



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105900240 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(21)申请号 201480073195.0

(22)申请日 2014.12.31

(30)优先权数据

14151156.8 2014.01.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/079489 2014.12.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/106951 EN 2015.07.23

(71)申请人 皇家飞利浦有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

(72)发明人 S.莫汉安 C.里克斯 M.文德斯

S.哈特曼恩

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 张同庆 景军平

(51)Int.Cl.

H01L 27/32(2006.01)

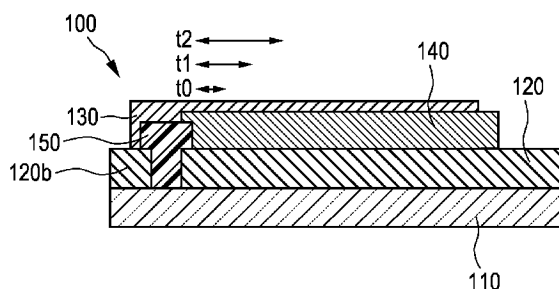
权利要求书1页 说明书10页 附图8页

(54)发明名称

有机发光二极管

(57)摘要

本发明涉及有机发光二极管(OLED),其中有有机光致抗蚀剂层被用作用于电气隔离的介电层。当有机光致抗蚀剂层被用作OLED中的介电层时,称为“像素收缩”的问题可能出现。根据本发明,像素收缩的问题可以通过使用诸如甲基丙烯酸甲酯或 γ -丁内酯中的聚酰胺溶液之类的丙烯酸树脂来形成介电层而解决。提供了一种有机发光二极管(100),包括:衬底层(110);第一电极层(120);第二电极层(130);第一与第二电极层(120,130)之间的有源层(140);以及配置成提供第一与第二电极(120,130)之间的电气隔离的介电层(150)。介电层(150)包括配置成在固化过程期间产生减少量的副产品或不产生副产品的介电材料。



1. 一种有机发光二极管(100), 包括:
 - 衬底层(110);
 - 第一电极层(120), 其布置在衬底层(110)上;
 - 第二电极层(130);
 - 用于发射可见光的有源层(140), 其中有源层(140)布置在第一与第二电极层(120, 130)之间; 以及
 - 配置成提供第一与第二电极(120, 130)之间的电气隔离的介电层(150), 介电层(150)沉积为第一电极层(120)上的图案, 覆盖第一和第二电极(120, 130)中的至少一个的至少一个边缘, 并且介电层(150)的至少一侧被第二电极层(130)覆盖;其中介电层(150)包括选自包括丙烯酸树脂、基于丙烯酸的树脂、甲基丙烯酸甲酯、不饱和聚酯、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酰胺和环氧-酰亚胺的组的介电材料。
2. 根据权利要求1的有机发光二极管(100), 其中介电材料是无溶剂的, 和/或其中介电材料是疏水的。
3. 根据权利要求1的有机发光二极管(100), 其中介电材料对可见光是至少部分透明的。
4. 根据权利要求1的有机发光二极管(100), 其中介电层(150)通过直接打印技术沉积。
5. 根据权利要求1的有机发光二极管(100), 其中第一电极层(120)是阳极层, 并且其中第二电极层(130)是阴极层。
6. 根据权利要求5的有机发光二极管(100), 其中阳极层包括氧化铟锡层, 和/或其中阴极层包括铝层。
7. 根据权利要求1的有机发光二极管(100), 其中第一电极层(120)是图案化的透明电极层。
8. 根据权利要求1的有机发光二极管(100), 其中第二电极层(130)包括透明电极层和/或光反射层, 其配置成通过衬底层(110)传递从有源层(140)发射的可见光。
9. 根据权利要求1的有机发光二极管(100), 其中介电材料选自包括具有较高键离解能的材料、具有UV敏感光引发剂的材料和UV可固化丙烯酸墨的组。
10. 一种用于制造根据权利要求1的有机发光二极管(100)的制造方法(500), 其中制造方法(500)包括以下步骤
 - 提供(510)衬底层(110);
 - 在衬底层(110)上布置(520)第一电极层(120);
 - 提供(530)介电层(150);
 - 提供(540)有源层(140); 以及
 - 提供(550)第二电极层(130);其中有源层(140)布置在第一与第二电极层(120, 130)之间;
- 其中介电层(150)提供第一与第二电极(120, 130)之间的电气隔离, 介电层(150)沉积为第一电极层(120)上的图案, 覆盖第一和第二电极(120, 130)中的至少一个的至少一个边缘, 并且介电层(150)的至少一侧被第二电极层(130)覆盖; 并且
- 其中介电层(150)包括选自包括丙烯酸树脂、基于丙烯酸的树脂、甲基丙烯酸甲酯、不饱和聚酯、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酰胺和环氧-酰亚胺的组的介电材料。

有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光二极管、用于制造有机发光二极管的制造装置以及用于制造有机发光二极管的制造方法。

背景技术

[0002] US-2013/009162-A1公开了一种有机发光显示设备,包括衬底;衬底上的多个薄膜晶体管(TFT);分别在TFT上的多个第一电极;第一电极之间的像素定义层,像素定义层包括被覆盖部分和未被覆盖部分;分别在第一电极上的多个有机层,每一个有机层包括发射层;覆盖有机层和像素定义层的至少部分的第二电极,被第二电极覆盖的像素定义层的部分限定被覆盖部分,其中至少一个脱气孔在像素定义层的未被覆盖部分中,未被覆盖部分是像素定义层的暴露区域。

[0003] 常规OLED照明设备(以及显示器)所面临的问题之一是像素收缩,其牵涉由于功能层的退化所致的照明区域随时间的减小。

发明内容

[0004] 本发明的目的是减少或消除像素收缩,即照明区域随时间的减小。

[0005] 在本发明的第一方面中,提供了一种有机发光二极管(OLED)。该有机发光二极管包括:衬底层;第一电极层,其中第一电极层布置在衬底层上;第二电极层;用于发射可见光的有源层,其中有源层布置在第一与第二电极层之间;以及配置成提供第一与第二电极之间的电气隔离的介电层。

[0006] 介电层作为图案沉积在第一电极层上,覆盖第一和第二电极中的至少一个的至少一个边缘。而且,介电层的至少一侧被第二电极层覆盖,优选地,其中第一电极层被图案化。

[0007] 介电层包括选自包含丙烯酸树脂、基于丙烯酸的树脂、甲基丙烯酸甲酯、不饱和聚酯、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酰胺和环氧-酰亚胺的组的介电材料。这样的介电材料将配置成在固化过程期间产生减少量的副产品或不产生副产品。所提出的介电材料类别将抑制像素收缩效应并且提供成本有效的应用过程。

[0008] 本发明的第一方面涉及认识到,固化步骤是至关重要的,因为其可能取决于材料而主动创建副产品,并且那些触发像素收缩。特别地,本发明牵涉认识到固化过程自身可能产生副产品。本发明的优选实施例标识通过在固化过程期间不产生或产生明显更少的挥发物来避免或抑制像素收缩的合适材料。

[0009] 选自包含丙烯酸树脂、基于丙烯酸的树脂、甲基丙烯酸甲酯、不饱和聚酯、聚氨酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯的组的介电材料是通过不产生任何副产品的加成聚合反应聚合/固化的介电材料。基于丙烯酸的树脂(诸如例如甲基丙烯酸甲酯)经历不产生副产品的链式生长聚合,并且还拥有出众的介电和疏水特性。丙烯酸树脂可以通过热学过程和通过紫外辐射(UV固化)通过添加合适的光引发剂而固化。丙烯酸树脂作为介电材料的调查研究已经表明,相比于标准基于光致抗蚀剂的介电材料,可以明显抑制像素收缩。在基于丙烯酸树脂

的介电层的沉积和固化之后在环境空气中处置的衬底没有显示出任何像素收缩。在原理上,导致OLED器件中的照明区域的减小的像素收缩归因于随时间从节点材料释放的挥发物。抑制或减少像素收缩的一种解决方案将是选择在操作条件之下释放明显更低挥发物或不释放挥发物的材料。丙烯酸聚合物是通过加成聚合反应聚合的,并且因而在固化过程时(即当从液体转变成固体形式时)不产生任何副产品。特别地,副产品可以是可以在该材料中被俘获并且随时间释放的潜在挥发性材料。另外,非常低的湿气吸收(疏水行为)导致固化材料中的明显更低的水含量。因此,由于在OLED操作期间释放的湿气所致的像素收缩得到减少。

