



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I487689 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 11 日

(21) 申請案號：103101920

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 20 日

(51) Int. Cl. : C07C15/20 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(71) 申請人：國立中山大學 (中華民國) NATIONAL SUN YAT-SEN UNIVERSITY (TW)

高雄市鼓山區蓮海路 70 號

(72) 發明人：張美潑 CHANG, MEI YING (TW)；溫新宜 WEN, HSIN YI (TW)

(74) 代理人：洪澄文；顏錦順

(56) 參考文獻：

CN 101220034A

EP 1491610A2

JP 2004-087363A

US 2007/0207346A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 37 頁

(54) 名稱

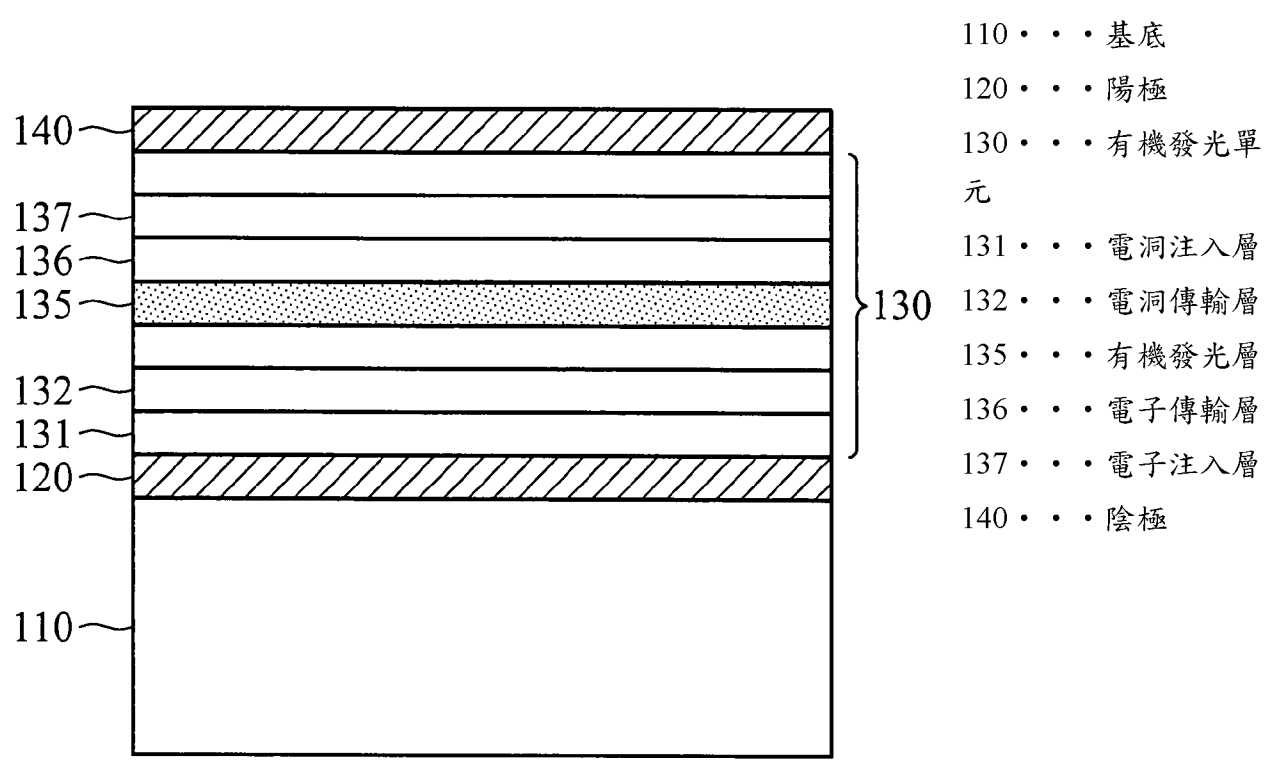
白光有機發光元件及其製備方法

WHITE ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

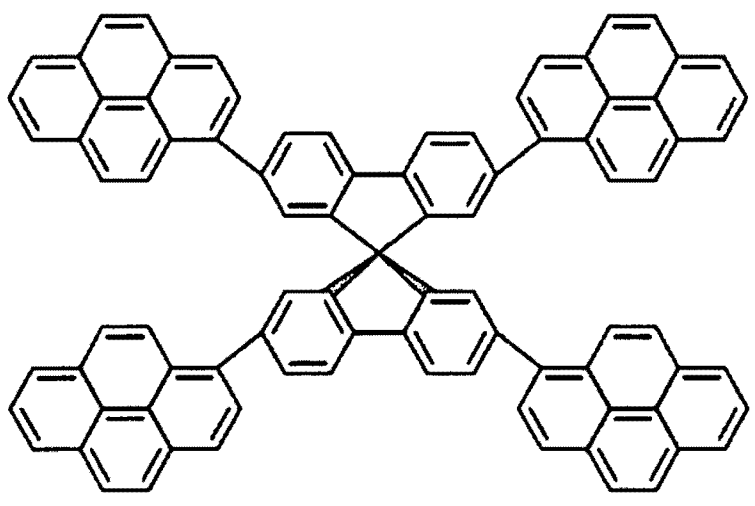
(57) 摘要

本揭露提供一種白光有機發光元件及其製造方法。此白光有機發光元件包括：基底、陽極、有機發光層、以及陰極。其中有機發光層基本上由 2,2',7,7'-四芘基-9,9'-旋環雙芴(TPSBF)所組成。

The present disclosure provides a white organic light-emitting device (WOLED) and a method of fabricating the same. The WOLED includes a substrate, an anode, an organic light-emitting layer, and a cathode, wherein the light-emitting layer consists essentially of 2,2',7,7'-tetra-(pyren-1-yl)-9,9'-spirobifluorene (TPSBF).



第 3 圖



**公告本****發明摘要**

※ 申請案號： 103101920

※ 申請日： 103. 1. 20

※IPC 分類：

C07C 15/20 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)**【發明名稱】** 白光有機發光元件及其製備方法White organic light-emitting device and manufacturing  
method thereof**【中文】**

本揭露提供一種白光有機發光元件及其製造方法。此白光有機發光元件包括：基底、陽極、有機發光層、以及陰極。其中有機發光層基本上由2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴(TPSBF)所組成。

**【英文】**

The present disclosure provides a white organic light-emitting device (WOLED) and a method of fabricating the same. The WOLED includes a substrate, an anode, an organic light-emitting layer, and a cathode, wherein the light-emitting layer consists essentially of 2,2',7,7'-tetra-(pyren-1-yl)-9,9'-spirobifluorene (TPSBF).

**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：第（ 3 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

基底 ~ 110 ；

陽極 ~ 120 ；

有機發光單元 ~ 130 ；

電洞注入層 ~ 131 ；

電洞傳輸層 ~ 132 ；

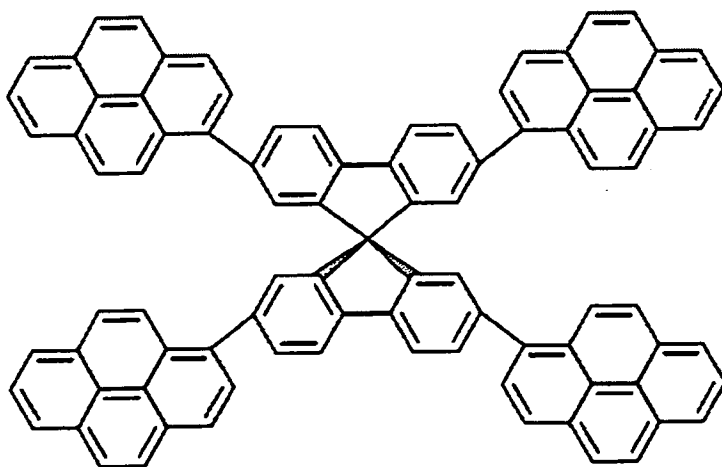
有機發光層 ~ 135 ；

電子傳輸層 ~ 136 ；

電子注入層 ~ 137 ； 以及

陰極 ~ 140 。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 白光有機發光元件及其製備方法

White organic light-emitting device and manufacturing method thereof

## **【技術領域】**

**【0001】** 本發明係有關於白光有機發光元件及其製備方法。特別是有關於單一發光材料所形成之白光有機發光元件及其製備方法。

## **【先前技術】**

**【0002】** 近年來，有機發光二極體 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 的發展受到學術界與產業界的高度重視。主要是因為有機發光二極體不僅具有輕薄短小、自發光、廣視角、反應時間短、高亮度等優點，更具有發展成大面積顯示器或可撓式薄膜裝置之潛力。然而，元件之壽命、效率、發光光色純度等仍存在許多需要克服的難題。習知之有機發光材料或元件，通常藉由以下幾種方式達到調變發光顏色之目的：(1) 共蒸鍍摻雜物 (dopant) 材料，藉由能量轉移機制達到顏色調變之目的；(2) 經由化學合成，於發光分子主鏈上接上不同之官能基；(3) 使用含有兩層發光材料之元件，藉由不同電壓調控載子複合區以達到顏色調變之目的。以上之方法須使用兩種或兩種以上之發光材料，或須經化學合成或相關反應步驟，增加了製程上的困難。

**【0003】** 白光有機發光技術除了可應用於顯示器之外，隨其發光效率的持續提升，白光有機發光元件在照明的應用日益重要。目前白光有機發光二極體多由光之三原色 (紅、綠、藍) 或

由兩種互補色混合而成。常見之白光有機發光二極體裝置包括：(1) 經由連續蒸鍍而成之多層發光層裝置，且每一發光層發出單一色光；(2) 單層高分子混摻裝置，其將所有發光成份混合於單一層間；及(3) 將可發不同色光之客發光體摻雜於主發光體之單層結構。以上之方法在製程中需要多種的蒸鍍源數目，且有多種材料互相污染之疑慮。相較於含有數種發光成份之白光有機發光二極體，使用單一發光體之白光有機發光二極體具有高穩定性及再現性、製程簡便等優點。因此，開發單一材料可發白光之有機發光技術仍有其必要性存在。

