

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01J 1/62
H01J 9/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97197902.2

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日 [11] 授权公告号 CN 1134039C

[22] 申请日 1997.7.30 [21] 申请号 97197902.2 [30] 优先权 [32] 1996. 8. 12 [33] US [31] 60/024,001 [32] 1997. 1. 23 [33] US [31] 08/789,319 [86] 国际申请 PCT/US97/13451 1997.7.30 [87] 国际公布 WO98/07173 英 1998.2.19 [85] 进入国家阶段日期 1999.3.12 [71] 专利权人 普林斯顿大学理事会 地址 美国新泽西州 [72] 发明人 G·顾 P·布罗斯 S·R·弗雷斯特 审查员 郭永菊	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 黄泽雄
权利要求书 4 页 说明书 7 页 附图 5 页	

[54] 发明名称 挠性有机发光装置及其制备方法
[57] 摘要

本发明所公开的是一种有机发光装置 (OLED)，其中空穴传输层、电子传输层和/或发射层 (若单独存在) 由一种非聚合物材料组成。本发明还公开了一种用真空沉积工艺制备该 OLED 的方法。

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

1. 一种制备挠性有机发光装置的方法, 包括:

提供一个上面有第一电极的挠性基体, 所述第一电极由表面粗糙度不超过 3.6nm 的铟锡氧化物构成;

在所述第一电极上面沉积一个有机小分子材料层;

在所述有机小分子材料层上面沉积一个第二电极。

2. 一种制备挠性有机发光装置的方法, 包括:

提供一个涂覆有铟锡氧化物层的挠性基体, 其中铟锡氧化物层的表面粗糙度不超过 3.6nm;

在所述铟锡氧化物层上面沉积一个由非聚合物有机材料构成的层; 和

在所述铟锡氧化物层上面的所述由非聚合物有机材料构成的层之上沉积一个电极层。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中有机小分子材料是一种空穴传输材料, 和还包括在有机小分子空穴传输材料上面沉积一个有机小分子电子传输材料层的步骤。

4. 根据权利要求 3 的方法, 还包括在空穴传输材料和电子传输材料之间沉积一种有机小分子发射材料。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述挠性基体由一种聚酯基体构成。

6. 一种制备挠性有机发光装置的方法, 包括:

提供一个涂覆有铟锡氧化物层的挠性聚酯基体, 其中铟锡氧化物层的表面粗糙度不超过 3.6nm;

在所述铟锡氧化物阳极层上面沉积一个 N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺层;

在所述 N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺层上面沉积一个三-(8-羟基喹啉)铝层; 和

在所述三-(8-羟基喹啉)铝层上面沉积一金属层。

7. 一种制备挠性有机发光装置的方法, 包括:

提供一个涂覆有铟锡氧化物层的挠性基体;

在所述铟锡氧化物层上面真空沉积一个由非聚合物有机材料构成的空穴传输层;

其中铟锡氧化物层是足够均匀的, 使得装置弯曲时相对于弯曲前装置的电流-电压或光-电流特性不会明显改变装置的电流-电压或光-电流特性。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中有机发光装置的制造包括在空穴传输层上面真空沉积一个由非聚合物有机材料构成的电子传输层的步骤。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中有机发光装置的制造包括在空穴传输层上面沉积一个由非聚合物有机材料组成的单独发射层和之后真空沉积电子传输层的步骤。

10. 一种制备挠性有机发光装置的方法, 包括:

提供一个涂覆有铟锡氧化物层的挠性基体;

在所述铟锡氧化物层上面沉积一个由非聚合物有机材料构成的空穴传输层;

在所述空穴传输层上面沉积一个由非聚合物有机材料构成的电子传输层; 和

在所述电子传输层上面沉积一个阴极层;

其中铟锡氧化物层是足够均匀的, 使得装置弯曲时相对于弯曲前装置的电流-电压或光-电流特性不会明显改变装置的电流-电压或光-电流特性。

11. 根据权利要求 10 的方法, 还包括在空穴传输层上面沉积一个由非聚合物有机材料组成的单独发射层和之后在空穴传输层上面沉积电子传输层的步骤。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其中装置弯曲到曲率半径 0.5cm 时相对于弯曲前装置的电流-电压或光-电流特性不会明显改变装置的电流-电压或光-电流特性。

