

公告本 4.26

申請日期：

案號：

87115139

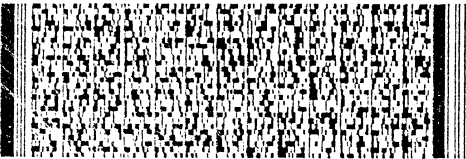
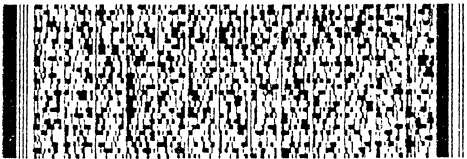
類別：

H.05B 33/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

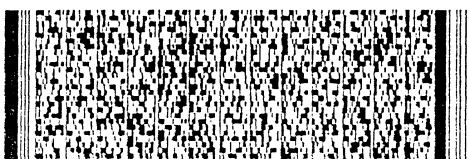
476227

一、 發明名稱	中文	含高度透明非金屬陰極之光電裝置
	英文	OPTOELECTRONIC DEVICES CONTAINING HIGHLY TRANSPARENT NON-METALLIC CATHODES
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 馬克 E. 湯普生 2. 玉金 游 3. 安德瑞 蕭士提科夫 4. 尼克斯 A. 匹它希斯
	姓名 (英文)	1. MARK E. THOMPSON 2. YUJIAN YOU 3. ANDREI SHOUSTIKOV 4. NICOS A. PETASIS
	國籍	1. 美國 2. 中國 3. 蘇聯 4. 賽普勒斯
	住、居所	1. 美國加利福尼亞州阿納漢市東派皮葛瑞克路4447號 2. 美國賓夕法尼亞州北瓦里斯市洛耳州路700號 3. 美國加利福尼亞州西29街1175號 4. 美國加利福尼亞州哈辛市海茲市西拉帕思路16243號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美國普林斯頓大學信託會 2. 美國南加州大學
	姓名 (名稱) (英文)	1. THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY 2. THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國新澤西州普林斯頓市36號信箱 2. 美國加利福尼亞州洛杉磯市加州大學公園
	代表人 姓名 (中文)	1. 艾倫 J. 席尼史卡里 2. 丹尼斯 F. 朵芙堤
	代表人 姓名 (英文)	1. ALLEN J. SINISGALLI 2. DENNIS F. DOUGHERTY
 		

申請日期：	案號： 87116799
類別：	

(以上各欄由本局填註)

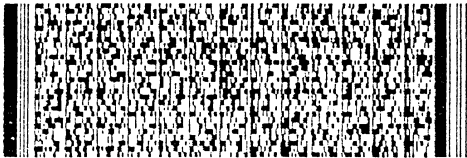
發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 史考特 希伯里 6. 道格拉斯 洛依 7. 布莱恩 E. 寇尼 8. 雷蒙 C. 匡
	姓名 (英文)	5. SCOTT SIBLEY 6. DOUGLAS LOY 7. BRYAN E. KOENE 8. RAYMOND C. KWONG
	國籍	5. 美國 6. 美國 7. 加拿大 8. 香港
	住、居所	5. 美國馬里蘭州巴特摩爾市湯克羅福特廣場1號 6. 美國加利福尼亞州雷克伍德市山卓萊街12750號 7. 美國麻塞諸塞州柏林頓市畢康街26號 8. 美國加利福尼亞州駝倫斯市西卡森街943號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	
		

申請日期：	案號： 87146722
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	9. 戴目德 歐布萊恩 10. 史黛芬 R. 佛瑞斯特 11. 高澤 帕戴沙拉西 12. 寶蘿 泊駱絲
	姓名 (英文)	9. DIARMUID O' BRIEN 10. STEPHEN R. FORREST 11. GAUTAM PARTHASARATHY 12. PAUL BURROWS
	國籍	9. 愛爾蘭 10. 美國 11. 美國 12. 英國
	住、居所	9. 愛爾蘭都柏林郡德拉康茁市葛瑞菲斯大道199號 10. 美國新澤西州普林斯頓市杭特路148號 11. 美國新澤西州普林斯頓市東葵德老街J303號 12. 美國新澤西州普林斯頓傑克遜市克拉克史維拉路413號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	
		

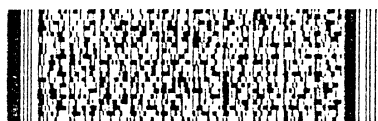
本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1997/10/09	08/948,130	有
美國 US	1997/11/03	60/064,005	有
美國 US	1997/11/05	08/964,863	有
美國 US	1997/12/01	08/980,986	有
美國 US	1998/04/03	09/054,707	有
美國 US	1998/04/10	09/058,305	有
美國 US	1998/04/01	09/053,030	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼



五、發明說明 (1)

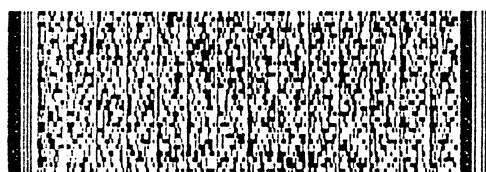
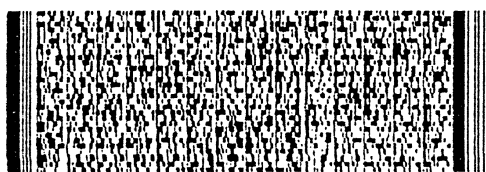
發明範疇

本發明有關一種可使用於光電子裝置之非金屬陰極，尤其是高度透明非金屬陰極。詳言之，本發明有關一種包括高度透明非金屬陰極之有機發光裝置(OLEDs)。本發明另外有關新穎之有機發光裝置：一包括電荷載流子層之有機發光裝置，該電荷載流子層含有其分子中具有至少一個電子輸送部分及至少一個電洞輸送部分之化合物；一包括發射層之有機發光裝置，該發射層含有與吡內酯有關之摻雜劑；一包括發射層之有機發光裝置，該發射層含有磷光摻雜劑化合物；或一包括電洞輸送層之有機發光裝置，該電洞輸送層含有玻璃狀有機電洞輸送材料，其包含具有對稱分子結構之化合物。

發明背景

光電子裝置包括將電能轉化成光能或相反之裝置，及經由電子方法偵測光信號之裝置。該裝置包括光檢測器、光電晶體、太陽能電池、發光二極體、及雷射。該裝置一般包括一對電極，該電極之間至少具有一層電荷載流子層。視該裝置之功能而定，該或該等電荷載流子層可包括當該裝置之兩端施加電壓時可電致發光之材料，或當照光時可形成可產生光生伏特效應之異質結之材料層。

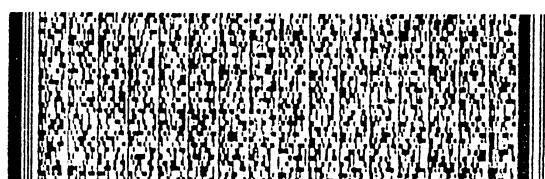
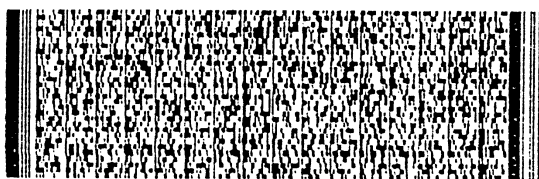
尤其，有機發光裝置包括數層有機層，其中一層包含可藉著於裝置之兩端施加電壓而電致發光之有機材料，C.W. Tang 等人，Appl. Phys. Lett 51, 913 (1987)。特定有機發光裝置顯然具有充分亮度、適當之顏色範圍及操作壽



五、發明說明 (2)

命，以作為以液晶顯示裝置為主之全色彩平板顯示器之實際替代技術，S.R. Burrows及M.E. Thompson，1995年2月號之Laster Focus World。因為用於該裝置中之許多有機薄膜於可見光區皆為透明，故其可得到全新類型顯示像元，其中放射紅色(R)、綠色(G)、及藍色(B)之有機發光裝置放置成垂直疊層幾何形狀，以提供簡易製造方法、較小之R-G-B像元尺寸、及較大之槽滿率，美國專利第5,707,745號。此專利揭示一種疊層有機發光裝置(SOLED)，其強度及顏色皆可藉著位於彩色可調式顯示裝置中之外接電源個別改變並控制。積合SOLED中之每一層皆可個別定址並放射其自身獨特之顏色。此種彩色放射可傳遞通過相鄰疊層、透明、可個別定址之有機層、透明接點及玻璃基板，使該裝置可藉著改變發色層之相對輸出而發射任何色彩。美國專利第5,707,745號因而說明一種達成可提供高影像解析度之積合全色彩像元之原理，其可由小型像元達成。此外，可採用相較於先前技藝方法下相對低成本之技術以製造該裝置。

透明之有機發光裝置(TOLED)，V. Bulovic, G.Gu. P.E. Burrows, M.E. Thompson，及S.R. Forrest，自然380，29(1996)，顯示另一個得到高解析度可個別定址之疊層R-G-B像元的重要步驟，其係記錄於美國專利第5,703,436號，其中TOLED於斷開時具有高於71百分比之透明度，而裝置連通時，高效率地(約1百分比之量子效率)自裝置頂面及底面發光。該TOLED使用透明氧化銦錫(ITO)

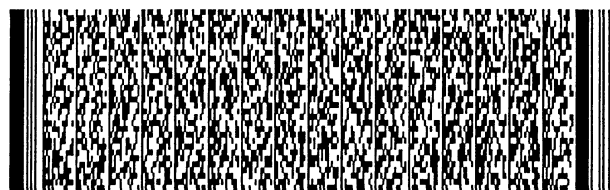


五、發明說明

補充(3)

作為電洞注射電極，而Mg-Ag-ITO電極層則用於電子注射。揭示一種裝置，其中Mg-Ag-ITO電極層之ITO側面係用為供層疊於TOLED頂部之第二個不同發色有機發光裝置使用的電洞注射接點。

結構中主要係使用有機光電子材料層之裝置通常係為導致光發射之一般機構。此機構一般係由所注射之電子及電洞的重組而定。詳言之，有機發光裝置包括至少兩層分隔該裝置之陽極及陰極之有機薄層。此等薄層中之一的材料特別根據該材料幫助注射及輸送電洞之能力而選擇，"電洞輸送層"(HTL)，而另一層之材料特別根據其幫助注射及輸送電子之能力而選擇，"電子輸送層"(ETL)。於此種結構之下，當施加於陽極之電位較施加於陰極之電位高時，該裝置可視為具有順向偏壓之二極體。於此等偏壓條件下，陽極將電洞(正電荷載流子)注射於電洞輸送層中，而陰極將電子注射於電子輸送層。發光媒質與陽極相鄰部分因而形成電洞注射及輸送區域，而發光媒質與陰極相鄰部分則形成電子注射及輸送區域。所注射之電洞及電子各向著相反電荷電極移動。例如，當電子及電洞位於相同分子上時，則形成弗倫克爾激子(Frenkel exciton)。此等激子被俘擄於具有最低能量之材料中。此等短暫狀態之重組可由電子自其傳導電位降低至其價電子帶之形式表現，於特定情況下，優先經由光發射機構。在操作典型薄層有機裝置之機構的情況下，該電致發光層包括發光區，接收來自各個電極之移動電荷載流子(電子及電洞)。

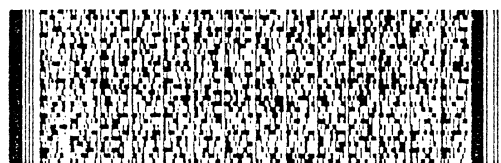
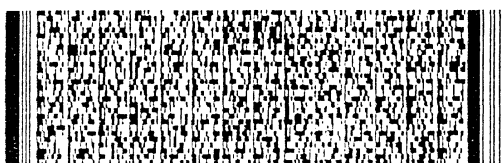


五、發明說明 (4)

作為有機發光裝置之電子輸送層或電洞輸送層之材料經常係為材料，其收納於有機發光裝置中以產生電致發光。其中電子輸送層或電洞輸送層作為發射層之裝置係稱為具有"單一異質結構"(SH)。或該電致發光材料可存在於位於電洞輸送層及電子輸送層之間的個別發射層中，而稱為"雙異質結構"(DH)。

於單一異質結構有機發光裝置中，電洞自電洞輸送層注入電子輸送層，於此處與電子結合而形成激子，或電子自電子輸送層注入電洞輸送層中，而於此處與電洞結合形成激子。因為激子被俘擄於具有最低能隙之材料中，而一般所用之電子輸送層材料通常具有較一般所用之電洞輸送層材料小之能隙，故單一異質結構裝置之發射層一般係為電子輸送層。於該種有機發光裝置中，用於電子輸送層及電洞輸送層之材料應經選擇使電洞可有效地自電洞輸送層注射於電子輸送層中。而且，相信最佳有機發光裝置的電洞輸送層及電子輸送層材料之最高占有分子軌道(HOMO)能階之間具有良好能階校正。於雙異質結構有機發光裝置中，電洞自電洞輸送層注射，而電子自電子輸送層注入該個別發射層中，而電洞及電子於此處結合形成激子。

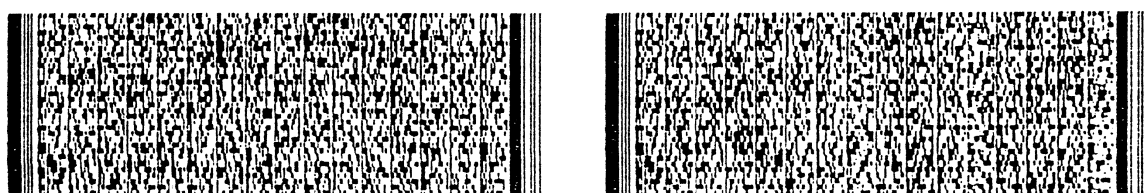
作為有機發光裝置之陰極層的材料目前仍包含功函數低之金屬例如Mg:Ag。該金屬陰極層提供一個供電流使用之導電性通道，及一個將電子注射於相鄰電子輸送層之裝置。然而，該金屬層亦於可見光區中具高度反射性及吸光性。



五、發明說明 (5)

意即若需要透明有機發光裝置，諸如全色彩SOLED之疊層或單色TOLED之單一有機發光裝置，則需於厚至足以作為陰極，但不致厚至導致透光度或反射性的實質損失之金屬層間取得平衡。因此，習用TOLED使用封包有濺射沉積氧化銦錫厚層而為75-100埃之Mg:Ag；該Mg:Ag層同時將電子注射於Alq₃中並防止其被氧化銦錫所濺射。因此，雖然可得到具有約70百分比透光度之裝置，但該複合陰極仍大幅反射。此外，其中相鄰發色有機發光裝置之金屬陰極間含有至少一層發色層之SOLED中，存在微孔效應，而導致色彩調諧問題。Z. Shen, P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, 及M.E. Thompson, 科學 276, 2009 (1997)。該微孔效應亦可導致不受期望之發射光角度相依性。此外，Mg:Ag薄層易於大氣中降解，因此需要特別之設計及加工步驟，以保持其作為有機發光裝置之陰極的功效。

雖已揭示一種太陽能電池，其中高度透明氧化銦錫層可於特定條件下作為陰極，但該氧化銦錫陰極據稱係藉著將電荷載流性有機層沉積於氧化銦錫上而製備，N. Karl, A. Bauer, J. Holzaofel, J. Marktanner, M. Mobus, 及F. Stolzle, "有效之有機光生伏特電池：激光收集之角色，激子於界面之擴散，用於分離電荷之內電場，及高度電荷載流子移動性"，分子結晶及液晶(Molecular Crystals and Liquid Crystals)，第252冊，第243-258頁(Karl等人)及Whitlock, J.B., Panayotatos, P.,

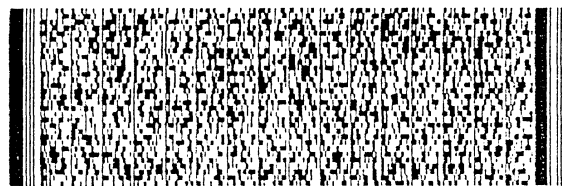
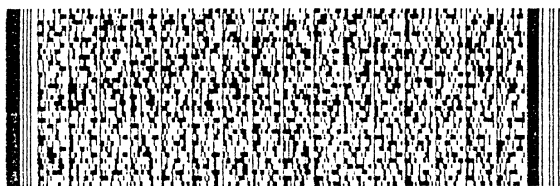


五、發明說明 (6)

Sharma, G.D., Cox, M.D., Savers, R.R., 及 Bird, G.R.; "有機半導體太陽能電池之材料及裝置結構研究", Optical Eng., 第32冊, 第8號, 1921-1934(1993年8月), (Whitlock 等人)。上層已沉積有機層之氧化銦錫層預測不與相鄰有機層形成低電阻接點, 因此無法作為有效之陰極, 如下文針對有機發光裝置所確認。

期望使用如高度透明之氧化銦錫陽極般高度透明之陰極製造光電子裝置。另外, 期望該高度透明陰極於例如有機發光裝置中仍具有相當於半透明低功函數金屬薄層諸如 Mg:Ag 之電子注射特性, 該金屬薄層係一般使用之陰極層。已使用各式各樣之化合物作為電洞輸送層材料或電子輸送層材料。電洞輸送層材料大部分係由顯示高度電洞移動性(10^{-3} 厘米²/伏特秒)之各種形式的三芳基胺所組成。有機發光裝置所使用之電子輸送層中變化稍多。三(8-羥基喹啉酸)鋁(Alq₃)係為最常見之電子輸送層材料, 其他包括噁二唑、三唑、及三吡。

例如, 一般單一異質結構裝置可由ITO/TPD/Alq₃/Mg-Ag製造。氧化銦錫作為陽極, N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)作為電洞輸送層, Alq₃作為電子輸送層, 而Mg-Ag作為陰極。於裝置兩端施加偏壓時, 電洞自氧化銦錫注入TPD中, 而向著介於TPD與Alq₃間之界面移動, 電子自Mg-Ag合金注入Alq₃, 並移向相同界面。電洞自TPD注入Alq₃, 於此處與電子結合形成激子。該激子任意擴散穿透Alq₃層, 直至其重組, 經由光發

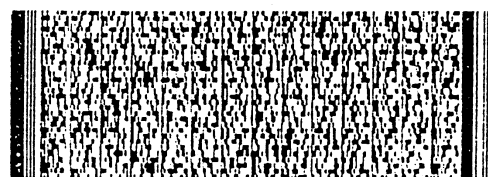
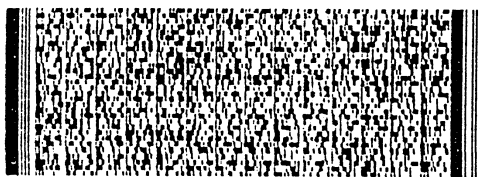


五、發明說明 (7)

射機構為佳。激子於該裝置之 Alq_3 層中移動之最大距離估計約為於 Alq_3 中300埃。

使用於有機發光裝置中之大部分發射材料皆具有低電洞移動性或低電子移動性。結果，激子形成一般係於極接近具有較低移動性之電荷載流子被注入發射層中之界面處發生。例如，大部分電子輸送層材料具有極差之電洞傳導性，使激子大多於具有發射性電子輸送層之單一異質結構有機發光裝置中極接近電洞輸送層/電子輸送層處形成。因為激子壽命極短，故其重組之前不會移動得太遠。激子形成及重組僅使用發射層之一小部分體積，使得有機發光裝置之活期較低。因此需要一種具有高電子移動性及高電洞移動性之發射層，使得可於該層之合理體積中產生激子形成。例如，需要一種具有高電洞移動性之電子輸送層，使得具有發射性電子輸送層之單一異質結構有機發光裝置的電子輸送層中有合理體積產生激子形成及光發射。

首先推論混合電洞輸送層材料及電子輸送層材料會降低空間分離，而增加電洞擴散於電子輸送層材料中。此種觀念先於各式各樣之聚合物系統中得到證明，其中電洞輸送部分及電子輸送部分皆摻入聚合物基質中。最常使用之組合物係為PVK/PBD系統，其中PVK(聚乙烷基吡啶)係作為電洞輸送劑，而PBD(2-(4-第三丁基苯基)-5-(4-苯基-1-伸苯基)噁二唑)係作為電子輸送劑。將數種不同之染料摻雜於此系統中以作為發射中心，而產生自藍色至紅色之色彩。

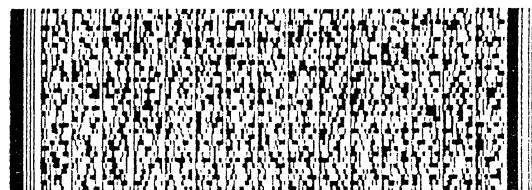
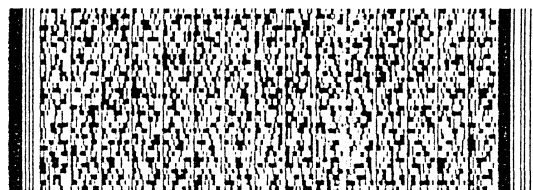


五、發明說明 (8)

美國專利第5,294,870號揭示一系列具有兩個8-羥基-2-甲基喹啉配位體之鋁(III)錯合物，及酚鹽配位體之衍生物 $\text{Alq}'_2(\text{OAr})$ 。所有此等物質皆為藍色發射體，而為合理之電子輸送劑。將 $\text{Alq}'_2(\text{OAr})$ 夾置於TPD及 Alq_3 之間以製造裝置。此種構造因自Mg-Ag電極注入電子之效率較差而為必要。此外，此等裝置於其電致發光(EL)光譜中顯示藍綠色發射，幾乎與其光致發光(PL)光譜相同。此等化合物亦與用以摻雜他螢光染料之主體材料相同，顯示良好之性質，諸如用以產生藍色發射之苣。然而，所揭示之電子輸送層材料係為較差之電洞輸送劑。

就分子層面而言，已設計一系列新穎之發射材料，其具有噁二唑基以作為電子輸送劑，而三苯胺以作為電洞輸送劑。Tamoto等人，含1,3,4-噁二唑及三苯胺之分子於有機多層發光二極體中之電致發光，Chem. Mater. 9, 1077-1085(1997)。此等發射材料所形成之薄層易與電洞輸送劑形成低離子化電位之激態錯合物。發現當不形成激態錯合物時，外量子效率及能量轉化效率高。然而，由此等材料所構成之裝置之發光活期經常較短。亦發現此等發射材料輸送電子之傾向高於輸送電洞。

除了於電子輸送層中作為主要成分及同時作為電子輸送材料及發射材料之發射材料之外，該發射材料本身可以摻雜劑形式以相當低濃度存在於電子輸送層中。當存有摻雜劑時，該電子輸送層中之主要材料可稱為主體材料。以主體或摻雜劑形式存在之材料係經選擇，使其自該主體轉化

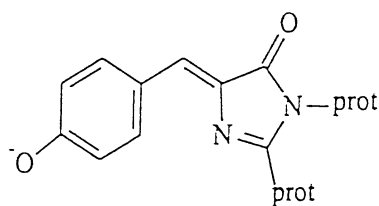


五、發明說明 (9)

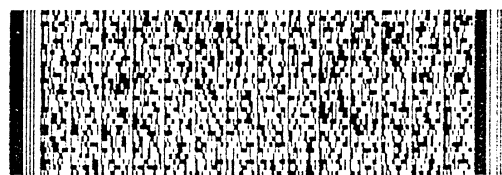
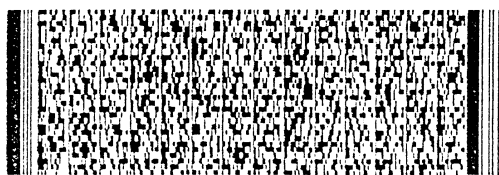
成該摻雜劑材料時具有高能階。此外，此等材料需可製造有機發光裝置可接受之電性質。另外，該主體及摻雜劑材料以可摻入該有機發光裝置為佳，使用可藉著使用簡便之製造技術-尤其是使用真空沉積技術-輕易摻入該有機發光裝置中。

期望使用於中心接近選擇光譜區而相當窄幅之頻帶中提供電致發光之材料，該光譜區係對應於三原色紅、綠及藍中之一，使其可於有機發光裝置或SOLED中作為彩色層。特別期望此等化合物可選自一類化合物，其中該發射可藉著選擇性地改變取代基或藉著修飾由電荷轉移躍遷產生發射之基本化合物的結構而改變。另外期待該化合物亦可使用真空沉積技術輕易沉積成薄膜，使其可輕易摻入完全由真空沉積之有機材料製備的有機發光裝置中。

最近之文獻揭示一種海面浮標應答器(Aequorea victoria)，其產生極窄幅之綠色螢光，R.Heim, A.B. Cubitt, 及R.Y. Tsien, 自然(1995)373, 663-664。所記錄之光譜之中心約為510毫微米，半寬度為4毫米，而可產生此發射之活性發色團係為：



該對-羥基亞苄基咪唑啉酮發色團據載係藉著蛋白質自身

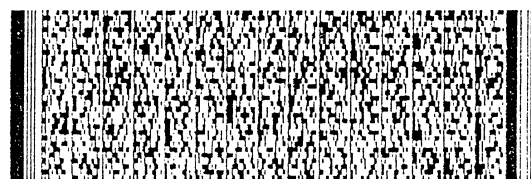
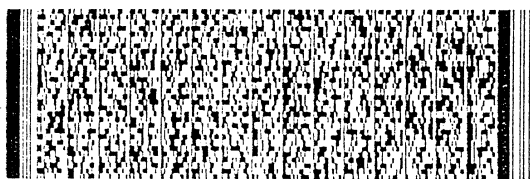


五、發明說明 (10)

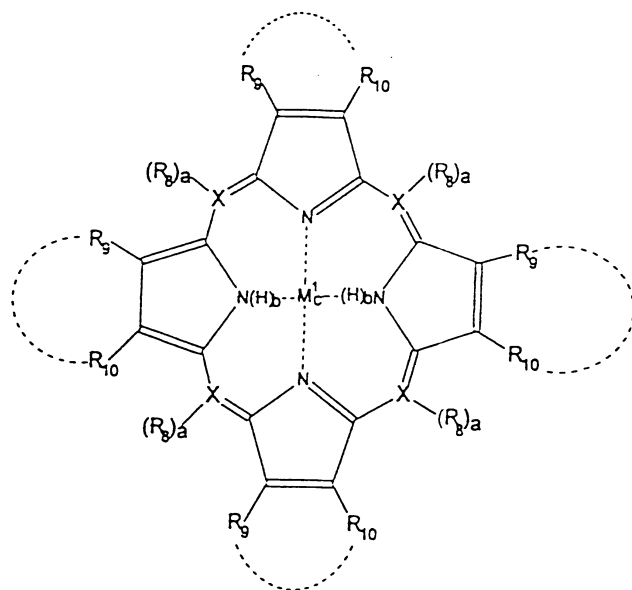
之Ser-Tyr-Gly序列環化並氧化而生成，鍵結於蛋白質之兩個位置，標示為"prot"。根據記載，該蛋白質之突變型產生大幅藍色位移之發射。據稱該藍色位移係起因於鍵結染料之蛋白質基質改變，而非染料本身改變，R. Heim, D.C. Prasher, 及R.Y. Tsien, Proc. Nat. Acad. Sci. (1994) 91, 12501-12504。此等染料中之螢光係來自施體/受體網絡，包括酚鹽離子施體及羰基受體。該Heim刊物描述一種發色團之用途，其係用以使用螢光標籤標記蛋白質，以偵測其於體外及於完整細胞中之位置或構型改變。然而，此等刊物完全未揭示單離發色團分子本身之製備或用途。

本發明另外有關一種與吡內酯有關之化合物，其可於有機發光裝置之發射層中作為摻雜劑，其中該摻雜劑之發射可藉著選擇性地改變取代基或藉著修飾用以產生發射之基質化合物的結構而改變。該化合物可使用真空沉積技術輕易沉積成薄膜，以使其輕易地摻入完全由真空沉積有機材料製備之有機發光裝置中。論述吡內酯之評論文獻未揭示螢光性質及此等化合物之用途，Y. S. Rao及R. Filler, 合成(1975) 749-764。

於1996年12月23日申請之共待審U.S. 08/774,333係有關一種有機發光裝置，其含有產生飽和紅色發射之發射性化合物。該發射層包含具有下式I化學結構之發射性化合物：



五、發明說明 (11)



D-I

其中X係為C或N；

R_8 、 R_9 及 R_{10} 個別選自氫、烷基、經取代之烷基、芳基及經取代之芳基；其中 R_9 及 R_{10} 可結合成稠合環；

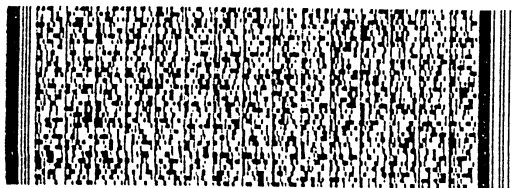
M_1 係為二價、三價或四價金屬；且

a、b及c各為0或1；

其中，當X係為C時，a係為1；當X係為N時，a係為0；

當c係為1時，b係為0；而當b係為1時，c係為0。

序號08/774,087所揭示之實施例包括一種式I之化合物，其中 $X = C$ ； $R_8 = \text{苯基}$ ； $R_9 = R_{10} = H$ ； $c = 0$ ；而 $b = 1$ 。此化合物之化學名稱為5,10,15,20-四苯基-21H,23H-嘧吩(TPP)。包括有含TPP之發射層的有機發光裝置產生發射光譜，包括兩個中心位於約650及約713毫微米處之狹幅頻

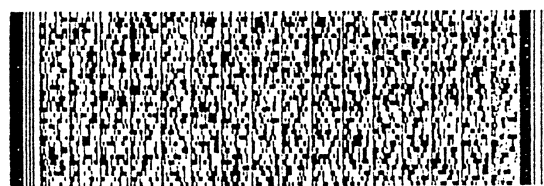
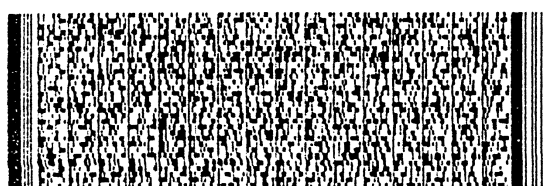


五、發明說明 (12)

帶，如圖1所示。此裝置之發射包括來自TPP摻雜劑之螢光。使用摻雜TPP之裝置的一個問題係出於713毫微米之狹幅頻帶，其佔有約40百分比之發射，而並非可用於顯示之範圍。第二個問題是摻雜TPP之有機發光裝置極不安定，故該裝置之適用期相當短。期望摻雜有TPP之裝置針對此兩方面進行改善。本發明即針對先前技藝之此等問題。

本發明另一態樣係根據自旋統計論證，通常已知有機發光裝置所產生之激子大部分係處於非發射性三重電子狀態。該三重態之形成可經由非輻射躍遷至基態而大幅損失該有機發光裝置的激發能。期望可藉著此種經由激子三重態的能量輸送路徑而增加整體有機發光裝置的量子效率，例如，將激子三重態能量輸送至發射材料。不幸地，雖已知來自激發三重態之能量可於特定條件下有效地輸送至發射磷光之分子的三重態，但一般預期該磷光衰變速率無法快至可使用於顯示裝置。本發明另外有關一種有機發光裝置，其亦針對先前技藝裝置之該等問題。

有機發光裝置損壞已經證明之原因係為該有機層之熱致變形(例如熔化、形成結晶、熱膨脹等)。此種損壞模式可參照使用電洞輸送材料進行之研究K. Naito及A. Miura，物理化學期刊(1993)，97，6240-6248；S. Tokito、H. Tanaka、A. Okada及Y. Taga應用物理學快報(1996)，69，(7)，878-880；Y. Shirota、T. Kobata及N. Noma，化學快報(1989)，1145-1148；T. Noda、I. Imae、N. Moma及Y. Shirota，高級材料學(1997)，9，第3號；

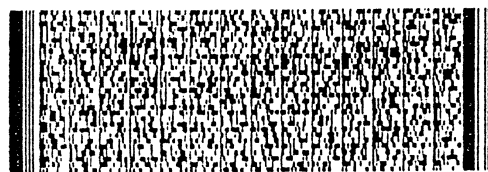
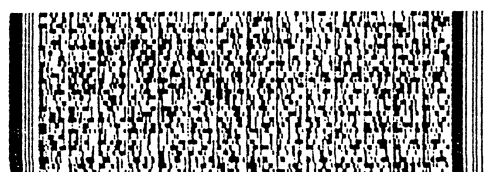


五、發明說明 (13)

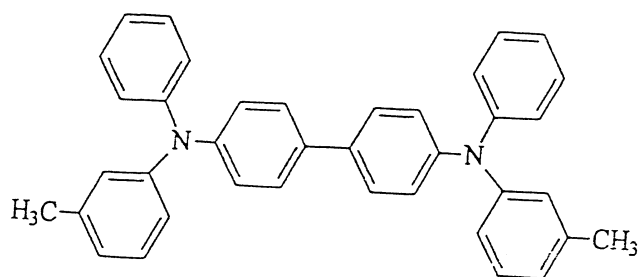
E. Han、L. Do、M. Fujihira、H. Inada及Y. Shirota應用物理學期刊(1996)，80，(6)3297-701；T. Noda、H. Ogawa、N. Noma及Y. Shirota應用物理學快報；S. Van Slyke、C. Chen及C. Tang應用物理學快報(1996)，69，15，2160-2162；及美國專利第5,061,569號。

與結晶或多晶形式相反地，期望於有機發光裝置之有機層中使用玻璃形式之有機材料，因為與一般於製備材料之結晶形式薄膜時所產生之多晶形材料比較下，玻璃可提供較高之透明性並產生較優越之電荷載流子特性。然而，若玻璃狀有機層加熱至碰於其 T_g ，則該有機層之熱致變形使有機發光裝置產生災難性而不可逆之損壞。此外，玻璃狀有機層之熱致變形可能於低於 T_g 之溫度下發生，而該變形之速率可能與發生變形之溫度與 T_g 間之差值有關。相反地，即使該裝置未加熱至高於 T_g ，有機發光裝置之活期仍可能與有機層之 T_g 有關。結果，需要一種可使用於有機發光裝置之有機層中的高 T_g 有機材料。

有機發光裝置之電洞輸送層中最常使用之電洞輸送材料係為聯苯基橋接二胺，具有以下化學結構之N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)：

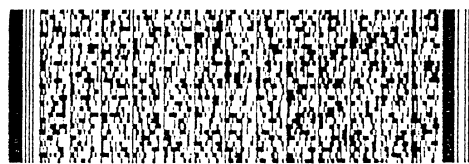
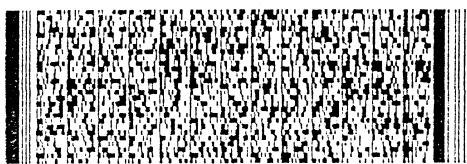


五、發明說明 (14)

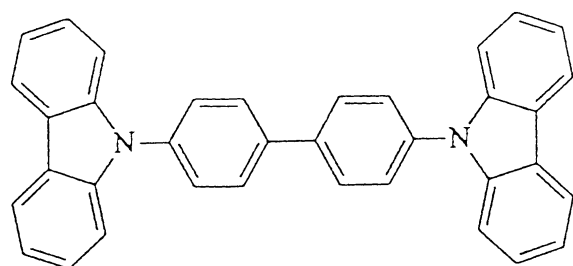


TPD

該物質具有良好之電洞移動性，於單一異質結構有機發光裝置中有效地將電洞輸送至三(8-羥基喹啉酸)鋁。然而，TPD之熔點為 167°C ，而玻璃化溫度係為 65°C 。若使用TPD製備之裝置被加熱至 65°C --該玻璃化溫度--以上，則造成災難性而不可逆之損壞。為了增加電洞輸送層之玻璃化溫度，於TPD基本結構之數個基團上進行不同修飾，Naito等；Tokito等；Shirota等；Noda等(高級物質學)；Han等；Noda等(應用物理學快報)；Van Slyke等；及美國專利第5,061,569號。雖然此等研究已產生 T_g 值高達 150°C 之物質，但不明瞭為何特定結構修飾會增加 T_g ，而其他修飾可完全不影響 T_g 或甚至可能降低 T_g 。其他修飾可能產生完全不具有玻璃化溫度之物質或不具有適用於電洞輸送層之性質組合。例如，使用咔唑基置換TPD之胺基以產生4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(CBP)，具有以下化學結構：



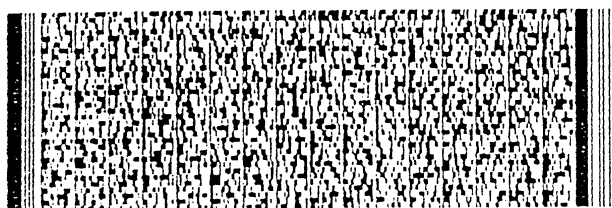
五、發明說明 (15)



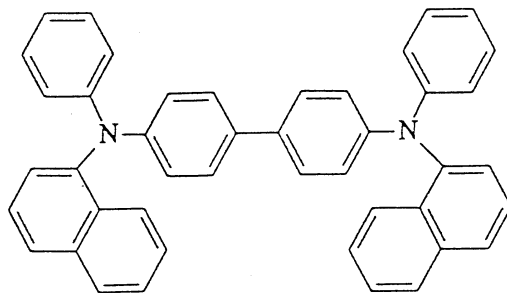
CBP

其熔點增至285℃。然而，該物質不具有玻璃化溫度。TPD基本結構之其他改變可使 T_g 值增加得更高，但該物質經常具有較TPD差之電洞輸送性，即由此等高溫物質製造之有機發光裝置於有機發光裝置中所產生之裝置性質較TPD差。

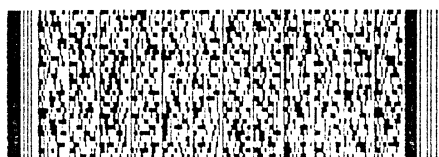
美國專利第5,061,569號揭示一種電洞輸送物質，其包括至少兩個三級胺部分，而另外包括一芳族部分，含有至少兩個鍵結於三級胺氮原子之稠合芳族環。在所列表之廣泛類型所包括之大量化合物中，美國專利第5,061,569號並未揭示選擇具有高玻璃化溫度之化合物的方法。例如，萘衍生物確實可製造安定之玻璃。其中一種分子係為4,4'-雙[(1-萘基)-N-苯基-胺基]聯苯(α -NPD)，具有化學結構：



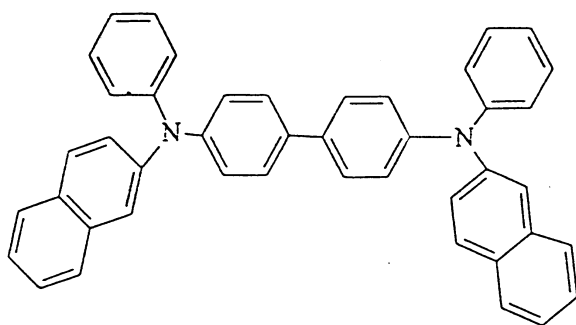
五、發明說明 (16)

 α -NPD

本發明者之測定顯示 α -NPD 之 T_g 為 $100-105^\circ\text{C}$ ，大幅高於 TPD 之 T_g 65°C 。此物質具有優越之電洞傳導性， T_g $100-105^\circ\text{C}$ 高於 TPD 約 65°C 之 T_g 。使用 NPD 製備之有機發光裝置具有極類似於使用 TPD 製備之有機發光裝置的電性質。然而，具有以下結構之 4,4'-雙〔(2-萘基)-N-苯基-胺基〕聯苯 (β -NPD)：



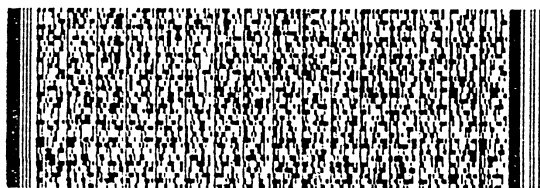
五、發明說明 (17)

 β -NPD

眾所周知地具有大幅低於 α -衍生物之 T_g 。顯然，因為 α - β -衍生物之 T_g 間低而不規則之差異，已知之記錄皆未使用該 β -衍生物作為有機發光裝置之電洞輸送材料。

若有機發光裝置可自具有改良之溫度安定性的玻璃狀電荷載流子材料製造，則期望提供相當於先前技藝化合物之發光特性。本發明所使用之"電荷載流子層"意指具有雙異質結構之有機發光裝置之電洞輸送層、電子輸送層或個別發射層。此外，可使用一種選擇及製備該玻璃狀電荷載流子物質之方法，其具有改良之溫度安定性，尤其是具有高玻璃化溫度玻璃狀電荷載流子物質所獨具。

此外，物質之 T_g 及電洞輸送性質之間通常具有反比關係。使用具有良好電洞輸送性質之電洞輸送層可使有機發光裝置具有所期望之性質，諸如較高量子效率、較低跨經



五、發明說明 (18)

有機發光裝置之電阻、較高電能量子效率、及較高照度。因此需要一種具有高電洞移動性及高玻璃化溫度之電洞輸送層。

發明之優點及總結

本發明有關一種陰極，其包括一導電性非金屬層，與一半導體有機層低電阻性接觸。

本發明有關一種高度透明非金屬陰極，其可使用於實質任何類型之光電子裝置。

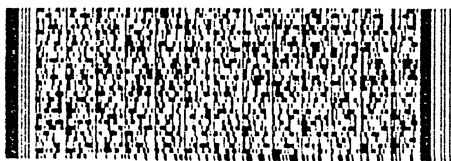
詳言之，本發明有關一種高度透明非金屬陰極，其可使用於例如有機發光裝置中，具有相當於半透明金屬陰極之電子注射性質，但透光度高達至少約85百分比或更高。

本發明特別有關一種高度透明有機發光裝置(OLED)，其包括非金屬陰極。

於另一個具體實例中，本發明有關一種有機發光裝置，其包括無機半導體材料諸如氧化銦錫，其係作為非金屬陰極。

另一具體實例中，本發明有關一種有機半導體雷射，其包括非金屬陰極。

於本發明另一態樣中，該有機發光裝置包括非金屬陰極，其可與有機保護層接觸，該保護層可幫助電子自該陰極注射並輸送至該有機發光裝置之發光區，因而可保護低層有機層以防於沉積陰極層期間受損。該有機保護層可直接與該裝置發光區中之電子輸送層接觸，或此兩層之間可另有一額外之電子輸送層，以進一步幫助輸送電子至該有



五、發明說明 (19)

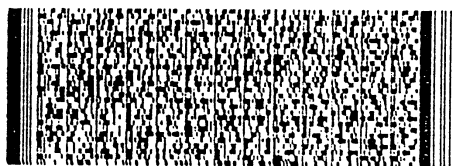
機發光裝置之發光區。

於本發明另一態樣中，本發明有關一種製造陰極之方法，其包括製備一陰極，該陰極包括與半導體有機層低電阻性接觸之導電性非金屬層，其中該製備包括於導電性金屬層與半導體有機層之間形成一區域，使該導電性金屬層與半導體有機層電阻性接觸。

此外，本發明有關一種製造有機發光裝置之方法，該裝置包括非金屬陰極。

本發明另外有關一種有機發光裝置(OLED)，其包括用以產生電致發光之異質結構，其中該異質結構可具有電荷載流子層，包括分子中具有至少一個電子輸送部分及至少一個電洞輸送部分之化合物，其中該電子輸送部分係為配位以第III族金屬諸如Al、Ga或In之2-甲基-8-喹啉酸根絡配位體。該電洞輸送部分可為電洞輸送胺部分。該電洞輸送胺部分之一實例係為經三芳基胺衍化之酚鹽。該化合物因此可具有例如兩個配位以Al之2-甲基-8-喹啉酸根絡配位體以作為電子輸送部分，及一個經三芳基胺衍化之酚鹽以作為電洞輸送部分。

包括分子中具有至少一個電子輸送部分及至少一個電洞輸送部分之化合物的電荷載流子層可為發射層，諸如單一異質結構之電子輸送層，或雙異質結構之個別發射層。此化合物亦可作為注射促進層，諸如電子注射促進層，其係放置於有機發光裝置之電子輸送層及陰極之間，而促進電子自陰極注射於電子輸送層中；或電洞注射促進層，其係



五、發明說明 (20)

放置於有機發光裝置之電洞輸送層及陽極之間，而促進電洞自陽極注入電洞輸送層中。

本發明另外提供一種具有高電洞移動性之電子輸送層，故於該電子輸送層之大部分體積內，電洞皆可自單一異質結構之電洞輸送層/電子輸送層界面輸送而最終與電子結合。相信此種特性可增加有機發光裝置之活期。

本發明另外有關一種與吡內酯有關之化合物，其可於有機發光裝置之發射層中作為摻雜劑。

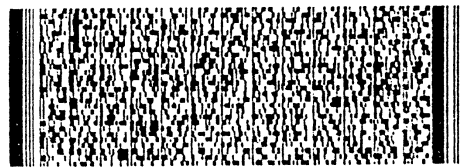
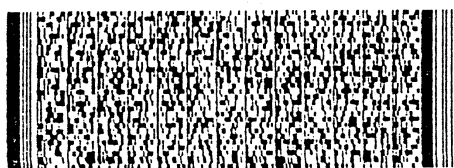
詳言之，本發明有關一種摻雜劑化合物，其選自與吡內酯有關之化合物，其係於中心位於一原色波長範圍內之頻帶中產生電致發光。

此外，本發明有關一種有機發光裝置，及一種製造有機發光裝置之方法，其包括用以產生電致發光之異質結構，其中該異質結構可包括含有與吡內酯有關之化合物的發射層。

本發明另外有關一種有機發光裝置，及一種製造有機發光裝置之方法，其中來自該裝置之發射可經由磷光衰變過程得到，其中該磷光衰變速率迅速至足以符合顯示裝置之要求。

詳言之，本發明另外有關一種有機發光裝置，其亦可包括一物質，可接收來自激子單重或三重狀態之能量，而以磷光輻射方式發射能量。

本發明優點之一係為該磷光衰變過程係採用激子三重狀態能量，此種能量於採用無輻射能量傳送及弛張過程之有



五、發明說明 (21)

機發光裝置中一般被浪費。

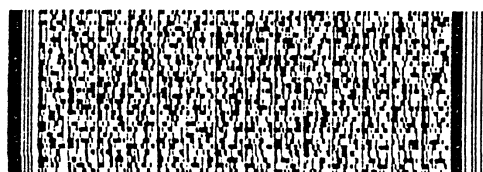
本發明另外有關一種有機發光裝置，其可包括可產生高飽和紅色發射之材料。詳言之，本發明有機發光裝置亦可包含八噻吩鉑(PtOEP)，一種產生窄幅發射之化合物，當PtOEP摻雜於包含三(8-羥基喹啉酸)鋁電子輸送層中時，其尖峰接近640毫微米。該發射可發現係為高飽和紅色發射。

摻雜PtOET之有機發光裝置的另一個優點係為當該有機發光裝置曝露於周圍環境條件下歷經數日時，該裝置具有相當於先前技藝裝置之安定性，尤其是與摻雜TPP之裝置比較下明確較大之適用期安定性。

本發明另外有關一種製造有機發光裝置之材料及方法，其中該磷光摻雜劑化合物產生高飽和紅色發射，其光譜區對於人眼之光照反應功能較摻雜PtOET之有機發光裝置大幅增加。

詳言之，本發明另外有關一種選擇可使用於有機發光裝置中之磷光摻雜劑化合物的方法，其中磷光化合物可選擇為鉑-噻吩化合物，其對稱性較諸如PtOET之類化合物之4摺對稱性低，故得到放射尖峰向著肉眼感應曲線位移之化合物，而仍保持於感覺為飽和紅色之光譜區中。

本發明另外有關一種有機發光裝置，其包括用以產生電致發光之異質結構，而具有具玻璃結構之電洞輸送層。該電洞輸送層可包含具有對稱分子結構之化合物。該對稱分子之末端基係為電洞輸送胺部分，於兩芳烴間具有不飽和



五、發明說明(22)

鍵結。

熟習此技藝者可由本發明詳述明瞭本發明其他目的及優點。

圖式簡單說明

圖1A顯示標準先前技藝有機發光裝置之圖解說明。

圖1B1顯示本發明代表性有機發光裝置。

圖1B2顯示本發明另一個代表性有機發光裝置。

圖1C相對於圖1B1所示之有機發光裝置的電流顯示光輸出，該有機發光裝置具有氧化銦錫陰極及CuPc電子注射界面層。此圖所示之最低數值組係於180小時下得到。

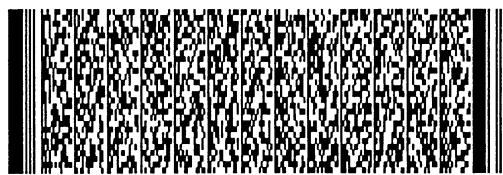
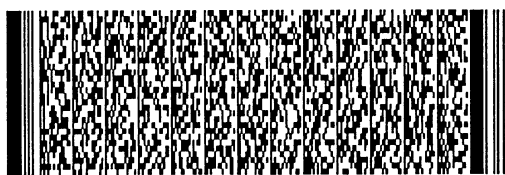
圖1D相對於具有Mg:Ag陰極層之標準先前技藝TOLED的電流顯示光輸出。此圖中之最低數值組係於180小時下測量。

圖1E顯示ZnPc電子注射界面層及CuPc電子注射界面層之I-V曲線。

圖1F相對於ZnPc電子注射界面層顯示光輸出，與CuPc電子注射界面層比較，其中CuPc裝置之效率 η 係為0.23百分比，而ZnPc裝置係為0.15百分比。

圖1G顯示具有氧化銦錫陰極及CuPc電子注射界面層之有機發光裝置以波長(毫微米)函數表示之透光度(T)、反射度(R)及吸光度(A)。

圖1H顯示具有Mg:Ag陰極層之標準先前技藝有機發光裝置的I-V特性，其較高值組係位於0小時，而較低值組係位於180小時。



五、發明說明 (23)

