

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

H05B 33/22 H05B 33/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155836.1

[43] 公开日 2003 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 1418045A

[22] 申请日 2002.8.1 [21] 申请号 02155836.1

[30] 优先权

[32] 2001.8.1 [33] KR [31] 46633/2001

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李俊焯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

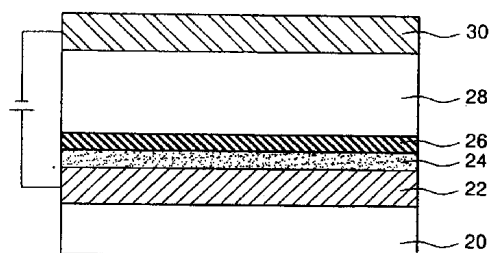
代理人 李晓舒 魏晓刚

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 有机电致发光显示器及其制造方法

[57] 摘要

本发明公开了一种有机电致发光显示器及其制造方法。该有机电致发光显示器，包括：一阳极电极；一阴极电极；阳极电极和阴极电极之间的选自空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、以及电子注入层中的至少一有机层；以及至少一设置在阳极电极和阴极电极之间的有机化合物衍生物层，该有机化合物衍生物具有以下分子式： $R_1R_2MR_3R_4$ ，其中“M”是选自 Ti、Pt 和一种属于第 3 至 5 周期的 3B 和 4B 族的金属构成的组中的一种金属。



ISSN 1008-4274

1. 一种有机电致发光显示器, 包括:
 - 5 一个阳极电极;
 - 一个阴极电极;阳极电极和阴极电极之间从空穴传输层、空穴注入层、发光层、电子传输层、以及电子注入层中选出的至少一有机层; 以及
至少一设置在阳极电极和阴极电极之间的有机化合物衍生物层, 该有机化合物衍生物层具有以下分子式:
 - 10 $R_1R_2MR_3R_4$,其中“M”是选自 Ti、Pt 和一种属于第 3 至 5 周期的 3B 和 4B 族的金属组成的组中的一种金属, “R₁”到“R₄”分别是选自羟基、烷基、甲氧基、乙氧基、氢、含 1 到约 20 个碳的烷基、卤化物基团、氰基、硝基、含 6 到约 15 个碳的芳基、带一个环的稠合芳基、芳族卤化物基团、烷基胺基团、芳氧基、芳胺基、烷基环氧化物基团、乙烯基、烷基氢硫基、乙酰基、硅氧烷基和酰亚胺基构成的组中的一种功能团。
 2. 如权利要求 1 的显示器, 其中金属 M 选自 Si、Sn 和 Al 构成的组。
 3. 如权利要求 1 的显示器, 其中该有机化合物衍生物层利用浸涂法、旋涂法、辊涂法和真空沉积法中的一种形成。
 - 20 4. 如权利要求 1 的显示器, 其中该有机化合物衍生物层的厚度在约 1Å 到约 1000 Å 之间。
 5. 如权利要求 4 的显示器, 其中该有机化合物衍生物层的厚度约为 100 Å。
 6. 如权利要求 1 的显示器, 其中该有机化合物衍生物层的分子量在约 100 到约 10000 g/mol 之间。
 - 25 7. 如权利要求 1 的显示器, 其中该有机化合物衍生物层与阳极电极接触。
 8. 如权利要求 1 的显示器, 其中该有机化合物衍生物层与阴极电极接触。
 9. 如权利要求 1 的显示器, 其中该有机化合物衍生物层还包括表面活性剂。
 10. 如权利要求 9 的显示器, 其中该表面活性剂包括选自烷基、烷芳基、氟代烷基、和烷基硅氧烷基、硫酸根、磺酸根、羧酸根、酰胺基、甜菜碱类结构、以及季铵基构成的组中的一种。
 - 30

11. 如权利要求 9 的显示器, 其中该表面活性剂包括非离子表面活性剂。

12. 如权利要求 11 的显示器, 其中该非离子表面活性剂是一种非离子氟化物基表面活性剂。

13. 如权利要求 9 的显示器, 其中该表面活性剂的量在约 0.1wt%到约 5 0.3wt%的范围。

14. 一种有机电致发光显示器的制造方法, 包括:

制备一个衬底;

在衬底上形成一下电极;

在所述下电极上形成一层有机化合物衍生物层;

10 在所述有机化合物衍生物层上形成一空穴传输层;

形成一层有机发光层; 以及

在所述有机发光层上形成一上电极,

其中所述有机化合物衍生物层具有以下分子式:



15 其中“M”是选自 Ti、Pt 和一种属于第 3 至 5 周期的 3B 和 4B 族的金属组成的组中的一种金属, “R₁”到“R₄”分别是选自羟基、烷基、甲氧基、乙氧基、氢、含 1 到约 20 个碳的烷基、卤化物基团、氰基、硝基、含 6 到约 15 个碳的芳基、带一个环的稠合芳基、芳族卤化物基团、烷基胺基团、芳氧基、芳胺基、烷基环氧化物基团、乙烯基、烷基氢硫基、乙酸基、硅氧烷基和 20 酰亚胺基组成的组中的一种功能团。

15. 如权利要求 14 的方法, 其中该有机化合物衍生物层还包括一种表面活性剂。

16. 如权利要求 15 的方法, 其中该表面活性剂包括选自烷基、烷芳基、氟代烷基、和烷基硅氧烷基、硫酸根、磺酸根、羧酸根、酰胺基、甜菜碱类结构、以及季铵基构成的组中的一种。

17. 如权利要求 15 的方法, 其中该表面活性剂包括非离子表面活性剂。

18. 如权利要求 17 的方法, 其中该非离子表面活性剂是一种非离子氟化物基表面活性剂。

19. 如权利要求 16 的方法, 其中该表面活性剂的量在约 0.1wt%到约 30 0.3wt%的范围内。

有机电致发光显示器及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及一种有机电致发光显示器及其制造方法。

背景技术

10 图 1 是一种常规有机电致发光显示器的剖视图，特别展示了一种低分子有机电致发光显示器。

图 1 的有机电致发光显示器包含一个阳极电极 12，一个空穴注入层 13，一个空穴传输层 14，一个有机发光层 15，一个电子传输层 16，一个电子注入层 17，以及一个阴极电极 18，上述层按照所述顺序依次堆叠在衬底 11 上。其中，电子传输层 16 可以去除。

15 尽管没有显示出来，其实高分子有机电致发光显示器通常也包含依次堆叠的阳极电极，空穴注入层，有机发光层和阴极电极。

空穴由阳极电极 12 向有机发光层 15 迁移，而电子则从阴极电极 18 向有机电致发光层 15 迁移。有机发光层 15 由自阴极和阳极注入的电子和空穴的激发和复合而放光。因此，如果空穴注入和电子注入的效率得到提高，
20 有机电致发光显示器的装置性能也会得到相应提高。

对于低分子有机电致发光显示器，各层是使用真空沉积方法来形成的。而对于高分子有机电致发光显示器，各层是使用溶液处理方法形成的，这会在有机材料制成的有机发光层的形成中导致某些局限性。

25 特别是，对于湿法涂敷处理，空穴传输层必须是稳定的，该湿法涂敷处理使用有机溶剂形成有机发光层。空穴传输层通常是由水溶性高分子材料制成，例如 PEDOT（一种聚（3，4）-乙炔二羧噻吩和聚苯乙烯磺酸盐的混合物）或 PANI（一种聚苯胺和聚苯乙烯磺酸盐的混合物）。然而，这种空穴传输层有一个问题，那就是空穴传输层和疏水有机发光层之间的界面性能降低。

30 例如，由于空穴传输层和有机发光层之间的粘结力比较低，则有机电致发光显示器的寿命也随之缩短。同样，均匀一致的有机发光层也无法使

用喷墨印刷技术或是激光诱导热成像(LITI)技术在疏水空穴传输层上形成,虽然喷墨印刷技术和 LITI 技术具有容易确定像素和获得全色光发射的优点。

5 有机电致发光显示器的另一个问题是阳极电极和空穴传输层之间的较差的界面性能。从阳极电极到空穴传输层或发光层的氧迁移、以及穿越阳极电极/空穴传输层或空穴传输层/发光层界面的水分渗透会对有机电致发光显示器的性能造成损害。

为了克服上述问题,一种氧化硅层或氮化硅层被设置在阳极电极和空穴传输层之间以改善这种有机电致发光显示器的装置性能。

10 美国专利 US 4954528 公开了一种设置在阳极电极和空穴传输层之间的碳化硅(SiC)层。美国专利 US4188565 公开了一种设置在阳极电极和空穴传输层之间的氮氧化硅层。美国专利 US5643685 公开了一种设置在阳极电极和空穴传输层之间的氧化硅层。美国专利 US5476725 公开了一种设置在阳极电极和空穴传输层之间的氧化钽层。然而,上述美国专利中都需要高
15 真空处理和复杂的制造方法。

