

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01L 51/54 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580024318.2

[43] 公开日 2007年8月15日

[11] 公开号 CN 101019250A

[22] 申请日 2005.7.12

[21] 申请号 200580024318.2

[30] 优先权

[32] 2004.7.23 [33] DE [31] 102004035965.2

[86] 国际申请 PCT/DE2005/001229 2005.7.12

[87] 国际公布 WO2006/010355 德 2006.2.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.19

[71] 申请人 诺瓦莱德公开股份有限公司

地址 德国德雷斯頓

[72] 发明人 扬·比尔克恩斯托克 马丁·费泽  
蒂尔曼·罗马伊内克兹克

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任  
公司

代理人 钟 强 樊卫民

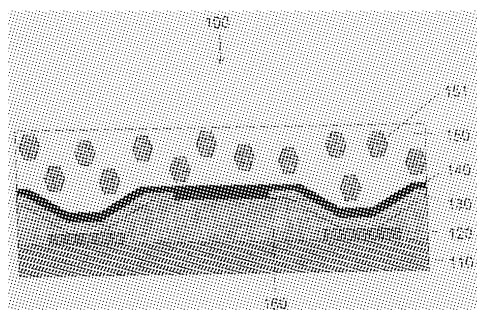
权利要求书5页 说明书20页 附图6页

### [54] 发明名称

具有至少一个有机层的顶部发光电致发光元件

### [57] 摘要

为提高顶部发光 OLED 的输出耦合效率,提出一种顶部发光电致发光元件(100),包括衬底、距衬底最近的第一电极(120)、远离衬底的第二电极(140)和至少一个设置在两个电极之间的有机发光层(130),其中,发射的光穿透第二电极发射。依据本发明元件的特征在于,在第二电极的远离至少一个有机层的面上设置附加层(150),该层具有特别是散射中心形式的旋光光散射异质(151、152、153),其中,发射光的附加层透射率大于0.6。该附加层可以通过各种湿化学处理和真空方法进行涂覆,其中,异质在涂覆过程期间或者之后加入或涂覆于出射附加层之中和/或之上。本发明此外还涉及一种用于制造这种元件的方法。



1. 顶部发光电致发光元件，特别是一种有机发光二极管装置，包括一个衬底、一个距衬底最近的第一电极、一个远离衬底的第二电极和至少一个设置在两个电极之间的有机发光层，其中，发射的光穿透第二电极发射，其特征在于，在远离至少一个有机层（130）的第二电极（140）的面上设置一个附加层（150），该层具有旋光光散射异质（151、152、153），其中，附加层在发射光的波长中的透射率大于 0.6。

2. 按权利要求 1 所述的元件，其中，附加层（150）处于第二电极（140）上并与其连接。

3. 按权利要求 1 所述的元件，其中，附加层与第二电极相距，其中，该距离小于 500 nm。

4. 按权利要求 1、2 或 3 所述的元件，其中，异质（151）设置在附加层的内部，其中，异质具有约  $0.05\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$  的粒度。

5. 按权利要求 1、2 或 3 所述的元件，其中，异质设置在远离第二电极（140）的附加层（150）表面上，其中，异质具有约  $0.05\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$  的粒度。

6. 按权利要求 1、2 或 3 所述的元件，其中，异质设置在附加层的内部和上面。

7. 按权利要求 1-6 之一所述的元件，其中，第二电极（140）的厚度小于 200 nm，特别是小于 80 nm 和附加层（150）的折射率大于设置在电极之间最近有机层的折射率。

8. 按权利要求 1-7 之一所述的元件，其中，附加层（150）的折

射率大于第二电极（140）的折射率。

9. 按权利要求 1-8 之一所述的元件，其中，附加层（150）的折射率处于 1.3 与 2.3 之间，特别是 1.6 与 2.0 之间。

10. 按权利要求 1-9 之一所述的元件，其中，设置在电极之间距附加层最近的有机层是一个空穴迁移层，该层采用受主类有机材料 p 掺杂并具有 50 nm 与 2  $\mu\text{m}$  之间的厚度，特别是具有 100 nm 与 1000 nm 之间的厚度。

11. 按权利要求 1-9 之一所述的元件，其中，设置在电极之间距附加层最近的有机层是一个电子迁移层，该层采用施主类有机材料 n 掺杂并具有 50 nm 与 2  $\mu\text{m}$  之间的厚度，特别是具有 100 nm 与 1000 nm 之间的厚度。

12. 按权利要求 1-11 之一所述的元件，其中，附加层（150）具有 50 nm 与 1000  $\mu\text{m}$  之间的厚度，特别是具有 0.5  $\mu\text{m}$  与 100  $\mu\text{m}$  之间的厚度。

13. 按权利要求 1-12 之一所述的元件，其中，附加层（150）这样构成，使其对设置在电极之间的层对机械负荷、电磁辐射、粒子辐射以及  $\alpha/\beta$  辐射、潮湿、空气和/或化学影响形成保护。

14. 按权利要求 1-13 之一所述的元件，其中，附加层（150）溅射、生长、沉积或者通过 PECVD（plasma enhanced chemical vapor deposition）方法涂覆在第二电极上。

15. 按权利要求 1-13 之一所述的元件，其中，附加层（150）采用湿化学处理化、层压或者粘贴。

16. 按权利要求 1 - 13 之一所述的元件，其中，附加层（150）为一个里面加入杂质旋光异质（151）的基体。

17. 按权利要求 1 - 13 之一所述的元件，其中，附加层具有一个基体和该基体包括光刻胶。

18. 按权利要求 1 - 17 之一所述的元件，其中，附加层包括具有不同折射率的多个空间上分离的子层。

19. 按权利要求 1 - 18 之一所述的元件，其中，附加层包括杂质旋光异质，特别是空间上分离的不同相位。

20. 用于制造一种顶部发光电致发光元件，特别是一种有机发光二极管装置的方法，其中，第一电极距衬底最近设置，远离衬底设置第二电极并在两个电极之间设置至少一个发光的有机层，其中，发射的光穿透第二电极发射，其特征在于，在远离至少一个有机层（130）的第二电极（140）的面上涂覆一个具有旋光光散射异质（151、152、153）附加层（150）。

21. 按权利要求 20 所述的方法，其中，附加层（150）湿化学法涂覆在第二电极（140）上。

22. 按权利要求 20 或 21 所述的方法，其中，附加层由一种基体材料构成，其中，该基体材料借助一种溶剂溶解并将预先规定尺寸的散射颗粒与溶解物混合以及将混合物湿化学法涂覆。

23. 按权利要求 20 所述的方法，其中，附加层通过层压或者粘贴一种薄膜产生，其中，该薄膜具有散射中心。

24. 按权利要求 20 所述的方法，其中，附加层溅射、生长、沉积

或者按照 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 方法涂覆。

25. 按权利要求 20 所述的方法, 其中, 附加层从气相蒸镀、溅射或者按照 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 方法涂覆, 其中, 过程参数这样选择, 使其优先构成多晶的微结构和位错。

26. 按权利要求 25 所述的方法, 其中, 为增强附加层中多晶生长的产生和/或位错界限, 蒸镀、溅射或者按照 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 方法涂覆具有不同晶格常数的不同材料。

27. 按权利要求 20 所述的方法, 其中, 附加层蒸镀、溅射或者按照 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 方法涂覆, 以及形成旋光异质的材料借助同时或者顺序冷喷镀方法加入。

28. 按权利要求 20 所述的方法, 其中, 为构成附加层蒸镀至少一个自动结晶或者自动部分结晶的有机层。

29. 按权利要求 20-28 之一所述的方法, 其中, 在至少一个发光的有机层与第二电极之间涂覆一个具有 100 nm 与 1000 nm 之间厚度的有机掺杂的迁移层。

30. 按权利要求 20 所述的方法, 其中, 附加层在使用惰性气体的情况下溅射或者按照 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 方法涂覆。

31. 按权利要求 20 所述的方法, 其中, 为形成附加层交替溅射、蒸镀或者按照 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 方法涂覆附加层的材料和形成散射中心的材料。

