

公告本

申請日期	91 年 2 月 20 日
案 號	91102946
類 別	H05B 33/14, 33/20, (C)K 11/26

A4
C4

543343

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	有機發光元件及發光材料
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(1) 白根浩朗 (2) 蒲池元昭 (3) 伊藤直子
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目一番一號 昭和電工株式會社綜合研究所內 (2) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目一番一號 昭和電工株式會社綜合研究所內 (3) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目一番一號 昭和電工株式會社綜合研究所內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 昭和電工股份有限公司 昭和電工株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
	代 表 人 名 姓	(1) 大橋光夫

裝

訂

線

申請日期	91 年 2 月 20 日
案 號	91102946
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 小山珠美
	國 籍	(4) 日本
	住、居所	(4) 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目一番一號 昭和電工株式會社綜合研究所內
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權日本 2001年6月25日 2001-190766 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

用，即可得外部量子(external quantum)效率為7.5% (如假設外部取出效率為20%則內部量子效率為37.5%)，並表示能超過在來以為上限值之25%之值之事實(應用物理學文獻集，第75卷，第4頁，1999年)。然而，由於如在此所有之銥錯合物般，能在室溫下安定地發出磷光之材料係極為稀奇之故材料選擇之自由度較狹窄，又在實際使用時必須摻雜(dope)在主化合物中使用等，而有為能符合顯示器之規格之材料選定極為困難之缺點。

相對於此，該M. A. Baldo等人發表將銥錯合物作為增光劑，使能量從此激勵三重態狀態移動至螢光色素之激勵單一態狀態，最後，使螢光從螢光色素之激勵單一態狀態發光，即可獲得比較良好之發光效率(Nature(自然)，第403卷，第750頁，2000年)。該方法具有作為發光材料可從眾多螢光色素選定符合目的者使用之優點。然而，在此方法中，由於含有從增光劑之激勵三重態狀態往螢光色素之激勵單一態狀態之能量之移動之所謂自旋禁阻(spin inhibition)之過程之故，有原理上發光量子效率低之大缺點。

[發明所欲解決之課題]

如上述，作為有機發光元件之發光材料，至今尚未存在一種能超過在來認為內部量子效率之限昇值之25%並再具有作為顯示器所需要之全部發光色者。亦即，需要出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

中由可與前述發光物質構成包藏化合物(inclusion compound)之主化合物(host compound)而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

[5]如[4]所記載之有機發光元件，其中前述主化合物係環狀糊精(cyclo dextrin)或環狀糊精衍生物。

[6]一種發光材料，其特徵為：發光物質係按分子水準依空間方式被2次元以上之次數所限制並關閉者。

[7]如[6]所記載之發光材料，其中來自前述發光物質之發光，係來自激勵三重態狀態之發光或經由激勵三重態狀態之發光。

[8]如[6]或[7]所記載之發光材料，其中由具有螺旋構造之核酸或核酸衍生物而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

[9]如[6]或[7]所記載之發光材料，其中由可與前述發光物質構成包藏化合物之主化合物而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

[10]如[9]所記載之發光材料，其中前述主化合物係環狀糊精或環狀糊精衍生物。

[發明之實施形態]

以下，在參考圖面之下，就本發明之實施形態加以說明。

第1圖係表示本發明之有機發光元件構成之一例之剖面圖，係在透明基板上所設置之陽極與陰極之間，依序設

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

置有孔(hole)輸送層、發光層、電子輸送層者。又，本發明之有機發光元件構成，不祇侷限在第1圖之側，而亦可為在陽極與陰極之間依序設置1)孔輸送層/發光層、2)發光層/電子輸送層之任一者，再者，亦可僅設置3)含有孔輸送材料、發光材料、電子輸送材料之層、4)含有孔輸送材料、發光材料之層、5)含有發光材料、電子輸送材料之層、6)發光材料之單獨層、中之任一層之一層。又，第1圖所示之發光層為1層，惟可積層有2個以上之層者。

有關本發明之有機發光元件中，係將發光物質以分子水準按空間方式依2次元以上之次數予以限制並關閉者，茲就有關本發明之發光物質之關閉之次元進行說明。3次元之限制、關閉係指發光分子被關閉在不能往X、Y、Z之所有方向自由活動之空間之意。係例如，關閉發光物質之空間之X、Y、Z方向之尺寸為與發光分子之往X、Y、Z方向之尺寸同程度之情形。其次，2次元之限制、關閉係指發光分子被關閉在X、Y、Z之3方向之中不能往2方向活動之空間中之意。係例如，關閉發光物質之空間之X、Y方向之尺寸為與發光分子之往X、Y方向之尺寸同程度，且往Z方向則在開放之方式之筒狀之孔中之關閉之意。又，雖非為本發明之對象，惟如就1次元之關閉加以說明時，此乃係指發光分子被關閉在X、Y、Z方向之中僅不能往1方向活動之空間中之意。係例如，關閉在具有與發光分子之1方向之尺寸同程度之間隔之層狀之空間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

中之意。

能賦與關閉如此之發光分子之空間之化合物，可舉：具有螺旋構造之核酸或核酸衍生物、可與發光分子（客化合物（quest compound））形成包藏化合物之主化合物等，惟並不侷限在此等。

有關本發明之有機發光元件中，就能賦與將發光分子限制、關閉之空間之化合物之第1例之具有螺旋構造之核酸或核酸衍生物加以說明如下。

具有螺旋構造之核酸，係以由糖、磷酸、鹼而成之核苷酸（nucleotide）為單位之鏈狀聚合物，形成以2支以上之複數支按螺旋狀擰繩之構造體者。在此，使用糖為脫氧核糖（deoxyribose）或核糖（ribose）、鹼為腺嘌呤（adenin）、胸腺嘧啶（thymine）、鳥嘌呤（quanine）、胞嘧啶（cytosine）、尿嘧啶（urasil）之5種（或此等衍生物）中之2種或4種。在此，糖為脫氧核糖、鹼為腺嘌呤、鳥嘌呤、胞嘧啶、胸腺嘧啶者，係DNA（deoxyribonucleic acid，脫氧核糖核酸），而糖為核糖、鹼為腺嘌呤、鳥嘌呤、胞嘧啶、尿嘧啶者，係RNA（核糖核酸）。本發明之有機發光元件所用之具有螺旋構造之核酸，代表性而言，係二支之多核苷酸（polynucleotide）鏈經按螺旋狀擰繩之雙重螺旋構造之DNA，而構成雙重螺旋之二支鏈係並非侷限在DNA者。亦即，可為二支鏈均為RNA，或一支鏈為DNA而另一支鏈為RNA。再者，構成雙重螺旋之各多核苷酸鏈不一定需要DNA或RNA，而可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(7)

