

[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 33/26



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03124310. X

[43] 公开日 2004 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 1484476A

[22] 申请日 2003. 4. 30 [21] 申请号 03124310. X

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 19 [33] KR [31] 57334/2002

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道水原市

[72] 发明人 徐旻彻 金茂显 陈炳斗 郑遵孝

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

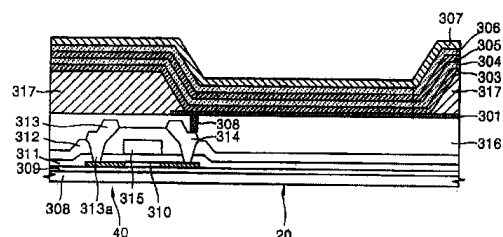
代理人 杨 凯 梁 永

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 6 页

[54] 发明名称 有机场致发光器件及其制造方法

[57] 摘要

一种有机场致发光 (EL) 器件, 它包括: 衬底, 设置在衬底上的第一电极; 设置在第一电极上的包含聚合物的发射层; 在发射层上形成的第二电极; 以及在发射层和第二电极之间形成的金属渗透保护层, 用来防止第二电极形成金属渗透到发射层中。制造方法包括制备所述场致发光器件的操作。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种有机场致发光器件，它包括：
衬底；
5 设置在所述衬底上的第一电极；
设置在所述第一电极上的包含聚合物的发射层；
在所述发射层上形成的第二电极；以及
设置在所述发射层和所述第二电极之间的金属渗透保护层，用来防止所述第二电极的金属渗透到所述发射层中。
- 10 2. 如权利要求1所述的有机场致发光器件，其特征在于：所述金属渗透保护层包括有机材料。
3. 如权利要求1所述的有机场致发光器件，其特征在于：所述金属渗透保护层包括从空穴阻挡层和电子传输层中选择的至少一层。
4. 如权利要求3所述的有机场致发光器件，其特征在于：空穴阻
15 挡层包括从由以下化合物构成的组中选择的至少一种化合物：菲咯啉，咪唑，三唑，恶二唑，铝络合物以及氟化合物。
5. 如权利要求3所述的有机场致发光器件，其特征在于：电子传输层包括从由以下材料构成的组中选择的至少一种材料：恶唑，异恶唑，三唑，异噻唑，恶二唑，噻二唑，茈类，铝络合物以及镓络合物。
20 6. 如权利要求1所述的有机场致发光器件，其特征在于还包括设置在所述第一电极和所述发射层之间的空穴注入层。
7. 如权利要求6所述的有机场致发光器件，其特征在于：所述空穴注入层包括从由以下材料构成的组中选择的至少一种材料：
PEDOT{聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)}/PSS(聚苯乙烯对磺酸酯)以及星形
25 聚合物(starburst)材料。
8. 如权利要求6所述的有机场致发光器件，其特征在于还包括设置在所述空穴注入层和所述发射层之间的有机可溶空穴传输层。
9. 如权利要求1所述的有机场致发光器件，其特征在于还包括设

置在所述第一电极和所述发射层之间的空穴传输层。

10. 如权利要求 9 所述的有机场致发光器件，其特征在于：所述空穴传输层具有空穴传输能力并且是从由以下材料构成的组中选择的：芳胺基、芘基(perylene-)、咔唑基，腺基，茈基，吡咯基聚合物以及它们的组合；或者包含聚合物和配置在该聚合物中具有空穴传输能力的低分子量化合物的混合物，所述聚合物从由下列材料构成的组中选择：聚苯乙烯，苯乙烯丁二烯共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，聚- α -甲基苯乙烯，苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物，聚丁二烯，聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚酯型磺酸酯，聚丙烯酸酯，氟化聚酰亚胺，透明氟树脂和透明丙烯酸树脂及其组合，所述低分子量化合物从由下列材料构成的组中选择：芳胺类、芘类(perylenes)、咔唑类、氏类、吡咯类、包括其衍生物的星芒(starburst)化合物和它们的组合。。

11. 如权利要求 1 所述的有机场致发光器件，其特征在于：所述金属渗透保护层的厚度为 0.1 到 50nm。

12. 如权利要求 11 所述的有机场致发光器件，其特征在于：所述金属渗透保护层的厚度为 4 到 7nm。

13. 如权利要求 1 所述的有机场致发光器件，其特征在于还包括所述衬底和所述第一电极之间的薄膜晶体管(TFT)以及设置在所述 TFT 上的绝缘层，其中，所述第一电极通过所述绝缘层的通孔连接到所述 TFT 的源/漏极。

14. 一种制造有机场致发光器件的方法，所述方法包括：
在衬底上形成第一电极；
在所述第一电极上形成包含聚合物的发射层；
在所述发射层上形成金属渗透保护层；以及
在所述金属渗透保护层上形成第二电极。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于还包括在形成所述第一电极之后而在形成所述发射层之前，在所述第一电极和所述发射层之间形成空穴注入层。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于: 通过旋涂空穴注入层形成成分并且在 100 到 200°C 下退火来形成所述空穴注入层。

17. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于还包括在所述空穴注入层和所述发射层之间形成有机可溶空穴传输层。

5 18. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于: 采用旋涂或淀积的方法来形成所述金属渗透保护层。

19. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于还包括在形成所述金属渗透保护层之前将所述衬底在 70 到 200°C 下退火。

10 20. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于: 通过旋涂、激光诱导热成像 (LITI) 和喷墨打印等方法之一来形成所述发射层。

21. 一种具有包括权利要求 1 的有机场致发光器件的显示器的电子装置。

15 22. 如权利要求 21 所述的电子装置, 其特征在于所述电子装置是以下装置之一: 传呼机, 蜂窝电话, 便携式电话, 双向无线电, 视频游戏, 便携式数字助理, 便携式电视, 便携式电脑, 笔记本电脑, 计算器, 电脑, 电话, 登记购买物的付帐装置, 监控装置以及数字时钟。

有机场致发光器件及其制造方法

5 有关申请的交叉引用

本申请要求 2002 年 9 月 19 日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请 No.2002-57334 的权益，所述申请内容全部作为参考资料包括在本文中。

10 技术领域

本发明涉及有机场致发光(EL)器件，更具体地说，涉及具有包括聚合物的发射层并且具有改进的寿命特性的有机 EL 器件。

背景技术

15 场致发光(EL)器件是利用把电流加到荧光或磷光有机化合物膜上时由于发生电子-空穴的再组合而从有机化合物膜发光的现象的一种自发射显示器。EL 器件很轻，没有复杂的元件，制造过程简单，但却有很高的能见度和很宽的视角。而且，EL 器件能呈现动画显示并能获得很高的色彩纯度。

