



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102362338 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 22

(21) 申请号 201080012032. 3

H01L 51/05 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 09

H01L 29/786 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 31/042 (2006. 01)

61/158, 464 2009. 03. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/026669 2010. 03. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02010/104857 EN 2010. 09. 16

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R · J · 切斯特菲尔德 J · 巴特勒

P · A · 桑特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

H01L 21/208 (2006. 01)

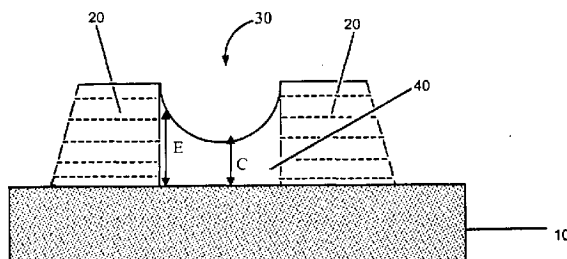
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

(54) 发明名称

形成电活性层的方法

(57) 摘要

本发明提供了用于形成电活性材料层的方法。所述方法包括:将包含电活性材料和至少一种溶剂的液体组合物沉积在工件上以形成湿层;将所述工件上的湿层放入到包含吸附性固体材料的真空室中;并且在 -25°C 至 80°C 范围内的受控温度下在 10^{-6} 托至1,000托范围内的施加真空下,将所述湿层处理1-100分钟。



1. 真空干燥的方法,所述方法包括以下步骤:
将包含成膜材料和至少一种溶剂的液体组合物沉积在工件上以形成湿层;
将所述工件上的湿层放入到包含吸附性固体材料的真空室中;并且
在 -25° 至 80°C 范围内的受控温度下在 10^{-6} 托至 1,000 托范围内的施加真空下,将所述湿层处理 1-100 分钟时段。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述吸附性固体材料选自活性炭、沸石、和高孔隙率基底。
3. 权利要求 2 的方法,其中所述高孔隙率基底由选自有机、陶瓷和金属材料材料制成。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述金属材料选自铜、镍、铝、和不锈钢。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述溶剂具有小于 10^{-2} 托的蒸汽压。
6. 形成电活性材料层的方法,所述方法包括以下步骤:
提供具有至少一个主动区域的工件;
将包含所述电活性材料和至少一种溶剂的液体组合物沉积在所述主动区域内的工件上以形成湿层;
将所述工件上的湿层放入到包含吸附性材料的真空室中;
在 -25 至 80°C 范围内的受控温度下在 10^{-6} 托至 1,000 托范围内的真空下,将所述工件上的湿层处理 1-100 分钟第一时段,以形成部分干燥的层;
将部分干燥的层加热至 100°C 以上的温度持续 1-50 分钟第二时段,以形成干燥层,
其中所述干燥层在所述主动区域中具有基本上平的轮廓。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述干燥层在 90% 以上的所述主动区域具有小于 $\pm 10\%$ 的厚度变化。
8. 权利要求 6 的方法,其中通过选自喷墨印刷和连续喷涂的技术来沉积所述液体组合物。
9. 权利要求 6 的方法,其中所述工件具有多个主动区域。
10. 权利要求 9 的方法,其中所述电活性材料包含基质材料和对应于第一颜色的光敏性客体材料,并且所述液体组合物被沉积在所述主动区域的第一部分中。
11. 权利要求 10 的方法,其中将第二液体组合物沉积在所述主动区域的第二部分中,所述第二液体组合物包含第二基质材料和对应于第二颜色的第二光敏性客体材料。
12. 权利要求 11 的方法,其中将第三液体组合物沉积在所述主动区域的第三部分中,所述第三液体组合物包含第三基质材料和对应于第三颜色的第三光敏性客体材料。
13. 权利要求 6 的方法,其中所述吸附性固体材料选自活性炭、沸石、和高孔隙率基底。
14. 权利要求 13 的方法,其中所述高孔隙率基底由选自有机、陶瓷和金属材料材料制成。
15. 权利要求 14 的方法,其中所述金属材料选自铜、镍、铝、和不锈钢。
16. 权利要求 6 的方法,其中所述溶剂具有小于 10^{-2} 托的蒸汽压。
17. 权利要求 6 的方法,其中在 $20-80^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下在 10^{-2} 至 10 托范围内的压力下,将所述工件上的湿层处理 5-25 分钟时间。
18. 权利要求 6 的方法,其中在 $30-60^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下在 10^{-2} 至 1 托范围内的压力下,将所述工件上的湿层处理 5-15 分钟时间。

19. 权利要求 6 的方法,其中在 -25° -10°C 范围内的温度下在 1 至 1000 托范围内的压力下,将所述工件上的湿层处理 5-25 分钟时间。

20. 权利要求 6 的方法,其中在 -10 至 0°C 范围内的温度下在 10 至 100 托范围内的压力下,将所述工件上的湿层处理 5-15 分钟时间。

形成电活性层的方法

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请根据 35 U.S.C. § 119(e), 要求 2009 年 3 月 9 日提交的临时申请 61/158, 464 的优先权, 所述文献全文以引用方式并入。

[0003] 背景信息

[0004] 公开领域

[0005] 一般来讲, 本公开涉及形成电活性层的方法。它还涉及具有由所述方法制得的至少一个电活性层的电子器件。

[0006] 相关领域说明

[0007] 电子器件可包括液晶显示器 (“LCD”)、有机发光二极管 (OLED) 显示器、薄膜晶体管 (TFT) 阵列、太阳能电池等。电子器件的制造可使用溶液沉积技术来进行。一种制备电子器件的工艺为通过印刷 (例如, 喷墨印刷、连续印刷等) 将有机层沉积到基底上。在印刷工艺中, 被印刷的液体组合物包括溶液、分散体、乳液、或具有有机溶剂、具有含水溶剂或具有组合溶剂的悬浮液中的有机材料。在印刷之后, 溶剂被蒸发掉并且有机材料保留下来以形成电子器件的有机层。

