

年 月 日  
 96. 3. 5  
 修 正 本



申請日期	91.5.31
案 號	91111728
類 別	H05B 33/0

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	電致發光裝置
	英 文	ELECTROLUMINESCENT DEVICES
二、發明人 創作	姓 名	普沛希·凱瑟加曼納森
	國 籍	英 國
	住、居所	英國密德瑟斯郡 HA2 7AP 北哈羅市桑德赫斯大道 14 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	歐雷德-T 有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國中郡英野市音諾瓦園區奇內提克街 8 號第二工作區
	代 表 人 姓 名	普沛希·凱瑟加曼納森

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

英

國(地區)

申請專利，申請日期：2001.06.15.  
2001.11.23.

案號：01 14710.7  
01 28118.7

，有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀此  
之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明（ / ）

本發明關於一種電致發光裝置。

在被電流通過時能發出光線的材料係周知的且用於廣範圍的顯示器應用中。液晶裝置及以無機半導體系統為基礎的裝置係被廣用著，然而這些具有缺點為高能量消耗、高製造成本、低量子效率及不能製造平板顯示器。

已經有提議可使用有機聚合物於電致發光裝置中，但是不可能獲得純顏色，它們的製造係昂貴的且效率比較低。

另一種已經被提議的化合物是**醌**酸鋁，但是其需要使用摻雜劑以獲得顏色範圍，而且其效率比較低。

專利申請案 WO98/58037 敘述一範圍的鑰系錯合物，其可用於電致發光裝置中，而且具有改良的特性及給予較佳的結果。專利申請案 PCT/GB98/01773、PCT/GB99/03619、PCT/GB99/04030、PCT/GB99/04024、PCT/GB99/04028、PCT/GB00/00268 敘述使用稀土族螯合物的電致發光錯合物、結構及裝置。

除了**醌**酸鋁外，其係一種差的電致發光化合物，所有的電致發光化合物一直係以稀土族、鑰系及銅系錯合物為基礎。

我們現已經設計出使用非稀土錯合物的改良式電致發光裝置和結構。

本發明提供一種如所附申請專利範圍中第 1 項所請求的電致發光裝置

較佳為有一電洞傳輸材料層沈積在透明基板上及有一

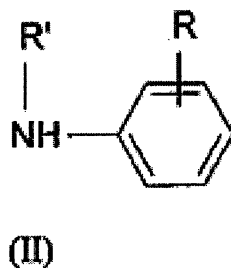
## 五、發明說明(2)

電致發光材料沈積在電洞傳輸層上。電洞傳輸層係用於傳輸電洞及阻止電子，因此防止電子移動進入電極內而沒有與電洞結合。因此，載體的再結合主要係發生在發射極層。

電洞傳輸層係用於基於聚合物電致發光裝置的小分子中及基於稀土金屬錯合物的電致發光裝置中，且可使用任何薄膜狀的已知電洞傳輸材料。

電洞傳輸層係用於聚合物電致發光裝置中，且可使用任何薄膜狀的已知電洞傳輸材料。

該電洞傳輸層可由芳族胺錯合物之膜製成，如由聚(乙烯吡啶)、N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)、胺基取代的芳族化合物之未經取代或經取代的聚合物、聚苯胺、經取代的聚苯胺、聚噻吩、經取代的聚噻吩、聚矽烷等等。聚苯胺的例子係為下式單體與至少一種上式 I 之他種單體之聚合物



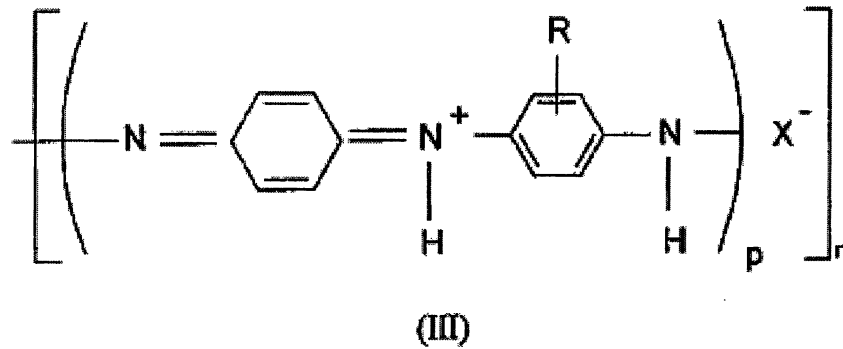
其中 R 係在鄰位或間位且係氫、C1-18 烷基、C1-6 烷氧基、胺基、氯、溴、羥基或以下基



## 五、發明說明(3)

其中 R 係烷基或芳基，而 R' 係氫、C1-6 烷基或芳基。

本發明中可用的聚苯胺係具有通式



其中 p 係 1 至 10，而 n 係 1 至 20，R 係如上定義，X 係陰離子，較佳選自於 Cl、Br、SO<sub>4</sub>、BF<sub>4</sub>、PF<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、芳基磺酸根、芳烴二羧酸根、聚苯乙烯磺酸根、聚丙烯酸根、烷基磺酸根、乙烯磺酸根、乙炔苯磺酸根、纖維素磺酸根、樟腦磺酸根、纖維素磺酸根或全氟化聚陰離子。

