

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96131777

※申請日期：96.8.28

※IPC 分類：H05B 33/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機電場發光元件

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友化學股份有限公司

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文) 米倉弘昌 / YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區新川二丁目 27 番 1 號

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共1人)

姓 名：(中文/英文)

田中慎也 / TANAKA, SHINYA

國 籍：(中文/英文)

日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2006 年 08 月 30 日；特願 2006-233077（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關在面光源、區段(segment)型顯示裝置、點矩陣(dot matrix)顯示裝置、液晶顯示裝置等之中作為發光元件使用的有用之有機電場發光元件。

【先前技術】

近年來，正在研究在顯示裝置和照明裝置中，使用具有以有機螢光色素做為發光層，且積層此發光層與已於電子照相之感光體等之中所使用之有機電荷輸送化合物之二層構造之有機電場發光元件(以下，有時稱為有機 EL 元件)。

然而，在使用此等有機 EL 元件等之顯示裝置和照明裝置中，隨著此發光面積變大，變得無法忽視由於透明電極或半透明電極之配線電阻所造成之電壓降低，而有發光亮度不均變大之問題點。

為了解決此種問題，例如，在日本特開 2004-14128 號公報(專利文獻 1)中有揭示，在使用有機 EL 元件之面狀發光裝置中，於前述有機 EL 元件之透明電極上，電性連接較前述透明電極之電阻低之輔助電極之面狀發光裝置，且在其說明書中記載前述輔助電極為形成格子狀之面狀發光裝置。

然而，當使用專利文獻 1 中所記載之有機 EL 元件時，於反射外光時由於著色和干涉而產生莫耳疊紋(moiré fringes)，而有辨識性惡化之問題。

[專利文獻 1] 日本特開 2004-14128 號公報

【發明內容】

(發明欲解決的課題)

本發明係有鑑於具有上述先前技術之課題所做成者，而目的為提供能減輕由透明電極或半透明電極之電阻所造成之電壓降低而使元件均勻發光，而且已充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之莫耳疊紋的有機電場發光元件。

(解決課題的手段)

本發明人等為了達成上述目的而反覆致力研究之結果，發現在具備由透明電極或半透明電極所組成之第一電極、面向該第一電極之第二電極、與設置於該第一電極及該第二電極間之至少 1 層之有機層的有機電場發光元件中，經由於該第一電極表面上按照不具有週期性之規則性的特定次序排列形成設置有開口部之輔助電極，能減輕由透明電極或半透明電極之電阻所造成之電壓降低而使元件均勻發光，而且能充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之莫耳疊紋，才完成本發明。

換言之，即本發明之有機電場發光元件，係具備由透明電極或半透明電極所組成之第一電極、面向該第一電極之第二電極、與設置於該第一電極及該第二電極間之至少 1 層之有機層的有機電場發光元件，

且具備設置有電性連接於該第一電極，且由比該第一電極之電阻值低之材料所組成，而且有開口部之輔助電極，

而該輔助電極係形成於該第一電極表面上，使按照由準週期性(quasi periodic)之2次元排列所規定之格子點，所界定之區域成為前述開口部。

此外，在本發明之有機電場發光元件中，前述輔助電極係亦可形成於由凡諾依(Voronoi)分割之凡諾依邊界上，俾使前述格子點作為母點而由凡諾依分割而成之凡諾依區域成為開口部。

並且，在本發明之有機電場發光元件中，前述輔助電極亦可形成於由德洛涅三角分割(Delaunay triangulation)之德洛涅邊上，使前述格子點作為母點之德洛涅三角分割而成之德洛涅三角形區域成為開口部。

此外，在本發明之有機電場發光元件中，前述準週期性之2次元排列係以排列成相似或類似於費布那西(Fibonacci)數列，即以使用費布那西數列之排列為佳。

並且，在本發明之有機電場發光元件中，前述準週期性之2次元排列係具有從前述費布那西排列抽出成使前述格子點之平均格子間距成為在10至30 μm 之範圍的單位排列，且該單位排列以在全面上鋪成各自不會互相重疊之排列為佳。

此外，在本發明之有機電場發光元件中，前述單位排列係以從前述費布那西排列抽出成使費布那西數列中之次數成為在300至1000之範圍的排列為佳。

並且，在本發明之有機電場發光元件中，前述輔助電極係以在前述第一電極之表面中，與前述有機層相反側之

表面上配置為佳。

此外，在本發明之有機電場發光元件中，前述第一電極係分隔成電性分離之複數個單元(cell)，且該複數個單元以各自由前述輔助電極電性連接為佳。

本發明之面狀光源之特徵為具備前述有機電場發光元件者。本發明之區段型顯示裝置之特徵為具備前述有機電場發光元件者。本發明之點矩陣顯示裝置之特徵為具備前述有機電場發光元件者。又，本發明之液晶顯示裝置之特徵為具備前述有機電場發光元件者。

再者，根據本發明之有機電場發光元件，能減輕由透明電極或半透明電極之電阻所造成之電壓降低而使元件均勻發光，而且可充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之莫耳疊紋。換言之，即在本發明之有機電場發光元件中，於由透明電極或半透明電極所組成之第一電極表面上，形成有已電性連接於前述第一電極之輔助電極。而且，前述輔助電極由於係由較前述第一電極之電阻值低(導電度高)之材料組成者，故根據本發明可減輕由前述第一電極之電阻所造成之電壓降低。

此外，前述輔助電極因通常使用金屬等光阻斷之材料，所以從有機層所發出之光會被前述輔助電極所阻斷，而一般從設置於前述輔助電極之開口部抽出該光。而且，如前述輔助電極形成格子狀或條紋狀等之情形，當已於前述第一電極之表面上形成週期性地設置有開口部之輔助電極時，引起該週期性之規則性而在反射外光時因著色和干

涉而產生之莫耳疊紋。相對於此，在本發明中，由於前述輔助電極已按照由準週期性之2次元排列所規定之格子點形成，而使所界定之區域成為開口部，且於該第一電極表面上已按照不具有週期性之規則性的特定次序排列形成設置有開口部之輔助電極，故充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之疊紋。

此外，在本發明中，由於如此按照特定秩序排列設置有開口部，故與無秩序地設置有開口部之情形不同，也充分抑制因前述輔助電極所設置之開口部之密度(開口率)偏差所產生之發光亮度不均。因此，根據本發明之有機電場發光元件可均勻發光。