发明内容

为了克服上述问题,本发明的优选实施例提供了一种带有空穴传输层的高亮度有机电致发光(EL)显示器。本发明的另一个目的是提供一种高
20 效率的有机电致发光(EL)显示器。

本发明的又一目的是提供一种长寿命的有机电致发光(EL)显示器。

本发明的再一目的是提供一种制造方法简单的有机电致发光(EL)显示器。

为了实现上述目的,本发明的优选实施例提供了一种有机电致发光
25 (EL)显示器,包括:一个阳极电极;一个阴极电极;阳极电极和阴极电极之间选自空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层中的至少一层有机层;以及设置在阳极电极和阴极电极之间的至少一有机化合物衍生物层,该有机化合物衍生物层具有以下分子式:



30 其中“M”表示选自 Ti、Pt 和一种属于周期表中第 3 至 5 周期的 3B 和 4B 族的一种金属构成的组中的一种金属,“R₁”到“R₄”分别表示选自羟基、

5 烷羟基、甲氧基、乙氧基、氢、含 1 到约 20 个碳的烷基、卤化物基团、氰基、硝基、含 6 到约 15 个碳的芳基、带一个环的稠合芳基、芳族卤化物基团、烷基胺基团(alkylamine group)、芳氧基、芳胺基、烷基环氧化物基团、乙烯基、烷基氢硫基、乙酰基、硅氧烷基和酰亚胺基构成的组中的一种物质。

10 本发明还提供一种生产有机电致发光 (EL) 显示器的方法, 包括以下步骤: 准备一个衬底; 在该衬底上形成一下电极; 在该下电极上形成一层有机化合物衍生物层; 在该有机化合物衍生物层上形成一层空穴传输层; 形成一层有机发光层; 在该有机发光层上形成一上电极, 其中, 有机化合物衍生物层具有以下的分子式:



15 其中“M”表示选自 Ti、Pt 和属于第 3 至 5 周期的 3B 和 4B 族的元素中的一种金属构成的组中的一种金属, “R₁”到“R₄”分别表示选自羟基、烷羟基、甲氧基、乙氧基、氢、含 1 到约 20 个碳的烷基、卤化物基团、氰基、硝基、含 6 到约 15 个碳的芳基、带一个环的稠合芳基、芳族卤化物基团、烷基胺基团、芳氧基、芳胺基、烷基环氧化物基团、乙烯基、烷基氢硫基、乙酰基、硅氧烷基和酰亚胺基构成的组中的一种物质。

20 金属 M 包括 Si、Sn 或 Al。所述器件还包含一个电子注入层。有机化合物衍生物层是使用浸涂法、旋涂法、辊涂法、真空沉积法形成的。该有机化合物衍生物层的厚度在 1Å 到 1000 Å 之间的范围内, 有机化合物衍生物层的厚度优选地在 100 Å 内。该有机化合物衍生物层的分子量在约 100 到约 10000 g/mol 之间。

25 该有机化合物衍生物层还可以包括有用以减小其表面张力的表面活性剂。该表面活性剂包括: 如烷基、烷芳基、氟代烷基和烷基硅氧烷基的疏水成分; 或者例如硫酸根、磺酸根、羧酸根、酰胺基、甜菜碱类结构、以及季铵基的亲水成分。该表面活性剂优选地包含如聚醚基的非离子疏水成分和非离子氟化物基表面活性剂。该表面活性剂具有相对低的浓度, 在量上优选地在约 0.1wt%到约 0.3wt%的范围内, 更优选地为约 0.2wt%。

30 附图说明

为了能对本发明及其优点有一个更充分的理解, 下面将参照附图作出

描述，附图中相同的附图标记表示相同的部件，且其中：

图 1 是一种常规有机电致发光 (EL) 显示器的剖视图；以及

图 2 是本发明的有机电致发光 (EL) 显示器的剖视图。

5 具体实施方式

以下将详细参照本发明的优选实施例，其示例示于附图中。

一种根据本发明的有机电致发光显示器，不管有机电致发光显示器的叠层结构和类型如何，都至少包括一个在阳极电极和阴极电极之间的有机化合物衍生物层。

10 图 2 是本发明的一种有机电致发光显示装置的一个实施例的剖视图，而且特别展示了一种高分子有机电致发光显示器。

图 2 的有机电致发光显示器包括一个阳极电极 22、一个有机化合物衍生物层 24、一个空穴传输层 26、一个有机发光层 28 和一个阴极电极 30，它们依次堆叠在衬底 20 之上。

15 即使有机化合物衍生物层 24 设置在阳极电极 22 和空穴传输层 26 之间，但它可以设置在任意两个相邻层之间，例如空穴传输层 26 和有机发光层 28 之间。

