

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/10

H05B 33/14 H01L 21/786

G09F 9/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03104404.2

[43] 公开日 2003 年 8 月 27 日

[11] 公开号 CN 1438826A

[22] 申请日 2003.2.11 [21] 申请号 03104404.2

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 11 [33] US [31] 10/073690

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S·K·高希 D·B·卡尔顿

T·K·哈特瓦 S·A·范斯利克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

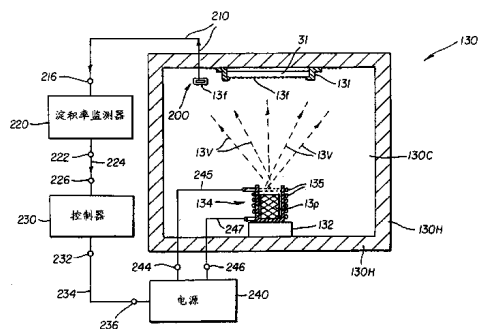
代理人 苏娟 黄力行

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 10 页

[54] 发明名称 应用有机材料制作有机发光装置

[57] 摘要

由有机材料制作基体上的有机层的一种方法，该基体将构成有机发光装置的部分，该方法包括如下步骤：提供粉末状可升华的有机材料；提供粉末状导热及不升华的陶瓷材料；制作该可升华的有机材料粉末与该导热且不升华的陶瓷材料粉末的混合物；把这种混合物放入模子中并应用冲压机对该已加热的混合物施加足够的压力以促使该粉末混合物固结成固体晶片；和从该模子中取出该晶片。



ISSN 1000-4274

1. 用有机材料制作基体上的有机层的一种方法，该基体将构成有机发光装置的零件，该方法包括如下步骤：
 - (a) 提供粉末状可升华的有机材料；
 - 5 (b) 提供粉末状导热及不升华的陶瓷材料；
 - (c) 制作可升华的有机材料粉末与导热及不升华的陶瓷材料粉末的混合物；
 - (d) 把这种混合物放入模子中并使用两个相对置的冲头对该混合物施加足够的压力；
 - 10 (e) 在相对置的冲头施加压力期间或之前对模子加热以助于促使该粉末混合物固结成固体晶片；和
 - (f) 从该模子中取出该晶片。
2. 应用权利要求 1 中制成的该晶片制作 OLED 装置的有机材料层的方法，该方法包括如下步骤：
 - 15 (a) 把该晶片放入配置在室内的物理汽相淀积源中；
 - (b) 把基体放置在室内并相对于该淀积源成相间隔关系；
 - (c) 抽空该室至负压；和
 - (d) 对该淀积源加热以促使晶片中的至少一部分有机材料升华而同时导热的陶瓷材料保持不升华以提供有机材料蒸汽，该有机材料蒸汽制成基体上的有机层。
 - 20
3. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，步骤 (a) 包括提供：有机空穴输送材料，有机发射材料，或有机电子输送材料。
4. 如权利要求 3 的方法，其特征在于，步骤 (a) 还包括提供：至少一种有机空穴输送基质材料并为它提供至少一种有机掺杂物，至少一种有机发射基质材料并为它提供至少一种有机掺杂物材料，或至少一种有机电子输送基质材料并为它提供至少一种有机掺杂物材料。
- 25
5. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，导热的陶瓷材料选自由氧化铝、碳化钨及碳化钛或它们的混合物组成的材料组。
6. 如权利要求 5 的方法，其特征在于，步骤 (c) 包括：选择重量百分比范围为 50—99 的一部分可升华的有机材料粉末，和选择重量百分比范围为 1—50 的一部分导热及不升华的陶瓷材料粉末。
- 30
7. 如权利要求 2 的方法，其特征在于，步骤 (a) 包括把一个以

上的晶片放入物理汽相淀积源中。

8. 如权利要求 1 的方法, 其特征在于, 步骤 (f) 包括温度范围为 50℃--200℃。

9. 制作可升华的有机材料的固体晶片的一种方法, 该有机材料适于制作基体上的有机层, 该基体将构成有机发光装置的部分, 该方法包括如下步骤:

(a) 提供至少一种粉末状可升华的有机基质材料;

(b) 提供至少一种粉末状可升华的有机掺杂物材料并按照有机基质材料的所选重量份额提供;

10 (c) 制作至少一种有机基质材料与至少一种有机掺杂物材料的第一混合物;

(d) 提供粉末状导热及不升华的陶瓷材料;

(e) 制作第一混合物的所选部分与导热及不升华的陶瓷材料粉末的第二混合物;

15 (f) 把这种混合物放入模子中并应用两个相对置的冲头对该混合物施加足够的压力;

(g) 在相对置的冲头施加压力期间或之前对模子加热以助于促使该第二粉末混合物固结成固体晶片; 和

(h) 从该模子中取出该晶片。

20 10. 用有机材料在基体上制作有机层的一种方法, 该基体将构成有机发光装置的部分, 该方法包括如下步骤:

(a) 提至少一种粉末状可升华的有机基质材料;

(b) 提供至少一种粉末状可升华的有机掺杂物材料并根据该有机基质材料的所选重量份额提供;

25 (c) 制作至少一种有机基质材料与至少一种有机掺杂物材料的第一混合物;

(d) 提供粉末状导热及不升华的陶瓷材料;

(e) 制作该第一混合物的所选部分与导热及不升华的陶瓷材料粉末的第二混合物;

30 (f) 把这种第二混合物放入模子中并应用两个相对置的冲头对模子中的该第二混合物施加足够的压力;

(g) 在相对置的冲头施加压力期间或之前对模子加热以助于促使

模

子中的该第二粉末混合物固结成固体晶片；

(h) 从该模子中取出该晶片；

(i) 把该晶片放入配置在室内的物理汽相淀积源中；

5 (j) 把该基体放置在室内并相对于该淀积源成相间隔关系；

(k) 抽空该室至负压；和

(l) 对该淀积源加热以促使该晶片的一部分升华以提供有机材料第一混合物的蒸汽，由该蒸汽制成该基体上的该有机层。

应用有机材料制作有机发光装置

技术领域

- 5 本发明一般涉及制作有机发光装置(OLED)的制作方法,并且特别是涉及:由有机材料粉末制成固体晶片并用这种晶片以物理汽相淀积在将形成OLED的部分的基体上制成有机层的改良方法。

背景技术

- 10 有机发光装置,也称为有机电致发光(EL)装置,可通过在第一及第二电极之间夹入两个或多个有机层而构成。

- 在传统结构的被动的矩阵OLED中,多个横向间隔的光透射阳极,例如铟—锡—氧化物(ITO)阳极,在诸如玻璃基体的光透射基体上被制成第一电极。然后,于一般保持在小于 10^{-3} Torr(托)的负压下的室内,通过来自相应的来源的相应的有机材料的物理汽相淀积连续地
15 制成两个或多个有机层。多个横向间隔的阴极被淀积在最上面的一个有机层上方成为第二电极。该阴极定向成与该阳极成一角度,一般是直角。

- 这种传统的被动的矩阵有机发光装置是通过在合适的纵列(阳极)与每个横行(阴极)之间顺序地施加电势(又称为驱动电压)而
20 工作的。当阴极相对于阳极负向地偏移时,光从像素发射,该像素由阴极与阳极的重叠区域构成,并且发射的光通过阳极及基体到达观测器。

- 在主动的矩阵有机发光装置(OLED)中,利用薄膜半导体(TFTS)使阳极的阵列成为第一电极,该薄膜半导体连接于相应的光透射部
25 分。以基本等同于前述的被动的矩阵装置的构造方式通过汽相淀积来连续地制成两个或多个有机层。在最上面的一个有机层上公共阴极被淀积成第二电极。主动的矩阵有机发光装置的构造及功能在共同被转让的US—A—5,550,066中作了描述,其公开被结合在本文中作参考。

- 例如,在共同被转让的US—A—4,356,429;US—A—4,539,507;
30 US—A—4,720,432;和US—A—4,769,292中描述了构造有机发光装置中使用的有机材料、汽相淀积的有机层的厚度以及层结构,它们的公开被结合于本文作参考。

制作 OLEDs 中使用的有机材料，例如有机空穴传输材料、预掺杂有有机掺杂物的有机发光材料以及有机电子传输材料，可能具有相对复杂的分子基体，该基体具有相对弱的分子结合力，所以必须注意在物理汽相淀积期间避免该有机材料的分解。

- 5 上述有机材料合成至相对高程度的纯度，并被制成粉末、小片或细粒的形状。这种粉末或小片迄今被置于物理汽相淀积源中，在其中加热以通过有机材料的升华或蒸发形成蒸汽，该蒸汽凝结在基体上以在其上形成有机层。

10 在物理汽相淀积中应用有机粉末、小片或细粒时，已观察到一些问题：

(i) 粉末、小片或细粒难于处理，因为它们可通过称为摩擦起电过程而获得静电荷；

- 15 (ii) 与具有约 1g/cm^3 的物理密度（以单位体积的重量表示）的理想固体有机材料相比，有机材料的粉末、小片或细粒通常具有相对低的范围约 0.05 -约 0.2g/cm^3 物理密度。

