



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575335 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201080047080. 6

(22) 申请日 2010. 09. 03

(30) 优先权数据

61/240, 638 2009. 09. 08 US

12/874, 368 2010. 09. 02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/047780 2010. 09. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/031631 EN 2011. 03. 17

(73) 专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 P·E·布罗斯 J·西尔维奈尔

J·J·布朗

(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 11038

代理人 许剑桦

(51) Int. Cl.

G23C 14/12(2006. 01)

G23C 14/56(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6190732 B1, 2001. 02. 20, 第9栏第28行至第10栏第65行, 第16栏第39行至第17栏第6行, 图3、12A、12B、12C.

JP 63-307255 A, 1988. 12. 14, 全文.

Yiru Sun et al. Direct patterning of organic light-emitting devices by organic-vapor jet printing. 《Applied Physics Letters》. 2005, 第86卷(第11期), 113504.

审查员 原霞

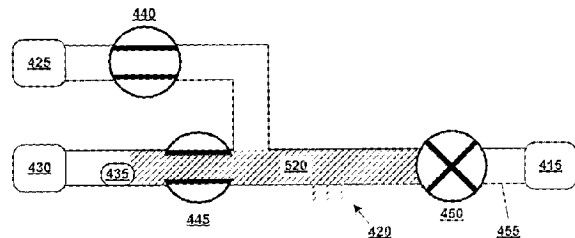
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

用于沉积具有图形的有机薄膜的方法和系统

(57) 摘要

本申请提供了高生产量 OVJP 系统和方法, 它们可以使用具有不同传导性的多个流动通路, 以便能够在滞后时间相对较短的情况下沉积。高生产量的 OVJP 系统可以包括流动管, 该流动管的截面面积比一个或多个孔 (源材料可以在沉积过程中通过该孔排出) 的直径大得多。使用这样的结构可以在滞后时间减小的情况下沉积。



1. 一种用于有机蒸汽喷印的装置,包括:  
外壳,所述外壳具有第一端、第二端以及布置在所述第一端和第二端之间的至少一个孔;  
有机分子源,所述有机分子源与外壳流体连通;  
载体气体源,所述载体气体源与有机分子源流体连通;  
旁通阀;  
第一流动通路,所述第一流动通路从有机分子源通过旁通阀,所述第一流动通路具有第一传导性;以及  
第二流动通路,所述第二流动通路从有机分子源通过所述至少一个孔,所述第二流动通路具有第二传导性;  
当旁通阀打开时,第一传导性为第二传导性的至少 100 倍;以及  
其中,所述旁通阀的关闭使得有机材料通过第二流动通路通过所述至少一个孔从所述外壳排出。
2. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:当旁通阀关闭时,第一传导性大约为零。
3. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:有机分子源布置成比所述外壳的第二端更靠近第一端,旁通阀布置在外壳的第二端处。
4. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:当旁通阀打开时,由有机分子源产生的有机分子的至少 95%沿第一流动通路运动。
5. 根据权利要求 4 所述的装置,其中:当旁通阀打开时,由有机分子源产生的有机分子基本全部沿第一流动通路运动。
6. 根据权利要求 5 所述的装置,其中:当旁通阀关闭时,由有机分子源产生的有机分子基本全部沿第二流动通路运动。
7. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:第一传导性比第二传导性大至少 200 倍。
8. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:第一传导性比第二传导性大至少 500 倍。
9. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:第一传导性比第二传导性大至少 1000 倍。
10. 根据权利要求 1 所述的装置,还包括一个或多个喷嘴,所述一个或多个喷嘴附接在所述至少一个孔上。
11. 根据权利要求 10 所述的装置,其中:所述一个或多个喷嘴中的每一个的长度都超过 0.5cm。
12. 根据权利要求 10 所述的装置,其中:所述一个或多个喷嘴中的每一个的长度都超过 0.1cm。
13. 根据权利要求 10 所述的装置,其中:所述一个或多个喷嘴中的每一个的长度都在 0.1cm 至 1cm 的范围内。
14. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:所述至少一个孔包括多个孔,第二流动通路从有机分子源通过所述多个孔。
15. 根据权利要求 14 所述的装置,其中:所述多个孔具有在  $3 \times 10^5 \mu\text{m}^2$  至  $3 \times 10^6 \mu\text{m}^2$  范围内的总截面面积。
16. 根据权利要求 15 所述的装置,其中:所述外壳的截面面积为所述多个孔的总截面面积的至少 100 倍。

17. 根据权利要求 14 所述的装置,其中:各孔具有至少 5 至 10  $\mu\text{m}$  的宽度。
18. 根据权利要求 14 所述的装置,其中:各孔具有在 5  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$  范围内的宽度。
19. 根据权利要求 14 所述的装置,其中:各孔具有 3000  $\mu\text{m}^2$  或更小的截面面积。
20. 根据权利要求 1 所述的装置,还包括:真空源,所述真空源与外壳的第二端流体连通。
21. 根据权利要求 1 所述的装置,还包括:阻挡机构,所述阻挡机构能从第一位置运动至第二位置,在所述第一位置中,阻挡机构覆盖所述至少一个孔,在所述第二位置中,所述至少一个孔被露出。
22. 根据权利要求 21 所述的装置,其中:阻挡机构包括至少一个遮挡板,各遮挡板布置成覆盖至少一个孔。
23. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:当操作时,所述装置具有不超过 1 分钟的滞后时间。
24. 根据权利要求 1 所述的装置,其中:当操作时,所述装置具有不超过 1 秒的滞后时间。
25. 一种操作用于有机蒸汽喷印系统的方法,所述 OVJP 系统具有外壳、有机源、旁通阀、布置在外壳中位于有机源和旁通阀之间的至少一个孔,所述方法包括:
- 打开旁通阀,以使得载体气体流动,从而传输来自有机源的有机材料通过第一流动通路,所述第一流动通路从有机源通过旁通阀,当旁通阀打开时,所述第一流动通路具有第一传导性;以及
- 关闭旁通阀,以使得载体气体流动,从而传输有机材料通过第二流动通路,所述第二流动通路从有机源通过所述至少一个孔,所述第二流动通路具有第二传导性,
- 第一传导性是第二传导性的至少 100 倍;
- 其中,所述旁通阀的关闭使得有机材料通过第二流动通路通过所述至少一个孔从所述外壳排出。

## 用于沉积具有图形的有机薄膜的方法和系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求美国临时专利申请 No. 61/240638 的优先权, 该美国临时专利申请 No. 61/240638 的申请日为 2009 年 9 月 8 日, 该文献的全部内容结合到本申请中, 作为参考。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及有机薄膜的沉积, 更具体地说, 本发明涉及一种用于沉积有机薄膜的方法和系统, 该方法和系统具有减小的滞后时间和 / 或增加的沉积效率。

