



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104471738 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201380038012. 7

(22) 申请日 2013. 07. 16

(30) 优先权数据

1256874 2012. 07. 17 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/051704 2013. 07. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/013183 FR 2014. 01. 23

(71) 申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 S. 马佐耶 F. 利恩哈特

V. 绍维内

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 臧永杰 刘春元

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

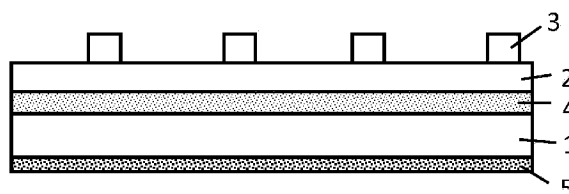
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

用于 OLED 的透明的所支撑电极

(57) 摘要

本发明涉及用于有机电致发光二极管的电极, 接连地包括:(a) 非导体衬底(1), 透明或半透明, 折射指数被包括在 1.3 和 1.6 之间, (b) 透明电极层(2), 其由透明导体氧化物或者由透明导体有机聚合物形成, 以及 (c) 金属线的连续网(3), 其沉积在透明电极层(2) 上, 其特征在于, 所述电极还包括:(d) 作为光漫射装置的漫射半透明层(4), 其具有被包括在 1.7 和 2.4 之间的折射指数, 位于非导体衬底(1) 和电极层(2) 之间, 并且特征在于, 金属线的连续网(3) 至少在与透明电极(2) 的接触界面处由在可见光谱的至少一部分上具有至少等于 80% 的反射率的金属或金属合金构成。



1. 用于有机电致发光二极管的电极, 接连地包括:

(a) 非导体衬底(1), 透明或半透明, 折射指数被包括在 1.3 和 1.6 之间,

(b) 透明或半透明的电极层(2), 其由透明或半透明的导体氧化物或者由透明或半透明的导体有机聚合物形成, 以及

(c) 金属线的连续网(3), 其沉积在透明电极层(2) 上,

其特征在于, 所述电极还包括:

(d) 作为光漫射装置的漫射半透明层(4), 其具有被包括在 1.7 和 2.4 之间的折射指数, 位于非导体衬底(a) 和电极层(b) 之间,

并且特征在于, 金属线的连续网(3) 至少在与电极层(2) 的接触界面处由在可见光谱的至少一部分上具有至少等于 80% 的反射率的金属或金属合金构成。

2. 根据权利要求 1 所述的电极, 其特征在于, 在栅格与电极层(2) 的界面处的金属或金属合金选自银、铝和基于银或铝的合金, 其具有至少等于 80% 的可见光平均反射率。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极, 其特征在于, 金属线的网包括具有三层 Mo-Al-Mo 或 Cr-Al-Cr (MAM) 的结构, 具有被包括在 30 和 100nm 之间的厚度的由银制成或由铝制成或基于银或铝的层被插入在 MAM 结构和透明阳极之间。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极, 其特征在于, 金属线的连续网(3) 包括第一层, 其与电极层(2) 接触, 由银或由基于银的合金构成, 厚度被包括在 30 和 100nm 之间, 并且在该第一层上, 有由铝构成的第二层, 其厚度被包括在 100 和 500nm 之间。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的电极, 其特征在于, 由金属线的连续网(3) 对电极层(2) 的活性区的遮蔽率被包括在 5 和 50% 之间、优选地在 10 和 35% 之间、特别地在 15 和 30% 之间。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的电极, 其特征在于, 金属线的连续网(3) 被钝化层覆盖。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的电极, 其特征在于, 透明或半透明的电极层(2) 是阳极层并且呈现被包括在 50 和 200nm 之间的厚度。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的电极, 其特征在于, 漫射半透明层(4, 5) 以电极表面的被包括在 10^4 至 10^7 颗粒 / mm^2 之间的量而包含漫射颗粒。

9. 有机电致发光二极管, 其包括根据前述权利要求中任一项所述的电极, 优选地作为阳极。

10. 根据权利要求 8 所述的有机电致发光二极管, 其特征在于, 活性表面的面积被包括在 0.02m^2 和 1m^2 之间、特别地在 0.05m^2 和 0.5m^2 之间。

