

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 33/26 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810113671.3

[43] 公开日 2008 年 12 月 31 日

[11] 公开号 CN 101336023A

[22] 申请日 2008.5.29

[21] 申请号 200810113671.3

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市清华大学何添楼 111 室

共同申请人 北京维信诺科技有限公司

昆山维信诺显示技术有限公司

[72] 发明人 邱 勇 彭兆基 高裕弟

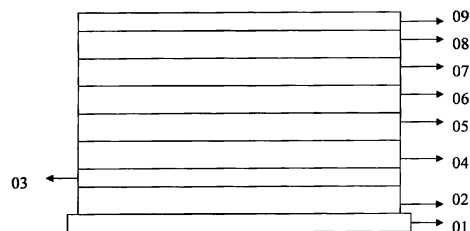
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种有机电致发光显示器件及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种有机电致发光显示器件，包括基板、第一电极、有机功能层、第二电极和设置在第一电极上的辅助电极，其特征在于所述辅助电极由电镀方法制备的金属层形成，金属层为高导电金属层，还可以包括电镀方法制备的惰性金属组成的金属保护层，形成于高导电金属层之上。本发明在基板上采用电镀工艺制备金属膜层作为辅助电极，可以降低基板电阻，改善产品性能，同传统工艺相比，电镀制备的金属膜层具有工艺成熟、成本低的优点，尤其是线条宽度控制工艺成熟，本发明还涉及上述有机电致发光显示器件的制备方法。



- 1、一种有机电致发光显示器件，包括基板、第一电极、有机功能层、第二电极和设置在第一电极上的辅助电极，其特征在于所述辅助电极由电镀方法制备的金属层形成。
- 2、根据权利要求1的有机电致发光显示器件，其特征在于所述金属层包括高导电金属层，为铜、银、金、铝、钼或铬金属层中的任意一种。
- 3、根据权利要求2的有机电致发光显示器件，其特征在于所述金属层还包括电镀方法制备的惰性金属组成的金属保护层，形成于所述高导电金属层之上，为钛、金、镍或锌金属层中的任意一种。
- 4、根据权利要求3所述的有机电致发光显示器件，其特征在于所述高导电金属层为铜层，所述金属保护层为镍层或金层。
- 5、根据权利要求3所述的有机电致发光显示器件，其特征在于所述高导电金属层为金层，所述金属保护层为锡层或镍层。
- 6、一种有机电致发光显示器件的制备方法，其特征在于包括如下步骤：
 - 1) 在经过清洗、烘干、预处理的基板上，采用溅射方法制备第一电极层；
 - 2) 在第一电极层上采用电镀方法制备高导电金属层作为辅助电极层；
 - 3) 依次对上述高导电金属层、第一电极层进行刻蚀形成所需图案；
 - 4) 蒸镀有机功能层；
 - 5) 蒸镀第二电极层。
- 7、根据权利要求6所述的有机电致发光显示器件的制备方法，其特征在于还包括如下步骤：在步骤2)得到的高导电金属层上继续采用电镀方法制备金属保护层，并依次对金属保护层、高导电金属层、第一电极层进行刻蚀形成所需图案。
- 8、根据权利要求7所述的有机电致发光显示器件的制备方法，其特征在于所述高导电金属层为铜层，所述金属保护层为镍层或金层。
- 9、根据权利要求7所述的有机电致发光显示器件的制备方法，其特征在于所述高导电金属层为金层，所述金属保护层为锡层或镍层。
- 10、根据权利要求6或7所述的有机电致发光显示器件的制备方法，其特征在于所述有机功能层包括发光层，及空穴注入层、空穴传输层、电子注入层或电子传输层中的至少一层。

一种有机电致发光显示器件及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光显示器件,尤其是涉及一种通过电镀金属作为辅助电极的有机电致发光显示器,本发明还涉及该有机电致发光显示器件的制备方法。

背景技术

有机电致发光器件(Organic Electroluminescent Devices,以下简称 OLED)是通过在第一电极(阳极)上蒸镀有机电致发光材料,然后覆盖第二电极(阴极)构成的发光体,第一电极是透明电极,主要由氧化铟锡(ITO)、氧化锡锌等金属氧化物或功函较高的金属构成。ITO 是比较常用的透明电极,电阻较低,广泛应用于平板显示领域,但是与低电阻金属,例如 Cu、Au、Ag、Al、Cr 或 Mo 等相比,电阻还是要高很多,因此通常情况下,在阳极电极的制备过程中先在玻璃基板上溅射一层 ITO 再溅射一层低电阻金属作为辅助电极,通过图形转移与蚀刻工艺,得到所需的电极图案。