圖1I顯示具有氧化銦錫陰極及CuPc電子注射界面層之有機發光裝置的I-V特性，其較高值組係位於0小時，而較低值組係位於60及180小時。

圖1J顯示相對於電流之光輸出，此裝置CuPc注射層厚度係由約30埃至約120埃。此等裝置顯示約0.1百分比之量子效率 η 。

圖1K顯示圖1J之裝置的I-V特性。

圖1L顯示含有0.4毫米直徑非金屬陰極之TOLED ("MF-TOLED")及於相同真空循環中生長之參考TOLED的電流-電壓特性。

圖1M顯示含有非金屬陰極之TOLED結構的示意圖。

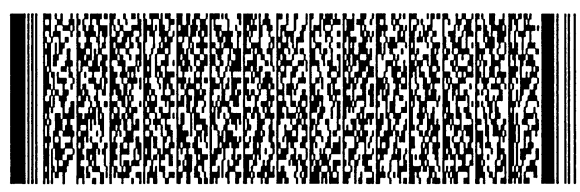
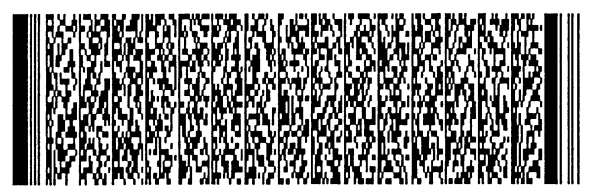
圖1N係為圖1L所示之含有非金屬陰極之TOLED ("MF-TOLED")及參考TOLED相對於驅動電流顯示頂面及底面之光能輸出總和。於最大電流密度下所測量之亮度係對應於2000燭光/米²。

圖1O顯示來自裝置頂面及底面兩面之電致發光光譜，使用本發明所描述之計算方法於頂部發射光譜放置擬合曲線(實線)。

圖1P顯示含有非金屬陰極之TOLED的建議簡化能階圖。
Dss表示表面狀態之密度。

圖1Q顯示一數位重現相片，其係取自含有非金屬陰極之TOLED及習用TOLED。習用TOLED顯示小型灰色區域，而含有非金屬陰極之TOLED於數位重現相片中無法目測。

圖2A顯示Al-pNP、Al-pCb、及Al-mCb於CH₂C₁₂溶液中之



五、發明說明 (24)

吸收及螢光光譜。

圖2B顯示具有Al-pNP層之有機發光裝置的電致發光(EL)及光致發光(PL)光譜。

圖2C顯示具有Al-pNP層之有機發光裝置的I-V特性。

圖2D顯示具有Al-pCb層之有機發光裝置的I-V特性。

圖2E顯示具有Al-pCb層之有機發光裝置的EL及PL光譜。

圖2F顯示具有Al-pCb/苣層之有機發光裝置的EL及PL光譜。

圖2G顯示具有Al-pCb/苣層之有機發光裝置的I-V特性。

圖3A顯示摻雜有0.8百分比化合物3以作為摻雜劑之裝置及未經摻雜之Alq₃裝置("0百分比")之電致發光光譜，其係與存於CH₂C₁₂中之摻雜劑的光致發光光譜比對。

圖3B顯示經摻雜或不經摻雜之裝置的I-V特性。

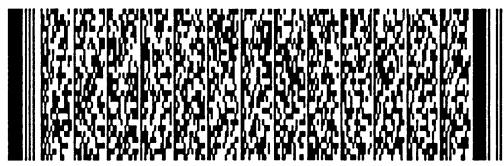
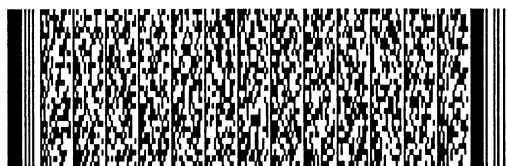
圖4A顯示摻雜有TPP之有機發光裝置的光致發光(EL)光譜。

圖4B顯示於不同電壓(6、9、12及15伏特)下以波長函數表示之EL光譜，其係具有摻雜0.6莫耳百分比PtOEP之Alq₃層之有機發光裝置，而與摻雜TPP之裝置的EL光譜("TPP EL")對照。

圖4C顯示於不同電壓下以波長函數表示之EL光譜，其係摻雜約0.6莫耳百分比PtOEP之有機發光裝置。

圖4D顯示摻雜PtOEP之Alq₃裝置於不同PtOEP濃度下，以波長函數表示之光致發光(PL)光譜。

圖4E顯示PtOEP溶液於不同激光波長下以波長函數表示



五、發明說明 (25)

之PL光譜，與具有摻雜0.6莫耳百分比PtOEP之Alq₃層之有機發光裝置的EL光譜比對。

圖5A顯示代表性鉑喋啉及四種其他喋啉，其可用以製備可於有機發光裝置中作為經鉑取代磷光摻雜劑化合物之鉑喋啉。

圖5B顯示摻雜有PtDPP之聚合物有機發光裝置的電致發光(EL)光譜，與PtDDP於聚乙苯烯中之光致發光(PL)光譜及摻雜於Alq₃裝置中之PtOEP的EL光譜比對。

圖5C1顯示以施加電壓之函數表示之PtDPP的EL光譜，其係摻雜於包括(ITO/NPD/Alq₃/MgAg)之有機發光裝置的Alq₃層中。

圖5C2顯示摻雜PtDPP之Alq₃有機發光裝置的EL光譜，與摻雜PtOEP之Alq₃有機發光裝置比對(每個裝置皆於9伏特下操作)。

圖5D顯示摻雜PtDPP之有機發光裝置之CIE配位及發光輸出，與其他發紅光之有機發光裝置比對。

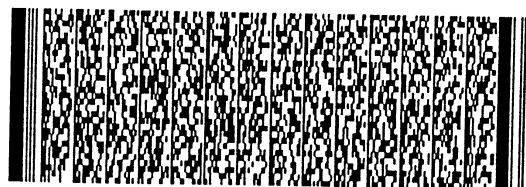
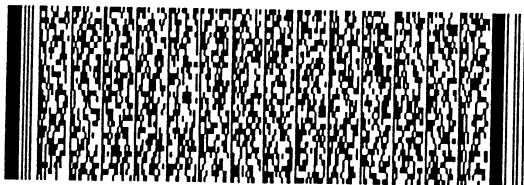
圖5E顯示針對人眼敏感度而經CIE標準化之光照反應曲線與針對產生飽和紅色發射之化合物的規格化發射光譜的重疊。

圖6A顯示本發明具體實例之電流相對於電壓之圖。

圖6B顯示本發明具有CuPu電洞注射促進層之具體實例的電流對電壓圖。

較佳具體實例之詳細說明

現在針對本發明特定較佳具體實例詳細描述本發明，已



五、發明說明 (26)

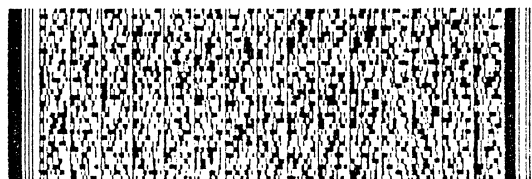
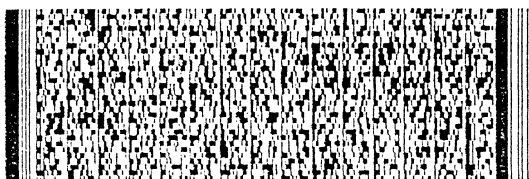
知此等具體實例供為說明性實施例，而不限制本發明。

本發明尤其有關一種新穎陰極，其包括導電性非金屬層，其與半導體有機層形成低電阻接觸。該陰極可用於各式各樣之電氣裝置中。尤其因為本發明陰極可自高度透明材料製造，故該陰極特別可使用於有機光電子裝置諸如有機發光裝置、太陽能電池、光檢測器、雷射及光電晶體。

S.R. Forrest, 化學評論(Chem. Rev.) 97, 1793

(1997)。於具有至少一電子輸送層(ETL)(包含電子輸送材料)及至少一電洞輸送層(HTL)(包含電洞輸送材料)之光電子裝置中，陰極與位於該裝置之電子輸送層側面上之電極相同，而陽極與位於該裝置之電洞輸送層側面上之電極相同。例如，於有機發光裝置中，該陰極可意指將電子注射於電子輸送層中之電極，而陽極係為將電洞注射於電洞輸送層中之電極。將電洞注射於電洞輸送層中相當於自電洞輸送層抽出電子。

有機發光裝置之每個電極一般皆可為與相鄰電洞輸送層或電子輸送層直接接觸之層狀，視該電極個別作為陽極或陰極而定。或於共待審序號08/865,491中揭示，可於陽極及有機電洞輸送層之間包括額外有機層。該額外層稱為保護層或電洞注射層，經揭示係於電極層沉積期間用以保護底層有機層之保護層及/或用以促進陽極之電洞注射效率之促進層。例如序號08/865,491揭示例如酞菁化合物諸如鋅酞菁(ZnPc)或銅酞菁(CuPc)或PTCDA之保護層可沉積於有機電洞輸送層頂層，以於氧化銦錫陽極層之後續濺射沉



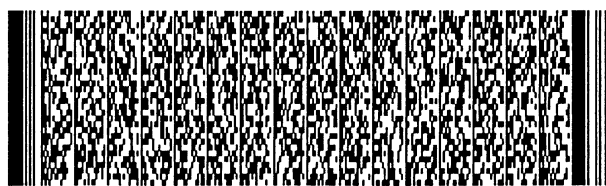
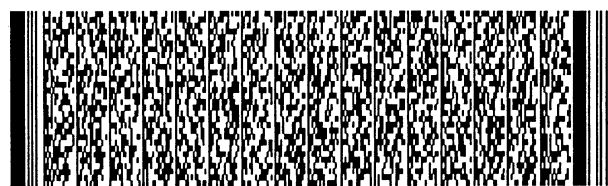
五、發明說明 (27)

積期間保護有機層。序號08/865,491另外揭示該保護層於某些情況下可促進電洞注射陽極之電洞注射效率。

因為特定金屬組合了高電導係數及低功函數，故即使光電子裝置之性能易受到金屬陰極層高反射性的負面影響，但特別有用之光電子裝置，諸如含有陰極/有機層界面之有機發光裝置，目前仍包括固有高反射性及適當之吸光度的創屬陰極材料。於期望高度透明性之光電子裝置諸如有機發光裝置中，一般使用極薄金屬層製備半透明金屬陰極層。但即使如此，與該金屬陰極材料之高電導係數具有固有關聯之金屬高反射性仍使該裝置之整體性能產生大幅損失，例如，就整體裝置而言，量子效率降低。

本發明另人意外之發現之一係為已發現導電性非金屬材料可與有機層形成低電阻性接觸，其中該導電性非金屬層/半導體有機層界面(以下稱為"陰極/有機層界面")可有效地自該非金屬陰極層注射電子，使之通過該陰極/有機層界面之半導體有機層，隨之進入可實際使用之有機光電子裝置之相鄰電子輸送層中。該陰極/有機層界面之半導體有機層因而於本發明中另稱為電子注射界面層。

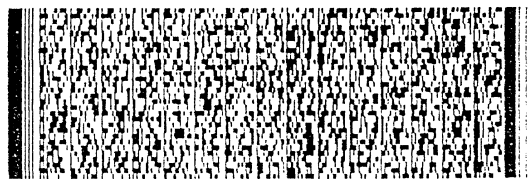
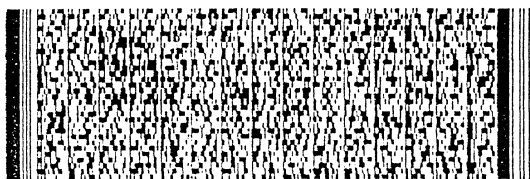
為了區分何為本發明所謂可於實際使用之有機光電子裝置中使用之低電阻性接觸，該接觸意指跨經該陰極/有機層界面時之電壓降不大於跨經該裝置之其餘部分時的總電壓降者，即，跨經該陰極/有機層界面時之電壓降小於跨經整體裝置之總電壓降的約50百分比。跨經該陰極/有機層界面時之電壓降以小於該總電壓降的約30百分比為佳。



五、發明說明 (28)

導電性非金屬層可選自各式各樣之非金屬材料，其中"非金屬"一辭意在涵蓋各式各樣材料，先決條件為該材料於其化學未結合形式下不含金屬。當金屬以化學未結合形式存在時--或為單獨或與一或多種其他金屬結合為合金而使用--該金屬可或為金屬形式或為"游離金屬"。因此，本發明之一或多個發明人有時稱本發明非金屬陰極為"無金屬陰極"，其中"無金屬"包括不含有化學未結合形式之金屬的材料。該"非金屬"或"無金屬"材料亦可指"金屬取代物"。本發明所使用之"金屬取代物"意指於一般定義下不為金屬，但於適當之情況下具有類似金屬之性質的材料。一般用於電極之金屬取代物包括寬能帶隙半導體，例如透明導電性氧化物諸如氧化銦錫(ITO)、氧化錫(TO)及氧化銻銦錫(GITO)。氧化銦錫係為高度摻雜退化n+半導體，其光能帶隙約為3.2電子伏特，使其於大於約320毫微米之波長下透明。另一種電極材料係為透明導電性聚合物聚艾拿林(polyaniline)及其化學相關物。

已知雖然本發明係有關不含以金屬或其化學未結合形式存在之金屬或金屬合金(即不含金屬)之非金屬陰極材料，但包含低濃度金屬形式之游離金屬的陰極材料可落於本發明範圍及精神內。因此，雖然不期望或不預期該較佳陰極材料含有任何金屬形式之游離金屬，但僅為了繞過本發明範圍或甚至用以提供目前尚未知之優點而故意添加低濃度金屬，仍完全落於本發明範圍及精神內。本發明非金屬陰極材料因此具有包裹材料有效地排除游離金屬之特徵，其



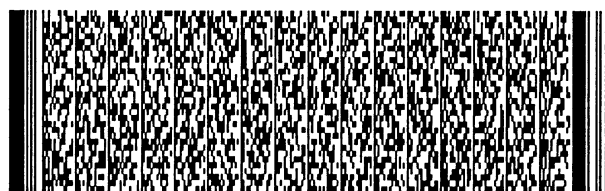
五、發明說明 (29)

中有效地排除游離金屬之材料相當於電導係數值隨其溫度向著絕對零度降低而降低。非金屬材料之伴生之性質為因為缺乏游離金屬中所含之部分佔據之電子傳導能帶，故實際上無法測得反射性。

本發明另一個令人意外之發現係為當所申請陰極之代表性具體實例使用於例如有機發光裝置中時，該陰極可有效地將電子注射於相鄰有機層中，即使該非金屬陰極材料不具有一般低功函數金屬所提供之費米能階(Fermi energy level)時亦然。儘管預期位於陰極/有機層界面之導電性非金屬層與半導體有機層間之電子注射障壁極大，但仍有效地注射電子。本發明因而另外有關一種有效地降低對於電子注射之障壁的方法。

詳言之，於本發明代表性具體實例中，本發明用以於陰極/有機層界面產生對電子流動低電阻之接觸的方法包括於陰極/有機界面該半導體有機層表面上或附近，因而係於非金屬陰極材料及半導體有機材料本體之間，提供損壞區。此損壞區之製備方式係產生用以輸送電子之高密度表面狀態或缺陷狀態。雖然尚未直接測得此等表面狀態或缺陷狀態，而實際上不易直接觀察，但由跨經該陰極/有機層界面之低電阻接觸間接證明，相信此等表面狀態之存在係為實質降低對於電子輸送之障壁所必需。

尤其，相信表面狀態能階係介於非金屬陰極材料中導電性電子之能階與該陰極/有機界面之半導體有機層本體中導電性電子的能階之間。此外，相信表面狀態之分佈於能

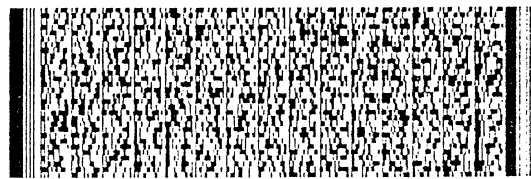
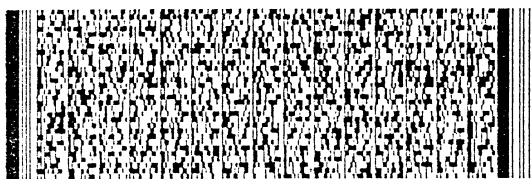


五、發明說明 (30)

量上及物理間隔上皆足夠致密，以於半導體有機材料及非金屬材料間一般對於電子流動的極大障壁存在下，仍能有效地將電子輸送穿越該陰極/有機層界面區。已發現具有該陰極/有機層界面之非金屬陰極在，例如將電子注射於有機發光裝置之相鄰電子輸送層時具有高效率。

此外，於本發明代表性具體實例中，其中使用氧化銦錫作為導電性非金屬層，而酞菁化合物諸如ZnPc或CuPc作為電子注射界面層，僅於該氧化銦錫沉積於該有機層上時形成低電阻接觸，該有機層沉積於該氧化銦錫層上時則否。因此，本發明另一態樣係當使用較佳之氧化銦錫及ZnPc或CuPc化合物形成陰極/有機層界面時，本發明特別有關一種陰極，其中非金屬氧化銦錫層係沉積於酞菁層上，所使用之氧化銦錫沉積速率及酞菁厚度係形成低電阻接觸。藉著適當地控制氧化銦錫濺射沉積方法以控制表面受損程度，可產生具有所需之低電阻的陰極/有機層界面。如本發明所述，相信如該低電阻接觸所證實地對於電子輸送的障壁降低，係因為有機層表面或鄰近具有高密度之表面狀態。另一種方法包括導入高密度表面狀態以形成於導電性非金屬層與半導體有機層間具有低電阻接觸之陰極的步驟，亦完全包括於本發明範圍及精神之內。

相信本發明之此項特色，即形成高效率電子輸送陰極/有機層界面之能力(相當於低功函數金屬材料，但不具有金屬材料之高度反射性)係為先前已知使用於有機光電子裝置之材料所未具有之性質的獨特組合。因此，雖針對代

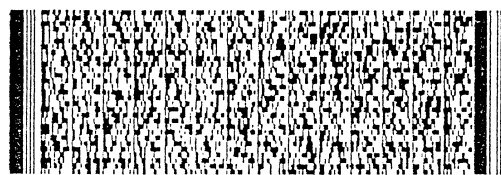
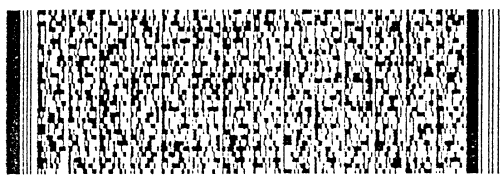


五、發明說明 (31)

表性具體實例描述本發明，但相信本發明範圍及精神係涵蓋包括可與半導體有機層形成低電阻接觸之導電性非金屬層的任何陰極。此外，相信包括製備密度夠高之表面狀態，以實質降低導電性非金屬材料及半導體有機層間之電子流動障壁的方法，皆完全涵蓋於本發明範圍及精神內。電子流動障壁之實質降低，於本發明中，意指使本發明中介於陰極/有機界面之導電性非金屬層及半導體有機層間的低電阻界面之形成減少。因此，本發明有關一種製造陰極之方法，其包括製備一界面，該界面之一側面上具有導電性非金屬材料，而該界面之另一側面上具有半導體有機材料，其中該製備步驟包括於該導電性非金屬材料與該半導體有機材料之間形成任何中間區域之步驟，使該導電性非金屬材料可作陰極，與該半導體有機材料形成低電阻接觸。

使用不具有金屬材料所固有之高反射性之導電性非金屬陰極材料通常提供特定優點，即可選擇高度透明材料以於期望高透光度之裝置中作為陰極，尤其是光電子裝置諸如有機發光裝置。本發明其他特色之一因此係為光電子裝置諸如有機發光裝置可使用高度透明非金屬陰極製造，該陰極具有相當於半透明金屬陰極之電子注射性質。與最薄之實際半透明金屬陰極(其一般提供整體裝置約60-70百分比之最大透光度)比較之下，使用本發明非金屬陰極可製備透光度至少約85百分比之裝置。

可使用以製備本發明陰極之導電性非金屬材料可選擇為



五、發明說明 (32)

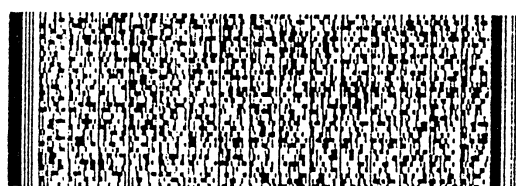
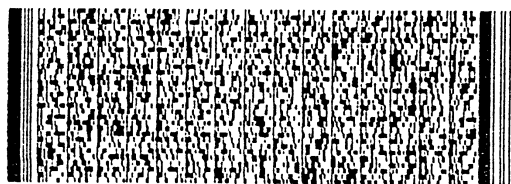
例如透明寬能帶隙半導體，例如具有至少1電子伏特之能帶隙及就入射及接納輻射而言至少50百分比之透光度的寬能帶隙半導體。較佳寬能帶隙半導體包括導電性氧化物諸如氧化銦錫、氧化錫、或氧化鋇銦錫(GITO)。

可與氧化銦錫層有效地結合使用以產生有效電子注射之半導體有機材料具有以下性質：

1、化學及結構安定性，其足以如下文所述地於氧化銦錫層沉積期間限制因濺射所致之損害，如下文所述。大型平面分子諸如酞菁、蔡菁及苝係為代表性實例。亦可使用此等化合物具有其他延伸共軛結構(例如其他稠合苯並-、蔡-、蒽-、菲-、聚省(polyacene)等基團)之衍生物。特定情況下亦可使用聚合物材料。

2、電子移動性，其足以使該層作為電子輸送層；電子輸送材料，其至少 10^{-6} 厘米²/伏特秒之載流子移動性值一般相信足以使材料作為電子輸送層，唯一般以實質較高值為佳；較大型平面分子諸如酞菁及特定苝仍為代表性實例。

3、使用於電子注射界面層之材料的離子化電位(IP)與HOMO/LUMO能帶隙差(最高佔有分子軌道及最低佔有分子軌道間之能帶隙)，即，"IP-HOMO/LUMO間隙能量"，約略等於或較佳低於欲注射電子之薄膜的IP-HOMO/LUMO間隙能量。此項導論並非必需嚴格遵守之限制，而僅需約略依循。例如，針對特定材料組合物可小幅偏離該導論約0.5電子伏特。使用該導論有助於防止形成阻礙電子流入接觸



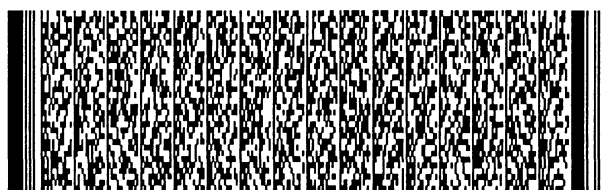
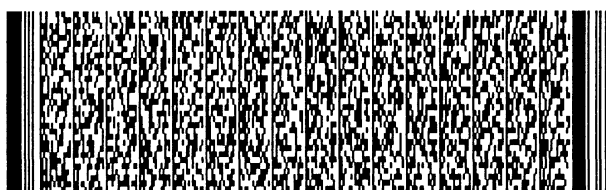
五、發明說明 (33)

膜(例如 Alq_3)之能障。

本發明方法尤其可包括使用氧化銦錫作為導電性非金屬層及酞菁諸如CuPc或ZnPc作為電子注射界面層。此情況下，該導電性非金屬氧化銦錫層係濺射沉積於有機保護層上，包括CuPc或ZnPc之電子注射界面層。為了控制損壞程度，氧化銦錫係於約1至約10埃/分鐘之相當低原始沉積速率下濺射於該有機層上，直至沉積約100埃至約300埃之厚度。如下文所詳述，該導電性非金屬層/半導體有機層界面可提供使用於有機發光裝置及其他類型光電子裝置中之低電阻接觸。

本發明因此特別有關一種新穎之高度透明有機發光裝置(OLEDs)，其係採用非金屬陰極。使用非金屬陰極之有機發光裝置之反射性極低而透明度高，接近多層有機結構所能達到之理論最大值。該有機發光裝置之低反射性特別有利於高對比顯示應用，及使用於疊層有機發光裝置(SOLEDs)中消除微孔效應。預測使用此等低電阻非金屬陰極之有機發光裝置特別可使用於可靠之高解析全色彩平面顯示器、"平視"顯示器及以有機為主之雷射。

圖1B1所示之本發明代表性具體實例中，TOLED係沉積於預先塗佈氧化銦錫(ITO)薄膜之玻璃基板上，該氧化銦錫薄膜係作為透明電洞注射陽極。該TOLED包括例如非金屬陰極1、電子注射界面層6、電子輸送層2、電洞輸送層3、陰極層4及基板5。沉積電洞輸送層及電子輸送層後，藉著沉積例可銅酞菁(CuPc)薄膜而添加電子注射界面層，其隨

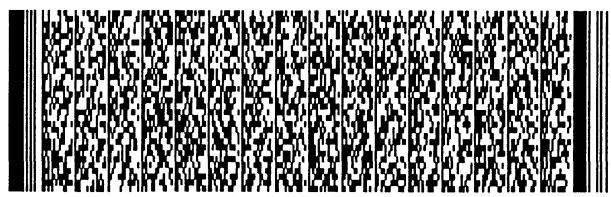
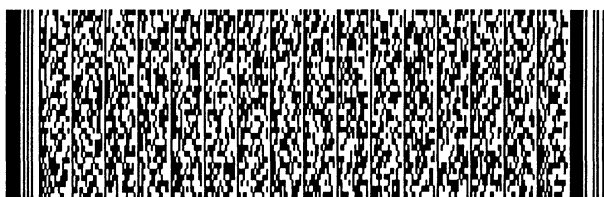


五、發明說明 (34)

之封包低能量射頻濺射氧化銦錫。該第二層氧化銦錫層係為該裝置之陰極。除了於某些情況下作為保護層之外，以防止該有機底層於氧化銦錫濺射過程中受損之外，該CuPc層亦與氧化銦錫層結合而作為電子注射區，以將電子輸送至相鄰電子輸送層。該第一層電子輸送層及該CuPc層之間可存有另一層中間電子輸送層例如4,4'-二(N-咔唑)聯苯(CBP)，如圖1B2所示。該中間電子輸送層係位於與該非金屬陰極層低電阻接觸之電子注射界面層及與該電洞輸送層接觸之電子輸送層之間。圖1B2之有機發光裝置特別包括非金屬層1、電子注射界面層6、中間電子輸送層7、電子輸送層2、電洞輸送層3、陰極層4及基板5。

因為不含金屬陰極層，故本發明代表性以Alq₃為主之TOLED於前後散光方向皆發射幾乎相同之光度，而整體外量子效率約為0.3百分比。此等裝置於可見光區中之透光度超過80百分比。本發明有機發光裝置之反射性及吸光度特性、電流-電壓、亮度-電流、及電致發光光譜證明其性能至少相當於習用TOLED，而某些方面甚至較為優越，該習用TOLED係採用包括Mg:Ag而以氧化銦錫封包之較高反射性陰極。

例如，如圖1C與圖1D之TOLED結果比對所示，本發明TOLED於180小時之光輸出僅降低兩倍，而先前技藝TOLED於相同時隔下之光輸出降低約4倍。圖1E之結果顯示Cu(CuPc)及Zn(ZnPc)兩酞菁皆可用為電子注射界面層，唯圖1F之結果顯示CuPc裝置具有高出甚多之量子效率。圖1H

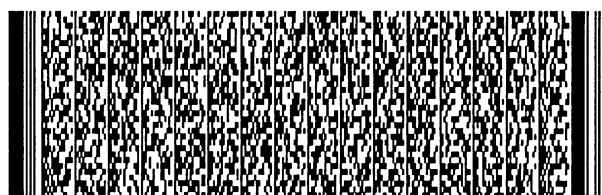
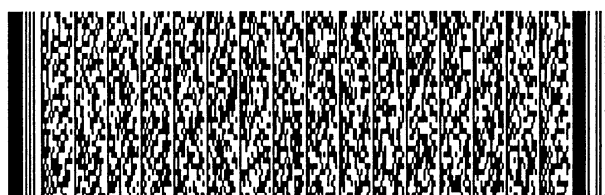


五、發明說明 (35)

之結果與圖1I之結果比較，顯示本發明所製造之有機發光裝置之I-V特性的安定性相當於先前技藝裝置。圖1G之結果顯示本發明所製造之有機發光裝置的總透光度接近有機發光裝置所可達到之值的理論最大值，不同處係一部分光譜顯示CuPc之Q頻吸光結構特性。該裝置之反射光譜接近理論最小值，如玻璃/空氣及氧化銦錫/空氣界面所限制。抗反射層可進一步將該反射性降低至可忽略之值。

與氧化銦錫層接觸之電子注射界面層可具有由約15-120埃之厚度。例如，圖1J及1K顯示當CuPc作為電子注射界面層時，具有厚度小30埃至約120埃之CuPc注射層之裝置產生相當之性能特性。如圖1J及1K所示用以收集數據之裝置亦包括50埃厚度之CuPc層，夾置於氧化銦錫陰極層及電洞輸送層之間。此CuPc層與氧化銦錫陰極層接觸，作為電洞注射促進層，諸如1997年5月29日申請之共待審申請案序號08/865,491所揭示。

另一個代表本發明範圍之實例，另一個具有非金屬陰極之典型透明有機發光裝置及於相同過程中生長之習用TOLED之電流-電壓(I-V)特性係表示於圖1L。用以得到圖1L之結果的TOLED係顯示於圖1M中，其中該非金屬陰極1係為氧化銦錫，該電子注射界面層6係為CuPc，該電子輸送層2係為Alq₃，該電洞輸送層3係為 α -NPD，陽極層4係為氧化銦錫，及基板5。此裝置包括另一層CuPc層8，夾置於氧化銦錫陽極及電洞輸送層之間。發現兩個不同之操作區域，高於及低於"連通電壓" V_T 。低於 V_T 下，無陷阱空間

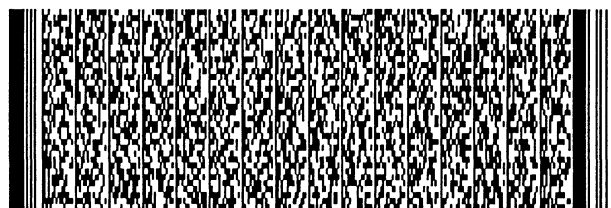
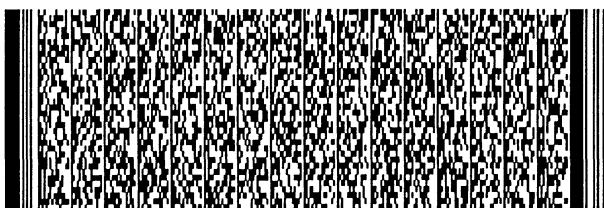


五、發明說明 (36)

電荷限制輸送依循 $I \propto V^{m-1}$ 。高於 V_T 時，電流係為依循 $I \propto V^{m-1}$ 被俘擄電荷限制。P. E. Burrows, S. R. Forrest, 應用物理學快報 64, 2285 (1994), P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin 及 M. E. Thompson, 應用物理學期刊 79, 7991 (1996)。該氧化銦錫/CuPc 之注射性質稍低於氧化銦錫/Mg:Ag 接觸之結果係反射於 TOLED 之 V_T 的通稱差異 (4.2 伏特) 及含非金屬陰極之 TOLED (5.2 伏特)。當陰極中之 CuPc 由 ZnPc 置換時得到類似之 I-V 特性，顯示其同樣形成良好之電子注射接觸點。然而，當 CuPc 被 PTCDA 置換時，其 V_T 大幅增至 20 伏特。

自裝置頂表面及底表面發射而以電流函數表示之輸出光能總和係顯示於圖 1N，裝置與圖 1L 相同。該裝置之外量總效率於 $\eta = (0.38 \pm 0.05)$ 百分比時相同。於 10 毫安/厘米² 下之亮度 ~ 200 燭光/米²，於 10 毫安/厘米² 下增至 2000 燭光/米²，對應於圖 1N 中最大驅動電流。自含有非金屬陰極之 TOLED 之頂表面及底表面發射的能量比係為 $r = 1.0 \pm 0.05$ 。

因為含非金屬陰極之 TOLED 中 CuPc 及其他有機材料之複合折射率間的差異相當大，故相對於裝置低表面，自頂面測量之輸出電致發光光譜幅度稍寬，如圖 10 所示。使用裝置中各層已知之複合折射率，並假設輻射性二極 cm6 分子係均勻分佈於發射層中，則 r 以波長 (λ) 函數計算。頂表面光譜之擬合曲線係基板之發射乘以 $r(\lambda)$ 而得。該擬



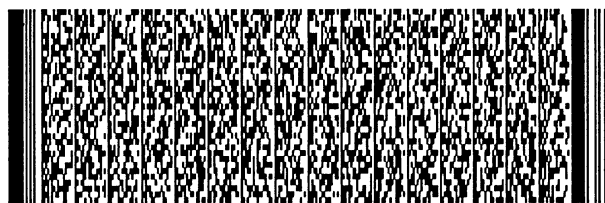
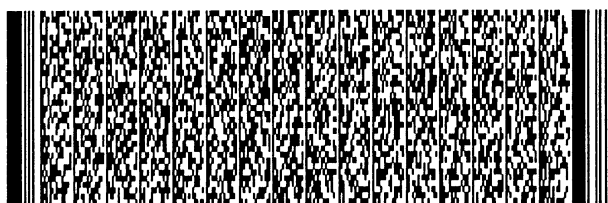
五、發明說明 (37)

合曲線極接近經規格化測量輸出光譜(圖1N)，計算值及實驗值間之其他差異係忽略該CuPc之分散所致。

雖然採用CuPc或ZnPc陰極之裝置的I-V特性相同，但ZnPc裝置之 η 較CuPc裝置低30百分比。然而，於該CuPc及ZnPc陰極之銳利對比中，陰極中含有PTCDA之裝置之量子效率僅約CuPc裝置之約1百分比。顯示採用PTCDA陰極將電子注射於電子輸送層中之效果極差，與I-V數據相符。

來自TOLED之半透明金屬膜之取除大幅增加總體透光度。此點可由自含有非金屬陰極之TOLED陣列及習用TOLED陣列所取得之數位化重現相片輕易得知，如圖1Q所示。該陣列係放置於具有供對比使用之黑點網的白色背景上。該裝置自底部照光，習用TOLED陣列由約0.2-0.4厘米之箭號表示，而含有非金屬陰極之TOLED陣列係以約1.3-1.6厘米之箭號表示。圖1Q中之相片顯示本發明非金屬陰極因為電極中不含任何金屬，故無損壞，而習用TOLED因為該金屬陰極而具有淺灰色外觀。該含有非金屬陰極之TOLED陣列僅有當圖1G所示之塗佈非抗反射性之裝置有透明性數位測量值顯示透光度係為 0.85 ± 0.05 時可偵測，對應於較習用有機發光裝置增加35百分比。含有非金屬陰極之TOLED的反射性及吸光度亦繪於圖1G中，其中主要吸光來源係為CuPc Q頻帶，B.H. Schechtman及W.E. Spicer, J. of Mol. Spec. 33, 28 (1970)，其尖峰位於 $\lambda = 620$ 毫微米及665毫微米。

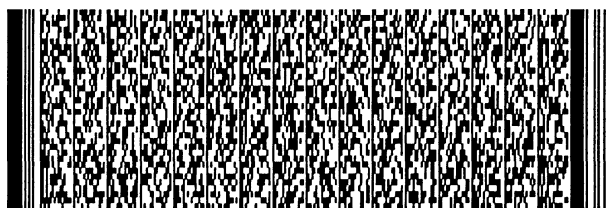
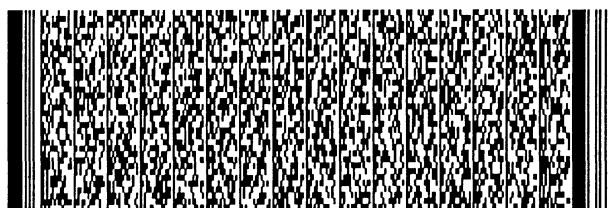
在不受限於本發明運作方式之理論下，相信於氧化銻錫



五、發明說明 (39)

沉積之原始階段中，產生誘發損壞之狀態，其於本發明稱為位於陰極/有機膜界面之損壞層。與先前技藝對於高效率電子注射電極之瞭解(C.W.Tang及S.A. VanSilke，應用物理學快報51，913(1987))相反地，電子輸送層之最低佔有分子軌道(LUMO)需與低功函數金屬之費米能量進行能帶對正，相信此處之損壞層係用以針對非金屬陰極提供改良之電子注射性質，該陰極包括與一般低功函數金屬所提供之費米能階不相符合之材料。

高度透明非金屬陰極之改良電子注射性質可就圖1P中所提供之能帶圖得到瞭解。離子化電位(IP)(定義為達到HOMO距離之真空度)及光能間隙(E_g)係取自A.Rajagopal, C.I.Wu及A.Kahn, 1997 Fall Mtg. Of Mat. Res. Soc. 論文J1.9；及K.Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 171, 255 (1989)。因為CuP之離子化電位(IP)係落於氧化銦錫之功函數間，故CuPc降低對於將電洞注射於電洞輸送層中之障壁。相對地，儘管本發明揭示當根據本發明製備一電極時該電極皆可有效地注射電子，但氧化銦錫/CuPc界面上對於電子注射之障壁仍高(1.6電子伏特)。此種明顯之矛盾與先前記錄相符，S.R. Forrest, L.Y. Leu, F.F. So, 及W.Y. Yoon，應用物理學66，5908(1989)，其使用由PTCDA所構成而以氧化銦錫封包之陽極有效地注射電洞。此情況下，雖然自氧化銦錫至PTCDA之障壁係為2.1電子伏特，但仍達到電洞注射。離子化能量之值(定義為達到HOMO距離之真空度)係來自A. Rajagopal, C. I. Wu及A. Kahn應用

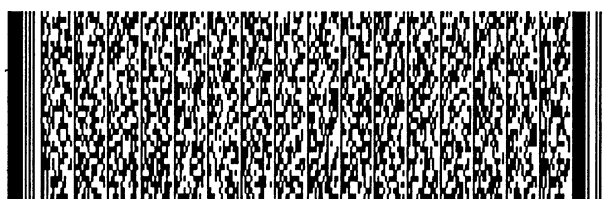
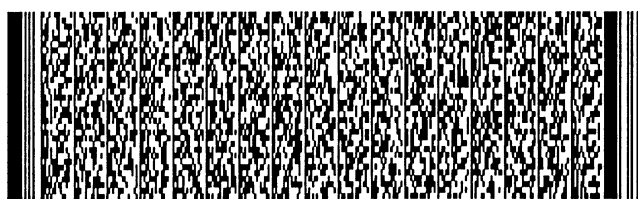


五、發明說明 (41)

物理學期刊83, 2649(1998)及K. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 171, 255(1989)。雖然作者群揭示該真空度於有機異質結間非平面，如圖1D所示，但此情況不會改變吾人之結論，因此為簡化計予以省略。

於高度能量障壁存在下之有效電子注射顯示該障壁因電極沉積/形成過程而有效地降低。當該氧化銦錫濺射於該CuPc表面上時，該Cu可經由放熱反應形成Cu-O鍵結(F. F. So及S. R. Forrest, 應用物理學期刊, 63, 442 (1988))，而導致高密度中度間隙(midgap)或表面狀態 D_{ss} ，如圖1P所示。此等狀態(其密度隨著遠離該氧化銦錫界面而降低)提供小的能量"階梯"，使所注射之電可輕易攀越。此等數據及形成之模式與需要低功函數金屬以提供有效之電子注射的先前揭示不同。與本發明不具有非金屬陰極之TOLED比較之下，殘留之能量障壁可使含有非金屬陰極之TOLED的 V_T 小幅增加。

僅有該損壞受限於CuPc層時，該損壞方能有效地產生本發明非金屬陰極係藉著將CuPc層厚度自60埃減少至30埃而得到證明。厚度減少同時使含有非金屬陰極之TOLED的製造產量自約90百分比降低至40百分比。製造良率係定義為非短路之有效裝置相對於所製造並測試之裝置總數的比例。該良率係基於10至20個測試裝置之測試組。此等結果顯示於低電阻陰極/有機層界面中僅有最前面之少數單層CuPc受損，如氧化銦錫/PTCDA所示。推測當該CuPc太薄時，所濺射之氧化銦錫可"衝穿"而損壞低層Alq₃。實際

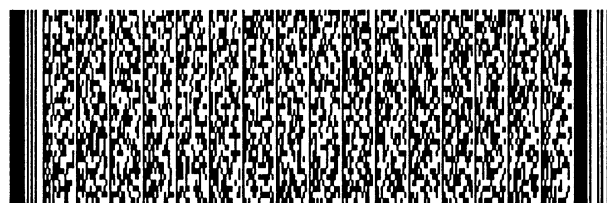
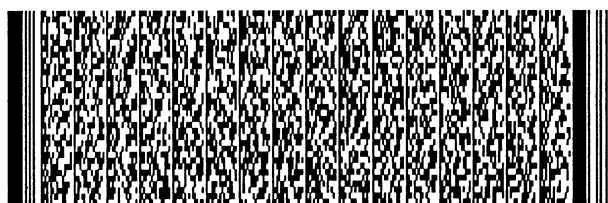


五、發明說明 (43)

上，氧化銦錫直接濺射於 α -NPD或 Alq_3 上，其中該氧化銦錫層個別作為陰極或陽極，而使良率接近零。

本發明相信CuPc及PTCDA之有限損壞可能係因此等大型平面分子中延伸共軛電子軌道之故。當活躍之金屬或氧原子於濺射期間入射於此等表面分子之一時，撞擊能有效地分佈於分子 π 電子系統中之大量鍵結上。相對地， Alq_3 或 α -NPD中並無對應之大型 π 電子系統。就此等分子而言，該撞擊能較集中於少數原子部位上，而增加分子鍵結斷裂之可能。該結晶分子系統諸如CuPc及PTCDA之平面或接近平面疊層排列亦有助於能量於晶格之數個鄰近分子間分散。

基於由活躍原子所誘發之缺陷在幫助載流子注射中所扮演之角色的理論，係藉著製造含有透明非金屬陰極之TOLED諸如圖1L所示而測試，不同處係 Alq_3 及 α -NPD層之次序相反。就此等電子輸送層及電洞輸送層次序相反之裝置而言，發現 V_T 增加倍數為2(～10伏特)，而即使已知氧化銦錫/CuPc界面將電洞注射於 α -NPD之能力優越，仍測得約 10^{-3} 百分比之外量子效率 η 。此裝置之低效率因此對於不具有損壞層之CuPc/氧化銦錫界面無法將電子注射於 Alq_3 中之事實提供明證。因此，結論是CuPc於氧化銦錫頂面之低能量沉積不會產生電子注射所需之界面中度間隙狀態。因此，因為由Karl等人及Whitlock等人所製備之氧化銦錫層亦係藉著於氧化銦錫層上沉積有機層而製造，而非將氧化銦錫層沉積於有機層上以產生損壞層，故當Karl等



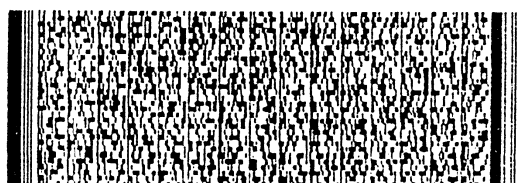
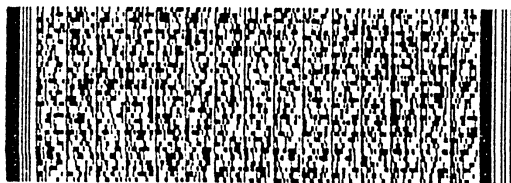
五、發明說明 (41)

人及Whitlock等人之電極作為太陽能電池之陰極時，預期由Karl等人及Whitlock等人所製備之氧化銦錫層亦無法產生本發明促進電子注射之特性。

該裝置特性之不對稱性亦與當含非金屬陰極之TOLED逆偏壓時之極低電流及缺乏電致發光現象相符。此情況下，該電子無法自氧化銦錫跨越1.6電子伏特能障而進入位於陽極之未受損CuPc。一旦電子注射於該CuPc內，即因此方向缺乏電子輸送能障而被輸送至該Alq₃中。相對地，自PTCDA至Alq₃存有0.9電子伏特之高度電子能障。此能障結合以PTCDA之較差電子移動性，使採用與PTCDA接觸之氧化銦錫陰極而以Alq₃為主之裝置具有高V_T及低 η 。然而，該低效率並非意謂著PTCDA無用以製造良好之低電阻陰極/有機界面。尤其，此等結果僅顯示PTCDA及Alq₃間之能障0.9電子伏特太高。根據本發明用以校正LUMO/HOMO能階之導論，使PTCDA與適當之相鄰電荷載流子層適當地調配，即可製造有效之氧化銦錫/PTCDA界面。

本發明另一代表性有機發光裝置之實例中，該非金屬陰極可使用於雙異質結構，其中該電子輸送層及該電洞輸送層之間存有一發光薄層。

另一代表性有機發光裝置具體實例中，其中一電子輸送層係為發射層，該氧化銦錫層可與用以產生電致發光之電子注射界面層接觸，而另外與電洞輸送層直接接觸。此情況下，該電子注射界面層所使用之材料的IP-HOMO/LUMO間隙能量係約等於或較佳小於相鄰電洞輸送層材料之



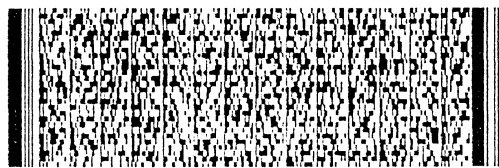
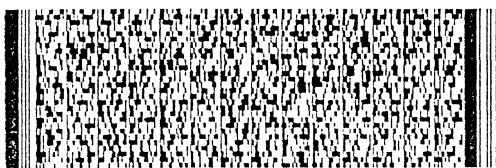
五、發明說明 (42)

IP-HOMO/LUMO間隙能量，此外，電洞輸送層材料之離子化電位係大於電子注射界面層所使用材料之離子化電位。

本發明代表性具體實例中，其中該電洞輸送層係為發射層，該氧化銦錫層可與電子注射界面層接觸，該界面層係與用以產生電致發光之電洞輸送層直接接觸。此情況下，該電子注射界面層所使用之材料的IP-HOMO/LUMO間隙能量亦約略等於或小於相鄰電洞輸送層材料之IP-HOMO/LUMO間隙能量。然而，此情況下，該電洞輸送層材料之離子化電位係小於該電子注射界面層所使用材料之離子化電位。

因此，雖然本發明係針對單一異質結構(其中氧化銦錫層與電子注射界面層接觸，而該電子注射界面層與電子輸送層諸如Alq₃接觸)說明，但本發明特別針對任何包括用以產生電致發光之異質結構的有機發光裝置，其中該異質結構包括非金屬陰極。

本發明有機發光裝置特別包括用以產生電致發光之異質結構，其製造成單一異質結構或雙異質結構。用以製備該單一或雙異質結構之有機薄膜的材料、方法及裝置係揭示於例如美國專利第5,554,220號，整體以提及之方式併入本文中。本發明所使用之"用以產生電致發光之異質結構"意指--就單一異質結構而言--依序包括電洞注射陽極層、電洞輸送層、電子輸送層、及陰極層之異質結構。此等薄層之一或多個順序對間可存有其他層。例如，就雙異質結構而言，該電洞輸送層及該電子輸送層之間可包括個別發射層。該個別發射層可定義為"發光薄層"。該陽極層及該



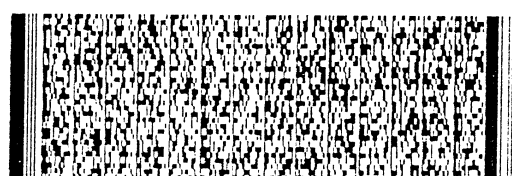
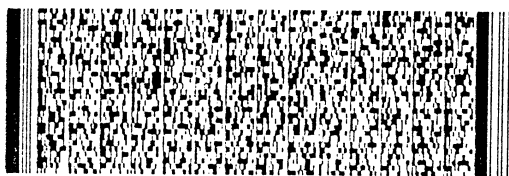
五、發明說明 (43)

電洞輸送層之間可存有取代之或另外之電洞注射促進層。

該電洞注射促進層於某些情況下可包括與電子注射界面層所使用相同之材料CuPc。每一種情況下，該CuPc層皆與氧化銦錫電極直接接觸，兩CuPc層間之區別在於一CuPc層與作為陽極之氧化銦錫層接觸，而另一情況下則是作為陰極之氧化銦錫層。每一種情況下，該CuPc層皆作為電荷載流子層及界面層。一方面當與氧化銦錫陽極接觸時，該CuPc層幫助電洞自陽極輸送至電洞輸送層，另一方面當與氧化銦錫陰極接觸時，該CuPc層幫助電子自陰極輸送至電子輸送層。每一種情況下，該CuPc層皆亦可作為保護任何低層有機層(若存在)以防止於沉積過程中受損之薄層。當氧化銦錫層於SOLED結構中作為電極時，氧化銦錫之度面可個別作為陽極及陰極。

陽極層或陰極層可與基板接觸，而各電極係連接於電接點，該接點可於該裝置兩端輸送電壓，使其自電子輸送層或電洞輸送層產生電致發光。若該陰極層係沉積於基板上，則該裝置可稱為具有相反或IOLED結構。若包括用以產生電致發光之異質結構以作為疊層有機發光裝置(SOLED)之一部分，則個別異質結構之一或兩電極可與相鄰異質結構之電極接觸。與用以驅動SOLED之電路無關地，或可於兩疊層有機發光裝置之相鄰電極間提供絕緣層。

雖然本發明係有關包括非金屬陰極層而非金屬陰極層之有機發光裝置，但於特定情況下，本發明有機發光裝置可



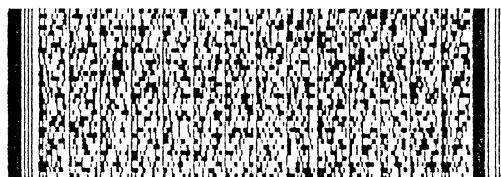
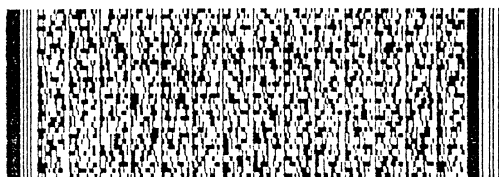
五、發明說明 (44)

與含有金屬層之有機發光裝置組合使用，例如作為SOLED之頂層或底層有機發光裝置。此情況下，若陰極層係為Mg:Ag金屬陰極層，則亦具有金屬保護層，例如由Ag層製造之薄層，以防止該Mg:Ag陰極層被大氣氧化。

本發明所稱之單一或雙異質結構僅用以例示實施本發明之有機發光裝置的製造方法，而絕非將製造所示薄層限制於特定材料或順序。例如，該異質結構一般包括一基板，可不透明或透明、剛性或可撓性、且/或為塑料、金屬或玻璃，尤其是透明聚合物諸如聚酯、玻璃、藍寶石或石英，或實質為任何其他可用為有機發光裝置基板之材料。

