

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410062064.0

[51] Int. Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H05B 33/20 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100373656C

[51] Int. Cl. (续)

C09K 11/06 (2006.01)

[22] 申请日 2004.6.28

[21] 申请号 200410062064.0

[73] 专利权人 友达光电股份有限公司

地址 台湾省新竹市

[72] 发明人 游宗烨

[56] 参考文献

CN1498049A 2004.5.19

审查员 钱丹娜

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

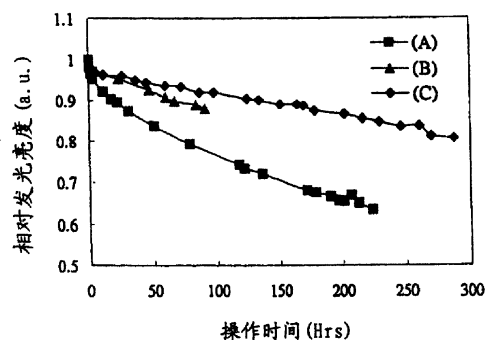
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

有机发光显示元件及其制造方法

[57] 摘要

一种有机发光显示元件，包括：阳极；空穴注入层，形成于阳极上；第一空穴传输层，形成于空穴注入层上，且该第一空穴传输层掺杂 p 型掺杂物；第二空穴传输层，形成于该第一空穴传输层上；有机发光层，形成于第二空穴传输层上；电子传输层，形成于有机发光层上；和阴极，形成于电子传输层上。其中，空穴注入层和第一空穴传输层相配合，可提升有机发光显示元件的稳定性且延长使用寿命。



1. 一种有机发光显示元件, 至少包括:
 - 阳极;
 - 空穴注入层, 形成于该阳极上;
 - 第一空穴传输层, 形成于该空穴注入层上, 且该第一空穴传输层掺杂 p 型掺杂物;
 - 第二空穴传输层, 形成于该第一空穴传输层上;
 - 有机发光层, 形成于该第二空穴传输层上;
 - 电子传输层, 形成于该有机发光层上; 和
 - 阴极, 形成于该电子传输层上。
2. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该空穴注入层的材料包括氟化碳化合物。
3. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该第一空穴传输层的材料包括二胺类衍生物。
4. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该第一空穴传输层的材料包括 NPB 掺杂 TF-TCNQ。
5. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该第一空穴传输层的厚度范围为 500Å~5000Å。
6. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该第二空穴传输层的厚度范围为 100Å~500Å。
7. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该有机发光层包括: 三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)、N,N-双-(1-萘基)-N,N-二苯基-1,1-联苯基-4,4'-二胺(NPB)和 1H,5H,11H-1-苯并吡喃-6,7,8-ij-喹啉-11-酮,10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-(9CI)(C545T)材料。
8. 如权利要求 7 所述的有机发光显示元件, 其中该有机发光层的材料组成比例为[Alq3:NPB]:C545T=[0.5:0.5]:1%。
9. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该电子传输层的材料包括三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)。
10. 如权利要求 1 所述的有机发光显示元件, 其中该阴极的材料包括氟化锂(LiF)、铝(Al)或其组合。

有机发光显示元件及其制造方法

技术领域

本发明是有关于一种有机发光显示元件及其制造方法，且特别是有关于一种使用寿命长且稳定性高的有机发光显示元件及其制造方法。

背景技术

有机发光显示元件(Organic Electroluminescence Device)，亦可称为有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode, OLED)，由于其简单的架构、极佳的工作温度和反应速度、鲜明的色彩对比以及无视角限制等优势，目前已广泛地应用在平面显示器中。

有机发光显示元件具有多层结构，主要是在阴极和阳极之间形成有机发光层，以产生电激发光(Electroluminescence)。在有机发光层和阳极之间，形成空穴注入层和空穴传输层，在有机发光层和阴极之间则形成电子传输层。此多层结构可利于电子由阴极向阳极流动。

