

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 33/10 (2006.01)

H01L 51/40 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580005766.8

[43] 公开日 2007 年 2 月 28 日

[11] 公开号 CN 1922927A

[22] 申请日 2005.2.11

[21] 申请号 200580005766.8

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 23 [33] US [31] 10/784,585

[86] 国际申请 PCT/US2005/004544 2005.2.11

[87] 国际公布 WO2005/083146 英 2005.9.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.23

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·隆 R·C·布洛斯特

J·M·格雷 S·D·R·弗里曼

N·P·雷登 B·E·科普

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

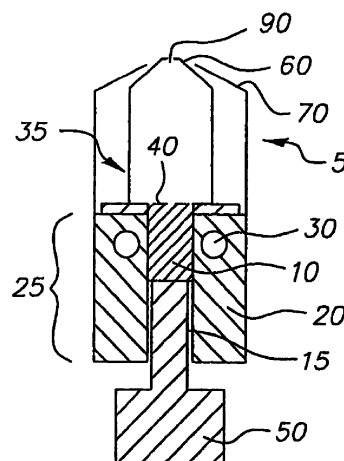
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于 OLED 的汽化温度敏感性材料

[57] 摘要

用于将有机材料汽化到基材表面上以形成薄膜的方法，所述方法包括在汽化装置内提供一定量的有机材料并且将汽化装置中的第一加热区中的有机材料主动地保持在汽化温度以下。所述方法还包括将汽化装置的第二加热区加热到该有机材料的汽化温度以上和以控制速率将有机材料从第一加热区计量加入到第二加热区，使得薄截面的该有机材料在取决于所需的速度的汽化温度下加热，从而有机材料汽化并且在基材表面上形成薄膜。



1、用于将有机材料汽化到基材表面上以形成薄膜的方法，所述方法包括：

a) 向汽化装置内提供一定量的有机材料；

b) 将汽化装置中的第一加热区中的有机材料主动地保持在汽化温度以下；

c) 将汽化装置的第二加热区加热到该有机材料的汽化温度以上；  
和

d) 以控制速率将有机材料从第一加热区计量加入到第二加热区，使得薄截面的该有机材料在取决于所需速率的汽化温度下加热，从而有机材料汽化并且在基材表面上形成薄膜。

2、根据权利要求1所述的方法，其中该有机材料通过可渗透元件以随汽化速率线性变化的控制速率计量加入到第二加热区。

3、根据权利要求1所述的方法，进一步包括提供沉积室和中断汽化，从而使沉积室壁的污染最小化和当基材表面没有涂布时保存该有机材料。

4、根据权利要求1所述的方法，进一步包括提供在允许加热到更高温度的高温下的一定停留时间，该停留时间可获得明显更高的汽化速率，而没有显著的材料降解。

5、根据权利要求1所述的方法，其中在第二加热区中保持恒定体积，以便建立和保持恒定的蒸气缕形状。

6、根据权利要求1所述的方法，其中在有机材料被消耗时，第一加热区保持在恒定的加热器温度下。

7、根据权利要求1所述的方法，其中在有机材料被消耗时，第二加热区保持在恒定的加热器温度下。

8、根据权利要求1所述的方法，进一步包括在第一加热区的有机材料周围提供冷却基础模块以及在冷却基础模块和第一加热区的有机材料之间提供液体，从而提供有机材料和冷却基础模块之间的热接触和不透蒸气的密封。

9、根据权利要求1所述的方法，其中该有机材料在转鼓的表面上以随汽化速率线性变化的控制速率计量加入到第二加热区中。

10、用于将有机材料汽化到基材表面上以形成薄膜的方法，所述

方法包括:

a) 向汽化装置内提供一定量的具有至少两种有机组分的有机材料;

b) 将汽化装置中的第一加热区中的有机材料主动地保持在每一种有机组分的汽化温度以下;

c) 将汽化装置的第二加热区加热到该有机材料的每一种组分的汽化温度以上; 和

d) 以控制速率将该有机材料从第一加热区计量加入到第二加热区, 使得薄截面的该有机材料在所述每一种组分的取决于所需速率的汽化温度下加热, 从而有机材料的每一种组分同时汽化并且在基材表面上形成薄膜。

11、根据权利要求 10 所述的方法, 其中有机材料以随汽化速率线性变化的控制速率通过可渗透的元件计量加入到第二加热区。

12、根据权利要求 10 所述的方法, 进一步包括提供沉积室和中断汽化速率, 从而使沉积室壁的污染减到最小, 并且在基材表面没有涂布的时候保存该有机材料。

13、根据权利要求 10 所述的方法, 进一步包括提供在允许加热到更高温度的高温下的一定停留时间, 该停留时间可获得明显更高的汽化速率, 而没有材料降解。

14、根据权利要求 10 所述的方法, 其中在第二加热区保持恒定的体积, 以便建立和保持恒定的蒸气缕形状。

15、根据权利要求 10 所述的方法, 其中在有机材料被消耗时, 第一加热区保持在恒定的加热器温度下。

16、根据权利要求 10 所述的方法, 进一步包括在第一加热区的有机材料周围提供冷却基础模块以及在冷却基础模块和第一加热区的有机材料之间提供液体, 从而提供有机材料和冷却基础模块之间的热接触和不透蒸气的密封。

17、用于将有机材料汽化到基材表面上以形成薄膜的器件, 所述器件包括:

a) 汽化装置, 用于接收一定量的可具有一种或多种组分、每一种组分具有不同汽化温度的有机材料, 并且规定了第一加热区和与该第一加热区隔开的第二加热区;

b) 第一加热装置, 用于将第一加热区中的有机材料加热到低于所述有机材料的汽化温度以下的温度, 并且在所述有机材料升高到高于预定温度之后冷却所述有机材料;

c) 第二加热装置, 用于将汽化装置的第二加热区加热到所述一种或多种有机组分的每一种的汽化温度以上; 和

d) 计量装置, 包括可渗透的元件, 该装置用于以控制速率将有机材料从第一加热区计量加入到第二加热区, 使得薄截面的有机材料在取决于所需的速率的汽化温度下加热, 从而有机材料汽化和在基材表面上形成薄膜。

18、如权利要求 17 所述的器件, 其中第一加热装置包括控制通道, 以及用于通过该通道泵抽流体的装置, 所述流体适于从第一加热区吸收热或将热传递到第一加热区。

19、如权利要求 17 所述的器件, 其中计量装置包括用于接收有机材料的室和用于提升室内的有机材料来计量这种材料的活塞。

20、根据权利要求 17 所述的器件, 其中第一加热装置包括在第一加热区的有机材料周围的冷却基础模块以及在冷却模块和第一加热区的有机材料之间提供液体, 从而提供有机材料和冷却模块之间的热接触和不透蒸气的密封。

21、根据权利要求 17 所述的器件, 其中计量装置以随汽化速率线性变化的控制速率将有机材料计量加入到第二加热区。

22、根据权利要求 17 所述的器件, 进一步包括装入所述基材和用于接收汽化有机材料的沉积室, 其中第二加热装置包括用于中断加热的装置, 使得温度下降到该一种或多种有机组分的汽化温度以下, 从而最小化沉积室壁的污染和在基材表面没有涂布的时候保存该有机材料。

