



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1930699 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200580007168.4

(22) 申请日 2005.02.07

(30) 优先权数据

0402559.9 2004.02.05 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2005/000429 2005.02.07

(87) PCT申请的公布数据

W02005/076386 EN 2005.08.18

(73) 专利权人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

(72) 发明人 朱利安·卡特 哈德恩·格利高利

马丁·卡齐奥

(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 秦晨

(51) Int. Cl.

H01L 51/40 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2004/0009303 A1, 2004.01.15, 全文.

WO 03/065474 A1, 2003.08.07, 全文.

CN 1345469 A, 2002.04.17, 说明书实施例 1, 实施例 5 和说明书第 7 页第 6-7 行、附图 1, 4.

US 2003/0008429 A1, 2003.01.09, 说明书第 [0079], [0081], [0111], [0113] 段、附图 12, 16, 18.

审查员 车晓璐

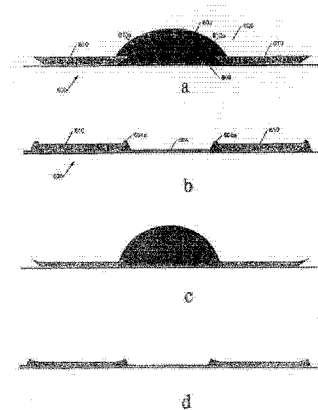
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

(54) 发明名称

分子电子器件制造方法

(57) 摘要

本发明总体上涉及通过微滴沉积技术例如喷墨印刷制造分子电子器件,特别是有机电子器件如有机发光二极管(OLED)的改进方法。本发明还涉及一种通过本方法制造的或者在本方法中使用的分子器件基片。一种制造分子电子器件的方法,该方法包括:制造具有多个堆堤的基片,这些堆堤限定多个用于沉积分子材料的井;和用微滴沉积技术将溶解在溶剂中的分子电子材料沉积在所述井内,从而制造所述器件;其中所述堆堤具有表面,其限定所述井的边缘,与井的底部的角度大于所述溶剂与所述堆堤表面的接触角;并且其中所述堆堤超出所述井的所述底部的高度小于 $2\mu\text{m}$,更优选地小于 $1.5\mu\text{m}$ 。



1. 一种制造有机发光二极管器件的方法,该方法包括:
制造具有多个堆堤的基片,所述堆堤限定用于分子电子材料沉积的井;和
用微滴沉积技术将含有溶解在溶剂中的分子电子材料的成分沉积在所述井内,以制造所述器件;
其中所述堆堤具有表面,其限定所述井的边缘,与堆堤的底部的角度大于所述成分与
所述堆堤表面的接触角;
其中所述堆堤超出所述井的所述底部的高度小于 $2\mu\text{m}$;以及
其中沉积含有分子电子材料的成分的步骤包括沉积有机空穴传输层并且在该有机空
穴传输层上方沉积有机电致发光层,有机空穴传输层和有机电致发光层两者都由微滴沉积
技术来沉积。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述堆堤高出所述井的所述底部的高度小于 $1.5\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述堆堤高出所述井的所述底部的高度小于 $1\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述方法进一步包括考虑含有溶解在溶剂中的分子电
子材料的成分通过表面润湿沿着所述堆堤表面被牵引的趋势,确定沉积在所述井内的液滴
数目。
5. 根据权利要求 4 的方法,进一步包括沉积至少一个溶解的分子电子材料的液滴,使
得在沉积时其扩散从而接触所述堆堤表面。
6. 根据权利要求 1 的方法,进一步包括通过光刻胶光刻地形成所述堆堤。
7. 根据权利要求 6 的方法,其中所述光刻胶包括单层的负光刻胶。
8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述堆堤的表面与堆堤的底部的角度至少为 40 度。
9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述堆堤表面被底切。
10. 根据权利要求 1 的方法,其中所述沉积包括在沉积时沉积液滴使其沿所述基片侧
面不完全填充所述井。

分子电子器件制造方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及通过微滴沉积技术例如喷墨印刷制造分子电子器件、特别是有机电子器件例如有机发光二极管 (OLED), 的改进方法。本发明还涉及一种通过本方法制造的和 / 或在本方法中使用的分子器件基片。

背景技术

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 是一种特别有利的电子显示形式。它们亮度高、色彩鲜艳、开关迅速、视角宽广、价格低廉并且容易在各种基片上制造。有机 (在这里包括金属有机) LED 可以用聚合物或小分子制造成多种颜色 (或者多彩色显示), 这取决于所用的材料。典型的 OLED 器件包括两个有机材料层, 其中一个是发光材料层, 例如发光聚合物 (LEP)、寡聚体或发光低分子量材料, 另一个是空穴传递材料层, 例如聚噻吩衍生物或聚苯胺衍生物。

[0003] 有机 LED 可以在基片上沉积成像素矩阵, 从而形成单一或多种颜色的像素化显示器 (pixelated display)。多彩色显示器可以用红、绿和蓝色发光像素的组群构成。所谓的有源矩阵显示器具有与每个像素相关的存储元件, 典型地是存储电容器或晶体管, 而无源矩阵显示器没有这种存储元件, 而是被重复地扫描以便给出稳定图像的印象。

[0004] 图 1 显示了示例性 OLED 器件 100 的垂直剖面图。在有源矩阵显示器中, 像素的部分区域被有关的驱动电路 (图 1 中未显示) 占据。出于举例说明的目的, 器件的结构被简化。

[0005] OLED 100 包括基片 102, 其典型地是 0.7mm 或 1.1mm 的玻璃, 但选择地可以是透明塑料, 在其上面沉积阳极层 106。阳极层典型地包括约 150nm 厚的 ITO (铟锡氧化物), 在其上面有金属接触层, 典型地是大约 500nm 的铝, 其有时称作阳极金属。涂覆有 ITO 和接触金属的玻璃基片可以从美国 Corning 购得。接触金属 (以及任选的 ITO) 可以通过传统的光刻处理随后进行腐蚀按照期望构图, 从而使其不遮掩显示。

