

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580007037.6

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年12月23日

[11] 授权公告号 CN 100573962C

[22] 申请日 2005.1.25

[21] 申请号 200580007037.6

[30] 优先权

[32] 2004.1.26 [33] GB [31] 0401613.5

[86] 国际申请 PCT/GB2005/000258 2005.1.25

[87] 国际公布 WO2005/071771 英 2005.8.4

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.4

[73] 专利权人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

[72] 发明人 俄恩·史密斯 法萨尔·克莱什

[56] 参考文献

JP10-294182A 1998.11.4

WO2004/004421A2 2004.1.8

US2003/0127971A1 2003.7.10

US2003/0085652A1 2003.5.8

High-contrast organic light-emitting diodes on flexible substrates. Alexey N. Krasnov Vol. 80, No. 20. Applied Physics Letters, Vol. 80 No. 20. 2002

Tuning the emission characteristics of top-emitting organic light-emitting devices by means of a dielectric capping layer. H. Riel et al. Journal of Applied Physics, Vol. 94 No. 8. 2003

审查员 王 鹏

[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 秦 晨

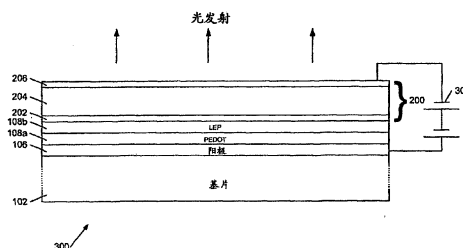
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

有机发光二极管

[57] 摘要

本发明总体上涉及有机发光二极管(OLED)的改进结构,更特别地,涉及所谓的顶发射OLED。有机发光二极管(OLED)(300)包括基片(102),其承载位于导电阳极(106)和导电阴极(200)之间的紧密发射层(tight emitting layer)(108a),b该二极管配置成紧密发射透过所述阴极,该阴极对于二极管的发射波长是透明的,并且其中所述阴极结合光学干涉结构(202),(204),(206),它们用于提高在所述发射波长下通过所述阴极的光透射。



1. 一种有机发光二极管，包括基片，其支持位于导电阳极和导电阴极之间的发光层，该二极管被配置成用于通过所述阴极进行光发射，该阴极在二极管的光发射波长处是透射的，并且其中所述阴极结合光学干涉结构，其配置成提高在所述发射波长下通过所述阴极的光透射，所述阴极包括光学干涉层，其位于折射系数不同的第一和第三层之间，所述光学干涉层的光学厚度介于所述发射波长的三分之一和所述发射波长的五分之一之间，所述第一层包括电子注入层，用于将电子注入所述发光层内，并且其中所述第三层包括导电层。

2. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述电子注入层具有小于 30nm 的厚度。

3. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述光学干涉层的光学厚度为所述发射波长的四分之一。

4. 根据前述任何一个权利要求的有机发光二极管，其中所述发射波长等于所述发光层所发射的光的峰或中心发射波长。

5. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述导电层包括金属层。

6. 根据权利要求 5 的有机发光二极管，其中所述金属层包括金、银或铝。

7. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述光学干涉层包括宽带隙半导体，该宽带隙半导体包括硒化锌或氮化镓。

8. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述光学干涉层包括透明导体，该透明导体包括氧化铟锡或氧化铟锌。

9. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述光学干涉层包括电介质材料。

10. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述电子注入层包括金属层。

11. 根据权利要求 10 的有机发光二极管，其中所述电子注入层

包括钙或钡。

12. 一种显示器件，其包括根据前述任何一个权利要求的有机发光二极管。

有机发光二极管

技术领域

本发明总体上涉及有机发光二极管(OLED)的改进结构,更特别地,涉及所谓的顶发射 OLED。

背景技术

有机发光二极管(OLED)主要分成两类:顶发射器件和底发射器件。底发射器件在典型地为玻璃的基片上制造,在基片上沉积 ITO(铟锡氧化物)阳极,随后沉积 OLED 材料,然后是基本上不透明的阴极。当被电激励时,这种 OLED 从 OLED 材料发射光通过半透明的 ITO 层和玻璃基片。

