

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/56 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780043644.7

[43] 公开日 2009 年 9 月 30 日

[11] 公开号 CN 101548410A

[22] 申请日 2007.11.15

[21] 申请号 200780043644.7

[30] 优先权

[32] 2006.11.30 [33] US [31] 11/564, 976

[86] 国际申请 PCT/US2007/023821 2007.11.15

[87] 国际公布 WO2008/066697 英 2008.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.25

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·L·柏洛森 M·龙

J·M·葛蕾斯 N·P·瑞登

D·L·温特司 T·W·帕隆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵苏林 范 赤

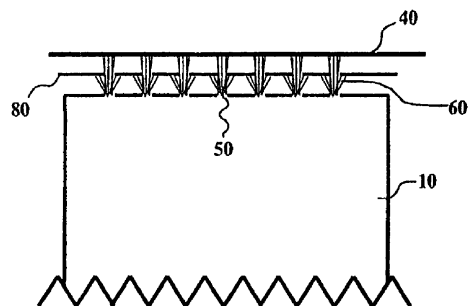
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 8 页

[54] 发明名称

在 OLED 基板上沉积有机材料

[57] 摘要

在 OLED 基板(40)上沉积有机材料的方法,包括:提供接收气化有机材料的歧管(10),该歧管包括含开孔的孔板,选择孔板开孔,以提供对准基板(40)的气化有机材料束(50),这些束(50)含有偏轴成分(60);提供置于 OLED 基板(40)与歧管(10)之间的掩模(80),该掩模(80)含开孔,这些开孔分别对应于孔板开孔,选择掩模开孔,以挡去束(50)内至少部分偏轴成分(60)。



1. 一种在 OLED 基板上沉积有机材料的方法，包括：
 - a) 提供接收气化有机材料的歧管，该歧管包括含开孔的孔板，选择孔板开孔，以提供对准基板的气化有机材料束，这类束含有偏轴成分；和
 - b) 提供置于 OLED 基板与歧管之间的掩模，该掩模含开孔，这些开孔分别对应于孔板开孔，选择掩模开孔，以挡去束内至少部分偏轴成分。
2. 权利要求 1 的方法，其中，选择歧管内的孔板开孔和气化材料压力，以提供分子流或粘性流，并选择掩模位置和掩模开孔，以使部分偏轴成分沉积在 OLED 基板上由相邻掩模开孔所形成的位置上。
3. 权利要求 2 的方法，其中，选择歧管内的孔板开孔和气化材料压力，以提供分子流。
4. 权利要求 3 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 5:1。
5. 权利要求 4 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 100:1。
6. 权利要求 2 的方法，其中，选择歧管内的孔板开孔和气化材料压力，以提供粘性流动。
7. 权利要求 2 的方法，其中在气化材料内加进载气并选择歧管内的孔板开孔和载气压力，以提供粘性流动。
8. 权利要求 6 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 5:1。
9. 权利要求 8 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 100:1。
10. 权利要求 6 的方法，其中孔板开孔具有收敛-发散结构。
11. 权利要求 1 的方法，其中，选择性地开、关气化有机材料束，以在 OLED 基板上形成图案。
12. 权利要求 1 的方法，其中还包括加热掩模，以从掩模上除去冷凝的偏轴有机材料。
13. 权利要求 12 的方法，其中，在涂布 OLED 基板之间，加热掩模。
14. 权利要求 1 的方法，还包括含至少一个开孔的非精密掩模，其防止有机材料沉积在 OLED 基板上不期望的区域内。
15. 权利要求 1 的方法，其中掩模是线形掩模。
16. 一种在 OLED 基板上沉积有机材料条的方法，包括：
 - a) 提供接收气化有机材料的伸长歧管，该歧管包括含开孔的孔板，

选择孔板开孔，以提供对准基板的气化有机材料束，这类束含有偏轴成分；

b) 提供置于 OLED 基板与歧管之间的掩模，该掩模含开孔，这些开孔分别对应于孔板开孔，选择掩模开孔，以挡去束内至少部分偏轴成分；和

c) 使 OLED 基板与伸长歧管之间作相对运动，以在 OLED 基板上沉积有机材料条。

17. 权利要求 16 的方法，其中，选择歧管内的孔板开孔和气化材料压力，以提供分子流动或粘性流动，并选择掩模位置和掩模开孔，以使部分偏轴成分沉积 OLED 基体上由相邻掩模开孔所形成的位置上。

18. 权利要求 17 的方法，其中，选择歧管内的孔板开孔和气化材料压力，以提供分子流动。

19. 权利要求 18 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 5:1。

20. 权利要求 19 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 100:1。

21. 权利要求 16 的方法，其中，选择加进气化材料的载气及歧管内的孔板开孔和气化材料压力，以提供粘性流动。

22. 权利要求 17 的方法，其中，在气化材料内加进载气，以产生粘性流动。

23. 权利要求 21 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 5:1。

24. 权利要求 23 的方法，其中各孔板开孔的长径比为至少 100: 1。

25. 权利要求 21 的方法，其中孔板开孔具有收敛-发散结构。

26. 权利要求 16 的方法，其中，选择性地开、关气化有机材料束，以在 OLED 基板上形成图案。

27. 权利要求 16 的方法，还包括加热掩模，以从掩模上除去冷凝的偏轴有机材料。

28. 权利要求 27 的方法，其中要在涂布 OLED 基板之间加热掩模。

29. 权利要求 16 的方法，还包括含至少一个开孔的非精密掩模，它防止有机材料沉积在 OLED 基板上不期望的区域内。

30. 权利要求 16 的方法，其中掩模是线形掩模。

31. 权利要求 16 的方法，其中孔板开孔具有收敛-发散结构。

在 OLED 基板上沉积有机材料

发明领域

本发明涉及在 OLED 器件上物理蒸气沉积的领域，其中，源材料加热到一定温度，使之汽化并在基板表面形成薄膜。

发明背景

有机发光二极管（OLED）器件，又称做有机电致发光器件，能通过把两层或更多层有机层夹在第一和第二电极之间而构成。

在又称做单色 OLED 的单色 OLED 器件或显示器中，这类有机层并未构图化而是以连续层形成。在多色 OLED 器件或显示器中或在全色 OLED 显示器中，有机空穴-注入和空穴-传输层以覆盖在第一电极上并夹在第一电极之间的连续层形成。然后在空穴-注入和空穴传输连续层上形成一层或多层横向相邻有机发光层的图案。选择图案和用来形成该图案的有机材料，以提供成品和运行中的 OLED 显示器在响应施于第一和第二电极上的电位信号时产生的多色或全色光发射。未构图化的有机电子-传输和电子-注入层被成形在该构图化发光层上，以及一个或多个第二电极提供在该后者有机层上。