### 【發明內容】

【0004】本發明提供一種白光有機發光元件，包括：陽極；有機發光層位於陽極上，以及陰極位於有機發光層上，其中上述之有機發光層基本上由2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴(TPSBF)所組成。

【0005】本發明更提供一種白光有機發光元件之製備方法，包括以下步驟：提供基底；形成陽極於基底上；形成有機發光層於陽極上，其中有機發光層基本上由2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴(TPSBF)所組成，以及形成陰極於發光層上。

【0006】為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

### 【圖式簡單說明】

## 【0007】

第 1 圖 為 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 (2,2',7,7'-tetra-(pyren-1-yl)-9,9'-spirobifluorene, TPSBF) 之 分 子 結 構 。

第 2 圖 為 不 同 厚 度 之 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 薄 膜 光 致 發 光 光 譜 。

第 2A 圖 為 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 薄 膜 (厚 度 為 30 nm) 之 光 致 發 光 光 譜 波 形 分 解 圖 。

第 2B 圖 為 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 薄 膜 (厚 度 為 50 nm) 之 光 致 發 光 光 譜 波 形 分 解 圖 。

第 2C 圖 為 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 薄 膜 (厚 度 為 70 nm) 之 光 致 發 光 光 譜 波 形 分 解 圖 。

第 3 圖 為 白 光 有 機 發 光 裝 置 示 意 圖 。

第 4 圖 為 白 光 有 機 發 光 元 件 製 造 方 法 之 製 程 流 程 圖 。

第 5 圖 為 白 光 有 機 發 光 裝 置 I 之 配 置 及 能 階 示 意 圖 。

第 6 圖 為 2T- NATA、NPB 及 Alq<sub>3</sub> 之 分 子 結 構 。

第 7 圖 為 白 光 有 機 發 光 裝 置 I、II 及 III 之 電 致 發 光 光 譜 。

第 8A 圖 為 白 光 有 機 發 光 裝 置 II 之 電 致 發 光 效 率 - 電 流 密 度 變 化 圖 。

第 8B 圖 為 白 光 有 機 發 光 裝 置 II 之 功 率 效 率 - 電 流 密 度 變 化 圖 。

第 8C 圖 為 白 光 有 機 發 光 裝 置 II 之 電 流 密 度 - 電 壓 變 化 圖 。

第 8D 圖 為 白 光 有 機 發 光 裝 置 II 之 電 致 發 光 亮 度 - 電 流 密 度 變 化 圖 。

第9圖為白光有機發光裝置IV-VII之電致發光光譜。

### 【實施方式】

【0008】 以下針對本發明之白光有機發光元件作詳細說明。應了解的是，以下敘述提供許多不同的實施例或例子以實施本發明之不同樣態。以下所述特定的元件及排列方式乃為簡單描述本發明，其僅用以舉例而非本發明之限定。此外，在不同實施例中可能使用重複的標號或標示。這些重複僅為了簡單清楚地敘述本發明，不代表所討論之不同實施例及/或結構之間具有任何關連性。再者，當述及第一材料層位於第二材料層上或之上時，包括第一材料層與第二材料層直接接觸之情形。或者，亦可能間隔有一或更多其他材料層之情形，在此情形中，第一材料層與第二材料層之間可能不直接接觸。

【0009】 在本文中，「約」、「大約」之用語通常表示在一給定值或範圍的20%之內，較佳是10%之內，且更佳是5%之內。在此給定的數量為大約的數量，意即在沒有特定說明的情況下，仍可隱含「約」、「大約」之含義。

【0010】 本發明提供一種白光有機發光元件及其製備方法。上述白光有機發光元件之有機發光層基本上由2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴(2,2',7,7'-tetra-(pyren-1-yl)-9,9'-spirobifluorene, TPSBF)所組成，並可經由不同之製程條件控制有機發光層中2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴之型態，製得僅含單一發光材料之高效率及高穩定度之白光有機發光元件。



【0011】 第 1 圖 顯 示 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 (2,2',7,7'-tetra-(pyren-1-yl)-9,9'-spirobifluorene, TPSBF) 之 分 子 結 構。本 發 明 之 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 可 由 Suzuki 偶 合 反 應 而 得，其 相 關 製 備 方 法 及 特 性 分 析 已 公 開 於 ECS Journal of Solid State Science and Technology, 1 (3) R203-R107, 2012 及 ChemPlusChem Volume 78, issue 10, page 1288-1295，其 公 開 內 容 將 完 整 地 納 入 本 案 作 為 參 考。舉 例 而 言，可 將 芘 硼 酸 (pyrene boronic acid) 與 2,2',7,7'- 四 溴 -9,9'- 旋 環 雙 芘 (2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobifluorene) 溶 於 甲 苯 (Toluene) 及 乙 醇 (Ethanol) 混 合 溶 劑 中，加 入 碳 酸 鈉 溶 液 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 及 催 化 劑 進 行 反 應，反 應 後 經 萃 取 純 化 可 得 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘。表 1 列 出 2,2',7,7'- 四 芘 基 -9,9'- 旋 環 雙 芘 相 關 之 物 理 性 質。

【表 1】

性質	$T_g/T_d$ [°C]	$\lambda_{\max}(\text{UV})$ [nm]	$\lambda_{\max}(\text{PL})$ [nm]	$\Phi_F$	HOMO [eV]	LUMO [eV]
TPSBF	243/544	358	420	0.94	5.68	2.61

$T_g$ ：玻璃轉移溫度 (glass transition temperature)

$T_d$ ：裂解溫度 (decomposition temperature)

$\lambda_{\max}(\text{UV})$ ：最大吸收波長 (maximum wavelength of absorption)

$\lambda_{\max}(\text{PL})$ ：最大光致發光波長 (maximum photoluminescence wavelength)

$\Phi_F$ ：螢光量子效率 (fluorescence quantum efficiency)

HOMO：最高佔有分子軌域 (highest occupied molecular orbital)

LUMO：最低未佔有分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital)

上述 $\lambda_{\max}(\text{UV})$ 、 $\lambda_{\max}(\text{PL})$ 及 $\Phi_{\text{F}}$ 是將2,2',7,7'-四芘基-9,9'-旋環雙芴溶於氯仿( $\text{CHCl}_3$ )，濃度為 $4 \times 10^{-3}$  M下測得。最高佔有分子軌域及最低未佔有分子軌域是使用Rilken KeiKi AC-2光電分光儀測得。

**【0012】** 2,2',7,7'-四芘基-9,9'-旋環雙芴係以旋環雙芴(spirobifluorene)作為結構中心，並於碳號2,2',7,7'的位置接上芘基官能基(pyrene)，其旋環雙芴核心含有剛硬的芳香環，具有極佳的立體障礙，可減少分子間作用，提供高熱穩定性；芘基則具有高螢光發光效率及電子傳輸能力，並經由與旋環雙芴核心形成共價鍵降低其結晶性，使2,2',7,7'-四芘基-9,9'-旋環雙芴材料具有高發光效率及高玻璃轉移溫度。因此，2,2',7,7'-四芘基-9,9'-旋環雙芴之分子結構設計不僅可表現出優異的電荷傳輸和發光能力，亦可確保其於有機發光元件製備過程及後續應用之材料穩定性。

**【0013】** 發明人將上述2,2',7,7'-四芘基-9,9'-旋環雙芴製備成不同厚度之薄膜，並分析其光致發光(Photoluminescence, PL)光譜。發現在2,2',7,7'-四芘基-9,9'-旋環雙芴薄膜中存在三種放光機制，分別為：(a) 分子本身放光，主要受分子內作用力影響，其放光波段約介於440 nm~470 nm(約為藍光)；(b) 分子聚集放光，主要受分子間作用力影響，其放光波段約介於490 nm~510 nm(約為綠光)；(c) 共軛波長較長之分子放光，主要受層與層之間作用力的影響，其放光波段約介於540 nm~560

nm (約為黃綠光)。因此，只要精確控制有機發光層之各項鍍膜參數，調整較短波段及較長波段於有機發光層中之含量，即可達成以2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴單一材料發出白光之目的。

【0014】 第2圖分別為2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴薄膜厚度為30 nm、50 nm及70 nm之光致發光光譜(照光波長為358 nm)。比較不同2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴薄膜厚度的光致發光光譜可知，每一光致發光光譜應包括至少三個重疊峰，且其主要放光波長分別位於456 nm、500 nm及550 nm，而隨2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴薄膜厚度逐漸增加，其較長波之放光強度亦逐漸增加。

【0015】 假定每一個放光波段均為高斯分佈，更進一步將上述之光致發光光譜分解成三個放光波長的波形。第2A-2C圖分別為2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴薄膜厚度為30 nm、50 nm及70 nm之光致發光光譜波形分解圖。由上述之波形分解圖中可發現，較長波之訊號強度隨2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴薄膜厚度成長，使得2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴薄膜之放光現象隨薄膜厚度增加產生紅位移(red shift)現象，且不同放光波長所觀察到的放光強度，可根據沈積條件或樣品(2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴薄膜)厚度產生變化。因此，可藉由不同之製程條件來控制2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴之發光型態，甚至可於特定製程條件下得到寬頻譜之白光光譜。

【0016】 第3圖為根據本揭露實施例之白光有機發光元件100之示意圖。白光有機發光元件100包括：基底110、陽極120

形成於基底110上、有機發光單元130形成於陽極120上、及陰極140形成於有機發光單元130上。其中，有機發光單元130包括基本上由2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴所組成之有機發光層135。易言之，有機發光層135基本上只由2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴所構成，即有機發光層135實質上不包括其他發光成份或可影響、改變2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴發光型態之摻雜質。

【0017】 有機發光單元130在陽極120及有機發光層135之間可額外包括電洞注入層(hole injection layer, HIL)131及/或電洞傳輸層(hole transporting layer, HTL)132及/或其他一層或多層之功能層133(例如：同時具有電洞注入功能和電洞傳輸功能的功能層、緩衝層或電子阻擋層)。在一些實施例中，有機發光單元130可額外包括電洞注入層131位於陽極120上，以及電洞傳輸層132位於電洞注入層131上。