並且，在本發明中，經由將前述第一電極分隔成已電性分離之複數個單元，且將該複數個單元各自在前述輔助電極採取電性連接之構造，而試圖能提高發光亮度。換言之，即經由將前述第一電極分隔成已電性分離之複數個單元，而可抑制在前述第一電極之面方向上導波之發光成分，而可提高發光亮度。此外，由於前述複數個單元各自在輔助電極電性連接，故也充分抑制在前述複數個單元間之發光亮度不均。

(發明的效果)

根據本發明，可提供能減輕由透明電極或半透明電極之電阻所造成之電壓降低而使元件均勻發光，而且已充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之莫耳疊紋之有機電場發光元件。

【實施方式】

以下，依照適合之實施例詳細說明本發明之有機電場發光元件。

本發明之有機電場發光元件，係具備由透明電極或半透明電極所組成之第一電極、面向該第一電極之第二電極、與設置於該第一電極及該第二電極間之至少 1 層之有機層之有機電場發光元件，

且具備設置有電性連接於該第一電極，且由比該第一電極之電阻值低之材料所組成，而且設有開口部之輔助電極，

而該輔助電極，按照由準週期性之 2 次元排列所規定之格子點，於該第一電極表面上形成使所界定之區域成為該開口部者。

(第一電極)

本發明相關之第一電極係由透明電極或半透明電極所組成之電極，且做為本發明之有機電場發光元件之陽極者。作為此種第一電極者可使用導電度高之金屬氧化物、金屬硫化物或金屬薄膜，以穿透率高者為適合使用，並能依所使用之有機層而適當選擇使用。此種第一電極之材料可使用例如：氧化銦、氧化鋅、氧化錫、及有此等複合物之銦・錫・氧化物(ITO)、或銦・鋅・氧化物等組成之導電性玻璃(NESA 等)、金、鉑、銀、銅。此等之中以 ITO、銦・鋅・氧化物、氧化錫為佳。

此種第一電極之膜厚係考量光之穿透性與導電度而可

以適當選擇，例如為 10nm 至 $10\mu\text{m}$ ，且以 20nm 至 $1\mu\text{m}$ 為佳，以 50nm 至 500nm 更佳。

此外，當將此種第一電極形成分隔成已電性分離之複數個單元之結構時，鄰近之單元間之間隔係 1 至 $50\mu\text{m}$ ，且以 5 至 $30\mu\text{m}$ 為佳。若鄰近之單元間之間隔未達前述下限，則有無法充分抑制導波至第一電極之面方向上之光之傾向，另一方面，若超過前述上限，則由於實際發光面積縮小，故有發光效率降低之傾向。

並且，如此電性分離之複數個單元之形狀並無特別限定，可舉例如：條紋狀、三角形狀、四角形狀等矩形狀。此外，此種複數個單元之形狀，從使鄰近之單元間電性連接更為確實之觀點來看，以形成與後述之輔助電極之開口部的形狀相似之形狀為佳。同時，在將此種第一電極形成分隔成已電性分離之複數個單元之構造的情形中，在製作本發明之有機電場發光元件時，一般在形成此種第一電極後將所欲形成者（例如：輔助電極、有機層）之材料填充於鄰近之單元間。

形成如上述說明之第一電極之方法可舉例如：真空蒸鍍法、濺鍍(sputtering)法、離子電鍍(ion plating)法、電鍍法等。此外，將此種第一電極分隔成已電性分離之複數個單元之方法，可舉例如，在形成第一電極後，由使用光阻(photoresist)之蝕刻法形成圖案之方法。

再者，此種第一電極，可使用聚苯胺或其衍生物、聚噻吩(polythiophene)或其衍生物等有機物之透明導電

膜。此外，從對有機層注入電荷變容易之觀點來看，可在此種第一電極之有機層側的表面上，設置酞菁(phthalocyanine)衍生物、聚噻吩衍生物等導電性高分子，Mo 氧化物、非晶質碳、氟化碳、聚胺化合物等 1 至 200nm 之層、或者由金屬氧化物或金屬氟化物、有機絕緣材料等所組成之平均膜厚 10nm 以下之層。

(輔助電極)

在本發明之有機電場發光元件中，須具備電性連接於前述第一電極，且設有開口部之輔助電極。而且，此種輔助電極須按照由準週期性之 2 次元排列所規定之格子點，於該第一電極表面上形成使所界定之區域成為前述開口部。在本發明中，因具備此種輔助電極，而可減輕由透明電極或半透明電極之電阻所造成之電壓降低而使元件均勻發光，並且可充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之莫耳疊紋。

本發明相關之準週期性之 2 次元排列係指與週期排列不同類型之秩序排列，可舉例如費布那西排列。此外，此種費布那西排列係指排列成相似或類似於費布那西數列，並指可舉例如向日葵種子或松果之排列等，如第 1 圖所示之大致呈螺旋狀之排列。再者，在本發明中在由費布那西排列所規定之格子點上，做為也含有從由費布那西數列而成之排列去除一部分之格子點等者。

此外，費布那西排列係指相對於整數 n ，由

$$(x, y) = (\sqrt{n} \times \cos((137.5 \times n \pi) / 180), \sqrt{n} \times \sin((137.5 \times n \pi) / 180))$$

• $\pi) / 180))$ 所組成之數列，且將此整數 n 稱為費布那西數列中之次數。

在此種費布那西排列中，若費布那西數列中之次數變大則在由費布那西排列所規定之格子點之疏密度變大。因此，設置於輔助電極之開口部之間隔疏密度也變大，而有可能產生輔助電極間之配線電阻變大之問題。

在本發明中，從如上述之觀點來看，本發明此種準週期性之 2 次元排列係具有從前述費布那西排列抽出成使前述格子點之平均格子間距離成為在 10 至 $30\ \mu\text{m}$ (宜為 10 至 $20\ \mu\text{m}$) 之範圍之單位排列，且以前述單位排列為在全面上鋪成各自不會互相重疊之排列為佳。經由按照此準週期性之 2 次元排列所規定之格子點在所界定之區域設置輔助電極之開口部，而能一面抑制輔助電極間之配線電阻增大，同時能消除設置於輔助電極之開口部之週期性之規則性。此外，若前述格子點之平均格子間距未達前述下限，則由於開口率降低，故有無法得到充分之發光亮度之傾向，另一方面，若超過前述上限時則由於輔助電極間之配線電阻變大故有無法充分抑制發光亮度不均之傾向。同時，在由前述費布那西排列所規定之格子點中最接近之格子點間之格子間距，即最接近之格子間距係以在 5 至 $15\ \mu\text{m}$ 之範圍為佳。

此外，從前述費布那西排列抽出之單位排列之形狀並無特別限制，但從將單位排列在全面上鋪成各自不會互相重疊之排列之觀點來看，以多角形狀為佳，以三角形、正

方形、長方形、正六角形等較佳(參照第 2 至 4 圖)。第 2 至 4 圖中，A 係表示費布那西數列中之次數在 300 以下之區域、B 係表示費布那西數列中之次數在 1000 以下之區域。

