

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011372.0

[51] Int. Cl.
H01L 51/50 (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)
G09F 9/33 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 2 月 1 日

[11] 公开号 CN 1728413A

[22] 申请日 2004.12.21

[21] 申请号 200410011372.0

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 刘星元

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 梁爱荣

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称

有机微腔白色发光二极管

[57] 摘要

本发明涉及有机白色发光二极管结构及制备。解决白光色纯度、颜色稳定性和发光效率不高等问题。本发明包括：衬底 1、布拉格反射镜 2、阳极 3、空穴传输层 4、发光层 5、空穴阻挡层 6、电子传输层 7、阴极 8。本发明通过微腔结构改变有机材料宽谱带发光特征，实现在可见光谱区的两个谐振模式的发光，使光谱匹配产生白光，发光层处于微腔内两个谐振模式的驻波场强的波腹位置附近，使两个谐振模式的发光强度增强，使白光的发光效率提高；保持腔长不变调节发光层在微腔内部的相对位置，使两个谐振模式之间的相对发光强度发生变化，优化调节白光的色纯度。本发明颜色稳定，不随工作电压的变化而改变。不但实现稳定的白光发射，而且明显地提高发光效率。

1、有机微腔白色发光二极管，包括：衬底(1)、阴极(8)；其特征在于还包括：布拉格反射镜 (2)、阳极 (3)、空穴传输层 (4)、发光层 (5)、空穴阻挡层 (6)、电子传输层(7)；布拉格反射镜(2)与阴极(8)之间有阳极(3)、空穴传输层(4)、发光层(5)、空穴阻挡层 (6)、电子传输层(7)构成微腔；布拉格反射镜(2)制备在衬底(1)上；阳极(3)制备在布拉格反射镜(2)上；在阳极(3)上依次沉积空穴传输层(4)、发光层(5)、空穴阻挡层(6)、电子传输层(7)；在电子传输层(7)上沉积阴极(8)；布拉格反射镜 (2)的结构为 $[HL]^n$ 或 $[HL]^nH$ ，是由第一折射率光学材料 H 和第二折射率光学材料 L 两种不同的光学材料构成的多个周期的介质光学薄膜；阳极(3)采用半透明导电薄膜；空穴传输层(4)、发光层 (5)、空穴阻挡层(6)、电子传输层(7)采用有机薄膜，空穴传输层(4)和空穴阻挡层(6)的能带隙宽度大于发光层(5)的能带隙宽度；发光层 (5)材料选择在可见光谱区具有宽谱带的有机发光材料；微腔选择两个谐振模式其发光波长分别位于短波长 450nm—500nm 区域和长波长 580nm—630nm 区域，使两个谐振模式的发光谱适当匹配产生白光。

2、根据权利要求 1 所述的有机微腔白色发光二极管，其特征在于：利用 Fabry-Perot 方程原理通过改变微腔的腔长和反射镜的反射相移来控制微腔的谐振模式；微腔的腔长即腔内的阳极(3)、空穴传输层(4)、发光层(5)、空穴阻挡层 (6)、电子传输层(7)的总光学厚度在

长波长谐振模式的二分之三倍或二倍或二分之五倍附近；布拉格反射镜(2)的第一折射率光学材料 H 和第二折射率光学材料 L 的光学厚度相同，光学厚度的数值选择是布拉格反射镜(2)最高反射率所对应波长 λ_0 的四分之一；布拉格反射镜(2)选择不同的第一折射率光学材料 H 和第二折射率光学材料 L 来控制布拉格反射镜的反射相移，从而调整微腔两个谐振模式之间的峰值波长距离，使它们的发射光谱匹配成白光。

3、根据权利要求 1 所述的有机微腔白色发光二极管，其特征在于：阳极(3)和阴极(8)分别位于微腔内两个谐振模式驻波场强的波节位置附近；发光层(5)处于微腔内两个谐振模式的驻波场强的波腹位置附近，从而使白光的发光效率得到提高。

4、根据权利要求 2 所述的有机微腔白色发光二极管，其特征在于：在保持微腔腔长不变的情况下，调节发光层(5)在微腔内部的相对位置，两个谐振模式之间的相对发光强度会随之改变，使白光的色纯度得到优化；布拉格反射镜(2)的最高反射率要小于阴极(8)的反射率，使白光在衬底 (1)一侧发出，白光的色纯度不随工作电压的变化而改变。

