

# 公告本

申請日期:	90.12.11	案號:	90130852
類別:	H01L 33/00		

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

511304

一、發明名稱	中文	含氟無機層之有機電激發光元件
	英文	
二、發明人	姓名 (中文)	1. 張恩崇 2. 趙清煙 3. 陳鵬聿 4. 謝佳芬
	姓名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 雲林縣西螺鎮東興里12號 2. 新竹縣竹東鎮民族路50巷15號8樓 3. 台中縣后里鄉甲后路625巷45號 4. 台南市西門路一段380巷2弄36號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓名 (名稱) (英文)	1.
	國籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段195號
	代表人姓名 (中文)	1. 翁政義
代表人姓名 (英文)	1.	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

## 五、發明說明 (1)

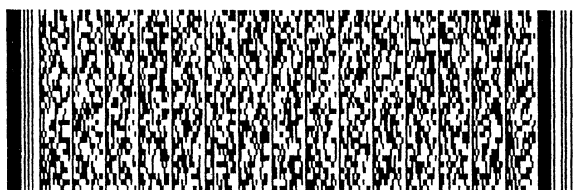
## 【發明背景】

## 【領域】

本發明係提供一種含氟無機層之有機電激發光元件，係利用發光性的半導體元件，施以電壓使其發光，屬於電激發光元件 (electroluminescent, EL) 領域，為目前新興的顯示技術。

## 【背景】

自1987年Kodak公司發表有機小分子電激發光元件及1990年英國Cambridge大學亦成功地將高分子材料應用在電激發光元件上，此後即引發了各界高度的重視與後續的投入研究。有機電激發光(organic electroluminescence, OEL)顯示技術，具備自發光、高應答速度、視角廣、解析度佳及高亮度、低驅動電壓等多項優點，被認為是顯示器的新興應用技術。最基本的有機電激發光元件為雙層有機結構元件，第一層為電洞傳遞層，第二層為有機發光層/電子傳遞層，此兩層有機材料被置於一透明電極(正極)與一金屬電極(負極)之間。為了增進有機電激發光元件之發光效率，也可於一透明電極(正極)與一金屬電極(負極)之間形成三層有機層之元件，其排列順序依序為電洞傳遞層，有機發光層和電子傳遞層，該元件之發光過程為當有機發光元件加上一偏壓之後，在電場的驅動下電洞與電子分別從正負極出發，越過個別的能障後於發光層相遇形成激子(Excitation)，之後激子以輻射方式由激發態衰退回基態而發出光。1987年Kodak公司所發表的有機電機發光元



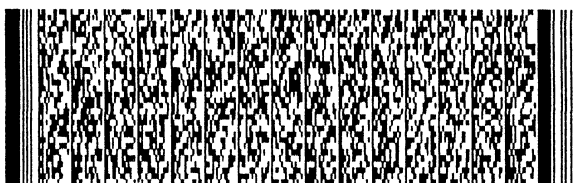
## 五、發明說明 (2)

件，即是最基本的雙層有機電激發光元件，其結構為ITO / NPB / Alq / MgAg，由於此基本之雙層有機電機發光元件之三-(8-涇奎啉)鋁(Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum, Alq)與負極金屬電極之能障較高，因此電子注入量較低，為了能增加有機電激發光元件的效率，增加亮度極降低驅動電壓，以及增進元件的壽命，Kodak公司將負極金屬電極更改為含氟無機化合物之複合電極，並將無機化合物當作電子傳遞層，可增加電子的注入量，降低OLE元件的操作電壓及增加亮度，其中以LiF有最大效果，此複合電極通常是使用LiF/Al。然而此文獻僅在發光層和負極金屬電極之介面做改進，對於透明電極(正極)與電洞傳遞層之間之介面並未做處理，若試圖在透明電極與電洞傳遞層之間會再蒸鍍一層電洞注入層(如CuPc)，來增加電洞的注入量，則會導致驅動電壓增高。

## 【發明目的】

爰是，本發明之主要目的，在於解決上述之缺失，避免上述缺失之存在，本發明係提供一種含氟無機層之有機電激發光元件，針對有機電激發光元件之穩定性進行改進，置入一含氟無機層於透明電極與電洞傳遞層之間，可使其元件之電流增加，降低驅動電壓，增進元件壽命。

為達上述之目的，本發明係提供一種含氟無機層之有機電激發光元件，於一透明電極(正極)與一金屬電極(負極)之間依序形成一含氟無機層、電洞傳遞層、有機發光



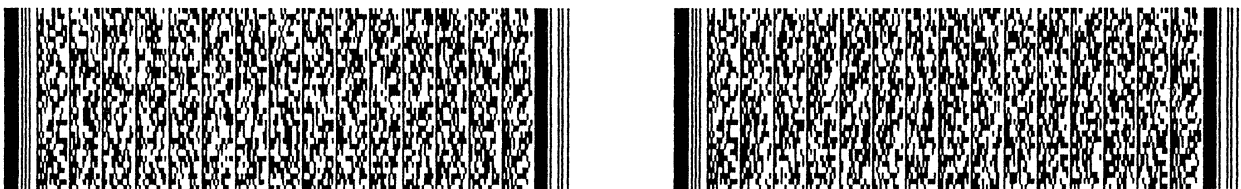
## 五、發明說明 (3)