32. 按权利要求 20 所述的方法，其中，光学异质（152、153）在远离第二电极（140）的附加层（150）表面上涂覆。

33. 按权利要求 32 所述的方法，其中，借助将微结构化的冲头（170）压入附加层（150）的外表面将该表面结构化。

34. 按权利要求 33 所述的方法，其中，该冲头这样构成，使通过其在冲压过程中加入附加层内的力基本上沿该层（150）分布。

35. 按权利要求 32 所述的方法，其中，借助光刻法将附加层的外表面结构化。

36. 按权利要求 32 – 35 之一所述的方法，其中，表面结构化的附加层作为薄膜制造并随后层压或者粘贴在元件上。

---

## 具有至少一个有机层的顶部发光电致发光元件

### 技术领域

本发明涉及一种按权利要求 1 前序部分所述的顶部发光电致发光元件以及一种按权利要求 20 前序部分所述用于制造该元件的方法。

### 背景技术

最近几年，对数据迅速和相应可视化而使用越来越小型化、节省空间、轻巧和低成本的显示模块和显示器的需求日益增长。在用于笔记本电脑、移动电话和数码相机的平板显示屏领域目前仍是 LCD（Liquid Crystal Displays：液晶显示器）占主流地位。然而这种液晶显示器存在着某些缺陷，如对比度和色彩方面很强的角度依赖性、影像和对比度变换时动作时间缓慢和由于大量的滤波器和偏振器造成效率低下，从而为取得所需的亮度必须使用相当高的能量。就此而言，对具有改进显示性能的高清晰度、彩色和节电的小型显示屏的需求非常大。有机发光二极管（organic light emitting diodes：OLEDs）基础上的显示屏是对 LCD 的一种选择，因为它们本身由发光像素组成并因此不需要背景照明。它们例如可以薄膜的方式柔性和很薄地以低生产成本制造并可以相当低的能耗工作。利用其低工作电压、高能效以及用于发射任意颜色的平面发射元件的可能性进行制造，OLED 也适合于在照明元件上使用。

OLED 以电致发光的原理为基础，其中，电子空穴对，即所谓的激子在发射光线的情况下重组。为此 OLED 以多层结构的方式构成，其中，至少一个有机薄膜作为活性材料设置在两个电极之间，其中，将正和负载流子注入有机材料内，电荷迁移从空穴或电极向有机层上的重组区进行，在那里出现载流子重组形成发光下的单和/或三重激子。激子随后发射的重组引起由发光二极管发射的可见有效光的发射。为

使这种光可以离开元件，至少一个电极必须是透明的。一般情况下，这种透明电极由称为 TCO (transparent conductive oxides: 透明导电氧化物) 的导电氧化物组成。制造 OLED 的起点是衬底，上面涂覆 OLED 的各层。如果距衬底最近的电极是透明的，那么该元件称为“底部发光 OLED”，如果其他电极是透明的，那么该元件则称为“顶部发光 OLED”。相同内容适用于全透明的 OLED 的情况，其中，无论是衬底与至少一个有机层之间的电极还是远离衬底的电极均是透明的。

正如所介绍的那样，光在元件有源区或者发射区内的产生通过电子与空穴 (Löcher) 通过激子态的重组进行。OLED 的不同层，例如透明电极和至少一个有机层普遍具有必然大于 1 的不同折射率。就此而言，并非所产生的所有光子均能离开元件并作为光可以看到，因为在元件内部或元件与空气之间的不同界面上会出现全反射。此外，所产生的一部分光重新被元件内部吸收。根据 OLED 的结构，除了外部模的扩散外，根据前面介绍的全反射还构成光学衬底模和/或有机模（也就是光在衬底、透明电极和/或至少一个有机层上的扩散）。如果距衬底最近的电极不透明（顶部发光 OLED），那么除了外部模外，模只能在整体称为有机模的至少一个有机层和/或远离衬底的电极上扩散。只有外部光学模能被观察者作为光看到，其中，其占元件内部所产生的全部发光的比例根据 OLED 的结构小于 20%。就此而言，需要将这些内部光学模，也就是有机模和需要时的衬底模更强地从元件中输出耦合，以达到有机发光元件尽可能高的效率。

为提高输出耦合效率，公知特别是用于底部发光 OLED 的大量方法和构成，对光学衬底模的输出耦合进行研究。为此 I. Schnitzer 发表在 Appl. Phys. Lett., Bd. 63, Seite 2174 (1993) 上的文章“30% external quantum efficiency from surface textured, thin-film light-emitting diodes”中提出，将衬底的表面打毛，由此在一个明显的范围内避免在衬底与空气之间的界面上出现全反射。这种打毛例如可以通过蚀刻或者喷砂远离有机物的衬底表面实现。C. F. Madigan 发表在 Appl. Phys. Lett., Bd.



76, Seite 1650 (2000) 上的文章 “Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification” 中介绍, 将球面图形涂覆在衬底表面的背面上。这种图形例如可以包括透镜的阵列, 通过粘贴或者层压施加到衬底上。T. Yamasaki 等人发表在 Appl. Phys. Lett., Band. 76, Seite 1243 (2000) 上的文章 “Organic light emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium” 中提出, 将石英玻璃的微型球体涂覆在衬底的表面上, 以提高 OLED 上的光输出耦合。这些微型球体也可以设置在 OLED 的旁边。此外, 公知的还有在衬底与第一电极之间由 OLED 发射的光波长范围内产生具有周期长度的周期结构, 其中, 这种周期结构延续到发光二极管的旋光层内。所介绍的几何形状最终产生提高元件效率的布拉格散射, 参见 J. M. Lupton 等人发表在 Appl. Phys. Lett., Bd. 77, Seite 3340 (2000) 上的文章。此外, 德国公开专利文献 DE 101 64 016 A1 涉及一种有机发光二极管, 其中, 至少一个有机层具有不同折射率的不同分区。根据有机物内部相界上的偏转, 通过该层上波导损失捕捉的光子低于均质层。

除了这种利用有源有机层上的本征异质外, 公知的还有将杂质如纳米粒子加入有机电致发光材料内, 从而可以避免有机物内部的波导效应, 参见例如 S. A. Carter 等人发表在 Appl. Phys. Lett., Bd. 71, (1997) 上的文章 “Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices”。这些纳米粒子例如可以由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成并嵌入聚合物的发射极材料如 MEH-PPV 内。

除了底部发光 OLED 外, 顶部发光 OLED 的重要性也日益增加, 因为它们在特殊用途方面比第一种具有优势。如果无论是两个电极还是衬底均为透明的, 那么可以提供一种在其整体上, 也就是向上和向下发射的电致发光元件。如果衬底如在顶部发光 OLED 中那样无需是透明的, 那么除了玻璃外还可以使用例如可以使元件柔性, 也就是弯曲的许多其它材料。此外, 在这种顶部发光电致发光元件中, 金属箔、

硅晶片或者具有硅基电子元件以及印制电路板的其他衬底也可以作为衬底使用。

### 发明内容

本发明的目的在于，在一种依据分类的顶部发光电致发光元件中，提高在至少一个有机层的内部产生的光的输出耦合效率。该目的按照出人意料的简单方式在装置方面利用一种具有权利要求 1 特征的元件得以实现。在此方面，特别是作为有机发光二极管装置构成的依据本发明的顶部发光电致发光元件包括衬底、距衬底最近的第一电极、远离衬底的第二电极和至少一个设置在两个电极之间的有机发光层，其中，发射的光穿透第二电极发射。该元件依据本发明的特征在于，在第二电极的远离至少一个有机层的面上设置附加层，该层具有特别是散射中心形式的旋光光散射异质，其中，发射光的附加层透射率大于 0.6。在此方面，附加层的透射率  $\tau$  根据相关公式  $\tau=e^{-(\alpha d)}$  确定，其中， $\alpha$  表示吸收系数且  $d$  表示层厚。

通过顶部发光电致发光元件依据本发明的构成，其输出耦合效率根据特殊的实施方式最高可以提高 4 倍，从而是一种明显的提高。此外，附加层除了所述功能外，还可以承担其他功能。

本发明以该思路为依据，即通过在第二电极的远离这个或这些有机层的面上提供出射层，影响在有机层和透明电极内部的光模的扩散，使输出耦合效率得到提高。对此适用按照任意方式引起光偏转的旋光异质。这种异质例如可以产生散射或者衍射效应，其中，有效中心既可以设置在出射层内部，也可以设置在其界面上，特别是远离电极的界面上。此外，异质既可以是杂质性质，也可以是本征上由该层本身造成。通过出射层的特殊构成，防止光模在这个或这些有机层上和/或接触层上构成，从而光主要以外部模入射。出射层在此方面必须是透明的，以避免过多的光在附加层的内部被吸收。本发明人发现，大于 0.6 的透射率足够最终将更多的光从依据本发明的元件中出射。

具有优点的实施方式在从属权利要求中予以说明。

附加层或者出射层根据实施方式可以直接处于第二电极上并与其连接，但也可以与其至少部分相距。如果附加层和第二电极形成一个共用的界面或相互连接，那么有机模与附加层产生一种特别有效的连接。但在确定用途情况下，依据目的附加层与第二电极至少部分相距，但该距离应基本小于发射光的波长。

当旋光异质设置在附加层的内部，特别是均匀设置在作为散射颗粒的附加层的体积内部时，可以提供一种特别高效率的出射，其中，该异质具有约  $0.05\ \mu\text{m}$ – $100\ \mu\text{m}$  的粒度。所给出的散射颗粒的粒度确保不出现 Rayleigh 散射形式的依赖于波长的散射，其强度与  $1/\lambda^4$  成比例。如果散射颗粒大于约  $100\ \mu\text{m}$ ，那么散射大部分在正向上以提高的吸收率进行，这与依赖于波长的散射同样是不希望的。依据本发明，概念“散射颗粒”包括具有所给出的  $0.05\ \mu\text{m}$  -  $100\ \mu\text{m}$  延展的附加层中的各粒子或者区域，它们基本上具有 Mie 散射，也就是依赖于波长的特性。