13. 根据权利要求 7-11 任一项的方法，其中挠性基体由聚酯基体组成。

14. 一种挠性有机发光装置，包括：

一个挠性基体；

位于挠性基体上面的由 ITO 薄膜组成的第一电极，ITO 的表面粗糙度不超过 3.6nm；

一个位于第一电极上面的由非聚合物有机层组成的第一有机层；

一个位于第一非聚合物有机材料上面的第二电极。

15. 一种挠性有机发光装置，包括：

一个挠性基体；

一个位于挠性基体上面的由 ITO 薄膜组成的第一电极；

一个位于第一电极上面的由非聚合物有机层组成的第一有机层；

一个位于第一非聚合物有机材料上面的第二电极；

其中铟锡氧化物层是足够均匀的，使得装置弯曲时相对于弯曲前装置的电流-电压或光-电流特性不会明显改变装置的电流-电压或光-电流特性。

16. 根据权利要求 15 的装置，其中装置弯曲到曲率半径 0.5cm 时相对于弯曲前装置的电流-电压或光-电流特性不会明显改变装置的电流-电压或光-电流特性。

17. 根据权利要求 14-16 任一项的装置，其中第一有机层由空穴传输层构成。

18. 根据权利要求 17 的装置，还包括一个位于第一有机层和第二电极之间的第二非聚合物有机层，其中第二非聚合物有机层是一个电子传输层。

19. 根据权利要求 18 的装置，还包括一个位于第一和第二非聚合物有机层之间的第三非聚合物有机层，其中第三非聚合物有机层是一个单独的发射层。

20. 根据权利要求 14-16 任一项的装置，其中挠性基体由挠性聚合物基体组成。

21. 根据权利要求 20 的装置，其中挠性聚合物基体由挠性聚酯基体组成。

22. 根据权利要求 14-16 任一项的装置，其中第一非聚合物有机层由 N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺组成。

23. 根据权利要求 14-16 任一项的装置，其中第一电极是阳极。

24. 根据权利要求 14-16 任一项的装置，其中第一非聚合物有机层是经真空沉积的。

25. 一种显示器，引入了根据权利要求 14-24 任一项的装置。

挠性有机发光装置及其制备方法

本发明涉及 1996 年 8 月 12 日的临时申请 60/024, 001。

本发明目的在于挠性的有机发光装置(OLED),该装置包括一空穴传输层和/或一电子传输层,是由真空沉积的非聚合物材料组成的。

在一种电控发光的装置中,有机材料置于一层可注入电子的导电材料和一层可注入空穴的导电材料之间。当在导电材料的外层之间施加适当极性的电压时,来自一层的电子与来自另一层的空穴结合以释放出光能,就是产生电致发光(EL)。这些装置被称作有机发光装置, OLED。

OLED 由聚合物构成以便具有高度有利的挠曲性使它们能够用于轻量、便携、可折叠的显示器或用于可很快附在窗户、防风罩或具有曲面的控制盘的适合的显示器,“塑料 LED:一种采用聚苯胺透明电极的挠性发光装置”, G. Gustafsson 等在“合成金属”, 55-57 4123-4227 (1993) (“The Plastic LED; A Flexible Light-Emitting Device Using a Polyaniline Transparent Electrode” by G. Gustafsson et al in “Synthetic Metals”, 55-57, 4123-4227 (1993))。尽管真空沉积的水分子基的杂结构 OLED 有着广泛的应用,它们构筑于非挠性的玻璃基体上并且用 ITO 作为空穴发射层,由于聚合物的机械性能被认为对制该装置来说是唯一的,所以 Gustafsson 的装置用一种聚合物制造,就是可溶的半导体聚合物聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1,4-亚苯基-亚乙烯基)(MEH-PPV)作为发射层。

比较理想的是制造的挠性 OLED 能够具有改善的电致发光性能及具有能用一般制备 OLED 所用的真空沉积工艺很快制造的优点。

根据本发明,采用水分子基杂结构有机材料的挠性 OLED 中空穴传输层、电子传输层、和/或发射层,如果单独存在,包括一种非聚合物材料,就是一个由水分子组成的层。

术语“水分子”在此用来指该类分子不是由许多如聚合物材料中存在

的重复分子单元构成的，在这个意义上来说是小的。因此，对于本发明，术语“小分子”可与术语“非聚合物”互换使用。事实上，术语“小分子”可以包括例如一般用于空穴传输层、电子传输层和/或存在于 OLED 中的发射层中的相对较大的分子。

