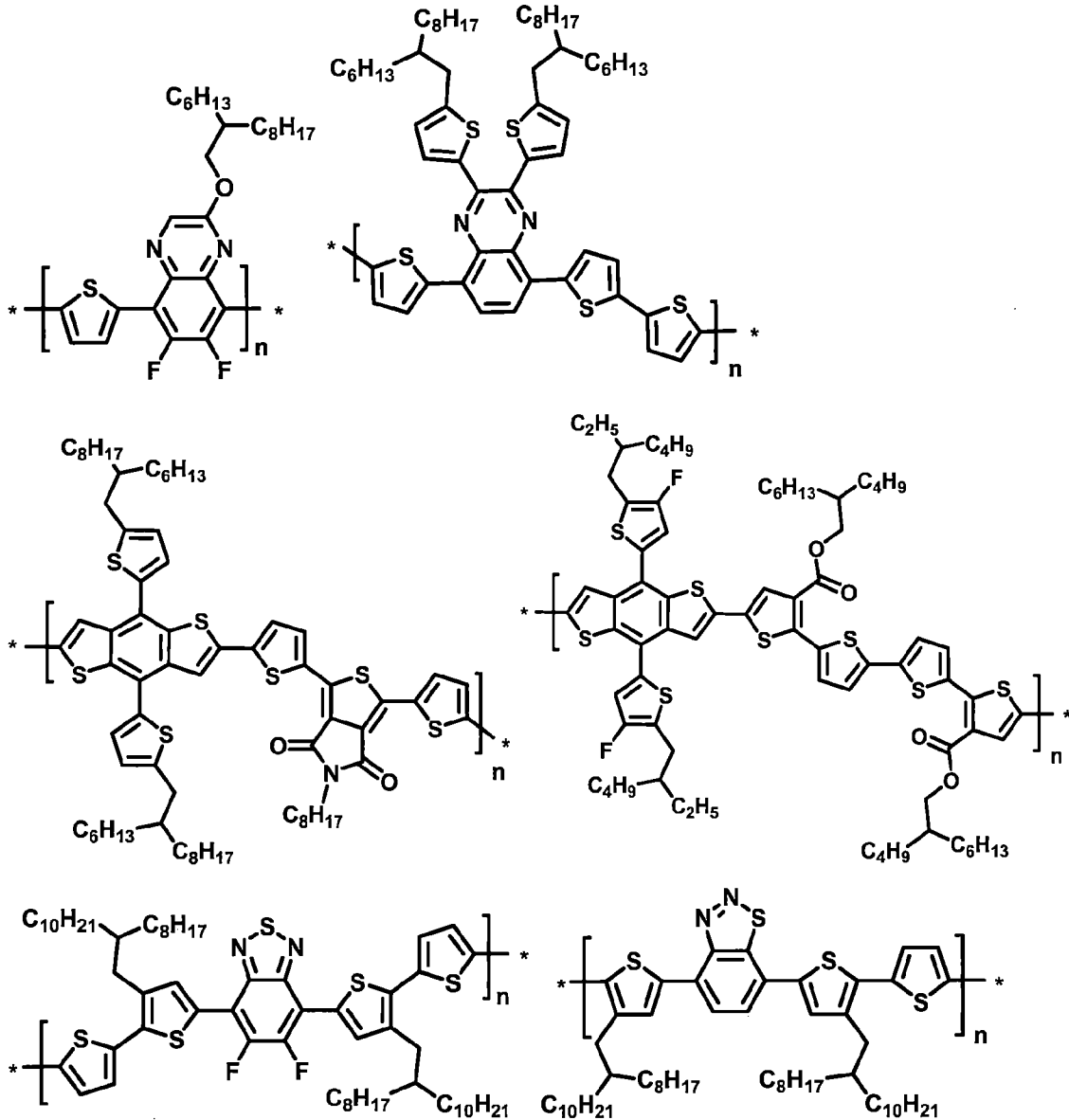


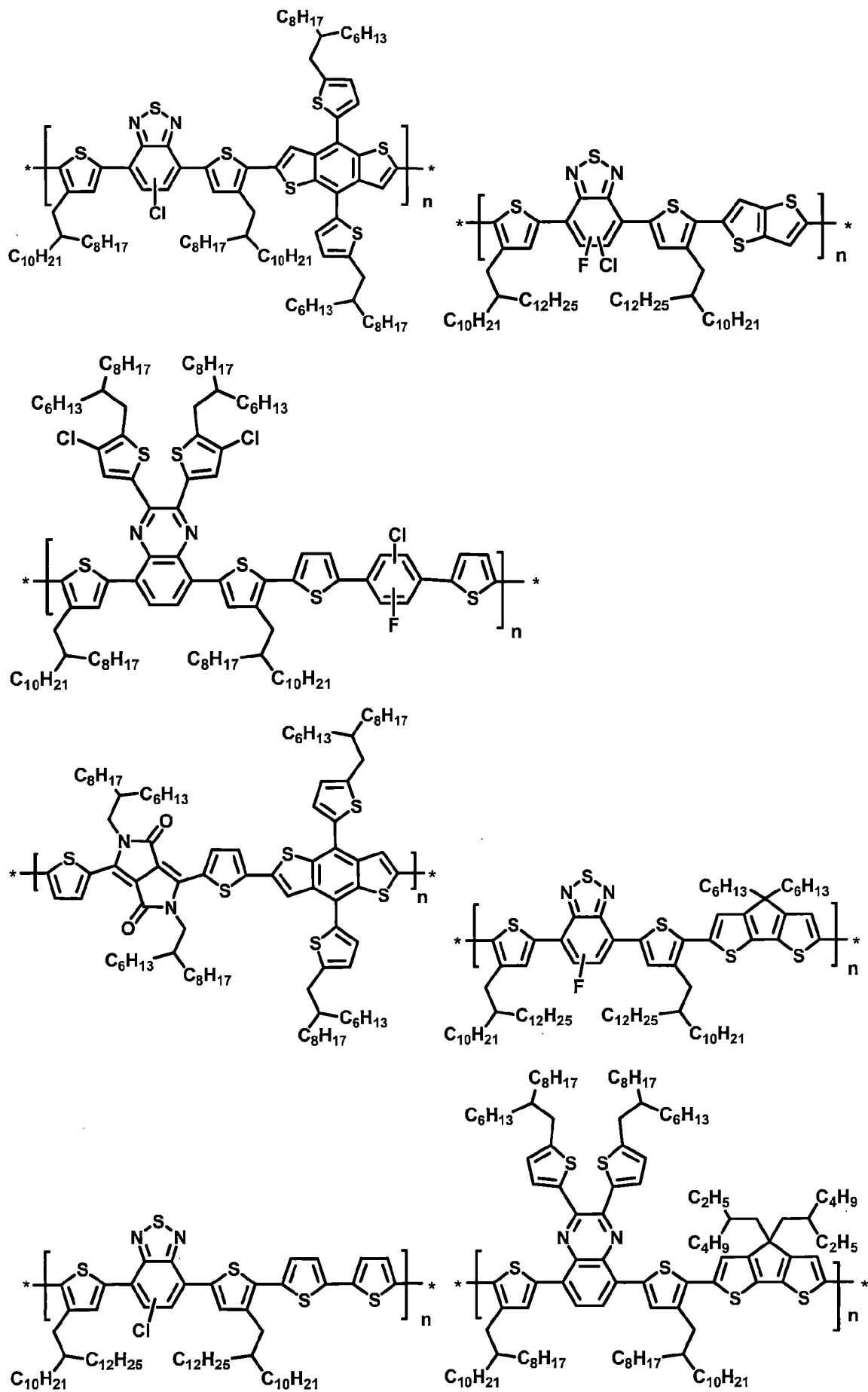
其中第一高分子為具有高能隙的p型高分子，且第一高分子包含有交替排列的一第一電子供體及一第一電子受體。第二高分子為具有低能隙的p型高分子，且第二高分子包含有交替排列的一第二電子供體及一第二電子受體。

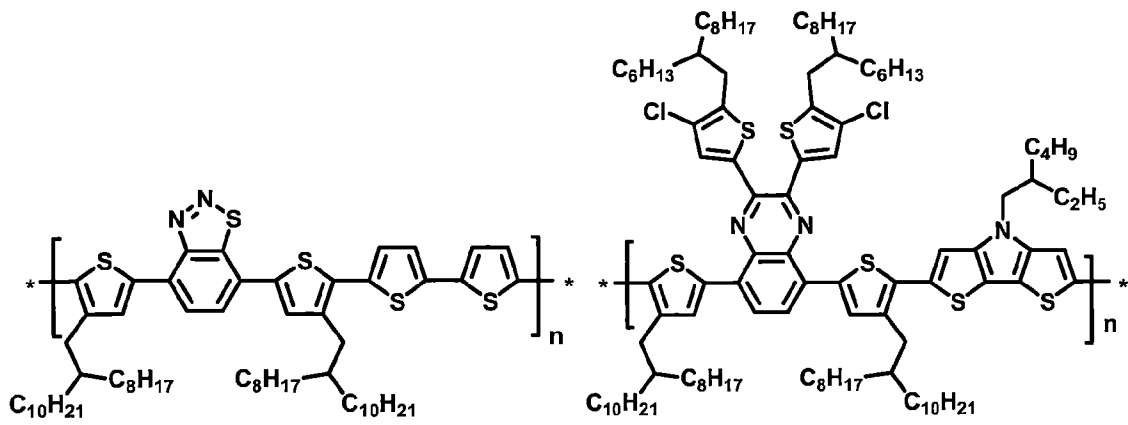
o、p>0。

【0005】 其中，第一高分子的薄膜吸收最大值的波長 ≤ 800 nm，而第二高分子的薄膜吸收最大值的波長 >800 nm。

【0006】 其中，第一高分子選自以下結構中之一者：

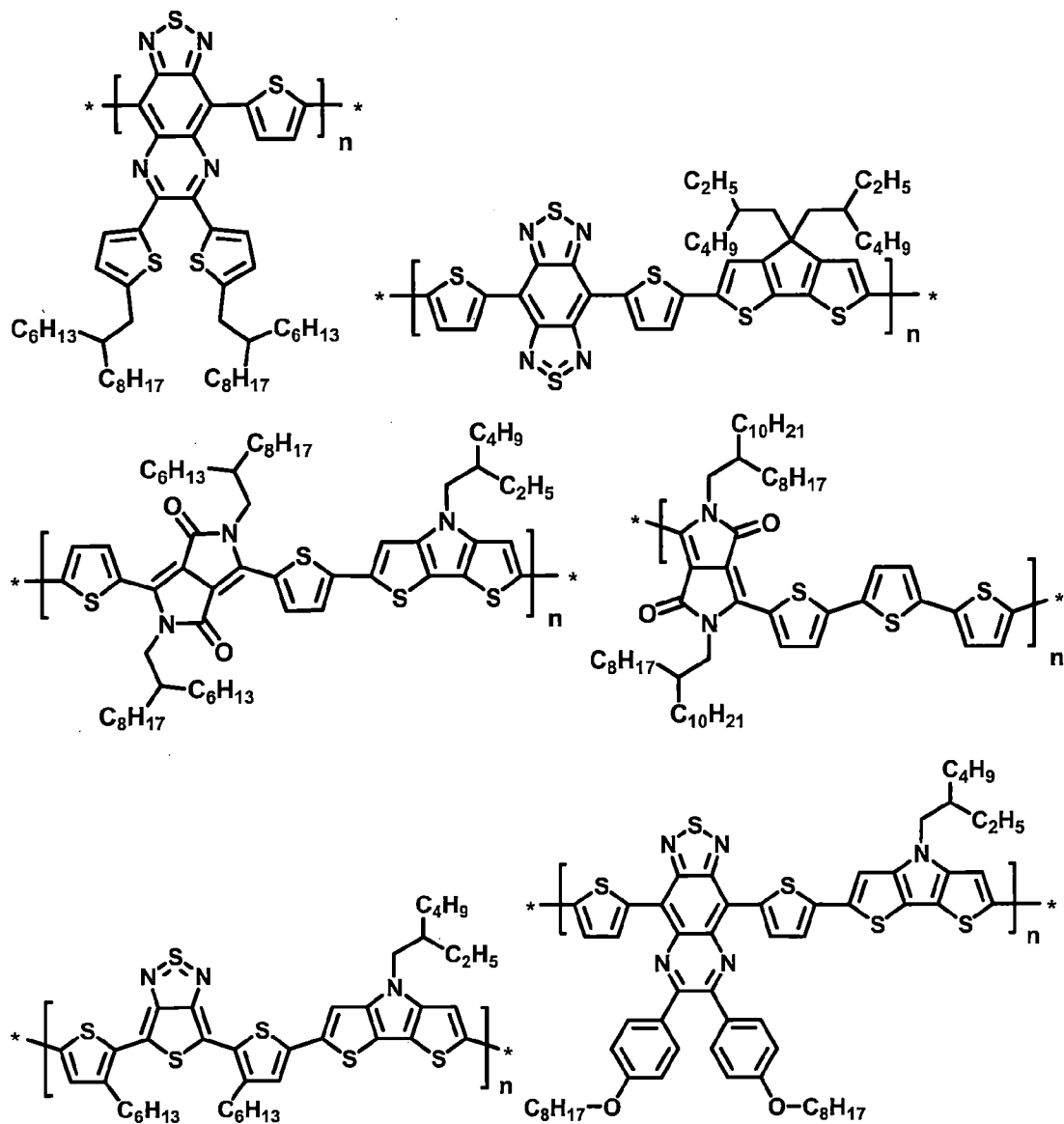


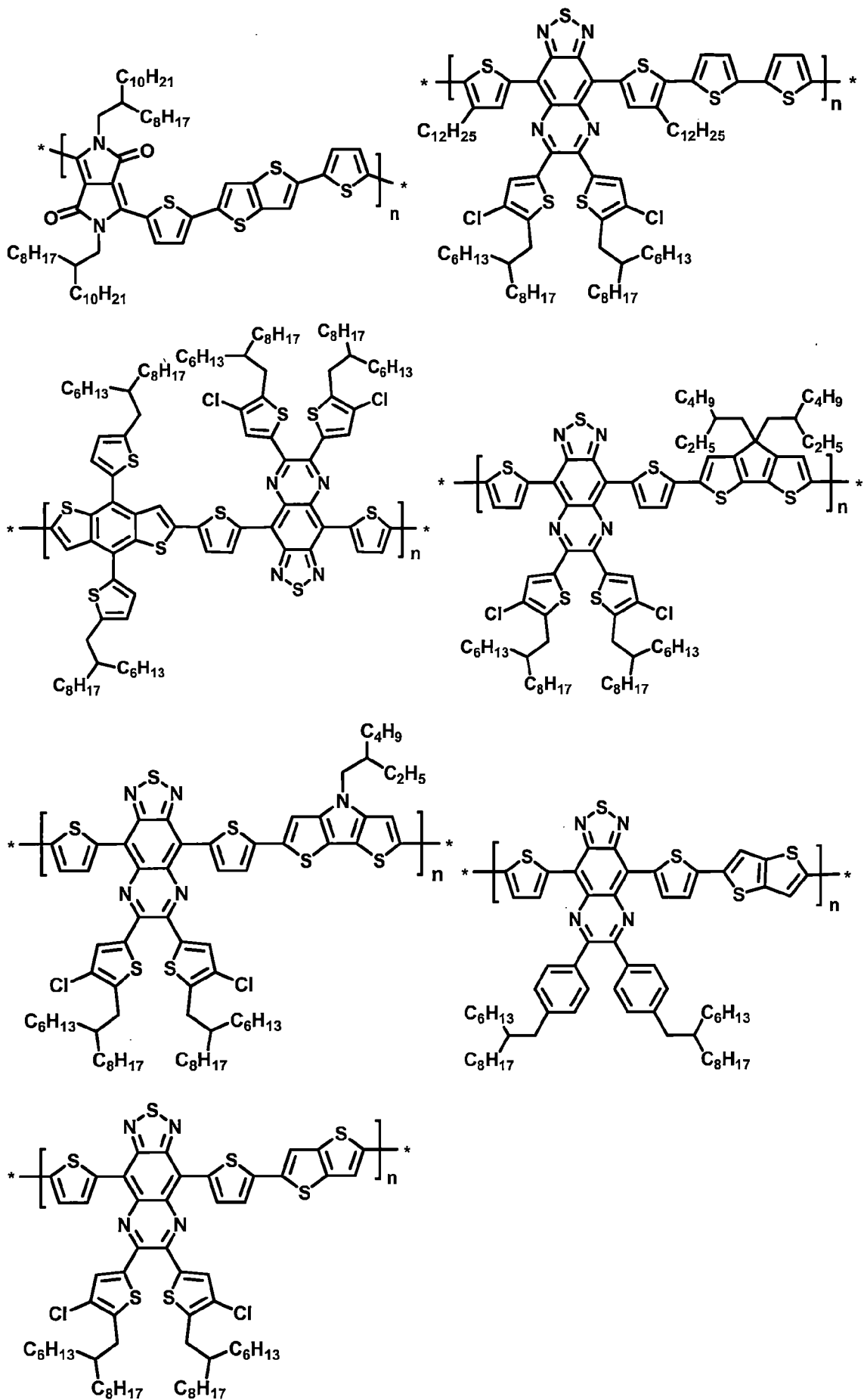




其中，n為正整數。

【0007】 其中，第二高分子選自以下結構中之一者：



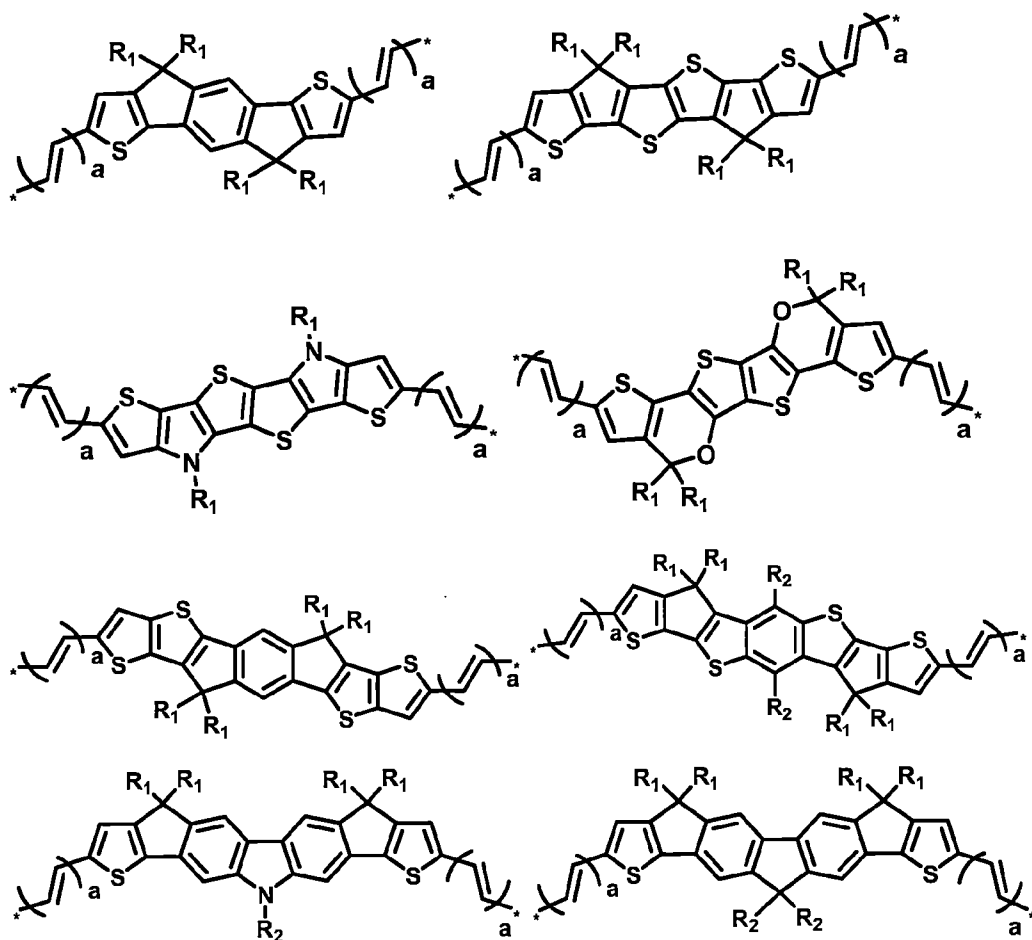


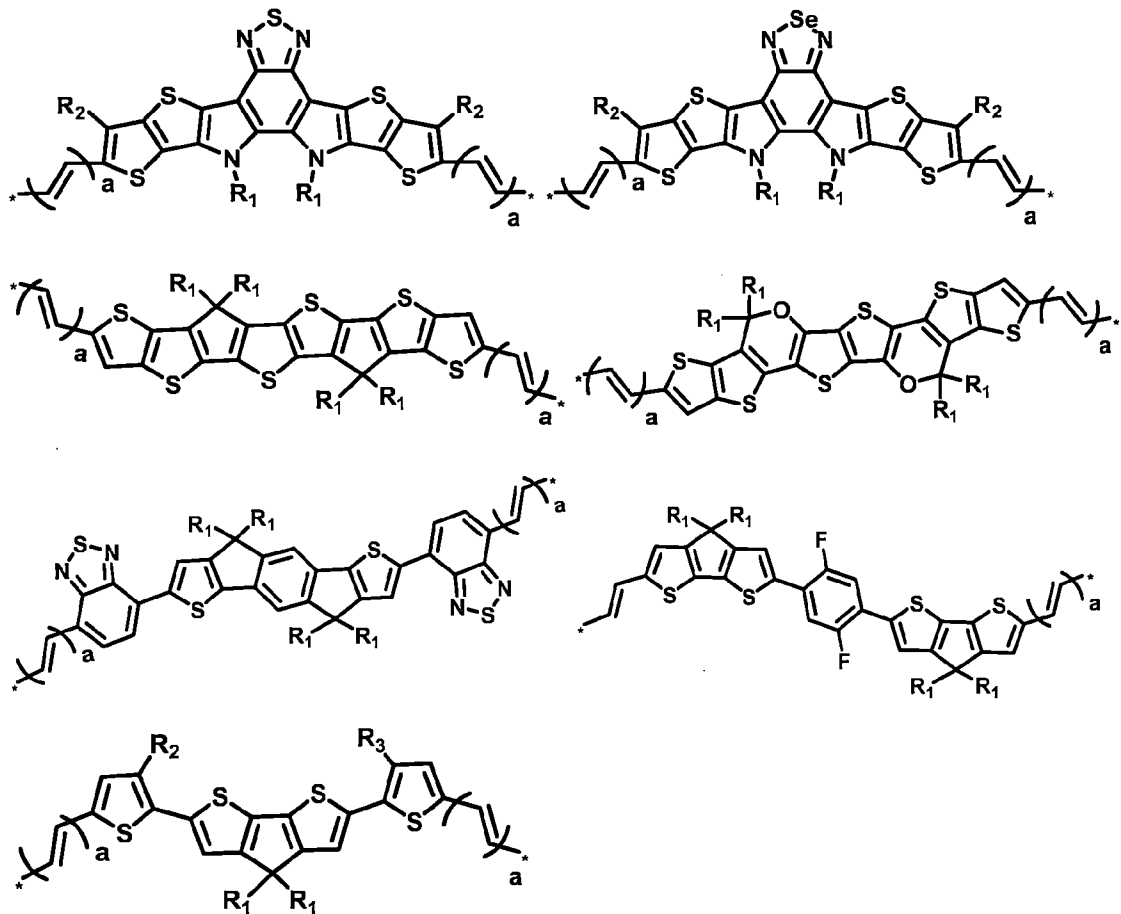
其中， n 為正整數。

【0008】 本發明之另一範疇在於提供一種主動層材料，其包含p型材料以及n型材料。p型材料為一種如前所述之嵌段式共軛高分子材料。n型材料包含有拉電子基團的非富勒烯材料結構或富勒烯材料結構，且該n型材料的能隙小於2.5。

【0009】 其中，非富勒烯材料結構包含式二結構：Ar2-Ar1-Ar2(式二)。Ar1包含有5~40個碳原子的共軛結構，且包含有一個以上的稠環或稠雜環。Ar2包含有酮類之單環結構或酮類之稠環結構。