並且，此種單位排列係以從前述費布那西排列抽出成使前述費布那西數列中之次數成為在 300 至 1000(宜為 500 至 800)之範圍之排列為佳。當前述費布那西數列中之次數成為在上述範圍時，能抑制由一個單位排列所規定之格子點之格子點間距分散，且能更確實地抑制因前述輔助電極之配線電阻不一致或開口部之密度(開口率)偏差而產生之發光亮度不均。

此外，此種單位排列係以從前述費布那西排列抽出成使由一個單位排列所規定之格子點數成為在 50 至 200(宜為 50 至 100)之範圍之排列為佳。並且，在本發明中，從更確實地消除設置於輔助電極之開口部之週期性之規則性之觀點來看，以將從前述費布那西排列中之不同位置抽出之複數個不同單位排列在全面上鋪成各自不會互相重疊方式為佳。

本發明相關之輔助電極係按照由上述說明之準週期性之 2 次元排列所規定之格子點形成使所界定之區域成為前述開口部。而且，此種區域係能經由以前述格子點作為母點之凡諾依分割或德洛涅三角形分割等來決定。

凡諾依分割係指將配置有若干個點(母點)之平面分割成在相鄰之任意母點間畫垂直平分線所形成之區域(凡諾依區域)。再者，將凡諾依區域之交界線稱為凡諾依邊界。

在經由此種凡諾依分割決定前述區域時，本發明相關種輔助電極係由以前述格子點作為母點之凡諾依分割而成之凡諾依區域成為開口部之方式，而在(沿著)由前述凡諾依分割而成之凡諾依邊界上形成。

德洛涅三角形分割係指將配置有若干個點(母點)之平面分割成畫出連接相鄰之凡諾依區域之母點間之線(德洛涅邊)所形成之三角形區域(德洛涅三角形區域)。在經由此種德洛涅三角形分割決定前述區域時，本發明相關之輔助電極係形成於(沿著)由前述德洛涅三角形分割而成之德洛涅邊上，使由前述格子點作為母點之德洛涅三角形分割而成之德洛涅三角形區域成為開口部。

此種輔助電極之線寬係，從光之利用效率之觀點來看，以 1 至 200 μm 之範圍為佳，以 10 至 100 μm 之範圍較佳。

此種輔助電極之材料只要比前述第一電極之材料的導電度高(電阻值低)就無特別限制，通常係使用具有導電度在 $10^7\text{S}/\text{cm}$ 以上之導電材料，且適宜利用鋁、銀、鉻、金、銅、鈹等金屬材料。此等之中，從導電度高低、材料之處理容易度之觀點來看，以鋁、鉻、銅、銀較佳。

此外，當使用金屬做為輔助電極之材料時，因阻斷來自後述之有機層之光，所以相對於元件之發光面積，由輔助電極覆蓋之面積比率以在 20 至 90% 之範圍為佳，以在 30 至 80% 之範圍較佳。

並且，此種輔助電極之厚度雖可適當選擇使面電阻達

到所需之值，但例如有 10 至 500nm，而以 20 至 300nm 為佳，以 50 至 150nm 較佳。

此外，此種輔助電極雖亦可配置於前述第一電極之表面中、有機層側之表面上，但從使第一電極與輔助電極之電連接更為確實之觀點來看，以配置於與有機層相反側之表面上為佳。

使如上述說明之輔助電極形成之方法可舉例如，依真空蒸鍍法、濺鍍法、或將金屬薄膜熱壓合之積層法等形成輔助電極材料之膜後，由使用光阻之蝕刻法形成圖案之方法。

(第二電極)

本發明相關之第二電極係面向前述第一電極所配置之電極，且做為本發明之有機電場發光元件之陰極者。此種第二電極之材料，以工作函數小之材料為佳，可使用例如：鋰、鈉、鉀、銣、銻、鉍、鎂、鈣、鋇、鋇、鋁、銦、釩、鋅、鈮、銻、銻、鈦、鎢、鉍、鎢等金屬、及該等之中 2 個以上之合金；或該等之中 1 個以上與金、銀、鉑、銅、錳、鈦、鈷、鎳、鎢、錫中一個以上之合金；石墨或石墨層間化合物。此等合金可舉例如：鎂-銀合金、鎂-銻合金、鎂-鋁合金、銻-銀合金、鋰-鋁合金、鋰-鎂合金、鋰-銻合金、鈣-鋁合金等。

此種第二電極之膜厚當考量導電度與耐久性，則可適當選擇，例如為 10nm 至 10 μ m，且以 20nm 至 1 μ m 為佳，以 50nm 至 500nm 更佳。

使如上述說明之第二電極形成之方法可舉例如：真空蒸鍍法、濺鍍法、或將金屬薄膜熱壓合之積層法等。同時，亦可將此種第二電極積層成2層以上之構造。此外，在第二電極與有機層之間也可設置由導電性高分子組成之層，或者由金屬氧化物或金屬氟化物、有機絕緣材料等組成之平均膜厚10nm以下之層。

(有機層)

本發明相關之有機層係設置於前述第一電極及第二電極間之層。此種有機層通常只要為含有至少1層發光材料之層即可，但也可由複數層所構成。有機電場發光元件之動作基本上是由將電子及電洞從電極注入之過程、電子及電洞移動有機層之過程、電子及電洞再結合而生成單重態激子(singlet exciton)或三重態激子之過程、與此激子發光之過程所組成，但當有機層由複數層所構成時，使在各過程中所要求之機能分攤至複數種材料的同時，也能將各材料單獨地最佳化。此外，此種有機層之發光色除紅、藍、綠3原色之發光以外，還可例示如中間色和白色之發光。在全彩元件中以3原色之發光色為佳，在平面光源中則以白色和中間色之發光為佳。

此外，在本發明中，此種有機層中所使用之發光材料不僅是使用低分子型發光材料(i)，也能使用高分子型發光材料(ii)。因此，由於依此種發光材料之種類，有機層中所使用之其他材料為不同種，故以下區分成使用低分子型發光材料(i)之情形與使用高分子型發光材料(ii)之情形