20 有机 EL 器件按照其驱动方法可以分为两种类型：无源矩阵(PM)型和有源矩阵(AM)型。

根据无源矩阵(PM)型，第一组电极和第二组电极排列成相互交叉的矩阵结构，在每个交叉点形成像素区。当顺序地选择扫描线时，数据线信号选择的像素区瞬时发光。在这种 PM 驱动型的显示装置中，由于结构和制造过程都很简单，制造成本低廉，这是其优势。但很难获得高分辨率，大面积显示器也不易作成，而且功耗很高。

25 根据 AM 驱动型，在扫描线和数据线的各个交叉点设置许多薄膜晶体管(TFT)和与 TFT 电连接的像素电极，并且共用电极完全被覆

盖在 TFT 和像素电极上。由于像素区是由作为开关器件的 TFT 间接驱动，所以加到各个像素上的电压可以完全独立地保持，并且按照加到扫描线和数据线的电信号而独立地驱动各个像素。与 PM 驱动的有机 EL 器件相比较，AM 驱动的有机 EL 器件具有高分辨率，可作成大面积显示器，并可提供良好的图象质量，同时功耗较小，寿命较长。

有机 EL 器件根据形成有机化合物膜所用的材料也可分为低分子(小分子)有机 EL 器件和高分子(或聚合的)有机 EL 器件。

本质上这样构造低分子量(小分子)有机 EL 器件：在第一电极和第二电极之间形成低分子量发射层；在发射层和第一电极之间形成空穴传输层(HTL)；以及在发射层和第二电极之间形成电子传输层(ETL)，从而改善了效率和寿命特性(美国专利 4356429；4539 507；4720432 和 4769292)。

如美国专利 5247190 所公开的，这样构造高分子量有机 EL 器件：在透明的第一电极和金属的第二电极之间形成发射层。但这种高分子量有机 EL 器件的效率和寿命特性都很差，因为第一和第二电极的逸出功以及形成发射层的聚合物的最高已占分子轨道(HOMO)值和最低未占分子轨道(LUMO)值各不相同。为解决这些问题，曾经提出一种方法，即：使用其逸出功类似于形成发射层的聚合物的 LUMO 值的金属作为第二电极的形成材料。

但是，如果将从红(R)、绿(G)和蓝(B)聚合物发射层中所选择的发射层的 LUMO 值调节到与阴极的逸出功值基本上相同，未被选择的聚合物发射层的效率则会劣化。

为了使用聚合物有机 EL 器件实现全彩色显示器，用喷墨打印方法形成发射层(公开让公众审查的日本专利公开 10-153967，WO98/24271 和美国专利号 6087196)。使用喷墨打印减少了发射层形成材料的数量并允许大面积的图案形成。

利用聚合物有机 EL 器件实现全彩色显示器的另一方法在美国专

利号 5998085 中公开，在此方法中通过激光诱导热成像(LITI)形成发射层。

5 如上所述，在聚合物有机 EL 器件中，形成发射层的聚合物既用作电子传输层又用作空穴传输层。因而，通常在第一和第二电极之间形成单发射层。

但是，使用这种单发射层会在淀积金属时使金属扩散到发射层中，而使 EL 器件的稳定性大大劣化(Surface Science 表面科学 500(2002)904-922)。

10 美国专利号 5807627 公开了一种具有四层结构的聚合物有机 EL 器件，其中在第一和第二电极之间顺序地叠加第一载流子注入层、用半导体共轭 PPV 基聚合物制成的第一和第二层和第二载流子注入层。如上所述，在第一和第二电极之间形成包含载流子注入层的多层薄膜，以增加因聚合物传输电子和空穴的能力较差而受影响的有机 EL 器件的效率。

15 但在有机 EL 器件中，为了在制造多层薄膜的过程中形成上层时避免下层被破坏，应使用在用于旋涂的有机溶剂中具有不同溶解度的聚合物作为形成上层和下层的材料。而且，由于在薄膜形成时采用旋涂，发射层的图案形成是不可能的，使全彩色显示很困难。

20 发明内容

本发明提供一种具有改进的寿命和效率特性的有机 EL 器件。

本发明的其他方面和优点，部分将在以下的说明中提出，部分从说明中就很明显，或可以通过实施本发明了解。

25 根据本发明的一个方面，有机 EL 器件包括：衬底；在衬底上形成的第一电极；在第一电极上形成的包含聚合物的发射层；在发射层上形成的第二电极；以及在发射层和第二电极之间形成的金属渗透保护层，以防止第二电极材料渗透到发射层中。

金属渗透保护层可以包括选自空穴阻挡层和电子传输层中的至

少一层。

本发明的有机 EL 器件还可以包括第一电极和发射层之间的空穴注入层。

而且，本发明的有机 EL 器件还可以包括空穴注入层和发射层之间的有机可溶空穴传输层。

在一个实施例中，将 TFT 设置在衬底和第一电极之间，在 TFT 上设置绝缘层，第一电极通过绝缘层上的通孔连接到 TFT 的源/漏电极。

根据本发明的另一方面，形成有机 EL 器件的方法包括：在衬底上形成第一电极；在第一电极上形成包含聚合物的发射层；在发射层上形成金属渗透保护层；以及在金属渗透保护层上形成第二电极。

根据本发明的有机 EL 器件的形成方法还包括在第一电极和发射层之间形成空穴注入层。可以通过以下方法来形成空穴注入层：旋涂空穴注入层形成成分并在 100 到 200°C 下退火。

而且，根据本发明的有机 EL 器件的形成方法还可以包括在空穴注入层和发射层之间形成有机可溶空穴传输层。

发射层可以通过旋涂、激光诱导热成像或喷墨打印等方法来形成。

而且，金属渗透保护层可以通过旋涂或淀积形成。在形成金属渗透保护层之前，可以在 70 到 200°C 下进行退火。

附图说明

从以下参考附图对实施例的说明中，本发明的这些和/或其他特征和优点将变得显而易见因而更易理解，附图中：

图 1A-1E 是根据本发明实施例的有机 EL 器件的叠层结构的示意图；

图 2 是说明根据本发明实施例的通过热转移法形成发射层的过程的示意图；

图 3 是根据本发明实施例的 AM 驱动型有机 EL 器件的示意图；
图 4A 和 4B 说明根据本发明的对比例 1 和实例 12 的有机 EL 器件中亮度随时间的变化；以及
图 5 说明根据本发明的对比例 1 和实例 16 和 17 的有机 EL 器件
5 中亮度随时间的变化。

具体实施方式

下面对本发明的优选实施例做详细说明，其实例在附图中示出，图中相同的标号代表相同的元件。以下描述各实施例以便参考附图
10 说明本发明。

根据本发明一个实施例的有机 EL 器件在发射层和第二电极之间具有金属渗透保护层。所述金属渗透保护层最好是从由空穴阻挡层和电子阻挡层构成的组中选择的至少一层，但是，只要所选的层能
15 避免形成第二电极的金属渗透到发射层，所述金属渗透保护层就不受叠层结构和层成分的限制。

