



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：92119846

※申請日期：92年07月21日

※IPC分類：H05B 33/14

壹、發明名稱：

(中) 有機電致發光裝置

(外) Organic electroluminescent device

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 半導體能源研究所股份有限公司

(英) 株式会社半導体エネルギー研究所

代表人：(中) 1. 山崎舜平

(英)

地址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 筒井哲夫

(英) 筒井哲夫

地址：(中) 日本國福岡縣春日市紅葉丘東八一六六

(英) 日本国福岡県春日市紅葉ヶ丘東8-66

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. 日本 ; 2002/08/09 ; 2002-233526 有主張優先權



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：92119846

※申請日期：92年07月21日

※IPC分類：H05B 33/14

壹、發明名稱：

(中) 有機電致發光裝置

(外) Organic electroluminescent device

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 半導體能源研究所股份有限公司

(英) 株式会社半導体エネルギー研究所

代表人：(中) 1. 山崎舜平

(英)

地址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 筒井哲夫

(英) 筒井哲夫

地址：(中) 日本國福岡縣春日市紅葉丘東八一六六

(英) 日本国福岡県春日市紅葉ヶ丘東8-66

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. 日本 ; 2002/08/09 ; 2002-233526 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種有機電致發光裝置，其具有當施加電場時能夠實現發光的有機化合物層。具體地說，本發明涉及通過交流偏壓來發光的有機電致發光裝置。

【先前技術】

與無機化合物比較，有機化合物包括更多種材料系統，並且通過適當的分子設計可以合成具有各種高級功能的有機材料。而且，有機化合物的特點在於採用有機化合物形成的薄膜等表現出極大的柔韌性，並且通過聚合作用還可以獲得優越的可加工性能。根據這些優點，近年來，使用功能有機材料的光子學和電子學技術受到關注。

利用有機材料的光學性質的光子學技術在當代工業技術中已經扮演一個重要的角色。例如，感光材料，如光抗蝕劑，已成為半導體精細工藝的光微影術中必不可少的材料。此外，由於有機化合物本身具有光吸收的特性和由光吸收產生的光發射特性（螢光或磷光），因此作為發光材料例如雷射顏料等，它們具有相當大的可適用性。

另一方面，由於有機化合物自身沒有載子，所以它們基本上具有優越的絕緣性能。因此，在利用有機材料的電特性的電子領域，有機化合物主要的習知用途是絕緣體，諸如用作絕緣材料、保護材料以及覆蓋材料。

但是，具有使大量的電流在基本上是絕緣體有機材

(2)

料內流動的機構，並且這些機構也開始在電子領域實際應用。這裏論述的“機構”可以大致地分為兩類。

第一類機構，由導電聚合物作代表，其中 π -共軛系統有機化合物摻有受體（電子受體）或施體（電子施體）以給 π -共軛系統有機化合物供給載子（參考文件 1：Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang 和 Alan J. Heeger “導電有機聚合物的合成：聚乙炔（polyacetyrene）的鹵素衍生物， $(CH)_x$ ” Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetyrene, Chem. Comm. 1977, 16, 第 578-580 頁）。通過增加摻雜量，載子將增擴到一定的區域。因此，它的暗電導率也將隨之增加，以致將有效地使電流流動。

摻雜受體/施體以提高暗電導率從而使電流在有機材料中流動的這種機構的一部分已應用於電子領域。其例子包括使用聚苯胺或多並苯（polyacene）的可充電蓄電池以及使用聚吡咯的電場電容器。

使大量的電流在有機材料中流動的另一類機構使用 SCLC（空間電荷限制電流）。SCLC 是通過從外部注入空間電荷並移動它而使之流動的電流，其電流密度用蔡爾德定律表示，亦即，如下面的公式 1 所示。在公式中， J 表示電流密度、 ϵ 表示相對介電常數、 ϵ_0 表示真空介電常數、 μ 表示載子遷移率、 V 表示電壓以及 d 表示施加電壓 V 的電極之間的距離：

(3)

公式 1

$$J = 9/8 \cdot \epsilon \epsilon_0 \mu \cdot V^2 / d^3$$

注意 SCLC 由公式 1 表示，其中假定當 SCLC 流動時沒有任何載子俘獲 (trap) 產生。由載子俘獲限制的電流稱為 TCLC (俘獲電荷限制的電流)，並且它與電壓功率成正比，但是 SCLC 和 TCLC 的流速都是由本體確定的電流。因此，在下文中 SCLC 和 TCLC 都用同樣的方式處理。

這裏，爲了比較，公式 2 表示爲根據歐姆定律的歐姆電流流動時的電流密度的公式。 σ 表示電導率，E 表示電場強度：

公式 2

$$J = \sigma E = \sigma \cdot V / d$$

在公式 2 中，由於電導率 σ 表示爲 $\sigma = ne\mu$ (n 指載子密度、 e 指電荷)，因此載子密度是包括在決定流動的電流量的因數中。因此，在具有一定程度的載子遷移率的有機材料中，只要不通過如上所述的摻雜增加材料的載子密度，那麼歐姆電流就不會在通常幾乎沒有載子的有機材料內流動。

但是，如公式 1 所示，決定 SCLC 的因數是介電常

(4)

數、載子遷移率、電壓以及施加電壓的電極之間的距離。載子密度是不相干的。換句話說，即使在有機材料絕緣體沒有載子情況下，通過使施加有電壓的距離 d 足夠小，以及通過選擇具有顯著的載子遷移率 μ 的材料，也可能從外部注入載子以使電流流動。

採用該機構時，有機材料中電流流動量可以達到普通半導體的水平或更多。因此，具有很大的載子遷移率 μ 的有機材料，換而言之，能夠潛在地輸運載子的有機材料可以稱作“有機半導體”。

順便提及，甚至在使用如上所述的 SCLC 的有機半導體裝置中，使用功能有機材料的光子性能和電性能作為光電子裝置的有機電致發光裝置（在下文中稱為“有機 EL 裝置”），近年來已特別表現出非凡的進步。

由 C.W. Tang 等於 1987 年發表了有機 EL 裝置的最基本結構（參考文件 2：C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke，“有機電致發光二極體”，《應用物理通信》（Applied physics Letters），Vol. 51，No. 12，第 913-915 頁（1987））。

登載在參考文件 2 中的裝置是一種二極體裝置，其中總厚約 100nm 的有機薄膜夾在電極間，且通過層疊電洞-輸運有機化合物和電子-輸運有機化合物構造該有機薄膜，以及該裝置使用發光材料（螢光材料）作為電子-輸運化合物。通過向裝置施加電壓，可以獲得光發射以作為發光二極體。

(5)

光-發射機制被認為如下方式工作。也就是說，通過施加電壓到夾在電極之間的有機薄膜，從電極注入的電洞和電子在有機薄膜內複合以形成受激分子（下面稱為“分子激子”），並且當這些分子激子回到它的基態時發射光。

注意，可以利用由有機化合物形成的單重態和三重態激子。由於基態通常是單重態，因此，來自單重激發態發射的光稱為螢光，來自三重激發態發射的光稱為磷光。本說明書中的論述涵蓋來自兩種激發態發射的光的情況。

就如上所述的有機 EL 裝置而言，有機薄膜通常形成為約 100 到 200nm 厚的薄膜。而且，由於有機 EL 裝置是自發光裝置，其中光從有機薄膜自身發出，所以不需要一般液晶顯示器中使用的背光。因此，有機 EL 裝置具有很大的優點，它可以製成極其薄和極其輕。

而且，在約 100 到 200nm 厚的薄膜中，例如，由有機薄膜的載子遷移率所表現的從載子注入到發生複合的時間約幾十納秒。即使從載子的複合到發光過程需要時間，發光也可以在微秒的數量級內實現。因此，有機薄膜一個特點是回應時間極其快。

由於薄、輕和迅速的回應時間等的上述性能，有機 EL 裝置作為下一代平板顯示裝置受到關注。而且，由於它是自發光並且它的可見範圍寬，因此它的可見性相對好並且被認為是用於攜帶型裝置的顯示幕的有效裝置。

有機 EL 裝置是利用使 SCLC 在有機半導體流動的機

(6)

構的裝置，但是，通過使 SCLC 流動加速了有機半導體的功能退化。觀察有機 EL 裝置作為例子，眾所周知，裝置的壽命（亦即，發光亮度的半衰期）退化幾乎與它最初的亮度成反比，或，換言之，與流動的電流量成反比（例如，參考文件 3：Yoshiharu SATO（佐藤 佳晴），“應用物理學/有機分子電子學和生物電子學日本協會”（The Japan Society of Applied Physics/Organic Molecular Electronics and Bioelectronics, vol. 11, No. 1 (2000), 第 86-99 頁）。

根據上文論述，因通過提高有機 EL 裝置的電流效率（相對於電流產生的亮度級），可以減小為實現一定亮度級所用的電流，因此可以減小如上所述的退化。所以，無論從消費電力的角度，還是從裝置壽命的角度看，對於有機裝置電流效率都是重要的因素。