迄今为止,基本上所有实用器件都是这种类型,但是这种结构具有一些明显的缺点。首先,基片内的吸收和反射损失会降低这种器件的效率。然而可能更重要的是,例如在有源矩阵器件中,薄膜驱动器电路与 OLED 相连,这会减少可用于显示象素的发光面积,因为这种电路通常是光敏感的。因此,如果能够制造所谓的顶发射器,其中阳极是不透明的,而阴极是基本上透明的,从而光透过阴极发出而不是透过阳极,则是希望的。在有源矩阵显示器实例中,这允许基本上所有的象素区域都能够被发光材料占据,还可以给薄膜驱动器晶体管提供更大面积,因此可提高器件效率和 OLED 寿命(因为可以用更小的电流密度产生相同的总光输出)。然而,尽管顶发射 OLED 的器件结构已经提出,但有一些实际的困难,这将在下文进一步讨论。

图 1 显示了顶发射 OLED 器件一个实例的垂直剖面图,该实例包括有源矩阵显示器的部分,因此包括相关的驱动电路。出于举例说明的目的,该器件的结构已被简化。

OLED100 包括玻璃基片 102,其支持多个在其中形成有驱动电

路的多晶硅和/或金属化和绝缘层 104。该层组的最上层包括绝缘和钝氧化物层(SiO_2)，其上面沉积阳极层 106。该阳极层可以用例如 ITO(铟锡氧化物)形成，层 104 中的驱动电路只占据象素面积的一部分，并且希望的是，提供基本上透明的器件能够从两侧进行发射。然而顶发射器件的一个优点是，阳极不需要是透明的，而是可以包括传统的金属层，例如铂层。

通过例如旋涂法在阳极 106 上沉积一个或多个 OLED 材料层 108，然后(通过例如激光烧蚀)除去不需要区域上的有机材料，或者使用例如基于喷墨的沉积处理进行选择沉积(见例如 EP0880303)。制造有机 LED 的材料可以在不同的驱动电压和功率下发射一定范围的波长，包括聚合物、树枝状体(dendrimer)和所谓的小分子。聚合物基 OLED 材料的实例如 WO90/13148, WO95/06400 和 WO99/48160 中所述；树枝状物基材料的实例如 WO02/066552 中所述；小分子 OLED 材料的实例如 US4,539,507 所述。聚合物基 OLED 层 108 包括空穴传输层(hole transport layer)108a 和发光聚合物(LEP)电致发光层 108b 的情形中。电致发光层可以是例如 PPV(聚(p-亚苯基乙烯撑))(poly(p-phenylenevinylene))，空穴传输层有助于使阳极层和电致发光层的空穴能级相互匹配，并且包括例如 PEDOT:PSS(聚苯乙烯-磺酸酯-掺杂聚乙烯-二氧噻吩)。

多层阴极 110 覆盖在 OLED 材料 108 上，并且在顶发射器件中对器件指定发射的波长至少部分透明。对于聚合物 LED，阴极优选地具有小于 3.5eV 的功函数，并可以包括具有低功函数的第一层，例如金属如钙、镁或钡，和紧邻 LEP 层 108b 的用于提供高效电子注入的第二层，其是例如氟化钡或其它的金属氟化物或氧化物。阴极 110 的顶层(也就是距离 LEP 108b 最远的层)可以包括高导电金属薄膜，例如金或银。人们发现，厚度小于 50nm ，更优选地小于 20nm 的金属层具有充分的光透明度，尽管优选地是使薄层电阻保持较低，优选的小于 $100\ \Omega/\square$ ，更优选的小于 $30\ \Omega/\square$ 。阴极层可用于形成阴极线，其能够抽出与器件的侧面接触。在一些配置中，阳极、OLED 材料和阴

极层可以被堆堤(bank)(或井)隔离,例如用正或负光致抗蚀剂材料形成堆堤 112。堆堤 112 对基片平面呈大约 15° 的角度(但在图 1 中,为了容易表示,它们具有陡边)。

