



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106981583 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710163753.8

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2012.06.20

代理人 陈岚

(30)优先权数据

- 61/499496 2011.06.21 US
- 61/499465 2011.06.21 US
- 13/333867 2011.12.21 US
- 13/360597 2012.01.27 US

(51)Int.Cl.

- H01L 51/52(2006.01)
- H01L 51/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

201280030376.6 2012.06.20

(71)申请人 科迪华公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 J·陈 I·米拉德 S·范斯利克

I·特雷古布 C·马迪甘

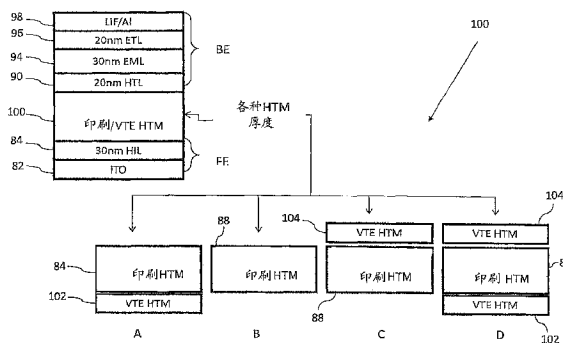
权利要求书1页 说明书27页 附图14页

(54)发明名称

用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法

(57)摘要

本发明涉及用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法。本教导提供用于使用喷墨印刷或热敏印刷工艺来形成由于有机发光器件(OLED)的有机层的方法。所述方法能够进一步使用诸如真空热蒸发(VTE)之类的一个或多个附加工艺来创建OLED堆叠。OLED堆叠结构也被提供,其中通过喷墨印刷或热敏印刷方法以高沉积速率形成电荷注入或电荷传输层中的至少一个。依赖于沉积参数和后处理条件,有机层的结构可以是无定形的、结晶的、多孔的、密集的、平滑的、粗糙的或其组合。OLED微腔也被提供并且能够通过一个或多个方法来形成。



1. 一种用于有机发光器件的微腔,所述微腔包括:

包含第一反射电极的衬底;

在衬底上形成并包含面对衬底的第一表面和与第一表面相对的第二表面的干膜有机材料层,其中所述干膜有机材料层包括结晶烘烤干膜有机材料层;

在所述干膜有机材料层之上的发射层,以使得所述干膜有机材料层在第一反射电极和发射层之间,所述发射层包括在激发时以峰值发射波长来发射光的发光有机材料;以及

在发射层之上的第二反射电极,以使得所述发射层在所述第一反射电极和所述第二反射电极之间,

其中所述第一和第二反射电极中的至少一个是半透明的或亚透明的,以及所述第一反射电极和第二反射电极彼此隔开一段距离,所述距离对应于微腔的深度,并且微腔的深度被配置用于所述发光有机材料的发射波长的谐振发射,

其中所述第二表面表现出在 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根为从5.0nm到1.0 $\mu\text{m}$ 的表面粗糙度,以及在所述发光有机材料在激发时发光时,所述表面粗糙度增加散射到至少一个半透明或亚透明的电极中的光,以使得所述有机发光器件堆叠相对于具有表达为在 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根小于5.0nm的表面粗糙度的第二表面的相同微腔的发光度,表现出增加到从1.01到2.0倍的发光度。

2. 根据权利要求1所述的微腔,其中所述干膜有机材料层包括从2个子层到20个子层。

3. 根据权利要求1所述的微腔,其中所述干膜有机材料层包括已经以从50°C到250°C的温度烘烤的烘烤干膜有机材料层。

4. 根据权利要求3所述的微腔,其中从50°C到250°C的烘烤时间是从5.0毫秒到5.0小时。

5. 根据权利要求1所述的微腔,其中所述干膜有机材料层包括已经以从250°C到450°C的温度烘烤的烘烤干膜有机材料层。

6. 根据权利要求5所述的微腔,其中从250°C到450°C的烘烤时间是从5.0毫秒到5.0小时。

7. 根据权利要求1所述的微腔,其中所述第一和第二反射电极中的至少一个是半透明的。

8. 根据权利要求1所述的微腔,其中所述第一反射电极和第二反射电极彼此隔开一段距离,所述距离对应于微腔的深度,并且微腔的深度被配置用于峰值发射波长的谐振发射。

9. 根据权利要求1所述的微腔,其中所述结晶干膜有机材料层具有从 $1.0 \times 10^{-9} \text{S/m}$ 到 $1.0 \times 10^{-1} \text{S/m}$ 的导电率。

10. 根据权利要求1所述的微腔,其中,在所述衬底上形成的干膜有机材料层包括空穴注入层、空穴传输层、发射层、电子传输层和电子注入层中的至少一个。

11. 根据权利要求1所述的微腔,其中,所述干膜有机材料层形成为印刷有机材料层。

12. 根据权利要求11所述的微腔,其中,使用喷墨印刷来形成所述印刷有机材料层。

13. 根据权利要求1所述的微腔,其中,所述发射层形成为印刷发射层。

14. 根据权利要求13所述的微腔,其中,使用喷墨印刷来形成所述印刷发射层。

15. 根据权利要求1所述的微腔,其中,所述衬底的折射率是从1.01至1.55,以及所述有机材料层的折射率是从1.60至5.01。

## 用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法

[0001] 本申请是国家申请号为201280030376.6的发明专利申请的分案申请,该发明专利申请的国际申请日为2012年6月20日,发明名称为“用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法”。

### [0002] 相关申请

本申请要求在2011年12月21日提交的美国专利申请号13/333,867和在2012年1月27日提交的13/360,597的优先权,并且还要求两个在2011年6月21日提交的美国临时专利申请号61/499,465和61/499,496的优先权,通过引用其全部合并于此。

### 技术领域

[0003] 本教导涉及用于形成有机发光器件(OLED)的层的工艺。本发明教导还涉及OLED堆叠(stack)结构。

### 背景技术

[0004] OLED利用当在器件两端施加电压时发射光的有机薄膜。对于用于在诸如平板显示器、照明和背光之类的应用中的使用,OLED正成为越来越令人关注的技术。在Geffroy等人的“Organic light-emitting diode (OLED) technology: material devices and display technologies,” Polym., Int., 55:572-582 (2006) 中讨论了OLED技术,并且在美国专利号5,844,363、6,303,238和5,707,745中描述了多种OLED材料和配置,通过引用其全部合并于此。

[0005] 在许多情况下,由于器件的空气界面的内反射、边缘发射、发射或其他层内的损耗、发射层或其他层(例如,传输层、注入层等)内的波导效应、以及其他效应,在OLED内的发射层中发出的光的大部分未逸出所述器件。在典型的OLED中,由发射层所生成的光中高达50-60%能够被捕获(trap)在波导模中,并因此无法逸出器件。此外,在典型的OLED中由发射材料所发射的光中高达20-30%能够保持在玻璃模中。典型的OLED的输出耦合(out-coupling)效率从而能够低到大约20%。例如,见美国专利申请公布号US 2008/0238310A1,通过引用将其全部合并于此。

[0006] 在传统的工艺中,有机OLED层通过真空热蒸发(VTE)来沉积。在此类OLED沉积工艺中,有机层通常以缓慢的沉积速率(从1埃/秒至5埃/秒)来沉积,并且当厚的缓冲层被沉积时,沉积时间是不合期望地长。此外,为了修改层厚度,模板掩模(stencil mask)通常被涂敷(apply)以屏蔽水汽通量,或允许其通过到衬底上。此外,所得到的有机层通常具有显著高于衬底玻璃的折射率的折射率。正因为这样,发出的光的部分可被捕获在有机层中,并在波导模中损失。

[0007] 在真空热蒸发(VTE)中,空穴传输材料(HTM)的层以缓慢的速率沉积在真空中,例如,在约550秒或约9.0分钟的总时间以大约0.2nm/秒得到110nm。没有用于形成有机薄膜的诸如VTE之类的传统技术提供喷墨印刷的大面积图案化能力或者将喷墨印刷的能力与气相沉积所实现的高均匀度、纯度和厚度控制相结合。期望开发能够提供高薄膜质量和具

有成本效益的大面积可伸缩性 (scalability) 二者的技术。

## 发明内容

[0008] 根据各种实施例,本教导涉及用于在制造OLED堆叠期间迅速形成发光层 (EML) 和电极之间的缓冲层的沉积方法。该方法可提供大规模的精细图案化、超高沉积速率,并且后沉积热处理方法可以被用于降低缓冲层的粗糙度。使用喷墨印刷和/或热敏印刷的印刷工艺提供用于修改所述有机层的形态 (morphology) 以及其纳米结构、微观结构、电气性质和光学性质,因此导致改进的OLED性能的能力。本教导的方法实现沉积条件的控制以及缓冲层形态、结构和性质的操纵。在一些示例中,该方法能够在其中电子或空穴电荷复合并生成光子的复合区提供降低的电荷注入势垒、降低的折射率、提高的光输出耦合效率、和增加的界面面积。

[0009] 根据各种实施例,多孔缓冲层能够被邻近于透明电极而形成。缓冲层能够表现出可比得上石英玻璃的低折射率,使得从EML提取光能够更高效。在一些实施例中,缓冲层表面被制作得粗糙,以使得更多光能够被散射或输出耦合到透明电极层内。在一些实施例中,缓冲层被制成结晶的以增加电荷迁移率,降低电压降并改善总体效率。在一些实施例中,缓冲层厚度针对每个颜色/波长来优化以改善发射色度并实现微腔效应。在一些实施例中,缓冲层能够被用于改善OLED颜色色度。

[0010] 根据各种实施例,缓冲层可以通过以下方法制成:将标准真空沉积技术 (VTE) 与喷墨印刷和/或热印刷沉积技术相结合。通过改变层厚度,能够调节发射光谱以针对某个颜色或波长进行优化;例如针对红色,绿色,或蓝色。在示例性实施例中,所述缓冲层厚度针对红色能够被制成最厚,针对绿色为中间厚度,针对蓝色为最薄的。该方法能够被控制以使得以高度不平衡速率印刷的缓冲层能够被制成具有极其不同的纳米结构的区域(密集的对多孔的、无定形对结晶的、以及光滑的对粗糙的)。

[0011] 根据各种实施例,通过本教导提供形成用于有机发光器件的干燥有机层的方法。在一些实施例中,所述方法能够包括涂敷、赋能 (energize)、传递和烘烤 (bake) 的步骤。用于形成有机发光器件的层的液体墨水能够被涂敷到传递面 (transfer surface)。液体墨水能够由载液 (carrier fluid) 以及溶解或悬浮的、成膜有机材料来定义。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料能够从传递面传递到衬底,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在衬底上。本文中,此类涂敷、赋能和传递的工艺被称为热敏印刷。能够被使用的热敏印刷技术和装置包括例如在美国专利申请公布号US 2008/0311307 A1、US 2008/0308037 A1、US 2006/0115585 A1、US 2010/0188457 A1、US 2011/0008541 A1、US 2010/0171780 A1、和US 2010/0201749 A1中描述的技术和装置,通过引用将其全部合并于此。在一些实施例中,在传递期间传递面能够定位在离衬底从大约1.0  $\mu\text{m}$ 到大约10.0mm的距离处,例如离衬底从大约10.0 $\mu\text{m}$ 到大约100.0 $\mu\text{m}$ 的距离处。干膜有机材料能够以从大约0.1nm/秒到大约1.0mm/秒的速率被沉积来建立层厚度以在衬底上形成有机层。在一些实施例中,有机层能够在从大约5.0毫秒到大约5.0小时的第一烘烤时间内以从大约50 $^{\circ}\text{C}$ 到大约250 $^{\circ}\text{C}$ 的第一烘烤温度来烘烤以形成用于有机发光器件的第一烘烤有机层。

[0012] 在一些实施例中,使用喷墨印刷将液体墨水直接传递到衬底或有机层。在将液体

墨水涂敷到衬底之后,能够用热、真空、气流、辐射暴露、或其组合来驱除载体以形成能够被烘烤的有机层,如上参考热敏印刷工艺所述。对于该方法和本文所述的其他方法,能够使用喷墨印刷头的一次或多次通过(pass)来将液体墨水传递到衬底上的特定位置从而形成有机层。通过喷墨印刷头的后续通过能够被用于建立层厚度。后续通过能够被配置成将喷墨墨水传递到相对于其中先前通过沉积墨水的区域的较小区域上。在较小区域上的印刷能够被用于防止当在尝试通过第二次通过来覆盖与第一次通过所覆盖的确切相同的区域的情况下可能发生的喷墨墨水溢出、流出、和弄污(blur)。能够选择大体上不会溶解或悬浮已经沉积的下层中的有机材料的用于特定液体墨水的载体(例如,溶剂)。在一些情况下,能够使用对于相同有机材料提供不同的相对溶解率的不同载体或溶剂。

[0013] 通过本教导提供了形成用于有机发光器件的结晶有机层的方法。在一些实施例中,所述方法能够至少包括随后为烘烤步骤的喷墨印刷步骤。在一些实施例中,所述方法能够包括涂敷步骤、赋能步骤、传递步骤和烘烤步骤,例如,随后为烘烤步骤的热敏印刷步骤。如果使用热敏印刷步骤,则液体墨水能够被涂敷到传递面以形成有机发射器件的层。液体墨水能够由载液以及溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。成膜有机材料能够包括表现出OLED的层的期望性质的材料。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料能够具有玻璃转化范围。干膜有机材料能够从传递面传递到衬底以使得干膜有机材料以大体上固相被沉积在衬底上。传递面在传递期间能够定位在离衬底从大约1.0 μm到大约10.0mm的距离处,例如离衬底从大约10.0μm到大约100.0μm的距离处。干膜有机材料能够以从大约0.1nm/秒到大约1.0mm/秒的速率被沉积来建立层厚度以在衬底上形成预烘烤有机层。预烘烤有机层能够以从在玻璃转化范围内到超过玻璃转化范围的烘烤温度来烘烤,以从而形成用于有机发光器件的结晶有机层。结晶有机层能够具有从大约 $1.0 \times 10^{-9}$ S/m到大约 $1.0 \times 10^{-1}$ S/m的导电率,例如,从大约 $1.0 \times 10^{-9}$ S/m到大约 $1.0 \times 10^{-4}$  S/m,或者从大约 $1.0 \times 10^{-9}$ S/m到大约 $1.0 \times 10^{-7}$ S/m。能够使用更高导电性的HTM层材料以实现更高的导电率。

[0014] 在一些实施例中,通过使用喷墨印刷将液体墨水直接传递到衬底上或者现有的有机层上来形成用于有机发光器件的结晶有机层。在将液体墨水涂敷到衬底之后,能够利用热、真空、气流、辐射暴露或其组合来驱除载体。干燥有机层然后能够被烘烤以形成结晶结构,如上文参考热敏印刷工艺所述。能够同样被使用并达到以上参考热敏印刷技术所述的距离、沉积速率和导电率以使用喷墨印刷形成类似的层。

[0015] 根据本教导还提供有机发光器件。所述器件能够包括第一电极、结晶有机层、发射层、和第二电极。结晶有机层能够被提供在第一电极之上并且与第一电极电关联,以及能够具有从大约 $1.0 \times 10^{-9}$ S/m到大约 $1.0 \times 10^{-7}$ S/m的导电率。发射层能够被邻近于结晶有机层而提供并与结晶有机层电关联,并且能够包括以发射波长来发光的发光有机材料。第二电极能够被提供在发射层之上并与发射层电关联,以使得发射层夹在第一和第二电极之间。

[0016] 根据本教导的又另外的实施例,提供降低有机层的折射率的方法。所述方法能够包括喷墨印刷步骤或将涂敷步骤、赋能步骤和传递步骤相结合的印刷。对于各种液体墨水的应用能够重复该印刷,所述液体墨水包括各自不同的溶解或悬浮的成膜有机材料。如果使用热敏印刷,每个液体墨水能够被涂敷到传递面用于形成有机发光器件的各个层。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液以在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料然

后能够从传递面传递到布置在半透明(semi-transparent)或亚透明(translucent)衬底上的半透明或亚透明的电极,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在半透明或亚透明电极上。在传递期间,传递面能够定位在离衬底从大约 $1.0\mu\text{m}$ 到大约 $10.0\text{mm}$ 的距离处,例如离衬底从大约 $10.0\mu\text{m}$ 到大约 $100.0\mu\text{m}$ 的距离处。干膜有机材料能够以小于大约 $100\text{nm}/\text{秒}$ 的速率被沉积来建立层厚度以形成第一有机层。第二液体墨水能够被涂敷到第二传递面,所述第二液体墨水由载液以及溶解或悬浮的成膜有机材料来定义用于形成有机发光器件的层。第二传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在第二传递面上形成第二干膜有机材料。第二干膜有机材料能够从第二传递面传递到第一有机层,以使得第二干膜有机材料以大体上固相沉积。干膜有机材料能够以从大约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 到大约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 的速率被沉积来建立层厚度以形成第二有机层。第一有机层的折射率在半透明或亚透明衬底的折射率和第二有机层的折射率中间。在一些实施例中,使用喷墨印刷来将液体墨水直接传递到衬底或有机层。在将液体墨水涂敷到衬底之后,能够利用热、真空、气流、辐射或其组合来驱除载体以形成能够被烘烤的有机层,如上文参考热敏印刷工艺所述。以上参考热敏印刷技术所述的距离、沉积速率、和折射率能够同样与喷墨印刷技术结合使用。

