[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
B41J 2/455 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03101992.7

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100416849C

[22] 申请日 2003.1.30 [21] 申请号 03101992.7

[30] 优先权

[32] 2002. 1.30 [33] US [31] 10/060670

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·S·伯贝里 L·W·图特

M·W·卡尔弗 C·W·邓

[56] 参考文献

US4965242A 1990.10.23

US6284307B1 2001.9.4

US5688551A 1997.11.18

US2001/0000744A1 2001.5.3

US5851709A 1998.12.22

审查员 钱丹娜

[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 2 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称

制造电致发光显示器件的方法

[57] 摘要

一种用于制造具有在显示器基底上分布的像素阵列的有机电发光显示器件的方法，包括提供被加热到要求温度的给体元件和显示器基底。 然后使用辐射引致的热转移将有机材料从给体元件转移至显示器基底。

1. 一种用于制造具有在显示器基底上分布的像素阵列的有机电发光显示器件的方法，包括以下步骤:

a)在显示器基底上提供第一电极阵列;

b)提供包含给体载体、在给体载体上面的辐射吸收层和在辐射吸收层上面的至少一种有机层的给体元件，其中该有机层包括将要转移至显示器基底的材料;

c)将给体元件放置在向采用第一电极阵列形成图案的显示器基底传递的相关位置上;

d)在转移有机层之前，在大于30℃和小于150℃的温度范围内加热显示器基底或给体元件或两者;

e)使用具有足够功率和所需的光点大小的激光束在给体元件的辐射吸收层上聚焦和扫描，使有机层的经由选择的部分发生从给体元件至与在显示器基底上的像素相应的指定区域的转移，所述显示器基底与第一电极电气连接; 和

f)在显示器基底上的转移的有机部分的上面提供第二电极。

2. 权利要求1的方法，其中加热步骤包括将给体元件和显示器基底两者加热至相同的温度。

3. 权利要求1的方法，其中加热步骤包括将给体元件和显示器基底两者加热至不同的温度。

4. 权利要求1的方法，其中温度范围大于40℃和小于130℃。

5. 权利要求1的方法，其中在转移之前和转移期间都实施加热步骤。

6. 权利要求1的方法，其中通过与显示器基底接触的加热元件提供加热步骤。

7. 权利要求1的方法还包括重复步骤b) - e)以转移产生不同彩色的有机发光层，从而提供全色显示器件。

8. 一种用于制造具有在显示器基底上分布的像素阵列的有机电发光显示器件的方法，包括以下步骤:

a)在显示器基底上提供第一电极阵列;

b)提供含有至少一种有机层的给体元件，该有机层含有将被转移至显示器基底的材料;

c)将给体元件放置在向采用第一电极阵列形成图案的显示器基底传递的相关位置上;

d)在转移有机层之前，在大于30℃和小于150℃的温度范围内加热显示器基底或给体元件或两者;

e)使用具有足够功率和所需的光点大小的激光束在给体元件上聚焦和扫描，使有机层的经选择的部分发生从给体元件至与在显示器基底上的像素相应的指定区域的转移，所述显示器基底与第一电极电气连接；和

f)在显示器基底上的转移的有机部分的上面提供第二电极。

9. 一种用于制造有机电发光显示器件的方法，包括以下步骤:

a)提供具有至少一种第一电极的显示器基底;

b)提供含有至少一种有机层的给体元件，该有机层含有将被转移至显示器基底的材料;

c)将给体元件放置在向采用第一电极阵列形成图案的显示器基底传递的相关位置上;

d)在转移有机层之前，在大于30℃和小于150℃的温度范围内加热显示器基底或给体元件或两者;

e)提供具有足够功率和对在给体元件上所需区域的辐射，使有机层的经选择的部分发生从给体元件至与第一电极或电极组电气连接的显示器基底的转移；和

f)在显示器基底上的一部分或全部的转移有机部分的上面提供第二电极。

制造电致发光显示器件的方法

技术领域

本发明涉及制造有机电致发光器件的方法，更具体地讲，涉及使用辐射引致有机材料的热转移以制造显示元件。

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。基本的有机 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 介质中可能存在的其他有机层通常负责促进电子传输，例如空穴传输层(用于空穴传导)或电子传输层(用于电子传导)。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 介质精确形成图形的方法。

电致发光像素通常是通过荫罩技术在显示器上形成的，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±5 μm)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取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 等人的方法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。

采用无图案形成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。然而，已经发现通过激光转移的有机显示材料的性能可能次于通过常规的汽相淀积方法淀积的有机显示材料的性能。这些性能包括均匀性、效能和稳定性。因此，为了充分利用由辐射引致的热转移所提供的图案形成的优点，仍然需要提高转移材料的性能。

本发明的一个目的是提供一种使有机EL介质形成图案，而没有常规的光刻法或荫罩法的局限性的方法。

本发明的另一个目的是提供一种用于高图案形成分辨率、全色、有机EL显示器的改进方法。

本发明的另一个目的是提供一种用于高分辨率彩色EL显示器的图案形成方法，而没有机械的精确对齐的限制并允许动态地对齐和简单的图案变化。

本发明的还一个目的是提高有机EL显示器的效能和使用寿命。

通过用于制造具有在显示器基材上分布的像素阵列的有机电致发光显示器件的方法实现了这些目的，该方法包括以下步骤：

a)在显示器基底上提供第一电极阵列；

b)提供包含给体载体、在给体载体上面的辐射吸收层和在辐射吸收层上面的至少一种有机层的给体元件，其中该有机层包括将要转移至显示器基底的材料；

c)将给体元件放置在向采用第一电极阵列形成图案的显示器基底转移的相关位置上；

d)在转移有机层之前，在规定温度范围内加热显示器基底或给体

元件或两者；

e)使用具有足够功率和所需的光点大小的激光束在给体元件的辐射-吸收层上聚焦和扫描，使有机层的经选择的部分发生从给体元件至与在显示器基底(其与第一电极电气连接)上的像素相应的指定区域的转移；和

f)在显示器基底上的转移的有机部分的上面提供第二电极。

优点

本发明提供的优点在于在辐射引致的热转移之前的加热步骤获得了具有较高效能和较高稳定性的有机EL显示器。本发明特别适用于制造具有高质量、良好效能和稳定性的全色、有机EL显示器。通过采用激光束扫描的刻印，能够获得彩色像素的微细精确的图案，使制造高分辨率显示器成为可能。

附图说明

图1示出一种装置的示意图，该装置可用于将部分有机层从给体元件转移至显示器上；

图2是更详细地描述显示器基底和具有加热元件的给体元件的横剖面视图；和

图3示出全色有机电发光显示器件的横剖面示意图。

具体实施方式

现在转向图1，这里示出了根据本发明的用于将材料从给体转移元件(以下将其称为给体元件12)上转移至显示器基底18的激光刻印设备。刻印设备10的激光器14能够是二极管激光器或任何能产生激光束26的其它大功率激光器。在本发明中可以同时地使用一个以上的激光器或激光束。为了激光束的扫描而需提供激光束26和给体元件12之间的相对运动，包括可移动镜面的光检流计22将激光束扫描通过f －θ镜头24形成X方向上的一条线。本领域的技术人员将理解，也可以通过其它种类的可移动镜，例如带有镜面的旋转多面体，或通过其它器件例如旋转衍射光栅完成激光束的扫描。