[0006] 在阳极金属上提供基本上透明的空穴传输层 108a, 随后是电致发光层 108b。可以用例如正或负光刻胶材料在基片形成堆堤 (bank) 112, 从而限定井 114, 在井中通过例如微滴沉积或喷墨印刷技术向井内选择地沉积这些有源有机层。因此这些井限定显示器的发光区域或像素。

[0007] 然后通过所谓的物理气相沉积施加阴极层 110。阴极层典型地包括一种低功函数金属, 例如钙或钡, 其被更厚的铝帽层覆盖, 任选地还包括与电致发光层直接相邻的附加层, 例如氟化锂, 用于提高电子能级匹配。阴极线相互之间的电绝缘可以通过使用阴极隔离物 (图 3 的元件 302) 实现。典型地在单个基片上制造大量的显示器, 并且在制造过程的末尾将基片划线, 在给每个显示器固定密封罐之前将显示器分离以便防止氧化或湿气侵入。

[0008] 这种一般类型的有机 LED 可以用多种材料, 包括聚合物、树枝状体 (dendrimer) 和所谓的小分子, 制造成在不同驱动电压和功率下发射一定范围的波长。聚合物基 OLED 材料的实例如 W090/13148, W095/06400 和 W099/48160 所述; 树枝状物基材料的实例如 W099/21935 和 W002/067343 所述; 小分子 OLED 材料的实例如 US4, 539, 507 所述。前述的

聚合物、树枝状物和小分子通过单态激子的辐射衰变（荧光发射）发射光。然而，高达 75% 的激子是三重态激子，它们通常经历非辐射衰变。通过三重态激子的辐射衰变（荧光发射）实现的电致发光在例如下列文献中有公开，见 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson 和 S. R. Forrest 于 1999 年 7 月 5 日在 *Applied Physics Letters* 第 75 卷第 1 期 4-6 页发表的“基于电致磷光的极高效绿色有机发光器件” (Very high efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence)。在聚合物基 OLED 层 108 的实例中，包括空穴传输层 108a 和发光聚合物 (LEP) 电致发光层 108b。电致发光层可以是例如 70nm (干) 厚的 PPV (聚 (p-亚苯基乙烯撑))，空穴传输层有助于使阳极层和电致发光层的空穴能级相互匹配，并且可以包括例如约 50-200nm，优选约 150nm (干) 厚的 PEDOT:PSS (聚苯乙烯-磺酸酯-掺杂聚乙烯-二氧噻吩)。

[0009] 图 2 示出了在沉积了其中一个有源颜色层之后，三色有源矩阵像素化 OLED 显示器 200 一部分的顶视图（也就是没有通过基片）。该图显示了限定显示器像素的堆堤 112 和井 114 的阵列。

[0010] 图 3a 显示了用于喷墨印刷无源矩阵 OLED 显示器的基片 300 的顶视图。图 3b 显示了沿线 Y-Y' 通过图 3a 基片的剖面图。

[0011] 参考图 3a 和 3b，基片具有多个阴极底切隔离器 302，用于隔离相邻阴极线（其将沉积在区域 304 内）。通过堆堤 310 限定多个井 308，这些堆堤围绕每个井 308 的边缘构建并留下阳极层 306 暴露在井的基部。堆堤的边缘或表面以 10-40 度的角度逐渐向基片的表面缩小，如图所示。堆堤存在疏水表面，以便使其不会被所沉积有机材料溶液润湿，因此有助于和井内的沉积材料接触。这可以通过用 O₂/CF₄ 等离子体处理堆堤材料例如聚酰亚胺而实现，如 EP 0989778 所公开的。选择地，通过使用氟化材料，例如氟化聚酰亚胺可以避免等离子体处理步骤，如 WO 03/083960 所公开的。

[0012] 如前所述，堆堤和隔离结构可以用抗蚀剂材料形成，例如用正（或负）抗蚀剂形成堆堤，用负（或正）抗蚀剂形成隔离物；这些抗蚀剂都是基于聚酰亚胺并旋转涂覆在基片上，或者可以使用氟化或类氟化光刻胶。在图示的实施例中，阴极隔离物高大约 5 μm，宽大约 20 μm。堆堤的宽度一般为 20 μm-100 μm，图示实例中在每个边缘具有 4 μm 的锥度（因此堆堤的高度为大约 1 μm）。图 3a 的像素大约为 300 μm 见方，但是如下文所述，像素的尺寸可以有很大改变，这取决于预期的应用。

[0013] 使用喷墨印刷技术为有机发光二极管 (OLED) 沉积材料的技术在大量文献中有说明，包括例如 T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu 和 J. C. Sturm 在 *Applied Physics Letters* 1998 年第 72 卷第 5 期第 519-521 页发表的“用于有机发光器件的喷墨印刷掺杂聚合物 (Ink-jet Printing of doped Polymers for Organic Light Emitting Devices)；Y. Yang 在 *SPIE Photonics West: Optoelectronics' 98*, Conf. 3279 发表的“聚合物电致发光器件最近进展综述” (Review of Recent Progress on Polymer Electroluminescent Device)；EP 0 880303；和 Paul C. Duineveld, Margreet M. de Kok, Michael Buechel, Aad H. Sempel, Kees A. H. Mutsaers, Peter van de Veij er, Ivo G. J. Camps, Ton J. M. van den Biggelaar, Jan-Eric J. M. Rubingh 和 Eliav I. Haskal 在 *Organic Light-Emitting Materials and Devices V* 由 Zakya H. Kafafi 编辑的 *Proceedings of SPIE* 2002 年第 4464 卷发表的“喷墨印刷聚合物发光器件” (Ink-jet Printing of Polymer Light-Emitting

