



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102272973 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 200980154254. 6

布兰特·U·科尔布

(22) 申请日 2009. 12. 01

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

(30) 优先权数据

12/336, 889 2008. 12. 17 US

代理人 顾红霞 何胜勇

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 08

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

G02B 5/02(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/066238 2009. 12. 01

(56) 对比文件

WO 2008/123492 A1, 2008. 10. 16,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/077521 EN 2010. 07. 08

审查员 刘雪莲

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 张俊颖 吉米·R·小巴兰

特里·L·史密斯 威廉·J·舒尔茨

威廉·布雷克·科尔布

谢里尔·A·帕特诺德

谢尔盖·A·拉曼斯基

布赖恩·K·尼尔森 景乃勇

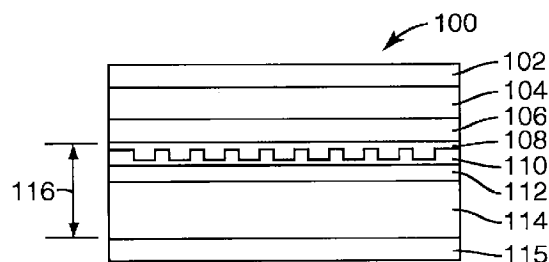
权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

具有纳米颗粒涂层的光提取膜

(57) 摘要

本发明公开了一种用于提高光提取率的多功能光学膜,所述多功能光学膜包括柔性基底、具有不同粒度的纳米颗粒的结构化层以及回填层。所述结构化层有效利用位于足够靠近发光区处的微复制的衍射或散射纳米结构,以使从有机发光二极管(OLED)器件提取隐失波。所述回填层包含的材料的折射率与所述结构化层的所述折射率不同。所述回填层还在所述结构化层上方提供平坦化层,以将所述光提取膜适形于 OLED 显示器件的一层。所述光学膜可具有添加到或在其中复合到发光表面的附加层,以便在提高光提取效率之外实现另外的功能。



1. 一种用于提高来自具有光输出表面的自发光光源的光提取率的多功能光学膜, 包括:

柔性基底, 其透射由所述自发光光源发射的光;

具有第一折射率的提取元件的结构化层, 所述提取元件包括以单层或多层的方式设置在所述柔性基底上的纳米颗粒, 并且所述提取元件形成所述结构化层的非平表面,

其中, 所述纳米颗粒包括第一纳米颗粒和添加到所述第一纳米颗粒的第二纳米颗粒, 所述第一纳米颗粒的粒度处于第一范围内, 所述第二纳米颗粒的粒度处于第二范围内;

回填层, 所述回填层含有的材料具有不同于所述第一折射率的第二折射率, 所述回填层在所述结构化层的非平表面上的纳米颗粒上方形成平坦化层, 从而在所述回填层的背对所述纳米颗粒的一侧上形成平表面,

其中, 所述回填层的平表面紧贴所述自发光光源的光输出表面设置,

其中, 所述提取元件的相当大一部分位于与所述自发光光源的发光区域相邻的隐失区内,

其中, 所述结构化层和所述回填层足够靠近所述自发光光源的光输出表面, 以便至少部分提高来自所述光输出表面的光提取率, 并且

其中, 其中所述第一范围为 60 纳米至 10 微米, 所述第二范围为 3 纳米至 50 纳米。

2. 根据权利要求 1 所述的多功能光学膜, 其中所述提取元件包括多层纳米颗粒。

3. 根据权利要求 1 所述的多功能光学膜, 其中所述提取元件的一部分与所述柔性基底的表面接触, 而在隐失区内的相当大一部分所述纳米颗粒靠近但不与所述柔性基底接触。

4. 根据权利要求 1 所述的多功能光学膜, 还包括设置在所述回填层的平表面上光学耦合层, 其中所述光学耦合层包括用于提供所述自发光光源的光输出表面与所述回填层之间的光学耦合的粘合剂。

具有纳米颗粒涂层的光提取膜

背景技术

[0001] 有机发光二极管 (OLED) 是新的显示和照明技术的基础,它为高分辨率或高像素数的高清显示应用以及高效的大面积柔性照明应用提供了良好的匹配。OLED 器件包括夹在阴极和阳极之间的电致发光有机材料薄膜,并且阴极和阳极中之一者或两者均为透明导体。当在器件两端施加电压时,电子和空穴从它们各自的电极注入,并通过中间形成发光激子而在电致发光有机材料中复合。

[0002] 在 OLED 器件中,所产生的光通常由于器件结构内的工艺而损失掉 70% 以上。折射率较高的有机层和铟锡氧化物 (ITO) 层与折射率较低的基底层之间的界面处的光捕获是提取效率低下的主要原因。只有相对少量的发射光作为“可用”光穿过透明电极。大部分光会发生内反射,这导致这些光从器件边缘发出,或限在器件内并在反复穿行之后最终因吸收到器件内而损失掉。

[0003] 已经尝试通过例如下列多种方式提高 OLED 的内量子效率(注入的单位电子所产生的光子数):改进电荷注入或传输层;使用荧光染料或磷光材料;或使用多层结构(参见例如 K. Meerholz, Adv. Funct. Materials v. 11, no. 4, p251 (2001) (K. Meerholz,《先进功能材料》,第 11 卷第 4 期,第 251 页,2001 年))。光提取效率(与内部产生的光子数相比的结构中发出的光子数)可受发射层自身以外的因素影响。

[0004] 底发射 OLED 可以被看作由包含高折射率层(用于发光、载流子传输、注入或阻挡的有机层和通常的透明导电氧化层)的芯和低折射率基底材料(通常为玻璃,但可以是聚合物膜)组成。因此,芯内产生的光可以遇到从高折射率至低折射率的两个界面,光可能在所述界面处发生内反射。由于遇到第一界面而不能逸出芯的光被限制为波导模式,而穿过该界面但由于在基底空气界面处反射而不能从基底逸出的光被限制为基底模式。顶发射 OLED 中,由于界面发生类似的光损失。

[0005] 已经提出多种解决方案通过干扰基底空气界面(如微透镜或粗糙化表面)来影响到达该界面的光。其他人已将散射元件引入基底或粘合剂中(参见已公布的 PCT 专利申请 No. W02002037580A1 (Chou)),从而干扰基底模式以重新导向从器件发出的光。甚至已经进行了一些初步尝试来通过在芯-基底界面引入散射或衍射元件而干扰该界面。详细的分析表明,散射或衍射结构在设置于该界面时将最有效地提取光 (M. Fujita, et al. ;Jpn. J. Appl. Phys. 44 (6A), pp. 3669-77 (2005) (M. Fujita 等人,《日本应用物理学杂志》,第 44 卷第 6A 期,第 3669-3677 页,2005 年))。当散射或衍射元件与回填材料之间的折射率对比度较大,以及当折射率对比度变化的长度尺度与光的波长相当时,散射效率最大化(参见例如 F. J. P. Schuurmans, et al. ;Science 284 (5411), pp. 141-143 (1999) (F. J. P. Schuurmans 等人,《科学》,第 284 卷第 5411 期,第 141-143 页,1999 年))。

[0006] 与该光提取层接触的无缺陷 OLED 器件的制造将需要平滑的平表面,因此光提取膜的顶部表面的平整度较为重要。然而,已经关于电极结构波纹压制进行了一些工作,使光耦合离开 OLED (M. Fujita, et al. ;Jpn. J. Appl. Phys. 44 (6A), pp. 3669-77 (2005) (M. Fujita 等人,《日本应用物理学杂志》,第 44 卷第 6A 期,第 3669-3677 页,2005 年));对器件内电场