【0018】 有機發光單元130在有機發光層135及陰極140之間亦可額外包括電子傳輸層(electron transporting layer, ETL)136及/或電子注入層(electron injection layer, EIL)137及/或其他一層或多層之功能層138(例如：電洞阻擋層或同時具有電子傳輸功能和電子注入功能的功能層)，位於有機發光層135及陰極140之間。在一些實施例中，有機發光單元130可額外包括電子傳輸層136位於有機發光層135上，以及電子注入層137位於電子傳輸層136上。

【0019】 第4圖為根據本揭露實施例之白光有機發光元件製造方法200之製程流程圖。必須了解的是：亦可提供額外的

步驟於製造方法200之前、中、後，而在本揭露各實施例中，亦可取代或移除部分以下所描述的步驟。

【0020】 根據第4圖白光有機發光元件製造方法200，步驟210為提供基底。基底可使用有機發光元件中常用的各種剛性及可撓性基底，如：玻璃基底、塑膠基底、或金屬基底，但不限於此。在一實施例中，基底為玻璃基底。在一實施例中，基底於使用前可先經超聲波清洗及氧氣電漿(O<sub>2</sub> plasma)處理。

【0021】 根據第4圖白光有機發光元件製造方法200，接續步驟220為形成陽極。以第3圖為例，形成陽極120於基底110上。陽極為正向電壓的連接層，應具有較好的導電性能、可見光透明性以及較高的功函數。陽極120之材料包括金屬、透明導電氧化物、導電聚合物或其複合材料與層疊結構、或其他本領域已知材料。陽極120可具有單層或者兩層以上的多層結構。舉例而言，陽極材料可包括但不限於：透明導電氧化物。其中，透明導電氧化物可以是至少一種選自銦(In)、錫(Sn)、鋅(Zn)、鎵(Ga)、銻(Ce)、鎘(Cd)、鎂(Mg)、铍(Be)、銀(Ag)、鉬(Mo)、釩(V)、銅(Cu)、銱(Ir)、銲(Rh)、鈦(Ru)、鎢(W)、鈷(Co)、鎳(Ni)、錳(Mn)、鋁(Al)和鐳(La)的氧化物。陽極120之材料較佳包括氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)，亦可使用覆有透明導電氧化物之基板以省去形成陽極120之步驟。在一實施例中，基底為覆有氧化銦錫之玻璃基底。

【0022】 陽極120可經由以下任一方法形成：物理氣相沉積(PVD)，如：金屬蒸鍍或濺鍍、化學氣相沉積(CVD)、金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積

(PECVD)、常壓化學氣相沉積(APCVD)、低壓化學氣相沉積(LPCVD)、高密度電漿化學氣相沉積(HDPCVD)、原子層化學氣相沉積(ALCVD)，但不限於此。

【0023】 根據第4圖白光有機發光元件製造方法200，接續步驟230形成有機發光單元。以第3圖為例，形成有機發光單元130於陽極120上。

【0024】 有機發光單元130包括有機發光層135，其基本上由2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙苣所組成。

【0025】 有機發光單元130可額外包括電洞注入層131及/或電洞傳輸層132及/或其他一層或多層之功能層133(例如：同時具有電洞注入功能和電洞傳輸功能的功能層、緩衝層或電子阻擋層)，位於陽極120及有機發光層135之間。

【0026】 為有助於電洞注入有機發光層，電洞注入層的材料以具有大功函的材料為佳。電洞注入層131之材料可選用已知之電洞注入材料，其具體實例包括：DNTPD(N1,N1'-(biphenyl-4,4'-diyl)bis(N1-phenyl-N4,N4-di-m-tolylbenzene-1,4-diamine))、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯基胺(TDATA)、4,4',4''-三[2-萘基苯基氨基]三苯基胺(4,4',4''-Tris[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]triphenylamine, 2T-NATA)、聚苯胺/十二基苯橫酸(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid, Pani/DBSA)、聚(3,4-乙炔基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯橫酸鹽)[Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate), PEDOT/PSS]、聚苯胺/樟腦橫酸(Polyaniline/Camphor

sulfonic acid, Pani/CSA) 或聚苯胺 / 聚(4-苯乙炔橫酸鹽 [(Polyaniline)/Poly (4-styrenesulfonate), PANI/PSS] 等，但不限於此。

【0027】 電洞傳輸層 132 之材料可選用已知之電洞傳輸材料，其具體實例包括：雙胺(diamine)化合物、芳香族胺基化合物、三芳香胺衍生物(triarylamine derivatives)、二苯基二萘基聯苯二胺(NPB)系列、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯-4,4'-二胺(TPD)、雙雙酚苯(Spiro-NPB)、聚(3,4-乙炔基二氧噻吩)/聚(4-苯乙炔橫酸鹽) [Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly (4-styrenesulfonate), PEDOT/PSS]，但不限於此。

【0028】 有機發光單元 130 亦可額外包括電子傳輸層 136 及 / 或電子注入層 137 及 / 或其他一層或多層之功能層 138 (例如：電洞阻擋層或同時具有電子傳輸功能和電子注入功能的功能層)，位於有機發光層 135 及陰極 140 之間。

【0029】 電子注入層 137 之材料具體實例可包括：金屬，如：鎂(Mg)、鈣(Ca)、鈉(Na)、鉀(K)、鈦(Ti)、銦(In)、釷(Y)、鋰(Li)、鎵(Ga)、鋁(Al)、銀(Ag)、錫(Sn)、鉛(Pb)或其合金；多層結構的材料，如：LiF/Al 或 LiO<sub>2</sub>/Al 等，亦可以使用與電洞注入層 131 相同的材料，但不限於此。

【0030】 電子傳輸層 136 的材料是能夠從電子注入層 137 接收電子並將電子輸送到發光層 135 的材料，較合適的是具有高電子遷移率的材料。其具體實例包括：8-羥基喹啉(8-hydroxyquinoline)的鋁錯合物、包含三(8-羥基喹啉)鋁(Alq<sub>3</sub>)

的錯合物、有機基團化合物、羥基黃酮-金屬錯合物等，但不限於此。

【0031】 有機發光單元130可透過沉積方法形成，例如可經由以下任一方法形成：物理氣相沉積(PVD)，如：金屬蒸鍍或濺鍍、化學氣相沉積(CVD)、金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)、常壓化學氣相沉積(APCVD)、低壓化學氣相沉積(LPCVD)、高密度電漿化學氣相沉積(HDPCVD)、原子層化學氣相沉積(ALCVD)，但不限於此。有機發光單元130亦可使用如旋塗法、浸塗法、噴墨印刷法等方法形成。

【0032】 在一些實施例中，形成有機發光層135之方法為蒸鍍，並可經由調整鍍膜速率、鍍膜厚度、蒸鍍源預熱條件等參數，達到調控光色之目的。

【0033】 在一些實施例中，有機發光層135可具有介於10 nm~100 nm之厚度，例如：厚度為10 nm~90 nm，再例如：厚度為30 nm~70 nm。若有激發光層厚度小於5 nm，則2,2',7,7'-四氬基-9,9'-旋環雙芴分子於基板上呈顆粒相，可能造成膜層不均勻，或是導致電子傳輸層與電動傳輸層直接接觸，造成激子衰減；若有激發光層厚度大於100 nm可能導致光色偏離白光區，或是激子再結合區域脫離發光層導致效率下降。

【0034】 在一些實施例中，有機發光層135可經由介於0.01 nm/sec~0.5 nm/sec之鍍膜速率蒸鍍而成，例如：鍍膜速率介於0.01 nm/sec~0.4 nm/sec，再例如：鍍膜速率介於0.02 nm/sec~0.35 nm/sec。在一些實施例中，蒸鍍速率越慢，2,2',7,7'-四



苊基-9,9'-旋環雙芴受熱時間越長，具有較充足的時間形成分子聚集，可使較長波段之發光強度逐漸增強。反之，蒸鍍速率越快，2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴分子聚集行為較不明顯，其較長波之發光強度較弱。若蒸鍍速率小於0.01 nm/sec目前機台無法進行偵測；而蒸鍍速率大於0.5 nm/sec可能超出材料裂解溫度，導致材料變性。

**【0035】** 在一些實施例中，蒸鍍有機發光層135前可先以介於300°C-550°C之間的溫度預熱蒸鍍源。例如：預熱溫度介於350°C-540°C之間，再例如：預熱溫度介於400°C-530°C之間。在一些實施例中，預熱蒸鍍源與減緩鍍膜速率具有類似之效果，經由預熱將2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴材料溫度加熱至接近或高於其昇華溫度(約450°C)，則有助於2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴分子進行排列聚集，待其分子團變大後再進行蒸鍍，可使較長波段之發光強度增強。若預熱溫度小於300°C則無法有效加熱2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴材料接近或高於其昇華溫度；而加熱溫度高於550°C，則2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴形成之聚集分子團過大，不利於蒸鍍，亦可能超出材料裂解溫度，導致材料變性。

**【0036】** 在一些實施例中，有機發光層135可具有介於450 nm~620 nm的發光峰值，例如：發光峰值介於450 nm~600 nm，再例如：發光峰值介於470 nm~570 nm。在一實施例中，有機發光層135具有介於440 nm~470 nm的發光峰值。另一實施例中，有機發光層135具有介於470 nm~490 nm的發光峰值。再一實施例中，有機發光層135具有介於490 nm~520 nm