[0010] 当介电材料包括聚酰胺时,聚酰胺可以分散在 γ -丁内酯中。换言之,在优选实施例中,介电材料包括分散在溶剂中的聚合材料(诸如例如 γ -丁内酯中的聚酰胺)。由于功能介电材料已经聚合,因此其在此后热学烘烤期间(以蒸发溶剂)不产生任何挥发性副产品。在聚酰胺的情况下,由于高热学和化学惰性,因此化学分解率减小,因为后者可以在操作状态期间释放挥发物。此外,聚酰胺展现非常低的湿气吸收并且还可以作为溶剂中的预聚合物质进行处理(诸如例如 γ -丁内酯),其中通过仅蒸发溶剂来形成膜。由此在固化时不形成或形成明显更少的副产品,因为在此其基本上为干燥而不是固化过程。

[0011] 在本发明另外的优选实施例中,介电材料包括: $C=O$;和/或 $C-O$;和/或 $OC=C$;和/或 $CH_3CO-OCH_3$ 。通过选择具有这些官能团中的一个或多个的介电材料,可以实现改进的UV稳定性。UV辐照(诸如例如日光)造成介电材料的解裂,从而导致挥发性副产品并且造成附加像素收缩。UV稳定性可以通过选择具有较高键离解能的材料或具有UV稳定剂的材料来改进,所述UV稳定剂还可以是吸收UV辐照并且从而避免聚合物的断链的光引发剂(即引发聚合)。为了改进介电材料耐受UV辐照(其是指300nm到400nm的波长)的UV稳定性,具有大于400kJ/mol的键离解能的材料是优选的。这将是针对材料选择的要求,并且丙烯酸酯将是满足该要求的材料之一。即,对于 $C=O$,键离解能合计达到749kJ/mol(7,8eV)。对于 $C-O$,键离解能合计达到1076kJ/mol(11,1eV)。对于 $OC=O$,键离解能合计达到532kJ/mol(5,5eV)。对于 $CH_3CO-OCH_3$,键离解能合计达到406kJ/mol(4,2eV)。

[0012] 在本发明另外的优选实施例中,介电材料是无溶剂的。优选地,介电材料是疏水的。通过将材料选择成无溶剂的并且显示疏水行为,可以避免湿气摄入。

[0013] 在本发明另外的优选实施例中,介电材料对于可见光是至少部分透明的。基于丙烯酸和聚酰胺的介电层由于可见范围中的光的低吸收而展现出出众的透明性,并且它们还可以通过具有高材料收率的成本有效的直接打印技术进行处理。两种材料可以在单个处理步骤中固化,这将增加产品收率。由于当通过UV辐照或通过热学过程聚合或固化时溶剂或任何副产品的缺失,热学烘烤后处理对于无溶剂的丙烯酸树脂而言不是所要求的。

[0014] 介电层提供电极之间的电气隔离并且覆盖否则可能造成OLED器件的故障的电极的边缘。OLED器件的故障由边缘处的高电场造成,但是它也是制造问题,因为用于电极沉积的荫罩可能局部刮擦有机层,这然后将实际上实现电极之间的直接接触。介电层还允许针对在有机和阴极层沉积期间的罩的未对准的某种程度的容限。

[0015] 在本发明另外的优选实施例中,介电层通过直接打印技术沉积。通过经由直接打印技术沉积介电层,基于丙烯酸和聚酰胺的介电层可以以成本有效的方式以高材料收率来处理。

[0016] 在本发明另外的优选实施例中,第一电极层是阳极层,并且第二电极层是阴极层。优选地,阳极层包括氧化铟锡层。优选地,阴极层包括铝层。

[0017] 在本发明另外的优选实施例中,第一电极层是图案化的透明电极层。

[0018] 在本发明另外的优选实施例中,第二电极层包括透明电极层和/或光反射层,其配置成通过衬底层传递从有源层发射的可见光。第二电极层还可以是例如半透明的,例如薄的,Al/Ag。

[0019] 在本发明另外的优选实施例中,第一和第二电极层二者包括透明电极层。电极层可以是例如半透明的,例如薄的,Al/Ag。

[0020] 在本发明另外的优选实施例中,介电材料包括具有较高键离解能的材料。优选地,介电材料包括具有UV敏感光引发剂的材料。优选地,介电材料包括UV可固化丙烯酸墨。通过以上描述的方式选择介电材料,可以实现改进的UV稳定性。

[0021] 在本发明的第二方面中,提供了一种用于制造有机发光二极管的制造装置。该制造装置包括:用于提供衬底层的衬底提供单元;用于在衬底层上布置第一电极层的电极布置单元;用于提供第二电极层的电极提供单元;用于在第一与第二电极层之间布置有源层的有源层布置单元;以及用于提供介电层以提供第一与第二电极之间的电气隔离的介电层提供单元。介电层包括配置成在固化过程期间产生减少量的副产品或不产生副产品的介电材料。

[0022] 在本发明的第三方面中,提供了一种用于制造有机发光二极管的制造方法,其中该制造方法包括以下步骤:提供衬底层;在衬底层上布置第一电极层;提供有源层;提供介电层;以及提供第二电极层。有源层布置在第一与第二电极层之间。介电层提供第一与第二电极之间的电气隔离。介电层包括配置成在固化过程期间产生减少量的副产品或不产生副产品的介电材料。

[0023] 应当理解的是,权利要求1的有机发光二极管、权利要求14的制造装置以及权利要求15的制造方法具有与从属权利要求中限定的类似和/或等同的优选实施例。

[0024] 应当理解的是,本发明的优选实施例还可以是从属权利要求或以上实施例与相应独立权利要求的任何组合。

[0025] 本发明的这些和其它方面将从以下描述的实施例显现,并且将参照以下描述的实施例进行阐述。

附图说明

[0026] 在以下各图中:

图1A示意性且示例性地示出有机发光二极管(OLED)的实施例,

图1B和1C示意性且示例性地示出有机发光二极管(OLED)的两个另外的实施例,

图1D和1E示意性且示例性地示出具有四个电极接触件的有机发光二极管(OLED)的两个实施例,

图2示意性且示例性地示出关于针对不同材料的作为时间的函数的像素收缩的实验数据,

图3示意性且示例性地示出关于针对另外的不同材料的作为时间的函数的像素收缩的实验数据,

图4示意性且示例性地示出用于制造有机发光二极管的制造装置的实施例，
图5示意性且示例性地示出用于制造有机发光二极管的制造方法的实施例，
图6A和6B示意性且示例性地比较了在通过光刻或通过喷墨打印沉积介电层时器件的结构差异，以及
图7示意性且示例性地示出关于UV曝光时作为时间的函数的像素收缩的实验数据。

具体实施方式

[0027] OLED衬底包括介电层，其提供电极之间的电气隔离并且覆盖否则可能由于电极边缘处的高电场和/或由用于电极层的荫罩的边缘引起的受损有机层而造成OLED器件的故障的电极边缘。介电层还允许针对有机和阴极层沉积期间罩的未对准的某种程度的容限。

[0028] 图1A示意性且示例性地示出有机发光二极管(OLED)100的实施例。OLED 100包括衬底110、第一电极120、第二电极130和位于第一与第二电极之间的有源层140。优选地，介电层150局部地放置成覆盖有机/电极层120、130的边缘。在一些实施例(诸如例如图1B中图示的那个)中，介电层150还可以覆盖由图案化引起的第一电极(例如阳极)层中的边缘。即，在图1B的实施例中，有源层140在介电层150处停止。然而，在实践中，情况不一定是这样，因为有源层140可能完全叠覆介电层150。事实上，有源层140可能甚至接触电极部段120b，只要第二电极层130延伸得甚至比有源层140更远并且直接接触电极部段120b以进行接触。各个层的相对横向放置从图1B推断。即，介电层150覆盖第一电极120的图案化区域并且被放置在有源层140和第二电极130的边缘下方，而第二电极130在右侧上具有比有源层140更大的横向扩展，而在另一侧上情况是反过来的。优选地，在两侧上存在第二电极130与有源层140之间的重叠以防止第二电极130与第一电极120之间的直接接触。如所示的有源层140和介电层150的重叠不是必然要求的。

[0029] 请注意的，这是最简单的器件设计，因为其仅包括到阴极层的一个接触区域(图1B)。其它器件可以包括更复杂的图案，其中从不同侧局部地接触第一和第二电极(参见图1D和1E，其中131指代第二电极(例如阴极)接触区域(其可以对应于例如图1B中的电极部段120b)。图1E示出具有第一电极(例如阳极)层上的互连的第二电极(例如阴极)接触方位的相同器件100。这主要是为了通过更好的电流注入/分布来改进器件的均匀性而进行的，然而这要求附加的金属化(在图1E中未示出)。