一般而言，有机发光显示元件本身空穴的迁移率系大于电子的迁移率，此种内部的不平衡会使电荷累积在元件内部而影响到元件的稳定性。就长期操作的观点来看，也会因累积过多的电荷于元件中无法消耗而使元件的寿命缩短。传统技术中改良稳定性的方式是增加空穴传输层的厚度，使空穴和电子可在相同时间内于有机发光层中有效结合，而不会造成空穴的累积。然而，增加空穴传输层的厚度会造成元件驱动电压的上升，使效率降低，亦会影响到元件的寿命。

发明内容

有鉴于此，本发明的目的就是在提供一种有机发光显示元件及其制备方法，兼顾元件的稳定性和使用寿命，且可维持长时间下驱动电压的稳定。

根据本发明的目的，提出一种有机发光显示元件(Organic Electroluminescent Device)，包括：阳极(Anode)；阳极上方具有空穴注入层(Hole Injection Layer)；空穴注入层上方具有第一空穴传输层(Hole Transport

Layer), 且掺杂 p 型掺杂物; 第一空穴传输层上方具有第二空穴传输层; 第二空穴传输层上方具有有机发光层(Light Emitting Layer); 有机发光层上方具有电子传输层(Electron Transport Layer); 电子传输层上方有阴极(Cathode)。其中, 空穴注入层和第一空穴传输层相配合, 可提升有机发光显示元件的稳定性且延长使用寿命。

根据本发明的目的, 提出一种有机发光显示元件的制造方法, 包括: 提供衬底, 形成阳极于该衬底上; 形成空穴注入层于该阳极上; 形成第一空穴传输层于该空穴注入层上, 且该第一空穴传输层掺杂 p 型掺杂物; 形成第二空穴传输层于该第一空穴传输层上; 形成有机发光层于该第二空穴传输层上; 形成电子传输层于该有机发光层上; 和形成阴极于该电子传输层上。其中, 该空穴注入层和该第一空穴传输层相配合, 可提升该有机发光显示元件的稳定性和延长元件寿命。

为了让本发明的上述目的、特征、和优点能更明显易懂, 下文特举优选实施例, 并配合附图, 作详细说明如下:

本发明系利用空穴注入层和掺杂有 p 型掺杂物的空穴传输层相配合, 以提升有机发光显示元件的稳定性(Stability)。以下系以一实施例作本发明的详细说明, 然而此实施例并不会对本发明要保护的范围做限缩。另外, 所列出的实验数据仅为帮助了解本发明目的用, 并不是对本发明的保护范围加以限制。

请参照图 1, 其示出依照本发明一优选实施例的有机发光显示元件的结构示意图。有机发光显示元件(Organic Electroluminescent Device), 包括阳极(Anode)10; 空穴注入层(Hole Injection Layer)12, 形成于阳极 10 上; 第一空穴传输层(First Hole Transport Layer)14, 形成于空穴注入层 12 上, 且第一空穴传输层 14 掺杂 p 型掺杂物; 第二空穴传输层(Hole Transport Layer)15, 形成于具有掺杂 p 型掺杂物第一空穴传输层 14 上; 有机发光层(Light Emitting Layer)16, 形成于第二空穴传输层 15 上; 电子传输层(Electron Transport Layer)18, 形成于有机发光层 16 上; 和阴极(Cathode), 形成于电子传输层上。其中, 空穴注入层 12 具有增加空穴注入的能力, 而掺杂有 p 型掺杂物的第一空穴传输层 14 则提升拉电子的能力, 两者相配合可维持驱动电压的稳定, 并延长有机发光显示元件的使用寿命, 进而改善元件的稳定性(Stability)。

