

905112
修正本
補充

申請日期		88 年 6 月 25 日
案 類	號	88110793
	別	H05B 33/2, 33/20

A4
C4
439392

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (修正本)

一、發明 名稱	中 文	有機電激發光元件
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 荒井三千男 (2) 鬼塚理
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
		(1) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號 T D K 股份有限公司內
	住、居所	(2) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號 T D K 股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) T D K 股份有限公司 ティーディーケイ株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 澤部肇

裝 訂 線

請參閱本局90年1月12日所提之
本有無變更實質內容是否准予修正。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

№ 439392

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

日本 1998 年 8 月 13 日 10-242567 ☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係有關有機 E L (Electroluminescence) 元件，詳細而言係有關將電場施加於有機化合物之薄膜上，釋放光之元件所用的無機／有機接合結構。

背景技術

有機 E L 元件可在玻璃上以大面積形成元件，因此，正研究開發作為顯示器用等。一般，有機 E L 元件係在玻璃基板上形成 I T O 等之透明電極，其上層積有機胺系之電洞輸送層及具有電子導電性且具有強發光之例如由 A l q 3 材料所構成之有機發光層，更進一步形成 M g A g 等工件函數較小之電極，作為基本元件。

以往之元件結構係在電洞注入電極及電子注入電極之間挾著一層或多層之有機化合物層的結構，有機化合物層具有 2 層結構或 3 層結構。

2 層結構例如有在電洞注入電極與電子注入電極之間形成電洞輸送層與發光層之結構，或在電洞注入電極與電子注入電極之間形成發光層與電子輸送層之結構。3 層結構例如有在電洞注入電極與電子注入電極之間形成電洞輸送層，發光層，電子輸送層之結構。又，也有以單一層具有全部功能之單層結構。

圖 4 及圖 5 係表示有機 E L 元件之代表性的結構。

圖 4 係在基板 1 1 上所設置之電洞注入電極 1 2 與電子注入電極 1 3 之間形成有機化合物之電洞輸送層 1 4 與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

發光層 1 5。此時發光層 1 5 也具有電子輸送層之功能。

圖 5 係在基板 1 1 上所設置之電洞注入電極 1 2 與電子注入電極 1 3 之間形成有機化合物之電洞輸送層 1 4，發光層 1 5，電子輸送層 1 6。

這些有機 E L 皆具有信賴度的問題。換言之，有機 E L 元件原理上具有電洞注入電極，電子注入電極，這些電極間必須有效率佳，注入輸送電洞、電子之有機層。但這些材料在製造時易受損，且與電極之親和性也有問題。又，有機薄膜之劣化問題也比 L E D、L D 明顯。

電激發光 (E L) 元件係因電場的影響而發光。構成這種 E L 之半導體層之作用係經由一對之電極被注入半導體之電子電洞對之放射結合所產生的。例如有以 G a P 及同樣之 III 族 - V 族半導體為基礎之發光二極體。這些元件雖被有效且廣泛利用，但此元件非常小若用於大面積顯示器時，不僅有困難且不符經濟。可用於大面積顯示器之代替品的材料有多種為人所知。這種無機半導體中 Z n S 最有用。但此係有實用上之缺點，且缺乏信賴度。Z n S 之機構例如在強電場下，通過半導體一種載體被加速，因放射發光產生緩和之半導體之局部激發。

有機材料中，如蔥，茺，暈苯之單體芳香族分子 (simple aromatic molecules) 係具有電激發光為人所知。

這些材料之問題點係與 Z n S 相同，不僅缺乏信賴性，且這些之有機層與電流注入電極層 (current-injecting electrode layers) 之接合困難。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(3)

有機材料之昇華等之技術具有製得之層軟，且易再結晶之問題。

被適當改質之芳香族化合物之Langmuir-Blodgett蒸鍍等之技術會導致膜品質劣化，主動物質之稀釋，增加製造成本。

美國專利第3621321號揭示使用蒽之電激發光元件。但此元件消耗大量電力，且低發光。

美國專利第4672265號記載改良後之元件係具有發光層之二層結構的電激發光元件。

但前述二層結構所提案之物質係具有前述缺點之有機材料。

特開平10-92576號公報係記載由至少一種共軛聚合物所成之薄且緊密之聚合物膜形狀之半導體層；與半導體層之第1表面接觸之第1接觸層；及與半導體層之第2表面接觸之第2接觸層所構成之電激發光元件，半導體層之聚合物膜係介於半導體層使第2之接觸層對第1接觸層為正，在第1及第2之接觸層間施加電場時，電荷載體被注入半導體層內，且具有非常低濃度之外部電荷載體使由半導體層發光之電激發光元件。

又，共軛聚合物本身為已知，例如歐洲專利申請案第0294061號檢討這些聚合物用於光學調製器。此時聚乙炔作為第1及第2之電極間之調製結構之主動層使用。電極之一與主動層之間必須設置絕緣層使具有光學調製效果之主動層上形成空間電荷領域。但因有空間電荷層，

(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)

故由於其之衰變而無法形成發光之電子／正孔對。因此，這種結構不具有電激發光。不論如何，歐洲專利申請案第 0 2 9 4 0 6 1 號其光學調製效果被空間電荷層被破壞，故完全無法發揮電激發光。

爲了解決這種問題而考慮利用有機材料與無機半導體材料之各優點的方法。換言之，將有機電洞輸送層改成無機 p 型半導體之有機／無機半導體接合。特許第 2 6 3 6 3 4 1 號，特開平 2 - 1 3 9 8 9 3 號公報，特開平 2 - 2 0 7 4 8 8 號公報，特開平 6 - 1 1 9 9 7 3 號公報雖有檢討這種方法，但在發光特性或基本元件之信賴度方面仍很難超越以往元件之有機 E L 的特性。

發明之揭示

本發明之目的係提供一種兼具有機材料與無機材料之優點，且高效率，壽命長之低成本的有機 E L 元件。

換言之，上述目的係由以下構成來達成。

(1) 一種有機 E L 元件，其特徵係具有一對之電洞注入電極與電子注入電極，這些電極間含有具發光功能之有機層，前述有機層具有含共軛聚合物之發光層，此發光層與電洞注入電極之間具有無機絕緣性電洞注入層。

(2) 如 (1) 項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層之主成分的氧化物以 $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{O}_y$ 表示時，

(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)

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0.2 \leq y \leq 1.99.$$

(3) 如第(1)項或第(2)項之有機 EL 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層之主成分中含有工作函數 $4.5 \sim 5.5 \text{ eV}$ 的氧化物。

(4) 如第(1)～(3)項中任一項之有機 EL 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層更進一步可含有前述主成分之 30 at % 以下之碳及/或氮。

(5) 一種有機 EL 元件，其特徵係具有一對之電洞注入電極與電子注入電極，這些電極間含有具發光功能之有機層，前述有機層具有含共軛聚合物之發光層，此發光層與電子注入電極之間具有無機絕緣性電子注入層。

(6) 如第(5)項之有機 EL 元件，其中前述無機絕緣性電子注入層係以電子親和力 3.5 eV 以下之金屬氧化物為主成分，其中含有矽及/或鍺之氧化物，氮化物，碳化物中之一種或二種以上。

(7) 如第(5)項或第(6)項之有機 EL 元件，其係具有如前述第(2)～(4)項中任一項之無機絕緣性電洞注入層。

圖面之簡單說明

圖 1 係表示本發明之有機 EL 元件之第 1 基本構成之概略斷面圖。

(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)

圖 2 係表示本發明之有機 E L 元件之第 2 基本構成之概略斷面圖。

圖 3 係表示本發明之有機 E L 元件之第 3 基本構成之概略斷面圖。

圖 4 係表示以往之有機 E L 元件之構成例的概略斷面圖。

圖 5 係表示以往之有機 E L 元件之其他構成例之概略斷面圖。

元件對照表

- | | |
|-----|--------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 電洞注入電極 |
| 3 | 無機絕緣性電洞注入輸送層 |
| 4 | 發光層 |
| 5 | 無機絕緣性電子注入層 |
| 6 | 陰極(電子注入電極) |
| 1 1 | 基板 |
| 1 2 | 電洞注入電極 |
| 1 3 | 電子注入電極 |
| 1 4 | 電洞輸送層 |
| 1 5 | 發光層 |
| 1 6 | 電子輸送層。 |

作用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(7)

本發明之有機 E L 元件中，發光層用之理想的共軛聚合物為聚（對苯乙烯）。又聚合物膜理想為具有約 $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 範圍之均一的厚度，而共軛聚合物在 $1\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ 的範圍內具有半導體帶隙。又聚合物膜之電場發光領域之共軛聚合物的理想比例係能充分確保在膜內之共軛聚合物中之電荷移動的比例。

共軛聚合物係指沿著聚合物之主骨架上具有非定域 π 電子系之聚合物。此非定域化之 π 電子系係將半導體特性賦予聚合物，且將載持沿著聚合物骨架具有高移動度之正及負之電荷載體之能力賦予聚合物者。

這種聚合物例如 R.H. blend 在 Journal of Molecular Electronics 4 (1988) January-March, No.1 之第 37 頁～第 46 項所討論者。

有機 E L 元件其電洞注入電極及電洞注入層係將正之電荷載體注入聚合物膜，而電子注入電極及電子注入層係將負之電荷載體注入聚合物膜內。這些電荷載體經結合形成放射衰變之電荷對。因此，理想之電洞注入電極為具有高的工作函數，而理想之電子注入電極為具有低的工作函數。

為了得到所要之電激發光時，理想之聚合物膜為實質上不含非發光性再結合之中心作用的缺陷。缺陷會阻礙電激發光作用。

至少形成一層之無機絕緣性電洞注入層，或電子注入層係添加於電荷注入材，控制電子對電洞注入電激發光層

（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)

