

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

[21] 申请号 200810003918.6

[43] 公开日 2008年7月16日

[11] 公开号 CN 101222024A

[22] 申请日 2008.1.11
[21] 申请号 200810003918.6
[30] 优先权
 [32] 2007. 1. 11 [33] US [31] 11/622,020
[71] 申请人 统宝光电股份有限公司
 地址 中国台湾新竹科学工业区
[72] 发明人 陈良吉 徐湘伦

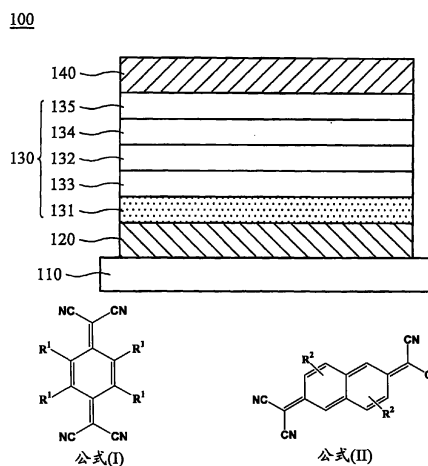
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 代理人 宋 莉

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称
 影像显示系统

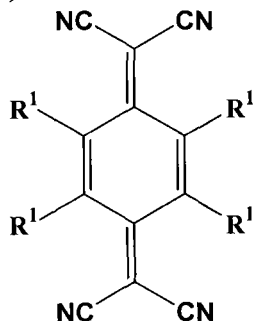
[57] 摘要

本发明有关于一种含电致发光二极管的影像显示系统。该影像显示系统包含具有空穴注入层的有机电致发光二极管，其中该空穴注入层具有如公式(I)或公式(II)所示结构的化合物，其中至少一边两相邻的 R¹ 与其键结的碳原子相连，形成饱和且具有 4~20 个原子的环，而未成环的 R¹ 以及 R² 为独立的氢或卤素原子。

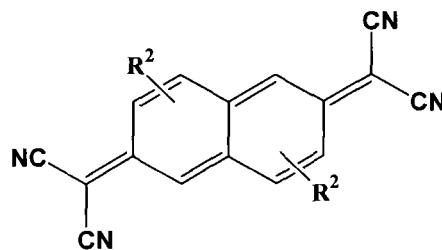


1. 一种影像显示系统, 包含:

具有空穴注入层的有机电致发光二极管, 其中该空穴注入层具有如公式(I)或公式(II)所示结构的化合物:



公式(I)



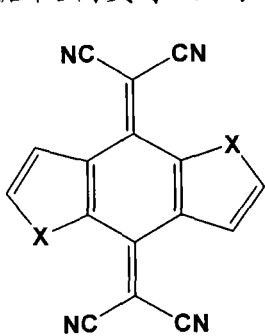
公式(II)

其中至少一边两相邻的 R^1 与其键结的碳原子相连, 形成饱和且具有 4~20 个原子的环, 而未成环的 R^1 以及 R^2 为独立的氢或卤素原子。

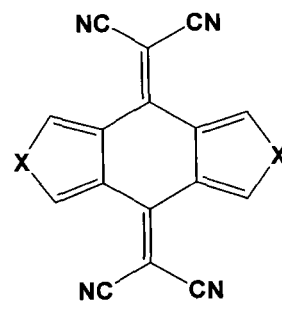
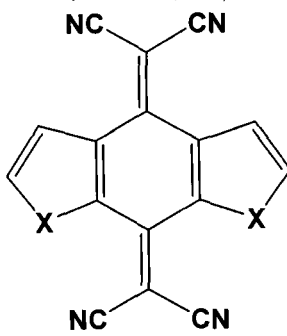
2. 根据权利要求 1 的影像显示系统, 其中在该饱和且具有 4~20 个原子的环至少具有卤素原子取代氢原子与环上的碳原子键结。

3. 根据权利要求 1 的影像显示系统, 其中该饱和且具有 4~20 个原子的环选自苯环、噻吩甲环、吡咯环、呋喃环、含硫杂环、及噻吡(dithiin)环所组成的族群。