在采用聚合物发射层的有机 EL 器件中，很难选择共用阴极的材料，下面将作详细说明。聚合物的 LUMO 值的范围很宽，即，从 2.3 到 3.5eV。如果将蓝色(B)发射层的 LUMO 值调节到与阴极的逸出功
20 值基本上相同，绿色(G)和红色(R)发射层的效率就会劣化。但是。根据本发明，由于空穴阻挡层和电子传输层都起缓冲层的作用，无论 R、G、B 发射层都可以使用共用电极，同时呈现优异的效率 and 寿命特性。也就是说，根据本发明的有机 EL 器件在选择共用电极材料方面提供了较广的选择可能。

图 1A-1E 是根据本发明实施例的有机 EL 器件的叠层结构的示意图。参阅图 1A，包含聚合物的发射层 12 叠加在第一电极 10 上，
25 作为金属渗透保护层的空穴阻挡层 13 叠加在发射层 12 上，而第二电极 14 形成在空穴阻挡层 13 上。

图 1B 所示的有机 EL 器件还包括在第一电极 10 和发射层 12 之

间的空穴注入层 11。

图 1C 所示的有机 EL 器件具有和图 1B 所示的相同的叠层结构，除了设置电子传输层 15 而不是空穴阻挡层 13 作为金属渗透保护层之外。

5 图 1D 所示的有机 EL 器件具有和图 1B 所示的相同的叠层结构，除了使用顺序地叠加的空穴阻挡层 13 和电子传输层 15 的双层结构而不是单层空穴阻挡层 13 作为金属渗透保护层之外。

图 1E 所示的有机 EL 器件具有和图 1B 所示的相同的叠层结构，除了发射层 12 和空穴注入层 11 之间又加了一层有机可溶空穴传输层 16 之外。所述有机可溶空穴传输层 16 用来防止杂质从空穴注入层 11 渗透入发射层 12。

下面说明具有图 1A 到 1E 所示的叠层结构的有机 EL 器件的制造方法。首先，在衬底(未示出)上形成带有图案的第一电极 10。所述衬底是一般有机 EL 器件中使用的衬底，最好是玻璃或透明塑料衬底，应具有良好的透明度，表面均匀度，可处理性以及防水。衬底厚度最好大约 0.3 到 1.1mm。

15 形成第一电极 10 的材料是能够容易地注入空穴的导电金属或导电金属的氧化物，例如 ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锡)、Ni、Pt、Au、Ir 等。作有第一电极 10 的衬底经清洗后进行 UV/O₃ 处理。清洗步骤中通常使用诸如异丙醇(IPA)或丙酮的有机溶剂。

25 任选地在清洗后的衬底的第一电极 10 上形成空穴注入层 11。空穴注入层 11 降低了第一电极 10 和发射层 12 之间的接触电阻，并相对于发射层 12 提高了第一电极 10 的空穴传输能力，从而改进了器件的整体驱动电压和寿命特性。用含水材料，例如 PEDOT{聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)}/PSS(聚苯乙烯对磺酸酯)，或星形聚合物(starburst)材料形成空穴注入层 11。将这种材料旋涂在第一电极 10 上并进行干燥，形成空穴注入层 11。空穴注入层 11 的厚度约为 30 到 200nm 以获得理想的空穴注入特性。

干燥温度最好在大约 100 到 250°C，更好是在大约 200°C。

在空穴注入层 11 上形成发射层 12。在用激光诱导热成像法(LITI)形成发射层 12 时，还可以在发射层 12 和空穴注入层 11 之间形成有机可溶空穴传输层 16，如图 1E 所示。没有含水空穴注入层也可以使用有机可溶空穴注入层或传输层。

可以使用任何具有空穴传输能力并在有机溶剂(例如甲苯或二甲苯)中具有良好可溶性的材料作为形成有机可溶空穴传输层 16 的材料。所述材料最好是具有空穴传输能力的聚合物或具有空穴传输能力的聚合物和低分子量化合物的混合物。具有空穴传输能力的聚合物通常从由下列材料构成的材料组中选择：芳胺基(arylamine-)，芘基(perylene-)，咔唑基(carbazole-)，胍基(hydrazone-)，芪基(stilbene-)，吡咯基(pyrrole-based) 聚合物以及它们的组合。用作混合物的聚合物通常从由下列材料构成的材料组中选择：聚苯乙烯，苯乙烯丁二烯共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，聚- α -甲基苯乙烯，苯乙烯甲基丙烯酸甲酯共聚物，聚丁二烯，聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚酯型磺酸酯，聚丙烯酸酯，氟化聚酰亚胺，透明氟树脂和透明丙烯酸树脂及其组合。具有空穴传输能力的低分子量化合物通常从由下列材料构成的材料组中选择：芳胺类(arylamines)，芘类(perylenes)，咔唑类(carbazoles)，芪类(stilbenes)，吡咯类(pyrrols)，包含其衍生物的星芒(starburst)化合物或其组合。最好将 10 到 80 重量百分比的低分子量化合物分散在 10 到 20 重量百分比的聚合物中来形成混合物。

有机可溶空穴传输层 16 用旋涂法形成。有机可溶空穴传输层 16 的厚度大约为 10 到 200nm，最好是 20nm。

在空穴注入层 11 上形成发射层 12。可以采用 LITI，喷墨涂复，旋涂等方法形成发射层 12。在采用 LITI 的情况下，也可以在空穴注入层 11 上形成有机可溶空穴传输层 16。

下面将更详细地说明发射层 12 的形成方法。在韩国专利 1998-051814 以及美国专利 5998085， 5220348， 5256506， 5278023 和

5308737 中说明了 LITI 的处理条件(但不限于此), 这些专利公开的内容已作为参考包含在本文中。

如图 2 所示, 在支持薄膜 28 上顺序地形成发射层 22、层间绝缘层 26 和光-热转换(LTHC)层 27, 以形成施主薄膜。以预定厚度涂复在施主薄膜上的发射层 22 通过 LITI 法转移到衬底上, 形成衬底上带有图案的发射层 22'。发射层 22 的厚度最好大约为 10 到 100nm。在图 2 中, 标号 23 代表空穴注入层, 标号 24 代表第一电极, 标号 25 代表空穴传输层。

可以在与传统的 EL 器件相同的处理条件下执行通过喷墨打印法形成发射层的方法, 例如美国专利号 6087196 中说明的条件, 所述专利公开的内容已作为参考包含在此文中。下面将说明通过旋涂形成发射层的方法。