广而言之,合适的阴极结构应当满足的主要标准有五条:透明度,低串联电阻以便允许电荷注入到有机电致发光材料内,足够的横向导电率以便于矩阵寻址,对一个或多个下面有机层的密封以便保护它(它们)免于物理和化学损伤,和一个或多个下面有机层不造成显著损伤的沉积处理。因为目前还没有发现能够满足所有这些标准的单一材料,因此迄今为止公开的顶发射器结构都是多层结构(见例如 US5,739,545, US5,714,838, WO99/31741, WO98/07202, US6,316,786, JP08185984, US5,457,565 和 US5,429,884)。例如,US5,739,545 公开了一种结构,其包括包夹着电致发光层的阳极和阴极,该阴极层包括薄金属层,例如钙或 MgAl,随后是宽带隙半导体保护层,例如硒化锌(ZnSe)、硫化锌(ZnS)或 ZnS_xSe_{1-x} ,以及由非活性金属或其它导电材料如铝、ITO 或 AlZnO 构成的任选的层。这种结构具有优势,因为钙和硒化锌都能够通过基本上无损伤的气相沉积加以沉积,而非 ITO 必需的溅射沉积。

顶发射和底发射 OLED 结构受到不同问题的困扰。在底发射结构中,其中阳极是透明的,而阴极包含不透明金属层,其问题的产生可能是由于环境光透射通过透明的阳极进入器件,在那里它们从阴极反射并返回离开器件,与电致发射形成竞争,从而降低显示的对比度。为了解决这个问题,人们已经提出,通过在阴极中加入抗反射结构可以降低从阴极反射的环境光,如 Applied Physics Letters, vol 82,(16), 2715、US5,049,780 和 WO01/08240 所述。另一种提高底发射 OLED 器件对比度的方法包括使用圆偏振器(见例如授予本申请人的 US6,211,613)和在阴极中使用光吸收材料(见例如授予本申请人的 WO00/35028)。

但是在顶发射器件中,对于阴极结构满足前述的标准是希望的,其中可能产生的一个问题是从器件中获取最大量的由电致发光发射的

光，而非防止落在器件上的环境光逃逸。因此为了提高顶发射器件的效率，希望的是提高有机电致发光层 108 内产生的光子能够传导通过阴极结构并离开器件射向观察者的效率。

发明内容

因此根据本发明的第一个方面，提供了一种有机发光二极管 (OLED)，其包括基片，其支持位于导电阳极和导电阴极之间的发光层，该二极管配置成通过所述阴极发射光，该阴极对于二极管的光发射波长是透明的，并且其中所述阴极具有光学干涉结构，它们用于提高在所述发射波长下通过所述阴极的光透射。

光学干涉结构优选地包括被夹在具有不同折射系数的第一和第三层之间光学干涉或间隔层，其厚度使得来自(干涉)层(内部)前后表面的反射光相互干涉，从而提高发射波长下透过阴极的光透射。这可以通过将干涉层的光学厚度选择为四分之一发射波长的奇数倍而实现，该发射波长可以包括发光层的峰或中心发射波长(例如人眼可以察觉到的)。

通常，电致发光 OLED 材料发射一定范围的波长，而不是具有非常尖锐峰的输出频谱。因此光学干涉层的光学厚度优选地为所述发射波长的 $1/3-1/5$ ，更优选地为所述发射波长的 $1/4$ 。然而应当意识到，光学干涉层的精确厚度一般并不恰好等于 $1/4$ 波长，因为这取决于相邻第一和第三层的厚度，并且在一定程度上取决于折射系数的差异。因此优选地，考虑到其它的层，光学干涉层的厚度通过选择如下的厚度而确定，其使得通过阴极的透射基本上最大化，因此在实施例 中，该层的光学厚度可以在 $\lambda/3-\lambda/5$ 之间变化，有时甚至超过这一范围。然而，广而言之，选择 $\lambda/4$ 的厚度而不是增加的厚度，如 $3\lambda/4$ 或 $5\lambda/4$ ，有助于提供更宽的波带响应，这可以使在更宽的发射波长范围上获得基本上最大的透射。

发光层可以包括任何已知的有机电致发光材料，包括但不限于，基于聚合物 LED 的材料、基于的小分子的材料和基于树枝状物的

材料。第一层(其距离发光层最近或基本上紧邻)优选地包括一个或多个电子注入层,并且可以采用任何传统的材料,这取决于所用有机电致发光材料的类型。因此电子注入层可以包括例如低功函数金属,如钙或钡或,更一般地,任何早过渡金属,镧系元素或碱土或其金属化合物(例如碳化物、氮化物、硼化物、氟化物),或者合金(包括例如铝或镁)或者导电聚合物或掺杂半导体,并且如上所述,可以采用多层电子注入结构,例如包括两个具有不同功函数的层。