層與電子傳遞層，該正極與電洞傳遞層間之含氟無機層，所蒸鍍一金屬氟化物可提升有機電激發光元件之電流增加，降低驅動電壓，增進元件壽命。

## 【詳細說明】

本發明提供一種含氟無機層之有機電激發光元件，其結構如第1圖所示，首先提供一基材層18，其材質為電的絕緣層和光學穿透材料，光的穿透性質是要使有機電激發光元件發光時可穿透此基材層18，故一般為玻璃或塑膠。於該基材層18上形成一透明電極層17當作該電激發光元件之正極電極，通常是使用銦錫氧化物(Indium tin oxide)或銦鋅氧化物(indium zinc oxide)，此層是要使有機電激發光元件發光時可透出光來，故具有導電和光學穿透性質。於該透明電極層上以蒸鍍方式形成一厚度範圍介於5至500Å之含氟無機層16，此層的功能可使電洞注入量增加，該含氟無機層16之材質可為氟化鋁、氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇、氟化鋇、氟化鋁、氟化鈉、氟化鉀、氟化銣、氟化銻等金屬氟化物。

於該含氟無機層16上以蒸鍍方式形成一電洞傳遞層15，其材質可為氮，氮'-雙苯基-氮，氮'-(間-甲基苯)聯苯胺(N, N'-Diphenyl-N, N'-(m-Tolyl)Benzidine, TPD)或(N, N'-bis-(1-naphenyl)- N, N'-diphenyl-1'-biphenyl-4, 4'-diamine, NPB)。再形成一層有機發光層14於該電洞傳遞層15上，該有機發光層之材質為螢光發光材料，可使電子和電洞在此區域再結合而發出光來。最簡單結構為單一



## 五、發明說明 (4)

發光材料，如最常使用的是三-(8-涇奎林)鋁(Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, Alq)，此材料具有高的螢光效率，是發綠光的材料。有機發光層14也可以是多樣材料共同組成，其中包含主體材料和一種或多種客體材料。主體材料通常是使用Alq，客體材料則是螢光性材料，亦稱為摻雜體(dopant)，其可控制有機電激發光之顏色。

於有機發光層14上形成一電子傳遞層13，其材質可為Alq或含氧二坐(oxadiazole)基團之化合物，如2-(4-雙苯基)-5-(第三丁基苯基)-1,3,4-氧二坐(2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxidiazole, PBD)。Alq同時擁有發光及電子傳遞的特性，因此在本發明之有機電激發光元件之有機發光層14和電子傳遞層13，均是使用Alq。最後再形成一金屬電極層12於電子傳遞層13上，作為該有機電激發光元件之負極，其材質通常是使用一層低工作函數和一層在空氣中可穩定之金屬，亦可使用雙層結構之復合電極如LiF/Al。

## 【第一實施例】元件1之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行O<sub>2</sub>電漿處理。

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍電洞傳遞層，NPB(600Å)和有機發光層/電子傳遞層，Alq(600Å)，然後再蒸鍍



## 五、發明說明 (5)

上 $5\text{\AA}$ 的LiF與 $1000\text{\AA}$ 的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為 $2.6\text{V}$ ， $10\text{V}$ 之電流密度與亮度分別為 $170\text{mA}/\text{cm}^2$ ， $6020\text{cd}/\text{m}^2$ ，元件之最高效率為 $3.0\text{ lm}/\text{w}$ ，壽命之測量條件為固定電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 驅動，測量亮度的衰退情形。

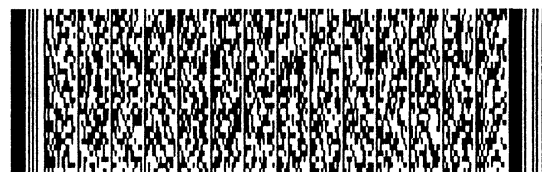
## 【第二實施例】元件2之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行 $\text{O}_2$ 電漿處理。

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍 $10\text{\AA}$ 的 $\text{AlF}_3$ 、電洞傳遞層、NPB( $600\text{\AA}$ )和有機發光層/電子傳遞層， $\text{Alq}$ ( $600\text{\AA}$ )，然後再蒸鍍上 $5\text{\AA}$ 的LiF與 $1000\text{\AA}$ 的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為 $2.6\text{V}$ ， $10\text{V}$ 之電流密度與亮度分別為 $507\text{mA}/\text{cm}^2$ ， $8697\text{cd}/\text{m}^2$ ，元件之最高效率為 $2.8\text{ lm}/\text{w}$ 。圖2和圖3顯示元件2之電流密度和亮度較元件1為高。

## 【第三實施例】元件3之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，



## 五、發明說明 (6)

於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行O<sub>2</sub>電漿處理。

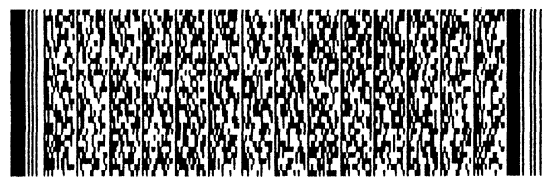
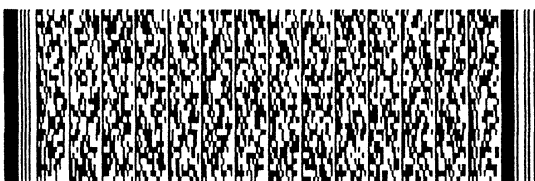
首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍30Å的AlF<sub>3</sub>、電洞傳遞層、NPB(600Å)和有機發光層/電子傳遞層，Alq(600 Å)，然後再蒸鍍上5Å的LiF與1000Å的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為2.6V，元件之最高效率為3.2 lm/w。

## 【第四實施例】元件4之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行O<sub>2</sub>電漿處理。

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍50Å的AlF<sub>3</sub>、電洞傳遞層、NPB(600Å)和有機發光層/電子傳遞層，Alq(600 Å)，然後再蒸鍍上5 Å的LiF與1000 Å的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。