首先, 将从形成 R、G、B 发射层的各种成分中选择的一种成分旋涂在空穴注入层的整个表面上, 并对其进行干燥处理。然后对所得的产品进行构成图案的处理, 形成 R、G、B 发射层之一。用同样方法形成其余的发射层。每种形成 R、G、B 发射层的成分都包含发射材料和有机溶剂。最好这样选择有机溶剂、使得下面的各层不会被溶解。

根据本发明的形成发射层的材料的实例包括(但不限于)苋基聚合物, 聚对亚苯基亚乙烯基或其衍生物以及螺(spiro) 聚苋基聚合物。

而且, 形成根据本发明的发射层的材料还可以包括掺杂剂, 例如光学惰性矩阵聚合物, 基质(host)聚合物以及能带隙大于发射聚合物以诱导能量转移的小分子, 空穴传输聚合物和小分子, 或电子传输聚合物和小分子。掺杂剂的含量根据形成发射层的材料而不同, 最好是发射层形成材料的总重量的 5 到 80 重量百分比。如果掺杂剂的含量超过上述范围, EL 器件的发射特性会变差到不希望有的水平。

形成根据本发明的发射层的材料包括: 聚乙烯, 苯乙烯丁二烯共聚物, 聚甲基丙烯酸酯, 聚- α -甲基苯乙烯, 苯乙烯甲基丙烯酸甲

酯共聚物，聚丁二烯，聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚酯型磺酸酯，聚磺酸酯，聚丙烯酸酯，氟化聚酰亚胺，透明氟基树脂，透明丙烯酸类树脂，芳胺，茈类，吡咯类，脞类，唑类，芪类，星形聚合物材料，恶二唑类等等。

5 发射层的厚度最好是大约 10 到 100nm。如果发射层的厚度小于 10nm，发射效率下降。如果发射层的厚度大于 100nm，驱动电压就会增加得过高。

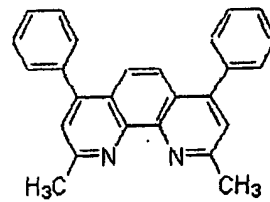
发射层 12 形成之后，可以在 70 到 200°C 下进行退火，以改善 EL 器件的寿命特性。

10 在发射层 12 上形成金属渗透保护层。所述金属渗透保护层是用淀积或旋涂法形成的空穴阻挡层 13 和/或电子传输层 15。空穴阻挡层 13 防止由荧光材料产生的激子迁移到电子传输层 15 或防止空穴迁移到电子传输层 15。

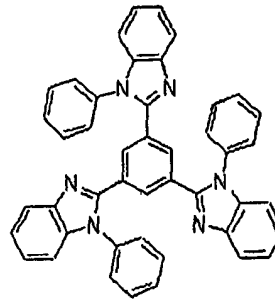
15 在通过淀积法形成空穴阻挡层 13 和/或电子传输层 15 的情况下，也可以使用开口掩模形成第二电极。这样，由于不需要复杂的制造过程，所以，例如可以使用利用精细的金属掩模的工艺、从而简化整个制造过程。

20 在用旋涂法形成空穴阻挡层 13 和/或电子传输层 15 时，将形成空穴阻挡层和电子传输层的材料分别溶解在溶剂中，制备形成空穴阻挡层和电子传输层的成分，然后旋涂在衬底上并将其干燥。所述溶剂包括不溶解发射层的极性非质子溶剂，例如异丙醇(IPA)或乙醇。

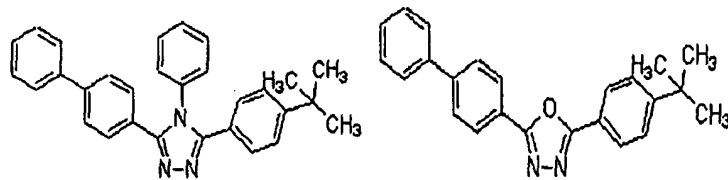
25 形成空穴阻挡层 13 的材料实例包括菲咯啉(例如 UDC 公司制造的 BCP)，米唑，三唑，恶二唑(例如 PBD)，具有以下分子式的铝络合物 BA1q(UDC 公司)，氟化化合物(例如，TOYOTA 制造的 CF-X 或 CF-Y)。此外，其电离电位比形成发射层材料的电离电位至少大 0.5eV 且其电子亲合度在发射层的电子亲合度和电子传输层的电子亲合度之间的任何材料也可使用。



包含菲咯啉的有机化合物

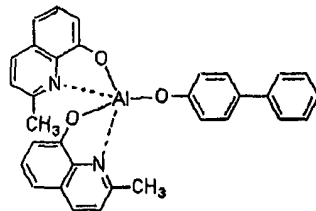


包含米唑的有机化合物

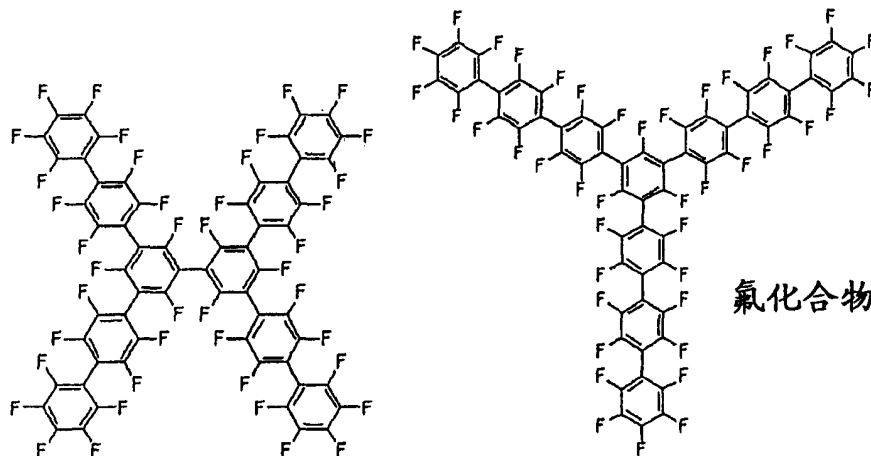


5

包含三唑的化合物, 包含恶二唑的化合物



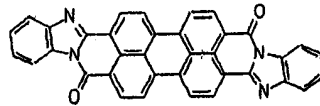
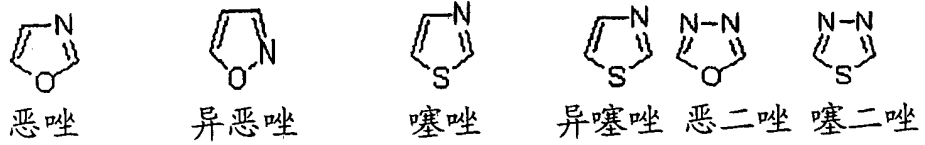
BAIq



氟化合物

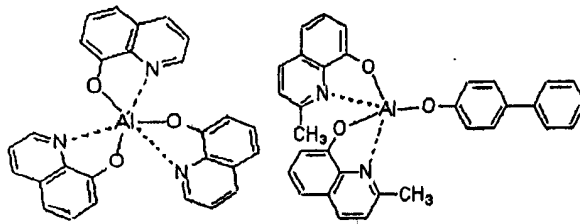
形成电子传输层 15 的材料实例包括恶唑, 异恶唑, 三唑, 异塞唑, 恶二唑, 塞二唑, 茱类, 铝络合物(例如 Alq3(三(8-喹啉醇合)-铝),

BAIq, SAIq, Almq₃, 以及镓络合物(例如 Gaq'₂OPiv, Gaq'₂Oac, 或 2(Gaq'₂)).

