



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103840085 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201310581165. 8

(22) 申请日 2013. 11. 19

(30) 优先权数据

61/728, 358 2012. 11. 20 US

13/774, 225 2013. 02. 22 US

(71) 申请人 密西根大学董事会

地址 美国密西根州

(72) 发明人 史蒂芬·R·福里斯特

格雷戈里·麦格劳

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 王璐

(51) Int. Cl.

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

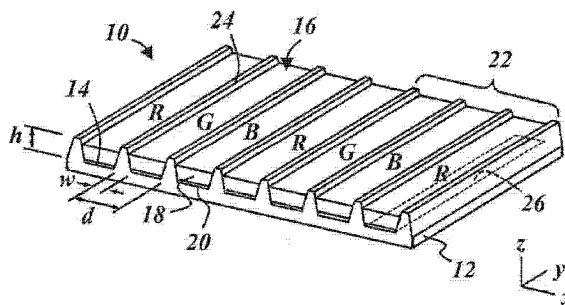
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

有机光电子装置和其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及有机光电子装置和其制备方法。有机光电子装置 OED 包括多个通过从衬底表面向外延伸的蒸汽流屏障分离的 OED 单元。所述蒸汽流屏障部分地界定 OED 单元区域且帮助防止在沉积期间从所述衬底表面偏离的杂散有机材料沉积在所述单元区域外侧。可使用有机蒸汽喷射 OVJ 印刷头沿所述蒸汽流屏障沉积有机材料,且所述印刷头可包括一个或一个以上经配置以捕获一些所述杂散有机材料的特征。一种包括使用蒸汽流屏障和 / 或捕获杂散有机材料的方法可促进具有清晰界定边缘且相邻单元之间不会发生交叉污染的诸如 OLED 等 OED 单元的高密度印刷。



1. 一种有机光电子装置 OED, 其包含:
 - 具有 OED 单元支撑表面的衬底;
 - 沿所述支撑表面位于 OED 单元区域处的 OED 单元, 所述 OED 单元包括一层布置于第一电极与第二电极之间的小分子有机材料; 和
 - 蒸汽流屏障, 其与所述 OED 单元并排从所述支撑表面向外延伸且经布置以在所述 OED 单元区域内含有所述小分子有机材料。
2. 根据权利要求 1 所述的有机 OED, 其进一步包含:
 - 沿所述支撑表面布置的多个 OED 单元, 每一单元包括位于第一电极与第二电极之间的小分子有机层, 其中至少一个所述单元的所述有机层的组成与相邻单元的所述有机层不同;
 - 其中所述蒸汽流屏障在所述相邻单元之间延伸, 所述相邻单元具有组成不同的有机层。
3. 根据权利要求 2 所述的有机 OED, 其中每一 OED 单元是有机发光二极管 OLED, 且在照射所述 OLED 时所述不同组成对应于不同颜色。
4. 根据权利要求 3 所述的有机 OED, 其进一步包含:
 - 多个像素, 每一像素包含两个或两个以上不同颜色 OLED 作为子像素, 且具有位于相邻子像素之间和相邻像素之间的蒸汽流屏障。
5. 根据权利要求 1 所述的有机 OED, 其中所述蒸汽流屏障具有弯曲剖面。
6. 根据权利要求 1 所述的有机 OED, 其中所述蒸汽流屏障包括底切。
7. 一种制备有机光电子装置 OED 的方法, 其包含以下步骤:
 - (a) 提供衬底, 其具有支撑表面和从所述支撑表面向外延伸的蒸汽流屏障; 和
 - (b) 沿所述蒸汽流屏障的一侧向所述支撑表面引导汽化有机电致发光材料, 以防止至少一些所述汽化材料流动到所述蒸汽流屏障的相对侧。
8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其进一步包含以下步骤:
 - 沿所述蒸汽流屏障的所述相对侧向所述支撑表面引导不同汽化有机电致发光材料, 其中所述蒸汽流屏障实质上分离由此沉积在所述支撑表面上方的所述不同材料。
9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中从有机蒸汽喷射 OVJ 印刷头的喷嘴向所述支撑表面引导所述汽化材料。
10. 根据权利要求 7 所述的方法, 其进一步包含以下步骤:
 - 通过在所述 OVJ 印刷头中形成的特征捕获杂散有机材料。
11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述特征包括在所述 OVJ 印刷头中形成的与所述喷嘴相邻的凹部。
12. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述特征包括在所述 OVJ 印刷头中形成的与所述喷嘴相邻的通气孔。
13. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述喷嘴包含具有位于所述印刷头的面部的喉部的会聚部分。
14. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中所述喷嘴包含发散部分和位于远离所述印刷头的面部处的喉部。
15. 一种制备有机光电子装置 OED 的方法, 其包含以下步骤:

(a) 向衬底的 OED 单元支撑表面的预界定单元区域引导汽化有机电致发光材料,以使至少一些所述有机材料偏离所述表面;和

(b) 捕获至少一些所述偏离有机材料以使其不沉积在所述衬底上的所述预界定单元区域外侧。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中步骤 (a) 是使用有机蒸汽喷射印刷头来执行。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中从所述支撑表面向外并向所述印刷头延伸的蒸汽流屏障使至少一些所述有机材料向所述印刷头偏离。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中所述蒸汽流屏障的一侧部分界定所述预界定单元区域,且所述蒸汽流屏障的相对侧部分界定另一相邻单元区域。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其进一步包含以下步骤:

向所述相邻单元区域引导不同汽化有机电致发光材料。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述不同有机材料在作为有机发光二极管的发射层被照射时具有不同颜色。

有机光电子装置和其制备方法

[0001] 本申请案主张 2012 年 11 月 20 日申请的美国临时申请案第 61/728, 358 号的权益, 所述申请案的全部内容是以引用方式并入本文中。

[0002] 本发明是由以下各方中的一个或一个以上根据大学 - 企业联合研究协议来实施, 代表其利益和 / 或与其相关: 密西根大学董事会 (Regents of the University of Michigan)、普林斯顿大学 (Princeton University)、南加州大学 (The University of Southern California) 和 环宇显示技术股份有限公司 (Universal Display Corporation)。所述协议在实施本发明之日和之前生效, 且本发明是通过在所述协议范围内的活动来实施。

技术领域

[0003] 本发明涉及光电子装置, 且具体来说涉及使用蒸汽印刷构建的光电子装置。

背景技术

[0004] 业内已研发出多种在用于构建有机光电子装置 (例如有机发光二极管 (OLED)、有机光电晶体管、有机光生伏打 (PV) 电池或有机光检测器) 的衬底上沉积和 / 或图案化有机材料的技术。这些技术包括真空热蒸发、溶液加工和有机气相沉积, 以及印刷技术, 例如喷墨印刷、喷嘴印刷、热蒸汽喷射印刷和有机蒸汽喷射印刷 (OVJP)。在一些应用中, 可能需要沉积一种以上类型的有机材料或其组合物, 从而使得所沉积材料的相邻部分具有不同组成。

发明内容

[0005] 根据一个实施例, 有机光电子装置 (OED) 包括具有 OED 单元支撑表面的衬底和沿支撑表面位于 OED 单元区域中的 OED 单元。OED 单元包括一层布置于第一与第二电极之间的小分子有机材料。OED 还包括与 OED 单元并排从支撑表面向外延伸的蒸汽流屏障。所述屏障经布置以在 OED 单元区域内含有小分子有机材料。

[0006] 根据另一个实施例, 制备有机 OED 的方法包括以下步骤: (a) 提供衬底, 其具有支撑表面和从所述支撑表面向外延伸的蒸汽流屏障; 和 (b) 沿所述蒸汽流屏障的一侧向所述支撑表面引导汽化有机电致发光材料, 以使得防止至少一些汽化材料流到所述蒸汽流屏障的相对侧。

[0007] 根据另一个实施例, 制备有机 OED 的方法包括以下步骤: 向衬底的 OED 单元支撑表面的预界定单元区域引导汽化有机电致发光材料, 以使得至少一些所述有机材料偏离所述表面; 和 (b) 捕获至少一些偏离有机材料以使其不沉积在所述衬底上的所述预界定单元区域外侧。

