



(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 I713848 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 21 日

(21) 申請案號：107117120

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 18 日

(51) Int. Cl. : H01L51/52 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

C07F9/53 (2006.01)

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市東區大學路 1001 號

(72) 發明人：孟心飛 MENG, HSIN-FEI (TW)；洪勝富 HORNG, SHENG-FU (TW)；趙宇強 CHAO, YU-CHIANG (TW)；張志宇 CHANG, CHIH-YU (TW)；張宇帆 CHANG, YU-FAN (TW)；劉美鵬 LIOU, MEI-PENG (TW)；林千蔚 LIN, QIAN-WEI (TW)；蘇劭佐 SU, HSIAO-TSO (TW)；張瓊文 CHANG, CHIUNG -WEN (TW)

(74) 代理人：江日舜

(56) 參考文獻：

TW 201637261A

TW 201721928A

US 2017/0170411A1

審查人員：陳穎慧

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 15 頁

(54) 名稱

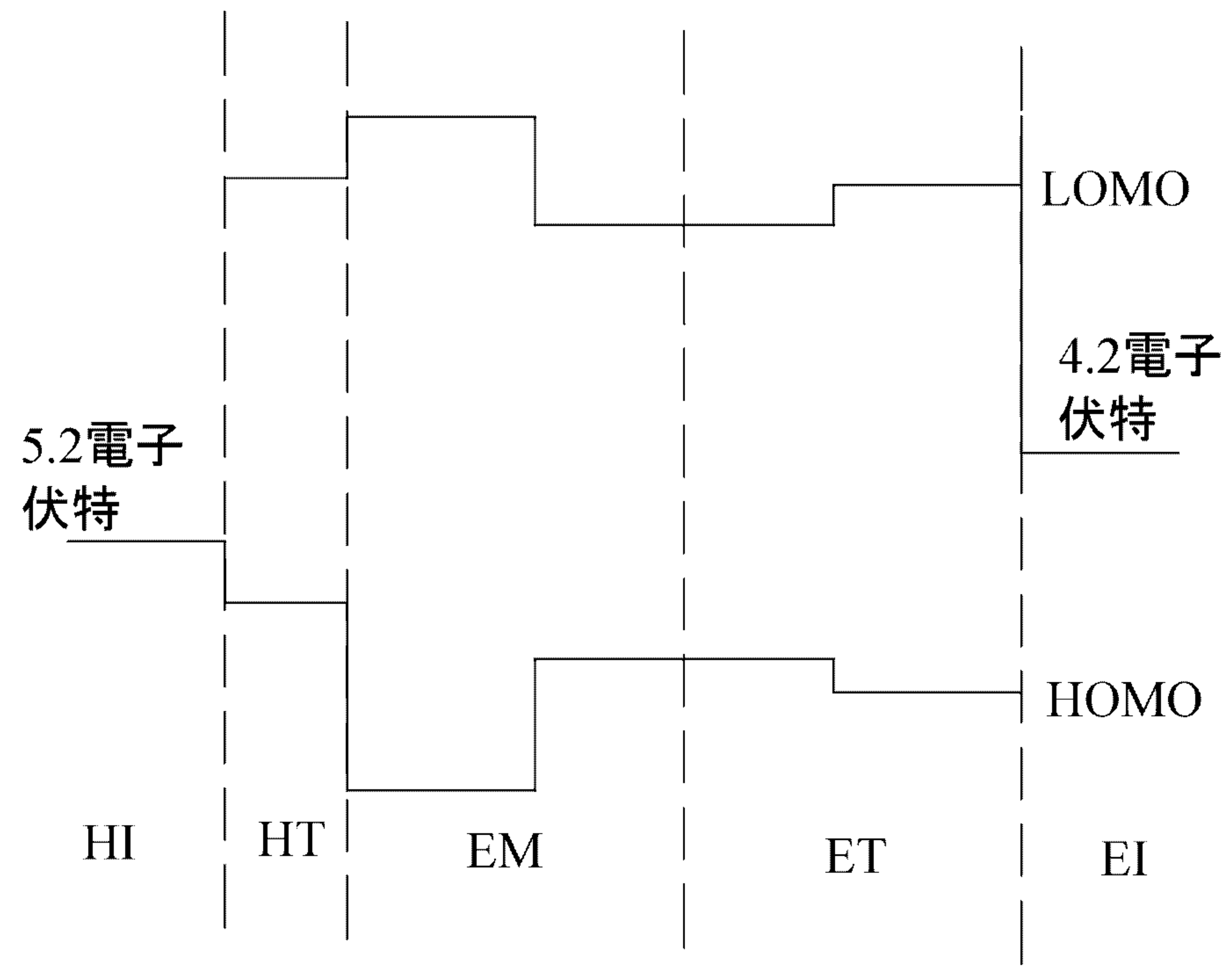
有機發光元件

(57) 摘要

本發明係揭露一種有機發光元件，包含依序由下往上形成之一第一電極層、一發光層、一電子傳輸層、一電子注入層與一第二電極層。發光層包含客發光體材料、第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料，電子傳輸層包含不同之第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物，且第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物之其中一者與第一氧化磷衍生物相同。電子注入層則包含鹼金屬化合物。由於發光層與電子傳輸層具有相同之氧化磷衍生物，所以電子傳輸層不但能阻擋鹼金屬化合物之離子擴散至發光層產生漏電，亦能提升電子傳輸能力。

An organic light-emitting device includes a first electrode layer, an emission layer, and an electron transporting layer, an electron injection layer, and a second electrode layer sequentially formed from bottom to top. The emission layer includes a guest material, a first phenyl phosphine oxide derivative, and a hole transporting material. The electron transporting layer includes a second phenyl phosphine oxide derivative and a third phenyl phosphine oxide derivative different from the second phenyl phosphine oxide derivative. One of the second phenyl phosphine oxide derivative and the third phenyl phosphine oxide derivative is identical to the first phenyl phosphine oxide derivative. The electron injection layer includes an alkaline metal compound. Since the emission layer and the electron transporting layer have the same phenyl phosphine oxide derivative, the electron transporting layer not only avoids diffusing ions of the alkaline metal compound to the light-emitting layer to cause leak electricity but also improve the capability of transporting electrons.

指定代表圖：



第 3 圖



I713848

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】有機發光元件