但此外依据目的，旋光异质设置在远离第二电极的附加层表面上，其中，散射中心具有约  $0.05\ \mu\text{m}$  –  $100\ \mu\text{m}$  的粒度。

一种特别有效的出射层可以由此产生，即既在附加层的内部也在其表面上设置所介绍的异质。

依据目的第二电极的厚度小于  $200\ \text{nm}$ ，特别是小于  $80\ \text{nm}$ ，由此来自有机物的光与附加层产生一种特别有效的入射，因为隐失场没有通过第二电极而强度衰减。具有优点的是，在此方面附加层的折射率大于设置在电极之间最近的有机层的折射率。特别具有优点的是，第二电极的厚度更小，特别是约为  $40\ \text{nm}$ 。

为避免第二电极与附加层之间界面上光的全反射，当光从电极射入附加层内时，附加层的折射率大于第二电极的折射率。在此方面依据目的，附加层的折射率处于 1.3 与 2.3 之间，特别是 1.6 与 2.0 之间。由此有机模完全或者一大部分入射进出射层。

原则上可以确定，顶部发光电致发光元件也可以装备依据本发明的出射层，如果该元件具有多个有机层的话。特别是如德国公开专利文献 DE 102 15 210 A1 中所介绍的那样，除了发光有机层外，在两个电极之间还可以设置其他有机层。元件的这种常用结构在非逆向结构的情况下具有下列层：

1. 衬底，
2. 第一电极，空穴注入阳极，
3. p 掺杂的空穴注入和迁移层，
4. 由一种材料组成的空穴侧薄中间层，该材料的 HOMO (highest occupied molecule orbital: 最高占据分子轨道) 能量级与包围它的层的 HOMO 能量级相匹配，
5. 发光层，
6. 由一种材料组成的电子侧薄中间层，该材料的 LUMO (lowest unoccupied molecule orbital: 最低未占据分子轨道) 能量级与包围它的层的 LOMO 能量级相匹配，
7. n 掺杂的电子注入和迁移层，
8. 第二电极，电子注入阴极。

在元件倒置结构的情况下形成下列层：

1. 衬底，
- 2.a) 第一电极，电子注入阴极，
- 3.a) n 掺杂的电子注入和迁移层，
- 4.a) 由一种材料制成的电子侧薄中间层，该材料的 LUMO (lowest unoccupied molecule orbital: 最低未占据分子轨道) 能量级与包围它的层的 LUMO 能量级相匹配，

5.a) 发光层,

6.a) 由一种材料制成的空穴侧薄中间层, 该材料的 HOMO (highest occupied molecule orbital: 最高占据分子轨道) 能量级与包围它的层的 HOMO 能量级相匹配,

7.a) p 掺杂的空穴注入和迁移层,

8.a) 第二电极, 空穴注入阳极。

正如公开专利文献 DE 102 15 210 A1 中所介绍的那样, 空穴迁移层可以采用受主类有机材料 p 掺杂且电子迁移层可以采用施主类有机材料 n 掺杂。这种掺杂结果提高了传导能力, 从而迁移层与未掺杂的层 (典型的为 20 – 40 nm) 相比可以具有比以往更高的层厚, 而没有明显提高工作电压。就此而言, 在依据本发明的元件非倒置结构的情况下, 依据目的在附加层与有源有机层之间可以设置另一个有机层, 该层为电子迁移层, 采用施主类有机材料 n 掺杂并具有 50 nm 与 2  $\mu\text{m}$  之间的厚度, 特别是具有 100 nm 与 1000 nm 之间的厚度。在元件倒置结构的情况下, 该另一有机层为空穴迁移层, 采用受主类有机材料 p 掺杂并具有 50 nm 与 2  $\mu\text{m}$  之间的厚度, 特别是具有 100 nm 与 1000 nm 之间的厚度。不言而喻, 依据本发明元件的上述一般结构, 在附加层与有源有机层之间此外还可以设置一个电极以及一个阻塞层。

出于完整性的原因需要指出的是, 根据依据本发明元件的实施方式, 在倒置或非倒置结构方面并非包括上述的所有层类型, 但此外还可以具有其他的层, 例如像改善电子迁移层与阴极之间和/或阳极与空穴迁移层之间接触的薄层 (小于 10 nm)。对于后面的过程步骤来说, 特别是对于与第二电极为界或与其相邻的出射层的涂覆来说重要的是, 发光有机层与出射层之间存在一个掺杂的厚的电荷迁移层, 该层在制造出射层时对发光层形成一种保护。

依据目的, 该附加层作为出射层具有 0.05  $\mu\text{m}$  与 1000  $\mu\text{m}$  之间的厚度, 特别是具有 0.5  $\mu\text{m}$  与 100  $\mu\text{m}$  之间的厚度。

该附加层依据目的这样构成，使其不仅提高光的输出耦合效率，而且同时对设置在电极之间的层对机械负荷、电磁辐射、粒子辐射、潮湿、空气和/或化学影响形成保护。该附加层按照这种方式附加提供一种封装或者保护作用，特别是在显示器用途下具有优点。

该附加层可以通过一种或者多种公知的技术涂覆在第二电极上。例如，该附加层可以溅射、晶体生长或者也可以无定形沉积。唯一的前提条件是，该附加层具有用于提高输出耦合效率的上述光学异质。

依据目的，附加层包括基体，特别是出于涂覆附加层的目的包括一种可溶解的基体，里面加入杂质旋光的异质。该基体特别是可以包括光刻胶，里面嵌入杂质旋光的异质。但此外也可以将光刻胶在其表面上结构化，特别是表面打毛，从而旋光异质设置在该表面上。

对于不同的用途来说，依据目的附加层可以包括本征的旋光异质，例如像空间上分离的不同相位或者缺陷。这些异质只要具有  $0.05\ \mu\text{m}$  与  $100\ \mu\text{m}$  之间范围内的延展，就应为提供光的 Mie 散射进行调整。

在方法方面，本发明的上述目的利用一种用于制造特别是作为有机发光二极管装置构成的顶部发光电致发光元件的方法得以实现，其中，第一电极最靠近衬底，远离衬底设置第二电极并在两个电极之间设置至少一个发光的有机层，其中，第二电极对所发射的光是透明的。该方法的特征在于，在第二电极的远离至少一个有机层的面上涂覆具有旋光光散射异质的附加层。该附加层可以借助一种或者多种用于涂覆薄层的公知技术构成。特别是该附加层可以湿化学法涂覆在第二电极上。在此方面，该附加层由一种基体材料构成，其中混合具有预先规定粒度的散射颗粒，其中，将混合物以湿化学法涂覆。出于过程化的目的可以为基体材料添加一种溶剂。该溶剂一方面可以用于湿化学法涂覆附加层或仅可以使散射颗粒与材料基体进行混合。此外，也可

以具有用于将颗粒与基体材料混合的分散剂。提供气泡形式的散射颗粒也在本发明的范围内，该散射颗粒通过适当方法在基体材料内产生。

一种因可以简单实施用于涂覆附加层而特别具有优点的方法在于将薄膜层压或者粘贴，其中，该薄膜具有散射中心形式的旋光异质。

附加层因此可以溅射、生长或者沉积，例如通过 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition: 等离子增强化学气相沉积) 方法。按照这种方式，附加层可以结晶、无定形或者也可以玻璃型构成。特别是依据目的，附加层从气相中蒸镀，其中，蒸镀参数这样调整，使其优先构成多晶的微结构和位错，在工作时作为光学异质用于提高元件的输出耦合效率。

为能够产生旋光异质特别高的密度，在制造附加层时可以蒸镀具有不同晶格常数的不同材料。由此加强附加层中多晶生长和/或位错界限的产生。在此方面，不同的材料可以或者同时或者依次蒸镀，从而附加层由不同材料的连续薄层组成。

此外，依据目的附加层的材料也可以蒸镀、溅射，其中，形成光学异质的材料借助冷喷镀方法加入附加层内。

此外，依据目的为构成附加层也可以蒸镀自动结晶或自动部分结晶的有机层。前者与由此造成的旋光异质多晶结晶并在第二层中存在不同的相位（结晶的、无定形的），它们引起或者是所介绍的散射中心。作为附加层的有机层的蒸镀具有的优点是，这些层可以很容易地涂覆到固有的 OLED 结构上，而对其不会造成破坏。虽然出射层的折射率基本相当于固有的 OLED，但这一点在顶部发光元件中是可以容忍的。

