

申請日期	84.3.16
案 號	84102515
類 別	G02F 1/03, G09K 1/06

A4
C4

406199

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	有機電場發光元件
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1)上 村 卓 一 (4)上 羽 良 信 (2)木 村 浩 也 (5)奧 田 靖 子 (3)奧 田 伸 之 (6)大 坂 始
	國 籍	日 本
	住、居所	(1)日本國大阪府大阪市此花區島屋1丁目1番3號 住友電氣工業株式會社大阪製作所內 (2)同(1) (3)同(1) (4)同(1) (5)同(1) (6)同(1)
三、申請人	姓 名 (名稱)	住友電氣工業股份有限公司 (住友電氣工業株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區北浜4丁目5番33號
	代 表 人 姓 名	倉 內 憲 孝

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1994-3-16案號：6-45605，有 無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[技術領域]

本發明係有關一種有機電場發光(EL)元件。

[背景技術]

據信，有機電場發光元件之發光，係基於：由電極注入之空穴與電子在發光層內再結合而生成激發子，該激發子又將構成發光層之發光材料的分子激發之現象。當使用螢光色素作為發光材料時，與該色素分子之光致發光同等之發光光譜，係可以電場發光獲得。

最近，與習用單層構造之有機電場發光元件相較，可以低電壓(約10V程度)有效率地作綠色發光之備有空穴輸送層及電子輸送性發光層等二層之元件，已由Tang及Vanslyke所提案[C.W.Tang and S.A.Vansylke; Appl. Phys. Lett., 51(1987)913]。元件之構成，包括形成於玻璃基板上之陽極，空穴輸送層、電子輸送發光層及陰極。

上述元件，其空穴輸送層的作用是，由陽極將空穴注入電子輸送性發光層。又，上述空穴輸送層的作用是，防止由陰極注入之電子不與空穴再結合而逃逸至陽極，同時還可將電子封入電子輸送性發光層內。因此，基於導因於上述空穴輸送層之電子的封入效果，與習用之單層構造的元件相比，可更有效率地造成空穴與電子之再結合，如此，可使驅動電壓大幅降低。

另一方面，齋藤等人曾指出，於兩層構造之元件中，不只是電子輸送層，空穴輸送層也可成為發光層[C. Adachi, Totsutsui and S. Saito; Appl. Phys. Lett., 55(1989)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

五、發明說明(2)

1489]。又，齋藤同時又提案一種在空穴輸送層與電子輸送層之間夾有有機發光層之三層構造的有機電場發光元件 [C. Adachi., S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito; Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988)L269]。

前者之二層構造之元件，係由玻璃基板上所形成之陽極、空穴輸送性發光層、電子輸送層及陰極所構成，與前述者相反，其電子輸送層除了具有由陰極將電子注入空穴輸送性發光層之作用以外，還具有可防止由陽極注入之空穴不與電子再結合而逃逸至陰極，並將空穴封入空穴輸送性發光層內之作用。因此，藉由導因於上述電子輸送層之空穴封入效果，與上述者相同，可大幅降低驅動電壓。

又，後者之三層構造之元件，係將早先之 Tang 等人的元件進一步改良而成，其係由空穴輸送層、發光層、電子輸送層、陰極所構成，除了具有空穴輸送層可將電子封入發光層之作用以外，還具有電子輸送層可將空穴封入發光層之作用，因此，與兩層構造物相較，發光層內之電子與空穴的再結合效率可進一步提高。又，上述電子輸送層、空穴輸送層的作用是，防止因電子與空穴之再結合所生成的激發子逃至陰極或陽極而消光。是以，根據上述三層構造之元件，發光效率可進一步提高。

作為構成此等有機電場發光元件之空穴輸送材料，已為人所知的是三苯胺等之芳香族叔胺類、酞花青類、聚矽烷等等，其中特別是下式(2)：

(請先閱讀背面之注意事項再填入本頁)

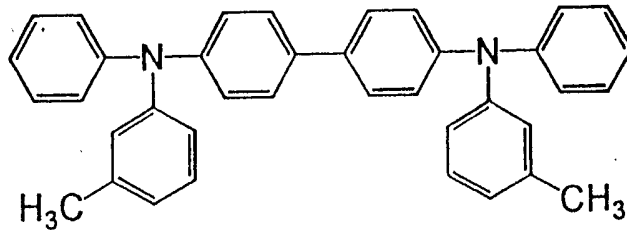
裝

訂

線

406199

五、發明說明(3)



(2)

所示之由N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(以下稱之為「TPD」)所代表之芳香族叔胺類，因具有高空穴輸送能之故，可適當地供使用。例如，TPD之空穴移動度，在電場強度 5×10^5 [V/cm]下，係 10^{-3} [cm²/V.sec]。

空穴輸送層，係藉將此等空穴輸送材料單獨成膜，或是予以分散於由聚碳酸酯等之適當性熱塑性樹脂所組成的結合劑樹脂中而構成。

上述之有機電場發光元件，與使用無機發光材料之習用電場發光元件相較，具有：可以低電壓作高輝度之發光，由於不只是以蒸鍍法同時還可以溶液塗佈法形成各層，因此大面積化容易，以及藉由有機分子之分子設計可作多色化等等之優點。

特別是上述備有由高空穴輸送能之空穴輸送材料所構成的空穴輸送層之有機電場發光元件，其初期之發光輝度及發光效率優異。

然而，上述有機電場發光元件，具有使用開始後在極短時間內發光效率即惡化，以致發光輝度降低之問題，其發光壽命或安定性之提高，誠屬重大之課題。

據信其原因之一是，上述習用之空穴輸送材料，不管是

(請先閱讀背面之注意事項再填入本頁)

裝

訂

記

五、發明說明 (4)

任何一者，其均為低分子，且熔點、玻璃轉移溫度、結晶化溫度等亦低（例如，TPD之玻璃轉移溫度 $T_g = 63^\circ\text{C}$ ），以致熱性質不充份。

亦即，因低分子以致熱性質不夠充份之空穴輸送材料，因電流流入元件時所生之焦耳熱之故，其本身會劣化，或是，易於與發光材料形成受激態絡合物。是以，伴隨著此等現象之產生，元件之發光效率會惡化，以致發光輝度降低。

又，於有機電場發光元件中，為了提高載體之注入效率，有必要將各有機層間及有機層與電極層之間，盡量加工成平滑，因此，上述各有機層係非晶質，但是，低分子量之空穴輸送材料，由於結晶化溫度低之故，導因於上述焦耳熱之產生或大氣中長時間之放置等，易於產生分子凝集之現象。是以，導因於含於空穴輸送層中之空穴輸送材料的結晶化，該空穴輸送層與其他層之界面的平滑性會受損，以致載體之注入效率降低，或是元件之發光效率惡化，導致發光輝度降低。

此等現象，在具有單獨將空穴輸送材料成膜之構造的空穴輸送層中，特別會顯著地發生，但是，在空穴輸送材料分散於由熱塑性樹脂所組成之結合劑樹脂中而成的空穴輸送層中，同樣地會產生。據信，其原因是，不管熱塑性樹脂本身之熱性質，特別是玻璃轉移溫度不如空穴輸送材料之程度，由於其相當之故，空穴輸送材料在加熱時之空穴輸送層中，較易於自由運動等之。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(5)

聚 N-乙 烯 基 吡 啶 (以 下 稱 之 為 「PVK」)，已 為 人 所 知 係 高 分 子，且 具 有 空 穴 輸 送 性，但 是，其 空 穴 輸 送 能 與 TPD 等 之 低 分 子 空 穴 輸 送 材 料 相 比，程 度 低 出 甚 多。有 機 電 場 發 光 元 件，宜 具 有 電 場 強 度 5×10^5 [V/cm] 下， 10^{-5} [$\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{Sec}$] 以 上 之 高 空 穴 移 動 度 [PVK 之 空 穴 移 動 度，在 電 場 強 度 5×10^5 [V/cm] 下，係 10^{-6} [$\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{Sec}$]，玻 璃 轉 移 溫 度 $T_g = 224^\circ\text{C}$)。

是 以，最 近，為 了 提 供 發 光 效 率、發 光 輝 度 及 安 定 性 優 異 之 有 機 電 場 發 光 元 件，業 界 乃 主 要 對 構 成 空 穴 輸 送 層 之 空 穴 輸 送 材 料 進 行 種 種 之 研 討，結 果 提 案 了 數 種 使 用 特 定 構 造 之 空 穴 輸 送 材 料 的 有 機 電 場 發 光 元 件。

例 如，日 本 特 開 平 5-25473 號 公 報 中，曾 報 告 藉 由 使 用 該 公 報 中 式 (1) 所 示 之 特 定 fluonyl 二 苯 胺 衍 生 物 作 為 空 穴 輸 送 材 料，可 獲 得 低 電 壓 驅 動、高 發 光 強 度、高 耐 久 性 等 層 面 優 異 之 有 機 電 場 發 光 元 件 (例 如，參 見 同 公 報 第 4 頁 第 6 欄 第 44 ~ 49 行)。