【英文發明名稱】organic light-emitting device

【中文】

本發明係揭露一種有機發光元件，包含依序由下往上形成之一第一電極層、一發光層、一電子傳輸層、一電子注入層與一第二電極層。發光層包含客發光體材料、第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料，電子傳輸層包含不同之第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物，且第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物之其中一者與第一氧化磷衍生物相同。電子注入層則包含鹼金屬化合物。由於發光層與電子傳輸層具有相同之氧化磷衍生物，所以電子傳輸層不但能阻擋鹼金屬化合物之離子擴散至發光層產生漏電，亦能提升電子傳輸能力。

【英文】

An organic light-emitting device includes a first electrode layer, an emission layer, and an electron transporting layer, an electron injection layer, and a second electrode layer sequentially formed from bottom to top. The emission layer includes a guest material, a first phenyl phosphine oxide derivative, and a hole transporting material. The electron transporting layer includes a second phenyl phosphine oxide derivative and a third phenyl phosphine oxide derivative different from the second phenyl phosphine oxide derivative. One of the second phenyl phosphine oxide derivative and the third phenyl phosphine oxide derivative is identical to the first phenyl phosphine oxide derivative. The electron injection layer includes an alkaline metal compound. Since the emission layer and the electron transporting layer have the same phenyl phosphine oxide derivative, the electron transporting layer not only avoids

diffusing ions of the alkaline metal compound to the light-emitting layer to cause leak electricity but also improve the capability of transporting electrons.

【指定代表圖】：第(3)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】有機發光元件

【英文發明名稱】organic light-emitting device

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種有機發光元件，且特別關於一種具有由二不同之氧化膦衍生物所形成之電子傳輸層之有機發光元件。

【先前技術】

【0002】 近年來，有機發光二極體(Organic light-emitting diodes, OLED)因高亮度、反應時間快(refresh rate)、廣色域(wide color gamut)等性質獲得關注，且因該特性使有機發光二極體更適於可攜式顯示器及固態照明之應用。

【0003】 一般而言，如第1圖所示，有機發光元件包含藉由真空沉積法或塗佈法依序沉積之陽極10、電洞注入層12、電洞傳輸層14、發光層16、電子傳輸層18、電子注入層20及陰極22。當有機發光元件導通電壓，陽極10注入電洞，陰極22注入電子進入複數有機層中，注入之電洞通過電洞傳輸層14進入發光層16，而電子通過電子傳輸層18遷移入發光層16。於發光層16中，電子與電洞結合產生激子(excitons)，激子激發發光層16中的分子來發射光。然而，現今所研究之有機發光元件為多層結構，由於電子與電洞在元件中傳導時，容易受到各層間的能障差異及界面的影響，造成大量的載子會堆積在有機半導體層之間的界面，進而產生耗損和複合率下降，使得元件操作壽命下降。為了解決此問題，有機發光元件省略電子傳輸層18，以避免載子堆積。現今為了降低成本，係使用溶液製程製作的大面積有機發光元件，其經長時間操作後會出現黑點(dark spots)，此點缺陷(point defects)會使有機發光元件壽命大幅減少。推測此問題為此有機發光元件於操作時，電子注入層20之鹼金屬化合物之離子擴散至發光層16中，導致元件產生此點缺陷。