20 该有机化合物衍生物层 24 有疏水性和亲水性两者，因而改善其上邻接的两层间的界面性能。由此，从阳极电极 22 到空穴传输层 26 的空穴传输能力得到提高。同时，当额外设置在阴极电极 30 和有机发光层 28 之间时，从阴极电极 30 到有机发光层 28 的电子传输能力将得到提高。因此，有机电致发光显示器的光发射效率得到提高，进而带来了高亮度。

该有机化合物衍生物层 24 一般可以用分子式 1 来表示：



25 在分子式 1 中，“M”表示选自 Ti、Pt 和一种属于周期 3 至 5 的 3B 和 4B 族的金属构成的组中的一种金属。金属 M 优选地包含 Si、Sn 或 Al，更优选地为 Si。“R₁”到“R₄”分别表示选自羟基、烷基、甲氧基、乙氧基、氢、含 1 到约 20 个碳的烷基、卤化物基团、氰基、硝基、含 6 到约 15 个碳的芳基、带一个环的稠合芳基、芳族卤化物基团、烷基胺基团、芳氧基、
30 芳胺基、烷基环氧化物基团、乙烯基、烷基氢硫基、乙酰基、硅氧烷基和酰亚胺基构成的组中的一种物质。

并且,本发光的有机电致发光器还可以包含一个电子注入层。

该有机化合物衍生物层可以通过例如浸涂法、旋涂法、辊涂法或真空沉积法来形成。该有机化合物衍生物层的厚度可在几埃到几千埃之间,该有机化合物衍生物层的厚度优选地在约 1Å 到约 1000 Å 之间,更优选地为约 100 Å。

优选地,该有机化合物衍生物层的分子量在约 100 到约 10000 g/mol 之间。

该涂敷的或沉积的有机化合物衍生物通过热处理来进行固化,以提供一种稳定的结构(即网状结构)。换句话说,由于置换了连接到中心金属 M 上的功能基团,该基团在涂敷或沉积后容易得到置换,所以经过热处理引发的置换反应和缩合反应,该有机化合物衍生物层形成了一种交联结构。因而,该有机化合物衍生物层具有了一种稳定的分子结构,即网状结构。

该有机化合物衍生物对水的接触角可根据浓度和其极性而在 5° 到 130° 之间变动。因此,该有机化合物衍生物层的表面能可以被调节到和其上邻接的各层相匹配。换句话说,间插有有机化合物衍生物层的两层之间的粘接力被提高,由此,该有机物的寿命就增加了。

另外,当有机化合物衍生物层被设置在空穴传输层 26 和有机发光层 28 之间时,由于它既有亲水基团,又有疏水基团,所以有机发光层可以使用喷墨印刷技术或激光诱导热成像(LITI)技术形成在亲水空穴传输层上。因此,可以通过这种简单的方式获得全色光发射。

该有机化合物衍生物层还可以包含有用以减小其表面张力的表面活性剂。该表面活性剂包括:如烷基、烷芳基、氟代烷基和烷基硅氧烷基的疏水成分;或者例如硫酸根、磺酸根、羧酸根、酰胺基、甜菜碱类结构、以及季铵基的亲水成分。该表面活性剂优选地包含如聚醚基的非离子疏水成分和非离子氟化物基表面活性剂。该表面活性剂具有相对低的浓度,优选地在约 0.1wt%到约 0.3wt%的范围内,更优选地为约 0.2wt%。

实施例 1

在衬底上形成厚度为 1500Å 到 2000 Å 的用 ITO 制造的阳极电极。然后,该衬底在丙酮中清洗且然后进行紫外/臭氧处理。0.1wt%的缩水甘油羟基丙烷三三甲氧基硅烷(glycidoxypropyltrimethoxy silane)(GPS)溶解在一种用醋酸调节过的 PH 值为 4 的 IPA/H₂O 溶液中,并经过一个小时的水解。该衬底

在这种 GPS 溶液中浸泡 30 分钟，然后在室温下在真空环境中被进行干燥，从而形成一层厚度为 100 Å 的有机化合物衍生物层。随后，一种 PEDOT 以 3000rpm 的速度涂敷在有机化合物衍生物层上。这层涂敷的 PEDOT 层在 200° 的温度烘烤 5 分钟，以形成一层厚度为 500 Å 的空穴传输层。使用旋涂法，形成一层厚度为 800 Å 的有机发光层。然后形成阴极电极。该阴极电极具有一种 Ca 和 Ag 的双层结构。最后，一层金属覆盖层形成，以密封该有机电致发光显示器。