### 背景技术

[0004] 由于多种原因, 越来越希望有使用有机材料的光电子装置。用于制造这种装置的许多材料相对便宜, 所以有机光电子装置具有优于无机装置的成本优势潜力。此外, 有机材料的固有特性 (例如它们的柔性) 可以使得它们良好地适用于特殊应用, 例如制造在柔性基体上。有机光电子装置的示例包括有机发光装置 (OLED)、有机光电晶体管、有机光电池和有机光电检测器。对于 OLED, 有机材料可以具有优于普通材料的性能优点。例如, 有机发射层发射光的波长通常可以很容易地利用合适掺杂剂来调节。

[0005] OLED 使用有机薄膜, 当横过该装置施加电压时该有机膜会发光。OLED 成为越来越吸引人的技术, 用于多种用途中, 例如平板显示器、照明以及背后照明。在美国专利 No. 5844363、6303238 和 5707745 中介绍了几种 OLED 材料和结构, 这些文献的全部内容结合到本申请中, 作为参考。

[0006] 对于磷光发射分子的一种用途是全色显示器。对于这种显示器的工业标准要求像素适合发射特殊颜色 (称为“饱和的”颜色)。特别是, 这些标准要求饱和的红色、绿色、和蓝色像素。颜色可以使用本领域公知的 CIE 坐标来度量。

[0007] 这里使用的术语“有机”包括聚合物材料以及小分子有机材料, 它们可以用于制造有机光电子装置。“小分子”是指不是聚合物的任何有机材料, 并且“小分子”实际上可以相当大。在一些情况下小分子可以包括重复的单元。例如, 使用一个长链烷基作为取代物并不将分子从该“小分子”类别中除去。小分子还可以包含在聚合物中, 例如作为聚合物主链上的侧基 (pendent group) 或者作为该主链的一部分。小分子还可以用作树枝状化合物的核心部分, 该树枝状化合物由构建在该核心部分上的一系列化学壳组成。树枝状化合物的核心部分可以是荧光或磷光的小分子发射体。树枝状化合物可以是“小分子”, 并且认为目前在 OLED 领域中使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0008] 这里使用的“顶部”的意思是最远离基体, 而“底部”是指距该基体最近。当将第一层描述为“布置在”第二层“上”时, 该第一层更远离基体布置。在该第一与第二层之间可能存在其它层, 除非明确说明, 该第一层与第二层是“相接触的”。例如, 可以将一个阴极描述为“布置在”阳极“上”, 即使在其间有多个有机层。

[0009] OLED 和上述定义的更多详细内容可以在美国专利 No. 7279704 中找到, 该专利的全部内容结合到本申请中, 作为参考。

## 发明内容

[0010] 这里提供了高生产量的 OVJP 系统和方法,它们可以使用具有不同传导性的多个流动通路,以便能够在滞后时间相对较短的情况下沉积。高生产量的 OVJP 系统可以包括流动管,该流动管的截面面积比一个或多个孔(源材料可以在沉积过程中通过该孔排出)的直径大得多。

[0011] 例如,高生产量 OVJP 装置或系统可以包括:外壳,例如流动管,该外壳有第一端、第二端以及布置在该第一端和第二端之间的至少一个孔;有机分子源,该有机分子源与外壳流体连通;载体气体源,该载体气体源与有机分子源流体连通;旁通阀;第一流动通路,该第一流动通路从该源通过旁通阀;以及第二流动通路,该第二流动通路从该源通过该至少一个孔。第二流动通路可以从有机源通过在外壳中的多个孔。各孔可以有至少大约 5 至 10  $\mu\text{m}$  至大约 100  $\mu\text{m}$  的宽度。各孔有大约 3000  $\mu\text{m}^2$  或更小的截面面积。孔可以有大约  $3 \times 10^5 \mu\text{m}^2$  至大约  $3 \times 10^6 \mu\text{m}^2$  的总截面面积。外壳的截面面积可以比孔的截面面积大得多,并可以为孔的总截面面积的至少大约 100 倍。当旁通阀打开时,第一流动通路的传导性可以为第二流动通路的传导性的至少大约 100、200、500、1000 倍或更大,即在第一和第二流动通路之间的传导性比率可以为 100 : 1、200 : 1、500 : 1、1000 : 1 或者更大。当旁通阀关闭时,第一流动通路的传导性可以为零或近似零。与第二端相比,有机分子源可以布置成更靠近封闭容积的第一端,且旁通阀可以布置在封闭容积的第二端处。一个或多个喷嘴可以与在外壳中的该至少一个孔连接。喷嘴的长度可以超过大约 0.1cm、超过大约 0.5cm 或者在大约 0.1 至 1cm 的范围内。当旁通阀打开时,由源产生的有机分子的至少 95% 或更多或者基本全部都可以沿第一流动通路运动。当旁通阀关闭时,由源产生的有机分子的至少 95% 或更多或者基本全部都可以沿第二流动通路运动。系统可以包括真空源,该真空源与外壳的第二端流体连通。系统可以包括阻挡机构,该阻挡机构可从第一位置运动至第二位置,在该第一位置中,阻挡机构覆盖该至少一个孔,在该第二位置中,该至少一个孔露出。阻挡机构例如可以包括至少一个遮挡板,其中,各遮挡板布置成覆盖至少一个孔。当操作时,OVJP 系统或装置可以有相对较短滞后时间,例如不超过大约 1 秒或 1 分钟。

[0012] 操作 OVJP 系统或装置的方法可以包括:打开旁通阀,以使得载体气体流动,从而传输来自源的有机材料通过第一流动通路,该第一流动通路从源通过旁通阀,当旁通阀打开时,该第一流动通路有第一传导性;以及关闭旁通阀,以使得载体气体流动,从而传输有机材料通过第二流动通路,该第二流动通路从源通过该至少一个孔,该第二流动通路有第二传导性,其中,第一传导性是第二传导性的至少大约 100、200 或 500 倍。系统可以包括前面所述的任意或全部特征。

## 附图说明

[0013] 图 1 表示了有机发光装置。

[0014] 图 2 表示了反向有机发光装置,它没有单独的电子传输层。

[0015] 图 3 表示了对于使用具有 1mm 直径的喷嘴进行的试验沉积的、膜厚度与时间的曲线图。

[0016] 图 4A 表示了示例高生产量 OVJP 系统的示意图。

- [0017] 图 4B 表示了示例高生产量 OVJP 系统的示意图,其中有稀释阀和流动通路。
- [0018] 图 5A 表示了示例高生产量 OVJP 系统在装料模式中的示意图。
- [0019] 图 5A 表示了示例高生产量 OVJP 系统在沉积模式中的示意图。

### 具体实施方式

[0020] 通常,一种 OLED 包括布置在阳极与阴极之间并与它们电连接的至少一个有机层。当施加电流时,阳极向该有机层中注入空穴 (hole),而阴极注入电子。注入的空穴和电子各自朝相反电荷的电极迁移。当电子和空穴位于相同分子上时,形成一个“激发子”,该激发子是具有激发能态的局域电子-空穴对。当该激发子通过一种光电发射机理而松弛时将发射光。在一些情况下,激发子可以位于激基缔合物或激基复合物上。也可以发生非辐射机理,如热松弛,但是通常认为不希望这样。

