

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93110852

※申請日期：93年04月19日

※IPC分類：H05B33/10(2006.01)

H01L51/50(2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 具有有機層及光激發光層的光源

(外) Light source with organic layer and photoluminescent layer

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 通用電機股份有限公司

(英) GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中) 1. 凱瑟琳 溫特

(英) 1. WINTER, CATHERINE J.

地址：(中) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號

(英) 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 艾尼爾 道格

(英) DUGGAL, ANIL RAJ

地址：(中) 美國紐約州尼斯卡優那阿爾格昆二三二二號

(英) 2322 Algonquin Road, Niskayuna, NY 12309, U. S. A.

2. 姓名：(中) 安儂 賽特勒

(英) SETLUR, ANANT ACHYUT

地址：(中) 美國紐約州尼斯卡優那果園道二〇八一號

(英) 2081 Orchard Park Drive, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.

3. 姓名：(中) 約瑟夫 向

(英) SHIANG, JOSEPH JOHN

地址：(中) 美國紐約州尼斯卡優那山丘頂路二五二四號

(英) 2524 Hilltop Road, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.

4. 姓名：(中) 亞羅克 喜華斯塔華

(英) SRIVASTAVA, ALOK MANI

地址：(中) 美國紐約州尼斯卡優那菲羅美納路一三七八號

(英) 1378 Philomena Road, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.

5. 姓 名：(中) 霍利 柯曼佐

(英) COMANZO, HOLLY ANN

地 址：(中) 美國紐約州尼斯卡優那東方工公園大道二五〇六號

(英) 2506 Eastern Parkway, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/04/29 ; 10/425,901 ☒ 有主張優先權

(英) 1378 Philomena Road, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.

5. 姓 名：(中) 霍利 柯曼佐

(英) COMANZO, HOLLY ANN

地 址：(中) 美國紐約州尼斯卡優那東方工公園大道二五〇六號

(英) 2506 Eastern Parkway, Niskayuna, NY 12309, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2003/04/29 ; 10/425,901 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明概括地有關照明應用，且更特別者有關包括一有機發光裝置組合者一光致發光材料層之光源，其可具有相當大的面積。

【先前技術】

有許多照明裝置例子係包括無機發光二極體（LEDs）或有機發光裝置（OLDEs）。其一例子為市售藍色無機氮化鎵（GaN）LEDs，其經塗覆熐光粒子以產生白光。此等LEDs基本上為點光源而非延展型光源。

一OLDE的例子經揭示於美國專利5,294,870之中，其中述及一種有機電致發光多色顯示裝置，其包括含發射藍光的有機電致發光源，其中於各不同亞像素（Subpixel）部位上施加有發綠光和發紅光的熐光材料。此裝置可經由用發綠色和發紅色的熐光材料之顏色變換而從不同亞像素部位發射不同的顏色。

另一OLED例子為Junji Kido et al.，在“Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device”，267 Science 1332-1334（1995）中所述者。此種裝置包括三發射層，各具不同載體運載性質，分別發出藍光、綠光或紅光，該等層係用來產生白光。不過，於此裝置之中，發射不同顏色的層典型地會各以不同速率隨時間而降解。結果為該裝置的顏色可能隨時間而改變。此外，在裝置

(2)

發光部位上的光輸出率之均勻性可能尚低於合宜者。

無論如何，先前 OLEDs 常患有低效率之缺點，其肇因之一為在有機發光層內電荷的不完全捕捉而不能產生有用的高能量物種。

所以，對於有效率的 OLEDs 的持續有其需要存在著。此外，很需要提供可用為光源的更有效率 OLEDs。

【發明內容】

根據本發明一方面，一種光源包括一發射具有一第一種光譜的光之有機發光裝置，及一光致發光材料層，其可吸收一部份該有機發光層所發出的光且其發射具有一第二光譜的光。該光致發光材料層可包括無機磷光體或有機磷光體或兩者，且典型地會吸收少於全部的該有機發光層所發射的光。該有機發光層所發射的光與該光致發光材料所發射的光混合而產生具有第三光譜的光。

本發明範例具體實例提供較已知裝置為優之處。例如，若使用磷光體作為光致發光層之時，從該有機發光裝置發出的光會被散射，此可提供在光源部位上的光輸出之均勻性。此外，因為大部份磷光體都隨時間而相當穩定，所以根據本發明示範具體實例的光源都具有隨時間的良好顏色穩定性。

根據本發明一方面，該發光裝置包括下列至少一者：經配置在一陽極與該有機發光層之間的電子阻斷層，及一經配置在一陰極與該有機發光層之間的電洞阻斷層。

(3)

發明之詳細說明

對於一般的照明應用，常需要具有薄、扁平、不貴的伸長型白光源，其要具有高的顏色保持指數（Color retention index）（CRI）和在2500—1000°K，較佳者3000—6500°K範圍內的色溫度。

一光源的色溫度指的是具有對目標光源最接近的顏色匹配之黑體來源所具溫度。顏色匹配典型地係在慣用的CIE（Commission International de l'Eclairag）色圖上表出及比較。參看，例如，"Encyclopedia of physical Science and Technology"，Vol. 7, 230-231（Robert A. Meyers ed., 1987）。通常，隨著色溫度的增高，光會變得更藍。隨著色溫度的減低，光顯得更紅。

現色指數（color rendering index）（CRI）為一組標準顏料在用標的光源測量時相對於標準光源的表觀顏色扭曲程度。CRI可經由計算標的光源相對於標準光源所產生的顏色偏移予以測定，例如以三色係數值予以定量分析。典型地，對於低於5000°K的色溫度，所用標準光源為具有恰當溫度的黑體。對於大於5000°K的色溫度，典型地係使用日光作為標準光源。具有相當連續性輸出光譜的光源，例如白熾燈，典型地具有高CRI，例如等於或接近100。具有多譜線輸出光譜的光源，例如高壓放電燈，典型地具有從約50至80之CRI。螢光燈典型地具有大於約60的CRI。

根據本發明示範具體實例，該光源包括一有機發光裝置，其可發出藍或紫外（UV）光譜區的光；組合著一光

(4)

致發光材料塗層，例如磷光粒子層。該光致發光材料，例如磷光粒子，典型地係經選擇得使彼等可吸收從有機發光裝置發出的藍光或UV光且再發射出較長波長的光。磷光粒子的粒度典型地係經選擇或可促成足夠的光散射以有效地將從磷光體再發出的光與沒有被磷光體吸收的該藍光或UV光混合以提供良好的顏色混合使得該裝置所發出的光之最後顏色成為均勻者。此外，磷光體粒子的吸收和放射光譜特性與強度典型地係經選擇成使得由未被吸收的光與磷光體發射的光一起構成的組合光譜可提供白光，例如在2500—1000°K顏色範圍，較佳者在3000—6500°K範圍內，且其CRI在50—99，較佳者60—99範圍內。

圖9示出一典型有機發光裝置的構造。有機發光裝置100包括一有機發光層110，其係配置在兩電極，例如陰極120和陽極130之間。有機發光層110在將電壓施加於陽極與陰極之間時發光。術語“有機發光裝置”通常指的是有機發光層、陰極、與陽極的組合。有機發光裝置100可在基板125，例如玻璃或透明塑膠如PET（MYLAR）、聚碳酸酯，等之上形成，如圖9中所示者。

陽極和陰極注射電荷載體，亦即電洞和電子，到有機發光層110之內，於該處彼等重組形成激發分子或激子（exciton）而於該分子或激子衰減時發光。分子所發光的顏色決定於分子或激子的激發態與基態之間的能量差。典型地，施加電壓為約3—10伏，不過可以高達30伏或更高者，且外量子效率（光子出／電子入）係在0.01%與5%之

(5)

間，不過，可高達10%、20%、30%、或更高者。有機發光層110典型地具有約50–500奈米之厚度，且電極120、130各典型地具有約100–1000奈米之厚度。

陰極120通常包括具有低功函數值之材料，例如具有相當低電壓者，以促成電子從陰極發射。陰極120可包括，例如，鈣或金屬例如金、銦、錳、錫、鉛、鋁、銀、鎂或鎂／銀合金。或者，該陰極可由兩層製成以增強電子注射。其例子包括一薄LiF內層接著一較厚的鋁或銀外層，或一薄白鈣內層接著一較厚的鋁或銀外層。

陽極130典型地包括具有高功函數值之材料。陽極130較佳者為透明者使得有機發光層110中產生的光可從有機發光裝置100傳出。陽極130可包括，例如，錫錫氧化物（ITO）、氧化錫、鎳、或金。電極120、130可經由傳統氣相沈積技術，例如蒸發或濺鍍，予以形成。