本發明另外有關一種有機發光裝置(OLED)，包括用以產生電致發光之異質結構，其中該異質結構特別具有電荷載流子層，該層包含分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物，其中該電子輸送部分係為與第III族金屬諸如Al、Ga、或In配位之2-甲基-8-喹啉酸根絡基。該電洞輸送部分可為電洞輸送胺部分。

本發明所使用之"電荷載流子層"可意指"電洞輸送層"(HTL)、"電子輸送層"(ETL)、或(就具有雙異質結構(DH)之有機發光裝置而言)"個別發射層"。該電荷載流子層(包含分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物)可係為發射層諸如單一異質結構(SH)之電子輸送層，或雙異質結構之個別發射層。該電荷載流子層(包含分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物)亦可係為非發射層諸如有機發光裝置置於陰極

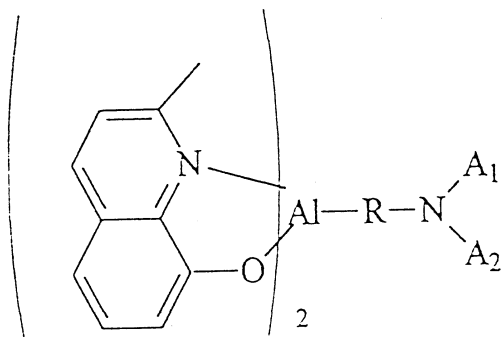


五、發明說明 (45)

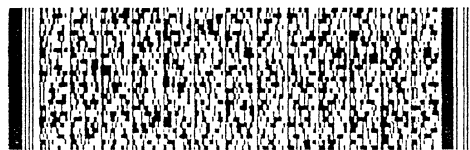
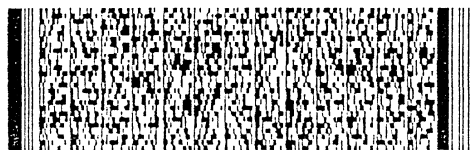
與電子輸送層之間的電子注射促進層。

本發明所使用之"電洞輸送部分"意指一基團，當存在於有機發光裝置之層狀材料中時，於施加電壓時，藉著電洞之傳導而使材料具有貫穿該層之導電性。本發明所使用之"電子輸送部分"意指一基團，當存在於有機發光裝置之層狀材料中時，於施加電壓時，藉著電子之傳導而使材料具有貫穿該層之導電性。本發明所使用之"電洞輸送胺部分"意指作為電洞輸送部分之胺基。該電洞輸送胺部分一般包含氮原子，其直接鍵結於兩苯基(除與第III族金屬形成配位鍵結之苯基之外)，其中該兩苯基結合以形成包含氮之雜環，例如吡啶基，或該兩苯基可彼此不相鍵結。每個苯基本小皆可與另一苯基稠合，而鍵結於氮原子，例如成為1-萘基或2-萘基。

本發明尤其有關一種具有以下化學結構之化合物：



(其中 A_1 及 A_2 各包括一或多個苯基，產生整體電洞輸送功能；而-R-係為烷基或芳基，以芳基為佳)，其可非第III族金屬形成配位鍵結。 A_1 及 A_2 之苯基可鍵結而形成包含氮

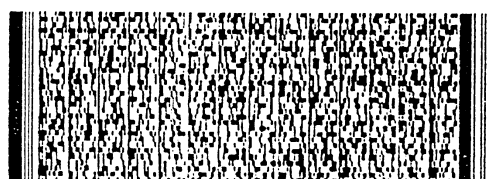
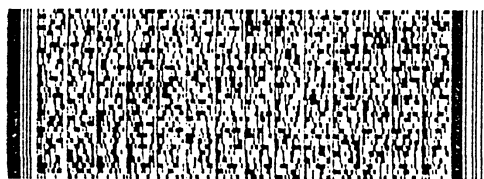


五、發明說明 (46)

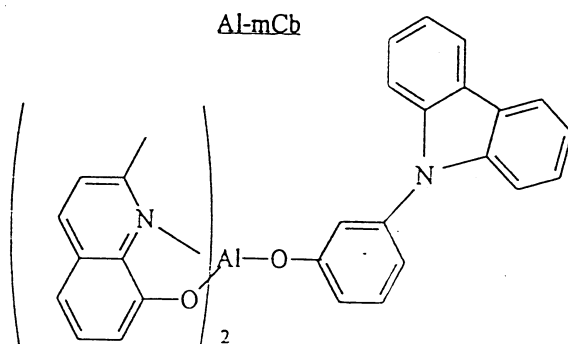
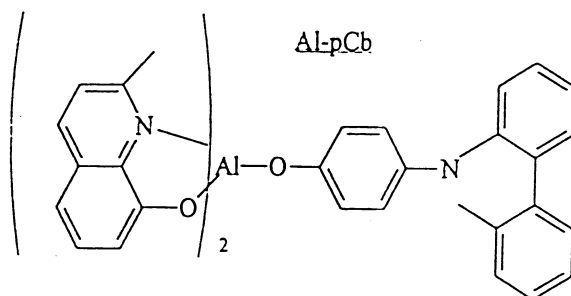
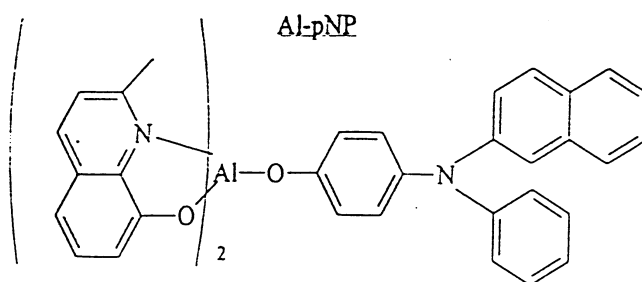
之雜環，例如構成呋唑基，或 A_1 及 A_2 之苯基可彼此不互相鍵結。每個苯基本身皆可稠合於另一苯基而鍵結於任一氮原子，例如成為1-萘基或2-萘基。該-R-基可係為電洞輸送性取代醇根、硫醇根、卞酸根或鉗合氧或氮基(諸如經取代之乙醯基丙酮)。該R基以對位經胺基取代之酚鹽基為佳。其他第III族金屬諸如Ga或In可用以取代Al。

與第III族金屬諸如Al配位之2-甲基-8-喹啉酸根絡配位基係作為電子輸送部分。該胺基係作為電洞輸送部分。因為該分子同時具有電子輸送部分及電洞輸送部分，故由該分子製造之電荷載流子層具有高電子移動性及高電洞移動性。使用該電荷載流子層作為例如單一異質結構之電子輸送層，使該電洞在與電子重組以形成激子之前向著電子輸送層內部移動實質距離。結果，該電子輸送層之發光區大於電子輸送層具有低電洞移動性之發光區。此種較大之電致發光區導致較長之電致發光活期。相同地，使用該電荷載流子層作為雙異質結構之個別發射層時，產生之發光區大於具有較低電洞或電子移動性之個別發光層，而電致發光活期較長。

分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物尤其有雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡基)[對-(N-苯基-2-萘胺基)酚根絡]鋁(III)(稱為Al-pNP)、雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡基)(對-呋唑酚根絡)鋁(III)(稱為Al-pCb)、或雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡基)(間-呋唑酚根絡)鋁(III)(稱為Al-mCb)。



五、發明說明 (47)



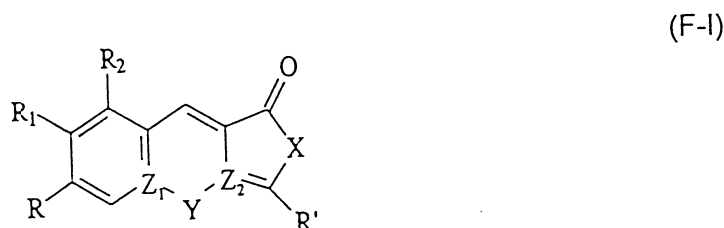
實驗結果顯示Al-pCb固體膜之先致發光效率較Al-pNP高



五、發明說明 (48)

約100倍。此種差異可由兩分子之不同結構說明。尤其Al-pCb因其呋唑部分而較具剛性，防止固態分子產生非輻射自滅，而使Al-pCb之光致發光發射效率較Al-pNP高數百倍。

本發明另外有關一種有機發光裝置，其包括一包含有摻雜劑化合物之發射層，該化合物係選自具有式F-I化學結構之與呋內酯有關化合物：



其中R係為氫或相對於氫係為施體或受體基之基團；

R'係為烷基或經取代或不經取代之芳基；

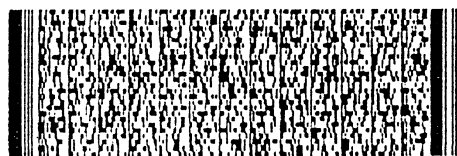
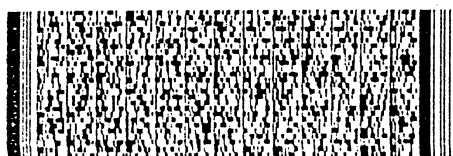
R₁及R₂係為氫或鍵結形成稠合芳基環；X係為O；NR₅，其中R₅係為氫或經取代或不經取代之烷基；烷基或經取代或不經取代之芳基；

Z₁及Z₂個別係為碳原子或氮原子；而

Y係為M(一金屬原子)，而此時Z₁及Z₂兩者皆為氮原子；

Y係為O；NR₆，其中R₆係為氫或經取代或不經取代之烷基；或S；此時Z₁及Z₂皆係為碳原子；或

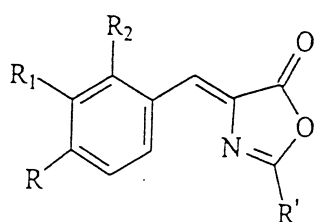
Y係不存在。代表性施體基包括π電子施體基諸如-OR、-Br、-NR₃R₄，其中R₃及R₄個別為氫或經取代或不經取代之



五、發明說明 (49)

烷基。代表性受體基包括 π 電子受體基諸如 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或含羰基之基團。

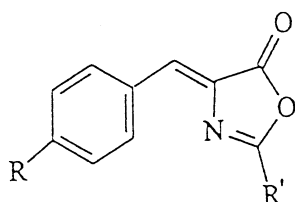
就較詳細之代表性具體實例而言，本發明有關一種有機發光裝置，其包括一發射層，包含具有式C-II化學結構而以吡內酯為底質之摻雜劑化合物：



(C-II)

其中 R 、 R' 、 R_1 及 R_2 具有前述定義。

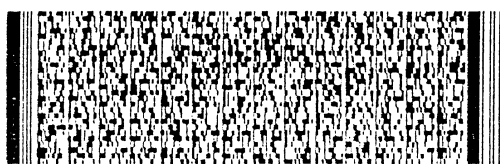
就其他較詳細之代表性具體實例而言，本發明有關一種有機發光裝置，其包括一發射層，包含具有式C-III化學結構而以吡內酯為底質之摻雜劑化合物：



(C-III)

其中 R 及 R' 具有前述定義。

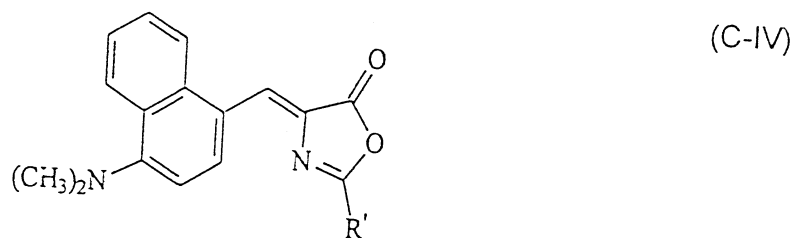
詳言之，以吡內酯為底質之摻雜劑化合物具有式C-III之化學結構，其中 $R = \text{H}$ 而 $R' = \text{C}_6\text{H}_5$ (化合物1)； $R = \text{OOCCH}_3$



五、發明說明 (50)

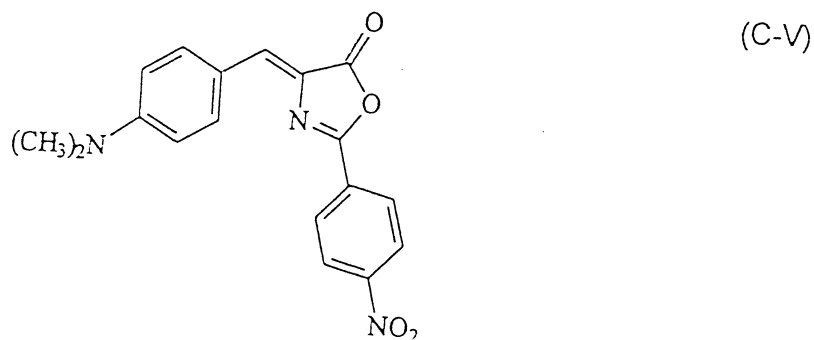
而 $R' = C_6H_5$ (化合物2) ; $R = N(CH_3)_2$ 而 $R' = C_6H_5$ (化合物3) ;
及 $R = C(CH_3)_3$ 而 $R' = C_6H_5$ (化合物4) 。

本發明另一詳細具體實例中，該以吡喃內酯為底質之摻雜劑化合物可具有式C-IV之化學結構：

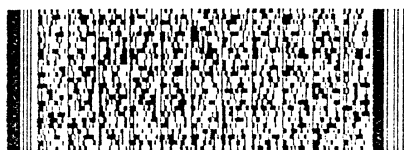


其中 $R' = C_6H_5$ (化合物5) 。

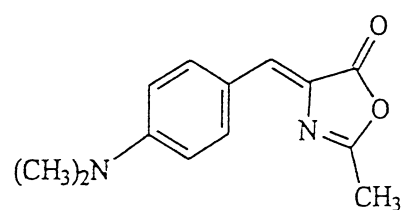
而本發明另一詳細具體實例中，該以吡喃內酯為底質之摻雜劑化合物具有式C-V之化學結構(化合物6)：



或式C-VI之化學結構(化合物7)：



五、發明說明 (51)



(C-VI)

此等以吡內酯為底質之化合物可自對位經取代卞醛及馬尿酸衍生物製備。藉著改變對位經取代之施體基，該發射可自光譜之綠色調整至藍色部分，如下表C1所示之結果所示。

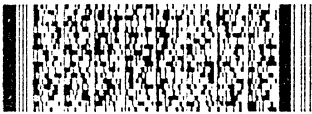


五、發明說明 (52)

表 C1：顯示化合物 1-7 之吸光度最大值
及光致發光(PL)最大值的螢光數據。

	吸光度最大值(毫微米)	PL 最大值(毫微米)
化合物 1	364(二氯甲烷) 367(二甲基亞碲)	416(二氯甲烷)
化合物 2	368(二氯甲烷)	422(二氯甲烷)
化合物 3	471(二氯甲烷) 481(二甲基亞碲) 464(己烷) 467(甲苯)	522(二氯甲烷) 552(二甲基亞碲) 464(己烷) 500(甲苯)
化合物 4	373(二氯甲烷) 374(二甲基亞碲)	428(二氯甲烷)
化合物 5	368(二氯甲烷) 471(肩型，二氯甲烷)	518(二氯甲烷，激發=360 毫微米) 582(二氯甲烷，激發=470 毫微米)
化合物 6	513(二氯甲烷) 518(二甲基亞碲) 498(己烷) 499(甲苯)	734(二氯甲烷，激發=320 毫微米) 752(二氯甲烷，激發=520 毫微米) 406(二甲基亞碲) 524(己烷) 602(甲苯)
化合物 7	438(二甲基亞碲)	極弱發射

表C1 所示之材料的螢光顏色預測係為電荷輸送躍遷所致



五、發明說明 (53)

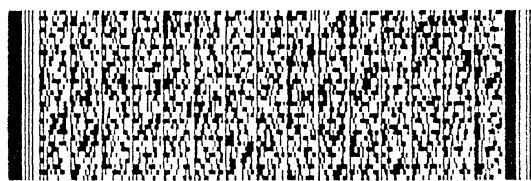
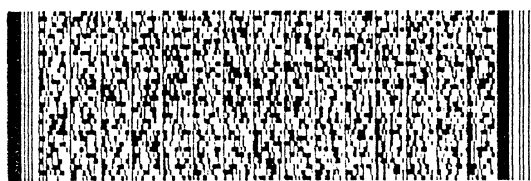
之發射。

本發明以吡內酯為底質之摻雜劑化合物的其他詳例包括式C-III之化學結構(其中 $R=OH$ ，而 $R'=C_6H_5$)及具有式C-III化學結構而其中 $R=C(CH_3)_3$ 而 $R'=CH_3$ 之化合物。

化合物6係為具有異於化合物1衍生物之電荷輸送網絡之化合物實例。此情況下之發射係來自胺施體及硝基受體。此染料可於藍色或綠色下被激勵以得到紅色發射，如化合物6於二氯甲烷中所示。化合物6證明此等染料具有導致紅色發射之不同發射波長。雖然此染料之PL效率極差，但預測其他受體之衍生物可增加該效率。

於式C-II或C-III代表性化合物(化合物3)之摻雜有機發光裝置中所發現之線寬較單獨使用 Alq_3 時狹窄，但較溶液寬。相信原因係為於溶液中之分子不具有由式C-II所示之平面結構，而於固體狀態下，將具有二甲胺基之苯環連接於羰基部分之鍵結周圍之二面角易於分佈。此種分散使吸光度及螢光具有某一能量範圍，而增加所觀察到之線寬。該分散亦降低整體螢光量子效率。

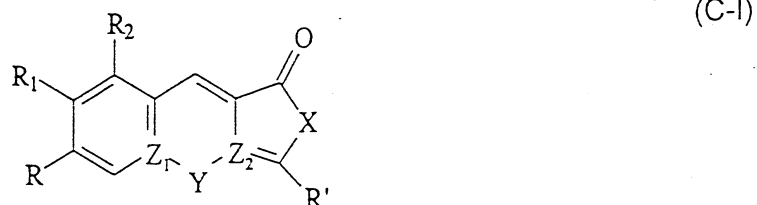
為了防止此種固態寬化，可使用具有定域之化學構型之材料，包括如式C-I所示之剛性或定域分子。於此等化合物中，該環基保持與吡基共平面。因此，雖然本發明係針對於式C-II或C-III之以吡內酯為底質之代表性具體實例說明，但式C-I之與吡內酯有關之化合物亦完全包括於本發明精神及範圍內。式C-I所涵蓋之與吡內酯有關之化合物包括但不限於式C-II及C-III以吡內酯為底質之化合



五、發明說明 (54)

物。

本發明另外有關一種式C-I之與吡內酯有關之化合物：



其中R係為氫或相對於氫係為施體或受體基之基團；

R' = 烷基或經取代或不經取代之芳基；

R₁及R₂係為氫或鍵結形成稠合芳基環；X係為O；NR₅，其中R₅係為氫或經取代或不經取代之烷基；烷基或經取代或不經取代之芳基；

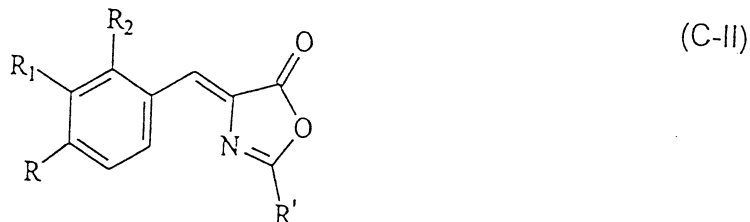
Z₁及Z₂個別係為碳原子或氮原子；而

Y係為M(一金屬原子)，而此時Z₁及Z₂兩者皆為氮原子；

Y係為O；NR₆，其中R₆係為氫或經取代或不經取代之烷基；或S；此時Z₁及Z₂皆係為碳原子；或

Y係不存在；先決條件為當Y不存在，Z₁係為碳原子而Z₂係為氮原子時，R係為相對於氫係為施體或受體基團之基團。

本發明另一更特別之代表性具體實例中，本發明有關一種具有式C-II之化學結構而以吡內酯為底質之化合物：



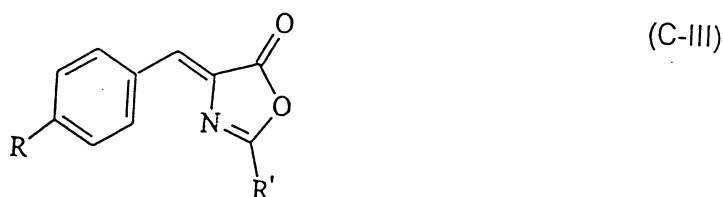
五、發明說明 (55)

其中R係為相對於氫係為施體或受體基團之基團；

R' = 烷基或經取代或不經取代之芳基；而

R₁及R₂係為氫或鍵結形成稠合芳基環。

本發明化合物之另一更詳細代表性特例中，本發明有關一種具有式C-III化學結構而以吡內酯為底質之化合物：

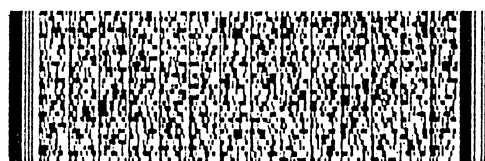
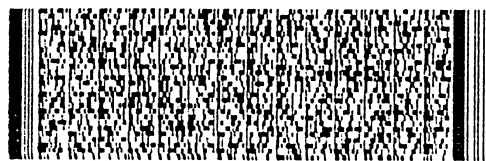


其中R係為相對於氫係為施體或受體基團之基團；而

R' = 烷基或經取代或不經取代之芳基。

可使僅包含主體化合物之發射層的發射波長位移之摻雜劑添加於該主體化合物中之用量，係使發射波長位移，使該LED裝置發射人眼可辨識而接近一原色之光。雖已確認顏色辨認係為主觀訓練，但Commission internationale de l'Eclairage(國際照明委員會)已發展一種定量彩度標度，另稱為CIE標準。根據此標準，飽和色彩以單點表示，根據彩度標度所定義之軸定出特定定量座標。熟習此技藝者已知該CIE標度上之單點係表示一標準或一目標，其實際上相異，但幸運地並非必要達成。

於本發明較佳具體實例中(其中該有機發光裝置主要產生原色)，該摻雜劑係摻入主體化合物中，使該有機發光裝置發射人眼可辨識而接近飽和原色之光。經由本發明之

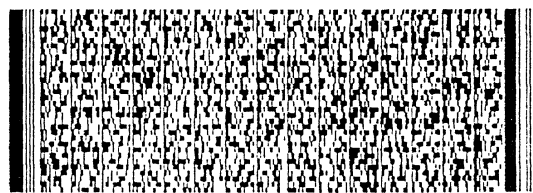
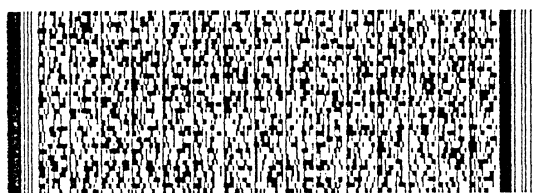


五、發明說明 (56)

實施，期望所構成之有機發光裝置可具有接近絕對(或飽和)彩度值之發射，如CIE標度所定義。此外，採用本發明材料之LED亦可具有顯示明亮度，可超過100燭光/米²，唯某些情況下可接受較低值，也許低至10燭光/米²。

本發明所定義之主體化合物係為可摻雜摻雜劑以發射具有所需光譜特性之光的化合物。該化合物包括但不限於發射性化合物及主體化合物，如1996年8月6日申請之美國專利申請案序號08/693,359所述，在此以提及之方式併入本文。所用之"主體"意指發射層中之一化合物，其係為接收電洞/電子重組能量，藉著發射/吸收能量輸送過程將該激發能輸送至一般存在極低濃度下之摻雜劑化合物的成分。該摻雜劑隨後弛緩至具有稍低能階之激態，以將所有能量以所需光譜區之發光輻射出來為佳。將輻射100百分比摻雜劑激態激能之摻雜劑稱為具有100百分比量子效率。就使用於彩色可調SOLELED之主體/摻雜劑濃度而言，若非所有則較佳大部分主體激能皆輸送至摻雜劑，隨後其輻射(也許自較低能階但具有高量子效率)產生具有所需彩度之可見光輻射。本發明有關一種與吡內酯有關之化合物，其係作為滿足此等能量輸送要求之摻雜劑。

就本發明所使用之主體化合物而言，該化合物可使用於單一異質結構有機發光裝置之電子輸送/發射層或雙異質結構之個別發射層中。如熟習此技藝者已知，使用摻雜劑諸如本發明所揭示，不僅可延展有機發光裝置發射顏色之範圍，亦可拓展主體及/或摻雜劑化合物之可能物種的範

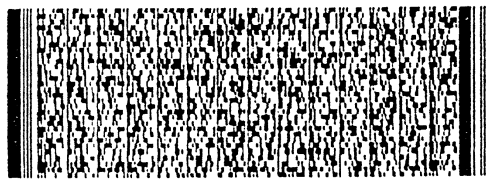
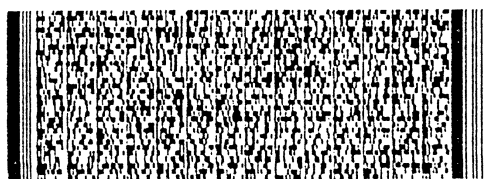


五、發明說明 (57)

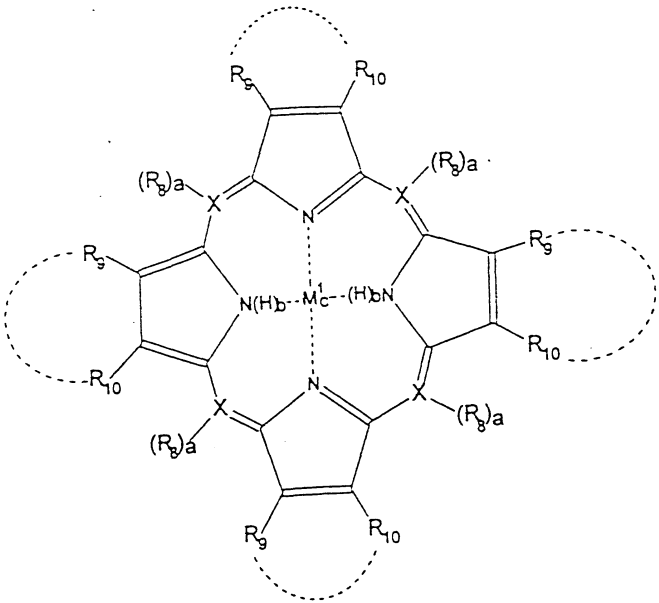
圍。是故，就有效之主體/摻雜劑系統而言，雖然主體化合物可於該摻雜劑物質強力吸光之光譜區中具有強度發射，但該主體物質以於該摻雜劑亦強度發射之範圍內不具有發射頻帶為佳。於主體化合物亦作為電荷載流子之結構中，其他標準諸如該物質之氧化還原電位亦列入考慮。然而，該主體及摻雜劑物質之光譜特性通常係為最重要之標準。

摻雜劑含量係為足以使該主體材料發射波長儘可能接近飽和原色，如CIE標度所定義。有效量以該發射層計一般係約0.01至10.0莫耳百分比。較佳用量係由約0.1至1.0莫耳百分比。測定適當之摻雜濃度之主要標準係為可達成具有適當之光譜特性的發射之濃度。於例示而非限制之前提下，若摻雜劑物質濃度太低，則該裝置之發射亦包括來自該主體化合物本身之成分，其波長較來自摻雜劑物質之所需發射短。相對地，若摻雜劑濃度太高，則發射效率受到自滅式淨非發射機構的負面影響。或該摻雜劑物質之濃度太高亦對於該主體材料之電子輸送或電子輸送性質具有負面影響。

本發明另外有關一種有機發光裝置，其中來自該裝置之發射係經由磷光衰變過程得到，其中該磷光衰變速率係快速至符合顯示裝置之要求。於本發明代表性具體實例中，該發射層係包含具有由式D-I所示之結構的發射化合物：

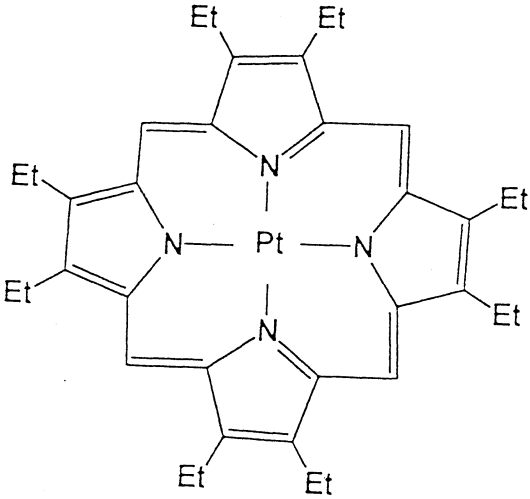


五、發明說明 (58)

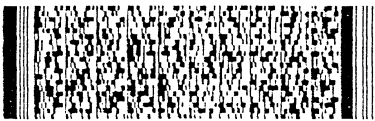


D-I

其中 $M = Pt$; $a = 1$; $b = 0$; $c = 1$; $X = C$; 而 $R_8 = H$; 且 $R_9 = R_{10} = Et$ (乙基)。此化合物特別具有式D-II之化學結構：



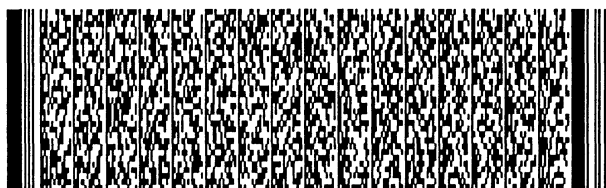
II



五、發明說明 (63)

選擇摻雜劑化合物諸如PtOEP作為有機發光裝置之發射材料的優點特別基於兩項事實。首先，此分子之光致發光量子效率大幅高於TPP，PtOEP之光致發光量子效率高於50百分比，於固態下高達90百分比，而TPP之光致發光量子效率僅約10百分比。改善之光致發光量子效率使其可製造效率增高之有機發光裝置。藉著選擇光致發光化合物諸如PtOEP所得之第二個優點係來自該分子之發射係來自三重態。可激發至三重態之分子提供將能量自非發射激子三重態輸送至可於光致發光輻射形式下發射該能量的三重態。雖然光致發光(意指來自三重態之輻射)一般比螢光(意指來自單重態之輻射)速率慢許多，但來自諸如PtOEP化合物之光致發光快至足以滿足特定顯示裝置之要求。於Alq₃層中作為摻雜劑而活期約7微秒之化合物諸如PtOEP特別可使用於被動陣列顯示器中(其切換時間不快於約10微秒)，或於主動陣列顯示器(其切換時間僅需約10毫秒)。

本發明代表性具體實例中，該PtOEP可摻入氧化銦錫/TPD/Alq₃/Mg-Ag有機發光裝置之Alq₃層中。該摻雜PtOEP之有機發光裝置的行為與自TPP摻雜劑製備之有機發光裝置大幅相異。於高於0.5莫耳百分比之摻雜濃度下，來自有機發光裝置之發射僅來自TPP。相對地，於Alq₃中之低至中摻雜濃度下，於低電壓下該發射主要來自PtOEP發射，而當電壓增高時，Alq₃發射出現。於適當之高電壓(例如15伏特)下，大部分發射皆來自Alq₃。摻雜0.6莫耳百分比PtOEP之有機發光裝置的EL光譜係出示於圖4B中。



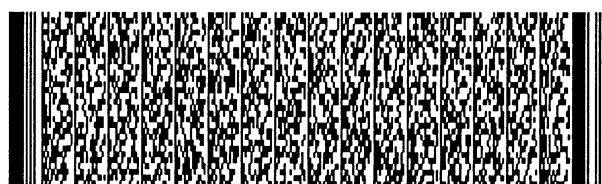
五、發明說明 (64)

1.3 莫耳百分比PtOEP之光譜之形狀約與0.6莫耳百分比之裝置相同。使用6莫耳百分比PtOEP製備之有機發光裝置的光譜形狀係出示於圖4C中。隨著電壓之升高，紅色輻射強度大幅增高，但未發現來自Alq₃之分佈，即使於高電壓下亦然。

雖然本發明不限於其操作理論，但相信Alq₃發射隨著電壓增加而增加之解釋係與Alq₃及PtOEP之光致發光三不同活期有關。Alq₃之PL活期於固態及溶液中皆約13 nsec(毫微秒)，而PtOEP之PL活期視媒質而自約10微秒變至約100微秒(微秒)。若施加於摻雜PtOEP之裝置的電壓保持低值，則輸送至PtOEP之激子數目小至該激態PtOEP分子可於相對於該Alq₃激子產生速率之充分速率下弛緩，結果始終有足量摻雜劑分子以自Alq₃輸送能量。隨著電壓之增加，有效之PtOEP摻雜劑分子變成飽和，而無法快速地弛緩，以配合激子自Alq₃生成之速率。於該較高電壓值下，某些Alq₃激子於激發能輸送至該PtOEP分子之前因輻射而弛緩。於6莫耳百分比PtOEP下，存在足以俘擄所有激子之摻雜劑，但較高摻雜濃度使總效率降低。

圖4D所示之結果可支持此等結果，其係於不同摻雜濃度下以波長函數表示摻雜PtOEP之Alq₃之裝置的PL光譜。於0.6莫耳百分比之最低摻雜濃度下，發現Alq₃之大幅發射頻帶特性，而於6莫耳百分比PtOEP之高摻雜濃度下，顯然存有足量之PtOEP以俘擄所有來自Alq₃激子能量。

來自以PtOEP為底質之有機發光裝置的發射極為狹幅，

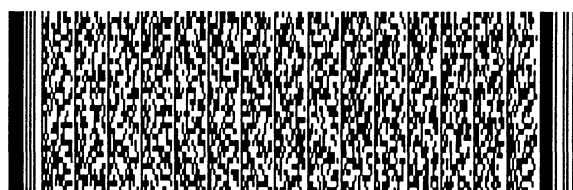


五、發明說明 (66)

中心位於645毫微米。該狹幅頻帶(對應於飽和紅色發射)位於半最大值之半寬度係約30毫微米。溶液形式之PtOEP於不同激光波長下以波長函數表示之PL光譜(圖4E)與摻雜PtOEP之Alq₃有機發光裝置之EL光譜比較,顯示摻雜PtOEP之有機發光裝置選擇性地產生來自PtOEP之狹幅頻帶,中心尖峰係位於約645毫微米。產生該狹幅高飽和紅色發射,而幾乎完全不含其他PtOEP尖峰,即使在PtOEP之PL發射光譜與來自Alq₃之寬幅發射譜帶比較時使吾人預期存有其他中心位於約620及約685毫微米之頻帶時亦然,如溶液形式之PtOEP的PL光譜所示。

結論係來自摻雜PtOEP之裝置的發射相對於飽和紅色發射遠較摻雜TPP之裝置優越,因其不具長波長尾部或高於700毫微米之尖峰。此等裝置之量子效率(外量子效率)列示於表D1中。每一種情況下,皆根據與經摻雜裝置同時製備之參考裝置(氧化銦錫/TPD/Alq₃/Mg-Ag)列示該效率。於低驅動電壓下,經摻雜裝置之效率較佳,而於較高電壓下,未經摻雜之裝置之效率較高。此等結果顯示摻雜PtOEP之裝置可於相當於先前技藝摻雜Alq₃之裝置的效率下進行。

已發現該PtOEP裝置之適用期(預測於環境條件下歷經數日)相當於未經摻雜之Alq₃裝置,而確定較使用TPP作為摻雜劑之裝置優越。

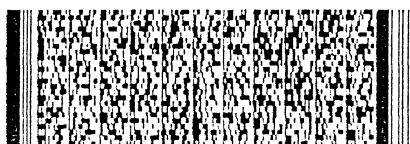


五、發明說明 (62)

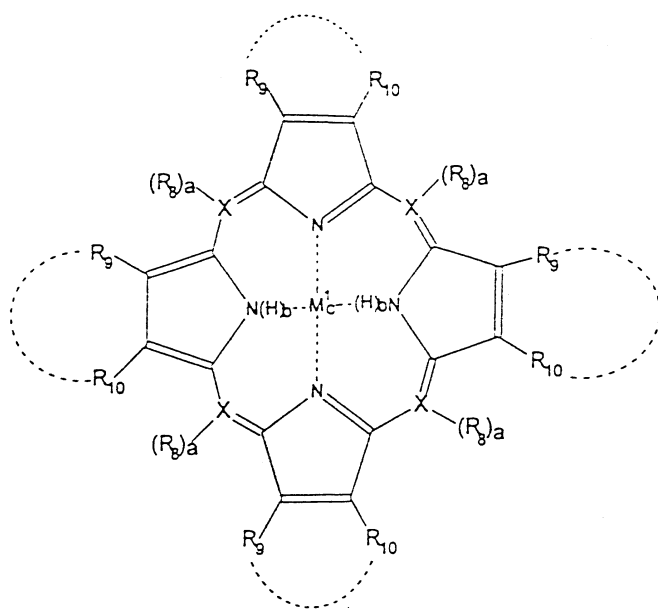
表 D1 摻雜 PtOET 之 Alq₃ 有機發光裝置相對於未經摻雜之有機發光裝置參考物之外量子效率

濃度	電壓	η (經摻雜)	η (參考)
0.6 莫耳百分比	低電壓(6-7 伏特)	0.2 百分比	0.15 百分比
	高電壓(11-12 伏特)	0.07 百分比	0.18 百分比
1.3 莫耳百分比	低電壓(6-7 伏特)	0.2 百分比	0.11 百分比
	高電壓(11-12 伏特)	0.11 百分比	0.24 百分比
6 莫耳百分比	低電壓(6-7 伏特)	0.14 百分比	0.17 百分比
	高電壓(11-12 伏特)	0.07 百分比	0.2 百分比

該有機發光裝置可使用於例如切換時間不快於約10微秒之被動陣列平面顯示器中、於切換時間僅需約10毫秒之主動陣列顯示器中、或於低解析度顯示應用中。該磷光化合物通常可選自具有式D-I之化學結構的磷光化合物中：



五、發明說明 (63)



D-I

其中X係為C或N；

R_8 、 R_9 及 R_{10} 個別選自氫、烷基、經取代之烷基、芳基及經取代之芳基；

R_9 及 R_{10} 可結合形成稠合環；

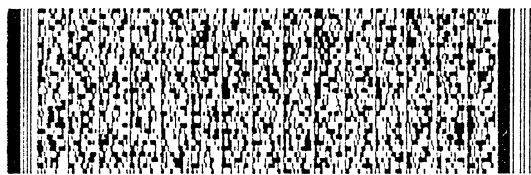
M_1 係為二價、三價或四價金屬；且

a、b及c各為0或1；

其中，當X係為C時，a係為1；當X係為N時，a係為0；當c係為1時，b係為0；而當b係為1時，c係為0。

該磷光化合物亦可選自(另一實例)磷光嘓啉化合物，其可部分或完全氫化。

除根據其磷光活期選擇磷光化合物之外(某些情況下可選擇磷光活期不長於約10微秒之化合物)，亦可根據其有效地自電荷載流子材料捕集激子三重能量，隨之於對應於



五、發明說明 (64)

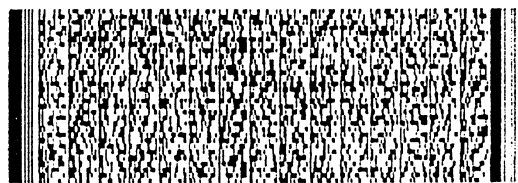
高飽和顏色之狹幅頻帶下以磷光形式發射該激發能量之能力而選擇該磷光化合物，諸如於以Alq₃為底質之有機發光裝置中之PtOEP所明證。

雖然已證明PtOEP本身具有最適於有機發光裝置中作為磷光化合物之性質組合，但該化合物具有產生接近眼睛敏感曲線邊緣之飽和紅色發射的缺點，而標準之人眼CIE光照反應功能的中心係位於約550毫微米。尤其於該光譜之藍色及紅色末端，眼睛敏感度於波長函數下急劇下降。

期望當磷光化合物於高度外量子效率下產生可感知之飽和紅色發射時，於眼睛敏感度較高之較短波長具有狹幅尖峰。例如，若發射頻帶寬度保持實質定值，而尖峰發射向較短波長位移約20毫微米，就產生相同數目光子之有機發光裝置而言，例如具有相同電流及量子效率之有機發光裝置之裝置可感測亮度增加倍數約為2。即，雖然來自兩裝置之光子數目相同，但相同觀測者會覺得具有較短波長尖峰之裝置的高度增加約兩倍。然而，該發射係位於仍感測為飽和紅色之區域內，因此，仍可用於有機發光裝置中。

本發明另外有關一種有機發光裝置，其中來自該裝置之發射係經由磷光衰變過程得到，其中該磷光衰變速率係足以符合顯示裝置之需求，而其中該磷光摻雜劑化合物係包含對稱性較例如PtOEP之4摺對稱性低之鉑喋啉。

選擇磷光摻雜劑化合物諸如鉑喋啉作為有機發光裝置發射材料之優點係基於尤其兩項特別之事實。首先，該化合物之磷光量子效率可遠高於光前技藝化合物諸如TPP。例



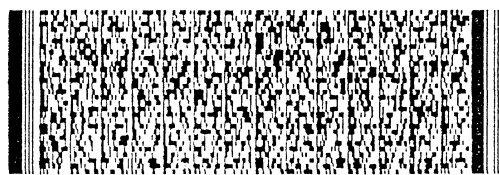
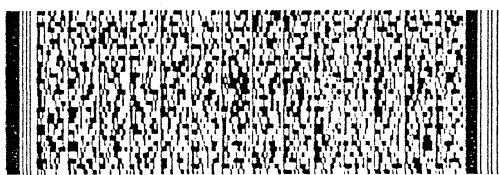
五、發明說明 (65)

如，PtOEP之磷光量子效率高於50百分比，而於固態中高達90百分比，而TPP之磷光量子效率僅約10百分比。改善之磷光量子效率提供於較高效率下製造有機發光裝置之可能性。

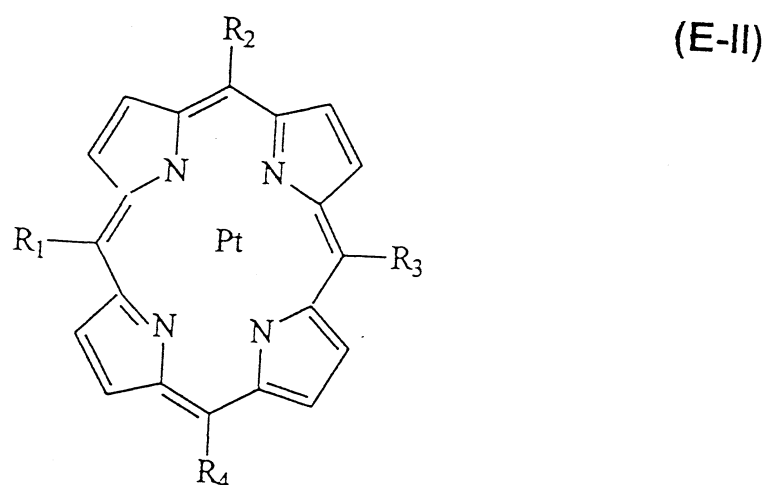
第二個優點係由選擇磷光化合物諸如鉑噻啉化合物所提供，係為來自該化合物之發射一般係來自三重態。可激發至三重態之分子提供自非發射激子三重態將能量輸送至可於磷光輻射形式下輻射該能量之三重態的可能。雖然磷光(意指來自三重態之輻射)之速率一般遠低於螢光(意指來自單重態之輻射)，但來自諸如鉑噻啉化合物之類化合物的磷光可快至滿足特定顯示裝置的需求。尤其，化合物諸如PtOEP(於Alq₃層中作為摻雜劑時之活期約7微秒)可使用於切換時間不快於約10微秒之被動陣列顯示器中，或於切換時間僅需約10毫秒之主動陣列顯示器中。

本發明之特定優點係為選擇磷光鉑噻啉化合物，使發射尖峰向眼睛敏感度曲線尖峰位移，而仍保持於感測為飽和紅色光譜區中。尤其，藉著破壞該噻啉配位體之4摺對稱性而化學性修飾化合物諸如PtOEP，發現該發射尖峰相對於PtOEP下可向著較短波長位移約15-30毫微米。

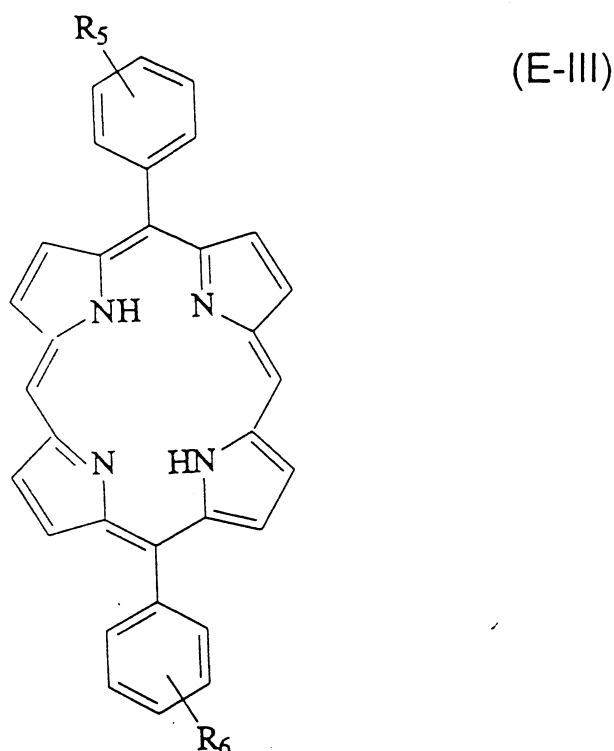
本發明尤其有關一種有機發光裝置，其含有具有式E-II之結構的磷光摻雜劑化合物：



五、發明說明 (66)

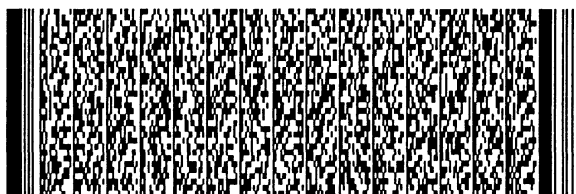


五、發明說明 (73)



其中 R_5 及 R_6 可係為電子施體或電子受體基團，例如-F、-CN或- OCH_3 ，而 R_5 及 R_6 可相同或相異。

就使用於有機發光裝置中之代表性化合物而言，該磷光鉑化合物可藉著選擇苯基選擇性地取代於喋啶環之5,15位置上以得到5,15-memo-二苯基喋啶鉑(II)化合物(如圖5A所示)而選擇。或鉑化合物可自任一種其他5,15-經取代喋啶化合物(亦出示於圖5A)製備。尤其，於本發明代表性具體實例中，該磷光鉑喋啶化合物可自5,15-memo-二苯基喋啶(H_2DPP)；5,15-memo-雙(五氟苯基)喋啶(H_2BPFPP)；



五、發明說明 (74)

5,15-memo-雙(氯苯基)噻啉(H_2BCPP)；或5,15-memo-雙(甲氧苯基)噻啉(H_2BAP)。該化合物可使用諸如下文所述之方法製備。

本發明代表性具體實例中，製造一有機發光裝置，其中係摻雜PtOEP以作為磷光鉑噻啉化合物。如圖5B所示，將PtOEP摻雜於聚乙炔吡啶之聚合物混合物(稱為"摻雜PtDPP之聚合物有機發光裝置")於接近聚苯乙烯中之PtDPP的光致發光尖峰處產生發射尖峰。此等尖峰相對於具有摻雜PtDPP之 Alq_3 層之有機發光裝置的電致發光光譜向著較低波長位移約20毫微米。

如圖5C1所示，就包括氧化銦錫/NPD/ Alq_3 -PtDPP/MgAg層(PtDPP係摻雜於 Alq_3 層中)之有機發光裝置而言，產生電致發光光譜，於9伏特、15伏特、或24伏特下操作之有機發光裝置於約630毫微米下具有狹幅發射頻帶。以 Alq_3 為底質之裝置隨著電壓之增加產生小幅藍色位移，顯然係因為 Alq_3 發射光譜區自500增至550毫微米。如圖5C2所示，就具有摻雜PtDPP之 Alq_3 層之有機發光裝置而言，該發射尖峰相對於由具有摻雜PtOEP之 Alq_3 層之有機發光裝置所產生之發射尖峰向著較短波長位移約15毫微米。此等結果顯示就具有等量子效率之有機發光裝置而言，具有摻雜PtDPP之 Alq_3 層之有機發光裝置的亮度係為具有摻雜PtOEP之 Alq_3 層之有機發光裝置的1.4倍。

製造發射尖峰具有15-20毫微米藍色位移之有機發光裝置的實際意義可由CIE彩度圖(如圖5D所示)右手邊所示之



五、發明說明 (76)

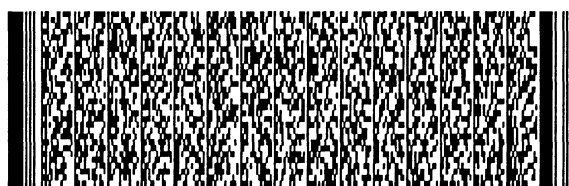
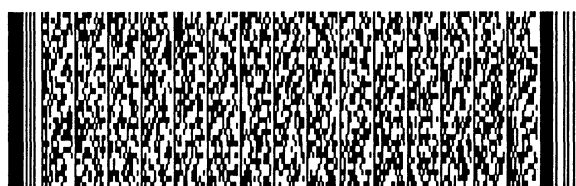
數據證明。此圖中列出CIE彩度曲線，其包括個別位於600、650及700毫微米之飽和單色線之(x, y)座標。由具有摻雜PtDPP之Alq₃層之有機發光裝置所產生之發射的(x, y)座標與含有其他紅色發射摻雜劑諸如DCM2、靛藍及PtOEP之有機發光裝置比較。

使用針對人眼敏感度之CIE標準化光照反應曲線(以圖5E中之虛線表示)，於特定光照輸出標準下之相對亮度可藉著計算規格化發射光譜與該光照反應曲線之重疊而決定，如下式所示，

