

公告本

申請日期	89 年 12 月 1 日
案 號	89125646
類 別	H05B 33/22

A4
C4

506231

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	電致發光元件
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1) 城戶淳二 (2) 古性均 (3) 袋裕善
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國奈良縣北葛城郡広陵町馬見北九一四一三
	住、居所	(2) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日産化学工業株式会社中央研究所内 (3) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日産化学工業株式会社中央研究所内
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日産化学工業股份有限公司 日産化学工業株式会社 (2) 城戶淳二 城戶淳二
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一
	住、居所 (事務所)	(2) 日本國奈良縣北葛城郡広陵町馬見北九丁目四 番三號
	代 表 人 姓 名	(1) 藤本修一郎 (2)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1999 年 12 月 2 日	11-342742	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：	， 寄存日期：	， 寄存號碼：
------------	---------	---------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於在陽極及陰極之間中介有含發光材料層之一層或多數層之電致發光用有機層，藉由在上述兩極間施加電壓，可使上述發光材料層發光之電致發光元件。

以往技術

有機材料之電致發光現象，有於蒽之單晶的觀測（J. Chem. Phys. 38 (1963) 2042）。之後，由於注入效率佳的溶液電極之使用得以觀測到較強之發光現象（Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 226）。又之後，有活躍的利用共軛有機基質材料與含縮合苯環之共軛有機活化劑形成有機發光物質之研究的進行（美國專利 3, 172, 862, 3, 172, 050 及 3, 710, 167, J. Chem. Phys. 44 (1966) 2902, J. Chem. Phys. 50 (1969) 14364）。然而，上述有機發光物其膜均厚，有發光所需電場高之缺點。

對此，對於蒸鍍法之薄膜元件進行研究，終有驅動電壓減降效果出現。但仍不到實用程度之亮度（Polymer 24 (1983) 748, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L773）。

近年來，伊士曼柯達公司提議，於電極間以蒸鍍法形成電荷輸送層及發光層之元件，實現了低驅動電壓及高亮度（Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913, 美國專利 4, 356, 429）。之後，研究更加活躍，而有對將載子輸送與發光基分離之三層型元件等之探討，及對有機

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

電致發光元件的實用化之探討 (Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L269, L713) 。

然而，其發光壽命於數百燭光，短則 3 0 0 0 小時，長則幾萬小時，產品壽命大有問題。

又，上述元件因水份吸附或熱劣化而剝離衰弱，長久使用後，暗斑明顯增加。這些劣化之主因雖認係無機電極與有機層之界面剝離，或電極與各載子輸送材料之能障，這些問題尚未充分解決。

發明之揭示

因而，本發明之目的在提供，抑制有機電致發光元件之熱劣化的耐熱性及耐久性優良的電致發光元件。

本發明人等，為達上述目的精心探討之結果發現，於陽極及陰極間中介以一層或多層之電致發光用有機層的電致發光元件，尤以於陽極之無機電極 (I T O 電極等) 上依序層合以有機孔輸送層及發光材料層，於其上層合陰極之電致發光元件中，於上述陽極與有機層之間 (上述無機電極與有機孔輸送層之間) 設載子輸送輔助層，藉由將該載子輸送輔助層利用由下述之聚醯亞胺前驅物及 / 或聚醯亞胺與電子接收性的摻質之鹽所形成的可溶性導電性化合物 (高分子) 形成，則密合性優，對耐久性極具效果，而完成本發明。

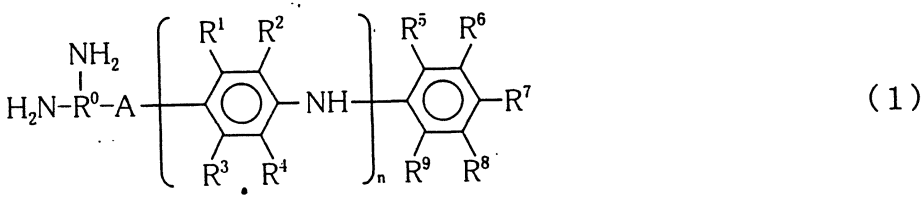
亦即，本發明係在提供具有陽極及陰極，及介於其間之一層或多層之電致發光用有機層，藉由施加電壓於上述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

陽極及陰極之間上述有機層中之發光材料產生發光之電致發光元件，其中，於陽極及有機層之間，有以得自具下述一般式 (1) 所表，含低聚苯胺單元之苯二胺衍生物至少 1 莫耳 % 以上之二胺成分與四羧酸二酐或其衍生物之，於側鏈具低聚苯胺單元的聚醯亞胺前驅物及 / 或聚醯亞胺，與電子接收性摻質化合物之鹽所形成的載子輸送輔助層為其特徵之電致發光元件。



(其中， R ¹ 至 R ⁹ 各係獨立為氫原子，烷基，烷氧基，磺酸基或各可有取代基之環己基，聯苯基，二環己基或苯基環己基， n 係 1 以上之正數，式中 A 係單結合或選自 - O - ， - C O O - ， - C O N H - ， - N H - 之二價有機基，而 R ⁰ 係含芳香環之三價有機基。)