有机微腔白色发光二极管

技术领域：

本发明属于发光与显示技术领域，涉及有机白色发光二极管的结构设计及制备方法。

背景技术：

有机发光二极管是近年来发展起来的一种平板显示技术，具有广泛的应用前景。该类器件是由多个有机层加上电极构成的电驱动发光器件。利用有机发光材料已经实现了红、蓝、绿色以及白色有机发光二极管。其中白色有机发光二极管在绿色照明、液晶屏的背光源等方面具有重要的应用。大多数有机小分子和高分子发光材料具有很宽的发光谱带(典型的半宽约 100nm)，因此它们的发光颜色既不是纯单色，也不是纯白色。有机白色发光二极管的主要制备方法是在发光层中掺入红、蓝、绿等多种有机荧光染料，或采用红、蓝、绿多个发光层的方法。这些方法虽然能够实现白光，但存在着一些问题，如白光的色纯度不高，颜色不稳定，会随着工作电压的不同而发生变化，而且器件的发光亮度和发光效率要明显低于其它颜色的有机发光二极管。这些现象对于显示和照明都不利。

有机微腔发光二极管是在普通有机发光二极管的结构中引入平面光学微型谐振腔（简称微腔）。微腔是由两个反射镜以及两个反射镜之间的多层薄膜，也即微腔内部（简称腔内）的多层薄膜构成的。微腔的优点是可以有效地控制腔内材料的发光特性，能对材料发射光谱进行调制并在谐振模式处实现发光的增强，这是因为光波长量级的腔长极大地改变了腔内的光子态密度，使得腔内的电磁场模式不再象

自由空间中那样连续分布，而是呈现离散型分布。光子态密度在微腔谐振模式处得到增强，在其它非谐振模式处受到抑制。另外，置于腔中的辐射偶极子的自发辐射速率不仅由腔内的光子态密度所决定，而且还取决于辐射偶极子与受限电磁场之间的耦合强度。即辐射偶极子在腔中不同位置时，其自发辐射速率也将不同。这是因为平面微腔的驻波场呈正弦函数分布，不同位置处具有不同的强度值。在波腹处具有最大值，在波节处具有最小值。对于大多数材料而言，自发辐射速率的提高，即是发光效率的提高。

有机微腔发光二极管可以实现只有1个谐振模式的光发射，从而获得纯红、纯蓝或纯绿色等纯单色的发光。如果能实现多个谐振模式的光发射，那么就可能获得白色发光。目前虽然通过增加微腔腔长等方法在有机微腔发光二极管中实现了多个谐振模式的光发射，但发光颜色仍属于多色发光，在白光的获得和发光效率方面还没有理想的结果。

发明内容：

本发明的目的是为了解决上述背景技术中白光的色纯度、颜色稳定性和发光效率高等问题。本发明利用微腔的结构和原理来控制有机材料的发射光谱形状以及发光强度，实现效率高的白光发射。本发明将提供一种实现效率高的有机微腔白色发光二极管的结构和方法。

本发明包括：衬底、布拉格反射镜、阳极、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、阴极，如图1所示；

布拉格反射镜制备在衬底上；布拉格反射镜与阴极是微腔的反射镜；腔内的结构包括：阳极、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层；阳极制备在布拉格反射镜上；在阳极上依次沉积空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层；在电子传输层上沉积阴极；

衬底由透明材料构成；布拉格反射镜的结构为 $[HL]^n$ 或 $[HL]^nH$ ，

是由第一折射率光学材料H和第二折射率光学材料L两种不同的光学材料构成的多个周期的介质光学薄膜，第一折射率光学材料H和第二折射率光学材料L的光学厚度相同，光学厚度是材料折射率与材料厚度的乘积，光学厚度的数值选择在布拉格反射镜最高反射率所对应波长 λ_0 的四分之一；阳极由半透明导电薄膜构成；空穴传输层由有机薄膜构成，使阳极注入的空穴通过空穴传输层传输到发光层中；空穴传输层的能带隙宽度大于发光层的能带隙宽度，使空穴传输层与发光层之间的界面形成有效的电子阻挡势垒；发光层和空穴阻挡层均由有机薄膜构成；空穴阻挡层的能带隙宽度大于发光层的能带隙宽度，使空穴阻挡层与发光层之间的界面形成有效的空穴阻挡势垒；电子传输层由有机薄膜构成，使阴极注入的电子通过电子传输层和空穴阻挡层传输到发光层中；