在图1示出的实施方案中，给体元件12和显示器基底18通过移动平台32在Y方向(其与该扫描线成直角)上移动，使全部区域都能被扫描到。采用出自计算机28的指令通过激光功率控制线30控制在扫描中任一点的光束强度。或者，能够通过激光光学领域的技术人员熟知的

单独的调制器，例如声光调制器(未示出)，控制激光束的强度。在一个可供选择的实施方案中，能够使基底保持固定而使激光器移动或使其光束改变光方向。重要的特点在于，为了使全部区域能够扫描到，在激光束和显示器基底之间存在相对运动。

如图2所示，将给体元件12放置在向显示器基底18转移的相关位置上。以下更详细地论述给体元件12和显示器基底18的结构、材料和制造。通过夹持，施加压力、粘合剂等可以将给体元件12和显示器基底18固定在该位置上。优选在惰性气氛，例如氮气或氩气或真空下发生转移。在一个优选实施方案中，在给体元件和需要对其转移物质的那部分显示器基底之间保持有间隙。

当光检流计22用激光束扫描时，f-θ镜头24将该激光束在给体元件12的辐射吸收层36上聚焦。激光束必须具有足够的功率将辐射吸收层36加热至足够高的温度以使有机层38中的材料转移至显示器基底18，由此形成转移有机层44。在一个实施方案中，在有机层38中的材料局部或全部汽化凝聚在显示器基底18上使转移得以发生。由f-θ镜头24所造成的光点大小规定了将转移的有机层的区域。这里的配置应使得，当激光束具有足够的功率进行给定速度的扫描时，光点大小使来自发光层被照射部分的材料有选择地从给体元件转移至显示器基底上与像素相应的指定区域上。在图2中，激光束被表示为两个有间隔的箭头。为了方便说明起见，应该清楚，激光束26实际上一直在两个不同位置之间移动，在该位置上它被开启用于转移部分的有机层38。

在一个优选实施方案中，当通过来自计算机28的指令调制激光功率时，通过光检流计22光束连续地扫描给体元件12。入射在给体元件12上的激光功率的调制使在有机层38中的有机物质以可选择的量在经选择的扫描区域里转移至显示器基底18上。在一个优选实施方案中，在有机层38中的大部分或全部材料被转移至基底18。

该激光器14可以是红外固态激光器，钕钇铝石榴石激光器或任何其它能提供足够功率使有机层的转移得以实现的激光器。必需的功率取决于光吸收层的吸收与激光器波长之间的匹配。如同在与David Kessler等人为同一受让人的US-A-6,252,621中的教导，当使用低成本的多模激光器时，射束形状可以是椭圆的以允许刻写出细线，其中公开的内容在此引入作为参考。

为了造出多色或全色显示器，在完整地制造有机EL器件时，对于分隔的像素区域使用具有能产生不同彩色光的不同有机层38的不同给体元件12重复该过程。

在该优选实施方案中，在转移过程中使用的给体元件12包含对激光能透射的给体载体34，能将激光转换成热的辐射吸收层36，和将被转移的有机层38。在个别的实施方案中，有机层38也可作为辐射吸收层，而层36可以去掉。或者，载体34也可作为辐射吸收层，而可以去掉单独的层36。可以在US-A-4,772,582中发现可用于本发明的给体载体和辐射吸收材料的实例。给体载体必须能够在光变热引起的转移期间保持其结构完整性。另外，给体载体必须能够在一个表面上接收比较薄的有机给体材料的涂层，而且在对该涂敷载体期望的贮存期间里维持涂层不退化。满足这些要求的载体材料包括，例如，玻璃、金属箔、塑料(聚合物)箔(其玻璃化转变温度值比在转移时载体预期的温度值高)，和纤维增强塑料箔。优选塑料箔。在依照已知的工程方法选择合适的载体材料时，应该认识到，当使经选择的载体材料成形为在实施本发明中使用的给体载体时，应对其某些方面作进一步的考虑。例如，在采用可转移的有机物质预涂覆之前，该载体可能要求进行多步骤的清洗和表面处理过程。

在辐射吸收层36中使用的材料可以是一种染料，例如在US-A-5,578,416中列举的染料，或一种颜料例如炭黑。辐射吸收层可以是金属，例如铬、镍或钛，或是凭借抗反射性能而吸收辐射的层堆叠材料。主要标准在于，光吸收层的吸收在具有足够高的光密度的激光辐射的波长上进行，以吸收大部分激光，由此产生足够的热以便造成有机层的转移。众所周知，这种转移取决于激光器的能量密度、光点大小、光束叠加和其他因素。通常，光吸收层的光密度应该至少为0.1(~20%的光被吸收)。

本发明的一个重要特点是引入了对于给体元件12和显示器基底18进行加热的元件16。该加热元件16能够对给体元件12和显示器基底18提供相同或不同的温度。这些温度的范围应该大于30℃和小于150℃，更优选地，大于40℃和小于130℃。该温度不应该超过有机材料的蒸发温度。应该在有机层38的转移之前实施加热步骤。已经发现在有机层38的转移之前和转移期间实施加热步骤都是有利的。由加热元件16

给予的优点在于通过本发明中说明的方法制备的显示器件成品的效能和稳定性。尽管在目前还不完全了解本改进的全面的机理，在用激光转移有机层38期间，看来好像较高温度能提供转移有机层44材料的更均匀的分布和更好的活性。无论改进机理的详情如何，可以看出由本发明的方法制得的显示器比在制造中不加热的那些显示器具有更高的效能和更好的稳定性。

加热元件16可以是具有嵌入电阻式加热元件的金属块，或是在该块内循环加热流体的装置，或是任何其它方便的加热该块的方法。在一个有用的实施方案中，将加热元件16放在与显示器基底18接触的位置。加热元件16可以是移动平台32的一部分，或是与它相连。加热元件16也可以由采用红外或可见光辐射加热的设备组成。

虽然在上述说明中采用激光进行有机材料的选择性沉积，应该认识到并不限于在这个实施方案中使用加热元件16。在使用任何类型的辐射加热给体元件以便造成有机材料的汽化转移时(无论图案形成与否)，使用加热元件16都是有利的。这包括，例如，使用闪光灯、红外线加热器、通入电流用电阻加热给体元件层等方法使有机材料发生无图案形成的或大面积的转移。能够使用任何局部加热的方法，包括但不限于在闪光灯和给体之间采用光学掩模，进行选择性沉积。在所有的这些情况中，使用加热元件16提供了与激光引致热转移类似的优点。