[0030] 光刻是图案化OLED衬底的功能层的常用技术。该技术牵涉利用有机光致抗蚀剂材料涂敷整个衬底，该有机光致抗蚀剂材料被软烘烤以移除溶剂而不使抗蚀剂的光敏性降级，并且在光罩之下将抗蚀剂暴露于UV光。被暴露的(对于正抗蚀剂)或未被暴露的(对于负抗蚀剂)区然后将在显影液中溶解，并且图案化的抗蚀剂层被硬烘烤以改进光致抗蚀剂到衬底的功能层上的粘附。光致抗蚀剂的图案化之后是底层功能层的湿法或干法蚀刻，并且通过剥离图案化的光致抗蚀剂而完成。

[0031] 常规地，OLED衬底中的介电层使用光刻过程由归功于其介电性质的有机光致抗蚀剂制成，如以上所描述的。介电层还可以由利用随后图案化技术或荫罩沉积例如通过真空沉积技术沉积的无机材料(诸如例如金属氧化物或氮化物)制成。这些步骤二者都是昂贵的(因为它们牵涉多步骤图案化过程)并且倾向于产生损失(由于颗粒生成)。

[0032] 光刻过程的问题和缺点与光致抗蚀剂中的溶剂和在光致抗蚀剂的热学烘烤期间

产生的挥发性副产品相关联。当前OLED照明器件(以及显示器)面临的问题之一称为像素收缩,其牵涉由于通过随时间从介电层释放的挥发物使功能层的退化所致的照明区域的减小。

[0033] 相比于其中介电层仅沿照明区域的边缘放置的小器件,像素收缩的问题在大面积器件的情况下具有更高的重要性。电流的分布对于大面积器件而言是关键,并且因而使用金属网格或条带(位于照明区域内)以便改进电流分布。在该情况下,必须沉积介电层以覆盖有源照明区域中的金属网格或条带,其中介电层的两个边缘在限定有源照明子单元方面发挥作用。随着照明区域中的介电层所覆盖的区域增加,由于像素收缩所致的问题急剧增加,导致器件寿命的减少。除此之外,金属条带之间的距离和网格的网眼宽度具有仅几千小时的收缩速率的幅度的量级。

[0034] 由于介电层防止区域在接通状态期间点亮,因此介电层还可以用于提供有源照明区域中的图案。由于介电层沉积在传导电极上,因此可能照亮由介电层围封的小区域。以此方式,可以容易地实现具有标记、设计和符号的OLED器件。然而,对于这样的应用,特别是对于具有精细结构和小围封区域的图案,像素收缩是不利的。对于图案化应用,介电层优选为高度透明的,使得其在关断状态中不可见。然而,大多数光致抗蚀剂利用颜料而在商业上生产,导致从中选择的抗蚀剂材料的有限可用性。

[0035] 酚醛清漆(即具有小于一的甲醛与苯酚的摩尔比的苯酚-甲醛树脂)是常用的正光致抗蚀剂之一,其基于苯酚-甲醛树脂。后者在热学烘烤过程期间经历缩聚反应以形成长链聚合物。该过程导致具有增加程度的聚合的挥发性副产品的形成。因此,附加的后烘烤步骤是必要的,以驱赶挥发性副产品。此外,由于苯酚-甲醛树脂中的亲水基团的存在,在处置和存储期间周围湿气被吸收。湿气的吸收在衬底的热学处理之后的湿法化学清洗过程期间是不可避免的。

[0036] 光致抗蚀剂作为介电层的使用牵涉用于软和硬烘烤步骤的热学过程以驱赶溶剂和在聚合反应期间形成的挥发性副产品。将热学处理过程按比例放大到工业高吞吐量环境将是非常昂贵的,这归因于热炉的大足迹和与滤出有机蒸汽成分和颗粒以满足洁净房间规范相关联的维护成本。此外,存在所牵涉的可观的且不可忽略的量的功耗。光刻过程牵涉多个处理步骤(诸如例如沉积光致抗蚀剂、软烘烤、曝光、显影和硬烘烤)以制备介电层,其将影响过程收率。此外,当在湿法化学过程中对抗蚀剂显影时浪费大量抗蚀剂材料,这增加成本。

[0037] 克服像素收缩问题的解决方案是利用在固化或烘烤过程期间不产生任何副产品(冷凝物)的介电材料150和/或在固化或烘烤过程期间产生明显减少的副产品的介电材料150;其中介电材料150优选地是无溶剂的,并且显示疏水行为以避免湿气摄入。

[0038] 此外,介电材料150优选地是透明的,以得到图案化且透明的OLED器件100,并且优选地适合用于成本有效的制造过程(具有较小足迹的装备、减少数目的处理步骤)。在光刻中使用的传统抗蚀剂材料被着色。由于那些传统上已经用于实现介电层150,该层也被着色。然而,可能存在没有着色的情况下进行收缩并且还可能通过光刻图案化的材料。透明性不一定涉及像素收缩减少。由于染色,着色的光致抗蚀剂对于在图案化过程期间的更好光学检查而言是优选的。

[0039] 可以通过使用以下类型的材料150来避免在固化/烘烤过程期间的副产品的形成:

- 材料类1:通过不产生任何副产品的加成聚合而被聚合和/或固化的介电材料150(诸如例如丙烯酸树脂、不饱和聚酯、聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯);和/或

- 材料类2:包括分散在溶剂中的聚合材料(例如 γ -丁内酯中的聚酰胺)的介电材料150。由于功能介电材料150已经聚合,因此它在后热学烘烤(以蒸发溶剂)期间不产生或产生明显更少的挥发性副产品。

[0040] 属于“材料类1”的基于丙烯酸的树脂(诸如例如甲基丙烯酸甲酯)经历不产生副产品的链式生长聚合并且还拥有出众的介电和疏水特性。丙烯酸树脂可以通过热学过程和通过添加合适的光引发剂而通过紫外辐射(UV固化)而被固化。丙烯酸树脂作为介电材料的研究已经表明,相比于标准的基于光致抗蚀剂的介电材料,可以明显抑制像素收缩。也就是说,像素收缩可以通过如其为扩散过程那样加热和驱动器件来促进。测量像素收缩的程度是直截了当的:驱动器件,优选地在受热环境中并且不时地进行(诸如例如每隔数十或数百小时),从气候室移除器件,并且利用光学显微镜测量从介电层150的边缘(参见图1B, t_0 , t_1 和 t_2 指代测量时间,其中 $t_0 > 0$, $t_1 > t_0$ 并且 $t_2 > t_1$; 对于典型分析,获取覆盖合理时间跨度的多于三个到四个测量结果)到其中器件开始点亮的位置的距离。这样,人们可以随时间确定爬距并且因而确定收缩速率。收缩速率取决于周围温度、驱动电流、器件尺寸、抗蚀剂层厚度和横向尺寸(材料体积)、有机层堆叠等。因此,不同抗蚀剂之间的定性比较是可能的,如果选择相同测试条件的话。通过还在周围条件(或使用情况条件)处测量收缩速率,可以针对测试器件和条件标识气候室内部的用于测试的加速因子。

[0041] 在基于丙烯酸树脂的介电层150的沉积和固化之后在周围空气中处置的衬底示出相比于使用标准光致抗蚀剂的减小的像素收缩。绝对可接受值将取决于最终产品的配置。

[0042] 在原理上,造成OLED器件100中的照明区域的减小的像素收缩是由于随时间而从介电材料150释放的挥发物。抑制或减少像素收缩的解决方案将是选择在操作条件之下释放明显更低或不释放挥发物的材料。

[0043] 丙烯酸聚合物通过加成聚合而被聚合,并且因而在固化过程时(即当从液体转变到固体形式时)不产生任何副产品。特别地,副产品可以是可以被俘获在该材料中并且随时间释放的潜在挥发性材料。另外,非常低的湿气吸收(疏水行为)导致经固化的材料中的明显更低的水含量。因此,减少由于在OLED操作期间释放的湿气所致的像素收缩。

[0044] 在聚酰胺的情况中,由于高热学和化学惰性,化学分解速率减小,因为后者可以在操作条件期间释放挥发物。此外,聚酰胺展现出非常低的湿气吸收并且可以作为溶剂(诸如例如 γ -丁内酯)中的预聚物质而被处理,其中膜通过仅蒸发溶剂来形成。由此,在固化时没有形成或形成明显减少的副产品。