为了实现白光，发光层材料选择在可见光谱区具有宽谱带的有机发光材料；微腔的谐振模式满足 Fabry-Perot 方程，即 $2\sum n_i d_i + [\varphi_1 + \varphi_2] \times 2\pi/\lambda = m\lambda$ ，其中 n_i 和 d_i 表示腔内各层薄膜的折射率和厚度， n_i 和 d_i 的乘积是薄膜的光学厚度，方程中的 $\sum n_i d_i$ 是腔内各层薄膜的总光学厚度，被称为微腔的腔长。 φ_1 和 φ_2 是两个反射镜即布拉格反射镜与阴极的反射相移， m 是模式级数， λ 是谐振模式的波长；从方程可知，改变微腔的腔长和反射镜的反射相移，就可以控制微腔的谐振模式；本发明有机微腔白色发光二极管选择两个谐振模式，其发光波长分别位于短波长450nm—500nm区域和长波长580nm—630nm区域，这两个谐振模式的发光谱的适当匹配可以产生不同色纯度的白光；为了获得这样的两个谐振模式，微腔的腔长控制在长波长谐振模式的二分之三倍、二倍以及二分之五倍左右，同时需选用适当的第一折射率光学材料H和第二折射率光学材料L来控制布拉格反射镜的反射相移，从而调整微腔两个谐振模式之间的峰值波长距离，使它们的

发射光谱匹配成白光；微腔的结构设计使阳极和阴极分别接近腔内两个谐振模式的驻波场强的波节位置，发光层处于腔内两个谐振模式的驻波场强的波腹位置附近，这样两个谐振模式的发光强度都得到增强，从而使白光的发光效率得到提高；在保持微腔腔长不变的情况下，调节发光层在微腔内部的相对位置，两个谐振模式之间的相对发光强度会随之改变，使白光的色纯度得到优化；发光层的结构是一层，而且没有掺入红、蓝、绿等多种有机荧光染料，因此微腔器件产生的白光的色纯度不随工作电压的变化而改变；布拉格反射镜的最高反射率要小于阴极的反射率，使白光在衬底一侧发出。

本发明的有机微腔白色发光二极管，将阳极连接电源正极，阴极连接电源负极，在正向电压驱动下，从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子在发光层内结合成可发光的激子，激子的辐射复合产生白光，在衬底一侧发出。

本发明的优点是：

本发明通过微腔结构改变有机材料的宽谱带发光特征，实现在可见光谱区的两个谐振模式的发光，如图 8、图 12 所示，并使它们的光谱匹配产生白光，如图 9、图 13 所示，从而提供一种实现有机微腔白色发光二极管的方法。本发明发光层处于微腔内两个谐振模式的驻波场强的波腹位置附近，如图 7 所示，使两个谐振模式的发光强度都得到增强，如图 8 所示，使白光的发光效率得到提高，如图 10 所示。本发明在保持微腔腔长不变的情况下，调节发光层在微腔内部的相对位置，使两个谐振模式之间的相对发光强度发生变化，可以优化调节白光的色纯度，如图 11 所示。本发明的白光器件颜色稳定，不随工作电压的变化而改变。本发明克服了普通有机白光器件发光颜色不稳定、色纯度不高以及发光效率高等问题，不但实现了稳定的白光发射，而且明显地提高了发光效率。

附图说明：

图 1 本发明有机微腔白色发光二极管的结构示意图

图 2 本发明实施例 1 和 2 中空穴传输层材料的分子结构

图 3 本发明实施例 1 和 2 中发光层材料的分子结构

图 4 本发明实施例 1 中空穴阻挡层材料的分子结构

图 5 本发明实施例 1 中电子传输层材料的分子结构

图 6 本发明实施例 1 微腔各层的折射率分布

图 7 本发明实施例 1 两个谐振模式的驻波场分布情况，其中实线是 601nm 谐振模式的驻波场，虚线是 482nm 谐振模式的驻波场，阴影部分是发光层位置。

图 8 本发明实施例 1 白色电致发光谱 (实线)与同样结构的普通器件的电致发光谱(虚线)

图 9 本发明实施例 1 白光色坐标 (点 A) 和普通器件色坐标 (点 B)

图 10 本发明实施例 1 白光的发光效率 (实线)和普通器件的发光效率(虚线)的比较

图 11 本发明实施例 1 微腔腔长相同而发光层位置不同的五个器件的电致发光谱，图中曲线右侧的括号内给出了每个光谱相应的色坐标值

图 12 本发明实施例 2 的白色电致发光谱

图 13 本发明实施例 2 的白光色坐标

具体实施方式：

衬底 1 由透明材料构成，如玻璃或塑料等。布拉格反射镜 2 的第一折射率光学材料 H 选择折射率在 1.75—5.3 之间的光学材料，如 ZrO_2 、 ZnS 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 等。第二折射率光学材料 L 选择折射率在 1.3—1.65 之间的光学材料，如 MgF_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 LiF 、 YF 等。阳