依本發明，相對於聚醯亞胺主鏈，以苯胺低聚物為側鏈，更相對於其苯胺低聚物藉鹵素，路易士酸，質子酸，過渡金屬化合物，電解質陰離子等之摻雜賦予導電性，提供作為電極之性能，保持孔輸送能力之同時，提升無機電極與有機層孔輸送層之密合力，得以抑制剝離等之界面現象，而得以提升元件本身之耐久性。

發明之最佳實施形態

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(4)

本發明之電致發光元件，係具有陰極，陽極，及介於其間之電致發光用有機層者。

在此，陽極，陰極者，可用已知之物，例如陽極可以使用，於玻璃基板上形成之ITO等無機電極（透明電極），陰極則可以用鋁，MgAg合金等之金屬電極等。

又，上述電致發光用有機層，係有發光材料層者，其具體結構可如已知者構成，典型者可從陰極側依序層合孔輸送層，發光材料層，載子輸送層而構成，但亦不限於此。

孔輸送材料無特殊限制，一般可舉，三級芳族胺類N，N，N-參（對甲苯基）胺（TPO），1，1-雙〔二-4-甲苯基胺〕苯基〕環己烷，N，N'-二苯基-N，N'-雙（3-甲基苯基）（1，1'-聯苯基）4，4'-二胺，N，N，N'，N'-肆（4-甲基苯基）（1，1'-聯苯基）-4，4'-二胺，N，N'-雙（1-萘基）-N，N'-二苯基-1，1'-雙酚基-4，4'-二胺，4，4'，4''-參（3-甲基苯基胺基）三苯基胺等。此外亦可用吡啶啉衍生物。

關於載子輸送材料亦無特殊限制，一般多用芳族多環系化合物或金屬錯合物。可舉例如，參（8-羥基喹啉）鋁（Alq₃），雙（10-羥基苯并〔h〕醯醇合）鉍（BeBq₂）等之金屬錯合物系，或1，3，4-噁嗪啉衍生物，1，2，4-三唑衍生物，茚二羧醯亞胺之雙（苯并咪唑）衍生物，硫代吡喃磺衍生物等。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

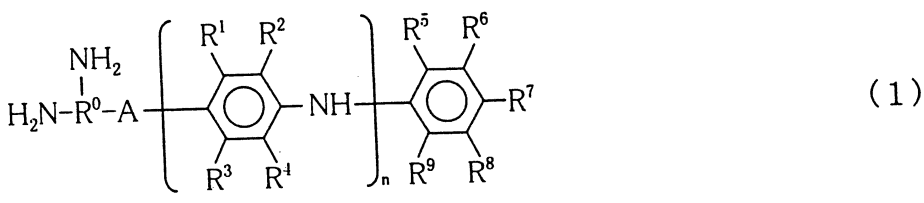
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (5)

而發光材料者，可舉金屬錯合物系之 Alq_3 ，參 (5 - 氫基 - 8 - 羥基喹啉) 鋁 ($Al(Q-CN)$) 等，色素之噁噻唑系，可舉例如，聯苯基 - 對 (三級丁基) 苯基 - 1, 3, 4 - 噁噻唑，或三唑類，丙炔類，香豆素類等，並無特殊限制。

本發明之電致發光元件，係上述陽極和有機層之間，即當有機層為多數層時，陽極和與其最近之層，典型的係孔輸送層，之間介有輔助電荷輸送之載子輔助層者。

該載子輸送輔助層，係由形成具下述一般式 (1) 所表，含低聚苯胺單元之苯二胺衍生物至少 1 莫耳 % 以上之二胺成分與四羧酸二酐或其衍生物之於側鏈具低聚苯胺單元的聚醯亞胺前驅物及 / 或聚醯亞胺，與電子接收性摻質化合物之鹽的上述聚醯亞胺前驅物及 / 或聚醯亞胺之薄膜而成。



在此，式 (1) 中， R^1 至 R^9 係獨立為氫原子，烷基，烷氧基，磺酸其或各可有取代基之環己基，聯苯基，二環己基或苯基環己基， n 係 1 以上之正數，式中 A 係單結合或選自 $-O-$ ， $-COO-$ ， $-CONH-$ ， $-NH-$ 之二價有機基，而 R^0 係含芳香環之三價有機基。

R^1 至 R^9 通常可係氫原子，為提升對溶劑之溶解度，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

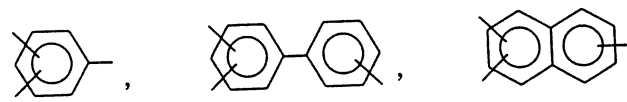
五、發明說明(6)

以用烷基，烷氧基，環己基，聯苯基，二環己基，苯基環己基，磺酸基等為佳。更佳之 R^1 至 R^9 為氫原子，碳原子數 1 至 20 之烷基，碳原子數 1 至 20 之烷氧基。又， R^1 至 R^9 可係相同或不同。

具體的烷基可舉，甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，三級丁基，己基，辛基，癸基，十二基等。特別係以碳原子數 1 至 4 之烷基為佳。