[0008] 持续需要能获得具有改善性能的装置的沉积方法。

[0009] 发明概述

[0010] 提供了用于真空干燥的方法。所述方法包括:

[0011] 将包含成膜材料和至少一种溶剂的液体组合物沉积在工件上以形成湿层;

[0012] 将所述工件上的湿层放入到包含吸附性固体材料的真空室中;

[0013] 在 -25°C 至 80°C 范围内的受控温度下在 10^{-6} 托至 1, 000 托范围内的施加真空下, 将所述湿层处理 1-100 分钟。

[0014] 还提供了形成电活性材料层的方法。所述方法包括以下步骤:

[0015] 提供具有至少一个主动区域的工件;

[0016] 将包含电活性材料和至少一种溶剂的液体组合物沉积在主动区域内的工件上以形成湿层;

[0017] 将所述工件上的湿层放入到包含吸附性固体材料的真空室中;

[0018] 在 -25°C 至 80°C 范围内的受控温度下在 10^{-6} 托至 1, 000 托范围内的真空下, 将工件上的湿层处理 1-100 分钟第一时段, 以形成部分干燥的层;

[0019] 将部分干燥的层加热至 100°C 以上的温度持续 1-50 分钟第二时段, 以形成干燥层,

[0020] 其中所述干燥层在所述主动区域中具有基本上平的轮廓。

[0021] 以上概述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的, 而不是对本发明进行限制, 本发明受所附权利要求的限定。

[0022] 附图简述

[0023] 附图中示出了实施方案, 以增进对本文所述概念的理解。

[0024] 图 1 包括具有非均匀膜厚度的干燥电活性膜的图示。

[0025] 图 2 包括具有基本上平的轮廓的干燥电活性膜的图示。

[0026] 图 3 包括示例性电子器件的图示。

[0027] 图 4 包括来自实施例 1 的层厚度图。

[0028] 图 5 包括来自比较实施例 A 的层厚度图。

[0029] 技术人员理解,附图中的物体是以简洁明了的方式示出的并且不一定按比例绘制。例如,图中一些物体的尺寸相对于其他物体可能有所放大,以便于更好地理解实施方案。

[0030] 发明详述

[0031] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述,并且仅是示例性而非限制性的。在读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其他方面和实施方案也是可能的。

[0032] 通过阅读以下的发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先说明术语的定义与阐明,接著说明真空干燥、电活性层、电子器件,并且最后说明实施例。

[0033] 1. 术语的定义和说明

[0034] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0035] 术语“孔径比”是指供发射或响应辐射的像素面积与所述像素总面积的比例。

[0036] 当涉及层、材料、构件或结构时,术语“电荷传输”是指此层、材料、构件或结构相对有效率且少电荷损耗地促进该电荷迁移通过该层、材料、构件或结构的厚度。“空穴传输”是指正电荷的电荷传输。“电子传输”是指负电荷的电荷传输。虽然发光材料也可具有某些电荷传输特性,但术语“电荷传输层、材料、构件、或结构”并不旨在包括其主要功能为发光的层、材料、构件、或结构。

[0037] 涉及层或材料时,术语“电活性”旨在表示电性促进器件运作的层或材料。活性材料的实例包括但不限于传导、注入、传输或阻挡电荷的材料,其中电荷可为电子或空穴,或发射辐射或当接收辐射时呈现出电子-空穴对的浓度变化的材料。非活性材料的实例包括但不限于平面化材料、绝缘材料、以及环境保护材料。

[0038] 术语“电子器件”旨在表示电路、电子元件、或它们的任何组合的集合,当被适当地电连接并由适当的电位供电时,所述集合集体地执行某种功能。电子器件可被包括在某个系统中或成为所述系统的一部分。电子器件的实例包括但不限于显示器、传感器阵列、电脑系统、航空电子系统、汽车、蜂窝式电话、其它消费或工业性电子产品、或它们的任何组合。

[0039] 术语“客体材料”旨在表示处在包括基质材料的层内的材料,与缺乏此类材料时所述层的电子特性或辐射发射、接收或过滤的波长相比,所述客体材料改变所述层的电子特性或辐射发射、接收或过滤的靶向波长。

[0040] 当涉及层、材料、构件或结构时,术语“空穴注入”旨在表示与阳极相邻并且促进电极功能的导电或半导体材料、层、构件或结构。

[0041] 术语“基质材料”旨在表示通常呈层形式的材料,客体材料可被加入或不加入到所述基质材料中。基质材料可或不具有发射、接收或过滤辐射的电子特性或能力。

[0042] 术语“层”与术语“膜”可互换使用,并且是指覆盖所需区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件,也可以小如例如实际可视显示器的特定功能区,

或者小如单个子像素。

[0043] 术语“液体组合物”旨在表示如下的材料,所述材料溶解在液体介质中以形成溶液,分散在液体介质中以形成分散体,或悬浮在液体介质中以形成悬浮液或乳液。

[0044] 术语“液体介质”旨在表示溶液、分散体、悬浮液或乳液中的液体。术语“液体介质”的使用与是否存在一种或多种溶剂无关,因此,液体介质以该术语的单数或复数形式(即,液体介质)来使用。