23、如权利要求 17 所述的器件, 其中第二加热装置提供在允许加热到更高温度的高温下的一定停留时间, 该停留时间可获得明显更高的汽化速率, 而没有材料降解。

24、根据权利要求 17 所述的器件, 其中计量装置在第二加热区保持恒定的体积, 以便建立和保持恒定的蒸气缕形状。

25、根据权利要求 17 所述的器件, 其中在有机材料被消耗时, 第一加热区保持在恒定的加热器温度下。

## 用于 OLED 的汽化温度敏感性材料

### 技术领域

本发明涉及物理气相沉积领域，其中源材料被加热到引起汽化和产生蒸汽以便在基材的表面上形成薄膜的温度。

### 背景技术

OLED 器件包括基材、阳极、由有机化合物制备的空穴传输层、具有适合掺杂剂的有机发光层、有机电子传输层和阴极。OLED 器件是有吸引力的，因为它们具有低驱动电压、高亮度、宽的观察角和用于全色平面发射显示器的能力。Tang 等人在他们的 US 专利 4,769,292 和 4,885,211 中描述了该多层 OLED 器件。

在真空环境中的物理气相沉积是沉积如在小分子 OLED 器件中使用的有机材料薄膜的主要方式。此类方法是众所周知的，例如 Barr 的 US 2,447,789 和 Tanabe 等人的 EP 0 982 411。用于制造 OLED 器件的有机材料常常在长时间保持在取决于所需速率的汽化温度或该温度附近时发生降解。敏感有机材料接触更高温度能够引起分子结构的改变和材料性能的相关改变。

为了克服这些材料的热敏感性，在沉积源中仅装载少量的有机材料，并且它们的加热尽可能少。这样，在达到引起显著降解的温度接触阈值之前，该材料被消耗。该做法的限制是由于加热器温度的限制，可获得的汽化速率是非常低的，并且由于存在于沉积源中的材料量少，所以沉积源的操作时间是非常短的。低沉积速率和频率的沉积源再装载对 OLED 生产设施的通过量施加了大量的限制。

将整个有机材料加料加热到大约相同的温度的次要结果是：不可能将其它有机材料例如掺杂剂与主体材料混合，除非该掺杂剂的汽化特性和蒸汽压非常接近于该主体材料的蒸汽压。情况通常不是这样，结果，现有技术器件常常需要使用分开的源来共沉积主体和掺杂剂材料。

在 OLED 器件中使用的有机材料具有依赖于沉积源温度的高度非线性汽化速率。沉积源温度的小改变就导致了汽化速率非常大的变

化。虽然如此，现有技术器件采用沉积源温度作为控制汽化速率的唯一方式。为了获得良好的温度控制，现有技术沉积源通常采用其实体积远远大于有机加料体积的加热结构，其由充分绝缘的高导热性材料组成。高导热性确保了该结构中的高温均匀性，并且该大的热质量有助于通过减小温度波动而将温度保持在极小的范围内。这些措施对稳态汽化速率稳定性具有希望的效果，但在起动时具有有害的效应。通常，这些器件必须在起动时运行许多小时，然后才达到稳态热平衡和因此稳定的汽化速率。

现有技术沉积源的另一个限制是当有机材料加料被消耗时蒸气歧管的几何结构改变。这种变化要求改变加热器温度以保持恒定的汽化速率，并且发现，从孔口排出的蒸气缕形状随沉积源中的有机材料厚度和分布而改变。

### 发明内容

因此，本发明的目的是提供汽化有机材料，同时限制它们接触能够引起材料降解的温度的器件和方法。本发明的进一步的目的是允许用单一沉积源来沉积两种或多种有机材料组分。本发明的又一个目的是快速获得稳定的汽化速率。本发明的还一个目的是在大量有机材料加料和稳定的加热器温度的情况下保持稳定的汽化速率。

该目的通过将有机材料汽化到基材表面上以形成薄膜的方法来达到，所述方法包括：

- a) 在汽化装置内提供一定量的有机材料；
  - b) 将汽化装置中的第一加热区中的有机材料主动地保持在汽化温度以下；
  - c) 将汽化装置的第二加热区加热到该有机材料的汽化温度以上；
- 和
- d) 以控制速率将有机材料从第一加热区计量加入到第二加热区，使得薄截面的该有机材料在取决于所需速率的汽化温度下加热，从而有机材料升华并且在基材表面上形成薄膜。

本发明的优点是，该器件克服了现有技术器件的加热和体积的限制，因为仅仅小部分的有机材料以控制速率被加热到取决于所需速率的汽化温度。因此，本发明的一个特征是在大量的有机材料加料和稳

定的加热器温度的情况下保持稳定的汽化速率。因此该器件允许沉积源长期运行，并且即使温度敏感性很高的有机材料发生降解的风险也明显下降。该特征另外使得具有不同汽化速率和降解温度阈值的材料可以在同一沉积源中共升华。

本发明的另一个优点是它使得更精细的速率控制成为可能，另外提供了独立的汽化速率的措施。

本发明的又一个优点是它可以在停止和再启动汽化的数秒内冷却和再加热，因此快速地获得了稳定的汽化速率。该特征使沉积室壁的污染最小化，并且在没有涂布基材的时候保存了该有机材料。

另一个优点是，本发明器件获得了比现有技术器件明显更高的汽化速率，而没有材料降解。此外，在源材料被消耗时不需要改变加热器温度。

本发明的又一个优点是，它能够提供任何取向的蒸汽源，这在现有技术器件中是不可能的。

#### 附图说明

图 1 是根据本发明的器件的一个实施方案的横断面图，包括作为将有机材料计量加入到加热区中的方式的活塞和驱动机构；

图 2 示出了蒸汽压与两种有机材料的温度的关系的图解；

图 3 示出了根据本发明的器件的另一个实施方案的横断面图，包括作为将有机材料计量加入到加热区并且形成密封以防止蒸汽逸出的方式的液体金属；

图 4 是根据本发明的器件的第三实施方案的横断面图，包括具有表面凹入图案的转鼓作为用于将有机材料计量加入到加热区的方式。

图 5 是根据本发明的器件的横断面图，包括包封基材的沉积室；和

图 6 是能够用本发明制备的 OLED 器件结构的横断面图。

#### 具体实施方式

现在转向图 1，该图示出了本公开物的器件的一个实施方案的横断面图。汽化装置 5 是用于将有机材料汽化到基材表面上以形成薄膜的器件，包括第一加热区 25 和与第一加热区 25 隔开的第二加热区 35。

第一加热区 25 包括用基础模块 20 表示的第一加热装置，它可以是加热基础模块或冷却基础模块，或二者，并且它可以包括控制通道 30。室 15 可以接收一定量的有机材料 10。第二加热区 35 包括由歧管 60 和可渗透的元件 40（它可以是歧管 60 的一部分）限定的区域。歧管 60 还包括一个或多个孔口 90。计量有机材料的方式包括用于接收有机材料 10 的室 15，用于提升室 15 内的有机材料 10 的活塞 50 以及可渗透元件 40。汽化装置 5 还包括了一个或多个护罩 70。