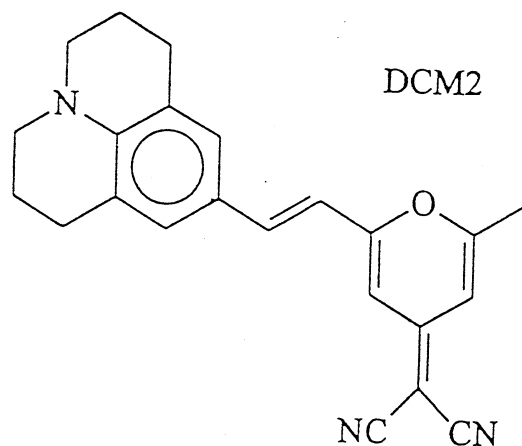
$$I_{\text{流明}} \propto \int (\text{光照反應})(\text{EL 光譜})d\lambda,$$

其中I 係為所感測之流明強度。此函數可稱為發光積分。如圖5E之代表性數據所示，PtDPP發射性有機發光裝置之發光重疊積分0.17(相對單位)係遠大於PtOEP發射性有機發光裝置0.13。淨結果係就PtDPP發射性有機發光裝置而言，該CIE座標保持於彩度圖之飽和紅色區中，而PtOEP發射性有機發光裝置之可感測亮度可高達40百分比或更高。

雖然DCM2發射性有機發光裝置之發光重疊積分遠高於PtDPP或PtOEP(個別為0.19相對於0.17或0.13)，即，若進行相同之光照輸出標準，則DCM2發射性有機發光裝置實際上較不明亮，因為DCM2發射性有機發光裝置之量子效率實質上低於使用磷光含Pt化合物所製造之有機發光裝置。DCM2具有下式所示之結構：



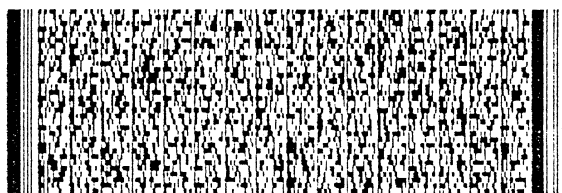
五、發明說明 (70)



被描述成可用於有機發光裝置中之發射紅光發色團。C.W. Tang 等人，摻雜之有機薄膜的電致發光，應用物理學期刊，65，3610(1989)。

本發明另外有關一種有機發光裝置，其包括用以產生電致發光之異質結構，具有玻璃結構之電洞輸送層。該電洞輸送層包含具有對稱分子結構之化合物。該對稱分子之末端係為電洞輸送胺部分，於兩脂芳烴間具有不飽和鍵結。本發明所使用之"不飽和鍵結"意指具有至少一個雙鍵之鍵結。"本發明所使用之"脂芳烴"意指含有至少一芳族物之烴。本發明所使用之"對稱"意指具有該分子環繞以對稱之點之分子。本發明所使用之"電荷載流子層"意指"電洞輸送層"(HTL)、"電子輸送層"(ETL)或"個別發射層"(就具有雙異質結構之有機發光裝置而言)。

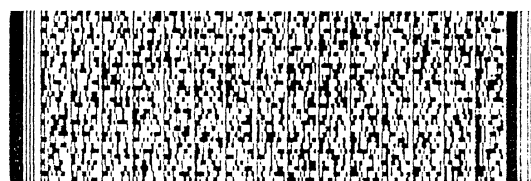
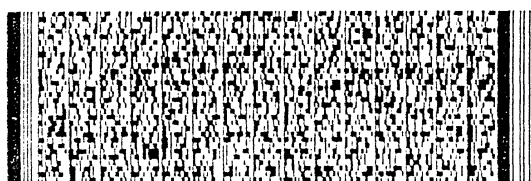
本發明所使用之"電洞輸送部分"意指一基團，當存在於



五、發明說明 (71)

有機發光裝置層狀材料中時，在施加電壓時，主要藉著電洞之傳導而使該材料具有貫穿該層之導電性。本發明所使用之"電子輸送部分"意指一基團，當存在於有機發光裝置層狀材料中時，在施加電壓時，主要藉著電子之傳導而使該材料具有貫穿該層之導電性。本發明所使用之"電洞輸送胺部分"意指一胺基，其係為電洞輸送部分。該電洞輸送胺部分一般包括直接鍵結於至少兩苯基之氮原子，其中該兩苯基可結合以形成包含氮之雜環，例如吡啶基，或該兩苯基可彼此不相鍵結。每個苯基本身皆可稠合於另一苯基，而鍵結於氮原子，例如成為1-萘基或2-萘基。

雖不欲受限於任何理論或機構以解釋該材料具有良好之電洞傳導性之方法或原因，但本發明以半實驗理論方法闡釋電子結構之結果顯示末端基係為在兩脂芳烴間具有不飽和鍵結之電洞輸送部分的分子具有未定域於該末端基上之電洞。其一分子係為4,4'-(N,N'-雙亞胺基均二苯乙烯)聯苯(ISB)。相對地，諸如TPD及NPD之胺類中之正常情況係該氮未共用電子對經由聯苯基共軛，使電洞主要於該聯苯基上未定域化。不飽和鍵結之重要性可由例示之4,4'-(N,N'-亞胺基二苊基)聯苯(IDB)證明，其具有與ISB相同之結構，不同處為IDB於胺基苯基之間具有飽和鍵結，而ISB則不飽和。本發明人分析顯示IDB具有與聯苯基共軛之氮未共用電子對，而ISB具有偶聯於均二苯乙烯基(而非聯苯基)之氮未共用電子對。就電洞未定域化之程度而言，其係分佈於該均二苯乙烯基上。此種未定域幫助該電洞保持



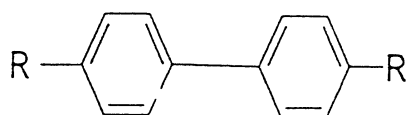
五、發明說明 (72)

於ISB分子之外側而非位於聯苯基上，其於此處將受到屏蔽而與相鄰分子隔離。使電洞保持位於該分子外側使其更可與相鄰分子接觸而增加電洞輸送至相鄰分子之速率，得到良好之電洞傳導性質。

而且，本發明人分析顯示該置換可於末端基係為兩脂芳烴間具有不飽和鍵結之分子上進行，而該電洞仍未定域於該分子之末端或周圍而非該中心。

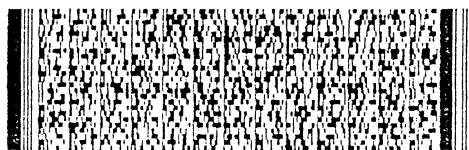
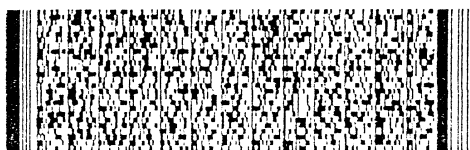
本發明特別包括一種下式F-I所示而具有聯苯基橋基之對稱化合物：

(F-I)



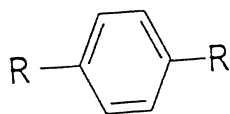
其中R係為電洞輸送胺部分，於兩脂芳烴間具有不飽和鍵結。式F-I所示之分子係對稱，因位於兩R基間之聯苯基的中心具有一點，而分子圍繞此點對稱。本發明所使用之"對稱"需是位於對稱點之任一側的原子於原子間具有相同鍵結順序，即，該R基需具有以相同順序鍵結之相同原子，但容許因鍵結扭轉而使原子位置相異。

本發明亦包括一種式F-II所示而具有苯基橋鍵之對稱化合物：



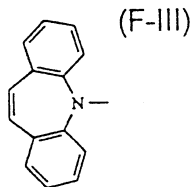
五、發明說明 (73)

(II)



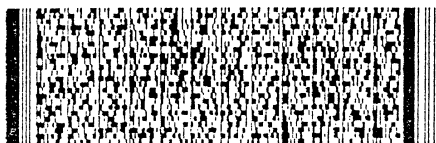
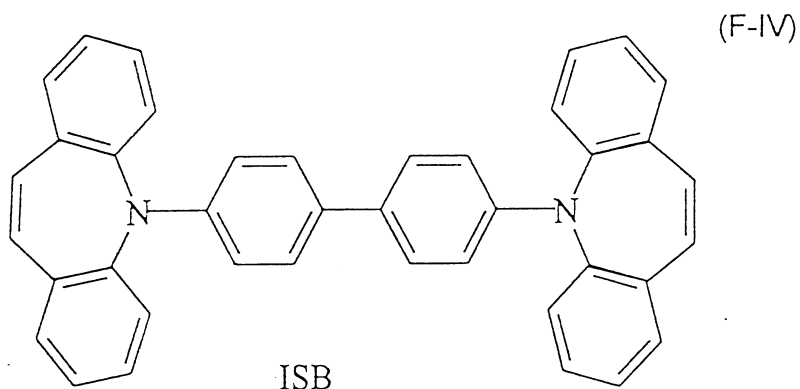
其中R具有與前文相同之定義。

於兩脂芳烴間具有不飽和鍵結之電洞輸送胺部分R基的實例係以式F-III表示：



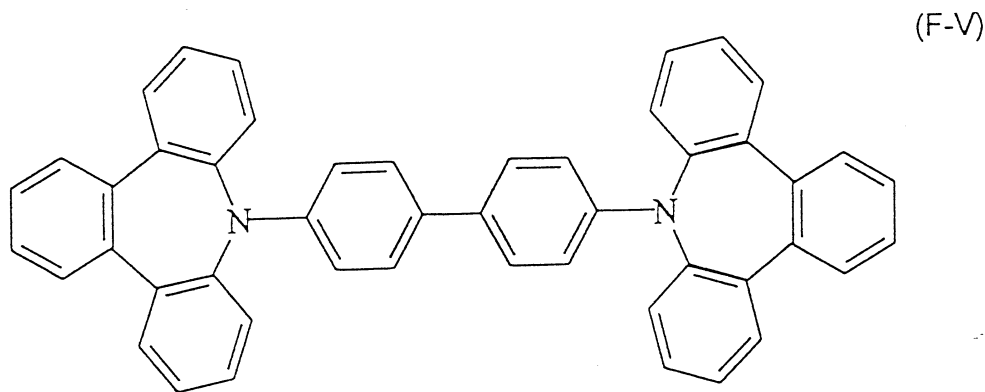
其中該兩苯基係為脂芳烴，而該乙烯基係為位於該兩脂芳烴之間的不飽和鍵結。

將式F-III之R基使用於式F-I之分子中，本發明因而包括式F-IV所示之ISB：

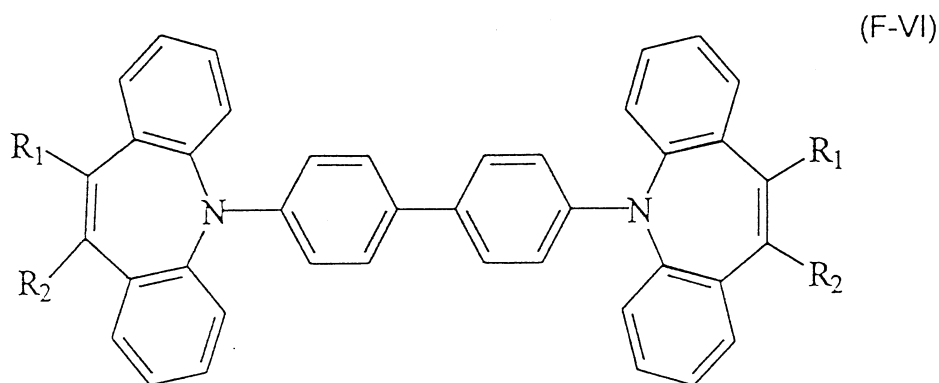


五、發明說明 (74)

ISB之乙烯基可經取代，而該兩脂芳烴間仍保持不飽和鍵結。例如，該不飽和鍵結實際上可由伸苯基提供，產生具有如式F-V所示之結構的分子：

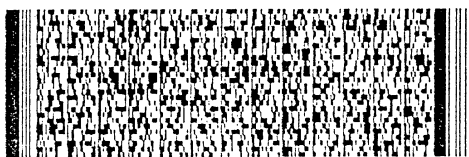


或ISB之乙烯基可經取代，而產生具有由式F-VI所示之結構的分子：



其中 R_1 及 R_2 係選自：烷基、苯基、經取代之烷基、及經取代之苯基。 R_1 可與 R_2 相同，或可相異。

導致式F-V及F-VI之分子的置換預期有助於電洞未定域

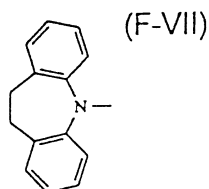


五、發明說明 (75)

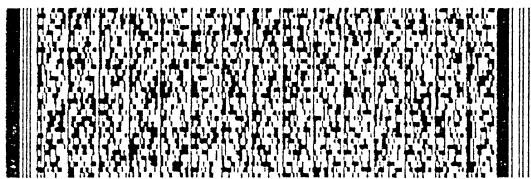
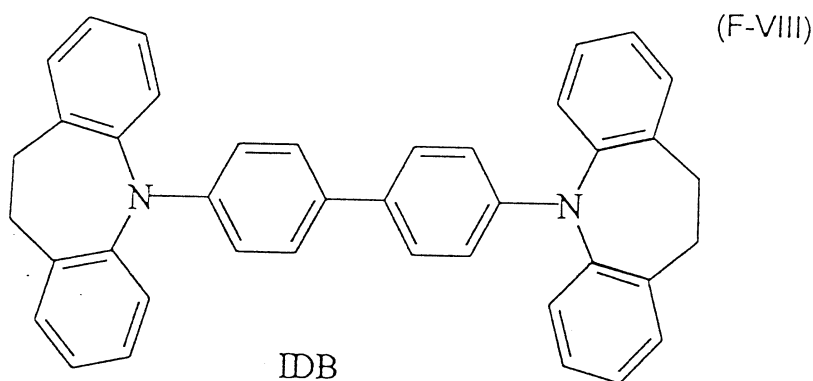
於該分子之末端。此外，該置換增加分子之分子量，而產生較高之 T_g 。

於習用單一異質結構有機發光裝置中，發射材料係為電子輸送層，而電洞輸送部分需具有高於該電子輸送層之吸收能量。結果，若形成之分子欲使用於具有發射性電子輸送層之單一異質結構有機發光裝置中，則該置換以不使ISB之電子光譜具有太大之位移為佳。

為針對ISB提供一比對組，可使用一具有R基之化合物，該R基係為電洞輸送胺部分，於兩脂芳烴間具有飽和鏈結。該R基係以式F-VII表示：



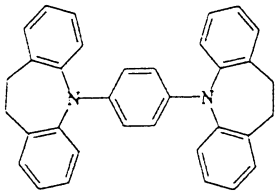
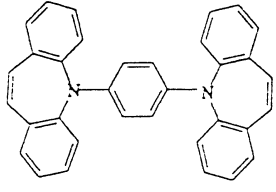
將式F-II之R基使用於式F-I之分子中，產生式F-VIII所示之4,4'-(N,N'-胺基二卞基)聯苯(IDB)：



五、發明說明 (76)

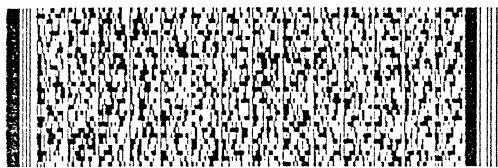
表1 列出ISB及IDB和其伸苯基橋鍵同質物之熱性質與其他物理性質：

表F1：ISB及IDB和其苯基橋鍵同質物之物理數據。

化合物	熔點 (°C)	T _g (°C)	λ _{max} abs. (nm)	λ _{max} PL (nm)
ISB	317	110	300, 340	530
IDB	--	117	320	402
	--	73	315	368
	310	110	290, 340	444, 488

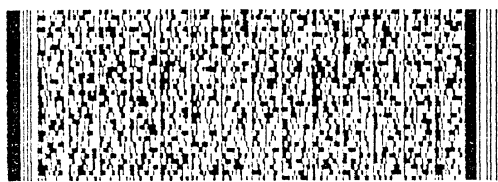
ISB(110 °C)及IDB(117 °C)之T_g皆遠高於習用於有機發光裝置中之電洞輸送部分材料，諸如TPD(65 °C)及NPD(105 °C)，其係習用於有機發光裝置之材料。結果，使用ISB或IDB作為電洞輸送部分之有機發光裝置可於較使用TPD或NPD高之溫度下操作，預測當於相同溫度下操作時，其具有較長之活期。

如下文所詳細討論，使用ISB及IDB為電洞輸送層材料以製造兩種不同之有機發光裝置。亦使用TPD及NPD為電洞輸



五、發明說明 (77)

送層材料製造相同有機發光裝置。兩類有機發光裝置皆使用塗佈氧化銦錫之基板作為陽極而使用Mg-Ag陰極開始。所說明之最簡單有機發光裝置結構係為氧化銦錫/電洞輸送層/ Alq_3 /Mg-Ag。稍複雜結構使用銅酞菁CuPc、電洞注射劑，即氧化銦錫/CuPc/電洞輸送層/ Alq_3 /Mg-Ag。使用CuPc電洞注射劑(諸如共待審申請案序號08/865,491所揭示)可改善量子效率。如表F2所示，發現在兩種有機發光裝置中，使用ISB作為電洞輸送層之有機發光裝置具有較使用IDB之有機發光裝置優越的性能，而使用ISB之有機發光裝置具有相當於使用NPD之有機發光裝置的性能：



五、發明說明 (78)

表 F2

	量子效率 具有 CuPc 層	量子效率 不具有 CuPc 層	V@0.1mA 具有 CuPc 層	V@0.1 mA 不具有 CuPc 層	於 200 燭光/米 ² 之能 量 CuPc 不 具有 層 (W/W)	於 200 燭光/米 ² 之能 量 CuPc 不 具有 層 (W/W)	於 1 毫 米 點 上 之 發 度 @ 具 5mA CuPc 層	於 1 毫 米 點 上 之 發 度 @ 具 5mA CuPc 層
ISB	0.58%	0.62%	7.5 伏特	9.0 伏特	0.174	0.156	8460	8930
IDB	0.30%	0.15%	9.5 伏特	12.9 伏特	0.071	0.025	1510 @ 1mA	470 @ 1mA
α -NDP	0.85%	0.88%	7.3 伏特	8.65 伏特	0.285	0.251	12550	12925
TPD	0.78%	0.93%	8.25 伏特	9.29 伏特	0.230	0.250	11280	13865



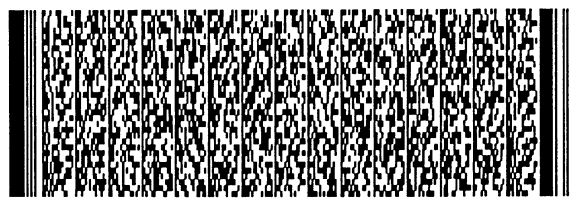
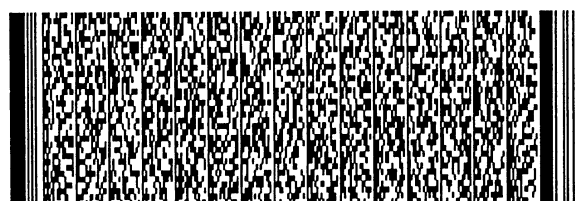
五、發明說明 (87)

以ISB為底質之裝置的量子效率、連通電壓及能量效率極佳，而較高之 T_g 顯示以ISB為底質之有機發光裝置之活性期大幅改善，而可於較以NPD及TPD為底質之有機發光裝置低之溫度下操作。TPD、NPD及IBS有機發光裝置性質之相同性亦顯示於圖2A及2B中。由TPD、NPD及ISB製造之有機發光裝置的電流-電壓圖幾乎無法區分，而IDB較差。

表2亦顯示使用ISB作為電洞輸送層之有機發光裝置於數方面皆具有遠較使用IDB作為電洞輸送層之有機發光裝置優越之性質。以ISB為底質之有機發光裝置具有較高之量子效率，達成相同電流所需之電壓較低，而於相同電流下之發光強度較高。ISB及IDB皆為具有高 T_g 之對稱分子。ISB及IDB間唯一結構差異係為ISB具有位於胺基苯基之間的不飽和鍵結，而IDB則為飽和。使用ISB相對於使用IDB之有機發光裝置的此種性質差異與ISB具有較IDB優越之電洞傳導性質相符。雖然IDB之 T_g 略高於ISB，但預測僅有較高 T_g 無法使該有機發光裝置之性質改變如本發明所觀察之量。

可於本發明代表性具體實例中作為電洞注射陽極之代表性材料特別包括氧化銦錫、 $Zn-In-SnO_2$ 或 SbO_2 ，或實質為任何其他可作為有機發光裝置之電洞注射陽極層之材料。

有機發光裝置之電洞輸送層期望使用玻璃形式之代表性材料，而非結晶或多晶狀材料，因為玻璃可提供較高透明度，及產生較於製備結晶形式材料薄膜時一般產生之多晶材料優越的整體電荷載流子特性。可於本發明代表性具體



五、發明說明 (80)

實例中使用於電洞輸送層中之代表性材料特別包括N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)、4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯(α -NPD)或4,4'-雙[N-(2-萘基)-N-苯基胺基]聯苯(β -NPD)。

可作為電子輸送層之代表性材料特別包括三(8-羥基喹啉)鋁(Alq_3)或4,4'-二(N-咔唑)聯苯(CBP)。

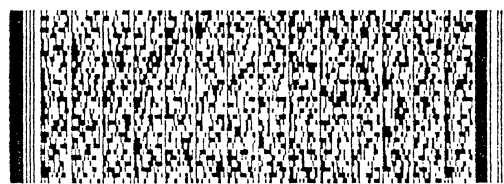
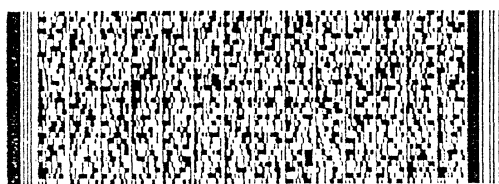
可用為個別發射層(若存在)之代表性材料特別包括摻雜染料之 Alq_3 或實質任何其他可作為有機發光裝置之個別發射層的材料。

於本發明有機發光裝置與其他有機發光裝置結合使用，以形成含有金屬陰極層之SOLED之情況下，可作為電子注射金屬陰極層之材料可特別包括Mg-Ag、Li-Ag或Ca，或實質其他可作為有機發光裝置之金屬陰極層的材料。

絕緣層(若存在)可包括絕緣材料諸如 SiO_2 ， SiN_x 或 AlO_2 ，或實質任何其他可作為有機發光裝置之絕緣材料的材料，其可藉各式各樣方法沉積，諸如電漿促進化學蒸汽沉積(PECVD)、電子束等。

本發明有機發光裝置具有可完全自真空沉積分子有機材料製造之優點。真空沉積材料係為可於一般背景壓力低於一大氣壓之真空中沉積之材料，以約 10^{-5} 至約 10^{-11} 托耳真空沉積為佳，或約50托耳至約 10^{-5} 托耳真空沉積。

雖不限於所示厚度範圍，但若為可撓性塑料或金屬箔片基板諸如鋁箔，則該基板可薄達10微米，若為剛性透明或



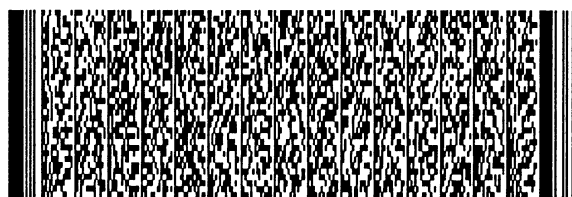
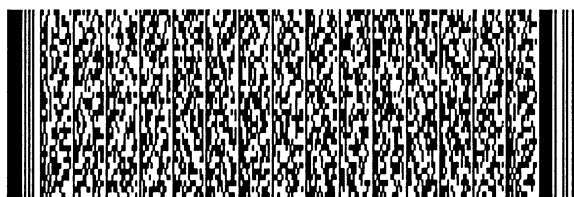
五、發明說明 (90)

不透明基板或若該基板包括以矽為底質之顯示驅動器，則實質較厚；該氧化銦錫陽極層係由約500埃(1埃=10⁻⁸厘米)至大於約4000埃厚；該電洞輸送層係由約50埃至大於約1000埃厚；雙異質結構之個別發射層(若存在)係由約50埃至約200埃厚；該電子輸送層係由約50埃至約1000埃厚；而非金屬陰極層係由約400埃至大於約1500埃厚，以約400-1000埃為佳，而約500埃更佳。

因此，雖然根據該裝置包括單一異質結構或雙異質結構、該裝置係為SOLE或單一有機發光裝置、該裝置係為TOLED或IOLED、該有機發光裝置是否用以於較佳光譜區中產生發射、或是否使用其他設計變化而使薄層之種類、數目、厚度及順序有實質變化，但本發明係有關一種裝置，其中有機發光裝置係包括用以產生電致發光之異質結構，其中該異質結構包括一陰極，其包含導電性非金屬層，與半導體有機層低電阻性地接觸。

本發明各種具體實例皆可併入光電子裝置中，其包括於汽車、電腦、電視、印表機、大面積牆、劇院或體育館螢幕、廣告牌或招牌。

此外，雖已使用具體實例說明本發明高透明度非金屬陰極，其中該高度透明非金屬陰極係收納於有機發光裝置中，但實質任何類型之具有陽極及陰極的光電子裝置皆可包括本發明所製造之高度透明非金屬陰極。本發明非金屬陰極特別可包括於有機發光裝置、太陽能電池、光電晶體、雷射或光檢測器中。



五、發明說明 (92)

現在針對顯示製造特定代表性具體實例之方法詳細描述本發明，但已知該材料、裝置及方法皆僅供例示而非限制。本發明尤其不受限於本文所描述之方法、材料、條件、方法參數、裝置等。

本發明實施例

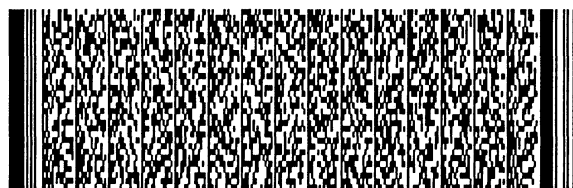
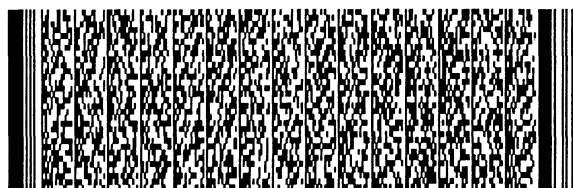
A、含有非金屬陰極之有機發光裝置的實施例

實施例A1

有機發光裝置係使用已知方法製備，不同處係該有機發光裝置包括非金屬氧化銦錫陰極層而非金屬陰極層。此外，電子注射界面層係位於氧化銦錫陰極與Alq₃電子輸送層之間。該市售之氧化銦錫/硼矽酸鹽之氧化銦錫厚度約1500埃。該有機層係於 1×10^{-6} 托耳壓力下於標準鐘罩形蒸發器中熱沉積。 α -NPD層係沉積成約350埃厚度，Alq₃電子輸送層係沉積成約450埃厚度，而銅酞菁(CuPc)或鋅酞菁(ZnPc)係沉積成約60埃之厚度。頂部氧化銦錫陰極層係為於低能量下濺射沉積之RF，厚度約650埃。亦製備於CuPc層及Alq₃間含有CBP層的有機發光裝置。該有機發光裝置顯示相當於不存有CBP層之有機發光裝置的性質。

該裝置係藉著測定電流-電壓、發光強度-電流、電致發光光譜及透射、反射及吸收光譜而定性。代表性數據係列示於圖1C-1K中。

結果與標準有機發光裝置比較，例如，如圖1A所示，其包括金屬Mg:Ag陰極層1、電子輸送層2、電洞輸送層3、陰極層4及基板5。該 α -NPD電洞輸送層具有約350埃之厚

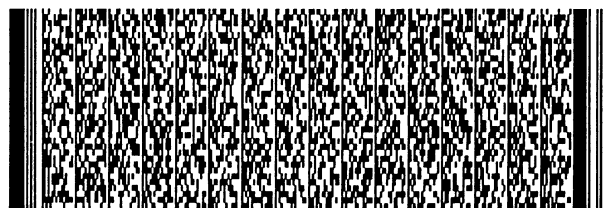
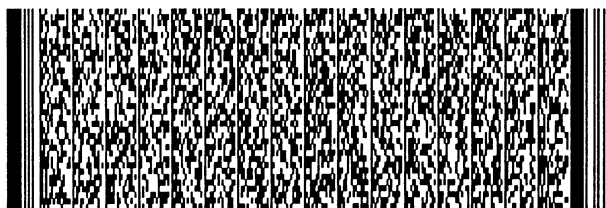


五、發明說明 (94)

度，該 Alq_3 電子輸送層厚度約450埃，而該 $\text{Mg}:\text{Ag}$ 陰極層厚度約1500埃。

實施例A2

本發明含非金屬陰極之TOLED的實例係圖示於圖1M中。該裝置係如例如G.V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, 及M.E. Thompson, 應用物理學快報, 68, 2606(1996), 所示般, 於基本壓力 $<10^{-7}$ 托耳之真空系統中, 於塗佈薄膜電阻20歐姆/ $\square$ 之氧化銦錫的預先清潔玻璃基板上構成。於該氧化銦錫上沉積30埃至60埃之銅酞菁(CuPc)厚膜, 以改善電洞注射性, 之後為350埃至400埃厚之電洞輸送層膜: 4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]-聯苯(α -NPD)。其次, 生長400埃至500埃厚之發射性電子輸送層三(8-羥基喹啉)鋁(Alq_3), 之後是第二層30埃至60埃 CuPc 厚膜, S.A. Van, Slyke C.H. Chem, 及C.W. Tang, 應用物理學快報69, 2160(1996)。第一層200埃 Alq_3 係摻雜1百分比(以質量計)香豆素(cm6)。基板輸送至氧化銦錫濺射槽, 於此處於 Ar (200 sccm)及 O_2 (0.10 sccm)環境中於5毫托耳壓力及5瓦特能量下將400埃至600埃氧化銦錫射頻濺射於 CuPC 頂層。對照組係於製造試驗裝置之同時製造不具有高度透明非金屬陰極之習用TOLED, 該習用TOLED特別具有相同結構, 差異係為該氧化銦錫/ CuPc 頂層電極由100埃厚度取代, 於 Alq_3 表面沉積 $\text{Mg}:\text{Ag}$ (30:1質量比)半透明膜沉積於該 Alq_3 表面, 以濺射之氧化銦錫封包。第二組合非金屬陰極之TOLED係使用鋅酞菁(ZnPc)取代位於氧



五、發明說明 (84)

化銦錫層底層之CuPc而製造。最後，於第三組裝置中，該電子注射性CuPc層係由60埃厚之3,4,9,10-萘四羧酸二酐(PTCDA)層，其已顯示可保護底層有機膜，以防止濺射期間可能產生之損壞。V. Bulovic, P. Tian, P. E.

Burrows, M. R. Gokhale 及 S. R. Forrest 應用物理學快報 70, 2954 (1997)。

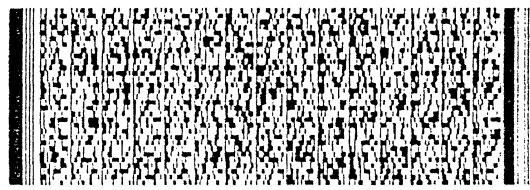
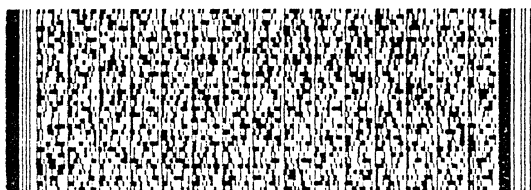
B、有機發光裝置實例，含有電荷載流子層，其含有分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物

實驗：

紫外光-可見光光譜係於Aviv分光光度計型號14DS上測量。H NMR係於Bruker 250 分光計上記錄。光致-及電致發光光譜係使用國際光子技術(Photon Technology International)螢光計測量。電流-電壓特性測量值係記錄於EG&G Instruments Potentiostat 型號283上。熔點係於未校正之Mel-Temp II裝置上測定。元素分析係使用Atlantic Microlab, Inc. 進行。質譜分析係於具有5973質量選擇偵測器(Mass Selective Detector)之Hewlett-Packard GC/MS 分光光度計的固態探針上進行。梯度昇華係於基本真空為 10^{-3} 托耳之Lindberg 三區式爐中進行。

化學品：

包括一系列具有三芳基胺部分(已知具有良好之電洞輸送性)之酚衍生物的化合物於兩當量8-羥基甲基喹啉存在



五、發明說明 (85)

下與 $\text{Al}(\text{OPr})_3$ 反應，生成兼具有電子輸送部分及電洞輸送部分之化合物。所生成之化合物稱為Al-pNP，Al-pCb及Al-mCb。

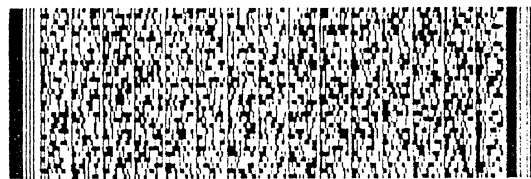
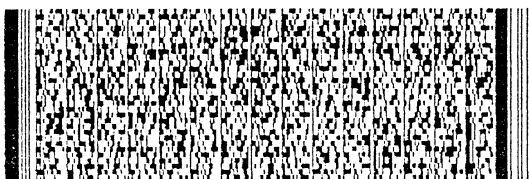
TPD及 Alq_3 係根據文獻方法合成，兩物於使用之前皆經昇華。配位基4-(N-苯基-2-萘基胺基)酚、3-咔唑酚、4-咔唑酚、及4-亞胺基均二苯乙烯酚係使用Ullman偶聯使碘基茴香醚與對應之胺偶聯，之後使用 BBr_3 將甲氧基脫保護而合成，如1997年9月8日申請之序號08/929,029 "含有熱安定性不對稱電荷載流子物質之有機發光裝置"所述，該刊物以提及之方式併入本文。8-羥基甲基喹啉係購自Aldrich而視為標準物。

雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡)[對-(N-苯基-2-萘基胺基)酚根絡]鋁(III)，Al-pNP： $\text{Al}(\text{OPr})_3$ (0.63克，3.1毫莫耳)與8-羥基甲基喹啉(0.51克，3.2毫莫耳)之混合物於氫下添加40毫升乙醇。混合物回流3小時以產生黃綠色溶液。隨之於空氣中添加8-羥基甲基喹啉(0.51克，3.2毫莫耳)及對-(N-苯基-2-萘基胺基)酚(1.45克，4.68毫莫耳)於40毫升乙醇中之橙黃色溶液。混合物回流隔夜。自該黃色溶液移除溶劑，黃色玻璃狀物質於高於 300°C 下昇華。收集經昇華之黃色結晶物質，並再次昇華。形成之物質分析產生以下結果：

產率：60百分比

熔點： $136-142^\circ\text{C}$

元素組成(計算值)：C, 77.2；H, 4.93；N, 6.43



五、發明說明 (86)

元素組成(測量值) : C, 77.0 ; H, 5.00 ; N, 6.31

質譜 : 653(p), 342(p-對(N-苯基-2-萘基胺基)酚), 259(對(N-苯基-2-萘基胺基)酚), 159(8-羥基甲基喹啉)。

雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡)(對-呋唑酚根絡)鋁(III), Al-pCb : $\text{Al}(\text{OPr})_3$ (0.63 克, 3.1 毫莫耳) 與 8-羥基甲基喹啉 (0.51 克, 3.2 毫莫耳) 之混合物於氫下添加 40 毫升乙醇。混合物回流 3 小時以產生黃綠色溶液。隨之於空氣中添加 8-羥基甲基喹啉 (0.51 克, 3.2 毫莫耳) 及對-呋唑酚 (1.2 克, 4.6 毫莫耳) 於 40 毫升乙醇中之橙黃色溶液。混合物回流隔夜。自該黃色溶液移除溶劑, 黃色玻璃狀物質於高於 300°C 下昇華。收集經昇華之黃色結晶物質, 並再次昇華。形成之物質分析產生以下結果 :

產率 : 63 百分比

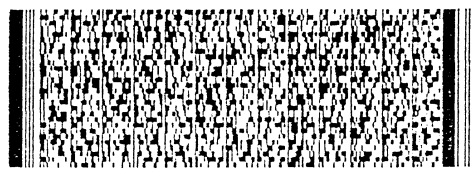
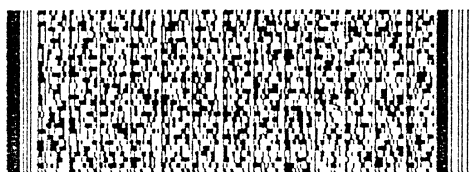
熔點 : 283°C

元素組成(計算值) : C, 75.9 ; H, 4.69 ; N, 6.98

元素組成(測量值) : C, 75.6 ; H, 4.79 ; N, 6.96

質譜 : 601(p), 343(p-對(呋唑酚根絡), 259(對-呋唑酚根絡), 159(8-羥基甲基喹啉)。

雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡)(間-呋唑酚根絡)鋁(III) : AlOPr_3 (0.28 克, 1.37 毫莫耳) 與 8-羥基甲基喹啉 (0.22 克, 1.38 毫莫耳) 於氫下於乙醇 (65 毫升) 中混合。混合物於氫下回流 2 小時, 形成之黃綠色溶液於空氣中經塞里塑料過濾, 產生澄清溶液。添加 2-甲基-8-喹啉 (0.22 克,



五、發明說明 (87)

1.38 毫莫耳) 及間咔唑酚(0.54 克, 2.1 毫莫耳) 之乙醇溶液 (30 毫升), 結合之黃綠色溶液回流3 小時。於減壓真空下去除揮發性物質, 該玻璃狀物質於280 °C 下經由3-區段昇華器昇華兩次, 以產生淡黃色微晶固體。形成之物質分析產生以下結果:

產量: 0.29 克(35 百分比)

熔點: 280 °C

元素組成(計算值): C, 75.9 ; H, 4.69 ; N, 6.98

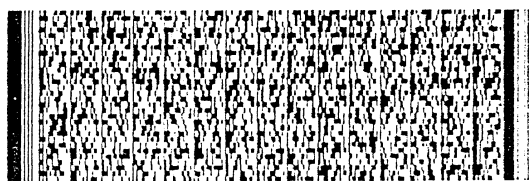
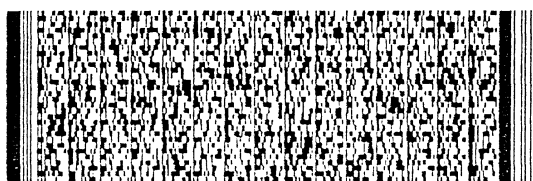
元素組成(測量值): C₃ 75.1 ; H, 4.72 ; N, 6.90

質譜: 601(p), 343(p-間-咔唑酚根絡), 259(間-咔唑酚), 159(8-羥基甲基喹啉)。

裝置製造及定性:

塗佈有氧化銦錫(100 歐姆/□) 硼矽酸鹽基板係使用清潔劑超音波清洗5 分鐘, 之後使用去離子水淋洗。於沸騰之1, 1, 1-三氯乙烷中處理兩分鐘兩次。基板以丙酮超音波洗滌兩分鐘兩次, 甲醇超音波洗滌兩分鐘兩次, 並於N₂ 流動下乾燥。

製造該裝置之前沉積系統中之背景壓力一般為 7×10^{-7} 托耳或更低, 而膜沉積期間之壓力係介於 5×10^{-7} 托耳及 2×10^{-6} 托耳之間。用以構成有機發光裝置之化合物係自難以控制之熱鉬舟皿蒸發於保持接近室溫之基板上。TPD 先於由1 至4 埃/秒之速率下沉積, 以產生300 埃薄膜, 之後於1 至40 埃/秒之速率下沉積電子輸送層(Alq₃, Alx₃) 至厚度450 埃。就摻雜染料之有機發光裝置而言, 該電子輸送材



五、發明說明(101)

料及染料係於所需比例下共同沉積。該槽通向空氣，直接於基板上放置障板。然後於一般3埃/秒之速率下共同沉積鎂及銀。Mg:Ag比例係自7:1至12:1。此層厚度一般係為500埃。最後該裝置於介於1至4埃/秒之沉積速率下封包1000埃Ag。

製造三種於分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之有機發光裝置：

SH-A型：氧化銦錫\TPD(300埃)\HET\Mg-Ag(500埃)\Ag(1000埃)

SH-B型：氧化銦錫\HET\Alq₃(450埃)\Mg-Ag(500埃)\Ag(1000埃)

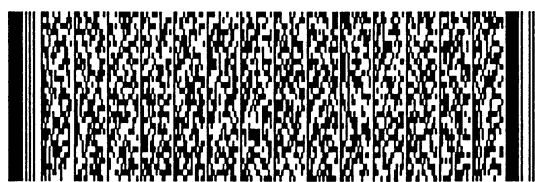
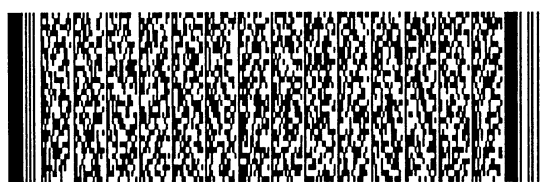
DH型：氧化銦錫\TPD(300埃)\HET\Alq₃\Mg-Ag(500埃)\Ag(1000埃)

其中HET表示電荷載流子層，其包括分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物，諸如Al-pNP或Al-pCb。此外，TPD/Alq₃有機發光裝置一般係於與SH-A型、SH-B型及DH型同時製造，作為參考。該裝置於製造之五小時內於空氣中定性。

實驗結果：

所製造之每一個有機發光裝置皆具有異質結構，具有電荷載流子層，包括分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物，其亦作為發射性材料。

Al-pNP，Al-pCb及Al-mCb於二氯甲烷中之溶液中的吸收及光致發光(PL)光譜係表示於圖2A中。所有三種化合物皆



五、發明說明 (103)

於280及380毫微米間顯示吸光點。卞啞衍生物Al-pCb及Al-mCb於約360毫微米處顯示強度藍色發射，而Al-pCb於480毫微米具有較低能量發射。Al-pNP顯示於約440毫微米處顯示單一強度藍色發射，顯示此物質之潛在應用係作為藍色發射劑。

為了偵測此等新穎物質之性質，使用Al-pNP及Al-pCb製造不同類型之有機發光裝置。如前文所述，針對每一種材料(SH-A、SH-B及DH型)製造三類有機發光裝置。TPD及Al-pCb之薄膜亦沉積於基板上。此等薄膜係使用紫外光輻射激厲，測量該吸收及PL發射。

圖2B顯示使用Al-pNP製造之SH-A、SH-B及DH型有機發光裝置的電致發光(EL)光譜，及SH-A型有機發光裝置、pNP於二氯甲烷中、及TPD膜之PL光譜。圖2C顯示使用Al-pNP製造之SH-A、SH-B及DH型有機發光裝置及具有TPD電洞輸送部分及Alq₃電子輸送層之參考有機發光裝置的I-V特性。表B1列示使用Al-pNP製造有機發光裝置之良率、PL、及EL數據。於圖2B及2C及表B1中，"SH-A"意指具有TPD電洞輸送部分及Al-pNP電子輸送層之單一異質結構有機發光裝置(300埃TPD/1000埃Al-pNP)。“SH-B”意指具有Al-pNP電洞輸送層及Alq₃電子輸送層之單一異質結構有機發光裝置(300埃Al-pNP/450埃Alq₃)。“DH”意指具有TPD電洞輸送層、Al-pNP個別發射層、及Alq₃電子輸送層之雙異質結構有機發光裝置(300埃TPD/200埃Al-pNP/450埃Alq₃)。表B1中“參考良率”列意指與位於該欄頂部之有機發光裝置同時



五、發明說明 (105)

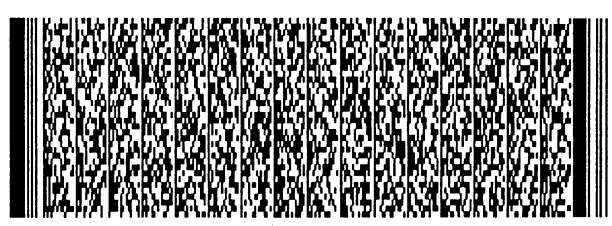
製造而具有TPD電洞輸送層及Alq₃電子輸送層之參考SH有機發光裝置(300埃TPD/450埃Alq₃)之良率。表B1所記錄之最大值係為可見光區中之最大值，而可為非對應於圖2B之最高尖峰的廣義最大值。

如表B1所示，具有Al-pNP之SH-A有機發光裝置無效果，良率低為0.0005百分比，唯該低良率之一部分可由污染說明，其係顯示於參考有機發光裝置之低參考良率。具有Al-pNP之SH-A有機發光裝置發射白光。具有Al-pNP之SH-B有機發光裝置具有較佳良率0.02百分比。具有Al-pNP之DH有機發光裝置具有更佳良率0.05百分比，及改良之I-V特性，如圖2C所示。此等結果顯示Al-pNP具有某些電洞輸送性質，但於固態係為較差發射劑。

表 1

結構	SH-A	SH-B	DH
良率(百分比)	0.0005	0.02	0.05
良率(百分比) (參考)	0.02	0.1	0.1
PL(毫微米)	565	519	518
EL(毫微米)	525	514	520

圖2D顯示使用Al-pNP製造之SH-A、SH-B及DH(2)型有機發光裝置及具有TPD電洞輸送層及Alq₃電子輸送層之參考



五、發明說明 (106)

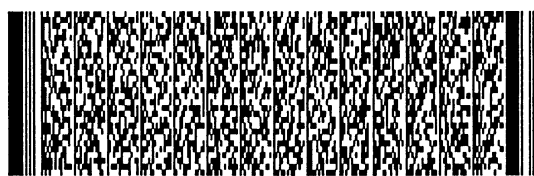
有機發光裝置的I-V特性。圖2E顯示DH(2)型有機發光裝置及參考有機發光裝置之EL光譜，及DH(2)型有機發光裝置及Al-pCb薄膜之PL光譜。表B2列出使用Al-pCb製造之有機發光裝置之良率、PL、及EL。於圖2D及2E及表B2中，

"SH-A"表示具有TPD電洞輸送層及Al-pCb電子輸送層(300埃TPD/500埃Al-pCb)之單一異質結構有機發光裝置。

"SH-B"意指具有Al-pCb電洞輸送層及Alq₃電子輸送層(300埃Al-pCb/450埃Alq₃)之單一異質結構有機發光裝置。

"DH(1)"意指具有TPD電洞輸送層、Al-pCb個別發射層、及Alq₃電子輸送層(300埃TPD/450埃Al-pCb/450埃Alq₃)之雙異質結構有機發光裝置。"DH(2)"意指具有與DH(1)相同材料但沉積厚度不同之雙異質結構有機發光裝置(300埃TPD/410埃Al-pCb/40埃Alq₃)。表B2中"參考良率"列意指與位於該欄頂部之有機發光裝置同時製造而具有TPD電洞輸送層及Alq₃電子輸送層之參考SH有機發光裝置(300埃TPD/450埃Alq₃)之良率。

Al-pCb於SH-A、SH-B及DH型有機發光裝置中之應用使其顏色及良率皆高於Al-pNP。圖2E所示之Al-pCb薄膜PL光譜與Al-pCb於二氯甲烷溶液中者(如圖2A所示)相同，具有相同藍色發射，並具有相當於Alq₃之強度。如圖2E及表B2所示，具有Al-pCb之DH(2)有機發光裝置具有尖峰位於約500毫微米之藍色發射。

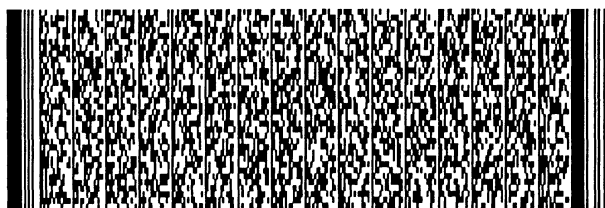


五、發明說明(108)

表 B2

結構	SH-A	SH-B	DH(1)	DH(2)
良率(百分比)	0.03	0.001	0.11	0.02
良率(百分比) (參考)	0.14	0.14	0.14	0.14
PL(毫微米)	480	509	495	480
EL(毫微米)	500	518	518	500

具有Al-pCb之DH(2)有機發光裝置之效率及色彩純度因摻雜染料之技術而進一步改善。圖2F顯示苴於二氯甲烷溶液中及具有Al-pCb而均勻摻雜1百分比苴之DH(2)有機發光裝置之PL光譜，及相同有機發光裝置的EL光譜。圖2G顯示具有Al-pCb而均勻摻雜1百分比苴之DH(2)有機發光裝置及其中Alq₃摻雜1百分比苴之TPD/Alq₃有機發光裝置的I-V特性。表B3顯示使用Al-pCb製造之有機發光裝置的PL及EL數據。於圖2F及2G和表B3中，"DH(2)"意指具有TPD電洞輸送層、均勻摻雜1百分比苴以作為個別發射層之Al-pCb層、及Alq₃電子輸送層(300埃TPD/400埃1百分比苴Al-pCb/50埃Alq₃)之雙異質結構有機發光裝置。表B3中"參考良率"列意指與位於該欄頂部之有機發光裝置同時製造而具有TPD電洞輸送層及Alq₃電子輸送層之參考SH有機發光裝置(300埃TPD/450埃Alq₃)之良率。



五、發明說明 (109)

表 B3

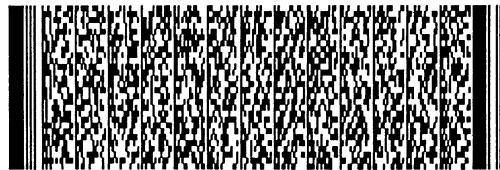
結構	DH(2)
良率(百分比)	0.05
良率(百分比) (參考)	0.12
PL(毫微米)	445
EL(毫微米)	455

當該A1-pCb層均勻摻雜1重量百分比苝時，該有機發光裝置之EL光譜中具有較該A1-pCb層不摻雜時強之藍色色澤。該經摻雜裝置之EL光譜的 λ_{max} (具有最大強度之波長)係為苝於溶液中之PL光譜的 λ_{max} ，如圖2F所示。

經摻雜裝置之量子效率較未經摻雜裝置(0.05百分比)高2.5倍。經摻雜裝置之EL光譜因為該主體發射不完全淬息故在光譜綠色部分仍具有某些曳尾。此顯示能量自該主體分子輸送至該摻雜劑分子的過程中某一程度之無效率。

本發明亦可使用其他藍色摻雜劑，諸如香豆素1或發射其他顏色之摻雜劑，諸如綠色(即香豆素6)或紅色(即二氫氧化1,3-雙[4-(二甲基胺基)-2-羥苯基]-2,4-二羥基環丁烯二基鎢)。

