[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/52 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803323.X

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100355108C

[22] 申请日 2002.9.18 [21] 申请号 02803323.X

[30] 优先权

[32] 2001. 9.28 [33] JP [31] 299648/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009581 2002.9.18

[87] 国际公布 WO2003/030592 日 2003.4.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.26

[73] 专利权人 索尼公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 山田二郎

[56] 参考文献

CN 1059614 A 1992.3.28

US 4885211 A1 1989.12.5

US 5847506 A 1998.12.8

JP 2001 -243840 A 2001.9.7

JP 9 -92466 A 1997.4.4

审查员 白若鸽

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 李晓舒 魏晓刚

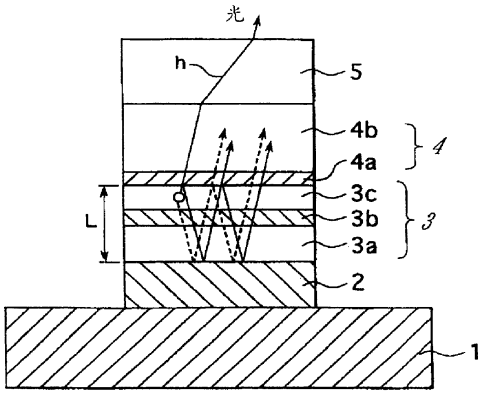
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

有机电致发光器件

[57] 摘要

一种自发光型有机电致发光器件，其通过在电极层中尽可能多地抑制光吸收，以在经由电极层发射的情形下令人满意地引出光，来提供良好的发光效率。 有机电致发光器件通过将有机材料制成的发光层(3)夹在第一电极(2)和第二电极(4)之间，以将光从发光层(3)引到第一电极(2)和第二电极(4)中的至少一层来形成，其在电极中具有 10%或更少的光吸收率，用于将来自发光层(3)的光从第一电极(2)和第二电极(4)引出。



1. 一种有机电致发光器件，包括由有机材料形成的发光层，所述发光层夹在第一电极和第二电极之间，且来自所述发光层的光被引出至所述第一电极侧和所述第二电极侧中的至少一侧，其中，所述第一电极和所述第二电极中将来自所述发光层的光引出的那侧上的电极的光吸收率不超过10%，

其中具有一谐振结构，在该谐振结构中，来自所述发光层的光在所述第一电极和所述第二电极之间谐振，其中 $2L/\lambda$ 为正的最小值，且 $2L/\lambda + \Phi/2\pi$ 之和为整数，其中，Φ 为所反射的光在所述第一电极和所述第二电极之间产生的相移且其单位为弧度，L 为所述第一电极和所述第二电极之间的光学距离，且 λ 为自引出所述光的那侧上的电极引出的光谱的峰值波长。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其中，引出所述光的那侧上的电极的光反射率不低于 20％。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其中

引出所述光的那侧上的电极包括半透明反射层，以及

所述半透明反射层由银或含有作为主成分的银的合金形成。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件，其中，所述含有作为主成分的银的合金为含有原子比为 4:1 至 14:1 的银和镁的合金。

5. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件，其中，所述含有作为主成分的银的合金为基于银的重量含有 0.3 至 1％重量的钯和 0.3 至 1％重量的铜的合金。

6. 如权利要求 3 所述的有机电致发光器件，其中，所述含有作为主成分的银的合金是通过共沉积基于银的重量含有 0.3 至 1％重量的钯和 0.3 至 1％重量的铜的合金与镁形成的合金，所述银－钯－铜合金与镁的原子比为 4:1 至 14:1。

有机电致发光器件

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光器件(以下称为“有机EL器件”)，其为自发光型显示器件。

背景技术

近年来，有机EL器件作为构成平板显示器的显示器件得到了关注。有机EL器件通常具有有机材料夹在电极(阳极和阴极)之间的结构。利用施加在两个电极上的驱动电流，正的空穴与电子分别自两个电极注入到有机材料构成的有机层中，且正的空穴和电子在有机层中彼此复合，籍此导致发光。