的發光峰值。又一實施例中，有機發光層135具有介於540 nm ~ 560 nm的發光峰值。

【0037】 根據第4圖白光有機發光元件製造方法200，接續步驟240形成陰極。以第3圖為例，形成陰極140於有機發光單元130上。

【0038】 陰極140之材料應具有較好的導電性能和較低的功函數，其具體實例可包括金屬、透明導電氧化物、導電聚合物或其複合材料與層疊結構、或其他本領域已知材料。陰極140可具有單層或者兩層以上的多層結構。舉例而言，陰極140之材料可包括但不限於：鎂(Mg)、鈣(Ca)、鈉(Na)、鉀(K)、鈦(Ti)、銦(In)、釷(Y)、鋰(Li)、鎵(Ga)、鋁(Al)、錫(Sn)、鉛(Pb)、上述與銅(Cu)、金(Au)或銀(Ag)之合金、緩衝絕緣層[如：氟化鋰(LiF)]及其組合。陰極較佳可由鋁(Al)或氟化鋰/鋁(LiF/Al)形成。在一些實施例中，陰極材料包括氟化鋰/鋁(LiF/Al)。

【0039】 陰極140可經由以下任一方法形成：物理氣相沉積(PVD)，如：金屬蒸鍍或濺鍍、化學氣相沉積(CVD)、金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)、常壓化學氣相沉積(APCVD)、低壓化學氣相沉積(LPCVD)、高密度電漿化學氣相沉積(HDPCVD)、原子層化學氣相沉積(ALCVD)，但不限於此。

【0040】 在一些實施例中，陽極、有機發光元件及陰極是經由連續蒸鍍的方式形成。

【0041】 綜上所述，根據本發明所提供之白光有機發光元件，其發光層主要由2,2',7,7'-四氬基-9,9'-旋環雙芴所組成。

2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴小分子螢光發光材料具有三個主要放光波段約介於440 nm~470 nm、490 nm~510 nm及540 nm~560 nm，且2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴於不同聚集型態下具有不同之放光行爲，可在不摻雜其他材料下形成單層、單一材料之白光有機發光元件，在較佳實施例中其最大亮度高於45,000 cd/m<sup>2</sup>，較佳高於55,000 cd/m<sup>2</sup>，而發光效率高於5.5 cd/A，較佳高於6 cd/A。

● **【製備例】** 合成2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴

● **【0042】** 將4.06 mmol (1.00 g) 芴硼酸(pyrene boronic acid) 與 0.79 mmol (0.51 g) 2,2',7,7'-四溴-9,9'-旋環雙芴(2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobifluorene) 溶於甲苯(Toluene) 及乙醇(Ethanol) 體積比為5:3之混合溶劑中，加入4.80 mmol (2.40 ml) 濃度為2M之碳酸鈉溶液(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 及47 mg (4.0 mol%) 四(三苯基磷)化鈦[Tetrakis (triphenylphosphine) palladium, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]，於氮氣環境下加熱迴流。反應24小時後，停止加熱並加入100 ml的水，待其冷卻後以氯仿萃取產物，最後清洗純化得到2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴。

**【實施例1】**

**【0043】** 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為10 Ω·cm，厚度為170 nm之氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇(isopropanol)和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿(O<sub>2</sub> plasma)處理。接著將基底置入沈積室中，

在 $10^{-6}$ 托(torr)之壓力下依序將2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四苐基-9,9'-旋環雙芴、Alq<sub>3</sub>、氟化鋰(LiF)及鋁(Al)蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為ITO (170 nm) / 2T-NATA (15 nm) / NPB (65 nm) / TPSBF (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / LiF (0.8 nm) / Al (200 nm)之白光有機發光裝置I，其中2,2',7,7'-四苐基-9,9'-旋環雙芴是以固定鍍膜速率0.1 nm/sec蒸鍍而成。第5圖為上述白光有機發光裝置I之配置及能階示意圖。第6圖顯示2T-NATA、NPB及Alq<sub>3</sub>之分子結構，其分別作為此白光有機發光元件之電洞注入層、電洞傳輸層及電子傳輸層，而ITO及LiF/Al則分別作為陽極及陰極。

### 【實施例2】

【0044】 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ，厚度為170 nm之氧化銻錫(indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇(isopropanol)和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿(O<sub>2</sub> plasma)處理。接著將基底置入沈積室中，在 $10^{-6}$ 托(torr)之壓力下依序將2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四苐基-9,9'-旋環雙芴、Alq<sub>3</sub>、氟化鋰(LiF)及鋁(Al)蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為ITO (170 nm) / 2T-NATA (15 nm) / NPB (65 nm) / TPSBF (50 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / LiF (0.8 nm) / Al (200 nm)之白光有機發光裝置II，其中2,2',7,7'-四苐基-9,9'-旋環雙芴是以固定鍍膜速率0.1 nm/sec蒸鍍而成。

### 【實施例3】

【0045】 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ ，厚度為 $170 \text{ nm}$ 之氧化銻錫(indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇(isopropanol)和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿( $\text{O}_2$  plasma)處理。接著將基底置入沈積室中，在 $10^{-6}$ 托(torr)之壓力下依序將2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四氬基-9,9'-旋環雙芴、 $\text{Alq}_3$ 、氟化鋰(LiF)及鋁(Al)蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為ITO ( $170 \text{ nm}$ ) / 2T-NATA ( $15 \text{ nm}$ ) / NPB ( $65 \text{ nm}$ ) / TPSBF ( $70 \text{ nm}$ ) /  $\text{Alq}_3$  ( $30 \text{ nm}$ ) / LiF ( $0.8 \text{ nm}$ ) / Al ( $200 \text{ nm}$ )之白光有機發光裝置III，其中2,2',7,7'-四氬基-9,9'-旋環雙芴是以固定鍍膜速率 $0.1 \text{ nm/sec}$ 蒸鍍而成。

【0046】 第7圖為白光有機發光裝置I、II及III之電致發光(Electroluminescence, EL)光譜，表2列有白光有機發光裝置I、II及III之各項性質。

【表2】

性質	裝置 I	裝置 II	裝置 III
$\eta_{\text{ext}} [\%, \text{V}]$	2.24, 5.5	2.52, 6.0	2.40, 7.5
$\eta_{\text{c}} [\text{cd/A}]$	5.59	6.41	6.32
$\eta_{\text{L}} [\text{cd/m}^2]$	1310	1297	1410
$\eta_{\text{p}} [\text{lm/W}]$	2.93	3.10	2.48
$\eta_{\text{c}}^* [\text{cd/A}]$	5.69	6.51	6.41
$\eta_{\text{L}}^* [\text{cd/m}^2]$	45,530	57,680	60,230

$\eta_p^*$ [lm/W]	3.88	4.07	3.28
CIE (x,y)	(0.27,0.35)	(0.29,0.36)	(0.32,0.41)

$\eta_{ext}$  : 外部量子效率 (external quantum efficiency)

$\eta_c/\eta_c^*$  : 電流效率 (current efficiency)

$\eta_L/\eta_L^*$  : 發光效率 (luminance efficiency)

$\eta_p/\eta_p^*$  : 功率效率 (power efficiency)

CIE : CIE色度座標

其中， $\eta_{ext}$ 、 $\eta_c^*$ 、 $\eta_L^*$ 及 $\eta_p^*$ 為各裝置之最大值， $\eta_c$ 、 $\eta_L$ 及 $\eta_p$ 為各裝置於電流密度為20 mA/cm<sup>2</sup>下之測量值。電致發光CIE座標於電壓為7V下測得。

【0047】 由上述結果可知，將2,2',7,7'-四氬基-9,9'-旋環雙芴製作成有機發光元件後，元件之電致發光光譜比2,2',7,7'-四氬基-9,9'-旋環雙芴薄膜之光致發光光譜更為寬廣，且波長介於500 nm~600 nm之發光強度隨鍍膜厚度上升逐漸增強。當固定鍍膜速率為0.1 nm/sec，蒸鍍2,2',7,7'-四氬基-9,9'-旋環雙芴厚度為30 nm、50 nm及70 nm所製得之有機發光裝置均可發出白光，尤其白光有機發光裝置II之CIE色度為(0.29, 0.36)，且第8A圖為白光有機發光裝置II之電致發光效率-電流密度變化圖，其顯示於5.4 mA/cm<sup>2</sup>之電流密度下，電致發光效率最高可達6.51 cd/A；第8B圖為白光有機發光裝置II之功率效率-電流密度變化圖及第8C圖為白光有機發光裝置II之電流密度及電壓變化圖，兩者顯示於4.5 V之電壓下，功率效率最高可達4.07 lm/W；第8D圖為白光有機發光裝置II之電致發光亮度-電流密

度變化圖，其顯示於12 V之電壓下，電致發光亮度最高可達57,680 cd/m<sup>2</sup>。

#### 【實施例4】

【0048】 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為10 Ω·cm，厚度為170 nm之氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇(isopropanol)和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿(O<sub>2</sub> plasma)處理。接著將基底置入沈積室中，在10<sup>-6</sup>托(torr)之壓力下依序將2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四苐基-9,9'-旋環雙苐、Alq<sub>3</sub>、氟化鋰(LiF)及鋁(Al)蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為ITO (170 nm) / 2T-NATA (15 nm) / NPB (65 nm) / TPSBF (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / LiF (0.8 nm) / Al (200 nm)之白光有機發光裝置IV，其中2,2',7,7'-四苐基-9,9'-旋環雙苐是以固定鍍膜速率0.02 nm/sec蒸鍍而成。

#### 【實施例5】

【0049】 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為10 Ω·cm，厚度為170 nm之氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇(isopropanol)和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿(O<sub>2</sub> plasma)處理。接著將基底置入沈積室中，在10<sup>-6</sup>托(torr)之壓力下依序將2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四苐基-9,9'-旋環雙苐、Alq<sub>3</sub>、氟化鋰(LiF)及鋁(Al)蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為ITO (170 nm) / 2T-NATA (15 nm) / NPB (65 nm) / TPSBF (30 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / LiF (0.8 nm) /

Al (200 nm)之白光有機發光裝置V，其中2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴是以固定鍍膜速率0.15 nm/sec蒸鍍而成。

### 【實施例6】

【0050】 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為10  $\Omega \cdot \text{cm}$ ，厚度為170 nm之氧化銻錫(indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇(isopropanol)和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿( $\text{O}_2$  plasma)處理。接著將基底置入沈積室中，在 $10^{-6}$ 托(torr)之壓力下依序將2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴、 $\text{Alq}_3$ 、氟化鋰(LiF)及鋁(Al)蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為ITO (170 nm) / 2T-NATA (15 nm) / NPB (65 nm) / TPSBF (30 nm) /  $\text{Alq}_3$  (30 nm) / LiF (0.8 nm) / Al (200 nm)之白光有機發光裝置VI，其中2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴是以固定鍍膜速率0.35 nm/sec蒸鍍而成。

