

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/10

G03F 7/00 G09F 9/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03101999.4

[43] 公开日 2003 年 8 月 13 日

[11] 公开号 CN 1436026A

[22] 申请日 2003.1.30 [21] 申请号 03101999.4

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 30 [33] US [31] 10/060837

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·S·博贝里 L·W·图特

M·W·库尔弗 邓青云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 2 页

[54] 发明名称 使用间隔元件生产场致发光显示设备

[57] 摘要

制造有机场致发光显示设备的方法，所述有机场致发光显示设备具有配置在显示基材上的像素的阵列，该方法包括单独地或者作为给体元件或者显示基材的一部分提供间隔元件。然后将辐射诱导热转移用于从所述给体元件转移有机材料到所述显示基材。

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

1. 制造有机场致发光显示设备的方法，该有机场致发光显示设备具有配置在显示基材上的像素的阵列，包括以下步骤：
- 5 a) 在显示基材上提供第一电极的阵列；
- b) 提供给体元件，其包括给体载体、在所述给体载体上的辐射吸收层和在所述辐射吸收层上的至少一个有机层，其中所述有机层包含转移到所述显示基材的材料；
- 10 c) 提供间隔元件，其或者单独地或者作为给体元件或者显示基材的一部分提供；
- d) 以与所述用第一电极阵列图案化的显示基材成转移关系定位所述给体元件，以便所述给体元件和所述显示基材与所述间隔元件接合；
- e) 在所述给体元件的辐射吸收层上聚焦和扫描具有足够的功率和适合的光斑尺寸的激光束，以使所述有机层的选择部分从所述给体元件转移到在所述显示基材上对应于像素的指定区域，其与所述第一电极处于电连接；和
- 15 f) 在所述显示基材上，在所述转移的有机部分上提供第二电极。
2. 权利要求1的方法，其中所述间隔元件作为所述给体载体的一部分整体地形成。
- 20 3. 权利要求2的方法，其中所述给体载体是聚酰亚胺薄膜。
4. 权利要求1的方法，其中所述间隔元件是粒子或者珠粒。
5. 权利要求1的方法，其中所述间隔元件由提供于所述给体载体的相同材料组成或者由聚合物、抗光蚀剂、玻璃、硅石或者氧化铝或者其复合材料混合物制成。
- 25 6. 权利要求1的方法，其中所述间隔元件接触不多于1%的EL像素的区域和优选具有从2微米到5微米的高度。
7. 权利要求1的方法，进一步包括重复步骤b)-e)，以转移不同的颜色产生有机发光层，以提供全色显示设备。
8. 权利要求1的方法，其中所述设备还包括空穴传输层和电子传输层。
- 30 9. 制造有机场致发光显示设备的方法，该有机场致发光显示设备具有配置在显示基材上的像素的阵列，包括以下步骤：

a) 在显示基材上提供第一电极的阵列;

b) 提供给体元件, 该给体元件包括至少一个有机层, 该有机层包含要被转移到所述显示基材的材料;

5 c) 提供间隔元件, 其或者单独地或者作为给体元件或者显示基材的一部分提供;

d) 以与所述用第一电极阵列图案化的显示基材成转移关系定位所述给体元件, 以便所述给体元件和所述显示基材与所述间隔元件接合;

10 e) 在所述给体元件上聚焦和扫描具有足够的功率和适合的光斑尺寸的激光束, 以使所述有机层的选择部分从所述给体元件转移到在所述显示基材上对应于像素的指定区域, 其与所述第一电极处于电连接; 和

f) 在所述显示基材上, 在所述转移的有机部分上提供第二电极。

10. 制造有机场致发光显示设备的方法, 包含以下步骤:

15 a) 提供具有至少一个第一电极的显示器基材;

b) 提供给体元件, 该给体元件包括给体载体和至少一个有机层, 该有机层包含要被转移到所述显示基材的材料;

c) 提供间隔元件, 其或者单独地或者作为给体元件或者显示基材的一部分提供;

20 d) 以与所述显示基材成转移关系定位所述给体元件, 以便所述给体元件和所述显示基材与所述间隔元件接合;

e) 在所述给体元件上提供具有足够的功率和适合的面积的辐射, 以使所述有机层的选择的部分从所述给体元件转移到所述显示基材, 其与所述第一电极电连接; 和

25 f) 在所述显示基材上, 在某些或者所有的所述转移的有机部分上提供第二电极。

使用间隔元件生产场致发光显示设备

技术领域

- 5 本发明涉及制造有机场致发光设备的方法，和更具体地涉及使用辐射诱导有机材料热转移生产显示元件。

背景技术

- 在具有着色像素例如红色、绿色和蓝色彩色像素(通常称为RGB像素)的阵列的彩色或者全色有机场致发光(EL)显示器中，RGB像素的产生需要产生有机EL介质的精密图案化。基本的有机EL设备共同具有阳极、阴极和夹在所述阳极和所述阴极之间的有机EL介质。有机EL介质可以由一个或多个有机薄膜层组成，其中所述层之一或者层内部的区域主要地用于产生光或者场致发光。该特定层通常称为有机EL介质的发光层。可以存在于有机EL介质之中的其他有机层通常促进电子传输，例如空穴-传输层(对于空穴导电)或者电子-传输层(对于电子导电)。在于全色有机EL显示面板中形成RGB像素中，必须设计一种方法，以精确图案化有机EL介质的发光层或者整个有机EL介质。

- 通常，场致发光像素在显示器上借助于荫罩技术形成，例如示于US-A-5,742,129中的。尽管这一直是有效的，但是它存在几个缺点。使用荫罩一直难以获得高分辨率的像素尺寸。此外，在基材和荫罩之间的排列存在问题，而且必须注意像素在适当的位置形成。当希望增加基材尺寸时，难以操作所述荫罩以形成适当定位的像素。荫罩方法的另一个缺点是障板孔可能随时间而堵塞。障板上堵塞的孔导致EL显示器上存在不起作用的像素的不希望的结果。

- 25 荫罩方法还存在另一个问题，在制造一侧的尺寸超过几英寸的EL设备时该问题变得特别明显。对于精确地形成EL设备，以要求的精度(孔定位 ± 5 微米)制造较大的荫罩是非常困难的。

- 用于图案化高分辨率有机EL显示器的方法已经由Grande等公开于US-A-5,851,709中。该方法由以下步骤序列组成：1)提供具有相反的第一和第二表面的给体载体；2)在所述给体载体的第一表面上形成透光的绝热层；3)在所述绝热层上形成光吸收层；4)在所述给体载体上提供从所述第二表面延伸到所述绝热层的开口的阵列；5)提供在所述

光吸收层上形成的可转移的、颜色形成有机给体层；6)精密排列所述给体载体，使所述显示器基材在基材中的开口和设备上的对应彩色像素之间处于定位的关系；和7)使用在光吸收层在所述开口上产生足够热量的辐射源，以引起在所述给体载体上的有机层变成显示器基材。

- 5 Grande等方法的问题是需要给体载体上开口阵列的图案化。这产生许多与荫罩方法一样的问题，包括要求所述给体载体和显示器基材之间的精密机械定位。另一个问题是所述给体图案被固定和不能容易地变化。

10 使用未图案化的给体片材和精密光源、例如激光，可以消除图案化给体遇到的某些困难。这类方法由Littman公开于US-A-5,688,551，以及由Wolk等公开于一系列专利(US-A-6,114,088；US-A-6,140,009；US-A-6,214,520；和US-A-6,221,553)。然而，已经发现通过激光转移的有机显示材料的性能可能逊色于通过常规汽相沉积方法沉积的那些。这类性能包括均匀性、有效性和稳定性。因此，
15 为了充分利用由辐射诱导热转移提供的图案化优点，需要改进转移材料的性能。