以下提供对用于有机EL显示器的显示器基底18，有机材料的一般说明和其他有关信息。

本发明能够采用大部分的OLED(有机发光二极管)器件构型。这些包括含有单一的阳极和阴极的非常简单的结构到更复杂的器件，例如包含了形成像素的阳极和阴极的正交阵列的被动式矩阵显示器，和其中每个像素各自独立地，例如用薄膜晶体管(TFT)控制的主动式矩阵显示器。本发明在应用于全色显示器件的制造时是最有利的。

有许多本领域已知的有机层的构型，本发明能够成功地在其中实施。典型的，但不是限制性的结构可见图3，它由基质101、各自独立地可寻址的阳极103、任选的空穴注入层105、空穴传输层107、发光层109(对发红光像素其进一步定义为109R，对发绿光像素定义为109G，对发蓝光像素定义为109B)、电子传输层111和阴极层113(其可

以是或不必是各自独立地可寻址的)组成。以下对这些层详细描述。应指出，做为选择，基质也可以位于邻近阴极处，或基质实际上可以构成阳极或阴极。邻近于基质形成的电极通常称为第一电极，而在有机EL材料已经淀积以后形成的电极通常称为第二电极。第一电极通常以构成RGB像素的图案阵列方式形成。如果需要低工作电压，有机层的总组合厚度优选小于500 nm。

按照本发明的层转移，也就是通过辐射引致的热转移，可以是上述中的任何一种。按照本发明转移的至少一个层是发光层，并且是在第一电极的图案阵列上面以立体构成的方式形成，以此建立具有所需彩色，例如红色的像素阵列。这些第一电极与转移的发光层或者直接或者通过中间层例如空穴传输层实现电气连接。同样地，按照本发明的方法涂敷的其它发光层形成其他颜色像素，例如绿色和蓝色的阵列。通过在给体元件12上涂敷多个层，多个层或材料可以转移至显示器基底18。取决于条件，这种转移可以在没有层混合、局部层混合或完全层混合的情况下发生。不需要形成精确图案的其它层可以通过下述许多方法涂敷。在一个有用的实施方案中，通过激光转移使在每个像素上的发光层淀积，而通过使用常规的升华方法覆盖其它层。

取决于预定的光发射方向，基质101可以是能透射光的或者是不透光的。考虑到EL发射穿过基质，能透射光的性质是合乎需要的。在这些情况下通常使用透明玻璃或塑料。对于其中EL发射预定穿过上部电极的操作，下部载体的透射特性就不重要了，因此可以是能透射光的，吸收光的或反射光的。在这种情况下使用的基质包括，但不限于，玻璃、塑料、半导体材料、陶瓷、和电路板材料。当然，在这些器件构型中必须提供透光的上部电极。

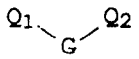
导电的阳极层103通常在基质上面形成，在EL发射预定穿过阳极时，其对于所考虑的发射应该是透光的或基本上透光的。在本发明中使用的普通透光阳极材料是氧化铟锡(ITO)和氧化锡，但是能工作的其它金属氧化物包括但不限于，掺铝-或掺铟-氧化锌(IZO)，氧化镁铟，和氧化镍钨。除了这些氧化物，金属氮化物例如氮化镓，和金属硒化物例如硒锌矿，和金属硫化物例如硫化锌可在层103中使用。对于EL发射预定穿过上部电极的工况，层103的透射特性是不重要的，因而可以使用任何导电的材料，透光的、不透光的或反射的。对于这

种工况的导体实例包括，但不限于，金、铱、钼、钯和铂。典型的阳极材料，透射的或者是不透射的，逸出功为4.1eV(电子伏特)或更高。所需的阳极材料通常使用任何合适的方法例如蒸发、溅射、化学蒸汽淀积或电化学方法淀积。可以采用众所周知的光刻技术使阳极形成图案。

虽然不一定总是必需的，常常有用的是，在阳极103和空穴传输层107之间提供空穴注入层105。空穴注入材料可以用来改进后生成的有机层的膜形成性质和有利于空穴注入空穴传输层。在空穴注入层中使用的合适的材料包括但不限于，在US-A-4,720,432中所描述的卟啉化合物和在US-A-6,208,075中所描述的等离子体淀积氟碳聚合物。据报告在有机EL器件中使用的可供选择的空穴注入材料见述于EP 0 891 121 A1和EP 1 029 909 A1。

有机EL器件的空穴传输层107含有至少一种空穴传输化合物，例如芳族叔胺，其中后者被了解是含有仅与碳原子(该碳原子中的至少一个是芳环的成员)键合的至少一个三价氮原子的化合物。芳族叔胺的一种形式可以是芳基胺，例如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚合芳胺。对于示例性的单体三芳基胺，Klupfel等人在US-A-3,180,730中有说明。其它合适的用一个或多个乙烯基基团取代的和/或含有至少一个含活性氢基团的三芳基胺公开在Brantley等人的US-A-3,567,450和US-A-3,658,520中。

一种更优选的芳族叔胺类是在US-A-4,720,432和US-A-5,061,569中描述的包括至少两个芳族叔胺部分的那些。这些化合物包括由结构式(A)所表示的那些。

A 

其中：

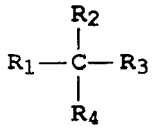
Q_1和Q_2各自独立地是经选择的芳族叔胺部分；和

G是碳-碳键的连接基，例如亚芳基、环亚烷基、或亚烷基。

在一个实施方案中，Q_1或Q_2中的至少一个含有多环的稠环结构，例如萘。当G是芳基时，它方便地是亚苯基、亚联苯基或萘部分。

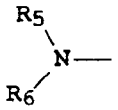
满足结构式(A)并含有两个三芳基胺部分的有用的三芳基胺类由

结构式(B)表示:

B 

其中:

R_1和R_2各自独立地各代表氢原子、芳基、或烷基，或R_1和R_2一起代表完成一种环烷基的原子；和R_3和R_4各自独立地代表芳基，其依次由二芳基取代的氨基(如结构式(C)所示)所取代:

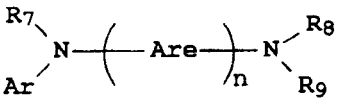
C 

其中:

R_5和R_6各自独立地是经选择的芳基。

在一个实施方案中，R_5或R_6中的至少一个含有多环的稠环结构，例如萘。

另一类芳族叔胺是四芳基二胺。合乎需要的四芳基二胺包括两个例如结构式(C)所示的二芳基氨基基团，其通过亚芳基连接。有用的四芳基二胺包括由结构式(D)所表示的那些。

D 

其中:

每个Are是各自独立地选择的亚芳基，例如亚苯基或蒽部分;

n是1-4的整数；和

Ar、R_7、R_8和R_9是各自独立地选择的芳基。

在一个典型的实施方案中，至少Ar、R_7、R_8和R_9之一是多环的稠环结构，例如萘。

上述结构式(A)、(B)、(C)、(D)中的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分，每个可以又被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基，和卤素例如氟化物、氯化物和溴化物。各种烷基和亚