### 【實施例7】

【0051】 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為10  $\Omega \cdot \text{cm}$ ，厚度為170 nm之氧化銻錫(indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇(isopropanol)和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿( $\text{O}_2$  plasma)處理。接著將基底置入沈積室中，在 $10^{-6}$ 托(torr)之壓力下依序將2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴、 $\text{Alq}_3$ 、氟化鋰(LiF)及鋁(Al)蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為ITO (170 nm) / 2T-NATA (15 nm) / NPB (65 nm) / TPSBF (30 nm) /  $\text{Alq}_3$  (30 nm) / LiF (0.8 nm) /



Al (200 nm)之白光有機發光裝置 VII，其中 2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴是先以 480°C 之溫度預熱蒸鍍源 25 分鐘，再以固定鍍膜速率 0.02 nm/sec 蒸鍍而成。

### 【實施例 8】

【0052】 使用玻璃基底，其上覆有片電阻約為 10  $\Omega \cdot \text{cm}$ ，厚度為 170 nm 之氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO)。進行沉積之前，基底先於異丙醇 (isopropanol) 和去離子水中超聲波清洗，隨後經氧氣電漿 ( $\text{O}_2$  plasma) 處理。接著將基底置入沈積室中，在  $10^{-6}$  托 (torr) 之壓力下依序將 2T-NATA、NPB、2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴、 $\text{Alq}_3$ 、氟化鋰 (LiF) 及鋁 (Al) 蒸鍍到基底上，過程中不破真空，形成結構為 ITO (170 nm) / 2T-NATA (15 nm) / NPB (65 nm) / TPSBF (30 nm) /  $\text{Alq}_3$  (30 nm) / LiF (0.8 nm) / Al (200 nm) 之白光有機發光裝置，其中 2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴是先蒸鍍源不預熱之情況下，固定鍍膜速率 0.02 nm/sec 蒸鍍至膜厚之一半後停止蒸鍍，接著以 480°C 之溫度預熱蒸鍍源 25 分鐘，再以固定鍍膜速率 0.02 nm/sec 蒸鍍而成。

【0053】 第 9 圖為白光有機發光裝置 IV-VII 之電致發光光譜，由其結果可知，以不同速率蒸鍍 2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴確實可對元件光色造成明顯之影響。蒸鍍速率越慢，2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴於加熱源內受熱時間越長，具有較多的時間產生材料聚集行為，進而影響最後所製得之有機發光裝置放光光譜產生紅位移之現象 (光色由藍光偏移至黃光)。而預熱蒸鍍源 (例如：預熱 TPSBF) 亦有類似之效果，只要將材

料加熱至接近或高於昇華溫度，使材料於加熱源內預先排列聚集，導致分子團變大後再進行蒸鍍，膜層必呈現較長波之黃光光譜。由於2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴分子具有可於不同聚集型態下發出較短波及較長波之特性，因此，只要精確控制有機發光層之各項鍍膜參數，調整較短波及較長波於有機發光層中之含量，即可達成以2,2',7,7'-四苣基-9,9'-旋環雙芴單一材料發出白光之目的。

【0054】 雖然本發明已經以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

#### 【符號說明】

##### 【0055】

白光有機發光元件～100；

基底～110；

陽極～120；

有機發光單元～130；

電洞注入層～131；

電洞傳輸層～132；

功能層～133；

有機發光層～135；

電子傳輸層～136；

103年10月23日修正  
劃線(頁本)

電子注入層 ~ 137 ;

功能層 ~ 138 ;

陰極 ~ 140 ;

製造方法 ~ 200 ; 及

步驟 ~ 210、220、230、240。

## 申請專利範圍

103年10月23日修正頁(本)  
劃線

1. 一種白光有機發光元件，包括：
  - 一陽極；
  - 一有機發光層位於該陽極上，其中該有機發光層基本上由 2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴(TPSBF)所組成，以及
  - 一陰極，位於該有機發光層上。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之白光有機發光元件，更包括：
  - 一電洞注入層及/或一電洞傳輸層，介於該陽極及該有機發光層之間。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之白光有機發光元件，更包括：
  - 一電子注入層及/或一電子傳輸層，介於該有機發光層及該陰極之間。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之白光有機發光元件，更包括：
  - 一電洞注入層，位於該陽極上，介於該陽極及該有機發光層之間；
  - 一電洞傳輸層，位於該電洞注入層上，介於該電洞注入層及該有機發光層之間；以及
  - 一電子傳輸層，位於該有機發光層上，介於該有機發光層及該陰極之間。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之白光有機發光元件，其中該電洞注入層為 2T-NATA，該電洞傳輸層為 NPB，以及該

電子傳輸層為 Alq<sub>3</sub>。

6.如申請專利範圍第1項所述之白光有機發光元件，其中該有機發光層具有介於470 nm~570 nm之發光峰值。

7.如申請專利範圍第1項所述之白光有機發光元件，其中該有機發光層具有介於440 nm~470 nm及540 nm~560 nm之發光峰值。

8.如申請專利範圍第1項所述之白光有機發光元件，其中該有機發光層具有5 nm~100 nm之間的厚度。

9.一種白光有機發光元件之製備方法，包括以下步驟：  
提供一基底；

形成一陽極於該基底上；

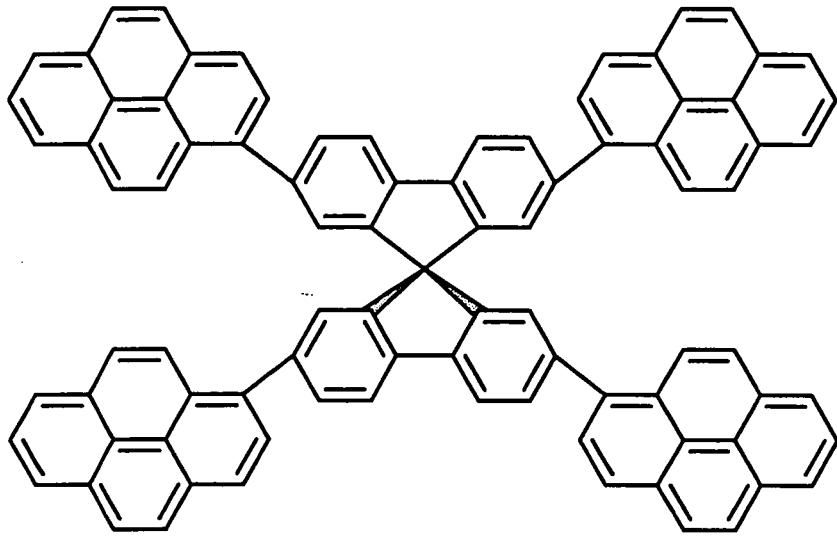
形成一有機發光層於該陽極上，其中該有機發光層基本上由2,2',7,7'-四苊基-9,9'-旋環雙芴(TPSBF)所組成，以及  
形成一陰極於該發光層上。

10.如申請專利範圍第9項所述之白光有機發光元件之製備方法，其中該有機發光層之厚度介於5 nm~100 nm之間。

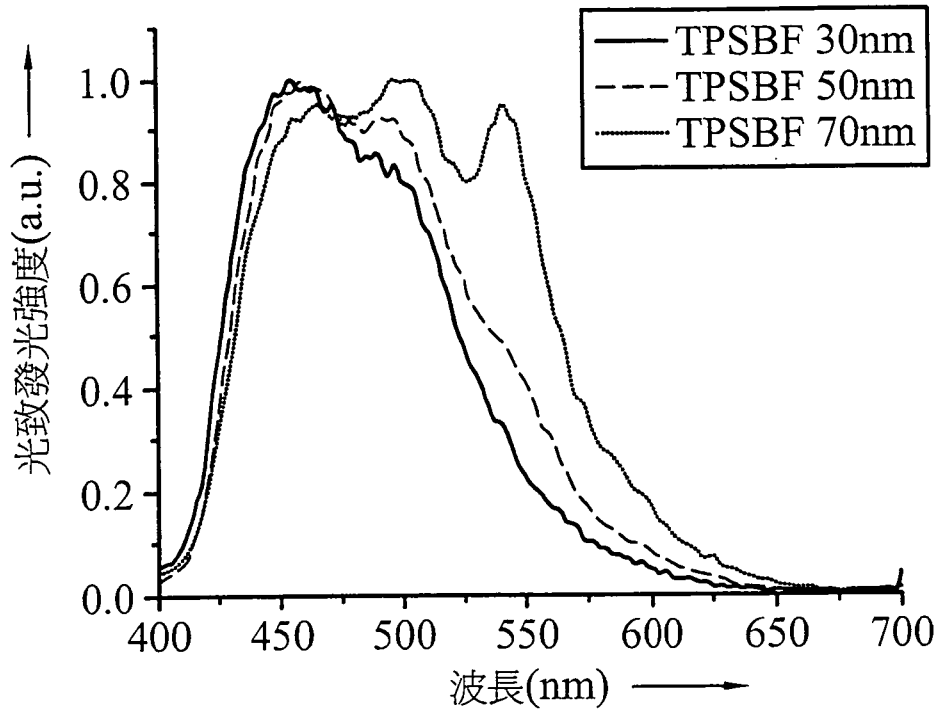
11.如申請專利範圍第9項所述之白光有機發光元件之製備方法，其中該有機發光層係以介於0.01 nm/sec~0.5 nm/sec之間的固定鍍膜速率蒸鍍而成。