极 3 由一层透明导电薄膜构成，透明导电薄膜可选择 ITO、ZnO 等材料，或功函数较高的金属材料如 Au、Al、Ag 等。在衬底 1 上高温或常温下沉积布拉格反射镜 2，然后沉积阳极 3；沉积过程中通过掩膜板控制阳极 3 形状。空穴传输层 4 选用具有空穴传输能力的有机小分子材料或高分子材料。发光层 5 选用各种有机发光材料，例如聚合物发光材料 PPV 及其衍生物，以及 Alq、Perylene 等有机小分子发光材料。空穴阻挡层 6 和电子传输层 7 选用具有电子传输能力的有机小分子材料或高分子材料。当空穴传输层 4、发光层 5、空穴阻挡层 6、电子传输层 7 选用有机小分子材料时，则在阳极 3 上通过高真空热蒸发方式沉积空穴传输层 4、发光层 5、空穴阻挡层 6、电子传输层 7。当空穴传输层 4、发光层 5、空穴阻挡层 6、电子传输层 7 选用聚合物材料时，则在阳极 3 上在惰性气体保护下通过旋转涂复或喷涂方法沉积空穴传输层 4、发光层 5、空穴阻挡层 6、电子传输层 7。阴极 8 选用金属、金属合金或透明导电薄膜材料，例如具有较低功函数的金属如 Li、Mg、Ca，或合金如 Mg:Ag、LiF:Al 或透明导电薄膜，如 ITO、ZnO 等。阴极 8 可通过真空热蒸发或电子束蒸发的方法沉积在有机电子传输层 7 上，其形状通过掩膜板来控制。

实施例 1：有机微腔发光二极管的结构为：

玻璃衬底/布拉格反射镜/ITO/NPB/Alq/F-TBB/OXD-7/MgAg，其中衬底是普通光学玻璃。布拉格反射镜的结构是 HLH，共三层，其中 H 层材料为 TiO₂，厚度 57.3nm；L 层材料为 LiF，厚度 97.5nm。布拉格反射镜的最大反射率约为 70%。透明导电薄膜 ITO 作阳极，厚度为 300nm。空穴传输层采用 NPB 材料，厚 83nm。发光层采用 Alq 材料，厚度 20nm。发光层材料 Alq 是一个荧光峰位于 510nm、谱线半宽 90nm 的宽谱带发光材料。空穴阻挡层采用 F-TBB 材料，厚度为 20nm。电子传输层采用 OXD-7 材料，厚度为 40nm。阴极采用

的是 MgAg 合金电极，厚度为 150nm。图 2、3、4 和 5 分别为有机材料 NPB、Alq、F-TBB 和 OXD-7 的分子结构。图 6 为各层的折射率分布，其中纵坐标为折射率，横坐标为从布拉格反射镜开始各层与衬底之间的距离，图中虚线把各层隔开。从图 6 可知由有机薄膜构成的空穴传输层 NPB、发光层 Alq、空穴阻挡层 F-TBB、电子传输层 OXD-7 的折射率分别是 1.81、1.72、1.65、1.71。图 7 是两个谐振模式的驻波场分布情况，其中实线是 601nm 谐振模式的驻波场，虚线是 482nm 谐振模式的驻波场，阴影部分是发光层位置。图 7 表明发光层处于 601nm 谐振模式的驻波场波腹位置，同时也接近 482nm 谐振模式驻波场的波腹位置。本实施例 1 中的有机微腔发光二极管在外加电压时，空穴和电子分别从阳极和阴极注入，并在发光层 Alq 中结合成激子（一种辐射偶极子），激子的辐射复合产生发光。起亮电压 4V，发光颜色是白色。图 8 所示为外加电压 12V 时的电致发光谱(实线)，由两个发射峰构成，分别位于 482nm 和 601nm，它们是微腔的谐振模式。该白光的光谱随外加电压的不同不发生变化，发光的 1931 CIE 色坐标为 (0.345, 0.331)，如图 9 中点 A 所示。为了便于比较，图 8 的虚线也给出了外加电压 12V 时同样结构的普通器件（没有布拉格反射镜，其余部分相同）的电致发光 (EL) 谱。普通器件的 EL 峰位于 510nm、谱线半宽约 90nm，起亮电压 4V，发光颜色是黄绿色，1931 CIE 色坐标为 (0.27, 0.55)，如图 9 中点 B 所示。图 10 给出了微腔器件白光的发光效率 (实线) 和普通器件的发光效率(虚线)与电流密度的关系。有机微腔白色发光二极管的发光效率高出普通器件 0.7 倍。图 11 给出了腔长不变而发光层的相对位置改变后，微腔器件的两个谐振模式的发光强度的相对变化。五个微腔器件的玻璃衬底、布拉格反射镜、ITO 阳极及 MgAg 阴极完全相同，微腔腔长也是相同的，而其余各层的结构分别是：