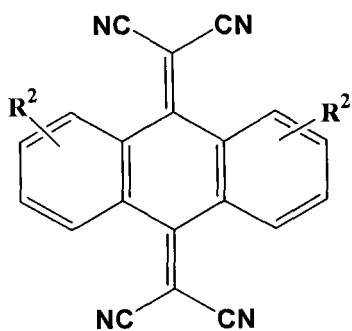
4. 根据权利要求 1 的影像显示系统, 其中具有公式(I)所示结构的化合



物 包 含



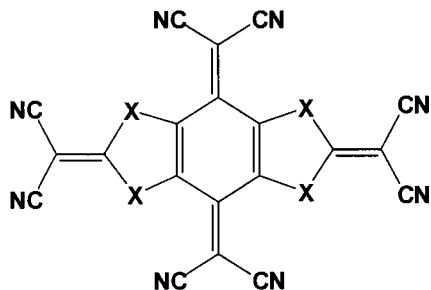
或



, 其中

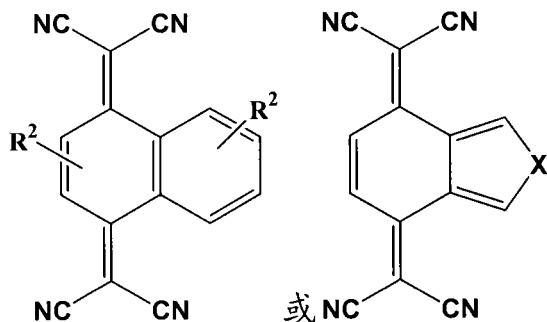
X 为 O、N-R³ 或 S，且 R² 及 R³ 为氢原子或卤素原子。

5. 根据权利要求 1 的影像显示系统，其中具有公式(I)所示结构的化合物包含



其中 X 为 O、N-R³ 或 S，且 R³ 为氢原子或卤素原子。

6. 根据权利要求 1 的影像显示系统，其中具有公式(I)所示结构的化合物包含



其中 X 为 O、N-R³ 或 S，且 R² 及 R³ 为氢原子或卤素原子。

7. 根据权利要求 1 的影像显示系统，其中具有如公式(I)或公式(II)所示结构的化合物作为该空穴注入层的 P 型掺杂物。

8. 根据权利要求 1 的影像显示系统，更包含显示面板，其中该电致发光装置构成该显示面板的一部分。

9. 根据权利要求 8 的影像显示系统，更包含电子装置，其中该电子装置包含：

该显示面板；以及

输入单元，与该显示面板耦接，其中该输入单元传输讯号至该显示面板，以使该显示面板显示影像。

10. 根据权利要求 9 的影像显示系统，其中该电子装置为移动电话、数字相机、个人数据助理(PDA)、笔记型计算机、桌上型计算机、电视、车用显示器或可携式数字化视频光盘(DVD)播放机。

影像显示系统

技术领域

本发明关于一种包含电致发光装置的影像显示系统及其制造方法，特别关于一种包含具有 P 型掺杂空穴注入层的电致发光装置的影像显示系统及其制造方法。

背景技术

近年来，随着电子产品发展技术的进步及其日益广泛的应用，像是移动电话、PDA 及笔记型计算机的问市，使得与传统显示器相比具有较小体积及电力消耗特性的平面显示器的需求与日俱增，成为目前作重要的电子应用产品之一。在平面显示器当中，由于有机电致发光器件具有自发光、高亮度、广视角、高应答速度及制造容易等特性，使得有机电致发光装置无疑将成为下一代平面显示器的最佳选择。

传统有机电致发光装置由于利用半导体材料的迭层及未掺杂的空穴注入层，因此具有较高的驱动电压，且传统有机电致发光的组件的耗电量甚至高于同类型的液晶显示器。

为了解决上述驱动电压及耗电量的问题，Huang 在其著作“Low Voltage Organic Electroluminescent Devices Using pin Structures” (Applied Physics Letters, Vol. 80, No. 1, pp 139-141 (2002))揭露了一种具有 p-i-n 结构的有机电致发光装置，其特征在于具有一层 P 型掺杂的空穴注入层。

Stephen R. Forrest 也揭露一种具有 p-i-n 结构的有机电致发光装置，其特征在于使用有机材料：F4-TCNQ(四氟四氰基-对喹啉并二甲烷，2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane)作为 P 型掺杂物，并且利用 m-MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基苯氨基)三苯胺 4,4',4''-tris(3-methylphenyl phenylamino)-triphenylamine)作为该 P 型掺杂空穴层的主体材料。其可在操作电流为 100 cd/m^2 下将驱动电压下降 2 伏特。然而，由于 F4-TCNQ 具有较差的热稳定性，因此很容易在蒸镀时裂解掉，导致有机电致发光装置的可靠度及效能降低。此外，由于 F4-TCNQ 的蒸镀温