作为这种有机EL器件的一个例子，已知一种利用所谓的TAC(顶部发射自适应电流驱动)技术的顶部发射型，如图1所示的例子。在所示的有机EL器件中，由反光材料形成并用作阳极(正电极)的第一电极2，例如由缓冲层3a、空穴(正空穴)输运层3b、以及还用作电子输运层的有机发光层3c构成的有机层3，由半透明反射层4a和透明电极层4b构成并用作阴极(负电极)的第二电极4，以及由透明电介质形成的钝化膜5顺序地叠置在衬底1上，且来自有机发光层3c的光被引出到第二电极4侧。此外，有机EL器件具有谐振腔结构，其中自有机发光层3c发射的光在第一电极2和第二电极4的半透明反射层4a之间谐振，且仅处于谐振波长的光被谐振腔结构增大，使得可以引出具有高的峰值和窄的频谱的光，籍此可增大所发射的光的色彩再现范围。

此外，作为有机EL器件的另一例子，已知一种双面透明型(both-side transparent type)器件，如图2所示的例子(Gu等人，Appl. Phys. Lett. 68(19),1996)。在所示的有机EL器件中，具有透光性且用作阳极的第一电极12，包括空穴输运层13a和有机发光层13b的有机层13，以及包括半透明反射层14a和透明电极层14b且用作阴极的第二电极14顺序地叠置在透明玻璃等形成的衬底11上。来自有机发光层13b的光可以自第一电极12和

第二电极 14 两侧引出。

在所有这些有机 EL 器件中，第二电极 4、14 包括作为非常薄的薄膜的半透明反射层 4a、14a，以提高透光性并确保电性能。半透明反射层 4a 和 14a 通过原子比在约 30:1 至 5:1 的范围内的镁(Mg)和银(Ag)的共气相沉积(co-vapor deposition)来形成。即，半透明反射层 4a 和 14a 由包含作为主成分的镁的合金形成。

然而，在上述根据现有技术的有机 EL 器件中，由于半透明反射层 4a、14a 由包含作为主成分的镁的合金形成，所以半透明反射层 4a、14a 自身的光吸收较大，导致自有机发光层 3c、13b 的光引出效率降低。

例如，当通常的镁－银共气相沉积膜(原子比约 10:1)受到波长为 550nm 的光照射时，共气相沉积膜的光反射率、透射率和吸收率如下面的表 1 所示。即，即使共气相沉积膜的厚度在 10-15nm 变化时，吸收率约为 16％。

表 1

膜厚度	反射率(%)	透射率(%)	吸收率(%)
10nm	51	33	16
12nm	43	41	16
15nm	60	24	16

当光吸收高时，其影响增加，尤其在顶部发射型有机 EL 器件中。例如，在第一电极 2 该侧上的光反射率为 100 时，来自有机发光层 3c 的光通过第二电极 4 透射，或者被第二电极 4 的半透明反射层 4a 反射至第一电极 2 该侧，或者在半透明反射层 4a 中吸收。注意，此处由于第一电极 2 该侧上的光反射率为 100％，所以反射到第一电极 2 该侧的光由谐振腔结构导致再次入射到第二电极 4 上。因此，除了半透明反射层 4a 中吸收的光部分之外的所有光最终发射到外界，与第二电极 4 的光透射率和反射率无关。这表明，将光从有机发光层 3c 中引出的效率降低的量与半透明反射层 4a 中的光吸收的大小一样。即使在第一电极 2 该侧上的反射率小于 100％的情况下，由谐振腔结构导致的光干涉效应越强，则对半透明发光层 4a 中的吸收的依赖越大。

另一方面，在双面透明型有机 EL 器件中，由于不具有谐振腔结构，所以仅通过第二电极 14 透射的光部分被发射到外界，作为第二电极 14 该侧上的光。注意，此处光反射率、透射率和吸收率的总和通常为常数(100％)。

因此，光透射率受到的影响如光吸收率的增加一样多。结果，将光从有机发光层 13b 中引出的效率降低。

因此，本发明的目的是提供一种有机 EL 器件，该器件通过尽可能抑制光吸收致使光能够有效引出，来获得足够的发光效率等。

发明内容

本发明致力于实现以上目的。根据本发明的一个方面，提供一种有机 EL 器件，其包括由有机材料形成的发光层，该发光层夹在第一电极和第二电极之间，且来自发光层的光被引出至第一电极侧和第二电极侧中的至少一侧，其中，第一电极和第二电极中将光自发光层中引出的那侧上的电极的光吸收率不超过 10％。该器件具有一谐振结构，来自发光层的光在第一和第二电极间谐振，其中 $2L/\lambda$ 为正的最小值，且 $2L/\lambda+\Phi/2\pi$ 之和为整数，其中 Φ 为所反射的光在第一和第二电极间产生的相移且其单位为弧度，L 为第一和第二电极间的光学距离，λ 为自引出所述光的那侧上的电极引出的光谱的峰值波长。

