

申請日期 88.2.9	案號: 88101925
類別 修正本	H05B 33/00. 33/02
89.年 10.月 10.日 補充 (以上各欄由本局填註)	

公告本

發明專利說明書

427098

修正本有無發明名稱
89.10.7
月 二
日所發明人之
內容是否准予修正。

有機雷冷光裝置

中文

英文

Organic Electroluminescent Devices

姓名
(中文)

1. 城戶 淳二
2. 水上 時雄
3. 遠藤 潤

姓名
(英文)

1. Junji KIDO
2. Tokio MIZUKAMI
3. Jun ENDOH

國籍

1. 日本
2. 日本
3. 日本

住、居所

1. 日本奈良縣北葛城郡廣陵町馬見北9-4-3
2. 日本綾瀨市小園南2-24-10
3. 日本山形縣米澤市直江町7-20

姓名
(名稱)
(中文)

1. 城戶 淳二
2. IMES股份有限公司

姓名
(名稱)
(英文)

1. Junji KIDO
2. INTERNATIONAL MANUFACTURING AND ENGINEERING SERVICE CO. LTD.

國籍

1. 日本
2. 日本

住、居所
(事務所)

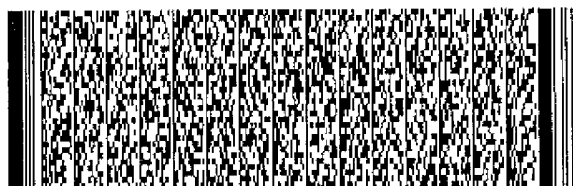
1. 日本奈良縣北葛城郡廣陵町馬見北9-4-3
2. 日本神奈川縣藤澤市桐原町3番地

代表人
姓名
(中文)

- 1.
2. 水上 時雄

代表人
姓名
(英文)

- 1.
2. Tokio MIZUKAMI



427098

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

1998/02/17 10-34599

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

[發明領域]

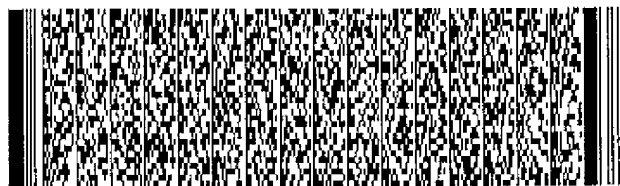
本發明之發明領域係有關於有機電冷光裝置或元件(下文中,稱為"有機EL裝置"),此裝置可有效地使用於如一平面光源或顯示裝置中。

[相關技術]

目前業界已將焦點集中在由特定有機化合物形成而具有如發光層之有機電冷光裝置中,因為此裝置可應用低驅動電壓而得到大面積的顯示裝置。為了得到具有高效率的EL裝置。在Tang等人於Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987年)已成功地提供一種EL裝置,其中,此裝置的結構具有不同載體遷移性質的有機化合物層疊合,藉此可在陰極及陽極間取得良好的均衡而導入對應的電洞及電子。另外,因為有機化合物層的厚度小於或等於2000埃,該EL裝置實際使用時可表現高亮度及高效率,即約1000cd/m²的亮度及在不超過10伏特的作用電壓下,其外部量效率約1%。

在上述高效率的EL裝置中,Tang等人使用具有低工作函數的鎂(Mg)與基本上可視為電絕緣材料的有機化合物相結合,以減少從金屬製造之電極中在電子射入期間將會產生問題的能量障壁。但是,因為鎂易於氧化且不穩定,而且對有機層表面之附著性不佳,因此製造上通常使用鎂合金,例如將鎂與穩定且附著性佳的銀(Ag)同時沉積於有機層的表面。

另外,Toppan Printing公司的研究人員(參考第51次

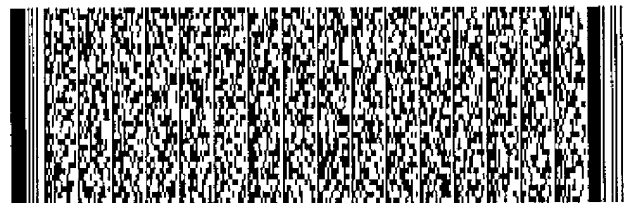
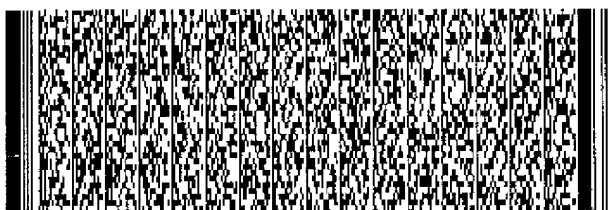


五、發明說明 (2)

例行性會議，Society of Applied Physics，Preprint 28a - PB - 4，1040 頁)及Pioneer公司的研究人員(參考第54次例行會議，Society of Applied Physics，Preprint 29p - ZC - 15，1127 頁)已發展出使用工作函數比鎂還要低的鋰(Li)，且與鋁(Al)製成之合金以得到穩定的陽極，因此與使用Mg合金之EL裝置比較之下，可實現更低的工作電壓及更高的發射亮度。另外，如在IEEE Trans. Electron Device，40, 1342 (1993年)報告中，本發明的發明者已發現在有機化合物層上沉積厚度極薄約10埃的(Li)而產生雙層陰極，隨後加一層銀(Ag)至該沉積的鋰層上可相關地在EL裝置上得到低的驅動電壓。

而且，最近Uniax公司的Pei等人已更進一步經由在聚合冷光層上摻雜鋰鹽而減少EL裝置的驅動電壓(來自Science，269，1086 (1995))。此摻雜方法用於游離散佈在聚合冷光層上的鋰鹽以散布靠近陰極及陽極的鋰離子及相對的離子，因此可確保近電極處聚合物分子的定位摻雜。依據此方法，因為靠近陰極的聚合物部份作為施體摻雜劑(即電子授與摻雜劑)的鋰而減少，因此減少的聚合物在放射陰離子狀態，所以從陰極射入之電子的障壁可明顯地減少，此與不包括鋰摻雜的類似方法之原理相反。

最近，本申請案之發明人發現藉由摻雜如鋰及類似元素之鹼金屬、如鋇及類似元素之鹼土金屬及如鋰鈔或類似元素之稀土金屬到鄰接陰極電極的有機層可降低有機電冷光的驅動電壓(參照SID 97, Digest, P. 775)。可相信的



五、發明說明 (3)

是，由於其中金屬摻雜產生鄰接電極的有機層陰離子基狀態而使由陰極電極射出電子的能量障壁顯著地降低而造成驅動電壓降低。

但是，由於電極的氧化或其他的原因，上述使用一鎂或鋰合金的EL裝置作為電極材料終將會造成裝置的劣化。另外，因為使用的電極材料必須同時滿足作為配線材料之功能上的需要，所以使用合金製造的電極造成對於該電極限制了適當材料的選擇。而且，由上述發明者所發展出來的雙層陰極當鋰層的厚度大於約20埃時，無法作為陽極

(來自IEEE, Trans. Electron Device., 40,

1342(1993))，同時，因為當在相當薄(例如10埃的厚度中)摻雜鋰金屬層時有控制層厚度的困難而必須忍受產品製程中低再生力問題。而且，由Pei等人發展的定位摻雜方法中，將鋰鹽加入冷光層中導致在電場中解離，產生的問題是解離的離子遷移時間在靠近具有控制速度的電極附近時，將對裝置的反應速度產生很明顯的阻礙。

此外，包括在有機層中摻雜金屬作為摻雜物的方法，因為摻雜物將影響最終裝置的準確性，所以必須在形成有機層時精確地控制摻雜物的濃度。

[發明概述]

本發明用以解決前述習知技術有機電冷光的問題，據此，本發明的其目的係依據簡單及可靠的方法降低由陰極到有機層射出電子的能量障壁藉以確保無論陰極電極材料的工作函數多少都可具有低驅動電壓。

五、發明說明(4)

本發明的另一目的係提供一種裝置(有機電冷光裝置)其確保當習知技術常用於配線材料的鋁或其他低價穩定的金屬單獨用於電極材料時,使用如上述電極材料之合金仍可得到相似或更高令人滿意的特性。

根據本發明,前述目的可由一種有機電冷光裝置達成,其包含:

至少由有機化合物構成之一層冷光層,該冷光層係位於一陰極電極和相對於該陰極電極之陽極電極間;及,

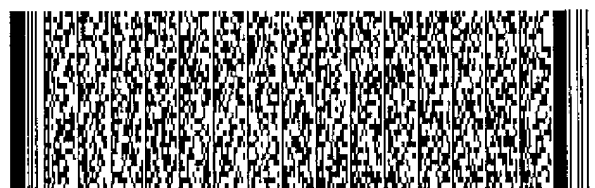
一有機層,其係位於鄰接前述陰極電極的位置,

其中該有機層係由一有機金屬複合物所構成,該有機金屬複合物包含至少由鹼金屬離子、鹼土金屬離子及稀土金屬離子等組成所構成之分子基選定其中一種,且

前述陰極電極包含在真空中具有還原該複合物中金屬離子至對應金屬能力之金屬。

用於形成陰極電極的金屬並不限訂於特定一種,其範圍在本身具有在真空中還原包含在構成有機層內有機金屬複合物之金屬離子至對應金屬之還原能力。且其較佳實施之金屬包括:鋁(Al)、鋯(Zr)、鈦(Ti)、釷(Y)、釷(Sc)及矽(Si)。前述金屬可單獨形成電極或使之合金形成電極。前述陰極金屬及其合金具有高熔點且在真空狀態下可還原有機金屬複合物之金屬離子至對應金屬。

通常,某些鹼金屬、鹼土金屬及稀土金屬表現比如鋁等高熔點金屬具有更高飽和蒸汽壓,因此任何包含鹼金屬



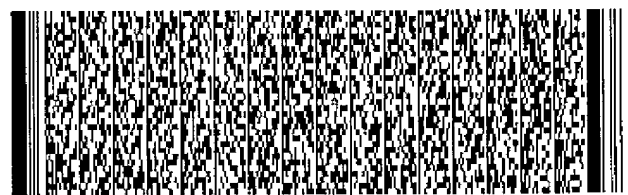
五、發明說明 (5)

或類似之化合物都可被鋁、矽、銦及類似之金屬還原。例如，氧化鈣可以被鋁還原成游離的金屬鈣（參考化學手冊 *Applied Chemistry Section I*，日本化學協會Maruzen公司編著，第369頁）且氧化銣及氧化鋇可分別被鋁還原成游離的金屬銣及鋇（參考金屬手冊，日本金屬協會Maruzen公司編著，第88-89頁）。

有機電冷光金屬電極的製造係在不大於 10^{-5} 托耳壓力的真空下融化及蒸發該金屬使其金屬原子沈積在基質上達成。因此，當如鋁、矽、銦及類似之熱還原金屬在原子狀態施於鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬，前述在真空的還原反應導致從對應金屬化合物中產生還原及遊離金屬。在還原過程中，如果使用之化合物為有機金屬化合物（金屬複合物），該化合物本身將由前述游離金屬佈植離子（被還原）。或者，如果化合物不超過100埃的厚度，該游離金屬將會作用在有機化合物的鄰近層，藉此在相鄰兩層的交界區域以其本身強大的還原能力還原有機化合物。

如果被還原的鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬化合物是如氧化物、氟化物及其類似之無機化合物，因為無機物良好的穩定性使其具有高蒸發溫度，有時候很難在有機層上佈植金屬離子。再者，由於無機物具有高電氣絕緣特性，其僅能在接近20埃的高度層寬限制下佈植離子（請參考 IEEE Trans. Electron Devices. , 44, 1234 (1997)）。

亦即，本發明係基於前述發現以鹼金屬、鹼土金屬或



五、發明說明(6)

稀土金屬化合物形成有機金屬複合物取代無機化合物藉此降低蒸發溫度同時得到層形成特性。再者，用於有機金屬複合物中適當液態化合物選擇及使用可給予最終裝置包括電子遷移性質及電洞遷移性質的載體遷移性質，藉此提供減輕關於相較無機化合物使用的金屬化合物層本身厚度限制等優點。

如上所述，根據本發明，鄰接於陰極電極的一有機層（電子射入層）係由一有機金屬複合物所構成，該有機金屬複合物包含至少由鹼金屬離子、鹼土金屬離子及稀土金屬離子等組成所構成之分子基選定其中一種，且使用一金屬作為陰極，該金屬具有在真空中還原該複合物中金屬離子至對應金屬能力。因此，根據本發明，因為陰極金屬在真空中的高還原能力，有機層中有機複合物的金屬被游離，而後有機化合物還原該游離金屬。本發明因此成功地降低電子射入障壁而降低裝置的驅動電壓。

在本發明的實施中，用於形成鄰接於陽極金屬有機層的有機金屬複合物並不限於特定的一種，在其包含的範圍內至少具有鹼金屬離子、鹼土金屬離子及稀土金屬離子之一種。至於金屬複合物的液態化合物，雖並未限制但最好使用下列化合物：奎林醇、苯并奎林醇、 γ 吡啶醇、三迪諾菲(phenanthridinol)、羥基苯基惡坐、羥基苯基塞坐、羥基二芳基惡二坐、羥基二芳基二坐、羥基苯基惡比啉、羥基苯基苯并米啉、羥基苯并三坐、羥基氟硼烷、二比啉基非林、太花青、卜林、環戊二烯、 β -二酮、偶氮

五、發明說明(7)

次甲烷及其衍生物。

[圖式之簡單說明]

從下文中的說明可更進一步了解本發明，閱讀時並請參考附圖，其中：

圖一的剖面圖表示根據本發明較佳實施例中有機EL裝置的層狀結構；

圖二顯示根據本發明之有機EL裝置及相對其他有機EL裝置的偏壓和亮度之間的關係；

圖三顯示本發明之有機EL裝置及相對其他有機EL裝置的電流密度及亮度之間的關係。

[較佳實施例說明]

下文將說明本發明之較佳實施例。

圖一為本發明較佳實施例之有機EL裝置的簡化剖面圖。一玻璃狀基體(透明基體)1具有如所描述順序之表面層狀的透明電極2，此透明電極構成一陰極、一電洞遷移層3，此電洞遷移層3具有電洞遷移特性，一冷光層4、一有機化合物層5，及一構成陰極電極的背面電極6。在此裝置的這些組件中(即各層中)，玻璃狀基體(透明基體)1、透明電極2、電洞遷移層3及冷光層4均為習知技術中熟知的組件，而有機化合物層5及背面電極6則為本發明中所建議之特定組件或層。

另外各層中說明的層狀結構外，本發明中的有機EL裝置可包含其他的層狀架構，諸如陰極/冷光層/有機層/陰極、陽極/電洞遷移層/冷光層/有機層/陰極、陽極/電洞



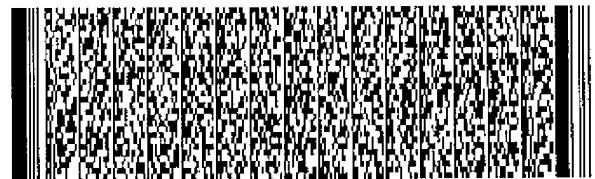
五、發明說明(8)

遷移層/冷光層/電子遷移層/有機層/陰極、陽極/電洞射入層/電洞遷移層/冷光層/有機層/陰極、陽極/電洞射入層/電洞遷移層/冷光層/電子遷移層/有機層/陰極、及其他架構。本發明的有機EL裝置可為任何層狀結構，只要在具有例如有機層5及陰極電極6兩層構造即可。

該有機層5的形成可以任何用來形成薄膜的方法達成，且適當方法的代表性例子包含蒸氣沉積法及濺射法。另外，如果可以從一覆層溶液中形成薄膜，則有機層5亦可使用任何覆層方法的覆層溶液形成，例如使用如旋轉覆層方法及滴定覆層方法等之溶液覆層方法。

再者，電極6的形成可使用蒸氣沉積法及濺射法達成，然而，如果需要的話，亦可使用其他方法形成電極，例如真空中薄膜形成法。

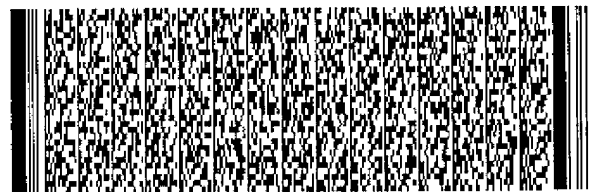
本發明中並未限制某一特定的有機化合物，其中此有機化合物可使用在本發明之EL裝置中的冷光層、電子遷移層及金屬摻雜層的形成程序中，適合的有機化合物之例子包含多循環化合物如：對-三聯苯(p-terphenyl)、四聯苯(quarterphenyl)及其衍生物、濃縮的多環碳氫化合物，如奈(naphthalene)、並四苯(tetracene)、芘(pyrene)、暈苯(coronene)、屈(chrysene)、蒽(anthracene)、雙苯蒽(diphenylanthracene)、萘甾(naphthacene)、菲(phenanthrene)及其衍生物、濃縮的異循環化合物，如啡啉(phenanthroline)、浴啡林(bathphenanthroline)、氮雜菲(phenanthridine)、吡啶(acridine)、喹啉



五、發明說明 (9)