正如上面已经介绍的那样，具有优点的是涂覆具有 100 nm 与

1000nm 之间厚度的有机掺杂的迁移层，从而附加层可以随后以湿化学法、通过热蒸镀或者通过溅射而涂覆在上部的薄接触层（透明电极）上，而不会对发光有机层造成损害。在此方面，依据目的附加层在使用惰性气体的情况下被溅射，以便使元件的有机层不受与等离子体反应的损害。

在制造时，依据目的为形成附加层交替溅射或者蒸镀附加层的材料和形成散射中心的材料。因此可以为各自的材料使用最佳的涂覆技术。就此而言，这些材料例如可以采用相同的技术或者不同的技术涂覆。

正如也已经提到的那样，光学异质依据目的也可以在远离第二电极的附加层表面上产生。对此适用的方法例如有刷擦、磨削、喷砂或者将附加层通过光刻技术而微结构化。在这些机械方法中，过程参数这样选择，使有机发光二极管不受到损害。依据目的，出射层为此应具有足够的机械稳定性。此外，在这种情况下依据目的可以为附加层使用双层或者多层以满足这些要求。利用所提出的像喷砂、磨削和刷擦这些方法从出射层的表面不均匀地去除材料，由此形成一种打毛的表面，以所述方式有助于提高光的出射。

一种特别具有优点的方法是，通过将微结构的冲头压入附加层的外表面而产生表面结构。通过施加冲头压力，使出射层的材料或者持续变形或者局部分裂，由此形成一种不均匀成型的表面，产生提高光出射所希望的效果。

为避免处于出射层下面的 OLED 在施加冲头压力时受到损害，通过冲压过程加入附加层内的力基本上沿该层分布。这一点特别是可以通过冲头相应的几何形状构成实现。

但依据目的用于附加层表面结构化的冲头也可以具有波形，其中，



冲头例如可以借助光刻法制造。

此外，具有优点的是也可以将光刻法或者丝网印刷法用于在附加层上产生结构化的表面。

一种特别适用于 OLED 涂覆附加层的方法在于，首先将该附加层作为薄膜制造并随后层压或者粘贴在元件上。

#### 附图说明

下面借助附图所示的多种实施方式对本发明进行说明。其中：

图 1 以原理图示出传统的顶部发光 OLED；

图 2 以原理图示出依据本发明构成的顶部发光元件的第一实施方式；

图 3a/b)以原理图示出依据本发明构成的顶部发光元件的另一实施方式；

图 4 以原理图示出用于制造依据本发明的顶部发光元件的方法；

图 5 示出一种实际的 OLED 结构上图 4 所示的基本方法；以及

图 6 示出另一种 OLED 结构上图 4 所示的基本方法。

#### 具体实施方式

图 1 以原理图示出一个传统的顶部发光元件 100 的结构。在所示的例子中，下面称为第一电极且距衬底 110 最近的电极 120 作为反射金属层构成。在第一电极上涂覆多个有机层，它们在该附图中作为有机层结构 130 说明。这些结构层包括至少一个有机电致发光层。该层结构 130 连接由透明材料例如导电氧化物组成的第二电极 140。

在两个电极之间施加电压的情况下，载流子，也就是电子和空穴从触点注入处于其间的有机层内，此后在有源区内形成在发光下重组的电子-空穴对。在该附图中，举例的发射点采用符号 131 标注。光从该发射位置出发传播，其中，在该附图中这一点采用单独的箭头示出。

如所看到的那样，光在两个层之间的界面上进行反射和/或透射到下一层内。保留在元件内部（这里为层结构 130 和/或电极 140 内部）的光（射线 OM1）称为有机模，离开元件的光（射线 EM1、EM2）称为外部模。因为有机层对层内部产生的光也具有不等于 0 的吸收系数，所以该光在对于层纵向上传播的过程中被吸收。

在这里本发明现在以 OLED 的这种构成提高顶部发光元件中的输出耦合效率。为此，依据本发明在第二电极的面上具有一个也称为出射层的附加层，该层具有如散射中心的旋光异质，其中，这种异质根据实施方式设置在或者出射层的内部或者其表面上。第一结构举例的第一实施方式在图 2 中以原理图示出。因为有机层的数量对本发明来说处于次要地位，所以图 2 中这些层也仅以层结构 130 示出。在作为底板（backplane）构成的衬底 110 上也涂覆一个分配给该衬底的电极 120，上面连接一般情况下在可见范围内产生光的有机层结构 130。其上面按传统方式连接第二电极 140，上面依据本发明涂覆附加层即出射层 150。该层在其体积内具有散射颗粒 151，它们具有 50 nm 与 100  $\mu\text{m}$  之间的粒度。在所示的实施例中，粒度在所有散射中心中均处于约 200nm 的范围内。

图 2 所示依据本发明的元件根据实施方式可以按照不同的方式产生。根据实施方式，出射层湿化学法通过印刷方法（喷墨印刷、丝网印刷、苯胺印刷、擦子印刷和其他凸版、凹版、平版和连续印刷方法）、刮涂、旋涂、浸涂、滚涂、喷涂等涂覆。在此方面产生的出射层或者无其他添加物仅通过所给出的数量级上该层内部的本征异质就表现出散射特性，或者通过添加的颗粒产生这种特性，这些颗粒在其光学特性上与本身的层不同。在这种情况下，散射颗粒例如可以分散到溶液内。

根据实施方式，为附加层使用下列的一种或者多种材料，它们根据所使用的涂覆方法在过程化期间作为溶液、乳剂和/或分散剂存在并

在涂覆到 OLED 上之后，例如通过稀释溶剂（时效处理）形成出射层的基体：

- 有机液体例如芳族溶剂如二甲苯、甲苯、苯甲醚、三甲苯等中的聚合物溶液，例如像聚芴或聚苯乙烯溶液，
- 有机非聚合物形成层材料的溶液如有机玻璃的溶液，例如芳族溶剂例如二甲苯中的正三苯基或者 1,3,5-三- $\alpha$ -萘基-苯，
- 单体或者单体的混合物，它们在涂覆之后如甲基丙烯酸甲酯或者烯丙基二甘醇碳酸酯那样聚合或者它们的衍生物，它们在涂覆之后按照热、化学或者光启动的途径聚合，
  - 单体或者单体的混合物，它们在涂覆之后通过加聚作用连接，例如聚碳酸酯，
  - 光学胶粘剂，
  - 光刻胶，
  - 透明的或者半透明的胶粘剂如化学硬化的胶粘剂（例如 2-组分胶粘剂）、热硬化的胶粘剂（例如丙烯酸酯、环氧树脂）或者 UV 硬化的胶粘剂如丙烯酸酯或者环氧树脂，
    - 透明的热塑性塑料如低密度聚乙烯、聚碳酸酯和聚氨酯，
    - 热固性塑料如酚醛树脂或者三聚氰胺树脂，
    - 乳化剂如由例如聚丙烯酸酯、聚乙烯醇或者聚乙酸乙烯酯类组成的水状或者有机氟化有机乳化剂，
  - 清漆如醇酸树脂漆、硝化和硝化复合漆，双组分漆如聚氨酯漆、可水稀释的漆、人造树脂漆和丙烯酸酯漆，
  - 胶原蛋白如明胶、赛璐玢或者赛璐珞，
  - 胶原蛋白如明胶、赛璐玢或者赛璐珞，
  - 分散剂如聚合物分散剂（例如二氧化钛颗粒和水状聚乙酸乙烯酯）以及
  - 无机材料的溶液或者分散剂如盐溶液。

根据所使用的基体材料散射颗粒可从一组可使用的大量材料中选择，例如：

- 无机微晶如盐结晶或者金属氧化物如硅酸盐、蓝宝石微晶、MgO 或者 SiO<sub>2</sub>,
- 有机微晶如碳水化合物、结晶的聚合物颗粒如淀粉、纤维素或者合成聚合物如聚酰胺、聚-3,4-聚乙二氧噻吩 (PEDOT) : 聚(苯乙烯磺酸酯) (PSS) -晶体,
  - Aerosile,
  - 无机物定形材料, 例如石英玻璃 (SiO<sub>2</sub>),
  - 纳米颗粒,
  - 聚合物的粉末如聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酯、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚醚、含氟聚合物、聚酰胺和聚乙酸乙烯酯类,
  - 非聚合物有机材料粉末如芳族物质、脂族物质和杂环物质,
  - 气泡, 例如通过与如惰性碳氢化合物 (戊烷)、稀有气体 (氩)、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 或者基体溶液的 FCKW 起泡产生,
  - 气泡, 化学上通过例如基体溶液内的化学反应过程中产生, 在该过程中形成气状反应产物如 CO<sub>2</sub> 或者 N<sub>2</sub>。

此外, 在一种未示出的实施方式中附加层可以按照干燥途径通过层压产生。在此方面, 在制造所要层压的薄膜时就已经将所介绍的异质加入, 其中, 例如所列举的所有基体材料适合与上面也给出的可以层压的散射颗粒相组合。例如, 在一个聚乙酸乙烯酯的薄膜内衬入 Aerosile 颗粒, 其中, 将该薄膜层压在顶部发光的 OLED 上。也可以选择将薄膜粘贴。作为薄膜构成的附加层特别是可以利用两面胶粘膜进行粘贴, 其中, 胶粘膜的一面与元件, 特别是与电极接触。

