



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101005116 B

(45) 授权公告日 2010.05.19

(21) 申请号 200610168609.5

(22) 申请日 2006.12.20

(30) 优先权数据

126102/05 2005.12.20 KR

(73) 专利权人 三星移动显示器株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 千民承 金美更 金东宪 孙正河  
郭在见

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6514649 B1, 2003.02.04, 说明书第 6 栏  
第 25-40 行、第 10 栏第 16-25 行, 附图 8.

W0 2005/076753 A2, 2005.08.25, 说明书第  
3 页第 18-20 行、第 7 页第 10 行-第 15 页第 20

行、第 16 页第 23 行-第 17 页第 21 行、第 37 页的  
表 8, 附图 1.

US 2005/0196526 A1, 2005.09.08, 说明书第  
0007、0080、0085-0096、0162、0164、0184 段, 附图  
4.

US 2004/0202891 A1, 2004.10.14, 全文.

US 6730929 B2, 2004.05.04, 说明书第 6 栏  
第 17-26 行.

US 2005/0084713 A1, 2005.04.21, 说明书第  
0067 段.

CN 1391424 A, 2003.01.15, 说明书第 12 页  
第 20-25 行.

Li Yan, N. J. Watkins, S. Zorba, Yongli  
Gao, C. W. Tang. Direct observation of Fermi-  
level pinning in Cs-doped CuPc film. APPLIED  
PHYSICS LETTERS 79 25. 2001, 79 (25), 4148-  
4150.

审查员 唐文斌

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

有机电致发光显示器件及其制备方法

(57) 摘要

公开了一种有机 EL 显示器件及其制造方法。  
该有机 EL 显示器件的一个实施方式包括:在第一  
电极和第二电极之间的发光层;在第一电极和发  
光层之间的空穴注入层和空穴传输层;以及在空  
穴注入层和空穴传输层之间的电荷产生层。在空  
穴注入层和空穴传输层之间的该电荷产生层导致  
该有机 EL 显示器件的低驱动电压、高效率和长寿  
命。

1. 一种有机电致发光 (EL) 显示器件, 包括:

第一电极;

第二电极;

发光层, 插入在所述第一电极和所述第二电极之间;

空穴注入层, 插入在所述第一电极和所述发光层之间;

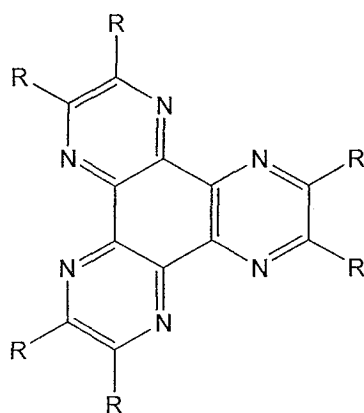
空穴传输层, 插入在所述空穴注入层和所述发光层之间; 以及

电荷产生层, 插入在所述空穴注入层和所述空穴传输层之间,

其中所述电荷产生层直接形成在所述空穴注入层上, 所述空穴传输层直接形成在所述电荷产生层上。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件, 其中所述的电荷产生层由下式 1 所示的化合物形成:

式 1



其中, R 选自腈基 (-CN)、砜基 (-SO<sub>2</sub>R')、亚砜基 (-SOR')、砜酰胺基 (-SO<sub>2</sub>NR'<sub>2</sub>)、磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R')、硝基 (-NO<sub>2</sub>) 和三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>); 以及

其中 R' 选自未取代的或被胺、酰胺、醚或酯取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> 的烷基、芳基和杂环基团。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件, 其中所述的电荷产生层由选自六腈六氮杂苯并菲、四氟-四氰基-醌二甲烷 (F<sub>4</sub>-TCNQ)、FeCl<sub>3</sub>、F<sub>16</sub>CuPc 和金属氧化物中的化合物形成。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光显示器件, 其中所述的金属氧化物选自氧化钒 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、氧化铪 (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 和氧化铟锡 (ITO)。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件, 其中所述的电荷产生层包括具有最低未占分子轨道能级的第一材料, 其中所述的空穴注入层包括具有最高已占分子轨道能级的第二材料, 并且其中所述第一材料的最低未占分子轨道能级与所述第二材料的最高已占分子轨道能级之间的差值在约 -2eV 至约 +2eV 范围内。

6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件, 其中所述的器件包含多个像素, 且所述的电荷产生层形成用于该多个像素中的至少两个的公共层。

7. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件, 其中所述的电荷产生层的厚度为约 10 Å 至约 200 Å。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光显示器件, 其中所述的电荷产生层的厚度为约 20 Å 至约 80 Å。

9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件,进一步包括选自插入在所述发光层与所述第二电极之间的空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一层。

10. 如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件,进一步包括插入在所述第二电极与所述发光层之间的电子传输层。

11. 如权利要求 10 所述的有机电致发光显示器件, 进一步包括衬底, 其中在所述衬底上形成所述第一电极。

12. 如权利要求 11 所述的有机电致发光显示器件,进一步包括插入在所述电子传输层和所述第二电极之间的电子注入层。

13. 如权利要求 12 所述的有机电致发光显示器件,进一步包括插入在所述电子传输层和所述发光层之间的空穴阻挡层。

14. 包含如权利要求 1 所述的有机电致发光显示器件的电子器件。

15. 一种有机电致发光显示器件的制造方法。该方法包括：

在第一电极上形成空穴注入层；

在所述空穴注入层上直接形成电荷产生层；以及

在所述电荷产生层上直接形成空穴传输层。

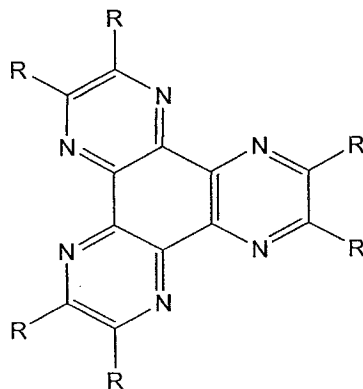
16. 如权利要求 15 所述的方法,进一步包括:

在所述空穴传输层上形成发光层;以及

在所述发光层上形成第二电极。

17. 如权利要求 16 所述的方法,进一步包括在形成所述发光层之后且在形成所述第二电极之前,形成空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一种。

18. 如权利要求 15 所述的方法,其中所述的电荷产生层由下式 1 所示的化合物形成:  
式 1



其中,R选自腈基(-CN)、砜基(-SO<sub>2</sub>R')、亚砜基(-SOR')、砜酰胺基(-SO<sub>2</sub>NR'<sub>2</sub>)、磺酸酯基(-SO<sub>3</sub>R')、硝基(-NO<sub>2</sub>)和三氟甲基(-CF<sub>3</sub>),以及

其中 R' 选自未取代的或被胺、酰胺、醚或酯取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> 的烷基、芳基和杂环基团。

19. 如权利要求 15 所述的方法,其中所述的电荷产生层由选自六腈六氮杂苯并菲、四氟-四氰基-醌二甲烷 (F<sub>4</sub>-TCNQ)、FeCl<sub>3</sub>、F<sub>16</sub>CuPc 和金属氧化物中的化合物形成。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述的金属氧化物选自氧化钒 ( $V_2O_5$ )、氧化铼 ( $Re_2O_7$ ) 和氧化铟锡 (ITO)。

21. 如权利要求 15 所述的方法,其中所述的电荷产生层包括具有最低未占分子轨道能级的第一材料,其中所述的空穴注入层包括具有最高已占分子轨道能级的第二材料,并且

其中所述第一材料的最低未占分子轨道能级和所述第二材料的最高已占分子轨道能级之间的差值在约  $-2\text{eV}$  至约  $+2\text{eV}$  的范围内。

22. 如权利要求 15 所述的方法,其中形成所述电荷产生层包括使用电阻加热汽相沉积、电子束汽相沉积、激光束汽相沉积、或溅射沉积。

23. 如权利要求 15 所述的方法,其中所述电荷产生层的厚度为约  $10\text{ \AA}$  至约  $200\text{ \AA}$ 。

24. 如权利要求 23 所述的方法,其中所述电荷产生层的厚度为约  $10\text{ \AA}$  至约  $80\text{ \AA}$ 。

## 有机电致发光显示器件及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有 2005 年 12 月 20 日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请 No. 10-2005-0126102 的优先权,其公开内容在此全部引入作为参考。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及有机电致发光 (EL) 显示器件及其制备方法,更具体地,涉及在空穴注入层和空穴传输层之间具有电荷产生层的有机 EL 显示器件及其制备方法。

### 背景技术

[0004] 作为自发光显示器件的电致发光 (EL) 器件具有宽视角、优异的对比度和快速响应时间。取决于用来形成发射层的材料,EL 器件可分为无机 EL 器件和有机 EL 器件。有机 EL 器件比无机 EL 器件亮度高。此外,有机 EL 器件比无机 EL 器件具有更低的驱动电压和更快的响应时间。并且,有机 EL 器件可产生多种颜色。

[0005] 一般地,有机 EL 显示器件包括在衬底上形成的阳极。空穴传输层 (HTL)、发光层 (EML)、电子传输层 (ETL) 和阴极顺序堆叠在 HTL 上。HTL、EML 和 ETL 是由有机化合物形成的有机膜。

[0006] 当在有机 EL 器件的阳极与阴极之间施加电压时,从阳极注入的空穴通过 HTL 传输到 EML。另一方面,从阴极注入的电子通过 ETL 传输到 EML。然后,通过在 EML 中空穴和电子的复合而产生激子。当激子恢复到它们的基态时,激子使 EML 的荧光分子发光而形成图像。

[0007] 对于顶部发射型有机 EL 显示器件,由于器件轮廓变得更厚,微腔效应增大,由杂质引起的发射缺陷减少。微腔效应是指根据光传播的路径,由 EL 显示器件发出的光在波长上的变化。

[0008] 然而,厚轮廓的器件可具有高的驱动电压。为了使效率最大化,需要设置最佳通路以发射光,该光具有与光的原始波长接近的波长。可以通过调节器件有机层的厚度来设置该通路。一般地,当使用较厚的有机层时,容易得到较长波长的光。也就是说,通过使用较厚的有机层得到红光,而通过使用较薄的有机层得到蓝光。因此,有机层的最佳厚度范围可以根据所需光的波长来确定。厚度范围具有优选的周期厚度 (period thickness),且因此可以得到最大光提取 (extraction) 效率。一周期厚度可太薄,而不能防止由颗粒引起的发射缺陷。二周期厚度可太厚而不能防止驱动电压的增大,即使该二周期厚度可防止由颗粒引起的发射缺陷。

### 发明内容

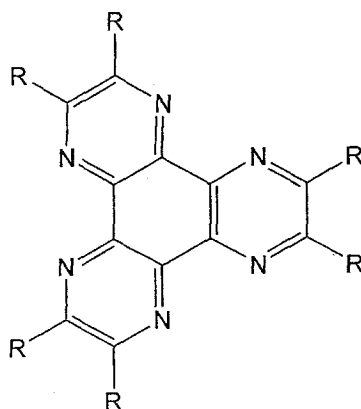
[0009] 一个实施方式提供了有机电致发光 (EL) 显示器件,包括:第一电极、第二电极、在第一电极和第二电极之间插入的发光层、在第一电极和发光层之间插入的空穴注入层、在空穴注入层和发光层之间插入的空穴传输层、和在空穴注入层和空穴传输层之间插入的电

