



(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 201220571 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100136940

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01L51/50 (2006.01)*

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/11 美國

13/084,233

2010/10/13 美國

61/392,783

(71)申請人：密西根大學董事會 (美國) THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN (US)

美國

(72)發明人：佛瑞斯特 史蒂芬 R FORREST, STEPHEN R. (US) ; 隆特 理察 R LUNT, RICHARD R. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：9 共 52 頁

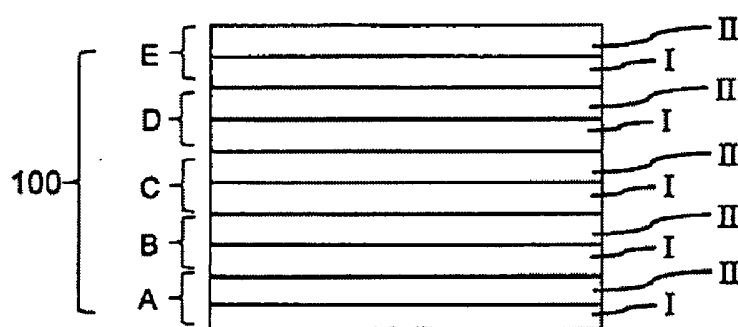
(54)名稱

序化有機-有機多層增長技術

ORDERED ORGANIC-ORGANIC MULTILAYER GROWTH

(57)摘要

藉由依次沈積至少二層的薄膜晶質有機物質而形成一種序化多層晶質有機薄膜結構，其中選擇該至少二個薄膜層而使得其等的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，及較佳在彼此的 $\pm 15\%$ 之內，藉此該多層晶質有機薄膜結構內的每個薄膜層係展現與相鄰的晶質有機薄膜之一種準磊晶關係。



10：底基板

11：第一 NTCDA 層

12：NTCDA 層

13：NTCDA 層

21：DB-TCNQ 層

22：DB-TCNQ 層

23：DB-TCNQ 層

100：多層晶質有機薄膜結構



(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 201220571 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100136940

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01L51/50 (2006.01)*

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/11 美國

13/084,233

2010/10/13 美國

61/392,783

(71)申請人：密西根大學董事會 (美國) THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN (US)

美國

(72)發明人：佛瑞斯特 史蒂芬 R FORREST, STEPHEN R. (US) ; 隆特 理察 R LUNT, RICHARD R. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：9 共 52 頁

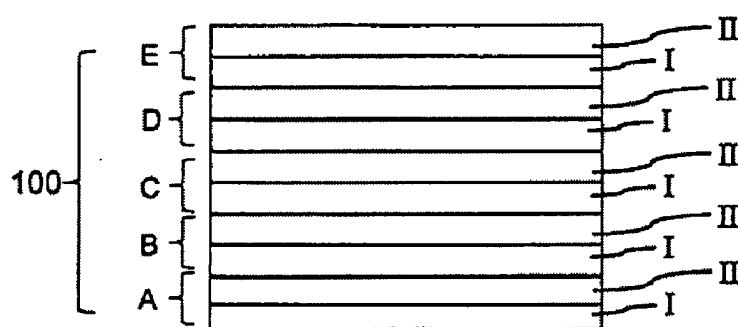
(54)名稱

序化有機-有機多層增長技術

ORDERED ORGANIC-ORGANIC MULTILAYER GROWTH

(57)摘要

藉由依次沈積至少二層的薄膜晶質有機物質而形成一種序化多層晶質有機薄膜結構，其中選擇該至少二個薄膜層而使得其等的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，及較佳在彼此的 $\pm 15\%$ 之內，藉此該多層晶質有機薄膜結構內的每個薄膜層係展現與相鄰的晶質有機薄膜之一種準磊晶關係。



10：底基板

11：第一 NTCDA 層

12：NTCDA 層

13：NTCDA 層

21：DB-TCNQ 層

22：DB-TCNQ 層

23：DB-TCNQ 層

100：多層晶質有機薄膜結構

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

政府權利

本發明係在美國能源部授予的計劃編號DE-FG36-08G018022下，以美國政府的贊助進行。美國政府在本發明中擁有一定的權利。

相關申請案之交互引述

本申請案依據專利法第35號法典第119(e)條主張於2010年10月13日提出申請之序號61/392,783的美國暫准專利申請案之利益，其揭露內容在此完整地併入本案以為參考資料。

技術領域

本揭露內容係有關於用於有機電子元件中之有機膜。

【先前技術】

發明背景

在由有機薄膜製造的有機電子元件中，有機膜的形態(如晶體結構)可在決定該元件的電子及/或光學性質方面扮演一角色。在許多情況下，膜中的有機分子展現明顯的各向異性，及該膜內的有機分子之定向可影響電荷載體移動性。例如，在一種有機發光元件的有機膜內創建結晶有序度，可降低串聯電阻及藉此增加發光效率。在有機光敏感元件諸如有機光伏(OPV)元件中，在該光敏感元件的有機膜內創建結晶有序度，可增加短路電流 J_{st} 及開路電壓 V_{oc} 。例如，控制施體層的分子晶質定向，可在例如前沿能階、吸

收係數、形態及激子擴散距離方面引發有益變化，而導致光伏電池功率轉換效率 η_p 之增加。此外，因為晶質結構在形態上比非晶質結構更安定，所產生的元件將具有更高的長期操作可靠性之潛力。雖然一種有機薄膜中之有機分子的晶體結構顯而易見地可為該元件的一項重要特性，卻一直很難達成所欲的膜晶體結構。尤其，先前尚未能創建在多層的晶質有機薄膜層維持準磊晶關係之一種多層晶質有機膜結構，即類似於無機半導體量子井者。因此，需要改進的方法，以用於增長具有供光電元件用的所欲晶體結構之多層的晶質有機膜。

【發明內容】

發明概要

如本揭露內容之一方面，揭露用於製造一種序化多層晶質有機薄膜結構之一種方法。該方法包括依次沈積至少二層的薄膜晶質有機物質(諸如NTCDA與DB-TCNQ對)，而形成多層晶質有機薄膜結構。該至少二薄膜層的晶質有機物質係使得其等的表面能在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，藉此該多層晶質有機薄膜結構內之至少二層的薄膜晶質有機物質中之所有者係展現與相鄰的晶質有機薄膜層之一種準磊晶關係。該方法可進一步包括提供一底基板，及在該底基板上沈積至少二層的薄膜晶質有機物質。該方法可進一步包括從底基板將序化多層晶質有機薄膜結構轉移至作為一種有機電子元件的前驅層之另一基板上，其中該多層晶質有機薄膜結構形成該電子元件的一個活性區。

如本揭露內容之一實施例係揭露一種有機光敏感元件，其包含一個第一電極、一個第二電極及一個位於第一電極與第二電極之間的光活性區。該元件的光活性區所包括的至少二個薄膜層係包含至少二種晶質有機物質(諸如NTCDA與DB-TCNQ)，而形成一種多層晶質有機薄膜結構。該至少二種晶質有機物質中之一者係一種電洞導電物質，及該至少二種晶質有機物質中之另一者係一種電子導電物質，及藉此在多層晶質有機薄膜結構內的電洞導電物質與電子導電物質之間形成一整流接面。該至少二個薄膜層的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，藉此在多層晶質有機薄膜結構內的所有晶質有機薄膜層係展現一種準磊晶關係。

如另一實施例揭露一種有機發光元件(OLED)，其係包含一個第一電極、一個第二電極及一個位於第一電極與第二電極之間的有機發光區。該有機發光區所包括的至少二個薄膜層係包含至少二種晶質有機物質(諸如NTCDA與DB-TCNQ對)，而形成一種多層結構。該至少二種晶質有機物質中之一者係一種非發光(輸送/障壁)物質，及該至少二種晶質有機物質中之另一者係一種發光物質，其中該至少二個薄膜層的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，藉此該多層結構內的所有晶質有機薄膜層係展現一種準磊晶關係。該輸送/障壁層可輸送電洞與電子，及亦可提供能量障壁以將激子侷限在該元件的發光區中。

在上述的方法與元件實作中，該至少二種晶質有機物質可為多晶或單晶物質。在一個較佳實施例中，該至少二

種晶質有機物質係單晶有機物質。此外，較佳匹配該至少二個薄膜層的表面能而在彼此的 $\pm 30\%$ 之內，進一步較佳在 $\pm 15\%$ 之內、 $\pm 10\%$ 之內及更佳在彼此的 $\pm 5\%$ 之內。

如本發明的另一方面，在此所揭露的方法與元件可包含由至少二種晶質有機物質所組成之二個以上的薄膜層，其中該至少二個薄膜層的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，藉此由晶質有機物質所組成之二個以上的所有薄膜層係展現與相鄰的晶質有機薄膜層之準磊晶關係。較佳匹配該至少二個薄膜層的表面能而在彼此的 $\pm 30\%$ 之內，及更佳在 $\pm 15\%$ 之內，及更佳在彼此的 $\pm 10\%$ 或 $\pm 5\%$ 之內。

如用於此之“準磊晶”一詞係指薄膜增長，其中並無磊晶中之嚴格的晶格匹配，但在沈積層與下伏層之間仍具有極力較佳的對齊。如用於此之“整流”一詞係特別指具有非對稱導電特性之一界面，即該界面優先支持在一方向之電子電荷輸送。

圖式簡單說明

第1(a)圖係顯示如一實施例的一種序化多層有機薄膜結構之示意橫截面圖。

第1(b)圖係顯示在如另一實施例之底基板上所形成的一種序化多層有機薄膜結構之示意橫截面圖。

第1(c)圖係顯示如一實施例的多層晶質有機薄膜結構之示意晶體結構模型。

第1(d)圖係顯示藉由OVPD在單晶溴化鉀基板上增長的NTCDA/DB-TCNQ膜之高壓反射高能電子繞射(HP-RHEED)

圖譜。

第2圖係顯示在第1圖中增長之第一層11的NTCDA與第二層22的DB-TCNQ之HP-RHEED圖譜。

第3圖係顯示單層與多層的NTCDA與DB-TCNQ之X射線繞射圖譜。

第4(a)與4(b)圖係顯示溴化鉀上的DB-TCNQ與NTCDA之實空間重疊層對齊的一模型，其圖示在單位晶胞中(b)具有分子及(a)不具有分子。第4(a)與4(b)圖係按比例繪製。