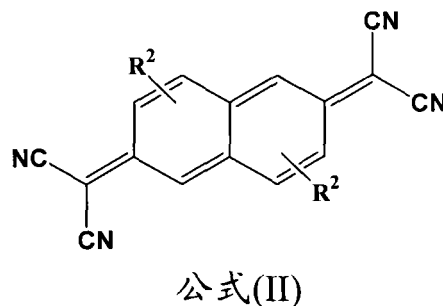
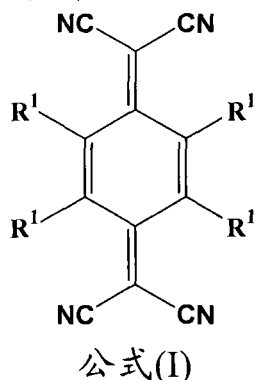
度较低，因此 F4-TCNQ 的掺杂量不容易控制。

综上所述，为改善电致发光装置的发光效率，发展出新颖的 P 型掺杂物来改善具有 p-i-n 结构的电致发光装置的性能表现，是目前有源型有机电致发光装置制造技术上亟需研究的重点之一。

发明内容

有鉴于此，本发明的目的是提供一种包含具有高发光效率的电致发光装置的影像显示系统及其制造方法，以符合平面显示器市场的需求。

为达成本发明的目的，该影像显示系统包含具有空穴注入层的有机电致发光二极管，其中该空穴注入层具有如公式(I)或公式(II)所示结构的化合物：



其中至少一边两相邻的 R^1 与其键结的碳原子相连，形成饱和且具有 4~20 个原子的环，而未成环的 R^1 以及 R^2 为独立的氢或卤素原子。

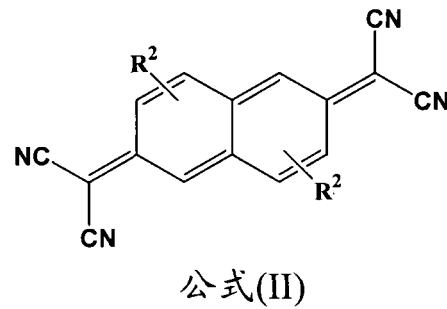
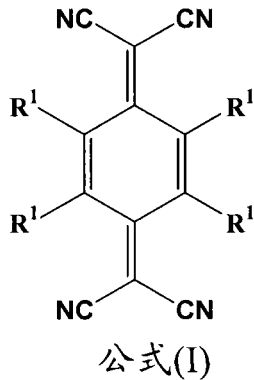
根据本发明另一优选实施例，本发明所述的影像显示系统包含电致发光装置，其中该电致发光二极管包含：

阳极；

电致发光层形成于该阳极之上；以及

阴极形成于该电致发光层之上，

其中该电致发光层包含有 P 型掺杂的空穴注入层直接形成于阳极之上，该空穴注入层具有如公式(I)或公式(II)所示结构的化合物：



其中至少一边两相邻的 R^1 与其键结的碳原子相连，形成一饱和且具有 4~20 个原子的环，而未成环的 R^1 以及 R^2 为独立的氢或卤素原子。

为使本发明之上述目的、特征能更明显易懂，下文特举优选实施例，并配合附图，作详细说明如下：

附图说明

图 1 显示本发明一个优选实施例所述的有机电致发光二极管的剖面示意图。

图 2 显示实施例 2 与对比例 1~2 所述的电致发光二极管的操作电压与亮度的关系图。

图 3 显示本发明所述的包含有机电致发光二极管的影像显示系统的配置示意图。

主要附图标记说明

电致发光二极管~100；基板~110；阳极~120；电致发光层~130；P 型掺杂的空穴注入层~131；发光层~132；空穴传输层~133；电子传输层~134；电子注入层~135；阴极~140；显示面板~200；输入单元~300；以及电子装置~400。

具体实施方式

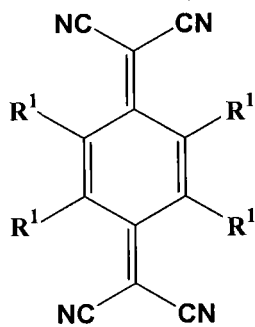
本发明利用 P 型掺杂的空穴注入层以降低有机电致发光二极管的驱动电压及电能消耗。