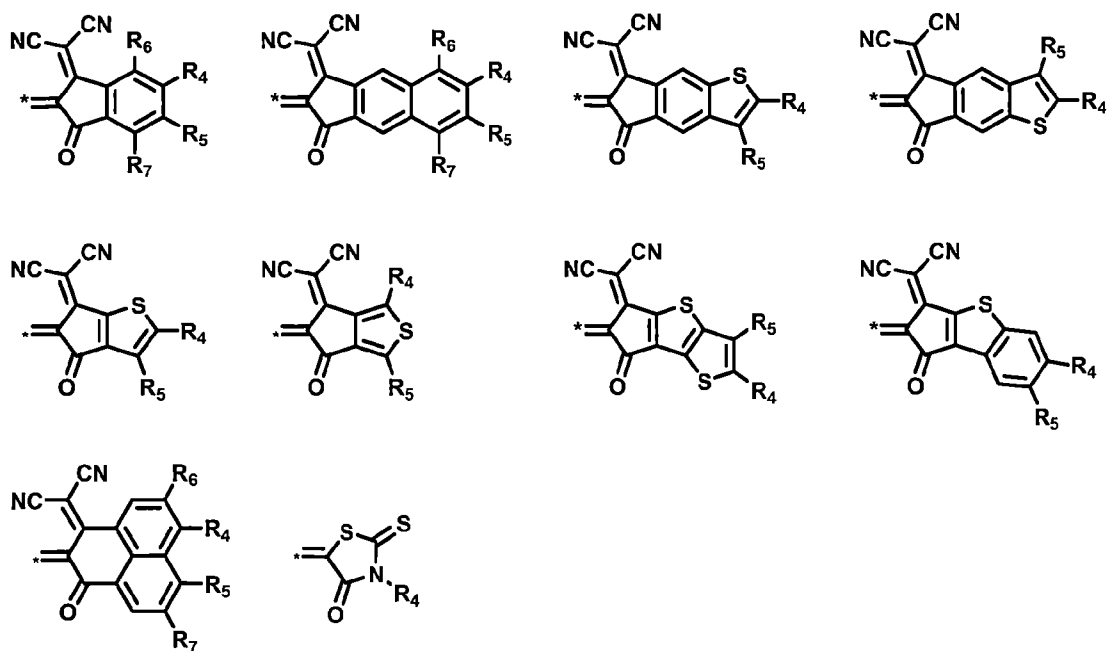
【0010】 其中，Ar1選自以下結構中之一者：





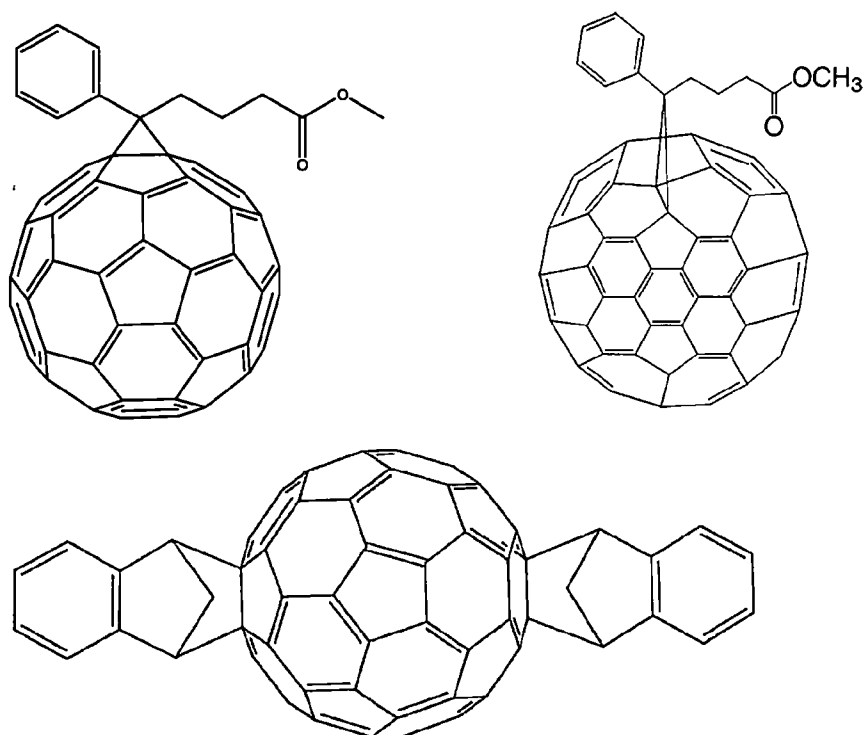
其中 $a = 0$ 或 1 。 R_1 、 R_2 與 R_3 獨立選自下列群組及其衍生物中之一者：C1~C30的烷基、C1~C30的矽烷基、C1~C30的烷氧基、C1~C30的烷硫基、C1~C30的鹵代烷基、C2~C30的酯基、C1~C30烷基芳基、C1~C30烷基雜芳基、C1~C30矽烷基芳基、C1~C30矽烷基雜芳基、C1~C30烷氧基芳基、C1~C30烷氧基雜芳基、C1~C30烷硫基芳基、C1~C30烷硫基雜芳基、C1~C30鹵代烷基芳基、C1~C30鹵代烷基雜芳基、C1~C30酯基芳基或C1~C30酯基雜芳基。

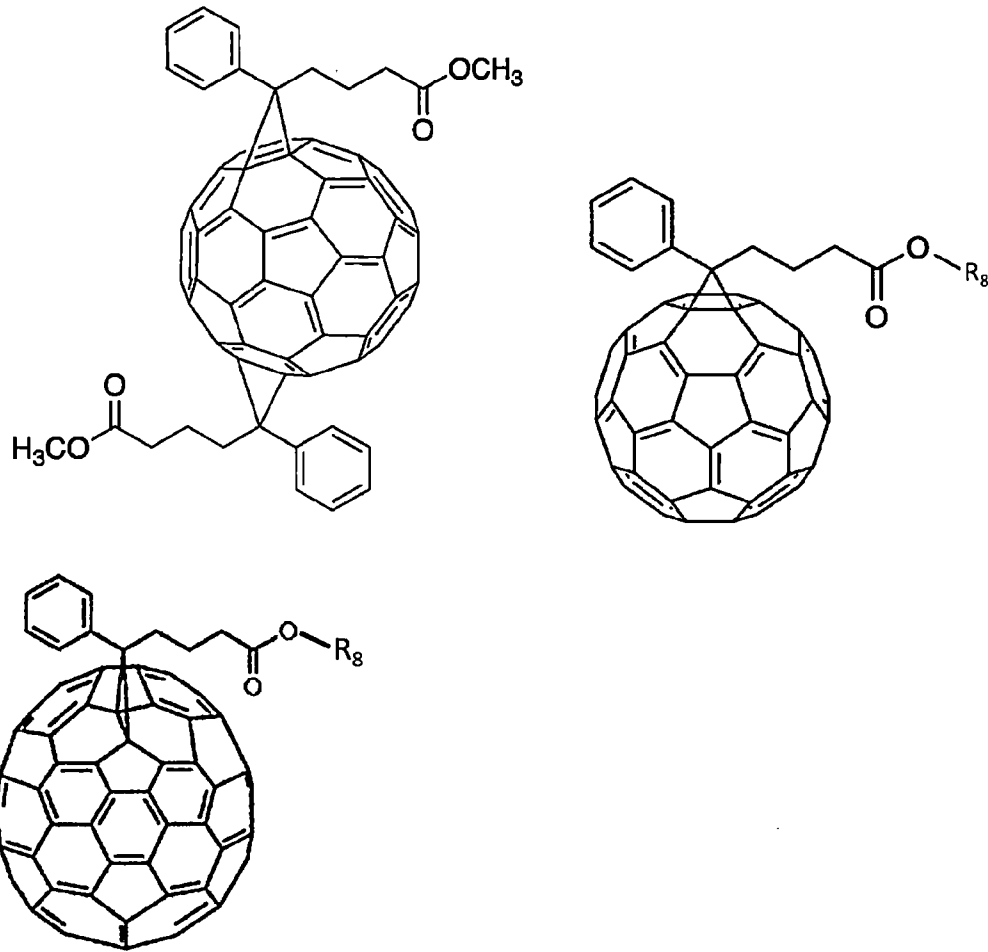
【0011】 其中， Ar_2 選自以下結構中之一者：



其中，R₄、R₅、R₆及R₇係獨立選自下列群組及其衍生物中之一者：C1~C30的烷基、C1~C30的矽烷基、C1~C30的烷氧基、C1~C30的烷硫基、C1~C30的鹵代烷基、鹵素、氫原子以及氰基。

【0012】 其中，富勒烯材料結構選自以下結構中之一者：





其中， R_8 為C2~C30的烷基。

【0013】 本發明再一範疇再於提供一種有機光電元件，包含第一電極、主動層以及第二電極。主動層至少包含一種如前所述之主動層材料。其中，該主動層位於該第一電極及該第二電極之間，且該第一電極和該第二電極至少一者為透明或半透明電極。

【0014】 其中，更包含有一第一載子傳遞層及一第二載子傳遞層，其中該第一載子傳遞層位於該第一電極與該主動層之間、該主動層位於該第一載子傳遞層與該第二載子傳遞層之間，以及該第二載子傳遞層位於該主動層與該第二電極之間。

【0015】 相較於現有技術，本發明之嵌段式共軛高分子材料係由第一

高分子及第二高分子組合而成的嵌段式聚合物。其中第一高分子為具有高能隙的p型高分子，而第二高分子為具有低能隙的p型高分子。將此嵌段式共軛高分子材料作為p型材料所形成的主動層材料，其中具有低能隙的第二高分子可以吸收光線並與主動層材料中的n型材料進行激子拆解以及載子傳遞。而具有高能隙的第一高分子可以抑制載子複合機率，進而有效降低有機光電元件之漏電流的產生。

【圖式簡單說明】

【0016】

圖1係繪示本發明有機光電元件之一具體實施例之結構示意圖。

圖2係顯示了本發明之嵌段式共軛高分子材料之比較例RP1與實施例BP1於薄膜態的吸收光譜。

圖3係顯示了本發明之嵌段式共軛高分子材料之比較例RP1與實施例BP1於溶液態的吸收光譜。

圖4係繪示了本發明主動層材料之結構關係示意圖。

圖5係繪示了本發明主動層材料之載子傳遞作動示意圖。

圖6係顯示了本發明主動層材料之比較例RP1與實施例BP1的暗電流密度測試結果。

【實施方式】

【0017】 為了讓本發明的優點，精神與特徵可以更容易且明確地了解，後續將以實施例並參照所附圖式進行詳述與討論。值得注意的是，這些實施例僅為本發明代表性的實施例。但是其可以許多不同的形式來實現，並不限於本說明書所描述的實施例。相反地，提供這些實施例的目的

是使本發明的公開內容更加透徹且全面。

【0018】 在本發明公開的各種實施例中使用的術語僅用於描述特定實施例的目的，並非在限制本發明所公開的各種實施例。如在此所使用的單數形式係也包括複數形式，除非上下文清楚地另外指示。除非另有限定，否則在本說明書中使用的所有術語(包含技術術語和科學術語)具有與本發明公開的各種實施例所屬領域普通技術人員通常理解的涵義相同的涵義。上述術語(諸如在一般使用的辭典中限定的術語)將被解釋為具有與在相同技術領域中的語境涵義相同的涵義，並且將不被解釋為具有理想化的涵義或過於正式的涵義，除非在本發明公開的各種實施例中被清楚地限定。

【0019】 在本說明書的描述中，參考術語”一實施例”、”一具體實施例”等的描述意指結合該實施例描述地具體特徵、結構、材料或者特點包含於本發明的至少一個實施例中。在本說明書中，對上述術語的示意性表述不一定指的是相同的實施例。而且，描述的具體特徵、結構、材料或者特點可以在任何一個或多個實施例中以合適的方式結合。

【0020】 定義：

【0021】 本文所用之「供體」材料，係指一半導體材料，例如有機半導體材料，其具備電洞作為主要電流或電荷載子。於某些實施例，當p型半導體材料被沈積於一基板上，其可提供超過約 10^{-5} cm²/Vs之電洞遷移率。於場效元件的例子中，一p型半導體材料可顯示超過約10之電流開/關比。

【0022】 本文所用之「受體」材料，係指一半導體材料，例如有機半導體材料，其具備電子作為主要電流或電荷載子。於某些實施例，當n型半導體材料被沈積於一基板上，其可提供超過約 10^{-5} cm²/Vs之電子遷移率。於

場效元件的例子中，一n型半導體材料可顯示超過約10之電流開/關比。

【0023】 本文所用之「拉電子基」，係為拉電子能力比氫強的基團或原子，即具有拉電子誘導效應。而本文所用之「推電子基」，係為推電子能力比氫強的基團或原子，即具有推電子誘導效應。誘導效應即因分子中原子或基團極性(電負度)不同而致使成鍵電子雲在原子鍵上向某一方向移動的效應。電子雲偏向電負度較強的基團或原子移動。

【0024】 本文所列的結構中的「*」或「*」代表此結構可供鍵結之位置，但並不以此為限。

【0025】 本文所用之「遷移率」，係指電荷載子在電場的影響下移動穿過該材料的速率之測量，例如電荷載子在p型半導體材料中為電洞(正電荷)，在n型半導體材料中為電子(負電荷)。該參數取決於元件的架構，可利用場效元件或空間電荷限制電流量測。

【0026】 本文所用之「高分子」，係指一個非常大的分子，以數千以上的共價鍵結原子組成。高分子是由許多重複單元，即單體(由一個或多個原子組成)以共價鍵方式鍵結在一起。由物性觀點而言，重複單元的數目應該大到再多加一些重複單元，其物性並不會有顯著的改變。高分子又分為共聚物及均聚物。均聚物是僅由一種單體聚合而成。共聚物是由兩種或更多單體聚合所形成的聚合物。共聚物分為交替共聚物(Alternating copolymers)、無規共聚物(Random copolymers)、嵌段共聚物(Block copolymer)以及接枝共聚物(Graft copolymers)。交替共聚物中兩結構單元A和B嚴格交替相間，兩者在共聚物中的摩爾分數均約為50%。無規共聚物中兩結構單元A和B隨機出現，其中A和B自身連續的單元數不多，一般在幾個

到十幾個。從統計上看，無規聚合物的某結構單元在聚合物鏈上的含量等於其在整個聚合物中的含量。嵌段共聚物係由較長的只有結構單元A的鏈段和較長的只有結構單元B的鏈段構成，其中每一鏈段可達到幾十到幾千結構單元。近來隨著可控自由基聚合反應的發展，出現了梯度聚合物。其A和B的結構單元的組成隨主鏈的延伸而漸變，不像無規和交替共聚物那樣基本不變，也不像接枝共聚物那樣呈現突變關係。接枝共聚物在結構上屬於支化聚合物，其不僅有主鏈，還有較長的支鏈，且主鏈和支鏈是由不同的種結構單元組成。主鏈全部是結構單元A，而支鏈全部是結構單元B。有時候，接枝聚合物的主鏈和支鏈可能都是共聚物，比如主鏈是A和B的無規共聚物，支鏈是A和B的交替共聚物，整體仍然是接枝共聚物。

【0027】 本文所用之化合物被視為「環境安定」或「環境條件下安定」，係指當結合化合物作為其半導體材料之電晶體，在該化合物暴露於環境條件下，例如空氣、環境溫度及濕度一段時間後，顯示載子遷移率維持在其初始值。例如一化合物可視為環境安定，若是結合該化合物之電晶體，在暴露於包括空氣、濕度及溫度之環境條件3天、5天或10天後，顯示載子遷移率之變化不超過20%或不超過10%之初始值。

【0028】 本文所用之構件(例如薄膜層)，若其包含一個或一個以上的可吸收光子而產生用以產生光電流的激子之化合物，可被視為「光活性」。

【0029】 本文所用之「溶液加工」，係指化合物(例如聚合物)、材料或組成物可用於溶液態的製程，例如旋轉塗佈、印刷法(例如噴墨印刷、凹版印刷、平版印刷等)、噴塗法、電噴塗法、滴鑄法、浸塗法及刮刀塗佈法。

【0030】 如本文所用之「退火」，係指在環境中或在減壓或加壓下，

對半結晶聚合物膜進行一定持續時間的沉積後熱處理，「退火溫度」，係指該退火過程中該聚合物膜或該聚合物與其他分子之混合薄膜可進行小規模分子運動及重新排列之溫度。不受任何特定理論束縛，據信退火可在可能的情況下導致聚合物膜中的結晶度增加，提升聚合物膜或該聚合物與其他分子之混合薄膜之材料載子遷移率，並形成分子交互排列而達到有效電子與電洞之獨立傳遞路徑之效果。

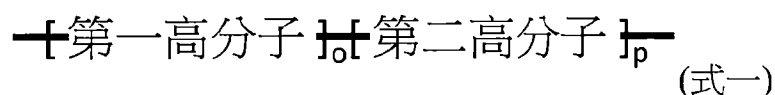
【0031】 本文所用之暗電流(dark current, J_d)，也稱無照電流，指在沒有光照射的狀態下，在光電元件中流動的電流。

【0032】 本文所用之響應度(Responsibility, R)及偵測度(Detectivity, D)係根據測量有機光感測元件之暗電流及外部量子效率(EQE)，並藉由以下公式計算出來：

$$R(\lambda) = EQE \frac{\lambda q}{hc}, \quad D = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}}$$

其中 λ 為波長， q 為基本電荷(elementary charge, 1.602×10^{-19} Coulombs)， h 為普朗克常數(Planck's constant, 6.626×10^{-34} m² kg / s)， c 為光速(3×10^8 m/sec)， J_d 為暗電流。

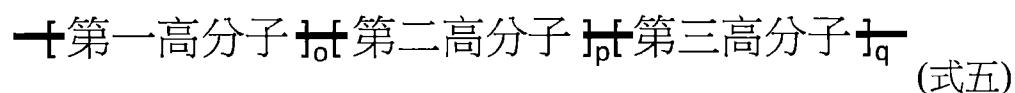
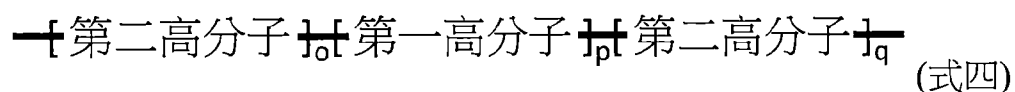
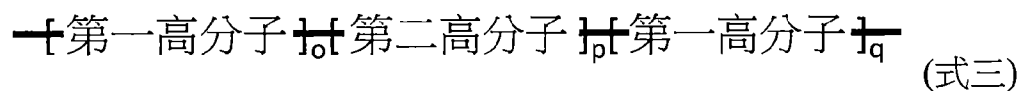
【0033】 於一實施例中，本發明之一種嵌段式共軛高分子材料，其包含式一結構：



其中第一高分子為具有高能隙的p型高分子，且第一高分子包含有交替排列的一第一電子供體及一第一電子受體。第二高分子為具有低能隙的p型高分

子，且第二高分子包含有交替排列的一第二電子供體及一第二電子受體。
 $o、p>0$ 。

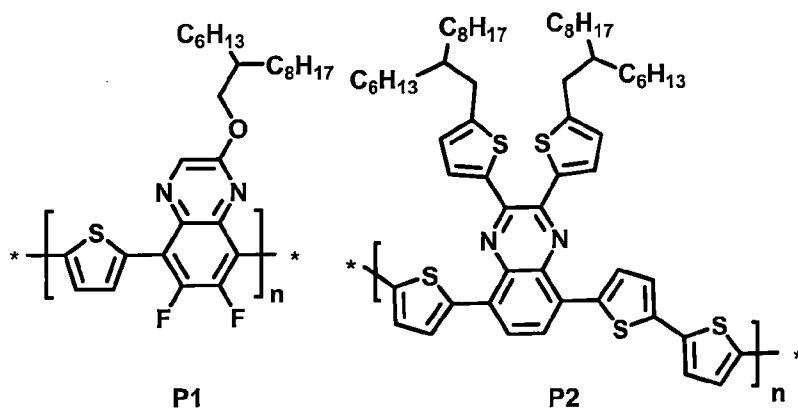
【0034】 於實際應用中，將第一高分子視為A嵌段、將第二高分子視為B嵌段。嵌段式共軛高分子材料之結構可進一步以下結構：

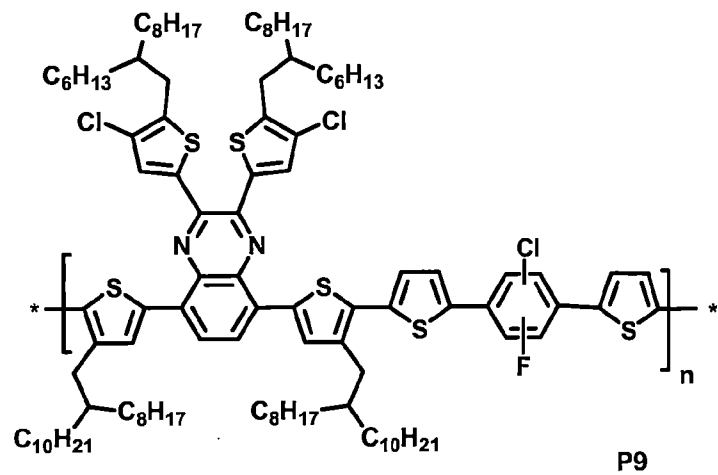
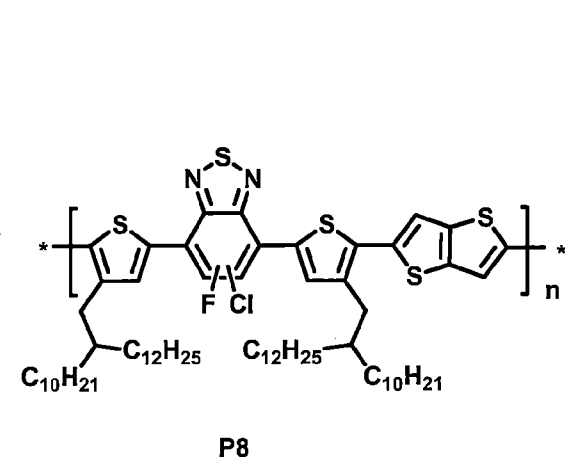
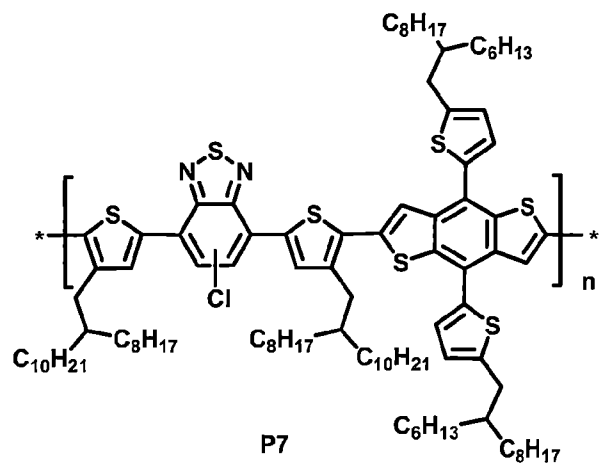
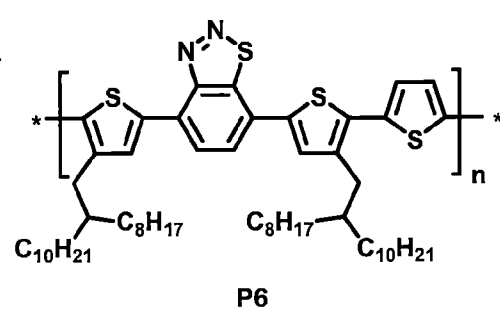
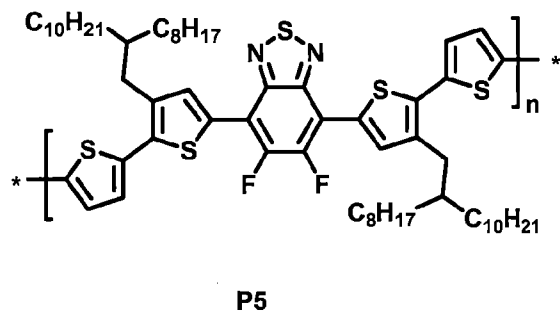
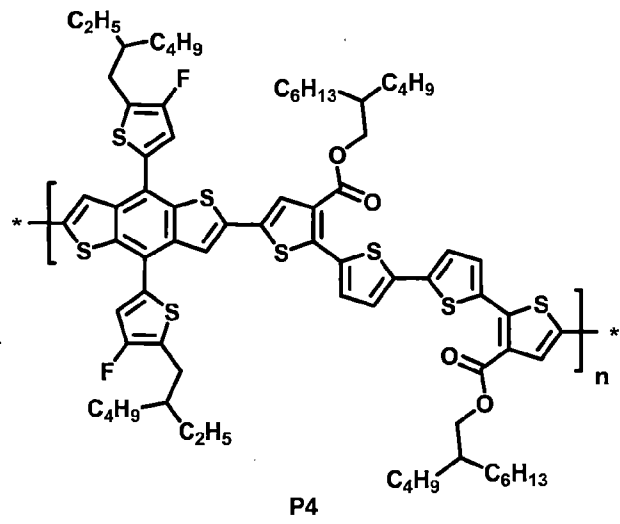
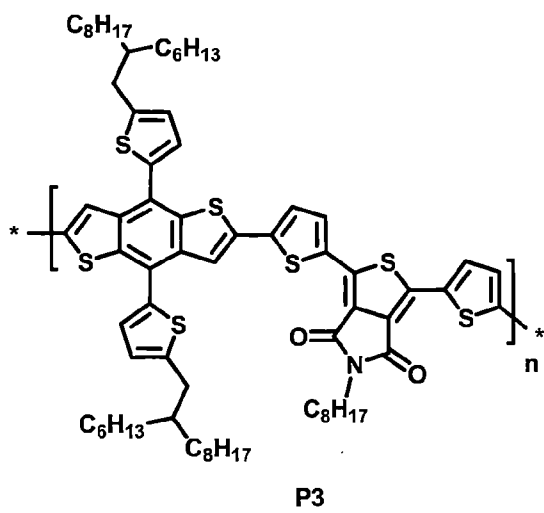


