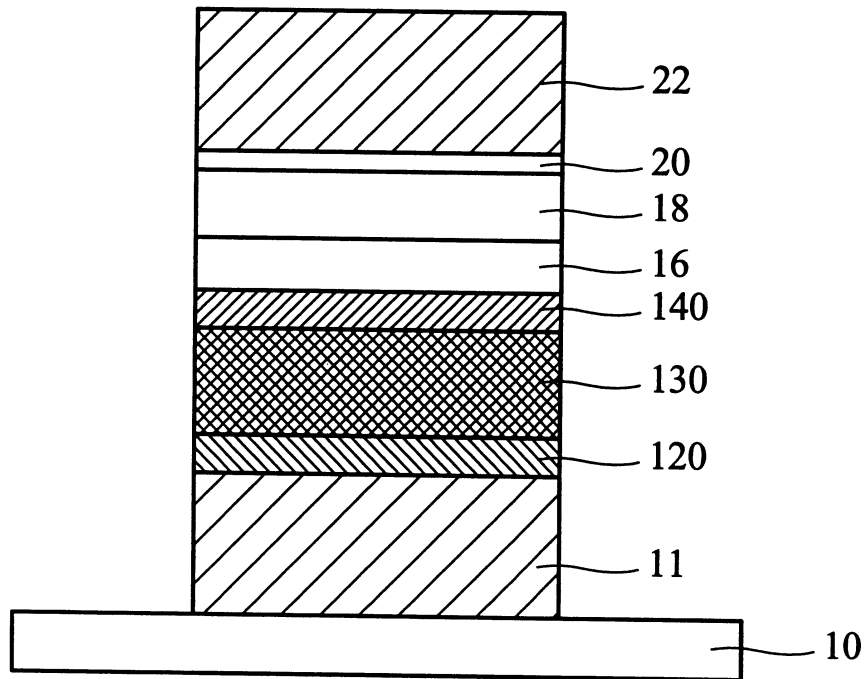


第 1 圖



第 2 圖

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94135178

※ 申請日期：95.10.17

※ IPC 分類：H01K 1/06 H05B 36/00

## 一、發明名稱：(中文/英文)

有機發光二極體及包含該有機發光二極體之顯示器

Organic light emitting diode and display apparatus including the same

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

友達光電股份有限公司/AU Optronics Corp.

代表人：(中文/英文) 李焜耀/K. Y. Lee

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹科學工業園區新竹市力行二路一號

No.1, Li-Hsin Road 2, Science-Based Industrial Park, Hsin-Chu, Taiwan, R.O.C.

國籍：(中文/英文) 中華民國/TW

## 三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

1. 游振萍/Chen-Ping YU

國籍：(中文/英文)

中華民國/TW

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，  
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明有關於一種有機發光二極體，特別有關一種具有緩衝層之有機發光二極體。

### 【先前技術】

目前，產業界極力開發的光電元件者眾，包括有機電激發光元件、有機太陽能電池或有機薄膜電晶體等，上述各種光電元件均有其優異之處，例如可將光能直接轉換為(直流)電能的有機太陽能電池，其本身不儲存能量，具有使用方便、無廢棄物、無污染、無轉動部份、無噪音、可阻隔輻射熱、或可設計為半透光等的優點，且太陽能電池模板的壽命很長，可達二十年以上，若未來進一步與建築物結合，可大幅提高普及率。

另有關於有機薄膜電晶體(Organic thin film transistors, OTFT)的開發，由於有機材料的結合比矽更具有延展性與彈性，因此可將其製作於塑膠基板上，成為可撓曲的顯示器，且在製程方面，過去TFT-LCD採用的是類似半導體的製程，而OTFT則是採用印刷製程(Printing Process)，包括網印(Screen Printing)、噴墨印(Inkjet Printing)及接觸印(Contact Printing)等方法來製作有機薄膜電晶體，應用於OTFT的有機半導體材料的高分子(polymers)和非晶型分子(amorphous molecular)，可利用溶液配合噴墨印刷(ink-jet printing)的方式，作大面

積的旋塗 (spin-coating) 來製作半導體層，可大幅降低生產成本，且不到攝氏 100 度的製程溫度遠低於製作 TFT-LCD 時須高達攝氏 200~400 度的製程溫度。