之注入比，且有助於放射衰變遠離無機絕緣性電洞注入層，電子注入層。

共軛聚合物膜理想為由單一共軛聚合物或含有共軛聚合物部之單一共聚物所構成。或共軛聚合物膜也可由共軛聚合物或共聚物與其他適當之聚合物的混合物所構成。

聚合物膜之更理想的特徵如下述。

(i) 聚合物膜在氧，濕度，高溫環境下安定。

(ii) 聚合物膜係與底層間具有良好的粘著性，具有能阻止因溫度上昇及壓力壓迫所產生之龜裂的能力，對於膨脹，再結晶或其他之形態變化具有抵抗性。

(iii) 聚合物膜例如因高結晶性及高熔點而對於離子／原子移動步驟具有回復性。

實施發明之最佳形態

本發明之有機 EL 元件係具有一對的電洞注入電極與電子注入電極，這些電極間至少具有發光功能的有機層，前述有機層中含有具共軛聚合物之發光層，此發光層與電洞注入電極及／或電子注入電極之間具有無機絕緣性電洞注入層及／或無機絕緣性電子注入層。

電子注入電極材料係以低工作函數之物質較理想，可使用例如 K，Li，Na，Mg，La，Ce，Ca，Sr，Ba，Al，Ag，In，Sn，Zn，Zr 等之金屬元素單體，或為了提高安定性而含有這些金屬之二成分，三成分之合金系，或這些之氧化物等。也可用 Li，

(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)

N a , K , R b , C s等之鹼金屬之氧化物，氟化物。合金系例如 A g · M g (A g : 0 . 1 ~ 5 0 a t %) , A l · L i (L i : 0 . 0 1 ~ 1 2 a t %) , I n · M g (M g : 5 0 ~ 8 0 a t %) , A l · C a (C a : 0 . 0 1 ~ 2 0 a t %) 等。電子注入電極層可使用由這些材料所構成之薄膜，這些中2種以上之多層薄膜。

電子注入電極薄膜之厚度只要是能充分地將電子注入之一定以上的厚度即可，如 0 . 1 n m 以上，理想為 0 . 5 n m 以上，更理想為 1 n m 以上。其上限值無特別限定，通常膜厚為 1 ~ 5 0 0 n m 。電子注入電極上更進一步可設置補助電極（保護電極）。

補助電極之厚度係為了確保電子注入效率，防止水分，氧或有機溶媒之進入，因此，只要為一定以上之厚度即可，理想為 5 0 n m 以上，更理想為 1 0 0 n m 以下，特別理想為 1 0 0 ~ 5 0 0 n m 的範圍。補助電極層太薄時，無法得到上述效果，且補助電極層之段差被覆性降低，與端子電極之接觸不良。又補助電極層太厚時，補助電極層之應力增加，故產生加速黑點之成長等之弊害。

補助電極只要依據組合之電子注入電極之材質來選擇使用最適合之材質即可。例如重視確保電子注入效率時，可使用 A l 等之低阻抗的金屬，若重視封裝性時可使用 T i N 等之金屬化合物。

電子注入電極與補助電極之合計的整體厚度無特別限制，通常為 5 0 ~ 5 0 0 n m 。

(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)

電洞注入電極材料係以能有效地將電洞注入電洞注入層者較理想，或工作函數 $4.5 \text{ eV} \sim 5.5 \text{ eV}$ 之物質較理想。具體而言，例如以摻雜錫之氧化銦 (ITO)，摻雜鋅之氧化銦 (IZO)，氧化銦 (In_2O_3)，氧化錫 (SnO_2) 及氧化鋅 (ZnO) 中任一種為主成分者較理想。這些氧化物其化學計量組成稍有偏差也無妨。

SnO_2 對 In_2O_3 之混合物為 $1 \sim 20 \text{ wt} \%$ ，更理想為 $5 \sim 12 \text{ wt} \%$ 。IZO 中 ZnO 對 In_2O_3 之混合比通常為 $12 \sim 32 \text{ wt} \%$ 。

電洞注入電極為調整工作函數，可含有氧化矽 (SiO_2)。氧化矽 (SiO_2) 之含量係 SiO_2 對 ITO 之莫耳比，理想為 $0.5 \sim 10 \%$ 。含有 SiO_2 使 ITO 之工作函數增加。

光取出側之電極對於發光波長帶域，通常 $400 \sim 700 \text{ nm}$ ，特別是對於各發光之光透過率為 50% 以上，理想為 80% 以上，特別理想為 90% 以上。透過率太低時，發光層之發光本身衰減，發光元件不易得到所需的亮度。

電極之厚度理想為 $50 \sim 500 \text{ nm}$ ，特別理想為 $50 \sim 300 \text{ nm}$ 。其上限無特別限定，但太厚時可能會造成透過率降低或剝離等之問題。又厚度太薄時，無法得到充分的效果，且製造時有膜強度等的問題。

發光層具有共軛聚合物。發光層之共軛聚合物理想為下述式 (I) 之聚 (對苯乙烯) [PPV]，下述式中伸苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

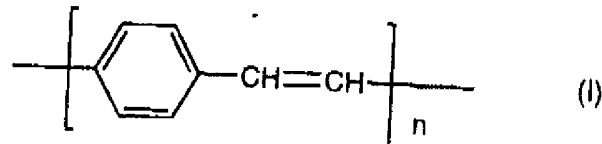
裝

訂

線

五、發明說明 (11)

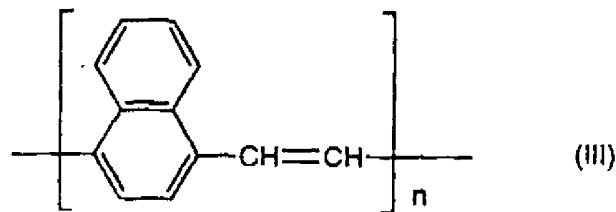
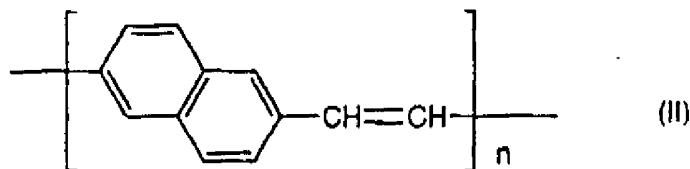
環必要時可具有一個或一個以上選自各自獨立之烷基（理想為甲基），烷氧基（理想為甲氧基或乙氧基），鹵素（理想為氯或溴）或硝基之取代基。



由聚（對苯乙炔）所衍生之其他共軛聚合物也適合作為本發明之有機 EL 元件之共軛聚合物使用。

以下例示這種衍生物之典型例。

（i）將式 I 之伸苯環取代成縮合環系，例如將伸苯環代換成蒽或萘環系所得之以下之式（II）～（IV）所示之結構的聚合物。



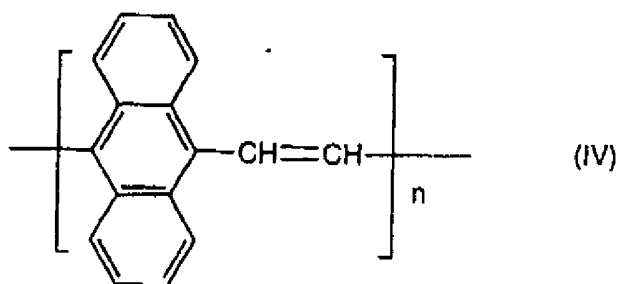
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

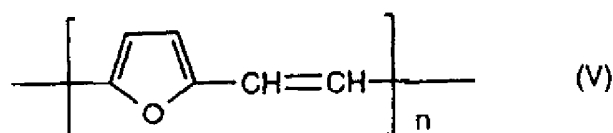
線

五、發明說明 (12)



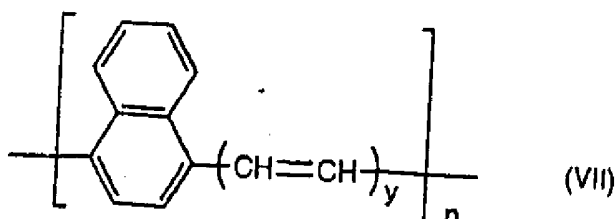
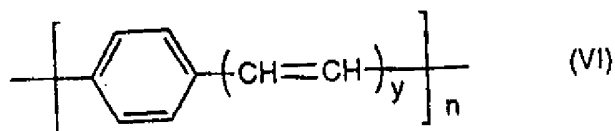
這些多環系也可具有前述伸苯環之一種或二種以上之取代基。

(ii) 將伸苯環代換成呋喃環等之雜環系所得之如以下之式 (V) 之結構的聚合物。



上述呋喃環也可具有前述伸苯環之一種或二種以上之取代基。

(iii) 使與各伸苯環 (或上述 (i) 或 (ii) 中說明之其他的環系) 之一鍵結之亞乙烯基部分的數目增加所得之如以下式 (VI) ~ (VIII) 所示之結構的聚合物。

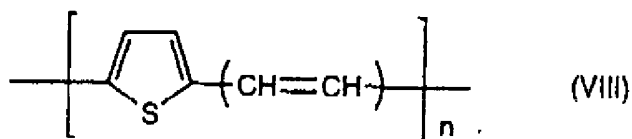


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (13)



前述各結構式中 y 為 2、3、4、5、6 或 7。又，通常 $n = 3 \sim 10000$ 。

同樣地，這些環系可具有前述伸苯環之各種的取代基。

這些各種不同之 P P V 衍生物具有不同的半導體能級距離。因此，適當選擇半導體能級距離不同之 P P V，然後予以混合可得到在全可見光譜部之不同波長下，發光之電場發光元件。

共軛聚合物膜係將溶液加工或可熔融加工之「前驅物」聚合物藉由化學處理及／或熱處理來製造。後者之前驅物聚合物接著可利用脫離反應在轉化成共軛聚合物之前進行精製或處理成所要的形狀。

藉由使用適當之鑒鹽前驅物，以相同的方法可在有機 E L 結構體上形成前述各種 P P V 膜。

一般而言，有時與其使用鑒鹽前驅物 (II) 不如使用對於有機溶媒之溶解度較高之聚合物前驅物反而較理想。以烷氧基 (通常為甲氧基) 或如此吡鎗基之親水性較低的基取代前驅物中之鑒部，可提高對於有機溶媒之溶解度。

依據下述所示之反應式的方法在形成電極，必要時形成電洞注入層，電子注入層等膜之基板上可形成聚 (苯乙炔) 的膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