荷产生层。

[0010] 电荷产生层可以由下式 1 所示的化合物形成。

[0011] 式 1

[0012]



[0013] 其中 R 选自腈基 (-CN)、砜基 (-SO<sub>2</sub>R')、亚砜基 (-SOR')、砞酰胺基 (-SO<sub>2</sub>NR'<sub>2</sub>)、磺酸酯基 (-SO<sub>3</sub>R')、硝基 (-NO<sub>2</sub>) 和三氟甲基 (-CF<sub>3</sub>)；且其中 R' 选自未取代的或被胺、酰胺、醚或酯取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> 的烷基、芳基和杂环基团。

[0014] 电荷产生层可以由选自六腈六氮杂苯并菲、四氟-四氰基-醌二甲烷 (quinodimethane) (F<sub>4</sub>-TCNQ)、FeCl<sub>3</sub>、F<sub>16</sub>CuPc 和金属氧化物的化合物形成。金属氧化物可以选自氧化钒 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、氧化铼 (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 和氧化铟锡 (ITO)。

[0015] 电荷产生层可以包括具有最低未占分子轨道能级的第一材料。空穴注入层可以包括具有最高已占分子轨道能级的第二材料。第一材料的最低未占分子轨道能级与第二材料的最高已占分子轨道能级之间的差值可以在约 -2eV 至约 +2eV 的范围内。

[0016] 该器件可以包含多个像素，且电荷产生层可以形成用于该多个像素的至少两个的公共层 (common layer)。电荷产生层的厚度可为约 10 Å 至约 200 Å。电荷产生层的厚度可为约 20 Å 至约 80 Å。

[0017] 该有机 EL 显示器件可以进一步包括选自插入在发光层与第二电极之间的空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一层。该有机 EL 显示器件可以进一步包括插入在第二电极与发光层之间的电子传输层。该有机 EL 显示器件可以进一步包括衬底，其中在该衬底上形成该第一电极。该有机 EL 显示器件可进一步包括插入在电子传输层和发光层之间的空穴阻挡层。

[0018] 本发明的另一方面提供了包含上述有机 EL 显示器件的电子器件。

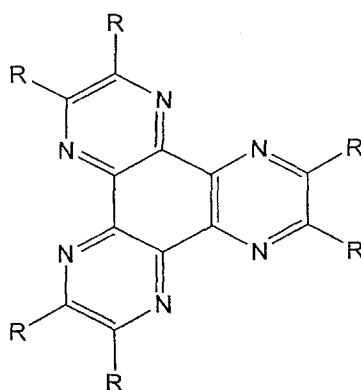
[0019] 本发明的再一方面提供了有机 EL 显示器件的制造方法。该方法包括：在第一电极上形成空穴注入层；在该空穴注入层上形成电荷产生层；以及在该电荷产生层上形成空穴传输层。

[0020] 该方法可以进一步包括：在空穴传输层上形成发光层；以及在发光层上形成第二电极。该方法可以进一步包括：在形成发光层之后且形成第二电极之前，形成空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一层。

[0021] 电荷产生层可以由下式 1 所示的化合物形成：

[0022] 式 1

[0023]



[0024] 其中R选自腈基(-CN)、砷基(-SO<sub>2</sub>R')、亚砷基(-SOR')、砷酰胺基(-SO<sub>2</sub>NR'<sub>2</sub>)、磺酸酯基(-SO<sub>3</sub>R')、硝基(-NO<sub>2</sub>)和三氟甲基(-CF<sub>3</sub>)，且其中R'选自未取代的或被胺、酰胺、醚或酯取代的C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>的烷基、芳基和杂环基团。

[0025] 电荷产生层可以由选自六腈六氮杂苯并菲、四氟-四氰基-醌二甲烷(F<sub>4</sub>-TCNQ)、FeCl<sub>3</sub>、F<sub>16</sub>CuPc和金属氧化物中的化合物形成。金属氧化物可以选自氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、氧化铽(Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)和氧化铟锡(ITO)。

[0026] 电荷产生层可以包括具有最低未占分子轨道能级的第一材料。空穴注入层包括具有最高已占分子轨道能级的第二材料。第一材料的最低未占分子轨道能级和第二材料的最高已占分子轨道能级之间的差值可以在约-2eV至约+2eV的范围内。形成电荷产生层可以包括使用电阻加热汽相沉积、电子束汽相沉积、激光束汽相沉积或溅射沉积。电荷产生层的厚度可为约10 Å至约200 Å。

[0027] 另一实施方式提供了具有低驱动电压的有机EL显示器件和制造该有机EL显示器件的方法。

[0028] 另一个实施方式提供了有机电致发光(EL)显示器件，包括：第一电极、第二电极、在第一电极和第二电极之间的发光层、在第一电极和发光层之间的空穴注入层、在第一电极和发光层之间的空穴传输层、以及在空穴注入层和空穴传输层之间的电荷产生层。

[0029] 再一实施方式提供了制造有机EL显示器件的方法，该有机EL显示器件具有在第一和第二电极之间的发光层，该方法包括：在第一电极上形成空穴注入层；在该空穴注入层上形成电荷产生层；以及在该电荷产生层上形成空穴传输层。