另一种类型的依据本发明的顶部发光电致发光元件由此进行制造, 即附加层通过溅射、PVD (physical vapor deposition: 物理气相沉积)、CVD (chemical vapor deposition: 化学气相沉积)、PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition: 等离子增强型化学气相沉积)、MBE (molecular beam epitaxy: 分子束外延)、MEE (molecular enhanced

epitaxy: 分子增强外延)、MOVPE (metal organic vapor pressure epitaxy: 金属有机物气相外延) 或者 OVPD (organic vapor phase deposition: 有机气相沉积) 方法之一进行涂覆。在使用这些仅举例列举的方法时, 特别是使用以下材料:

- 金属氧化物例如像氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化锌 ( $\text{ZnO}$ )、氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ )、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、铟-锡氧化物 (ITO) 或者铟-锌氧化物 (IZO)、氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )。
- 具有大禁带宽度的复合半导体化合物如 II-VI 和组 III-氮化物化合物及其化合物半导体,
- 有机层例如像单体, 将其蒸镀并随后如甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸那样聚合,
- 小分子的有机层, 如芳香物质、脂族物质、杂环化合物, 酮例如像四-二苯基氨基螺二芴 (螺-TAD)、三咔唑基三苯基胺 (TCTA)、红菲绕啉 (Bphen)。

这些为附加层列举的材料的绝大部分, 其特征除了在可见光谱范围内的透明性外, 还在于大于或者等于有机层的折射率。就此而言, 在有源有机层内产生的光特别有效地从有机层入射到依据本发明元件的附加层内, 并从那里通过所介绍的散射中心而从该结构中出射。因为附加层的这些材料的绝大部分虽然在可见光谱范围内是透明的, 但在 UV 范围内被高度吸收, 所以这种附加层为有机层不仅对潮湿和空气, 而且还对 UV 辐射提供保护。

特别是溅射金属氧化物时, 例如为了以 ITO 的方式涂覆透明电极或者在附加层的情况下涂覆  $\text{SiO}_2$  时, 元件的有机层会或者由于与等离子体反应或者机械上受到损害。出于这一原因在使用附加层的这种制造方法时使用不反应的气体如氩, 因此二极管最上部的有机层为保护光发射层一般情况下特别厚地构成。为避免二极管该最上部的有机层上电压降过高, 依据这里全部引用其全部公开内容的公开专利文献 DE 102 15 210 A1, 通过掺杂提高该层的传导能力。根据实施方式, 例如

迁移层具有 100 nm 与 1  $\mu\text{m}$  之间的厚度，从而迁移层下面的有源有机层在后面的过程步骤中特别是对溅射透明电极和/或溅射附加层形成保护。

在本发明的另一种实施方式中，附加层的材料例如像 ZnSe 或者 GaN 从气相中沉积，由此二极管的有机层的负担大大减少，因为在这种制造方法中不需要气体等离子体。附加层的各自材料通过真空下的热蒸镀涂覆在透明电极上。典型的蒸镀温度例如 ZnSe 为 600 $^{\circ}\text{C}$ -800 $^{\circ}\text{C}$ 。在蒸镀过程中，元件与加热源保持足够远的距离，从而对层结构的有机层来说不存在受到热辐射的危险。热量对 OLED 的影响也可以通过掺杂的厚迁移层降到最低限度。

散射中心装入层内是在从气相蒸镀时根据附加层的主要生长条件而自动进行的。因为元件表面不够平整并具有 RT 的温度，所以不会生长单晶的平整薄膜，但出于热力学的原因，也不会导致完全无定形的层生长。这些生长条件造成在形成的生长籽晶上成团的多晶微结构，经过一段时间后共同生长成封闭的层。由此形成各微晶区域的位错界限，因而以散射中心的形式形成所希望的光学异质。这些位错界限特别是在生长方向上清楚地表现出来并导致入射到附加层内的光的期望的散射。附加层或者出射层分离成单个微晶块还可以得到进一步增强，方法是交替蒸镀不同的 II-VI 材料例如像 ZnSe 和 CdS 或者族 III-氮化物如 GaN 和 AlN。这些材料由于其不同的晶格结构而优先在分离的晶块中成团并附加具有不同的折射率，从而由此形成特别的旋光异质。

在出射层通过溅射金属氧化物而形成的实施方式中，形成一种完全无定形的薄膜。在一种实施方式中，附加层内的散射颗粒通过交替溅射附加层的材料和利用冷喷镀方法涂覆微型金属颗粒而实现。在这种冷喷镀方法中，金属粉末，例如铜粉末作为微米大的散射中心加入出射层内。在另一种实施方式中，附加层连同其中所含有的光学异质由此产生，即附加层材料和一种例如像铜的材料交替溅射到元件上。

在这种情况下，该金属溅射的时间非常短，使其仅形成金属团，但不形成会过强吸收的连续金属薄膜。

在为构成出射层蒸镀有机层的实施方式中，也存在通过溅射或者冷喷镀方法加入散射中心的可能性，从而微型金属颗粒或者金属氧化物团作为异质存在于附加层中。在另一种实施方式中，将半导体化合物团蒸镀到有机层之间。在依据本发明元件的另一种实施方式中，为在出射层上产生散射中心选择本身多晶结晶的有机材料。根据实施方式，在这种元件上附加层例如由树脂沥青、酞青、三苯基二胺（TPD）、茈-四羧酸-二酐（PTCDA）或者 BPhen 形成。

此外存在的本发明的实施方式还有，附加层通过蒸镀有机层和例如通过 UV 辐射的后续聚合作用产生。以微型金属颗粒或者金属氧化物团方式附加的散射中心也可以通过冷喷镀方法或者金属溅射加入到出射层内。作为举例的实施方式，附加层由甲基丙烯酸甲酯（MMA）提供，在加入散射颗粒后通过 UV 光的照射聚合成有介电性质的有机玻璃（PMMA）。该层这种事后的聚合作用具有的优点是，附加层不受加入散射颗粒的损害。

此前介绍的依据本发明元件的实施方式限制在具有第二电极上附加出射层的 OLED 上，其中，光学异质设置在附加层的内部。

此外，在其他元件上也可以将这些异质设置在附加层的表面上，其中，这些异质具有 50 nm 与 100  $\mu$ m 之间的粒度。在这种结构形式中，原则上作为附加层的材料可以使用上述所有基体材料、用于制造层压薄膜的上述所有材料以及用于溅射、沉积和蒸镀的上述所有材料以及所有这些材料的组合。附加层表面的结构化根据实施方式借助机械的或者非机械的方法进行。用于制造依据本发明的元件使出射层表面结构化的机械方法例如有：

- 采用微结构化的冲头冲压

- 将有机玻璃制成的附加层喷砂
- 刷擦
- 磨削

图 3a/b)示出依据本发明的顶部发光电致发光元件的实施方式，其具有出射层，该出射层远离第二电极的表面被结构化。衬底 110、第一电极 120、有机层结构 130 和第二电极 140 的构成与图 2 中所示的实施例相同。表面的结构化在图 3a 以侧视图示出的实施方式情况下，通过在出射层 150 的表面上相同形状彼此排列的对称的沟或者槽 152 提供。这种结构化在图 3a 所示的实施方式中通过在与附图平面垂直的方向上刷擦附加层产生。在一种未示出的实施方式中，表面的结构化也可以开沟或者开槽的方式进行，其中，结构化既可以一维，也就是线条形，也可以二维构成。

与此相反，图 3b 所示的实施方式具有附加层 150 表面的一种结构化，它不是相同形状，而是随机分布并包括借助磨削方法产生的成型通道或者间隙 153。

图 4 以原理图示出借助冲头 170 的附加层 150 结构化，该冲头具有大量等距的切削刃 171，它们通过两个逐渐变尖的平面 172、173 构成。在第一方法步骤中，将附加层 150 涂覆在第二电极 140 上并随后采用图 4 中所示的过程步骤在其表面上结构化。为此将所介绍的冲头 170 置放在附加层 150 的表面上并以预先规定的冲压力  $S$  压入该表面内。通过切削刃 171 的所述构成，在附加层 150 上形成按箭头 F1、F2 所示的力分布。如从该附图中可看到的那样，通过冲头的所述构成，大部分所施加的冲压力在出射层 150 内部向侧面分离，从而处于其下面的有机层 130 没有负荷。在取出冲头后，出射层 150 的表面通过大量等距的槽结构化，因为附加层在其表面上的裂变是不可逆的。这些槽或其界面因此形成旋光异质。



