(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월26일
(11) 등록번호 10-1962565
(24) 등록일자 2019년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) *H01L 33/00* (2010.01)
H01L 33/12 (2010.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5262 (2013.01)
H01L 33/0095 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7035020(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년06월20일
심사청구일자 2017년12월04일
(85) 번역문제출일자 2017년12월04일
(65) 공개번호 10-2017-0139167
(43) 공개일자 2017년12월18일
(62) 원출원 특허 10-2017-7015266
원출원일자(국제) 2012년06월20일
심사청구일자 2017년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/043202
(87) 국제공개번호 WO 2012/177673
국제공개일자 2012년12월27일
(30) 우선권주장
61/499,496 2011년06월21일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002299057 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
카티바, 인크.
미국 94560 뉴욕, 7015 게이트웨이 보울레바르드
(72) 발명자
첸, 지앙롱
미국, 94025 캘리포니아, 멘로 파크, 오브라이언 드라이브 1430, 슈트 에이
밀라드, 아이앤
미국, 94025 캘리포니아, 멘로 파크, 오브라이언 드라이브 1430, 슈트 에이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구, 김현석

심사관 : 이옥우

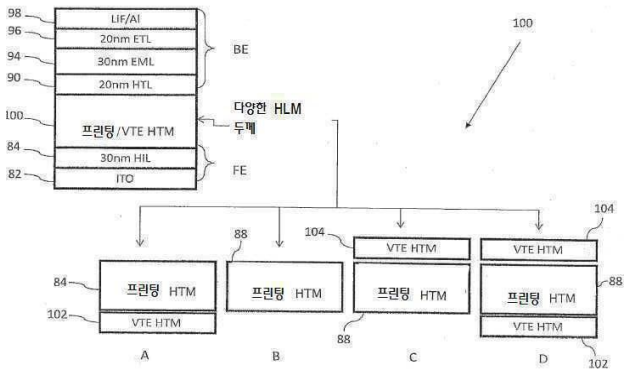
(54) 발명의 명칭 **OLED 마이크로 공동 및 버퍼 층을 위한 물질과 그 생산 방법**

(57) 요 약

본 발명은 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 공정을 이용하여 유기 발광 소자 (OLED)를 위한 유기층을 형성하기 위한 방법을 제공한다. 본 방법은 또한 OLED 스택을 생성하기 위해, 진공 열 증발(VTE)과 같은, 하나 이상의 추가 공정을 더욱 사용할 수 있다. 전하 주입 또는 전하 수송 층 중 적어도 하나가 높은 증착 속도로 잉크젯 프린팅

(뒷면에 계속)

대 표 도



또는 열 인쇄 법에 의해 형성되는 OLED 스택 구조가 또한 제공된다. 유기층의 구조는 증착 파라미터 및 사후 처리 조건에 따라, 결정질이거나, 비정질, 다공성, 밀도 있고, 매끄럽고, 거친 또는 이들의 조합 일 수 있다. 상기 방법 중 하나 이상에 의해 OLED의 마이크로 공동이 또한 제공되며, 형성될 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01L 33/12 (2013.01)
H01L 51/0004 (2013.01)
H01L 51/0005 (2013.01)
H01L 51/5218 (2013.01)
H01L 51/5221 (2013.01)
H01L 51/5265 (2013.01)
H01L 51/5271 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
H01L 2924/12044 (2013.01)

(72) 발명자
반 슬리케, 스티븐
미국, 94025 캘리포니아, 멘로 파크, 오브라이언 드라이브 1430, 슈트 에이
트레구브, 인나
미국, 94025 캘리포니아, 멘로 파크, 오브라이언 드라이브 1430, 슈트 에이
메디간, 코노
미국, 94025 캘리포니아, 멘로 파크, 오브라이언 드라이브 1430, 슈트 에이

(56) 선행기술조사문헌
JP2009272150 A*
JP2011108637 A
KR1020090075815 A
WO2009141903 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장
61/499,465 2011년06월21일 미국(US)
13/333,867 2011년12월21일 미국(US)
13/360,597 2012년01월27일 미국(US)

명 세 서

청구범위

청구항 1

유기 발광 소자의 마이크로기공에 있어서, 상기 마이크로기공은,

제 1 반사 전극을 포함하는 기판과,

상기 기판 상에 형성되는 유기 물질층을 포함하는 정공 주입층 - 상기 정공 주입층은 상기 기판에 면하는 제 1 표면과 상기 제 1 표면에 대향된 제 2 표면을 포함하고, 상기 유기 물질층은 결정질 유기 물질층을 포함함 - 과,

상기 정공 주입층이 상기 제 1 반사 전극과 정공 수송층 사이에 놓이도록 상기 정공 주입층 위에 위치한 정공 수송층과,

상기 정공 수송층이 상기 정공 주입층과 발광층 사이에 놓이도록 상기 정공 수송층 위에 위치한 발광층 - 상기 발광층은 여기시, 피크 방출 파장의 광을 방출하는 발광 유기 물질을 포함함 - 과,

상기 발광층이 상기 제 1 반사 전극과 제 2 반사 전극 사이에 놓이도록 위치한 제 2 반사 전극 - 상기 제 1 반사 전극 및 제 2 반사 전극 중 적어도 하나는 반투명임 - 을 포함하되,