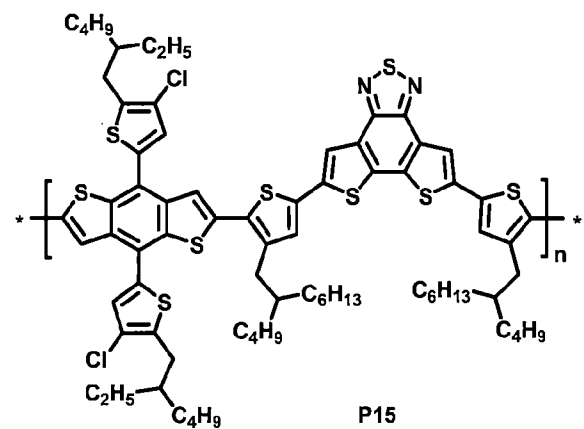
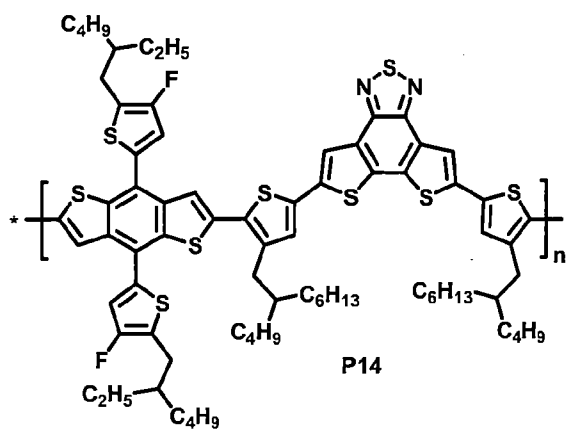
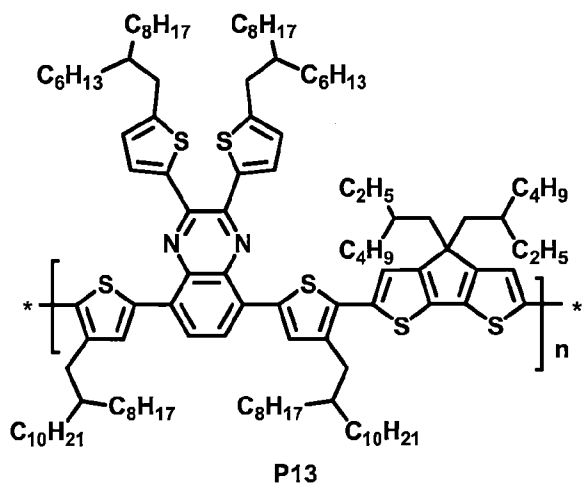
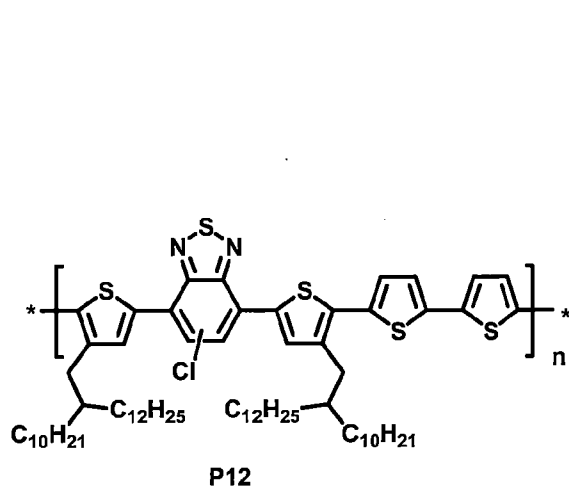
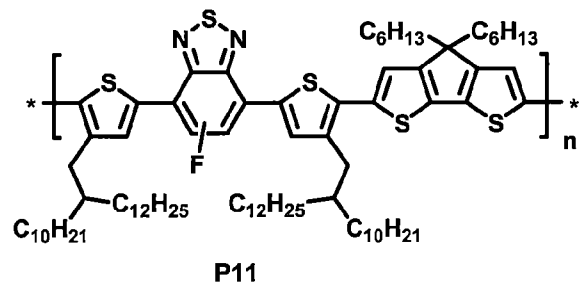
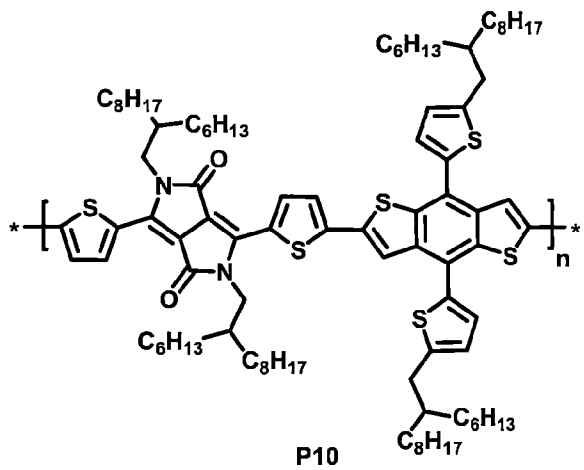
式三為ABA嵌段型式。式四為BAB嵌段型式。式五為外加具有功能性之第三高分子作為C嵌段的ABC嵌段型式。上列結構中之 $o、p、q>0$ 。其中第三高分子可以具有調節溶解度及材料相分離等功能。需要了解的是，以上所列之實施例僅為了讓本領域之通常知識者更明確了解本發明之結構組成，並不以此為限。

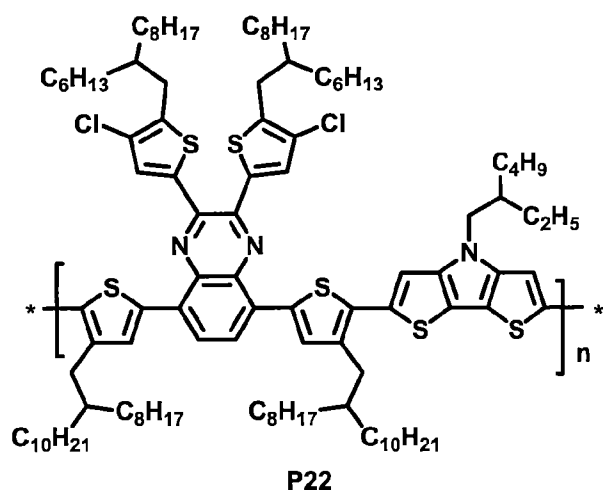
【0035】 於實際應用中，第一高分子的薄膜吸收最大值的波長 ≤ 800 nm，而第二高分子的薄膜吸收最大值的波長 >800 nm。

【0036】 本實施例中，第一高分子選自以下P1~P22結構中之一者：



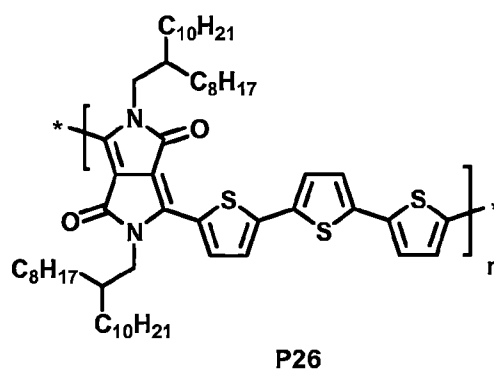
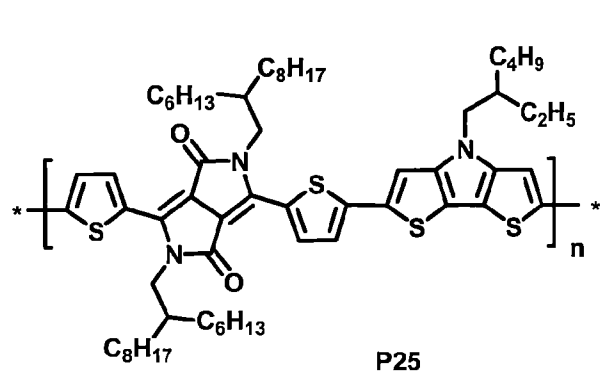
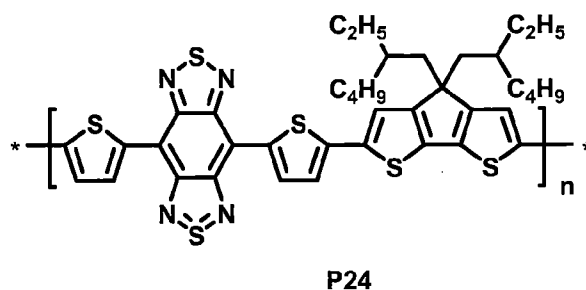
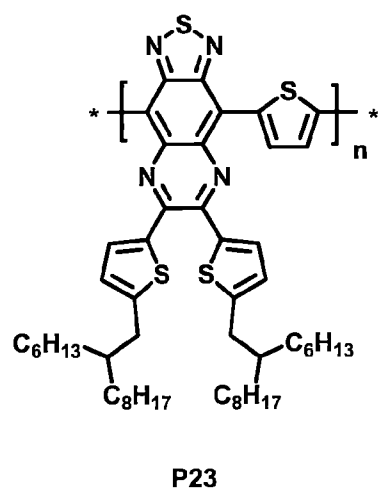


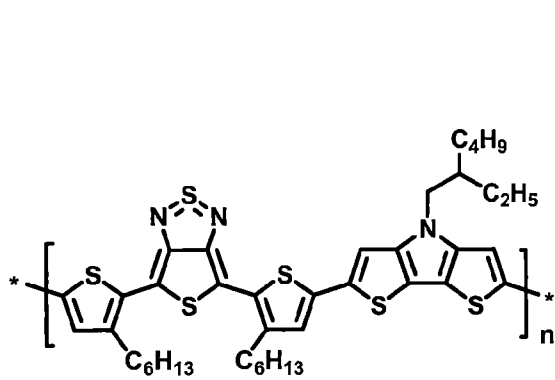




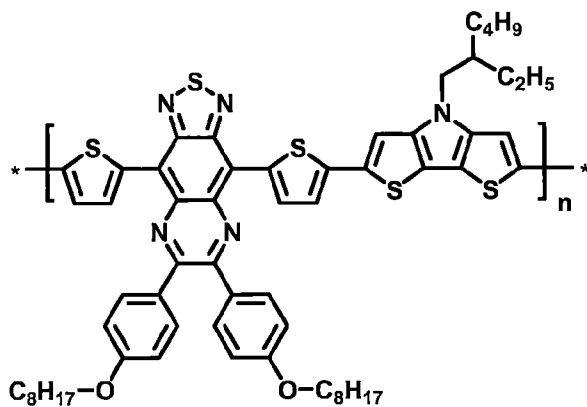
需要了解的是，以上所列之實施例僅為了讓本領域之通常知識者更明確了解本發明之結構組成，並不以此為限。