有机材料 10 优选是压缩或预凝固固体。然而，粉末形式的有机材料也是可接受的。有机材料 10 可以包括单一组分，或者可以包括两种或多种有机组分，每一种具有不同的汽化温度。有机材料 10 与第一加热装置（即基础模块 20）密切热接触。通过该模块的控制通道 30 允许温度控制流体，即适于从第一加热区 25 吸收热或向第一加热区 25 传递热的流体的流动。该流体可以是气体或液体或混合相。汽化装置 5 包括用于通过控制通道 30 泵抽流体的方式。这种泵抽装置（未示出）是本领域技术人员所公知的。通过此类装置，有机材料 10 在第一加热区 25 中加热，直到它处于低于其汽化温度的温度。汽化温度可以通过各种方式测定。例如，图 2 示出了蒸汽压与通常在 OLED 器件中使用的两种有机材料的温度的关系图。汽化速率与蒸汽压成比例，所以对于所需的汽化速率，图 2 中的数据可以用来定义对应于所需汽化速率的必需加热温度。当有机材料 10 被消耗时，第一加热区 25 保持在恒定的加热器温度下。

有机材料 10 以控制速率从第一加热区 25 计量加入到第二加热区 35。第二加热区 35 被加热到有机材料 10 或其每一种有机组分的汽化温度以上的温度。因为既定有机组分在连续温度下以不同的速率汽化，所以汽化速率与温度存在对数相关性。在选择所需的沉积速率时，人们还可以测定有机材料 10 的必需汽化温度，它将被称为取决于所需速率的汽化温度。第一加热区 25 的温度低于汽化温度，而第二加热区 35 的温度等于或高于取决于所需速率的汽化温度。在该实施方案中，第二加热区 35 包括由歧管 60 和可渗透元件 40 限定的区域。有机材料 10 被活塞 50 推向可渗透元件 40，活塞 50 可以通过力量控制的驱动机构来控制。活塞 50、室 15 和力量控制的驱动机构构成了计量方式。这种计量装置允许有机材料 10 通过可渗透元件 40 以随汽化速率线性变



化的控制速率计量加入到第二加热区 35 中。与第二加热区 35 的温度一起，这使得可以进行更精细的有机材料 10 的汽化速率的速度控制，另外提供了汽化速率的独立措施。利用接触和热传导，将薄截面的有机材料 10 加热到取决于所需速率的温度（它是第二加热区 35 的温度），从而薄截面的有机材料 10 汽化。在有机材料 10 包括两种或多种有机组分的情况下，选择第二加热区 35 的温度高于每一种组分的汽化温度，使得每一种有机材料 10 的组分同时汽化。跨有机材料 10 的厚度产生了  $200^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  数量级的陡峭热梯度。该梯度防止了除了立即汽化的材料以外的所有材料接触高温。该汽化的有机蒸汽快速通过可渗透的元件 40，并且能够进入加热气体歧管 60 的体积内或直接传递到目标基材上。它们在所需汽化温度下的停留时间是非常短的，结果，热降解大大减少。有机材料 10 在高温下，即在取决于速率的汽化温度下的停留时间比现有技术器件和方法低几个数量级（数秒对现有技术的数小时或数天），这使得可以将有机材料 10 加热到比现有技术更高的温度。因此，该器件和方法可以获得明显更高的汽化速率，而不会引起有机材料 10 的明显降解。恒定的汽化速率和保持在第二加热区 35 中的汽化有机材料 10 的恒定体积建立和保持了恒定的蒸汽缕形状。该蒸汽缕在本文被定义为从汽化装置 5 排出的蒸汽云。

因为第二加热区 35 保持在比第一加热区 25 更高的温度下，所以可能的是，来自第二加热区 35 的热量能够将大部分有机材料 10 的温度升高到高于第一加热区 25 的温度。因此，必要的是，第一加热装置还可以冷却升高超过预定温度之后的有机材料 10。这可以通过改变控制通道 30 内的流体的温度来完成。

在使用歧管 60 的情况下，随着汽化继续和蒸气流通过系列孔口 90 从歧管 60 排出，产生了压力。将沿着歧管的长度分布的传导率设计为大约比孔口传导率的总和大两个数量级，如在 Jeremy M.Grace 等人于 2003 年 1 月 28 日提交的标题为“设计热物理气相沉积系统的方法（Method of Designing a Thermal Physical Vapor Deposition System）”的共同受让的 US 专利申请序号 No. 10/352,558 中所述的，该申请的公开内容在本文引入供参考。该传导率比促进了在歧管 60 内具有良好压力均匀性，从而最大限度减小了通过沿着沉积源的长度分布的孔口 90 的流动不均匀性，尽管汽化速率具有潜在的局部不均匀性。

一个或多个热护罩 70 与加热歧管 60 相邻,以便减少辐射到面对的目标基材的热量。这些热护罩以传热方式连接于基础模块 20,以便从护罩上吸走热量。将护罩 70 的上部设计成位于上述孔口的平面之下,以便最大限度减少在其相对冷的表面上的蒸汽冷凝。

因为仅仅小部分的有机材料 10,即位于第二加热区 35 中的部分,被加热到取决于速率的汽化温度,而大部分材料保持在远远低于汽化温度,所以可以通过中断第二加热区 35 中的加热而中断汽化,例如停止活塞 50 的运动。当基材表面没有涂布时,可以这样做,以便保存有机材料 10 和最大限度减少任何相关装置例如沉积室的壁的污染,这将在以下描述。

因为可渗透元件 40 可以是防止粉末或压实材料自由通过的细筛,所以汽化装置 5 可以按任何取向使用。例如,汽化装置 5 可以取向为与图 1 所示的方向成 180 度,以便涂布在其下放置的基材。这是在现有技术的加热舟中没有发现的优点。

虽然一个优选的实施方案是采用具有当加热时升华的粉末或压实材料的汽化装置 5,但在一些实施方案中,有机材料 10 可以是在汽化之前液化的材料,并且在第一加热区 25 的温度下可以是液体。在这种情况下,可渗透的元件 40 能够以可控方式通过毛细管作用吸收和保留液化的有机材料 10,因此可以控制汽化速率。

实际上,可以如下所示使用汽化装置 5。将一定量的有机材料 10 (它可以包括一种或多种组分)提供给汽化装置 5 的室 15。在第一加热区 25 中,将有机材料 10 主动地保持在低于其每一种有机组分的汽化温度下。第二加热区 35 被加热到有机材料 10 或其每一种组分的汽化温度以上的温度。将有机材料 10 以控制速率从第一加热区 25 计量加入到第二加热区 35 中。薄截面的有机材料 10 在取决于所需速率的汽化温度下加热,从而有机材料 10 汽化,并在基材表面上形成薄膜。当有机材料 10 包括多种组分时,每一种组分同时汽化。

图 3 示出了本公开物的器件的第二个实施方案的横断面图。汽化装置 45 包括上述的第一加热区 25,第二加热区 35,基础模块 20,控制通道 30,室 15,歧管 60,孔口 90,护罩 70,以及可渗透的元件 40。汽化装置 45 不包括活塞,但是包括液体 65。