[0045] 术语“像素”旨在表示阵列的最小的完整重复单元。术语“子像素”旨在表示像素的一部分,所述部分仅构成像素的局部而非全部。在全彩显示屏中,全彩像素可包含三个子像素,所述子像素具有处在红色、绿色和蓝色光谱区中的基色。单色显示器可包括像素但无子像素。传感器阵列可包括像素,所述像素可包括或不包括子像素。

[0046] 术语“工件”旨在表示工序的任何特定点处的基底。注意到,基底在工序期间可能没有显著的变化,而工件在工序期间显著变化。例如,在工序开始时,基底和工件是相同的。在基底上形成层后,基底没有变化,但是工件现包括基底和层。

[0047] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B :A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0048] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0049] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000-2001)中的“新命名法”公约。

[0050] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

[0051] 本文未描述的有关特定材料、加工方法和电路的许多细节均是常规的,并且可以在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏和半导体构件领域的教科书和其他来源中找到。

[0052] 2. 真空干燥

[0053] 在将材料干燥形成膜时,重要的是,所述真空室不被溶剂饱和,在被溶剂饱和的情况下不会发生进一步的干燥。就具有低沸点和高蒸气压的溶剂而言,该步骤中所述溶剂易于通过机械真空泵来去除。然而,在一些实施方案中,所述溶剂中的至少一种组分具有 100℃或更高的沸点,和小于 10^{-2} 托的室温蒸气压。典型的机械真空泵无法连续去除该类溶剂。

[0054] 用于低蒸气压溶剂的一种方法是使用热壁大真空室和惰性气体吹扫,以去除所述溶剂并且防止溶剂在真空室中积累。相对于待干燥部分,所述室必须较大,以使所有溶剂渗入到该室体积和壁中。在部件间施加惰性气体吹扫例如用氮气吹扫,以从所述室中吹出所述溶剂,并且将所述溶剂吹入到位于所述室以外的捕集器中。然而,该方法对于较大部件并不实用,例如商业型 G4 与其以上者。G4 尺寸可依制造者而变化,但是一般在 950mm 乘 720mm 的范围内。具有所需尺寸的加热室目前不可商购获得,并且在设计与建造上将非常昂贵。此外,氮气吹扫步骤将导致不可接受的长 TACT 时间。

[0055] 在一个实施方案中,用于真空干燥的方法包括:

[0056] 将包含成膜材料和至少一种溶剂的液体组合物沉积在工件上以形成湿层;

[0057] 将所述工件上的湿层放入到包含吸附性固体材料的真空室中;

[0058] 在 -25°C 至 80°C 范围内的受控温度下在 10^{-6} 托至 1,000 托范围内的施加真空下,将所述湿层处理 1-100 分钟。

[0059] 成膜材料的性质将取决于所形成层的期望应用。所述材料可为小分子材料或聚合材料。所述材料可以是活性的或惰性的。可根据需要,由该方法将所述材料部分地或完全地干燥。溶剂为成膜材料可溶解或分散于其中并且可沉积形成膜的溶剂。溶剂的选择将取决于所使用的成膜材料。

[0060] 吸附性材料一般为能够吸收溶剂蒸气的微孔固体。吸附性固体材料的实施例包括但不限于活性炭、沸石、和高孔隙率基底。活性炭或沸石可存在于惰性基质中。高孔隙率基底可由有机、陶瓷或金属材料制成。金属材料的实例包括但不限于铜、镍、铝、和不锈钢。这些基底提供用于 OLED 显示器的无颗粒加工。此外,所述基底具有可调孔径和大范围的可利用表面积。所述基底可重复再生。陶瓷和金属基底尤其是这样,有机基底也是这样。再生一般涉及在分离的真空烘箱中加热至够高的温度,以将吸附于客体材料中的溶剂去除。可选择多孔基底的形状和间隔,以调整干燥速率和均匀性,以获得改善的干燥膜均匀性。

[0061] 3. 电话性层

[0062] 当通过液相沉积方法形成层时,干燥膜在整个膜区域中通常不具有均匀的厚度。这可能是由基底中的表面不均匀、边缘效应、整个湿膜上的蒸发率差异等所造成。在一些实施方案中,通过液相沉积方法将电话性材料施加到具有物理围堵结构的工件上,所述物理围堵结构通常称为井结构。干燥膜可具有不均匀的厚度,如图 1 所示。可具有额外层的基底 10 具有标示为 20 的围堵结构,所述围堵结构界定了开口 30。干燥的电话性膜标示为 40。在与基底平面呈垂直的方向上测量所述膜的厚度。可发现,E 处的厚度明显大于 C 处的厚度。这种电话性层中的厚度不均匀性对器件性能会有不利的影响。在 OLED 中,发光层中的不均匀性可能导致不期望的影响,如颜色差异、较低的效率、和较低的使用寿命。

[0063] 本文还描述了形成电话性材料层的方法。所述方法依次包括以下步骤:

[0064] 提供具有至少一个主动区域的工件;

[0065] 将包含电话性材料和至少一种溶剂的液体组合物沉积在主动区域内的工件上以形成湿层;

[0066] 将所述工件上的湿层放入到包含吸附性材料的真空室中;

[0067] 在 -25°C 至 80°C 范围内的受控温度下在 10^{-6} 托至 1,000 托范围内的真空下,将工件上的湿层处理 1-100 分钟第一时段,以形成部分干燥的层;