又，日 本 特 開 平 5-152072 號 公 報 中，曾 報 告 具 有 複 數 個 氧 雜 二 唑 環 之 特 定 氧 雜 二 唑 系 化 合 物 (同 公 報 第 2 ~ 5 頁 中 所 例 示 之 化 1 ~ 化 14 化 合 物 等)，因 成 膜 性 佳 不 易 結 晶 化 之 故，藉 由 將 其 作 為 空 穴 輸 送 材 料 使 用，可 獲 得 耐 久 性 優 異 之 有 機 電 場 發 光 元 件 (例 如，參 見 同 公 報 之 第 6 頁 第 10 欄 第 20 行 ~ 第 35 行)。

另 外，在 日 本 特 開 平 5-194943 號 公 報 中，曾 報 告 藉 由 使 用 該 公 報 中 式 (I) 或 式 (II) 所 示 之 玻 璃 轉 移 溫 度 及 熔 點 高

(請先閱讀背面之注意事項再填入本頁)

裝

訂

號

五、發明說明(6)

之特定二苯乙烯基苯衍生物作為空穴輸送材料，可獲得長壽命之有機電場發光元件(例如，參見同公報第3頁第4欄第2行～第6行)。

上述各公報中所揭示之空穴輸送材料，與TPD等之習用空穴輸送材料相較耐熱性較佳之故，使用此等空穴輸送材料之有機電場發光元件，與其他習用物相較，安全性可獲得提高。

然而，不管是任一者，由於均係與PVK相較分子量較小之化合物，故而實際上，尚未到達可確保能實用化有機電場發光元件之程度的安定性。又，此等空穴輸送材料中之若干者，還有空穴輸送能較TPD等習用空穴輸送材料為低之問題。

本發明之目的，係在提供一種具備兼具有充分之耐久性及高的空穴輸送能之空穴輸送層，且發光效率、發光輝度及安定性均屬優異之有機電場發光元件。

[發明之概要]

本發明之有機電場發光元件，其特徵係在：具有在玻璃轉移溫度 T_g 170℃以上之結合劑樹脂中，分散空穴輸送材料而成之空穴輸送層。

於本發明有機電場發光元件中，由於其空穴輸送層，係在熱性質優異之玻璃轉移溫度高的結合劑樹脂中分散空穴輸送材料所構成，因此，空穴輸送材料可造成導因於分子凝集之結晶化，可防止與他層界面之平滑性受損。

又，分散於結合劑樹脂中之空穴輸送材料，由上述空穴

(請先閱讀背面之注意事項再填入本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

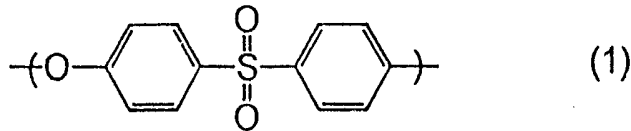
輸送層之構造可知，並無考慮其本身之熱性質之要，因此，可適當選擇使用上述 TPD 等之空穴輸送能特優之空穴輸送材料。

是以，根據本發明，可獲得能夠形成兼具有充份耐久性或高空穴輸送能之有機空穴輸送層，且發光效率、發光輝度及安定性優異之有機電場發光元件。

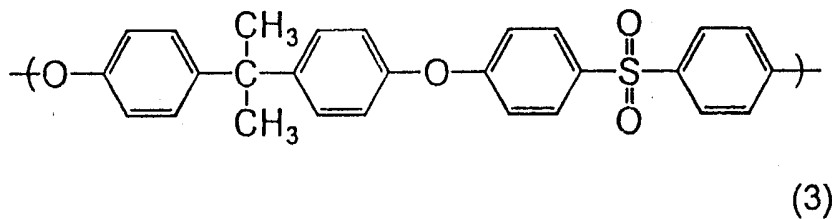
[實施發明之最佳形態]

於本發明有機電場發光元件中，構成空穴輸送層之玻璃轉移溫度 T_g 在 170°C 以上之結合劑樹脂，雖可採用多種，但因在該結合劑樹脂中分散空穴輸送材料所成之空穴輸送層，以成膜成本等之層面考量，宜為將兩成份溶解於適當溶媒中所成之溶液以旋轉塗覆法，浸漬塗覆法等塗佈於底層上後再予乾燥之溶液塗佈法所形成者，因此，結合劑樹脂有必要可溶於溶媒。

作為可滿足此條件之適當性結合劑樹脂，其可舉實例為：例如以下式(1)：



所示之重複單位之聚醚砜 [玻璃轉移溫度 $T_g = 225^\circ$]，或具有以下式[3]：



(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)

所示之重複單元之聚砜[所謂之優得魯-聚砜(阿可莫 performance公司製之商品名), 玻璃轉移溫度 $T_g = 190^\circ\text{C}$] 等之聚砜系樹脂。其中, 特別是具有上述式(1)重複單元之聚醚砜, 作為溶媒可溶(可溶於二氯甲烷)之樹脂, 具有最高程度之玻璃轉移溫度, 故而最適用於本發明中。又, 上述聚醚砜使用於溶液塗佈法時之成膜性亦佳。

作為上述聚砜系以外之結合劑樹脂, 其實例為全芳香族聚亞胺或聚醚亞胺等之聚亞胺系樹脂(聚亞胺系樹脂之玻璃轉移溫度 T_g , 係因其基礎之二胺成份、酸成份之構造而有所不同, 通常, 以全芳香族聚亞胺而言, 為 280°C 以上, 以聚醚亞胺而言, 為 217° 左右)。

聚亞胺系樹脂, 其不溶於溶媒者多, 因此, 最好以溶媒可溶之聚醯胺酸之形態, 與空穴輸送材料一起溶解於溶媒中, 將其塗佈於底層上乾燥, 並以加熱或化學之方法行閉環反應予以亞胺化。

此等結合劑樹脂可分別單獨使用, 也可併用兩種以上。

作為分散於上述結合劑樹脂中之空穴輸送材料, 並不限於上述者, 例如還可由芳香族叔胺類、酞花青類、聚矽烷等之習知各種空穴輸送材料中, 選擇使用如前所述之空穴輸送能優異者。特別是由上述式(2)TPD所代表之芳香族叔胺類, 可作為適於本發明之空穴輸送材料。

於上述分散系空穴輸送層中, 除了空穴輸送材料本身之空穴輸送能以外, 分散於層中之空穴輸送材料分子的分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

406199

五、發明說明(9)

間距離，也對層整體之空穴輸送能有重大影響，此點業已為人所知。具體言之，空穴輸送材料分子之分子間距離愈小，層整體之空穴輸送能會愈大。是以，於本發明中，藉由調整空穴輸送材料之層中所占的比例，變化該空穴輸送材料分子之分子間距離，可將層整體之空穴輸送能，設定於任意之值。

空穴輸送材料之比例，在本發明中並無特殊規定，以空穴輸送層中所占之重量比例表示，宜為10~70重量%之範圍內。

當空穴輸送材料之比例未達上述範圍時，即使空穴輸送材料本身具有優異之空穴輸送能，作為層整體之空穴輸送能也有不充份之虞。反之，當空穴輸送材料之比例超過上述範圍時，結合劑樹脂之比例會相對地減少，造成作為層整體之熱性質降低之虞，此外，空穴輸送材料還易於凝集、結晶化，而有成膜性惡化之虞。

又，由於構成在上述電場強度 5×10^5 [V/cm]下，為 10^{-5} [cm² /V·Sec]以上之高空穴移動度，且可耐元件發光時之焦耳熱的空穴輸送層，因此，在空穴輸送材料之層整體中所占之比例，即使在上述範圍中，特別好的是40~60重量%，最好的是50重量%左右。

有關空穴輸送層之膜厚，並無特殊限制，為了確保實用強度及空穴輸送能，宜為100~100000Å程度，特別是100~2000Å之範圍，最好是400~500Å程度。

調整膜厚時，變更塗佈液之濃度或塗佈條件等即可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (10)

為了形成上述空穴輸送層，首先係將結合劑樹脂及空穴輸送材料以一定之比例溶解之個兩者之共通溶媒中，製作塗佈液。

而後，將該塗佈液，以旋轉塗覆法、浸漬塗覆法等習知方法塗佈於底層上，再將溶媒乾燥、除去予以成膜，獲得在結合劑樹脂中分散有空穴輸送材料之空穴輸送層。

又，使用於塗佈液之溶媒，只要是能將結合劑樹脂及空穴輸送材料一起溶解者即可，並無特殊限制，若考慮成膜後之由塗膜除去此點，宜採用沸點較低之有機溶媒。

作為上述溶媒，例如可為二氯甲烷、二氯乙烷、四氫呋喃、乙腈、丙酮、甲醇、乙醇、四氯化碳、二硫化碳、苯、甲苯、己烷、丁烷等，但不受此之限制。

上述溶媒均可原狀使用，但由將元件之壽命進一步延長之觀點來看，宜將溶存於該溶媒中之氣體部份，以凍結脫氣處理或惰性氣體吹入等之方法除去。使用除去溶存氣體部份之溶媒時，元件壽命得以延長的理由是，氣體部份中之特別是氧或水份造成有機電場發光元件之各種構成材料的劣化（氧化等）此等情事可獲得防止。

又，基於同樣之理由，在供塗佈塗佈液並予乾燥之氛圍中，宜使氧或水份實質上不存在，可在氮氣等之惰性氣體氛圍中進行塗佈、乾燥。

塗佈於底層上之塗佈液的乾燥，在溶媒之沸點低時或膜厚小時，以室溫予以風乾之程度即屬充份，而在溶媒之沸點較高時或膜厚大時，加熱乾燥也可。

（請先閱讀背面之注意事項再填入本頁）

裝

訂

紙

406199

五、發明說明(11)