[0021] 最初的 OLED 使用了发射分子,该发射分子从它们的单重态发射光 (“荧光”),例如在美国专利 No. 4769292 中公开,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。荧光发射通常在小于 10 纳秒的时间范围内发生。

[0022] 最近,已经证实了具有从三重态发射光 (“磷光”)的发射材料的 OLED。Baldo 等人的 “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices,” Nature 期刊, 395 卷, 151-154, 1998 ; (“Baldo-I”) 以及 Baldo 等人的 “Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence,” Appl. Phys. Lett. , 75 卷, No. 3, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 这两篇文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。在美国专利 No. 7279704 的第 5-6 栏中更详细地描述了磷光,该文献的内容结合到本申请中,作为参考。

[0023] 图 1 表示了一种有机发光装置 100。附图并不必须按比例绘制。装置 100 可以包括基体 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发射层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 以及阴极 160。阴极 160 是一种复合阴极,具有第一导电层 162 以及第二导电层 164。装置 100 可以通过顺序沉积所述层来制造。这些不同层的特性和功能以及示例材料在 US7279704 的第 6-10 栏中更详细介绍,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。

[0024] 可以获得用于这些层中每一个的更多示例。例如,在美国专利 No. 5844363 中公开了一种柔性和透明的基体-阳极组合,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。p-掺杂的空穴传输层的示例是以 50 : 1 的摩尔比掺杂有 F<sub>4</sub>-TCNQ 的 m-MTDATA, 如在美国专利申请公开文件 No. 2003/0230980 中公开,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。在授予 Thompson 等人的美国专利 No. 6303238 中公开了发射材料和主体材料的示例,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。n-掺杂的电子传输层的示例是以 1 : 1 的摩尔比掺杂有 Li 的 BPhen, 如在美国专利申请公开文件 No. 2003/0230980 中公开,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。美国专利 No. 5703436 和 5707745 (这两篇文献的全部内容结合到本申请中,作为参考) 公开了包括复合阴极的阴极示例,该复合阴极具有薄金属层如 Mg:Ag, 具有覆盖的透明、导电和溅射沉积的 ITO 层。阻挡层的理论和在美国专利 No. 6097147 和美国专利申请公开 No. 2003/0230980 中更详细介绍,这两篇文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。注入层的示例在美国专利申请公开文件 No. 2004/0174116 中

提供,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。保护层的说明可以在美国专利申请公开文件 No. 2004/0174116 中找到,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。

[0025] 图 2 表示了反向 OLED 200。该装置包括基体 210、阴极 215、发射层 220、空穴传输层 225 以及阳极 230。装置 200 可以通过顺序沉积所述层来制造。因为最常见的 OLED 构造具有布置在阳极上的阴极,而装置 200 具有布置在阳极 230 下面的阴极 215,因此装置 200 可以称为“反向”OLED。与关于装置 100 所述的那些材料相类似的材料可以用于装置 200 的相应层中。图 2 提供了一些层如何从装置 100 的结构中省略的一个示例。

[0026] 图 1 和图 2 中所示的简单分层结构通过非限定示例来提供,应当理解,本发明的实施例可以与多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构在本质上是示例性的,可以使用其它材料和结构。功能性的 OLED 可以通过将所述的不同层以不同的方式进行组合而实现,或者可以基于设计、性能和成本因素而完全省略多个层。也可以包括没有特别介绍的其它层。可以使用与那些特别介绍的材料不同的材料。尽管在这里提供的很多示例将不同层描述为包括单一材料,但是应当理解,可以使用多种材料的组合,如主体和掺杂剂的混合物,或者更普通的混合物。还有,这些层可以具有各种子层。在这里给予这些不同层的名称并不是要进行严格限制。例如,在装置 200 中,空穴传输层 225 传输空穴并将空穴注入发射层 220 中,也可以介绍为空穴传输层或空穴注入层。在一个实施例中, OLED 可以介绍为具有布置在阴极与阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括单层,或者可以进一步包括如对于例如图 1 和图 2 所述的不同有机材料的多个层。

[0027] 也可以使用没有特别介绍的结构和材料,如包括聚合物材料 (PLED) 的 OLED,如授予 Friend 等人的美国专利 No. 5247190 中所公开,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。作为又一示例,可以使用具有单个有机层的 OLED。OLED 可以堆垛,例如在授予 Forrest 等人的美国专利 5707745 中所述,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。该 OLED 结构可以偏离图 1 和图 2 中所示的简单分层结构。例如,基体可以包括有角度的反射表面,以便改善输出耦合 (out-coupling),如在授予 Forrest 等人的美国专利 No. 6091195 中所述的台面结构和 / 或在授予 Bulovic 等人的美国专利 No. 5834893 中所述的坑式结构,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。

[0028] 除非另外明确说明,不同实施例的任何层都可以通过任何适合的方法来沉积。对于这些有机层,优选的方法包括热蒸发、喷墨 (如美国专利 No. 6013982 和 6087196 中所述,这两篇文献的全部内容结合到本申请中,作为参考)、有机气相沉积 (OVPD) (如授予 Forrest 等人的美国专利 No. 6337102 中所述,该文献的全部内容结合到本申请中,作为参考) 以及通过有机蒸汽喷印 (OVJP) 进行的沉积 (如美国专利 7404862 和 7431968, 和 Shtein 等人的美国专利申请公开文件 2005/0087131 中所述,这些文献的全部内容结合到本申请中,作为参考)。其它适合的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选是在氮气或惰性气体中进行。对于其它层,优选的方法包括热蒸发。优选的形成图形方法包括通过掩模沉积、冷焊接 (如在美国专利 No. 6294398 和 6468819 中所述,这两篇文献的全部内容结合到本申请中,作为参考) 以及与一些沉积方法 (如喷墨、OVJD 和 / 或 OVJP) 相关的图形形成。还可以使用其它方法。可以改变将要沉积的材料,以使得它们与特殊沉积方法兼容。

[0029] OVJP 技术可以用于多种用途中,包括在 OLED 或其它有机装置中的各种层的沉积。

一些 OVJP 系统使用包括以下步骤的沉积方法：1) 在坩埚中加热有机材料，使得它蒸发；2) 使得惰性载体气体例如氮气经过热有机材料，从而在载体气体中夹带有机蒸气；以及 3) 使得具有有机蒸气的载体气体沿管向下流动，其中，它通过喷嘴而喷射至基体上，以便形成薄的、横向形成图形的有机膜。例如，一系列的像素或者其它凸起特征可以沉积在基体上，并可以横过与基体平行的平面形成图形。目前已经发现，夹带、传输和喷射有机分子的该方法可能导致非最佳或不可接受的高“滞后时间”。如这里所使用的，OVJP 系统的“滞后时间”是指在系统首先置于沉积模式或结构中的时间和系统到达足以以恒定或基本恒定速率输出或沉积有机材料的平衡状态的时间之间的延迟。在一些结构中，“滞后时间”可以等效于在当载体气体的速率或有机物的温度变化时的时间和当在喷嘴处的沉积速率响应该变化而稳定在新值时的时间之间的延迟。通常，滞后时间可以在传输管线的长度增加时增加，或者在传输管线或喷嘴的直径减小时增加。而且，有机材料还可能在沉积运行之间当在隔离时（即在两个阀之间）保持在相对较高温度的时候，在源腔室中的压力可能变成等于在源温度下的源材料蒸气压力。为了开始沉积，阀快速开口于流动管，该流动管通常处于较低压力。这可能导致源容器中快速压力降以及有机蒸气的快速膨胀和冷却。这可能导致喷嘴的沉积速率的明显瞬变。