有多種有機發光層110可用來配合本發明示範具體實例。根據圖9中所示一具體實例，有機發光層110包括一單層。該有機發光層110可包括，例如，會發光的共軛聚合物、電洞運載聚合物（內摻雜著電子運載分子和發光材料），或一摻雜著電洞運載分子和發光材料之惰性聚合物。有機發光層110也可包括發光性小有機分子的非晶態膜，其可摻雜其他發光性分子。

根據圖10–13中所示本發明其他具體實例，該有機發光層110包括二或更多層，彼等可執行電洞注射、電子運載、電子注射、電子運載、和發光等功能。對於功能性

(6)

裝置而言只需要發光層。不過，附加的屬層通常可增加電洞和電子重組產生光之效率。如此，有機發光層 110 可包括 1-4 屬層，包括，例如，電洞注射屬層、電洞運載屬層、發光屬層、及電子注射屬層。此外，一或更多屬層可包括能達到二或更多種功能之材料，例如可達到電洞注射、電洞運載、電子注射、電子運載、和發光者。

至此要說明該有機發光層 110 包括一單層的具體實例，如圖 9 中所示者。

根據一具體實例，該有機發光層 110 包括一共軛聚合物。術語“共軛聚合物”指的是沿著聚合物主鏈包括去局限下一電子系統 (delocalized π -electron system) 的聚合物。去局限 π -電子系統可提供半導體性質給聚合物且賦與其沿聚合物鏈支持具有高移動率的正和負電荷載體之能力。聚合物膜具有足夠低的外稟電荷載體濃度，於電極間施加一電場時，電荷載體即注射到聚合物內且從聚合物發出輻射。共軛聚合物在，例如，R. H. Friend, 4 Journal of Molecular Electronics 37-46 (1988) 中有討論到。

適當共軛聚合物的例子包括聚芴 (polyfluorenes) 例如 2,7-取代-9-取代芴和 9-取代芴的低聚物和聚合物。聚芴通常具有良好的蒸和化學穩定性，及高固態螢光量子產率。該芴，其低聚物和聚合物，可在 9-位置含有兩個烴基取代基，可視情況含一或多個硫、氮、氧、磷或矽雜原子；與芴環上的 9-碳形成 $C_{5.20}$ 環構造或與 9-碳形成含有一或多個硫、氮或氧雜原子的 $C_{4.20}$ 環構造；或亞烴

(7)

基部份體。根據一具體實例，該等萸係在2-和7-位置含芳基部份體取代基，其可進一步含有能夠交聯或鏈伸長的部份體或三烷基矽氧基部份體之取代基。該萸聚合物和低聚物可在2-和7-位置含取代基。萸低聚物和聚合物的單體單位係在2-和7-位置彼此結合在一起。2,7'-芳基-9-取代萸低聚物和聚合物可進一步彼此反應，經由使末端2,7'-芳基部份體上能夠交聯或鏈延伸的選用部份體進行鏈延伸或交聯，而形成更高分子量的聚合物。

上述萸和萸低聚物或聚合物皆可輕易地溶於常用的有機溶劑內。彼等可用習用技術例如旋轉塗覆、噴塗、浸塗和滾筒塗覆而加工成為薄膜或塗層。於固化後，此等膜展現出對常用有機溶劑的抗性及高耐熱性。有關此等聚萸類的其他資訊載於美國專利5,708,130之中，其以引用方式併於本文。

可配合本發明示範具體實例使用的其他適當聚萸類包括聚(萸)共聚物，例如聚(萸-共-蒽)，展現出藍色電致發光。此等共聚物包括一聚萸亞單位例如2,7-二溴-9,9-二-正己基萸(DHF)和另一亞單位例如9,10-二溴蒽(ANT)。得自DHF和ANT的高分子量共聚物可經由相應的芳基二溴化物之鎳媒介共聚合而製備成。最後聚合物的分子量可經由在不同聚合階段添加末端封蓋劑2-溴萸予以控制。該等共聚物具有熱穩定性，分解溫度高於400℃且可溶於常用有機溶劑例如四氫呋喃(THF)、氯仿、二甲苯、或氯苯之中。彼等會發出具有約455奈米的

(8)

波長之藍色光。有關此等聚萘類的其他資訊載於 Gerrit Klarner et al., "Colorfast Blue Light Emitting Random Copolymers Derived from Di-n-hexylfluorene and Anthracene", 10 Adv. Mater. 993-997 (1998) 之中，其以引用方式併於本文。

根據圖 10 所示本發明另一具體實例，有機發光層 110 包括兩屬層。第一屬層 11 提供電洞運載、電子運載、和發光等性質且經毗鄰陰極 120 配置著。第二屬層 12 係用為電洞注射屬層且經毗鄰陽極 130 配置著。第一屬層 11 包括一經摻雜著電子運載分子和發光性材料，如染料或聚合物之電洞運載性聚合物。該電洞運載性聚合物可包括，例如，聚（N-乙基基吡啶）（PVK）。該電子運載分子可包括，例如，2-（4-聯苯基）-5-（4-第三丁基苯基）-1,3,4-噁二唑（PBD）。該發光性材料典型地包括作為發射中心以變異發射顏色之小分子或聚合物。例如，該發光性材料可包括有機染料香豆素 460，其具有藍色發光。此等摻合物的薄膜可經由將含有不同量的 PVK、電子運載分子、和發光材料的氯仿溶液旋轉塗覆而形成。例如，一適當的混合物包括 100 重量 % PVK、40 重量 % PBD、和 0.2-1.0 重量 % 有機染料。

第二屬層 12 係用為電洞注射屬層且可包括，例如，可得自 Bayer Corporation 的聚（3,4）伸乙二氧基噻吩／聚苯乙烯磺酸（PEDT／PSS），其可經由習用方法例如旋轉塗覆予以施加。有關經摻雜著電子運載分子和發光性材料

(9)

的電洞運載性聚合物之其他資訊經載於 Chung-Chih Wu et al., "Efficient Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities", 44 IEEE Trans. on Elec. Devices 1269-1281 (1997), 其以引用方式併於本文。

根據圖 11 所示本發明另一具體實例，該有機發光層 110 包括一包括一發光性屬層的第一屬層 13 和一包括一電洞運載屬層的第二屬層 14。該電洞運載屬層 14 可包括，例如，一可輕易且可逆地氧化之芳族胺。此種發光性屬層和一電洞運載屬層的一例子經載於 A. W. Grice et al., "High Brightness and Efficiency of Blue Light-Emitting Polymer Diodes", 73 Appl. Phys. Letters 629-631 (1998), 其以引用方式併於本文。其中所述裝置包括經夾置於一 ITO 電極與一鈣電極之間的兩聚合物層。緊接 ITO 的聚合物層為一電洞運載層且包括一聚合物型三苯基二胺衍生物 (poly-TPD)。緊貼著鈣電極的發藍光聚合物層為聚 (9, 9-二辛基芴)。

根據圖 12 中所示本發明另一具體實例，有機發光層 110 包括一包括發光性質和電洞運載性質的第一屬層 15，及一包括電子注射性質的第二屬層 16。該第一屬層 15 包括一聚矽烷，且該第二屬層包括一噁二唑化合物。此構造可產生紫外 (UV) 光。

聚矽烷為具有多種烷基及／或芳基側基取代基之矽 (

(10)

Si) - 主鏈聚合物。與 π - 共軛聚合物不同者，聚矽烷為沿著聚合物主鏈具有去局限 σ - 共軛電子之準一維材料。由於彼等所具一鏈直接隙本質，聚矽烷在紫外區展現出具有高量子效率的明顯光效發光。適當聚矽烷的例子包括聚(二 - 正 - 丁基矽烷) (PDBS)、聚(二 - 正戊基矽烷) (PDPS)、聚(二 - 正 - 己基矽烷) (PDHS)、聚(甲基 - 苯基矽烷) (PMPS)、及聚[- 雙(對 - 丁基苯基)矽烷] (PBPS)。聚矽烷屬層 15 可經由，例如，用甲苯溶液以旋轉塗覆來施加。有關發 UV 光的聚矽烷有機發光層之其他資訊載於 Hiroyuki Suzuki et al., "Near-Ultraviolet Electroluminescence from Polysilanes", 331 Thin Solid Films 64 - 70 (1998)，其以引用方式併於本文。

根據圖 13 中所示本發明另一具體實例，有機發光層 110 包括一電洞注射屬層 17、電洞運載屬層 18、發光性屬層 19、及電子注射屬層 20。電洞注射屬層 17 和電洞運載屬層 18 可以有效地將電洞提供到重組部位。電子注射屬層 20 可以有效地提供電子到重組部位。

電洞注射層 17 可包括例如卟啉系化合物 (porphyrinic compound)，如無金屬的酞花青或含金屬的酞花青。電洞運載屬層 18 可包括一電洞運載性芳族第三胺，此處後者為含有至少一個三價氮原子的化合物，其只鍵結到碳原子，該等碳原子中至少一者為芳族環之一員。該發光性屬層 19 可包括，例如，發射藍色波長的混合配位置鋁鉬合物，