[0068] 将部分干燥的层加热至 100℃ 以上的温度持续 1-50 分钟第二时段,以形成干燥层,

[0069] 其中所述干燥层在所述主动区域中具有基本上平的轮廓。

[0070] 术语“基本上平”旨在表示层在 90% 以上的层面积上具有不大于 $\pm 15\%$ 的厚度差异。在一些实施方案中,在 90% 以上的层面积上,厚度差异不大于 $\pm 10\%$ 。具有基本上平的轮廓的电话性层示于图 2 中。如图 1 中所示,基底 10 具有标示为 20 的围堵结构,所述围堵结构限定开口 30。干燥后所沉积的电话性膜标示为 40。所述膜具有基本上平的轮廓,E' 处的厚度仅稍微大于 C' 处的厚度。

[0071] 所述工件包括基底和任何所期望的居间层。在一些实施方案中,所述工件为其上具有图案化阳极层的 TFT 基底。在一些实施方案中,所述工件还具有液体围堵结构。在一些实施方案中,所述工件还具有第一电话性层,并且根据本文所述方法,在所述第一电话性层上沉积第二电话性层。

[0072] 所述工件具有至少一个主动区域。所述主动区域是装置的功能区域。在一些实施方案中,所述工件具有多个主动区域。在一些实施方案中,所述主动区域对应于像素或子像素单元。

[0073] 通过液体组合物将电话性材料沉积在工件上,形成湿层。可使用任何液体介质,只要所述电话性材料能够分散于其中形成基本上均匀的溶液、分散体、乳液或悬浮液。可使用含水、半含水和非含水液体介质。所用的确切液体介质将取决于所用的电话性材料。

[0074] 在一些实施方案中,所述电话性材料为空穴注入材料。在一些实施方案中,所述电话性材料为空穴传输材料。在一些实施方案中,所述电话性材料为基质材料和光敏客体材料的组合。

[0075] 可使用包括连续和不连续技术在内的任何液相沉积技术。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。不连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。在一些实施方案中,沉积技术选自喷墨印刷和连续喷涂。

[0076] 液体组合物沉积在所述工件一个或多个主动区域内的至少一个第一部分中。在一些实施方案中,所述电话性材料为空穴注入材料或空穴传输材料,并且沉积在所述工件的所有主动区域中。在一些实施方案中,液体组合物包含与第一颜色有关的光敏材料,并且被沉积在第一组主动区域中。然后将包含与第二颜色有关的第二光敏材料的第二液体组合物沉积在第二组主动区域中。然后将包含与第三颜色有关的第三光敏材料的第三液体组合物沉积在第三组主动区域中。

[0077] 接着将湿层进行部分地干燥。这是指,去除大部分但不是所有的液体介质。在一些实施方案中,去除大于 75 重量%的液体介质;在一些实施方案中,去除大于 85 重量%的液体介质。在一些实施方案中,去除小于 99 重量%的液体介质;在一些实施方案中,去除小于 95 重量%的液体介质。在受控温度、真空压力及时间的条件下进行该部分干燥步骤。

[0078] 温度、压力和时间的确切条件将取决于液体介质的组成以及基底与井材料的液体相互作用。选择适当的温度和压力条件来平衡干燥速率(通过蒸气压力和移除速率)和基底/液体相互作用。液体介质的表面张力和粘度控制基底的湿度,并且必须在选择干燥用的适当温度和压力时将其考虑在内。

[0079] 在一些实施方案中,液体介质包含至少两种液体组分,并且至少一种组分具有大于 100℃的沸点。在一些实施方案中,在 20℃ -80℃范围内的温度下在 10^{-2} 托至 10 托范围内的压力下,将部分干燥步骤进行 5-25 分钟时间。在一些实施方案中,在 30℃ -60℃范围内的温度下在 10^{-2} 托至 1 托范围内的压力下,将部分干燥步骤进行 5-15 分钟时间。

[0080] 在一些实施方案中,所述液体介质包含一种或多种液体组分,每一种具有小于 150℃,在一些实施方案中小于 120℃的沸点。在一些实施方案中,在 -25℃至 10℃范围内的温度下在 1 至 1000 托范围内的压力下,将部分干燥步骤进行 5-25 分钟时间。在一些实施方案中,在 -10℃至 0℃范围内的温度下在 10 托至 100 托范围内的压力下,将部分干燥步骤进行 5-15 分钟时间。

[0081] 然后将所述工件加热至 100℃以上的温度持续 1-50 分钟第二时段。在一些实施方案中,所述温度在 110℃ -150° 范围内,并且加热时间在 10-30 分钟的范围内。

[0082] 在一些实施方案中,液体组合物包含光敏材料,并且与第一、第二和第三颜色有关的三种不同的组合物被沉积在第一、第二和第三组主动区域中。在此情况中,在沉积每一种颜色后进行部分干燥和加热步骤。作为另外一种选择,可沉积三种不同颜色,然后实施部分干燥和加热步骤。在一些实施方案中,单个干燥步骤对于制造工艺而言更加实用。

[0083] 4. 电子器件

[0084] 提供了具有至少一个主动区域的电子器件,所述主动区域包含阳极、阴极、和介于其间的至少一个电活性层,其中所述电活性层通过液相沉积形成,并且在主动区域中具有基本上平的轮廓。

[0085] 可用于本文所述方法的装置包括有机电子器件。术语“有机电子器件”或有时仅称为“电子器件”,旨在表示包含一个或多个有机半导体层或材料的器件。有机电子器件包括但不限于:(1) 将电能转换成辐射的器件(例如,发光二极管、发光二极管显示屏、二极管激光器、或发光面板);(2) 使用电子方法探测信号的器件(例如,光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、红外(“IR”)探测器、或生物传感器);(3) 将辐射转换成电能的器件(例如,光伏器件或太阳能电池);(4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件(例如,晶体管或二极管);或(1)至(4)项中所述器件的任何组合。