第5(a)圖係顯示經由水溶液蝕刻作用自溴化鉀基板轉移的NTCA/DB-TCNQ雙層之穿透式電子顯微鏡(TEM)繞射圖譜。

第5(b)圖係顯示疊加所測得的倒置晶格圖之來自第5(a)圖的TEM繞射圖譜。

第6(a)與6(b)圖係說明納入本揭露內容的序化多層晶質有機薄膜結構之光敏感元件實例。

第6(c)圖係顯示第6(b)圖的元件之示意能階圖。

第7(a)、7(b)、7(c)圖係說明納入本揭露內容的序化多層晶質有機薄膜結構之OLED元件實例。

第7(d)圖係顯示第7(c)圖的元件之示意能階圖。

第7(e)圖係說明如一實施例之OLED元件的另一實例。

第7(f)圖係顯示第7(e)圖的元件之示意能階圖。

第8圖係說明製造納入如本揭露內容另一方面之序化多層晶質有機薄膜結構的光電元件之一種方法流程圖。

第9(a)至9(f)圖係顯示如何將本揭露內容的一種多層晶

質有機薄膜結構納入光電元件中之一實例。

除特別註明，所有圖式係示意圖及未按比例繪製，及無意必然表達實際尺寸。

【實施方式】

詳細說明

有機晶質薄膜的電子與光學性質受到結晶有序度與定向之影響。作為改善有機光電元件性能之方式之序化晶質有機層增長作用，長久以來一直引發興趣。本案發明者已經能證明可經由有機氣相沈積法(OVPD)藉由沈積二或多種晶質有機半導體物質的薄膜層而獲致具有準磊晶結晶有序度的多層結構，其中採用具有密切匹配的表面能之晶質有機物質。晶質有機物質的薄膜層可為多晶，但其等在一個較佳實施例中係單晶薄膜層。在一實例中，本案發明者藉由選擇具有密切匹配的表面能之二種有機半導體，已成功地沈積交替的多重準磊晶層之單晶有機薄膜。

技藝中的先前知識沒有預測到本案發明者所獲致的成功結果，因為雖然晶質的無機磊晶異質結構與量子井係最先進光電元件之普遍存在的特徵，匹配相鄰層的表面能並非以異質磊晶方式沈積多層無機半導體之一個公認準則。因此，本揭露內容之方法藉由使用多層之具有密切匹配的表面能之晶質有機物質，而能沈積多層的晶質有機層及同時維持準磊晶的結晶有序度。

雖然存在一些無機基板上的有機磊晶之實例，對於有機-有機磊晶的結晶有序化之瞭解甚少。在某種程度上，其

係因為增長高度序化的有機-有機異質接面之困難度。不常觀察到持續性序化多層異質磊晶之增長，其可能歸因於沈積順序之各向異性。

第1(a)圖係顯示藉由依次沈積至少二層的薄膜晶質有機物質I與II所形成之一種序化多層晶質有機薄膜結構100A的示意橫截面圖，其中該薄膜晶質有機物質I與II具有密切匹配的表面能。所選擇的第一晶質有機物質I與第二晶質有機物質II係具有密切匹配的表面能，導致該二種有機物質I、II形成展現一種準磊晶關係之一種多層晶質有機薄膜結構。就該多層晶質有機薄膜結構中之多層之間的最佳準磊晶關係而言，薄膜層I、II的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，較佳在 $\pm 30\%$ 之內，更佳在 $\pm 15\%$ 之內，及又更佳在 $\pm 5\%$ 之內。

可在一底基板上形成序化多層晶質有機薄膜結構。第1(b)圖係顯示藉由在一個底基板10上依次沈積至少二個薄膜層的二種晶質有機物質I與II所形成之該種序化多層晶質有機薄膜結構100B的示意橫截面圖。底基板10可為一種無機或有機材料，其與其上所增長的有機薄膜層微弱交互作用。“微弱交互作用”係指在該底基板上所增長的一薄膜層將形成最低能量晶體，即僅與下伏基板材料形成凡得瓦(van der Waals)鍵結而非共價鍵結。底基板材料係晶質及較佳為一種單晶材料。底基板之材料實例為晶質溴化鉀、氯化鉀、碘化鉀、晶質氧化物諸如剛玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)與藍寶石及晶質有機材料諸如下文第1表中所列者。

如另一實施例，該底基板之材料可在結構上模板化沉

積其上的晶質有機薄膜。“結構模板化”係指其中底基板材料的分子展現一種特定的序化分子排列及造成隨後沈積其上的晶質有機薄膜遵循下伏底基板材料的序化分子排列之效應。

如先前所述，所選擇的第一晶質有機物質I與第二晶質有機物質II係具有密切匹配的表面能，導致該二種有機物質I、II形成展現一種準磊晶關係之一種多層晶質有機薄膜結構。

在所示的該實例中，該至少二個薄膜層係藉由沈積在底基板10上之A、B、C、D及E五對的二種晶質有機物質I與II所形成。藉由選擇用於形成該準磊晶多層結構之適當晶質有機物質，可形成一種多層晶質有機薄膜結構，其具有用於改善有機元件之有益電性質。在一個較佳實施例中，係以單晶層形式沈積晶質有機物質I與II的薄膜層。

在一實施例中，該二種晶質有機物質I與II中之一者係一種電洞導電物質及該二種晶質有機物質中之另一者係一種電子導電物質，藉此在多層晶質有機薄膜結構內的電洞導電物質與電子導電物質之間形成整流接面。當電洞導電物質係一種電子施體物質及電子導電物質係一種電子受體物質時，該二種物質形成一個施體受體異質接面，及所產生的元件係一種光敏感元件。例如，在一實施例中，第一晶質有機物質I係NTCDA及第二晶質有機物質II係DB-TCNQ，及其等具有密切匹配的表面能。包含NTCDA與DB-TCNQ的至少二種晶質薄膜之一種多層晶質有機薄膜結

構，可在一種單晶溴化鉀底基板上增長，及第一NTCDA層係直接在溴化鉀底基板10上增長。據信該方法可擴展至使用供形成多層晶質有機薄膜結構之二或多種或至少二種晶質有機物質，其中該等薄膜層具有準磊晶有序度。

第1(c)圖係顯示藉由在一個溴化鉀底基板10上增長之至少二層的單晶NTCDA與DB-TCNQ薄膜所形成及第一NTCDA層11係直接在溴化鉀底基板10上增長之多層晶質有機薄膜結構100的示意晶體結構模型。顯示NTCDA與DB-TCNQ的附加層11、21、12、22、13及23。第1(d)圖係顯示溴化鉀基板10及晶質有機層11、21、12、22、13及23各者的HP-RHEED圖譜。NTCDA與DB-TCNQ各層係5奈米厚。在圖式中，“N”係指NTCDA及“D”係指DB-TCNQ。第一NTCDA層11係在溴化鉀底基板10上增長及其(100)平面係與溴化鉀基板垂直。就NTCDA(100)而言，該等分子的位置係在一個平面內的人字形結構中與溴化鉀基板縱向接觸。

在 $T_{sub}=25^{\circ}\text{C}$ 與 $r_{dep}=0.15$ 奈米/秒增長之NTCDA層的前層11、12、13上，於 $T_{sub}=0^{\circ}\text{C}$ 與 $r_{dep}=0.4$ 奈米/秒進行DB-TCNQ層21、22、23的全等增長作用。以白色虛線突出繞射條紋的位置。注意到DB-TCNQ層21、22、23的中央條紋分成多重條紋，其表明表面係隨著層數之增加而粗糙化。電子束能量及電流係分別為20.0千電子伏特及小於0.1微安培。

如一實施例，本案發明者已能經由OVPD取得在晶質基板上增長之單晶1,4,5,8-萘-四羧酸-二酐(NTCDA)與單晶二

苯并四硫代富瓦烯(fulvalene)-四氰基苯醌二甲烷(DB-TCNQ)的準磊晶序化多層。該多重的準磊晶層係建立在一個單晶溴化鉀基板上。單晶NTCDA與DB-TCNQ層之持續有序化係維持超過10層，在多層晶質有機薄膜結構中的相鄰單晶層之間具有一種明確的準磊晶關係。本案發明者相信該對稱的增長有序度現象，係主要歸因於NTCDA與DB-TCNQ之間之晶體表面能的匹配。

NTCDA係一種具有寬的光學能帶間隙(3.1電子伏特)之小分子量半導體，及DB-TCNQ係一種具有相對較小的光學能帶間隙(藉由光學光譜測得為-0.6電子伏特)之半導體性電荷轉移複合物。藉由將四氫呋喃熱溶液與溶解的DB及TCNQ(DB相對於TCNQ的莫耳比率為1：1)混合而製備DB-TCNQ，藉此沉澱出發亮的黑色晶體。DB-TCNQ係未經進一步純化即使用，而商業取得的NTCDA係藉由梯度昇華作用純化二次。

將各物質裝載至配備有原地高壓反射高能電子繞射(HP-RHEED)之多筒式OVPD系統之分開的舟皿中。HP-RHEED係適於在各層被埋在下一層下方之前監測其晶體結構與品質。

在10毫托的氮氣背景壓力與25 sccm(每分鐘標準立方公分)的源流速，在增長作用前切割的單晶溴化鉀基板上，進行所有層之增長。基板溫度係自-40℃至90℃不等，及沈積速率係介於0.05與0.4奈米/秒之間。經由電子束能量及電流為20千電子伏特及小於0.1毫安培而避免電子束損害之

原地HP-RHEED，即時監測晶體之增長。使用初始溴化鉀繞射圖譜作為參考，自HP-RHEED圖譜測量平面內晶格常數。定向矩陣的不確定性係傳播自所測量的晶格間距與旋轉角之不確定性。在具有CuK α 源之旋轉式陽極繞射儀中，進行易地布拉格-布倫塔諾(Bragg-Brentano)X射線繞射測量，而測定平面外分子晶體間距與定向。使用在300千電子伏特運作的JEOL 3011穿透式電子顯微鏡(TEM)及其有機層在下伏的溴化鉀基板經水溶解後係安裝在銅網格上，而取得選區電子繞射(SAED)圖譜。以增長條件最佳化各層的增長作用，而導致最明確界定與最長的RHEED條紋圖譜。用於NTCDA的最佳增長條件係基板溫度介於10°C與35°C之間及增長速率介於0.05奈米/秒與0.15奈米/秒之間，而用於DB-TCNQ的最佳增長條件係介於-10°C與10°C之間及0.15奈米/秒與0.4奈米/秒之間。在各層的增長作用之間需要暫停數分鐘，以改變基板溫度。