12.如申請專利範圍第11項所述之白光有機發光元件之製備方法，更包括於蒸鍍該有機發光層之前，先以介於300°C-550°C之間的溫度預熱一蒸鍍源。

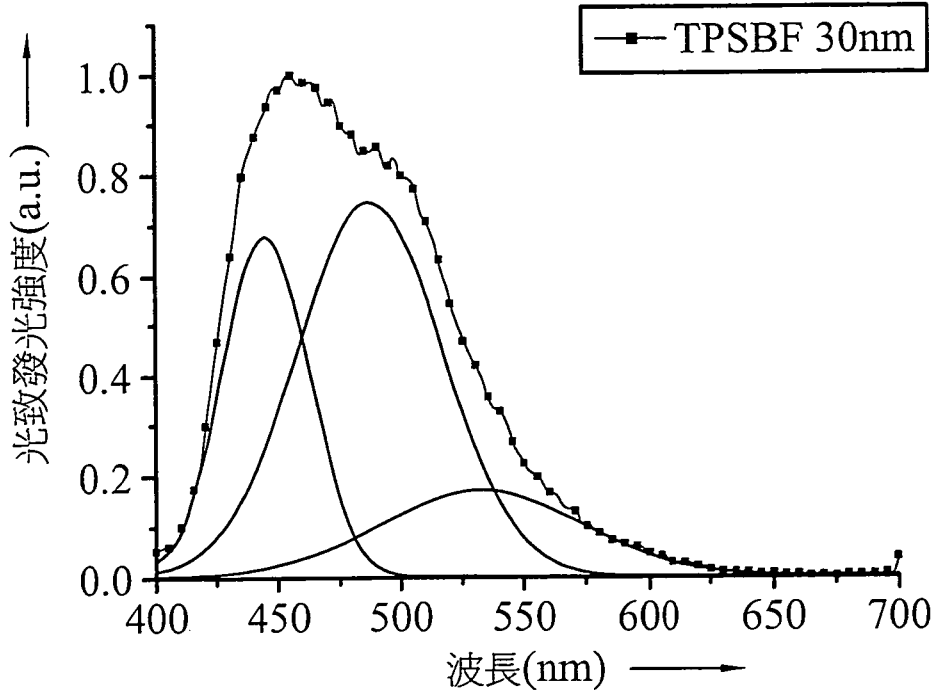
圖式



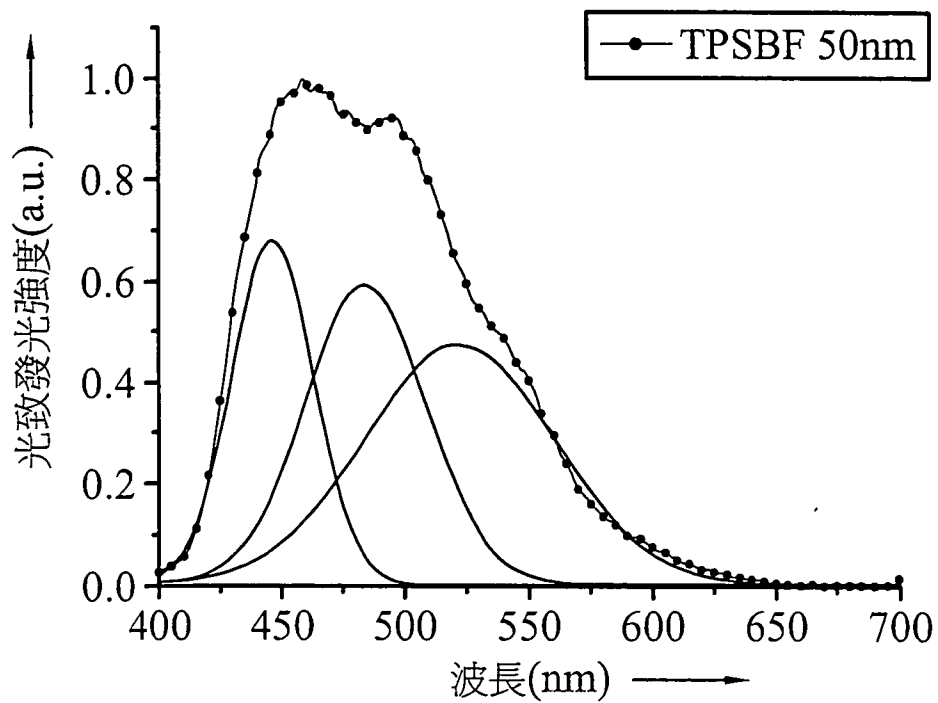
第 1 圖



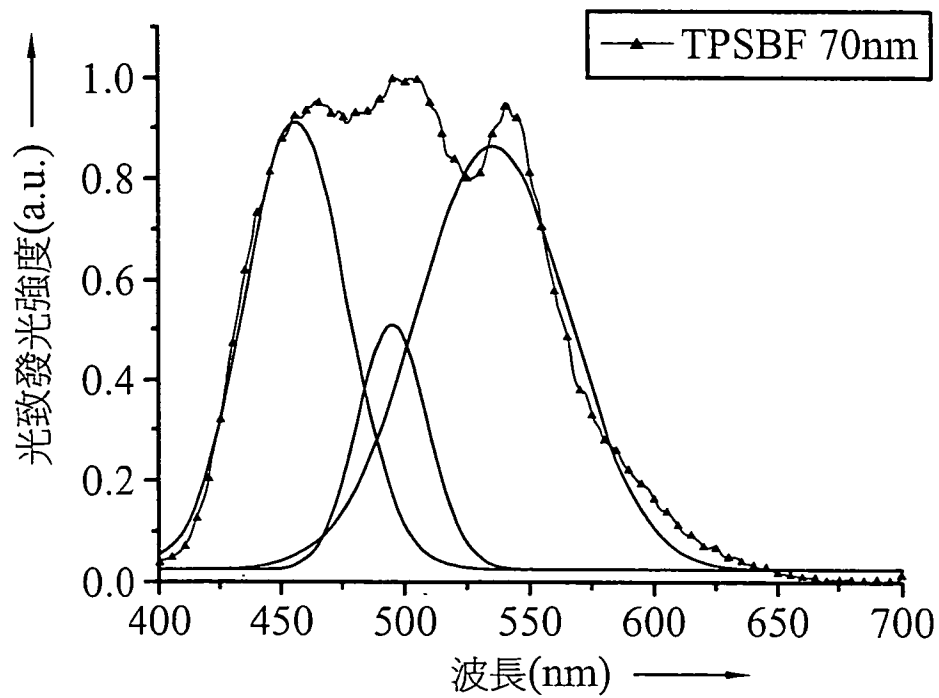
第 2 圖



第 2A 圖

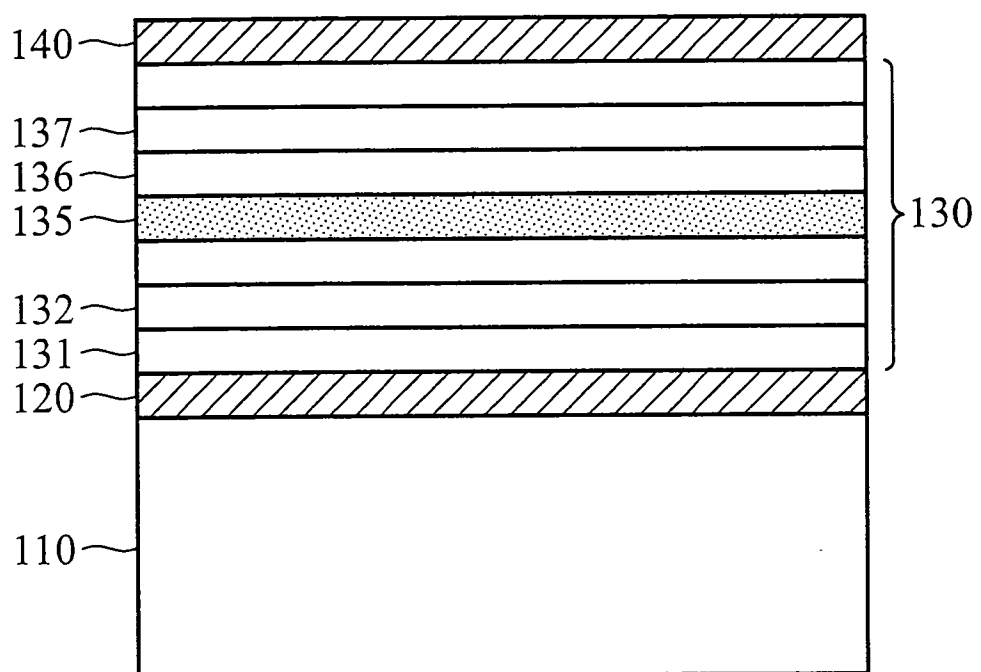