本发明的目的还在于一种制造挠性 OLED 的方法，其中空穴传输层、电子传输层和/或发射层，若存在，可以采用真空沉积工艺制备，而不必采用如 Gustafsson 等所用的不方便的制造工艺，就是不必在挠性基体上旋涂一层聚合物如聚苯胺。由于 OLED 的其它层一般也采用真空沉积工艺制备，故该真空沉积法特别适合用于制造本发明的 OLED。把所有的真空沉积步骤并为单一的总体顺序的制造 OLED 的步骤但并不要求使用溶剂或从真空室中除去空气敏感层并将它们暴露于环境条件下，这提供了另外特别有利的优点。因此，本发明的目的在于一种方法，其中空穴传输层、电子传输层、和/或单独的发射层，若存在，可用真空沉积步骤来制备。

图 1 为根据本发明构制的一挠性 OLED 的实施方案的横截面；

图 2 所包括的曲线图说明了在反复弯曲之前和之后如图 1 中所示的 OLED 的电流—电压特性以及现有技术的玻璃基体替代挠性聚酯基体的 OLED 的电流—电压特性；和

图 3 包括的曲线图说明了在反复弯曲之前和之后如图 1 中所示的 OLED 的光功率—电流特性以及现有技术所用的玻璃基体替代挠性聚酯基体的 OLED 的电流—电压特性。

图 4 显示了一种典型的 ITO 涂敷的聚酯基体膜的原子力显微镜(AFM)图像，其中(a) 显示了 ITO(顶部)基体表面，(b) 显示了聚酯(底部)基体表面。图像的高度范围为 ~ 50nm(纳米)。

图 5 显示了一排 9 个散装的 1cm^2 的真空沉积的非聚合物挠性 OLED 的照片。显示的为与探测器臂接触的一个装置在照明良好的房间里在正常的视频显示器亮度($\sim 100\text{cd/m}^2$)下在空气中的运作。

现在用本发明特别优选的实施方案来详细地说明本发明，要理解的是这些实施方案仅仅作为说明性实施例，本发明并不局限于此。

作为本发明说明性的实施方案，所述 OLED 可以引入单一的杂结构或双杂结构。制备单和双杂结构的材料、方法和装置例如公开于 US 专利 No.5,554,220 中，在此全部引入参考。本发明如此处所公开可与如下的共悬置的申请一起使用；“高可靠性、高效、可集成的有机发光装置及其生产方法”；“多色 LED 的新型材料”；“基于有机自由基的电子传输和发光层”；“多色显示器装置”；“发红色光的有机发光装置(LED)”；和“高效有机发光装置结构”；，每个所述的共悬置申请都递交于 1996 年 12 月 23 日，在此全部引入参考。本发明也可与如下的共悬置申请一起使用：U.S.系列号 08/354,674；08/613,207；08/632,316；08/632,322 和 08/693,359，在此也将其全部引入参考。

这里所称的单或双杂结构只是如实施例所示表示按本发明所装配的 OLED 如何制造，而不以任何方式将本发明局限于制造所示各层的特定次序或顺序。例如，本发明单一杂结构的 OLED 包括一挠性的基体，优选是透明的；第一个电极，一般为铟锡氧化物(ITO)阳极层；空穴传输层；电子传输层；第二个电极层，例如：Mg : Ag 的金属阴极层；及一个金属防护层，例如由一层 Ag 制得，用于保护 Mg : Ag 阴极层不受大气氧化。双杂结构还包括一另外的含发射材料的层。此附加层在此指的是“单独发射层”以便与其它层区别开来，是由于空穴传输层和电子传输层可以产生电致发光而不需此单独发射层。

尽管并不局限于这里所引的厚度范围，但 ITO 阳极层可以为大约 $1000\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$) 至大于大约 $4000\text{\AA}$ 厚；空穴传输层大约 $50\text{\AA}$ 至大于大约 $1000\text{\AA}$ 厚；含有发射材料的那层大约 $50\text{\AA}$ 至大约 $200\text{\AA}$ 厚；电子传输层大约 $50\text{\AA}$ 至大约 $1000\text{\AA}$ 厚；而每一金属层大约 $50\text{\AA}$ 至大于大约 $100\text{\AA}$ 厚，或者如果阴极层不准备成为透明的，事实上更厚一些。

