



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102842686 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201110400057. 7

H01L 51/50(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 05

(30) 优先权数据

61/499, 465 2011. 06. 21 US

(71) 申请人 卡帝瓦公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 陈江龙 伊恩·米拉尔德

史蒂文·范·斯莱克 伊娜·特格布

康纳尔·马迪根

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王伟 安翔

(51) Int. Cl.

H01L 51/56(2006. 01)

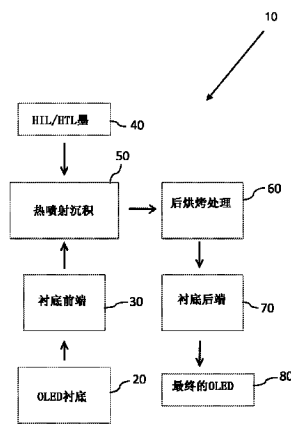
权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 14 页

(54) 发明名称

用于控制有机发光器件的性质的材料和方法

(57) 摘要

本发明提供了使用热喷射蒸镀法形成用于有机发光器件 (OLED) 的有机层的方法。所述方法还使用一种或多种其它工艺如真空热蒸镀 (VTE) 以产生有机发光器件叠层。本发明还提供了有机发光器件叠层的结构, 其中通过在高沉积速率下的热喷射法形成电荷注入层或电荷传输层中的至少一种。能够对所述有机层进行后沉积处理如烘烤。这取决于沉积参数和后处理条件, 所述有机层的结构能够是无定形的、结晶的、多孔的、致密的、平滑的、粗糙的或其组合。所述有机层能够改进有机发光器件的出光效率、提高电导率、降低折射率、和 / 或调节有机发光器件的发光色度。本发明还提供了有机发光器件微腔且通过这些方法中的一种或多种能够形成有机发光器件微腔。



1. 一种形成用于有机发光器件的干燥有机层的方法,该方法包括:

将液体墨施加到转印表面,所述液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定,所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述转印表面供给能量,以基本上蒸发所述承载流体,并在所述转印表面上形成干膜有机材料;

将所述干膜有机材料从所述转印表面转印到衬底,使得所述干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在所述衬底上,其中,所述转印表面被定位为:在转印期间,所述转印表面与所述衬底相距约 $10.0\ \mu\text{m}$ 至约 10.0mm ;并且所述干膜有机材料被沉积为以约 0.1nm/秒 至约 1.0mm/秒 的速率增大层厚度,以在所述衬底上形成预烘烤有机层;以及

在第一烘烤温度下将所述预烘烤有机层烘烤第一烘烤时间,以形成用于有机发光器件的第一烘烤有机层,所述第一烘烤温度为约 50°C 至约 250°C ,所述第一烘烤时间为约 5.0 毫秒至约 5.0 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,该方法还包括:

将第二液体墨施加到第二转印表面上,所述第二液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定,所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述第二转印表面施加能量,以基本上蒸发所述承载流体,并在所述第二转印表面上形成第二干膜有机材料;

将所述第二干膜有机材料从所述第二转印表面转印到所述第一烘烤有机层,使得所述第二干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积,以形成第二预烘烤有机层;以及

在第二烘烤温度下将所述第二预烘烤有机层烘烤第二烘烤时间,以形成用于有机发光器件的第二烘烤有机层,所述第二烘烤温度为约 50°C 至约 235°C ,所述第二烘烤时间为约 5.0 毫秒至约 5.0 小时;

其中,所述第二烘烤温度小于所述第一烘烤温度,所述第二有机材料与所述第一有机材料相同或不同,并且可选地,所述第二烘烤时间小于所述第一烘烤时间。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,该方法还包括:

将第三液体墨施加到第三转印表面,所述第三液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定,所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述第三转印表面施加能量,以基本上蒸发所述承载流体,并在所述第三转印表面上形成第三干膜有机材料;

将所述第三干膜有机材料从所述第三转印表面转印到所述第二烘烤有机层上,使得所述第三干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积,以形成第三预烘烤有机层;以及

在第三烘烤温度下将所述第三预烘烤有机层烘烤第三烘烤时间,以形成用于有机发光器件的第三烘烤有机层,所述第三烘烤温度为约 50°C 至约 220°C ,所述第三烘烤时间为约 5.0 毫秒至约 5.0 小时;

其中,所述第三烘烤温度小于所述第二烘烤温度,所述第三有机材料与所述第二有机材料相同或不同,并且可选地,所述第三烘烤时间小于所述第二烘烤时间。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,该方法还包括:

将第四液体墨施加到第四转印表面,所述第四液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定,所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述第四转印表面施加能量,以基本上蒸发所述承载流体,并在所述第四转印表面上形成第四干膜有机材料;

将所述第四干膜有机材料从所述第四转印表面转印到所述第三烘烤有机层上,使得所述第四干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积,以形成第四预烘烤有机层;以及

在约 50°C 至约 205°C 的烘烤温度下将所述第四预烘烤层烘烤约 5.0 毫秒至约 5.0 小时的第四烘烤时间,以形成用于有机发光器件的第四烘烤有机层;

其中,所述第四烘烤温度小于所述第三烘烤温度,所述第四有机材料与所述第三有机材料相同或不同,并且可选地,所述第四烘烤时间小于所述第三烘烤时间。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,该方法还包括:

将第五液体墨施加到第五转印表面,所述第五液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定,所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述第五转印表面施加能量,以基本上蒸发所述载流流体,并在所述第五转印表面上形成第五干膜有机材料;

将所述第五干膜有机材料从所述第五转印表面转印到所述第四烘烤有机层,使得所述第五干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积,以形成第五预烘烤有机层;以及

在约 50°C 至约 190°C 的烘烤温度下将所述第五预烘烤层烘烤约 5.0 毫秒至约 5.0 小时的第五烘烤时间,以形成用于有机发光器件的第五烘烤有机层;

其中,所述第五烘烤温度小于所述第四烘烤温度,所述第五有机材料与所述第四有机材料相同或不同,并且可选地,所述第五烘烤时间小于所述第四烘烤时间。

6. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述第一转印表面与所述第二转印表面为相同的转印表面。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,对所述沉积速率和烘烤时间中的至少一个进行调节,使得所述第一烘烤有机层表现粗糙特征。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述衬底包括阳极,所述方法还包括将第二电极沉积在所述第一烘烤有机层或沉积于所述第一烘烤有机层上的层,以形成有机发光器件。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,对所述沉积速率、烘烤时间、距离、液体墨中的成膜有机材料的浓度、所述转印过程中所述衬底的温度、以及所述预烘烤有机层的厚度中的至少一个进行调节,使得所述第一烘烤有机层的表面粗糙度约为 0.5nm 至约 1.0 μm ,所述表面粗糙度表示为在 10 μm^2 面积中、所述表面厚度偏差的均方根。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,对所述沉积速率、烘烤时间、距离、液体墨中的成膜有机材料的浓度、所述转印过程中所述衬底的温度、以及所述预烘烤有机层的厚度中的至少一个进行调节,使得所述第一烘烤有机层表现出多孔结构。

11. 一种形成用于有机发光器件的结晶有机层的方法,该方法包括:

将液体墨施加到转印表面上,所述液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定,所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述转印表面施加能量,以基本上蒸发所述承载流体,并在所述转印表面上形成干膜有机材料,所述干膜有机材料具有玻璃化转变范围;

将所述干膜有机材料从所述转印表面转印到衬底上,使得所述干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在所述衬底上,其中,所述转印表面被定位为:在转印期间,所述转印表

面与所述衬底相距约 $10.0\ \mu\text{m}$ 至约 10.0mm , 并且所述干膜有机材料被沉积为以约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 的速率增大层厚度, 从而在所述衬底上形成预烘烤有机层; 以及

在从所述玻璃化转变范围内到高于所述玻璃化转变范围的烘烤温度下烘烤所述预烘烤有机层, 以形成用于有机发光器件的结晶有机层;

其中, 所述结晶有机层的电导率约为 $1.0 \times 10^{-9}\text{S}/\text{m}$ 至约 $1.0 \times 10^{-7}\text{S}/\text{m}$ 。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述烘烤温度大于约 250°C , 且在所述烘烤温度下将所述预烘烤有机层加热约 5 毫秒至约 5.0 小时的烘烤时间。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述结晶有机层具有如下结晶度: 所测得的晶粒度为约 0.5nm 至约 $100\ \mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述衬底包括阳极, 且所述结晶有机层直接形成在所述阳极上。

15. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述结晶有机层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层中的至少一种。

16. 一种有机发光器件, 其包括通过权利要求 11 的方法形成的结晶有机层。

17. 一种有机发光器件, 包括:

第一电极;

结晶有机层, 所述结晶有机层位于所述第一电极上, 并与所述第一电极电连接, 所述结晶有机层具有约 $1.0 \times 10^{-9}\text{S}/\text{m}$ 至约 $1.0 \times 10^{-7}\text{S}/\text{m}$ 的电导率;

发光层, 所述发光层位于所述结晶有机层上, 并与所述结晶有机层电连接, 所述发光层包括能够以发射波长发光的发光有机材料; 以及

第二电极, 所述第二电极位于所述发光层上, 并与所述发光层电连接。

18. 一种用于降低有机层的折射率的方法, 该方法包括:

将液体墨施加到转印表面上, 所述液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定, 所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述转印表面施加能量, 以基本上蒸发所述承载流体, 并在所述转印表面上形成干膜有机材料;

将所述干膜有机材料从所述转印表面转印到布置在半透明衬底上的半透明电极, 使得所述干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在所述半透明电极上, 其中, 所述转印表面被定位为: 在转印期间, 所述转印表面与所述衬底相距约 $10.0\ \mu\text{m}$ 至约 10.0mm , 并且所述干膜有机材料被沉积为: 以小于约 $100\text{nm}/\text{秒}$ 的速率增大层厚度, 从而形成第一有机层;

将第二液体墨施加到第二转印表面, 所述第二液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定, 所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述第二转印表面施加能量, 以基本上蒸发所述承载流体, 并在所述第二转印表面上形成第二干膜有机材料; 以及

将所述第二干膜有机材料从所述第二转印表面转印到所述第一有机层上, 使得所述第二干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积,

其中, 所述干膜有机材料被沉积为: 以约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 的速率增大层厚度, 以形成第二有机层, 且所述第一有机层的折射率为所述半透明衬底的折射率与所述第二有机层的折射率之间的中间值。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中,所述半透明衬底的折射率为约 1.01 至约 1.55,所述第二有机层的折射率为约 1.60 至约 5.01。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,该方法还包括:在至少一种转印步骤之后,在约 50°C 至约 250°C 的烘烤温度下将所述第一有机层和第二有机层中的至少一个有机层烘烤约 5.0 毫秒至约 5.0 小时的烘烤时间。

21. 一种有机发光器件,其至少部分地由权利要求 18 的方法形成。

22. 一种用于提高有机发光器件中的光散射的方法,该方法包括:

将液体墨施加到转印表面,所述液体墨由承载流体和溶解或悬浮的成膜有机材料所限定,所述成膜有机材料用于形成有机发光器件的层;

向所述转印表面施加能量,以基本上蒸发所述承载流体,并在所述转印表面上形成干膜有机材料;

将所述干膜有机材料从所述转印表面转印到衬底上,使得所述干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积,其中,所述转印表面被定位为与所述衬底的距离小于约 200 μm ,转印后的有机膜材料被沉积为以约 0.1nm/秒至约 1.0mm/秒的速率增大层厚度,并且转印后的有机膜材料以约 1.0ng/秒至约 100 μg /秒的质量沉积速率沉积,以形成多层的粗糙有机层,所述多层的粗糙有机层包括约 2 个子层至约 20 个子层,并具有约 5.0nm 至约 1.0 μm 的粗糙度,所述粗糙度为在面积 10 μm^2 中表面厚度偏差的总和的均方根;以及

在所述多层的粗糙有机层上沉积发光材料,以形成发光层和有机发光器件叠层,

其中,所述有机发光器件叠层表现约 1.01 至约 2.0 的亮度效率。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,该方法还包括:在约 50°C 至约 250°C 的烘烤温度下将所述多层的粗糙有机层烘烤约 5.0 毫秒至约 5.0 小时的烘烤时间。

24. 根据权利要求 22 所述的方法,其中,形成约 2 个子层至约 20 个子层的步骤包括:在沉积各个子层之后,改变所述转印表面相对于所述衬底上的固定位置的相对位置。

25. 一种有机发光器件,其通过权利要求 22 的方法形成。

26. 一种有机发光器件叠层,其包括:

衬底;

形成在所述衬底上的干膜有机材料层,所述干膜有机材料层包括约 2 个子层至约 20 个子层、面对所述衬底的第一表面以及与所述第一表面相反的第二表面;以及

位于所述干膜有机材料层上方的发光层,使得所述干膜有机材料层位于所述衬底与所述发光层之间,所述发光层包含以发射波长发光的发光有机材料,

其中,所述第二表面表现约 5.0nm 至约 1.0 μm 的表面粗糙度,所述表面粗糙度为在面积 10 μm^2 中表面厚度偏差的总和的均方根,且所述有机发光器件叠层表现约 1.01 至约 2.0 的亮度效率。

27. 根据权利要求 26 所述的有机发光器件叠层,其中,所述干膜有机材料层包括已经在至少 50°C 温度下烘烤过的烘烤后的干膜有机材料层。

用于控制有机发光器件的性质的材料和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成有机发光器件 (OLED) 的层的方法。本发明还涉及 OLED 叠层结构。

背景技术

[0002] OLED 使用薄有机膜, 当在器件上施加电压时, 所述薄有机膜会发光。OLED 正在成为令人更加感兴趣的技术, 其用于例如平板显示器、照明和背景照明的应用中。在 Geffroy 等人, " Organic light-emitting diode (OLED) technology: material devices and display technologies, " Polym., Int., 55:572-582 (2006) 中对 OLED 技术进行了综述。在美国专利 5,844,363、6,303,238 和 5,707,745 中对几种 OLED 材料和构造进行了描述, 通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。

[0003] 在许多情况中, 由于在空气界面处的内反射、边缘发射、在发光层或其他层内的耗散、在器件的发光层或其他层 (即传输层、注入层等) 内的波导效应、以及其他影响, 导致在 OLED 内的发光层中产生的光的大部分不会从器件逸出。在典型的 OLED 中, 能够在波导模式中捕获由发光层产生的光的高达 50 ~ 60%, 因此所述光的高达 50 ~ 60% 不能离开器件。另外, 能够在玻璃模式中保留由典型的 OLED 中的发光材料发射的光的高达 20 ~ 30%。因此, 典型 OLED 的出光效率低至约 20%。参考例如美国专利申请公开 US 2008/0238310 A1, 通过参考以其完整形式将所述专利并入此处。

[0004] 在常规方法中, 通过真空热蒸镀 (VTE) 来沉积有机 OLED 层。在这种 OLED 沉积法中, 通常以缓慢的沉积速率 (1 埃 / 秒至 5 埃 / 秒) 沉积有机层, 且当沉积厚的缓冲层时, 沉积时间长的令人不满。而且, 为了改进层的厚度, 通常应用模板掩模以屏蔽蒸气熔剂 (vapor flux) 或允许其通过到达衬底上。此外, 制得的有机层的折射率通常比衬底玻璃的折射率高得多。同样地, 发射光的一部分能够被捕获在有机层中并在波导模式中损耗。

[0005] 在真空热蒸镀 (VTE) 中, 在约 550 秒或约 9.0 分钟的总时间下, 在例如约 0.2nm/秒的低速率下, 在真空中沉积空穴传输材料 (HTM) 层, 并达到 110nm。用于形成有机薄膜的常规技术、如 VTE 不能将喷墨印刷的大面积形成图案能力与利用气相沉积实现的高均匀性、纯度和厚度控制结合在一起。考虑到喷墨加工的单层 OLED 器件继续不具有足以用于分布广泛的商业化的品质, 且热蒸镀仍不能实际上放大规模到大面积, 则希望开发一种技术以能够提供高膜品质以及有成本效益的大面积可放大规模性能。

发明内容

[0006] 根据多种实施方式, 本发明涉及一种在制造 OLED 叠层期间、在发光层 (EML) 与电极之间快速形成缓冲层的沉积方法。所述方法能够提供极高的沉积速率, 并能够使用后沉积热处理法来降低缓冲层的粗糙度。热喷射蒸镀沉积法使得能够调节有机层的形态、以及其纳米结构、微观结构、其电性能及其光学性能, 由此导致 OLED 的性能改进。本发明的方法能够控制沉积条件, 并能够操纵缓冲层的形态、结构和性能。例如, 所述方法能够在电子或

空穴电荷再结合并产生光子的再结合区域处提供下降的电荷注入势垒、下降的折射率、提高的出光效率、以及提高的界面面积。

[0007] 根据多种实施方式,能够形成多孔的缓冲层,并以与透明电极相邻放置的方式形成所述缓冲层。与二氧化硅玻璃相比,所述缓冲层能够展示低的折射率,且从 EML 提取光能够更高效。在一些实施方式中,使得缓冲层表面粗糙且更多的光散射或出光而进入透明电极层中。在一些实施方式中,使得缓冲层结晶以提高电荷迁移率,降低电压降,并改进总效率。在一些实施方式中,关于各种颜色/波长,对缓冲层的厚度进行优化以改进发光色度并实现微腔效应。在一些实施方式中,能够使用缓冲层来改进 OLED 的颜色色度。

[0008] 根据多种实施方式,能够通过将标准的真空沉积技术(VTE)与热喷射沉积技术进行结合的方法制备缓冲层。通过改变所述层的厚度,能够调整发射光谱以对特定的颜色或波长最佳,例如对红色、绿色或蓝色最佳。例如,使得缓冲层的厚度对红色最厚、对绿色为中间厚度、且对蓝色为最薄。能够控制所述方法,使得能够制备在高不平衡速率下印刷的缓冲层,以具有非常清晰的纳米结构的区域(致密对多孔、无定形对结晶、以及平滑对粗糙)。