- 1: NPB(99nm)/Alq(20nm)/F-TBB(15.5nm)/OXD-7(28nm)
- 2: NPB(74nm)/Alq(20nm)/F-TBB(20nm)/OXD-7(49.5nm)
- 3: NPB(110nm)/Alq(20nm)/F-TBB(15nm)/OXD-7(16.5nm)
- 4: NPB(63nm)/Alq(20nm)/F-TBB(21nm)/OXD-7(61nm)
- 5: NPB(46nm)/Alq(20nm)/F-TBB(30nm)/OXD-7(69nm)

曲线右侧给出了每个光谱对应的色坐标，它们分别是 (0.32,0.32)、(0.36,0.34)、(0.31,0.31)、(0.39,0.35)、(0.45,0.37)。图 11 表明在保持微腔腔长不变的情况下，调节发光层在微腔内部的相对位置，两个谐振模式之间的相对发光强度会发生变化，从而可以优化调节白光的色纯度。

实施例 2: 微腔器件所采用的结构为：玻璃/布拉格反射镜/ITO(156nm)/NPB(97nm)/Alq(72nm)/MgAg(150nm) 布拉格反射镜的结构为三层 HLH，其中 H 层材料为 ZrO₂/TiO₂ 混合物，折射率 2.2，厚度 62nm；L 层材料为 LiF，折射率 1.41，厚度 98nm。布拉格反射镜的最大反射率为 60%。由图 12 可知，微腔器件的电致发光谱有两个发光峰，分布位于 467nm 和 616nm。发光颜色为白色，其 1931 CIE 色坐标为 (0.357, 0.30) 如图 13 所示。