(quinoline)、喹啉林 (quinoxaline)、啡啉 (phenazine)，等，及其衍生物，及螢光素 (fluoresceine)、二萘嵌苯 (perylene)、鄰苯二醯二萘嵌苯 (phthaloperylene)、萘并二萘嵌萘 (naphehaloperylene)、吡 (perynone)、鄰萘二醯吡 (phthaloperynone)、萘並吡 (naphthaloperynone)、二苯基丁二烯 (diphenylbutadiene)、四苯基丁二烯 (tetraphenylbutadiene)、噁二唑 (oxadiazole)、醛連氮 (aldazine)、雙苯并噁二唑啉 (bisbenzoxazoline)、雙苯乙烯基 (bisstyryl)、吡啉 (pyrazine)、環戊間二烯 (cyclopentadiene)、8 - 羥基喹啉 (oxine)、胺基喹啉 (aminoquinoline)、亞胺 (imine)、雙苯乙烯 (diphenylethylene)、乙烯蔥 (vinylanthracene)、二胺基卡唑 (diaminocarbazole)、吡喃 (pyrane)、硫代吡喃 (thiopyrane)、聚甲川 (polymethine)、部花青 (merocyanine)、喹啉 (quinacridine)、紅虫烯及其衍生物 (rubrene as well as derivatives thereof) 等。

除了上述有機化合物外，在日本未實審專利公開案案號 (kokai; 下稱*JP-A*)63- 295695, 8 - 22557, 8 - 81472, 5 - 9470 及 5 - 17764 中說明的金屬螯形化合物可適當地加以使用。在這些金屬螯形化合物中，適當的金屬螯形草酸二苯胺為金屬化合物，其包含下列至少一種 8-羥基喹啉及其衍生物，例如：(8 - quinolinolato)(8-羥基喹啉化鋁)、2(8 - quinolinolato) 2(8-羥基喹啉化



五、發明說明 (10)

鎂)、2[苯-8-quinolinolato] (2[苯-8-羥基喹啉化鋅]、雙(2-甲基-8-羥基喹啉(quinolinolato)鋁)、8-羥基喹啉化鋰(quinolinolatolithium)、三(5-氯-8-羥基喹啉化鋅(quinolinolato)鎳)、2(5-氯-羥基喹啉化鋅(quinolinolato)鈣)。

也可以參考JP-A5-202011, 7-179394, 7-278124及7-228579中說明的oxadiazole, 及JP-A7-157473中說明的三氮雜苯類, JP-A6-203963, 中說明的1,2-二苯乙烯之衍生物及雙芳苯乙烯胺之衍生物, JP-A-6-132080及6-88072中說明的苯乙烯胺之衍生物, 及JP-A-6-100857及6-207170中說明的二烯屬之衍生物, 最好是使用在冷光層形成, 電子遷移層及金屬摻雜有機化合物層形成時。

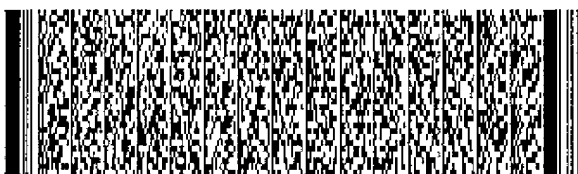
而且, 也可以使用間氮雜氮印基, 苯並2,3-4氮雜茂的冷光白化試劑作為上述說明之有機化合物, 且其包含如在JP-A-59-194393中說明者。冷光白化試劑的基本例子包含下列間氮雜氮印群中的冷光白化試劑, 如2,5-雙(5,7-二-第三-戊烷基-2-間氮雜氮印基)-1,3,4-噻唑

(2,5-bis(5,7-di-t-pentyl-2-benzoxanoly)-1,3,4-thiazole, 4,4'-雙(5,7-第三-戊烷基-2-苯并噁唑基)二苯乙烯

(4,4'-bis(5,7-t-pentyl-2-benzoxazoly)stilbene),

4,4'-雙(5,7-二(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基)二苯乙烯

(4,4'-bis[5,7-di(2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazoly]



五、發明說明 (11)

]stilbene), 2,5-雙(5,7-二-第三-戊基-2-苯并噁唑基)噻吩

(2,5-bis(5,7-di-t-pentyl-2-benzoxazolyl)thiophene)

, 2,5-雙[5-(α , α -雙甲基苯甲基)-2-苯并噁唑基]噻吩

(2,5-bis[5- α , α -dimethylbenzyl)-2-benzoxazolyl]

thiophene), 2,5-雙[5,7-雙(2-甲基-2-丁基)-2-苯并噁唑基]-3

(2,5-bis[5,7-di(2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]-3), 2,5-

雙(5-甲基-2-苯并噁唑基)噻吩(4-diphenylthiophene, 2,

5-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl)thiophene), 4,4'-雙

(2-苯并噁唑基)-二苯基

(4,4'-bis(2-benzoxazolyl)biphenyl), 5-甲基

-2-{2-[4-5-甲基-2-苯并噁唑基]苯基}乙烯基}苯并噁唑

基(5-methyl-2-{2-[4-(5-methyl-2-benzoxazolyl)

phenyl]vinyl}benzoxazole), 2-[2-(4-氯苯基)乙烯基]

萘並(1,2-d)1,5噁唑

(2-[2-(4-chlorophenyl)vinyl]naphtho(1,2-d)oxazole

and the like)等, 如2,2'-(p-phenylenedipynylene)雙

苯基間硫氮雜茂之苯并咪唑基群, 及如2-{2-[4-(2-苯并

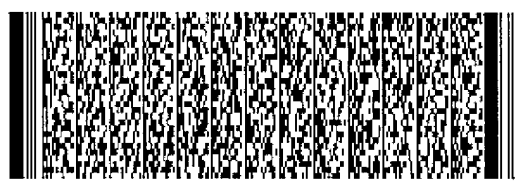
咪唑基)苯基]乙烯基}苯并咪唑基

(2-{2-[4-(2-benzoimidazolyl)phenyl]vinyl}benzoimid

azole), 2-[2-(4-羧基苯基)苯并咪唑

(2-[2-(4-carboxyphenyl)vinyl]benzoimidazole)。

可使用如歐洲專利案號373,582中的雙苯乙烯胺苯化



五、發明說明 (12)

合物。基本的雙苯乙烯胺苯例子包含1,4-雙(2-甲基苯乙烯基)苯(1,4-bis(2-methylstyryl)benzene), 1,4-雙(3-甲基苯乙烯基)苯(1,4-bis(3-methylstyryl)benzene), 1,4-雙(4-甲基苯乙烯基)苯(1,4-bis(4-methylstyryl)benzene), 雙苯乙烯胺基(distyrylbenzene), 1,4-雙(2-乙基苯乙烯基)苯(1,4-bis(2-ethylstyryl)benzene), 1,4-雙(3-乙基苯乙烯基)苯(1,4-bis(3-ethylstyryl)benzene), 1,4-雙(2-甲基苯乙烯基)-2-甲基苯(1,4-bis(2-methylstyryl)-2-methylbenzene), 1,4-雙(2-甲基苯乙烯基)-2-乙基苯(1,4-bis(2-methylstyryl)-2-ethylbenzene)。

而且, 在JP-A-2-252793中說明的雙苯乙烯基吡嗪也使用於冷光層, 電子遷移層及金屬摻雜有機化合物層的形成之中。雙苯乙烯基吡嗪衍生物的代表性例子包含: 2,5-雙(4-甲基苯乙烯基)吡嗪(2,5-bis(4-methylstyryl)pyrazine), 2,5-雙(4-乙基苯乙烯基)吡嗪(2,5-bis(4-ethylstyryl)pyrazine), 2,5-雙[2-(1-兒^ナ-萘基)乙烯基]吡嗪(2,5-bis[2-(1-naphthyl)vinyl]pyrazine), 2,5-雙(4-甲氧基苯乙烯基)吡嗪(2,5-bis(4-methoxystyryl)pyrazine), 2,5-雙(2-4-二苯基)乙烯基]吡嗪(2,5-bis[2-(4-biphenyl)vinyl]pyrazine), 2,5-雙



五、發明說明 (13)

[2-(1-芘基)乙烯基] 吡嗪

(2,5-bis[2-(1-pyrenyl)vinyl]pyrazine)。

另外，也可以歐洲專利案案號中的388,768及JP-A-3-231970說明的二甲苯衍生物作為冷光層，電子遷移層及金屬摻雜有機化合物層的材料。二甲苯衍生物的代表性例子包含1,4-次苯二基-二甲苯