烷氧基者可舉，甲氧基，乙氧基，丙氧基，異丙氧基，丁氧基，異丁氧基，二級丁氧基，三級丁氧基，己氧基，辛氧基，癸氧基，十二氧基等。特別係以碳原子數 1 至 4 之烷氧基為佳。

另一方面，上述 R^0 之具體者，可舉下式所表，含苯基，聯苯基或萘基等之芳香環的三價有機基。

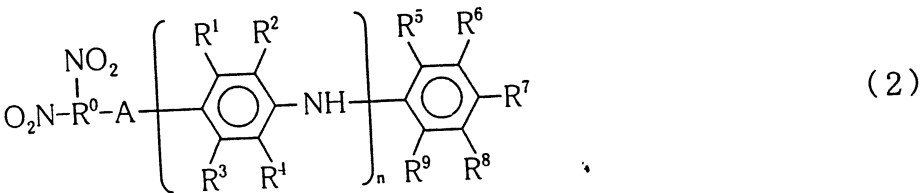


可用於本發明之聚醯亞胺前驅物及／或聚醯亞胺之二胺基苯衍生物，係如上述，由二胺部，低聚苯胺部，以及連結這些之結合部 A 構成，其合成方法無特殊限制，可依例如下述方法合成。

二胺之合成中，一般係合成對應之下述一般式 (2) 所示之二硝基物，再以通常方法將硝基還原為胺基。

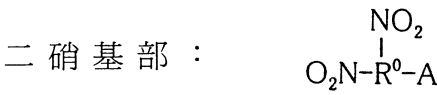
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (7)



(式中， R¹ 至 R⁹， R⁰， n， A 同上述。)

此時，式 (2) 化合物之合成，一般可採，將下式所示之二硝基部與低聚苯胺部介以連結部 A 結合，之後，將取代基 R¹ 至 R⁹ 結合之方法，或預先合成具取代基之低聚苯胺，之後，將二硝基部介以連結部 A 結合之方法。



連結部 A 係，單結合，醚結合 - O -，酯結合 - C O O -，醯胺結合 - C O N H -，或二級胺結合 - N H -，這些結合基，可藉通常之有機合成方法形成。

例如，醚結合係以，使對應之鹵素衍生物及羥基取代衍生物於鹼存在下反應，酯結合係使對應之酸氯化物及羥基取代衍生物於鹼存在下反應，醯胺結合係使對應之酸氯化物與胺基取代衍生物於鹼存在下反應，二級胺結合係使對應之一級胺基與羥基取代物脫水縮合反應，均係一般方法。

用以形成二硝基部之原料的具體例中用以形成結合部 A 之取代基，可用鹵素原子，羥基，鹵化醯基，氨基取代之二硝基苯，二硝基萘，二硝基聯苯，較佳者為具上述取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

代基之二硝基苯。經取代之二硝基苯的具體例，可舉 2，3 - 二硝基苯，2，4 - 二硝基苯，2，5 - 二硝基苯，2，6 - 二硝基苯，3，4 - 二硝基苯及 3，5 - 二硝基苯等。但從原料之取得，聚醯亞胺聚合時之反應性的觀點，係以 2，4 二硝基氯化苯，2，4 - 二硝基酚，2，4 - 二硝基安息香酸氯化物，2，4 - 二硝基苯胺最常用。

另一方面，低聚苯胺可藉具上述取代基之芳族胺鹽酸鹽與芳族胺之脫氯化銨反應製得。低聚苯胺部之 n 係在 1 以上，考慮其導電性時，以 2 以上為佳，又考慮其對溶劑之溶解度時，以 20 以下為佳。更佳者在 8 以下。

依上述方法製得之上述一般式 (1) 所表的本發明之二胺基苯衍生物，可藉與四羧酸，四羧酸二鹵化物，四羧酸二酐等之四羧酸或其衍生物之進行聚縮合，合成側鏈有低聚苯胺單元之聚醯亞胺。

本發明中，四羧酸及其衍生物無特殊限制，但以脂環式四羧酸，尤以 1，2，3，4 - 環丁烷四羧酸二酐，雜環四羧酸，芳環式四羧酸，縮合環式四羧酸及這些之衍生物為佳。

其具體例可舉，苯均四酸，2，3，6，7 - 萘四酸，1，2，5，6 - 萘四酸，1，4，5，8 - 萘四酸，3，3'，4，4' - 聯苯四酸，2，3，3'，4 - 聯苯四酸，雙 (3，4 - 二羧基苯基) 醚，3，3'，4，4' - 二苯甲酮四酸，雙 (3，4 - 二羧基苯基) 砒，雙 (3，4 - 二羧基苯基) 甲烷，2，2 - 雙 (3，4 - 二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(9)

羧基苯基)丙烷，1，1，1，3，3，3-六氟-2，2-雙(3，4-二羧基苯基)丙烷，雙(3，4-二羧基苯基)二苯基矽烷，2，3，4，5-吡啶四羧酸，2，6-雙(3，4-二羧基苯基)吡啶等之芳族四羧酸及其二酐，以及這些之二羧酸二酸鹵化物，1，2，3，4-環丁烷四酸，1，2，3，4-環戊烷四酸，2，3，5-三羧基環戊基醋酸酯，3，4-二羧基-1，2，3，4-四氫-1-萘琥珀酸等之脂環式四羧酸及其二酐，以及這些二羧酸二酸鹵化物，1，2，3，4-丁烷四酸等之脂族四羧酸及其二酐，以及其二羧酸二酸鹵化物等。