【0004】 因此，本發明係在針對上述的困擾，提出一種有機發光元件，以解決習知所產生的問題。

#### 【發明內容】

【0005】 本發明的主要目的，在於提供一種有機發光元件，其中發光層與電子傳輸層具有相同之氧化磷衍生物，故發光層與電子傳輸層具有相同之能帶，所以電子傳輸層不但能在元件操作時阻擋電子注入層之鹼金屬化合物之離子擴散至發光層產生漏電，亦能提升電子傳輸能力，並且降低異質介面載子堆積的可能。

【0006】 為達上述目的，本發明提供一種有機發光元件，包含依序由下往上形成之一第一電極層、一發光層、一電子傳輸層、一電子注入層與一第二電極層。發光層包含客發光體材料、第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料，電子傳輸層包含不同之第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物，且第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物之其中一者與第一氧化磷衍生物相同。電子注入層則包含鹼金屬化合物。

【0007】 在本發明之一實施例中，第一氧化磷衍生物、第二氧化磷衍生物該第三氧化磷衍生物為3-(二苯基磷醯基)-9-[4-(二苯基磷醯基)苯基]-9氫-咔唑 (PPO21, 3-(diphenylphosphoryl)-9-[4-(diphenylphosphoryl)phenyl]-9H-carbazole)、2,7-雙(二苯基磷基)-9-苯基-9氫-咔唑 (PPO27, 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-phenyl-9H-carbazole)、2,7-雙(二苯基磷氧基)-9,9'-旋環雙芴 (SPPO13, 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9,9'-spirobi[fluorene])、二(9,9'-旋環雙芴-2-基)-苯基-氧化磷 (Dspiro-PO, Di(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphine oxide)、二苯基磷氧化物-4-(三苯基矽基)苯基(TSPO1, diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide) 或9-(3,5-雙(二苯基磷)苯基)-9氫-咔唑 (CzPO2, 9-(3,5-bis(diphenylphosphoryl)

phenyl)-9H-carbazole)。

【0008】 在本發明之一實施例中，電子注入層之材質為氟化銫(cesium fluoride)。

【0009】 在本發明之一實施例中，第一電極層與第二電極層之材質為氧化銦錫 (ITO)，電洞傳輸材料為4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA，4,4',4''-Tri(9-carbazoyl)triphenylamine)，客發光體材料為磷光材料或螢光材料。

【0010】 在本發明之一實施例中，發光層包含0.5-20重量百分比之客發光體材料及80-99.5重量百分比之第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料。舉例來說，第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料之重量比值大於或等於1，第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物之重量比值大於或等於1。

【0011】 在本發明之一實施例中，有機發光元件更包含一電洞注入層與一電洞傳輸層。電洞注入層設於第一電極層上，並位於第一電極層與發光層之間。電洞傳輸層設於電洞注入層上，並位於電洞注入層與發光層之間。

【0012】 在本發明之一實施例中，電洞注入層之材質為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯) (PEDOT: PSS，(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate))，且電洞傳輸層之材質為聚(9,9-二-正辛基芴-交替-(1,4-伸苯基 -((4-第二丁基苯基)亞胺基)-1,4-伸苯基 (TFB，Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-(1,4-phenylene-((4-sec-butyl phenyl)imino)-1,4-phenylene))。

【0013】 茲為使 貴審查委員對本發明的結構特徵及所達成的功效更有進一步的瞭解與認識，謹佐以較佳的實施例圖及配合詳細的說明，說明如後：

#### 【圖式簡單說明】

【0014】

第1圖為先前技術之有機發光元件之結構剖視圖。

第2圖為本發明之有機發光元件之結構剖視圖。

第3圖為本發明之電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層與電子注入層之能帶示意圖。

### 【實施方式】

【0015】 本發明之實施例將藉由下文配合相關圖式進一步加以解說。盡可能的，於圖式與說明書中，相同標號係代表相同或相似構件。於圖式中，基於簡化與方便標示，形狀與厚度可能經過誇大表示。可以理解的是，未特別顯示於圖式中或描述於說明書中之元件，為所屬技術領域中具有通常技術者所知之形態。本領域之通常技術者可依據本發明之內容而進行多種之改變與修改。