[0030] 为了限制这些不希望的瞬变，这里所述的高生产量 OVJP 系统可以将通过系统的蒸气流快速地从沉积输出转换至旁路系统，同时引起很小瞬变或并不引起瞬变。

[0031] 作为示例，OVJP 技术可以用于沉积像素结构，例如用于高分辨率显示器，其中，可能需要在每次显示或沉积运行中开始和停止有机材料流多次。一些用途可能需要或受益于相对较小喷嘴，例如出口直径不超过大约 30  $\mu\text{m}$  或更小的喷嘴。不过，较小喷嘴可能明显限制气体通过喷嘴和（因此）通过 OVJP 流动管的流量，这可能使得系统操作的滞后时间方面变差。例如，图 3 表示了对于使用 1mm 直径的喷嘴的试验沉积在经过一定时间时的膜厚度。如图所示，即使对于相对较大的 1mm 直径喷嘴，系统能够花费超过两个小时来达到平衡状态（其中，沉积速率可接受的高和相对恒定）。

[0032] 在一些情况下，可能希望使用小于 1mm 直径的喷嘴。不过，较小直径的喷嘴可能进一步降低从源至喷嘴的传导性，从而导致相对很长的滞后时间，这可能使得系统不能高效或不适合用于高分辨率沉积。小喷嘴还可以使得载体气体流速相对较低，这可能导致有机蒸气对着气体流扩散和源交叉污染。

[0033] 为了减小或消除这些问题，可以使用高生产量 OVJP 系统，该高生产量 OVJP 系统提供了从有机源至一个或多个相对较小沉积孔的相对很高传导性的通道。高生产量 OVJP 系统的示例在图 4A 中表示。系统可以包括外壳 410，该外壳 410 与高生产量泵或其它真空源 415 流体连通，该高生产量泵或其它真空源 415 可以通过旁通阀 450 而与外壳 410 分离。外壳 410 可以称为流动管，尽管应当知道，外壳并不需要为圆柱形或者具有恒定或均匀截面的形状。例如，外壳 410 的优选形状可以为具有半圆柱形截面或者包括基本平的的部分的其它截面的形状。源 435 可以布置在外壳 410 的一端处，旁通阀 450 布置在另一端。旁通阀可以在打开时引导或允许材料流通向泵 415，并当关闭时阻碍或防止流向泵 415。当泵 415 驱动和源阀 445 打开时，流过质量流控制器 430 的载体气体可以从一个或多个源 435 传输源分子，可以沿外壳 410 向下流动。系统还可以包括一个或多个质量流控制器 430，以便控制流过外壳 410 的载体气体流量。外壳 410 可以包括一个或多个相对较小孔 420，源材料可以通过该孔

420 排出,用于沉积在基体上。孔可以相对较小,例如直径或宽度不超过大约 5-10  $\mu\text{m}$ ,或者面积不超过大约 18-75  $\mu\text{m}^2$ 。通常,各孔在任何位置的宽度在大约 5 至大约 100  $\mu\text{m}$  的范围内。该宽度可以是直径,例如当使用圆形孔时,或者它可以是孔的最长或其它尺寸,例如当使用正方形或矩形孔时。在优选结构中,外壳 410 可以包括布置成与基体(有机材料将沉积在该基体上)基本平行的平或基本平的部分,孔布置在该部分中。优选是,孔 420 包括线性阵列的孔,因为这样的结构可能允许基体相对于孔运动,用于沉积二维阵列的材料。尽管表示为直的,但是本领域技术人员应当知道,外壳 410 可以为弯曲、直的或者它们的任意组合。优选是,外壳 410 靠近基体的部分基本或完全平行于基体,和 / 或基本或完全为平的。流动管可以有不同截面,尽管优选是包含孔 420 的边缘基本为平的。外壳 410 可以在包括孔 420 的区域中具有壁相对薄的部分。冷板 455 或其它冷表面可以布置在旁通阀和泵之间,以便收集要被收集或者循环返回系统中的过多的有机材料。

[0034] 图 4B 表示了高生产量 OVJP 系统的另一示例,它包括由稀释阀 440 和质量流控制器 425 控制的气体进口。稀释阀 440 可以用于控制在流动管 410 中载体气体流中的源材料的浓度,并可以与源控制阀 445 同时操作。如这里所述,除非另外说明,应当理解,系统的稀释分支(包括稀释质量容积控制器 425 和稀释阀 440)可以与源流量的操作同时操作或者用于提高源流量的操作,或者可以完全省略。

[0035] 操作高生产量 OVJP 系统(例如图 4A 和 4B 中所示的示例系统)的方法可以包括驱动泵 415 和打开旁通阀 450 和源阀 445。在该结构中,从源 435 通过旁通阀 450 的流动通路可以有比从源通过一个或多个孔 420 的流动通路高得多的传导性,因此,相对非常少的材料(优选是基本没有材料或没有材料)可以流过孔 420。载体气体和传输的蒸气可以通过源阀 445 和旁通阀 450 而横过流动管 410。然后,旁通阀 450 可以关闭,从而使得载体气体和传输的材料沿着流动通路穿过孔 420,然后材料可以沉积在基体上。如后面更详细所述,当旁通阀 450 打开时,从源通过旁通阀的流动通路的传导性可以比从源通过孔的流动通路的传导性大得多。源-旁通阀流动通路的传导性可以是源-孔流动通路的传导性的至少 100、200、500 或 1000 倍。因此,当旁通阀打开时,几乎没有或者没有载体气体和源材料流过该孔。优选是,当旁通阀打开时,至少大约 95% (更优选是基本全部或者大约 100%) 的、由源产生和 / 或由载体气体传输的有机分子沿着通过旁通阀的流动通路运动。类似的,当旁通阀关闭时,优选是至少大约 95% (更优选是基本全部或者大约 100%) 的传输有机分子沿着通过该至少一个孔的流动通路运动。

[0036] 这里使用的“流动通路”是指气体(例如载体气体)和在气体流中承载的其它材料(例如由气体传输的源材料的分子)沿着其运动的通路。流动通路可以包括多个特定通路,特殊气体分子或者其它物理上分离的实体可以横过该通路,例如,流动通路包括穿过多个相邻孔的各个通路。特殊流动通路具有相关传导性,该传导性表示气体和其它流体流可以横过该流动通路的容易性。流动通路的传导性可以大致与该流动通路经过的最小截面面积成比例。对于包括通过多个相对紧密间隔孔(例如在相同表面中的多个孔)的通路的流动通路,这些孔可以认为是流动通路经过的单个截面面积。在这种情况下,孔的总截面面积可以处理为流体流通过的单个截面面积,用于确定流动通路的传导性。