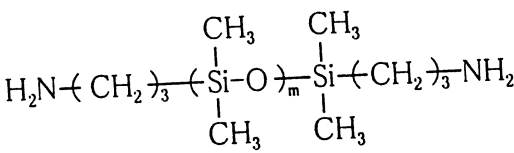
這些四羧酸及其衍生物，可一種單獨或二種以上混合使用。

本發明係用藉四羧酸及其衍生物，一般式(1)所表二胺基苯衍生物(以下簡稱二胺(1))，及必要時這些以外之一般二胺(以下簡稱一般二胺)之共聚，於側鏈有具導電性之分子鏈者作為聚醯亞胺膜。因此，用以製得該聚醯亞胺之二胺，二胺(1)乃必要成分。

二胺(1)以外之一般二胺，係一般合成聚醯亞胺用之一級二胺，無特殊限制。具體例可舉，對苯二胺，間苯二胺，2，5-二胺基甲苯，2，6-二胺基甲苯，4，4'-二胺基聯苯，3，3'-二甲基-4，4'-二胺基聯苯，二胺基二苯基甲烷，二胺基二苯醚，2，2'-二胺基二苯基丙烷，雙(3，5-二乙基-4-胺基苯基)甲烷，二胺基二苯基砒，二胺基二苯基甲酮，二胺基萘

五、發明說明 (10)

， 1 ， 4 - 雙 (4 - 胺基苯氧基) 苯， 1 ， 4 - 雙 (4 - 胺基苯基) 苯， 9 ， 1 0 - 雙 (4 - 胺基苯基) 蒽， 1 ， 3 - 雙 (4 - 胺基苯氧基) 苯， 4 ， 4 ' - 雙 (4 - 胺基苯氧基) 二苯基砒， 2 ， 2 - 雙 [4 - (4 - 胺基苯氧基) 苯基] 丙烷， 2 ， 2 - 雙 (4 - 胺基苯基) 六氟丙烷， 2 ， 2 - 雙 [4 - (4 - 胺基苯氧基) 苯基] 六氟丙烷等之芳族二胺，雙 (4 - 胺基環己基) 甲烷，雙 (4 - 胺基 - 3 - 甲基環己基) 甲烷等脂環式二胺及丁二胺，己二胺等脂族二胺，以及下式所示二胺基矽氧烷等，這些二胺可一種單獨或二種以上混合使用。又，聚醯亞胺之聚合時，對使用的二胺之總莫耳數，二胺 (1) 之莫耳比率加以調整，可改善聚醯亞胺之拒水性等表面特性。



(式中， m 表 1 至 1 0 之整數。)

將四羧酸或其衍生物與二胺 (1) 及必要時之一般二胺反應，聚合，成聚醯亞胺前驅物後，將之閉環聚醯亞胺化，此際所用之四羧酸或其衍生物，一般係用四羧酸之二酐。四羧酸二酐之莫耳數與二胺 (1) 及一般二胺之總莫耳數之比，係以 0 . 8 至 1 . 2 為佳。如同通常之聚縮合反應，該莫耳比愈接近 1 則所生成之聚合物的聚合度愈大。

聚合度過小時，使用當中聚醯亞胺膜之強度不足，若

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

聚合度過大，有時聚醯亞胺膜形成時之工作性差。

因此，本反應之生成物的聚合度，以聚醯亞胺前驅物溶液之還原黏度換算，以在 0 . 0 5 至 5 . 0 0 厘升／公克（溫度 3 0 ℃ 之 N - 甲基吡咯烷酮中，濃度 0 . 5 公克／厘升）為佳。

使四羧酸二酐與一級二胺反應，聚合之方法，無特殊限制，一般可採，於 N - 甲基吡咯烷酮，N，N - 二甲基乙醯胺，N，N - 二甲基甲醯胺等有機極性溶劑中使一級二胺溶解，於該溶液中添加四羧酸二酐，反應合成聚醯亞胺前驅物後，脫水閉環醯亞胺化之方法。

使四羧酸二酐與一級二胺反應成聚醯亞胺前驅物之際，反應溫度可選自 - 2 0 至 1 5 0 ℃，較佳者為 - 5 至 1 0 0 ℃ 之任意溫度。

再者，以將該聚醯亞胺前驅物於 1 0 0 至 4 0 0 ℃ 加熱脫水，或用通常所用的三乙胺／醋酸酐等醯亞胺化觸媒，行化學醯亞胺化，可製得聚醯亞胺。

又，本發明中，製造聚醯亞胺之際，係使用全二胺之 1 莫耳 % 以上，較佳者為 5 莫耳 % 以上之二胺（ 1 ）。

聚醯亞胺之塗膜的形成，通常係以聚醯亞胺前驅物溶液就此直接塗布於基材，可於基材上加熱醯亞胺化形成聚醯亞胺塗膜。此際所用之聚醯亞胺前驅物溶液，可就此直接使用上述聚合溶液，或亦可將生成之聚醯亞胺前驅物投入大量之水，甲醇等之弱溶劑中，沈澱回收後，再溶解於溶劑使用。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（12）