(1,4-phenylene-dimethylidene)，4,4'-苯二胺二甲苯

(4,4'-phenylenedimethylidene)，2,5-苯二胺二甲基-

二甲苯(2,5-xylylene-dimethylidene)，2,6-次萘基二

甲苯(2,6-naphthylenedimethylidene)，1,4-雙苯二胺-

二甲苯(1,4-biphenylene-dimethylidene)，1,4-p-三苯

基二甲苯(1,4-p-terephenylenedimethylidene)，9,10-

蒽二甲苯(9,10-anthracenediyl dimethylidene)，

4,4'-(2,2-雙-t-丁基苯基乙烯)雙苯基

(4,4'-(2,2-di-t-butylphenylvinyl)biphenyl)，

4,4'-(2,2-雙苯基乙烯)雙苯基

(4,4'-(2,2-diphenylvinyl)biphenyl)，及其衍生物，在

JP-A-6-49079，6-293778中說明的胺矽烷衍生物，在

JP-A-6-279322及6-279323中說明的多功能苯乙烯胺化

物，在JP-A-6-107648及6-92947中說明的氧雜氮雜茂衍

生物，在JP-A-6-206865中說明的噁化合物，在

JP-A-6-145146中說明一oxynate衍生物，在JP-A-4-96990

中說明的四元苯基丁二烯化合物，在JP-A-3-296595中說

明的有機功能化合物，及在JP-A-191694中說明的氧雜苯

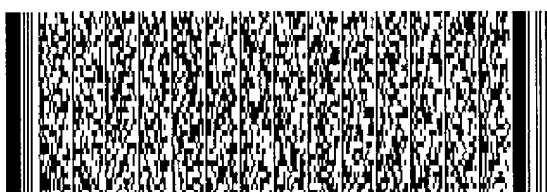


五、發明說明 (14)

鄰酮衍生物，在JP-A-2-196885中說明的二萘^基炭苯衍生物，在JP-A-2-255789中說明的次萘基衍生物，在JP-A-2-289676及2-88689中說明的鄰苯二醯perynone，在JP-A-2-250292中說明的胺苯乙烯胺衍生物。

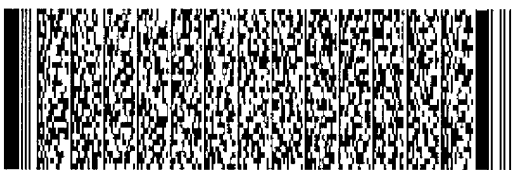
而且，在本發明的有機EL裝置之生產中，可適當地使用習知技術之有機EL裝置製造中使用的熟知之化合物。

在形成電洞射入層、電洞遷移層及電洞遷移冷光層中使用的芳基胺並不限於特定的化合物，但是最好是使用在JP-A-6-25659，6-203963，6-215874，7-145116，7-224012，7-157473，8-48656，7-126226，7-188130，8-40995，8-40996，8-40997，7-126225，7-101911及7-97353中說明的芳基胺化合物。適當之芳基胺化合物的代表性例子包含如N,N,N',N'-四元苯基-4,4'-雙胺苯基(N,N,N',N'-tetraphenyl-4,4'-diaminophenyl)，N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-雙胺基雙苯基(N,N'-diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl)，2,2-雙(4-二-對-甲苯基胺苯)丙烷(2,2-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)propane)，N,N,N',N-四-對-甲苯基-4,4'-二胺雙苯基(N,N,N',N-tetra-p-tolyl-4,4'-diaminobiphenyl)，雙(4-二-對-甲苯基胺苯基苯基)苯基甲烷(bis(4-di-p-tolylaminophenyl)phenylmethane)，N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-二胺雙苯基(N,N'-diphenyl-N,N'-di(4-methoxyphenyl)-4,4' dia



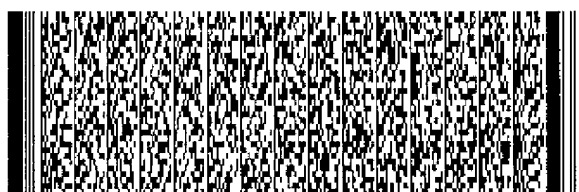
五、發明說明 (15)

minobiphenyl), N, N, N', N' - 四苯基-4, 4' - 二胺二苯基醚
 (N, N, N', N' - tetraphenyl-4, 4' - diaminodiphenylether), 4, 4' - 雙(二苯基胺基)四元苯基(4, 4' - bis(diphenylamino)quadriphenyl), 4-N, N-二苯基胺基-(2-二苯基乙烯基)苯
 (4-N, N-diphenylamino-(2-diphenylvinyl) benzene), 3-甲氧基-4' - N, N-二苯基胺基二苯乙烯(3-methoxy-4' - N, N-diphenylaminostilbenzene), N-苯基咪唑
 (N-phenylcarbazole), 1-1-雙(4-二-對-三胺苯)環己烷
 (1, 1-bis(4-di-p-triaminophenyl)cyclohexane), 1, 1-雙(4-二-對-三胺苯基)-4-苯基環己烷
 (1, 1-bis(4-di-p-triaminophenyl)-4-phenylcyclohexane), 雙(4-二甲基胺-2-甲基苯基)苯基甲烷
 (bis(4-dimethylamino-2-methylphenyl)phenylmethane), N, N, N-三(對-甲苯基)胺
 (N, N, N, -tri(p-tolyl)amine), 4-(二-對-甲苯基胺基)-4'-[4-(二-對-甲苯基胺)苯乙烯基]二苯乙烯
 (4-(di-p-tolylamino)-4'-[4-(di-p-tolylamino)styryl]stilbene), N, N, N', N' - 四元苯基-4, 4' - 雙胺二苯基-N-苯基咪唑
 (N, N, N', N' - tetraphenyl-4, 4' - diaminobiphenylN-phenylcarbazole), 4, 4' - 雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺]雙苯基(4, 4' - bis[N-1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl, 4, 4' - 雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺]p-三苯基



五、發明說明 (16)

(4, 4''-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]p-terphenyl)
) , 4, 4'-雙[N-(2-萘基)-N-苯基胺]二苯
 (4, 4'-bis[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl) ,
 4, 4'-雙[N-(3-萘基)-N-苯基胺]萘
 (4, 4'-bis[N-(3-acenaphthenyl)-N-phenylamino]
 naphthalene) , 4, 4-雙[N-(9-恩基)-N-苯基胺]雙苯基
 (4, 4'-bis[N-(9-anthryl)-N-phenylamino]biphenyl) ,
 4, 4''-雙[N-(1-恩基)-N-苯基胺]對-三苯基
 (4, 4''-bis[N-(1-anthryl)-N-phenylamino]p-terphenyl)
 , 4, 4'-雙[N-(2-菲基)-N-苯基胺]雙苯基
 (4, 4'-bis[N-(2-phenanthryl)-N-phenylamino]biphenyl
) , 4, 4'-雙[N-(8-芘基)-N-苯基胺]雙苯基
 (4, 4' bis[N-(8-fluoranthenyl)-N-phenylamino]
 biphenyl) , 4, 4'-雙[N-(2-芘基)-N-苯基胺]雙苯基
 (4, 4'-bis[N-(2-pyrenyl)-N-phenylamino] biphenyl) ,
 4, 4'-雙[N-(2-二萘炭苯)-N-苯基胺]雙苯基
 (4, 4'-bis[N-(2-perylenyl)-N-phenylamino]
 biphenyl) , 4, 4'-雙[N-(1-暈苯基)-N-苯基胺]雙苯基(4,
 4'-bis[N-(1-coroneryl)-N-phenylamino] biphenyl) ,
 2, 6-雙(二-對-甲苯基胺)萘基
 (2, 6-bis(di-p-tolylamino)naphthalene) , 2, 6-雙[二
 -(1-萘基)胺]萘基(2, 6-bis[di-(1-naphthyl)amino]
 naphthalene) , 2, 6-雙[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)胺]萘基
 (2, 6-bis[N, (1-naphthyl)-N-(2-naphthyl)amino]

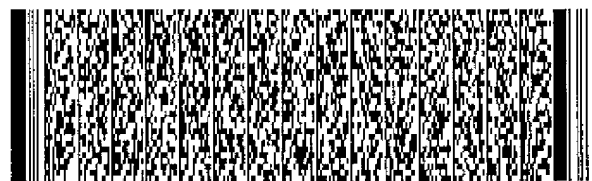


五、發明說明 (17)

naphthalene), 4, 4"-雙[N, N-二(2-萘基)胺]三苯基
 (4, 4"-bis[N, N-di(2-naphthyl)amino] terphenyl),
 4, 4'-雙{N-苯基-N-[2-(芘基)胺基]二苯基
 (4, 4'-bis[N-phenyl-N-(2-pyrenyl)amino]biphenyl),
 4, 4'-雙[N-苯基-N-(2-芘基)胺]二苯基
 (4, 4'-bis[N-phenyl-N-(2-pyrenyl)amino] biphenyl),
 2, 6-雙[N, N-二(2-萘基)胺基]芴
 (2, 6-bis[N, N-di(2-naphthyl)amino]fluorene), 4, 4"-
 雙(N, N-二-對-甲苯基胺)三苯基
 (4, 4"-bis(N, N-di-p-tolylamino)terphenyl, 雙(N-1-萘
 基)(N-2-萘基)胺
 (bis(N-1-naphthyl)(N-2-naphthyl)amine)。除了這些芳
 基胺化合物化, 也可以使用傳統上在習知技術中之有機EL
 裝置製造時所使用的任何熟知之化合物。