请参照图 1，是显示本发明一个优选实施例所述的影像显示系统所包含的电致发光二极管 100。该电致发光二极管 100 包含基板 110、阳极 120、电致发光层 130 以及阴极 140。该基板 110 可为玻璃、塑料、陶瓷基板或半导体基板。该基板可视需要加以选用，即若欲形成上发光式(top-emission)有机电致发光组件，则该基板也可为不透明基板；此外，若欲形成下发光或两面

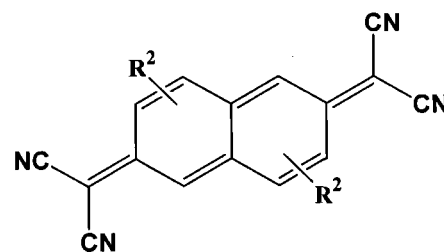
发光式有机电致发光组件, 则该基板可为透明基板。该阳极 120 的材质可为透明的金属或金属氧化物, 例如铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、锌铝氧化物(AZO)、氧化锌(ZnO)、锂、镁、钙、铝、银、铟、金、钨、镍、铂或上述元素所形成的合金, 而形成方法可例如为溅镀、电子束蒸镀、热蒸镀或是化学气相沉积。

该电致发光层 130 可包含 P 型掺杂的空穴注入层 131 及发光层 132, 可还包含空穴传输层 133、电子传输层 134、及电子注入层 135, 如图 1 所示。值得注意的是, 该 P 型掺杂的空穴注入层 131 可直接形成于该阳极 120 之上。该电致发光层 130 的材质可以为有机半导体材料, 例如小分子有机材料、高分子化合物材料或有机金属化合物材料, 形成方式可为真空蒸镀、旋转涂布、浸没涂布、滚动式涂布、喷墨填充、浮雕法、压印法、物理气相沉积或是化学气相沉积。该发光层 132 可包含有机电致发光材料及掺杂物(dopant), 本领域的技术人员可视所使用的有机电致发光材料及所需的组件特性而改变所搭配的掺杂物的掺杂量。因此, 掺杂物的掺杂量的多少不属于本发明的特征, 不是限制本发明范围的依据。该掺杂物可为能量转移(energy transfer)型掺杂材料或是载流子捕获(carrier trapping)型掺杂材料。该有机电致发光材料可为荧光(fluorescence)发光材料。而在本发明的某些优选实施例中, 该有机电致发光材料也可为磷光(phosphorescence)发光材料。该发光层 132、空穴传输层 133、电子传输层 134 及电子注入层 135 的厚度不是本发明的技术特征, 并无特别的限制, 可视本领域的技术人员的需要调整。

本发明的技术特征之一, 是该 P 型掺杂的空穴注入层 131 包含作为主体的空穴注入材料及 P 型掺杂物。此外, 该空穴注入层具有如公式(I)或公式(II)所示结构的化合物, 作为 P 型掺杂物:



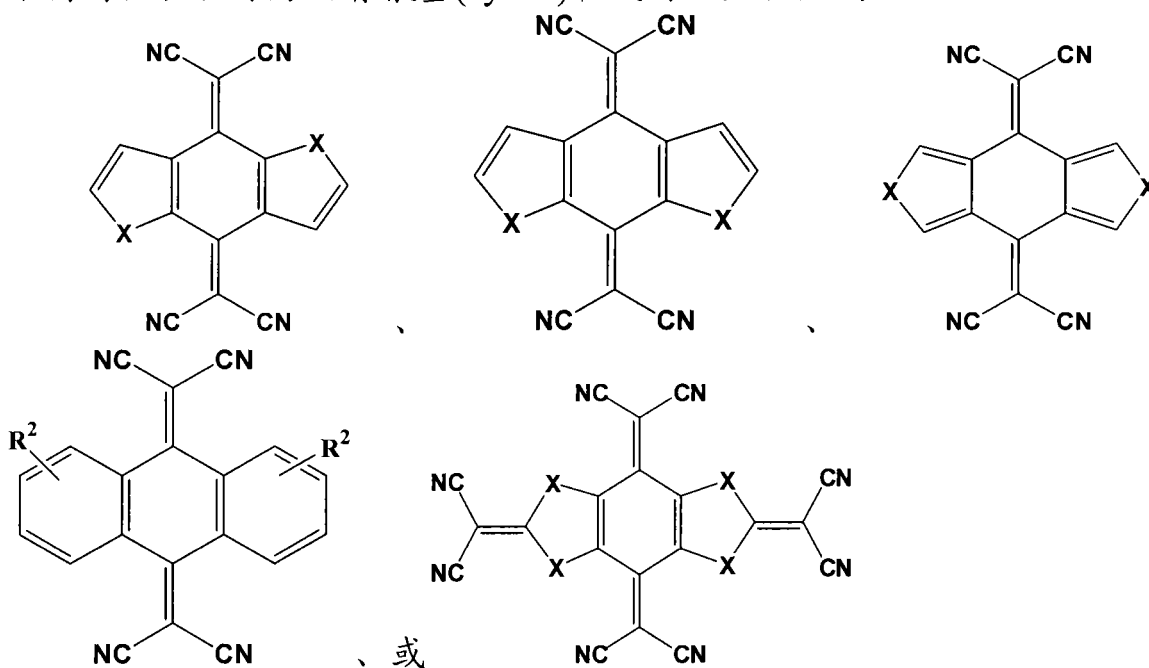
公式(I)