## 附图说明

[0030] 通过参考附图，对其示例性的实施方式进行详细描述，本发明的上述和其它特征及优点将变得更加清楚，其中：

[0031] 图1是有机EL显示器件的横截面图；以及

[0032] 图2A至2C是根据各实施方式的有机EL显示器件的横截面图。

## 具体实施方式

[0033] 下面将参考附图对本发明进行更全面地描述，其中展示了示例性的实施方式。

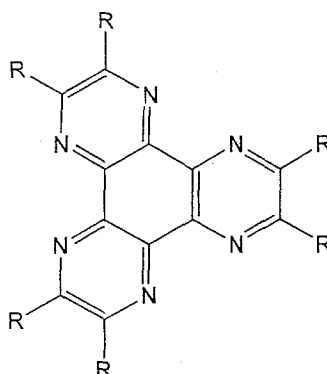
[0034] 根据实施方式的有机电致发光(EL)显示器件包括第一电极和第二电极。该器件还包括在第一和第二电极之间的发光层(EML)。该器件进一步包括在第一电极和EML之间的空穴注入层(HIL)和空穴传输层(HTL)。此外，该器件可以包括在HIL和HTL之间的电荷

产生层。

[0035] 电荷产生层的材料可以包括用下式 1 表示的化合物：

[0036] 式 1

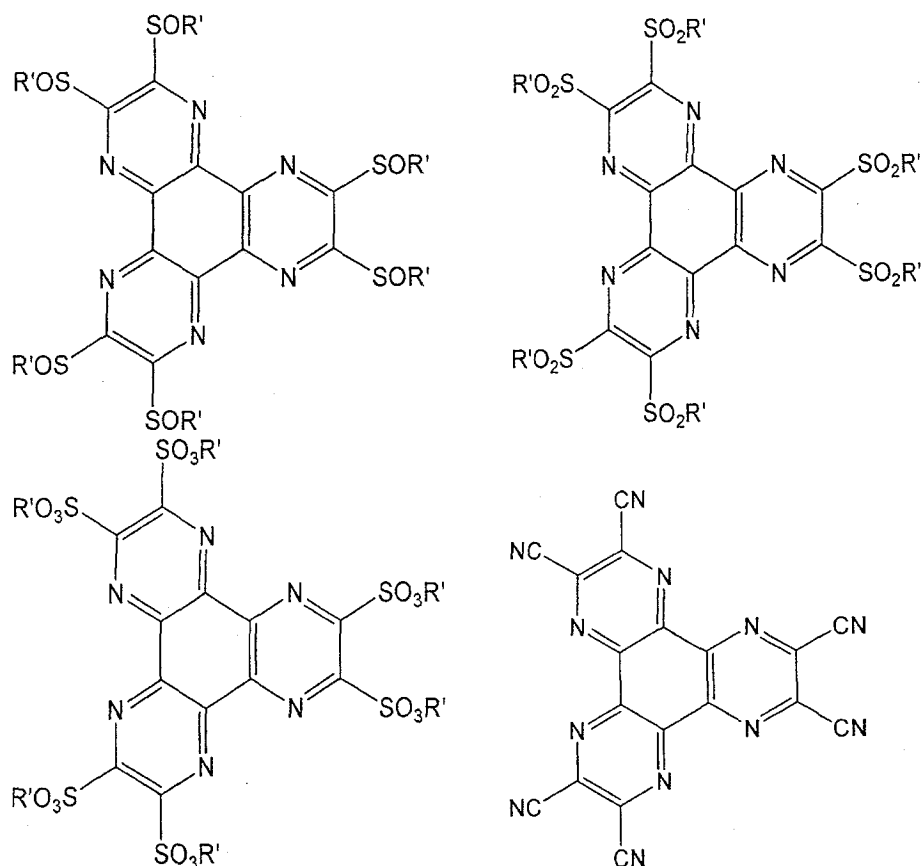
[0037]



[0038] 在式 1 中, R 是腈基 ( $-\text{CN}$ )、砜基 ( $-\text{SO}_2\text{R}'$ )、亚砜基 ( $-\text{SOR}'$ )、砜酰胺基 ( $-\text{SO}_2\text{NR}'_2$ )、磺酸酯基 ( $-\text{SO}_3\text{R}'$ )、硝基 ( $-\text{NO}_2$ ) 或三氟甲基 ( $-\text{CF}_3$ )。而且,  $\text{R}'$  是未取代或被胺、酰胺、醚或酯取代的  $\text{C}_1\text{-C}_{60}$  的烷基、芳基或杂环基团。