的综合效应预计具有有害影响。因此必须格外注意,以免在干扰该界面的同时对器件的电气操作产生不利影响。还没有提出平衡这些冲突问题的实际解决方案。

[0007] 无机发光二极管(LED)的外部效率存在类似问题,其中活性材料非常高的折射率可能严重限制对内部产生的光的提取。在这些情况下,已经进行了一些尝试来利用光子晶体(PC)材料提高提取效率(S. Fan, Phys. Rev. Letters v. 78, no. 17, p. 3294 (1997) (S. Fan, 《物理评论快报》,第 78 卷第 17 期,第 3294 页,1997 年);H. Ichikawa, Appl. Phys. Letters V. 84, p. 457 (2004) (H. Ichikawa, 《应用物理快报》,第 84 卷,第 457 页,2004 年))。已经开始出现有关利用 PC 提高 OLED 效率的类似报道(M. Fujita, Appl. Phys. Letters v. 85, p. 5769 (2004) (M. Fujita, 《应用物理快报》,第 85 卷,第 5769 页,2004 年);Y. Lee, Appl. Phys. Letters v. 82, p. 3779 (2003) (Y. Lee, 《应用物理快报》,第 82 卷,第 3779 页,2003 年)),但此前报道的结果涉及耗时而高成本的工序,所述工序不利于其本身引入到现有的 OLED 制造工艺中。

[0008] 因此,需要一种产品能够以与 OLED 器件制造工艺相容的方式促进从该器件的光提取。

发明内容

[0009] 根据本发明的用于提高光提取率的多功能光学膜包括柔性基底、结构化层和回填层。提取元件的结构化层具有第一折射率,并且当光学膜紧贴自发光光源设置时,提取元件的相当大一部分与自发光光源的发光区域光学连通。提取元件包括不同尺寸的纳米颗粒。回填层的材料具有不同于第一折射率的第二折射率,并且回填层在提取元件上方形成平坦化层。

[0010] 一种根据本发明的制备用于提高光提取率的多功能光学膜的方法包括在柔性基底上涂布一层具有第一折射率的材料。赋予有机材料以不同尺寸的纳米结构化特征,从而形成纳米结构化表面。对具有纳米结构化特征的有机材料进行固化。然后在纳米结构化表面上施加回填层,以在纳米结构化表面上形成平坦化层。回填层包含具有第二折射率的材料,所述第二折射率与第一折射率不同。或者,纳米颗粒薄层可以分布在薄膜的表面上,然后外敷具有不同折射率的基本平坦化的材料。

附图说明

[0011] 附图包含在本说明书中并构成本说明书的一部分,并且它们结合具体实施方式阐明本发明的优点和原理。附图中,

[0012] 图 1 是具有光提取膜的底发射 OLED 显示器件的示意图;

[0013] 图 2 是具有光提取膜的顶发射 OLED 显示器件的示意图;

[0014] 图 3 是示出用于固态发光元件的空间调制 OLED 的示意图;

[0015] 图 4 是具有光提取膜的 OLED 背光单元的示意图;

[0016] 图 5 是示出用作 LCD 背光单元的 OLED 的示意图;

[0017] 图 6-9 是示出提取元件可能的空间构型的示意图;

[0018] 图 10-14 是示出提取元件可能的表面构型的示意图。

具体实施方式

[0019] 实施例包括在聚合物复制工艺、纳米颗粒直接沉积或其他工艺中用于形成光提取纳米结构或其他纳米结构来制备用于 OLED 器件的光提取膜的方法。除了促进光提取之外,多功能膜产品还可以提供诸如基底、封装材料、阻隔层、滤光器、偏振器或颜色转换器等额外的功能,并且可以用于制造 OLED 器件的过程中或之后。薄膜构造基于光子晶体结构或其他纳米结构,该结构用于通过改变器件内的高低折射率层之间的界面而提高光提取效率。

[0020] 本发明的要素包括:提供尺寸相当于或小于受控光的波长的结构;提供具有对比折射率的材料,该材料用来填充该结构周围的区域,并且还用来平坦化该结构,以提供与 OLED 结构接触的基本上平滑的表面;以及将该折射率对比纳米结构化层设置在离发光区域足够小的距离范围内,以便有效提取原本会陷在该区域内的光。

[0021] 从高折射率材料入射到具有低折射率介质的界面上的光会在所有入射角大于临界角 θ_c 的情况下发生全内反射 (TIR),临界角的定义为 $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$, 其中 n_1 和 n_2 分别是高折射率区域和低折射率区域的折射率。与发生 TIR 反射的这些光相关的电磁场延伸进入隐失驻波的低折射率区域,但该电磁场的强度随着离界面的距离增大而呈指数级减弱。位于该隐失区内的吸收或散射实体,通常约一个波长厚,可干扰 TIR,并使光穿过界面。因此,若要最有效地通过散射或衍射从发射区提取光,则优选的是纳米结构化的折射率对比层位于隐失区内。或者,当光学膜紧贴自发光光源设置时,纳米结构化的折射率对比层只需要与自发光光源的发光区域光学连通。术语“光学连通”是指由光源产生的光场的很大或相当大一部分能够到达散射颗粒或纳米结构。

[0022] 可以将复制母模工具制造成在不断增大的较大区域上具有所需的光提取平均周期的规则或不规则结构,所述光提取平均周期为 200 纳米 (nm) 至 2000 纳米。将该加工能力与诸如连续浇注和固化 (3C) 之类微复制工艺结合,使得能够在膜基底的表面上形成光子晶体结构或其他纳米结构。3C 工艺的实例在下列专利中有所描述,这些专利均以引用方式以其全文并入本文中:美国专利 No. 4,374,077、4,576,850、5,175,030、5,271,968、5,558,740 和 5,995,690。

[0023] 术语“纳米结构”是指至少一个尺寸(如高、长、宽或直径)小于 2 微米、并且更优选地小于 1 微米的结构。纳米结构包括但不必限于颗粒和所设计的特征物。颗粒和所设计的特征物可具有例如规则或不规则形状。此类颗粒也称为纳米颗粒。

[0024] 术语“纳米结构化的”是指具有纳米结构的材料或层。

[0025] 术语“光子晶体结构”是指散布着这样的材料的周期性或准周期性的光学纳米结构:该材料具有足够不同的折射率,从而可实现该结构在材料的允许电磁模式的光谱内产生能隙。

[0026] 术语“折射率”是指材料的折射率。

[0027] 术语“回填”是指复合到结构内并具有与该结构不同的折射率的材料,用来填充该结构内的空隙并使结构平坦化。

[0028] 术语“提取元件”是指促进从自发光光源进行光提取的任何类型和构造的纳米结构。提取元件优选地不包含在空间分布内。

[0029] 底发射 OLED 显示器件

[0030] 图 1 示出了具有光提取膜的底发射 OLED 器件 100 的结构。底发射 OLED 器件被定

义为透过基底发光的 OLED 器件。表 1 描述了器件 100 的示例性元件和这些元件的布置方式,这些元件由图 1 中提供的附图标记标识。器件 100 的每一层可涂覆在下面一层上,或以其他方式涂敷到下面一层。

[0031]

表 1 -具有光提取膜的底发射 OLED 器件	
附图序号	元件类型
102	电极 1
104	有机层
106	电极 2
108	高折射率结构
110	低折射率结构
112	可任选的阻隔层
114	基底
115	可任选的功能层
116	光提取膜

[0032] 基底 114 由对所需发射波长基本上透明(可透射)的材料构成,该材料为器件提供足够的机械支撑和热稳定性。基底 114 优选地包含柔性材料。基底材料的例子包括以下几种:玻璃;柔性玻璃;聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”);聚萘二甲酸乙二醇酯(“PEN”);或其他半透明或透明材料。基底 114 还可任选地充当阻隔层。另外,基底 114 可任选地包含染料或颗粒,并且基底 114 可以被拉幅或包括棱柱结构。

[0033] 可任选的阻隔层 112 有效阻挡或有助于防止氧气和水渗透到器件各层,尤其是有机层。阻隔层的实例在美国专利申请公开 No. 2006/0063015(描述了无机阻隔层氧化硼层)和 2007/0020451(描述了类金刚石玻璃(DLG)和类金刚石碳(DLC))中有所描述,这两个专利均以引用方式以其全文并入本文中。

[0034] 电极 102 和 106 可以例如铟锡氧化物(ITO)等透明导电氧化物(TCO)或具有合适功函数以注入电荷载流子的钙、铝、金或银等金属来实施。

[0035] 有机层 104 可以任何有机电致发光材料来实施,例如发光聚合物,所述发光聚合物是美国专利 No. 6,605,483 中所述的一个实例,该专利以引用方式以其全文并入本文中。合适的发光材料的其他例子包括蒸镀的小分子材料、发光树枝状化合物、分子掺杂聚合物和发光电化学电池。