【0037】 本實施例中，第二高分子選自以下P23~P35結構中之一者：

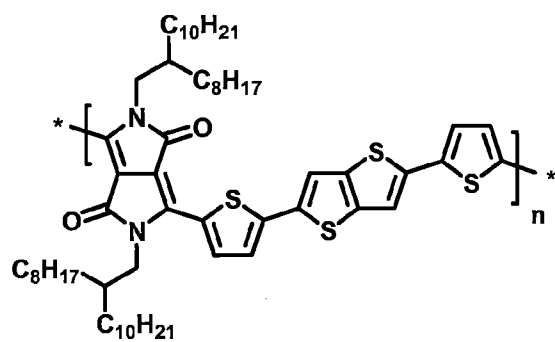




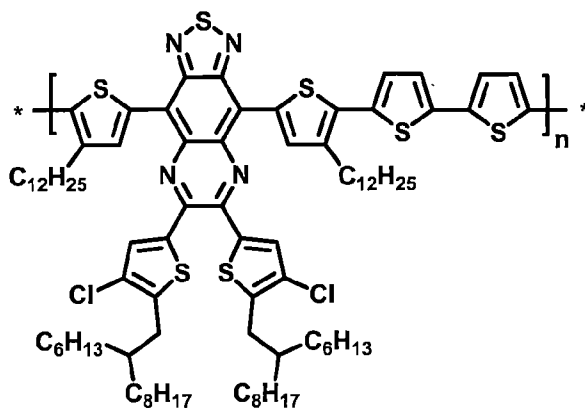
P27



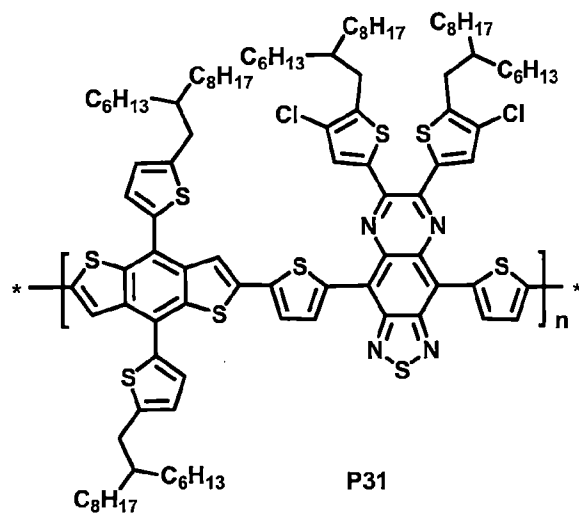
P28



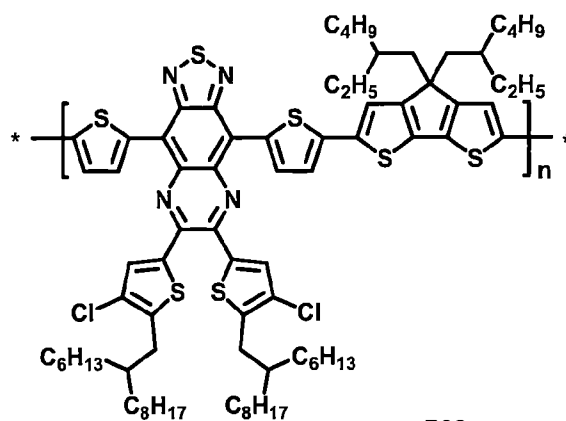
P29



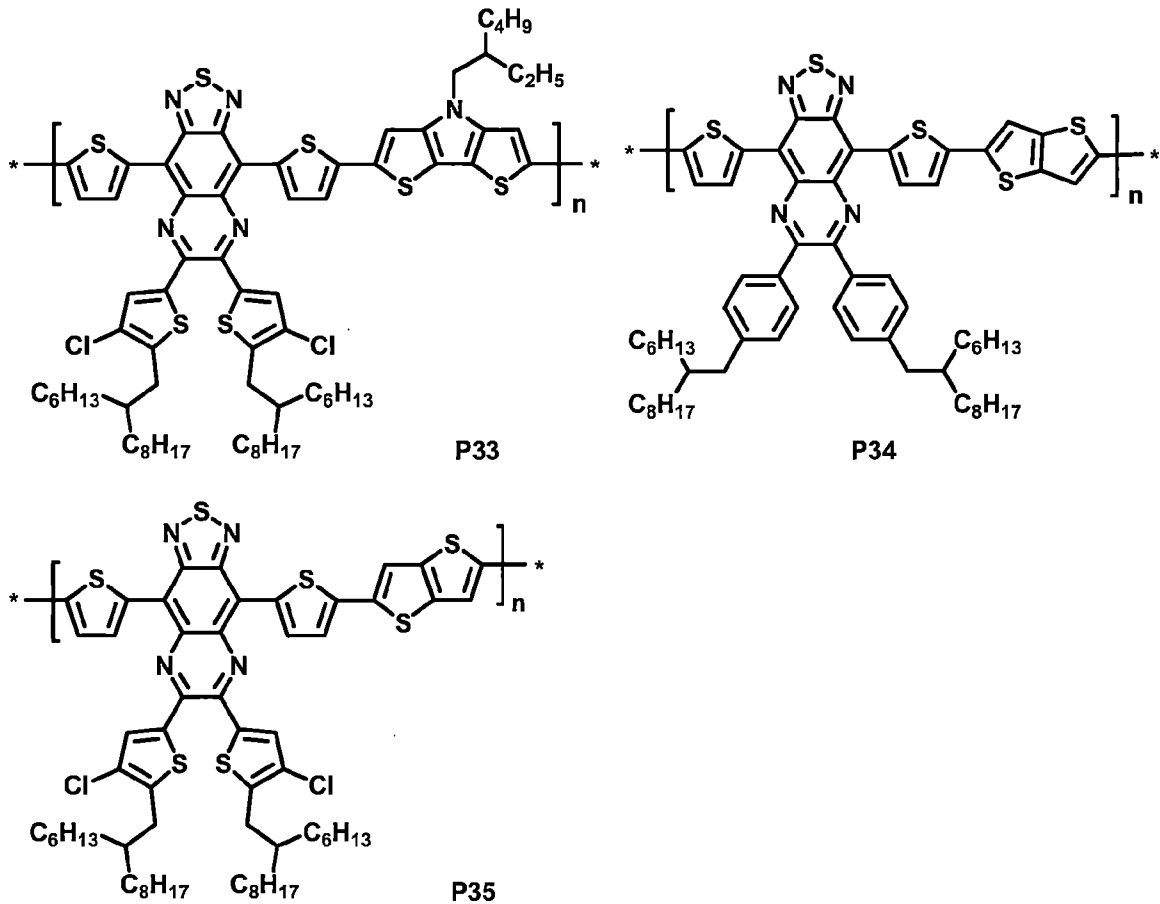
P30



P31

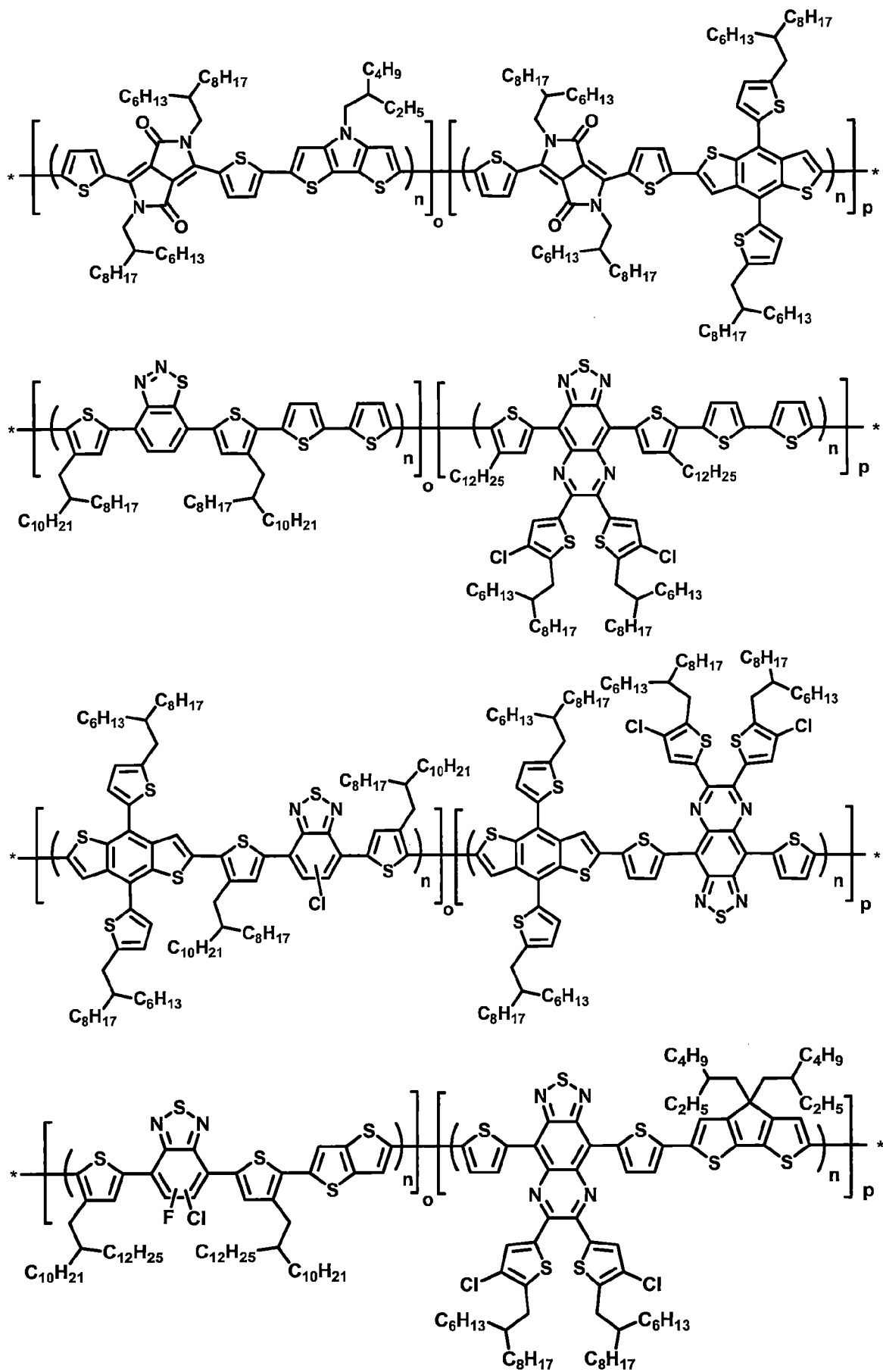


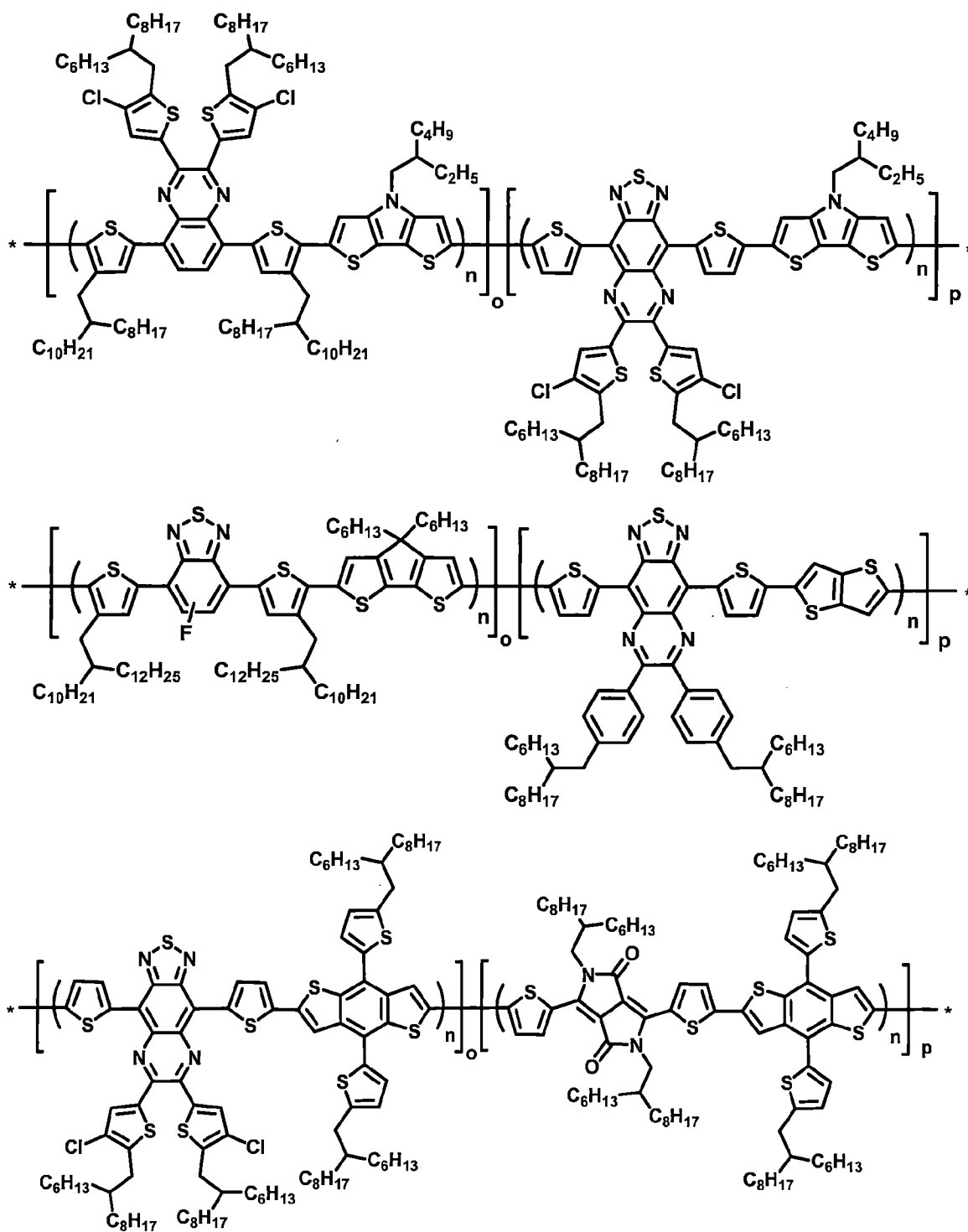
P32

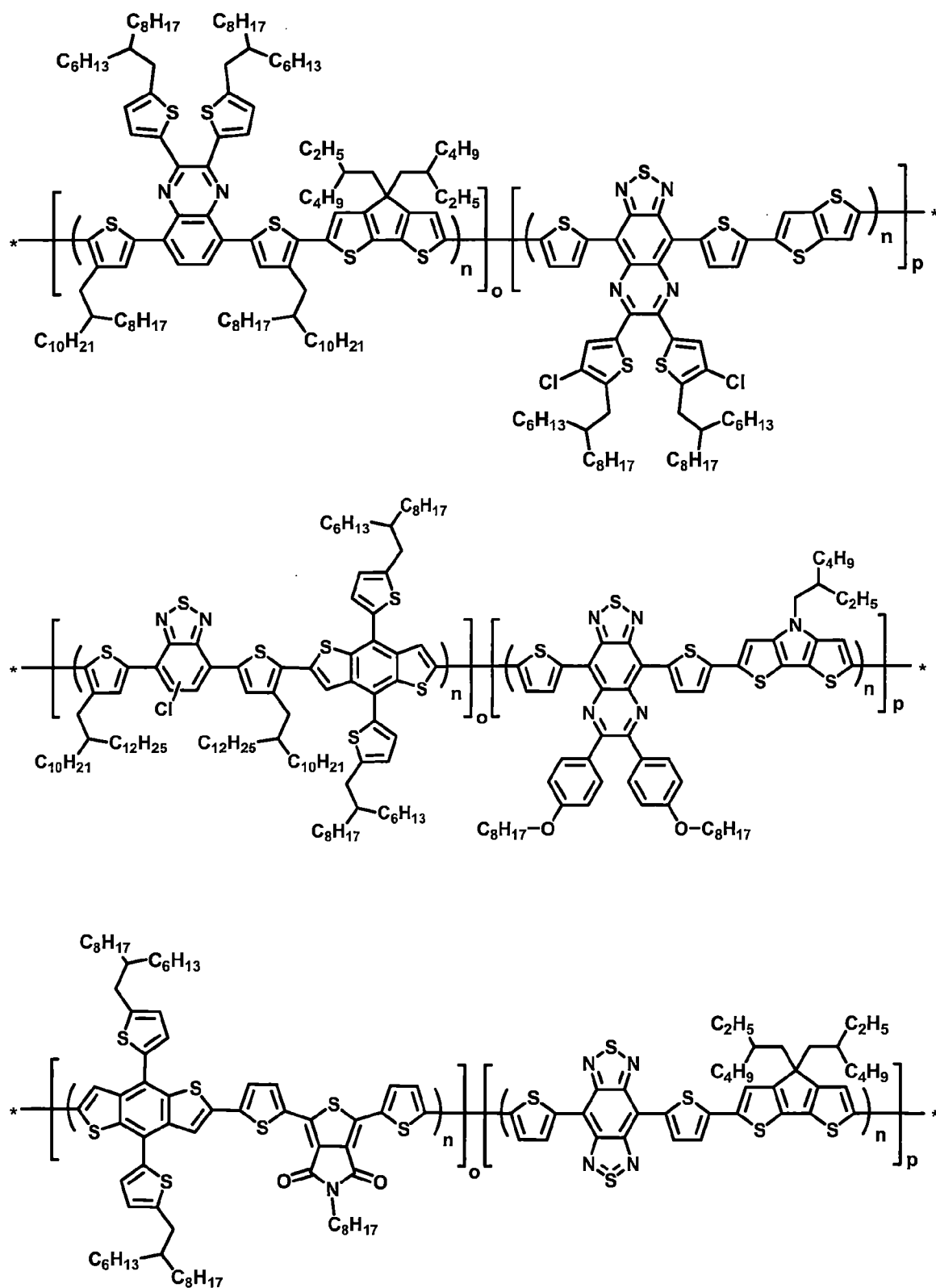


需要了解的是，以上所列之實施例僅為了讓本領域之通常知識者更明確了解本發明之結構組成，並不以此為限。其中，由於第一高分子及第二高分子皆為高分子，且 n 為正整數。於實際應用中， n 可獨自選自5~200,000中任一整數，優選的範圍為5~10,000，最優選範圍為5~2,000。

【0038】 於實際應用中，本發明之一種嵌段式共軛高分子材料可包含以下結構：







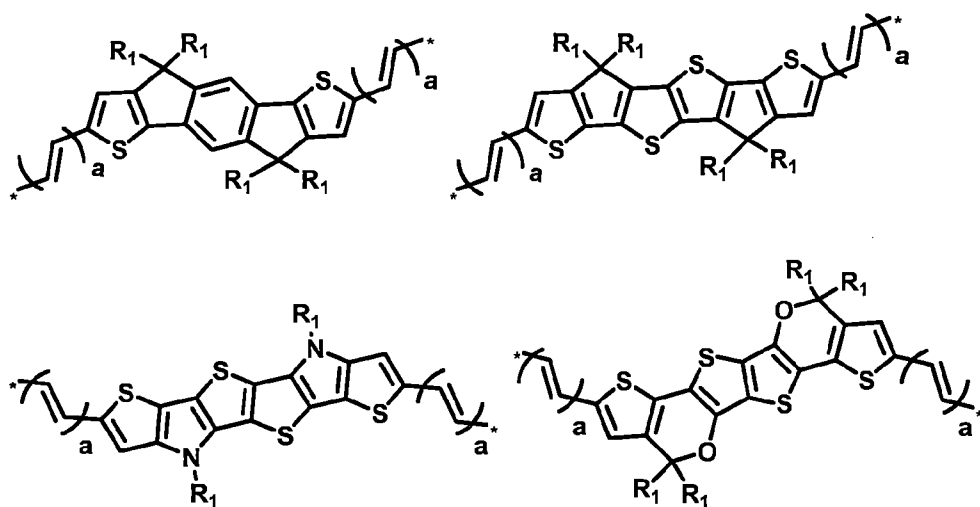
需要了解的是，以上所列之實施例僅為了讓本領域之通常知識者更明確了解本發明之結構組成，並不以此為限。此外，在分子合成過程中，部分

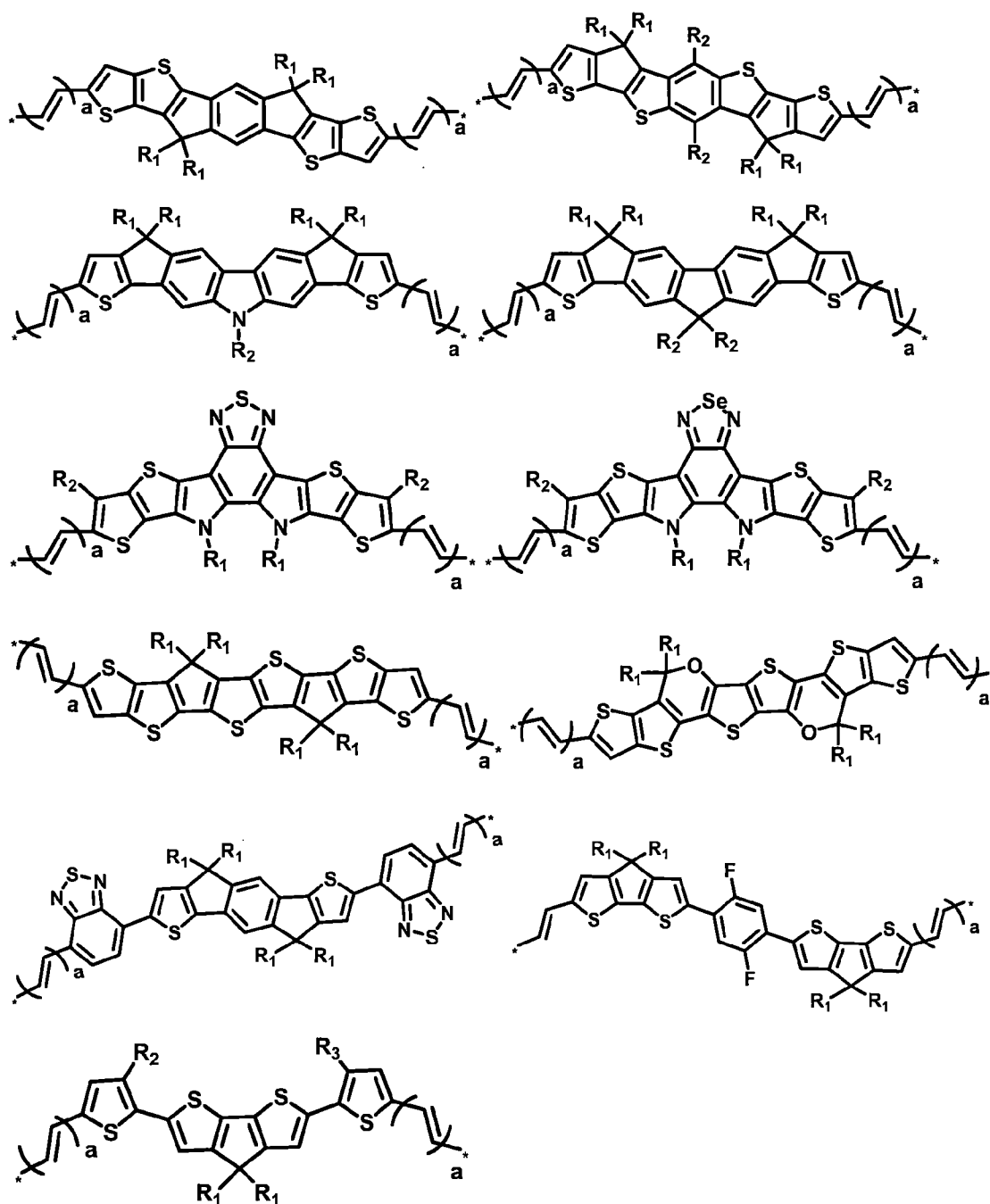
的實際量產上會進行封端反應(end-capping)來對化合物作最後的修飾。封端反應的優點如下：1.避免高分子在後續加熱過程中持續聚合；2.有效減少金屬離子含量避免影響元件穩定度；3.去除活性位置避免產生不可預期的缺陷。因此，需要了解的是，經過封端反應後的化合物會在結構末端以不同的取代基封端，並保有原本化合物的特性。此為本領域常用之手段，並不以不同的封端結構為限。

【0040】 本發明之一實施例為一種主動層材料，其包含p型材料以及n型材料。其中p型材料為包含有前述之嵌段式共軛高分子材料。n型材料包含有拉電子基團的非富勒烯材料結構或富勒烯材料結構，且n型材料的能隙小於2.5。

【0041】 其中，非富勒烯材料結構包含式二結構：Ar2-Ar1-Ar2(式二)；其中Ar1包含有5~40個碳原子的共軛結構，且包含有一個以上的稠環或稠雜環；以及Ar2包含有酮類之單環結構或酮類之稠環結構。

【0042】 於實際應用中，Ar1選自以下結構中之一者：

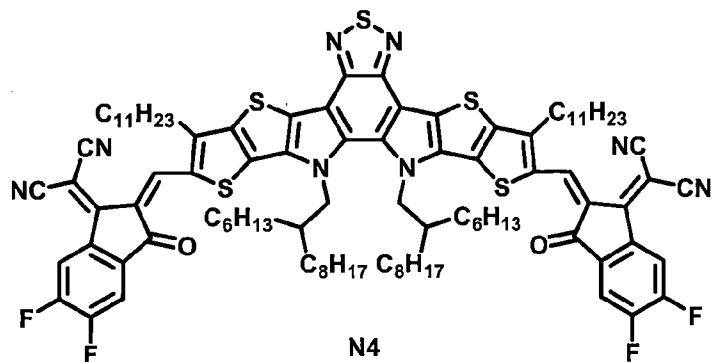
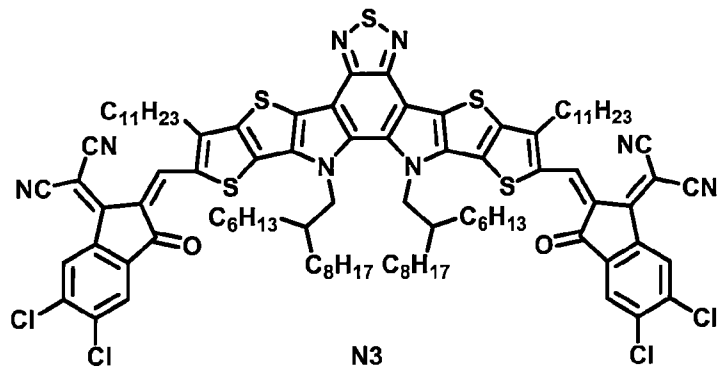
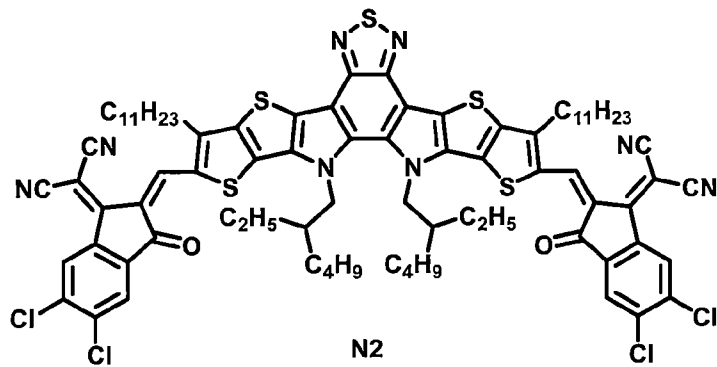
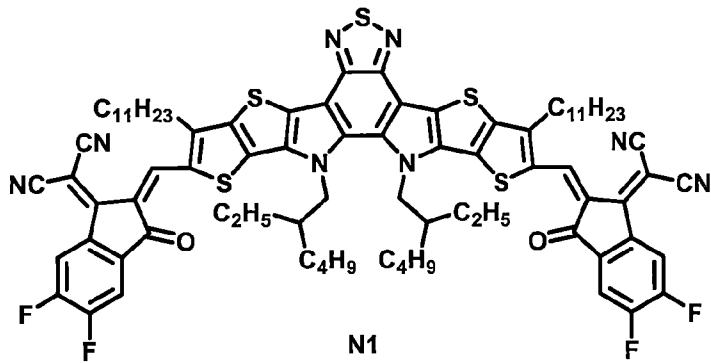


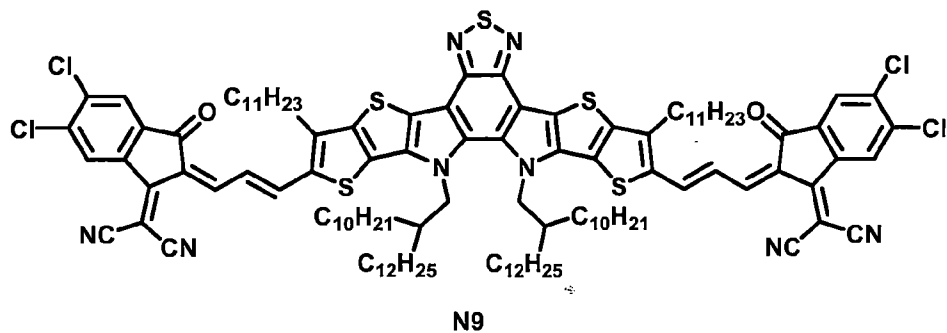
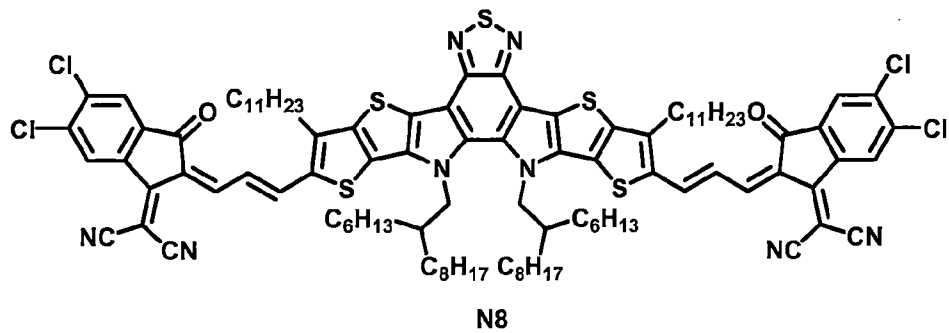
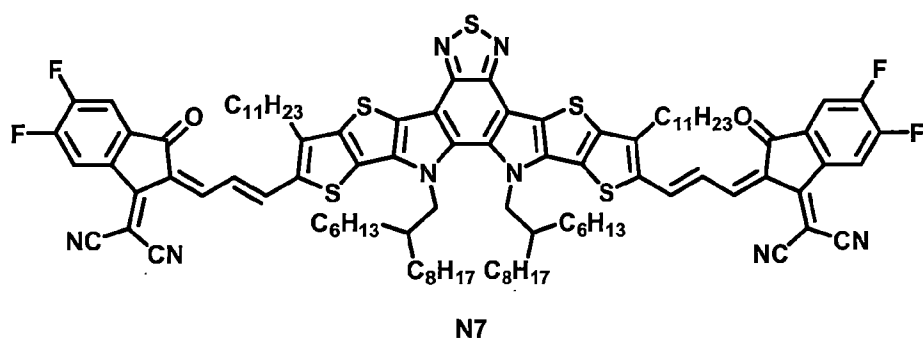
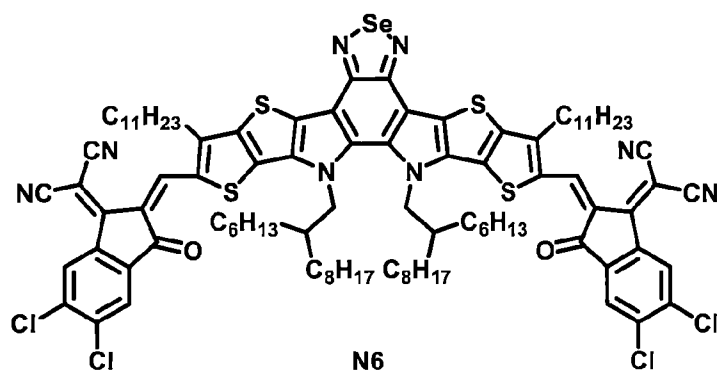
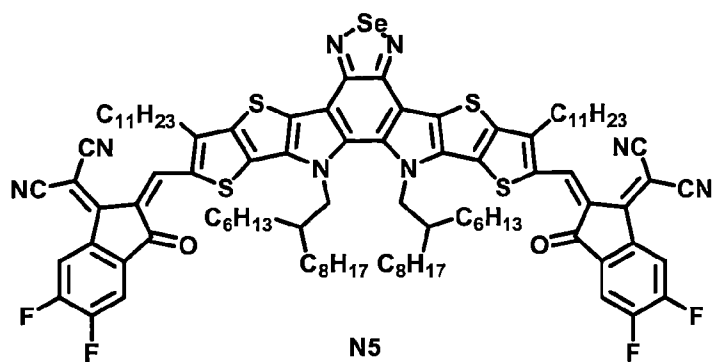


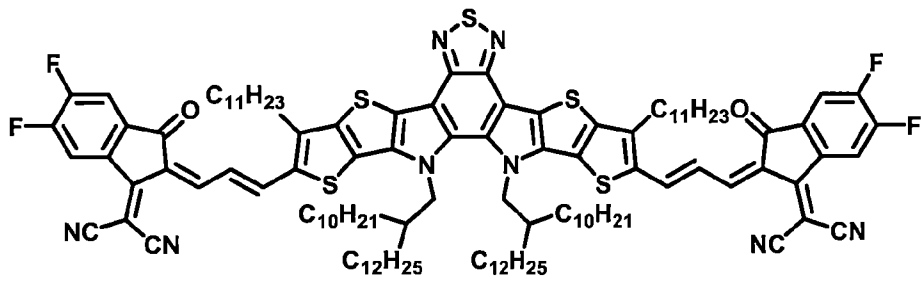
其中， $a = 0$ 或 1 。R₁、R₂與R₃獨立選自下列群組及其衍生物中之一者：C1~C30的烷基、C1~C30的矽烷基、C1~C30的烷氧基、C1~C30的烷硫基、C1~C30的鹵代烷基、C2~C30的酯基、C1~C30烷基芳基、C1~C30烷基雜芳基、C1~C30矽烷基芳基、C1~C30矽烷基雜芳基、C1~C30烷氧基芳基、C1~C30烷氧基雜芳基、C1~C30烷硫基芳基、C1~C30烷硫基雜芳基、C1~C30鹵代烷基芳基、C1~C30鹵代烷基雜芳基、C1~C30酯基芳基或C1~C30