[0086] 如图 3 所示,器件 100 的一个实施方案具有阳极层 110、光敏层 140、和阴极层 160。术语“光敏”旨在表示表现出电致发光性或感光性的任何材料。还示出了三个任选层:空穴注入层 120;空穴传输层 130;和电子注入/传输层 150。阳极与阴极中的至少一个是透光的,使光能够通过该电极。

[0087] 器件可包括载体或基板(未示出),其能够邻近阳极层 110 或阴极层 160。最常见的是,载体邻近阳极层 110。载体可以是柔性的或刚性的、有机的或无机的。载体材料的实例包括但不限于玻璃、陶瓷、金属、和塑料膜。

[0088] 阳极层 110 为与阴极层 160 相比对注入空穴更有效的电极。因此,阳极具有比阴极更高的功函数。阳极可以包括包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合氧化物的材料。合适的材料包括 2 族元素(即铍、镁、钙、锶、钡、镭)、11 族元素、4、5 和 6 族元素、以及 8 至 10 族过渡元素的混合氧化物。如果阳极层 110 要为透光的,则可以使用 12、13 和 14 族元素的混合氧化物,例如氧化铟锡。如本文所用,短语“混合氧化物”是指具有选自 2 族元

素或者 12、13 或 14 族元素的两种或更多种不同阳离子的氧化物。用于阳极层 110 的材料的一些非限制性具体实例包括但不限于氧化铟锡 (“ITO”)、氧化铟锌 (“IZO”)、氧化铝锡 (“ATO”)、金、银、铜、和镍。

[0089] 在一些实施方案中,在阳极上具有液体围堵图案(未示出)。术语“液体围堵图案”旨在表示当液体在工件上流动时起到限制或引导液体在区或区域内流动的主要作用的图案。液体围堵图案可为物理围堵结构或化学围堵层。物理围堵结构可包括阴极分隔件或井结构。术语“化学围堵层”旨在表示图案层,所述层通过表面能效应而不是物理屏障结构来包含液体材料或限制液体材料的扩散。当涉及层时,术语“被包含”旨在表示该层不会显著扩散到其所沉积的区域之外。术语“表面能”是指由材料产生单位面积表面所需的能量。表面能的特性在于具有给定表面能的液体材料不会润湿具有更低表面能的表面。

[0090] 空穴注入层 120 可以由聚合物材料形成,如聚苯胺(PANI)或聚乙炔二氧噻吩(PEDOT),所述聚合材料通常掺入有质子酸。质子酸可以是例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。空穴注入层 120 可以包含电荷转移化合物等,如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。在一个实施方案中,空穴注入层 120 由导电聚合物和成胶体聚合酸的分散体制成。此类材料在例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637 和 2005-0205860 中有所描述。

[0091] 在一些实施方案中,任选的空穴传输层 130 存在于阳极层 110 和光敏层 140 之间。在一些实施方案中,任选的空穴传输层存在于缓冲层 120 和光敏层 140 之间。空穴传输材料的实例已概述于例如 1996 年 Y. Wang 的“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第四版第 18 卷第 837-860 页中。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可使用。通常使用的空穴传输分子包括但不限于:4,4',4"-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯胺(TDATA);4,4',4"-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)-三苯胺(MTDATA);N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD);1,1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC);N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD);四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA); α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS);对(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(DEH);三苯胺(TPA);二[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP);1-苯基-3-[对-(二乙氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙氨基)苯基]吡啶林(PPR 或 DEASP);1,2-反-二(9H-吡啶-9-基)环丁烷(DCZB);N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB);N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)对二氨基联苯(α -NPB);以及卟啉化合物例如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物包括但不限于聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚硅烷、聚二氧噻吩、聚苯胺、以及聚吡咯。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺杂到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中,来获得空穴传输聚合物。

[0092] 根据器件的应用,光敏层 140 可以通过施加的电压激活的发光层(例如在发光二极管或发光电化学电池中),即响应辐射能并且在施加偏压或不施加偏压的情况下产生信号(例如在光电探测器中)的材料层。在一个实施方案中,光敏材料为有机电致发光(“EL”)材料。任何 EL 材料均可用于该器件,所述材料包括但不限于小分子有机荧光化合物、荧光和磷光金属络合物、共轭聚合物、以及它们的混合物。荧光化合物的实例包括但不限于嵌二萘、花类、红荧烯、香豆素、它们的衍生物、以及它们的混合物。金属络合物的实例

包括但不限于金属螯合 8- 羟基喹啉酮化合物,如三 (8- 羟基喹啉) 铝 (Alq_3);环金属铱和铂电致发光化合物,如在 Petrov 等人的美国专利 6, 670, 645 以及已公布的 PCT 专利申请 WO 03/063555 和 WO 2004/016710 中所公开的铱与苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配体的络合物,以及在例如已公布的 PCT 专利申请 WO 03/008424、WO 03/091688、和 WO 03/040257 中所述的有机金属络合物、以及它们的混合物。Thompson 等人在美国专利 6, 303, 238 中,以及 Burrows 和 Thompson 在已公布的 PCT 专利申请 WO 00/70655 和 WO 01/41512 中已描述了包含带电基质材料和金属络合物的电致发光发射层。共轭聚合物的实例包括但不限于聚(苯撑乙烯)、聚茱、聚(螺二茱)、聚噻吩、聚(对亚苯基)、它们的共聚物、以及它们的混合物。