[0009] 根据多种实施方式,本发明提供了形成有机发光器件的干燥有机层的方法。在一些实施方式中,所述方法能够包括施加、能量化、转印和烘烤的步骤。将用于形成有机发光器件的层的液体墨施加到转印表面上。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。将转印表面能量化以基本上蒸发载流流体并在转印表面上形成干膜有机材料。能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到衬底上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上。此处,将施加、能量化和转印的这种方法称作热喷射法。在一些实施方式中,转印表面能够位于距转印期间的衬底约 $10.0\ \mu\text{m}$ 至约 10.0mm 的距离处。能够沉积干膜有机材料以在约 0.1nm/秒 至约 1.0mm/秒 的速率下增大层厚度,从而在衬底上形成有机层。在一些实施方式中,能够在约 50°C 至约 250°C 第一烘烤温度下将有机层烘烤约 5.0 毫秒至约 5.0 小时的第一烘烤时间,以形成有机发光器件的第一烘烤有机层。

[0010] 本发明提供了形成有机发光器件的结晶有机层的方法。所述方法包括施加步骤、能量化步骤、转印步骤和烘烤步骤。能够将液体墨施加到转印表面上以形成有机发光器件的层。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。所述成膜有机材料能够包含显示 OLED 层的期望性能的材料。将转印表面能量化以基本上蒸发承载流体并在转印表面上形成干膜有机材料。所述干膜有机材料能够具有玻璃化转变范围。能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到衬底上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上。转印表面能够位于距转印期间的衬底约 $10.0\ \mu\text{m}$ 至约 10.0mm 的距离处。沉积干膜有机材料以在约 0.1nm/秒 至约 1.0mm/秒 的速率下增大层厚度,从而在衬底上形成预烘烤有机层。在从玻璃化转变范围内到高于玻璃化转变范围的烘烤温度下将预烘烤有机层进行烘烤,以形成有机发光器件的结晶有机层。结晶有机层的电导率能够是约 $1.0\times 10^{-9}\text{S/m}$ 至约 $1.0\times 10^{-1}\text{S/m}$, 如约 $1.0\times 10^{-9}\text{S/m}$ 至约 $1.0\times 10^{-4}\text{S/m}$, 或约 $1.0\times 10^{-9}\text{S/m}$ 至约 $1.0\times 10^{-7}\text{S/m}$ 。能够使用更高导电性的 HTM 层材料以实现更高的电导率。

[0011] 根据本发明提供了一种有机发光器件。所述器件包括第一电极、结晶有机层、发光层和第二电极。能够在第一电极上并以与第一电极电连接的方式设有结晶有机层且所述结晶有机层的电导率能够为约 $1.0\times 10^{-9}\text{S/m}$ 至约 $1.0\times 10^{-7}\text{S/m}$ 。能够在所述结晶有机层上并以与所述结晶有机层电连接的方式设有发光层且所述发光层能够包含能够在发射波长下

发光的发光有机材料。能够在发光层上并以与所述发光层电连接的方式设有第二电极,使得所述发光层夹在所述第一电极与第二电极之间。

[0012] 本发明提供了降低有机层的折射率的方法。所述方法包括施加步骤、能量化步骤和转印步骤,能够将所述步骤一起进行重复以多次施加多种液体墨,所述液体墨分别包含不同的溶解或悬浮的成膜有机材料。能够将各种液体墨施加到转印表面上以形成有机发光器件的各个层。能够将转印表面能量化以基本上蒸发承载流体并在转印表面上形成干膜有机材料。能够将干膜有机材料从转印表面转印到布置在半透明衬底上的半透明电极上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在半透明电极上。转印表面能够位于距转印期间的衬底约 $10.0\ \mu\text{m}$ 至约 10.0mm 的距离处。沉积干膜有机材料以在小于约 $100\text{nm}/\text{秒}$ 的速率下增大层厚度,从而形成第一有机层。将第二液体墨施加到第二转印表面上,所述第二液体墨定义为载流流体和用于形成有机发光器件的层的溶解或悬浮的成膜有机材料。将第二转印表面能量化以基本上蒸发载流流体并在第二转印表面上形成第二干膜有机材料。将第二干膜有机材料从第二转印表面转印到第一有机层上,使得第二干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积。沉积干膜有机材料以在约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 的速率下增大层厚度,从而形成第二有机层。第一有机层的折射率能够为在半透明衬底的折射率与第二有机层的折射率之间的中间值。

[0013] 本发明提供了提高有机发光器件中的光散射的方法。所述方法包括施加步骤、能量化步骤、转印步骤和沉积步骤。能够将液体墨施加到转印表面上以形成有机发光器件的层。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。能够将转印表面能量化以基本上蒸发承载流体并在转印表面上形成干膜有机材料。能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到衬底上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上,其中转印表面位于距衬底小于约 $200\ \mu\text{m}$ 的距离处。能够沉积转印的有机膜材料以在约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 的速率下并在约 $1.0\text{ng}/\text{秒}$ 至约 $100\ \mu\text{g}/\text{秒}$ 的质量沉积速率下增大层厚度,从而形成多层的粗糙有机层。所述多层的粗糙有机层能够包括约 2 个子层至约 200 个子层并具有约 5.0nm 至约 $1.0\ \mu\text{m}$ 的粗糙度,所述粗糙度为在面积 $10\ \mu\text{m}^2$ 中表面厚度偏差的总和的均方根。能够在多层的粗糙有机层上沉积发光材料以形成发光层和有机发光器件叠层的至少一部分。包括多层粗糙有机层和发光层的有机发光器件叠层能够显示约 1.01 至约 2.0 的亮度效率。

[0014] 本发明提供了有机发光器件叠层。所述叠层能够包括衬底。所述叠层能够包括在衬底上形成的干膜有机材料层,其包括约 2 个子层至约 20 个子层、面对衬底的第一表面以及与所述第一表面相反的第二表面。所述叠层能够包括在所述干膜有机材料层上方的发光层,其使得所述干膜有机材料层在所述衬底与所述发光层之间。所述发光层能够包含在特定发射波长下发光的发光有机材料。所述第二表面能够显示约 1.0nm 至约 $1.0\ \mu\text{m}$ 的表面粗糙度,所述表面粗糙度为在面积 $10\ \mu\text{m}^2$ 中表面厚度偏差的总和的均方根。所述有机发光器件叠层能够显示约 1.01 至约 2.0 的发光效率。

[0015] 本发明提供了形成有机发光器件的微腔的方法。所述方法能够包括施加步骤、能量化步骤、转印步骤和沉积步骤。能够将液体墨施加到转印表面上以形成有机发光器件的层。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。能够将转印表面能量化以基本上蒸发载流流体并在转印表面上形成干膜有机材料。能够将所述干膜有机材料从

转印表面转印到衬底上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上,从而形成第一有机缓冲层。所述衬底能够包括第一反射电极且转印表面能够位于距转印期间的衬底约 $10.0\ \mu\text{m}$ 至约 10.0mm 的距离处。能够沉积干膜有机材料以在约 0.1nm/秒 至约 50nm/秒 的速率下增大层厚度。能够在第一有机缓冲层上方沉积发光有机材料以形成发光层,从而使第一有机缓冲层位于衬底与发光层之间。能够在发光层上方沉积第二反射电极使发光层位于第一反射电极与第二反射电极之间,从而形成 OLED 微腔。第一和第二反射电极中的至少一个能够是半透明的且所述第一反射电极和第二反射电极彼此隔开一定距离。所述距离能够与微腔的深度相对应。对微腔的深度进行设定以实现发光有机材料的发射波长的共振发射。

[0016] 本发明提供了有机发光器件的微腔。所述微腔能够包括衬底、干膜有机材料层、发光层和第二反射电极。所述衬底能够包括第一反射电极。能够在衬底上形成所述干膜有机材料层,且其包括面对衬底的第一表面和与所述第一表面相反的第二表面。能够在干膜有机材料层上方设有发光层,以使干膜有机材料层布置在第一反射电极与发光层之间。所述发光层能够包含发光有机材料。能够在发射层上方设有第二反射电极,以使发光层布置在第一反射电极与第二反射电极之间。所述第二表面能够显示约 1.0nm 至约 $1.0\ \mu\text{m}$ 的表面粗糙度,如约 5.0nm 至约 $1.0\ \mu\text{m}$,或约 10.0nm 至约 500nm 的表面粗糙度,所述表面粗糙度为在面积 $10\ \mu\text{m}^2$ 中表面厚度偏差的总和的均方根。有机发光器件叠层能够显示约 1.01 至约 2.0 的亮度效率。能够使用粗糙的表面界面将其中提高了颜色色度的微腔效应与其中提高了亮度效率的出光效应分开。第一和第二反射电极中的至少一个能够是半透明的。所述第一反射电极和第二反射电极能够彼此隔开一定距离,所述距离与微腔的深度相对应,并对微腔的深度进行设定以实现发光有机材料的发射波长的共振发射。

附图说明

[0017] 参考附图以更好地理解本发明的特征和优势,所述附图旨在说明本发明而不是限制本发明。

[0018] 图 1 是显示根据本发明多种实施方式的工艺流程的流程图。

[0019] 图 2A ~ 2D 为根据本发明多种实施方式的具有层沉积顺序的器件叠层的示意图。

[0020] 图 3 是显示根据本发明多种实施方式用于改变 HTM 层的厚度并调整器件发射光谱的 VTE 工艺、热喷射工艺或其组合的示意图。

[0021] 图 4 是根据本发明多种实施方式形成有机发光器件的干燥有机层的方法的流程图。

[0022] 图 5 是显示根据本发明多种实施方式在多种沉积条件下形成的三种不同膜形态的示意图。

[0023] 图 6 是根据本发明多种实施方式形成有机发光器件的结晶有机层的方法的流程图。

[0024] 图 7 是显示根据本发明多种实施方式的 OLED 叠层的示意图,其中使用热喷射印刷的低折射率的空穴传输材料 (HTM) 作为出光层构造所述 OLED 叠层。

[0025] 图 8 是根据本发明多种实施方式降低有机层折射率的方法的流程图。

[0026] 图 9 是根据本发明多种实施方式提高有机发光器件中光散射的方法的流程图。

[0027] 图 10A 是根据本发明多种实施方式的法布里 - 珀罗 (Fabry-Perot) (FP) 微腔的基本模式的示意图, 其中 $m = 1$, 对应的共振波长等于 $\lambda = 2n$, 且腔内的其他波长因重排的光学模式密度而受到抑制。

[0028] 图 10B 是根据本发明多种实施方式的 EML 相对于图 10A 中所示的法布里 - 珀罗 (FP) 微腔的位置的示意图。

[0029] 图 11 是根据本发明多种实施方式能够实现的法布里 - 珀罗 (FP) 微腔模式 ($m = 2$) 的示意图。

[0030] 图 12 是根据本发明多种实施方式的器件叠层的示意图并显示了在微腔腹点位置处的用于提高光发射的发光层 (EML)。

[0031] 图 13 是显示根据本发明多种实施方式的蓝色 OLED 发光色度作为 HIL2 厚度 (xnm) 的函数的图。

[0032] 图 14 是根据本发明多种实施方式形成有机发光器件的微腔的方法的流程图。

具体实施方式

[0033] 本发明提供了一种 OLED, 其包括布置在阳极和阴极之间并与所述阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时, 所述阳极向所述有机层注入空穴且所述阴极向所述有机层注入电子。注入的空穴和电子分别向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴位于有机层内的同一分子上时, 形成“激子”, 所述激子包含具有激发能态的局部 (localized) 电子 - 空穴对。当激子通过光电发射机理弛豫 (relax) 时, 可发光。

[0034] 根据多种实施方式, 本发明提供了施加多种层的方法, 所述多种层包括用于控制 OLED 器件或其他有机多层光产生结构的性能的缓冲层。例如, 缓冲层或其他层能够包括空穴注入层 (HIL)、空穴传输层 (HTL)、发光层 (EML)、电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL) 和阻挡层 (BL) 中的至少一种。还能够并入其他层如保护层。能够使用和 / 或调节此处所述的一个或多个参数如墨浓度、沉积 (聚集) 速率、质量沉积速率、烘烤温度和 / 或烘烤时间, 使得第一烘烤有机层、缓冲层、或任一其他层能够具有期望的特性, 以使得该层适用于一种或多种 OLED 的应用。

[0035] 能够通过调节许多参数以控制热喷射法。能够对参数进行调整以改变有机层的结构和粗糙度, 由此在有机层中产生独特的特征。通过控制热喷射法的条件, 能够控制有机层的结构和性能, 使得能够提高 OLED 的性能。膜沉积法涉及膜材料在衬底上的聚集, 由此沉积的材料首先是分子, 然后形成簇, 然后尺寸增大而形成岛状物, 然后接合而最终形成连续膜。由于典型的有机材料的堆积密度低且键接方向性强, 所以其以无定形状态沉积。在热辐射的影响下或在溶剂蒸气的存在下, 在膜生长期间, 有机分子能够经历表面迁移、重排或弛豫 (relaxation), 因此可能会导致柱状结构或结晶结构的生长, 尤其是在高沉积速率下。此外, 如果所述膜经历热处理且粘度足够低而导致表面张力克服内摩擦, 则膜开始流回。如果所述膜与下衬底不完全相容, 则其开始从所述衬底拉起并脱湿, 结果例如通过旋节线分解而形成一些明显的表面图案。本发明的热喷射沉积膜能够例如充当晶种层或缓冲层以提供用于沉积 OLED 叠层的其他层如剩余层的衬垫。使用热喷射沉积法和后沉积热处理的组合, 以在微米规模或纳米规模上产生明显的表面图案。能够改变层的厚度或能够改变有机层的表面粗糙度, 且能够实施这些变化以提高例如亮度效率的特征。

[0036] 参考附图,图 1 是显示根据本发明多种实施方式的工艺流程 10 的流程图。OLED 衬底 20 被提供作为衬底前端 30 的一部分。在构造衬底前端 20 时,能够使用热喷射沉积 50 将 HIL/HTL 墨 40 施加到 OLED 衬底 20 上。在墨转印之后,将衬底前端 30 进行后烘烤处理 60。然后,在完成的前端上构造衬底后端 70,以形成最终的 OLED 80。

[0037] 参考其余的图,在不同图中使用的相同参考数字表示与其他图中所述的相同的层材料和厚度。图 2A ~ 2D 是具有根据本发明形成的层沉积顺序的器件叠层的示意图。所述叠层各自具有前端 (FE)、居间的热喷射施加的空穴传输材料 (HTM) 层 88 和后端 (BE)。图 2A 是根据本发明能够制造的 OLED 叠层的示意图。该叠层的前端能够包括阳极 82、HIL 84 和 HTM 层 86。该叠层的后端能够包括 HTL 90、EML 94、ETL 96 和阴极 98。阳极 82 能够包含例如氧化铟锡 (ITO)。HIL 84 能够为 30nm 厚且能够包含例如在美国专利申请公开 US 2011/0057171A1 中所描述的材料,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。HTM 层 86 能够为 20nm 厚且能够包含例如美国专利申请公开 US2007/0134512 A1 中所示的式 2 的材料,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。HTL 90 能够为 20nm 厚且能够包含 NPB。EML 94 能够为 30nm 厚。ETL 96 能够为 20nm 厚且能够包含例如美国专利申请公开 US 2009/0167162 A1 中所描述的材料,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。阴极 98 能够包含锂的氟化物和 / 或铝。

[0038] 图 2B 是根据本发明的另一种 OLED 叠层的示意图。该叠层的前端 (FE) 能够包括阳极 82 和 HIL 84。该叠层的后端 (BE) 能够包括 HTL 90、EML 94、ETL 96 和阴极 98。

[0039] 图 2C 是根据本发明多种实施方式的又一种叠层的示意图。该叠层的前端 (FE) 能够包括阳极 82 和 HIL 84。该叠层的后端 (BE) 能够包括 HTM 层 86、HTL 90、EML 94、ETL 96 和阴极 98。

[0040] 图 2D 是根据本发明多种实施方式的又一种叠层的示意图。该叠层的前端 (FE) 能够包括阳极 82、HIL 84 和 HTM 层 86。该叠层的后端 (BE) 能够包括另一 HTM 层 86、HTL 90、EML 94、ETL 96 和阴极 98。

[0041] 本发明的热喷射沉积法使得能够通过改变大量参数中的任意一个从而改变膜的厚度。例如,所述方法能够涉及使用在液体墨中的具体有机材料浓度、印刷间距、每像素的墨滴数、墨滴体积、和 / 或使用特定的蒸镀条件 (印刷、温度和持续时间)。用于沉积 HIL 或 HTL 的墨制剂能够考虑随后将使用的具体的 EML 墨。“前端” (FE) 是指在热喷射沉积工艺之前沉积的那些层和所实施的步骤。OLED 前端工艺能够包括衬底的化学清洁、漂洗、烘烤、UV 臭氧处理、氧等离子体清洁、和通过 VTE 或其他沉积方法来涂覆 HIL 或 HTL。“后端工艺” (BE) 能够包括通过 VTE 涂覆 HIL 或 HTL,以及沉积 EML、ETL 和电极。取决于工艺是从阳极还是从阴极开始,能够将与 FE 或 BE 相关的层颠倒。将根据本发明的一些 FE 和 BE 工艺的实例示于图 3 中。

[0042] 图 3 是显示根据本发明的用于改变 HTM 层厚度并调整器件发射光谱的 VTE 工艺、热喷射工艺或其组合的示意图。显示了 OLED 叠层,其包括阳极 82 和在前端 (FE) 上的 HIL 84。所述 HTM 层 100 位于前端与后端之间并能够通过热喷射、VTE 或其组合来沉积。所述后端能够包括 HTL 90、EML 94、ETL 96 和阴极 98。显示了 HTM 层 100 的四种不同实施方式。实施方式 A 包括形成 VTE-HTM 层 102,然后形成热喷射 HTM 层 88。实施方式 B 仅包括形成热喷射 HTM 层 88。实施方式 C 包括形成热喷射 HTM 层 88,然后形成 VTE-HTM 层 104。实施