用于 OLED 的透明的所支撑电极

技术领域

[0001] 本发明涉及旨在用于有机电致发光二极管中优选作为阳极的所支撑电极。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(OLED, 英语为 Organic Light Emitting Diode(有机发光二极管))是包括两个电极和薄层堆叠的光电设备, 所述电极中的至少一个对于可见光透明, 所述薄层堆叠包括至少一个发光层(EL 层)。该发光层至少被夹在一方面的位于 EL 层和阴极之间的电子注入或输运层(EIL 或 ETL)以及另一方面的位于 EL 层和阳极之间的空穴注入或输运层(HIL 或 HTL)之间。

[0003] 包括透明电极支撑以及与其接触的透明电极的 OLED 典型地被称作穿过衬底发射的 OLED 或向低处发射的 OLED(底部发射 OLED)。透明电极在该情况下典型为阳极。

[0004] 类似地, 包括不透明电极支撑的 OLED 被称作向高处发射的 OLED(顶部发射 OLED), 发射因此穿过不与支撑接触的透明电极(一般为阴极)而进行。

[0005] 超过给定电势阈值, OLED 的发光功率直接取决于阳极和阴极之间的电势差。为了制造在其整个表面上呈现均质发光功率的大尺寸 OLED, 有必要尽可能限制在电流进口(一般位于 OLED 的边缘处)与 OLED 的中心之间的欧姆降。用于限制该欧姆降的已知途径是降低电极的方块电阻($R_{\square}$ 或 R_s , 英语为 sheet resistance(片电阻)), 典型地通过增加其厚度。

[0006] 然而, 电极厚度的这样的增加当其涉及透明电极时存在重大问题。事实上, 用于这些电极的材料, 例如 ITO(氧化铟锡), 呈现不充分的光透射和非常昂贵的成本, 这导致大于 500nm 的厚度就非常不太有意义了。实际上, ITO 层不超过大约 150nm。

[0007] 众所周知的是, 通过给阳极加衬金属栅格(grille)而减少或克服 ITO 的不充分的电导率的该问题。用于形成这样的栅格的所选材料很好理解地是铝, 一种呈现高电导率的低成本金属。然而, 由原子朝向层的表面的热迁移, 铝存在丘形成(英语为 hillock formation(丘形成))的问题。该现象是电子设备的可靠性的缺陷的起因。虽然这些丘的形成机制尚未很好地弄清, 平常的补救办法在于通过另一金属(典型地为钼)的两个薄层来框住铝层(参见例如文章 Effect of Capping Layer on Hillock Formation in Thin Al Films, 于 Metals and Materials International 中, Vol. 14, 编号 2(2008), 147-150 页)。具有三层 Mo-Al-Mo 或 Cr-Al-Cr 的金属栅格(MAM 栅格)于是一般用于限制在诸如 OLED 之类的电光设备中 ITO 透明阳极的电阻率(US 2006/0154550, US 2010/0079062)。

[0008] 然而, 这样的 MAM 栅格的使用在包括位于透明阳极外部的光提取装置的 OLED 中存在相当大的问题。

[0009] 在本技术中众所周知的这样的装置事实上用于限制在 OLED 的具有高指数(indice)的层(有机层 ETL/EL/HTL 和透明阳极)中所发射的光的捕获现象。一般涉及具有高指数的珐琅, 其包含位于阳极和衬底之间的漫射粗糙界面或漫射元件。在衬底中光的捕获的类似现象存在于玻璃/空气界面处并且可以通过等同的装置、即漫射界面或层而被限制。当漫射界面或层位于阳极和衬底之间时, 一般谈论的是内部提取层(IEL, internal

extraction layer (内部提取层)),而位于衬底外部的漫射装置(漫射界面或层)称为外部提取层(EEL, external extraction layer (外部提取层))。

[0010] 这些 IEL 或 EEL 的漫射中心,通过使以低入射角的光线偏离,而使得其能够离开其被捕获于其中的“波导”。其被偏离,要么直接朝向 OLED 的外部,要么朝向内部,然后在离开 OLED 之前被金属阴极反射。

[0011] 在其旨在总是更加优化 OLED 的发光效率的研究中,申请人察觉到使用 MAM 栅格以用于增加阳极的电导率对于包括 IEL 或 EEL 的 OLED 的总体发光效率具有不利影响。