在第2圖中顯示第一層的單晶NTCDA(第1(b)圖中的層11)與第二層的單晶DB-TCNQ(第1(b)圖中的層22)在各種旋轉作用之HP-RHEED圖譜。第2(a)、2(b)、2(c)圖係第一層NTCDA的HP-RHEED圖譜，而第2(d)、2(e)、2(f)圖係第二層DB-TCNQ的HP-RHEED圖譜。所測得之NTCDA的 d -間距係(a)(10)、(20)、(30)分別為0.491奈米、0.332奈米、0.250奈米；(b)(02)、(04)分別為0.652奈米、0.331奈米；及(c)(12)、(13)、(22)、(24)分別為0.492奈米、0.393奈米、0.240奈米、0.203奈米。所測得之TCNQ的 d -間距係(d)(10)、(30)分別為

0.849 奈米、0.272 奈米；(e)(01)、(03)分別為0.984 奈米、0.323 奈米；及(f)(11)為0.805 奈米。注意到在NTCDA可觀察到從(a)中的第一階勞厄(Laue)區所產生之繞射。NTCDA對齊為 $[10]_N//[100]_{\text{溴化鉀}}$ 、 $[01]_N//[010]_{\text{溴化鉀}}$ 與 $[12]_N//[110]_{\text{溴化鉀}}$ ，及DB-TCNQ對齊為 $[10]_D//[130]_{\text{溴化鉀}}$ 、 $[01]_D//[010]_{\text{溴化鉀}}$ 、 $[11]_D//[320]_{\text{溴化鉀}}$ 。

繞射圖譜係沿著對應於NTCDA晶格中的不同晶體方向之不同方位角而變化，顯示橫跨基板(約2x2平方公分)之單晶序化增長作用。此外，繞射圖譜展現不間斷的長條紋及其係反映一平坦表面，吾等自其推斷一種逐層增長模式。NTCDA(100)的本體晶格之單元網格尺寸為 $b_1=1.257$ 奈米， $b_2=0.531$ 奈米，及 $\beta=90^\circ$ 。自HP-RHEED數據，吾等測得第一層之 $b_1=1.31(\pm 0.01)$ 奈米，及 $b_2=0.497(\pm 0.005)$ 奈米，其係從本體相略微重構，但與在高度序化熱解石墨(HOPG)上的晶質PTCDA上增長之NTCDA(100)所觀察到者幾乎相同。

第3圖係顯示單層與多層的NTCDA與DB-TCNQ之X射線繞射(XRD)圖譜。多層結構中的繞射峰係NTCDA與DB-TCNQ之單層繞射中所見的(100)與(001)峰之簡單卷積。因此該二晶格之法線方向對齊為 $(100)_N/(001)_D$ 。注意到在NTCDA與DB-TCNQ分別觀察到多重繞射級(n00)與(00n)，及在 $2\theta=27.80^\circ$ 觀察到溴化鉀(002)峰。

自XRD數據，吾等測得 $d_{(100)}=0.745(\pm 0.003)$ 奈米之平面外 d -間距，其相較於 $d(100)=0.751(\pm 0.001)$ 奈米之本體間距係

略有壓縮，而顯示四方變形。就厚度高達100奈米之工整膜增長作用而言，並未發現平面內NTCDA晶格常數有所差異，表明雖然重構該晶格，其未導致大幅的應變積累。溴化鉀與NTCDA晶格之間的磊晶關係($\alpha_{\text{溴化鉀}} = M \cdot b_{\text{NTCDA}}$)經測量為

$$M = \begin{pmatrix} 1.985 \pm 0.014 & 0 \pm 0.009 \\ 0 \pm 0.012 & 0.753 \pm 0.008 \end{pmatrix}。$$

因此，在所測得的表面網格之誤差內觀察到一個大約重合(M_{ij} 的所有大約有理數值)或準磊晶結構。

溴化鉀上之膜單元網格定向係以示意方式示於第4圖中。注意到就具有有限不準度之任一指定的矩陣對齊而言，幾乎總是可找到位於該不準度內的一個有理數。亦即，在一個夠大的“超晶胞”上，任一晶格會顯得重合。鑑於該原因，吾等保持使用“準磊晶”一詞而非“重合磊晶”。第4(a)圖係顯示在溴化鉀上的DB-TCNQ與NTCDA之實空間重疊層對齊的一模型，其在單位晶胞中並未圖示具有分子。第4(b)圖係顯示在單位晶胞中具有分子之模型。第4(a)與4(b)圖係按比例繪製。在第4(a)圖中，NTCDA與DB-TCNQ之間近乎重合的重疊層對齊係明顯的。在第4(b)圖中，從本體相晶體結構假設單位晶胞內的分子對齊。鉀離子係略小於溴離子，及顯示溴化鉀單位晶胞。亦強調NTCDA與DB-TCNQ的倒置晶格向量(b^*)。

就DB-TCNQ而言，溴化鉀上的(001)定向在交替平行列

中具有縱向位於基板上之DB與TCNQ分子。最顯著的事實在於該等數據強烈表明DB與TCNQ的二個部分增長作用幾乎是完全一致，類似於在第III-V與II-VI族二元半導體合金中所觀察到者。所產生的DB-TCNQ結構亦示於第4圖中。DB-TCNQ(001)的本體晶格表面網格係 $b_1=0.922$ 奈米， $b_2=1.064$ 奈米，及 $\beta=67.66^\circ$ 。自HP-RHEED數據，吾等測得在溴化鉀上增長的一層之 $b_1=0.91(\pm 0.01)$ 奈米， $b_2=1.056(\pm 0.01)$ 奈米，及 $\beta=67(\pm 1.5)^\circ$ (注意到由TEM數據證實 $p=66.5(\pm 0.5)^\circ$)，其係位於本體相尺寸的誤差之內。自XRD，吾等測得 $d_{(100)}=0.631(\pm 0.002)$ 奈米之平面外 d -間距，其亦位於 $d_{(100)}=0.633(\pm 0.001)$ 奈米之本體數值的誤差之內。亦即，雖然NTCDA晶格係重構，DB-TCNQ晶格則不然。所測得的晶格網格係與在NTCDA上增長的第一層DB-TCNQ所測得者一致(在誤差之內)。可藉由下列的轉換矩陣，說明溴化鉀與DB-TCNQ晶格之間之關係：

$$M = \begin{bmatrix} 1.379 \pm 0.015 & 0 \pm 0.017 \\ 0.625 \pm 0.025 & 1.473 \pm 0.016 \end{bmatrix}。$$

自HP-RHEED數據所測定之晶格對齊，係由在第5(a)與5(b)圖中所示之一種雙層結構上的TEM繞射證實。第5(a)圖係經由水溶液蝕刻作用自溴化鉀基板轉移的NTCDA/DB-TCNQ雙層之穿透式電子顯微鏡(TEM)繞射圖譜。將NTCDA/DB-TCNQ雙層轉移至一個銅網格，以進行TEM繞射。藉由將雙層/溴化鉀結構的NTCDA/DB-TCNQ雙層側按

壓至銅網格上，容許該雙層與銅網格之機械附著作用，而進行轉移。然後將溴化鉀基板溶於水中。電子束係法線定向於雙層表面及(001)溴化鉀//(100)N//(001)D。在第5(b)圖中，來自第5(a)圖的TEM圖譜係與所測得的倒置晶格圖疊加。該圖譜係與自HP-RHEED所獲得的圖像一致，除了觀察到二種NTCDA旋轉作用之外：一者的繞射強度係顯著較低於另一者及旋轉90°。[01]D/[01]N與(001)D//(100)N之對齊亦與第3圖中的XRD數據一致。注意到繞射斑產生表面網格的 d -間距，因單斜晶系/三斜晶系(hkl)倒置晶格點係位於略為外平面(亦導致相對較低的繞射強度)。TEM繞射數據係於300千電子伏特的電子束能量取得。

雖然在HP-RHEED中僅觀察到一個NTCDA定向，在TEM繞射圖譜中發現旋轉90°的二個定向，雖然其中一旋轉作用所展現的強度非常低。圍繞溴化鉀晶格之NTCDA層的該等定向係在能量上相當，及可期望看到沿著二者之相等分布。然而，OVPD中的擴散增長條件連同階梯邊緣成核作用可能解釋單一較佳對齊之存在。儘管如此，可自來自HP-RHEED之數據，自證實：

$$M = \begin{bmatrix} 0.695 \pm 0.009 & 0 \pm 0.017 \\ 0.315 \pm 0.024 & 1.956 \pm 0.041 \end{bmatrix}$$

的數值之該等數據，推導出確切的對齊。

回到第1(b)與1(c)圖，吾等觀察到在溴化鉀上增長超過NTCDA與DB-TCNQ的頭二層之附加層時，在整個多層晶質

有機薄膜結構維持定向與有序度。在至少10層(5奈米)的NTCDA與(5奈米)DB-TCNQ觀察到第2圖中所示的方位依賴性。吾等發現選擇NTCDA或DB-TCNQ作為溴化鉀基板上的初始層，並不影響在多層晶質有機薄膜結構中繼續進行序化晶體增長作用之能力。然而，當以NTCDA起始作為初始層時，層粗糙度減至最低(由HP-RHEED條紋連續性觀察到)，導致結晶有序度所維持的對數較多。當可增長超過10層時，HP-RHEED條紋長度縮減成為點狀特徵(如第1(e)、1(g)圖)而顯示發展出至少部分的表面粗糙化。

自HP-RHEED數據，吾等發現NTCDA的 b_1 晶格參數係自第一層的 $0.497(\pm 0.005)$ 奈米單調遞降至第二層的 $0.482(\pm 0.005)$ 奈米及第三層的 $0.473(\pm 0.005)$ 奈米。反之，DB-TCNQ晶格維持不變，第一層之 $b_1=0.910(\pm 0.010)$ 奈米，第二層為 $0.908(\pm 0.01)$ 奈米及第三層為 $0.905(\pm 0.01)$ 奈米。有意思之處在於NTCDA晶格隨著每個後續層而與本體相更加失真。該行為係有別於其中晶格常數維持恆定之NTCDA在溴化鉀上的工整層增長作用。因此，本案發明者發現磊晶結構係與能量圖景演變相關；相較於溴化鉀，其在DB-TCNQ存在下可能不同。

在潤濕現象中，表面能的確重要。下列第1表顯示各種結晶定向與物質的凡得瓦表面能之計算結果。藉由OVPD在溴化鉀(001)上增長之NTCDA與DB-TCNQ分別形成(100)與(001)之最低能量晶質表面。其係指在各層與該基板之間及在該二有機層之間僅有微弱的交互作用。比較NTCDA