상기 제 2 표면은 10x10㎛^{2}의 면적 내 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 10㎚ 내지 1㎛의 표면 거칠기를 나타내고, 상기 표면 거칠기는 발광 유기 물질이 여기시 광을 방출할 때 반투명한 상기 제 1 반사 전극 및 제 2 반사 전극 중 적어도 하나 내로 산란되는 청색, 녹색, 또는 적색광을 증가시키는

마이크로기공.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 유기 물질층은 2 내지 20개의 서브층을 포함하는, 마이크로기공.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 반사 전극 중 적어도 하나가 반투명한, 마이크로 기공.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 반사 전극 및 제 2 반사 전극이 서로로부터 소정 거리만큼 이격되고, 상기 거리는 마이크로기공의 깊이에 대응하고, 상기 마이크로기공의 깊이는 피크 방출 파장의 공진 방출을 위해 구성되는, 마이크로기공.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 결정질 유기 물질층은 1.0x10^{-9}S/m 내지 1.0x10^{-1}S/m의 전도도를 갖는, 마이크로기공.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 기판의 굴절률은 1.01 내지 1.55이고, 상기 유기 물질층의 굴절률은 1.60 내지 5.01인, 마이크로기공.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 표면은 10x10㎛^{2}의 면적 내 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 20㎚ 내지 1㎛의 표면 거칠기를 나타내는, 마이크로기공.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 제 2 표면은 10x10㎛^{2}의 면적 내 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 75nm 내지 약 1㎛의 표면 거칠기를 나타내는, 마이크로기공.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 제 2 표면은 10x10㎛^{2}의 면적 내 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 약 100nm 내지 약 500nm의 표면 거칠기를 나타내는, 마이크로기공.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 표면이 10x10㎛^{2}의 면적 내 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 5.0nm 미만의 표면 거칠기를 나타내는 마이크로기공의 광도에 비해 1.01 내지 2의 배율의 광도 증가가 나타나는, 마이크로기공.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 표면이 10x10㎛^{2}의 면적 내 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 5.0nm 미만의 표면 거칠기를 나타내는 마이크로기공의 광도에 비해 1.10 내지 2의 배율의 광도 증가가 나타나는, 마이크로기공.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 표면이 10x10㎛^{2}의 면적 내 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 5.0nm 미만의 표면 거칠기를 나타내는 마이크로기공의 광도에 비해 2를 넘는 배율의 광도 증가가 나타나는, 마이크로기공.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 표면이 상기 제 1 표면과, 상기 정공 주입층에 대향하는 상기 정공 수송층의 표면과, 상기 정공 수송층에 면하는 발광층의 표면 중 적어도 하나의 표면 거칠기보다 큰 표면 거칠기를 나타내는, 마이크로기공.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 제 2 표면이 상기 제 1 표면과, 상기 정공 주입층에 대향하는 상기 정공 수송층의 표면과, 상기 정공 수송층에 면하는 발광층의 표면의 표면 거칠기보다 큰 표면 거칠기를 나타내는, 마이크로기공.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원 발명은 2011.12.21. 출원된 미국 특허출원 13/333,867, 2012.1.27. 출원된 미국 특허출원13/360,597, 또한 2011.6.21. 출원된 미국 가 특허출원 61/499,465 및 61/499,496을 우선권 주장의 기초로 한다.

배 경 기 술

[0002] 본 발명은 유기 발광 소자(OLED)의 층을 형성하기 위한 처리에 대한 것이다. 본 발명은 또한 OLED 스택 구조에 대한 것이다.

[0003] OLED는 전압이 소자에 가해지는 때 광선을 방출하는 얇은 유기 막(또는 유기 박막)의 사용한다. OLED는 평판 디스플레이, 조명 및 백라이팅과 같은 응용에서 사용하기 위한 점점 관심을 받는 기술이 되어왔다. OLED 기술은 Geffroy 등의, "유기 발광 다이오드 (OLED) 기술: 재료 소자 및 디스플레이 기술", Polym, Int., 55:572-582 (2006)에서 설명되며, 미국 특허 5,844,363, 6,303,238 및 5,707,745에서 설명된 여러 OLED 재료 및 구성에서 설명되고, 이들 모두는 본 명세서에 참고로 인용된다.

[0004] 여러 경우에서, OLED 내의 발광층에서 발생되는 빛의 상당 부분이 무선 인터페이스에서 내부 반사, 에지 발광, 발광 또는 다른 층 내에 분산, 소자의 발광층 또는 다른 층(즉, 수송 층, 주입 층 등) 내의 도파관 효과 그리고 다른 효과로 인해 소자를 벗어나지 못한다. 전형적인 OLED에서, 발광층에서 생성된 광선의 최대 50 ~ 60 %가 도파 모드에 갇히며, 따라서 소자를 탈출하는 데 실패할 수 있다. 또한, 전형적인 OLED에서 발광 물질에 의해 방출되는 광선의 최대 20 ~ 30 %가 유리 모드(glass mode)로 남아있을 수 있다. 전형적인 OLED의 광추출(out-

coupling) 효율은, 따라서, 약 20 %로 낮다. 예를 들면, 미국 특허 출원 공보 제2008/0238310 A1를 참고로 할 수 있으며, 그 전체가 본원에 참고로 인용된다.