Devices)。喷墨印刷技术能够用于沉积小分子和聚合物 LED 材料。

[0014] 通常使用挥发性溶剂沉积分子电子材料,含有 0.5% -4% 的溶解溶剂材料。干燥时间可以是几秒钟到几分钟,形成与初始“墨水”体积相比相对较薄的膜。优选地在干燥开始之前,常常沉积大量液滴,从而为干燥材料提供足够的厚度。可以使用的溶剂包括环乙基苯和烷基化苯,特别是甲苯或二甲苯;其它溶剂在 WO 00/59267, W001/16251 和 WO 02/18513 中有述;也可以使用含有这些溶剂的混合物的溶剂。使用例如美国加利福尼亚 Litrex 公司生产的精密喷墨印刷机;合适的印刷头可以从英国剑桥的 Xaar 和美国新罕布什尔的 Spectra 有限公司获得。在本专利申请人的英国专利申请 No. 0227778.8 中说明了一些特别有用的印刷策略,其于 2002 年 11 月 28 日提出申请。

[0015] 尽管喷墨印刷对于沉积分子电子器件材料具有许多优点,但是该技术也存在一些缺点。如前所述,迄今为止,限定井的光刻胶堆堤都是锥形的,与基片形成一个小角,典型地大约 15° 。然而,已经发现,沉积在边缘较浅的井内的溶解分子电子材料在干燥后会形成一个边缘相对较薄的膜。图 4a 和 4b 示出了该过程。

[0016] 图 4a 显示了通过充满溶解材料 402 的井 308 的简化剖面图 400,图 4b 显示了同一井在材料干燥形成固态膜 404 之后的情况。在该实例中,堆堤角度大约 15° ,堆堤高大约 $1.5 \mu\text{m}$ 。可见,井被填充至其满溢。溶液与经过等离子体处理的堆堤材料的接触角 θ 。典型地为 $30^\circ - 40^\circ$,例如大约 35° ;这是溶解材料 402 的表面与它所接触的(堆堤)材料的角度,例如图 4a 角 402a。随着溶剂蒸发,溶液变得更加浓集,溶液的表面沿着堆堤的锥面向下朝基片移动;在基片上最初登陆的润湿边缘与堆堤脚(井底部)之间的点处会发生干燥边缘的钉合(pinning)。结果如图 4b 所示,干燥材料 404 的膜在其与堆堤表面相交的区域 404a 处会非常薄,例如为 10nm 的量级或者更小。实际上,由于其它的效应,例如咖啡环效应(coffee ring-effect),会使干燥变得复杂。由于该效应,因为液滴边缘的溶液厚度比中心小,所以随着边缘干燥,该处溶解材料的浓度增加。因为边缘趋向于封闭,所以溶液会由于毛细作用从液滴中心向边缘流动。这一效应导致趋向于沉积在环内的溶解材料变得非常不均匀。干燥溶剂与表面的物理相互作用极其复杂,完整的理论尚未提出。

[0017] 具有长而浅锥度的堆堤的另一个缺点是,没有精确落入井内而是登陆在堆堤斜边一部分上的喷墨液滴会在原位干燥,导致最终的显示器变得不均匀。

[0018] 利用喷墨沉积,当填充与喷墨液滴的尺寸相比较大的井时还会产生进一步的问题。来自喷墨印刷头的典型液体的直径在飞行中大约为 $30 \mu\text{m}$,当其登陆并润湿开之后,液滴长至大约 $100 \mu\text{m}$ 。

[0019] 填充与液滴体积相似的井或像素几乎不存在问题,因为当液体登陆时会扩散并填充井。这如图 5a 所示,其显示了一个用于通常在 RGB(红绿蓝)显示器中使用的细长像素类型的井 500。在图 5a 的实例中,像素宽 $50 \mu\text{m}$,长 $150 \mu\text{m}$,具有宽 $20 \mu\text{m}$ 的堆堤(像素间距 $70 \mu\text{m}$,全色间距 $210 \mu\text{m}$)。这样的井可以用如图所示三个 $50 \mu\text{m}$ 液滴 502a, b, c 加以填充。现在参考图 5b,其显示的用于像素的井 510,其宽度大约比每个尺度大 4 倍,给出的像素宽度大约 $200 \mu\text{m}$,更适用于用在例如彩色电视机内。由图可见,填充这种像素需要许多液滴 512。实际上,它们趋向于合并形成更大的液滴 514,其趋向于不能合适地填充像素角落(尽管实际上图 5a 和 5b 以及理想化的角落一般并没有图中显示的那样尖锐)。关于这个问题的一个方法是充分地过填充井,使得溶解材料被推进到角落内。这能够通过使用大量

的稀液滴和围绕井的高屏障加以实现。用于沉积大体积液体的技术如 WO 03/065474 所述，其中叙述使用非常高的屏障（例如在第 8 页第 8-12 行），从而使井容纳大体积的液体而不会使液体移出到相邻的井。然而，这种结构不容易通过光刻形成，而是塑料基片是通过浮凸（embossed）或注射模制的。若能够用较少的（更高浓度）的液滴填充井则是希望的，因为除了其它因素之外，这能够使印刷加快。

发明内容

[0020] 因此根据本发明的第一个方面，提供了一种制造分子电子器件的方法，该方法包括：制造具有多个堆堤的基片，这些堆堤限定多个用于沉积分子材料的井；和用微滴沉积技术将含有溶解在溶剂中的分子电子材料的成分沉积在所述井内，从而制造所述器件；其中所述堆堤具有表面，其限定所述井的边缘，与堆堤的底部的角度大于所述成分与所述堆堤表面的接触角；并且其中所述堆堤超出所述井的所述底部的高度小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选地小于 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0021] 在本发明的另一个方面中，提供了一种制造分子电子器件的方法，该方法包括：制造具有多个堆堤的基片，这些堆堤限定多个用于沉积分子材料的井；和用微滴沉积技术将含有溶解在溶剂中的分子电子材料的成分沉积在所述井内，从而制造所述器件；其中所述堆堤具有表面，其限定所述井的边缘，与堆堤的底部的角度大于所述成分与所述堆堤表面的接触角；并且其中所述方法进一步包括考虑到由于表面润湿作用所述溶解材料被沿着所述堆堤表面牵引的趋势，确定沉积在所述井内的液滴数目。

