



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02805718. X

[43] 公开日 2004 年 5 月 5 日

[11] 公开号 CN 1494485A

[22] 申请日 2002.2.21 [21] 申请号 02805718. X

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 1 [33] US [31] 60/272,440

[86] 国际申请 PCT/US2002/008164 2002.2.21

[87] 国际公布 WO02/070271 英 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.29

[71] 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 G · B · 布朗谢特芬奇尔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称 电话性有机材料的热成像工艺与产品 池。 还揭示了用于所述方法中的授体元件。

[57] 摘要

揭示了实现电话性有机材料热转移成像的方法，其中负载于授体元件上的电话性有机材料层的不需要部分通过热转移从所述层上去除或转移，特别是通过激光诱导热转移方法，在授体元件上留下电话性有机材料的所需图案。 所述电话性有机材料可以是具有下述性质的有机材料：电致发光性、电荷传递性、电荷注射性、导电性、半导体性和(或)激子阻挡性，所述电话性有机材料层可以包括一层以上不同类型的电话性有机材料层。 所述辐照图案为所需图案的反像。 因此，所需图案部分的电话性有机材料不会受到能引起降解的热量中。 那么，电话性有机材料的所需图案就可以通过(例如)层压方法轻轻地从授体元件转移到所需基底上，而不会损坏电话性有机材料。 基底可用来形成有机电子装置，如发光显示器、光检测器和光电

1. 提供电活性有机材料的图案层的方法，所述方法包括：

5 有选择地使包含热成像电活性有机材料转移层的授体元件受热，以便从转移层上除去电活性有机材料的不需要部分，由此在授体元件上形成所需电活性有机材料的图案层。

2. 权利要求 1 所述方法，其特征在于，所述方法还包括将图案层从授体元件转移到基底上，该转移步骤宜是通过层压将图案层转移到基底上。

3. 权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述方法还包括在辐照步骤之前，
10 使授体元件的转移层位于邻近受体元件的地方，这样，电活性有机材料层上被去除的不需要部分转移到受体元件上。

4. 权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述授体元件还包括基础元件和位于基础元件和电活性有机材料层之间的加热层，所述加热层宜为金属。

5. 权利要求 1 所述方法，其特征在于，所述授体元件中还包括采取帮助
15 图案层从加热层转移到基底上的某种措施，所述措施较好是在邻近电活性有机材料层的金属表面上有层剥离材料，所述可剥离材料选自聚二甲基硅氧烷、异二氯硅烷全氟癸烷、六甲基二硅氮烷、二氯硅烷全氟癸烷和十三氟-1,1,2,2-四氢辛基-1-甲基二氯硅烷。

6. 权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述转移步骤包括在图案层和授
20 体元件之间提供一定粘合力，它要小于图案层与基底之间的粘合力。

7. 权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述电活性有机材料包括第一和第二电活性有机材料层，所述层之一为一层电荷注射/传递材料，选择性地使授体元件受热去除第一和第二电活性有机材料的不需要部分，由此在授体元件上形成电活性有机材料的两个所需图案层，

25 其中所述基底宜包含第一电接触层，

其中电荷注射/传递材料层宜从包含二甲苯、2-丁氧基乙醇和导电聚苯胺的导电聚苯胺溶液形成涂层来得到。

8. 权利要求 2 所述方法，其特征在于，所述方法包括有选择地使授体元件暴露于激光辐射而受热，或者热印刷头和导电金属尖阵列的作用而受热。

30 9. 生产的一种制品，所述制品包括：

基础元件；

承载于基础元件上含有所需电活性有机材料图案的转移层，其中转移层已通过选择性加热，从转移层上除去电活性有机材料的不需要部分而形成所需图案的，该转移层宜包含第一和第二电活性有机材料的图案层。

10. 权利要求 9 所述制品，其特征在于，第一和第二图案层之一为电荷注射/传递材料，该电荷注射/传递材料层宜从包含二甲苯、2-丁氧基乙醇和导电聚苯胺的导电聚苯胺溶液形成涂层来得到。

11. 权利要求 9 所述制品，其特征在于，所述制品还在基础元件和转移层之间包括一层加热层，该加热层宜是金属。

12. 权利要求 9 所述制品，其特征在于，所述制品还包括在转移层和加热层之间采取有助于转移层转移的某个措施。

13. 一种有机电子装置，所述装置包括：

第一电接触层；

第二电接触层；

位于第一与第二电接触层之间的电活性有机材料的像素化图案；该像素化图案至少有 10 000 像素/平方厘米。

14. 一种有机电子装置，所述装置包括：

第一电接触层；

第二电接触层；

位于第一与第二电接触层之间的电活性有机材料的像素化图案；

其中每个像素的长度约小于 100 微米，最小约 10 微米，每个像素的宽度约小于 100 微米，最小约 10 微米；每个像素的长度宜小于约 50 微米，宽度宜小于约 50 微米；每个像素的长度宜小于约 30 微米，宽度宜小于约 30 微米。

电话性有机材料的热成像工艺与产品

5 发明领域

本发明涉及实现电话性材料热转移成像，尤其是激光诱导热转移成像的改进方法和产品。

发明背景

10 热转移方法在诸如校色等中的应用是众所周知的。举例来说，这种热转移方法包括染料升华、染料转移、熔体转移和烧蚀材料转移，并且通常利用激光诱导物质的热转移。这些方法见述于，例如，Baldock，英国专利 No. 2 083 726；DeBoer，美国专利 No. 4 942 141；Kellogg，美国专利 No. 5 019 549；Evans，美国专利 No. 4 948 776；Foley 等人，美国专利 No. 5 156 938；Ellis 等人，
15 美国专利 No. 5 171 650；Koshizuka 等人，美国专利 No. 4 643 917。

激光诱导热转移工艺通常使用一个包含一层要转移的材料（“转移层”）的授体元件和一个具有接受转移材料的表面的受体元件。使授体元件和受体元件相互接近或接触，然后有选择地暴露于激光辐射通常为红外激光之中。授体元件的曝光部分由于吸收了照射过来的激光辐射而产生热量，导致转移层上的这
20 些部分转移到受体元件的表面上。授体元件或者受体元件的基底中，有一个是透明的，或者二者均透明。如果转移层的材料不吸收照射过来的激光辐射，授体还必须包含一个邻接于转移层和支持性基础元件的加热层。所述加热层是能够吸收辐射、产生热量从而导致转移层转移的材料。授体元件也可以包含另外一些层，如加热层和转移层之间的喷发层。所述喷发层受热后会分解形成气体
25 分子，气体分子将转移层的暴露部分推到受体元件中。

在数字工艺中，曝光每次只发生在组合体上一个小的选定区域，这样可使授体元件到受体元件的材料转移每次只限于一个像素。计算机控制促进了转移的高精度和高速度。另外，在类似的工艺中，也可以让整个组合体受到辐照，而利用一个掩模使热成像层上所需的部分进行选择性的曝光。例如，参见美国专
30 利 No. 5 857 709 和 5 937 272。

有机电子装置，如发光装置、光检测装置和光电池，可由夹在两个电接触

层之间的电活性有机材料薄层形成。电活性有机材料是具有这样一些性质的有机材料，即电致发光性、光敏性、电荷传递性和(或)电荷注射性、(空穴或电子方式的)导电性，和(或)激子阻挡性。所述材料可以是半导体材料。两个电接触层中至少有一层是透光的，以便来自电活性有机材料层的光通过电接触层，或者光能通过电接触层到达电活性有机材料层。其他具有类似结构的装置包括光导电池、光阻电池、光电二极管、光控开关和晶体管。

在电接触层间通电后能发光的有机电致发光材料包括有机分子，如蒽、丁二烯、香豆素衍生物、吡啶和均二苯代乙烯衍生物。例如，参见 Tang 的美国专利 No. 4 356 429。半导体共轭聚合物也被用作电致发光材料。例如，参见 Friend 等人的美国专利 5 247 190、Heeger 等人的美国专利 No. 5 408 109 和 Nakano 等人的欧洲专利申请公开 443 861。所述电活性有机材料可进行改性，以便在不同波长上发光。

光敏装置，如光检测器和光电池，也可以用某些共轭聚合物以及电致和光致发光材料以便产生响应辐射能的电信号。与电荷俘获材料，如巴基球(C_{60})及其衍生物混合的电致发光材料就显示出这种光敏性。例如，参见 Yu、Gang 等人在 2000 年 1 月 22—28 日在加州 San Jose 召开的 Photonics WEST 第 3939 次会议上的报告“由半导体聚合物制造的光电池和光检测器：最新进展”。