[0005] 유기 OLED 층은, 종래의 공정에서, 진공 증착에 의해 열 증착(VTE)에 의해 증착된다. 그와 같은 OLED 증착 처리에서, 유기층은 일반적으로 느린 증착 속도(1 옹스트롬/초 내지 5 옹스트롬/초까지)로 증착되며 두꺼운 버퍼층이 증착될 때 증착 시간은 바람직하지 않게 길다. 또한, 층 두께를 수정하기 위해, 스텐실 마스크가 적용되어 증기 플럭스를 차폐하거나 기판상으로 통과할 수 있도록 한다. 또한, 얻어진 유기층은 통상적으로는 기판 유리의 굴절률보다 현저히 높은 굴절률을 갖는다. 이와 같이, 발광의 일부는 유기층에 트랩될 수 있고, 도파 모드(waveguide mode)로 상실된다.

[0006] 진공 열 증착(VTE)에서, 정공 수송 재료(HTM)의 층은, 예를 들면, 총 약 550초 또는 약 9.0 분의 시간 동안 110 nm에 대해 약 0.2 nm/초의 느린 속도로 진공 증착된다. 유기 박막을 형성하기 위한 VTE와 같은 관련 종래 기술은, 잉크젯 프린팅의 큰 면적(large area) 패터닝 능력을 제공하지 못하며, 잉크젯 프린팅 능력을 증기 증착으로 달성되는 높은 균일성, 순도, 및 두께 제어와 결합시키지 못한다. 높은 막 품질 및 비용 효과적인 큰 면적 확장성을 모두 제공할 수 있는 기술 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0007] 다양한 실시예에 따라, 본 발명은 OLED 스택의 제조 중에 발광층(EML)과 전극 사이에 버퍼층을 신속하게 형성하기 위해 증착 방법에 대한 것이다. 본 방법은 대량 미세 패터닝, 높은 증착 속도를 제공할 수 있으며, 그리고 포스트 증착 가열-처리 방법이 사용되어 버퍼층의 거칠기를 줄일 수 있다. 잉크젯 프린팅 및/또는 열 프린팅을 사용하는 프린팅 처리는 모세관 현상을 제공하여 유기층의 형태, 그 나노구조, 마이크로구조, 전자적 특성, 그리고 광학 특성을 변경하도록 하며, 따라서 개선된 OLED 성능을 가져오도록 한다. 본 발명의 방법은 버퍼 층 형태, 구조 및 특징의 조작과 증착 조건의 조정을 가능하게 한다. 일정 실시예에서, 본 발명 방법은 낮아진 전하 주입 장벽, 낮아진 굴절률, 상승된 광추출 효율(out-coupling efficiency), 그리고 전자 또는 정공 전하가 재결합하고 광자가 생성되는 재조합 영역에서의 상승된 인터페이스 영역을 제공할 수 있다.

[0008] 다양한 실시예에 따라, 다공성 버퍼 층이 투명 전극에 인접하여 형성될 수 있다. 상기 버퍼 층은 실리카 유리에 비해 낮은 굴절률을 가지며, EML로부터의 광추출이 더욱 효율적이도록 한다. 일정 실시예에서, 상기 버퍼층 표면은 러프하게 만들어져서, 더욱 많은 광선이 산란되거나 투명 전극 층으로 추출될 수 있도록 한다. 일정 실시예에서, 상기 버퍼층은 결정질로 만들어져서 전하 이동성을 증가시키고, 전압강하를 감소시키며, 그리고 전체적인 효율을 개선시키도록 한다. 일정 실시예에서, 상기 버퍼층 두께는 발광 색도를 개선하고 마이크로 공동 효과를 달성시키기 위해 칼라/파장 각각에 대하여 적합하게 된다. 일정 실시예에서, 상기 버퍼 층은 OLED 칼라 색도를 개선하기 위해 사용될 수 있다.

[0009] 다양한 실시예에 따라, 상기 버퍼 층은 스탠다드 진공 증착 기술(VTE)을 잉크젯 프린팅 및/또는 열 프린팅 증착 기술과 결합하는 방법에 의해 만들어질 수 있다. 층 두께를 변경시킴에 의해, 방출 스펙트럼이 일정 칼라 또는 파장; 가령 적색, 녹색, 또는 청색에 적합하도록 조정될 수 있다. 한 실시예에서, 상기 버퍼층 두께는 적색에서는 가장 두껍고, 녹색에서는 중간이며, 청색에서는 가장 얇게 만들어질 수 있다. 이 같은 방법은 높은 비-평형 속도에서 프린트된 버퍼층은 매우 독특한 나노구조 영역(밀집 대 다공성, 비정질 대 결정질, 그리고 부드러움 대 거친)을 갖도록 만들어질 수 있다.

[0010] 다양한 실시예에 따라, 유기 발광 소자를 위한 건조 유기층을 형성하기 위한 방법이 본 발명에 의해 제공된다. 일정 실시예에서, 이 같은 방법은 도포하고, 에너지 제공하며, 전사하고 그리고 베이킹하는 단계들을 포함한다. 유기 발광 소자 층을 형성하기 위한 액체 잉크가 전사 표면으로 도포될 수 있다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체 그리고 용해 또는 현탁, 막-형성 유기 물질에 의해 정해질 수 있다. 상기 전사 표면에는 캐리어 유체를 완전히 증발시키고 상기 전사 표면에 건조 막 유기 물질을 형성시키기 위해 에너지가 제공된다. 상기 건조 막 유기 물질은 상기 전사 표면에서 기판으로 전사되어, 건조 막 유기 물질이 실제로 고체 상태로 기판에 증착되도록 한다. 여기서, 도포하고, 에너지를 제공하며, 그리고 전사하는 처리는 열 프린팅이라 한다. 사용될 수 있는 열 프린팅 기술 및 장치는 예를 들면 미국 특허 출원 공개 US 2008/0311307 A1, US 2008/0308037 A1, US