烷基部分通常含有约1 - 6个碳原子。环烷基部分可以含有3 - 10个碳原子，但是通常含有五个、六个或七个环碳原子，例如是环戊基、环己基和环庚基的环状结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

空穴传输层可以由单个的芳族叔胺化合物或其混合物形成。具体地说，可以将三芳基胺，例如满足结构式(B)的三芳基胺，与例如结构式(D)所示的四芳基二胺结合使用。当三芳基胺与四芳基二胺结合使用时，后者的位置是作为在三芳基胺与电子注入和传输层之间的插入层。有用的芳族叔胺的说明性例子如下:

1,1-双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)环己烷

1,1-双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷

4,4′-双(二苯基氨基)四联苯

双(4-二甲氨基-2-甲基苯基)-苯基甲烷

N,N,N-三(对-甲苯基)胺

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

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-苯基咔唑

4,4′-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯

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 (NPB)

4,4′-双[N-(3-苊基)-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

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

4,4′-双[N-(2-并四苯基)-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-(1-蒽基)-N-苯基氨基]联苯

2,6-双(二-对-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

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-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

另一类有用的空穴传输材料包括在EP 1 009 041中所描述的多环芳烃化合物。另外，可以使用聚合的空穴传输材料，例如聚(N-乙烯基咔唑) (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。

如同在US-A-4,769,292和US-A-5,935,721中更充分地描述的，有机EL元件的发光层(LEL)109含有发光的或荧光的物质，作为电子空穴对在该区域内再结合的结果在这里产生电致发光。发光层可以由单一的材料组成，但是更通常是由用客体化合物或化合物掺入的宿主材料组成，在这里光发射主要地来自于掺杂物并可以具有任何彩色。在发光层中的宿主材料可以是如以下定义的电子传输材料，如上定义的空穴传输材料，或支持空穴电子再结合的别的材料或材料的组合。掺杂物通常选自高荧光染料，而不是磷光性的化合物，例如在WO 98/55561，WO 00/18851，WO 00/57676和WO 00/70655中所描述的过渡金属复合物也是有用的。掺杂物通常以0.01 - 10重量%涂敷进入宿主材料。不同的宿主/掺杂物组合物用于不同的发光像素。

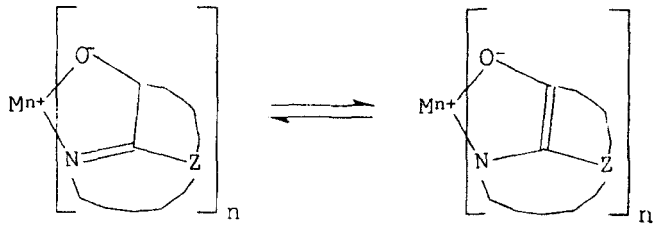
选择一种染料作为掺杂物的重要相关条件是比较能带隙，其定义为分子中最高占有分子轨道和最低空分子轨道之间的能量差异。对于从宿主至掺杂物分子的有效能量转移，必要条件在于掺杂物的能带隙小于宿主材料的能带隙。

已知有用的宿主和发射分子包括但不限于，在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中公开的那些。

8-羟基喹啉的金属复合物和类似衍生物(结构式E)构成一类能够支持场致发光的有用的主体化合物，并且它特别适用于发射比500 nm长的波长的光，例如绿光、黄光、橙色光和红光。

E



其中:

M代表金属;

n是1 - 4的整数; 和

Z在每个具体场合各自独立地代表完成具有至少两个稠合芳环的核的原子。

由上所述，很明显该金属可以是单价的，二价的，三价的或四价的金属。该金属可以是碱金属，例如锂、钠或钾; 碱土金属，例如镁或钙; 土族金属，例如铝或镓，或过渡金属例如锌或锆。通常已知是有用的螯合金属的任何单价的，二价的，三价的或四价的金属都可以使用。

Z完成含有至少两个稠合芳环的杂环核，其中至少一个是吡咯环或吡嗪环。另外的环，包括脂族环和芳环两者，如果需要，可以与该两个需要的环稠合。为避免加入的分子体积太大而不能改进功能，环原子的数目通常保持在18或更少。

有用的螯合喔星(oxinoid)化合物如下:

CO - 1 : 铝三喔星[亦称，三(8-喹啉醇)铝(III)，亦称ALQ]

CO - 2 : 镁双喔星[亦称，双(8-喹啉醇)镁(II)]

CO - 3 : 双[苯并{f}-8-喹啉醇]锌(II)

CO - 4 : 双(2-甲基-8-喹啉醇)铝(III)-μ-氧代-双(2-甲基-8-喹啉醇)铝(III)

CO - 5 : 铟三喔星[亦称，三(8-喹啉醇)铟]

CO－6：铝三(5-甲基喹星)[亦称，三(5-甲基-8-喹啉醇)铝(III)]

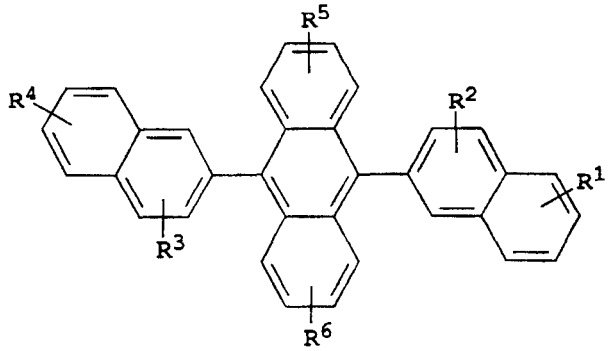
CO－7：锂喹星[亦称，(8-喹啉醇)锂(I)]

CO－8：镓喹星[亦称，三(8-喹啉醇)镓(III)]

CO－9：锆喹星[亦称，四(8-喹啉醇)锆(IV)]

9,10-二-(2-萘基)蒽的衍生物(结构式F)构成一类能够支持电致发光的有用的宿主化合物，并且它特别适用于发射比400nm长的波长的光，例如蓝光、绿光、黄光、橙色光或红光。

F



其中:

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5和R^6代表一个或多个在每个环上的取代基，其中每个取代基单独地选自以下基团:

基团1：氢，或1－24个碳原子的烷基;

基团2：5－20个碳原子的芳基或取代芳基;

基团3：完成蒽基的稠合芳环所需的4－24个碳原子；芘基或苝基;

基团4：完成呋喃基、噻嗯基、吡啶基、喹啉基或其它杂环体系所需的5－24个碳原子的杂芳基或取代杂芳基;