目前作为辅助电极材料使用较多的是金属铬,但是金属铬的电阻率较高,为 $13.67\ \Omega\cdot\text{m}$,随着 OLED 图像的精细化,导线电极的密度比较大,线宽较窄,走线上的电压降较大,致使 OLED 器件的能耗较高,金属银的电阻率最低,为 $1.586\ \Omega\cdot\text{m}$,金为 $2.40\ \Omega\cdot\text{m}$,以银、金或银合金、金合金作辅助电极材料的成本较高,且刻蚀较困难。

相比之下,金属铜是一种电阻率低,附着性好、刻蚀容易且成本低廉的有机电致发光显示器的辅助电极材料。申请号为 200610037367.6 的中国专利,公开了一种在走线电极上平行设置铜或铜合金为材料的辅助电极有机电致发光显示器件,用于降低走线电阻,减少电压降,降低器件功耗,但是金属铜采用传统溅射或蒸镀工艺制备,容易造成金属沉积层厚度不均匀,粘附力性能差,同时也会存在大量材料无法重复使用,靶材利用率低的问题。

技术方案

本发明的目的在于克服上述缺陷，提供一种能够有效降低器件功耗、改善器件结构和性能，并且制备简单的有机电致发光显示器件。

本发明的另外一个目的在于提供上述有机电致发光显示器件的制备方法。

本发明的上述目的是通过如下技术方案予以实现的：

一种有机电致发光显示器件，包括基板、第一电极、有机功能层、第二电极和设置在第一电极上的辅助电极，其特征在于所述辅助电极由电镀方法制备的金属层形成。

在上述有机电致发光显示器件中，金属层包括高导电金属层，可以是铜、银、金、铝、钼或铬金属膜层中的任意一种。

在上述有机电致发光显示器件中，金属层还包括电镀方法制备的惰性金属组成的金属保护层，形成于高导电金属层之上，为钛、金、镍或锌金属层中的任意一种。

在上述有机电致发光显示器件中，高导电金属层是铜层，金属保护层为镍层或金层。

在上述有机电致发光显示器件中，高导电金属层为金层，金属保护层为锡层或镍层。

一种有机电致发光显示器件的制备方法，包括如下步骤：

- 1) 在经过清洗、烘干、预处理的基板上，采用溅射方法制备第一电极层；
- 2) 在第一电极层上采用电镀方法制备高导电金属层作为辅助电极层；
- 3) 依次对上述高导电金属层、第一电极层进行刻蚀形成所需图案；
- 4) 蒸镀有机功能层；
- 5) 蒸镀第二电极层。

另一种有机电致发光器件的制备方法，包括如下步骤：

- 1) 在经过清洗、烘干、预处理的基板上，采用溅射方法制备第一电极层；
- 2) 在第一电极层上采用电镀方法制备高导电金属层作为辅助电极层；
- 3) 进一步在高导电金属薄膜层上继续采用电镀方法制备金属保护层；
- 4) 依次对上述金属保护层、高导电金属层、第一电极层进行刻蚀形成所需图案；

5) 蒸镀有机功能层;

6) 蒸镀第二电极层。

在上述有机电致发光显示器件的制备方法中,高导电金属层为铜层,金属保护层为镍层或金层。

在上述有机电致发光显示器件的制备方法中,高导电金属层为金层,金属保护层为锡层或镍层。

在上述有机电致发光显示器件的制备方法中,有机功能层包括发光层,及空穴注入层、空穴传输层、电子注入层或电子传输层中的至少一层。

本发明中在基板上采用电镀工艺制备金属膜层作为辅助电极,可以降低基板电阻,改善产品性能,同传统工艺相比,电镀制备的金属膜层具有工艺成熟、成本低的优点,尤其是线条宽度控制工艺成熟。采用电镀工艺代替传统溅射或蒸镀工艺,金属离子是在电流的作用下以原子的形式非常均匀的沉积在基板上,这种方式不会产生细孔,即使在高温烘烤后也不会出现针孔,这种致密的薄膜结构会使金属层具有更佳的导电性能,并且使用该工艺得到的金属沉积层厚度均匀,粘附力性能极佳。