(11)

例如雙（R-8-喹啉醇基）-（苯酚基）-鋁（III）鉗合物，此處R為8-喹啉醇基環核上的取代基，經選擇用來阻斷超過二個8-喹啉醇配位基對鋁原子的接著。電子注射層20可包括一金屬類8-羥基喹啉（oxinoid）電荷接受性化合物例如鋁的三-鉗合物。有關此等四層材料和裝置之其他資訊經載於美國專利5,294,870之中，其以引用方式併於本文。

上述有機發光層110的例子可用來設計一發光裝置，其可發射出一或多種合意的顏色。例如，發光裝置135可發射紫外光與藍光。也可以產生其他顏色例如紅色和綠色，但比產生白光可能較不合宜。

參照圖1，光源200係根據本發明一具體實例繪示出。術語“光源”概括地指一有機發光裝置100與光致發光層之組合。如圖1中所示者，熒光粒子係在透明基板125上沈積成為光致發光層115。來自有機發光裝置100的一部份光會被熒光粒子所吸收且以更長波長發射出。該較長波長的光與在熒光粒子層115內散出的未被吸收藍光或UV光混合使得發出的光呈均勻且為白色。典型地，熒光層115會吸收約30-90%該有機發光層100所發的光。此百分比通常係根據有機發光裝置和熒光體的光譜，熒光體的量子效率，及合意的顏色而選擇的。

圖2繪示出另一光源具體實例300，此處熒光體末粒子係經加在透明或部份透明的基板125之上，於其上製成有機發光裝置100。可以加入熒光粒子的基板材料包括玻璃

(12)

和透明塑膠例如PET (MYLAR)、聚碳酸酯、及其他熱塑性材料。

對於圖1和2的兩具體實例，可以在磷光粉末混合物中加入散射性粒子例如 TiO_2 或 SiO_2 粒子以幫助顏色混合及在光源的整個發光區上之亮度均一性。此外，圖3示出另一光源具體實例400，其中在磷光粉末層125上加裝一分隔的散射粒子層135以提供增強的顏色混合。

典型地，有機發光裝置100的發光部位係與磷光層部位和散射粒子層部位大略相合，如圖1-3中所示者。例如，有機發光裝置100的發光部位可為3厘米×3厘米正方，且磷光層與散射粒子層可在形狀和值上具有相同的部位（如有機發光裝置所具發光部位的75-125%）。典型地，有機發光裝置100的發光部位，磷光層、及散射粒子層全都是平面者且互相平行，如圖1-3中所示者。磷光層部位典型地係與有機發光裝置的發光部位至少一樣大。

【實施方式】

下面的實施例說明一種可用來配合本發明示範具體實例的一藍色有機發光裝置100。

實施例

依下述構成一發藍光的有機發光裝置。從Applied Films Corporation得到塗覆銦錫氧化物（ITO）的玻璃（15 ohm-square）且使用王水蒸氣蝕刻掉其一部份。然後

(13)

將此基板用清潔劑機械地清潔，浸泡在甲醇溶液中，接著浸泡在沸騰異丙醇溶液中，且最後置於臭氧清潔器內5分鐘。於該ITO上旋轉塗覆約5奈米（nm）得自Bayer Corporation的聚（3，4）伸乙二氧基噻吩／聚苯乙烯磺酸PEDT／PSS）層。然後在PEDT層上使用二氯甲烷作為溶劑旋轉塗覆約100奈米的聚合物摻合物，其中包括得自Aldrich Co.的聚（9－乙基基吡啶）（PVK），得自Aldrich Co.的2－（4－聯苯基）－5－（4－第三丁基苯基）－1，3，4－噁二唑（PBD），和得自Exciton Co.的7－二乙氨基－4－甲基香豆素（香豆素460），重量％比為100：40：1。接著，透過一陰影罩以界定一陰極圖案而在該裝置上蒸發沈積一由約0.8奈米氟化鋰層接著約100奈米鋁所構成的陰極。然後將該裝置轉移到一手套箱內，於該裝置的陰極側面上用環氧樹脂接著一玻璃載片以提供封裝。所得裝置在施加電壓時發出藍光。圖4顯示出此裝置的藍色發射光譜。

除了旋轉塗覆法之外，也可以用選自噴塗、浸塗、物理氣相蒸積、印刷（如絹版印刷或噴墨印刷）、或展塗（例如用刮刀法）所構成的群組中之方法形成一有機層，例如電荷（電洞或電子）注射或運載層或有機發光層。該有機材料的黏度可經由添加惰性溶劑予以調整以達最優膜形成。

如上所述者，該光源包括一光致發光性材料層，其可吸收來自有機發光層的光且發射出典型地具有較長波長的

(16)

LUMO，及約 5.8 eV 的 HOMO），和聚（9，9-二己基芴）（約 2.6 eV 的 LUMO 和約 5.7 eV 的 HOMO）。

於本發明一較佳具體實例中，如圖 14 中所示者，在陰極 120 與有機發光層 110 之間配置著一電洞阻斷層 116，其係用具有上面所揭示的恰當 HOMO 和 LUMO 能階，或選自上面所揭示者之中的材料製成者。

於本發明另一較佳具體實例中，如圖 15 中所示者，在陽極 130 與有機發光層 110 之間配置一電子阻斷層 126，其係用具有上面所揭示的恰當 HOMO 和 LUMO 能階，或為選自上面所揭示者之中的材料所製成者。

於又另一較佳具體實例中，如圖 16 中所示者，電洞阻斷層 116 和電子阻斷層 126 都有加上。

該電洞阻斷層和電子阻斷層可用本文所揭示的任一方法形成，該等方法都適合用來形成有機層。

可以使用的無機磷光材料的例子包括以摻雜鈾到 $Y_2Al_5O_{12}$ (YAG) 晶格內為基底的磷光體，其係結晶成為石榴石結構。特殊例子包括 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3Al_5O_{12}$ (YAG: Gd, Ce)， $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ (YAG: Ce)， $(Y_{1-x}Ce_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ (YAG: Ga, Ce) 和 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3(Al_{5-z}Ga_z)_5O_{12}$ (YAG: Gd, Ga, Ce) 及 $(Gd_{1-x}Ce_x)Sc_2Al_3O_{12}$ (GSAG)。YAG 磷光體可概述為 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}$ ，其中 $x + y \leq 1$ ； $0 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1$ ，且 $0 \leq z \leq 1$ 。發射譜帶的尖峰位置於上述磷光體中會顯著地變異。依石榴石組成而定， Ce^{3+}

(17)

發射可從綠色（ ~ 540 奈米；YAG：Ga，Ce）調變到紅色（ ~ 600 奈米；YAG：Gd：Ce）而不變明顯地喪失其發光效率。恰當的磷光體材料或磷光體材料摻合物與有機發光裝置100的可視（藍光）發射之組合因而可產生對應於廣色溫度範圍的白光領域。呈大面積白色光電致發光板形式，且密切接近傳統螢光燈的顏色，CRI，和亮度之光源可以用此等磷光體和有機發光裝置製成。色溫度與CRI的適當組合之例子包括3000—4500°K與至少60或70或更高的CRI；4500—5500°K，與至少60或70或更高的CRI；及5500—6500°K與至少60或70或更高的CRI。

圖5為具有下列組成： $(Y_{0.97}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ 的YAG：Ce所具激發（虛線）和發射（實線）光譜圖。光源（有機發光裝置加磷光體）的輸出光譜可經由將發藍光的有機發光裝置之個別光源與磷光體發射光譜相加而估測出。圖6顯示出包括：1）根據上面實施例製造的有機發光裝置（PVK：PBD：香豆素460）；和2）YAG：Ce磷光體的光源所估計的一例子（其中藍色光譜對磷光體光譜的相對積分強度比例約為3）。從圖6中所示光譜，可以用技藝中已知方法測定出相關聯的色溫度和CRI。參看，例如，Gunter Wyszecki and W. S. Stiles, "Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae", John Wiley & Sons, Inc. (1982)。以這些已知方法，對圖6光譜測定出分別為6200°K和75的相關聯色溫度和CRI。一般而言，對於不同應用，可能宜於有不同的色溫度。

(18)

不同的色溫度可以用相同的有機發光裝置／磷光材料組合經由改變發射藍光和發射磷光體光的相對比例而得到。此比例可以經由，例如調整磷光體層的厚度而改變。

或者，可以利用不同的有機發光裝置／磷光體材料系統。例如，圖7顯示出磷光體從YAG:Ce改變成具有下式： $(Y_{0.77}Gd_{0.2}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ 的YAG:Gd,Ce時的計算發射光譜。有機發光裝置與圖6相同(PVK:PBD:香豆素460)。所得色溫度和CRI分別計算出為5000°K和74。