附图说明

[0008] 下文中将结合附图阐述优选实例性实施例, 其中相同名称表示相同元件, 且其

中：

[0009] 图 1 是具有布置于相邻 OED 单元之间之蒸汽流屏障的光电子装置 (OED) 的实施例的透视图；

[0010] 图 2 是蒸汽印刷工艺的剖视图,其显示具有向具有蒸汽流屏障的衬底引导有机含蒸汽气体的喷嘴的 OVJ 印刷头的一部分；

[0011] 图 3 是具有矩形轮廓的蒸汽流屏障的剖视图；

[0012] 图 4 是具有弯曲轮廓的蒸汽流屏障的剖视图；

[0013] 图 5 是包括底切的蒸汽流屏障的剖视图；且

[0014] 图 6 是具有和不具有蒸汽流屏障以及印刷头凹部特征的 OVJ 沉积膜的模拟厚度曲线图。

具体实施方式

[0015] 可通过以相对高面密度对相邻 OED 单元的有机层进行蒸汽印刷来构建有机光电子装置 (OED)。通过在含有机蒸汽气体冲击打算在其上方沉积有机材料的衬底的表面后控制气体流动来容许高密度印刷。可通过沿衬底表面提供蒸汽流屏障以至少部分界定每一个别单元的区域和 / 或通过捕获至少一部分从衬底表面偏离的杂散有机材料来实现这种流动控制。由此可产生还具有清晰界定边缘的紧密包装的 OED 单元。尽管下文在于诸如高清晰度平板显示器等 OLED 装置中具有潜在商业适用性的 OLED 阵列情况中呈现,但下文阐述的方法和结构适用于任何蒸汽印刷工艺,尤其是在相邻 OED 单元需要具有组成彼此不同的光电层的情况下。

[0016] 参照图 1,显示根据一个实施例的有机光电子装置 10。所述装置包括具有 OED 支撑表面 14 的衬底 12 和沿支撑表面 14 布置的多个 OED 单元 16。在这个具体实例中,每一 OED 单元 16 是有机发光二极管,其包括夹于且位于第一或底部电极 20 与第二或顶部电极 (图 1 中省略) 之间的有机材料层 18。每一 OLED 的有机层 18 是从可选自己知电致发光有机材料形成,所述材料在通过电极横跨所述层的厚度施加电压时发光。每一单元 16 的至少一个电极或电极层可为透明的以允许光从有机层 18 透射。在所示实例中,相邻 OLED 16 具有组成彼此不同的有机层 18。例如,图 1 中标识为 B 的 OLED 的有机层的组成与标识为 R 或 G 的相邻 OLED 的有机层不同。图 1 中显示的 RGB 常规与三色平板显示器 (红 - 绿 - 蓝) 相关。每组三个连续 RGB 单元 16 可表示装置 10 的单一像素 22,且每一个别单元 16 表示子像素。装置 10 可包括沿 x 方向和 / 或 y 方向布置的其它像素 22,且每一像素可包括任一数目的子像素。在一个实例中,根据显示器的总体大小和分辨率, OLED 显示装置的个别子像素的大小可在 $30\ \mu\text{m}$ 到 $100\ \mu\text{m}$ 范围内。

[0017] 装置 10 还包括一个或一个以上蒸汽流屏障 24。每一蒸汽流屏障 24 在图 1 中的 z 方向上从支撑表面 14 向外延伸。每一屏障 24 也在相邻单元 16 之间延伸,以使每一单元的各别有机层 18 彼此分离。除了在成品装置 10 中分离相邻单元 16 的有机层 18 以外,屏障 24 还可在沉积期间帮助防止个别层的不同有机材料彼此混合或交叉污染。蒸汽流屏障 24 可在衬底支撑表面 14 上方使用常规图案化技术 (例如光学光刻) 用惰性材料 (例如聚合物或基于 Si 的材料,如 SiO_2) 来形成。屏障 24 可在现有衬底 12 上方形成或与衬底一起作为整体式结构形成,且其可如图所示在衬底表面 14 的顶部上直接形成,或在底部电极层 20