2006/0115585 A1, US 2010/0188457 A1, US 2011/0008541 A1, US 2010/0171780 A1, 및 US 2010/0201749 A1에 설명된 것들을 포함하며, 그 전체가 본 명세서에 참고로 인용된다. 일정 실시예에서, 상기 전사 표면은 예들 들어 기판으로부터 약 10.0㎛ 내지 약 100.0 ㎛ 거리에서 전사하는 동안 기판으로부터 약 1.0㎛ 내지 약 10.0㎜의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질은 약 0.1㎜/초 내지 약 1.0㎚/초 속도로 층 두께를 구성하도록 증착될 수 있어서, 기판에 유기층을 형성하도록 한다. 일정 실시예에서 상기 유기층은 약 50℃ 내지 250℃의 제1 베이킹 온도로 약 5.0 밀리세컨드 내지 약 5.0 시간 제1 베이킹 시간 동안 베이킹 되어서 유기 발광 소자를 위한 제1 베이킹 유기층을 형성하도록 한다.

[0011] 일정 실시예에서, 액체 잉크는 잉크젯 프린팅을 사용하여 기판 또는 유기층으로 직접 전사된다. 액체 잉크를 상기 기판에 도포한 뒤, 이러한 캐리어가 열, 진공, 가스 흐름, 방사선 노출, 또는 이들의 조합으로 제거되어(driving off), 상기 열 프린팅 처리와 관련하여 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있는 유기층을 형성하도록 한다. 본원 명세서에서 설명되는 이 같은 방법 또는 다른 방법과 관련하여, 액체 잉크는 잉크젯 프린트 헤드의 하나 이상의 패스(경로)를 이용한 프린팅 잉크젯에 의해 유기층을 형성하는 기판상의 특정 위치로 전사될 수 있다. 상기 잉크젯 프린트헤드에 의해 뒤이은 패스가 사용되어 충 두께를 만들도록 한다. 뒤이은 패스는 이전의 패스가 잉크를 증착한 영역과 비교하여 더욱 작은 면적으로 잉크젯 잉크를 전사하도록 구성될 수 있다. 더욱 작은 면적에 프린팅하는 것은 제1 패스에 의해 커버되었던 것과 정확히 같은 면적이 제2 패스에의해 커버될 것이라면 발생할 수도 있는 잉크젯 잉크의 번짐, 런닝, 그리고 흐릿해짐을 막도록 사용될 수 있다. 특정 액체 잉크용 캐리어, 예를 들면 용매는, 실질적으로 이미 증착된 하부 층에 유기 재료를 실질적으로 용해 또는 현탁하지 않을 것을 선택할 수 있다. 경우에 따라 서로 다른 캐리어 또는 용매가 사용되어 같은 유기 재료에 대해 다른 상대적인 용해도를 제공할 수 있다.

[0012] 유기 발광 소자를 위한 결정성 유기층을 형성하는 방법이 본 발명에 의해 제공된다. 일부 실시예에서, 상기 방법은 적어도 베이킹 단계가 뒤따르는 잉크젯 프린팅 단계를 포함한다. 일부 실시예에서, 상기 방법은 도포 단계, 에너지 공급단계, 전사 단계, 예를 들면 베이킹 단계가 뒤따르는 열 프린팅 단계와 같은 베이킹 단계를 포함할 수 있다. 만약 열 프린팅 단계를 사용하는 경우, 액체 잉크는 유기 발광 소자 층을 형성하기 위해 전사 표면에 도포될 수 있다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체로 정의될 수 있고 용해 또는 현탁 막 형성 유기 물질 재료에 의해 정해질 수 있다. 상기 막-형성 유기 물질 재료는 OLED 층을 위한 원하는 특징을 갖는 재료를 포함할 수 있다. 상기 전사 표면은 다음에 실질적으로 캐리어 액체를 증발시키고 상기 전사 표면에 건조 막 유기 물질을 형성하도록 에너지를 제공받게 된다. 상기 건조 막 유기 물질은 유리 전이 범위를 가질 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질은 상기 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어서, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 기판상에 증착되도록 한다. 상기 전사 표면은 전사 중에 기판으로부터 약 1.0 ㎛ 내지 약 10.0 ㎜ 의 거리, 예를 들어, 기판으로부터 약 10.0 ㎛ 내지 약 100.0 ㎛의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 재료는 기판에 사전-베이킹 유기층을 형성하기 위해, 약 0.1 ㎚/sec 내지 약 1.0 ㎜/sec까지의 속도로 일정 층 두께를 구성하기 위해 증착될 수 있다. 상기 사전-베이킹 유기물층은 유기 발광 소자를 위한 결정성 유기층을 형성하기 위해 유리 전이 범위 내에서 유리 전이 범위 이상까지의 베이킹 온도로 베이킹 될 수 있다. 상기 결정성 유기층은 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-1}$ S/m, 예를 들면, 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-4}$ S/m, 또는 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-7}$ S/m의 전도성을 가질 수 있다. 더욱 높은 전도성 HTM 층 물질이 더욱 높은 전도도를 달성하기 위해 사용될 수 있다.