(100)與DBTCNQ(001)的表面能，吾等發現其等密切相符及分別為0.121千卡/莫耳-平方埃與0.125千卡/莫耳-平方埃，該二者之間的差異約為3%。

物質	晶面	表面能 (千卡/莫耳-平方埃)
NTCDA	(001)	0.211
NTCDA	(202)	0.160
NTCDA	(100) ^{a)}	0.121
DB-TCNQ	(210)	0.212
DB-TCNQ	(010)	0.136
DB-TCNQ	(001) ^{a)}	0.125
蒽	(001) ^{a)}	0.149
稠四苯	(001) ^{a)}	0.146
稠五苯	(001) ^{a)}	0.149
紅螢烯	(200) ^{a)}	0.129
蒽	(101) ^{a)}	0.092
NPD	(101) ^{a)}	0.178
C ₆₀	(111) ^{a)}	0.146

a)最低能量表面

第1表：包括DB-TCNQ與NTCDA在內的多種有機晶體之計算所得的表面能

在第1表所列出者以外的其他各種有機晶體之表面能，可見於各種出版物中或使用具一般技藝者眾所周知的方法測定。雖然可能存在導致序化多層晶體增長作用之其他因素，本案發明者已顯示表面能匹配係引發潤濕作用之一項重要因素，及因此引發橫跨異質界面之序化增長作用，其係經由表面能匹配的多層有機半導體物質製得平滑與序化晶質膜所需者。

以第1表中所提供的表面能數值為基礎，可用於建造一種DPV元件的一個光活性區之施體受體序化多層晶質有機薄膜結構之具有密切匹配的表面能之其他物質對之實例，係稠四苯/稠五苯(0.146/0.149千卡/莫耳-平方埃)、稠五苯/C₆₀(0.149/0.146千卡/莫耳-平方埃)及稠四苯/C₆₀(0.146/0.146千卡/莫耳-平方埃)。可用於建造一種DLED的一個發光區之具有密切匹配的表面能之物質的一種輸送/障壁物質與一種發光物質對之實例，係蒽/稠四苯(0.149/0.146莫耳-平方埃)、稠四苯/紅螢烯(0.146/0.129莫耳-平方埃)及蒽/紅螢烯(0.149/0.129莫耳-平方埃)。

在實例中，本案發明者使用一種單晶溴化鉀基板作為底基板，以在其上增長多層單晶有機薄膜層而形成序化多層晶質有機薄膜結構。然而如上文所述，亦可使用與其上所增長的有機薄膜層微弱交互作用之其他無機或有機晶質物質作為底基板。“微弱交互作用”係指在該底基板上所增長的一薄膜層將形成最低能量晶體，即僅與下伏基板物質形成凡得瓦鍵結，而非共價鍵結。

此述之序化多層晶質有機薄膜結構本質上是量子井。因此，可採用該序化多層晶質有機薄膜結構作為光電元件中的活性區/層。該序化多層晶質有機薄膜結構可形成光敏感元件諸如一種OPV元件中的光活性區，或其等可形成OLEO中的發光區。

參照第6(a)圖，如一實施例之一種有機元件200a的實例可包含一個第一電極(諸如ITO)210、一個第二電極250及一

個位於該二電極之間之光活性區230。光活性區230係包含具有密切匹配的表面能之至少二種單晶有機物質I、II(如分別為NTCDA(100)與DB-TCNQ(001))的至少二個薄膜層，而形成一種多層晶質有機薄膜結構。該晶質有機物質I係一種電洞導電物質而另一晶質有機物質II係一種電子導電物質，及該等物質在其等之間形成整流接面。有機薄膜層I、II的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，較佳在 $\pm 30\%$ 之內，更佳在 $\pm 15\%$ 之內，及更佳在彼此的 $\pm 10\%$ 或 $\pm 5\%$ 之內，藉此在光活性區230內的任二相鄰的晶質有機薄膜層係展現一種準磊晶關係。在一實施例中，有機元件200a係一種光敏感元件，而電洞導電物質I係一種施體物質及電子導電物質II係一種受體物質。在該光敏感元件中，晶質有機物質層I與II在多層晶質有機薄膜結構內形成施體-受體異質接面。在一個較佳實施例中。晶質有機物質層I與II係供該元件最佳電氣性能所用之單晶層。

第6(b)圖係顯示如另一實施例之一種有機光敏感元件200b，其中元件200b係配置有一個附加層，即在電極210與光活性區230之間所提供之一個選擇性的陽極平滑層220。此外，可在光活性區230與第二電極250之間提供一個激子阻擋層240。第6(c)圖係顯示第6(b)圖之有機光敏感元件200b的示意能階圖。多層晶質有機薄膜結構230中之施體I與受體II物質係形成一系列的II型異質接面。

參照第7(a)圖，顯示一種有機發光元件(OLEO) 300之一實例。OLED 300可包含一個適宜的基板305、一個陽極

310、一個電洞注入層320、一個電洞輸送層(HTL) 322、一個電子阻擋層324、一個發光區330、一個電洞阻擋層340、一個電子輸送層342、一個電子注入層344及一個陰極350。

在該實施例中，發光區330係一種非晶質物質層，而在發光區330與陽極310之間所提供之該等層係具有密切匹配的表面能之晶質層，藉此該等晶質層在其等之間具有準磊晶關係。同樣地，在發光區330與陰極350之間的該等層係具有密切匹配的表面能之晶質層，藉此該等晶質層在其等之間具有準磊晶關係。該等晶質層可為多晶，而在一個較佳實施例中，該等晶質層係供該元件最佳電氣性能所用之單晶層。

在該實施例中之發光區330係一種非晶質層，其可包括當電流通過陽極310與陰極350之間時能發光之一種有機物質。較佳，發光區330含有分散於一種適宜的主體材料中的一種發磷光或發螢光的摻雜物質。發磷光物質因其等較高的發光效率而為較佳。

如上針對第1(b)圖的準磊晶多層晶質層之形成作用所述者，非晶質發光區330與該二電極之間之各組準磊晶晶質層，係以一底基板上的一種多層晶質有機薄膜結構形式形成。因此，發光區330與陽極310之間之該等晶質層：電洞注入層320、電洞輸送層322及電子阻擋層324，係首先以底基板上的準磊晶多層晶質有機薄膜結構形式形成，然後藉由上述的衝印法而轉移至陽極310上。接著，將非晶質發光區330沈積在準磊晶多層晶質有機薄膜結構上。然後，藉由

衝印法，將包含電洞阻擋層340、電子輸送層342及電子注入層344之下一個準磊晶多層晶質有機薄膜結構轉移至發光區330上。

參照第7(b)圖，如一實施例之一種有機發光元件(OLED) 400a的一實例可包含一個第一電極410、一個第二電極450及一個位於該二電極之間之發光區430。發光區430係包含至少二種單晶有機物質I、II的至少二個薄膜層之一種多層晶質有機薄膜結構，其中晶體有機物質I、II具有密切匹配的表面能。在該實例中，第一晶質有機物質I係一種非發光輸送/障壁層(BL)，而第二晶質有機物質II係一種發光層(EL)物質。該至少二個薄膜層的表面能係至少在彼此的 $\pm 50\%$ 之內。較佳在 $\pm 30\%$ 之內，更佳在 $\pm 15\%$ 之內，及更佳在 $\pm 10\%$ 或在 $\pm 5\%$ 之內，藉此在發光區430內之所有晶質有機薄膜層展現一種準磊晶關係。該BL層可輸送電洞與電子，及亦可提供能量障壁以將激子侷限在發光區430中。在一個較佳實施例中，晶質有機物質I與II係單晶有機物質。

第7(c)圖係顯示OLED 400b之另一實施例，其配置在第一電極410(陽極)與發光區430之間所提供之一個選擇性的附加HTL 420，及配置與ELI分開並且在發光區430與第二電極450(陰極)之間所提供之一個電子輸送層(ETL) 440。第7(d)圖係顯示第7(c)圖之OLED 400b的示意能階圖。如該能階圖所說明，該輸送/障壁層(BL)所具有的能帶間隙係比相鄰的發光層寬，及可將激子侷限在發光區430中。

參照第7(e)圖所示之OLED 400c，如另一實施例，能以

包含介於非發光輸送/障壁層I之間的多個不連續島狀區之不連續層形式，沈積第二晶質有機物質II即發光層(EL)物質。OLED 400c包含一個陽極410與一個陰極450及形成位於該二電極之間的發光區之一種多層晶質有機薄膜結構430。發光區430包含具有密切匹配的表面能之至少二種晶質有機物質I、II的至少二個薄膜層，而形成一種序化多層晶質有機薄膜結構，其中第一晶質有機物質I係非發光輸送/障壁層及第二晶質有機物質II係EL物質。EL物質II係以在前一個相鄰非發光輸送/障壁層I上的多個島狀區所形成之不連續層的形式沈積。雖然所產生的多層晶質有機薄膜結構430(發光區)不具有發光區之常規非晶質組成，夾在非發光物質層I之間之EL物質II的不連續層係提供其中EL物質II分散在整個多層晶質有機薄膜結構430中之一結構，及發光區430係以類似於一種非晶質主體/摻雜物結構之方式作用。第7圖(f)顯示第7(e)圖之OLED 400c的示意能階圖。

藉由適當地控制製程參數來控制沈積作用期間之薄膜增長的熱力學與動力學之相互作用，而能夠以不連續晶質層的形式沈積EL物質II。例如，德國柏林施普林格(Springer)公司出版及Oura, K.、V. G. Lifshits、A. A. Saranin、A. V. Zotov及M. Katayama所著之“表面科學：導論(SURFACE SCIENCES: AN INTRODUCTION)”乙書(2003年)第357-374頁乙文說明在薄膜增長期間形成不連續島狀區係普遍接受的三個薄膜磊晶模式之一。該三種模式為：(a)島狀區或弗爾默-韋伯(Volmer-Weber)模式；(b)層加島狀區或史傳斯基-

克拉斯担諾夫(Stranski-Krastanov)模式；及(c)逐層或弗蘭克-凡德莫維(Frank-vanderMerwe)模式。該三種模式係技藝中所公認與理解之主要的薄膜增長方法。在逐層或弗蘭克-凡德莫維模式中，係在各層全面完成之後，才開始增長下一層。在島狀區或弗爾默-韋伯(Vollmer-Weber)模式中，沉積原子成核成為三維島狀區及直接在基板表面上增長。

在第7(b)、7(c)及7(e)圖之分別的OLED實施例400a、400b及400c中，發光層II係晶質薄膜。雖然，OLED中所用的發光物質傳統上一直是非晶質，近期的研究已顯示在晶質及特別是單晶物質中所產生的光致發光量子可高於非晶質/多晶膜中所產生者，因而該等發光層可為晶質薄膜。在所揭露的實施例中，用於晶質發光層II之晶質物質的實例為 Ryota Kabe、Jajime Nakanotani、Torno Sakanoue、Masayuki Yahiro 及 Chihaya Adachi 於期刊“Adv. Mater.”第21期第4034-4038頁(2009年)之“分子形態對於雙苯乙烯基苯衍生物的放大自發輻射之影響(Effect of Molecular Morphology on Amplified Spontaneous Emission of Bis-Styrylbenzene Derivatives)”乙文中所揭露之1,4-雙(2-甲基苯乙烯基)苯(鄰-MSB)與1,4-雙(4-甲基苯乙烯基)苯(對-MSB)。