分別做說明。

(i)使用低分子型發光材料之情形

在使用低分子型發光材料之情形中有機層之材料可舉例如：記載於「有機 EL 顯示器」(時任靜夫、安達千波矢、村田英幸 合著 股份有限公司 Ohm 公司 平成 16 年刊第 1 版第 1 刷發行)17 至 48 頁、83 至 99 頁、101 至 120 頁之螢光或磷光發光材料、電洞輸送材料、電子阻塞材料、電洞阻塞材料、電子輸送材料。具體而言作為電孔輸送材料者可例示如：記載於日本特開昭 63-70257 號公報、日本特開昭 63-175860 號公報、日本特開平 2-135359 號公報、日本特開平 2-135361 號公報、日本特開平 2-209988 號公報、日本特開平 2-311591 號公報、日本特開平 3-37992 號公報、日本特開平 3-152184 號公報、日本特開平 11-35687 號公報、日本特開平 11-217392 號公報、日本特開 2000-80167 號公報者等。

並且，低分子型發光材料(三重態發光錯合物)可舉例如：以銨為中心金屬之 Ir(ppy)_3 、 $\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$ ，以鉑為中心金屬之 PtOEP ，以鎔為中心金屬之 $\text{Eu(TTA)}_3\text{phen}$ 。具體而言可例示如：記載於 Nature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and DevicesIV), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2),

- 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883(1995)等者等。

含有此等有機層材料之層的厚度係適當選擇使發光效率和驅動電壓達所需之值，但一般為 5 至 200nm。此外，電洞輸送層之厚度例如是 10 至 100nm，以 20 至 80nm 為佳。發光層之厚度例如是 10 至 100nm，以 20 至 80nm 為佳。電洞阻塞層之厚度例如是 5 至 50nm，以 10 至 30nm 為佳。電子注入層之厚度例如是 10 至 100nm，以 20 至 80nm 為佳。

使此等層形成之方法，除真空蒸鍍、叢集(cluster)蒸鍍、分子束蒸鍍等真空程序以外，只要構成此等層之材料為具有溶解性者或能形成乳膠者，則可舉例如以後述之塗布法或印刷法製膜之方法。

(ii)使用高分子型發光材料之情形

在使用高分子型發光材料之情形中作為有機層之材料者可舉例如記載於「高分子 EL 材料」(大西敏博、小山珠美 合著 共立出版 2004 年刊 初版版第 1 刷發行)33 至 58 頁之材料，且能以與電荷注入層或電荷輸送層積層之構造構築有機電場發光元件。更具體而言，高分子化合物之電洞輸送性材料、電子輸送性材料及發光材料可舉例如：已揭示於 W099/13692 公開說明書、W099/48160 公開說明書、GB2340304A、W000/53636 公開說明書、W001/19834 公開說明書、W000/55927 公開說明書、GB2348316、W000/46321 公開說明書、W000/06665 公開說明書、W099/54943 公開說明書、W099/54385 公開說明

書、US5777070、W098/06773 公開說明書、W097/05184 公開說明書、W000/35987 公開說明書、W000/53655 公開說明書、W001/34722 公開說明書、W099/24526 公開說明書、W000/22027 公開說明書、W000/22026 公開說明書、W098/27136 公開說明書、US573636、W098/21262 公開說明書、US5741921、W097/09394 公開說明書、W096/29356 公開說明書、W096/10617 公開說明書、EP0707020、W095/07955 公開說明書、日本特開 2001-181618 號公報、日本特開 2001-123156 號公報、日本特開 2001-3045 號公報、日本特開 2000-351967 號公報、日本特開 2000-303066 號公報、日本特開 2000-299189 號公報、日本特開 2000-252065 號公報、日本特開 2000-136379 號公報、日本特開 2000-104057 號公報、日本特開 2000-80167 號公報、日本特開平 10-324870 號公報、日本特開平 10-114891 號公報、日本特開平 9-111233 號公報、日本特開平 9-45478 號公報等之聚蒽(polyfluorene)、其衍生物及共聚物、聚伸芳基、其衍生物及共聚物、聚伸芳基伸乙烯基、其衍生物及共聚物、芳香族胺及其衍生物之(共)聚合物。在此等高分子型發光材料和電荷輸送材料中，亦可使用混合在使用前述之低分子型發光材料之情形中有機層中所使用之發光材料和電荷輸送材料。此外，在此等高分子型發光材料和電荷輸送材料中，前述之低分子型發光材料也可含有此等材料之構造。

電荷注入層之具體例可舉例如：含有導電性高分子之

層、含有設置於前述第一電極與電洞輸送層之間，且具有前述第一電極之材料與電洞輸送層中含有之電洞輸送性材料之游離電位中間值之材料之層、含有設置於前述第二電極與電子輸送層之間，且具有前述第二電極之材料與電子輸送層中含有之電子輸送性材料之電子親和力中間值之材料之層等。

此外，當此種電荷注入層為含有導電性高分子之層時，含有導電性高分子之層係鄰近電極設置於至少一方之電極(第一電極、第二電極)與發光層之間。

此種導電性高分子之導電度係以在 $10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 以上且 $10^3\text{S}/\text{cm}$ 以下為佳，且為了減少發光畫素間之漏電流，而以在 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上且 $10^2\text{S}/\text{cm}$ 以下較佳，以在 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上且 $10^1\text{S}/\text{cm}$ 以下為特佳。此外，通常為了使此種導電性高分子之導電度在 $10^{-5}\text{S}/\text{cm}$ 以上且 $10^3\text{S}/\text{cm}$ 以下，而在此種導電性高分子中摻雜入適量之離子。

所摻雜之離子，若在電洞注入層則使用陰離子、若在電子注入層則使用陽離子。陰離子之例可舉例如：聚苯乙烯磺酸離子、烷苯磺酸離子、樟腦磺酸離子等，陽離子之例可舉例如：鋰離子、鈉離子、鉀離子、四丁銨離子等。

使用於電荷注入層之材料，只要依與電極或鄰接層之材料間之關係而適當選擇即可，可舉例如：聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚伸苯基伸乙烯基及其衍生物、聚伸噻吩基伸乙烯基及其衍生物、聚喹啉及其衍生物、聚喹啉(polyquinoxaline)及其衍生

物、在側鏈或主鏈上含有芳香族胺構造之聚合物等導電性高分子；金屬酞青(銅酞青等)；碳等。

此外，在使電荷容易注入之目的上，亦可設置鄰接前述第一電極及／或前述第二電極之厚度在10nm以下之絕緣層。此種絕緣層之材料可舉例如：金屬氟化物、金屬氧化物、有機絕緣材料等，以鹼金屬或鹼土族金屬等之金屬氟化物或金屬氧化物為佳。

此外，靠近第二電極之側之有機層中含有之電子輸送性高分子材料，只要有從電極注入電子並輸送之高分子材料即可而無特別限制，但能適當使用在含有 π 及 σ 共軛系高分子和電子輸送性之基的高分子材料。並且，也能併用低分子之電子輸送性材料。