[0045] 聚丙烯酸酯和聚酰胺解决了由于以上提到的性质所致的OLED器件100中的像素收缩的减少。比如聚氨酯、环氧丙烯酸酯、不饱和聚酯、环氧-亚胺共混物之类的示例同样拥有类似于聚丙烯酸酯和聚酰胺的以上提到的性质中的一个或多个,并且由此可以是具有OLED器件100中的减少的像素收缩的潜在介电材料。

[0046] 然而,相比于其它材料,聚酰胺和丙烯酸酯可以通过一系列工业打印技术(喷墨打印、丝网印刷、移印、凹印等)来处理,并且因而增加其意义。

[0047] 图2示出在针对经受不同的后清洗处理(没有清洗231、清洗A 232和清洗B 233)的样本的加速测试期间作为时间220(以小时为单位)的函数的基于丙烯酸树脂的介电层150

中的像素收缩210(以 μm 为单位)。本文在以下更加详细地描述清洗过程。没有清洗是指简单地不使用任何清洗。清洗处理A和B是指在没有最终UV臭氧清洗步骤的情况下应用一次如所描述的清洗和在具有最终UV臭氧清洗步骤以移除有机污染物的情况下应用一次如所描述的清洗,或者不是这样。在没有清洗的情况下像素收缩较小的原因在于,当所有清洗过程都是湿法清洗过程时,不同材料具有在清洗过程期间吸收湿气的不同倾向。它们中的一些还使用UV辐照来支持清洗期间的衬底润湿或者移除有机污染物。通常,高UV曝光具有负面效果,因为其不仅攻击污染物,而且攻击抗蚀剂层,其因而可能具有比在未受损条件中更高的水摄取。经受类似的后清洗处理的常规使用的光致抗蚀剂材料中的像素收缩被示出为参考341(清洗A)和342(清洗B)。如可以从图2看到的,基于丙烯酸树脂的介电层150中的像素收缩210甚至在1000小时之后被限于 $25\mu\text{m}$,而在常规光致抗蚀剂材料(参考241和242)中,像素收缩210在300小时之后已经达到 $200\mu\text{m}$ 以上的值。如以上所描述的那样测量像素收缩。所标示的距离是在所描述的过程中测量的那些。因而,它们是指从初始有源区移除的距离。该距离不仅在器件的一侧上移除,而且在抗蚀剂材料与有机/电极层接触的无论什么地方。然而,不同侧上的收缩速率可能由于电场强度、电流密度和温度中的局部差异而不同。因而,计算“有效像素”的大小不是直截了当地从仅测量一侧上的收缩速率而进行。如以上所解释的,它为定性比较并且重要的是使用相同的操作条件和器件设计以允许比较。假定像素收缩是均匀的(即沿一个像素边缘的像素收缩与沿另一边缘的像素收缩相同)取决于介电层和器件架构的体积而可以是恰当的。一个示例将是对称器件设计,如果温度也均匀地分布在器件之上的话,其进而可能取决于使用条件。例如,较大器件的均匀性通常受对流冷却影响,其对于器件的不同位置可能是不同的并且由于像素收缩是扩散过程并且温度驱动扩散,因此在该情况中不能预计到均匀的收缩速率。

[0048] 聚酰胺因其出众的绝缘性质、耐化学性和高热学稳定性而闻名。对属于介电“材料类2”的 γ -丁内酯(GBL)溶剂(JSR Optmer AL1051)中的聚酰胺的研究已经显示出与标准光致抗蚀剂相比没有像素收缩。从经受不同清洗处理的衬底制备的OLED器件没有显示出任何像素收缩。聚酰胺——就其本身的性质(良好的绝缘、耐化学性、热学稳定性)——是用于绝缘层的良好候选。然而,聚酰胺处理起来不是直截了当的并且不能通过直接打印过程来处理,因为其要求特定的墨配方。另外,聚酰胺的聚合还产生副产品。因此,使用聚酰胺要求用于聚合和随后的烘烤循环的若干热学处理。这明显增加生产成本。通过使用预聚合材料,可以抑制或减少挥发性副产品的形成。在光刻中,聚酰胺在原理上可以使用,但是由于若干所要求的烘烤步骤以及低材料收率而非常昂贵。

[0049] 图3示出在针对经受不同的后清洗处理(清洗A 351(即使用DI水)和清洗B 352(即使用DI水和UV辐照))的衬底的加速测试期间作为时间320(以小时为单位)的函数的聚酰胺介电层(OptmerAL1051)中的像素收缩310(以 μm 为单位)。经受类似的后清洗处理的当前使用的光致抗蚀剂材料中的像素收缩310被示出为参考341(清洗A)和342(清洗B)。针对图3中的常规光致抗蚀剂的像素收缩结果不同于针对图2中的常规光致抗蚀剂材料的对应结果,因为,如以上在测量过程的解释中所描述的,这些结果必须使用相同器件、堆叠、使用条件等来获取。图2和3示出两个批次的测试,而一个图内示出的数据由一个测试批次产生。例如,数据从同时的精确相同处理的样本生成(当它们逐个进入烘箱中时)。附加的小变化可能由取决于原始衬底上的方位的抗蚀剂材料的厚度变化而引起。在具有较厚抗蚀剂的位置

中,存在更多体积以包括挥发性成分。在包括每衬底许多器件(有时大于每个衬底五十个器件)的衬底上制备器件。在每一个衬底上可以测量由于制造/狭缝涂敷容限(来自光刻过程)所致的抗蚀剂厚度的轻微变化。用于测试的器件从许多较大衬底采样,因而小变化可能由器件在衬底上的不同原始位置引起。图的主要消息应当因而是传统和新提出的抗蚀剂材料之间的差异,其为与甚至散布的抗蚀剂材料得到的相比更大的幅度量级,如果所提出的抗蚀剂在具有用于湿气摄取的最佳机会的清洗期间被进取地处置的话。

[0050] 基于丙烯酸和聚酰胺的介电层由于可见范围中的光的低吸收而展现出出众的透明性,并且它们还可以通过具有高材料收率的成本有效直接打印技术来处理。两种材料可以在简单处理步骤中固化,这增加了产品收率。由于溶剂或通过UV辐照的聚合或固化时的任何副产品的缺失,热学烘烤后处理对于丙烯酸树脂而言不是所要求的。

[0051] 未示出像素收缩的基于丙烯酸树脂的介电层150可以使用具有图案化透明阳极120的衬底110来构建。衬底110可以利用UV臭氧来清洗以移除有机污染物并且改进DI水的润湿,其用于在毛刷辊的帮助下移除颗粒污染物。衬底110然后可以利用DI水冲洗,并且使用气刀边缘干燥。丙烯酸树脂150可以沿电极120,130的边缘沉积,或者沉积为阳极120上的图案,例如通过应用喷墨打印技术。相比于通过应用例如光刻沉积丙烯酸树脂,由通过应用喷墨打印技术沉积丙烯酸树脂引起的结构差异由图6A(示出通过光刻沉积的顶部(左面板)和横截面(右面板))和6B(示出通过喷墨打印沉积的顶部(左面板)和横截面(右面板))图所示。取决于衬底110上的介电层150的润湿行为,喷墨打印的介电层(例如抗蚀剂)可能包括与例如光刻可以产出的相比不太规则的形状,因为各个液滴以一些重叠而紧邻彼此放置,而不是覆盖整个区域的层,通过选择性蚀刻随后进行局部移除。各个液滴然后一起流动(取决于材料和衬底润湿性质,其可以包括局部变化)。而且,看向抗蚀剂边沿的横截面(参见图6A和6B的右面板),打印的抗蚀剂边沿更加平滑,而光刻通常导致具有锐利边缘的矩形图案(其在OLED中不一定是优点)。要指出的是,图6A和6B中所示的概图简化得非常多。除此之外,光刻的图案化容限与喷墨打印的容限(典型地在30-100 μm 的量级上)相比精确得多(典型地在7-15 μm 的量级上),喷墨打印相比于光刻将减小人们可以通过打印实现的最小特征尺寸,但是这对于OLED器件而言不是关键的。所沉积的树脂150然后优选地利用365nm处的大约1000mJ/cm²的UV剂量来辐照以完成固化过程。具有介电层150的衬底110的另外的处理与针对常规衬底的相同以构建功能OLED 100。

[0052] 丙烯酸树脂150的沉积可以通过宽范围的直接打印技术(诸如例如喷墨、丝网印刷、移印、柔性版印刷)来实现,并且所要求的厚度可以通过优化打印过程参数来实现。化学固化可以通过UV辐照来激活,其由于其非常高的固化速率(小足迹和低操作成本)而提供按比例放大固化过程中的对工业高吞吐量环境的出众灵活性。当固化时,无溶剂的丙烯酸树脂不产生任何有机蒸汽成分。这以有限努力简化了洁净房间环境中的固化过程的实现方式。