C、含有含與吡內酯有關之摻雜劑之發射層的有機發光裝置實例



五、發明說明 (94)

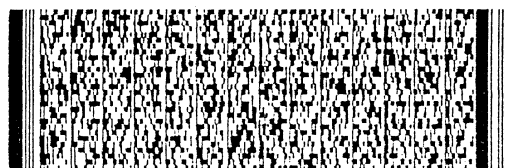
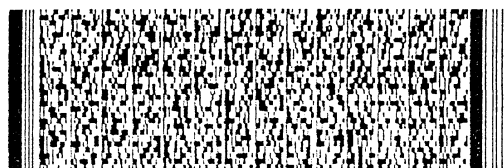
用以製造有機發光裝置之方法如下：

根據已知方法合成電洞輸送材料TPD及電子輸送材料Alq₃，並於使用之前昇華。

化合物1：混合馬尿酸(40.0克，0.22莫耳)、卞醛(25.0克，0.24莫耳)、乙酸鈉(16.0克，0.24莫耳)及無水乙酸(120毫升，1.2莫耳)，充分攪拌3日。形成之黃色混合物添加於冷去離子水(1升)中，過濾收集黃色固體。自丙酮(2升)結晶後收集黃色針狀物(48克)。產率：88百分比。熔點：162-163℃。分析計算值：C，77.1；H，4.45；N，5.62。實驗值：76.2，H，4.47；N，5.55。質譜：249(P)，105(PhCO)，77(Ph)。核磁共振光譜(25℃，CDC13)：8.15-8.30(m)，7.47-7.65(m)。

化合物2：混合馬尿酸(5.0克，27.9毫莫耳)、對羥基卞醛(3.70克，30.3毫莫耳)、乙酸鈉(2.0克，30毫莫耳)及無水乙酸(20毫升，212毫莫耳)，充分攪拌1日。形成之黃色混合物添加於冷去離子水(0.2升)中，過濾收集黃色固體。自丙酮結晶後收集黃色結晶。質譜：307(P)，265(P-CH₃COO+H)，105(PhCO)，77(Ph)。核磁共振光譜(25℃，CDC13)：8.25(d，8.8Hz)，8.18(d，8.0Hz)，7.50-7.66(m)，7.20-7.26(m)，2.34(s，Me)。

化合物3：混合馬尿酸(5.0克，27.9毫莫耳)、對二甲胺基卞醛(4.38克，29.4毫莫耳)、乙酸鈉(2.0克，30毫莫耳)及無水乙酸(20毫升，212毫莫耳)，充分攪拌1日。形成之深紅色混合物添加於冷去離子水(200毫升)中，過濾

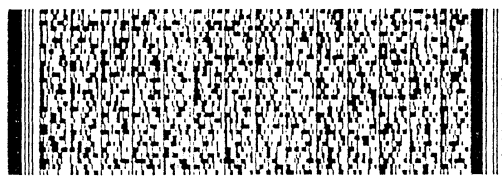
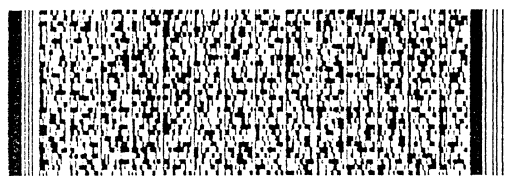


五、發明說明 (95)

收集紅色固體。自丙酮結晶並昇華(200 °C)後收集紅色結晶(1.0 克)。產率：12 百分比。熔點：211-213 °C。分析計算值：C, 74.0 ; H, 5.52 ; N, 9.58。實驗值：73.9, H, 5.51 ; N, 9.54。質譜：292(P), 159(P-PhCOCO), 105(PhCO), 77(Ph)。核磁共振光譜(25 °C, CDC13)：8.15(dd, 8.3Hz, 1.8Hz), 7.46-7.56(m), 7.22 (s), 6.82(d, 8.75Hz), 3.12(s, Me)。

化合物4：混合馬尿酸(8.57 克, 47.8 毫莫耳)、對第三丁基卞醛(8.0 毫升, 47.8 毫莫耳)、乙酸鈉(3.2 克, 48.5 毫莫耳)及無水乙酸(35 毫升, 317 毫莫耳), 充分攪拌2 日。形成之黃色混合物添加於冷去離子水(150 毫升)中, 過濾收集黃色固體, 自丙酮結晶並昇華(160 °C)純化後收集黃色結晶。產率：88 百分比。熔點：142 °C。分析計算值：C, 78.7 ; H, 6.27 ; N, 4.58。實驗值：78.7, H, 6.25 ; N, 4.58。質譜：305(P), 105(PhCO), 77(Ph)。核磁共振光譜(25 °C, CDC13)：8.13-8.20(m), 7.50-7.64(m), 1.36(s, Me)。

化合物5：混合馬尿酸(0.45 克, 2.5 毫莫耳)、4-二甲氨基-1-萘醛(0.50 毫升, 2.5 毫莫耳)、乙酸鈉(0.26 克, 3.9 毫莫耳)及無水乙酸(10 毫升, 106 毫莫耳), 充分攪拌2 日。形成之紅色混合物添加於冷去離子水(100 毫升)中, 形成紅色油。使用二乙醚以萃取紅色產物。移除溶劑, 紅色液體使用甲苯通經矽膠管柱。收集深紅色洗提物, 去除溶劑後得到紅色液體(0.52 克)。



五、發明說明 (96)

化合物6：混合4-硝基馬尿酸(2.25克，10.0毫莫耳)、對二甲胺基卞醛(1.53毫升，10.2毫莫耳)、乙酸鈉(0.75克，11.4毫莫耳)及無水乙酸(40毫升，424毫莫耳)，充分攪拌2日。形成之深紅色混合物添加於冷去離子水(150毫升)中，過濾收集黑色固體，自丙酮結晶並昇華(190℃)純化後收集黑色結晶。質譜：337(P), 159 (P-NO₂-PhCOCO)。核磁共振光譜(25℃，CDCl₃)：8.29(q, 8.5Hz), 8.12(d, 8.0Hz), 7.26(d, 11Hz), 6.74(d, 8.5Hz), 3.12(s, Me)。

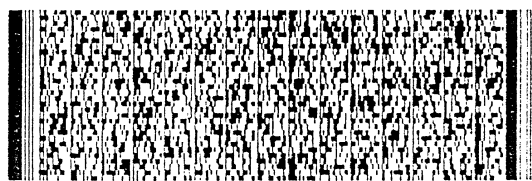
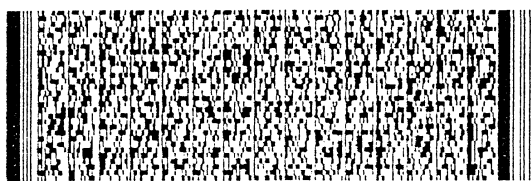
化合物7：混合N-乙醯基甘油(2.02克，17.3毫莫耳)、對-二甲胺基卞醛(2.49克，16.7毫莫耳)、乙酸鈉(0.91克，13.8毫莫耳)及無水乙酸(10毫升，106毫莫耳)並充分攪拌兩日。形成之深紅色混合物添加於冷去離子水(150毫升)中，過濾收集偏紅色之固體，自丙酮結晶以純化。

使用以下方法製備有機發光裝置：

該氧化銦錫/硼矽酸鹽基板(100歐姆/平方)以清潔劑超音波清洗五分鐘，之後以去離子水淋洗。其於沸騰1,1,1-三氯乙烷中處理兩分鐘兩次。基板使用丙酮超音波洗滌兩分鐘兩次，並使用甲醇超音波洗滌兩分鐘兩次。

沉積前之背景壓力一般係為 7×10^{-7} 托耳或較低，沉積期間之壓力約為 5×10^{-7} 至 1.1×10^{-6} 托耳。所有化學品皆於各種鉬舟皿中電阻性加熱。TPD先於由1至4埃/秒速率下沉積。該厚度一般控制於300埃。

該電子輸送層Alq₃係摻雜化合物3。該摻雜劑一般光於



五、發明說明 (114)

覆蓋基板之下蒸發。摻雜劑速率安定化之後，該主體材料蒸發至特定速率。隨之開始位於基板上之覆蓋，而沉積所需濃度之主體及客體。摻雜劑速率一般係為0.1-0.2 埃/秒。此層總厚度係控制於450 埃。

隨之將基板釋除於空氣下，於基板上直接放置掩模。該掩模係由不銹鋼板製造，而含有直徑0.25，0.5，0.75 及1 毫米之孔洞。基板再置回真空中以進一步塗佈。

鎂及銀於一般2.6 埃/秒之速率下共沉積。Mg : Ag 比例係由7 : 1 至12 : 1。此層厚度一般係為500 埃。最後，於1 至4 埃/秒之速率下沉積1000 埃之Ag。

該裝置於製造之五小時內定性。一般係自與前面測量電致發光光譜、I-V 曲線、及量子效率。

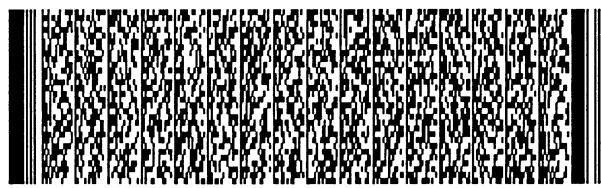
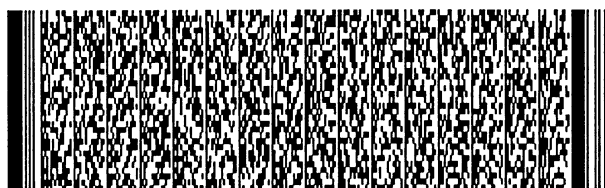
含有化合物以作為摻雜劑之經摻雜裝置及未經摻雜之Alq₃ 裝置的光譜係顯示於圖3A。該裝置之發射係來自化合物3 摻雜劑。

圖3B 所示之裝置的I-V 特性顯示該化合物不僅可使用於有機發光裝置，該化合物亦可針對特定電壓提供較高之電流標準。

D、含有包含磷光摻雜劑化合物之發射層之有機發光裝置實例

用以製造有機發光裝置(OLED)之方法如下：

電洞輸送材料TPD 及電子輸送材料Alq₃ 係根據文獻方法合成，而於使用之前昇華。摻雜劑PtOET 係購自噶啉產物公司(Porphyrin Products, Inc., Logan, UT) 而視為標



五、發明說明 (98)

準。

使用以下方法製備有機發光裝置：

該氧化銦錫/硼矽酸鹽基板(100 歐姆/平方)以清潔劑超音波清洗五分鐘，之後以去離子水淋洗。其於沸騰1,1,1-三氯乙烷中處理兩分鐘兩次。基板使用丙酮超音波洗滌兩分鐘兩次，並使用甲醇超音波洗滌兩分鐘兩次。

沉積前之背景壓力一般係為 7×10^{-7} 托耳或較低，沉積期間之壓力約為 5×10^{-7} 至 1.1×10^{-6} 托耳。

所有化學品皆於各種鉬舟皿中電阻性加熱。TPD先於由1至4埃/秒速率下沉積。該厚度一般控制於300埃。

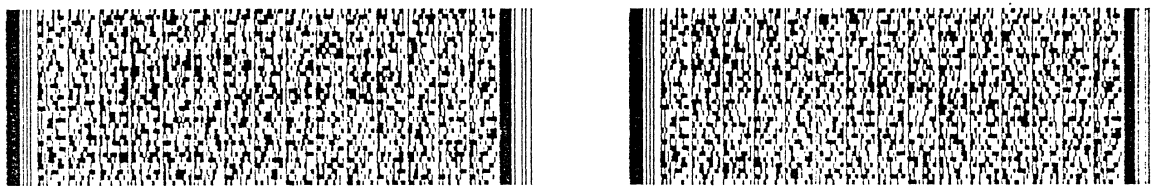
該電子輸送層 Alq_3 係摻雜PtOEP。該摻雜劑一般先於覆蓋基板之下蒸發。摻雜劑速率安定化之後，該主體材料蒸發至特定速率。隨之開始位於基板上之覆蓋，而沉積所需濃度之主體及客體。摻雜劑速率一般係為0.1-0.2埃/秒。此層總厚度係控制於450埃。

隨之自沉積系統取出基板，於基板上直接放置掩模。該掩模係由不銹銅板製造，而含有直徑0.25，0.5，0.75及1毫米之孔洞。基板再置回真空中以進一步塗佈。

鎂及銀於一般2.6埃/秒之速率下共沉積。Mg：Ag比例係由7：1至12：1。此層厚度一般係為500埃。最後，於1至4埃/秒之速率下沉積1000埃之Ag。

該裝置於製造之五小時內定性。一般係自與前面測量電致發光光譜、I-V曲線、及量子效率。

E、含有包含對稱性較低之磷光摻雜劑化合物之發射層的



五、發明說明 (99)

有機發光裝置實例

電洞輸送材料TPD及電子輸送材料Alq₃係根據文獻方法合成，而於使用之前昇華。摻雜劑PtDPP化合物及其他亦可鉑化之嘧啶化合物係如下文般合成。

有機發光裝置係使用以下方法製備：

該氧化銦錫/硼矽酸鹽基板(100 歐姆/平方)以清潔劑超音波清洗五分鐘，之後以去離子水淋洗。其於沸騰1,1,1-三氯乙烷中處理兩分鐘兩次。基板使用丙酮超音波洗滌兩分鐘兩次，並使用甲醇超音波洗滌兩分鐘兩次。

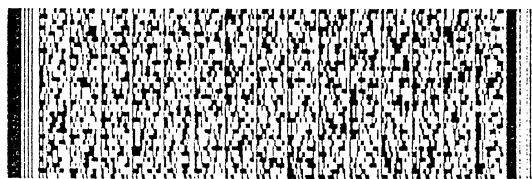
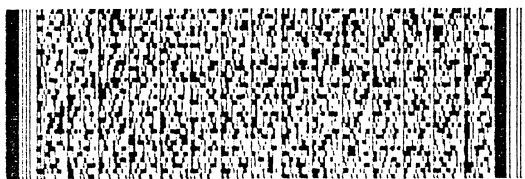
沉積前之背景壓力一般係為 7×10^{-7} 托耳或較低，沉積期間之壓力約為 5×10^{-7} 至 1.1×10^{-6} 托耳。

所有化學品皆於各種鉬舟皿中電阻性加熱。TPD先於由1至4 埃/秒速率下沉積。該厚度一般控制於300 埃。

該電子輸送層Alq₃係摻雜化合物，例如PtDPP。該摻雜劑一般光於覆蓋基板之下蒸發。摻雜劑速率安定化之後，該主體材料蒸發至特定速率。隨之開始位於基板上之覆蓋，而沉積所需濃度之主體及客體。摻雜劑速率一般係為0.1-0.2 埃/秒。此層總厚度係控制於450 埃。

隨之自沉積系統取出基板，於基板上直接放置掩模。該掩模係由不銹鋼板製造，而含有直徑0.25，0.5，0.75及1 毫米之孔洞。基板再置回真空中以進一步塗佈。

鎂及銀於一般2.6 埃/秒之速率下共沉積。Mg : Ag 比例係由7 : 1 至12 : 1。此層厚度一般係為500 埃。最後，於1 至4 埃/秒之速率下沉積1000 埃之Ag。



五、發明說明 (100)

該裝置於製造之五小時內定性。一般係自與前面測量電致發光光譜、I-V曲線、及量子效率。

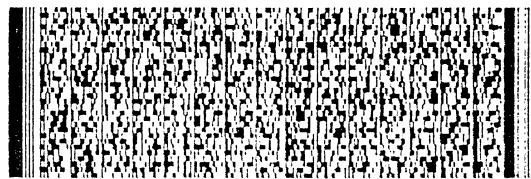
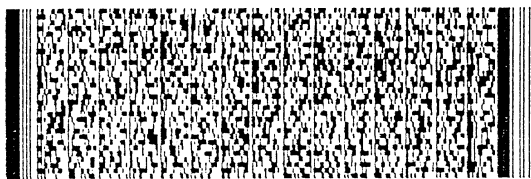
化合物之合成及其定性：

2,2'-二吡咯基甲烷係自經修飾之文獻方法製備(1969年8月份化學期刊, 22, 229-249)：

2,2'-二吡咯基硫酮。7.0毫升(90毫莫耳)硫光氣於150毫升無水四氫呋喃中之劇烈攪拌溶液於0℃下逐滴添加12.5克(186毫莫耳)吡咯。30分鐘後，添加甲醇(20毫升)，混合物再於室溫下攪拌30分鐘。形成之混合物蒸發乾燥。該粗製物質不加純化而使用於後續步驟。

2,2'-二吡咯酮。前述粗製硫酮於200毫升含有10克氫氧化鉀之95百分比乙醇中，於0℃下緩緩添加17毫升過氧化氫(30百分比)。混合物於0℃下攪拌2小時，之後於60℃下30分鐘，之後濃縮成原始體積之1/5。添加100毫升H₂O，過濾沉澱物，以冷乙醇洗滌，乾燥產生產物(5.6克，自硫光氣開始係為39百分比)，其純度足可使用於後續步驟。

2,2'-二吡咯基甲烷。3.3克(20.1毫莫耳)2,2'-二吡咯酮於200毫升含3.3毫升嗎林之95百分比乙醇中之溶液於N₂下回流，分數次添加NaBH₄(1.7克×6)。每次添加之後10分鐘添加3毫升H₂O。混合物於最後一次添加後再回流兩小時。添加300毫升H₂O，混合物以Et₂O萃取數次。結合之萃取物以硫酸鎂乾燥，濃縮產生濃稠油，使用己烷萃取，直至該萃取物無法以TLC測得產物含量。結合之己烷部分濃縮產生2.3克(78百分比)淺黃色結晶產物。



五、發明說明 (101)

5,15-中位-二苯基噻啉之一般合成法：

2,2'-二吡咯甲烷(0.5克, 3.42毫莫耳)及等莫耳量之醛溶於500毫升無水二氯甲烷中。溶液以 N_2 氣滌15分鐘。隨後經由注射器添加三氟乙酸(154微升, 2.6毫莫耳), 混合物於光線不存在下於 N_2 下攪拌3小時。添加2,3-二氯-5,6-二氯基醌(1.04克, 4.6毫莫耳)並持續攪拌30分鐘。形成之暗色溶液濃縮成其原始體積之1/3, 倒入使用己烷充填之矽膠管柱中。以二氯甲烷洗提產生紫色譜帶, 濃縮產生紫色固體, 其經過濾並以乙醇洗滌, 之後以己烷洗滌。固體純度足以使用於光致發光之測量。

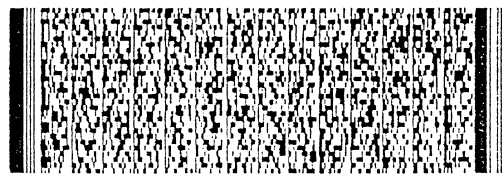
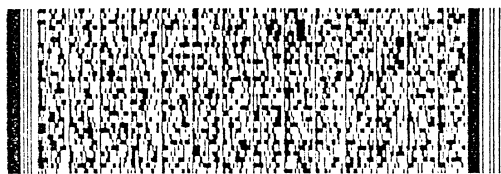
5,15-memo-二苯基噻啉(H_2DPP): 產量: 0.63克, 80百分比, 質譜(EI)m/z(相對強度)462(M^+ , 100), 386(50), 368(30), 313(25), 231(50)。

5,15-memo-雙(五氟苯基)噻啉(H_2BPFPP): 產量0.05克, 5百分比, 質譜(EI)m/z(相對強度)642(M^+ , 100), 623(8), 602(8), 368(45), 321(35), 236(40)。

5,15-memo-雙(4-氯苯基)噻啉(H_2BCPP): 產量: 0.09克, 10百分比, 質譜(EI), m/z(相對強度) 512 (M^+ , 100), 411(50), 368(35), 355(40), 294(45), 281(50)。

5,15-memo-雙(4-茴香基)噻啉(H_2BAP): 產量: 0.09克, 10百分比, 質譜(EI)m/z(相對強度)522(M^+ , 8), 416(100), 401(20), 372(23)。

5,15-memo-二苯基噻啉鉑(II)($PtDPP$)。 H_2DPP (0.05



五、發明說明 (102)

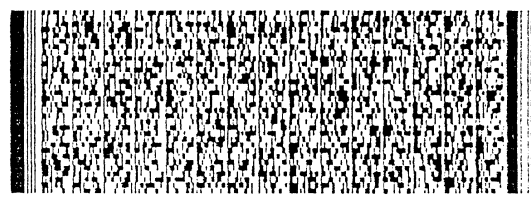
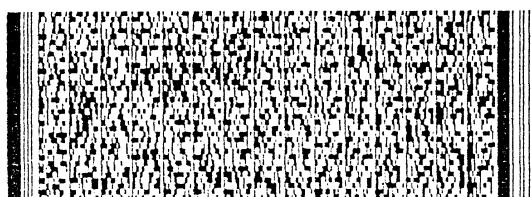
克，0.11毫莫耳)及 $\text{Pt}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ (0.1克，0.22毫莫耳)於10毫升無水甲苯中之混合物於 N_2 下回流24小時。形成之溶液於真空下完全乾燥以去除微量 PhCN 。該暗色固體溶於二氯甲烷，使用己烷：二氯甲烷(1：1，體積/體積)作為洗提劑進行層析，產生紅色固態產物(0.04克，56百分比)。 $^1\text{H NMR}$ ： δ 10.15(s, 2H), 9.207(dd, 4H, $J_1=12\text{Hz}$, $J_2=7.5\text{Hz}$), 8.93(dd, 4H, $J_1=12\text{Hz}$, $J_2=7.5\text{Hz}$), 8.18(m, 4H), 7.77(m, 6H)。%，質譜(EI) m/z (相對強度) 655(M^+ , 100), 577(30), 326(50), 288(35)。

F、包括電洞輸送層之有機發光裝置之實例，該層含有包含具有對稱分子結構之化合物之玻璃狀有機電洞輸送材料製造有機發光裝置(OLED)之方法：

化學品：

根據以下方法製備ISB：於圓底燒瓶中放置第三丁醇鈉(4.25克)、 Pd_2dba_3 (0.22克)、DPPF(二苯基磷基鐵錯合物0.33克)及50毫升無水甲苯。反應混合物於 90°C 下於氬下攪拌15分鐘。之後添加二溴聯苯(3.12克)及亞胺均二苯乙烯(4.25克)，反應攪拌8小時，直至質譜不再測得胺。自反應混合物提除溶劑，粗製殘留物於真空下乾燥。乾燥之殘留物於減壓下(10^{-4} 托耳)進行梯度昇華。昇華產生2.06克純物質，理論反應產率之36百分比。

根據以下方法製備IDB：51毫莫耳(10.000克)亞胺二苯與17毫莫耳(6.94克)4,4'-二碘聯苯反應。反應產物與34毫莫耳(2.16克)銅粉、68毫莫耳(9.398克)碳酸鉀、2毫莫



五、發明說明 (103)

耳(0.530克)18-冠狀-6-醚、及20毫升鄰二氯苯一起添加於裝有冷凝器之圓底燒瓶中。燒瓶加熱至185℃，之後於氫下回流24小時。反應混合物趁熱過濾，濾液置於真空下以去除溶劑。殘留物於甲苯中通經矽膠短管。自管柱濾液去除溶劑，殘留固體於220℃下於0.01托耳真空下昇華以純化。

電子輸送材料Alq₃及TPD和NPD係根據文獻方法合成。所有有機材料皆於使用之前昇華。

方法：

該氧化銦錫/硼矽酸鹽基板(100歐姆/平方)以清潔劑超音波清洗五分鐘，之後以去離子水淋洗。其於沸騰1,1,1-三氯乙烷中處理兩分鐘兩次。基板使用丙酮超音波洗滌兩分鐘兩次，並使用甲醇超音波洗滌兩分鐘兩次。

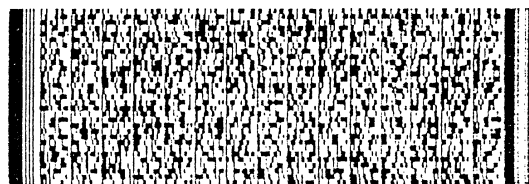
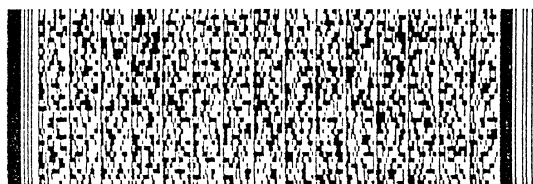
沉積前之背景壓力一般係為 8×10^{-7} 托耳或較低，沉積期間之壓力約為 5×10^{-7} 至 2×10^{-6} 托耳。

所有化學品皆於電阻性加熱之鉭舟皿中昇華，之後於由1至3.6埃/秒速率下沉積。該厚度一般控制於300埃。

該電子輸送層(Alq₃)係於速率為1至3.3埃/秒下沉積。此層總厚度係控制於450埃。

隨之將基板釋除於空氣下，於基板上直接放置掩模。該掩模係由不銹鋼板製造，而含有直徑0.25，0.5，0.75及1毫米之孔洞。基板再置回真空中以進一步塗佈。

鎂及銀於2埃/秒之速率下共沉積。Mg:Ag比例係為9:1。此層厚度一般係為500埃。最後，於2.7埃/秒之速率下沉



五、發明說明 (123)

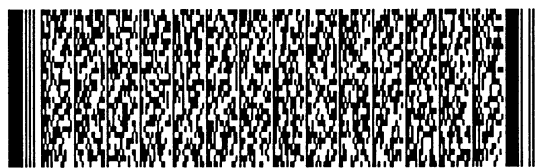
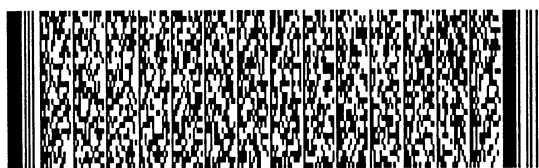
積1000 埃之Ag。

裝置之定性：

該裝置係於製造之一日內定性。測定I-V曲線、量子效率及發光強度。自此等測量值衍生之有機發光裝置數據列示於表F2中。該裝置之電流-電壓(I-V)特性係顯示於圖6A及6B中。

圖6A顯示具有單一異質結構之有機發光裝置之電流-電壓特性，該裝置包括：氧化銦錫陽極、電洞輸送層、Alq₃電子輸送層、及Mg-Ag陰極，如前文所述依序沉積於基板上。針對四種不同之電洞輸送層材料顯示四個不同之圖：TPD、NPD、ISB及IDB。TPD、NPD及ISB之電流-電壓圖極為類似，顯示不論電洞輸送層係為TPD、NPD或ISB，該有機發光裝置之電流-電壓特性皆無大幅改變。IDB之電流-電壓圖顯示電流低於TPD、NPD及ISB之圖，顯示就電流-電壓特性而言，IDB係為較不期望之電洞輸送層。

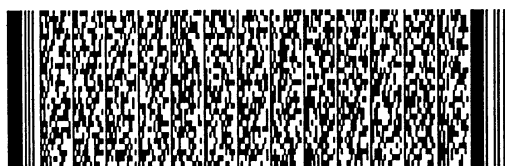
圖6B顯示具有單一異質結構之有機發光裝置的電流-電壓特性，其具有電洞注射促進層，包括：氧化銦錫陽極、CuPc電洞注射促進層、電洞輸送層、Alq₃電子輸送層、及Mg-Ag陰極，其係如前文所述依序沉積於基板上。針對四種不同之電洞輸送層材料顯示四個不同之圖：TPD、NPD、ISB及IDB。TPD、NPD及ISB之電流-電壓圖極為類似，顯示不論電洞輸送層係為TPD、NPD或ISB，該有機發光裝置之電流-電壓特性皆無大幅改變。IDB之電流-電壓圖顯示電流低於TPD、NPD及ISB之圖，顯示就電流-電壓特性而言，



五、發明說明 (125)

IDB 係為較不期望之電洞輸送層。

圖6A及6B顯示就兩不同之有機發光裝置結構而言，使用ISB作為電洞輸送層之有機發光裝置具有類似使用TPD或NPD作為電洞輸送層之有機發光裝置的電流-電壓特性。此種相似性、及ISB之較高 T_g 和使用ISB之有機發光裝置的較長預測活期，顯示ISB係為較優越之電洞輸送層。



修正
補充
案號
圖式簡單說明

87116739

90 年 11 月 日 修正

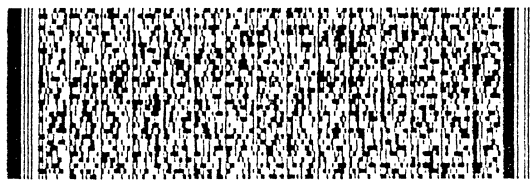
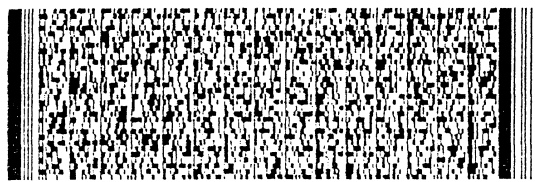


四、中文發明摘要 (發明之名稱：含高度透明非金屬陰極之光電裝置)

揭示一種低反射性而高度透明之非金屬陰極，其可用於各式各樣主動透明有機裝置。於一代表性具體實例中，有機發光裝置之高度透明非金屬陰極採用銅酞菁(CuPc)薄膜，使用以低能量射頻濺射之氧化銦錫(ITO)薄膜封包。該CuPc於ITO濺射期間防止對於底層有機層產生傷害。因為該非金屬陰極之反射性低，故揭示一種含有未塗佈抗反射物質之非金屬陰極的TOLED，其於可見光範圍之透光度係為85百分比，而於前後散射方向放射幾乎等量之光。已發現該種含非金屬陰極之TOLED的性能相當於採用較高反射性及吸光性陰極之TOLED，該較高反射性及吸光性陰極係由被ITO封包之Mg:Ag半透明薄膜所組成。本發明另外有關一種新穎之有機發光裝置，其中該高度透明非金屬陰

英文發明摘要 (發明之名稱：OPTOELECTRONIC DEVICES CONTAINING HIGHLY TRANSPARENT NON-METALLIC CATHODES)

A novel class of low reflectivity, high transparency, non-metallic cathodes useful for a wide range of electrically active, transparent organic devices are disclosed. As a representative embodiment, the highly transparent non-metallic cathode of an OLED employs a thin film of copper phthalocyanine (CuPc) capped with a film of low-power, radio-frequency sputtered indium-tin-oxide(ITO). The CuPc prevents damage to the underlying organic layers during the ITO

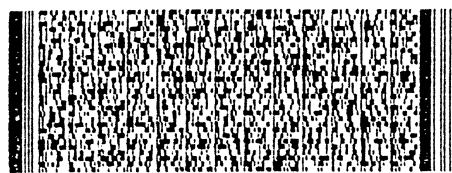


四、中文發明摘要 (發明之名稱：含高度透明非金屬陰極之光電裝置)

極可使用於以下各種有機發光裝置：一包括電荷載流子層之有機發光裝置，該電荷載流子層含有其分子具有至少一個電子輸送部分及至少一個電洞輸送部分之化合物；一包括發射層之有機發光裝置，該發射層含有與吡內酯有關之摻雜劑；一包括發射層之有機發光裝置，該發射層含有磷光摻雜劑化合物；或一包括電洞輸送層之有機發光裝置，該電洞輸送層含有玻璃狀有機電洞輸送材料，其包含具有對稱分子結構之化合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：OPTOELECTRONIC DEVICES CONTAINING HIGHLY TRANSPARENT NON-METALLIC CATHODES)

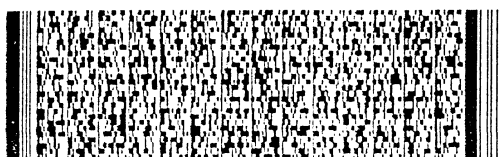
sputtering process. Due to the low reflectivity of the non-metallic cathode, a non-antireflection-coated, non-metallic-cathode-containing TOLED is disclosed that is 85% transmissive in the visible, emitting nearly identical amounts of light in the forward and back-scattered directions. The performance of the non-metallic-cathode-containing TOLED is found to be comparable to that of TOLEDs employing a more reflective and absorptive cathode consisting



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含高度透明非金屬陰極之光電裝置)

英文發明摘要 (發明之名稱：OPTOELECTRONIC DEVICES CONTAINING HIGHLY TRANSPARENT NON-METALLIC CATHODES)

of a semi-transparent thin film of Mg:Ag capped with ITO. The present invention is further directed toward novel OLEDs in which the highly transparent non-metallic cathodes may be used in OLEDs comprised of a charge carrier layer containing a compound having molecules that have at least one electron transporting moiety and at least one hole transporting moiety, OLEDs comprised of an emissive layer containing an azlactone-related dopant, OLEDs comprised of an



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含高度透明非金屬陰極之光電裝置)

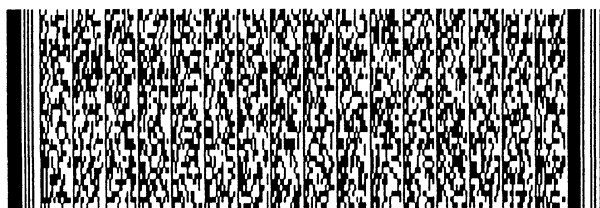
英文發明摘要 (發明之名稱：OPTOELECTRONIC DEVICES CONTAINING HIGHLY TRANSPARENT NON-METALLIC CATHODES)

emissive layer containing a phosphorescent dopant compound, or OLEDs comprised of a hole transporting layer containing a glassy organic hole transporting material comprised of a compound having a symmetric molecular structure.



六、申請專利範圍

1. 一種陰極，其特徵在於包括與半導體有機層低電阻性接觸之導電性非金屬層。
2. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該導電性非金屬層包括能帶隙至少1電子伏特之寬幅能帶隙半導體。
3. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該寬幅能帶隙半導體對於入射及容納照射之透光度至少50百分比。
4. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該半導體有機層係包括聚省(polyacene)化合物。
5. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該半導體有機層係包括酞菁。
6. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該半導體有機層係包括銅酞菁。
7. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該半導體有機層係包括鋅酞菁。
8. 一種光電子裝置，其特徵在於包括將電能轉換成光能或將光能轉換成電能之裝置，該裝置包括如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6及/或7項之陰極。
9. 一種有機發光裝置，其特徵在於包括用以產生電致發光之異質結構，其中該異質結構包括如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6及/或7項之陰極。
10. 一種有機雷射，其特徵在於包括如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6及/或7項之陰極的有機雷射。
11. 一種製造光電子裝置之方法，其特徵在於包括：
製造一光電子裝置，其中該製造方法包括步驟：於



六、申請專利範圍

有機層上沉積導電性非金屬層，以於有機層表面上形成界面區，而於該兩層作為光電子裝置之陰極時，降低跨經該兩層之電壓降。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該導電性非金屬層係包括能帶隙至少1電子伏特之寬幅能帶隙半導體。

13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該寬幅能帶隙半導體對於入射及容納照射之透光度至少50百分比。

14. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該半導體有機層係包括聚省(polyacene)化合物。

15. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該半導體有機層係包括酞菁。

16. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該半導體有機層係包括銅酞菁。

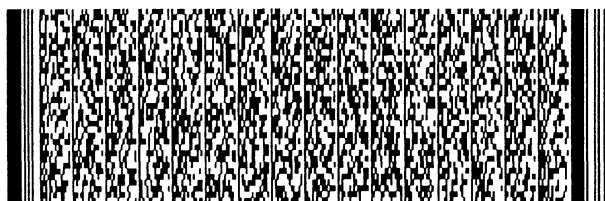
17. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該半導體有機層係包括鋅酞菁。

18. 一種製造陰極之方法，其特徵在於包括：

製備一包括導電性非金屬層之陰極，其中該製備方法包括步驟：於該導電性非金屬層及半導體有機層間形成界面區，其中該界面區使該導電性非金屬材料與該半導體有機層處於低電阻性接觸。

19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該導電性非金屬層係包括能帶隙至少1電子伏特之寬幅能帶隙半導體。

20. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該寬幅能帶隙半導體對於入射及容納照射之透光度至少50百分比。



六、申請專利範圍

21. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該半導體有機層係包括聚省(polyacene)化合物。

22. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該半導體有機層係包括酞菁。

23. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該半導體有機層係包括銅酞菁。

24. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該半導體有機層係包括鋅酞菁。

25. 一種疊層有機發光裝置，其包括

第一個異質結構，用以產生電致發光，及

第二個異質結構，用以產生電致發光，該第二個異質結構係層疊於該第一個異質結構上；

其中至少一異質結構係包括如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6及/或7項之陰極。

26. 一種製造有機發光裝置之方法，其特徵在於包括

製備用以產生電致發光之異質結構，其中該製備方法包括形成如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6及/或7項之陰極的步驟。

27. 如申請專利範圍第9項之有機發光裝置，其中該異質結構另外包括電荷載流子層，其中該電荷載流子層包括分子具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物，該電子輸送部分係為與選自Al，Ga及In之金屬配位之2-甲基-8-喹啉酸根絡配位體。

28. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該金



六、申請專利範圍

屬係為A1。

29. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該電洞輸送部分係為電洞輸送胺部分。

30. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該電洞輸送部分係為三芳基胺衍化酚鹽。

31. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該化合物具有兩個與A1配位之2-甲基-8-喹啉酸根絡配位體以作為電子輸送部分，及一個三芳基胺衍化酚鹽以作為電洞輸送部分。

32. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該化合物係為雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡基)[對-(N-苯基-2-萘胺基)酚根絡]鋁(III)。

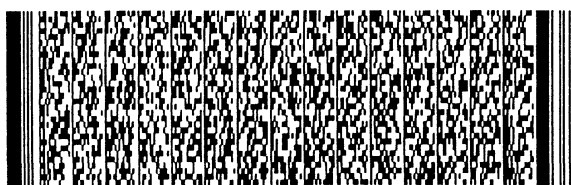
33. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該化合物係為雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡基)(對-吡啶酚根絡)鋁(III)。

34. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該化合物係為雙(2-甲基-8-喹啉酸根絡基)(間-吡啶酚根絡)鋁(III)。

35. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該電荷載流子層係為發射層。

36. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該電荷載流子層係為雙異質結構之個別發射層。

37. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該電荷載流子層係為單一異結構之電子輸送層。



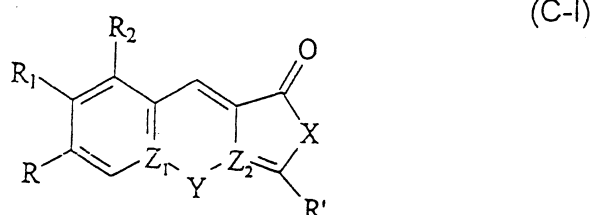
六、申請專利範圍

38. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該電荷載流子層係為夾置於該陰極及一電子輸送層之間的電子注射層。

39. 如申請專利範圍第27項之有機發光裝置，其中該電荷載流子層包含摻雜有染料之該化合物。

40. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該製備方法另外包括形成電荷載流子層之步驟，其中該電荷載流子層包含分子中具有至少一電子輸送部分及至少一電洞輸送部分之化合物，該電子輸送部分係為與選自Al, Ga及In之金屬配位之2-甲基-8-喹啉酸根絡配位體。

41. 如申請專利範圍第9項之有機發光裝置，其中該異質結構另外包括一發射層，含有具有式C-I化學結構之摻雜劑化合物：

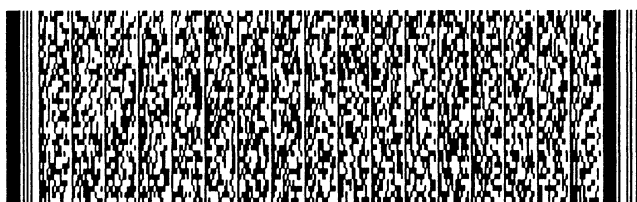


其中R係為氫或相對於氫係為施體或受體基之基團；

R'係為烷基或經取代或不經取代之芳基；

R1及R2係為氫或鍵結形成稠合芳基環；X係為O；

NR5，其中R5係為氫或經取代或不經取代之烷基；烷基或經取代或不經取代之芳基；



六、申請專利範圍

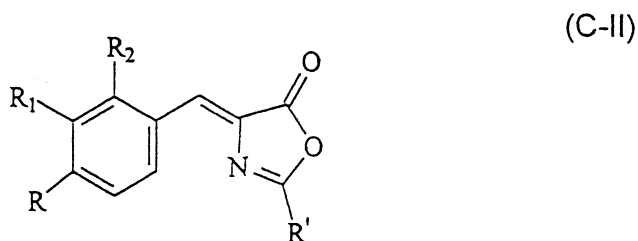
Z1 及 Z2 個別係為碳原子或氮原子；而

Y 係為 M (一金屬原子)，而此時 Z1 及 Z2 兩者皆為氮原子；

Y 係為 O；NR₆，其中 R₆ 係為氫或經取代或不經取代之烷基；或 S；此時 Z1 及 Z2 皆係為碳原子；或

Y 係不存在。

42. 如申請專利範圍第41項之有機發光裝置，其中 Z1 係為碳原子，Z2 係為氮原子，X 係為氧原子，而 Y 不存在，其中該摻雜劑化合物係具有式 C-II 之化學結構：



43. 如申請專利範圍第42項之有機發光裝置，其中該摻雜劑化合物具有式 C-II 之化學結構，其中 R₁ 及 R₂ 係為氫，R = H，而 R' = C₆H₅。

44. 如申請專利範圍第42項之有機發光裝置，其中該摻雜劑化合物具有式 C-II 之化學結構，其中 R₁ 及 R₂ 係為氫，R = OOCCH₃ 而 R' = C₆H₅。

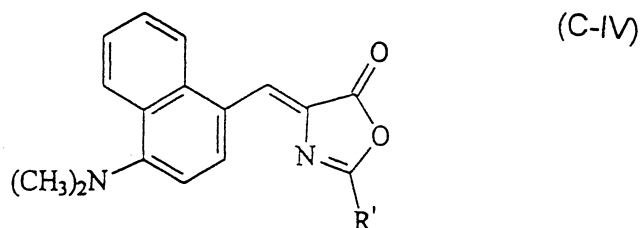
45. 如申請專利範圍第42項之有機發光裝置，其中該摻雜劑化合物具有式 C-II 之化學結構，其中 R₁ 及 R₂ 係為氫，R = N(CH₃)₂ 而 R' = C₆H₅。



六、申請專利範圍

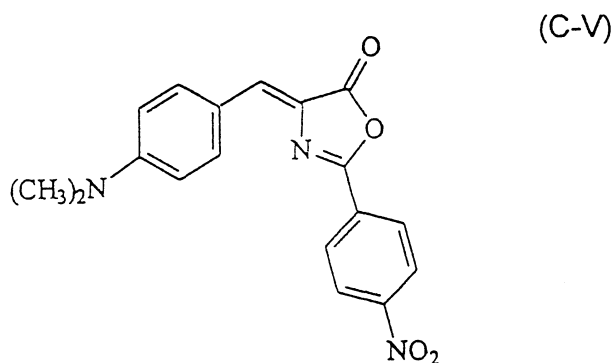
46. 如申請專利範圍第42項之有機發光裝置，其中該摻雜劑化合物具有式C-II之化學結構，其中R1及R2係為氫， $R = C(CH_3)$ 而 $R' = C_6H_5$ 。

47. 如申請專利範圍第41項之有機發光裝置，其中該摻雜劑化合物具有式C-IV之化學結構：

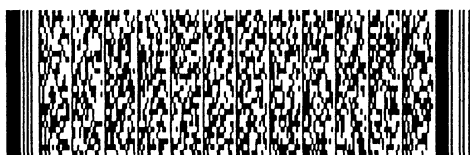


其中 $R' = C_6H_5$ 。

48. 如申請專利範圍第41項之有機發光裝置，其中該摻雜劑化合物具有式C-V之化學結構：

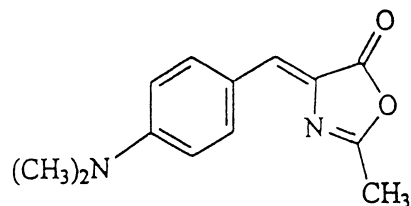


49. 如申請專利範圍第41項之有機發光裝置，其中該摻雜劑化合物具有式C-VI之化學結構：



六、申請專利範圍

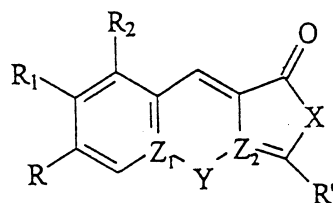
(C-VI)



50. 如申請專利範圍第41項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陰極層、電子輸送層、電洞輸送層及陽極層。

51. 如申請專利範圍第41項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陽極層、電洞輸送層、電子輸送層及陰極層。

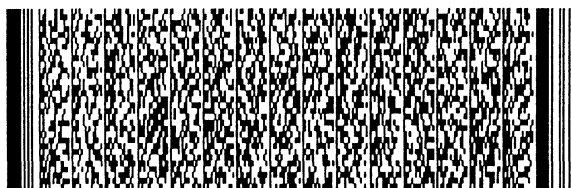
52. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該製備方法另外包括形成發射層之步驟，該發射層含有式C-I之摻雜劑化合物：



其中R係為氫或相對於氫係為施體或受體基之基團；
R'係為烷基或經取代或不經取代之芳基；

R1及R2係為氫或鍵結形成稠合芳基環；X係為O；

NR5，其中R5係為氫或經取代或不經取代之烷基；烷基或



六、申請專利範圍

經取代或不經取代之芳基；

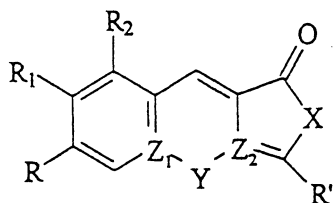
Z1及Z2個別係為碳原子或氮原子；而

Y係為M(一金屬原子)，而此時Z1及Z2兩者皆為氮原子；

Y係為O；NR6，其中R6係為氫或經取代或不經取代之烷基；或S；此時Z1及Z2皆係為碳原子；或

Y係不存在。

53. 一種具有式C-I之化學結構之化合物：



其中R係為氫或相對於氫係為施體或受體基之基團；

R'係為烷基或經取代或不經取代之芳基；

R1及R2係為氫或鍵結形成稠合芳基環；X係為O；

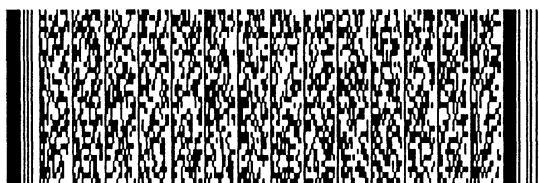
NR5，其中R5係為氫或經取代或不經取代之烷基；烷基或經取代或不經取代之芳基；

Z1及Z2個別係為碳原子或氮原子；而

Y係為M(一金屬原子)，而此時Z1及Z2兩者皆為氮原子；

Y係為O；NR6，其中R6係為氫或經取代或不經取代之烷基；或S；此時Z1及Z2皆係為碳原子；或

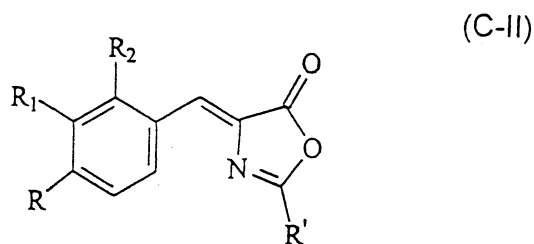
Y係不存在；先決條件為當Y不存在，Z1係為碳原子



六、申請專利範圍

而Z2係為氮原子時，R係為相對於氫係為施體或受體基團之基團。

54. 如申請專利範圍第53項之化合物，其中Z1係為碳原子，Z2係為氮原子，X係為氧原子，而Y不存在，其中該化合物係具有式C-II之化學結構：



55. 如申請專利範圍第54項之化合物，其中該化合物具有式C-II之化學結構，其中R₁及R₂係為氫，R = OOCCH₃而R' = C₆H₅。

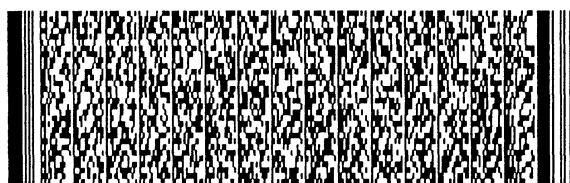
56. 如申請專利範圍第54項之化合物，其中該化合物具有式C-II之化學結構，其中R₁及R₂係為氫，R = N(CH₃)₂而R' = C₆H₅。