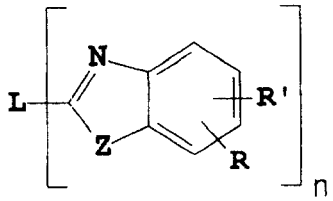
基团5：1－24个碳原子的烷氧基氨基、烷基氨基或芳基氨基;和

基团6：氟、氯、溴或氰基。

说明性例子包括9，10-二-(2-萘基)蒽和2-叔丁基-9，10-二-(2-萘基)蒽(TBADN)。其它蒽衍生物可在LEL中用作为宿主，包括9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽的衍生物。

吲哚衍生物(结构式G)构成另外一类能够支持电致发光的有用的

宿主，并且它特别适用于发射比400 nm长的波长的光，例如蓝光、绿光、黄光、橙色光或红光。

G 

其中：

n是3 - 8的整数；

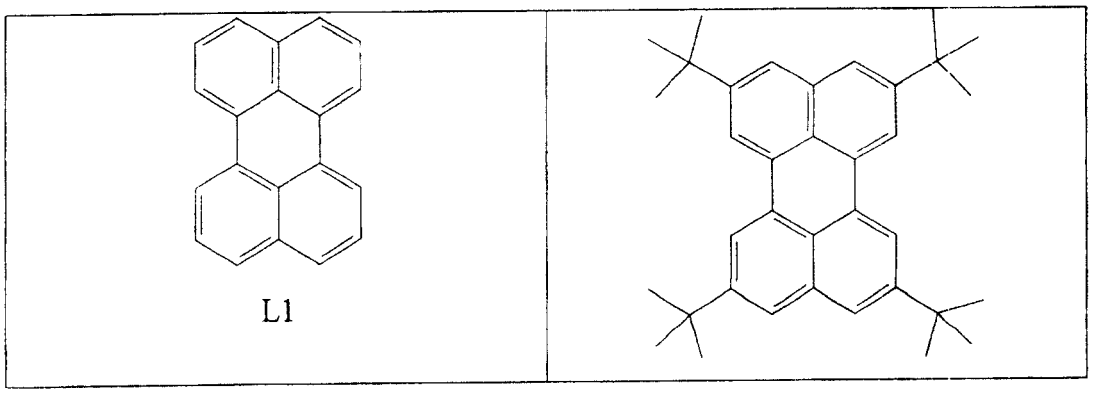
Z是O、NR或S；和

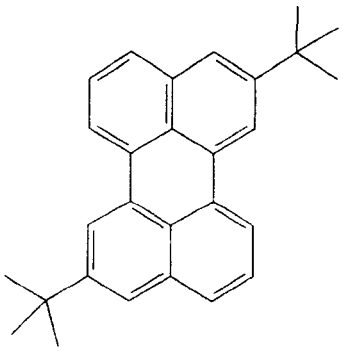
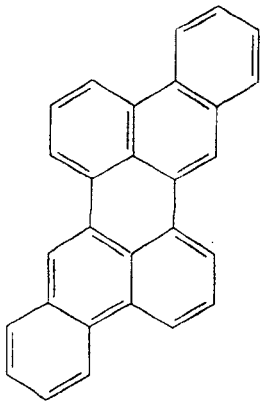
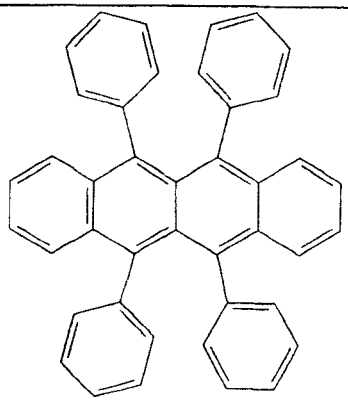
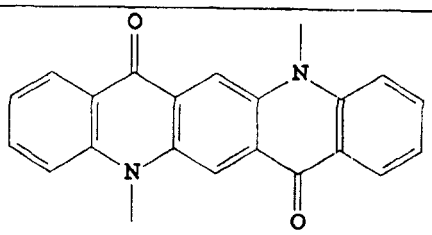
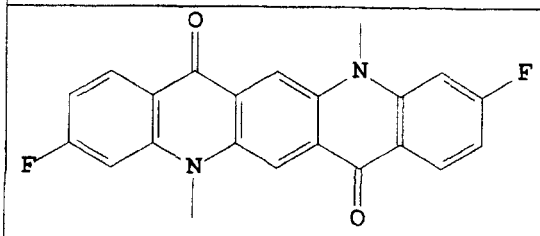
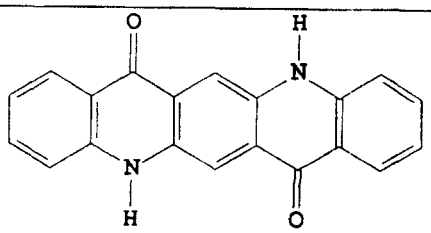
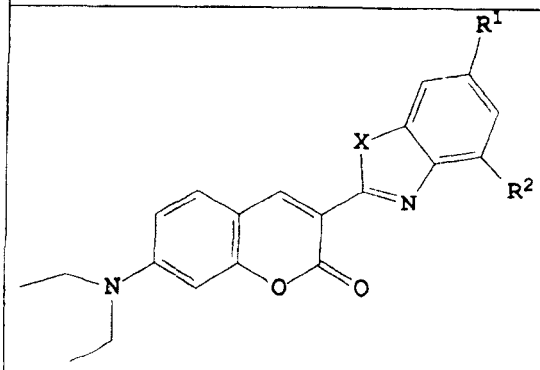
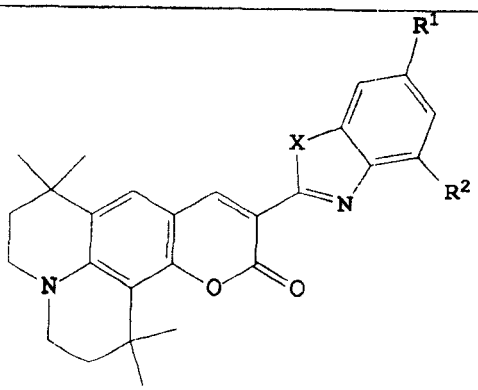
R和R′独立地是氢；1 - 24个碳原子的烷基，例如丙基、叔丁基、庚基等等；5 - 20个碳原子的芳基或杂原子取代芳基，例如，苯基和萘基，呋喃基、噻嗯基、吡啶基、喹啉基和其他杂环体系；或卤素例如氯、氟；或完成稠合芳环所必需的原子；

L是包括烷基、芳基、取代烷基或取代芳基的连接单元，其共轭或非共轭地将多个吲哚连接在一起。

有用的吲哚的实例是2,2′,2″-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]