圖8顯示出當磷光體從YAG:Ce改變成具有下式： $(Y_{0.37}Gd_{0.6}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ 的YAG:Gd,Ce時之計算發射光譜。有機發光裝置與圖6相同(PVK:PBD:香豆素460)。所得色溫度和CRI分別計算出為3100°K和68。此等計算闡示出可經由改變磷光體組成，於此情況中係經由改變YAG:Gd,Ce磷光體所含Gd的相對量而在有機發光裝置／磷光體系統中達到一範圍的色溫度，例如3000—6500°K，與高CRI，如大於60或70。

此外，可以將一種以上的磷光體材料組合在一起後，利用藍色有機發光裝置達到不同的顏色，色溫度，和現色指數。可以使用的其他磷光體載於美國序列第09/469,702號，名稱“Luminescent Display and Method of Making”之中，其為在1999年十二月22日以Anil Duggal和Alok Srivastava之名提出申請的，其以引用方式併於本文。一適當發紅光無機磷光體的例子為 $SrO_4O_7:Sm^{2+}$ ，此處在冒號後的 Sm^{2+} 表一活化劑。此磷光劑可吸收短於600奈米的

(19)

大部分可視光波長而發射出波長大於650奈米的深紅色光線。適當發綠光無機磷光體的一例子為 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 。此磷光體可吸收低於500奈米者且在535奈米具有最大發射。適當發藍光無機磷光體的一例子為 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 。 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 吸收低於430奈米的最大波長且在450奈米具有最大發射。

可發射適合於諸情況的合宜顏色之其他無機磷光體也可以使用。例如，下面無機磷光體或有機磷光體名單中的磷光體都可以用於本發明任何具體實例中。特別者，圖1-3或14-16中所示任一具體實例可包括至少一種此等磷光體或等效物。非限制性例子為

(Sr, Mg, Ca, Ba, Zn) $_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu, Mn}$ (尖峰發射在約580-600奈米) ; (Ca, Sr, Ba, Mg) $_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl, F, OH}) : \text{Eu, Mn}$ (尖峰發射在550奈米與600奈米之間) ; (Sr, Ba, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu, Mn}$ (尖峰發射在約520-530奈米) ; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$ (尖峰發射在約490-500奈米) ; $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ (尖峰發射在約650-600奈米) ; $\text{ZnS} : \text{Cu, Al, ZnS} : \text{Ag, Al} ; \text{CaS} : \text{Ce}$ (發綠光) ; $\text{SrS} : \text{Ce}$ (發綠光) ; $\text{SrS} : \text{Eu}$ (發紅光) ; $\text{MgS} : \text{Eu}$ (發橘紅光) ; $\text{CaS} : \text{Eu}$ (發紅光) ;
(Y, Tb, Lu, La, Gd) $_3(\text{Al, Sc, Ga, In})_5\text{O}_{17} : \text{Ce, Pr, Sm}$ (具有從黃色到橘色的廣發射範圍，取決於組成) ; $\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}$ (尖峰發射在約480-490奈米) ; $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ (尖峰約發射在約470-

(20)

490奈米)；及 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}$ (尖峰發射在約490-500奈米)。於此等式子中，冒號後面的元素或多元素為活化劑。於一組小括號內所包括的一組元素意指此等元素可佔據相同類型的晶格部位，且可含有任一元素或全部該等元素。

有機光致發光材料的非限制性例子為可用於光致發光層中的有機染料，包括香豆素460(藍色)，香豆素6(綠色)，和nile red。其他適當類別的有機PL材料為二萘嵌苯類(perylenes)和苯并嵌二萘(benzopyrenes)，香豆素染料，聚甲川染料(polymethine dyes)，二苯并吡喃染料(xanthene dyes)，酮基苯并蔥染料(oxobenzanthracene dyes)，和二萘嵌苯雙(二羧醯胺)染料，於Tang et al., U. S. 4,769,292中所揭示者，其以引用方式併於本文。其他適當有機PL材料為吡喃和噻喃，於Tany et al., U.S. 5,294,870中所揭示，其以引用方式併入本文。仍有屬於偶氮染料類的其他適當有機PL材料，例如在P. F. Gordon and P. Gregory, "Organic Chemistry in Colour," Springer-Verlag, Berlin, pp. 95-108 (1983)中所述及者。較佳的有機PL材料為可吸收一部份由發光元件所發射的綠光而發射出在可視光譜由黃至紅波長中的光者。出自此等有機PL材料的此等發光配合從發光元件發出而來被吸收的部份光可產生接近黑體輻射域之光。

本發明其他具體實例可由諳於此技者從對本文所揭示的具體實例之考慮獲得明白。說明書及實施例理應只視為

(21)

示範性，而本發明範圍和旨意係由下面的申請專利範圍所界定。

【圖式簡單說明】

本發明其他特徵和優點下面較佳具體實例的詳細說明與所附圖式獲得明白，其中：

圖1圖解說明本發明光源一第一具體實例，其中磷光粒子係經配置在一分隔的層中。

圖2圖解說明本發明光源第二具體實例，其中磷光體粒子係經配置在有機發光裝置的基材之內。

圖3圖解說明本發明光源的第三具體實例，其中加入一分開的散射層。

圖4為根據本發明一示範具體實例的有機發光裝置之電致發光光譜圖。

圖5為根據本發明一示範具體實例的YAG:Ce磷光體的激發和發射光譜圖。

圖6為藍色有機發光裝置與YAG:Ce磷光體的組合之計算發射光譜圖。

圖7為藍色有機發光裝置與
($Y_{0.77}Gd_{0.2}Ce_{0.03}$) $_3Al_5O_{12}$ 磷光體的組合之計算發射光譜圖。

圖8為藍色有機發光裝置與
($Y_{0.37}Gd_{0.6}Ce_{0.03}$) $_3Al_5O_{12}$ 磷光體的組合之計算發射光譜圖。

(22)

圖 9 為根據本發明一示範具體實例的基礎有機發光裝置之圖式。

圖 10 圖解說明由分別用為電洞注射與發光功能的兩分開之屬層所形成的有機發光層之例子。

圖 11 圖解說明由分別用為電洞運載和發光功能的兩分開之屬層所形成的有機發光層之例子。

圖 12 圖解說明由分別作為發光與電子注射功能的兩分開之屬層所形成的有機發光層之例子。

圖 13 圖解說明由分別作為電洞注射、電洞運載、發光、和電子注射功能之兩分開的屬層所形成的有機發光層之例子。

圖 14 圖解說明包括一經配置在陰極與有機發光層之間的電洞阻斷層之本發明一 OLED。

圖 15 圖解說明包括一經配置在陽極與有機發光層之間的電子阻斷層之本發明一 OLED。

圖 16 圖解說明包括一電洞阻斷層與一電子阻斷層兩者之本發明 OLED。

〔主要元件對照表〕

11, 13, 15 第一屬層

12, 14, 16 第二屬層

17 電洞注射層

18 電洞運載屬層

19 發光屬層

(23)

20 電子注射層

100, 200, 300, 400 有機發光裝置

110 有機發光層

115 磷光層

120 陰極

125 基板

126 電子阻斷層

130 陽極

135 發光裝置

伍、中文發明摘要

發明名稱：具有有機層及光激發光層的光源

一種光源，其包括一有機發光裝置，其發射具有一第一光譜的輻射；和一磷光層，其可吸收一部份該有機發光層所發射的光且發射具有一第二光譜的光。該有機發光裝置包括一經配置在一對電極之間的有機發光層，及經配置在該有機發光層與一電極之間的至少一電荷阻斷層。該磷光體典型地吸收少於全部的該有機發光層所發射的光且典型地係覆蓋著整個有機發光層。該有機發光層所發射的光與該磷光層所發射的光相混合而產生具有一第三光譜的光。

陸、英文發明摘要

發明名稱： LIGHT SOURCE WITH ORGANIC LAYER
AND PHOTOLUMINESCENT LAYER

A light source comprises an organic light-emitting device, which emits radiation having a first spectrum, and a phosphor layer, which absorbs a portion of the light emitted by the organic light-emitting layer and which emits light having a second spectrum. The organic light-emitting device comprises an organic light-emitting layer disposed between a pair of electrodes, and at least a charge-blocking layer disposed between the organic light-emitting layer and one of the electrodes. The phosphor layer typically absorbs less than all of the light emitted by the organic light-emitting layer and typically covers the entire organic light-emitting device. The light emitted by the organic light-emitting layer is mixed with the light emitted by the phosphor layer to produce light having a third spectrum.