有机电子装置具有柔性好、成本低和制造简便的优点，(同上)其性能达到，在某些情况下甚至超过传统光敏装置。(同上)

有机半导体材料也可以用来形成薄膜晶体管。现在，晶体管可以完全用有机材料制造。有机材料晶体管比传统晶体管便宜，可以用于低级用途，因为在低级用途中，较低的开关速度是可接受的，而使用传统晶体管则不经济。例如，参见 Drury C.J. 等人的“低成本全聚合物集成电路”，Appl. Phys. Lett., 73(1), 1998 年 6 月，第 108—110 页。此外，有机晶体管具有柔性，在某些应用中可能具有优势，如控制监视器变曲面上的发光二极管。(同上)有机半导体材料包括并五苯、聚噻吩乙烯、噻吩低聚物、苯并噻吩二聚体、酞菁素和聚乙炔。例如，参见 Dimitrakopoulos 等人的美国专利 No. 5 981 970、Bauntech 等人的美国专利 No. 5 625 199，Garnier 等人的美国专利 No. 5 347 144 和 Klauck、Hagen 等人的“沉积：并五苯有机薄膜晶体管和集成电路”，Solid State Technology, 43(3), 3 月 2 日，第 63—75 页。

电活性有机材料可通过旋涂、浇注或喷墨打印施涂在电接触层之一上或晶

体管的一部分上。它们也可根据材料的性质直接用气相沉积工艺施涂。电活性聚合物前体也可以施涂并转移到聚合物上,通常通过加热的方法。这些方法比较复杂,速度慢,花费大,精度不够,而且当用标准平版印刷(湿显象)技术形成图案时,会使装置暴露于有害的热过程和化学过程之中。

5 喷墨印刷已经用来施涂直径约 350—100 微米的电活性有机材料的像素。例如,参见美国专利 No.6 087 196、欧洲专利 0 880 303A1、W099/66483 和 W09943031。还可参见利用喷墨印刷施涂抗蚀剂的美国专利 No.5 989 945。据称,直径约为 35 微米的像素已经应用于常规印刷用途,如短程彩色印刷和颜色复制的校验。

10 有机电子装置,如光发射、光检测和光电装置,通常包括一层电荷注射/传递材料,它靠近于电致发光有机材料,以利于电活性有机材料和电接触层的电荷传递(电子或空穴传递)和/或能隙匹配。电荷注射/传递材料尚未形成图案。因此,必须使用电导率低的电荷注射/传递材料,以避免像素间的串音。

利用热转移工艺形成图案的材料一般比利用类似工艺结合湿显象技术形成图案要快,而且便宜。热转移工艺,尤其是激光诱导的热转移工艺,也具有更高的精度。利用热转移工艺,尤其是激光诱导热转移工艺施加电活性有机材料是有好处的。

15

发明概述

本发明旨在提供一种提供电活性有机材料图案层的方法,包括有选择地使包括热成像电活性有机材料转移层的授体元件受热,从而在转移层上除去电活性材料上的不需要部分,由此在授体元件上形成所需电活性有机材料的图案层。

20

本发明的另一实施方式涉及为了成像而使热成像元件暴露于激光辐射中,其中所述成像元件包括一个由多层电活性材料组成的转移层,所述多层中的一层是电荷注射/传递材料层,通过此激光辐照,转移层的曝光部分被去除,在热成像元件上形成电活性材料和电荷注射/传递材料的所需图案层。

25

本发明的第三种实施方式涉及有选择地使包含电荷注射/传递材料转移层的授体元件受热,从转移层上去除的不需要部分电荷注射/传递材料,由此在授体元件上形成所需电荷注射/传递材料的图案层。

30 本发明的第四种实施方式涉及使授体元件以一种暴露图案的形式受热,从转移层上去除的不需要部分电活性有机材料,所述授体元件包括热成像电活性

有机材料的转移层，该暴露图案是所需图案的反像。

本发明的第五种实施方式旨在提供一种方法，该方法用来形成有机电子装置，包括提供含有电活性有机材料图案层的授体元件；提供包含第一电接触层的基底；将图案层转移到基底上，使得图案层的第一表面与第一电接触层相邻；

5 并且提供第二电接触层邻接于图案层的第二表面。

第六种实施方式旨在提供一种制造的制品，包括基础元件和承载于该基础元件上且含有所需电活性有机材料所需图案的转移层，其中转移层是通过选择性加热，从转移层上除去的不需要部分电活性有机材料而形成所需图案的。

第七种实施方式旨在提供一种有机电子装置，它包括第一电接触层；第二电接触层，以及位于第一与第二电接触层之间的电活性有机材料的像素化图案；其中像素化图案至少包含 10 000 像素/平方厘米。

第八种实施方式旨在提供一种有机电子装置，它包括第一电接触层；第二电接触层，以及位于第一与第二电接触层之间的电活性有机材料的像素化图案；其中每个像素的长度约小于 100 微米，最小约 10 微米，每个像素的宽度约小于 100 微米，最小约 10 微米。

我们已经发现，现行的热转移工艺通常导致转移层材料在吸收界面上部分分解。虽然这种分解对于要转移材料的厚度为 10 000Å 或更厚的大多数转移过程来说可能是可接受的，但是材料薄时，这种分解可能成问题。例如，有机电子装置如发光显示器、光检测器、光电池和半导体装置中，电活性有机材料层的厚度通常约为 100Å—5 000Å。电活性有机材料在电活性有机材料和加热层界面上的分解会导致相当部分的要转移材料蒸发。因此被转移的部分或全部电活性有机材料可能在热转移过程中，由于在氧气存在下经受较高温度或由于直接蒸发而受到破坏或降解。所以不会破坏这种薄的电活性有机材料层的热转移过程应该是十分有用的。

25 这里所用术语“有机电子装置”是指其中任意电活性组件是有机材料的电子装置。

这里所用的词汇“邻近”不一定意味着一层与另一层紧紧相靠。在被说成是相互邻近的两层之间，可以存在中间层。术语“电活性有机材料”指任何具有电致发光性和/或光敏发光性的有机材料。

附图简介

图 1 是用于本发明工艺的示例性授体元件和任选的受体元件。

图 2 所示为按照本发明将图 1 所示授体元件和受体元件组合后在经受辐照过程中。

5 图 3 所示为图 2 所示授体元件和受体元件经辐照和分离后的情况，根据本发明，其中所述授体元件包括要转移的图案层。

图 4 所示为图 3 所示授体元件和接受图案层的基底。

图 5 所示为图 4 所示授体元件和基底在完成图案层转移之后的情况。

图 6 所示为按照本发明包括转移图案层的授体元件和有机电子装置的阳极
10 基底。

图 7 所示为图 6 所示阳极基底在图案层已转移之后的情况。

图 8 所示为图 7 所示阳极基底在加上阴极之后的情况。

发明详述

15 按照本发明，使承载在授体元件之上的电活性有机材料转移层的不需要部分接受热辐射，从而将电活性有机材料的不需要部分从转移层上移去。辐射图案可以是所需图案的反像。转移层受到辐射后，电活性有机材料的所需图案就保留在授体元件上。对电活性有机材料的不需要部分所进行的热辐照是局域的，而且会迅速散开。因此，所需图案的电活性有机材料经受辐射的热量还不足
20 足以导致所述材料的分解。所需图案可以随后在该过程的第二步转移到基底上，不需要使用过多的热量，而是通过诸如层压的方法，这样就不会引起图案层的分解。当按照本发明的方法制备电活性有机材料的多图案层时，授体元件的转移层和授体元件上得到的第一图案层还可以包含电活性有机材料的第二图案层。在同时包含光活性有机材料和电荷注射/传递有机材料的有机电子装置
25 中，光活性有机材料和电荷注射/传递材料通常具有相同的图案。

下面介绍本发明过程第一步中使用的授体元件和可选的受体元件。

授体元件和受体元件

图 1 是用于本发明过程的示例性授体元件(10)和受体元件(20)。

30 由图 1 和图 2 可以清楚地看到，授体(10)包括含有至少一层电活性有机材料(13)的热成像转移层(12)、基础元件(14)以及位于基础元件(14)和转移层(12)

之间的加热层(16)。基础元件(14)为加热层(16)和转移层(12)提供支撑。转移层(12)也可以再包含一个或多个不同电活性有机材料的层。例如,层(13)可以是电致发光材料,而可选用的层(15)可以是电荷注射/传递材料。可选用的层(15)示于第一电活性有机材料(13)中与加热层(16)相背的一侧。此外,可选用的层(15)也可以位于电活性有机材料层(13)和加热层(16)之间(未显示),这取决于基底或得到的装置上的构型。