发明内容

本发明的目的是提供用于图案化有机EL介质的方法，该方法没有常规光刻法或者荫罩法的缺点。

- 20 本发明的另一目的是提供用于图案化高分辨率、全色有机EL显示器的改进方法。

本发明另一目的是提供用于图案化高分辨率彩色EL显示器的方法，该方法没有机械精密定位的缺点，并且能够动态定位和简单地变化图案。

- 25 这些目的借助于一种有机场致发光显示设备实现，该设备具有在显示基材上配置的像素阵列，包括以下步骤：

- a) 在显示基材上提供第一电极的阵列；
- b) 提供给体元件，其包括给体载体、在所述给体载体上的辐射吸收层和在所述辐射吸收层上的至少一个有机层，其中所述有机层包含
30 要转移到所述显示基材的材料；
- c) 提供间隔元件，其或者单独地或者作为给体元件或者显示基材的一部分提供；

d) 以与所述用第一电极阵列图案化的显示基材成转移关系定位所述给体元件，以便所述给体元件和所述显示基材与所述间隔元件接合；

5 e) 在所述给体元件的辐射吸收层上聚焦和扫描具有足够的功率和适合的光斑尺寸的激光束，以使所述有机层的选择部分从所述给体元件转移到在所述显示基材上对应于像素的指定区域，其与所述第一电极处于电连接；和

f) 在所述显示基材上，在所述转移的有机部分上提供第二电极。

优点

10 本发明的优点在于，所述给体元件借助于所述间隔元件从所述显示基材精确地间隔。该间隙或者间隔保证了所述有机层转移的均匀性。本发明尤其适合于生产全色、有机EL显示器，其具有高质量和好的均匀性。该方法另一个优点是，通过使用扫描激光束进行印刷，能够实现彩色像素的精细的精密图案化，使得能够生产高分辨率显示

15 器。通过将所述间隔元件设置成在所述给体元件上的突起的突出部，通过保证所述给体元件和所述显示基材之间的间隙，因此产生好的转移均匀性，而没有粘合缺陷，并且没有由所述层之间的光学接触所引起的缺陷点，从而带来了显示质量高的优点。

附图说明

20 图1为适用于从给体元件转移部分有机层到显示基材的设备的示意图；

图2是剖面视图，其更详细地描述具有间隔元件的显示基材和给体元件；和

图3以横截面显示全色有机场致发光显示设备的简图。

25 现在参考图1，显示了激光印刷设备10，其用于从给体转移元件，其在下文中称为给体元件12，转移材料到本发明的显示基材18上。印刷设备10的激光器14可以是二极管激光器或者任何其他大功率激光器，其产生激光束26。在本发明中，可以同时使用多于一个的激光器或者激光束。为了扫描所述激光束，以提供激光束26和给体元件12之间的相对运动，包括可移动的镜子的检流计22扫描所述光束通过f- θ

30 透镜24，以在X方向上形成线。本领域技术人员将理解，扫描激光束也可以通过其他种类的可移动的镜子实现，例如具有镜面的旋转多边

形，或者通过其他设备例如旋转衍射光栅实现。

在示于图1的实施方案中，给体元件12和显示基材18在Y方向上输送其与所述线正交，通过平移载物台32使全部区域得到扫描。在扫描中在任一点的光束强度通过激光功率控制线30使用来自计算机28的指令控制。可选择地，激光束的强度可以通过分离的调制器例如声光调制器(未显示)进行控制，如激光光学领域技术人员所公知的。在选择性的实施方案中，所述基材可以保持固定，而激光器运动或者其光束光学地重定向。重要的特点是激光束和显示基材之间存在相对运动以使全部区域得到扫描。

10 如图2所示，给体元件12以与显示基材18成转移关系进行定位。给体元件12和显示基材18的构造、材料和加工以下更详细地论述。给体元件12和显示基材18可以通过夹钳、施加压力、粘合剂等来固定就位。给体元件12和显示基材18借助于间隔元件16分离成区域。优选的是在惰性气氛、例如氮气或者氩气下，或者在真空下进行转移。

15 当检流计22扫描激光束时， $f-\theta$ 透镜24将激光束聚焦在给体元件12的辐射吸收层36上。该激光束必须具有足够的功率以加热辐射吸收层36到足够高的温度，以将有机层38中的材料转移到显示基材18，由此形成转移的有机层44。在一个实施方案中，这通过部分或者完全蒸发有机层38中的材料，在显示基材18上凝结来进行。由 $f-\theta$ 透镜24造成的光斑尺寸决定了将被转移的有机层的面积。所述配置使得在激光束对于给定的扫描速率具有足够的功率时，光斑尺寸使光发射层的照亮部分的材料选择性地从给体元件转移到在显示基材上对应于像素的指定区域。在图2中，所述激光束显示为两个间隔的箭头。为了便于说明，将理解激光束26实际上已经在两个不同的位置之间运动，其中对于有机层38的转移部分它被开起。

25 在优选的实施方案中，光束连续地通过检流计22扫描通过所述给体元件12，而所述激光功率通过来自计算机28的指示得到调节。在给体元件12上激光功率的调节，使有机层38中的有机材料，以可选量在扫描的选择区域中转移到显示基材18。在优选的实施方案中，有机层38中的大部分或者所有材料被转移到基材18。

30 激光器14可以是红外线固体激光器、neodymium YAG激光器或者任何其他提供足够的功率以转移所述有机层的激光器。必要的功率将取

决于光吸收层的吸收和激光器波长之间的配合。光束形状可以是椭圆形，以使当使用低成本多模激光器时写出细线。

5 为了产生彩色或者全色显示，对于使用具有不同的有机层38的不同的给体元件12，该有机层38在有机EL设备制造完成时产生不同颜色的光，对于分离的像素区域重复所述工艺。

在优选的实施方案中，用于所述转移过程的给体元件12包含对于激光是透射的给体载体34、将激光转化成热的辐射吸收层36和将被转移的有机层38。在不同的实施方案中，所述有机层38也可以起辐射吸收层的作用和层36可以被除去。可选择地，载体34也可以作为辐射吸收层，这样层36可以被除去。可用于本发明的给体载体和辐射吸收材料的例子见于US-A-4,772,582。给体载体必须能够在光-热-诱导转移期间保持结构完整性。另外，给体载体必须能够在表面上接收较薄的有机给体材料涂层，并且能够维持该涂层在涂覆的载体的预期储存期间不降解。满足这些要求的载体材料包括，例如玻璃、金属箔、
10 塑料(聚合物)箔，其玻璃化转变温度高于在转移期间预期的载体温度，以及纤维增强塑料箔。塑料箔是优选的。当适合的载体材料的选择可以取决于已知的工程方法时，将理解选择的载体材料的某些方面，当设置成可用于实施本发明的给体载体时，值得进一步考虑。例如，在用可转移的有机材料预涂之前，所述载体能够需要多步的净化
15 和表面处理工艺。

用于辐射吸收层36的材料可以是染料，例如在US-A-5,578,416中说明的染料，或者颜料例如炭黑。辐射吸收层可以是金属例如铬、镍或者钛，或者由于抗反射性能吸收辐射的层叠材料。主要的要求是，光吸收层在激光发射波长产生吸收，具有足够高的光密度以吸收大部分激光，由此产生足够的热以引起有机层转移。众所周知，这一转移
25 取决于激光器输出量、光斑尺寸、光束重叠及其他因素。通常，光吸收层的光密度应该至少0.1(~20%的光被吸收)。

本发明的重要特点是在给体元件12和显示基材18之间结合间隔元件16。间隔元件16可以是在两个复合材料之间的自由的粒子或者珠粒，或者可以连接到给体元件12或者显示基材18二者之一。它们也可以
30 是整体地形成的突出部，从给体载体34、辐射吸收层36或者显示基材18伸出。在本发明优选的实施方案中，给体载体34是聚酰亚胺薄膜

和间隔元件16是作为聚酰亚胺薄膜表面结构的一部分的突出部。由间隔元件16带来的优点在于通过本发明中描述的方法制备的最终显示元件的质量和均匀性。相信给体元件12和显示基材18在有机层38的激光转移期间的接触可能是有害的。间隔元件16防止或者最小化这一接触。有可能所述层的接触提供热从有机层38耗散的通路，因此降低有机层38由激光器14产生的温度，并且使转移不完全。另一破坏方式可能是接触面积中的熔化粘合，导致在从显示基材18除去时，拉离所有涂覆在给体元件12上的材料。无论破坏的机理是什么，用间隔元件16制成的显示器，与不用间隔元件16生产的相比，具有较高的质量和均匀性。