酯基雜芳基。

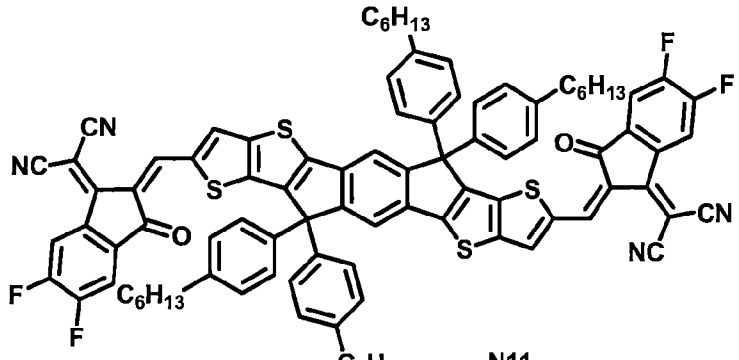
【0043】 詳細來說，非富勒烯材料可以包含以下實施例N1~N35：



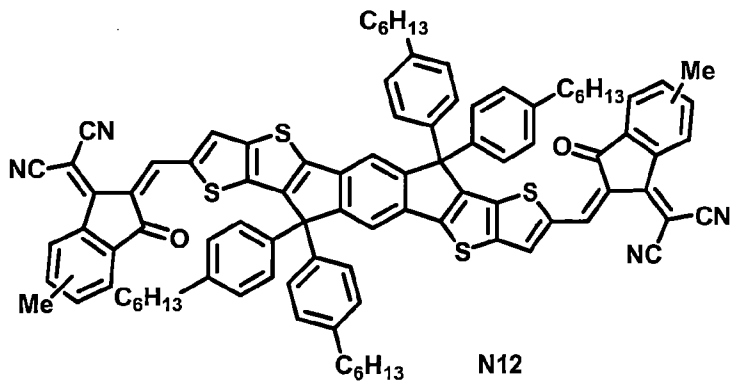




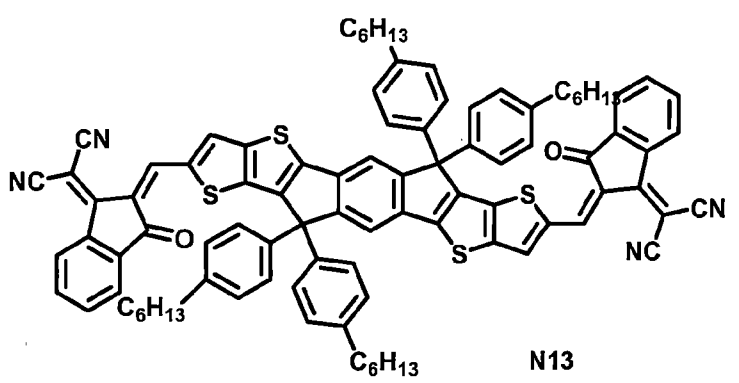
N10



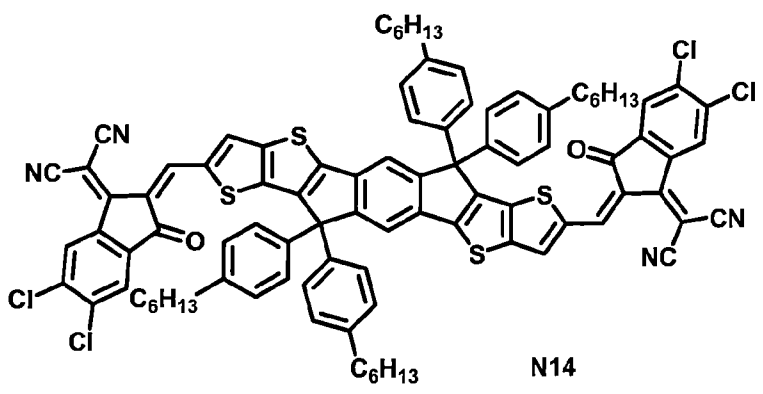
N11



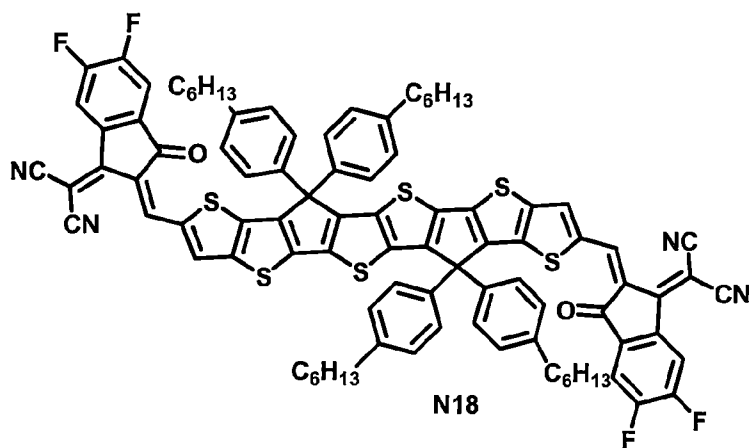
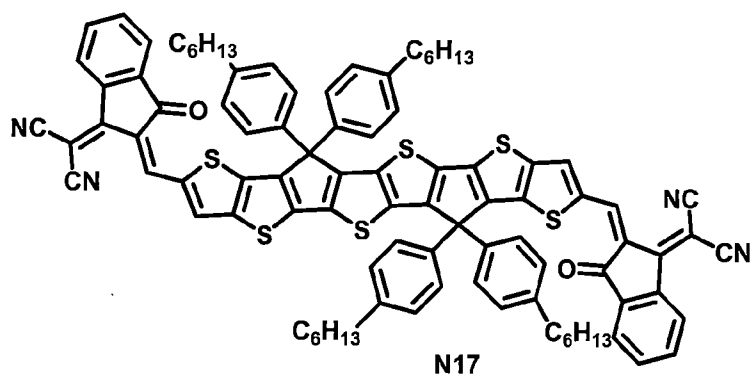
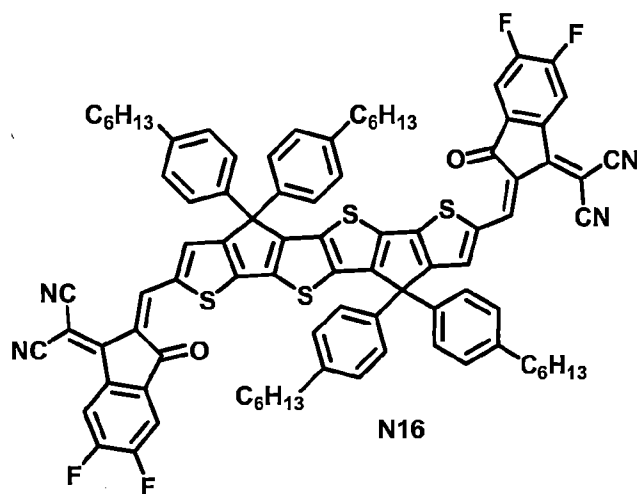
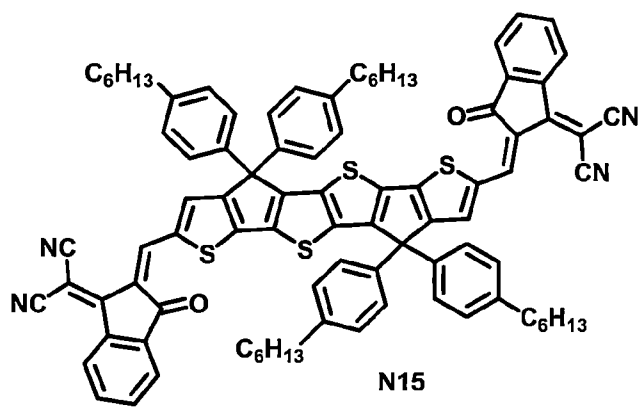
N12

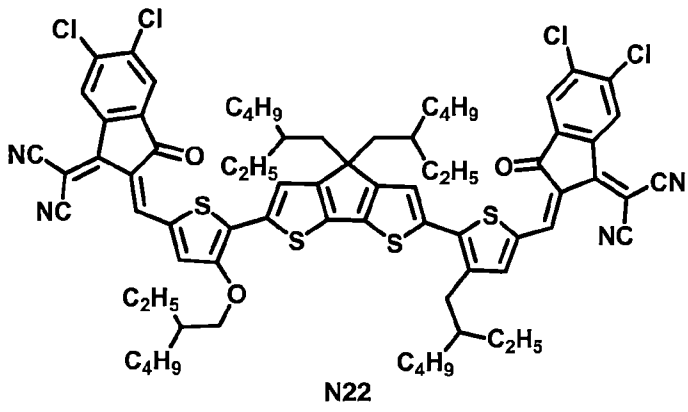
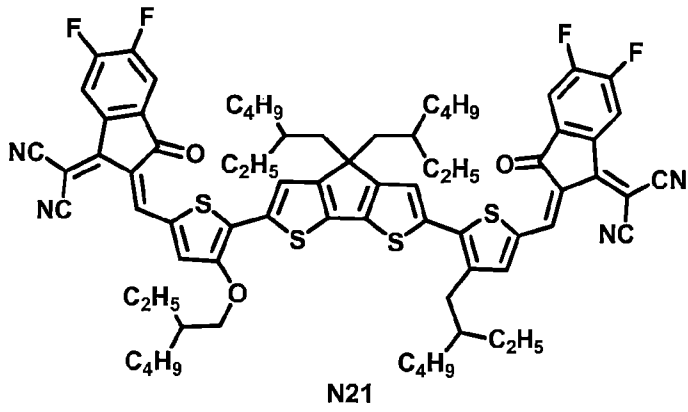
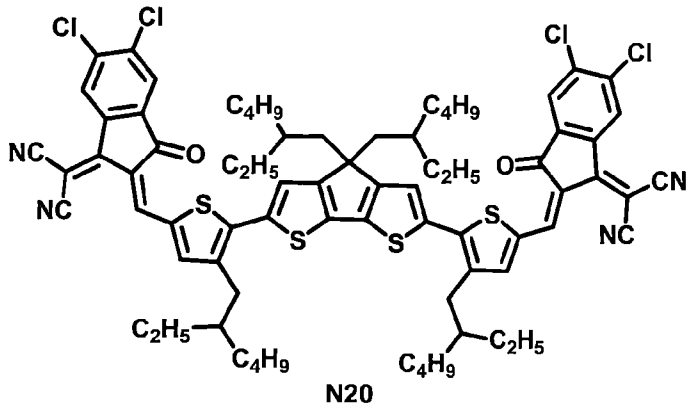
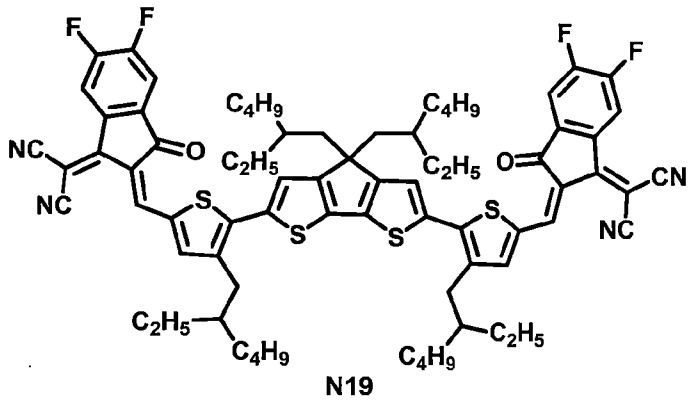


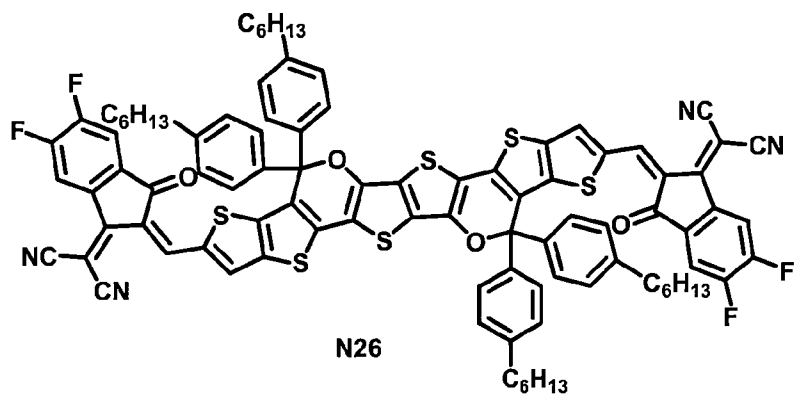
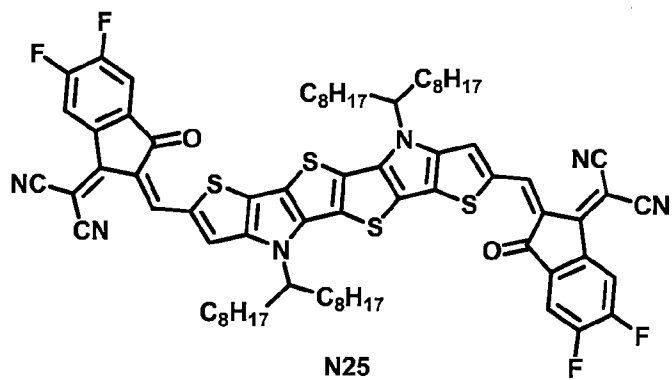
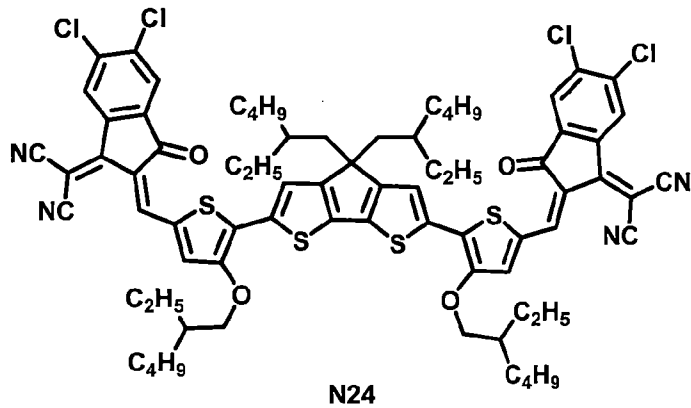
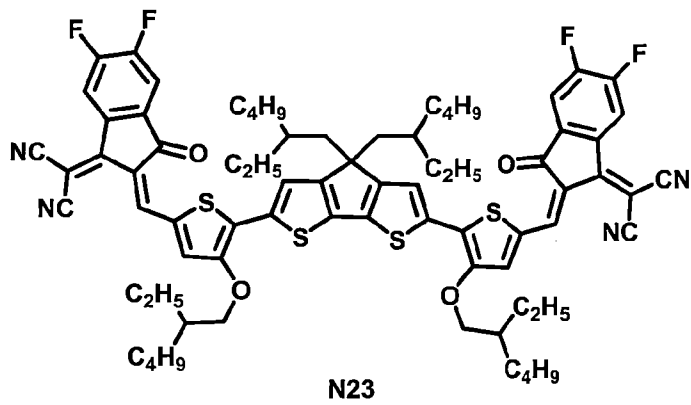
N13

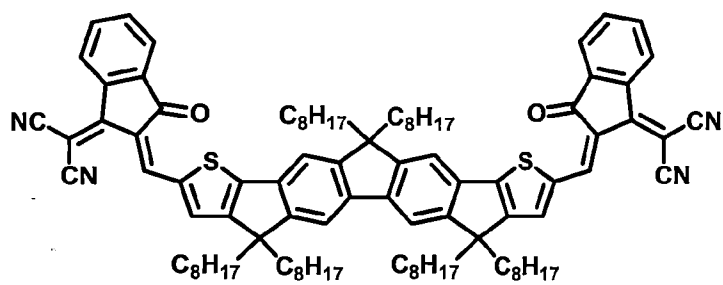


N14

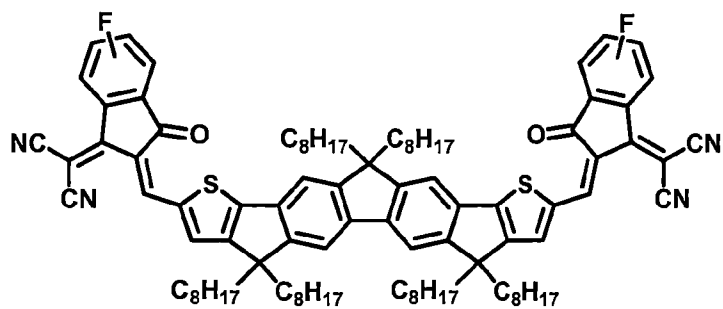




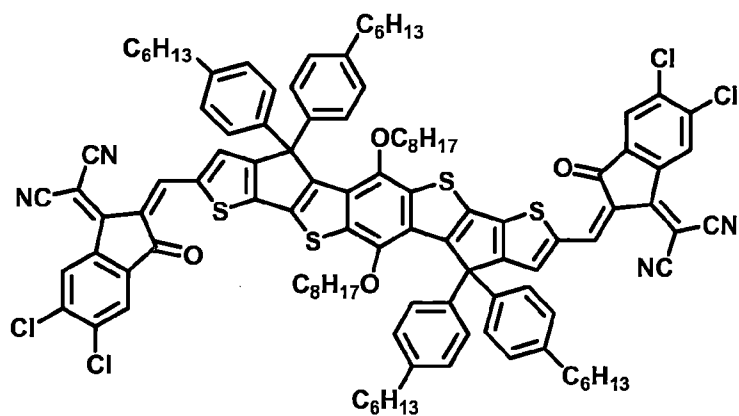




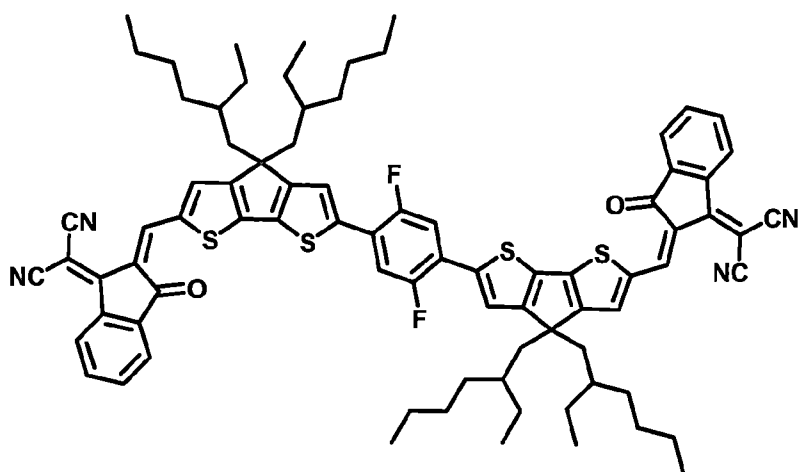
N27



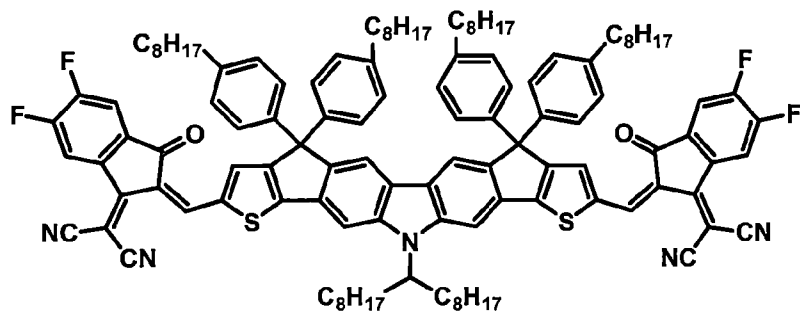
N28



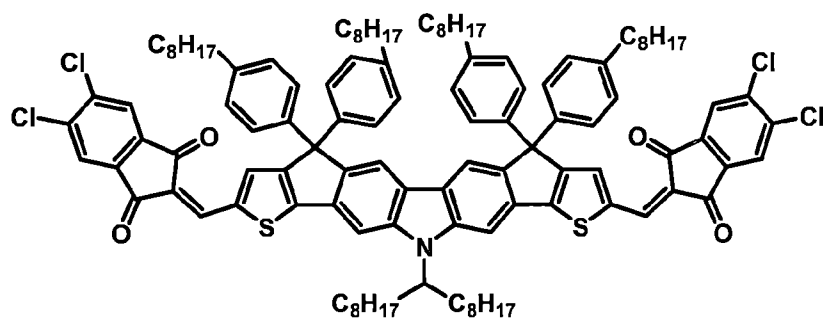
N29



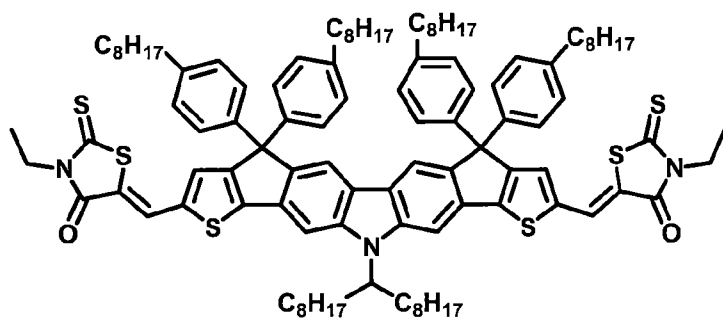
N30



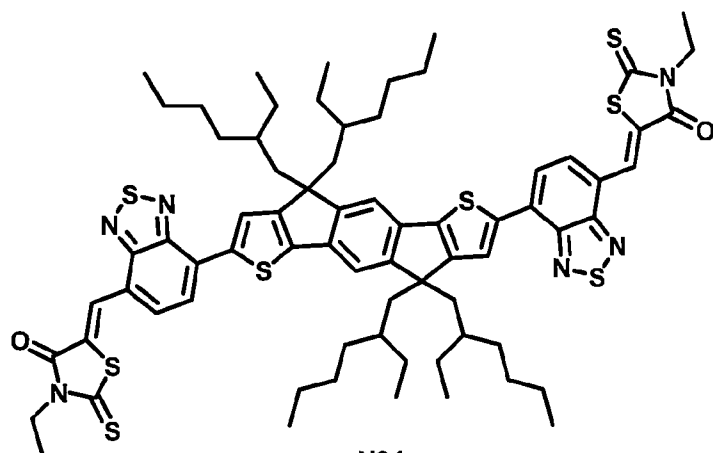
N31



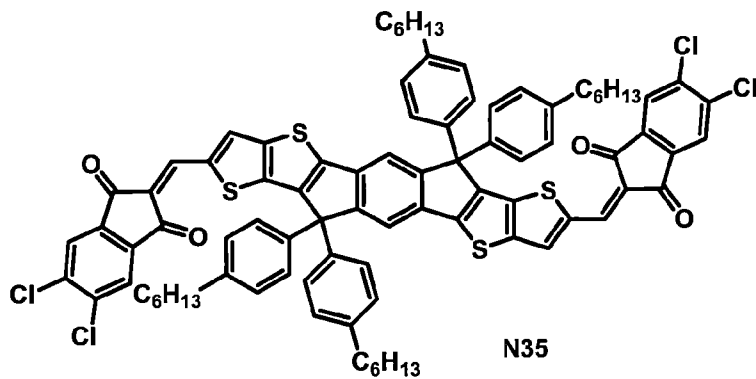
N32



N33

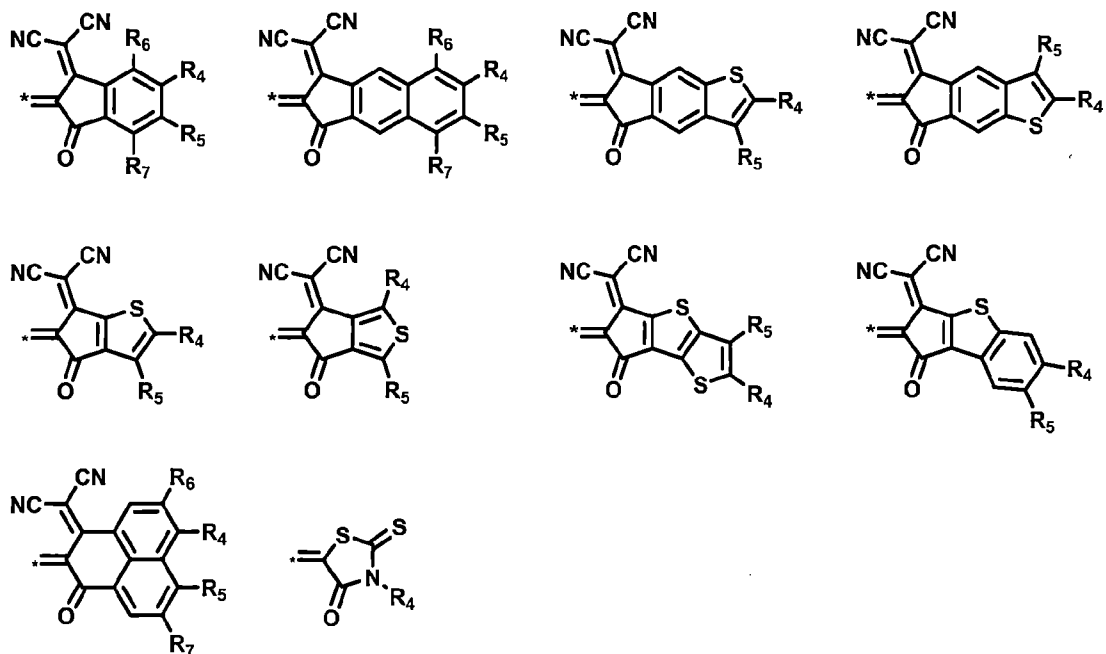


N34



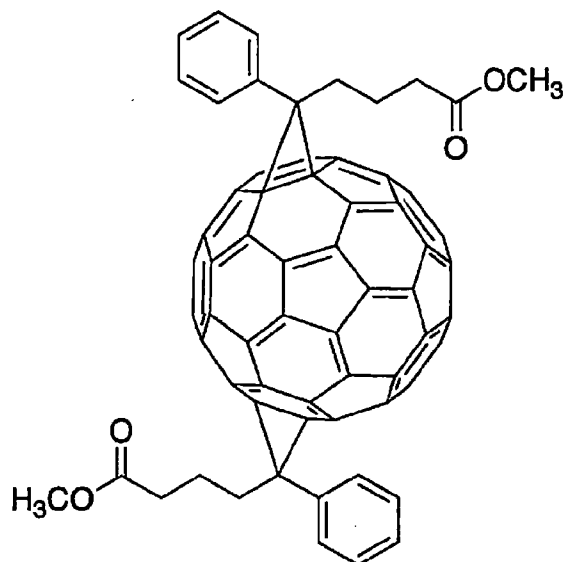
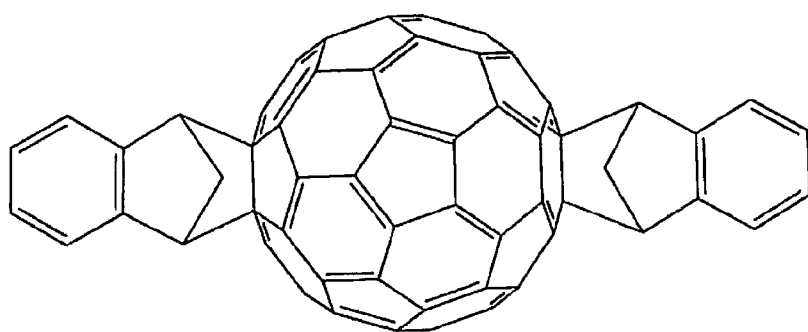
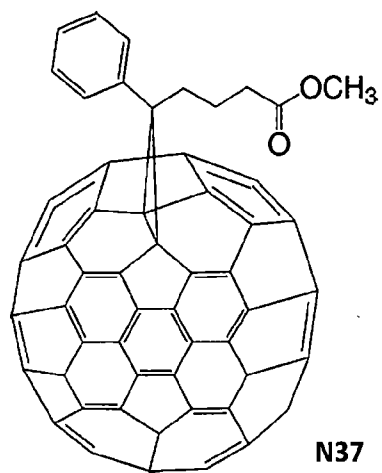
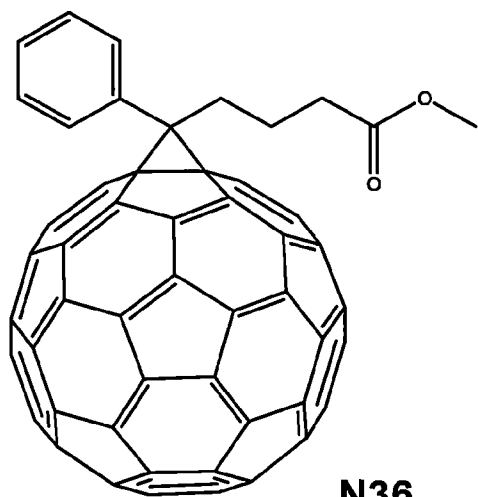
需要了解的是，以上所列之實施例僅為了讓本領域之通常知識者更明確了解本發明之結構組成，並不以此為限。

