

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H05B 33/14
H05B 33/26



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03136384.9

[43] 公开日 2004 年 1 月 14 日

[11] 公开号 CN1468041A

[22] 申请日 2003.6.3 [21] 申请号 03136384.9
[30] 优先权
[32] 2002. 6. 3 [33] US [31] 10/161586
[71] 申请人 伊斯曼柯达公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 P·K·雷乔德胡里
J·K·马达蒂尔 廖良生

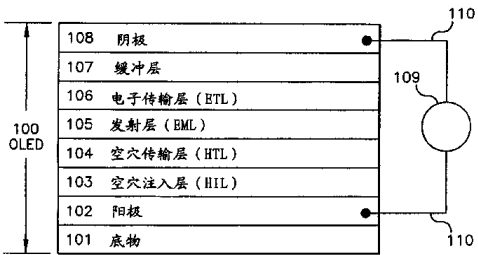
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 7 页

[54] 发明名称 用于其结构中含碱金属化合物的有机发光器件的溅射阴极

[57] 摘要

一种 OLED 器件, 包括底物, 在底物上由导电材料形成的阳极、一层在阳极层上构成的有电致发光材料的发射层、在该发射层上构成并包括碱金属化合物或其热解产物的一层缓冲层, 和一层在该缓冲层上构成并被选来与该缓冲层一起作用以注入电子的金属或金属合金溅射层。



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

1. 一种OLED器件, 包括:
 - a) 底物;
 - b) 在底物上由导电材料构成的阳极;
 - 5 c) 一层在阳极层上提供的有电致发光材料的发射层;
 - d) 一层在该发射层上构成的并包括碱金属化合物或其热解产物的缓冲层; 和
 - e) 一层在该缓冲层上构成并被选来与该缓冲层一起作用以注入电子的金属或金属合金的溅射层。
- 10 2. 按照权利要求1的OLED器件, 其中碱金属化合物包括 RbNO_3 、 CsNO_3 、 Cs_2SO_4 、 KIO_3 或 CsOOCCH_3 , 或它们的热解产物或其组合。
3. 按照权利要求2的OLED器件, 其中缓冲层厚度小于10纳米, 但大于0纳米。
4. 按照权利要求2的OLED器件, 其中缓冲层厚度小于5纳米,
- 15 但大于0.5纳米。
5. 按照权利要求1的OLED器件, 其中金属或金属合金包括铝或镁或其金属合金或其组合。
6. 按照权利要求1的OLED器件, 其中金属还包括硅、铟、钛、铬、锰、锌、钇、锆或钪、或其金属合金、或其组合。
- 20 7. 一种OLED器件, 包括:
 - a) 底物;
 - b) 在底物上由导电材料构成的阳极;
 - c) 一层在阳极层上构成的空穴注入层;
 - d) 一层在空穴注入层上构成的空穴传输层;
 - 25 e) 一层在空穴传输层上构成的有电致发光材料的发射层;
 - f) 一层在发射层上构成的电子传输层;
 - g) 一层缓冲层, 被构成在电子传输层上并包括碱金属化合物或其热解产物; 和
 - h) 一层在该缓冲层上构成并被选来与该缓冲层一起作用以注入电
- 30 子的金属或金属合金溅射层。
8. 按照权利要求7的OLED器件, 其中缓冲层厚度小于10纳米, 但大于0纳米。

9. 按照权利要求7的OLED器件，其中缓冲层厚度小于5纳米，但大于0.5纳米。

10. 按照权利要求7的OLED器件，其中碱金属化合物包括 RbNO_3 、 CsNO_3 、 Cs_2SO_4 、 KIO_3 或 CsOOCCH_3 、或它们的热解产物或其组合。

5 11. 按照权利要求7的OLED器件，其中金属或金属合金包括铝或镁或其金属合金或其组合。

12. 按照权利要求7的OLED器件，其中金属还包括硅、钪、钛、铬、锰、锌、钇、锆或铪、或其金属合金、或其组合。

用于其结构中含碱金属化合物的有机发光器件的溅射阴极

技术领域

- 5 本发明涉及有机发光二极管器件和制造这些器件的方法，该器件利用了一层无机缓冲层和在此无机缓冲层上的一层溅射金属或金属合金层。

背景技术

- 10 有机电致发光(OEL)器件，或称有机发光二极管(OLED)，适用于平板显示器场合。这种发光器件引人注意是因为它能被设计用于产生红、绿和蓝色彩，具有高发光效率，可用低驱动电压操作，驱动电压为几个伏特级，而且斜角可视。这些独特之处源于包括夹在阳极和阴极之间的小分子有机材料的多叠层薄膜的基础OLED结构。Tang等人在一般转让US-A-4,769,292和US-A-4,885,211中公开了这种结构。普通
- 15 电致发光(EL)介质由空穴传输层(HTL)和电子传输层(ETL)的双层结构组成，各层一般约几十纳米(nm)厚。阳极材料通常是在玻璃上的光学透明氧化铟锡(ITO)薄膜，它也起OLED的底物作用。阴极一般是一种反射薄膜。电极材料的选择是根据功函数。ITO最一般被用作为阳极，因为它功函数高。Mg:Ag合金一般用作为电子注入接触件，因为它们功函数较低。含锂合金如Al:Li和LiF/Al接触件也可提供有效电子注入。此
- 20 器件响应于施加在EL介质的电位差而发射可见光。对电极施加电位差时，在阳极的注入载流子空穴(carriers-hole)和在阴极迁移相互穿过EL介质的电子以及它们的一部分再结合，发射出光。

- OLED的制造采用蒸汽沉积方法。用这种方法，在真空室中使有机
- 25 层以薄膜形式沉积在ITO玻璃底物上，然后沉积阴极层。在阴极沉积方法中，已发现利用电阻加热或电子束加热的真空沉积过程是最适宜的，因为它不损害有机层。但是，对于阴极制造，最好要避免用这些方法。因为这些方法效率低。为了实现低成本生产，必须采纳和研发一种被证明稳定高产的专门制造OLED的方法。溅射作为精选方法已被
- 30 用于许多工业进行薄膜沉积。涂层保形、致密和粘着、涂布室周期短、维护费用低及材料的有效利用，是溅射的几个优点。

制造OLED阴极，一般不实行溅射，因为有机层可能会受损坏，而

且器件性能也会减退。溅射沉积发生于高能和复杂环境中,其中包括高能中性粒子、电子、正负离子和激发态发射物,能使其上沉积阴极的有机层性能减退。

5 Liao等人(Appl. Phys. Lett., 1619 [1999])利用X射线和紫外光电子光谱,研究了以100eV Ar^+ 照射对Alq表面所引起的损害。芯层电子密度曲线显示,在Alq分子内某些N-Al和C-O-Al键断裂。价带结构也明显改变,意味着形成了似金属导电表面。有人认为,当电子由阴极被注入Alq层时,可能会引起OLED内的非辐射猝熄(nonradiative quenching),也可能造成电短路。

10 在阴极溅射沉积过程中,Alq表面受到几百伏特的高剂量 Ar^+ 撞击。如Hung等人(J. Appl. Phys. 86, 4607 [1999])所指出,仅 $9 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 的剂量就改变了价带结构。因此,预计在氩气氛中在Alq表面溅射阴极,会使器件性能下降。

在某种程度上,溅射损害通过适当选择沉积参数是可以控制的。

15 TDK公司Nakaya等人在欧洲专利申请 EP 0 876 086 A2、EP 0 880 305 A1和EP 0 880 307 A2中公开了一种用溅射技术沉积阴极的方法。沉积有机层后,继续保持真空,将器件从蒸发室转送至溅射室,其中直接在电子传输层上沉积阴极层。这种阴极是一种铝合金,由0.1-20 at% Li组成,它另外含有少量的Cu、Mg和Zr中的至少一种,有时还有一层