但是，在有機 EL 裝置中，也存在有關於電流效率的問題。有機 EL 裝置的發光機制是注入的電洞和電子互相複合以轉變為光。因此，理論上，從複合的一個電洞和一個電子至多可能提取一個光子，不可能提取多個光子。也就是說，內量子效率（依賴於注入的載子的發射光子的數目）至多為 1。

但是，實際上，難以使內量子效率接近 1。例如：就使用螢光材料作為發光體有機 EL 裝置來說，認為單重激發態（ S^* ）和三重激發態（ T^* ）產生的統計比率為 $S^* : T^* = 1 : 3$ （參考文件 4：Tetsuo TSUTSUI（筒井 哲

(7)

夫)，“有機分子電子學和生物電子學分部第三次討論會教程，應用物理學日本協會 (“Textbook of the 3rd seminar at Division of Organic Molecular Electronics and Bioelectronics, The Japan Society of Applied Physics) ” p.31-37 (1993))。因此，內量子效率的理論極限為 0.25。而且，只要來自螢光材料的螢光量子產率不是 ϕ_f ，那麼內量子效率將甚至低於 0.25。

近年來，已經嘗試採用磷光材料以使用來自三重激發態的發射光從而產生接近 0.75 至 1 的內量子效率理論極限，並且已經獲得實際超過螢光材料的內量子效率。但是，為了實現這些，必須使用具有高磷光量子效率 ϕ_p 的磷光質材料。因此，材料的選擇範圍不可避免地受限制。這是因為在室溫下能發射磷光的有機化合物非常稀有。

因此，作為克服裝置的電流效率低的機構，近幾年有報告提出電荷產生層的概念。參考文件 5：第 49 回應用物理學會關係聯合演講會 演講稿集 (“49th Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 2002 年 3 月 M. Herrmann Junji KIDO (城戶 淳二)，p.1308，27p-YL-3))

如圖 7A 和 7B 中所示，描述了電荷產生層的概念。圖 7A 和 7B 每個都示出了參考文件 5 中的有機 EL 裝置的框架格式，在有機 EL 裝置中，順序疊置陽極、第一電致發光層、電荷產生層、第二電致發光層和陰極。需要注意的是，電致發光層（下面稱為“EL 層”）是指含有通過注

入載子而使其能夠發光的有機化合物的層。另外，電荷產生層並不連接到外電路並且是浮置電極。

當在有機 EL 裝置中的陽極和陰極之間提供電壓 V 時，就從電荷產生層分別將電子注入到第一 EL 層件和將電洞注入到第二 EL 層。從外電路觀察，電子從陰極流向陽極，而電洞從陽極流向陰極（參見圖 6A）。然而，因為電子和電洞從電荷產生層以相反方向流動（參見圖 6B），所以就會在第一 EL 層和第二 EL 層兩者之中產生載子複合。因此，發射光。這裏，當電流 I 在其中流過時，第一 EL 層和第二 EL 層兩者都對應於電流 I 發射光子。因此，與僅具有一個層的有機 EL 裝置的結構相比、在相同電流下就可以發射兩倍的光量。（但是與僅具有一個層的有機 EL 裝置的結構相比需要兩倍或更多的電壓）。

引入這樣的電荷產生層的有機 EL 裝置，通過疊置數層 EL 層，電流效率可以提高數倍（然而，該結構需要幾倍甚至更大的電壓）。所以，從理論上講，隨著電流效率的提高，可以期待裝置壽命的延長。

但是，要通過使用電荷產生層來提高電流效率，必須疊置數層 EL 層，這樣工藝操作就變得繁雜。因此，諸如針孔的部分缺陷的可能性有所增加。由此，容易引起裝置間的不均勻，以及裝置的短路等缺陷的產生。總之，通過提高電流效率，雖本質上的可靠性得到提高，但同時產生了裝置的成品率的問題。

【發明內容】

本發明的發明者，多次重復研究的結果，已設計出通過改良包括電荷產生層的有機 EL 裝置能實現上述目的的機構（本發明的發明者將電荷產生層稱為雙極載子產生層）。其最基本結構展示在圖 1 中。

圖 1 示出一種有機 EL 裝置，該有機 EL 裝置含有電致發光膜 103，該電致發光膜 103 置於第一電極 101 和第二電極 102 之間。電致發光膜 103 包含能夠引起電致發光的有機化合物。在有機 EL 裝置中，電致發光膜 103 中包含有作為浮置電極的雙極載子產生層 104，而且，第一電極 101 和電致發光膜 103 之間形成有絕緣層 105a（第一絕緣層），在第二電極 102 和電致發光膜 103 之間提供有另一絕緣層 105b（第二絕緣層）。在圖 1 的情形中，雙極載子產生層 104 只有一層。電致發光膜 103 被雙極載子產生層 104 分開為第一電致發光層 103-1 和第二電致發光層 103-2。電致發光膜 103 的整體結構夾在絕緣層 105a 和絕緣層 105b 之間。

另外，圖 1 所示有機 EL 裝置中，雙極載子產生層 104 只提供有一層。或者有機 EL 裝置可以提供兩層或更多層的雙極載子產生層。例如，如圖 2 所示，有機 EL 裝置可以為一種結構，其中電致發光層 103-1~103-n 和雙極載子產生層 104-1~104-m（m 是 1 或大於 1 的整數，而且， $n=m+1$ ）被以交替方式提供。

(10)

這時，圖 1 和圖 2 所示的有機裝置可以被設計為：絕緣層有足夠的厚度，從而阻止載子分別從第一電極和第二電極注入。這種情況下，載子只從雙極載子產生層注入，用交流驅動激發有機 EL 裝置。這樣一來可以極有效地防止裝置的短路，因而可以提供具有優越的產品率或驅動穩定性的裝置。

據此，根據本發明的第一方面，有機電致發光裝置包括第一電極，第二電極和電致發光膜，電致發光膜含有能夠產生電致發光的有機化合物並提供在第一電極和第二電極之間，該裝置包括：埋置在電致發光膜中作為浮置電極的雙極載子產生層；所述第一電極和電致發光膜之間的絕緣膜，其防止載子從第一電極注入到電致發光膜中；以及所述第二電極和電致發光膜之間的絕緣膜，其防止載子從第二電極注入電致發光膜。

本發明的第二方面中：有機電致發光裝置具有電致發光膜，電致發光膜含有能夠產生電致發光的有機化合物並提供在第一電極和第二電極之間，該裝置包括：電致發光膜中作為浮置電極的雙極載子產生層；第一電極和電致發光膜之間的絕緣膜；以及第二電極和電致發光膜之間的絕緣膜，其中有機電致發光裝置通過交流偏壓驅動。

從有機電致發光裝置通過交流偏壓驅動的角度考慮，最好是，電致發光膜包括有雙極特性的層。或者，電致發光膜包括具有雙極性的混合層，其中混合層由具有電子輸運性的有機化合物和具有電洞輸運性的有機化合物彼此混

(11)

合而成。作為具有雙極性的有機化合物，從簡便形成膜的角度出發，最好是，具有 π -共軛系統或 σ -共軛系統的高分子化合物。

進一步，作為雙極載子產生層，從透光性的觀點看，最好是包括有機化合物。這種情形中，為實現作為雙極載子產生層的高性能，最好是雙極載子產生層至少包含受體或施體中的一種。更理想的是，用於有機化合物的受體和施體兩種都包含於雙極載子產生層中。

上述本發明的有機 EL 裝置中，雙極載子產生層需要足夠的載子。因此，本發明另一方面，有機電致發光裝置可包括電導率為 10^{-10} S/m 或更大的雙極載子產生層。

【實施方式】

下面將給出工作運轉原理和具體結構來詳細描述本發明的實施方案。這裏，在有機電致發光裝置中（以下簡稱為有機 EL 裝置），可使兩個電極中的一個透明以從有機 EL 裝置中提取光。因此，本發明不僅限於在基底上形成透明電極，以通過透明電極從基底側提取光發射的習知裝置的結構，實際上，還可以是從與基底相對側提取光發射的另一種裝置的結構，或者於從電極兩側提取光發射的裝置的結構。

首先，用圖 3 和圖 4A-C 說明本發明的有機 EL 裝置的工作運轉原理。圖 3 示出本發明的有機 EL 裝置，其中交流電源連結到在圖 1 所示的第一電極 101 和第二電極

(12)

102。在圖中，圖 3 中相同的結構部件引用在圖 1 中相同的參考數字表示。另外，第一電致發光層 103-1 和第二電致發光層 103-2 都使用有雙極性的發光體。第一電極的電位定為 V_1 ，第二電極的電位定為 V_2 。

當對裝置施加交流電壓時，首先，在施加 $V_1 > V_2$ 的偏壓之後的瞬間，電子從雙極載子產生層 104 向第一電極 101 方向移動以及電洞向第二電極 102 的方向移動。它們最終注入到電致發光膜 103（圖 4A）。