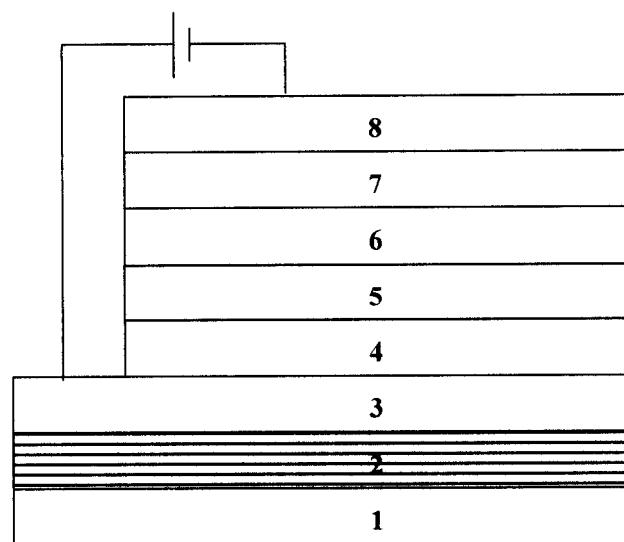


图 1

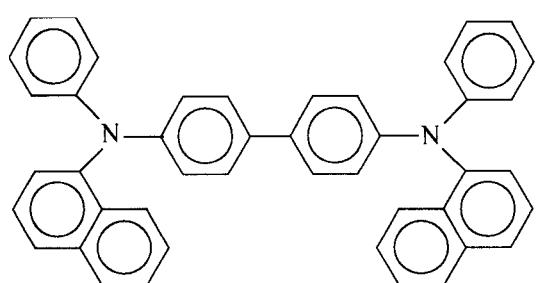


图 2

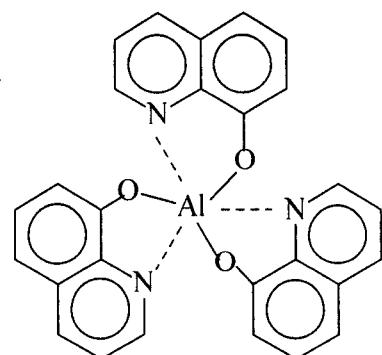


图 3

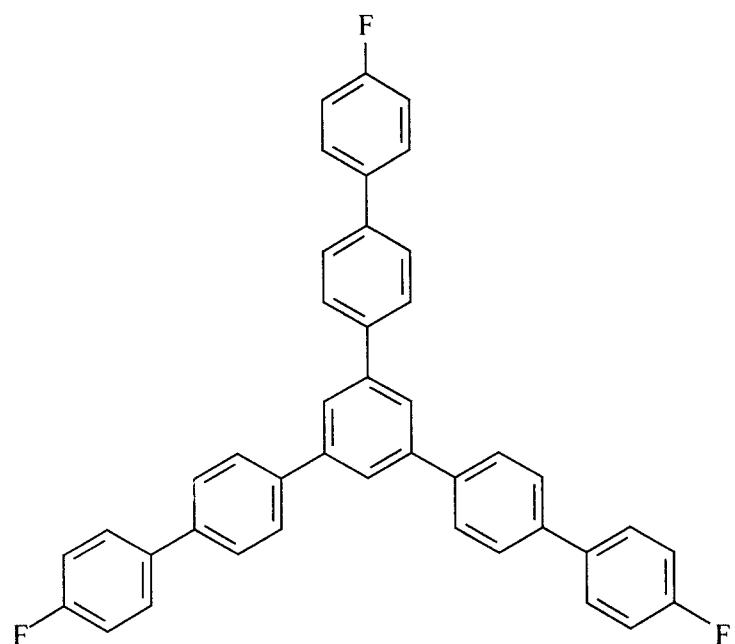


图 4