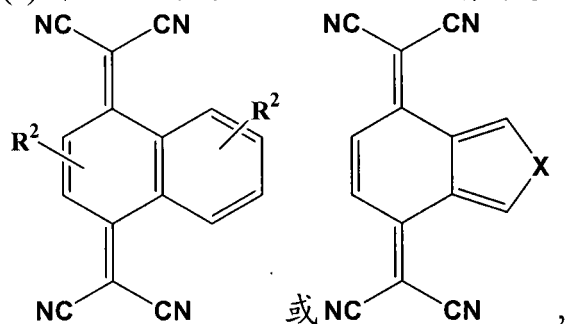
公式(II)

其中至少一边两相邻的 R^1 与其键结的碳原子相连, 形成饱和且具有 4~20 个原子的环, 而未成环的 R^1 以及 R^2 为独立的氢或卤素原子。此外, 该

饱和且具有 4~20 个原子的环选自苯环、噻吩甲环、吡咯环、呋喃环、含硫杂环、及噻嗪(dithiin)环所组成的族群。其中在该饱和且具有 4~20 个原子的环可至少具有卤素原子取代氢原子与环上的碳原子键结。具有公式(I)所示结构的化合物可为具有氰基(cyano)取代的衍生物, 例如:



其中 X 为 O、N-R³ 或 S, 且 R² 和 R³ 为氢原子或卤素原子。再者, 具有公式(I)所示结构的化合物可为具有氰基(cyano)取代的衍生物, 例如:

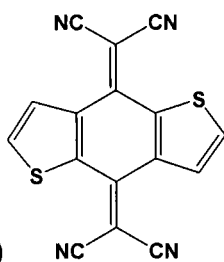


其中 X 为 O、N-R³ 或 S, 且 R² 及 R³ 为氢原子或卤素原子。

该阴极 140 是形成于该电致发光层 130 上(例如该电子注入层 135 之上), 可为可注入电子于该有机电致发光层的材质(经由该电子注入层 135), 例如为低功函数的材料, 像是 Ca、Ag、Mg、Al、Li 或是其任意的合金, 形成方法可例如为溅镀、电子束蒸镀、热蒸镀或是化学气相沉积。

以下, 列举数个实施例, 并请配合附图, 以说明符合本发明的包含电致发光装置的影像显示系统。

P 型掺杂物的合成

实施例 1:

合成化合物(A)

取 0.635g 的 4,8-双(二氰甲亚基)-4,8-二氢苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-4,8-双酮 (4,8-Bis(dicyanomethylene)-4,8-dihydrobenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione)、3.8g 的丙二腈(malononitrile)及 10ml 吡啶(pyridine)溶于 200ml 的氯仿。在加入 0.8ml 的 TiCl_4 后, 加热回流 5 小时。冷却后, 经过萃取、过滤、浓缩及干燥后, 得到红色的化合物(A), 其熔点为 332°C 。

有机电致发光二极管的制备对比例 1:

使用清洁剂、丙酮及异丙醇以超声波振荡将具有 100nm 厚的 ITO 透明电极(阳极)的玻璃基材洗净。以氮气将基材吹干, 进一步以 UV/臭氧清洁。接着于 10^{-5}Pa 的压力下依序沉积空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及铝电极于该 ITO 电极上, 以获得该有机电致发光二极管装置(1)。以下列出各层的材质及厚度。

空穴注入层: 厚度为 1500nm, 材质为 HI406(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)。