间隔元件16可以由被用于未图案化的给体载体34的相同材料、用于显示基材18的材料组成，或者可以由不同的材料构成，例如聚合物，例如聚苯乙烯或者聚甲基丙烯酸甲酯，或者可以是无机材料例如玻璃、硅石或者氧化铝，或者可以是复合材料或者任何这些材料的混合物。所述间隔元件可以是图案化的抗光蚀剂。所述间隔元件16在高度上可以为约1微米到约100微米和更优选从约2微米到约5微米的尺寸。在图案化像素时，间隔元件的高度应该通常小于5倍的像素之间距离，即像素间距，和优选小于像素间距。间隔元件16的数目应该足够少，以接触不多于10%的EL像素区域，和更优选不多于1%的EL像素区域。间隔元件16可以通过变形或者成形所述给体载体34、所述辐射吸收层36或者显示基材18来形成。间隔元件16可以在施加层36和38之前涂覆在给体载体34的表面上、在施加层38之前涂覆在辐射吸收层36上或者涂覆在层38上。间隔元件可以涂覆在显示基材18上。

虽然上述说明使用激光器用于有机材料的选择性沉积，应当理解间隔元件的使用不仅仅局限于这一实施方案。在使用任何类型的辐射加热给体元件，以通过蒸发转移有机材料时，间隔元件的使用是有利的，无论是否图案化。这包括，例如，使用闪光灯、IR加热器、借助于通过电流的给体元件层的电阻加热等的未图案化的或者大面积有机材料的转移。选择性沉积可以使用任何局部加热方法，包括但不限于在闪光灯和所述给体之间使用光学掩模。在所有这些情况中，间隔元件的使用正如激光诱导热转移情况一样提供类似的优点。

显示基材18、可用于有机EL显示器的有机材料的一般说明及其他

有关信息提供如下。

本发明可以用于大多数的OLED设备配置中。这些包括非常简单的包括单一的阳极和阴极的结构，直到更复杂的设备，例如被动的矩阵显示器，其由阳极和阴极的正交阵列组成以形成像素，以及活性矩阵显示器，其中每一个像素独立地控制，例如利用薄膜晶体管(TFT)。本发明在应用于全色显示设备加工时是最有利的。

在本领域中有很多已知的有机层的构造，其中本发明可以成功地实施。非限制地，一般的构造示于图3，其由以下组成：基材101、可独立寻址的阳极103、任选的空穴注入层105、空穴传输层107、发光层109，其进一步定义为用于红色发射像素的109R、用于绿色发射像素的109G和用于蓝色发射像素的109B，电子传输层111和阴极层113，其可以或者可以不独立寻址。这些层详细描述如下。注意，基材可以可选择地靠近阴极定位，或者基材可以实际上构成阳极或者阴极。靠近基材形成的电极通常称为第一电极，和在有机EL材料已经沉积之后形成的电极通常称为第二电极。第一电极通常以图案化阵列形成，该阵列定义RGB像素。如果低的工作电压是希望的，有机层的总结合厚度优选小于500nm。

借助于本发明，即借助于辐射诱导热转移，转移的层可以是上述的任何一个。最优选，通过本发明转移的层的至少一个是发光层并且在图案化的第一电极阵列上形成，其以空间限定方式形成，以便产生具有希望的颜色例如红色的像素阵列。这些第一电极与转移的发光层电连接，或者直接地或者通过中间层例如空穴传输层电连接。类似地，其他发光层通过本发明方法涂覆，以形成其他颜色像素例如绿色和蓝色的阵列。通过在给体元件12上涂覆许多的层，许多的层或者材料可以转移到显示基材18。取决于条件，这一转移可以伴随小的、部分的或者完全的层的混合而发生。不需要精密图案化的其他设备层可以通过许多如下所述方法涂覆。在一个有用的实施方案中，在每一个像素中的发光层通过激光转移沉积和其它层通过常规升华作用覆盖(blanket)涂覆。

基材101可以是透光的或者不透光的，取决于预定的发光方向。对于通过所述基材观察EL发射，透光性能是所希望的。透明玻璃或者塑料被通常用于这类情况。对于其中EL发射通过上部电极观察的应用，

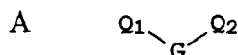
底部载体的透射特征是不重要的，因此可以是透光的、吸收光的或者反射光的。用于这一情况的基材包括，但是不局限于，玻璃、塑料、半导体材料、陶瓷和电路板材料。当然，在这些设备构造中必须提供透光的上部电极。

- 5 导电阳极层103通常在基材上形成，并且在EL发射通过阳极观察时，对于有价值的发射应该是透明的或者基本上是透明的。用于本发明的通用透明阳极材料是铟-锡氧化物(ITO)和氧化锡，但是其他金属氧化物也可以使用，包括但不限于铝-或者铟-掺杂的氧化锌(IZO)、镁-铟氧化物和镍-钨氧化物。除这些氧化物外，金属氮化物例如氮化镓
- 10 和金属硒化物例如硒化锌和金属硫化物例如硫化锌可用于层103。对于其中EL发射通过上部电极观察的应用，层103的透射特性是不重要的，并且可以使用任何导电材料，可以是透明的、不透明的或者反射性的。用于这一应用的导体例子包括，但是不局限于，金、银、钼、钨和铂。一般的阳极材料，透射或者不透射，具有的功函数为4.1eV或者更大。
- 15 希望的阳极材料通常通过任何合适的方法沉积，例如蒸发、溅射、化学蒸汽淀积或者电化学手段。阳极可以使用众所周知的光刻工艺图案化。

- 虽然不一定总是必要的，通常有用的是空穴注入层105提供在阳极103和空穴传输层107之间。空穴注入材料可以用来改进后续有机层的
- 20 薄膜形成性能和促进空穴进入空穴传输层的注射。用于空穴注入层的适合的材料包括，但是不局限于，porphyrinic化合物，如US-A-4,720,432所描述的，和等离子体沉积碳氟聚合物，如US-A-6,208,075所描述的。据报道可用于有机EL设备的选择性的空穴注入材料描述于EP 0 891 121 A1和EP 1 029 909 A1。

- 25 有机EL设备的空穴传输层107包含至少一种空穴输送化合物例如芳香族叔胺，其中后者被理解为是包含至少一个三价氮原子的化合物，该氮原子仅仅键接于碳原子，其中至少一个是芳族环的成员。在一种形式中，芳香族叔胺可以是芳基胺，例如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或者聚合物芳基胺。示例性的单体的三芳基胺由Klupfel等在
- 30 US-A-3,180,730中进行了举例说明。其他适合的三芳基胺，其被一个或多个乙烯基取代和/或包含至少一个包含活性氢的基团，由Brantley等公开于US-A-3,567,450和US-A-3,658,520。

更优选类别的芳香族叔胺是包含至少两个芳香族叔胺部分的那些，如US-A-4,720,432和US-A-5,061,569所描述的。这类化合物包括由结构式(A)表示的那些：

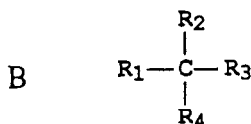


5 其中：

Q₁和Q₂是独立地选择的芳香族叔胺部分；和

G是碳碳键的连接基团例如亚芳基、亚环烷基或者亚烷基基团。在一个实施方案中，Q₁或者Q₂的至少一个包含多环的稠环构造例如萘。在G是芳基基团时，它方便地是亚苯基、亚联苯基或者萘部分。

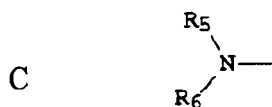
10 满足结构式(A)和包含两个三芳基胺部分的有用的类别的三芳基胺由结构式(B)表示：



其中：

15 R₁和R₂各自独立地表示氢原子、芳基基团或者烷基基团，或者R₁和R₂在一起表示形成环烷基基团的原子；和

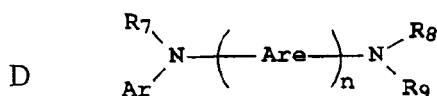
R₃和R₄各自独立地表示芳基基团，其又可以被二芳基取代的氨基基团取代，如结构式(C)说明的：