另一方面，因有絕緣層 105a 和 105b 的存在，沒有機會將載子從第一電極 101 和第二電極 102 注入到電致發光膜 103。所以，從雙極載子產生層注入的載子無法發生複合，而是各自蓄積在絕緣層 105a 和電致發光膜 103 的介面，以及絕緣層 105b 和電致發光膜 103 之間的介面（圖 4B）。

施加的電壓因是交流偏壓，下一個瞬間 $V_1 < V_2$ 的電壓就會施加於裝置上。這時，自雙極載子產生層 104，載子沿與圖 4A 時的方向相反的方向被注入，而蓄積在圖 4B 的載子向雙極載子產生層 104 方向流動（圖 4C）。其結果，和使用習知的雙極載子產生層的有機 EL 裝置一樣（the preliminary report for the 49th Spring Meeting of the Japan Society (March, 2002), p. 1308，27p-YL-3 的初步報道），載子在第一電致發光層 103-1 和第二電致發光層 103-2 中複合，最終實現從那裏發光。

本有機 EL 裝置和非專利對比文件 5 的裝置不同之處

(13)

在於，因絕緣層 105a 和 105b 排列於裝置中，載子不從外部電極被注入，載子的注入只由埋置於內部的雙極載子產生層完成。也就是說，只有表觀的交流電流流動。（示出近於本質 EL 的性狀）。據此，這可以容易地防止裝置的短路等，因而是極有用的。

本發明的裝置因有絕緣層 105a 和 105b 的存在，所以不發生電流漏泄。因而，可以期待進一步的高效率是本發明的裝置的特徵之一。

另外，本發明也可以設計成如圖 2 所示的多層結構。圖 5 示出插入兩層雙極載子產生層的實例（即 $m=2$ ， $n=3$ 的實例）。圖 5 引用圖 2 的符號。此外，該示例的工作運轉原理和上述圖 3 或圖 4A-C 的基本相同，不同的地方在於：首先，第二電致發光膜 203-2 中（在沒有偏壓的狀態到被施加偏壓的瞬間）載子已經複合，發射光。（另一方面，在上述圖 3 的裝置中，開始施加偏壓時載子只被蓄存）。

另外，作為上述交流偏壓的波形，最好是，正弦波，矩形波和三角波，然而，本發明並不限於這些波形。另外，作為電壓的最大值，最好是，300V 或更小。

上面已經描述了本發明的基本工作運轉原理。現在，下面將列舉用在本發明的作為較佳的雙極載子發生層的構成和作為較佳的電致發光膜的構成。然而，本發明並不限於這些構成。

雙極載子產生層可以是例如金屬薄膜、金屬氧化物薄

膜、有機導電薄膜或它們的組合物。比如在非專利對比文件 5 中使用金屬氧化物 (ITO) 疊置於有機導電薄膜 (摻雜 Cs 的 BCP) 上而形成的疊層。此外，在雙極載子產生層兩側，陰極側緩衝層可以是例如 LiF 的無機電介質薄膜和金屬氧化物例如 Li 氧化物、鹼金屬或包含鹼土金屬離子的有機薄膜層。另一方面，作為陽極側緩衝層可以使用例如銅菁。

從本發明的裝置用交流偏壓驅動的角度考慮，雙極載子產生層應設計為一種結構，使得能夠注入電洞和電子兩種載子。圖 6A-C 示出這種結構的例子之一。

如圖 6A 所示，在用單一材料形成雙極載子產生層 601 的情形中，材料可以是其中電子位於導帶且電洞位於價帶的寬帶隙的半導體 (例如本質半導體)、或可以氧化並還原的氧化還原聚合物。另外，在圖 6A-C 中，參考數字 601 和 611 是電致發光層。

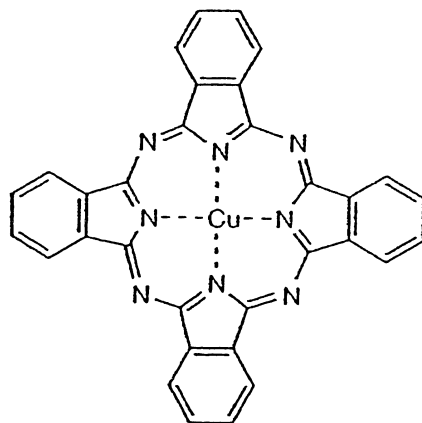
具體的寬帶隙的半導體的示例包括如 GaN, AlN, BN, AlGaN, InGaN, InAlGaN 等 III 族 -N 化合物, ZnS, MgS, ZnSe, MgSe, ZnMgSSe, CdS, ZnO, BeO 等 II-VI 族化合物, 還包括金剛石, SiC, ZnGaSSe, CaF₂, AlP 等。另外, 氧化還原聚合物包括苯胺綠-基-聚苯胺 (emeraldine base polyaniline) (簡稱 EB-PAni) 等。

使用有機導體作為雙極載子產生層 601 也很有效。例如, 有用於混合 p 型有機半導體和 n 型有機半導體的技

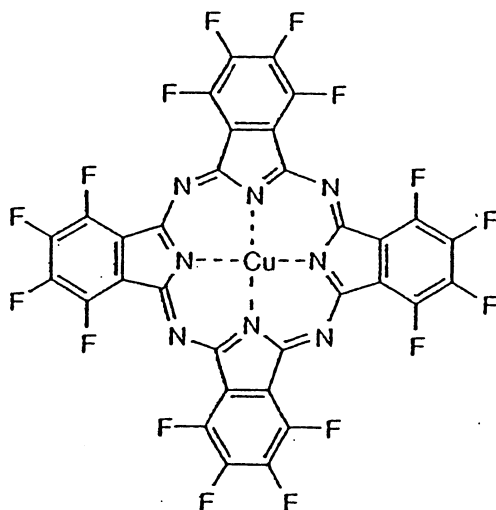
(15)

術。p 型有機半導體的典型實例，除了具有由下面的結構式 1 表示的銅菁 (CuPc) 之外，還包括其他金屬菁或非金屬的菁。n 型有機半導體的典型實例，可包括例如由下面的結構式 2 表示的 F_{16} -CuPC，或 3,4,9,10-二萘嵌苯四羧基酸衍生物，縮寫為 PV (由下面的結構式 3 表示)、Me-PTC (由下面的結構式 4 表示)、或 PTCAD (由下面的結構式 5 表示) 等。

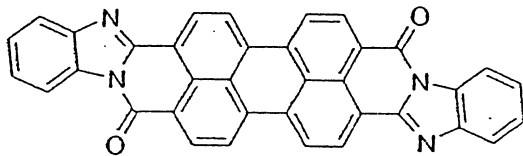
化學式 1



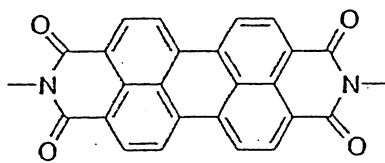
化學式 2



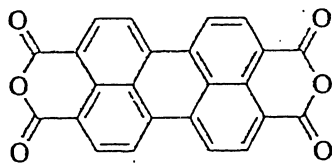
化學式 3



化學式 4



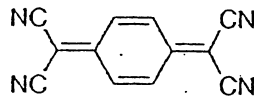
化學式 5



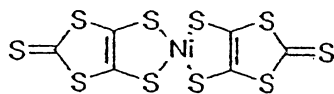
而且，還有使用有機導電體的另一技術，通過製備電荷轉移複合體以作為有機化合物的受體（電子受體）和有機化合物的施體（電子施體）的混合物使有機導電體具有電導性。電荷-轉移複合體容易結晶並且其中一些不易形成薄膜。但是，根據本發明的雙極載子產生層可以形成為薄層或簇狀（以便能注入載子）。因此，不會發生大的問題。

典型的受體例包括下面的結構式（6）所示 TCNQ 或其衍生物和下面的結構式（7）所示鎳絡合物等。施體的典型實例包括下面的結構式（8）所示 TTF 或其衍生物。

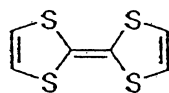
化學式 6



化學式 7



化學式 8



(8)

而且，作為有機導電體的結構實例，還有一個技術，即使用摻雜受體或施體到有機半導體內以使有機半導體具有暗電導率。由導電高聚合物等代表的具有 δ -共軛系統的有機化合物可以用於有機半導體。而且，除了上面提到的例子之外，受體可以使用路易斯酸例如 FeCl_3 (III) 或鹵族化合物（路易斯酸可以起受體作用）。另一方面，除了上面提到的例子之外，施體可以使用路易斯基例如鹼金屬或鹼土金屬（路易斯基可以起施體的作用）。

以上說明了單層結構構成的雙極載子產生層的實例。更理想是，用兩種或兩種以上材料構成雙極載子產生層的技术，例如，圖 6B 和圖 6C 所示的結構。

圖 6B 示出一個雙極載子產生層 601 的結構，其中導

(18)