的顶部上方形成,对于所示相邻像素 22,所述电极层可为 x 方向上的连续层。

[0018] 对于每一单元 16,每一屏障 24 沿衬底支撑表面 14 部分界定单元区域 26,且经布置以含有用于在 OLED 单元区域内形成有机层 18 的有机材料。因此,给定屏障 24 可用于在沉积期间和在沉积后分离不同有机材料,和 / 或即使在屏障的相对侧上没有另一 OLED 单元时也为具体 OLED 单元提供明晰边缘或边界。在蒸汽印刷情况下,蒸汽流屏障 24 可由此分离相邻印刷区域或分离印刷区域与未印刷区域。装置 10 还可包括垂直于所示屏障布置(例如,在 x 方向上纵长布置)的其它屏障以进一步界定每一单元区域 26。每一蒸汽流屏障 24 具有特征性高度 h、宽度 w 和相邻屏障或单元 16 之间的距离 d。这些特征性尺寸中的每一者可在装置的所有屏障 24 之间均匀,但并非在所有情形中都需要这样均匀。每一屏障 24 的高度 h 可为 $0.5\ \mu\text{m}$ 到 $4.0\ \mu\text{m}$ 范围中的任一值,且优选地在 $1.0\ \mu\text{m}$ 到 $3.0\ \mu\text{m}$ 范围内。在一个实施例中,每一屏障 24 的高度在 $1.5\ \mu\text{m}$ 到 $2.5\ \mu\text{m}$ 范围内,或装置的屏障具有约 $2.0\ \mu\text{m}$ 的平均高度。高度 h 可取决于特定应用且可考虑其它因素,例如 OLED 单元层的厚度、在材料沉积期间沉积装置与衬底表面的距离、加工条件(例如蒸汽速率和压力)、对用于形成屏障的图案化技术的限制等。高度 h 可足够大以减少或防止杂散有机材料沉积在非计划单元区域上方。一般来说,可能需要使宽度 w 和间隔距离 d 最小化。较小宽度允许相邻单元 16 的位置更接近,且较小距离 d 或子像素之间的距离允许构建总体较高分辨率装置。这些尺寸的最小值可受用于形成屏障的方法的限制。在当前高清晰度显示应用中,距离 d 的典型值为约 $50\ \mu\text{m}$,且如下文借助实例来阐述,适宜宽度 w 为约 $10\ \mu\text{m}$ 。但这些值没有限制性。

[0019] 图 2 显示用于在衬底表面上方沉积光活性有机材料(例如电致发光有机材料)的蒸汽印刷工艺。蒸汽印刷技术一般将所需有机材料以蒸汽形式借助加热惰性载气递送到衬底。有机材料在典型室温和 OLED 操作温度下为固体且将其加热到蒸汽状态且用载气允许其或使其在衬底上流动。还可将掺杂剂添加到有机含蒸汽气体混合物中。汽化有机材料在与较凉衬底接触后固化且由此沉积在衬底上或衬底上方。因此,蒸汽印刷通常与在诸如喷墨印刷等液体印刷方法中可能更常用的聚合或其它高分子量有机物不相容。所述材料通常在低于其汽化温度的温度下开始降解。可将用于蒸汽印刷技术中的有机材料称作小分子有机物,其分子量通常小于约 1000g/摩尔 。

[0020] 在所示工艺中,用剖面显示有机蒸汽喷射印刷头 100,其向衬底 12 的一部分(例如如图 1 中的所示部分)引导含有机蒸汽气体的射流 102,以在所述部分上沉积有机材料。印刷头 100 具有与衬底表面 14 相对且间隔距离 D 的面部 104 且包括射流 102 通过其并从其射出的喷嘴 106。所示喷嘴 106 是在印刷头 100 的面部 104 处具有喉部 108 的会聚喷嘴。其它实施例可包括具有发散部分的喷嘴,以使得喷嘴喉部距离衬底表面 14 的位置远于面部 104(即,到喷嘴喉部的距离大于 D)。尽管图 2 仅显示向衬底 12 引导气体射流 102 的单一喷嘴 106,但印刷头 100 可包括并列布置和 / 或布置为喷嘴阵列的多个喷嘴,且每一个别喷嘴可向衬底引导与任一其它喷嘴相同或不同的含有机蒸汽气体。例如,为制造图 1 中的装置 10,印刷头 100 可包括 3 个或 6 个并列布置的喷嘴,且每组三个连续喷嘴经配置以向相邻且连续的 OLED 或 OLED 单元区域引导三种不同的含有机蒸汽气体组合物(对应于红色、绿色和蓝色电致发光有机材料)。

[0021] 如表示印刷头 100 中以及印刷头与衬底之间的气流的箭头所示意性地显示,在气体射流 102 冲击衬底 12 的支撑表面 14 时,所述射流被迫改变方向。因此,表面 14 或其附