芳基磺酸根的例子為對甲苯磺酸根、苯磺酸根、9,10-蒽醌磺酸根及蒽磺酸根，芳烴二羧酸根的例子為酞酸根，而芳烴羧酸根的例子為苯甲酸根。

我們已經發現胺基取代的芳族化合物之未經取代或經取代的聚合物之質子化聚合物，如聚苯胺，係難以蒸發或不能被蒸發的，但是我們已經令人驚異地發現若胺基取代的芳族化合物之未經取代或經取代的聚合物被去質子化，則其可容易地被蒸發，即聚合物係可蒸發的。

較佳為使用可蒸發的胺基取代的芳族化合物之未經取代或經取代的聚合物之去質子化聚合物。胺基取代的芳族

### 五、發明說明(4)

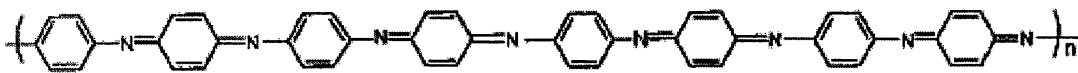
化合物之去質子化未經取代或經取代的聚合物可藉由用鹼如氫氧化銨或鹼金屬氫氧化物如氫氧化鈉或氫氧化鉀來處理以使聚合物被去質子化。

可藉由形成質子化的聚苯胺及去質子化而控制質子化程度。在 A. G. MacDiarmid 及 A. F. Epstein, Faraday Discussions, Chem Soc. 88 P319 1989 中所敘述聚苯胺的製備方法。

聚苯胺的導電性係取決於質子化程度，而最大導電度為當質子化程度為 40 至 60% 時，例如約 50%。

較宜地，聚合物係實質上完全被去質子化。

聚苯胺可由八聚物單元所形成，即  $p$  為 4，例如



聚苯胺之導電度可為  $1 \times 10^{-1}$  Siemen  $\text{cm}^{-1}$  或更高之級數。

芳環可為經取代或未經取代的，例如經 C1-20 烷基如乙基所取代。

聚苯胺可為苯胺之共聚物，且較佳的共聚物係苯胺與鄰茴香胺、間胺苯磺酸或鄰胺基酚之共聚物或鄰甲苯胺與鄰胺基酚、鄰乙基苯胺、鄰伸苯二胺或胺基噻之共聚物。

可用的其它胺基取代芳族化合物之聚合物包括經取代或未經取代的聚胺基萘、聚胺基噻、聚胺基菲等，及任何

## 五、發明說明(5)

其它縮合聚芳族化合物的聚合物。聚胺基 $\text{R}$ 及其製造方法係揭示於美國專利 6,153,726 號中。芳環可為未經取代或經取代，例如經如上定義的基  $\text{R}$  所取代。

可藉由傳統的方法，例如藉由真空沈積、旋轉塗佈、化學沈積、直接電沈積等將聚苯胺沈積在第一電極上。較宜地，聚苯胺的厚度係使得層為導電性的且透明的，而較佳可為 20nm 至 200nm。聚苯胺為可經摻雜的或未經摻雜的，當它們為經摻雜的時，可將它們溶解在溶劑中及沈積成為薄膜，當它們為未經摻雜的時，它們係固體且可藉由真空蒸發，即昇華來沈積。

第 1 至 4 圖顯示某些其它電洞傳輸材料的結構式，其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  可為相同或不同且係選自於氫、及經取代和未經取代的烴基，如經取代和未經取代的脂族基，經取代和未經取代的芳族、雜環和多環結構，氟碳化合物，如三氟甲基，鹵素，如氟，或硫苯基； $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  亦可形成經取代或未經取代的稠合芳族、雜環和多環結構，且可與單體如苯乙烯共聚合。 $\text{X}$  係  $\text{Se}$ 、 $\text{S}$  或  $\text{O}$ ， $\text{Y}$  可為氫、經取代或未經取代的烴基，如經取代和未經取代的芳族、雜環和多環結構，氟，氟碳化合物，如三氟甲基，鹵素，如氟或硫苯基或腈。

$\text{R}_1$  及/或  $\text{R}_2$  及/或  $\text{R}_3$  的例子包括脂族、芳族及雜環烷氧基、芳氧基及羧基，經取代和未經取代的苯基、氟苯基、聯苯基、菲、 $\text{R}$ 、萘基及萘基，烷基如第三丁基，雜環基如咪唑。

## 五、發明說明 ( 6 )

電洞傳輸材料可視情況地與電致發材料以 5-95%電致發光材料相對 95 至 5%電洞傳輸材料的比例作混合。

可用的其它電洞傳輸材料係共軛聚合物。

美國專利 5807627 揭示一種電致發光裝置，其中在電致發光層中有共軛聚合物。該共軛聚合物係被定義為主鏈完全共軛的聚合物，且具有沿著鏈之長度延伸的  $\pi$  分子軌域，或是實質共軛的，在共軛中有間斷，為沿著主鏈之無規的或規則的。它們可為均聚物或共聚物。

所用的共軛聚合物可為任何所揭示的共軛聚合物或參考 US 5807627、PCT/WO90/13148 及 PCT/WO92/03490。

較佳的共軛聚合物係聚(對伸苯基伸乙烯基)-PPV 及含 PPV 的共聚物。其它較佳的聚合物係聚(2,5-二烷氧基伸苯基伸乙烯基)，如聚(2-甲氧基-5-(2-甲氧基戊氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基)、聚(2-甲氧基戊氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基)、聚(2-甲氧基-5-(2-癸氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基)及其它聚(2,5-二烷氧基伸苯基伸乙烯基)，其中至少一個烷基係長鏈增溶性烷氧基，聚萘及寡聚萘，聚伸苯基及寡聚伸苯基，聚噻吩及寡聚噻吩。