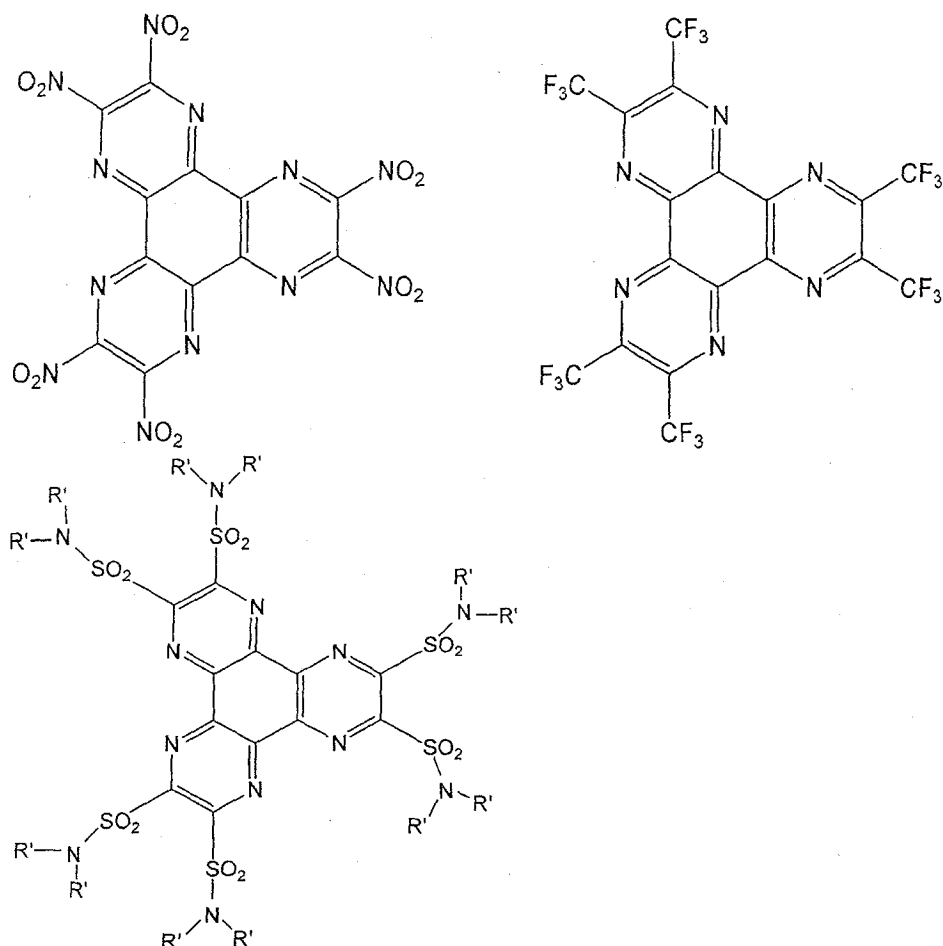
[0039] 式 1 的化合物的例子包括,但不限于下列化合物：

[0040]



[0041]





[0042] 在上述例子中,  $R'$  是未取代的或被胺、酰胺、醚或酯取代的  $C_1$ - $C_{60}$  的烷基、芳基或者杂环基团。由上式表示的有机材料只是用于说明的目的, 且本发明并不限于这些式。另外, 这些材料例如可购自于 LG Chemical Ltd.。

[0043] 此外, 电荷产生层可以由选自六腈六氮杂苯并菲、四氟-四氰基-醌二甲烷 ( $F_4$ -TCNQ)、 $FeCl_3$ 、 $F_{16}CuPc$  和金属氧化物中的化合物形成。金属氧化物可以是氧化钒 ( $V_2O_5$ )、氧化铼 ( $Re_2O_7$ ) 或氧化铟锡 (ITO)。

[0044] 用于电荷产生层的材料的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级与用于 HIL 的材料的最占分子轨道 (HOMO) 能级之间的差值可以在约  $-2\text{eV}$  至约  $+2\text{eV}$  的范围内。例如, 六氮杂苯并菲或六腈六氮杂苯并菲的 HOMO 能级为约  $9.6$  至  $9.7\text{eV}$  且 LUMO 能级为约  $5.5\text{eV}$ 。四氟-四氰基-醌二甲烷 ( $F_4$ -TCNQ) 的 HOMO 能级为约  $8.53\text{eV}$ , 且四氟-四氰基-醌二甲烷 ( $F_4$ -TCNQ) 的 LUMO 能级为约  $6.23\text{eV}$ 。用于有机 EL 器件中的 HIL 的材料平均 HOMO 能级为约  $4.5$  至约  $5.5\text{eV}$ 。因此, 当将六氮杂苯并菲或六腈六氮杂苯并菲用于电荷产生层时, 电荷产生层的 LUMO 能级与 HIL 的 HOMO 能级之间的差值可在约  $0\text{eV}$  至约  $1.0\text{eV}$  的范围内。在另一实施方式中, 当将四氟-四氰基-醌二甲烷 ( $F_4$ -TCNQ) 用于电荷产生层时, 电荷产生层的 LUMO 能级与 HIL 的 HOMO 能级之间的差值可在约  $0.73$  至约  $1.73\text{eV}$  范围内。通过在 HIL 和 HTL 之间形成电荷产生层可以降低驱动电压。

[0045] 电荷产生层可以采用任何适合的方法形成。这样的方法的例子包括, 但不限于: 电阻加热汽相沉积、电子束汽相沉积、激光束汽相沉积和溅射沉积。当电荷产生层由式 1 表示的化合物 (其中  $R'$  是未取代或被胺、酰胺、醚或酯取代的  $C_1$ - $C_{60}$  烷基基团) 形成时, 电荷产

生层可以通过采用溶液的方法例如喷墨印刷、旋涂、刮片法、辊涂法等代替沉积来形成。电荷产生层可以形成作为用于所有像素的公共层。电荷产生层的厚度可为约 10 Å 至约 200 Å, 优选地约 20 Å 至约 80 Å。当电荷产生层的厚度小于 10 Å 时, 电荷产生低, 且当电荷产生层的厚度大于 200 Å 时, 驱动电压高, 且由泄漏电流产生串扰的可能性增大。

[0046] 该有机 EL 显示器件可以进一步包括在 EML 与第二电极之间的空穴阻挡层 (HBL)、电子传输层 (ETL) 和电子注入层 (EIL) 中的至少一种。

[0047] 根据实施方式的在第一和第二电极之间包括 EML 的有机 EL 显示器件的制造方法包括在第一电极上形成 HIL, 在 HIL 上形成电荷产生层, 以及在电荷产生层上形成 HTL。将参考图 2A 至 2C 详细描述根据实施方式的有机 EL 显示器件的制造方法。