此等電洞輸送性材料和電子輸送性材料係除了輸送電荷以外，也能適當利用具有發光機構者，但在本發明中，也能在此等層中摻雜前述發光材料而使用。

含有如上述說明之有機層材料之層之厚度，雖因所使用之材料而最適值有所不同，可以適當選擇使驅動電壓與發光效率達適度值。此外，發光層之厚度係例如為5至300nm，而以30至200nm為佳，以40至150nm更佳。電荷注入層之厚度例如係1nm至100nm，而以2nm至10nm為佳。電子輸送性層之厚度例如係1nm至1 μ m，而以2nm至500nm為佳，以5nm至200nm更佳。

此外，作為含有敘述至此之所有有機層材料中之高分子材料之層(發光層、電荷輸送層、電荷注入層)形成之方

法，可舉例如從溶液之塗布法或印刷法製膜之方法。再者，此種方法係也能採用做為不含前述高分子材料之層（發光層、電荷輸送層、電荷注入層）形成之方法。根據此種方法，只要經由將溶液塗布後乾燥而去除溶劑即可，此外在混合電荷輸送材料和發光材料之情形中也能應用同樣之手法，而在製造上非常有利。此種塗布法及印刷法可舉例如：旋轉塗布法、澆鑄(casting)法、微凹版(microgravure)塗布法、凹版塗布法、棒塗布法、輥塗布法、線棒塗布法、浸塗法、噴塗法、網版印刷(screen printing)法、柔版印刷法、膠版印刷(offset printing)法、毛細管塗布法、噴嘴塗布法、噴墨印刷法等塗布法。此外，電荷注入材料係能將經乳膠狀分散於水和醇中者以與溶液同樣之方法製膜。

在此種塗布法和印刷法中，使用於有機層之材料的溶劑雖係無特別限定，但以能將前述高分子材料均勻溶解或分散者為佳。在前述高分子材料為可溶於非極性溶劑者之情形中，此種溶劑可舉例如：氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷等氯系溶劑；四氫呋喃等醚系溶劑；甲苯、二甲苯、四氫萘(tetralin)、苯甲醚、正己苯、環己苯等芳香族烴系溶劑；十氫萘(decalin)、聯環己烷等脂肪族烴系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、2-庚酮等酮系溶劑；醋酸乙酯、醋酸丁酯、乙酸 2-乙氧乙酯(ethylcellosolve acetate)、乙酸丙二醇單甲醚等酯系溶劑。

此外，在積層複數層之情形中，為了防止上下層混合，以不溶化最初形成之層為佳。如此不溶化之方法可舉例

如：使用具有可溶性之前驅物或可溶基之高分子，經由熱處理而將前驅物轉換成共軛系高分子、或分解可溶基使溶解性降低而不溶化之方法、使用在分子內具有交聯基之電洞輸送性高分子之方法、或者混合經由熱、光、電子束等而會發生交聯反應之單體或巨單體(macromer)之方法等。

此種交聯基可例示如：在側鏈上具有乙烯基、(甲基)丙烯酸基、環氧丙烷(oxetane)基、環丁二烯基、二烯基等之高分子。此等基之導入率係只要對在將電子輸送性高分子製膜時所使用之溶劑不溶化就無特別限制，例如為 0.01 至 30 質量%、而以 0.5 至 20 質量% 為佳，以 1 至 10 質量% 較佳。

此外，會發生交聯反應之單體或巨單體，可舉例如換算成聚苯乙烯之重量平均分子量在 2000 以下之化合物，如具有乙烯基、(甲基)丙烯酸基、環氧丙烷、環丁二烯基、二烯基等之基兩個以上者。並且，也可例示如酸酐基或桂皮酸可在分子間進行交聯反應之化合物。此等之例可適當使用記載於「UV・EB 硬化技術之現狀與展望」(市村國宏監修 股份有限公司 CMC 出版 2002 年刊 第 1 版第 1 刷發行 第 2 章)者。

並且，當使用高分子化合物做為有機層材料時，由於其純度會對電荷輸送特性和發光特性等元件性能造成影響，故以將聚合前之單體以蒸餾、昇華精製、再結晶等、管柱層析之方法精製後聚合為佳。此外聚合後，較佳經由酸洗淨、鹼洗淨、中和、水洗淨、有機溶劑洗淨、再沉澱、

離心分離、萃取、管柱層析、透析等習用之分離操作、精製操作、乾燥、其他操作進行純化處理。

(有機電場發光元件)

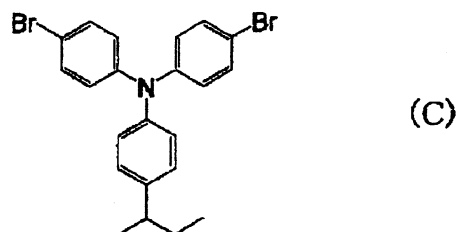
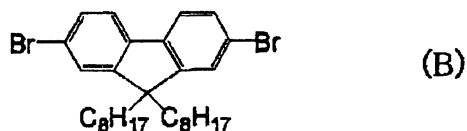
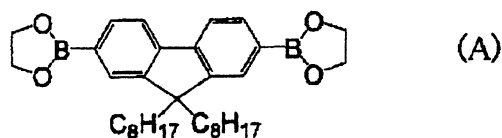
本發明之有機電場發光元件通常能經由使前述之第一電極、第二電極、輔助電極、及有機層於支撐基板上形成而製作。此種支撐基板係只要在製作有機電場發光元件時不產生改變者即可，可舉例如：玻璃、塑膠、高分子薄膜、矽等基板。同時，當從此種支撐基板側抽出從前述有機層發出之光時，支撐基板係以使用透明者為佳。此外，本發明之有機電場發光元件之元件構造並無特別限定，可為頂部發光(top emission)型，也可為底部發光(bottom emission)型。此外，能因應此種元件構造而適當選擇使前述第一電極等於上述支撐基板上形成之順序。並且，在本發明之有機電場發光元件中，依需要也可設置保護層。此種保護層之材料除玻璃、塑膠、高分子薄膜、矽之外，可舉例如丙烯酸系樹脂等光硬化性樹脂。此等保護層之材料能單獨使用 1 種或使用 2 種以上之組合。再者，當從此種保護層側抽出從前述有機層發出之光時，保護層之材料以使用透明者為佳。

如上述說明之本發明之有機電場發光元件，可以適當做為液晶顯示器之背光源或照明用之曲面狀或平面狀之面狀光源；作為室內裝潢和廣告中所使用之區段型顯示裝置、點矩陣顯示裝置、液晶顯示裝置等中所使用之發光元件使用，且特別能適於做為照明用之曲面狀或平面狀之面