電膜 602 通過本質半導體 603 夾在電致發光層 610 和 611 之間。在這種裝置結構中，無論施加正或負的偏壓都可以將載子注入。在這裏，最好是，本質半導體 603 和導電膜 602 有歐姆接觸。另外，導電膜 602 不但可以是金屬，也可以是各種無機化合物導體和以上所述有機導體。或者，可以用氧化還原聚合物或有機導電體來代替本質半導體 603。

圖 6C 示出一個雙極載子產生層 601 的結構，其中在具有大功函數的導電膜 604 的上下兩側提供有簇形電子注入區 605。這樣的結構允許從導電膜 604 注入電洞，從電子注入區注入電子，所以，無論施加任何一偏壓都可以注入載子。功函數大的導電膜 604 包括 ITO, Au 等，也可以使用上述有機導體。通過將習知的電子注入材料形成為簇形電子注入區 605，習知的電子注入材料可以是 Al: Li 合金，Ca 等金屬和諸如 LiF 等無機電子注入材料以及電子親和力大的有機化合物。

另外，還可以將圖 6C 的結構顛倒。也就是說，在功函數小的導電膜 604 的上下兩側提供有簇形電洞注入區 605 的結構。這種情形中，功函數小的導電膜 604 包括 Al: Li 合金，Ca 等，也可以使用上述其他有機導電體之一。另外，將習知的電洞注入材料形成簇形可以作為簇形電洞注入區 605。在這種情況下，習知電洞諸注入材料可以是諸如 ITO 或 Au 等金屬，或無機化合物導體，或離子電位較小的有機化合物。

接下來，將在下文中示出電致發光層結構的實例。電致發光層可以利用一般用於構成有機 EL 裝置結構的任意結構部件構成。但從有機電致發光裝置通過交流偏壓激勵的角度考慮，最好是，形成有雙極性的電致發光層。

作為得到雙極性的電致發光層的方法，一個方法包括混合電洞輸運材料和電子輸運材料來形成有雙極性的層的步驟。可用的電洞輸運材料包括一種芳族胺(也就是，其中具有苯環-氮鍵的)化合物，廣泛使用的材料包括，例如，4,4'-雙(二苯胺)-聯苯(縮寫成 TAD)，還有其衍生物，4,4'-雙[N-(3-苯甲基(methylphenyl))-N-苯基氨基]-聯苯(縮寫成 TPD)，4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-聯苯(縮寫成 @-NPD)。也使用星爆形芳族胺化合物，例如：4,4',4''-三(N,N-聯苯-氨基)-三苯基胺(縮寫成 TDATA)；以及 4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯基胺(縮寫成 MTDATA)。而且，金屬絡合物任何之一通常被用作電子輸運材料，例如：具有喹啉主鏈或苯並喹啉主鏈的金屬絡合物，包括三(8-喹啉醇合)鋁(縮寫成 Alq)、三(4-甲基-8-喹啉醇合)鋁(縮寫成 Almq) 以及雙(10-羥基苯並[h]-喹啉醇合)鉍(縮寫成 Bebq)；和混合配位體的絡合物如雙(2-甲基-8-喹啉醇合)-(4-羥基-聯苯基)-鋁(縮寫成 BAlq)。其他例子包括具有噁唑或噻唑配位元體的金屬絡合物，如雙[2-(2-羥苯基)-苯並噁唑醇合]鋅(縮寫成 Zn(BOX)₂) 和雙[2-(2-羥苯基)-苯並噻唑醇合]鋅(縮寫成 Zn(BTZ)₂)。此外，除了金屬絡合物其他具有輸運

電子特性的材料包括噁二唑衍生物，如 2-(4-聯苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(縮寫成 PBD)以及 1,3-雙[5-(對叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(縮寫成 OXD-7)；三唑衍生物如 3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-聯苯基)-1,2,4-三唑(縮寫成 TAZ)以及 3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-聯苯基)-1,2,4-三唑(縮寫成 p-EtTAZ)；以及菲咯啉衍生物，如紅菲繞啉(縮寫成 BPhen)和浴銅靈(縮寫成 BCP)。

另外，使用高分子化合物的很多 EL 裝置的材料有雙極性，適合作為有雙極性的電致發光層的材料。具體地說，聚對亞苯基聚合物如聚(2,5-二烷氧基-1,3-亞苯基)(縮寫成 RO-PPP)，聚對亞苯基亞乙烯基聚合物如聚(2,5-二烷氧基-1,4-亞苯基亞乙烯基)(縮寫成 RO-PPV)，以及聚芴聚合物如聚(9,9-二烷基芴)(縮寫成 PDAF)。

任意導電材料都可以利用作為第一電極和第二電極。可以用鋁，鉻和鈦等。其中，因需要透明性，所以最好是，這些電極中的至少其中之一使用 ITO 等透明導電膜。另外，諸如氧化鋁和氟化鈣等無機絕緣體，以及諸如聚合對二甲苯等絕緣性有機材料可適用於絕緣層。在這種情況下，注意至少發射光的一側的絕緣層需要有透明性。

另外，每一電致發光層的顏色混合作為不同的發光顏色能夠得到白光發射。因此，當應用本發明的有機 EL 裝置時，可以製成高效率 and 長壽命的白光發光裝置。本發明不僅可以適用於顯示器，而且還可以適用於照明設備等。

實施例 1

實施例 1 示出一個用氣相澱積的方法製作本發明的有機 EL 裝置的具體實例，首先，用氣相澱積在玻璃基底上澱積 ITO 形成有 100nm 厚度作為第一電極，然後用 EB 氣相澱積將氧化鋁澱積在其上從而形成有 300nm 厚度的絕緣層。

其次，共同澱積重量比為 1:4 的電洞輸運材料的 N,N'-雙[3-苯甲基(methylphenyl)]-N,N'-二苯基-二氨基聯苯(縮寫成 TPD)和電子輸運材料三(8-喹啉醇合)鋁(縮寫成 Alq)以得到雙極性的厚度為 100nm 的第一電致發光層。這時，在中央部分的 60nm(從厚度底部的 20nm~80nm 之間)區域內，以 TPD: Alq: DCM=1:4:0.05 的重量比摻雜作為螢光顏料的 4-二氰基亞甲基-2-甲基-6-(p-二甲胺-苯乙烯基)-4H-吡喃(縮寫成 DCM)。

如上所述地形成第一電致發光層後，形成金屬鋁厚度為 30nm 作為雙極載子產生層。

然後，保持真空狀態，用和形成第一電致發光層相同的方式繼續形成第二電致發光層。其次，用 EB 氣相澱積澱積氧化鋁為 300nm 作為絕緣層。最後，澱積鋁來形成有 100nm 厚度的第二電極，由此可以得到本發明的有機 EL 裝置。

實施例 2

實施例 2 示出一個用濕塗敷的方法製作本發明的有機 EL 裝置的具體實例。首先，在玻璃基底上用 ITO 形成有 100nm 左右厚度的第一電極，然後在其上旋塗聚（乙烯酚）來形成有 200nm 厚度的絕緣層。另外，異丙醇可以用作溶劑材料。

其次，將聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-亞苯基亞乙烯基](縮寫成 MEH-PPV) 溶解到二氯甲烷中，然後旋塗該溶液來形成具有 80nm 厚度的第一電致發光層。

如上所述地形成第一電致發光層後，旋塗摻雜有聚苯乙炔磺酸的聚（亞乙基二氧基噻吩）（簡稱（PEDOT/PSS））的水溶液來形成有 100nm 厚度的雙極載子產生層。

然後，用和形成第一電致發光層相同的方式形成第二電致發光層。其次，旋塗聚（乙烯酚）來形成有 200nm 厚度的絕緣層。最後，形成鋁 100nm 的厚度作為第二電極。由此可以得到本發明的有機 EL 裝置。

實施例 3

本實施例 3 示出一個利用含有發光顏料的聚合物複合膜塗敷並鍵合而不使用氣相澱積製作本發明的有機 EL 裝置的具體實例。

首先，在形成有 100nm 厚度的作為第一電極的 ITO 的塑膠基底上（聚酯基底或聚亞胺基底等）旋塗聚（乙烯酚）來形成有 200nm 厚度的絕緣層。使用異丙醇作為

溶劑材料。

其次，在絕緣層上旋塗二氯甲烷溶液來形成有 100nm 厚度的第一電致發光層，其中二氯甲烷溶液包括：50wt% 的作為粘結劑的聚碳酸酯，29wt% 的作為電洞輸運材料的 TPD，20wt% 的作為電子輸運材料的 2,5-雙(1-萘酯)-1,3,4-噁二唑（縮寫成 BND），1.0wt% 的作為發光顏料的香豆素 6。

通過以上步驟形成第一電致發光層後，旋塗摻雜有樟腦-10-磺酸（camphor-10-sulfonic acid）的聚苯胺（簡稱 PAni（CSA）_{0.5}）的 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇（1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol）（縮寫成 HFIP）溶液來將 PAni（CSA）_{0.5} 形成雙極載子產生層，雙極載子產生層的膜的厚度為 50nm。