[0036] 该实施例中的光提取膜 116 由基底 114、可任选的阻隔层 112、低折射率结构 110 和高折射率结构 108 构成。高折射率结构利用回填介质在低折射率结构上方有效提供平坦化层,以使光提取膜足够平坦,进而可制造 OLED。或者,回填层可以具有其他光学性能。另外,回填层材料可用作水分和氧气阻隔层,或者可能除了具有阻隔特性之外还提供导电性,这取决于所用材料的类型。或者,回填层可以光学透明的粘合剂来实施,在这种情况下,可以将提取膜施加到例如顶发射 OLED 器件。在施加回填层之前,可任选地将稳定层涂覆于器件上。

[0037] 低折射率结构 110 具有折射率与通常为基底的下面的层基本上匹配的材料。低折射率结构 110 由纳米结构化层构成,其可具有光学纳米结构的周期性、准周期性或无规的分布或图案,所述光学纳米结构包括光子晶体结构。其可以包括离散的纳米颗粒。纳米颗

粒可以由有机材料或其他材料构成,并且其可以具有任何颗粒形状。或者,纳米颗粒可以多孔颗粒来实施。纳米结构的分布也可以具有变化的间距和特征尺寸。优选地,提取元件或纳米结构的至少一部分接触柔性基底,并且提取元件可具有位于其下面的空隙。纳米颗粒层可以用纳米颗粒单层(具有团聚的纳米颗粒层)或者纳米颗粒多层来实施。

[0038] 在一些实施例中,向低折射率结构 110 的较大 SiO_2 纳米颗粒悬浮液中加入较小的 SiO_2 纳米颗粒可显著提高由悬浮液所制得的涂层中的较大纳米颗粒的均匀度。例如,低折射率结构 110 可以包含额外的直径为 5nm 的 SiO_2 纳米颗粒,这些纳米颗粒位于由直径 440nm 的 SiO_2 纳米颗粒的悬浮液所制得的涂层中。这些小的和大的纳米颗粒可经过表面处理或不经表面处理。大的纳米颗粒可包括两个或更多个不同粒度的大纳米颗粒。大的纳米颗粒优选地具有在 60 纳米至 10 微米、或 100 纳米至 1 微米、或更优选 100 纳米至 500 纳米范围内的直径。小的纳米颗粒优选地具有在 3 纳米至 50 纳米范围内的直径。所述纳米颗粒可包括下列的一者或多者:金属氧化物颗粒;有机聚合物颗粒;金属颗粒;或复合颗粒。

[0039] 采用距离接近来自有机层的隐失波的纳米结构可以导致隐失波与纳米结构耦合,以从该器件提取额外的光。这种耦合优选地发生在光提取膜与自发光光源的发光区域相邻时。当回填层具有比结构化层更低的折射率时,则回填层优选地具有与提取元件基本上相等的厚度。当回填层具有比结构化层更高的折射率时,假设其仍然可以与隐失波相互作用,则回填层可以比提取元件厚。在任一种情况下,结构化层和回填层优选地足够靠近光输出表面,以便至少部分地实现从该表面提取光。

[0040] 层 110 内的纳米结构化特征可以使用用于复制亚微米特征的诸如下列的任何印刷技术制备:压印;压花;纳米压印;热或光纳米压印光刻;注模;或纳米转印。另一项用于制备提取元件的技术在美国专利 No. 6, 217, 984 的实例 18 中有所描述,该专利以引用方式以其全文并入本文中。

[0041] 高折射率结构 108 为提供与相邻低折射率纳米结构化层的折射率对比度的高折射率材料,并为其提供有效的平坦化层。纳米结构化层 110 与回填介质 108 在一个或多个发射波长下的折射率失配称为 Δn , 通常 Δn 值越大提供的光提取效果越好。 Δn 值优选大于或等于 0.3、0.4、0.5 或 1.0。提取元件与回填介质之间的任何折射率失配都将有助于光提取;然而,越大的失配往往会提供越好的光提取,因而也是优选的。用于回填介质 108 的合适的材料的例子包括以下几种:高折射率无机材料;高折射率有机材料;填充有纳米颗粒的聚合物材料;氮化硅;填充有高折射率无机材料的聚合物;和高折射率共轭聚合物。高折射率聚合物和单体的实例在 C. Yang, et al., Chem. Mater. 7, 1276 (1995) (C. Yang 等人,《材料化学》,第 7 卷第 1276 页,1995 年)和 R. Burzynski, et al., Polymer 31, 627 (1990) (R. Burzynski 等人,《聚合物》,第 31 卷第 627 页,1990 年)以及美国专利 No. 6, 005, 137 中有所描述,这些文献均以引用方式以其全文并入本文中。填充有高折射率无机材料的聚合物的实例在美国专利 No. 6, 329, 058 中有所描述,该专利以引用方式以其全文并入本文中。回填层可以采用例如下列方法之一来施加以形成平坦化层:液体涂覆;蒸气涂覆;粉末涂覆;或层合。

[0042] 通过在其上面沉积具有高折射率、高透射率和低薄层电阻率的透明导体,如 ITO ($n \approx 1.9-2.1$), 可以为该构造添加充当 OLED 器件阳极的功能。如果该层可以填充该结构并形成平滑层,而不会对光学或电气特性产生不利影响,则 ITO 甚至可用作该结构的回

填层。或者,在回填与平滑化以后,可交替沉积金属和有机层以形成透明的导电重叠层(在回填层之上),采用的沉积方式如美国专利申请公开 No. 2004/0033369 中所述,该专利以引用方式以其全文并入本文中。

[0043] 利用光子准晶体结构,可以在光子晶体结构或纳米结构的提取器图案的功能中获得额外的柔韧性。这些准晶体结构使用拼接规则进行设计;它们既不具有真实周期性,也不具有平移对称性,但具有长程有序和取向对称性的准周期性,其实例在下列参考文献中有所描述,所述参考文献以引用方式以其全文并入本文中:B. Zhang et al.,“Effects of the Artificial Ga-Nitride/Air Periodic Nanostructures on Current Injected GaN-Based Light Emitters”, Phys. Stat. Sol. (c) 2(7), 2858-61 (2005) (B. Zhang 等人,“人造氮化镓/空气周期性纳米结构对注入电流的 GaN 基发光器的影响”,《固体物理学 C 辑》,第 2 卷第 7 期,第 2858-2861 页,2005 年)。光子准晶体结构使得所有传播方向可能出现能隙,并且其表现出独特的光散射行为。具体地讲,准光子晶体结构的这些图案可以消除由常规光子晶体结构的规则性导致的伪像,其可用来定制独特的发光轮廓,并且在与宽带 OLED 发光器一起工作时,可能消除不期望的色效应。光子晶体结构在下列专利中有所描述,这些专利均以引用方式以其全文并入本文中:美国专利 No. 6,640,034、6,901,194、6,778,746、6,888,994、6,775,448 和 6,959,127。

[0044] 实施例可以涉及将衍射或散射纳米结构复合到可以在例如幅材生产线上连续制备的膜产品中,该生产线将聚合物膜或涂覆有超级阻隔物的薄膜基底进给到 3C 复制工艺,然后沉积高折射率回填介质。将衍射或散射纳米颗粒复合到薄膜中的替代方式包括溶液涂覆颗粒分散体。该薄膜可以设计为直接用作在其上面制备底发射 OLED 的基底,以允许制备除了促进光提取之外还能用作多种用途的薄膜。

[0045] 额外的功能可通过在可任选的超级阻隔膜上形成提取结构来复合到光提取膜产品内,所述超级阻隔膜提供优异的水分和氧气阻隔特性。超级阻隔膜包括多层膜,该多层膜通过(例如)在玻璃或其他合适基底上依次以多层真空沉积两种无机介电材料或交替无机材料和有机聚合物来制备,如美国专利 No. 5,440,446、5,877,895 和 6,010,751 中所述,这些专利均以引用方式以其全文并入本文中。