有机材料 10 能够是如上所述的,并且与基础模块 20 紧密热接触。

将有机材料 10 以控制速率从第一加热区 25 计量加入到第二加热区 35 中，该第二加热区 35 被加热到有机材料 10 或其每一种组分的汽化温度以上的温度。有机材料 10 通过与低蒸汽压流体 65 接触而被推压向可渗透的元件 40。液体 65 必须在汽化装置 45 的操作温度下是液体。例如，通常在 OLED 器件中使用的许多有机材料具有超过 150℃ 的汽化温度。因此，对于此类有机材料来说，液体 65 在 150℃ 下为液体就足够了。液体 65 可以在有机材料 10 和基础模块 20 之间提供非常好的热接触和不透蒸汽的密封。低熔点液体金属适用于此目的，包括镓，镓和铟的合金以及铋和铟的控制膨胀的合金。这些材料具有高的导热性，用于提供在有机材料和冷却模块之间的非常好的热接触和不透蒸汽的密封。也适合的是低蒸汽压油。其它材料可以作为液体 65 被接受，只要它们不与有机材料 10 反应，密度高于有机材料 10，并且在汽化装置 5 中使用的温度范围内，蒸汽压比有机材料 10 的蒸汽压低得多。有机材料 10 漂浮在这种高表面张力、致密液体的表面上，并且可以被非常容易控制的力推压向可渗透的元件 40。该控制的力，与可渗透元件 40 的温度一起，使得可以精确控制该有机材料的汽化速率。通过接触和热传导，薄截面的有机材料 10 被加热到取决于所需速率的温度，也就是说，可渗透的元件 40 的温度，从而薄截面的有机材料 10 汽化。跨有机材料 10 的厚度产生了数量级为 200℃/mm 的陡峭的热梯度。该梯度防止了除了立即汽化的材料以外的所有材料接触高温。汽化的有机蒸气快速通过可渗透的元件 40，并且能够进入加热的气体歧管 60 的体积内，或直接传递到目标基材上。它们在所需汽化温度下的停留时间是非常短的，结果，大大减少了热降解。

在使用歧管 60 的情况下，随着汽化继续和蒸气流通过系列孔口 90 从歧管 60 排出，产生了压力。将沿着歧管长度分布的传导率设计为大约比孔口传导率总和大两个数量级，如由 Grace 等人所述的。该传导率比促进了在歧管 60 内的良好压力不均匀性，从而最大限度减少了通过沿着沉积源长度分布的孔口 90 的流动不均匀性，虽然汽化速率具有潜在的局部不均匀性。

象汽化装置 5 一样，汽化装置 45 可以适于使用液体有机材料 10。

图 4 示出了本公开文本的器件的第三个实施方案的横断面图。汽化装置 55 包括如上所述的第一加热区 25，基础模块 20，控制通道 30，

室 15, 歧管 60, 和孔口 90。

有机材料 10 可以是如上所述的, 并且与基础模块 20 密切热接触。有机材料 10 被活塞或如上所述的液体推压向转鼓 105 的外周, 并且被作为细粉薄膜从第一加热区 25 携带到第二加热区 35。该粉末可以通过静电力附着于转鼓上, 转鼓 105 可以具有表面特征, 例如具有确切体积的滚花图案或小凹进图案, 其中含有控制体积的有机材料 10, 以便输送固定体积的粉末。可以任选使用擦拭巾从转鼓 105 的表面上除去过量粉末。转鼓 105 优选被构造成其表面具有极小的热质量, 也就是说, 当转鼓 105 旋转 to 第二加热区 35 时转鼓 105 的表面被快速加热, 而当转回到第一加热区 25 时则快速冷却。

第二加热区 35 包括第二加热装置。第二加热装置可以通过感应或 RF 耦联而被引入到转鼓 105 的表面中, 它可以包括非常靠近转鼓 105 表面的辐射加热元件, 或者它可以包括电阻加热装置。在本实施方案中的汽化速率通过转鼓 105 的转速以及在其表面上携带的有机材料 10 的量来控制。该加热装置简单地确保了转鼓 105 表面上的基本上所有有机材料 10 被转化为蒸气状态。汽化的有机蒸气快速通过第二加热区 35, 并且能够进入加热的气体歧管 60 的体积内, 或直接传递到目标基材上。它们在该温度下的停留时间是非常短的, 结果, 大大减少了热降解。

在使用歧管 60 的情况下, 随着汽化继续和蒸气流通过系列孔口 90 从歧管 60 排出, 产生了压力。将沿着歧管长度分布的传导率设计为大约比孔口传导率总和大两个数量级, 如在 Jeremy M.Grace 等人于 2003 年 1 月 28 日提交的标题为“设计热物理气相沉积系统的方法”的共同受让的 US 专利申请序号 No. 10/352,558 中所述的, 该申请的公开内容在本文引入供参考。该传导率比促进了在歧管 60 内的良好压力均匀性, 从而最大限度减小了通过沿着沉积源的长度分布的孔口 90 的流动不均匀性, 尽管汽化速率具有潜在的局部不均匀性。

象汽化装置 5 一样, 汽化装置 45 可以适于使用液体有机材料 10。

现在转向图 5, 该图示出了本公开文本的器件的一个实施方案, 包括包封基材的沉积室。沉积室 80 是可使 OLED 基材 85 被由汽化装置 5 转移的有机材料 10 涂布的封闭装置。沉积室 80 保持在控制条件下, 例如由真空源 100 提供的等于或小于 1 托的压力。沉积室 80 包括能够

用于装载未涂布的 OLED 基材 85 和卸载涂布的 OLED 基材的装载锁 75。OLED 基材 85 可以通过平移装置 95 移动，以提供汽化有机材料 10 在 OLED 基材 85 的整个表面上的均匀涂布。虽然示出了汽化装置部分被沉积室 80 所包封，但应该理解的是，其它配置也是可能的，包括其中汽化装置 5 完全被沉积室 80 所包封的配置。

实际上，通过装载锁 75 将 OLED 基材 85 放置在沉积室 80 中，并且由平移装置 95 或相关装置保持。汽化装置 5 如上所述操作，以及平移装置 95 以与有机材料 10 蒸气从汽化装置 5 放出的方向垂直的方向移动 OLED 基材 85，因此在 OLED 基材 85 的表面上形成有机材料 10 的薄膜。

现在转到图 6，该图示出了可以部分根据本发明制备的发光 OLED 器件 110 的象素的横断面图。OLED 器件 110 至少包括基材 120、阴极 190、与阴极 190 隔开的阳极 130 和发光层 150。OLED 器件还可以包括空穴注入层 135，空穴传输层 140，电子传输层 155，和电子注入层 160。空穴注入层 135、空穴传输层 140、发光层 150、电子传输层 155 和电子注入层 160 包括设置在阳极 130 和阴极 190 之间的系列有机层 170。有机层 170 是最理想地通过本发明的装置和方法沉积的层。以下将更详细描述这些组件。

