

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/12

H05B 33/22



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02156788.3

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1223238C

[22] 申请日 2002.12.18 [21] 申请号 02156788.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.20 [33] KR [31] 81833/2001

[71] 专利权人 LG 电子株式会社

地址 韩国汉城

[72] 发明人 金明燮 吴洞润

审查员 于光

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

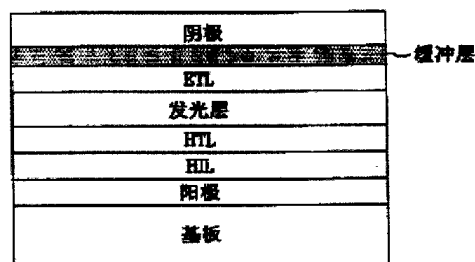
代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 5 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 场致发光显示器

[57] 摘要

本发明公开了一种有机场致发光显示器。该显示器包括：透明基板；在透明基板上形成的阳极；在阳极上叠置的有机层；在有机层上形成的阴极；以及在阴极和有机层之间形成的缓冲层，该缓冲层包括选自碱金属和碱土金属化合物的第一材料，以及选自有机化合物和有机金属化合物的第二材料。



ISSN 1008-4274

1. 一种有机场致发光显示器，包括：
透明基板；
5 在透明基板上形成的阳极；
在阳极上叠置的有机层；
在有机层上形成的阴极；以及
在阴极和有机层之间形成的缓冲层，该缓冲层包括选自碱金属和
碱土金属化合物及其组合的第一材料，以及选自有机化合物和有机金
10 属化合物及其组合的第二材料。
2. 如权利要求 1 的显示器，其中缓冲层是将选自碱金属和碱土
金属化合物的第一材料以及选自有机化合物和有机金属化合物的第二
材料共沉积而形成的混合物。
- 15 3. 如权利要求 2 的显示器，其中构成缓冲层的第一材料 x 和第
二材料 y 的组成比例是 $x:y=(1\sim 100):1$ 或 $x:y=1:(1\sim 100)$ ，缓冲层的总
厚度是 0.1-10nm。
- 20 4. 如权利要求 1 的显示器，其中通过按照第一 / 第二层或第二
/ 第一层的顺序叠置而形成缓冲层，其中第一层由碱金属和碱土金属
中的一种形成，而第二层由有机化合物和有机金属化合物中的一种形
成。
- 25 5. 如权利要求 4 的显示器，其中第一层和第二层的厚度均为 0.1-
10nm。
6. 如权利要求 4 的显示器，其中缓冲层的总厚度为 0.1-20nm。
- 30 7. 如权利要求 1 的显示器，其中所形成的缓冲层具有基于碱金

属和碱土金属之一的第一材料以及有机化合物和有机金属化合物之一的第二材料的位置而产生的浓度梯度。

5 8. 如权利要求 7 的显示器, 其中在缓冲层与阴极接触的界面处, 第一材料 x 和第二材料 y 的组成比例是 $x:y=1:0$ 或 $x:y=0:1$, 其中从缓冲层与阴极接触的界面至其与有机层接触的另一个界面, 第一材料 x 和第二材料 y 的组成比例具有浓度梯度, 其中缓冲层的总厚度为 0.1-100nm。

10 9. 如权利要求 1 的显示器, 其中碱金属或碱土金属化合物选自 Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Sm、Gd、Yb、Cs、 Li_2O 、 Li_2O_2 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 Rb_2O_2 、 Cs_2O_2 、 $LiAlO_2$ 、 $LiBO_2$ 、LiCl、RbCl、NaCl、 $KAlO_2$ 、 $NaWO_4$ 、 K_2SiO_3 、 Li_2CO 、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、RaO、Al:Li、Mg:Sr 和 In:Li 合金。

15

10. 如权利要求 1 的显示器, 其中有机化合物或有机金属化合物是芳香族化合物的衍生物。

20 11. 如权利要求 10 的显示器, 其中芳香族化合物的衍生物是具有如下结构的芳香族胺:



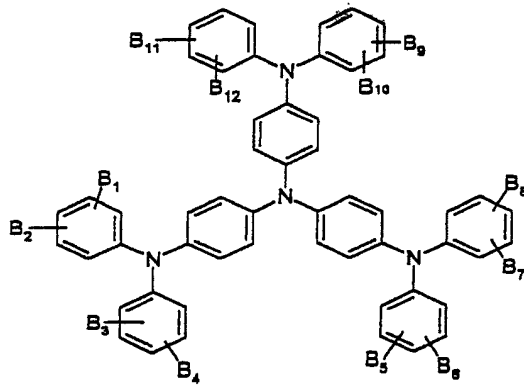
25

其中, R1、R2 和 R3 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺, 其中 R1、R2 和 R3 中的至少一个是取代或未取代的芳环, 或者取代或未取代的芳香族胺。