為如前述，祇要是使用有糖為脫氧核糖或核糖、鹼為從腺嘌呤、胸腺嘧啶、鳥嘌呤、胞嘧啶、尿嘧啶之5種（或此等之衍生物）中之2種或4種即可。但是，二支多核苷酸鏈中互相之鹼係以氫鍵所結合者，惟在此所結合之鹼之組合則限定在腺嘌呤與胸腺嘧啶（或尿嘧啶）、鳥嘌呤與胞嘧啶之組合。上述之DNA係鹼為腺嘌呤與胞嘧啶、鳥嘌呤與胞嘧啶之組合，而RNA係腺嘌呤與尿嘧啶、鳥嘌呤與胞嘧啶之組合。又，除天然之生物來源之核酸以外，亦可使用人工合成之核酸。此時，鹼亦必須按上述之組合之單位進行選擇。因而，能賦與雙重螺旋構造之一例可舉：在均聚物（homo polymer）為多脫氧腺苷酸（polydeoxy adenylic acid）與多脫氧胸腺酸（polydeoxy thimidylic acid）之組合等，在協聚物（copolymer）為多脫氧腺苷酸與多脫氧胸腺酸之協聚物等，惟並不侷限於此等。

DNA，如前述，係二支多核苷酸鏈形成雙重螺旋構造之高分子，而一般成為鈉鹽之形態並係水溶性者。在雙重螺旋之內部係成為鹼之雜芳環化合物平行重疊之層構造，而可在此層間夾雜（intercalation）種種化合物。可夾雜在DNA中之發光分子，周知有除 ethidium、9-胺基薰草素、吡啶橙、普魯黃素、erybutydine、3, 5, 6, 8-四甲基-N-甲基啡啶鎘、2-羥基-乙硫醇酯-2, 2', 2''-第三吡啶-白金(II)等之外，尚有薰草素及薰草素之衍生物、螢光素及螢光素之衍生物、若丹明及若丹明衍生物、過氯酸噁嗪及其衍生物、3, 3'-二乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

基噻二羰勞氏紫、碘化物、3, 3' - 過氯酸二乙基噻三羰勞氏紫等之雷射色素，又，參(啡啉)鈦(II)錯合物等之過渡金屬錯合物等，惟並不侷限於此等。

如上述方式，發光分子被DNA所夾雜時，則發光分子將夾雜在鹼所積層之層間。此時，發光分子將被鹼之層面成爲垂直方向所限制之同時，由於二支核苷酸鏈而鹼之層面內之2次元之自由度中之1次元亦被限制，以致限制之次元即成爲2次元。亦即，僅在將夾雜之方向之1次元始有自由度。又，在如參(啡啉)鈦(II)錯合物般具有複數個平面性之配位子(ligand)之非平面構造之發光分子之情形時，如依據美國化學學會期刊(J. Am. Chem. Soc.)，第106卷，第2172頁(1984年)之記載，可能是僅1個配位子夾雜在鹼之層間，而其他之配位則收容在雙重螺旋之溝槽中。在此情形之發光分子之自由度，由於在將夾雜之方向亦會有一側被限制之故，限制之次元即成爲2次元以上，而自由度則成爲1次元以下。

又，本發明之有機發光元件中，祇要是維持有螺旋構造，則可使用核酸衍生物。下列表示核酸衍生物之一例，惟並不侷限在此例。核酸衍生物之一例，係可利用DNA中帶電爲負之磷酸根部份，與帶電爲正之四級銨迅速形成鹽之性質而製得(美國化學學會期刊，第118卷，第10679頁，1996年)。

DNA之分子量並無特別限定，惟較佳爲6000至2000萬，更佳爲1萬至10萬。又，四級銨較佳爲以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

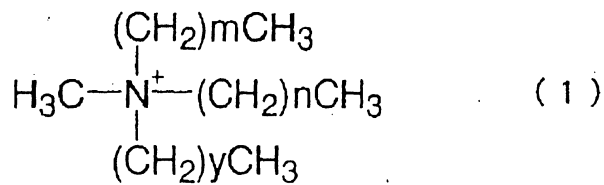
裝

訂

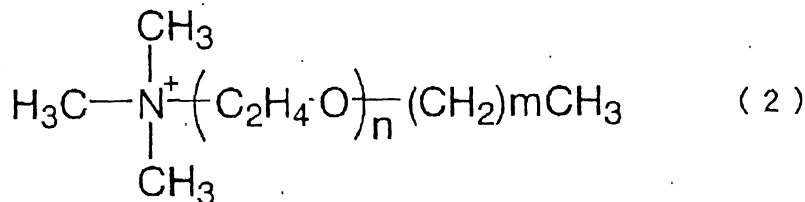
線

五、發明說明(9)

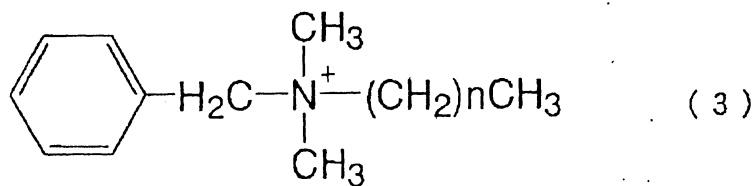
一般式(1)所示之表面活性劑。不侷限於一般式(1)之例示，而祇要是基本上具有疏水性之功能基之四級銨鹽即可用為本發明之有機發光元件所用之DNA衍生物之調製。試中m、n以及y表示0至20之整數。