可增加空穴注入能力的空穴注入层 12, 其材料例如是吡啶类

(porphorinic) 化合物或酞菁(Phthalocyanines)化合物, 且优选地为氟化碳化合物(CFx Compound)。

第一空穴传输层 14 的材料系为二胺类衍生物(Diamine Derivative)同时掺杂至少 p 型掺杂物。二胺类衍生物例如是 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) (商品名 NPB, 购自 Kodak 公司)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) (商品名 TPD, 购自 Kodak 公司)或 4,4',4''-三(2-萘基苯氨基)三苯基-胺(4,4',4''-tris(2-naphthylphenylamino) triphenyl-amine) (商品名 2T-NATA, 购自 Kodak 公司)。p 型掺杂物例如是四氟-四氰基喹啉并二甲烷(tetra(fluoro)-tetra(cyano)quinodimethane) (TF-TCNQ)。

有机发光层 16 的材料例如是三(8-羟基喹啉)铝(Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium) (商品名 Alq3, 购自 Kodak 公司)、N,N'-双-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) (NPB, 购自 Kodak 公司)和 1H,5H,11H-1-苯并吡喃-6,7,8-ij-喹啉-11-酮,10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-(9CI) (1H,5H,11H-1-benzopyrano-6,7,8-ij-quinolizin-11-one,10-(2-benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-(9CI)) (商品名 C545T, 购自 Kodak 公司)。

电子传输层的材料例如是三(8-羟基喹啉)铝(商品名 Alq3, 购自 Kodak 公司)。

阳极 10 例如是在玻璃(mother glass)衬底上镀上一层可以导电的氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)。阴极 20 例如是由氟化锂(LiF)和铝(Al)所组成的金属层。

依照本发明优选实施例的有机发光元件的制造方法, 步骤如下。

首先, 提供衬底, 例如是镀有 ITO 的玻璃衬底, 并经过氧气等离子体(O₂ Plasma)或是 UV 臭氧(ozone)处理, 以形成阳极 10。接着蒸镀具有增加空穴注入能力的空穴注入层 12 在阳极 10 上, 材料例如是 CFx, 厚度优选地不超过 100Å。之后形成第一空穴传输层 14 于空穴注入层 12 上, 且第一空穴传输层 14 中系掺杂有具拉电子能力的 p 型掺杂物来克服驱动电压的上升, 材料例如是[NPB:TF-TCNQ]。其中第一空穴传输层 14 的厚度范围优选地在 500Å~5000Å 之间。接着再镀第二空穴传输层 15 于第一空穴传输层 14 上。

然后,在第二空穴传输层 15 上方蒸镀有机发光层 16,材料例如是可适用于红光的[Alq3:红荧烯(rubrene):DCJTb]、绿光的[Alq3:NPB:C545T]及蓝光[EB43:B52]。接着,在有机发光层 16 上蒸镀电子传输层 18;然后,继续蒸镀一 LiF 层和一铝层以作为阴极 20。

附图说明

本发明代表图的元件代表符号简单说明如下:

图 1 绘示依照本发明一优选实施例的有机发光显示元件的结构示意图。

图 2A 为本发明第一对照组的有机发光显示元件的结构示意图。

图 2B 为本发明第二对照组的有机发光显示元件的结构示意图。

图 3 为三组元件结构的发光亮度(Relative Luminescence)和操作时间(Operational Time)的关系图。

图 4 为三组元件结构的驱动电压(Voltages)和操作时间(Operational Time)的关系图。

图式标号说明:

10、21、41: 阳极

12、22: 空穴注入层

25: 空穴传输层

14、44: 第一空穴传输层

15、45: 第二空穴传输层

16、26、46: 有机发光层

18、28、48: 电子传输层

20、31、51: 阴极

元件(A): 第一对照组的有机发光显示元件

元件(B): 第二对照组的有机发光显示元件

元件(C): 本发明一实施例的有机发光显示元件

具体实施方式

以下提出两组对照组结构和本发明一实施例结构,并提出相关的实验过程和结果。三组元件结构的发光亮度(Relative Luminescence)和操作时间

(Operational Time)的关系如图3所示。三组元件结构的驱动电压(Voltages)和操作时间(Operational Time)的关系如图4所示。

第一对照组

图2A为本发明第一对照组的有机发光显示元件的结构示意图。首先,提供ITO并经过UV臭氧(ozone)处理,以形成阳极21。再以等离子体沉积方式形成氟化碳(CFx)薄膜于阳极10上,以作为空穴注入层22。然后蒸镀NPB于空穴注入层22上,厚度约为80nm,以作为空穴传输层25。接着,蒸镀含有Alq3、NPB和C545T的组成([Alq3:NPB]:C545T=[0.5:0.5]:1%)于空穴传输层25上,厚度约为60nm,以作为有机发光层26。之后,在有机发光层26上方蒸镀Alq3,厚度约为20nm,以作为电子传输层28。接着,蒸镀约0.1~1.0nm的氟化锂(LiF)和100nm的铝于电子传输层28上,以作为阴极31。

因此,第一对照组的元件可简写为:

ITO/CFx/NPB(80nm)/

[Alq3:NPB]:C545T=[0.5:0.5]:1%(60nm)/Alq3(20nm)/LiF(1.0nm)/Al(100nm)

另外,在图3和图4中以代号(A)代表第一对照组的元件。

第二对照组

图2B为本发明第二对照组的有机发光显示元件的结构示意图。显示元件的结构包括:阳极41、第一空穴传输层44、第二空穴传输层45、有机发光层46、电子传输层48和阴极51。

制备程序和第一对照组相同,不同的是:

(1)没有蒸镀氟化碳(CFx)薄膜于阳极41上,因此没有如第一对照组的空穴注入层22;

(2)在形成第一空穴传输层44时,系蒸镀厚度约为150nm的NPB于阳极41上,且同时掺杂2.0%的TF-TCNQ。

(3)在形成掺杂2.0%的TF-TCNQ第一空穴传输层44之后,再蒸镀厚度约为20nm NPB于第一空穴传输层44上,形成第二空穴传输层45。

因此,第二对照组的元件可简写为:

ITO/NPB:2%TF-TCNQ(150nm)/NPB(20nm)/

[Alq3:NPB]:C545T=[0.5:0.5]:1%(60nm)/Alq3(20nm)/LiF(1.0nm)/Al(100nm)

另外,在图3和图4中以代号(B)代表第二对照组的元件。

本发明一实施例

此实施例的有机发光显示元件的结构请参考图1。首先,提供一ITO并经过氧气等离子体处理,以形成阳极10。再以等离子体沉积方式形成氟化碳(CFx)薄膜于阳极10上,以作为空穴注入层12。接着,蒸镀厚度约为150nm的NPB且同时掺杂2.0%的TF-TCNQ,以作为第一空穴传输层14。然后,在蒸镀厚度约为20nm的NPB于具有掺杂2.0%TF-TCNQ的空穴传输层14的上,形成第二空穴传输层15,厚度大约为100~500Å。接着,蒸镀含有Alq3、NPB和C545T的组成([Alq3:NPB]:C545T=[0.5:0.5]:1%)于第二空穴传输层15上,厚度约为60nm,以作为有机发光层16。之后,在有机发光层16上方蒸镀Alq3,厚度约为20nm,以作为电子传输层18。接着,蒸镀约1.0nm的氟化锂(LiF)和100nm的铝于电子传输层18上,以作为阴极20。

因此,本发明一实施例的元件可简写为:

ITO/CFx/NPB:2%TF-TCNQ(150nm)/NPB(20nm)/[Alq3:NPB]:C545T=[0.5:0.5]:1%(60nm)/Alq3(20nm)/LiF(1.0nm)/Al(100nm)

