

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 200410026477.3

H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
H05B 33/26 (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100438118C

[22] 申请日 2004.3.15
[21] 申请号 200410026477.3
[73] 专利权人 深圳市中显微电子有限公司
地址 518083 广东省深圳市盐田区北山工业区 6 栋 1-5 层
[72] 发明人 周卫华 付 东 张 泓 王克斌 姜翠宁
[56] 参考文献
US5049780A 1991.9.17
US20030067266A 2003.4.10
审查员 梁忠益

[74] 专利代理机构 广东星辰律师事务所
代理人 李启首

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 4 页

[54] 发明名称
高显示对比度的有机电致发光器件及其制造方法

[57] 摘要
本发明公开了一种高显示对比度的有机电致发光器件及其制造方法，旨在解决现有的有机电致发光器件显示对比度不足等问题，包括绝缘基层 (102)，在所述的基层 (102) 上是由透明导电氧化膜构成的阳极层 (104)，在所述的阳极层 (104) 上形成有机或聚合物发光结构层；在所述的发光结构层上形成阴极层，在所述的阴极层内包含一层有一氧化硅掺杂的铝膜，利用该层膜对环境光的高吸收、低反射的特性，即通过减小对进入有机电致发光器件的环境光的反射率来增强其显示对比度，因而可以改善器件的可读性。

116
114
112
110
108
106
104
102

120

1. 一种高显示对比度的有机电致发光器件，包括绝缘基层（102），在所述的基层（102）上是由透明导电氧化膜构成的阳极层（104），在所述的阳极层（104）上形成有机或聚合物发光结构层；在所述的发光结构层上形成阴极层，其特征在于：在所述的阴极层内包含一层有一氧化硅掺杂的铝膜，一氧化硅和纯铝的掺杂质量比例为 1: 3~5。
2. 如权利要求 1 所述的高显示对比度的有机电致发光器件，其特征在于：所述的绝缘基层（102）为由透明的玻璃或塑料材料形成。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的高显示对比度的有机电致发光器件，其特征在于：所述的一氧化硅掺杂的铝膜中，一氧化硅与铝的质量比为 1: 5。
4. 一种高显示对比度的有机电致发光器件的制造方法，包含以下步骤：
 - a. 在绝缘基层即基片上通过酸刻形成阳极图形并进行预处理；
在超高真空环境下，完成下列步骤：
 - b. 向阳极层上蒸发沉积空穴传输层；
 - c. 用真空蒸镀的方式，通过蒸发生成电子传输层；
 - d. 向所述的有机或聚合物发光结构层上依次蒸发金属氟化物层和金属阴极层；
 - e. 向所述的金属阴极层上同时蒸发沉积一氧化硅和铝膜，形成一层有一氧化硅掺杂的铝膜，即低反射层；

- f. 再向所述的低反射层上蒸发形成铝膜。
5. 如权利要求 4 所述的高显示对比度的有机电致发光器件的制造方法，其特征在于：在实施步骤 e 时，所述的一氧化硅和铝的掺杂质量比例为 1: 5。

高显示对比度的有机电致发光器件及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光器件及其制造方法，尤其涉及可以增加显示对比度的有机电致发光器件及其制造方法。

背景技术

有机电致发光器件作为可以在低电压下驱动的轻质薄型显示器已被广泛地使用，传统的有机电致发光显示器件的结构，参照图1，一般包括透明的绝缘基层102，该层一般由透明的玻璃或塑料，如氧化铟锡（ITO）玻璃；在基层102上是一层由透明导电氧化膜构成的阳极层104；在阳极层104上形成有机电致发光器件的中间层：依次包括空穴传输层106和，作为发光层和电子传输层的中间层108；110是金属氟化物层，112是金属阴极层。现有的一种典型的有机电致发光器件的结构可以这样表示：ITO/NPB/Alq/LiF/Al。