狀光源使用。

[實施例]

以下，根據實施例及比較例更具體說明本發明，但本發明並非侷限定於以下之實施例。再者，在合成例 1、2 中使用之如下述結構式(A)至(C)所示之化合物 A 至 C，係按照於 W02000/046321 公開說明書中所記載之方法而合成者。



(合成例 1)

首先，在 200ml 可分離式燒瓶中將氯化甲基三辛基銨 (Aldrich 製，商品名：Aliquat336) 0.91g、化合物 A 5.23g、與化合物 C 4.55g 裝入反應容器中後，將反應系內以氮氣取代。之後，在加入甲苯 70ml，醋酸鈹 2.0mg、參(鄰甲苯基)膦 15.1mg 後，進行回流而得到混合溶液。

其次，在所得之混合溶液中，滴入碳酸鈉水溶液 19ml 後，在回流狀態下徹夜攪拌後，加入苯硼酸 0.12g 並攪拌

7 小時。之後，加入甲苯 300ml，且將反應液分液，並將有機相以醋酸水溶液及水洗淨後，加入 N,N-二乙基二硫代胺甲酸鈉水溶液並攪拌 4 小時。

接著，將攪拌後之混合溶液分液後，在通過矽膠-鋁管柱，且以甲苯洗淨後，滴入至甲醇中使聚合物沉澱，之後，將所得之聚合物過濾、減壓乾燥後使其溶解於甲苯中。然後，將所得之甲苯溶液再次滴入至甲醇中使其產生沉澱物，將此沉澱物過濾、減壓乾燥後得到高分子化合物 1。將所得之高分子化合物 1 換算成聚苯乙烯之重量平均分子量 M_w 係 3.2×10^5 ，換算成聚苯乙烯之數平均分子量 M_n 係 8.8×10^4 。

(合成例 2)

首先，將化合物 B 22.5g 與 2,2'-聯吡啶 17.6g 裝入反應容器中後，將反應系內以氮氣取代。之後，加入預先經氫氣進行起泡脫氣之四氫呋喃(脫水溶劑)1500g 而得到混合溶液。然後，在所得之混合溶液中，加入雙(1,5-環辛二烯)鎳(0)31g，且在室溫攪拌 10 分後，使其在 60°C 反應 3 小時。再者，反應係在氮氣環境中進行。

其次，將所得之反應溶液冷卻後，在此溶液中注入 25 質量% 之胺水 200ml / 甲醇 900ml / 離子交換水 900ml 之混合溶液，且攪拌約 1 小時。之後，將所生成之沉澱物過濾回收，且將此沉澱物減壓乾燥後，使其溶解於甲苯中。然後，將所得之甲苯溶液過濾去除不溶物後，經由使此甲苯溶液通過填充有鋁之管柱而精製。

其次，將精製後之甲苯溶液以 1 當量鹽酸水溶液洗淨且靜置、分液後，回收甲苯溶液。然後，將此甲苯溶液以約 3 質量% 之氨水洗淨且靜置、分液後，回收甲苯溶液。之後，將此甲苯溶液以離子交換水洗淨且靜置、分液後，回收洗淨後之甲苯溶液。

接著，將洗淨後之甲苯溶液注入至甲醇中，使其產生沉澱物，且將此沉澱物以甲醇洗淨後，減壓乾燥而得到高分子化合物 2。將所得之高分子化合物 2 換算成聚苯乙烯之重量平均分子量係 8.2×10^5 ，換算成聚苯乙烯之數平均分子量係 1.0×10^5 。

(製造例)

依照下述製作形成輔助電極用之光罩。換言之，即首先從費布那西排列(最接近之格子間距: $10 \mu\text{m}$)複數抽出成複數個平均格子間距成為 $14 \mu\text{m}$ 、費布那西數列中之次數成為在 500 至 800 之範圍之單位排列。其次，從已在全面上鋪成使此等單位排列各自不會互相重疊之排列規定格子點，且以此種格子點作為母點進行凡諾依分割。然後，根據凡諾依分割之結果，製作由凡諾依分割而成之凡諾依邊界上設置有線寬 $40 \mu\text{m}$ 之細線狀遮光部之光罩($254\text{mm} \times 254\text{mm}$)。

(實施例)

使用玻璃基板做為支撐基板($200\text{mm} \times 200\text{mm}$)，且使用 Ar 做為 Cr 標靶及濺鍍氣體，並在 120°C 中依 DC 濺鍍法，使膜厚 1000nm 之 Cr 堆積於前述支持基板上。此時之製膜

壓力係 0.5Pa、濺鍍力係 2.0kW。在 Cr 膜上塗布光阻後，以 110℃ 烘烤 90 秒後，通過在製造例中所得之光罩，且以 200mJ 之能量曝光，並經由 0.5 質量% 之氫氧化鉀水溶液顯像後，以 130℃ 後烘烤(post bake)110 秒。接著，在 40℃ 浸漬於 Cr 用蝕刻液中 120 秒後，進行 Cr 之圖案成形，最後浸漬於 2 質量% 氫氧化鉀水溶液中，將光阻殘渣剝離而形成由 Cr 組成之輔助電極。

其次，於已形成輔助電極之基板上形成第一電極。換言之，即使用 ITO 煅燒標靶做為第一電極材料、使用 Ar 做為濺鍍氣體，在 120℃ 中依 DC 濺鍍法，使膜厚 3000nm 之 ITO 堆積。此時之製膜壓力係 0.25Pa、濺鍍力係 0.25kW。之後，以 200℃ 之爐進行退火(annealing)處理 40 分。之後，將已形成第一電極之基板使用 60℃ 之弱鹼性清洗劑、冷水、50℃ 溫水做超音波洗淨，且從 50℃ 溫水中撈起並乾燥後，進行 UV/O₃ 洗淨 20 分。

然後，在洗淨後之基板上，將聚(3,4)伸乙基二氧噻吩／聚苯乙烯磺酸(Starck-V Tech 公司製，商品名:BaytronP CH8000)之懸浮液以直徑 0.45 μm 之過濾器過濾，並且以直徑 0.2 μm 之過濾器過濾後將所得之溶液經由旋轉塗布法製成厚度 80nm 之膜，且在大氣下以 200℃ 熱處理 15 分，而形成電洞注入層(即，電荷注入層)。接著，使在合成例 1 及 2 中所得之高分子化合物 1 及高分子化合物 2 溶於甲苯中，而調製 1 質量% 之高分子溶液，且將所調製出之溶液旋轉塗布於已形成電洞注入層之基板上而製成膜厚

