

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810113672.8

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

[43] 公开日 2009年1月14日

[11] 公开号 CN 101345292A

[22] 申请日 2008.5.29

[21] 申请号 200810113672.8

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市清华大学何添楼 111 室

共同申请人 北京维信诺科技有限公司

昆山维信诺显示技术有限公司

[72] 发明人 邱 勇 刘 嵩

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种顶发光 OLED 显示器件及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种新型从顶部发光的有机发光器件及其制备方法，属于有机发光显示技术领域。一种有机电致发光器件，包括基板、阳极层和阴极层，以及形成在两个电极之间的有机层，该有机层中包括至少一个发光层，其透明阴极结构包括三层，分别是电荷注入层、电荷传导层、增透层。本发明采用真空蒸镀的方法制备上述阴极层结构。本发明的技术方案能够制备出低电压、高效率的透明 OLED 显示器件和顶发光 OLED 显示器件。

- 1、一种有机电致发光器件，包括基板、阳极层和阴极层，以及形成在两个电极之间的有机层，该有机层中包括至少一个发光层，其特征在于，所述阴极层中包括电荷注入层、电荷传导层和透射层三部分结构。
- 2、根据权利要求1所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述阴极层中电荷注入层的材料选自至少一种碱金属、碱金属化合物，电荷传导层材料的材料选自金属银、氧化铟锡、氧化铟锌，透射层的材料选自折射率大于1.2小于2.5的有机材料或无机材料。
- 3、根据权利要求书2所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述阴极层中的透射层的材料优选自Alq₃、氟化镁、一氧化硅、二氧化硅、氟化钙、硒化锌、硫化锌、氧化锌、氧化铟锡、氧化铟锌。
- 4、根据权利要求书1所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述阴极层中电荷注入层的厚度为0.5nm至50nm，电荷传导层的厚度为10nm至50nm，透射层的厚度数值在四分之一发射光的峰值波长除以透射层材料的折射率后分别加减10nm的范围内。
- 5、根据权利要求书1所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述基板的材料选自玻璃、塑料、金属薄片或硅片。
- 6、根据权利要求书1所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述阳极层材料选自氧化铟锡、氧化锌、氧化铟锌、银、金或铝。
- 7、根据权利要求书1所述的有机电致发光器件，其特征在于，在阳极层上还包括由金属形成的全反射层，所述金属材料选自银、金或铝。
- 8、根据权利要求书1所述的有机电致发光器件，其特征在于，有机层中还包括空穴传输层和电子传输层。
- 9、根据权利要求书1所述的有机电致发光器件，其特征在于，有机层中还包括空穴注入层，所述空穴注入层的材料选自2,3,6,7,10,11-六氨基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯撑、CuPc、MTDATA、MoO_x、Ag₂O、碳氟化合物。
- 10、根据权利要求书1所述的有机电致发光器件，其特征在于，有机层中还包括电子注入层，所述电子注入层材料选自镁、钙、锂、铯，或选自镁、钙、锂及铯的化合物。
- 11、根据权利要求书1或8所述的有机电致发光器件，其特征在于，有机层中还包括

电子注入层，所述电子注入层为掺杂结构，在有机材料中掺杂镁、钙、锂或铯中的至少一种金属，或在有机材料中掺杂至少一种镁、钙、锂或铯的化合物，所述有机材料选自 Alq₃、Bphen。

12、一种制备权利要求 1 所述的有机电致发光器件的方法，其特征在于，采用真空蒸镀的方法制备阴极层结构，首先在真空蒸镀条件下通过直接分解金属及其化合物材料的化合物制成阴极层中的电荷注入层，然后再继续依次蒸镀阴极层中的电荷传导层材料和透射层材料。

13、根据权利要求书 12 所述的有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，由氮化锂在蒸镀速率为 0.005 至 0.1 nm/s，蒸镀温度为 400 至 450℃的条件下分解制备出作为电荷注入层材料的 Li 薄膜，膜厚为 0.5nm 至 50nm。