電激發光的原理為一有機半導體薄膜元件，在外加電場作用下，電子與電洞分別由陰極與陽極注入，並在此元件中進行傳遞，當電子、電洞在發光層相遇後，電子及電洞再結合 (recombination) 形成一激發子 (exciton)，激發子在電場作用下將能量傳遞給發光分子，發光分子便將能量以光的形式釋放出來。一般簡單的元件結構為在陽極 (indium tin oxide, ITO) 上蒸鍍電洞傳輸層 (hole transport layer)，接著蒸鍍發光層 (emitter)，再蒸鍍電子傳輸層 (electron transport layer)，最後於電子傳輸層上蒸鍍電極做為陰極。也有一些多層結構元件，是將適當的有機材料蒸鍍於陽極與電洞傳輸材料之間，當作電洞注入層 (hole injection layer) 或是在陰極與電子傳輸材料之間，當作電子注入層 (electron injection layer)，藉以提高載子注入效率，進而達到降低驅動電壓及增加載子再結合機率。然而，傳統有機發光二極體所使用的電洞注入層成本相當昂貴，對於量產而言無疑是一種阻礙，因此尋找降低電洞注入層材料成本的方法，為有機電激發光元件邁向量產道路上刻不容緩的課題。

### 【發明內容】

有鑑於此，本發明的目的就在於提供一種有機發光二極體，除了用以降低電洞注入層材料成本過高的問題也可

有效降低驅動電壓，上述有機發光二極體至少包括：一陰極與一陽極；一發光層，設置於該陰極與該陽極之間；一電洞注入層，設置於該陽極與該發光層之間；一電洞傳輸層，設置於該電洞注入層與該發光層之間；以及一緩衝層，設置於該電洞注入層與該電洞傳輸層之間。

本發明另提供一種顯示裝置，包括一如上述之有機發光二極體。

為了讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖示，作詳細說明如下：

#### 【實施方式】

本發明提供一種有機發光二極體，如第2圖所示，包括一陰極22與一陽極11；一發光層16，設置於陰極22與陽極11之間，一電洞注入層120設置於陽極11與發光層16之間，一電洞傳輸層140，設置於電洞注入層120與發光層16之間，一緩衝層130，設置於電洞注入層120與電洞傳輸層140之間。

陰極22與陽極11至少其中之一為透明電極，另一者可為金屬、金屬合金、透明金屬氧化物或上述之混合層，此即表示兩電極的材質可相同或不同，其中金屬可為鋁、鈣、銀、鎳、鉻、鈦、或鎂，金屬合金可為鎂銀合金，透明金屬氧化物可為銦錫氧化物(indium tin oxide, ITO)、銦鋅氧化物(indium zinc oxide, IZO)、鎘錫氧化物(cadmium tin oxide, CTO)、金屬偶氮

(metallized AZO)、氧化鋅(zinc oxide, ZnO)、氮化銦(indium nitride, InN)或氧化錫(stannum dioxide, SnO<sub>2</sub>)。

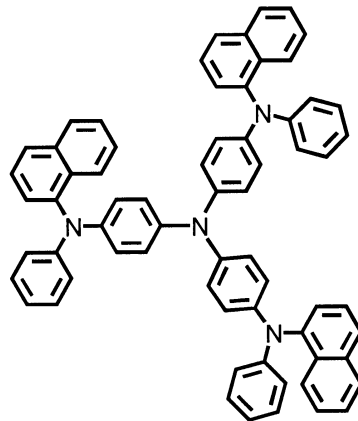
發光層 16 包括一主體材料及一客體材料，其中主體材料為 ADN(9,10-bis(2-naphthalenyl)anthracene)，客體材料為 DSA(distyrylarylene)，主體材料與客體材料的體積比大抵介於 100:2 至 100:10 之間，此外發光層之厚度大抵介於約 30 至 40nm 之間較佳約 30nm。電洞注入層 120 是由有機材料，例如：星狀芳香胺化合物，與 P 型摻雜材料所組成，其中星狀芳香胺化合物可為 1T-NANA、2T-NANA 或 m-MTDATA，P 型摻雜材料可為 TCNQ、F4-TCNQ 或 DDQ，星狀芳香胺化合物與 P 型摻雜材料的體積比大抵介於 100:1 至 100:10 之間，厚度大抵介於 15 至 200nm。電洞傳輸層 140 可為三級芳香胺化合物，例如：NPB，HT2，TPD，DPFL-NPB，DPFL-TPD，DMFL-NPB，DPML-TPD，Spiro-NPB 或 Spiro-TAD，其厚度大抵介於 20 至 40nm 之間，較佳約 20nm。