其中：

20 R₅和R₆是独立地选择的芳基基团。在一个实施方案中，R₅或者R₆的至少一个包含多环的稠环构造例如萘。

另一类别的芳香族叔胺是四芳基二胺。希望的四芳基二胺包括两个二芳基氨基基团，例如由式(C)表明的，其通过亚芳基基团键合。有用的四芳基二胺包括由式(D)表示的那些：



25

其中:

每个Are是独立地选择的亚芳基基团, 例如亚苯基或者萘部分;

n是从1到4的整数; 和

A_r、R₇、R₈和R₉是独立地选择的芳基基团。在典型的实施方案中,

5 A_r、R₇、R₈和R₉的至少一个是多环的稠环构造例如萘。

上述结构式(A)、(B)、(C)、(D)的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分每个又可以被取代。典型的取代基包括烷基基团、烷氧基基团、芳基基团、芳氧基基团和卤素例如氟、氯和溴。所述各种烷基和亚烷基部分通常包含从约1到6个碳原子。所述环烷基部分可以包含从3
10 到约10个碳原子, 但是通常包含五、六或者七个环碳原子-例如、环戊基、环己基和环庚基环状结构。所述芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

所述空穴传输层可以由单一的或者混合的芳香族叔胺化合物形成。特别地, 可以结合使用三芳基胺, 例如满足式(B)的三芳基胺, 与
15 例如式(D)表明的四芳基二胺。在三芳基胺与四芳基二胺结合使用时, 后者作为层插入在三芳基胺和电子注入和传输层之间定位。有用的芳香族叔胺的例子如下:

1, 1-双(4-二-p-甲苯基氨基苯基)环己烷

1, 1-双(4-二-p-甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷

20 4, 4'-双(二苯基氨基)四苯基

双(4-二甲氨基-2-甲基苯基)-苯基甲烷

N, N, N-三(p-甲苯基)胺

4-(二-p-甲苯基氨基)-4'-[4(二-p-甲苯基氨基)-苯乙烯基]1, 2-
二苯乙烯

25 N, N, N', N'-四对甲苯基-4-4'-二氨基联苯

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

30 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)

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-联三苯

- 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
 4, 4'-双 [N-(9-蒽基)-N-苯基氨基] 联苯
 5 4, 4''-双 [N-(1-蒽基)-N-苯基氨基] 对-联三苯
 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
 4, 4'-双 [N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基] 联苯
 10 4, 4'-双 [N-(2-茈基)-N-苯基氨基] 联苯
 4, 4'-双 [N-(蒎基)-N-苯基氨基] 联苯
 2, 6-双 (二-p-甲苯基氨基) 萘
 2, 6-双 [二-(1-萘基) 氨基] 萘
 2, 6-双 [N-(1-萘基)-N-(2-萘基) 氨基] 萘
 15 N, N, N', N'-四 (2-萘基)-4, 4''-二氨基-对-联三苯
 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-芘基) 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

20 另一类别的有用的空穴输送材料包括多环芳香烃化合物, 如EP 1 009 041所描述的。此外, 可以使用聚合物空穴输送材料, 例如聚(N-乙烯基吡唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺, 和共聚物例如聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐), 也称为PEDOT/PSS。

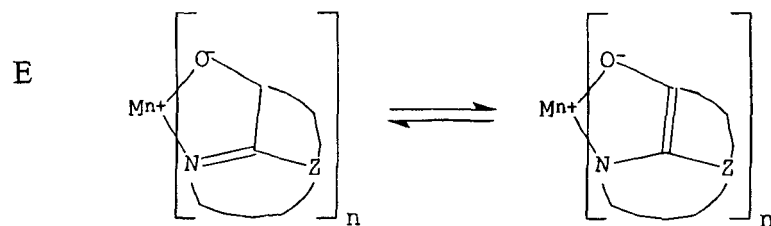
25 如更充分地描述在US-A-4, 769, 292和US-A-5, 935, 721中的, 有机EL元件的发光层(LEL) 109包括发光的或者荧光的材料, 其中场致发光作为在该区域中电子空穴对再结合的结果产生。所述发光层可以由单一的材料组成, 但是更通常由掺杂有客体化合物的基质材料组成, 其中发光主要地来自掺杂剂并且可以具有任何颜色。发光层中的基质材料可以是如以下限定的电子输送材料, 如以上限定的空穴输送材料或者支持空穴电子再结合的另一种材料或者材料组合。掺杂剂通常选自
 30 高度荧光性染料, 但是磷光性的化合物, 例如过渡金属配合物也是有用的, 如WO 98/55561、WO 00/18851、WO 00/57676和WO 00/70655

所描述的。掺杂剂通常以0.01到10重量%涂覆到基质材料。不同的基质/掺杂剂组合被用于不同的发光像素。

选择作为掺杂剂的染料的重要的关系是带隙势能的对比，其被定义为所述分子在最高占有分子轨道和最低空分子轨道之间的能量差异。为了从基质到掺杂剂分子的有效能量转移，必要条件是掺杂剂的带隙小于基质材料的带隙。

已知有用的基质和发射分子包括，但是不局限于US-A-4,769,292; US-A-5,141,671; US-A-5,150,006; US-A-5,151,629; 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; US-A-5,755,999; US-A-5,928,802; US-A-5,935,720; US-A-5,935,721; 和US-A-6,020,078。

8-羟基喹啉和类似的衍生物(式E)的金属配合物构成一类有用的能够支持场致发光的基质化合物，并且尤其适合于波长长于500nm的发光，例如绿色、黄色、橙色和红色。



15

其中：

M表示金属；

n是从1到4的整数；和

Z独立地在每种情况下表示形成具有至少两个稠合的芳族环的环的原子。

20

从上述显而易见，所述金属可以是单价、二价、三价的或者四价的金属。所述金属可以例如是碱金属、例如锂、钠或者钾；碱土金属例如镁或者钙；土金属例如铝或者镓或者过渡金属例如锌或者镉。可以使用通常任何已知为有用的整合金属的单价、二价、三价或者四价的金属。

25

Z形成包含至少两个稠合的芳族环的杂环核，该芳族环中至少一个是吡咯或者吡嗪环。如果需要，另外的环，包括脂肪族和芳族环两者，

可以与所述两个需要的环稠合。为了避免增加分子体积而没有改进功能，环原子的数目通常维持在18或者更少。

有用的螯合oxinoid化合物的例子如下：

C0-1: 铝三喔星[同义名，三(8-羟基喹啉)铝(III)，同义名ALQ]

5 C0-2: 镁双喔星[同义名，双(8-羟基喹啉)镁(II)]

C0-3: 双[苯并{f}-8-羟基喹啉]锌(II)

C0-4: 双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)- μ -氧代-双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)

C0-5: 铟三喔星[同义名，三(8-羟基喹啉)铟]

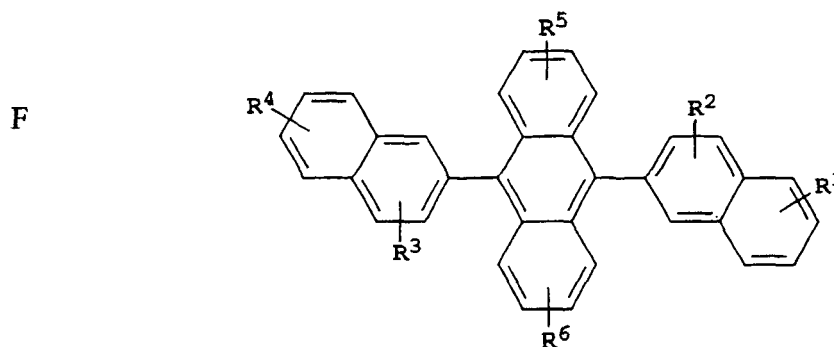
10 C0-6: 铝三(5-甲基喔星)[同义名，三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)]

C0-7: 锂喔星[同义名，(8-羟基喹啉)锂(I)]

C0-8: 镓喔星[同义名，三(8-羟基喹啉)镓(III)]

C0-9: 锆喔星[同义名，四(8-羟基喹啉)锆(IV)]

