

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480018045.6

[43] 公开日 2006 年 8 月 2 日

[11] 公开号 CN 1813363A

[22] 申请日 2004.6.22

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[21] 申请号 200480018045.6

代理人 刘健 段晓玲

[30] 优先权

[32] 2003.6.24 [33] US [31] 10/602,134

[86] 国际申请 PCT/US2004/019885 2004.6.22

[87] 国际公布 WO2005/004253 英 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.26

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S·萨达西文 R·亚甘纳坦

S·亚甘纳坦 D·J·纳尔逊

R·V·梅塔 G·C·小欧文

T·N·布兰顿 R·S·库佩洛

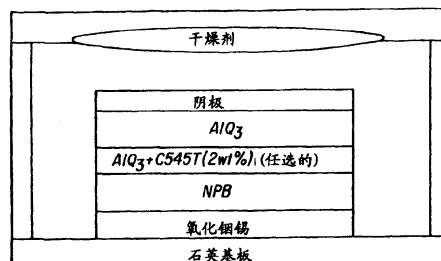
权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 9 页

### [54] 发明名称

其中发光染料被改性以在不同所需波长发光的有机发光显示器

### [57] 摘要

本发明提供了一种发光显示器。该发光显示器包括第一寻址电极和第二寻址电极。纳米型材料层可以位于第一寻址电极和第二寻址电极之间。或者，在多个波长发光的材料可以位于第一寻址电极和第二寻址电极之间。



1. 一种发光显示器，包括：

第一寻址电极；

第二寻址电极；和

5 位于第一寻址电极和第二寻址电极之间的纳米型材料层。

2. 权利要求 1 的发光显示器，其中所述纳米型材料是用来在第一波长发光的第一有机纳米型材料。

3. 权利要求 2 的发光显示器，还包括：

10 位于第一寻址电极和第二寻址电极之间除了第一有机纳米型材料的位置以外位置的第二有机纳米型材料，所述第二有机纳米型材料用来在第二波长发光。

4. 权利要求 3 的发光显示器，其中所述第一有机纳米型材料和第二有机纳米型材料相比，具有等价的化学组成。

15 5. 权利要求 3 的发光显示器，所述第一有机纳米型材料具有第一化学组成，所述第二有机纳米型材料具有第二化学组成，其中所述第二化学组成不等于第二化学组成。

6. 一种发光显示器，包括：

第一寻址电极；

第二寻址电极；和

20 位于第一寻址电极和第二寻址电极之间的材料，其中所述材料在多个波长发光。

7. 权利要求 6 的发光显示器，其中所述材料是纳米型。

---

其中发光染料被改性以在不同所需  
波长发光的有机发光显示器

5      技术领域

本发明一般涉及发光显示，更具体涉及有机发光电色显示。

发明背景

根据制备有机发光显示器件（OLED）所用的电致发光材料的本质，可以将 OLED 器件分成基于有机小分子类型或基于聚合物类型。  
10    OLED 器件最简单形式包括用来注入空穴的阳极、用来注入电子的阴极、以及夹在这两个电极之间为电荷重组发光提供载体的有机介质。简单的 OLED 器件可以由夹在电子注入阴极和空穴注入阳极之间的电致发光有机小分子或聚合物层构成。比较复杂的器件在上述电极和电致发光层之间采用了电子和空穴传输层。

15      常见 OLED 器件包括非常简单的包含单一阳极和阴极的结构直到更复杂的器件，比如无源矩阵和有源矩阵显示器。无源矩阵显示器包含阳极和阴极的正交排列，在交叉处形成像素，其中每个像素的动作就像可以电激发的 OLED 器件一样，和其它像素无关。在有源矩阵显示器中，形成的 OLED 器件（像素）的阵列和薄膜晶体管（TFT）  
20    相接触，使每个像素独立受到这些 TFT 的激发和控制。众所周知，全彩色显示器可以由有源矩阵设计或无源矩阵设计构造。请参见美国专利 No. 5684365、5294870 和 5294869。

25      在现有技术的多彩色制备系统中，为了保护不接收电致发光材料的区域，通常首先进行掩模操作。随后采用多种技术，比如真空沉积、流延涂覆和旋涂之一沉积电致发光材料。真空沉积方法通常涉及通过加热或离子轰击使电致发光材料挥发，随后通过凝聚或化学反应沉积在基板上。真空沉积方法固有的限制在于电致发光材料必须热稳定，或者具有通过化学反应在基板上生成所需材料的热稳定前体。这样限制了制备显示器件可用的电致发光材料的选择。

30      沉积了电致发光材料后，去除掩模，放置用于下一材料层的掩模，沉积材料。这种技术在现有技术中称作阴影掩模技术。每步掩模操作增加了制备显示器件的成本，降低了器件产率。因此，采用

不涉及掩模的方法是有利的。

Roitman 等的美国专利 No. 5972419 公开了一种喷墨打印方法，用于制备聚合物基的电致发光器件。将含有掺杂剂来制备红、绿和蓝色三种像素之一的电致聚合物溶在二甲苯中，制成墨水。然后，  
5 将墨水通过喷射打印头分布在所需位置上，制成器件。这种技术的主要限制在于用来调制墨水的不含水液体/溶剂可能危害健康，其处置被禁止，代价昂贵。

为了消除对潜在有害溶剂的需要，可以采用对环境和健康无害的超临界或致密相流体比如二氧化碳作为溶剂。采用超临界流体溶剂  
10 制备薄膜的技术也是公知的。例如，R. D. Smith 在美国专利 No. 4734227 中公开了一种沉积固体薄膜或制备细粉的方法，将固体材料溶入超临界流体溶液，然后使该溶液快速膨胀，形成细粉或长薄纤维形式的标志材料颗粒，该颗粒可用来制备薄膜。这种方法的问题在于超临界流体溶液的自由喷射膨胀，导致出现了非定向/非聚焦型喷雾，不能用来直接在接收器上制备高分辨率图案。而且，不聚焦导致标志材料出现流失。  
15

采用气体推进剂将材料沉积到接收器上的其它技术也是已知的。例如，Peeters 等的美国专利 No. 6116718 公开了在标志装置中所用的打印头，其中推进剂气体穿过沟道，标志材料受控引入到该  
20 推进剂流里，形成弹道式气溶胶，用于将非胶态、固态或半固态颗粒或液体向接收器推进，其动能足以将标志材料熔融到接收器里。这种技术的问题在于标志材料和推进剂流是两种不同的实体，而且推进剂用于为标志材料提供动能。当标志材料加入到位于沟道中的推进剂流时，在从打印头排出之前形成了非胶态弹道式气溶胶。该  
25 非胶态弹道式气溶胶是标志材料和推进剂的组合，在热动力学上不稳定或亚稳定。因此，标志材料容易在推进剂流中沉降，这又会导致标志材料发生聚集，使排放器件堵塞，对标志材料沉积的控制变差。

Huck 等在 WO 02/45868 A2 中公开了一种采用压缩二氧化碳在晶  
30 片表面形成图案的方法。该方法包括将材料溶解或悬浮在含有压缩二氧化碳的溶剂相里，沉积该溶液或悬浮液到晶片表面上，溶剂相的挥发导致该材料出现图案化的沉积。晶片采用光刻法预先形成图

案，在晶片上产生亲水和疏水区域。在将溶液（或悬浮液）沉积到晶片表面上并在溶剂相挥发后，该材料（聚合物）粘结到疏水和亲水区域之一上。该溶液（悬浮液）或者以液滴形式或者以羽毛状喷雾形式沉积到晶片表面。

5 由于通过羽毛状喷雾沉积要求晶片表面在沉积之前预成图案，所以这种方法也是不利的。这样，因为喷雾的发散轮廓（羽毛状），晶片表面不可能直接形成图案。另外，没有预成图案的晶片表面不能采用这种方法图案化。这种方法还要求有干燥时间，使液滴的溶剂相（或羽毛状喷雾）可以挥发。在这段有关溶剂相挥发的时间里，  
10 溶剂和材料可能扩散（例如，在表面内或沿着表面），毁坏所需图案。

因此，需要一种允许将电致发光材料输送到接收器上并降低了对接收器在沉积后进行干燥的需求的技术。

15 **发明概述**  
根据本发明一个特征，发光显示器包括第一寻址电极、第二寻址电极和位于第一寻址电极和第二寻址电极之间的纳米形貌材料层。

根据本发明另一特征，发光显示器包括第一寻址电极、第二寻址电极和位于第一寻址电极和第二寻址电极之间的材料，其中所述材料在多个波长发光。

20 **附图简述**  
在下面对本发明优选实施方案的详细描述中，参考了附图，其中：

图 1 是 LED 器件的截面图；  
图 2-5 是根据本发明制备的功能材料输送系统的示意图；  
25 图 6 是根据本发明制备的打印头和基板固定器件的示意图；  
图 7A-8B 是根据本发明制备的排放装置和驱动机构的示意图；  
图 9 是根据本发明制备的外壳实施方案的示意图；  
图 10 是根据本发明制备的 LED 器件的示意图；和  
图 11 是根据本发明制备的 LED 器件的光谱响应曲线。

30 **发明详述**  
本描述直接具体涉及构成本发明装置部件的或者更直接和本发明装置配合的元件。包括非常简单的含有单一阳极和阴极的结构直

到更负责的器件，比如包括阳极和阴极的正交阵列形成像素的无源矩阵显示器，和每个像素受到例如薄膜晶体管（TFT）独立控制的有源矩阵显示器。

本发明可以成功实施的层构造有很多种。典型结构如图 1 所示，  
5 含有基板 201、阳极 203、空穴注入层 205、空穴传输层 207、发光层 209、电子传输层 211 和阴极 213。下面将详细描述这些层。请注意，基板可以可替换地位于阴极附近，或者基板可以实际上构成阳极或阴极。为了方便，将阳极和阴极之间的电致发光层称作有机 EL 元件。EL 层的总组合厚度优选小于 500nm。

10 LED 的阳极和阴极通过电导体 360 连接到电压/电流源 350。通过在阳极和阴极之间施加电势操作 LED，使得阳极和阴极相比处于正电势。空穴从阳极注入到有机 EL 元件里，电子在阳极处注入有机 EL 元件。当 LED 以交流模式操作时，器件稳定性有时会得到改善，此时，在交流循环的某些时间段，电势差反向而且没有电流流动。美国专利 5552678 描述了一种交流驱动 OLED 的例子。  
15

### 基板

本发明的 LED 器件典型提供在支撑基板上，其中阴极或阳极可以和基板接触。为了方便，将和基板接触的电极称作底电极。一般而言，底电极是阳极，但本发明不限于那种构造。基板可以透光或者不透光，具体取决于光发射底目标方向。对于通过基板观看 EL 发射而言，需要有透光性。在这种情况下，通常采用透明玻璃或塑料。对于通过顶电极观看的 EL 发射应用而言，底支撑底透光性质无足轻重，所以可以透光的、光吸收的或光反射的。用于这种情况的基板包括但不限于玻璃、塑料、半导体材料、硅、陶瓷和电路板材料。  
25 当然，需要在这些器件构造中提供透光顶电极。

### 阳极

当通过阳极 203 观察 EL 发射时，阳极应该对感兴趣的发射透明或基本透明。本发明常用透明阳极材料是氧化铟锡（ITO）、氧化铟锌（IZO）和氧化锡，但其它金属氧化物也可以采用，包括但不限于铝或铜掺杂的氧化锌、氧化镁锡和氧化镍钨。除了这些氧化物以外，金属氮化物比如氮化镓、金属硒化物比如硒化锌以及金属硫化物比如硫化锌，可以用作阳极。对于仅仅通过阴极电极观察 EL 发射的应