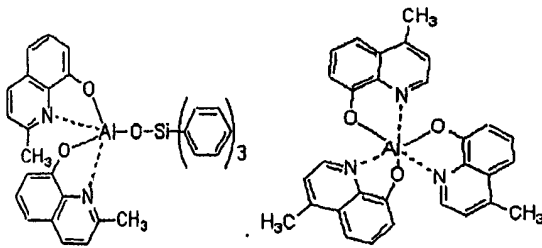


花化合物

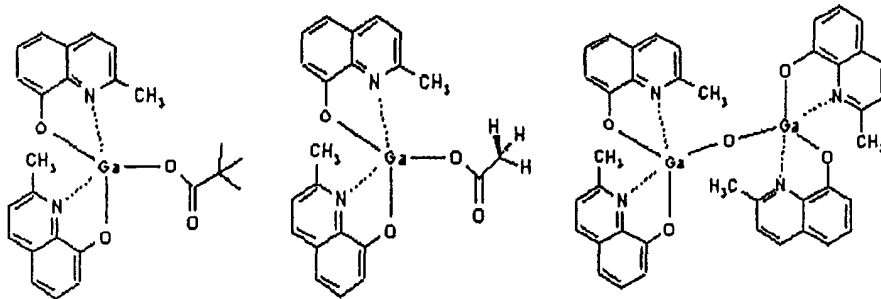
5



Alq₃ BAIq



SAIq Almq₃



Gaq'₂OAc, Gaq'₂OPiv, 2(Gaq'₂)

10

金属渗透保护层的总厚度大约为 0.1 到 50nm, 最好是 4 到 7nm。如果金属渗透保护层的厚度小于 0.1nm, 各层显示的效应, 包括电子传输能力或空穴传输能力都会下降。如果金属渗透保护层的厚度大于 50nm, 彩色坐标可能由于金属渗透保护层的本征发光效应而发生变化。

如上所述，在金属渗透保护层形成之后，在其上形成第二电极 14，然后封装所得的产品，这样就制成有机 EL 器件。

通过淀积具有小逸出功的金属，例如 Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Al, Mg/Ag, BaF₂/Al, Yb, Mg, 或 Mg 合金来形成第二电极 14。第二电极 14 的厚度最好是大约 5 到 300nm。

图 3 是根据本发明实施例的 AM 驱动型 EL 器件的示意图。参阅图 3，所述有机 EL 器件包括显示图象的像素区 20 和驱动像素区 20 的驱动区 40。像素区 20 包括透明衬底 308 和在其上叠加的多个绝缘层。多个绝缘层包括顺序地叠加的缓冲绝缘层 309、中间绝缘层 311、层间绝缘层 312 和平面层 316。

在平面层 316 上形成包括第一电极、空穴注入层、发射层和第二电极的面板(像素)区。更具体地说，将空穴注入层 303、发射层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306 和第二电极 307 顺序地形成在第一电极 301 上。空穴注入层 303、发射层 304、空穴阻挡层 305、电子传输层 306 和第二电极 307 均延伸到驱动区 40，如图 3 所示。标号 317 代表绝缘层。

驱动区 40 具有用于源驱动的 TFT。换句话说，在透明衬底 308 上形成缓冲绝缘层 309，在其上设置半导体层 310。

在半导体层 310 上设置栅极 315 与之相对应。通过接触孔 313a 分别在半导体层 10 的相对的两侧形成覆盖栅极 315 的层间绝缘层 312、源极 313 和漏极 314。

在源极 313 和漏极 314 上形成平面层 316。像素区 20 的第一电极 301 通过通孔 318 电连接到漏极 314。

参考以下实例对本发明作进一步的说明，但是，应当指出，本发明不限于所述实例。

实例 1-5

实例 1-5 具有表 1 所列的 HBL 层和 ETL 层厚度，制备方法如下。

清洗带有图案的 ITO 衬底并进行 UV-O₃ 处理 15 分钟，然后旋涂形成空穴注入层的成分(BAYER 制造的 PEDOT/PSS)，涂复厚度为 62nm，转速 5000 rpm，200°C 下干燥 5 分钟，于是形成了空穴注入层。

5 将形成有机可溶空穴传输层的成分旋涂到空穴注入层上，厚度为 25nm，转速 4000 rpm，于是形成有机可溶空穴传输层。使用 0.05 克的 BFE 聚合物(DOW 化学公司制造)和 10 毫升甲苯的混合物作为形成有机可溶空穴传输层的成分。

10 另外，按如下方法制备用于形成发射层的 LITI 转移膜。使用等量混合的 BLUE J(DOW 化学公司制造)和聚苯乙烯(ALDRICH 制造，MW=2500)作为发射聚合物。所述混合物以 1.0-1.5 重量百分比的量溶于甲醇中，然后在 60°C 搅拌 3 小时。将所得的混合物涂复在支持薄膜上，涂复厚度为 65nm，速度为 2000rpm，形成发射层，然后在其上顺序地形成层间绝缘层和光电转换层，这样制成 LITI 的施主薄膜。

15 对施主薄膜的发射层进行 LITI，在有机可溶空穴传输层上形成发射层，在 120°C 退火大约 1 小时，然后冷却并装入有机蒸发器中。然后，顺序地淀积 BAiq 和 Alq₃，厚度如表 1 所示，形成 HBL 和 ETL。然后，将 LiF 和 Al 顺序地淀积在 ETL 上，以便形成厚度为 1nm 的 LiF 层和厚度为 300nm 的 Al 层，这样制成有机 EL 器件。

20

实例 6

制造过程与实例 1-5 相同，不同的是 Alq₃ 层(ETL)的厚度改为 5.5nm，从而完成有机 EL 器件。

25

实例 7

制造过程与实例 6 相同，不同的是形成发射层后，退火温度改为 170°C，从而完成有机 EL 器件。

实例 8-12

清洗带有图案的 ITO 衬底并进行 UV-O₃ 处理 15 分钟，然后旋涂形成空穴注入层的成分(BAYER 制造的 PEDOT/PSS)，涂复厚度为 62nm，转速 5000 rpm，在球状盒中 200°C 下干燥 5 分钟，于是形成了空穴注入层。