[0017] 根据本教导的各种实施例还提供了增加有机发光器件中的光散射的方法。所述方法能够包括喷墨印刷步骤或者涂敷步骤、赋能步骤和传递步骤的组合。如果使用热敏印刷技术,液体墨水能够被涂敷到传递面。液体墨水能够由载液以及溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料然后能够从传递面传递到衬底,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在衬底上,其中传递面定位在离衬底小于大约 $200\mu\text{m}$ 的距离处。被传递的有机膜材料能够以从大约 $0.1\text{nm}/\text{秒}$ 到大约 $1.0\text{mm}/\text{秒}$ 的速率和从大约 $1.0\text{ng}/\text{秒}$ 到大约 $100\mu\text{g}/\text{秒}$ 的质量沉积速率(mass deposition rate)被沉积来建立层厚度以形成多层粗糙有机层。多层粗糙有机层能够包括从大约2个子层到大约200个子层并且具有表达为 $100\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根的从大约 $5.0\text{nm}$ 到大约 $10.0\text{nm}$ 的粗糙度。在一些实施例中,所测量的面积是 $10\mu\text{m}$ 乘 $10\mu\text{m}$ 的表面。例如,多层粗糙有机层能够包括从大约2个子层到大约100个子层,或者从大约2个子层到大约200个子层。发射材料能够被沉积在多层粗糙有机层之上以形成发射层和有机发光器件堆叠的至少部分。包括多层粗糙有机层和发射层的有机发光器件堆叠能够表现出从大约1.01到大约2.0的发光效率,也就是说相对于其中第二表面具有小于 $5.0\text{nm}$ 的表面粗糙度(表达为在 $10\times 10\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根)的相同微腔的发光度,有机发光器件堆叠能够表现出增加到从大约1.01到大约2.0倍的发光度。

[0018] 在一些实施例中,为了增加光散射,使用喷墨印刷将液体墨水直接传递到衬底或有机层。在将液体墨水涂敷到衬底之后,能够利用热、真空、气流、辐射暴露或其组合来驱除载体以形成能够可选地被烘烤的有机层。相同的距离、厚度建立速率、质量沉积速率、表面粗糙度、层数、和发光效率能够被用于喷墨印刷技术,如上文参考热敏印刷工艺所述。

[0019] 通过本教导的实施例还提供有机发光器件堆叠。所述堆叠能够包括衬底和在衬底上形成的干膜有机材料层。干膜有机层能够包括从大约2个子层到大约20个子层、面对衬底的第一表面,以及与第一表面相对的第二表面。堆叠能够包括在干膜有机材料层之上形成的发射层,以使得干膜有机材料层在衬底和发射层之间。发射层能够包括在激发时以特定发射波长(例如,峰值波长)发射光的发光有机材料。第二表面能够表现出作为在 $10\mu\text{m}^2$

的面积中表面厚度偏差的均方根表达的从大约0.5nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 的表面粗糙度,例如,作为在10 $\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根表达的从大约1.0nm到大约10.0nm。在一些实施例中,所测量的面积是10 $\mu\text{m}$ 乘10 $\mu\text{m}$ 的表面。相对于其中第二表面具有小于5.0nm的表面粗糙度(表达为在10x10 $\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根)的相同微腔的发光度,有机发光器件堆叠能够表现出增加到从大约1.01到大约2.0倍的发光度。

[0020] 在一些实施例中,提供形成用于有机发光器件的微腔的方法。所述方法能够包括喷墨印刷步骤或者涂敷步骤、赋能步骤、和传递步骤的组合。如果使用热敏印刷技术,则液体墨水能够被涂敷到传递面。液体墨水能够由载液和溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料能够从传递面传递到衬底,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在衬底上以形成第一有机缓冲层。所述衬底能够包括第一反射电极并且传递面在传递期间能够定位在离衬底从大约1.0 $\mu\text{m}$ 到大约10.0mm的距离处,例如在离衬底从大约10.0 $\mu\text{m}$ 到大约100.0 $\mu\text{m}$ 的距离。干膜有机材料能够以从大约0.1nm/秒到大约500nm/秒的速率(例如,以从大约0.1nm/秒到大约50nm/秒的速率)被沉积来建立层厚度。发光有机材料能够被沉积在第一有机缓冲层之上以形成发射层,以使得第一有机缓冲层在衬底和发射层之间。第二反射电极能够被沉积在发射层之上以使得发射层在第一反射电极和第二反射电极之间以形成OLED微腔。第一和第二反射电极中的至少一个能够是半透明或亚透明的,并且第一反射电极和第二反射电极能够彼此分开一段距离。所述距离能够对应于微腔的深度。微腔的深度能够被配置用于发光有机材料的发射波长的谐振发射。

[0021] 在一些实施例中,形成微腔的方法包括通过使用喷墨印刷将液体墨水直接传递到衬底或现有的有机层。在将液体墨水涂敷到衬底之后,能够利用热、真空、气流、辐射暴露或其组合来驱除载体以形成能够被烘烤的有机层,如本文参考热敏印刷工艺所述。

[0022] 在本教导的又其他实施例中,提供用于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、发射层、和第二反射电极。所述衬底能够包括第一反射电极。干膜有机材料层能够形成在衬底上并且包括面对衬底的第一表面和与第一表面相对的第二表面。能够提供在干膜有机材料层之上的发射层,以使得干膜有机材料层布置在第一反射电极和发射层之间。发射层能够包括发光有机材料。第二反射电极能够被提供在发射层之上,以使得发射层布置在第一反射电极和第二反射电极之间。第二表面能够表现出作为在10x10 $\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根表达的从大约0.5nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 的表面粗糙度,例如,从大约0.5nm到大约10.0nm、从大约1.0nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 、从大约5.0nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 或从大约10.0nm到大约500nm的表面粗糙度。在一些实施例中,所测量的面积是10 $\mu\text{m}$ 乘10 $\mu\text{m}$ 的表面。相对于其中第二表面具有小于5.0nm的表面粗糙度(表达为在10x10 $\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根)的相同微腔的发光度,有机发光器件堆叠能够表现出增加到从大约1.01到大约2.0倍的发光度。粗糙表面界面能够被用于分离微腔效应,以使得颜色色度由于光输出耦合效应而增强,并从而增强发光效率。第一和第二反射电极中的至少一个能够是半透明或亚透明的。第一反射电极和第二反射电极能够彼此分离一段距离,所述距离能够对应于微腔的深度,并且微腔的深度能够被配置用于发光有机材料的发射波长的谐振发射。

## 附图说明

[0023] 参考附图提供了对本教导的特征和优势的更好的理解,其意在说明而不限制本教导。其中,术语“印刷”被用于这些附图中,意在包含喷墨印刷、热敏印刷或二者,除另有规定之外。

[0024] 图1是示出根据本教导的各种实施例的过程流的流程图。

[0025] 图2A-2D是根据本教导的各种实施例具有层沉积顺序的器件堆叠的示意图。

[0026] 图3是图示根据本教导的各种实施例能够被用于改变HTM层厚度并调节器件发射谱的VTE工艺、热敏印刷工艺、喷墨印刷工艺或其组合的示意图。

[0027] 图4是根据本教导的各种实施例形成有机发光器件的干燥有机层的方法的流程图。

[0028] 图5是图示根据本教导的各种实施例在各种沉积条件下形成的三个不同的膜形态的示意图。

[0029] 图6是根据本教导的各种实施例形成用于有机发光器件的结晶有机层的方法的流程图。

[0030] 图7是图示根据本教导的各种实施例能够使用热敏印刷、低折射率、空穴传输材料(HTM)作为光输出耦合层而构造的OLED堆叠的示意图。

[0031] 图8是根据本教导的各种实施例降低有机层的折射率的方法的流程图。

[0032] 图9是根据本教导的各种实施例增加有机发光器件中的光散射的方法的流程图。

[0033] 图10A是根据本教导的各种实施例的Fabry-Perot (FP) 微腔的基模的示意性表示,其中 $m=1$ ,对应的谐振波长等于 $2n$ (即, $\lambda=2n$ ),并且由于重布置的光模密度,腔内的其他波长被抑制。

[0034] 图10B是根据本教导的各种实施例EML相对于在图10A中示出的Fabry-Perot (FP) 微腔的定位的示意性表示。

[0035] 图11是根据本教导的各种实施例能够实现的Fabry-Perot (FP) 微腔模( $m=2$ )的示意性表示。

[0036] 图12是根据本教导的各种实施例的其中发光层(EML)形成在微腔的波腹位置并用于增强光发射的器件堆叠的示意图。

[0037] 图13是根据本教导的各种实施例示出为HIL2厚度(x nm)的函数的蓝色OLED发射色度的图。

[0038] 图14是根据本教导的各种实施例形成用于有机发光器件的微腔的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0039] 根据各种实施例,形成包括布置于阳极和阴极之间与其电连接的至少一个有机层的OLED。当施加电流时,阳极将空穴注入有机层,并且阴极将电子注入有机层。被注入的空穴和电子分别朝向反向充电的电极迁移。当电子和空穴集中到有机层中相同的分子时,形成包括具有受激能量态的局部化电子空穴对的“激发子(exciton)”。当激发子经由光电发射机制弛豫(relax)时发出光。

[0040] 所述方法能够包括形成用于控制OLED器件或其他有机多层光发生结构的性质的

各种层(包括,缓冲层)。例如,缓冲层或其他层能够被形成并包含在器件中,所述器件包括空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发射层(EML)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)、和阻挡层(BL)中的至少一个。诸如保护层之类的其他层也能够被形成和/或合并到所得到的器件内。如本文所述的诸如墨水浓度、沉积(累积)速率、质量沉积速率、烘烤温度、和/或烘烤时间之类的一个或多个参数能够被采用和/或调整,以使得能够给第一烘烤有机层、缓冲层、或任何其他层提供期望的特性以使所述层适合于一个或多个OLED应用。

[0041] 喷墨印刷、热敏印刷或二者能够被用于形成一个或多个层并能够通过调整多个参数中的一个或多个来控制。所述参数能够被调节以改变有机层结构和粗糙度并且在有机层中创建唯一的特征。通过控制喷墨印刷和/或热敏印刷条件,有机层的结构和性质能够被定制(tailor),以使得OLED性能的一个或多个方面能够被增强。膜沉积工艺能够涉及衬底上膜材料的累积,由此沉积材料首先在分子级沉积,然后形成簇(cluster)。簇然后能够变大以形成岛,并且然后聚结(coalesce)以最终形成连续的膜。对于具有低组装密度和强结合指向性(directionality)的典型有机材料来说,它们能够以无定形态沉积。在热辐射的影响下或在存在溶剂蒸汽的情况下,在膜生长期间有机分子能够经历表面迁移、重排、和/或弛豫,因此尤其在高沉淀速率的情况下这能够导致柱状或结晶状结构的生长。此外,如果膜经历热处理并且粘性足够低,以使得表面张力超过内摩擦,那么膜可能开始回流(reflow)。如果膜未适当地与底层衬底兼容,则它能够开始拔起并使衬底去湿(dewet),并且结果能够例如通过旋节线(spinodal)分解而形成独特的衬底图案。在一些情况下,本教导的喷墨印刷和/或热敏印刷膜能够例如充当种子层或缓冲层以提供用于沉积其他层的衬垫。在一些情况下,其他层能够包括OLED堆叠的剩余层。将喷墨印刷和/或热敏印刷与后沉积热处理结合能够被用于创建微米尺度或纳米尺度上的独特的表面图案。层厚度能够改变或者有机层的表面粗糙度能够改变,并且此类改变能够实现以增强诸如发光效率之类的特征。

[0042] 参考附图,图1是示出根据本教导的各种实施例的过程流10的流程图。OLED衬底20能够被提供作为衬底前端30的部分。能够使用喷墨印刷或热敏印刷50将HIL/HTL墨水40涂敷到OLED衬底20上以构建衬底前端30。在墨水传递之后,衬底前端30能够受到后烘烤处理60。衬底后端70然后能够被构造在完成的的前端上,以使得能够形成最终的OLED 80。

[0043] 参考剩余附图,在不同附图中使用的相同的附图标记表示与关于其他附图所述的相同的层材料和厚度。图2A-2D是根据利用本教导形成的层沉积顺序的器件堆叠的示意图。所述堆叠均具有前端(FE)、中间的喷墨印刷或热敏印刷空穴传输材料(HTM)层88、和后端(BE)。图2A是能够根据本教导的各种实施例制造的OLED堆叠的示意性表示。所述堆叠的前端能够包括阳极82、HIL 84、和HTM层86。所述堆叠的后端能够包括HTL 90、EML 94、ETL 96、和阴极98。还能够使用附加层、替换层、或不同布置的层。阳极82能够包括例如铟锡氧化物(ITO)。HIL 84能够是任何合适的厚度,例如,从10nm到50nm厚,或30nm厚,并且可以包括例如在美国专利申请公布号US 2011/0057171 A1中描述的材料,通过引用将其全部并入本文。HTM层86能够是任何合适的厚度,例如,10nm至30nm厚,或20nm厚,并且可以包括例如在美国专利申请公布号US 2007/0134512A1中所示的公式2的材料,在此通过引入将其全部并入本文。HTL 90能够是任何合适的厚度,例如,10nm至30nm厚,或20nm厚,并且能够包括NPB。EML 94能够是任何合适的厚度,例如,10nm至50nm厚,或30nm厚。ETL 96能够是任

何合适的厚度,例如,10nm至30nm厚,或20nm厚,并且可包括例如在美国专利申请公布号US 2009/0167162A1中所描述的材料,通过引用将其全部并入本文。阴极98可以包括氟化锂和/或铝。

[0044] 图2B是根据本教导的另一个OLED堆叠的示意性表示。堆叠的前端(FE)能够包括阳极82和HIL84。堆叠的后端(BE)能够包括HTL 90、EML 94、ETL 96、和阴极98。各个层的厚度可以与关于图2A描述的厚度相同。

[0045] 图2C是根据本教导的各种实施例的又一个堆叠的示意性表示。堆叠的前端(FE)能够包括阳极82和HIL 84。堆叠的后端(BE)能够包括HTM层86、HTL 90、EML 94、ETL 96、和阴极98。各个层的厚度可以与关于图2A描述的厚度相同。

[0046] 图2D是根据本教导的各种实施例的又一个堆叠的示意性表示。堆叠的前端(FE)能够包括阳极82、HIL 84和HTM层86。堆叠的后端(BE)能够包括另一个HTM层86、HTL 90、EML 94、ETL 96、和阴极98。各个层的厚度可以与关于图2A描述的厚度相同。

[0047] 本教导的喷墨印刷或热敏印刷方法使得能够通过改变多个参数中的任何一个来修改膜厚度。例如,所述方法能够涉及在液体墨水中使用特定有机材料浓度、特定的印刷间距(pitch)、每像素墨滴的特定数量、特定墨滴量、和/或特定的蒸发条件(例如,压力和温度和持续时间)。用于沉积HIL或HTL的墨水制备(preparation)可以考虑随后将使用的特定EML墨水。“前端”(FE)指代在喷墨印刷或热敏印刷之前那些被沉积的层和被进行的步骤。OLED的前端工艺能够包括衬底化学清洗、漂洗、烘烤、UV臭氧处理、氧等离子清洗和通过VTE或其他沉积方法的涂覆HIL或HTL。“后端工艺”(BE)能够包括通过VTE涂敷HIL或HTL、沉积EML、沉积ETL和形成电极。依赖于工艺开始于阳极还是阴极,与FE或BE关联的层可以翻转。在图3中示出根据本教导的一些FE和BE工艺的示例。

[0048] 图3是图示FE和BE层和能够被用于形成HTM层的各种沉积技术以及沉积技术的组合的示意图。如图所见,VTE工艺、热敏印刷工艺、喷墨印刷工艺或其组合能够被用于形成例如变化的厚度的不同的HTM层。根据本教导,沉积技术能够被定制以调节器件发射谱。示出在前端(FE)上包括阳极82和HIL84的OLED堆叠。HTM层100位于前端和后端之间并且能够通过热敏印刷、喷墨印刷、VTE或其组合来沉积。后端能够包括HTL 90、EML 94、ETL 96、和阴极98。示出HTM层100的四个不同的实施例。实施例A包括形成随后为喷墨印刷或热敏印刷的HTM层88的VTE-HTM层102。实施例B包括通过喷墨印刷或热敏印刷单独形成HTM层88。实施例C包括与形成VTE-HTM层104相结合通过喷墨印刷或热敏印刷形成HTM层88。实施例D包括以该次序或以另外的次序形成第一VTE-HTM层102、通过喷墨印刷或热敏印刷形成HTM层88以及形成第二VTE-HTM层104。

[0049] 图4图示通过本教导提供的形成用于有机发光器件的干燥有机层的热敏印刷方法。所述方法能够包括涂敷、赋能、传递和烘烤步骤。例如,图4是根据本教导形成用于有机发光器件的干燥有机层的方法110的流程图。涂敷步骤120被示出随后为赋能步骤130、传递步骤140、和烘烤步骤150。

[0050] 液体墨水能够首先被涂敷到传递面用于形成有机发光器件的层。液体墨水能够由载液和溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。传递面然后能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料然后能够从传递面传递到衬底,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在衬底上。传递面能够在传递期间定位在离衬底从大约1.0 $\mu$ m

到大约 50.0mm 的距离,例如离衬底从大约 10.0 $\mu\text{m}$  到大约 100.0 $\mu\text{m}$  的距离。干膜有机材料能够以从大约 0.1nm/秒到大约 1.0mm/秒的速率被沉积来建立层厚度以在衬底上形成预烘烤有机层。预烘烤有机层能够在从大约 5.0 毫秒到大约 5.0 小时的第一烘烤时间内以从大约 50 $^{\circ}\text{C}$  到大约 250 $^{\circ}\text{C}$  的第一烘烤温度来烘烤以形成用于有机发光器件的第一烘烤有机层。

[0051] 本教导的方法能够采用任何类型的传递面或传递面类型的组合。传递面类型的示例能够包括喷嘴 (nozzle)、平坦表面、和通道。能够采用任何数量的传递面,并且任何特定传递面能够包括用于喷射或以其他方式传递墨水、有机材料或其他种类的材料的一个或多个开口。有机材料能够包括一个或多个类型的有机分子。尽管如本文所述的“有机材料”包括至少一种有机材料,有机材料还能够包括无机性质的杂质或少量无机材料。

[0052] 传递步骤能够包括将有机材料传递到衬底上。传递面能够在沉积至少一个有机材料期间定位在离衬底任何期望的距离处,并且所选择的距离能够被利用以给沉积的有机层提供期望的特性。在传递面和衬底之间的距离能够是例如从大约 1.0 $\mu\text{m}$  到大约 500mm、从大约 20 $\mu\text{m}$  到大约 10mm、从大约 30 $\mu\text{m}$  到大约 2.0mm、从大约 10.0 $\mu\text{m}$  到大约 100.0 $\mu\text{m}$ 、从大约 40 $\mu\text{m}$  到大约 60 $\mu\text{m}$ 、或大约 50 $\mu\text{m}$ 。这些距离也能够被用于不包括烘烤步骤的实施例中。