[0022] 在实施例中，使堆堤表面的角度大于溶解有分子电子材料的成分的接触角，溶解材料沿着堆堤表面牵引，从而有助于填充井，这样通过考虑这一点可以确定沉积的液滴的数目。更明确地讲，当堆堤的角度小于成分的接触角时，可以采用较少数目的具有更高浓度材料的液滴提供具有给定干厚的膜。该方法可以包括沉积至少一滴溶解材料，使得其在登陆时扩散开来并与堆堤表面接触，从而沿着井边向例如角落牵引。然而选择地，可以将液滴简单地沉积在井的中心，直到池充分长大与堆堤表面接触，此时溶剂再次沿着堆堤表面向井的角落牵引。优选地，堆堤在基片上的高度，或者更明确地讲，超过电极层例如阳极层的高度小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选地小于 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 或 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0023] 优选地，堆堤用光刻胶形成。可以采用单层的光刻胶，特别是负光刻胶。光刻胶可以通过任何传统的光刻处理，例如使用掩模或直接写入技术构图。

[0024] 在本发明进一步的方面中，提供了一种制造分子电子器件的方法，该方法包括：制造具有多个堆堤的基片，这些堆堤限定多个用于沉积分子材料的井；和用微滴沉积技术将含有溶解在溶剂中的分子电子材料的成分沉积在所述井内，从而制造所述器件；其中所述堆堤具有表面，其限定所述井的边缘，与堆堤的底部的角度大于所述成分与所述堆堤表面的接触角；并且其中所述方法进一步包括通过光刻技术用光刻胶形成所述堆堤。

[0025] 在上述方法的优选实施例中，堆堤表面角度至少为 40° 或 50° ，并可以高达 90° ，或者在一些实施例中大于 90° 。大于 90° 的角度相应于被底切、悬置在井底部上方的堆堤表面。这是一种特别优选的布置，因为广而言之，这种结构附近的溶剂行为（在下文有进一步的说明）可以将溶剂拉引进入或者到达悬垂物上，而无需从井的中心移除过多量的溶剂。

[0026] 在本发明进一步的方面,提供了一种制造分子电子器件的方法,该方法包括:制造具有多个堆堤的基片,这些堆堤限定多个用于沉积分子材料的井;和用微滴沉积技术将含有溶解在溶剂中的分子电子材料的成分沉积在所述井内,从而制造所述器件;其中所述堆堤具有表面,其限定所述井的边缘,与堆堤的底部的角度至少为 40° ;并且其中所述堆堤高出所述井的所述底部的高度小于 $2\mu\text{m}$,更优选地小于 $1.5\mu\text{m}$ 。优选地,角度至少为 50° 。该角度可以高达 90° ,或者在一些实施例中,大于 90° 。

[0027] 在本发明第一个相关方面中,进一步提供了如前述任何权利要求所要求的方法,其中所述沉积包括在沉积的一开始就沉积液滴使其不完全充满所述基片侧面内的所述井。

[0028] 在本发明的第二个相关方面中,本发明提供了一种用于分子电子器件的基片,该基片具有多个堆堤,它们限定用于沉积分子电子材料的井,其中所述堆堤具有表面,其限定所述井的边缘,与所述堆堤的底部的角度大于 30° ,并且其中所述堆堤高出所述井的所述底部的高度小于 $2\mu\text{m}$,更优选地小于 $1.5\mu\text{m}$ 。

[0029] 本发明还提供一种用于制造分子电子器件的方法,该方法包括:制造具有多个堆堤的基片,这些堆堤限定多个用于沉积分子材料的井;和用微滴沉积技术将含有溶解在溶剂中的分子电子材料的成分沉积在所述井内,从而制造所述器件;其中所述堆堤具有表面,其限定所述井的边缘,与堆堤的底部的角度大于所述成分与所述堆堤表面的接触角;并且其中所述方法进一步包括将溶解的分子电子材料微滴沉积在所述井内,从而使其不完全覆盖井的底部,并且通过毛细作用扩散覆盖井的底部。

[0030] 当填充相对较大的像素时,也就是横向尺寸大于液滴直径的像素,这些技术是有利的。实际上,存在井周长/面积 (P/A) 比效应,因此当高出阈值比或极限时,给定正堆堤/侧壁角度所需的 P/A 比取决于所用的材料和溶剂以及沉积和干燥条件,并且能够通过例行试验加以确定。更明确地讲,需要考虑的主要参数是印刷墨水的接触角和墨水干燥速度(粘度变化和蒸发速度平衡);其它的参数包括印刷温度、干燥温度、干燥真空速度等,以及“咖啡环”的范围(咖啡环越大,意味着实现可靠的完全填充可以接受的 P/A 比越低)。然而广而言之,堆堤角越高,毛细牵引进入角落从而基本上完全填充井所需的 P/A 比越小。

[0031] 因此在本发明的另一个方面中,提供了一种制造分子电子器件的方法,该方法包括:制造具有多个堆堤的基片,这些堆堤限定多个用于沉积分子材料的井,所述井具有一定井底部面积和一定井周长,所述堆堤具有表面,其限定所述井的边缘,与井的底部成一定角度;和用微滴沉积技术将溶解在溶剂中的分子电子材料沉积在所述井内,从而制造所述器件;其中选择所述堆堤的角度和所述井周长与所述井底部面积的比值,使得沉积在所述井边缘或其附近的液滴沿着所述井边缘毛细牵引扩散。

[0032] 优选地,该分子电子器件包括有机发光二极管显示器件。上述方法中的溶剂可以包括一种有机或无机溶剂,例如苯基溶剂,并且堆堤可以具有疏水的,例如氟化表面。

附图说明

[0033] 下面参考附图对本发明的这些和其它方面进行进一步的说明,它们只是作为实例给出,附图中:

[0034] 图 1 显示了通过 OLED 器件一个实例的纵剖面图;

[0035] 图 2 显示了三色像素化 OLED 显示器一部分的前视图;