方式 D 包括形成第一 VTE-HTM 层 102, 然后形成热喷射 HTM 层 88, 然后形成第二 VTE-HTM 层 104。

[0043] 图 4 显示了本发明提供的形成有机发光器件的干燥有机层的方法。所述方法能够包括施加、能量化、转印和烘烤步骤。例如, 图 4 是根据本发明形成有机发光器件的干燥有机层的方法 110 的流程图。显示了施加步骤 120, 然后是施加能量步骤 130, 然后是转印步骤 140, 再然后是烘烤步骤 150。首先将液体墨施加到转印表面上, 以形成有机发光器件的层。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。然后, 向转印表面施加能量, 以基本上蒸发载流流体并在转印表面上形成干膜有机材料。然后, 能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到衬底上, 使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上。转印表面能够位于距转印期间的衬底约 $1.0\ \mu\text{m}$ 至约 50.0mm 的距离处。能够沉积干膜有机材料以在约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 的速率下增大层厚度, 从而在衬底上形成预烘烤的有机层。能够在约 50°C 至约 250°C 第一烘烤温度下将预烘烤有机层烘烤约 5.0 毫秒至约 5.0 小时的第一烘烤时间, 以形成有机发光器件的第一烘烤有机层。

[0044] 利用本发明的方法, 能够使用任一类型的转印表面或转印表面的类型的组合。转印表面的类型的实例能够包括喷嘴、平坦表面和通道。能够使用任意数量的转印表面, 任意一种特殊的转印表面能够包含用于喷射或另外转印墨、有机材料或其它种类材料的一个或多个开口。所述有机材料能够包含一种或多种有机分子。尽管如此处所述的“有机材料”包含至少一种有机材料, 该有机材料还能够包含无机属性的杂质或少量无机材料。

[0045] 转印步骤可以包括将有机材料转印到衬底上的步骤。在沉积至少一种有机材料期间, 转印表面可以被定位为相距衬底任意期望距离, 能够利用选定的距离以向沉积的有机层提供期望的特性。转印表面与衬底之间的距离能够例如为约 $1.0\ \mu\text{m}$ 至约 500mm 、约 $20\ \mu\text{m}$ 至约 10mm 、约 $30\ \mu\text{m}$ 至约 2.0mm 、约 $40\ \mu\text{m}$ 至约 $60\ \mu\text{m}$ 、或约 $50\ \mu\text{m}$ 。还能够将这些距离用于不包括烘烤步骤的实施方式中。

[0046] 在沉积步骤期间沉积的至少一种有机材料能够在任意期望速率下增大层厚度, 以形成预烘烤的有机层。例如, 能够在约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 、约 $0.5\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $750\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 、约 $1.0\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $600\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 、约 $5.0\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $500\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 、约 $10\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $400\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 、约 $25\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $250\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 、约 $50\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $100\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 、约 $100\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $1.0\ \mu\text{m}/\text{秒}$ 、约 $150\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $750\text{nm}/\text{秒}$ 、或约 $250\text{nm}/\text{秒}$ 至约 $500\text{nm}/\text{秒}$ 的速率下增大层厚度。

[0047] 能够在任意期望温度下将预烘烤的有机层或沉积的任意其他有机层烘烤任意期望的持续时间。优选地, 在至少转印的有机材料的玻璃化转变温度的温度下对所述层进行烘烤。烘烤温度能够为约 30°C 至约 450°C 、约 40°C 至约 400°C 、约 45°C 至约 300°C 、约 50°C 至约 250°C 、约 55°C 至约 235°C 、约 60°C 至约 220°C 、约 70°C 至约 205°C 、约 80°C 至约 180°C 、或约 100°C 至约 160°C 。

[0048] 烘烤时间的持续时间、或在两种不同烘烤时间之间的烘烤时间的持续时间之差能够为约 5.0 毫秒至约 5.0 小时、约 10 毫秒至约 2.5 小时、约 50 毫秒至约 1.5 小时、约 100 毫秒至约 1.0 小时、约 250 毫秒至约 30 分钟、约 500 毫秒至约 15 分钟、约 1.0 秒至约 10 分钟、约 5.0 秒至约 2.5 分钟、约 10 秒至约 1.0 分钟、约 15 秒至约 50 秒、或约 20 秒至约 45 秒。例如, 烘烤能够将衬底加热至高温并保持一段时间, 例如在约 150°C 至约 180°C 下保持约 3 分钟。所述温度能够为接近或超过 HIL 或 HTL 有机材料的玻璃化转变温度, 使得有机

材料能够流回或重排,由此使得表面粗糙度最小化。能够对烘烤温度和时间进行设置,以使其不超过特定界限,从而阻止所述层结晶或再蒸发。

[0049] 能够将所述方法实施任意期望的次数,以形成任意期望的层数。如果形成多个烘烤的有机层,则各个后续层的烘烤温度应小于用于烘烤先前烘烤一层或多层的烘烤温度。即,如果期望将各个层加热至玻璃化转变温度,则各个后续烘烤层的玻璃化转变温度应小于任一先前烘烤层的玻璃化转变温度,从而防止或最小化先前烘烤层的移动或变化。两个顺序沉积层的烘烤温度和 / 或玻璃化转变温度之差能够为约 1.0°C 至约 500°C、约 15°C 至约 250°C、约 20°C 至约 100°C、约 25°C 至约 75°C、约 40°C 至约 70°C、或约 45°C 至约 65°C。例如,用于第一有机层的烘烤温度能够为约 50°C 至约 250°C,用于第二有机层的烘烤温度能够为约 50°C 至约 235°C,但比用于第一层的小,用于第三有机层的烘烤温度能够为约 50°C 至约 220°C,但比用于第二层的小,等等。在一些实施方式中,能够在在一个或多个温度下对特殊的有机层进行烘烤。后续层的烘烤时间持续时间能够等于或小于先前层的烘烤时间。例如,第二烘烤时间能够小于第一烘烤时间,第三烘烤时间能够小于第二烘烤时间,第四烘烤时间能够小于第三烘烤时间,且第五烘烤时间能够小于第四烘烤时间。

[0050] 如此处更详细描述地,能够使用和 / 或调节一个或多个参数如墨浓度、沉积(转印/聚集)速率、质量沉积速率、烘烤温度和 / 或烘烤时间,以制造具有特殊的期望特征的有机层。例如,能够对沉积速率和烘烤时间中的至少一个进行调节,使得有机层具有结晶特征。使用更快的沉积(转印聚集)速率、在更高温度下烘烤、和 / 或烘烤更长的烘烤时间,有助于实现结晶层。能够对沉积速率和烘烤时间中的至少一个进行调节,使得有机层具有多孔特征。在一些实施方式中,快速沉积速率、低烘烤温度、和 / 或短烘烤时间能够有助于得到多孔层。能够使用更高的质量沉积速率、低烘烤温度、和 / 或短烘烤时间,以制造粗糙层。对沉积速率和烘烤时间中的至少一个进行调节,使得烘烤层具有粗糙特征。

[0051] 图 5 是显示根据本发明多种实施方式在多种沉积条件下形成的三种不同膜形态的示意图。通过热喷射熔剂(flux)将空穴传输材料转印到阳极 82 上,所述阳极 82 能够包括在玻璃衬底上分层的氧化铟锡。在左侧所示的叠层中,显示了在阳极 82 上形成的具有纳米晶形态的热喷射 HTM 层 106,其覆盖有 VTE-HTM 层 102、HTL 90、EML 94、ETL96 和阴极 98。在中间所示的叠层中,显示了在阳极 82 上的具有纳米孔形态的热喷射 HTM 层 108,然后是 VTE-HTM 层 102、HTL 90、EML94、ETL 96 和阴极 98。在右侧所示的叠层中,显示了在阳极 82 上的粗糙 / 致密的 HTM 层 103,然后是 HTL 91、EML 95、ETL 96 和阴极 98。

[0052] 能够在特定一段时间内喷射的有机材料的质量方面,对从转印表面转印的有机材料的速率进行调节。所述质量转印速率能够为约 0.5ng/秒至约 500 μg/秒、约 1.0ng/秒至约 100 μg/秒、约 5.0ng/秒至约 80 μg/秒、约 15ng/秒至约 10 μg/秒、约 50ng/秒至约 1 μg/秒、约 100ng/秒至约 500ng/秒、或约 200ng/秒至约 400ng/秒。

[0053] 有机层能够形成为任意期望的厚度。所述有机层的厚度能够为约 0.5nm 至约 100 μm、约 1.0nm 至约 50 μm、约 10nm 至约 10 μm、约 20nm 至约 1.0 μm、约 50nm 至约 500nm、或约 100nm 至约 300nm。

[0054] 有机层能够形成为任意期望的密度。所述有机层的密度能够为约 0.1g/cm³ 至约 7.5g/cm³、约 0.25g/cm³ 至约 5.0g/cm³、约 0.5g/cm³ 至约 2.5g/cm³、约 1.0g/cm³ 至约 2.0g/cm³、或约 1.25g/cm³ 至约 1.5g/cm³。

[0055] 有机层能够形成为任意期望的表面粗糙度。所述有机层的表面粗糙度能够为约 0.1nm 至约 10 μm 、约 0.25nm 至约 5.0 μm 、约 0.5nm 至约 1.0 μm 、约 1.0nm 至约 500nm、约 5.0nm 至约 250nm、约 10nm 至约 125nm、约 20nm 至约 100nm、约 25nm 至约 75nm、或约 40nm 至约 50 μm ，所述表面粗糙度表示为在面积 10 μm^2 中表面厚度偏差的均方根。例如，能够在小于 20nm 的规模上提供粗糙度。

[0056] 第一烘烤有机层或此处所描述的任意其他有机层能够包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阻挡层中的至少一种。如此处所使用的，术语“有机”能够包括能够用于制造有机光电子器件的小分子有机材料以及聚合物。小分子能够指不是聚合物的任意一种有机材料，且“小分子”的尺寸和 / 或质量能够相对大。小分子能够包括重复单元。小分子还能够例如作为聚合物骨架上的侧基或作为骨架的一部分而被并入聚合物中。小分子还能够充当树枝状聚合物的核心部分，所述树枝状聚合物由在所述核心部分上构造的一系列化学壳构成。树枝状聚合物的核心部分能够为荧光或磷光小分子发射体。树枝状聚合物能够为“小分子”，用于 OLED 领域中的所有树枝状聚合物能够为小分子。小分子通常具有良好限定的化学式并具有单一的分子量，而聚合物具有从分子到分子变化的化学式和分子量范围或分子量。如此处所使用的，“有机”还包括烃和杂原子取代的烃配体的金属络合物。

[0057] 能够将任意合适的空穴注入材料用于空穴注入层或其他层。空穴注入层 (HIL) 能够使得阳极表面平面化或润湿，从而高效地将空穴从阳极注入空穴注入材料中。在一些实施方案中，空穴注入层能够包含溶液沉积的材料，例如旋涂的聚合物，例如 PEDOT:PSS，或其能够包含气相沉积的小分子材料，例如 CuPc 或 MTDATA。所述空穴注入层还能够具有含 HOMO (最高占据分子轨道) 能级的电荷携带组分，所述能级有利地与 HIL 第一面上的相邻阳极层和在 HIL 第二相对面上的空穴传输层相匹配，如由此处所述的相对电离势 (IP) 能所限定的。“电荷携带组分”是实际上传输空穴的用于产生 HOMO 能级的材料。该组分能够为 HIL 的基础材料，或其能够为掺杂剂。使用掺杂的 HIL，使得可因其电性能而选择掺杂剂，并因形态性能如润湿性、柔性、粗糙度等而选择主体。提供 HIL 材料的性能，使得空穴能够有效地从阳极注入 HIL 材料中。所述 HIL 的厚度能够是足够厚的，以帮助阳极层表面的平面化或润湿，所述厚度例如为约 10nm 至约 50nm。

[0058] 能够将任意一种适合的空穴传输材料用于空穴传输层或其他层。例如，空穴传输层能够包含能够传输空穴的材料。所述空穴传输层能够为本征的 (未掺杂的) 或掺杂的。使用掺杂能够提高电导率。 α -NPD 和 TPD 是本征空穴传输层的实例。p 型掺杂的空穴传输层的实例为以 50 : 1 的摩尔比掺杂 F_4 -TCNQ 的 m-MTDATA，如授予 Forrest 等人的美国专利申请公开 US 2003/0230980 A1 中所述，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。能够使用其他空穴传输层。

[0059] 能够将任意一种适合的发光材料用于发光层 (EML)。EML 能够包含在阳极和阴极之间通过电流时能够发光的有机材料。发光层能够包含磷光发射材料，尽管能够取代性地或另外使用荧光发射材料。磷光材料可能具有更高的发光效率。发光层还能够包含例如掺杂有发光材料的能够传输电子和 / 或空穴的主体材料，所述发光材料能够捕获电子、空穴和 / 或激子，使得激子通过光电发射机理从发光材料中弛豫 (relax)。发光层能够包含将传输和发光性能结合的单一材料。无论发光材料是掺杂剂还是主要成分，发光层能够包含

对发光材料的发射进行调整的其他材料如掺杂剂。EML 能够包含能够以组合的方式发射期望光谱的多种发光材料。磷光发射材料的实例包括 Ir(ppy)₃。荧光发射材料的实例包括 DCM 和 DMQA。主体材料的实例包括 Alq₃、CBP 和 mCP。在授予 Thompson 等人的美国专利 US 6,303,238 B1 中描述了发光材料和主体材料的实例,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。

[0060] 在 EML 中能够以多种形式包括发光材料。例如,能够将发光小分子并入聚合物中。例如,通过并入聚合物骨架中以形成共聚物、或通过作为侧基键合在聚合物上,能够将小分子作为单独且不同的分子物种并入聚合物中。能够使用其他发光层材料和结构。例如,小分子发光材料能够作为树枝状聚合物的核心存在。

[0061] 能够将任意一种适合的电子传输材料用于电子传输层。电子传输层能够包含能够传输电子的材料。所述电子传输层能够为本征的(未掺杂的)或掺杂的。使用掺杂能够提高电导率。Alq₃ 是本征电子传输层的实例。n 型掺杂的电子传输层的实例为以 1 : 1 的摩尔比掺杂 Li 的 BPhen,如授予 Forrest 等人的美国专利申请公开 US 2003/0230980 A1 中所述,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。能够替代性地或另外使用其他电子传输层。

[0062] 能够将任意一种适合的电子注入材料用于电子注入层。电子注入层能够为改进电子向电子传输层内注入的任意一种层。LiF/Al 是能够被用作电子注入层的材料的实例,所述电子注入层将电子从相邻层注入电子传输层中。能够将其他材料或材料的组合用于注入层。在美国专利申请公开 US 2004/0174116 A1 中提供了注入层的实例,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。

[0063] 能够使用阻挡层以降低离开 EML 的电荷载流子(电子或空穴)的数目和/或激子的数目。电子阻挡层能够位于 EML 与 HTL 之间以阻挡电子在 HTL 方向离开发光层。如果包括,则空穴阻挡层能够位于 EML 与 ETL 之间以阻挡空穴在电子传输层方向离开发光层。能够另外或替代性地使用阻挡层来阻挡激子向发光层外部的扩散。在授予 Forrest 等人的美国专利 6,097,147 和美国专利申请公开 US 2003/02309890 A1 中更详细地描述了阻挡层的理论和用途,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。“阻挡层”是能够提供势垒的层,所述势垒大大抑制了电荷载流子和/或激子通过器件的传输而不必完全阻挡电荷载流子和/或激子。在器件中存在这种阻挡层,能够导致比缺少阻挡层的类似器件高得多的效率。使用阻挡层,以将发射限定在期望的 OLED 区域内。

[0064] 使用保护层,以在随后的制造工艺期间保护下层。例如,用于制造金属或金属氧化物电极的工艺能够损害有机层,且能够使用保护层降低或消除这种损害。保护层能够对于其传输的载流子类型具有高的载流子迁移率,使其不会明显提高器件的操作电压。CuPc、BCP 和多种金属酞菁是能够用于保护层中的材料的实例。能够使用其他材料或材料的组合。保护层的厚度优选足够厚,从而使由于在沉积有机保护层之后发生的制造工艺而对下层造成的损害最低,但保护层不能厚到大大提高器件的操作电压的厚度。能够对保护层进行掺杂以提高其电导率。例如,CuPc 或 BCP 保护层能够掺杂 Li。能够按美国专利申请公开 US 2004/0174116 A1 中所述来使用保护层,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。

[0065] 其中,通过此处的设备和方法沉积的材料包括有机材料、金属材料 and 无机半导体和绝缘体,例如无机氧化物、硫族化物、IV 族半导体、III ~ V 族化合物半导体和 II ~ VI 族

半导体。能够使用如下材料或本领域中已知的其他材料中的任意一种：4,4'-N,N-二吡唑-联苯基 m-MTDATA 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(CBP)；8-三-羟基喹啉铝(Alq₃)；4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(Bphen)；四氟-四氰基-醌二甲烷(F4-TCNQ)；三(2-苯基吡啶)-铱(Ir(ppy)₃)；2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)；铜酞菁(CuPc)；氧化铟锡(ITO)；N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-对二氨基联苯(NPD)；N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-对二氨基联苯(TPD)；1,3-N,N-二吡唑-苯(mCP)；4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃(DCM)；N,N'-二甲基喹吡酮(DMQA)；聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)与聚苯乙烯磺酸酯(PSS)的水分散体；N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-对二氨基联苯(NPB)和在US 2009/0045739A1中所述的其他材料，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处；电子传输材料，如在US 2009/0167162 A1中所述的那些，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处；以及在例如US 2007/0134512 A1中所述的空穴传输材料，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。