此外在溅射或电镀工艺中,存在着大量材料无法重复使用,靶材利用率低等问题,而在本发明电镀工艺中,加入的电解液的量事先经过计算,不会产生使用旧材料的问题,成本更低,也更加环保。

附图说明

图1 本发明有机电致发光显示器结构示意图

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

如图1所示是本发明有机电致发光显示器件结构剖面示意图,01为基板,02为第一电极,03为辅助电极,04为空穴注入层,05为空穴传输层、06为发光层,07为电子传输层、08为电子注入层,09为第二电极。

实施例1 (铜导电层与镍保护层作为辅助电极)

本发明第一实施例的制备过程包括如下步骤:

1) 用 UV 照射和含有表面活性剂的洗液对玻璃基板进行清洗, 清洗后的玻璃基板上溅射一层氧化铟锡 (ITO) 形成透明电极, 透明电极的阻值为 15Ω , ITO 的膜厚为 150nm。

其中基板通常使用玻璃基板、塑料和柔性基板, 柔性材料可以采用聚脂类、聚酰亚胺类化合物中的一种材料, 第一电极材料采用导电性无机材料或有机导电聚合物, 无机材料一般为氧化铟锡 (ITO), 氧化锌锡 (IZO) 或氧化锌等金属氧化物或金、铜、银等功函较高的金属, 优选 ITO, 有机导电聚合物优选 PEDOT, PSS、PANI 中的一种材料。

2) 在 ITO 上采用电镀工艺, 制备铜导电薄膜, 膜层的厚度为 450nm。

电镀铜所用槽液的主要成分为硫酸铜和硫酸, 采用高酸低铜配方, 以保证电镀时镀层厚度分布的均匀性, 硫酸含量为 180 克/升, 硫酸铜含量为 75 克/升, 另外槽液中添加微量氯离子作为辅助光泽剂和铜光泽剂一同起到光泽的效果, 铜光剂的添加量为 5ml/L, 全板电镀的电流密度为 2 安培/平方分米。

3) 在铜膜层的表面继续采用电镀方式制备镍金属保护层, 膜层厚度为 50nm。

电镀镍所用槽液的主要成份为铜缸硫酸镍 (氨基磺酸镍)、氯化镍和硼酸组成, 通过霍尔槽试验来调整镀镍添加剂含量, 电镀镍的电流密度为 2 安培/平方分米, 镍缸温度维持在 40-55 度, 优选温度在 50 度左右。

4) 依次对上述镍金属保护层, 铜导电金属层和 ITO 层进行刻蚀, 得到所需图形。

5) 制备有机功能层, 在真空腔内, 抽真空至 1×10^{-5} Pa 的条件下, 蒸镀包括空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和电子注入层的一层或多层。

6) 最后, 保持上述真空腔内压力不变, 在上述有机功能层之上依次蒸镀 LiF 层、Al 层作为金属阴极层, 其中 LiF 层的厚度为 0.5nm, Al 层的厚度为 150nm。

阴极层一般采用锂、镁、钙、铝、铟等功函数较低的金属或它们与铜、金、银的合金。

本实施例制备的基板表面电阻为可以达到 0.15Ω /方块。

实施例 2 (铜导电层与金保护层作为辅助电极)

本发明第二实施例的制备过程包括如下步骤:

步骤 1)、2)、4)、5)、6) 同实施例 1, 不同之处在于步骤 3) 中金保护层的制备, 具体制备过程如下:

3) 在铜膜层的表面继续采用电镀方式制备金保护层, 膜层厚度为 10nm。

电镀金主要采用柠檬酸金槽浴, 以其操作简单方便, 容易维护而得到广泛应用, 其中水金含量控制在 1 克/升左右, PH 值在 4.5 左右, 温度 35 度, 电流密度 1 安培/平方分米。

本实施例制备的基板表面电阻为可以达到 $0.15\ \Omega/\text{方块}$ 。

实施例 3 (金导电层与锡保护层作为辅助电极)

本发明第三实施例的制备过程包括如下步骤:

1) 用 UV 照射和含有表面活性剂的洗液对玻璃基板进行清洗, 清洗后的玻璃基板上溅射一层氧化铟锡 (ITO) 形成透明电极, 透明电极的阻值为 $15\ \Omega$, ITO 的膜厚为 180nm。