圖 1

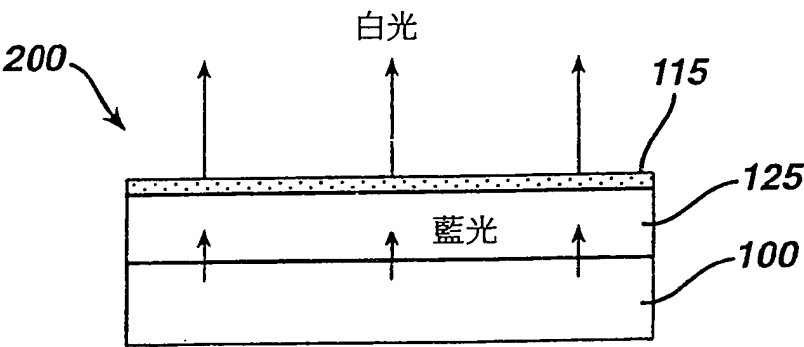


圖 2

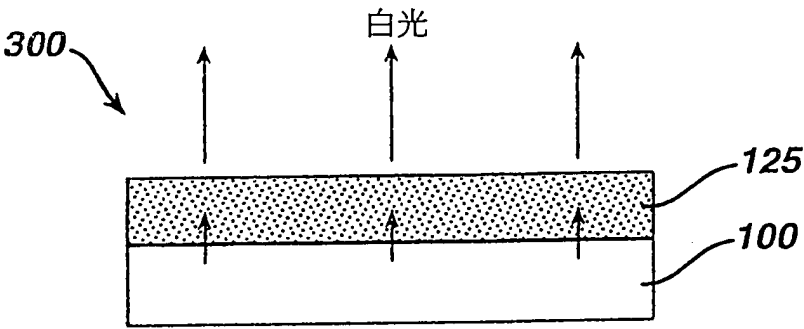
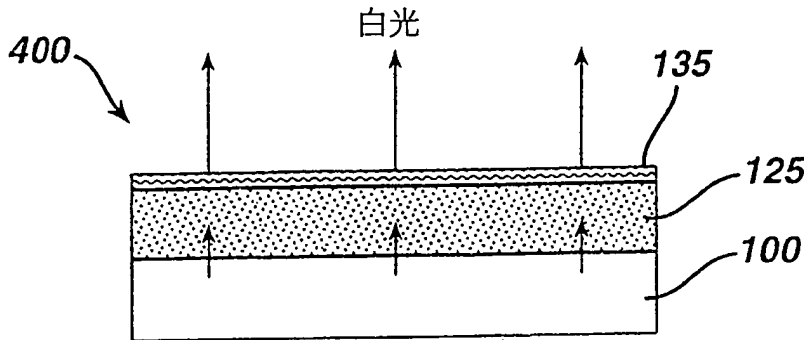