[0093] 任选层 150 可同时起到促进电子注入 / 传输的作用,还可以用作限制层以防止在层界面上发生猝灭反应。更具体地讲,如果层 140 和层 160 以其他方式直接接触,则层 150 可以促进电子迁移率并减小猝灭反应的可能性。任选层 150 的材料实例包括但不限于金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,包括金属喹啉衍生物,如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基酚氧基)铝(BAlq)、四-(8-羟基喹啉)铪(HfQ)和四-(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);四(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);唑类化合物,如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-氧二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、和 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹喔啉衍生物,如 2,3-双(4-氟代苯基)喹喔啉;菲咯啉衍生物,如 9,10-二苯基菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们中任何一种或多种的组合。作为另外一种选择,任选层 150 可以是无机的,并且包含 BaO、LiF、Li₂O、CsF 等。在一些实施方案中,存在两个电子传输 / 注入层。第一有机电子传输层存在于光敏层附近,而第二无机电子注入层存在于阴极附近。

[0094] 对于注入电子或负电荷载体而言,阴极层 160 是尤其有效的电极。阴极层 160 可为具有比阳极层 110 更低功函数的任何金属或非金属。

[0095] 用于阴极层的材料可选自1族碱金属(例如锂、钠、钾、铷、铯)、2族金属(例如镁、钙、钡等)、12族金属、镧系元素(例如铈、钐、铕等)、以及锕系元素(例如钍、铀等)。还可以使用诸如铝、镉、钇、以及它们的组合的材料。用于阴极层160的材料的具体非限制性实例包括但不限于钡、锶、铈、铯、钐、铷、钇、镧、钕、以及它们的合金和它们的组合。

[0096] 该器件中的其它层可基于此类层所起到的作用,由任何已知可用于此类层的材料制成。

[0097] 在一些实施方案中,封装层(未示出)沉积在接触层 160 上,以防止不期望的组分如水和氧进入到器件 100 中。此类组分可对有机层 140 具有不利的影响。在一个实施方案中,封装层是阻挡层或膜。在一个实施方案中,封装层是玻璃封盖。

[0098] 尽管未加描述,但是应当理解的是,器件 100 可包含附加层。其它层在本领域中是已知的,或者换句话讲是已经使用的。此外,任何上述的层可包含两个或多个亚层或者可形成层状的结构。作为另外一种选择,可对阳极层 110、缓冲层 120、空穴传输层 130、电子传输层 150、阴极层 160、以及其它层中的一些层或所有层进行处理,尤其是表面处理,从而提高器件的电荷负载传输效率或其它物理特性。每个组分层材料的选择优选通过平衡以下目标来确定:提供具有高器件效率的器件与器件运转寿命因素、制造时间和复杂性因素以及本

领域技术人员理解的其它因素。应当理解的是,对于本领域的普通技术人员来说,确定最理想的组分、组分构型、以及组成同一性应当是常规的。

[0099] 在大多数情况中,阳极 110 和阴极 160 通过化学或物理蒸气沉积法形成。在一些实施方案中,阳极层将被图案化,而阴极将为整体连续层。

[0100] 在一些实施方案中,一个或多个电子传输 / 注入层也可通过化学或物理蒸气沉积法形成。

[0101] 在一些实施方案中,根据本文所述的方法,至少一个光活性层通过液相沉积形成。

[0102] 在一些实施方案中,根据本文所述的方法,空穴注入和空穴传输层通过液相沉积形成。

[0103] 在一个实施方案中,不同的层具有下列厚度范围:阳极 110 为 **500Å-5000Å**, 在一个实施方案中为 **1000Å-2000Å**;任选的缓冲层 120 为 **50Å-2000Å**, 在一个实施方案中为 **200Å-1000Å**;任选的空穴传输层 130 为 **50Å-2000Å**, 在一个实施方案中为 **100Å-1000Å**;光敏层 140 为 **10Å-2000Å**, 在一个实施方案中为 **100Å-1000Å**;任选的电子传输层 150 为 **50Å-2000Å**, 在一个实施方案中为 **100Å-1000Å**;阴极 160 为 **200Å-10000Å**, 在一个实施方案中为 **300Å-5000Å**。各层的相对厚度可影响器件中电子-空穴再结合区的位置,从而影响器件的放射光谱。因此,电子传输层的厚度的选择应使得电子-空穴重组区域位于发光层中。期望的各层厚度的比率将取决于所用材料的确切性质。

[0104] 在操作中,将来自适当电源的电压(未描述)施加于器件 100。因此电流通过器件 100 的层。电子进入光敏层,释放光子。在称为主动矩阵式 OLED 显示器的一些 OLED 中,可通过电流通过来独立激发个别像素。在称为被动矩阵式 OLED 显示器的一些 OLED 中,可在电性接触层的列与行的交叉处激发个别像素。

[0105] 尽管与本文所述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。所有的出版物、专利申请、专利、以及本文提及的其他参考资料以引用方式全文并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

[0106] 应当理解的是,为清楚起见,本发明的某些部件在上述或下述独立的实施方案的上下文中进行了描述,其可在一个实施方案中以组合的方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案的上下文中所描述的本发明的多个部件也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

实施例

[0107] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范围。

[0108] 实施例 1

[0109] 该实施例展示,在干燥步骤中使用吸附性固体,制备用于 OLED 应用的具有基本上平的轮廓的活性膜。使用以下材料:

[0110] 氧化铟锡 (ITO) :180nm

[0111] 缓冲层 = 缓冲液 1 (20nm), 其为导电聚合物和聚合氟化磺酸的含水分散体。此类物质描述于例如公布的美国专利申请 US 2004/0102577、US 2004/0127637、和 US 2005/0205860 中。

[0112] 空穴传输层 = HT-1 (20nm), 其为包含芳胺的聚合物。

[0113] 光敏层 = 13 : 1 基质 H1 : 掺杂剂 E1 (40nm)。基质 H1 为芳基 - 蒽衍生物。E1 为芳胺化合物。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请 US 2006/0033421 中。