[0013] 일정 실시예에서, 유기 발광 소자를 위한 결정성 유기층은 잉크젯 프린팅을 이용하여, 액체 잉크를 기판에 직접 전사함으로써, 또는 기존 유기층에 직접 전사함으로써, 형성된다. 액체 잉크를 기판에 도포한 뒤에, 이러한 캐리어가 열, 진공, 가스 스트림, 방사선 노출, 또는 이들의 조합에 의해 제거된다. 다음 건조 유기층이 베이킹되어 열 프린팅 처리와 관련하여 상기에서 설명된 바와 같은 결정질 구조를 형성하도록 한다. 열 프린팅 기술과 관련하여 상기 설명된 거리, 증착 속도, 및 전도도는 똑같이 사용될 수 있으며 잉크젯 프린팅을 사용하여 유사한 층들을 형성하도록 달성될 수 있다.

[0014] 또한 유기 발광 소자가 본 발명에 따라 제공된다. 상기 소자는 제1 전극, 결정질 유기층, 발광층 그리고 제2 전극을 포함할 수 있다. 상기 결정질 유기층이 다시 제공될 수 있으며 제1 전극과 전기적으로 연결되고 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-7}$ S/m의 전도도를 가질 수 있다. 상기 발광층은 상기 결정질 유기층 가까이에서 전기적으로 연결되어 제공될 수 있으며 이미션 파장으로 광선을 방출시키는 발광 유기 물질을 포함할 수 있다. 제2 전극이 다시 제공될 수 있으며 상기 발광층과 전기적으로 연결되어, 발광층이 제1 전극과 제2 전극 사이에서 샌드위치될 수 있도록 한다.

[0015] 유기층의 굴절률을 줄이는 방법이 본 발명의 또 다른 실시예에 따라 제공된다. 본 방법은 잉크젯 프린팅 단계 또는 도포 단계, 에너지 제공 단계 및 전사 단계를 결합하는 프린팅을 포함한다. 상기 프린팅은 다양한 액체 잉크의 다중 적용을 위해 반복되며, 제각기 달리 용해된 또는 현탁된 막-형성 유기 물질을 포함한다. 열 프린팅이 사용되면, 액체 잉크 각각이 전사 표면으로 도포되어 유기 발광 소자 각 층을 형성하도록 한다. 상기 전사 표면은 에너지를 제공받아서 캐리어 유체를 증발시키도록 하며 상기 전사 표면에서 건조 막 유기 물질을 형성하도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 다음에 상기 전사 표면으로부터 반투명 기판상에 배치된 반투명 전극으로 전사되어서, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 반투명 전극 상에 증착되도록 한다. 상기 전사 표면은 전사 중에 기판으로부터 약 1.0 μm 내지 약 10.0 ㎜의 거리, 예를 들면 기판으로부터 약 10.0 μm 내지 약 100.0 μm의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질은 약 100 ㎚/sec 미만의 속도로, 일정 층을 만들도록 증착되어, 제1 유기층을 형성하도록 한다. 다음에 제2 액체 잉크가 제2 전사 표면으로 도포 될 수 있으며, 상기 제2 액체 잉크는 캐리어 유체, 용해 또는 현탁 막 형성 유기 물질 재료에 의해 정해져서, 유기 발광 소자의 한 층을 형성한다. 상기 제2 전사 표면은 실질적으로 캐리어 유체를 증발시키고 상기 제2 전사 표면에 제2 건조 막 유기 물질을 형성하도록 에너지를 제공받게 된다. 상기 제2 건조 막 유기 물질은 상기 제2 전사 표면으로부터 제1 유기층으로 전사되어서, 상기 제2 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 증착되도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 약 0.1 ㎚/sec 내지 약 1.0 ㎜/sec의 속도로 일정한 층 두께를 만들도록 증착되어, 제2 유기층을 형성하도록 한다. 제1 유기층의 굴절률은 반투명 기판의 굴절률과 제2 유기층의 굴절률 사이 중간일 수 있다. 일정 실시예에서, 액체 잉크는 잉크젯 프린팅을 사용하여 기판 또는 유기층으로 직접 전사된다. 액체 잉크를 상기 기판에 도포한 뒤, 이러한 캐리어가 열, 진공, 가스 흐름, 방사선, 또는 이들의 조합으로 제거되어, 상기 열 프린팅 처리와 관련하여 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있는 유기층을 형성하도록 한다. 열 프린팅 기술과 관련하여 상기 설명된 거리, 증착 속도, 그리고 굴절률은 잉크젯 프린팅 기술과 관련하여 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0016] 유기 발광 소자에서 광선 산란을 증가시키는 방법이 본 발명의 다양한 실시예에 따라 제공된다. 본 발명 방법은 잉크젯 프린팅 단계, 또는 도포 단계, 에너지 제공 단계, 그리고 전사 단계의 조합을 포함할 수 있다. 만약 열 프린팅 기술이 사용되면, 액체 잉크가 전사 표면으로 도포 된다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체 및 용해 또는 현탁 막-형성 유기 물질에 의해 형성될 수 있다. 상기 전사 표면은 에너지가 제공되어 이러한 캐리어 유체를 상당히 증발시키도록 하고 상기 전사 표면상에 건조 막 유기 물질을 형성하도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 상기 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 기판상에 증착되도록 하고, 상기 전사 표면은 기판으로부터 약 200 μm 보다 짧은 거리에 위치한다. 상기 전사된 유기 막 물질은 약 0.1 ㎚/sec 내지 약 1.0 ㎜/sec의 속도로 그리고 약 1.0 ng/sec 내지 약 100 μg/sec의 매스 증착 속도로 일정 층 두께를 만들도록 증착되어, 다중-층 러프 유기층을 형성하도록 한다. 상기 다중-층 러프 유기층은 약 2 서브-층 내지 20 서브-층으로 구성되며, 면적 100 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 5.0 ㎚ 내지 약 10.0 μm 의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 일정 실시예에서, 측정된 면적은 가로, 세로가 각각 10 μm 이다. 예들 들면, 상기 다중-층 러브 유기층은 약 2개 서브-층 내지 약 100개 서브-층, 또는 약 2개 서브-층 내지 약 200개 서브-층들을 포함할 수 있다. 발광 물질은 다중-층 러프 유기층에 증착되어 발광층을 형성하고 유기 발광 소자 스택 적어도 일부를 형성하도록 한다. 다중-층 러프 유기층과 발광층을 포함하는 상기 유기 발광 소자 스택은 약 1.01 내지 약 2.0의 광도 효율을 갖는다. 즉, 상기 유기 발광 소자 스택은 동일한 마이크로 공동이지만, 제2 표면이 면적 10 x 10 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 표시된 5.0 ㎚ 보다 작은 표면 거칠기를 갖는 마이크로 공동의 광도와 비교하여, 약 1.01 내지 약 2.0의 배율로 광도 증가를 나타낼 수 있다.