為製造包含多層晶質有機薄膜結構230、330、430之有機光電元件200a、200b、300、400a、400b、400c，多層晶質有機薄膜結構230、330、430係類似於第1(a)圖之實例而需要在一底基板諸如溴化鉀上增長，然後轉移至一個適當的結構主體基板上及該基板係形成特定光電子元件200a、

200b、300、400a、400b、400c的前驅物，而完成該光電子元件之製造。如前述，構成在此所揭露的多層晶質有機薄膜結構之晶質有機薄膜，較佳為單晶有機物質。

參照第8圖中所示之流程圖500，該方法可包含提供一個底基板諸如溴化鉀基板(見區塊501)，及藉由諸如OVPD之沈積方法在底基板上沈積包含至少二種晶質有機物質I、II之至少二個薄膜層(見區塊502)，因而形成序化多層晶質有機薄膜結構100，其中該至少二層的薄膜晶質層之表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內。其導致一結構，其中該多層晶質有機薄膜結構內的每個薄膜層係展現與一個相鄰的晶質有機薄膜層之一種準磊晶關係。接著，將多層晶質有機薄膜結構100自底基板轉移至另一基板即一個結構主體基板上，其係用於形成一光電元件之前驅物(見區塊503)，及形成該光電元件的其餘各層。

可藉由一種衝印法或一種濕式轉移法，達成從底基板轉移該序化多層晶質有機薄膜結構100之作用。參照第9(a)至9(f)圖，從底基板轉移該序化多層晶質有機薄膜結構100之濕式轉移法的實例，一般會涉及下列步驟。第9(a)圖係顯示在底基板10上增長多層晶質有機薄膜結構100。在多層晶質有機薄膜結構100上沈積一薄層的銀30作為促進轉移層。(見第9(b)圖)。然後將多層晶質有機薄膜結構100按壓至底基板250上，及在該情況下係一個銀基板。(見第9(c)圖)。將轉移層30壓至底基板250上，及將轉移層30冷焊接與融合至底基板250。(見第9(d)圖)。接著，可藉由一種濕

式方法移除底基板10，其係將該結構浸泡於水中而溶解底基板10，及留下轉移至銀基板250之以準磊晶方式增長的多層晶質有機薄膜結構100。(見第9(e)圖)。接著，在多層晶質有機薄膜結構100上沈積一個陽極層210(如ITO)，而產生一種有機光伏電池，其中多層晶質有機薄膜結構100形成該有機光伏電池位於陽極210與陰極250之間的光活性區230。(見第9(f)圖)。

如上文所述，當光電元件係一種光敏感元件諸如一種有機光伏(OPV)電池時，該二種單晶有機物質係施體與受體物質，及該多層晶質有機薄膜結構形成該有機光敏感元件的一個光活性區。當光電元件係一種OLEO時，該二種單晶有機物質中之一者係一種主體材料及該二種單晶有機物質中之另一者係一種摻雜物質，及該多層晶質有機薄膜結構形成OLEO的發光區。

前述的說明與實例係僅為了說明而非限制本發明。可單獨考量或與本发明的其他方面、實施例及變化組合考量本揭露內容所揭露的各方面及各實施例。此外，除非另有規定，本揭露內容中並無任一方法步驟係侷限於任一特定的執行順序。嫻熟技藝者可能想到採納本发明的精神與物質之所揭露實施例的改質作用，及該等改質作用係位於本发明的範圍內。

【圖式簡單說明】

第1(a)圖係顯示如一實施例的一種序化多層有機薄膜結構之示意橫截面圖。

第1(b)圖係顯示在如另一實施例之底基板上所形成的一種序化多層有機薄膜結構之示意橫截面圖。

第1(c)圖係顯示如一實施例的多層晶質有機薄膜結構之示意晶體結構模型。

第1(d)圖係顯示藉由OVPD在單晶溴化鉀基板上增長的NTCDA/DB-TCNQ膜之高壓反射高能電子繞射(HP-RHEED)圖譜。

第2圖係顯示在第1圖中增長之第一層11的NTCDA與第二層22的DB-TCNQ之HP-RHEED圖譜。

第3圖係顯示單層與多層的NTCDA與DB-TCNQ之X射線繞射圖譜。

第4(a)與4(b)圖係顯示溴化鉀上的DB-TCNQ與NTCDA之實空間重疊層對齊的一模型，其圖示在單位晶胞中(b)具有分子及(a)不具有分子。第4(a)與4(b)圖係按比例繪製。

第5(a)圖係顯示經由水溶液蝕刻作用自溴化鉀基板轉移的NTCA/DB-TCNQ雙層之穿透式電子顯微鏡(TEM)繞射圖譜。

第5(b)圖係顯示疊加所測得的倒置晶格圖之來自第5(a)圖的TEM繞射圖譜。

第6(a)與6(b)圖係說明納入本揭露內容的序化多層晶質有機薄膜結構之光敏感元件實例。

第6(c)圖係顯示第6(b)圖的元件之示意能階圖。

第7(a)、7(b)、7(c)圖係說明納入本揭露內容的序化多層晶質有機薄膜結構之OLED元件實例。

第7(d)圖係顯示第7(c)圖的元件之示意能階圖。

第7(e)圖係說明如一實施例之OLED元件的另一實例。

第7(f)圖係顯示第7(e)圖的元件之示意能階圖。

第8圖係說明製造納入如本揭露內容另一方面之序化多層晶質有機薄膜結構的光電元件之一種方法流程圖。

第9(a)至9(f)圖係顯示如何將本揭露內容的一種多層晶質有機薄膜結構納入光電元件中之一實例。

【主要元件符號說明】

- 10...底基板
- 11...第一NTCDA層
- 12...NTCDA層
- 13...NTCDA層
- 21...DB-TCNQ層
- 23...DB-TCNQ層
- 22...DB-TCNQ層
- 30...銀薄層
- 100...多層晶質有機薄膜結構
- 100A...序化多層晶質有機薄膜結構
- 100B...序化多層晶質有機薄膜結構
- 200a...有機元件
- 200b...有機光敏感元件
- 210...第一電極
- 220...陽極平滑層
- 230...光活性區/多層晶質有機薄膜結構
- 240...激子阻擋層
- 250...第二電極(第6(a)、(b)、(c)圖)

250...底基板(第9(c)、(d)圖)
300...有機發光元件
305...基板
310...陽極
320...電洞注入層
324...電子阻擋層
322...電洞輸送層
330...發光區/多層晶質有機薄膜結構
340...電洞阻擋層
342...電子輸送層
344...電子注入層
350...陰極
400a...有機發光元件
400b...有機發光元件
400c...有機發光元件
410...第一電極
420...電洞輸送層
430...發光區/多層晶質有機薄膜結構
440...電子輸送層
450...第二電極
500...流程圖
501...區塊
502...區塊
503...區塊
504...區塊

發明專利說明書

10136940

(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：100136940

※申請日：100.10.12

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 51/50 · 2006.01

H01L 51/56 · 2006.01

序化有機-有機多層增長技術

ORDERED ORGANIC-ORGANIC MULTILAYER GROWTH

二、中文發明摘要：

藉由依次沈積至少二層的薄膜晶質有機物質而形成一種序化多層晶質有機薄膜結構，其中選擇該至少二個薄膜層而使得其等的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，及較佳在彼此的 $\pm 15\%$ 之內，藉此該多層晶質有機薄膜結構內的每個薄膜層係展現與相鄰的晶質有機薄膜之一種準磊晶關係。

三、英文發明摘要：

An ordered multilayer crystalline organic thin film structure is formed by providing a substrate of KBr and depositing at least two pairs of alternating thin film layers of two single crystal organic materials, such as NTCDA and DB-TCNQ pair, over the substrate of KBr by organic vapor phase deposition. The two alternating thin film layers are selected to have their surface energies within $\pm 15\%$ of each other, whereby every thin film layer within the multilayer stack exhibit a quasi-epitaxial relationship with the adjacent crystalline organic thin film.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於形成一種序化多層晶質有機薄膜結構之方法，該方法包括：

依次沈積至少二層的薄膜晶質有機物質，而形成多層晶質有機薄膜結構，

其中該等至少二層的薄膜晶質層之表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，

藉此該多層晶質有機薄膜結構內之該等至少二層的薄膜晶質有機物質中之所有者係展現與相鄰的晶質有機薄膜之一種準磊晶關係。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等至少二層的薄膜晶質有機物質係單晶有機物質。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等至少二層的薄膜晶質有機物質中之各者的表面能係在彼此的 $\pm 15\%$ 之內。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等至少二層的薄膜晶質有機物質係包含至少二種晶質有機物質。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該等至少二種晶質有機物質係包含施體與受體物質，及該多層晶質有機薄膜結構形成一種光活性結構。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該等至少二種晶質有機物質係包含NTCDA與DB-TCNQ、稠四苯與稠五苯、稠五苯與 C_{60} 或稠四苯與 C_{60} 之一種施體/受體物質對。
7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該等至少二種晶質有機物質係一種輸送/障壁物質與一種發光物質，及該

多層晶質有機薄膜結構形成一種發光結構。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該等至少二種晶質有機物質係包含蒽與稠四苯、稠四苯與紅螢烯或蒽與紅螢烯之一種輸送/障壁與發光物質對。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等至少二層的薄膜晶質有機物質中之一者係一種底基板，其係與該等至少二層的薄膜晶質有機物質中之另一者微弱地交互作用。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等至少二層的薄膜晶質有機物質中之一者係一種底基板，其在結構上模板化該等至少二層的薄膜晶質有機物質中之另一者。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括提供一底基板之一步驟，其中該等至少二層的薄膜晶質有機物質係沈積在該底基板上而形成該多層晶質有機薄膜結構，及

其中該底基板係包含一種與沈積其上的薄膜晶質有機層微弱地交互作用之物質。

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括提供一底基板，其中該等至少二層的薄膜晶質有機物質係沈積在該底基板上而形成該多層晶質有機薄膜結構，及