然而通常,该电子注入层相对较薄,例如小于 30nm。为了提高阴极层的总导电率,第三层优选地包括导电层,例如金属层,如金、银或铝。第三层的厚度优选地在导电率与对器件指定工作的发射波长的透明度之间折中选择。优选地,第三层的厚度小于 100nm,更优选地小于 20nm。优选地,第一和第三层中的一个或两个包括一种或多种电阻率小于 10,000 欧姆·厘米,更优选地小于 1000 欧姆·厘米的材料。

光学干涉层可以包括电介质材料层,例如氧化硅(SiO 和/或 SiO₂)、氮化硅(SiN)等,或半导体材料层,例如 ITO、IZO(铟掺杂氧化锌)、硒化锌、或氮化镓(GaN)。后面两种材料具有如下优点,即它们可以通过蒸发加以沉积,而不必溅射,因此不大可能对下面的有机层造成损害。使用半导体材料而非电介质材料的一个优点是,阴极的总导电率提高。

上述的顶发射器件可以采用不透明阳极,但是在一些配置中,阳极可以是透光的,例如在有源矩阵显示器的电致发光层与驱动器晶体管之间提供光吸收层。使用任选的具有这种类型的光吸收层的透明阳极,可以减低环境光从该结构的反射。

本发明进一步提供了一种包括上述 OLED 的显示器件。

在相关方面中,本发明提供了一种基于 OLED 的显示器件,其包括一个或多个 OLED,每一个 OLED 都包括夹在阳极层和阴极层之间的 OLED 材料层,当所述阳极层和阴极层之间流过电流时,所述 OLED 材料电致发光,所述电极层的第一个层对所述电致发光的峰波长至少部分透明,并且与所述器件的显示表面的距离比所述电极层的

第二个层更进，借此该器件被配置成通过所述第一电极层进行电致发光显示，其中所述第一电极层包括夹在用于连接所述 OLED 材料的耦连层和基本上导电的第三层之间的间隔层，并且其中所述间隔层的厚度大约是所述电致发光峰波长的四分之一波长的奇数倍，从而在所述电致发光峰波长下通过所述第一电极层的透射基本上被最大化。

如上所述，间隔层的折射系数应当与耦连层以及基本上导电的第三层不同。在优选配置中，第一电极层是阳极层，借此器件被配置成顶发射器件。

附图说明

下面参考附图对本发明的这些及其它方面进行进一步例证性的说明，其中：

图 1 显示了顶发射 OLED 显示器件的垂直剖面图；

图 2 显示了根据本发明一个实施例的阴极层结构；

图 3 显示了结合图 2 阴极结构的 OLED；

图 4a 和 4b 显示的顶发射 OLED 器件分别没有或具有结合光学干涉层的阴极；

图 5 显示了用于模拟图 4a 和 4b 结构的光线的简化示意图；和

图 6 显示了图 4a 和 4b 结构的透射和反射光谱。

具体实施方式

参考图 2，其显示了根据本发明一个实施例的阴极结构 20 的一个模型。该结构包括第一层 202，例如是钙或钡，折射系数为 n_1 ，接着是间隔层 204，例如是 ITO 或硒化锌，折射系数为 n_2 ，然后是第三层 206，例如是金，折射系数为 n_3 。第一和第三层 202、206 优选地足够薄，以便对相关波长(一般是本结构所采用 OLED 的峰发射波长)足够透明，而间隔层 204 大约是四分之一波长的光学厚度。干涉层的光学厚度通过用层的机械厚度乘以层在相关波长的折射系数(在光谱的绿色区域 $n_{\text{ITO}} \approx 1.85$)加以确定。

例如来自 OLED 电致发光层的光 208 传播透过阴极结构 200, 分别在层 204 与层 202 和层 206 的两个内界面处被反射, 产生反射光束 210、212。结构的整体光学分析显示, 当层 204 的光学厚度 $h(=n_2t)$ 等于四分之一波长时, 其中 t 是层的物理厚度, 光束 210 和 212 产生相消干涉, 使反射光最小化, 并使透射光最大化。在实际器件的最佳情况下, 考虑到了其它内界面和金属层界面的反射, 并且这可以改变层 204 的最佳厚度, 偏离从通过该简化模型预测的理论四分之一波长。