然後，在絕緣層上，旋塗二氯甲烷溶液來形成有 100nm 厚度的第二電致發光層，其中二氯甲烷溶液包括：50wt% 的作為粘結劑的聚碳酸酯，29wt% 的作為電洞輸運材料的 TPD，20wt% 的作為電子輸運材料的 2,5-雙(1-萘酯)-1,3,4-噁二唑（縮寫成 BND），1.0wt% 的作為發光顏料的香豆素 6。到此進行了澱積的基底表示為“第一電極側的基底”。

除了上述基底，在塑膠基底上，形成具有相同尺寸的 ITO 的膜，然後在其上塗敷聚（乙稀酚）來形成有 200nm 厚度的絕緣層。這樣形成的基底在下文中表示為“第二電極側基底”。對聚（乙稀酚）的澱積可以和上述方式一樣

(24)

旋塗異丙醇溶液。

這裏，在預先備好的第一電極側基底的週邊部分，安置 650nm 厚度的間隔膜，然後，第二電極側基底被粘接使第二電極位於基底內側。

在熱板的不銹鋼板上放置粘接的膜狀的基底，然後在其上放置另一不銹鋼板以加重。在這種狀態下，加熱至 80°C。然後在加重的狀態下冷卻膜狀的基底，然後從不銹鋼板中取出膜狀的基底，連接上導線即完成了本發明的有機 EL 裝置。

實施例 4

在 ITO 玻璃基底上，旋塗聚（4-乙炔酚）的異丙醇溶液形成厚度為 200nm，然後，將該膜在 60°C 的溫度下進行 30 分鐘的真空乾燥，形成包含聚（4-乙炔酚）的絕緣膜。

其次，調製由作為電洞輸運材料的聚乙炔啞唑（64.3 摩爾%），作為電子輸運材料的 2,5-雙(1-萘酯)-1,3,4-噁二唑（縮寫成 BND）（35.1 摩爾%），以及作為發光顏料的香豆素 6 染料（0.6 摩爾%）製成的二氯甲烷溶液，通過在絕緣膜上旋塗該溶液形成 200nm 厚，然後，在 60°C 的溫度下進行 30 分鐘的真空乾燥形成聚合物層。

在此之上，通過旋塗將 ITO 微細粉末（平均顆粒直徑為 50nm）的異丙醇懸浮液均勻擴散。然後，在此之上，進一步通過旋塗法將由作為電洞輸運材料的聚乙炔啞唑

(25)

(64.3 摩爾%)，作為電子輸運材料的 2,5-雙(1-萘酯)-1,3,4-噁二唑 (縮寫成 BND) (35.1 摩爾%)，以及作為發光顏料的香豆素 6 染料 (0.6 摩爾%) 製成的二氯甲烷溶液形成 200nm 厚，然後，在 60°C 的溫度下進行 1 小時的真空乾燥形成聚合物層。其次，在此之上，旋塗聚(4-乙烯酚)的異丙醇溶液形成 200nm 厚，然後，在 60°C 的溫度下進行 30 分鐘的真空乾燥形成包含聚(4-乙烯酚)的絕緣膜。最後，通過氣相澱積在其上形成 60nm 厚的鋁電極。

在電極間連接產生正弦波的交流電源，在 1kHz 至 100kHz 的驅動頻率範圍內施加交流電壓。在驅動頻率是 100kHz 施加交流電壓的情形中，從 ITO 電極側觀察，在電壓 60V (峰值電壓) 可以觀察到香豆素顏料的綠光發射發出正如矩形電極形狀的均勻的光。用亮度計 (Topcon 公司的 BM-5A) 在施加 180V 電壓時測量出的發光亮度為 30cd/m²。因交流電源的限制不能施加比 180V 更高的電壓，所以在持續施加 180V 的電壓的狀態下，裝置可以亮度幾乎不減地連續發光 1 個小時。另外，甚至降低驅動頻率到 1kHz 也能觀察到發光。

圖 8 示出驅動頻率為 100kHz 時的電壓 (用峰值電壓表示) 和發光亮度之間的關係。圖 9 示出在用示波器施加電壓通過光電多路測試儀器 (photomultimeter) 測出的發光強度的時間曲線的結果。從圖中可以瞭解到隨正負的峰值電壓同步產生發光。

實施例 5

在 ITO 玻璃基底上，旋塗聚（4-乙炔酚）的異丙醇溶液形成厚度為 200nm，然後，在 60°C 的溫度下進行 30 分鐘的真空乾燥形成包含聚（4-乙炔酚）的絕緣膜。

其次，調製由作為電洞輸運材料的聚乙烯吡啶（64.3 摩爾%），作為電子輸運材料的 2,5-雙(1-萘酯)-1,3,4-噁二唑（縮寫成 BND）（35.1 摩爾%），以及作為發光顏料的香豆素 6 染料（0.6 摩爾%）製成的二氯甲烷溶液，通過在絕緣膜上旋塗該溶液形成 200nm 厚，然後，在 60°C 的溫度下進行 1 小時的真空乾燥形成聚合複合膜層。

在此之上，通過旋塗將 ITO 微細粉末（平均顆粒直徑為 50nm）的異丙醇懸浮液均勻擴散。

其次，用由作為電洞輸運材料的聚乙烯吡啶（64.3 摩爾%），作為電子輸運材料的 2,5-雙(1-萘酯)-1,3,4-噁二唑（BND）（35.1 摩爾%），以及作為發光顏料的香豆素 6 染料（0.6 摩爾%）製成的二氯甲烷溶液，通過旋塗該溶液形成 200nm 厚，然後，在 60°C 的溫度下進行 1 小時的真空乾燥形成聚合複合膜層。

然後分別重復兩次旋塗 ITO 微細粉末的異丙醇懸浮液和旋塗二氯甲烷溶液用於形成聚合複合膜層的步驟。

在此之上，旋塗聚（4-乙炔酚）的異丙醇溶液形成厚度 200nm，然後，將該膜在 60°C 的溫度下進行 30 分鐘的真空乾燥形成包含聚（4-乙炔酚）的絕緣膜。最後，通過

氣相澱積在其上形成 60nm 厚的鋁電極。

在電極間連接產生正弦波的交流電源，在 1kHz 至 100kHz 的驅動頻率範圍內在電極上施加交流電壓。在驅動頻率是 100kHz 施加交流電壓的情形中，從 ITO 電極側觀察，在電壓 70V（峰值電壓）可以觀察到香豆素顏料的綠光發射發出正如矩形電極形狀的均勻的光。用亮度計（Topcon 公司的 BM-5A）在施加 180V 電壓時測量出的發光亮度為 25cd/m^2 。

實施例 6

根據本發明的有機 EL 裝置的所有裝置的製作全部利用使用含發光顏料的聚合複合膜的濕法工藝並鍵合，而不使用氣相澱積法。

首先，在形成有作為底部電極的 100nm 厚的 ITO 的聚酯的基底上，旋塗聚（4-乙炔酚）的異丙醇溶液形成 200nm 厚。然後形成包含聚（4-乙炔酚）的絕緣膜。

其次，調製由作為電洞輸運材料的聚乙烯吡啶（64.3 摩爾%），作為電子輸運材料的 2,5-雙（1-萘基）-1,3,4-噁二唑（縮寫成 BND）（35.1 摩爾%），以及作為發光顏料的香豆素 6 染料（0.6 摩爾%）製成的二氯甲烷溶液，通過旋塗該溶液形成 200nm 厚，然後，在 60°C 的溫度下進行 1 小時的真空乾燥形成聚合複合膜層。

在此之上，通過旋塗將 ITO 微細粉末（平均顆粒直徑為 50nm）的異丙醇懸浮液均勻擴散。

除了該基底，準備另一個聚酯的基底，其上形成有作為底部電極的 100nm 厚的 ITO，然後在此之上，旋塗聚（4-乙烯酚）的異丙醇溶液 200nm 厚作為含聚（4-乙烯酚）的絕緣膜。接著，用由作為電洞輸運材料的聚乙炔吡啶（64.3 摩爾%），作為電子輸運材料的 2,5-雙(1-萘基)-1,3,4-噁二唑（BND）（35.1 摩爾%），以及作為發光顏料的香豆素 6 染料（0.6 摩爾%）製成的二氯甲烷溶液，通過在其上旋塗該溶液形成 200nm 厚，然後，在 60°C 的溫度下進行 1 小時的真空乾燥形成聚合複合膜層。

兩個制好的聚酯基底粘合在一起使基底上的旋塗材料彼此面對。然後，用 2 張玻璃板夾住粘合的基底，再在其上加重並在烤箱中以 80°C 的溫度烘烤 30 分鐘。

在兩個 ITO 電極間連接產生正弦波的交流電源，在 1kHz 至 100kHz 的驅動頻率範圍內在電極上施加交流電壓。在驅動頻率是 100kHz 的施加交流電壓的情形中，從 ITO 電極側觀察，在電壓 60V（峰值電壓）可以觀察到香豆素顏料的綠光發射發出正如矩形電極形狀的均勻的光。這種情形中，從上下表面都可以觀察到相同亮度的發光。即使彎曲基底，發光的狀態也沒有變化。