本發明之有機電場發光元件，以上所說明之含有空穴輸送層以外之構成，並無特殊限定。構成元件之有機層，也可單獨為上述空穴輸送層，或是，如習用般之二層構造或三層以上之多層構造也可。要言之，可適當地應用種種之構成。

作為構成二層或三層構造之元件的空穴輸送層以外之層，例如可為電子輸送層或發光層等。構成此等層之材料，並無特殊限制，可在各層中使用習用之各種材料。

上述各層，可藉真空蒸鍍法等之氣相成長法或是溶液塗佈法形成。就各層之膜厚，並無特殊限制，採用與習用者同程度即可。

又，包括空穴層之各層，也可含有結合劑樹脂、硬化劑、硬化觸媒、抗氧化劑、紫外線吸收劑、其他各種添加劑等之對於層之機能無直接關係的其他成份。

有關本發明有機電場發光元件之具體性層構成，並無特殊限制，若考慮構成空穴輸送層之結合劑樹脂與ITO玻璃或ITO膜等之基材密接性優異的現象、或是上述空穴輸送層單由溶液塗佈法形成之事實等，在空穴輸送層與電子輸送層之二層構造的元件之場合，如第1圖(a)所示，宜在玻璃基板1等之表面上形成的由ITO(銻-錫氧化物)等之透明導電材料所構成的陽極10上，依序層合空穴輸送層2及電子輸送層3此二層。於上述圖中，符號4係由Mg/Ag等之金屬蒸鍍膜所構成之陰極，乃係將驅動電壓施加於元件之電源。

(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)

此一場合下，空穴輸送層2及電子輸送層3之何表發光，係依兩層之膜厚、或是兩層之構成材料、特別是依空穴輸送材料與電子輸送材料之組合等而有所不同，因此，配合目的之發光波長，調整上述膜厚或材料之組合，使空穴輸送層2及電子輸送層3中之任一者或兩者發光即可。

又，在使上述空穴輸送層發光時，若在結合劑樹脂中單獨分散或組合分散兩種以上之習知各種螢光色素的話，可使迄今為止難以以高輝度長時間發光之藍色發光或白色發光等之發光輝度，提昇至實用水準，此外，還可延長其發光壽命。

具備分散有螢光色素之空穴輸送層的元件之層構成，可為早先所述者，但為了將空穴輸送層中之螢光色素進一步以高輝度發生，例如如第1圖(b)所示，可使螢光色素分散型之空穴輸送層5，為組合空穴閉鎖性優異之第一電子輸送材料所構成之電子輸送層31、以及第二電子輸送材料所構成之電子輸送層32等二層之組合構造。又，圖中，符號1、4、10及B之定義，係與前述者相同。

[產業上之可利用性]

如上所詳述，本發明之有機電場發光元件，其空穴輸送層具有在玻璃轉移溫度高之結合劑樹脂中，分散空穴輸送材料而成之構造，兼具有充份之耐久性及高空穴輸送能，發光效率、發光輝度及安定性優異。

是以，根據本發明，可使有機電場發光元件之耐久性提高，使其長壽命化，將來在顯示、照明等領域，可利用性

(請先閱讀背面之注意事項再填入本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

高。

[實施例]

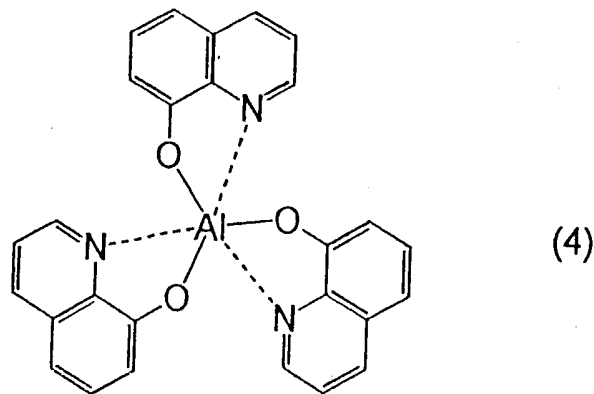
以下，茲將本發明以實施例及比較例說明之。

實施例 1

將作為空穴輸送材料之上述式(2)所示之 TPD 200mg 及作為結合劑樹脂之具有上述式(1)重複單位之聚醚砜 [玻璃轉移溫度 $T_g = 225^\circ\text{C}$] 200mg，溶解於 40ml 之二氯甲烷中，製作空穴輸送層用之塗佈液。

而後，在此塗佈液中，浸漬薄膜電阻 $15\ \Omega/\square$ 之 ITO (銻-錫氧化物) 被覆玻璃基板 (旭硝子公司製，ITO 膜厚 $1500 \sim 1600\ \text{\AA}$)，以拉起速度 $10\ \text{cm}/\text{分}$ 之條件，以浸漬塗覆法塗佈塗佈液之後，再予乾燥，在該基板之 ITO 膜上，形成膜厚 $400\ \text{\AA}$ 之空穴輸送層。

繼之，在該空穴輸送層上，以真空蒸鍍法將式(4)：



所示之三(8-喹啉基氧基)鋁(III)錯體(以下，稱之為「 Al_q 」)成膜，層合成電子輸送層。有關電子輸送層(Al_q 層)蒸鍍之條件，到達真空度： 10^{-7} Torr，基板溫度：室溫

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(14)

，蒸鍍速度： $2\sim 4\text{\AA}/\text{秒}$ ；電子輸送層之膜厚，係 500\AA 。

而後，在上述電子輸送層上，將鎂與銀以 $10:1$ 之蒸鍍速度比共蒸鍍，形成膜厚 2000\AA ， $\text{Mg}/\text{Ag}=10/1$ (莫耳比)之 Mg/Ag 電極層，如第1圖(a)所示，獲得在ITO被覆玻璃基板1之ITO膜(陽極)10上，依序層合有空穴輸送層2、電子輸送層3及 Mg/Ag 電極層(陰極)4之有機電場發光元件。發光區域之尺寸，係縱 0.5cm 、橫 0.5cm 之正方形狀。

將上述實施例1之有機電場發光元件之ITO膜10作為陽極，將 Mg/Ag 電極層4作為陰極，在室溫、大氣中，於兩電極間由電源B施加直流電場使其發光，並利用輝度計(Minolta公司製之LS-100)測定其發光輝度，在 12V 之驅動電壓(電流密度 $1500\text{mA}/\text{cm}^2$)下，觀測到來自電子輸送層3之輝度為 $9000\text{cd}/\text{m}^2$ 的綠色發光。又，將上述元件在大氣中以初期輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 連續發光，測定其發光輝度之半衰期(至輝度成為 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 為止之時間)，發現如第2圖(a)所示，該半衰期為7小時(=420分鐘)。

實施例2

於本實施例中，除了使用具有上述式(3)重複單位之聚砜[玻璃轉移溫度 $T_g=190^\circ\text{C}$]200mg作為結合劑樹脂以外，其他係進行與實施例1相同之過程，獲得第1圖(a)所示之層構成的有機電場發光元件。

將上述實施例2之有機電場發光元件的發光輝度，依與實施例1相同之方法進行測定，在 12V 之驅動電壓(電流密度 $1500\text{mA}/\text{cm}^2$)下，觀測到來自電子輸送層3之輝度為

(請先閱讀背面之注意事項再抄為本頁)

裝

訂

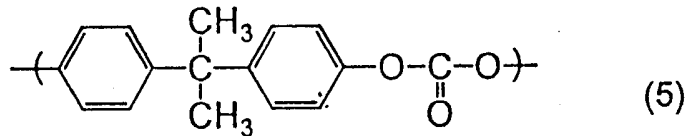
線

五、發明說明(15)

9000cd/m² 之綠色發光。又，將上述元件於大氣中以初期輝度 100cd/m² 令其連續發光，測定其發光輝度之半衰期(至輝度成為 50cd/m² 為止之時間)，發現如第 2 圖 (b) 所示，該半衰期為 1.5 小時 (= 90 分鐘)。

比較例 1

於本比較例中，除了使用下式 (5)：



所示之重複單位的雙酚 A 型聚碳酸酯 [玻璃轉移溫度 T_g = 150℃] 200mg 作為結合劑樹脂以外，其他係進行與實施例 1 相同之過程，獲得第 1 圖 (a) 所示層構成之有機電場發光元件。

將上述比較例 1 之有機電場發光元件的發光輝度，依與實施例 1 相同之方法進行測定，在 12V 之驅動電壓 (電流密度 1500mA/cm²) 下，觀察到來自電子輸送層 3 之輝度為 14000cd/m² 之綠色發光。又，將上述元件於大氣中以初期輝度 100cd/m² 令其連續發光，測定其發光輝度之半衰期 (至輝度成為 50cd/m² 為止之時間)，發現如第 3 圖所示，該半衰期為 30 分鐘。

比較例 2

於本比較例中，除了使用下式 (6)：

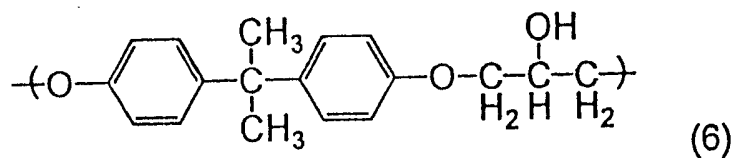
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填入本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)