20 (iii) 有机材料的粉末、小片或细粒具有不希望的低导热性，特别是当被置于物理汽相淀积源中时是如此，该物理汽相淀积源被置于抽空至 10^{-6}Torr 的负压的室内。因此，粉末颗粒、小片或细粒只被来自热源的辐射热所加热，和被与该热源的加热表面直接接触的颗粒或小片的传导热所加热。不与该热源的加热表面接触的粉末颗粒、小片或细粒，由于相对低的颗粒与颗粒接触面积，不能有效地被传导热所加热；和

25 (iv) 粉末、小片或细粒具有这种颗粒的较高的表面积/体积的比例，并在外界环境下具有相应较高的截留颗粒之间的空气和/或水汽的倾向。因此，一旦该室已被抽空至负压就通过预热该物理汽相淀积源而使得被装入配置在室内的物理汽相淀积源中的有机粉末、小片或细粒的加料彻底地除气。如果省略了除气或除气不足，颗粒可能在物理汽相淀积有机层期间与蒸汽流一起从该淀积源喷射在基体上。如果具有多重有机层的 OLED，含有颗粒或粒子，则它可能是或可能变得功能上不起作用（失去功能）。

30

有机粉末、小片或细粒的上述方面的每一种或一种结合都可能导致这种有机材料在物理汽相淀积源中的不均匀加热，同时伴随有有机

材料的空间不均匀的升华或蒸发，并因此造成制作在基体上的潜在非均匀的气相淀积有机层。

本发明的一个目的是提供处理有机材料的一种方法，该有机材料适用于制作基体上的有机层，该基体将构成 OLED 的部分。

5 本发明的另一个目的是提供使有机粉末固结成固体晶片的一种方法。

本发明还有的目的是提供由有机材料晶片在基体上制作有机层的一种方法，该基体将构成 OLED 的部分。

10 本发明还有的目的是提供使可升华的有机材料粉末与导热不升华的陶瓷粉末的混合物固结成固体晶片的方法。

在一个方面，本发明提供了由有机材料制作基体上的有机层的一种方法，该基体将构成 OLED 的部分，该方法包括如下步骤：

(a) 提供粉末状可升华的有机材料；

(b) 提供粉末状导热及不升华的陶瓷材料；

15 (c) 制成可升华的有机材料粉末与导热不升华的陶瓷材料粉末的混合物；

(d) 把这种混合物置于模具中，并应用两个冲头，下冲头和上冲头，对该混合物施加足够的压力以引起粉末混合物固结成固体晶片；

20 (e) 在通过对置的冲头施加压力期间或之前对模子进行加热，以助于促使粉末混合物固结成固体晶片；和

(f) 从模子中取出晶片。

在另一个方面，本发明提供了应用制成的固体晶片制作 OLED 装置的有机材料层的一种方法，该方法包括如下步骤：

(a) 把固体晶片配置于室内的物理汽相淀积源中；

25 (b) 把基体放置在室中并相对于该淀积源成相间隔关系；

(c) 抽空该室至负压；和

(d) 对该淀积源加热，以促使晶片中的至少一部分有机材料升华而同时导热的陶瓷材料保持不升华，以提供在基体上构成有机层的有机材料蒸汽。

30 本发明的特点是：使有机粉末固结成固体晶片的方法可用相对简单的工具并且在远离这种晶片在物理汽相淀积装置中的使用位置的位置上完成。

本发明的另一个特点是：有机粉末固结成固体晶片的方法实际上使处于不同位置及位于不同位置之间的有机材料的处理、传输或装运变得容易。

5 本发明的另一个特点是：通过本发明的方法制备的有机材料的多个晶片能在一种容器中处理、传输或装运，其中该容器相对于用来处理、传输或装运粉末状及可比较重量的有机材料的容器来说具有显著缩小的体积。

10 本发明的另一个特点是：可利用本发明的方法制作 OLED 材料的固体晶片，其中至少有一种 OLED 基质材料粉末与至少一种有机掺杂材料粉末被混合或掺和以在混合物固结成固体晶片之前形成该混合物。

本发明的另一个特点是：粉末固结成固体晶片的方法及通过固体晶片于物理汽相淀积源中的部分蒸发在基体上制成有机层的方法，基本上消除了粉末颗粒从该淀积源的喷射，因此提供了基本上没有颗粒杂质的有机层。

15 本发明的另一个特点是：粉末固结成固体晶片的方法可适于提供一种形状的晶片，该形状选择成适合于物理汽相淀积源的形状，在该淀积源中部分晶片被蒸发形成在基体上的有机层。

20 本发明的另一个特点是：通过在整个固体晶片均匀分布热量，导热的陶瓷粉末在不导热的固体有机晶片中的均匀扩散有助于固结过程，同样有助于热蒸发。

本发明的另一个重要特点是：导热的陶瓷粉末不会妨碍或污染热蒸发的有机分子。

附图的简要说明：

图 1 描绘了现有技术的 OLED；

25 图 2 描绘了现有技术的另一个 OLED；

图 3 是被动的矩阵 OLED 的简略立体图，该 OLED 具有部分地剥离外壳的元件以显露不同的层；

图 4 是适于制作相对大数量的 OLEDs 并具有从毂延伸的多个站的设备的简略立体图；

30 图 5 是含有相对大数量基体的支架的简略剖视图，该支架位于如图 4 的剖切线 5—5 所示的图 4 系统的装料站上；

图 6A—6F 简略地表示了根据本发明用配置于同轴压制机的模子内

的有机粉末及陶瓷粉末的混合物制成固体晶片的各加工步骤的顺序，其中：

图 6A 显示具有有机及陶瓷粉末的混合物的模子，该混合物填充于下冲头上方的模子空腔内部；

5 图 6B 显示位于模子空腔内并接触粉末材料上表面的上冲头；

图 6C 显示压力正通过同轴压制机施加在上及下冲头上，以促使有机及陶瓷粉末的混合物材料固结成固体晶片；

图 6D 显示上冲头已从模子空腔中移去；

10 图 6E 显示已从压制机中移出的模子，而下冲头已从该模子空腔中移去，同时所示的晶片粘附在该模子空腔的侧表面上；和

图 6F 描绘了用于从模子中取下晶片的晶片冲杆及在柔顺的容器中收集该晶片的情形；

15 图 7A—7E 图示了各种固体晶片形状的例子，该固体晶片可通过选择所需的模子及相应的下及上冲头在图 6A—6D 的压制机中制成，其中：

图 7A 描绘了具有两个共平面主表面的圆柱形晶片；

图 7B 显示了具有一个平面主表面及一个相对的凸形主表面的圆形晶片；

图 7C 显示了具有两个凸形主表面的圆形晶片；

20 图 7D 显示了具有两个共平面主表面的细长晶片；和

图 7E 描绘了具有一个平面主表面和一个相对的凸形主表面的细长晶片；

25 图 8 是根据本发明的一个方面的专供制造基体上的有机空穴传输层 (HTL) 的物理汽相淀积站的简略剖视图，该基体位于图 4 的设备中如图 4 中的剖切线 8—8 所示的位置，并且该视图显示了被置于汽相淀积源中的有机空穴传输材料的固体晶片；

图 9 是具有空腔的一种管状汽相淀积源的局部剖视图，在空腔中放置有有机空穴传输材料的三个细长固体晶片；

30 图 10 是根据本发明的另一个方面，显示了用可升华的有机材料粉末与导热及不升华的陶瓷材料粉末的混合物生产固体晶片的工艺流程图；和

图 11 是根据本发明的另一个方面，显示了生产固体晶片的步骤的

工艺流程图，该生产是通过首先混合可升华的 OLED 基质材料的粉末与可升华的有机掺杂物材料的粉末，然后通过混合该基质掺杂物混合物与导热且不升华的陶瓷材料的粉末来进行的。

具体实施方式

5 术语“粉末”及“粉末状”在本文中用于表示大量的单个颗粒，它们可能是小片、细粒或各种颗粒形状的混合物。

OLED 的发射层 (EML) 包含有机的或有机金属的材料，该材料产生光，称为电致发光，是由于层中的电子—空穴重新结合造成的。此后，术语“有机的”将包含纯有机的材料和有机金属的材料两者。在图 1 中所示的现有技术的最简单结构中，发射层 14 被夹在阳极 12 与阴极 15 之间。发射层 14 可能是具有高发光效率的单一纯材料。用于此目的一种熟知材料是 3 (8—羟基喹啉酮—N1, O8) 铝 (Alq)，它产生极佳的绿色电致发光。发射层 14 还可含有较少量的其它材料，传统上称为掺杂物，其功能是改变电致发光 (EL) 效率或发射光的颜色。基体 11 为 OLED10 和把 OLED 连接至电流源的电导线提供机械支撑。层 12 至层 15 和基体 11 一起构成 OLED10。阴极 15，或者阳极 12 及基体 11 两者，对于电致发光是透明的，可使该光线被看到。术语“透明的”表示的是传递不少于 80% 的电致发光的能力。在这个基体的一种变形中，阴极而不是阳极被置于基体上。在该变体中，或者是阳极，或者阴极及支架，对于电致发光是透明的。当阴极及阳极连接于电流源（未图示）时，从阳极注入了空穴而从阴极注入了电子，它们在发射层中重新结合以产生电致发光。