[0053] 在一些实施例中,代替热敏印刷技术,喷墨印刷技术被用于沉积步骤。无论使用喷墨印刷还是热敏印刷,预烘烤有机层能够被形成然后进一步被处理,如下所述。

[0054] 在沉积步骤期间沉积的至少一种有机材料能够以任何期望的速率来建立层厚度以形成预烘烤有机层。例如,能够以以下速率来建立层厚度:从大约 0.1nm/秒到大约 1.0mm/秒、从大约 0.5nm/秒到大约 750 $\mu\text{m}$ /秒、从大约 1.0nm/秒到大约 600 $\mu\text{m}$ /秒、从大约 5.0nm/秒到大约 500 $\mu\text{m}$ /秒、从大约 10nm/秒到大约 400 $\mu\text{m}$ /秒、从大约 25nm/秒到大约 250 $\mu\text{m}$ /秒、从大约 50nm/秒到大约 100 $\mu\text{m}$ /秒、从大约 100nm/秒到大约 1.0 $\mu\text{m}$ /秒、从大约 150nm/秒到大约 750nm/秒、或者从大约 250nm/秒到大约 500nm/秒。

[0055] 预烘烤有机层或被沉积的任何其他有机层能够在任何期望的持续时间内以任何期望的温度进行烘烤。优选地,所述层以被传递的有机材料的至少玻璃转化温度的温度进行烘烤。所述烘烤温度可以从大约 30 $^{\circ}\text{C}$  到大约 450 $^{\circ}\text{C}$ 、从大约 40 $^{\circ}\text{C}$  到大约 400 $^{\circ}\text{C}$ 、从大约 45 $^{\circ}\text{C}$  到大约 300 $^{\circ}\text{C}$ 、从大约 50 $^{\circ}\text{C}$  到大约 250 $^{\circ}\text{C}$ 、从大约 55 $^{\circ}\text{C}$  到大约 235 $^{\circ}\text{C}$ 、从大约 60 $^{\circ}\text{C}$  到大约 220 $^{\circ}\text{C}$ 、从大约 70 $^{\circ}\text{C}$  到大约 205 $^{\circ}\text{C}$ 、从大约 80 $^{\circ}\text{C}$  到大约 180 $^{\circ}\text{C}$ 、或者从大约 100 $^{\circ}\text{C}$  到大约 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0056] 烘烤持续时间或者两个不同的烘烤时间之间的烘烤持续时间的差异可以从大约 5.0 毫秒到大约 5.0 小时、从大约 10 毫秒到大约 2.5 小时、从大约 50 毫秒到大约 1.5 小时、从大约 100 毫秒到大约 1.0 小时、从大约 250 毫秒到大约 30 分钟、从大约 500 毫秒到大约 15 分钟、从大约 1.0 秒到大约 10 分钟、从大约 5.0 秒到大约 2.5 分钟、从大约 10 秒到大约 1.0 分钟、从大约 15 秒到大约 50 秒、或者从大约 25 秒到大约 45 秒。例如烘烤能够将衬底加热到高温并将其保持一段时间,例如以从大约 150 $^{\circ}\text{C}$  到大约 180 $^{\circ}\text{C}$  保持大约 3 分钟。所述温度可以接近于或超过 HIL 或 HTL 有机材料的玻璃转化温度以使有机材料能够回流或重排,从而最小化表面粗糙度。烘烤温度和时间能够被设置成不超过某个限制,以使得防止所述层结晶化或再蒸发。

[0057] 所述方法能够被执行任何期望的次数以形成任何期望数量的层。如果形成多个烘烤有机层,则每个后续的层的烘烤温度应该小于用于烘烤先前一个或多个烘烤层的烘烤

温度。也就是说,如果期望从每个层加热到玻璃转化温度的话,每个后续烘烤层的玻璃转化温度应该小于任何前面的烘烤层的玻璃转化温度,以便防止或最小化先前的烘烤层的运动或改变。两个后续沉积的层的烘烤温度和/或玻璃转化温度上的差异可以从大约1.0℃到大约500℃、从大约15℃到大约250℃、从大约20℃到大约100℃、从大约25℃到大约75℃、从大约40℃到大约70℃、或者从大约45℃到大约65℃。例如,第一有机层的烘烤温度可以从大约50℃到大约250℃,第二有机层的烘烤温度可以从大约50℃到大约235℃,而小于用于第一层的温度,第三有机层的烘烤温度可以从大约50℃到大约220℃而小于用于第二层的温度,等等。在一些实施例中,特定有机层能够以一个或多个温度进行烘烤。用于后续层的烘烤持续时间可以与前面的层的烘烤时间相同或小于所述时间。例如,第二烘烤时间可以小于第一烘烤时间,第三烘烤时间可以小于第二烘烤时间,第四烘烤时间可以小于第三烘烤时间,而第五烘烤时间可以小于第四烘烤时间。

[0058] 如本文更详细描述,诸如墨水浓度、沉积(传递/累积)速率、质量沉积速率、烘烤温度、和/或烘烤时间之类的一个或多个参数能够被采用和/或变化以产生具有特定期望特性的有机层。例如,沉积速率和烘烤时间中的至少一个可以被调整,以使得有机层具有结晶特性。采用较快的沉积(传递累积)速率、以较高的温度进行烘烤、和/或烘烤较长的烘烤时间能够有助于实现结晶层。沉积速率和烘烤时间中的至少一个可以被调整,以使得有机层具有多孔特性。在一些实施例中,快沉积速率、低烘烤温度、和/或短烘烤时间能够有助于产生多孔层。能够使用较高的质量沉积速率、低烘烤温度和/或短烘烤时间来产生粗糙的层。沉积速率和烘烤时间中的至少一个可以被调整,以使得烘烤层具有粗糙特性。

[0059] 图5是图示根据本教导的各种实施例在各种沉积条件下形成的三个不同的膜形态的示意图。能够通过喷墨印刷流(flux)或者通过热敏印刷流将空穴传输材料(HTM)沉积到阳极82,所述阳极82能够包括在玻璃衬底上成层的钢锡氧化物。在附图左侧示出的堆叠中,具有纳米结晶形态的喷墨印刷或热敏印刷的HTM层106被示出形成在阳极82上并被VTE-HTM层102、HTL 90、EML 94、ETL 96、和阴极98所覆盖。在附图中间示出的堆叠中,具有纳米多孔形态的喷墨印刷或热敏印刷的HTM层108被示出在阳极82上,随后为VTE-HTM层102、HTL 90、EML 94、ETL 96、和阴极98。在附图右侧示出的堆叠中,粗糙/密集的HTM层103被示出阳极82,随后为HTL 91、EML 95、ETL 96和阴极98。

[0060] 从传递面传递的有机材料的传递速率可以被调整例如关于在特定时间段内喷射的有机材料的质量。质量传递速率可以从大约0.5ng/秒到大约500μg/秒、从大约1.0ng/秒到大约100μg/秒、从大约5.0ng/秒到大约80μg/秒、从大约15ng/秒到大约10μg/秒、从大约50ng/秒到大约1μg/秒、从大约100ng/秒到大约500ng/秒、或从大约200ng/秒到大约400ng/秒。

[0061] 有机层能够被形成任何期望的厚度。有机层能够具有以下厚度:从大约0.5nm到大约100μm、从大约1.0nm到大约50μm、从大约10nm到大约10μm、从大约20nm到大约1.0μm、从大约50nm到大约500nm、或从大约100nm到大约300nm。

[0062] 任何有机层可以被形成任何期望的密度。有机层能够具有如下密度:从大约0.1g/cm<sup>3</sup>到大约7.5g/cm<sup>3</sup>、从大约0.25g/cm<sup>3</sup>到大约5.0g/cm<sup>3</sup>、从大约0.5g/cm<sup>3</sup>到大约2.5g/cm<sup>3</sup>、从大约1.0g/cm<sup>3</sup>到大约2.0g/cm<sup>3</sup>、或从大约1.25g/cm<sup>3</sup>到大约1.5g/cm<sup>3</sup>。

[0063] 任何有机层能够被形成任何期望的表面粗糙度。有机层能够具有如下表达为在10

$\mu\text{ m}^2$ 面积中的表面厚度偏差的均方根的表面粗糙度：从大约0.1nm到大约10 $\mu\text{m}$ 、从大约0.25nm到大约5.0 $\mu\text{m}$ 、从大约0.5nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 、从大约0.5nm到大约10.0nm、从大约1.0nm到大约500nm、从大约5.0nm到大约250nm、从大约10nm到大约125nm、从大约20nm到大约100nm、从大约25nm到大约75nm、或者从大约40nm到大约50 $\mu\text{m}$ 。例如，能够提供在小于20nm或小于5nm尺度上的粗糙度。在一些实施例中，所测量的面积是10  $\mu\text{m}$ 乘10 $\mu\text{m}$ 表面。

[0064] 本文描述的第一烘烤有机层或任何其他有机层能够包括空穴注入层、空穴传输层、发射层、电子传输层、电子注入层、和阻挡层中的至少一个。如本文使用的，术语“有机”能够包括能被用于制造有机光电器件的小分子有机材料、以及聚合物。小分子能够指代不是聚合物的任何有机材料，并且“小分子”在尺寸和/或质量上可以相对大。小分子能够包括重复的单元。小分子也可以被并入聚合物，例如作为聚合物主链 (backbone) 上的侧基 (pendent group) 或者作为主链的部分。小分子也能够充当由构建在核心基团 (core moiety) 上的一系列化学壳 (shell) 组成的树状分子 (dendrimer) 的核心基团。树状分子的核心基团可以是荧光或磷光小分子发射器。树状分子可以是“小分子”，并且用于OLED场中的所有树状分子可以是小分子。小分子通常具有带有单分子量的定义明确的化学公式，而聚合物具有化学公式和分子量范围或能够因分子而异的重量。如本文使用的，“有机”在一些情况下还能够包括碳氢化合物和杂原子取代的碳氢化合物配合基 (ligand) 的金属复合物。

[0065] 任何合适的空穴注入材料可以被用于空穴注入层或其他层。空穴注入层 (HIL) 能够使阳极表面平滑或潮湿，以便提供从阳极到空穴注入材料的高效的空穴注入。在一些实施例中，空穴注入层能够包括诸如旋涂聚合物之类的溶液沉积材料 (例如，PEDOT:PSS)，或者其能够包括蒸汽沉积的小分子材料 (例如，CuPc或MTDATA)。空穴注入层还能够含有具有有利地与HIL的第一侧上邻近的阳极层和HIL的第二对侧的空穴传输层相配的HOMO (最高占有分子轨道) 能级 (如由其本文所述的相对电离电势 (IP) 能来定义的) 的电荷携带组分。“电荷携带组分”是造成实际传输空穴的HOMO能级的原因的材料。该组分可以是HIL的基础材料，或可以是掺杂物。使用掺杂的HIL允许针对其电性质来选择掺杂物，并且针对诸如湿度、柔性 (flexibility)、韧性等之类的形态性质来选择主体 (host)。可以提供HIL材料的性质以使得空穴能够从阳极高效地注入到HIL材料内。HIL的厚度可以足够厚以帮助使阳极层的表面平滑或潮湿，例如从大约10nm到大约50nm的厚度。

[0066] 任何合适的空穴传输材料可以被用于空穴传输层或其他层。例如，空穴传输层可以包括能够传输空穴的材料。空穴传输层能够是本征的 (未掺杂的) 或掺杂的。掺杂能够被用于增强导电性。 $\alpha$ -NPD和TPD是本征空穴传输层的示例。p掺杂空穴传输层的示例是用F<sub>4</sub>-TCNQ以50:1的摩尔比掺杂的m-MTDATA，如Forrest等人在美国专利申请公布号 US2003/0230980A1中描述的，通过引用将其全部合并于此。能够使用其他空穴传输层。

[0067] 任何合适的发光材料能够被用于发光层 (EML)。EML可以包括当电流在阳极和阴极之间传递时能够发光的有机材料。发射层能够包含磷光发射材料，不过能够代替或附加地使用荧光发射材料。磷光材料能够具有较高的发光效率。发射层还可以包括例如掺杂有能够捕获电子、空穴和/或激发子的发射材料的能够传输电子和/或空穴的主体材料，以使得激发子经由光电放射机制从发射材料弛豫。发射层可以包括结合传输和发射性质的单个材料。无论发射材料是掺杂物还是主要成分，发射层都能够包括诸如掺杂物之类的调节发

射材料的发射的其他材料。EML可以包括能够结合地发射期望的光谱的多个发射材料。磷光发射材料的示例包括Ir(ppy)<sub>3</sub>。荧光发射材料的示例包括DCM和DMQA。主体材料的示例包括Alq<sub>3</sub>、CBP、和mCP。发射材料和主体材料的示例在Thompson等人的美国专利号US 6,303,238 B1中描述,通过引用将其全部合并于此。

[0068] 发射材料能够以多种方式包含在EML中。例如,发射小分子能够被合并入聚合物。例如,通过合并入聚合物的主链以便形成共聚体、或者通过结合作为聚合物上的侧基,小分子能够被合并入聚合物作为单独且不同的分子种类。能够使用其他的发射层材料和结构。例如,小分子发射材料可以作为树状分子的核心存在。

[0069] 任何合适的电子传输材料能够被用于电子传输层。电子传输层可以包括能够传输电子的材料。电子传输层能够是本征的(未掺杂的)或掺杂的。掺杂能够被用于增强导电性。Alq<sub>3</sub>是本征电子传输层的示例。n掺杂电子传输层的示例是用Li以1:1的摩尔比掺杂的BPhen,如Forrest等人在美国专利申请公布号US2003/02309890 A1中描述的,通过引用将其全部合并于此。其他电子传输层能够代替或附加地被使用。

[0070] 任何合适的电子注入材料能够被用于电子注入层。电子注入层能够是对将电子注入到电子传输层内进行改进的任何层。LiF/Al是能够被用作将电子从邻近的层注入电子传输层的电子注入层的材料的示例。其他材料或材料的组合能够被用于注入层。在美国专利申请公布号US2004/0174116 A1中提供了注入层的示例,通过引用将其全部合并于此。

[0071] 阻挡层能够被用于减少离开EML的电荷载流子(电子或空穴)的数量和/或激发子的数量。电子阻挡层能够位于EML和HTL之间以阻挡电子以HTL的方向离开发射层。如果包含的话,空穴阻挡层能够位于EML和ETL之间以阻挡空穴以电子传输层的方向离开发射层。阻挡层还能够或代替地被用于阻止激发子扩散出发射层。阻挡层的理论和使用在美国专利号6,097,147和Forrest等人的美国专利申请公布号US 2003/02309890 A1中更详细地描述,通过引用将其全部合并于此。“阻挡层”是能够在不必完全阻挡电荷载流子和/或激发子的情况下提供有效抑制电荷载流子和/或激发子传输通过器件的势垒的层。器件中此类阻挡层的存在与缺少阻挡层的类似器件相比能够导致明显更高的效率。阻挡层能够被用于限制去往OLED的期望区域的发射。

[0072] 保护层能够被用于在后续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坏有机层,并且保护层能够被用于减少或消除此类损坏。保护层能够具有针对其传输的载流子的类型的高载流子迁移率,以使得不显著提高器件的操作电压。CuPc、BCP和各种金属酞菁是能够被用于保护层中的材料的示例。能够使用其他材料或材料的组合。保护层的厚度可以优选为足够厚以使得由于在有机保护层沉积之后发生的制造工艺所引起对下层的损坏最小,但不会厚到显著提高器件的操作电压。保护层能够被掺杂以提高其导电率。例如,CuPc或BCP保护层能够用Li掺杂。保护层能够被采用,如美国专利申请公布号US 2004/0174116 A1中所述,通过引用将其全部合并于此。

[0073] 能够通过本文的装置和方法沉积的材料除其他之外尤其包括有机材料、金属材料、以及无机半导体和绝缘体,例如无机氧化物、硫族化合物、IV族半导体、III-V族化合物半导体、和II-VI族半导体。下述材料中的任何一种或本领域已知的其他材料能够被采用:4,4'-N,N-二咔唑-联苯m-MTDATA;4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基胺基)三苯胺(CBP);8-三-羟基喹啉铝(Alq<sub>3</sub>);4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(Bphen);四氟四氰基醌二甲烷(F4-

TCNQ);三(2-苯基吡啶)-铱( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ );2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(BCP);铜酞菁(CuPc);铟锡氧化物(ITO);N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-联苯胺(NPD);N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基)-联苯胺(TPD);1,3-N,N-二咪唑基苯(mCP);4-(二氰乙烯基)-6-(4-二甲氨基苯乙烯-2-甲基)-4H-吡喃(DCM);N,N'-二甲基喹吡啶酮(DMQA);聚磺苯乙烯(PSS)与聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)的水分散体;N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPB)和在US2009/0045739 A1中描述的其他材料,通过引用将其全部合并于此;诸如在US2009/0167162 A1中描述的那些电子传输材料,通过引用将其全部合并于此;以及例如在US2007/0134512 A1中描述的空穴传输材料,通过引用将其全部合并于此。

[0074] 要被传递或以其他方式沉积的材料可以被修改以使其与特定的沉积方法兼容。例如,诸如烷基和烷族之类的取代基(分枝的或不分枝的)能够被用于小分子中来增强其经受溶解工艺的能力。可以使用取代基。与具有对称结构的材料相比,具有不对称结构的材料能够具有更好的溶解加工性,因为不对称材料能够表现出再结晶的较低的趋势。树状分子取代基能够被用于增强小分子经受溶解工艺的能力。