这种结构的有机电致发光器件由于构成金属阴极层的材料，如Mg、Ag具有高反射性，使用时，环境光会进入器件，然后从具有高反射性的电极界面反射出来，因此器件的显示对比度大大降低。这种现象特别不利于有机电致发光器件在户外的使用，因为强的环境光进入器件然后反射回来降低了对比度，对比度的降低也就降低了观察者对器件的可读性。

为解决上述问题，可以通过在发光层和阴极电极层界面之间增加

一层光吸收层来减小对环境光的反射,这就需要该吸收层除了能吸收光之外,还应该能导电以利于电子注入。2001年12月3日出版的第23期《Adv.Mater》杂志13页公开了一种有机电致发光器件,通过在缺氧氛围中沉积氧化锌来生成环境光反射减小层即吸收层,该层膜具有吸附性和导电性;可以进一步的将具有氧空位的氧化锌层应用到有机电致发光器件中,所得的器件结构为:ITO/NPB/Alq/LiF/Al/ZnO/Al。其驱动电压与具有传统结构的有机电致发光器件基本接近,然而,这种使用ZnO作为光吸收层的有机电致发光器件的发光性能(发光亮度与电流密度)差不多只是传统器件的一半,因而并不能改善在强环境光下,观察者对器件的可读性或有机电致发光器件的显示对比度,实践中也基本未被采用。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是旨在提出一种有高显示对比度的有机电致发光器件及其制造方法。

根据本发明,一种高显示对比度的有机电致发光器件,包括绝缘基层,在所述的基层上是由透明导电氧化膜构成的阳极层,在所述的阳极层上为有机或聚合物发光结构层;在所述的发光结构层上形成阴极层,在所述的阴极层内包含一层有一氧化硅掺杂的铝膜,一氧化硅和纯铝的掺杂质量比例为1:(3-5)。

一种高显示对比度的有机电致发光器件的制造方法,包含以下步骤:

- a、在绝缘基层即基片上通过酸刻形成阳极图形并进行预处理;

在超高真空环境下，完成下列步骤：

- b. 向阳极层上蒸发沉积空穴传输层；
- c. 用真空蒸镀的方式，通过蒸发生成电子传输层；
- d. 向所述的有机发光结构层上依次蒸发金属氟化物层和金属阴极层；
- e. 向所述的金属阴极层上同时蒸发沉积一氧化硅和铝膜，形成一层有一氧化硅掺杂的铝膜，即低反射层；
- f. 再向所述的低反射层上蒸发形成铝膜。

本发明由于在阴极层内通过热蒸发法沉积形成一层有一氧化硅掺杂的铝膜，利用该层膜对环境光的高吸收、低反射的特性，即通过减小对进入有机电致发光器件的环境光的反射率来增强其显示对比度，因而可以改善器件的可读性。

本发明的目的，特征及优点将通过实施例结合附图进行详细说明。

附图说明

图1是现有的有机电致发光器件的结构简图；

图2是本发明所述的有机电致发光器件的结构简图；

图3是本发明所述的有机电致发光器件的电流密度、电压和亮度的关系图；

图4是本发明所述的有机电致发光器件的电流效率、电流密度和亮度的关系图；

图5是现有的有机电致发光器件的电流密度、电压和亮度的关系

图;

图 6 是现有的有机电致发光器件的电流效率、电流密度和亮度的关系图;