用而言，阳极的透光性质无足轻重，可以采用任何导电材料，透明的、不透明的或发射性的。这种应用的导体例子包括但不限于金、铱、钼、钯和铂。典型阳极材料，透光的或其它，功函为 4.1eV 或更大。所需阳极材料通过是通过任何合适方法比如挥发、溅射、化学气相沉积或电化学方法沉积的。  
5 学气相沉积或电化学方法沉积的。可以采用已知的光刻法对阳极进行图案化。任选地，在施加其它层之前，阳极可以抛光以降低表面粗糙度，从而使缺陷最小化或者提高反射率。

#### 空穴注入层 (HIL)

尽管通常并不需要，但在阳极 203 和空穴传输层 207 之间提供空  
10 穴注入层 205 一般是有用的。空穴注入材料可以用来改进后续有机层的薄膜形成性质，并便于空穴注入到空穴传输层里。适合用于空穴注入层的材料包括但不限于 US 4720432 所述的 prophyrinic 化合物、US6127004、US6208075 和 US6208077 所述的等离子体沉积的氟碳聚合物，以及有些芳香胺，例如 m-MTDA (4, 4', 4''-三[(3-  
15 甲基苯基)苯基氨基]三苯基氯)。EP 0891121 和 EP1029909A1 描述了可用于有机 EL 器件的可替换空穴注入材料。

#### 空穴传输层 (HTL)

空穴传输层 207 包含至少一种空穴传输化合物，比如芳香叔胺，  
其中后者理解为含有仅仅键合到碳原子上的至少一个三价氮原子，  
20 所述碳原子至少之一是芳香环的成员。在一种形式中，芳香叔胺可以是芳基胺，比如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚合芳基胺。示例性单体三芳基胺如 Klupfel 等的美国专利 No. 3180730 所示。其它具有一个或多个乙烯基团取代基的和/或含有至少一个含有活性氢的基团的合适三芳基胺，公开在 Brantley 等的美国专利  
25 No. 3567450 和 3658520 中。

更优选的一类芳族叔胺是包括至少两个芳叔胺部分的那些，如美国专利 No. 4720432 和 5061569 所示。空穴传输层可以由芳叔胺化合物单一或混合物形成。有用的芳叔胺举例如下：

- 1, 1 - 双 (4 - 二对甲苯基氨基苯基) 环己烷  
30 1, 1 - 双 (4 - 二对甲苯基氨基苯基) - 4 - 苯基环己烷  
4, 4' - 双 (二甲基氨基 - 2 - 甲基苯基) 苯基甲烷  
4, 4' - 双 (二苯基氨基) 四联苯 (quadriphenyl)

- 双(4-二甲基氨基-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]芪
- 5 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
- 10 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-三联苯  
 4, 4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯  
 4, 4'-双[N-(3-苊基)-N-苯基氨基]联苯
- 15 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
- 20 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-蒄基)-N-苯基氨基]联苯  
 2, 6-双(二-对-甲苯氨基)萘
- 25 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
- 30 2, 6-双[N, N-二(2-萘基)胺]芴  
 1, 5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘  
 4, 4', 4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺

另一类有用的空穴传输材料包括如 EP1009041 所述的多环芳香化合物。可以使用具有多于两个氨基的叔芳胺，包括低聚体材料。另外，可以使用的聚合物空穴传输材料比如聚 (N-乙基基咔唑) (PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺和共聚物比如聚 (3, 4-亚乙二 5 氧基噻吩) /聚 (4-苯乙烯磺酸酯) (也称作 PEDOT/PSS)。

#### 发光层 (LEL)

如同在美国专利 No. 4769292 和 5935721 中更详细描述的那样，有机 EL 元件的发光层 (LEL) 包括发光材料或荧光材料，其中电致发光是由于在该区域内电子 - 空穴对重组而产生的。发光材料可以 10 包括单一材料，但更常见由掺杂了客体化合物的宿主材料构成，其中发光主要源自掺杂剂而且可以是任何颜色。发光层里的宿主材料可以是下面将定义的电子传输材料、上面定义的空穴传输材料、或者为空穴 - 电子重组提供载体的另一种材料或材料组合。掺杂剂通常选自高度荧光的染料，但磷光化合物例如 W098/55561、W000/18851、W000/57676 和 W000/70655 所述的过渡金属络合物也可以 15 使用。掺杂剂的典型涂覆量是宿主材料的 0.01 - 10 重量%。聚合物材料比如聚芴和聚乙烯基亚芳基 (例如，聚 (对 - 苯撑乙基)，PPV) 也可以用作宿主材料。这种情况下，小分子掺杂剂可以以分子形式分散到聚合物宿主中，或者该掺杂剂可以通过将小含量成分共 20 聚到宿主聚合物中加入。

选择染料作为掺杂剂要考虑的重要关系是比较能带隙势垒，能带隙势垒定位为分子的最高占据分子轨道和最低空分子轨道之间的能量差。为了使能量有效地从宿主传递到掺杂分子，必要条件是掺杂剂的带隙小于宿主材料的带隙。对磷光发射体而言，也很重要的是宿主的宿主三重能量等级应该高得足以使能量可以从宿主传递到掺 25 杂剂。

已知可以使用的宿主和发射分子包括但不限于在美国专利 No. 4768292、5141671、5150006、5151629、5405709、5484922、5593788、5645948、5683823、5755999、5928802、5935720、5935721 30 和 6020078 公开的那些。

8 羟基喹啉 (8-羟基喹啉) 的金属络合物和类似的衍生物构成了能够为电致发光提供载体的一类有用宿主化合物。有用的螯合

oxinoid 化合物的例子如下：

- C0 - 1: 三(8-羟基喹啉)铝 [别名, 三(8-羟基喹啉)铝(III)]  
 C0 - 2: 二(8-羟基喹啉)镁 [别名, 二(8-羟基喹啉)镁(II)]  
 C0 - 3: 二[苯并{f}-8-羟基喹啉] 锌 (II)  
 5 C0 - 4: 二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III) -  $\mu$ -氧化-二(2-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)  
 C0 - 5: 三(8-羟基喹啉)铟 [别名, 三(8-羟基喹啉)铟]  
 C0 - 6: 三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝 [别名, 三(5-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)]  
 10 C0 - 7: (8-羟基喹啉)锂 [别名, (8-羟基喹啉)锂(I)]  
 C0 - 8: (8-羟基喹啉)镓 [别名, 三(8-羟基喹啉)镓(III)]  
 C0 - 9: (8-羟基喹啉)锆 [别名, 四(8-羟基喹啉)锆(IV)]  
 其它类有用宿主材料包括但不限于：葱的衍生物，比如 9, 10-  
 15 二-(2-蔡基)葱和其衍生物，如美国专利 5935721 所述，联苯乙  
 烯衍生物，如美国专利 5121029 所述，和吲哚衍生物，比如 2, 2',  
 2''-(1, 3, 5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。咔唑衍生物  
 对于磷光发射体而言，是尤其有用的宿主。

20 有用的荧光掺杂剂包括但不限于葱、丁省、氧杂葱、花、红荧烯、  
 香豆素、罗丹明和二羟基喹啉并吖啶的衍生物、二氯基亚甲基吡喃  
 化合物、硫代吡喃化合物、聚甲川化合物、pyrilium 和 thiapyriliun  
 化合物、芴衍生物、periflanthene 衍生物、indenoperylene 衍生  
 物、二(吖嗪基)胺硼化合物、二(吖嗪基)甲烷化合物，和羧苯  
 乙烯基化合物。

25 电子传输层 (ETL)  
 用于形成本发明有机 EL 单元的电子传输层 211 的优选形成薄膜  
 材料是金属螯合 oxinoid 化合物，包括 8-羟基喹啉自身的螯合物(通  
 常也称作 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉)。这种化合物有助于注入和传  
 输电子，显示出优良的性能，而且容易以薄膜形式制备。示例性的  
 oxinoid 化合物如前面所示。

30 其它电子传输材料包括美国专利 No. 4356429 公开的各种丁二烯  
 衍生物、美国专利 No. 4539507 所述的各种杂环光学光亮剂。吲哚和  
 三嗪也可以用作电子传输材料。

### 阴极

当仅仅通过阳极观察光发射时，本发明所用阴极 213 可以包括几乎任何导电材料。理想的材料具有良好的成膜性能，以确保和下面的有机层良好接触、促进低电压时电子注入并具有良好的稳定性。  
5 有用的阴极材料通常包括低功函金属 (<4.0 eV) 或金属合金。一种优选的阴极材料由 Mg:Ag 合金构成，其中银的百分比范围是 1 - 20 %，如美国专利 No. 4885221 所示。另一类合适的阴极材料包括双层，该双层包括和有机层（例如 ETL）相接触的薄电子注入层（EIL），该有机层覆盖由更薄层的导电金属。此处，EIL 优选包括低功函金属或金属盐，而且如果这样，则该较薄的覆盖层就不需要具有低功函。  
10 一个这种阴极包括薄层 LiF 和随后的较厚 Al 层，如同美国专利 No. 5677572 所示。其它有用阴极材料组包括但不限于在美国专利 5059861、5059862 和 6140763 所公开的那些。

当从阴极观察光发射时，阴极必须透明或近乎透明。对这种应用而言，金属必须薄或者必须使用透明导电氧化物，或者这些材料的组合。在下列专利中已经更详细地描述了光透明的阴极：US 4835211、US 5247190、JP3234963、US5703436、US 5608287、  
15 US5837391、US5677572、US5776622、US5776623、US5714838、  
US5969474、US5739545、US5981306、US6137223、US6140763、  
20 US6172459、EP1076368、US6278236 和 US6284393。阴极材料通常通过蒸发、溅射或化学气相沉积来沉积。需要时，可以通过各种已知方法，包括但不限于例如美国专利 5276380 和 EP0732868 所述的通过掩模沉积和整体阴影掩模、激光蚀刻和选区化学气相沉积来制备图案。

### 其它常见层和器件体系结构

在有些情况下，层 209 和 211 可以任选压缩成单一层，起到为光发射和电子传输充当载体的功能。在现有技术中也知道，发光掺杂剂可以加到空穴传输层，该层充当宿主。多种掺杂剂可以加到一层或多层里以制备发出白光的 OLED，例如通过组合发蓝光和发黄光的材料、组合发青色和红色的材料、或者组合发红色、发绿色和发蓝色的材料。例如在 EP1187235、US20020025419、EP1182244、  
30 US5683823、US 5503910、US5405709 和 US5283182 描述了发白光的

器件。

现有技术教导的附加层比如电子阻挡层或空穴阻挡层可以用在本发明的器件里。空穴阻挡层常用于提高磷光发射器件的效率，例如，如 US20020015859 所述。

5 这些器件可以用在所谓的层叠式器件体系结构，例如，如 US5703436 和 US6337492 所述。

#### 用于调色 LED 器件的装置

通过改变一个或多个配方储存器中和/或在材料喷射中的条件（例如，压力和/或温度），本处讨论的输送系统 12 可以用来改变 10 电致发光材料的发射光谱峰从而产生多色显示器。图 2-9 描述了输送系统 12 的示例实施方案，该系统为了采用一种电致发光材料产生多色显示器，改变了工艺参数。

参考图 2，给出了输送系统。输送系统 12 包括压缩流体源 100、主配方混合容器 300、最高压输送容器 301、中压输送容器 302 和最 15 低压输送容器 303。流体源 100 和容器 300、301、302、303 通过高压管线 101 流体连通。输送系统 12 使得选定的电致发光材料可以溶解和/或分散到密度大于  $0.1\text{g/cc}^3$  的压缩流体中。

输送系统 12 将电致发光材料的溶液和/或分散体在不同条件下（例如，压力和/或温度）供给打印头 103，溶液和/或分散体的喷射 20 从同一电致发光材料获得了不同的颜色。在图 2 所示的实施方案中，给出了三个容器 301、302 和 303。需要时，可以在输送系统 12 中结合额外的容器或者更少的容器。