在图 2 所示的更详细表示的 OLED20 中，发射层 (EML) 25 位于空穴传输层 24 与电子传输层 26 之间。这些层的每一层主要由有机材料组成。两个传输层分别从阳极 22 传送空穴和从阴极 27 传送电子至发射层 25。可选择的空穴注射层 23 使从阳极 22 的空穴注射至空穴传输层 24 变得容易。发射层 25 的功能是作为电子—空穴重新结合和发射产生的电致发光的主要场所。在这方面，单个有机层的功能是各异的并因而可独立地进行优化。因此，发射层 25 可优化成所希望的 EL 颜色及高的发光效率。发射层 25 也可含有较少量的掺杂物，该掺杂物的功能是改变 EL 效率或所发射光的颜色。同样，空穴及电子传输层 24 及 26 可分别地优化它们的电荷传送性质。基体 21 为 OLED20 及连接

OLED20 与电源的导线提供机械支持。层 22—27 与基体 21 一起构成 OLED20。或者是阴极，或者是阳极及基体两者，对电致发光是透明的。

在这个基体的变体中，阴极而不是阳极安置于该基体上。在该变体中，或者是阳极，或者是阴极及基体两者，对于电致发光是透明的。
5 在这个基体的另一个变体中，发射层及电子传输层可被结合而构成实现两者功能的单一层。还有，在这个基体的另一个变体中，空穴传输层可能至少包含两个不同组成的次层，该组成被选择用来分别优化阳极处的电荷注入界面和空穴传输层的其余部分的载流性质。

当电势差（未图示）被施加在阳极 22 与阴极 27 之间时，阴极 27
10 注射电子进入电子传输层 26，并且它们移动经过该层到达发射层 25。与此同时，从阳极 22 注射空穴进入空穴传输层 24，并且它们移动经过该层到达发射层 25。空穴与电子在发射层 25 中重新结合，一般在靠近空穴传输层 24 与发射层 25 之间的连接处结合。通过重新结合过程而释放的部分能量以电致发光的形式发射，该电致发光通过透明的阳极
15 或阴极和/或基体而逸出。

参照图 3，显示了被动的矩阵 OLED30 具有部分地脱去外壳的元件，以显露不同的层。可透射光的基体 31 上制有多个横向间隔的第一电极 32。有机空穴传输层 (HTL) 33、有机发射层 (EML) 34 及有机电子传输层 (ETL) 35 按照物理汽相淀积加工顺序地制成，如本文下面将更
20 详细地描述。多个横向的阴极 36 制成在有机电子传输层 35 上面，并处于基本垂直于第一阳极 32 的方向。封装或盖 38 密封着该基体的对环境的敏感部分，由此提供了完整的 OLED30。

参照图 4，显示了系统 100 的示意立体图，系统 100 适于制作相对大量的有机发光装置，系统 100 应用自动的或机器人装置（未图示）
25 输送或传送基体或从缓冲轂 102 及从传递轂 104 延伸的多个站中的基体。真空泵 106 经泵送口 107 在轂 102 及 104 内和从这些轂延伸的每个站内提供负压。压力表 108 表示系统 100 内的负压。该压力的范围从 10^{-3} 至 10^{-6} Torr。

各站包括：提供基体装载的加料站 110；专用于制成有机空穴传输
30 层 (HTL) 的汽相淀积站 130；专用于制成有机发光层 (LEL) 的汽相淀积站 140；专用于制成有机电子传输层 (ETL) 的汽相淀积站 150；专用于制成多个第二电极 (阴极) 的汽相淀积站 160；使各基体从缓冲

5 轂 102 传送到传送轂 104 的卸料站 103, 依次传送轂 104 提供一贮藏站 107; 以及经过连接器口 105 连接于轂 104 的封装站 180。这些站的每个站分别具有延伸入轂 102 及 104 的开口, 并且每个站具有真空密封的进出口 (未图示), 以便为站提供用于清洁、填充材料和用于更换或修理零件的入口。每个站含有构成室的外壳。

10 图 5 是沿图 4 的剖切线 5—5 截取的装料站 110 的简略剖视图。装料站 110 具有构成室 110C 的外壳 110H。在室 110C 内放置有支架 111, 支架 111 被构造用来载放已预制成的第一电极 32 (见图 3) 的多个基体 31。另外可提供支架 111 用于支持多个主动的矩阵基体。支架 111 也可被设在卸料站 130 及在贮存站 170 中。

15 参照图 6A—6F, 该图简略地表示了通过使模子空腔 526 中的有机空穴输送材料粉末或发射材料 13a 粉末固结来制成有机空穴输送材料 (NPB) 及发射材料 (Alq) 的有机基质的固体晶片 13p 的加工步骤的顺序, 模子空腔 526 位于同轴压制机 500 内。同轴压制机 500 包含固定平台 512 及安装在支架 516 上的移动平台 514。移动平台 514 可由液压装置或液压与气动相结合的或机械的装置 (未图示) 驱动并支承着模子 520 及下冲头 522。

20 在图 6A 中, 有机空穴输送材料或有机发射材料 13a 的粉末、小片、颗粒或细粒被填入模子空腔 526 中至下冲头 522 上面的水平面 13b。加热线圈 530 可从约 20℃ 的周围温度加热模子 520 至约 300℃ 的温度, 并且至少一个冷却旋管 540 可相对快速地冷却已加热的模子, 例如从温度 300℃ 冷却至温度 50℃ 或至周围温度。模子 520 也可被感应地加热。

25 在图 6B 中, 上冲头 524 被置于模子空腔 526 中以接触有机粉末 13a 的上表面 (填充水平面 13b)。

模子 520 的内表面 521 是抛光的表面, 至少下冲头 522 的表面 523 及上冲头 524 的表面 525 是抛光的表面。把模子和下冲头及上冲头集合起来也称为本公开部分中的模具。

30 在图 6c 中, 显示移动平台 514 在朝向固定平台 512 的方向上被朝上地驱动, 分别由上冲头及下冲头 524、522 施加压力。同轴压制机 500 只在一个方向上在上冲头 524 及下冲头 522 上施加压力, 使得上冲头及下冲头 (分别是 524 及 522) 一起施加压力以促使模子 526 中的有

机粉末材料 13a 固结成为固体晶片 13p。由同轴压制机 500 施加的压实压力在 2,000psi 与 15,000psi 之间变化,更好是在 4,000 psi 至 10,000psi 之间,以获得高密度的固体晶片。两冲头预先放置在模子中以形成预定用于容纳正确体积的 OLED 粉末的空腔,以在固结后达到
5 所需的固体尺寸。

在图 6D 中,移动平台 514 已降低而上冲头 524 已移离模子 520。在由相对置的冲头 524、522 施加压力期间或之前模子 520 可被加热。只要已加热的颗粒混合物有助于促使该粉末混合物固结成固体晶片就是正确的。如果模子 520 在固体晶片 13p 形成之前或期间被加热,上
10 冲头 524 经过至少一个冷却旋管 540 冷却至 20℃—80℃ 温度范围而移离该模子。

在图 6E 中显示了模子 520 移离了同轴压制机 500,而下冲头 522 移离了模子 520。仅是出于图示的目的,描绘了有机固体晶片 13p 紧靠在模子 520 的内表面 521 上。

15 在图 6F 中使用了晶片冲杆 550 使固体晶片 13p 脱离模子 520。固体晶片 13p 被截留在柔顺的容器 560 内以减少损坏固体晶片 13p。

在同轴压制机 500 中施加压力之前或期间加热模子 520,可造成在施加压力的缩短的间隔期间或者可替换地在较低的压力下增大固体晶片 13p 的密实度。较好的模子温度范围从 50℃ 延伸至 300℃。模子温度通常保持低于将构成固体晶片 13p 的有机材料的玻璃转变温度 T_g 。
20 在固体晶片 13p 移离模子 520 之前和较好是上冲头 524 移离模子 520 之前,模子 520 被冷却至从 80℃ 至 20℃ 的优选的温度范围内。

术语“粉末”含有材料的细晶粒,有机空穴输送材料 13a 的小片、颗粒或细粒可含有包括一种或多种空穴输送基质材料与一种或多种有机掺杂物材料的混合物。来自这种混合物的固体晶片 13p 可被置于物
25 理汽相淀积源中用于制作在基体上的掺杂的有机空穴传输层 13。

在共同被转让的 US—A—4,769,292 和 US—A—5,294,870 中曾经公开了有效地在基体上提供汽相淀积的掺杂有机发光层的掺杂物。

可应用移动护罩(未图示)围住下冲头 522、模子 520 及上冲头
30 524 的至少一部分。该护罩及因此被它包裹的元件可被抽空至负压。另一种方法是惰性气体被引入护罩以在该护罩内提供惰性的,即不起化学反应的环境,以使有机粉末(例如 13a)及由它制成的固体晶片(例

如 13p) 在模子 520 被加热至温度高达 300℃ 的情况下受到保护而免于分解。这对非常容易潮湿的有机粉末也非常有益, 因为在固结加工期间, 潮气可能被截留在晶片 13p 的内部。

5 冲头表面 523 及 525 可能是平面表面。另外, 下冲头 522 的表面 523 或上冲头 524 的表面 525 可能是内凹表面或者两个表面 523 及 525 可能都具有内凹形状, 使得固体晶片将分别具有: 共平面主表面, 一个平面主表面和一个凸形主表面, 或者两个凸形主表面。

10 图 7A—7E 图示了有机材料的固体晶片的形状的各种例子, 这些形状可通过分别地选择模子 520 和相应的上冲头及下冲头 524 及 522 在同轴压制机 500 中容易地制成。