此元件之起始電壓為2.6V，元件之最高效率為2.9 lm/w，圖5為元件1和元件4之壽命比較，操作條件為定電流20mA/cm<sup>2</sup>，兩元件之亮度約為600cd/m<sup>2</sup>，圖5中顯示元件4之亮度衰退速度較元件1慢，表示元件4較穩定。圖6則顯示電壓上升情形，元件4也表現的較穩定。



## 五、發明說明 (7)

## 【第五實施例】元件5之實施例

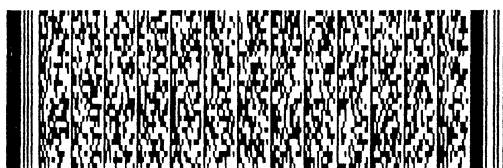
先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行O<sub>2</sub>電漿處理。

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍75Å的AlF<sub>3</sub>、電洞傳遞層、NPB(600Å)和有機發光層/電子傳遞層，Alq(600 Å)，然後再蒸鍍上5Å的LiF與1000Å的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為2.6V，元件之最高效率為3.2 lm/w。

## 【第六實施例】元件6之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行O<sub>2</sub>電漿處理。

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍100Å的AlF<sub>3</sub>、電洞傳遞層、NPB(600Å)和有機發光層/電子傳遞層，Alq(600 Å)，然後再蒸鍍上5Å的LiF與1000Å的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為2.6V，元件之最高效率為2.9 lm/w，圖4為元件1和元件6之效率比較圖，可



## 五、發明說明 (8)

發現AlF<sub>3</sub>膜厚為30Å和75 Å時之效率比不含AlF<sub>3</sub>層之元件較高。

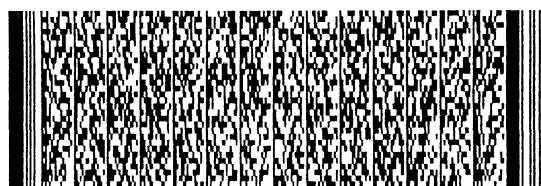
## 【第七實施例】元件7之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行O<sub>2</sub>電漿處理。

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍400Å的CuPc、電洞傳遞層、NPB(600Å)和有機發光層/電子傳遞層，Alq(600 Å)，然後再蒸鍍上5Å的LiF與1000Å的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為3.2V，元件之最高效率為2.8 lm/w，圖7為元件7和元件4之壽命比較，操作條件為定電流20mA/cm<sup>2</sup>，兩元件之亮度約為600cd/m<sup>2</sup>，圖7中顯示元件4之亮度衰退速度較元件7慢，表示元件4較穩定。圖8則顯示電壓上升情形，元件4也表現的較穩定，其驅動電壓亦比元件7低。

## 【第八實施例】元件8之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行O<sub>2</sub>電漿處理。



## 五、發明說明 (9)

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍 $50\text{\AA}$ 的 $\text{CaF}_2$ 、電洞傳遞層、NPB( $600\text{\AA}$ )和有機發光層/電子傳遞層，Alq( $600\text{\AA}$ )，然後再蒸鍍上 $5\text{\AA}$ 的LiF與 $1000\text{\AA}$ 的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為 $2.6\text{V}$ ，元件之最高效率為 $2.9\text{ lm/w}$ 。

## 【第九實施例】元件9之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行 $\text{O}_2$ 電漿處理。

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍 $50\text{\AA}$ 的 $\text{MgF}_2$ 、電洞傳遞層、NPB( $600\text{\AA}$ )和有機發光層/電子傳遞層，Alq( $600\text{\AA}$ )，然後再蒸鍍上 $5\text{\AA}$ 的LiF與 $1000\text{\AA}$ 的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中，進行蓋板之封裝，並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為 $2.6\text{V}$ ，元件之最高效率為 $2.3\text{ lm/w}$ 。

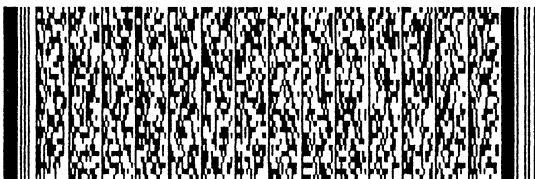
## 【第十實施例】元件10之實施例

先清洗ITO玻璃基板，ITO玻璃基板之清洗步驟如下，首先用清潔劑清洗，在置於超音波震盪器中清洗，並依序使用純水和異丙醇超音波震盪各二次後置於烘箱中乾燥，於乾燥後取出ITO玻璃基板，將ITO玻璃基板放在承載盤上，置入腔體之中，進行 $\text{O}_2$ 電漿處理。



## 五、發明說明 (10)

首先在ITO玻璃基板上依序蒸鍍 $50\text{\AA}$ 的LiF、電洞傳遞層、NPB( $600\text{\AA}$ )和有機發光層/電子傳遞層, Alq( $600\text{\AA}$ ), 然後再蒸鍍上 $5\text{\AA}$ 的LiF與 $1000\text{\AA}$ 的鋁當負極金屬電極。元件製作完成之後送入手套箱中, 進行蓋板之封裝, 並進行元件之特性測量。此元件之起始電壓為 $2.6\text{V}$ , 元件之最高效率為 $2.7\text{ lm/w}$ , 圖9為不同金屬氟化物之元件亮度衰退圖, 顯示不同金屬氟化物之元件均有較穩定的表現。