[0114] 电子传输层 = MQ (10nm), 其为金属喹啉衍生物。

[0115] 阴极 = LiF/ 铝 (0.5/100nm)

[0116] 通过溶液工艺和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 Thin Film Devices, Inc 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 Corning 1737 玻璃, 其具有 50 欧 / 平方的薄层电阻和 80% 的透光率。使用标准光微影制程, 在 ITO 基底上制造井图案。以 32 微米的宽度界定所述井。

[0117] 在即将制造器件之前, 用紫外臭氧将洁净的图案化基板处理 10 分钟。在冷却后立即在 ITO 表面上旋涂缓冲液 1 的含水分散体并且加热去除溶剂。冷却后, 接着用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板, 然后加热去除溶剂。如公布的美国专利申请 US 2007/0205409 中所述, 形成化学围堵层。所述图案界定了表面能量并以围堵喷嘴印刷的光敏性油墨。所述表面能量井为 52 微米宽。

[0118] 如公布的 PCT 专利申请 WO 2007/145979 中所述, 通过在有机溶剂介质中溶解上述基质和掺杂剂, 来形成放射层溶液。

[0119] 用放射层溶液喷嘴印刷基底, 并且用真空体系真空干燥。印刷之后立刻将基板放置在维持在 20°C 并且泵抽至 500mTorr 的真空室内的基底上。在施加真空同时保持在 500mTorr 期间, 使该基板保持在距由高表面积活性炭所制得的基板约 1cm 的位置, 所述高表面积活性炭保留于塑性外壳中。然后在热板上将所述基板在 140°C 下烘烤 30 分钟。

[0120] 使用具有低力头的 KLA-Tencor P-15 探针轮廓仪来进行膜厚度 / 轮廓的测量。通过从邻近印刷线中减去非印刷线, 来决定印刷光活性层的厚度及轮廓。该技术允许下层轮廓差异, 以与放射层分离。图 4 显示了具有孔径比 = 0.89 的印刷光活性层的轮廓。

[0121] 比较实施例 A

[0122] 使用与实施例 1 中相同的材料制造 OLED 器件。使用与实施例 1 中相同的方法来制造所述器件, 不同的是印刷后的干燥步骤。用放射层溶液喷嘴印刷基底之后立刻使基板在 140°C 的热板上放置 30 分钟。

[0123] 如实施例 1 中所示进行膜厚度和轮廓的测量。图 5 显示了具有孔径比 = 0.42 的印刷光活性层的轮廓。

[0124] 应注意到, 上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的, 一部分具体行为不是必需的, 并且除了所描述的那些以外, 还可实施一个或多个其他行为。此外, 所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0125] 在上述说明书中, 已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而, 本领域的普通技术人员认识到, 在不脱离如所附权利要求中所述的本发明范围的情况下, 可进行各种修改和变化。因此, 说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的, 并且所有此类修改形式均旨

在包括于本发明的范围内。

[0126] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0127] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