提供能发射 2 或 3 种不同颜色，如红(R)、绿(G)和蓝(B)原色，的构图化有机发光层，也称做颜色像素化，因为该图案是与 OLED 显示器的像素对准的。RGB 图案提供全色 OLED 显示器。

为实现 OLED 成像板上的颜色像素化，已提出了多种方法。例如，Tang 等在共同受让的 U.S. 专利 5,294,869 中公开了一种用荫罩法制造多色 OLED 成像板的方法，其中由电绝缘材料制成的多组柱或壁形成器件结构的整体部分。蒸气沉积多色有机电致发光(“EL”)介质并通过控制基板相对于沉积蒸气流的角度的而被构图化。该方法的复杂性在于要求整体荫罩具有难以生产的多层拓扑特征，而且必须控制基板相对于一个或多个蒸气源的角度定位。

Littman 等在共同受让的 U.S. 专利 5,688,551 中认识到以上方法的复杂性并公开了一种成形多色有机 EL 显示板的方法，其中，用短极间距沉积技术在基板上形成分立的着色有机 EL 介质，方法是按图案把有机

EL 介质从施主板转移到基板上。施主板包括吸-辐射层，该层可以是未构图化的，也可以是按基板上的像素或亚像素图案已预构图化的。施主板必须定位到直接接触基板表面或离基板表面有一定的控制距离，以减少加热吸-辐射层时发射自施主板的 EL 介质蒸气的不良发散效应。

一般，使元件，如施主板或掩模，置于直接接触基板表面会引起基板表面上先形成的较薄且力学脆弱的有机层发生磨损、畸变或部分隆起等问题。例如，可以在基板上形成有机空穴-注入层和空穴-传输层，然后沉积第一彩色图案。在沉积第二彩色图案时，施主板或掩模与第一彩色图案的直接接触会造成第一彩色图案的磨损、畸变或部分隆起。

使施主板或掩模离基板表面一定的控制距离，会要求在基板上、在施主板或掩模上，或同时在基板和施主板两者上，加进分隔元件。或者，也可能需要特殊夹具来提供基板表面与施主板或掩模之间的控制间距。

这些潜在的问题或限制也适用于 Grande 等在共同受让的 U.S.专利 5,851,709，即描述构图化高分辨有机 EL 显示器的方法中的公开内容和 Nagayama 等在 U.S.专利 5,742,129，即公开荫罩法在制造有机 EL 显示板中应用中的内容。

上述潜在问题或限制被 Tang 等在共同受让的 U.S.专利 6,066,357 中的公开内容，即提出制造全色 OLED 显示器的几种方法，克服了。这些方法包括喷墨印刷所选的掺杂剂，以从显示器的设计亚像素产生红、绿和蓝光发射。在含有为提供蓝谱区主体发光所选的主体材料的有机发光层上，依次印刷来自喷墨印刷组合物的掺杂剂。掺杂剂自掺杂层扩散进发光层。

掺杂剂的喷墨印刷不需要掩模，而且喷墨印刷头的表面也不接触有机发光层表面。但是，掺杂剂的喷墨印刷在环境条件下进行，其中，环境空气内的氧和水份会造成已均匀沉积的含主体材料的有机发光层发生部分氧化分解。此外，掺杂剂直接扩散进或掺杂剂随后扩散进发光层会造成发光层的部分溶胀和伴随的畸变。

OLED 成像显示器能以无源矩阵器件或有源矩阵器件的形式构成。在传统构造的无源矩阵 OLED 显示器中，多个横向间隔的透光阳极，如铟-锡-氧化物(ITO)阳极，被作为第一电极形成在玻璃基板之类的透光基板上。然后在保持在减压，一般低于 10^{-3} 托(1.33×10^{-1} Pa)的室内，通过蒸气沉积来自各蒸气源的各有机材料，相继形成 3 层或更多层有机层。

多个横向间隔的阴极被作为第二电极沉积在有机层的最外层上。阴极以一定角度，一般以直角，相对于阳极取向。这类传统的无源矩阵 OLED 显示器，靠在各排(阴极)和，相继地，各列(阳极)之间施加电压(又称驱动电压)进行操作。当阴极相对于阳极负偏时，由阴极和阳极的交叠区所界定的像素发光，而且所发光通过阳极和基板到达观察者。

在有源矩阵 OLED 显示器中，薄膜晶体管(TFT)组的阵列被提供在玻璃基板之类的透光基板上。各 TFT 与能用，例如，铟锡氧化物(ITO)制成的相应透光阳极垫连接。然后用基本等同于无源矩阵 OLED 显示器结构的方式蒸气沉积，相继形成 3 层或更多层有机层。普通阴极被作为第二电极沉积在有机层的最外表。有源矩阵 OLED 显示器的结构和功能已描述在共同受让的 U.S. 专利 5,550,066 中。

为提供多色或全色(红、绿和蓝亚像素)无源矩阵或有源矩阵 OLED 显示器，能采用至少部分有机发光层的彩色像素化。OLED 显示器的彩色像素化能用如上详述的多种方法实现。一种普通的彩色像素化方法集成了一个或多个蒸气源和临时安装在相关器件基板上的精密荫罩。有机发光材料升华自源(或自多个源)并通过与发光层对准的精密荫罩的开孔区沉积在 OLED 基板上。

OLED 生产的物理蒸气沉积(PVD)是在真空中通过使用可汽化有机 OLED 物质的加热蒸气源而实现的。把有机材料加热到足以达到有效升华的蒸气压，产生气化有机材料缕(plume)，移动并沉积到 OLED 基板上。基于不同操作原理的蒸气源很多，包括所谓的点源(加热的小截面积源)和线形源(大截面积的伸长源)。用多个掩模-基板排布和蒸气沉积来把不同发光层的图案沉积在所需的基板像素或亚像素区域内，在例如 OLED 基板上产生所需的红、绿和蓝像素或亚像素图案。用这种常用于 OLED 生产的方法，很多存在于气化材料缕内的气化材料并未沉积到基板的所需区域内，而是沉积到了不同的真空室壁、屏蔽和精密荫罩上。这导致不良的材料应用系数和因此造成的材料高成本。