沉积过程中，通过喷嘴 401（例如，一个或多个连接到最高压的 25 输送容器 301 的喷嘴）喷射的电致发光材料形成第一颜色电致发光材料。从喷嘴 402（例如，一个或多个连接到中压的输送容器 302 的喷嘴）喷射的电致发光材料形成第二颜色电致发光材料。从喷嘴 403（例如，一个或多个连接到最低压的输送容器 303 的喷嘴）喷射的 30 电致发光材料形成第三颜色电致发光材料。为了降低中压容器 302 和低压容器 303 的压力，采用了一般可得的控制条件设备 310。在本构造中，输送系统 12 是自动调节的，以便即使单个容器 301-303 的压力在喷射材料时一般会出现变化，但仍可以保持在最优等级。

一种合适的条件控制设备 310 通常称作减压阀，可购自例如

Keidel Supply Co., Norwood, OH; Tyco valves and Controls, Houston, TX 等。另外，虽然是参考减压阀讨论的有关压力的条件控制，但有其它方式可以控制（例如，产生和/或降低）压力。例如，压缩流体的不同源可以以不同压力供给本系统。或者，条件控制设备 5 310 可以是控温设备或者任何其它合适的条件控制机构。例如，控温设备可以包括加热机构（加热线圈等）和/或冷却机构（水套等）。

虽然输送系统 12 能够提供不同颜色而制备多色显示器，如图 2 所示采用常压输送容器 301-303 那样，但条件控制设备 310 在操作 10 中可以调节以提供额外的压力从而形成更多颜色。压力变化也可以用在某些应用中增加色域。

参见图 3，示出了输送系统 12 的可替换实施方案。输送系统 12 包括压缩流体源 100、主配方混合容器 300、最高压输送容器 301、中压输送容器 302 和最低压输送容器 303。流体源 100 和容器 300、15 301、302、303 通过高压管线 101 流体连通。输送系统 12 使得选定的电致发光材料可以溶解和/或分散到密度大于  $0.1\text{g/cc}^3$  的压缩流体中。

输送系统 12 将电致发光材料的溶液和/或分散体在不同条件下（例如，压力和/或温度）供给打印头 103，溶液和/或分散体的喷射 20 从同一电致发光材料获得了不同的颜色。在该实施方案中，每个容器 301、302、303 通过条件控制设备 310 连接到配方容器，该条件控制设备 310 允许对每个容器 301、302 和 303 单独进行压力控制。在图 3 所示的实施方案中，给出了三个容器 301、302 和 303。需要时，可以在输送系统 12 中结合额外的容器或者更少的容器。参考上述图 2 所述完成材料沉积。

参见图 4，示出了输送系统 12 的可替换实施方案。在该实施方案中，为了获得改进的色域，对配方和沉积条件进行了控制。输送系统 12 包括材料储存器 102a、102b 和 102c，每个储存器用来通过截然不同的电致发光材料调制溶液和/或分散体。压缩流体源 100 通过管线 101 将压缩流体供给储存器 102a、102b 和 102c。每个储存器 30 102a、102b 和 102c 通过条件控制设备 310 供给打印头 103。因此，可以独立控制供给打印头 103 的每种电致发光材料。

在沉积前，材料储存器 102a、102b 和 102c 对每种材料都维持在最高理想压力，而在沉积过程中通过条件控制设备 310 独立控制（例如，降低压力），从而由每种材料得到不同的光谱性质。通过这种方式，当材料从喷嘴 401、402 和 403 之一喷射时，通过允许一种或多种电致发光材料在一系列操作条件下沉积，产生不同的光谱发射性质，从而可以获得范围更宽的整体色域。需要时，可以采用多于三种材料来扩大色域。本实施方案使得每种材料可以具有一系列光谱反射性质变化，从而降低了为扩大色域而需要另外的电致发光材料或额外掺杂剂的需求。

参见图 5，示出了输送系统 12 的另一种实施方案。在本实施方案中，输送系统 12 的主配方容器 300 由压缩流体源 100 供给，用来为打印头 103 提供沉积所需的所有材料。通常，本实施方案的工作方式是先沉积第一颜色，然后需要时沉积另外的颜色。

为了通过打印头 103 喷射材料到基板（未示出）上形成第一颜色，将主配方混合容器 300 加压到最大所需压力。如果需要另外的颜色，将条件控制设备 310 设为另一种压力（例如，上述的中压），材料从打印头 103 喷射。当需要第三颜色时，通过条件控制设备设置第三压力，依此类推。

参见图 6，示出了输送装置 10 的一个例子。输送装置 10 包括连接到打印头 103 的输送系统 12。打印头 103 定位在基板固定设备 11 上。在本实施方案中，打印头 103 在操作时保持静止，而此时基板 106 通过基板固定设备 11 的一个或多个平移台 107、108 和 109 移动。或者，打印头 103 可以沿一个方向移动，而基板 106 沿另一方向移动。

其它输送装置 10 构造和材料输送方法也是可行的。例如，标志材料（每种标志材料维持在不同条件下）可以通过打印头连续或同时喷射。（参见例如 Nelson 等人在 2001 年 12 月 6 日提交的美国专利申请系列号 No. 10/016054 和 Sadasivan 等在 2002 年 6 月 5 日提交的美国专利申请系列号 No. 10/162956）。标志材料也可以通过输送装置 10 以连续方式输送。（参见，例如，Sadasivan 等人在 2002 年 11 月 4 日提交的美国专利申请系列号 No. 10/287579）。需要时输送装置 10 也可以校准和清洁。（参见例如 Sadasivan 等人在 2002

年 6 月 5 日提交的美国专利申请系列号 No. 10/163326）。另外，在基板上分布了标志材料前后，可以施加预涂层和/或外涂层。（参见例如 Sadasivan 等人在 2002 年 1 月 17 日提交的美国专利申请系列号 No. 10/051888）。标志材料在基板 106 中的穿透深度也可以通过 5 输送装置 10 控制。（参见例如 Jagannathan 等人在 2003 年 2 月 13 日公布的美国专利申请系列号 US2003/0030706）。

参见图 7A - 8B，打印头 103 的喷嘴 401、402 和 403 的排放设备 105 包括第一可变面积部分 118 以及随后的第一不变面积部分 120。第二可变面积部分 122 从不变区域部分 120 汇聚到排放设备 105 的 10 末端 124。第一可变面积部分 118 会聚到第一不变面积部分 120。第一不变面积部分 118 的直径基本等同于第一可变面积部分 120 的出口直径。或者，排放设备 105 还可以包括第二不变面积部分 125，该部分位于可变面积部分 122 后面。第二不变面积部分 125 的直径基本等同于可变面积部分 122 的出口直径。这种排放设备 105 可购自 15 Moog, East Aurora, New York 和 Vindum Engineering Inc., San Ramon, California。

驱动机构 104 位于排放设备 105 内，可以在打开位置 126 和关闭位置 128 之间移动，并具有密封机构 130。在关闭位置 128，驱动机构 104 中的密封机构 130 和不变面积部分 120 接触，放置超临界流 20 体和电致发光材料的热力学稳定混合物的排放。在打开位置 126，允许超临界流体和电致发光材料的热力学稳定混合物从排放设备 105 排出。

驱动机构 104 还可以位于各种部分打开的位置，具体取决于特定 25 打印应用、所需的流体和电致发光材料的热力学稳定混合物的量，等等。或者，驱动机构 104 可以是具有打开和关闭位置的电磁阀。当驱动机构 104 是电磁阀时，优选还包括另外的位置可控式驱动机构，用来控制流体和电致发光材料的热力学稳定混合物的质量流速。

在排放设备 105 的优选实施方案中，排放设备 105 的第一不变 30 面积部分 120 的直径从约 20 微米 - 约 2000 微米。在更优选实施方案中，排放设备 105 的第一不变面积部分 120 的直径是约 10 微米 - 约 20 微米。另外，第一不变面积部分 120 的预定长度是第一不变面积

部分 120 直径的约 0.1 - 约 10 倍，具体取决于应用。密封机构 130 的形状可以是锥形和盘形等。

返回到图 2-6，所示输送系统 12 将预定的电致发光材料和载体流体（例如，溶剂）变成压缩流体状态，制成该预定材料或材料组合在压缩流体中的溶液和/或分散体，并以受控方式将该材料以平行和/或聚焦束的形式分布到基板 106 上。（参见 2002 年 10 月 29 日授予 Jagannathan 等的美国专利 No. 6471327 B2）。

在上下文中，被制成压缩流体状态的所选溶剂在环境压力和温度下是气体。对本应用而言，环境条件优选定义为温度从 -100 - +100 °C，压力从  $1 \times 10^{-8}$  - 1000 atm。

流体源 100 中所含的流体载体是任何溶解/液化/分散某材料的材料。流体源 100 在预定压力、温度和流速条件下以压缩流体形式输送流体载体。材料高于其临界点（由临界温度和临界压力限定）时公知为超临界流体。临界温度和临界压力通常限定了热力学状态，在该状态下流体或材料变为超临界并显示出气态和液态的性质。当处于其临界点以下下的足够高温和高压下时，材料称作压缩流体。处于其临界点以下的足够高温和高压下的材料也称作压缩气体。在环境条件下以气体形式存在的材料，当处于临界流体和/或压缩液体/压缩气体状态时，可应用于本发明，这是因为当其处于压缩流体状态时具有与众不同的溶解和/或分散感兴趣的材料的能力。

流体载体包括但不限于二氧化碳、一氧化二氮、氨、氙、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、异丁烷、氯化三氟甲烷、单氟甲烷、六氟化硫及其混合物。由于性质比如成本低、易得性等，二氧化碳通常在许多应用中都是优选的。

图 2-6 中的配方储存器 300 用来在所需温度、压力、体积和浓度的配方条件下，将预定的电致发光材料溶解和/或分散到具有或不具有分散剂和/或表面活性剂的压缩液体/压缩气体或临界流体中。电致发光材料和压缩流体的组合通常称作混合物、配方等。

图 2-6 中的配方储存器 300 可以由任何在配方条件下可以安全操作的适当材料制成。通常优选在  $0.001 (1.013 \times 10^2 \text{ Pa})$  - 1000 大气压 ( $1.013 \times 10^8 \text{ Pa}$ )、-25°C - 1000°C 下操作。一般而言，优选材料包括各种等级的高压不锈钢。但是，如果特定沉积或蚀刻应用规

定了不是很极端的温度和/或压力条件，则可以使用其它材料。

图 2-6 中配方存储器 300 应该在操作条件(压力、温度和体积)上适当控制。材料的溶解度/分散度取决于配方存储器 300 中的条件。因此，配方存储器 300 中操作条件的微小变化可能对材料溶解度/分布度产生不希望的影响。  
5

另外，可以在材料和压缩流体的混合物中，结合能够将材料溶解/分散到压缩流体以进行特殊应用的任何合适的表面活性剂和/或分散剂材料。这种材料包括但不限于氟化聚合物，比如全氟聚醚、硅氧烷化合物等。

10 电致发光材料可以受控地引入到配方存储器 300 中。压缩流体也可以受控地引入到配方存储器 300 中。配方存储器 300 的内含物采用混合设备适当混合，以确保预定电致发光材料和压缩流体的密切接触。随着混合工艺的进行，电致发光材料溶解和分散到压缩液体/压缩气体/超临界流体里。溶解/分散工艺，包括电致发光材料量和

15 混合进行的速率，取决于电致发光材料本身、电致发光材料的颗粒尺寸和颗粒尺寸分布(如果电致发光材料是固体)、所用压缩流体、配方存储器 300 中的温度和压力。当混合工艺结束后，电致发光材料和压缩流体的混合物或配方在热力学是稳定/亚稳的，因此电致发光材料溶解或分散在压缩流体里，其溶解或分散的方式使得只要配方室中的温度和压力保持不变，材料就会无限制保持在相同状态。