緩衝層 130 形成在電洞注入層 120 及電洞傳輸層 140 之間，厚度大抵介於 15 至 200nm 之間，較佳約 110nm，是由星狀芳香胺化合物、三級芳香胺化合物及 P 型摻雜材料所組成，其中星狀芳香胺化合物可為 1T-NANA、2T-NANA 或 m-MTDATA，三級芳香胺化合物可為 NPB，HT2，TPD，DPFL-NPB，DPFL-TPD，DMFL-NPB，DPML-TPD，Spiro-NPB 或 Spiro-TAD，P 型摻雜材料可為 TCNQ、F4-TCNQ 或 DDQ。其中星狀芳香胺化合物與三級芳香胺化合物之體積比大

抵介於 10:1 至 1:10，較佳比例約 1:1，而 P 型摻雜物約佔緩衝層 130 總體積的 1 至 10%。緩衝層 130 與電洞注入層 120 之厚度比大抵介 10:1 至 1:10 之間。電子傳輸層 18 形成在陰極 22 與發光層 16 之間，其組成材料可為 Alq<sub>3</sub>，其厚度大抵介於 20 至 40nm 之間，較佳約 30nm。

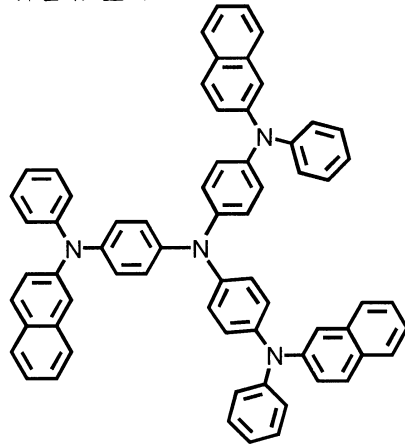
本發明有機發光二極體除了上述結構之外尚可包括設置於陰極 22 與電子傳輸層 18 之間的電子注入層 20，電子注入層 20 可為鹼金屬鹵化物、鹼土金屬鹵化物、鹼金屬氧化物或金屬碳酸化合物，例如為氟化鋰(LiF)、氟化銫(CsF)、氟化鈉(NaF)、氟化鈣(CaF<sub>2</sub>)、氧化鋰(Li<sub>2</sub>O)、氧化銫(Cs<sub>2</sub>O)、氧化鈉(Na<sub>2</sub>O)、碳酸鋰(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、碳酸銫(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)或碳酸鈉(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

上述各成分之化學式如下：



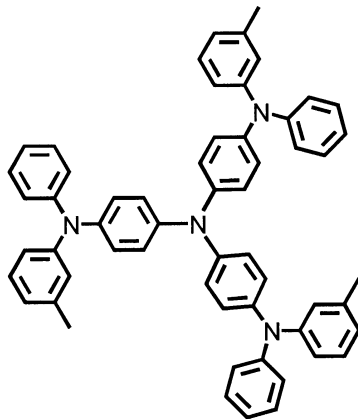
1T-NATA

4,4',4''-tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine



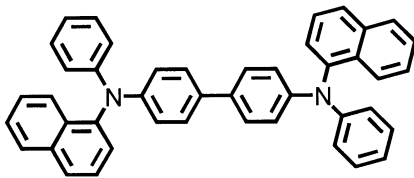
2T-NATA

4,4',4''-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine



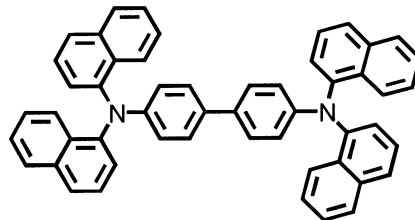
m-MTDATA

4,4',4''-tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine

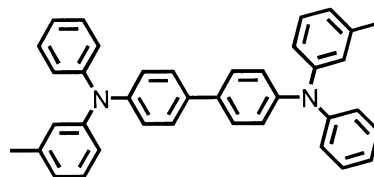


NPB

N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl  
-benzidine

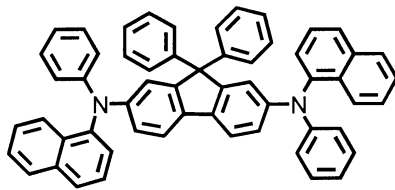


HT2



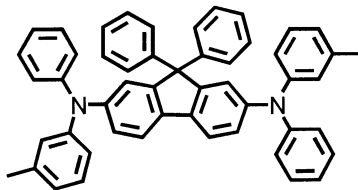
TPD

N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine



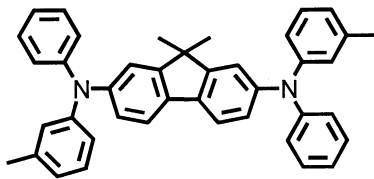
DPFL-NPB

N,N'-di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-9,9-diphenyl-fluorene