受体元件(20)包含受体载体(22)和可选胶粘剂涂层(24)。

受体元件(20)宜邻近授体元件(10)的转移层(12),以便在本发明过程的第一步中接受电活性有机材料(13)不需要的受到辐照的部分。

授体元件(10)的基础元件(14)和受体元件的受体载体(22)是在尺寸上稳定的片状材料。授体元件(14)和受体载体(22)宜具有柔性,以利于后续操作步骤的进行,这在下面将进一步介绍。基础元件(14)和受体载体(22)中至少有一个能透过激光辐射(R),以便使转移层(12)受到辐照,这在下面将进一步介绍。

适合作为基础元件(14)的柔性透明膜的例子,包括例如聚对苯二甲酸乙二酯(“聚酯”)、聚醚砜、聚亚酰胺、聚(乙烯醇-共-乙缩醛)、聚乙烯,或纤维素酯如乙酸纤维素,和聚氯乙烯。授体元件(10)的基础元件(14)宜为聚对苯二甲酸乙二酯,它经过等离子处理以便能接受加热层(16)。对于受体载体(22)可以使用相同的材料。不透明材料,如填充了白色颜料如二氧化钛的聚对苯二甲酸乙二酯、象牙纸或合成纸,如 Tyvek® 纺粘聚烯烃(可购于 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)也可以用作受体载体(22)。

加热层

从图 2 可以清楚地看到,授体元件(10)的加热层(16)的作用是吸收激光辐射(R),用来使转移层(12)的电活性有机材料受到辐照,从而将辐射转化成熟。加热层通常为金属。

镍、铝、铬、钒及其合金是用作加热层(16)的优选金属。电子束沉积镍最好,因为已经发现,经过氧等离子体处理的镍可以最好地帮助电活性有机材料的剥离,这在下面将进一步讨论。

其他合适的材料的例子有过渡金属元素和第 13、14、15 族的金属元素(据新 IUPAC 版本,列于《化学与物理手册》,第 81 版(CRC 出版社, Boca Raton, FL 2000-2001)中,其中各族在周期表中从左到右编号为 1-18),它们相互间的合

金、它们与第 1 和 2 族元素的合金，它们能够吸收激光波长。从图 4 可以清楚地看到，同电话性有机材料对基底(30)的接受表面的附着性相比，过渡金属元素与第 1 和 2 族元素的合金对电话性材料的附着性通常较小，或者可以处理成较小。钨(W)是合适的过渡金属的例子。

5 也可以用碳、第 14 族非金属元素。

此外，加热层可以是包含有机粘合剂和红外吸收剂的有机层。合适的粘合剂的例子是那些在相当低的温度下能够受热分解的粘合剂，如聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯和硝化纤维素。近红外吸收剂的例子有碳黑和红外染料。

加热层的厚度取决于所用金属的光吸收能力。对于铬、镍钒或镍，宜为 80
10 —100 Å 的层。厚度为 40—50 Å 的铝加热层显示出较高的吸光性。如果使用碳，加热层的厚度大约为 500—1 000 Å。

虽然优选使用单加热层，但也可以用多个加热层，而且不同的层可以具有相同或者不同的组成。

加热层(16)可以通过物理气相沉积技术施涂在基础元件(14)上。术语
15 “物理气相沉积”是指在真空中进行的各种沉积方法。举例来说，物理气相沉积包括所有形式的溅射(包括离子束溅射)和所有形式的气相沉积，如电子束蒸发和化学气相沉积。可用于本发明的一种具体形式的物理气相沉积是 rf 磁控管溅射。镍可以通过电子束沉积到基础元件(14)上。铝可以通过电阻加热施加。铬、镍和镍钒层可以通过溅射或电子束沉积进行施加。

20 从图 3—5 可以清楚地看到，为了在所述过程的第二步中帮助电话性有机材料的图案层(12')转移到预定基底上，如下所述，有一点是很重要的，即加热层(16)对电话性有机材料的粘附程度小于电话性有机材料(13)或可选用的层(15)(如果存在的话)对基底的粘附程度。因此，宜在加热层(16)和电话性有机材料层(12)之间提供一个可剥离层(17)。所述可剥离层(17)可以通过氧等离子体处理
25 加热层(16)获得。已经发现，用氧等离子体处理至少约 45 秒，宜约 90 秒，有助于电话性有机材料的所需图案通过层压转移到基底上，而不会损坏电话性有机材料。在邻近电话性有机材料层的加热层的表面上也会形成氧化物层。所述氧化物层可以具有若干单层的厚度。或者，具有单层厚度的隔离层也可以直接涂敷到加热层表面，如通过刮条涂布。合适的隔离层包括聚二甲基硅氧烷，
30 可购于 Polysciences, Inc.,(Warrington, PA); 异二氯硅烷全氟癸烷，可购于 Gelest Inc.(Tullytown, PA); 六甲基双硅氮烷(HMDS)，可购于 Arch Chemicals,

Inc.(Norwalk, CT); 二氯硅烷全氟癸烷, 同样可购于 Gelest Inc.和十三氟-1,1,2,2-四氢辛基-1-甲基二氯硅烷, 可购于 United Chemical Technologies, Inc.(Bristol PA)。所述可剥离层也可以是热活化隔离材料。

5 电活性有机材料

从图 1 和 2 中可以清楚地看到, 所述至少一层电活性有机材料转移层(12), 包含具有下述一种或多种特性的任何有机材料: 电致发光性、光敏性、电荷传递和/或电荷注射(空穴或电子)、导电性和激子阻挡性。所述电活性有机材料可以包含有机分子或聚合物。它包括有机半导体材料。所述电活性有机材料层的厚度通常在 100—5000 Å 之间, 宜为约 500—2000 Å。可用于本发明过程的具体电活性有机材料将在下面进一步讨论。

如上面提到的, 电活性有机材料层(12)的转移层可包含一种或多种电活性有机材料。例如, 转移层(12)可包含一层电致发光材料(13)和一层电荷注射/传递材料(15)。

15 电荷注射/传递材料有助于有机电子装置中电荷的传递(电子或空穴传递)和/或电活性有机材料和电接触层的能隙匹配。能隙匹配是最高已占价带能级和最低未占导带能级之间间隙的匹配。聚苯胺和聚(二氧噻吩)是电荷注射/传递材料的实例。其他电荷注射/传递材料的例子将在下面进一步讨论。

20 喷发层

如本领域所熟知的, 在加热层(16)和电活性有机材料层(12)之间可任选包含喷发层(未显示)。所述喷发层在经受辐射区域中受热时分解成气体分子, 提供了额外的力, 使电活性有机材料层(12)的不需要部分转移到受体元件(20)上。可以使用分解温度较低(低于约 350°C, 宜低于约 325°C, 更宜低于约 280°C)的聚合物。对于聚合物具有不止一个分解温度的情况, 第一个分解温度应该低于 350°C。合适的喷发层揭示于已转让给本发明受让人的美国专利 No.5766819 中。还可以在喷发层中加入热添加剂, 用以放大加热层(16)中的产热效果, 这是本领域所知的, 亦见述于美国专利 No.5766819 中。通过提供另外的分解途经来生成气体产物, 可以产生额外的推动力, 从而有助于转移过程。

30 如果提供了喷发层, 上面讨论的可剥离层(17)将利于邻近加热层(16)暴露部分的喷发层材料自加热层(16)的转移。

胶粘剂涂层

从图 1—3 中可以清楚地看到, 受体元件(20)的胶粘剂涂层(24)有利于转移层(12)的受辐照部分粘附到受体元件(20)上。胶粘剂涂层(24)的粘附力不应太高, 以免转移层(12)未暴露的部分被胶粘剂涂层(24)从转移层(12)上去除掉, 如本领域所熟知的。胶粘剂涂层(24)可以是合适的聚碳酸酯、聚氨酯、聚酯、聚氯乙烯、苯乙烯/丙烯腈共聚物、聚(己内酰胺)、乙烯乙酸酯与乙烯和/或氯乙烯的共聚物、(甲基)丙烯酸酯均聚物(如甲基丙烯酸丁酯), 以及它们的共聚物和混合物。

10 本发明方法

在本发明方法的优选实施方式的第一步中, 授体(10)的一层或多层电活性有机材料(13)、(15)的转移层(12)的未覆盖表面与受体元件(20)的粘合层(22)接触, 形成组合体(25), 如图 2 所清楚显示的。作为另一种选择, 可将授体元件(10)与受体元件(20)用胶带粘在一起, 并粘到成像设备上。也可以使用别针/夹子。作为又一种选择, 授体元件(10)可以层压到受体元件(20)上。另外, 在涂敷过程中可以通过层压一块不光滑的聚乙烯罩片使受体元件表面变粗糙, 用以促进与受体元件(20)的接触, 从而有助于去除授体元件(10)和受体元件(20)之间的空气。