实现高度挠性显示器的真空沉积的具有稳定的电致发光性能分子有机材料的能力尤其取决于下面两个因素。首先，OLED 中所包含的对应于薄膜机械性能分子键需要能较好地耐受弯曲时施于结构上的应力，第二，基体需要足够平坦均匀以便在增长或挠曲的过程中不形成机械缺陷。

对于第一个因素来说, 实际上所有在真空沉积 OLED 中所用的有机材料都通过高度挠性的范德华键固定在一起。以前 Y. Zhang 和 S.R. Forrest 在物理评价期刊 71, 2765 (1993)(Phys, Rev Lett. 71, 2765 (1993)) 中已表明与 OLED 中所用的这些类似的芳族分子的键合是高度可压缩的。例如: 已表明范德华键合的萘基分子结晶 NTCDA 的压缩比大多数延性金属如 In 或 Al 高大约 20 倍, C. Kittel, 固态物理(Solid State Physics) 第 4 版。(Wiley, 纽约, 1971)P. 143。但并非要将为什么本发明能够产生稳定的电致发光局限于该理论, 该见解可有助于解释为什么这里所公开分子材料有足够的延性去承受很大的应力而不开裂。

第二个因素, 即所用基体要足够平坦, 是通过使用原子力显微镜产生的图像来确定的。如图 4 所示, 这些图像显示 ITO 表面具有的均方(rms)粗糙度仅为 1.8nm, 而挠性的聚酯表面则有点粗糙, rms 值为 2.8nm。尽管基体与基体之间有所不同, 但 ITO 表面粗糙度不超过 3.6nm。在两种情况下基体都足够光滑(即表面形貌的高度是装置总厚度很小的一部分)以便本发明的 OLED 杂结构在增长或弯曲时观察不到明显的损害。

基于如上考虑, 已发现在挠性基体上增长的本发明的装置与常规的在玻璃上增长的真空沉积的 OLED 可比的效率并且另外还发现该装置在机械方面较耐用。

现在来详细地描述本发明有关显示如何制造其特定的特别有代表性的实施方案, 材料、设备和方法步骤要理解为仅用于说明的实施例。特别地, 本发明并不意味着局限于在此所特别引用的方法、材料、条件、加工参数、设备等。

实施例:

在图 1 所示的本发明优选的实施方案的横截面上, 装置的挠性基体 2 由任何适合的挠性聚合物板材如聚酯所组成。优选该挠性基体能弯曲至曲率半径为 0.5cm 或以下。挠性基体 2 预涂一铟锡氧化物, ITO 的薄膜 4。如可由 Southwall Technologies., Inc., (1029 Corporation Way, Palo Alto, Calif., 94303, Part No. 903-6011)购得。在此优选的实施方案中, 空穴传输层 6 由 N, N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯-4, 4

'-二胺(TPD)组成, 电子传输层 8 由三-(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)组成。也可以使用其它非聚合物材料, 诸如本领域已知的用于制备空穴传输层、电子传输层和发射层的材料。TPD 空穴传导层 6 在空穴注入的 ITO 层 4 的预部形成, Alq_3 发光层 8 在层 6 上形成。另外也可用单层代替其中 TPD 和 Alq_3 结合的层 6 和 8。Mg-Ag 层 10 在 Alq_3 层 8 上形成, Ag 层 12 在 Mg-Ag 层 10 上形成。电源 14 连接于 Ag 层 12 和预涂敷的 ITO 层 4 之间。