另外,在图3和图4中以代号(C)代表本发明一实施例的元件。

从图3的实验结果可知:元件(A)在操作起始时,初始发光亮度为2000 nits,在操作250小时后,发光亮度为1200 nits,衰退了40%。元件(B)在操作起始时,初始发光亮度为2000 nits,在操作100小时后,发光亮度为1700 nits,衰退了15%。元件(C)在操作起始时,初始发光亮度为2000 nits,在操作长达300小时后,发光亮度在1600 nits左右,仅衰退了20%。

因此,依照本发明的同时具有空穴注入层12和掺杂有P型掺杂物(如化合物TF-TCNQ)的第一空穴传输层14的发光元件(如元件(C)),系可延长元件的半衰期,使元件具有较长的使用寿命。

另外,从元件(A)和元件(B)的比较结果可推论:元件(A)只有空穴注入层22和未掺杂任何物质的空穴传输层25相配合,元件会衰退得最快。元件(B)仅有P型掺杂物的空穴传输层44而没有如元件(C)的空穴注入层12,衰退速率则缓和许多。因此,使用掺杂有P型掺杂物的空穴传输层的确可提升元件的使用寿命。

从图4的实验结果可知:元件(A)在操作电压250小时后,电压差维持在1V内。元件(B)在操作电压100小时后,电压差会随时间增加而上升大于

1V 以上。元件(C)在操作电压 250 小时后,电压差仍维持在 1V 内。因此,元件(A)和元件(C)的结构均具有空穴注入层(CFx)22 和 12,而使操作电压可维持稳定。

综合以上,本发明的空穴注入层(如 CFx)12 和掺杂有 P 型掺杂物(如 TF-TCNQ)的第一空穴传输层 14 的结构相配合,将使发光元件(如元件(C))具有较长的使用寿命,驱动电压亦十分稳定。

综上所述,虽然本发明已以一优选实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明,任何本领域熟练技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作各种的变更与润饰,因此本发明的保护范围应当根据所附的权利要求所界定者为准。