[0017] 광선 산란을 증가시키기 위한 일정 실시예에서, 액체 잉크는 잉크젯 프린팅을 사용하여 기판 또는 유기층으로 직접 전사된다. 액체 잉크를 상기 기판에 도포한 뒤, 이러한 캐리어가 열, 진공, 가스 흐름, 방사선 노출, 또는 이들의 조합으로 제거되어, 선택적으로 베이킹 될 수 있는 유기층을 형성하도록 한다. 상기에서와 동일한 거리, 두께 형성 속도, 매스 증착 속도, 표면 거칠기, 층의 수, 그리고 광도 효율이 열 프린팅 처리와 관련하여 상기 설명된 잉크젯 프린팅 기술을 위해 사용될 수 있다.

[0018] 유기 발광 소자 스택이 또한 본 발명의 실시예에 의해 제공된다. 상기 스택은 기판 그리고 기판상에 형성된 건조 막 유기 물질 층을 포함한다. 상기 건조 막 유기층은 약 2개의 서브-층 내지 약 20개의 서브-층, 상기 기판을 마주하는 제1 표면, 그리고 제1 표면 반대의 제2 표면을 포함한다. 상기 스택은 상기 건조 막 유기 물질 층 위에 형성된 발광층을 포함하여, 상기 건조 막 유기 물질 층이 상기 기판과 상기 발광층 사이에 오도록 한다. 상기 발광층은 여기(excitation)시에, 예를 들면 피크 파장과 같은 특정 이미션 파장으로 광선을 방출하는 발광

유기물질을 포함할 수 있다. 상기 제2 표면은 한 면적 10 μm² 에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된 약 0.5 nm 내지 약 1.0 μm의 표면 거칠기, 예를 들면 한 면적 10 μm² 에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된 약 1.0 nm 내지 약 10.0 nm의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 일정 실시예에서, 측정된 면적은 가로, 세로 길이가 각각 10 μm (10 μm by 10 μm)인 표면이다. 상기 유기 발광 소자 스택은 면적 10 x 10 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 표시된 5.0 nm보다 작은 표면 거칠기를 갖는 동일한 마이크로 공동의 광도에 대하여 약 1.01 내지 약 2.0의 배율로 광도 증가를 나타낸다.

[0019] 일정 실시예에서, 유기 발광 소자를 위한 마이크로 공동을 형성하는 방법이 제공된다. 본 발명 방법은 잉크젯 프린팅 단계, 또는 도포 단계, 에너지 제공 단계, 그리고 전사 단계의 조합을 포함할 수 있다. 만약 열 프린팅 기술이 사용되면, 액체 잉크가 전사 표면으로 도포 된다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체 및 용해 또는 현탁 막-형성 유기 물질에 의해 정해질 수 있다. 상기 전사 표면은 에너지가 제공되어 이러한 캐리어 유체를 증발시키도록 하고 상기 전사 표면상에 건조 막 유기 물질을 형성하도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 상기 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 기판상에 증착되도록 하고, 제1 유기 버퍼 층을 형성하도록 한다. 상기 기판은 제1 반사 전극을 포함할 수 있으며, 상기 전사 표면은 전사 중에 기판으로부터 약 1.0 μm 내지 약 10.0 mm의 거리, 예를 들면 기판으로부터 약 10.0 μm 내지 약 100.0 μm의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질은 약 0.1 nm/sec 내지 약 500 nm/sec의 속도로, 예를 들면 약 0.1 nm/sec 내지 약 50 nm/sec의 속도로 층 두께를 만들도록 증착될 수 있다. 한 발광 유기 물질이 발광층을 형성하도록 제1 유기 버퍼층 위에 증착되어, 상기 제1 유기 버퍼층이 기판과 발광층 사이에 오도록 할 수 있다. 제2 반사 전극이 상기 발광층 위에 증착되어 상기 발광층이 제1 반사 전극과 제2 반사 전극 사이에 오도록 할 수 있으며, OLED 마이크로 공동을 형성하도록 한다. 제1 및 제2 반사 전극 가운데 하나 이상이 반투명 일 수 있으며, 제1 반사 전극 및 제2 반사 전극은 일정한 거리로 서로로부터 분리된다. 이 같은 거리는 상기 마이크로 공동의 깊이에 해당할 수 있다. 상기 마이크로 공동의 깊이는 상기 발광 유기 물질의 이미션 파장을 갖는 공진 이미션을 위해 구성될 수 있다.