近的气流具有 x 和 y 方向上的分量（在图 2 中仅显示 x 方向）。蒸汽流屏障 24 在 OED 单元区域 26 的边缘或边界处遮断气流场的水平分量，从而再引导气体以使其具有垂直分量。所述气体可含有未充分冷却以供在衬底上的预界定区域 26 中沉积的有机材料，且蒸汽流屏障 24 通过封阻或防止含蒸汽气体在相邻单元区域上方移动而有助于将有机材料大概保持在单元区域 26 上方。因此蒸汽流屏障 24 提供一种可有利地改变和 / 或控制来自印刷头 100 的含蒸汽气体的流动的方式。

[0022] 所示 OVJ 印刷头 100 还包括特征 110，其经配置以捕获至少一些未沉积或杂散有机材料。在这个实例中，特征 110 是在印刷头 100 的面部 104 中形成的与喷嘴 106 并排的凹部或凹槽。在这个具体实例中，喷嘴 106 的成角度内表面平行于凹部 110 的表面。这些特征 110 可提供额外表面区域，杂散有机材料可沿所述额外表面区域沉积以使其不沉积于不期望单元区域上方。或者或另外，特征 110 可包括或呈通气孔形式，其用作未沉积有机材料和载气可流过的流体流动通道。例如，印刷头 100 或其它 OVJ 印刷机组件可经装备以通过真空或其它手段从印刷头的面部 104 与衬底 12 之间的间隙主动抽离任何杂散有机物。这些印刷头特征 110 由此提供另一种可有利地改变和 / 或控制来自印刷头 100 的含蒸汽气体的流动的方式。

[0023] 所示蒸汽流屏障 24 具有略呈锥形的剖面，且每一屏障的基底或基底端具有宽度 w （参见图 1）且相应尖端或远端具有小于 w 的宽度。然而，可采用其它蒸汽流屏障轮廓。例如，蒸汽流屏障 24 可具有矩形剖面，如图 3 中所示。矩形剖面可最易于制造，且其简单性可为有利的。在另一实例中，蒸汽流屏障 24' 可具有弯曲轮廓，其一个实例显示于图 4 中。用于蒸汽流屏障的弯曲轮廓可使杂散有机材料向印刷头的捕获或收集器特征（例如图 2 中的特征 110）充分偏离，同时使流体流动更平滑且可能使涡流和其它高紊流区域最小化。图 5 显示另一实例蒸汽流屏障 24''，其轮廓中具有底切特征 30。在屏障 24'' 的某一部分的宽度大于屏障中更接近衬底表面的另一部分时，或在屏障包括表面法线且具有朝向衬底表面的垂直方向上的分量时，存在底切特征 30。底切特征 30 可在衬底表面上方提供停滞气流区域，其可帮助隔绝杂散有机材料。可通过已知技术来制造这些和其它屏障轮廓形状中的任一者。

[0024] 因此，制备有机 OED 的方法的一个实施例包含向 OED 单元支撑表面引导两个不同气体射流，其中沿蒸汽流屏障的一侧引导一个气体射流，且沿蒸汽流屏障的相对侧引导另一个气体射流。两个不同气体射流中的每一者包括在呈固体形式时具有光电性（例如，电致发光）的汽化有机材料，且两个不同气体射流中每一者的有机材料的组成不同。蒸汽屏障分离两种不同有机材料，其中一种组成的有机材料在屏障的一侧上，且另一种组成的有机材料在屏障的相对侧上。可同时或依序沿屏障向衬底引导两个气体射流。例如，OVJ 印刷头可包括能在屏障的相对侧上同时沉积不同有机材料的并列喷嘴。印刷头还可包括多个喷嘴阵列，其中每一阵列经配置以沿衬底沉积不同有机材料，和 / 或其中每一阵列沿印刷头错开，以使得在沉积一种组合物后沉积另一种不同组合物。

[0025] 所述方法可进一步包括通过在印刷头中形成的特征（例如凹部、通气孔、流体流动通道、收集器涂层或其它特征）捕获杂散有机材料。如果例如在 OVJ 印刷头中提供多个喷嘴，那么所述捕获特征可位于相邻喷嘴之间。所述方法可包括使用一种或两种上述蒸汽流屏障或捕获特征。这些结构中的每一者用于有利地遮断、控制或以其它方式改变 OVJ 印