再者, 電洞射入層、電洞遷移層及電洞遷移冷光層的形成、在聚合物或有機聚合物產品的前述有機化合物的分佈可使用層形成方式。亦即, 所稱之"π-共軛聚合物", 例如: 聚對次苯基二乙烯醚及其衍生物、非共軛電洞遷移聚合物、一般之聚(N-烯卡坐)及聚矽甲烷之σ-共軛聚合物可使用於層形成物質。

將沉積在ITO(銻錫氧化物)電極上的電洞射入層材料不限制為某一特定材料, 但是金屬苯二甲藍素, 如銅苯二甲藍素, 及非金屬苯二甲藍素、碳覆層, 導電聚合物, 如聚苯胺可適於使用在電洞射入層的成形過程中。另外, 也



五、發明說明 (18)

可以經由上述芳基胺化合物及作為氧化劑之路易士 (Lewis) 酸的反應而形成上述的芳基胺化合物，因此產生游離的陽離子。

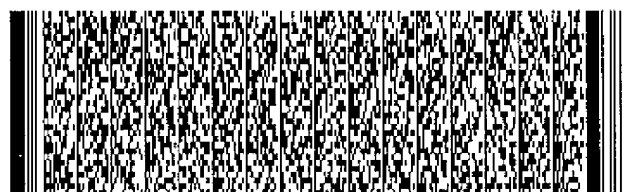
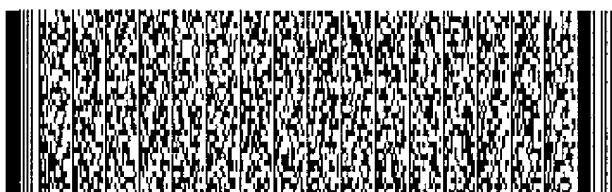
根據本發明之詳細描述及下列所附之實施例，因為鄰接陰極的有機層係由有機金屬複合物構成，該有機金屬複合物至少包括一種鹼金屬離子、鹼土金屬離子及稀土金屬離子且前述陰極係由在真空中具有還原該複合物中金屬離子能力之金屬所構成，所以在有機EL裝置的製造時可使用習知技術作為配線材料之價廉且穩定金屬形成陰極材料。此外，根據本發明之另一顯著優點為該EL裝置可確保低能量障壁且降低驅動電壓，同時保持高效率冷光。據此，本發明之該EL裝置實際上表現出高度實用性且具有如顯示裝置、光源及類似裝置的有效利用性。

範例

可經由下列形成更進一步了解本發明，但是本發明並不為下列說明的例子所限制。

在下列實施例中，有機化合物及金屬的氣相沈積 (vapour deposition) 分別使用由Shinkuu Kikou公司商業利用之沈積裝置'VPC-400'實現。該沈積層的厚度則由Sloan公司商業利用之表面光度計'Dektak 3ST'決定。

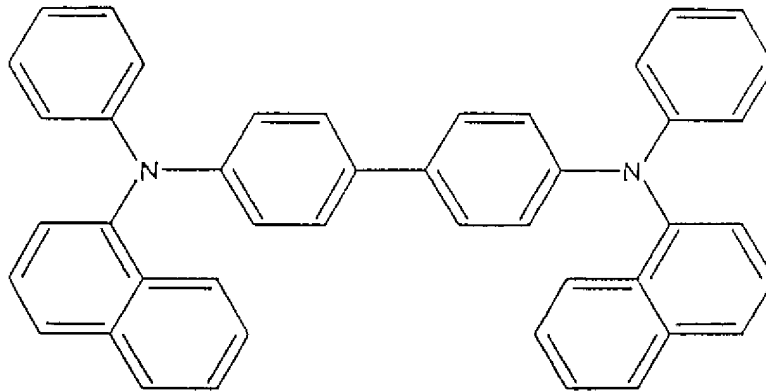
再者，有機EL裝置的特性由Keithley公司商業利用之物源機2400及Topcon公司商業利用之光度計PM-8決定。一直流電以每秒一伏特的增加率漸次供應至EL裝置，該裝置具有ITO陽極及鋁陰極且光度及電流在每次電壓增加後一



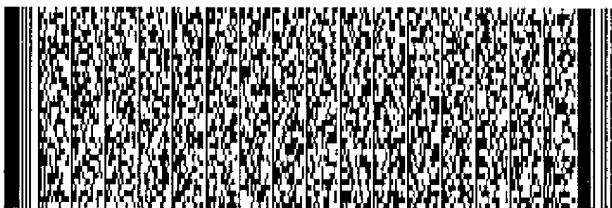
五、發明說明 (19)

秒決定。該EL裝置之規格由Hamamatsu Photonics公司商業利用之光多通道分析儀PMA-10以定壓電流驅動而決定。
實施例一：

根據本發明製造之有機裝置具有如圖一所示之層狀結構。玻璃基層1由具有表面阻抗約 $25\text{W}/\Omega$ 的ITO（銦錫氧化物）層形成，其係由Sanyo Shinku公司商業利用之電子流沈積產品以形成一遷移陽極電極2。 α -NPD具有如下列方程式（1）所示之電洞遷移特性，其係在壓力約 10^{-6} 托耳的真空沈積狀態及每秒2埃的形成速度下沈積在該ITO玻璃基層1上以形成具有約500埃厚度的電洞遷移層3。

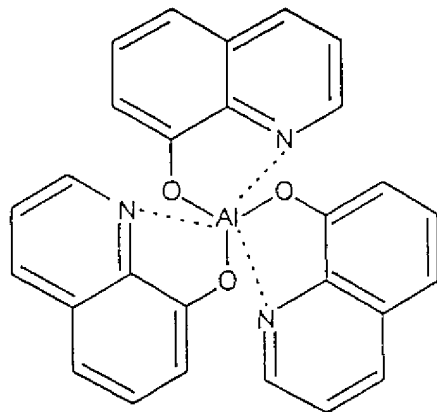


其次，三（8-奎林醇）鋁錯合物（以下簡稱"Alq"）

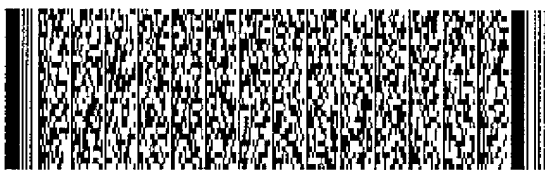
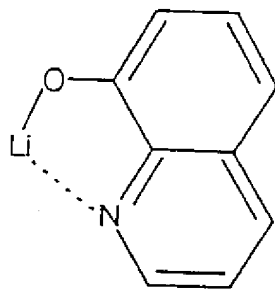


五、發明說明 (20)

如下列方程式 (2) 所示之結構而可顯示綠色冷光，其係以如前述形成電洞遷移層3相同的真空沈積狀態下沈積在該電洞遷移層3上並形成具有約700埃厚度的冷光層4。



在冷光層4形成後，單基(8-喹啉醇)鋰錯合物(以下簡稱"Liq")如下列方程式(3)所示之純結構係在約 10^{-6} 托耳壓力及每秒1埃的形成速度下沈積在該冷光層4上並形成具有約10埃厚度的有機層5(電子射入層)。



五、發明說明 (21)

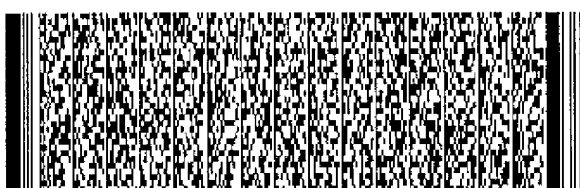
最後，鋁以每秒10埃的形成速度沈積在該有機層5上以形成具有厚度約1,000埃的背面電極6並做為陰極。因此可得到約0.5公分(長度)及0.5公分(寬度)正方形區域的有機EL裝置。

在有機EL裝置中，一直流電壓供應到陽極電極(ITO)及陰極電極(AL)6間並確定從冷光層(Alq)4中產生綠色的冷光光度。前述結果在圖式中以圓圈形成表現，圖二顯示偏壓及EL裝置光度間的關係且圖三顯示電流密度及EL裝置光度間的關係。該結果指出在提供14伏特偏壓的狀況下可得到最大約27,000米-燭光(cd/m^2)的高光度表現。且其電流密度約333毫安培/平方公分。在提供約8.5伏特的偏壓下可得到約1,000米-燭光的光度。

實施例一的對照組：

為了比較目的，重覆實施例一的程序，惟其中省略有機EL裝置中有機層(電子射入層)。亦即， α -PND先沈積在ITO玻璃基層上以形成約500埃厚度的電洞遷移層，然後Alq在如形成電洞遷移層的相同真空沈積狀態下以形成具有約700埃厚度的冷光Alq層。之後，鋁沈積在該冷光Alq層上以形成厚度約1000埃的陰極電極。