【0016】 以下請參閱第2圖與第3圖，以介紹本發明之有機發光元件。本發明之有機發光元件包含一第一電極層24、一電洞注入層26、一電洞傳輸層28、一發光層30、一電子傳輸層32、一電子注入層34與一第二電極層36，其中第一電極層24與第二電極層36分別作為陽極與陰極，第一電極層24與第二電極層36之材質例如為氧化銦錫（ITO）。電洞注入層26設於第一電極層24上，電洞傳輸層28設於電洞注入層26上，發光層透過電洞注入層26與電洞傳輸層28設於第一電極層24上，使電洞注入層26位於第一電極層24與發光層30之間，電洞傳輸層28位於電洞注入層26與發光層30之間。電洞注入層26之材質係以聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)（PEDOT: PSS，(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate))為例。電洞傳輸層28之材質係以聚(9,9-二-正辛基芴-交替-(1,4-伸苯基-((4-第二丁基苯基)亞胺基)-1,4-伸苯基)（TFB，Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-(1,4-phenylene-((4-sec-butyl phenyl)imino)-1,4-phenylene)）為例。發光層30包含客發光體材料、第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料，具體而言，發光層30包含0.5-20重量百分比之客發光體材料及80-99.5重量百分比之第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料，第一氧化磷衍生



物與電洞傳輸材料之重量比值大於或等於1，在此實施例中，第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料之重量比值以1為例，電洞傳輸材料在此以4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA, 4,4',4''-Tri(9-carbazoyl)triphenylamine) 為例。客發光體材料為磷光材料或螢光材料。

**【0017】** 電子傳輸層32包含不同之第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物，電子傳輸層32設於發光層30上，第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物之其中一者與發光層30之第一氧化磷衍生物相同。第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物之重量比值大於或等於1。舉例來說，第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物之重量比值以1為例，第一氧化磷衍生物、第二氧化磷衍生物或第三氧化磷衍生物可為3-(二苯基磷醯基)-9-[4-(二苯基磷醯基)苯基]-9氫-咔唑 (PPO21, 3-(diphenylphosphoryl)-9-[4-(diphenylphosphoryl)phenyl]-9H-carbazole)、2,7-雙(二苯基磷基)-9-苯基-9氫-咔唑 (PPO27, 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-phenyl-9H-carbazole)、2,7-雙(二苯基磷氧基)-9,9'-旋環雙芴 (SPPO13, 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9,9'-spirobi[fluorene])、二(9,9'-旋環雙芴-2-基)-苯基-氧化磷 (Dspiro-PO, Di(9,9'-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphine oxide)、二苯基磷氧化物-4-(三苯基矽基)苯基(TSPO1, diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide)或9-(3,5-雙(二苯基磷)苯基)-9氫-咔唑 (CzPO2, 9-(3,5-bis(diphenylphosphoryl)phenyl)-9H-carbazole)。其中PPO21之最高佔據分子軌道 (HOMO, highest occupied molecular orbital) 與最低未佔據分子軌道 (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) 之能階分別為6.21電子伏特(eV) 與2.68eV。PPO27之三重態能階(triplet energy level)、最高佔據分子軌道與最低未佔據分子軌道之能階分別為2.81eV、6.55eV與2.37eV。SPPO13之三重態能階、最高佔據分子軌道與最低未佔據分子軌道之能階分別為2.73eV、6.56eV與

2.91eV。Dsiro-PO之最高佔據分子軌道與最低未佔據分子軌道之能階分別為6.55eV與2.37eV。TSPO1之三重態能階、最高佔據分子軌道與最低未佔據分子軌道之能階分別為3.36eV、6.25eV與2.75eV，CzPO2之最高佔據分子軌道與最低未佔據分子軌道之能階分別為5.58ev與2.34ev。

【0018】 氧化磷之化學結構式(chemical structural formula)如式(I)所示。

【0019】  式(I)

【0020】 氧化磷衍生物具有寬的能帶、高的三重態能階與熱穩定性佳，在常見的有機溶劑中具有良好的溶解性和吸電子能力，同時氧化磷衍生物具有優異的化學可修飾性(chemical modification)，因此其不僅可以作為結構中心連接不同的功能基團，並且亦可作為修飾基團(modifiable group)與不同的官能基團相連接，組成具有優異載子傳輸性質之電子傳輸層材料。另外此類電子傳輸層32之材料對於醇類(alcohols)都有一定的溶解性，加上用於溶液製程所形成的有機薄膜具有優異的型態(morphology)，不易形成結晶與點缺陷(point defects)，成膜性佳，亦有助於提升元件穩定性。

【0021】 電子注入層34包含鹼金屬化合物。電子注入層34設於電子傳輸層32上，第二電極層36設於電子注入層34上。在此實施例中，電子注入層34之材質為氟化銫(cesium fluoride)。