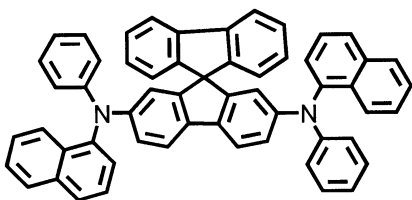
DPFL-TPD

N,N'-bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-9,9-diphenyl-fluorene

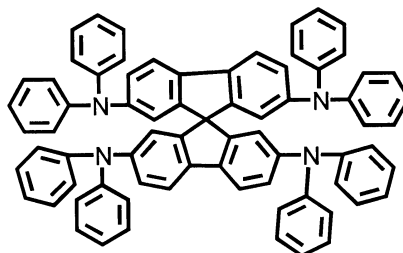


DMFL-TPD

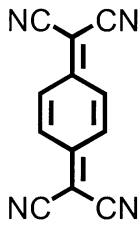
N,N'-Bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-9,9'-dimethyl-fluorene



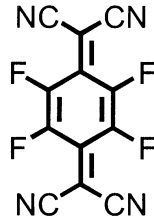
Spiro-NPB



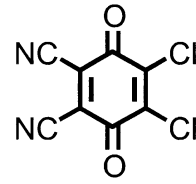
Spiro-TAD



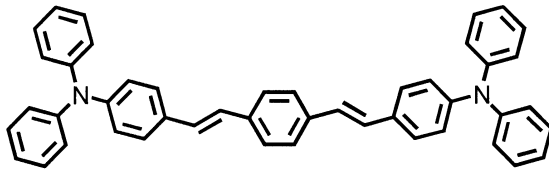
TCNQ



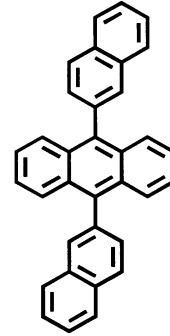
F4-TCNQ



DDQ



DSA



ADN

## 實施例

### 比較實施例

如第 1 圖所示，說明一有機發光二極體的製作，首先，提供一具有氧化銦錫 (Indium-tin-oxide, ITO) 薄膜 11 的玻璃基板 10，以清潔劑、丙醇、乙醇以及超音波震盪清潔玻璃基板，以氮氣吹乾玻璃基板 10，並以紫外線臭氧處理之。接著在壓力  $10^{-4}$  Pa 下共蒸鍍 2T-NATA 與 F4-TCNQ 作為電洞注入層 12，厚度約 150nm，其中 2T-NATA 與 F4-TCNQ 之體積比約 100:6。接著，在電洞注入層 12 上蒸鍍 NPB(4,4'-bis[*N*-(naphthyl)-*N*-phenyl-amino]biphenyl) 作為一電洞傳輸層 14，厚度約 20nm，之後，在電洞傳輸層 14 上共蒸鍍 AND(9,10-bis(2-naphthalenyl)anthracene) 及

DSA(distyrylarylene)至厚度約 30nm 作為發光層(light emitting layer)，其中 ADN(9,10-bis(2-naphthalenyl)anthracene) 及 DSA(distyrylarylene)之體積比約 100:2.5，接著，在發光層 16 上蒸鍍 Alq<sub>3</sub>(*tris*(8-hydroxyquinoline)aluminum(III))至厚度約 30nm 作為電子傳輸層 18，之後，在電子傳輸層 18 上蒸鍍氟化鋰(LiF)至厚度約 1nm 作為電子注入層 20，最後，在電子注入層 20 上鍍上鋁(Al)金屬作為一陰極 22，進行封裝後，即完成一有機發光二極體的製作。