尽管各层可以具有与下表所示的不同的厚度, 但所示的厚度产生了已由图 2 和 3 的曲线图所证明的特性。

层号	层厚度
层 2	175uM
层 6	800Å
层 8	800Å
层 10	1500Å
层 12	500Å

根据本发明的其它方面, 图 1 的发光装置可制造如下。在此实施例中, 基体 2 为一 175uM 厚($1\text{uM}=10^{-6}$ 米)用一透明的导电 ITO 薄膜 4 预涂敷的透明聚酯板。挠性基体的厚度可根据 OLED 所用的特别应用的需要或厚或薄。该 ITO 薄膜的电阻为 $60\ \Omega/\square$, 涂敷基体的透明度为 $\sim 80\%$ 透过可见光谱, 在有机膜沉积之前, 将基体 2 在洗涤剂中超声清洗 2 分钟, 然后用去离子水漂洗。接着, 在 2-丙醇中漂洗, 室温下保持 2-3 分钟。然后在 2-丙醇中煮沸 2-3 分钟, 接着用喷枪用过滤过的干燥氮气流进行干燥。通过热蒸发在 $< 4 \times 10^{-7}$ Torr 的真空中沉积 800Å 厚的空穴传导材料 TPD 层 6, 接着沉积 800Å 厚的 Alq_3 层。顶部电极由 1500Å 厚的 Mg-Ag 层和一通过荫罩沉积的 500Å 厚的 Ag 罩组成。用相同的清洗和沉积程序同时制造在 ITO 预涂敷的玻璃基体上的常规装置进行比较。板的电阻和 ITO 预涂敷玻璃基体的透明度分别为 $20\ \Omega/\square$ 和 $\sim 90\%$ 。

图 2a 显示了 1mm 直径的挠性装置在弯曲前(曲线 16)、反复弯曲(4-5 次)至一较小曲率半径($\sim 0.5\text{cm}$)后(曲线 18)及在玻璃基体上的常规装置(曲线 20)的电流-电压特性。所有的电流/电压曲线都表明电流对电压的

依赖关系遵循幂定律。在低电压下, 电流/电压曲线显示欧姆行为; 而在高电压下, 曲线遵循 $I \approx V^{m+1}$, $m=7$, 暗示着限阱传导是 OLED 的特征。在高电压区的至少 4 级电流大小变化中可观察到幂定律。装置反复挠曲之后电流/电压特性没有明显的变化。三条曲线的阈值电压(定义为由欧姆产生的电流和限阱传导产生的电流相等时的电压)几乎是相同的($\sim 6.5V$), 而挠性装置在低电压下的泄漏电流甚至比常规装置的还小, 并且弯曲之后不增加。这表明挠性基体上预涂的 ITO 膜是足够均匀的以至于弯曲之后顶部和底部接触面 12 和 4 之间的电流分流回路没有减小, 甚至对于非常薄的膜($\sim 1600\text{\AA}$ 分子有机结构)来说。

挠性装置在弯曲前后及常规装置的光输出功率—电流(L-I)特性见图 3 的曲线 22。曲线 24 说明了具有玻璃基体的标准装置的 L-I 输出。挠性装置的外部量子效率为 0.20%, 常规装置的外部量子效率为 0.14%。在两种情况下效率都是只由前部散射方向发出的光来计算。这大大地低估了真实的量子效率但对比较两种装置很有用。重新再来, 证实了挠性装置的量子效率不受反复弯曲的影响。装置挠曲后 I-V 或 L-I 特性没有明显变化的事实表明 ITO 接触面、各有机层及合金顶部接触面不受弯曲的明显影响, 甚至在达到很小的曲率半径的情况下。

大面积($\sim 1\text{cm}^2$)的装置也可用类似的方法制造。与在小装置中的情况相同, 大面积装置也可弯曲至曲率 $\sim 0.5\text{cm}$ 而不出现明显的降解。这些大面积装置所可以达到的情况表明挠性 OLED 可用于大型、可折叠或适合的平板显示器。这点连同 ITO 预涂敷基体在大的短管中可行的事实一起表明挠性、OLED 基础的显示器可通过采用适当的体积增长工艺诸如有机汽相沉积作用以辊—辊为基础大量制造。

对大面积装置的破坏方式也进行了研究。如果是在弯曲基体的凸面, 甚至在聚酯薄膜中产生了永久性折痕之后装置也可被弯曲而无破坏。如果是在凹面, 当弯曲至 0.5cm 的曲率半径时仍保持可运作性。在更小的半径时, 裂纹穿过装置扩散, 在进一步弯曲后电流分流路线在底部和顶部接触面间产生。当 ITO 预涂敷的基体作类似弯曲时, 也观察到了相同的裂纹现象, 由此可推断裂纹发生在 ITO 中而不是发生在 OLED 自身中。