【0022】 電洞注入層26、電洞傳輸層28、發光層30、電子傳輸層32與電子注入層34之能帶如第3圖所示，HI、HT、EM、ET與EI分別表示電洞注入層26、電洞傳輸層28、發光層30、電子傳輸層32與電子注入層34之能帶，其中電洞注入層26與電子注入層34之功函數(work function)分別為5.2eV與4.2eV。此外，電洞傳輸層28、發光層30與電子傳輸層32之上能階與下能階分別代表LUMO與HOMO之能階。因為發光層30與電子傳輸層32具有相同之氧化磷衍生物，故發光層30與電子傳輸層32具有相同之能帶，所以電子傳輸層32不但能在元件操作

時阻擋電子注入層34之鹼金屬化合物之離子擴散至發光層30產生漏電，亦能提升電子傳輸能力。

【0023】 本發明利用溶液製程製作紅磷光有機發光二極體，其中一有機發光二極體之電子傳輸層由單一材質形成，另一有機發光二極體之電子傳輸層由二不同之氧化磷衍生物所形成，並比較此二有機發光二極體之操作穩定性。此二有機發光二極體之初始亮度為100燭光/平方公尺( $\text{cd/m}^2$ )。使用由單一材質所形成之電子傳輸層之有機發光二極體之半衰壽命(half-lifetime)為3.5小時，使用由二不同之氧化磷衍生物所形成之電子傳輸層之有機發光二極體之半衰壽命為245小時，故使用由二不同之氧化磷衍生物所形成之電子傳輸層之有機發光二極體之半衰壽命是使用由單一材質所形成之電子傳輸層之有機發光二極體之半衰壽命的70倍。

【0024】 綜上所述，本發明之發光層與電子傳輸層具有相同之氧化磷衍生物，故發光層與電子傳輸層具有相同之能帶，所以電子傳輸層不但能在元件操作時阻擋電子注入層之鹼金屬化合物之離子擴散至發光層產生漏電，亦能提升電子傳輸能力，並且降低異質介面載子堆積的可能。

【0025】 以上所述者，僅為本發明一較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍，故舉凡依本發明申請專利範圍所述之形狀、構造、特徵及精神所為之均等變化與修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

#### 【符號說明】

##### 【0026】

- 10 陽極
- 12 電洞注入層
- 14 電洞傳輸層
- 16 發光層

- 18 電子傳輸層
- 20 電子注入層
- 22 陰極
- 24 第一電極層
- 26 電洞注入層
- 28 電洞傳輸層
- 30 發光層
- 32 電子傳輸層
- 34 電子注入層
- 36 第二電極層

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種有機發光元件，包含：

一第一電極層；

一發光層，包含客發光體材料、第一氧化磷衍生物與電洞傳輸材料，該發光層設於該第一電極層上，該第一氧化磷衍生物為3-(二苯基磷醯基)-9-[4-(二苯基磷醯基)苯基]-9氫-咔唑（PPO21，3-(diphenylphosphoryl)-9-[4-(diphenylphosphoryl)phenyl]-9H-carbazole）、2,7-雙(二苯基磷基)-9-苯基-9氫-咔唑（PPO27，2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-phenyl-9H-carbazole）、二苯基磷氧化物-4-(三苯基矽基)苯基（TSPO1，diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide)或9-(3,5-雙(二苯基磷)苯基)-9氫-咔唑（CzPO2，9-(3,5-bis(diphenylphosphoryl)phenyl)-9H-carbazole）；

一電子傳輸層，包含不同之第二氧化磷衍生物與第三氧化磷衍生物，該電子傳輸層設於該發光層上，該第二氧化磷衍生物與該第三氧化磷衍生物之其中一者與該第一氧化磷衍生物相同；

一電子注入層，包含鹼金屬化合物，該電子注入層設於該電子傳輸層上；以及

一第二電極層，設於該電子注入層上。

【第2項】 如請求項1所述之有機發光元件，其中該第二氧化磷衍生物或該第三氧化磷衍生物為3-(二苯基磷醯基)-9-[4-(二苯基磷醯基)苯基]-9氫-咔唑（PPO21，

3-(diphenylphosphoryl)-9-[4-(diphenylphosphoryl)phenyl]-9H-carbazole）、2,7-雙(二苯基磷基)-9-苯基-9氫-咔唑（PPO27，