[0012] 图 1 示出了在具有 IEL 的 OLED 和没有 IEL 的 OLED 的空气中的提取效率,作为由 MAM 金属栅格对阳极活性表面的遮蔽率的函数的模拟演进。阳极的活性表面是经受由两个电极之间的电势所产生的电场的区(=在 OLED 的两个平面电极之间的叠覆区)。空气中的提取效率是到达 OLED 外部的能量流与发射表面所发射的能量流的比,该后者等于未被金属栅格遮蔽的活性表面。在图 1 中,空气中的该提取效率已被任意地设定于针对具有 IEL 层的 OLED 为 100%,并且针对没有 IEL 的 OLED 也为 100%,虽然其在绝对值上小于前者。

[0013] 使得能够获得这些曲线的模拟模型是用以下数据建立的:

- 完全透明的玻璃衬底, $n=1.5$, 厚度 0.7mm ,
- IEL, $n=1.91$, 吸收系数 1mm^{-1} , 厚度 $10\text{ }\mu\text{m}$,
- ITO 阳极, $n=2.0$, 厚度 110nm ,
- 金属栅格,由其作为入射角和波长的函数的反射率谱所表征,
- 有机层的堆叠, $n=1.9$, 吸收系数 150mm^{-1} , 厚度 $1\text{ }\mu\text{m}$, 其中光源位于堆叠的中心处,
- 铝制阴极,由其作为入射角和波长的函数的反射率谱所表征,

观察到,在不存在 IEL 的情况下,空气中的提取效率作为由 MAM 栅格对阳极的遮蔽率的函数减小得非常微弱。从对于零遮蔽率的 100% 的效率变成对于 40% 的遮蔽率的大约 98%。仅仅 2% 的该微弱减小归因于由钼对衬底/空气界面所反射的光线的吸收。

[0014] 在存在 IEL 的情况下,提取效率减小得更加强烈。其对于仅为 10% 的遮蔽率是 5%。IEL 似乎放大了由电极的栅格对光的吸收。

[0015] 本领域技术人员于是面临在良好提取效率(以低遮蔽率)和令人满意的照明均质性(以更高的遮蔽率)之间必须进行选择的两难处境。

发明内容

[0016] 本发明使得本领域技术人员能够走出该两难处境。申请人事实上发现了通过用具有高反射率的金属覆盖或替换 MAM 栅格的钼或铬,有可能不仅不降低提取效率而且还使其显著增加。

[0017] 本发明的目的因此在于用于有机电致发光二极管的电极,其接连地包括:

- (a) 非导体衬底,透明或半透明,折射指数被包括在 1.3 和 1.6 之间,
 - (b) 透明或半透明的电极层,其由透明或半透明的导体氧化物或由透明或半透明的导体有机聚合物形成,以及
 - (c) 金属线的连续网,其沉积在透明电极层上,优选地通过气相物理沉积(PVD),尤其通过真空蒸发或通过磁控管阴极溅射,
- 其特征在于,所述电极此外包括:

(d) 至少一个光漫射装置,其选自:

- 具有被包括在 1.7 和 2.4 之间的折射指数的漫射半透明层,其位于非导体衬底 (a) 和电极层之间,

- 具有大于或等于非导体衬底的折射指数的漫射半透明层,其位于非导体衬底的没有转向电极层的面上,并且特征在于,金属线的连续网至少在与电极层的接触界面处由在可见光谱的至少一部分上具有至少等于 80% 的反射率的金属或金属合金所构成。

[0018] 本发明的目的还在于包括这样的电极、优选地作为阳极的 OLED。

[0019] 在本发明的优选实施例中,在栅格与透明或半透明电极层的界面处的金属或金属合金选自具有至少等于 80% 的可见光 (400-700nm) 平均反射率的银、铝和基于银或铝的合金。

[0020] 然而,虽然银和铝以及基于这些金属的合金是用于形成电极的栅格的特别优选的材料,但是在某些特定情况中其可以由其它金属取代。事实上,银和铝由在对于白色 OLED 而言适当的整个谱 (400-700nm) 上的高反射率表征。然而,当 OLED 发红光时,使用尤其对于红光而言呈现高反射率的铜或基于铜的合金可以是有意义的。类似地,当 OLED 发蓝光时,锌和锌的合金可以有利地被使用。

[0021] 在金属栅格和阳极之间的接触界面处使用具有高反射率的金属的优点被图示在图 2 上。该图表为了比较而重取图 1 的两个曲线并且此外表示对于其中在与透明阳极的接触界面处的钼 (反射率 =35%) 被银 (反射率 =95%) 取代的具有 IEL 的 OLED 的提取效率的模拟演进。观察到,令人意外地,空气中的提取效率随着阳极的遮蔽率而增大。