20 保护外涂层。由此,对未利用缓冲层而制备的OLBD器件提出的专利保护是,在有机层/阴极界面上有良好的粘附力、驱动电压低、效率高并且黑斑出现速度慢。Grothe等在专利申请DE 198 07 370 C1中也公开了一种Al:Li合金的溅射阴极,其Li含量较高,并具有一种多种选自Mn、Pb、Pd、Si、Sn、Zn、Zr、及SiC的另外元素。对于所有这些实

25 施例,都没有采用缓冲层,却在较低电压下产生电致发光。溅射损害可能是通过采用低沉积速率而加以控制的。可易于预期,通过降低溅射功率可以减轻对有机层的损害。但是,在低功率下,沉积速率会很低而不切实际,因此降低甚至抵销了进行溅射的优点。

为在高速溅射阴极的过程中使损害减到最少,在电子传输层上涂

30 防护层能够有效。这种保护层,或称为缓冲层,必须是强固而有效的。但是,除耐受等离子体外,缓冲层还不得干扰器件操作,而且必须保持器件性能。Parthasarathy等(Appl. Phys. Lett., 72, 2138 [1998])

报导了在无金属阴极为的溅射沉积过程中应用一种由酞菁铜(CuPc)及酞菁锌(ZnPc)构成的缓冲层。这种缓冲层防止了溅射过程中对下面的有机层的损害。Hung等(J. Appl. Phys. 86, 4607 [1999])公开了允许对合金阴极进行高能沉积的CuPc缓冲层的应用。这种阴极含低功函数组分Li, 它被认为是扩散通过缓冲层的, 并在电子传输层与缓冲层间构成一层电子注入层。Nakaya等在EPO专利申请 0 982 783 A2中公开了一种Al:Li合金阴极。这种阴极是利用被置于电子传输层和阴极之间的由卟啉或并四苯(naphthalene)化合物构建的一层缓冲层通过溅射而制备的。这种含溅射电极的器件呈现低驱动电压、高效率及延缓的黑斑生长。尽管所有这些参考材料都陈述了有效器件的制造, 但却没有对消除溅射损害提出专利申请。

此外, 某些已有技术的器件结构的缺点是, 它们不能理想地适用于发射不同色彩的全色器件。尽管CuPc在蓝绿色区波长内是很透明的, 但尤其在红波长区透明度很低。要有效用于全色器件, 缓冲层应该在可见光波长区内具有相当均匀的透明度。另一不理想的特征是, 所述有机缓冲层如酞菁层很可能厚, 需要的沉积时间长。

发明内容

因此, 本发明目的在于在OLED器件中提供一种阴极结构, 它在可见光波长范围具有比较一致的响应, 并提供电子注入。

本发明的另一目的在于提供一种用于OLED器件的阴极结构, 它对在阴极层溅射沉积过程中的损害提供明显的保护作用。

以上目的通过一种OLED器件实现, 该器件包括:

- a) 底物;
- b) 由导电材料在底物上构成的阳极;
- c) 一层在阳极层上构成的有电致发光材料的发射层;
- d) 在发射层上构成的并包括碱金属化合物或其热解产物的一层缓冲层; 及
- e) 一层在该缓冲层上构成并被选来与该缓冲层一起作用以注入电子的金属或金属合金溅射层。

本发明的一个优点在于, 使溅射过程中对有机层的损害减到最小, 允许以高沉积速率制造阴极。

本发明的另一优点在于, 该缓冲层/溅射层阴极对于全色器件是理

想的。

附图说明

- 图1图示OLED器件的层结构；
图2是溅射Mg阴极器件对RbNO₃缓冲层厚度的性能图；
5 图3是溅射Mg阴极器件对RbNO₃缓冲层厚度在延伸范围的性能图；
图4是溅射Mg阴极器件对CsNO₃缓冲层厚度的性能图；
图5是溅射Mg阴极器件对Cs₂SO₄缓冲层厚度的性能图；
图6是溅射Mg阴极器件对KIO₃缓冲层厚度的性能图； 和
图7是溅射Mg阴极器件对CsOOCCH₃缓冲层厚度的性能图。

10 具体实施方式

在整个说明书中，用首字母缩写标明有机发光二极管器件不同层的名称和操作特性。现将它们列于表1，以供参照。

表 1

OLED	有机发光二极管
ITO	氧化铟锡
HIL	空穴注入层
HTL	空穴传输层
EML	发射层
ETL	电子传输层
NPB	4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)
Alq	三(8-羟基喹啉)铝
LiF	氟化锂
RbNO ₃	硝酸盐
CsNO ₃	硝酸盐
Cs ₂ SO ₄	硫酸铯
CsOOCCH ₃	乙酸铯
KIO ₃	碘酸钾
Al	铝
Mg	镁

现参看图1，本发明OLED器件100包括底物101、阳极102、空穴注
15 入层(HIL)103、空穴传输层(HTL)104、发射层(EML)105、电子传输层

(ETL)106, 缓冲层107及溅射阴极108。操作中阳极102与溅射阴极108经导线110连接电压源109, 并且电流输送通过有机层, 导致OLED器件100发光或电致发光。可从阳极侧或阴极侧的任一侧看到电致发光, 这取决于阳极102及溅射阴极108的光学透明度。电致发光的强度取决于传输通过OLED器件100的电流大小, 该电流大小又取决于有机层的发光特性及电特性, 以及阳极102及溅射阴极108的电荷注入性质。

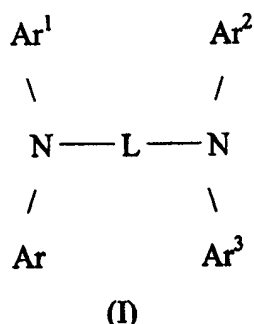
现将构成OLED器件100各层的组成及功能描述于下。

底物101可包括玻璃、陶瓷或塑料。由于OLED器件制造不需要高温工艺, 所以能承受100℃级的工艺温度的任何底物都是可用的, 这包括大多数热塑料。底物101可取刚性板、柔性片或曲面的形式。底物101可包括具有电子底板的载体, 因此包括多种活性基质底物, 它们含有电子寻址及开关(addressing and switching)元件。这些活性基质底物的实例包括具有CMOS电路元件的单晶硅片、具有高温多晶硅薄膜晶体管的底物、具有低温多晶硅薄膜晶体管的底物。本领域技术人员应当知道, 其它电路元件也可用于寻址及驱动OLED器件。

当把相对于溅射阴极108的正电位差施加于OLED器件100时, 阳极102提供向有机层中注入空穴的功能。例如, 一般转让US-A-4, 720, 432已经指出, 氧化铟锡(ITO)构成有效阳极, 因为它有较高的功函数。由于ITO薄膜本身是透明的, 所以镀涂ITO的玻璃为制造OLED器件提供了一种极好的载体。其它适宜阳极材料包括高功函数的金属, 诸如Au、Pt、Pd或这些金属的合金。

空穴注入层(HIL)103提供了使从阳极102到有机层中的空穴注入效率提高的功能。例如, 在一般转让US-A-4, 885, 211中已经指出, 卟啉(porphorinic)或酞菁化合物可用作空穴注入层103, 使发光效率及操作稳定性提高。其它优选HIL材料包括CF_x, 它是通过等离子体辅助的汽相沉积方法沉积的一种氟化聚合物, 其中x小于或等于2并大于0。CF_x制备方法及其特征已在一般转让US-A-6, 208, 077中被公开。

空穴传输层(HTL)104提供向发射层(EML)105传递空穴的功能。HTL材料包括各种芳族胺类, 如一般转让US-A-4, 720, 432中所公开的。一种优选类型的HTL材料包括化学式(I)的四芳基二胺类。



其中:

Ar, Ar¹, Ar²及Ar³ 独立地选自苯基、联苯基及萘基部分;

5 L 是二价亚萘基部分或d_n;

d 是亚苯基部分;

n 是1至4的一个整数; 及

Ar、Ar¹、Ar²及Ar³ 中至少一个是萘基部分。

选择的有用(含稠芳环)芳族叔胺如下:

10 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (NPB)

4, 4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-对-三联苯

4, 4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯

1, 5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘

4, 4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯

15 4, 4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯

2, 6-双(二-对甲苯基氨基)萘

2, 6-双[二-(1-萘基)氨基]萘

图1发射层105提供发光功能, 是由于该层中空穴与电子重组产生的结果。发射层105的一个优选实施方案包括掺杂一种或多种荧光染料的基质材料。利用这种基质-掺杂剂组合物, 可以构造效率很高的OLED器件。同时, 利用普通基质材料中不同发射波长的荧光染料, 可以调节EL器件的彩色。Tang等在一般转让US-A-4, 769, 292中非常详细地描述了这种利用Alq为基质材料的OLED器件的掺杂剂方案。如Tang等在一般转让US-A-4, 769, 292中所提出的, 发射层可以含发射绿光的掺杂材料、发射蓝光的掺杂材料或发射红光的掺杂材料。

25 优选基质材料包括螯合金属例如为Al、Mg、Li或Zn的8-羟基喹啉

金属螯合化合物类。另一优选类别的基质材料包括蒽衍生物如9,10-二萘基蒽; 9,10-二蒽基蒽; 及烷基取代的9,10-二萘基蒽, 如Shi等在一般转让US-A-5,935,721中所公开的。

掺杂剂材料包括大多数荧光及磷光染料及颜料。优选掺杂剂材料包括香豆素如香豆素6、二氰基亚甲基吡喃如4-二氰基亚甲基-4H吡喃, 如Tang等在一般转让US-A-4,769,292中及Chen等在一般转让US-A-6,020,078中所公开的。

图1的电子传输层106提供的功能是将由阴极注入的电子传递至图1的发射层105。有用材料包括Alq、喹啉, 如shi等在一般转让US-A-5,645,948所公开的。

图1中的缓冲层107起的作用是在溅射阴极108的沉积过程中控制溅射损害, 从而维持器件活性层的完整性。按照本发明, 现已经发现, 包括碱金属化合物或其热解产物的缓冲层107以及活性金属或合金溅射层, 构成了对ETL层106非常高效的电子注入接触。这种由于利用仅几纳米厚的单层缓冲层并包括各种材料的有利结果, 的确是完全出乎预料的。缓冲层107可选自在可见光波长范围具有高而均匀透明度的这种组类。撞击阴极表面的部分发射光必须首先穿过缓冲层107。对于标准(底发射)器件, 光线由溅射阴极108反射回来并指向阳极侧。对于顶发射器件, 光线则穿过了溅射阴极108。在任一情况下, 在可见光波长范围的光线呈现少量的优先光衰减。这些缓冲层因此适合于制造全色器件。尤其适用的碱金属化合物包括RbNO₃、CsNO₃、Cs₂SO₄、KIO₃或CsOOCCH₃或它们的热解产物或其组合。可以利用常规汽相沉积方法, 使这些材料沉积为薄膜形式。有些碱金属化合物在热蒸发过程中可能分解, 而沉积在ETL上的该层组合物可不同于蒸发装料。由于它们一般是电绝缘体, 图1缓冲层107必须薄, 但应厚到足以对溅射损害提供明显的保护作用。

图1的溅射阴极108一般是一种全反射薄膜, 几十纳米厚, 并且是由包括能向图1的ETL 106有效注入电子的合金的材料所组成。对于表面发射器件, 通过使其厚度减到最小的方法, 可使阴极层基本上为透射性的。含Mg及Li的合金一般是被直接蒸汽沉积在图1的ETL 106上的, 因为它们功函数低, 并对图1的ETL 106构成有效电子注入接触。双层结构LiF/Al也对ETL 106提供有效电子注入。铝是一种高功函数的

金属，当它被直接沉积在Alq电子传输层106上时，电子注入效率非常低。本发明已经断定，制造有效阴极，可以采用在碱金属化合物的薄缓冲层上溅射Al或Mg的方法，所述化合物是蒸气沉积在图1的ETL106上的。除Mg及Al之外的金属也可与缓冲层结合构成有效电子注入接

5 触，这些可以包括硅、钪，钛、铬、锰、锌、钇(yttrium)、锆、或铪或其合金。

尽管图1的实施方案被认为是优选的，但本领域技术人员应当知道，制造的器件也可不利用空穴注入层103、空穴传输层104及电子传输层106。本领域技术人员也应当知道，可以选择发射层105来包括空

10 穴传输及电子传输功能，并且阳极层可以起空穴注入层103的作用。在这种情况下，该器件需要105，而不需要103、104及106层。

实施例

在下述实施例中，应参看与表1中所列缩写对应的适宜结构及操作参数。

15 除非另有说明，基础有机EL介质包括沉积在玻璃底物上的42纳米厚ITO阳极层上的一层75纳米NPB空穴传输层(HTL)和一层60纳米Alq发射及电子传输层(EML/ETL)。NPB层与Alq层都是用单泵下行真空涂布机涂布的。然后将一批这样的样品转移至多功能涂布机中，按适当顺序沉积其余层，以形成各种器件结构。

20 多功能涂布机装有蒸发皿及坩埚，和2英寸直径的溅射喷枪。通过电阻加热的蒸发皿蒸发碱金属化合物，并用高真空电子束加热法，从坩埚中蒸发出用于对照器件(也被称为标准元件或标准阴极元件)的铝。对于溅射，用纯Ar流以30SCCM(标准立方厘米)的流率对沉积室再充气，以维持固定压力，一般为16mT(毫托)。溅射沉积是采用对纯Mg

25 靶或Al靶施加直流电的方法进行的。Mg沉积速率在80瓦下为1.2纳米/秒，Al沉积速率在100瓦下是1.0纳米/秒。应当承认，通过选择溅射参数，沉积速率是易于控制的。尽管采用了单靶溅射，但也可以用多靶同时进行溅射，来提高工艺处理能力。可以采用RF(射频)代替DC(直流)作为替换电源。应设想到，可以利用具有改良特性的合金层代替金属层。

30 也应知道的是，可以使用若干靶进行共溅射，代替单合金靶溅射，以调节合金层的组成。把完成了的器件密封在氮气氛的手套箱中，并在约70℃下不时给予几小时的任选热处理。然后用PR650辐射计确定发

光度作为驱动电流的函数。各表所列驱动电压V(伏特)和发光度 $L(\text{cd}/\text{m}^2)$ 是在对器件通过相当于 $20\text{ mA}/\text{cm}^2$ (毫安/平方厘米)的电流时确定的。

实施例1

- 5 表2汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能,以及对照器件的相关情况。器件20-24的ITO、HIL、HTL和EML/ETL层是等同的,并且各有机层是用单泵下行沉积的。对照器件20,有一标准阴极,包括在0.5纳米LiF层上的一层60纳米厚的Al层,呈现发光度 $600\text{cd}/\text{cm}^2$ 及工作电压6.2伏特。此器件被认为在阴极沉积过程中没有损害。器件21有一层0.5纳米 RbNO_3 缓冲层,并且在此缓冲层上溅射
- 10 有一层60纳米厚度的Mg层。此器件呈现减低的性能,如相对于对照器件20其工作电压高和效率低所证明。这种减低很可能是由于Mg溅射过程中引起损害的结果,因为已知热蒸发的Mg会构成对Alq层的有效电子注入接触。因此,0.5纳米 RbNO_3 没有完全防止溅射损害。相对于对照
- 15 器件20,器件21的工作电压升高和发光效率损失分别为1.6V和33%。器件22有一层1纳米厚的 RbNO_3 层,其上在与器件21同样条件下被溅射了一层60纳米厚的Mg层。器件22呈现发光度 $456\text{cd}/\text{m}^2$ 及工作电压7.2 V,表明相对于器件21的显著性能改进。这种改进被认为是由于较厚的 RbNO_3 层在Mg层溅射沉积过程中提供较大防护作用的缘故。但器件22的
- 20 性能还达不到对照器件20的性能。在器件23的结构中,加入的是一层2纳米厚的 RbNO_3 缓冲层。器件23的这种较厚的缓冲层对溅射损害提供了更好的保护作用,并且呈现工作电压及发光度方面的改进优于器件22。增加RbF厚度至3纳米,进一步又提高了器件的性能。尽管器件23的工作电压与对照器件20的相同,但相对于对照器件20的发光效率损失为6%。这表明要消除Mg层溅射沉积过程中的损害,缓冲层厚度需要
- 25 大于3纳米。溅射器件的性能作为 RbNO_3 缓冲层厚度(器件21-24)的函数,以及对照器件20的性能,也示于图2中。可见,对于Mg溅射的最佳 RbNO_3 缓冲层厚度大于3纳米。