[0037] 操作高生产量 OVJP 系统的一种特殊示例方法在图 5 中表示。图 5A 表示了处于第一或旁通模式的高生产量 OVJP 系统,其中,旁通阀打开,载体气体流过。载体气体和有机蒸

气可以从载体气体源和有机源快速充装流动管和继续横过流动通路 510(阴影区)通过旁通阀,直到达到动态平衡。由于在旁通阀 450 和孔 420 之间的较大传导性差异,因此很少或者没有材料可以通过该孔。基体可以在该阶段进行布置或者离开孔,或者阻挡机构可以用于完全防止载体气体和有机蒸气通过该孔的任何运动。例如,盖、遮挡板、塞子、帽或者其它机构可以布置在孔上面或者孔内,以便完全阻止气体流过该孔,从而消除沉积。阻挡机构可以包括微机械部件,例如当使用微机械遮挡板时。单个装置可以用于覆盖多个孔,或者阻挡机构可以包括多个装置,各装置覆盖一个或多个孔。例如,各遮挡板可以用于覆盖各孔,或者单个帽或遮挡板可以用于覆盖多个孔。阻挡机构可以被加热,以便防止冷凝。

[0038] 图 5B 表示了处于沉积模式进行操作的过程中图 5A 中所示的 OVJP 系统。在该模式中,旁通阀可以关闭,有机蒸气和载体气体可以沿着从源通过孔 420 的流动通路 520 运动,然后,源材料可以沉积在基体上。可能希望当旁通阀关闭时减小载体气体流速,以便在流动管中保持恒定或基本恒定的压力。

[0039] 应当知道,与其它 OVJP 系统相反,如图 4 和 5 中所示的高生产量 OVJP 系统可以排除较长蒸汽传送管线,该蒸汽传送管线例如在流动管 410 和布置于基体上面的喷嘴之间。这样的蒸汽传送管线将限制蒸气沿传送管线向下流动,并可能当源首先开口于蒸气流时(例如通过打开相关阀 445 而开口)导致不希望的压力瞬变和其它影响。

[0040] 通过在装料模式和沉积模式(分别如图 5A 和 5B 中所示)之间转变,流动管可以根据需要填充或“充装”不同有机材料。这使得系统能够与管中的孔的位置相对应地沉积有机薄膜线,例如通过使得基体沿与流动管平行的方向在该孔附近运动而沉积。

[0041] 在一些结构中,一个或多个喷嘴可以附接在一个或多个孔 420 上。这里使用的“喷嘴”是指在材料离开一个或多个孔 420 之后指引、引导或以其它方式控制材料流的机构。喷嘴例如可以是与孔对齐的相对较短管。喷嘴可以有恒定截面面积,例如均匀管,或者它可以有非均匀截面面积。例如,截面面积可以与距流动管的距离成比例地减小。具有减小直径和/或截面面积的喷嘴可以称为“渐缩喷嘴”。喷嘴可以有小于孔(喷嘴附接在该孔上)的截面面积,在这种情况下,包括在喷嘴内的区域的流动通路可以至少局部由喷嘴的截面面积来限定。通常,优选是在高生产量 OVJP 系统中使用的各喷嘴有最小长度。这里使用的喷嘴长度是指流体在离开流动管的孔(喷嘴附接在该孔上)之后为了离开喷嘴而必须横过的附加距离。在这里所述的高生产量 OVJP 系统中使用的喷嘴可以有大约 0.1、0.5cm 的最小长度,或者在它们之间的任意长度。通常,喷嘴优选是可以足够短,以便不会引起附加滞后时间。例如,优选是喷嘴可以不超过大约 1cm。在一些结构中,优选是喷嘴可以不长于喷嘴直径的大约 10 倍。喷嘴的各种组合可以与一个或多个孔一起使用。例如,当使用多个孔时,单个喷嘴可以附接在各孔上,或者喷嘴可以附接在一个或多个孔上,以使得通过喷嘴的流动通路可以包括通过多个孔的流动通路。在一些结构中,可以使用例如在美国专利申请 No. 12/729479(标题为“Compact Organic Vapor Jet Printing Print Head”,申请日为 2010 年 3 月 23 日)和/或美国专利申请 No. 12/729448(标题为“Nozzle Geometry for Organic Vapor Jet Printing”,申请日为 2010 年 3 月 23 日)中所述的喷嘴和喷嘴几何形状。这两篇文献的全部内容结合到本申请中,作为参考。

[0042] 这里所述的高生产量 OVJP 系统可以以相对较短的滞后时间来操作(与其它 OVJP 系统不同,该其它 OVJP 系统可能由于有机蒸气从源至沉积区域的缓慢运行速率而具有相

当长的滞后)。可以认为,这里所述的高生产量 OVJP 系统可以获得不超过大约 1 分钟的滞后时间,优选是不超过大约 1 秒,尽管根据使用特殊系统的特殊结构或用途还可以接受其它滞后时间。

[0043] 通常,流动管可以与 OVJP 系统的其它给定物理限制(例如操作空间)所适用的宽度一样宽。优选是,流动管的截面面积足以保持在旁通流动通路和沉积流动通路之间的所需传导性比率。例如,在具有 100 个喷嘴阵列的系统中(各喷嘴的孔具有大约  $750 \mu\text{m}^2$  的截面面积),可以希望流动管具有大约  $3.75 \times 10^7 \mu\text{m}^2$  的截面面积,以便保持大约 500 : 1 的传导性比率。作为另一示例,在具有 100 个正方形孔的结构中(各孔具有大约  $30 \mu\text{m}$  的宽度),具有至少大约  $4.5 \times 10^7 \mu\text{m}^2$  的截面面积的流动管可以用于保持大约 500 : 1 的传导性比率。也可以使用 1000 : 1 或更大的传导性比率。应当理解,该示例提供为示例说明,也可以使用其它结构,例如使用不同数目或不同尺寸的喷嘴。通常,流动管的截面面积在大约  $1500 \mu\text{m}^2$  至大约  $5 \times 10^7 \mu\text{m}^2$  的范围内或者更大。作为特殊示例,设置成沉积具有 1000 线的显示器的系统可以使用等效于 21mm 管或者具有大约 1150-1200mm<sup>2</sup> 截面面积的流动管。OVJP 系统的整个结构或者它的一部分可以小型化,例如通过使用 MEMS、微流体和 / 或本领域技术人员已知的其它制造方案来蚀刻至硅或其它合适材料中。

[0044] 在图 5A-B 所示的各模式中,稀释阀可以打开或关闭,且稀释气体供给系统中,以便调节由系统输出的有机材料的浓度。除非另外特别说明,使用稀释源和相关阀不会对流动状态或不同流动状态之间的差异产生较大影响,如本文中所述。本领域技术人员很容易知道在这里所述的 OVJP 系统和方法中的稀释源的基本使用和操作。