然后用热或光形式的辐射(R)透过授体元件(10)辐照电活性有机材料的热成像转移层(12)的不需要部分。如果受体载体(22)是透明的, 那么也可以透过受体载体(未显示)使授体元件受到辐照。如上所述, 辐照图案是所需图案的反像。加热层(16)吸收辐射(R), 产生能使转移层(12)的不需要部分蒸发的热量, 使授体元件(10)中的转移层(12)上的不需要部分的材料转移到受体元件(20)上。

辐照之后, 将授体元件(10)与受体元件(20)分离。这可以通过简单地将两个元件剥离开来完成。通常需要的剥离力很小; 授体载体(10)可容易地从受体元件(20)上分离。任何常规手动或自动分离技术都可以使用。

授体元件(10)和受体元件(20)分离之后, 第一电活性有机材料(13)和可加用的第二电活性有机材料(15)上的所需图案(12')保留在授体元件(10)上, 而转移层(12)上经过辐照的不需要部分(12'')则留在受体元件(20)上, 如图 3 所清楚显示的。

从图 2 可以清楚地看到, 辐射(R)宜通过激光器提供。激光辐射可以约

1J/cm², 宜为约 75—440mJ/cm² 的激光积分通量提供。能够产生足够热量以引起电活性有机材料转移的其他技术同样可以采用。例如, 也可以使用热印头或直径约 50 纳米(如那些用于原子力显微技术中的)即约 5 微米的金属尖显微阵列。为产生热量, 需在金属尖上通电流。用细金属尖可以获得比激光更高的成像精度。

可使用各种类型的激光来辐照电活性有机材料的热成像转移层(12)。激光宜是红外、近红外或可见光区域的。在 750—870nm 范围内发射的二极管激光器特别有利, 它们的显著优点是小尺寸、低成本、稳定、可靠、坚固耐用、容易调制。在 780—850nm 范围内发射的二极管激光器最好。这种激光器可购于, 例如, Spectra Diode Laboratories, San Jose, CA。其他类型的激光器也可以使用, 如本领域所熟知的, 只要加热层(16)的吸收与激光器的发射波长相匹配。

如果授体元件(10)和受体元件(20)均有柔性, 则组合体(25)可方便地装在鼓上, 利用激光成像。

在授体元件(10)上的第一电活性有机材料(13)和可加用的第二电活性有机材料(15)上形成图案层(12'), 并且授体元件(10)从受体元件(20)(如果使用的話)分离之后, 如图 3 所清楚显示的, 使授体元件(10)包括图案层(12')与预定基底(30)接触, 如图 4 所清楚显示的。基底(30)可包含基础元件(32)和加强图案层(12')对基底粘附的胶粘剂涂层(34)。胶粘剂涂层(34)可以是上面就受体元件(20)的胶粘剂涂层(22)所讨论的材料中的任何一种。如上所述, 重要的一点是基底(30)的接受表面对所需图案(12')的电活性有机材料的粘合力大于图案(12')对带可剥离层(17)的加热层(16)的粘合力。基底(30)可以是电子有机装置(如发光显示器的阳极或阴极)、光检测装置或光电池的一部分, 如下面将进一步介绍的。基底也可以是晶体管的一部分。

所需图案(12')宜通过层压转移到基底上。可以利用辊层压对辊或压力机层压, 如本领域所熟知的。宜用辊对辊 WaterProof® Laminator(Dupont, Wilmington, DE 制造)完成层压。如果使用辊对辊层压, 授体元件(10)和基底(30)都必须具有柔性。在压力机层压中, 二者都无需具有柔性。在压力机层压中可以使用约 5000—10000 磅每平方英寸(约 500—1000 千克每平方厘米)的压力。

从基底(30)上分离授体元件(10)之后, 第一电活性有机材料(13)和可加用

的第二电活性材料(15)的所需图案(12')就转移到基底上,如图5所清楚看到的。

对于不同授体元件,可以重复所述过程,以便在基底(30)的同一表面上加上不同电活性有机材料的图案,它们彼此相邻。

- 5 本发明方法尤其适用于转移薄至 100 \AA — 5000 \AA 的电活性有机材料层,这么薄的层用常规热转移技术进行转移的话,转移层会发生显著降解的。较厚的电活性有机材料层也可以用本发明方法转移。

有机电子装置

- 10 如上面所讨论的,在本发明方法中用作受体元件(20)的所需基底可以是例如光发射器、光检测器或光电有机电子装置的阳极。图6—8说明了这类装置的形成过程。

- 如图6所清楚显示的,这种有机电子装置的阳极基底(100)通常包含载体元件(102)和透明的第一电接触层(104)。用于制作本发明有机电子装置的有机层的授体元件(10)包含所需图案层(12'),此图案层(12')在第一电活性有机材料层(13)和用来转移到第一电接触层(104)的第二电活性有机材料层(15)上。所述第一电活性层宜为光活性有机材料层,第二电活性层宜为电荷注射/传递材料层。第一电活性有机材料(13)和第二电活性有机材料(15)的所需图案层(12')通过上图1—3所述过程形成于授体元件(10)之上。第一电活性有机材料(13)和第二电活性有机材料(15)的所需图案层(12')宜通过同样如上图4—5所述层压方法施加在第一电接触层上(104)。

- 25 如图7和8所清楚显示的,第一电活性有机材料(13)和第二电活性有机材料(15)的所需图案层(12')转移到第一电接触层(104)上之后,施加上有机电子装置的阴极部分(125)。所述阴极部分(125)包含第二电接触层(114),它施加在图案层(12')的电活性有机材料(13)上。随后将第二载体元件(120)施加在第二电接触层(114)上,形成有机电子装置(200),如图8所清楚显示的。

或者,第一电活性有机材料可按一种图案由一个授体元件施加,而第二电活性有机材料(15)可接着按一种图案由第二个授体元件施加。在此情况下,每个授体元件都包含单一类型的电活性有机材料的转移层(12)。

- 30 虽然不是优选方式,电荷注射/传递材料(15)也可以通过常规技术,如涂布技术施加在阳极基底(100)上。如上所讨论的,本发明的优选实施方式可减

少像素之间的串音，使得利用导电性高的电荷注射/传递成为可能。

现在更详细地介绍有机电子装置(200)的元件。

阳极和阴极载体元件

- 5 如果有有机电子装置要具有柔性，例如固定在曲面如计算机屏幕上的发光装置，阳极部分(100)的第一载体元件(102)和第二载体元件(20)宜为复合结构，包含至少一层柔性聚合物膜和至少一层柔性障碍材料，如提交于 2000 年 4 月 17 日、已经转让给本发明受让人的专利申请 No. PCT/US00/11534 中所述。如该专利申请中所描述的，所述柔性障碍材料保护电接触层(104)(114)和第一电
- 10 活性有机材料(13)及第二电活性有机材料(15)的图案层(12')在随后的处理步骤中免于暴露于氧气、水蒸气和热量中。在柔性障碍材料层(102b)、(120b)相背两面上有两层柔性聚合物材料膜(102a)、(120a)比较好，如从图 6 和图 8 可清楚看到的。

- 合适的柔性聚合物膜包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚酰胺及其组合、聚烯烃、聚酰胺、聚丙烯腈、聚甲基丙烯腈、全氟代和部分氟代聚合物、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚丙烯树脂、环氧树脂和清漆树脂。
- 15 载体厚度通常约为 1—10 密耳(约 25—250 微米)。

- 在发光装置、光检测装置或光电装置中，载体元件中的至少一个需要透光性，以便光能够穿过。透光障碍材料包括氮化物、氟化物、碳化物、玻璃和无机氧化物。优选氮化硅、氧化铝和氧化硅。专利申请 No. PCT/US00/11534 详细地描述了合适的材料。在图 8 所示实施方式中，阳极部分(100)的载体元件(102)包含透光障碍材料，光通过所述载体元件发射或接受。例如，可以使用厚度约为 200—500 纳米的氮化硅。聚合物膜(102a)、(120a)可通过粘合剂封于障碍材料层(102b)、(120b)上。
- 20

- 25 载体元件(102)、(120)可分别伸出邻近电接触层(104)(114)的边界，载体元件(102)、(120)的周边线可以通过例如粘合剂封在一起，完全包围电接触层(104)(114)和电活性有机材料的图案。电接触层(104)(114)上需要连接起来驱动或给接受电路提供信号的部分，可延伸通过载体元件(102)、(120)。