[0066] 能够将待转印或另外沉积的材料进行修饰以使其与特别的沉积方法相容。例如，在小分子中能够使用支化或非支化的取代基如烷基和芳基以提高其经溶液加工的能力。能够使用取代基。具有不对称结构的材料比具有对称结构的材料具有更好的溶液加工性能，因为不对称材料能够显示更低的重结晶趋势。能够使用树枝状聚合物的取代基以提高小分子经溶液加工的能力。

[0067] 本发明的方法通常使用热喷射以在衬底上沉积至少一种有机层或其他层。还能够使用通过其他手段如通过真空热蒸镀(VTE)沉积层或另外的层。例如，所述方法能够还包括通过真空热蒸镀在衬底和第一烘烤有机层中的至少一种上沉积至少一种有机材料或其他材料，以形成有机层。能够在热喷射沉积步骤之前和/或之后实施真空热蒸镀步骤。能够使用热喷射、真空热蒸镀、或其他沉积方法的任意组合来构造一个或多个层。例如，能够使用热喷射和真空热蒸镀的组合以沉积缓冲层。能够使用热喷射和真空热蒸镀的组合以构造空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层中的至少一种。

[0068] 能够在惰性气氛中实施沉积步骤和烘烤步骤中的至少一种。也能够在此惰性气氛中实施其他步骤。能够使用任何一种适合的惰性气氛。例如，能够使用包含氮、氩、氦、氙、氪、氙或其任意组合的气氛。还能够使用非惰性气氛。当使用惰性气氛时，其不需要完全呈惰性，且能够包含少量活性分子。

[0069] 用于本发明中的衬底能够是提供期望结构性能的任何一种适合的衬底。所述衬底能够为柔性或刚性的。所述衬底能够为透明、半透明或不透明的。塑料和玻璃为优选的刚性衬底材料的实例。塑料和金属箔为优选的柔性衬底材料的实例。衬底能够包含有助于制造电路的半导体材料。例如，衬底能够包含在其上制造电路并能够控制随后沉积在衬底上的OLED层的硅晶片。能够使用其他衬底材料。能够选择衬底的材料和厚度以获得期望的结构和光学性能。

[0070] 在本发明的方法、设备和系统中，能够使用一个或多个电极。所述电极能够包括阳极或阴极。能够紧邻所述电极形成第一烘烤有机层或另一个层。能够直接在所述电极上形成第一烘烤有机层或其他层。包括第一电极的转印、沉积或其他应用的方法能够还包括将第二电极转印在一个或多个第一烘烤有机层上或在其上沉积的层上，以形成OLED结构。在

第一烘烤有机层与第二电极之间能够沉积至少一个有机层或其他层。

[0071] OLED 通常（但不总是）通过至少一个电极发光，且一个或多个透明电极能够用于有机光电子器件中。例如，能够使用透明电极材料如氧化铟锡（ITO）。能够使用在美国专利 5,703,436 和 5,707,745 中所述的透明顶电极，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。能够使用透明的底电极来代替透明的顶电极或以与透明的顶电极组合的方式使用。对于仅通过一个电极发光的器件，另一个电极不需要是透明的，而是能够包含具有高电导率的厚的且反射性的金属层。类似地，对于仅通过一个电极发光的器件，另一个电极能够为不透明和 / 或反射性的。当电极不需要是透明的时，使用更厚的层能够提供更好的电导率，使用反射性电极能够通过将光反射回到透明电极而提高通过该另一电极的发射光的量。根据本发明，能够制备完全或部分透明的器件，其中两个电极都至少部分透明。在一些实施方式中，能够制造侧发光 OLED 且在这种器件中一个或两个电极能够为不透明的或反射性的。

[0072] 能够由任意适合的材料或材料的组合构造电极、阳极或阴极。根据本发明使用的阳极能够是具有将空穴传输到有机层的足够导电性的任意一种适合的阳极。阳极材料能够包括导电金属氧化物如氧化铟锡（ITO）和氧化铟锌（IZO）、氧化锌铝（AlZnO）和金属。阳极和衬底能够是足够透明的以产生可从 OLED 叠层的阳极侧发光的器件。透明衬底与阳极的组合的实例为商购获得的在玻璃或塑料（衬底）上沉积的 ITO（阳极）。在美国专利 5,844,363 和 US 6,602,540 B2 中描述了柔性且透明的衬底 - 阳极组合，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。阳极能够为半透明、透明、不透明和 / 或反射性的。能够选择阳极的材料和厚度以获得期望的导电和光学性能。当阳极是透明的时，对于特定的材料能够存在厚度范围，由此材料应足够厚以提供期望的电导率，还应足够薄以提供期望的透明度并在某些情况中提供柔性。能够使用其他阳极材料和结构。

[0073] 阴极能够包含本领域中已知的任意一种适合的材料或材料的组合，使得阴极能够传导电子并将其注入器件的有机层中。阴极能够为半透明、透明、不透明和 / 或反射性的。金属和金属氧化物是适合的阴极材料的实例。阴极能够包括单个层，或能够具有复合结构。例如，能够按具有薄的金属层和较厚的导电金属氧化物层的复合阴极来提供阴极。在复合阴极中，用于所述较厚的层的材料能够包括 ITO、IZO 和本领域中已知的其他材料。美国专利 5,703,436、5,707,745、US 6,548,956B2 和 US 6,576,134 B2 描述了阴极的实例，所述阴极包括具有金属如 Mg:Ag 的薄层和叠加的透明的、导电的、溅射沉积的 ITO 层的复合阴极，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。能够使用其他阴极材料和结构。能够将薄膜晶体管（TFT）和 / 或其他电子元件并入 OLED 中，例如与电极相邻地将其并入。

[0074] 能够使用在美国专利申请公开 US 2010/0171780 A1 和 US2008/0311307 A1 中所述的方法和墨实施热喷射印刷，通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。能够使用墨分配器和转印表面如喷嘴，所述墨分配器和转印表面组合起来能够一起构成印刷头。墨分配器能够包括例如喷墨，且能够调整转印表面使其释放出基本干燥或固体形式的材料的膜。能够使用具有任意数量的开口（喷口）的喷墨分配器，所述开口用于向一个或多个转印表面上 / 中喷射液体墨。在启动时，能够从室中喷射墨滴。能够构造用于喷射墨的启动装置（例如能量源或源如热和 / 或机械）使得基本上同时喷射多个液滴。另外，或作为替代，能够构造启动装置使得从各个喷口连续地喷射多个液滴。利用朝向阵列的喷口，将液滴从多个墨容纳室中沉积到单个目标微孔阵列上。与目标微孔阵列相关的多个室中的各个室

能够包括用于向其传送液体墨滴的一个或多个喷口。

[0075] 能够使用的排出装置包括例如在美国专利申请公开US2006/0115585 A1中所述的那些装置,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。用于将有机材料沉积在衬底上的示例性设备能够包括在一端具有转印表面如喷嘴并在另一端具有容器(室)的外壳。所述容器能够包含用于形成 OLED 膜的有机成分。所述有机成分能够为液体、固体或其组合。能够提供热源,以对容器及其容纳物进行加热。例如,热源能够提供加热例如至约 100°C 至约 700°C 的温度。能够以脉冲状方式启动热源或其他加热器,以循环的方式向排出装置提供热量。设备外壳能够任选地包括进口和出口。能够通过用于接收载气(作为交换,能够为传输气体)的凸缘(flange)限定进口和出口。所述载气能够为任意一种适合的气体或例如惰性气体的气体组合,所述惰性气体例如为氮气、氩气或此处所述的其他惰性气体。在外壳内能够形成传送通道,以引导载气的流动。能够放置隔热物,以使得源自热源的热辐射转向,从而保护排出装置和在其中或在其上包含的有机颗粒。不需要使用载气且根据多种实施方式能够不使用载气。在转印表面与衬底之间接近且有利的浓度梯度能够有助于有机或其他材料的转印。

[0076] 用于在衬底上沉积材料的示例性设备能够包括室、多个喷口、转印表面、以及被称作微孔的一个或多个微孔导管。所述室能够以液体形式接收墨并将墨从喷口传递到转印表面。所述墨能够包含例如在载液或溶剂中的悬浮的或溶解的颗粒。这些颗粒能够包含例如单个分子或原子、分子和 / 或原子的聚集体、或其任意组合。所述转印表面能够包括通过隔板隔开的微孔。微孔能够包括其中的微孔材料。接近喷口的转印表面的表面能够将进口端口限定在转印表面上,同时面向远离喷口方向的转印表面的远侧表面能够限定出口端口。接近于转印表面的出口端口放置衬底,以用于接收从其沉积的墨。所述孔能够具有任意适合的尺寸。例如,孔径能够为约 5.0nm 至约 100 μ m。

[0077] 能够向所述室添加加热器,以加热和 / 或分配墨或其他有机材料。能够使用任意适合的加热器如 MEMS 加热器。加热器能够包括可操作地连接到所述室和 / 或喷口的任意一种热能源,以向液体墨提供脉冲能,从而通过各个喷口将液体墨的各个液滴排出。加热器能够以具有一分钟以下持续时间的脉冲的方式传递热。利用具有可变的工作循环和 1kHz 循环频率的方形脉冲将加热器能量化。能够使用加热器的能量对从室传送到排出喷嘴的墨或其他有机材料的量进行计量。除了墨之外,所述室还能够含有用于形成在制造 OLED 或晶体管中所使用的膜或其他层的材料。能够构造喷口,使得在启动分配墨的机制之前,室内的液体的表面张力可防止液体的排出。能够将任意适合的能源连接到所述室,所述能源能够足够的能量以从喷口喷射液体墨的液滴。示例性源包括例如机械和振动源。作为代替或除了加热器之外,还能够使用压电材料。将各个喷口连接到单独的加热器和 / 或压电材料上。例如,设置三个加热元件,每个加热元件用于各个喷口并且接近各个喷口。

[0078] 转印表面或其他排出器件能够包括通过导管或微孔隔开的隔板(或刚性部分)。所述微孔和刚性部分能够共同限定微孔环境。所述微孔环境能够包含多种材料,包括例如微孔氧化铝或硅或碳化硅的固体膜,其都具有微型制造的孔。构造微孔以在将介质恰当地激活(activate)之前防止溶解或悬浮在液体中的材料通过转印表面逃逸。当排出的液体液滴遇到转印表面时,液体利用毛细管作用的辅助而进入微孔中。在启动排出喷嘴之前,墨中的液体能够蒸发,在微孔壁上留下悬浮的或溶解的颗粒的涂层。

[0079] 载液能够包含例如一种或多种溶剂。墨中的液体能够包含具有相对低的蒸气压的一种或多种溶剂。或者、或另外，墨中的液体能够包含具有相对高的蒸气压的一种或多种溶剂。所述一种或多种溶剂能够具有蒸气压，使得在传输和沉积工艺期间，溶剂基本上蒸发并将由载液携带的多个颗粒作为固体颗粒进行沉积。因此，沉积的多个固体颗粒能够包含在衬底上的膜或层。能够使用任意适合的度量标准测量载液中颗粒的浓度。例如，能够将液体墨中的固体含量用作浓度度量。

[0080] 能够通过加热转印表面促进或加速墨中液体的蒸发。例如，能够通过使气体流过转印表面的一个或多个面，将蒸发的液体从室中除去并然后进行收集。取决于期望的应用，微孔能够提供具有几纳米到几百微米最小线性横截面距离 W 的导管（或通道）。取决于期望的应用，包括转印表面或其他排出器件的微孔区域能够采用不同的形状并覆盖不同的区域（例如矩形、L 型、三角形、V 形等），同时典型的最大线性横截面尺寸 DL 为几百纳米到几十或几百毫米。在一个实施方式中， W/D 之比在约 $1/5$ 至约 $1/1000$ 的范围内。

[0081] 能够通过加热器、例如通过喷嘴加热器开动转印表面。能够将加热器放置在接近转印表面处。能够使用任意类型的加热器如 MEMS 加热器。所述加热器能够包括薄的金属膜。所述薄的金属膜能够包含例如铂。当启动时，加热器能够向转印表面提供脉冲热能，其用于将微孔或导管内包含的材料移出。然后从转印表面转印所述材料。在一些实施方式中，脉冲能够在一分钟以下的时间尺度内变化。调整转印表面使得将转印表面上的材料加热至期望一个或多个温度、或一定的温度范围内。例如，加热器能够将转印表面上的材料加热至约 75°C 至约 500°C 、或约 100°C 至约 400°C 范围内的一个或多个温度。

[0082] 能够例如通过汽化、或者通过升华或者通过熔化并然后沸腾，将墨颗粒移出。首先将转印表面上的材料（例如载液中的墨颗粒）加热至例如约 100°C 以蒸发载液。然后将剩余的固体（例如不含或基本不含溶剂的墨颗粒）加热至例如约 300°C ，使其转变为气体。其后，将气体沉积在衬底上，使其凝固。由此形成一个或多个膜。颗粒能够包括例如从单个分子或原子到分子或原子簇、或其组合的任意形式。能够使用连接到转印表面或其他排出器件的任意适合的能源，所述能源能够将转印表面或其他排出器件能量化，以由此将材料从微孔中排出。在一个实施例中，使用了机械（例如振动）能。在本发明的一个实施方式中，作为代替或除了一个或多个加热器之外，能够使用压电材料。

[0083] 根据本发明，能够例如利用具有多个喷口喷墨的印刷头将不含溶剂的材料沉积在衬底上。此外，在具有多个转印表面的设备中排列多个印刷头，各个具有相应的多个喷口喷墨。另外，一个或多个容器能够向印刷头设备的一个或多个室供应液体墨。能够将印刷头与多个容器一起排列，所述多个容器向一个或多个相关的液体容纳室供应墨。通过保持壁能够限定用于接收液体墨的微孔目标阵列，所述保持壁形成限制并以机械限制供应到微孔进口的墨和 / 或其他材料。能够使用定位系统以调节印刷头或印刷头阵列的位置。能够使用衬底定位系统。所述微孔的侧壁能够具有限定的非圆柱形几何结构，例如，其能够为锥形，使得各个微孔的直径在从进口端到出口端的方向上增大。能够设有控制系统以控制具有多个喷口液体容纳室和转印表面的印刷头。

[0084] 不能将本发明限制为沉积有机层，其能够还包括或作为替代包括在衬底上沉积金属材料。能够以基本上为固体的形式沉积所沉积的金属材料。沉积的金属材料能够包括利用溶解或悬浮在溶剂中的有机金属前体材料形成的金属、或溶解或悬浮在溶剂中的金属。

溶解或悬浮在溶剂中的金属能够至少部分包含纳米颗粒,所述纳米颗粒能够涂覆有有机化合物。所述金属能够包括例如金、银、铝、镁或铜。所述金属能够包括多种金属的合金或混合物。这种金属材料可用于许多应用中,例如用作薄膜电极、用作电路元件之间的电连接、以及用于形成钝化的吸收或反射图案。能够使用通过排出设备沉积的金属膜来沉积在电路中使用的电极和电连接,所述电路包括有机电子器件如 OLED、晶体管、光检测器、太阳能电池和化学传感器。能够将有机金属或金属材料传送至转印表面或其他排出器件,并在转印表面激活(activation)时,能够被传送至衬底。能够在将液体从室传送至转印表面、从排出喷嘴传送至衬底之前和/或期间、或在沉积在衬底上之后,实施将有机金属材料转化成金属材料的反应。

[0085] 根据本发明能够将基本上为固体形式的无机半导体或绝缘体材料沉积在衬底上。所述沉积材料能够包含溶解或悬浮在载液中的有机和无机前体材料、或溶解或悬浮在载液中的无机半导体或绝缘体材料。所述溶解或悬浮在液体中的无机半导体或绝缘体材料能够包含(全部或部分地)纳米颗粒,所述纳米颗粒能够涂覆有有机化合物。所述无机半导体或绝缘体能够包括例如 IV 族半导体(例如碳、硅、锗)、III ~ V 族化合物半导体(例如氮化镓、磷化铟、砷化镓)、II ~ VI 族化合物半导体(例如硒化镉、硒化锌、硫化镉、碲化汞)、无机氧化物(例如氧化铟锡、氧化铝、氧化钛、氧化硅)、和硫族化物。所述无机半导体或绝缘体能够包含合金或多种无机化合物的混合物。所述半导体或绝缘体材料能够用于许多应用中,例如用作电极的透明导体、用作电子电路元件中的电连接、用作绝缘和钝化层、以及用作电子或光电器件中的有源层。当集成在一起时,能够将这些层用于电路中,所述电路包括有机电子器件如 OLED、晶体管、光检测器、太阳能电池和化学传感器的。

[0086] 本发明能够使用在美国专利申请公开 US 2010/0201749 A1 中所述的热喷射印刷设备、系统和方法,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。所述热喷射印刷操作包括 OLED 印刷且所述印刷材料能够包含适合的墨组合物。在一个示例性实施方式中,在具有一个或多个室的负载锁定的印刷机外壳处进行印刷工艺。能够通过物理门或流体帘将各个室与其他室隔开。控制器能够调整衬底传输通过所述系统并通过及时打开适当的门对系统进行吹扫。能够使用气动轴承传输衬底,使用多个真空和气体输入端口形成所述气体轴承。也能够使用与用于气体轴承的气体类似或不同的气体,使所述控制器在室内形成非氧化环境。所述控制器还能够通过在衬底基本位于其下时将印刷头能量化,从而控制印刷操作。所述控制器能够通过负载锁定的印刷系统对衬底的位置进行识别并仅在衬底相对于印刷头处于精确位置时从印刷头分配墨。能够使用印刷套准,其是指一种印刷工艺相对于在相同衬底上实施的先前印刷工艺的对齐和尺寸。印刷套准能够包括图案识别。能够对衬底未对齐如平移未对齐、旋转未对齐、放大未对齐和组合未对齐进行校正。