图 7A 描绘了具有两个共平面主表面 13pA—1 及 13pA—2 的有机空穴输送材料的圆柱形晶片 13pA。

图 7B 显示了具有一个平面主表面 13pB—1 和一个相对的凸形主平面 13pB—2 的圆形晶片 13pB。

15 图 7C 显示了具有两个凸形主表面 13pC—1 及 13pC—2 的圆形晶片 13pC。

图 7D 显示了具有两个共平面主表面 13pD—1 及 13pD—2 的细长晶片 13pD。

20 图 7E 描绘了具有一个平面主表面 13pE—1 和一个相对的凸形主表面 13pE—2 的细长晶片 13pE。

晶片的特殊形状选择为与其内将放置该晶片的特殊汽相淀积源相协调。例如, 晶片或多个晶片 13pA (见图 7A) 可有利地应用于具有平面底部表面的圆柱形汽相淀积源。晶片或多个晶片 13pE (见图 7E) 可有利地应用于细长圆柱筒形汽相淀积源, 具有的凸形主表面 13pE—2 的曲率近似地与这种圆柱管状淀积源的空腔半径相匹配。

30 参照图 8, 显示了沿图 4 的剖切线 8—8 截取的有机的 HTL、ETL 或 EML 物理汽相淀积站 130 的简略剖视图。外壳 130H 限定了室 130C。基体 31 (见图 1) 被夹持在可构造成掩膜架的支架 131 中。汽相淀积源 134 被置于隔热的支承 132 上, 汽相淀积源 134 填充有有机空穴输送材料的晶片 13p, 例如图 5A 的晶片 13pA。淀积源 134 由加热元件 135 加热, 加热元件 135 经导线 245 及 247 连接于电源 240 的相应输出端 244 及 246。

当淀积源温度升得足够高时，晶片的一部分将升华或蒸发并因此提供了示意地由虚线及箭头表示的有机空穴输送材料的蒸汽淀积区域 13V。相似地，诸如 ETL 及 EML 的其它有机层也可随后地通过物理汽相淀积生成以便制成 OLED30。

5 基体 31 以及传统的晶体质量传感器 200 被布置在该淀积区域内，而这些元件中的每一个都具有生成在其上的用标号 13f 表示的有机空穴传输层 (HTL)，该 HTL 以虚线显示。

如在现有技术已熟知的，晶体质量传感器 200 经导线 210 连接于淀积率监测器 220 的输入端 216。传感器 200 是设在监测器 220 内的振荡器电路的部件，并且该电路在某一频率时振荡，该频率近似地与晶体的装料量成反比，该装料量诸如是由正在生成的层 13f 造成的。监测器 220 含有微分电路，该电路产生与装料量的速率成正比例，即是与层 13f 淀积率成正比例的信号。这个信号由淀积率监测器 220 显示，并在其输出端 222 提供。导线 224 把这个信号连接至控制器或放大器 230 的输入端 226，控制器 230 在输出端 232 提供输出信号。后者的输出信号经导线 234 及输入端 236 变成电源 240 的输入信号。

因此，如果汽相淀积区域 13v 内的蒸汽流是暂时稳定的。层 13f 的质量聚集或增长将以恒定的速率发生。速率监测器 220 将在输出端 222 提供一恒定信号，而电源 240 将经导线 245 及 247 向淀积源 134 的加热元件 135 提供恒定的电流，由此在淀积区域内保持暂时稳定的蒸汽流。在稳定的汽相淀积条件下，即在恒定的淀积率条件下，在固定的淀积期间在基体上及在晶体质量传感器 200 上达到有机空穴传输层 33 或有机发射层 34 或有机电子传输层 35 (见图 3) 的所需最终厚度，在该固定的淀积期间，通过终止淀积源 134 的加热，或者通过在该淀积源上设置一挡板 (未图示) 来终止该汽相淀积。

当出于图示目的在图 8 中显示了相对简单的坩埚淀积源 134 时，应理解到：无数的其它淀积源结构可有效地用于在淀积区域内来提供有机材料的蒸发的或升华的蒸汽。

在图 8 中描绘了单个的晶体质量传感器 200 是为了保持附图的清晰。

参照图 9，显示了圆柱管状物理汽相淀积源组件 700 的简略纵剖视图。该组件包含具有中心线 CL 的管状淀积源 710。管状淀积源 710 由

隔热及电绝缘的端盖 732 及 734 所支承，端盖 732 及 734 还支承着具有热反射表面 742 的挡热板 740。

管状淀积源 710 与挡热板支持件和端盖 732 及 734 一起构成空腔 712，穿过可拆卸的空腔密封件 758，有机空穴输送材料的三个细长的
5 固体晶片 13p 被放置在空腔 712 内。

管状淀积源 710 含有延伸入空腔 712 内的多个开口 714。开口 714 安排在长度尺寸为 L 的一条线上，长度尺寸 L 至少是管状淀积源的高度尺寸 H 的三倍以上（对于圆柱管状淀积源，H 相当于空腔 712 的直径）。开口 714 的直径为 d，而中心至中心间距为 L。

10 滑移托架 760 连接于挡热板件 740 并具有燕尾形舌状物 760T 及螺纹孔 762。螺纹孔 762 将与导螺杆（未图示）结合使得组件 700 在室内相对于配置在该室内的基体被平移、移动或被扫描。

当被置于保持在负压小于 10^{-3} Torr 的室内（例如，图 2 的 HTL 汽相淀积站 130 的室 130C）时，晶片 13p 的有机空穴输送材料的升华或
15 蒸发是通过经灯导线 757a 及 757b 向加热灯 757 的灯丝 757F 提供电能而启动的。加热灯 757 配置在空腔 712 内部，并由挡热板支持件及端盖 732、734 支承在中心线 CL 上方位置处于朝向管状淀积源 710 的开口 714 的方向上。因此形成于空腔 712 中的蒸汽云通过开口 714 而跑出该空腔。

20 细长的晶片 13p 可被制得形状类似于图 7E 的晶片 13pE，使得凸形主表面与圆柱管状淀积源 710 的内表面接触，而晶片的平面主表面面朝上对着加热灯 757。

当在附图（图 8 及图 9）显示了气相淀积源的两个例子时，应当理解：通过提供固体晶片和通过应用这种晶片来制作 OLEDs 的本发明的
25 处理有机材料方法可应用于各种热物理汽相淀积源及系统。

在图 6A--6F、图 7A--7E、图 8 及图 9 中，制作及使用固体晶片的方法里描述了有关的有机空穴输送材料及用它们制作的晶片 13p。本发明的该方法还包含制作及使用掺杂的或未掺杂的有机发光材料及掺杂的或未掺杂的电子输送材料的固体晶片以提供相应的固体晶片，该相
30 应的固体晶片用于在图 4 的 OLED 设备的各个汽相淀积站 140 (EML) 及 150 (ETL) 中在基体上分别制作掺杂的或未掺杂的有机发光层及掺杂的或未掺杂的有机电子传输层，这些层诸如是图 3 所示的层 34 (EML)

及层 35 (ETL)。

图 10 是指示由可升华的 OLED 材料粉末与不升华及导热的陶瓷材料粉末的混合物生产固体晶片的步骤的加工流程图。

加工开始于步骤 800。在步骤 810，提供了粉末状可升华的 OLED 材料。可升华的有机材料包含有机的掺杂的或不掺杂的空穴输送材料、有机的发射（发光）材料和掺杂的或不掺杂的有机电子输送材料。

在步骤 812，选择了（要生成的混合物的）OLED 材料粉末的重量份额。OLED 材料粉末的较好的重量份额范围是 50%--99%。

在步骤 820，提供了粉末状导热及不升华的陶瓷材料。较好的导热及不升华的陶瓷材料包含氮化铝粉末、碳化钛粉末或碳化钨粉末或其它的导热碳化物或氮化物粉末或是它们的混合物。

在步骤 822，（要生成的混合物的）导热及不升华的陶瓷材料粉末的重量份额的较好范围是 1.0%--50%。

在步骤 830，所选择重量份额的可升华的 OLED 材料粉末和导热及不升华的陶瓷材料粉末被混合或掺和以提供相对均匀及单一的混合物。

在步骤 840，混合物（或混合物部分）被放入模子中，并且在下冲头及上冲头上施加足够的压力以促使混合物固结成固体晶片。在对冲头的混合物施加足够的压力之前及期间，该模子可被加热至所选择的温度范围 50℃--300℃。

在步骤 850，固体晶片从模子中取出。如果模子已被加热过，在从该模子取出该固体晶片之前，该模子被冷却至温度范围内 50℃--20℃。现在加工已完成，如 860 处所示。

晶片或各晶片可被放入配置在室内的物理汽相淀积源中以制作基板上的有机层，该基体将成为 OLED 的部分。

图 11 是指示使晶片固结的步骤的加工流程图，该固结是通过首先混合可升华的 OLED 基质有机材料（Alq 及 NPB）粉末与可升华的有机掺杂物材料粉末和然后通过混合基质—掺杂物混合物与导热及不升华的陶瓷材料粉末来进行的。

加工开始于步骤 900。在步骤 902，提供粉末状可升华的 OLED 基质有机材料。可升华的 OLED 基质有机材料包含有机空穴输送基质材料、有机发射基质材料和有机电子输送基质材料。

在步骤 904, 提供了可升华的有机掺杂物材料粉末的所选重量份额。该所选重量份额取决于: 要掺杂的 OLED 基质材料, 要选的掺杂物的等级或各种掺杂物的等级, 以及在该基质材料中要达到的掺杂物的浓度, 以使得要制作在基体上的层将在该基质材料中具有预定的掺杂物浓度。