[0046] 也可以将材料复合到薄膜内,以通过散射促进光提取或对光进行滤波、色偏移或偏振。最后,可以将表面涂层或结构(例如功能层 115)涂敷到光提取膜的空气表面,以进一步增强功能并可能增加光提取膜的实用价值。此类表面涂层可具有例如光学、机械、化学或电学功能。此类涂层或结构的例子包括具有下列功能或特性的那些:防雾;防静电;防眩光;抗反射;防磨(耐刮擦);防污;疏水;亲水;附着力增强;折射元件;滤色;紫外线(UV)过滤;光谱过滤;色偏移;改变色彩;改变偏振态(线偏振或圆偏振);光重定向;漫射;或旋光。可以涂敷到空气表面的其他可能的层包括阻隔层或透明导电材料。

[0047] 顶发射 OLED 显示器

[0048] 图 2 示出包括具有光提取膜的薄膜基底的顶发射 OLED 器件 120 的结构。表 2 描述了器件 120 的示例性元件和这些元件的布置方式,所述元件用图 2 中提供的附图标记标识。该器件的每一层都可以涂覆或以其他方式涂敷到下面一层。图 1 和 2 所示构型仅仅为了进行示意性的说明,也可以采用其他构型的底发射和顶发射 OLED 显示器件。

[0049]

表 2 -具有光提取膜的顶发射 OLED 器件

附图序号	元件类型
121	可任选的功能层
122	基底 1
124	可任选的阻隔层
126	低折射率结构
128	高折射率结构
130	光学耦合层
132	电极 1
134	可任选的薄膜封装材料层
136	有机层
138	电极 2
140	基底 2
142	光提取膜

[0050] 本实施例中的光提取膜 142 由基底 122、可任选的阻隔层 124、低折射率结构 126 和高折射率结构 128 构成。低折射率结构 126 和高折射率结构 128 可以上述示例性材料和构造来实施。层 128 和 130 可以任选地以单层来实施。基底 122 和 140、可任选的阻隔层 124、电极 132 和 138、有机层 136 可以上述示例性材料来实施。基底 140 也可任选地由不透明材料如金属箔来实施。

[0051] 可任选的薄膜封装材料 134 可以例如保护有机层不受水分和氧气影响的任何合适的材料来实施。用于 OLED 器件的封装材料的实例在美国专利 No. 5, 952, 778 和美国专利申请 No. 11/424997 (提交于 2006 年 6 月 19 日) 中有所描述, 这两个专利均以引用方式以其全文并入本文中。

[0052] OLED 器件, 尤其是如图 2 中所示的顶发射 OLED 器件, 可任选地通过通常在半透明电极上沉积薄膜封装材料而完成。这种构造的 OLED 器件具有优点; 具体地讲, 其在器件制造完成之后形成了通到临界高折射率器件 - 空气界面的通道, 以能够通过层合工艺施加光提取膜。对于顶发射 OLED 器件, 实施例包括上文所述的用于底发射 OLED 器件的光提取膜。或者, 当与适当的高折射率粘合剂结合以充当光学层 130 时, 光提取膜可以设计成顶发射 OLED 结构上的覆盖层, 以将 OLED 器件光耦合到光提取层。封装材料材料本身可以充当折射率对比材料, 其回填纳米结构, 从而形成光提取层。

[0053] OLED 固态照明或显示元件

[0054] 顶发射 OLED 器件 120 或底发射 OLED 器件 100 也可用于实现 OLED 固态照明或显示元件。除了上述基底之外, 可用于顶发射 OLED 固态照明装置的包括柔性金属箔的基底的例子在下列文献中有所描述, 这些文献均以引用方式以其全文并入本文中: D. U. Jin et al., “5.6-inch Flexible Full Color Top Emission AMOLED Display on Stainless Steel Foil”, SID 06DIGEST, pp. 1855-1857 (2006) (D. U. Jin 等人, “不锈钢箔上的 5.6 英寸柔性全彩顶发射 AMOLED 显示器”, 《2006 年国际信息显示年会文摘》, 第 1855-1857 页, 2006 年); 和 A. Chwang et al., “Full Color 100dpi AMOLED Displays on Flexible Stainless Steel Substrates”, SID 06 DIGEST, pp. 1858-1861 (2006) (A. Chwang 等人, “柔性不锈钢基底上的全彩 100dpi AMOLED 显示器”, 《2006 年国际信息显示年会文摘》, 第 1858-1861 页, 2006 年)。

[0055] 图 3 为示装置 220 的示意图,该装置 220 具有用于固态照明装置中的空间调制 OLED 器件。装置 220 包括支撑多个 OLED 器件 223、224、225 和 226 的基底 222,所述 OLED 器件中的每一个可以对应于上文结合底发射或顶发射 OLED 显示器件描述的结构。如线 228 和 230 所示,每个 OLED 器件 223-226 可以单独控制,线 228 和 230 提供到器件 223-226 内的阳极和阴极的电连接。装置 220 可以包括具有电接头的任意数量的 OLED 器件 223-226,基底 222 可以缩放比例以适应 OLED 器件。通过连接线 228 和 230,单独控制器件 223-226 可以对其进行空间调制,以便将其按特定顺序或图案单独或成组点亮。装置 220 可用于例如刚性或柔性基底 222 上的固态灯中。

[0056] OLED 背光单元

[0057] 图 4 是具有光提取膜的顶发射 OLED 背光单元 180 的示意图。表 3 描述了背光单元 180 的示例性元件和这些元件的布置方式,所述元件由图 4 中提供的附图标记标识。背光单元 180 的每一层可以涂覆或以其他方式施加到下面的层上。或者,底发射 OLED 也可以用于背光单元。

[0058]

表 3 -具有光提取膜的 OLED 背光单元	
附图序号	元件类型
182	偏振器
184	可任选的棱镜层
186	可任选的非对称反射膜
188	可任选的扩散片
189	基底 1
190	低折射率结构
192	高折射率结构
194	光学耦合层
195	可任选的薄膜封装材料层
197	电极 1
200	有机层
202	电极 2
204	基底 2
206	辅助光学膜
208	光提取膜

[0059] 本实施例中的光提取膜 208 由低折射率结构 190 和高折射率结构 192 构成。光提取膜还可任选地包括棱镜层 184 和扩散片 188。低折射率结构 190 和高折射率结构 192 可以上述示例性材料和构造来实施。如表 3 中所提供的本实施例的其他元件可以上述示例性材料来实施。层 192 和 194 可以交替地以单层来实施。

[0060] 图 5 是示出用作 LCD 面板 240 的液晶显示器 (LCD) 背光单元 242 的 OLED 器件的示意图。背光单元 242 可以对应于结构 180。背光单元 242 可以替代地以图 3 所示的空间调制发光板来实施。LCD 面板 240 通常包括除了背光源和驱动电子器件之外的整个 LCD 装置。例如,LCD 面板 240 通常包括背板(亚像素电极)、前后板、液晶层、彩色滤光层、偏振滤光片,并且可能包括其他类型的膜。使用 OLED 器件作为背光源可以形成用于 LCD 的薄型低

功率背光源。LCD 面板组件和背光单元的实例在美国专利 No. 6, 857, 759 中有所描述, 该专利以引用方式以其全文并入本文中。

[0061] 高折射率 / 低折射率区域和表面构型

[0062] 图 6-9 是示出提取元件可能的空间构型的示意图。图 6 示出具有规则图案纳米结构的低折射率结构 250 和提供在纳米结构上方的平坦化层的高折射率结构 251。结构 250 和 251 位于低折射率基底 246 和 OLED 器件区域 247 之间。图 7 示出了具有不规则图案纳米结构的低折射率结构 252 和提供在纳米结构上方的平坦化层的高折射率结构 253。结构 252 和 253 位于低折射率基底 248 和 OLED 器件区域 249 之间。在图 6 和 7 中, 低折射率结构和高折射率结构位于基底和 OLED 器件 (发光) 区域之间。

[0063] 图 8 示出在低折射率区域 254 提供平坦化层的情况下, 低折射率回填区域 254 内的高折射率提取元件 255。提取元件 255 和回填区域 254 位于低折射率基底 260 和 OLED 器件区域 259 之间。图 9 示出了在高折射率区域 256 提供平坦化层的情况下, 高折射率回填区域 256 内的低折射率提取元件 257。提取元件 257 和回填区域 256 位于低折射率基底 261 和 OLED 器件区域 262 之间。在图 8 和图 9 所示的实施例中, 提取元件集中在隐失区内。图 6-9 所示各层示出了上述低折射率和高折射率结构的图案和界面。