又，亦可作為四級銨而使用含有聚乙二醇之以一般式(2)所示之表面活性劑。此表面活性劑，係適合對DNA衍生物膜賦與柔軟性並可防止因元件之彎曲所引起之龜裂之性質。式中n及m表示0至20之整數。



再者，亦可作為四級銨而使用含有如一般式(3)所示之芳香環之表面活性劑。此表面活性劑，係適合對DNA衍生物膜賦與剛性並可防止因壓迫所引起之龜裂之防止能力。式中n表示0至30之整數。



含有芳香環之前述構造式中，不需要特別限定芳香環之種類，而可使用例如一般式(4)所示之吡啶衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

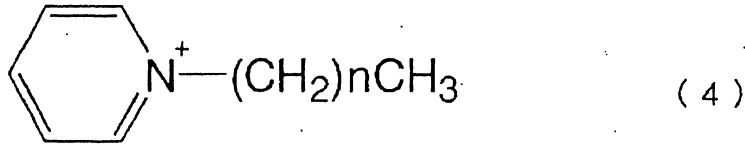
裝

訂

線

五、發明說明(10)

式中 n 表示 0 至 20 之整數。



另外，含有使 DNA 衍生物化之疏水基之四級銨，亦可為具有發光功能之功能分子。不侷限於前述之例示，與 DNA 之磷酸根部份所形成離子鍵之功能基不侷限於四級銨，祇要是具有與磷酸根之負電荷強烈之親和性之具有陽電荷者，則並無特別限定。

發光分子對核酸或如上述方式所得之核酸衍生物之夾雜，可藉由將核酸或核酸衍生物浸漬在含有發光分子之溶液中而進行。又，發光分子對核酸衍生物之夾雜，可在使發光分子夾雜在未被衍生物化之核酸後，再使其衍生物化而獲得。再者，含有使核酸衍生物化之疏水基之四級銨鹽本身可為發光分子。

上述之核酸衍生物，可依溶液塗佈或熔融而成膜。亦即，將使核酸衍生物溶解在乙醇、氯仿、甲基乙基甲酮等適當之溶媒中之溶液，藉由為光阻 (photo resist) 處理而一般用在半導體產業之旋塗法或鑄造法而可在基板上進行核酸衍生物之薄膜之成膜。此時所用之溶媒，祇要是能得適當之核酸衍生物之溶液，則並無特別之限定。又，可對基板上所形成之核酸衍生物薄膜，再施加熱、磁場、電場等以控制核酸衍生物之位向 (orientation)，以調整膜之特性。再者，亦可將預先在基板上鑄造而得之核酸衍生物薄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

膜予以剝離，再度使用熱予以粘接在其他基板上，或經過核酸衍生物之延伸處理後，粘接至其他基板上。

就本發明之有機發光元件中，與賦與限制並關閉發光分子之空間之化合物之第 2 例之發光分子構成包藏化合物之主化合物，如下加以說明。

與客化合物之發光分子按成對之方式構成包藏化合物，由關閉客化合物之空間之形狀可舉出：1) 筒狀或環狀者，2) 籠型者等，惟並不侷限在此等形狀。

關閉客分子之空間為筒狀或環狀之主化合物中，可以單分子包藏客分子之單分子係可例示：環狀糊精、環狀 cyclo phane、花萼丙二烯 (calyx arene)、calyx resolcarene、冠醚等。在多分子聚集而包藏客分子之多分子系中則可例示：脲、硫脲等。又，高分子系中可例示：纖維素、直鏈澱粉 (amylose) 等，惟並不侷限在此等。此等之主化合物，係將客分子按 2 次元方式關閉，並僅在孔之開放方向之一次元具有自由度者。

關閉客分子之空間為籠型之主化合物中，單分子系可例示：籠型 cyclophane、cryptand 等。多分子系可例示：二氰基胺鎳絡合物、三鄰瑞香草甲醛等。又，無機系可例示：沸石、多孔質玻璃等，惟並不侷限在此等。此等主化合物，係將客分子在 2 次元至 3 次元之間之次數予以限制並關閉。關閉之自由度而言，係具有從 0 次元至 1 次元之次數者。

又，上述之單分子系之主化合物，可為對 1 個客分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

使用 2 個以上之主化合物予以包藏者。在此情形，2 個以上之主化合物可互為化學方式相結合者。

作為本發明中形成包藏化合物之主化合物者，代表性而言，可使用環狀糊精或環狀糊精衍生物。具體性之化合物可例舉： α -環狀糊精、 β -環狀糊精、 γ -環狀糊精等之無變體之環狀糊精；甲基化 β -環狀糊精、羥基化 β -環狀糊精、糖基- β -環狀糊精等之親水性衍生物、烷基化 β -環狀糊精、醯基化 β -環狀糊精等之疏水性衍生物等。又，主化合物可為此等複數個環狀糊精依化學性方式所結合者。

本發明之有機發光元件中，發光分子被限制並關閉之空間較佳為疏水性者。DNA 之雙重螺旋內部係成為經疊加鹼之芳香環之構造，而為疏水性。又，對包藏化合物，環狀糊精、cyclophane、calyx arene 等，將賦與內部為疏水性之空洞。以上所例示者為賦與關閉發光分子之疏水性之空間之化合物，惟並不侷限在該化合物。

又，在本發明之有機發光元件中，作為賦與限制並關閉發光分子之空間之化合物者，均可使用高分子化合物、或低聚物化合物之任一種。作為高分子化合物者，除先前所例示之核酸及核酸衍生物之外，尚可例示在主鏈或支鏈具有環狀糊精之高分子化合物等，惟並不侷限在此等。