在步骤 906, 所选重量份额的有机掺杂物材料与有机基质材料被混合或掺和以提供相对均匀的有机材料第一混合物。

随着开始命令 900 的延时 905, 延时的开始命令 915 启动在步骤 920 中提供粉末状导热及不升华的陶瓷材料。较好的导热及不升华的陶瓷材料包括: 氮化铝粉末、氮化钛粉末或氮化钨粉末, 或其它导热的碳化物或氮化物粉末或它们的混合物。

在步骤 912, 选择了(要制成的第二混合物的)第一基质掺杂物混合物的重量份额。这个有机混合物较好的重量份额范围是 50%--99%。

在步骤 922, 选择了(要制成的第二混合物的)导热及不升华的陶瓷材料粉末的重量份额, 该份额的较好范围是 1%--50%。

在步骤 930, 所选重量份额的第一有机基质掺杂物粉末混合物与导热及不升华的陶瓷材料粉末被混合或掺和以提供相对均匀的第二混合物, 该第二混合物包含第一混合物的所选择部分和导热及不升华的陶瓷材料粉末。

在步骤 940, 第二混合物(或第二混合物部分)被放入模子中, 对冲头的第二混合物施加足够的压力以促使该第二混合物固结成固体晶片。在对冲头的第二混合物施加足够的压力之前或期间, 该模子被加热至选择范围为 20℃--300℃的温度。

在步骤 950, 从模子中取出固体晶片。如果模子已被加热过, 在从模子中取出固体晶片之前该模子被冷却至范围为 80℃--20℃的温度。现在加工已完成, 如 960 处所指示。

晶片或多个晶片被放入配置在室内的物理汽相淀积源中, 以制作基体上的掺杂的有机层, 该基体将构成有机发光装置(OLED)的部分。

掺杂的有机空穴传输层或次层和掺杂的有机电子传输层或次层可提供 OLED 发光的增强的工作稳定性, 而掺杂的有机发射层可提供 OLED 发光的增强的工作稳定性和可见光谱区域内的发光的增强的发光效率。掺杂的层或次层还提供能在降低的驱动电压水平工作的 OLEDs。

工作实例

例子 1:

有机发射材料 Alq 粉末以 5%及 10%的重量比例在球磨机中与导热的 AlN 陶瓷粉末紧密地混合。然后该粉末混合物在液压压制机的模子
5 中在压力范围 3,000psi—15,000psi 下及模子温度为 60℃--300℃之
间时固结。然后具有良好物理整体性及比理论密度 90%高的密度的固体
晶片被用作蒸发源以淀积 OLED 装置的发射层。晶片大约在 3,000psi
与 12,000psi 之间的压力下固结, 而较佳地在大约 5,000psi 与
10,000psi 之间及温度范围为 50℃与 120℃之间固结的那些晶片与由
10 Alq 材料粉末制成的那些对比样品相比获得了最佳的装置性能。

例子 2:

有机空穴输送基质材料 NPB 粉末以 5%及 10%的重量比例在球磨机
中与导热的 AlN 陶瓷粉末紧密地混合。然后该粉末混合物在液压压制
机的模子中在压力范围 2,000psi—15,000psi 下及模子温度为 60℃-
15 -200℃之间时固结。然后具有良好物理整体性及比理论密度 90%高的
密度的固体晶片被用作蒸发源以淀积 OLED 装置的空穴传输层。晶片大
约在 2,000psi 与 10,000psi 之间的压力下固结, 而较佳地在大约
3,000psi 与 8,000psi 之间及温度范围为 50℃与 100℃之间固结的那
些晶片与由 NPB 材料粉末制成的那些对比样品相比表现出最佳的装置
20 性能。

比较性例子

有机的 Alq 及 NPB 粉末与 5%--25%重量的导热的铜及铝金属粉末
混合。每种有机发射材料 Alq 与有机空穴输送材料 NPB 粉末以 5%及 25%
重量比例在球磨机中紧密地与导热的 Al 及 Cu 金属粉末混合。然后该
25 粉末混合物在液压压制机的模子中在压力范围 2,000psi—15,000psi
和模子温度为 60℃与 200℃之间时固结。然后具有良好物理整体性及
比理论密度 90%高的密度的固体晶片被用作蒸发源以淀积 OLED 装置
的发射层及空穴传输层。该装置相对于由相应粉末源制成的对比装置显
示出不佳的电子—光学性能。看来 Cu 及 Al 金属物质污染了 OLED 装
30 置。

一种或多种粉末状有机基质材料和一种或多种粉末状有机掺杂物
材料可被混合或掺和以提供有机材料的第一混合物, 然后该第一混合

物与导热及不升华的陶瓷材料粉末混合或掺和以提供第二混合物，由该第二混合物构成固体晶片。

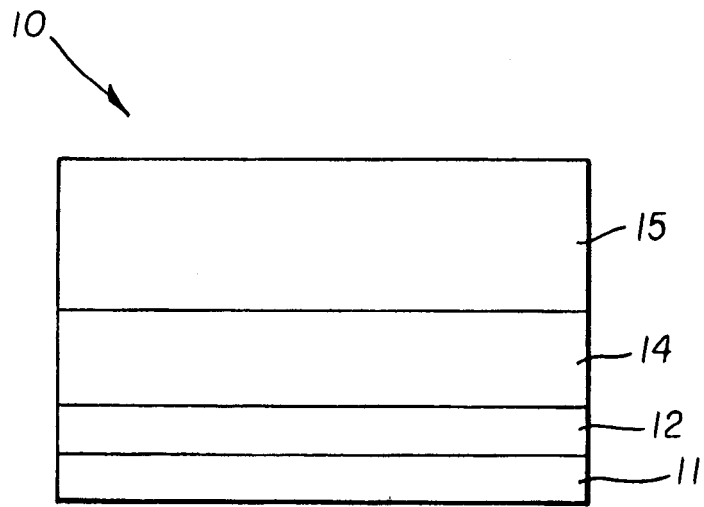


图 1
(现有技术)

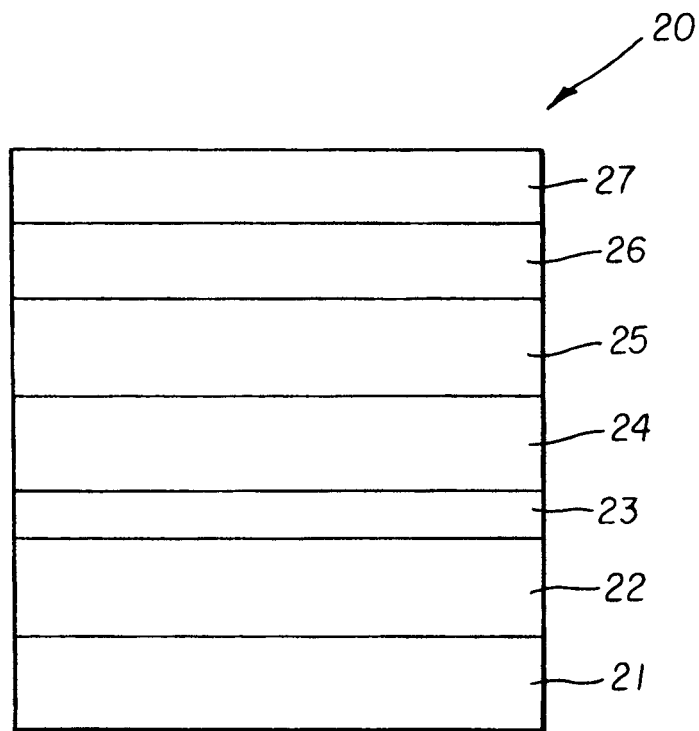


图 2
(现有技术)