15 9, 10-二-(萘基)蒽(式F)的衍生物构成一类有用的能够支持场致发光的基质，并且尤其适合于波长长于400nm的发光，例如蓝色、绿色、黄色、橙色或者红色。



其中：

20 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 表示在每一个环上的一个或多个取代基，其中每个取代基单独地选自以下小组：

小组1: 氢或者具有1到24个碳原子的烷基；

小组2: 芳基或者取代芳基，具有5到20个碳原子；

小组3: 形成蒽基；萘基或者菲基的稠合芳族环必需的4到24个碳

25 原子

小组4: 杂芳基或者取代杂芳基，具有5到24个碳原子，其为形成

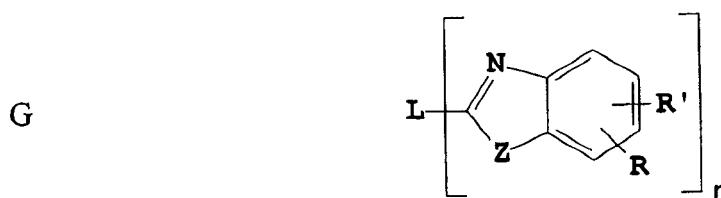
咪喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或者其他杂环系统的稠合的杂芳族环所需要的;

小组5: 烷氧基氨基、烷基氨基或者芳基氨基, 其具有1到24个碳原子; 和

5 小组6: 氟、氯、溴或者氰基。

说明的例子包括9, 10-二-(2-萘基) 蒽和2-叔丁基-9, 10-二-(2-萘基) 蒽(TBADN)。其他蒽衍生物在LEL中作为基质可能是有用的, 包括9, 10-双[4-(2, 2-二苯基乙烯基) 苯基] 蒽。

10 吡啶衍生物(式G)构成另一类有用的能够支持场致发光的基质, 并且尤其适合于波长长于400nm的发光, 例如蓝色、绿色、黄色、橙色或者红色。



其中:

n是3到8的整数;

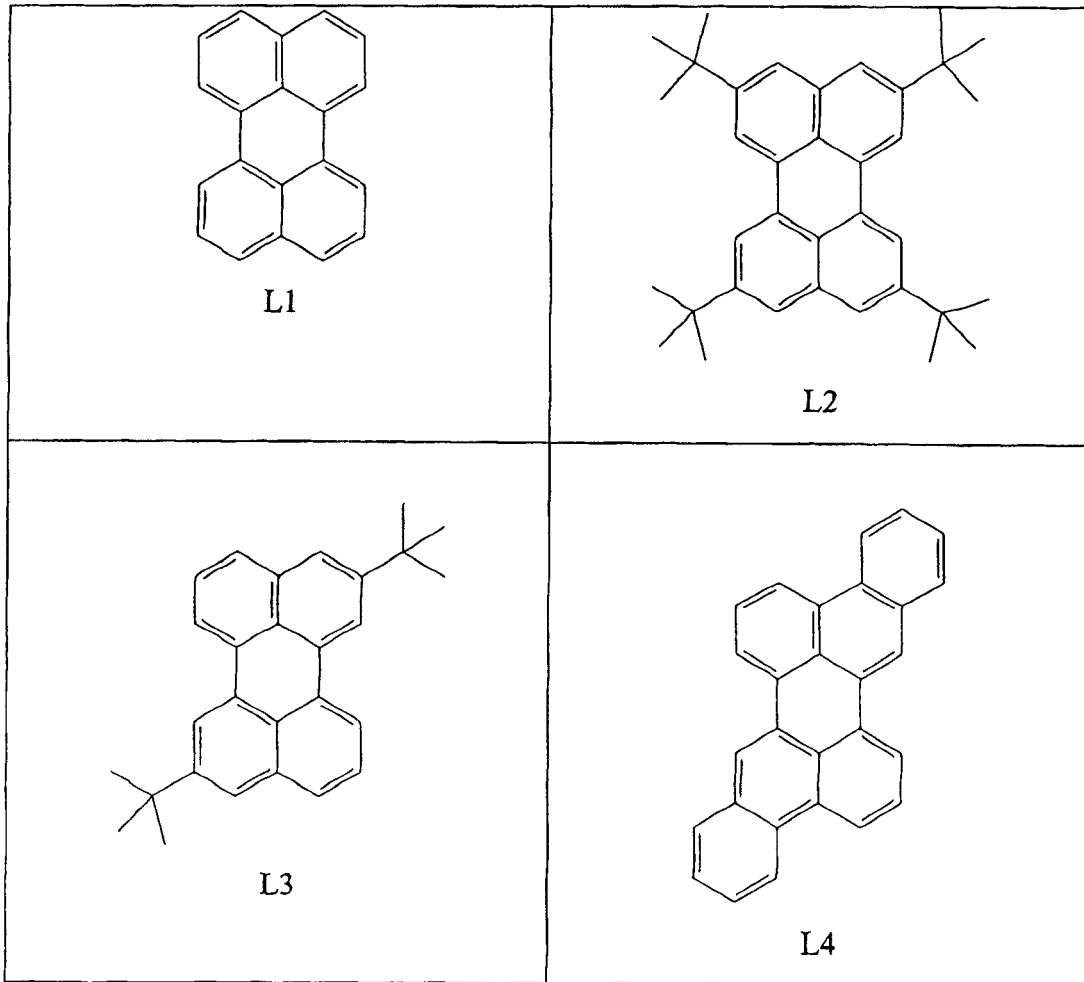
15 Z是O、NR或者S;

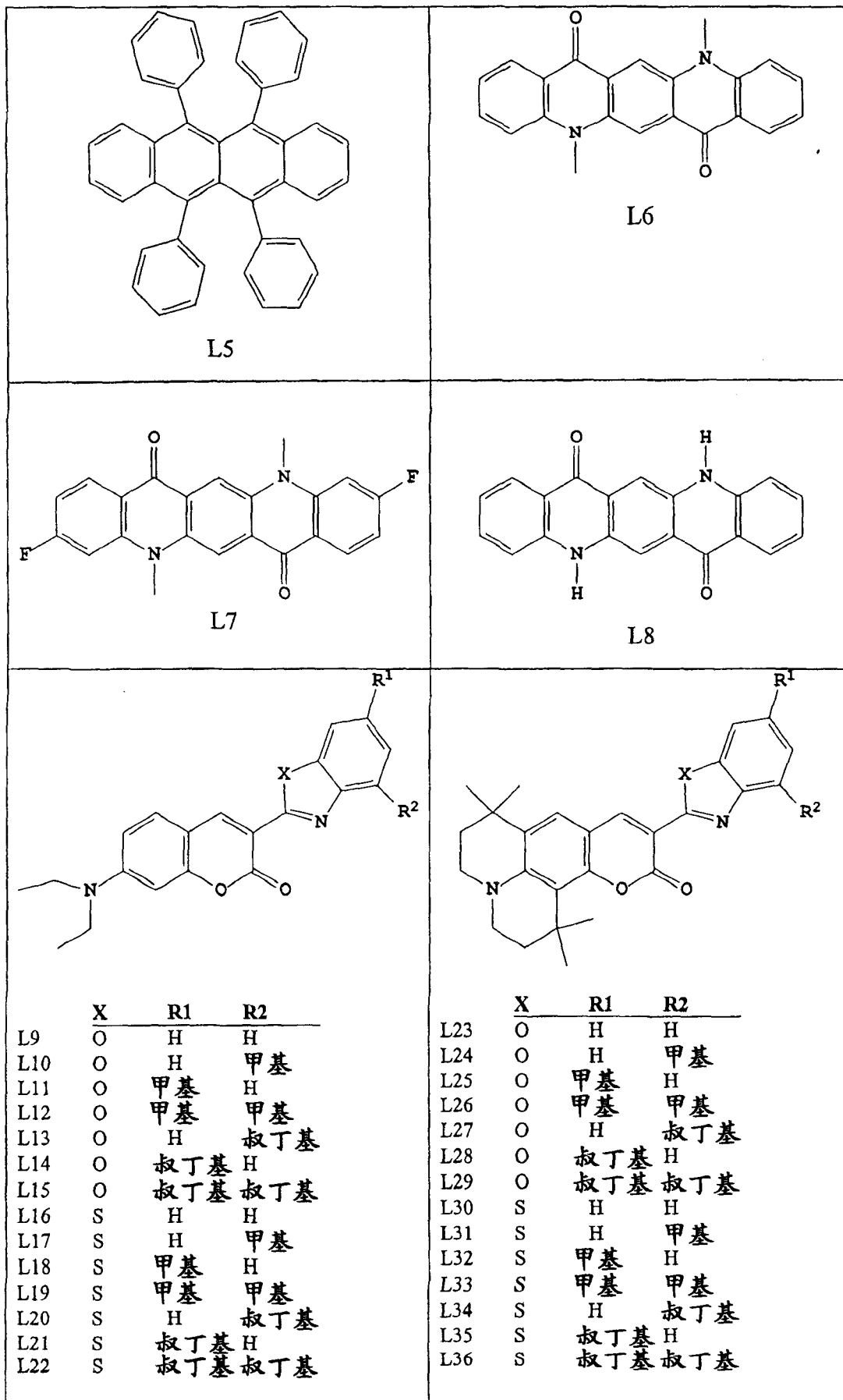
R和R'单独地是氢; 具有1到24个碳原子的烷基, 例如、丙基、叔丁基、庚基等等; 具有5到20个碳原子的芳基或者杂原子取代的芳基, 例如苯基和萘基、咪喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基及其他杂环系统; 或者卤素例如氟、氯; 或者形成稠合的芳族环必需的原子; 和