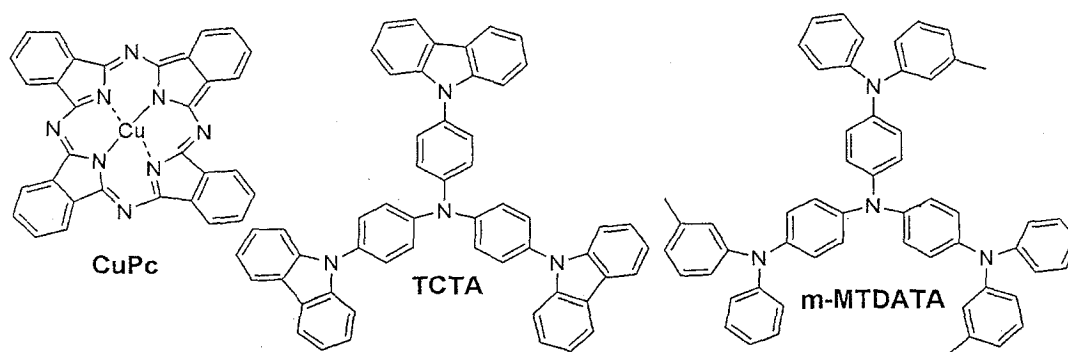
[0048] 首先, 可在衬底上形成阳极 (第一电极)。衬底可以是任何适合于有机 EL 显示器件的衬底。衬底可以由玻璃或塑料材料形成。塑料材料可以具有优异的透明度和表面平滑度。塑料材料可以容易地加工和可为防水的。阳极可由高功函的金属 ( $\geq$  约 4.5 eV) 如氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO)、氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ )、氧化锌 (ZnO), 或具有高导电率的任何适合的透明材料形成。

[0049] 随后, 可以采用高真空热汽相沉积在阳极上形成 HIL。取决于用来形成 HIL 材料的类型, 还可以通过旋涂、浸涂、刮片法、喷墨印刷、热转移、有机汽相沉积 (OVPD) 等方法, 使用含有该材料的溶液来形成该 HIL。

[0050] 可以通过上述方法中的一种例如真空热沉积、旋涂等来形成 HIL。HIL 的厚度可为约 100 Å 至约 2500 Å。当 HIL 的厚度小于 100 Å 时, 注入空穴的能力低; 当 HIL 的厚度大于 2500 Å 时, 驱动电压高。在用于顶部发射结构的器件的一个实施方式中, HIL 的厚度可为约 1000 Å 至约 2500 Å。熟练技术人员将理解, 取决于该器件发出光的颜色, 厚度可以变化。

[0051] 用来形成 HIL 的材料例子包括, 但不限于, 铜酞菁 (CuPc) 或星爆 (starburst) 型胺, 例如 TCTA、m-MTDATA 或 IDE406 (得自 Idemitsu Kosan Co., Ltd., Tokyo, Japan)。以下是 CuPc、TCTA 和 m-MTDATA 的式子。

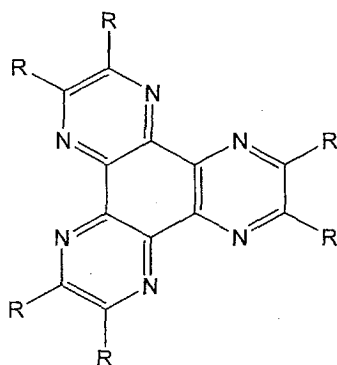
[0052]



[0053] 可在 HIL 上形成电荷产生层。用于电荷产生层的材料的例子, 包括但不限于, 用下式 1 表示的化合物:

[0054] 式 1

[0055]



(1)

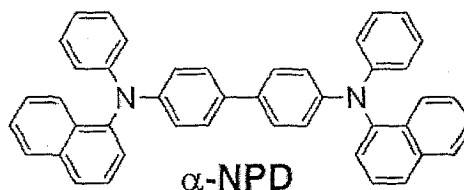
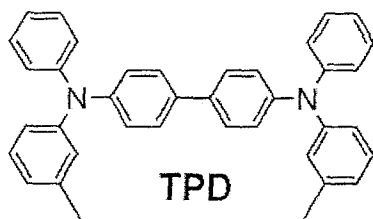
[0056] 在式 1 中, R 是腈基 ( $-\text{CN}$ )、砜基 ( $-\text{SO}_2\text{R}'$ )、亚砜基 ( $-\text{SOR}'$ )、砜酰胺基 ( $-\text{SO}_2\text{NR}'_2$ )、磺酸酯基 ( $-\text{SO}_3\text{R}'$ )、硝基 ( $-\text{NO}_2$ ) 或三氟甲基 ( $-\text{CF}_3$ )。而且,  $\text{R}'$  是未取代的或被胺、酰胺、醚或酯取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{60}$  的烷基、芳基或杂环基团。

[0057] 电荷产生材料可以是六腈六氮杂苯并菲、四氟-四氰基-醌二甲烷 ( $\text{F}_4$ -TCNQ)、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{F}_{16}\text{CuPc}$  或金属氧化物。金属氧化物可以是氧化钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、氧化铽 ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) 或氧化铟锡 (ITO)。

[0058] 电荷产生层可以采用电阻加热汽相沉积、电子束汽相沉积、激光束汽相沉积或溅射在 HIL 上形成。电荷产生层可以形成作为用于所有像素的公共层。电荷产生层的厚度可为约  $10 \text{ \AA}$  至约  $200 \text{ \AA}$ , 优选地约  $20 \text{ \AA}$  至约  $80 \text{ \AA}$ 。当电荷产生层的厚度小于  $10 \text{ \AA}$  时, 电荷产生低; 当电荷产生层的厚度大于  $200 \text{ \AA}$  时, 驱动电压高, 且由于泄漏电流产生串扰的可能性增大。