通過實施本發明，在提高電流效率的同時，能夠提供不僅具有高可靠性而且具有高成品率的有機 EL 裝置。

【圖式簡單說明】

圖 1 是示出本發明基本結構的視圖；

(29)

圖 2 是示出本發明基本結構的視圖；

圖 3 是示出本發明有機 EL 裝置的視圖；

圖 4A~4C 是示出本發明工作運轉原理的視圖；

圖 5 是示出本發明有機 EL 裝置的視圖；

圖 6A~6C 是示出雙極載子產生層示例的視圖；

圖 7A 和 7B 是示出包括習知電荷產生層有機 EL 裝置的視圖；

圖 8 是示出實施例 4 中電壓和亮度之間關係的視圖；

圖 9 是示出實施例 4 中 AC 驅動特徵的視圖。

主要元件對照表

101 第一電極

102 第二電極

103 電致發光膜

103-1 第一電致發光層

103-2 第二電致發光層

104 雙極載子產生層

105a 絕緣層

105 b 絕緣層

203-2 第二電致發光膜

601 雙極載子產生層

602 導電膜

603 本質半導體

604 導電膜

I272874

(30)

605 電子注入區

610, 611 電致發光層

伍、中文發明摘要

發明之名稱：有機電致發光裝置

本發明的有機電致發光裝置將一種新的概念引入結構，以提高其效率，並獲得高可靠性和高成品率。該有機電致發光裝置具有電致發光膜，它含有能夠引起電致發光的有機材料並提供在第一電極和第二電極之間，該裝置包括：電致發光膜中的作為浮置電極的載子產生層；第一電極和電致發光膜之間的絕緣膜，以及第二電極和電致發光膜之間的絕緣膜，其中有機電致發光裝置由交流偏壓驅動。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

An organic electroluminescence device of the present invention adapts a new concept in its configuration to improve its efficiency in addition to obtain a high reliability and good yielding. The organic electroluminescent device having an electroluminescent film containing an organic material capable of causing an electroluminescence and being arranged between a first electrode and a second electrode, includes: a carrier generation layer, which is a floating electrode, is embodied in the electroluminescent film; an insulating film between the first electrode and the electroluminescent film, and an insulating film between the second electrode and the electroluminescent film, wherein the organic electroluminescent device is driven by an alternating current bias.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種有機電致發光裝置，包括：

第一電極；

第二電極；以及

含有能夠引起電致發光的有機化合物並提供在第一電極和第二電極之間的電致發光膜，

其中所述電致發光膜中包含有載子產生層，所述載子產生層為浮置電極；

其中，在所述第一電極和電致發光膜之間提供第一絕緣膜，所述第一絕緣膜防止載子從第一電極注入到電致發光膜，以及

其中，在所述第二電極和電致發光膜之間提供第二絕緣膜，所述第二絕緣膜防止載子從第二電極注入到電致發光膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項的有機電致發光裝置，其中該有機電致發光裝置通過交流偏壓驅動。

3. 如申請專利範圍第 1 項的有機電致發光裝置，其中電致發光膜包括具有雙極特性的層。

4. 如申請專利範圍第 1 項的有機電致發光裝置，其中電致發光膜包括彼此結合以形成雙極混合層的具有電子輸運性的有機化合物和具有電洞輸運性的有機化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項的有機電致發光裝置，其中電致發光膜包括具有包括 π -共軛系統或 σ -共軛系統的雙極特性的聚合物。

(2)