2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9-phenyl-9H-carbazole)、2,7-雙(二苯基磷氧基)-9,9'-旋環雙芴(SPPO13, 2,7-bis(diphenylphosphoryl)-9,9'-spirobi[fluorene])、二(9,9'-旋環雙芴-2-基)-苯基-氧化磷(Dspiro-PO, Di(9,9-spirobifluoren-2-yl)-phenyl-phosphine oxide)、二苯基磷氧化物-4-(三苯基矽基)苯基(TSPO1, diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide)或9-(3,5-雙(二苯基磷)苯基)-9-氫-咔唑(CzPO2, 9-(3,5-bis(diphenylphosphoryl)phenyl)-9H-carbazole)。

【第3項】如請求項1所述之有機發光元件，其中該鹼金屬化合物為氟化銫(cesium fluoride)。

【第4項】如請求項1所述之有機發光元件，其中該第一電極層與該第二電極層之材質為氧化銦錫(ITO)。

【第5項】如請求項1所述之有機發光元件，其中該電洞傳輸材料為4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA, 4,4',4''-Tri(9-carbazoyl)triphenylamine)。

【第6項】如請求項1所述之有機發光元件，其中該發光層包含0.5-20重量百分比之該客發光體材料及80-99.5重量百分比之該第一氧化磷衍生物與該電洞傳輸材料。

【第7項】如請求項6所述之有機發光元件，其中該第一氧化磷衍生物與該電洞傳輸材料之重量比值 $\geq 1$ 。

【第8項】如請求項1所述之有機發光元件，其中該第二氧化磷衍生物與該第三氧化磷衍生物之重量比值 $\geq 1$ 。

【第9項】如請求項1所述之有機發光元件，更包含：

一電洞注入層，設於該第一電極層上，並位於該第一電極層與該發

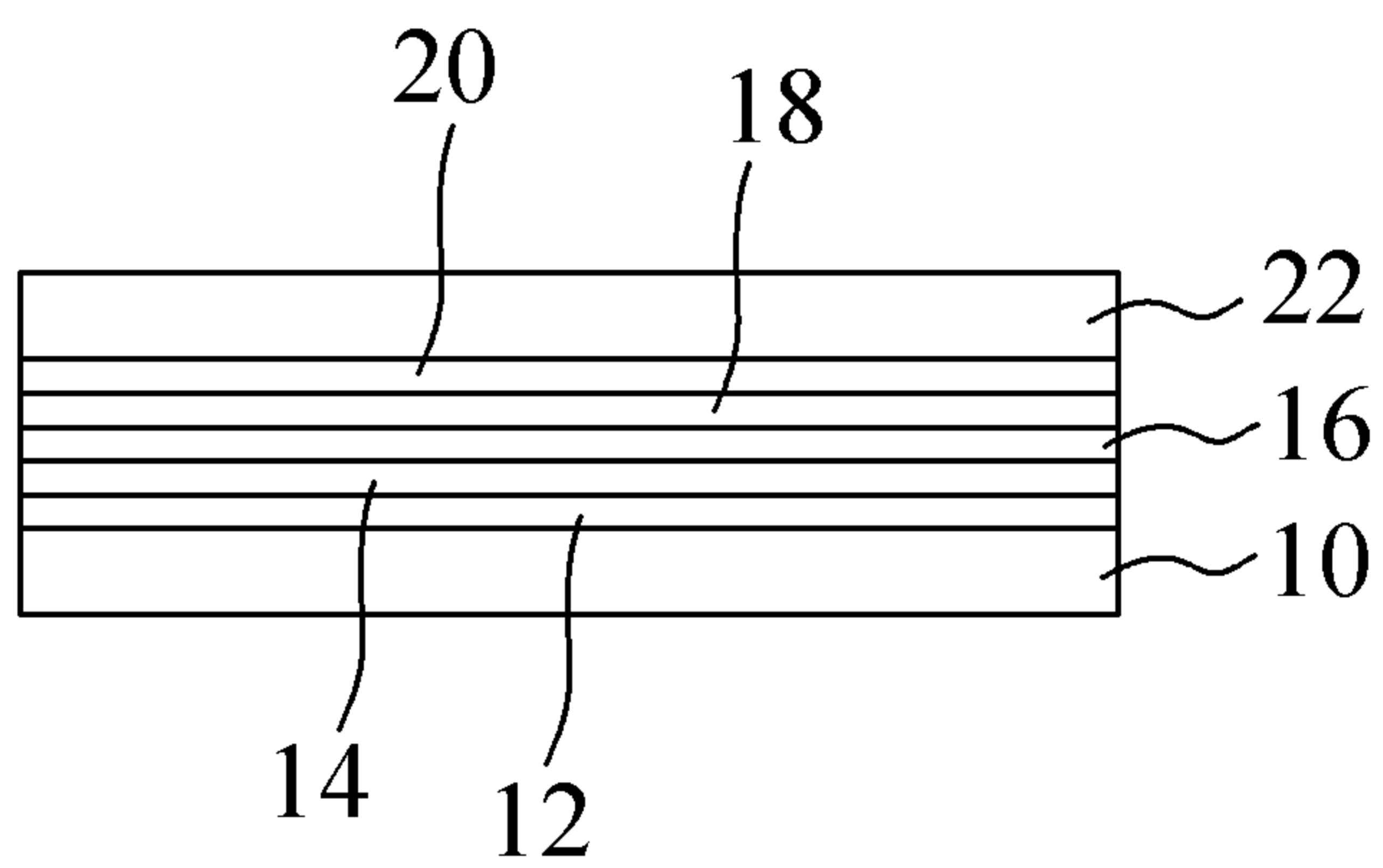
光層之間；以及  
一電洞傳輸層，設於該電洞注入層上，並位於該電洞注入層與該發光層之間。