在 PPV 中，伸苯環視需要可帶有一或多個取代基，例如各獨立地選自於烷基，較佳甲基，烷氧基，較佳甲氧基或乙氧基。

可使用任何聚(伸芳基伸乙烯基)，包括其經取代的衍生物，而聚(伸苯基伸乙烯基)中的伸苯環可經一稠環系統如噻或萘環所替代，且可增加各聚伸苯基伸乙烯基部分中



## 五、發明說明 ( 7 )

的伸乙烯基數目，例如高達 7 個或更高。

可由 US5807627、PCT/WO90/13148 和 PCT/WO92/03490 中所述的方法來製造共軛聚合物。

電洞傳輸材料可混合電致發光材料以形成一層，其比例為例如 5 至 95% 的電洞傳輸材料對 95 至 5% 的發光金屬化合物。

視情況地，在陰極與電致發光材料層之間可有一層電子傳輸材料，而該電子傳輸材料係為一種當被電流通過時會傳輸電子的材料，包含金屬錯合物，如金屬醌酸鹽，例如醌酸鋁、醌酸鋰，氰基蒽，如 9,10-二氰基蒽，一種聚磺酸聚磺酸苯乙烯酯，及第 5 圖所示結構式的化合物。代替一種獨立層，電子傳輸材料可混合電致發光材料以形成一層，其比例為例如 5 至 95% 的電子傳輸材料對 95 至 5% 的發光金屬化合物。

電致發光層可包括發光金屬化合物與電洞傳輸材料和電子傳輸材料之混合物。

可直接藉由真空蒸發或從有機溶劑中的溶液蒸發而使電致發光材料沈積於基板上。所用的溶劑係視材料而定，但是氯化烴如二氯甲烷、正甲基吡咯啉酮、二甲亞砷、四氫呋喃、二甲基甲醯胺等在許多案例中係適用的。

另外，可由溶液旋轉塗佈或由固態真空沈積如濺塗以將電致發光材料沈積，或可使用任何傳統的方法。

第一電極較佳係一種透明基板，如導電玻璃或塑膠材料，其充當陽極，較佳的基板係導電玻璃，如經氧化銦錫

## 五、發明說明 ( 8 )

塗覆的玻璃，但是可以使用任何導電性或具有透明導電層如金屬或導電性聚合物的玻璃。

亦可以使用導電性聚合物及經導電性聚合物塗覆的玻璃或塑膠材料當作基板。

第二電極係充當陰極且可為任何低工作函數的金屬，如鋁、鈣、鋰、銀/鎂合金等，而鋁係較佳的金屬。

本發明的顯示器可為單色或多色的。電致發光稀土螯合化合物係已知的，其將放出一範圍顏色的光線，例如紅、綠和藍光及白光，且例子係揭示於專利申請案 WO98/58037、PCT/GB98/01773、PCT/GB99/03619、PCT/GB99/04030、PCT/GB99/0424、PCT//GB99/0428、PCT/GB00/00268，且可用於形成發出該些顏色的 OLED。因此，可藉由配置三個獨立的背板，各在光學系統的不同側發出不同的主要單色，由其另一側可見到合併的色像，而形成全彩顯示器。另外，可製造發出不同顏色的稀土螯合物電致發光化合物，俾三個相鄰的畫素群中之相鄰二極體畫素產生紅光、綠光及藍光。在另一變化例中，場順序濾色片可安裝於發白光的顯示器。

兩個電極之一或全部可由矽所形成，而電致發光材料和電洞傳輸及電子傳輸材料的中介層可形成在矽基板上當作畫素。較宜地，各畫素包括至少一層稀土螯合電致發光材料，且一(至少半)透明電極在遠離基板的一面係與有機層接觸。

較宜地，基板係屬結晶矽者，且基板的表面可被拋光

## 五、發明說明(9)

或平滑化，以在電極或電致發光化合物沈積之前產生平坦的表面。另外，可用一層導電性聚合物來塗覆非平面化的矽基板，以便在沈積其它材料之前產生光滑、平坦的表面。

在一具體實施例中，各畫素包括與基板接觸的金屬電極。視金屬和透明電極的相對工作函數而定，任一者皆可當作陽極，而以另一者當作陰極。

當矽基板係陰極時，一經氧化銻錫氧化的玻璃可充當陽極，而光線係經過陽極發射出。當矽基板當作陽極時，陰極可由一具有適當工作函數的透明電極所形成，例如由一經氧化銻鋅塗覆的玻璃，其中氧化銻鋅具有低工作函數。陽極可具有一形成在上的金屬透明塗層，其給予適當的工作函數。這些裝置有時稱為頂部發射裝置或背部發射裝置。

金屬電極可由數金屬層所構成，例如沈積在基板上之較高工作函數金屬如鋁，沈積在該較高工作函數金屬上之較低工作函數金屬如鈣。在另一例子中，更一層導電性聚合物係位於一穩定的金屬如鋁之頂上。