30

12. 如权利要求 11 的显示器, 其中芳香族胺是具有如下结构的化合物:

5



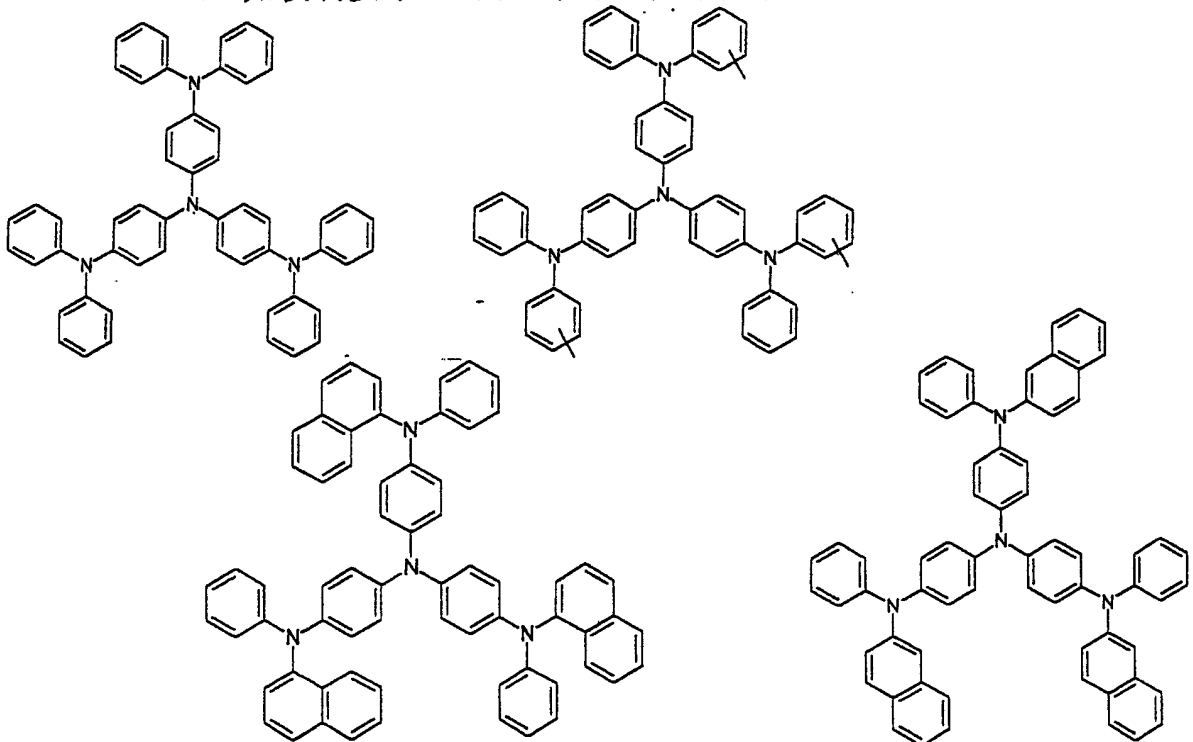
10

其中， B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5 、 B_6 、 B_7 、 B_8 、 B_9 、 B_{10} 、 B_{11} 和 B_{12} 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺，其中， B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5 、 B_6 、 B_7 、 B_8 、 B_9 、 B_{10} 、 B_{11} 和 B_{12} 可以彼此连接以形成饱和或不饱和的稠环。

15

13. 如权利要求 12 的显示器，其中芳香族胺选自以下化合物：

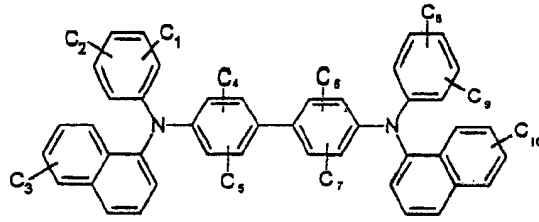
20



25

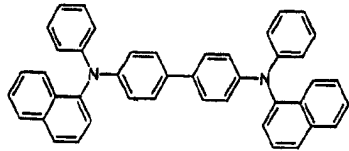
14. 如权利要求 11 的显示器，其中芳香族胺具有如下结构：

30

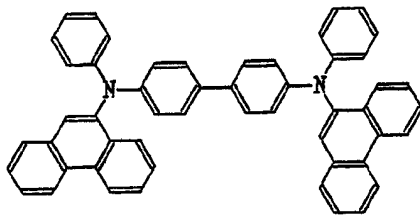


- 5 其中 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺，其中 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 可以彼此连接以形成饱和或不饱和的稠环。

