

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 33/00

H01L 51/40 H05B 33/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155860.4

[43] 公开日 2003 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 1424777A

[22] 申请日 2002.12.12 [21] 申请号 02155860.4

[30] 优先权

[32] 2001.12.12 [33] US [31] 10/021410

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 B·A·菲利普斯 D·B·凯

M·L·波罗森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图 13 页

[54] 发明名称 允许由给体转移有机材料以便在有机发光二极管器件内形成层的设备

[57] 摘要

一种让有机材料从给体转移到基底上以便在一个或多个 OLED 器件上形成有机材料层的设备, 它包括: 第一夹具, 被安排用来支持给体和基底以保持彼此间相对关系, 借此, 部分基底与给体之间将保持分离, 或者基底与给体将彼此接触, 其中有机材料将转移到部分基底上; 第二夹具, 与第一夹具对齐并接合, 以便将给体和基底夹紧, 并相对于给体的非转移层形成一个室; 用于向该室供应流体以便对给体非转移表面加压从而保证给体相对于基底的位置的器件; 以及该第一夹具包括一透明部分, 其位置与给体非转移表面保持一定关系, 以便允许射线透过该透明部分照射给体非转移表面, 从而产生热量并且有机材料将从给体转移到基底上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种让有机材料从给体转移到基底上以便在一个或多个 OLED 器件上形成有机材料层的设备，它包括：

5 a) 第一夹具，被安排用来支持给体和基底以保持彼此间相对关系，借此，部分基底与给体之间将保持分离，或者基底与给体将彼此接触，其中有机材料将转移到部分基底上；

b) 第二夹具，与第一夹具对齐并接合，以便将给体和基底夹紧，并相对于给体的非转移表面形成一个室；

10 c) 用于向该室供应流体以便对给体非转移表面加压从而保证给体相对于基底的位置的器件；以及

d) 该第一夹具包括一透明部分，其位置与给体非转移表面保持一定关系，以便允许射线透过该透明部分照射给体非转移表面，从而产生热量并且有机材料将从给体转移到基底上。

2. 权利要求 1 的设备，其中流体是气体或液体。

15 3. 一种让有机材料从给体转移到基底上以便在一个或更多个 OLED 器件上形成有机材料层的设备，包括：

a) 给体，包括射线吸收材料，它能吸收规定光谱部分的射线以产生导致有机材料转移的热量；

20 b) 第一夹具，被安排用来支持给体和基底以保持彼此间相对关系，借此，部分基底与给体之间将保持分离，或者基底与给体将彼此接触，其中有机材料将转移到部分基底上；

c) 第二夹具，与第一夹具对齐并接合，以便将给体和基底夹紧，并相对于给体的非转移表面形成一个室；

d) 用于沿室的周边提供气密密封的器件；

25 e) 用于向该室供应流体以便对给体非转移表面加压从而保证给体相对于基底的位置的器件；以及

30 f) 该第一夹具包括一透明部分，其位置与给体非转移表面保持一定关系，以便允许射线透过该透明部分和给体非转移表面照射到射线吸收材料上，从而在此种材料中产生热量并且有机材料将从给体转移到基底上。

4. 权利要求 3 的设备，其中射线由激光提供，此种光按照一种导致有机材料向基底恰当转移的图案穿过透明部分。

5. 权利要求 4 的设备, 其中有机材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、发光材料、宿主材料或它们的组合。

6. 权利要求 5 的设备, 其中有机材料包含构成发光层的成分, 该成分包括至少一种宿主材料和至少一种发光材料。

5 7. 权利要求 3 的设备, 其中射线吸收材料呈一种经选择用来导致有机材料的图案转移的图案层形式。

8. 权利要求 3 的设备, 还包括真空室且其中该设备就设在此种真空室内。

9. 一种让有机材料从给体转移到基底上, 以便在一个或多个 OLED
10 器件上形成有机材料层的设备, 包括:

a) 给体, 包括射线吸收材料, 它能吸收规定光谱部分的射线以产生导致有机材料转移的热量;

b) 第一夹具, 被安排用来支持给体和基底以保持彼此间相对关系, 借此, 部分基底与给体之间将保持分离, 或者基底与给体将彼此
15 接触, 其中有机材料将转移到部分基底上;

c) 第二夹具, 与第一夹具对齐并接合, 以便将给体夹紧, 并相对于给体转移表面形成第一室, 并相对于给体非转移表面形成第二室;

d) 用于沿第一和第二室的周边提供气密密封的器件;

e) 用于向第二室供应流体以便对给体非转移表面加压从而保证给
20 体相对于基底的位置的器件; 以及

f) 该第一夹具包括一透明部分, 其位置与给体非转移表面保持一定关系, 以便允许射线透过该透明部分和给体非转移表面照射到射线吸收材料上, 从而在此种材料中产生热量并且有机材料将从给体转移到基底上。

25 10. 一种将有机材料从给体转移到基底上, 以便在一个或多个 OLED 器件上形成有机材料层的方法, 包括下列步骤:

a) 提供给体和基底并按一定相互关系对该给体和基底定位, 借此, 部分基底与给体将分开, 或者基底与给体将彼此接触, 且其中有机材料将转移到部分基底上;

30 b) 夹紧给体与基底, 从而相对于给体非转移表面形成室;

c) 向该室供应流体以便对给体非转移表面加压从而保证给体相对于基底的位置; 以及

d) 向给体非转移表面发出射线以便产生热量，从而有机材料将从给体转移到基底上。

允许由给体转移有机材料以便在
有机发光二极管器件内形成层的设备

5 技术领域

本发明涉及一种有机电致发光(EL)器件,亦称有机发光二极管(OLED),特别是涉及促使在此种器件中形成有机层的设备。

背景技术

在具有诸如红、绿和蓝色像素(通常被称之为RGB像素)之类彩色
10 像素阵列的彩色或全色有机电致发光(EL)显示器中,要求成色的有机
EL介质精确地形成图案,以便产生RGB像素。基本EL器件通常都具有
阳极、阴极和夹在阳极与阴极之间的有机EL介质。有机EL介质可由
一个或多个有机薄膜层组成,其中一个层或层内的区域主要负责产生
光或电致发光。这一特殊层一般称之为有机EL介质发光层。有机EL
15 介质中存在的其他有机层通常负责促进电子输运,并被称作空穴传输
层(用于空穴导电)或电子传输层(用于电子导电)。在全色有机EL显示
屏内形成RGB像素的过程中,需要设计一种使有机EL介质发光层或整
个有机EL介质精确成图的方法。

就典型而言,电致发光像素是通过荫罩技术在显示器上形成的,
20 例如在US-A-5,742,129中所展示的那些。该方法虽然有效,但依然存
在若干缺点。采用荫罩难以达到高的像素大小分辨率。再者,基底与
荫罩之间存在着对齐的问题,因此必须小心地将像素形成在适当位
置。当希望增加基底尺寸时,很难操纵荫罩以形成恰当定位的像素。
荫罩法的另一个缺点是,随着时间的推移荫罩孔会被堵塞。荫罩上孔
25 的堵塞会导致在EL显示器上出现不工作像素这种不希望的结果。

当制造一边尺寸大于数英寸的EL器件时,荫罩法的另一些问题将
变得特别明显。要制造形成精密的EL器件所要求精度(孔位置 $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$)
的较大荫罩是极其困难的。

一种高分辨率有机EL显示器的图案形成方法曾公开在Grande等
30 人的US-A-5,851,709中。该方法由以下步骤顺序组成:1)提供具有相
对的第一与第二表面的给体基底;2)在给体基底的第一表面上形成透
光、隔热层;3)在隔热层上形成吸光层;4)提供具有从第二表面通到

隔热层的孔阵列的给体基底；5) 提供在吸光层上形成的可转移的、成色的、有机给体层；6) 给体基底与显示器基底按照基底中的开孔与器件上对应彩色像素之间构成指向关系的原则精确对齐；以及 7) 采用一种辐射源，以便在开孔上的吸光层中产生足够热量，从而导致给体基底上的有机层向显示器基底上的转移。Grande 等人的问题是要求在给体基底上形成开孔阵列图案。这便带来许多与荫罩法相同的问题，包括要求给体基底与显示器基底之间实现精确的机械对齐。另一个问题是给体图案为固定的，无法轻易改变。

采用无图案的给体片材和精确光源如激光器，可以解决图案成形的给体所遇到的某些问题。此种方法公开在 Littman 的 US-A-5,688,551 和 Wolk 等人的系列专利 (US-A-6,114,088、US-A-6,140,009、US-A-6,214,520 和 US-A-6,221,553) 中。

在同一受让人的 US-A-5,937,272 中，Tang 公开了一种通过将 EL 材料蒸汽沉积在薄膜晶体管 (TFT) 阵列基底上以使多色像素 (例如，红、绿和蓝色像素) 形成图案的方法。此种 EL 材料可在给体支持体材料的一个表面预涂布并通过蒸汽沉积以选择的图案形式转移到基底上 (如上述 US-A-5,937,272 中的图 4、5 和 6 所示)。

EL 材料的转移优选在诸如 Tang 于上面提到的专利中所描述的真空中实施，特别是优选在给体与基底之间维持真空。在 EL 转移期间给体与基底还必须保持紧密靠近 (按 Tang 的要求，涂层与基底的凸起部分之间小于 250 μm)。再有，给体可与基底凸起部分之间相接触，借此在涂层与沉积 EL 材料的基底上的凹陷部分之间保持足够间隙。在任何情况下，都要求方法能够将给体与基底在真空中保持接触，同时在给体与基底之间仍维持真空。

Isberg 等人在同一受让人的欧洲专利申请 1 028 001 A1 中公开了在给体层与基底之间附加地采用一种增粘层。虽然这将有助于达到 Tang 所要求的紧密接触，但增粘层可能引入粘合剂形式的杂质，这是不利的。

机械压力，例如用手动板加压，虽可采用但难以在整个表面上均匀地维持微米级误差要求。由空气或其他流体产生压力虽可能效果好一些，但此种压力的采用由于真空室内的条件需要保持不受干扰而变得难以实现。

发明内容

因此,本发明的目的是提供一种较为有效的将给体元件定位到 OLED 基底上以利于一个或多个有机材料层形成的方法。

该目的是由一种用于促进有机材料从给体向基底转移以便在一个或更多个 OLED 器件上形成有机材料层的设备达到的,它包括:

a) 第一夹具,被安排用来支持给体和基底以保持彼此间相对关系,借此,部分基底与给体之间将保持分离,或者基底与给体将彼此接触,其中有机材料将转移到部分基底上;

b) 第二夹具,与第一夹具对齐并接合,以便将给体和基底夹紧,并相对于给体的非转移表面形成一个室;

c) 用于向该室供应流体以便对给体非转移表面加压从而保证给体相对于基底的位置的器件;以及

d) 该第一夹具包括一透明部分,其位置与给体非转移表面保持一定关系,以便允许射线透过该透明部分照射到给体非转移表面,使得热量产生并且有机材料将从给体转移到基底上,借此,可促进有机材料从给体的转移。

优点

本方法的优点在于,它在处于周围真空或真空环境中的给体材料与基底之间保持均一间隙,其中进一步优选,在给体与基底之间保持真空。这将提供一种有利于降低污染的在环境(真空)中的恰当夹紧。另一个优点是,该方法可以充分自动化,包括对给体与基底介质的操作。本发明特别适合在具有大量正在形成的 OLED 显示器件的大区域上形成有机层,从而提高产量。

附图说明

图 1 是本发明设计的设备的一种实施方案剖面示意图;

图 2A 是在一个真空室的实施方案中,上述设备处于闭合构型中时的剖面示意图;

图 2B 是在另一个真空室的实施方案中,上述设备处于闭合构型时的剖面示意图;

图 3 是上述设备处于闭合构型中时的局部剖面详图;

图 4 是上述设备的另一种实施方案处于闭合构型中时的局部详图;