在图 5 所示本发明的另一实施方式中，与元件整体构成附加的隔片 180（例如由光刻胶或者  $\text{SiO}_2$  组成），其防止作为模具使用的冲头 170 一直深入到有机层结构内产生变形或者损害。特别是在有源或无源基体显示器中，本来也具有用于阴极隔离或者像素确定的这种结构。这些存在于显示器中的隔片 180 为在本发明中使用而仅按如下设计，使其在尺寸和稳定性方面承受住采用模具 170 进行的成型过程。

图 6 示出本发明一种类似的实施方式，依据本发明的元件用于照明，其中，插入垫片 190 以避免损害有机层结构 130。该垫片特别是在机械上也需这样设计，使其承受住用于在附加层的外表面上产生旋光异质的冲压过程中的机械负荷。

湿化学法制造出射层的冲压根据实施方式在该层的硬化之前、期间或者之后进行。在第一种情况下，有机结构层的机械负荷最小。

附加层的结构化中一种特别有益的方法借助以丝网印刷方法为基础的技术进行。在这种情况下，首先将一个上述湿化学法产生的层涂覆在元件的第二电极上并通过放置和压实织物而将其结构化。为压实织物，例如在使用聚氨酯刮涂的情况下使用丝网印刷方法中通用的刮涂。在另一种实施方式中，通过织物，湿化学法刮涂上另一层，从而使处于其下面的层溶解并这样使结构化变得容易。在任何情况下均应注意，即使在出射层硬透之后变形也始终存在。

正如已经介绍的那样，在本发明的另一种实施方式中，出射层的表面打毛按照非机械的途径进行。这种方法特别适合于出射层非常薄或者非常软的情况下使用，从而对处于其下面的有机层无需提供足够的机械保护。附加层表面上可行的变形方法有：

- 反应干式蚀刻
- 不反应干式蚀刻
- 湿化学法蚀刻，例如采用酸

- 光刻结构化

特别是在极为敏感的有机层结构情况下，出射层的表面打毛在该层涂覆在元件上之前进行。因此可以明显减少元件的机械、热、放射和/或化学负荷。这种具有优点的方法例如通过层压预结构化的层压薄膜实现。在此方面，首先处理由上述溶剂材料之一组成的透明或者半透明的层压薄膜。随后将该薄膜采用上述的机械或者非机械方法之一在其表面上这样结构化，使其正面表面打毛，由此防止或者减少薄膜上的全反射以及因此在元件上构成的有机物/电极膜。将薄膜层压在元件上这样进行，使平整的背面与元件，一般情况下与第二电极连接。

在这种举例的依据本发明的元件中，层压薄膜由聚乙酸乙烯酯组成，它通过磨削表面打毛并然后利用平整面层压或者粘贴在透明电极，也就是顶部电极上。采用这样制造的元件，效率提高最高达 300%。

在一种没有示出但特别具有优点的实施方式中，附加层以预结构化箔的方式借助一种胶粘剂粘贴在元件的透明顶部电极的平整面上。该胶粘剂在此方面为高度透明的并从其特性方面这样选择，使其有效封装有机层。这一点对环境影响提供了足够的保护，此外这样还可以取消 OLED 的附加封装。根据实施方式，薄膜的结构化可以具有各种各样的方式，特别具有优点的是，薄膜的结构化采用屋顶形的条纹和  $1\mu\text{m}$  与  $100\mu\text{m}$  之间的高度构成。此外，结构化也可以是平面的，例如通过锥角形的结构。

在另一种特别具有优点的实施方式中，出射层蒸镀在作为由 Bphen 组成的有机层的透明顶部电极上。出射层中的散射中心由此形成，即 Bphen 自动部分结晶。为使有机物层不受环境影响，提供利用薄玻璃片的附加封装。为避免这种玻璃片对光出射的影响，该封装玻璃片保持与出射层的足够距离安装，从而该玻璃片仅起到平面平行板的作用。