57. 如申請專利範圍第54項之化合物，其中該化合物具有式C-II之化學結構，其中R₁及R₂係為氫，R = C(CH₃)而R' = C₆H₅。

58. 如申請專利範圍第9項之有機發光裝置，其中該異質結構另外包括含有磷光摻雜劑化合物之發射層。

59. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該發射層係為電子輸送層。

60. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該發

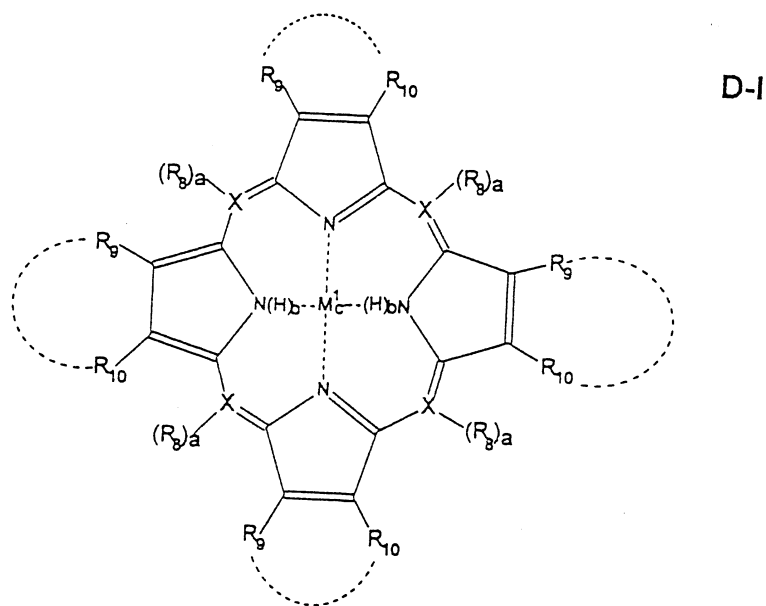


六、申請專利範圍

射層係為電洞輸送層。

61. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物具有不大於約10微秒之磷光活期。

62. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物具有式D-I化學結構：



其中X係為C或N；

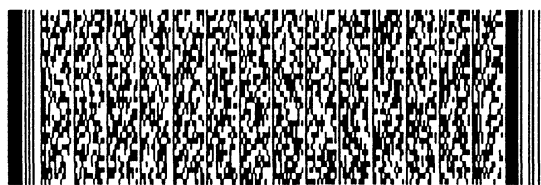
R8、R9及R10個別選自氫、烷基、經取代之烷基、芳基及經取代之芳基；

R9及R10可結合形成稠合環；

M1係為二價、三價或四價金屬；且

a、b及c各為0或1；

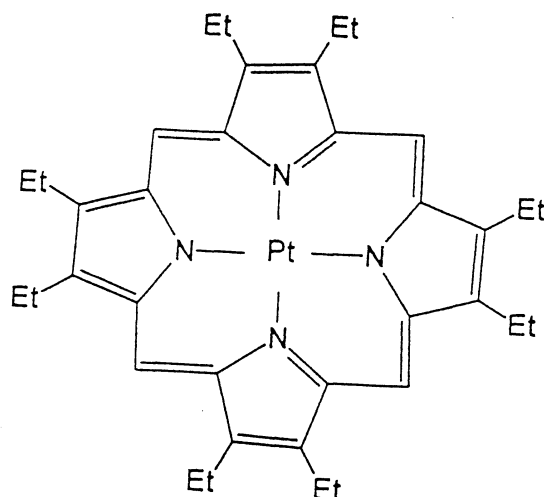
其中，當X係為C時，a係為1；當X係為N時，a係為



六、申請專利範圍

0；當c係為1時，b係為0；而當b係為1時，c係為0。

63. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係為八乙基撲吩鉑，而具有下式化學結構：

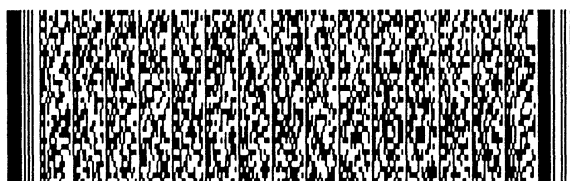


64. 如申請專利範圍第63項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係摻雜於包含三-(8-羥基喹啉)鋁之電子輸送層中。

65. 如申請專利範圍第64項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構包括電洞輸送層，包含N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺。

66. 如申請專利範圍第64項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係產生尖峰位於約640毫微米之飽和紅色發射。

67. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該用



六、申請專利範圍

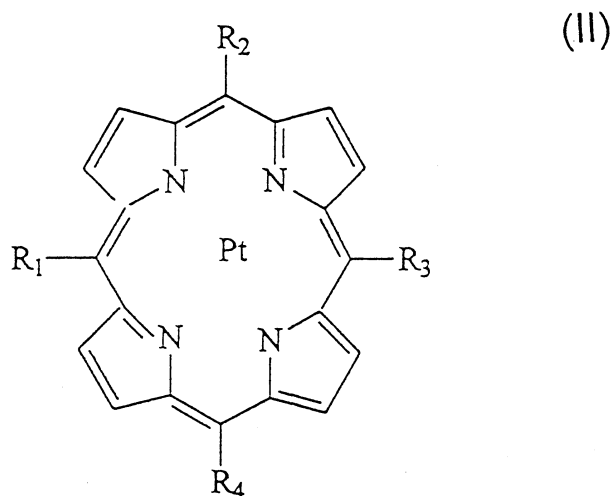
以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陰極層、電子輸送層、電洞輸送層及陽極層。

68. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陽極層、電洞輸送層、電子輸送層及陰極層。

69. 如申請專利範圍第25項之疊層有機發光裝置，其中包括與半導體有機層低電阻性接觸之導電性非金屬層之至少一異質結構係另外包括一發射層，含有磷光摻雜劑化合物。

70. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該製備方法另外包括形成發射層之步驟，該發射層係含有磷光摻雜劑化合物。

71. 如申請專利範圍第58項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-II之化學結構：

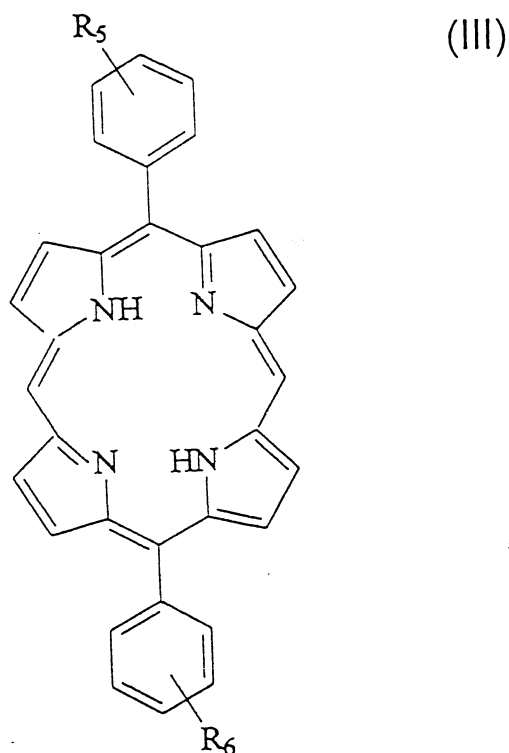


六、申請專利範圍

其中R-基R1、R2、R3及R4個別係為烷基、芳基或氫，

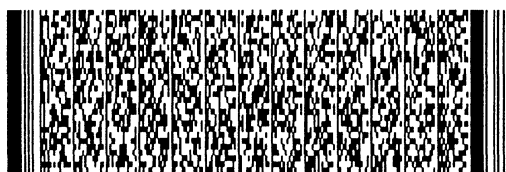
先決條件為至少一R基異於至少一其他R基。

72. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-III之結構：



其中R5及R6可係為電子施體或電子受體基團，而R5及R6可相同或相異。

73. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-II之結構，其中R1及R3係為



六、申請專利範圍

氫，而R2及R4係為未經取代之苯基。

74. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該發射層係為電子輸送層。

75. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該發射層係為電洞輸送層。

76. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物具有不大於約10微秒之磷光活期。

77. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係摻雜於包含三-(8-羥基喹啉)鋁之電子輸送層中。

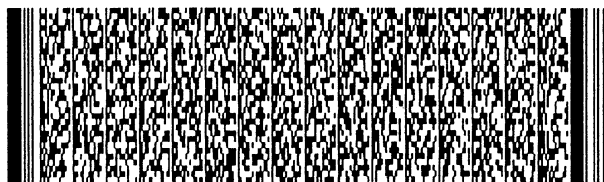
78. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構包括電洞輸送層，包含N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺。

79. 如申請專利範圍第73項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係摻雜於包含三-(8-羥基喹啉)鋁之電子輸送層中。

80. 如申請專利範圍第79項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構包括電洞輸送層，包含N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺。

81. 如申請專利範圍第73項之有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係產生尖峰位於約630毫微米之飽和紅色發射。

82. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陰極層、電

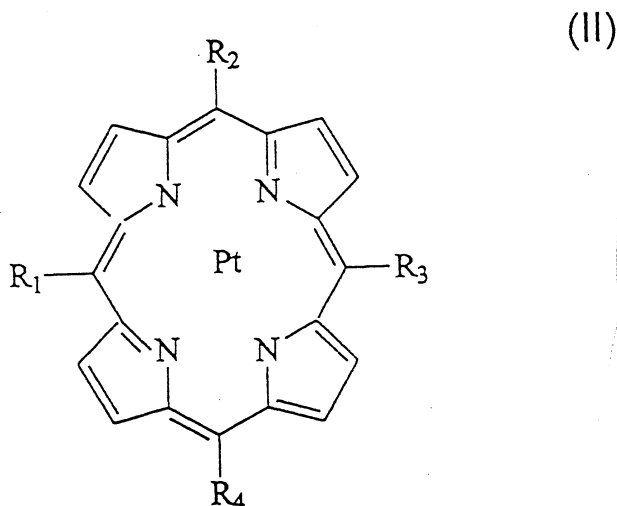


六、申請專利範圍

子輸送層、電洞輸送層及陽極層。

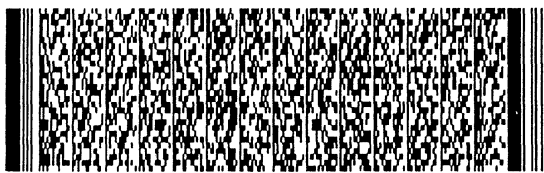
83. 如申請專利範圍第71項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陽極層、電洞輸送層、電子輸送層及陰極層。

84. 如申請專利範圍第69項之疊層有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-II之化學結構：



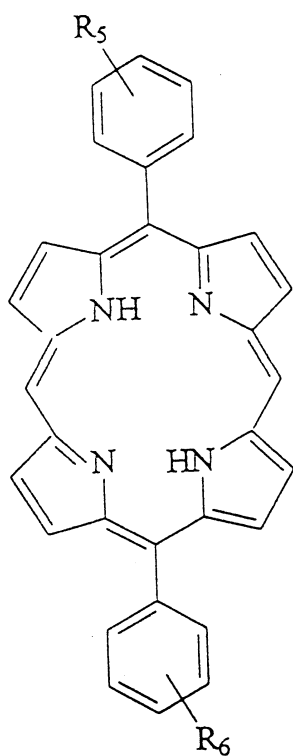
其中R-基R1、R2、R3及R4個別係為烷基、芳基或氫，先決條件為至少一R基異於至少一其他R基。

85. 如申請專利範圍第69項之疊層有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-III之結構：



六、申請專利範圍

(III)



其中R5及R6可係為電子施體或電子受體基團，而R5及R6可相同或相異。

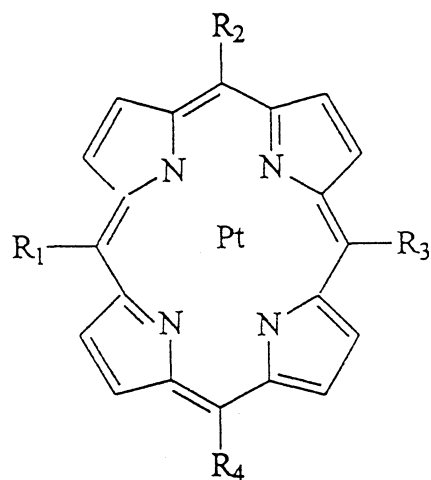
86. 如申請專利範圍第84項之疊層有機發光裝置，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-II之結構，其中R1及R3係為氫，而R2及R4係為未經取代之苯基。

87. 如申請專利範圍第70項之方法，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-II之化學結構：



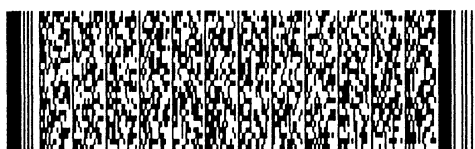
六、申請專利範圍

(II)

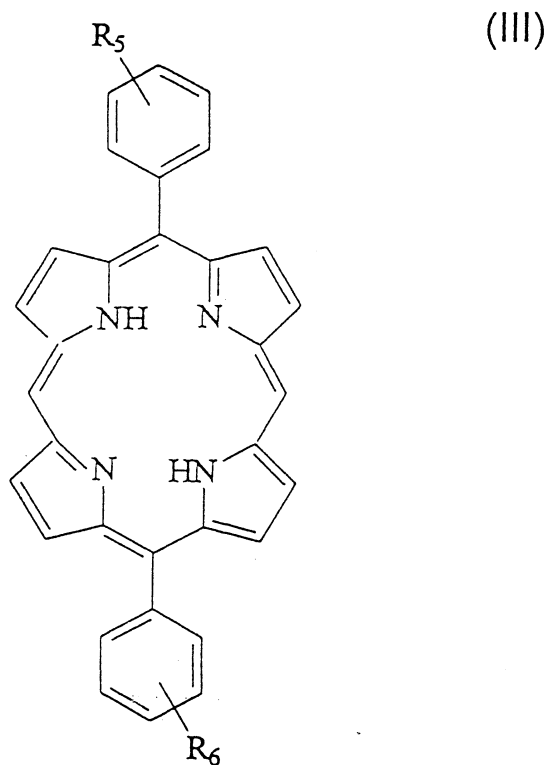


其中R-基R1、R2、R3及R4個別係為烷基、芳基或氫，先決條件為至少一R基異於至少一其他R基。

88. 如申請專利範圍第70項之方法，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-III之結構：



六、申請專利範圍



其中R5及R6可係為電子施體或電子受體基團，而R5及R6可相同或相異。

89. 如申請專利範圍第87項之方法，其中該磷光摻雜劑化合物係具有式E-II之結構，其中R1及R3係為氫，而R2及R4係為未經取代之苯基。

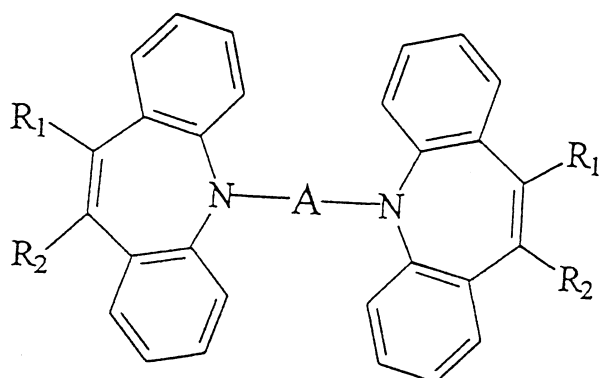
90. 如申請專利範圍第9項之有機發光裝置，其中該異質結構另外包括具有玻璃結構之電洞輸送層，其中該電洞輸送層包括具有對稱分子結構之化合物，其分子末端基係為



六、申請專利範圍

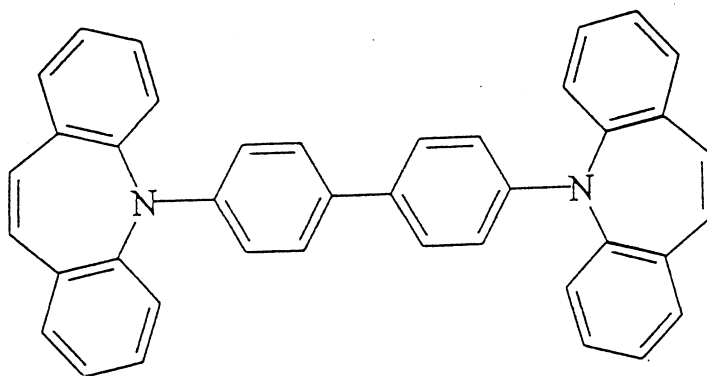
於兩脂芳烴間具有不飽和鍵結之電洞輸送胺部分。

91. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該化合物具有下式：



其中A包括一或二苯基，R1及R2個別選自氫、烷基、苯基、經取代之烷基及經取代之苯基，而其中R1及R2可橋聯。

92. 如申請專利範圍第91項之有機發光裝置，其中該化合物具有下式：

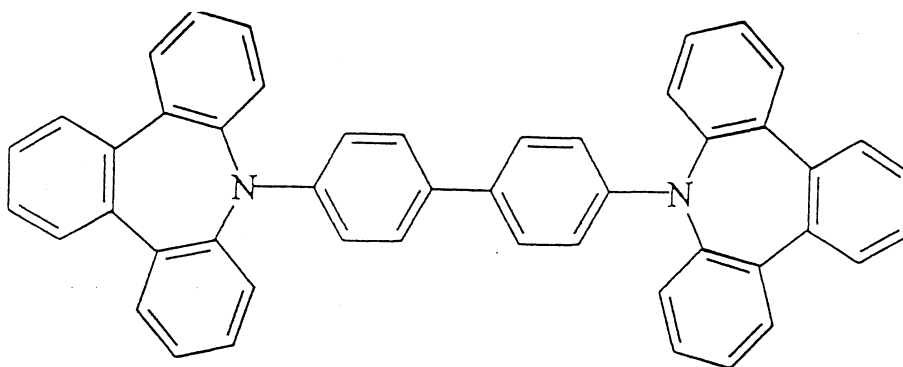


93. 如申請專利範圍第91項之有機發光裝置，其中該化

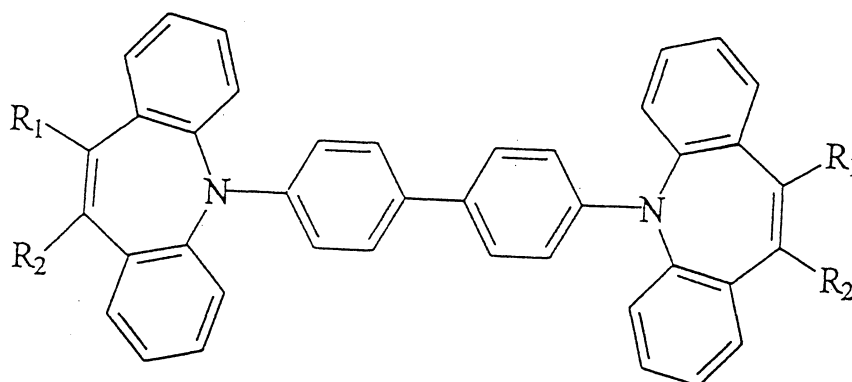


六、申請專利範圍

化合物具有下式：



94. 如申請專利範圍第91項之有機發光裝置，其中該化合物具有下式：



95. 如申請專利範圍第91項之有機發光裝置，其中R1及R2相同。

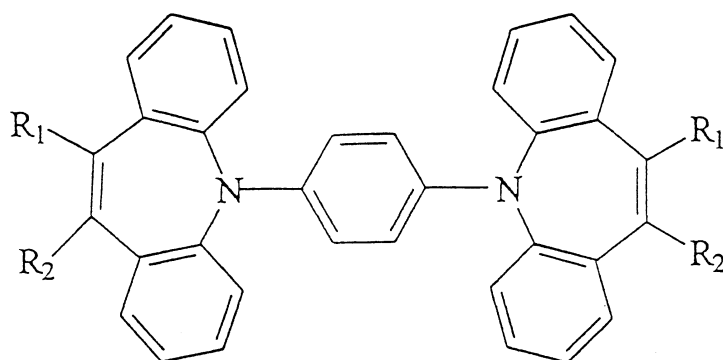
96. 如申請專利範圍第91項之有機發光裝置，其中R1及R2相異。

97. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該化



六、申請專利範圍

化合物具有下式：



98. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該化合物係為電洞輸送層之主要成分。

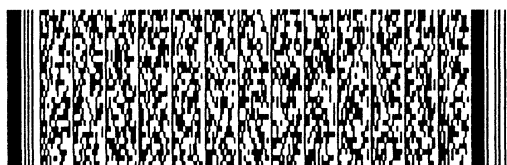
99. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該化合物係為電洞輸送層之摻雜劑。

100. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陰極層、電子輸送層、電洞輸送層及陽極層。

101. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陰極層、電子輸送層、電洞輸送層、電洞注射層及陽極層。

102. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陰極層、電子輸送層、發射層、電洞輸送層及陽極層。

103. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陰極層、電



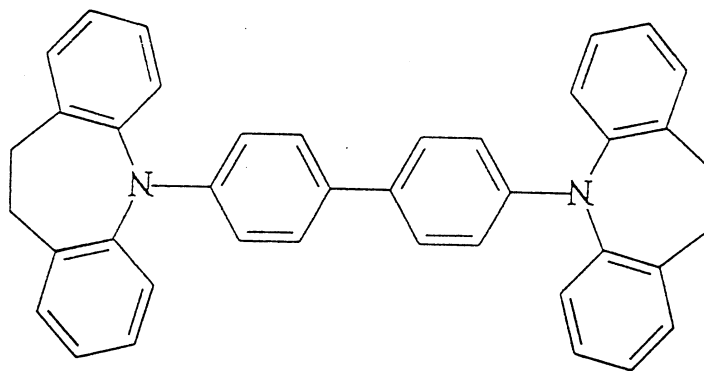
六、申請專利範圍

子輸送層、電洞輸送層、發射層、電洞注射層及陽極層。

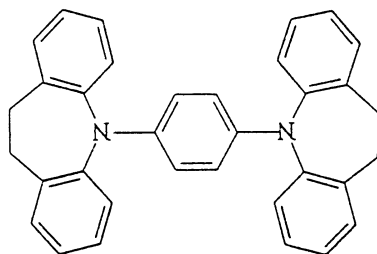
104. 如申請專利範圍第90項之有機發光裝置，其中該用以產生電致發光之異質結構依序係包括基板、陽極層、電洞輸送層、電子輸送層及陰極層。

105. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該製備方法另外包括形成具有玻璃結構之電洞輸送層的步驟，其中該電洞輸送層包括具有對稱分子結構之化合物，其分子末端基係為於兩脂芳烴間具有不飽和鍵結之電洞輸送胺部分。

106. 如申請專利範圍第9項之有機發光裝置，其中該異質結構另外包括具有玻璃結構之電洞輸送層，其中該電洞輸送層包括具有以下分子式之化合物：



107. 如申請專利範圍第9項之有機發光裝置，其中該異質結構另外包括具有玻璃結構之電洞輸送層，而其中該電洞輸送層包括具有以下分子式之化合物：



圖式

先前技藝標準OLED

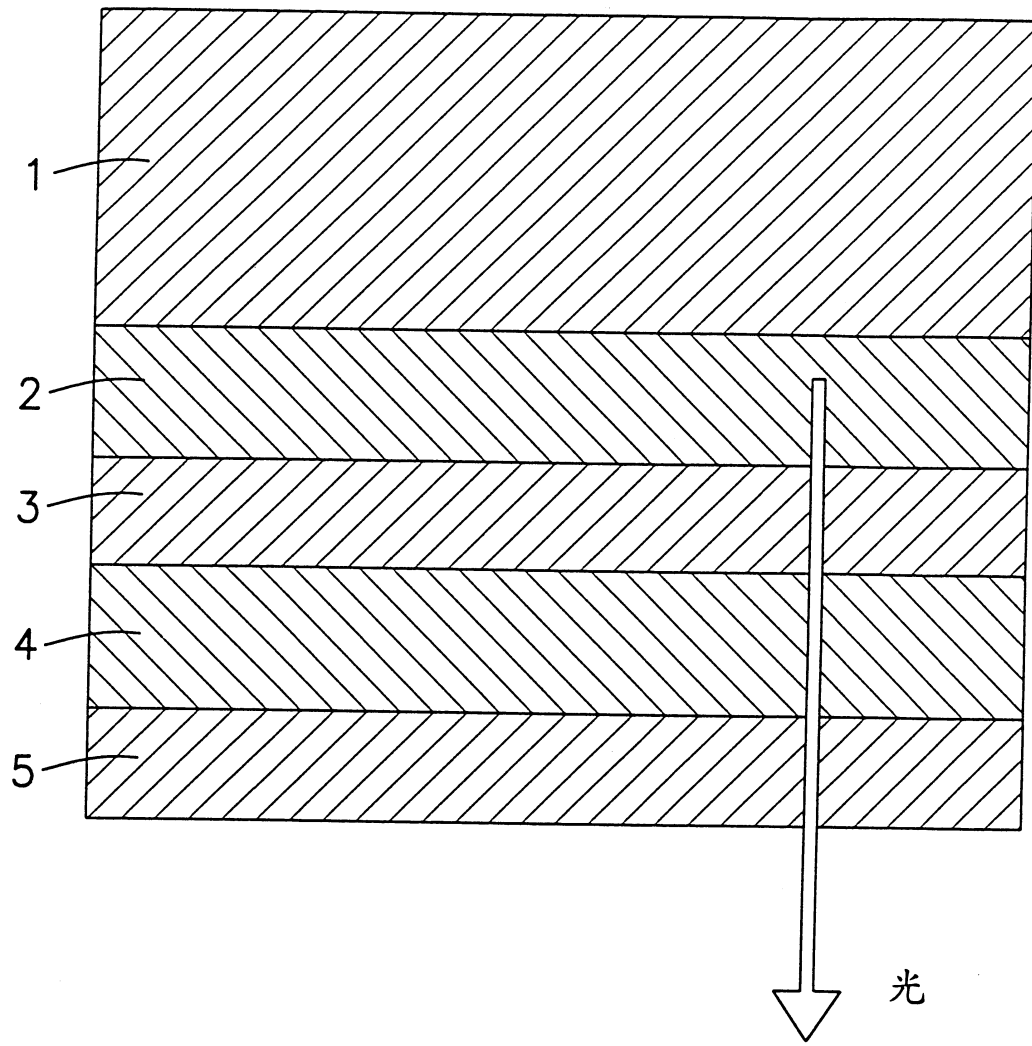


圖1A

圖式

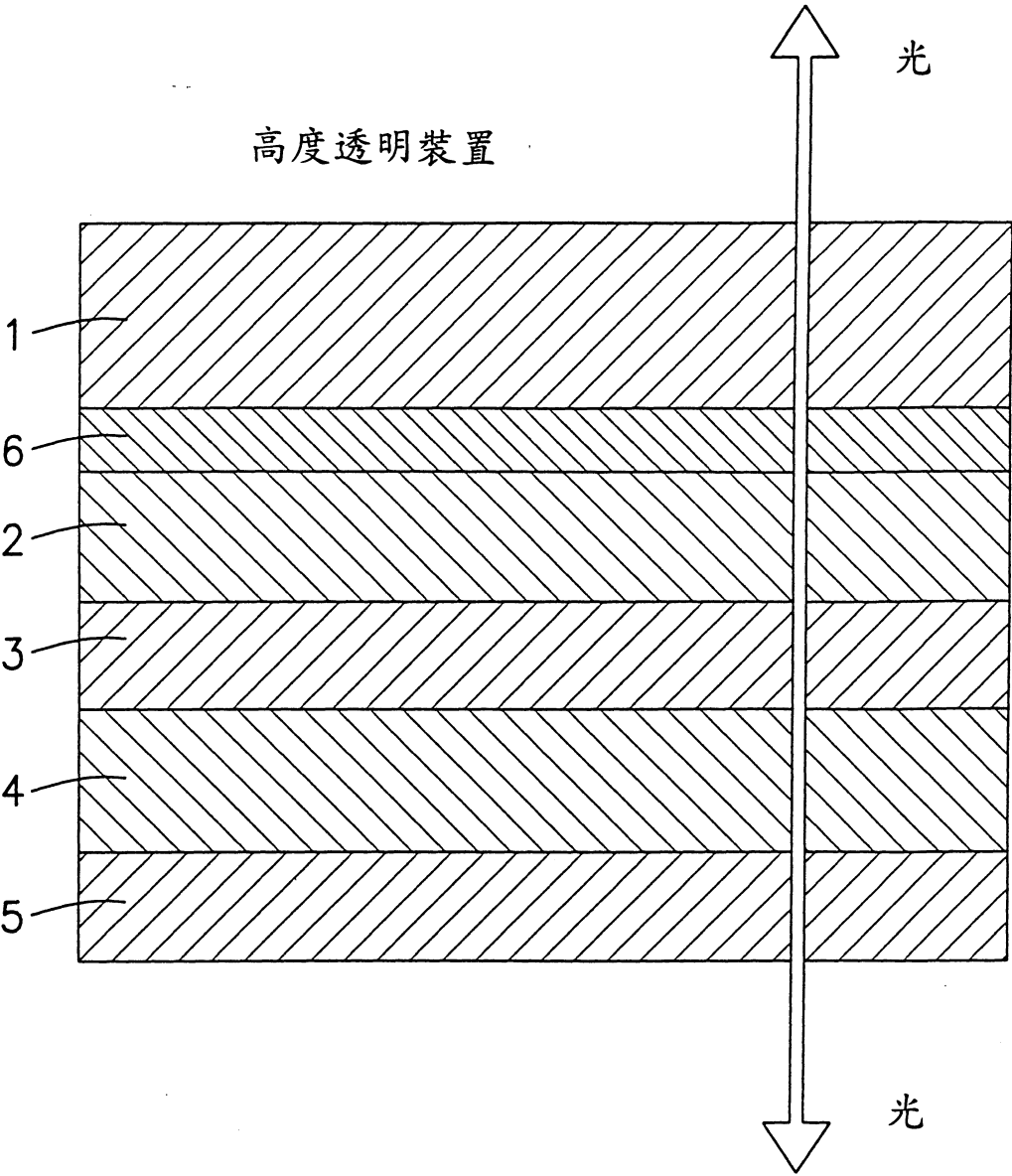


圖1B1

圖式

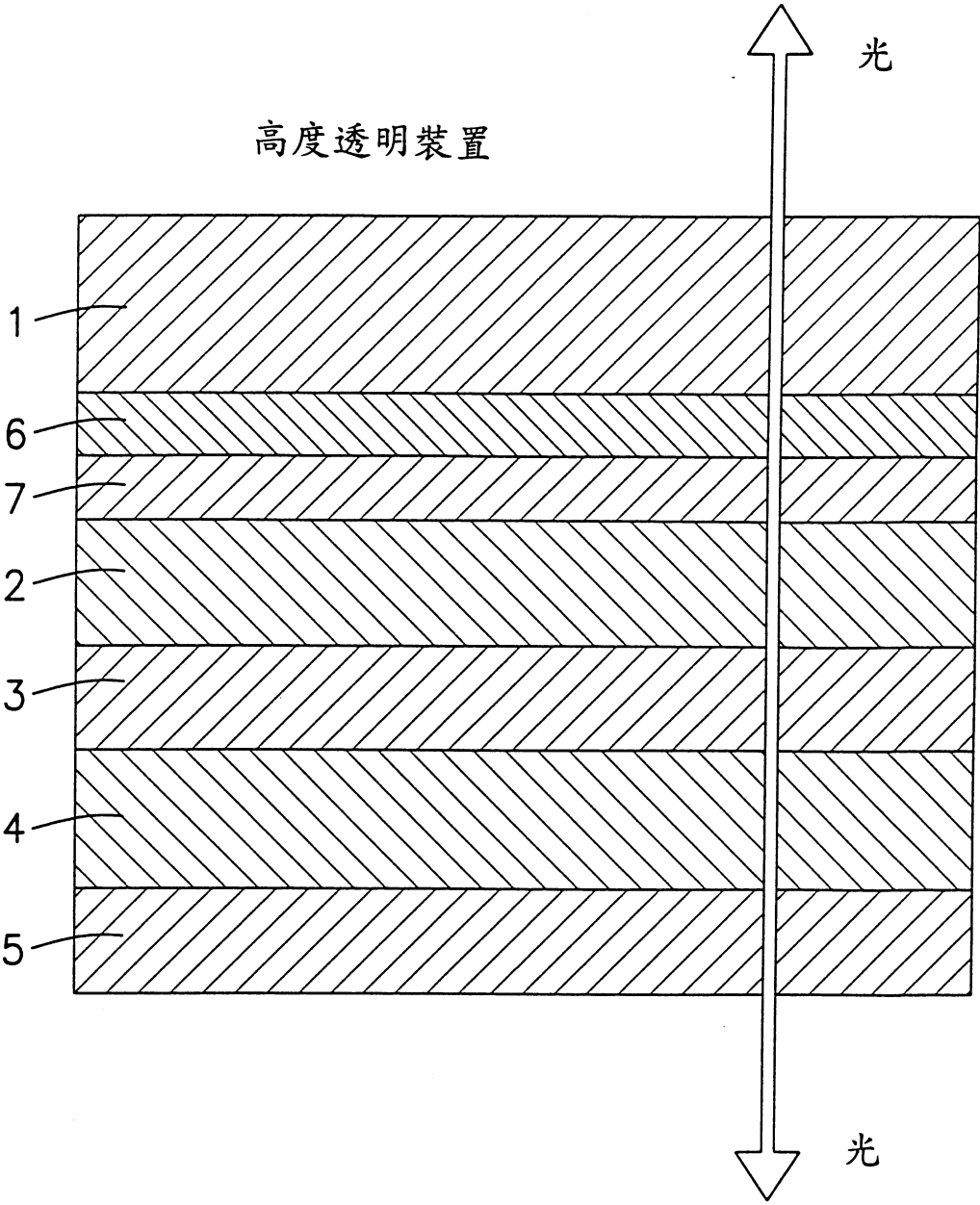
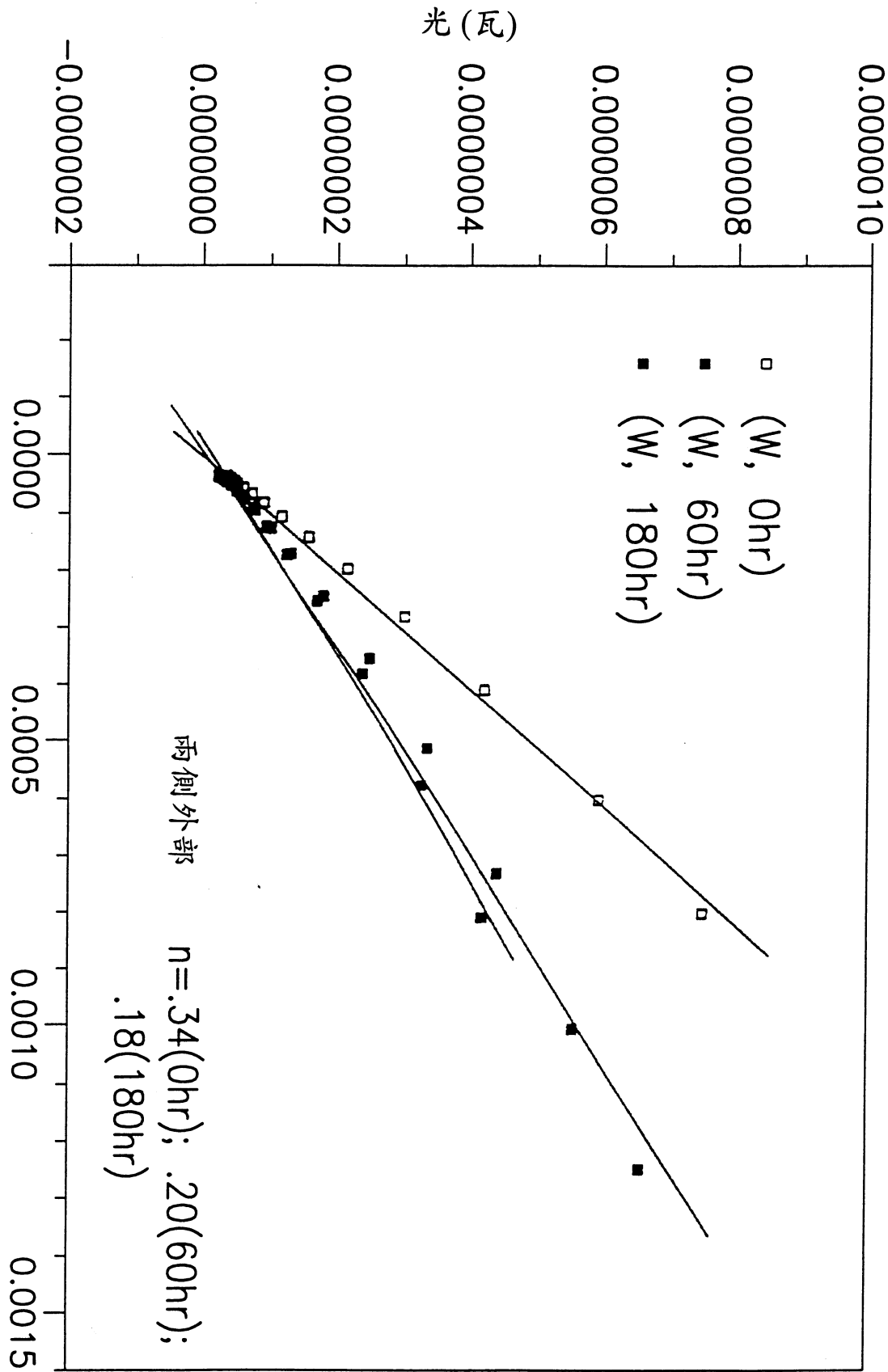


圖 1B2

圖式

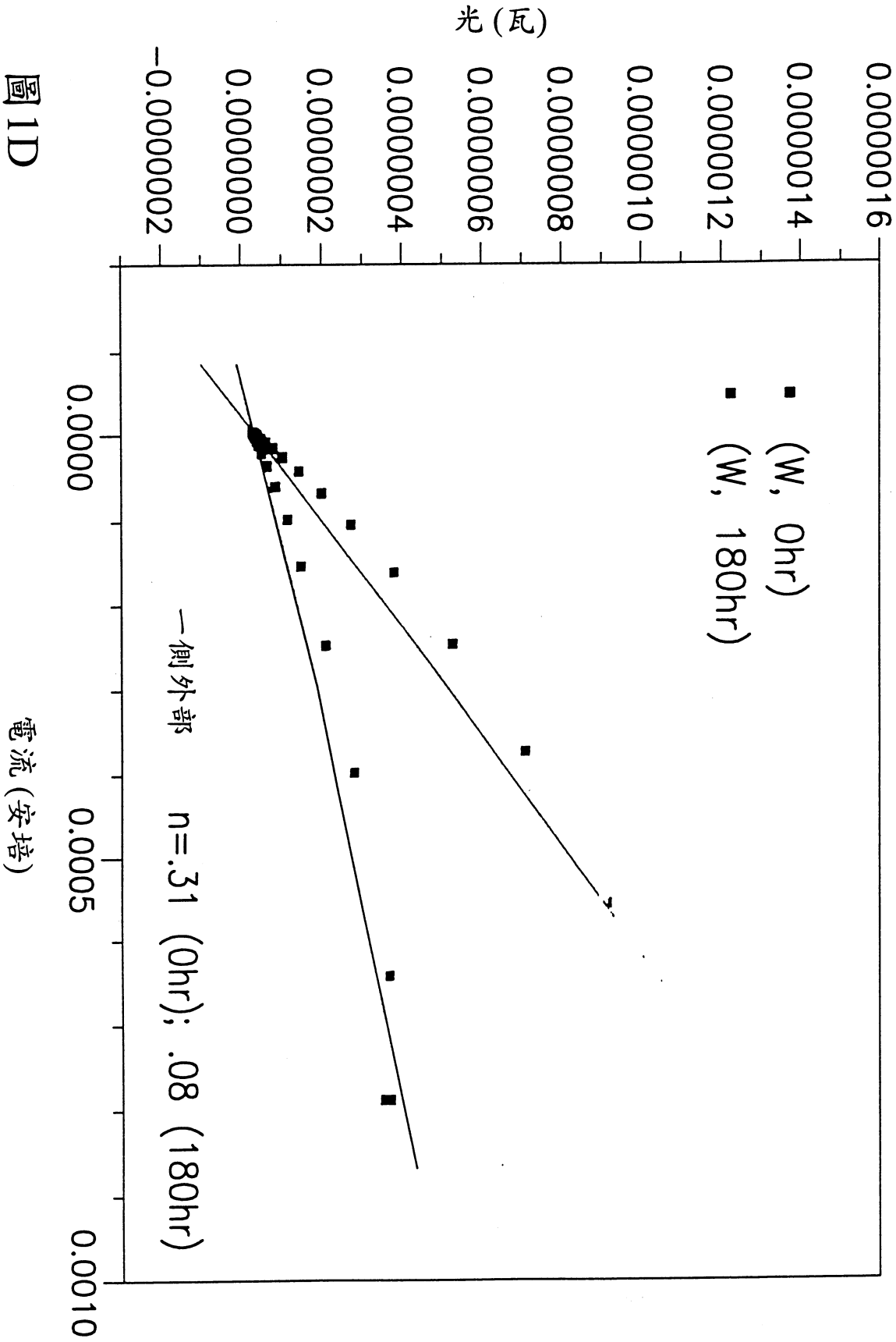
圖1C

電流 (安培)



圖式

圖 1D



圖式

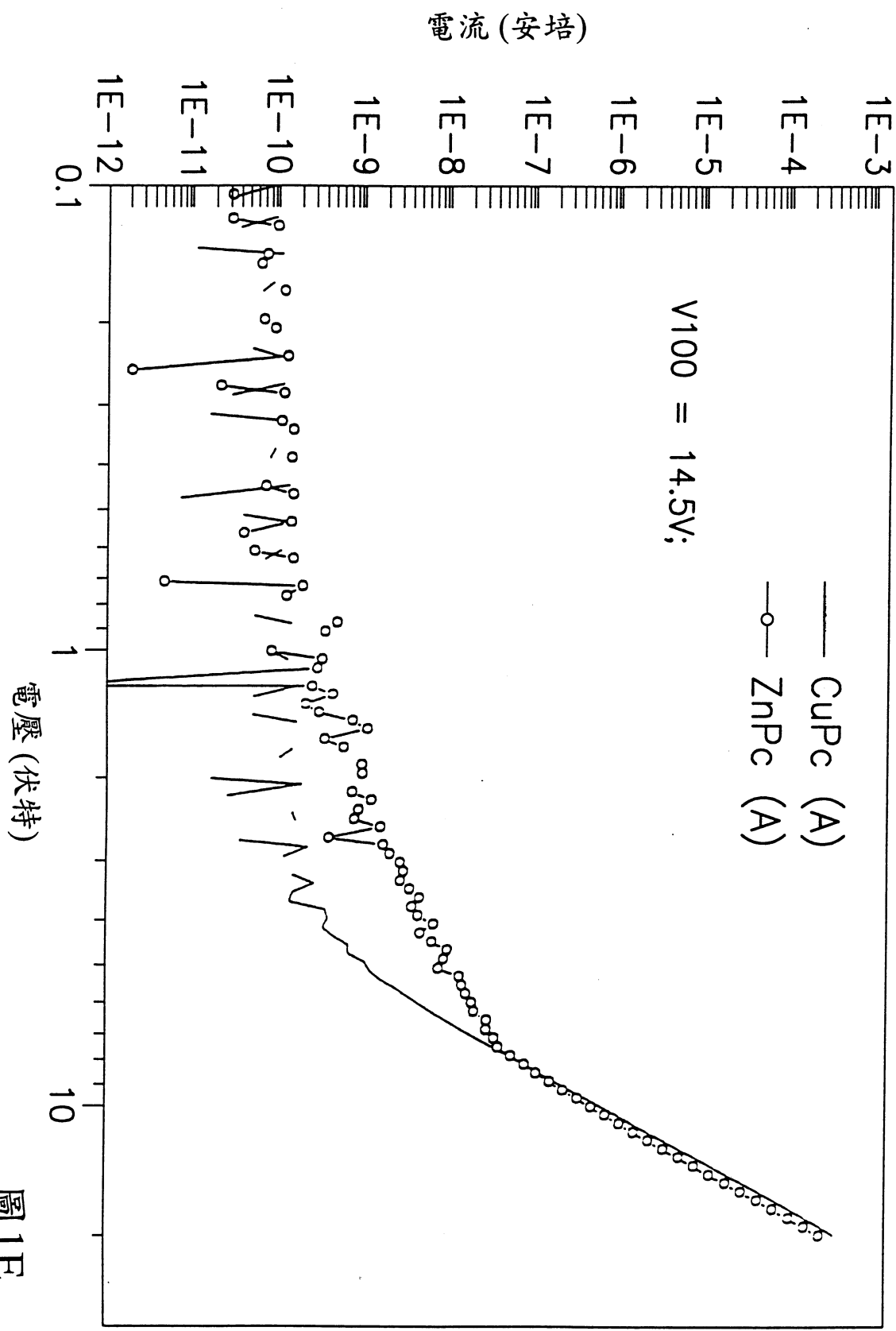


圖 1E

圖式

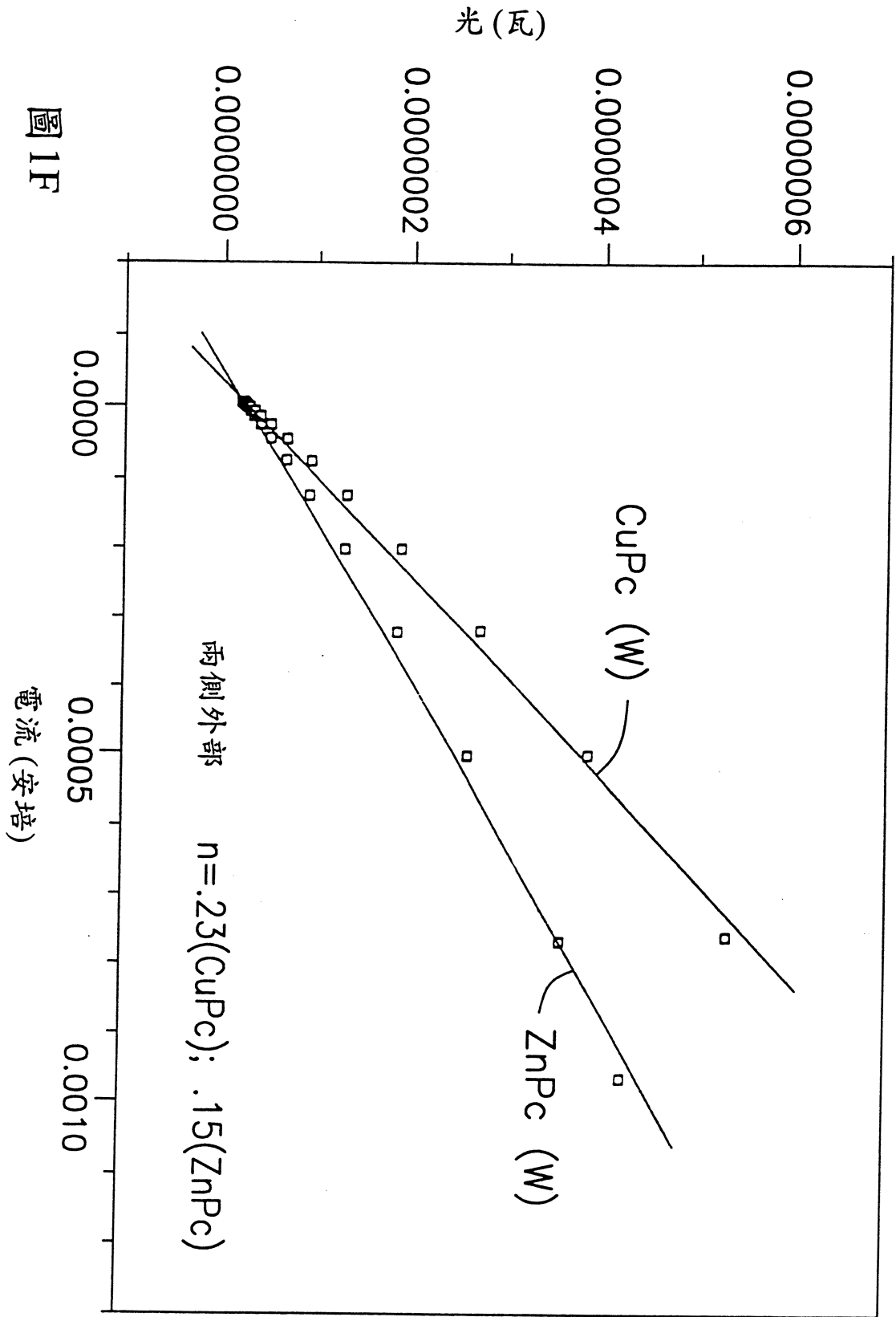
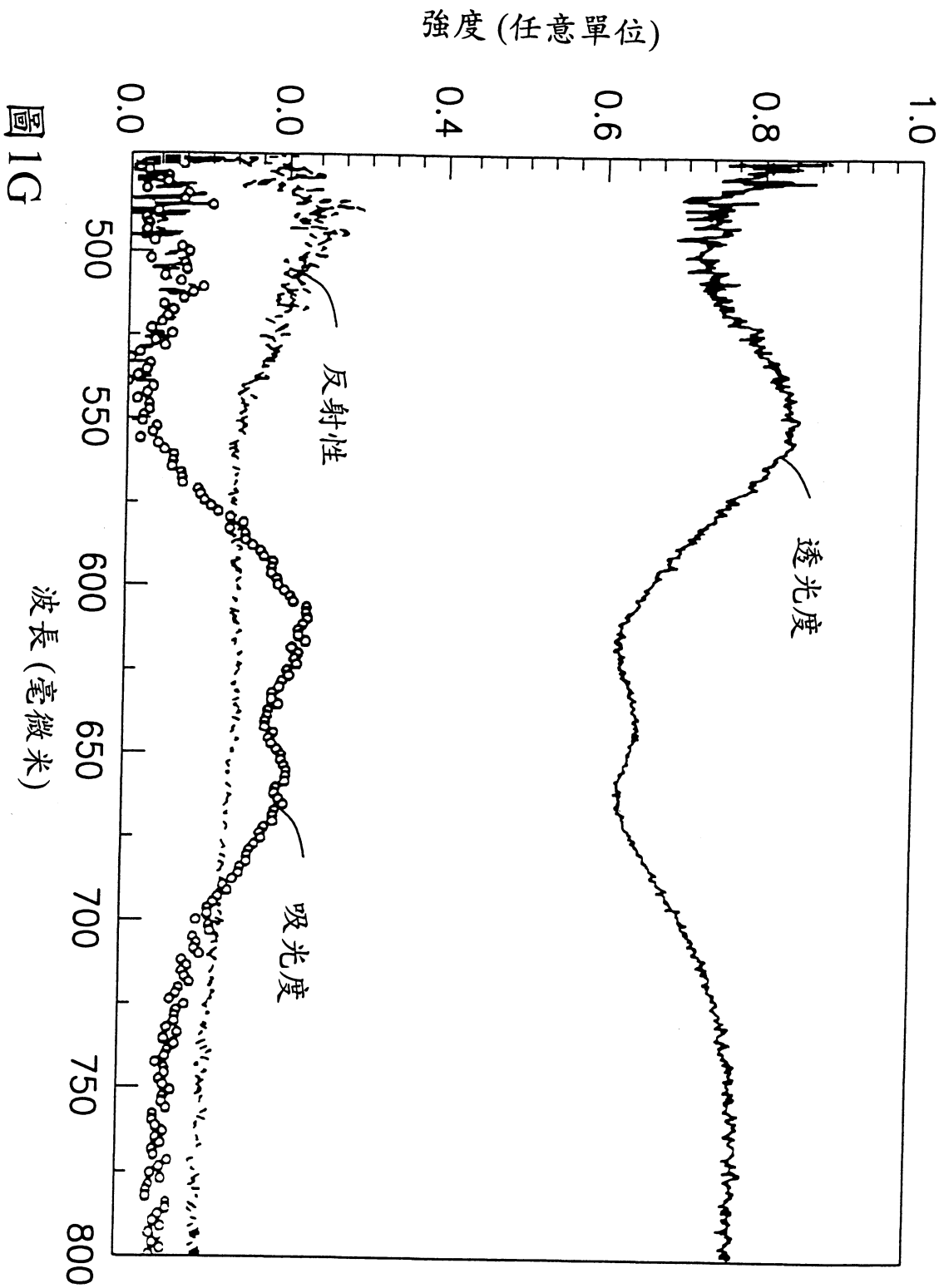