[0075] 本教导的方法通常采用喷墨印刷或热敏印刷印刷头来在衬底上沉积至少一个有机层或其他层。诸如通过真空热蒸发(VTE)之类的其他方式的沉积能够可替代地或附加地被用于在衬底上形成一个或多个层。例如,所述方法能够进一步包括通过真空热蒸发在衬底和第一烘烤有机层中的至少一个上沉积至少一个有机材料或其他材料以形成有机层。真空热蒸发步骤能够在喷墨印刷或热敏印刷步骤之前和/或之后执行。热敏印刷、喷墨印刷、真空热蒸发或其他沉积方法的任何组合能够被用于建立一个或多个层。例如,喷墨印刷或热敏印刷以及真空热蒸发的组合能够被用于沉积缓冲层。喷墨印刷或热敏印刷以及真空热蒸发的组合能够被用于建立空穴注入层、空穴传输层、发射层、电子传输层、和电子注入层中的至少一个。

[0076] 沉积步骤和烘烤步骤中的至少一个能够在惰性气体中执行。其他步骤也能够在惰性气体中执行。能够采用任何合适的惰性气体。例如,能够采用包括氮、氦、氖、氩、氙、氪或其组合的气体。也能够采用非惰性气体。当采用惰性气体时,所述气体不需要完全惰性,并且能够包括低级反应分子。在一些情况下,能够使用包括100ppm或更少的氧气的氮气( $\text{N}_2$ )气体。

[0077] 根据本教导使用的衬底能够是提供期望结构性质的任何合适的衬底。所述衬底能够是柔性的或刚性的。所述衬底可以是透明的、半透明的、亚透明的、或不透明的。塑料和玻璃是优选的刚性衬底材料的示例。塑料和金属箔是优选的柔性衬底材料的示例。衬底能够包括促进电路制造的半导体材料。例如,衬底能够包括在其上制造电路并且能够控制随后沉积在衬底上的OLED层的硅片。能够使用其他衬底材料。衬底的材料和厚度能够被选择以获得期望的结构和光学性质。

[0078] 在本教导的方法、装置和系统中能够采用一个或多个电极。电极能够包括阳极、阴极或二者。第一烘烤有机层或另一个层能够紧邻所述电极而形成。第一烘烤有机层或其他层能够直接在电极上形成。方法包括传递、沉积,或者第一电极的其他应用能够进一步包括传递一个或多个第一烘烤有机层上或其上沉积的层上的第二电极以形成OLED结构。至少一个有机层或其他层能够沉积在第一烘烤有机层和第二电极之间。

[0079] OLED通常(而不总是)意在发射光通过至少一个电极,并且一个或多个透明电极在

有机光电器件中是有用的。例如,能够使用诸如铟锡氧化物(ITO)之类的透明电极材料。能够使用诸如在美国专利号5,703,436和5,707,745中描述的透明的顶电极,通过引用将其全部合并于此。透明底电极能够代替透明顶电极使用或与其结合。对于意在发射光仅通过一个电极的器件来说,另一个电极不需要是透明的,并且反而能够包括具有高导电率的厚反射金属层。对于意在发射光仅通过一个电极的器件来说,另一个电极可以是不透明的和/或反射性的。在电极不必是透明的情况下,使用更厚的层能够提供更好的导电率和更好的稳定性,并且使用反射电极能够通过将光反射回朝向透明电极而提高发射通过另一个电极的光量。

[0080] 根据本教导,能够制造完全或部分透明的器件,其中两个电极是至少部分透明的。在一些实施例中,侧发射OLED能够被制造,并且在此类器件中一个或两个电极能够是不透明的或反射性的。

[0081] 电极、阳极或阴极能够由任何合适的材料或材料的组合构造。根据本教导使用的阳极可以是足够导电以将空穴传输到有机层的任何合适的阳极。阳极材料能够包括诸如铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、铝锌氧化物(AlZnO)之类的导电金属氧化物和金属。阳极和衬底可以足够透明以创建允许从OLED堆叠的阳极侧发射的器件。透明衬底和阳极组合示例是沉积在玻璃或塑料(衬底)上的市场上可买到的ITO(阳极)。柔性和透明的衬底阳极组合在美国专利号5,844,363和US 6,602,540 B2中描述,通过引用将其全部合并于此。所述阳极可以是亚透明的、透明的、半透明的、不透明的和/或反射性的。阳极的材料和厚度能够被选择以获得期望的导电和光学性质。在阳极是透明的情况下,可以存在用于特定材料的厚度范围,由此所述材料足够厚以提供期望的导电率,而足够薄以提供期望的透明度并且在一些情况下提供柔性。能够使用其他阳极材料和结构。

[0082] 阴极能够包括任何合适的材料或在本领域已知材料的组合,以使得阴极能够传导电子并将电子注入器件的有机层。阴极可以是亚透明的、透明的、半透明的、不透明的和/或反射性的。金属和金属氧化物是合适的阴极材料的示例。阴极能够包括单个层或能够具有复合结构。例如,阴极可以被提供为具有薄金属层和较厚的导电金属氧化物层的复合阴极。在复合阴极中,用于较厚的层的金属能够包括ITO、IZO和本领域已知的其他材料。美国专利号5,703,436、5,707,745、US 6,548,956 B2、和US 6,576,134 B2描述了包括具有诸如Mg:Ag之类的金属薄层和上覆的透明导电溅射沉积的ITO层的复合阴极的阴极的示例,通过引用将其全部合并于此。能够使用其他阴极材料和结构。薄膜晶体管(TFT)和/或其他电子元件能够被合并到OLED内,例如邻近于电极。

[0083] 能够使用在美国专利申请公布号US 2008/0311307 A1、US 2008/0308037 A1、US 2006/0115585 A1、US 2010/0188457 A1、US 2011/0008541 A1、US 2010/0171780 A1、和US 2010/0201749 A1中描述的方法和墨水来执行热敏印刷,通过引用将其全部合并于此。结合能够包含印刷头的墨水分配器(dispenser)和传递面(例如,喷嘴)能够被采用。墨水分配器可以包括例如喷墨,并且传递面能够适于对以大体上干燥或固态的形式材料膜进行释放(discharge)。能够采用具有用于将液体墨水喷射在一个或多个传递面上或喷入一个或多个传递面内的任何数量的开口(孔口(orifice))的喷墨分配器。在激活时,墨滴能够从腔室喷出。用于喷出墨水的激活装置(例如,诸如热力和/或机械的一个或多个能源)能够被配置成使得多个墨滴大体上同时喷出。附加地或代替地,激活装置能够被配置成使得多

个墨滴从每个孔口连续地喷出。利用从多个贮墨(ink-holding)腔室对准阵列的孔口,墨滴能够被沉积在单个的目标微孔阵列上。与目标微孔阵列关联的多个腔室中的每一个能够包括用于将液体墨滴输送到其中的一个或多个孔口。

[0084] 能够采用的释放器件包括例如在美国专利申请公布号US 2006/0115585 A1中描述的器件,通过引用将其全部合并于此。用于将有机材料布置在衬底上的示例性装置能够包括在一端具有例如喷嘴的传递面并且在另一端具有贮存器(腔室)的外壳。贮存器能够包含用于形成OLED膜的有机成分。有机成分可以是液态的、固态的或其组合。热源能够被提供以对贮存器及其内容物进行加热。热源能够例如提供加热到从大约100°C到大约700°C的温度。热源或其他加热器能够以类脉冲的方式被激活以循环地提供热量到释放器件。装置外壳能够可选地包括入口和出口。入口和出口能够由适于接收载气或运输气体的凸缘(flange)来定义。载气可以是任何合适的气体或气体的组合,例如诸如氮、氩之类的惰性气体或本文所述的其他惰性气体。输送路径能够在外壳内形成以引导载气的流动。热屏蔽能够被定位以使来自热源的热辐射偏转,以便保护释放器件和包含在其中或其上的有机粒子。根据各种实施例,不需要采用并且不使用载气。传递面和衬底之间的接近性和有利的浓度梯度能够有助于传递有机或其他材料。

[0085] 用于将材料沉积在衬底上的示例性装置能够包括腔室、多个孔口、传递面、和被称为微孔的一个或多个微多孔导管。所述腔室能够接收液态的墨水并且将墨水从所述孔口传递到传递面。墨水能够包括例如悬浮的或溶解在载液或溶剂中的粒子。这些粒子可以包括例如单个分子或原子、分子和/或原子的聚合、或其组合。传递面能够包括通过隔离物被分开的微孔。微孔中能够包括微多孔材料。靠近所述孔口的传递面的表面能够定义去往传递面的入口,而背对所述孔的传递面的远侧表面能够定义排出口。衬底能够定位在靠近用于从其中接收沉积的墨水的传递面的排出口。所述孔可以是任何合适的大小。例如,孔大小可以从大约5.0nm到大约100 $\mu\text{m}$ 。

[0086] 加热器可以被添加到腔室用于加热和/或分配墨水或其他有机材料。能够使用例如MEMS加热器的任何合适的加热器。加热器能够包括操作地耦合到所述腔室和/或孔口用于给液体墨水提供脉动能并从而通过每个孔口将液体墨水的各个墨滴进行释放的一个或多个任何热能源。加热器能够以具有一分钟或更少的持续时间的脉冲来输送热量。加热器能够利用具有可变占空比和1kHz的循环频率的方形脉冲来赋能。加热器能量能够被用于计量从腔室输送到释放喷嘴的墨水或其他有机材料的量。腔室还能够包含对形成用于制造OLED或晶体管膜的膜或其他层有用的除墨水之外的材料。孔口能够被配置成使得腔室中液体的表面张力防止在激活用于分配墨水的机制之前对液体进行释放。能够提供足以从所述孔口喷射液体墨水的墨滴的能量的任何合适的能源能够耦合到所述腔室。示例性能源包括例如机械和振动源。作为加热器的替代或附加,能够使用压电材料。每个孔口能够耦合到不同的加热器和/或压电材料。例如,能够提供三个加热元件,靠近或针对每个孔口有一个加热元件。

[0087] 传递面或其他释放器件能够包括被导管或微孔所分开的分区(或刚性部分)。微孔和刚性部分能够共同定义微多孔环境。微多孔环境能够包括多种材料,所述材料包括例如微多孔铝或者具有微加工孔的硅或碳化硅的固态膜。微孔被配置成在适当地激活媒介之前防止溶解或悬浮在液体中的材料通过传递面逸出。当被释放的液滴遇到传递面时,液体

在毛细管作用的帮助下被吸入微孔。墨水中的液体能够在激活释放喷嘴前蒸发,留下悬浮或溶解的粒子涂覆在微孔壁上。

[0088] 载液能够包括例如一种或多种溶剂。墨水中的液体能够包括具有相对低蒸汽压的一种或多种溶剂。可替代地或附加地,墨水中的液体能够包括具有相对高蒸汽压的一种或多种溶剂。所述一种或多种溶剂能够具有使得在传输和沉积工艺期间,溶剂大体上被蒸发而被载液所携带的多个粒子沉积为固态粒子的蒸汽压。因而,沉积的多个固态粒子能够构成衬底上的膜或层。能够使用任何合适的度量来测量载液中的粒子浓度。例如,液体墨水中的固态内容物能够被用作浓度度量。

[0089] 墨水中液体的蒸发能够通过传递面进行加热来促进或加速。被蒸发的液体能够从腔室中移除并随后通过使气体流过传递面的一个或多个面而被收集。依赖于期望的应用,微孔能够提供具有几纳米到数百微米的最小线性横断距离 $W$ 的导管(或通路)。依赖于期望的应用,构成传递面或其他释放器件的微多孔区能够采取不同的形状并覆盖不同的区域(例如,矩形、L型、三角形、V型等),其中典型的最大线性横断尺度 $DL$ 从数百纳米到数十或数百毫米的范围。在一个实施例中, $W/D$ 的比例在从大约 $1/5$ 到大约 $1/1000$ 的范围。

[0090] 传递面能够由加热器例如由喷嘴加热器来激励。加热器可以定位在靠近传递面。能够使用任何类型的加热器,例如MEMS加热器。加热器能够包括薄金属膜。薄金属膜能够包括例如铂。当被激活时,加热器能够将脉动热能提供到传递面,这将在微孔或导管内包含的材料逐出。所述材料随后能够从传递面被传递。在一些实施例中,脉动在一分钟或更小的时间尺度上是可变的。传递面能够被适配成将传递面上的材料加热到一个或多个期望的温度,或者在温度范围中。例如,加热器能够将传递面上的材料加热到在从大约 $75^{\circ}\text{C}$ 到大约 $500^{\circ}\text{C}$ 或者从大约 $100^{\circ}\text{C}$ 到大约 $400^{\circ}\text{C}$ 的范围内的一个或多个温度。

[0091] 逐出墨水粒子能够例如通过升华或者融化而随后煮沸的汽化来产生。传递面上的材料(例如,载液中的墨水粒子)能够最初被加热到例如大约 $100^{\circ}\text{C}$ 以蒸发载液。剩余的固体(例如,溶剂中的自由或大体上自由的墨水粒子)然后被加热到例如大约 $300^{\circ}\text{C}$ ,以使得它们被转换成气体。此后,气体能够被沉积在衬底上,在那里所述气体固化。由此能够形成一个或多个膜。粒子能够包括例如从单个分子或原子到分子或原子簇、或其组合的任何物。能够采用耦合到传递面或其他释放器件的任何合适的能源,所述能源能够对传递面或其他释放器件赋能以由此对从微孔释放材料。在示例中,使用机械能(例如,振动能)。在本教导的一个实施例中,作为一个或多个加热器的代替或附加,能够使用压电材料。

[0092] 根据本教导,无溶剂材料能够被沉积在衬底上,例如,其中印刷头具有多孔喷墨。进一步,多个印刷头能够被排列在具有多个传递面的装置中,其中每个具有对应的多孔喷墨。又进一步,一个或多个贮存器能够将液体墨水供给到印刷头装置的一个或多个腔室。印刷头能够与将墨水供给到一个或多个关联的贮液腔室的多个贮存器排列在一起。意在接收液体墨水的目标多孔阵列能够被形成用于机械地限定供给到微孔的入口的墨水和/或其他材料的限定阱的护壁(retaining wall)所环绕。定位系统能够被用于调整印刷头或印刷头阵列的位置。能够采用衬底定位系统。微孔的侧壁能够具有被定义的非圆柱形几何形状,例如它们可以是锥形的,使得每个微孔的直径在从入口端到出口端的方向上增长。控制系统可以被提供用于控制具有多孔贮液腔室和传递面的印刷头。

[0093] 如本文所述,热敏印刷系统能够使用喷墨印刷头来载入传递面以供随后的热敏印

刷。不过本教导的各方面使用热敏印刷技术(在一些实施例中使用喷墨印刷技术)不是将墨水传递到热敏印刷印刷头,而是将墨水直接传递到器件上(例如,直接到衬底上或到衬底上已经沉积的有机层上)。正因为这样,喷墨印刷能够被用于将一个或多个层沉积到前端器件或中间结构、后端器件或中间结构、或在另一个结构上,所述结构最终将被合并入器件并成为其部分。在直接通过喷墨印刷将液体墨水涂敷到衬底上之后,能够利用热、真空、压力、气流、暴露于辐射或其组合来驱除载体。喷墨印刷从而能够形成能够被如上所述进行烘烤(例如,继热敏印刷工艺之后,有机材料层为了上述各种目的而被烘烤的相同的方式)的有机材料预烘烤层。

[0094] 在喷墨印刷的情况下,加热能够被用于驱除载体并且能够包括与随后烘烤所述层分离且有区别的步骤。在一些情况下,用于驱除墨水载体或溶剂的加热能够与烘烤相连。依赖于周围压力、暴露于辐射等,能够使用相对较低的加热温度和/或持续时间。真空条件的存在和强度能够加速驱除载体。更高的加热温度能够实现更短的加热持续时间。

[0095] 能够通过使用喷墨印刷头的一次或多次通过的喷墨印刷来沉积液体墨水。能够使用喷墨印刷机来在衬底上任何一个特定位置用墨水进行图案化以形成有机层或图案。当使用多次通过时,每次通过能够导致包括在OLED器件中有用的特定有机层的子层。由于衬底的表面性质能够随被沉积的液体墨水的每个层而改变,当在顶部沉积后续的材料层时能够考虑由沉积所导致的表面性质的变化。例如,在层的材料通常是亲水的情况下,层可能容易接收溶解在第一溶剂中的后续的材料层,而在材料通常是疏水的情况下,那么层可能不容易接收后续的层。在此类情况下,可以使用补偿被设置成接收特定材料层的表面的变化性质的溶剂组合。相对于之前的沉积层,后面的通过能够随后沉积少量液体墨水或覆盖较小的区域,这对于防止或最小化例如给定像素的溢出、流出、和弄污能够是有用的。

[0096] 使用很适合于要被沉积的特定有机材料的适当载体能够导致大体上不溶解或悬浮墨水要沉积在其上的有机材料的墨水。能够选择将不影响先前沉积的多个层中的任何一个的墨水。例如,能够使用正交液体墨水系统,其中在包括第一载体的第一墨水被沉积以形成第一层之后,选择包括不干扰第一层的载体的第二墨水。在示例中,使用包括先前沉积的材料层在其中不可溶解的溶剂的第二墨水。正交集的两种液体墨水中的每一种的各自的载体不溶解或至少大体上不溶解在其他载体中溶解的有机材料。墨水能够被选择使得每种后续沉积的墨水包含具有低于一个或多个先前沉积的有机材料层的有机材料的玻璃转化温度或温度范围的有机材料。加热能够被用于驱除载体,并且加热能够低于、等于或高于所述层的有机材料的玻璃转化温度或温度范围。在一些实施例中,加热低于先前已经被沉积的一种或多种有机材料的玻璃转化温度或温度范围。

[0097] 本教导不限制于有机层的沉积,并且能够附加地或可替代地包括将金属材料沉积在衬底上。沉积的金属材料能够以大体上固态形式沉积。沉积的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所形成的金属、或者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括能够涂覆有有机化合物的纳米粒子。金属能够包括例如金、银、铝、镁或铜。金属能够包括合金或多种金属的混合物。此类金属材料在多种应用中是有用的,例如作为薄膜电极、作为在电子电路元件之间的电互连并且用于形成被动吸收或反射图案。被释放装置沉积的金属膜能够被用于沉积在包括诸如OLED、晶体管、光检测器、太阳能电池和化学传感器之类的有机电子器件的电路中利用的电互连和电