- 10 15. 如权利要求 14 的显示器，其中芳香族胺具有以下结构：

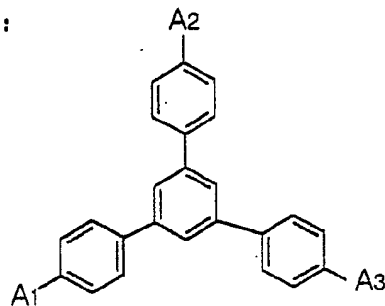


- 15 16. 如权利要求 14 的显示器，其中芳香族胺具有以下结构：



20

17. 如权利要求 14 的显示器，其中芳香族化合物的衍生物具有如下结构：

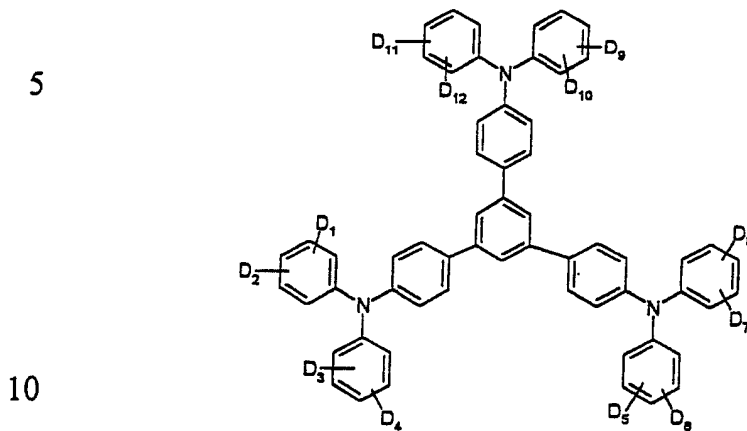


25

- 其中 A_1 、 A_2 和 A_3 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺，其中 A_1 、 A_2 和 A_3 中的一个包括取代或未取代的芳香族胺。

30

18. 如权利要求 17 的显示器，其中芳香族化合物是具有如下结构的化合物：



其中， D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 、 D_6 、 D_7 、 D_8 、 D_9 、 D_{10} 、 D_{11} 和 D_{12} 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺，其中 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 、 D_6 、 D_7 、 D_8 、 D_9 、 D_{10} 、 D_{11} 和 D_{12} 可以彼此连接以形成饱和或不饱和的稠环。

15

19. 如权利要求 1 的显示器，其中有机层包括空穴注入层、空穴传输层、有机发光层和电子传输层。

20. 如权利要求 19 的显示器，其中缓冲层在阴极和电子传输层之间形成。

20

21. 如权利要求 19 的显示器，其中缓冲层在阴极和有机发光层之间形成。

场致发光显示器

5 本发明要求 2001 年 12 月 20 日提交的韩国申请 No.P2001-81833 的优先权，该申请的内容在此以引用方式并入本文。

技术领域

10 本发明涉及一种场致发光显示器，尤其是涉及一种有机场致发光显示器，该显示器在阴极和有机层之间具有缓冲层。

背景技术

15 近年来，随着显示器尺寸的不断增大，人们越来越需要占地小的平面显示器面板。作为一种这样的平面显示器面板，一种被称之为有机发光二极管（OLED）的有机场致发光（以下称为EL）设备的技术获得了迅速的发展。

20 有机EL显示器是一种按照以下方式发光的设备。首先，电荷注入到空穴注入电极（阳极）和电子注入电极（阴极）之间形成的有机层中。然后电子分别与空穴耦合而配对，最后消失，从而发光。

25 这种设备的优点在于：可以用比等离子体显示器面板（PDP）或无机EL显示器驱动电压低的预定电压（例如5—10V）来进行驱动。因此，人们对这种有机EL显示器的研究和开发投入了大量的精力。

30 有机EL显示器具有例如宽视角、高速响应、高对比度等的优异特征，因此可以用于图形显示器的像素、电视视频显示器的像素或面光源的像素。这种设备可以在例如塑料基板一类的柔软透明基板上形成。这种设备可以做成特别薄和轻的，并能够提供优异的色调。因此有机EL显示器适合于作为下一代平面面板显示器（FPD）。

另外，有机EL显示器能够实现绿、兰和红三种颜色，不需要为人们所熟知的现有液晶显示器（LCD）的背光，因此消耗的能量少，同时具有优异的色彩感觉，所以成为实现下一代全色显示器所关注的对象。

5

图1是普通的有机EL显示器的截面图。以下按照顺序解释传统有机EL显示器的制造过程。

首先，在透明基板上涂布阳极材料。在这种情况下，主要是用ITO(氧化铟锡)作为阳极材料。

10

在阳极材料上形成空穴注入层（HIL）。主要是用CuPc（铜酞菁）作为空穴注入层材料，所形成的厚度约为10—30nm。

15

然后，形成空穴传输层（HTL）。使用TPD {N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺} 或NPD {4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯} 作为空穴传输层的材料，所形成的厚度约为30—60nm。