刷头与衬底之间的气流场,以减小、最小化或消除相邻 OED 单元(例如 OLED)的有机材料交叉污染的可能性。

[0026] 图 6 显示以数学方式预测的三种情形的沉积曲线。线条 200 表示无蒸汽流屏障的沉积曲线,线条 210 表示具有蒸汽流屏障的沉积曲线,且线条 220 表示具有蒸汽流屏障和凹部特征(例如图 2 中显示的那些特征)的沉积曲线。如果采用屏障,那么屏障间的间隔为 $40\ \mu\text{m}$,且每一屏障高 $2\ \mu\text{m}$ 且宽 $10\ \mu\text{m}$ 。所述图沿 y 轴绘制规范化沉积膜厚度,且在 x 轴上绘制与喷嘴中心的距离。在印刷头的面部处,模拟喷嘴宽度为 $20\ \mu\text{m}$,且印刷头的面部与衬底表面之间的距离为 $10\ \mu\text{m}$ 。图 6 中的矩形图块表示屏障沿 x 方向的位置。

[0027] 对于此比较目的,屏障位置之间的曲线并不显著,其中比较在屏障位置外侧沉积的材料的量(且假定在相邻像素位置上可能具有不同有机材料组成)。在检查线条 210 后应注意到,屏障投射超出其远端 $10\ \mu\text{m}$ 的阴影,在所述阴影内实际上未沉积材料。在喷嘴膜(即,印刷头面部)中蚀刻的明显沟槽(例如图 2 中的特征 110)为通过屏障偏离但未吸附到屏障的有机材料提供逃逸路径。从而消除了几乎所有超出屏障的沉积,如线条 220 所示。

[0028] 应理解,上文阐述了本发明的一个或一个以上实施例。本发明并不限于本文揭示的具体实施例,而是仅由下文权利要求书来界定。此外,上述说明中所含的陈述涉及所揭示实施例,且不应视为限制本发明的范围,或除非上文明确定义术语或词组,否则所述陈述不应视为限制权利要求书中所用术语的定义。所属领域技术人员将了解各种其它实施例和对所揭示实施例的各种改变和修改。

[0029] 如本说明书和权利要求书中所用的术语“例如(e.g.)”、“例如(for example)”、“例如(for instance)”、“例如(such as)”和“如(like)”以及动词“包含”、“具有”、“包括”和它们的其它动词形式在结合一个或一个以上组份或其它条目的列表使用时应各自视为开放性的,表示不应认为所述列表不包括其它额外组份或条目。其它术语除非是用于需要不同解释的情况下,否则应视为使用其最广泛的合理含义。