图 7 是本发明所述的有机电致发光器件的光反射性和波长的关系图。

具体的实施方式

参照图 2, 本发明的有机电致发光器件 120, 其基层是 102 层, 该层一般具有电绝缘性, 可以是透光材料, 比如玻璃或塑料, 阳极是 104 层, 该层是透明导电氧化膜, 在阳极上形成有机电致发光器件的中间层, 即形成有机或聚合物(高分子)发光结构层, 包括空穴传输层 106 和电子传输层 108, 电子传输层 108 也作为发光层, 位于空穴传输层上面, 层 110 是金属氟化物层, 层 112 是金属阴极层, 为了增强电子注入, 金属氟化物层 110 和金属阴极层 112 交迭在电子传输层上, 金属氟化物层 110 在金属阴极层 112 和电子传输层 108 之间形成缓冲层; 图中的层 114 是通过热蒸发沉积而成的 SiO: Al 膜, 即一氧化硅掺杂的铝膜, 它是便于在金属阴极层 116 和金属阴极层 112 之间电接触的黑色导电层, 可以通过该有一氧化硅掺杂的铝膜 114 吸收部分进入有机电致发光器件的环境光, 并减小对进入有机电致发光器件的环境光的反射来增强显示对比度。层 116 是金属阴极层, 主要是提供有机电致发光器件与外接电源之间的连接, 简单的说, 本发明的有机电致发光器件的阴极可依次包括有金属氟化物层 110、金属阴极层 112、有一氧化硅掺杂的铝膜 114 和金属阴极层 116。

图1是现有的有机电致发光器件的结构简图。与本发明比较，现有的有机电致发光器件的结构除不包含上述的有一氧化硅掺杂的铝膜114以外，其余结构与本发明大致相同，即阴极仅包括有金属氟化物层110和金属阴极层112，由于现有的有机电致发光器件缺少一层能够降低环境光的反射强度的有一氧化硅掺杂的铝膜，即低反射层114，因而显示对比度不及本发明。

有机电致发光器件的工作原理是：当阳极的电位高于阴极时，空穴即正电荷载体从阳极进入空穴传输层106，电子则进入电子传输层108，注入的电子和空穴均向相反的电极方向移动，结果是空穴和电子进行再结合，且以光的形式释放能量，因此产生了电致发光。

有机电致发光器件120的基片102一般具有电绝缘性和透光性，阳极104是透明导电氧化膜(TCO)，基片102和透明氧化膜104的透光性对于通过基片观察有机电致发光器件OLEDs发光的效果是令人满意的，通过在器件阴极中加入具有低反射率的层114，可以大大的减小对环境光的反射，在这种情况下，对比度得以改善，SiO:Al做为低反射层，是有机电致发光器件的中间层。

在蒸发沉积SiO:Al膜之前，有机发光结构层层先沉积在经过紫外光臭氧(UVO)处理过的具有透明氧化膜(TCO)的玻璃基片上。

有机电致发光器件的空穴传输层包含至少一个空穴传输芬芳叔胺，后者可以理解为至少含有一个直接与碳原子相连的三价氮原子，至少其中的一个是芬芳环中的元素。在芬芳叔胺的结构中，可以是芬芳化合物，例如单芳基化合物、二芳基化合物、三芳基化合物和多芳

基化合物。

有机电致发光器件的发光层由发光材料或荧光发光材料组成,在该区域由于电子空穴的配位再结合产生电致发光。在这个简单的结构中,发光层一般由具有高荧光效率的高纯材料组成。在有机电致发光器件中,形成发光层的成膜材料是金属螯合 8-羟基喹啉盐化合物,包括 8-羟基喹啉盐本身(通常指 8-喹啉或 8-羟基喹啉),该化合物性能好易成膜。

从前面所讲的可以得到,很显然金属可以是一价、二价或三价金属。举个例子,金属可以是碱金属,如锂、钠和钾;也可以是碱土金属,如镁、钙或者普通金属如硼或者铝。一般情况下,任何被采用的一价、二价和三价金属都是有用的螯合金属,比较有名的是三 8-喹啉铝,即: Alq 材料,它们可以产生很好的绿色电致发光。

在具体实施时,发光材料由主材料掺杂一种或几种荧光染料的成份组成。用这种方法可以得到高效率的有机电致发光器件,同时,电致发光的颜色可以通过调节主材料中不同发光波长段的掺杂材料而获得。选择荧光材料做为掺杂材料,可以调节发出光的色彩的一个重要原因是:当它们存在于主材料当中时,之间存在的能带隙能量对比关系,该能带隙能量被定义为最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道之间的能量差。为了主材料到掺杂材料分子之间的能量有效传递,掺杂材料的能带隙小于主材料的能带隙是必备条件。