20

在空穴传输层上形成有机发光层。在这种情况下，可以向有机发光层中加入掺杂剂。例如使用Alq₃ {三(8-羟基-喹啉酸)铝} (tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum) 作为有机发光层的基本材料，并且沉积的厚度约为30-60nm。在这种情况下，通常广泛使用香豆素6或喹吖酮（Qd）作为绿色掺杂剂。另外，主要使用DCM、DCJT、DCJTB等作为红色掺杂剂，用于发红光。

25

在有机发光层上顺次沉积电子传输层（ETL）和电子注入层（EIL）。

30

有时，在发绿光的情况下，不用再形成电子注入 / 传输层，因为作为有机发光层材料的Alq₃具有优异的电子传输能力。

5 然后将约5Å厚的LiF或Li₂O或约200Å厚的例如Li、Ca、Mg、Sm等的碱金属或碱土金属薄层作为电子注入层涂布在其上，以改善电子注入。

接下来，在电子注入层上涂布厚度约为1000Å的Al作为阴极。

10 但是，例如LiF、Li₂O等的便于电子注入到有机发光层中的电子注入层材料会削弱电子传输层和阴极之间的粘合力。

发明内容

15 因此本发明涉及一种有机场致发光显示器，它基本能够避免上述现有技术的限制和缺点导致的一种或几种问题。

本发明的目的是提供一种有机场致发光显示器，它在阴极和有机层之间具有缓冲层，从而改善了阴极和有机层之间的粘合力，同时也改善了该设备的效率和耐用性。

.20

本发明的其他优点、目的和特征部分会从以下说明书中了解，部分可以由本领域普通技术人员从对以下内容的考察或从本发明的实践中了解。由以下说明书文字部分、权利要求书以及附图中特别提出的结构，可以实现本发明的目的和其他优点。

25

为了实现这些目的和其它优点，同时根据本发明的目的，如此处狭义和广义的描述，本发明提供一种基于本发明的有机场致发光显示器，该显示器包括：透明基板、在透明基板上形成的阳极、在阳极上叠置的有机层、在有机层上形成的阴极以及在阴极和有机层之间形成

的缓冲层，该缓冲层包括选自碱金属和碱土金属化合物的第一材料以及选自有机化合物和有机金属化合物的第二材料。

5 优选的是，所述缓冲层是选自碱金属和碱土金属化合物的第一材料以及选自有机化合物和有机金属化合物的第二材料共沉积形成的混合物。

优选的是，构成缓冲层的第一材料x和第二材料y的组成比例是 $x:y=(1\sim 100):1$ 或 $x:y=1:(1\sim 100)$ ，缓冲层的总厚度是0.1-10nm。

10

优选的是，通过按照第一 / 第二层或第二 / 第一层的顺序叠置而形成缓冲层，其中第一层由碱金属和碱土金属中的一种形成，而第二层由有机化合物和有机金属化合物中的一种形成。

15 优选的是，第一层和第二层的厚度均为0.1-20nm，包括第一层和第二层的缓冲层的总厚度为0.1-40nm。

20 优选的是，所形成的缓冲层具有基于碱金属以及碱土金属之一的第一材料和有机化合物以及有机金属化合物之一的第二材料的位置而产生的浓度梯度。

25 优选的是，在缓冲层与阴极接触的界面处，第一材料x和第二材料y的组成比例是 $x:y=1:0$ 或 $x:y=0:1$ ，其中从缓冲层与阴极接触的界面至其与有机层接触的另一个界面，第一材料x和第二材料y的组成比例具有浓度梯度，其中缓冲层的总厚度为0.1-100nm。

优选的是，碱金属或碱土金属化合物选自Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Sm、Gd、Yb、Cs、Li₂O、Li₂O₂、Rb₂O、Cs₂O、Rb₂O₂、Cs₂O₂、LiAlO₂、LiBO₂、LiCl、RbCl、NaCl、KAlO₂、NaWO₄、

K_2SiO_3 、 Li_2CO 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 RaO 、 $Al:Li$ 、 $Mg:Sr$ 和 $In:Li$ 合金。

5 优选的是，有机化合物或有机金属化合物是芳香族化合物的衍生物。

优选的是，有机层包括空穴注入层、空穴传输层、有机发光层和电子传输层。

10 更优选的是，缓冲层在阴极和电子传送层之间形成。

更优选的是，缓冲层在阴极和有机发光层之间形成。

15 可以理解，前面的概述和本发明以下的详细描述仅是示例性和解释性的，是为了对所要求保护的本发明作出进一步的说明。

附图的简要说明

20 附图用于对本发明作进一步的理解，它包括在本申请中，作为它的一个组成部分，用于说明本发明的实施方案，与说明书一起解释本发明的原理。

图1表示普通的有机EL显示器的截面图；

图2表示根据本发明的第一实施方案具有缓冲层的有机EL显示器的截面图；

25 图3表示根据本发明另一个第一实施方案具有缓冲层的有机EL显示器的截面图；

图4表示根据本发明具有缓冲层的显示器与没有缓冲层的显示器之间的亮度曲线比较图。

优选实施方案的详细说明

以下详细描述本发明的优选实施方案，其实施例如附图所示。其中如果可能，在整个附图中使用同样的附图标记表示同样或类似的部件。

5 本发明是通过在基板上按照顺序叠置阳极、有机层（空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层等）、缓冲层以及阴极而形成的。