20 这种状态和其它物理混合物不同，因为电致发光材料在配方室里没有沉降、沉淀和/或聚集，除非该存储器中的温度和压力的热力学条件发生变化。因此，认为本发明的的电致发光材料和压缩流体混合物或配方是热力学稳定/亚稳的。该热力学稳定/亚稳的混合物或配方受控地从配方存储器 300 通过排放设备 105 和驱动机构 104 释放。

25 在沉积工艺中，随着温度和/或压力条件的变化，材料从压缩流体中沉淀出来。沉淀的材料优选通过排放设备 105 在驱动机构 104 作用下以会聚和/或平行束的形式朝向基板 106。本发明还可以以发散束的形式实施，只要第一不变面积部分 120 的直径和打印头 103 到接收器 106 的距离适当小。例如，在具有  $10 \mu\text{m}$  直径的第一不变面积部分 120 的排放设备 105 中，该束在撞击接收器 106 之前可以发散，以获得所需尺寸的像素大小。

采用现代制造技术比如聚焦离子束加工、MEMS 加工等，可以制备出这些尺寸直径的排放设备 105。或者，可以将由 PEEK、聚酰亚胺等制备的、具有理想内径（大约 10 微米）和理想外径（大约 15 微米）毛细管捆扎在一起，形成打印头（例如，毛细管在  $4 \times 100$ 、 $4 \times 1000$  或  $4 \times 10000$  基质中的矩形阵列）。每个毛细管连接到驱动机构 104，形成排放设备 105。通过增加每行的毛细管数目，可以针对给定驱动机构的频率提高以这种风格形成的打印头的打印速度。

在接收器 105 上沉积的电致发光材料的颗粒大小通常是 1 纳米 - 1000 纳米。通过控制排放设备 105 的温度和/或压力变化速率、以及 10 排放设备 105 外面的环境条件，可以将颗粒尺寸分布控制成均匀分布。

15 打印头 103 也设计成适当改变配方的温度和压力，以允许材料受控沉淀和/或聚集。当压力一般逐步下降时，配方流体流动的能力是自给型的。对配方条件（压力变化、温度变化等）的后续改变导致材料发生沉淀和/或聚集，同时伴随着压缩流体的挥发。所得的沉淀和/或聚集材料以精确而正确的方式沉积在接收器 106 上。在排放设备 105 外部区域，会发生超临界流体和/或压缩液体/压缩气体的挥发。或者，压缩流体可以在排放设备 105 内部开始挥发，并持续到排放设备 105 外部区域。或者，可以在排放设备 105 内部挥发。

20 当配方通过排放设备 105 移动时，形成材料和压缩流体的束（流等）。当沉淀的和/或聚集的材料的尺寸基本等于配方设备 105 的出口直径时，该沉淀的和/或聚集的材料被排放设备 105 准直。当沉淀的和/或聚集的材料的尺寸小于配方设备 105 的出口直径时，该沉淀的和/或聚集的材料被排放设备 105 聚焦。

25 基板 106 沿着该路径定位，使沉淀的和/或聚集的预定材料沉积在接收器 106 上。接收器 106 距离排放设备 105 的距离经选择后，使压缩流体在达到接收器 106 之前挥发成气体相。因此，无需后续干燥接收器。或者，接收器 106 可以带电或者带上静电，从而可以控制材料在接收器 106 上的位置。

30 对标志材料的各个颗粒从排放设备 105 喷射出来的速度进行控制也是需要的。由于从打印头 103 内部到操作环境之间具有大小可调的压降，所以该压差降打印头 103 的势能转换成推动材料颗粒达

到接收器 106 的动能。这些颗粒的速度可以通过具有驱动机构 104 的合适排放设备 105 进行控制。排放设备 105 的设计以及相对接收器 106 的位置也确定了材料沉积的模式。

5 还可以控制排放设备 105 的温度。排放设备温度控件可以如需由特定应用控制，以确保排放设备 105 的打开维持所需的流体流动性质。

10 基板 106 可以是任何固体材料，包括有机材料、无机材料、金属有机材料、金属材料、合金材料、陶瓷材料、合成和/或天然聚合材料、凝胶、玻璃或复合材料。另外，基板 106 可以是多于一层。基板 106 可以是预定尺寸的片。

15 参见图 9，示出了具有受控环境 30，比如沉积室设置在输送系统附近的可替换实施方案。受控环境 30 位于输送系统 12 的流体输送路径 13 的一端。将要由沉积材料在其上形成图案的基板 106 合适设置在沉积室 30 内。掩模 22 和基片紧密相邻，优先用于控制沉积的电致发光材料在基板 106 上的位置。掩模 22 可是物理的（独立的）或者整体的。掩模 22 的目的是为功能溶质材料的沉积提供图案。本领域技术人员知道掩模设计和制造已经相当完善。物理掩模要求掩模 22 和基板 106 之间直接接触。优点在于掩模相对便宜，可重复用 20 于多个基板 106。但是，如果基板很脆弱，则物理接触可能损坏基板 106。精确对准也很困难。整体掩模 22 是在涂覆/沉积前在基板 106 上形成的结构。由于掩模 22 是基板 106 的一部分，所以对准和间距变得比较容易。但是，由于潜在需要在沉积后去除掩模 22，所以可能需要后续蚀刻步骤，这可能导致成本增加、时间变长。

25 受控环境 30 设计成用于极压环境。在受控环境 30 中结合有压力调节器 15。压力调节器 15 如图所示，类似活塞。这仅仅用于示例。本领域技术人员还知道压力调节器 15 也可以是和附加压力源相连的泵或通风管。压缩流体源 11 是附加压力源的例子。源 11 通过流体控制设备或阀 18 进行调节，以使功能材料可以通过流体输送路径 16 浸入沉积室 30。沉积室 30 内的压力由压力传感器 23 仔细监控，可以设置成小于输送系统 12 压力的任何压力（包括真空等级），以便沉淀/聚集。另外，沉积室 30 具有温度传感器 14 和温度调节器 26。30 所示温度调节器 26 如同电加热器，但可以由下列任何（未示出）构

成：加热器、水套、制冷线圈，和温度控制设备的组合。

沉积室 30 通常用来容纳基板 106 和掩模 22，并有助于沉淀的功能材料的沉积。为了使功能材料更充分均匀的分布，可以使基板 106 和/或掩模 22 带电或带静电。颗粒通过在排放组件的注射工艺带电。

5 需要时可以采用颗粒充电设备 17 在这些颗粒上施加额外的电荷。现在带电的电致发光材料可以吸引到各个表面或者从各个表面排斥，有助于沉积工艺。分别未基板 106 和掩模 22 提供了充电设备 32a、

32b。仅仅出于示例目的，在基板 106 上画出了正电荷（+），在掩模 22 上画出了负电荷（-）。极性可以改变以适应应用。在掩模 22

10 上施加上等于功能材料的电荷的电荷，但是在基板 106 上施加和功能材料的电荷相反的电荷，以对功能材料产生吸引。显然，为了维持电势，在掩模和基板之间不能有电导。这样可以限制对其之一或两者的材料选择，或者要求有另外的绝缘层（未示出）。以类似的方式，在沉积室 30 或沉积室 30 内部任何其它机械零件上产生其它

15 带电或带静电，可以是有利的。

返回图 9，沉积室 30 还可以通过进入孔 601 很容易地插入和去除基板 106。这种方法具有通过机械设备实现自动化的潜力，该机械设备未示出。沉积室 30 的进入孔 601 还可用于插入和去除掩模 22 以及正确放置掩模 22。对本应用而言，降掩模相对基板 106 对准是非常关键的，该对准可以手动或者优选自动进行。虽然图示的基板 106 是向上取向，但本发明并不要求这样。当通过静电吸引颗粒时，将基板向下取向可能有利。采用这种方式时，不可能有残渣从沉积室 30 有害地落到基板 106 上。

受控环境可用于对在基板上沉积的电致发光材料进行后沉积处理。后沉积处理可以涉及控制湿度、温度、包括压力的气氛条件，和气氛的化学组成。举例而言，许多工艺要求材料高温固化以实现所需功能。可以采用已经内置到外壳里的热控件来达到这个目的。或者，所需的后处理可以在外壳外进行。

应该注意到，沉积室 30 也应该设计成没有会积累所沉淀的功能材料的死区，使其可以容易清洁。因此，可以进一步划分成多于一个子室来实现上述目的（未示出）。还可以配备合适的机械设备来辅助功能材料沉淀和沉积。这种设备的例子将会是机械搅拌器。

### LED 显示器的调色方法

现在讨论发光显示器的调色方法。第一方法的第一步是提供基板。在基板上提供第一寻址电极。通过将压缩流体溶剂和有机材料的混合物向着第一寻址电极输送，使有机材料受控沉积到第一寻址电极上，从而制成第一颜色像素。当通过一系列电极适当寻址时，第一颜色像素产生第一颜色。为了得到该第一颜色像素，该混合物在向着第一寻址电极输送前，保持在第一条件下。

然后，通过将压缩流体溶剂和有机材料的混合物向着第一寻址电极输送，使有机材料受控沉积到第一寻址电极上，从而以预定方式在第一颜色像素附近制成第二颜色像素。为了得到该第二颜色像素，该混合物在向着第一寻址电极输送前，保持在第二条件下。

第二条件和第一条件不同。第二寻址电极位于有机材料的第一和第二颜色像素之上。在每种情况下，和第一条件以及第二条件相关的有机材料在到达第一寻址电极之前，不再具有压缩流体溶剂。

改变配方储存器内的压力和温度可以产生第一和第二条件。如果这些条件要求控制压力，那么第一条件意味着将压缩流体溶剂和有机材料的混合物维持在第一压力下，第二条件意味着将压缩流体溶剂和有机材料的混合物维持在第二压力下。这种情况下，受控沉积第一条件下的混合物的有机材料，包括将该混合物从第一压力输送到溶剂挥发压力；受控沉积第一条件下的混合物的有机材料，包括将该混合物从第二压力输送到溶剂挥发压力。

如果是要求控制温度，那么第一条件包括将压缩流体溶剂和有机材料的混合物维持在第一温度下，第二条件包括将压缩流体溶剂和有机材料的混合物维持在第二温度下。这种情况下，受控沉积第一条件下的混合物的有机材料，包括将该混合物从第一温度输送到溶剂挥发温度；受控沉积第二条件下的混合物的有机材料，包括将该混合物从第二温度输送到溶剂挥发温度。

为了获得第三颜色像素，通过将压缩流体溶剂和有机材料的混合物向着第一寻址电极输送，使有机材料受控沉积到第一寻址电极上邻近第一和第二颜色像素的位置。该混合物在向着第一寻址电极输送前，保持在第三条件下，其中第三条件和第一条件以及第二条件不同。

在优选实施方案中，第一条件下的混合物的有机材料受控沉积在第一寻址电极上，包括在该有机材料达到第一寻址电极之前将在第一寻址电极上设置掩模，以得到第一颜色像素。这也包括使有机材料带电并使基板带相反电荷，便于有机材料在第一寻址电极上均匀沉积。  
5 为了得到第二颜色像素，第二条件下的混合物的有机材料受控沉积在第一寻址电极上，包括在该有机材料达到第一寻址电极之前将第二掩模设置在第一寻址电极上。这也包括使有机材料带电并使基板带相反电荷。

在另一实施方案中，第一条件下的混合物的有机材料受控沉积在第一寻址电极上，包括将该有机材料通过排放设备不连续地输送到第一寻址电极的预定位置，以得到第一颜色像素。为了得到第二颜色像素，第二条件下的混合物的有机材料受控沉积在第一寻址电极上，包括将该有机材料通过排放设备不连续地输送到第一寻址电极的预定位置。  
10

15 最后，在上述所有实施方案中，在形成了第一或第二或第三颜色像素的有机材料上提供第二寻址电极，形成该器件。此处描述的是简单的三层器件结构，但是，本领域技术人员知道在创建该器件时可以包括附加层，比如空穴传输层、电子传输层等。