14、根据权利要求书 12 所述的有机电致发光器件的制备方法，其特征在于，由硼氢化钾在蒸镀速率为 0.005 至 0.1 nm/s，蒸镀温度为 300 至 400℃的条件下分解得到制备出作为电荷注入层材料的 KH 薄膜，膜厚为 0.5nm 至 50nm。

一种顶发光 OLED 显示器件及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种新型从顶部发光的有机发光器件及其制备方法，属于有机发光显示技术领域。

背景技术

有机发光器件根据光的出射方向不同，有两种技术方案：一是从器件基板方向出射发射光，称为底发光器件；另一种是从器件背向基板的方向出射反射光，称为顶发光器件。目前，业界所用的 OLED 产品多为底发光器件。然而随着有源矩阵电致发光器件（以下简称 AMOLED）产品的广泛开展研发以及其在制备柔性器件中的应用，特别是在柔软的不锈钢基片上的 OLED 显示器的研究，顶发光器件已经受到广泛的关注。

与底发光器件采用 ITO 和 LiF/Al 分别作为阳极和阴极不同，顶发光器件要求阳极具有很强的反射率，且更为重要的是阴极具有一定的透过率，以确保发射光在通过阴极时不会被过多的吸收。在各种导电材料中，因 Ag 在全可见光范围内具有最高的反射率，消光系数最低，且电阻低，因此被认为是顶发光器件阴极和阳极的最佳选择。金属 Ag 的功函数为 -4.6eV，当作为 OLED 发光器件的电极时，特别是阴极时，由于与用作器件功能层中的有机材料的 LUMO 能级无法匹配，因此会导致 OLED 器件的性能不良。

为解决上述问题，现有技术中的一种方案是采用 LiF/Al/Ag 的阴极结构（APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 071111, 2007），然而使用 Al 薄膜后，发射光通过阴极时会被更多的消减。另一种方案是用活泼金属或其与 Ag 的混合物作为注入层的阴极结构（Appl. Phys. Lett. 84, 4614, 2004.），然而功函数较高的活泼金属，如 Li、Cs 等非常容易与环境中的水、氧等气氛反应，保存和使用均有很大的问题，如果 Ca、Mg 等金属，制备如 Mg:Ag/Ag、Ca/Ag 等阴极，因使用这些材料作为制备为空穴注入层也需要较大的厚度，这样会影响光的透光率而导致降低出射光的强度。

发明内容

本发明的目的是开发出一种 OLED 器件用的透明阴极结构，以实现制备透明的 OLED 器件或顶发光的 OLED 器件。

本发明的具体技术方案是提出一种有机电致发光器件，包括基板、阳极层和阴极层，以及形成在两个电极之间的有机层，该有机层中包括至少一个发光层，其透明阴极结构包括三层，分别是电荷注入层、电荷传导层、增透层。

阴极层中电荷注入层的材料选自至少一种碱金属、碱金属化合物、碱土金属或碱土金属化合物，电荷传导层材料的材料选自金属银、氧化铟锡、氧化铟锌，透射层的材料选自折射率大于1.2小于2.5的有机材料或无机材料。

阴极层中的透射层的材料优选自 Alq_3 、氟化镁、一氧化硅、二氧化硅、氟化钙、硒化锌、硫化锌、氧化锌、氧化铟锡、氧化铟锌。

阴极层中电荷注入层的厚度为0.5nm至50nm，电荷传导层的厚度为10nm至50nm，透射层的厚度数值在四分之一发射光的峰值波长除以透射层材料的折射率后分别加减10nm的范围内。