【第10項】如請求項9所述之有機發光元件，其中該電洞注入層之材質為聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯) (PEDOT: PSS, (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate)))。

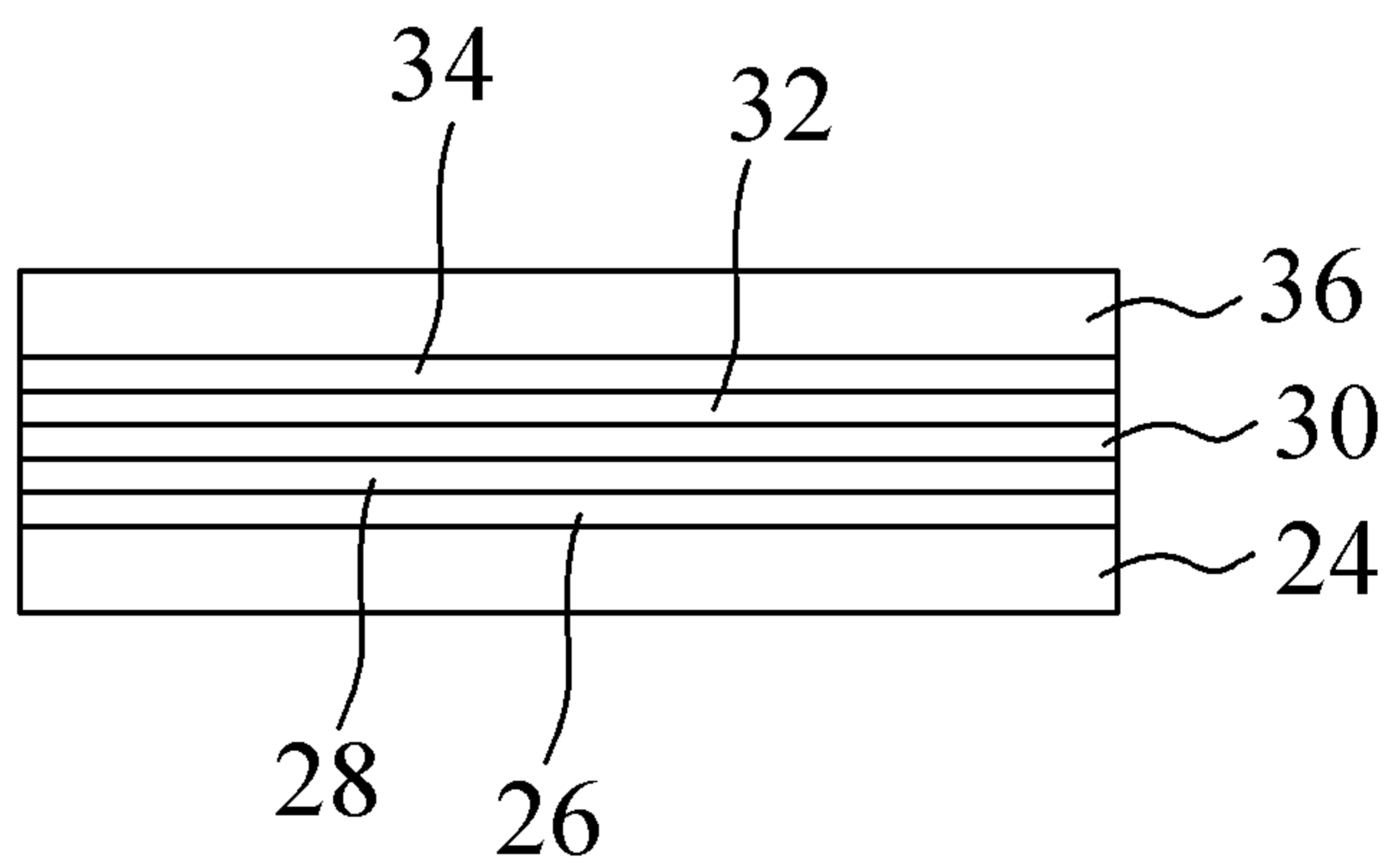
【第11項】如請求項9所述之有機發光元件，其中該電洞傳輸層之材質為聚(9,9-二-正辛基芴-交替-(1,4-伸苯基-((4-第二丁基苯基)亞胺基)-1,4-伸苯基 (TFB, Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-(1,4-phenylene-((4-sec-butyl phenyl)imino)-1,4-phenylene)))。