## 圖式簡單說明

## 【圖示說明】

## 1 · 圖式：

第 1 圖為本發明含氟無機層之有機電激發光元件結構圖。

第 2 圖為ITO/NPB/Alq/LiF/Al和ITO/AlF<sub>3</sub>/NPB/Alq/LiF/Al兩種元件之電流-電壓比較圖。

第 3 圖為ITO/NPB/Alq/LiF/Al和ITO/AlF<sub>3</sub>/NPB/Alq/LiF/Al兩種元件之亮度-電壓比較圖。

第 4 圖為ITO/AlF<sub>3</sub>/NPB/Alq/LiF/Al中，AlF<sub>3</sub>膜厚對元件效率關係圖。

第 5 圖為ITO/NPB/Alq/LiF/Al和ITO/AlF<sub>3</sub>/NPB/Alq/LiF/Al兩種元件之亮度衰退-時間比較圖。

第 6 圖為ITO/NPB/Alq/LiF/Al和ITO/AlF<sub>3</sub>/NPB/Alq/LiF/Al兩種元件之電壓增加-時間比較圖。

第 7 圖為ITO/CuPc/NPB/Alq/LiF/Al和ITO/AlF<sub>3</sub>/NPB/Alq/LiF/Al兩種元件之亮度衰退-時間比較圖。

第 8 圖為ITO/CuPc/NPB/Alq/LiF/Al和ITO/AlF<sub>3</sub>/NPB/Alq/LiF/Al兩種元件之電壓增加-時間比較圖。

第 9 圖為ITO/NPB/Alq/LiF/Al和ITO/MF<sub>x</sub>/NPB/Alq/LiF/Al之元件亮度衰退-時間比較圖。

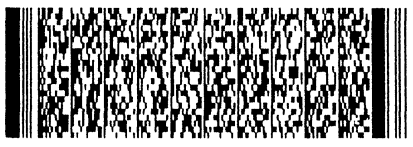
## 2 · 圖號：

金屬電極層 · · · · · 1 2



圖式簡單說明

電子傳遞層	· · · · ·	1 3
有機發光層	· · · · ·	1 4
電洞傳遞層	· · · · ·	1 5
含氟無機層	· · · · ·	1 6
透明電極層	· · · · ·	1 7
基材層	· · · · ·	1 8



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含氟無機電洞傳遞層之有機電激發光元件)

本發明係提供一種含氟無機層之有機電激發光元件，其結構依序包含一基板、透明導電層(正極)、含氟無機層、電洞傳遞層、有機發光層、電子傳遞層及金屬導電層(負極)，其中含氟無機層係由金屬氟化物所構成，可使有機電激發光元件穩定化，增加有機電激發光元件的壽命。

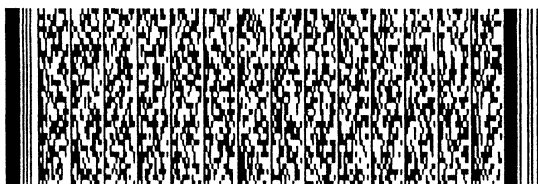
英文發明摘要 (發明之名稱：)