圖 3



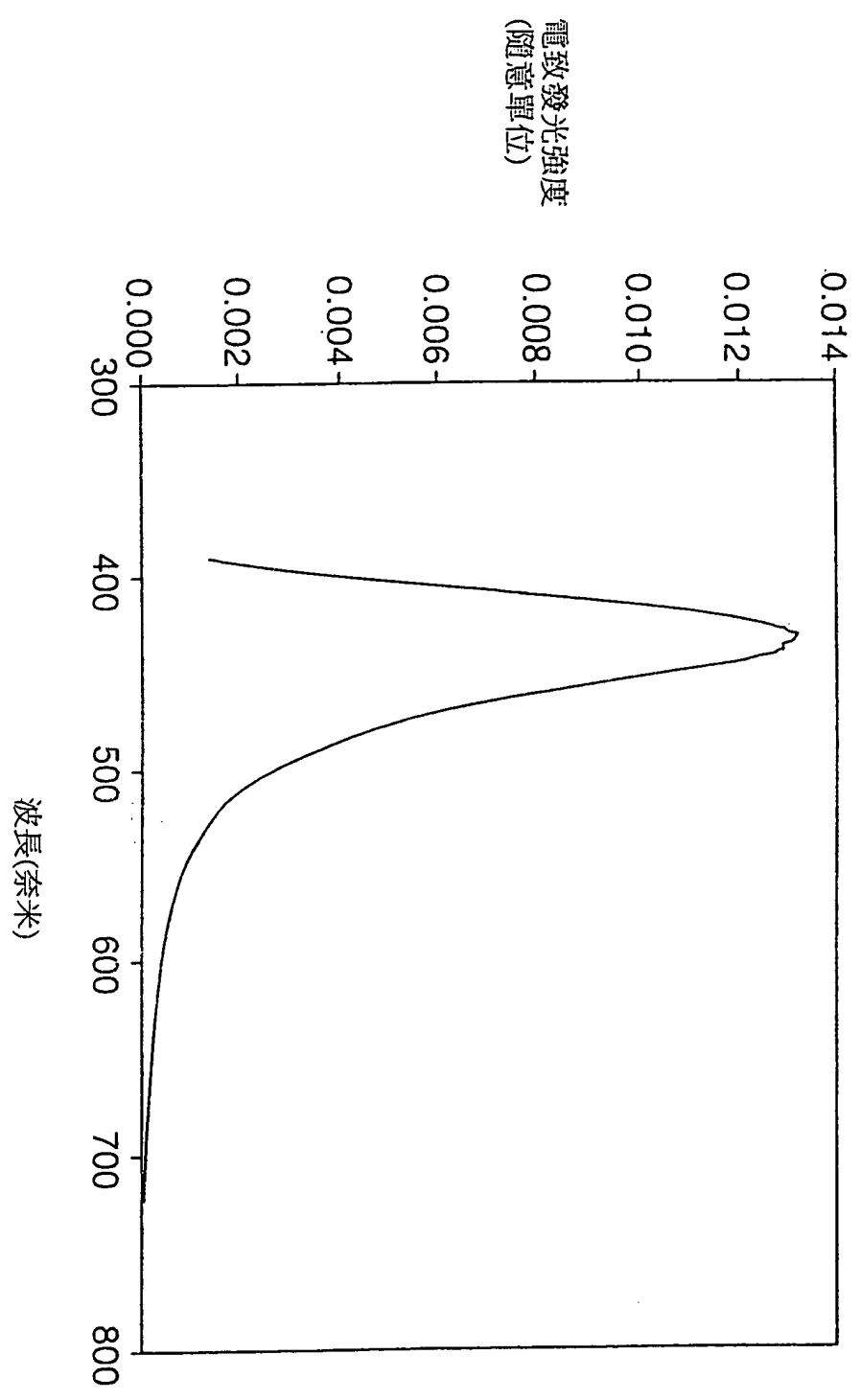


圖 4

圖 5

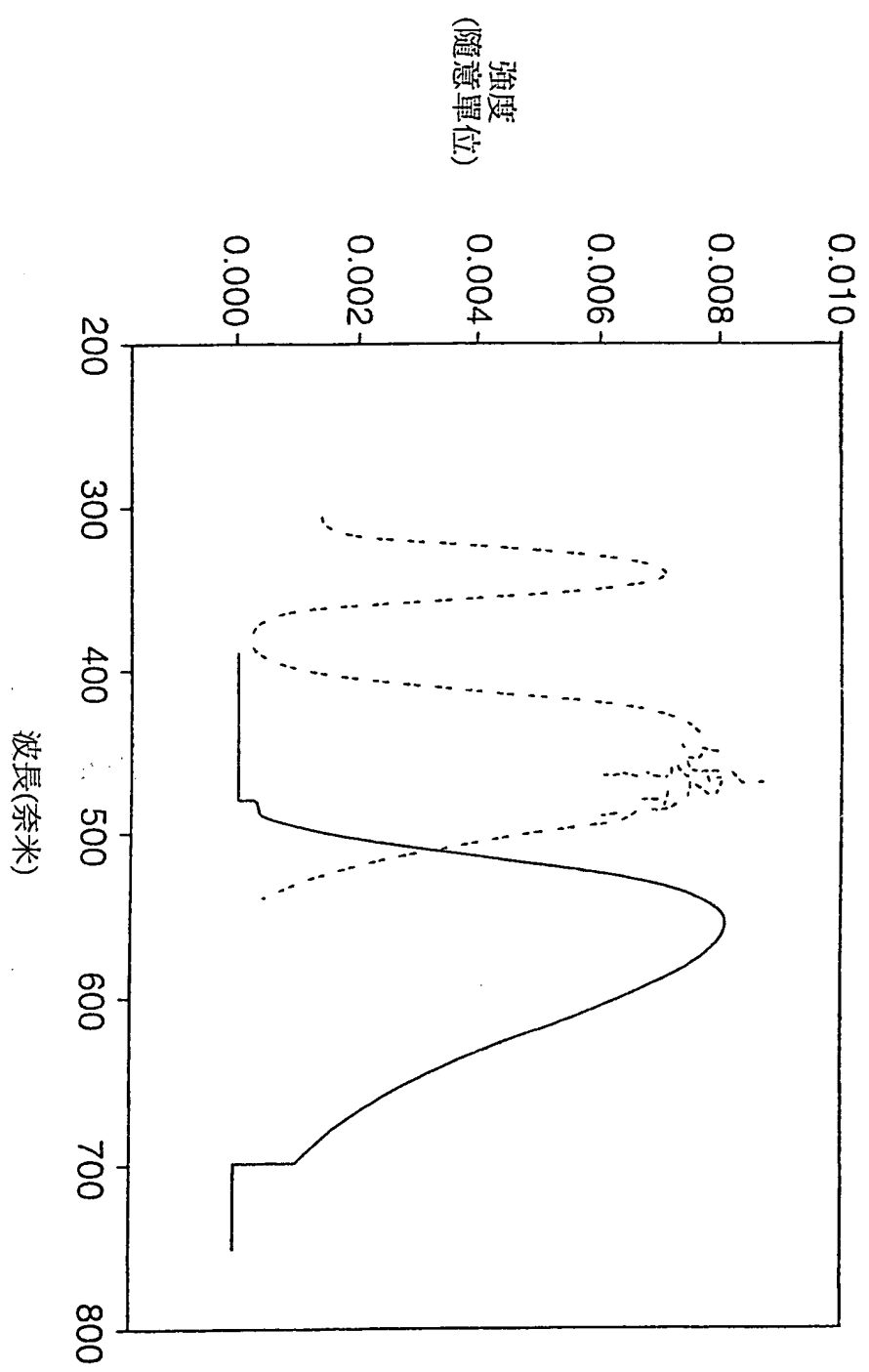


圖 6

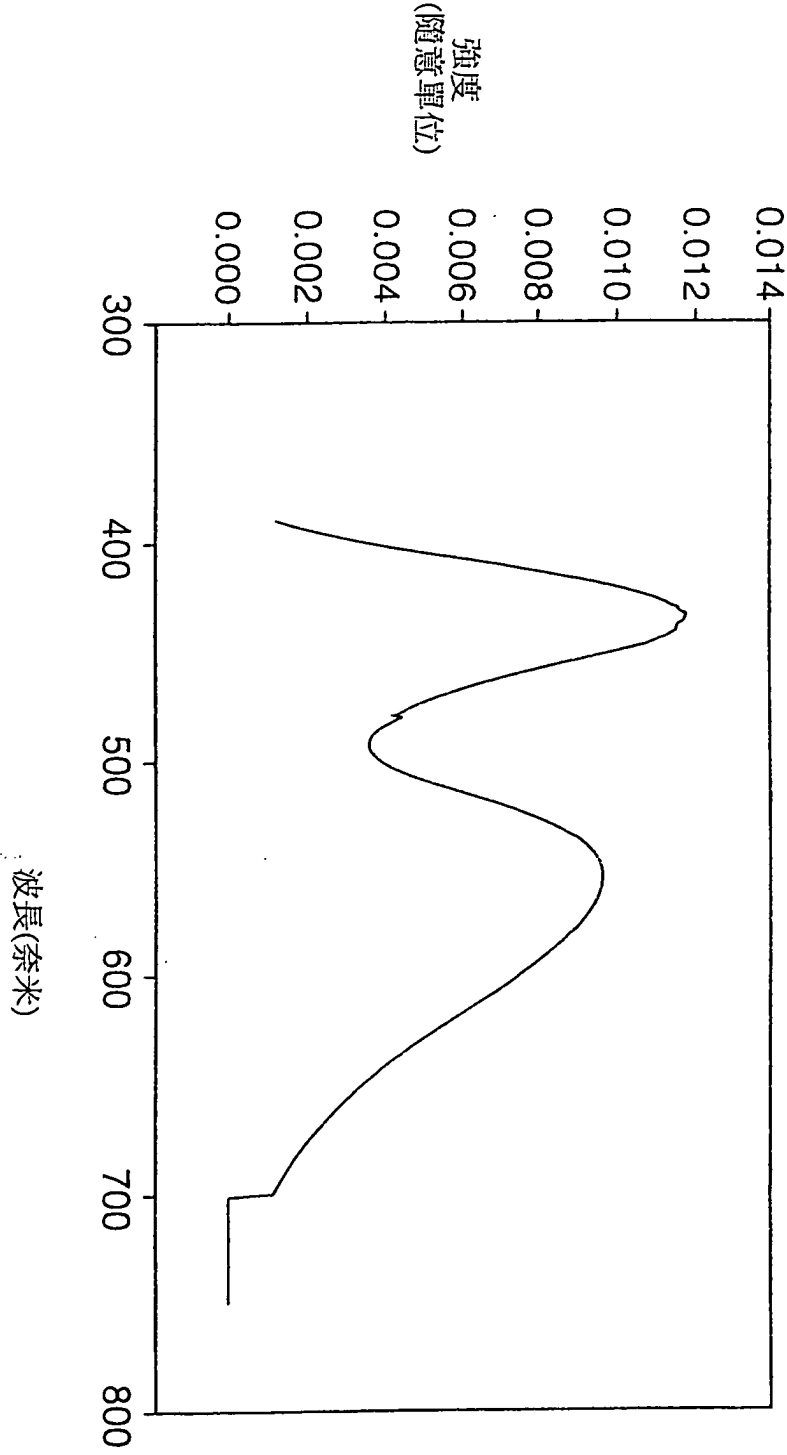
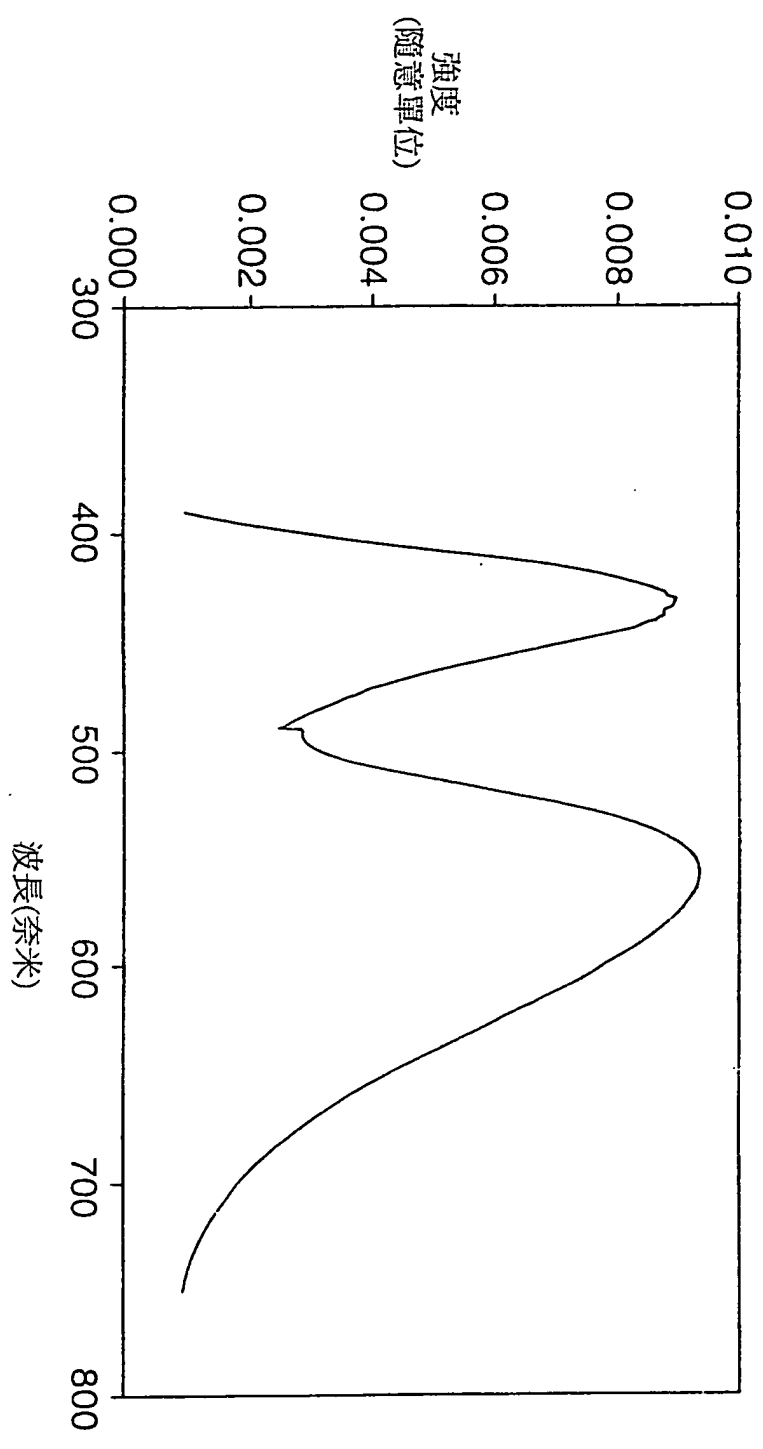