其中該底基板係包含一種在結構上模板化沈積其上的薄膜晶質有機層之物質。

13. 一種有機光敏感元件，其包含：

一個第一電極；

一個第二電極；及

一個位於該第一電極與該第二電極之間的光活性

區，該光活性區係包含：

- 包含至少二種晶質有機物質之至少二個薄膜層，而形成一種多層晶質有機薄膜結構，

其中該等至少二種晶質有機物質中之一者係一種電洞導電物質，及該等至少二種晶質有機物質中之另一者係一種電子導電物質，藉此在該多層晶質有機薄膜結構內的該電洞導電物質與該電子導電物質之間形成一個整流界面，及

其中該等至少二個薄膜層的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，藉此該多層晶質有機薄膜結構內的所有該等晶質有機薄膜層係展現一種準磊晶關係。

14. 如申請專利範圍第13項之有機光敏感元件，其中該等至少二種晶質有機物質係單晶有機物質。
15. 如申請專利範圍第13項之有機光敏感元件，其中該等至少二個薄膜層的表面能係在彼此的 $\pm 15\%$ 之內。
16. 如申請專利範圍第13項之有機光敏感元件，其中該等至少二種晶質有機物質係包含NTCDA與DB-TCNQ、稠四苯與稠五苯、稠五苯與 C_{60} 或稠四苯與 C_{60} 。
17. 如申請專利範圍第13項之有機光敏感元件，其中該元件係一種光敏感元件，該電洞導電物質係一種施體物質，該電子導電物質係一種受體物質，及該等二種物質形成一個施體-受體異質界面。
18. 一種有機發光元件，其包含：
 - 一個第一電極；
 - 一個第二電極；及
 - 一個位於該第一電極與該第二電極之間的有機發

光區，該有機發光區係包含：

- 包含至少二種晶質有機物質之至少二個薄膜層，而形成一種多層結構，

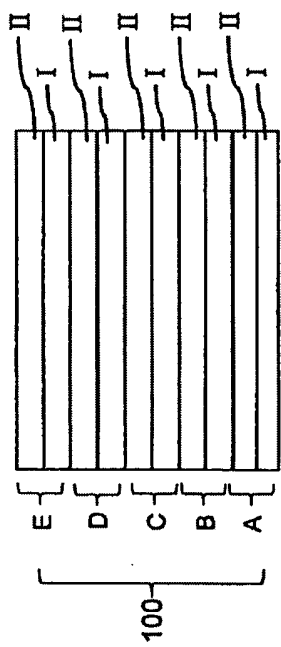
其中該等至少二種晶質有機物質中之一者係一種非發光物質，及該等至少二種晶質有機物質中之另一者係一種發光物質，

其中該等至少二個薄膜層的表面能係在彼此的 $\pm 50\%$ 之內，藉此該多層結構內的所有該等晶質有機薄膜層展現一種準磊晶關係。

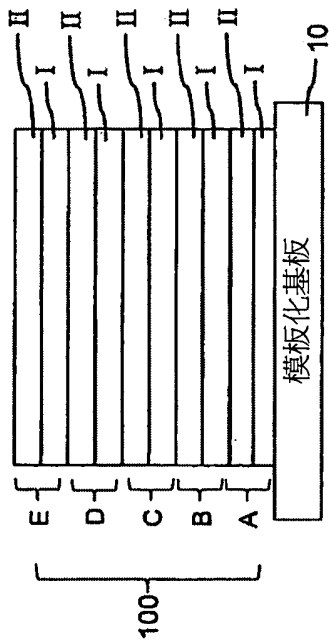
19. 如申請專利範圍第18項之有機發光元件，其中該等至少二種晶質有機物質係單晶有機物質。
20. 如申請專利範圍第18項之有機發光元件，其中該等至少二個薄膜層的表面能係在彼此的 $\pm 15\%$ 之內。
21. 如申請專利範圍第18項之有機發光元件，其中該等至少二種晶質有機物質係包含蔥與稠四苯、稠四苯與紅螢烯或蔥與紅螢烯之一種輸送/障壁物質與一種發光物質對。
22. 如申請專利範圍第18項之有機發光元件，其中該發光物質層係包含於非發光物質層間的多個不連續島狀區。
23. 如申請專利範圍第22項之有機發光元件，其中該等二種晶質有機物質係單晶有機物質。