較宜地，電極亦充當各畫素之背後的鏡子，且係沈積在基板之平面化表面上或沈入其內。然而替代地，可有一毗鄰於基板的光線吸收用黑層。

在猶另一具體實施例中，藉由暴露於適當的水溶液中以形成導電性畫素墊之陣列(其充畫素電極的底部接觸)，而使得底部導電性聚合物層之選擇區域成為不導電的。

## 五、發明說明 (10)

如 WO00/60669 中所述的，各畫素所發出的光線亮度較佳係為可用類比方式控制的，即藉由調整矩陣電路所施加的電壓或電流或藉由輸入一在各畫素電路中被轉變為類比信號的數位信號。基板較佳亦提供數據驅動器、數據轉換器及掃描驅動器，以便處理資訊、將畫素陣列定址，俾產生影像。當使用視外加電壓而發出不同顏色光線的電致發光材料時，可藉由調整矩陣變換電路來控制各畫素的顏色。

在一具體實施例中，藉由一包括電壓控制元件及可變電阻元件(它們可方便地由金屬-氧化物-半導體場效應電晶體(MOSFET)所形成)的開關或由一主動矩陣電晶體來控制各畫素。

視金屬及配位體而定，本發明的電致發光材料可在光譜的可見光、紅外光和紫外光區域例如 2200nm 至 200nm 中產生電磁輻射。

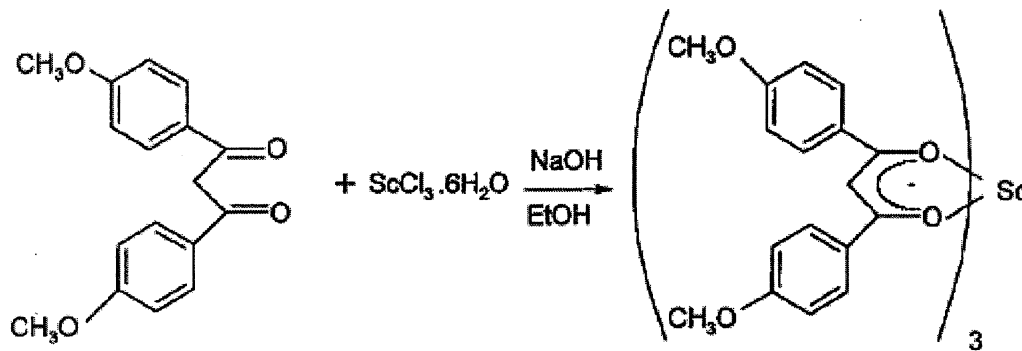
光譜的近紅外光區域之波長(例如 1100nm 至 2200nm)係可用於光纖訊號的傳送，且本發明的裝置可用於傳送光纖的數據。

### 實例 1 釷(1,3-雙-(4-甲氧苯基)-丙-1,3-二酮)之製備

在 60°C，藉由將等莫耳量的 NaOH(3.5mM 在 10 毫升水中)加到 1,3-雙-(4-甲氧苯基)-丙-1,3-二酮(3.5mM 在 50 毫升乙醇中)的乙醇性溶液中以製備 1,3-雙-(4-甲氧苯基)-丙-1,3-二酮的陰離子。將 ScCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(1.1mM 在 15 毫升水中)的

## 五、發明說明 ( 11 )

水溶液導入陰離子混合物中，在 60°C 攪拌 3 小時後，產生所欲的錯合物，為淡黃色粉末。化合物經抽吸過濾及徹底水洗，然後用少量的乙醇洗。在 75°C 乾燥 8 小時，熔點為 335°C，產率為 65%。Sc 錯合物的元素分析，實測值：C, 67.91; H, 5.21%，Sc(C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>O<sub>12</sub>)之計算值：C, 68.38; H, 5.02%。



如下述製作電致發光裝置，而所發射的光線之色座標為  $x=0.25$ ,  $y=0.3$ ，且  $\lambda_{\max}$ (發射)為 465nm。

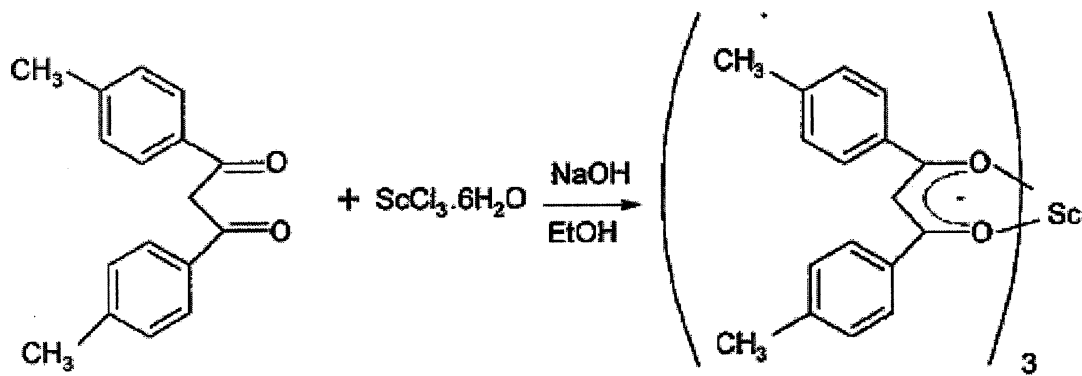
製作第 6 圖中所示的雙層裝置，在此裝置中，ITO 塗覆的玻璃具有約 10 歐姆的電阻。ITO 塗覆的玻璃片件 ( $1 \times 1 \text{cm}^2$ ) 具有一經濃鹽酸蝕刻出以去除 ITO 及經清洗和乾燥的部分。藉由在  $1 \times 10^{-5}$  托的真空蒸發依序在 ITO 上形成一 TPD 電洞傳輸層和電致發光層而製造裝置。