[0045] 这里所述的高生产量 OVJP 的各种部件和部分可以被加热,以便防止在这些部件上凝结。例如,参考图 4-5,任意或全部的源阀 445、旁通阀 450 和外壳 410 可以被加热。外壳 410 可以非均匀加热,例如,在它被加热以便在外壳中产生温度梯度的情况下。

[0046] 如前所述,流动通路可以经过在单个表面中的多个孔。例如,在这里所述的高生产量 OVJP 系统中,流动通路可以经过在流动管中的多个相对较小孔。为了估计或计算该流动通路的传导性,孔可以处理成截面面积等于各个孔的截面面积总和的单个孔。通常,这种近似技术在孔更紧密间隔时更准确,这样,通过孔的气体流基本不会受到插入其间的材料的影响。

[0047] 对于图 4-5 所述的一个或多个孔以及附接在它上面的任何喷嘴都可以有这样的尺寸,该尺寸选择为匹配或产生在沉积于基体上的有机材料薄膜中的所需特征。例如,这里所述的 OVJP 系统可以用于在有机膜中沉积多个独立的、物理分离的特征,例如用于显示器或其它发光装置的像素。孔和形成的特征可以有从大约  $5-10 \mu\text{m}$  至大约  $100 \mu\text{m}$  范围内的宽度或直径。合适孔尺寸的特殊示例包括具有  $5-100 \mu\text{m}$  直径的圆形孔、具有  $5-100 \mu\text{m}$  宽度的正方形孔、以及具有  $5-100 \mu\text{m}$  宽度和  $5-100 \mu\text{m}$  长度的矩形孔。作为特殊示例,可以使用具有大约  $30 \times 100 \mu\text{m}$  尺寸的矩形孔来沉积具有相同或大致相同尺寸的像素。如前所述,可以使用多个孔,并可以建模为截面面积等于或相当于孔的总截面面积的单个孔,用于确定通过这些孔的流动通路的传导性。例如,当使用多个孔来沉积特征例如像素时,如前所述,可以使用线性或二维阵列的孔。在一些结构中,可以使用大约 100-1000 个孔。在特殊结构中,可以使用 100-1000 个具有  $30 \times 100 \mu\text{m}$  尺寸的孔(因此提供了大约  $3 \times 10^6 - 3 \times 10^7 \mu\text{m}^2$  的总截面面积),以便沉积像素或其它特征的阵列。其它尺寸也可以使用。

[0048] 通常,通过孔的传导性可以建模为“气体生产量”的比率,即横过流动通路的气体容积与在孔两侧区域之间的压力差的比值。对于较短的近似圆形孔和在分子流动状态(努森数小于 1)中的压力,传导性  $C$  与  $vA$  成比例,其中,  $v$  是平均分子速度,  $A$  是孔的截面面积。当孔的厚度增加时,截面面积对传导性有更大的影响。对于较长的基本圆形管和分子流动状态,传导性与  $vd^3/L$  成比例,其中,  $d$  是管直径,  $L$  是长度。因为这里所述的 OVJP 系统通常在分子流动状态中操作,因此流动通路经过的最小截面面积可以用作一个流动通路相对于另一流动通路的相对传导性的可靠指示。因此,高生产量 OVJP 系统可以在流动管的截面面积和输出孔的截面面积之间的关系方面被介绍。优选是,流动管的截面面积可以作为一个或多个孔的截面面积的至少大约 100 倍,更优选是至少大约 200 倍,更优选是至少大约 500 倍。为了比较目的,特殊流动通路经过的最小孔可以用作流动通路的传导性的限制因素。因此,如前所述,这里所述的流动通路的传导性是指通过最小孔或一组孔(流动通路经过该孔)的传导性。关注的其它值可以包括:流动通路的平均传导性,它是指对于各孔或其它外壳(流动通路经过该孔或外壳)的估计或计算的传导性的平均值;以及计算的传导性,它是指流动通路的精确建模或计算的传导性。

[0049] 根据本发明实施例制造的装置可以包含在多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监测器、电视、广告牌、用于内部或外部照明和/或发信号的灯、平视显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、手机、个人数字助理(PDA)、便携式计算机、数码相机、摄像放像机、取景器、微显示器、车辆、大面积墙、剧院或体育场屏幕、或者标志。可以使用各种控制机构来对根据本发明制造的装置进行控制,包括被动基质以及主动基质。很多装置将用于对人舒适的温度范围内,如  $18^{\circ}\text{C}$  至  $30^{\circ}\text{C}$ 、更优选在室温下 ( $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ )。

[0050] 这里所述的材料和结构可以在除 OLED 之外的装置中应用。例如,其他光电子装置如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更通常,有机装置如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0051] 应当理解,这里所述的各种实施例只是示例,而不是将限制本发明的范围。例如,这里所述的很多材料和结构可以由其它材料和结构来代替,而并不背离本发明的精神。因此,要求保护的本发明可以包括来自这里所述的特殊示例和优选实施例的变化形式,如本领域技术人员可知。应当知道,本发明为何工作的各种理论并不是进行限制。