图 3 显示了结合这种阴极结构的顶发射 OLED 结构 300 的一个实例。在图 3 的实例中, 与图 1 和 2 相似的元件用相似的附图标记表示, 并且 OLED 被电池 302 正向偏置。

现在参考图 4a, 该示意图显示的基本上完全透明的 OLED 结构 400 没有包含光学干涉层的阴极。结构 400 的各层(其没有按比例绘制)包括玻璃层 402、一氧化硅 404、金 406、钙 408、氟化钡 410、发黄光电致发光聚合物层 412、PEDOT 层 414、ITO 阳极层 416、二氧化硅层 418 和另外的玻璃层 420。金 406、钙 408 和氟化钡 410 一起构成阴极。

图 4b 显示了一个相似的 OLED 结构 450, 其中相似的元件用相似的附图标记表示。然而, OLED 450 在阴极内结合铝掺杂一氧化硅 (SiO:Al) 附加层 452。选择该层的厚度(如下进一步描述)以通过相消干涉阻止来自阴极层的内反射, 以便提高从层 412 电致发射的通过阴极层 410、408、452、406, 然后通过一氧化硅和玻璃层 404、402 的传输。一氧化硅层 404 用作阴极的帽层, 对于提高通过阴极的透射(并降低来自阴极的反射)没有显著作用。

图 5 显示了图 4a 器件的光学示意图, 其以简化的形式图解了用于模拟器件的一些光路; 相似的一套光路可用于模拟图 4b 的器件。因此, 图 5 显示了从光致发光层 412 向器件顶部或前部传输的光束 501a, 和从电致发光层发出器件背部或底部的第二传输光束 501b。射线 504、506 显示了环境光从器件前部反射, 射线 508、510 显示了环境光从器件背部反射。一些环境光也会沿着射线 500 和 502 透射通过器件。实

实际上，在模拟光系统时，优选地需要考虑从电致发光层 412 沿着向前或向上(任选地向后)的方向通过所有层的透射路径，考虑到所有内界面的影响。这种计算可以用大量标准光学方法中的任何一种加以执行，例如由 Eugene Hecht(Addison Wesley)在 OPTICS 公开的。

下面的表 1 显示了在示例性计算中用于模拟透明阴极结构的厚度数据。在该实例中，省略了氟化钡层 410，层 452 包含 ITO 而不是 SiO:Al。材料的折射系数数据可以在许多标准参考资源，例如美国 CRC 出版公司 LLC 印刷的 CRC 化学和物理手册中查到或者通过标准技术实验地加以确定。

表 1

材料	厚度(nm)
玻璃	-
SiO ₂	20
ITO	150
PeDOT	80
CDTYllw	80
Ca	5
Au	5
玻璃基片	-

为了模拟图 4b 的阴极结构，采用下面表 2 中的附加数据。

表 2

材料	厚度(nm)
ITO	75

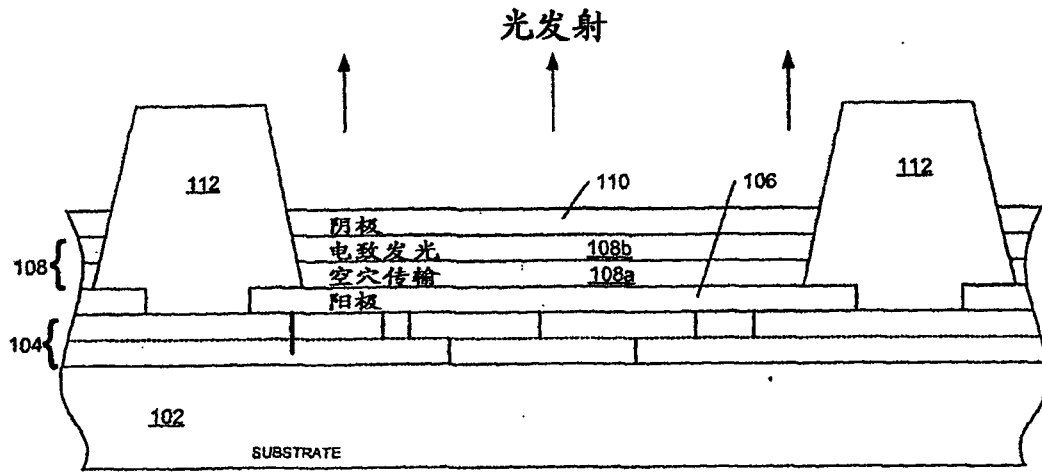
光学设计软件允许包括阴极结构的材料层厚度最优化，以便看顶发射结构时产生最高的透射值和最低的反射值。合适的算法如 Whittaker 等在 Physical Review B,1999,60(4),2610 上所叙述的。