所示之重複單位的苯氧樹脂 [玻璃轉移溫度 $T_g = 100^\circ\text{C}$] 200 mg 作為結合劑樹脂以外，其他係進行與實施例 1 相同之過程，獲得第 1 圖 (a) 所示之層構成的有機電場發光元件。

將上述比較例 2 之有機電場發光元件的發光輝度，依與實施例 1 相同之方法進行測定，在室溫下、大氣中，以初期輝度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 令其連續發光，測定其發光輝度之半衰期 (至輝度成為 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 為止之時間)，發現該半衰期為 2 分鐘。

結合劑樹脂之玻璃轉移溫度研討

將上述各實施例、比較例中之發光輝度的半衰期 (分鐘) 之結果，與實施例、比較例中所使結合劑樹脂的玻璃轉移溫度 $T_g (^\circ\text{C})$ 間之關係，繪製曲線表示，發現如第 4 圖所示，在使用玻璃轉移溫度 T_g 為 170°C 以上之結合劑樹脂的場合，與使用 T_g 為 170°C 以下之結合劑樹脂的場合比較，發光輝度之半衰期顯著地延長。

由此事實可確認，藉由使用玻璃轉移溫度為 170°C 以上之結合劑樹脂，可使元件長壽命化。

實施例 3

將作為空穴輸送材料之上述式 (2) TPD 150 mg 及作為結合劑樹脂之具有上述式 (1) 重複單位之聚醚砜 [玻璃轉移溫度 $T_g = 225^\circ\text{C}$] 150 mg，作三次之凍結脫氣處理，再予溶解於除去溶存氣體部份之二氯甲烷 30 ml 中，製作空穴輸送層用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

之塗佈液。

而後，在此塗佈液中，浸漬薄膜電阻 $15\Omega/\square$ 之ITO(銦-錫氧化物)被覆玻璃基板(旭硝子公司製，ITO膜厚 $1500\sim 1600\text{\AA}$)，以拉起速度 $10\text{cm}/\text{分}$ 之條件，以浸漬塗覆法塗佈塗佈液之後，再予乾燥，在該基板之ITO膜上，形成膜厚 400\AA 之空穴輸送層。上述空穴輸送層中TPD所占之比例係50重量%。

繼之，在該空穴輸送層上，將作為電子輸送材料之上述式(4) Al_q ，以真空蒸鍍法成膜，層合成電子輸送層。有關電子輸送層(Al_q 層)蒸鍍之條件，到達真空度： 10^{-6} Torr，基板溫度：室溫，蒸鍍速度： $2\sim 4\text{\AA}/\text{秒}$ ；電子輸送層之膜厚係 600\AA 。

而後，在上述電子輸送層上，將鎂與銀以 $10:1$ 之蒸鍍速度比共蒸鍍，形成膜厚 2000\AA ， $\text{Mg}/\text{Ag} = 10:1$ (莫耳比)之 Mg/Ag 電極層，如第1圖(a)所示，獲得在ITO被覆玻璃基板1之ITO膜(陽極)10上，依序層合有空穴輸送層2，電子輸送層3及 Mg/Ag 電極層(陰極)4之有機電場發光元件。發光區域之尺寸係縱 0.5cm 、橫 0.5cm 之正方形狀。

將上述實施例3之有機電場發光元件之ITO膜10作為陽極，將 Mg/Ag 電極層4作為陰極，在室溫、大氣中，於兩電極間由電源B施加直流電場使其發光，並利用輝度計(Minolta公司製之LS-100)測定其發光輝度，發現其具有第5圖之電壓-輝度特性，在 13V 之驅動電壓(電流密度 $625\text{mA}/\text{cm}^2$)下，觀測到來自電子輸送層3之輝度為 $9600\text{cd}/\text{m}^2$ 的

(請先閱讀背面之注意事項再填(本頁))

裝

訂

象

五、發明說明(18)

綠色發光。又，將上述元件在氮氣氛圍中以驅動電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、初期輝度 $900\text{cd}/\text{m}^2$ 令其連續發光，測定其發光輝度之半衰期(至輝度成為 $450\text{cd}/\text{m}^2$ 為止之時間)、發現該半衰期為15小時。

實施例 4

於本實施例中，除了將空穴輸送層用塗佈液中之作為空穴輸送材料的 TPD 之配合量使用 140mg ，將作為結合劑樹脂的聚醚磺之配合量使用 70mg 以外，其他係進行與實施例 3 相同之過程，獲得具有第 1 圖 (a) 所示之層構成的有機電場發光元件。空穴輸送層中所占之 TPD 的比例係 66.7 重量%。

將上述實施例 4 之有機電場發光元件之發光輝度，依與實施例 3 相同之方法測定，發現其具有第 6 圖所示之電壓-輝度特性，在 13V 之驅動電壓(電流密度 $720\text{mA}/\text{cm}^2$) 下，觀測到來自電子輸送層 3 之輝度為 $11170\text{cd}/\text{m}^2$ 之綠色發光。又，將上述元件在氮氣氛圍中以驅動電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、初期輝度 $900\text{cd}/\text{m}^2$ 令其連續發光，測得其發光輝度之半衰期(至輝度成為 $450\text{cd}/\text{m}^2$ 為止之時間)為 5 小時。

實施例 5

於本案實施例中，除了將空穴輸送層用塗佈液中之作為空穴輸送材料的 TPD 之配合量使用 70mg ，將作為結合劑樹脂的聚醚磺之配合量使用 140mg 以外，其他係進行與實施例 3 相同之過程，獲得具有第 1 圖 (a) 所示之層構成的有機電場發光元件。空穴輸送層中所占之 TPD 的比例係 33.3 重量%。

(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)

將上述實施例5之有機電場發光元件之發光輝度，依與實施例3相同之方法測定，發現其具有第7圖所示之電壓-輝度特性，在14V之驅動電壓(電流密度 $800\text{mA}/\text{cm}^2$)下，觀測到來自電子輸送層3之輝度為 $11700\text{cd}/\text{m}^2$ 之綠色發光。又，將上述元件在氮氣氛圍中以驅動電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、初期輝度 $900\text{cd}/\text{m}^2$ 令其連續發光，測得其發光輝度之半衰期(至輝度成為 $450\text{cd}/\text{m}^2$ 為止之時間)為6.5小時。

實施例6

於本實施例中，除了在空穴輸送層用塗佈液中，使用未除去溶存氣體部份之二氯甲烷30ml以外，其他係進行與實施例3相同之過程，獲得具有第1圖(a)所示之層構成的有機電場發光元件。

將上述實施例6之有機電場發光元件之發光輝度，依與實施例3相同之方法測定，在12V之驅動電壓(電流密度 $555\text{mA}/\text{cm}^2$)下，觀測到來自電子輸送層3之輝度為 $450\text{cd}/\text{m}^2$ 之綠色發光。又，將上述元件在氮氣氛圍中以驅動電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、初期輝度 $900\text{cd}/\text{m}^2$ 令其連續發光，測得其發光輝度之半衰期(至輝度成為 $450\text{cd}/\text{m}^2$ 為止之時間)為5小時。

比較例3

於本比較例中，除了空穴輸送層係以作為空穴輸送材料之TPD的單獨蒸鍍膜形成以外，其他係進行與實施例3相同之過程，獲得具有第1圖(a)所示之層構成的有機電場發光元件。有關空穴輸送層(TPD層)蒸鍍之條件，到達真空度

(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)

: 10^{-6} Torr, 基板溫度之室溫, 蒸鍍速度: $2\sim 4\text{\AA}/\text{秒}$; 空穴輸送層之膜厚係 400\AA 。

將上述比較例3之有機電場發光元件之發光輝度, 依與實施例3相同之方法測定, 在14V之驅動電壓(電流密度 $550\text{ mA}/\text{cm}^2$)下, 觀測到來自電子輸送層3之輝度為 $12400\text{ cd}/\text{m}^2$ 的綠色發光。又, 將上述元件在氮氣氛圍中以驅動電流密度 $40\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、初期輝度 $1000\text{ cd}/\text{m}^2$ 令其連續發光, 測得其發光輝度之半衰期(至輝度成為 $500\text{ cd}/\text{m}^2$ 為止之時間)為1小時。

將上述各實施例、比較例中, 空穴輸送層中所占之TPD的比例不同的實施例3~5比較, 發現其驅動電壓、電流密度及發光輝度均大致相同, 而元件之壽命, 以上述比例為50重量%之實施例3最長。

又, 將空穴輸送層用塗佈液中使用除去溶存氣體部份之二氯甲烷的實施例3、使用未除去溶存氣體部份之二氯甲烷的實施例6、空穴輸送層以TPD之單獨蒸鍍層形成的比較例3比較, 發現其驅動電壓、電流密度及發光輝度均大致相同, 而元件之壽命, 實施例3、6較比較例3為長。

又, 將實施例3、6比較可知, 有關元件之壽命, 使用除去溶存氣體部份之二氯甲烷的實施例3, 係使用未除去溶存氣體部份之二氯甲烷的實施例6之3倍長。

另外, 有關上述實施例3、6及比較例3之有機電場發光元件, 測定驅動電流密度作種種變化時之氮氣氛圍中的發光輝度之半衰期的結果發現, 不管是任何一者, 如第8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(21)