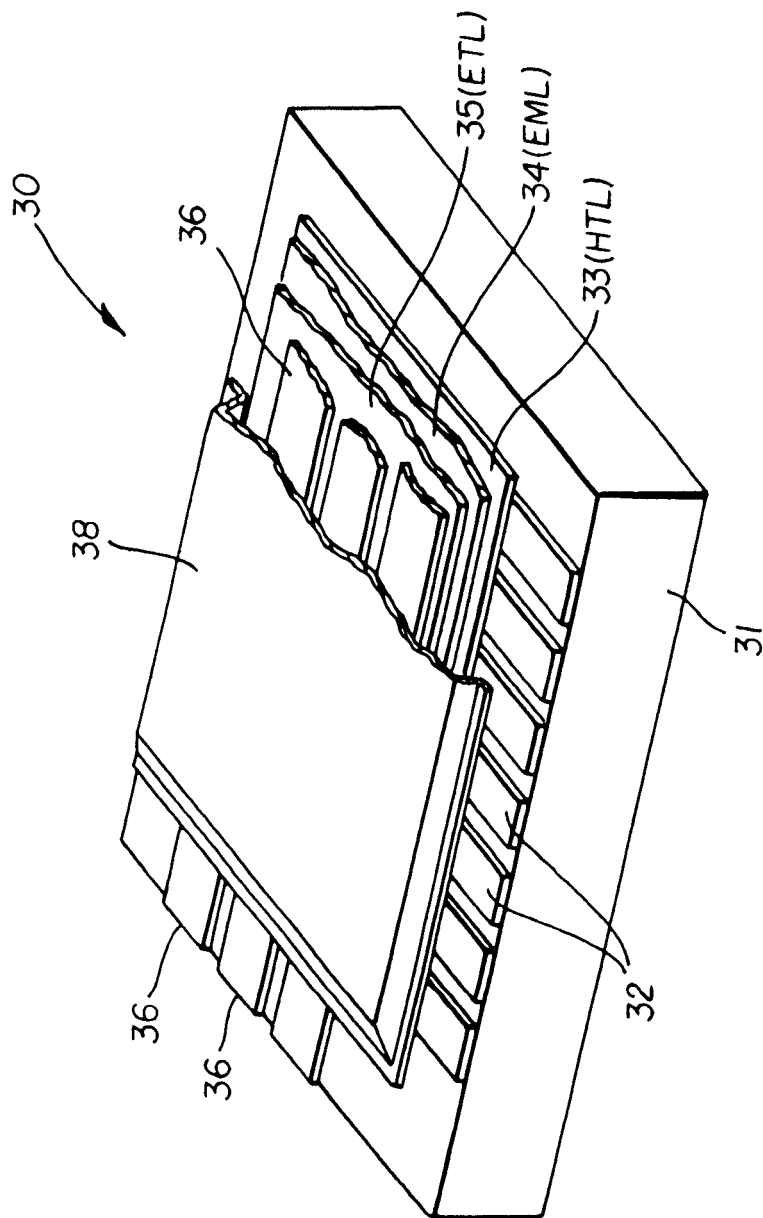


图 3

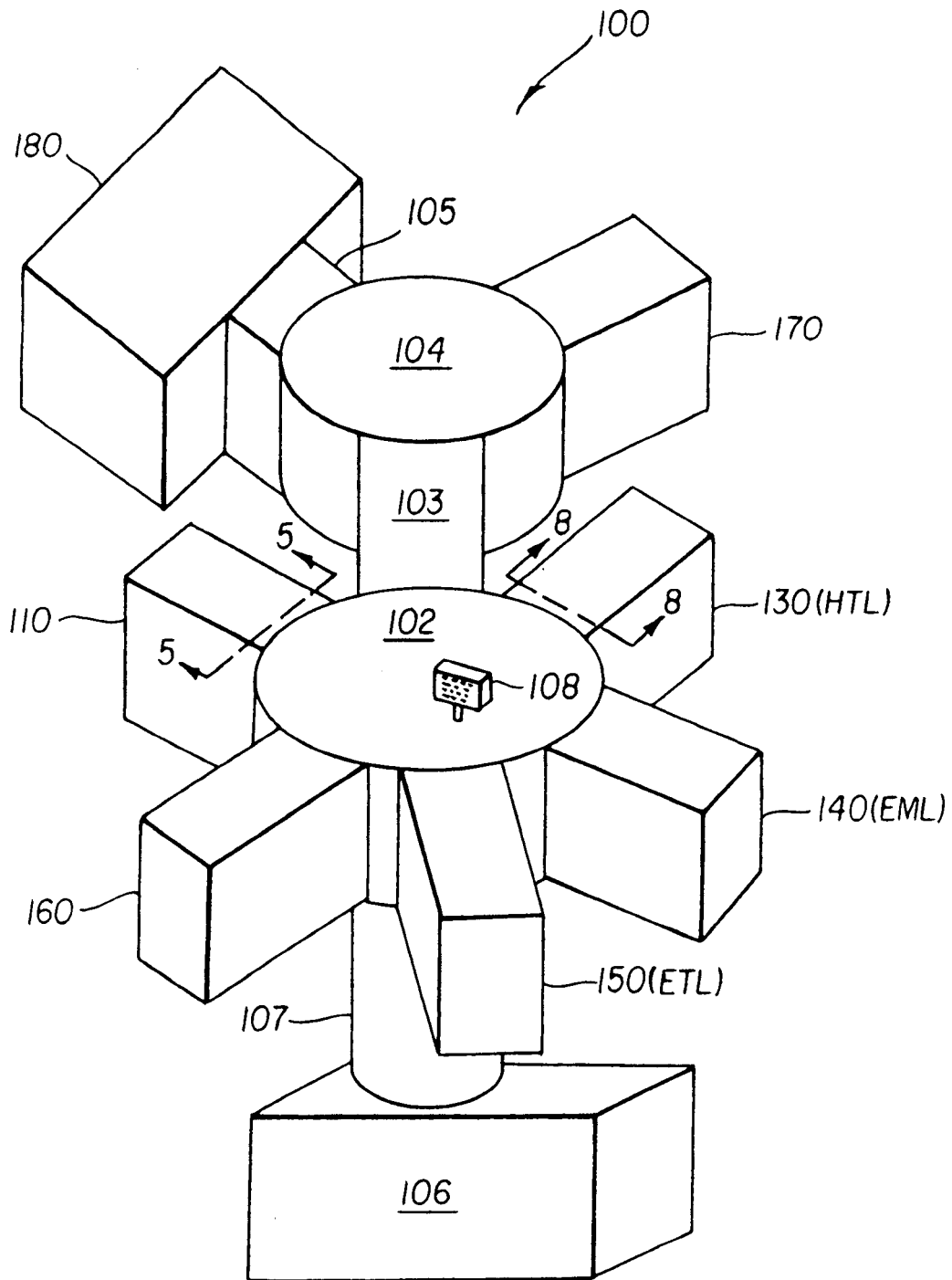


图 4

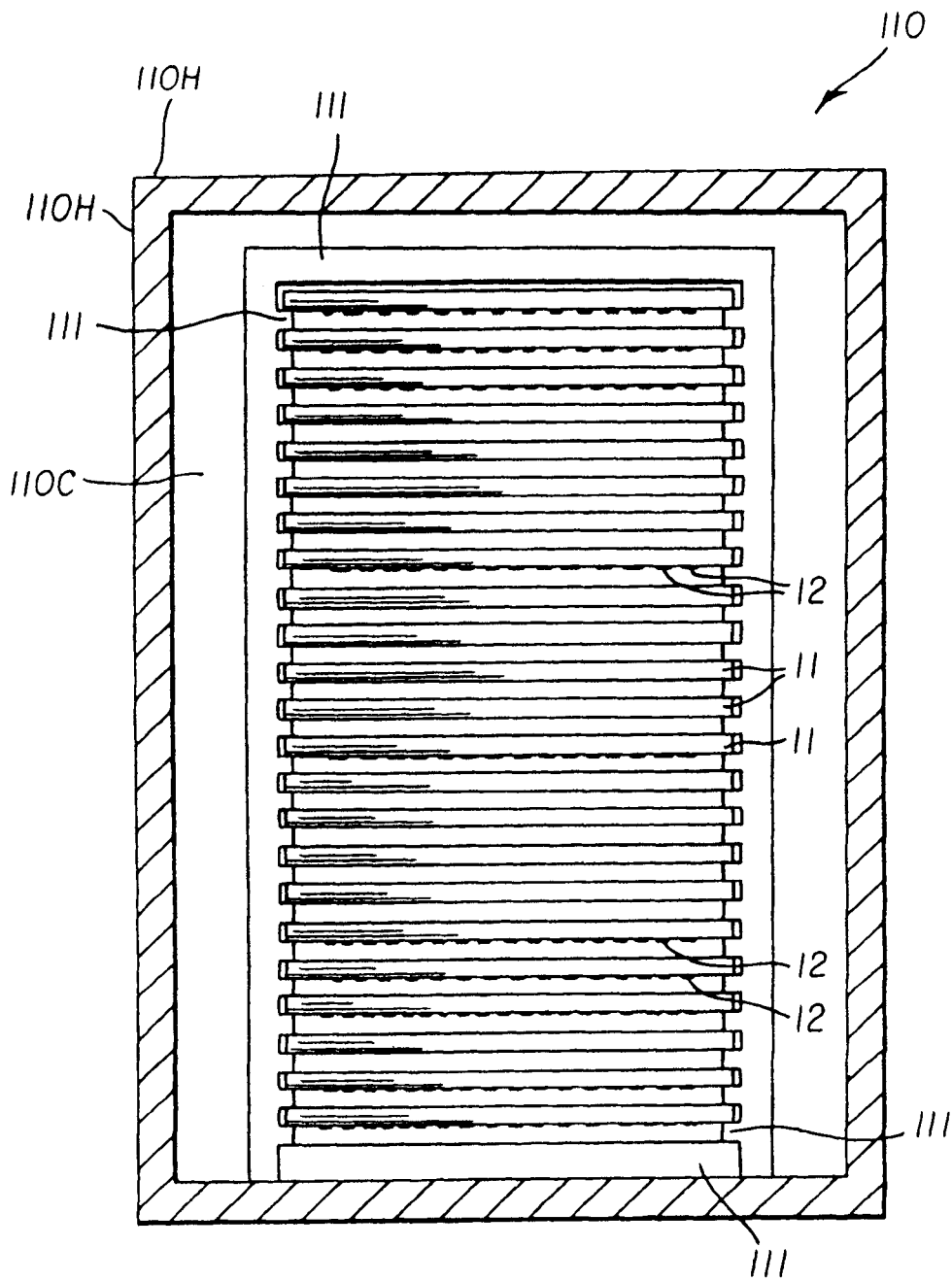


图 5

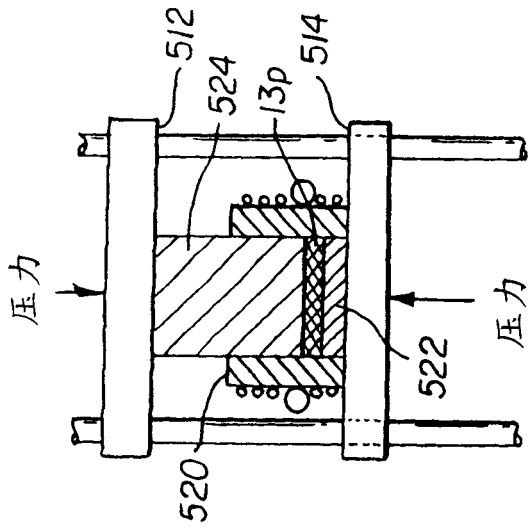


图 6C

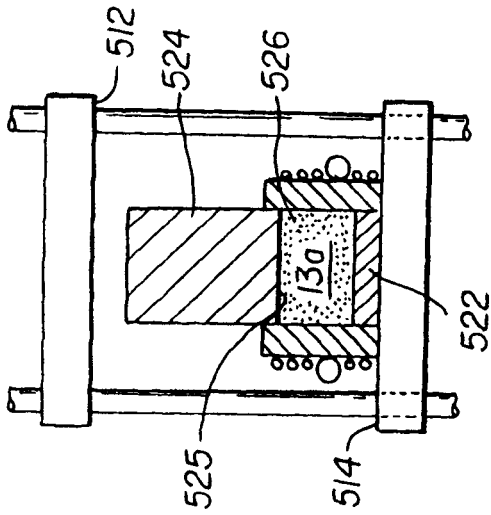


图 6B

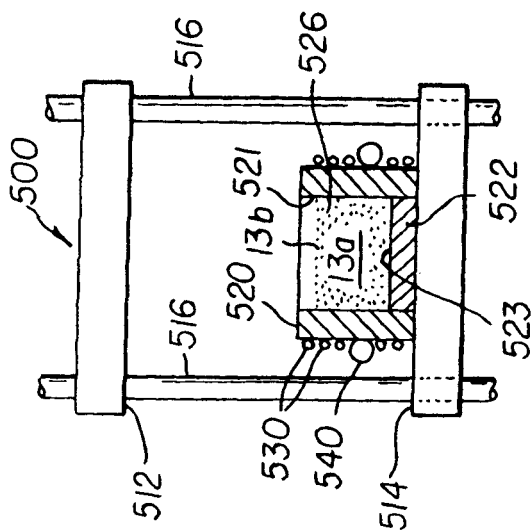


图 6A

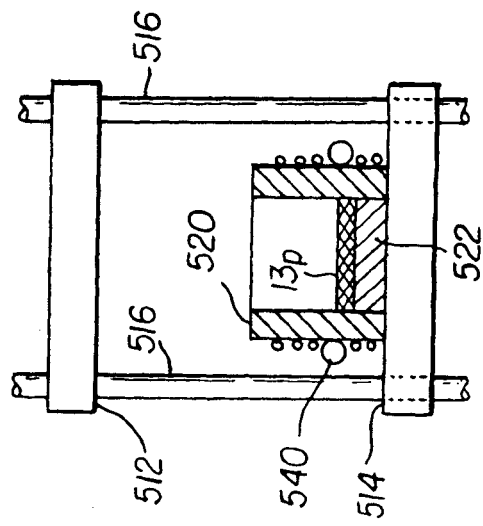