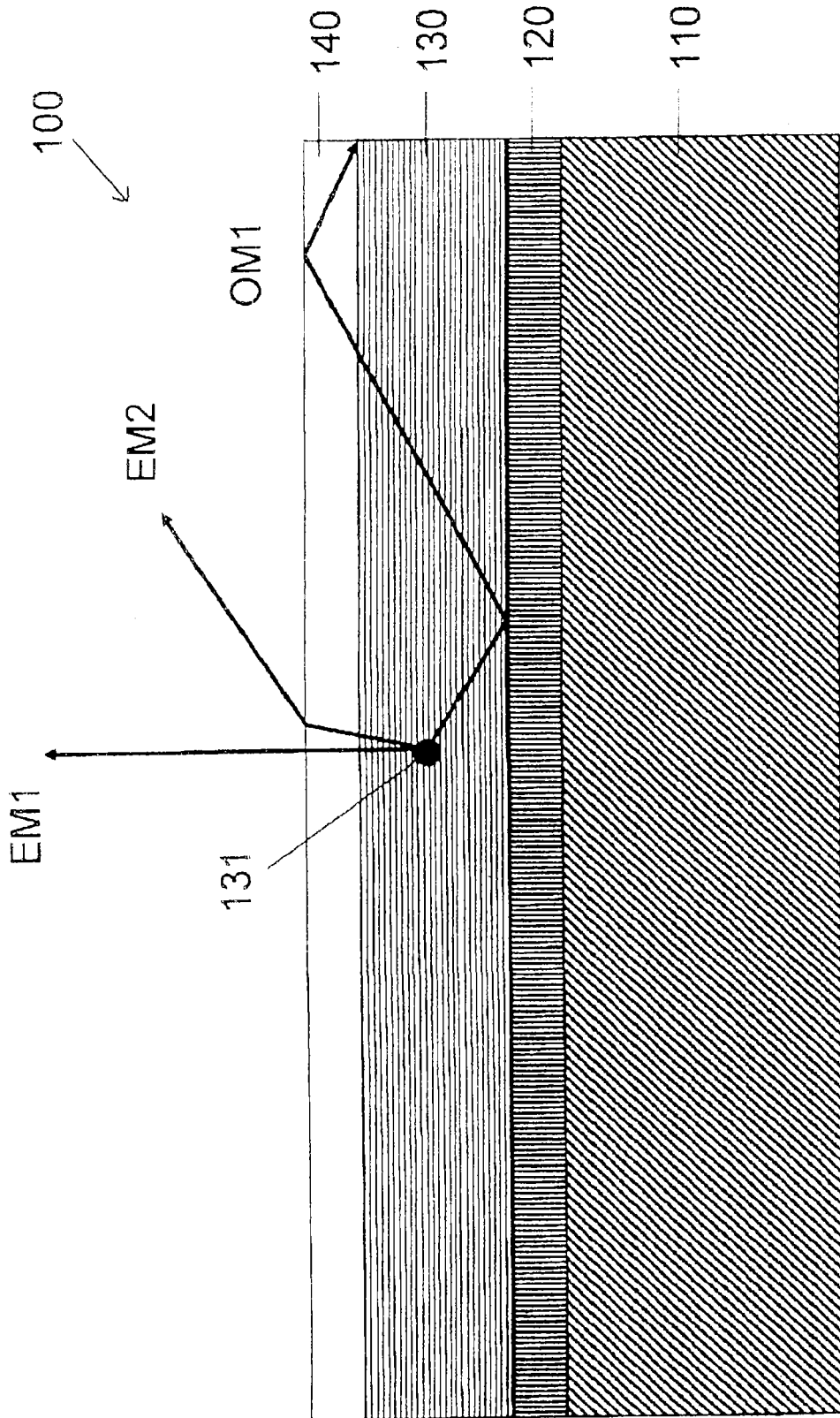


图1

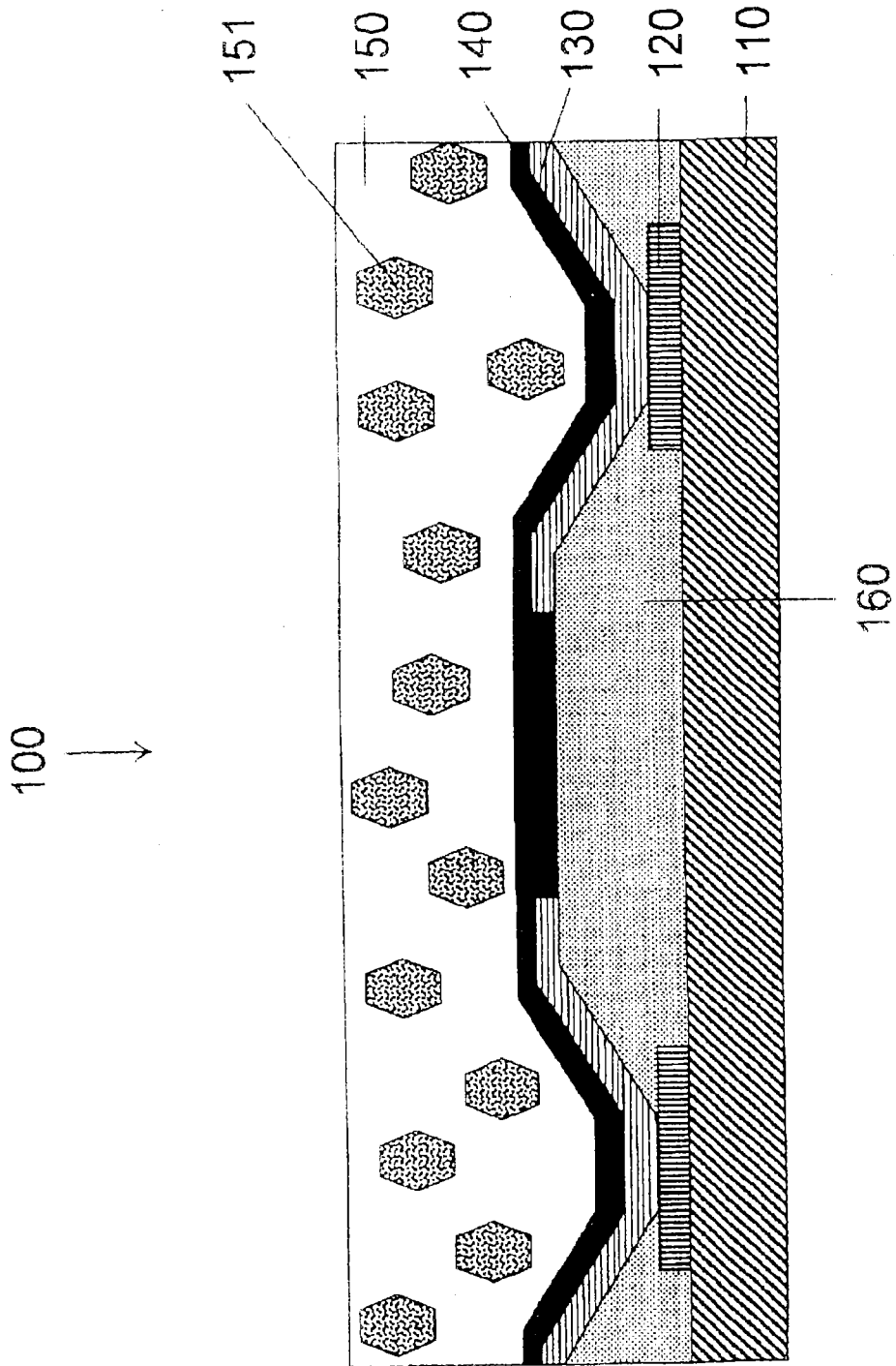


图2

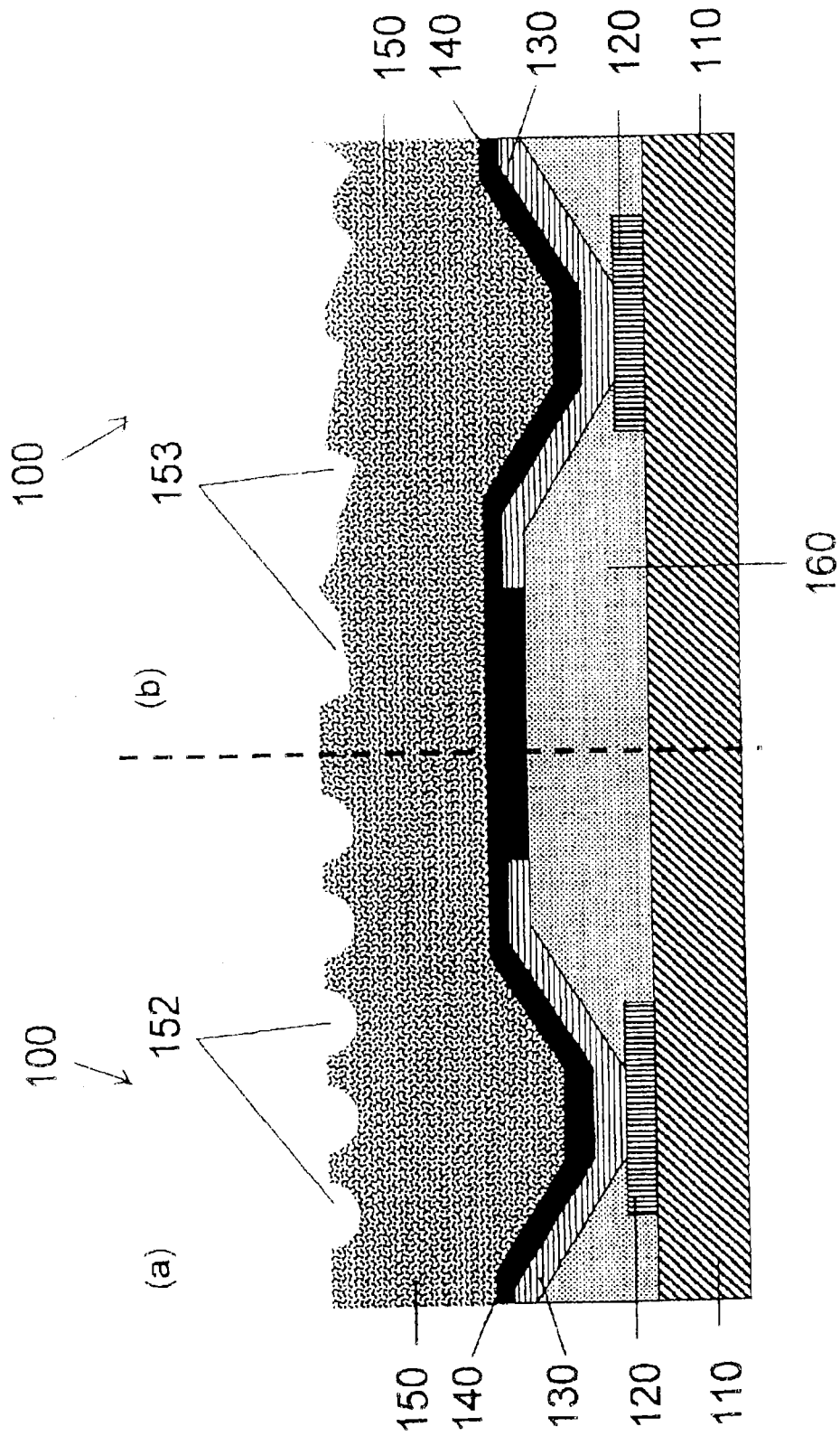


图3