- 如果有有机电子装置不需要柔性，则载体元件(102)可以是玻璃，如本领域所熟知的，例如见述于 Nahamura 等人的美国专利 No. 5073446、Tony 的美国专利 No. 5482896 和 Scozza 等人的美国专利 No. 5073446 中。
- 30

第一电接触层

在此实例中，基底(100)是有机电子装置(200)的阳极部分，通过它可以发射或接受光。因此，第一电接触层(104)是透明材料。可以使用第 2、3、4 族的导电混合金属氧化物如铟锡氧化物，或导电聚合物如聚苯胺或聚(二氧噻吩)。优选铟锡氧化物(“ITO”)。

混合金属氧化物如铟锡氧化物可通过上面讨论过的气相沉积技术施涂在基础元件(102)的一个表面上。聚苯胺和其他导电聚合物可通过旋涂、棒涂和带涂方法进行施涂。

在第一电接触层上可如所需要的那样制作图案。例如，第一电接触层(104)可以是一系列平行条，形成电极线，以便第一电活性有机材料(13)的图案(12')的一个个像素在显示器上找到位置。下面将进一步讨论的第二电接触层(114)也可以是一系列平行条，其形成的电极线垂直于构成基体的第一电接触层(104)电极线，如本领域所熟知的。在此有机电子装置(200)中，第一电活性有机材料(13)的图案(12')根据第一电接触层(104)定位，以便在基体中对应于第一和第二电接触层(104)的重叠部分。

可在施加第一电接触层(104)的材料之前在载体元件(102)上放置带图案的掩模或光致抗蚀剂，由此按照所需图案在载体元件(102)上施加第一电接触层。或者，先将第一电接触层作为一整层加上，随后利用例如光致抗蚀剂和湿法化学腐蚀方法形成图案。

第一电接触层的厚通常度约为 500—5000Å。

第一电接触层(114)可包含延伸部分(图中未示)，以便将装置与外电路连接起来。也可以提供其他连接电路的方法，如通过通孔。通孔的开口可以在组合装置时分别在每层上形成，也可以在装置组合好之后通过钻透所有的层形成。然后通过熟知的技术将通孔进行电镀，例如 Sinnadurai 所著《微电子封装与连接技术手册》(Electrochemical Publications Ltd., 1985)所描述的。如果使用通孔，则其开口在连接线周围应当完全密封好，以保护活性层免于暴露在外部环境中。

电荷注射/传递层

在一种优选实施方式中，第一电活性层是光活性有机材料层，第二电活性层是电荷注射/传递材料层。电荷注射/传递层(15)有助于电荷传递(电子或空

穴传递)和/或光活性有机材料层(13)与第一电接触层(104)的能隙匹配。如果光活性有机材料(13)和电荷注射/传递材料(15)均涂敷于授体元件(10)的加热层(16)上,就像在此优选实施方式中那样,则电荷注射/传递材料(15)对光活性有机材料(13)的润湿作用应当足以形成连续膜。如果电荷注射/传递材料(15)通过常规技术置于阳极部分(100)上,而光活性有机材料(13)的图案层(12')转移到电荷注射/传递材料(15)上,则电荷注射/传递材料(15)对光活性有机材料(13)的粘附作用必须比光活性有机材料(13)对加热层金属(16)(以及授体(10)的相关隔离层(17))的粘附作用强。

举例来说,用于层的空穴传递材料的例子总结于 Y. Wang 著《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(第4版),第18卷,第837—860页,1996页。空穴传递分子和聚合物都可以用。

通常所用的空穴传递分子有: N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-二[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-二(4-甲基苯基)-N,N'-二(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲苯基)-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯氨基苯乙烯(TPS)、p-(二乙基氨基)苯甲醛二苯肼(DEH)、三苯胺(TPA)、二[4-(N,N'-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[p-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[p-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR 或 DEASP)、1,2-反式-二(9H-吡啶-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-二苯基)-4,4'-二胺(TTB)、以及卟啉化合物,如酞菁铜。

通常所用的空穴传递聚合物有聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚硅烷、聚苯胺,聚(二噻吩)(宜为聚(3,4-亚乙基二噻吩)“PEDOT”)、及其掺杂形式。还可以通过将如上面提到过的那些空穴传递分子掺入聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中获得空穴传递聚合物。

用于电荷注射层的电荷传递材料的例子包括氧杂(oxinoid)金属螯合物,如 Alq_3 ; 邻二氮杂菲基化合物,如 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(DDPA)或 4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(DPA); 以及吡咯化合物,如 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁苯基)-1,3,4-氧杂二唑(TAZ)。电荷注射层(106)既可以用来帮助电子传递,又可以用作缓冲层或限制层,防止层界面上的激子湮灭。此层宜提高电子的流动性而减少激子的湮灭。

聚苯胺和 PEDOT 可以旋涂到第一电接触层(104)上。

电荷注射层的厚度可以约为 $100-5000 \text{ \AA}$ ，宜为 $1000-2000 \text{ \AA}$ 。

光活性有机材料

在第一电活性层为光活性有机材料层，而第二电活性层为电荷注射/传递材料层的一个优选实施方式中，图案(12')的具体光活性有机材料依赖于电子有机装置(200)的类型。在发光装置如发光显示器中，光活性有机材料是由外加充足电压所激活的发光材料。在光敏装置如光导池或光电池中，电活性有机材料是能回应辐射能并在有或没有外加偏压的情况下都能产生信号的材料层。

当图 8 所示有机电子装置(200)是发光装置时，发光材料可以是任何有机电致发光材料或其他有机发光材料。也可以用蒽、蔡、菲、芘、屈(chysene)、二蔡嵌苯、丁二烯如 1,4-二苯基丁二烯和四苯基丁二烯/香豆素衍生物，吡啶和均二苯代乙烯如反式均二苯代乙烯，如 Tang 的美国专利 4356429 和 Van Slyke 等的美国专利 No. 4539507 所述。也可以用氧杂金属螯合物如 AlQ3，如 Van Slyke 的美国专利 No. 5047687 所述。

或者，半导体共轭聚合物也可以用，如 Friend 等的美国专利 No. 5247190、Heeger 等的美国专利 No. 5408109 和 Nakano 等的美国专利 No. 5317169 所述。这种聚合物的例子包括记做 PPV 的聚(p-苯乙炔)和聚(2,7-(9,9-二烷基芴))。优选 PPV 是因为它的寿命超过聚芴。也可以用电活性材料的混合物，如发光聚合物的混合物。

当图 8 所示的电子有机装置(200)为光检测装置或光电池时，电活性有机材料可以是能回应辐射能并在有或没有外加偏压的情况下都能产生信号的材料层。能回应辐射能并在有或没有外加偏压的情况下都能产生信号的材料(就像在特定光导池或光电池中的情况那样)包括能在光作用下产生化学反应从而产生信号的材料。具体的例子包括(但不限于)MEH-PPV(“用半导体聚合物制造的耦合器”，G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Journal of Electronic Materials*, 第 23 卷, 第 925-928 页(1994)); MEH-PPV 与 CN-PPV 的复合物(“由相互贯通的聚合物网络制造的高效光二极管”，J. J. M. Hall 等(剑桥小组), *Nature*, 第 376 卷, 第 498-500 页, 1995)。

能回应辐射能并在有或没有外加偏压的情况下都能产生信号的材料(就像在光导池、光敏电阻器、光控开关、光晶体管、光管的情况)包括例如许多共轭聚合物和电致发光材料，它们混合有电荷俘获材料，如富勒烯(C_{60})，G. Yu

等人“由半导体聚合物制造的光电池和光检测器：最新进展”，2000年1月22—28日在加州 San Jose 召开的 Photonics WEST 第 3939 次会议上的报告。

光活性有机材料(13)的所需图案(12')可以是一系列像素。“像素”指显示器上最小的可定址元件。根据本发明方法，至少约 10000 像素每平方厘米可以转移到阳极基底(100)上。每个像素可以是方形的，其长和宽小于约 100 微米。利用成像束直接为 5 微米的激光，可以使长宽各为 5 微米的像素及其整数倍大小的像素成像。如下面实施例 I 所显示的，我们成功地使小至 30 微米的线和间距形成图案并转移，这就表明有可能使 30 微米×30 微米的像素形成图案。据信，利用本发明方法可以使小至 10 微米×10 微米的像素形成图案。

10 光活性有机材料层的厚度通常为 100—500 Å，宜约 500—2000 Å。

第二电接触层

将阴极部分(125)的第二电接触层(114)置于邻近第一电活性有机材料(13)的图案层(12')的地方，这样图案层(12')就位于第一电接触层(104)和第二电接触层(114)之间。