[0053] 例如通过喷墨打印过程,基于聚酰胺的介电层150可以通过沿电极120、130的边缘沉积聚酰胺:GBL墨而构建在经清洗的衬底110(如本文以上所提到的)上。优选地,衬底110可以在对流烘箱(未示出)中以190℃烘烤5-15分钟以蒸发溶剂并且被进一步处理以构建功能OLED器件100。聚酰胺:GBL墨不要求除对流烘箱中的热学处理之外的任何后烘烤过程,因为其没有任何挥发性副产品和湿气。

[0054] 关于上文进一步地,改进的UV稳定性可以如下实现:UV辐照(诸如例如日光)造成介电材料150的解裂,从而导致挥发性副产品并且造成附加像素收缩。UV稳定性可以通过选择具有较高键离解能的材料或具有UV敏感光引发剂(诸如例如UV可固化丙烯酸墨)的材料来改进。即使UV辐照(像素收缩)对OLED器件的影响与以上描述的相同,针对材料选择的要求是不同的。为了改进介电材料耐受UV辐照(其是指300nm到400nm的波长)的UV稳定性,具有大于400kJ/mol的键离解能的材料是优选的。这将是针对材料选择的要求,并且丙烯酸酯将是满足该要求的材料之一。即,对于C=O,键离解能合计达到749kJ/mol(7,8eV)。对于C-O,键离解能合计达到1076kJ/mol(11,1eV)。对于OC=O,键离解能合计达到532kJ/mol(5,5eV)。对于CH₃CO-OCH₃,键离解能合计达到406kJ/mol(4,2eV)。

[0055] 图7示意性且示例性地示出关于当UV曝光时作为时间的函数的像素收缩的实验数据。更具体地,图7示出作为暴露于具有根据CIE公布85,表格4的频谱分布的UV辐照的时间720(以小时为单位)的函数的酚醛清漆(标记为761的数据)和基于丙烯酸的墨(标记为762的数据)中的像素收缩710(以μm为单位)。如可以从图7看到的,具有基于丙烯酸的介电墨的OLED器件显示出与在光刻过程中使用的标准抗蚀剂相比减少的像素收缩。

[0056] 图4示意性且示例性地示出用于制造有机发光二极管100的制造装置400的实施例。制造装置400包括:用于提供衬底层110的衬底提供单元410;用于在衬底层110上布置第一电极层120的电极布置单元420;用于提供第二电极层130的电极提供单元430;用于在第一与第二电极层120、130之间布置有源层140的有源层布置单元440;以及用于提供介电层150以提供第一与第二电极120、130之间的电气隔离的介电层提供单元450。介电层150包括配置成在固化过程期间不产生任何副产品的介电材料。典型的制造顺序牵涉以下次序沉积层:衬底110、第一电极(例如阳极)120和图案、介电层150和图案、(多个)有源层140、第二电极(例如阴极)130和封装物(未示出)。

[0057] 图5示意性且示例性地示出用于制造有机发光二极管100的制造方法500的实施例。制造方法500包括以下步骤:提供510衬底层110;在衬底层110上布置520第一电极层120;提供530介电层150,其中介电层150包括配置成在固化过程期间产生减少量的副产品或不产生副产品的介电材料;提供540有源层140;以及提供550第二电极层130。

[0058] 本发明的一个示例应用是在透明电气绝缘层中实现OLED中的标记、符号或定制图案。然而,本发明当然还可以与没有标记、符号等的简单OLED一起使用。

[0059] 本发明可以使用在精细网格或横向图案化的大面积OLED的透明电气绝缘中。

[0060] 本发明进一步可以用作用于OLED的湿气屏障。

[0061] 制造装置400的所有布置可以通过依照本发明的制造方法500、特别是依照以上参照图5描述的制造方法500的实施例来控制。

[0062] 尽管在以上描述的实施例中制造装置400已经被描述为包括衬底提供单元410、电极布置单元420、电极提供单元430、有源层布置单元440和介电层提供单元450,但是这些实施例仅仅是优选实施例,并且在另一实施例中制造装置400可以以分布式方式(诸如例如在不同位置中)包括这些单元。

[0063] 尽管在以上描述的实施例中示出有机发光器件100的某些配置,但是本发明不限于有机发光器件100的某种配置。在实施例中,介电层不位于第一电极层120与有源层140之间,而是在有源层140与第二电极层130之间。

[0064] 尽管在以上描述的实施例中示出制造装置400的某些配置,但是本发明不限于制造装置400的某个配置。在实施例中,有源层140在提供第二电极层130之前提供。在另一实施例中,介电层150在提供有源层140之前提供。

[0065] 尽管在以上描述的实施例中示出制造方法500的某些配置,但是本发明不限于制造方法500的步骤的某个次序。在实施例中,提供550介电层150在第一与第二电极层120、130之间布置540有源层140之前执行。在另一实施例中,提供530第二电极层130和在第一与第二电极层120、130之间布置540有源层140包括在有源层上提供第二电极层130之前在第一电极层120上或在介电层150上提供有源层140。

[0066] 本领域技术人员在实践所要求保护的发明时,通过研究附图、公开内容和随附权利要求,可以理解和实现对所公开的实施例的其它变型。

[0067] 在权利要求中,词语“包括”不排除其它元件或步骤,并且不定冠词“一”不排除多个。

[0068] 单个单元或设备可以履行权利要求中叙述的若干项的功能。在相互不同的从属权利要求中叙述某些措施的仅有事实不指示这些措施的组合不能用于获益。

[0069] 依照以上描述的制造方法的制造装置的控制可以实现为计算机程序的程序代码构件和/或专用硬件。

[0070] 计算机程序可以存储/分布在与其它硬件一起或者作为其部分而供应的合适的介质上,诸如光学存储介质或固态介质,但是还可以以其它形式分布,诸如经由因特网或其它有线或无线电信系统。

[0071] 权利要求中的任何参考标记不应当解释为限制范围。

[0072] 本发明涉及有机发光二极管(OLED),其中有机光致抗蚀剂层被作用于电气隔离的介电层。当有机光致抗蚀剂层被用作OLED中的介电层时,可能出现称为“像素收缩”的问题。根据本发明,像素收缩的问题可以通过使用诸如甲基丙烯酸甲酯或 γ -丁内酯中的聚酰胺溶液之类的丙烯酸树脂来形成介电层而解决。提供了一种有机发光二极管,包括:衬底层;第一电极层;第二电极层;在第一与第二电极层之间的有源层;以及配置成提供第一与第二电极之间的电气隔离的介电层。介电层包括配置成在固化过程期间产生减少量的副产品或不产生副产品的介电材料。