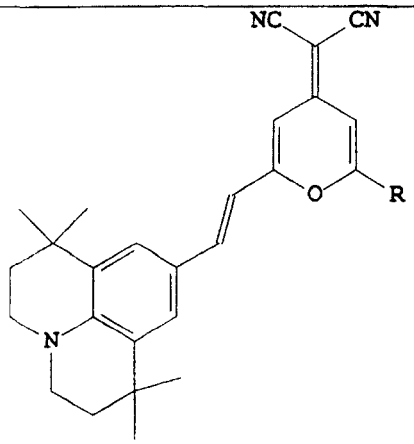
所希望的荧光掺杂物包括蒽、并四苯、氧杂蒽、芘、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶酮、二氰亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃 （pyrilium）和噻喃 （thiapyrilium）化合物，和喹诺酮（carbostyryl）化合物。有用的掺杂物的说明性例子包括，但不限于以下结构式：



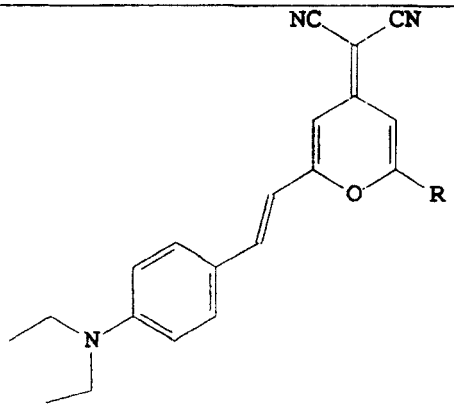
	L2
 L3	 L4
 L5	 L6
 L7	 L8
	

	X	R1	R2
L9	O	H	H
L10	O	H	甲基
L11	O	甲基	H
L12	O	甲基	甲基
L13	O	H	叔丁基
L14	O	叔丁基	H
L15	O	叔丁基	叔丁基
L16	S	H	H
L17	S	H	甲基
L18	S	甲基	H
L19	S	甲基	甲基
L20	S	H	叔丁基
L21	S	叔丁基	H
L22	S	叔丁基	叔丁基

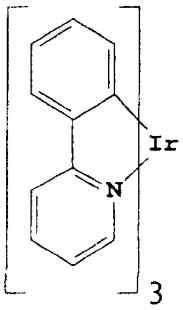
	X	R1	R2
L23	O	H	H
L24	O	H	甲基
L25	O	甲基	H
L26	O	甲基	甲基
L27	O	H	叔丁基
L28	O	叔丁基	H
L29	O	叔丁基	叔丁基
L30	S	H	H
L31	S	H	甲基
L32	S	甲基	H
L33	S	甲基	甲基
L34	S	H	叔丁基
L35	S	叔丁基	H
L36	S	叔丁基	叔丁基



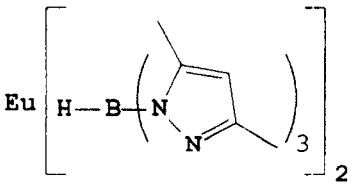
	R
L37	苯基
L38	甲基
L39	叔丁基 (DCJTB)
L40	萘基



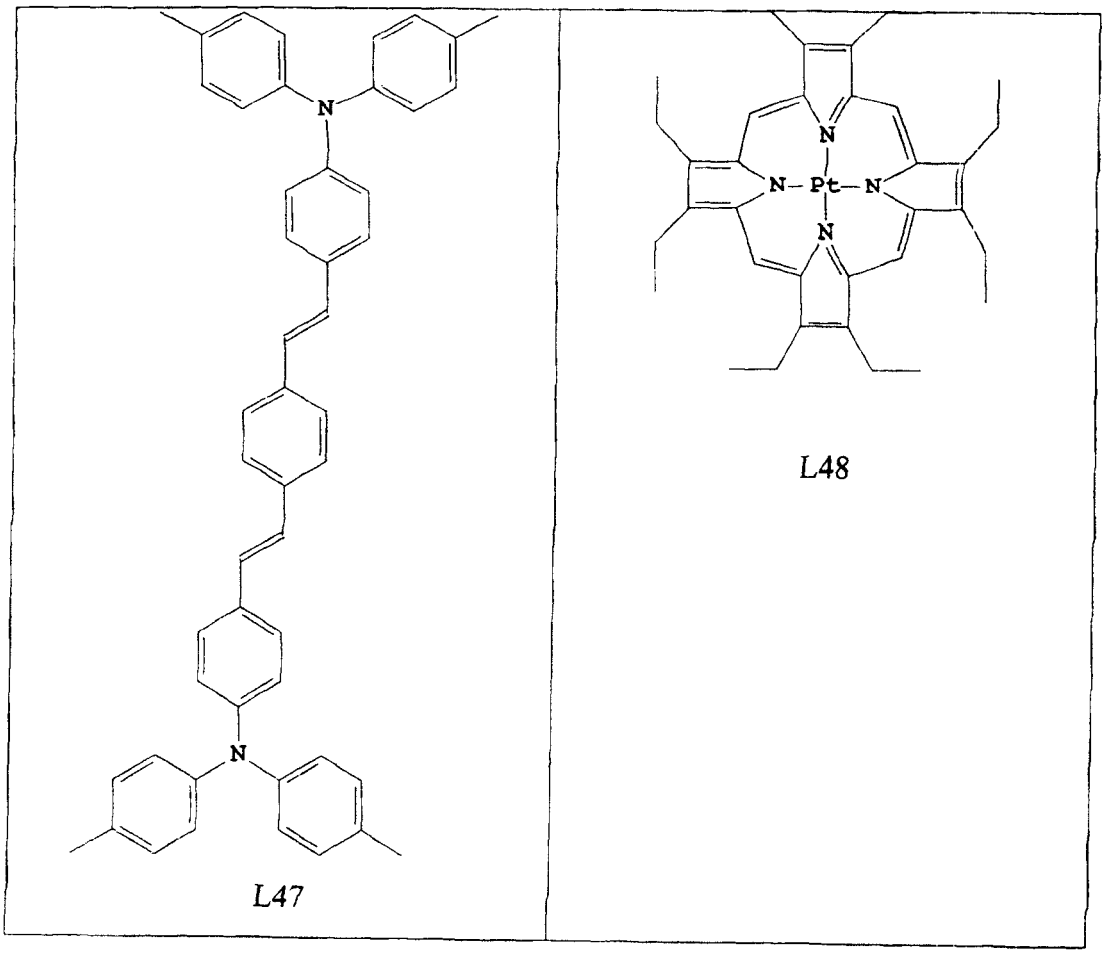
	R
L41	苯基
L42	甲基
L43	叔丁基
L44	萘基



L45



L46



在形成本发明的有机EL器件的电子传输层111中使用的薄膜形式材料优选是金属螯合的喔星化合物，包括喔星本身(通常也称为8-喹啉醇或8-羟基喹啉)的螯合物。这些化合物有助于注入和传输电子，并且既表现出高的性能水平，又能容易地制造成薄膜形式。期待的喔星化合物的示例是满足先前描述的结构式(E)的那些。

其它的电子传输材料包括如在US-A-4,356,429中公开的各种丁二烯衍生物和在US-A-4,539,507中所描述的各种杂环荧光增白剂。满足结构式(G)的吲哚也是有用的电子传输材料。