- [0036] 图 3a 和 3b 分别显示了无源矩阵 OLED 显示器的前视图和剖面图；
- [0037] 图 4a 和 4b 显示了分别用溶解的材料和干材料填充的 OLED 显示器件的井的简化剖面图；
- [0038] 图 5a 和 5b 显示了用溶解的 OLED 材料液滴分别填充小像素和像素的实例；
- [0039] 图 6a-6d 显示了根据本发明的一个实施例的井填充的实例；
- [0040] 图 7a-7e 分别显示了固态表面上液滴表面力的图示，和一组显示逐渐增加堆堤表面与基片角度的效应的简图。

具体实施方式

[0041] 现在参考图 6a，其显示了通过根据本发明一个实施例的基片 600 的井 608 的简化纵剖面图。该基片包括阳极层 606，其上面形成堆堤 610，堆堤的表面 610a 限定井 608 的侧壁。由图可见，堆堤 610 的表面 610a 悬置在井 608 的底部上方。在图 6a 的基片 600 中，堆堤角大约 135° ，也就是 -45° ，堆堤的高度大约 $0.6\ \mu\text{m}$ 。在图 6a 中，井用 OLED 材料的溶液 602 填充，OLED 材料在本实例中注满井溢出其顶部，并与堆堤的定顶表面形成大约 35° 的角度。图 6b 显示了相同的衬底和井，其恰好在溶剂蒸发留下干燥的膜 604 之后，材料与小的沉积物一起位于与限定井的表面相邻的堆堤顶部上。

[0042] 从图 6a 和 6b 可以看出，围绕像素井边缘的毛细作用力将墨水 602 拉到井的边缘内部，同时提供了进入井角落（图 6a 和 6b 中未显示）的良好润湿，尽管有少量墨水溢落。而且，登陆跨越堆堤的不精确布置的液滴趋向于牵引进入井内，而非在堆堤上干燥。这些效果在堆堤角度大于喷墨液滴的接触角时可以实现。实际上，这意味着角度为 40° 或者更大，也就是陡峭的“正”角和“负”角。流体被拉引流向井边缘的程度取决于堆堤的角度、流体的粘度和流体与堆堤的接触角。合适的角度能够通过例行实验加以确定，用不同的堆堤表面角制造许多井，看哪一个可获得最佳的性能。一般地，希望的情况是，获得基本上平坦的干膜 604 而没有太多的材料向着井的边缘牵引从而使膜的中部变薄。合适堆堤表面角的选择在下文参考图 7 有进一步说明。

[0043] 再参考图 5b，能够看出，由多个小液滴形成的溶解材料液滴 514 一旦长大到与井的侧壁接触，便趋向于牵引进入角落。这允许通过不完全填充方法将分子电子材料沉积到井内，也就是沉积液滴使其不完全填充井，然后通过毛细作用加以分布从而填充井。

[0044] 为了制造图 6a 和 6b 所示的底切堆堤，可以采用多种技术。优选地，用掩模或标线片 (reticle) 通过光刻为可光定界 (photodefinable) 的聚合物或光刻胶，例如聚酰亚胺或丙烯酸光刻胶构图，然后显影产生期望的堆堤表面角。正或负光刻胶均可使用（例如可用于逆转正抗蚀剂内的图像的图像反转方法）。为了获得底切光刻胶，光刻胶可以被欠（或过）曝光和过显影；任选地，可以通过在显影之前将其浸泡在溶剂内而辅助于底切剖面。本领域技术人员会意识到，在光刻中可以使用许多不同类型的碱性旋涂 (basic spin)、曝光、焙烧、显影和漂洗处理（见例如 A. Reiser 的《光反应聚合物》(Photoreactive Polymers)，Wiley，纽约，1989，第 39 页，本文引用其内容作为参考）。一些特别合适的抗蚀剂材料可以从日本的 Zeon 公司获得，其提供适用于制造有机电致发光显示器的材料 (ELX 系列的负抗蚀剂材料和 WIX 系列的正抗蚀剂材料)。

[0045] 堆堤 610 的高度优选地小于或等于 $1.2\ \mu\text{m}$ ，更优选地为 $0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ ，当然也可以

采用低至例如 $0.45\ \mu\text{m}$ 或者更小高度的堆堤。

[0046] 据观察,处于优选厚度范围下端的底切堆堤,堆堤的边缘趋向于略微卷起形成唇缘,如图 6c 和 6d 所示,其可以提高对井内墨水的容纳量。这种唇缘的形成与堆堤结构内部的应力释放有关。

[0047] 如上所述,根据本发明的方法沉积井提供了改进的井填充和膜干燥。下文将参考附图 7 对这些优点的每一个进行说明。

[0048] 井填充

[0049] 图 7a 示出了作用于固体 700 和液滴 702 之间界面边缘上的一些力。液滴的边缘与固体的表面成 θ 角,该角与液体的表面张力 δ_{st} 、固体(汽态)表面能(每单位面积的能量) δ_s 和固-液表面能 δ_{sl} 的关系如下:

[0050] $\delta_{st}\cos\theta + \delta_{sl} = \delta_s$ 公式 1

[0051] 该公式有助于理解图 7b-7e,如下所述。

[0052] 图 7b-7e(未按比例)显示了逐渐增加堆堤表面陡峭度的效果;与图 6 相似的元件用相似的指代数字表示。对于每个简图,左图描绘了通过堆堤表面的纵剖面图,该表面限定了容纳溶解分子材料 602 的井的边缘。中间图描绘了横跨堆堤边缘的液滴构造,其一半在堆堤表面上,一半在下置阳极上。

[0053] 首先参考图 7b,其显示了与下置基片呈大约 15° 角的堆堤,液滴与堆堤表面的接触角度为大约 35° 。当液滴横跨堆堤边缘时,一个影响液滴拉引进入井内的程度的因素是堆堤与基片的角度。在浅堆堤角度下,堆堤表面与液滴边缘之间的接触面积相对较小。结果,用于驱动液滴从低表面能堆堤材料到达高表面能井底部的驱动力相对较小。