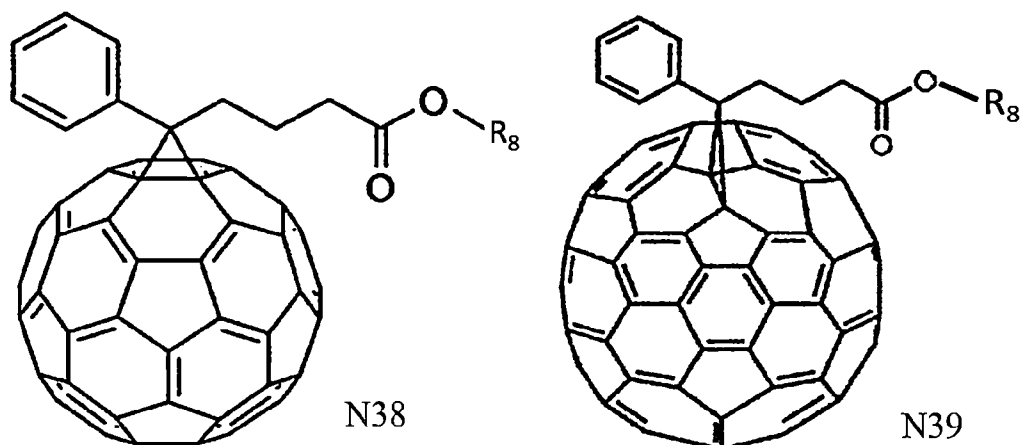
【0044】 於實際應用中，Ar₂選自以下結構中之一者：



其中，R₄、R₅、R₆及R₇係獨立選自下列群組及其衍生物中之一者：C₁~C₃₀的烷基、C₁~C₃₀的矽烷基、C₁~C₃₀的烷氧基、C₁~C₃₀的烷硫基、C₁~C₃₀的鹵代烷基、鹵素、氫原子以及氰基。

【0045】 詳細來說，富勒烯材料可以包含以下實施例N36~N39、ICBA、Bis-PCBM：





其中， R_8 為C2~C30的烷基。需要了解的是，以上所列之實施例僅為了讓本領域之通常知識者更明確了解本發明之結構組成，並不以此為限。

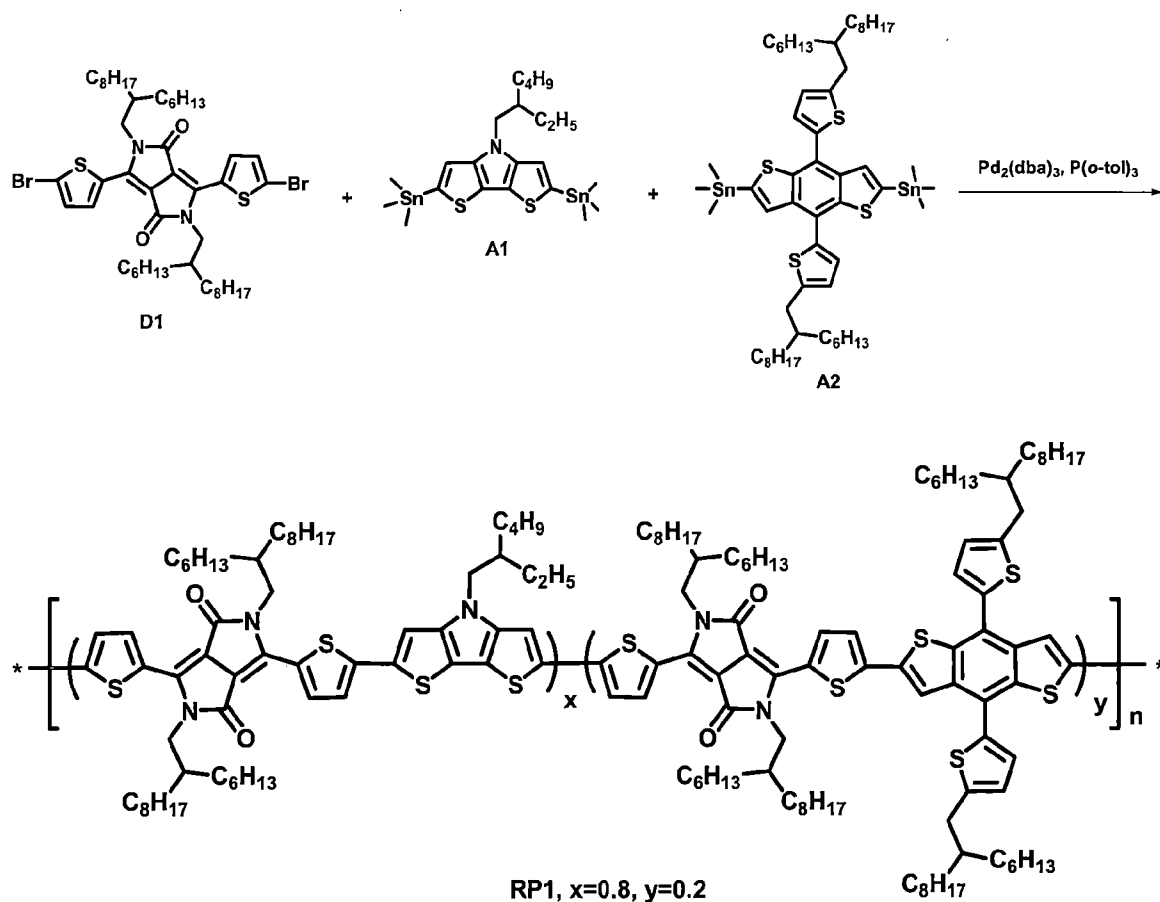
【0046】 請參閱圖1，圖1係繪示本發明有機光電元件1之一實施例之結構示意圖。如圖1所示，於實施例中，本發明提供一種有機光電元件1，其包含有第一電極11、第二電極15以及主動層13。主動層13位於第一電極11與第二電極15之間。其中，一實施例中主動層13包含有前述之包含有式一結構之主動層材料。有機光電元件1可為層疊結構，依序包含有基板10、第一電極11(透明或半透明電極)、第一載子傳遞層12、主動層13、第二載子傳遞層14以及第二電極15。其中，第一載子傳遞層為電子傳輸層與電洞傳輸層中之一者，而第二載子傳遞層為另一者。詳細來說，當第一載子傳遞層為電子傳輸層時，第二載子傳遞層為電洞傳輸層，其為反式堆疊結構；當第一載子傳輸層為電洞傳輸層時，第二載子傳遞層為電子傳輸層，其為正式堆疊結構。於實務中，有機光電元件1可包含有有機光伏元件、有機光感測元件、有機發光二極體。

【0047】 為了更清楚的說明本發明之嵌段式共軛高分子材料，接著將以比較例RP1與本發明之實施例BP1進行以下說明，並進一步將其製備為主

動層材料，以及有機光電元件以進行材料測試及元件測試。

【0048】 材料測試及元件測試的光學物理性質量測部分，UV吸收光譜量測儀器型號為Hitachi UH5700，氧化電位使用循環伏安法搭配CH Instrument 611E量測。

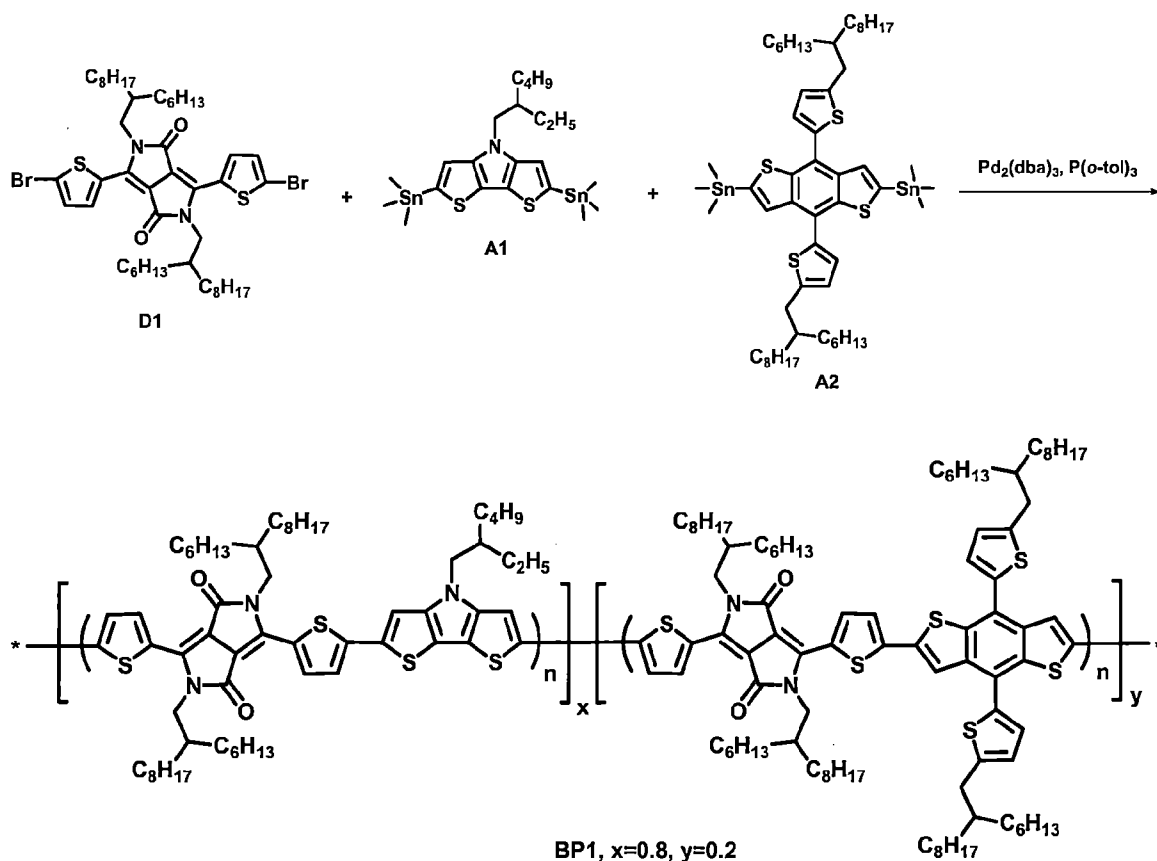
【0049】 p型材料：比較例RP1的合成：



將化合物A1(0.1563 g, 0.2533 mmol)、化合物A2(0.0715 g, 0.0633 mmol)與化合物D1(0.2871 g, 0.3166 mmol)放入100 mL雙頸反應瓶。於磁石攪拌下，加入14 mL氯苯溶解並以氫氣除氧30分鐘後加入三(二亞苄基丙酮)二鈀($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0.0116 g, 0.0127 mmol)與三(鄰甲基苯基)膦($\text{P}(o\text{-tol})_3$, 0.015 g, 0.0506 mmol)。系統於氫氣正壓下置入預熱130°C油浴反應17小時。降溫至室溫後，反應混合物倒入甲醇析出黑色固體。過濾取固體再以索氏萃取(甲

醇與乙酸乙酯)純化16小時。索氏萃取結束後取濾筒內固體，乾燥後再以氯苯及甲醇進行再沉澱步驟。過濾取固體。以丙酮沖洗固體真空乾燥後，得到產物0.31 g，產率為86%。

【0050】 p型材料：實施例BP1的合成：



將化合物A2(0.062 g, 0.055 mmol)與化合物D1(0.050 g, 0.055 mmol)放入100 mL雙頸反應瓶。於磁石攪拌下，加入2.50 mL氯苯溶解並以氫氣除氧30分鐘後加入三(二亞苳基丙酮)二鈀($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$), 0.002 g, 0.0022 mmol)與三(鄰甲基苯基)膦($\text{P}(o\text{-tol})_3$), 0.003 g, 0.009 mmol)。系統於氫氣正壓下置入預熱130°C油浴反應1小時，形成溶液A。將化合物A1(0.136 g, 0.221 mmol)與化合物D1(0.200 g, 0.221 mmol)放入100 mL雙頸反應瓶。於磁石攪拌下，加入10 mL氯苯溶解並以氫氣除氧30分鐘後加入三(二亞苳基丙酮)二鈀($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$),

0.008 g, 0.009 mmol)與三(鄰甲基苯基)膦($P(o\text{-tol})_3$, 0.011 g, 0.035 mmol)。系統於氬氣正壓下置入預熱130°C油浴反應15分鐘，形成溶液B。將溶液A與B移離油浴後，以雙頭針與外加氬氣壓力將溶液B轉移至溶液A反應瓶中，並重新置入130°C油浴反應17小時。降溫至室溫後，反應混合物倒入甲醇析出黑色固體。過濾並取固體以索氏萃取(甲醇與乙酸乙酯)純化16小時。索氏萃取結束後取濾筒內固體，乾燥後再以氯苯及甲醇進行再沉澱步驟。過濾取固體，以丙酮沖洗固體真空乾燥後，得到產物0.278 g，產率：82%。

【0051】 根據上述合成方式，可以明顯看出比較例RP1係直接將反應物D1、A1及A2直接同時加入反應中，因此合成出來的將為D1-A1和D1-A2的無規共聚物。而本發明之實施例BP1則是分開將D1、A1及D1、A2進行反應後，以分別形成第一高分子及第二高分子兩個嵌段後，再將兩個嵌段反應連接在一起，因此合成出來的將為嵌段共聚物。由上列的結構化學式可以看出兩者為不同類型的聚合物。不同類型的共聚物將會具有不同的物性及化性，因此比較兩者時，需先確認兩者的共聚物類型，而不可以一以概之。以下將說明不同類型的共聚物的比較結果。

【0052】 比較例RP1與實施例BP1的材料效能測試，包含材料光學性質及電化學性質測試：

【0053】 請參閱圖2、圖3及表1。圖2係顯示了本發明之嵌段式共軛高分子材料之比較例RP1與實施例BP1於薄膜態的吸收光譜，圖3係顯示了本發明之嵌段式共軛高分子材料之比較例RP1與實施例BP1於溶液態的吸收光譜，表1顯示了圖2及圖3的數據結果。

表1：圖2及圖3的數據結果

材料	固含量 (溶劑:鄰二甲 苯)	黏度 @ 25 °C (cps)	能隙 (eV)	HOMO/LUMO (eV)
比較例RP1	8 毫克/毫升	17.96	1.25	-5.01/ -3.76
實施例BP1	8 毫克/毫升	9.66	1.24	-5.09/ -3.85

如圖2、圖3及表1所示，實施例BP1在吸收光譜上具有良好表現。實施例BP1的薄膜態吸光最大值落在770 nm，吸光起始值落在1001 nm。從薄膜態吸收光譜上可看到在700~1000 nm有良好的吸收性質。實施例BP1的光學性質與比較例RP1吸收光譜相似，但實施例BP1的吸收峰半高寬與波段區間皆略大於比較例RP1。由吸收光譜結果顯示BP1與RP1皆具有良好的光學性質。BP1的吸收光譜波寬較RP1的寬，是由於嵌段組成方式較隨機組成方式更能將組成的片段的物理特性展現出來，因此推測嵌段式的聚合物對於暗電流抑制效果是有助益的。

【0054】 有機光電元件之有機光感測元件的製備及效能測試：

使用具有~15Ω/sq的薄層電阻的預圖案化的銦錫氧化物(indium tin oxide，ITO)塗覆的玻璃作為基板。依順序在含有肥皂之去離子水、去離子水、丙酮及異丙醇中超音波震盪處理，在每個步驟中清洗15分鐘。用UV-ozone清潔器進一步處理洗滌過的基材15分鐘。將摻鋁氧化鋅奈米粒子(Aluminum doped zinc oxide nanoparticle，AZO)的頂塗層，以2000 rpm的旋轉速率40秒旋轉塗佈在ITO基板上，然後在空氣中在120°C下烘烤5分鐘，進而形成電子傳輸層(electron transporting layer，ETL)。在鄰二甲苯(*o*-xylene)中製備主動層溶液(供體材料：受體材料重量比為1:1~2)。供體材料的濃度為20 mg/mL。供體材料包含前述之嵌段式共軛高分子材料。為將主動層材料完全溶解，

主動層溶液需在加熱板上以100°C下攪拌至少3小時。以PTFE濾膜過濾(孔徑0.45~1.2 μm)，再將活性層溶液加熱1小時。隨後將主動層材料降至室溫進行旋轉塗佈，以塗佈轉速控制膜厚範圍於100~200 nm上下。最後將塗佈完成之主動層材料形成的薄膜在100°C下熱退火5分鐘，然後傳送至熱蒸鍍機中。在 3×10^{-6} Torr的真空度下，沉積三氧化鉬(MoO₃)的薄層(8 nm)作為電洞傳輸層(hole transporting layer, HTL)。此實驗使用Keithley™ 2400 source meter儀器記錄無光下之暗電流(J_d ，偏壓為-0.5~-6.0V)。外部量子效率(External quantum efficiency, EQE)則使用外部量子效率量測器，量測範圍為300~1100 nm(偏壓為0~-0.5 V)，光源校正使用矽(300~1100 nm)。

【0055】 在此需要說明的是，於實際應用中，第一電極以具有良好之透光性為佳。第一電極常選用透明導電材料，較佳為選自由以下導電材料群組之一者：銦氧化物、錫氧化物、摻雜鹵素之錫氧化物衍生物(Fluorine Doped Tin Oxide, FTO)、或複合金屬氧化物，如銦錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)和銦鋅氧化物(Indium Zinc Oxide, IZO)。第二電極之材料係選用導電金屬，較佳為選用銀或鋁，更佳為銀。電子傳輸層的合適且優選的材料包括但不限於金屬氧化物，例如ZnO_x，摻鋁的ZnO(AZO)、TiO_x或其奈米顆粒，鹽(例如LiF、NaF、CsF、CsCO₃)，胺(例如伯胺、仲胺或叔胺)，共軛聚合物電解質(例如聚乙烯亞胺)，共軛聚合物(例如聚[3-(6-三甲基銻己基)噻吩]、聚(9,9)-雙(2-乙基己基-芴)-b-聚[3-(6-三甲基銻己基)噻吩]或聚[(9,9-雙(3'-(N,N-二甲基氨基)丙基)-2,7-芴)-alt-2,7-(9,9-二辛基芴)]，以及有機化合物(例如三(8-喹啉基)-鋁(III)(Alq₃)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)，或上述物質中的一或多種的組合。電洞傳輸層的合適且優選的材料包括但不限於金屬氧

化物，例如ZTO、 MoO_x 、 WO_x 、 NiO_x 或其奈米顆粒，共軛聚合物電解質，例如PEDOT:PSS，聚合物酸，例如聚丙烯酸酯，共軛聚合物，例如聚三芳基胺(PTAA)，絕緣聚合物，例如納菲薄膜、聚乙烯亞胺或聚苯乙烯磺酸鹽，有機化合物，例如N,N'-二苯基-N,N'-雙(1-萘基)(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯-4,4'-二胺(TPD)，或上述一或多種材料的組合。

【0056】 請參閱圖4及圖5，圖4係繪示了本發明主動層材料M1之結構關係示意圖，圖5係繪示了本發明主動層材料M1之載子傳遞作動示意圖。如圖4所示，本案提出一種概念，藉由具有高能隙的第一高分子P1、具有低能隙的第二高分子P2共聚之嵌段式共軛高分子作為p型材料，進而與n型材料N1進行混和成如圖4所示之主動層材料M1。利用濕式製程將主動層材料M1以塗佈或印刷方式沉積於目標基材上進行光致電子轉換的應用。其中，嵌段式共軛高分子包含兩種或兩種以上之嵌段。如圖5所示，嵌段包含有具有高能隙的第一高分子P1與具有低能隙的第二高分子P2。其中，實線框選的為第一高分子P1的能帶，一點一線所框選的為第二高分子P2的能帶，虛線框選的則為n型材料N1的能帶。實心圓的移動方向為電子流方向，空心圓的移動方向為電洞流方向。具有低能隙的第二高分子P2主要用於吸收光線並與主動層材料中相鄰近之n型材料N1進行激子拆解及拆解後之載子傳遞。過程中，具有高能隙之第一高分子P1因緊鄰第二高分子P2與n型材料N1。因為第一高分子P1增加了與第二高分子P2與n型材料N1間的能障(如圖5中之雙箭頭位置)，因此高能隙之第一高分子P1扮演了載子阻擋單元(carrier blocking unit)的角色。第一高分子P1可用於抑制載子複合機率，進而降低有

機光電元件之漏電流產生。

【0057】 請參閱圖6及表2，圖6係顯示了本發明主動層材料之比較例RP1與實施例BP1的暗電流測試結果，表2係顯示了圖6的測試數據結果。

表2：圖6的測試數據結果

主動層		暗電流 (A/cm ²)				偵測度 (10 ¹¹ Jones)		
電子供體	電子受體	-0.5 V	-2 V	-4 V	-6 V	450 nm	650 nm	940 nm
比較例RP1	[60]PCBM	1.7 x 10 ⁻⁷	2.2 x 10 ⁻⁶	1.3 x 10 ⁻⁵	3.6 x 10 ⁻⁵	1.19	1.29	1.53
實施例BP1	[60]PCBM	7.1 x 10 ⁻⁸	6.9 x 10 ⁻⁷	4.6 x 10 ⁻⁶	1.6 x 10 ⁻⁵	2.09	3.02	1.95