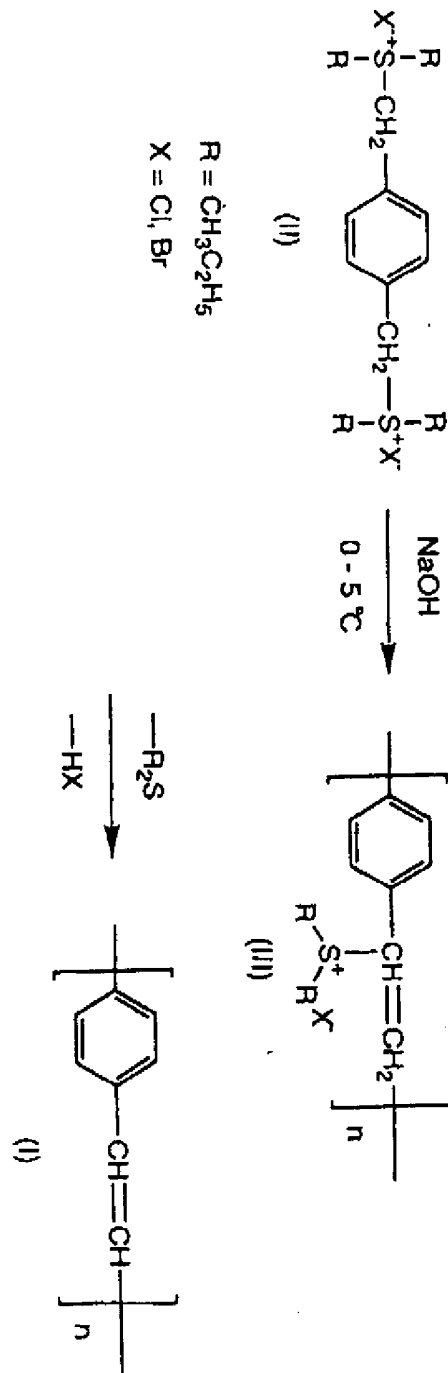
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)



五、發明說明 (15)

鑾鹽單體 (II) 係在水溶液，水 - 乙醇混液，或甲醇中被合成成為前驅物聚合物 (III)。這種預聚物 (III) 之溶液為了光致抗蝕處理時，可藉由半導體產業所用的一般的旋轉塗佈技術形成於基板上。又此外也可使用流延法，浸漬法，棒塗法，輥塗法等形成薄膜。其次，製得之前驅物聚合物 (III) 膜通常藉由 $200^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 加熱，轉化成聚 (苯乙烯) (I)。

單體 (II) 之化學合成，聚合成前驅物 (III) 及熱轉化成 PPV 所需之詳細條件已載於文獻例如 D.D.C.Bradley 之 J. Phys. D(Applied Physics)、20、1389(1987)及 J.D.Stenger Smith、R.W.Lenz 與 G.Wegner 之 Polymer、30、1048(1989)。

聚 (苯乙烯) 膜之膜厚理想為 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ，更理想為 $0.5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ，特別理想為 $10 \sim 500\text{ nm}$ 。這些 PPV 膜僅有極少的針孔。PPV 膜具有約 2.5 eV (500 nm) 之半導體能級距離。PPV 膜係強固，且在室溫下幾乎不會與氧反應，超過 300°C 的溫度下，除空氣外皆呈安定狀態。

將前驅聚合物之脫離基予以改質，脫離反應不會產生其他之中間結構，確實進行單一反應可提高材料之有序化。因此，例如可將正二烷基鑾成分換成四氫化噻吩鎘成分。後者之成分不會如二烷基硫醚分解成烷基硫醇，以單一之脫離基之形態脫離。在此敘述之例中，使用的前驅物聚合物同時包括二烷基鑾成分之二甲基硫醚及

五、發明說明 (16)

tetratryebrothiophene。這些前驅物會產生適用於有機 E L 元件之 P P V 膜。

除上述外，形成共軛聚合物膜之理想的材料例如聚（苯）。

此材料可以 5，6 - 二羥基環己 - 1，3 - 二烯之生化合成之衍生物為出發物質來製得。這些衍生物藉由使用自由基引發劑聚合製得可溶於單一溶媒之前驅物聚合物。此聚（苯）之製造詳細載於 Ballard et al、J. Chem. Comm. 954(1983)。

聚合物前驅物溶液係以薄膜形態被旋轉塗佈於基板上，然後，一般係在 140℃ ~ 240℃ 的範圍熱處理轉換成共軛聚（苯）聚合物。

使用乙烯或二烯單體之共聚合或可得到苯共聚物。

可用於形成共軛聚合物膜之其他種類的材料理想為含有與主共軛鏈鍵結之巨大之側鏈基，或將共軛聚合物加入一個或一個以上之成分為非共軛之共聚物結構中，使其本身可溶液加工或熔融加工之共軛聚合物。前者例如有下述者。

（a）聚（4，4' - 二亞苯基二苯乙烯）〔P P V〕係兩方之亞乙烯基之碳被苯環取代之亞芳基乙烯聚合物。此聚合物可溶於一般的有機溶劑，故可形成薄膜。

（b）聚（1，4 - 亞苯基 - 1 - 苯乙烯）與聚（1，4 - 亞苯基二苯乙烯）聚合物係 P P V 之類似物質，且其中之一或兩者之亞乙烯基之碳被苯基取代。這些聚合物

五、發明說明 (17)

可溶於各自之有機溶媒，以流延或旋轉塗佈形成薄膜。

(c) 在普通之有機溶媒中可進行溶液加工，且長的熔基序列（烷基係與辛基相等或以上之長度）也能熔融加工之聚（3-烷基噻吩）聚合物（烷基為丙基）、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十一基、十二基等其中之一）

(d) 聚（3-烷基吡咯）聚合物係與聚（3-烷基噻吩）聚合物類似。

(e) 具有大於丁基之烷基的聚（2，5-二烷氧基-對苯乙烯）聚合物可溶解加工。

(f) 聚（苯基乙炔）係主鏈中之氫原子被苯基取代之聚乙炔之衍生物。藉由此取代使材料成為可溶性。

為了得到聚合物之必要的加工性，且為了容易在基板（基板，及形成必要之功能性薄膜者）上形成均勻的薄膜時，有時形成共軛聚合物與其他聚合物之聚合物混合物較理想。

為了形成共軛聚合物膜而使用這種共聚物或聚合物混合物時，含有前述共軛聚合物膜之電場發光元件之活性部位必須含有與共聚物或聚合物混合物之滲濾臨界值相同或以上之大量的共軛聚合物部位。

發光層係被形成具有含不異帶隙及／或多數電荷種之聚合物層之複合層，故例如由電洞／電子注入層能將注入電荷集中於發光層，或發光層內之特定的領域內。複合層可藉由聚合物層之連續析出來形成。各種的膜藉由旋轉塗

五、發明說明 (18)

佈或繪塗以前驅物之形態附著於共軛聚合物上時，因轉化成共軛聚合物之轉化步驟使膜形成不溶性，故之後的層不會溶解先前附著的膜。

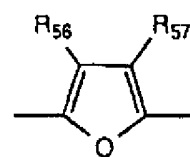
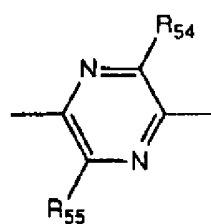
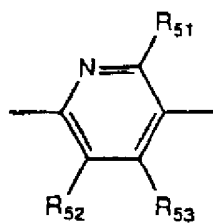
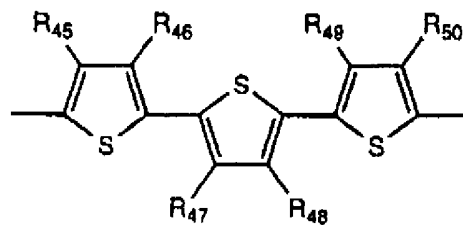
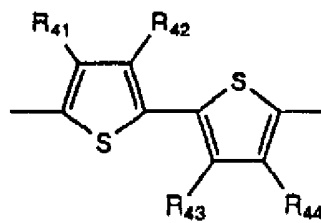
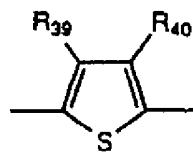
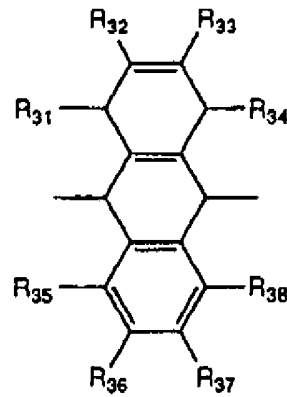
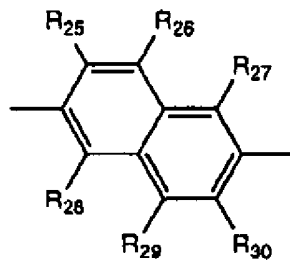
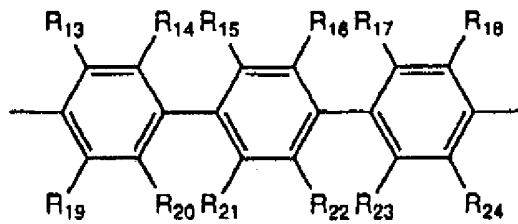
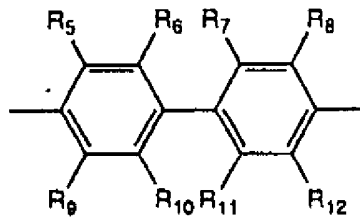
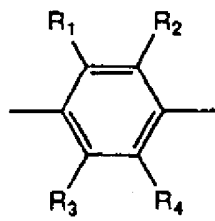
發光層所用的共軛高分子可使用不需熱聚合步驟之下述的共軛高分子。

換言之，可溶於溶媒之共軛系高分子，且此共軛高分子之數目平均分子量為 $10^3 \sim 10^7$ ，此共軛高分子係共軛鍵為連續的結構，此共軛高分子具有彼此不同之二種以上之重覆單位，各重覆單位至少具有一個共軛鍵，此共軛高分子薄膜之吸收光譜的波峰波長與螢光光譜之波峰波長相差 120 nm 以上。更理想為在共軛系高分子中含有 0.01 莫耳%以上 40 莫耳%以下之由各重覆單位所構成之均聚物之光學吸收端能量為最低之重覆單位。此處之數目平均分子量係以氯仿為溶媒，藉由凝膠滲透色譜法 (GPC) 所得之聚苯乙烯換算之數目平均分子量。