空穴传输层: 厚度为 20nm, 材质为 NPB(N,N'-两-萘基-两-苯基-联苯胺, N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)。

发光层: 厚度为 31nm, 包括(1)掺杂有 BD102(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)的 BH120(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)层, 其中该 BH120/BD102=100Å/3.5 Å, 以及(2)掺杂有 RD01(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)的 BH120, 其中该 BH120/RD01=200Å/7Å。

电子传输层: 厚度为 13nm, 材质为 Alq3(三-(8-羟基)喹啉铝)(tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum)。

电子注入层: 厚度为 1nm, 材质为氟化锂(LiF)。

铝电极: 厚度为 150nm。

接着, 以 PR650(由 Photo Research Inc.购入)及 Minolta LS110 测量该有

机电致发光二极管装置(1)的光学特性, 其测量结果如表 1 及图 2 所示。

对比例 2:

使用清洁剂、丙酮及异丙醇以超声波振荡将具有 100 nm 厚的 ITO 透明电极(阳极)的玻璃基材洗净。以氮气将基材吹干, 进一步以 UV/臭氧清洁。接着于 10^{-5} Pa 的压力下依序沉积空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及铝电极于该 ITO 电极上, 以获得该有机电致发光二极管装置(2)。以下列出各层的材质及厚度。

空穴注入层: 厚度为 1500nm, 材质为掺杂有 F4-TCNQ 的 HI 406(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)。F4-TCNQ 与 HI 406 的重量比为 2.5: 100。

空穴传输层: 厚度为 20nm, 材质为 NPB(N,N'-两-萘基-两-苯基-联苯胺、N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)。

发光层: 厚度为 31nm, 包括(1)掺杂有 BD102(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)的 BH120(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)层, 其中该 BH120/BD102=100Å/3.5Å, 以及(2)掺杂有 RD01(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)的 BH120, 其中该 BH120/RD01=200Å/7Å。

电子传输层: 厚度为 13nm, 材质为 Alq3(三-(8-羟基)喹啉铝)(tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum)。

电子注入层: 厚度为 1nm, 材质为氟化锂(LiF)。

铝电极: 厚度为 150nm。

接着, 以 PR650(由 Photo Research Inc.购入)及 Minolta LS110 测量该有机电致发光二极管装置(2)的光学特性, 其测量结果如表 1 及图 2 所示。

实施例 2:

使用清洁剂、丙酮及异丙醇以超声波振荡将具有 100 nm 厚的 ITO 透明电极(阳极)的玻璃基材洗净。以氮气将基材吹干, 进一步以 UV/臭氧清洁。接着于 10^{-5} Pa 的压力下依序沉积 P 型掺杂的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及铝电极于该 ITO 电极上, 以获得该有机电致发光二极管装置(3)。以下列出各层的材质及厚度。

P 型掺杂的空穴注入层: 厚度为 1500nm, 材质为掺杂有化合物(A)的 HI 406(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)。化合物(A)的重量百分比为 4%。

空穴传输层: 厚度为 20nm, 材质为 NPB (N,N'-两-萘基-两-苯基-联苯胺、N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)。

发光层: 厚度为 31nm, 包括(1)掺杂有 BD102 (由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造) 的 BH120(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)层, 其中该 BH120/BD102=100Å/3.5Å, 以及(2)掺杂有 RD01(由 Idemitsu Co., Ltd 贩卖制造)的 BH120, 其中该 BH120/RD01=200Å/7Å。

电子传输层: 厚度为 13nm, 材质为 Alq3(三-(8-羟基)喹啉铝)(tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum)。

电子注入层: 厚度为 1nm, 材质为氟化锂(LiF)。

铝电极: 厚度为 150nm。

接着, 以 PR650(由 Photo Research Inc.购入)及 Minolta LS110 测量该有机电致发光二极管装置(3)的光学特性, 其测量结果如表 1 及图 2 所示。

表 1

有机电致发光二极管装置	驱动电压(V)	亮度(max,cd/m ²)	效率(cd/A)
对比例 1(无掺杂物)	6	3100	4.69
对比例 2(以 F4-TCNQ 掺杂)	5	3100	6.04
实施例 2(以有机化合物(A)掺杂)	4	14000	6.54

请参照图 2, 为实施例 2 及对比例 1~2 所述的发光组件一系列的光电特性比较。如图所示, 与对比例相比, 有机电致发光二极管装置(3)(实施例 2)具有较低的操作电压及较高的效率。