[0054] 随着堆堤表面陡峭度的增加,堆堤表面与液滴边缘的接触表面积增加,结果用于拉引材料离开堆堤进入井的驱动力增大。这如图 7d 和 7e 的中间图所示。

[0055] 图 7e 显示了具有底切或悬垂面的堆堤 610。该配置为堆堤表面上的液滴边缘提供了特别高的接触面积,结果基本上全部横跨堆堤和井底部的液滴都被拉引进入井内。在图 7e 所示的实例中,表面的角度为 -35° ,其倾斜偏离垂直的角度基本上等于溶剂的接触角,当然也可以意识到,其它的负或底切角也可以给出相似的效果。

[0056] 膜干燥

[0057] 图 7b-7e 的右图描述了对于位于井内的液滴,堆堤角度对膜干燥的效应。

[0058] 如图 7b 所示,浅的正堆堤角导致干燥膜的厚度向堆堤变小。本发明人发现,该边缘厚度可以小到零,导致阳极和阴极短路,使像素黯淡或者消失。

[0059] 图 7c 所示堆堤的表面角度与溶剂 602 的接触角基本上相同,产生一个基本上平坦的膜,这从厚度-距离曲线中可以看出。逐渐增加堆堤表面角的效果用虚线表示,这一将溶剂上拉向相邻堆堤表面的趋势导致邻近表面的干膜厚度增大,而其它地方的厚度减小。

[0060] 图 7d 示出的堆堤表面与基片的角度为 90° 。这里,大量的溶解材料被朝着相邻的堆堤表面牵引。

[0061] 因此,干燥膜厚度取决于堆堤的高度、堆堤角、溶剂蒸发(干燥阶段)条件和咖啡环效应的程度(也受到墨水配方,例如固体含量和分子量的影响),并能够通过实验加以确定(例如通过在一定范围的条件下制备膜,用干涉计,例如得自于美国康涅狄格 Zygo 公司,绘制厚度-距离曲线)。参考图 7e 的中间图,其还能够看出一个明显的趋势,即携带溶解材

料的溶液沿着堆堤表面的底切从液滴侧面牵引出,这对于通过微滴沉积由不完全或部分的井填充获得基本上完全的井填充是有用的。参考上面的公式 1 和图 7a,广而言之,在液滴的“耳朵”内, θ 减小,使得 $\cos \theta$ 增大,有效地降低了将液滴牵引成更圆形状的表面张力。

[0062] 本领域技术人员会意识到,上述的技术并不仅限于用在制造有机发光二极管(小分子或聚合物),而是可以用于制造任何类型的分子电子器件,其中材料被溶解在溶剂内并通过微滴沉积技术加以沉积。毫无疑问,本领域技术人员可以进行许多有效的改变,应当理解,本发明并不仅限于上述的实施例,对于本领域技术人员而言显而易见的各种修改都在权利要求书的范围之内。