虽然精密荫罩法是 OLED 生产的可行方法，但对显示器制造也存在许多潜在复杂性。第一，必须很仔细地在把这些掩模定位于器件基板或移除，以免 OLED 物理损伤。第二，当在大面积基板上进行真空沉积时，难以保持荫罩与基体的所有面积都紧密接触，由此会导致非聚焦沉积或由掩模引起的对基板的物理损伤。第三，当在基板上不同部位真空沉积

3 色区域时,将需要 3 组精密荫罩并会造成 OLED 生产的不期望的延迟。第四,很难在整个大基板上保持掩模与基板的精确对准,原因有几个,包括掩模-基板的热膨胀不匹配,像素间距短和掩模制造限制。此外,当在单个真空降压周期内真空沉积多个基板时,在荫罩上会堆积物质残余并最终造成在被沉积像素内形成缺陷。

因此,仍需改进 OLED 器件的制造方法。

发明概述

因此本发明的目的是提供减少精密荫罩法中所遇到问题的 OLED 器件制造的改进方法。

该目的用在 OLED 基板上沉积有机材料的方法实现了,该方法包括:

a) 提供接收气化有机材料的歧管,该歧管包括带开孔的孔板,选择孔板开孔,以提供对准基板的气化有机材料束,这些束含有偏轴成分;和

b) 提供置于 OLED 基板与歧管之间的掩模,该掩模含开孔,这些开孔分别对应于孔板开孔,选择掩模开孔,以挡去束内至少部分偏轴成分。

本发明的优点是,在涂布工艺中不再需要精密的二维掩模,而且可以用更易制造的线形掩模。本发明的另一个优点是,这种线形掩模能有一个比实用二维大面积掩模大得多的主长度,因此允许制造更大的 OLED 显示器。本发明的又一个优点是它允许更高的材料利用率和更少的浪费。

附图简述

图 1A 示意能按照本发明方法应用的带孔板开孔的歧管的实施方案;

图 1B 示意图 1A 的歧管和由该歧管所提供的气化有机材料束的截面图;

图 1C 示意孔板开孔的一个实施方案的截面图;

图 2A 示意能按照本发明方法应用的所含开孔对应于图 1A 孔板开孔的掩模的实施方案;

图 2B 示意能按照本发明方法应用的所含开孔对应于图 1A 孔板开孔

的掩模的另一个实施方案；

图 3A 示意按照本发明的方法，图 1A 中向 OLDE 基板提供气化有机材料束的歧管和图 2B 中置于基板和歧管之间的掩模的截面图；

图 3B 示意图 3A 中设备的另一个截面图；

图 3C 更详细地示意图 3A 中部分设备的截面图；

图 4A 和 4B 示意能按照本发明方法应用的带孔板开孔的歧管的又一个实施方案；

图 5 示意按照本发明的方法的图 1A 的歧管和图 1C 的掩模及非精密掩模；

图 6 示意本发明方法的一个实施方案的框图。

发明详述

关于图 1A，该图示意能用于本发明方法中的带孔板开孔的歧管的一个实施方案。歧管 10 包括孔板 20，孔板上有开孔 30。如将所示，选择开孔 30，以提供对准基板的气化有机材料束。歧管 10 能接收用多种汽化法，如 Grace 等在 US 公开号 2006/0099345 中所公开的那些方法，所提供的气化有机材料，该文献的内容引于此供参考。在一个优选实施方案中，歧管 10 是伸长歧管。也就是说，沿截面 a-a' 的长度显著大于沿截面 b-b' 的宽度。

歧管 10 和开孔 30 被构造到在粘性流动或分子流动条件下提供定向气化有机材料束。关于图 1B，该图示意歧管 10 和它能提供的气化有机材料束的截面图。在该实施方案中，孔板开孔 30 是具有长度 110(L)和直径 120(D)的均-径管。孔板开孔 30 的相关尺寸决定气化有机材料束 50 的角向分布。例如，在靠分子溢流而传输过小孔的分子流区域内，如果长度 110 与直径 120 之比(即 L/D 之比)接近于 0，则气化有机材料的分布将近似于余弦分布，且不宜描述为束。长度 110 必须显著大于直径 120 以产生束。正如 Valyi 在“Atom and Ion Sources《原子和离子源》”，John Wiley & Sons, 1977,86 页中所述，长度 110 与直径 120 之比必须为至少 5:1 才能产生中等定向束。为得到高度定向束，长径比最好为至少 100:1 或更大。

束 50 含顺轴成分(如向量 160)和偏轴成分(如向量 150)。应当理解，图 1B 示意的是有机材料的角向分布，而非束的实际形状。例如，束 50

内由向量 150 所代表的偏轴成分的强度明显小于顺轴成分向量 160 的强度。但是，这意味着在偏轴方向 170 上有一些物质沉积。因此，长度 130 和宽度 140 能用来比较束的定向度并确定峰值系数。峰值系数，如 Jones 等, J.Appl.Physics,40(11), 4641-4649 页(1969)中所定义，能表示为相同总漏率下发射的成束源的顺轴强度(即沿向量 160)与理想薄壁源(即 $L/D \ll 1$)的顺轴强度之比。它定义为：

$$\chi = \frac{J(\theta)/l}{J^*(\theta)/l^*} = (\pi/l)J(\theta) \quad (1)$$

其中 $J(\theta)$ 表示极角为 θ 时的通量， l 表示漏率，以及 * 表示余弦发射体，即 $J^*(\theta) = l^*(\cos \theta/\pi)$ 。

在为更好地理解粘性流动或分子流动条件下形成流过喷嘴的定向气体束的努力中，参考了 Leon I. Maissel 和 Reinhard Glang 编著, McGraw Hill Book Company 于 1970 出版的“Handbook of Thin Film Technology(薄膜技术手册)”和 James M. Lafferty 编著, John Wiley & Sons, Inc. 出版的“Foundations of Vacuum Science and Technology(真空科技基础)”中的相关部分。

如果气体流过窄管，则会在管壁处遭遇阻力。因此，管壁处和临近处的气体层速度减慢，造成粘性流动。由分子间的碰撞所造成内摩擦产生粘度系数 η 。该粘度系数 η 由下式给出：

$$\eta = \frac{2f}{\pi\sigma^2} \left(\frac{mk_B T}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2)$$

其中 f 是 0.3 ~ 0.5 的因子，取决于对分子间相互作用所假设的模型。对于大多数气体， $f = 0.499$ 是一个良好的假设。 σ 是分子直径； m 是气体分子质量； k_B 是玻尔兹曼常数； T 是气体温度，单位是 Kelvin(k)。