80nm 之膜，並在氮氣下在熱板上以 130°C 熱處理 60 分而形成發光層。之後，在已形成發光層之基板上經由真空蒸鍍，將 LiF、Ca、Al 分別依序蒸鍍成厚度 2nm、5nm、200nm，而形成第二電極。再者，真空度到達 1×10^{-4} Pa 以下後開始蒸鍍金屬。最後，在惰性氣體中，在已形成第二電極之基板上之第二電極表面以玻璃板覆蓋，並且將基板 4 邊以光硬化性樹脂覆蓋後，使光硬化性樹脂硬化而形成保護層，而製作有機 EL 發光元件。

如此所得之有機 EL 發光元件如第 5 圖所示。換言之，即如第 5 圖所示之有機 EL 元件係具備有支撐基板 1、輔助電極 2、第一電極 3、電荷注入層 4、發光層 5、第二電極 6、以及保護層 7。而且，由電荷注入層 4 及發光層 5 組成之有機層 11 係已由第一電極 3 及第二電極 6 挾住。此外，與第一電極 3 之有機層 11 相反側之表面上是形成輔助電極 2。

< 有機 EL 發光元件之評估 >

以肉眼觀察經施加電壓 8V 在實施例中所得之有機 EL 發光元件全體上時的發光面狀態之際，結果發現在發光面上無發光亮度之不均，此外在反射外光時未產生著色現象和莫耳疊紋。因此，在本發明之有機電場發光元件上確認出，能減輕由透明電極或半透明電極之電阻所造成之電壓降低而使元件均勻發光，而且可充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之莫耳疊紋。

(產業上之利用可能性)

如上述說明，根據本發明，可提供能減輕由透明電極或半透明電極之電阻所造成之電壓降低而使元件均勻發光，而且已充分抑制在反射外光時因著色和干涉而產生之莫耳疊紋之有機電場發光元件。

因此，本發明之有機電場發光元件係有用的做為面狀光源、段型顯示裝置、點矩陣顯示裝置、液晶顯示裝置等中所使用之發光元件。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示費布那西排列之概略平面圖。

第 2 圖係表示從費布那西排列抽出之單位排列之一實施例之示意概略平面圖。

第 3 圖係表示從費布那西排列抽出之單位排列之其他實施例之示意概略平面圖。

第 4 圖係表示從費布那西排列抽出之單位排列之其他實施例之示意概略平面圖。

第 5 圖係表示在實施例中所得之有機電場發光元件之積層構造之示意概略剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	支撐基板	2	輔助電極
3	第一電極	4	電荷注入層
5	發光層	6	第二電極
7	保護層	11	有機層
A	費布那西數列中之次數在 300 以下之區域		
B	費布那西數列中之次數在 1000 以下之區域		

五、中文發明摘要：

本發明係具備由透明電極或半透明電極組成之第一電極、面向該第一電極之第二電極、與設置於該第一電極及該第二電極間之至少 1 層之有機層之有機電場發光元件，且具備設置有電性連接於該第一電極，由比該第一電極之電阻值低之材料所組成而且有開口部之輔助電極，而該輔助電極，係按照由準週期性之 2 次元排列所規定之格子點，形成於該第一電極表面上而使所規定之區域成為前述開口部之有機電場發光元件。

六、英文發明摘要：

An organic electroluminescence device has a first electrode comprising a transparent electrode or a semi-transparent electrode, a second electrode opposing the first electrode, and at least one layer of organic layer interposed between the first electrode and the second electrode. The organic electroluminescence device is characterized in having an auxiliary electrode electrically connected to the first electrode and made of a relatively low electric resistance value in comparison with the first electrode, the auxiliary electrode having an opening and being formed on a surface of the first electrode such that a region defined in accordance with the lattice dots determined by a quasi-periodic two dimensional arrangement is formed into the abovesaid opening.

十、申請專利範圍：

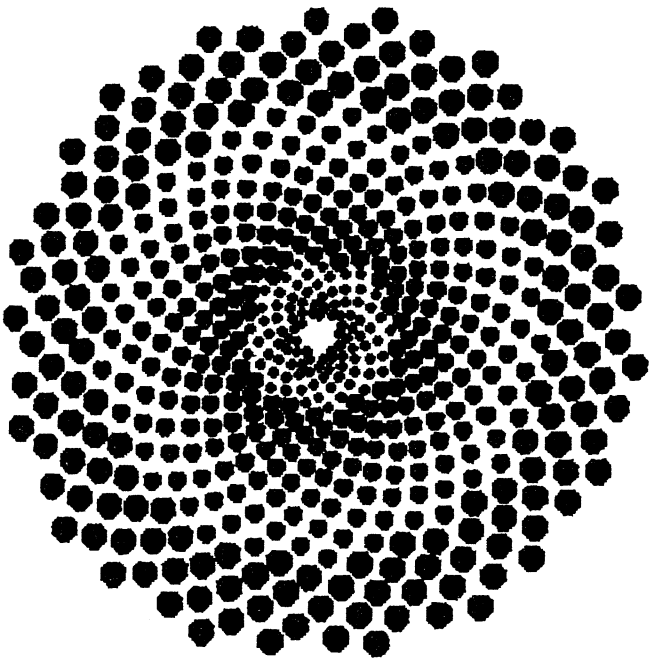
1. 一種有機電場發光元件，其係具備由透明電極或半透明電極組成之第一電極、面向該第一電極之第二電極、與設置於該第一電極及該第二電極間之至少 1 層之有機層之有機電場發光元件，其特徵為：