## 實例 2 鈦(1,3-二對甲苯基丙-1,3-二酮)之製備

在 60°C，藉由將等莫耳量的 NaOH(2.9mM 在 10 毫升水中)加到 1,3-二對甲苯基丙-1,3-二酮(2.9mM 在 50 毫升乙

## 五、發明說明 ( 12 )

醇中)的乙醇性溶液中以製備 1,3-二對甲苯基丙-1,3-二酮的陰離子。將  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.9mM 在 15 毫升水中)的水溶液導入陰離子混合物中，在  $60^\circ\text{C}$  攪拌 3 小時後，產生所欲的錯合物，為淡黃色粉末。化合物經抽吸過濾及徹底水洗，接著用少量的乙醇洗。在  $75^\circ\text{C}$  乾燥 8 小時。



如實例 1 中製作電致發光物，而所發射的光線之色座標為  $x=0.17$ ,  $y=0.23$ ，且  $\lambda_{\text{max}}$ (發射)為  $465\text{nm}$ 。

## 圖式簡單說明

第 1 至 5 圖顯示可用於本發明之化合物的化學式；及圖 6 為顯示各種不同層之電池結構的概略圖。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

電致發光裝置

一種電致發光裝置，其具有一種選自於非稀土金屬有機錯合物之金屬化合物當作電致發光層。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫各欄）

裝

訂

線

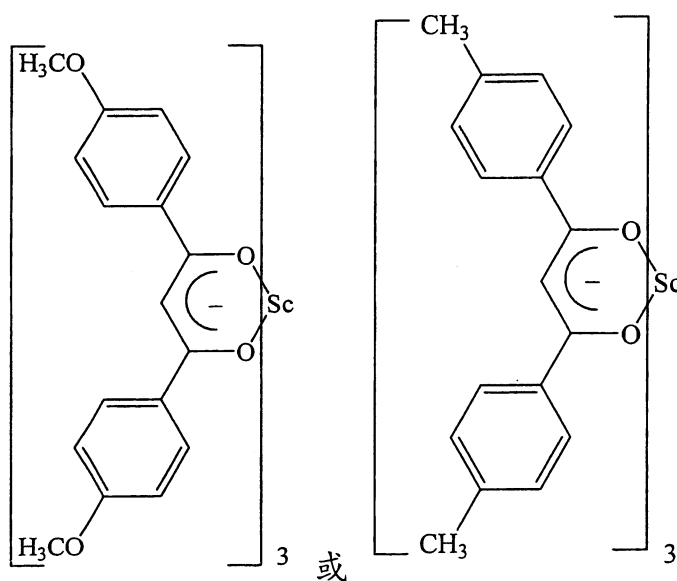
英文發明摘要（發明之名稱： ELECTROLUMINESCENT DEVICES

An electroluminescent device has, as the electroluminescent layer, a metal compound selected from organic complexes of non rare earth metals

## 六、申請專利範圍

1. 一種電致發光裝置，其包括：

- (i) 第一電極；
- (ii) 第二電極；及
- (iii) 置於該第一與第二電極之間的電致發光材料層，其中該電致發光材料含有下式之發藍光金屬化合物：



2. 如申請專利範圍第 1 項之電致發光裝置，其中有一電洞傳輸材料層介於第一電極與電致發光材料層之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項之電致發光裝置，其中電洞傳輸層係由 N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯基-4,4'-二胺(TPD)所形成。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電致發光裝置，其中有一電子傳輸材料層介於第二電極與電致發光材料層之間。

5. 如申請專利範圍第 4 項之電致發光裝置，其中電子傳輸材料係金屬醌酸鹽。



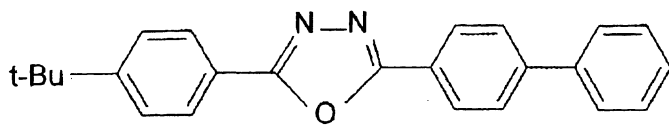
## 六、申請專利範圍

6.如申請專利範圍第 4 項之電致發光裝置，其中電子傳輸材料係醌酸鋁或醌酸鋰。

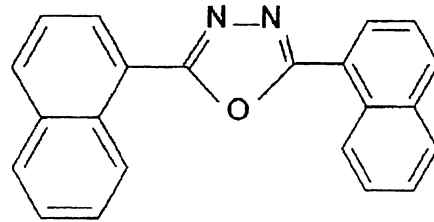
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