图 6 显示了通过上述光学设计软件预测的对通过结构 4a 和 4b 的波长的透射率和折射率的曲线图。曲线 600 和 601 显示了通过结构 4a 的折射率和透射率，而曲线 602 和 603 显示了通过结构 4b 的折射率和透射率。

透射率。

可以看出，当使用结合光学干涉层的阴极时，与没有这种干涉层的相似阴极相比，图 4b 的结构使折射率显著降低，同时使通过结构的透射率增加。

毫无疑问，本领域的技术人员可以进行许多其它有效的改变，但是应当理解，本发明并不仅限于上述的实施例，而是包括在附加权利要求的精神和范围内对于本领域技术人员而言显而易见的各种修改。



100 ↗

图1
(现有技术)

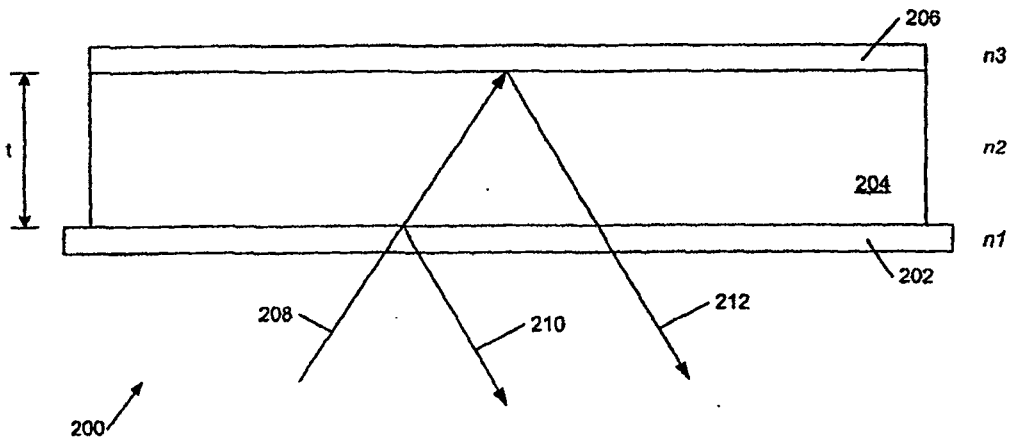
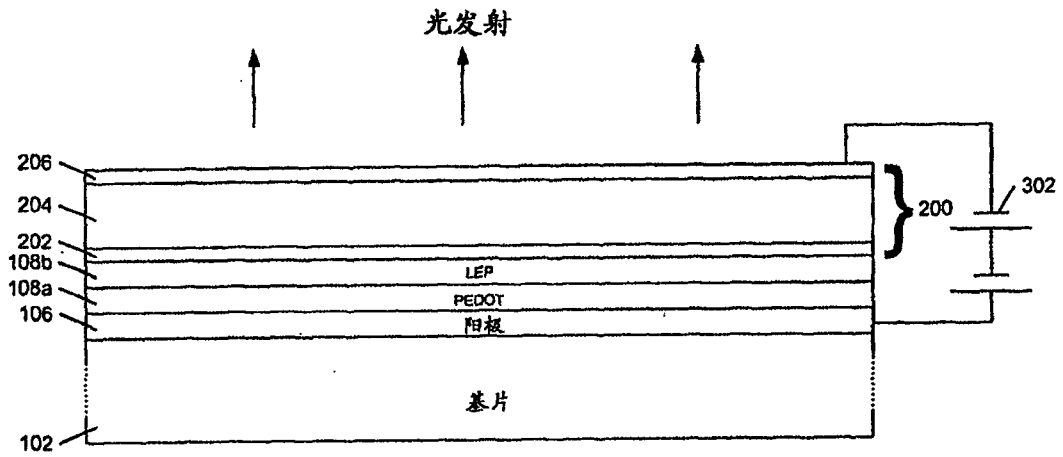