在本发明中,形成发光层并适合电子空穴再结合的主材料是 Alq,高效的蓝光材料同样可以做为材料,因为它们的能带间隙大于本发

明提到的掺杂材料的能带间隙。

本发明的有机电致发光器件采用的阴极结构是 LiF/Al/SiO+Al/Al, 第一层的 Al/LiF 双分子层结构也可以加强电子注入, 这在 Hung et al 的美国专利 5624604 中涉及到了; SiO+Al 层减小了环境光的反射, 或者说它增强了有机电致发光器件的显示对比度; 最后的 Al 层提供了有机电致发光器件和外部电源的电接触。

本发明中, 制备 SiO: Al 膜是以纯铝蒸发源和高纯一氧化硅蒸发源, 在 2×10^{-6} mbar 至 5×10^{-6} mbar 的真空系统中共蒸得到的。为了获得 SiO: Al 膜可变的特性, 对本底真空度、工作真空度、沉积速率、SiO 和 Al 之间的沉积比例和膜厚进行了优化, 源与基片之间的固定距离为 300mm, 工作真空度为 5×10^{-6} mbar, 对于所有的沉积物而言本底真空度低于 5×10^{-6} mbar, 在沉积速率大约为 $10 \text{ \AA}/\text{s}$, SiO: Al 的质量比为 1: 5 时可获得最佳的膜层性能。基片没有进行加热, 膜的电阻率低于 $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, 在可见光范围内光反射率 (通过区分 SiO: Al 膜和纯 Al 膜而获得, $R_{\text{SiO: Al}}/R_{\text{Al}}$) 低于 0.1, 如图 7 所示。

在本发明中发现一氧化硅掺杂的铝膜可以有效的减小从阴极表面来的环境光的反射, 这个特征大大的改善了有机电致发光器件的显示对比度。

多层有机电致发光器件的中间层材料的选择是首先要能够成膜, 换句话说, 即在厚度小于 $5000 \text{ \AA}$ 时可以生产连续膜。有机电致发光器件的中间层首选的成膜方法是真空气相沉积法。特别是薄的连续膜层可以通过这种方法获得。具体的说, 可以制造厚度低至 $50 \text{ \AA}$ 的单

层膜并仍然能够达到满意的有机 EL 器件性能，普遍认为有机电致发光器件的中间层的总厚度不低于 1000Å。

本发明中有机电致发光器件的其它成膜方法包括旋涂含有有机电致发光材料的溶液，真空气相沉积法和旋涂法结合的方法对于制造多层有机电致发光器件也是很有用。

本发明所述的有对比度增强层，即有低反射层的有机电致发光器件，结构可以描述为：

玻璃/ITO/NPB (800Å) /Alq (600Å) /LiF (30Å) /Al (50Å)
/SiO₂+Al (1000Å) /Al (1000Å)

上述满足本发明要求的有机电致发光器件可以具体通过下面的方法获得：

a). 在绝缘基层 102 即基片上通过酸刻形成阳极图形并进行预处理：将带有 ITO 图形的玻璃基片 (ITO 面电阻=30Ω/□) 依次通过超声波溶液、去离子水冲洗、甲苯汽脱脂、在烘箱中烘干一整夜后在紫外光臭氧中处理 25 分钟；