具体地，对于有惰性气体流过的长 l 和半径 r 的直圆柱管，粘性流动微观流率 Q_{visc} 可由下式给出：

$$Q_{\text{visc}} = \frac{\pi r^4}{8l\eta} P_{\text{Avg}} (P_2 - P_1) \quad (3)$$

其中 P_{Avg} 是管内平均压力, P_2 和 P_1 是管两端的压力。

气体的平均自由程 λ 由下式给出:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2} \quad (4)$$

其中 σ 是分子直径, n 是单位体积内的分子数, P 是气体压力。

当气体流过直径为 d 的管道时, 一般有 3 个能用来表征流动的流动区: 自由分子流动、连续介质或粘性流动和过渡流动。Knudsen 数 Kn 用来表征流动区并由下式给出

$$Kn = \lambda/d \quad (5)$$

当 $Kn > 0.5$ 时, 流动处于自由分子流动区。这时, 气体动力学主要取决于分子与管壁或容器壁的碰撞。气体分子通过与壁的相继碰撞流过管, 直到经历把它们排出开孔的最终碰撞。取决于管道的长径比, 发射分子的角度分布可以从零长度时的 $\cos\theta$ 分布直至大长径比时的强成束分布(详见 Lafferty)。即使在强成束分布的情况下, 发射通量内仍有大量相对于管轴为非零角度的成分。分子流区域适用于本发明。

当 $Kn < 0.01$ 时, 流动处于粘性流动区且主要取决于分子间的碰撞。这时, 气体分子的平均自由程小于管直径, 而且分子间的碰撞远频繁于与壁的碰撞。当在粘性流动区内操作时, 在大长径比的情况下, 排自管道孔的气体一般以基本平行于孔壁的流线平滑流动并高度定向。在本领域内, 这种流动常称做“喷射”, 但在本文中也用术语“束”。粘性流动区适用于本发明。

当 $0.01 < Kn < 0.5$ 时, 流动处于过渡流动区, 在其中分子与壁的碰撞和分子间的碰撞都影响气体的流动特性。在过渡流动区内, 束的定向度严重受阻, 因此在本发明实践中应避免过渡流动区。

对于某些可汽化物质, 适用温度下的蒸气压足够低以致对小开孔, 如适合于生产像素化 OLED 显示器的那些, 难以达到粘性流动。在这种

情况下,可以在气化材料内加进附加载气(例如,如氮或氩之类的惰性气体)以产生粘性流动。

气体的蒸气压 P^* 可用以下关系式近似之:

$$\log P^* = A/T + B + C \log T \quad (6)$$

其中 A 、 B 、 C 是常数。已测得三(8-羟基喹啉)铝(Alq)在 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内的蒸气压为 $0.024 \sim 0.573$ 毛。所找到的最佳拟合系数是 $A = -2245.996$, $B = -21.714$ 和 $C = 8.973$ 。Alq 在 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内的蒸气压下平均自由程为 $0.5 \sim 0.0254$ mm。因此 Alq 本身在 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 温度范围内的蒸气压不足以在 $100\mu\text{m}$ 管径的圆形喷嘴结构内产生粘性流动。对于 Alq 和该管径,需约 15 毛蒸气压才能进入粘性流动。

因此,根据材料性能,能选择歧管的孔板开孔和气化材料压力,以提供分子流动,或者,能选择歧管内的孔板开孔和气化材料压力及,如必要,加进气化材料的载气,以提供粘性流动。选择孔板开孔的长径比,以提供气化有机材料束。

关于图 1C,该图示意孔板开孔的另一个实施方案的截面图。孔板开孔 105 具有收敛-发散结构,又称做 Laval 喷嘴,它可以是在粘性流动中形成窄喷流的适用开孔结构。关于图 2A,该图示意能按照本发明的方法应用的所含开孔对应于图 1A 中孔板开孔的掩模的一个实施方案。掩模 75 所含的开孔 85 对应于歧管 10 的孔板开孔 30。对于由歧管提供的气化材料束的选择要使之基本顺束轴,但有一些偏轴成分。选择掩模 75 的开孔 85,以挡去束内至少部分偏轴成分。掩模 75 是线形掩模,即它仅有一维阵列的开孔。

关于图 2B,该图示意能按照本发明方法应用的所含开孔对应于图 1A 中孔板开孔的掩模的另一个实施方案。掩模 80 含有对应于歧管 10 的孔板开孔 30 的开孔 95。选择掩模 80 的开孔 95,以挡去束内至少部分偏轴成分。尤其要使开孔 95 挡去在一个方向上的偏轴成分,如下文所示。

由于掩模 80 能挡去来自歧管 10 的部分偏轴成分,所以冷凝的偏轴物质很可能将堆积在掩模上。势源 70,如电池或其它能源,用来加热掩模 80,以从掩模上除去冷凝的偏轴有机材料。操作期间这种加热可以是

连续的，或者，也可以用开关在所选时刻，例如，在涂布 OLED 基板之间，对掩模加热。从掩模 80 上除去冷凝的偏轴物质也可以用其它方法进行，例如，溶剂清洗、等离子体清洗或激光烧蚀。

关于图 3A，该图示意，按照本发明的方法中，图 1A 中向 OLED 基板提供气化有机材料束的歧管和图 2B 中置于基板与歧管之间的掩模的截面图。该视图是沿图 1A 中 a-a' 的截面。如以上所述选择歧管 10 的孔板开孔 30，以在分子流动区或粘性流动区提供对准 OLED 基板 40 的气化有机材料束 50，从而使有机材料沉积在 OLED 基板 40 上。这类束 50 含有偏轴成分 60，会使气化有机材料沉积在 OLED 基板 40 上太分散的面积上。掩模 80 置于 OLED 基板 40 与歧管 10 之间。掩模 80 的开孔 95 对应于孔板开孔 30 并选择至挡去束 50 内的至少部分偏轴成分 60。

关于图 3B，该图示意图 3A 设备的另一个截面图。该视图是沿图 1A 中 b-b' 的截面。在该方向上，掩模 80 并不除去束内的偏轴成分，或除去比图 3A 中所示方向上较少的偏轴成分。在该实施方案中，OLED 基板 40 与歧管 10 之间沿方向 45 的相对运动将在基板 40 上沉积一系列有机材料条。或者也可以选择性地开、关气化材料束，以在 OLED 基板 40 上形成图案，例如本领域已知的二维像素阵列。