[0059] HTL 可以采用各种方法如真空热沉积或旋涂在电荷产生层上形成。用来形成 HTL 的材料不受限制。该材料的例子包括 N, N' - 二 (3- 甲基苯基) - N, N' - 二苯基 - [1, 1'- 联苯] - 4, 4' - 二胺 (TPD), N, N' - 二 (1- 萘基) - N, N' - 二苯基联苯胺 ( $\alpha$ -NPD) 和 IDE 320 (得自 Idemitsu Kosan Co., Ltd.)。HTL 的厚度可为约  $50 \text{ \AA}$  至约  $1500 \text{ \AA}$ 。TPD 和  $\alpha$ -NPD 的化学式如下所示。当 HTL 的厚度小于  $50 \text{ \AA}$  时, 空穴传输能力低; 而当 HTL 的厚度大于  $1500 \text{ \AA}$  时, 驱动电压高。

[0060]

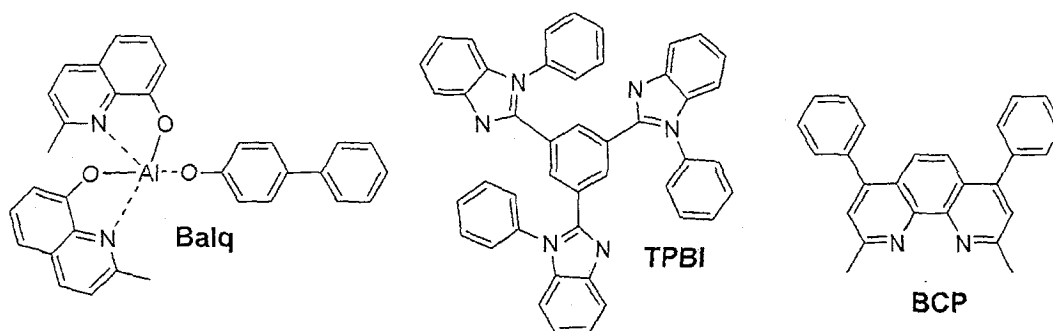


[0061] 可以在 HTL 上形成 EML。形成该 EML 的方法不受限制。可以使用各种方法, 例如真空沉积、喷墨印刷、激光印刷、光刻法和 OVPD。EML 的厚度可为约  $100 \text{ \AA}$  至约  $800 \text{ \AA}$ 。

[0062] 当 EML 的厚度小于  $100 \text{ \AA}$  时, 有机 EL 显示器件的效率和寿命低, 而当 EML 的厚度大于  $800 \text{ \AA}$  时, 驱动电压高。可以通过上述方法之一例如真空沉积、旋涂等在 EML 上选择性地形成空穴阻挡层 (HBL)。用来形成 HBL 的材料没有限制。该材料能够传输电子, 并且具有比发光化合物高的电离电位。用于 HBL 的材料实例包括 Balq、BCP 和 TPBI。HBL 的厚度可为约  $30 \text{ \AA}$  至约  $500 \text{ \AA}$ 。Balq、BCP 和 TPBI 的化学式如下所示。当 HBL 的厚度小于  $30 \text{ \AA}$

时,由于空穴阻挡能力差,效率降低;而当 HBL 的厚度大于 500 Å 时,驱动电压高。

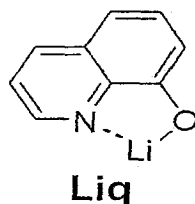
[0063]



[0064] 可以采用真空沉积或旋涂在 HBL 上形成电子传输层 (ETL)。用来形成 ETL 的材料没有限制,且可以为 Alq<sub>3</sub>。ETL 的厚度可为约 50 Å 至约 600 Å。当厚度小于 50 Å 时,有机 EL 显示器件的寿命短;而当厚度大于 600 Å 时,驱动电压高。

[0065] 可以在 ETL 上选择性地形成 EIL。用来形成 EIL 的材料可以是 LiF、NaCl、CsF、Li<sub>2</sub>O、BaO 或 Liq。EIL 的厚度可为约 1 Å 至约 100 Å。下面是 Liq 的化学式。当 EIL 的厚度小于 1 Å 时,EIL 不能适当地执行其功能,而当 EIL 的厚度大于 100 Å 时,由于 EIL 起到绝缘层的作用,驱动电压高。

[0066]



[0067] 采用真空热沉积、溅射、金属-有机化学汽相沉积等中的一种,可以在 EIL 上形成阴极(第二电极),从而完成该有机 EL 显示器件。用于阴极的金属可以是 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In 或 Mg-Ag。

[0068] 一个实施方式的有机 EL 显示器件可以进一步包括在阳极、HIL、电荷产生层、HTL、EML、ETL、EIL 和阴极中的两个之间的一个或两个中间层。此外,在该有机 EL 显示器件中可以进一步包括 HBL 和电子阻挡层 (EBL)。

[0069] 下面,将参考下述实施例对本发明进行更详细地描述。下面的实施例是用于示例性的目的,且因此并不用来限制本发明的范围。

#### [0070] 实施例 1

[0071] 将 Corning Inc. (Corning, NY) 制造的 15 Ω/cm<sup>2</sup> (1200 Å) ITO 玻璃衬底切成 50mm×50mm×0.7mm 尺寸的片,并将每一片在异丙醇和去离子水中超声波清洗 5 分钟,然后 UV/ 臭氧清洁 30 分钟,以形成阳极。

[0072] 在该衬底上真空沉积 m-MTDATA,以形成厚度为 500 Å 的 HIL。在 HIL 上电阻加热沉积六脒六氮杂苯并菲以形成厚度为 20 Å 的电荷产生层。在该电荷产生层上真空沉积 N, N' - 二 (1- 萘基) - N, N' - 二苯基联苯胺 (α-NPD) 以形成厚度为 200 Å 的空穴传输层。