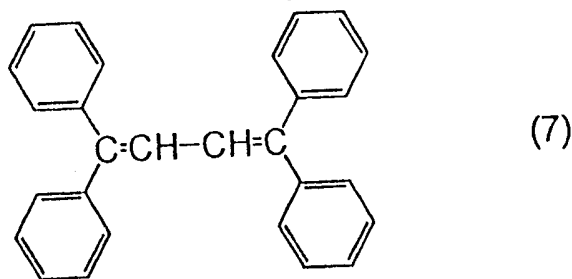
所示，其驅動電流密度愈小，半衰期愈長，因此壽命增長。圖中，○、△、●，分別係實施例3、實施例6及比較例3之結果。

再者，由上述測定結果，將各實施例、比較例中之驅動電流密度與發光輝度的半衰期之關係導出時確認，如第8圖之三條實線所示，實施例3、6之半衰期(壽命)，較比較例3為長，而於兩個實施例中，實施例3之半衰期(壽命)，較實施例6為長。

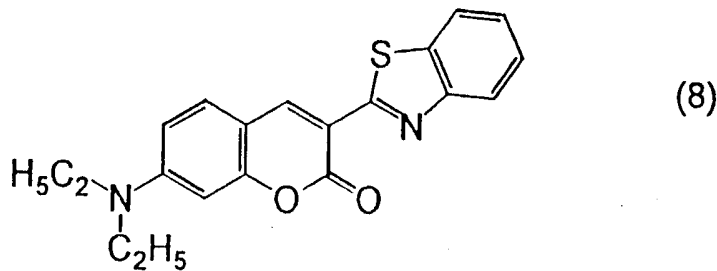
實施例7

將上述 TPD150mg、聚醚砜 150mg、作為螢光色素之下式

(7)：



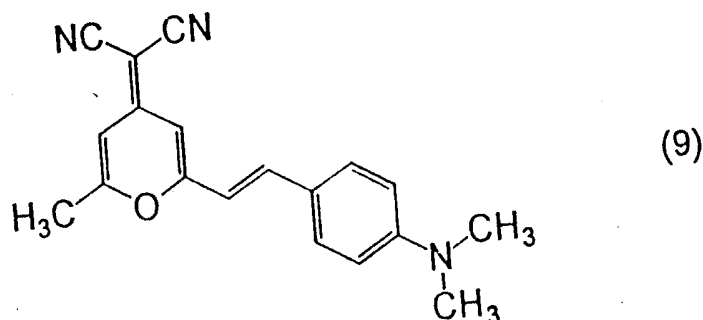
所示之四苯基丁二烯(螢光波長440nm，以下稱之為「TPB」)0.1mg，下式(8)：



所示之香豆素6(螢光波長480nm)8.5mg，以及下式(9)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

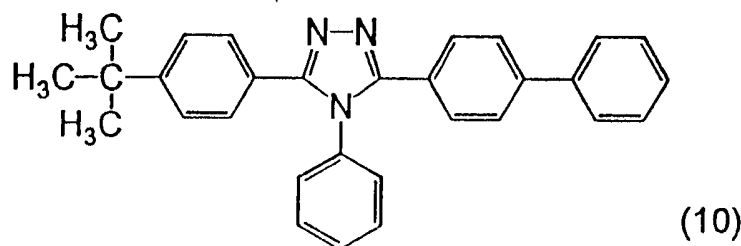
五、發明說明 (22)



所示之 4-二氰基亞甲基-2-甲基-6-對-二甲胺基苯乙烯基-4H-吡喃(螢光波長 550nm, 以下稱之為「DCM」12mg, 溶解於 30ml 之二氯甲烷中, 調製成空穴輸送層用之塗佈液。

而後, 將上述塗佈液, 在薄膜電阻 $15\Omega/\square$ 之 ITO(銻-錫氧化物)被覆玻璃基板(旭硝子公司製, ITO 膜厚 $1500\sim 1600\text{\AA}$)上, 以拉起速度 $10\text{cm}/\text{分子}$ 浸漬塗覆法塗佈之, 再予乾燥, 形成膜厚為 500\AA 之螢光色素分散型空穴輸送層。

繼之, 在上述空穴輸送層上, 以真空蒸鍍法依序將空穴閉鎖性優異之作為第一電子輸送材料的下式(10):



所示之之三唑化合物及上述 Al₁ 成膜, 將第一及第二電子輸送層層合。有關電子輸送層蒸鍍之條件, 均為: 到達真空度: 2×10^{-5} Torr, 基板溫度: 室溫, 蒸鍍速度: $2\sim 4\text{\AA}/\text{秒}$; 第一電子輸送層之膜厚係 200\AA , 第二電子輸送層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(23)

之膜厚係 500\AA 。

而後，在上述電子輸送層上，將鎂與銀以10:1之蒸鍍速度比共蒸鍍，形成膜厚 2000\AA 、 $\text{Mg}/\text{Ag} = 10/1$ (莫耳比)之 Mg/Ag 電極層，再如第1圖(b)所示，獲得在ITO被覆玻璃基板1之ITO膜(陽極)10上，依序層合有螢光色素分散型空穴輸送層5、第一電子輸送層31、第二電子輸送層32及 Mg/Ag 電極層(陰極)4之有機電場發光元件。發光區域之尺寸係縱 0.5cm 、橫 0.5cm 之正方形狀。

將上述實施例7之有機電場發光元件的ITO膜心作為陽極，將 Mg/Ag 電極層4作為陰極，在室溫下、大氣中，在兩電極間，由電源施加直流電場，將其發光輝度以輝度計(Minolta公司製之LS-100)測定，發現其具有第9圖之電壓-輝度特性質，在 10V ($10\text{mA}/\text{cm}^2$)之驅動電壓下，觀察到來自空穴輸送層5之白色發光。測定該發光色之CIE座標的結果顯示， $X = 0.34$ 、 $Y = 0.33$ ，為純白色。又，如第9圖所示，在 14V 之驅動電壓(電流密度 $200\text{mA}/\text{cm}^2$)下，獲得輝度 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 之高輝度發光。又，此元件在室溫下即使保持一個月，外觀也並無變化，仍可以與製造後相同程度之發光輝度發光，確認其具有優異之耐久性。

[圖面之簡單說明]

第1圖(a)、(b)均係本發明有機電場發光元件之層構件的一例之斷面圖。

第2圖(a)、(b)分別係實施例1、2之有機電場發光元件

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(24)

在大氣中連續發光時之發光輝度的經時變化之曲線圖。

第3圖係比較例之有機電場發光元件在大氣中連續發光時之發光輝度的經時變化之曲線圖。

第4圖係由實施例1、2及比較例1、2之有機電場發光元件的測定結果，所求得之結合劑樹脂的玻璃轉移溫度 T_g 與元件之發光輝度的半衰期(元件之壽命)之關係曲線圖。

第5圖係實施例3有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

第6圖係實施例4有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

第7圖係實施例5有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

第8圖係實施例3、6及比較例3之有機電場發光元件的驅動電流密度，與元件之發光輝度的半衰期(元件之壽命)之關係曲線圖。

第9圖係實施例7有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

[符號說明]

- | | |
|----------|-------------|
| 1. 玻璃基板 | 10. 陽極 |
| 2. 空穴輸送層 | 31、32 電子輸送層 |
| 3. 電子輸送層 | |
| 4. 陰極 | |
| 5. 空穴輸送層 | |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

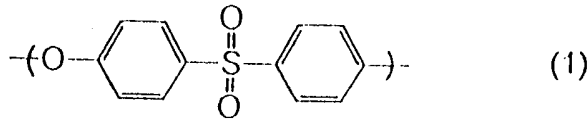
訂

線

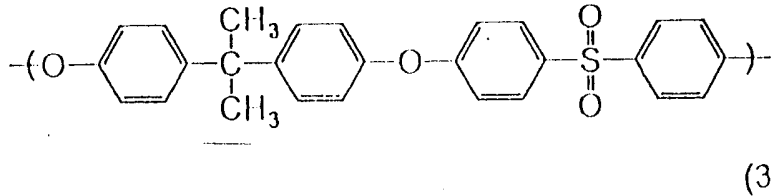
四、中文發明摘要(發明之名稱：有機電場發光元件)

一種有機電場發光元件，其特徵係在：

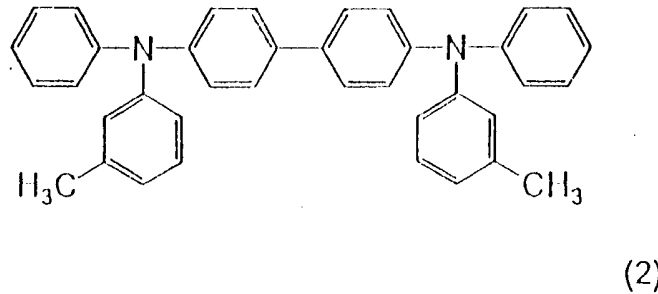
備有在玻璃轉移溫度 T_g 為 170°C 以上之結合劑樹脂中，分散有空穴輸送材料的構造之空穴輸送層，其中該結合劑樹脂，係具有下式 (1)：