在有些情况下，层109和111可以任选地瓦解成单层，该单层起着支持发光和电子输送的双重作用。同样地，层109和107可以任选地瓦解成单层，该单层起着支持发光和空穴输送的双重作用。

当发射光穿过阳极时，在本发明中使用的阴极层113可以由几乎任何导电材料组成。所希望的材料具有良好的成膜性能以确保与置于下面的有机层有良好的接触，促进在低压下的电子注入和具有好的稳

定性。有用的阴极材料常常含有低逸出功金属(<4.0 eV)或金属合金。如US-A-4,885,221所描述，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 - 20%范围之内。另外合适的阴极材料类包括由导电金属的厚层覆盖低逸出功金属或金属盐的薄层组成的双层材料。如US-A-5,677,572中所描述，这样的一种阴极由厚的铝层覆盖薄的LiF层组成。其它有用的阴极材料包括，但不限于在US-A-5,059,861; US-A-5,059,862; 和US-A-6,140,763中公开的那些。

当发射光预定通过阴极时，阴极必须是透光的或接近透光的。对于这种用途，金属必须是薄的或人们必须使用透光的导电氧化物，或这些材料的组合。在US-A-5,776,623中已经更详细地描述了透光的阴极。可以通过蒸发、溅射或化学汽相淀积使阴极材料淀积。当需要时，可以通过许多众所周知的方法使图案形成，这包括但不限于，通过掩模淀积，在US-A-5,276,380和EP 0 732 868中所描述的整体荫罩掩模，激光烧蚀和选择性的化学蒸汽淀积。

上述有机材料例如在显示器基底18上的不形成图案的淀积或在给体载体上面有机层38的形成可合适地通过升华完成。然而，也可以采用任选的粘结剂使有机材料从溶剂中淀积出来以改进薄膜的形成。如果该材料是聚合物，通常优选溶剂淀积。通过升华被淀积的材料可以从升华器"舟"中蒸发，这种"舟"常常由例如在US-A-6,237,529中所描述的钽材料组成，应该指出，那些不需要形成图案的层首先淀积在载体上以形成给体元件12，然后在接近基质处通过无图案形成的闪光灯淀积升华。需要混合材料的层可以使用分开的升华器舟，或可以预混合材料然后用单一个舟或给体薄片进行涂敷。

大多数的OLED器件对湿气和/或氧敏感，因此它们通常与干燥剂例如氧化铝、铁铝氧石、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和高氯酸盐一起密封于惰性气氛例如氮或氩气中。密封和干燥的方法包括，但不限于在US-A-6,226,890中描述的那些。

使用以下实施例说明本发明。

实施例

实施例1

通过在125μm聚酰亚胺给体载体上真空淀积60nm铬的辐射吸收层

以形成给体元件。在这种基质上真空淀积2.5nm厚的CO-1(ALQ)层，和0.2nm的L39(DCJTB)，11nm的TBADN和0.6nm的NPB。

通过采用氧化铟锡(ITO)掩模对干净的玻璃基质进行真空淀积使40 - 80nm的透光第一电极(阳极)形成图案。使用等离子体氧蚀刻，然后等离子体沉积约0.1nm CFx，以形成在ITO表面上的空穴注入层。然后真空淀积75nm的NPB空穴传输层。将先前描述的给体元件放在NPB层的上部并采用真空使其获得最紧密的接触。由于给体基质的表面粗糙度大约为2微米高，这种织构使小间隙得以维持。将平台加热至表1指出的温度。

通过采用红外激光光束穿过基质辐射给体元件使发光性材料实现从给体元件至显示器基底的激光转移。光束大小为:对于沿宽束方向的扫描点$1/e^2$是大约16微米乘80微米。在列出的功率密度下，停留时间是27微秒。在希望是红色的区域上实现了转移。

在从给体元件转移来的有机材料上，真空淀积65nm的ALQ层作为电子传输层，然后共淀积20nm的银和200nm的镁作为第二电极(阴极)。对器件的测试包括使恒定电流通过二极管并监控光输出。这些数据可见表1。

表1

显示器基底温度	激光转移功率	发射波长峰值	在20mA/cm^{2}的亮度	100小时以后在20 mA/cm^{2}的亮度
20℃(室温-不加热)	390mw	608	481	305
60℃	390mw	612	488	375

加热至60℃产生的红色色调(发射波长峰值)优于在不加热下产生的红色色调。加热至60℃也获得略微更高的初始亮度。特别应该指出，通过在传输期间进行加热极大地提高了稳定性，这可由其100小时以后更高的亮度来证明。

实施例2

通过在125μm聚酰亚胺给体载体上真空淀积60nm铬的辐射吸收层以形成给体元件。在这上面真空淀积18.7nm厚的ALQ层，18.7 nm的TBADN

和0.2 nm的绿掺杂物L7。使用这些给体制造在先前实施例中描述的发光二极管。在希望是发射绿光的区域上实现了转移。对器件的测试包括使恒定电流通过二极管并监控光输出。这些数据可见表2。

表2

显示器基底温度	转移功率	发射波长峰值	在20mA/cm^{2}的亮度	100小时以后在20 mA/cm^{2}的亮度
37℃	460mw	524	217	162
60℃	460mw	520	215	273

加热至60℃产生的绿色色调(发射波长峰值)优于在37℃产生的色调。稳定性极大地提高了。事实上，通过100小时以后更高的亮度证明:当器件加热到60℃时亮度随着时间的延长而增加。