由于本发明空穴注入层中的特定掺杂物(例如上述的化合物(A))具有优选的热稳定性及高的蒸镀温度(大于 170°C), 因此蒸镀时不会变质且易于控制掺杂比例, 因此可解决现有技术 P 型掺杂化合物所造成的问题, 取代传统 P 型掺杂化合物。本发明具有特定掺杂物的有机电致发光二极管具有优选的可靠度及发光效能。此外, 由于其具有极高的蒸镀温度, 因此在少量掺杂蒸镀时极易控制其蒸镀速度, 进而精准控制掺杂量。

请参照图 3, 显示本发明所述的包含有机电致发光二极管装置的影像显示系统的配置示意图, 其中该包含有机电致发光二极管装置(400)的电子装置 400 可包含显示面板 200, 该显示面板具有本发明所述的有源有机电致发光装置(例如图 1 所示的有机电致发光二极管装置 100), 而该显示面板 200 可例如

为有机电致发光二极管面板。仍请参照图 3，该显示面板 200 可为电子装置的一部分(如图所示的电子装置 400)。一般来说，该电子装置 400 可包含显示面板 200 及输入单元 300，与该显示面板耦接，其中该输入单元 300 传输讯号(例如影像讯号)至该显示面板，以使该显示面板 200 显示影像。该电子装置 400 可例如为移动电话、数字相机、PDA(个人数据助理)、笔记型计算机、桌上型计算机、电视、车用显示器或是可携式 DVD 放映机。

虽然本发明已以优选实施例揭露如上，然其并非用以限定本发明，本领域的技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，应当可作各种的更动与润饰，因此本发明的保护范围当视所附的权利要求书所界定的范围为准。