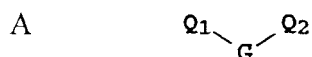
基材 120 可以是有机固体，无机固体，或者包括有机或无机固体。基材 120 可以是刚性或柔性的，并且可以被加工为单件，例如片材或圆片 (wafer)，或者作为连续卷材。典型的基材原料包括玻璃、塑料、金属、陶瓷、半导体、金属氧化物、半导体氧化物、半导体氮化物或它们的结合物。基材 120 可以是各材料的均匀混合物，各材料的复合物，或多层材料。基材 120 可以是 OLED 基材，即通常用于制备 OLED 器件的基材，例如有源矩阵低温多晶硅或无定形硅 TFT 基材。基材 120 可以是透光的或不透明的，这取决于预期的发光方向。透光性能对于通过基材观察 EL 发射来说是理想的。透明玻璃或塑料通常用于这些情况。对于通过顶部电极观察 EL 发射的应用，底部载体的透射特性是无关紧要的，因此可以是透光的，吸光的，或反光的。用于该情况的基材包括、但不限于玻璃、塑料、半导体材料、陶瓷和电路板材料，或通常用于形成 OLED 器件的任何其它材料，它们可以是无源矩阵器件或有源矩阵器件。

电极在基材 120 上形成，并且最经常被设计为阳极 130。当通过基材 120 观察 EL 发射时，阳极 130 应该对于目标发射是透明的，或基本上透明的。可用于本发明的普通透明阳极材料是氧化铟锡和氧化锡，但其它金属氧化物也是有效的，包括、但不限于铝-或铟-掺杂的氧化锌，氧化镁铟，和氧化镍钨。除了这些氧化物以外，金属氮化物例如氮化镓，金属硒化物例如硒化锌以及金属硫化物例如硫化锌可以用作阳极材料。对于 EL 发射通过顶部电极观察的应用，阳极材料的透射特性是无关紧要的，可以使用任何导电材料，包括透明的、不透明的或反射的。用于该应用的导体实例包括、但不限于金，铱，钼，钨和铂。优选的阳极材料（透射或不透射的）具有等于或大于 4.1eV 的功函数。所需的阳极材料可以通过任何适合的方式例如蒸发、溅射、化学气相沉积或电化学方式沉积。阳极材料可以使用公知的光蚀刻方法来形成图案。

虽然不总是必要的，但常常有用的是，在有机发光显示器中，空穴注入层 135 在阳极 130 上形成。空穴注入材料可用于改进后续有机层的成膜性能和促进空穴注入到空穴传输层中。适用于空穴注入层 135 的材料包括、但不限于如在 US 专利 4,720,432 中所述的卟啉类化合物，如在 US 专利 6,208,075 中所述的等离子体沉积的氟烃聚合物和无机氧化物，包括氧化钒（VO<sub>x</sub>），氧化钼（MoO<sub>x</sub>），氧化镍（NiO<sub>x</sub>）等。在 EP 0 891 121A1 和 EP1 029 909A1 中描述了据报道可用于有机 EL 器件的可供选择的空穴注入材料。

虽然不总是必要的，但常常有用的是，空穴传输层 140 在阳极 130 上形成和设置。所需的空穴传输材料可以通过任何适当的方式例如蒸发、溅射、化学气相沉积、电化学方式、热转移或激光热转移由给体材料沉积，并且可以通过本文所述的设备和方法沉积。众所周知，可用于空穴传输层 140 的空穴传输材料包括诸如芳族叔胺的化合物，其中后者被认为是指含有至少一个仅仅键接于碳原子（至少一个碳是芳族环原子）的三价氮原子的化合物。在一种形式中，芳族叔胺可以是芳基胺，例如单芳基胺，二芳基胺，三芳基胺或聚合芳基胺。示例性单体三芳基胺由 Klupfel 等人在 US 专利 3,180,730 中举例说明。Brantley 等人在 US 专利 3,567,450 和 3,658,520 中公开了其它适合的被一个或多个乙烯基取代和/或包括至少一个含活性氢的基团的三芳基胺。

更优选的一类芳族叔胺是如在 US 专利 4,720,432 和 5,061,569 中所述的包括至少两个芳族叔胺部分的那些。此类化合物包括用结构式 A 表示的那些：



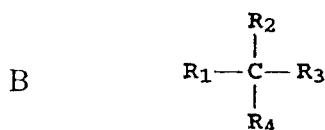
其中：

$\text{Q}_1$  和  $\text{Q}_2$  独立地选自芳族叔胺部分； 和

$\text{G}$  是连接基例如碳-碳键的亚芳基，亚环烷基或亚烷基。

在一个实施方案中， $\text{Q}_1$  或  $\text{Q}_2$  的至少一个含有多环稠环结构，例如萘。当  $\text{G}$  是芳基时，它适合是亚苯基，亚联苯基，或萘部分。

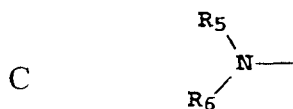
一类有用的满足结构式 A 并且含有两个三芳基胺结构部分的三芳基胺用结构式 B 来表示：



其中：

$\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  各自独立地表示氢原子，芳基，或烷基，或者  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  一起表示完成环烷基的原子； 和

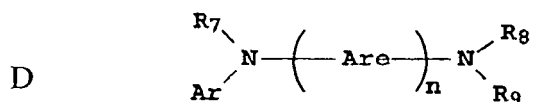
$\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  各自独立地表示芳基，它进而被二芳基取代的氨基所取代，如由结构式 C 所指示的：



其中  $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  是独立选择的芳基。在一个实施方案中， $\text{R}_5$  或  $\text{R}_6$  的至少一个含有多环稠环结构，例如萘。

另一类芳族叔胺是四芳基二胺。理想的四芳基二胺包括两个二芳基氨基，例如用化学式 C 表示的，通过亚芳基连接。有用的四芳基二

胺包括用式 D 表示的那些:



其中:

各个 Are 是独立选择的亚芳基, 例如亚苯基或蒽部分;

n 是 1-4 的整数; 和

Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 是独立选择的芳基。

在典型实施方案中, Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 的至少一个是多环稠环结构, 例如萘。

上述结构式 A、B、C、D 的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基结构部分各自可以进而被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基和卤素, 例如氟, 氯和溴。各种烷基和亚烷基部分一般含有 1 到大约 6 个碳原子。环烷基部分可以含有 3 到大约 10 个碳原子, 但通常含有 5、6 或 7 个碳原子, 例如环戊基, 环己基, 和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

OLED 器件中的空穴传输层可以由单一芳族叔胺化合物或芳族叔胺化合物的混合物形成。具体地说, 人们可以使用三芳基胺 (例如满足式 B 的三芳基胺) 与四芳基二胺 (例如用式 D 表示的化合物) 的结合物。当结合使用三芳基胺与四芳基二胺时, 四芳基二胺作为介于三芳基胺与电子注入和传输层之间的层设置。本文所述的器件和方法可以用来沉积单组分层或多组分层, 并且能够用于按序沉积多个层。

另一类有用的空穴传输材料包括如在 EP1 009 041 中所述的多环芳族化合物。另外, 可以使用聚合空穴传输材料, 例如聚(N-乙烯基吡唑) (PVK), 聚噻吩类, 聚吡咯, 聚苯胺, 以及共聚物例如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯), 其还被称为 PEDOT/PSS。