## 六、申請專利範圍

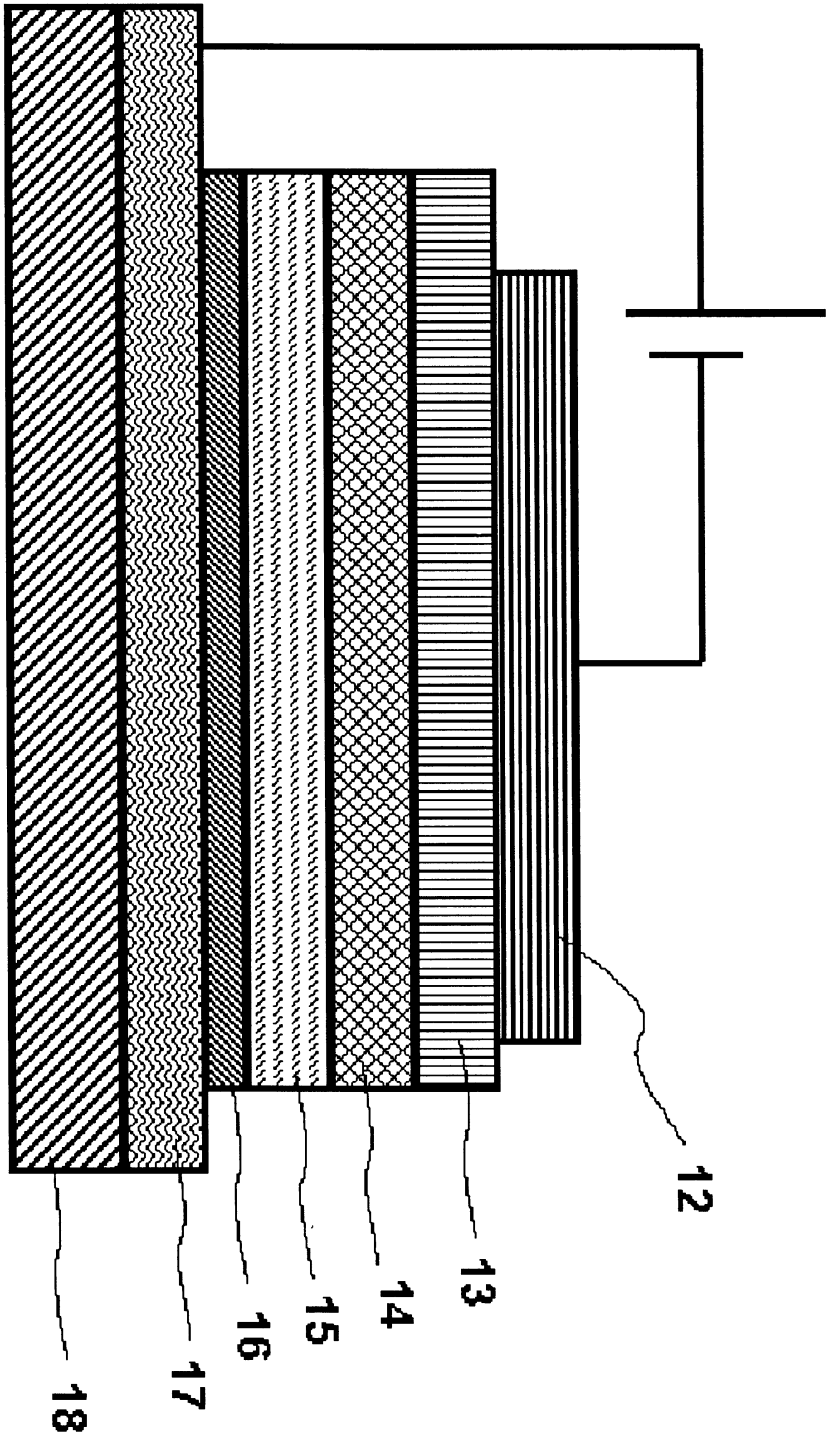
## 【專利申請範圍】

1. 一種含氟無機層之有機電激發光元件，包括一正極與一負極，以及介於正、負極間之電洞傳遞層、有機發光層與電子傳遞層，其特徵係於該正極與電洞傳遞層間添加一含氟無機層。
2. 如申請專利範圍第1項所述之含氟無機層之有機電激發光元件，其中該正極材質為氧化銻錫、氧化鋅錫。
3. 如申請專利範圍第1項所述之含氟無機層之有機電激發光元件，其中該含氟無機層為金屬氟化物，可選自LiF, NaF, BeF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>。
4. 如申請專利範圍第1項所述之含氟無機層之有機電激發光元件，其中該含氟無機層可知厚度範圍介於5-500Å。