表2 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件 ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 RbNO ₃ (nm)	蒸发 Al (nm)	溅射 Mg (nm)	驱动 电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
20	对照	0.5		60		6.2	600
21	溅射阴极		0.5		60	7.8	404
22	溅射阴极		1.0		60	7.2	456
23	溅射阴极		2.0		60	6.5	523
24	对照		3.0		60	6.2	564

实施例2

表3汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能，以及对照器件的相关情况。RbNO₃缓冲层的厚度范围被延伸超出实施例1。器件30-33的ITO、HIL、HTL及EML/ETL层是等同的，而且各有机层是用单泵下行沉积的。对照器件30，有一标准阴极，包括在0.5纳米LiF层上的一层60纳米厚的Al层，呈现发光度为608cd/m²及工作电压为5.7V。该器件被再次假设为在阴极沉积过程中由于阴极层被蒸发而无损害。器件31有一层2纳米厚的RbNO₃层，其上溅射了一层60纳米厚的Mg层。器件31显示发光度545cd/m²及工作电压5.9V，表明2 nm厚RbNO₃缓冲层提供了极好的防止溅射损害的作用。但是，这种相对于对照器件30的发光度损失为约10%。在器件32的结构中加入了一层4nm的RbNO₃缓冲层。器件32的较厚缓冲层提供了较好的防止溅射损害的作用，而且在工作电压及发光度方面呈现优于器件31的改进超过了器件31。器件32与对照器件30的性能看来似乎相同。数据说明，对器件32实际上消除了溅射损害。增加RbNO₃厚度至8nm，会引起工作电压增加。因此，约4纳米厚度的RbNO₃缓冲层已使Mg层溅射沉积过程中的损害消除或极小化。溅射器件(器件31-33)的性能作为RbNO₃缓冲层厚度的函数以及对照器件30的性能也示于图3中。

表3 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件 ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 RbNO ₃ (nm)	蒸发 Al (nm)	溅射 Mg (nm)	驱动 电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
30	对照	0.5		60		5.7	608
31	溅射阴极		2.0		60	5.9	545
32	溅射阴极		4.0		60	5.7	613
33	溅射阴极		8.0		60	6.1	618

实施例3

表4汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能, 以及对照器件的相关情况。器件40-45的ITO、HIL、HTL及EML/ETL层是等同的, 而且各有机层是用单泵下行沉积的。对照器件40, 有一标准阴极, 包括在0.5纳米LiF层上的一层60纳米厚的铝层, 呈现发光度为571cd/m²及工作电压6.5伏特。此器件被假设为在阴极沉积过程中没有损害。器件41有0.5nm厚度CsNO₃层, 其上溅射了一层60nm厚的Mg层。器件41显示发光度仅为485cd/m²及工作电压8.0V, 表明0.5纳米CsNO₃缓冲层没有对EL介质提供完全防止溅射损害的作用。相对于对照器件40, 器件41工作电压的升高及发光效率的损失分别为1.5V及15%。增加CsNO₃缓冲层厚至1.0纳米, 导致工作电压及发光度效率方面的改进, 并且此外电压提高, 发光度显得平稳。在CsNO₃层厚约4纳米时, 镁层溅射沉积过程中的损害显得已被减到最少或被消除。溅射器件(器件41-45)的性能作为CsNO₃缓冲层厚度的函数以及对照器件40的性能也示于图4中。

表4 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件 ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 CsNO ₃ (nm)	蒸发 Al (nm)	溅射 Mg (nm)	驱动 电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
40	对照	0.5		60		6.5	571
41	溅射阴极		0.5		60	8.0	485
42	溅射阴极		1.0		60	7.6	534
43	溅射阴极		2.0		60	7.1	589
44	溅射阴极		3.0		60	6.9	618
45	溅射阴极		4.0		60	6.7	610

实施例4

表5汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能, 以及对照器件的相关情况。器件50-55的ITO、HIL、HTL及EML/ETL层是等同的, 而且各有机层是用单泵下行沉积的。对照器件50, 它具有一标准阴极, 包括在0.5纳米LiF层上的一层60纳米厚度的Al层, 呈现发光度495 cd/m²和工作电压5.6伏特。器件51没有缓冲层; Mg层为60纳米厚度, 被直接溅射在Alq ETL层上。器件51数据表明对EL介质的溅射损害严重, 如相对于对照器件50其高工作电压7.6V及低发光度330cd/m²所证明, 它是被假设为在阴极沉积过程中没有损害。器件52有1纳米厚的Cs₂SO₄层, 其上溅射了一层60纳米厚的Mg层。器件52显示发光度仅554 cd/m²及工作电压5.7V, 表明1纳米Cs₂SO₄缓冲层实际上消除了Mg层溅射沉积过程中的损害。增加Cs₂SO₄缓冲层的厚度使之超过1.0纳米, 单调地提高了工作电压, 降低了发光效率。溅射器件(器件51-55)的性能作为Cs₂SO₄缓冲层厚度的函数以及对照器件50的性能也示于图5中。

表5 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件 ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 Cs ₂ SO ₄ (nm)	蒸发 Al (nm)	溅射 Mg (nm)	驱动 电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
50	对照	0.5		60		5.6	495
51	溅射阴极				60	7.6	330
52	溅射阴极		1.0		60	5.7	554
53	溅射阴极		2.0		60	6.6	491
54	溅射阴极		3.0		60	7.0	448
55	溅射阴极		4.0		60	8.7	413

实施例5

表6汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能，和对照器件的相关情况。器件60-65的ITO、HIL、HTL及EML/ETL层是等同的，而且各有机层是用单泵下行沉积的。对照器件60，它有一标准阴极，包括在0.5纳米LiF层上的一层60纳米的Al层，呈现发光度590cd/m²及工作电压5.8V。此器件被认为在阴极沉积过程中没有损害。器件61具有0.5纳米KIO₃缓冲层，其上溅射了一层60纳米厚的Mg层。该器件呈现略高的工作电压，但发光度几乎与对照器件60的相同。器件62具有一层1.5纳米厚KIO₃层；其它方面该器件结构类似于器件61。器件62显示发光度638cd/m²及工作电压6.7V，表明性能大致类似于器件61。器件61及62的数据表明，溅射损害已被明显地减到最少。如在器件63-65中那样，增加KIO₃缓冲层厚度使之超过1.5 nm，单调地升高了工作电压，但发光度显得平稳。溅射器件(器件61-65)的性能作为缓冲层KIO₃层厚度的函数以及对照器件60的性能也示于图6中。

表6 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件 ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 KIO ₃ (nm)	蒸发 Al (nm)	溅射 Mg (nm)	驱动 电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
60	对照	0.5		60		5.8	590
61	溅射阴极		0.5		60	6.5	610
62	溅射阴极		1.5		60	6.7	638
63	溅射阴极		3.0		60	7.3	630
64	溅射阴极		4.0		60	7.1	643
65	溅射阴极		5.0		60	7.9	663