上述聚醯亞胺前驅物之稀釋溶劑及／或經沈澱回收之聚醯亞胺前驅物的再溶解溶劑，只要能溶解聚醯亞胺前驅物即無特殊限制。

這些溶劑之具體例，可舉N－甲基吡咯烷酮，N，N－二甲基乙醯胺，N，N－二甲基甲醯胺等。這些可單獨或混合使用。再者，單獨時非為均勻溶劑者，亦可於可得均勻溶劑範圍內添加使用。其例可舉乙基溶變劑，可基溶纖劑，乙基卡必醇，丁基卡必醇，乙基卡必醇醋酸酯，乙二醇等。

於基材上形成聚醯亞胺塗膜時，為更提升聚醯亞胺膜與基材之密合性之目的，當然以於所得聚醯亞胺溶液添加偶合劑等添加劑為佳。

又，加熱以醯亞胺化之溫度可採用100至400℃之任意溫度，但特以150至350℃之範圍為佳。

另一方面，當本發明之聚醯亞胺溶解於溶劑時，可使由四羧酸二酐與一級二胺反應而得之聚醯亞胺前驅物於溶液中醯亞胺化，而成聚醯亞胺溶液。在溶液中使聚醯亞胺前驅物轉化為聚醯亞胺時，通常係採用藉加熱脫水閉環之方法。該藉加熱脫水之閉環溫度係在150至350℃，較佳者可選擇120至250℃之任意溫度。

將聚醯亞胺前驅物轉化為聚醯亞胺之其它方法，可用已知之脫水閉環觸媒，以化學方法閉環。如此而得之聚醯亞胺溶液，可就此直接使用，或亦可於甲醇，乙醇等之弱溶劑沈澱分離後，再溶解於適當溶劑而使用。再溶解之溶

五、發明說明 (13)

劑只要係可溶解所得之聚醯亞胺者即無特殊限制，其例可舉 2 - 吡咯烷酮，N - 甲基吡咯烷酮，N - 乙基吡咯烷酮，N - 乙基吡咯烷酮，N，N - 二甲基乙醯胺，N，N - 二甲基甲醯胺， γ - 丁內酯等。此外，單獨無法溶解聚醯亞胺之溶劑，亦可在無損於溶解度之範圍內添加於上述溶劑。其例可舉乙基溶纖劑，丁基溶纖劑，乙基卡必醇，丁基卡必醇，乙基卡必醇醋酸酯，乙二醇等。

於基材上形成聚醯亞胺塗膜時，為更提升聚醯亞胺膜與基材之密合性之目的，當然以於所得聚醯亞胺溶液添加偶合劑等添加劑為佳。

藉由將該溶液塗布於基材上，使溶劑蒸發，可於基材上形成聚醯亞胺塗膜。此時之溫度能將溶劑蒸發即可，通常在 80 至 150℃ 就夠。

又，形成本發明之聚醯亞胺薄膜時之塗布方法，可舉浸漬法，旋塗法，轉印法，輥塗，刷塗等，並無特殊限制。其膜厚不特定，而為提升外部發光效率，愈薄愈好，通常以 100 至 1000 埃為佳。

本發明係以於上述側鏈有低聚苯胺單元之聚醯亞胺前驅物及／或聚醯亞胺與電子接收性摻質化合物所形成之鹽的薄膜作為載子輸送輔助層，將之中介於上述陽極與有機層之間。

至於電子接收性摻質與於側鏈有低聚苯胺單元之聚醯亞胺前驅物及／或聚醯亞胺之低聚苯胺的鹽之形成（摻雜），電子接收性摻質可用路易士酸，質子酸，過渡金屬化

五、發明說明 (14)

合物，電解質鹽，鹵化物等。利用這些摻質之摻雜，可得更低電阻之聚醯亞胺薄膜。

路易士酸可舉 FeCl_3 ， PF_5 ， AsF_5 ， SbF_5 ， BF_5 ， BCl_3 ， BBr_3 等。

質子酸可舉， HF ， HCl ， HNO_3 ， H_2SO_4 ， HClO_4 等之無機酸，苯磺酸，對甲苯磺酸，十二苯磺酸，聚乙烯苯磺酸，甲磺酸，1-丁磺酸，乙烯基苯基磺酸，樟腦磺酸等之有機酸。

過渡金屬化合物可舉， FeOCl ， TiCl_4 ， ZrCl_4 ， HfCl_4 ， NbF_5 ， NbCl_5 ， TaCl_5 ， MoF_5 等。

電解質鹽可舉， LiSbF_6 ， LiAsF_6 ， NaAsF_6 ， NaSbF_6 ， KAsF_6 ， KSbF_6 ， $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]\text{AsF}_6$ ， $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]\text{SbF}_6$ ， $[(n-\text{Et})_4\text{N}]\text{AsF}_6$ ， $[(n-\text{Et})_4\text{B}]\text{SbF}_6$ 等。