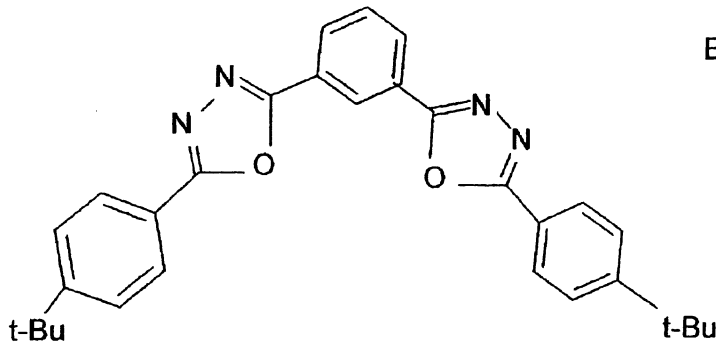
線



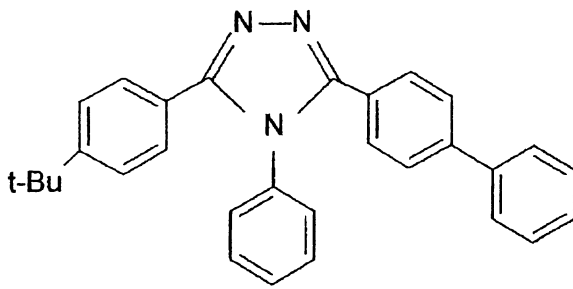
t-Bu-PBD



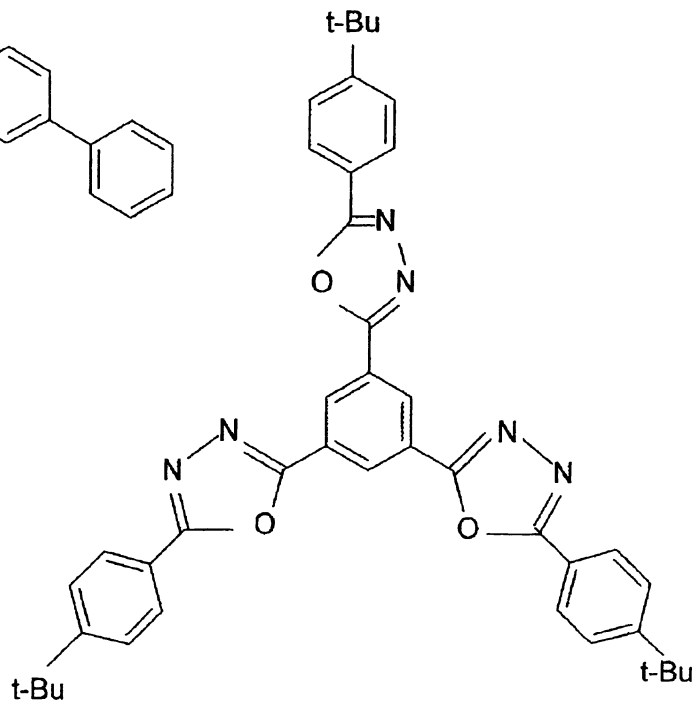
BND



OXD-7



TAZ



OXD-Star

圖 1

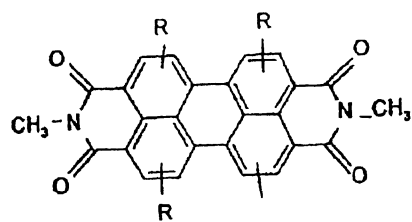


圖 2a

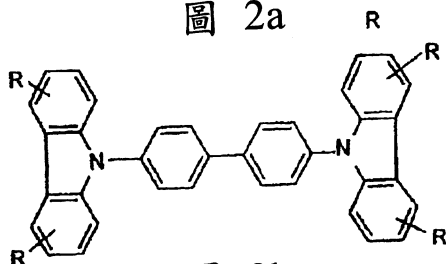


圖 2b