本发明的有机电致发光器件中基板的材料选自玻璃、塑料、金属薄片或硅片。阳极层材料选自氧化铟锡、氧化锌、氧化铟锌、银、金或铝。当本发明的器件作为顶部发光时，在阳极层上还可以包括由金属形成的全反射层，该金属材料选自银、金或铝。本发明的有机电致发光器件中有机层中还可包括空穴传输层和电子传输层；有机层中还可包括空穴注入层，所采用的材料选自2,3,6,7,10,11-六氟基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三苯撑、CuPc、MTDATA、 MoO_x 、 Ag_2O 、碳氟化合物；有机层中还可包括电子注入层，所采用的材料选自镁、钙、锂、铯，或选自镁、钙、锂及铯的化合物，电子注入层还可为掺杂结构，即在有机材料中掺杂镁、钙、锂或铯中的至少一种金属，或在有机材料中掺杂至少一种镁、钙、锂或铯的化合物，上述有机材料选自 Alq_3 、Bphen。

本发明同时提出制备上述的有机电致发光器件的方法，采用真空蒸镀的方法制备阴极层结构，首先在真空蒸镀条件下通过直接分解金属及其化合物材料的化合物制成阴极层中的电荷注入层，然后再继续依次蒸镀阴极层中的电荷传导层材料和透射层材料。

本发明的制备方法中采用氯化锂在蒸镀速率为0.005至0.1 nm/s，蒸镀温度为400至450℃的条件下分解制备出作为电荷注入层材料的Li薄膜，膜厚为0.5nm至50nm。

本发明的制备方法中采用硼氢化钾在蒸镀速率为0.005至0.1 nm/s，蒸镀温度为300至400℃的条件下分解得到制备出作为电荷注入层材料的KH薄膜，膜厚为0.5nm至50nm。

本发明在制备阴极中的电荷注入层时使用前驱体材料，如 Li₃N、Cs₂CO₃、KBH₄ 等，通过在加热过程中分解，进而用热蒸发工艺制备低功函数的金属，如 Li、Cs 等；电荷传导层使用电导率高、可见光波段的消光系数低的 Ag；透射层使用折射率大于 1.2，小于 2.5 的有机材料或无机材料，进而形成如 Li/Ag/Alq₃、KH/Ag/SiO 等结构的阴极，制备成为可顶发光的 OLED 显示器。

当制备顶发光器件是，阳极使用 Ag，在 Ag 上制备特定厚度的 HIL 材料，厚度满足公式：

$$\frac{2\sum_i L_i \cdot n_i}{\lambda_{\max}} + \frac{\Theta}{2\pi} = m \quad (m \text{ 为整数})$$

其中，L 为有机层的厚度，n 为有机材料的折射率。

采用本发明的技术方案能够制备出低电压，高效率的透明 OLED 显示器件和顶发光 OLED 显示器件。

附图说明

图 1 为本发明有机电致发光器件的结构图，图中 1、阳极；2、有机层；3、透明电极；21、空穴注入层；22、空穴传输层；23、电子传输层；31、电荷注入层；32、电荷传导层；33、增透层

具体实施方案

本发明提出的有机电致发光器件中的基本结构包括：透明基体，可以是玻璃、塑料、金属薄片或硅片；第一电极层（阳极层），材料选自氧化铟锡、氧化锌、氧化镉锌、银、金或铝；在阳极层上还可以包括由金属形成的全反射层，该金属材料选自银、金或铝。作为第二电极的阴极层中包括电荷注入层、电荷传导层和透射层三部分结构。

电荷注入层的材料选自至少一种碱金属、碱金属化合物、碱土金属或碱土金属化合物，电荷传导层材料的材料选自金属银、氧化铟锡、氧化铟锌，透射层的材料选自 Alq₃、氟化镁、一氧化硅、二氧化硅、氟化钙、硒化锌、硫化锌、氧化锌、氧化铟锡、氧化镉锌。

电荷注入层的厚度为 0.5nm 至 50nm，电荷传导层的厚度为 10nm 至 50nm，透射层的厚度数值在四分之一发射光的峰值波长除以透射层材料的折射率后分别加减 10nm 的范围内。