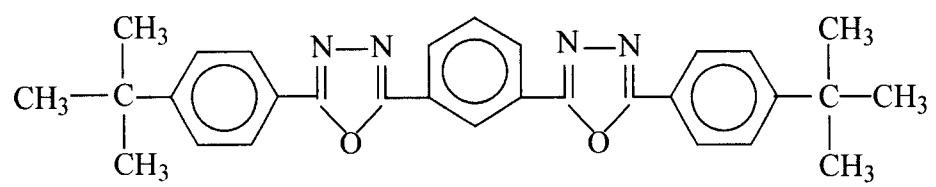


图 5

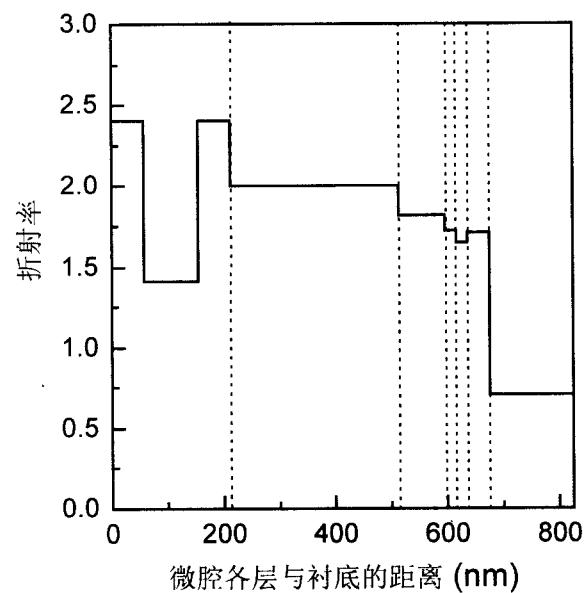


图 6

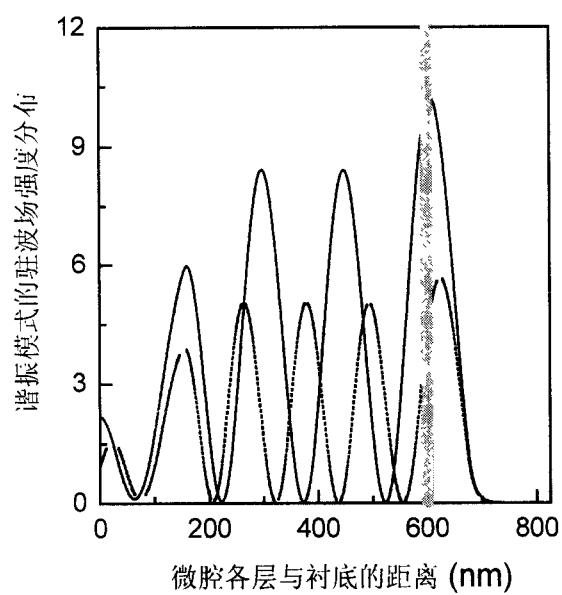


图 7

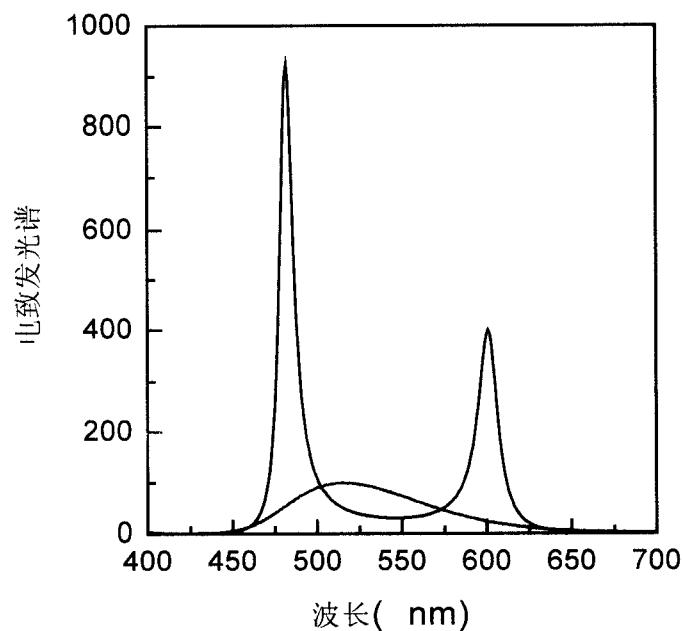


图 8

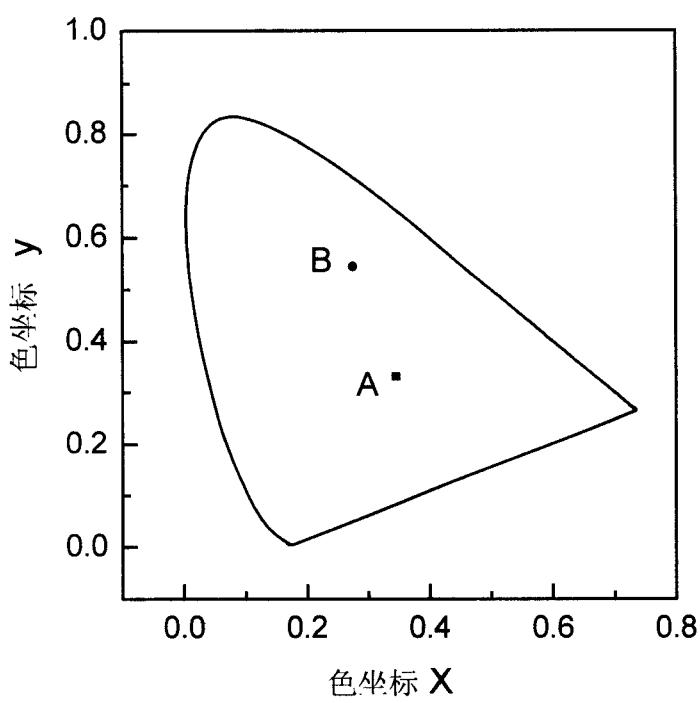