实施例 6

表7汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能, 以及对照器件的相关情况。器件70-73的ITO、HIL、HTL及EML/ETL层是等同的, 而且各有机层如同在前述实施例中是用单泵下行沉积的。对照器件70, 有一标准阴极, 包括在0.5纳米LiF层上的一层60纳米厚的Al层, 呈现发光度 612cd/m² 和工作电压6.5伏特。由于其阴极是通过蒸发而沉积的, 器件70被假设为没有损害。器件71具有0.5纳米CsOOCCH₃缓冲层, 其上溅射了60纳米厚的Mg层。与对照器件70的相比, 该器件呈现较高的工作电压, 发光度却大致等同。增加CsOOCCH₃缓冲层的厚度至2或3nm, 如对器件72及73那样, 工作电压单调下降, 但发光度显得平稳。各溅射器件(器件71-73)的性能作为CsOOCCH₃缓冲层厚度的函数以及对照器件70的性能也示于图6中。按照图7在采用约3纳米厚CsOOCCH₃缓冲层时, 由于Mg溅射引起的损害被减到最少。

表7 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件 ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 CsOOCCH ₃ (nm)	蒸发 Al (nm)	溅射 Mg (nm)	驱动 电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
70	对照	0.5		60		6.5	612
71	溅射阴极		0.5		60	7.5	647
72	溅射阴极		2.0		60	6.9	609
73	溅射阴极		3.0		60	6.6	630

实施例7

表8汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能, 和对照器件的相关情况。器件80及81的ITO、HIL、HTL及EML/ETL层是等同的, 而且各有机层是用单泵下行而沉积的。对照器件80具有一标准阴极, 包括在0.5纳米LiF层上的一层60厚度蒸发Al层。器件80呈现发光度514cd/m²及工作电压5.9V。器件80的特征被假设为是代表其阴极是用无损害工艺方法沉积的器件的特征。器件81具有一层2纳米厚的RbNO₃缓冲层, 其上溅射一层72纳米厚度铝层。器件81显示发光度491cd/m²及工作电压6.6伏, 表明2纳米RbNO₃缓冲层大大降低了在铝层溅射沉积过程中的损害。

表8 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件 ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 RbNO ₃ (nm)	蒸发 Al (nm)	溅射 Al (nm)	驱动 电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
80	对照	0.5		60		5.9	514
81	溅射阴极		2.0		72	6.6	491

实施例 8

表9汇集了有机EL介质的缓冲层及阴极结构和本发明所得器件的性能, 和对照器件的相关情况。在此实例中, 器件90-92的ITO、HIL、HTL及EML/ETL层是等同的, 而且各有机层是用单泵下行沉积的。对照器件90, 有一标准阴极, 包括在0.5纳米LiF层上的一层60纳米厚的Al层, 呈现发光度612cd/m²及工作电压6.4伏特。器件90由于阴极被蒸发

而被认为没有损害。器件91具有一层2纳米厚度CsOOCCH₃缓冲层，其上溅射一层72纳米厚的Al层。器件91显示发光度仅499cd/m²及工作电压8.3 V，表明2微米厚的CsOOCCH₃缓冲层大大降低了但未完全消除在铝溅射沉积过程中的损害。器件92具有一层2.5纳米厚RbNO₃缓冲层，呈现优异性能。EL效率是和对照元件的一样，但驱动电压略高。据认为，由于用于溅射铝的溅射功率高，器件中存在残余损害，而且可通过缓冲层厚度及溅射参数的最佳化消除这种损害。

表9 对照及溅射阴极器件的缓冲层、阴极结构及性能

器件ID	器件类型	LiF (nm)	缓冲层 (nm)	蒸发Al (nm)	溅射Al (nm)	驱动电压 (V)	发光度 (cd/m ²)
90	对照	0.5		60		6.4	612
91	溅射阴极		CsOOCCH ₃ (2.0)		72	8.3	499
92	溅射阴极		RbNO ₃ (2.5)		72	7.3	613

上述实施例表明，沉积在Alq ETL上的包括碱金属化合物的薄层，在Al及Mg阴极层的溅射沉积过程中，对EL介质提供了明显的防护作用。按照本发明，缓冲层包括一种碱金属化合物，包括RbNO₃、CsNO₃、Cs₂SO₄、KIO₃或CsOOCCH₃或其组合，可以非常有效地保护有机EL介质，避免其在阴极层溅射沉积过程中受损害。而且按照本发明，这种金属或金属合金包括镁、铝、硅、钪、钛、铬、锰、锌、钇、锆或铪或其金属合金或其组合，其与缓冲层一起可用于向ETL注入电子。优选的是，所述金属或其金属合金包括铝或镁或其金属合金或其组合。可以认为这种几纳米厚度的缓冲层实际上可以消除溅射损害。缓冲层的有效厚度在10纳米以下，但大于0纳米。更恰当地说，这种缓冲厚度应该优选在0.5至5.0纳米的范围。通过层结构及溅射参数的最佳化，可以使溅射阴极器件在性能上基本上等同于具有蒸发LiF/Al阴极的对照器件。

本发明包括以下其它特征。
其中发射层包括Alq的OLED器件。

- 其中发射层包含一种或多种发光掺杂剂材料的OLED器件。
- 其中发射层包括Alq的OLED器件。
- 其中电子传输层包括Alq的OLED器件。
- 其中发射层含一种或多种发光掺杂剂材料的OLED器件。
- 5 一种制造OLED器件的方法,包括步骤:
- a) 提供一种底物;
 - b) 在底物上构成导电材料的阳极;
 - c) 沉积一层在阳极层上提供的有电致发光材料的发射层;
 - d) 构成一层缓冲层,是在发射层上提供的并包括碱金属化合物或其热解产物;
- 10 e) 溅射金属或金属合金层提供在缓冲层上,并选择其与缓冲层一起作用以注入电子; 和
- f) 在惰性干燥气氛中进行热处理。
- 其中利用DC或RF动力实现溅射的方法。
- 15 其中通过溅射一靶或数靶物料而完成溅射的方法。
- 其中使缓冲层厚度小于10纳米但大于0纳米的方法。
- 其中使缓冲层厚度小于5纳米但大于0.5纳米的方法。