[0020] 일정 실시예에서, 마이크로 공동을 형성하는 방법은 잉크젯 프린팅을 사용하여 기판 또는 기준 유기층에 직접 액체 잉크를 전사함을 포함한다. 상기 액체 잉크를 기판에 도포한 뒤에, 캐리어가 열, 진공, 가스 스트림, 방사선 노출, 또는 이들의 조합으로 제거되어, 상기 열 프린팅 처리와 관련하여 본원 명세서에서 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있다.

[0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 유기 발광 소자의 마이크로 공동이 제공된다. 상기 마이크로 공동은 기판, 건조 막 유기 물질 층, 발광층, 그리고 제2 반사 전극을 포함할 수 있다. 상기 기판은 제1 반사 전극을 포함할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질 층은 기판상에 형성되며, 기판과 마주하는 제1 표면 그리고 제1 표면반대 편 제2 표면을 포함할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질 층 위에 발광층이 제공되어 상기 건조 막 유기 물질 층이 제1 반사 전극과 상기 발광층 사이에 오도록 할 수 있다. 상기 발광층은 발광 유기 물질을 포함할 수 있다. 제2 반사 전극은 상기 발광층 위에 제공되어, 상기 발광층이 제1 반사 전극과 제2 반사 전극 사이에 오도록 배치되도록 할 수 있다. 상기 제2 표면은 한 면적 10 x10 μm² 에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된 약 0.5 nm 내지 약 1.0 μm 의 표면 거칠기, 예를 들면 약 0.5 nm 내지 약 10.0 nm, 약 1.0 nm 내지 약 1.0 μm, 약 5.0 nm 내지 약 1.0 μm, 또는 약 10.0 nm 내지 약 500 nm.의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 일정 실시예에서, 측정된 면적은 가로, 세로 길이가 각각 10 μm (10 μm by 10 μm)인 표면이다. 상기 유기 발광 소자 스택은 면적 10 x 10 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 표시된 5.0 nm보다 작은 표면 거칠기를 갖는 동일한 마이크로 공동의 제2 표면 광도에 대하여 약 1.01 내지 약 2.0의 배율로 광도 증가를 나타낼 수 있다. 거친 표면 인터페이스가 사용되어 상기 마이크로 공동 효과를 분리하여, 칼라 색도가 광추출 효과로부터 향상되도록 하고, 따라서 광도 효율이 향상되도록 할 수 있다. 상기 제1 및 제2 반사 전극 가운데 하나 이상이 반투명일 수 있다. 상기 제1 반사 전극 및 제2 반사 전극은 일정한 거리로 서로로부터 분리될 수 있으며, 이 같은 거리는 상기 마이크로 공동의 깊이에 해당하고, 상기 마이크로 공동의 깊이는 상기 발광 유기 물질의 이미션 파장을 갖는 공진 이미션을 위해 구성될 수 있다.

[0022] 일 실시예에서, 본 발명은 유기 발광 소자용 마이크로공동에 관한 것으로서,

[0023] 제 1 반사 전극을 포함하는 기판과,

[0024] 상기 기판 상에 형성되고, 상기 기판과 면하는 제 1 표면 및 상기 제 1 표면에 대향된 제 2 표면을 포함하는, 건식 필름 유기 물질층 - 상기 건식 필름 유기 물질층은 결정질 베이킹(crystalline-baked) 건식 필름 유기 물

질층을 포함함 - 과,

[0025] 상기 건식 필름 유기 물질층이 상기 제 1 반사 전극과 발광층 사이에 위치하도록 상기 건식 필름 유기 물질층 위의 상기 발광층 - 상기 발광층은 여기될 때, 피크 방출 파장에서 광을 방출하는 발광 유기 물질을 포함함 - 과,

[0026] 상기 발광층이 상기 제 1 반사 전극과 제 2 반사 전극 사이에 위치하도록 상기 발광층 위의 상기 제 2 반사 전극을 포함하며,

[0027] 상기 제 2 표면은 10x10 ㎛² 의 면적에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된 0.5 nm 내지 1.0㎛의 표면 거칠기를 나타내고, 유기 발광 소자 스택은 10x10 ㎛² 의 면적에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된 5.0 nm 미만의 표면 거칠기를 가진 제 2 표면을 갖는 동일한 마이크로 공동의 광도에 비해 1.01 내지 2.0 배의 광도 증가를 나타낸다.

[0028] 일 실시예에서, 건식 필름 유기 물질층은 250℃ 내지 450℃의 온도에서 베이킹된, 베이킹(baked) 건식 필름 유기 물질층을 포함한다. 일 실시예에서, 250℃ 내지 450℃에서의 베이킹 시간은 5.0 밀리초 내지 5.0시간이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 본 발명의 특징 및 장점에 대한 보다 나은 이해가 본 발명을 설명하기 위한 목적을 갖는 첨부 도면을 참조하여 하기에서 제공된다. 도면에서 "프린팅"은 잉크 제트 프린팅, 열 프린팅, 또는 이들 모두를 포함하는 것이다.