[0064] 图 10-14 是示出提取元件可能的表面构型的俯视示意图。图 10 和 11 示出提取元件的规则周期性阵列。图 12 示出提取元件的无规分布。图 13 示出提取元件的图案化区域。具体地讲, 图 13 示出可能以规则图案 264 或不规则图案 265 散布在不同的结构分布 263 内的特征部分。规则图案 264 或不规则图案 265 与所述不同的分布 263 每一个可分别具有周期性、准周期性或无规分布的提取元件。这些图案区域可用于优化在这些区域处对特定波长的光, 例如对应于红光、绿光和蓝光的波长的光的提取。在这种情况下, 提取区域可对应于构成显示装置像素的红、绿和蓝区并与这些区域对准, 并且每个提取区域可各自被优化为从对应的红、绿和蓝区提取光。图 14 示出提取元件的准晶体 (拼接图案)。

[0065] 制备提取元件的技术的实例在提交于 2006 年 11 月 6 日的美国专利申请 No. 11/556719 中有所描述, 该专利申请以引用方式以其全文并入本文中。图 10-14 示出上述纳米结构或其他提取元件的可能表面构型, 其中回填介质在纳米结构上方提供平坦化层。

[0066] 其他技术可包括利用光刻或干涉光刻来露出沉积在柔性聚合物幅材上的光敏聚合物内的纳米级区域。在曝光和显影步骤之后, 留下的光敏聚合物将于是限定纳米结构化表面。或者, 该纳米结构化光敏聚合物表面可以在蚀刻过程中充当用于使该表面露出的蚀刻掩模。该蚀刻技术会将纳米级图案转印到下面的聚合物幅材的表面内或一层较硬的材料, 例如氧化硅内, 该材料在光刻步骤之前已经沉积到所述聚合物幅材上。然后, 可以用折射率对比介质回填以任何这类方式限定的纳米级表面, 从而形成光散射或衍射层。

[0067] 用于光提取的纳米颗粒的分布

[0068] 该实施例利用具有无规分布的高折射率纳米结构的折射率对比膜提供来自 OLED 的增强的光提取, 其中该高折射率纳米结构通过以下步骤形成: 将纳米颗粒, 例如 ITO、氮化硅 (Si_3N_4 , 本文中称为 SiN)、CaO、 Sb_2O_3 、ATO、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 Nb_2O_3 、MgO、ZnO、 In_2O_3 、 Sn_2O_3 、AlN、GaN、TiN、或任何其他高折射率材料涂覆到 OLED 制造或封装中使用的基底上, 然后将低折射率涂层, 例如, SiO_2 、 Al_2O_3 、DLG、DLC 或聚合物材料涂敷到纳米颗粒上方, 以提

供散射或衍射效率所需的折射率对比度,并将表面平坦化。无规分布的纳米结构可以与基底接触、靠近基底、一起组合就位或以任何无规构型靠近基底。一种可能提供类似效果的相反的构造可以包含无规分布的低折射率纳米颗粒或纳米结构,例如 SiO_2 、多孔 SiO_2 、硼硅酸盐 (BK)、 Al_2O_3 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LiF 、DLG、DLC、金属颗粒如银或金颗粒、聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、聚碳酸酯、PET、低折射率聚合物或任何其他低折射率材料,以及形成对比的高折射率填料,例如气相沉积的 Si_3N_4 或溶剂涂布的颗粒填充的聚合物或高折射率聚合物。基底可任选地具有下列涂层中的一种或多种:防静电涂层;或附着力增强涂层。

[0069] 可以利用诸如浸涂、刮涂、染料旋涂和滚筒式涂覆之类涂布工艺将纳米颗粒分布到表面上,并且可以利用类似工艺涂覆回填/平坦化层。这类技术的使用应使工艺简单、易于规模化制造和适于复合到通过幅材生产线或卷对卷工艺制造的膜产品中。

[0070] 采用卷对卷连续工艺制备光提取膜可包括在塑性基底上组装单层或亚单层低折射率纳米颗粒涂层,并施加高折射率材料外敷层。此类卷对卷工艺的实例包括在塑性 (PET) 基底上涂覆裸露的官能化二氧化硅纳米颗粒,然后在那些纳米颗粒上外敷高折射率回填材料。高折射率回填材料可通过使环氧树脂或丙烯酸酯聚合物负载高折射率纳米颗粒如 ZrO_2 或 TiO_2 而得到。其他的高折射率材料在提交于 2008 年 10 月 31 日的美国专利申请 No. 12/262393 中有所描述,该专利申请以引用方式以其全文并入本文中。

[0071] 一种具体的制备方法涉及将具有第一折射率的纳米颗粒涂敷到柔性基底上,并在纳米颗粒上外敷回填层以在它们上面形成平坦化层。回填层包含具有第二折射率的材料,所述第二折射率与第一折射率不同。优选地,当该光学膜紧贴自发光光源设置时,相当大一部分纳米颗粒位于与自发光光源的发光区域相邻的隐失区内。例如,相当大一部分纳米颗粒可能与将要位于隐失区内的基底接触,但在一些实施例中,在隐失区内的所述相当大一部分纳米颗粒不需要与基底接触。

[0072] 涂敷纳米颗粒可能涉及将分散于溶剂中的纳米颗粒涂覆到柔性基底上,并在外敷回填层之前使溶剂蒸发。涂敷纳米颗粒也可能涉及以干燥形式将纳米颗粒涂覆到柔性基底上,然后用回填层将纳米颗粒覆盖。该方法的替代形式涉及使用具有脱模剂的基底,其中颗粒被涂覆到具有脱模剂的基底,将具有颗粒的基底施放到器件基底并使颗粒与器件基底接触,然后将基底脱模以将颗粒转移到器件基底。一种具体方法涉及通过单一工序将纳米颗粒涂覆到基底上、干燥、涂覆回填层、再次干燥,然后固化所得薄膜。另一种具体方法涉及通过第一道工序将纳米颗粒涂覆到基底上、干燥、并卷绕涂膜,再通过第二道工序退绕薄膜、涂覆回填层、再次干燥,然后固化所得薄膜。

[0073] 复制方法

[0074] 形成具有纳米结构的母模工具的一种解决方案涉及使用干涉光刻。利用该方法可以快速写入小至 100nm 至 150nm 的规则周期性特征。一个优点是能够将这些图案写到较大面积上,从而可以使该工艺更有利于制造。

[0075] 用于复制图案的母模工具的制备可能涉及以下步骤:将基底涂覆光刻胶覆盖层,然后用一种或多种 UV 干涉图案照射基底,从而以具有所需特征尺寸的规则图案对光刻胶进行曝光。然后对光刻胶进行显影,于是留下孔或柱的阵列。随后可以通过蚀刻工艺将该图案转印到下面的基底上。如果基底材料不适合用作复制工具,则可以利用标准电铸工艺制备金属工具。该金属复制品随后即成为母模工具。

[0076] 另一种方法涉及形成具有无规分布的纳米结构的母模工具。制备一种溶液,该溶液含有合适粒度的纳米颗粒,并含有合适的表面改性剂,以防止凝聚。制备此类溶液的方法总体上因待分散的具体纳米颗粒而异;一般方法在别处有所描述,包括美国专利 No. 6,936,100 和 Molecular Crystals and Liquid Crystals,444(2006)247-255(《分子晶体与液晶》,2006 年,第 444 卷第 247 至 255 页),这两篇文献均以引用方式以其全文并入本文中。然后利用包括刮涂、浸涂、喷涂、染料旋涂或滚筒式涂覆在内的多种溶剂涂布技术中的一种将该溶液涂覆到柔性基底上。为了确保溶液涂布的均匀度,可能需要使用诸如等离子蚀刻之类方法对基底进行预处理。在溶剂蒸发之后,纳米颗粒应以微观上无规但宏观上均匀的方式分布。正如上述均匀工具制造工艺中所述,该图案随后可通过蚀刻或压印工艺转印到下面的基底材料上,或者可以利用标准电铸工艺制备金属工具。