如圖4及表2所示，將合成之供體材料比較例RP1與實施例BP1分別與電子受體材料[60]PCBM組合作為主動層材料並製作成有機光電元件。結果證明以嵌段共聚物為主體之實施例BP1的有機光學元件在各個偏壓下均表現出較低之暗電流。此外，在偵測度的部分，實施例BP1因具有較低的暗電流，因此偵測度也高於比較例RP1。如上的測試結果，都驗證了前述之高能隙高分子與低能隙高分子在主動層材料中的作動假設。

【0058】 綜合上述之實驗結果，本發明之嵌段式共軛高分子材料係為一種可調節暗電流的p型材料。相較於無規共聚物，本發明所屬之嵌段共聚物可以藉由高能隙的嵌段抑制漏電流的產生，並根據前述計算公式得到較高的偵測度，而可以在有機光感測元件中具有良好的表現。

【0059】 藉由以上具體實施例之詳述，係希望能更加清楚描述本發明

之特徵與精神，而並非以上述所揭露的具體實施例來對本發明之範疇加以限制。相反地，其目的是希望能涵蓋各種改變及具相等性的安排於本發明所欲申請之專利範圍的範疇內。

【符號說明】

【0060】

1：有機光電元件

10：基板

11：第一電極

12：第一載子傳遞層

13：主動層

14：第二載子傳遞層

15：第二電極

M1：主動層材料

P1：第一高分子

P2：第二高分子

N1：n型材料

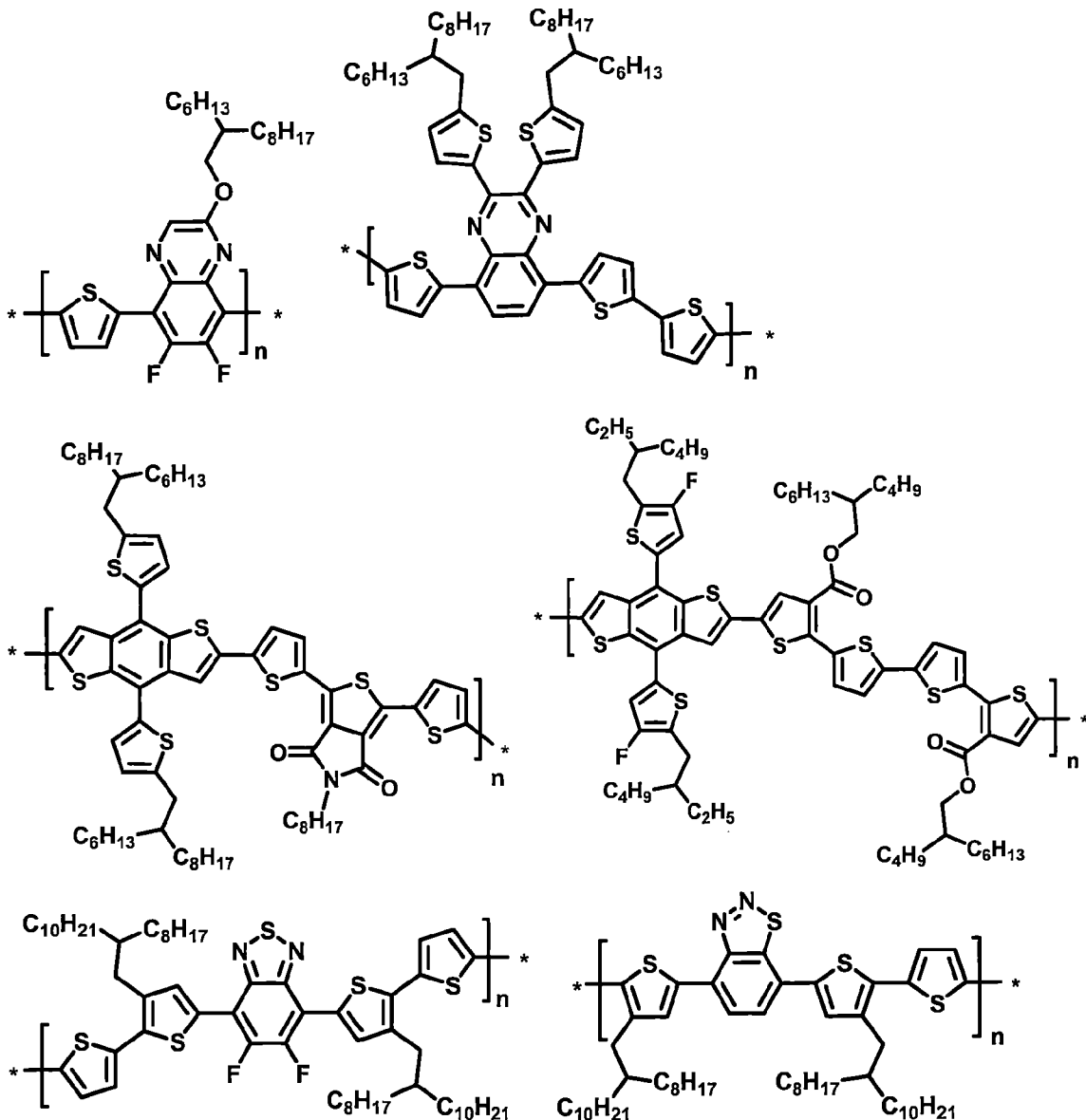
申請專利範圍

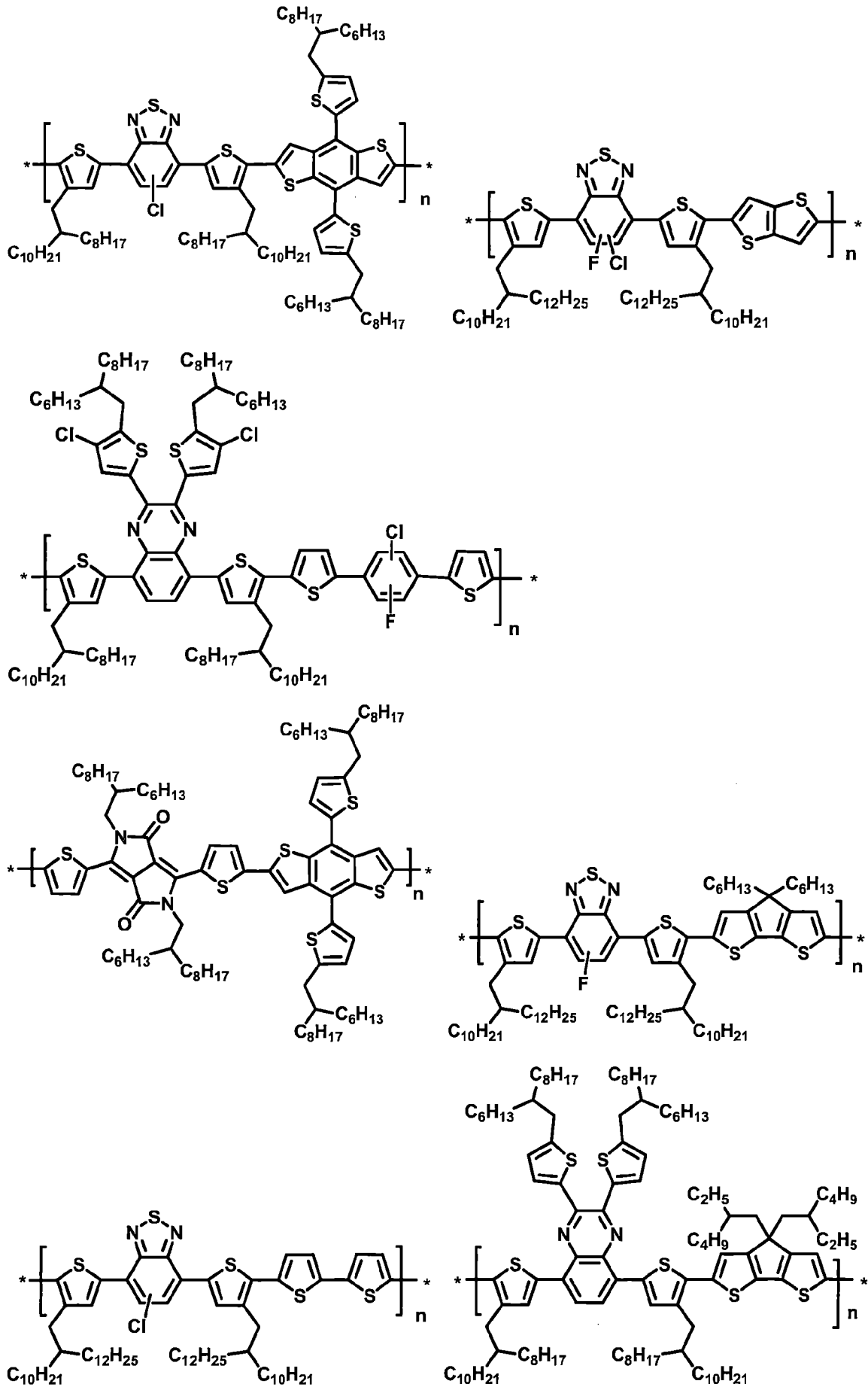
1. 一種嵌段式共軛高分子材料，其包含式一結構：

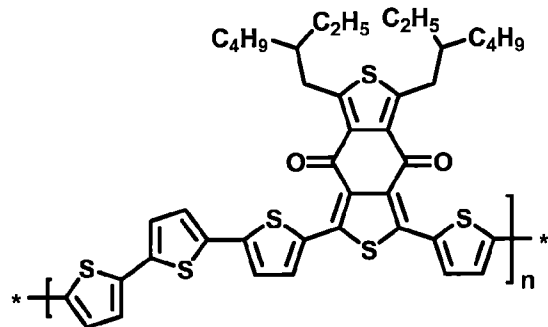
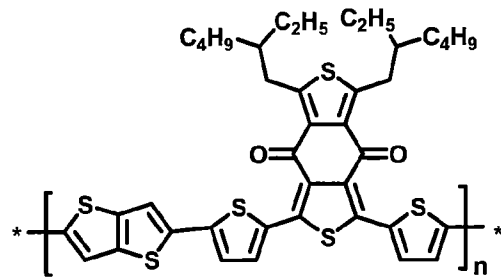
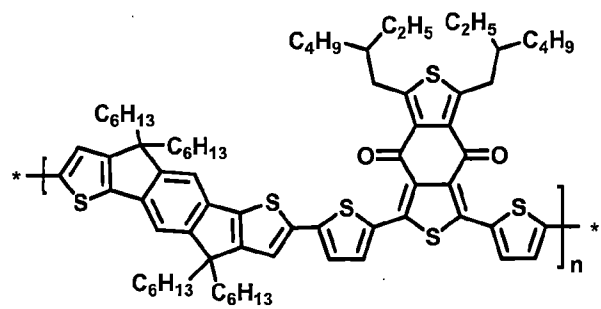
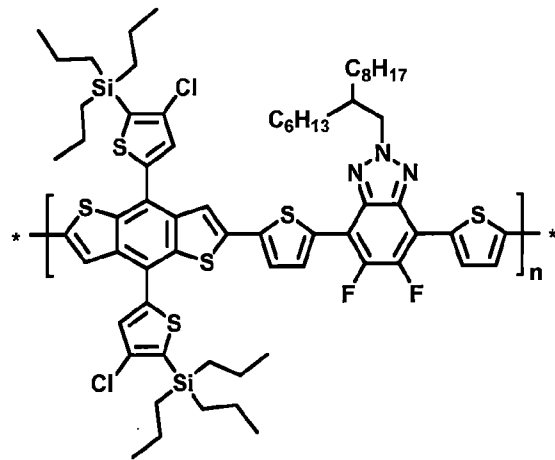
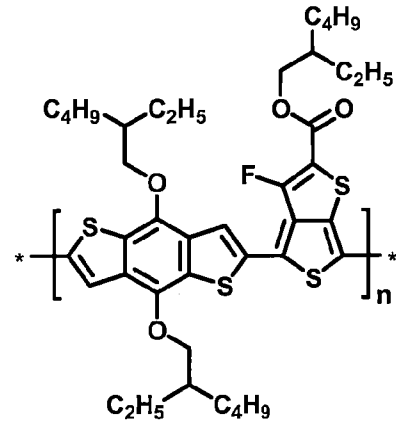
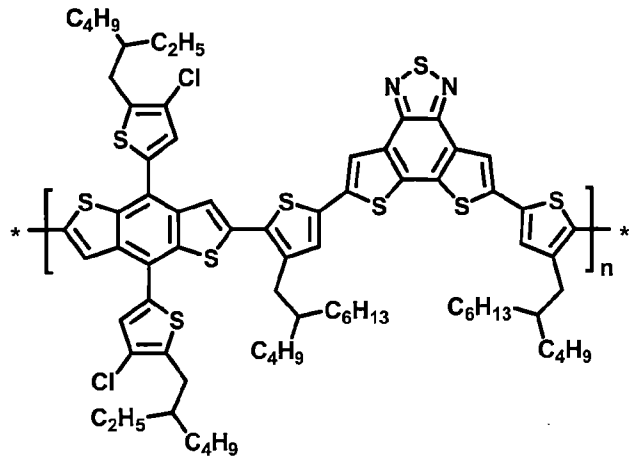
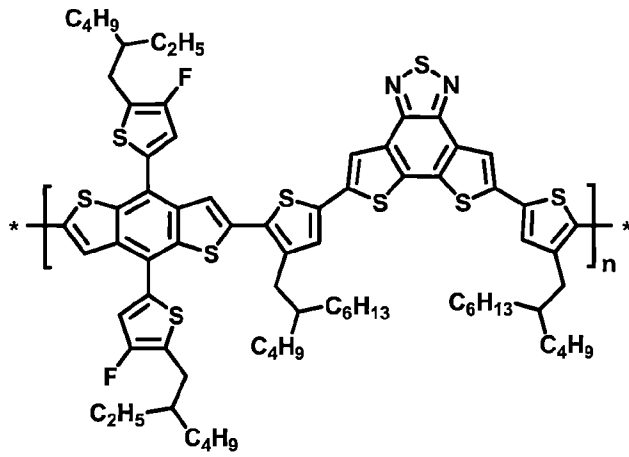


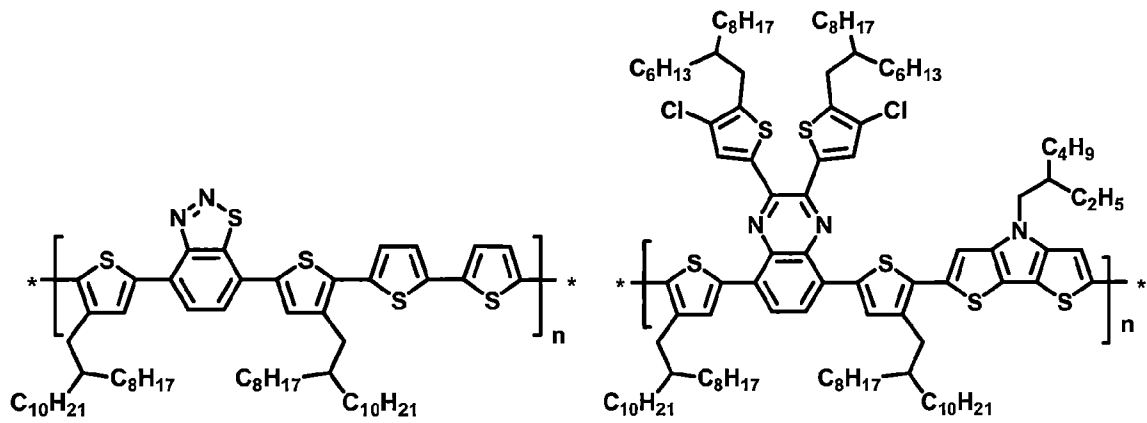
(式一)