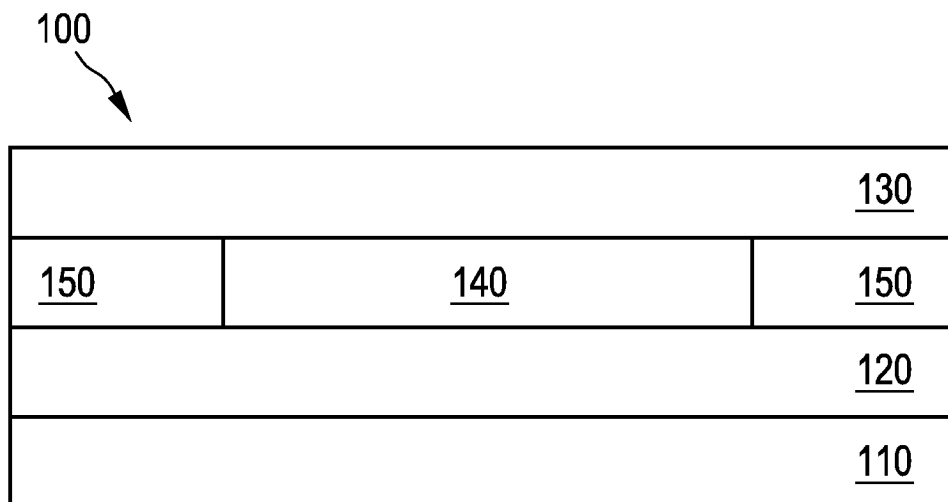


图 1A

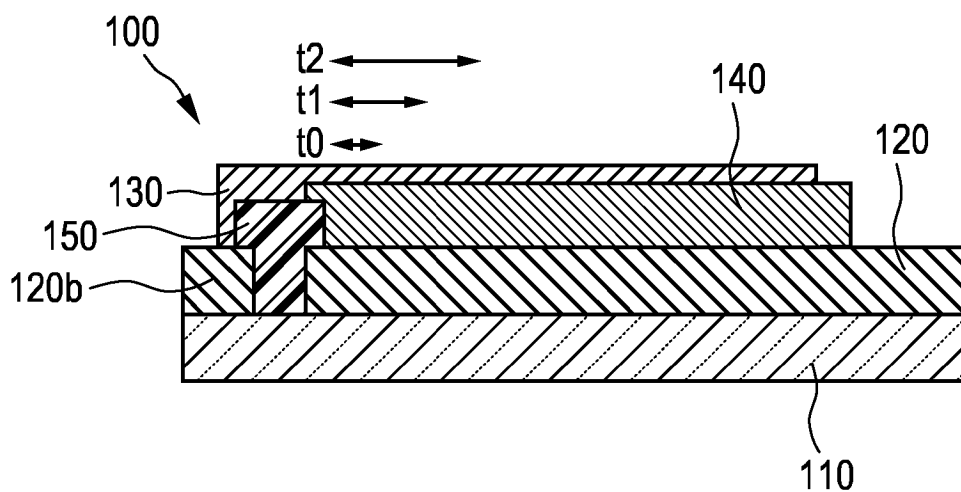


图 1B

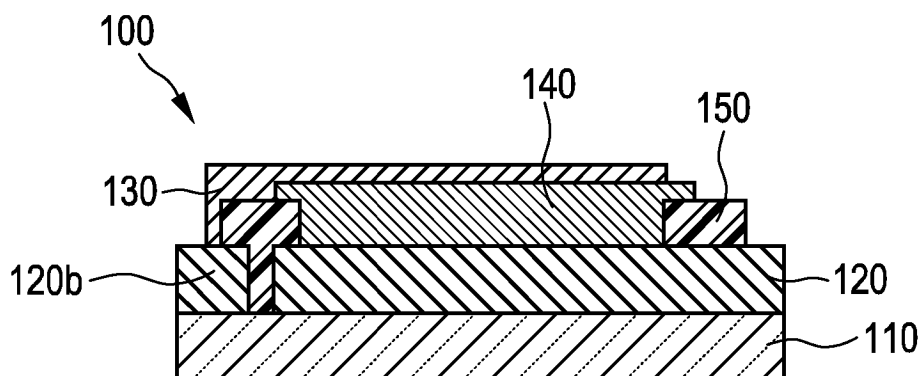


图 1C

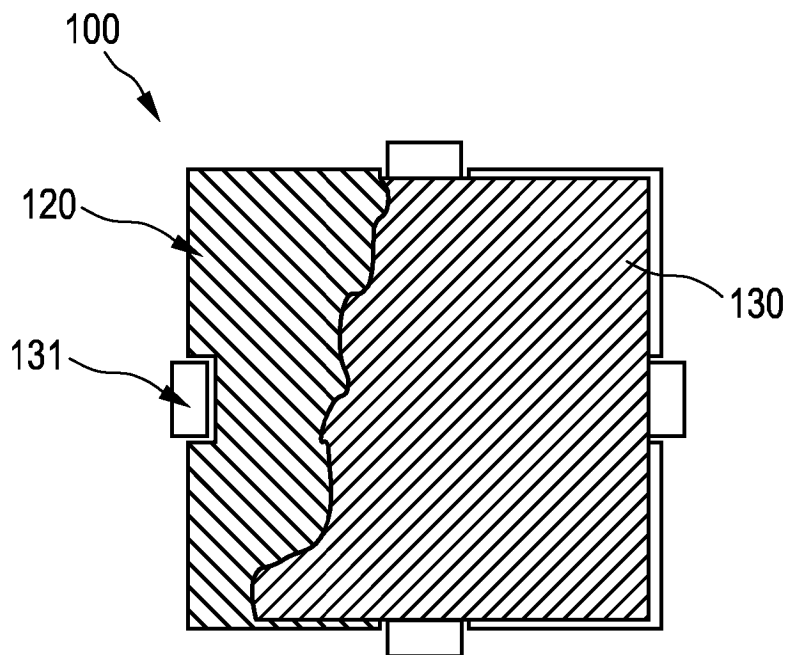


图 1D