為了得到螢光之量子收率較高之共軛系高分子螢光體時，共軛系高分子螢光體為含有下述 (1) ~ (3) 所示之重覆結構之共軛系高分子較理想。更理想為含有以下述 (4) 或 (5) 表示之亞乙烯基與芳基或雜環化合物基相互鍵結之重覆結構的共軛系高分子。

本發明之共軛系高分子之重覆單位例如有下述化 10 所示之二價的芳香族化合物基或其衍生物基，二價之雜環化合物基或其衍生物基，

五、發明說明 (19)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

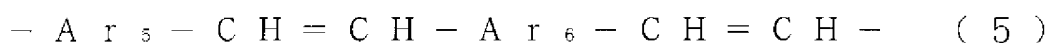
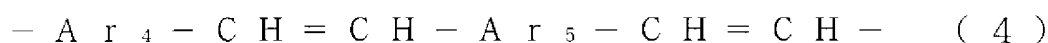
五、發明說明 (20)

($R_1 \sim R_{57}$ 係分別獨立之氫，碳數 1 ~ 20 之烷基，烷氧基及烷硫基；碳數 6 ~ 18 之芳基及芳氧基；及選自由碳數 4 ~ 14 之雜環化合物基所成群的基)。

例如下述式 (1) ~ (5) 所示之二價的芳香族化合物或其衍生物基與亞乙烯基鍵結的基，二價之雜環化合物基或其衍生物基與亞乙烯基鍵結的基等。



(式中， Ar_1 ， Ar_2 ， Ar_3 係彼此不同，分別與亞乙烯基形成連續之共軛結之亞芳基或二價之雜環化合物基，且 Ar_1 ， Ar_2 ， Ar_3 中之至少一個為碳數 4 ~ 22 之烷基，烷氧基及烷硫基，碳數 6 ~ 60 之芳基及芳氧基，及具有至少一個選自碳數 4 ~ 60 之雜環化合物基之至少一種之取代基之亞芳基或雜環化合物基)。



(式中， Ar_4 ， Ar_5 ， Ar_6 係彼此不同，分別與亞乙烯基形成連續之共軛結之亞芳基或二價之雜環化合物基，且 Ar_4 ， Ar_5 ， Ar_6 中之至少一個為碳數 4 ~ 22 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 (21)

烷基，烷氧基及烷硫基，碳數 6 ~ 60 之芳基及芳氧基，及具有至少一個選自碳數 4 ~ 60 之雜環化合物基之至少一種之取代基之亞芳基或雜環化合物基)。

其中較理想者有亞苯基，取代亞苯基，聯苯撐基，取代聯苯撐基，萘二基，取代萘二基，蒽-9, 10-二基，取代蒽-9, 10-二基，吡啶-2, 5-二基，取代吡啶-2, 5-二基，亞噻吩基及取代亞噻吩基。更理想者為亞苯基，聯苯撐基，萘二基，吡啶-2, 5-二基，噻吩基。

取代基例如碳數 1 ~ 20 之烷基：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、月桂基等，理想者為甲基、乙基、戊基、己基、庚基、辛基。碳數 1 ~ 20 之烷氧基：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、月桂氧基等，理想者為甲氧基、乙氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基。烷硫基：甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、癸硫基、月桂硫基等，理想者為甲硫基、乙硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基。芳基例如苯基，4-C₁~C₁₂烷氧基苯基(C₁~C₁₂係碳數 1 ~ 12)，4-C₁~C₁₂烷基苯基，1-萘基，2-萘基等。芳氧基例如有苯氧基。雜環化合物基例如有 2-噻吩基，2-吡咯基，2-呋喃基，2-, 3-或 4-吡啶基等。

由選自這些重覆單位所構成之共軛高分子，且薄膜之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (22)

吸收光譜之波峰波長與螢光光譜之波峰波長相差 1 2 0 n m 以上時，可得到高螢光之量子收率的發光材料。

更理想為選自這些重覆單位之共軛系高分子含有 0 . 0 1 莫耳 % 以上， 4 0 莫耳 % 以下，且光學吸收端能量為最低之重覆單位之共聚物。由這些重覆單位形成均聚物時，選擇光學吸收端能量差為 0 . 0 5 e V 以上者可得到高螢光之量子收率的發光材料。因此，至少必須選擇二種以上之不同的化學結構。

上述所示之 A r ₁，A r ₂，A r ₃ 為選自不同化學結構者較理想。又光吸收端能量為 0 . 0 5 e V 以上之不同的重覆單位例如當 A r ₁，A r ₂，A r ₃ 具有取代基時，該取代基之至少一個為烷氧基，烷硫基，芳氧基或碳數 4 以上之雜環化合物基，或 A r ₁，A r ₂，A r ₃ 中之一個或二個為選自雜環化合物基者。

上述 A r ₄，A r ₅，A r ₆ 係彼此不同，且這些具有取代基時，其取代基之至少一個為烷氧基，烷硫基，芳氧基或碳數 4 以上之雜環化合物者，或 A r ₄ 與 A r ₆ 其中之一為雜環化合物基可得到高螢光收率之共軛系高分子。

共軛系高分子可為無規，嵌段或接枝共聚物，或具有這些中間結構之高分子例如具有嵌段性之無規共聚物。若考慮得到高螢光之量子收率之共聚物時，具有嵌段性之無規共聚物或嵌段或接枝共聚物比完全之無規共聚物更理想。

對於本發明之高分子螢光體之理想的溶媒例如有氯仿

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (23)

，二氯甲烷，二氯乙烷，四氫化呋喃，甲苯，二甲苯等。雖因高分子螢光體之結構或分子量而異，但通常在這些溶媒中可溶解 0 . 1 w t % 以上。爲了溶媒之溶解性等，及得到成膜特佳的聚合物時，A r₁，A r₂，A r₃之組合，或 A r₄，A r₅，A r₆之組合中至少一個爲碳數 4 ~ 22 之烷基，烷氧基或烷硫基；碳數 6 ~ 60 之芳基或芳氧基；或以碳數 4 ~ 60 之雜環化合物基爲取化基之一個以上被核取代之芳基或雜環化合物基較理想。

這些取代基例如碳數 4 ~ 22 之烷基：丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、月桂基等，理想者爲戊基、己基、庚基、辛基。碳數 4 ~ 22 之烷氧基：丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、月桂氧基等，理想者爲戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基。烷硫基：丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、癸硫基、月桂硫基等，理想者爲戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基。芳基例如苯基，4 - C₁ ~ C₁₂ 烷氧基苯基 (C₁ ~ C₁₂ 係碳數 1 ~ 12)，4 - C₁ ~ C₁₂ 烷基苯基，1 - 萘基，2 - 萘基等。芳氧基例如有苯氧基。雜環化合物基例如有 2 - 噻吩基，2 - 吡咯基，2 - 呋喃基，2 - ，3 - 或 4 - 吡啶基等。

這些取代基之選擇如前述，以選擇使重覆單位在均聚物中光吸收端能量差爲 0 . 05 e V 以上。又爲了得到高溶解性之共聚物時，具有這些取代基之重覆單位在分子中含量爲 5 ~ 100 莫耳 %，理想爲 15 ~ 100 莫耳 %

(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)

本發明之聚合物之聚合度無特別限定，係依重覆單位結構或其比例而異。從成膜性的觀點來看，一般而言，重覆結構之合計數理想為 3 ~ 1 0 0 0 0，更理想為 3 ~ 3 0 0 0，特別理想為 4 ~ 2 0 0 0。

製作有機 E L 元件時，藉由使用這些有機溶媒可溶性之聚合物由於溶液形成膜時，只要將此溶液利用塗佈乾燥除去溶媒即可，又混合後述之電荷輸送材料時也可使用相同的手法，且對於製造時非常有用。

本發明之共聚物的代表為亞芳基亞乙烯系共聚物，其合成法無特別限定，例如可使用與特開平 1 - 2 5 4 7 3 4 號公報，特開平 1 - 7 9 2 1 7 號公報等之方法相同的方法製得共聚物。換言之，例如有將相當之二種以上之雙（鹵化甲基）化合物，更具體例如 2，5 - 二乙基 - 對苯二甲基二溴，2，5 - 二庚氧基 - 對 - 苯二甲基二溴及對苯二甲基二溴在二甲苯 / 第三丁醇混合溶媒中，使用第三丁氧基鉀進行共聚合之脫鹵化氫法。此時通常形成無規共聚物，但利用低聚物時也可得到嵌段共聚物。

又例如將相當之雙（鹵化甲基）化合物，具體例如 2，5 - 二乙基 - 對苯二甲基二溴與 2，5 - 二庚氧基 - 對苯二甲基二溴分別在 N，N - 二甲基甲醯胺溶媒中與三苯磷反應合成磷鹽，又將相當之二醛化合物，具體例如將對苯二甲醛在乙醇中使用乙氧基鋰進行聚合之 Witting 反應。為了得到共聚物可使 2 種以上之二磷鹽及 / 或 2 種以上之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

二醛化合物產生反應。其他在鹼存在下使相當之鑒鹽產生聚合，接著進行脫鑒鹽處理之鑒鹽分解法等。這些聚合物作為有機 EL 元件之發光材料使用時，其純度會影響發光特性，故在合成後施予再沈澱精製，色譜法等之純化處理較理想。

關於使用本發明之發光材料所製作之有機 EL 元件的結構係在至少一方為透明或半透明之一對電極間所設置之發光層中可使用由前述聚合物所構成之發光材料，且只要具有上述高電阻之無機電子注入層則無特別限制，可採用公知的結構。例如由前述高分子螢光體所構成之發光層，或由前述高分子螢光體與電荷輸送材料（電子輸送材料與電洞輸送材料之總稱）之混合物所構成之發光層之兩面具有一對電極之結構者，或更進一步將發光層與電子注入電極之間含電子輸送材料之電子輸送層及／或發光層與電洞注入電極之間含電洞輸送材料之電洞輸送層予以層積者。