鹵化物化合物可舉， Cl_2 ， Br_2 ， I_2 ， ICl ， ICl_3 ， IBr ， IF 等。

這些電子接收性摻質中之較佳者，可舉路易士酸之氯化鐵，質子酸之鹽酸，過氯酸等無機酸，對甲苯磺酸，樟腦磺酸等之有機酸。

本發明中，於聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺以上述摻質摻雜之方法無特殊限制，摻雜可對溶解於有機溶劑之聚醯

五、發明說明 (15)

亞胺前驅物或聚醯亞胺行之，亦可於將之薄膜化後行之。

對溶解於有機溶劑之聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺作摻雜時，係以用過渡金屬化合物之氯化鐵，或對甲苯磺酸等之有機酸等為摻質為佳。摻雜濃度因苯胺低聚物之分子量而異，一般以相對於苯胺低聚物中一個氮原子，添加至可形成一個以下之摻質為佳。又，亦可在形成塗膜後曝露於氯氣，碘蒸氣進行摻雜。

本發明之載子輸送輔助層之形成法，當係在溶解於上述有機溶劑之狀態下作聚醯亞胺前驅物及／或聚醯亞胺之摻雜時，係用該溶液，以已知之方法先將薄膜形成於作為陽極之形成於玻璃基板上的ITO等無機電極（透明電極）上。此時，一般係用經施加逆濺鍍，臭氧處理，酸處理等清洗，將表面之有機物等異物去除之無機電極。

於如此製得之附有電極的基板形成載子輸送輔助層以後，將電致發光用有機層層合。該層合結構有種種形態而無特定，一般係用藉蒸鍍法依序層合有孔輸送層，發光層，載子輸送層之元件。

至於孔輸送材料，載子輸送材料以及發光材料，可用上述之化合物。這些材料係依序以真空蒸鍍法層合，於其上部蒸鍍MgAg合金作為陰極。如此製得之元件，藉由電壓之施加，可得顯示特定波長之發光的電致發光元件。

以下呈示實施例之具體說明本發明，惟本發明並非限定於此等。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

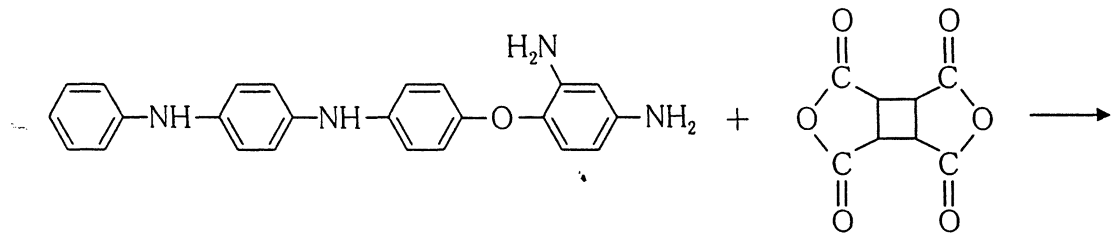
[實施例 1]

如下式所示，將 (4 - ((4 - (2 , 4 - 二胺基苯氧基) 苯基) 胺基) 苯基) 苯基胺 3 公克 (0 . 0 0 7 8 6 莫耳) 溶解於 N - 甲基吡咯烷酮 2 5 . 2 2 公克，添加 4 , 9 - 二噁三環 [5 . 3 . 0 . 0 < 2 , 6 >] 癸烷 1 . 4 5 公克 (0 . 0 0 7 4 1 莫耳) ，於室溫進行聚縮合反應 2 4 小時，調製聚醯亞胺前驅物溶液。

所得之聚醯亞胺前驅物之還原黏度為 0 . 5 2 厘升 / 公克 (0 . 5 重量 % ， 2 5 ° C) 。將該溶液塗於基板，以 2 5 0 ° C ， 1 小時作加熱處理形成均勻聚醯亞胺膜。所得塗膜以 I R 測定，確認係含苯胺低聚物之聚醯亞胺。

於所得聚醯亞胺清漆，以摻質樟腦磺酸摻雜後，以 1 0 0 埃之厚度塗布於 I T O 電極上，其次以蒸鍍法依序層合 T P D 4 0 0 埃，A l q 6 0 0 埃，以及 M g A g 。

如此製作之元件，測定其發光起始電壓，最高亮度，視覺效率，電流效率。又，用 5 - 磺基水楊酸作摻質時，亦作與上述同樣之測定。結果示於表 1 。



五、發明說明 (17)