[0087] 本发明能够使用在 2010 年 11 月 29 日提交的美国专利申请 12/954,910 中所述的热喷射印刷设备、系统和方法,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。特别地,通过参考将所述申请的转印构件、材料组成、溶液和悬浮液并入。能够通过向转印表面提供大量液体墨形成 OLED 膜或层。所述液体墨能够定义为含有溶解或悬浮的膜材料的承载流体。借助于微型图案结构,能够将液体墨组织起来在转印表面上形成指定图案。能够将转印表面能量化以基本上蒸发承载流体,以在转印表面上形成干膜材料。能够将所述膜材料从转印表面转印到衬底上,使得膜材料以基本上为固相的形式沉积。沉积到衬底上的膜材料能

够具有图案形状或能够为在整个沉积区域上的均匀涂层。

[0088] 液体墨的实例为溶解或悬浮在承载流体中的膜材料。液体墨的另一个实例是在液相中的纯膜材料,如在环境系统温度下为液体的膜材料或保持在高温下以使得膜材料形成液体熔融物的膜材料。固体墨的实例为包含膜材料的固体颗粒的墨。固体墨的另一个实例是分散在固载中的膜材料。气态蒸气墨的实例为汽化的膜材料。气态蒸气墨的另一个实例为分散在载气中的汽化的膜材料。所述墨能够作为液体或固体沉积在转印表面上,且这种相能够与传送期间墨的相相同或不同。在一个实施例中,能够将膜材料作为气态蒸气墨进行传送并以固相形式沉积在转印表面上。在另一个实施例中,能够将膜材料作为液体墨进行传送并以液相形式沉积在转印表面上。能够以仅沉积膜材料而不沉积载体材料的方式将墨沉积在转印表面上;还能够以膜材料以及一种或多种载体材料沉积的方式来沉积墨。

[0089] 能够使用和/或调节如此处所述的一个或多个参数如墨浓度、沉积(转印/聚集)速率、质量沉积速率、烘烤温度和/或烘烤时间,使得第一烘烤有机层或其他层具有结晶特征。能够实现任意期望的结晶度的规模、类型或程度。例如,能够实现微晶或纳米晶。层能够包括一个或多个结晶区域和无定形区域。相对于给定层或其选定部分的重量或体积的重量百分比或体积百分比,形成的有机层能够具有小于1.0%、约1.0%至约100%、约5.0%至约90%、约20%至约70%、约30%至约60%、或约40%至约60%的结晶度百分比。能够通过任意适合的手段测量或表达层的结晶度。例如,能够通过晶粒度测量结晶度。

[0090] 有机层或其他层的结晶度能够具有小于约0.5nm、约0.5nm至约500 μ m、约10nm至约250 μ m、约50nm至约100 μ m、约100nm至约10 μ m、约500nm至约5.0 μ m、或约200nm至约1.0 μ m的晶粒度。本发明提供了形成有机发光器件的结晶有机层的方法。所述方法能够包括施加步骤、能量化步骤、转印步骤和烘烤步骤。例如,图6是根据本发明形成有机发光器件的结晶有机层的方法210的流程图。显示了施加步骤220,然后是能量化步骤230、转印步骤240以及烘烤步骤250。能够将液体墨施加到用于形成有机发光器件的层的转印表面上。所述液体墨定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。将转印表面能量化以基本上蒸发载流流体并在转印表面上形成干膜有机材料。所述干膜有机材料能够具有玻璃化转变范围。能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到衬底上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上。所述转印表面能够位于距转印期间的衬底约10.0 μ m至约10.0mm的距离处。能够沉积干膜有机材料以在约0.1nm/秒至约1.0mm/秒的速率下增大层厚度,从而在衬底上形成预烘烤的有机层。能够在从玻璃化转变范围到高于所述玻璃化转变范围的烘烤温度下将预烘烤有机层进行烘烤,以形成有机发光器件的结晶有机层。所述结晶有机层的电导率能够为约 1.0×10^{-9} S/m至约 1.0×10^{-7} S/m。

[0091] 向一个或多个层提供结晶度是有利的,因为结晶度能够提高层的电导率。结晶度对于与OLED叠层的电极相邻的层特别有利。能够向空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层或阻挡层中的一个或多个提供结晶度。结晶层或任意其他层能够具有任意适合的电导率。例如,电导率能够小于约 1.0×10^{-9} S/m、约 1.0×10^{-9} S/m至约 1.0×10^{-7} S/m、约 2.5×10^{-9} S/m至约 7.5×10^{-8} S/m、约 5.0×10^{-9} S/m至约 5.0×10^{-8} S/m、约 7.5×10^{-9} S/m至约 1.0×10^{-8} S/m、或大于 1.0×10^{-7} S/m。能够通过改变层的性能来改变电导率几个数量级。例如,能够使用向有机层中添加杂质来将层的电导率从 10^{-9} S/m变至 10^{-1} S/m。

[0092] 能够使用和 / 或调节如此处所述的一个或多个参数如墨浓度、沉积 (转印 / 聚集) 速率、质量沉积速率、烘烤温度和 / 或烘烤时间, 使得第一烘烤有机层或其他层具有多孔特征。对于 OLED 显示器, 多孔特征对于层是有利的, 因为其能够降低层的折射率并使得折射率接近衬底如玻璃衬底的折射率。对于多孔有机层能够提供任意适合的折射率。所述有机多孔层的折射率能够为小于约 1.01、约 1.01 至约 1.60、约 1.10 至约 1.50、约 1.20 至约 1.40、约 1.25 至约 1.35、或大于约 1.60。所述第一有机层或其他层的折射率能够为在半透明衬底的折射率与第二有机层的折射率之间的中间值。例如, 半透明衬底的折射率能够为约 1.01 至约 1.55 且第二有机层的折射率能够为约 1.60 至约 5.01。

[0093] 本发明还提供了一种有机发光器件。所述器件能够包括第一电极、结晶有机层、发光层和第二电极。能够在第一电极上并以与第一电极电连接的方式设有结晶有机层且所述结晶有机层能够显示约 $1.0 \times 10^{-9} \text{S/m}$ 至约 $1.0 \times 10^{-7} \text{S/m}$ 的电导率。能够在所述结晶有机层上并以与所述结晶有机层电连接的方式设有发光层。所述发光层能够包含在发射波长下发光的发光有机材料。能够在发光层上并以与所述发光层电连接的方式设有第二电极。

[0094] 图 7 是显示根据本发明的 OLED 叠层的示意图, 其中能够使用热喷射印刷的低折射率的空穴传输材料 (HTM) 层作为出光层构造所述 OLED 叠层。使用低折射率 HTM 层以注入和 / 或传输电荷并出光。纳米孔层 (np-HTM) 具有比 “ α -HTM” 层更小的折射率, 能够将其表达为 $n(\alpha\text{-HTM}) > n(\text{np-HTM})$ 。所述叠层包括阳极 82、纳米孔 HTM 层 109、 α -HTM 层 105、HTL 91、EML 95、EIL 96 和阴极 98。

[0095] 本发明提供了降低有机层的折射率的方法。所述方法包括施加步骤、能量化步骤和转印步骤, 能够将所述步骤一起进行重复以多次施加多种液体墨。例如, 图 8 是根据本发明降低有机层折射率的方法 310 的流程图。显示了施加步骤 320, 然后是能量化步骤 330 和转印步骤 340。也显示了第二施加步骤 350, 然后是第二能量化步骤 360 和第二转印步骤 370。能够将液体墨施加到转印表面用于形成有机发光器件的层。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。能够将转印表面能量化, 以基本上蒸发载流流体并在转印表面上形成干膜有机材料。能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到布置在半透明衬底上的半透明电极上, 使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在半透明电极上。转印表面能够位于距转印期间的衬底约 $10.0 \mu\text{m}$ 至约 10.0mm 的距离处。能够沉积干膜有机材料以在小于约 100nm/秒 的速率下增大层厚度, 从而形成第一有机层。然后, 能够将第二液体墨施加到第二转印表面或相同的第一转印表面上。所述第二液体墨能够定义为载流流体和用于形成有机发光器件的层的溶解或悬浮的成膜有机材料。能够将第二转印表面能量化, 以基本上蒸发载流流体并在第二转印表面上形成第二干膜有机材料。能够将第二干膜有机材料从第二转印表面转印到第一有机层上, 使得第二干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积。能够沉积干膜有机材料以在约 0.1nm/秒 至约 1.0mm/秒 的速率下增大层厚度, 从而形成第二有机层。第一有机层的折射率能够是在半透明衬底的折射率与第二有机层的折射率之间的中间值。

[0096] 根据本发明, 能够通过远离衬底表面如距大于约 $200 \mu\text{m}$ 的距离处进行印刷, 在 ITO (阳极) 顶上首先沉积多孔缓冲层。所述大距离使得超饱和有机蒸气冷凝并使得分子在到达衬底之前在自由空间内聚集。然后, 在更近的间隙处如在小于约 $100 \mu\text{m}$ 的距离处进行沉积步骤, 使得膜致密。底部多孔层能够显示更低的折射率 (相对于孔隙率的 %), 而顶部

致密层足够粗糙以提高电荷传输并注入 EML 中。总器件效率提高。使用这种构造的示例性叠层示于图 7 中。孔隙率能够为例如纳米孔和 / 或微孔。

[0097] 如此处所述,能够使用和 / 或调节一个或多个参数如墨浓度、沉积 (转印 / 聚集) 速率、质量沉积速率、烘烤温度和 / 或烘烤时间,使得第一烘烤有机层或其他层具有粗糙特征。向 OLED 的一个或多个层提供粗糙特征是有利的,因为其能够促进光的散射并且考虑到施加的电流或电压以及离开 OLED 的光的量导致亮度效率提高。例如,层能够具有任意期望的粗糙度,从而当将所述层并入 OLED 叠层或显示器中时实现特定的亮度效率。这种 OLED 能够显示约 1.01 至约 2.0、约 1.10 至约 1.90、约 1.20 至约 1.80、约 1.30 至约 1.70、约 1.40 至约 1.60、或大于约 2.0 的亮度效率。使用本发明的一种或多种方法将粗糙的有机层并入 OLED 中,能够以期望的因子来提高亮度。

[0098] 本发明提供了提高有机发光器件中的光散射的方法。所述方法能够包括施加步骤、能量化步骤、转印步骤和沉积步骤。例如,图 9 是根据本发明提高有机发光器件中光散射的方法 410 的流程图。显示了施加步骤 420,然后是能量化步骤 430、转印步骤 440 和沉积步骤 450。能够将液体墨施加到转印表面上以形成有机发光器件的层。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。能够将转印表面能量化,以基本上蒸发载流流体,并在转印表面上形成干膜有机材料。能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到衬底上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上。其中转印表面位于距衬底小于约 200 μm 的距离处。能够沉积转印的有机膜材料以在约 0.1nm/秒至约 1.0mm/秒的速率下增大层厚度。能够在约 1.0ng/秒至约 100 μg /秒的质量沉积速率下沉积转印的有机膜材料,以形成多层的粗糙有机层。所述多层的粗糙有机层能够包括约 2 个子层至约 20 个子层并能够具有约 5.0nm 至约 1.0 μm 的粗糙度,所述粗糙度为在面积 10 μm^2 中表面厚度偏差的总和的均方根。能够在多层的粗糙有机层上沉积发光材料以形成发光层并形成有机发光器件叠层。所述有机发光器件叠层能够显示约 1.01 至约 2.0 的亮度效率。

[0099] 本发明提供了有机发光器件叠层。所述叠层能够包括衬底。所述叠层能够包括在衬底上形成的干膜有机材料层,且其包括约 2 个子层至约 300 个子层、面对衬底的第一表面和与所述第一表面相反的第二表面。例如,所述多层的粗糙有机层能够包括约 2 个子层至约 100 个子层、或约 2 个子层至约 20 个子层。当各个子层包括单分子层时,所述多层的粗糙有机层能够包括约 2 个子层至约 300 个子层、约 10 个子层至约 200 个子层、或约 50 个子层至约 150 个子层。所述多层的粗糙有机层的厚度能够是例如约 2nm 至约 300nm、约 20nm 至约 200nm、或约 50nm 至约 150nm。所述叠层能够包括在干膜有机材料层上方的发光层,以使干膜有机材料层在衬底与发光层之间。所述发光层能够包含在发射波长下发光的发光有机材料。所述第二表面能够显示约 1.0nm 至约 1.0 μm 如约 5.0nm 至约 500nm 的表面粗糙度,所述表面粗糙度为在面积 10 μm^2 中表面厚度偏差的总和的均方根。所述有机发光器件叠层能够显示约 1.01 至约 2.0 的亮度效率。

[0100] 本发明能够使用在如下中所述的设备、系统、方法、墨、有机材料、无机材料、膜、层、电极和 / 或薄膜晶体管 (TFT) 中的一种或多种:美国专利 5,405,710、US 6,811,896 B2、US 6,861,800 B2、US6,917,159 B2、US 7,023,013 B2 和 US 7,247,394 B2;美国专利申请公开 US 2006/0115585 A1、US 2007/0286944 A1、US 2008/0238310 A1、US2008/0311289 A1、US 2008/0311307 A1、US 2009/0115706 A1、US2009/0220680 A1、US 2010/0171780 A1、

US 2010/0188457 A1、US2010/0201749 A1 和 US 2011/0008541 A1 ;2010 年 11 月 29 日提交的美国专利申请 12/954,910 ;Geffroy 等人, " Organic light-emitting diode(OLED) technology :material devices and display technologies, " Polym., Int., 55 : 572-582(2006) ;Chin, " Effective hole transport layer structure for top-emitting organic light emitting devices based on laser transfer patterning, " J. Phys. D : Appl. Phys. 40 :5541-5546(2007) ;Huang 等人, " Reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices" (2008) ;Lee 等人, " Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode, " Bull. Korean Chem. Soc, 2005, 第 26 卷, 9 号 ;Organic Electronics :Materials, Processing, Devices, and Applications, (So, ed.), CRC Press New York(2010) ;Bulovic 等人, Phys., Rev. B 58 :3730(1998) ;以及 Lee 等人, Appl. Phys. Lett. 92(2008) 033303, 通过参考将所述文献以其完整的形式并入此处。

[0101] 将微腔用于 OLED 器件中显示降低了发射带宽并提高了发射的颜色纯度或色度, 参见例如美国专利 US 6,326,224 B1, 通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。微腔还能够明显改变源自 OLED 器件的发射的角分布。能够使用本发明的一种或多种方法形成一种或多种 OLED 微腔。能够使用和 / 或调节如此处所述的一个或多个参数如墨浓度、沉积 (聚集) 速率、质量沉积速率、烘烤温度和 / 或烘烤时间, 以形成 OLED 微腔。能够通过应用有机缓冲层调节微腔的长度和深度。所述有机缓冲层能够包括此处所述的任意一种热喷射形成的层。所述 OLED 微腔包括发光层和第一、第二反射电极。所述发光层能够与第一反射电极隔开第一距离并与第二反射电极隔开第二距离。能够将所述第一和第二距离最优化以使得运行期间微腔的亮度最大化。在构造 OLED 微腔中, 沉积步骤能够包括在第一反射电极上直接沉积第一有机缓冲层、或其他层。所述第一有机发射层能够包括缓冲层或被直接沉积在缓冲层上。所述第一有机缓冲层或其他层能够包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层中的至少一种。

[0102] 图 10A 和 10B 是法布里 - 珀罗 (FP) 微腔的基本模式的示意图, 其中 $m = 1$, 对应的共振波长等于 $\lambda = 2n$ 。其他波长因腔内重排的光学模式密度而受到抑制。简单的共平面 FP 微腔能够具有由图 10A 中的箭头所示的一对反射镜面 R 和间隔 d。这种腔的共振条件应满足公式 (对于光学模式)。当腔的间隔 d 翻倍时 ($m = 2$ 或 $= \lambda / n$), 存在一种与两个反射体之间的发射曲线 (驻波) 重叠的模式。对于这种情况, 镜面距离等于一个波长 (发射光谱的峰值波长)。在此情况中, 发射不仅由 FP 微腔的间隔来确定, 还因腔的驻波效应而强烈依赖于两个反射体内的有源层的位置。

[0103] 图 11 是根据本发明能够实现的法布里 - 珀罗 (FP) 微腔模式 ($m = 2$) 的示意图。图 11 显示, 驻波的最低磁场强度在腔的中心处 (在节点处)。

[0104] 图 12 是根据本发明的器件叠层的示意图并显示了在微腔腹点位置处用于提高发光的发光层 (EML)。所述叠层包括玻璃衬底 81、阳极 82、HIL 84、一个或多个 HTM 层 100、HTL 90、EML 94、ETL 96 和阴极 98。将叠层几何结构与法布里 - 珀罗微腔对准, 使得 EML 94 与微腔的腹点对准且阴极 98 充当金属反射体。如果发光层 (EML) 位于中心 / 节点处, 则其发射受到抑制。另一方面, 如果 EML 位于其中驻波场强度为最大的腹点 (所示的) 处, 则能够提高发射。基于这种简单模式和微腔间隔 d, 两个反射体之间的 EML 位置都能够强烈影响光

发射特征,包括发光色度及其亮度,由此限定了微腔效应。

[0105] 在 HTL 的厚度变化时,调节的空穴传输层 (HTL)/空穴注入层 (HIL) 能够有效地使衬底平滑并影响发射光谱,包括微腔效应。在图 13 和表 1 中给出了使用微腔模型来调节发射光谱(颜色)和发光强度(亮度)的实例。使用热喷射沉积技术来印刷空穴注入层 II (HIL2) 且其厚度为 0nm 至 120nm。图 13 是显示根据本发明的蓝色 OLED 发光色度作为 HIL2 厚度 (xnm) 的函数的图。在 HIL2 的厚度增大时,在其发射光谱(或 CIE 坐标)中观察到圆形图案,因为在 HIL2 的层厚度增大时,已经将微腔中的共振光模式从基本模式 ($m = 1$) 移到第二谐波模式 ($m = 2$)。