所示之重複單位的聚醚磺，以及具有下式 (3)：



所示之重複單位的聚磺中之至少一者，而空穴輸送材料，係下式 (2)：



所示之 N,N' -二苯基- N,N' -二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

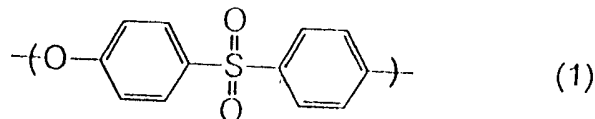
線

六、申請專利範圍

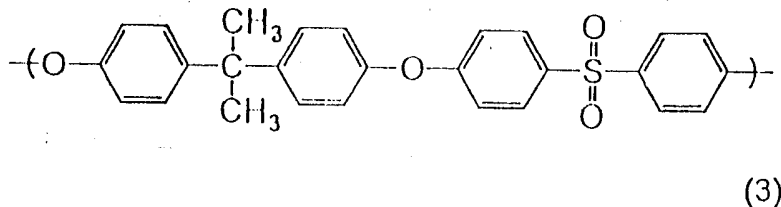
406199

1. 一種有機電場發光元件，其特徵係在：

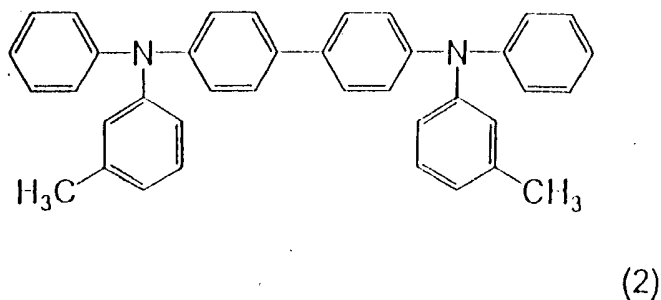
備有在玻璃轉移溫度 T_g 為 170°C 以上之結合劑樹脂中，分散有空穴輸送材料的構造之空穴輸送層，其中該結合劑樹脂，係具有下式 (1)：



所示之重複單位的聚醚砜，以及具有下式 (3)：



所示之重複單位的聚砜中之至少一，而空穴輸送材料，係下式 (2)：



所示之 N,N' -二苯基- N,N' -二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺者。

2. 如申請專利範圍第1項所述之有機電場發光元件，其中該空穴輸送層，係由在預先除去溶存氣體部份之溶媒中，溶解玻璃轉移溫度 T_g 為 170°C 以上之結合劑樹脂及空穴輸送材料而成之塗佈液塗佈、乾燥而形成者。

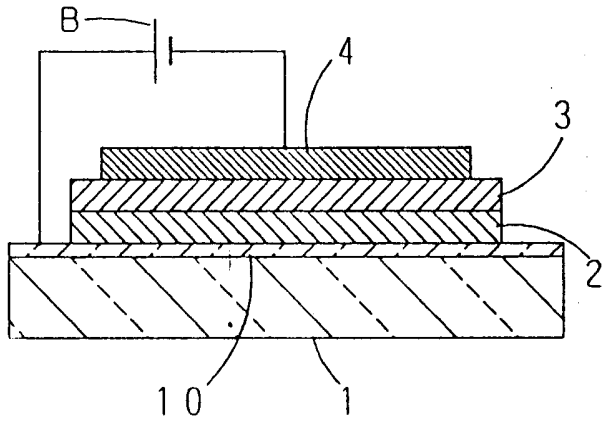
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

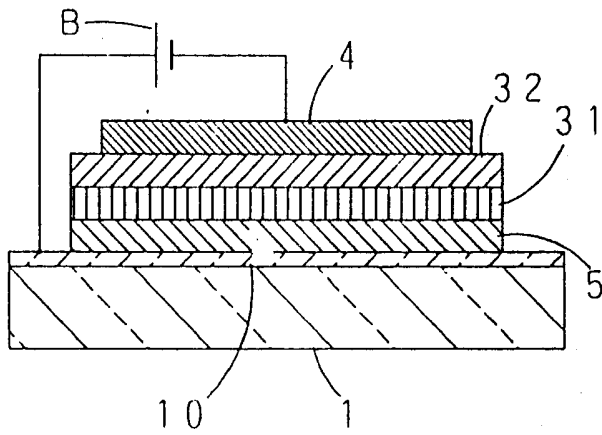
406199

圖 1

(a)



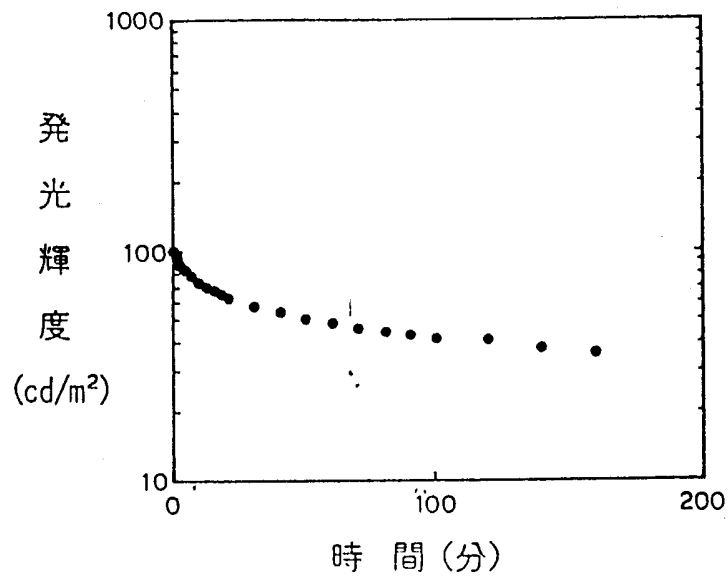
(b)



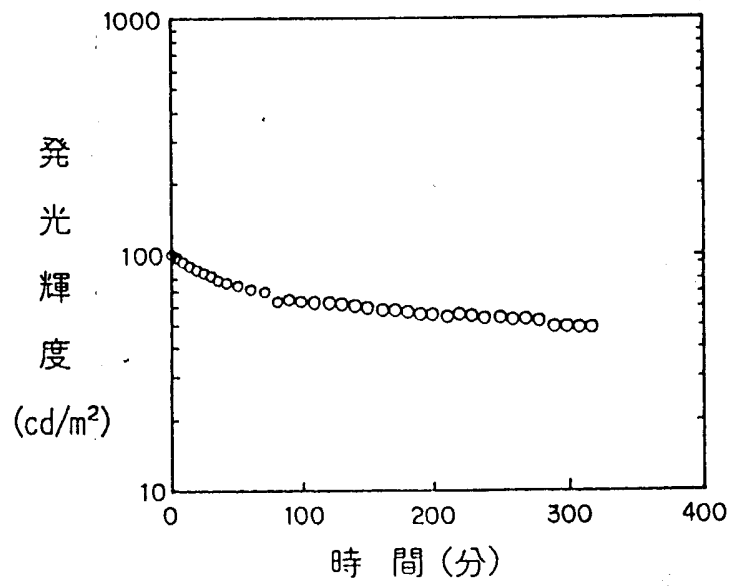
406199

圖 2

(a)

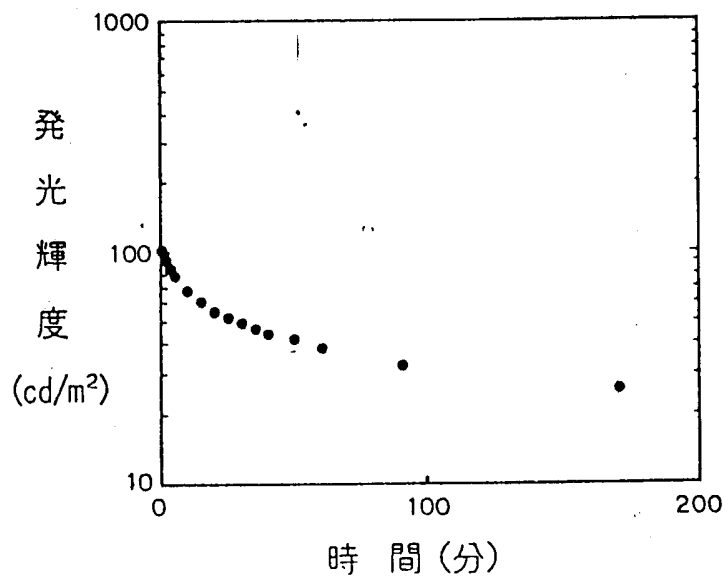


(b)