总之，真空沉积的、范德华键合的、非聚合物挠性 OLED，如图 5 所示，已用 ITO 预涂敷的透明聚酯薄膜作为基体进行了制造。它表明 ITO 薄膜当预涂敷到一挠性基体上时，可提供适于 OLED 应用的平坦、高度透明、导电、挠性的接触面。此空穴注入的 ITO 涂敷基体也可与包含聚合物的空穴传输、电子传输和/或由聚合物组成的发射层的 OLED 一起使用。另外，如果非聚合物的装置真空沉积于聚合物、透明的空穴注入接触面如聚苯胺上有望取得类似于这里所公开的性能，这在如果在特定应用中要求更高的挠性也是有用的。

尽管已对图 1 优选的 OLED 结构作了叙述，要理解的是任何具有真空形成的层的 OLED 结构都可在本发明的挠性聚合物基体上形成。本领域熟练的技术人员都可意识到对本发明的各实施方案进行一定的改变，该改变意味着被所附权利要求的精神和范围所覆盖。

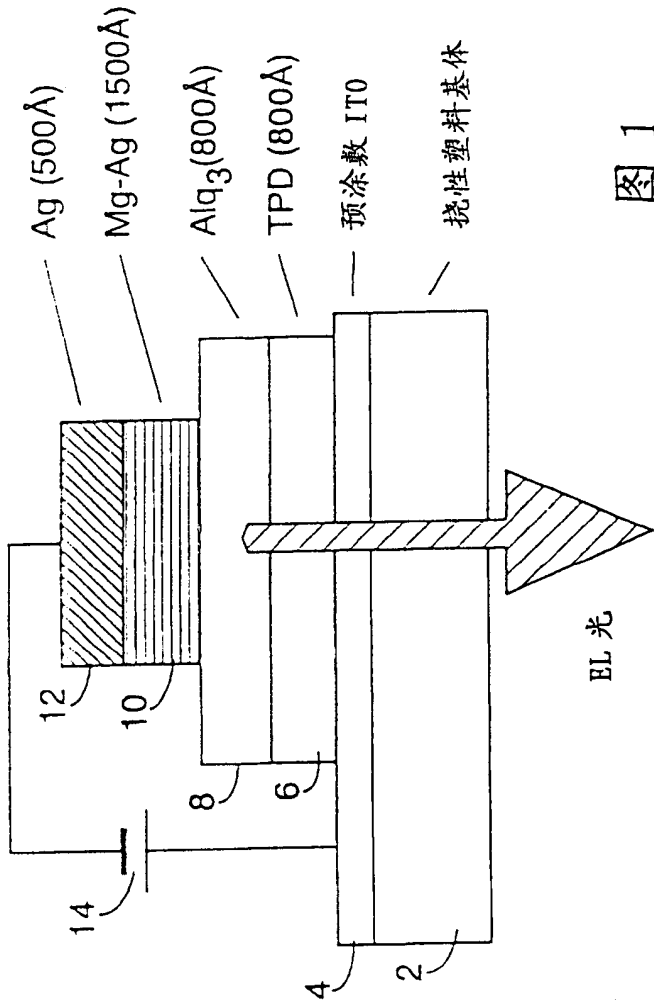
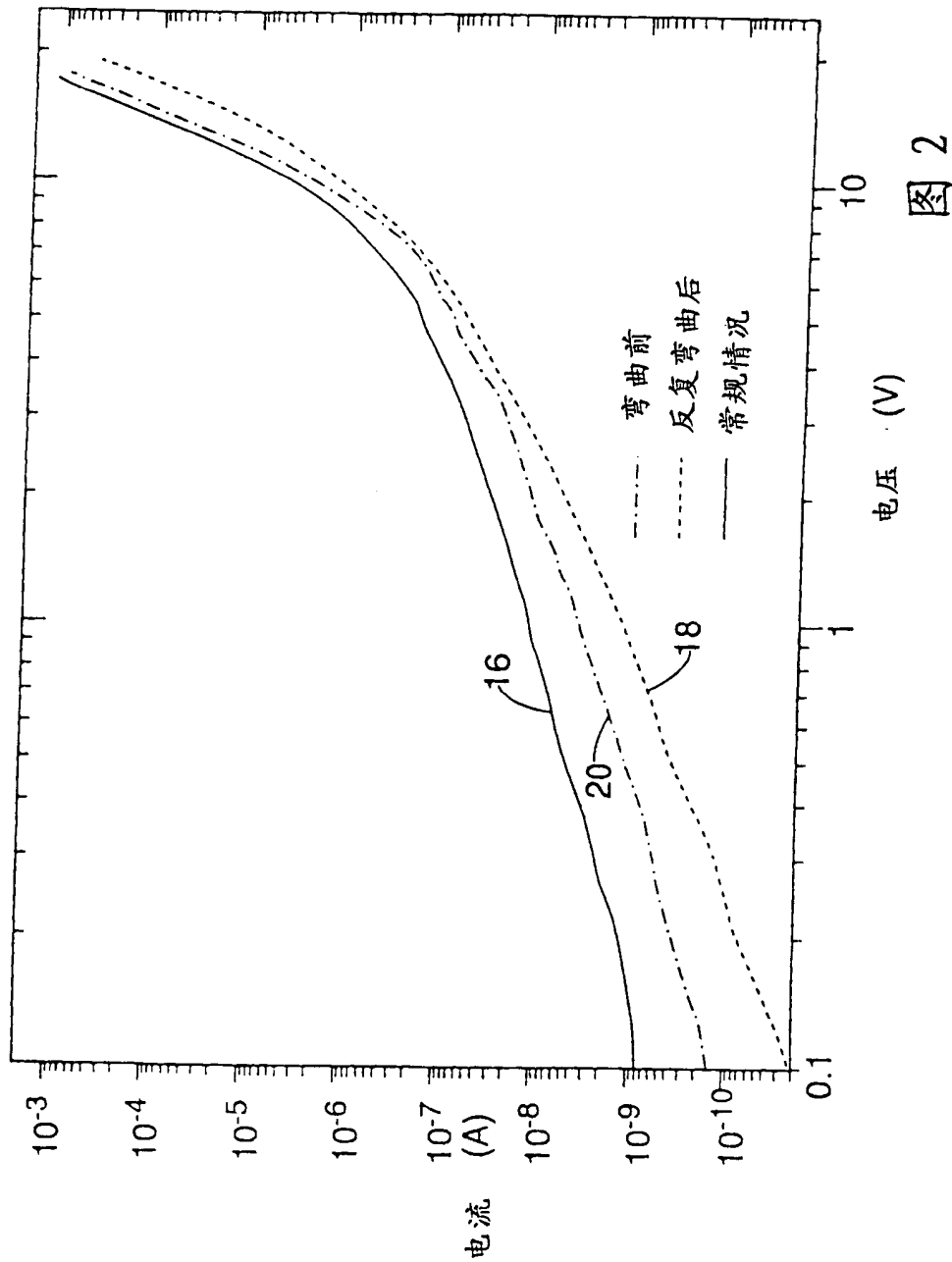