在超高真空环境下，完成下列步骤：

b). 从钽蒸发舟中向 ITO 阳极上沉积空穴传输层 (α-NPB) 800 Å；

c). 从钽蒸发舟中通过蒸发生成发光层 Alq 600Å，同时也做为电子传输层；

d). 在 Alq 层上，从两个独立的钽蒸发舟依次蒸发金属氟化物层 LiF (30Å) 和金属阴极层 Al (50Å)，前述的金属氟化物层和金属阴极层做为缓冲层，并以此来增强向 Alq 层的电子注入；

e). 在上面薄的金属阴极层 Al 膜上, 从两个独立的钽蒸发舟同时蒸发低反射导电层: 高纯一氧化硅 SiO 和纯铝 Al, 形成有一氧化硅掺杂的铝膜, 即低反射层 114, 高纯一氧化硅 SiO 和纯铝 Al 的掺杂质量比例 1: (3-5), 最好为 1: 5, 该层的厚度一般控制在 1000Å 左右;

f). 在低反射层上, 从钽蒸发舟蒸发形成 Al 膜, 厚度为 1000Å.

而现有的无对比度增强层的有机电致发光器件, 结构为: 玻璃 /ITO/NPB (800Å) /Alq (600Å) /LiF (30Å) /Al (2000Å), 可以通过下面的方法获得:

a). 在绝缘基层 102 即基片上通过酸刻形成阳极图形并进行同样的预处理;

在超高真空环境下, 完成下列步骤:

b). 从钽蒸发舟中向 ITO 阳极上沉积空穴传输层 (α -NPB) 800 Å;

c). 从钽蒸发舟中通过蒸发生成发光层 Alq 600Å, 同时也做为电子传输层;

d). 在 Alq 层上, 从两个独立的钽蒸发舟依次蒸发 LiF 缓冲层 (30Å)、Al (2000Å) 来增强向 Alq 层的电子注入;

对于以上两个器件, 所有的膜层, 包括 NPB、Alq、LiF、Al 和 SiO 均是在本底真空维持在低于 5×10^{-6} mbar 时生成的, 在连续沉积的过程中没有发生真空度突变, NPB、Alq 和 LiF 的沉积速率维持在 1Å/S, 而 SiO+Al 的质量比保持在 1: 5 左右, Al 的沉积速率控制在 10Å/S, 沉积工作完成后, 器件保持在同样真空环境中冷却 15 分钟,

然后器件被取出进行性能评估和光反射性研究，每一个发光区域面积是 0.1cm^2 。

电流密度—电压—亮度（I—V—B）特性可以在室温下，通过光谱摄像管 PR650 分光光度计和计算机控制的直流电源来测量，每一个器件都进行 I—V—B 测量，测量结果如图 3 和图 5 所示；有机电致发光器件的电流效率、电流密度和亮度特性则如图 4 和图 6 所示。

从带有和没有 SiO_2/Al 阴极的器件中出来的光输出量具有相似的开启电压 2.3V、3V；发光效率分别为 2cd/A 和 4.2cd/A 。为了获得 100mA/cm^2 ，现有的无对比度增强层的有机电致发光器件和上述的有对比度增强层的有机电致发光器件的驱动电压分别是 9V 和 11.4V。在电流密度为 100mA/cm^2 时，前者可以获得 4400cd/m^2 的亮度， 4.2cd/A 的电流效率，同时，后者可以获得 2000cd/m^2 的亮度， 2cd/A 的电流效率。