10 在这种情况下，可以在阴极和电子传输层之间形成缓冲层，或者如果没有电子传输层，则在阴极和有机发光层之间形成缓冲层。

缓冲层包括选自碱金属和碱土金属化合物的第一材料，以及选自星型有机化合物和有机金属化合物的第二材料。

15 如图2所示，可以通过将选自碱金属和碱土金属化合物的第一材料、以及选自星型有机化合物和有机金属化合物的第二材料同时沉积（共沉积）而形成缓冲层。在这种情况下，构成缓冲层的第一材料x和第二材料y的组成比例是 $x:y=(1\sim 100):1$ 或 $x:y=1:(1\sim 100)$ ，缓冲层的总厚度是0.1-10nm。

20 如图3所示，可以通过按照第一 / 第二层或第二 / 第一层的顺序叠置而形成缓冲层，其中第一层由碱金属和碱土金属中的一种形成，而第二层由有机化合物和有机金属化合物中的一种形成。其中，第一层和第二层各自均为0.1-20nm厚，包括第一层和第二层的缓冲层的总厚度为0.1-40nm。

25

另外，所形成的缓冲层可以具有基于碱金属以及碱土金属之一的第一材料和基于有机化合物以及有机金属化合物之一的第二材料的位置而产生的浓度梯度。即，在缓冲层与阴极接触的界面处，第一材料x和第二材料y的组成比例是 $x:y=1:0$ 或 $x:y=0:1$ 。从缓冲层与阴极接触的

30

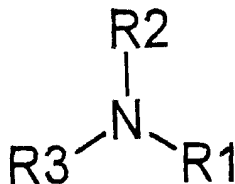
界面至其与有机层接触的另一个界面，第一材料x和第二材料y的组成具有浓度梯度。其中缓冲层的总厚度为0.1-100nm。

在这种情况下，碱金属或碱土金属化合物选自Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Sm、Gd、Yb、Cs、Li₂O、Li₂O₂、Rb₂O、Cs₂O、Rb₂O₂、Cs₂O₂、LiAlO₂、LiBO₂、LiCl、RbCl、NaCl、KAlO₂、NaWO₄、K₂SiO₃、Li₂CO₃、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、RaO、Al:Li、Mg:Sr和In:Li合金等，但是不限于这些成员。

星型有机化合物或有机金属化合物可以是具有如下结构式1所示结构的芳香族胺或是作为具有结构式2所示结构的芳香族化合物的芳香族化合物衍生物。

芳香族胺结构式如下式1所示。

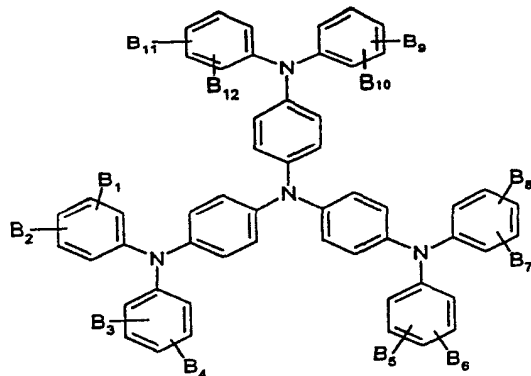
结构式1



其中，在上面的结构式1中，R1、R2和R3各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺。R1、R2和R3中的至少一个是取代或未取代的芳环，或者取代或未取代的芳香族胺。