图 1



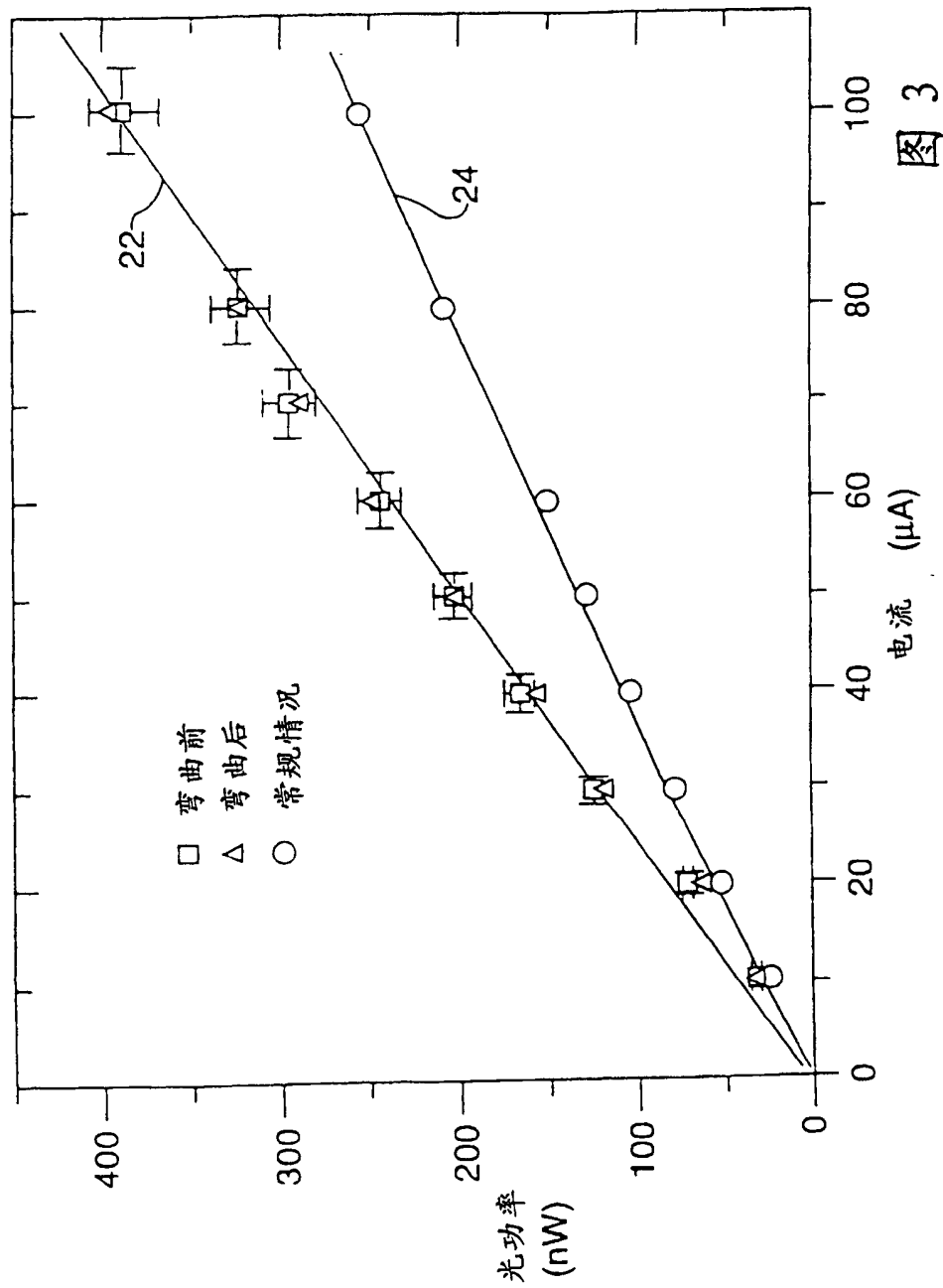


图 4A

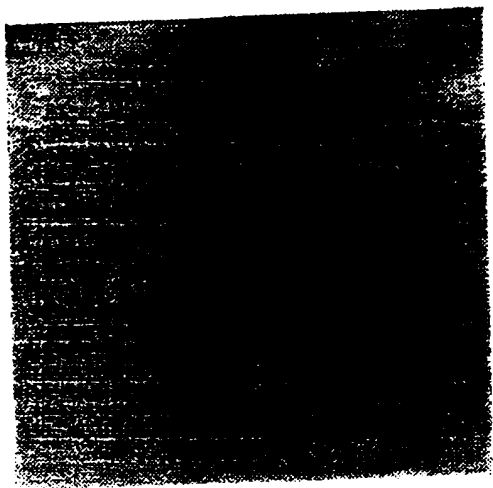


图 4B

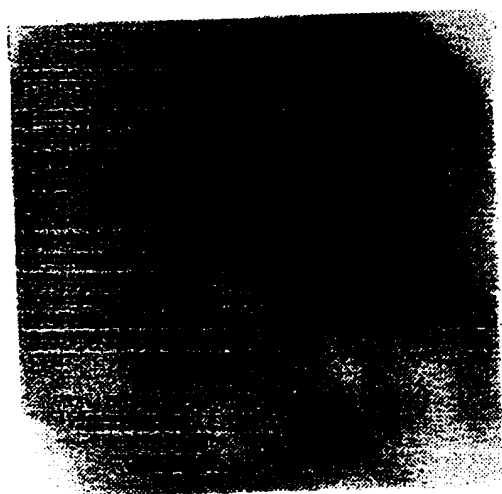


图 5