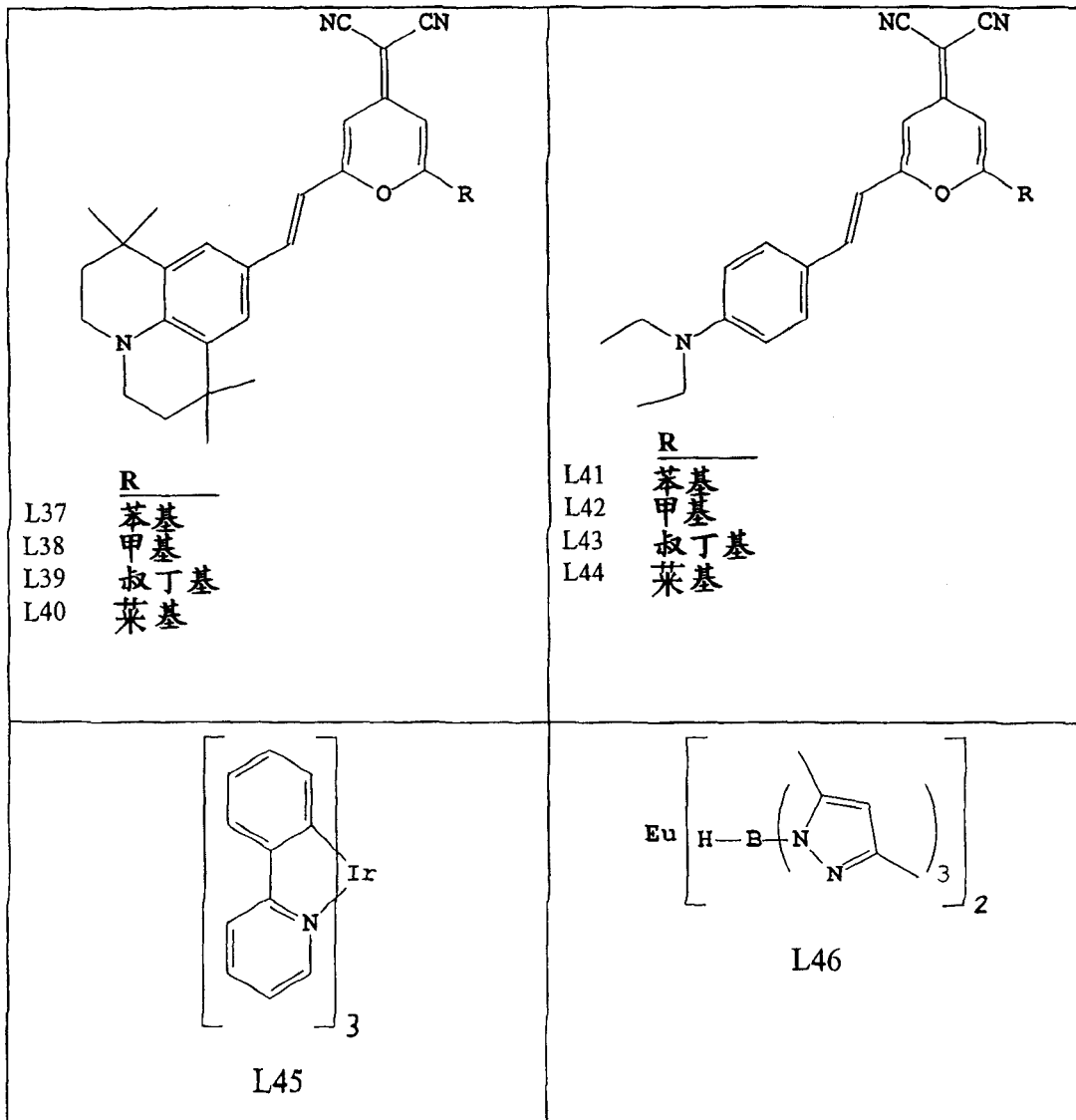
20 L是连接单元, 其由烷基、芳基取代烷基或者取代芳基组成, 其共轭地或者非共轭地将许多的吡啶连接在一起。

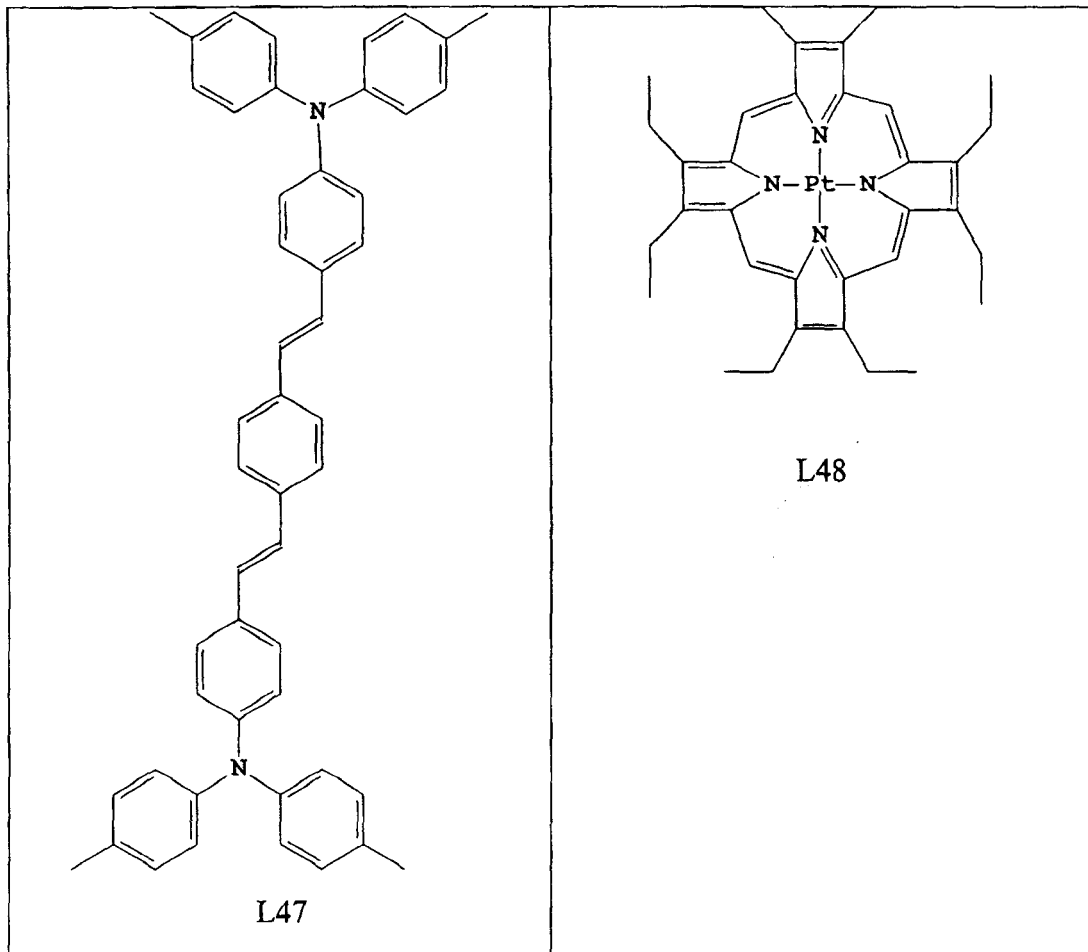
有用的吡啶的例子是2, 2', 2''-(1, 3, 5-亚苯基) 三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