第 2B 圖



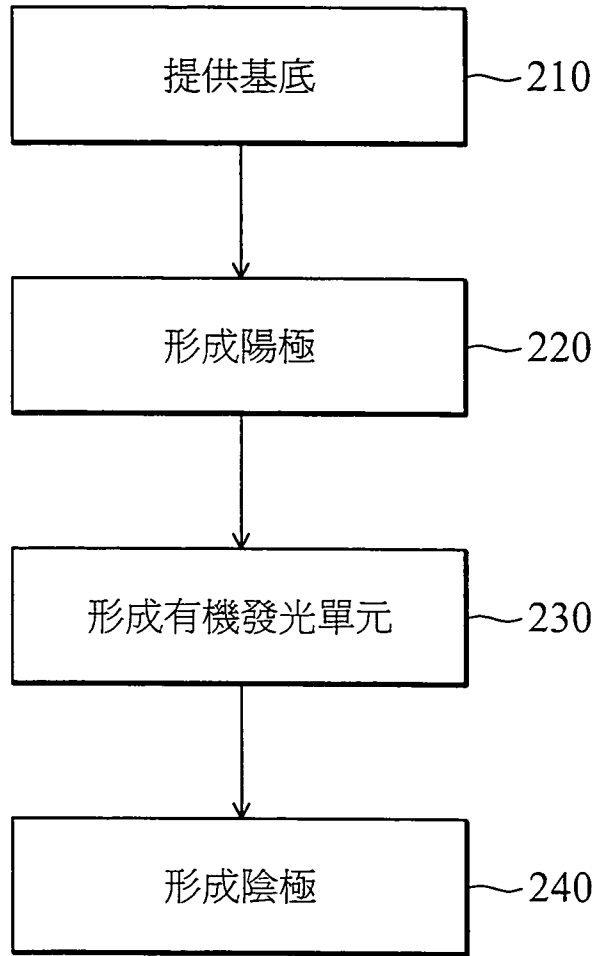
第 2C 圖



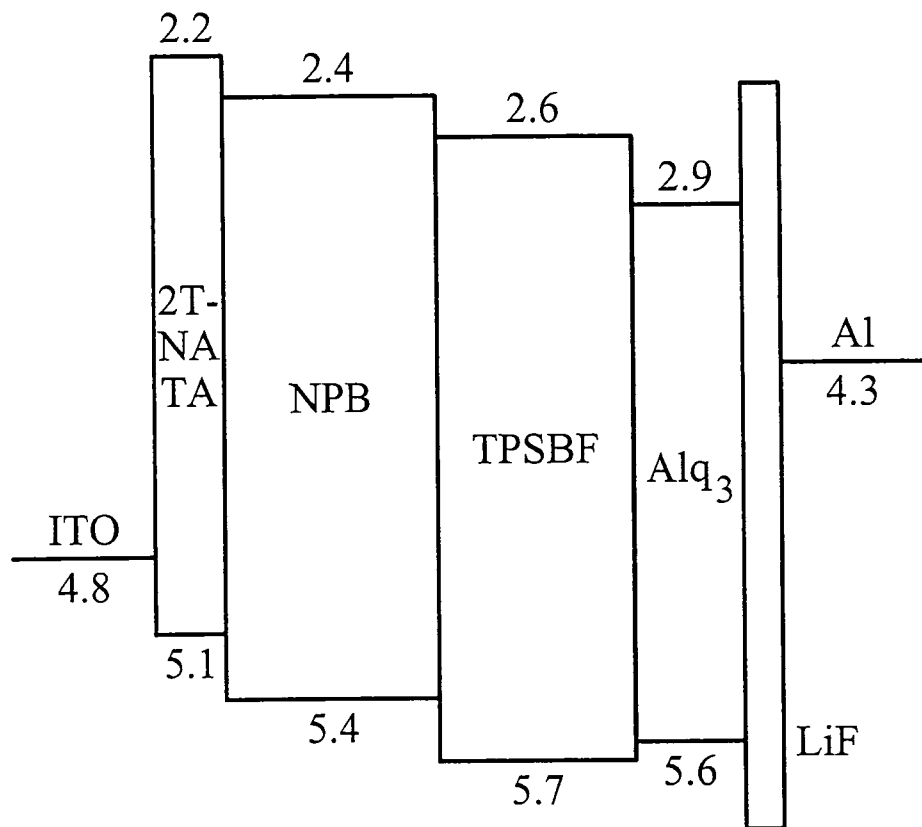


第 3 圖

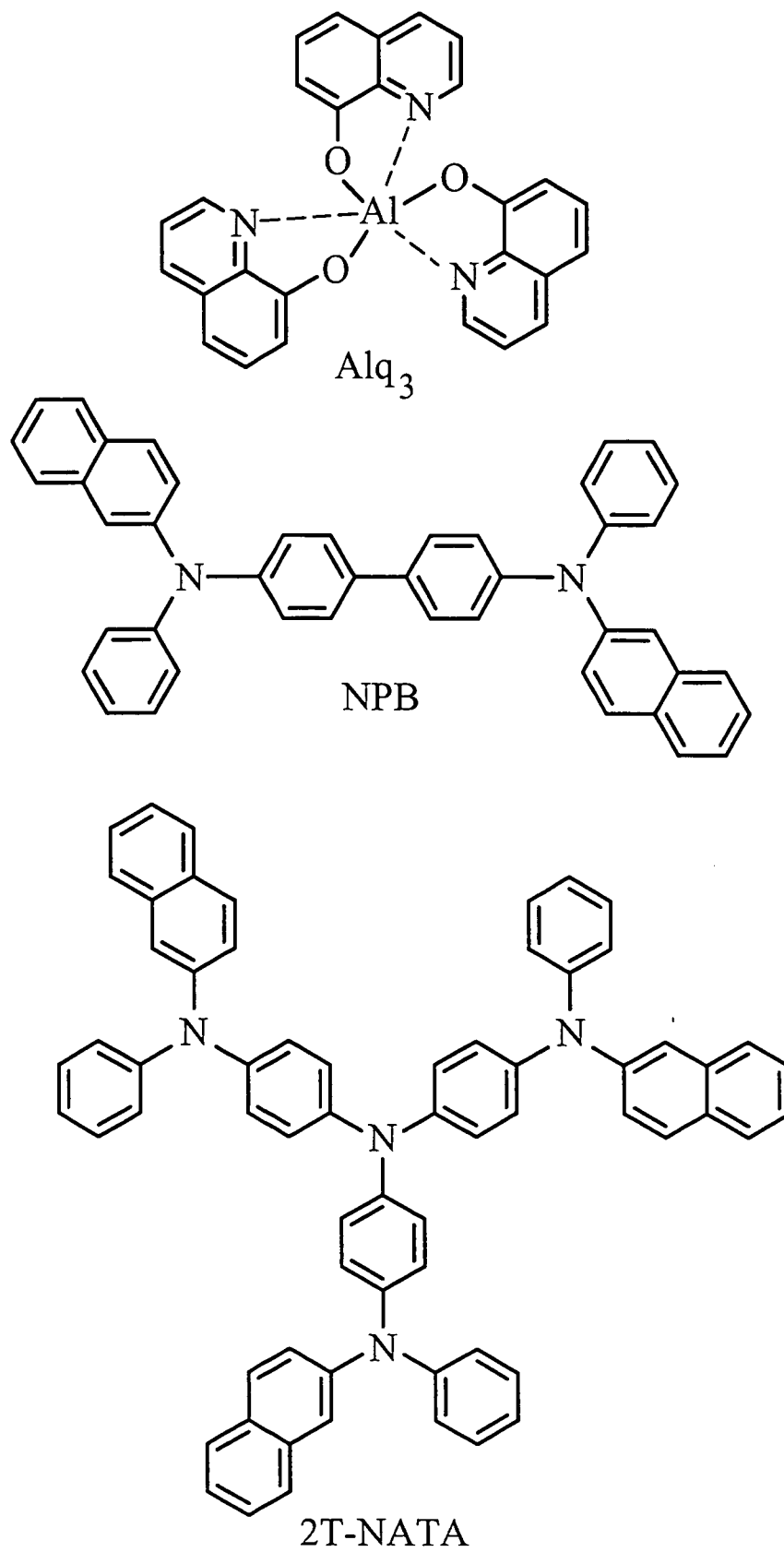
200



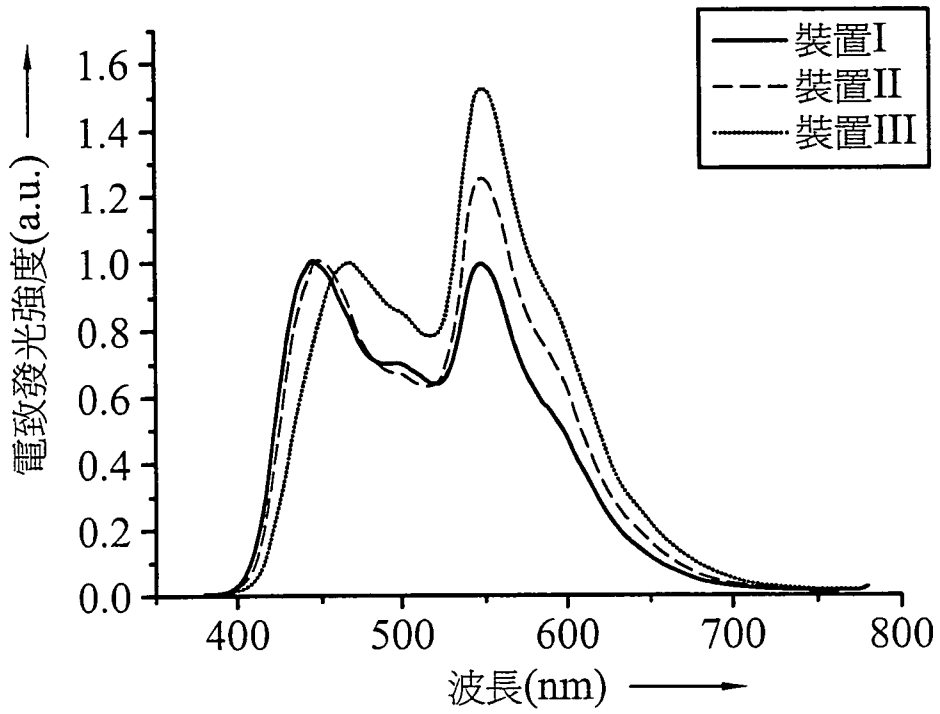
第 4 圖



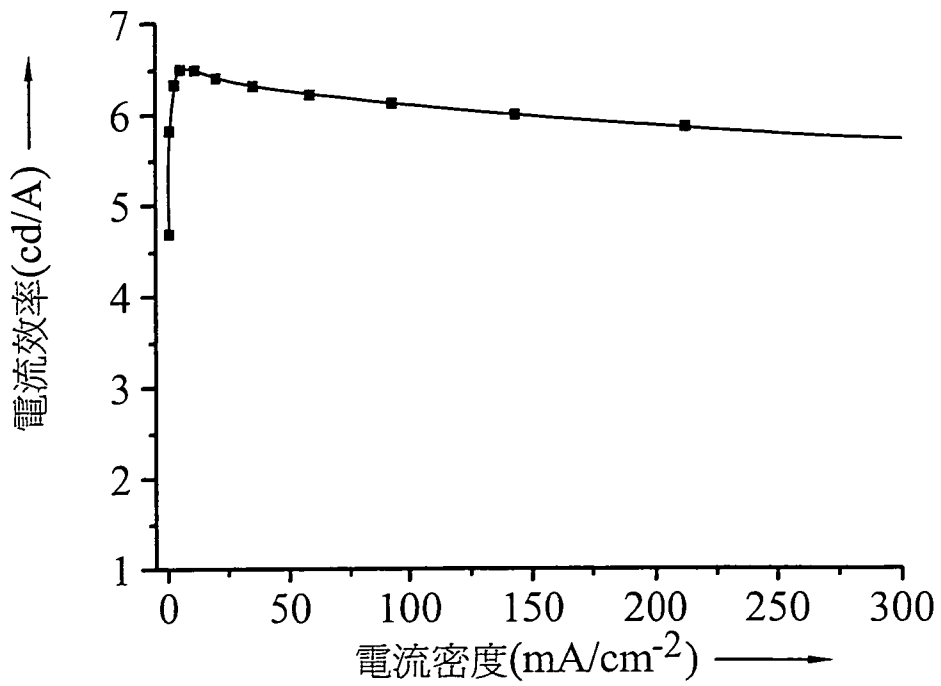