作為本發明之有機發光元件之發光層所用之發光物質（發光分子），可使用發光螢光之物質以及發光磷光之物質之任一種，惟較佳為從激勵三重態狀態發光磷光之物質

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

，或經由激勵三重態狀態所發光之物質。此等發光物質之激勵三重態狀態之量子效率，較佳為 0.1 以上，更佳為 0.3 以上而特佳為 0.5 以上。在此，此等之激勵三重態狀態之量子效率高之化合物，可選自例如光化學便覽，第 2 版（斯替芬·畝樂夫等人著，馬歇爾·德卡公司出版，1993 年）中。

作為從上述之激勵三重態狀態發光磷光之物質之具體例可例示：過渡金屬錯合物、二苯甲酮、4-甲基-安息香酸、二苯并噻吩等，惟並不侷限在此等。

作為上述之過渡金屬錯合物所使用之過渡金屬者，在周期表中包含：第 1 過渡元素系列為從原子序 21 之 Sc（釷）至原子序 30 之 Zn（鋅）、第 2 過渡元素系列為從原子序 39 之 Y（鈦）至原子序 48 之 Cd（鎘）、第 3 過渡元素系列為從原子序 72 之 Hf（鈦）至原子序 80 之 Hg（汞）。

作為經由上述之激勵三重態狀態而發光之物質之具體例可例示稀土類金屬錯合物，惟並不侷限在此等。作為該稀土類金屬錯合物所使用之稀土類金屬者，在周期表中包含從原子序 57 之 La（鐳）至原子序 71 之 Lu（鑷）。

又，作為上述之過渡金屬錯合物及稀土類金屬錯合物之配位子者，可例示：乙醯丙酮配位基、2, 2'-聯二吡啶、4, 4'-二甲基-2, 2'-聯二吡啶、1, 10-啡啉、2-苯基吡啶、卟啉、酞菁等，惟並不侷限

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

在此等。此等配位子係對 1 個錯合物將配位 1 種或複數種。又，作為上述錯合物化合物亦可使用二核錯合物或多核錯合物，及 2 種以上之錯合物之複錯合物。

本發明之有機發光元件中之發光機構係如下所述。亦即，因電氣性激勵將按比例生成最低激勵單態狀態為 25%、最低激勵三態狀態為 75%，惟在過渡金屬錯合物及稀土類金屬錯合物之情形，即因重原子效應 (heavy atom effect) 而容易發生從最低激勵單態狀態往最低激勵三態狀態之態間交叉之故，最低三態狀態之比率將增加至 75% 以上。在從該最低激勵三態狀態發光磷光之過渡金屬錯合物或二苯甲酮之情形，隨著發光磷光之放射性轉化將一起存在無輻射性轉化。又，在稀土類金屬錯合物之情形，則在配位子之最低激勵三態狀態之激勵能量將往中心金屬進行能量移動，並從中心金屬離子之激勵準位開始發光，惟在此情形亦隨著發光之放射性轉化將一起存在無輻射性轉化。此等無輻射性轉化除非作成極低溫，尚無法抑制其發生，而通常在如上述之化合物在常溫之發光係甚為微弱者。

但是，本發明之有機發光元件中，由於以分子水準將發光物質按空間方式限制並關閉而能抑制激勵狀態下之分子之構造變化之故，與基態 (ground state) 之振動準位之間之富蘭克 - 康頓 (電子移動) 原理 (Frank-Condon's principle) 因子變小，以致不易發生因振動準位之緩和所引起之無輻射性轉化。又，激勵三態狀態係因氧氣而將去活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

化，惟在本發明之有機發光元件中則因發光物質被關閉之故不易受因氧氣所引起之消光，再者，由於將發光分子被關閉之空間作成疏水性之故，即使存在有經溶存在水中之氧氣仍不能靠近發光分子，結果不會發生激勵三態狀態之失活。由於上述之作用而被抑制無輻射性轉化，結果來自激勵三態狀態之磷光發光或經由激勵三態狀態之發光將以高效率進行。

作為形成本發明之有機發光元件之電洞輸送層之電洞輸送材料者，可使用：TPD(N, N'-二甲基-N, N'-(3-甲基苯基)-1, 1'-聯二苯基-4, 4'-二胺)、 α -NPD(4, 4'-雙{N-(1-萘基)-N-苯胺基}聯二苯)、間-MTDATA(4, 4', 4''-參(3-甲苯基苯胺基)三苯胺)等之三苯胺衍生物；聚乙烯吡啶；聚乙烯二羥基噻吩等之周知之電洞輸送材料，惟並不特別侷限在此等。此等，輸送材料可以單獨使用，惟亦可與不同之孔輸送材料混合或積層。電洞輸送層之厚度亦可視電洞輸送層之導電率而決定之故不能一概予以限定，惟較佳為10nm至10 μ m，更佳為10nm至1 μ m。

作為形成本發明之有機發光元件之電子輸送層之電子輸送材料可使用：Alq₃(參鋁喹啉酚)等之喹啉衍生物金屬錯合物、噁二唑衍生物、三唑衍生物等之周知之電子輸送材料，惟並無侷限在此等。此等電子輸送材料可單獨使用，惟亦可與不同之電子輸送材料混合或積層使用。電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

子輸送層之厚度亦可視電子輸送層之導電率而決定之故不能一概予以限定，惟較佳為 10 nm 至 $10\text{ }\mu\text{ m}$ ，再佳為 10 nm 至 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 。

上述之發光層所用之有機化合物、電洞輸送材料以及電子輸送材料除分別可單獨形成各層之外，亦可以高分子材料作為粘合劑以形成各層。為此所使用之高分子材料可例示：聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酯、聚矽、聚二苯醚等，惟並不特別限定在此等。

上述之發光層所用之有機化合物、電洞輸送材料以及電子輸送材料之成膜方法，可採用電阻加熱沈積法、電子光束沈積法、濺鍍法、塗佈法等，雖不特別限定，惟低分子化合物時主要採用電阻加熱沈積及電子光束沈積，而高分子材料時主要採用塗佈法。