图 5 是上述设备的三维示意图;

图 6A 是上述设备配合激光使用的剖面示意图;

图 6B 是上述设备配合闪光使用的剖面示意图;

图 7A 表示给体结构的一种实施方案;

5 图 7B 表示给体结构的另一种实施方案;

图 7C 表示给体结构的另一种实施方案;

图 8A 表示按照本发明给体面对基底放置的一种实施方案的剖视图;

10 图 8B 表示按照本发明给体面对基底放置的另一种实施方案的剖视图;

图 9A 表示有机材料借助一种光处理方法从给体转移到基底上的剖面示意图;

图 9B 表示有机材料借助另一种光处理方法从给体转移到基底上的剖面示意图。

15 图 10 表示处理后的基底的平面视图; 以及

图 11 是本发明设计的另一种设备实施方案的剖面示意图;

具体实施方式

术语“显示器”或“显示屏”用来表示能够用电子方式显示视频
图象或文字的屏幕。术语“象素”是按照其在技术上公认的用法用来
20 指一种显示屏的区域的, 该区域能够独立于其他区域地受激发光。术
语“多色”用来描述一种显示屏, 它能够在不同区域发射不同色调的
光。特别是, 它用来描述能够显示不同颜色图象的显示屏。这些区域
不一定是邻接的。术语“全色”用来描述能够发射可见光谱的红、绿
和蓝区间的光并显示呈任意色调组合的图象的多色显示屏。红、绿和
25 蓝色构成三种基本色, 通过这三种基本色的恰当混合可生成所有其他
颜色。术语“色调”是指在可见光谱范围内的发光的强度特征, 不同
色调间表现出视觉可辨的色差。象素或子象素通常用来指显示屏内最
小可寻址单元。在单色显示器的情况下, 象素与子象素之间没有区别。
术语“子象素”被用于多色显示屏中, 用来指可独立地寻址以发出特
30 定颜色的象素的任意部分。例如, 蓝子象素是象素的寻址以发出蓝
光的那个部分。在全色显示器中, 象素一般包含三基色子象素, 即,
蓝、绿和红。术语“间距”用来指显示屏内两个象素或子象素之间相

隔的距离。因此，子像素间距指的是两个子像素之间分开的距离。术语“真空”在这里用来指1毫米汞柱或更低的压力。

现在看图1，上面表示出按本发明设计的设备8的一种实施方案的剖面。第一夹具10包括底板20，在特定实施例中它是一块为实现这里所描述的特征被机加工成开孔的矩形板。底板20支持着给体32和基底34，还可容纳安装在刚性边框30上的给体32。装配到底板20内的是透明部分26，它可以是这里画成的板状或者是其他方便的形状。透明部分26由对规定光谱部分的辐射为透明因此允许此种射线透过的材料构成。透明部分26适配到底板20内并带有压缩垫圈22，后者嵌入到预先为它机加工出来的凹槽内。透明部分26借助固定夹28而嵌在底板20内，固定夹则靠螺丝或其他固定件(未画出)固定在底板20上。透明部分26、垫圈22和底板20构成气密密封。气密密封在这里被定义为没有流体泄漏或泄漏速率足够低以致对真空室内的环境条件不产生不利影响。底板20具有另一个机加工成的凹槽，容纳着垫圈24。

第二夹具12包括板38，当与第一夹具以显而易见的方式接合时它把基底34和给体32夹紧以压缩垫圈24，从而在给体32的非转移表面33与透明部分26之间造成一个气密室。板38由刚性材料制成，例如，钢或硬塑料，并且优选为平坦的，不超出激光束的焦深。

图1中第一与第二夹具之间的可拆开关系有助于给体32和基底34从设备8上拿出和放入。给体32放在二夹具之间，使得它由第一夹具10支持着。基底34放在给体32与第二夹具12之间。鉴于给体32可由柔性支持体制成，故刚性边框30可任选地用作安放和取下给体32片体的支持体。在采用刚性边框30的情况下，底板20将包括机加工凹槽14，用以接受刚性边框30。

透明部分26是对于入射射线来说透明的材料，且结构上足以耐受相反两面之间至少1个大气压的压差。一个例子是Schott Glass技术公司制造的光学BK-7玻璃，它被制成对激光为光学透明的。透明部分26的厚度取决于其材料性质、压差和总暴露面积。

基底34可以是有机固体、无机固体或有机与无机固体的组合，只要它提供用于接受来自给体的发光材料的表面，且可以是刚性或柔性的。典型的基底材料包括玻璃、塑料、金属、陶瓷、半导体、金属氧化物、半导体氧化物、半导体氮化物、电路板材料或它们的组合。基

底 34 可以是各种材料的均匀混合物、不同材料组成的复合材料或者是多层材料。在一种优选的实施方案中，基底 34 包含薄膜晶体管 (TFT) 的矩阵排列。基底 34 可以是透光的或者是不透光的，取决于预期的发光方向。透光的性质对于透过基底观看 EL 发光的情况是理想的。透明玻璃或塑料通常用于此种情况。在 EL 发光是通过顶面电极观看的场合，底下的支持体的透光特性则无关紧要，因此可以是透光、吸光或者是反光的。

图 2A 显示处于闭合构型中并被包围在一种实施方案的真空室中的上述设备 8。它有利于某些类型的转移，理由是：1) 跨过非接触间隙的转移在真空下更为有效，以及 2) 某些给体材料对氧气、湿气或其他污染物敏感。

第一夹具 10 与第二夹具 12 彼此对齐，以便它们彼此接合并沿室 40 的周边提供压力，从而夹紧基底 34 和给体 32，压缩垫圈 24，并造成一种气密密封。连同由底板 20，垫圈 22 和透明板 26 构成的气密密封一起，构成了室 40，从而容许提供一种对于给体 32 的非转移表面 33 的压力。第二夹具 12 提供一种平坦表面，在激光辐照的情况下，它保证给体 32 吸收的适当射线的部分 (其性质将变得显而易见) 位于激光的焦深内。设备 8 可由真空室 39 包围，后者由真空泵 41 保持在真空下。

图 2B 显示处于闭合构型中并被包围在另一种实施方案的真空室中的上述设备 8。它类似于图 2A 所示的设备，不同的是，真空室被构造成罩住给体 32 和基底 34，但不罩住透明部分 26。此种构造容许辐照来自一个不被罩在真空室内的射线源。此种辐照的性质将在下面的描述中讲清楚。

图 3 表示处于闭合构型中的设备 8 的局部详图，并显示出向室 40 供应流体的器件。在底板 20 上做成一个或多个流体进口 42。它们容许流体引入到流体通道 44 中，并顺着通道进入室 40 内。在设备 8 被包围在真空室 39 内的情况下，流体进口 42 可包括一种连接外部流体供应源 46 的器件。室 40 (它对给体 32 的非转移表面 33 加压) 与周围真空之间的压差导致给体 32 的转移表面 35 被压抵在基底 34 的接受表面上。板 38 (作为第二夹具 12 的一部分)，如上所述，提供一种平坦表面，以便使给体 32 的吸收适当射线的部分位于辐照激光的焦深内。给室 40

加压的流体可以是气体(例如,空气、氮气、氦气、氩气)、液体(例如,水或液态氟烃)、在压力下液化的气体(例如,氟利昂)或者超临界流体(例如,二氧化碳)。气体是优选的流体。氮气或氦气是最优选的流体。可以看出,流体在室 40 内的压力让给体 32 与基底 34 彼此之间维持一定关系,借此保证二者处于互相直接接触抑或受控分开的位置。还可以看出,设备 8 可用于非真空条件下,例如,在高于 1 毫米汞柱的干燥氮气气氛下,只要给室 40 递送的压力大于 39 中的周围压力。

图 4 表示处于闭合构型的另一个实施方案的设备 8 的局部详图,并显示出给向室 40 供应流体的器件,和保持给体 32 转移表面 35 与基底 34 之间周围压力的器件。第二夹具 12 包括容纳基底 34 的凹陷槽。给体 32 的延伸超出了基底 34 并在第二夹具 12 与第一夹具 10 接合时被第二夹具 12 夹抵在垫圈 24 上。这便相对于给体 32 的转移表面 35 造成第一室 45,以及相对于给体 32 的非转移表面 35 造成第二室 47。在第二夹具 12 内形成了一个或多个通道 48,它们通往包围的环境或周围环境,但不打断垫圈 24 处造成的气密密封。当流体压力施加在第二室 47 中时,给体 32 被压抵到基底 34 上,后者又压抵在板 38 上。通道 48 维持着第一室 45 内给体 32 转移表面 35 以及基底 34 上的周围压力条件,而非转移表面 33 则处于第二室 47 中的相对较大的压力下。

图 5 显示上述设备 8 的三维示意,表示出所描述的各组成部分的相对位置。该图包括有利于自动化的任选附加件。

在一种任选的自动化方法中,给体 32 片体安装在刚性边框 30 上,并通过自动化手段(例如编程机器人)放入到设备 8 中,并由器具 54 落位。基底 34 由自动化手段(例如编程的机器人)放入到设备 8 中,并由器具 52 落位。为促进该过程的自动化,第一夹具 10 可配有导向柱 50,而第二夹具 12 可配备或制成适配到导向柱 50 外面的轴套 56。

图 6A 显示一种采用配备光源的设备 8 的器件。激光器 62 发出激光 60,后者透过透明板 26 并选择性地辐照给体 32 的非转移表面 33 的一些部分,以达到将给体材料转移到基底 34 上的目的。如果设备是在真空室 39 内,激光器 62 可位于真空室内(诸如图 2A 所示构造)或者位于真空室外(如图 2B 所示构造)。

图 6B 显示另一种采用配备光源的设备 8 的器件。闪光灯 64 发出闪光 66,它透过透明板 26 并照射给体 32 的非转移表面 33,以达到将

给体材料转移到基底 34 上的目的。如果设备是在真空室 39 内，闪光灯 64 可位于真空室内（诸如图 2A 所示构造）或者位于真空室外面（如图 2B 所示构造）。

图 7A 显示给体 32 结构的一种实施方案。给体 32 至少包括：支持
5 体 72，它优选是柔性的，包含非转移表面 33。支持体 72 已经均匀地涂布了有机材料 70，后者包含转移表面 35。

支持体 72 可由至少符合下列要求的几种材料当中的任何一种制成。给体支持体必须能够在光-热-诱导的转移步骤期间在一侧带有压力的情况下，以及在任何设想用来移出诸如水蒸汽之类挥发性成分的预加
10 热期间保持结构整体性。另外，给体支持体必须有一个表面能接受有机给体材料的较薄涂层，并能保持该涂层使之在涂布后支持体的预期贮存期间不变质。满足这些要求的支持体材料包括，例如，金属箔；某些塑料箔，其玻璃化转变温度值应高于预期会使支持体涂层可转移
15 的有机给体材料发生转移的支持体温度值；以及纤维增强塑料箔。虽然适宜支持体材料的选择能依赖于已知的工程方法，但要知道，所选支持体材料的某些方面在构成用于本发明实施的给体支持体时仍值得进一步考虑。例如，该支持体可能要求多步骤清洁和表面准备处理，然后才能预涂布可转移有机材料。如果支持体是射线可透材料，当采
20 用来自适当闪光灯的闪光辐照或来自适当激光器的激光时，则在支持体中或其表面上结合一种吸收射线的材料可能有利于更有效地加热给体支持体，和提供相应提高的可转移有机给体材料从支持体到基底的转移。

典型的 OLED 器件可包含下列各层并通常按如下顺序：阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、阴极。有机材料 70 可以
25 是空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、发光材料、宿主材料或这些材料的任意组合。下面将描述这些材料。