在所獲得之有機EL裝置中，如同實施例一中所述，從冷光Alq層中產生的綠色冷光度。前述結果在圖二及圖三中分別以三角形圖形表示。該結果顯示在提供偏壓16伏特

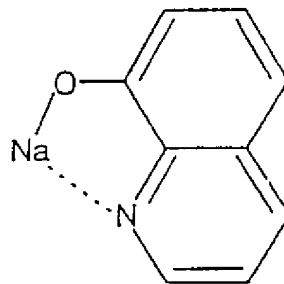


五、發明說明 (22)

時僅可得到最大約1600米燭光的光度，且需要提供約14.5伏特的電壓才可達到1,000米燭光的光度。由前述結果可知，本發明的有機EL裝置之有機層確實可有效地降低EL裝置的驅動電壓。

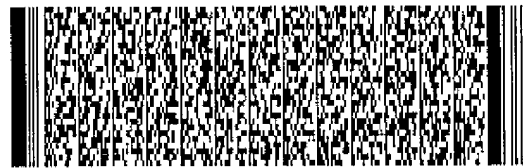
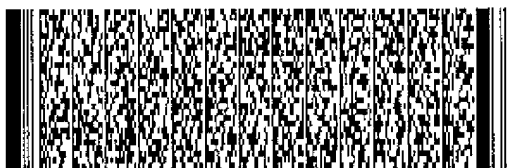
實施例二：

在本實施例中重覆實施例一之製程，惟 α -NPD首先沈積在ITO玻璃基層1上以形成厚度約500埃的電洞遷移層3，之後，Alq真空沈積在其上以形成厚度約700埃的冷光層4。然後，單基(8-奎林醇)的鈉錯合物(以下簡稱'Naq')如方程式(4)之結構，在約 10^{-6} 托耳壓力及每秒一埃的沈積速度狀態下沈積在冷光層4上以形成有機層(電子射入層)5，其具有約10埃的厚度。



在形成有機層5後，鋁沈積在有機層5上形成厚度約1000埃的陰極電極6，因此而得到有機EL裝置。

在前述有機EL裝置中，提供偏壓13伏特的電壓可得到

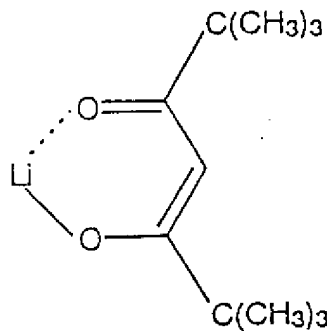


五、發明說明 (23)

最大光度約31,500米燭光，同時其電流密度為319毫安培/平方公分。亦即，在此實施例中，類似於實施例一皆可以更低的驅動電壓得到更高的光度增加。

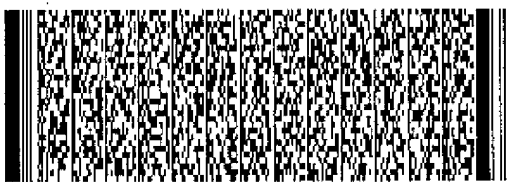
實施例三：

在本實施例中，重覆實施例一的製程，惟 α -NPD首先沈積在ITO玻璃基層1上以形成厚度約500埃的電洞遷移層3，之後Alq真空沈積在其上形成厚度約700埃的冷光層4。然後，單基(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷基)(mono(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato))的鋰錯合物(以下簡稱'Li(dpm)')，如方程式(5)之結構在 10^{-6} 托耳壓力及每秒1埃沈積速度的狀態下沈積在冷光層4上以形成厚度約10埃的有機層(電子射入層)5。



在有機層5形成後，鋁以厚度約1000埃沈積在有機層5上以形成陰極電極6，因此可得到有機EL裝置。

在所獲得之有機EL裝置中，提供偏壓15伏特可得到最

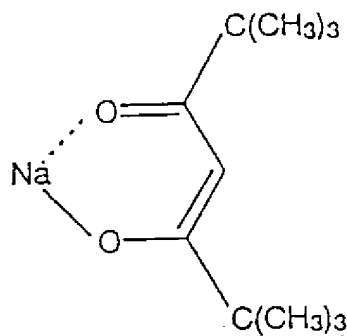


五、發明說明 (24)

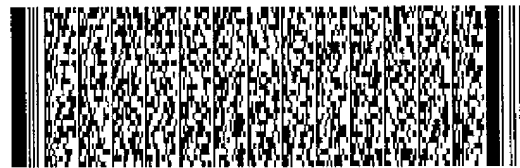
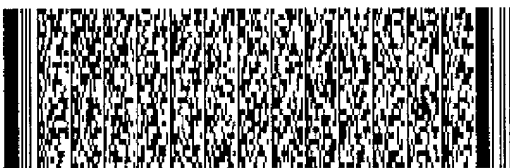
大光度約18,000米-燭光，同時其電流密度為327毫安培/平方公分。亦即，在本實施例中，類似於實施例一皆可以更低的驅動電壓得到更高的光度增加。

實施例四：

在本實施例中，重覆實施例一的製程，惟 α -NPD首先沈積在ITO玻璃基層1上以形成厚度約500埃的電洞遷移層3，之後Alq真空沈積在其上形成厚度約700埃的冷光層4。然後，單基(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷基)(mono(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato))的鈉錯合物(以下簡稱'Na(dpm)')，如方程式(6)之結構在 10^{-6} 托耳壓力及每秒1埃沈積速度的狀態下沈積在冷光層4上以形成厚度約10埃的有機層(電子射入層)5。



在有機層5形成後，鋁以厚度約1000埃沈積在有機層5上以形成陰極電極6，因此可得到有機EL裝置。

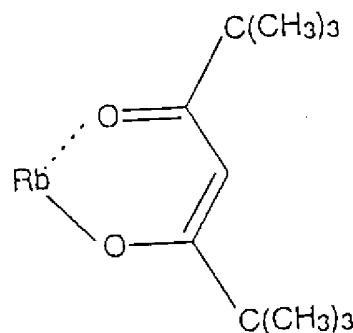


五、發明說明 (25)

在所獲得之有機EL裝置中，提供偏壓14伏特可得到最大光度約21,000米-燭光，同時其電流密度為433毫安培/平方公分。亦即，在本實施例中，類似於實施例一皆可以更低的驅動電壓得到更高的光度增加。

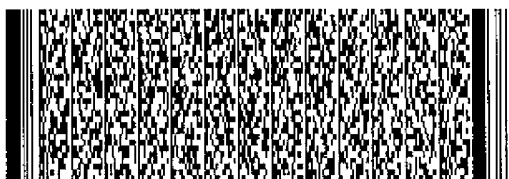
實施例五：

在本實施例中，重覆實施例一的製程，惟 α -NPD首先沈積在ITO玻璃基層1上以形成厚度約500埃的電洞遷移層3，之後Alq真空沈積在其上形成厚度約700埃的冷光層4。然後，單基(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷基)(mono(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato))的銣錯合物(以下簡稱'Rb(dpm)')，如方程式(7)之結構在 10^{-6} 托耳壓力及每秒1埃沈積速度的狀態下沈積在冷光層4上以形成厚度約10埃的有機層(電子射入層)5。



在有機層5形成後，鋁以厚度約1000埃沈積在有機層5上以形成陰極電極6，因此可得到有機EL裝置。

在所獲得之有機EL裝置中，提供偏壓13伏特可得到最

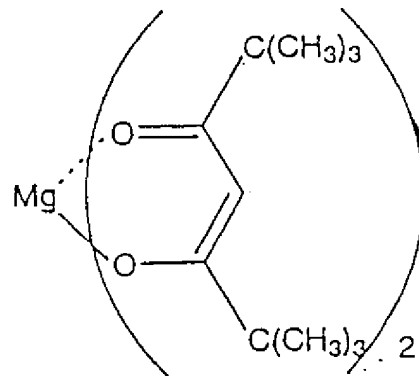


五、發明說明 (26)

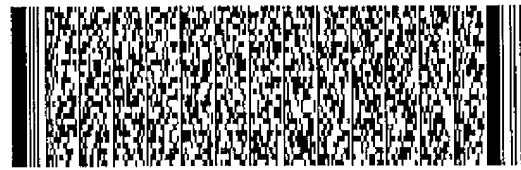
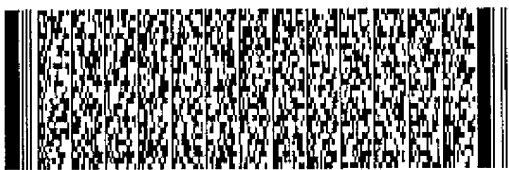
大光度約25,000米-燭光，同時其電流密度為504毫安培/平方公分。亦即，在本實施例中，類似於實施例一皆可以更低的驅動電壓得到更高的光度增加。