作為本發明之有機發光元件之陽極材料者，可使用： ITO （氧化銦錫）、氧化錫、氧化鋅、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等之導電性高分子等之周知之透明導電材料，惟並不特別限定在此等。因此透導電材料之電極之表面電阻較佳為 1 至 $50\text{ }\Omega/\square$ （平方）。此等之陽極材料之成膜方法而言，雖可採用電子光束沈積法、濺鍍法、化學反應法、塗佈法等，惟並不限定在此等。陽極厚度較佳為 50 至 300 nm 。

又，可在陽極與孔輸出層或相鄰接於陽極並經積層之有機層之間，以緩和對電洞注入之注入屏障為目的而插入有緩衝層。為此，可使用酞菁酮等周知之材料，惟並不特

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(17)

別限定在此。

作為本發明之有機發光元件之陰極材料者，可使用：
Al（鋁）、MgAg（鎂銀）合金、Ca（鈣）等之鹼金屬、AlCa等之Al與鹼金屬之合金等之周知之陰極材料，惟並不特別限定在此等。該等陰極材料之成膜方法可採用：電阻加熱沈積法、電子光束沈積法、濺鍍法、離子電鍍法等，惟並不特別限定在此等。陰極之厚度較佳為10nm至1 μ m，更佳為50至500nm。

又，可在陰極與電子輸送層或相鄰接於陰極並緩積層之有機層之間，以提升電子注入效率為目的而插入有厚度0.1至10nm之絕緣層。該絕緣層可使用氟化鋰、氟化鎂、氧化鎂、氧化鋁等周知之陰極材料，惟並不特別限定在此等。

又，可以與發光層之陰極側相鄰接，而抑制電洞通過發光層並在發光層內與電子高效率進行再結合為目的，設置有電洞·區塊（hole·block）層。為此，可使用三唑衍生物、噁二唑衍生物、菲繞啉衍生物等周知之材料，惟並不特別限定在此等。

作為本發明之有機發光元件之基板者，可使用對發光材料之發光波長成為透明之絕緣性基板，而除玻璃之外，尚可使用包括PET（聚對苯二甲酸乙二醇酯）或聚碳酸酯在內之透明塑膠等周知之材料，惟並不特別限定在此等。

本發明之有機發光元件可具有以周知之方法所形成之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

矩陣 (matrix) 方式或區段 (segment) 方式之像元 (picture element) , 又 , 亦可不形成像元而作為背面光使用。

[實施例]

以下 , 將依實施例及比較例再詳細說明本發明 , 惟本發明並不侷限在下列之實施例。

今就本實施例及比較例中之測定項目及測定方法加以說明。

< 膜厚 >

有機層之膜厚 , 係採用斯樂安 (SLOAN) 公司製 , 德克塔克 (DEKTAK) 3 0 3 0 (觸針式膜厚測定裝置) 所測定者。

< 發光輝度 >

作為電源 , 使用阿特泛德試特 (ADVANTIST) (股) 製 , 可程式直流電壓 / 電流源 T R 6 1 4 3 , 對實施例、比較例中所得之有機發光元件施加電壓、使用特補康 (TOPOCON) (股) 製 , 輝度計 B M - 8 以測定發光輝度。

< 發光壽命 >

從實施例中所得之有機發光元件之玻璃基板側 (I T O 電極側) 照射脈衝雷射 , 使用下列裝置測定此時之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

發光強度之衰減以進行發光壽命之評估。

激勵用雷射：Y A G (鈹鋁石榴石) 雷射 sure-lite II 型 (康地紐 (Continuum E.O.) 公司製)、波長 3 5 5 n m

C C D (電荷耦合裝置) 檢出器：ICCD-MAX512T 型 (羅伯科技 (Roper Scientific) 公司製)

分光器：A R C 3 0 6 型 (羅伯科技公司製)

時間分解測定用控制器：4 頻道數位延遲 / 脈衝產生器 (斯旦福研究系統公司 (Stanford Research Systems Inc.) 製)

(實施例 1)

作為實施例 1，將鈣 (R u) 錯合物插入於脂質化 D N A 中者用為發光層，如下述方式製作有機 E L 元件並進行發光特性之評估。

(1) 脂質化 D N A 之合成

將 D N A - N a (有機合成藥品 (股) 製) 0 . 5 g 溶解於 2 0 0 ml 之精製水中 (簡稱為溶液 A)。又，將溴化二月桂基二甲基銨 0 . 8 g 溶解於 1 0 0 ml 之精製水中 (簡稱為溶液 B)。接著，在攪拌中將溶液 A 耗費 1 5 分鐘滴下於溶液 B。使產生沈澱並放置後，傾析上澄液，再重覆水洗 - 傾析。濾別固體成份後，在 4 0 ° C 下進行一晝夜之真空乾燥，製得脂質化 D N A (D N A - 2 C ₁₂) 之粉末。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

(2) 參(1, 10-啡啉)鈎鹽之合成

依照周知之方法(C-T, 林等人, 美國化學學會期刊, 第91卷, 第21章, 第6536頁, 1976年), 合成參(1, 10-啡啉)鈎(II)·二氯化物。

(3) 對DNA衍生物之色素之夾雜(intercalation)

將(1)中所得之DNA-2C₁₂ 127.9 mg 溶解於乙醇20 ml中, 在25°C下攪拌1小時。對此溶液, 添加經使(2)中所得之參(1, 10-啡啉)鈎(II)·二氯化物3.56 mg 溶解於乙醇1 ml中之溶液, 再添加乙醇10 ml, 在25°C下攪拌1小時。反應後, 使用旋轉式真空蒸發器餾除溶媒, 再在25°C下依真空乾燥3小時以去除溶媒。將所得之粉末溶解於氯仿10 ml中, 並將此投入己烷200 ml以使再結晶。過濾並回收固體成份後, 以己烷進行洗滌, 再在40°C下進行真空乾燥12小時, 製得目的物之經夾雜有參(1, 10-啡啉)鈎(II)·二氯化物之DNA-2C₁₂為(DNA-2C₁₂-Ru)之黃色粉末。