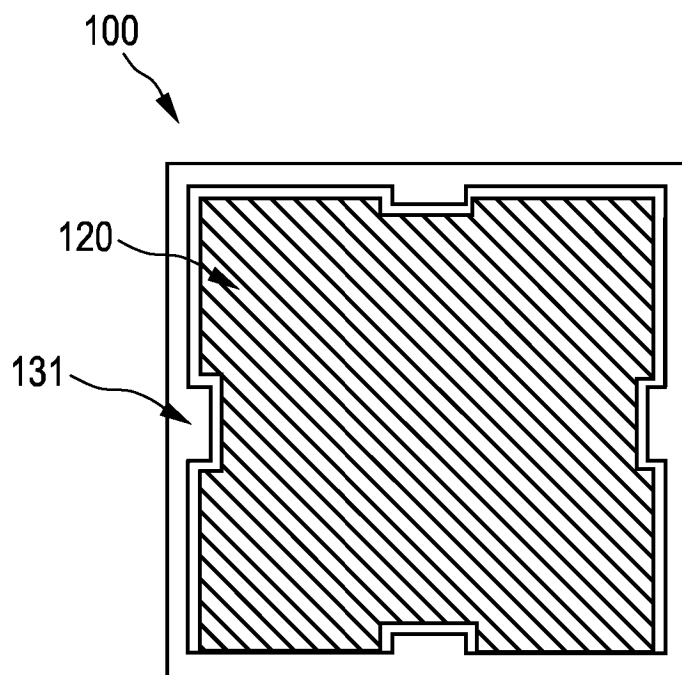


图 1E

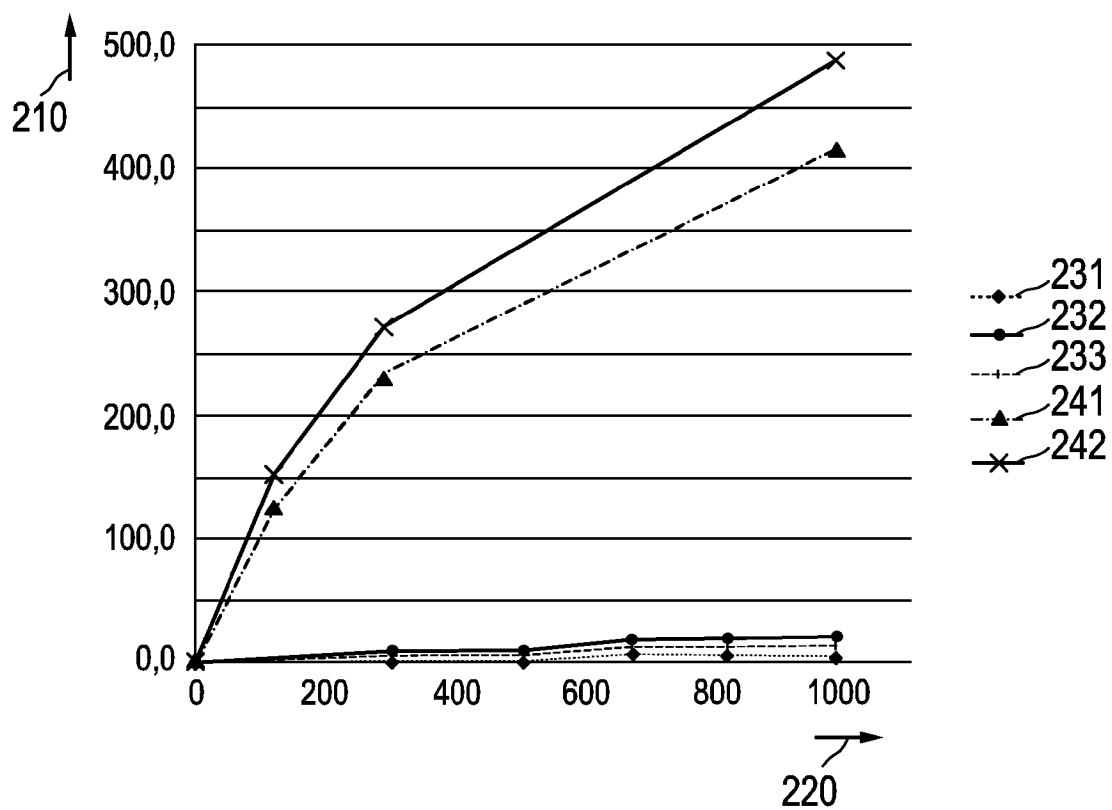


图 2

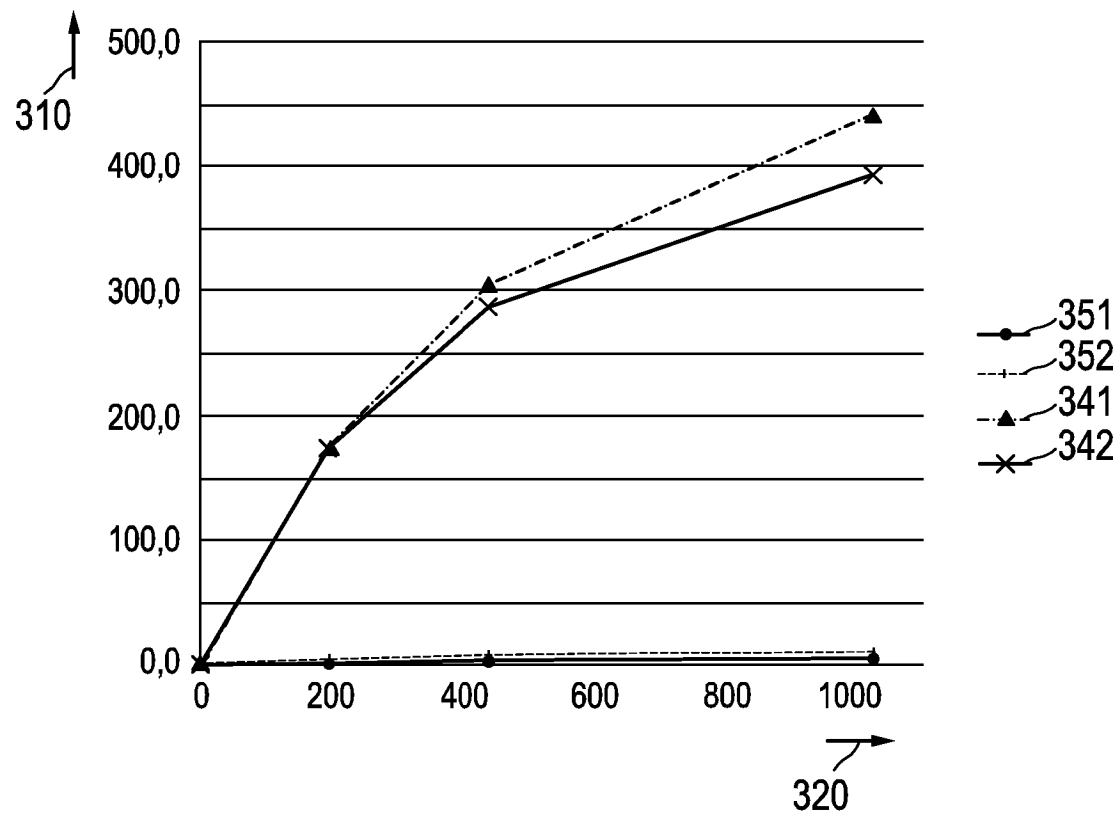


图 3

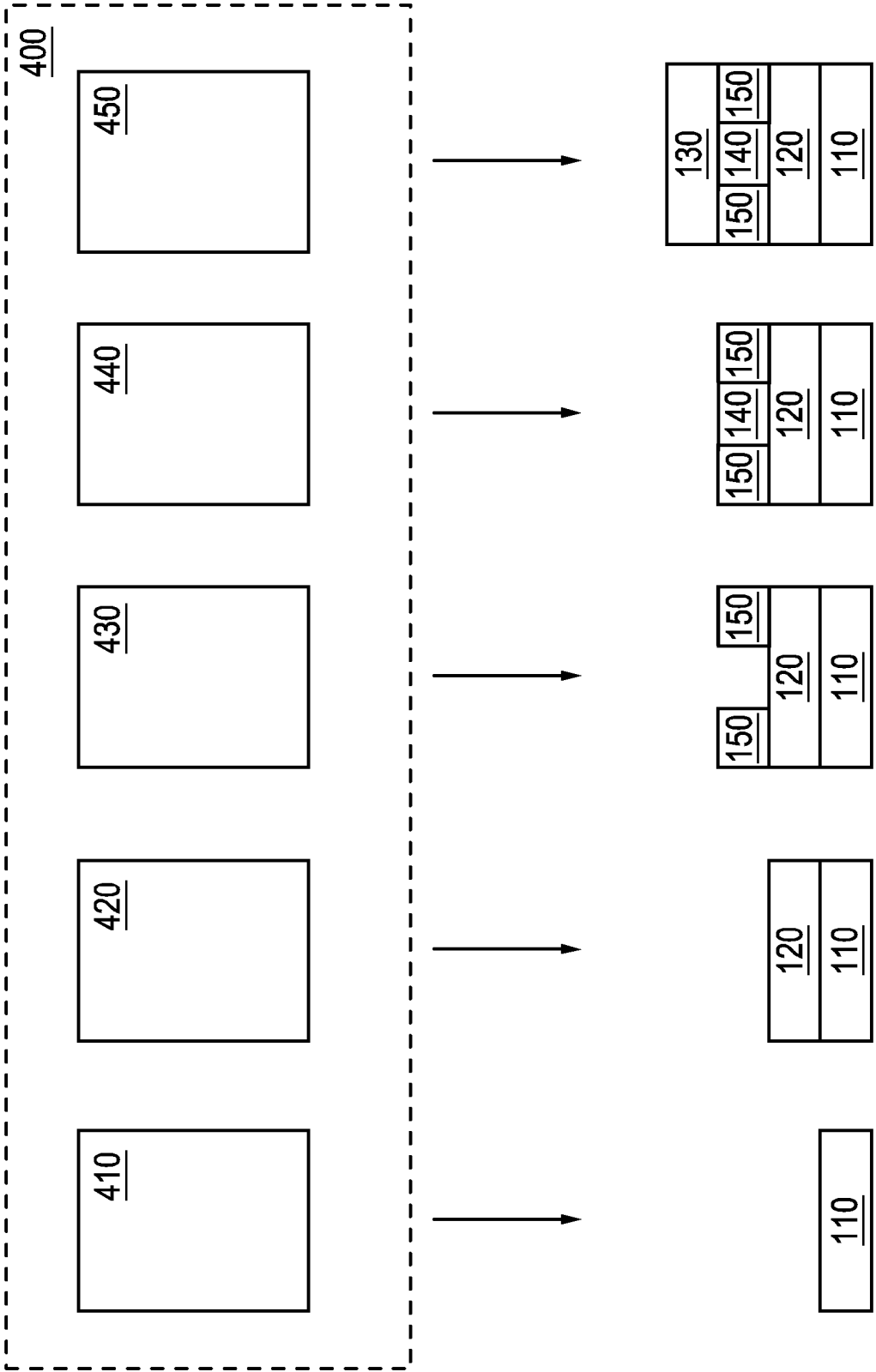


图 4