25 希望的荧光性掺杂剂包括以下化合物的衍生物: 蒽、并四苯、占吨、芘、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、pyrilium和thiapyrilium化合物和carbostyryl化合物。有用的掺杂剂的说明的例子包括, 但是不局限于以下:









用于形成本发明的有机EL设备的电子传输层111的优选的薄膜形成材料是金属螯合的oxinoid化合物，包括喹星本身(通常也称为8-羟基喹啉)的螯合物。这类化合物有助于注入和输送电子和显示高水平性能 5 能和易于制造成薄膜的形式两者。考虑的oxinoid化合物的示例是满足前面描述的结构式(E)的那些。

其他电子输送材料包括各种丁二烯衍生物，如公开于US-A-4, 356, 429中的和各种杂环的光学增亮剂，如US-A-4, 539, 507所描述的。满足结构式(G)的吡啶也是有用的电子输送材料。

10 在有些情况下，层109和111可以任选地折叠成单层，其起支持发光和电子传输两者的作用。类似地，层109和107可以任选地折叠成单层，其起支持发光和空穴传输两者的作用。

15 在发光通过阳极时，用于本发明的阴极层113可以由几乎任何导电材料组成。希望的材料具有好的成膜性能，以保证与下面的有机层好的接触，提高低压下的电子注入，并且具有好的稳定性。有用的阴极材料通常包含低功函数金属(<4.0eV)或者金属合金。一种优选的阴极

材料由Mg: Ag合金组成, 其中银的百分比在1到20%范围之内, 如US-A-4, 885, 221所描述的。另一适合类别的阴极材料包括由低功函数金属薄层或者用导电金属的厚层组成的双层。一种这类阴极由LiF薄层继之以Al的厚层组成, 如US-A-5, 677, 572所描述的。其他有用的阴极材料包括, 但是不局限于, 公开于US-A-5, 059, 861; US-A-5, 059, 862; 和US-A-6, 140, 763的那些。

在发光通过阴极观察时, 阴极必须是透明的或者几乎是透明的。对于这类应用, 金属必须是薄的或者必须使用透明的导电氧化物, 或者这些材料的结合。光学透明的阴极已经更详细地描述于US-A-5, 776, 623。阴极材料可以通过蒸发、溅射或者化学蒸汽沉积进行沉积。必要时, 图案化可以通过许多众所周知的方法实现, 包括但不限于, 全面(through)-屏蔽沉积、整体荫罩, 如US-A-5, 276, 380和EP 0 732 868所描述的, 激光烧蚀和选择性的化学蒸汽沉积。

上述有机材料的非图案化沉积, 例如在显示基材18上或者在给体载体上形成有机层38, 可以适当地通过升华作用实现。然而, 有机材料也可以从带有任选的粘结剂的溶剂沉积, 以改进薄膜形成。如果材料是聚合物, 溶剂沉积通常是优选的。要通过升华作用沉积的材料可以从由钽材料组成的升华器“舟皿”蒸发, 例如US-A-6, 237, 529所描述的。注意, 不需要图案化的层可以首先沉积在载体上形成给体元件12, 然后通过未图案化的闪光灯沉积十分近似地升华到基材。需要材料混合物的层可以利用分离的升华器舟皿或者所述材料可以被预混合和从单一舟皿或者给体片材涂覆。

大多数的OLED设备对水分和/或氧气敏感, 因此它们通常在惰性气氛例如氮气或者氩气以及干燥剂例如氧化铝、铝矾土、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或者金属卤化物和高氯酸盐中密封。封装和干燥的方法包括, 但是不局限于描述在US-A-6, 226, 890中的那些。

具体实施方式

实施例

作为间隔元件16的均匀珠粒或者突出部的表征是简单的。在表面粗糙的材料被用作给体载体34时, 在本发明中可以有效使用的材料的表征, 与那些无效的对照, 是更复杂的。观察到, 由用于给体载体34

- 的粗糙载体制造的显示器，与用平滑的用于给体载体34的载体制成的显示器相比，产生较好的像素均匀性和较高的发光效率。为了表征对于改进的EL设备需要的粗糙度，一系列粗糙度改变的载体被用作给体载体34。基材是溶剂流延的聚酰亚胺、热塑性的聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚砜、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。这些载体的样品用近似1大气压的真空保持在平面玻璃板上。彩色牛顿环，其由两个表面的紧密接触所引起，在使用平滑的载体时被看到，但是在使用粗糙的载体时没有看到。表面的粗糙度可以通过如下所述的牛顿环测试进行表征：不同载体的样品由真空保持在平坦的平面玻璃板上。
- 10 在白光反射显微镜下，用数字照相机拍照约3.1mm乘2.3mm的区域，产生300乘225像素的全色牛顿环图象。所述图像使用Adobe Photoshop[®]软件转化为L*a*b*色空间数据。记录a*值的最高和最低值之间的差(Δa^*)，作为由牛顿环所引起的色移的量。这些数据示于表1。

表1

给体载体	可视牛顿环	Δa^*	EL显示质量
热塑性聚酰胺	无	14	很好
聚醚酰亚胺	无	28	好
聚砜	无	31	好
溶剂流延聚酰亚胺	弱	43	好
聚萘二甲酸乙二醇酯	强	88	差
聚对苯二甲酸乙二醇酯	强	93	差

15

给体元件12通过60nm铬的辐射吸收层36的真空淀积在给体载体34上形成，如表1中表明的。在其上真空淀积10nm厚的2-叔丁基-9,10-双(2-萘基)蒽(TBADN)层，继之以0.1nm的化合物L2(TBP)，以形成有机层38。

20

在干净的玻璃基板上用40到80nm铟锡氧化物(ITO)真空淀积和图案化以形成阳极。然后在ITO上真空淀积75nm的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)。该玻璃/ITO/NPB构造构成显示器基材18。前面描述的给体元件12的TBP层置于与显示器基材18的NPB层接触和通过使用真空固定就位在给体元件12和显示基材18之间。

25

激光转移从给体元件12到显示基材18通过用红外光束在830nm通

过给体载体34辐射来进行。光束尺寸对于 $1/e^2$ 点为大约16微米乘80微米。通过反射镜电流计22的光束扫描通过F- θ 透镜20进行，其与光束的长轴平行以产生扫描行。停延时间为29微秒，功率密度为 $\sim 300\text{mw}$ 。给体斑点转移通过平移显示基材18和给体元件12垂直于光束扫描行每扫描行6微米来进行。转移的有机材料44构成设备发光层并且发射蓝色光。

在转移的发光层上，真空淀积40nm化合物C0-1的层以形成电子传输层。继之以共沉积20nm的银加200nm的镁以形成阴极。

在施加9V时，观察到蓝色发射。如上制备对照样品，但是没有激光转移层。在对照上施加9V产生由于从C0-1的发射产生的均匀绿色辉光。用蓝色发光层制备的实施例的发射质量通过蓝色发射的均匀性判断并且在图1中给出。非均匀的转移生产杂色状态。该杂色归因于色彩(绿色和蓝色)和总体光强两者的改变。均匀性数据示于表1，连同牛顿环试验数据。该表显示， Δa^* 值，来自在此定义的牛顿环测试，低于约80对于用于显示载体34的适合粗糙的材料是需要的，和更优选， Δa^* 应该小于约50。