6. 如申請專利範圍第 1 項的有機電致發光裝置，其中載子產生層包含有機化合物。

7. 如申請專利範圍第 6 項的有機電致發光裝置，其中載子產生層包含用於所述有機化合物的受體和施體中的至少一種。

8. 如申請專利範圍第 6 項的有機電致發光裝置，其中載子產生層包含用於所述有機化合物的受體和施體雙方。

9. 如申請專利範圍第 1 項的有機電致發光裝置，其中載子產生層的電導率為 10^{-10} S/m 或更大。

92119846

圖 1

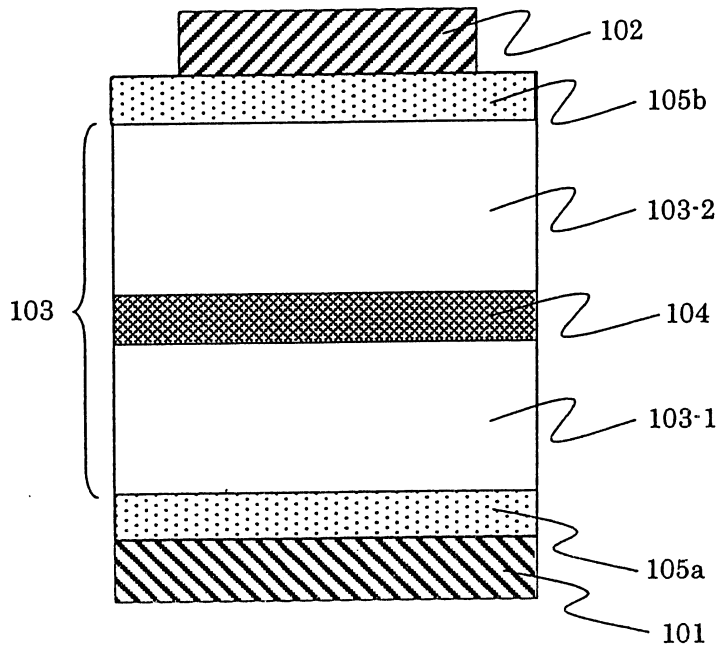


圖 2

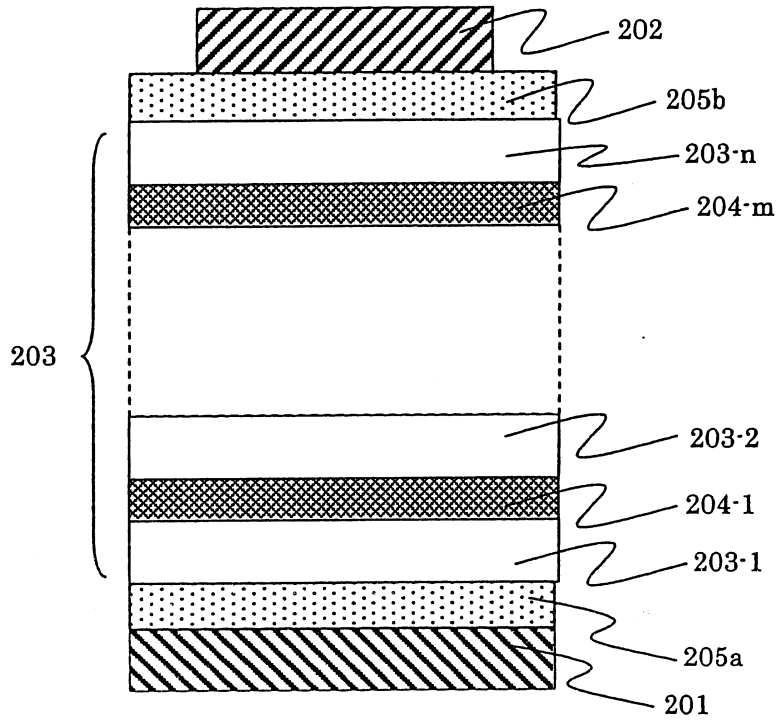


圖 3

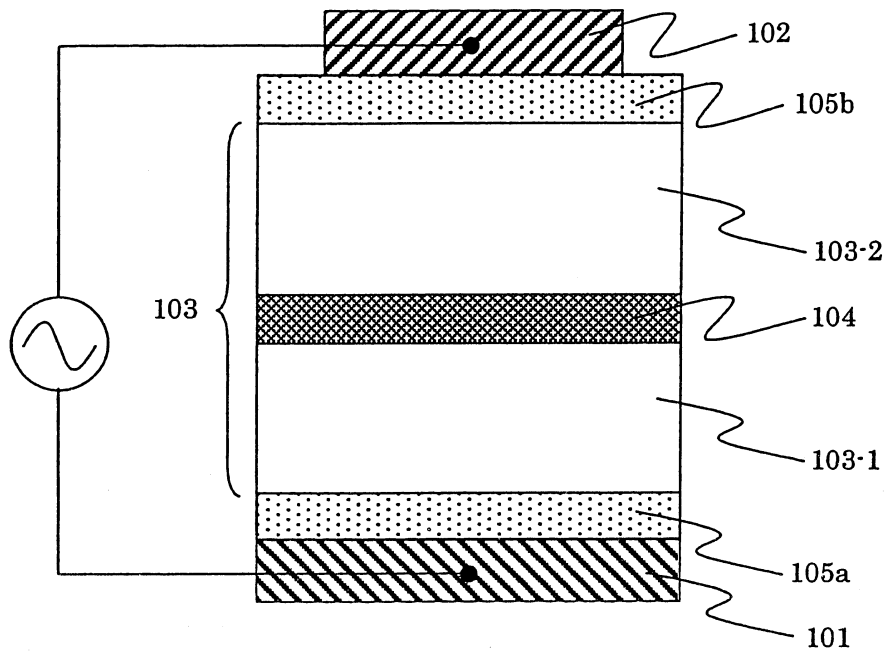


圖 4A

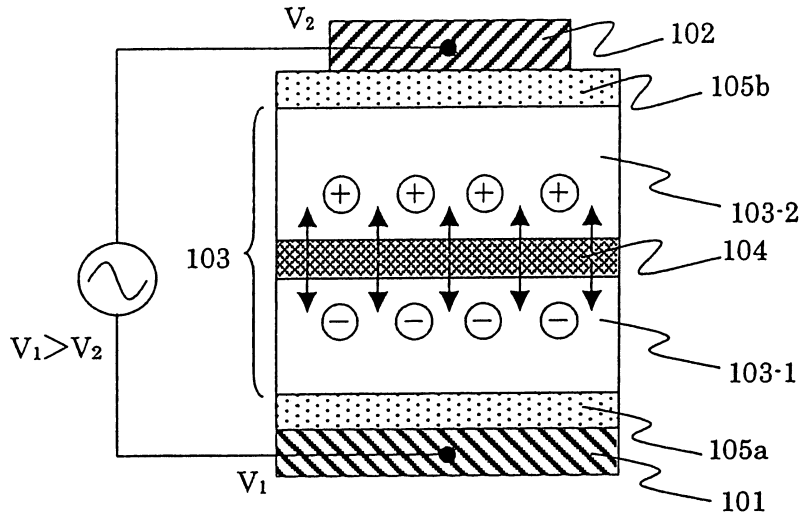


圖 4B

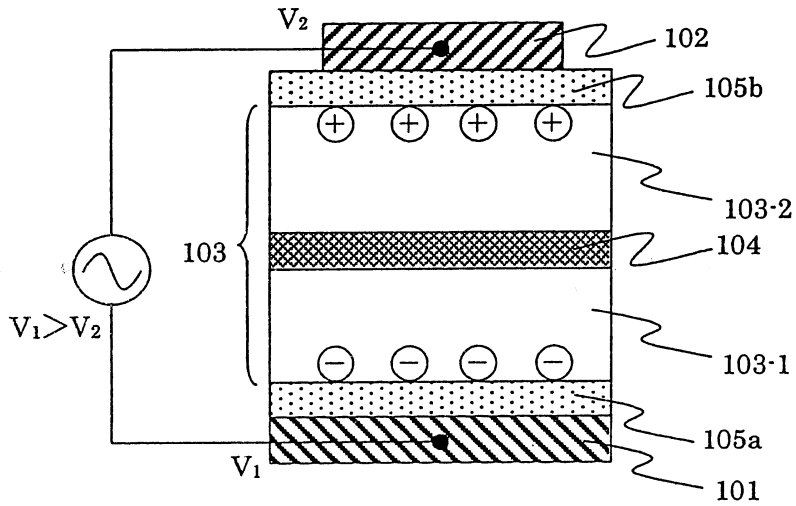


圖 4C

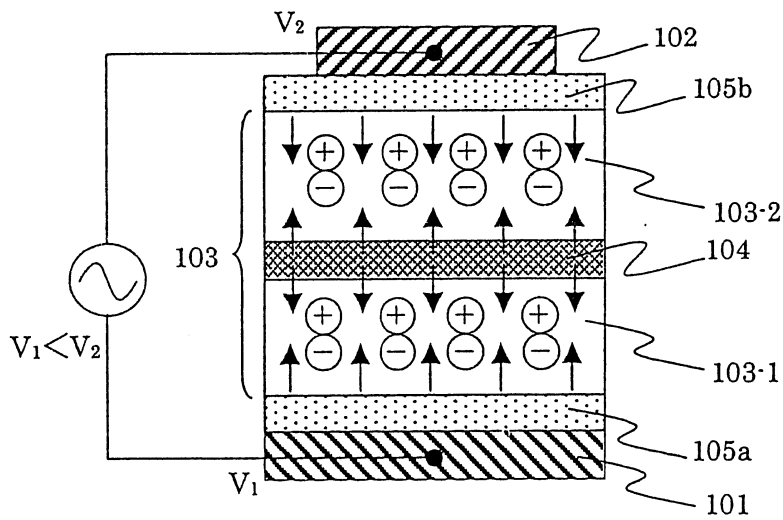


圖5

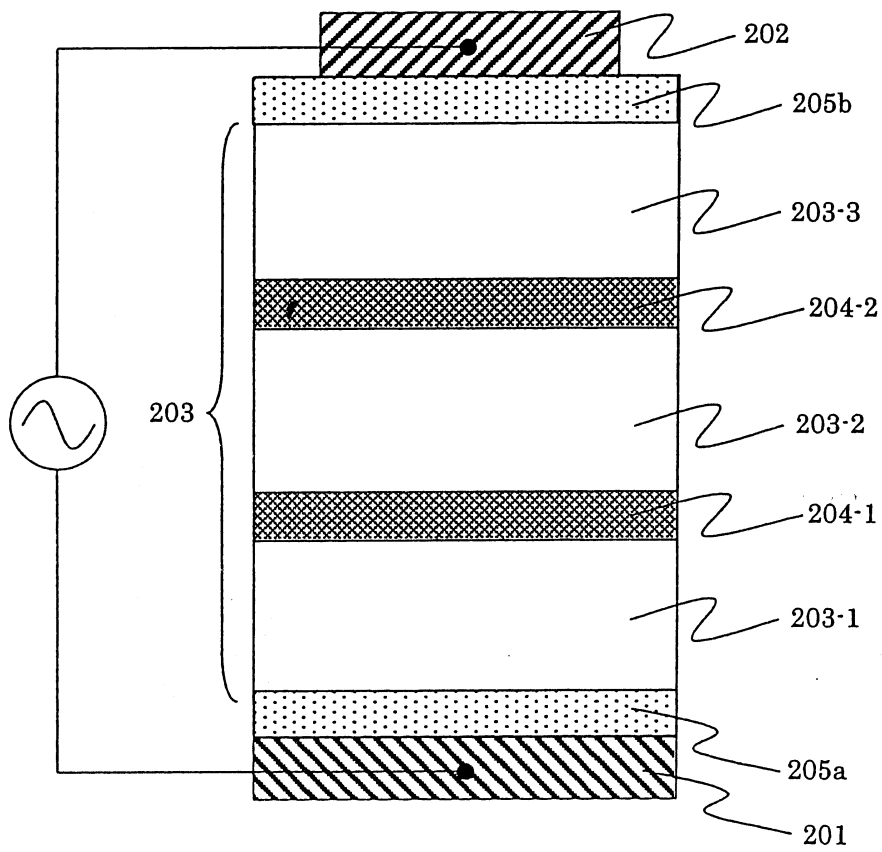


圖 6A

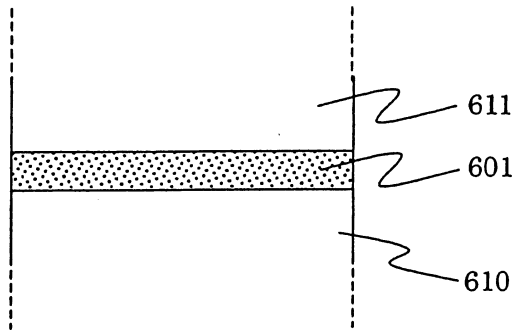


圖 6B