根据如上构成的有机 EL 层，由于光引出侧的电极的光吸收率不超过 10％，电极中的光吸收可得到最大限度地抑制，且自发光层发射的光可被有效地引到外界。

根据本发明的另一个方面，提供一种有机 EL 器件，其包括由有机材料构成的发光层，该发光层夹在第一电极和第二电极之间，且来自发光层的光被引出至第一电极侧和第二电极侧中的至少一侧，其中光引出侧上的电极包括半透明反射层，该半透明反射层由银或含有作为主成分的银的合金形成。

根据如上构成的有机 EL 器件，由于半透明反射层由银或含有作为主成分的银的合金形成，所以光引出侧的电极的光吸收可抑制到例如不超过 10％的值。因此，光引出侧的电极中的光吸收可得以最大限度地抑制，且自发光层发射的光可被有效地引到外界。

附图说明

图 1 是用于说明顶部发射型有机 EL 器件的构造示例的主要部分的剖视图；以及

图 2 是用于说明双面透明型有机 EL 器件的构造示例的主要部分的剖视图。

具体实施方式

以下，将基于附图说明根据本发明的有机 EL 器件。

现在，将本发明用于顶部发射型有机 EL 器件的情形作为示例来说明。此处描述的有机 EL 器件大致具有与以上所述的传统情形相同的膜构造。即，如图 1 所示，有机 EL 器件具有一构造，其中，第一电极 2、有机层 3、第二电极 4 和钝化膜 5 以此顺序自下而上顺序地叠置在衬底 1 上。

衬底 1 由透明玻璃衬底或半导体衬底形成。

第一电极 2 用作还作为反射层用的阳极，且由诸如铂(Pt)、金(Au)、铬(Cr)、钨(W)等的反光材料形成。第一电极 2 的膜厚优选地设置在 100 至 300nm 范围内。

有机层 3 例如包括缓冲层 3a、空穴输运层 3b 和还用作电子输运层的有机发光层 3c，这些层以此顺序自下而上顺序叠置。这些层中，缓冲层 3a 是防止泄露层，且例如由 m-MTDATA [4,4',4"-三(3-甲基苯基苯氨基)三苯胺] ([4,4',4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine])、2-TNATA [4,4',4"-三(2-萘基苯氨基)三苯胺] ([4,4',4"-tris(2-naphthylphenylamino) triphenylamine])等形成。空穴输运层 3b 例如包括α-NPD [N,N'-双(1-萘基)-N,N'-联苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺] ([N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine])等。有机发光层 3c 包括分别能发射红(R)、绿(G)和蓝(B)光的发光材料；作为发射 G 光的发光材料，例如采用 Alq3 (三喹啉醇铝络合物(trisquinolinol aluminum complex))。对于构成有机层 3 的这些层的膜厚，缓冲层 3a 优选地为 15 至 300nm 厚，空穴输运层 3b 优选地为 15 至 100nm 厚，且有机发光层 3c 优选地为 15 至 100nm 厚。

第二电极 4 用作阴极，且包括半透明反射层 4a 和透明电极层 4b，这些层以此顺序自下而上顺序地叠置。这些层中，半透明反射层 4a 由银或含有作为主成分的银的合金形成，这将在下文详细说明。半透明反射层 4a 的膜厚优选地设置在 5 至 50nm 范围内。透明电极层 4b 由通常用于透明电极的材料形成，例如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌等。第二电极 4 的膜厚在 30 至 1000nm 范围内。

钝化膜 5 由透明电介质形成，且优选地具有一折射系数，该折射系数约等于构成第二电极 4 的材料的折射系数。这种材料的示例包括氧化硅(SiO_2)和氮化硅(SiN)等。钝化膜 5 的膜厚例如在 500 至 10000 nm 范围内。

在这种层叠膜结构中，有机层 3 夹在反光材料形成的第一电极 2 和第

二电极 4 的半透明反射层 4a 之间，使得它们构成谐振腔结构。即，此有机 EL 器件具有一谐振腔结构，其中，有机发光层 3c 发射的光在第一电极 2 和半透明反射层 4a 之间谐振，且有机层 3 用作谐振腔结构的谐振部分。