在另一优选实施方案中，该器件可以包括多于一种有机材料来形成第一、第二、第三或多颜色像素，得到多颜色显示器。在这种情况下，通过将压缩流体溶剂和第一有机材料的混合物向着第一寻址电极输送，使有机材料受控沉积到第一寻址电极上。第一有机材料和溶剂的混合物在向着第一寻址电极输送前保持在第一条件下。随后，通过将压缩流体溶剂和第二有机材料的混合物向着第一寻址电极输送，将第二有机材料受控同时沉积在第一寻址电极上。第二有机材料和溶剂的混合物在向着第一寻址电极输送前保持在第二条件下。  
20 第一和第二有机材料在到达第一寻址电极之前，不再具有压缩流体溶剂。最后，在第一和第二有机材料上设置第二寻址电极。  
25

现在将讨论由单一电致发光材料产生多种颜色的机理。凝聚态物质内原子间的相互作用赋予大块固体 (bulk solid) 特征性能。根据分类，大块固体是指数十纳米或更大尺度的大颗粒或晶体。研究分类的科学领域包括用来解释大块固体的物理、力学、光学等性能  
30

的物理、化学和材料科学，该领域要求使用量子力学来解释观察到的现象，比如物质的化学键、超导、电子自旋和磁性、辐射放热或放射性衰变。

由于大块固体的长度尺度靠近非常小的尺寸，即 $<20\text{nm}$ （纳米， $10^{-9}\text{米}$ ），所以这些材料在性能上和处于整体状态（bulk state）的不同。这种尺度范围的颗粒可以称作纳米晶体。性质的改变源于电子能级的降低。例如，氮化镓（GaN）的小纳米晶体称作量子点，已经发现其具有中心在 2.95eV（电子伏特）的光致发光峰，比整体 GaN 的带隙低 0.5eV（B. Daudin 等，MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G9.2 (1999)）。这些量子点将电子捕获在包含直径小于 30nm 的无机半导体材料小簇的点里。许多研究人员相信，对电子学而言，量子点提供了许多优点：效率提高、能耗降低、操作速度增加以及新的电子性质（M. May, Science Observer, July - August (1996)）。现在的挑战在于研发制备这些所需尺度的小纳米晶体的一般工艺。

在文献中提到的许多纳米晶体研究工作集中在无机/离子材料上（C. B. Murray 等，IBM J. Res. & Dev., v45, No1., pp47 - 56, 2001 年 1 月）。虽然有机/分子材料的分类数目明显大于无机化合物，但涉及有机/分子纳米晶体的文献仅限于形成 H- 或 J- 聚集体的那些有机化合物。和 H- 和 J- 聚集体纳米晶体相关的单体单元的数目据估计是每吸收单元大约 4 个单体单元（A. Herz, Photog. Sci. Eng., 18, 323-335 (1974)）。染料分子之间的相互作用可以在吸收光谱里产生大的光谱位移和/或谱带形状的变化以及强度变化。这些位移的大小和方向由纳米晶体的内部结构（即，H- 或 J- 聚集体结构）决定。已知某些染料的纳米晶体可以通过逐渐增加染料在溶液中的浓度来形成，而且纳米晶体的内部结构通过吸收谱逐渐移向较短波长（H- 聚集体情况下）或者突然移向较长波长（J- 聚集体的情况下）来鉴别（E. Jelley, Nature, 138, 1009 - 1010 (1936)）。H- 和 J- 聚集体纳米晶体显示出和大块固体性质不同的独特性质，用在卤化银基的照相制品中。

那些在纳米晶体中不形成 H- 或 J- 聚集体结构的有机/分子纳米晶体的光谱位移和/或变化，可以通过考虑大块（大型）有机/分子

晶体中多晶型的类似现象来理解。多晶型现象定义为同一分子实体具有多种晶体结构 ( J. Bernstein and J. Henk , Industrial Applications of X-ray Diffraction, 第 25 章, F. H. Chung 和 D. K. Smith 编辑, Marcel Dekker Inc., New York, 531 - 532(2000) );  
5 即, 特定有机/分子材料的大块晶体可以显示出具有不同物理和力学性质, 比如溶解度、颜色、吸收、发射、体积模量等的多种晶体结构。具有多晶型现象的材料的例子是 3 (8-羟基喹啉) 铝。据报导具有三种多晶型物, 记为  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  ( M. Brinkman 等, J. Am. Chem. Soc., 122, 5147-5157(2000) ), 当紫外光激发时,  $\alpha$  和  
10  $\beta$  显示出黄绿色荧光,  $\gamma$  显示出蓝色荧光 (M. Braun 等, J. Chem. Phys., 114 (21), 9625 - 9632 (2001) )。由于对显示出 H-&J-聚集体结构的纳米晶体和显示出多晶型现象的有机/分子的大块有机/分子晶体而言, 常见的基础现象是其内部结构的变化 (有关聚集体/固体中分子如何互相排列的结构细节), 这导致物理和力学性质出现可观察到的变化, H-和 J-聚集体结构以及有机/分子纳米晶体可以认为是在大块晶体中所观察到的多晶型现象的纳米晶显示。  
15 我们将这种显示称为纳米型现象 (nanomorphism), 显现出纳米型现象的纳米晶体称作纳米型 (nanomorph)。需要注意的是特定有机/分子材料可以具有的纳米型的类型和数目, 可以由纳米晶体中分子的物理尺寸 (最短尺寸大约小于 50nm) 和数目 (大约小于 100) 确定, 因此不必和大块晶体中的同一有机/分子材料的多晶型现象的类型和数量相同。

另一个需要注意的是, 材料可以产生的多晶型现象的类型和数目取决于制备该有机/分子晶体的方法 (工艺) 细节。例如, 对给定有机/分子材料而言, 在从液体溶剂沉淀的情况下, 即通常用做制备有机/分子材料的大块晶体的工艺, 已知比如温度、混合和溶剂类型等因素会影响所生成的多晶型现象的类型和数目 ( M. Bavin, Chem. Ind., 527-529(1989) )。从液体溶剂沉淀被认为是制备有机/分子材料的大块晶体的常见工艺。生成有机/分子材料的纳米晶体的类似一般工艺是通过 RESS 工艺从比如 CO<sub>2</sub> 的压缩流体中沉淀下来。  
25 (参见例如, 2003 年 12 月 13 日公布的 Jagannathan 等的美国专利公开号 US2003/0030706A1)。这些纳米尺度颗粒显示出多种分子堆  
30

积结构，这些结构源自快速减压导致含有有机、有机金属或分子材料的压缩流体快速去饱和。从液体中沉淀和从比如 CO<sub>2</sub> 的压缩流体中通过 RESS 工艺沉淀的基本不同之处，在于形成超饱和以及消散的速度明显变快（D. Matson 等， Ind. Eng. Chem. Res. , 26, 2298-5 2306 (1987)）。因此，从压缩流体比如 CO<sub>2</sub> 中沉淀是一种很方便的生成纳米型的方法。

纳米型可以是单个颗粒或颗粒簇。纳米型颗粒的优选尺寸小于 50 纳米，更优选小于 30 纳米，最优选小于 20 纳米。纳米型的分子量下限为 10，优选上限为 10000，更优选上限为 20000，最优选上限为 100000。纳米型材料由定义可知是本发明所述新型沉淀方法的结果，不要求任何进一步的处理步骤，比如球磨或研磨至可接收的尺寸以便最终使用。在本发明的一个实施方案中，根据本发明制备的发光显示器采用纳米型从单一电致发光材料得到不同的颜色。因此，发光显示器包括第一寻址电极、第二寻址电极，和位于第一寻址电极与第二寻址电极之间的纳米型材料层。纳米型材料是第一有机纳米型材料，用来当通过第一和第二寻址电极寻址时在第一波长发光。而且，第二有机纳米型材料也置于第一寻址电极和第二寻址电极之间，但位置和第一有机纳米型材料不同。第二有机纳米型材料在用第一和第二寻址电极寻址时，在第二波长发光。在本发明一个实施方案中，第一有机纳米型材料具有和第二有机纳米型材料等价的化学组成。在本发明另一实施方案中，第一有机纳米型材料具有第一化学组成，第二有机纳米型材料具有第二化学组成。第一化学组成不等同于第二化学组成。

现在讨论制备具有纳米型的发光显示器的方法。制备该发光显示器方法首先是提供基板以及在基板上提供第一寻址电极。然后，在第一寻址电极上受控沉积有机纳米型材料。最后，在该有机纳米型材料上提供第二寻址电极。

该有机纳米型材料是第一有机纳米型材料，通过将压缩流体溶剂和第一有机材料的混合物向着第一寻址电极输送，使其受控沉积到第一寻址电极上。该混合物在向着第一寻址电极输送前保持在第一条件下，而且和第一条相关的有机材料在到达第一寻址电极之前，不再具有压缩流体溶剂。有机纳米型材料还包括第二有机纳米

型材料，在提供第二寻址电极之前，第二纳米型材料通过将压缩流体溶剂和有机材料的混合物向着第一寻址电极输送，使其受控沉积到第一寻址电极上和第一有机纳米型材料位置不同的位置。该混合物在向着第一寻址电极输送前保持在第二条件下，而且和第二条件相关的有机材料在到达第一寻址电极之前，不再具有压缩流体溶剂  
5 实施例

用作基板（此后称作基板 A）的是玻璃片，真空沉积了 85nm 的氧化铟锡 (ITO) 层以及其上的 150nm 厚的 4, 4'-双[N-(1-蔡基)-N-苯基氨基]联苯基 (NPB) 层。试验所用的高压容器用不锈钢管连接到膨胀室。不锈钢管具有针阀来控制材料流动。管子尖端具有 170 微米的开口，通过该开口释放高压容器中的内含物，如实施例所示。  
10

#### 实施例 1

在 280ml 的高压单元里加载 0.5mg 的 C545T 和 25mg 的 AlQ<sub>3</sub> 和 15 405g 的 CO<sub>2</sub>。然后将该单元在 175bar 加热到 60°C。然后猛烈搅拌该混合物，使所有固体材料溶解在 CO<sub>2</sub> 里。当材料在压缩 CO<sub>2</sub> 里完全溶解后，关闭搅拌器。使系统稳定 5 分钟。

在膨胀室里，基板 A 放置在陶瓷板上，该板和所述 170 微米的开口相隔 4.25"。将中心有 1" 圆形孔的 2" × 2" 铝掩模放置在基板 A 上，  
20 防止该掩模在涂覆工艺中滑动。采用塑料片作为挡板盖住具有掩模的基板 A。膨胀室保持在环境温度和压力下，但用恒流氮气清洗。然后打开针阀，使气流在约 30 分钟内变稳定。然后移开塑料挡板暴露基板 A 并用从开口出来的喷雾涂覆 10 分钟。然后关闭针阀，使系统稳定 1 分钟。这些改性后的基板 A 称作基板 B。然后取出基板 B，并  
25 放置在干燥器里以防湿气。

#### 实施例 2

重复实施例 1 中的程序，除了将高压单元维持在 250bar 而且基板 A 的涂覆进行了 5 分钟 50 秒。这些改性的基板 A 称作基板 C。

基板 A、基板 B 和基板 C 随后每个进一步真空涂覆 35nm 的 AlQ<sub>3</sub> 层和 0.5nm LiF 和 100nm 铝的阴极层，作为独立的设备结构（参见图 30 10 的示意性图示）。然后，用干燥剂将所得结构封装起来以防湿气，分别形成器件 AD、器件 BD 和器件 CD。然后用标准光谱辐射测量术

测量这些器件的电致发光。

结果示于图 11 中，重要性质总结在下表里：

器件	压力, 巴	T, °C	峰值波长, nm	电致发光颜色
AD (对比)	--	--	524	淡绿色
BD	175	60	545	黄色
CD	250	60	516	绿色