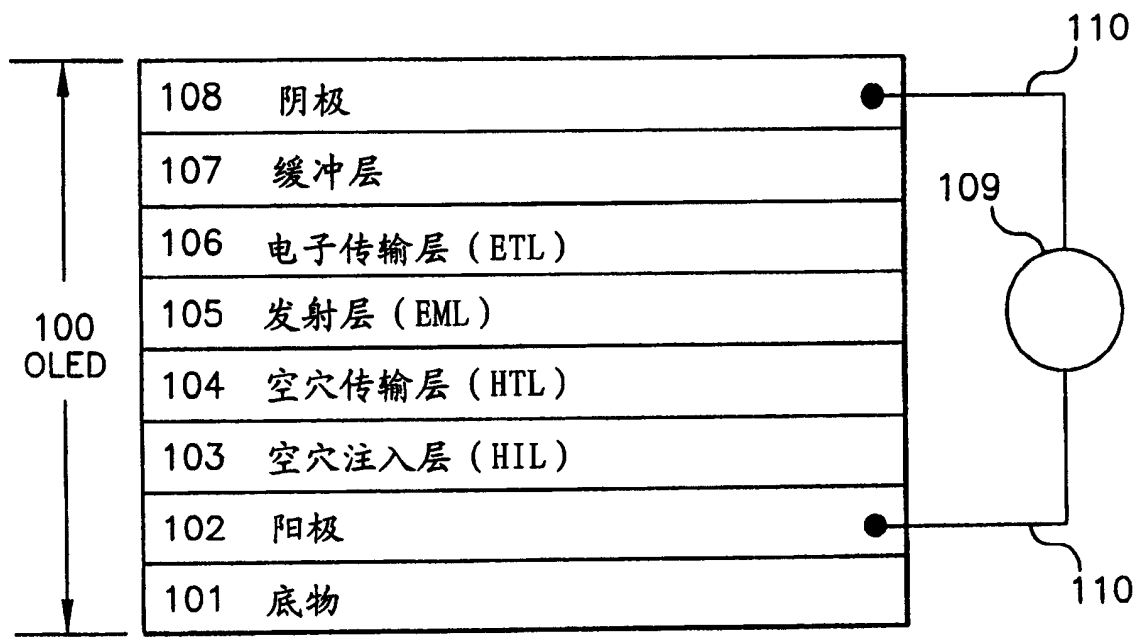


图 1

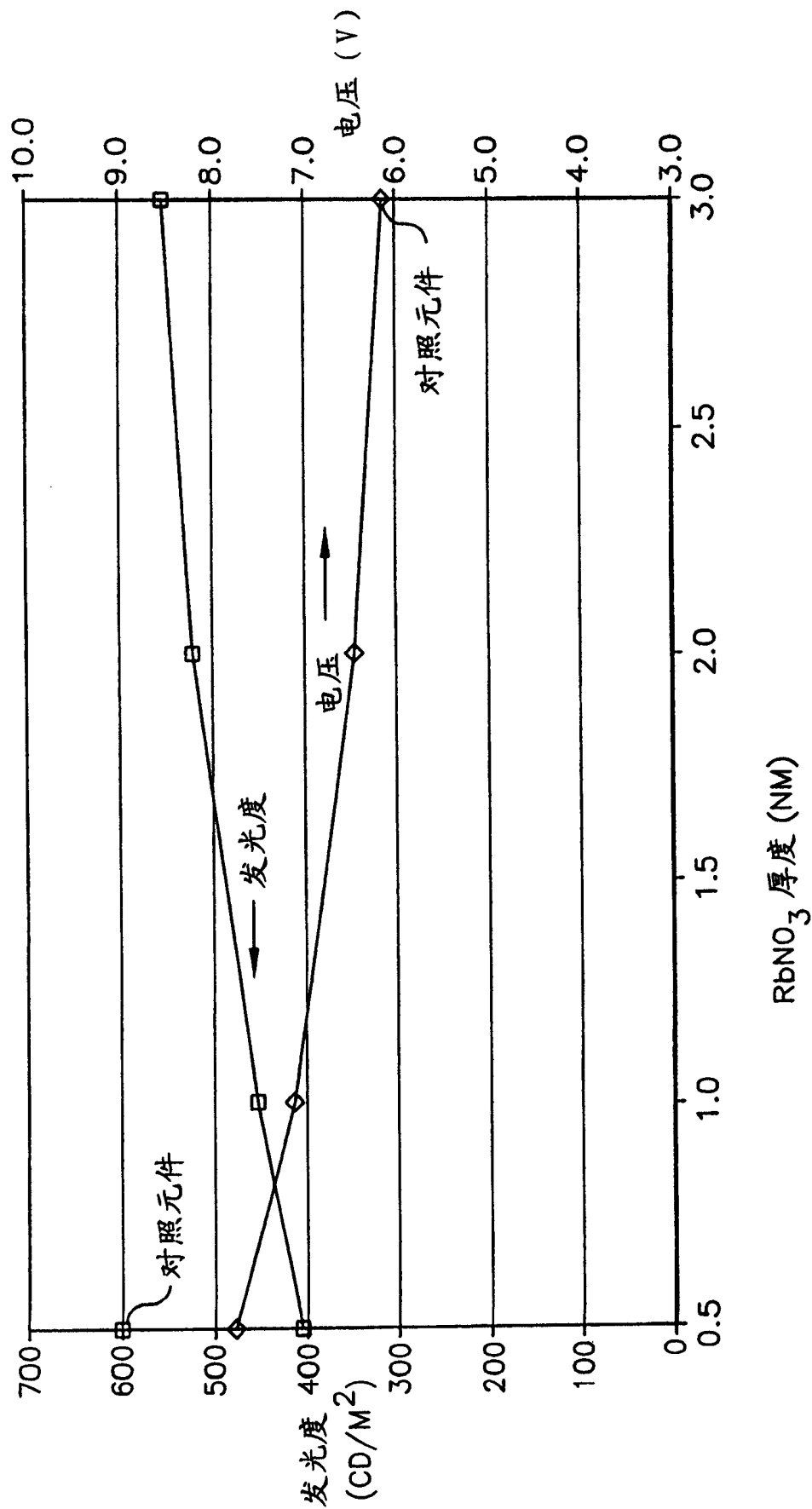


图 2