阴极部分(125)的第二电接触层(114)可以是任何功函比所述装置(200)的阳极部分的第一电接触层(104)低的金属或非金属。用于第二电接触层的材料可选自第 1 族碱金属(如 Li,Cs)、第 2 族(碱土)金属、镧系元素和锕系元素。也可以用诸如铝、铟、钙、钡、镁和镱，以及它们的组合。优选镱和铝。

20 第二电接触层(114)可以通过物理气相沉积工艺涂敷在电活性有机材料的图案(12')上，并用常规技术形成图案，如上面对第一电接触层(104)所描述的那样。第二电接触层(114)可以形成一系列垂直于第一电接触层(104)的平行条的平行条图案。

第二电接触层(104)的厚度通常为 500—5000 Å。如果阴极是钡或钙，则厚度约为 50 Å。这种电接触层通常为铝所覆盖，这样阴极的总体厚度在 500—5000 Å 的范围内。如果阴极是镱或铝，则不需要覆盖层，而单层本身的厚度在 500—5000 Å 的范围内。

载体元件(120)可以通过粘合剂固定到第二电接触层(114)上。

如上面针对第一电接触层(104)所讨论的那样，第二接触层(114)也可以包含延伸部分或通孔(未显示)，用来与外部电路相连。

多步转移过程

如上面提到的, 本发明方法可用不同授体元件而重复多次, 以便在基底的同一层上施加不同电活性有机材料或电活性材料相互邻近的图案。不同电活性有机材料的图案可施加留在同一层上, 如本领域所熟知的。在发光显示装置中, 5 在不同波段发出不同颜色的光的不同有机电致发光材料可以施加在对应于第一和第二电接触层(104)(114)的不同重叠部分的位置上, 用以制造彩色显示器。如 Kubes 等人的美国专利 No.5877695 中所描述的, 已经开发出了能显示绿色、黄色、红色和橙色的电致发光材料。共轭聚合物聚-p-苯乙炔(“PPV”)在获得能量后发出黄绿色的光, 而 PPV 的各种变体则发出红光和蓝光。氢醌-铝化合物也能发出各种颜色的光。发出不同颜色的光的聚合物可购于 Covion Organic Semiconductors BmbH(Frankfurt, Germany)。

因此, 可按照本发明方法制造具有高象素密度、小象素尺寸和高发射效率的彩色显示器。

15 实施例

实施例 I

将 Vacuum Deposit Incorporated, Louisville, KY 的镍钒在包含 8 英寸×4 英寸(20.32cm ×10.16cm)、4 密耳(0.00635mm)厚的聚酯基础元件的授体元件的表面上, 涂敷作为 80 Å 的加热层, 使透光率为 40%。

20 将涂敷过的基础元件浸在装有丙酮的盘子中 30 秒到 1 分钟进行清洁, 然后用丙酮喷雾瓶淌洗之。再将涂敷过的基础元件放在一盆水中清洗, 揩干, 再放入一盆水中, 转移到一干净的实验室中风干。

涂敷了镍钒的基础元件用氮气吹干, 然后放在等离子室的中央。将所述等离子室抽空, 然后在室中通入氧气, 至压力达到 0.5 托为止。氧气等离子体通过利用在 80 瓦工作的无线电频率源产生。将涂敷了镍钒的基础元件受氧等离子体辐照 90 秒, 以降低镍钒涂层与电活性有机材料的粘附作用。

然后用 0 号 Meyer 棒手涂 1.5 毫升 0.5%聚(9,9-二烷基芴-2,7-二基)溶于 0.5%甲苯中的溶液, 将此电活性有机材料施加在涂敷了金属的授体元件的表面上, 然后在空气中干燥 5 分钟, 完成了授体元件。聚(9,9-二烷基芴-2,7-二基) 30 是一种发光聚合物。发光聚合物层约 7000Å 厚。制备了多个授体元件。

干燥后, 使涂敷了发光聚合物的授体元件表面与 4 英寸×8 英寸(10.16cm

×17.78cm)的聚己内酰胺受体接触。将授体元件/受体组合体胶粘到 30×40 英寸(76.2cm×101.6cm)的铝板上,该铝板然后自动装到 CREO 3244 Spectrum Trendsetter 辐照仪器中,作为一个标准的偏置板。该仪器购于 Creo-Scitex, Inc., Vancouver, Canada。所述仪器包含一个长 81.2cm、周长 91cm 的鼓。40 瓦的红
5 外二极管激光器通过光阀发出 830 纳米 1 微秒脉冲宽度的辐射,所述光阀将辐射分成 240 个重叠的 5×2 微米斑的阵列。

使组合体透过聚酯基础元件在 100—200RPM 之间变化的一系列鼓速下以一定图案的形式受到恒定激光功率的辐射(灵敏度为 100—300mJ/cm²),该图案包含一系列平行的 30 微米垂直线和间隔,它是所需图案的反像。

10 授体元件上发光聚合物一系列平行的 30 微米垂直线的所需图案,可以在放大 50 倍的显微镜下进行观察,所述垂直线是以 30 微米间距分开的。

实施例 II

在此实施例中,将带有图案的电活性材料施加到发光显示器的阳极部分
15 上。

为了制备包含 2 密耳(0.00325mm)聚酯基础元件和电子束沉积镍的加热层的授体元件,从 Vaccum Deposit Incorporated.购得镍。所述镍沉积到其透光性为 35%。依次用丙酮、甲醇和水清洗已沉积镍的基础元件,用离子化氮干燥,用氧等离子体处理 90 秒,如实施例 I 所述。然后如实施例 I 所述,施涂实施例
20 I 的发光聚合物,完成授体元件。使授体元件与聚己内酰胺受体接触,然后如实施例 I 所述使组合体接受 CREO 3244 Trensetter 仪器的辐照,在授体元件上形成发光聚合物的图案层。

基底包含 2 英寸×2 英寸(5.08cm×5.08cm)、7 密耳(0.036285mm)厚的聚酯基础元件和通过溅射施涂到基础元件上的铟锡氧化物电接触层。该涂敷基底购
25 于 Southwall Technologies, Inc., Palo Alto, CA,商品名为 Altair™ 0-60-HS。铟锡氧化物层厚 7 密耳(0.03682mm)。铟锡氧化物的电阻率为 60 欧姆/平方厘米。

电荷注射层材料包含 Baytron® P, 聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(“PEDOT”)和聚苯乙烯的水溶液(“PSS”),其固体总含量为 1.3%(重量),购于 Bayer(Leverkusen, Germany)。Baytron® P 是空穴注射材料。将 Baytron® P 与聚
30 苯乙烯磺酸(“PSSA”)的稀溶液混合,得到含 2%固体的溶液。通过混合 60 克 Baytron® P、3.2 克 PSSA(30%水)和 23.80 克水制得 87.00 克该溶液。

将电荷注射/传递材料施涂于铟锡氧化物电接触层上,方法是在注射器中装2毫升溶液,然后将溶液通过0.45微米的过滤器送进旋涂器中。溶液在旋涂器中以2000RPM的速度旋转90秒。将已施涂的基底从旋涂器中取出,在加热板上100℃干燥60秒。得到的电荷注射层膜厚1000Å。

- 5 通过层压将授体元件上的发光聚合物图案层转移到电荷注射层上。层压利用购于DuPont (Wilmington, DE)的辊对辊 Waterproof® 层压机完成。层压机的两个辊均设定在125℃, 旋转速度为100mm/min。

在放大50倍的显微镜下观察发现,宽30微米、厚1000微米、间距30微米的发光聚合物平行条已经转移到电荷注射层上,形成了发光显示器的阳极。

- 10 如下一个实施例将要描述的,可在此阳极基底上沉积一个阴极,就制成了发光显示器。

实施例 III

在此实施例中,形成一带图案的发光显示器。

- 15 授体元件包含1密耳(0.0254mm)聚酯基础元件。利用电子束将 Vacuum Deposit Incorporated 镍沉积在基础元件上,形成加热层,使其透光率为35%。基础元件和加热层如实施例I所述进行清洗、干燥和氧等离子体处理。将实施例I中的发光聚合物施涂在该镍层上。使此元件与聚己内酰胺受体接触,受 CREO 3244 Trenssetter 仪器的辐射,同样如实施例I所述。辐照后授体元件上留下了所需图案,它是照一系列厚30微米、彼此间距30微米的平行矩形条,由更大的矩形部分延伸出来。
- 20