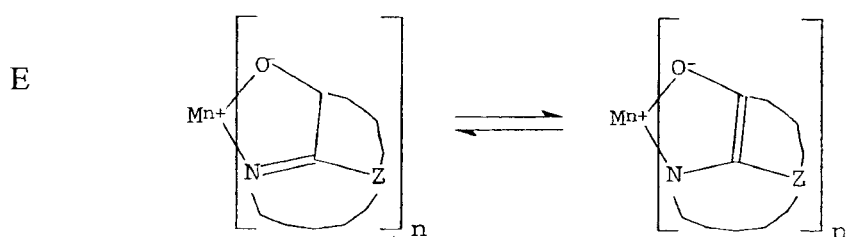
发光层 150 响应于空穴-电子重新结合而产生光。发光层 150 通常设置在空穴传输层 140 上。理想的有机发光材料可以通过任何适当的方式例如蒸发、溅射、化学气相沉积、电化学方式或辐射热转移由给体材料沉积, 并且可以通过本文所述的器件和方法来沉积。有用的有



机发光材料是众所周知的。如在 US 专利 4,769,292 和 5,935,721 中所更完全描述的那样,有机 EL 元件的发光层包括发光或荧光材料,其中电致发光是由于电子-空穴对在该区域中的重新结合而产生。发光层可以由单一材料组成,但更通常包括掺杂了客体化合物或掺杂剂的主体材料,其中发光主要来自掺杂剂。选择掺杂剂以产生具有特定光谱的彩色光。发光层中的主体材料可以是如以下定义的电子传输材料,如以上定义的空穴传输材料,或支持空穴-电子重新结合的其它材料。该掺杂剂通常选自高荧光染料,但如在 WO 98/55561, WO 00/18851, WO 00/57676 和 WO 00/70655 中所述的磷光化合物,例如过渡金属配合物也是有用的。掺杂剂通常以 0.01 - 10wt% 的量涂布到主体材料中。本文所述的器件和方法可以用来涂布多组分客体/主体层,而不需要多个汽化源。

已知有用的主体和发射分子包括、但不限于在 US 专利 4,768,292; 5,141,671; 5,150,006; 5,151,629; 5,294,870; 5,405,709; 5,484,922; 5,593,788; 5,645,948; 5,683,823; 5,755,999; 5,928,802; 5,935,720; 5,935,721; 和 6,020,078 中公开的那些。

8-羟基喹啉和类似衍生物(式 E)的金属配合物构成一类有用的能够支持电致发光的主体材料,并且尤其适合于波长超过 500nm 的发光,例如绿光、黄光、橙光和红光。



其中:

M 表示金属;

n 是 1 - 3 的整数; 和

Z 在每种情况下独立地表示完成具有至少两个稠合芳环的核的原子。

从以上可以明显看出,该金属可以是单价、二价或三价金属。该金属例如可以是碱金属,例如锂、钠或钾;碱土金属,例如镁或钙;

或土金属，例如硼或铝。一般，可以采用已知为有用的整合金属的任何单价、二价或三价金属。

Z 完成含有至少两个稠合芳环，其中至少一个是吡咯或吡嗪环的杂环核。如果需要的话，其它的环，包括脂族和芳族的环，可以与该两个必需的环稠合。为了避免增加了分子体积而没有改进功能，环原子数通常保持在等于或小于 18。

发光层 150 中的主体材料可以是在 9 和 10 位上具有烃或取代的烃取代基的蒽衍生物。例如，9,10-二-(2-萘基)蒽的衍生物构成一类能够支持电致发光的有用的主体材料，并且尤其适合于波长超过 400nm 的发光，例如蓝光、绿光、黄光、橙光或红光。

吡啉衍生物构成另一类能够支持电致发光的有用主体材料，并且尤其适合于波长超过 400nm 的发光，例如蓝光、绿光、黄光、橙光或红光。有用的吡啉的实例是 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-萘基-1H-苯并咪唑]。

理想的荧光掺杂剂包括芘或萘的衍生物，蒽的衍生物，并四苯，氧杂蒽，红荧烯，香豆素，若丹明，喹吖啶酮，二氰基亚甲基吡喃化合物，噻喃化合物，多次甲基化合物，pyrilium 和 thiapyrilium 化合物，二苯乙烯基苯或二苯乙烯基联苯的衍生物，双(吡嗪)甲烷硼络合物，和喹诺酮化合物。

其它有机发光材料可以是聚物质，例如聚亚苯基亚乙烯基衍生物，二烷氧基-聚亚苯基亚乙烯基，聚-对-亚苯基衍生物和聚茚衍生物，如由 Wolk 等人在共同受让的 US 专利 6,194,119B1 和其中引用的参考文献中所教导的。

虽然不总是必要的，但常常有用的是，OLED 器件 110 包括设置在发光层 150 上的电子传输层 155。所需的电子传输材料可以通过任何适当的方式例如蒸发、溅射、化学气相沉积、电化学方式、热转移或激光热转移由给体材料沉积并且可以通过本文所述的器件和方法来沉积。优选用于电子传输层 155 的电子传输材料是金属螯合的喹星 (oxinoid) 类化合物，包括喹星本身 (也常被称为 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉) 的螯合物。这类化合物有助于注入和传输电子，并且同时表现了高水平的性能且容易以薄膜的形式制造。所考虑的喹星类化合物的实例是满足前述结构式 E 的那些。

其它电子传输材料包括如在 US 专利 4,356,429 中公开的各种丁二烯衍生物和如在 US 专利 4,539,507 中所述的各种杂环光学增白剂。满足结构式 G 的吡啶类也是有用的电子传输材料。

其它电子传输材料可以是聚物质，例如聚亚苯基亚乙烯基衍生物，聚-对-亚苯基衍生物，聚芴衍生物，聚噻吩类，聚乙炔类，和其它导电聚合有机材料，例如在 Handbook of Conductive Molecules and Polymers, 第 1-4 卷, H.S. Nalwa, ed., John Wiley and Sons, Chichester (1997)中所列举的那些。

电子注入层 160 还可以存在于阴极和电子传输层之间。电子注入材料的实例包括碱金属或碱土金属，碱金属卤化物盐，例如上述 LiF，或碱金属或碱土金属掺杂的有机层。

阴极 190 在电子传输层 155 上形成或如果不使用电子传输层的话在发光层 150 上形成。当发光通过阳极 130 时，阴极材料可以由几乎任何导电材料组成。理想的材料具有良好的成膜性能，以确保与下面的有机层良好接触，促进在低电压下的电子注入，并且具有良好稳定性。有用的阴极材料常常含有低功函数金属 ( $<3.0\text{eV}$ ) 或金属合金。一种优选的阴极材料由 Mg:Ag 合金组成，其中银的百分率是 1-20%，如在 US 专利 4,885,221 中所述的。另一类适合的阴极材料包括双层，其由用较厚层的导电金属覆盖的薄层的低功函数金属或金属盐组成。一种这样的阴极由薄层的 LiF 与后续的较厚层的 Al 组成，如在 US 专利 5,677,572 中所述的。其它有用的阴极材料包括、但不限于在 US 专利 5,059,861, 5,059,862 和 6,140,763 中公开的那些。