2) 在 ITO 上采用电镀工艺, 制备金导电薄膜, 膜层的厚度为 180nm。

电镀金主要采用柠檬酸金槽浴, 以其操作简单方便, 容易维护而得到广泛应用, 其中水金含量控制在 1 克/升左右, PH 值在 4.5 左右, 温度 35 度, 电流密度 1 安培/平方分米。

3) 在金导电层上继续采用电镀的方式制备锡保护层, 以提高金膜层的稳定性, 膜层厚度为 80nm。

电镀槽液由硫酸亚锡、硫酸和添加剂组成, 硫酸亚锡含量控制在 35 克/升, 硫酸控制在 10%, 电镀锡的电流密度为 1.5 安/平方分米, 锡缸温度维持在室温状态。

4) 依次对上述锡保护层, 金导电金属层和 ITO 层进行刻蚀, 得到所需图形。

5) 制备有机功能层, 在真空腔内, 抽真空至 $1 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$ 的条件下, 蒸镀包括空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和电子注入层的一层或多层。

6) 最后, 保持上述真空腔内压力不变, 在上述有机功能层之上依次蒸镀 Mg:Ag 合金层和 Ag 层作为器件的阴极层, 其中 Mg:Ag 层的厚度为 100nm, Ag 层的厚度为 100nm。

本实施例制备的基板表面电阻为可以达到 $0.10\ \Omega/\text{方块}$ 。

实施例4 (金导电层与镍保护层作为辅助电极)

本发明第四实施例的制备过程包括如下步骤:

步骤 1)、2)、4)、5)、6) 同实施例 3, 不同之处在于步骤 3) 中镍保护层的制备, 具体制备过程如下:

3) 在金导电层的表面继续采用电镀的方式制备镍保护层, 膜层厚度为 50nm。

电镀镍的槽液主要成份由铜缸硫酸镍(氨基磺酸镍)、氯化镍和硼酸组成, 并通过霍尔槽试验来调整镀镍添加剂含量, 图形电镀镍的电流密度为 2 安培/平方分米, 镍缸温度维持在 40-55 度, 一般温度在 50 度左右。

本实施例制备的基板表面电阻为 $0.10\ \Omega/\text{方块}$ 。

实施例5 (银导电层与镍保护层作为辅助电极)

本发明第五实施例的制备过程包括如下步骤:

1) 用 UV 照射和含有表面活性剂的洗液对玻璃基板进行清洗, 清洗后的玻璃基板上溅射一层氧化铟锡(ITO)形成透明电极, 透明电极的阻值为 $15\ \Omega$, ITO 的膜厚为 180nm。

2) 在 ITO 上采用电镀工艺, 制备银导电薄膜, 膜层的厚度为 200nm。

电镀银采用纯银阳极, 溶液成分、浓度为: 氯化银 AgCl : 30~40g/l, 氰化钾 KCN : 45~80g/l, 碳酸钾 K_2CO_3 : 18~50g/l, 二硫化碳 CS_2 : 0.04g/l, 氢氧化氨 NH_4OH 浓度 28%: 0.8ml/l, 氰化钾 KCN 游离: 30~55g/l, 温度: 室温。

3) 在银导电层上继续采用电镀的方式制备镍保护层, 以提高银膜层的稳定性, 膜层厚度为 50nm。

电镀镍的槽液主要成份由铜缸硫酸镍(氨基磺酸镍)、氯化镍和硼酸组成, 并通过霍尔槽试验来调整镀镍添加剂含量, 图形电镀镍的电流密度为 2 安培/平方分米, 镍缸温度维持在 40-55 度, 一般温度在 50 度左右。

4) 依次对上述钼保护层, 银导电金属层和 ITO 层进行刻蚀, 得到所需图形。

5) 制备有机功能层, 在真空腔内, 抽真空至 $1 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$ 的条件下, 蒸镀包括空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和电子注入层的一层或多层。

6) 最后, 保持上述真空腔内压力不变, 在上述有机功能层之上依次蒸镀

Mg:Ag 合金层和 Ag 层作为器件的阴极层, 其中 Mg:Ag 层的厚度为 100nm, Ag 层的厚度为 100nm。

本实施例制备的基板表面电阻可以达到 $0.15\ \Omega/\text{方块}$ 。

实施例 6 (单独的金属镍导电层作为辅助电极)