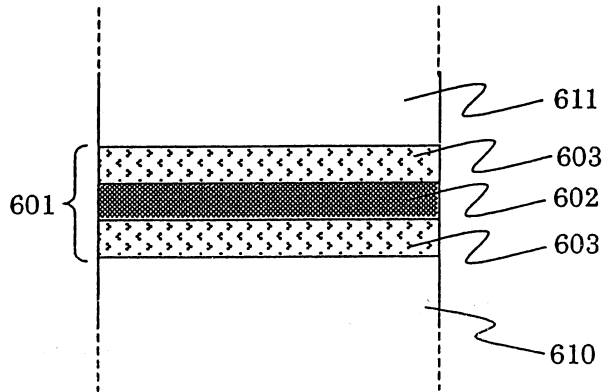


圖 6C

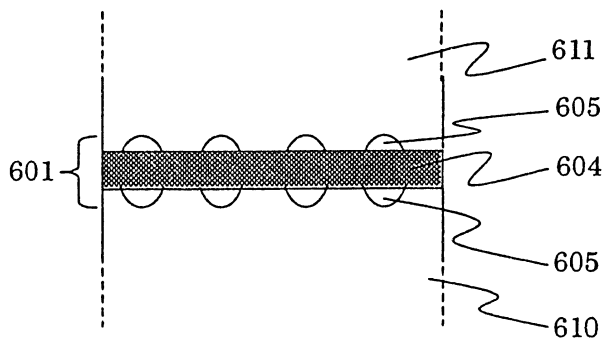


圖 7A

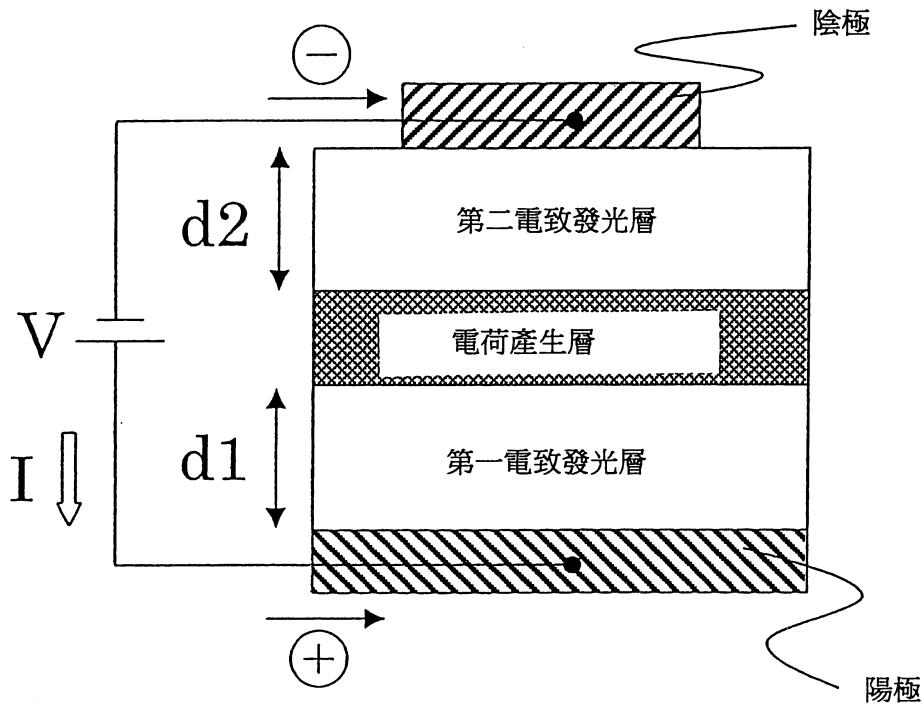


圖 7B

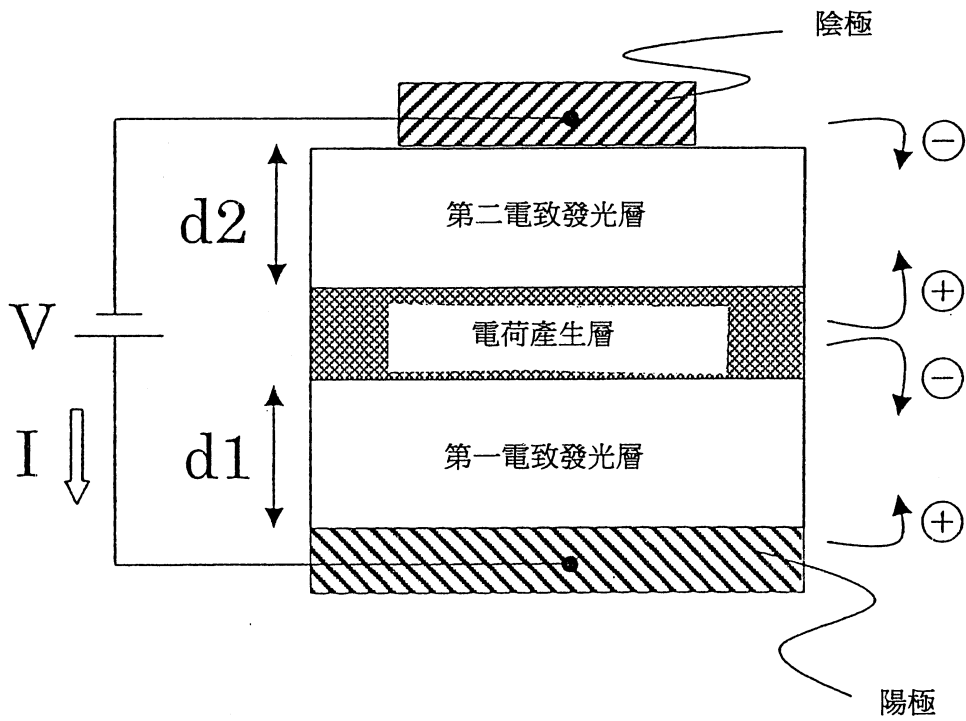


圖8 實施例4中介於電壓與發光亮度之間的關係

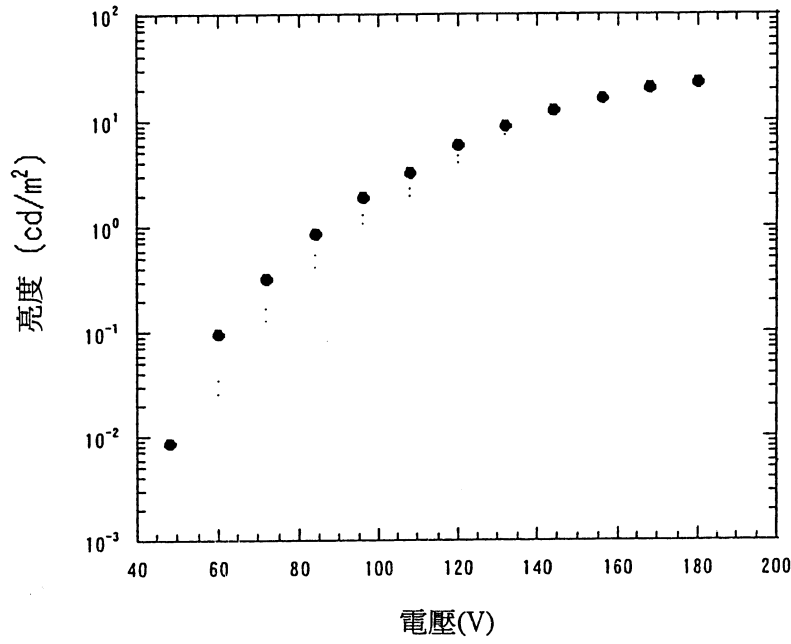
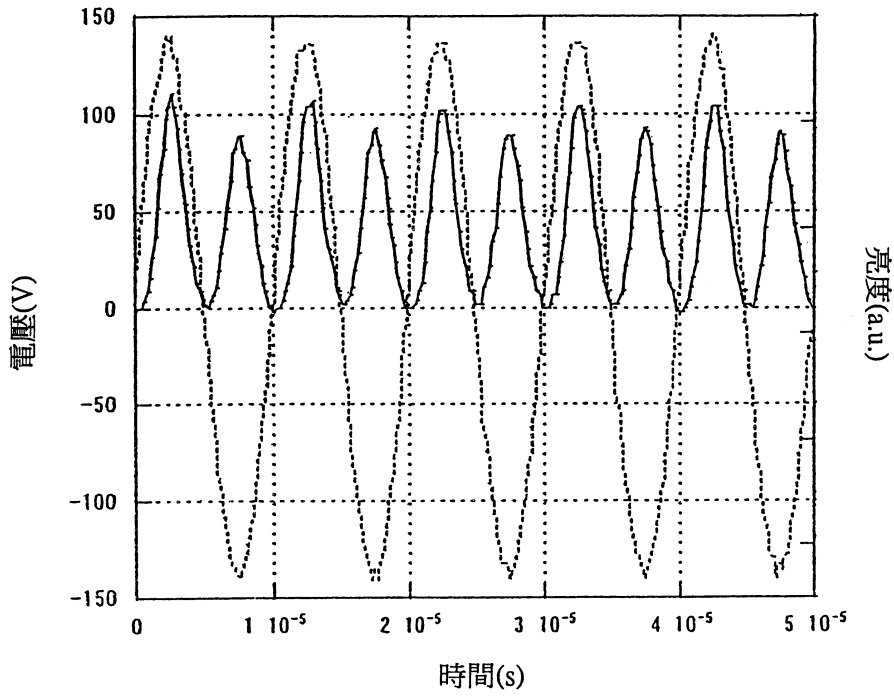


圖 9

隨電壓及亮度強度
而改變的時間軌跡



實施例4中之交流驅動特性

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：第 3 圖
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：
- 101 第一電極
 - 102 第二電極
 - 103 電致發光膜
 - 103-1 第一電致發光層
 - 103-2 第二電致發光層
 - 104 雙極載子產生層
 - 105a 絕緣層
 - 105b 絕緣層

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：