当通过阴极 190 观察发光时，它必须是透明或几乎透明的。对于此类应用，金属必须是薄的或必须使用透明的导电氧化物，或包括这些材料。在 US 专利 5,776,623 中更详细说明了光学透明阴极。阴极材料可以通过蒸发、溅射或化学气相沉积来沉积。当需要时，可以通过许多公知的方法获得图案化，所述方法包括但不限于穿过掩模沉积，如在 US 专利 5,276,380 和 EP 0 732 868 中所述的整体荫罩，激光烧蚀和选择性化学气相沉积。

阴极材料可以通过蒸发、溅射或化学气相沉积来沉积。当需要时，图案化能够通过许多公知的方法来获得，所述方法包括但不限于穿过掩模沉积，如在 US 专利 5,276,380 和 EP 0 732 868 中所述的整体荫罩，

激光烧蚀和选择性化学气相沉积。

已经具体地参考某些优选实施方案详细说明了本发明，但应该理解的是，在不偏离本发明的主旨和范围的情况下可以做出许多变化和改造。

---

部件列表

5 汽化装置

10 有机材料

15 室

20 基础模块

25 第一加热区

30 控制通道

35 第二加热区

40 可渗透元件

45 汽化装置

50 活塞

55 汽化装置

60 歧管

65 液体

70 护罩

75 装载锁

80 沉积室

85 OLED 基材

90 孔口

95 平移装置

100 真空源

105 转鼓

110 OLED 器件

120 基材

130 阳极

135 空穴注入层

140 空穴传输层

150 发光层

155 电子传输层

160 电子注入层

170 有机层

190 阴极

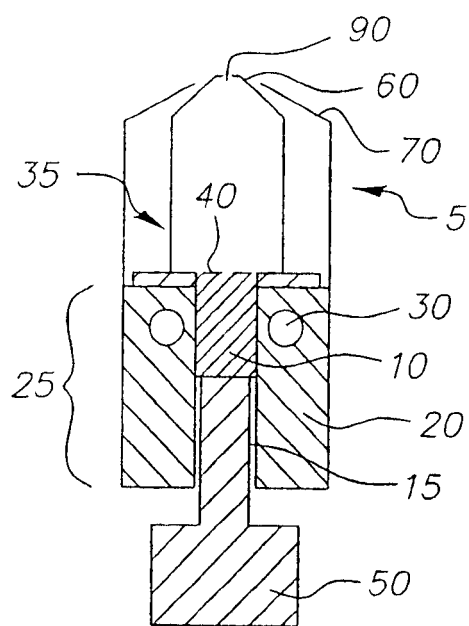


图 1

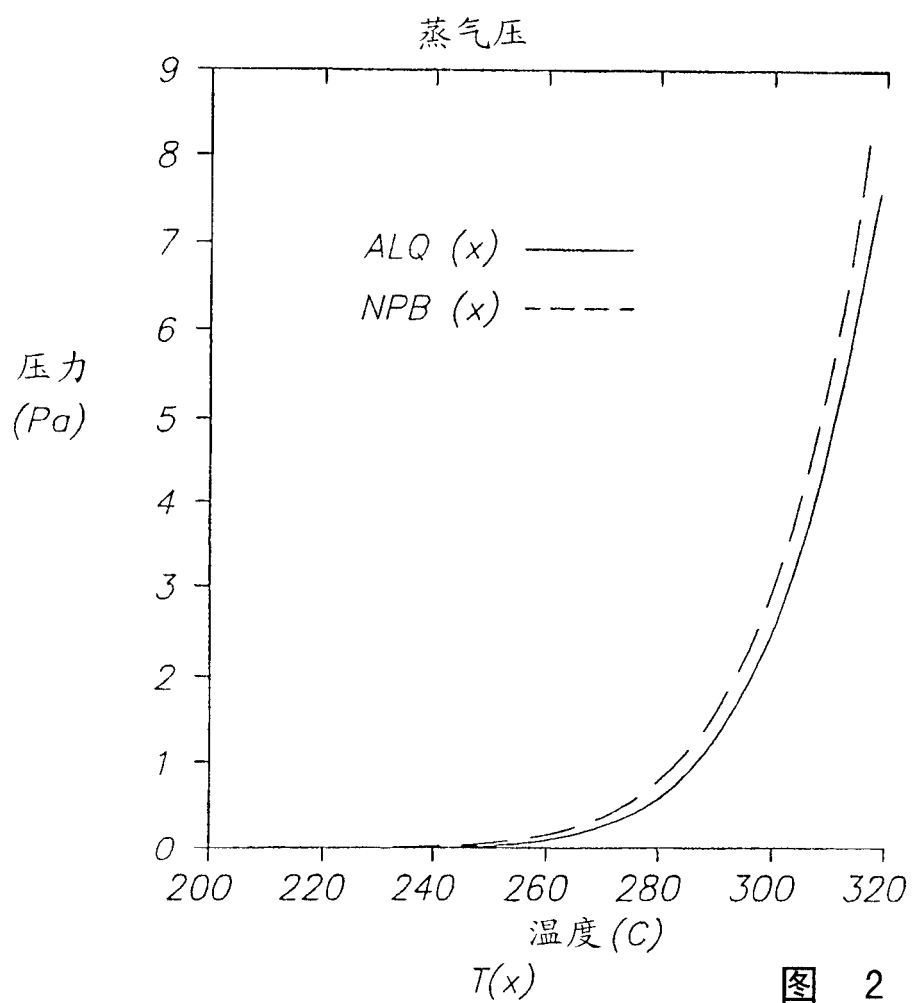


图 2

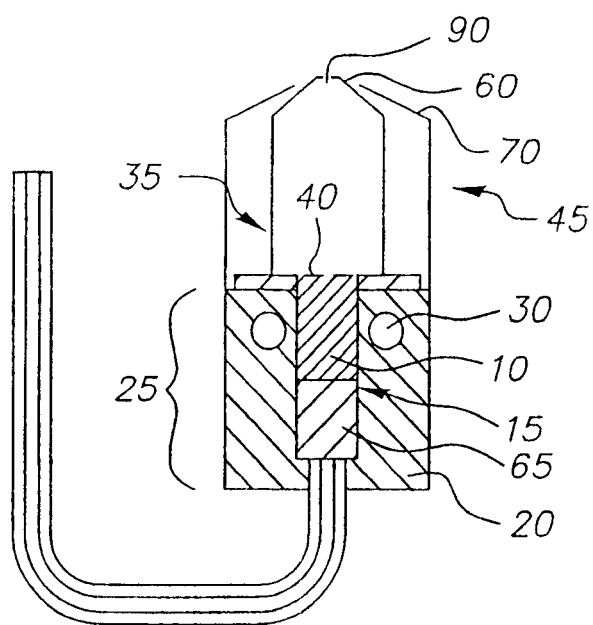


图 3

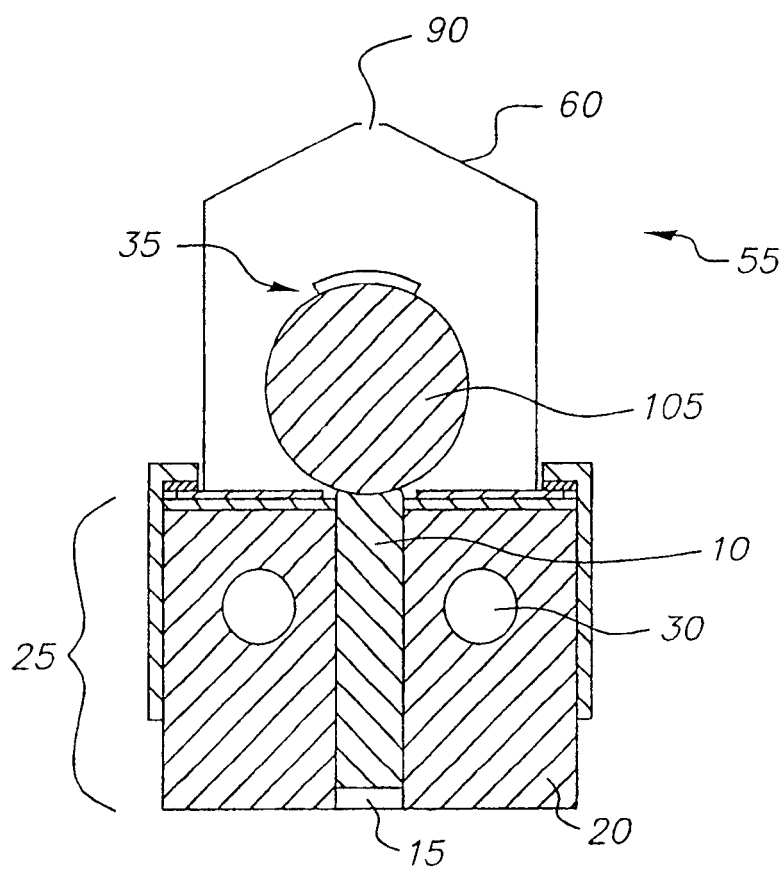


图 4