具体的说，芳香族胺可以是具有如下结构的化合物：

5

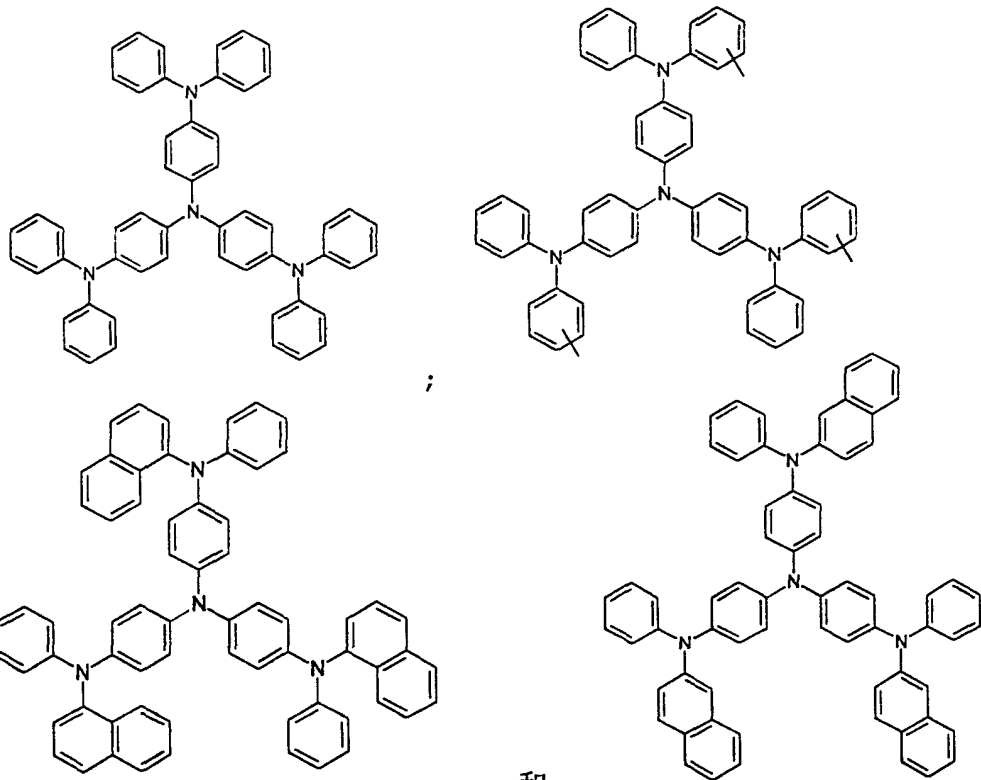


10

其中， B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 、 B_5 、 B_6 、 B_7 、 B_8 、 B_9 、 B_{10} 、 B_{11} 和 B_{12} 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺。它们可以彼此连接以形成饱和或不饱和的稠环。