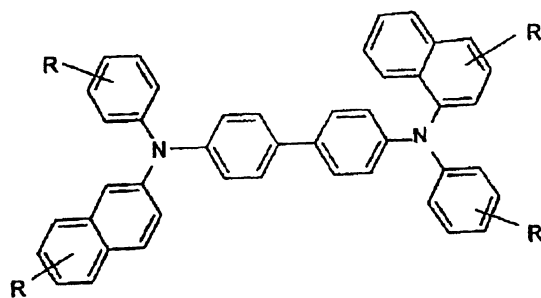


圖 2c

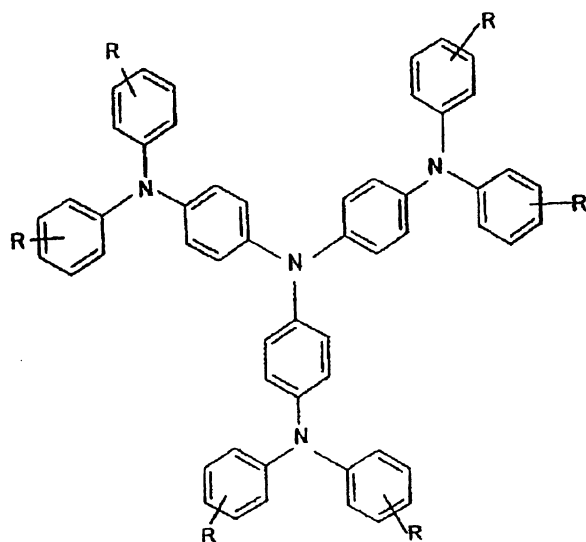


圖 2d

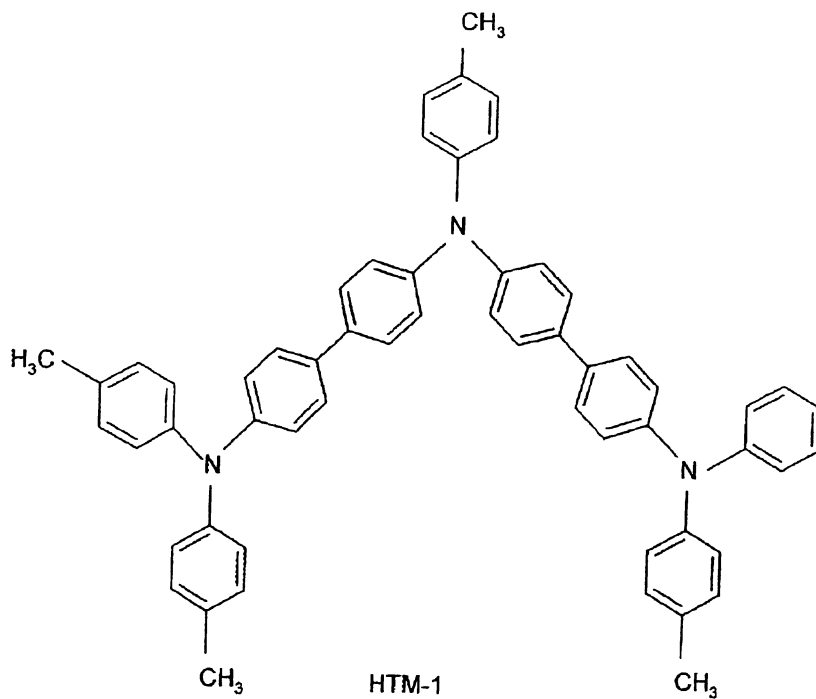


圖 3a

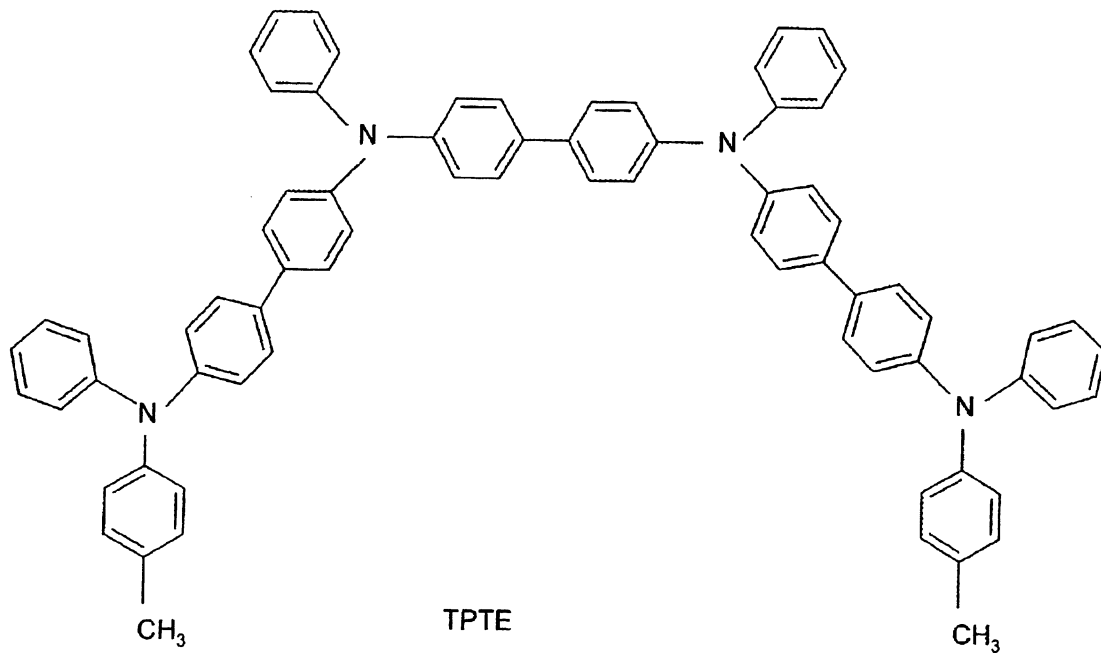


圖 3b

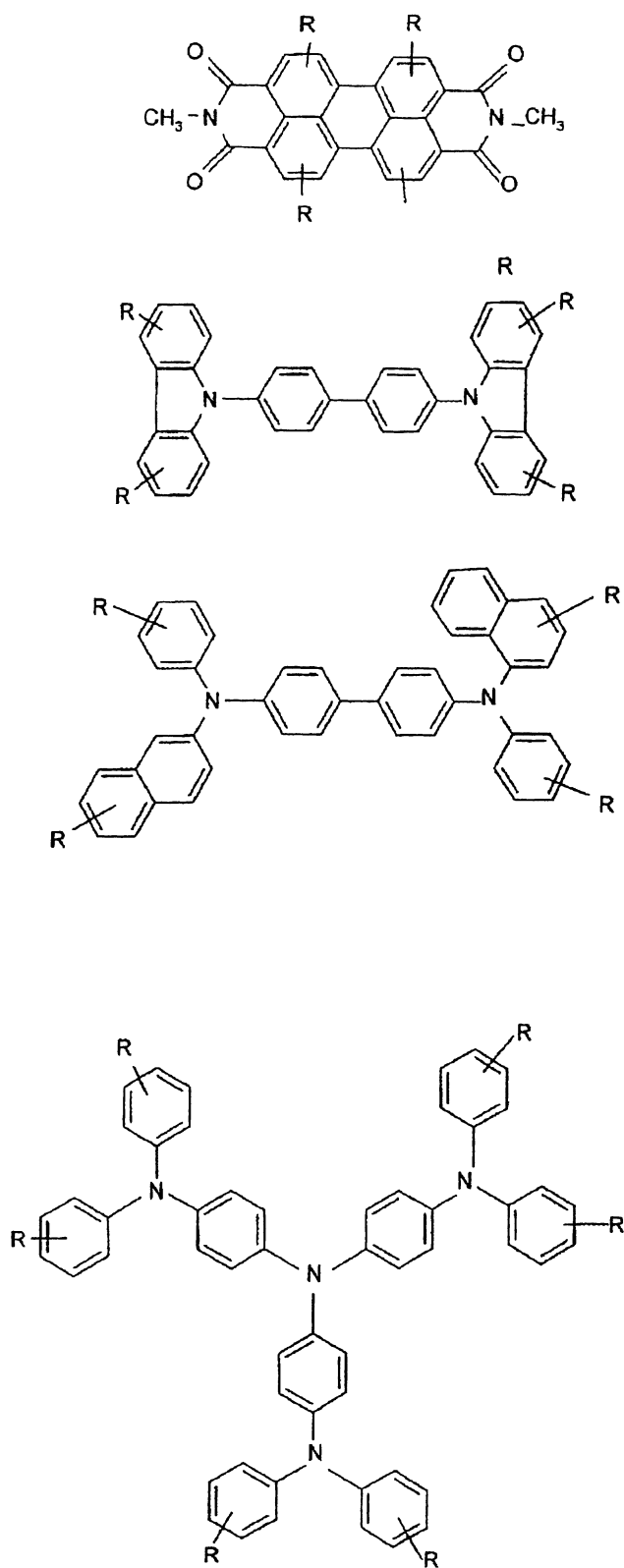
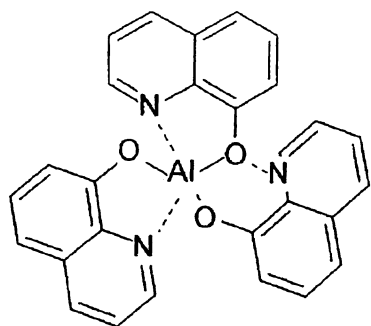
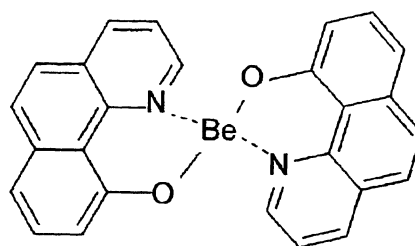