實施例六：

在本實施例中，重覆實施例一的製程，惟 α -NPD首先沈積在ITO玻璃基層1上以形成厚度約500埃的電洞遷移層3，之後Alq真空沈積在其上形成厚度約700埃的冷光層4。然後，雙基(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷基)(di(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato))的鎂錯合物(以下簡稱'Mg(dpm)₂')，如方程式(8)之結構在 10^{-6} 托耳壓力及每秒1埃沈積速度的狀態下沈積在冷光層4上以形成厚度約10埃的有機層(電子射入層)5。



在有機層5形成後，鋁以厚度約1000埃沈積在有機層5上以形成陰極電極6，因此可得到有機EL裝置。

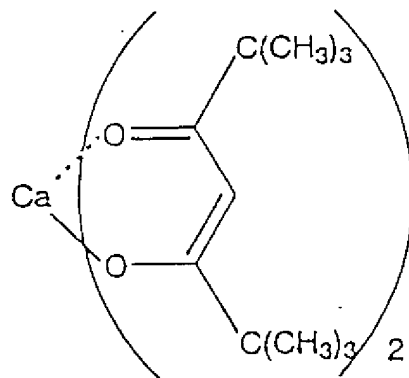


五、發明說明 (27)

在所獲得之有機EL裝置中，提供偏壓17伏特可得到最大光度約3,400米-燭光，同時其電流密度為120毫安培/平方公分。亦即，在本實施例中，類似於實施例一皆可以更低的驅動電壓得到更高的光度增加。

實施例七：

在本實施例中，重覆實施例一的製程，惟 α -NPD首先沈積在ITO玻璃基層1上以形成厚度約500埃的電洞遷移層3，之後Alq真空沈積在其上形成厚度約700埃的冷光層4。然後，雙基(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷基)(di(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato))的鈣錯合物(以下簡稱'Ca(dpm)₂')，如方程式(9)之結構在 10^{-6} 托耳壓力及每秒1埃沈積速度的狀態下沈積在冷光層4上以形成厚度約10埃的有機層(電子射入層)5。



在有機層5形成後，鋁以厚度約1000埃沈積在有機層5

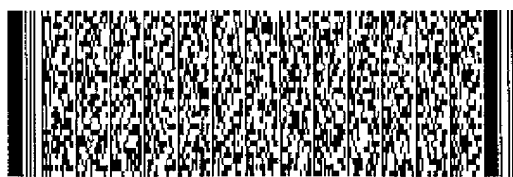
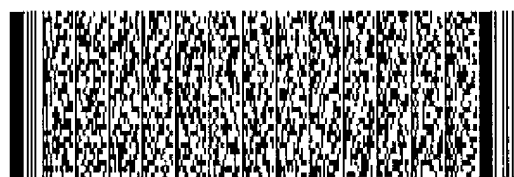
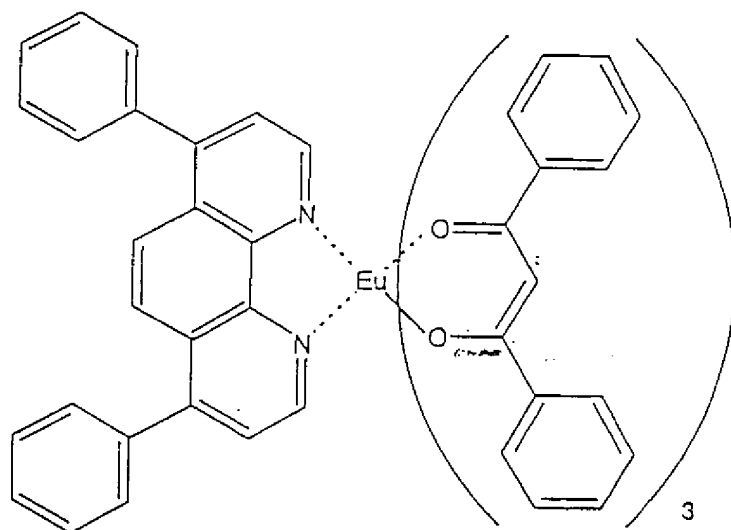
五、發明說明 (28)

上以形成陰極電極6，因此可得到有機EL裝置。

在所獲得之有機EL裝置中，提供偏壓18伏特可得到最大光度約14,300米-燭光，同時其電流密度為168毫安培/平方公分。亦即，在本實施例中，類似於實施例一皆可以更低的驅動電壓得到更高的光度增加。

實施例八：

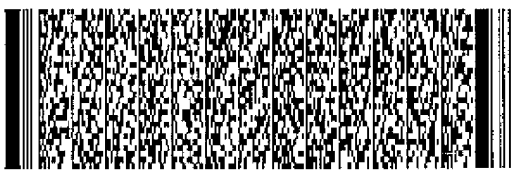
在本實施例中，重覆實施例一的製程，惟 α -NPD首先沈積在ITO玻璃基層1上以形成厚度約500埃的電洞遷移層3，之後Alq真空沈積在其上形成厚度約700埃的冷光層4。然後，三基(1,3-苯基-1,3-丙烷基)單基(浴啡林)(tri(1,3-phenyl-1,3-propanedionato)mono(bathophenanthroline))的錯合物(以下簡稱'Eu(dpm)3')，如方程式(10)之結構在 10^{-6} 托耳壓力及每秒1埃沈積速度的狀態下沈積在冷光層4上以形成厚度約10埃的有機層(電子射入層)5。



五、發明說明 (29)

在有機層5形成後，鋁以厚度約1000埃沈積在有機層5上以形成陰極電極6，因此可得到有機EL裝置。

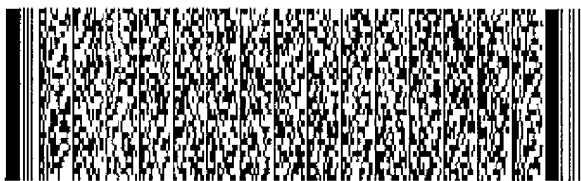
在所獲得之有機EL裝置中，提供偏壓13伏特可得到最大光度約12,000米-燭光，同時其電流密度為230毫安培/平方公分。亦即，在本實施例中，類似於實施例一皆可以更低的驅動電壓得到更高的光度增加。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：有機電冷光裝置)

一有機電冷光(EL)裝置包括至少一有機化合物的冷光層，該冷光層係位於陰極電極與相對陰極電極之陽極電極間、及鄰接於陰極的有機層，其中該有機層係由包含至少一種鹼金屬離子、鹼土金屬離子及稀土金屬離子之有機金屬複合物所構成，且前述陰極係由在真空中具有還原該複合物中金屬離子至對應金屬能力之金屬所構成。前述陰極可由業界熟知配線材料之價廉且穩定金屬所形成。該有機電冷光裝置可確保由陰極電極射出電子到冷光層的低能量障壁、低驅動電壓及高效率冷光。

英文發明摘要 (發明之名稱：Organic Electroluminescent Devices)



六、申請專利範圍

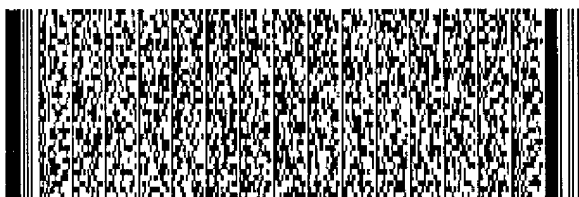
1. 一種有機電冷光裝置包含：

至少由有機化合物構成之一層冷光層，該冷光層係位於一陰極電極和相對於該陰極電極之陽極電極間；及，

一有機層，其係位於鄰接前述陰極電極的位置，其中該有機層係由一有機金屬複合物所構成，該有機金屬複合物包含至少由鹼金屬離子、鹼土金屬離子及稀土金屬離子等組成所構成之分子基選定其中一種，且，前述陰極電極包含在真空中具有還原該複合物中金屬離子至對應金屬能力之金屬。

2. 如申請專利範圍第1項所述之有機電冷光裝置，其中用於前述陰極電極之金屬為鋁、鎳、鈦、鉍、釷及矽其中任何一種。

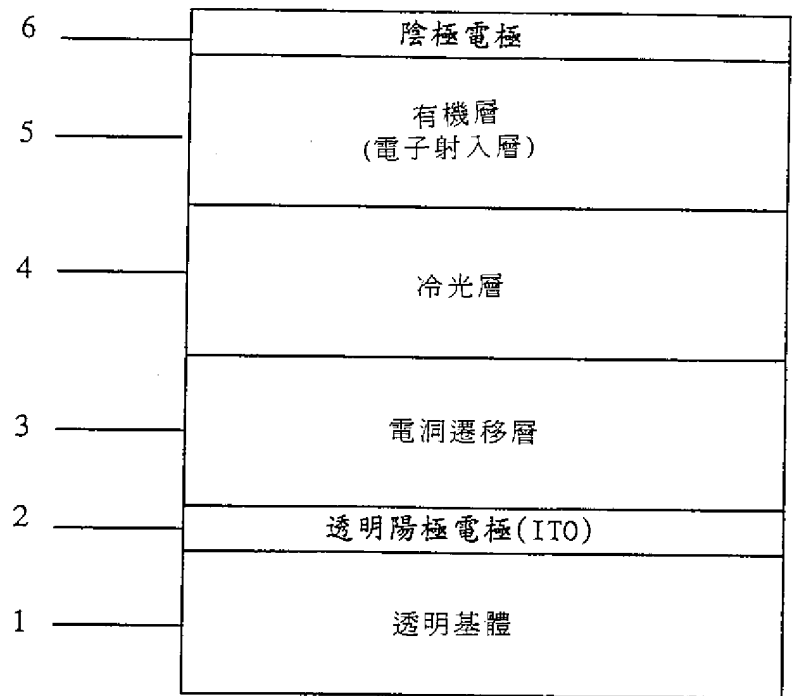
3. 如申請專利範圍第1項所述之有機電冷光裝置，其中用於前述陰極電極之金屬為包含至少一種鋁、鎳、鈦、鉍、釷及矽金屬之合金。