有机电致发光层（EML），一般采用小分子材料，可以为荧光材料，如金属有机

配合物（如 Alq_3 、 GaQ_3 、 $\text{Al}(\text{Saph-q})$ 或 $\text{Ga}(\text{Saph-q})$ ）类化合物，该小分子材料中可掺杂有染料，掺杂浓度为小分子材料的 0.01wt%~20wt%，染料一般为芳香稠环类（如 rubrene）、香豆素类（如 DMQA、C545T）或双吡喃类（如 DCJTb、DCM）化合物中的一种材料，发光层材料也可采用咪唑衍生物如 CBP、聚乙烯咪唑（PVK），该材料中可掺杂磷光染料，如二(2-苯基吡啶)铱（ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ），二(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱（ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ），八乙基卟啉铂（PtOEP）等；电子传输层，使用材料也为小分子电子传输材料，一般为金属有机配合物（如 Alq_3 、 GaQ_3 、 $\text{Al}(\text{Saph-q})$ 、 BALq 或 $\text{Ga}(\text{Saph-q})$ ），芳香稠环类（如 pentacene、苝）或邻菲咯啉类（如 Bphen、BCP）化合物；8 为电源。

本发明的有机层中还可选自包括空穴注入层、空穴传输层、电子注入层等功能层。

空穴注入层（HIL）的材料可以采用铜酞菁（CuPc）、4,4'-三（N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基）-三苯基胺（m-MTDATA）、4,4'-三（N-2-萘基-N-苯基-氨基）-三苯基胺（2-TNATA）、2,3,6,7,10,11-六氟基-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯撑（以下简称 HAT）、CuPc、MTDATA、 MoO_x 、 Ag_2O 、碳氟化合物；

空穴传输层（HTL）的材料可以采用芳胺类和枝聚物族类低分子材料，优选为 NPB；

电子注入层材料选自镁、钙、锂、铯，或选自镁、钙、锂及铯的化合物，电子注入层还可为掺杂结构，即在有机材料中掺杂镁、钙、锂或铯中的至少一种金属，或在有机材料中掺杂至少一种镁、钙、锂或铯的化合物，上述有机材料选自 Alq_3 、Bphen。

下面将给出若干实施例，具体解释本发明的技术方案。应当注意到，下面的实施例仅用于帮助理解发明，而不是对本发明的限制。

实施例 1

1) 器件结构：ITO/NPB 40 nm/ Alq_3 50 nm/Li（原料为 Li_3N ）1 nm/Ag 30 nm/ Alq_3 75nm.

2) 有机发光层的制备：以刻蚀好特定图形的 ITO 导电玻璃基片作为衬底，将基片放在含清洗液的去离子水中超声波清洗，洗液温度约为 60℃，然后用红外烤灯将清洗完的基片烤干，放入蒸镀腔室中依次蒸镀空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极结构，蒸镀过程中腔室压强低于 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。本实施例中，有机层首先蒸镀 40nm 厚 N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1, 1'-

biphenyl-4,4'-diamine (NPB)作为空穴传输层,50nm厚的 tris(8-hydroxyquinolato) aluminum (Alq3)作为发光层及电子传输层。

3) 阴极结构的制备:在有机层后面依次蒸镀 1nm 厚的 Li3N、30nm 厚的 Ag 和 75nm 厚的 Alq3。

实施例 2

1) 器件结构: ITO/NPB 40 nm/Alq3 30 nm/Alq3:10%Li 20 nm/Li (原料为 Li3N) 0.5 nm/Ag 25 nm/SiO 80nm.

2) 有机发光层的制备:参照实施例 1。在电子传输层后,以双源共蒸的方式,制备 20nm 厚的掺杂结构的 Alq3:Li 作为电子注入层,通过速率控制使 Li 的掺杂比例为 10%。

3) 阴极结构的制备:在有机层后面依次蒸镀 0.5nm 厚的 Li3N、25nm 厚的 Ag 和 100nm 厚的 ZnSe。

实施例 3

1) 器件结构: Ag/HAT 50 nm/NPB 20 nm/Alq3 50 nm/Li (原料为 Li3N) 2 nm/Ag 35 nm/Alq3 75nm.