(4) 有機EL元件之製作

使用在25 mm四方之玻璃基板之一個面, 按條紋狀形成有將成為陽極之寬幅4 mm之2支ITO電極之附有ITO基板, 以製作有機EL元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

首先，調製為形成包含電洞輸送材料、發光材料、電子輸送材料之層之用之塗佈溶液。使用第1表中所示之發光材料、電洞輸送材料、電子輸送材料、溶劑，按第1表所示之調配比將此等混合後，使用孔徑 $0.5\mu\text{m}$ 之過濾器過濾所得之溶液，作成塗佈溶液。各材料，在不經精製下列之發明人合成品及採購品之下，即直接照樣使用。

發光材料：DNA-2C₁₂-Ru (上述合成品)

電洞輸送材料：聚(N-乙炔吡啶) (東京化成(股)製)

電子輸送材料：2-(4-聯二苯基)-5-(4-第三丁苯基)-1,3,4-噁二唑
(PBD) (東京化成(股)製)

溶劑：氯仿 (和光純藥工業(股)製，特級)

〔表1〕

		調配量 (mg)
發光材料	DNA-2C ₁₂ -Ru	18
電洞輸送材料	聚-(N-乙炔吡啶)	24
電子輸送材料	PBD	18
溶劑	氯仿	5940

其次，在附有ITO玻璃基板上，依旋塗法將所調製之塗佈溶液按旋轉數3000rpm、塗佈時間30秒鐘之條件塗佈，在20℃下真空乾燥30分鐘，以形成包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

電洞輸送材料、發光材料、電子輸送材料之層。所得之包含電洞輸送材料、發光材料、電子輸送材料之層之膜厚為約 8 0 0 n m 。

其次，將形成有包含電洞輸送材料、發光材料、電子輸送材料之層之基板，載置在沈積裝置內，將銀、鎂按質量比 1 : 1 0 之比例進行共沈積，以形成按條紋狀所排列之寬幅 3 m m 之 2 支陰極。在此，陰極係往對陽極之延在方向成直角之方向形成者。所得之陰極之膜厚為約 5 0 n m 。

最後，在氬氣氛中，對陽極及陰極裝配引線，製作 4 個長 4 m m × 寬 3 m m 之有機 E L 元件。

(5) 發光特性之評估

對上述之有機 E L 元件施加電壓之結果，觀察到一般周知為參 (1 , 1 0 - 啡啉) 鈦 (II) 錯合物之磷光發光之赤橙色之發光 (C - T . 林等人，美國化學學會期刊，第 9 8 卷，第 2 1 章，第 6 5 3 6 頁 (1 9 8 7 年)) 。發光輝度係當施加 1 5 V 電壓時為 1 . 2 c d / m² 。又，作為發光強度衰減至 1 / e 之時間所求出之發光壽命為 5 μ s e c 。由此可知，該有機發光元件所得之發光係磷光發光。

(比較例 1)

作為實施例 1 之比較例，不使參 (1 , 1 0 - 啡啉)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

鈦 (II) · 二氯化物夾雜在 DNA 中而直接用為發光層，如下列方式製作 EL 元件以進行發光特性之評估。另外，在此所用之鈦錯合物鹽，如能進行離子移動時將進行電氣化學發光，惟由於在此處係使用實施例 1 同樣電流注入型之有機 EL 發光以進行比較之故，作成為將抑制離子移動之處 (下述 (1) 之聚 (N - 乙炔吡啶) 層即與此相當) 插入發光層與電極之間之元件構成。

(1) 有機 EL 元件之製作

使用實施例 1 同樣附有 I T O 玻璃基板，在此基板上形成電洞輸送層。亦即，將聚 (N - 乙炔吡啶) (東京化成 (股) 製) 1 0 m g 溶解在氯仿 (和光純藥工業 (股) 製，特級) 1 9 9 0 m g 之溶液，使用孔徑 0 . 2 μ m 之過濾器予以過濾，作成塗佈溶液。將此溶液在附有 I T O 玻璃基板上，依旋塗法按旋轉數 3 0 0 0 r p m、塗佈時間 3 0 秒鐘之條件進行塗佈，在室溫 (2 5 $^{\circ}$ C) 下乾燥 3 0 分鐘以形成電洞輸送層。所得之電洞輸送層之膜厚為約 5 0 n m。

接著，調製為形成發光包含發光材料、電子輸送材料之層之用之塗佈溶液。亦即，使用第 2 表所示之發光材料、電子輸送材料、溶劑，按第 2 表所示之調配比混合此等後，使用孔徑 0 . 2 μ m 之過濾器過濾所得之溶液，作成塗佈溶液。各材料係不經精製以下所示之發明人合成品及採購品之下，直接照樣使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

發光材料：參(1, 10-啡啉)鈦(II)·二氯化物(上述合成品)

電子輸送材料：2-(4-聯二苯)-5-(4-第三丁苯基)-1, 3, 4-噁二唑(PBD)(東京化成(股)製)

溶劑：丙酮(和光純藥工業(股)製, 特級)

〔表2〕

		調配量(mg)
發光材料	參(1, 10-啡啉)鈦(II)·二氯化物	40
電子輸送材料	PBD	40
溶劑	丙酮	4920

其次，在電洞輸送層上，依旋塗法將所調製之塗佈溶液按旋轉數3000rpm、塗佈時間30秒鐘之條件塗佈，在40℃下真空乾燥1小時，以形成包含發光材料、電子輸送材料之層。所得之包含發光材料、電子材料之層之膜厚為約50nm。

其次，將形成有包含發光材料、電子輸送材料之層之基板，載置在沈積裝置內，依實施例1同樣方法進行陰極之形成、引線之裝配，製作有機EL元件。

(2) 發光特性之評估

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

對上述之有機 E L 元件施加電壓並測定電流密度及發光輝度之結果，肉眼觀察到極微弱之赤色發光，而施加 1.5 V 電壓時之發光輝度為 0.1 cd/m^2 以下。