极。有机金属或金属材料能够被输送到传递面或其他释放器件,并且在所述传递面激活时,能够被输送到衬底。将有机金属材料转换成金属材料的反应能够在将液体从腔室输送到传递面、从释放喷嘴输送到衬底或者随后沉积在衬底上之前执行和/或在其期间发生。喷墨印刷或热敏印刷能够被用于将一个或多个金属层沉积在衬底上。

[0098] 大体上固态的无机半导体或绝缘材料能够根据本教导而被沉积在衬底上。沉积材料能够包括溶解或悬浮在载液中的有机和无机前体材料、或者溶解或悬浮在载液中的无机半导体或绝缘材料。溶解或悬浮在液体中的无机半导体或绝缘材料能够包括(全部或部分)纳米粒子,所述纳米粒子可以涂覆有有机化合物。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,铟锡氧化物、氧化铝、氧化钛、氧化硅)、以及硫族化物。无机半导体或绝缘体能够包括合金或多种无机化合物的混合物。半导体或绝缘材料能够用于多种应用,例如作为用于电极的透明导体、作为电子电路元件之间的电互连、作为绝缘和钝化层、以及作为电子或光电器件中的有源层。当集成在一起时,这些层能够被用于包含诸如OLED、晶体管、光检测器、太阳能电池和化学传感器之类的有机电子器件的电路中。

[0099] 本教导能够采用如美国专利申请公布号US2010/0201749 A1中描述的热敏印刷装置、系统和方法,通过引用将其全部合并于此。喷墨印刷或热敏印刷操作能够包括OLED印刷,并且要被印刷的材料能够包括任何合适的墨水成分。在示例性实施例中,印刷工艺能够在具有一个或多个腔室的负载锁定(load-locked)印刷外壳处进行。每个腔室能够通过物理门或流体隔幕与其他腔室分隔开。控制器能够通过系统来协调衬底的传输,并且通过及时打开适当的门来净化系统。衬底能够使用气体承载来传输,所述气体承载使用多个真空和气体输入口来形成。控制器还能够使用类似于或不同于用于气体承载的气体的气体来在腔室内提供非氧化环境。控制器还能够通过在当衬底大体上定位在印刷头下方的时间对印刷头赋能来控制印刷操作。控制器能够通过负载锁定印刷系统来识别衬底的位置并且仅当衬底处于相对于印刷头的精确位置时从印刷头分配墨水。能够采用印刷配准(registration),印刷配准指代一个印刷工艺相对于先前在相同的衬底上执行的印刷工艺的对准和尺寸。印刷配准能够包括图案识别。诸如平移未对准、旋转未对准、放大未对准、组合未对准之类的衬底未对准能够被校正。

[0100] 本教导能够采用提交于2010年11月29日的美国专利申请号12/954,910中描述的热敏印刷装置、系统和方法,通过引用将其全部合并于此。特别地,通过引用合并所述申请中的传递部件、材料成分、溶液、和悬浮液。通过将一定量的液体墨水提供到传递面能够形成OLED膜或层。液体墨水能够由包含溶解或悬浮的膜材料的载液来定义。液体墨水能够在微图案化结构的帮助下被组织成传递面上指定的图案。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液来在传递面上形成干膜材料。膜材料能够从传递面传递到衬底以使得膜材料以大体上固相沉积。沉积在衬底上的膜材料能够具有图案化形状或者可以均匀涂覆在整个沉积区上。

[0101] 液体墨水的示例是溶解或悬浮在载液中的膜材料。液体墨水的另一个示例是诸如在周围系统温度下为液态的膜材料或维持在提高的温度下以使得膜材料形成熔融物的膜材料之类的液相的纯膜材料。固体墨水的示例是包括固体粒子的膜材料的固体墨水。固

体墨水的另一个示例是分散在固态载体中的膜材料。气体墨水的示例是汽化的膜材料。气体墨水的另一个示例是分散在载气中的汽化的膜材料。墨水能够以液态或固态沉积在传递面上,并且此类状态可以与输送期间墨水的状态相同或不同。在示例中,膜材料能够被输送为气体墨水并以固相沉积在传递面上。在另一个示例中,膜材料能够被输送为液体墨水并以液相沉积在传递面上。墨水能够以只有膜材料沉积而载体材料不沉积的方式沉积在传递面上;墨水还能够以膜材料以及一种或多种载体材料都沉积的方式进行沉积。

[0102] 如本文所述的诸如墨水浓度、沉积(传递/累积)速率、质量沉积速率、烘烤温度和/或烘烤时间之类的一个或多个参数能够被采用和/或调整以使得第一烘烤有机层或其他层提供有结晶性质。能够实现任何期望的尺度、类型或结晶度。例如,能够实现微米结晶度或纳米结晶度。层能够包括结晶区和无定形区中的一个或多个。被形成的有机层能够具有以下结晶度百分比:小于1.0%、从大约1.0%到大约100%、从大约5.0%到90%、从大约20%到大约70%、从大约30%到大约60%、或者从大约40%到大约60%,以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计。能够通过任何合适的方法来测量或表达层的结晶度。例如,能够通过晶粒度来测量结晶度。在一些实施例中,能够通过平均晶粒度来测量结晶度。有机层或其他层的结晶度能够具有以下晶粒度(例如,平均晶粒度):小于大约0.5nm、从大约0.5nm到大约500 $\mu\text{m}$ 、从大约10nm到大约250 $\mu\text{m}$ 、从大约50nm到大约100 $\mu\text{m}$ 、从大约100nm到大约10 $\mu\text{m}$ 、从大约500nm到大约5.0 $\mu\text{m}$ 、或者从大约200nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 。

[0103] 本教导提供了形成用于有机发光器件的结晶有机层的方法。所述方法能够包括与烘烤步骤结合的喷墨印刷步骤、或者使用涂敷步骤、赋能步骤和随后为烘烤步骤的传递步骤的组合的热敏印刷技术。例如,图6是根据本教导形成用于有机发光器件的结晶有机层的方法210的流程图。示出涂敷步骤220随后为赋能步骤230、传递步骤240和烘烤步骤250。液体墨水能够被涂敷到传递面上用于形成有机发光器件的层。液体墨水能够由载液以及溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料能够具有玻璃转化范围。干膜有机材料能够从传递面传递到衬底,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在衬底上。传递面能够在传递期间被定位在离衬底从大约1.0 $\mu\text{m}$ 到大约10.0mm的距离处,例如离衬底从大约10.0 $\mu\text{m}$ 到大约100.0 $\mu\text{m}$ 的距离。干膜有机材料能够被沉积来以从大约0.1nm/秒到大约1.0mm/秒的速率建立层厚度以在衬底上形成预烘烤有机层。预烘烤有机层能够以从在玻璃转化范围内到超过玻璃转化范围的烘烤温度进行烘烤以形成用于有机发光器件的结晶有机层。结晶有机层能够具有从大约 $1.0 \times 10^{-9}$  S/m到大约 $1.0 \times 10^{-7}$  S/m的导电率。

[0104] 在一些实施例中,使用喷墨印刷将液体墨水直接传递到衬底或有机层。在将液体墨水涂敷到衬底上之后,能够利用热、真空、气流、暴露于辐射或其组合来驱除载体以形成如相对于热敏印刷工艺描述的能够被烘烤的有机层,以然后形成结晶层结构。

[0105] 由于结晶性能够提高层的导电率,对一个或多个层赋予结晶性是有利的。结晶性尤其对于邻近OLED堆叠的电极的层是有利的。结晶性可以被赋予空穴注入层、空穴传输层、发射层、电子传输层、电子注入层或阻挡层中的一个或多个。结晶层或任何其他层能够提供有任何合适的导电率。例如,导电率可以小于大约 $1.0 \times 10^{-9}$  S/m、从大约 $1.0 \times 10^{-9}$  S/m到大约 $1.0 \times 10^{-7}$  S/m、从大约 $2.5 \times 10^{-9}$  S/m到大约 $7.5 \times 10^{-8}$  S/m、从大约 $5.0 \times 10^{-9}$  S/m到大约 $5.0 \times 10^{-8}$  S/m、从大约 $7.5 \times 10^{-9}$  S/m到大约 $1.0 \times 10^{-8}$  S/m或者大于大约 $1.0 \times 10^{-7}$  S/m。通过改变

层的性质能够改变导电率的数量级。例如,将杂质添加到有机层内能够被用于将层的导电率从 $10^{-9}\text{S/m}$ 改变为 $10^{-1}\text{S/m}$ 。

[0106] 如本文所述的诸如墨水浓度、沉积(传递/累积)速率、质量沉积速率、烘烤温度和/或烘烤时间之类的一个或多个参数能够被采用和/或调整以使得第一烘烤有机层或其他层被提供有多孔性质。由于能够降低层的折射率并且使该折射率更接近于用于OLED显示器的诸如玻璃衬底之类的衬底的折射率,多孔性质对于层是有利的。能够为多孔有机层提供任何合适的折射率。有机多孔层能够具有以下折射率:小于大约1.01、从大约1.01到大约1.60、从大约1.10到大约1.50、从大约1.20到大约1.40、从大约1.25到大约1.35、或者大于大约1.60。第一有机层或其他层的折射率能够在半透明或亚透明衬底的折射率和第二有机层的折射率中间。例如,半透明或亚透明衬底的折射率可以从1.01到大约1.55,并且第二有机层的折射率可以从大约1.60到大约5.01。在一些实施例中,第二有机层的折射率从大约1.60到大约1.80。

[0107] 还提供了根据本教导的有机发光器件。所述器件能够包括第一电极、结晶有机层、发射层和第二电极。结晶有机层能够被提供在第一电极之上且与第一电极电关联,并且能够表现出从大约 $1.0\times 10^{-9}\text{S/m}$ 到大约 $1.0\times 10^{-7}\text{S/m}$ 的导电率。发射层能够被提供在结晶有机层之上并与其电关联。发射层能够包括在激发时以发射波长发光的发光有机材料。第二电极能够被提供在发射层之上并与其电关联。在激发时,有机材料发射在波长范围之中的光。波长范围能够基于诸如湿度和温度之类的环境条件而波动。通常,波长范围相对窄,例如5.0nm到大约10nm在该范围内的峰值发射波长的强度的高度的一半。为了本公开的目的,发射波长范围中的标称波动对于微腔尺度的计算而言可以被忽略。本教导的微腔和结构被配置成谐振在正常操作条件下表现出的有机发光材料的峰值发射波长。

[0108] 图7是图示根据本教导能够使用热敏或喷墨印刷的低折射率的空穴传输材料(HTM)层作为光输出耦合层来构造的OLED堆叠的示意图。低折射率HTM层用于注入和/或传输电荷并输出耦合光。纳米多孔层(np-HTM)具有小于“ $\alpha$ -HTM”层的折射率,能够被表达为 $n(\alpha\text{-HTM}) > n(\text{np-HTM})$ 。所述堆叠包括阳极82、纳米多孔HTM层109、 $\alpha$ -HTM层105、HTL91、EML95、EIL96、和阴极98。

[0109] 根据本教导提供了降低有机层的折射率的方法。所述方法能够包括涂敷步骤、赋能步骤和传递步骤,所述步骤能够一起被重复用于各种液体墨水的多种应用。例如,图8是根据被教导降低有机层的折射率的方法310的流程图。涂敷步骤320被示出随后为赋能步骤330、和传递步骤340。第二涂敷步骤350也被示出随后为第二赋能步骤360、和第二传递步骤370。液体墨水能够被涂敷到传递面用于形成有机发光器件的层。液体墨水能够由载液以及溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料能够从传递面传递到布置在半透明或亚透明衬底上的半透明或亚透明电极,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在半透明或亚透明电极上。传递面能够在传递期间被定位在离衬底从大约 $1.0\mu\text{m}$ 到大约 $10.0\text{mm}$ 的距离,例如离衬底从大约 $10.0\mu\text{m}$ 到大约 $100.0\mu\text{m}$ 的距离。干膜有机材料能够以小于大约 $100\text{nm/秒}$ 的速率被沉积来建立层厚度以形成第一有机层。第二液体墨水然后能够被涂敷到第二传递面或相同的第一传递面。第二液体墨水能够由载液以及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来定义。第二传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在第二传递

面上形成第二干膜有机材料。第二干膜有机材料能够从第二传递面传递到第一有机层,以使得第二干膜有机材料以大体上固相来沉积。干膜有机材料能够以从大约0.1nm/秒到大约1.0mm/秒的速率被沉积来建立层厚度以形成第二有机层。第一有机层的折射系数能够在半透明或亚透明衬底的折射率和第二有机层的折射率中间。在一些实施例中,使用喷墨印刷来将液体墨水直接传递到衬底或有机层。在将液体墨水涂敷到衬底之后,能够利用热、真空或其组合来驱除载体以形成能够被烘烤的有机层,如针对热敏印刷工艺所述。

[0110] 根据本教导,多孔缓冲层能够首先通过远离衬底表面(例如,大于大约200 $\mu\text{m}$ 的距离)印刷而沉积在ITO(阳极)之上。能够使用喷墨印刷或热敏印刷。大距离使得在到达衬底之前超饱和的有机蒸汽浓缩并且分子聚合在自由空间中。然后沉积步骤遵循较近的间隙,例如小于大约100 $\mu\text{m}$ 的距离,以使得所述膜可以是密集的。底部多孔层能够表现出较低的折射率(与多孔性相关的%),而顶部密集层足够粗糙以增强电荷传输和注入到EML内。总体器件效率能够提高。使用此类构造的示例性堆叠在图7中示出。多孔性可以是例如纳米多孔和/或微米多孔的。

[0111] 如本文所述的诸如墨水浓度、沉积(传递/累积)速率、质量沉积速率、烘烤温度和/或烘烤时间之类的一个或多个参数能够被采用和/或调整,以使得第一烘烤有机层或其他层被提供有粗糙性质。由于鉴于施加的电流或电压以及离开OLED的光的量,这能够促进光散射并导致提高的发光效率,将粗糙性质赋予OLED的一个或多个层是有利的。能够向层提供任何期望的粗糙度,例如以便当层被合并入OLED堆叠或显示器时,实现特定发光效率。相对于有相同表面但具有小于5.0nm的粗糙度(表达为 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根)的微腔的发光度,此类OLED能够表现出增加到以下倍数的发光度:从大约1.01到大约2.0、从大约1.10到大约1.90、从大约1.20到大约1.80、从大约1.30到大约1.70、从大约1.40到大约1.60、或者大于大约2.0。使用本教导的一个或多个方法将粗糙有机层合并入OLED内能够将光照度提高到期望的倍数。

[0112] 本教导提供了增加有机发光器件中的光散射的方法。所述方法能够包括涂敷步骤、赋能步骤、传递步骤和沉积步骤。例如,图9是根据本教导增加有机发光器件中的光散射的方法410的流程图。示出涂敷步骤420随后为赋能步骤430、传递步骤440和沉积步骤450。液体墨水能够被涂敷到传递面上用于形成有机发光器件的层。液体墨水能够由载液以及溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料能够从传递面传递到衬底,以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在衬底上,其中传递面定位在离衬底小于大约200 $\mu\text{m}$ 的距离处。被传递的有机膜材料能够以从大约0.1nm/秒到大约1.0mm/秒的速率被沉积来建立层厚度。被传递的有机膜材料能够以从大约1.0ng/秒到大约100 $\mu\text{g}$ 秒的质量沉积速率被沉积来形成多层粗糙有机层。多层粗糙有机层能够包括从大约2个子层到大约20个子层并且能够具有从大约5.0nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 的粗糙度(表达为在 $10 \mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根)。在一些实施例中,所测量的面积是 $10 \mu\text{m}$ 乘 $10 \mu\text{m}$ 表面。发射材料能够被沉积在多层粗糙有机层之上以形成发射层并形成有机发光器件堆叠。相对于具有相同表面而具有小于5.0nm的表面粗糙度(表达为在 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根)的微腔的发光度,有机发光器件堆叠能够表现出增加到从大约1.01到大约2.0倍的发光度。

[0113] 在一些实施例中,使用喷墨印刷直接在衬底上或在先前的有机层上形成增加的光

散射层。在将液体墨水涂敷到衬底上之后,能够利用热、真空、气流、暴露于辐射或其组合来驱除载体以形成能够被烘烤的预烘烤有机层,如上相对于热敏印刷工艺所述。

[0114] 本教导提供了有机发光器件堆叠。所述堆叠能够包括衬底。所述堆叠能够包括在衬底上形成并包括从大约2个子层到大约300个子层、面对衬底的第一表面、和与第一表面相对的第二表面的干膜有机材料层。例如,多层粗糙有机层能够包括从大约2个子层到大约100个子层、或从大约2个子层到大约20个子层。当每个子层包括单分子层时,多层粗糙有机层能够包括从大约2个子层到大约300个子层、从大约10个子层到大约200个子层、或者从大约50个子层到大约150个子层。多层粗糙有机层能够具有例如如下厚度:从大约2nm到大约300nm、从大约20nm到大约200nm、或者从大约50nm到大约150nm。所述堆叠能够包括在干膜有机材料层之上的发射层,以使得干膜有机材料层在衬底和发射层之间。发射层能够包括以发射波长来发射光的发光有机材料。第二表面能够表现出从0.5nm到大约1.0 $\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(表达为在 $10\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根),例如,从大约1.0nm到大约500nm、从大约5.0nm到大约500nm、或从大约0.5nm到大约10nm。在一些实施例中,所测量的面积是 $10\mu\text{m}$ 乘 $10\mu\text{m}$ 表面。相对于带有具有小于5.0nm的表面粗糙度(表达为在 $10\times 10\mu\text{m}^2$ 的面积中表面厚度偏差的均方根)的表面的相同微腔的发光度,有机发光器件堆叠能够表现出增加到从大约1.01倍到大约2.0倍的发光度。