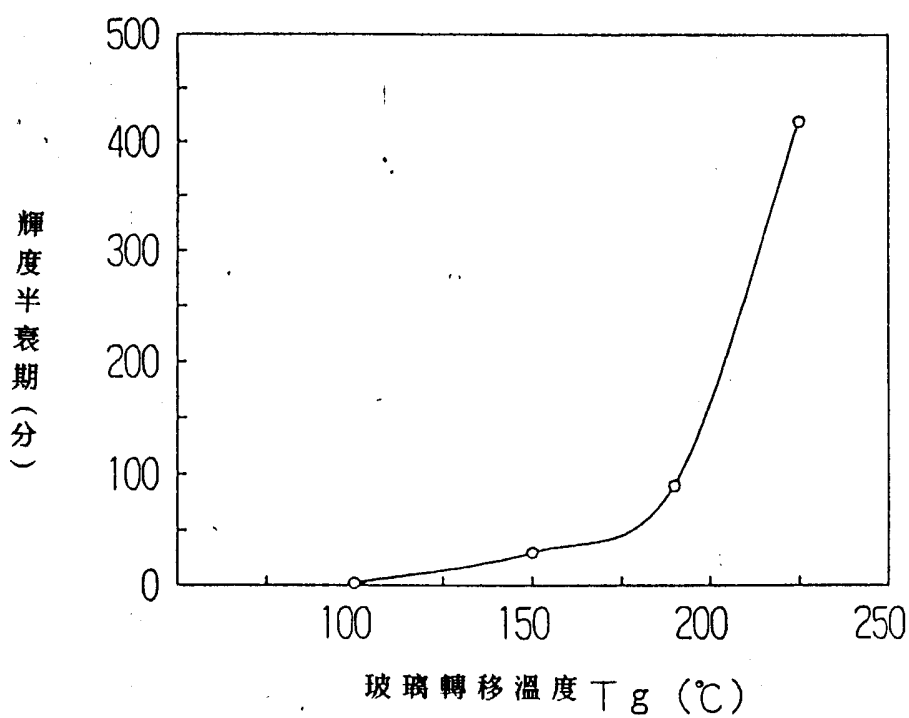
406199

圖 3



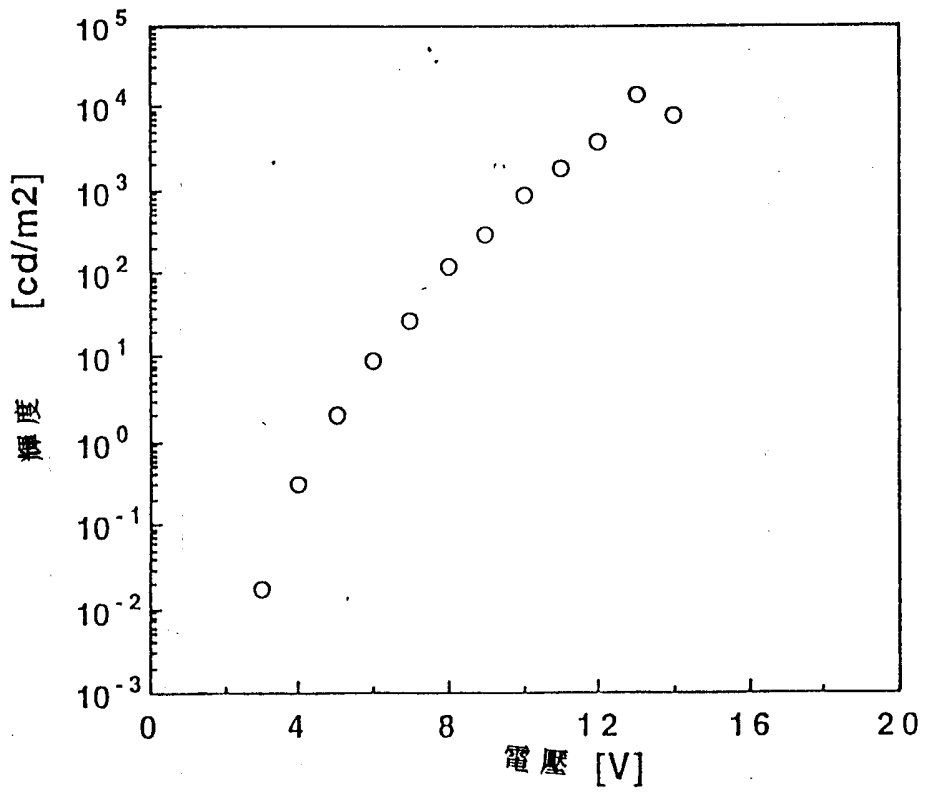
406199

圖 4



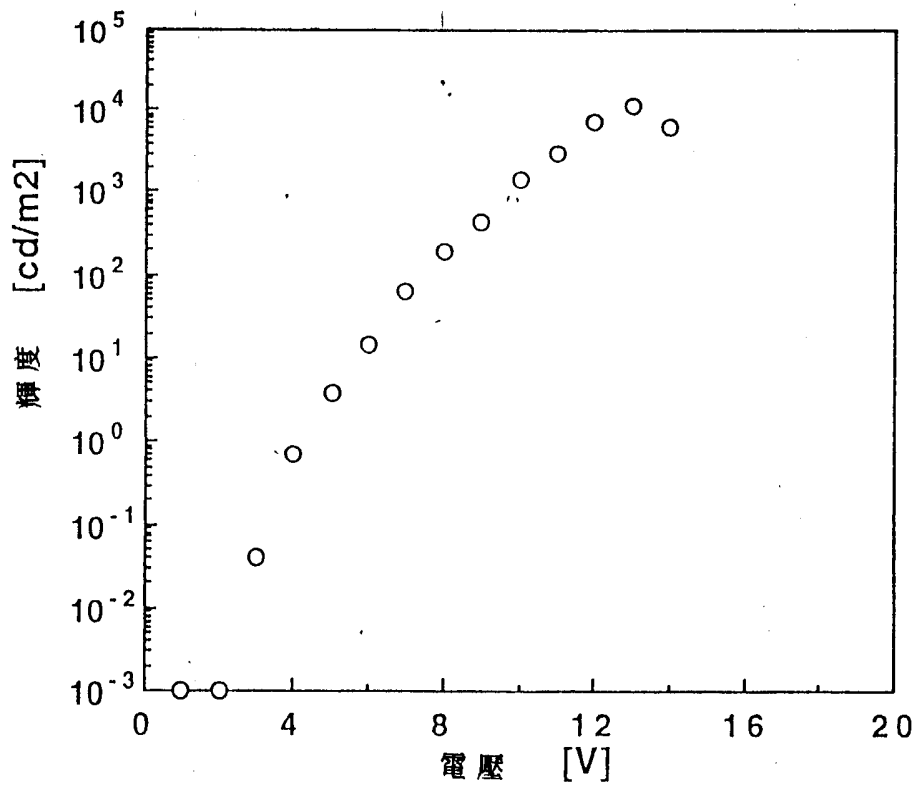
406199

圖 5



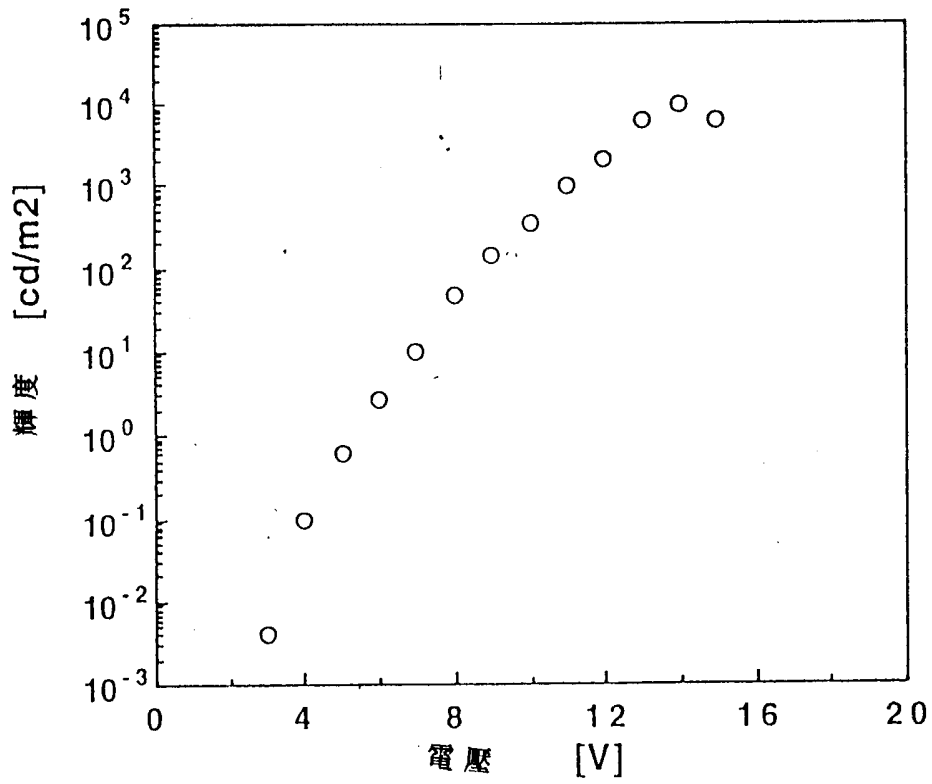
406199

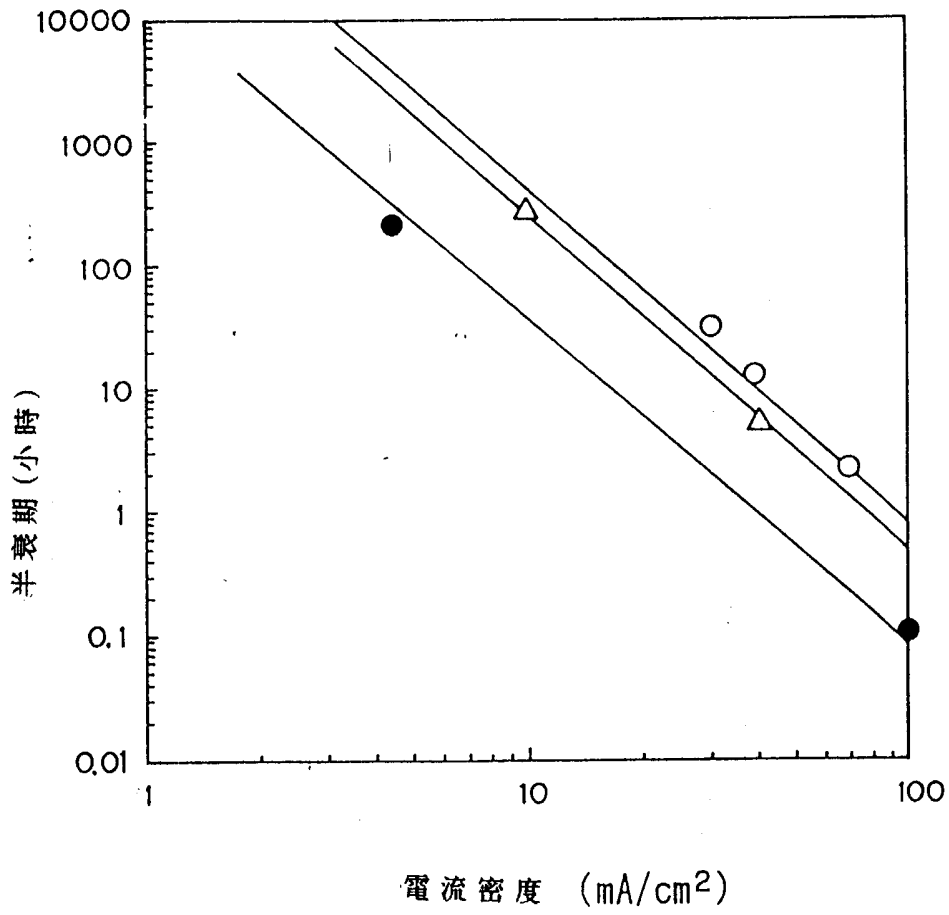
6



406199

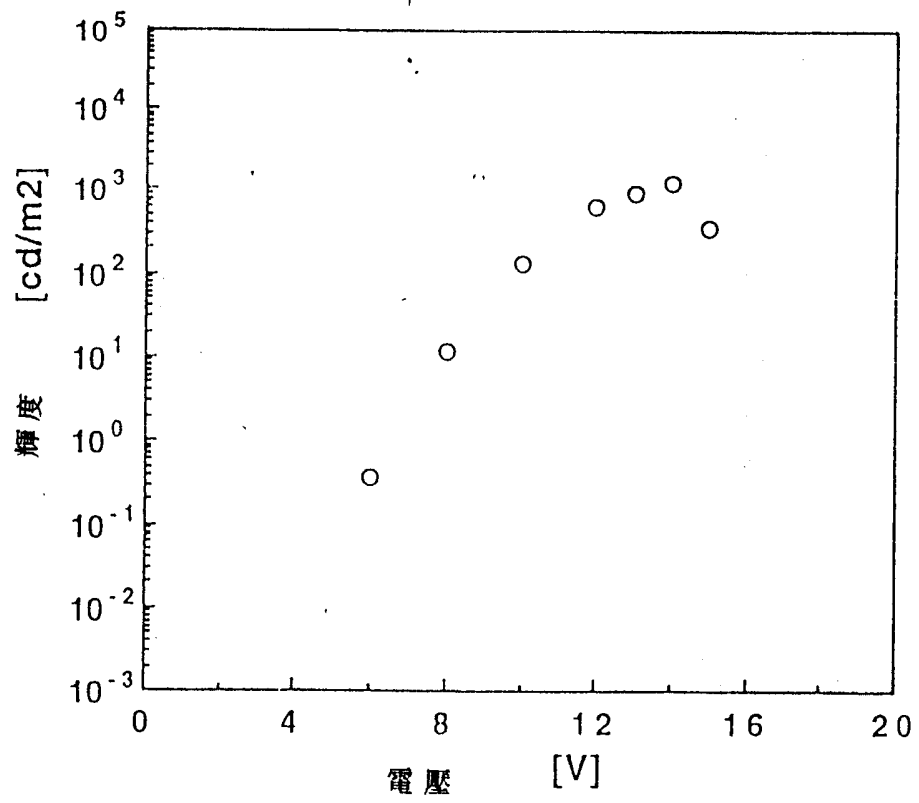
圖 7





406199

圖 9



五、發明說明(24)

在大氣中連續發光時之發光輝度的經時變化之曲線圖。

第3圖係比較例之有機電場發光元件在大氣中連續發光時之發光輝度的經時變化之曲線圖。

第4圖係由實施例1、2及比較例1、2之有機電場發光元件的測定結果，所求得之結合劑樹脂的玻璃轉移溫度 T_g 與元件之發光輝度的半衰期(元件之壽命)之關係曲線圖。

第5圖係實施例3有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

第6圖係實施例4有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

第7圖係實施例5有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

第8圖係實施例3、6及比較例3之有機電場發光元件的驅動電流密度，與元件之發光輝度的半衰期(元件之壽命)之關係曲線圖。

第9圖係實施例7有機電場發光元件的電壓-輝度特性之曲線圖。

[符號說明]

- | | |
|----------|-------------|
| 1. 玻璃基板 | 10. 陽極 |
| 2. 空穴輸送層 | 31、32 電子輸送層 |
| 3. 電子輸送層 | |
| 4. 陰極 | |
| 5. 空穴輸送層 | |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