圖 7



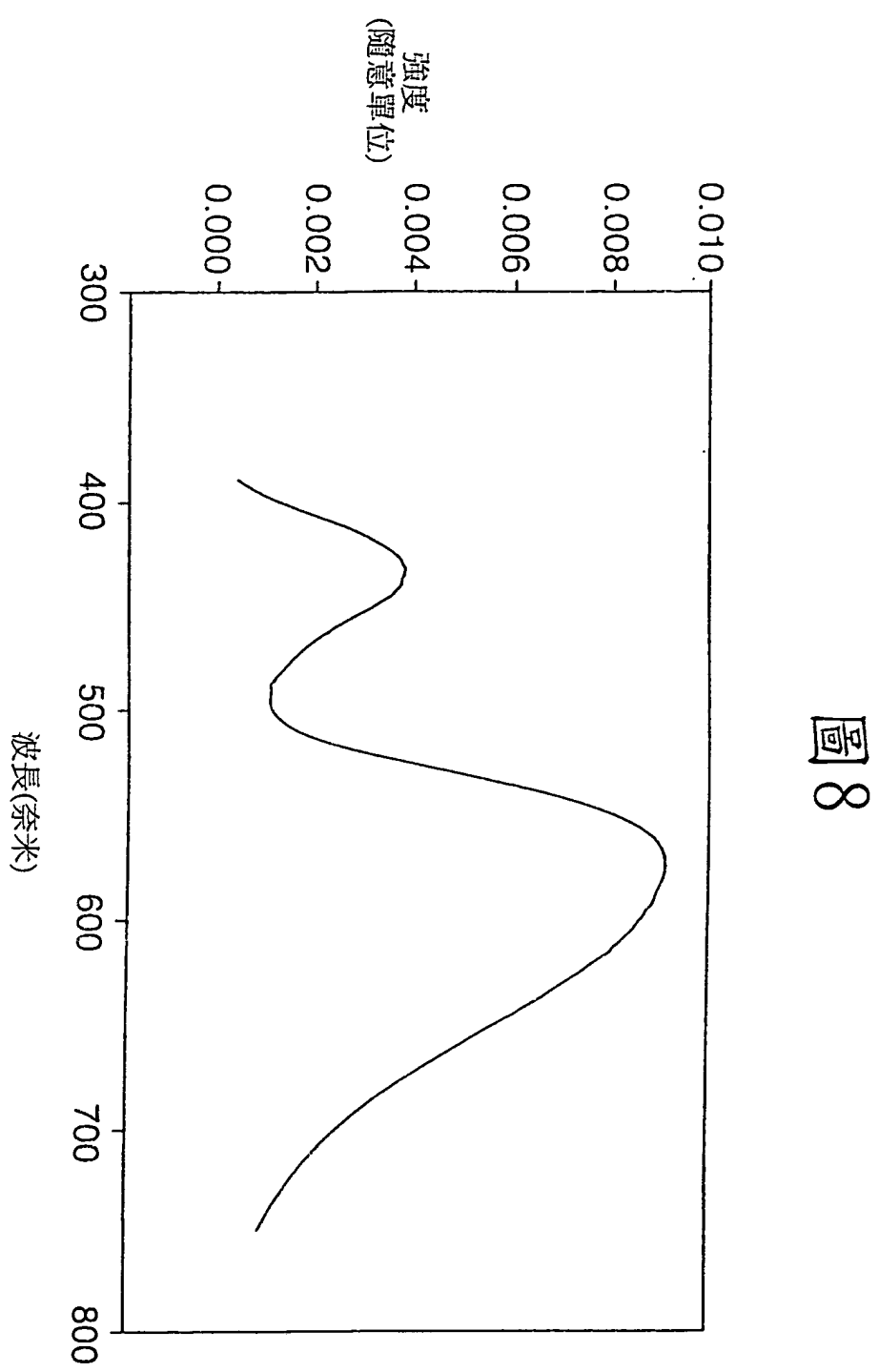


圖 8

圖 9

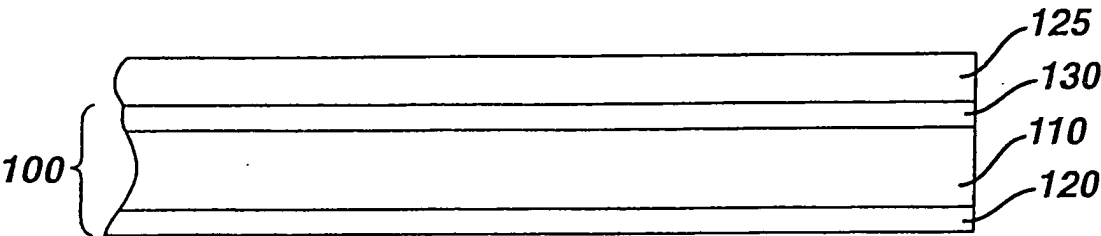


圖 10

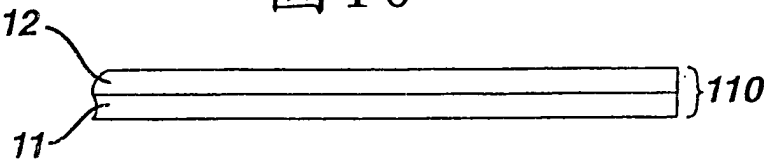


圖 11

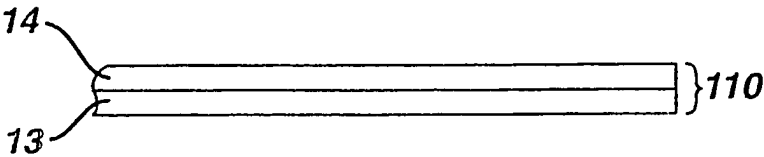


圖 12

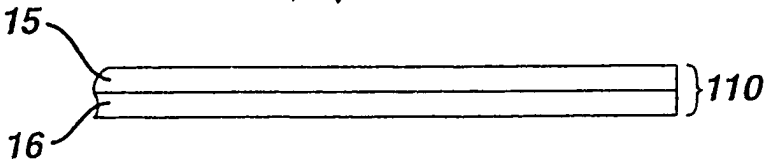
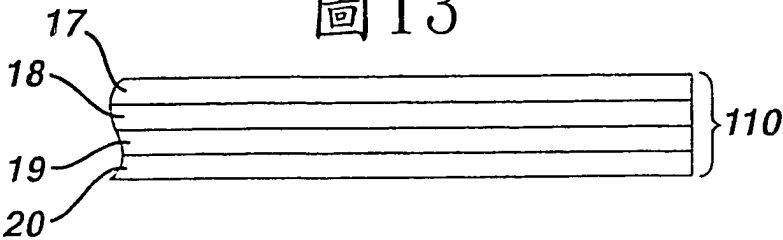


圖 13



柒、（一）、本案指定代表圖為：第 1 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

100 有機發光裝置

115 磷光層

125 基板

200 有機發光裝置

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

光。該光致發光材料典型地包括一無機熐光體，不過也可以包括一有機光致發光性材料例如有機染料。根據本發明一示範具體實例，熐光材料吸收來自有機發光裝置 100 的藍光且再發射出較低波長的光使得可在良好現色性質下達到在 3000 – 6500°K 範圍內的色溫度。

光致發光性材料典型地係經分散在膜形成性材料，例如聚合物基體之內。非限制性聚合物基體材料為聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、環氧樹脂、和矽酮樹脂。光致發光性材料可經分散在所選聚合物基體材料的先質中以形成混合物。然後用該混合物形成一膜且隨後予以聚合。

本發明經由加裝至少一經配置在一電極（陰極或陽極）與有機發光屬層之間的電荷阻斷層而提供更具能量效率的有機發光裝置。例如，在陰極與有機發光層之間配置一電洞阻斷層而防止電洞徙動及喪失在陰極內。類似地，在陽極與有機發光層之間配置一電子阻斷層而防止電子徙動及喪失到陽極之內。宜於在有機發光裝置內包括一電洞阻斷層與一電子阻斷層。

適合用為電洞阻斷層的材料宜於具有大於有機發光材料所具的 HOMO（最高佔據分子軌道）能階（亦即，相對於真空能階之較大能量差值）。電洞阻斷材料也宜於具有介於陰極材料所具功函數與有機發光材料的 LUMO（最低未佔據分子軌道）能階之間的 LUMO 能階。例如，具有合宜的 HOMO 和 LUMO 能階以配合許多陰極材料和有機發光材料使用之適當電洞阻斷材料為 1，3，5-三（4-氟聯苯