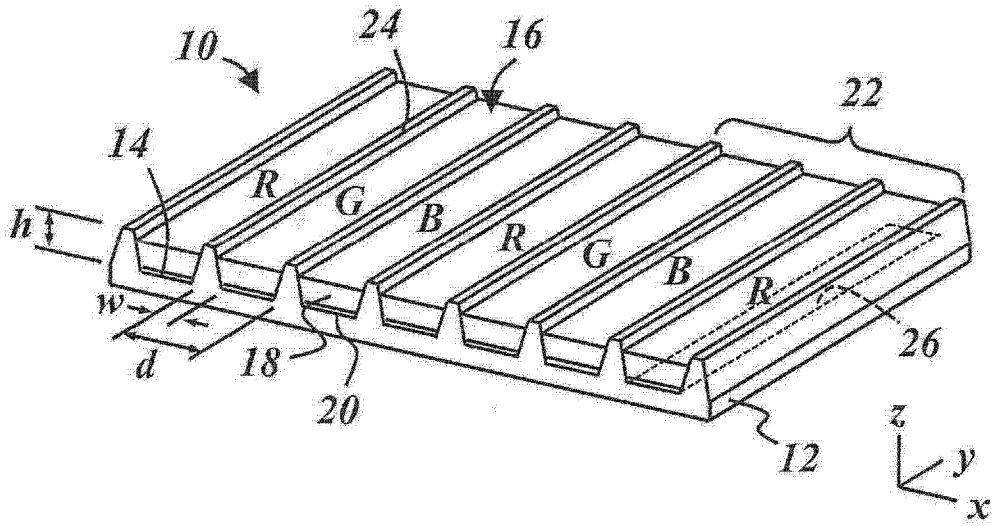


图 1

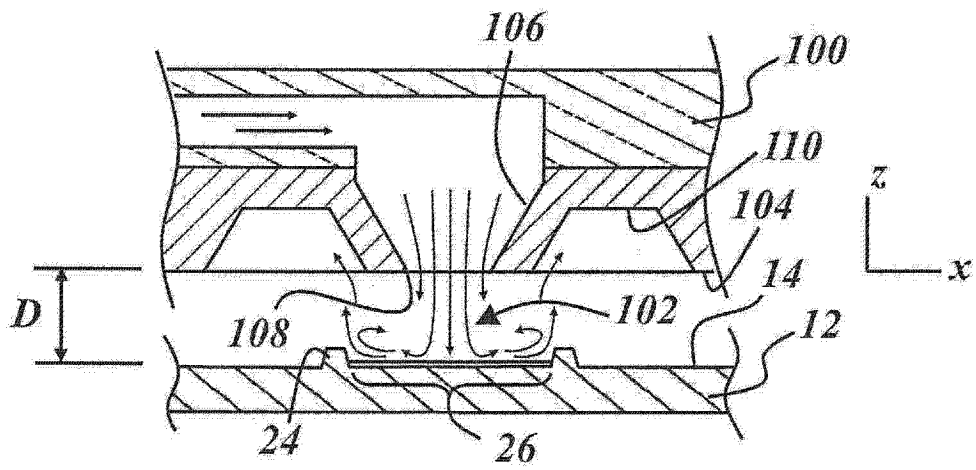


图 2

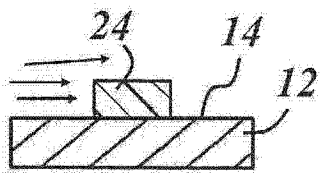


图 3

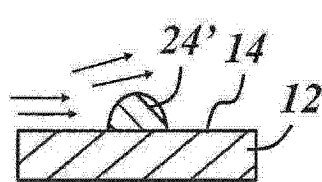


图 4

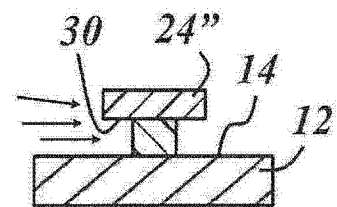


图 5

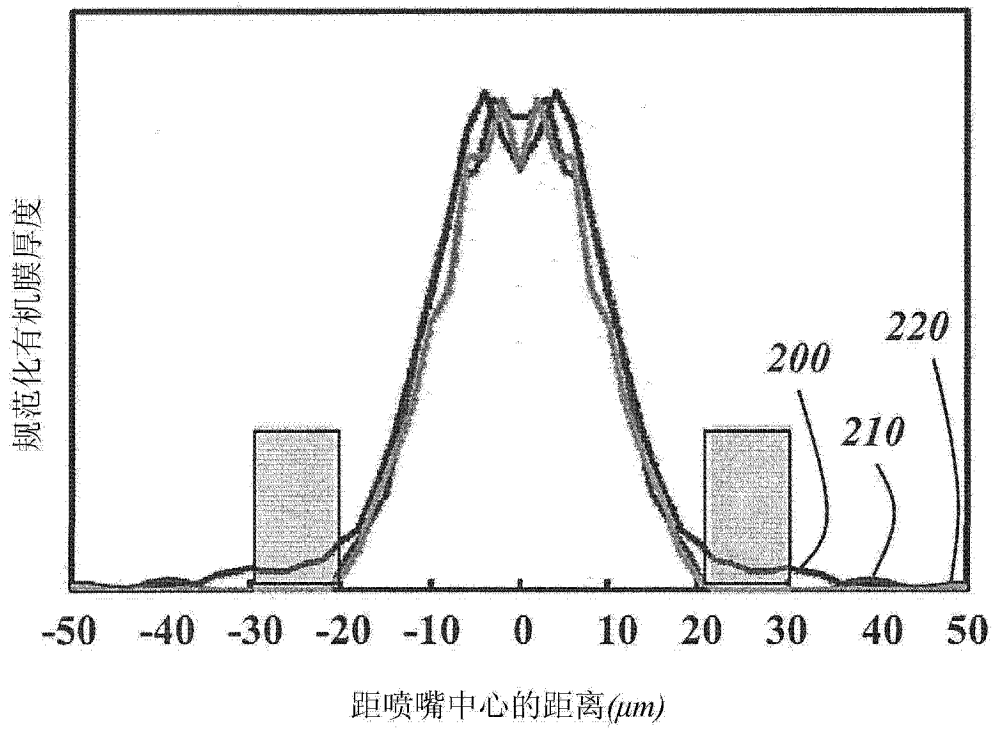


图 6