图2



300 ↗

图 3

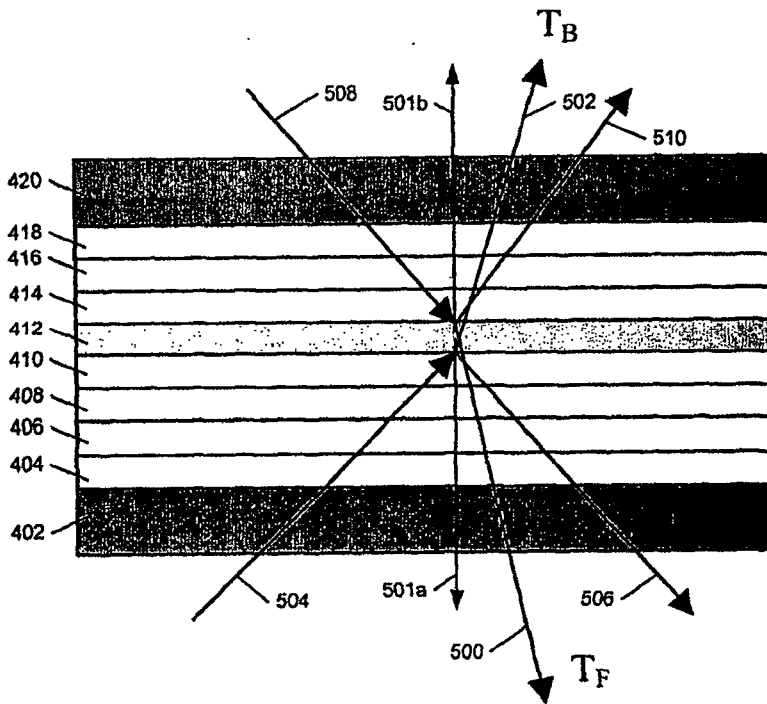


图 5

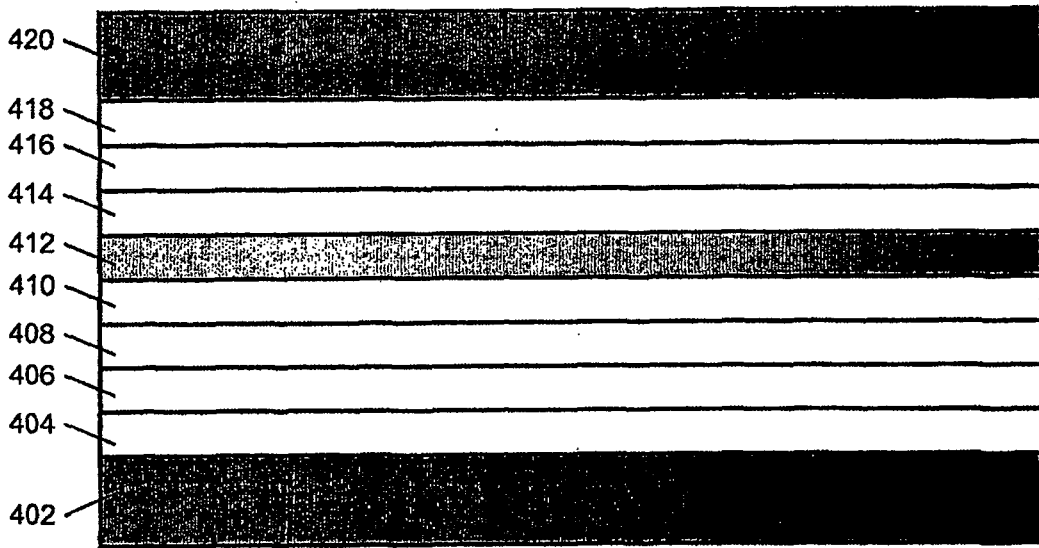