本發明也包括發光層或電荷輸送層為一層或多層組合的情形。更進一步，發光層中可混合使用例如下述高分子螢光體以外之發光材料。又該高分子螢光體及／或電荷輸送材料可分散於高分子化合物中的層。

與本發明之聚合物一同使用之電荷輸送材料，換言之，電子輸送材料或電洞輸送材料可使用公知物，無特別限定，電洞輸送材料例如有吡啶啉衍生物，芳胺衍生物，芪衍生物，三苯基二胺衍生物等，電子輸送材料例如有噁二唑衍生物，蔥醌基二甲烷及其衍生物，苯醌及其衍生物，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

萘醌及其衍生物，蒽醌及其衍生物，四氫蒽醌二甲烷及其衍生物，芴酮衍生物，二苯基二氰基乙烯及其衍生物，聯苯醌衍生物，8-羥基喹啉及其衍生物之金屬錯合物等。

具體上例如有特開昭 6 3 - 7 0 2 5 7 號，特開昭 6 3 - 1 7 5 8 6 0 號，特開平 2 - 1 3 5 3 5 9 號，特開平 2 - 1 3 5 3 6 1 號，特開平 2 2 0 9 9 8 8 號，特開平 3 - 3 7 9 9 2 號，特開平 3 - 1 5 2 1 8 4 號公報所載者等。電洞輸送材料理想為三苯基二胺衍生物，電子輸送材料理想為噁二唑衍生物，苯醌及其衍生物，萘醌及其衍生物，8-羥基喹啉及其衍生物之金屬錯合物，特別理想之電洞輸送材料例如 4，4-雙（N（3-甲基苯基）-N-苯胺基）聯苯，電子輸送材料例如 2-（4-聯苯基）-5-（4-第三丁基苯基）-1，3，4-噁二唑，苯醌，蒽醌，三（8-喹啉酚）鋁。可使用前述之電子輸送性之化合物與電洞輸送性化合物其中之一，或同時使用此兩者。這些可單獨使用或混合二種以上使用。

發光層與電極間設置有機材料之電荷注入層時，使用這些電荷輸送材料可形成有機之電荷注入層。又將電荷輸送材料與發光層混合使用時，電荷輸送材料之使用量係因使用之化合物的種類等而不同，故在不礙充分之成膜性與發光特性的使用量範圍內，可適當使用。通常為發光材料之 1 ~ 4 0 重量%，更理想為 2 ~ 3 0 重量%。

能夠與本發明之高分子螢光體一同使用之已知的發光材料無特別限定，例如可使用萘衍生物，蒽及其衍生物，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

芴及其衍生物，聚甲炔系，咕噸系，香豆素系，喹啉藍系等之色素類，8-羥基喹啉及其衍生物之金屬錯合物，芳香族胺，四苯基環戊二烯及其衍生物，四苯基丁二烯及其衍生物等。具體而言，例如可使用特開昭57-51781號，特開昭59-194393號公報所載者等公知物。

電極上形成含有發光材料之聚合物，或此聚合物與電荷輸送材料之發光層。形成方法例如使用這些材料之溶液，混合液或熔融液之旋轉塗佈法，流延法，浸漬法，棒塗法，輥塗法等之塗佈法，更特別理想為藉由旋轉塗佈法，流延法，浸漬法，棒塗法，輥塗法等之塗佈法使溶液或混合液成膜的方法。

使用上述共軛高分子螢光體時發光層的膜厚為0.5 nm ~ 10 μ m，理想為1 nm ~ 1 μ m。為提高電流密度提升發光效率時，理想的膜厚為10 ~ 500 nm。以塗佈法形成薄膜時，為去除溶媒可在減壓下或惰性氣氛下，以30 ~ 200 $^{\circ}$ C，理想為60 ~ 100 $^{\circ}$ C的溫度加熱乾燥較理想。若需要這種加熱乾燥步驟時，在發光層與電極之間形成下述之無機電荷注入層較理想。

本發明之有機EL元件在上述發光層，與一對電極之間至少具有無機絕緣性電子注入層或無機絕緣性電洞注入層中之一種，理想為兩種作為無機絕緣性電荷注入層。具有這些電荷注入層，能將電荷有效地注入發光層中，可得到所要之電激發光。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (28)

無機絕緣性電子注入層係以電子親和力 3.5 eV 以下之氧化物為主成分，其中添加安定成分。使電子由電子注入電極有效地注入發光層側，能抑制電洞由發光層側移動至電子注入電極，使發光層之電洞與電子有效地再結合。無機絕緣性電子注入層之傳導帶之工作函數為 3.5 eV 以下，帶隙為 $5 \sim 8 \text{ eV}$ 以下，故可將電子由電子注入電極有效地注入發光層，且能抑制電洞移動至電子注入電極。此工作函數可藉由下述之工作函數調整成分適當調整後使用，可形成兼具耐熱性，耐候性等之無機材料之優點及發光波長，發光特性等，元件設計自由度大之有機材料之優點之有機 EL 元件。

無機絕緣性電子注入層之主成分為電子親和力 3.5 eV 以下，理想為 $0.8 \sim 3.5 \text{ eV}$ 之氧化物。又置於大氣中吸濕性較少，安定的材料較理想。這種材料例如有氧化鋰 (Li_2O)，氧化鈉 (Na_2O)，氧化鉀 (K_2O)，氧化銣 (Rb_2O)，氧化銻 (Cs_2O)，氧化鈣 (CaO)，氧化鋇 (SrO)，氧化鋇 (BaO)，氧化銦 (Y_2O_3)，氧化鋁 (HfO_2)，氧化 (Tb_2O_3) 及氧化鈦 (TiO_2)。這些氧化物可使用 1 種或 2 種以上。

理想之安定成分係即使置於大氣中吸濕性非常少之氧化物，氮化物，碳化物，特別是矽 (Si) 及／或鍺 (Ge) 之氧化物，氮化物，碳化物，或這些之 2 種以上之混合物。這些必要時對於主成分之氧化物而言，可分別以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (29)

換算 SiO_2 , SiN (Si_2N_3 , Si_3N_4) , SiC , GeO_2 , Ge_3N_4 , (Ge_3N_2) , GeC 含有總量為 50 莫耳 % 以下 , 特別理想為 0 . 8 ~ 50 莫耳 % 。混合使用前述氧化物 , 氮化物 , 碳化物之混合比可為任意混合比。上述之各氧化物 , 氮化物 , 碳化物通常為化學計量組成的狀態 , 但稍微偏差也無妨。

工作函數 (電子親和力) , 及帶隙之數值係由薄膜結構與構成薄膜之物質來決定。工作函數係藉由應用光電子放射之 X 射線光電子分光法 (XPS) 等來測定 , 帶隙之數值係藉由分光法等來測定。

無機絕緣性電子注入層之形態為非晶質薄膜 , 或這些之層積薄膜。

無機絕緣性電子注入層之厚度無特別限制 , 理想為 0 . 2 ~ 10 nm , 特別理想為 1 ~ 10 nm 。

上述無機絕緣性電子注入層之製造方法例如有濺鍍法 , EB 蒸鍍法等各種物理或化學之薄膜的形成方法等 , 其中以濺鍍法較理想。

以濺鍍法形成無機絕緣性電子注入層時 , 濺鍍時之濺鍍氣體之壓力理想為 0 . 1 ~ 1 Pa 。濺鍍氣體可使用通常濺鍍裝置所用之惰性氣體例如 Ar , Ne , Xe , Kr 等。必要時也可使用 N_2 。濺鍍時的氣氛除了上述濺鍍氣體外可混合 1 ~ 99 % 之 O_2 進行反應性濺鍍。靶係使用上述之氧化物 , 然後進行一元或多元濺鍍。

濺鍍法可使用利用 RF 電源之高頻濺鍍法或 DC 濺鍍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

法等，特別理想為 R F 濺鍍。濺鍍裝置之電力在 R F 濺鍍時理想為 $0.1 \sim 10 \text{ W} / \text{cm}^2$ ，成膜速度為 $0.5 \sim 10 \text{ nm} / \text{min}$ ，特別理想為 $1 \sim 5 \text{ nm} / \text{min}$ 。

成膜時之基板溫度為室溫 (25°C) $\sim 150^\circ\text{C}$ 。

無機絕緣性電洞注入層係以矽及/或銻之氧化物主成分。又理想為 $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{O}_y$ 表示時， $0 \leq x \leq 1$ ， $0.2 \leq y \leq 1.99$ 。y 為 0.5 以上，或 0.7 以上，理想為 0.8 以上，或 1.0 以上，又更理想為 1.6 以上，又 1.9 以下較理想，更理想為 1.8 以下。無機絕緣性電洞注入層可為氧化矽或氧化銻，或這些之混合薄膜。即使 Y 大於上述上限值，氧空位減少，或 Y 小於上述下限值，氧空位增加，電洞注入能會降低，亮度降低。

無機絕緣性電洞注入層可含有工作函數 $4.5 \sim 5.5 \text{ eV}$ 之元素。工作函數 $4.5 \sim 5.5$ 之元素例如有 Fe、Ni、Cu、Ru、Ge 及 Sn 中任一種或二種以上。其中以含有 Sn、Ni、Cu 較理想。含量為 10 at % 以下，理想為 $0.1 \sim 10 \text{ at} \%$ ，特別理想為 $0.5 \sim 5 \text{ at} \%$ 。含量超過上述範圍時，電洞注入功能下降。併用 2 種以上時，其為任意混合比，且合計量在上述範圍內較理想。

無機電洞注入層更進一步可含有以 N 及/或 C 換算為 30 at % 以下，理想為 $0.5 \sim 20 \text{ at} \%$ ，特別理想為 $5 \sim 10 \text{ at} \%$ 之氮及/或碳。含量超過上述範圍時，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (31)