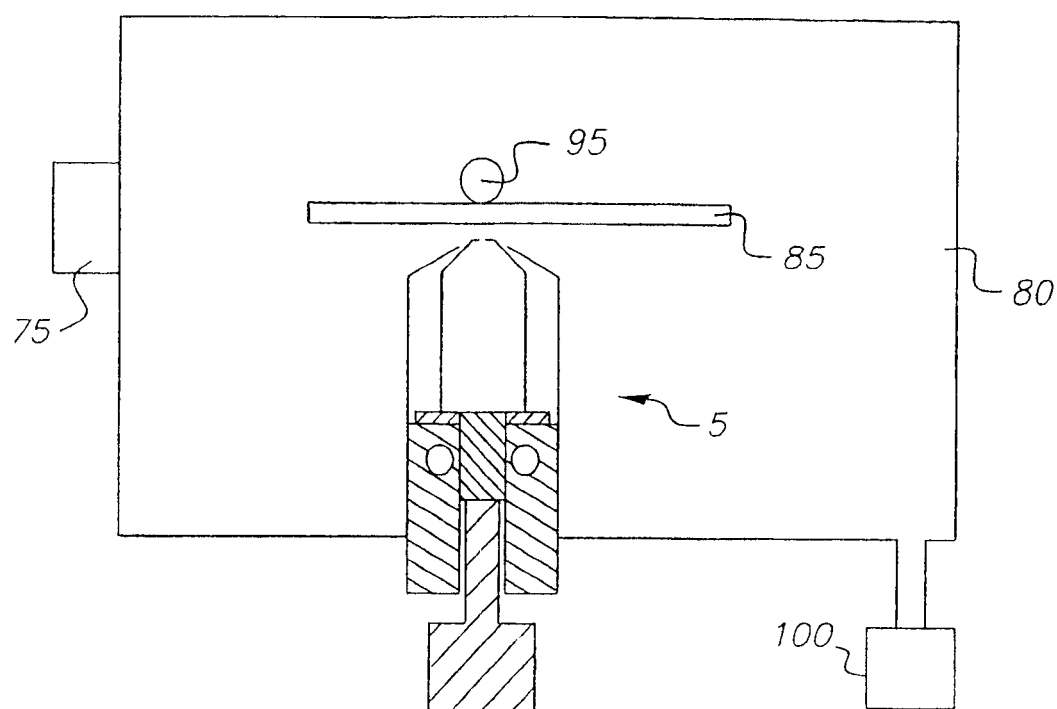


图 5

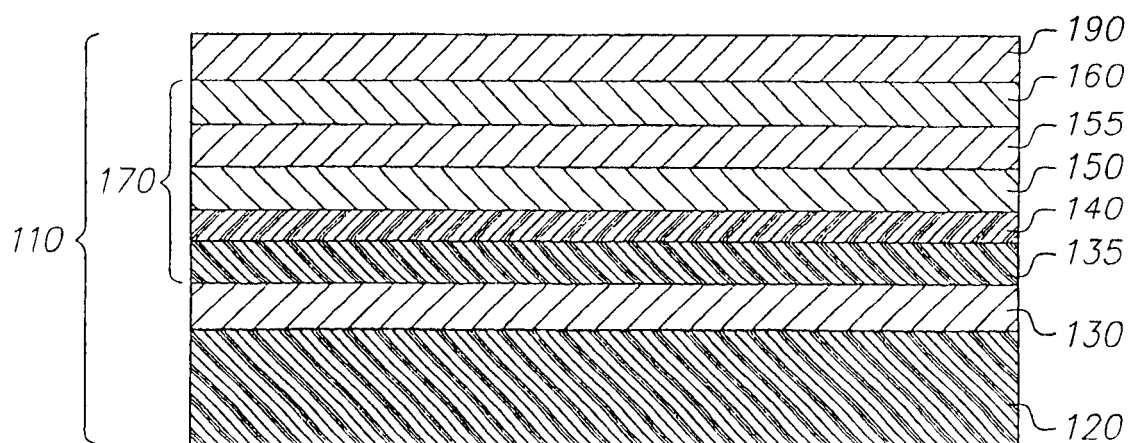


图 6



专利名称(译)	用于OLED的汽化温度敏感性材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN1922927A</a>	公开(公告)日	2007-02-28
申请号	CN200580005766.8	申请日	2005-02-11
[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	M隆 RC布洛斯特 JM格雷斯 DR弗里曼 NP雷登 BE科普		
发明人	M·隆 R·C·布洛斯特 J·M·格雷斯 D·R·弗里曼 N·P·雷登 B·E·科普		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/40 C23C14/00 C23C14/12 C23C14/24 C23C16/00 H01J1/62 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C23C14/12 H01L51/0059 C23C14/243 H01L51/0077 H01L51/001 H01L51/0081		
代理人(译)	段晓玲		
优先权	10/784585 2004-02-23 US		
其他公开文献	CN100482017C		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

用于将有机材料汽化到基材表面上以形成薄膜的方法，所述方法包括在汽化装置内提供一定量的有机材料并且将汽化装置中的第一加热区中的有机材料主动地保持在汽化温度以下。所述方法还包括将汽化装置的第二加热区加热到该有机材料的汽化温度以上和以控制速率将有机材料从第一加热区计量加入到第二加热区，使得薄截面的该有机材料在取决于所需的速度的汽化温度下加热，从而有机材料汽化并且在基材表面上形成薄膜。