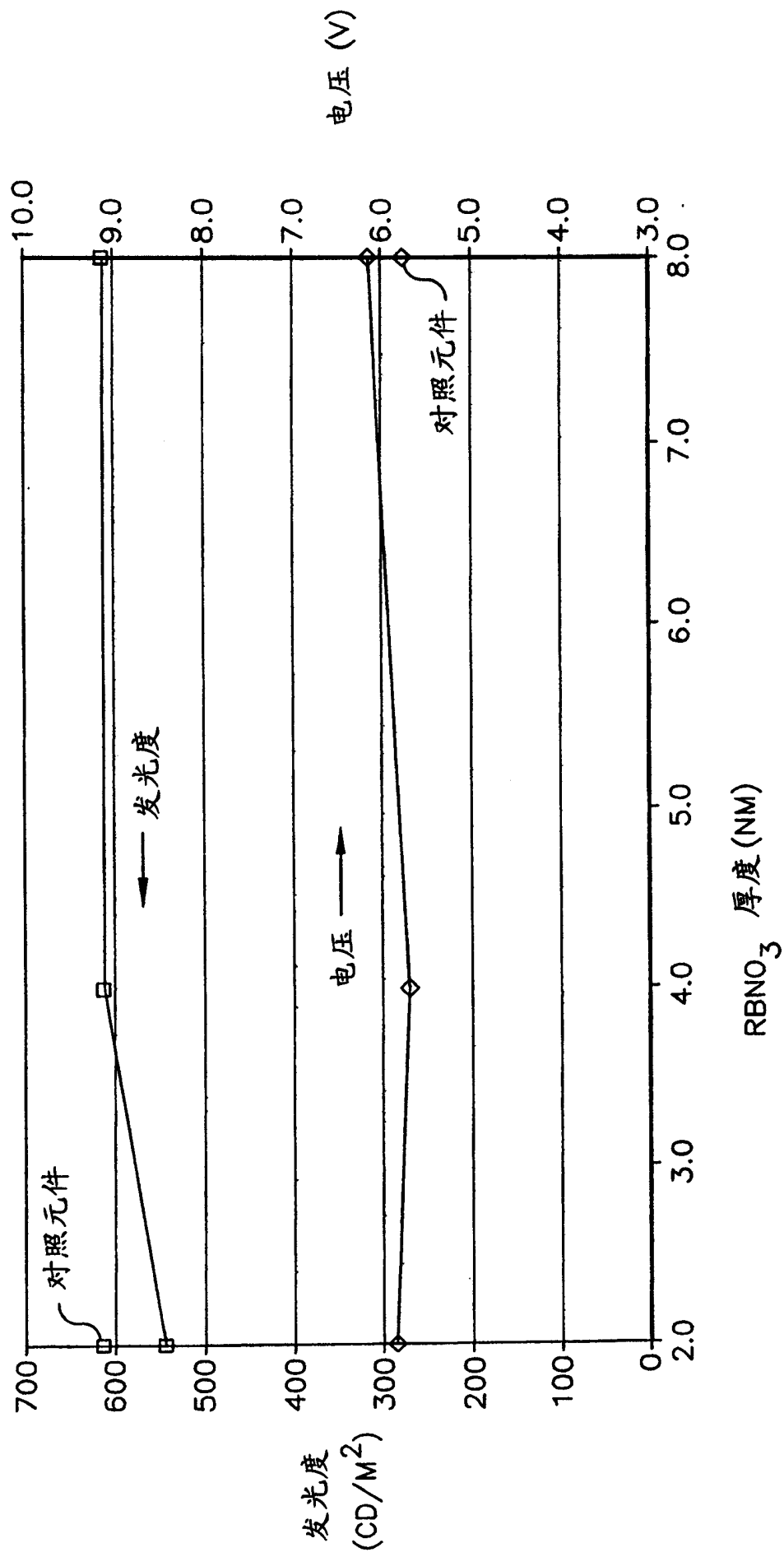


图 3

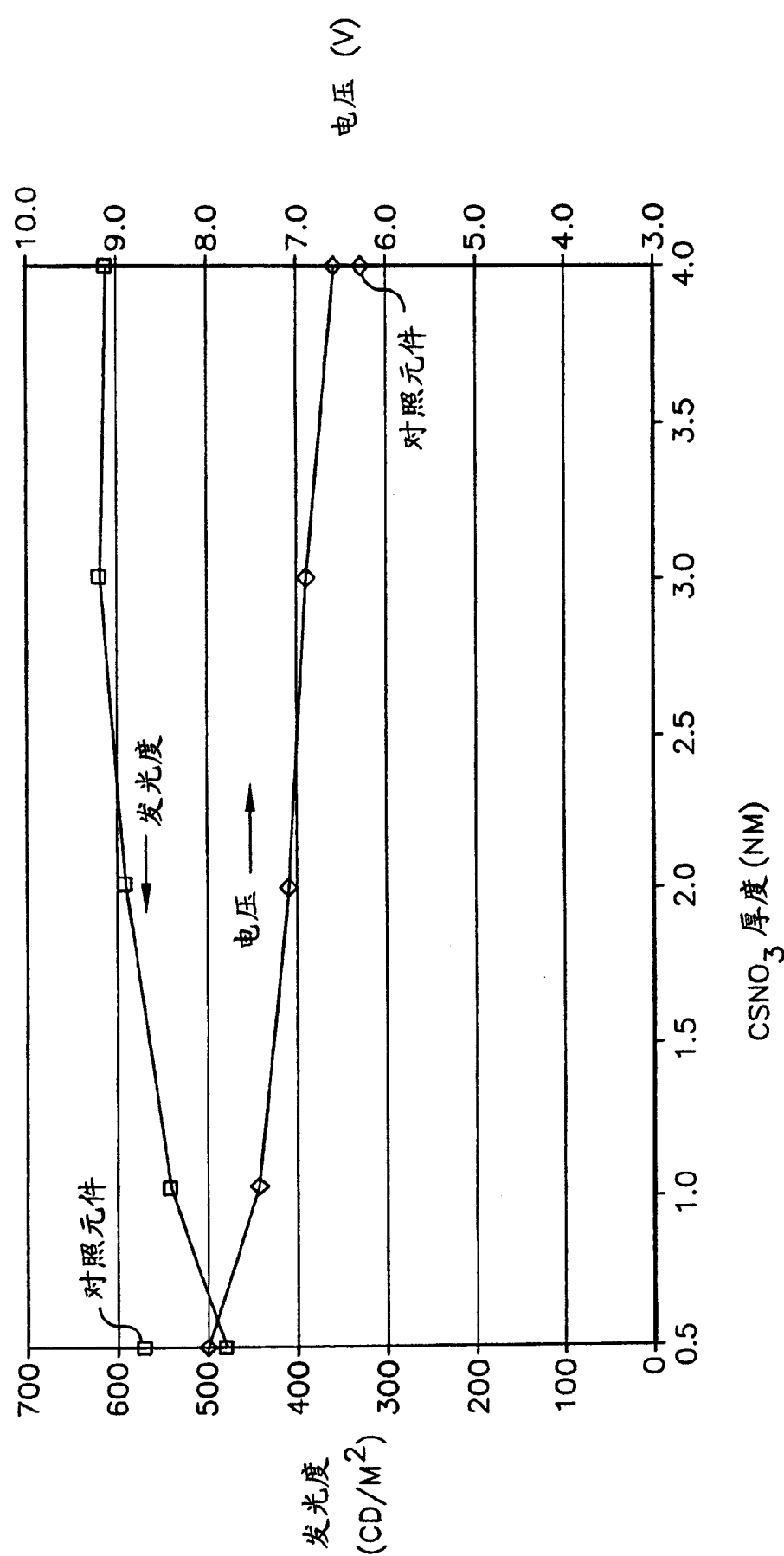


图 4

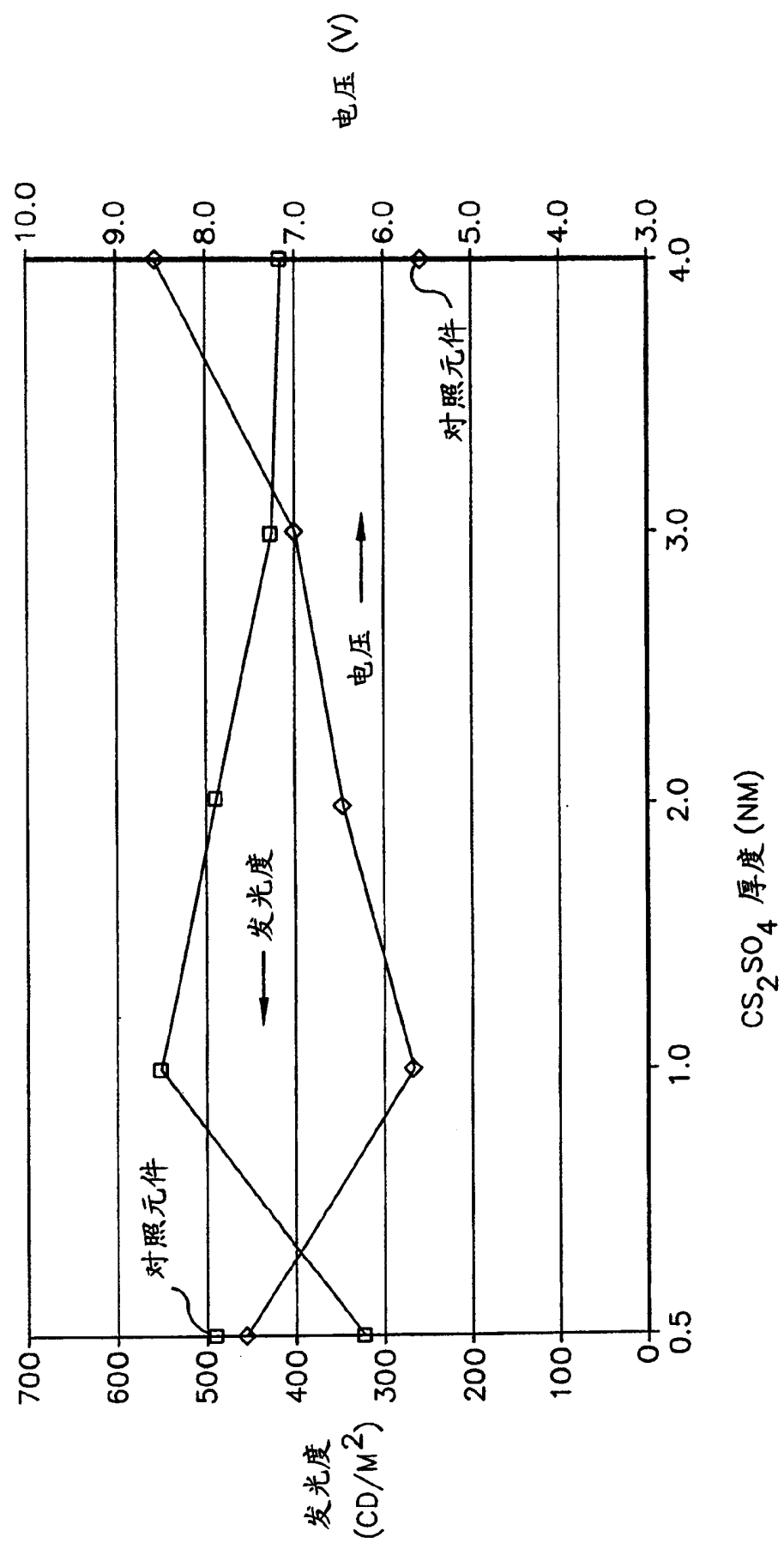