該有機電場發光元件具備設置有電性連接於該第一電極，且由比該第一電極之電阻值低之材料所成，而且設有開口部之輔助電極，

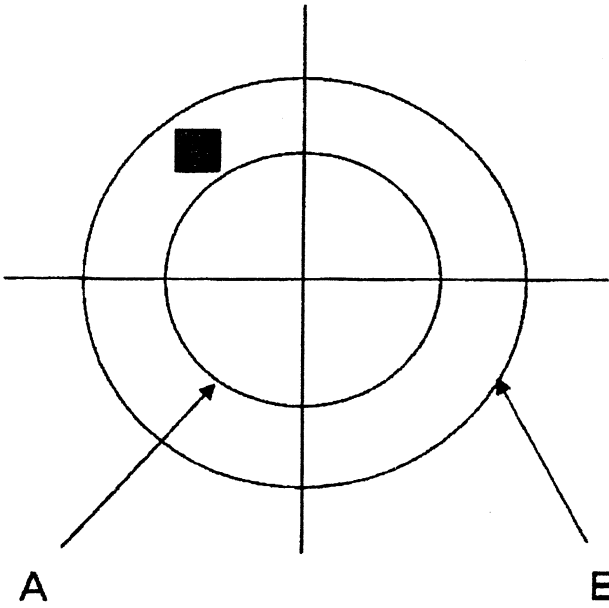
而該輔助電極係形成於該第一電極表面上，俾使按照由準週期性之 2 次元排列所規定之格子點所界定之區域，成為前述開口部。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機電場發光元件，其中，前述輔助電極係形成於藉由凡諾依(Voronoi)分割之凡諾依邊界上，俾使前述格子點作為母點之凡諾依分割而成之凡諾依區域成為開口部。
3. 如申請專利範圍第 1 項之有機電場發光元件，其中，前述輔助電極係形成於由德洛涅(Delaunay)三角形分割而成之德洛涅邊上，俾使前述格子點作為母點之德洛涅三角形分割而成之德洛涅三角形區域成為開口部。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之有機電場發光元件，其中，前述準週期性之 2 次元排列係排列成相似或類似於費布那西數列(Fibonacci)。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之有機電場發光元件，其中，前述準週期性之 2 次元排列係具有從前

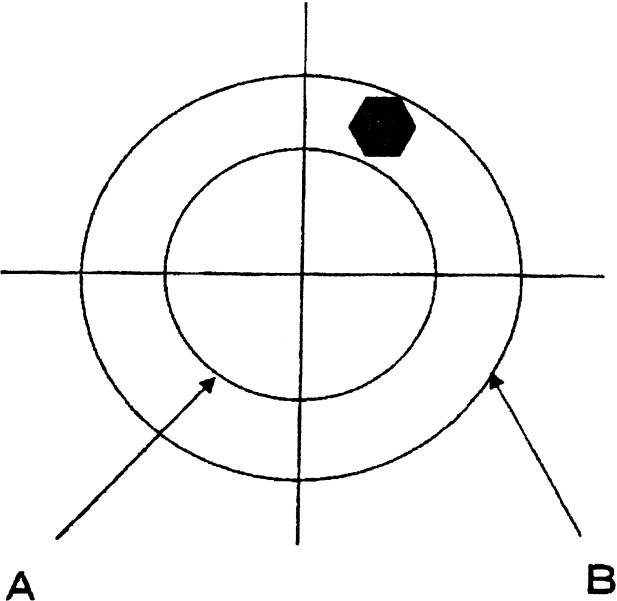
- 述費布那西排列抽出成使前述格子點之平均格子間距成為 10 至 30 μm 之範圍的單位排列，且該單位排列為在全面上鋪成各自不會互相重疊之排列。
6. 如申請專利範圍第 5 項之有機電場發光元件，其中，前述單位排列係從前述費布那西排列抽出成使前述費布那西數列中之次數成為在 300 至 1000 範圍之排列。
 7. 如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之有機電場發光元件，其中，前述第一電極係分隔成已電性分離之複數個單元(cell)，且該複數個單元為各自由輔助電極電性連接。
 8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之有機電場發光元件，其中，前述輔助電極係在前述第一電極之表面上，配置於與前述有機層相反側之表面上。
 9. 一種面狀光源，係具備申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之有機電場發光元件。
 10. 一種區段型(segment)顯示裝置，係具備申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之有機電場發光元件。
 11. 一種點矩陣顯示裝置，係具備申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之有機電場發光元件。
 12. 一種液晶顯示裝置，係具備申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之有機電場發光元件。



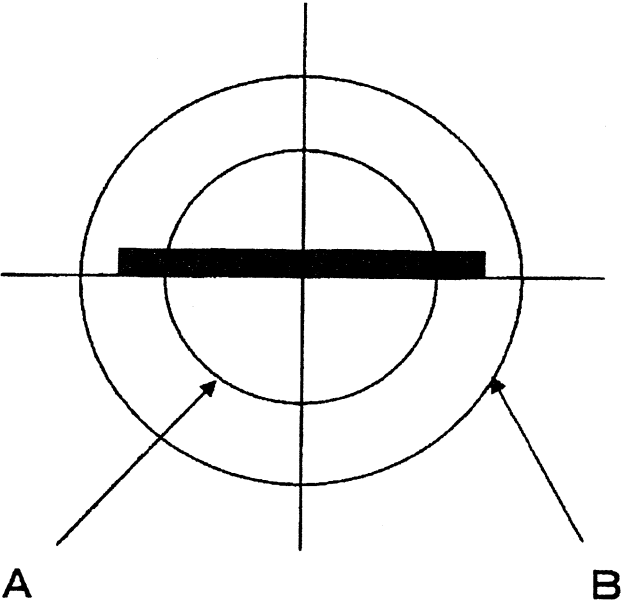
第1圖



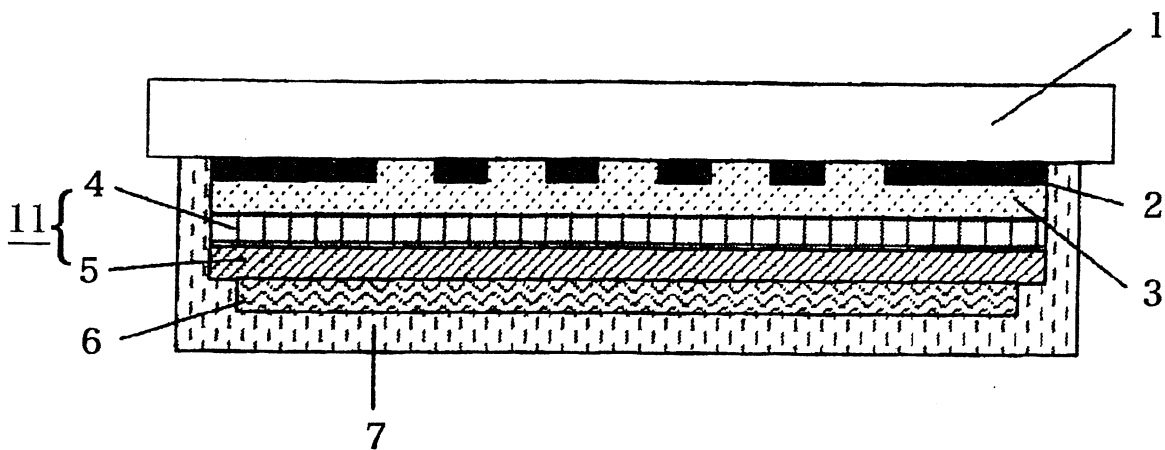
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (5) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	支撐基板	2	輔助電極
3	第一電極	4	電荷注入層
5	發光層	6	第二電極
7	保護層	11	有機層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表之化學式。