空穴注入(HI)材料

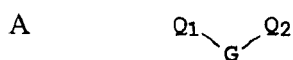
虽不总是需要，但通常有用的是，在有机发光显示器中提供一种空穴注入层。该空穴注入材料可起到改善后来的有机层的成膜性能和
30 促进向空穴传输层中注入空穴的作用。用于空穴注入层的合适材料包括但不限于，卟啉化合物，如描述在 US-A-4,720,432 中；以及等离子体-沉积的氟烃聚合物，如描述在 US-A-6,208,075 中。一种据报道在

有机 EL 器件中有用的替代空穴注入材料描述在 EP 0 891 121 A1 和 EP 1 029 909 A1 中。

空穴传输 (HT) 材料

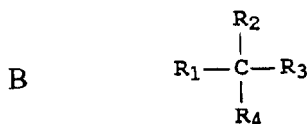
可用作有机材料 70 的空穴传输材料，众所周知包括诸如芳族叔胺之类的化合物，其中后者应理解为包含至少一个仅连接碳原子的三价氮原子，它们当中至少一个是芳环中的一员。在一种形式中，芳族叔胺可以是芳基胺，如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺，或者聚合芳基胺。单体三芳基胺的例子由 Klupfel 等人在 US-A-3,180,730 中做了说明。其他合适的三芳基胺，被一个或多个乙烯基取代的和/或包含至少一个含活性氨基团的，由 Brantly 等人公开在同一受让人的 US-A-3,567,450 和 US-A-3,658,520 中，在此将其公开内容收作参考。

更优选的一类芳族叔胺是包括至少两个芳族叔胺部分的那些，如描述在 US-A-4,720,432 和 US-A-5,061,569 中。此类化合物包括用结构式 (A) 代表的那些。



其中 Q_1 和 Q_2 独立地选自芳族叔胺部分，G 是连接基，如亚芳基、亚环烷基，或者碳-碳键的亚烷基。在一种实施方案中，至少一个 Q_1 或 Q_2 包含多环稠合环结构，例如，萘。当 G 是芳基时，它方便地是亚苯基、亚联苯基或亚萘基部分。

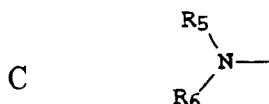
满足结构式 (A) 并包含两个三芳基胺部分的有用的三芳基胺类由结构式 (B) 代表：



其中：

R_1 和 R_2 各自独立地代表氢原子、芳基或烷基或者 R_1 和 R_2 合在一起代表凑成一个环烷基的原子；以及

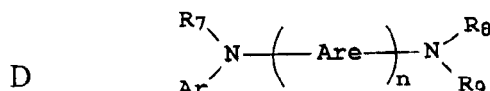
R_3 和 R_4 各自独立地代表芳基，其上又可由二芳基取代的氨基基团取代，如同结构式 (C) 所指出的：



- 5 其中 R_5 和 R_6 独立地选自芳基。在一种实施方案中，至少一个 R_5 或 R_6 包含多环稠合环结构，例如萘。

另一类芳族叔胺是四芳基二胺。理想的四芳基二胺包括两个例如由通式 (C) 指出的二芳基氨基，通过亚芳基彼此连接。有用的四芳基二胺包括通式 (D) 代表的那些。

10



其中：

每个 Are 独立地选自亚芳基，如亚苯基或蒽部分；

n 是 1~4 的整数；并且

- 15 Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 独立地选自芳基。

在典型的实施方案中，Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少之一是多环稠合环结构，例如，萘。

- 20 以上结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 中的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分每一个又可被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基和卤素如氟、氯和溴。各种烷基和亚烷基部分通常包含约 1~6 个碳原子。环烷基部分可包含 3~约 10 个碳原子，但典型的包含 5、6 或 7 个环碳原子，例如环戊基、环己基和环庚基等环结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

- 25 空穴传输层可由单一或混合的芳族叔胺化合物构成。具体地说，可采用三芳基胺，如满足通式 (B) 的三芳基胺，结合以四芳基二胺，如通式 (D) 给出的。当三芳基胺与四芳基二胺组合使用时，后者作为一个

中间层放在三芳基胺与电子注入和传输层之间。有用的芳族叔胺的例子如下:

- 1, 1-双(4-二-对甲苯氨基苯基)环己烷
- 1, 1-双(4-二-对甲苯氨基苯基)-4-苯基环己烷
- 5 4, 4'-双(二苯氨基)四联苯
- 双(4-二甲氨基-2-甲基苯基)-苯甲烷
- N, N, N-三(对甲苯基)胺
- 4-(二-对甲苯氨基)-4'-[4-(二-对甲苯氨基)-苯乙烯基]-萘
- N, N, N', N'-四-对甲苯基-4, 4'-二氨基联苯
- 10 N, N, N', N'-四苯基-4, 4'-二氨基联苯
- N, N, N', N'-四-1-萘基-4, 4'-二氨基联苯
- N, N, N', N'-四-2-萘基-4, 4'-二氨基联苯
- N-苯基吡啶
- 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯
- 15 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯
- 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对-三联苯
- 4, 4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯
- 4, 4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯
- 1, 5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘
- 20 4, 4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯
- 4, 4''-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]对-三联苯
- 4, 4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯
- 4, 4'-双[N-(8-荧蒽基)-N-苯基氨基]联苯
- 4, 4'-双[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯
- 25 4, 4'-双[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯
- 4, 4'-双[N-(2-苊基)-N-苯基氨基]联苯
- 4, 4'-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]联苯
- 2, 6-双(二-对甲苯氨基)萘
- 2, 6-双[二-(1-萘基)氨基]萘
- 30 2, 6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘
- N, N, N', N'-四(2-萘基)-4, 4''-二氨基-对-三联苯
- 4, 4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基}联苯

4, 4'-双[N-苯基-N-(2-萘基)氨基]联苯

2, 6-双[N, N-二(2-萘基)胺]芴

1, 5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘

5 另一类有用的空穴传输材料包括多环芳族化合物, 如公开在 EP 1 009 041 A2 中。另外, 聚合的空穴传输材料也可使用, 例如聚(N-乙
烯基吡唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺以及共聚物如聚(3, 4-亚乙
基二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯), 亦称 PEDOT/PSS。

发光材料

10 可用作有机材料 70 的发光材料是熟知的。正如在 US-A-4, 769, 292
和 US-A-5, 935, 721 中较全面地描述的, 有机 EL 元件的发光层(LEL)
包含发光或荧光材料, 其中由于电子-空穴对在该区域的再结合而产生
电致发光。发光层可由单一材料组成, 但更普遍地由二或更多种成分
组成, 例如, 掺杂以客体化合物的宿主材料或者主要靠掺杂剂发光的
多种化合物, 并可以是任何颜色。发光层中的宿主材料可以是下面定
15 义的电子传输材料、上面定义的空穴传输材料, 或者支持空穴-电子复
合的另一种材料。掺杂剂通常选自高荧光染料, 但磷光化合物如, 描
述在 W098/55561、W0 00/18851、W0 00/57676 和 W0 00/70655 中的
过渡金属络合物, 也是有用的。掺杂剂通常以 0.01~10 wt%的量被涂
布到宿主材料中。

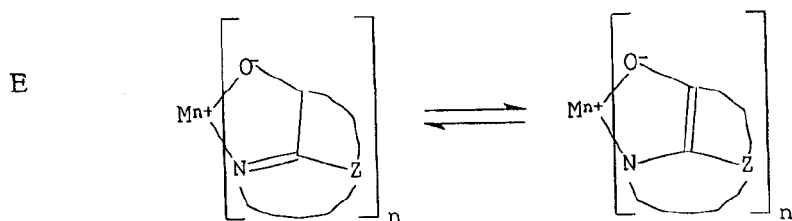
20 在选择染料作为掺杂剂的情况下, 一项重要的关系是带隙势的比
较, 带隙势的定义为分子的最高已占满分子轨道与最低未占满分子轨
道之间的能量差。为达到从宿主到掺杂剂分子的高效能量转移, 必要
条件是, 掺杂剂的带隙小于宿主材料的带隙。

25 已知有用的宿主和发光分子包括但不限于, 下列文献中公开的那
些:

US-A-4,768,292; US-A-5,141,671; US-A-
5,150,006; US-A-5,151,629; US-A-5,294,870; US-A-5,405,709; US-A-5,484,922;
US-A-5,593,788; US-A-5,645,948; US-A-5,683,823; U-A-5,755,999; US-A-
5,928,802; U-A-5,935,720; US-A-5,935,721; 和 US-A-6,020,078.

8-羟基喹啉和类似衍生物的金属络合物(通式 E)构成一类能支持
电致发光, 且特别适合在比 500 nm 长的波长发光, 例如发出绿、黄、

橙和红色的有用宿主化合物。



其中:

M 代表金属;

5 n 是 1~3 的整数; 以及

Z 每个彼此独立地代表组成具有至少两个稠合芳环的核的原子。

由上面清楚地看出, 金属可以是一价、二价或三价金属。该金属例如, 可以是碱金属如锂、钠或钾; 碱土金属, 如镁或钙; 或者土金属如硼或铝。一般而言, 任何已知可用作螯合金属的一价、二价或三

10 价金属均可使用。

Z 凑成一个杂环核, 后者包含至少两个稠合芳环, 其中至少一个是吡咯或吡嗪环。附加的环, 包括脂环和芳环, 若要求的话, 可与这两个要求的环稠合为避免徒然增加分子体积, 却没有改进功能, 环原子的数目一般维持在 18 或更少。

15 有用的螯合、喔星类化合物的例子如下:

C0-1: 三喔星铝 [(别名, 三 (8-喹啉醇合 (quinolinolato)) 铝 (III)]

C0-2: 双喔星镁 [(别名, 双 (8-喹啉醇合) 镁 (II)]

C0-3: 双 [苯并 {f} -8-喹啉醇合] 锌 (II)

20 C0-4: 双 (2-甲基-8-喹啉醇合) 铝 (III) -μ-氧代-双 (2-甲基-8-喹啉醇合) 铝 (III)

C0-5: 三喔星铟 [别名, 三 (8-喹啉醇合) 铟]

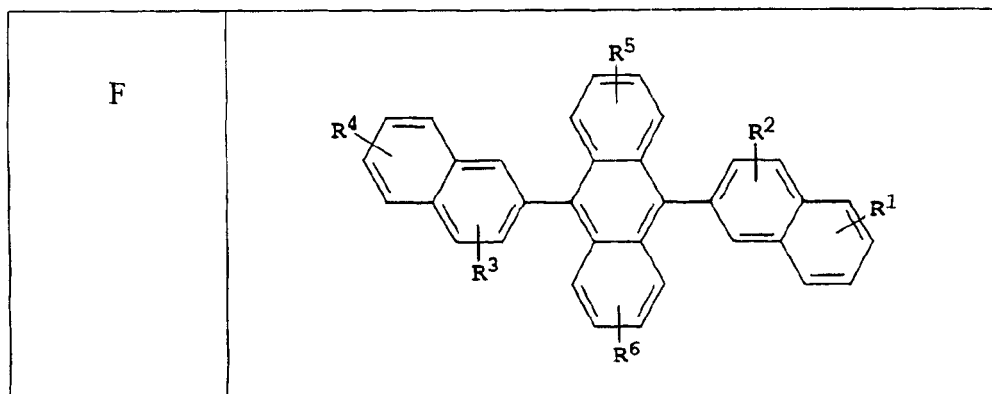
C0-6: 三 (5-甲基喔星) 铝 [别名, 三 (5-甲基-8-喹啉醇合) 铝 (III)]

25 C0-7: 喔星锂 [别名, (8-喹啉醇合) 锂 (I)]

C0-8: 喔星镓 [别名, 三 (8-喹啉醇合) 镓 (III)]

C0-9: 喔星锆 [别名, 四 (8-喹啉醇合) 锆 (IV)]

9,10-二-(2-萘基)蒽的衍生物(通式 F)构成一类能支持电致发光的有用宿主, 特别适合发出比 400 nm 长的波长的光, 例如, 蓝、绿、黄、橙或红。



5

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 代表在每个环上的一个或多个取代基, 其中每个取代基单独地选自下列基团:

第一组: 氢, 或者 1~24 个碳原子的烷基;

第二组: 5~20 个碳原子的芳基或取代的芳基;

10 第三组: 为凑成蒽基、芘基或苝基等稠合芳环所需要的 4~24 个碳原子;

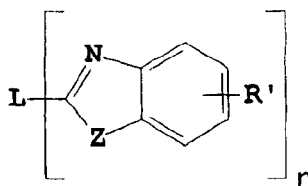
第四组: 杂芳基或取代的杂芳基, 含有为凑成呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或其他杂环体系等稠合杂芳环所需要的 5~24 个碳原子;

15 第五组: 烷氧基氨基、烷氨基或芳氨基, 含有 1~24 个碳原子; 以及

第六组: 氟、氯、溴或氰基。

吲哚衍生物(通式 G)构成另一类能支持电致发光的有用宿主, 特别适合发出比 400 nm 更长波长的光, 例如, 蓝、绿、黄、橙或红。

G



20

其中:

n 是 3~8 的整数;

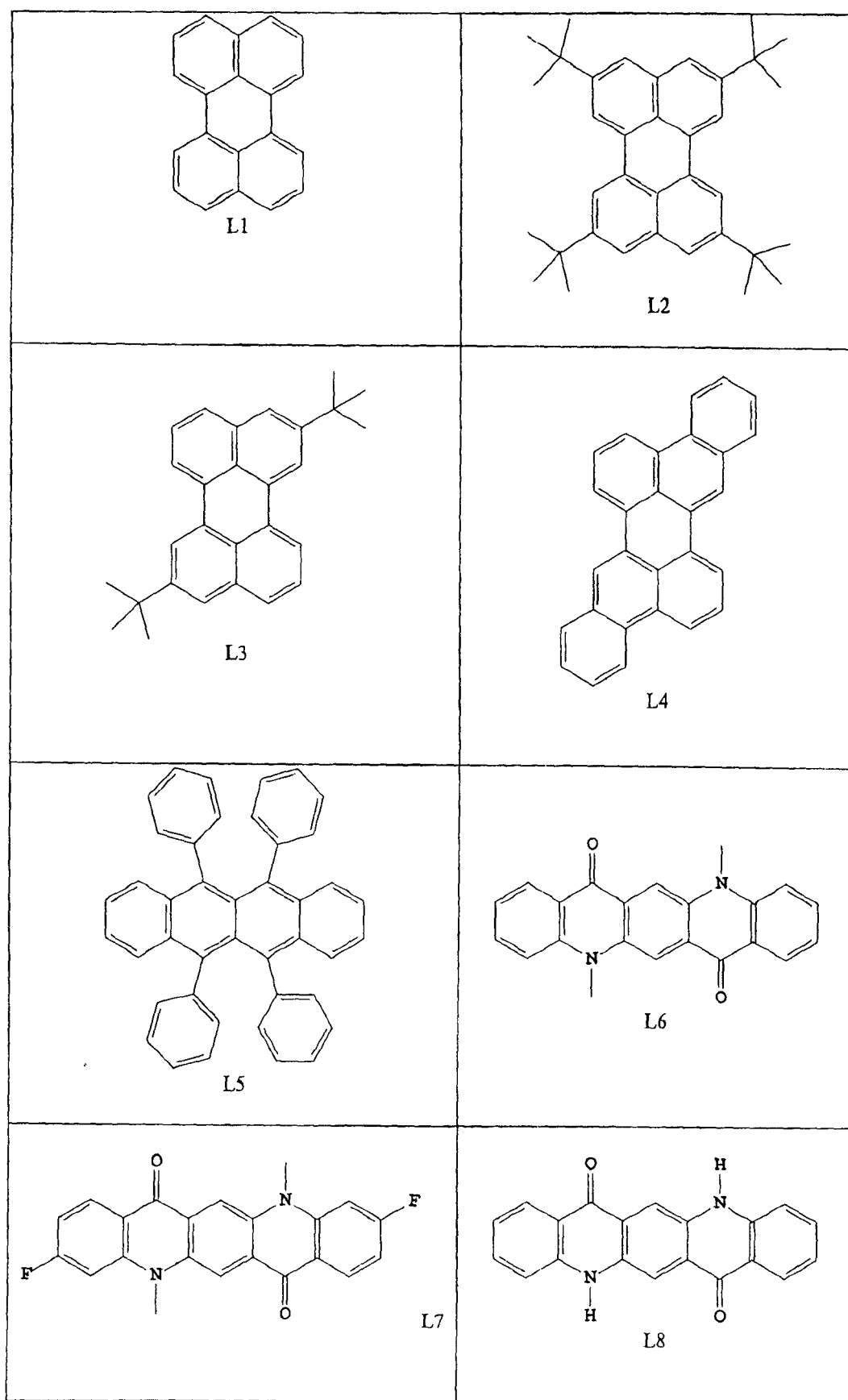
Z 是 O、NR 或 S;

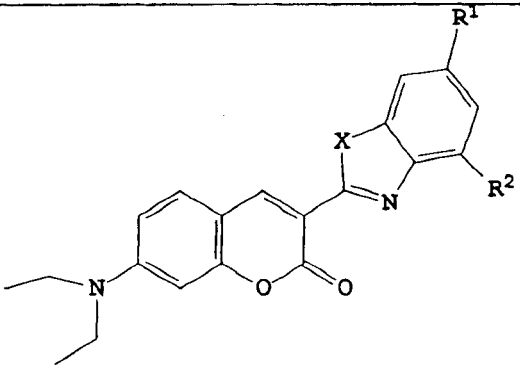
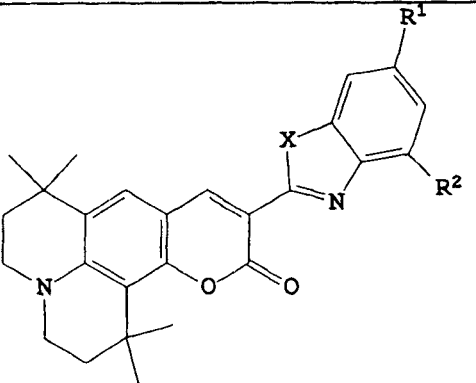
R' 是氢; 1~24 个碳原子的烷基, 例如, 丙基、叔丁基、庚基等;
芳基或杂原子取代的芳基, 具有 5~20 个碳原子, 例如, 苯基和萘基、
5 呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或其他杂环体系; 或者卤素, 如氯、
氟; 或者为凑成稠合芳环所要求的原子; 以及

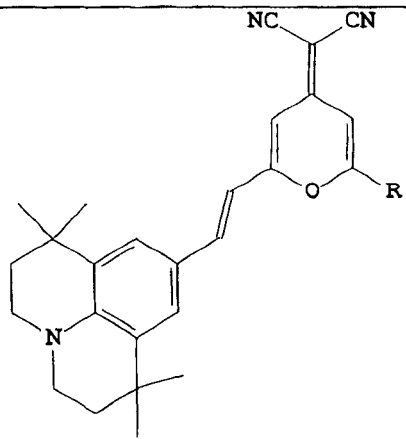
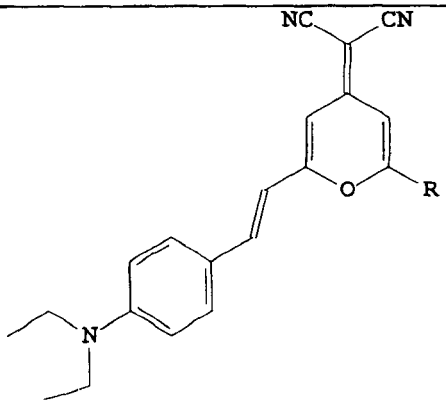
L 是连接单元, 由烷基、芳基、取代的烷基或取代的芳基组成, 它
可共轭地或非共轭地将多个吡啶连接在一起。

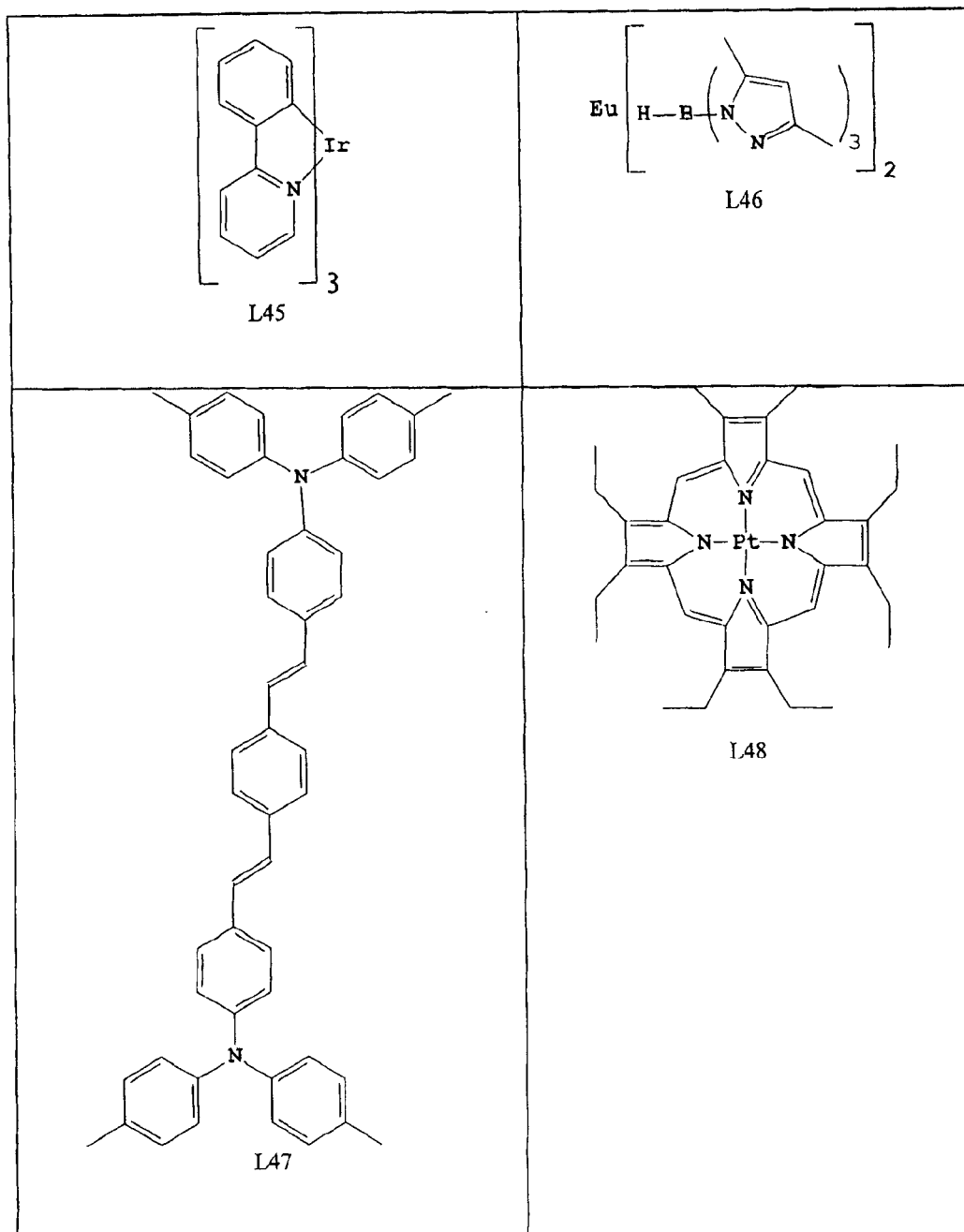
有用的吡啶的例子是 2, 2', 2''-(1, 3, 5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯
10 并咪唑]。

理想的荧光掺杂剂包括下列化合物的衍生物: 蒽、并四苯、咕吨、
菲、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶酮、二氟基亚甲基吡喃化合物、
噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡啶鎓和噻喃鎓化合物, 以及喹诺酮
(carbostyryl)化合物。有用掺杂剂的说明例子包括但不限于下列化合
15 物:



							
L9	X O	R1 H	R2 H	L23	X O	R1 H	R2 H
L10	O	H	甲基	L24	O	H	甲基
L11	O	甲基	H	L25	O	甲基	H
L12	O	甲基	甲基	L26	O	甲基	甲基
L13	O	H	叔丁基	L27	O	H	叔丁基
L14	O	叔丁基	H	L28	O	叔丁基	H
L15	O	叔丁基	叔丁基	L29	O	叔丁基	叔丁基
L16	S	H	H	L30	S	H	H
L17	S	H	甲基	L31	S	H	甲基
L18	S	甲基	H	L32	S	甲基	H
L19	S	甲基	甲基	L33	S	甲基	甲基
L20	S	H	叔丁基	L34	S	H	叔丁基
L21	S	叔丁基	H	L35	S	叔丁基	H
L22	S	叔丁基	叔丁基	L36	S	叔丁基	叔丁基

			
L37	R 苯基	L41	R 苯基
L38	甲基	L42	甲基
L39	叔丁基	L43	叔丁基
L40	茱基	L44	茱基



其他有机发光材料可以是聚物质，例如，聚亚苯基 1,2-亚乙烯基衍生物、二烷氧基-聚亚苯基 1,2-亚乙烯基、聚-对-亚苯基衍生物，
 5 和聚蒽衍生物，如公开在 Wolk 等人的同一受让人的 US-A-6,194,119 B1 中，在此将其公开内容收作参考。

电子传输 (ET) 材料

优选用于本发明有机 EL 器件的电子传输材料是金属螯合的喔星类

化合物,包括噻星本身(亦称8-噻啉醇或8-羟基噻啉)的螯合物。此种化合物有助于注入和传输电子,且既显示高水平性能又容易制成薄膜形式。设想的噻星类化合物的例子是满足上面描述的结构式(E)的那些。

- 5 其他电子-传输材料包括各种丁二烯衍生物,如公开在 US-A-4,356,429 和各种杂环荧光增白剂,如描述在 US-A-4,539,507 中。满足结构式(G)的吡啶也是有用的电子-传输材料。

其他电子传输材料可以是聚物质,例如,聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚茛衍生物、聚噻吩、聚乙炔以及其他导电有机聚合材料,如《有机导电分子及聚合物手册》(Handbook of
10 Organic conductive Molecules and Polymers)卷1~4, H. S. Nalwa 主编, John Wiley and Sons, Chichester(1997)中开列的那些。

在某些情况下,单独的一层既可起到支持发光又可起到支持电子传输的作用,因此将包括发光材料和电子传输材料。

- 15 给体 32 还必须包括射线-吸收材料,在该实施方案中,它被结合到有机材料 70 中或者支持体 72 中。射线吸收材料可以是染料,如 US-A-5,578,416 中规定的染料,颜料如碳黑,或者金属如镍、钛等。

图 7B 显示给体 32 结构的另一种实施方案。在该实施方案中,支持体 72 首先均匀地涂以射线吸收材料 74,后者能吸收规定光谱部分的
20 辐射以产生热量;随后,涂以有机材料 70。支持体 72 于是包含非转移表面 33;有机材料 70 包含转移表面 35。射线吸收材料 74 能吸收规定光谱部分的辐射并产生热量。射线吸收材料 74 可以是染料,如 US-A-5,578,416 中规定的染料,颜料如碳黑,或者金属如镍、铬、钛等。

图 7C 显示给体 32 结构的另一种实施方案。在该实施方案中,支持体 72 首先涂以射线吸收图案层 76,后者能吸收规定光谱部分的辐射
25 以产生热量;随后,涂以有机材料 70。支持体 72 于是包含非转移表面 33;有机材料 70 包含转移表面 35。射线吸收图案层 76 包括能吸收规定光谱部分的辐射并产生热量的射线吸收材料。

图 8A 显示按照本发明给体 32 抵住基底 34 放置的一种实施方案的
30 剖面视图。在该实施方案中,基底 34 的接受表面 106 由于薄膜晶体管 100 的存在而不平整。薄膜晶体管 100 在基底 34 中被凸起表面部分 102 分隔,凸起表面是由于每个象素或子象素的多层构造而形成的。这一

点被 Tang 描述在同一受让人的 US-A-5,937,272 中,在此将其公开内容收作参考。凸起表面部分 102 的存在维持着间隙 104 的存在,尽管要面对非转移表面 33 加压的流体所造成的压力,并保持将部分给体 32 与基底 34 互相分开。

- 5 图 8B 显示按照本发明给体 32 抵住基底 34 放置的另一种实施方案的剖面视图。在该实施方案中,给体 32 的转移表面 35 由于受到对非转移表面 33 加压的流体所造成的压力而保持与基底 34 完全接触。

图 9A 显示有机材料 70 通过一种光处理方法从给体 32 跨过间隙 92 转移到基底 34 各部分的剖面示意。在该实施方案中,给体 32 已经制
10 备带有射线吸收图案层 76。闪光 66 辐照非转移表面 33。当闪光 66 照射到射线吸收图案层 76 时便产生热量 110。这样便加热了射线吸收图案层 76 直接相邻的有机材料 70。在该实施方案中,入射到给体 32 的光线中仅有一部分(也就是,直接入射到射线吸收图案层 76 的那部分)将被转化为热量。有机材料 70 被加热部分中某些或全部于是便升华、
15 蒸发或被烧蚀从而以图案转移方式变成转移到基底 34 的接受表面 106 上的有机材料 112。

图 9B 显示有机材料 70 通过另一种光处理方法从给体 32 转移到基底 34 各部分的剖面示意。在该实施方案中,给体 32 已经制备带有射线吸收材料 74; 同时间隙 104 被薄膜晶体管 100 和凸起表面部分 102
20 维持着。图案形式的激光 60 辐照非转移表面 33。当激光 60 照射到射线吸收材料 74 时便产生热量 110。这样便加热了紧靠激光 60 附近的有机材料 70。在该实施方案中,入射到给体 32 的大部分激光将被转化为热量,不过,这将仅发生在给体 32 经选择的被照部分上。有机材料 70 被加热部分中某些或全部于是升华、蒸发或被烧蚀从而以图案转移方
25 式变成转移到基底 34 的接受表面 106 上的有机材料 112。

现在看图 10,并参考图 9A 和 9B,其中画出已经按本发明中描述的方式处理的处理基底 82 的平面视图。有机材料 70 的预定部分已按转移图案 80 转移到基底 34 上。转移图案 80 是按照与处理基底 82 的最终用途相一致的方式形成的(例如,转移图案 80 是转移到基底 34 上
30 存有薄膜晶体管部位上的 OLED 发光材料)。转移图案 80 反映出制备它所采用的方法(例如,图 9A 中的射线吸收图案层 76 或图 9B 中的激光 60 辐照图案层)。

应该知道，第一夹具 10 可安排在某一位置以完成第二夹具 12 的某些或全部功能；而第二夹具 12 也可完成第一夹具 10 的某些或全部功能。现在看图 11，其中画出按照本发明设计的设备 8 另一实施方案的剖面示意。该实施方案中的第二夹具 12 包括板 38。板 38 由刚性材料制成，例如钢或硬塑料，且平坦地位于激光束的焦深内。第二夹具 12 的安排方式能支持基底 34 和给体 32。

在图 11 中第一与第二夹具的可拆开关系有助于给体 32 和基底 34 进、出设备 8 的转移。基底 34 放在二夹具之间，使得它将由第二夹具 12 支持。给体 32 放到基底 34 与第二夹具 12 上。由于给体 32 可由柔性支持体制成，因此可任选地利用刚性边框 30 作为放上或取下给体 32 片体时安放给体 32 片体的支持体。

本发明其他特征包括以下内容。

该设备中给体被制成片状

该设备还包括用于安放给体片的刚性边框，且其中第一夹具包括接受该刚性边框的器件，以便将给体片相对于基底定位。

该设备中，射线由激光提供，而此种光将按照导致有机材料恰当地转移到基底上的图案穿过透明部分。

该设备中，有机材料包括空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、发光材料或它们的组合。

该设备中，有机材料包括至少两种成分，其中一种是宿主材料。

该设备中，射线吸收材料采取图案层的形式，该图案层经选择能造成有机材料的图案转移。

该设备中，第二夹具构造了通往周围环境的通道，从而在给体的转移表面维持周围压力。

该设备还包括真空室且其中该设备就设在此种真空室中。

该设备中，给体被制成片状。

该设备还包括用于安放给体片的刚性边框，且其中第一夹具包括接受刚性边框的器件，以便将给体片相对于基底定位。

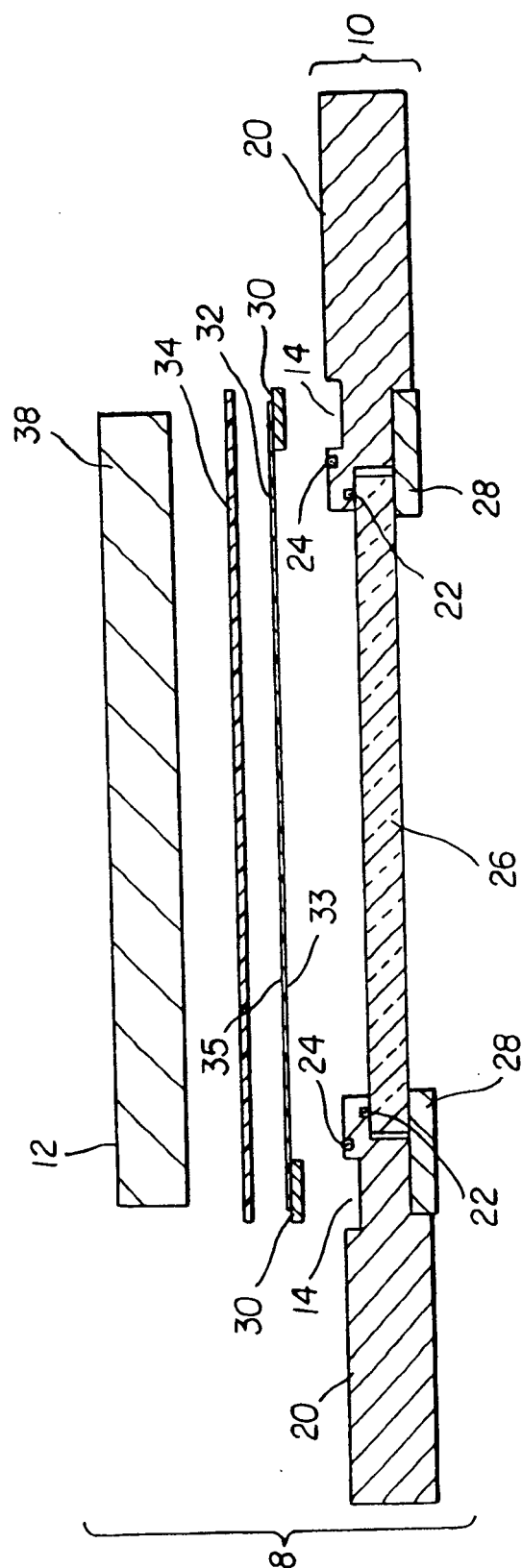
一种将有机材料从给体转移到基底上以便在一个或多个 OLED 器件上形成有机材料层的方法，包括下列步骤：

a) 提供给体和基底，该给体包括射线吸收材料，它能吸收规定光谱部分的射线以产生导致有机材料转移的热量；

b) 将这种给体与基底按一定相互关系定位，借此，部分基底与给体之间将分开，或者基底与给体将彼此接触，且其中有机材料将转移到部分基底上；

- 5 c) 夹紧给体与基底，从而相对于给体的非转移表面形成一个室；
d) 向室内供应流体，以便对给体非转移表面加压，从而保证给体相对于基底的位置；以及

e) 向给体发射规定光谱部分的射线，以便让射线被射线吸收材料吸收从而产生热量，该热量导致有机材料从给体向基底转移。



一
[X]