由上述之實施例 1 及比較例 1 可知，如使釷錯合物鹽插入 DNA 衍生物中，即可在室溫下獲得磷光發光。

(實施例 2)

實施例 2 中，將使萘衍生物包藏在環狀糊精中者用為發光層，如下方式製作有機 E L 元件並進行發光特性之評估。

(1) 環狀糊精包藏複合物溶液之調製

使葡萄糖基 - β - 環狀糊精 (東京化成 (股) 製) 195 mg 溶解在 5 ml 之精製水。對此添加 1 - 溴萘 (東京化成 (股) 製) $6 \mu\text{l}$ 及第三丁醇 (和光純藥工業 (股) 製, 特級) $450 \mu\text{l}$ ，施加超音波 30 分鐘並進行混合，製得透明溶液 (簡稱溶液 C)。

(2) 有機 E L 元件之製作

使用與實施例 1 同樣之附有 ITO 玻璃基板，在此基板上形成電洞輸送層。亦即，將使聚 (N - 乙炔吡啶) (東京化成 (股) 製) 10 mg 溶解在氯仿 (和光純藥工業 (股) 製, 特級) 1990 mg 之溶液，使用孔徑 $0.2 \mu\text{m}$ 之過濾器過濾以製得塗佈溶液。將此溶液依旋塗法按

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

旋轉數 3 0 0 0 r p m、塗佈時間 3 0 秒鐘之條件塗佈在附有 I T O 玻璃基板上，並在室溫 (2 5 ° C) 下乾燥 3 0 分鐘，以形成電洞輸送層。所得之電洞輸送層之膜層為約 5 0 n m。

其次，按下述方式形成包含發光材料及粘合劑聚合物之層。亦即，將依日本特開平 1 0 - 1 4 0 0 5 9 之聚合例 1 所揭示之方法所合成之聚 (N , N - 二甲基胺丙基丙烯醯胺) (P D M A P A A) 1 0 m g 溶解在溶液 C 2 g 中，使用孔徑 0 . 2 μ m 之過濾器進行過濾 (簡稱溶液 D)。其次，在電洞輸送層上，依旋塗法按旋轉數 3 0 0 0 r p m、塗佈時間 3 0 秒鐘之條件塗佈溶液 D，在 6 0 ° C 下真空乾燥 3 小時以形成包含發光材料之層。所得之包含發光材料之層之膜厚為約 5 0 n m。

其次，將形成有包含發光材料之層之基板載置在沈積裝置內，以約 0 . 1 n m / 秒之速度將 3 - (4 - 聯二苯基) - 4 - 苯基 - 5 - (4 - 第三丁苯基) - 1 , 2 , 4 - 三唑 (T A Z、同仁化學研究所製) 沈積約 5 0 n m。

其次，將形成有包含發光材料、電子輸送材料之層之基板，載置在沈積裝置內，按與實施例 1 同樣方法進行陰極之形成、引線之裝配以製作有機 E L 元件。

(3) 發光特性之評估

對上述之有機 E L 元件施加電壓，並測定電流密度及發光輝度之結果，觀察到周知為 1 - 溴萘之磷光發光之青

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

綠色之發光 (G . N . 勒威士和 M . 卡紗 : 美國化學學會期刊, 第 6 6 卷, 第 2 1 0 0 頁 (1 9 4 4 年)) 。施加電壓 1 5 V 時之發光輝度為 $2.7 \text{ cd} / \text{m}^2$ 。又, 作為發光強度衰減到 $1 / e$ 之時間所求出之發光壽命為 4 m s e c 。由此可知, 由此有機發光元件所得之發光為磷光發光。

(比較例 2)

作為實施例 2 之比較例, 不使 1 - 溴萘包藏在葡糖基 - β - 環狀糊精中而直接用為發光層, 按如下方式製作有機 E L 元件以進行發光特性之評估。

(1) 有機 E L 元件之製作

與實施例 2 同樣方式, 在附有 I T O 玻璃基板上形成電洞輸送層。其次, 調製為形成包含發光材料之層之用之塗佈溶液。使用第 3 表所示之發光材料、粘合劑聚合物、溶劑, 按第 3 表所示之調配比混合此等後, 使用孔徑 $0.5 \mu \text{m}$ 之過濾器過濾所得之溶液, 作為塗佈溶液。各材料係不經精製以下所示之發明人合成品及採購品之下, 直接照樣使用。

發光材料: 1 - 溴萘 (東京化成 (股) 製)

粘合劑聚合物: 聚 (N , N - 二甲基胺丙基丙烯醯胺) (P D M A P A A , 上述合成品)

溶劑: 甲醇 (和光純藥工業 (股) 製, 特級)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

〔表3〕

		調配量 (mg)
發光材料	1-溴萘	1
粘合劑聚合物	聚(N, N-二甲基胺丙基丙烯醯胺)	100
溶劑	甲酮	9900

其次，在附有ITO玻璃基板上，依旋塗法將所調製之塗佈溶液按旋轉數3000rpm、塗佈時間30秒之條件塗佈，在25℃下真空乾燥30分鐘，以形成包含電洞輸送材料、發光材料、電子輸送材料之層。所得之包含發光材料之層之膜厚為約500nm。

其次，依與實施例2同樣方法，形成3-(4-聯二苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁苯基)-1,2,4-三唑(TAZ, 同仁化學研究所製)之層，再依與實施例2同樣方法，進行陰極之形成及引線之裝配以製作有機EL元件。

(2) 發光特性之評估

對上述之有機EL元件施加電壓，並測定電流密度及發光輝度之結果，完全未能以肉眼觀察到發光之產生。

由上述之實施例2及比較例2可知，藉由使1-溴萘包藏在環狀糊精中，即可在室溫下獲得磷光發光。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