本发明的其他特点包括以下。

通过未图案化汽相沉积沉积空穴传输层和电子传输层的方法。

给体元件在给体载体和要被转移的有机材料之间还包括辐射吸收层的方法。

间隔元件整体地作为给体载体的一部分形成的方法。

用于制造有机场致发光设备的给体元件，包括：

- a) 给体载体；
- b) 在所述给体载体上提供的辐射吸收层；
- 25 c) 包括要被转移到所述显示基材的材料的至少一个有机层；和
- d) 间隔元件；

其中，间隔元件作为所述给体载体或者辐射吸收层的一部分提供。

其中间隔元件为1到100微米高的给体元件。

30 其中间隔元件作为给体载体的一部分提供的给体元件。

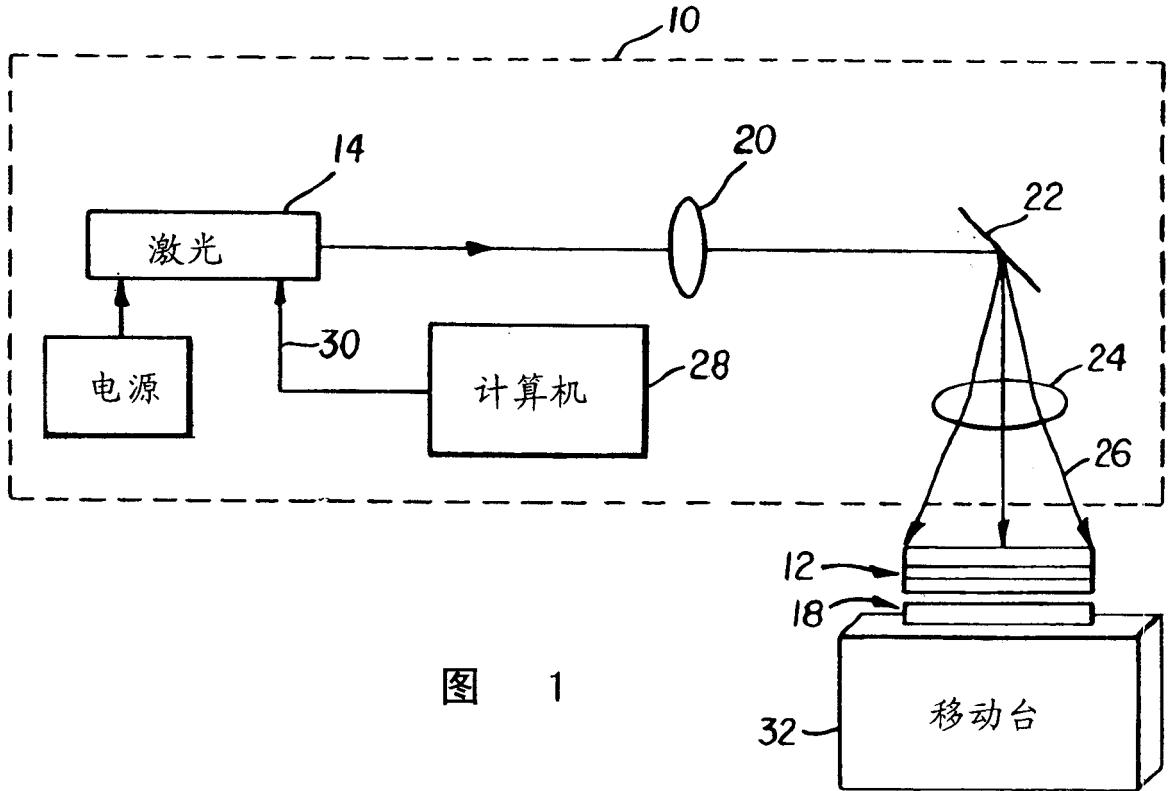


图 1

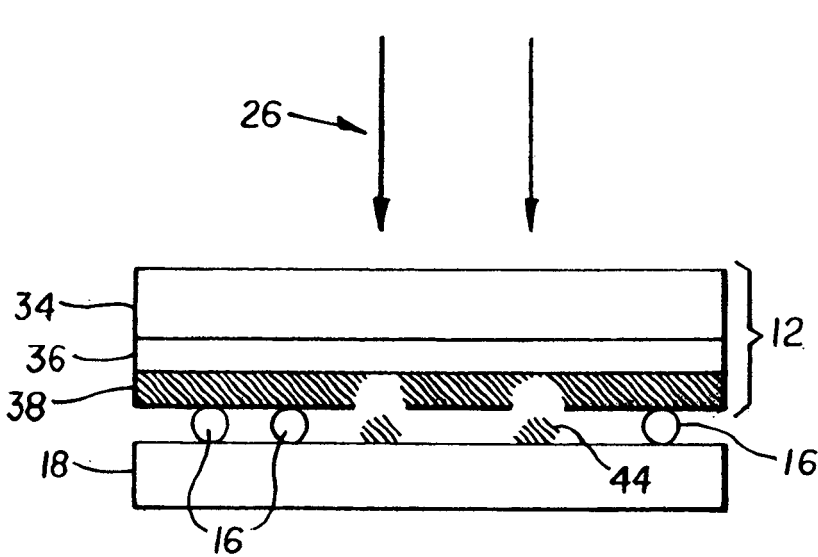


图 2

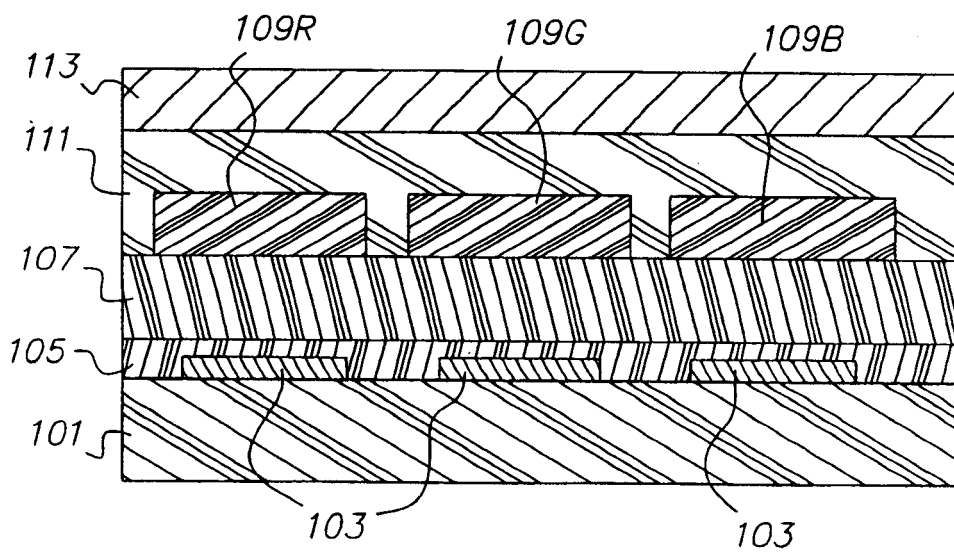


图 3

专利名称(译)	使用间隔元件生产场致发光显示设备		
公开(公告)号	CN1436026A	公开(公告)日	2003-08-13
申请号	CN03101999.4	申请日	2003-01-30
[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	MS博贝里 LW图特 MW库尔弗 邓青云		
发明人	M·S·博贝里 L·W·图特 M·W·库尔弗 邓青云		
IPC分类号	H05B33/10 H01L27/32 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H01L51/56 H05B33/12 G03F7/00 G09F9/30		
CPC分类号	H01L51/0009 H01L51/0059 H01L51/0078 H01L51/0089 H01L51/0085 H01L51/0055 H01L51/0069 H01L51/0013 H01L51/56 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0087 H01L51/0064 H01L51/0058 H01L51/0056 H01L27/3211 C23C14/048		
代理人(译)	王景朝		
优先权	10/060837 2002-01-30 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

制造有机场致发光显示设备的方法，所述有机场致发光显示设备具有配置在显示基材上的像素的阵列，该方法包括单独地或者作为给体元件或者显示基材的一部分提供间隔元件。然后将辐射诱导热转移用于从所述给体元件转移有机材料到所述显示基材。