关于图 3C，该图更详细地示意了图 3A 中部分设备的另一个截面图。为说明单个开孔示出了部分孔板 20。气化有机材料从孔板 20 发射到基板 40。顺轴成分 160 通过掩模 80 的开孔 95a 并沉积在 OLED 基板 40 上。有些部分偏轴成分 150 也能通过掩模 80 并沉积在 OLED 基板 40 上由掩模 80 的相邻掩模开孔，例如，通过开孔 95b，所形成的位置。但是，如图所示，其它角度的偏轴成分 155 会被阻止通过掩模 80，例如，经由开孔 95c。对掩模 80 的相对于孔板 20 和 OLED 基板 40 的位置、掩模 80 的厚度和掩模 80 的开孔尺寸和几何形状都可进行选择，以确定哪些部分的偏轴成分，如果有，将沉积在基板 40 上。

关于图 4，该图示意能按照本发明方法应用的带孔板开孔的歧管的另一个实施方案。歧管 15 包括含开孔 30 的孔板 25。与歧管 10 中单排孔板开孔不同，歧管 15 含几排稍偏离的开孔 30，例如，外孔板开孔 30a 和中心孔板开孔 30b。孔板开孔的这种布置适用于产生间距短于单排孔板开孔的阵列。图 4B 示意了该实施方案的变型，其中歧管 17 的外孔板开孔 30a 小于中心孔板开孔 30b。这样的布置允许边缘附近物质较少的

束，且因此而被掩模挡去较少的偏轴成分。

关于图 5，该图示意按照本发明方法中图 1A 中向 OLED 基板提供气化有机材料束的歧管和图 2B 中置于基板和歧管之间的掩模以及置于掩模和基板之间的非精密掩模。非精密掩模 90 有至少一个开孔。基板 40 和非精密掩模 90 沿相对于歧管 10 和掩模 80 的方向 45 移动，产生一系列沿 45 方向上的沉积有机材料条。非精密掩模 90 阻止 OLED 材料沉积在 OLED 基板 40 上不期望的区域内。不期望有机材料的区域包括，例如，基板 40 上的电接触、密封区和其它非发光区。

关于图 6，还参考图 3B，该图示意本发明用于将有机材料沉积到 OLED 基板上的方法 205 的一个实施方案的方框图。一开始，提供带有含孔板开孔 30 的孔板 20 的歧管 10(步骤 210)。然后提供带开孔 95 的掩模 80(步骤 220)并提供 OLED 基板 40(步骤 230)。把掩模 80 置于歧管 10 和 OLED 基板 40 之间。然后向歧管 10 提供气化材料，以提供指向 OLED 基板 40 的气化有机材料束 50(步骤 240)以及掩模开孔 95 挡去束内至少一部分偏轴成分。使 OLED 基板 40 与歧管 10 之间作相对运动，从而在 OLED 基板 40 上沉积有机材料条(步骤 250)。

适用于本发明的 OLED 基板可以是有机固体、无机固体或有机和无机固体的组合。基板可以是刚性或柔性的并可作为分隔件，如片材或基片或连续卷，进行加工。典型的基板材料包括玻璃、塑料、金属、陶瓷、半导体、金属氧化物、半导体氧化物、半导体氮化物或它们的组合。基板可以是几种材料的均匀混合物、几种材料的复合材料或多层材料。基板可以是有源矩阵低温多晶硅或无定形硅 TFT 基板。基板可以是透光的或不透光的，取决于所要的发光方向。对于通过基板观察 EL 发射，最好有透光性。在这种情况下常用透光玻璃或塑料。对于要通过顶电极观察 EL 发射的应用，底支持体的透光性不重要，因此可以是透光、吸光或反光的。适用于该情况的基板包括，但不限于，玻璃、塑料、半导体材料、陶瓷和电路板材料，或在形成 OLED 器件中常用的任何其它材料，OLED 器件可以是无源矩阵器件或有源矩阵器件。

能用本发明方法沉积的有机材料包括空穴-传输材料、发光材料和电子-传输材料。众所周知空穴-传输材料包括芳叔胺之类的化合物，这里，应理解，后者是含至少一个三价氮原子的化合物，这些氮原子仅与碳原子键合且其中至少之一是芳香环的一员。在一种形式中，芳叔胺可以是

芳基胺，如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或多芳基胺。Klupfel 等在 U.S. 专利 3,180,730 中列举了典型的单体三芳基胺。Brantley 等在 U.S. 专利 3,567,450 和 3,658,520 中公开了被一个或多个乙烯基自由基所取代和/或包含至少一个含活泼氢基团的其它适用三芳基胺。

更优选的芳叔胺类是包括至少 2 个芳叔胺部分的那些，如 U.S. 专利 4,720,432 和 5,061,569 所述。这类化合物包括由结构式 A 所表示的那些，



其中：

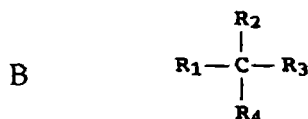
Q_1 和 Q_2 是独立选择的芳叔胺部分；和

G 是连接基，如碳-碳键合的亚芳基、环亚烷基或亚烷基。

在一个实施方案中，至少 Q_1 或 Q_2 之一含多环的稠环结构，如萘。

当 G 是芳基时，它方便地是苯撑、联苯撑或萘部分。

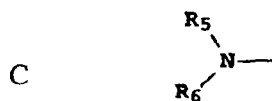
满足结构式 A 且含 2 个三芳基胺部分的适用三芳基胺类由结构式 B 表示。



其中：

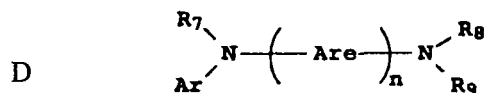
R_1 和 R_2 各自独立地代表氢原子、芳基或烷基，或 R_1 和 R_2 一起代表完成环烷基的原子；和

R_3 和 R_4 各自独立地代表芳基，所述芳基又被二芳基取代的氨基所取代，如结构式 C 所示：



其中 R_5 和 R_6 是独立选择的芳基。在一个实施方案中，至少 R_5 或 R_6 之一含多环的稠环结构，如萘。

另一类芳叔胺是四芳基二胺。优选的四芳基二胺包括2个二芳基氨基，如式C所示，通过亚芳基键接。适用的四芳基二胺包括由式D表示的那些。



其中：

各 Are 是独立选择的亚芳基，如苯撑或蒽部分；

n 是 1~4 的整数；和

Ar、R₇、R₈ 和 R₉ 是独立选择的芳基。

在一个典型实施方案中，至少 Ar、R₇、R₈ 和 R₉ 之一是多环的稠环结构，如萘。

上述结构式 A、B、C、D 中的各烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分又各自进而被取代。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。各烷基和亚烷基部分一般都含 1~约 6 个碳原子。环烷基部分可含 3~约 10 个碳原子，但一般含 5、6 或 7 个碳原子，例如，环戊基、环己基和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分常是苯基和苯撑部分。