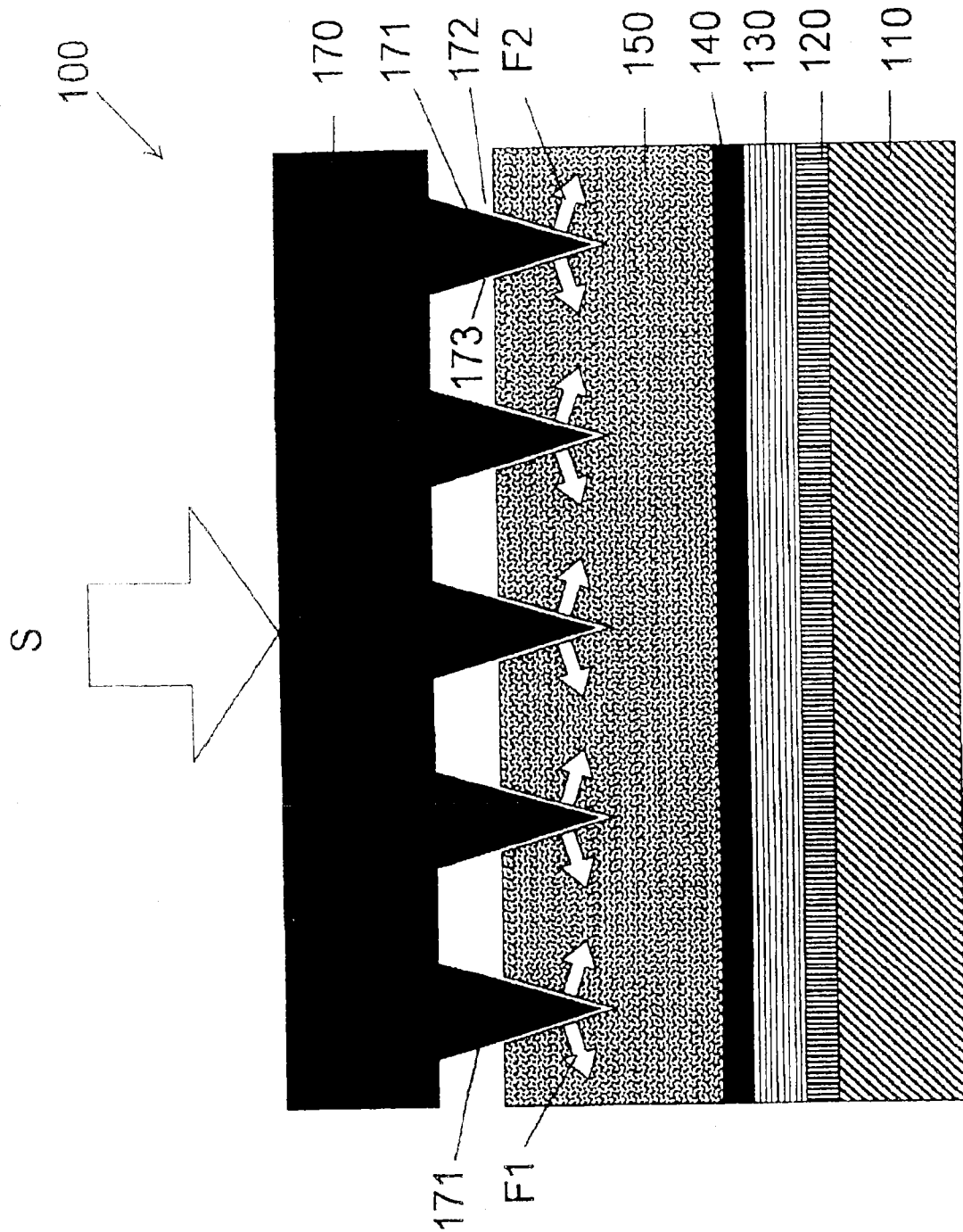


图4

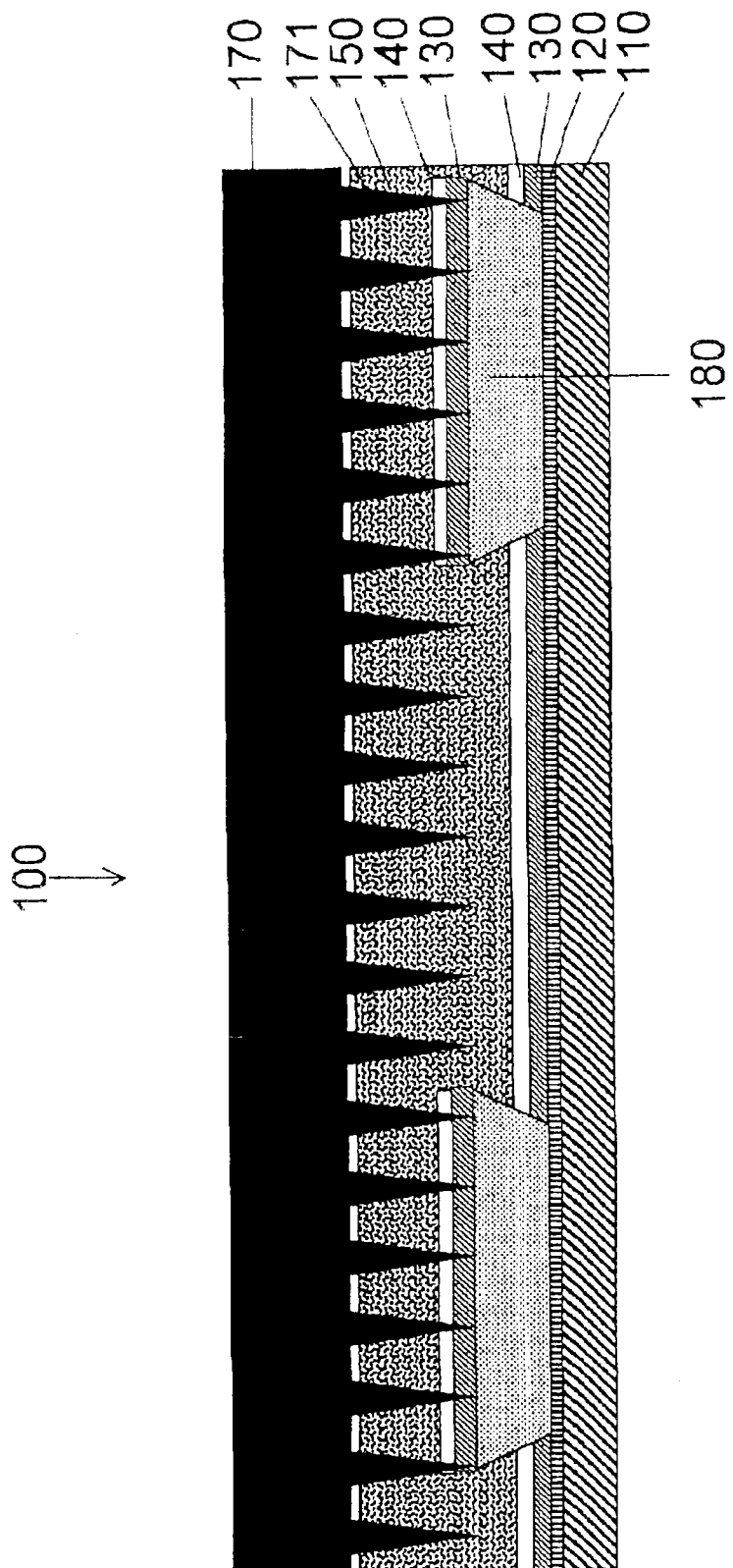


图5

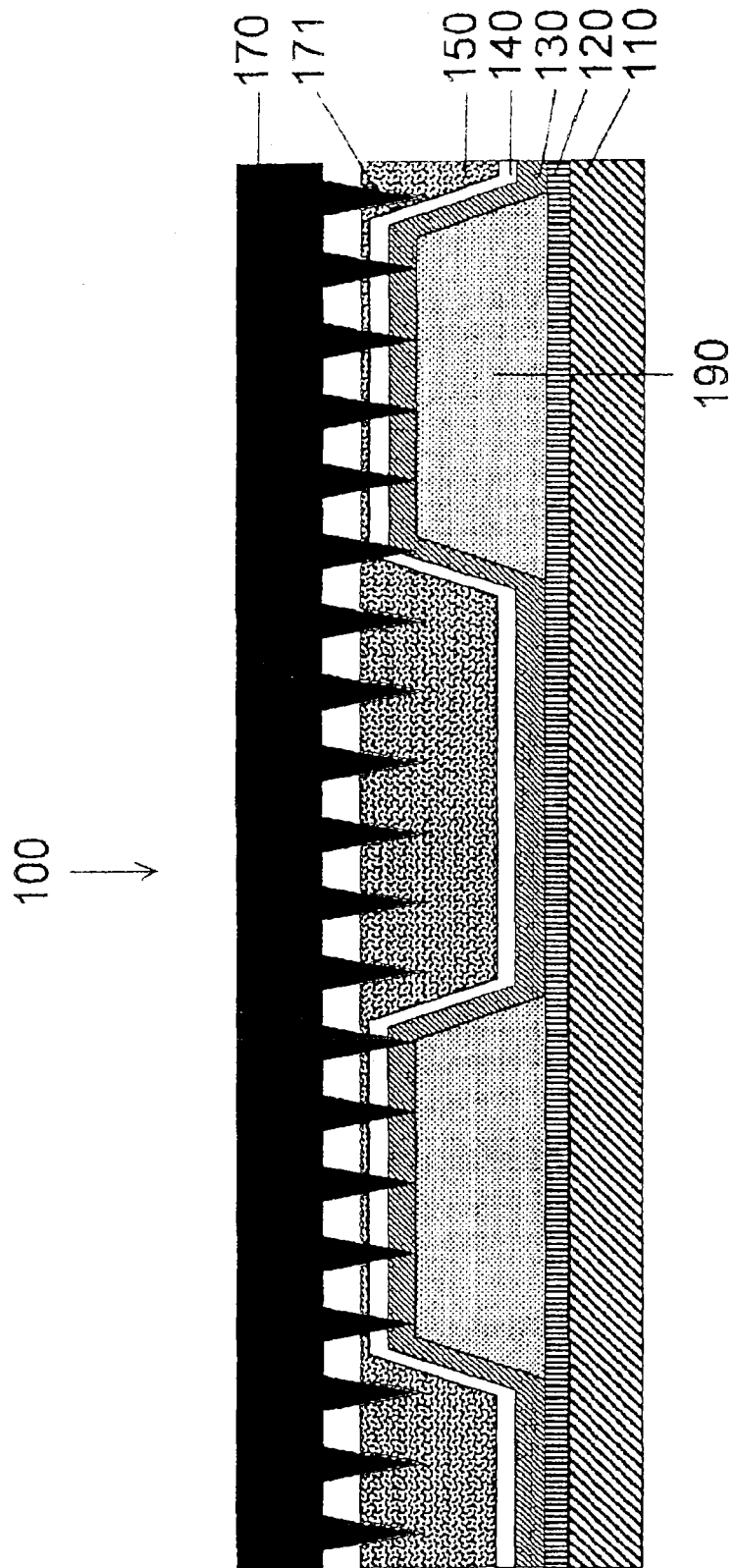


图6