将形成发射层的成分旋涂到空穴注入层上，厚度为 65nm，转速 4000 rpm，于是形成发射层。使用 0.1 到 0.05 克的 BFE 聚合物(DOW 化学公司制造)和 10 毫升甲苯的混合物作为形成发射层的成分。

然后进行相同的过程，以形成单位单元(unit cell)。所述单位单元在 120°C 退火大约 1 小时，然后冷却并装入有机蒸发器。然后，顺序地淀积 BAq 和 Alq₃，淀积厚度如表 1 所示，形成 HBL 和 ETL。然后，将 LiF 和 Al 顺序地淀积在 ETL 上，以便形成厚度为 1nm 的 LiF 层和厚度为 300nm 的 Al 层，这样制成有机 EL 器件。

实例 13

制造过程与实例 12 相同，不同的是 Alq₃ 层(ETL)的厚度改为 7.5nm，从而完成有机 EL 器件。

实例 14

清洗带有图案的 ITO 衬底并进行 UV-O₃ 处理 15 分钟，然后旋涂形成空穴注入层的成分(BAYER 制造的 PEDOT/PSS)，涂复厚度为 62nm，转速 5000 rpm，在球状盒中 200°C 下干燥 5 分钟，于是形成了空穴注入层。

将形成发射层的成分旋涂到空穴注入层上，涂复厚度为 60nm，转速 4000 rpm，于是形成发射层。使用 0.1 到 0.05 克的 BFE 聚合物(DOW 化学公司制造)和 10 毫升甲苯的混合物作为形成发射层的成分。

形成发射层后，发射层在 135°C 下退火大约 1 小时，将 Alq₃ 淀

积到发射层上，淀积厚度为 5.5nm，形成 ETL。

然后，将 LiF 和 Al 顺序地淀积在 ETL 上，以便形成厚度为 1nm 的 LiF 层和厚度为 300nm 的 Al 层，形成第二电极，这样制成有机 EL 器件。

5

实例 15

制造过程与实例 14 相同，不同的是形成发射层后，退火温度由 135°C 改为 170°C，这样制成有机 EL 器件。

10

实例 16

制造过程与实例 12 相同，不同的是使用 COVION BLUE(DOW 化学公司制造)来代替 BLUE-J(DOW 化学公司制造)作为发射聚合物以构成形成发射层的成分。

15

实例 17

制造过程与实例 16 相同，不同的是在发射层上形成 Alq₃ 层 (ETL)，厚度为 10nm，这样制成有机 EL 器件。

对比例 1

20

制造过程与实例 1 相同，不同的是在发射层上形成第二电极，没有形成金属渗透保护层，这样制成有机 EL 器件。

对于在实例 1-5, 8-12, 以及对比例 1 中制备的有机 EL 器件，对其彩色坐标，效率，驱动电压以及寿命特性作了测定，结果示于表 1。

25

表 1 中，寿命特性以半寿命期来代表，也就是说，每个器件的亮度降到初始亮度的 50%所需的时间。

表 1

	HBL 层厚度(nm)	ETL 层厚度(nm)	彩色坐标(y)	效率	寿命 @100nits
实例 1	5.5	0	0.26	3.0	87
实例 2	5.5	10	0.31	5.7	350
实例 3	5.5	5	0.28	5.7	385
实例 4	0	10	0.30	5.0	330
实例 5	0	5	0.27	3.1	360
实例 8	5.5	0	0.25	2.5	58
实例 9	5.5	10	0.30	5.5	280
实例 10	5.5	5	0.27	5.5	270
实例 11	0	10	0.29	4.1	240
实例 12	0	5	0.25	2.9	260
对比例 1	0	0	0.23	1.2	2.5

如表 1 所示，在对比例中制备的只有发射层而没有 HBL 和 ETL 的传统有机 EL 器件，其半寿命期为 2.5 小时，而在实例 8 中制备的具有 HBL 和/或 ETL 作为金属渗透保护层的有机 EL 器件，其半寿命期为 58 小时，在实例 9-12 中制备的有机 EL 器件的半寿命期为 280 小时，比传统有机 EL 器件大约要长 100 倍。而且，在实例 1 中制备的有机 EL 器件的总体寿命特性具有的半寿命期为 87 小时，而在实例 2-5 中，有机 EL 器件具有 HBL 和/或 ETL 作为金属渗透保护层，发射层由 LITI 形成，还有 HTL，其半寿命期延长到大约 385 小时，比传统有机 EL 器件大约要长 100 倍。

另外，还测定了在对比例 1 中制备的以及按本发明的实例 12 中制备的有机 EL 器件的寿命特性，结果示于图 4A 和 4B，图 4A 代表在对比例 1 中制备的有机 EL 器件的寿命，图 4B 代表在实例 12 中制备的有机 EL 器件的寿命。

参阅图 4A 和 4B, 与对比例 1 相比, 在实例 12 中制备的有机 EL 器件具有显著改善的寿命特性。

对在实例 6-7 和 14-15, 以及对比例 1 中制备的有机 EL 器件的各种特性作了测定, 结果示于表 2。

5

表 2

	退火温度 (°C)	彩色坐标 (y)	效率	寿命 在 100 尼特条件下
实例 6	120	0.20	2.5	330
	120	0.21	2.3	375
实例 7	170	0.19	2.7	915
	170	0.21	2.5	680
实例 14	135	0.19	1.9	285
	135	0.19	1.9	250
实例 15	170	0.18	1.9	610
	170	0.19	2	486
对比例 1	120	0.23	1.2	2.5

如表 2 所示, 在实例 6-7 和 14-15 中制备的有机 EL 器件, 在形成发射层后进行了退火并形成了 ETL, 与对比例 1 中仅有发射层的有机 EL 器件相比, 其寿命特性有了改善。特别是, 在实例 7 中制备的有机 EL 器件的最大周期寿命可达大约 915 小时。

对在对比例 1 中以及按本发明的实例 9-10 中制备的有机 EL 器件的发射效率作了测定, 结果示于图 5。参阅图 5, 在实例 9-10 中制备的有机 EL 器件的发射效率作为时间的函数略有下降, 但其下降比对比例 1 的下降要小得多。至于寿命特性, 实例 9-10 中制备的有机 EL 器件的寿命特性比传统有机 EL 器件要好得多。

在本发明的有机 EL 器件中, 利用渗透保护层可以有效地防止形成第二电极的金属渗透到发射层上。这样, 根据本发明, 与不形成

金属阻挡层的情况相比，有机 EL 器件的寿命和效率特性均可大大改善。

5 本发明的有机 EL 器件可以用来提供电子装置中的显示器。例如，本发明可以应用在以下任一装置中的显示器中：传呼机，蜂窝电话，便携式电话，双向无线电，视频游戏，便携式数字助理，便携式电视，便携式电脑，笔记本电脑，计算器，电脑，电话，登记购买物的付帐装置，监控装置，数字时钟，等等。