第 5 圖



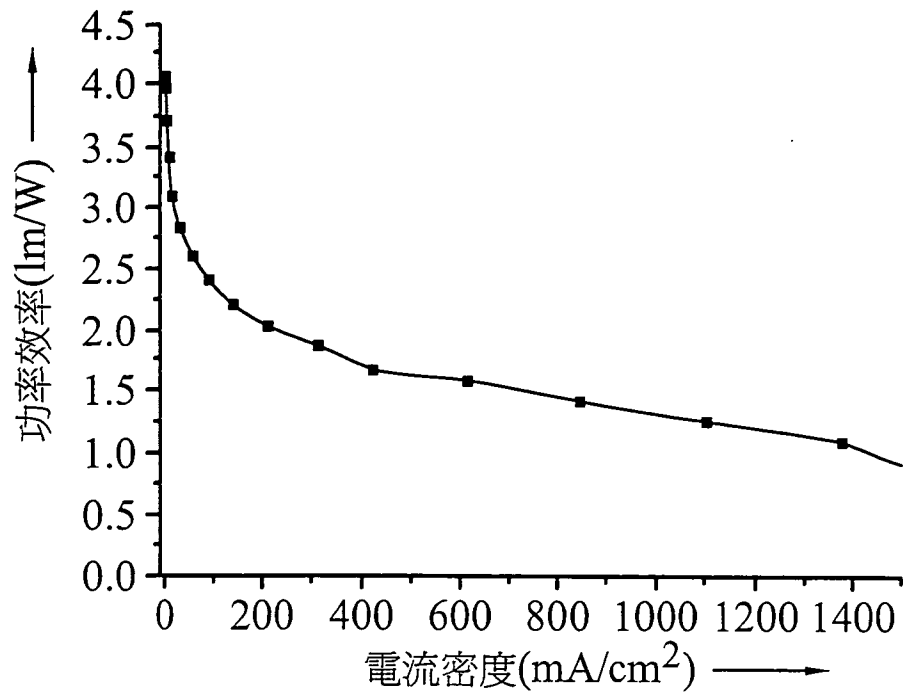
第 6 圖



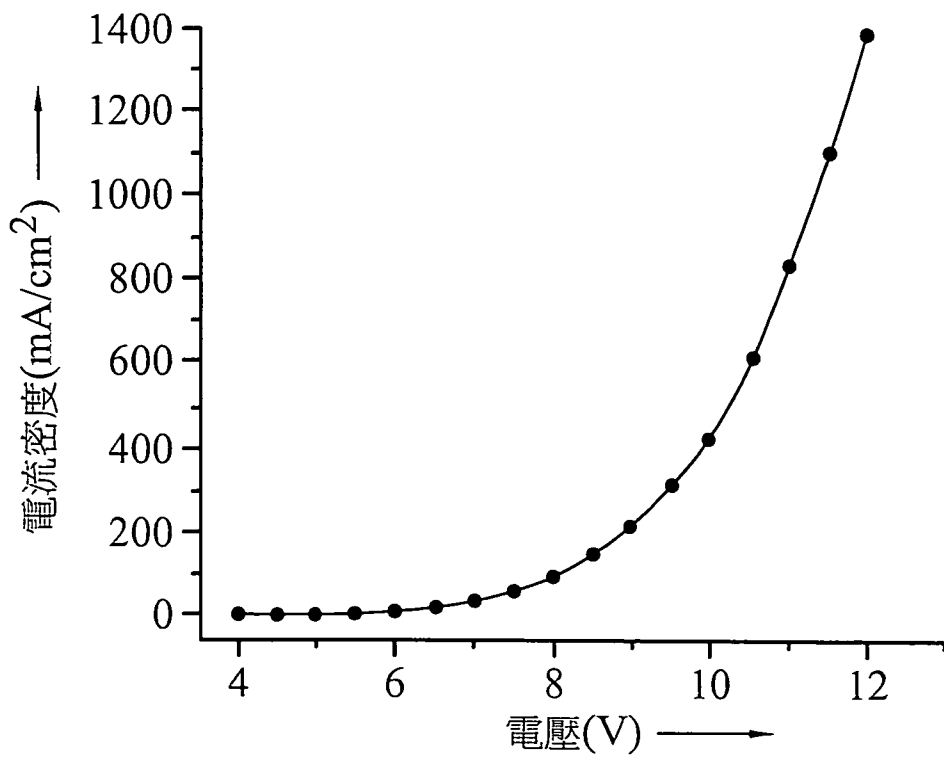
第 7 圖



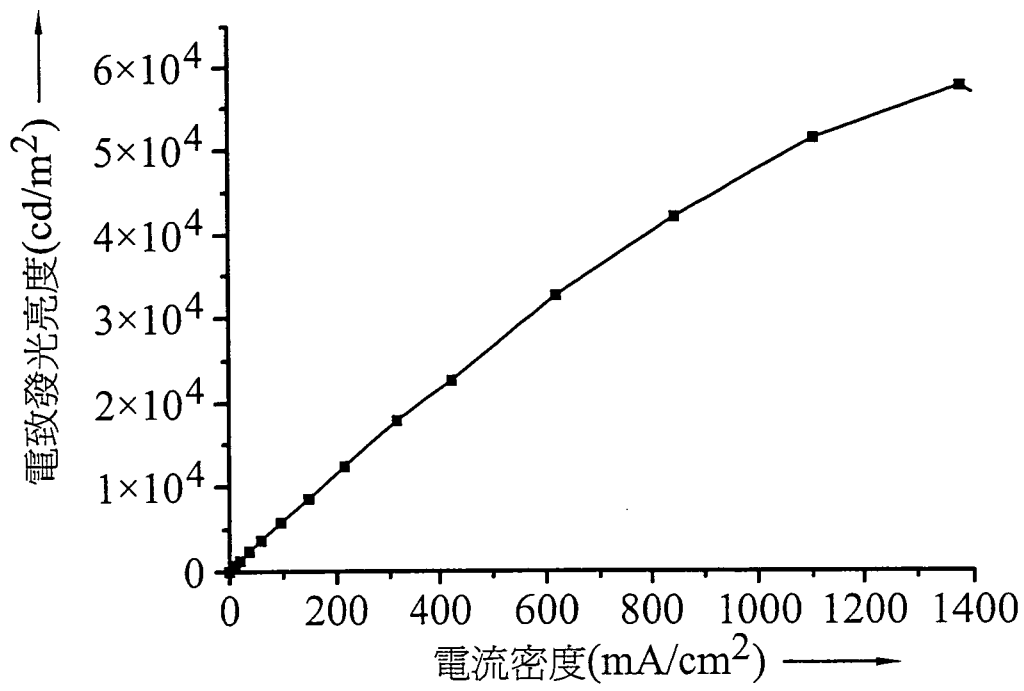
第 8A 圖



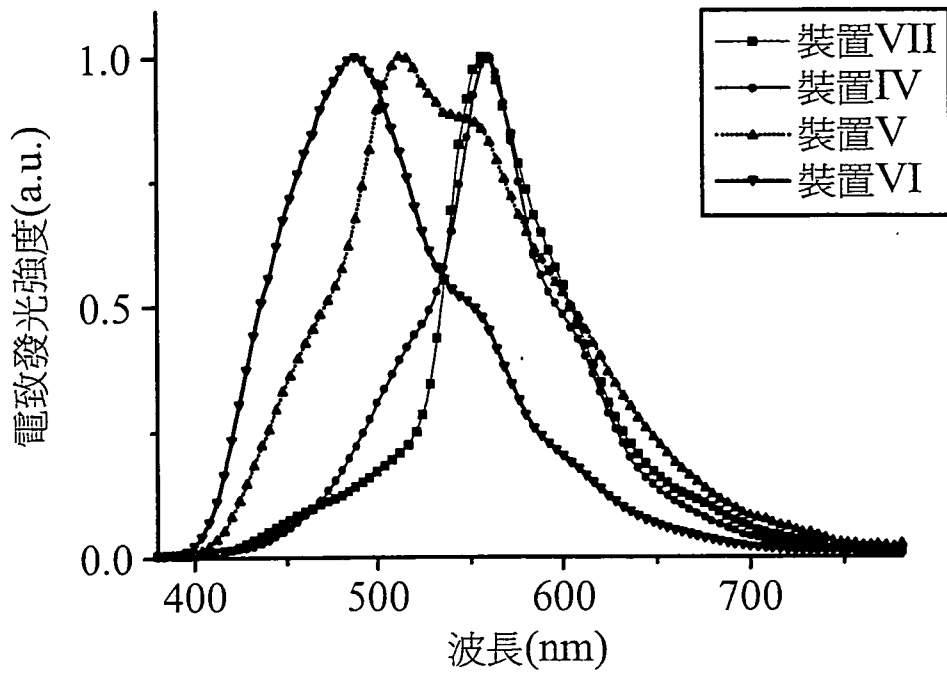
第 8B 圖



第 8C 圖



第 8D 圖



第 9 圖