2) 有机发光层的制备:在清洗的玻璃基板上,首先蒸镀 150nm 金属 Ag,和 50nm 空穴注入层 HAT,之后参照实施例 1 分别制备 20nm 的 NPB、50nm 的 Alq3。

3) 阴极结构的制备:在有机层后面依次蒸镀 2nm 厚的 Li3N、35nm 厚的 Ag 和 75 nm 厚的 Alq3。

实施例 4

1) 器件结构: Ag/MoOx 1nm/CuPc 20 nm/NPB 50 nm/Alq3 50 nm/LiF 0.5nm/Li (原料为 Li3N) 2 nm/Ag 35 nm/SiO 80nm.

2) 有机发光层的制备:在涂布有绝缘材料的不锈钢片上,首先蒸镀 150nm 金属 Ag,利用反应蒸镀工艺制备 1nm 的 MoOx,蒸镀 20nm 的空穴传输材料 CuPc,之后参照实施例 1 分别制备 50nm 的 NPB、50nm 的 Alq3、0.5nm 的 LiF。

3) 阴极结构的制备:在有机层后面依次蒸镀 2nm 厚的 Li3N、35nm 厚的 Ag 和 80 nm 厚的 SiO。

实施例 5

1) 器件结构: ITO/MTDATA:5%F4TCNQ 150nm/NPB 20 nm/Alq3 5 nm/KH (原料为 KBH4) 50 nm/Ag 10 nm/In2O3:ZnO 60nm.

2) 有机发光层的制备: 参照实施例 1 制备各层有机材料, 只是在蒸镀 NPB 前用双源共蒸的方法制备 150nm 的 MTDATA 和 F4TCNQ 的混合物, 掺杂比例通过调节蒸镀速率控制, 使 F4TCNQ 的比例为 5%。

3) 阴极结构的制备: 在有机层后面依次蒸镀 5nm 厚的 KBH₄、10nm 厚的 Ag、以双源共蒸的方法制备 60 nm 厚的 In₂O₃ 和 ZnO 的混合物。

实施例 6

1) 器件结构: ITO/Ag(20nm)/MTDATA:5%F4TCNQ 50nm/NPB 20 nm/Alq₃ 50 nm/KH (原料为 KBH₄) 30 nm/Ag 25 nm/ITO 100nm.

2) 有机发光层的制备: 参照实施例 5 制备各层有机材料, 在制备有机层前蒸镀 20nm 的金属银。

3) 阴极结构的制备: 在有机层后面依次蒸镀 30nm 厚的 KBH₄、25nm 厚的 Ag、以溅射方式沉积 100nm ITO。

实施例 7

1) 器件结构: Ag/MTDATA:5%F4TCNQ 50nm/NPB 20 nm/Alq₃ 50 nm/KH (原料为 KBH₄) 10 nm/Ag 35 nm/Al₂O₃ 75nm.

2) 有机发光层的制备: 在塑料基片上蒸镀 150nm 金属银, 参照实施例 5 制备各层有机材料。

3) 阴极结构的制备: 在有机层后面依次蒸镀 10nm 厚的 KBH₄、35nm 厚的 Ag、以溅射方法沉积 80 nm 厚的 Al₂O₃。

实施例 8

1) 器件结构: ITO/MTDATA:5%F4TCNQ 150nm/NPB 20 nm/Alq₃ 5 nm/KH (原料为 KBH₄) 50 nm/ITO 50 nm/IZO 100nm.

2) 有机发光层的制备: 参照实施例 5 制备各层有机材料。

3) 阴极结构的制备: 在有机层后面蒸镀 50nm 厚的 KBH₄、以溅射方法制备 50nm 厚的 ITO 和 100nm 的 IZO。

对比例

1) 器件结构: ITO/NPB 40 nm/Alq₃ 50 nm/LiF 0.5 nm/Al 150 nm.