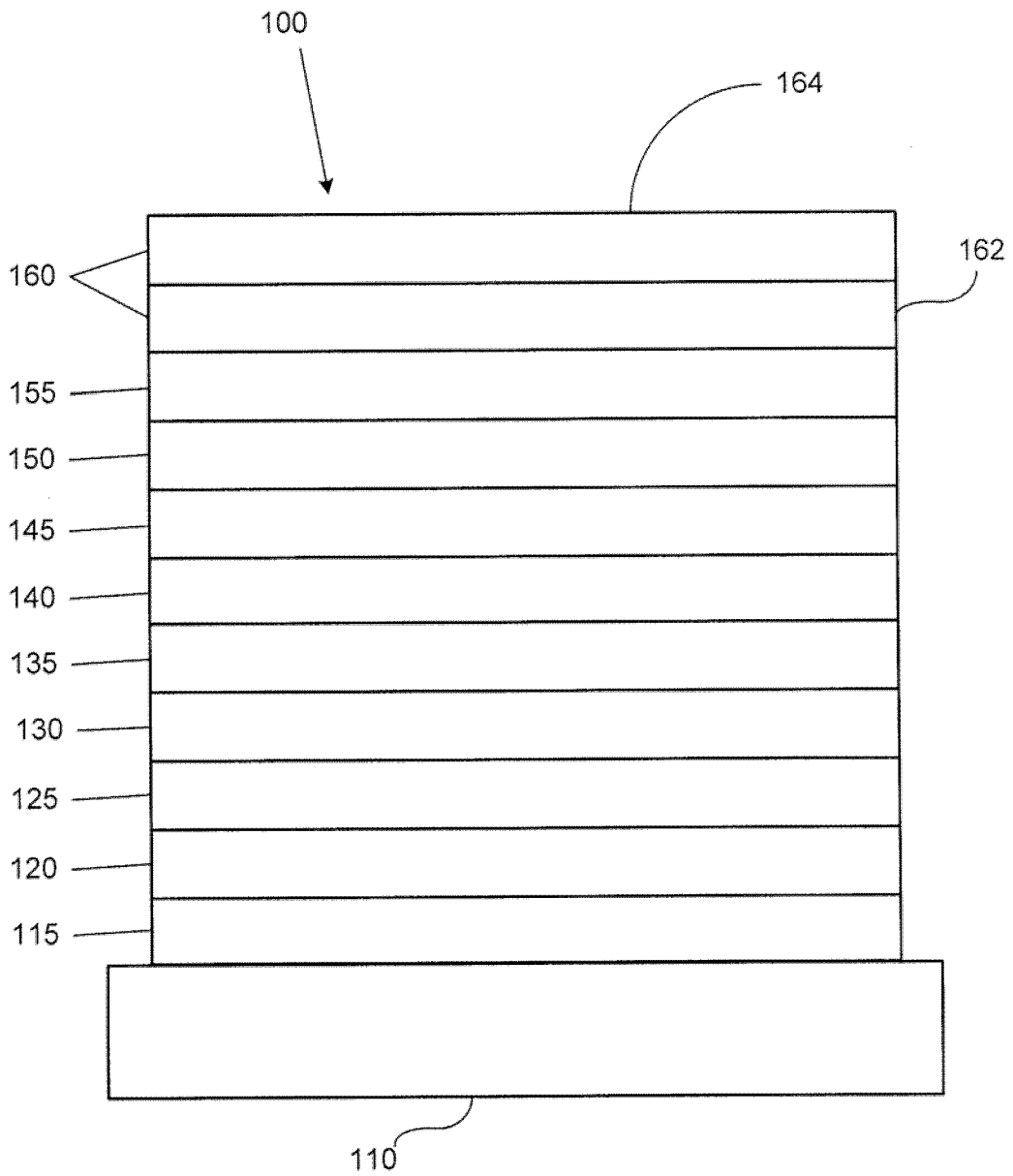


图 1

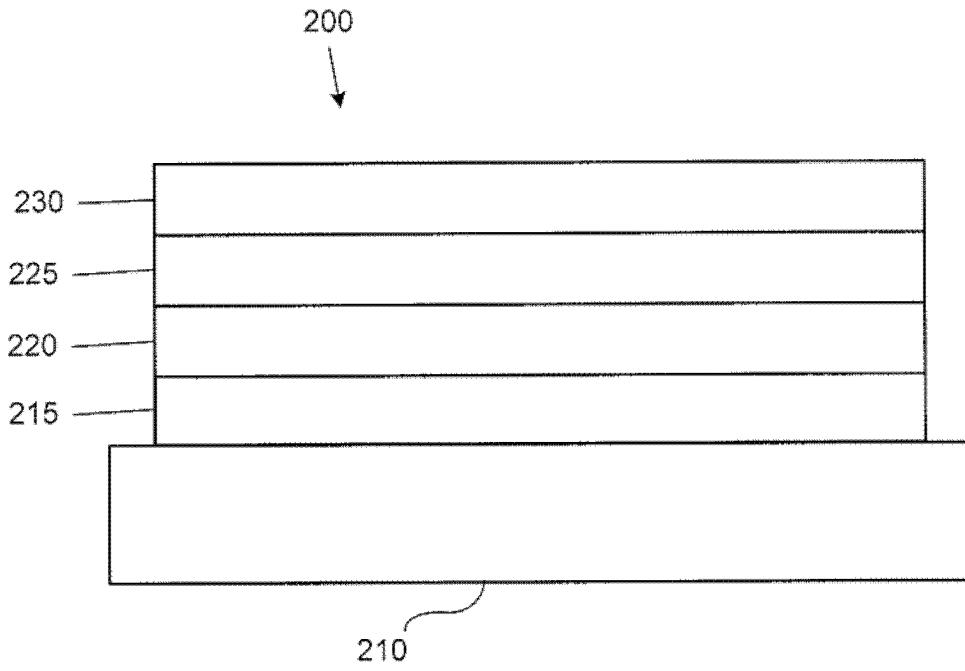


图 2

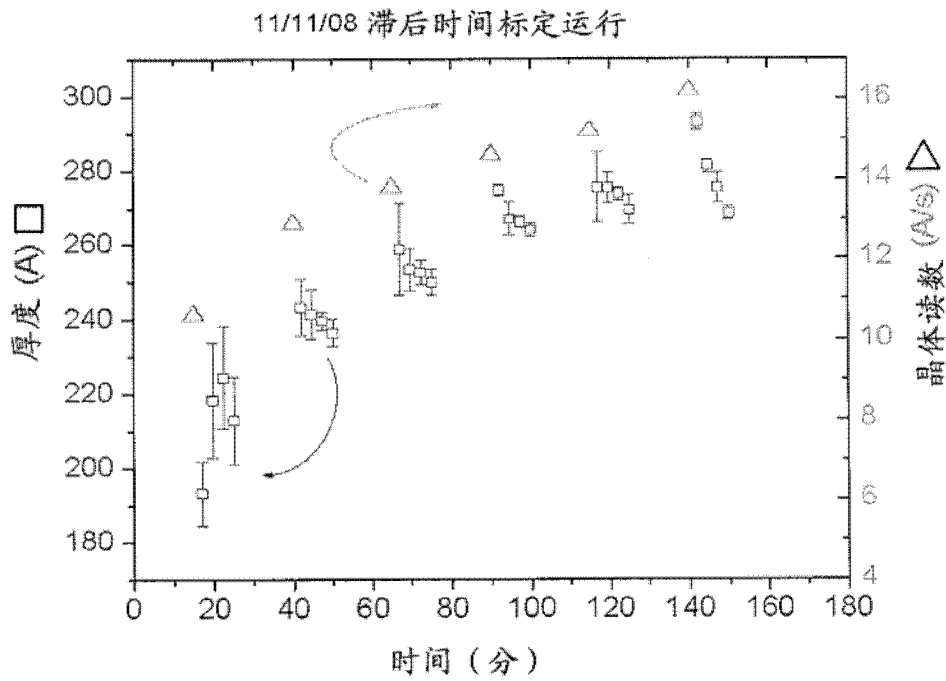


图 3

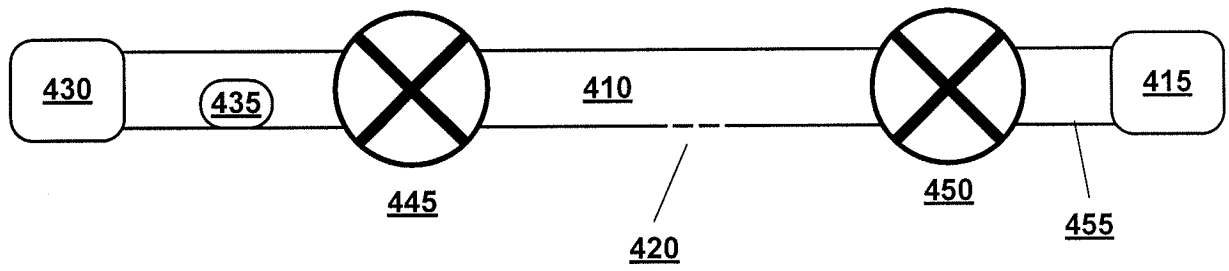