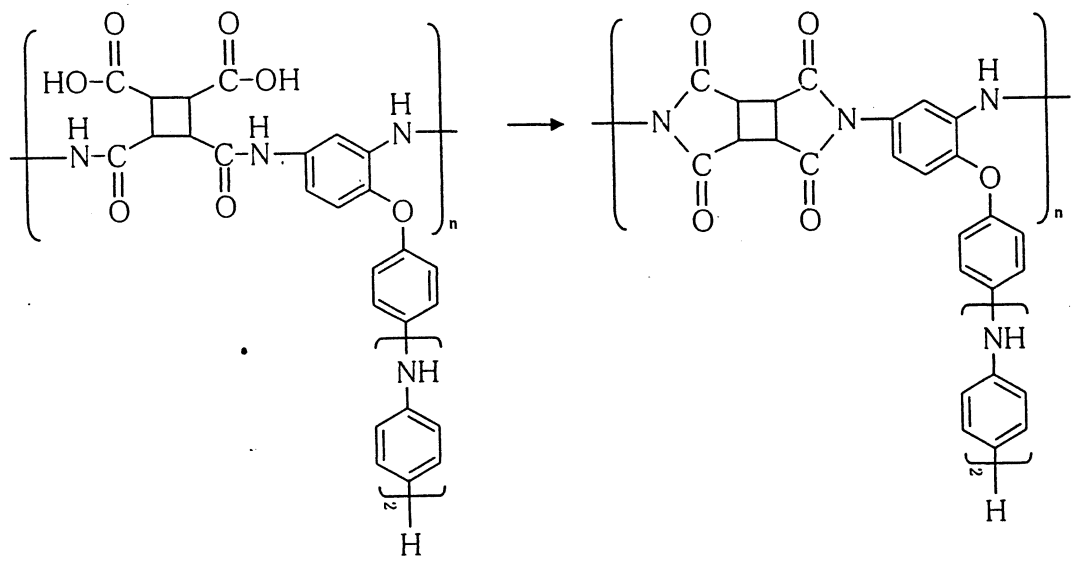


表 1

電致發光元件特性

摻質	樟腦磺酸	5 - 磺基水楊酸
發光起始電壓 (V)	9	9
最高亮度 (cd/m ²)	3200(25V)	1300(20V)
視覺效率 (lm/W)	0.81(17V)	0.49(24V)
電流效率 (cd/A)	4.73(20V)	3.54(24V)

[實施例 2]

如下式所示，將 (4 - ((4 - (2 , 4 - 二氨基苯氧基) 苯基) 胺基) 苯基) (4 - 苯基胺基) 苯基胺 3 公克 (0 . 0 0 6 4 0 莫耳) 溶解於 N - 甲基吡咯烷酮 2 5 . 2 2 公克，添加 4 , 9 - 二噁三環 [5 . 3 . 0 . 1 0 < 2 , 6 >] 癸烷 1 . 4 5 公克 (0 . 0 0 7 4 1 莫耳) ， 於室溫進行聚縮合反應 2 4 小時，調製聚醯亞胺前驅物溶液。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

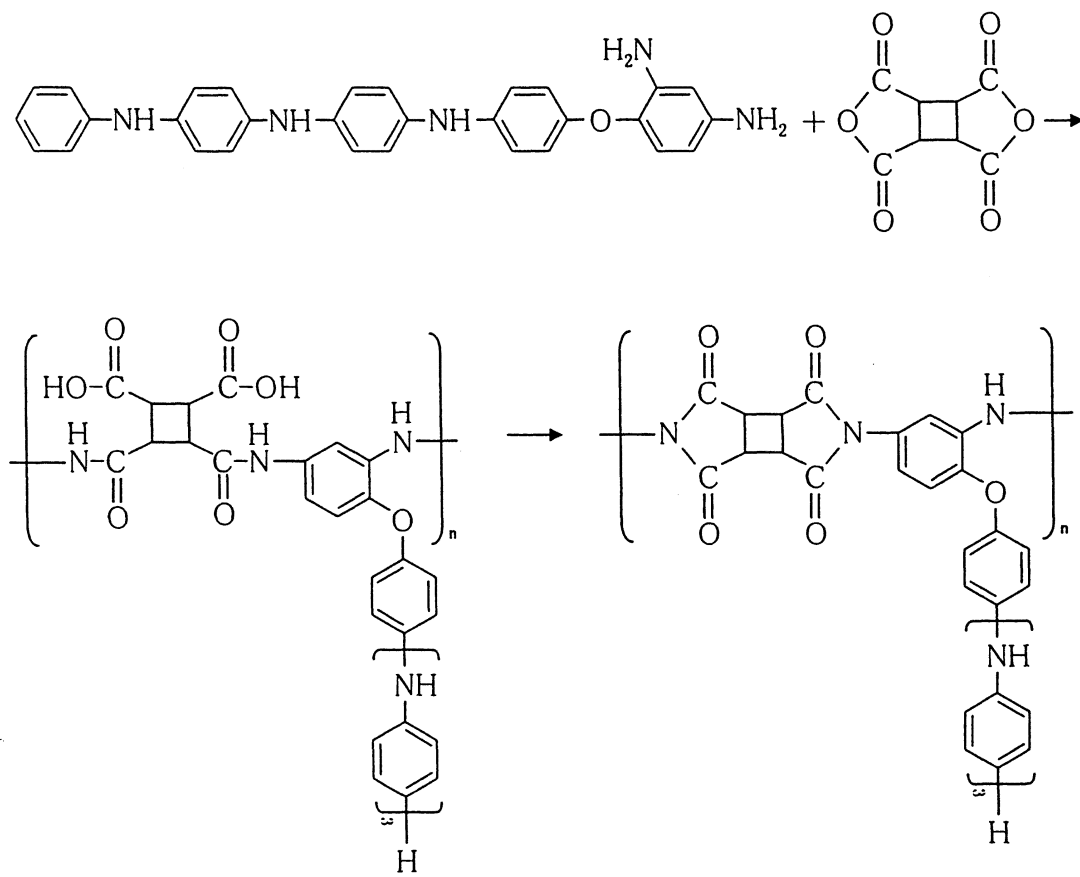
裝
訂
線

五、發明說明 (18)