〔發明之效果〕

由於使用本發明之發光材料，即能使激勵三重態狀態之能量按高效率方式變換為發光，而能提供具有高輝度且耐久性之有機發光元件。

〔圖面之簡單說明〕

第 1 圖：係本發明之有機發光元件之剖面圖。

〔圖號說明〕

- 1：玻璃基板
- 2：陰極
- 3：電洞輸送層
- 4：發光層
- 5：電子輸送層
- 6：陰極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

有機發光元件及發光材料

本發明係為有機 E L (electroluminescence, 電致發光) 元件所用之發光材料而提供高發光效率、高輝度且有耐久性之有機 E L 元件及發光材料。詳言之，

藉由將金屬錯合物等之發光物質按分子水準依空間方式以 2 次元以上之次數予以限制並關閉，而可製得基於來自三重態狀態之磷光發光之高效率之有機 E L 元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

訂

六、申請專利範圍 1

1. 一種有機發光元件，其特徵為：發光物質係按分子水準依空間方式被2次元以上之次數所限制並關閉者。

2. 如申請專利範圍第1項所述之有機發光元件，其中來自前述發光物質之發光，係來自激勵三重態狀態之發光或經由激勵三重態狀態之發光。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之有機發光元件，其中由具有螺旋構造之核酸或核酸衍生物而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

4. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之有機發光元件，其中由可與前述發光物質構成包藏化合物之主化合物而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

5. 如申請專利範圍第4項所述之有機發光元件，其中前述主化合物係環狀糊精或環狀糊精衍生物。

6. 一種發光材料，其特徵為：發光物質係按分子水準依空間方式被2次元以上之次數所限制並關閉者。

7. 如申請專利範圍第6項所述之發光材料，其中來自前述發光物質之發光，係來自激勵三重態狀態之發光或經由激勵三重態狀態之發光。

8. 如申請專利範圍第6項或第7項所述之發光材料，其中由具有螺旋構造之核酸或核酸衍生物而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

9. 如申請專利範圍第6項或第7項所述之發光材料，其中由可與前述發光物質構成包藏化合物之主化合物而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

10. 如申請專利範圍第9項所述之發光材料，其中前述主化合物係環狀糊精或環狀糊精衍生物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

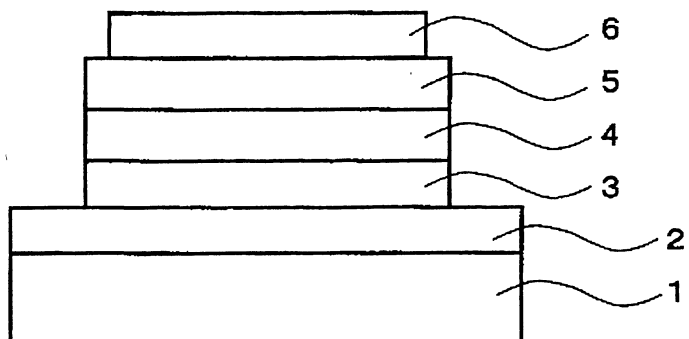
裝

訂

線

第 1 圖

743754



A7

B7

五、發明說明 (1)

〔發明所屬技術領域〕

本發明有關平面顯示面板 (panel) 或該面板所用之背面光 (back light) 用之有機發光元件 (有機 E L 元件、有機發光二極體、O L E D) 者。

〔先行技術〕

有機發光元件，係自從在 1 9 8 7 年由柯達 (Kodak) 公司之 C. W. Tang (唐氏) 等發表高輝度之發光 (應用物理學文獻集 (Appl. Phys. Lett., 第 5 1 卷, 第 9 1 3 頁, 1 9 8 7 年) 以來, 急速進展材料開發、元件構造之改良, 最近又從汽車音響或行動電話用之顯示器開始實用化。為更擴大此有機 E L 之用途起見, 現在有關當發光效率之改善, 耐久性之改善之材料開發、全色 (full color) 顯示器之開發很盛行。特別是, 為中型面板及大型面板, 或照明用途方面之拓展, 需要藉由發光效率之提升所帶來之進一步之高輝度化。然而, 現在之發光材料方面所利用者係來自激勵單態狀態之發光, 亦即為螢光, 而如依據月刊顯示器, 1 9 9 8 年 1 0 月號另冊「有機 E L 顯示器」, 第 5 8 頁所記載, 則由於在電氣性激勵之激勵單態狀態與激勵三重態狀態之激發性電子之生成比為 1 : 3 之故, 認為有機 E L 之發光之內部量子 (inner quantum) 效率係以 2 5 % 為上限。

惟相對於此, M. A. Baldo (巴爾多氏) 則發表如藉由從激勵三重態狀態進行磷光發光之銱 (I r) 錯合物之使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

92.1.4 修正
補充

A7

B7

五、發明說明 (3)

現一種在如銱錯合物之過渡金屬錯合物以外之材料系，在室溫下能發出磷光且具有發光色之選擇自由度者。又，高發光效率材料係由於能量損失較少，能抑制元件之發熱之故，從元件之耐久性提升之方面來看，也希望其開發。本發明，係以解決如此之在來之技術上之問題點，提供高輝度且具有耐久性之有機發光元件、以及該有機發光元件所用之發光材料為目的。

〔用以解決課題之手段〕

本發明人等為解決上述課題而經過種種研究之結果，發現如將發光物質以分子水準按空間方式被限制在二次元以上之次數並予以關閉，即可獲得依據來自三重態激勵狀態之磷光發光之高效率發光之事實，終於完成本發明。

亦即，本發明有關下述之有機發光元件及發光材料。

〔1〕一種有機發光元件，其特徵為：發光物質係按分子水準依空間方式被2次元以上之次數所限制並關閉者。

〔2〕如〔1〕所記載之有機發光元件，其中來自前述發光物質之發光，係來自激勵三重態狀態之發光或經由激勵三重態狀態之發光。

〔3〕如〔1〕或〔2〕所記載之有機發光元件，其中由具有螺旋構造之核酸 (nucleic acid) 或核酸衍生物而形成有前述發光物質被限制並關閉之空間。

〔4〕如〔1〕或〔2〕所記載之有機發光元件，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