八、圖式：

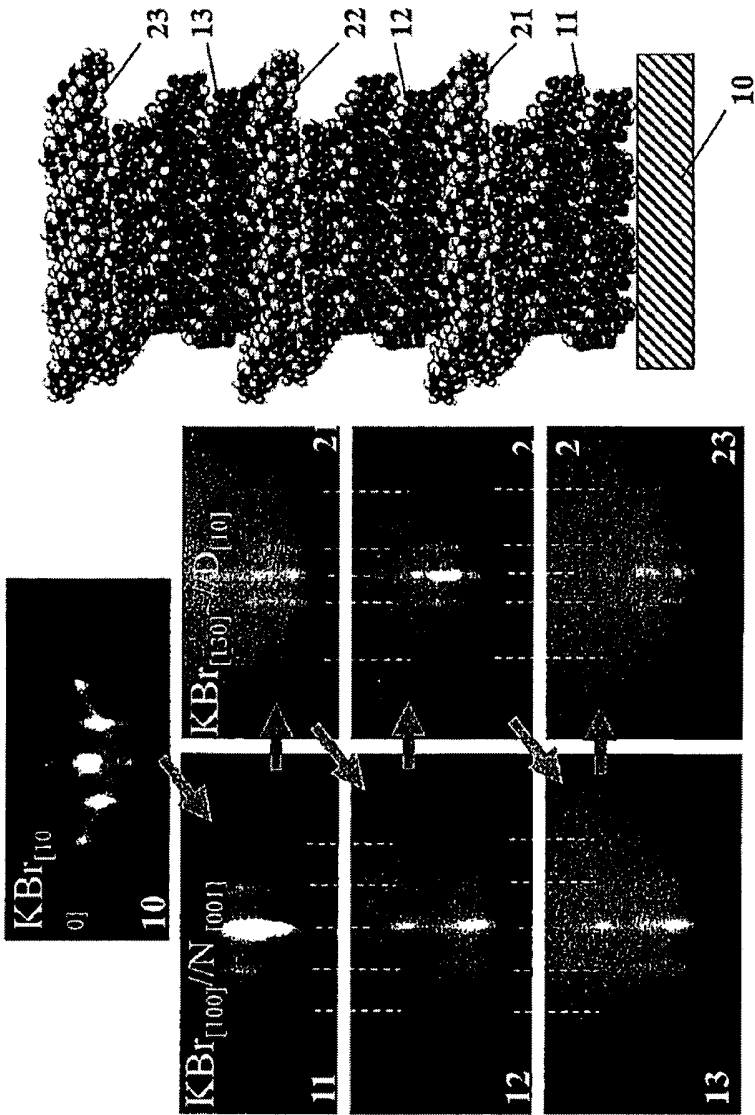
1/16



第 1(a) 圖

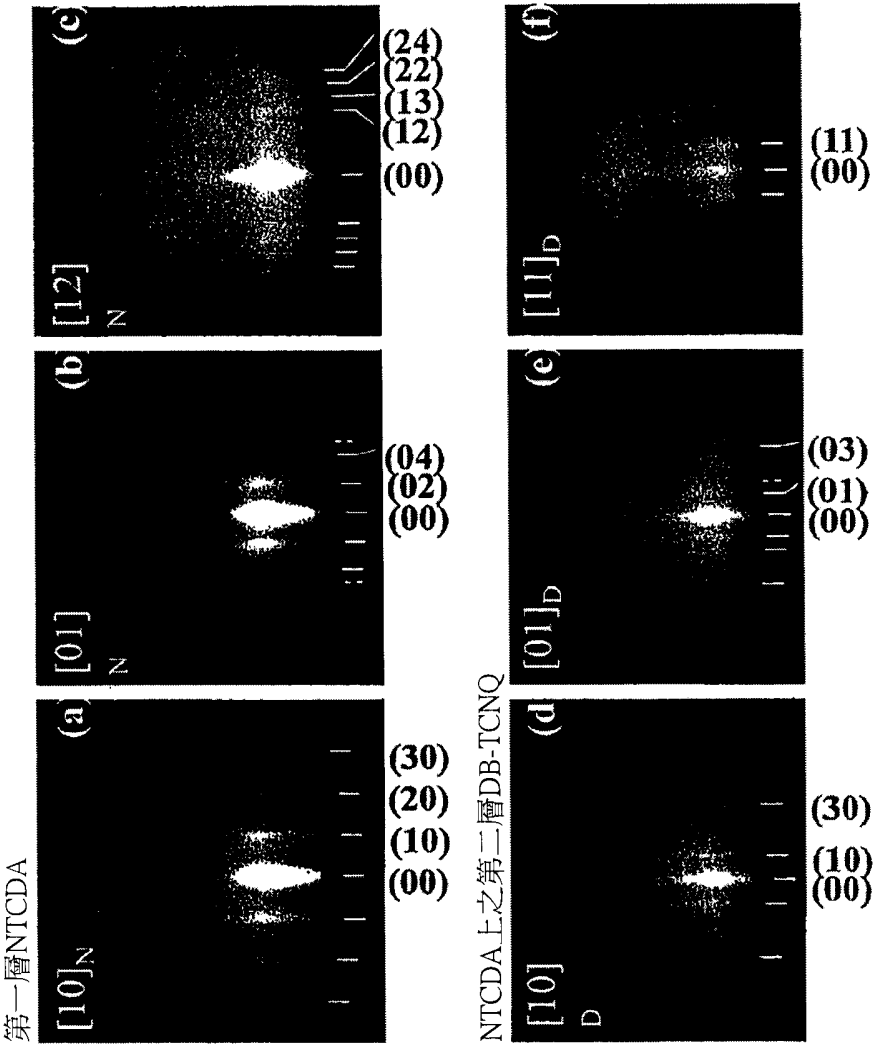


第 1(b) 圖

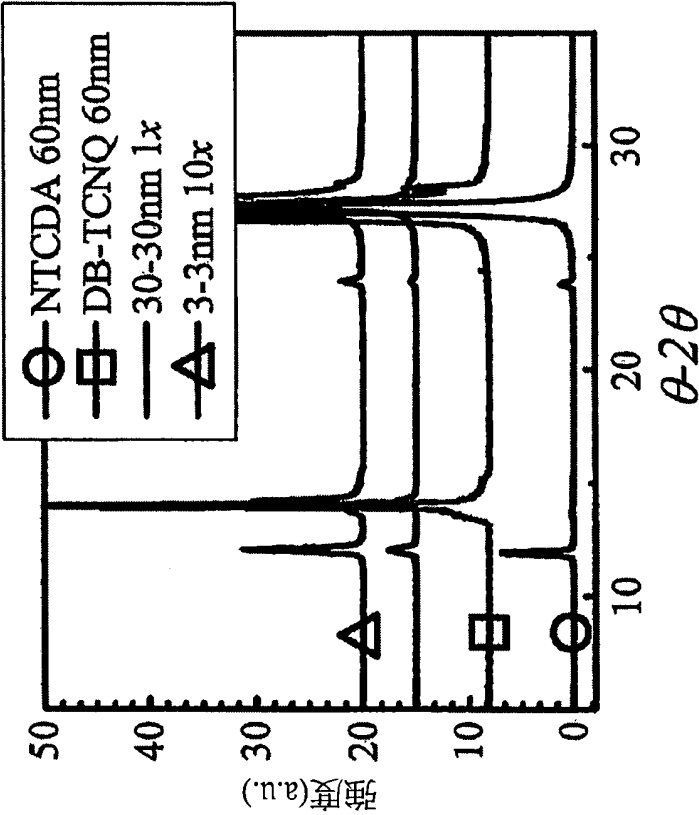


第1(c)圖

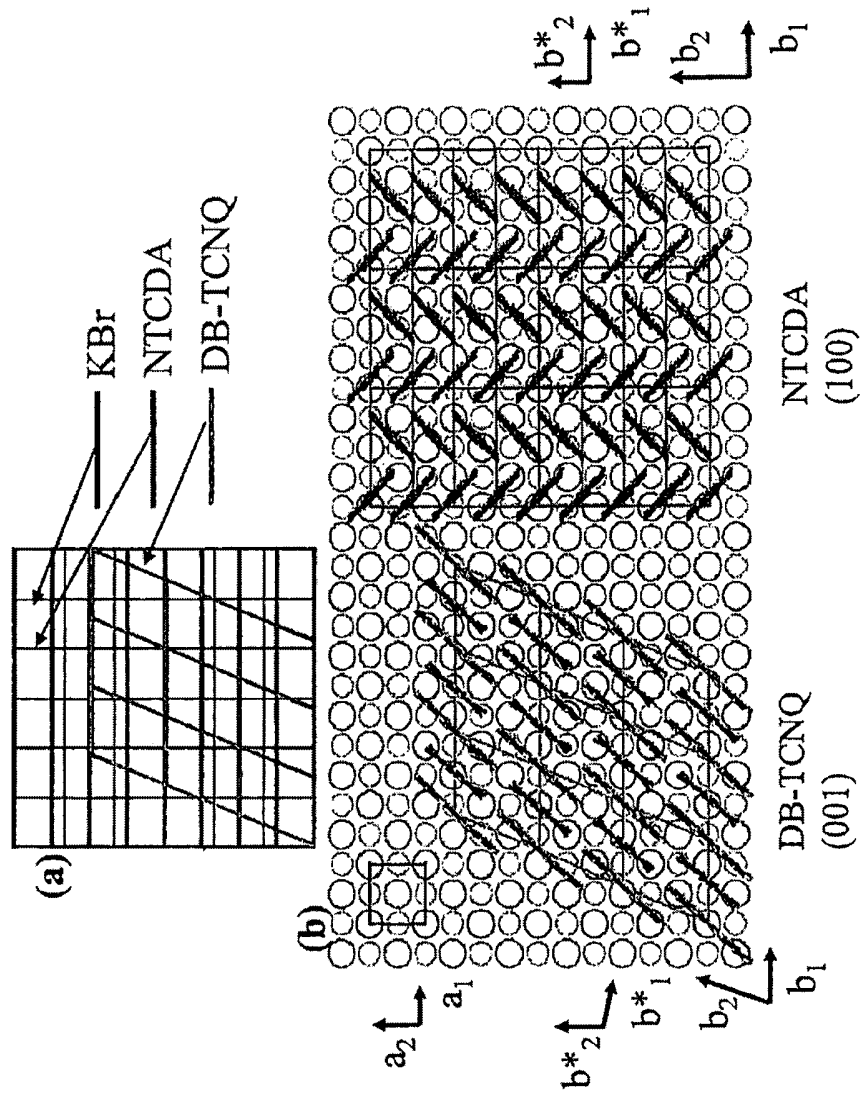
第1(d)圖



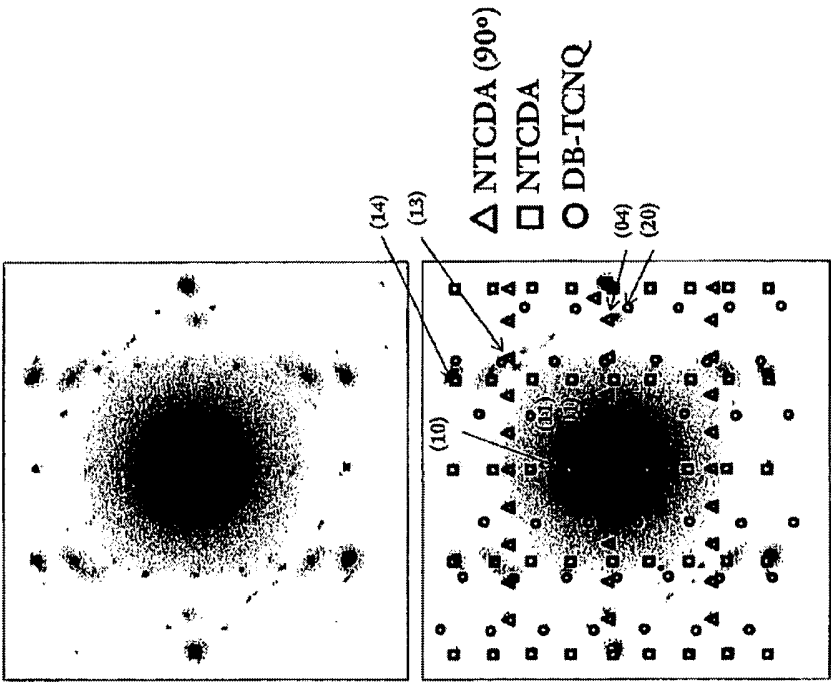
第2圖



第 3 圖

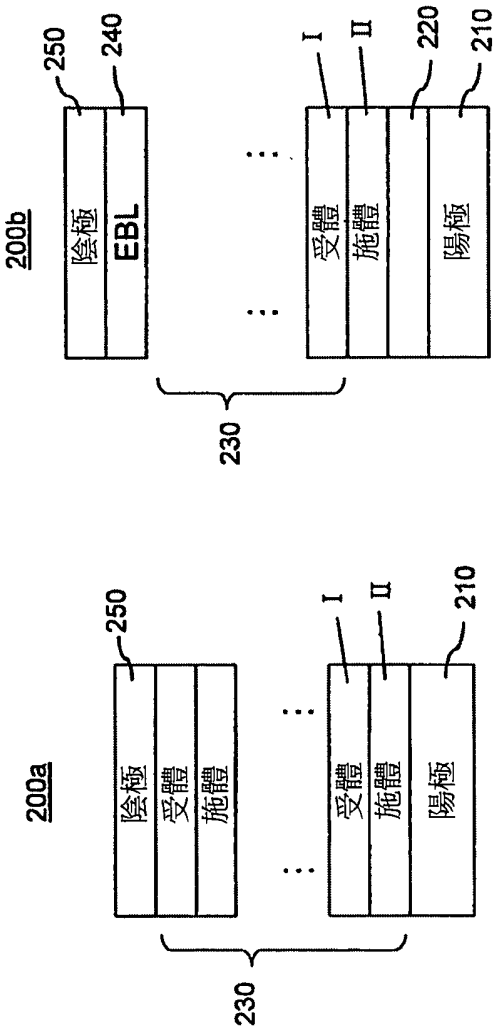


第 4 圖



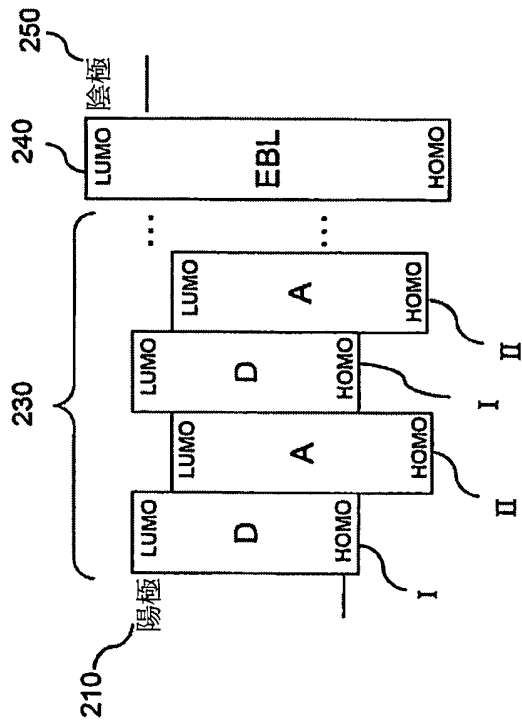
第 5(a) 圖

第 5(b) 圖

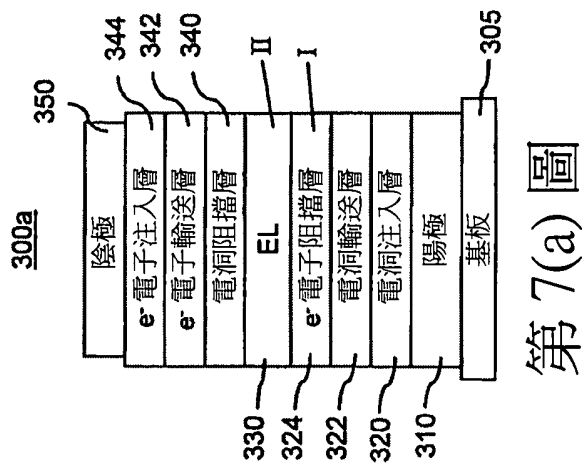


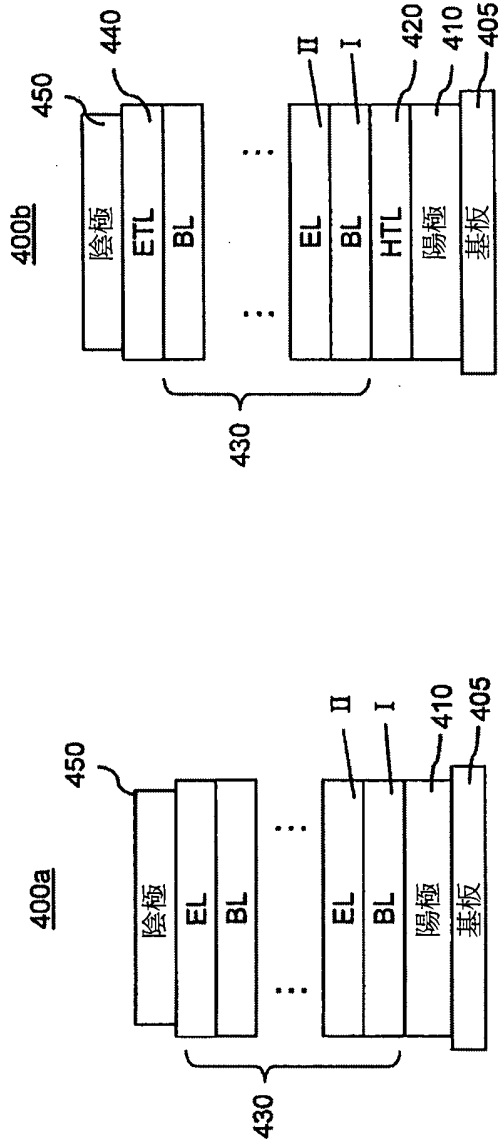
第6(b)圖

第6(a)圖



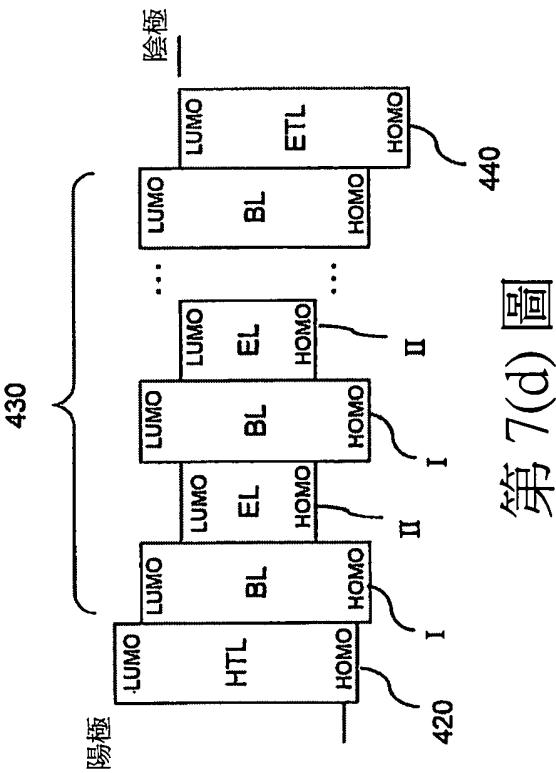
第6(c)圖



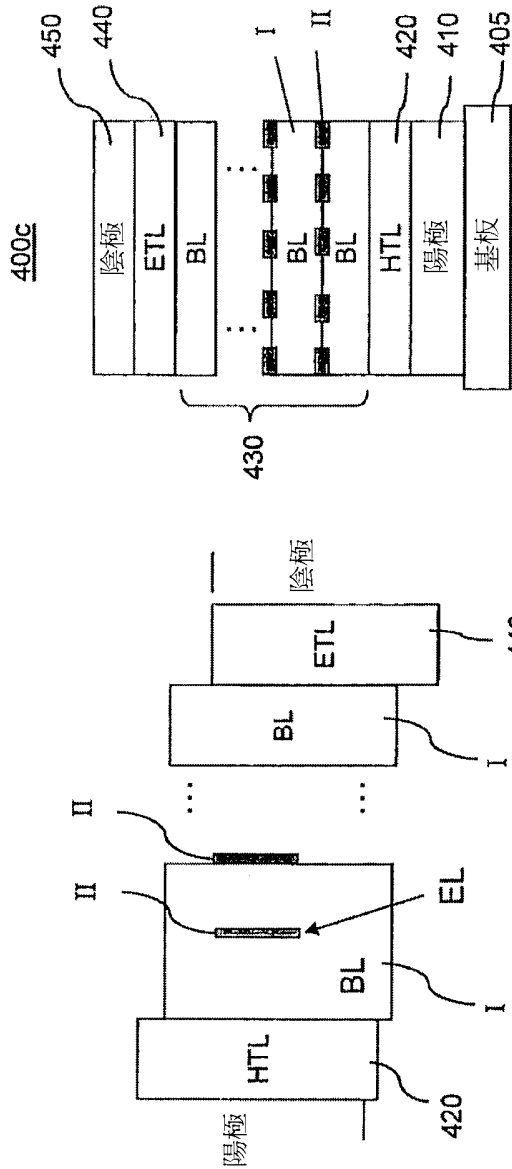


第 7(b) 圖

第 7(c) 圖

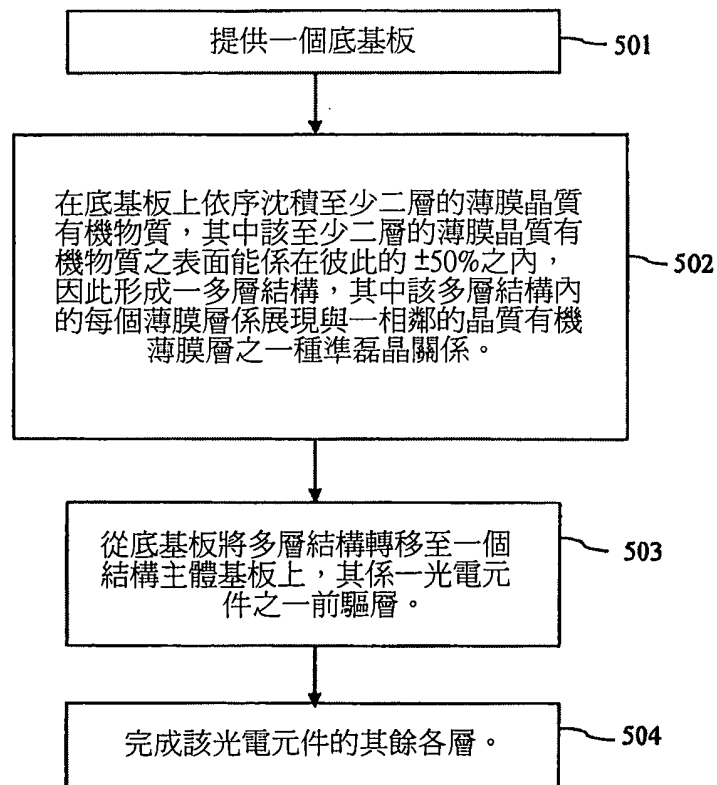