[0022] 对于 10% 的遮蔽率,根据本发明的 OLED 的空气中的提取效率达到 103%,而对于具有 MAM 栅格 (Mo-Al-Mo) 的比照 OLED 而言其受限于 95%,这表示多于 8% 的效率增益。

[0023] 由于本发明,本领域技术人员于是自由地增加阳极的遮蔽率,而没有使 OLED 的空气中的提取效率降级的风险。

[0024] 这呈现对于制造大尺寸的 OLED 的益处。事实上,低的遮蔽率、例如小于 5% 对于获得大约 2 欧姆或更多的方块电阻 ($R_{\square}$) 而言是满足的,这使得能够制造具有直到大约 50-100mm 的尺寸的均质发光度的 OLED。

[0025] 相反地,对于更大的 OLED,有必要使复合阳极 (ITO+ 栅格) 的 $R_{\square}$ 降低到小于或等于 1 欧姆的值,这通过将遮蔽率增大至大于 10% 的值。如果说对于使用金属颗粒的浆 (银浆) 的印刷技术而言,通过增加栅格厚度而降低 $R_{\square}$ 是可设想的,但对于通过真空蒸发的沉积而言并非如此。事实上,对于本发明中所使用的该技术,涂层的成本自大约 1 μm 起变得非常昂贵。

[0026] 由金属线的连续网对透明电极层的活性区的遮蔽率优选地被包括在 5 和 50% 之间,特别地在 10 和 35% 之间,并且以特别优选的方式在 15 和 30% 之间。

[0027] 本发明于是使得能够凭借对于遮蔽率而言可接受的值的增大而制造更大和更有效的具有均质发光度的 OLED。

[0028] 本发明的电极以及自所述电极所制造的 OLED 有利地具有的大小使得其最小尺寸大于 10cm、优选地大于 15cm 并且以特别优选的方式大于 20cm。

[0029] 本发明的 OLED 的活性表面的面积优选地被包括在 0.02 和 1 m^2 之间,特别地在 0.05 和 0.5 m^2 之间。

[0030] 所观察的效率增益还呈现以下优点：当 OLED 的活性区的遮蔽率增加时，OLED 的发射表面和发光度减小。无论电极的栅格的金属的性质如何，这都确实如此。

[0031] 为了补偿由于发射表面的缩减所引起的该发光度损失，制造者可以增大两个电极之间电流的强度。然而，这转化成 OLED 的寿命持续时间的不合期望的强烈减小。事实上，发射层的荧光或磷光有机化合物的寿命持续时间在这些化合物被强电流穿过时要更加短。一般承认，当穿过它们的电流的强度加倍时，其除以三。

[0032] 使用根据本发明的电极有利地限制寿命持续时间的该损失。于是，对于根据现有技术的具有 IEL 和 MAM 栅格的 OLED，20% 的遮蔽率引起大约 25% 的发光度减小，其通过所施加的电压的对应增加而被补偿，这转化为 OLED 的寿命持续时间估计为 30% 的减小。对于根据本发明的 OLED，20% 的遮蔽率引起大约 15% 的发光度减小，其通过电压的对应增加而被补偿，这转化为寿命持续时间仅仅 20% 的减小。

[0033] 在本发明的优选实施例中，用于 OLED 的电极接连地包括：

- (a) 非导体衬底，透明或半透明，折射指数被包括在 1.3 和 1.6 之间，
- (d) 漫射半透明层 (IEL)，其具有被包括在 1.7 和 2.4 之间的折射指数，
- (b) 透明电极层，其由透明导体氧化物或由透明导体有机聚合物形成，以及
- (c) 与透明电极层接触的金属线的连续网。

[0034] 金属线的网可以很好理解地完全由银、由铝或由基于这些金属之一的合金构成。这两个金属事实上具有使得其完美地扮演其角色的电导率和反射率。

[0035] 然而银是高成本的金属，并且合希望的是限制其使用量。在本发明中，当金属线的连续网包含银或基于银的合金时，该银优选地以第一层的形式，与透明电极接触，具有被包括在 30 和 100nm 之间的厚度。在该第一层上有利地沉积第二层铝，具有被包括在 100 和 500nm 之间的厚度。