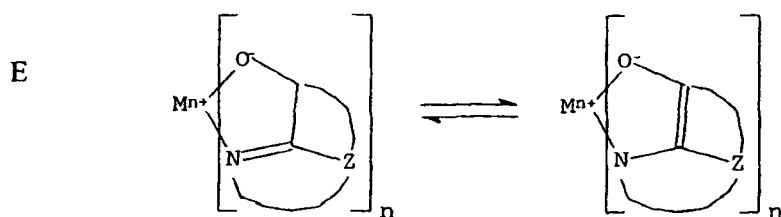
另一类适用的空穴-传输材料包括多环芳族化合物，如 EP 1 009 041 中所述。此外，也能用聚合物空穴-传输材料，如聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺，和共聚物，如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)，又称 PEDOT/PSS。

发光材料在响应空穴-电子复合时产生光且一般都被沉积在空穴-传输材料上。适用的发光材料是熟知的。如 U.S. 专利 4,769,292 和 5,935,721 更充分的描述，OLED 元件的发光层包含发光或荧光材料，其中电致发光是作为电子-空穴对在该区域内复合的结果而产生的。发光层可以由单一材料组成，但更普遍地包括掺杂了客体化合物或掺杂剂的主体材料，其中光发射主要来自掺杂剂。为产生具有特定光谱的彩色光，要选择掺杂剂。发光层内的主体材料可以是定义如下的电子-传输材料、定义如上的空穴-传输材料或支持空穴-电子复合的另一种材料。掺杂剂通常选自强荧光染料，但磷光化合物，如 WO 98/55561、WO 00/18851、WO

00/57676 和 WO 00/70655 中所述的过渡金属配合物也适用。掺杂剂一般都以 0.01 ~ 10 wt% 涂进主体材料。

已知适用的主体和发光分子包括,但不限于下列 U.S. 专利中公开的那些 U.S. Patents 4,768,292; 5,141,671; 5,150,006; 5,151,629; 5,294,870; 5,405,709; 5,484,922; 5,593,788; 5,645,948; 5,683,823; 5,755,999; 5,928,802; 5,935,720; 5,935,721; 和 6,020,078。

8-羟基喹啉的金属配合物和类似衍生物(式 E)构成一类能支持电致发光的适用主体材料,且特别适用于发射波长大于 500 nm 的光,例如,绿、黄、橙和红光。



其中:

M 代表金属;

n 是 1 ~ 3 的整数; 和

Z 在任何情况下都独立地代表完成含至少 2 个稠合芳环的核的原子。

从以上所述,很显然,金属可以是单价、二价或三价金属。金属可以是,例如,碱金属,如锂、钠或钾;和碱土金属,如镁或钙;或土金属,如硼或铝。一般可用已知是适用螯合金属的任何一价、二价或三价金属。

Z 完成含至少 2 个稠合芳环且其中之一是吡咯或吡嗪环的杂环核。如果需要,可以使其它环,包括脂环和芳环在内,与 2 个所需环稠合。为避免加进了分子的大体积而未提高功能,环原子数一般都保持在 18 或更少。

发光层内的主体材料可以是在 9 和 10 位上含烃或取代烃取代基的蒽衍生物。例如,9,10-二-(2-萘基)蒽的衍生物构成一类能支持电致发光的适用主体材料,而且特别适合于发射波长长于 400 nm 的光,例如,蓝、绿、橙、黄或红光。

吡啶衍生物构成另一类能支持电致发光的适用主体材料,且特别适

用于发射波长长于 400 nm 的光,例如,蓝、绿、黄、橙或红光。适用吡啶的实例是 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

优选的荧光掺杂剂包括芘或芘的衍生物、蒽的衍生物、并四苯、蒽吨、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶酮、二氰基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃酮和噻喃酮化合物、二苯乙烯基苯或二苯乙烯基联苯的衍生物、双(吡嗪基)甲烷硼配合物和羰基苯乙烯基化合物。

其它有机发光材料可以是聚合物物质,例如,聚苯撑亚乙烯基衍生物、二烷氧基-聚苯撑亚乙烯基、聚对苯撑衍生物和聚茈衍生物,如 Wolk 等在共同受让的 U.S.专利 6,194,119 B1 和其中所引参考文献中所述。

适用于 OLED 器件的优选电子-传输材料是金属螯合的类噻星化合物,包括噻星本身(又常称做 8-羟基喹啉)的螯合物。这类化合物有助于注入和传输电子并兼具高性能和易制成薄膜形式。拟用噻星类化合物的实例是满足前述结构式 E 的那些。

其它电子-传输材料包括如 U.S.专利 4,356,429 中所公开的各种丁二烯衍生物和如 U.S.专利 4,539,507 中所公开的各种杂环荧光增白剂。满足结构式 G 的吡啶也是适用的电子-传输材料。其它电子-传输材料可以是聚合物物质,例如,聚苯撑亚乙烯基衍生物、聚对苯撑衍生物、聚茈衍生物、聚噻吩、聚乙炔和其它导电聚合物有机材料。

部件表

10	歧管
15	歧管
17	歧管
20	孔板
25	孔板
30	开孔
30a	开孔
30b	开孔
40	OLED 基板
45	方向
50	气化有机材料束
60	偏轴成分
70	(电)势源
75	掩模
80	掩模
85	开孔
90	非精密掩模
95	开孔
95a	开孔
95b	开孔
95c	开孔
105	收敛-发散开孔
110	长度
120	直径
130	长度
140	宽度
150	偏轴成分向量
155	偏轴成分
160	顺轴成分向量
170	方向