实施例 1 的有机电致发光显示器的发光效率得到显著提高。即效率由 3.5cd/A 增加到 4.6cd/A。而且，这种有机电致发光显示器的寿命约是常规技术的两倍。

如上所述，采用本发明的有机化合物衍生物层，有机电致发光显示器具有长寿命和高亮度。而且，还可以通过一种简单的工艺来获得全色光发射。

虽然本发明已经参照其优选实施例进行了详细显示和描述，但是本领域技术人员应当理解的是，在不脱离本发明精髓和范围的情况下，可对其作形式和细节上的上述和其它修改。

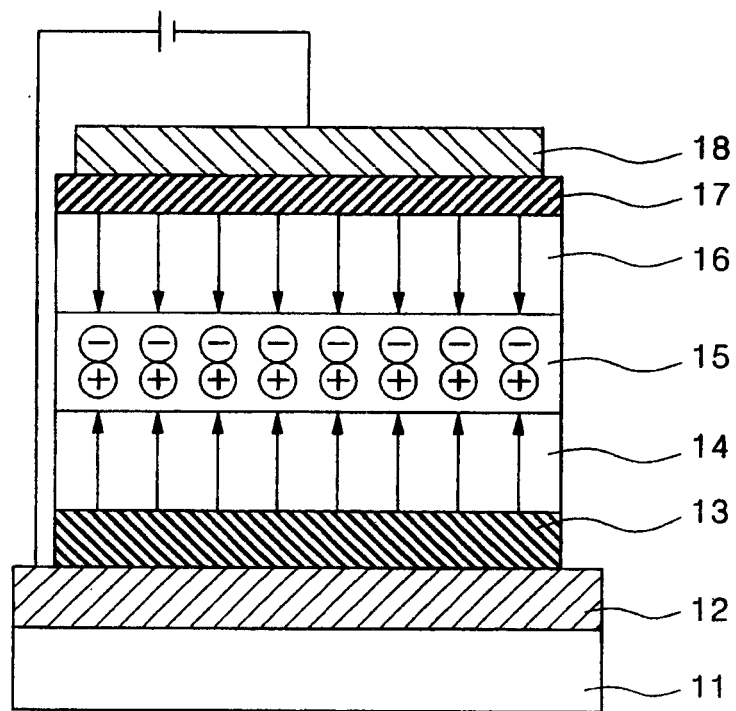


图 1

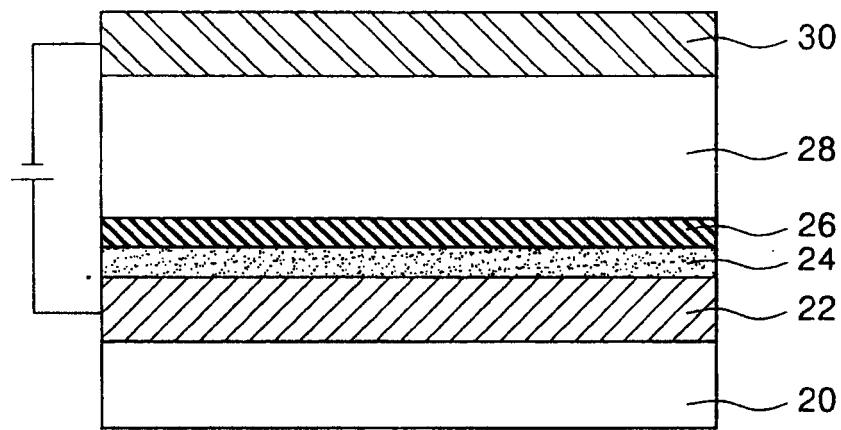


图 2

专利名称(译)	有机电致发光显示器及其制造方法		
公开(公告)号	CN1418045A	公开(公告)日	2003-05-14
申请号	CN02155836.1	申请日	2002-08-01
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	李俊烨		
发明人	李俊烨		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/00 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0084 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/0077 C09K2211/18		
代理人(译)	李晓舒 魏晓刚		
优先权	1020010046633 2001-08-01 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光显示器及其制造方法。该有机电致发光显示器，包括：一阳极电极；一阴极电极；阳极电极和阴极电极之间的选自空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、以及电子注入层中的至少一有机层；以及至少一设置在阳极电极和阴极电极之间的有机化合物衍生物层，该有机化合物衍生物具有以下分子式： $R_1R_2MR_3R_4$ ，其中“M”是选自Ti、Pt和一种属于第3至5周期的3B和4B族的金属构成的组中的一种金属。