图 5

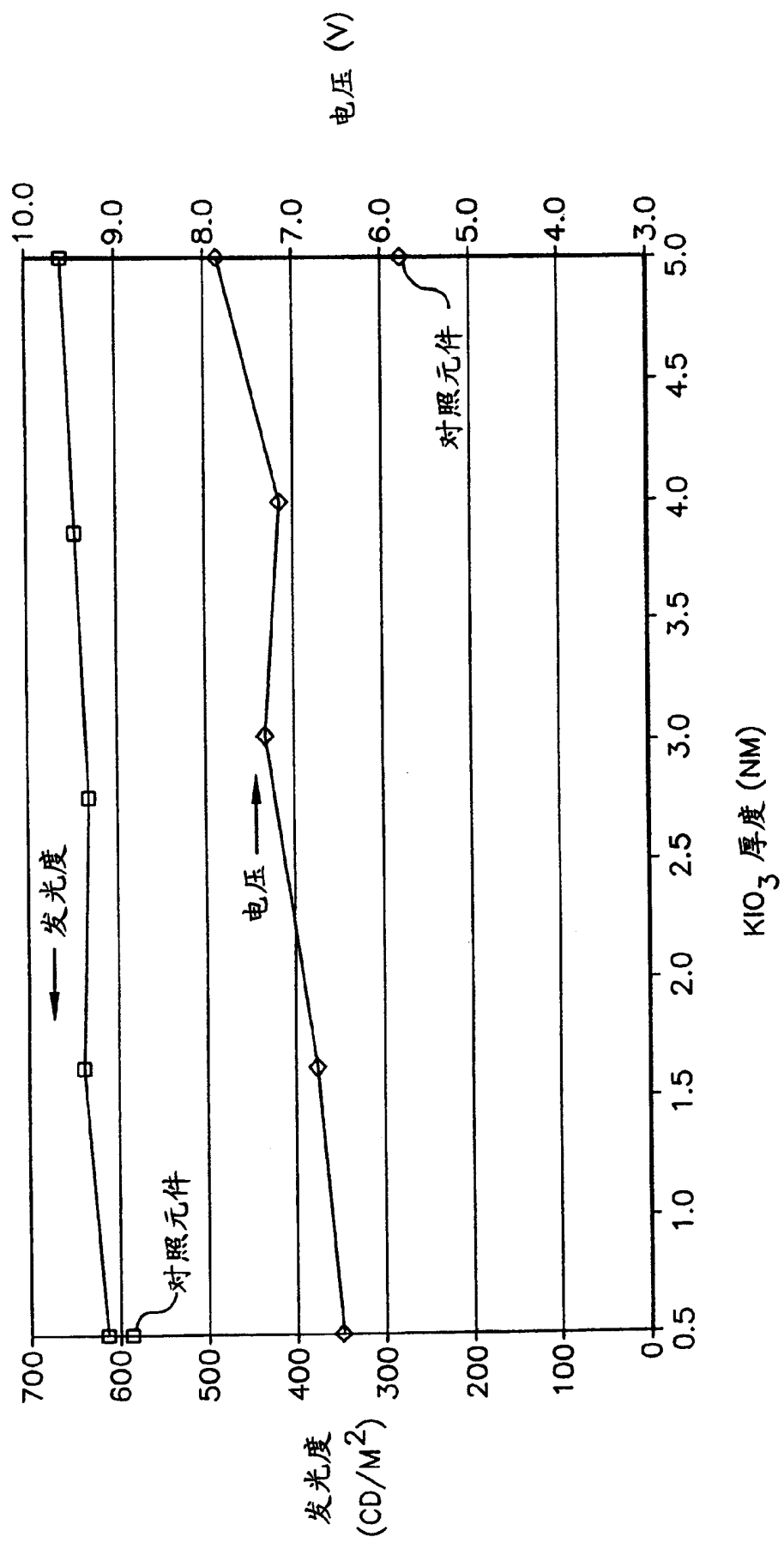


图 6

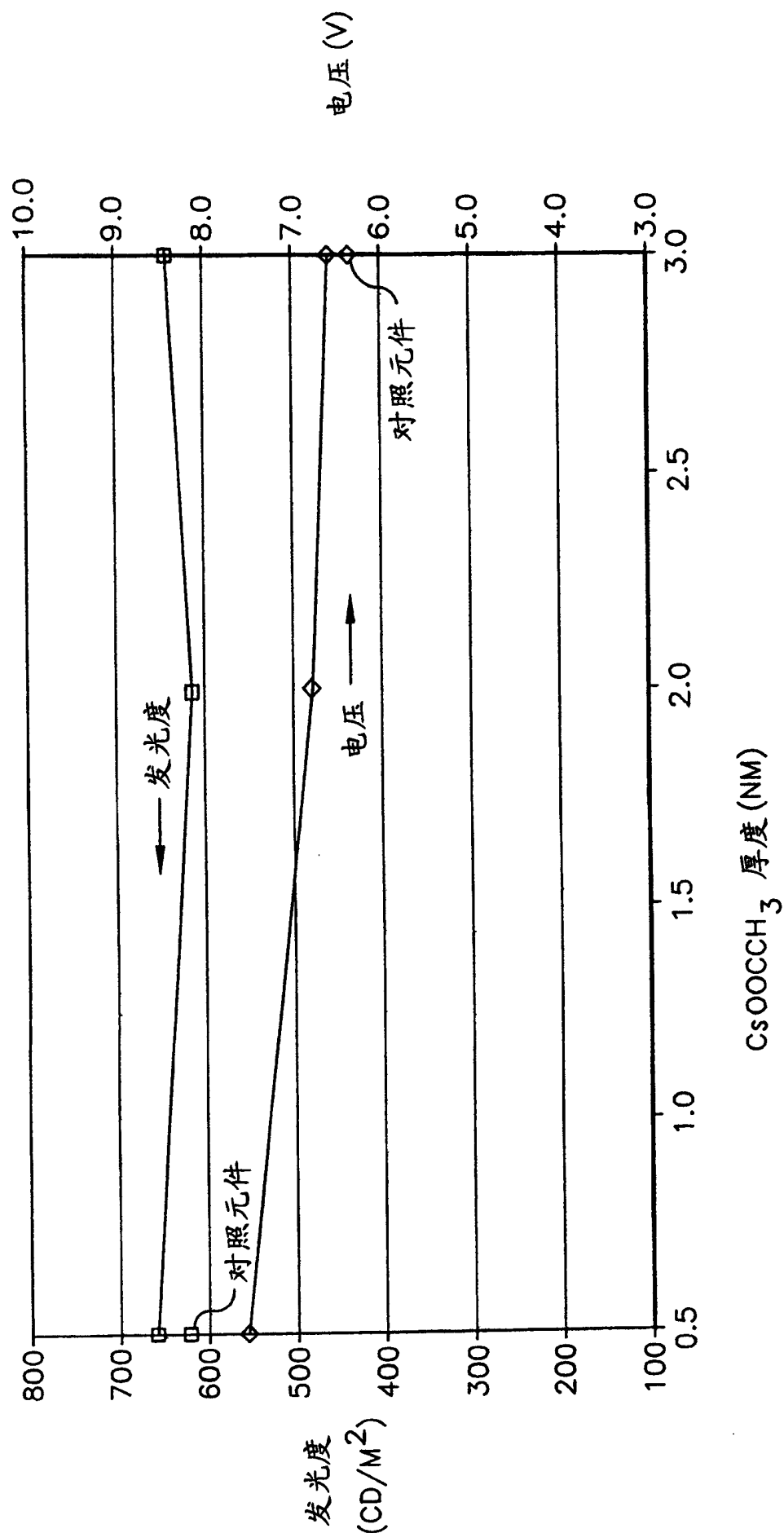


图 7