在谐振腔结构中，第一电极 2 和半透明反射层 4a 之间的光学距离 L，即由有机层 3 构成的谐振部分的光学膜的厚度，被设置成使得 $2L/\lambda$ 为正的最小值(positive minimum value)，且 $2L/\lambda + \Phi/2\pi = q$(q 为整数)的关系得到满足，其中，$\Phi$(弧度)为有机发光层 3c 发射的光 h 被第一电极 2 和半透明反射层 4a 反射时产生的相移，且λ为有机发光层 3 发射的、将在第二电极 4 侧引出的光的光谱峰值波长。

在如上构造的有机 EL 器件中，当 DC 电压施加在第一电极 2 和第二电极 4 之间时，正的空穴通过空穴输运层 3b 从第一电极 2 注入到有机发光层 3c 中，而电子从第二电极 4 的半透明反射层 4a 注入到有机发光层 3c 中。如此注入的正和负载流子使有机发光层 3c 中的荧光分子处于激发态，且光发射在受激分子的弛豫过程中实现。通过发射获得的光通过半透明反射层 4a、透明电极 4b 和钝化膜 5 透射，以发射到第二电极 4 朝外界的那侧。

在此情形中，第一电极 2、有机层 3 和半透明反射层 4a 构成谐振腔结构。因此，作为谐振部分的有机层 3 用作窄带滤波器，且仅将被引出的光谱中峰值波长λ附近的光 h 通过多重干涉放大，且在第二电极 4 那侧被引出。此外，由于有机层 3 的膜厚(谐振部分的光学距离 L)被设置为将由第一电极 2、有机层 3 和半透明反射层 4a 构成的谐振腔结构的诸多值中的正的最小值，所以所引出的光 h 的光谱在波长为λ的光的多重干涉发生的范围内维持在最大宽度。即，峰值强度通过多重干涉增大，同时所引出的光的光谱维持一特定宽度。因此，即使视角不同，波长λ的变化量被抑制到较小，且宽视角范围内的色纯得到提高。

接着，如上构成的有机 EL 器件中半透明反射层 4a，即此处所述的有机 EL 器件的最具特征之处将得以详细说明。

在本实施例中所述的有机 EL 器件中，半透明反射层 4 不由含镁的合金构成，镁是现有技术中的主成分，而是由银或含有作为主成分的银的合金构成。含有作为主成分的银的合金的示例包括银－镁合金。还可采用银、钯(Pd)和铜(Cu)的合金。此外，通过银－钯－铜合金与镁的共气相沉积获得的合金也可采用。通常，这些合金可通过真空环境下的共气相沉积形成，

并且可通过其它技术形成。

现在，将说明含有作为主成分的银的合金的光吸收。例如，在通过作为主成分的银与镁的约 10:1 的原子比的共气相沉积获得的合金的情形下，波长 550nm 的光照射下的光反射率、透射率和吸收率如以下的表 2 所示。

表 2

膜厚度	反射率(%)	透射率(%)	吸收率(%)
10nm	30	65	5
12nm	38	57	5
15nm	48	47	5
18nm	58	37	5

如表 2 所示，看出，在作为主成分的银和镁的合金的情形下，即使膜厚在 10 到 18nm 的范围内变化，光吸收率在整个范围内约为 5%。即，光吸收下降到根据现有技术的作为主成分的镁和银的合金的情形下光吸收的约 1/3。这被认为是由成分的不同导致。

因此，可预期，当将银或含有作为主成分的银的合金用作半透明反射层 4a 的材料时，来自有机发光层 3c 的光可以比现有技术更有效地引出。为了对此进行验证，在有机 EL 器件的实际成分的情形下测量了引出光的效率。结果在以下的表 3 中给出。

表 3

	光电效应(cd/A)	
	取决于器件构成的起始值	在 60℃的温度、90%的湿度下保持 1000 小时后
Mg : Ag 4 : 1	6.5	6.5
Ag : Mg 4 : 1	8.0	8.0
Ag : Mg 7 : 1	8.5	8.0
Ag : Mg 14 : 1	8.5	7.5
Ag : Pd : Cu	8.5	6.5
Ag	8.5	4.0