[0036] 使用仅仅由铝构成的栅格也不被推荐，因为铝呈现电迁移和 / 或热迁移的问题并且通常与其它金属层相关联，如在引言中已经解释过的。

[0037] 在本发明的有意义的另一实施例中，金属线的网包括根据现有技术的 MAM 结构，即具有三层 Mo-Al-Mo 或 Cr-Al-Cr 的结构，足够厚的由银制成或基于银的层或者足够厚的由铝制成或基于铝的层被插入在 MAM 结构和透明阳极之间。当该银或铝层具有被包括在 30 和 100nm 之间、优选地 50 和 90nm 之间的厚度时，其被认为是足够厚的。

[0038] 位于非导体衬底和阳极之间的漫射层在本技术中是已知的并且被描述在例如 EP2178343 和 W02011/089343 中。已知，珐琅的折射指数优选地大于或等于透明阳极的折射指数，并且漫射颗粒的折射指数优选地大于珐琅的折射指数。

[0039] 虽然漫射颗粒的化学性质没有被特别限制，但其优选地选自 TiO_2 和 SiO_2 的颗粒之中。为了最优提取效率，它们以被包括在 10^4 和 10^7 颗粒 / mm^2 之间的浓度存在于光漫射装置中。颗粒的大小越大，其最优浓度就越位于朝向该差幅的下限。

[0040] 漫射的珐琅层一般具有被包括在 $1\ \mu\text{m}$ 和 $100\ \mu\text{m}$ 之间、特别地在 2 和 $50\ \mu\text{m}$ 之间、并且以特别优选的方式在 5 和 $30\ \mu\text{m}$ 之间的厚度。散布在该珐琅中的漫射颗粒优选地具有通过 DLS (动态光散射) 所确定的、被包括在 0.05 和 $5\ \mu\text{m}$ 之间、特别地在 0.1 和 $3\ \mu\text{m}$ 之间的平均直径。

[0041] 光提取装置还可以位于衬底的外面上，也就是说将与转向阳极的面相对的面。其

可以涉及微透镜或微棱锥体的网,诸如在 Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, n° 7A, 4125-4137 页 (2007) 中的文章中描述的,又或涉及抛光(satinage),例如通过以氢氟酸而去光泽的抛光。

[0042] 对于阳极,原则上可以使用呈现足够高的折射指数(接近于 HTL/EL/ETL 堆叠的平均指数)的无论何种透明或半透明导体材料。作为这样的材料的示例,可以引用透明导体氧化物,诸如掺杂了铝的锌氧化物(AZO),掺杂了铟的锡氧化物(ITO)或二氧化锡(SnO_2)。这些材料有利地具有非常小于形成 HTL/EL/ITL 堆叠的有机材料的吸收系数的吸收系数,优选地小于 0.005、特别地小于 0.0005 的吸收系数。

[0043] 阳极层可以具有多层类型的结构,例如在相对厚的基底层上包括更薄的表面层,其旨在改进金属栅格在阳极上的粘附。该薄层可以是金属层,例如基于 Ti、Ni 或 Cr。为了使阳极保留其透明特性,该层的厚度不应当超过大约 5nm,优选地 2nm (吸收小于 5%)。

[0044] 由透明导体氧化物制成的阳极层的总体厚度典型地被包括在 50 和 200nm 之间。

[0045] 当透明导体氧化物不是 ITO 时,一般推荐用附加薄层来覆盖阳极层,所述附加薄层呈现更高的输出功,例如 ITO、 MoO_3 、 WO_3 或 V_2O_5 的层。

[0046] 诸如阴极溅射、通过磁控管的真空沉积、溶胶-凝胶方法或热解之类的对这些氧化物的沉积技术一般不产生对于作为 OLED 的电极的应用而言足够光滑的层。因此一般将有必要在沉积之后继续进行磨光步骤。

[0047] PEDOT (聚(3,4-乙撑二氧噻吩))是可以构成对于以上提及的导体氧化物的有意义的可替换方案的已知导电有机聚合物,只要调整其折射指数即可,例如通过并入具有高指数的氧化物(诸如钛的氧化物)的纳米颗粒。以液体形式来沉积该聚合物的可能性事实上使得能够产生足够表面光滑性的层,其可以致使磨光步骤多余。

[0048] 金属线的连续网有利地被由有机聚合物所制成、典型地由聚酰亚胺所制成的钝化层覆盖,其主要用于防止由有机层的非常薄的堆叠 HTL/EL/ETL 所分离的阴极和这些突起的导线之间的短路。