#### 實施例 1-2

如第 2 圖所示說明一有機發光二極體的製作，首先，提供一具有氧化銦錫(Indium-tin-oxide, ITO)薄膜 11 的玻璃基板 10，以清潔劑、丙醇、乙醇以及超音波震盪清潔玻璃基板，以氮氣吹乾玻璃基板 10，並以紫外線臭氧處理之。在本發明實施例 1 及 2 中，於壓力 10<sup>-4</sup>Pa 下於玻璃基板 10 上共蒸鍍 2T-NATA 與 F4-TCNQ 分別至厚度約 20nm 及 40nm 作為電洞注入層 120，其中 2T-NATA 與 F4-TCNQ 之體積比約 100:6，接著，在電洞注入層 120 上共蒸鍍 2T-NATA、NPB(4,4'-*bis*[*N*-(naphthyl)-*N*-phenyl-amino]biphenyl)及 F4-TCNQ 分別至 130nm 及 110nm 作為緩衝層 130，其中 2T-NATA 與 NPB 之體積比約 1:1，之後在緩衝層 130 上蒸鍍

NPB(4,4'-bis[*N*-(naphthyl)-*N*-phenyl-amino]biphenyl)至厚度約 20nm 作為一電洞傳輸層 140，之後，在電洞傳輸層 140 上共蒸鍍 ADN(9,10-bis(2-naphthalenyl)anthracene) 及 DSA(distyrylarylene)至厚度約 30nm 作為發光層(light emitting layer)，其中 AND(9,10-bis(2-naphthalenyl)anthracene)為發光材料而 DSA(distyrylarylene)為摻雜物，兩者之體積比約 100 : 2.5，接著，在發光層 16 上蒸鍍 Alq<sub>3</sub>(*tris*(8-hydroxyquinoline)aluminum(III))至厚度約 30nm 作為電子傳輸層 18，之後，在電子傳輸層 18 上蒸鍍厚度約 1nm 之氟化鋰(LiF)作為電子注入層 20，最後，在電子注入層 20 上鍍上鋁(Al)金屬作為一陰極 22，進行封裝後，即完成一有機發光二極體的製作。

表 1 顯示本發明實施例 1 及 2 中具有緩衝層之有機發光二極體，與先前技藝比較實施例之有機發光二極體操作電壓(operation voltage)及亮度隨緩衝層厚度之變化，其中 x 代表電洞注入層 12 的厚度，y 代表緩衝層的厚度。由表 1 可得知，習知不具緩衝層 13 之有機發光二極體其操作電壓約 6.2V，當形成緩衝層 13 於電洞注入層 12 與電洞傳輸層 14 之間後，操作電壓約降至 5.7V，且當緩衝層厚度再增加至 130nm(實施例 1)，而電洞注入層 12 之厚度減少至 20nm 時，有機發光二極體之操作電壓仍維持在約 5.7V，且其亮度並不隨緩衝層 13 之厚度變化，由此可知緩衝層 13 的加入不但可以降低電洞注入層 12 材料的使

用量，也可有效降低操作電壓。

	厚度(nm)		操作電壓(V)	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )
	X	Y		
實施例 1	20	130	5.7	1000
實施例 2	40	110	5.7	1000
比較實施 例	150	0	6.2	1000

表 1

### 實施例 3-5

表 2 顯示本發明實施例 1 及 3-5 中操作電壓及亮度隨緩衝層 13 中之 P 型摻雜物(上述實施例中之 F4TCNQ)摻雜量之變化，其中實施例 3-5 與實施例 1 之不同處在於 P 型摻雜物之摻雜量。由表 2 可得知，隨緩衝層中 F4TCNQ 摻雜量的增加，有機發光二極體之操作電壓明顯降低，且亮度不隨摻雜量變化，當摻雜量增加至 10% 以上，操作電壓不再隨之變化，由此可知 P 型摻雜物之摻雜量較佳約介於 1% 至 10% 之間，

實施例	摻雜百分比 (%)	操作電壓(V)	亮度(cd/m <sup>2</sup> )
	Z		
3	2	6.0	1000
1	6	5.7	1000
4	12	5.4	1000
5	16	5.4	1000

表 2

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

**【圖式簡單說明】**

第 1 圖為習知有機發光二極體結構之剖面圖。

第 2 圖為本發明有機發光二極體結構之剖面圖。

**【主要元件符號說明】**

玻璃基板～10；

電洞注入層～12；

緩衝層～13；

電洞傳輸層～14；

發光層～16；

電子傳輸層～18；

電子注入層～20；

陰極～22。

### 五、中文發明摘要：

一種有機發光二極體，包括：一陰極與一陽極；一發光層，設置於該陰極與該陽極之間；一電洞注入層，設置於該陽極與該發光層之間；一電洞傳輸層，設置於該電洞注入層與該發光層之間；以及一緩衝層，設置於該電洞注入層與該電洞傳輸層之間。本發明亦提供一種包含該有機發光二極體之顯示裝置。