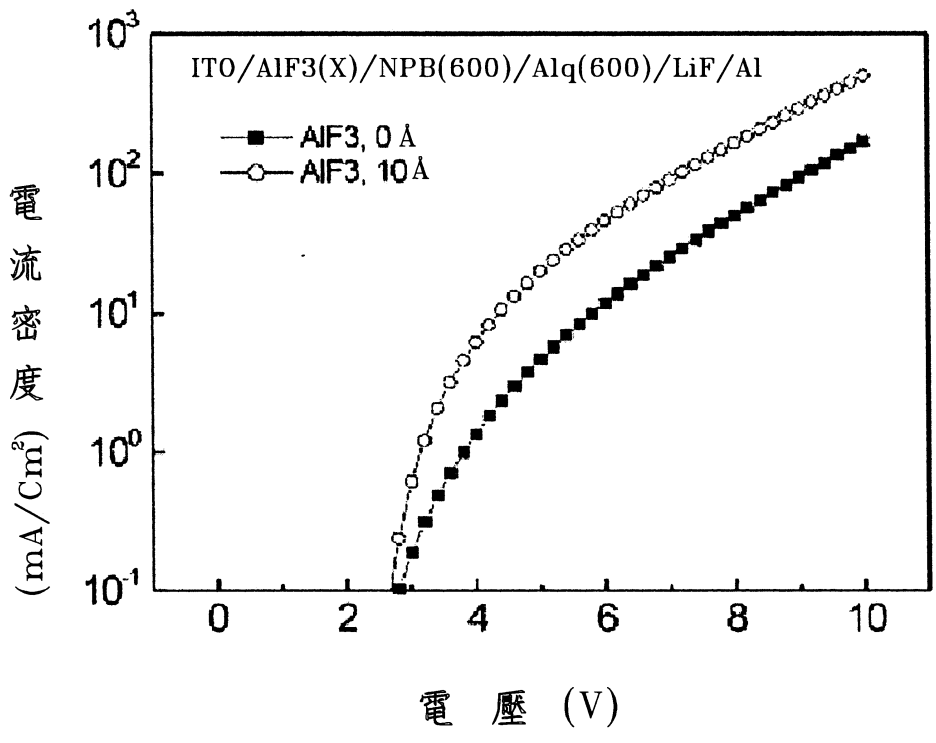


圖式

第1圖

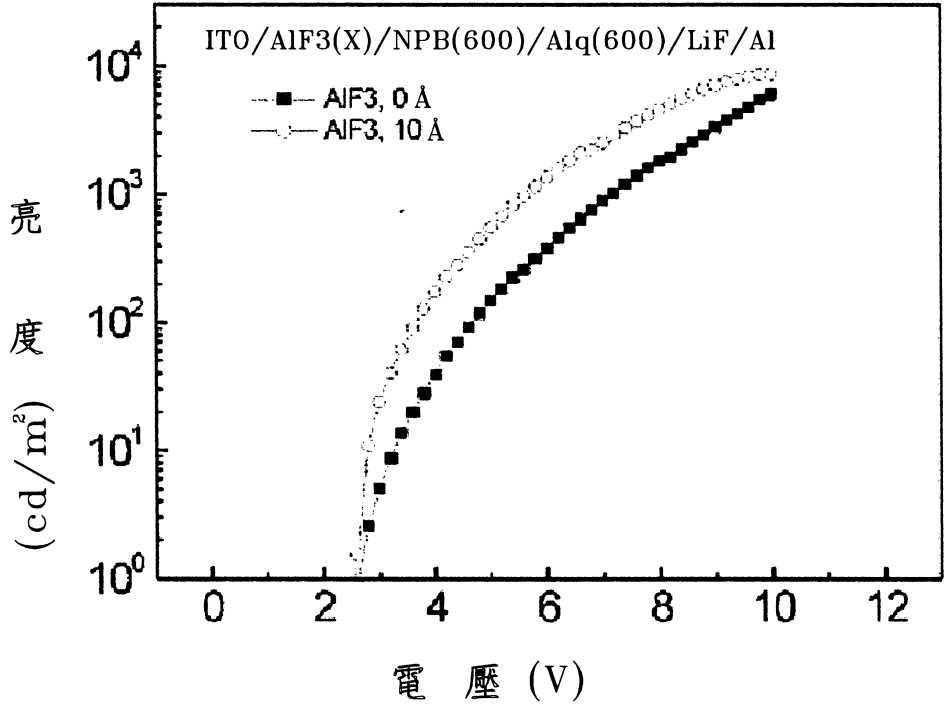


圖式



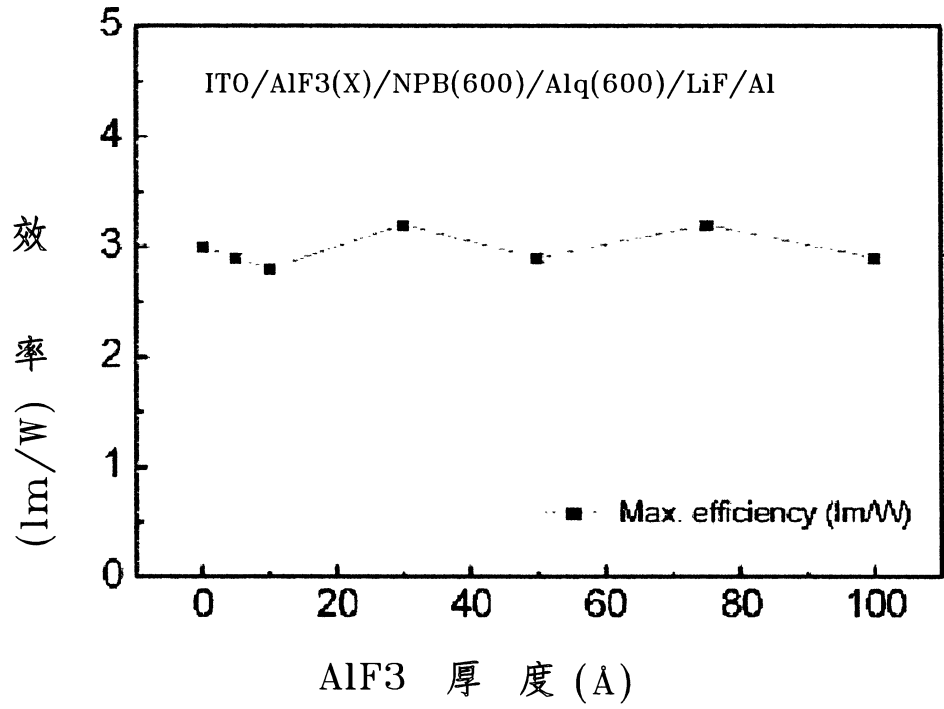