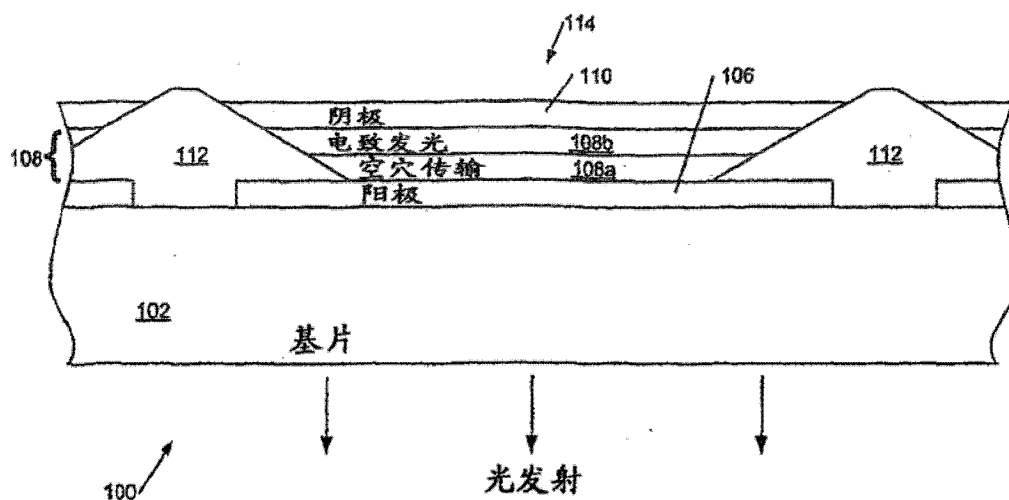


图 1

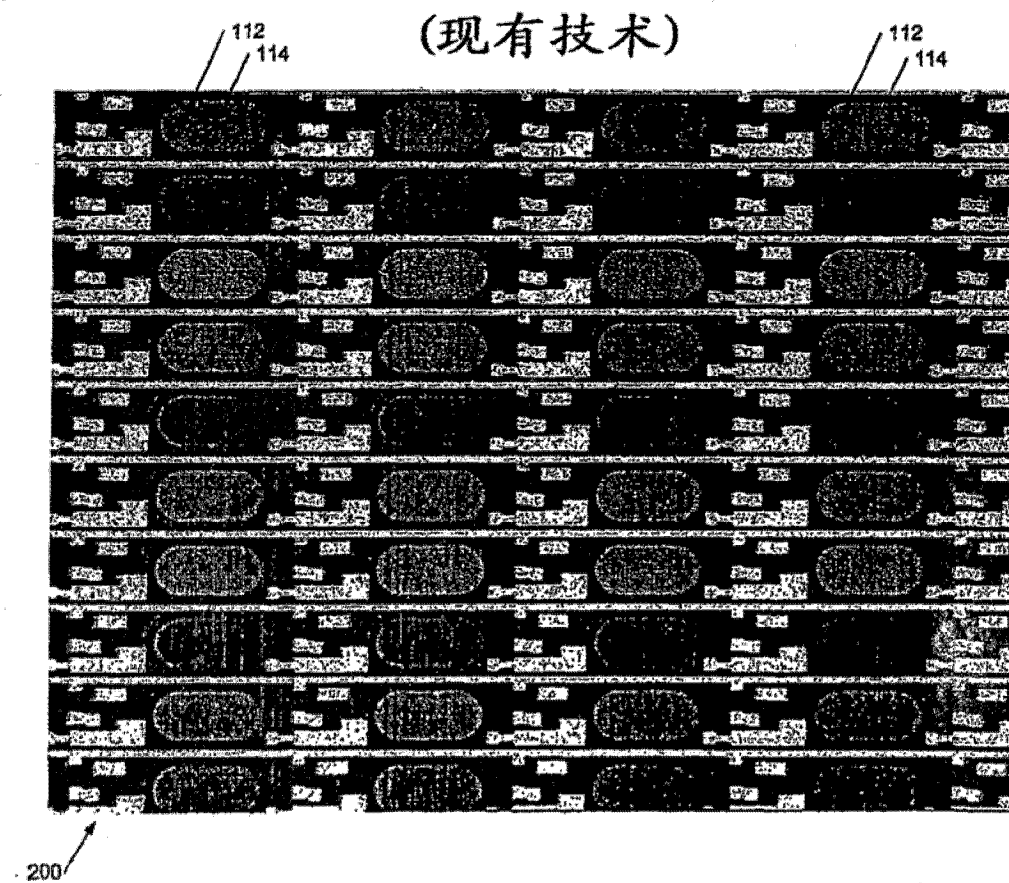


图 2

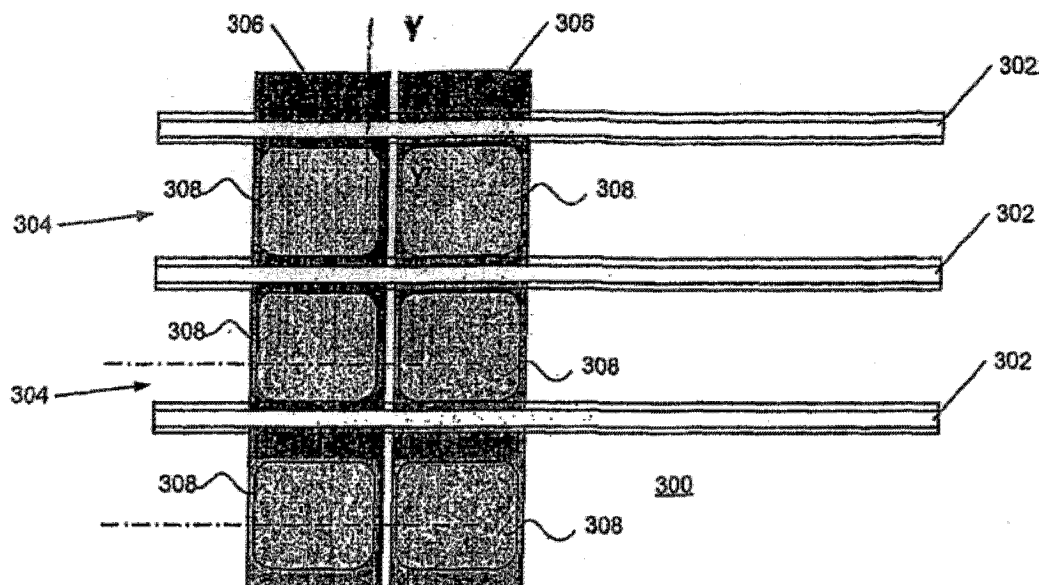


图 3a

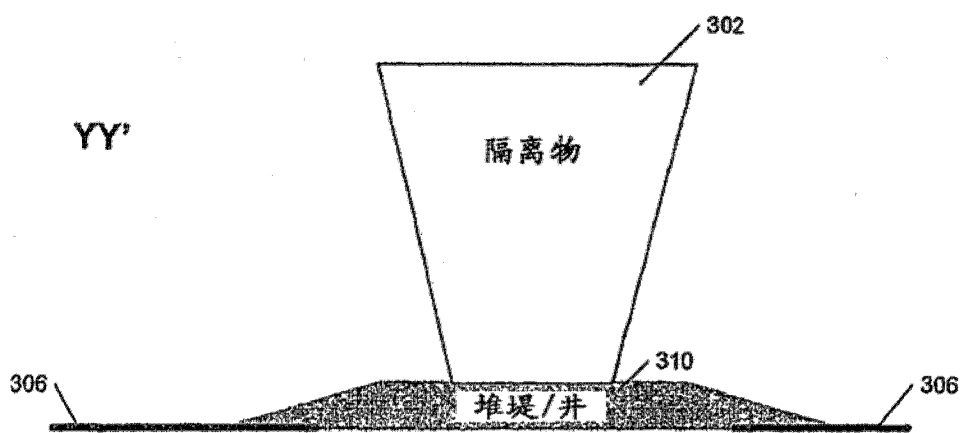


图 3b

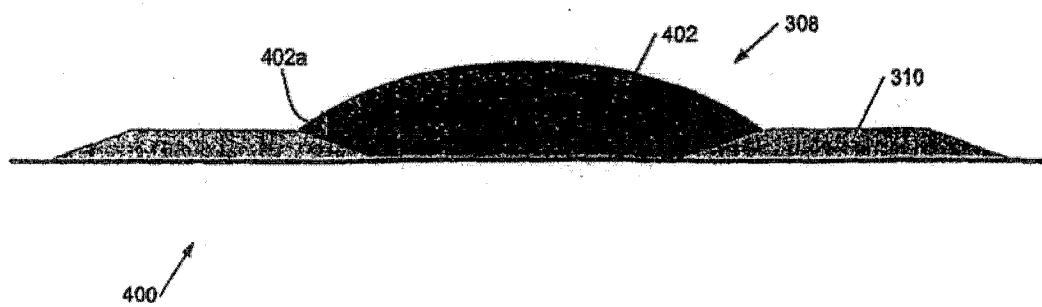


图 4a

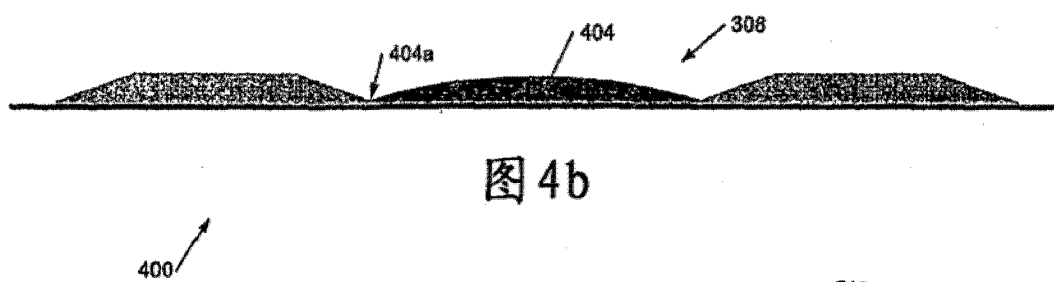


图 4b

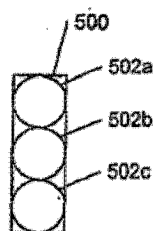


图 5a

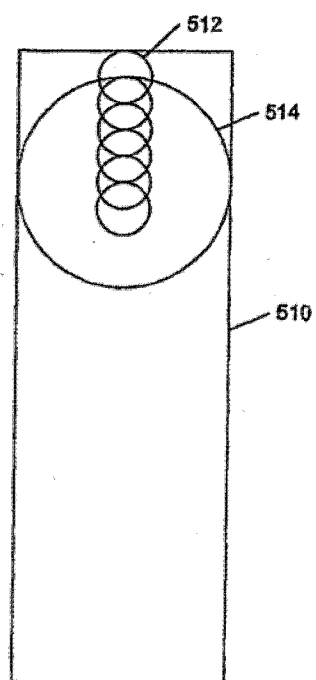