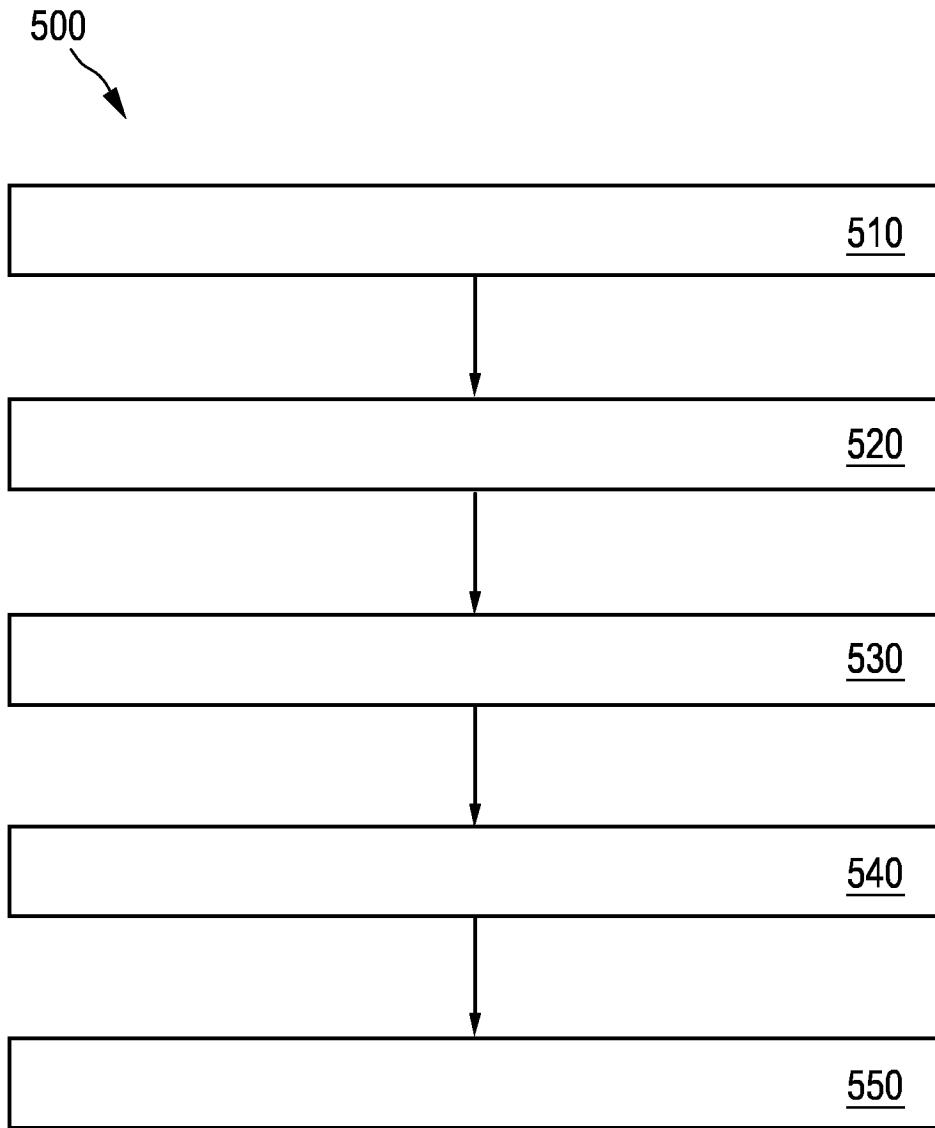


图 5

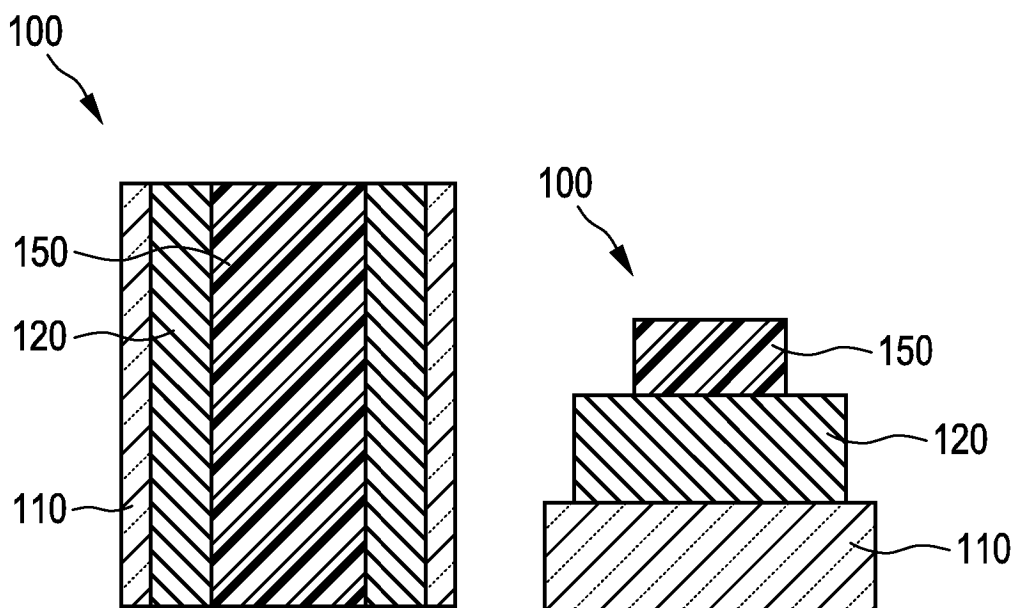


图 6A

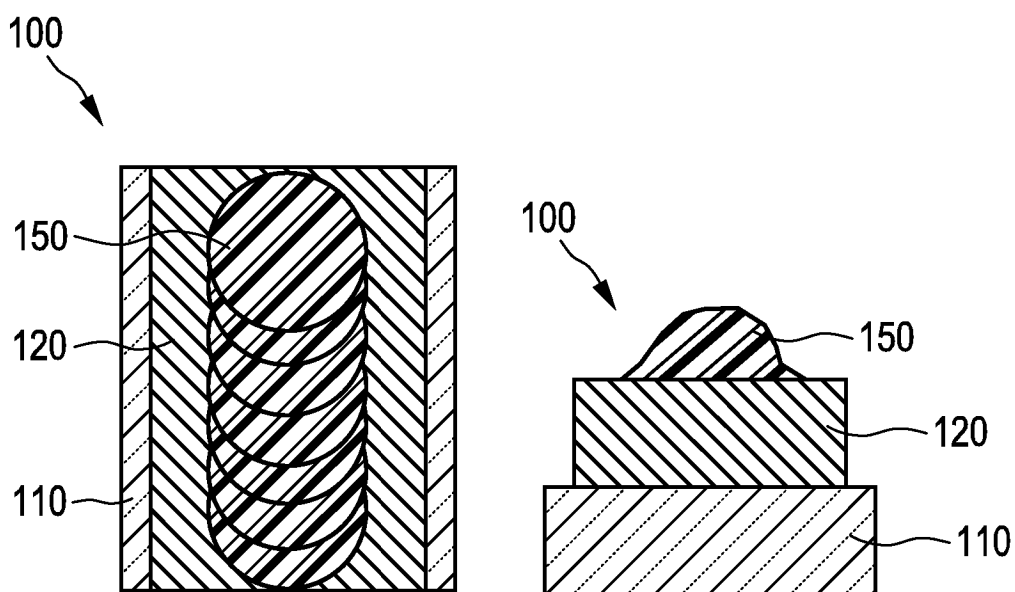


图 6B

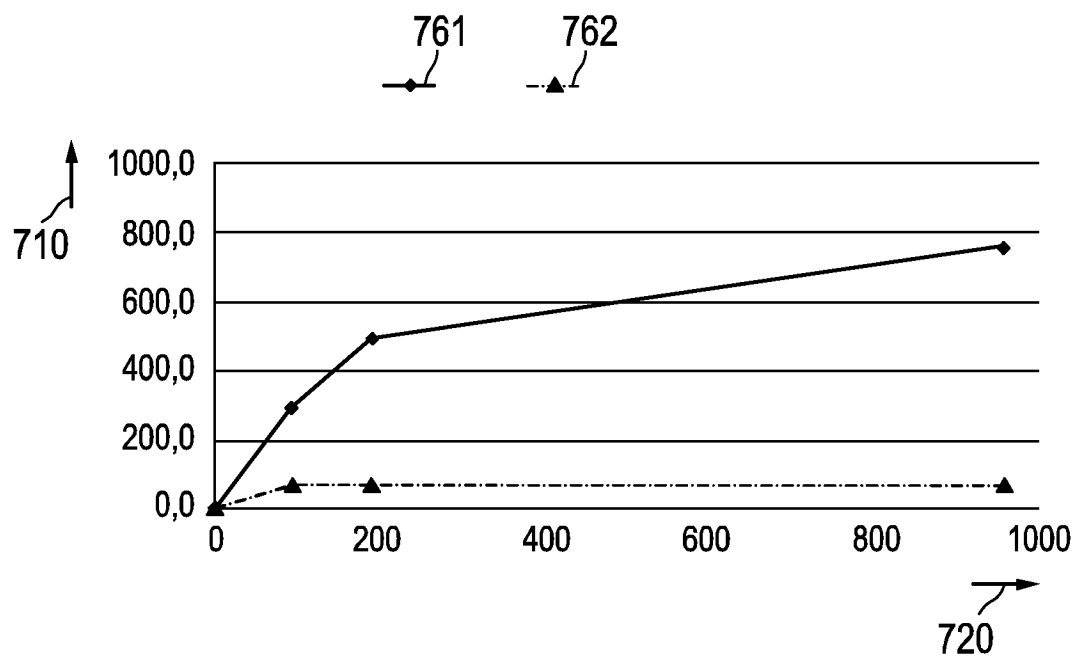


图 7