图 4a

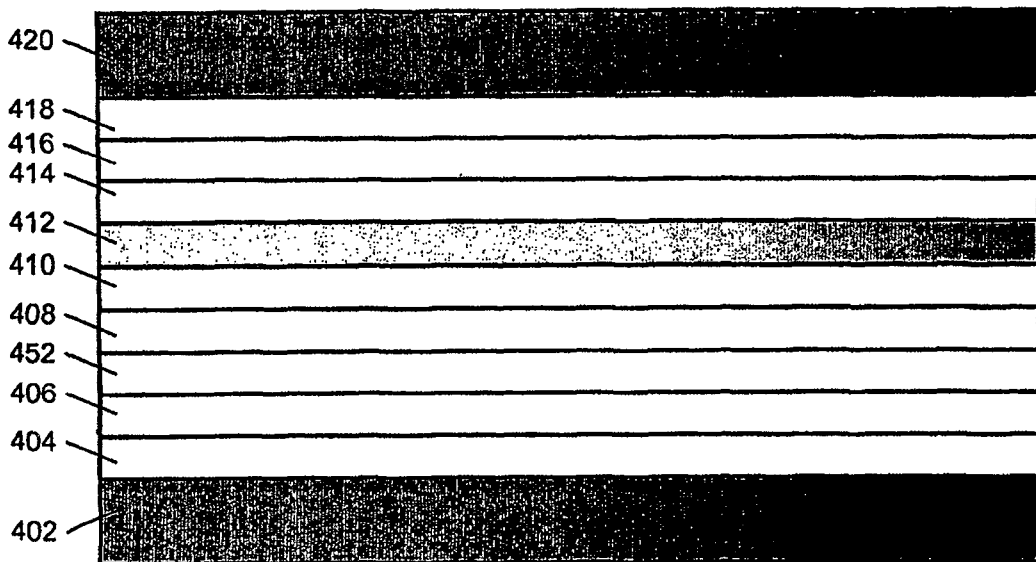


图 4b

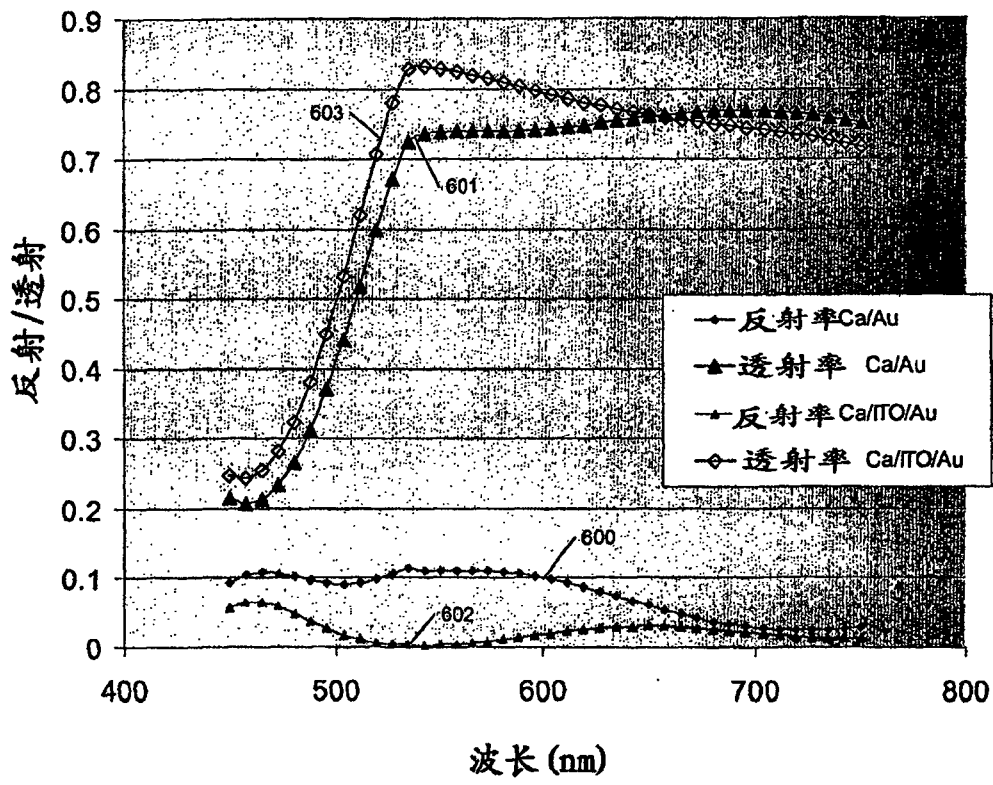


图6