205	方法
210	方框
220	方框
230	方框
240	方框
250	方框

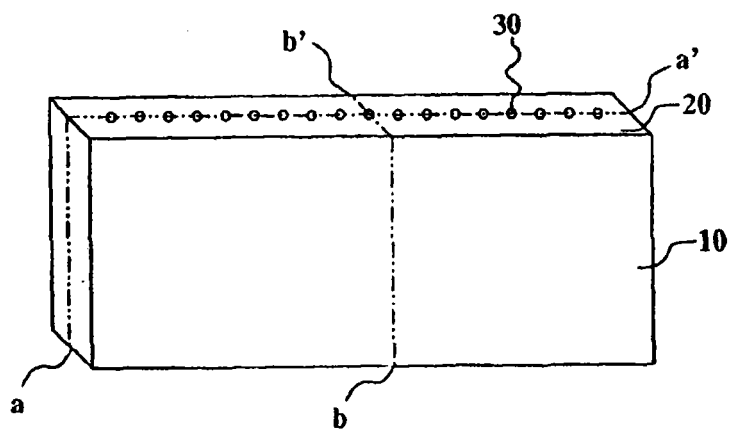


图 1A

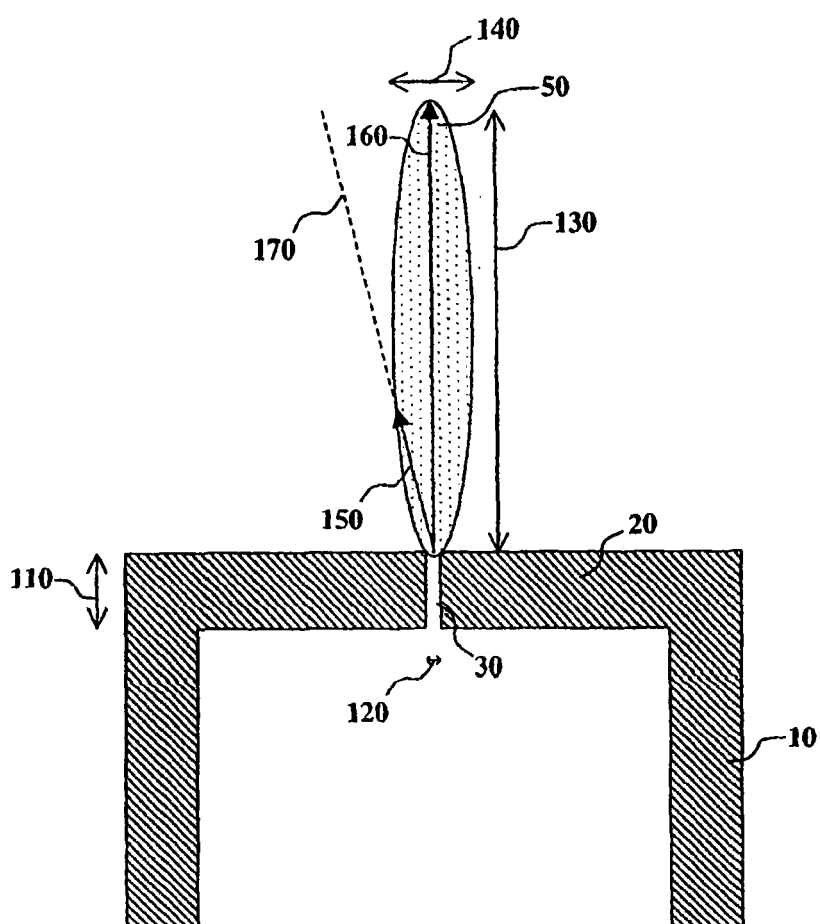


图 1B

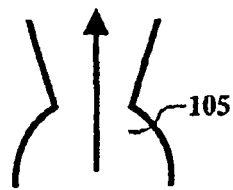


图 10C

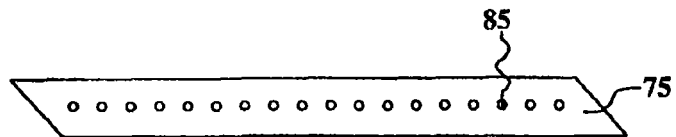


图 2A

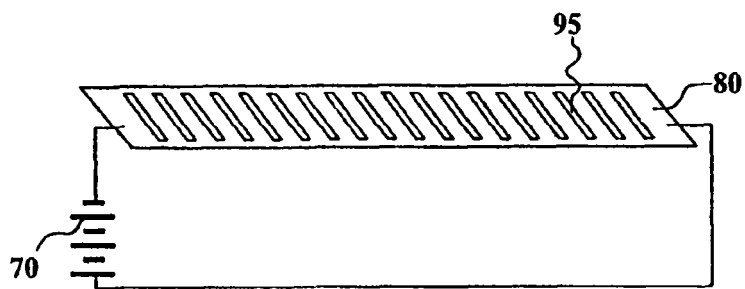


图 2B

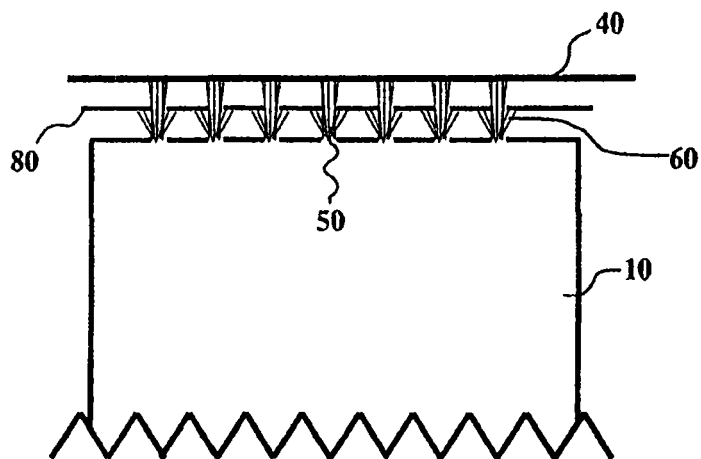


图 3A

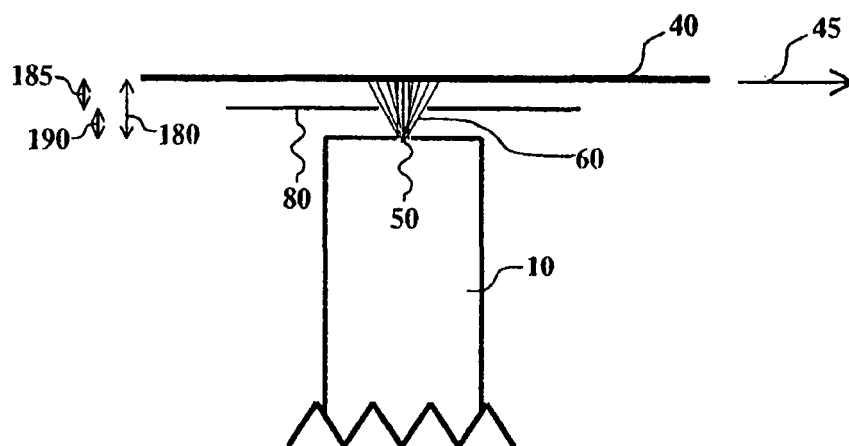


图 3B

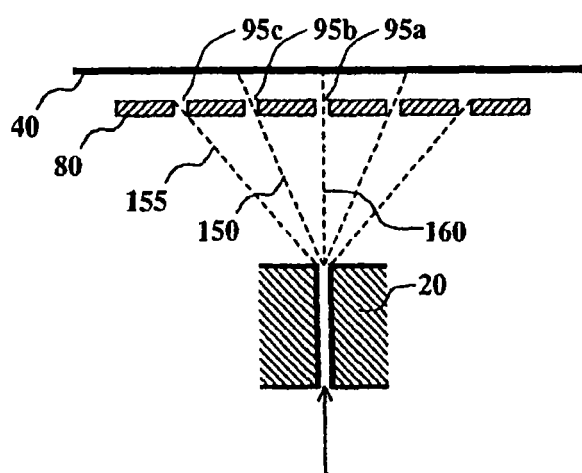


图 3C

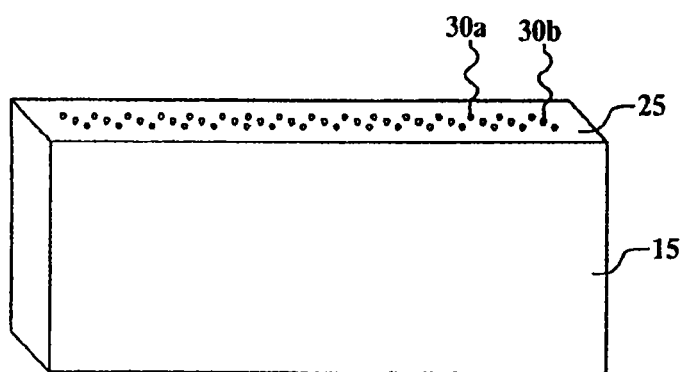


图 4A

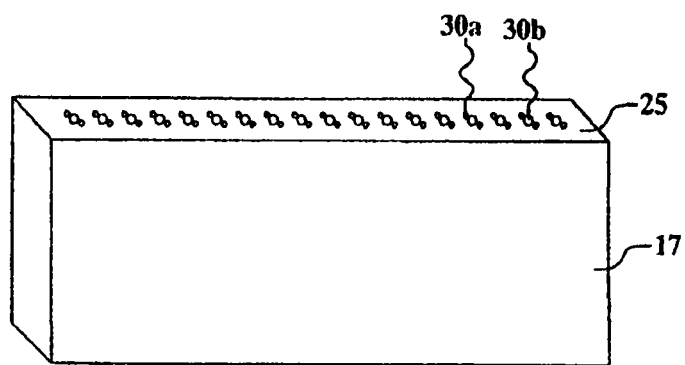


图 4B

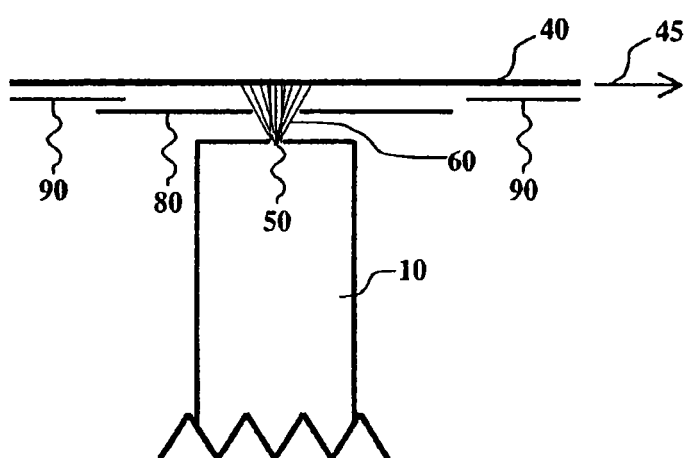


图 5

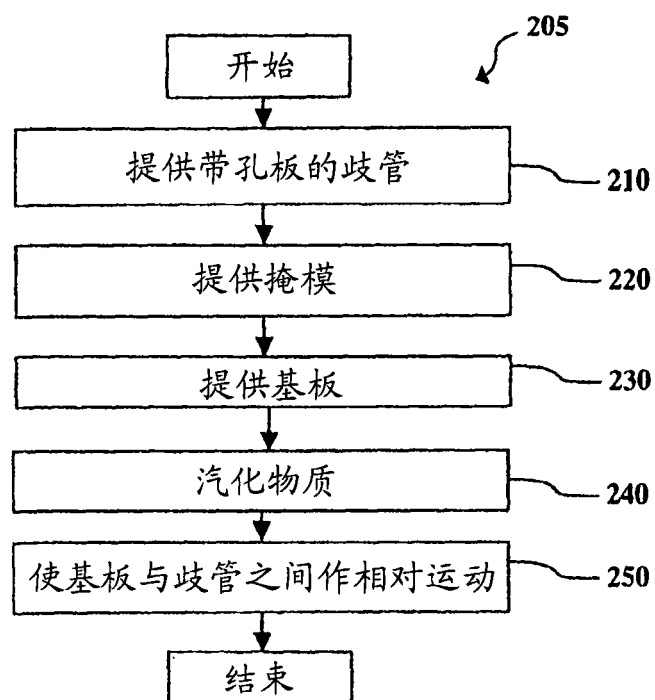


图 6

专利名称(译)	在OLED基板上沉积有机材料		
公开(公告)号	CN101548410A	公开(公告)日	2009-09-30
申请号	CN200780043644.7	申请日	2007-11-15
[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)	全球OLED科技有限责任公司		
[标]发明人	ML 柏洛森 M 龙 JM 葛蕾斯 NP 瑞登 DL 温特司 TW 帕隆		
发明人	M·L·柏洛森 M·龙 J·M·葛蕾斯 N·P·瑞登 D·L·温特司 T·W·帕隆		
IPC分类号	H01L51/56 C23C14/24		
CPC分类号	H01L51/56 C23C14/12 H01L51/0011 H01L51/001 C23C14/042		
优先权	11/564976 2006-11-30 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

在OLED基板(40)上沉积有机材料的方法，包括：提供接收气化有机材料的歧管(10)，该歧管包括含开孔的孔板，选择孔板开孔，以提供对准基板(40)的气化有机材料束(50)，这些束(50)含有偏轴成分(60)；提供置于OLED基板(40)与歧管(10)之间的掩模(80)，该掩模(80)含开孔，这些开孔分别对应于孔板开孔，选择掩模开孔，以挡去束(50)内至少部分偏轴成分(60)。