- 如实施例II所述,通过将铟锡氧化物溅射到聚酯基底上形成第一电接触层,从而形成显示器的阳极部分。再在其利用XICP-OSO1制备电荷注射层,所述XICP-OSO1是开发中的基于有机物的导电聚苯胺溶液,可购于 Monsanto
- 25 Company, 一般介绍见美国专利 No.5863465。XICP-OSO1包含约48.16wt%二甲苯、12.62wt%丁基纤溶剂(即2-丁氧基乙醇)和41.4wt%导电聚苯胺(PANI),其中导电聚苯胺是聚苯胺基与二壬基萘磺酸(DNNSA)结合的衍生物。丁基纤溶剂购于 Sigma Aldrich Corporation(Milwaukee, WI)。二甲苯也可购于 Aldrich, 纯度99%。

- 30 在此实施例中,通过混合0.9624克XICP-OSO1和14.3594克二甲苯(EM Science, 纯度:98.5%)制备2.60wt% PANI/DSSA溶液。将2.60wt% PANI/DSSA

溶液装入注射器，然后通过 0.45 微米的过滤器送到旋涂器中。溶液在旋涂器中以 1500RPM 的速度旋转 90 秒。将旋涂的基底从旋涂器中取出，在加热板上 100℃干燥 60 秒。得到的电荷注射层膜厚 1000Å。

- 利用 Waterproof®层压机将上面形成的发光聚合物图案层层压到电荷注射层上，两个辊均设定在 125℃，旋转速度为 400mm/min。取出授体元件后，在放大 50 倍的显微镜下观察电荷注射层表面的所需图案。

然后通过电阻法将 2mm×2mm 的铝电接触层通过带 20 个 2×2mm 开口的掩膜沉积到发光聚合物的转移图案上形成第一接触层，其厚度 1500Å。

- 测试此装置，首先用溶剂清洗选定区域的有机材料形成接触垫，然后从一直流电源提供能量，用光度计测量光输出。测量了发光强度和电流密度在 6 个不同区域所加电压的变化。结果发现，发光强度随着所加电压的增加而增加，正如所预料的那样。