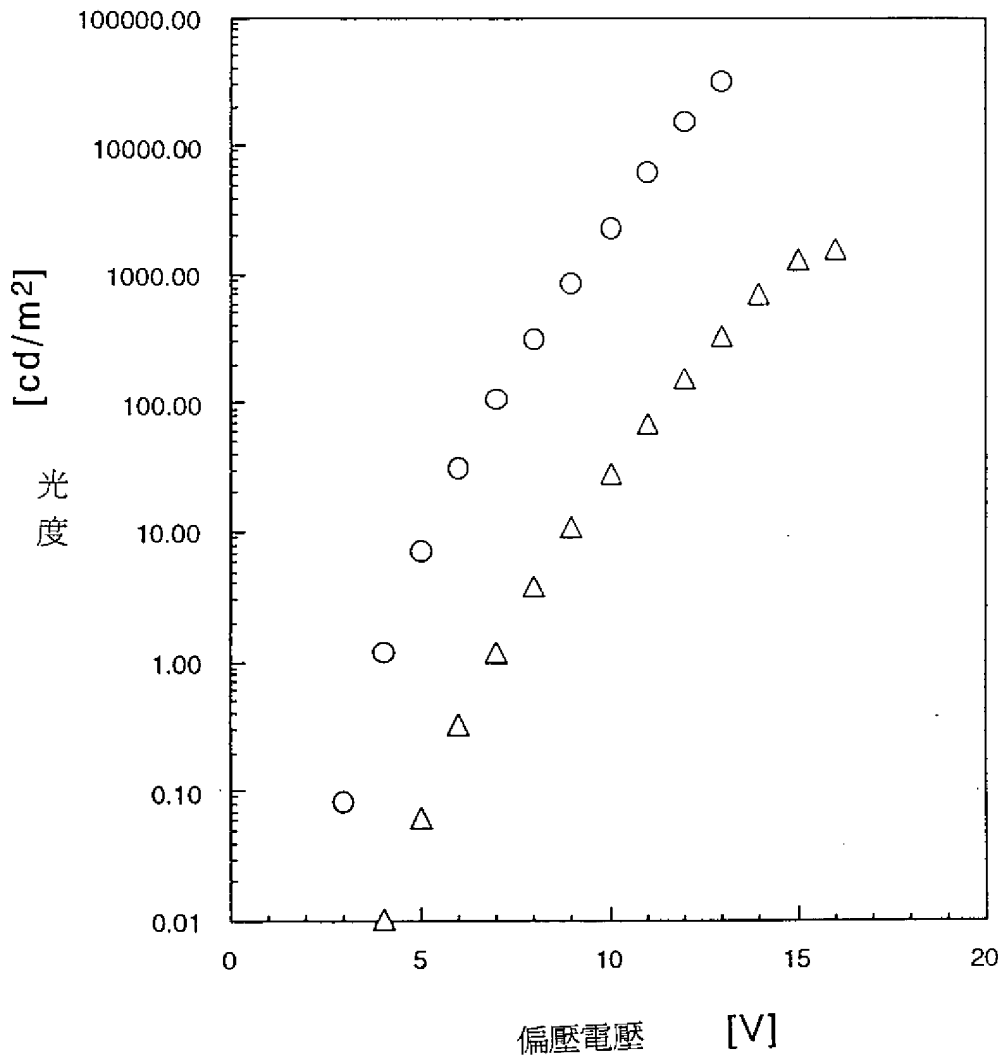
427098

89.10. - 修正
年 月 日 補充

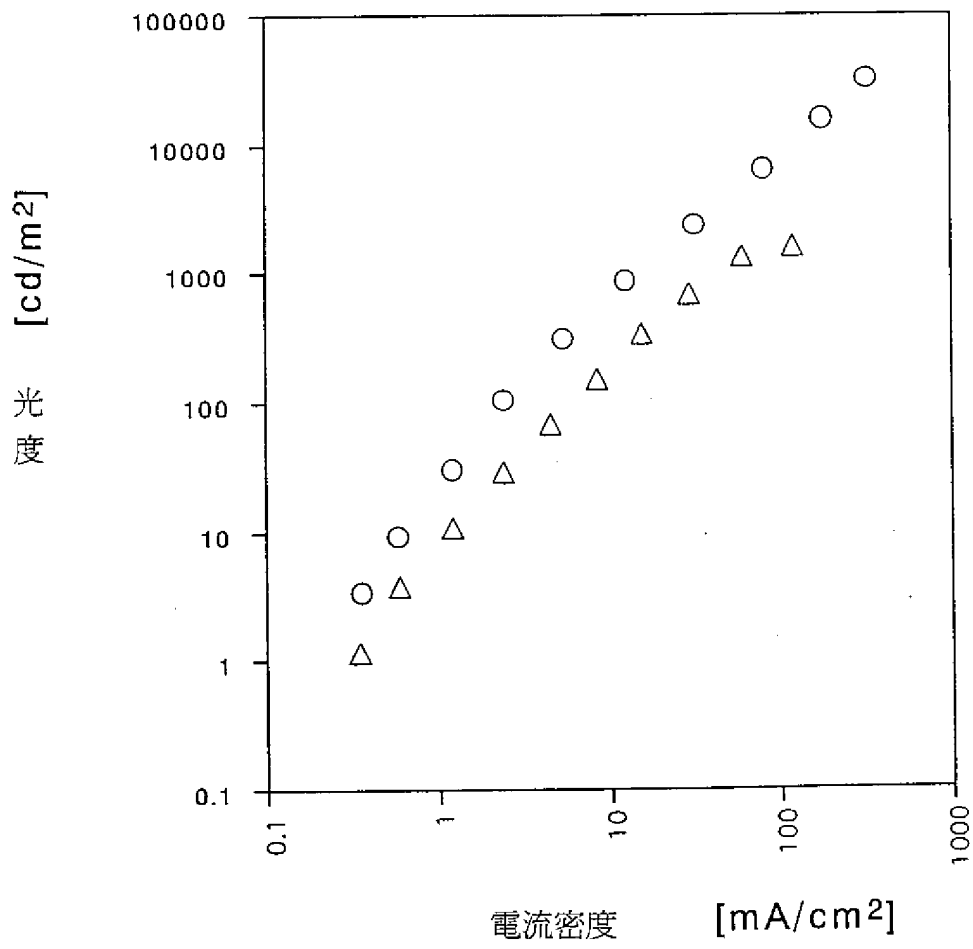
圖一



圖二



圖三



六、申請專利範圍

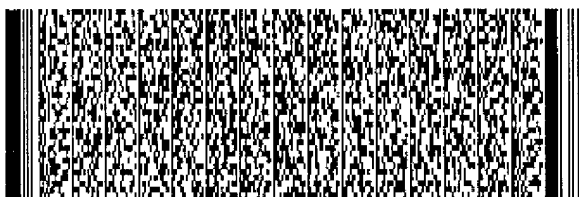
1. 一種有機電冷光裝置包含：

至少由有機化合物構成之一層冷光層，該冷光層係位於一陰極電極和相對於該陰極電極之陽極電極間；及，

一有機層，其係位於鄰接前述陰極電極的位置，其中該有機層係由一有機金屬複合物所構成，該有機金屬複合物包含至少由鹼金屬離子、鹼土金屬離子及稀土金屬離子等組成所構成之分子基選定其中一種，且，前述陰極電極包含在真空中具有還原該複合物中金屬離子至對應金屬能力之金屬。

2. 如申請專利範圍第1項所述之有機電冷光裝置，其中用於前述陰極電極之金屬為鋁、鎘、鈦、鉍、銦及矽其中任何一種。

3. 如申請專利範圍第1項所述之有機電冷光裝置，其中用於前述陰極電極之金屬為包含至少一種鋁、鎘、鈦、鉍、銦及矽金屬之合金。



427098

89.10. - 修正
年 月 日 補充

圖一