表 3 中，作为引出光的效率，取决于器件构成的起始阶段的光电效率(cd/A)和器件在 60℃的温度和 90%的湿度的环境下保持 1000 小时后的光电

效率(cd/A)得到测量。

此外，测量对以下情形进行：利用银构成半透明反射层 4a 的情形；利用含有作为主成分的银的合金构成半透明反射层 4a 的情形；以及用于比较的根据现有技术利用含有作为主成分的镁的合金形成半透明反射层 4a 的情形。对于利用银作为主成分的情形，分别对于含有原子比 4:1、7:1 和 14:1 的银和镁的合金，对于具有银:钯:铜=98:1:1 的重量比的成分的合金进行了测量。在每种情形下，半透明反射层 4a 的膜厚为 15nm。另一方面，在将镁作为主成分的情形中，镁对银的原子比为 4:1，且膜厚设为 12nm，以获得与利用银作为主成分的情形中相同的反射水平。在仅使用银的情形中，膜厚与利用银作为主成分的情形中的相同。

如表 3 所示，在利用银或利用含有作为主成分的银的合金的情形中，与根据现有技术的利用镁作为主成分的情形相比，取决于器件构成的初始阶段的光电效率得以提高。这由以下事实导致，即：银或者每一种含有银作为主成分的合金的光吸收率比含有镁作为主成分的合金的吸收率小，如上所述。

例如在合金含有原子比分别为 7:1 和 14:1 的银和镁、合金具有银:钯:铜=98:1:1 的重量比的成分、以及仅银的每一种情形中，以与表 2 所示情形中相同的方式，光吸收被确认为约 5％。在这些情形中，看出光电效率为采用镁作为主成分的情形中的光电效率的约 1.3 倍。在含有原子比为 4:1 的银和镁的合金的情形中，确认光吸收率为 5 至 10％。在此情形中，看出光电效率为采用镁作为主成分的情形中的光电效率的约 1.2 倍。

简而言之，可以认为，随着银含量增加，光吸收降低，且取决于器件构成的初始阶段的光电效率随此增加。

然而，鉴于光电效率随时间改变，看出在使用银或者含有银作为主成分的合金的情形中，光电效率会随时间降低。此外，降低的程度随银含量的增加而增加。这被认为是以下机理导致，该机理为：由于银在晶粒结构的密集度上低于镁，所以当银含量增加时，由于水汽等的渗透导致的器件的劣化将更容易发生，从而光电效率降低。这种器件的劣化将导致与器件表面上的光发射无关的部分的数量和尺寸的增大，该部分即被称为暗点的部分；因此，器件劣化应当最大限度地消除。

从前述看出，当使用银或含有作为主成分的银的合金时，光吸收率可

以抑制到不超过 10%，因此与使用含有镁作为主成分的合金的情形相比，光电效率提高，但是更高的银含量并非必然更好，且需要如下控制条件。

例如，在采用镁和作为主成分的银的合金的情形中，不低于 4:1 的银镁原子比可以抑制光吸收至 10%或比之低，因此获得提高光电效率的效果；然而，鉴于随时间的劣化，需要将银镁原子比设置为不超过 14:1。即，银镁原子比需要在 4:1 至 14:1 的范围内。

在采用银、钯和铜的合金的情形中，鉴于形成合金等的容易性、光电效率的提高效果、以及如上所述的随时间的劣化，可以考虑使用银－钯－铜合金，基于银的重量，其含有 0.3 至 1%重量的钯和 0.3 至 1%重量的铜。籍此，可以将光吸收率抑制到 10%或比之更低。

此外，上述两种选择可以结合采用。即，基于银的重量含有 0.3 至 1%重量的钯和 0.3 至 1%重量的铜的合金可以和镁共气相沉积，以形成银－钯－铜合金与镁的原子比在 4:1 至 14:1 的范围内的合金。在此情形中，光吸收率也可以抑制到或低于 10%，使得可以获得提高光电效率的效果。

通常，在单独使用银的情形中，光吸收率也能抑制到或低于 10%，且可以获得光电效率提高的效果。

于是，在本实施例中的如上所述的有机 EL 器件中，半透明反射层 4a 由银或含有银作为主成分的合金形成，使得半透明反射层 4a 的光吸收率可以抑制到 10%或低于 10%。因此，半透明反射层 4a 中的光吸收可被最大程度地抑制，且自有机发光层 3c 发出的光可以从第二电极 4 那侧有效引出到外界。

此外，在根据本实施例的有机 EL 器件中，例如将银与镁的原子比设置在 4:1 至 14:1 的范围内的控制可以最大程度地避免随时间的劣化，因此抑制暗点等的产生，导致有机 EL 器件的可靠性可以提高。

此外，在根据本实施例的有机 EL 器件中，顶部发射型器件具有谐振腔结构，该结构中，自有机发光层 3c 发射的光在第一电极 2 和第二电极 4 的半透明反射层 4a 之间谐振。因此，可以仅增强相应于谐振波长的光，并引出具有高峰值和窄光谱的光，使得可以增大所发射光的色彩再现范围，并提高光的色纯。