图 6D

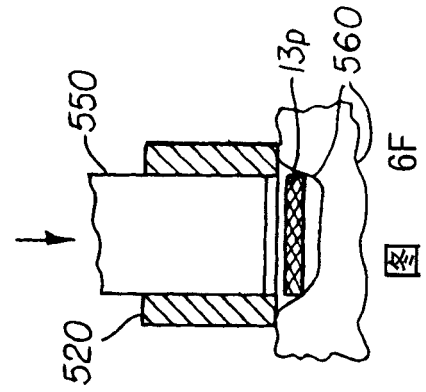


图 6F

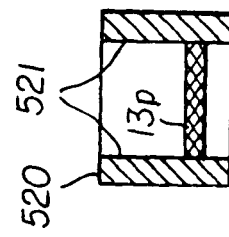
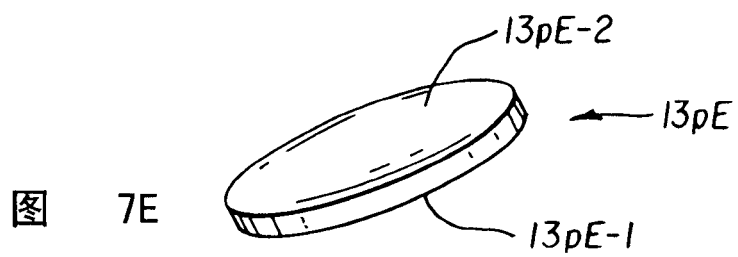
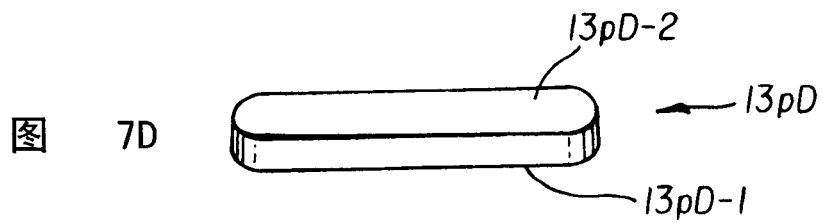
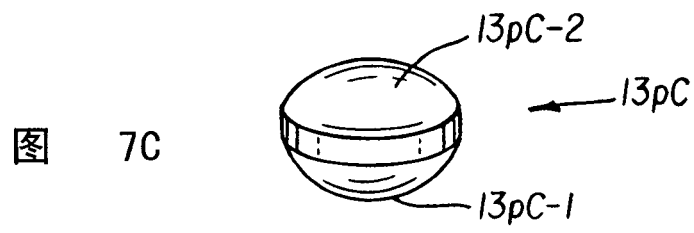
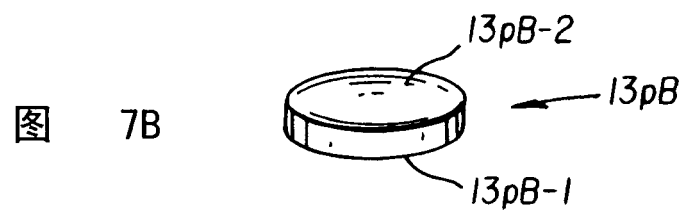
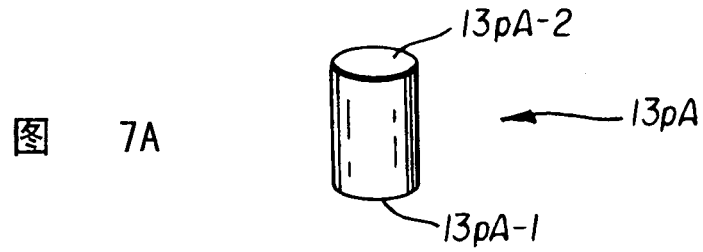