圖 1F

圖式



圖式

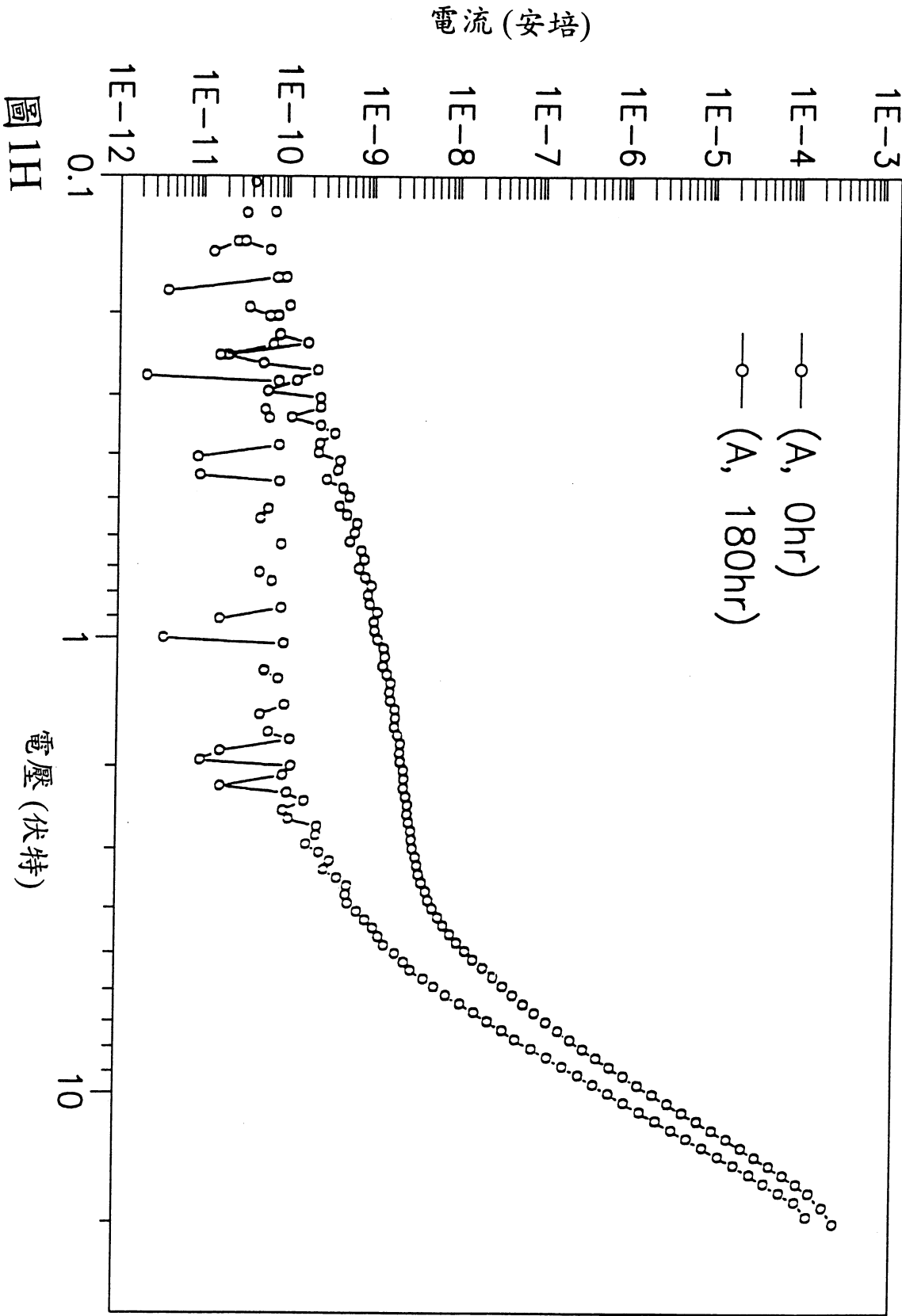


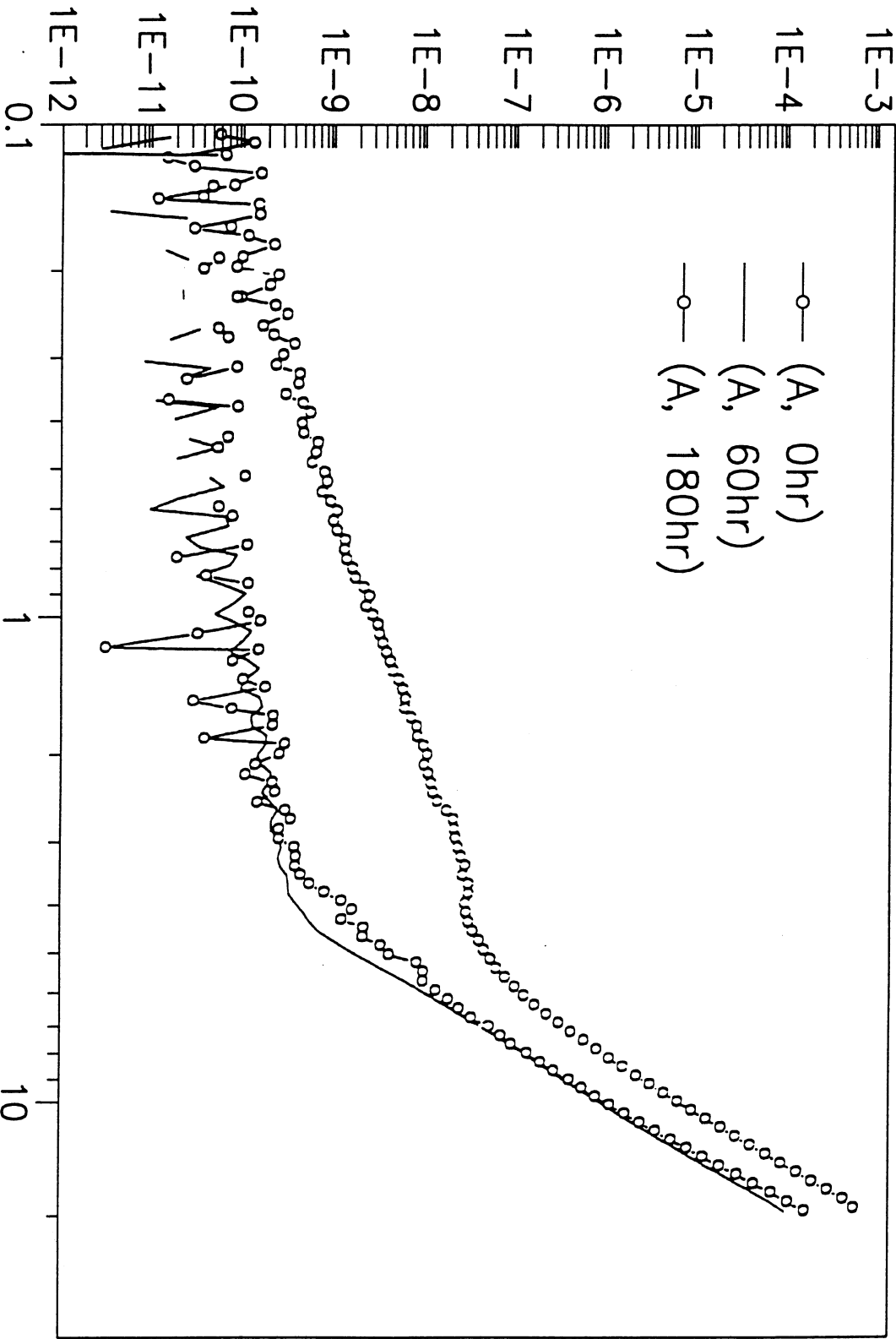
圖 1H

圖式

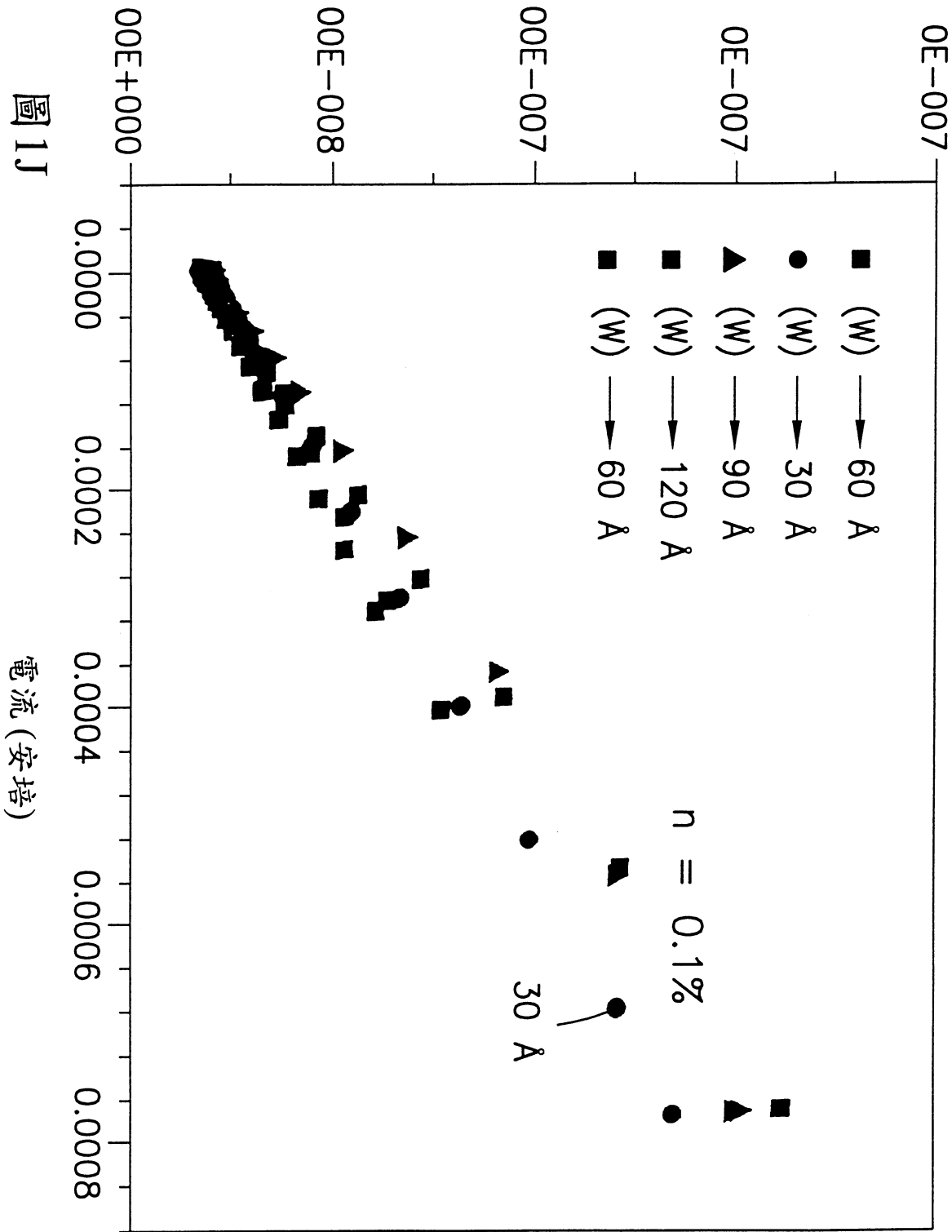
圖 11

電壓 (伏特)

電流 (安培)



圖式



圖式

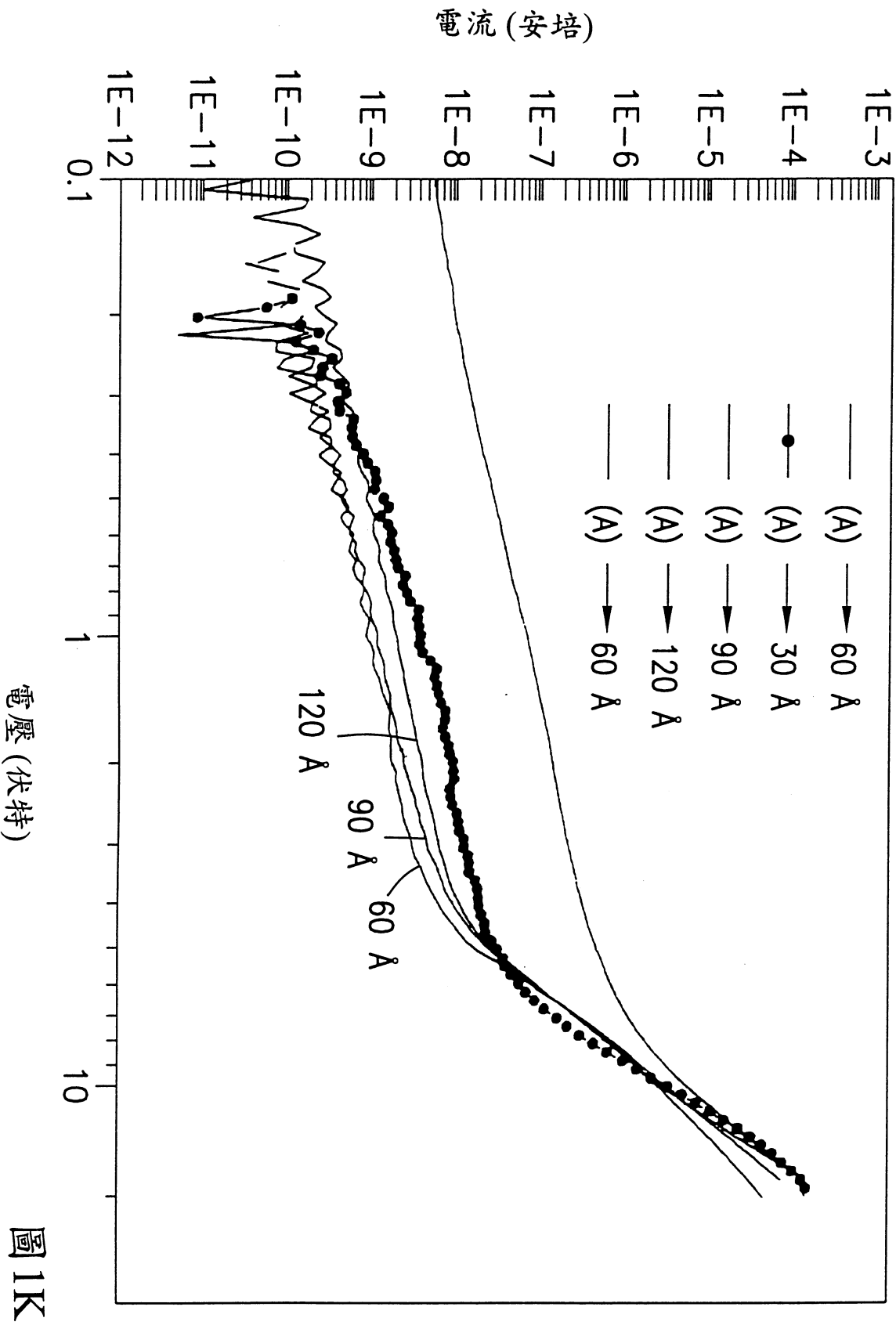


圖 1K

圖式

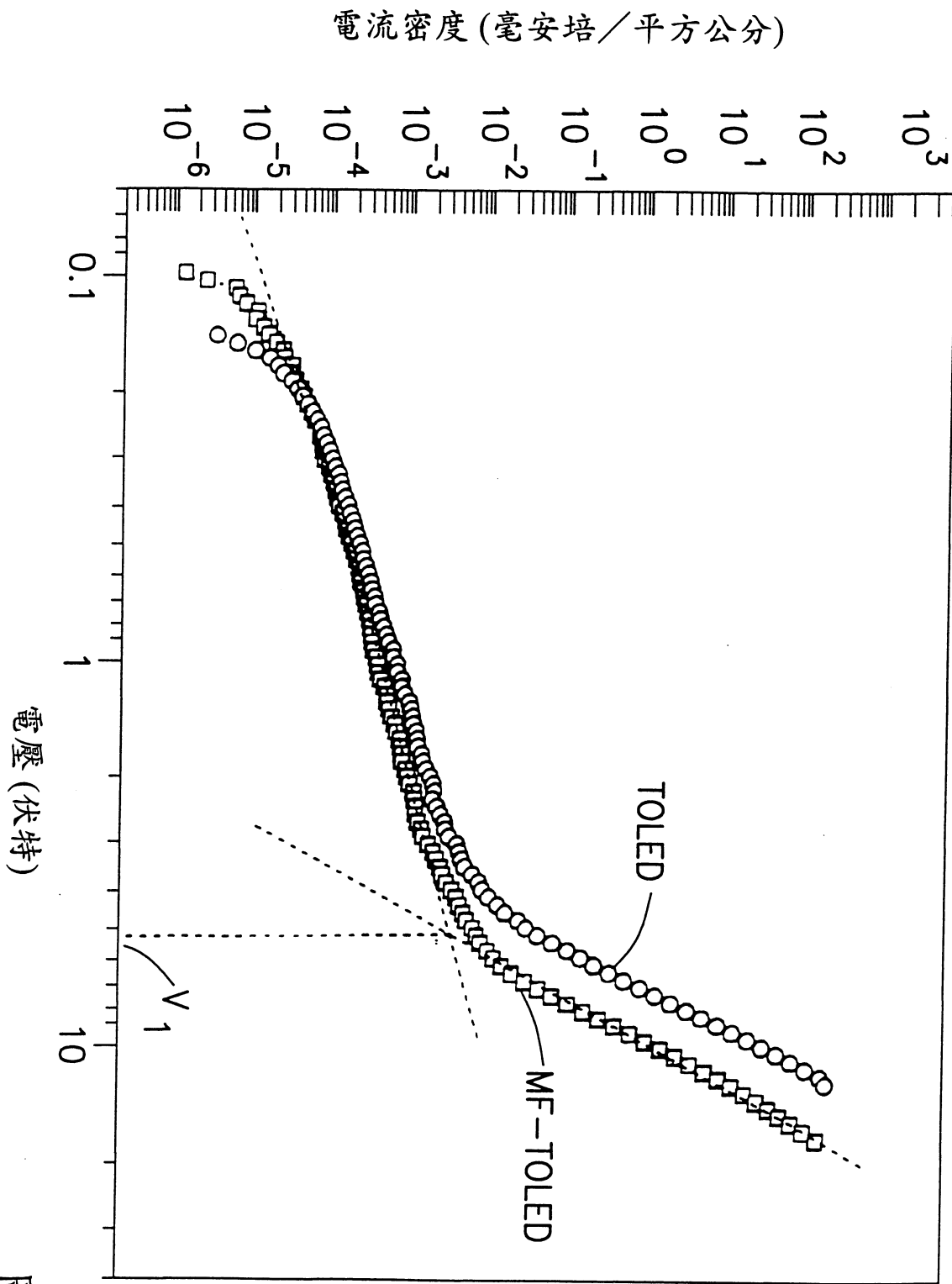


圖 1L

圖式

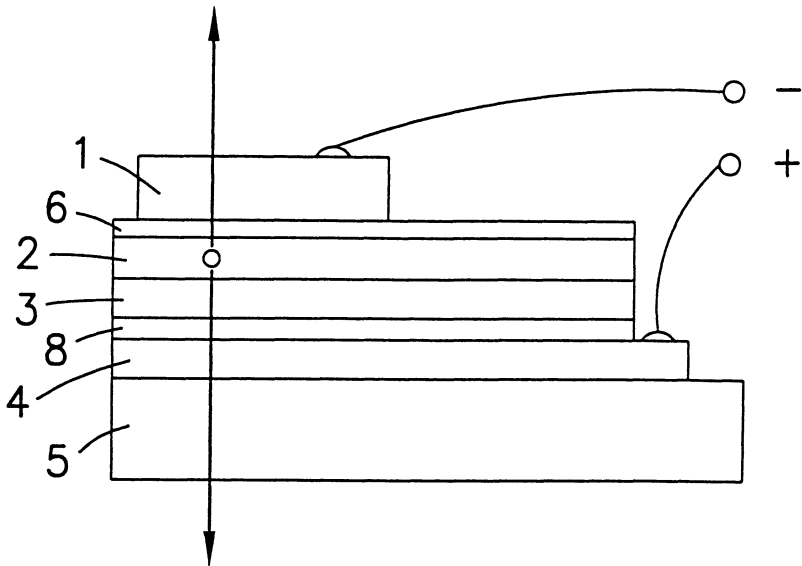
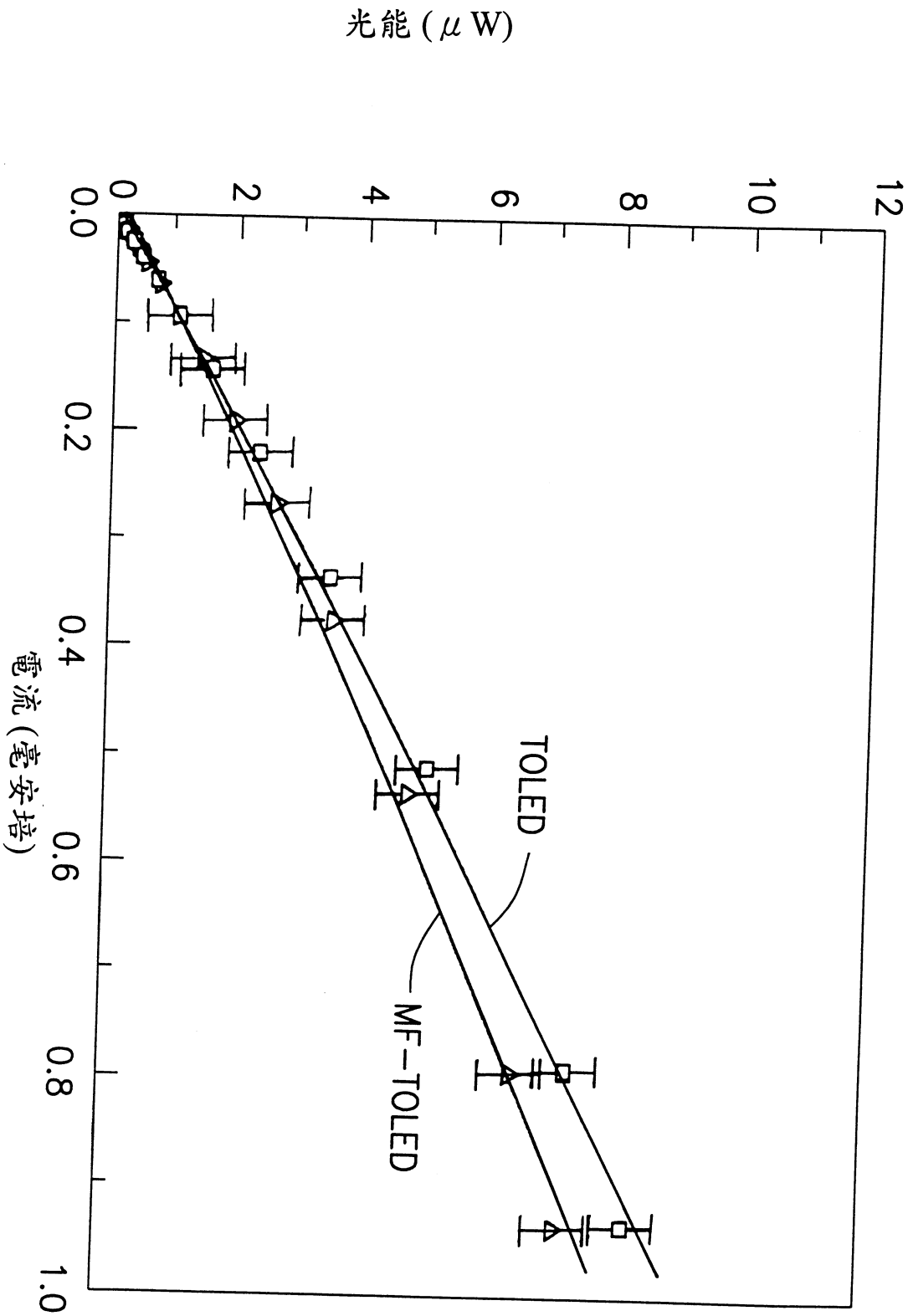


圖 1M

圖式

圖 IN



圖式

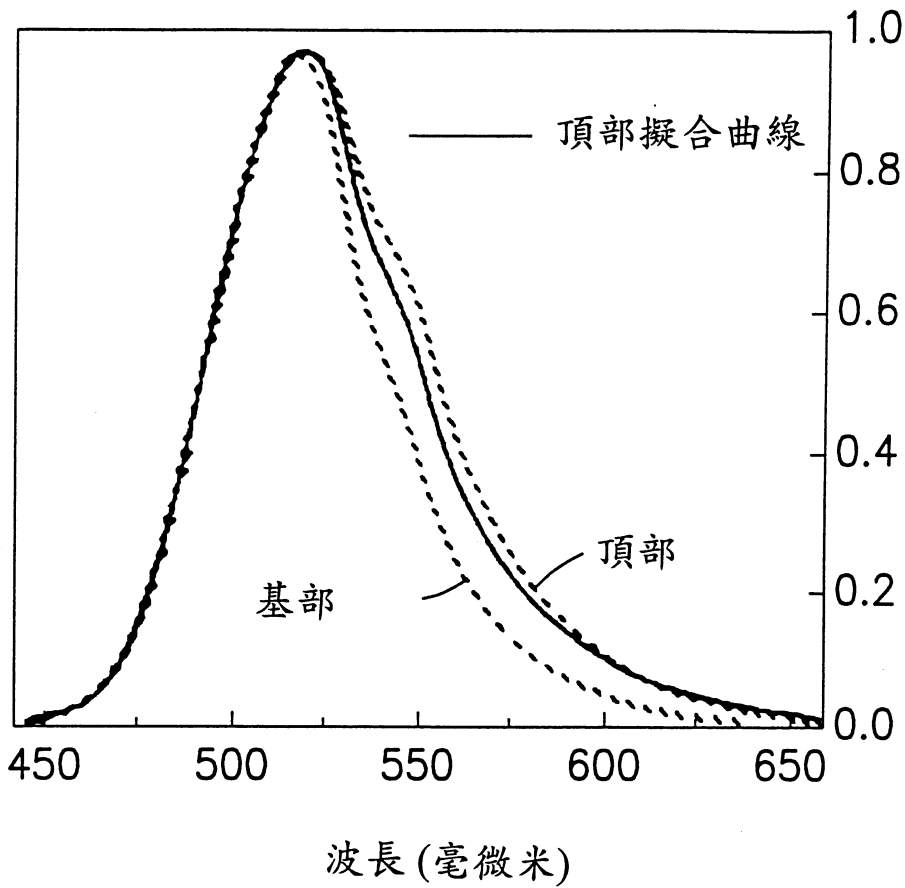


圖10

圖式

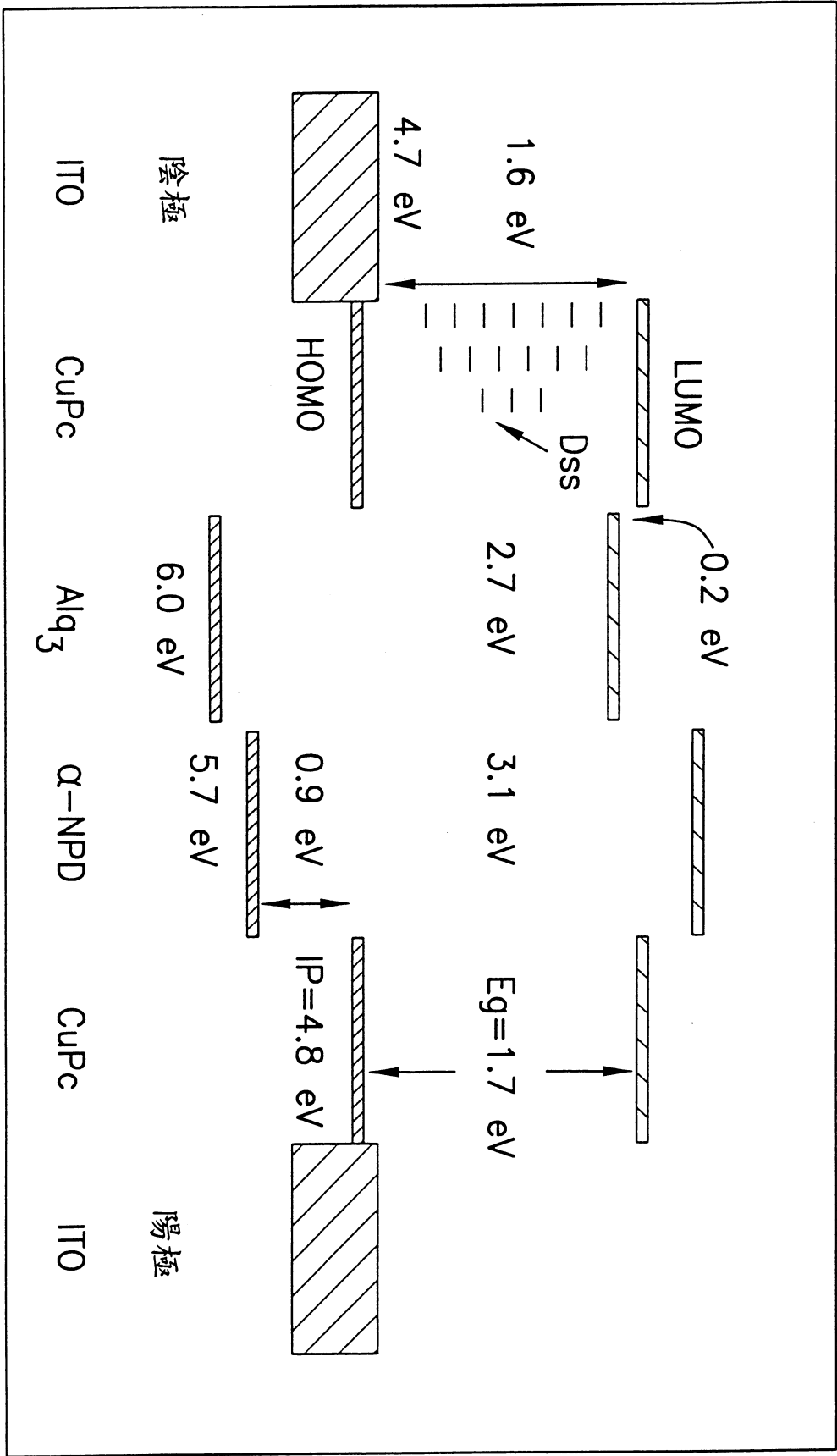


圖 1P

圖式

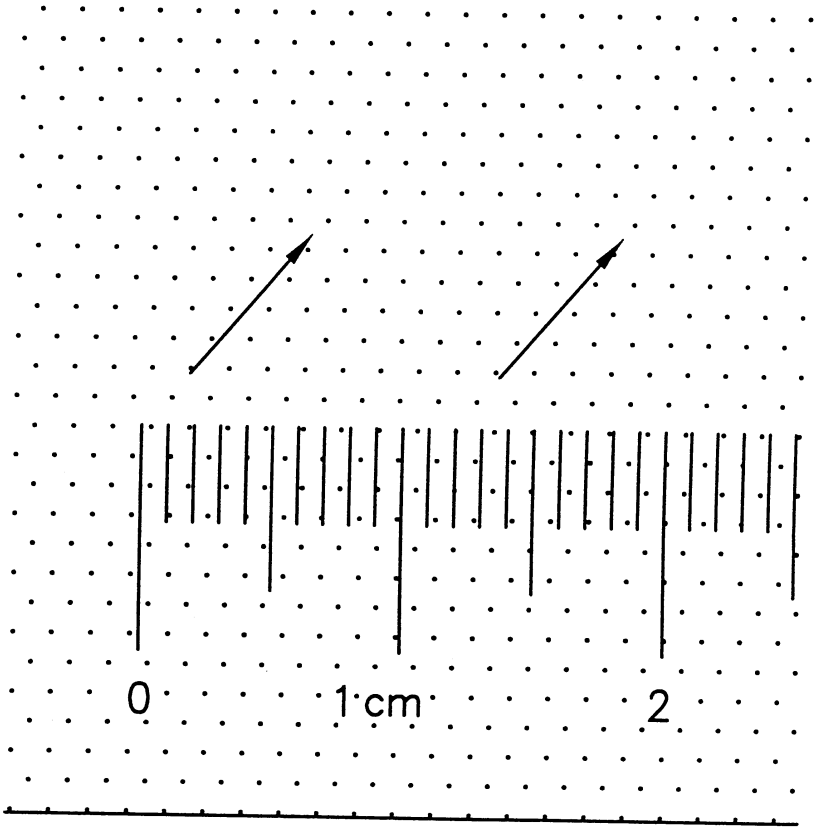


圖1Q

圖式

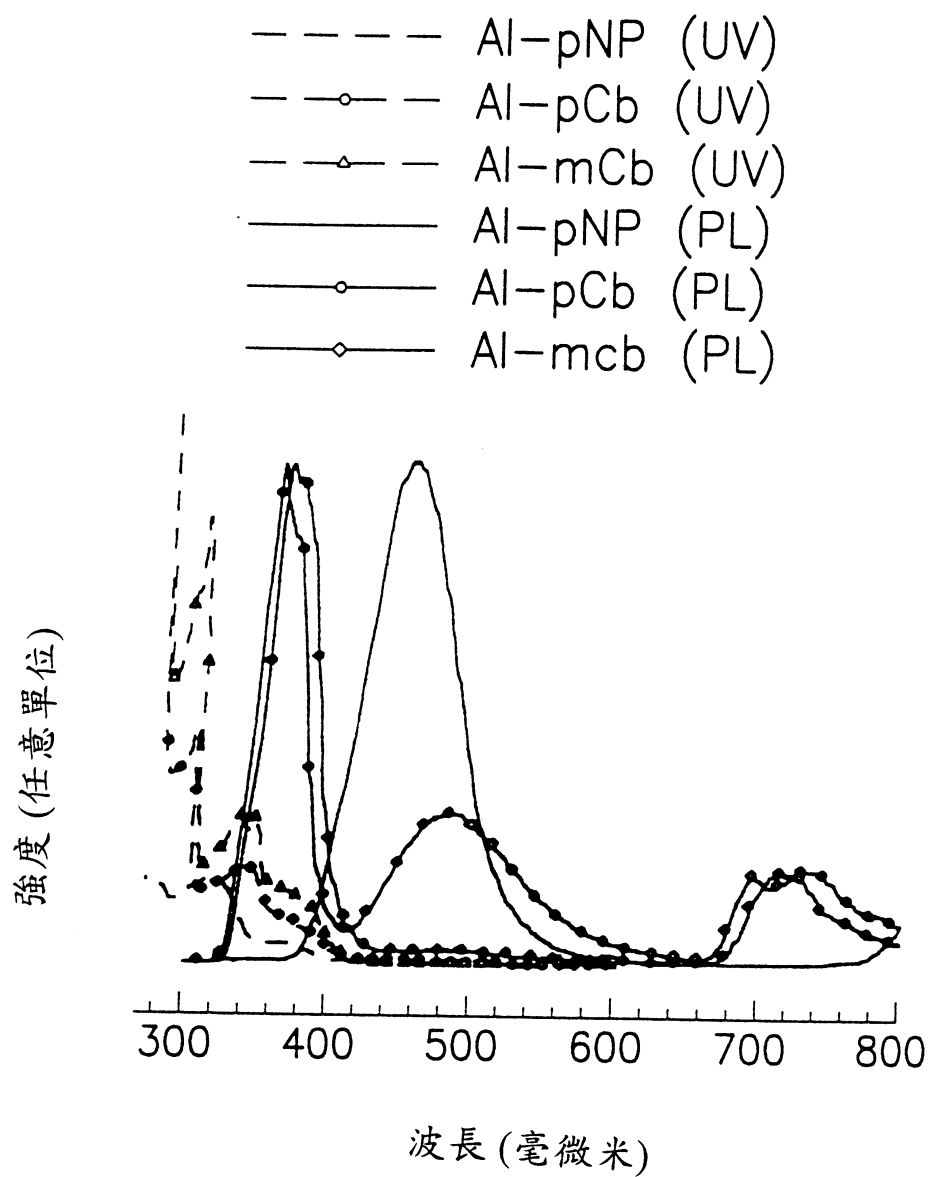
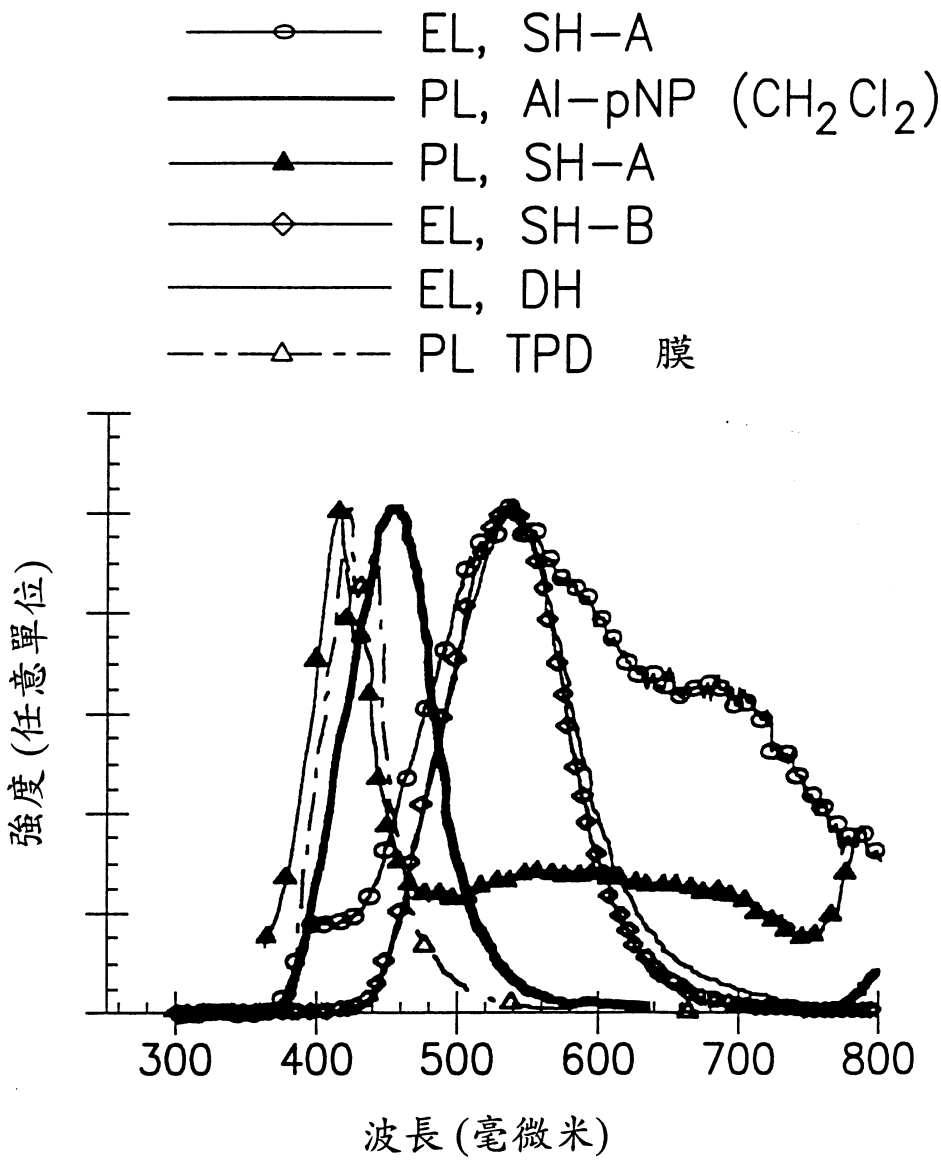


圖2A

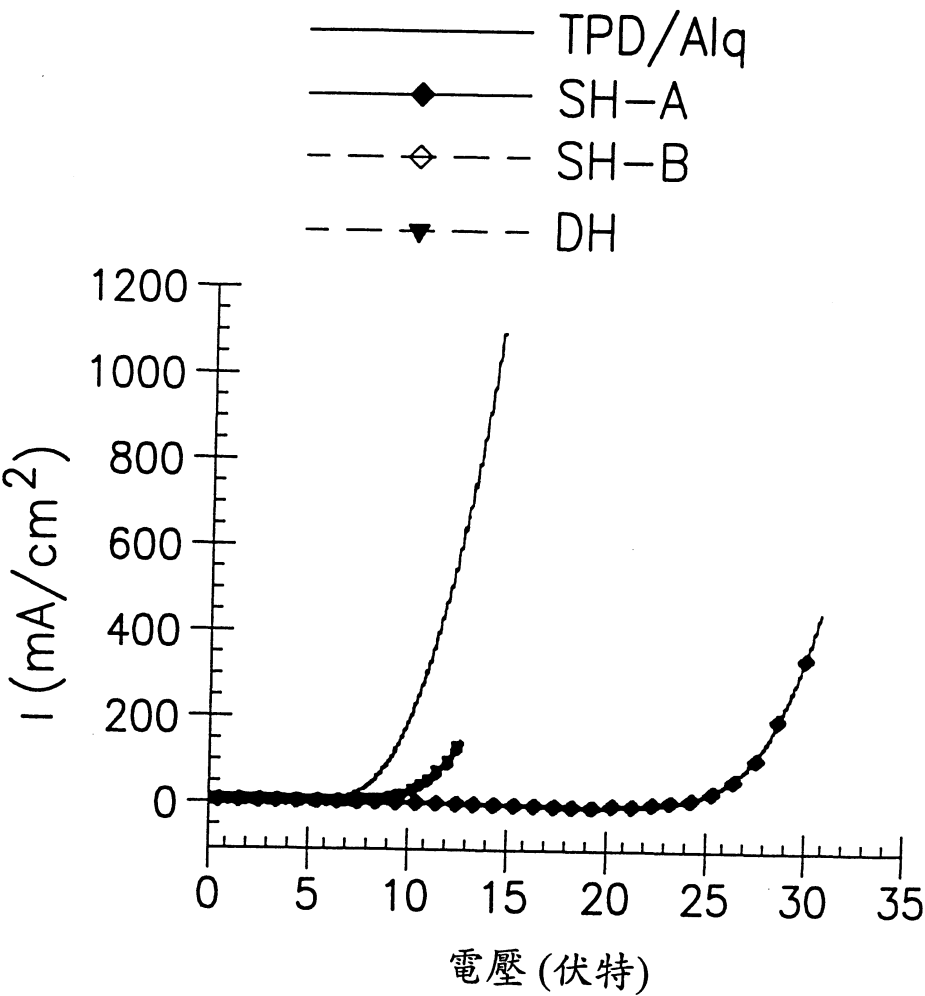
圖式



Al-pNP裝置之EL及PL。

圖2B

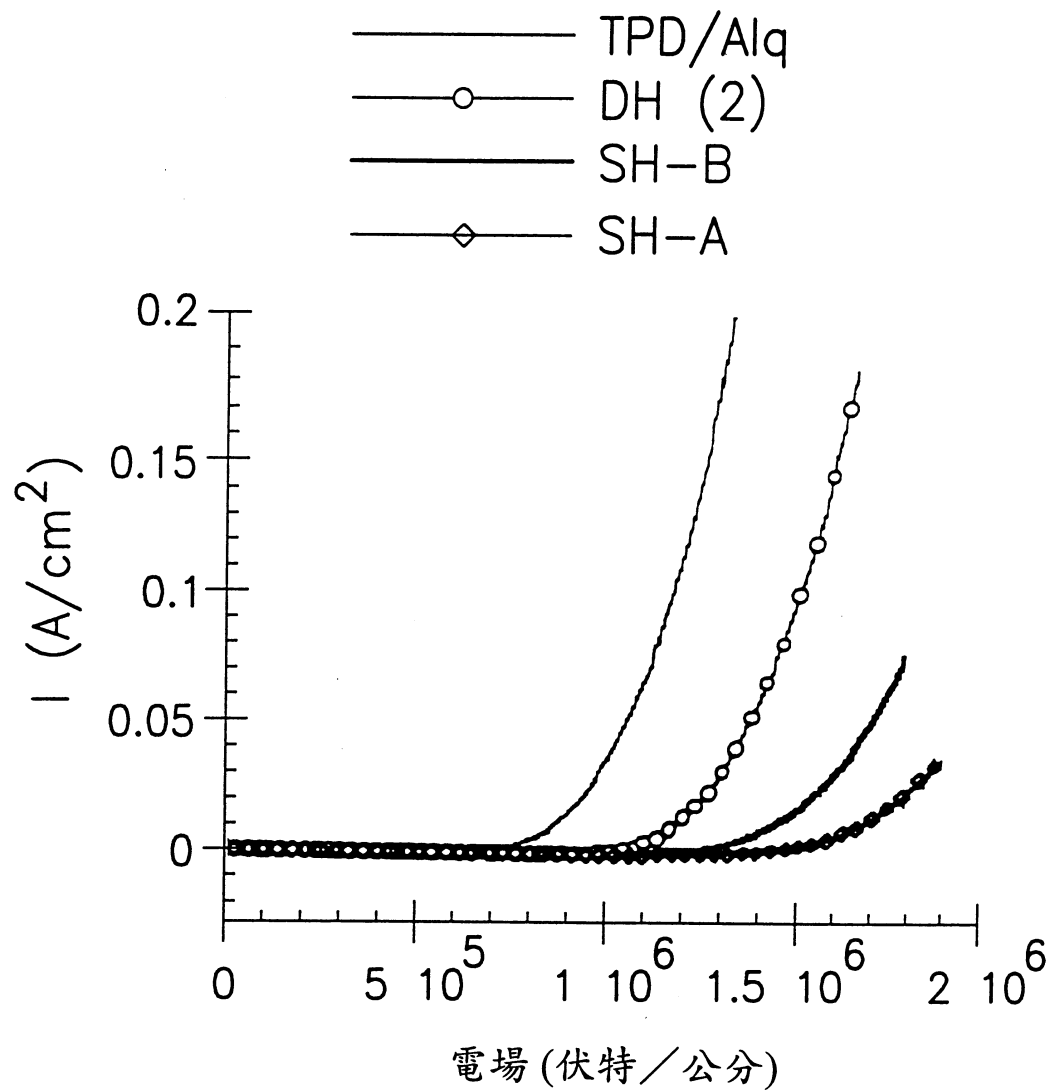
圖式



利用A1-pNP之OLEDs的I-V特性

圖2C

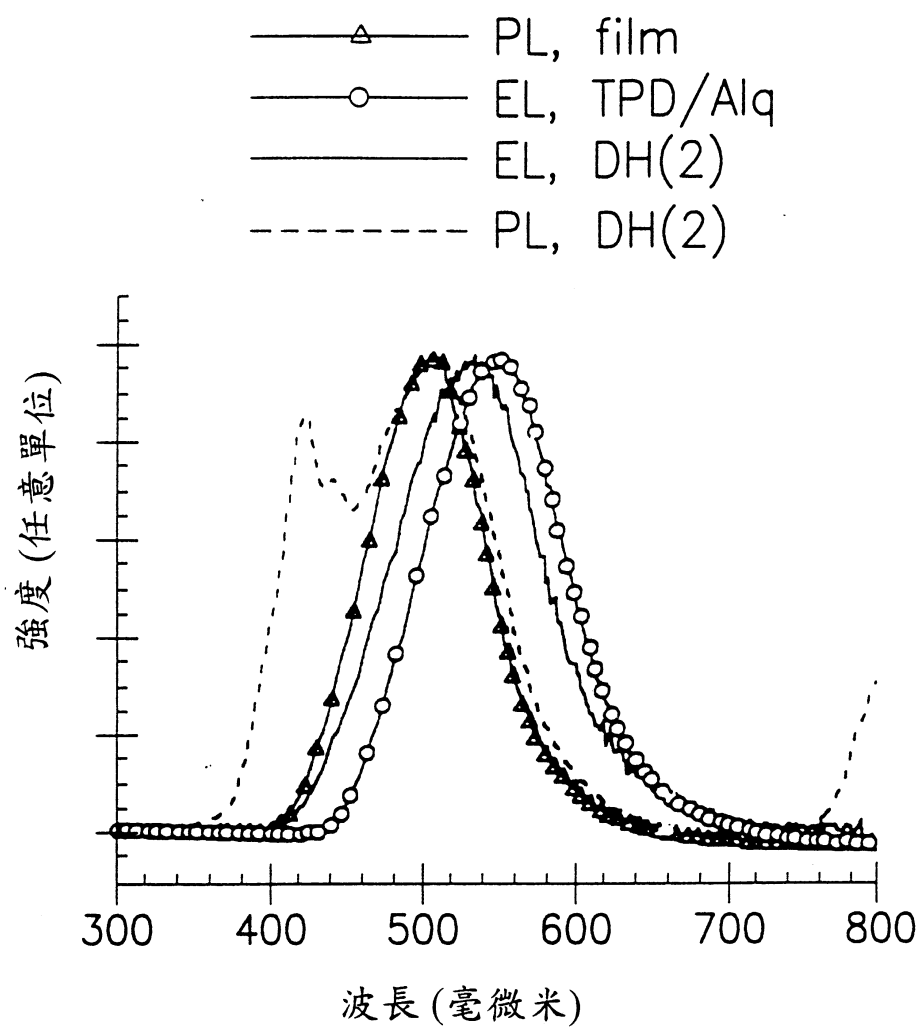
圖式



I-V Al-pCb 裝置

圖2D

圖式



發光光譜 (Al-pCb)