[0115] 本教导能够采用在以下文件中描述的一个或多个装置、系统、方法、墨水、有机材料、无机材料、膜、层、电极和/或薄膜晶体管(TFT):美国专利号5,405,710、US 6,811,896 B2、US 6,861,800 B2、US 6,917,159 B2、US 7,023,013 B2和US 7,247,394 B2;美国专利申请公布号US 2006/0115585 A1、US 2007/0286944 A1、US 2008/0238310 A1、US 2008/0311289 A1、US 2008/0311307 A1、US 2009/0115706 A1、US 2009/0220680 A1、US 2010/0171780 A1、US 2010/0188457 A1、US 2010/0201749 A1和US 2011/0008541 A1;提交于2010年11月29日的美国专利申请号12/954,910;Geffroy等人的“Organic light-emitting diode(OLED) technology:material devices and display technologies,”Polym.,Int., 55:572-582 (2006);Chin的“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等人的“Reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices” (2008);Lee等人的“Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode,”Bull.Korean Chem.Soc.,2005,Vol.26,No.9;Organic Electronics:Materials,Processing,Devices,and Applications,(So,ed.),CRC Press New York (2010);Bulovic等人的Phys.,Rev.B 58:3730 (1998);和Lee等人的Appl.Phys.Lett.92 (2008)033303,通过引用将其全部合并于此。

[0116] OLED器件中微腔的使用已经被示出以减少发射带宽并改善发射的色纯度或色度,见例如美国专利号US 6,326,224 B1,通过引用将其全部合并于此。微腔还能够显著改变从OLED器件发射的角度分布。能够采用本教导的一个或多个方法来形成一个或多个OLED微腔。如本文所述的诸如墨水浓度、沉积(累积)速率、质量沉积速率、喷墨通过次数、烘烤温度和/或烘烤时间之类的一个或多个参数能够被采用和/或调整以形成OLED微腔。微腔的长度和深度能够通过涂敷有机缓冲层来调整。有机缓冲层能够包括本文所述的喷墨和/或

热敏印刷形成的层中的任何一个。OLED微腔包括发光层以及第一和第二反射电极。发射层能够与第一反射电极相隔第一距离,而与第二反射电极相隔第二距离。第一和第二距离能够在操作期间针对微腔的最大发光度被优化。在构造OLED微腔中,沉积步骤能够包括将第一有机缓冲层或其他层直接沉积在第一反射电极上。第一有机发射层能够包括或被直接沉积在缓冲层上。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、发射层、电子传输层和电子注入层中的至少一个。

[0117] 图10A和10B是Fabry-Perot (FP) 微腔的基模的示意性表示,其中 $m=1$ ,并且对应的谐振波长等于 $\lambda=2n$ 。由于空腔内重布置的光模密度而引起的其他波长被抑制。简单的共面FP微腔能够具有图10A中的箭头示出的反射比 $R$ 和间隔 $d$ 的一对反射镜(mirror)。该空腔的谐振条件应该满足等式(对于光模)。当空腔间隔 $d$ 加倍时( $m=2$ 或 $=\lambda/n$ ),在两个反射器之间存在与发射曲线(驻波)重叠的一个模。对于这种情况,反射镜距离等于一个波长(发射谱的峰值波长)。在该情况下,发射不仅由FP微腔的间隔来确定,而且由于腔驻波效应还强烈地依赖于两个反射器内有源层的位置。

[0118] 图11是根据本教导能够实现的Fabry-Perot (FP) 微腔模( $m=2$ )的示意性表示。图11示出驻波的最小场强在空腔的中心处(在波节处)。

[0119] 图12是器件堆叠的示意图并且图示根据本教导如用于增强光发射的微腔的波腹位置的发光层(EML)。所述堆叠包括玻璃衬底81、阳极82、HIL 84、一个或多个HTM层100、HTL 90、EML 94、ETL 96和阴极98。堆叠几何形状与Fabry-Perot微腔对准,以使得EML 94与微腔的波腹对准并且阴极98充当金属反射器。如果发光层(EML)被定位在中心/波节处,其发射将被抑制。在另一方面,如果EML被定位在波腹处(如图所示),其中驻波的场强最大,则发射能够被增强。基于该简单模式和微腔间隔 $d$ ,在两个反射器之间的EML位置都能够强烈影响光发射特性(包括发射色度及其亮度),并且从而定义微腔效应。

[0120] 由于HTL厚度变化,调整后的空穴传输层(HTL)/空穴注入层(HIL)能够有效地使衬底平滑并影响发射谱(包括微腔效应)。使用微腔模型来调节发射谱(颜色)和光发射强度(亮度)的示例在图13和表1中给出。使用热敏印刷技术来印刷空穴注入层11(HIL2),并且其厚度从0nm变化到120nm。图13是示出根据本教导作为HIL2厚度( $x$  nm)的函数的蓝色OLED发射色度的图。在HIL2厚度增加时,在其发射谱(或CIE坐标系)中观察到圆形图案,因为在HIL2层厚度增加时微腔中的谐振光模已经从基模( $m=1$ )移动到第二谐波模( $m=2$ )。

[0121] 表1

HIL2 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

[0122] 本教导提供了形成用于有机发光器件的微腔的方法。所述方法能够包括涂敷步骤、赋能步骤、传递步骤和沉积步骤。例如，图14是根据本教导形成用于有机发光器件的微腔的方法510的流程图。涂敷步骤520被示出随后为赋能步骤530、传递步骤540、沉积步骤550和第二沉积步骤560。液体墨水能够被涂敷到传递面用于形成有机发光器件的层。液体墨水能够由载液以及溶解或悬浮的成膜有机材料来定义。传递面能够被赋能以大体上蒸发载液并在传递面上形成干膜有机材料。干膜有机材料能够从传递面传递到衬底，以使得干膜有机材料以大体上固相沉积在衬底上。结果是形成第一有机缓冲层。

[0123] 衬底能够包括第一反射电极。传递面能够在传递期间被定位在离衬底从大约1.0 $\mu$ m到大约10.0mm的距离处，例如在离衬底从大约10.0 $\mu$ m到大约100.0 $\mu$ m的距离。干膜有机材料能够以从大约0.1nm/秒到大约500nm/秒的速率（例如，从大约0.1nm/秒到大约50nm/秒的速率）被沉积来建立层厚度。

[0124] 在一些实施例中，使用喷墨印刷来将墨水直接传递到衬底或有机层。在将液体墨水涂敷到衬底之后，能够利用热、真空、气流、暴露于辐射或其组合来驱除载体以形成能够被烘烤的预烘烤有机层，如上关于热敏印刷工艺所述。

[0125] 发光有机材料能够被沉积在第一有机缓冲层之上以形成发射层，以使得第一有机缓冲层在衬底和发射层之间。发光有机材料能够以发射波长来发射光。第二反射电极能够被沉积在发射层之上，以使得发射层在第一反射电极和第二反射电极之间，并且形成OLED微腔。第一和第二反射电极中的至少一个能够是半透明或亚透明的。第一反射电极和第二反射电极能够彼此隔开一段距离。所述距离能够对应于微腔的深度。微腔的深度能够被配置用于发光有机材料的发射波长的谐振发射。

[0126] 本教导提供了用于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、发射层、和第二反射电极。所述衬底能够包括第一反射电极。干膜有机材料层能够被形成在衬底上并包括面对衬底的第一表面和与第一表面相对的第二表面。在干膜有机材料层之上的发射层能够提供，以使得干膜有机材料层在第一反射电极和发射层之间。发射层

能够包括以发射波长来发光的发光有机材料。在发射层之上的第二反射电极能够被提供以使得发射层在第一反射电极和第二反射电极之间。第二表面能够表现出从大约0.5nm到大约1.0 $\mu$ m的表面粗糙度(表达为在10 $\mu$ m<sup>2</sup>的面积中表面厚度偏差的均方根),例如从大约1.0nm到大约500nm、或者从大约5.0nm到大约500nm。在一些实施例中,所测量的面积是10 $\mu$ m乘10 $\mu$ m表面。有机发光器件堆叠能够表现出从大约1.01到大约2.0的发光效率,也就是说相对于带有具有小于5.0nm的表面粗糙度(表达为在10x10 $\mu$ m<sup>2</sup>的面积中表面厚度偏差的均方根)的光滑表面的相同微腔的发光度,其表现出增加到大约1.01倍到大约2.0倍的发光度。第一和第二反射电极中的至少一个可以是半透明或亚透明的。第一反射电极和第二反射电极能够彼此隔开一端距离。所述距离能够对应于微腔的深度,并且微腔的深度能够被配置用于发光有机材料的发射波长的谐振发射。

[0127] 在本教导的微腔和方法中能够采用本教导中的任何微腔或特征,例如包括在以下文件中所描述的:美国专利号5,405,710、US 6,861,800 B2、US 6,917,159 B2、US 7,023,013 B2、和US 7,247,394 B2;美国专利申请公布号US 2007/0286944 A1和US 2009/0115706 A1;Huang等人的“Reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices”(2008);Lee等人的“Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode,” Bull.Korean Chem.Soc.,2005,Vol.26, No.9;Wu等人的“Microcavity Effects in Organic Light-Emitting Devices,Chapter 9,pp.265-292in Organic Electronics: Materials,Processing,Devices,and Applications,(So,ed.),CRC Press New York (2010);Bulovic等人的Phys.,Rev.B 58:3730(1998);以及Lee等人的Appl.Phys. Lett.92(2008)033303,通过引用将其全部合并于此。

[0128] 所述微腔能够包含一个或多个四分之一波长堆叠(QWS)。QWS是交替的高指数和低指数电介质薄膜的多层堆叠,每个薄膜为四分之一波长厚度。QWS能够被调节以在期望的波长范围内具有高反射比、低透射比和低吸收比。

[0129] 透明导电相层的使用是可选的。如果使用透明导电相层,则透明导电相层和有机EL介质结构的组合厚度能够被选择以调节微腔OLED器件来谐振于预定的波长。例如,此类预定波长能够与从根据本教导构造的微腔OLED器件发出的红色、绿色或蓝色光之一的中心波长对应。所述厚度能够满足以下等式:

$$2 \sum n_i L_i + 2 n_s L_s + (Q_{m1} + Q_{m2}) \lambda / 2\pi = m\lambda$$

其中 $n_i$ 是折射率,并且 $L_i$ 是有机EL介质结构中第 $i$ 个子层的厚度, $n_s$ 是折射率, $L_s$ 是透明导电相层的厚度(可以为零), $Q_{m1}$ 和 $Q_{m2}$ 分别为两个有机EL介质结构金属电极界面的以弧度的相移, $\lambda$ 是要从器件发射的预定波长,并且 $m$ 是非负整数。为了易于制造的考虑以及为了色纯度,优选地对于蓝色像素使 $m$ 等于1,并且对于绿色和红色像素使其等于0或1。

[0130] 阳极和阴极之间的距离有助于确定微腔谐振波长。谐振波长,并且更特别地,谐振的强度连同所得到的器件效率一起也依赖于EML和两个电极中的每一个之间的距离。特别地,对于最优器件性能来说,电极和EML的中心点之间的距离能够近似地满足以下等式:

$$2 \sum n_i L_i + Q_{m1} \lambda / 2\pi = m\lambda$$

其中, $n_i$ 是折射率, $L_i$ 是有机EL介质结构中第 $i$ 个子层的厚度, $Q_{m1}$ 是有机EL介质结构金属阴极界面处的以弧度的相移, $\lambda$ 是要从器件发射的预定波长,并且 $m_0$ 是非负整数。

[0131] 为了有助于最小化光透射 (transmissive) 金属电极对光的吸收,能够在光透射电极和衬底之间采用高折射率的降低吸收的层。该降低吸收的层能够降低由光透射电极内的光波 所产生电场,并且吸收光波。为了充分逼近,该结果能够通过从该降低吸收的层和衬底之间 的界面反射回光波的电场而实现,以使得其相消干涉并从而部分消除从所述器件中传出的光 的电场。对于具有与衬底相比更高的折射率的降低吸收的层来说,以下等式能够近似地满 足:

$$2n_1L_1 \sim n_2L_2 + (m_1 + \frac{1}{2})\lambda$$

其中, $n_1$ 和 $L_1$ 分别是降低吸收的层的折射率和厚度, $n_2$ 和 $L_2$ 分别是光透射金属底电极的折 射率和厚度的实部,并且 $m_1$ 是非负整数。 $m_1$ 的值可以与实践中一样小,例如从大约0 到 大约2。当使用较高折射率的材料时,降低吸收的层的有益效果通常更高。

[0132] 给出下述示例来说明本发明的性质。然而应该理解的是,本发明不被限制于在这些 示例中阐述的特定条件或细节。

[0133] 示例

示例1

该示例证明了根据本教导的OLED组件和生产OLED组件的方法的功能性和优良的特性。对于100nm厚的膜来说,2滴墨水(大约12皮升)以1.2%的墨水浓度以100Hz来涂敷。加 载温度是150°C。在从大约200毫秒到大约1.0秒的时段内使用大约250°C的汽化温度。然 后在从 大约200毫秒到800毫秒的时段内使用250°C-380°C的温度斜坡来蒸发固体。然后使 用350 °C-900°C的净化温度。印刷间距大约为50μm。已沉积的膜看起来模糊并且AFM表 面粗糙度 大于5.0nm。在氮气环境中在热板上,印刷的膜在从大约10秒到大约5.0分钟内受 到以从大 约150°C到大约200°C的后烘烤。原子力显微镜 (AFM) 数据确认表面粗糙度被减 小到2nm或更 小。

[0134] 本文所述的装置、系统和方法本质上仅是示例性的,并且能够使用其他材料和结 构。功能性的OLED能够通过以不同方式合并所述的各种层来实现,或者为了诸如设计、性 能和成本因素考虑,层能够被完全省略。也能够包含未具体描述的其他层。能够使用除具 体描述的材料之外的材料。尽管本文提供的许多示例性实施例将各种层描述为包括单个材 料,但应该理解的是,能够使用材料的组合,诸如主体和掺杂物的混合,或者更一般地能够 使用混合物。同样地,所述层能够具有各种子层。本文给出各种层的名称非意在进行严格限 制。例如,传输空穴并将空穴注入发射层的空穴传输层能够被描述为空穴传输层或空穴注 入 层或HTL/HIL。OLED能够被描述为具有布置在阴极和阳极之间的“有机层”。所述有机层 能够包括单个层,或者能够进一步包括不同有机材料的多个层,如本文所述的。

[0135] 也可以使用未以其他方式描述的材料、系统和方法,诸如由包括在美国专利号 5, 247, 190中描述的那些的聚合物材料 (PLED) 组成的OLED,通过引用将其全部合并于此。通过 进一步示例的方式,能够使用具有单个有机层的OLED。OLED可以是堆叠的,例如,如 Forrest等人在美国专利号5,707,745中描述的,通过引用将其全部合并于此。例如,所述 衬底能够包括诸如Forrest等人在美国专利号6,091,195中描述的台面结构 (mesa structure) 和/或Bulovic等人在美国专利号5,834,893中描述的基坑结构 (pit structure) 之类的用于改 进输出耦合的成角度的反射面,通过引用将其全部合并于此。

[0136] 尽管通过热敏或喷墨印刷来沉积至少一个层,但任何层能够代替或附加地通过任

何合适的方法来沉积。对于有机层来说,方法能够包括热蒸发方法、诸如在美国专利号6,013,982和6,087,196中描述的喷墨方法(通过引用将其全部合并于此)、诸如Forrest等人在美国专利号6,337,102 B1中描述的有机气相沉积(OVPD)方法(通过引用将其全部合并于此)、以及诸如在美国专利号7,431,968 B1中描述的有机喷气印刷(OVJP)方法(通过引用将其全部合并于此)。OVPD是与本文所述的热敏印刷技术分离且不同的技术。其他合适的沉积方法能够包括旋涂以及其他的基于溶液的工艺。基于溶液的工艺优选地在氮气或其他惰性气体中执行。对于其他层来说,其他方法包括热蒸发。能够使用的图案化方法包括通过掩模的沉积,诸如美国专利号6,294,398和6,468,819中描述的冷焊(通过引用将其全部合并于此)、以及与诸如喷墨和OVJP之类的沉积方法关联的图案化。

[0137] 根据本教导制造的器件能够被包含在各种消费电子产品中,诸如平板显示器、计算机监视器、电视机、公告栏、用于内部或外部照明和/或发出信号的灯、抬头显示器(heads-up display)、完全透明显示器、柔性显示器、激光印刷机、电话、蜂窝电话、个人数字助手(PDA)、膝上型计算机、数字摄像机、摄录像机、取景器、微显示器、车辆、大面积墙、影院或体育场屏幕、或告示牌。各种控制机制能够被用于控制根据本教导制造的器件,包括无源矩阵和有源矩阵控制机制。本文所述的装置、方法和系统能够应用于除OLED之外的其他器件中。此类其他应用的示例包括诸如有机太阳能电池和有机光检测器之类的光电器件、以及诸如有机晶体管之类的有机器件。

[0138] 利用根据本教导的OLED中的微腔能够提供以下优势:通过光谱窄化来改进色纯度、增强EML效率和亮度、并形成有机激光器。微腔的深度能够被调整以实现期望波长的激光器。受激发射在微腔内发生以产生相干光。能够给电极提供用于允许激光束离开微腔的期望大小和形状的孔。

[0139] 尽管本文已经示出并描述了本公开的实施例,但此类实施例仅以示例的方式来提供对于本领域技术人员是显而易见的。在不背离本公开的情况下,本领域技术人员将会做出其做出各种变化、改变和替换。应该理解的是在实施本公开中能够采用本文所述的本公开的实施例的各种替代物。