[0106] 表 1

[0107]	HIL2 的厚度 (nm)	CIE-x	CIE-y
	0	0.134	0.170
	15	0.134	0.192
	35	0.135	0.208
	65	0.138	0.227
	71	0.144	0.207
	100	0.143	0.170
	110	0.139	0.156
	120	0.135	0.163

[0108] 本发明提供了形成有机发光器件的微腔的方法。所述方法能够包括施加步骤、能量化步骤、转印步骤和沉积步骤。例如,图 14 是根据本发明形成有机发光器件的微腔的方法 510 的流程图。显示了施加步骤 520,然后是能量化步骤 530、转印步骤 540、沉积步骤 550 和第二沉积步骤 560。能够将液体墨施加到转印表面上以形成有机发光器件的层。所述液体墨能够定义为载流流体和溶解或悬浮的成膜有机材料。能够将转印表面能量化,以基本上蒸发承载流体,并在转印表面上形成干膜有机材料。能够将所述干膜有机材料从转印表面转印到衬底上,使得干膜有机材料以基本上为固相的形式沉积在衬底上。结果是形成第一有机缓冲层。所述衬底能够包括第一反射电极。所述转印表面能够位于距转印期间的衬底约 10.0 μm 至约 10.0mm 的距离处。能够沉积干膜有机材料以在约 0.1nm/秒至约 50nm/秒的速率下增大层厚度。

[0109] 能够在第一有机缓冲层上方沉积发光有机材料以形成发光层,使得第一有机缓冲层位于衬底与发光层之间。所述发光有机材料能够在发射波长下发光。能够在发光层上方沉积第二反射电极,使得发光层位于第一反射电极与第二反射电极之间,并形成 OLED 微腔。第一和第二反射电极中的至少一个能够是半透明的。所述第一反射电极和第二反射电极能够彼此隔开一定距离。所述距离能够与微腔的深度相对应。能够构造微腔的深度以实现发光有机材料的发射波长的共振发射。

[0110] 本发明提供了有机发光器件的微腔。所述微腔能够包括衬底、干膜有机材料层、发光层和第二反射电极。所述衬底能够包括第一反射电极。能够在所述衬底上形成所述干膜有机材料层,且其包括面对衬底的第一表面和与所述第一表面相反的第二表面。能够设有在干膜有机材料层上方的发光层,使得干膜有机材料层在第一反射电极与发光层之间。所述发光层能够包含在发射波长下发光的发光有机材料。能够设有在发光层上方的第二反射

电极,使得发光层在第一反射电极与第二反射电极之间。所述第二表面能够显示约 1.0nm 至约 1.0 μm、如约 5.0nm 至约 500nm 的表面粗糙度,所述表面粗糙度为在面积 10 μm² 中表面厚度偏差的总和的均方根。所述有机发光器件叠层能够显示约 1.01 至约 2.0 的亮度效率。第一和第二反射电极中的至少一个能够为半透明的。所述第一反射电极和第二反射电极能够彼此隔开一定距离。所述距离能够与微腔的深度相对应,能够构造微腔的深度以实现发光有机材料的发射波长的共振发射。

[0111] 在本发明的微腔和方法中能够使用相同的任意一种微腔或特征,例如包括在如下中所述的:美国专利 5,405,710、US 6,861,800 B2、US6,917,159 B2、US 7,023,013 B2 和 US 7,247,394 B2;美国专利申请公开 US 2007/0286944 A1 和 US 2009/0115706 A1;Huang 等人, " Reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices " (2008);Lee 等人, " Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode, " Bull.Korean Chem. Soc,2005,第 26 卷,9 号;Wu 等人, " Microcavity Effects in Organic Light-Emitting Devices, 第 9 章,265-292 页,在 Organic Electronics: Materials, Processing, Devices, and Applications 中,(So, ed.), CRC Press New York(2010);Bulovic 等人, Phys., Rev. B 58 :3730(1998);以及 Lee 等人, Appl. Phys. Lett. 92(2008)033303,通过参考将所述文献以其完整的形式并入此处。

[0112] 微腔能够并入一个或多个四分之一波长的叠层(QWS)。QWS 是使高指数和低指数介电薄膜交替的多层叠层,各个介电薄膜具有四分之一波长的厚度。能够调节 QWS 以在期望的波长范围内具有高反射性、低透射率和低吸收。

[0113] 透明导电相层的使用是任选的。如果使用透明的导电相层,能够选择透明导电相层和有机 EL 介质结构的结合厚度,以对微腔 OLED 器件进行调整,从而在指定波长下具有共振。例如,这种指定的波长能够与从根据本发明构造的微腔 OLED 器件中发射的红、绿或蓝色光中的一种的中心波长相对应。所述厚度能够满足如下公式:

$$[0114] \quad 2 \sum n_1 L_i + 2 N_s L_s + (Q_{m1} + Q_{m2}) \lambda / 2 \pi = m \lambda$$

[0115] 其中 n_i 为折射率且 L_i 为有机 EL 介质结构中第 i 个子层的厚度, n_s 为折射率, L_s 为透明导电相层的厚度,其能够为零, Q_{m1} 和 Q_{m2} 分别为在两个有机 EL 介质结构金属电极界面处的相位位移,其单位为弧度, λ 为器件所发射的指定波长,且 m 为非负整数。从便于制造考虑和为了颜色的纯度,优选对于蓝色像素 m 等于 1 且对于绿色和红色像素 m 等于 0 或 1。

[0116] 阳极与阴极之间的距离有助于确定微腔的共振波长。共振波长,更特别地,共振强度以及所得的器件的效率,也取决于 EML 与两个电极中的各个电极之间的距离。特别地,为了优化器件的性能,电极与 EML 的中心点之间的距离能够大致满足如下公式:

$$[0117] \quad 2 \sum n_1 L_s + Q_{m1} \lambda / 2 \pi = m_0 \lambda$$

[0118] 其中 n_i 为折射率且 L_i 为有机 EL 介质结构中第 i 个子层的厚度, Q_{m1} 为在有机 EL 介质结构金属阴极界面处的相位位移,其单位为弧度, λ 为器件所发射的指定波长,且 m_0 为非负整数。

[0119] 为了通过透光金属电极来使光的吸收最小化,能够在透光电极与衬底之间使用高折射率的吸收下降层。所述吸收下降层能够在透光电极内降低由光波产生的电场,并吸收

光波。为了更好地近似,能够通过具有反射回的光波的电场,使其破坏性地干扰并由此部分抵消通过器件的光的电场而实现这种结果,所述反射回是从这种吸收下降层与衬底之间的界面反射回。对于折射率比衬底更高的吸收下降层,大致满足如下公式:

$$[0120] \quad 2n_A L_A + n_T L_T = (m_A + 1/2) \lambda$$

[0121] 其中 n_A 和 L_A 分别为吸收下降层的折射率和厚度, n_T 和 L_T 分别为透光金属底电极的折射率和厚度的实数部分,且 m_A 为非负整数。 m_A 的值能够与实际的一样小,例如约 0 至约 2。当使用折射率更高的材料时,吸收下降层的有利效果通常更高。

[0122] 提供如下实例以显示本发明的本质。然而应当理解为不能将本发明限制为在这些实施例中所述的具体条件或细节。

[0123] 具体实施例

[0124] 实施例 1

[0125] 该实施例显示了根据本发明的 OLED 组件的功能和优异性能及其制造方法。对于 100nm 厚的膜,在 100Hz 下在 1.2% 的墨浓度下施加 2 滴墨(约一万亿分之 12 升)。装载温度为 150°C。使用约 250°C 的沸腾温度并持续约 200 毫秒至约 1.0 秒的时间段。然后,使用 250°C ~ 380°C 的温度斜坡并持续约 200 微秒至 800 微秒的时间段以蒸发固体。然后使用 350°C ~ 900°C 的清洁温度。印刷间距为约 50 μ m。发现原位沉积的膜看起来模糊且 AFM 表面粗糙度大于 5.0nm。在氮气环境中的加热板上,在约 150°C 至约 200°C 下将印刷膜后烘烤约 10 秒至约 5.0 分钟。原子力显微镜 (AFM) 数据确认,表面粗糙度下降至 2nm 以下。

[0126] 此处所述的设备、系统和方法在本质上是示例性地,能够使用其他材料和结构。能够通过将以不同方式描述的多种层进行合并实现功能性 OLED,或从例如设计、性能和成本因素考虑,能够完全省略层。还能够包括未具体描述的其他层。能够使用具体描述的之外的材料。尽管此处提供的许多示例性实施方式描述了作为包含单一材料的多种层,但是应当理解为能够使用材料的组合如主体和掺杂剂的混合物,更通常使用混合物。此外,所述层能够具有多个子层。此处对于多种层给出的名称不是严格限制性的。例如,能够将向发光层内传输空穴并注入空穴的空穴传输层描述为空穴传输层或描述为空穴注入层或描述为 HTL/HIL。能够将 OLED 描述为具有布置在阴极与阳极之间的“有机层”。这种有机层能够包括单个层、或能够还包括如此处所述的不同有机材料的多个层。

[0127] 还能够使用未描述的材料、系统和方法,例如由聚合物材料构成的 OLED (PLED),其包括在美国专利 5,247,190 中所述的,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。作为另外的实施例,能够使用具有单个有机层的 OLED。能够对 OLED 进行堆叠,例如在 Forrest 等人的美国专利 5,707,745 中所述的,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。例如,衬底能够包括成角度的反射表面以改进出光,例如在 Forrest 等人的美国专利 6,091,195 中所述的台式结构和 / 或在 Bulovic 等人的美国专利 5,834,893 中所述的坑结构,通过参考将所述专利以其完整的形式并入此处。

[0128] 尽管通过热喷射来沉积至少一个层,但是能够通过任意适合的方法替代或另外地沉积任意一个层。对于有机层,方法能够包括热蒸镀法、例如在美国专利 6,013,982 和 6,087,196 (通过参考以其完整的形式并入此处) 中所述的喷墨法、例如 Forrest 等人的美国专利 US 6,337,102B1 (通过参考以其完整的形式并入此处) 中所述的有机气相沉积 (OVPD) 法、以及例如在美国专利 US 7,431,968 B1 (通过参考以其完整的形式并入此处) 中

所述的有机蒸气喷印 (OVJP) 法。OVPD 是单独的且是与此处所述的热喷射沉积技术明显不同的技术。其他适合的沉积方法能够包括旋涂和其他基于溶液的方法。优选在氮气或其他惰性气氛中实施基于溶液的方法。对于其他层, 其他方法包括热蒸镀。能够使用的形成图案的方法包括通过掩模进行的沉积、例如在美国专利 6, 294, 398 和 6, 468, 819 (通过参考以其完整的形式并入此处) 中所述的冷焊、以及与例如喷墨和 OVJP 的沉积法相关的形成图案。

[0129] 能够将根据本发明制造的器件并入多种消费者产品如平板显示器、计算机监视器、电视机、广告牌、用于室内或户外照明和 / 或信号的光、抬头显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、蜂窝电话、个人数字助理 (PDA)、膝上型计算机、数字照相机、可携式摄像机、探视镜、微型显示器、车辆、大面积墙壁、剧场或体育馆屏幕、或信号中。多种控制机制能够用于控制根据本发明制造的器件, 包括被动矩阵和主动矩阵控制机制。除了 OLED 之外, 此处所述的设备、方法和系统能够应用于其他器件中。这种其他应用的实例包括光电器件如有机太阳能电池和有机光检测器、以及有机器件如有机晶体管。

[0130] 根据本发明的 OLED 中微腔的利用能够提供如下优势: 通过光谱变窄来改进颜色纯度、提高 EML 的效率和亮度、并形成有机激光器。能够调节微腔的深度以获得期望波长的激光。在微腔内发生模拟发射以产生相干光。电极能够设有期望大小和形状的孔以使得激光束离开所述微腔。

[0131] 尽管此处已经显示并描述了本公开的实施方式, 但是本领域技术人员应理解, 仅通过实施例来提供这些实施方式。对本领域技术人员而言, 在不背离本公开的条件可发生大量变化、改变和取代。应当理解为在本公开的实践中能够使用对此处所述的本公开的多种替代。