图 4A

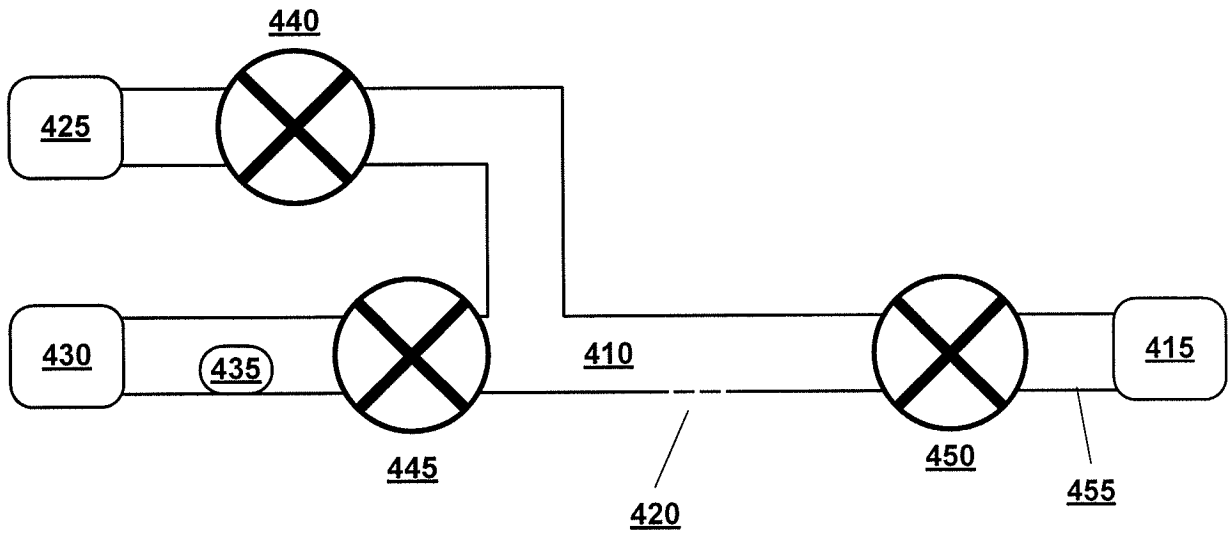


图 4B

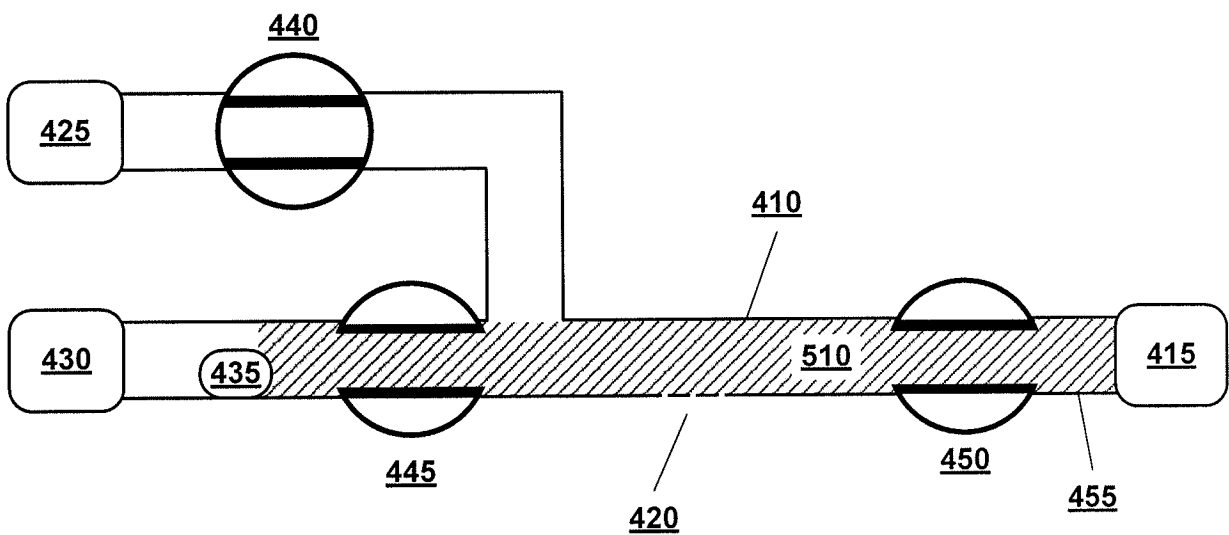


图 5A

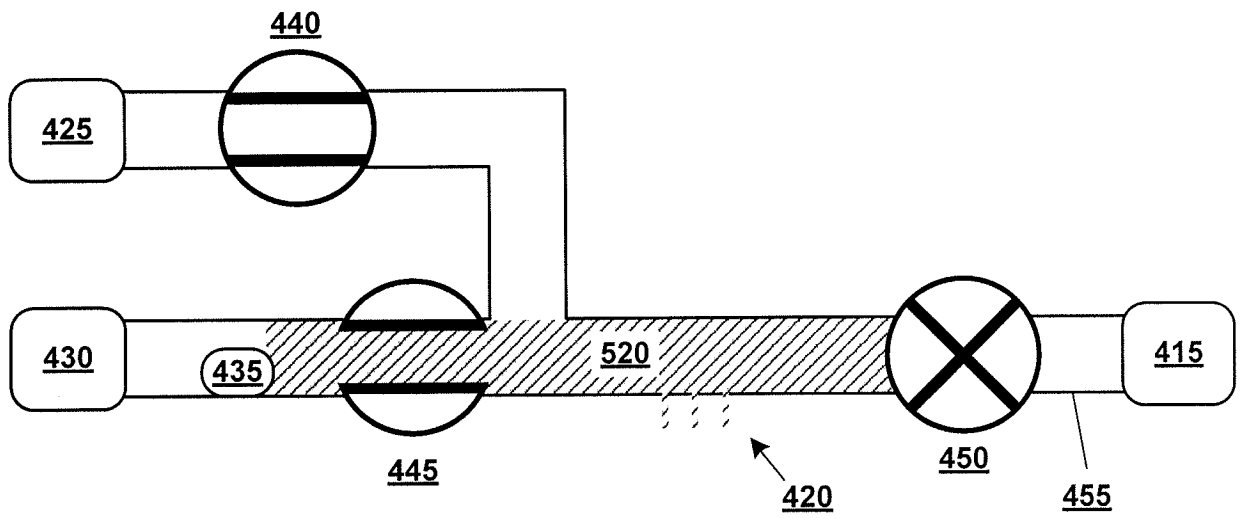


图 5B