更具体的说，芳香族胺可以选自以下化合物：

15

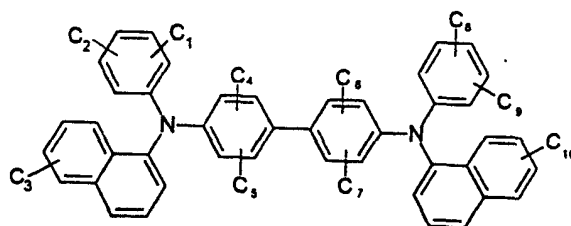


20

25

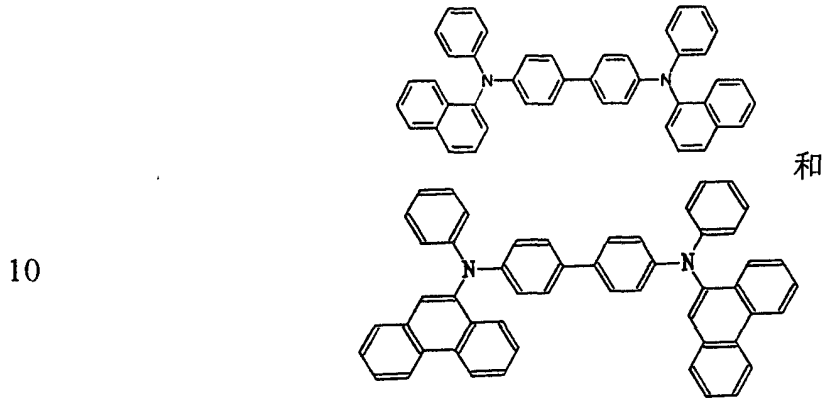
；和
具体的说，芳香族胺可以具有如下结构：

30

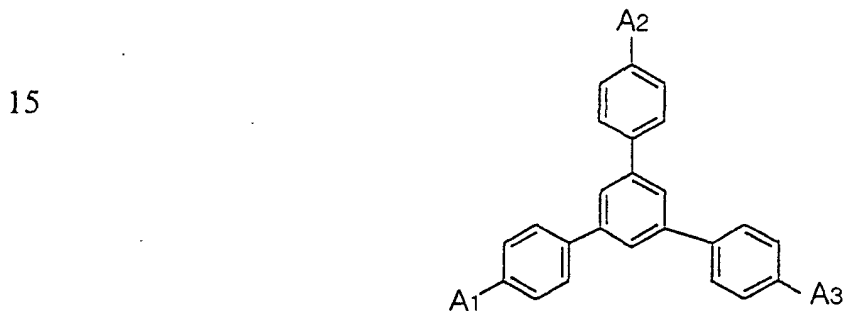


其中 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺。它们可以彼此连接以形成饱和或不饱和的稠环。

5 更具体的说，芳香族胺可以选自以下化合物：

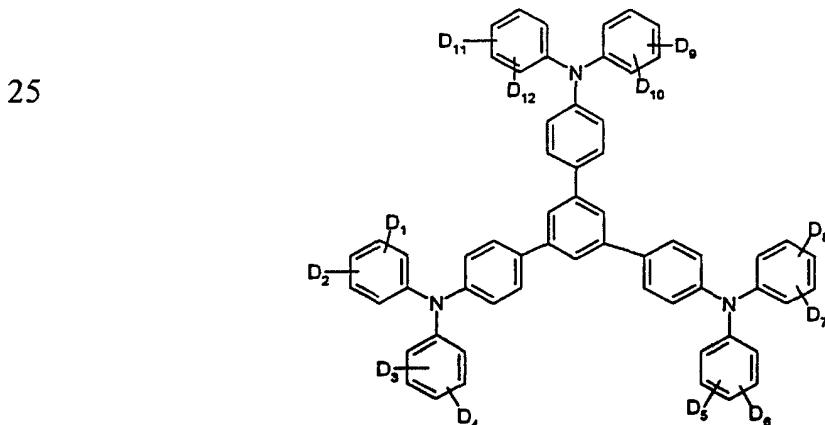


同时，具有结构式2的芳香族化合物如下所示



20 其中 A_1 、 A_2 和 A_3 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺。 A_1 、 A_2 和 A_3 中的一个包括取代或未取代的芳香族胺。

具体的说，芳香族化合物可以是具有如下结构的化合物：



其中， D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 、 D_6 、 D_7 、 D_8 、 D_9 、 D_{10} 、 D_{11} 和 D_{12} 各自独立地选自氢、烷基基团、取代或未取代的芳环、取代或未取代的芳香族胺。它们可以彼此连接以形成饱和或不饱和的稠环。

5 缓冲层的优选厚度是0.1-100nm。

在本发明以下的实施方案中，通过在阴极和有机层之间强化粘合，而形成包括缓冲层的有机EL显示器，其中缓冲层具有星型衍生物和碱金属（或碱土金属）的组合，由此改善该显示器的效率和耐用性。
10 在这种缓冲层中，星型衍生物起到了改善电子传输层和电极之间的粘合的作用，Li起到了改善电子注入的作用。另外，可以利用各种方法来形成缓冲层。

本领域的技术人员很清楚可以在本发明的实施方案中作各种改进
15 和改变。因此希望以下的实施方案能够覆盖落入本发明权利要求及其等效物范围内的改进和改变。

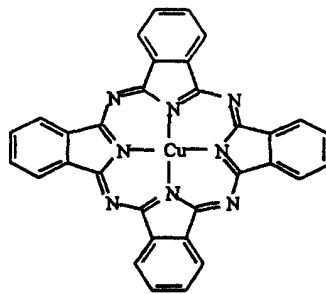
第一实施方案

20 本发明的第一实施方案是利用Li作为碱金属制造图2所示的有机EL显示器。

该显示器的制造方法如下。

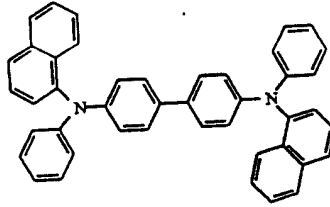
1) 将具有以下结构式所示结构的CuPc（铜酞菁）涂布在ITO的透明基板上，涂布厚度约为25nm，以作为空穴注入层（HIL）。

25



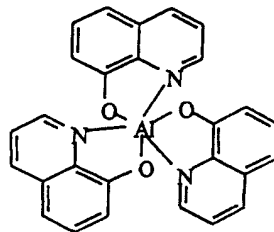
2) 然后, 在其上涂布约35nm厚的具有如下结构式的NPD, 作为空穴传输层。

5



3) 按照约1%的量用Co6掺杂具有以下结构的Alq₃, 然后将其涂布在空穴传输层上, 从而形成发绿光的层

10



4) 在其上以Alq₃作为电子传输层进行涂布, 厚度约为35nm。

15

5) 在电子传输层上将星型衍生物和Li一同沉积, 从而形成缓冲层。在这种情况下, 两种材料的比例如下所示:

星型衍生物:Li=x:y, 其中x=1-100, y=1, 或者x=1, y=1-100。

另外其总体厚度是0.1-10nm。

6) 然后将Al作为阴极在其上进行涂布, 厚度为200nm。

20

第二实施方案

本发明的第二实施方案用于制造图3所示的有机EL显示器。按照与第一实施方案同样的方式制造显示器, 但是其中缓冲层的形成步骤不一样。

25

首先, 通过真空沉积方法来沉积约2nm厚的星型衍生物。在沉积的星型衍生物上沉积约1nm厚的Li。星型衍生物层和Li层的厚度均可在0.1-20nm内选择。星型衍生物层和Li层的形成顺序也可以颠倒过来。但是总体厚度是0.1-40nm。

30

第三实施方案

本发明的第三实施方案用于制造如下有机EL显示器，其中当星型衍生物和Li彼此混合时，该有机EL显示器具有基于这两种材料的位置而产生的浓度梯度。按照与第一实施方案同样的方式制造该显示器，但是其中缓冲层的形成步骤不一样。