图 5b

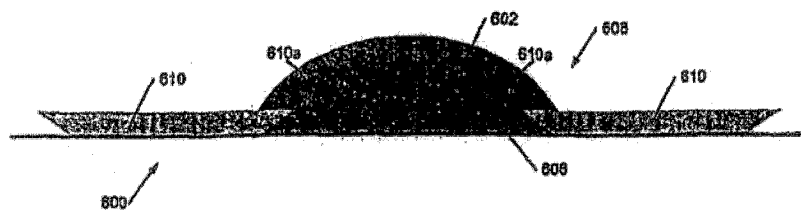


图 6a

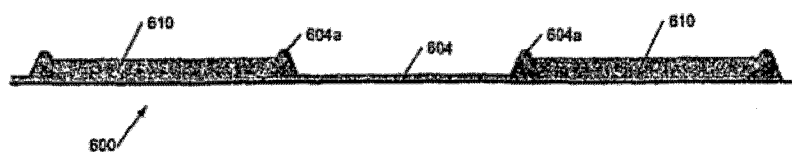


图 6b



图 6c



图 6d

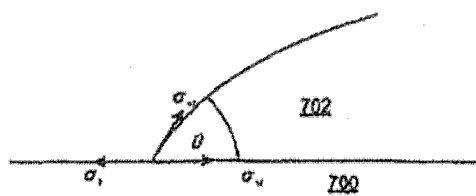


图 7a

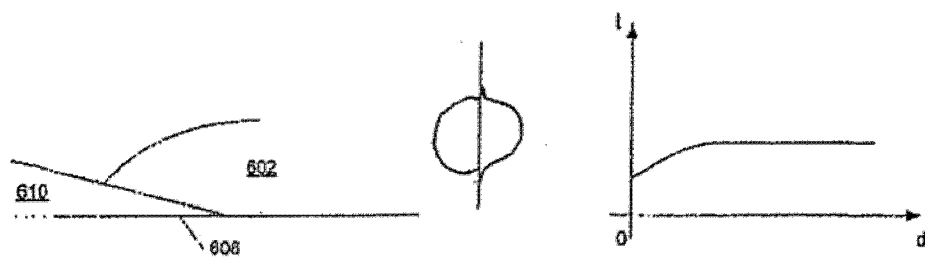


图 7b

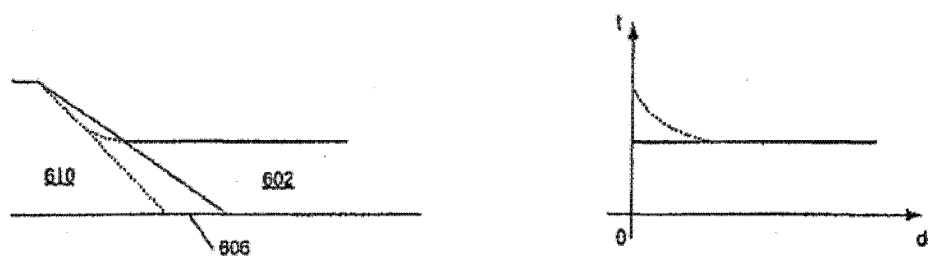


图 7c

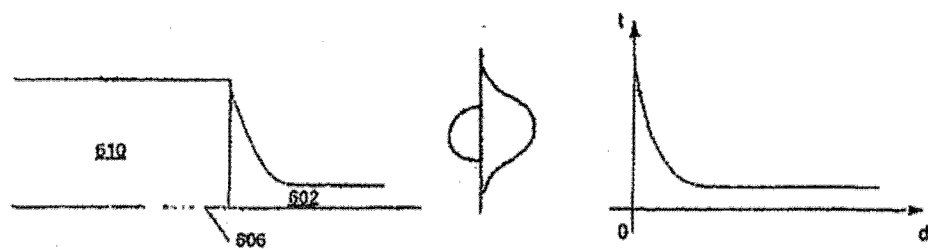


图 7d

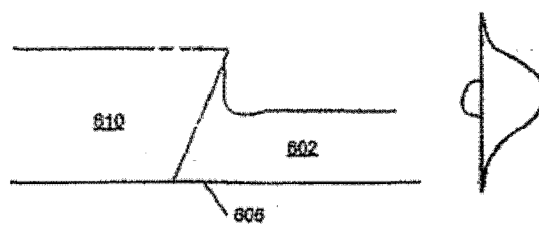


图 7e