112
110
108
106
104
102

图 1

116
114
112
110
108
106
104
102

120

图 2

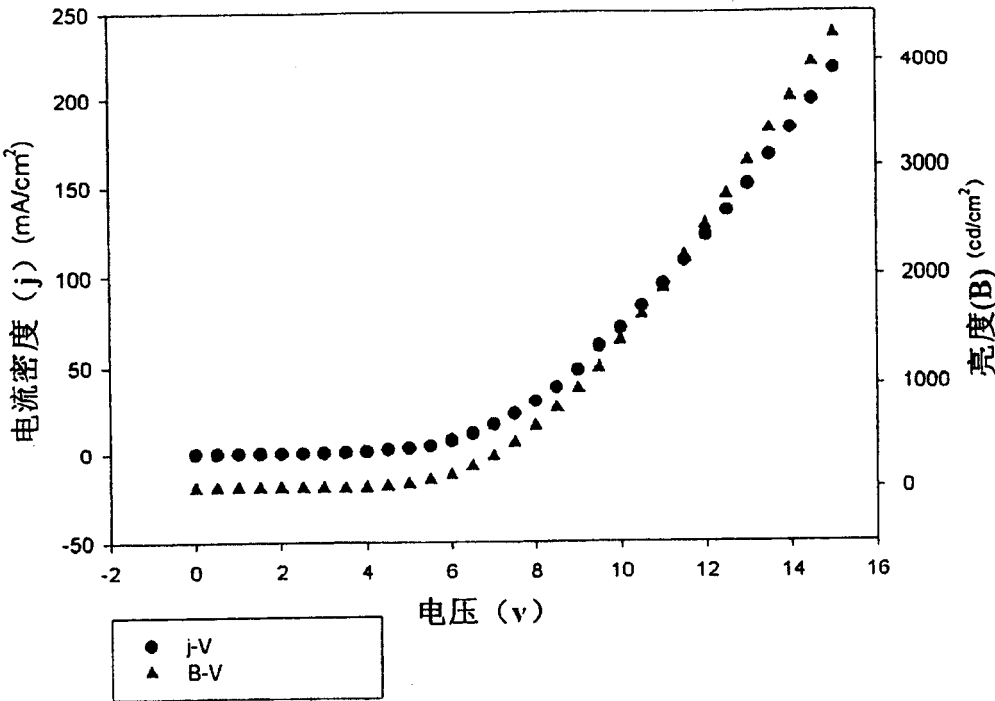


图 3

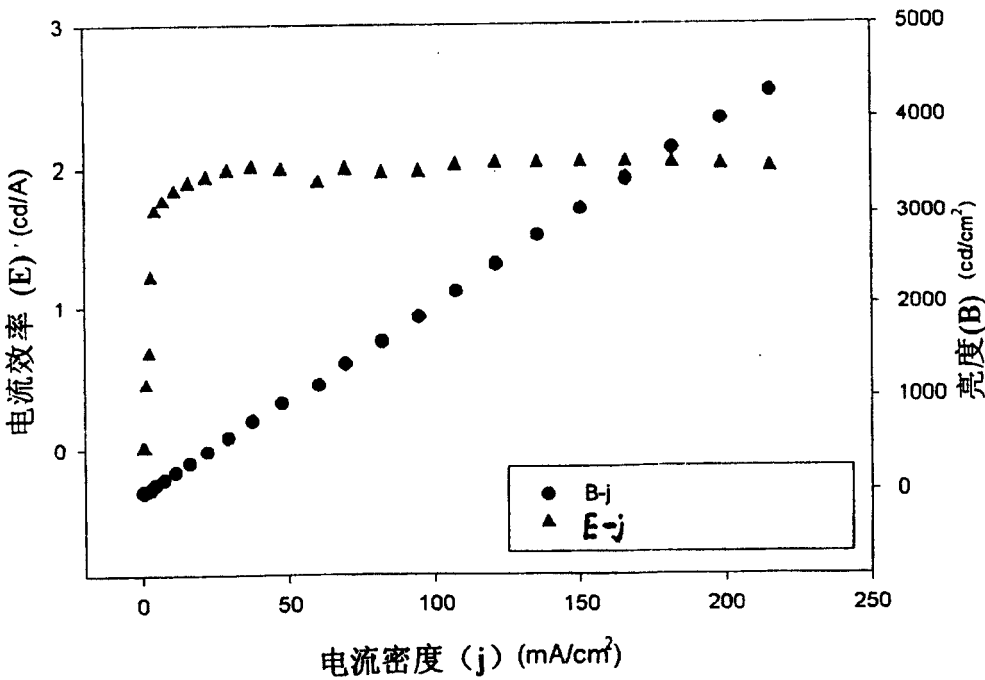


图 4

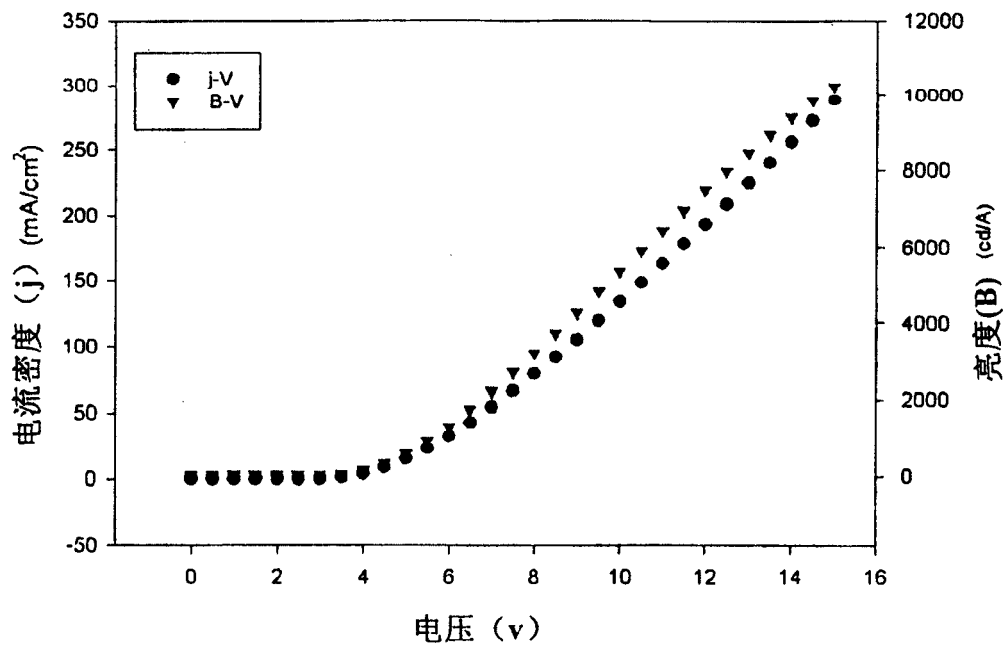


图 5

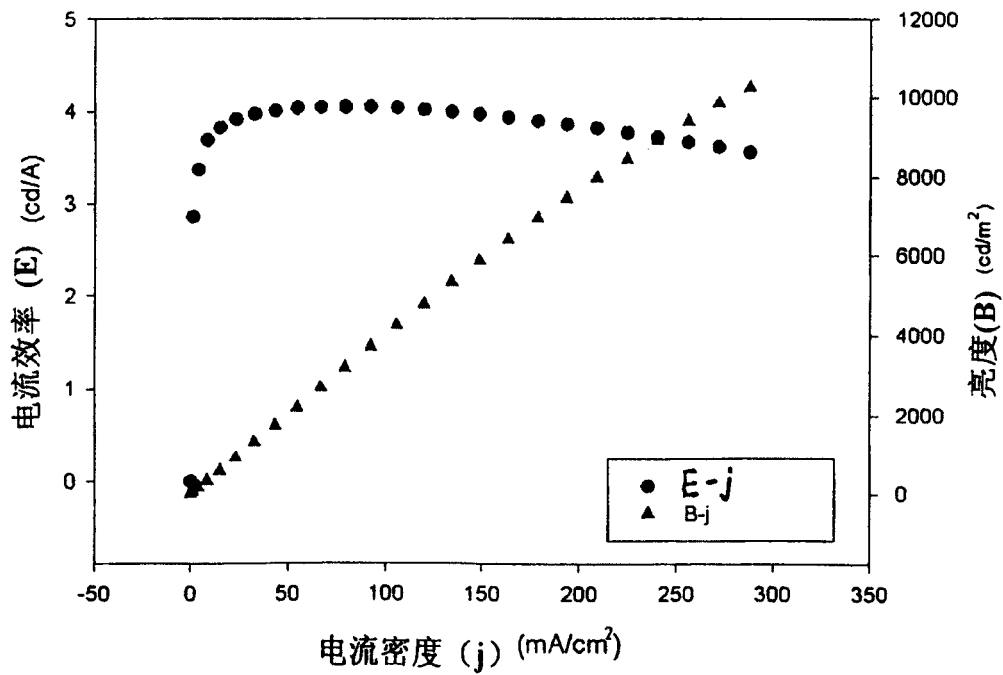


图 6

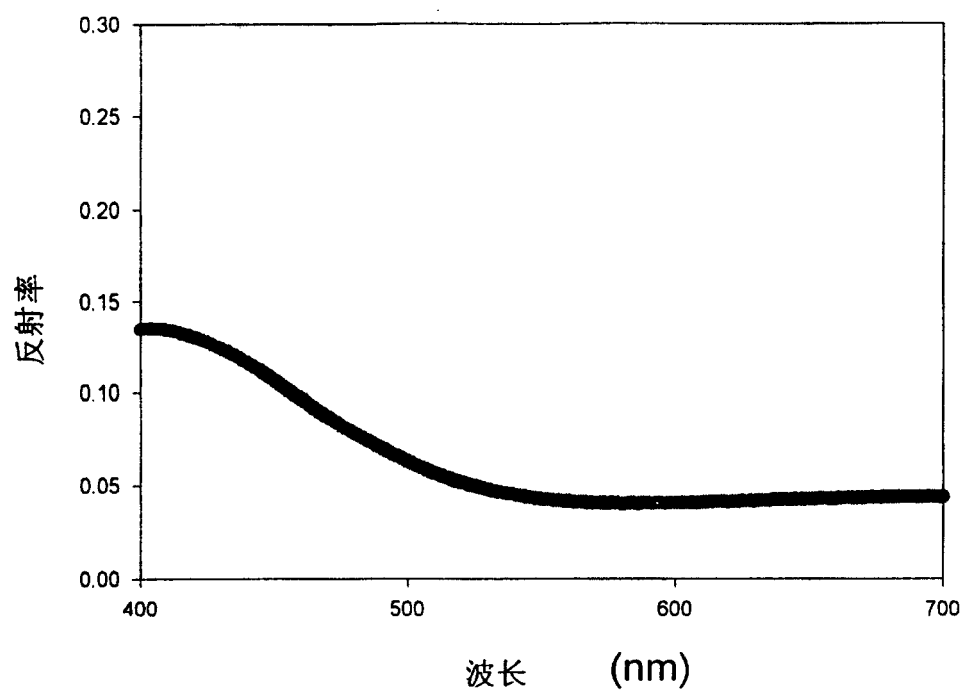


图 7

专利名称(译)	高显示对比度的有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	CN100438118C	公开(公告)日	2008-11-26
申请号	CN200410026477.3	申请日	2004-03-15
当前申请(专利权)人(译)	深圳市中显微电子有限公司		
[标]发明人	周卫华 付东 张泓 王克斌 姜翠宁		
发明人	周卫华 付东 张泓 王克斌 姜翠宁		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/56 H05B33/26 H05B33/22 H05B33/10		
其他公开文献	CN1671264A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种高显示对比度的有机电致发光器件及其制造方法，旨在解决现有的有机电致发光器件显示对比度不足等问题，包括绝缘基层(102)，在所述的基层(102)上是由透明导电氧化膜构成的阳极层(104)，在所述的阳极层(104)上形成有机或聚合物发光结构层；在所述的发光结构层上形成阴极层，在所述的阴极层内包含一层有一氧化硅掺杂的铝膜，利用该层膜对环境光的高吸收、低反射的特性，即通过减小对进入有机电致发光器件的环境光的反射率来增强其显示对比度，因而可以改善器件的可读性。

116
114
112
110
108
106
104
102