圖2E

圖式

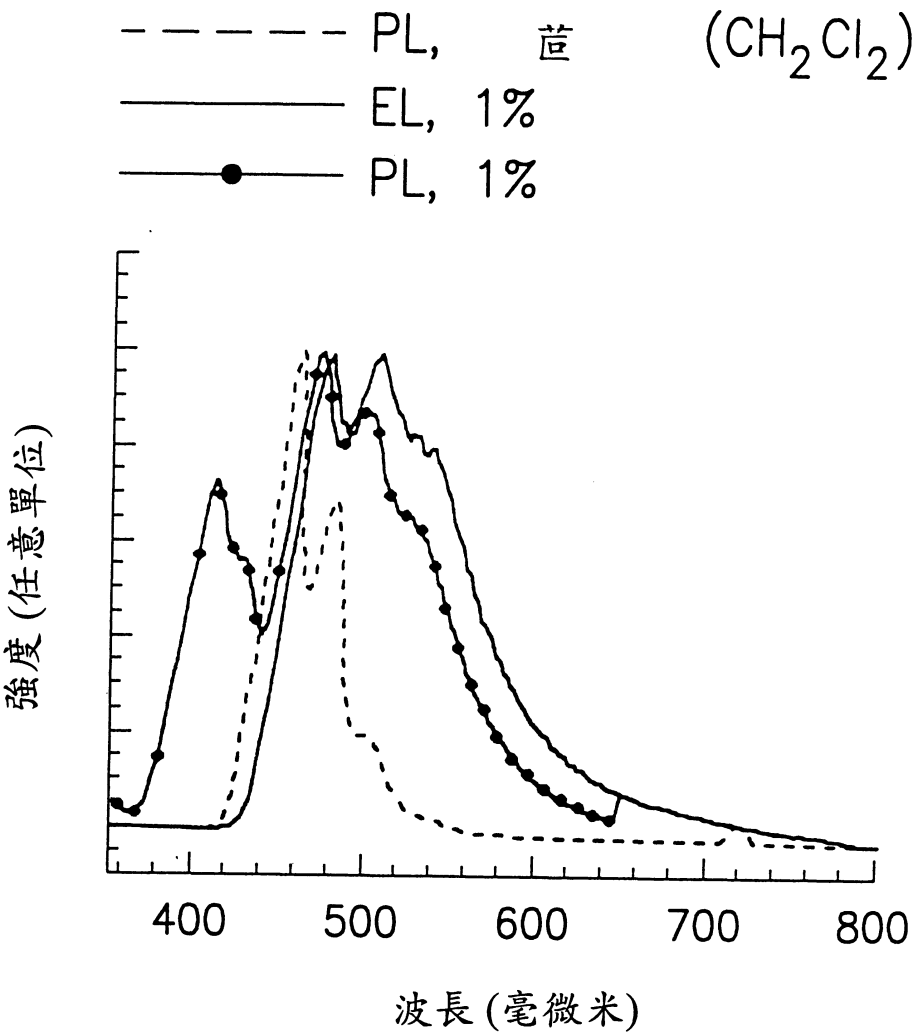


圖2F

圖式

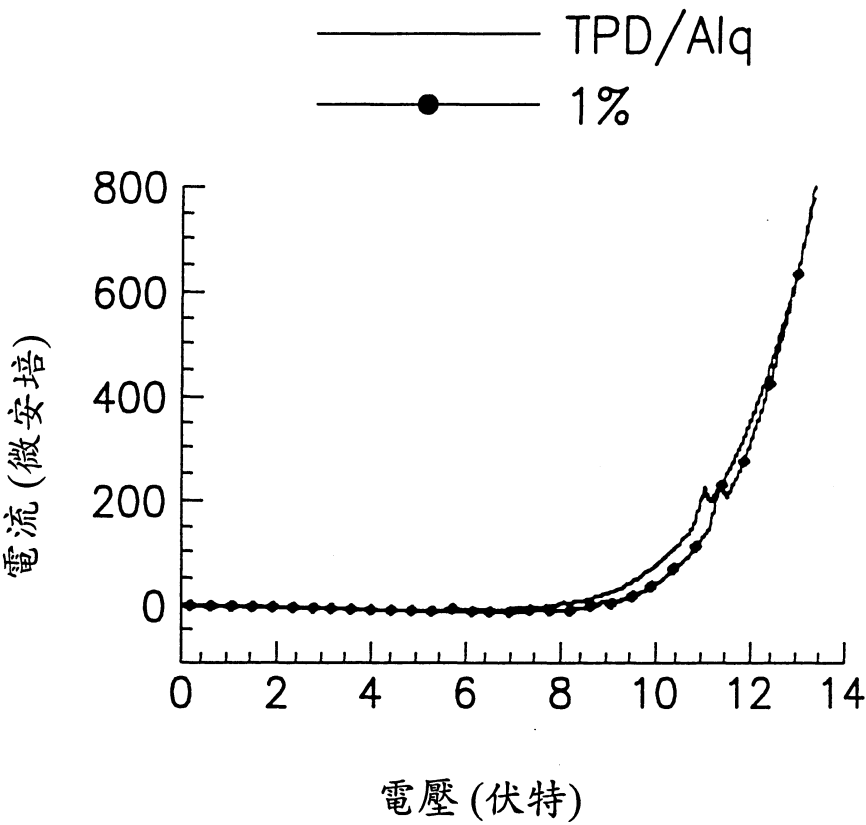


圖2G

圖式

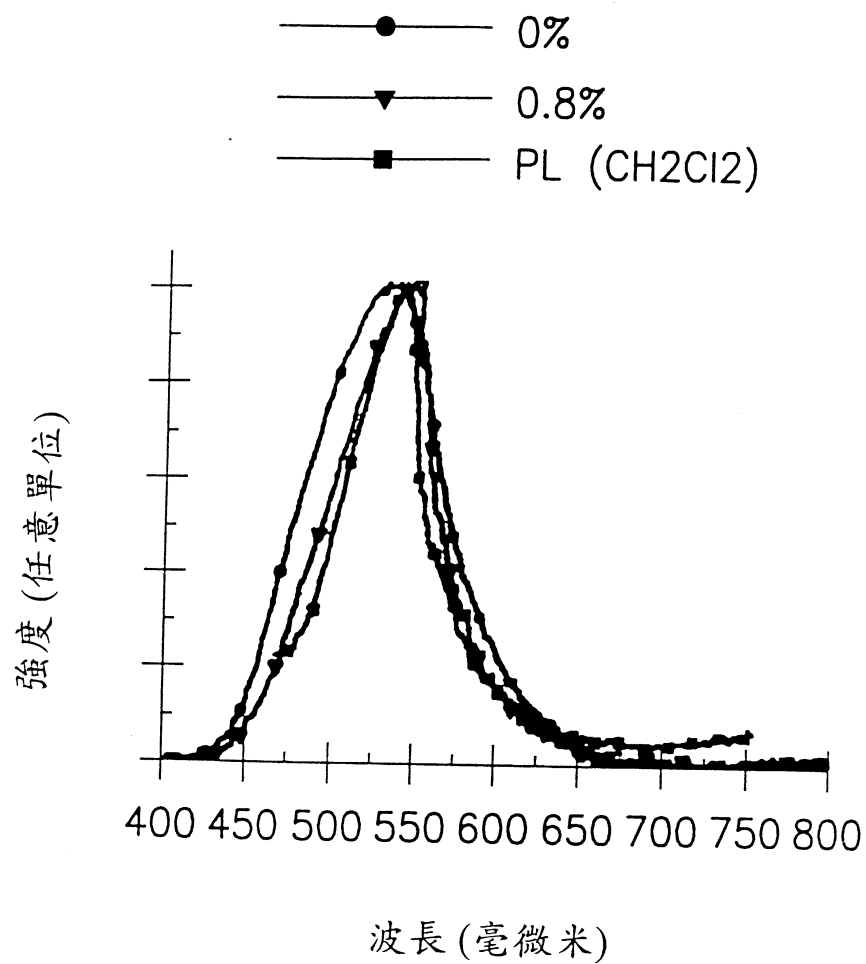


圖3A

圖式

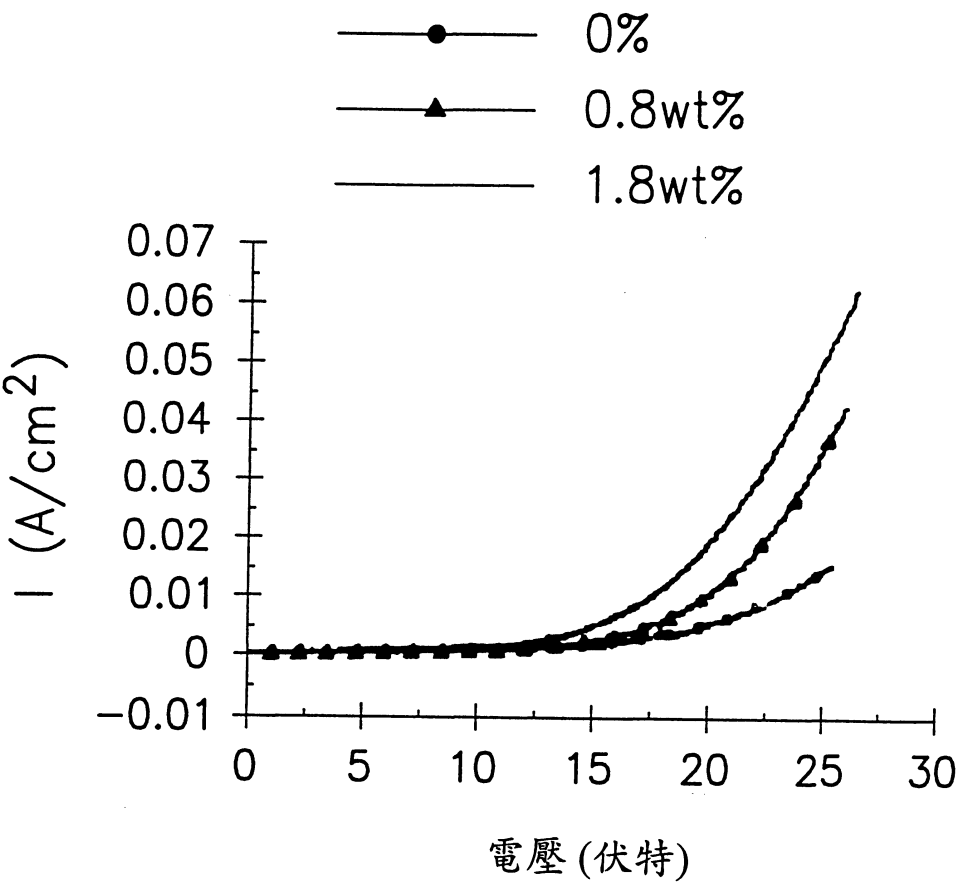


圖3B

圖式

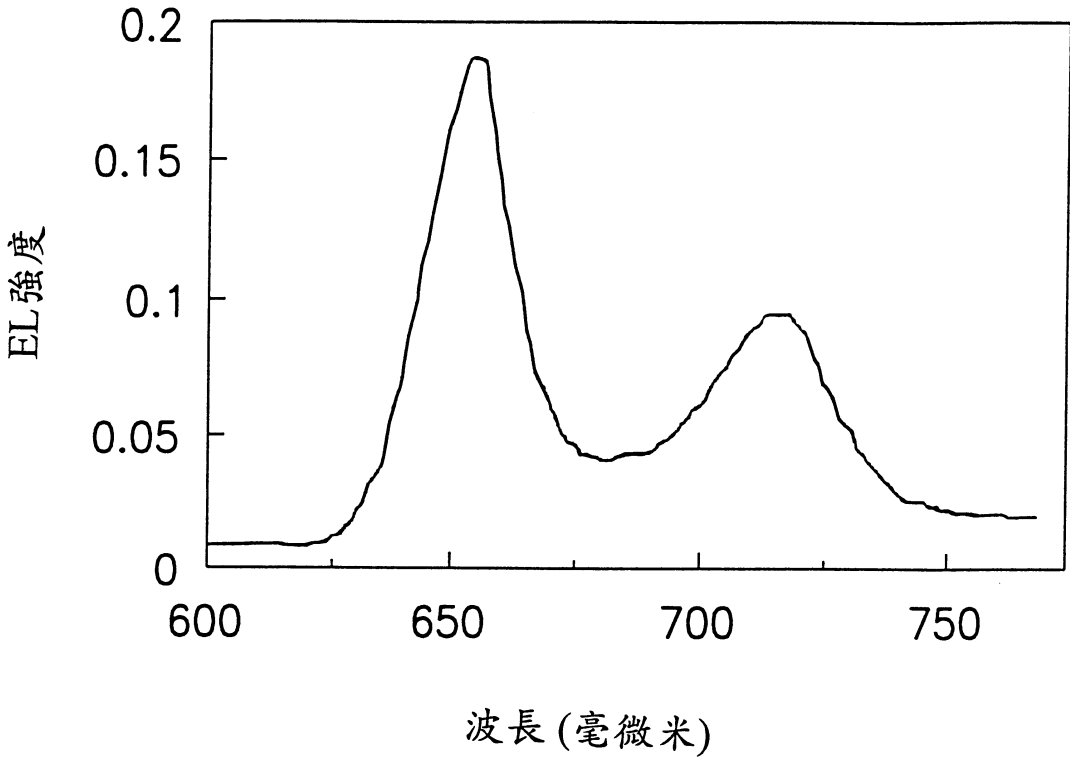


圖4A

圖式

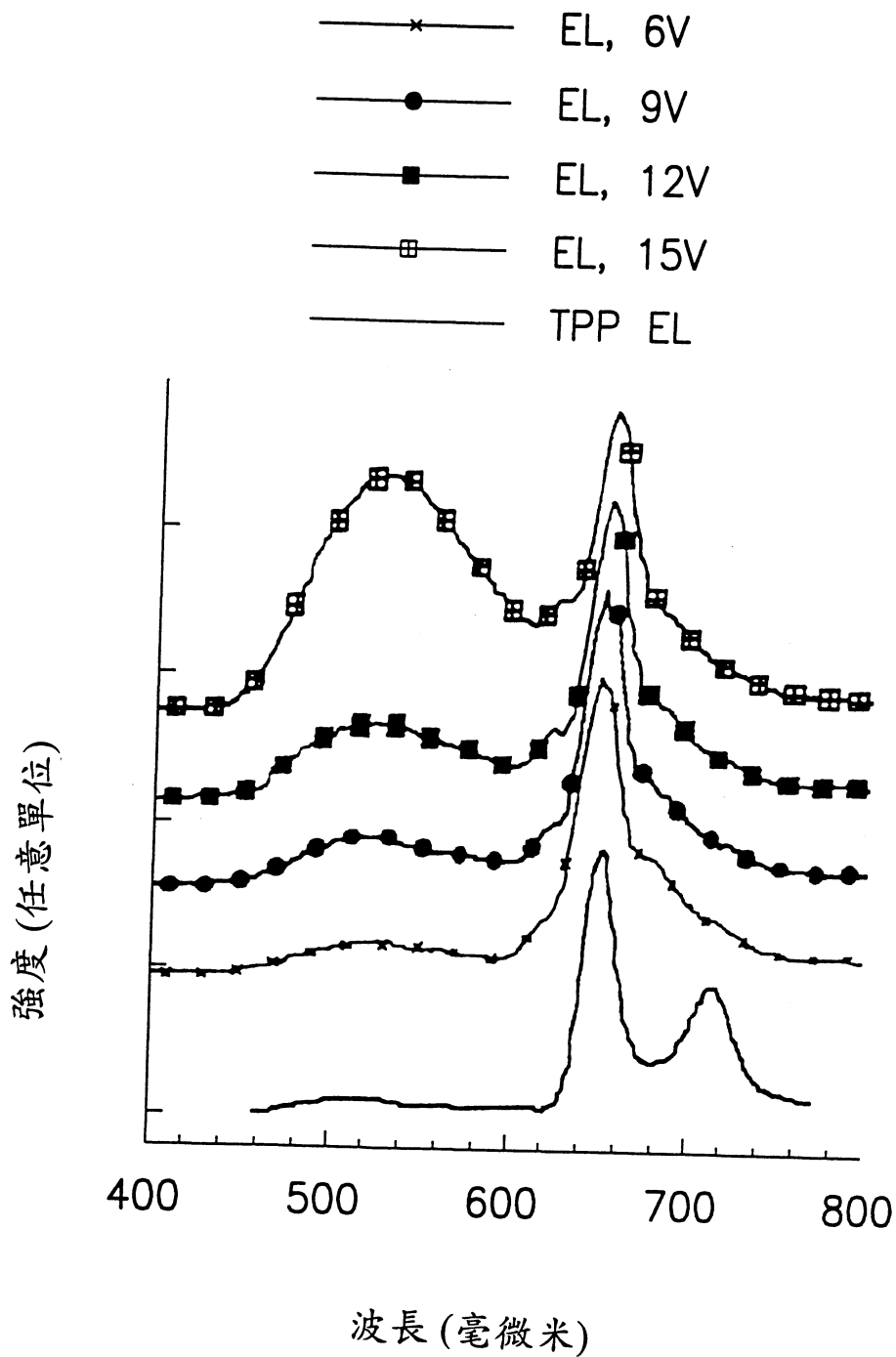


圖4B

圖式

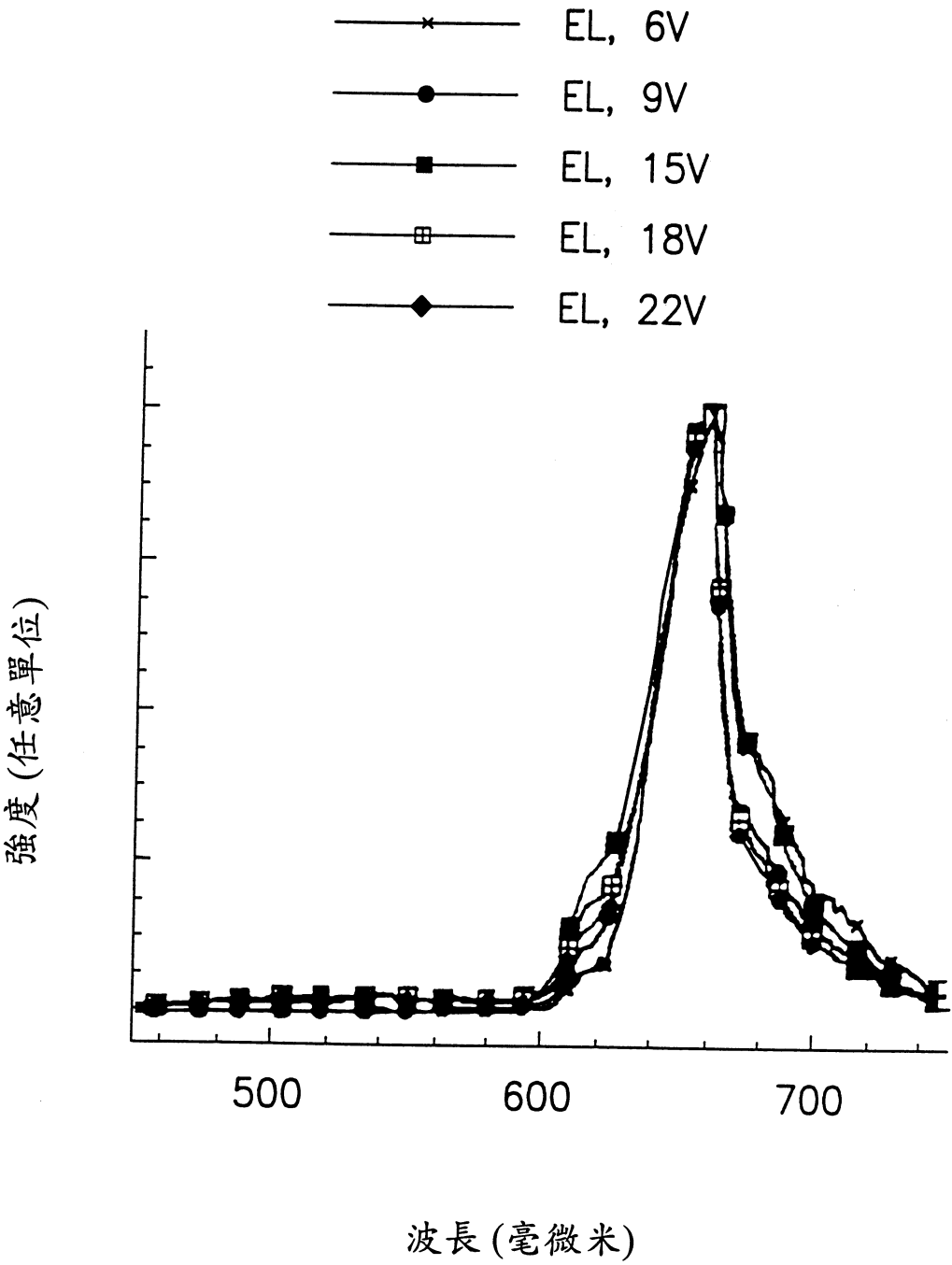


圖4C

圖式

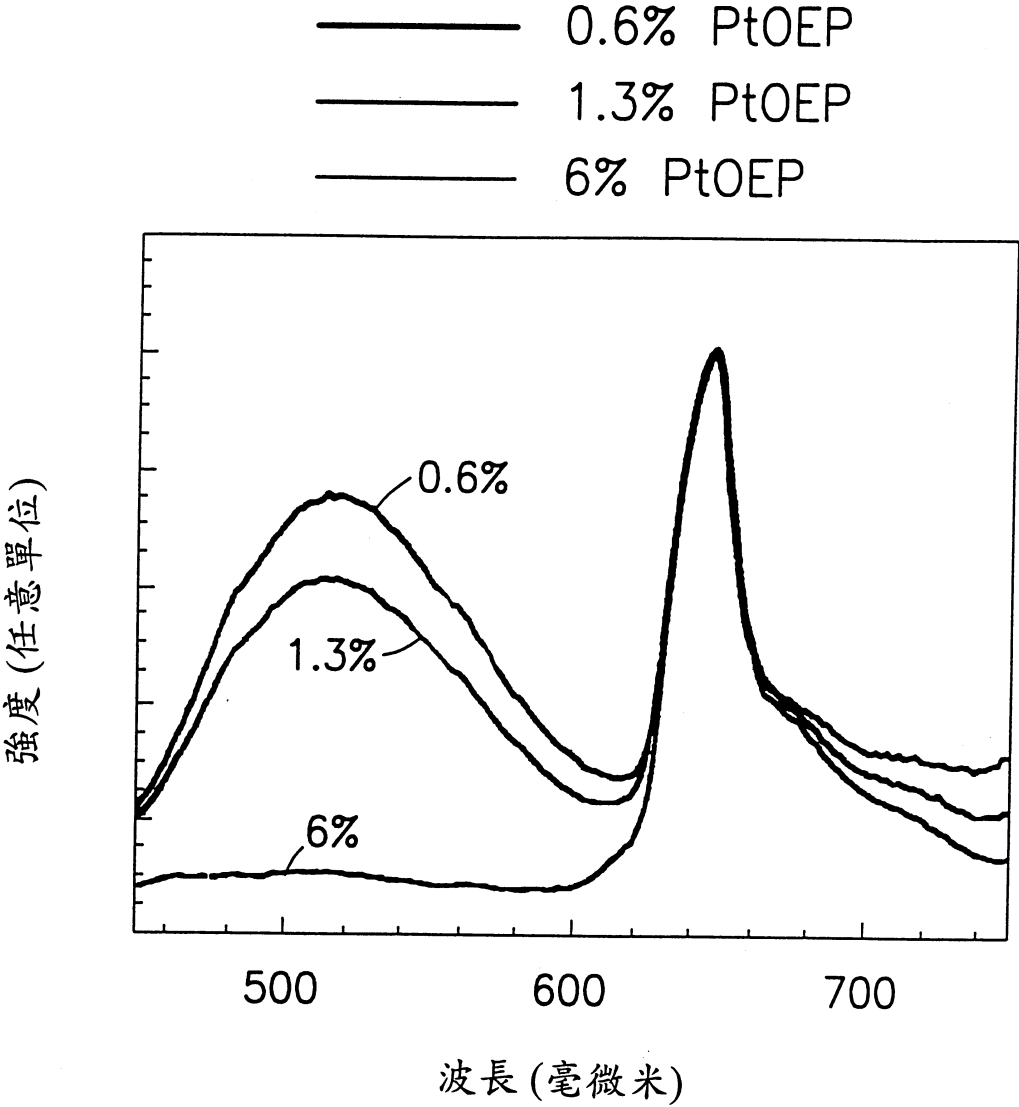
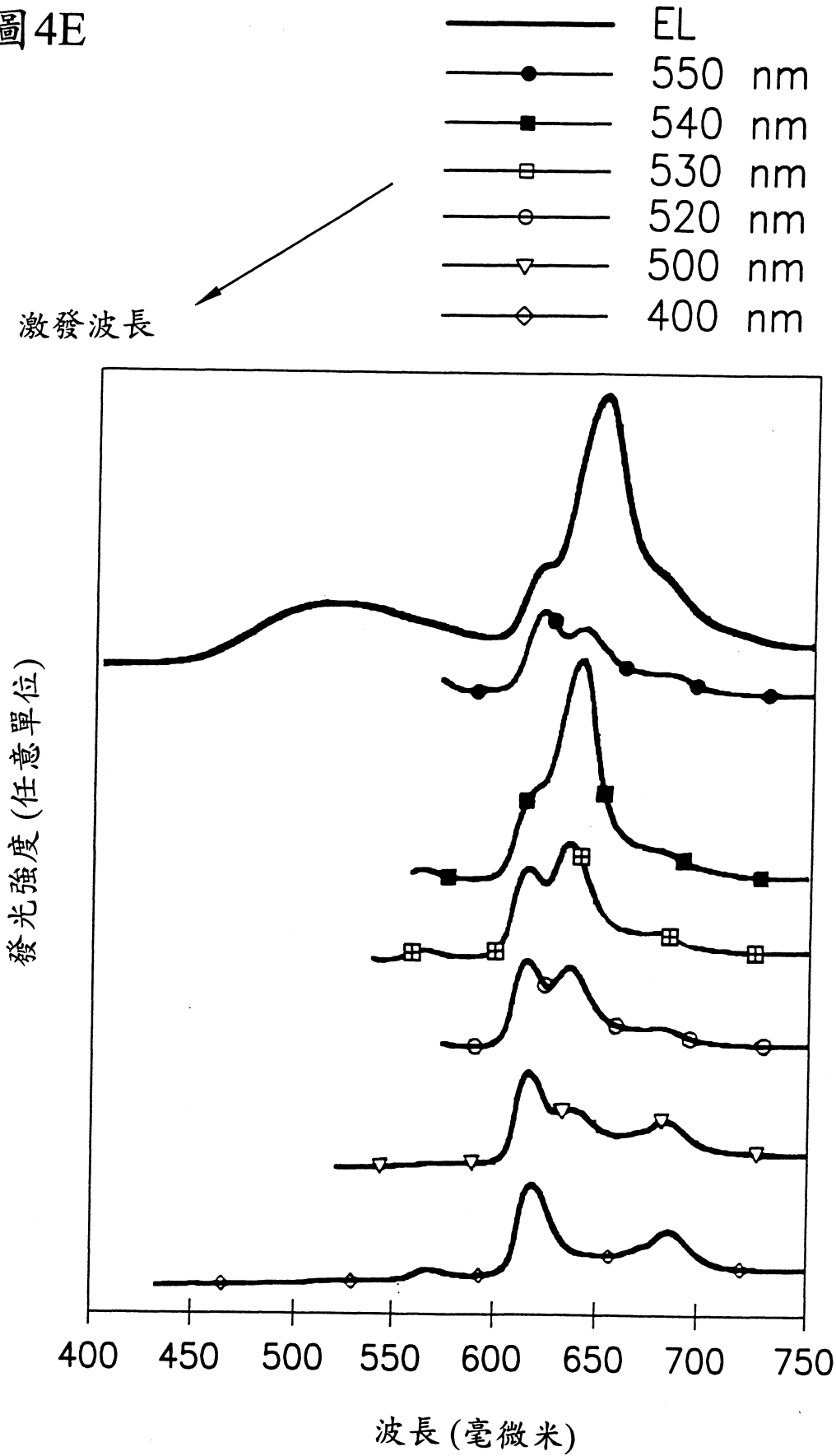


圖4D

圖式

圖4E



圖式

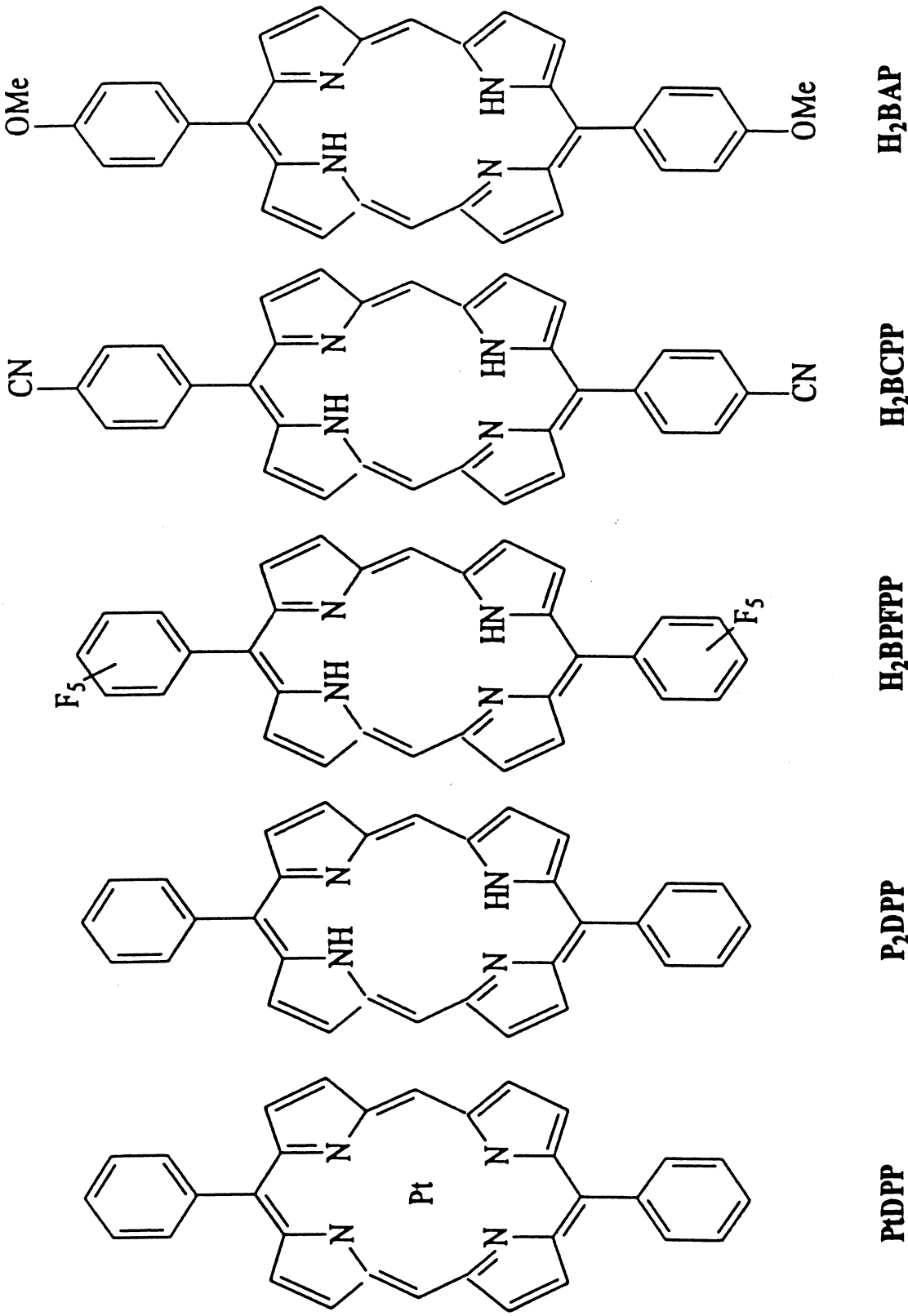


圖5A

圖式

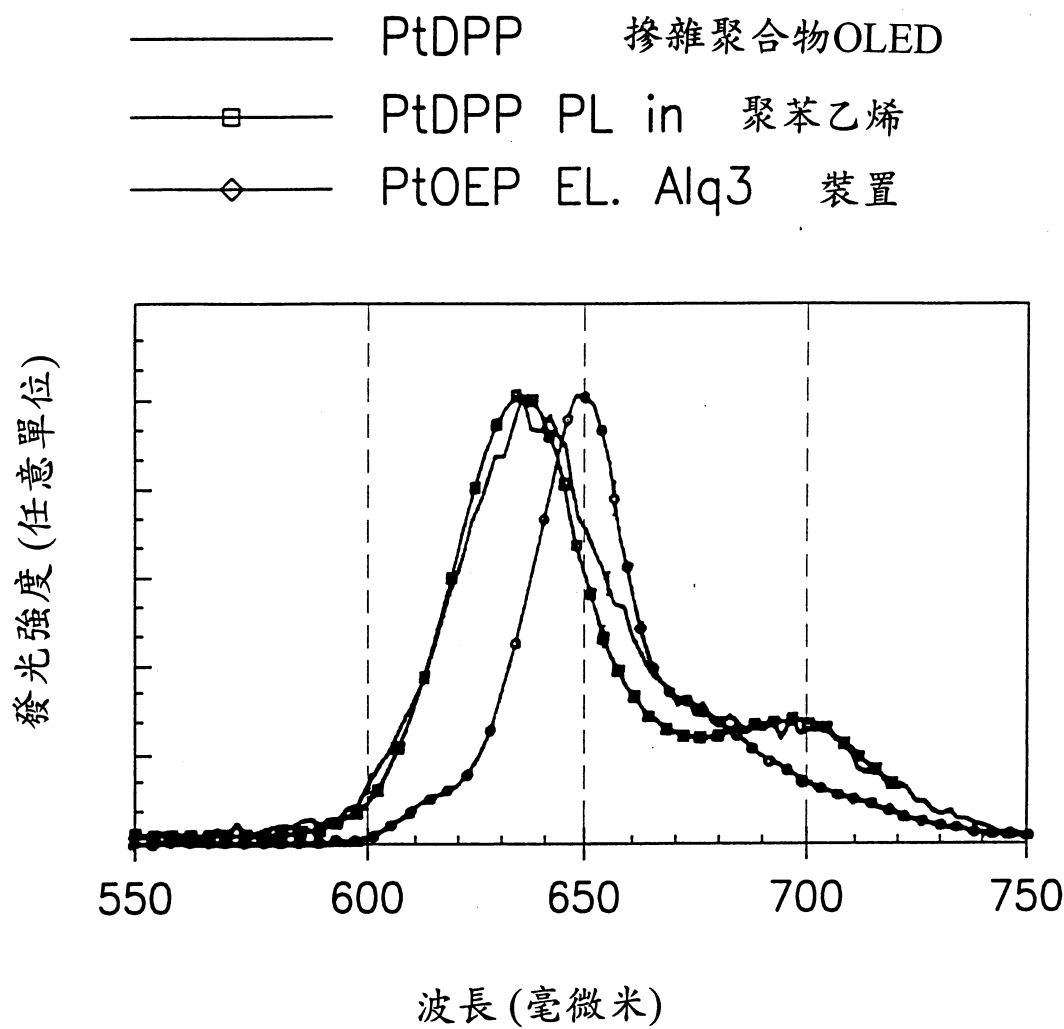


圖5B

圖式

圖 5C1

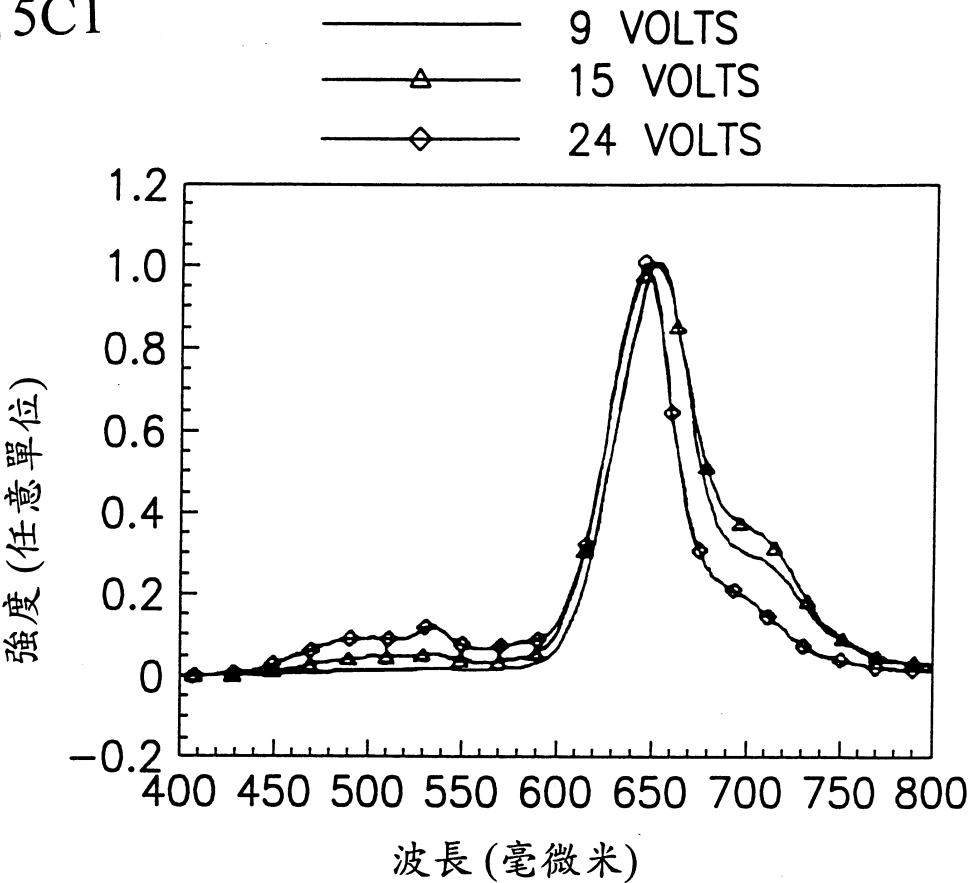
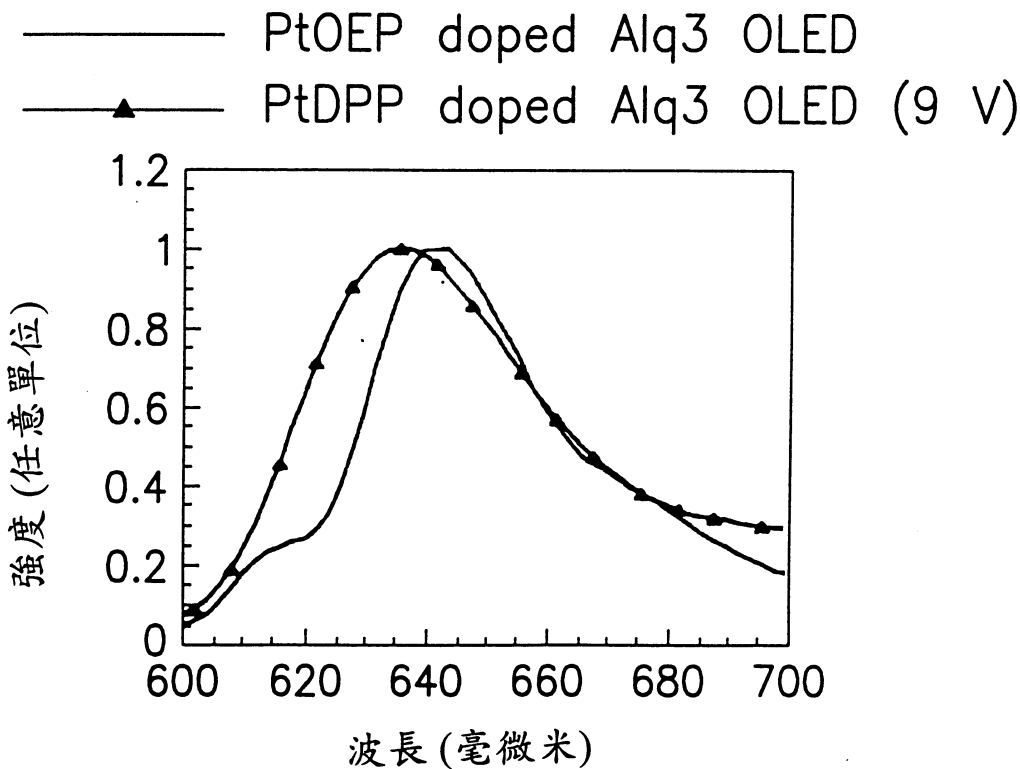


圖 5C2



圖式

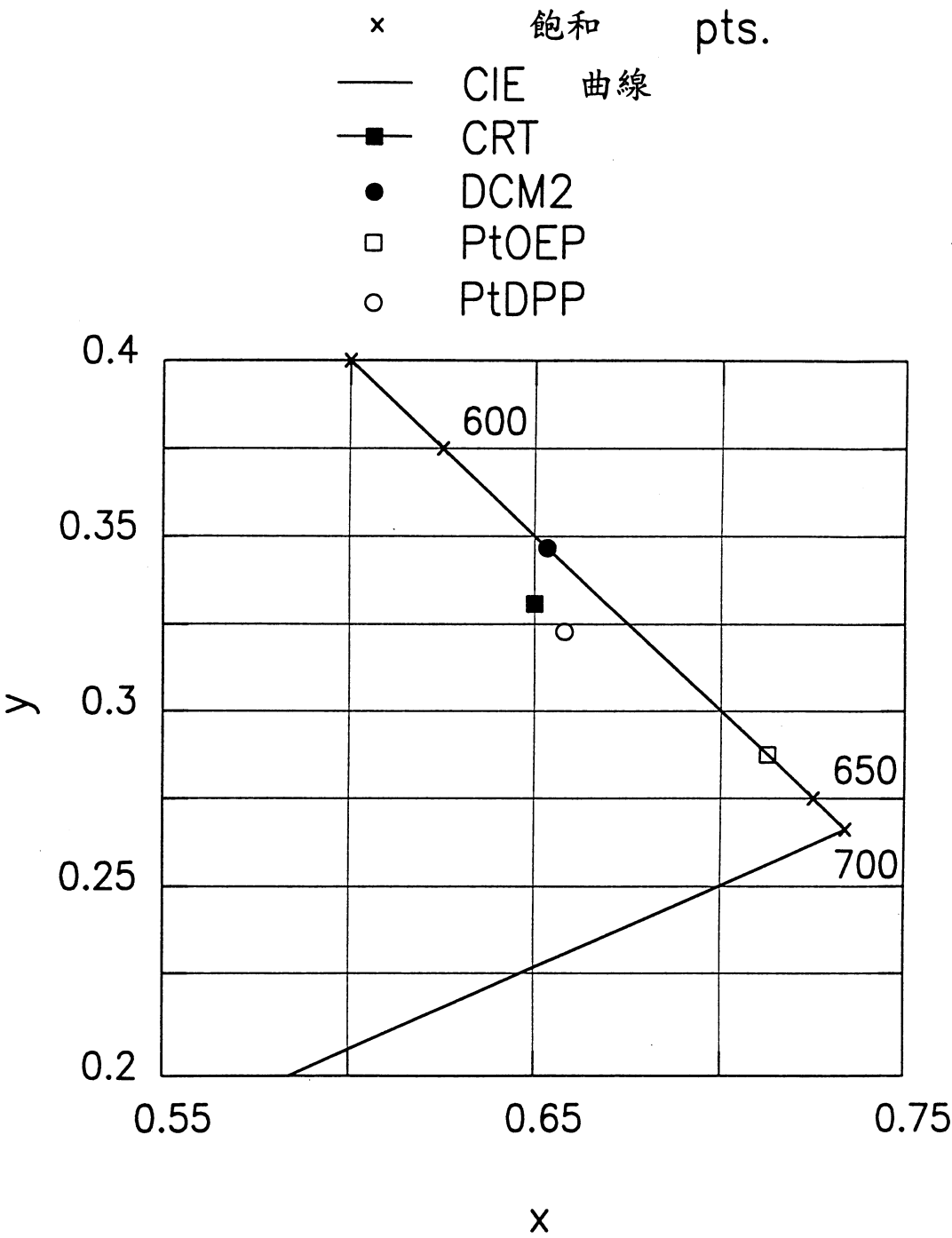


圖5D

圖式

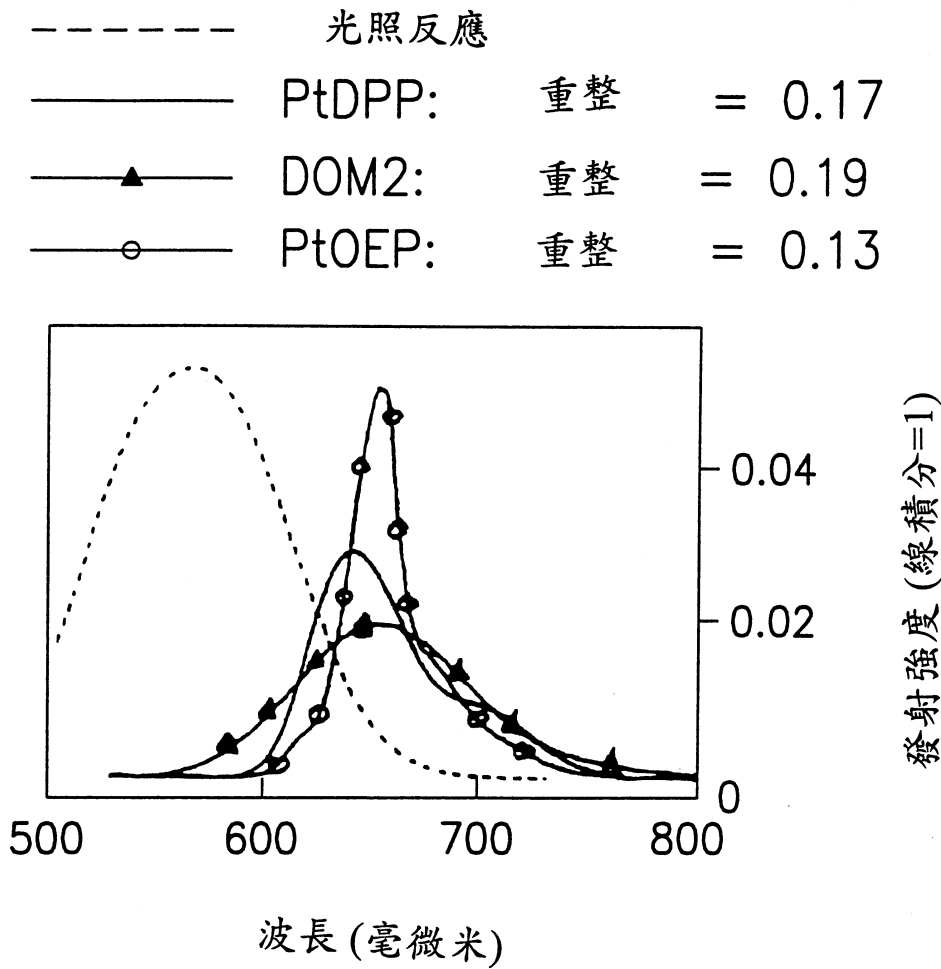


圖5E

圖式

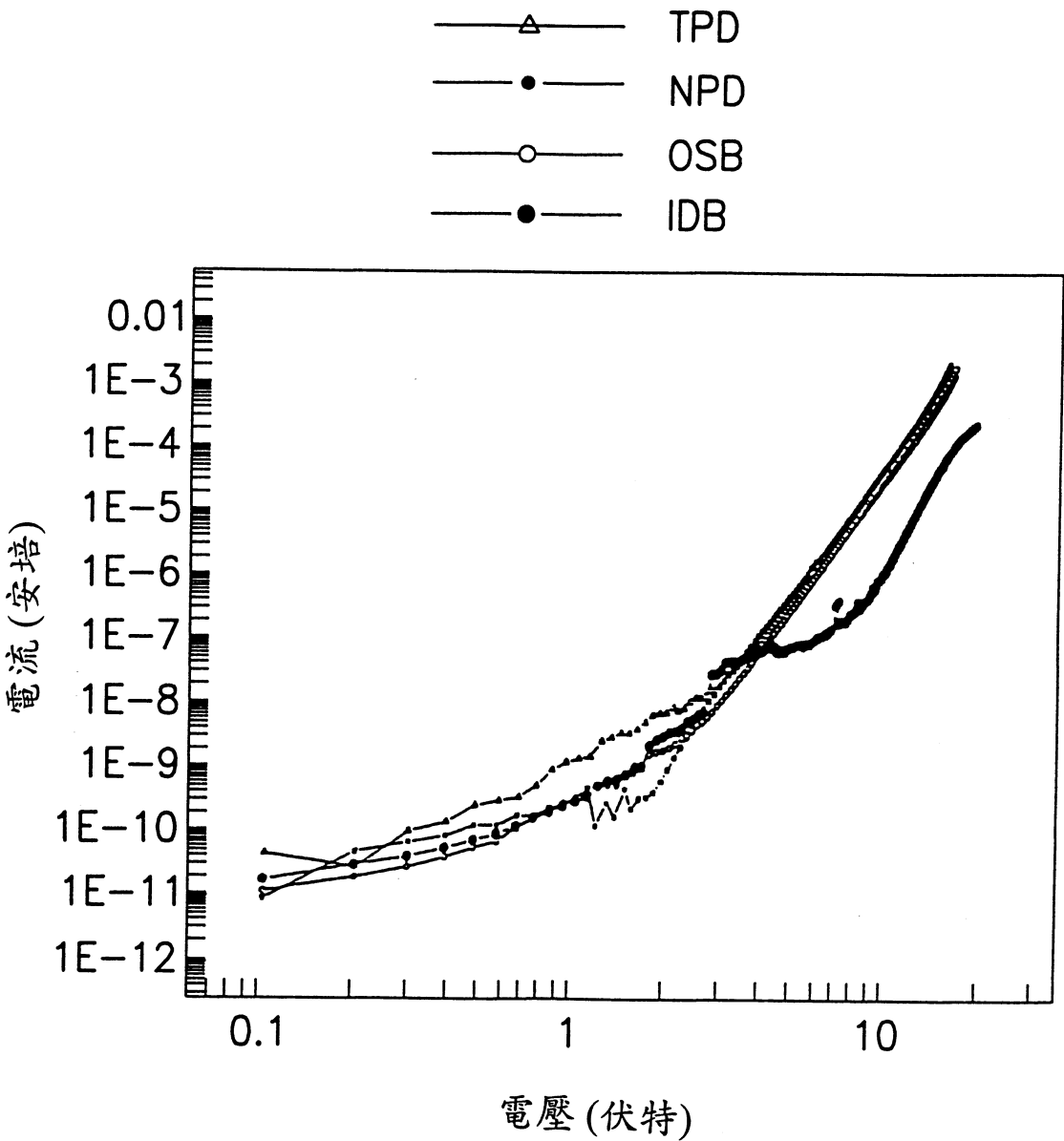


圖6A

圖式

圖 6B