10 虽然对本发明的一些优选实施例作了图示和说明，本专业的技术人员应理解在这些实施例中可以进行改变而不背离本发明的原则和精神，本发明的范围在权利要求书及其等效文件中限定。

图 1A

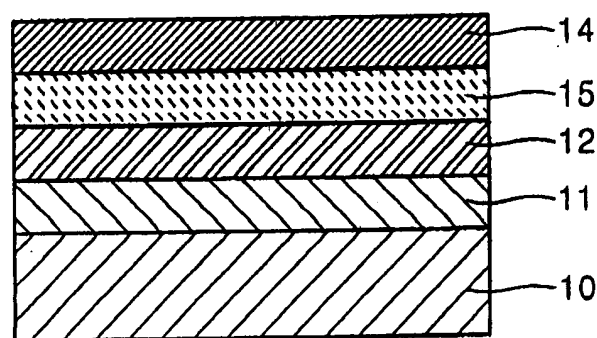
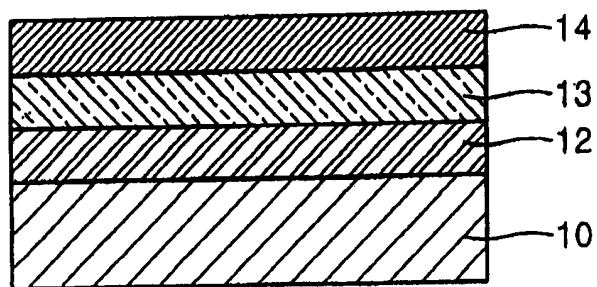


图 1B

图 1C

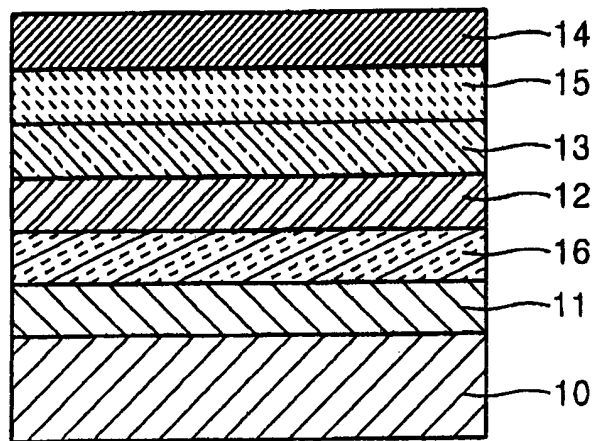
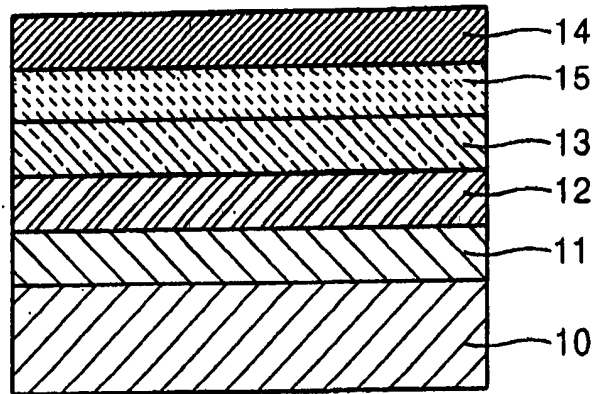


图 1D

图 1E

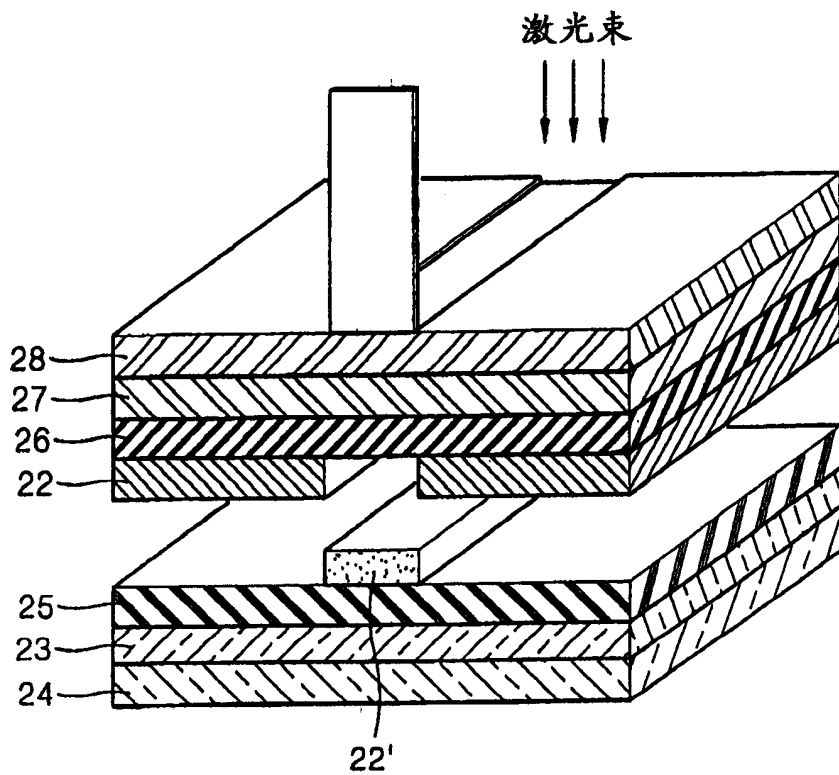
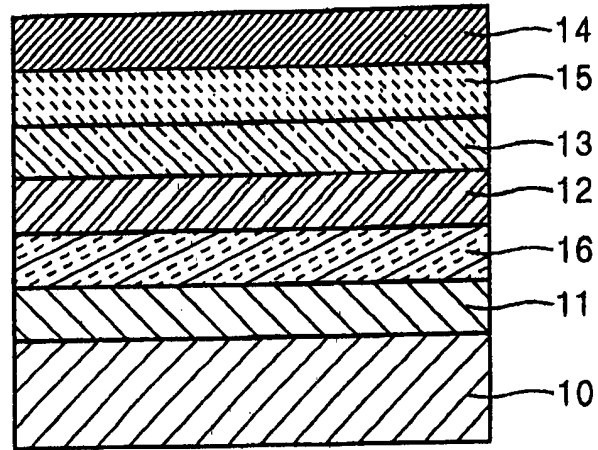