【第12項】如請求項1所述之有機發光元件，其中該客發光體材料為磷光材料或螢光材料。

【發明圖式】

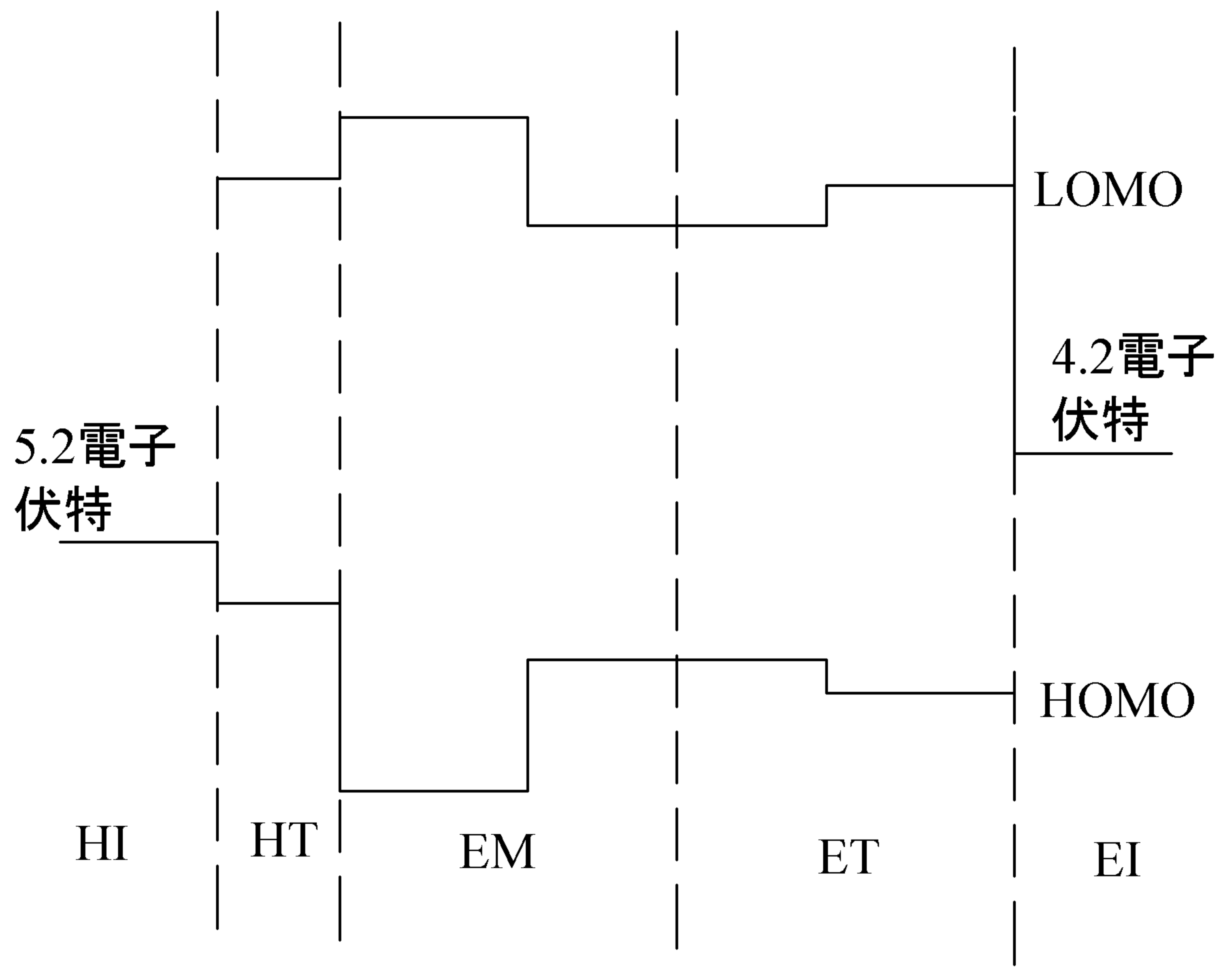


第 1 圖



第 2 圖





第 3 圖