第 7(d) 圖



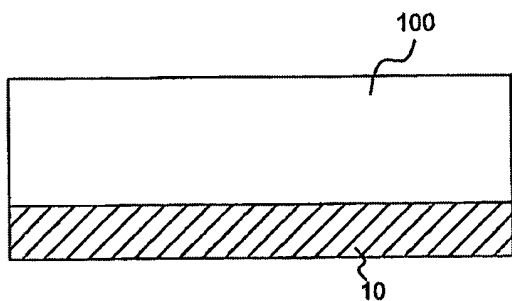
第7(e)圖

第7(f)圖

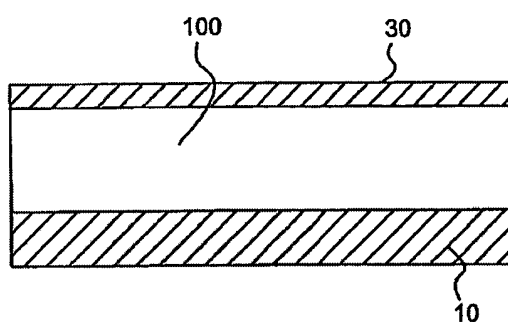
500

第 8 圖

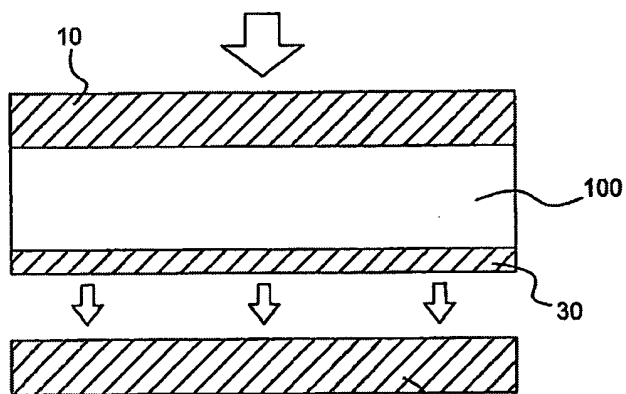
15/16



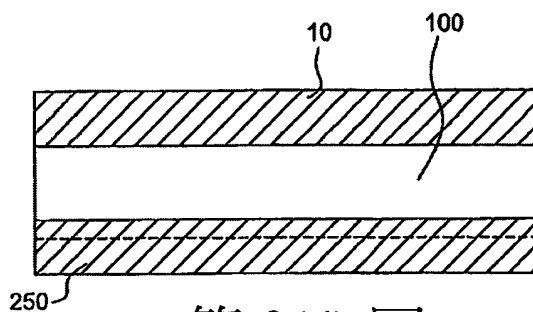
第 9(a) 圖



第 9(b) 圖

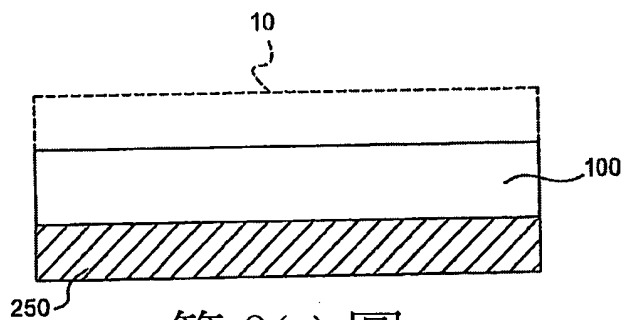


第 9(c) 圖

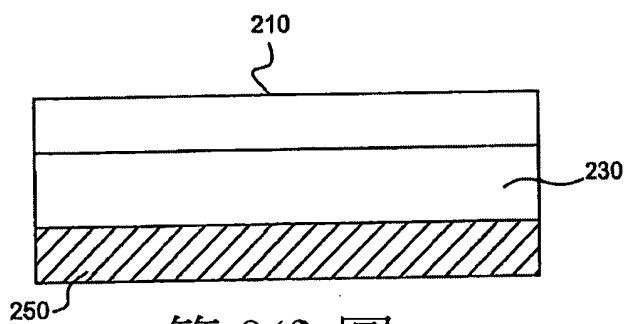


第 9(d) 圖

16/16



第 9(e) 圖



第 9(f) 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1(a) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10...底基板

11...第一NTCDA層

12...NTCDA層

13...NTCDA層

21...DB-TCNQ層

22...DB-TCNQ層

23...DB-TCNQ層

100...多層晶質有機薄膜結構

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：