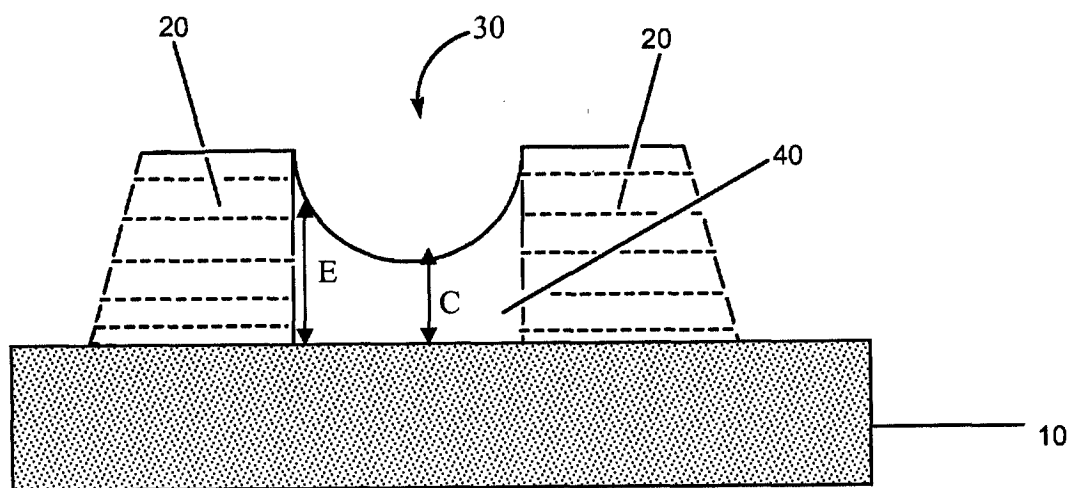


图 1

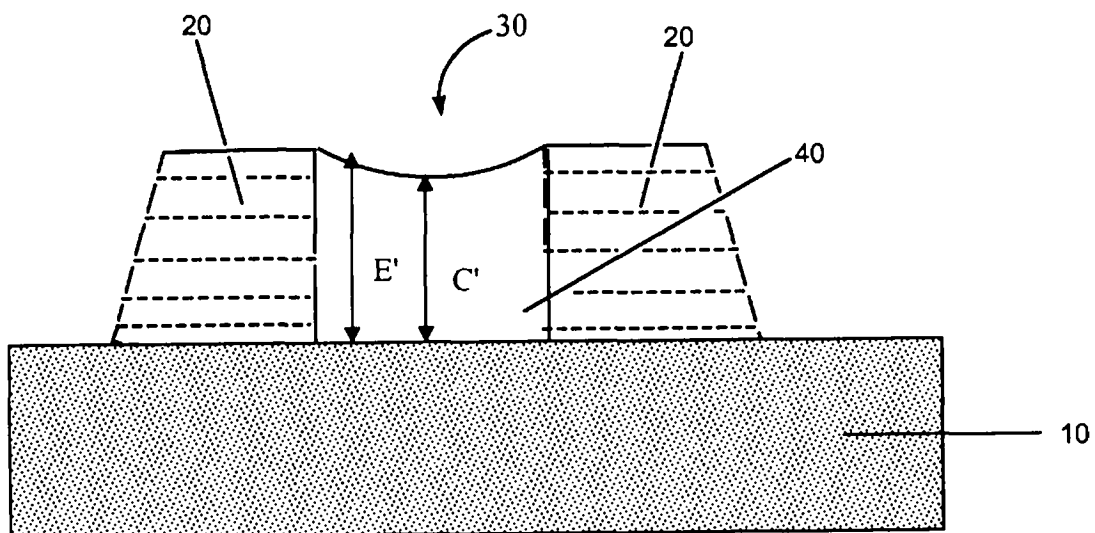


图 2

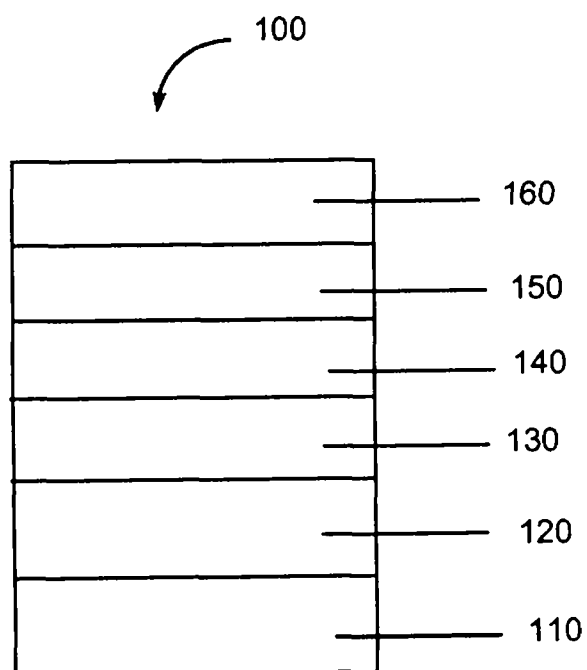


图 3

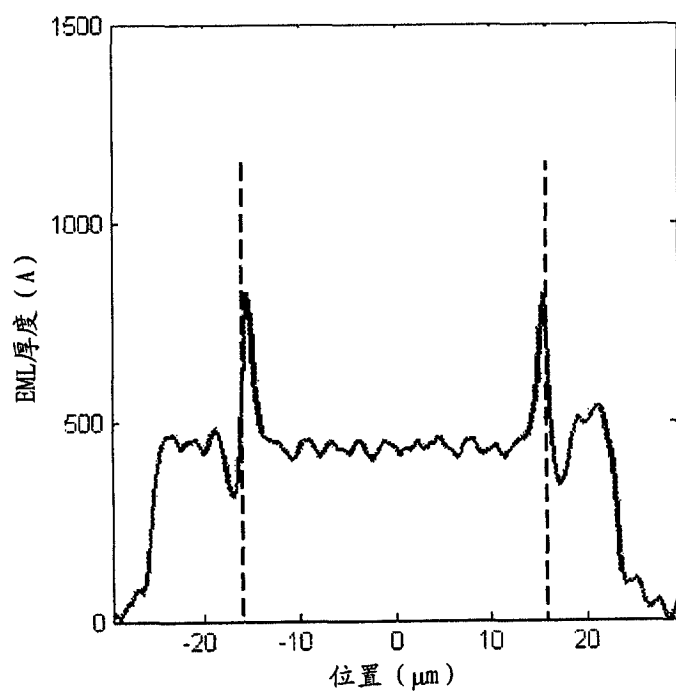


图 4

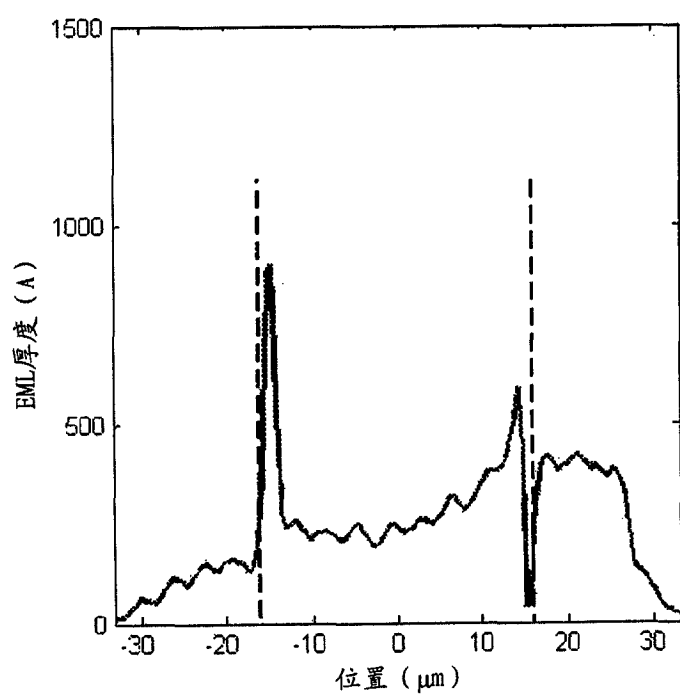


图 5