图 6E



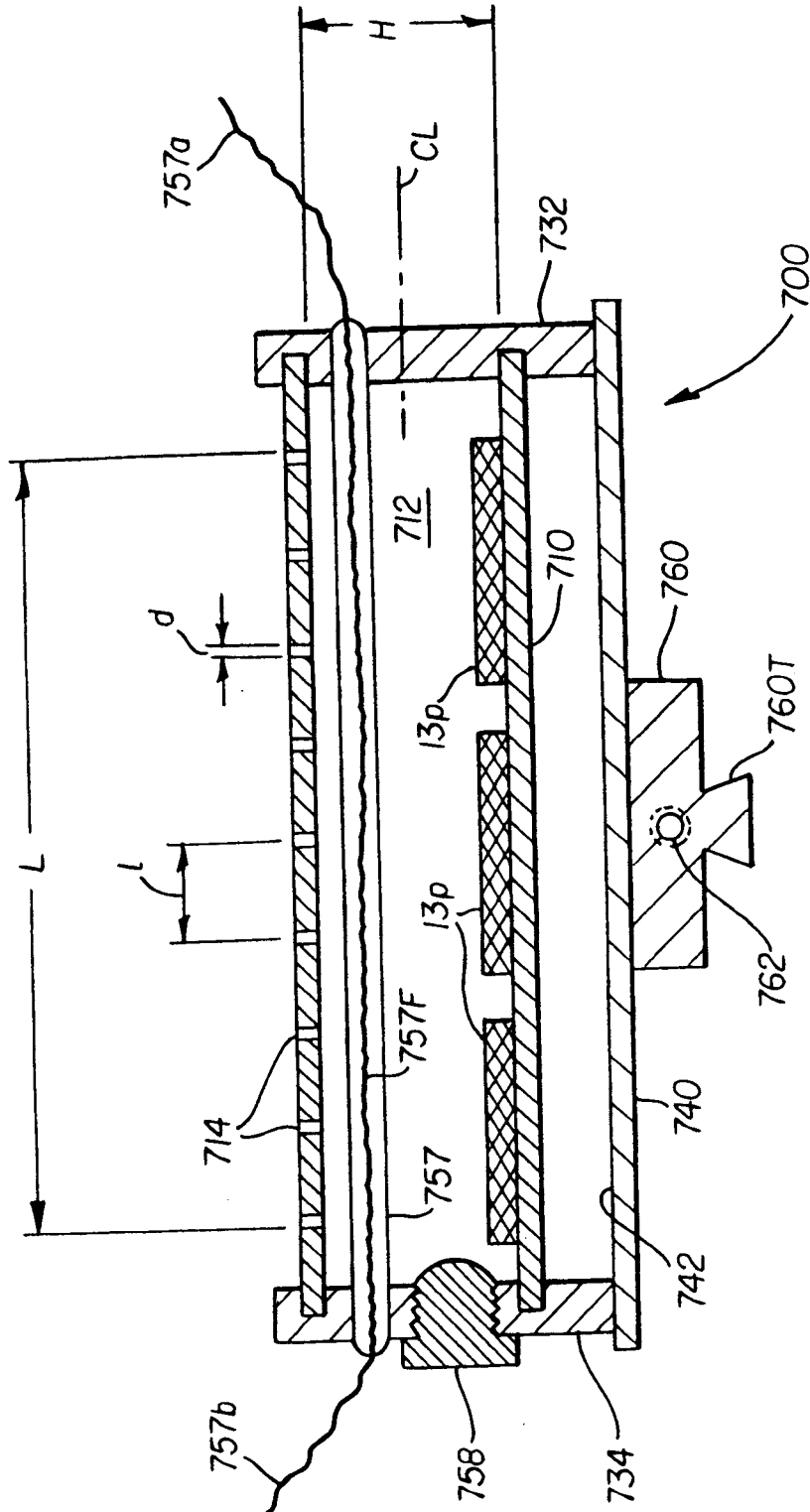


图 9

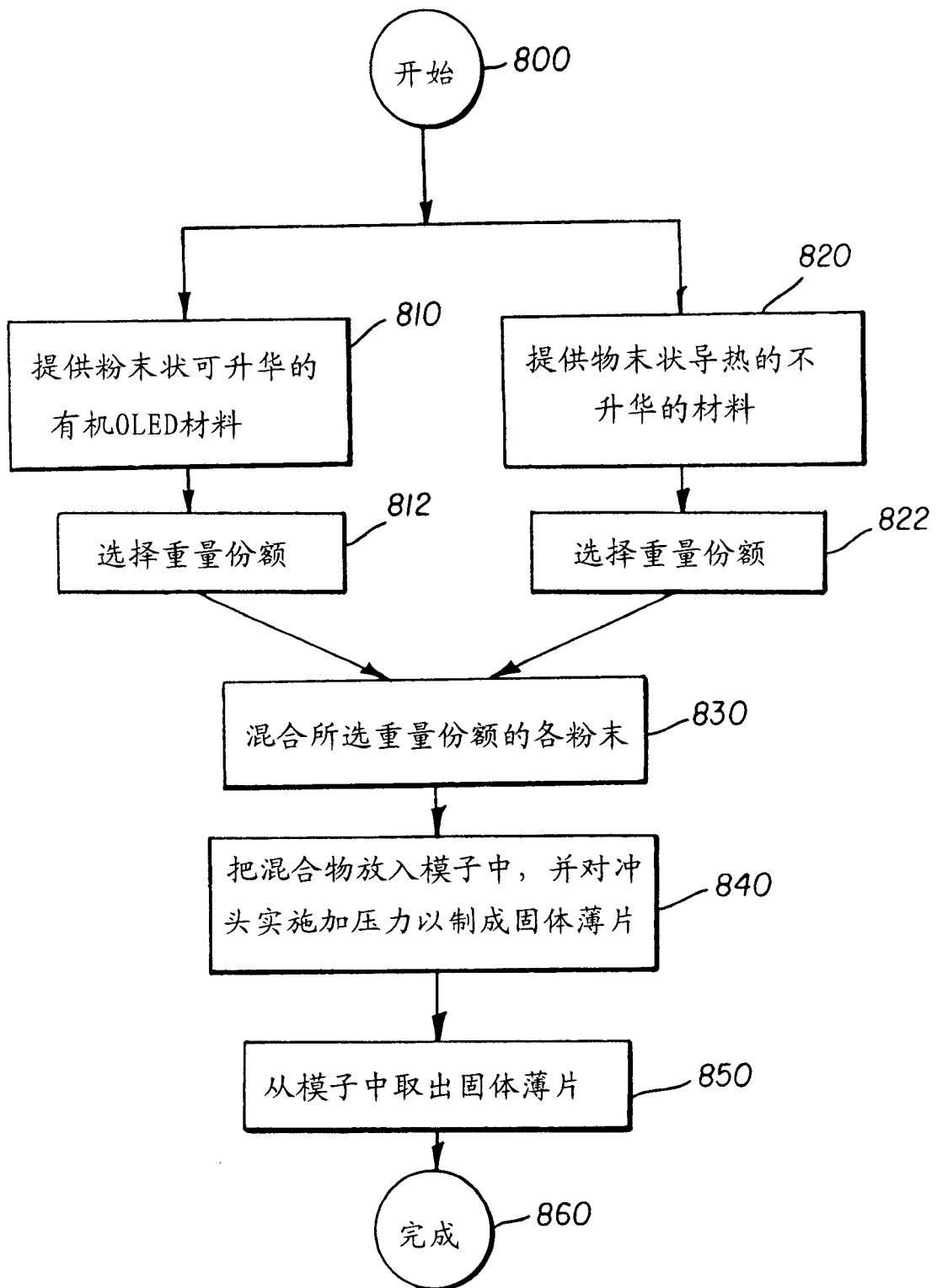


图 10

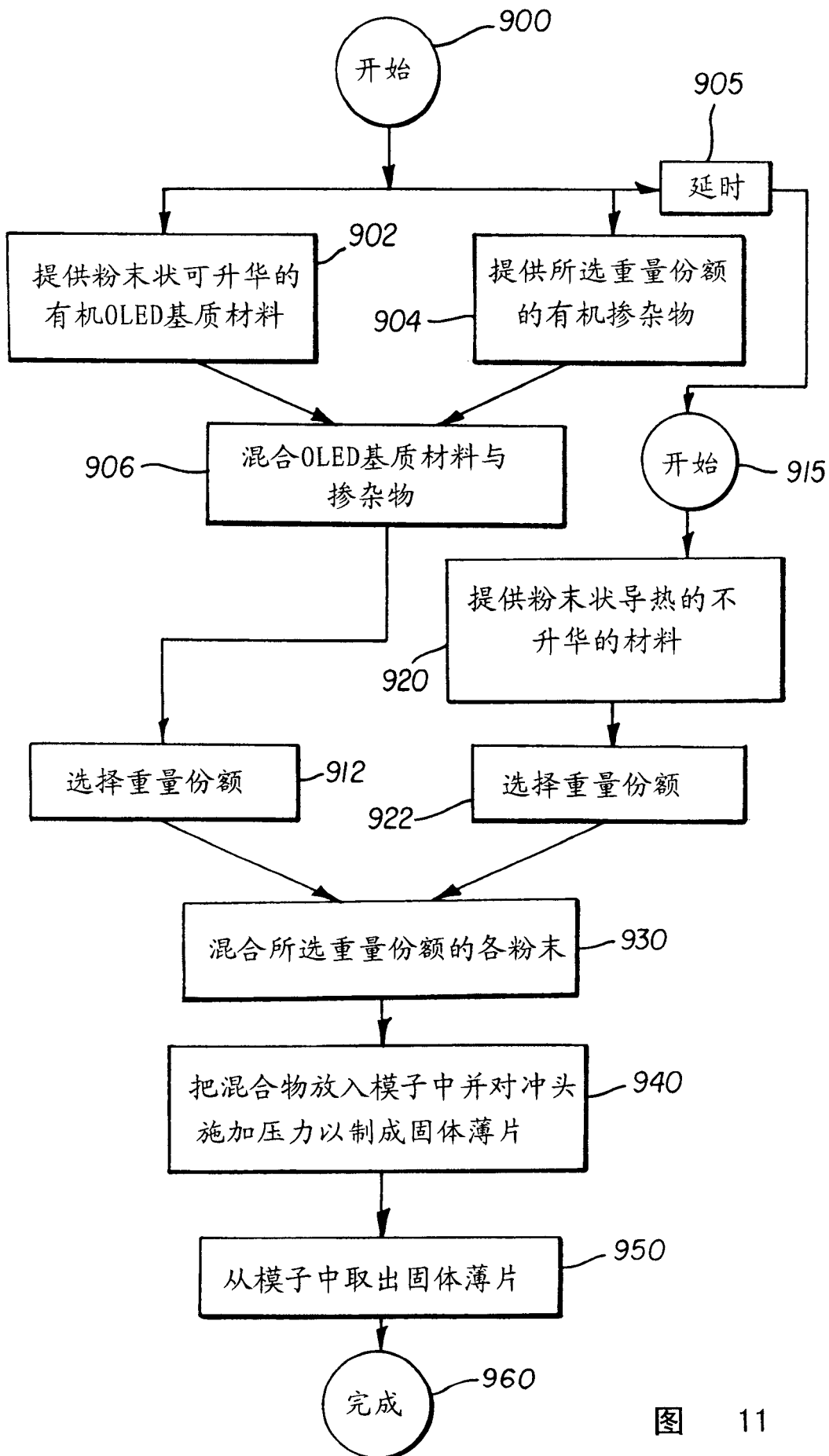


图 11