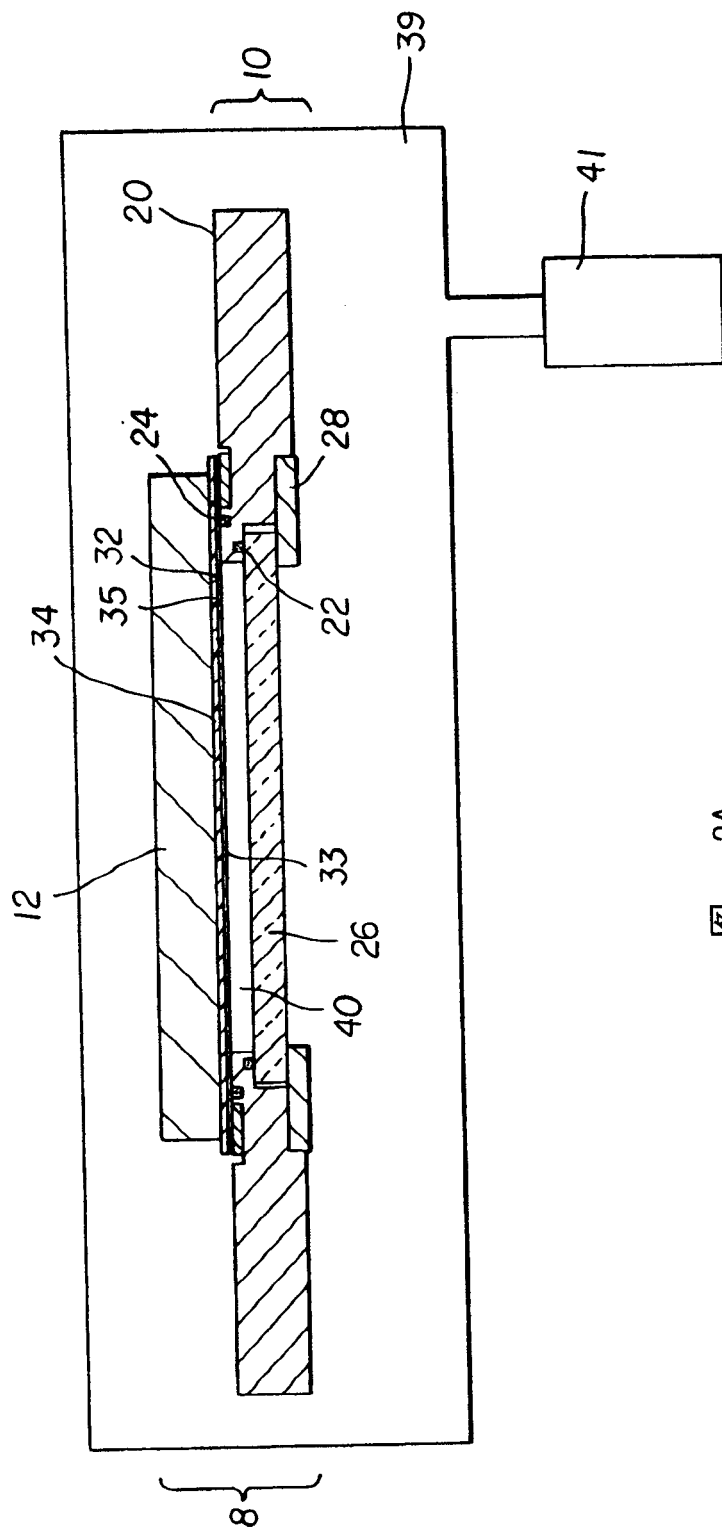


图 2A

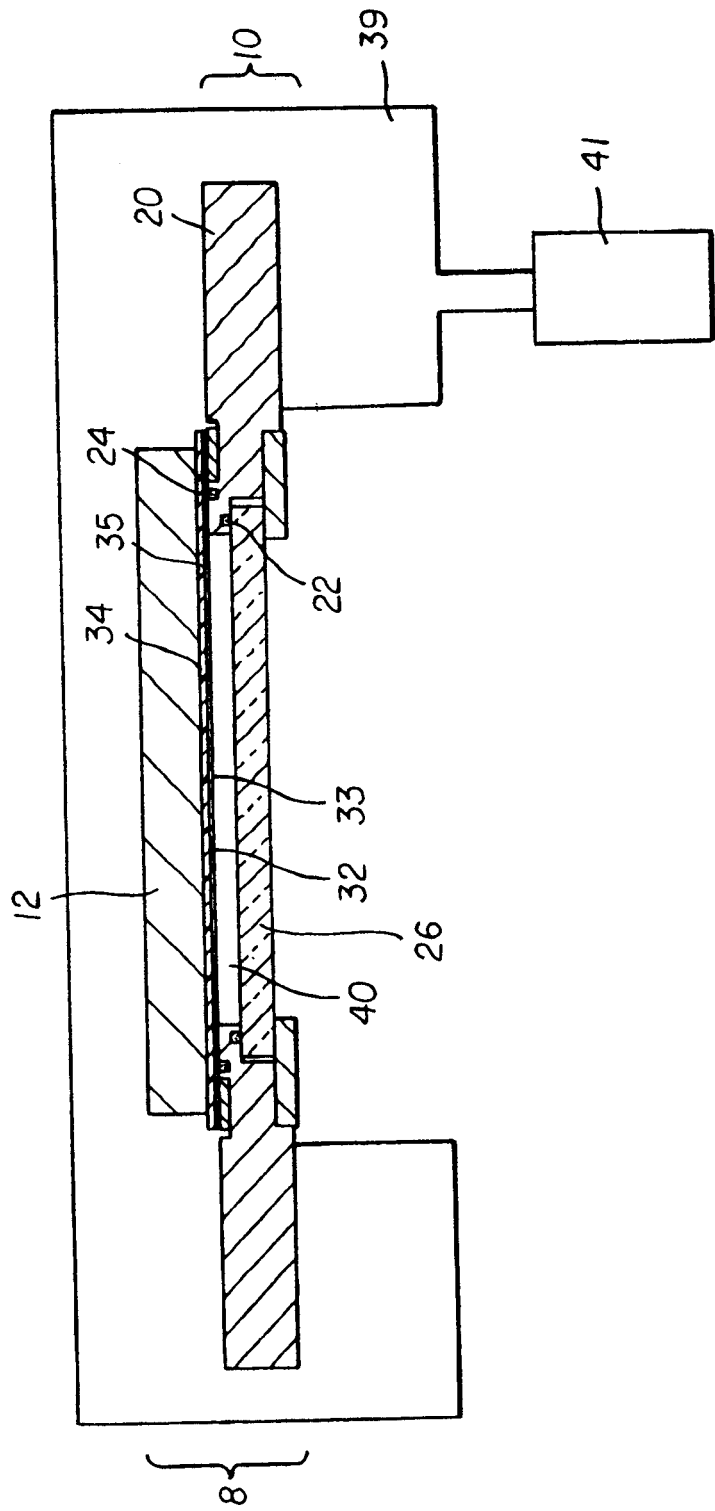


图 2B

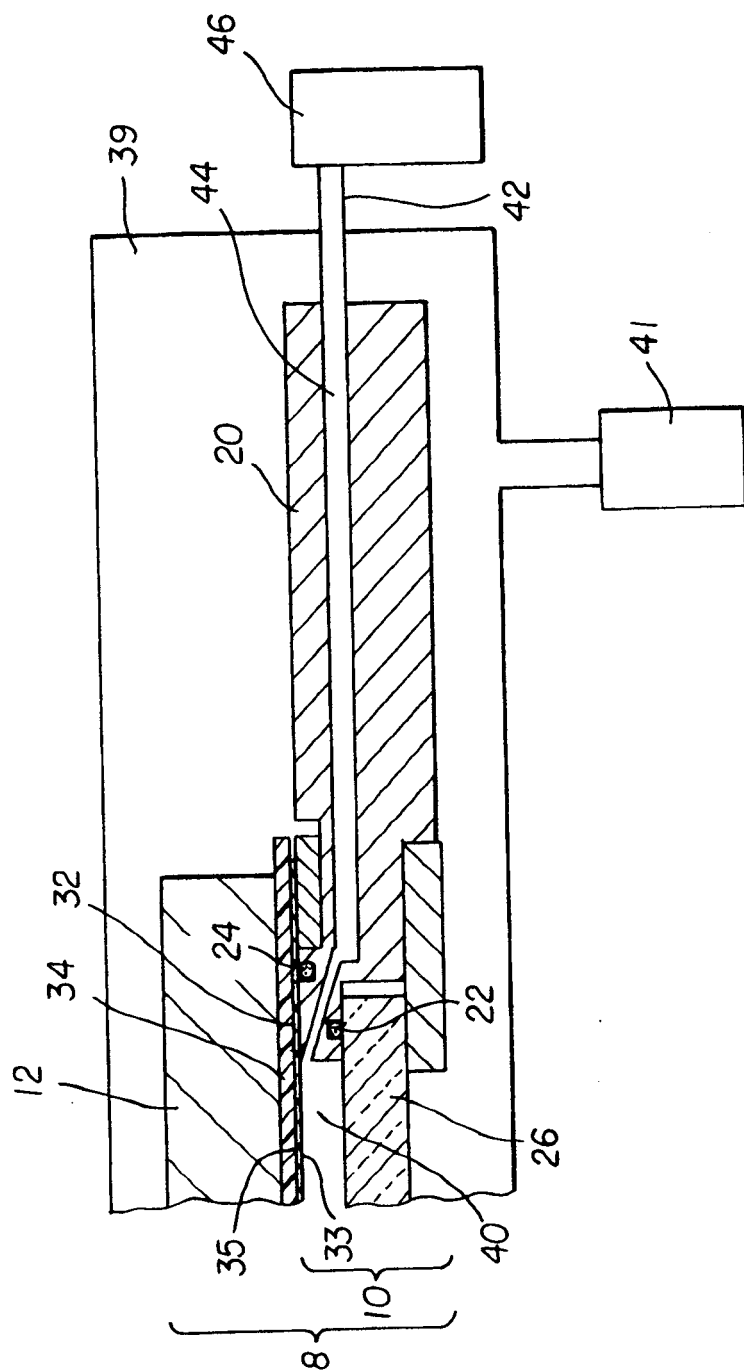


图 3

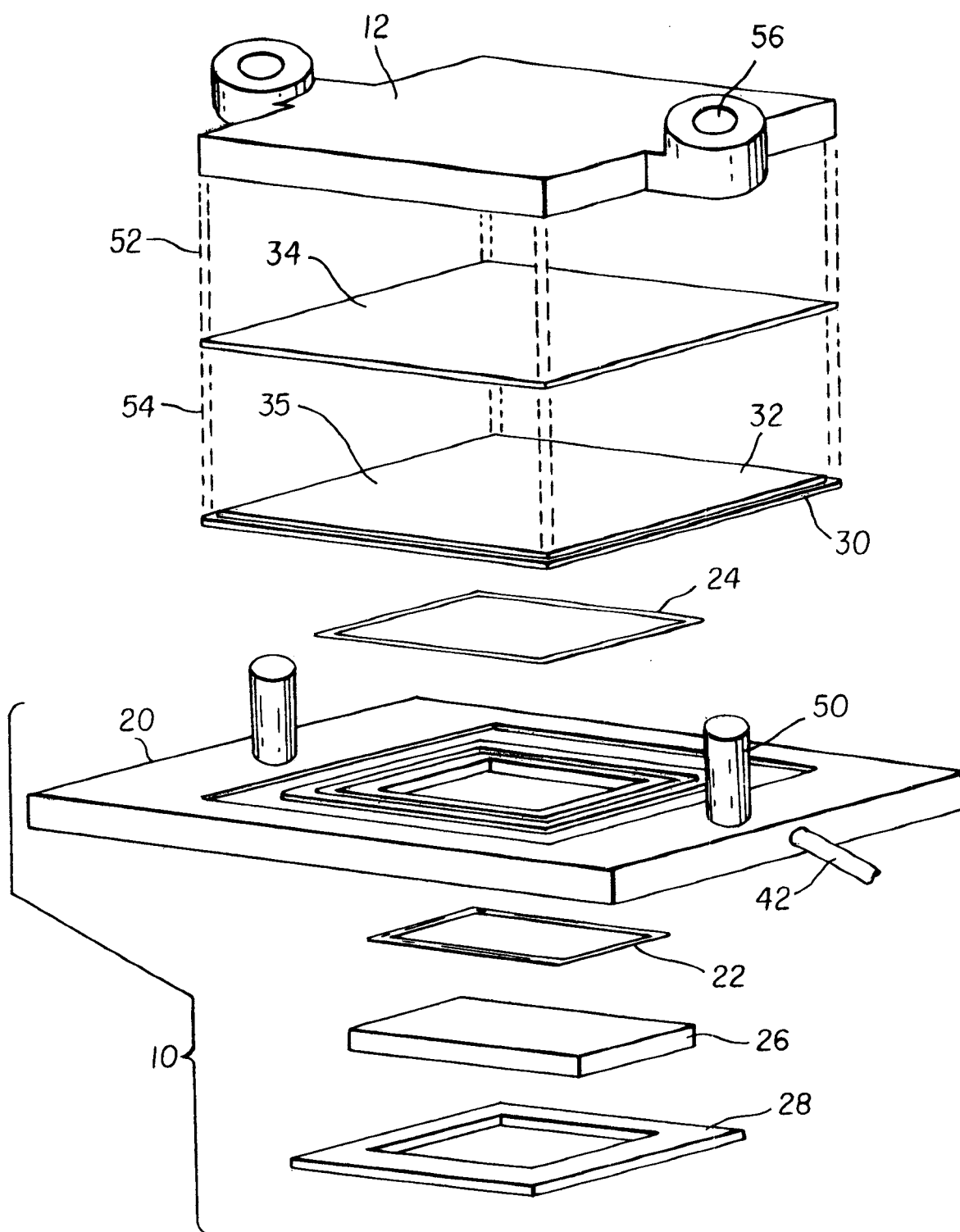


图 5

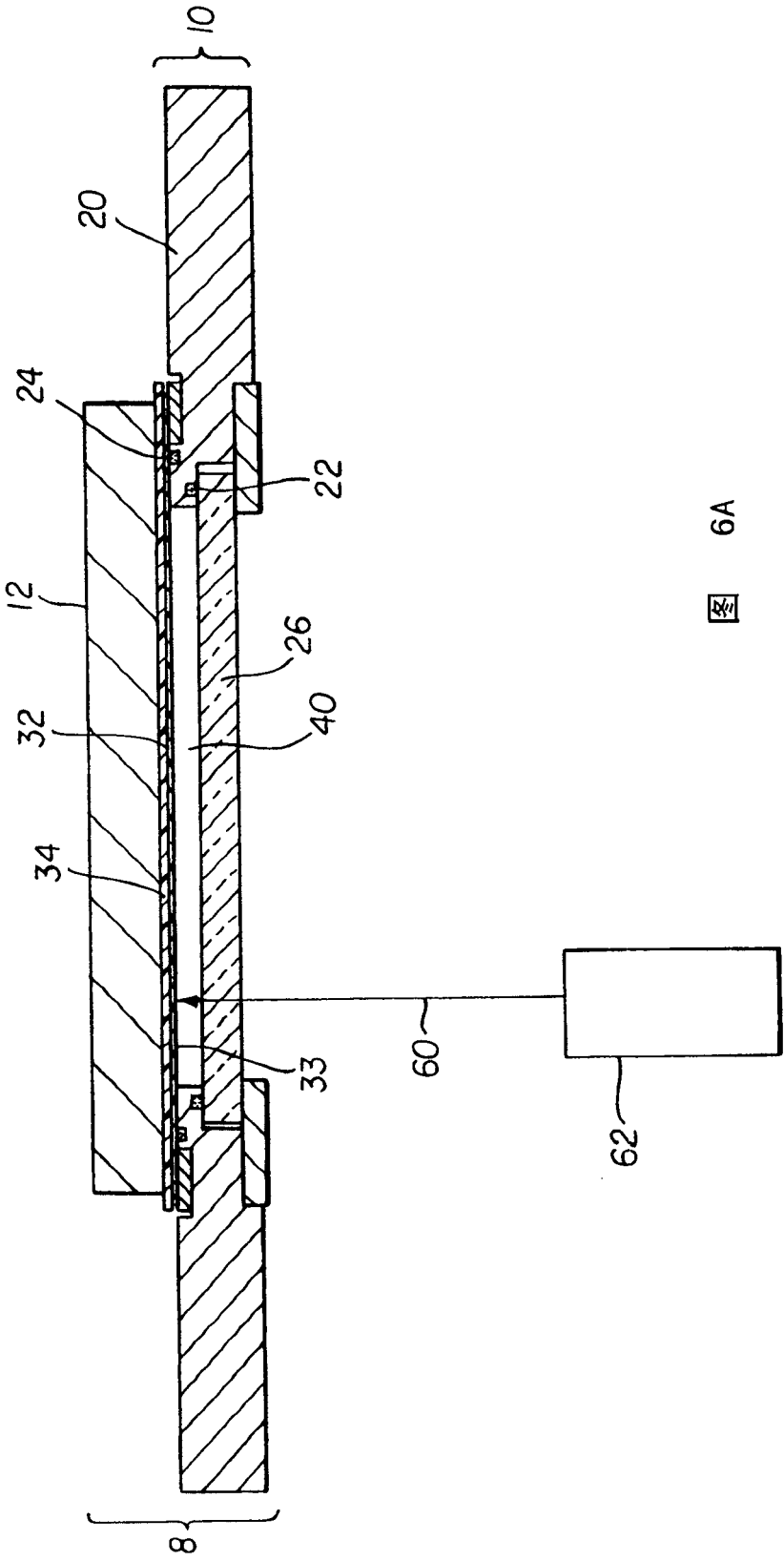


图 6A

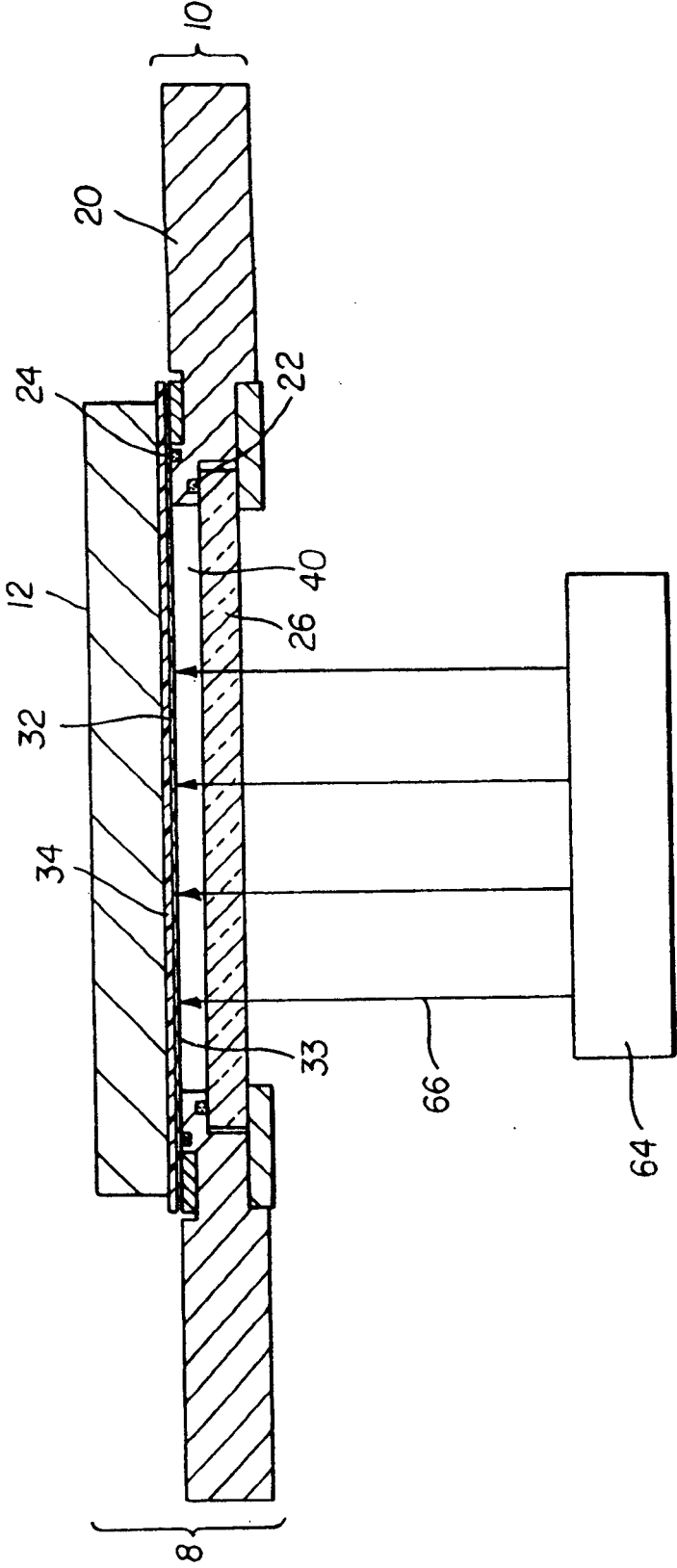


图 6B

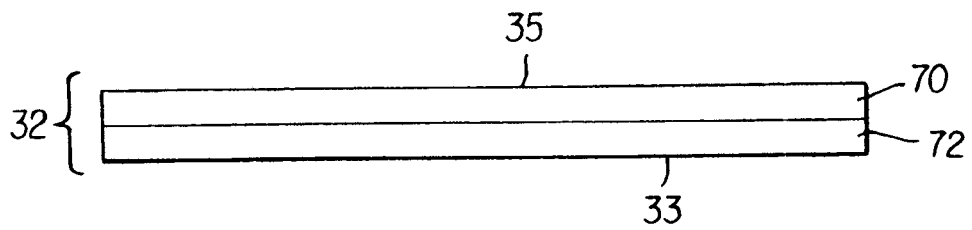


图 7A

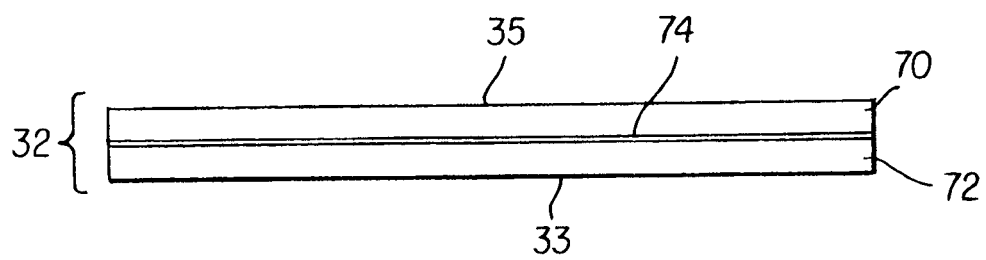


图 7B

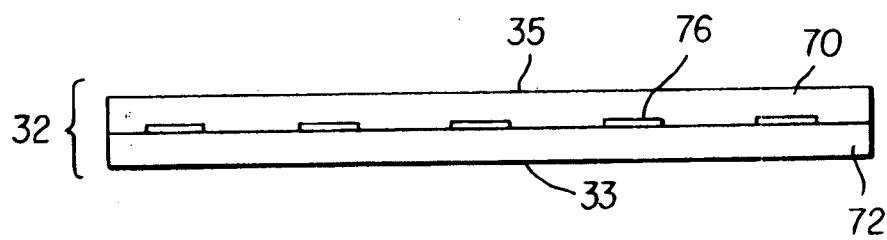


图 7C

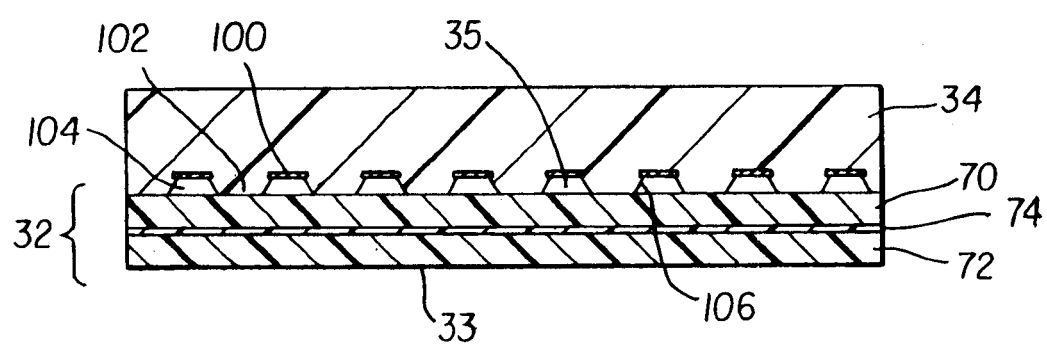


图 8A

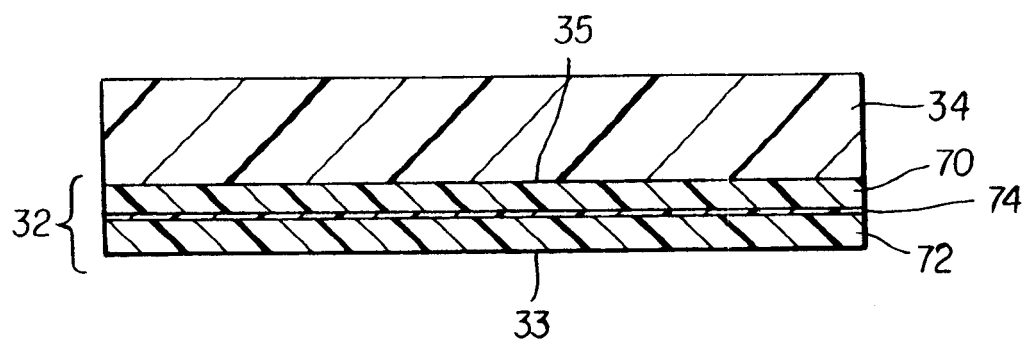