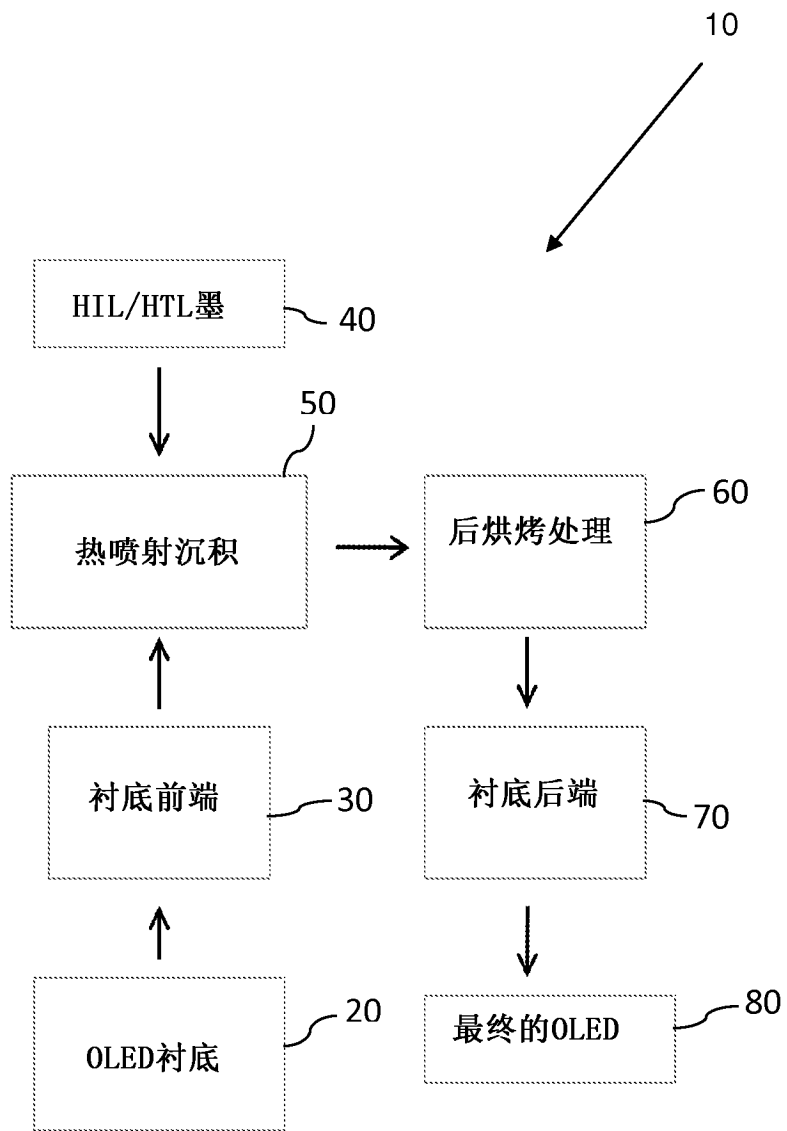


图 1

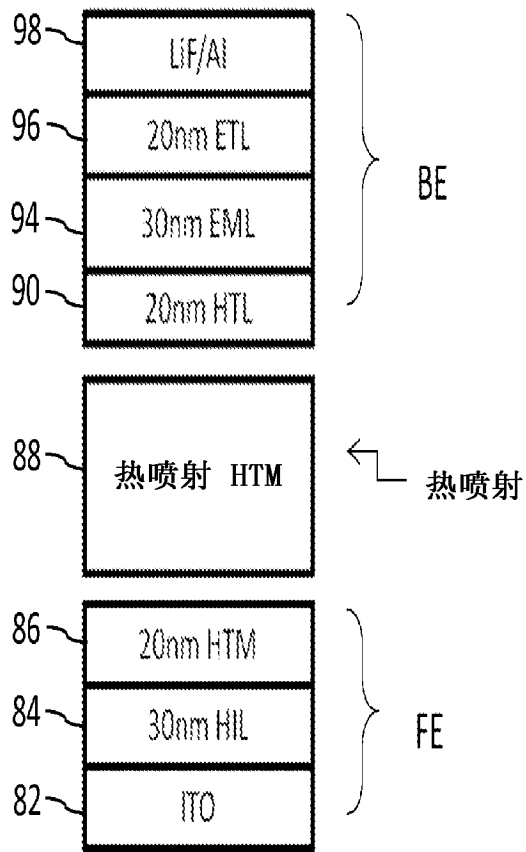


图 2A

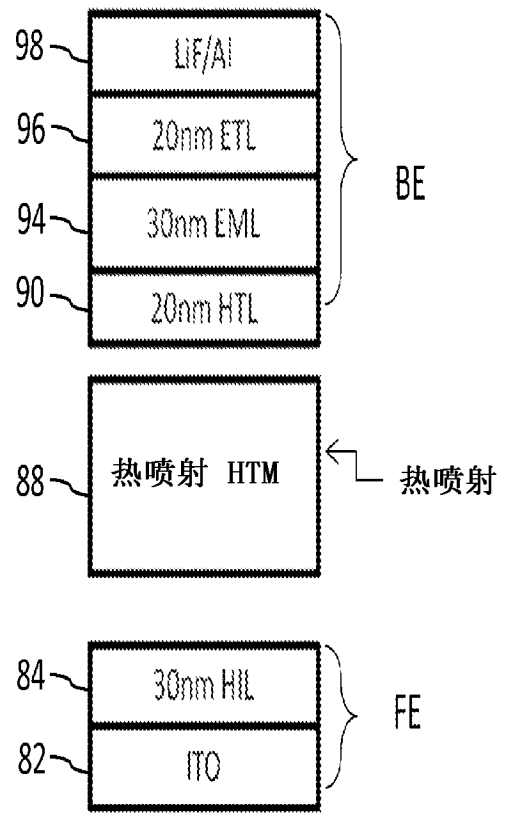


图 2B

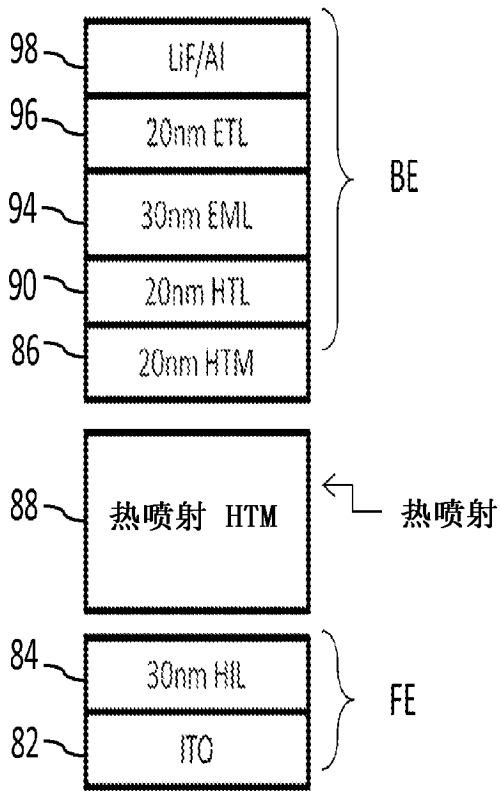


图 2C

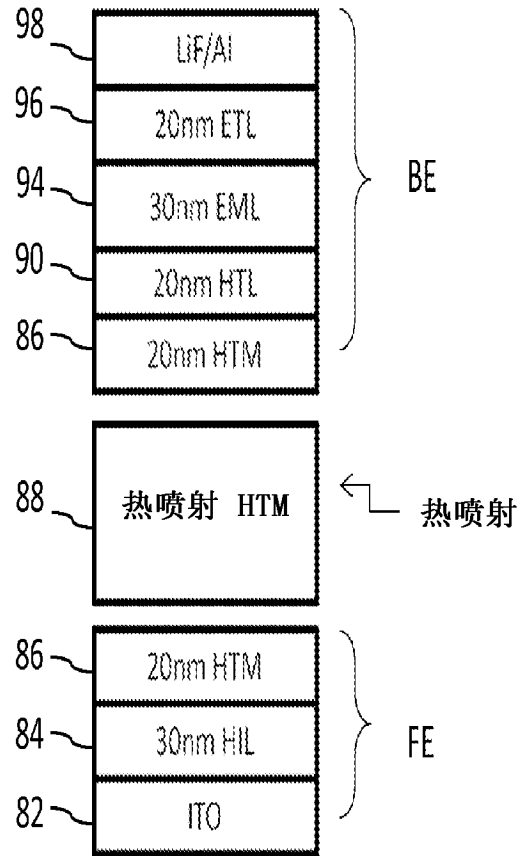


图 2D

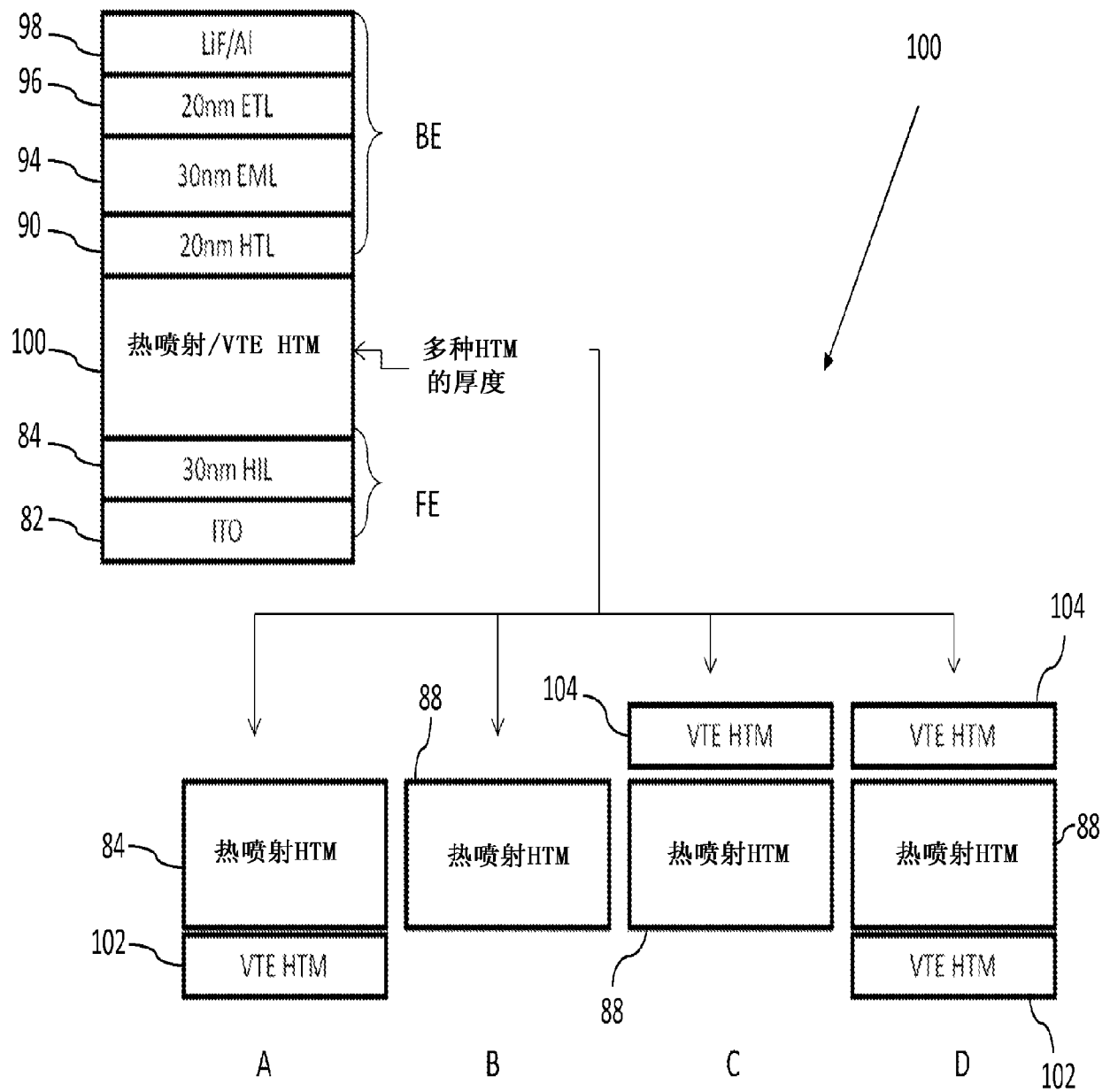


图 3

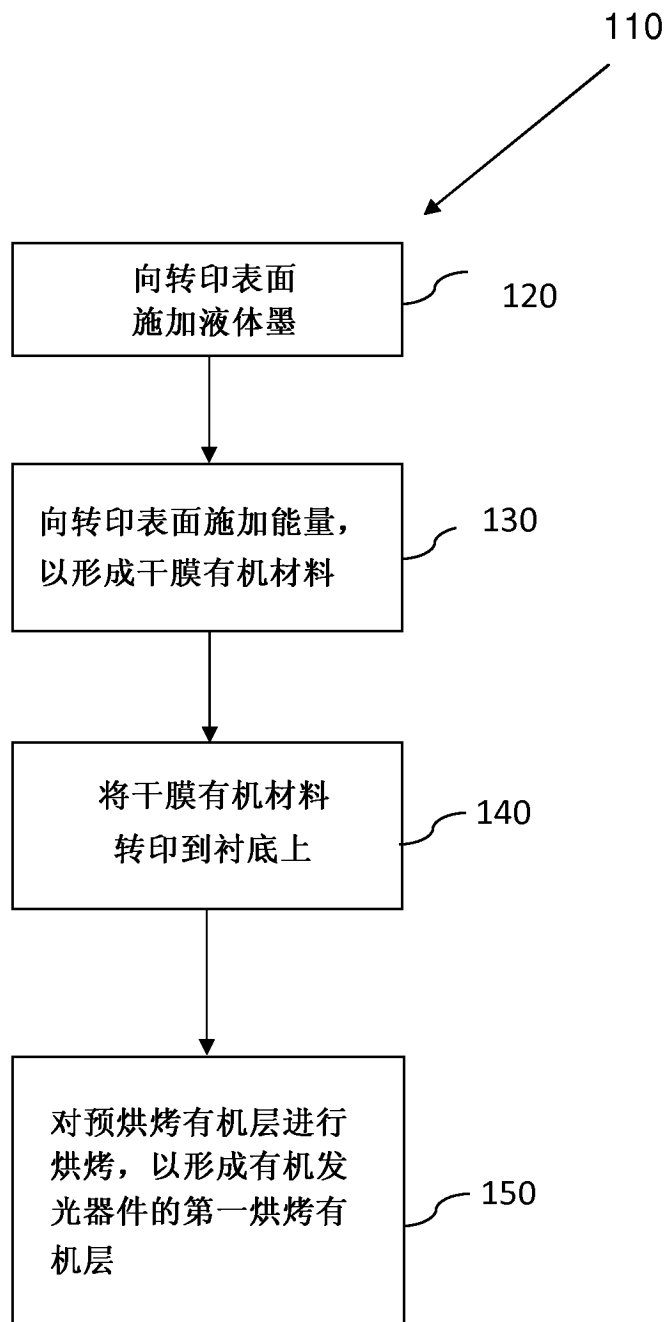


图 4

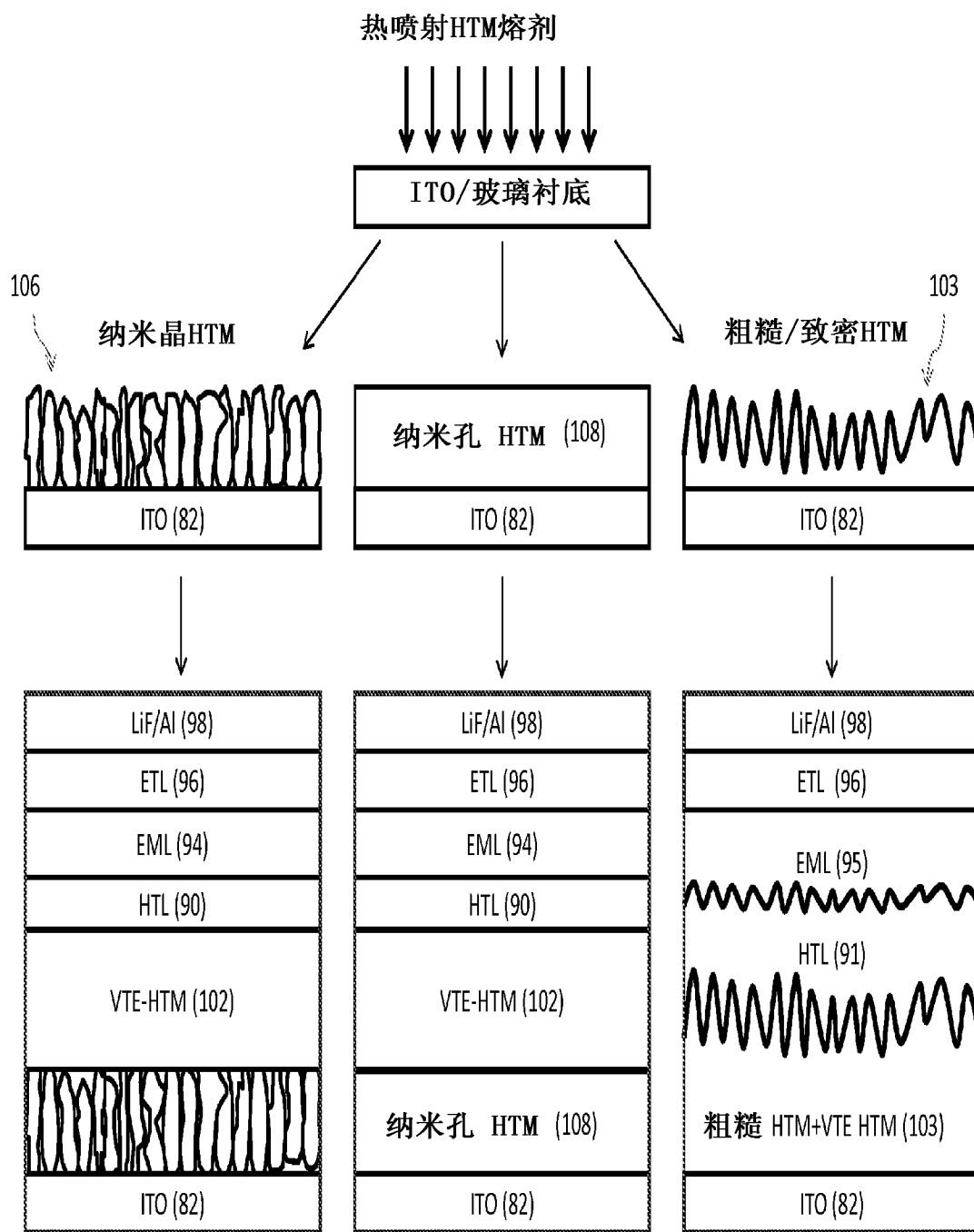


图 5

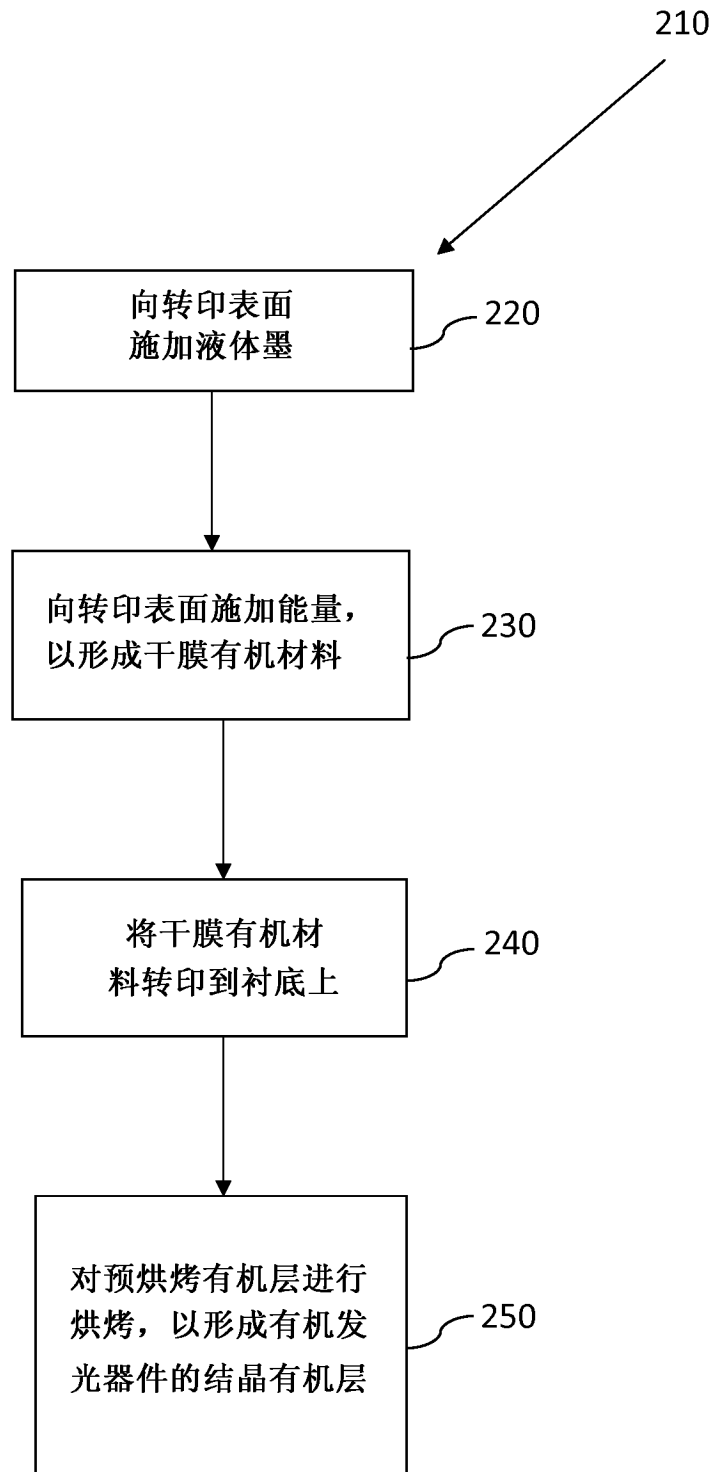


图 6

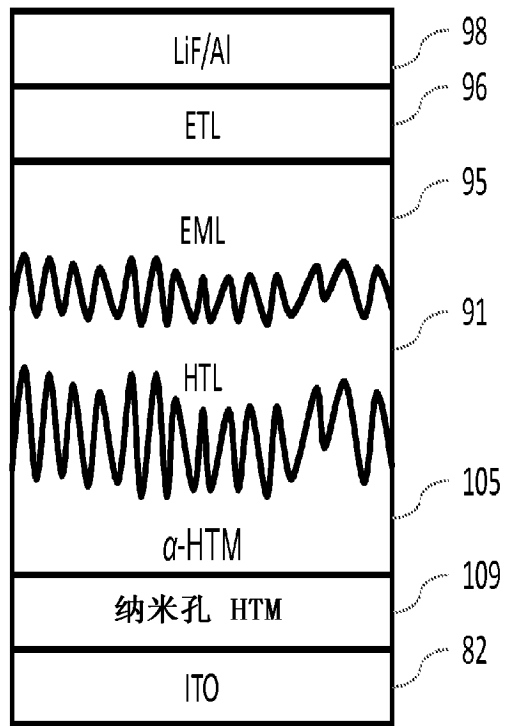


图 7

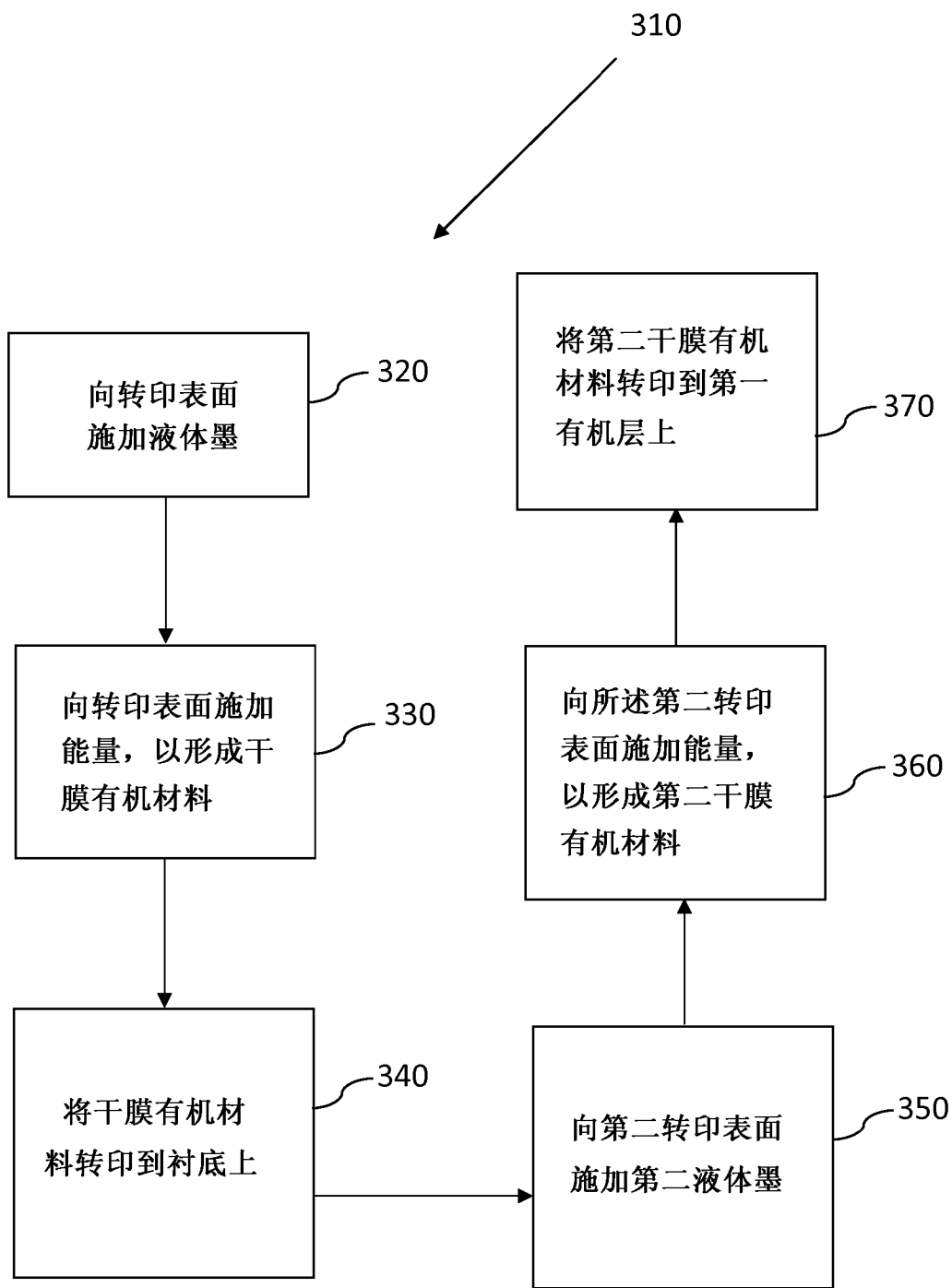


图 8

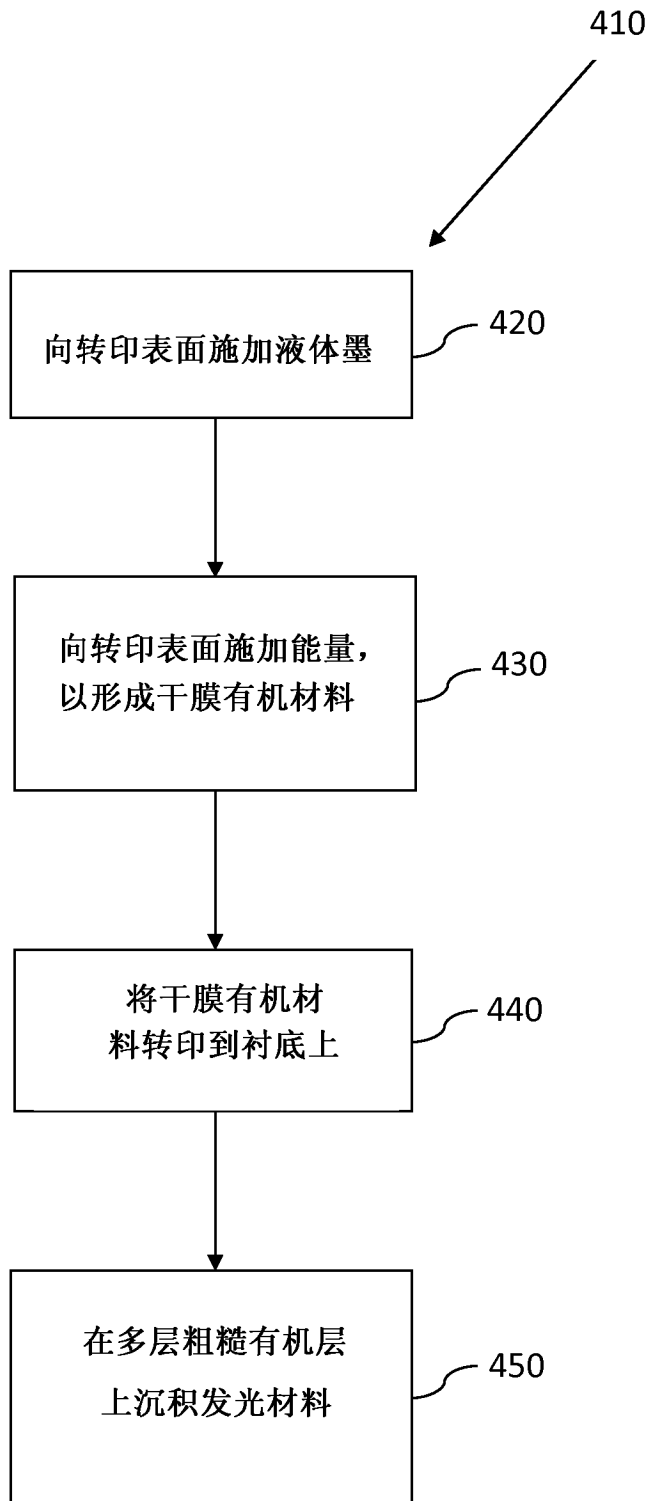


图 9

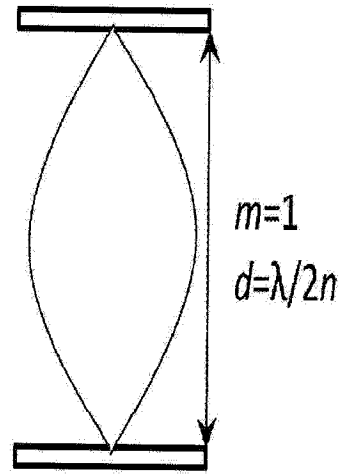


图 10A

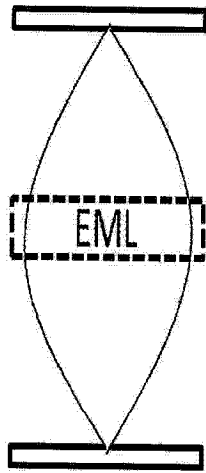


图 10B



图 11

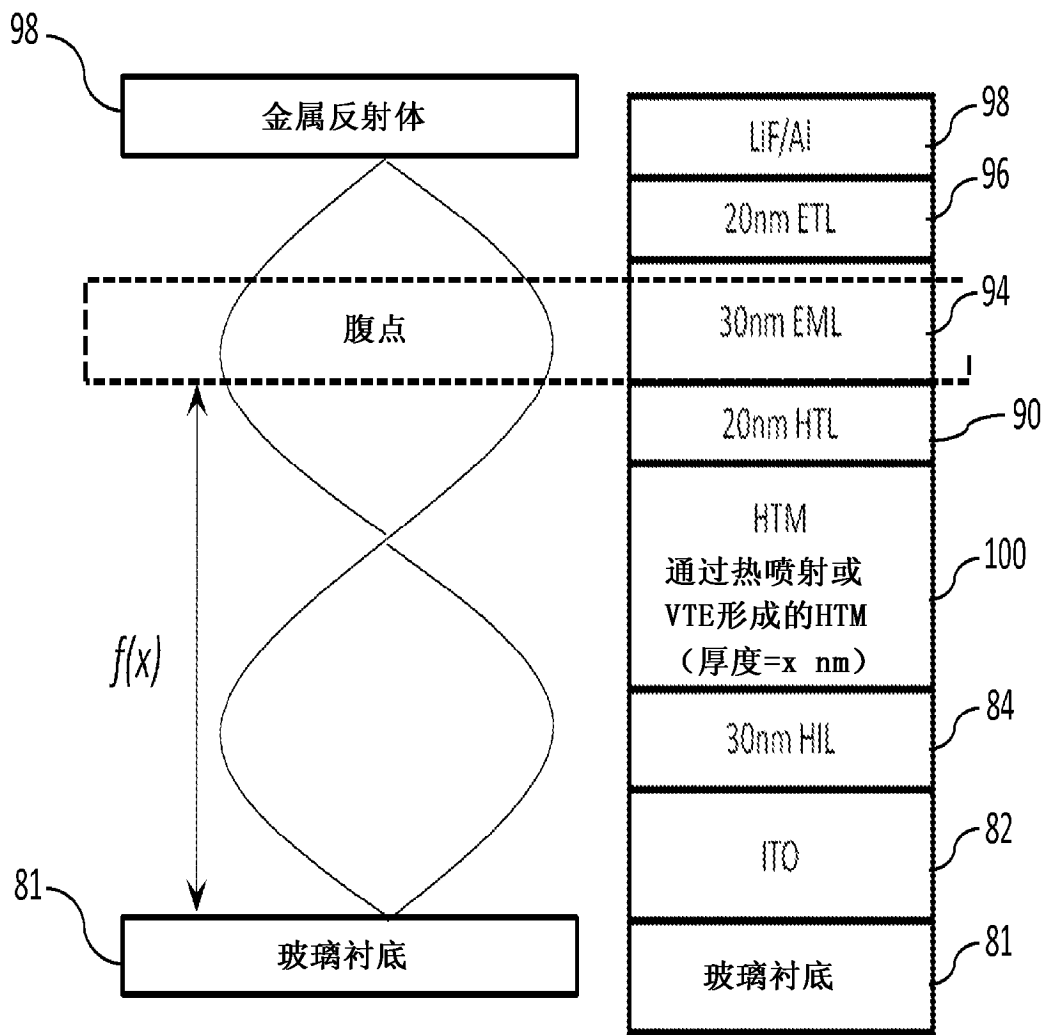


图 12

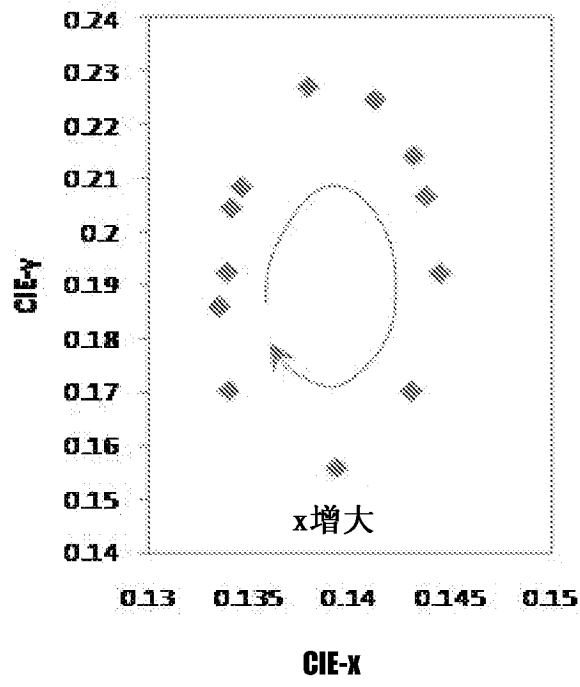


图 13