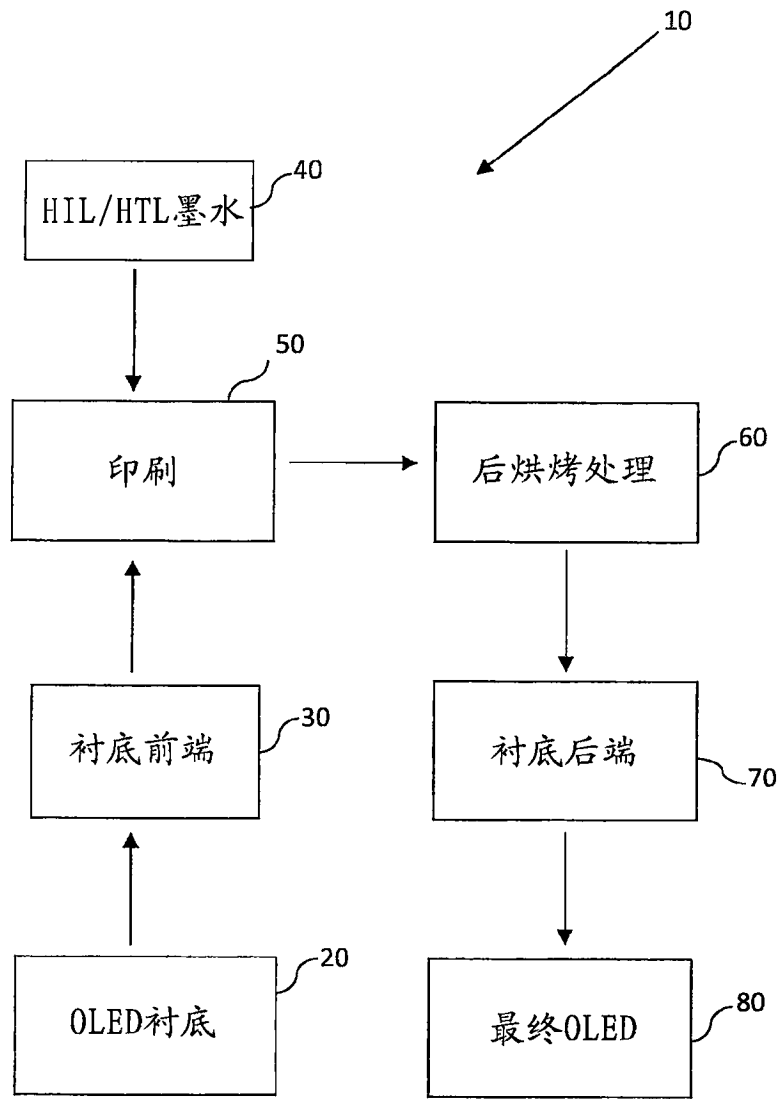


图1

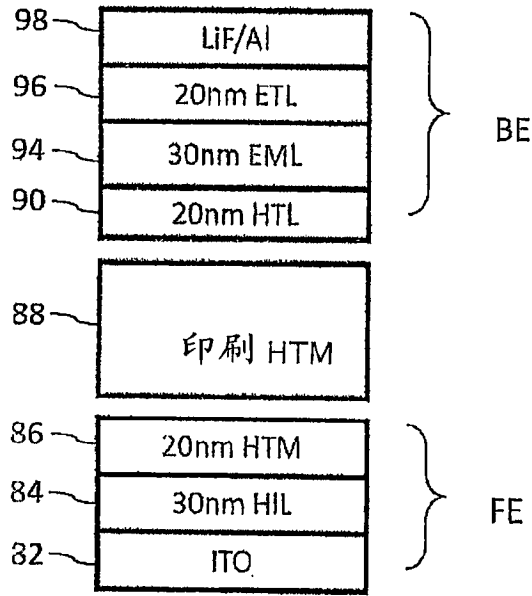


图2A

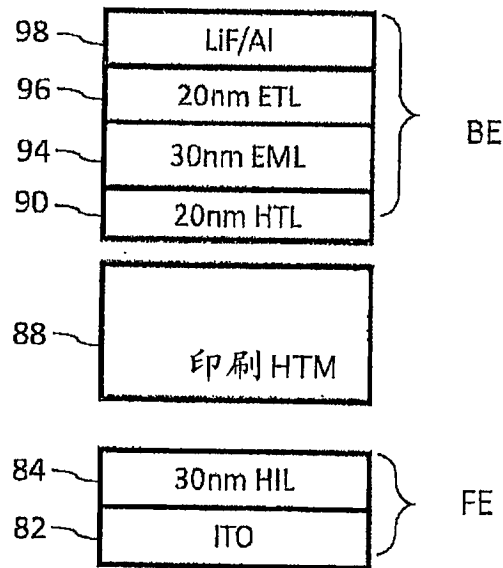


图2B

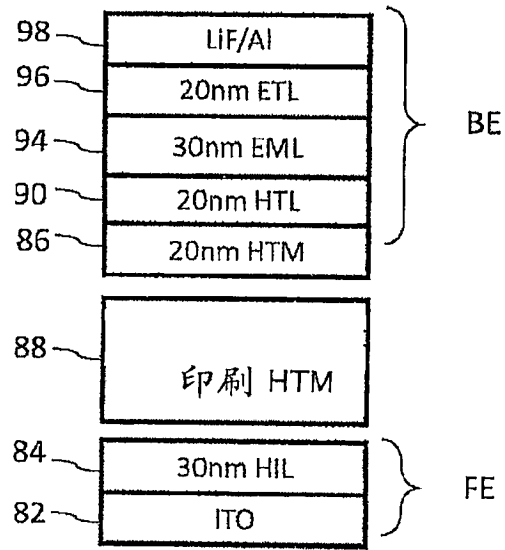


图2C

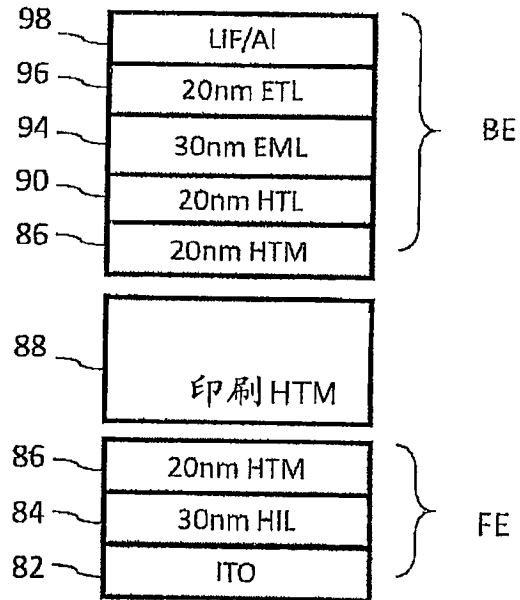


图2D

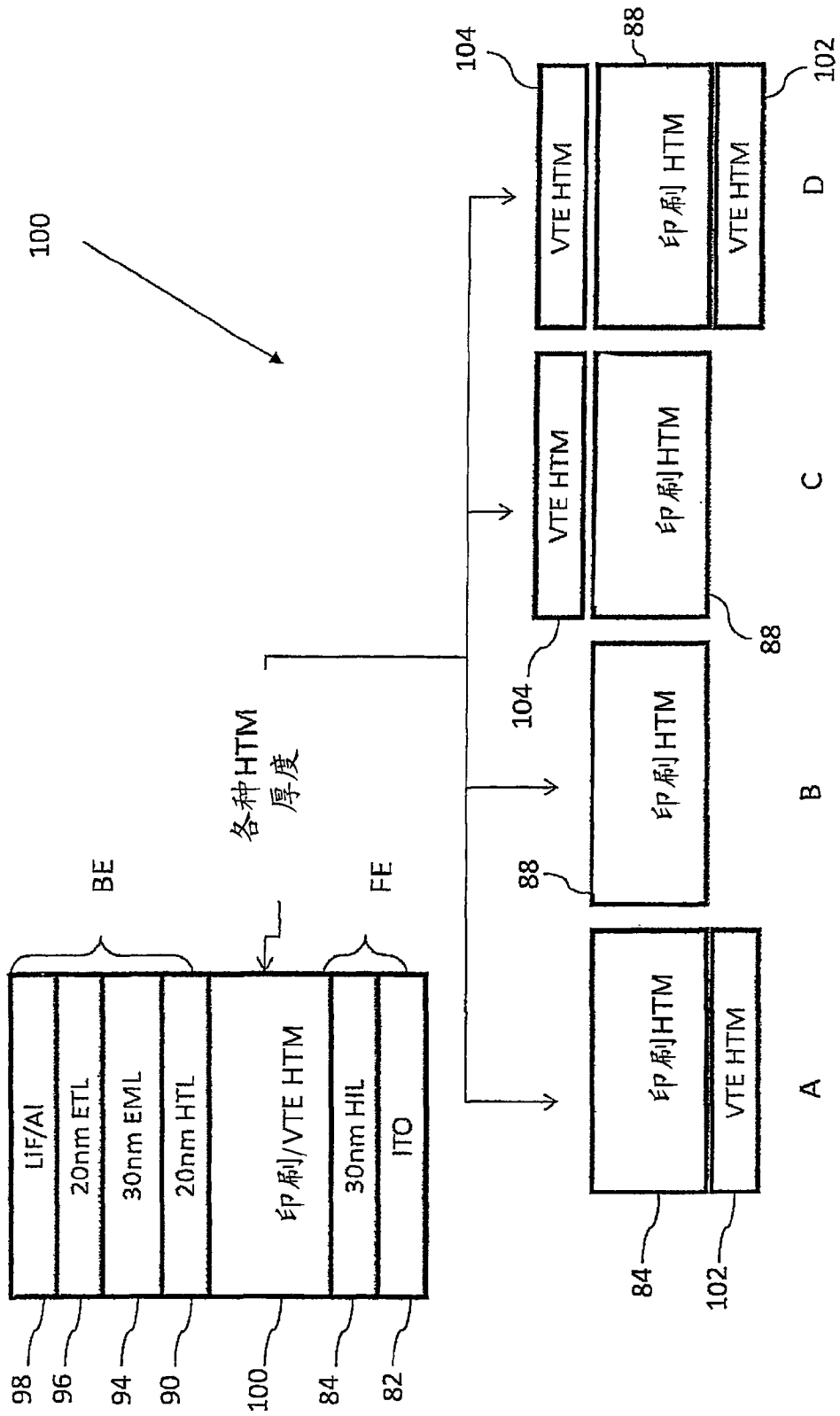


图3

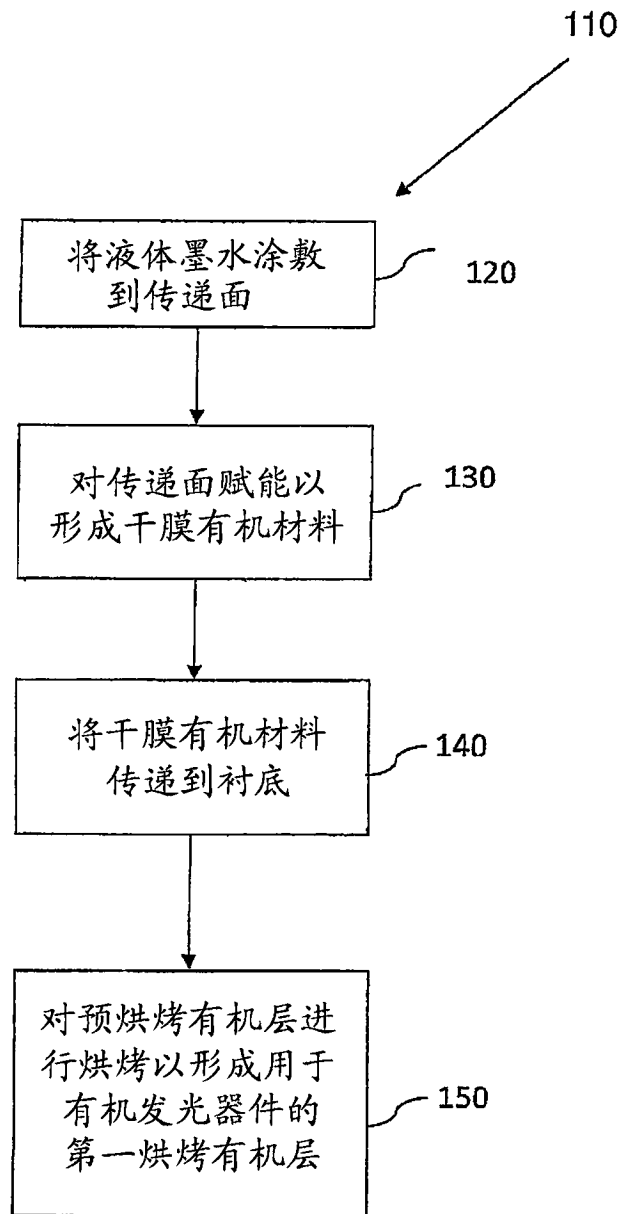


图4

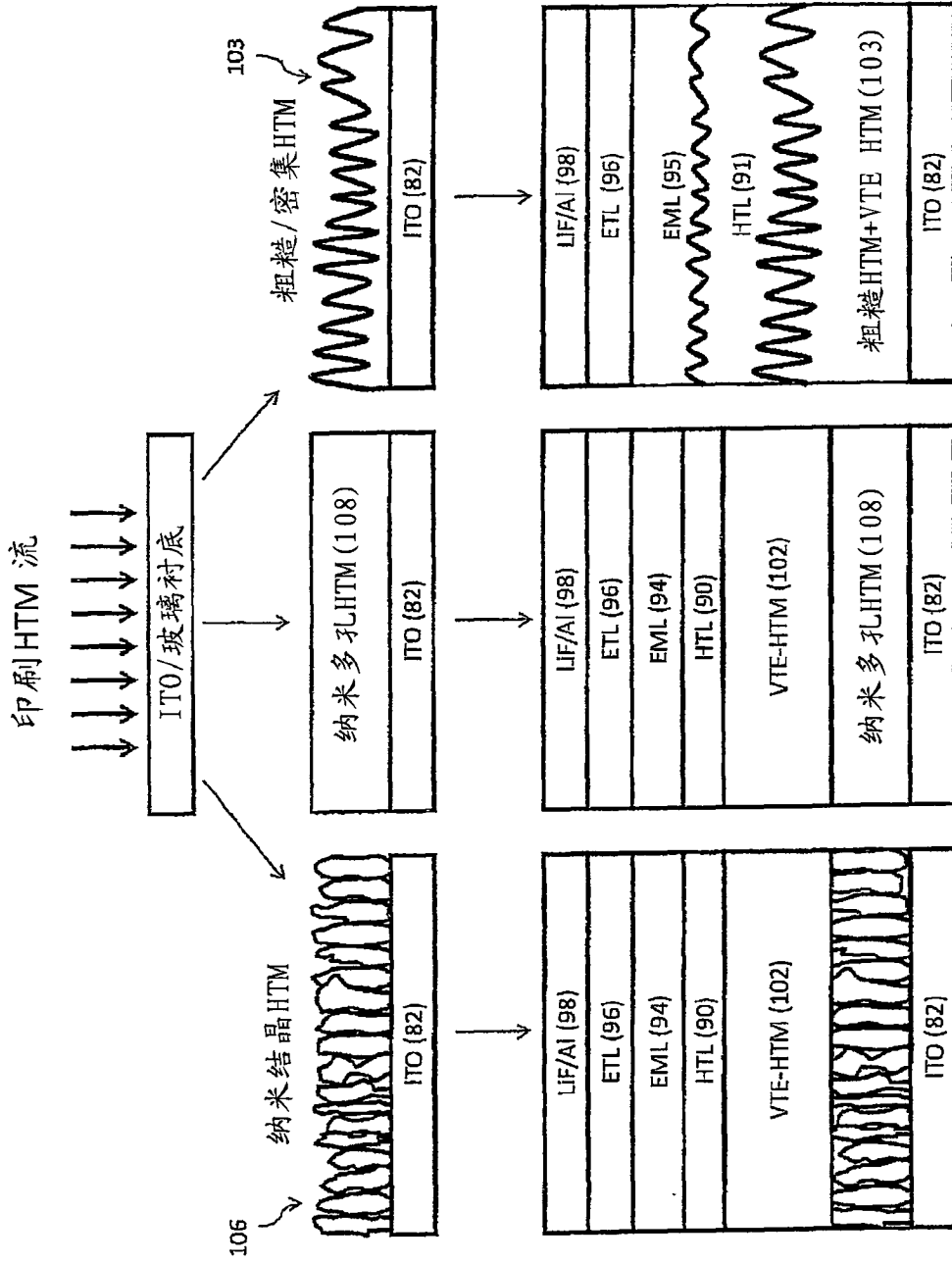


图5

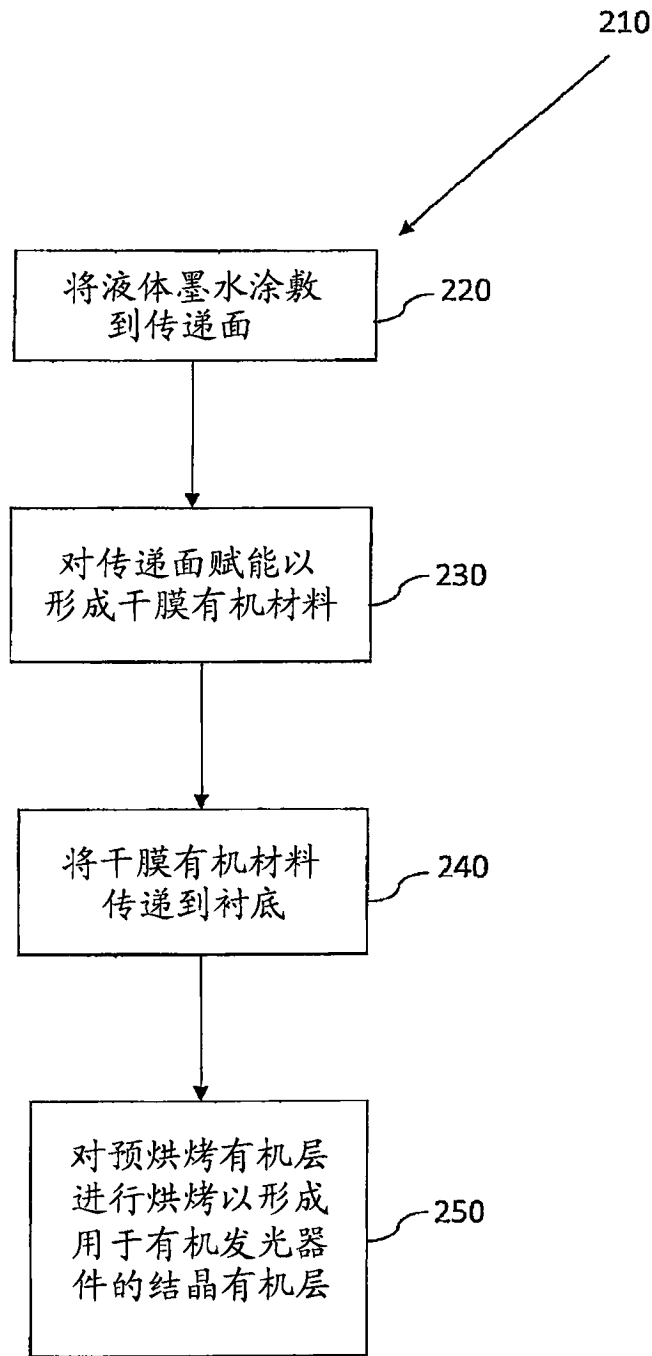


图6

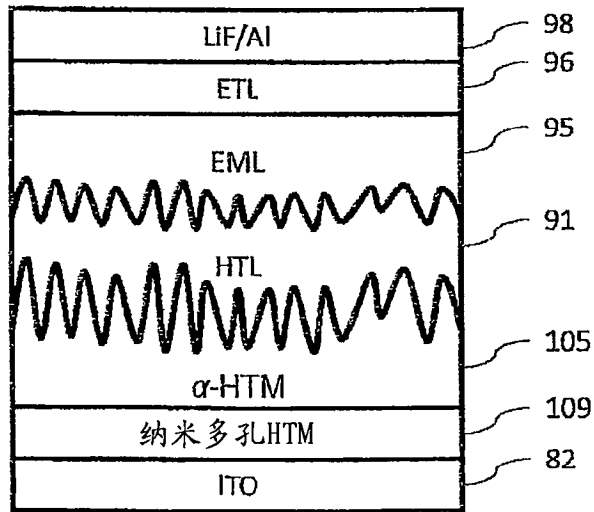


图7

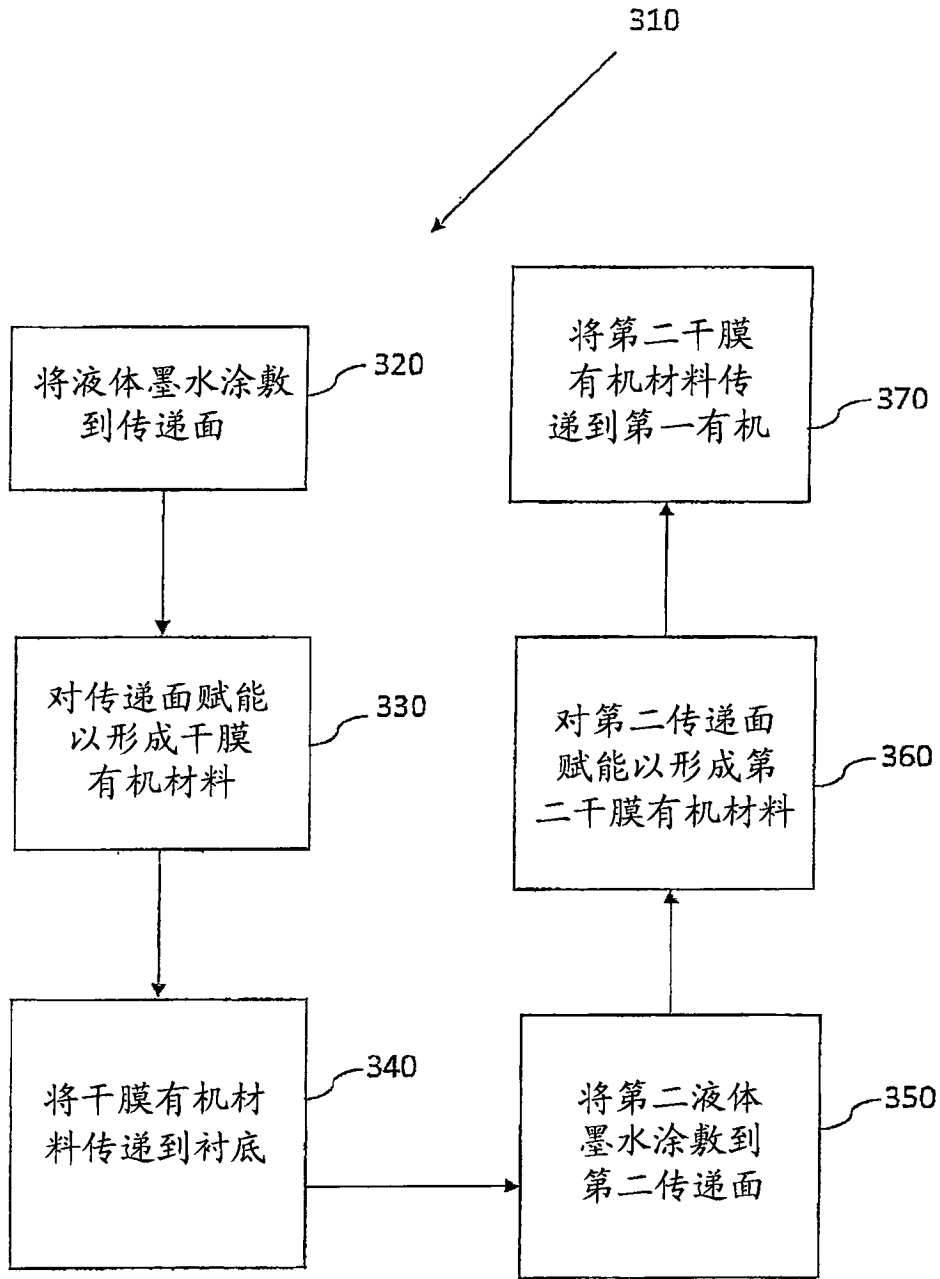


图8

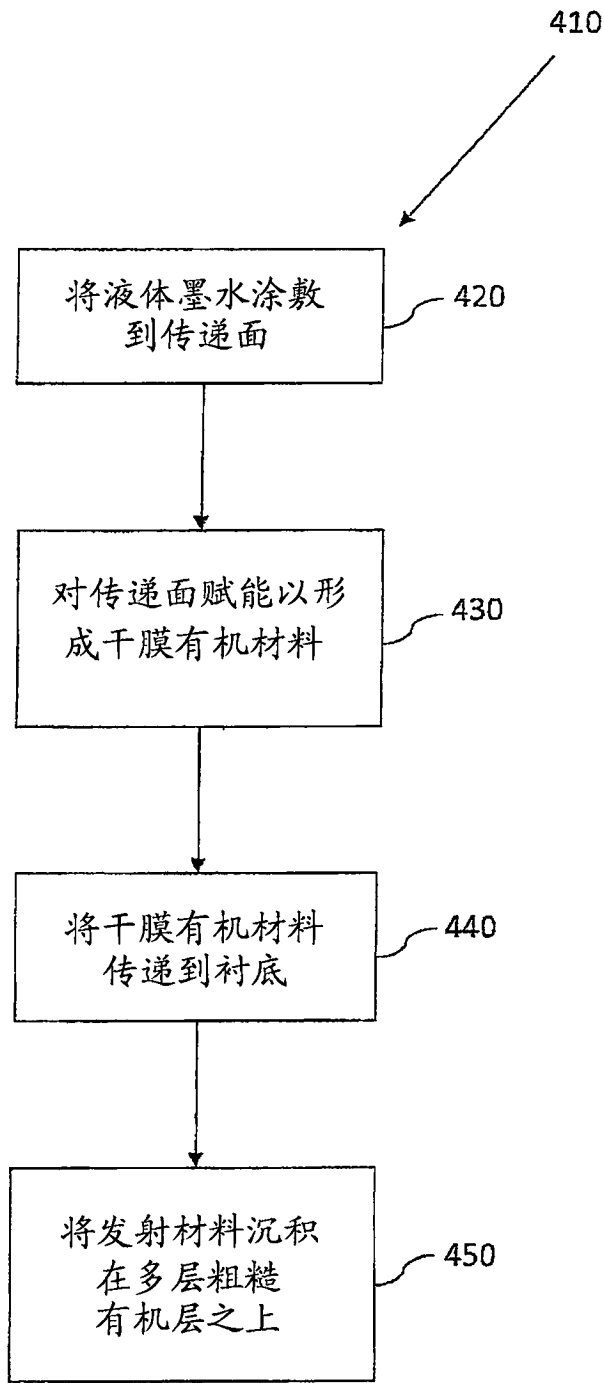


图9

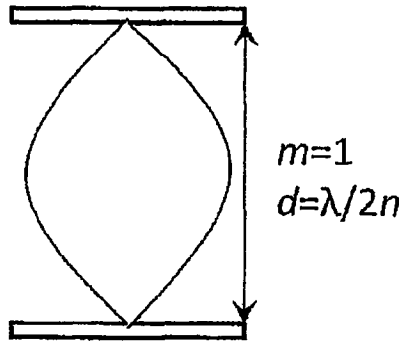


图10A

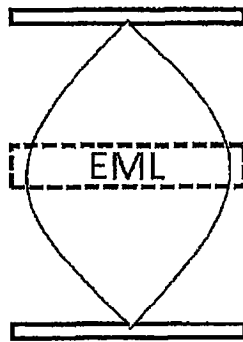


图10B

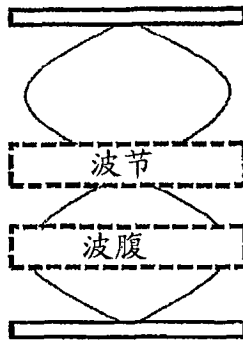


图11

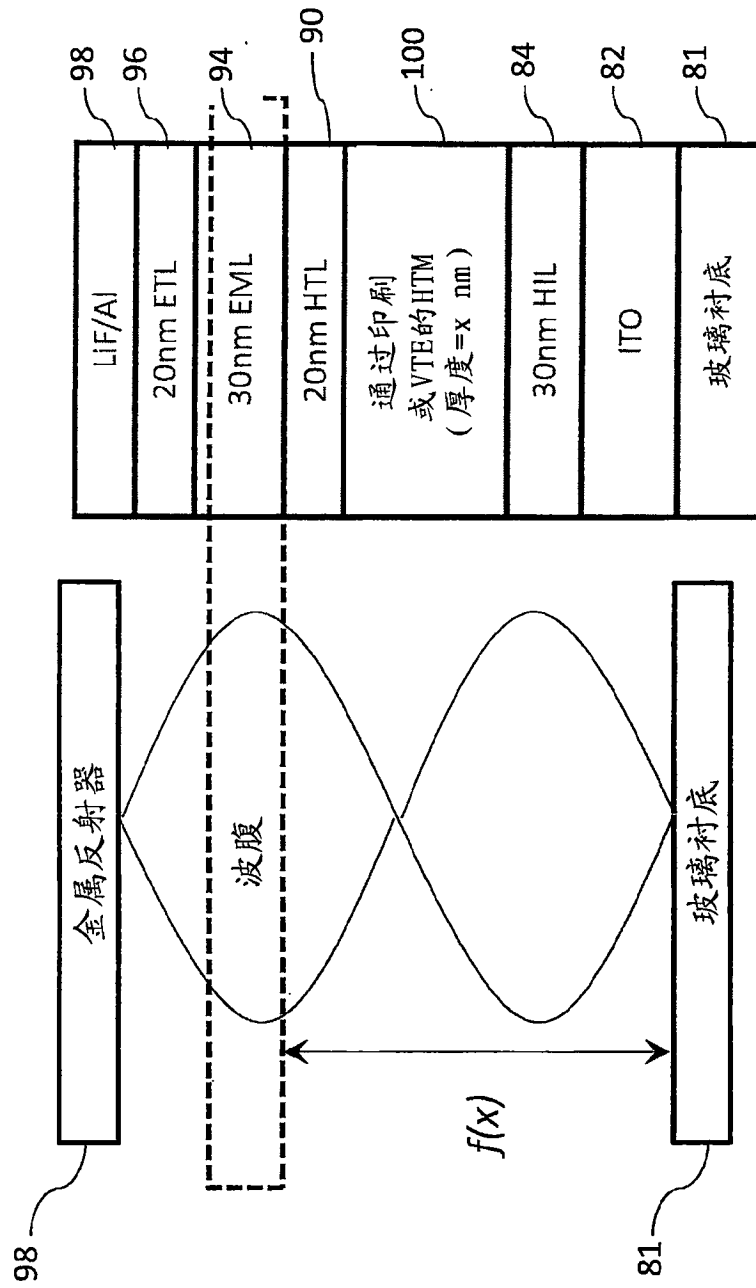


图12

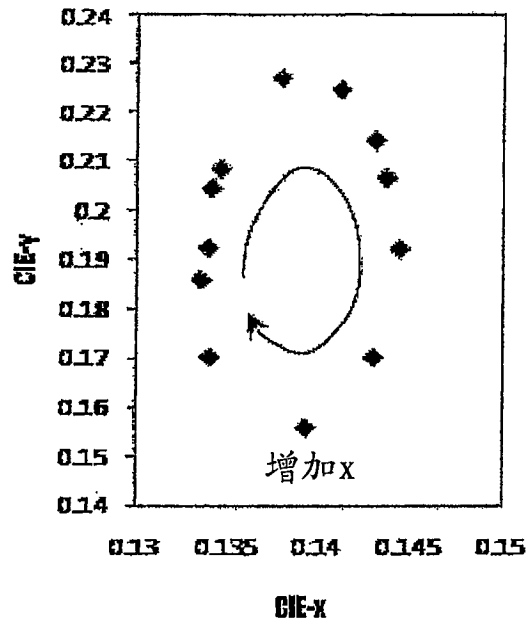


图13

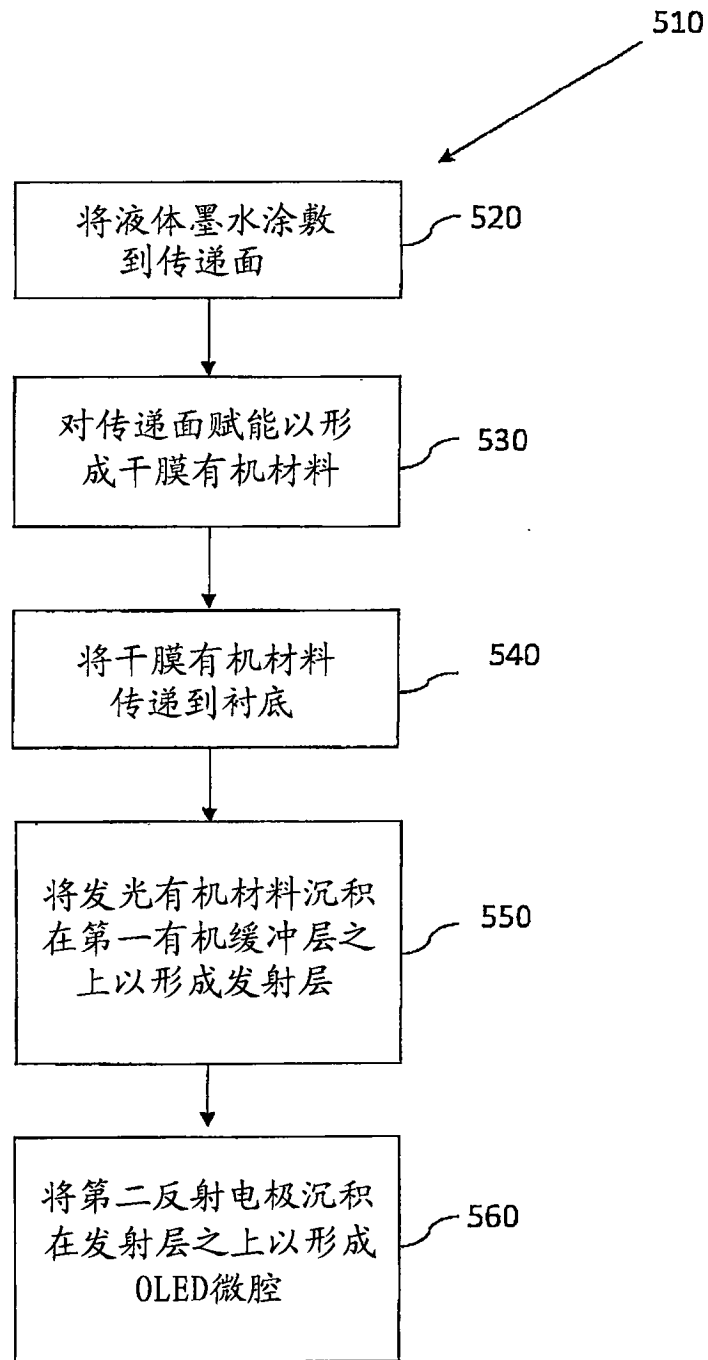


图14