本发明第六实施例的制备过程包括如下步骤:

1) 用 UV 照射和含有表面活性剂的洗液对玻璃基板进行清洗, 清洗后的玻璃基板上溅射一层氧化铟锡 (ITO) 形成透明电极, 透明电极的阻值为 $15\ \Omega$, ITO 的膜厚为 180nm。

2) 在 ITO 上采用电镀工艺, 制备镍导电薄膜, 膜层的厚度为 300nm。

电镀镍的槽液主要成份由铜缸硫酸镍 (氨基磺酸镍)、氯化镍和硼酸组成, 并通过霍尔槽试验来调整镀镍添加剂含量, 图形电镀镍的电流密度为 2 安培/平方分米, 镍缸温度维持在 40-55 度, 一般温度在 50 度左右。

3) 依次对上述镍导电金属层和 ITO 层进行刻蚀, 得到所需图形。

5) 制备有机功能层, 在真空腔内, 抽真空至 $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 的条件下, 蒸镀包括空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和电子注入层的一层或多层。

6) 最后, 保持上述真空腔内压力不变, 在上述有机功能层之上依次蒸镀 LiF 层、Al 层作为金属阴极层, 其中 LiF 层的厚度为 0.5nm, Al 层的厚度为 150nm。

本实施例制备的基板表面电阻为 $0.8\ \Omega/\text{方块}$ 。

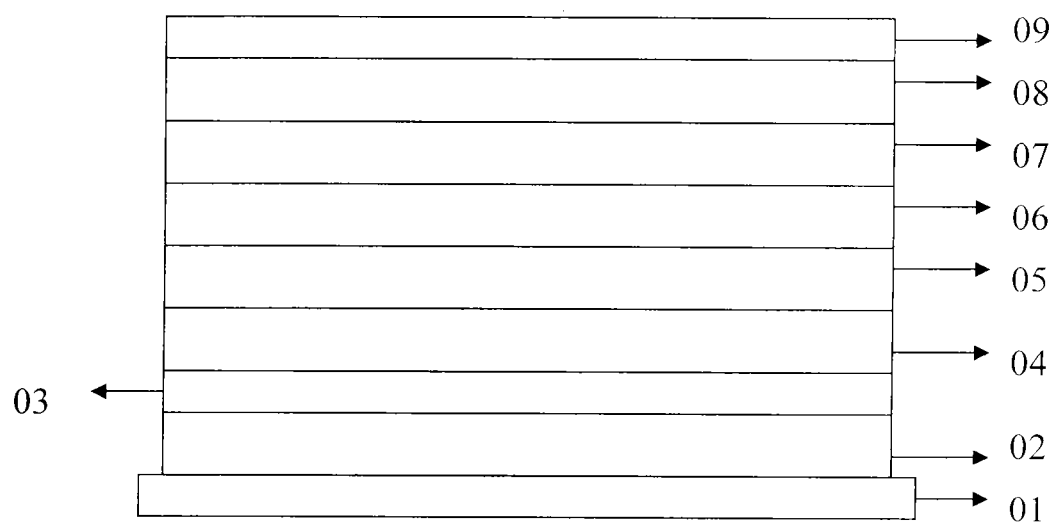


图 1

专利名称(译)	一种有机电致发光显示器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN101336023A	公开(公告)日	2008-12-31
申请号	CN200810113671.3	申请日	2008-05-29
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
[标]发明人	邱勇 彭兆基 高裕弟		
发明人	邱勇 彭兆基 高裕弟		
IPC分类号	H05B33/26 H05B33/10		
其他公开文献	CN101336023B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光显示器件，包括基板、第一电极、有机功能层、第二电极和设置在第一电极上的辅助电极，其特征在于所述辅助电极由电镀方法制备的金属层形成，金属层为高导电金属层，还可以包括电镀方法制备的惰性金属组成的金属保护层，形成于高导电金属层之上。本发明在基板上采用电镀工艺制备金属膜层作为辅助电极，可以降低基板电阻，改善产品性能，同传统工艺相比，电镀制备的金属膜层具有工艺成熟、成本低的优点，尤其是线条宽度控制工艺成熟，本发明还涉及上述有机电致发光显示器件的制备方法。