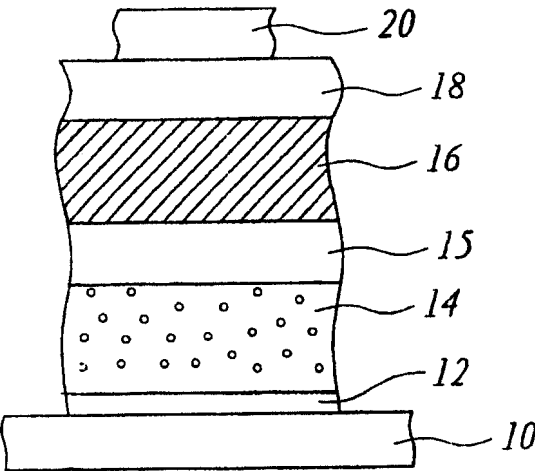


图 1

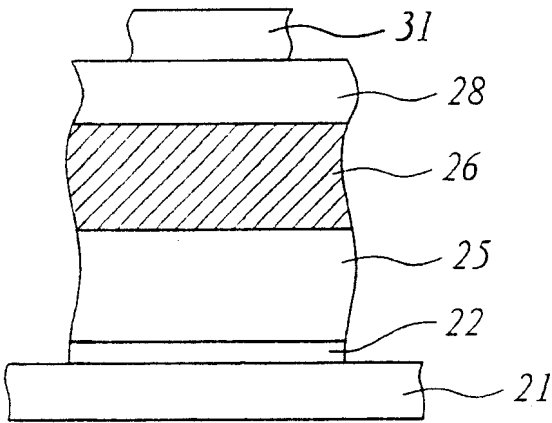


图 2A

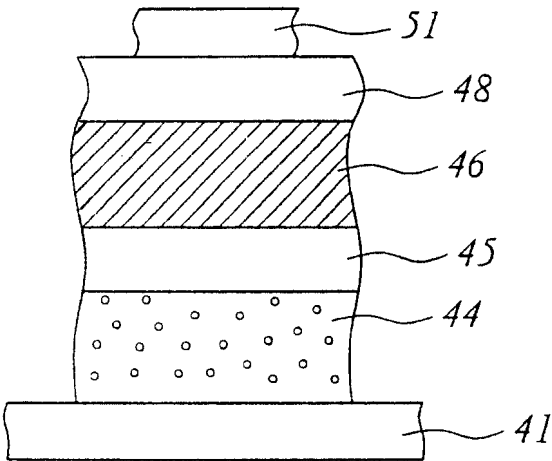


图 2B

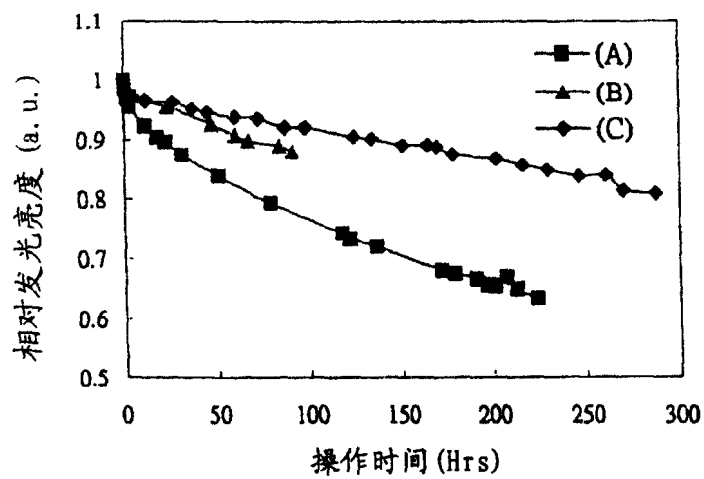


图 3

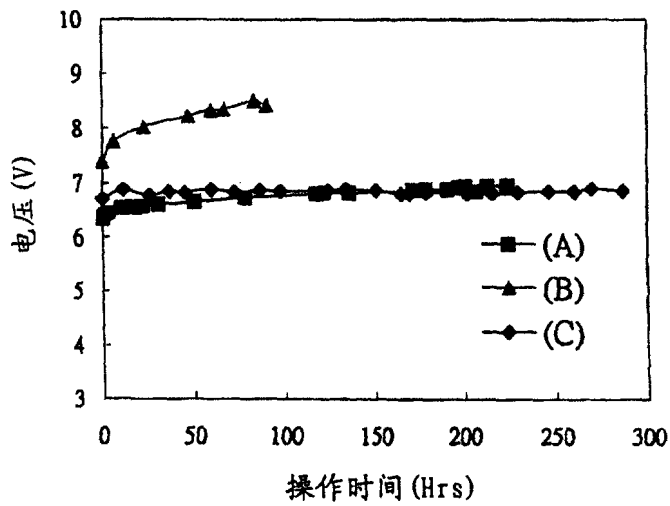


图 4

专利名称(译)	有机发光显示元件及其制造方法		
公开(公告)号	CN100373656C	公开(公告)日	2008-03-05
申请号	CN200410062064.0	申请日	2004-06-28
[标]申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
[标]发明人	游宗烨		
发明人	游宗烨		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/56 H05B33/20 H05B33/26 H05B33/12 H05B33/10 C09K11/06		
代理人(译)	宋莉		
其他公开文献	CN1589073A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光显示元件，包括：阳极；空穴注入层，形成于阳极上；第一空穴传输层，形成于空穴注入层上，且该第一空穴传输层掺杂p型掺杂物；第二空穴传输层，形成于该第一空穴传输层上；有机发光层，形成于第二空穴传输层上；电子传输层，形成于有机发光层上；和阴极，形成于电子传输层上。其中，空穴注入层和第一空穴传输层相配合，可提升有机发光显示元件的稳定性且延长使用寿命。