5

也就是，在阴极与缓冲层接触的界面处，星型衍生物:Li=x:y (x是1, y是0)，在电子传输层和缓冲层之间的界面处，星型衍生物:Li=x:y (x是0, y是1)，在阴极与缓冲层接触的一个界面至有机层与缓冲层接触的另一个界面之间，x和y值呈线性变化。

10

缓冲层的总厚度为0.1-100nm。

图4表示根据本发明具有缓冲层的显示器设备与没有缓冲层的显示器设备之间亮度曲线比较图。

15

在图4中，“—■—”表示包括CuPc/(Alq3+掺杂剂)/Alq3/Li(10Å)/Al的有机EL显示器，“—●—”表示包括CuPc/(Alq3+掺杂剂)/Alq3/1:1星型物:Li缓冲层(100Å)/Al的另一个有机EL显示器。如图所示，具有缓冲层的显示器具有高亮度。

20

本发明将包括碱金属或碱土金属化合物以及星型衍生物的缓冲层插入到阴极和电子传输层（或发光层）之间，由此改善了有机EL显示器的效率和耐用性。星型衍生物有助于改善阴极和有机层之间的粘合性，碱金属或碱土金属化合物降低了电子注入势垒。

25

另外，本发明的缓冲层起到了抑制水渗透进入有机EL显示器的作用，并且缓冲层的使用提高了有机层的总体厚度，从而降低了显示器的电容。因此本发明能够改善有机EL显示器的效率和耐用性。

本领域的技术人员可以理解，可以在本发明中作出各种改进和改动。因此本发明希望覆盖落入本发明权利要求和其等效物范围内的改进和改动。

图 1
现有技术



图 2

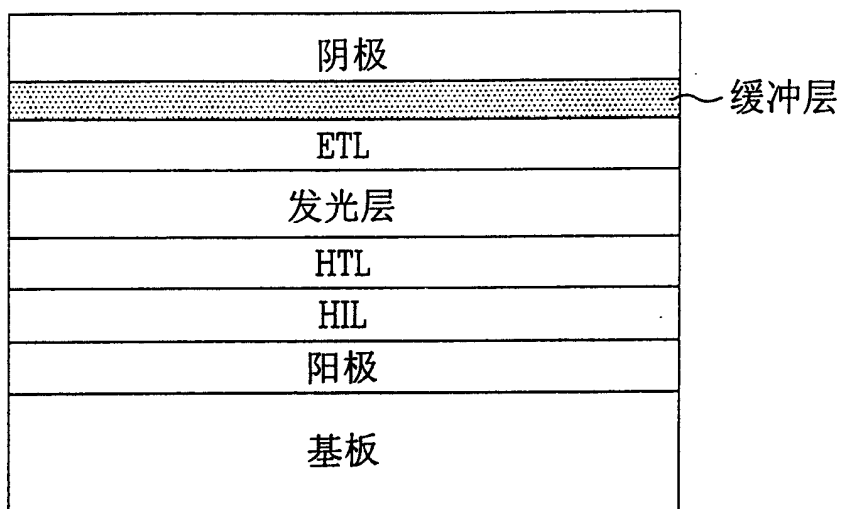


图 3

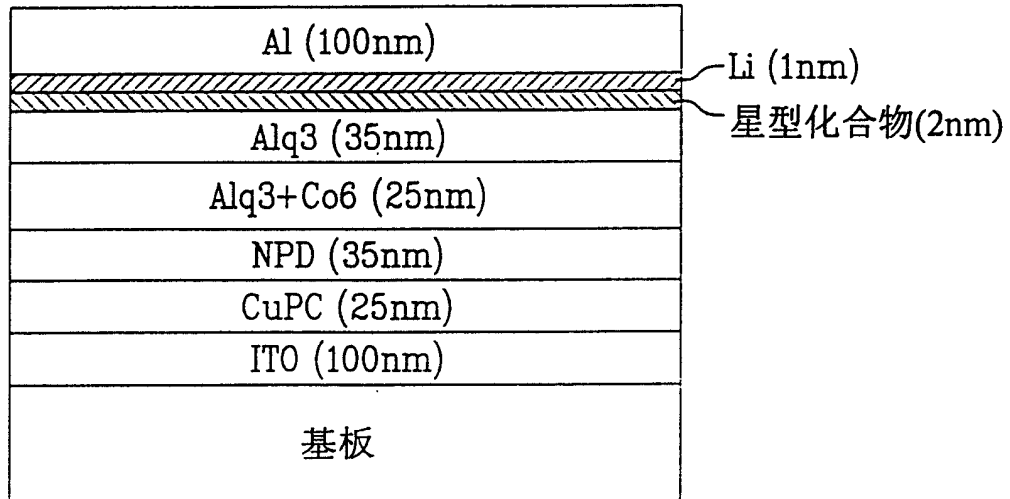


图 4