2) 有机发光层的制备: 参照实施例 1 制备各层有机材料。

3) 阴极结构的制备: 在有机层后面依次蒸镀 0.5nm 厚的 LiF、150nm 厚的 Al。

器件	器件特性	电流效率 (cd/A)
实施例 1	透明	3.1
实施例 2	透明	2.8
实施例 3	顶发光	6.8
实施例 4	顶发光	5.5
实施例 5	透明	3.4
实施例 6	透明	5.0
实施例 7	顶发光	4.7
实施例 8	顶发光	2.7
对比例	底发光	3.5

由上述实施例及对比例可以看出，与采用常规的电极的器件相比，本发明的器件可以实现透明显示且电流效率不低于常规器件，还可以实现顶发光显示，器件的电流效率远高于常规器件。

尽管结合实施例对本发明进行了说明，但本发明并不局限于上述实施例和附图，应当理解，在本发明构思的引导下，本领域技术人员可进行各种修改和改进，所附权利要求概括了本发明的范围。

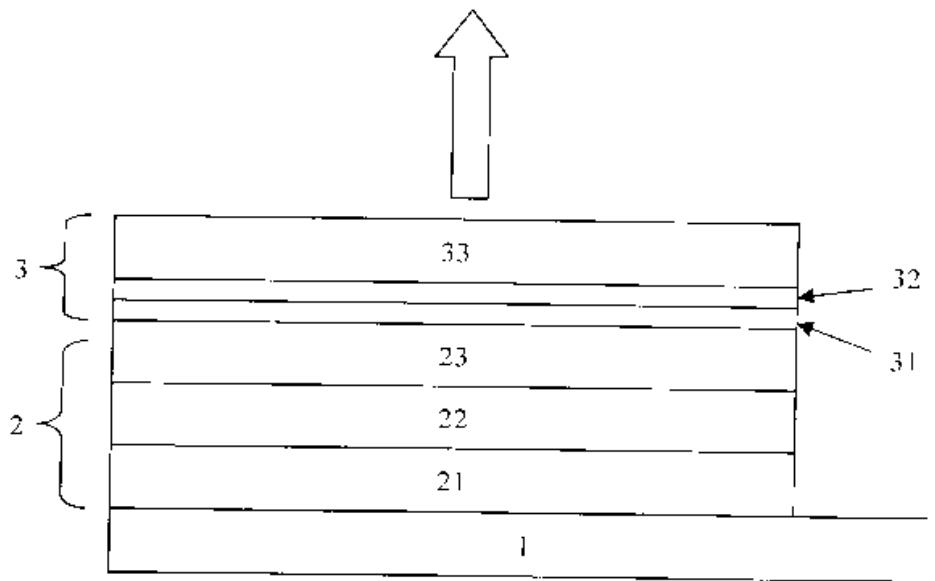


图 1.

专利名称(译)	一种顶发光OLED显示器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN101345292A	公开(公告)日	2009-01-14
申请号	CN200810113672.8	申请日	2008-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
[标]发明人	邱勇 刘嵩		
发明人	邱勇 刘嵩		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56		
其他公开文献	CN101345292B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型从顶部发光的有机发光器件及其制备方法，属于有机发光显示技术领域。一种有机电致发光器件，包括基板、阳极层和阴极层，以及形成在两个电极之间的有机层，该有机层中包括至少一个发光层，其透明阴极结构包括三层，分别是电荷注入层、电荷传导层、增透层。本发明采用真空蒸镀的方法制备上述阴极层结构。本发明的技术方案能够制备出低电压、高效率的透明OLED显示器件和顶发光OLED显示器件。

$$\frac{2 \sum_i L_i \cdot n_i}{\lambda_{\max}} + \frac{\Theta}{2\pi} = m$$