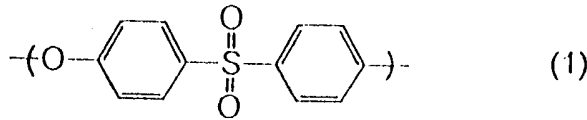
訂

線

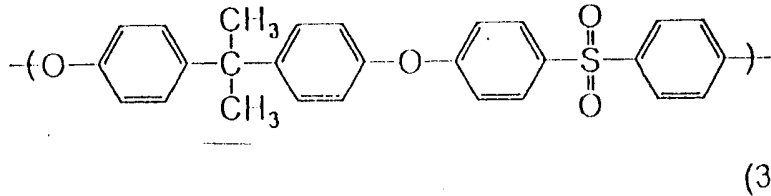
四、中文發明摘要(發明之名稱： 有機電場發光元件)

一種有機電場發光元件，其特徵係在：

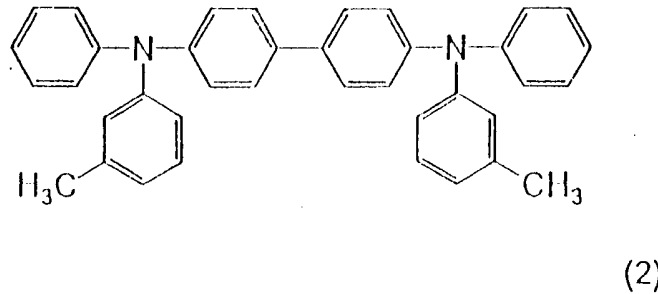
備有在玻璃轉移溫度 T_g 為 170°C 以上之結合劑樹脂中，
分散有空穴輸送材料的構造之空穴輸送層，其中該結合
劑樹脂，係具有下式(1)：



所示之重複單位的聚醚磺，以及具有下式(3)：



所示之重複單位的聚磺中之至少一者，而空穴輸送材料，
係下式(2)：



所示之 N,N' -二苯基- N,N' -二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基
-4,4'-二胺者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

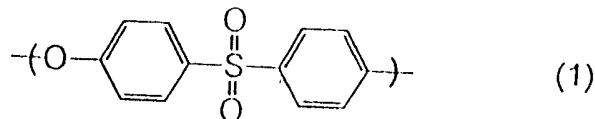
線

六、申請專利範圍

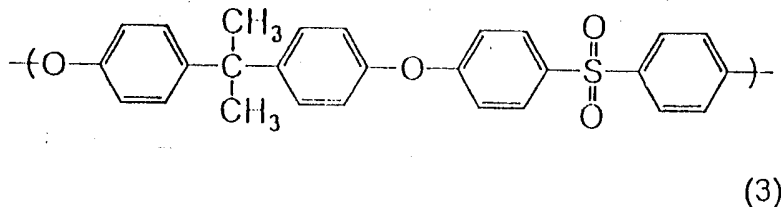
406199

1. 一種有機電場發光元件，其特徵係在：

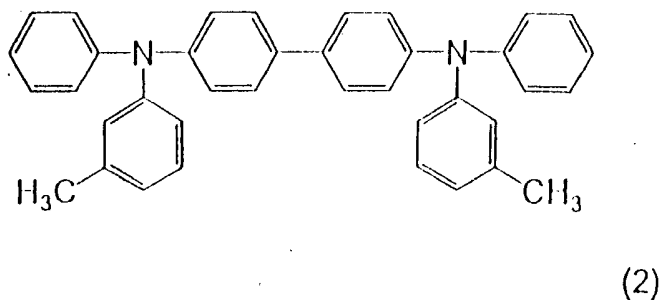
備有在玻璃轉移溫度 T_g 為 170°C 以上之結合劑樹脂中，分散有空穴輸送材料的構造之空穴輸送層，其中該結合劑樹脂，係具有下式 (1)：



所示之重複單位的聚醚砜，以及具有下式 (3)：



所示之重複單位的聚砜中之至少一，而空穴輸送材料，係下式 (2)：



所示之 N,N' -二苯基- N,N' -二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺者。

2. 如申請專利範圍第1項所述之有機電場發光元件，其中該空穴輸送層，係由在預先除去溶存氣體部份之溶媒中，溶解玻璃轉移溫度 T_g 為 170°C 以上之結合劑樹脂及空穴輸送材料而成之塗佈液塗佈、乾燥而形成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