此处应当注意的是，在谐振腔结构的情形下，需要将半透明反射层 4a 中的光反射率控制到不小于 20%，优选地约 40%，同时如上所述地将半透

明反射层 4a 中的光吸收抑制到 10%或低于 10%。这是因为在半透明反射层 4a 的光反射率不小于 20%时，自有机发光层 3c 发射的光可以确保在谐振腔结构的谐振部分中谐振。

此外，在采用谐振腔结构的情形中，需要设置由有机层 3 构成的谐振部分的光学膜的厚度，使得 $2L/\lambda$成为正的最小值，且 $2L/\lambda + \Phi/2\pi = q$(q 为整数)的关系得到满足，如本实施例中已经说明的那样。通过这样的设置，波长λ附近的光在谐振部分显示出了多重干涉。此外，所引出的光的光谱在波长λ的光的多重干涉发生的范围内保持具有最大的宽度。即，峰值强度通过多重干涉提高，同时所引出的光的光谱保持特定宽度。因此，在根据本实施例的有机 EL 器件中，即使视角变化，波长λ的漂移量也被抑制到较小，且宽视角范围内的色纯的提高得以实现。

虽然在本实施例中已经作为示例而说明了将本发明应用于顶部发射型有机 EL 器件的情形，但是这不是限制性的；即，本发明例如可按与如上相同的方式应用于双面透明型有机 EL 器件中。也就是说，本发明可用于有机 EL 器件中，该器件构造成使得来自发光层的光被引出至第一电极侧和第二电极侧中的至少一侧。

如上所述，根据本发明的有机 EL 器件使得可以最大限度地抑制光引出侧的电极中的光吸收，有效引出该电极侧上的光，且因而获得良好的发光效率等。此外，随此而来地，可以实现对暗点等的出现的抑制，其结果是有机 EL 器件的可靠性可得以提高。

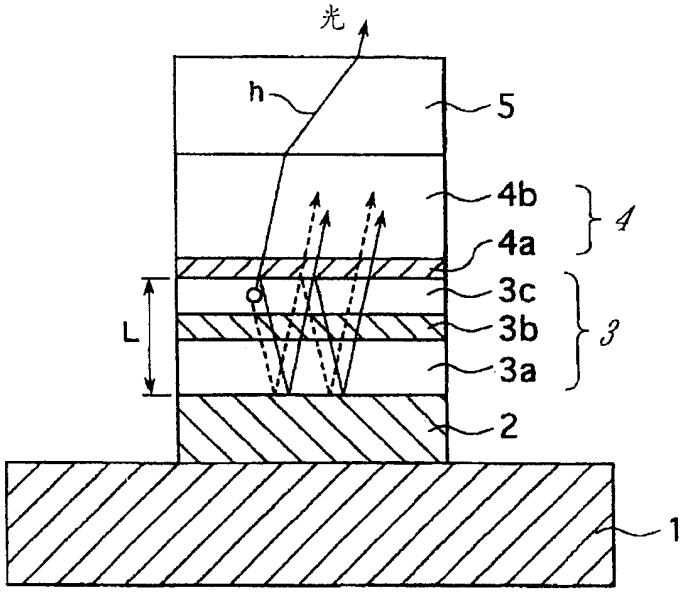


图 1

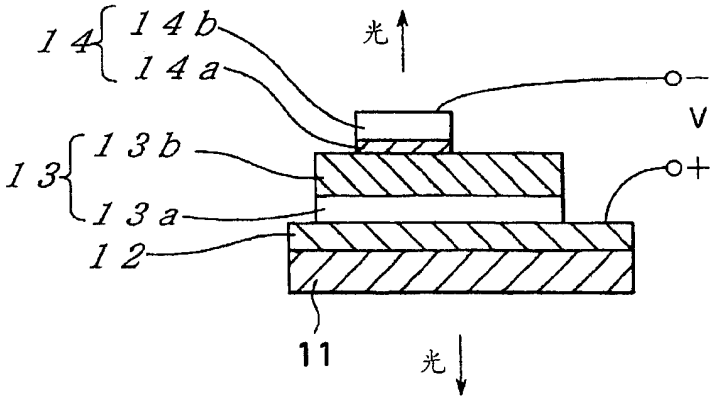


图 2