[0049] 图 3 非常示意性地以横截剖面图表示根据本发明的所支撑的电极。该电极包括基本上透明的非导体衬底 1,在其两个主面的每一个上被透明漫射层 4、5 覆盖。位于与空气的界面处的漫射层 5 称作外部提取层(EEL),而漫射层 4,位于转向 OLED 内部的面上,被称作内部提取层(IEL)。透明电极层 2 覆盖 IEL 4。金属线的连续网 3 被沉积在透明电极层的表面。金属线的该网 3 至少在其与透明电极 2 的界面处由具有至少等于 80% 的可见光平均反射率的金属或合金构成。

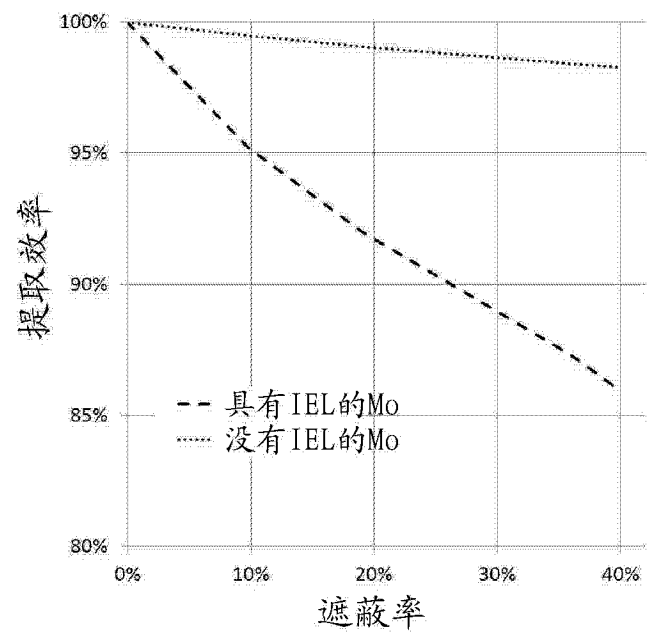


图 1

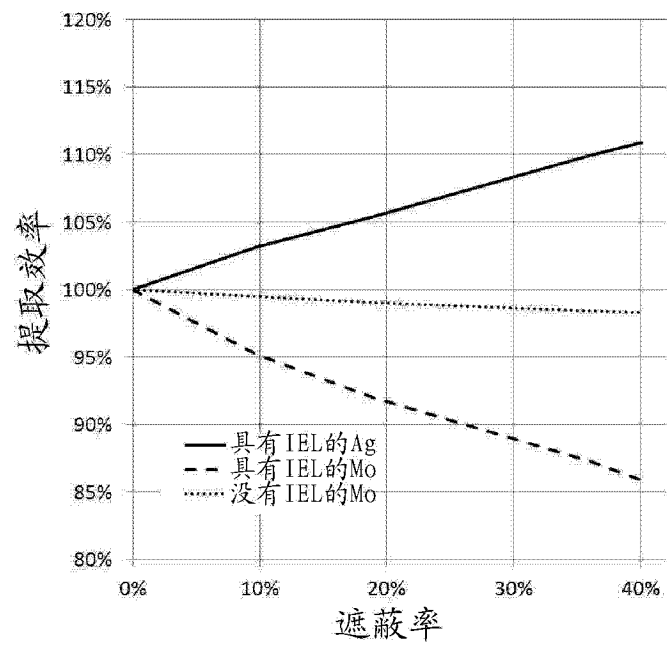


图 2

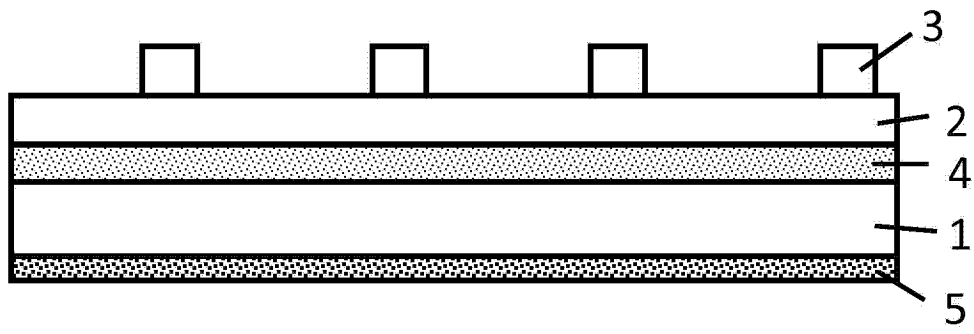


图 3