5 结果表明通过调节工艺参数（即压力）可以调节器件的颜色。尽管此处仅仅给出了两种颜色进行验证，但本领域技术人员知道通过调节工艺条件可以得到颜色的全部色域。

10 尽管上述纳米型有机材料可以通过上述装置和方法制备和沉积，但也可以采用其它装置和方法。例如，可以采用上述工艺制备有机材料，收集起来然后用常规技术沉积。常规技术包括但不限于将有机材料结合到喷墨墨水里采用喷墨打印机沉积有机材料；将有机材料结合到调色剂里采用电子摄影打印机沉积；将有机材料结合在相纸 (donor sheet)，采用热升华打印机沉积该有机材料；等。常规技术也包括任何可以用来沉积纳米型有机材料二不会改变该纳米型有机材料性质（例如，颗粒尺寸）的技术。这些工艺包括那些导致有机材料溶解和沉淀的工艺。

15 已经特别参考本发明的一些优选实施方案对本发明进行了详细描述，但应该知道在本发明范围内可以实施变化和修改。

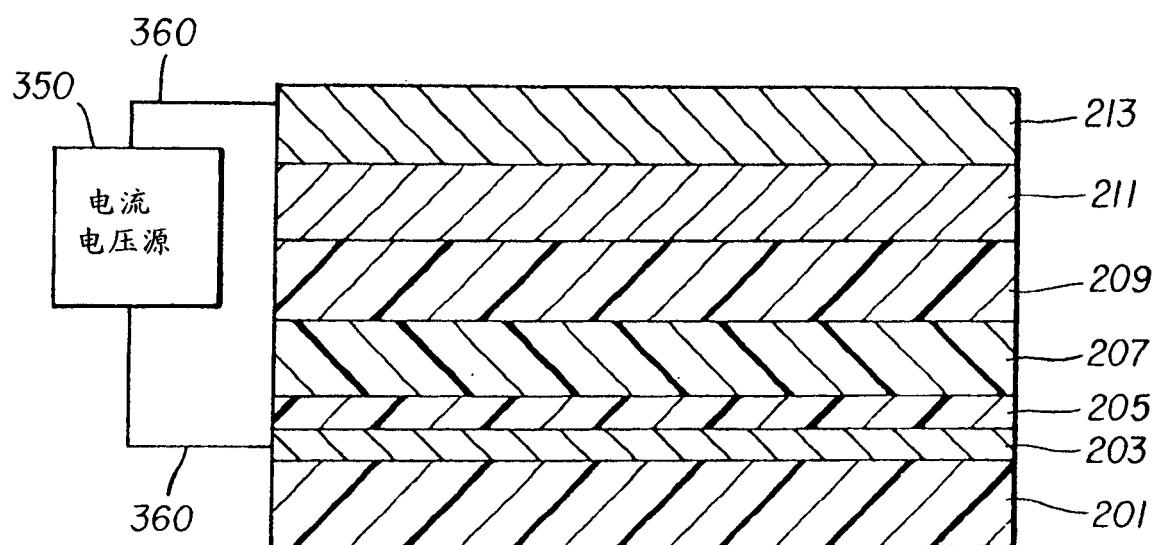


图 1

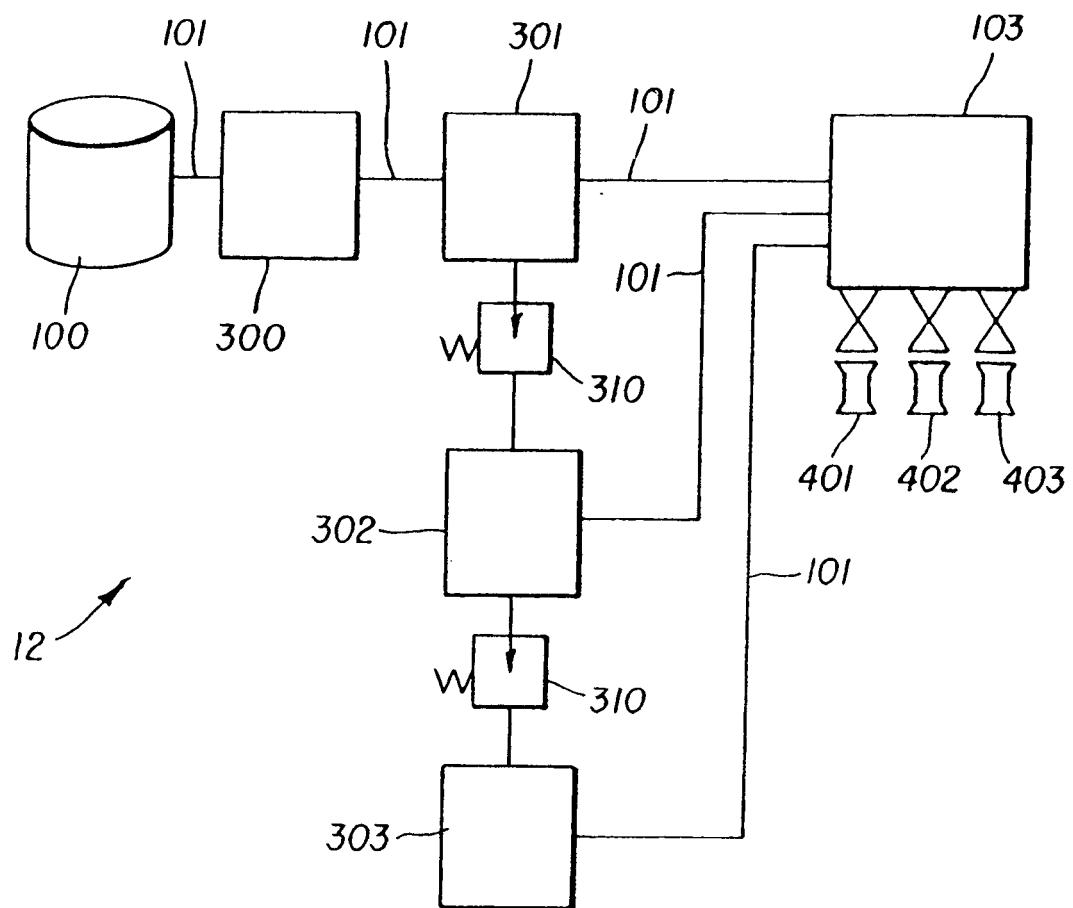


图 2

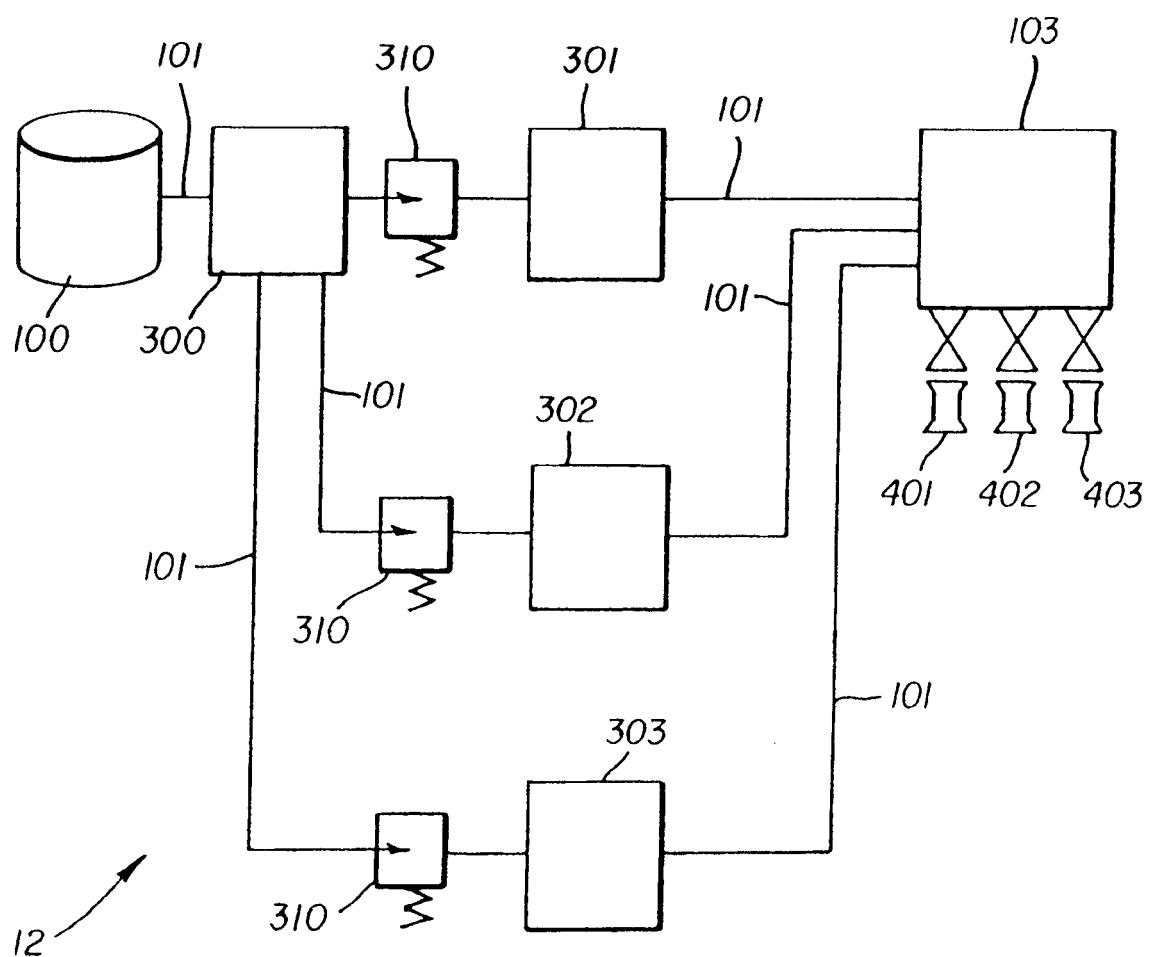
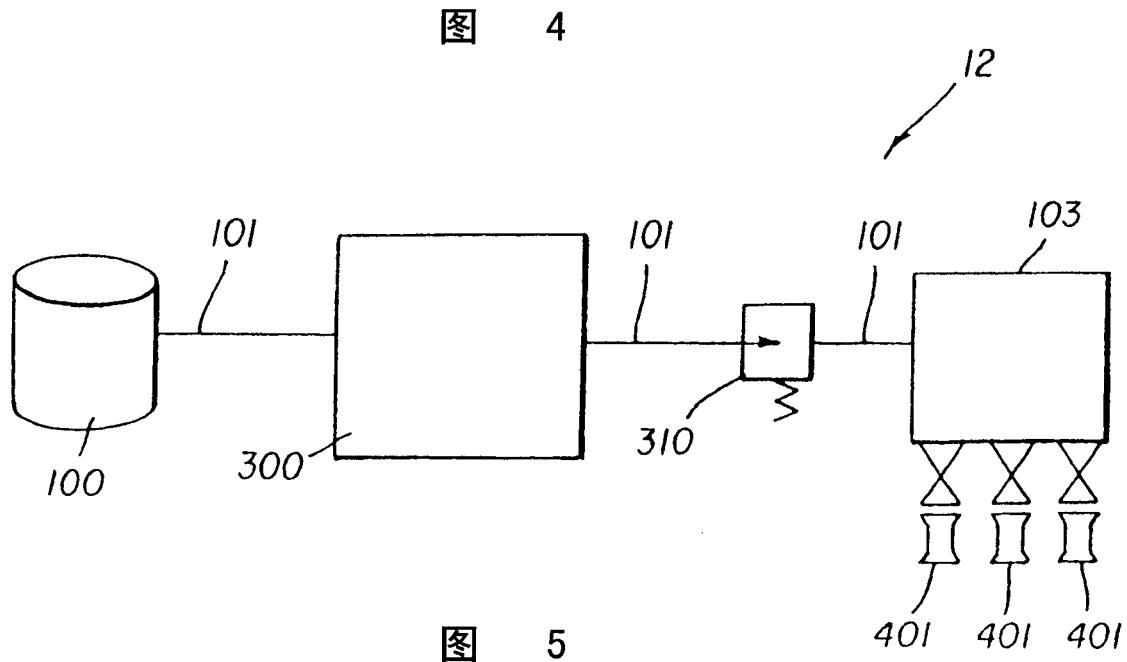
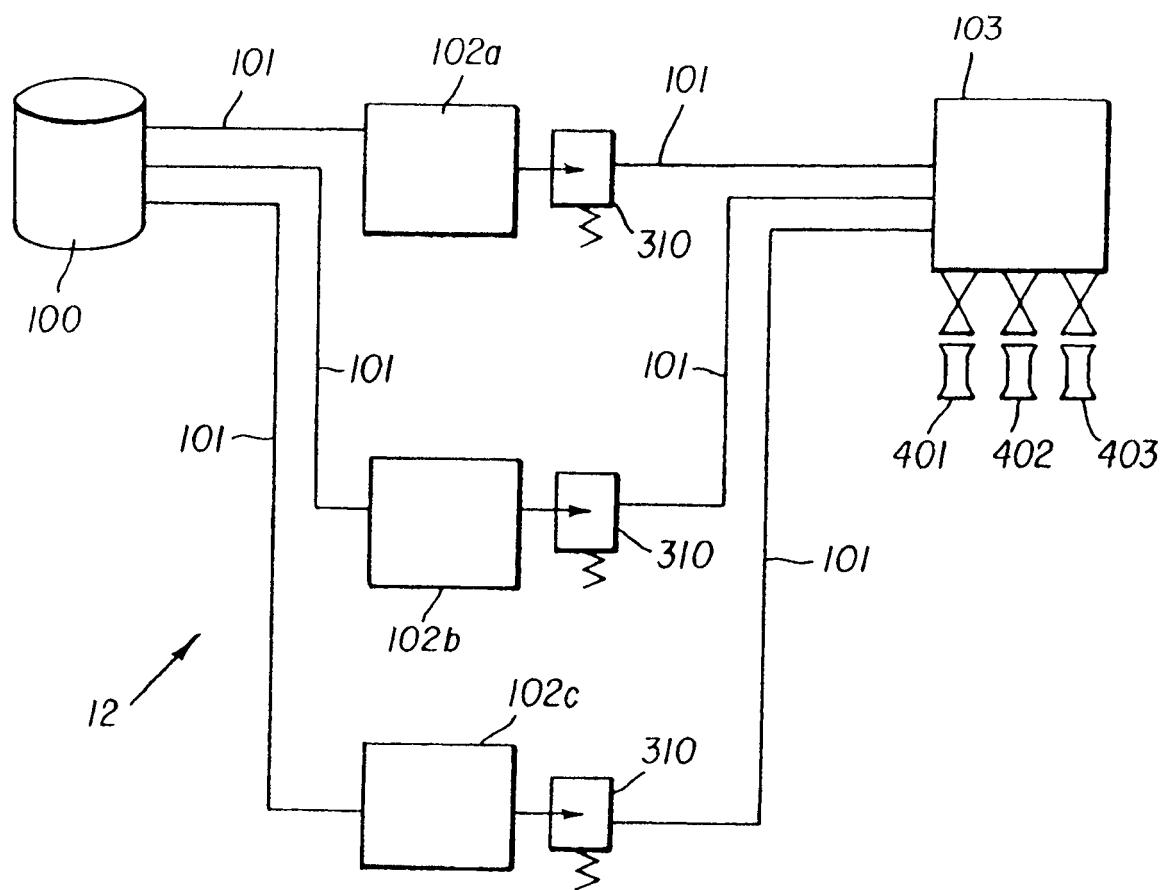