图 8B

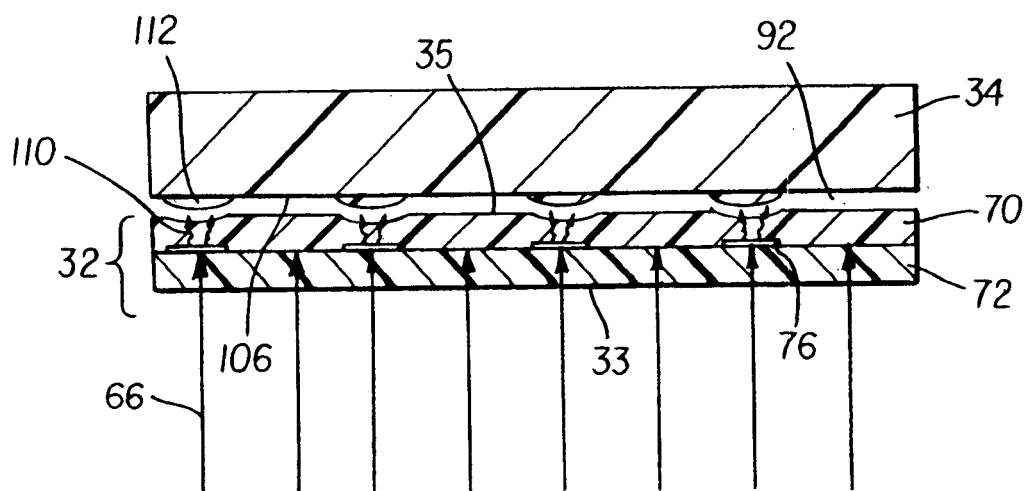


图 9A

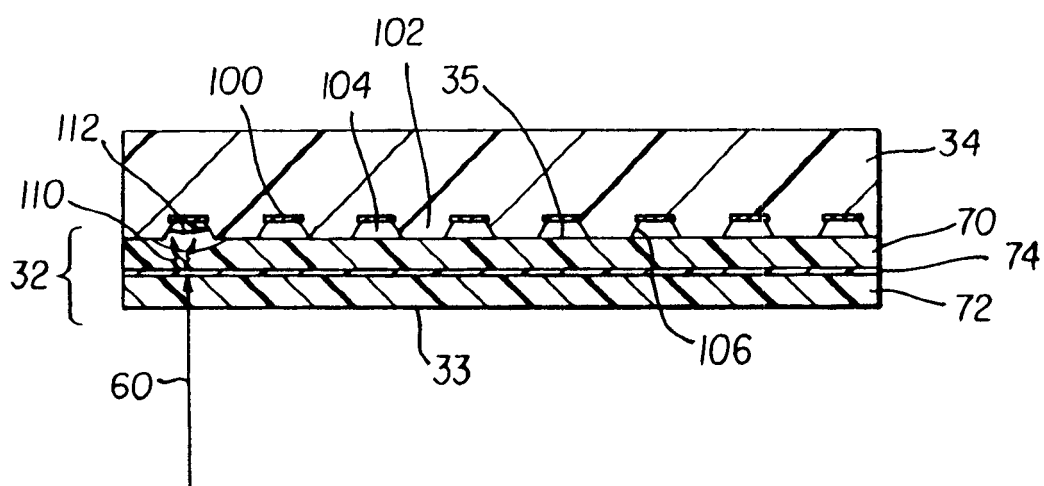


图 9B

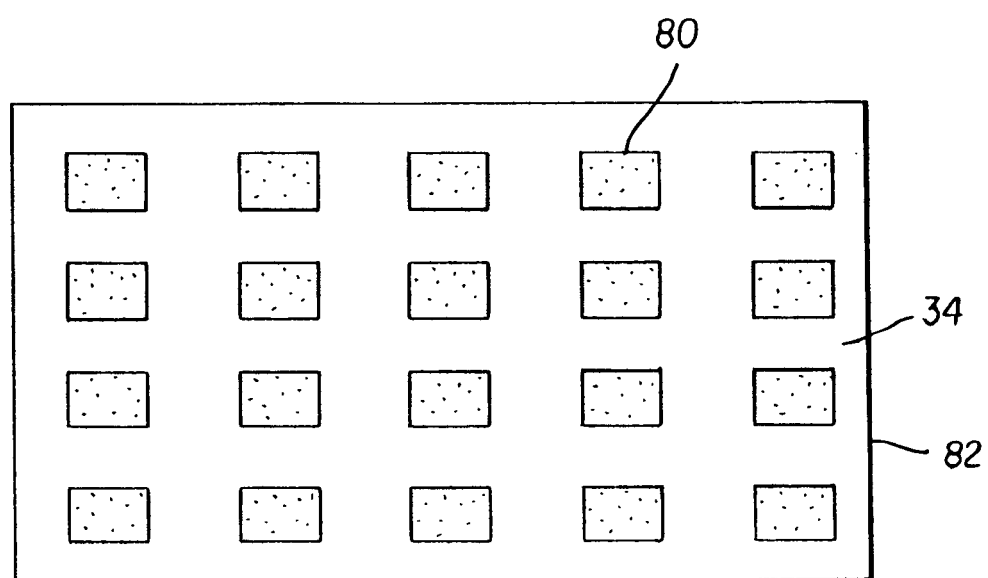


图 10

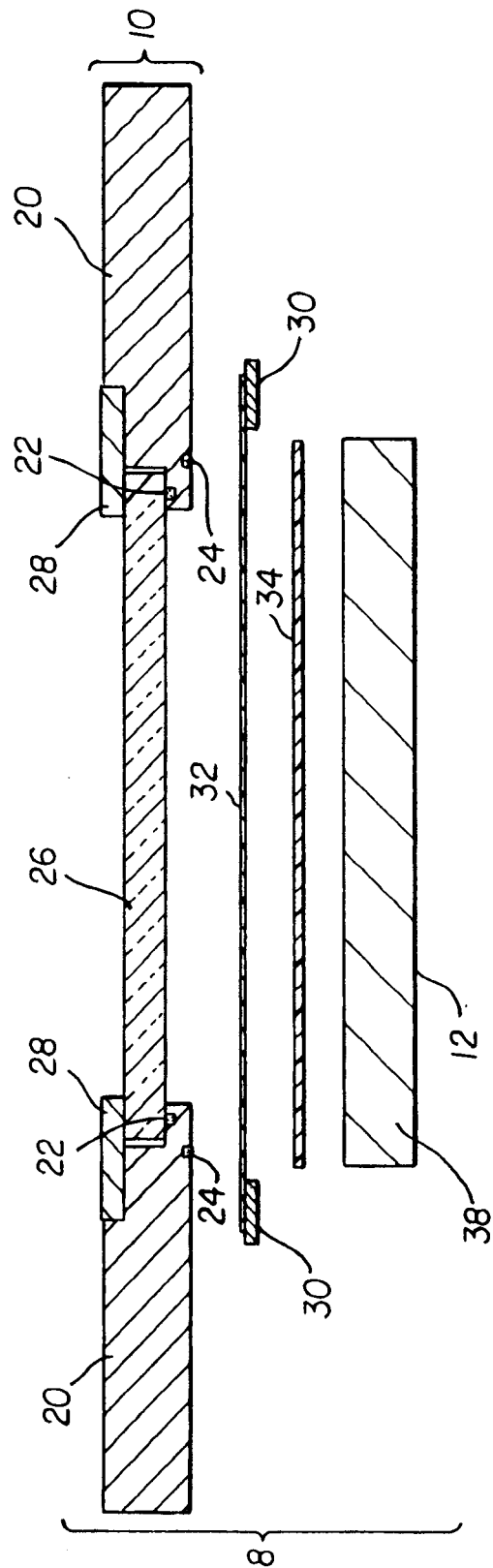


图 11

专利名称(译)	允许由给体转移有机材料以便在有机发光二极管器件内形成层的设备		
公开(公告)号	CN1424777A	公开(公告)日	2003-06-18
申请号	CN02155860.4	申请日	2002-12-12
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
[标]发明人	BA菲利普斯 DB凯 ML波罗森		
发明人	B· A· 菲利普斯 D· B· 凯 M· L· 波罗森		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H01L51/56 H01L33/00		
CPC分类号	H01L51/0062 H01L51/0013 H01L51/0085 H01L51/0059 Y10T156/1705 H01L51/56 H01L51/0089 H01L51/0084 H01L51/0052		
代理人(译)	卢新华		
优先权	10/021410 2001-12-12 US		
其他公开文献	CN1286191C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种让有机材料从给体转移到基底上以便在一个或多个OLED器件上形成有机材料层的设备，它包括：第一夹具，被安排用来支持给体和基底以保持彼此间相对关系，借此，部分基底与给体之间将保持分离，或者基底与给体将彼此接触，其中有有机材料将转移到部分基底上；第二夹具，与第一夹具对齐并接合，以便将给体和基底夹紧，并相对于给体的非转移层形成一个室；用于向该室供应流体以便对给体非转移表面加压从而保证给体相对于基底的位置的器件；以及该第一夹具包括一透明部分，其位置与给体非转移表面保持一定关系，以便允许射线透过该透明部分照射给体非转移表面，从而产生热量并且有机材料将从给体转移到基底上。