专利名称(译)	用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN106981583A</a>	公开(公告)日	2017-07-25
申请号	CN201710163753.8	申请日	2012-06-20
[标]申请(专利权)人(译)	科迪华公司		
申请(专利权)人(译)	科迪华公司		
当前申请(专利权)人(译)	科迪华公司		
[标]发明人	J陈 I 米拉德 S 范斯利克 I 特雷古布 C 马迪甘		
发明人	J·陈 I·米拉德 S·范斯利克 I·特雷古布 C·马迪甘		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/5262 H01L33/0095 H01L33/12 H01L51/0004 H01L51/0005 H01L51/5218 H01L51/5221 H01L51/5265 H01L51/5231		
代理人(译)	陈岚		
优先权	13/333867 2011-12-21 US 61/499465 2011-06-21 US 61/499496 2011-06-21 US 13/360597 2012-01-27 US		
其他公开文献	CN106981583B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及用于OLED微腔和缓冲层的材料和方法。本教导提供用于使用喷墨印刷或热敏印刷工艺来形成由于有机发光器件(OLED)的有机层的方法。所述方法能够进一步使用诸如真空热蒸发(VTE)之类的一个或多个附加工艺来创建OLED堆叠。OLED堆叠结构也被提供，其中通过喷墨印刷或热敏印刷方法以高沉积速率形成电荷注入或电荷传输层中的至少一个。依赖于沉积参数和后处理条件，有机层的结构可以是无定形的、结晶的、多孔的、密集的、平滑的、粗糙的或其组合。OLED微腔也被提供并且能够通过一个或多个方法来形成。