電洞注入功能下降。通常，可以上述 Si 及 / 或 Ge 之化合物之形態含有氮及 / 或碳。

無機絕緣性電洞注入層中可含有合計 10 at % 以下之濺鍍氣體所用之 Ne, Ar, Kr, Xe 等之雜質。

無機絕緣性電洞注入層整體之平均值為上述之組成時，即使未均一也無妨，且也可為在膜厚方向具有濃度斜率之結構。此時有機層（發光層）界面側為少量的氧較理想。

無機絕緣性電洞注入層通常為非晶質狀態。

無機絕緣性電洞注入層之膜厚無特別限制，理想為 0.5 ~ 10 nm，特別理想為 1 ~ 5 nm。 $(Si_{1-x}Ge_x)_O_y$ 中， $0.2 \leq y < 1$ 時，膜厚理想為 1 ~ 10 nm，特別理想為 2 ~ 5 nm。高電阻之電洞注入層之膜厚不在上述範圍內時，無法充分發揮電洞注入的功能。

上述無機絕緣性電洞注入層之製造方法例如有濺鍍法，EB 蒸鍍法，等離子 CVD 等各種物理或化學之薄膜的形成方法等，其中以濺鍍法較理想。

以濺鍍法形成無機絕緣性電洞注入層時，濺鍍時之濺鍍氣體之壓力理想為 0.1 ~ 1 Pa。濺鍍氣體可使用通常濺鍍裝置所用之惰性氣體例如 Ar, Ne, Xe, Kr 等。必要時也可使用 N_2 。濺鍍時的氣氛除了上述濺鍍氣體外可混合 1 ~ 99 % 之 O_2 進行反應性濺鍍。靶係使用上述之氧化物，然後進行一元或多元濺鍍。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

濺鍍法可使用利用 R F 電源之高頻濺鍍法或 D C 濺鍍法等，特別理想為 R F 濺鍍。濺鍍裝置之電力在 R F 濺鍍時理想為 $0.1 \sim 10 \text{ W} / \text{cm}^2$ ，成膜速度為 $0.5 \sim 10 \text{ nm} / \text{min}$ ，特別理想為 $1 \sim 5 \text{ nm} / \text{min}$ 。成膜時之基板溫度為室溫 (25°C) $\sim 150^\circ\text{C}$ 。

可進行反應性濺鍍，反應性氣體中混入氮時，例如有 N_2 ， NH_3 ， NO ， NO_2 ， N_2O 等，而混入碳時，例如有 CH_4 ， C_2H_2 ， CO 等。這些反應性氣體可單獨使用或混合兩種以上使用。

本發明之有機 EL 元件藉由設置無機之電洞注入層，無機電子注入層，而提高耐熱性，耐候性，延長元件之壽命。又非使用較高價之有機物質而是使用價廉且容易取得之無機材料，故製造容易，且可降低成本。也改善以往問題之與無機材料之電阻的連接性。因此，可抑制漏電流之發生或黑點 (dark spot) 之發生。

本發明之有機 EL 元件也可設置由有機材料所成之電子注入層，電洞注入層取代上述無機絕緣性電子注入層，無機絕緣性電洞注入層。此時電子注入層或電洞注入層其中之一係以有機材料形成，另一則形成無機絕緣性電子注入層，無機絕緣性電洞注入層。又在發光層之形成需加熱聚合步驟時，高溫側加熱至 300°C ，因此，位於發光層下層部分作為無機絕緣性電子注入層或無機絕緣性電洞注入層即可。

由有機材料所成之電子注入層，電洞注入層理想為使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

用下述之電子注入輸送性材料，電洞注入輸送性材料。

電子注入輸送性之化合物理想為使用喹啉衍生物，以 8 - 喹啉及其衍生物為配位基之金屬錯合物，特別是三 (8 - 喹啉酚) 鋁 (A l q 3) 。也可使用上述之苯基蒽衍生物，四芳基乙烯衍生物。

電子注入輸送性化合物可使用以三 (8 - 喹啉酚) 鋁 (A l q 3) 等之 8 - 喹啉酚或其衍生物為配位基之有機金屬錯合物等之喹啉衍生物，噁二唑衍生物，茈衍生物，吡啶衍生物，嘧啶衍生物，喹喔啉衍生物，聯苯醌衍生物，硝基取代芴衍生物等。

在發光層之下層形成時，形成發光層需加熱聚合步驟時需要某程度之耐熱性。此時玻璃轉化溫度為 2 0 0 ℃ 以上，更理想為 3 0 0 ℃ 以上，特別是 3 5 0 ℃ 以上之電子注入輸送性化合物較理想。

電洞注入輸送性之化合物理想為使用具有強螢光之胺衍生物，例如上述電洞輸送性化合物之三苯二胺衍生物，更理想為使用苯乙烯胺衍生物，具有芳香縮合環之胺衍生物。

電洞注入輸送性化合物例如可使用特開昭 6 3 - 2 9 5 6 9 5 號公報，特開平 2 - 1 9 1 6 9 4 號公報，特開平 3 - 7 9 2 號公報，特開平 5 - 2 3 4 6 8 1 號公報，特開平 5 - 2 3 9 4 5 5 號公報，特開平 5 - 2 9 9 1 7 4 號公報，特開平 7 - 1 2 6 2 2 5 號公報，特開平 7 - 1 2 6 2 2 6 號公報，特開平 8 - 1 0 0 1 7 2 號公報，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (34)

E P 0 6 5 0 9 5 5 A 1 等所載之各種有機化合物。例如四芳基聯苯胺化合物（三芳基二胺或三苯基二胺：T P D），芳香族三級胺，脞衍生物，咪唑衍生物，三唑衍生物，咪唑衍生物，具有胺基之噁二唑，聚噻吩等。這些化合物可單獨使用或併用 2 種以上使用。併用 2 種以上時，可形成另外的薄膜層進行層積，或混合。

在發光層之下層形成時，形成發光層需要加熱聚合步驟時，需要某種程度之耐熱性。此時玻璃轉化溫度為 200°C 以上，更理想為 300°C 以上，特別理想為 350°C 以上之電洞注入輸送性化合物。此種化合物例如有聚苯胺等。

有機電洞注入層之厚度及電子注入層之厚度無特別限制，依形成方法而異，通常厚度為 $5 \sim 500 \text{ nm}$ ，特別理想為 $10 \sim 300 \text{ nm}$ 。設置電洞或電子之注入層與輸送層時，理想為注入層 1 nm 以上，輸送層 1 nm 以上。此時注入層，輸送層之厚度上限通常注入層為 500 nm ，輸送層為 500 nm 。

為了形成均質薄膜之有機電洞注入輸送層，電子注入層時，使用真空蒸鍍法較理想。使用真空蒸鍍法時，可得到非晶狀態或結晶粒徑為 $0.2 \mu\text{m}$ 以下之均質的薄膜。結晶粒徑超過 $0.2 \mu\text{m}$ 時，會形成不均一的發光，元件之驅動電壓必須提高，且電子，電洞之注入效率明顯降低。

真空蒸鍍之條件無特別限定，但真空度為 10^{-4} Pa

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

以下，蒸鍍速度為 $0.01 \sim 1 \text{ nm/sec}$ 較理想，又在真空中連續形成各層較理想。在真空中連續形成各層時，各層之界面不會吸附雜質，可得到高特性，可降低元件之驅動電壓，或抑制黑點之發生，成長。

使用真空蒸鍍法形成這些各層中，一層中含有多種化合物時，以個別控制內部放置化合物之器皿的溫度，進行共蒸鍍較理想。

為了防止元件之有機層或電鍍之劣化時，藉由封裝板等將元件予以封裝較理想。封裝板係為了濕氣之浸入而使用粘著性樹脂層，粘著封裝板然後予以密封。理想的封裝氣體為 Ar ， He ， N_2 等之惰性氣體等。封裝氣體之水分含量為 100 ppm 以下，更理想為 10 ppm 以下，特別理想為 1 ppm 以下。此水分含量無特別下限值，但通常為 0.1 ppm 。

理想之封裝板之材料例如有平板狀之玻璃，石英，樹脂等之透明或半透明材料，特別理想為玻璃。這種玻璃材從成本來看以鹼玻璃較理想，其他也有鈉鈣玻璃，鉛鹼玻璃，硼矽酸玻璃，鋁矽酸玻璃，矽玻璃等之玻璃組成物者。特別是鈉鈣玻璃，可廣價使用無表面處理之玻璃材。封裝板除了玻璃板以外也可使用金屬板，塑膠板等。

封裝板係使用間隔件調整高度，可保持所要的高度。

間隔件之材料例如有樹脂球，氧化矽球，玻璃珠，玻璃纖維等，特別是玻璃珠較理想。間隔件通常為相同粒徑之粒狀物，但其形狀無特別限定，只要不影響間隔件之功

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (36)

能時，各種形狀皆可。其大小換算成圓直徑為 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，更理想為 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，特別理想為 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 。這種直徑為 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ，更理想為 $100 \mu\text{m}$ 以下較理想，其下限無特別限制，通常與直徑相同以上。

封裝板上形成凹部時，可使用或不使用間隔件。使用時之理想的尺寸在前述範圍即可，在 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 的範圍特別理想。

間隔件可預先或粘著時混合在封裝用粘著劑中，封裝用粘著劑中之間隔件之含量理想為 $0.01 \sim 30 \text{ wt} \%$ ，更理想為 $0.1 \sim 5 \text{ wt} \%$ 。

粘著劑只要是能保持安定之粘著強度，且氣密性良好者則無特別限定，但使用陽離子硬化型之紫外線硬化型環氧樹脂粘著劑較理想。

本發明中形成有機 EL 結構體之基板中，非晶質基板例如有玻璃，石英等，結晶基板例如有 Si，GaAs，ZnSe，ZnS，GaP，InP 等，也可使用在這些結晶基板上形成結晶質，非晶質或金屬緩衝層之基板。又金屬基板可使用 Mo，Al，Pt，Ir，Au，Pd 等，理想為使用玻璃基板。基板為光取出側時，基板以具有與上述電極相同之光透過性較理想。

更進一步，可將本發明元件多數排列於平面上。改變被排列於各元件之發光色可製作彩色顯示器。

基板上使用彩色濾光膜或含螢光性物質之色變換膜或介電體反射膜可控制發光色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