[0073] 进行采用有机汽相沉积 (OVPD) 的真空沉积,以形成厚度为约 300 Å 的 EML。将作为电子传输层材料的 Alq<sub>3</sub> 沉积在 EML 上,以形成厚度为约 300 Å 的 ETL。将 LiF 真空沉积在电子传输层上,以形成在 ETL 上的厚度为 10 Å 的 EIL,并将 Mg-Ag 合金真空沉积在 EIL 上,

以形成厚度为 200 Å 的阴极,从而完成该有机 EL 显示器件。

[0074] 实施例 2

[0075] 以与实施例 1 相同的方法制造该有机 EL 显示器件,除了电荷产生层的厚度为 50 Å 之外。

[0076] 实施例 3

[0077] 以与实施例 1 相同的方法制造该有机 EL 显示器件,除了电荷产生层的厚度为 80 Å 之外。

[0078] 比较例 1

[0079] 将 Corning Inc. 制造的  $15 \Omega/\text{cm}^2$  (1200 Å) ITO 玻璃衬底切成  $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$  尺寸的片,并将每一片在异丙醇和去离子水中超声波清洗 5 分钟,然后 UV/ 臭氧清洁 30 分钟,以形成阳极。

[0080] 在该衬底上真空沉积 m-MTDATA,以形成厚度为 1300 Å 的 HIL。在 HIL 上真空沉积 N, N' -二(1-萘基)-N, N' -二苯基联苯胺 ( $\alpha$ -NPD) 以形成厚度为 200 Å 的 HTL。

[0081] 进行采用 OVPD 的真空沉积,以形成厚度为约 300 Å 的 EML。将作为电子传输层材料的 Alq3 沉积在 EML 上,以形成厚度为约 300 Å 的 ETL。将 LiF 真空沉积在 ETL 上,以形成厚度为 10 Å 的 EIL,并将 Mg-Ag 合金真空沉积在 EIL 上,以形成厚度为 200 Å 的阴极,从而完成该有机 EL 显示器件。

[0082] 测量根据实施例 1-3 和比较例 1 制造的有机 EL 显示器件的驱动电压、效率和寿命。结果如表 1 所示。

[0083] 表 1

[0084]

	驱动电压 (V)	效率 (cd/V)	寿命 (小时)
实施例 1	5.50	3.16	1,500
实施例 2	5.31	3.57	1,500
实施例 3	5.22	4.16	1,500
比较例 1	6.08	3.04	1,000

[0085] 由实施例 1-3 得到的有机 EL 器件的驱动电压在 5.50 至 5.22V 范围内,而由比较例 1 得到的 EL 器件的驱动电压为 6.08V。

[0086] 由实施例 1-3 得到的有机 EL 器件在亮度为  $400\text{cd}/\text{m}^2$  时的效率在 3.16 至  $4.16\text{cd}/\text{A}$  范围内,而由比较例 1 得到的 EL 器件在亮度为  $400\text{cd}/\text{m}^2$  时的效率为  $3.04\text{cd}/\text{A}$ 。

[0087] 寿命表示亮度降低到初始亮度的 50% 时所耗费的时间。由实施例 1-3 得到的有机 EL 显示器件的寿命在  $5,000\text{cd}/\text{m}^2$  时为约 1,500 小时,而由比较例 1 得到的有机 EL 显示器件的寿命在  $5,000\text{cd}/\text{m}^2$  时为约 1,000 小时。因此,由实施例 1 得到的有机 EL 显示器件的寿命是由比较例 1 得到的有机 EL 显示器件的寿命的 1.5 倍。

[0088] 各实施方式的有机 EL 显示器件在 HIL 和 HTL 之间具有电荷产生层,因此该 EL 显示器件的驱动电压低,且该 EL 显示器件的效率高,且该 EL 显示器件的寿命长。

[0089] 尽管已经参考各示例性实施方式对本发明进行了具体地展示和描述,但本领域的普通技术人员应该理解,在不脱离所附权利要求限定的本发明的精神和范围的情况下,可以在这里作出各种形式和细节上的改变。

第二电极
电子传输层
发光层
空穴传输层
空穴注入层
第一电极
衬底

图 1

第二电极
电子传输层
发光层
空穴传输层
电荷产生层
空穴注入层
第一电极
衬底

图 2A

第二电极
电子注入层
电子传输层
发光层
空穴传输层
电荷产生层
空穴注入层
第一电极
衬底

图 2B

第二电极
电子注入层
电子传输层
空穴阻挡层
发光层
空穴传输层
电荷产生层
空穴注入层
第一电极
衬底

图 2C

专利名称(译)	有机电致发光显示器件及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN101005116B</a>	公开(公告)日	2010-05-19
申请号	CN200610168609.5	申请日	2006-12-20
[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)	三星移动显示器株式会社		
[标]发明人	千民承 金美更 金东宪 孙正河 郭在见		
发明人	千民承 金美更 金东宪 孙正河 郭在见		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56 H01L27/32 H05B33/12 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0078 H01L51/0051 H01L2251/308 H01L51/0081 H01L51/5048		
代理人(译)	宋莉		
审查员(译)	唐文斌		
优先权	1020050126102 2005-12-20 KR		
其他公开文献	CN101005116A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

公开了一种有机EL显示器件及其制造方法。该有机EL显示器件的一个实施方式包括：在第一电极和第二电极之间的发光层；在第一电极和发光层之间的空穴注入层和空穴传输层；以及在空穴注入层和空穴传输层之间的电荷产生层。在空穴注入层和空穴传输层之间的该电荷产生层导致该有机EL显示器件的低驱动电压、高效率和长寿命。