其中第一高分子為具有高能隙的p型高分子，且第一高分子包含有交替排列的一第一電子供體及一第一電子受體，其中第一高分子選自以下結構中之一者：



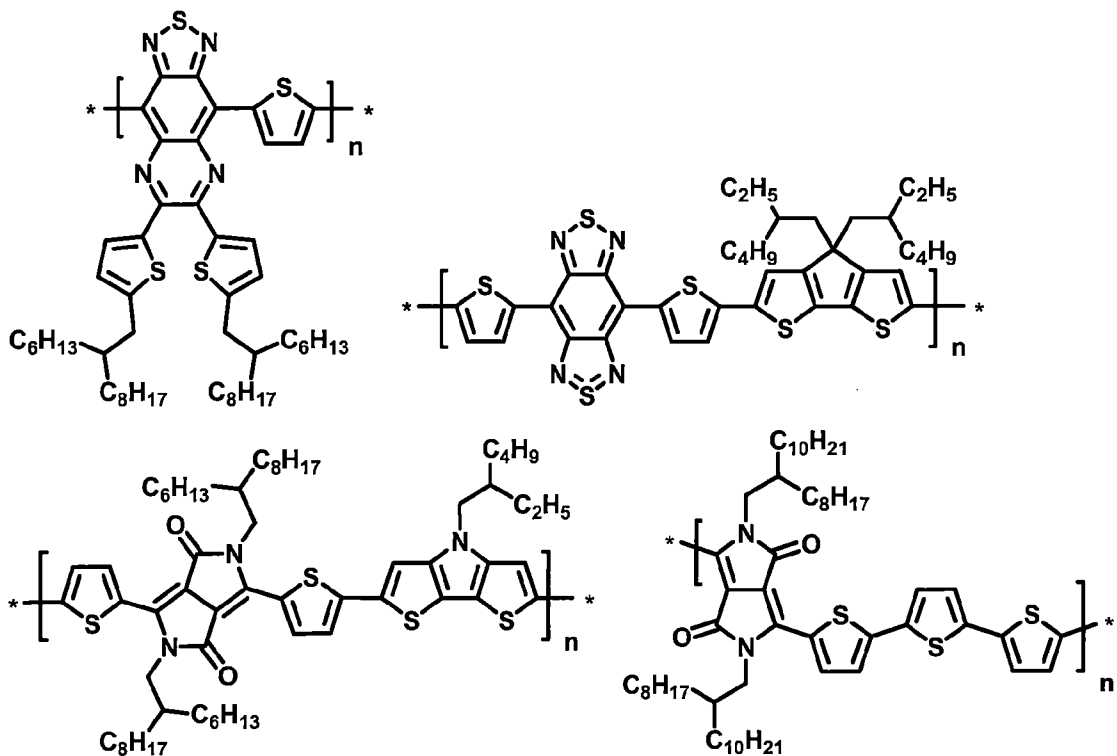


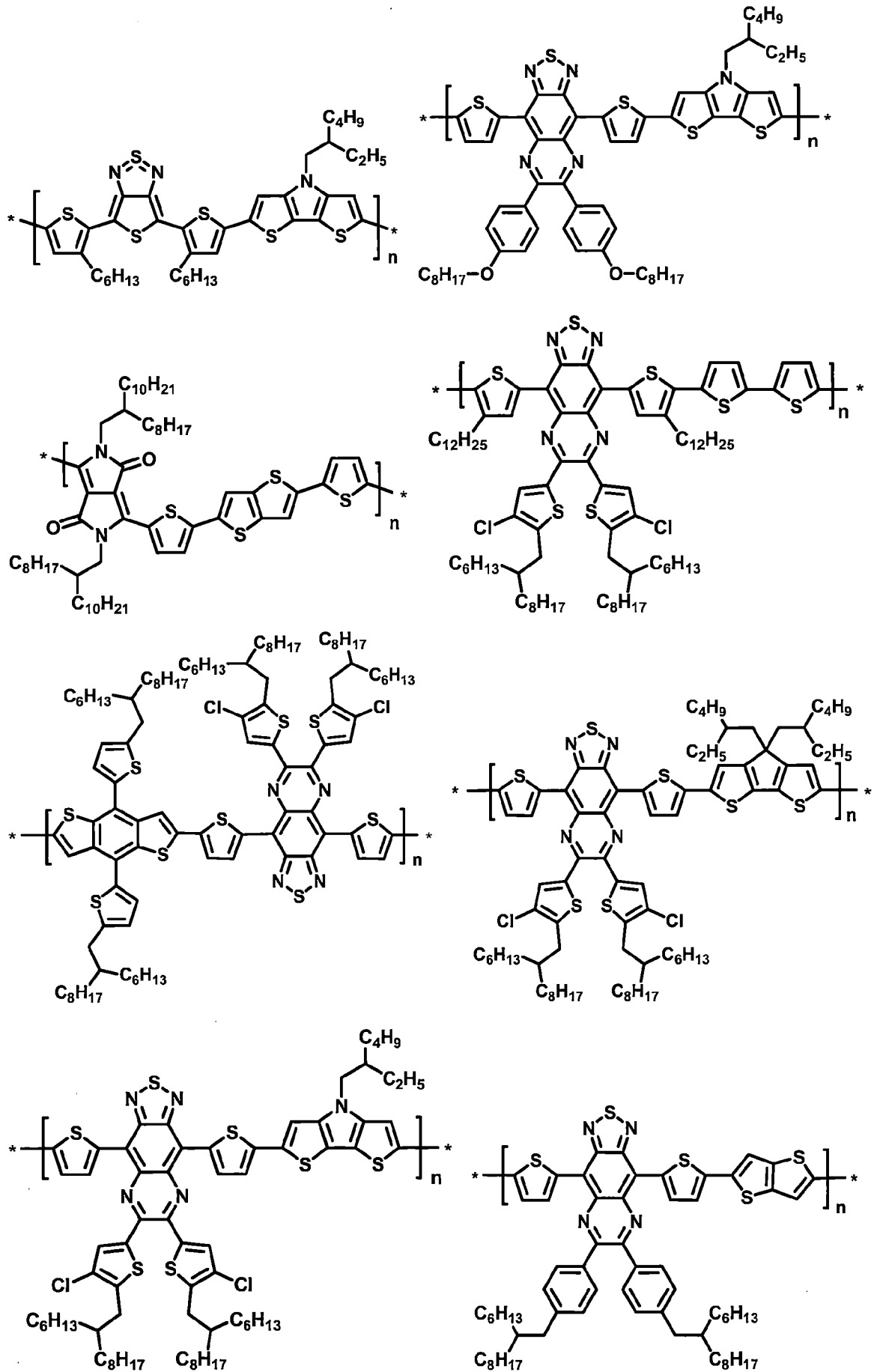


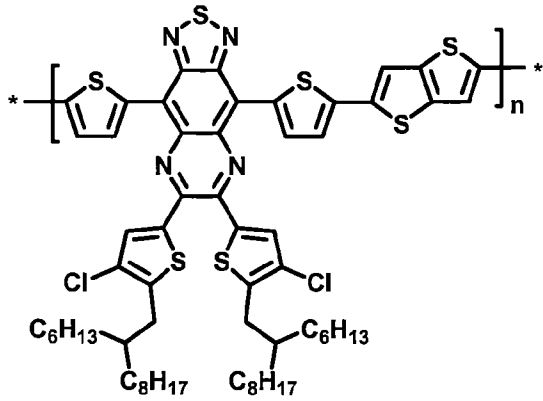


其中， n 為正整數；

第二高分子為具有低能隙的p型高分子，且第二高分子包含有交替排列的一第二電子供體及一第二電子受體，其中第二高分子選自以下結構中之一者：



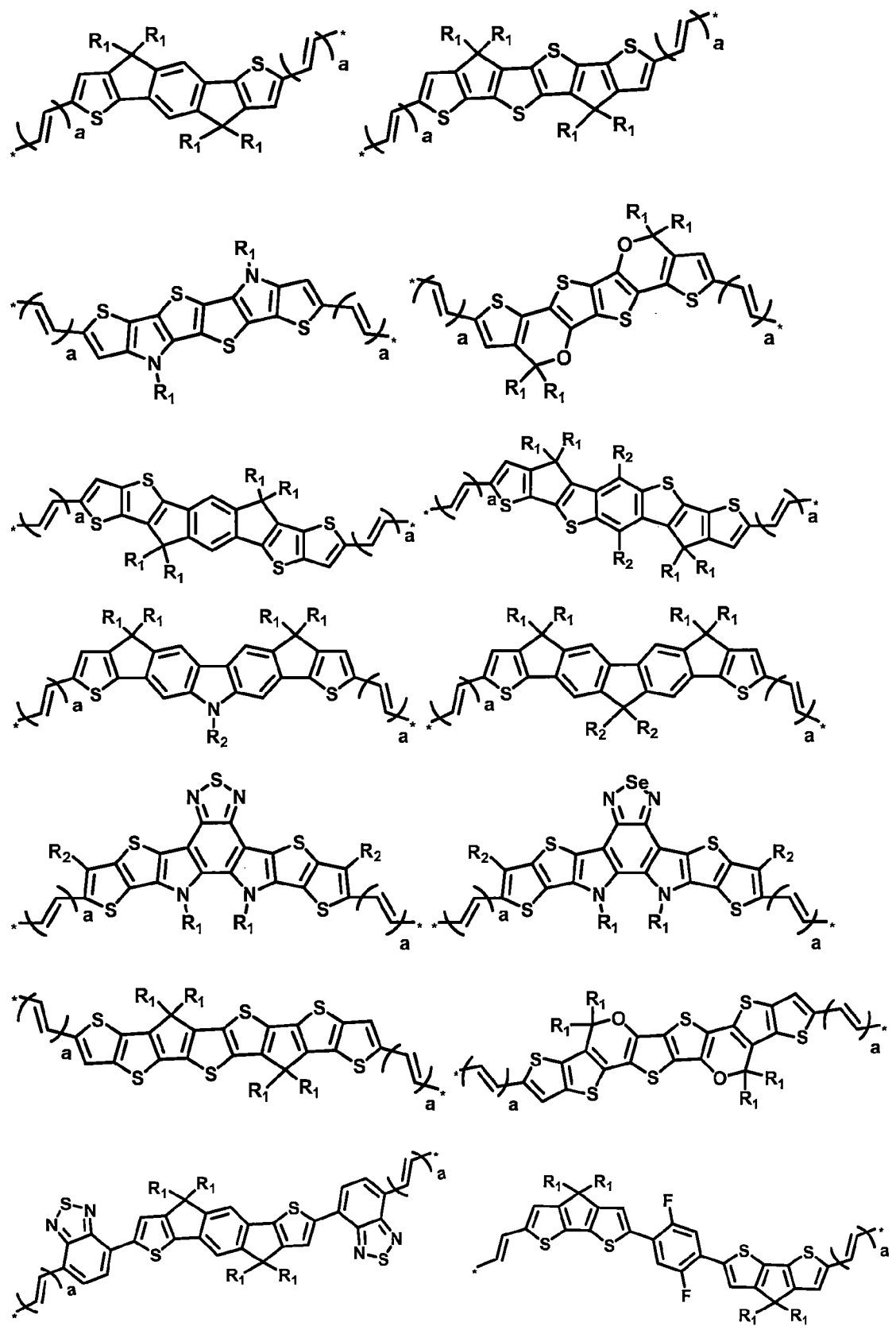


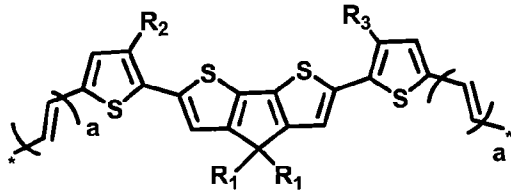


其中， n 為正整數；以及

$o, p > 0$ 。

2. 如申請專利範圍第1項所述之嵌段式共軛高分子材料，其中第一高分子的薄膜吸收最大值的波長 ≤ 800 nm，而第二高分子的薄膜吸收最大值的波長 > 800 nm。
3. 一種主動層材料，其包含：
 - p型材料，其為一種如申請專利範圍第1項所述之嵌段式共軛高分子材料；以及
 - n型材料，其包含有一拉電子基團的非富勒烯材料結構或富勒烯材料結構，且該n型材料的能隙小於2.5。
4. 如申請專利範圍第3項所述之主動層材料，其中非富勒烯材料結構包含式二結構：Ar2-Ar1-Ar2(式二)；其中Ar1包含有5~40個碳原子的共軛結構，且包含有一個以上的稠環或稠雜環；以及Ar2包含有酮類之單環結構或酮類之稠環結構。
5. 如申請專利範圍第4項所述之主動層材料，其中Ar1選自以下結構中之一者：

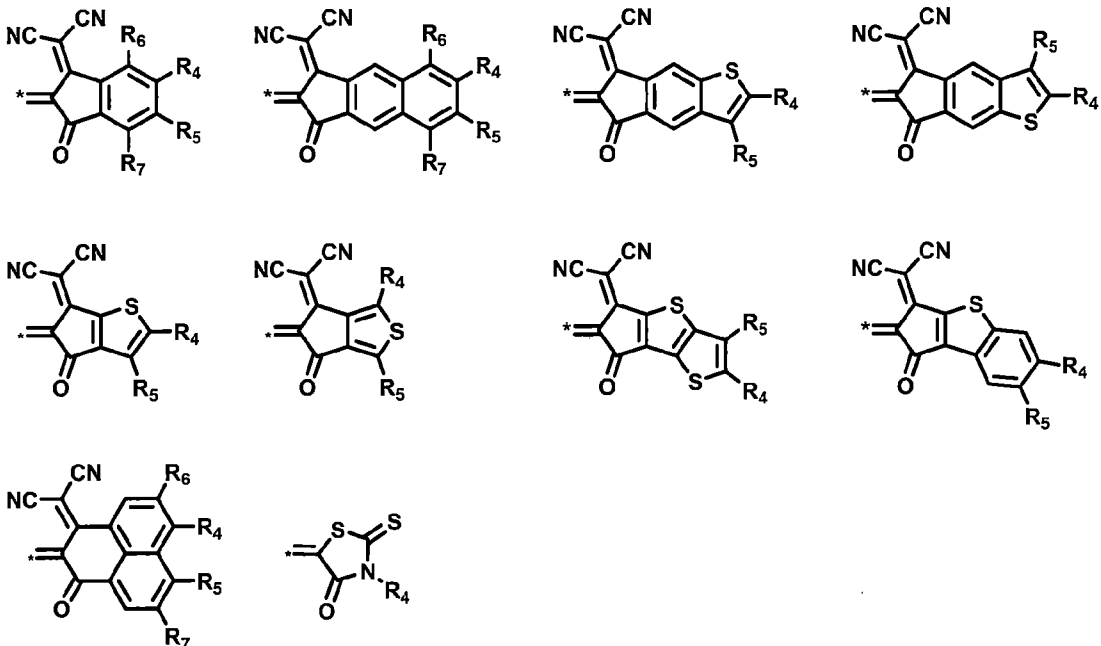




其中， $a = 0$ 或 1 ；以及

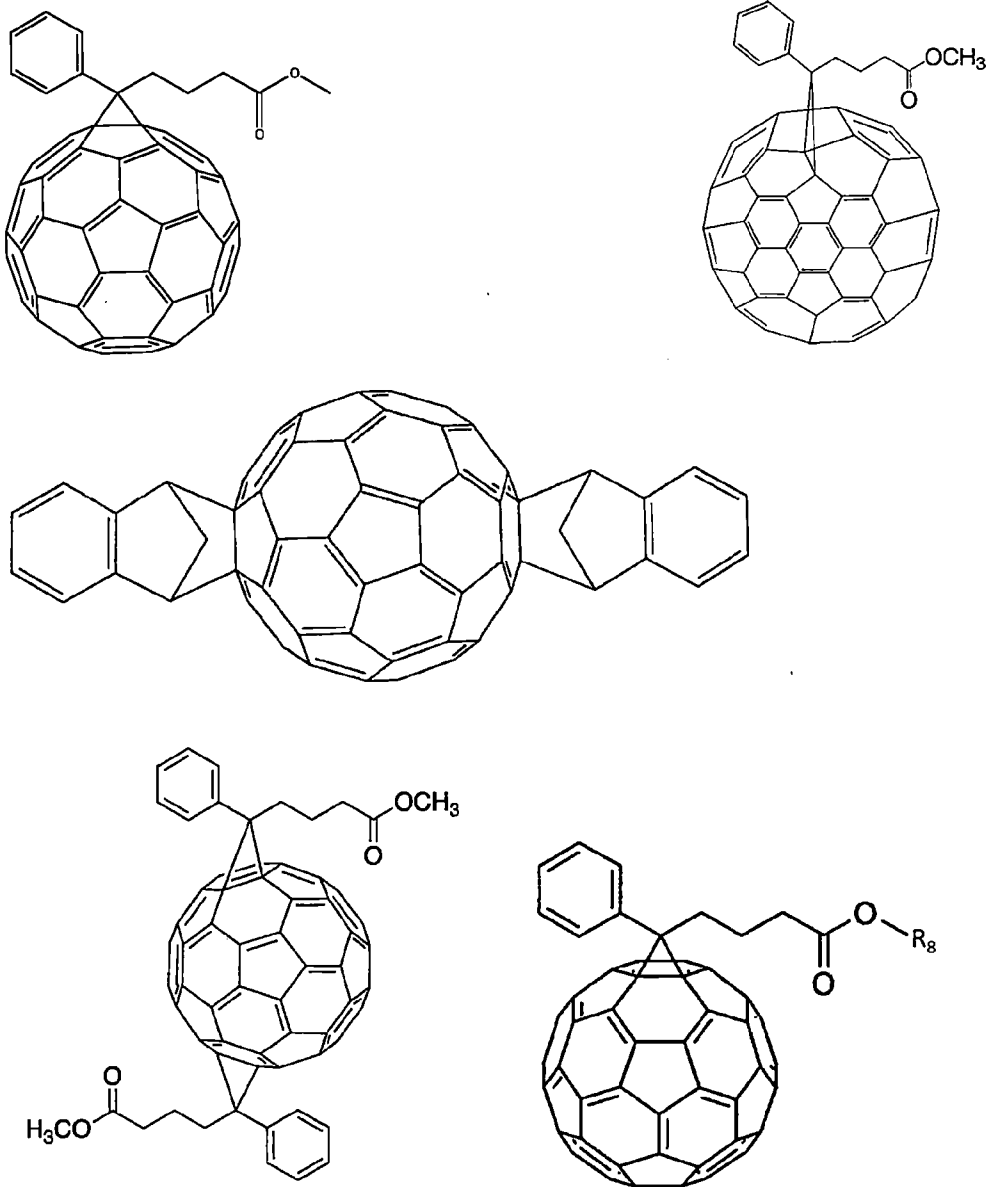
R_1 、 R_2 與 R_3 獨立選自下列群組及其衍生物中之一者：C1~C30的烷基、C1~C30的矽烷基、C1~C30的烷氧基、C1~C30的烷硫基、C1~C30的鹵代烷基、C2~C30的酯基、C1~C30烷基芳基、C1~C30烷基雜芳基、C1~C30矽烷基芳基、C1~C30矽烷基雜芳基、C1~C30烷氧基芳基、C1~C30烷氧基雜芳基、C1~C30烷硫基芳基、C1~C30烷硫基雜芳基、C1~C30鹵代烷基芳基、C1~C30鹵代烷基雜芳基、C1~C30酯基芳基或C1~C30酯基雜芳基。

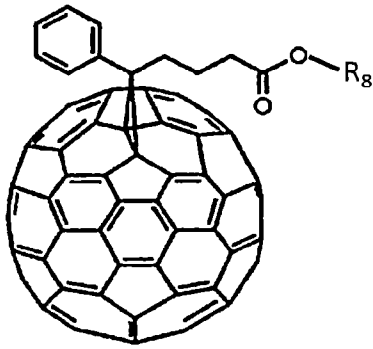
6. 如申請專利範圍第4項所述之主動層材料，其中 Ar_2 選自以下結構中之一者：



其中， R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 係獨立選自下列群組及其衍生物中之一者：C1~C30的烷基、C1~C30的矽烷基、C1~C30的烷氧基、C1~C30的烷硫基、C1~C30的鹵代烷基、鹵素、氫原子以及氰基。

7. 如申請專利範圍第3項所述之主動層材料，其中富勒烯材料結構選自以下結構中之一者：





其中，R₈為C₂~C₃₀的烷基。

8. 一種有機光電元件，包含：

一第一電極；

一主動層，至少包含一種如申請專利範圍第3項所述之主動層材料；以及

一第二電極，其中該主動層位於該第一電極及該第二電極之間，且該第一電極和該第二電極至少一者為透明或半透明電極。

9. 如申請專利範圍第8項所述之有機光電元件，其中更包含有一第一載子傳遞層及一第二載子傳遞層，其中該第一載子傳遞層位於該第一電極與該主動層之間、該主動層位於該第一載子傳遞層與該第二載子傳遞層之間，以及該第二載子傳遞層位於該主動層與該第二電極之間。

圖式

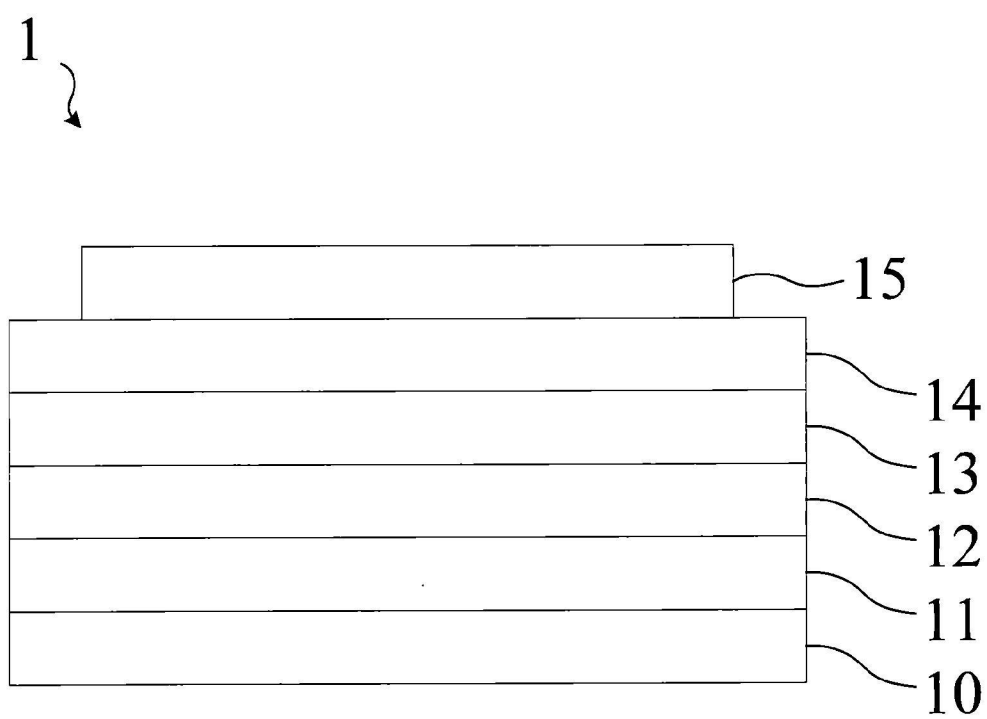


圖1

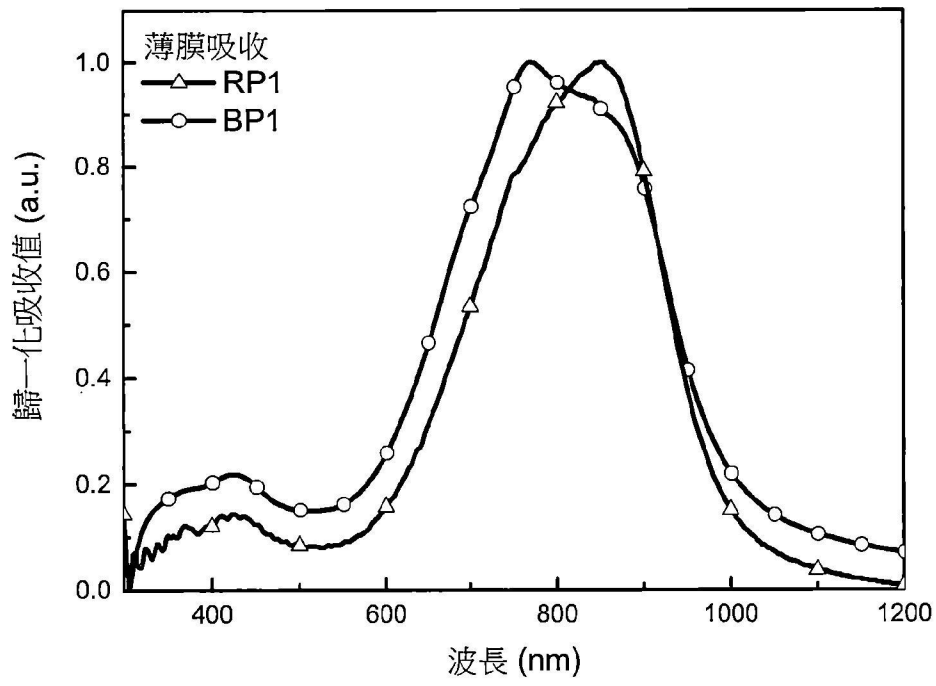


圖2

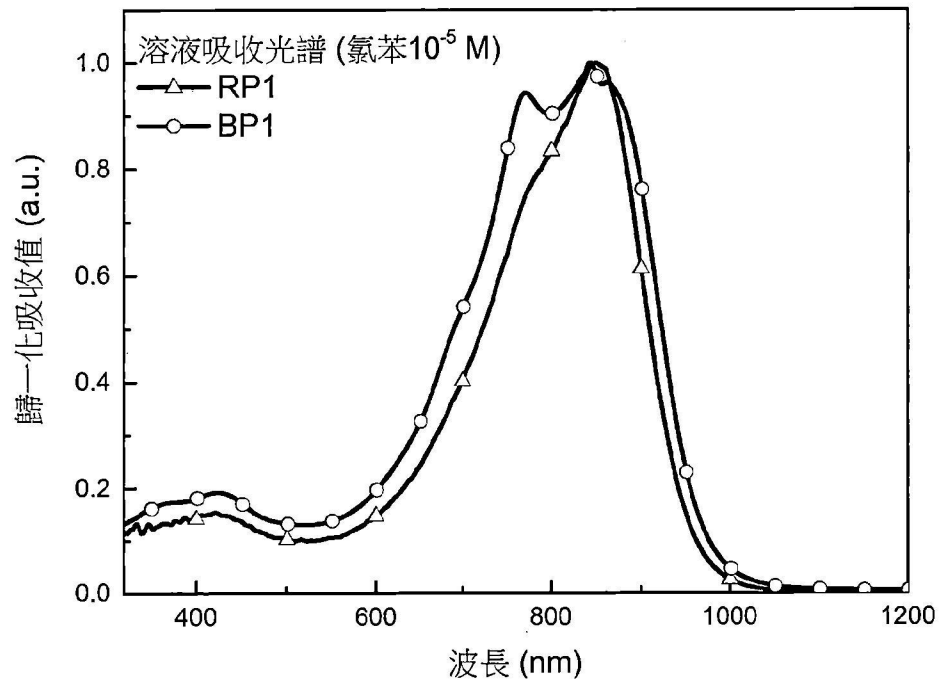


圖3

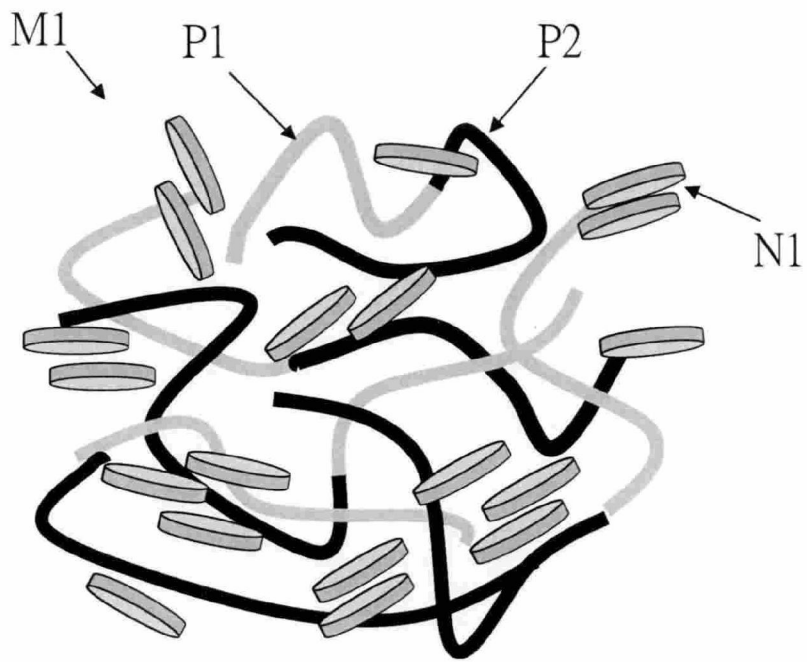


圖4

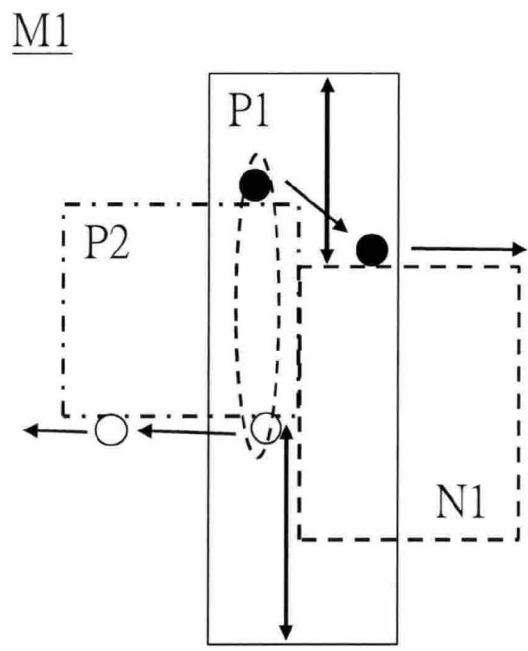


圖5

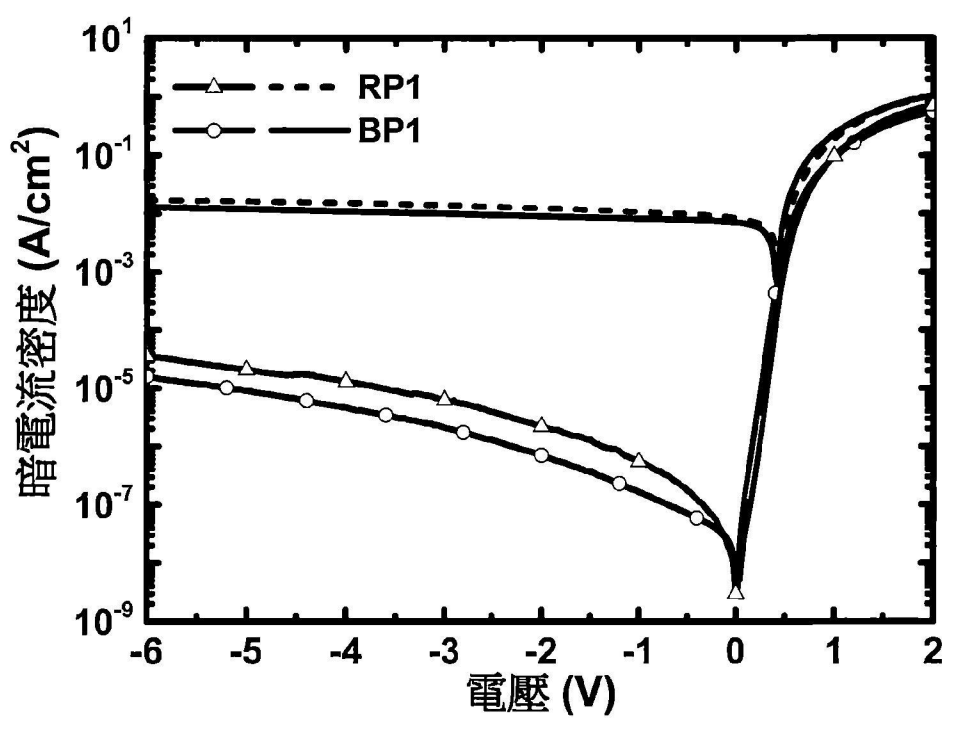


圖6