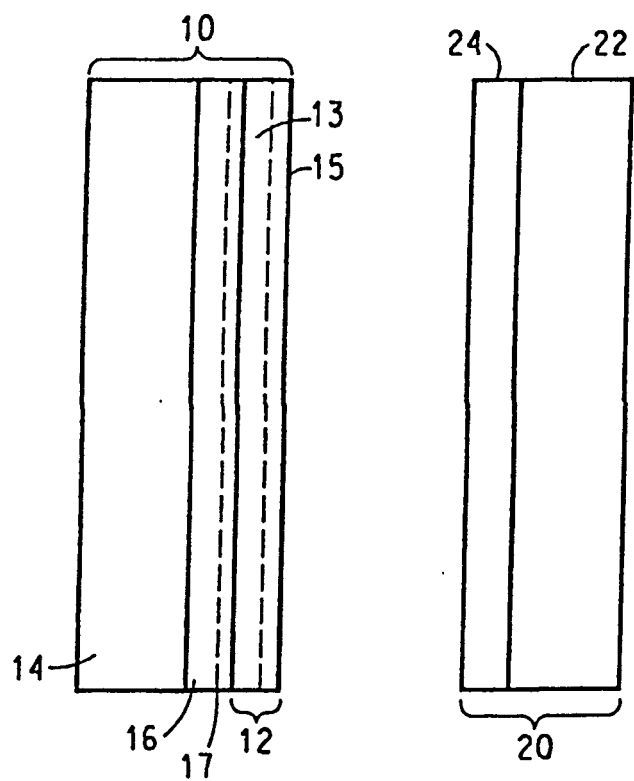


图 1

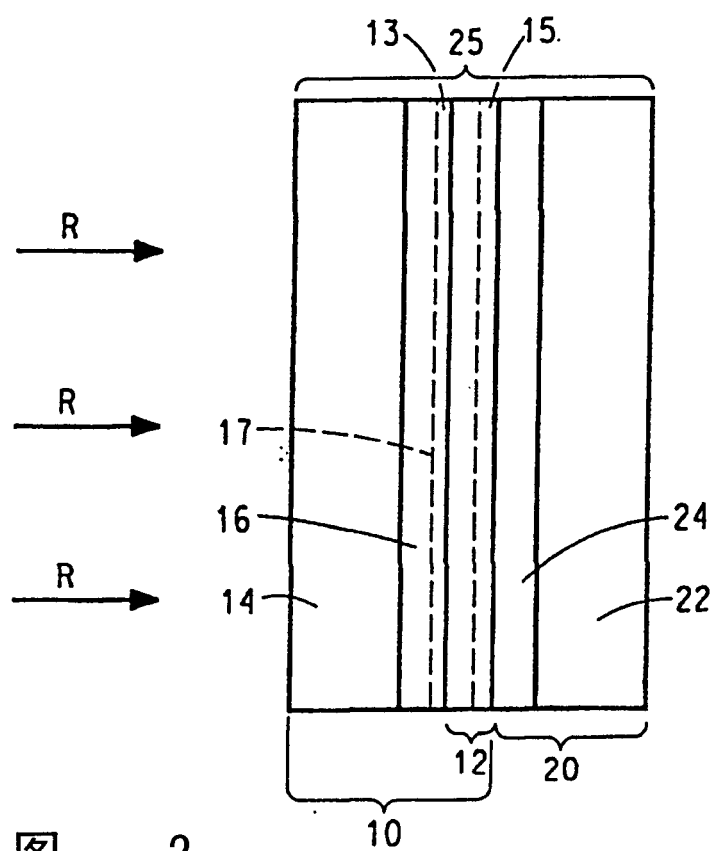


图 2

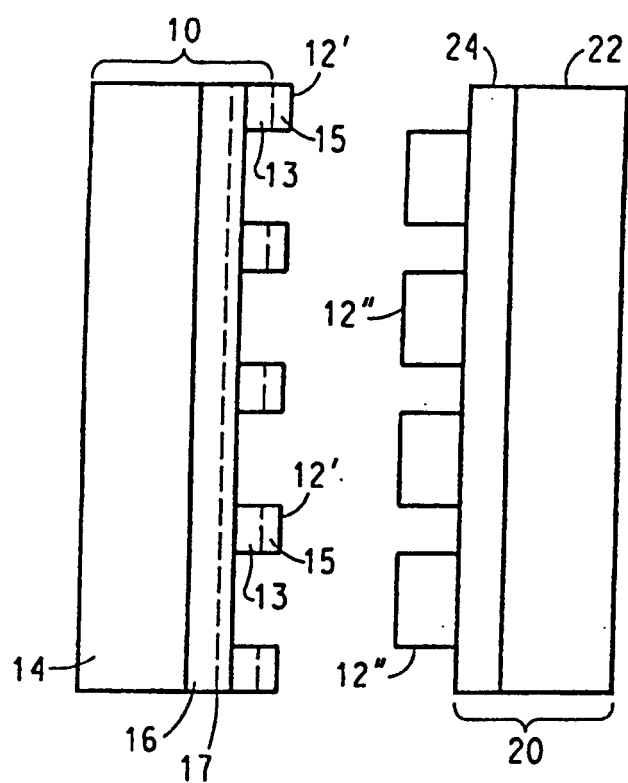


图 3

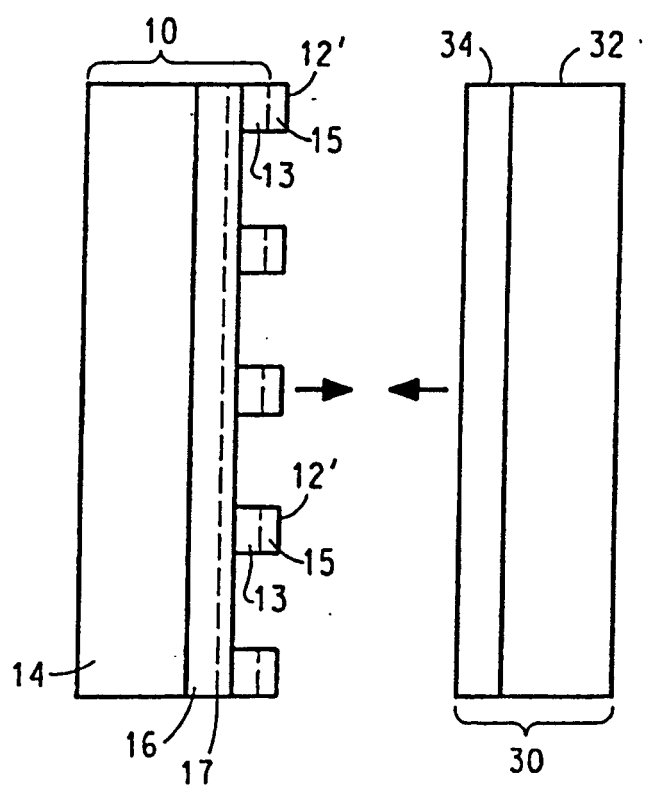


图 4

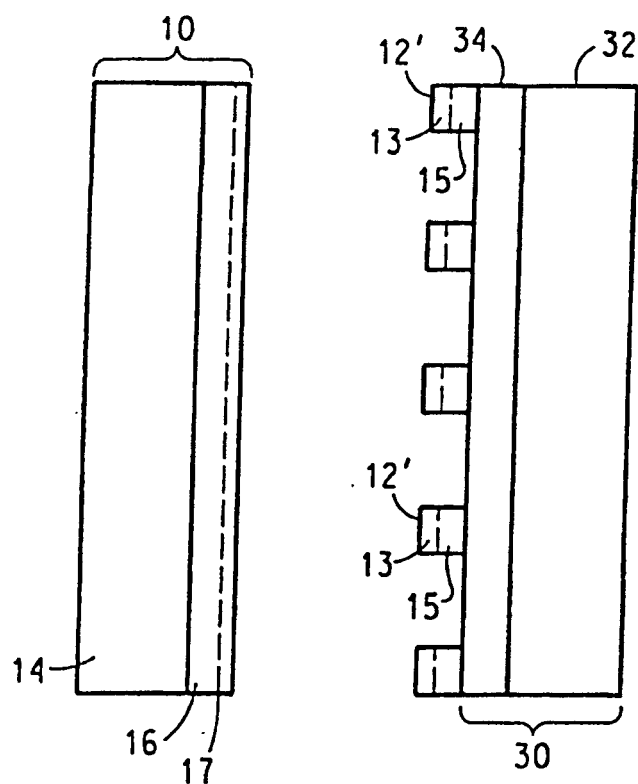


图 5

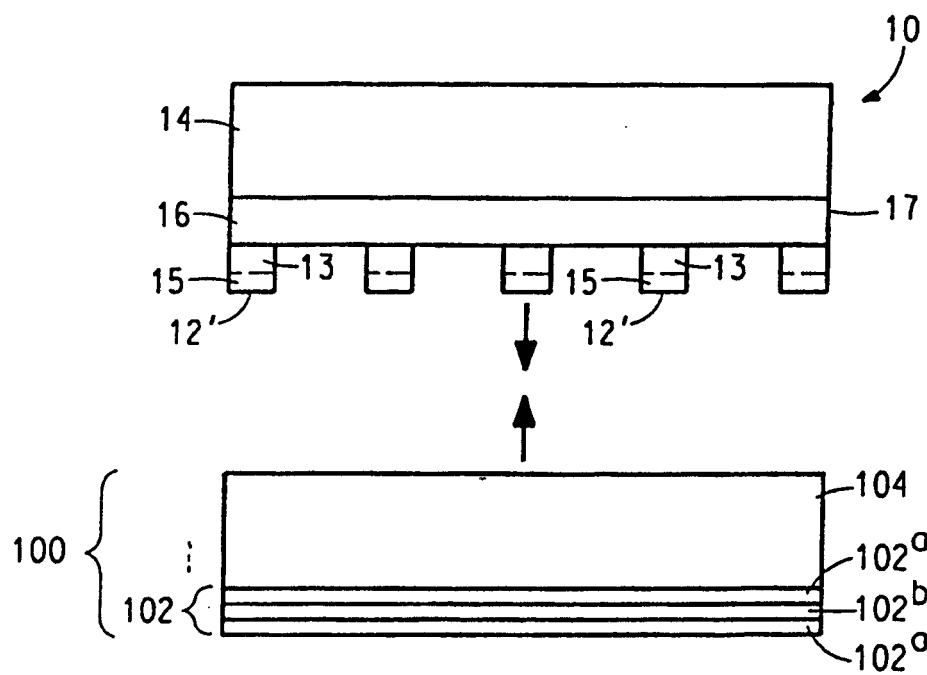


图 6

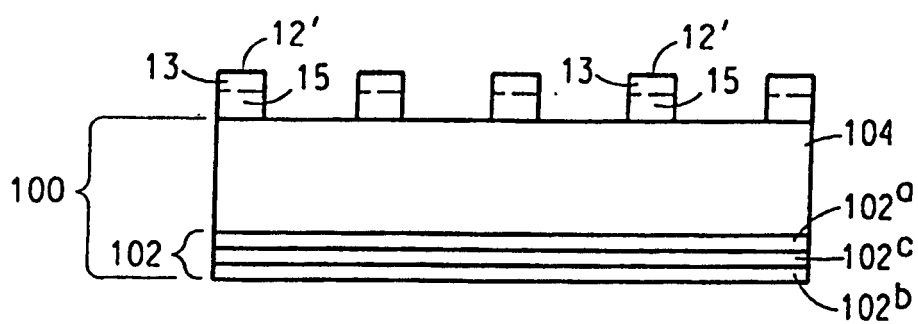


图 7

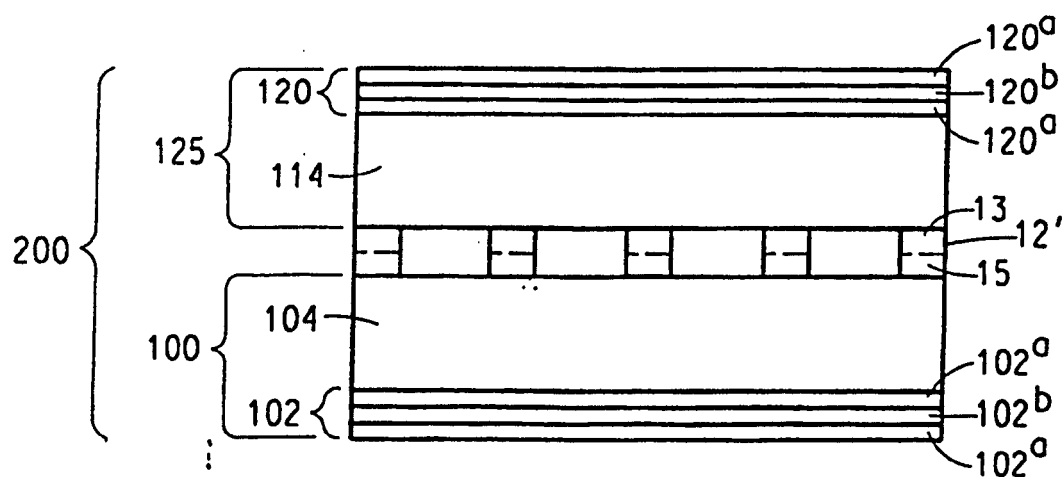


图 8

专利名称(译)	电活性有机材料的热成像工艺与产品		
公开(公告)号	CN1494485A	公开(公告)日	2004-05-05
申请号	CN02805718.X	申请日	2002-02-21
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
[标]发明人	GB布朗谢特芬奇尔		
发明人	G·B·布朗谢特芬奇尔		
IPC分类号	H05B33/10 B41M3/00 B41M5/382 B41M5/40 B41M5/44 B41M5/46 B41M7/00 H01L27/32 H01L51/00 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/00 H05B33/14 H01L27/00		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0008 B41M5/465 B41M7/0027 B41M5/443 H01L51/0013 B41M5/446 H01L51/0004 B41M5/38207 H01L27/32 H01L51/0009 Y02E10/50 Y02E10/549 Y02P70/521 Y10T428/24802		
代理人(译)	周承泽		
优先权	60/272440 2001-03-01 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

揭示了实现电活性有机材料热转移成像的方法，其中负载于授体元件上的电活性有机材料层的不需要部分通过热转移从所述层上去除或转移，特别是通过激光诱导热转移方法，在授体元件上留下电活性有机材料的所需图案。所述电活性有机材料可以是具有下述性质的有机材料：电致发光性、电荷传递性、电荷注射性、导电性、半导体性和(或)激子阻挡性，所述电活性有机材料层可以包括一层以上不同类型的电活性有机材料层。所述辐照图案为所需图案的反像。因此，所需图案部分的电活性有机材料不会受到能引起降解的热量中。那么，电活性有机材料的所需图案就可以通过(例如)层压方法轻轻地从授体元件转移到所需基底上，而不会损坏电活性有机材料。基底可用来形成有机电子装置，如发光显示器、光检测器和光电池。还揭示了用于所述方法中的授体元件。