彩色濾光膜可使用液晶顯示器等用之彩色濾光片，配含有機 E L 元件之發生的光調整彩色濾光片的特性，使取出效率，色純度達到最佳化。

又 E L 元件材料或螢光變換層只要使用能切斷如光吸收之短波長之外部光之濾光片時，也能提高元件之耐光性，顯示之對比。

可使用如介電體多層膜之光學薄膜取代彩色濾光片。

螢光變換濾光膜係吸收 E L 發光之光，由螢光變換膜中之螢光體釋放量，進行發光色之色變換者，其組成後由粘結劑，螢光材料，光吸收材料三種所形成。

螢光材料基本上只要使用螢光量子收率較高者即可，且在 E L 發光波長領域吸收較強者較理想。實際上雷射色素等也適用，可使用若丹明系化合物，芘系化合物，喹啉藍系化合物，酞菁系化合物（也包括次酞菁等），萘二甲醯亞胺系化合物，縮合環烴系化合物，縮短雜環系化合物，苯乙烯基系化合物，香豆素系化合物等。

粘結劑基本上只要選擇不會使螢光消光之材料即可，且能以光蝕刻，印刷等形成精細圖型者較理想。又，在基板上形成與電洞注入電極接觸的狀態時，電洞注入電極（ITO、IZO）之成膜時不會受損之材料較理想。

光吸收材料係用於螢光材料之光吸收不足的情況，若不需要時可不用。又光吸收材料只要選擇不會使螢光材料之螢光消失的材料即可。

本發明之有機 E L 元件通常係作為直流驅動型，脈衝

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (38)

驅動型之 E L 元件使用，也可用交流驅動。外加電壓通常為 2 ~ 3 0 V。

本發明之有機 E L 元件例如圖 1 所示，其構成可為依序層積基板 1 / 電洞注入電極 2 / 無機絕緣性電洞注入層 3 / 發光層 4 / 電子注入電極 6 所成之構成，也可如圖 2 所示依序層積基板 1 / 電洞注入電極 2 / 無機絕緣性電洞注入層 3 / 發光層 4 / 無機絕緣性電子注入層 5 / 電子注入電極 6 所成之構成。又也可如圖 3 所示依序層積基板 1 / 電洞注入電極 2 / 發光層 4 / 無機絕緣性電子注入層 5 / 電子注入電極 6 所成之構成。設置無機絕緣性電洞注入層，及無機絕緣性電子注入層時，這些層可作為有機材料之電洞注入層，電子注入層。也可為將上述相反次序層積所謂的相反層積構成。這些構成例如可依據顯示器之規格或製作程序等來適當選擇使用。圖 1 ~ 3 中，在電洞注入電極 2 與電子注入電極 6 之間連接著驅動電源 E。

上述發明之元件可將電極層 / 無機物層（無機絕緣性電洞注入層，無機絕緣性電子注入層）及發光層 / 電極層 / 無機物層及發光層 / 電極層 / 無機物層及發光層 / 電極層 . . . 多段重疊。這種元件結構可進行發光色之色調調整或多色化。

本發明之有機 E L 元件除了應用於顯示器外，還可用於例如用於記憶讀取 / 寫入等之光讀取頭，光通信之傳送路中之傳送裝置，光聯接器等各種的光應用裝置。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (39)

實施例

< 實施例 1 >

使用中性洗劑刷洗 Corning 公司製商品名 7059 之玻璃基板。

此基板上使用 ITO 氧化物靶藉由 RF 磁控管濺鍍法以基板溫度 250℃，形成膜厚 200nm 之 ITO 電洞注入電極層。

以 UV/O₃ 洗淨形成 ITO 電極層等之基板之表面後，固定於旋轉塗佈用裝置之基板夾套內，槽內減壓至 1×10^{-4} Pa 以下。

接著靶使用 SiO₂ 靶形成膜厚 2nm 之無機絕緣性電洞注入層。此時之濺鍍氣體為 Ar : 100 sccm，O₂ : 10 sccm，基板室溫 25℃，成膜速度 1nm/min，工作壓力：0.5 Pa，投入電力：5 W/cm²。成膜後之電洞注入層之組成爲 SiO_{1.7}。

將每 10 ~ 25 g 之甲醇中含 1 g 聚合物濃度之電洞注入層之組成爲 PPV 前驅物甲醇溶液旋轉塗佈於形成前述無機絕緣性電洞注入層之基板上。換言之，將聚合物溶液塗佈於基板之全表面，接著其上面保持水平，以 5000 rpm 之轉速旋轉進行塗佈。

其次，將製得之基板與聚合物前驅物置於真空烘箱中，以 300℃ 的溫度加熱 12 小時。因此熱處理中使前驅物聚合物轉變成 PPV。製得之 PPV 膜之厚度爲 100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (40)

~ 300 nm。

接著移至濺鍍裝置內，以濺鍍法將 AlLi (Li : 6 at %) 蒸鍍成膜厚 1 nm，再將 Al 蒸鍍成膜厚 200 nm，作為電子注入電極及補助電極，最後進行玻璃封裝得到有機 EL 元件。

在空氣中，對於製得之有機 EL 元件施加電場時，呈現二極體特性，ITO 側為正偏壓，Al 電極側為負偏壓時，電流隨電壓之增加而增加，在一般室內可發現明顯的發光。即使重覆產生發光動作也未發現亮度降低。

< 實施例 2 >

在實施例 1 中，不形成無機絕緣性電洞注入層，而在 ITO 電極上直接形成 PPV 膜。

接著移至濺鍍裝置內，靶係使用對於氧化鉀 (K_2O : 電子親和力 2.0 eV) 而言混合 5 莫耳 % 之氧化矽 (SiO_2) 者。形成 1 nm 膜厚之無機電子注入層。此時之成膜條件為基板室溫 25 °C，濺鍍氣體 Ar 中以 1 : 1 混合 O_2 ，成膜速度 1 nm / min，工作壓力 : 0.5 Pa，投入電力 : 5 W / cm²。

然後，同實施例 1 形成電子注入電極及補助電極，得到有機 EL 元件。

同實施例 1 的方法評價製得之有機 EL 元件，結果得到與實施例 1 相同的結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (41)

< 實施例 3 >

除了在實施例 1 中，形成 P P V 膜後，形成實施例 2 之無機絕緣性電子注入層外，其餘同實施例 1 得到有機 E L 元件。

同實施例 1 的方法評價製得之有機 E L 元件，結果得到與實施例 1 相同的結果。

< 實施例 4 >

即使將實施例 1 之無機絕緣性電洞注入層之主成分由 $\text{SiO}_{1.7}$ 改為 $\text{SiO}_{0.8}$ ， $\text{SiO}_{1.8}$ ， $\text{GeO}_{1.8}$ ， $\text{SiO}_{0.5}\text{GeO}_{0.5}\text{O}_{1.8}$ 結果得到與實施例 1 相同的結果。

< 實施例 5 >

除了在實施例 1 之無機絕緣性電洞注入層之主成分中添加 0.5 ~ 10 at % 之 Fe，Ni，Cu，Ru，Ge 及 Sn 中之任一種或二種以上，其餘同實施例 1 得到有機 E L 元件。同實施例 1 的方法評價製得之有機 E L 元件，結果得到與實施例 1 相同的結果。

< 實施例 6 >

除了在實施例 1 之無機絕緣性電洞注入層之主成分中添加 0.1 ~ 30 at % 之 N 及 / 或 C 外，其餘同實施例 1 得到有機 E L 元件。同實施例 1 的方法評價製得之有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

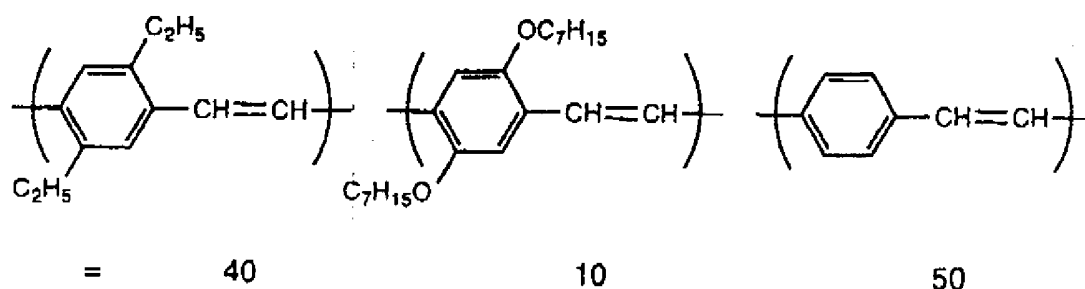
E L 元件，結果得到與實施例 1 相同的結果。

< 實施例 7 >

(高分子螢光體之合成)

在 N，N - 二甲基甲醯胺溶媒中使 2，5 - 二乙基 - 對二甲苯二溴與三苯磷反應合成鑰鹽 (A)。又在 N，N - 二甲基甲醯胺中使 2，5 - 庚氧基 - 對二甲苯二溴與三苯磷反應合成鑰鹽 (B)。將製得之 2 種的鑰鹽 (A)

4 . 1 重量份，(B) 1 . 0 重量份及對苯二甲醛 0 . 8 重量份溶解於乙醇中。將含有 0 . 8 重量份之乙氧基鋰之乙醇溶液注入鑰鹽與二醛之乙醇溶液中，室溫下聚合 3 小時。室溫下放置一夜後，濾取沈澱物，以乙醇洗淨後溶解於氯仿，再添加乙醇再沈澱。將此物減壓乾燥得到聚合物 0 . 3 5 重量份。此為高分子螢光體 1。由單體之投入此計算所得之高分子螢光體 1 之重覆單位及其莫耳比如下述。



此高分子螢光體 1 之聚苯乙烯換算之數目平均分子量為 5.0×10^3 。高分子螢光體 1 之結構之紅外線吸收光譜中得知 960 cm^{-1} 之亞乙烯基， 1520 cm^{-1} 之伸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

苯基， 1100 cm^{-1} 之醚基， 2860 cm^{-1} 之烷基之吸收。又以氯仿-d 爲溶媒測定 $^1\text{H-NMR}$ 得知伸苯基亞乙烯基之H ($6.5 \sim 8.0\text{ ppm}$ 附近)，庚氧基之 $-\text{OCH}_2-$ 之H ($3.5 \sim 4.0\text{ ppm}$ 附近)，乙基之 $-\text{CH}_2-$ 之H (2.5 ppm 附近)。由這些強度比計算所得之重覆單位之莫耳比幾乎與由上述單體之投入比所計算得到之數值一致。