本发明的其它特点包括以下这些。

本方法中，所述的器件也含有空穴传输层和电子传输层。

本方法中，空穴传输层和电子传输层是采用无图案形成的汽相淀积法淀积的。

本方法中，给体元件也含有在给体基质和被转移的有机材料之间的辐射吸收层。

本方法中的温度范围是大于40℃和小于130℃。

本方法中，在转移之前和转移期间都实施加热步骤。

本方法中，通过与显示器基底接触的加热元件提供加热步骤。

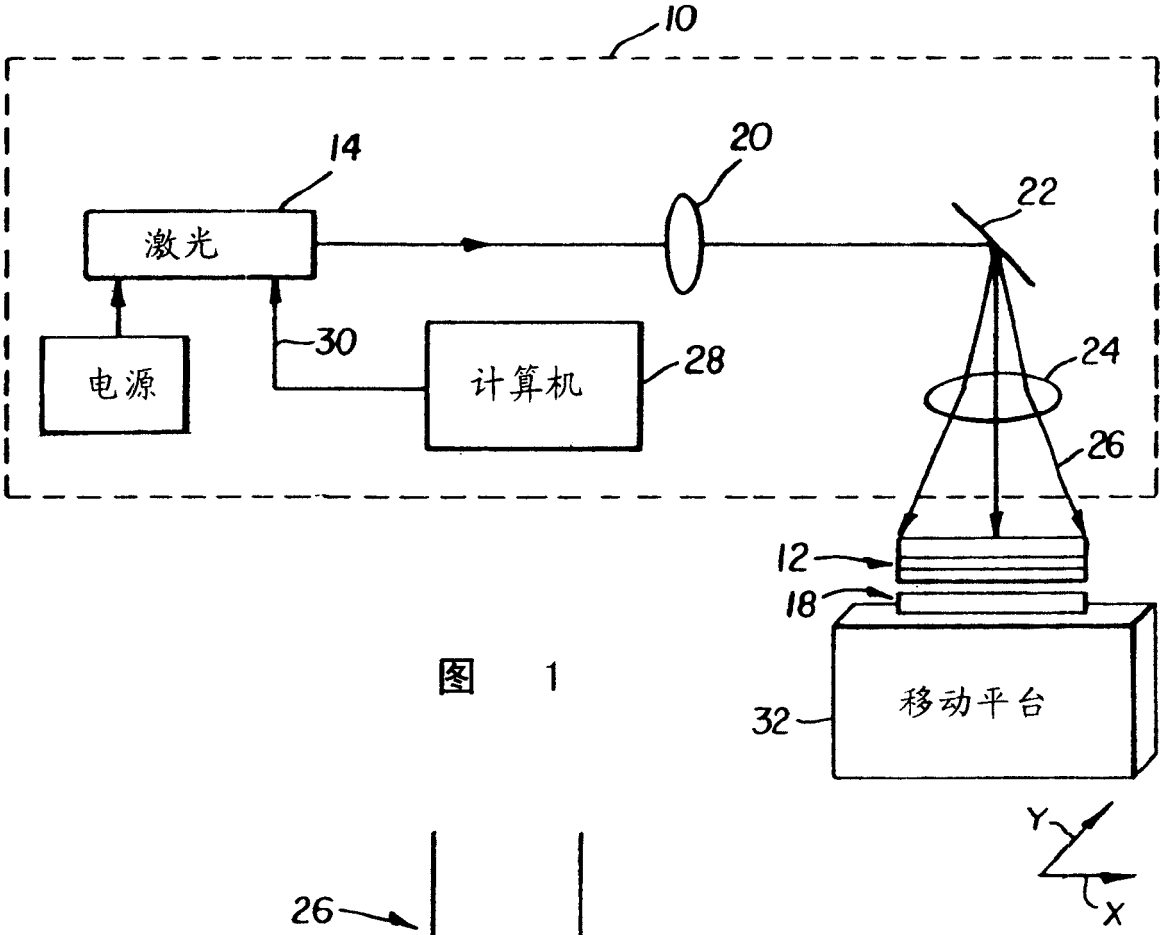

10
14
激光
20
22
电源
30
计算机
28
24
26
12
18
移动平台
32
Y
X

图 1

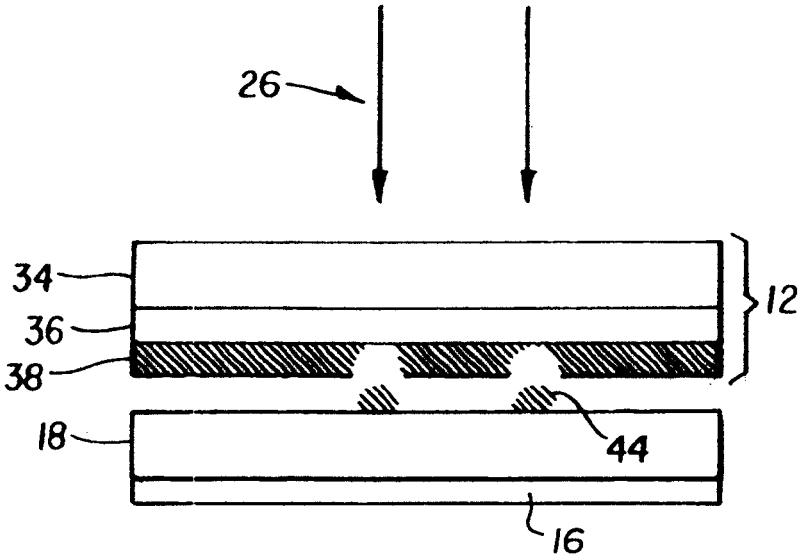

26
34
36
38
12
18
44
16

图 2

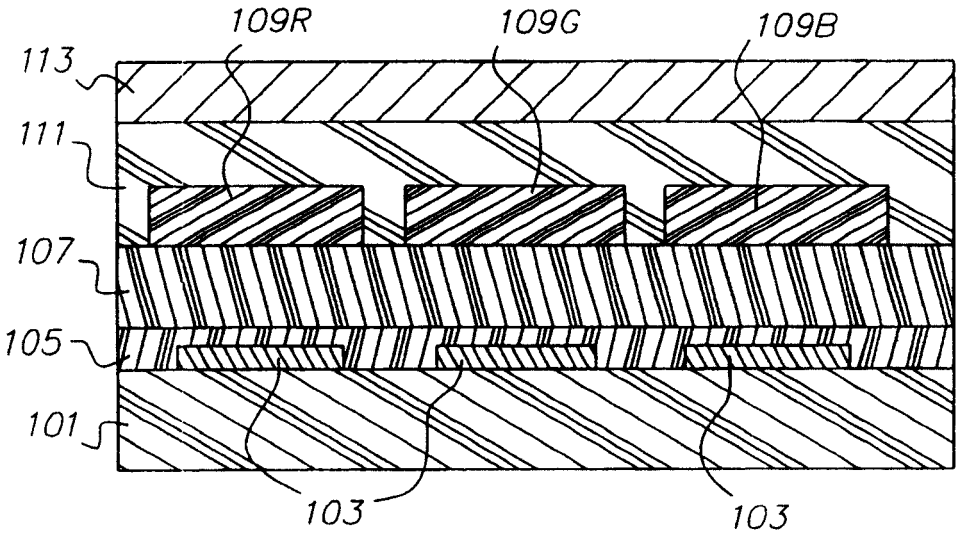


图 3

专利名称(译)	制造电致发光显示器件的方法		
公开(公告)号	CN100416849C	公开(公告)日	2008-09-03
申请号	CN03101992.7	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伯贝里 LW图特 MW卡尔弗 CW邓		
发明人	M·S·伯贝里 L·W·图特 M·W·卡尔弗 C·W·邓		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/56 B41J2/455 H05B33/10 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/12		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0084 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/0089 H01L51/0085 H01L51/0013 H01L51/0052 H01L27/3211 C23C14/048		
代理人(译)	卢新华		
优先权	10/060670 2002-01-30 US		
其他公开文献	CN1436025A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种用于制造具有在显示器基底上分布的像素阵列的有机电发光显示器件的方法，包括提供被加热到要求温度的给体元件和显示器基底。然后使用辐射引致的热转移将有机材料从给体元件转移至显示器基底。