图 2

图 3

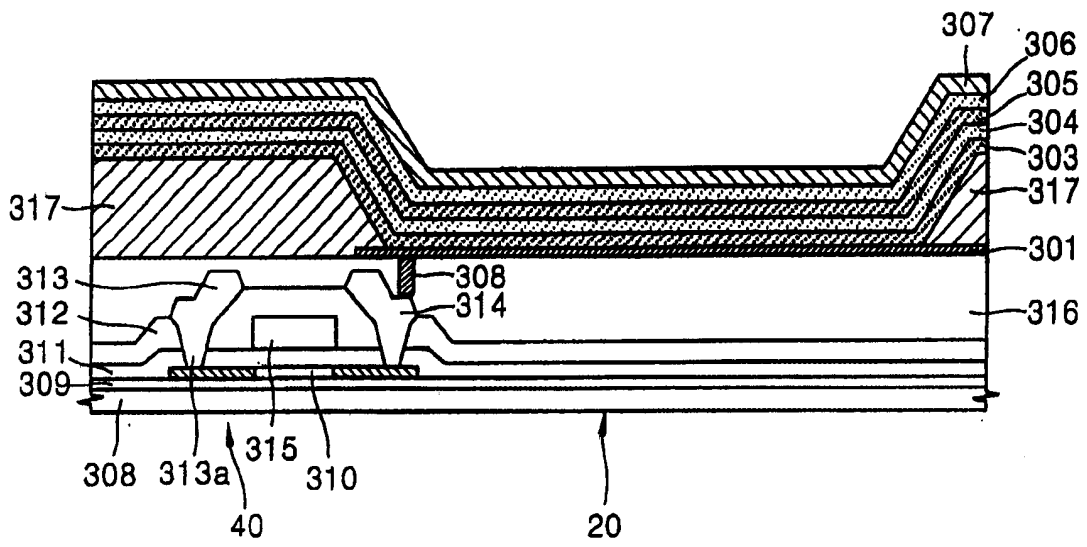


图 4A

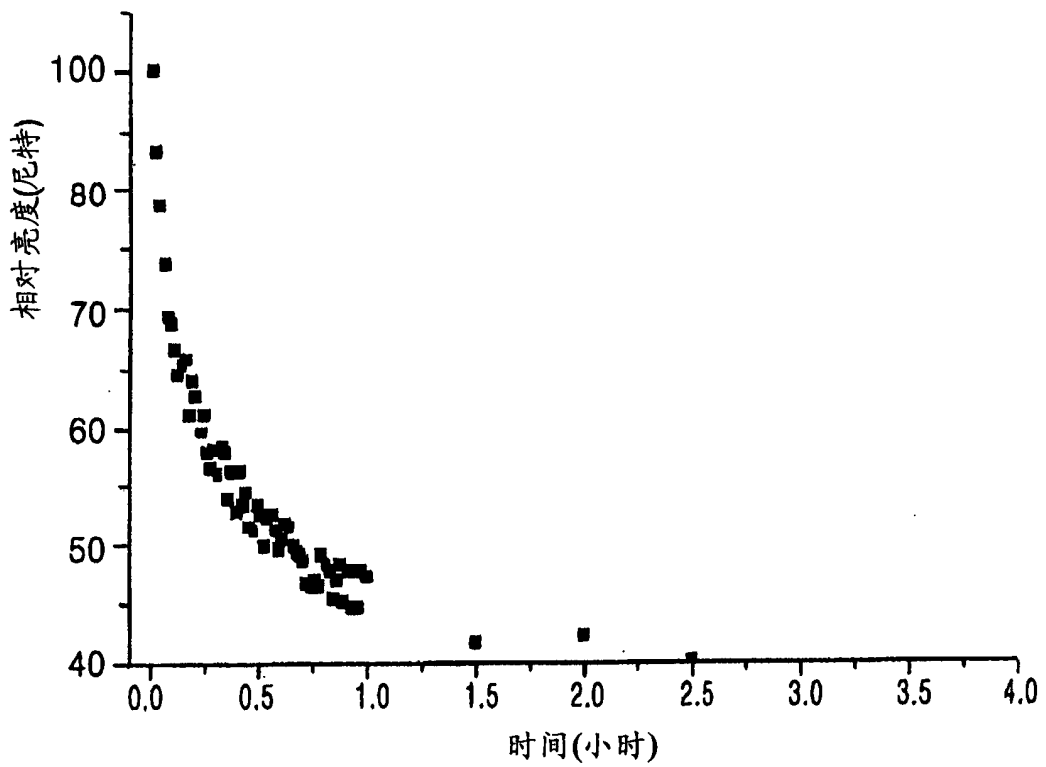


图 4B

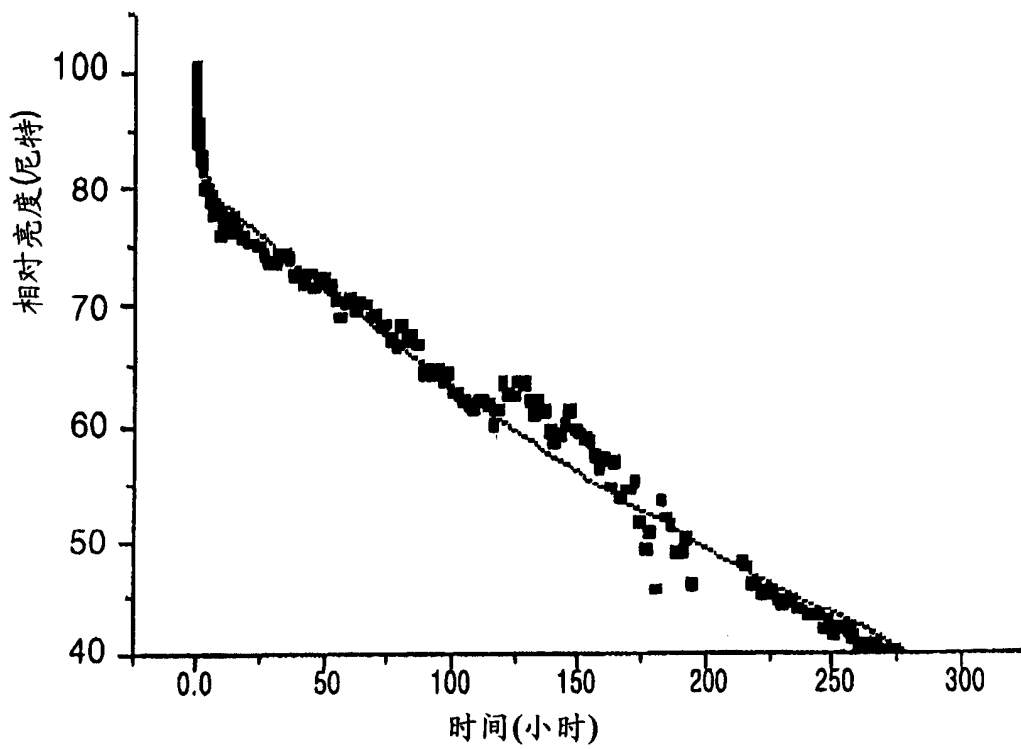


图 5