除了實施例1及3之PPV膜之形成使用上述高分子螢光體1之1.0wt%氯仿溶液外，其餘同實施例1的方法得到有機EL元件。發光層形成時之條件爲以浸漬法將上述溶液形成50nm之膜厚，然後在減壓下乾燥1小時。

同實施例1、3的方法評價製得之有機EL元件，結果得到與實施例1、2相同的結果。

發明的效果

如上述，依據本發明可提供兼具有機材料與無機材料之優點，且高效率，長壽命之低成本的有機EL元件。

(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：有機電激發光元件)

本發明之有機 E L 元件係兼具有機材料與無機材料之優點，且提供高效率，長壽命之低成本的有機 E L 元件，爲了達此目的，其構成爲具有一對之電洞注入電極 2 與電子注入電極 6，這些電極間具有發光功能之有機層，前述有機層具有含共軛聚合物之發光層 4，此發光層 4 與電洞注入電極 2 之間具有無機絕緣性電洞注入層 3，或發光層 4 與電子注入電極 6 之間具有無機絕緣性電子注入層。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1．一種有機 E L 元件，其特徵係具有一對之電洞注入電極與電子注入電極，這些電極間含有具發光功能之有機層，前述有機層具有含共軛聚合物之發光層，此發光層與電洞注入電極之間具有無機絕緣性電洞注入層。

2．如申請專利範圍第 1 項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層之主成分的氧化物以 ($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{O}_y$ 表示時，

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0.2 \leq y \leq 1.99.$$

3．如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層之主成分中含有工作函數 4.5 ~ 5.5 e V 的氧化物。

4．如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中任一項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層更進一步對於前述主成分含有 30 at % 以下之碳及 / 或氮。

5．一種有機 E L 元件，其特徵係具有一對之電洞注入電極與電子注入電極，這些電極間含有具發光功能之有機層，前述有機層具有含共軛聚合物之發光層，此發光層與電子注入電極之間具有無機絕緣性電子注入層。

6．如申請專利範圍第 5 項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電子注入層係以電子親和力 3.5 e V 以下之金屬氧化物為主成分，其中含有矽及 / 或鍺之氧化物，

129332

六、申請專利範圍

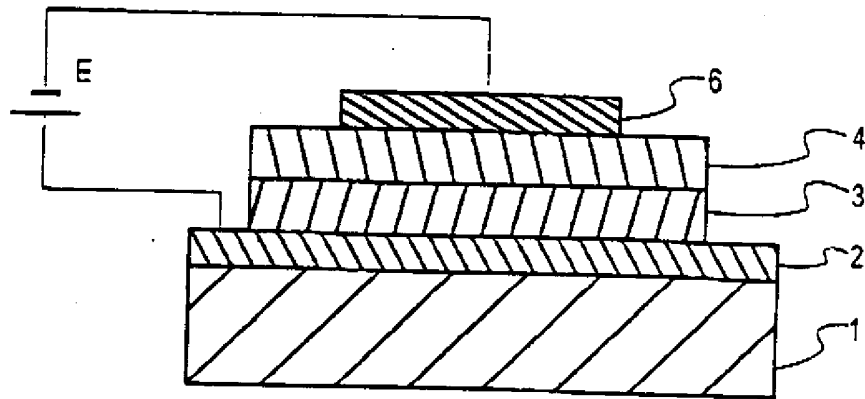
氮化物，碳化物中之一種或二種以上。

7. 如申請專利範圍第5項或第6項之有機EL元件，其係具有如申請專利範圍第2～4項中任一項之無機絕緣性電洞注入層。

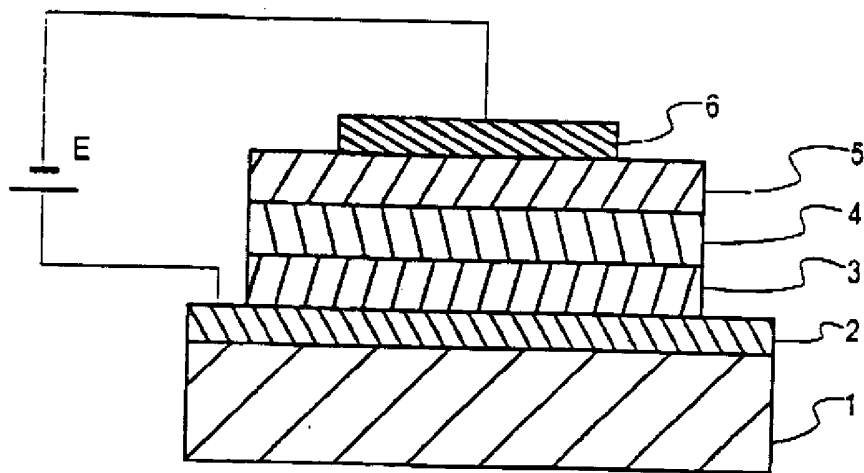
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

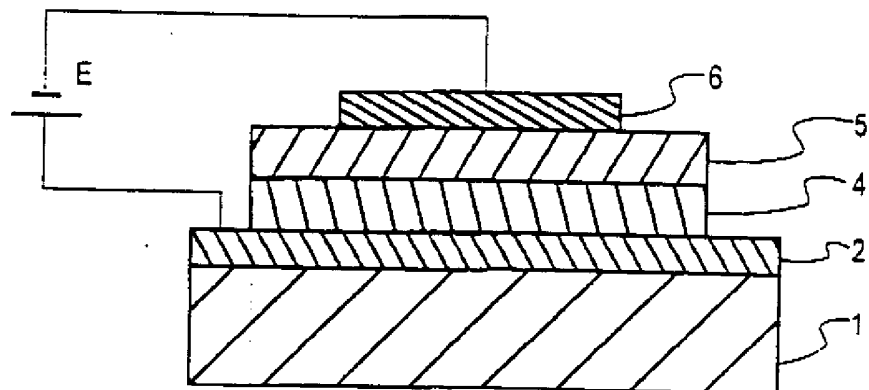
第 1 圖



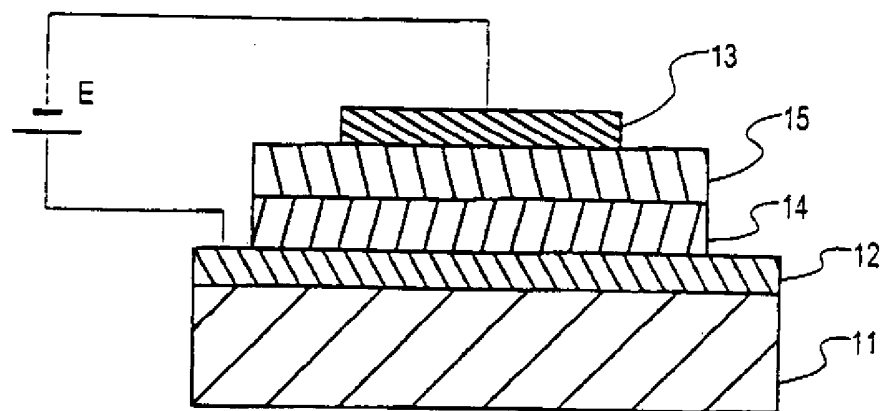
第 2 圖



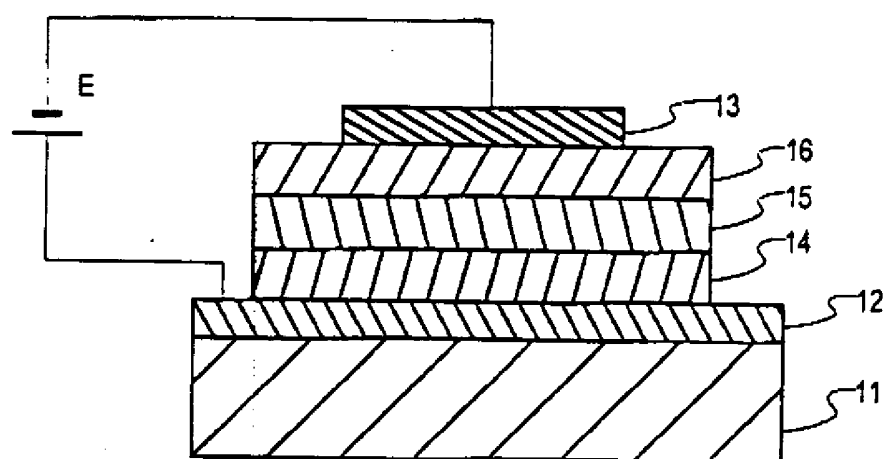
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



905112
修正本
補充

申請日期		88 年 6 月 25 日
案 類	號	88110793
	別	H05B 33/22, 33/20

A4
C4
439392

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (修正本)

一、發明 名稱	中 文	有機電激發光元件
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 荒井三千男 (2) 鬼塚理
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本
		(1) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號 T D K 股份有限公司內
	住、居所	(2) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號 T D K 股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) T D K 股份有限公司 ティーディーケイ株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都中央區日本橋一丁目一三番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 澤部肇

裝 訂 線

請參閱本局 90 年 1 月 12 日所提之
本有無變更實質內容是否准予修正。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1．一種有機 E L 元件，其特徵係具有一對之電洞注入電極與電子注入電極，這些電極間含有具發光功能之有機層，前述有機層具有含共軛聚合物之發光層，此發光層與電洞注入電極之間具有無機絕緣性電洞注入層。

2．如申請專利範圍第 1 項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層之主成分的氧化物以 ($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{O}_y$ 表示時，

$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0.2 \leq y \leq 1.99.$$

3．如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層之主成分中含有工作函數 4.5 ~ 5.5 e V 的氧化物。

4．如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中任一項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電洞注入層更進一步對於前述主成分含有 30 at % 以下之碳及 / 或氮。

5．一種有機 E L 元件，其特徵係具有一對之電洞注入電極與電子注入電極，這些電極間含有具發光功能之有機層，前述有機層具有含共軛聚合物之發光層，此發光層與電子注入電極之間具有無機絕緣性電子注入層。

6．如申請專利範圍第 5 項之有機 E L 元件，其中前述無機絕緣性電子注入層係以電子親和力 3.5 e V 以下之金屬氧化物為主成分，其中含有矽及 / 或鍺之氧化物，