[0077] 在这些情况的任何一种下,如果已经制备了平坦母模工具,那么随后就可将该母模工具或其复制品拼接在一起以形成更大的工具(如美国专利 No. 6,322,652 中所述,该专利以引用方式以其全文并入本文中),或者可将该母模工具或其复制品形成圆柱形工具以兼容卷对卷复制工艺。

[0078] 在制备母模工具之后,可以利用包括 3C 工艺在内的多种复制工艺中的一种将结构复制到聚合物内。用于该复制工艺的基底可以为与所选复制工艺相容的任何聚合物片材;该材料可以已经涂覆有如上所述的超级阻隔膜。然后采用例如化学气相沉积(CVD)或溅射工艺进行下游回填,这些工艺可以沉积能够填充结构、然后平整成平滑层的诸如 SiN 或 ITO 等的高折射率材料。如果使用 SiN,则在需要导电性上层时可以接着进行 ITO 沉积工艺。或者,下游回填可以利用合适的材料通过溶剂涂覆工艺进行。

[0079] 实例

[0080] 实例 1:不含有 5nm SiO₂纳米颗粒的 190nm SiO₂纳米颗粒(比较例)

[0081] 标称直径为 190nm 的球状二氧化硅纳米颗粒分散体购自 Nissan Chemical(10777 Westheimer, Suite 830, Houston, TX 77042, U. S. A.)。所述纳米颗粒采用聚环氧乙烷进行了处理(聚环氧乙烷:PEO,经透析;覆盖以 PEO 并经透析的 142971-86-4 190nm 二氧化硅,固体含量为 33.6%)。

[0082] 采用 PEO 处理 190nm SiO₂纳米颗粒的工艺细节如下所述。将 363 克 Nissan MP-4540(100 克二氧化硅)加入反应容器中,然后加入 7.5 克得自 Momentive Performance Chemicals 的 A1230 聚环氧乙烷硅烷。让混合物在 80℃ 下反应 16 小时。然后对反应混合物进行透析,以除去任何未反应的硅烷和其他杂质。将溶液置于 MWC0(截留分子量)为 12 至 14,000 的 2Spectra/Por 透析膜中。用恒定流速的自来水对材料进行 24 小时透析。

[0083] 用 1-甲氧基-2-丙醇稀释所得的纳米颗粒悬浮液,得到固体含量为 2 重量百分比(2wt%)的悬浮液。用浸涂法将 190nm SiO₂纳米颗粒溶液涂覆到 PET 基底上(涂覆速度:65mm/min)。SEM 图像显示,在未涂覆纳米颗粒的基底区域中存在失润现象。

[0084] 实例 2:通过添加 5nm SiO₂纳米颗粒(经处理)来改善 190nm SiO₂纳米颗粒的涂层

[0085] 按照实例 1 所述的方法制备 190nm SiO₂纳米颗粒的 2wt% 悬浮液,但是添加了 1.1wt% 的 5nm SiO₂(通过 PEO 进行处理:用 Silquest A1230 对 147426-45-01 5nm 二氧化硅颗粒进行处理)。用浸涂法将 190nm SiO₂纳米颗粒涂覆到 PET 基底上(涂覆速度与实例

1 中一致,为 65mm/min)。通过比较实例 1 与本样品的 SEM 图像,显示出通过添加小纳米颗粒尽管并未完全消除纳米颗粒涂层的失润现象,但却改善了所得涂层的均匀度。

[0086] 实例 3:通过添加未改性的 5nm SiO₂纳米颗粒来改善 190nm SiO₂纳米颗粒的涂层

[0087] 按照实例 1 所述的方法制备 190nm SiO₂纳米颗粒的 2wt% 悬浮液,但是添加了 1.1wt% 的 5nm SiO₂ (得自 Nalco 公司的未改性 5nm SiO₂ 小纳米颗粒, Nalco 2326)。SEM 图像清楚地显示,未改性的小 SiO₂ 纳米颗粒可以显著改善大纳米颗粒涂层的均匀度。

[0088] 实例 4:含有 5nm 经改性的 SiO₂纳米颗粒 (经异辛基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷改性) 的 190nm SiO₂纳米颗粒

[0089] 按照实例 1 所述的方法制备 190nm SiO₂纳米颗粒的 2wt% 悬浮液,但是添加了 1.1wt% 的经异辛基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷改性的 5nm SiO₂ 纳米颗粒 (将 5nm 纳米颗粒粉末首先溶于异丙醇中,以制备固体含量为 10wt% 的悬浮液)。如 SEM 图像所示,尽管纳米颗粒涂层的失润现象并未完全消除,但涂层的均匀度得到了改善。

[0090] 实例 5a:用卷对卷工艺涂覆不含小纳米颗粒的 440nm SiO₂纳米颗粒 (实例 5b 的比较例)

[0091] 标称直径为 440nm 的球状二氧化硅纳米颗粒分散体得自 Nissan Chemical (Houston Office (Chemical Business), 10777 Westheimer, Suite 830, Houston, TX 77042, U. S. A.)。用 1- 甲氧基 -2- 丙醇稀释纳米颗粒溶液,得到固体含量为 5wt% 的悬浮液。采用卷对卷工艺将 440nm SiO₂ 纳米颗粒涂覆到经过电晕处理的 PET 薄膜 (厚度为 6 至 8 密耳) 上,涂布间隙为 5 密耳 (卷筒速度为 10fpm,工业泵速度为 1.2cc/min)。首先在室温下于空气中干燥所得涂层,随后在 180 °F 下进一步干燥。

[0092] 实例 5b:用卷对卷工艺涂覆含有小纳米颗粒的 440nm SiO₂纳米颗粒

[0093] 按照实例 5a 所述的方法制备 2.5wt% 的 440nm SiO₂ 纳米颗粒,但是随后向其中添加了 1wt% 的根据实例 2 制备的经改性 5nm SiO₂ 纳米颗粒。使用与实例 5a 中相同的条件将 440nm SiO₂ 纳米颗粒涂覆到经过电晕处理的 PET 薄膜上。

[0094] 实例 6 和 7 所用的材料

[0095] 实例中所用的材料包括购自 Nalco 公司的标称直径为 93nm 的二氧化硅纳米颗粒,以及购自 Aldrich 的表面活性剂十二烷基苯磺酸钠盐 (DS-10)。在不同的涂覆条件下使用这些材料,可以得到紧密堆积的纳米颗粒单层或稀疏的不连续层。

[0096] 对于实例 6 和 7 而言,将单层裸露的二氧化硅纳米颗粒直接涂覆到 PET 基底上

[0097] 通过用 DS-10 将 2wt% 纳米颗粒 H₂O 中分散体稀释为 1wt% 的纳米颗粒而制得二氧化硅纳米颗粒分散体,采用卷对卷工艺将所得的二氧化硅纳米颗粒分散体涂覆到经过电晕处理的 PET 薄膜 (厚度为 6 至 8 密耳) 上,涂布间隙为 5 密耳 (卷筒速度为 10fpm,分散体递送速度为 3cc/min)。在室温下于空气中干燥所得涂层,随后在 180 °F 下进一步干燥。所得纳米颗粒的 SEM 照片显示,得到了均匀并紧密堆积的单层二氧化硅纳米颗粒。

[0098] 对于实例 6 和 7 而言,将不连续层的裸露二氧化硅纳米颗粒直接涂覆到 PET 基底上

[0099] 采用卷对卷工艺将上述二氧化硅纳米颗粒分散体涂覆到经过电晕处理的 PET 薄膜 (厚度为 6 至 8 密耳) 上,涂布间隙为 5 密耳,并且分散体递送速度较低 (卷筒速度为 10fpm,分散体递送速度为 1.5cc/min)。在室温下于空气中干燥所得涂层,随后在 180 °F 下

在卷筒上进一步干燥。

[0100] 实例 6 :具有外敷氮化硅的纳米颗粒的光提取 OLED 基底

[0101] 为了定量评估由纳米颗粒带来的 OLED 效率的提高,采用等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD, 型号为 PlasmaLab System100, 得自 Oxford Instruments (Yatton, UK)) 在二氧化硅纳米颗粒涂层上施加 300nm 的 Si_3N_4 层。沉积 Si_3N_4 所用的条件示出于表 4 中。