第2圖

圖式



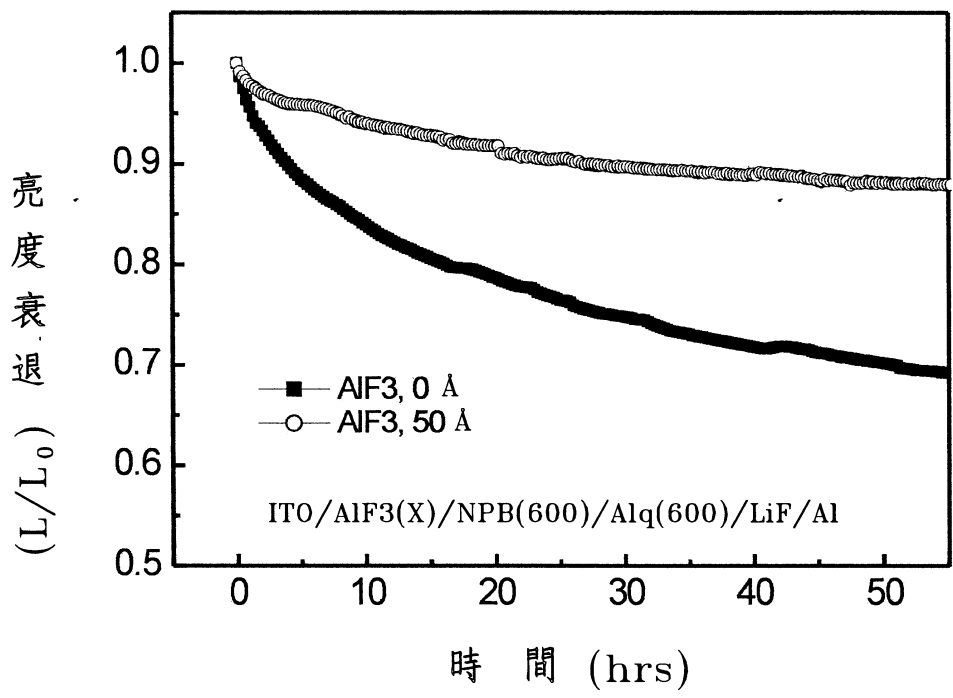
第3圖

圖式



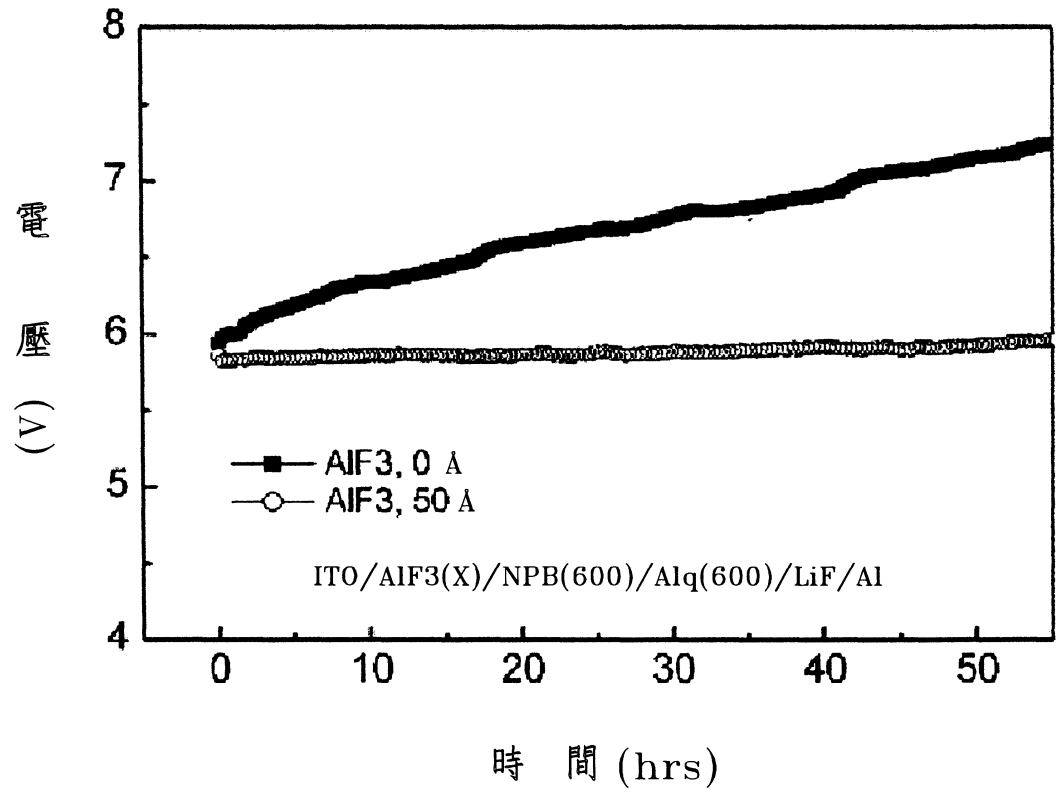
第4圖

圖式



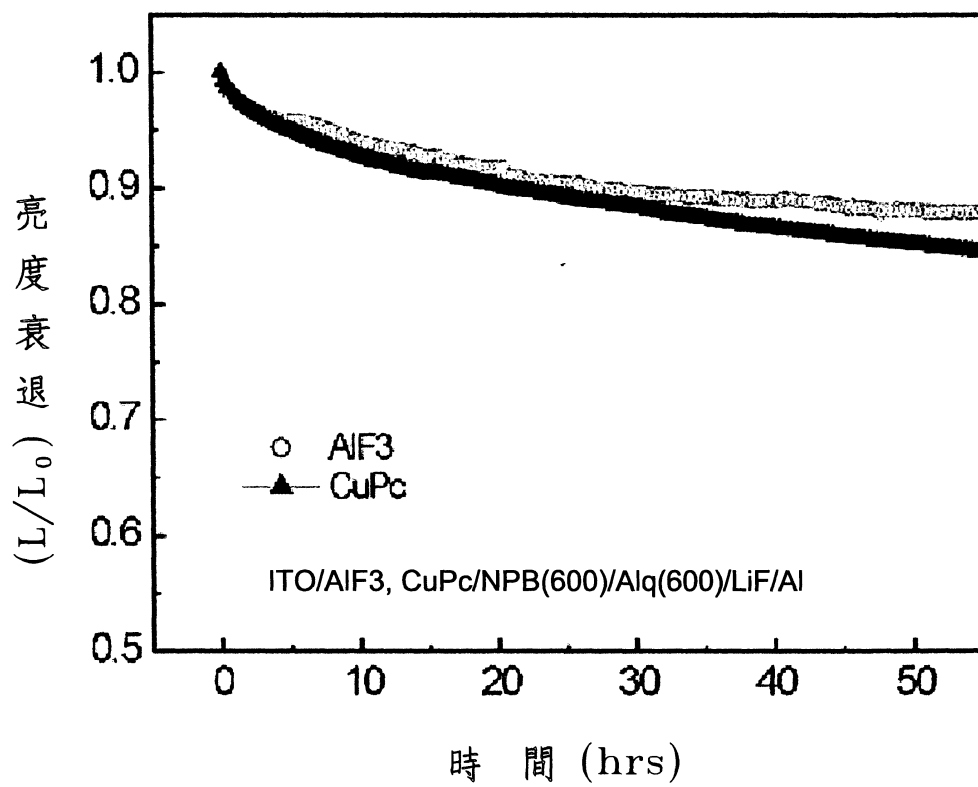