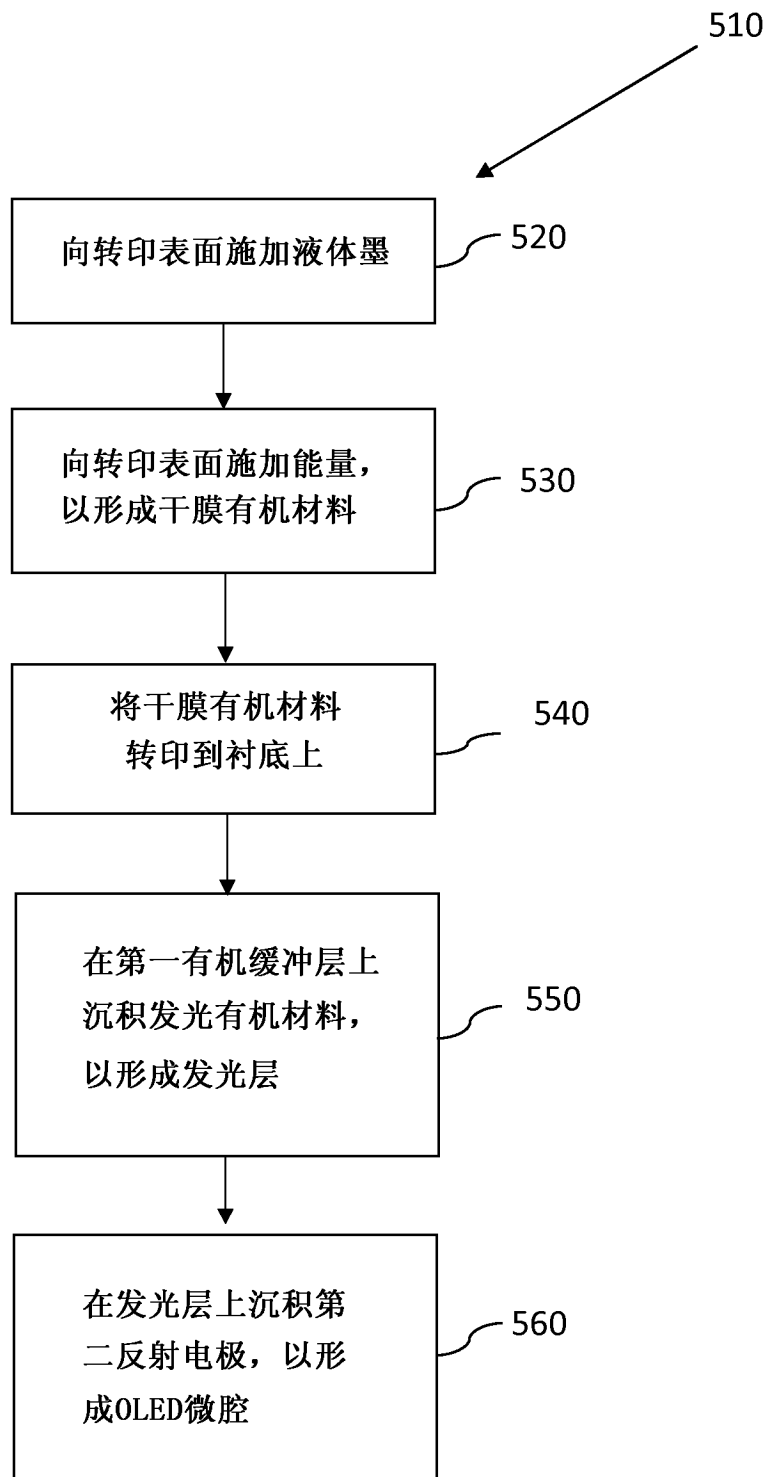


图 14

专利名称(译)	用于控制有机发光器件的性质的材料和方法		
公开(公告)号	CN102842686A	公开(公告)日	2012-12-26
申请号	CN201110400057.7	申请日	2011-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	科迪华公司		
申请(专利权)人(译)	卡帝瓦公司		
当前申请(专利权)人(译)	卡帝瓦公司		
[标]发明人	陈江龙 伊恩米拉尔德 史蒂文范斯莱克 伊娜特格布 康纳尔马迪根		
发明人	陈江龙 伊恩·米拉尔德 史蒂文·范·斯莱克 伊娜·特格布 康纳尔·马迪根		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/0013 H01L51/5275		
代理人(译)	王伟 安翔		
优先权	61/499465 2011-06-21 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了使用热喷射蒸镀法形成用于有机发光器件(OLED)的有机层的方法。所述方法还使用一种或多种其它工艺如真空热蒸镀(VTE)以产生有机发光器件叠层。本发明还提供了有机发光器件叠层的结构，其中通过在高沉积速率下的热喷射法形成电荷注入层或电荷传输层中的至少一种。能够对所述有机层进行后沉积处理如烘烤。这取决于沉积参数和后处理条件，所述有机层的结构能够是无定形的、结晶的、多孔的、致密的、平滑的、粗糙的或其组合。所述有机层能够改进有机发光器件的出光效率、提高电导率、降低折射率、和/或调节有机发光器件的发光色度。本发明还提供了有机发光器件微腔且通过这些方法中的一种或多种能够形成有机发光器件微腔。