所得聚醯亞胺前驅物之還原黏度為 0 . 5 5 厘升 / 公克 (0 . 5 重量 % , 2 5 ° C) 。 將該溶液塗於玻璃基板 , 於 2 5 0 ° C 加熱處理 1 小時形成均勻聚醯亞胺膜 。 所得塗膜以 I R 測定 , 確認係含苯胺低聚物之聚醯亞胺 。

於所得聚醯亞胺清漆以摻質樟腦磺酸摻雜後 , 以 1 0 0 埃之厚度塗於 I T O 電極上 , 其次以蒸鍍法依序層合 T P D 4 0 0 埃 , A l q 6 0 0 埃 , 以及 M g A g 。

如此製作之元件 , 測定其發光起始電壓 , 最高亮度 , 視覺效率 , 電流效率 。 又 , 用 5 - 磺基水楊酸作摻質時 , 亦作與上述同樣之測定 。 結果示於表 2 。



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線

五、發明說明 (19)

表 2

電致發光元件特性

摻質	樟腦磺酸	5－磺基水楊酸
發光起始電壓(V)	6	6
最高亮度(cd/m ²)	2900(21V)	3700(20V)
視覺效率(lm/W)	0.91(13V)	0.93(15V)
電流效率(cd/A)	4.21(16V)	4.85(17V)

用於本發明之二胺基苯衍生物，合成容易，以其為原料之一，可得耐熱性，覆膜強度，塗膜性狀優良，且具靜電防止性或低電荷蓄積性之聚醯亞胺。用如此之聚醯亞胺作電致發光元件之載子輸送輔助層，可得可靠性之電致發光元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各



裝

)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

基環己基， n 係 1 以上之正數，式中 A 係單結合或選自 $-O-$ ， $-COO-$ ， $-CONH-$ ， $-NH-$ 之二價有機基，而 R^0 係含芳香環之三價有機基。)

英文發明摘要 (發明之名稱：

)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各)

裝

訂

線

修正
補充

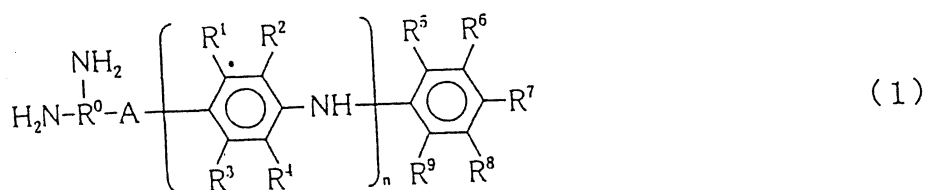
六、申請專利範圍

第 89125646 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 3 月修正

1. 一種電致發光元件，其係具有陽極及陰極、及介於其間之一層或多層所成之電致發光用有機層，藉由施加電壓於上述陽極與陰極之間，以使上述有機層中之發光材料產生發光，其特徵為在上述陽極與有機層之間，係使於側鏈具低聚苯胺單元的聚醯亞胺前驅物及／或聚醯亞胺、與電子接收性摻質化合物之鹽形成載子輸送輔助層，該聚醯亞胺前驅體及／或聚醯亞胺係由含表為下述一般式（1）之低聚苯胺單元之二胺基苯衍生物至少 1 莫耳％以上之二胺成分、與四羧酸二酐或其衍生物所得者



其中， R^1 至 R^9 各係獨立為氫原子，烷基，烷氧基，磺酸基或各可有取代基之環己基，聯苯基，二環己基或苯基環己基， n 係 1 以上之正數，式中 A 係單鍵或選自 $-\text{O}-$ ， $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ， $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ， $-\text{NH}-$ 之二價有機基，而 R^0 係含芳香環之三價有機基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電致發光元件，其中一般式（1）中之 R^1 至 R^9 係各自獨立為氫原子，碳原子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍

數 1 至 20 之烷基或碳原子數 1 至 20 之烷氧基，且 n 係 1 至 20 為止之整數。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電致發光元件，其中基於一般式 (1) 所表之二胺基苯衍生物的單元，至少係含 5 莫耳 % 以上之聚醯亞胺。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電致發光元件，其中摻質係路易士酸，質子酸，過渡金屬化合物，電解質鹽，或鹵化物。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之電致發光元件，其中四羧酸或其衍生物係脂環式四羧酸或其衍生物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之電致發光元件，其中脂環式四羧酸或其衍生物係 1, 2, 3, 4 - 環丁烷四羧酸二酐。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之電致發光元件，其中四羧酸或其衍生物係雜環四羧酸或其衍生物。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之電致發光元件，其中四羧酸或其衍生物係芳環式四羧酸或其衍生物。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之電致發光元件，其中四羧酸或其衍生物係縮合環式四羧酸或其衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