100

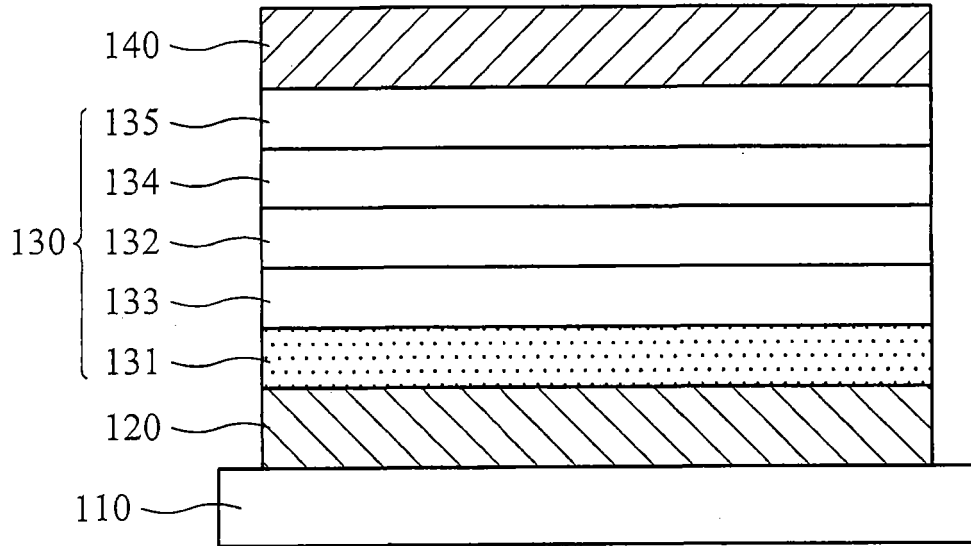


图 1

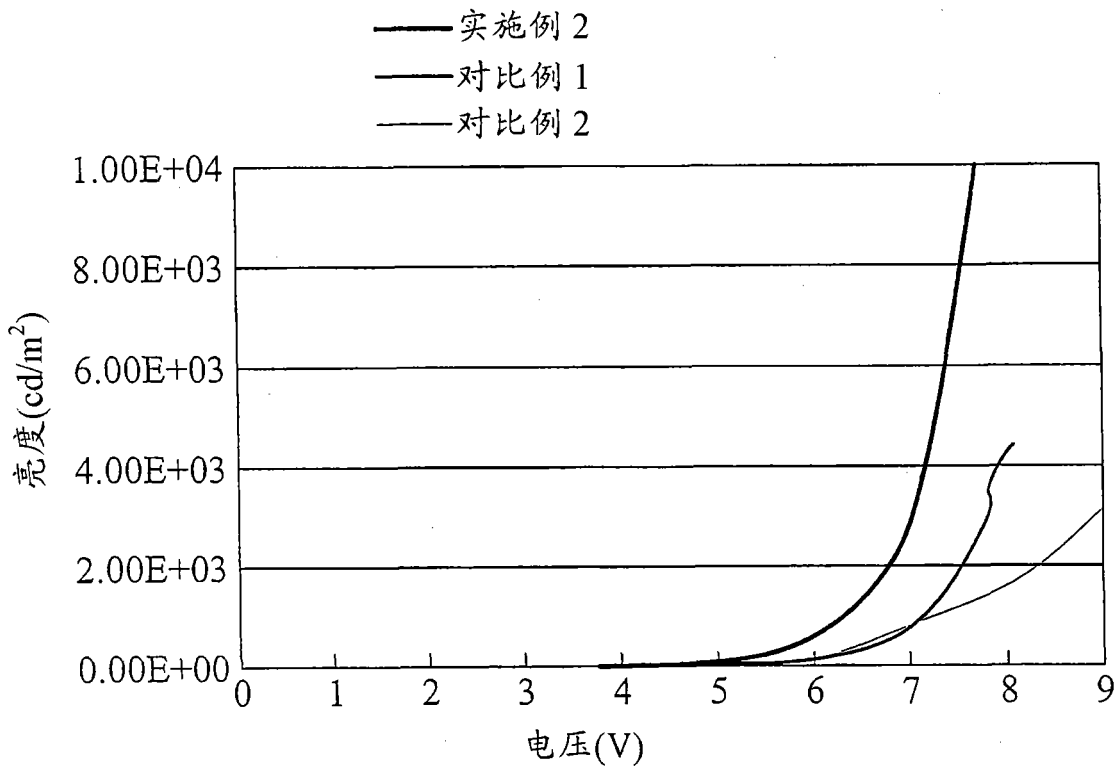


图 2

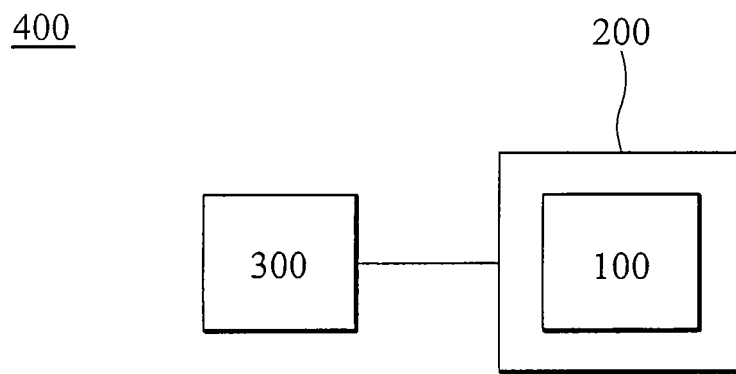
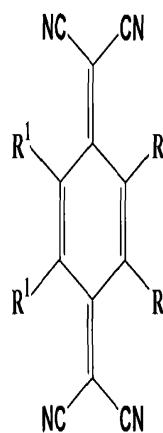


图 3

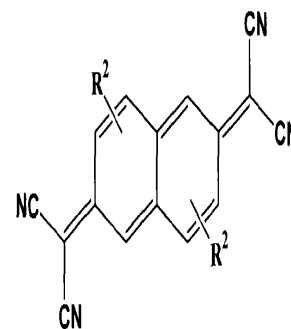
专利名称(译)	影像显示系统		
公开(公告)号	CN101222024A	公开(公告)日	2008-07-16
申请号	CN200810003918.6	申请日	2008-01-11
[标]申请(专利权)人(译)	统宝光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	统宝光电股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	TPO DISPLAYS CORP.		
[标]发明人	陈良吉 徐湘伦		
发明人	陈良吉 徐湘伦		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C07D495/04 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0051 H01L51/5088 Y10S428/917		
代理人(译)	宋莉		
优先权	11/622020 2007-01-11 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明有关于一种含电致发光二极管的影像显示系统。该影像显示系统包含具有空穴注入层的有机电致发光二极管，其中该空穴注入层具有如公式(I)或公式(II)所示结构的化合物，其中至少一边两相邻的R1与其键结的碳原子相连，形成饱和且具有4~20个原子的环，而未成环的R1以及R2为独立的氢或卤素原子。



公式(I)



公式(II)