[0102]

表 4 -用于沉积 Si_3N_4 层的条件	
反应物/条件	值
SiH_4	400sccm
NH_3	20sccm
N_2	600sccm
压力	650mTorr
温度	60°C
高频 (HF) 功率	20W
低频 (LF) 功率	20W

[0103] 使用 Metricon 2010 型棱镜耦合器测定 Si_3N_4 外敷层的折射率,发现所述折射率为 1.7。完成 PECVD 工艺后,生成了具有高折射率回填膜的低折射率散射中心。

[0104] 接下来,110nm 厚的 ITO 通过 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 像素化的掩模板沉积在氮化硅上,充当 OLED 阳极。随后,沉积简单的绿色有机发光层和阴极以完成 OLED。在钟罩式真空系统中,通过标准热沉积法制造 OLED。通过覆盖 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ ITO 像素的 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ 掩模板,按照下列次序沉积 OLED 层:TNATA:FeCl₃ (3000A, 5% FeCl₃) /NPD (400A) /Alq:C545T (300A, 2%) /Alq (200A) /7AlLiF/Al。

[0105] 然后重新对齐 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 掩模板,并沉积 250nm 的金属 Al 以形成接触像素顶部的阴极。本方法提供了含有若干独立可寻址的 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 像素且有 4 个像素设置在纳米颗粒上方的 OLED 器件。

[0106] 电致发光测定显示,得自涂覆纳米颗粒的像素的 OLED 光提取率得到提高。使用这一改进,电流密度提高了 50%,介于 2 至 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间。

[0107] 实例 7 :具有通过卷对卷工艺外敷高折射率聚合物的纳米颗粒的光提取 OLED 基底。

[0108] 将 50 至 60wt% 的 10nm ZrO_2 纳米颗粒 (折射率为 1.85) 分散在丙烯酸酯中,形成高折射率 (1.68) 回填聚合物 (得自 Brant U. Kolb, 145840-77-38F)。将这一高折射率聚合物与 1-甲氧基-2-丙醇 (10wt%) 混合,然后再采用卷对卷工艺将其涂覆到先前涂覆于 PET 上的纳米颗粒上,涂布间隙为 5 密耳 (卷筒速度为 10fpm, 分散体递送速度为 $1.6\text{cc}/\text{min}$)。在室温下于空气中干燥所得涂层;随后,在卷筒上于 180 °F 下进一步干燥。高折射率聚合物的目标厚度为 300nm;SEM 图像显示,实际厚度为约 300nm,这与目标厚度十分吻合。与通过等离子体增强化学气相沉积法沉积的 Si_3N_4 相比,卷对卷工艺涂层的表面非常平滑。

[0109] 实例 8 :采用卷对卷工艺涂覆 60nm SiN (其外敷于纳米颗粒上作为稳定层) 的 93nm SiO_2 纳米颗粒

[0110] 通过卷对卷工艺制备纳米颗粒涂层

[0111] 从 Nalco 公司购得 93nm 二氧化硅纳米颗粒的分散体。聚乙烯醇 (PVA, 98% 摩尔百分比已水解, 分子量为 78000) 购自 Polysciences, Inc., 将其溶于水中得到固体含量为 1wt% 的溶液以用于相关实验。从 Alderich 购得表面活性剂十二烷基苯磺酸钠盐 (DS-10)。

[0112] 采用卷对卷工艺将二氧化硅纳米颗粒 (NP) 分散体溶液 (93nm, 1wt%, 0.1 至 1wt% 的 DS-10) 涂覆到 PET 膜 (厚度为 6 至 8 密耳) 上, 涂布间隙为 5 密耳 (卷筒速度为 10fpm, 分散体递送速度为 3cc/min)。在室温下于空气中干燥所得涂层, 随后在 180 °F 下进一步干燥。

[0113] 通过等离子体增强化学气相沉积法制备 60nm SiN 稳定层

[0114] 然后, 通过用于稳定纳米颗粒的等离子体增强化学气相沉积装置 (PECVD, 得自 Oxford Instruments (Yatton, UK) 的 PlasmaLab™ System100 型装置) 在涂覆有二氧化硅纳米颗粒的膜上外敷 60nm 厚的氮化硅层。表 5 中描述了 PECVD 工艺中所用的参数。

[0115]

表 5 - 用于沉积 SiN 层的条件	
反应物/条件:	值:
SiH ₄	400sccm
NH ₃	20sccm
N ₂	600sccm
压力	650mTorr
温度	100°C
高频 (HF) 功率	20W
低频 (LF) 功率	20W

[0116] 使用 Metricon 2010 型棱镜耦合器测量 SiN 芯层的折射率, 发现所述折射率为 1.7。

[0117] 使用 50nm TiO₂ 和 ZrO₂ 纳米颗粒制备高折射率涂层

[0118] 在玻璃广口瓶内将上述制备的 4.5g ZrO₂ HHC、6.78g 50nm TiO₂ 分散体、24.4g 2-丁酮和 16.62g 1-甲氧基-2-丙醇混合在一起。搅拌混合物, 形成均匀的白色涂层溶液。使用旋涂法 (得自 Suss MicroTec, Inc. 的 CT62 型 Karl Suss 旋涂仪), 以 4000rpm 的转速并持续 40 秒将涂层溶液涂覆到上述样品 (60nm SiN 位于 93nm 纳米颗粒 / PET 上) 上, 得到透明的高折射率涂层。使用 Fusion UV-Systems Inc. (Gaithersburg, Maryland) 的配有 H-bulb 的 Light-Hammer 6 型紫外处理器对涂层进行固化, 操作条件: 氮气气氛下, 100% 的灯功率, 线速度为 30 英尺 / 分钟 (通过 2 次)。测得高折射率涂层的厚度为大约 150 至 200nm。使用 Metricon 棱镜耦合器测得高折射率涂层的折射率为 1.85。

[0119] 完成 TiO₂- 聚合物回填涂层后, 即得到含有低折射率散射纳米结构的光提取层, 所述低折射率散射纳米结构通过高折射率回填层进行平坦化处理。

[0120] 制造 OLED

[0121] 将厚约 110nm 的 ITO 通过限定阳极几何形状的 5mm×5mm 像素化的掩模板沉积到涂覆有回填材料的纳米颗粒结构上。

[0122] 随后, 沉积简单的绿色有机发光层和阴极以完成 OLED。在基础压力约 10⁻⁶ 托的真空系统中通过标准热沉积制备 OLED。沉积以下 OLED 构造: HIL (300nm) / HTL (40nm) / EML (30nm, 6%) / Alq (20nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)。完成之后, 用 3M 封装阻隔膜封装 OLED,

并在封装膜和 OLED 阴极之间使用 SAES 吸气剂作为干燥剂和氧气清除剂。

[0123] 然后重新对齐 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 阴影掩膜, 并沉积 200nm 的金属 Al 以形成接触像素顶部的阴极。本方法提供了含有若干独立可寻址的 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 像素且有 4 个像素设置在纳米颗粒上方的 OLED 器件。