— 4' — 基) 苯 (於本文中縮寫為 "F-TBB" , 具有約 2.5 eV 的 LUMO , 及約 6.3 eV 的 HOMO) ; 聚 (2 , 5 - 吡啶二基) (於本文縮寫為 "PPY" , 具有約 2.8 eV 的 LUMO , 及約 6.3 eV 的 HOMO) ; bathocuproine (於本文縮寫為 "BCP" , 有約 3 eV 的 LUMO , 及約 6.5 eV 的 HOMO ; 3 - 苯基 - 4 - (1' - 萘基) - 5 - 苯基 - 1 , 2 , 4 - 三唑 (於本文縮寫為 "TAZ" , 約 2.8 eV 的 LUMO , 及約 6.6 eV 的 HOMO) ; 及鋁 (III) - 雙 (2 - 甲基 - 8 - 喹啉醇基) - 4 - 苯基苯酚鹽 (於本文中縮寫為 "Balq" 約 3 eV 的 LUMO , 及約 6.3 eV 的 HOMO) 。

適合用的電子阻斷層的材料宜於具有低於有機發光材料所具者之 LUMO 能階 (亦即 , 相對於真空能階的較小能量差值) 。電子阻斷材料也宜於具有介於陽極材料的功函數與有機發光材料的 HOMO 能階之間的 HOMO 能階。例如 , 具有可配合許多陽極材料和有機發光材料使用的合宜 HOMO 和 LUMO 能階之適當電子阻斷材料為 Sexithienyl (一種六環低聚噻吩 , 具有約 2.9 eV 的 LUMO , 及約 5.2 eV 的 HOMO) ; 低聚伸苯基類 (Oligophenylenes) (例如 , 六環低聚伸苯基 , 約 2.5 eV 的 LUMO , 及約 5.7 eV 的 HOMO) ; 及 N , N' - 二苯基 - N , N' - (3 - 甲基苯基) - 1 , 1' - 聯苯 - 4 , 4' - 二胺 (於本文中縮寫的 "TPD" , 具有約 2.5 eV 的 LUMO , 約 5.5 eV 的 HOMO) 。也可以使用對特別有機發光材料具有恰當 HOMO 和 LUMO 能階之聚合物。此等聚合物的非限制性例子為 PVK (約 2.2 eV 的

100年7月18日修(更)正本

附件 5A：第093110852號申請專利範圍修正本

民國 100 年 7 月 18 日修正

拾、申請專利範圍

1. 一種光源 (200, 300, 400)，其包括：

一有機發光裝置 (100)，其發射具有一第一光譜的光；該有機發光裝置 (100) 包括一經配置在一對電極 (120, 130) 之間的有機發光層 (110)，及經配置在該有機發光層 (110) 與陰極 (120) 之間的至少一電洞阻斷層 (116)；其中該電洞阻斷層 (116) 包括一電洞阻斷材料，該材料具有大於該有機發光層 (110) 之有機發光材料的最高佔據分子軌道 ("HOMO") 能階之最高佔據分子軌道能階，及其中該電洞阻斷材料 (116) 進一步具有介於該陰極 (120) 的功函數與該有機發光材料的最低未佔據分子軌道 ("LUMO") 能階之間的最低未佔據分子軌道能階；及

一磷光層 (115)，其可吸收一部份該有機發光裝置 (100) 所發射的光且發射出具有一第二光譜的光，其中該磷光層 (115) 所吸收的光之部份少於該有機發光裝置 (100) 所發出的所有光。

2. 如申請專利範圍第1項之光源 (200, 300, 400)，其中該電洞阻斷材料係選自下列所構成的群組之中者：
1, 3, 5-三-(4-氟聯苯-4'-基)苯；聚(2, 5-吡啶二基)；帕司右普因 (bathocuproine)；3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1, 2, 4-三唑；和鋁 (III

) - 雙 (2 - 甲基 - 8 - 喹啉醇基) - 4 - 苯基苯酚鹽。

3. 如申請專利範圍第1項之光源 (200, 300, 400)
，其中該有機發光裝置 (100) 另外包含一電子阻斷層 (126)
，其係經配置在一陽極 (130) 與該有機發光裝置 (100) 的該有機發光層 (110) 之間。

4. 如申請專利範圍第3項之光源 (200, 300, 400)
，其中該電子阻斷層 (126) 包括一電子阻斷材料，該材料具有低於該有機發光層 (110) 之有機發光材料的 LUMO能階之 LUMO能階。

5. 如申請專利範圍第4項之光源 (200, 300, 400)
，其中該電子阻斷材料進一步具有介於該陽極 (130) 的功函數與該有機發光材料的 HOMO能階之間的 HOMO能階。

6. 如申請專利範圍第3項之光源 (200, 300, 400)
，其中該電子阻斷材料係選自下列所構成的群組之中者：
寡噻吩類 (oligothiophenes) ；寡伸苯基類 (oligophenylenes) ； N, N' - 二苯基 - N, N' - (3 - 甲基苯基) - 1, 1' - 聯苯基 - 4, 4' - 二胺 ； PVK ； 及聚 (9, 9 - 二己基芴) 。

7. 一種製造一照明裝置 (200, 300, 400) 之方法，
包括下列步驟：

形成一有機發光裝置 (100) ，包括將一有機發光層 (110) 配置在一對電極 (120, 130) 之間，及在該有機發光層 (110) 與陰極 (120) 之間配置至少一電洞阻斷層

(116) ； 其 中 該 電 洞 阻 斷 層 (116) 包 括 一 電 洞 阻 斷 材 料 ， 該 材 料 具 有 大 於 該 有 機 發 光 層 (110) 之 有 機 發 光 材 料 的 最 高 佔 據 分 子 軌 道 (“ H O M O ”) 能 階 之 最 高 佔 據 分 子 軌 道 能 階 ， 及 其 中 該 電 洞 阻 斷 材 料 (116) 進 一 步 具 有 介 於 該 陰 極 (120) 的 功 函 數 與 該 有 機 發 光 材 料 的 最 低 未 佔 據 分 子 軌 道 (“ L U M O ”) 能 階 之 間 的 最 低 未 佔 據 分 子 軌 道 能 階 ； 及

在 該 有 機 發 光 裝 置 (100) 之 上 形 成 一 光 致 發 光 材 料 層 ， 該 光 致 發 光 材 料 層 可 吸 收 少 於 該 有 機 發 光 裝 置 (100) 所 發 出 的 所 有 光 ；

其 中 該 有 機 發 光 裝 置 (100) 所 發 出 的 光 可 與 該 光 致 發 光 材 料 所 發 的 光 相 混 合 而 產 生 白 光 。

100年7月8日修(更)正替換頁

圖 14

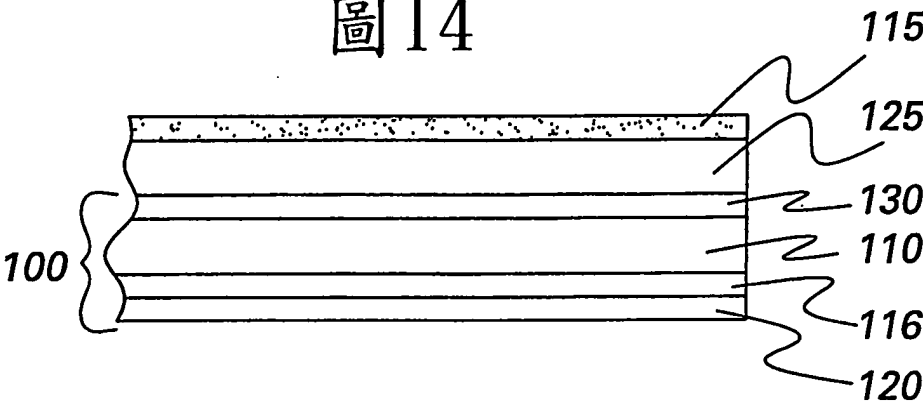


圖 15

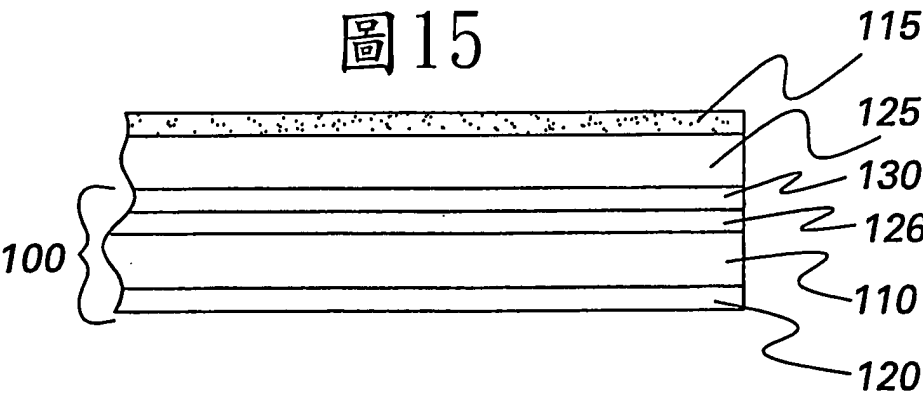


圖 16