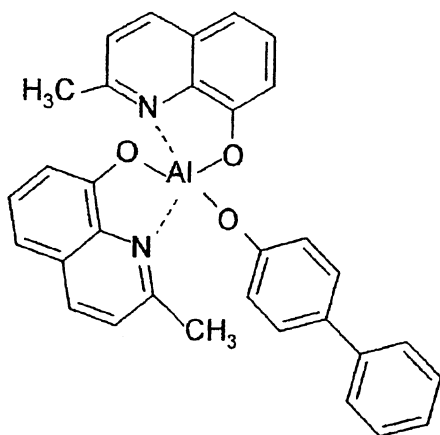
圖 4



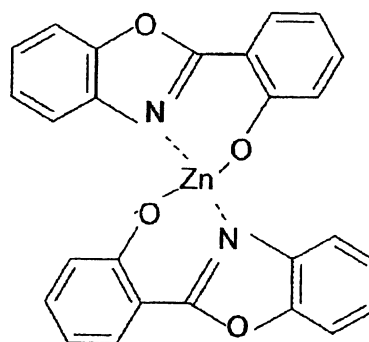
Alq



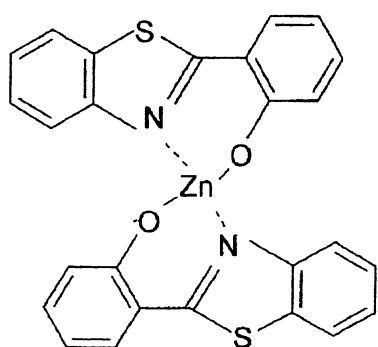
Bebq



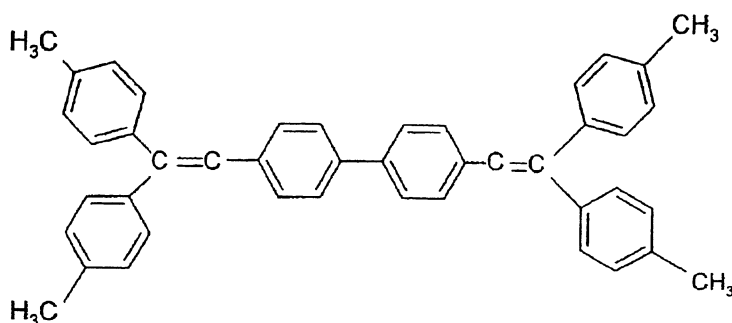
BAlq1



ZnPBO



ZnPBT



DTVb1

圖 5

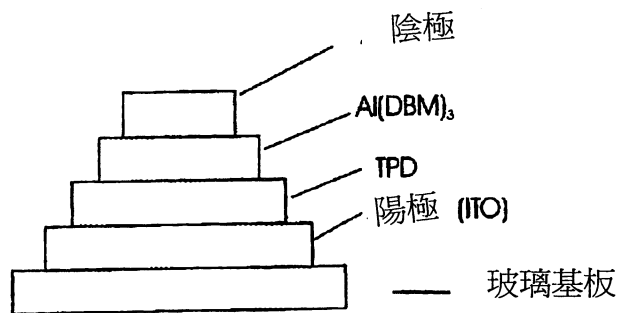


圖 6