图 9

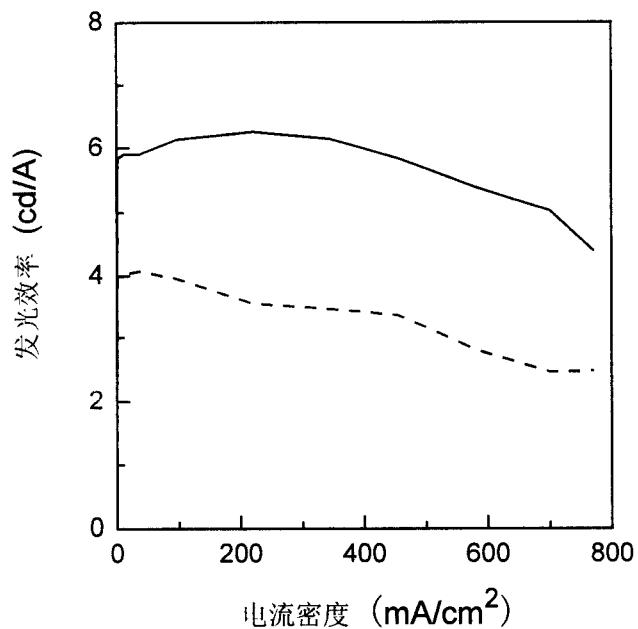


图 10

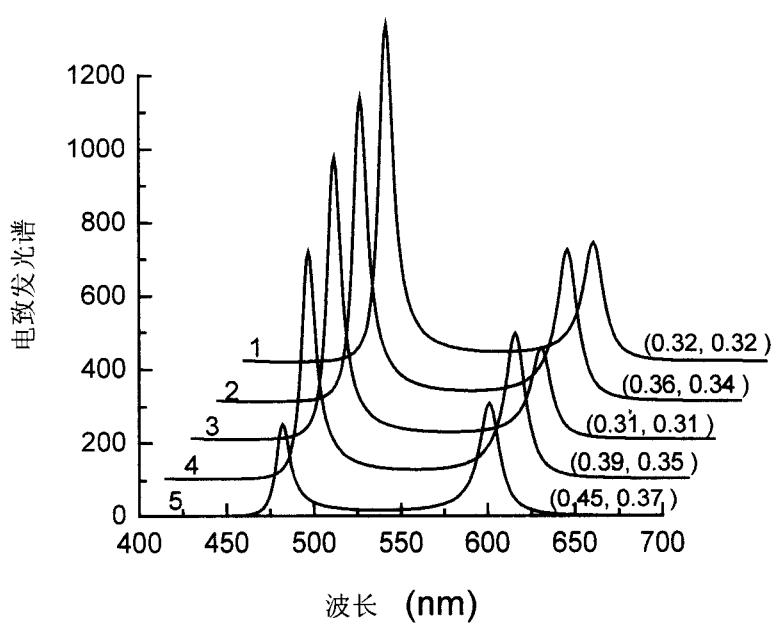


图 11

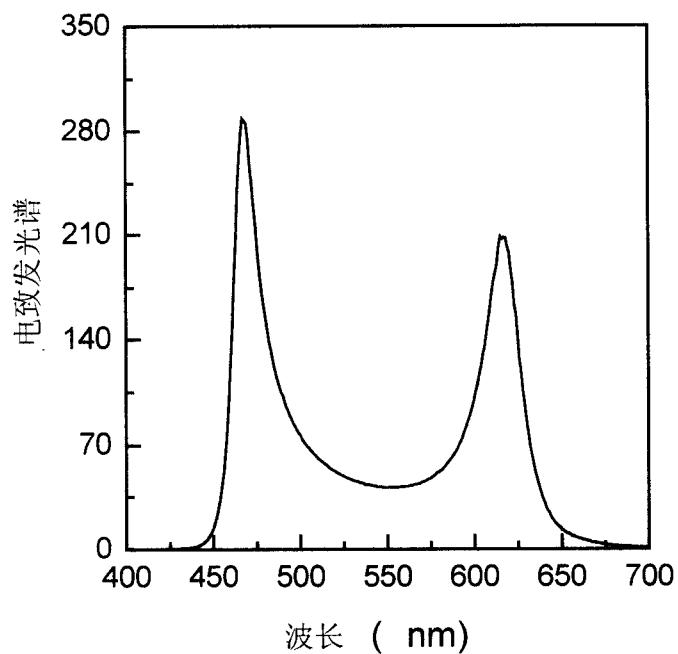


图 12

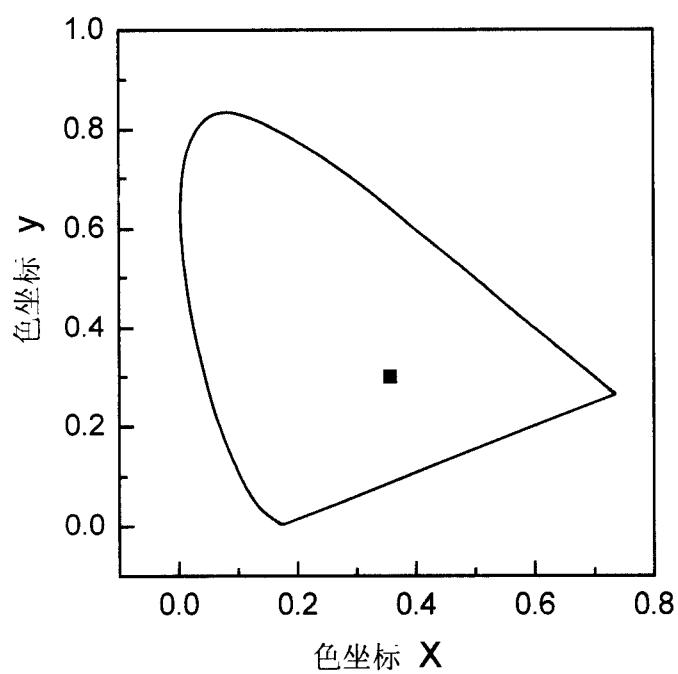


图 13