第5圖

圖式



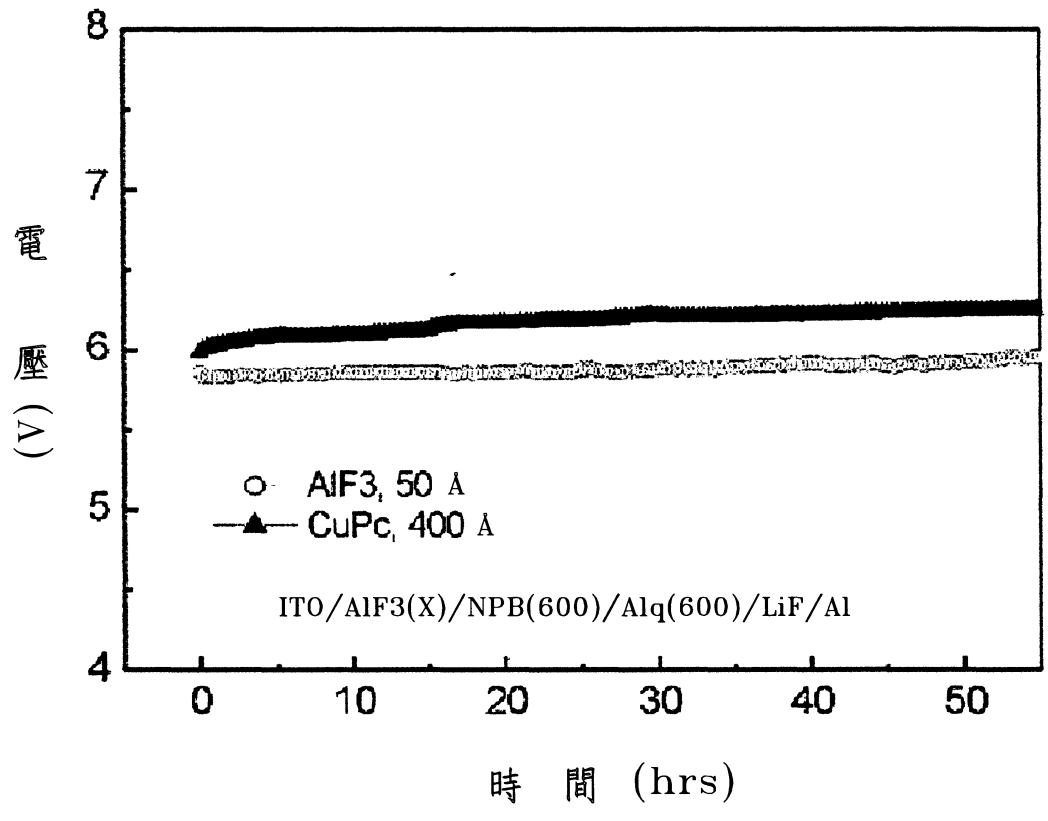
第6圖

圖式



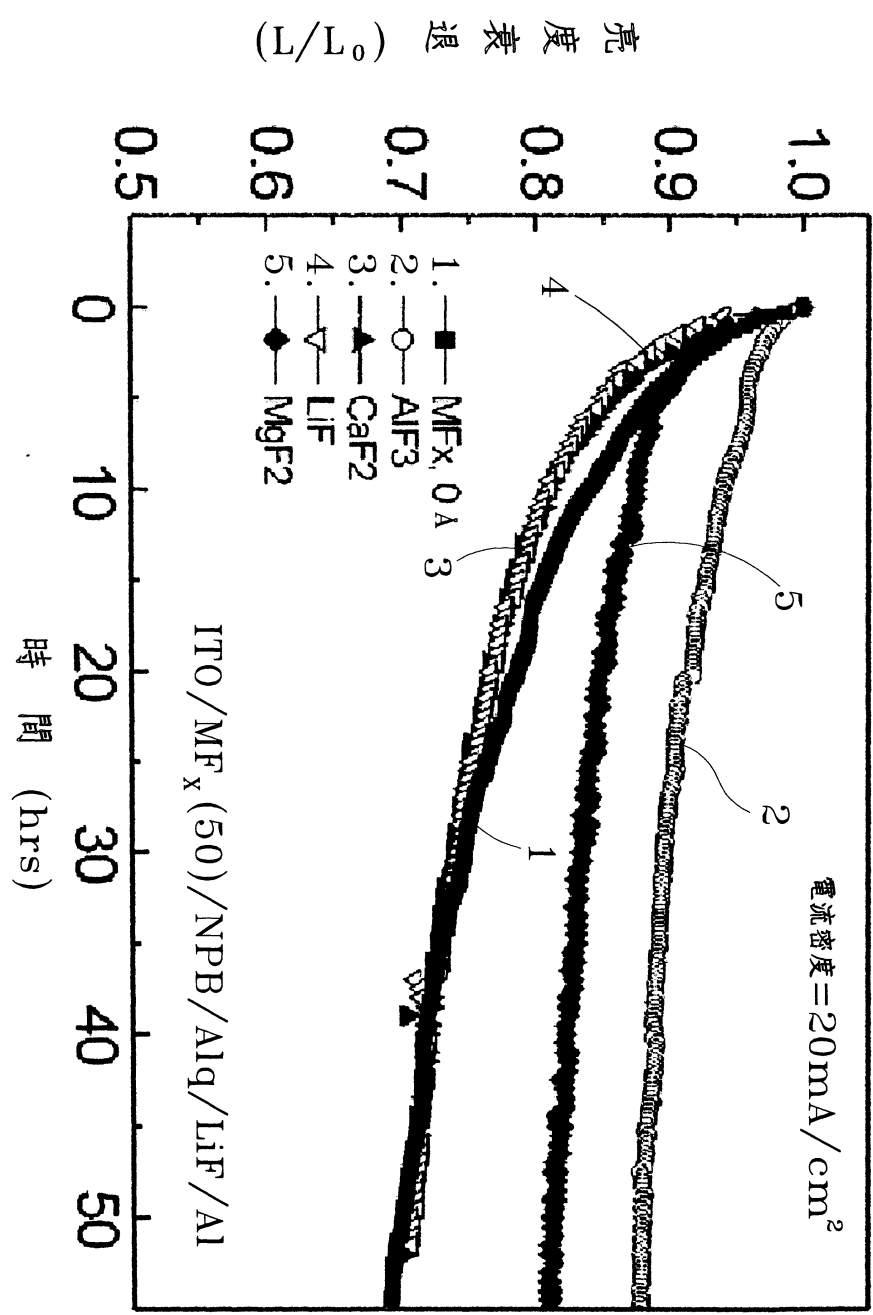
第7圖

圖式



第8圖

圖式



第9圖