[0124] 电致发光测定显示, 得自涂覆纳米颗粒的像素的 OLED 光提取率得到提高。通过这一改进, 显示光提取率提高了 50 至 100%。

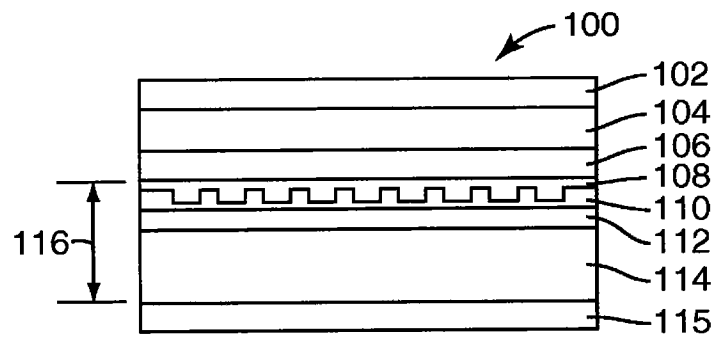


图 1

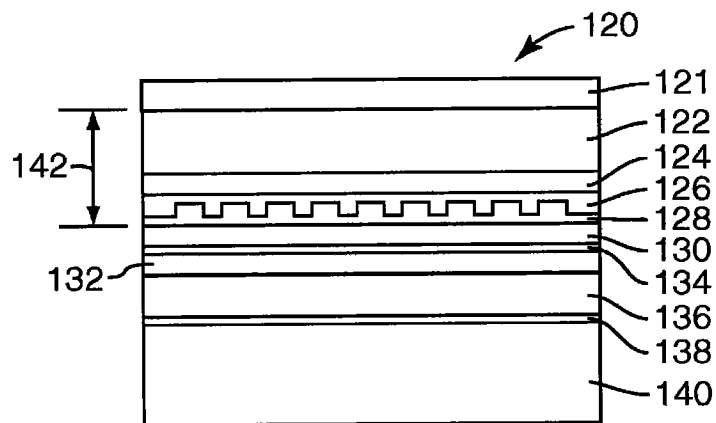


图 2

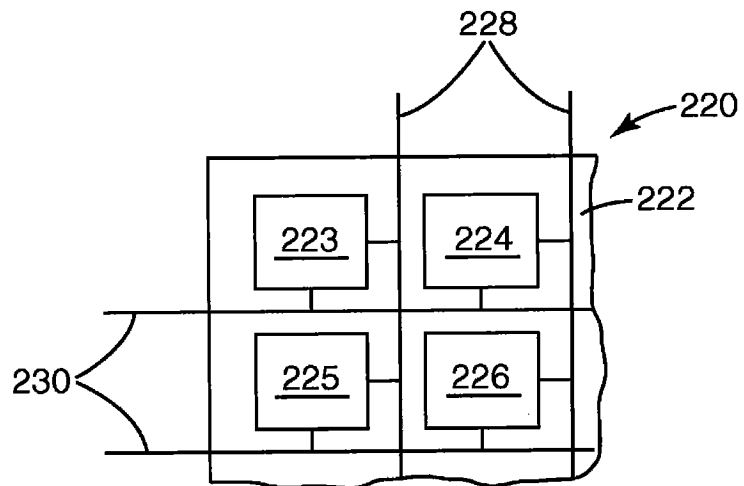


图 3

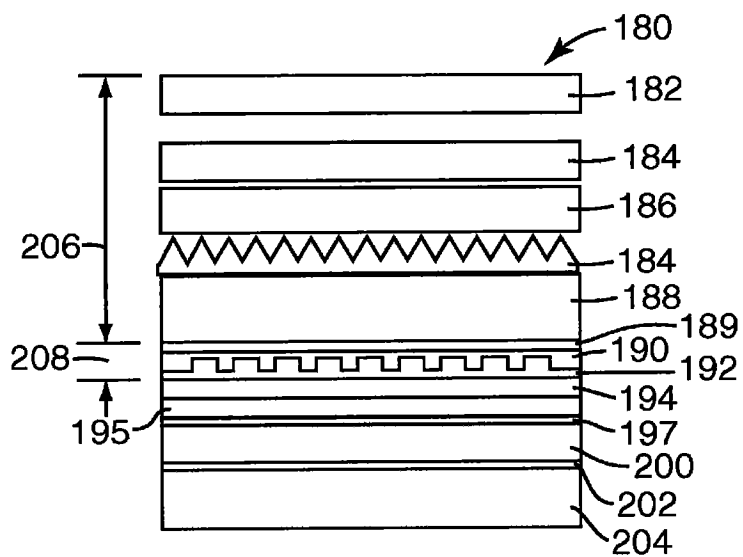


图 4

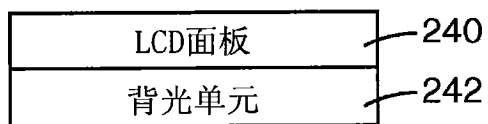


图 5

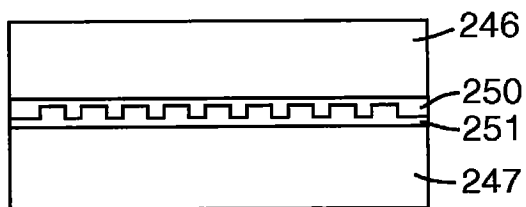


图 6

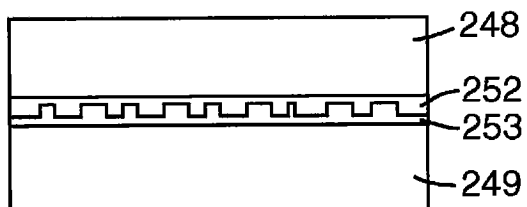


图 7

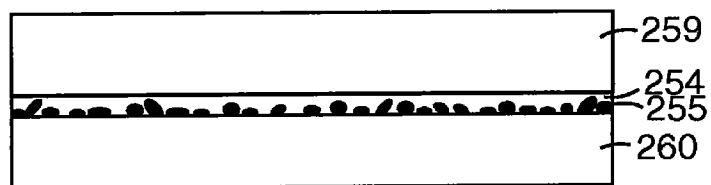


图 8

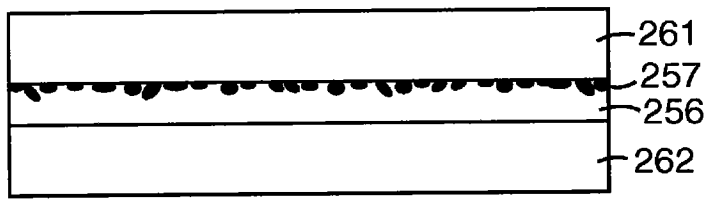


图 9

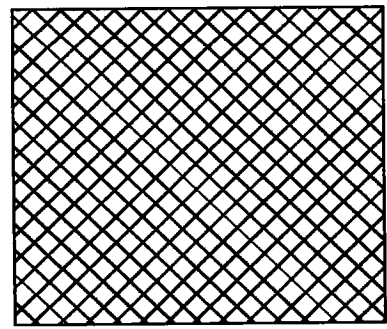


图 10

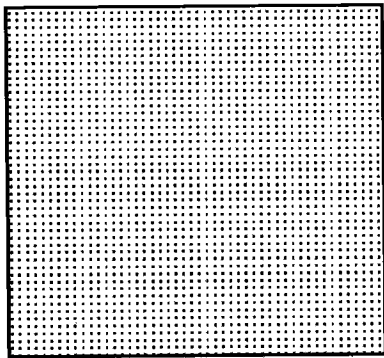


图 11

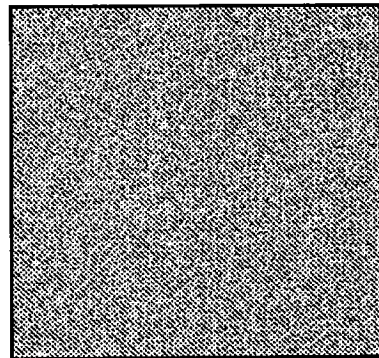


图 12

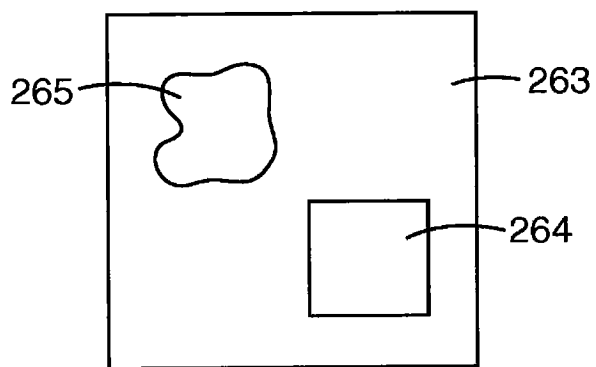


图 13

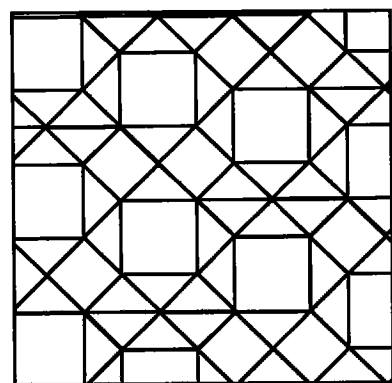


图 14