图 3



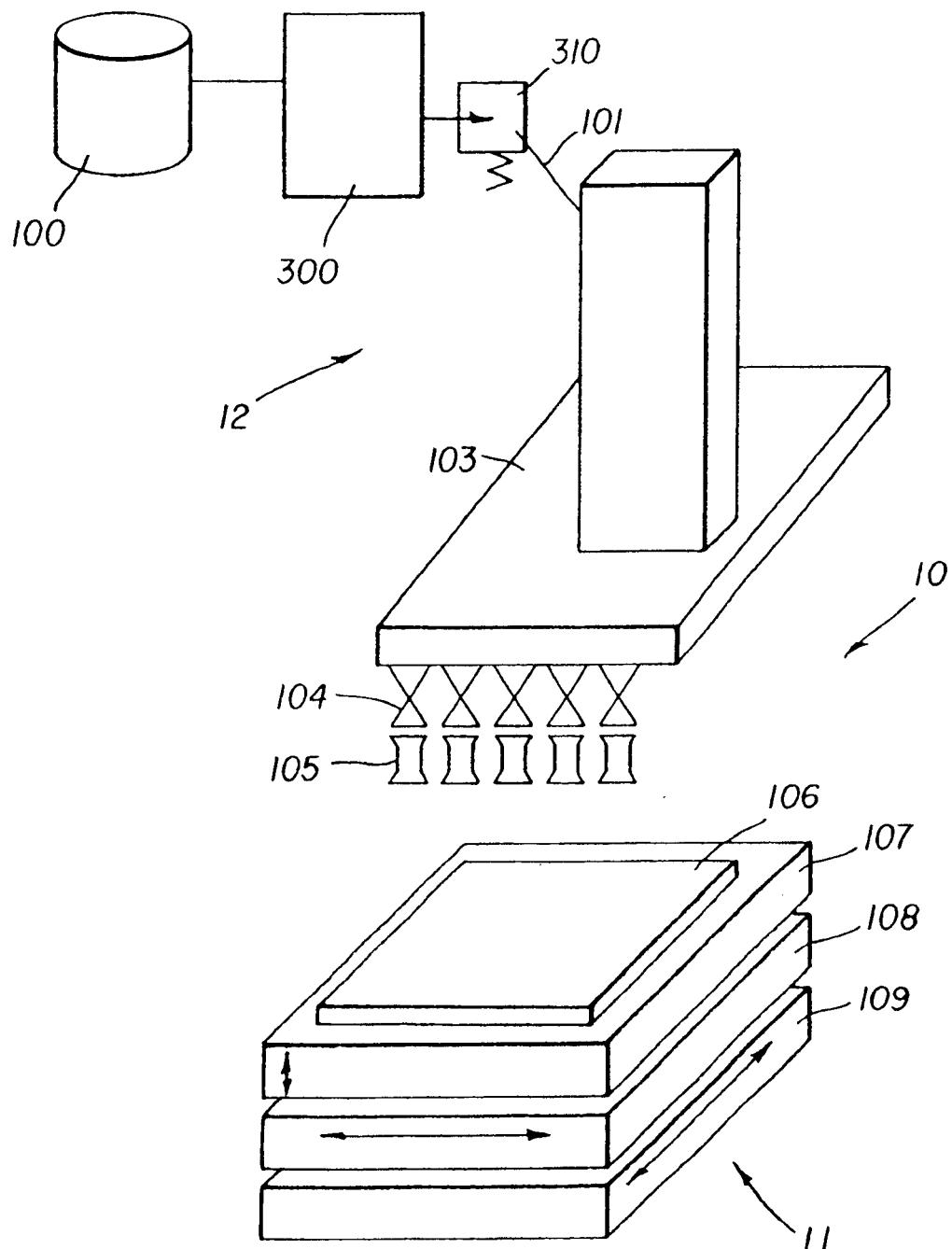


图 6

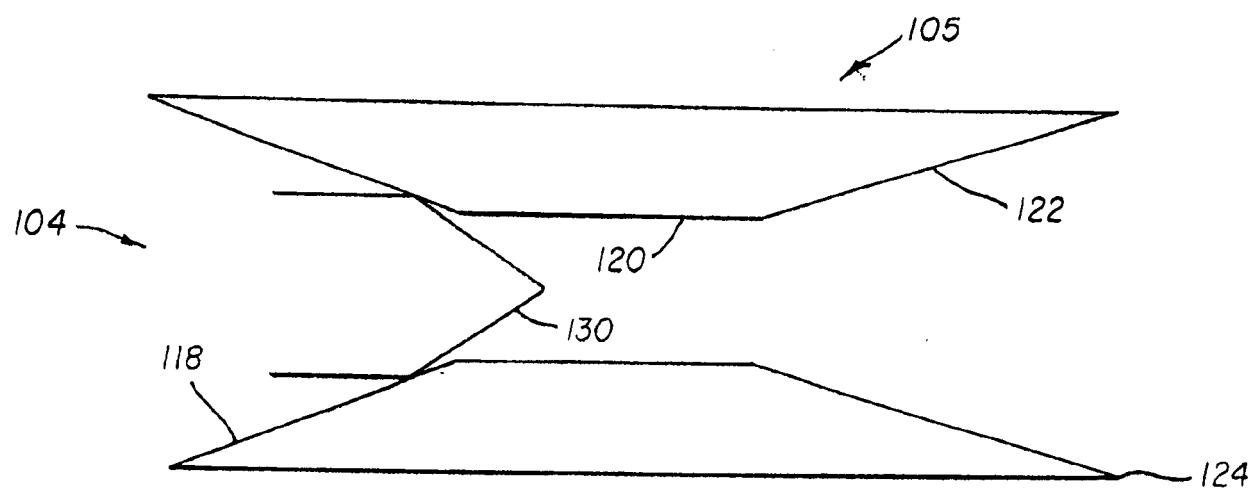


图 7A

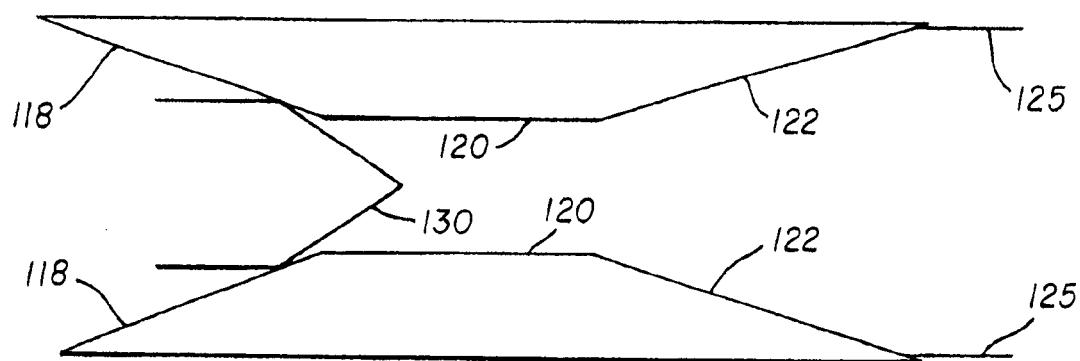


图 7B

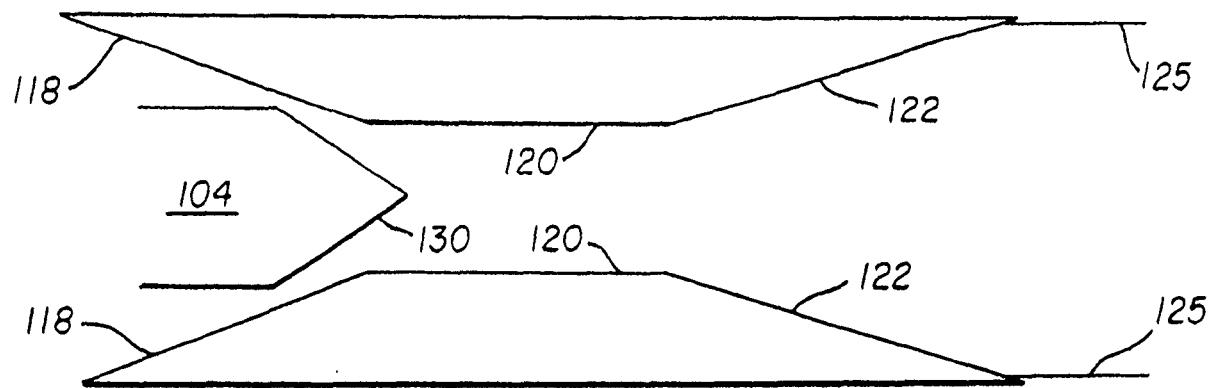


图 8A

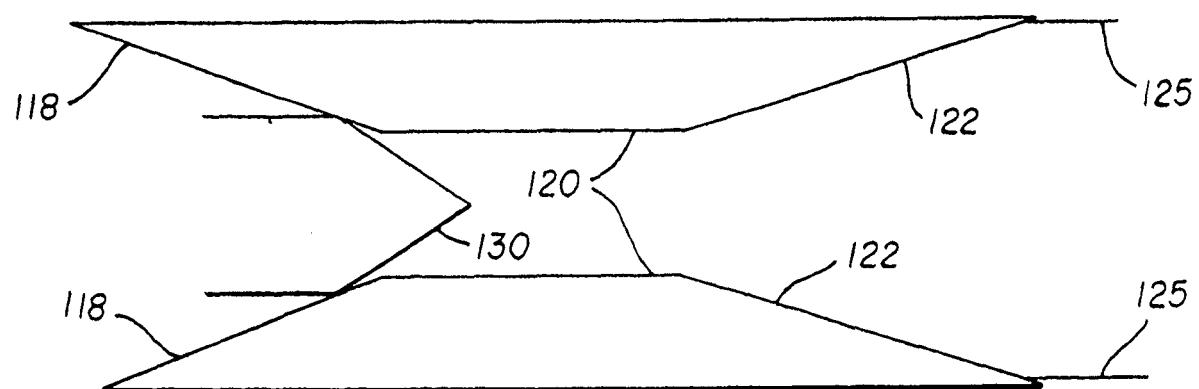


图 8B

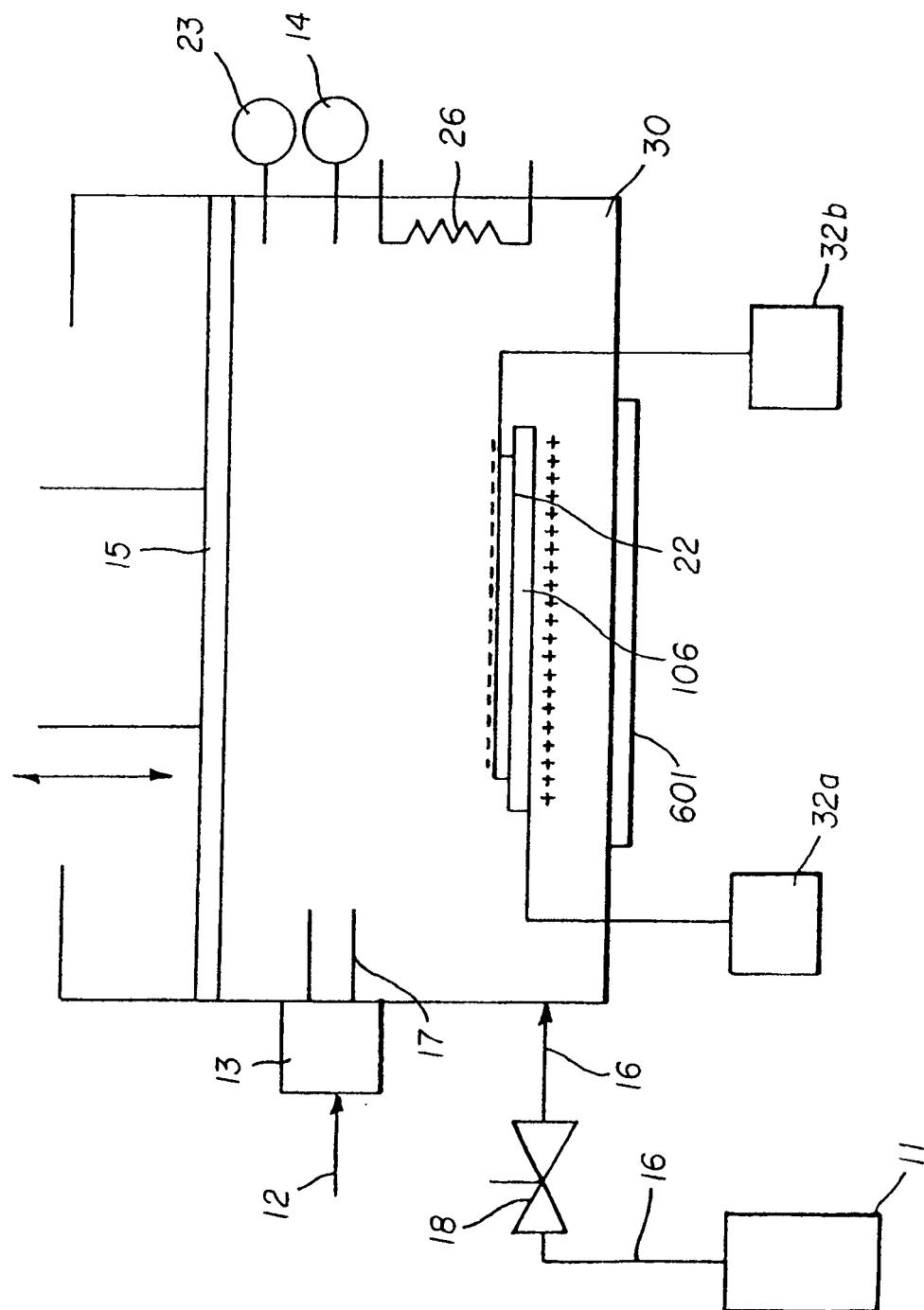


图 9

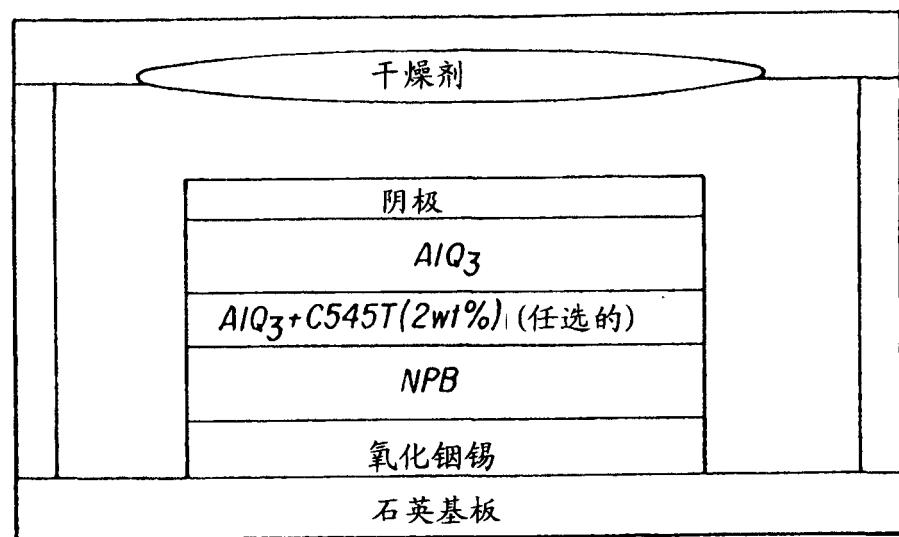


图 10

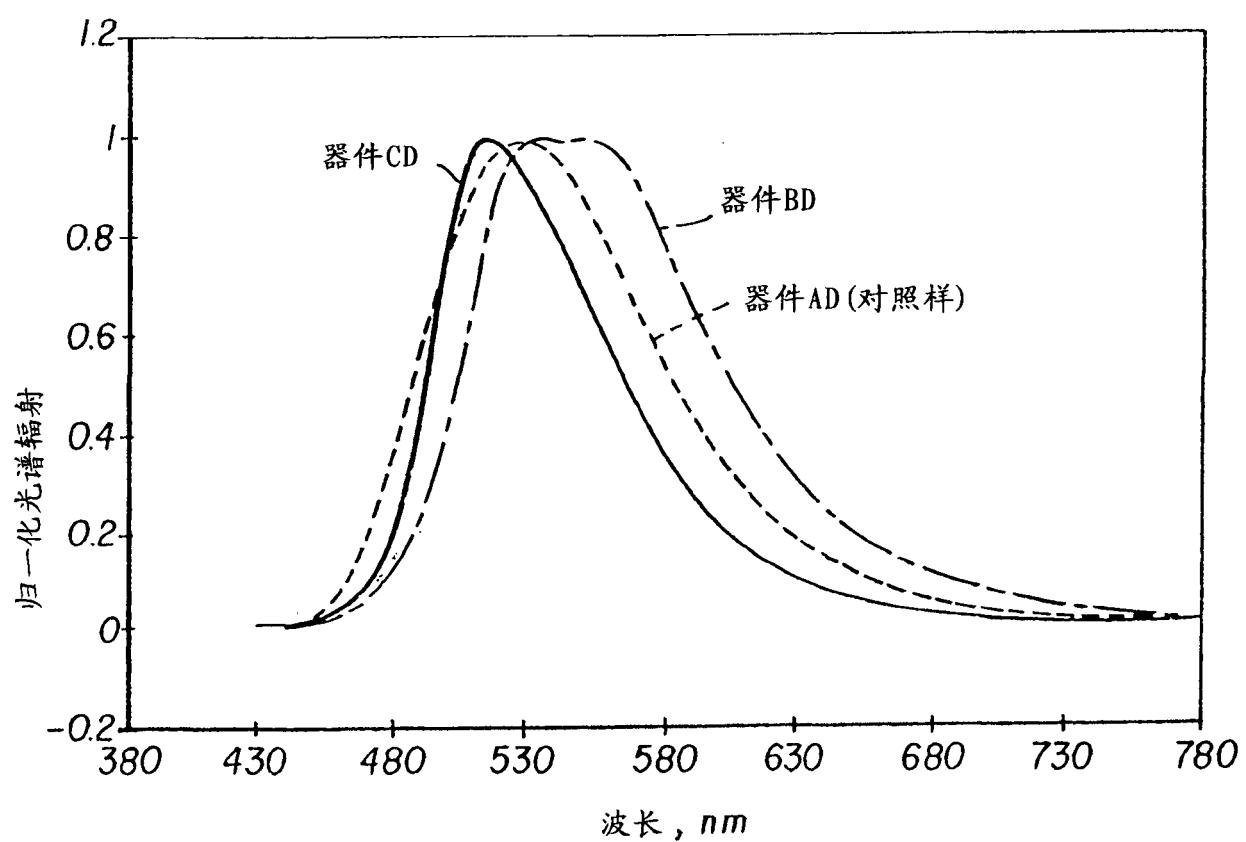


图 11

专利名称(译)	其中发光染料被改性以在不同所需波长发光的有机发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">CN1813363A</a>	公开(公告)日	2006-08-02
申请号	CN200480018045.6	申请日	2004-06-22
[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	S·萨达西文 R·亚甘纳坦 S·亚甘纳坦 DJ·纳尔逊 RV·梅塔 GC·小欧文 TN·布兰顿 RS·库佩洛		
发明人	S·萨达西文 R·亚甘纳坦 S·亚甘纳坦 D·J·纳尔逊 R·V·梅塔 G·C·小欧文 T·N·布兰顿 R·S·库佩洛		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/14 H01L27/32 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0005 H01L51/0081 B82Y30/00 B82Y20/00 H01L51/0079 H01L27/3211		
代理人(译)	刘健 段晓玲		
优先权	10/602134 2003-06-24 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

## 摘要(译)

本发明提供了一种发光显示器。该发光显示器包括第一寻址电极和第二寻址电极。纳米型材料层可以位于第一寻址电极和第二寻址电极之间。或者，在多个波长发光的材料可以位于第一寻址电极和第二寻址电极之间。