### 六、英文發明摘要：

An organic light emitting diode comprises a cathode, an anode, an emitting layer disposed between the cathode and the anode, a hole injection layer disposed between the anode and the emitting layer, a hole transport layer disposed between the hole injection layer and the emitting layer, and a buffer layer disposed between the hole injection layer and the hole transport layer. The invention also provides a display apparatus including the organic light emitting diode.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種有機發光二極體，至少包括：
  - 一陰極與一陽極；
  - 一發光層，設置於該陰極與該陽極之間；
  - 一電洞注入層，設置於該陽極與該發光層之間；
  - 一電洞傳輸層，設置於該電洞注入層與該發光層之間；以及
  - 一緩衝層，設置於該電洞注入層與該電洞傳輸層之間。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該電洞注入層係由星狀芳香胺化合物及 P 型摻雜材料所組成。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之有機發光二極體，其中該星狀芳香胺化合物包括：1T-NANA、2T-NANA 或 m-MTDATA。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之有機發光二極體，其中該 P 型摻雜材料包括：TCNQ、F4-TCNQ 或 DDQ。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該電洞傳輸層為三級芳香胺化合物。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之有機發光二極體，其中該三級芳香胺化合物包括：NPB，HT2，TPD，DPFL-NPB，DPFL-TPD，DMFL-NPB，DPML-TPD，Spiro-NPB 或 Spiro-TAD。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該緩衝層為該電洞注入層以及該電洞傳輸層之混合層。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之有機發光二極體，其

中該電洞注入層包括星狀芳香胺化合物，而該緩衝層除星狀芳香胺化合物外更包括一電洞傳輸材料。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光二極體，其中該電洞傳輸材料為三級芳香胺化合物。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該緩衝層係由星狀芳香胺化合物、三級芳香胺化合物及 P 型摻雜材料所組成。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光二極體，其中該星狀芳香胺化合物包括：1T-NANA、2T-NANA 或 m-MTDATA。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光二極體，其中該 P 型摻雜材料包括：TCNQ、F4-TCNQ 或 DDQ。

13. 如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光二極體，其中該三級芳香胺化合物包括：NPB，HT2，TPD，DPFL-NPB，DPFL-TPD，DMFL-NPB，DPML-TPD，Spiro-NPB 或 Spiro-TAD。

14. 如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光二極體，其中該星狀芳香胺化合物與該三級芳香胺化合物之體積比介於 1：10 至 10：1。

15. 如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光二極體，其中該星狀芳香胺化合物與該三級芳香胺化合物之體積比約 1：1。

16. 如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光二極體，其中該 P 型摻雜物約佔該緩衝層總體積的 1% 至 10%。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，

其中該緩衝層與該電洞注入層之厚度比大抵介於 10:1 至 1:10 之間。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該電洞注入層之厚度介於 15 至 200nm 之間。

19. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該緩衝層之厚度介於 15 至 200nm 之間。

20. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該陰極與該陽極至少其中之一為一透明電極。

21. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該陰極與該陽極包括：金屬、金屬合金、透明金屬氧化物或上述之混合層。

22. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該陰極與該陽極之材質相同。

23. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該陰極與該陽極之材質不同。

24. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中該發光層為螢光或磷光發光材。

25. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體，其中在該陰極與該發光層之間更包括一電子傳輸層。

26. 如申請專利範圍第 22 項所述之有機發光二極體，其中在該電子傳輸層與該陰極之間更包括一電子注入層。

27. 一種顯示器，包括：

一如申請專利範圍第 1 項所述之有機發光二極體；以及

一驅動電路，耦接至該有機發光二極體，以制動該有

機發光二極體。

28. 如申請專利範圍第 27 項所述之顯示器，其中該驅動電路包括一薄膜電晶體。

### 七、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：第2圖。
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：
  - 玻璃基板～10；
  - 陽極～11；
  - 電洞注入層～120；
  - 緩衝層～130；
  - 電洞傳輸層～140；
  - 發光層～16；
  - 電子傳輸層～18；
  - 電子注入層～20；
  - 陰極～22。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無。