도 1은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 처리 흐름을 도시하는 흐름도.

도 2A-2D는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 층 증착 시퀀스를 갖는 장치 스택의 개략적 도면.

도3은 본 발명의 다양한 실시예에 따라 HTM 층 두께를 변경하기 위해, 그리고 장치 이미션 스펙트럼을 조정하기 위해 VTE 처리, 열 프린팅 처리, 잉크젯 프린팅 처리, 또는 이들의 조합을 설명하는 개략적 도면.

도 4는 본 발명의 다양한 실시예에 따라, 유기 발광 소자를 위한 건조 유기층(organic layer)을 형성하는 방법의 흐름도.

도 5는 본 발명의 다양한 실시예에 따라 다양한 증착 하에서 형성된 세 개의 각기 다른 필름 형태를 설명하는 개략도.

도 6은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 유기 발광 소자를 위한 결정질 유기층을 형성하기 위한 방법의 흐름도.

도 7은 본 발명에 따라, 광 추출 층(light out-coupling layer)으로서 열 프린트, 낮은 굴절률, 정공 수송 물질(HTM)을 사용하여 구성될 수 있는 OLED 스택을 도시하는 개략도.

도 8은 본 발명의 다양한 실시예에 따라 유기층의 굴절률을 감소시키는 방법의 흐름도.

도 9는 본 발명의 다양한 실시예에 따라 유기 발광 소자에서 광선 산란을 증가시키는 방법에 대한 흐름도.

도 10A는 본 발명의 다양한 실시예에 따라, 페브리 - 페로 (FP) 마이크로 공동 기본 모드의 개략도이며, 이때 m=1, 대응하는 공진 파장은 2n(즉, λ=2n), 그리고 재배열된 광학 모드 밀도로 인해 공동 내 다른 파장은 억압됨을 도시하는 도면.

도 10B는 본 발명의 다양한 실시예에 따라 도 10A에서 도시된 페브리 - 페로 (FP) 마이크로 공동과 관련한 EML의 위치 정함을 개략적으로 도시한 도면.

도 11은 본 발명의 다양한 실시예에 따라 달성되는 페브리 - 페로 (FP) 마이크로 공동 모드(m=2)를 개략적으로 도시하는 도면.

도 12는 본 발명의 다양한 실시예에 따라, 발광 층(EML)이 마이크로 공동의 파복 위치에 형성되며 광선 이미션을 증가시키기 위해 사용되는 디바이스 스택의 개략도.

도 13은 본 발명의 다양한 실시예에 따라 HIL2 두께(χnm)의 함수로서 블루 OLED 이미션 색도를 도시한 그래프.

도 14는 본 발명의 다양한 실시예에 따라 유기 발광 소자를 위한 마이크로 공동을 형성하는 방법에 대한 흐름도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 다양한 실시 예에 따르면, 양극과 음극 사이에서 배치되며 전기적 연결을 갖는 적어도 하나의 유기층(organic layer)을 포함하는 OLED이 형성된다. 전류가 인가되면, 양극은 정공을 주입하고, 음극은 유기층으로, 전자를 주입한다. 주입된 정공과 전자는 각각 반대로 대전 된 전극을 향해 이동한다. 전자와 정공이 유기층에서 동일한 분자로 지역화 되면, 여기 에너지 상태를 갖는 지역화 된 전자-정공 쌍을 포함하는 엑시톤(exciton)이 형성된다. 상기 엑시톤이 광전자 발광 메커니즘을 통해 완화할 때 빛이 발광된다.

[0031] 본 발명 방법은 상기 OLED 소자 또는 다른 유기 다중-층 광 생성 구조의 특성을 제어하기 위해, 버퍼 층을 포함하는 다양한 층들을 형성함을 포함한다. 예를 들면, 버퍼 층 또는 다른 층이 한 소자 내에 형성되고 포함될 수 있으며, 이 같은 소자는 정공 주입 층(HIL), 정공 수송 층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송 층(ETL), 전자 주입 층(EIL), 그리고 차단 층(BL) 가운데 적어도 하나를 포함한다. 보호층과 같은 다른 층들이 또한 결과 소자 내로 형성되거나 일체로 포함될 수 있다. 본원 명세서에서 설명되는 잉크 농도, 증착(축적) 속도, 매스(mass) 증착 속도, 베이킹 온도, 및/또는 베이킹 시간이 사용되거나 조정되어 제1 베이킹 유기층, 버퍼 층, 또는 어떤 다른 층이 제공되도록 하여, 하나 또는 둘 이상의 OLED 적용을 위해 적절한 층을 만들기 위한 바람직한 특징을 가질 수 있다.

[0032] 잉크젯 프린팅, 열 프린팅, 또는 이들 모두는 하나 또는 둘 이상의 층을 형성하도록 사용될 수 있으며, 많은 파라미터 중 하나 이상을 조절함으로써 제어될 수 있다. 상기 파라미터들은 유기층 구조 및 거칠기를 변경하고, 유기층에 독특한 특징을 생성하도록 조정될 수 있다. 잉크젯 프린팅 및/또는 열 프린팅 조건을 조정함에 의해, 유기층의 구조와 특성이 조정되어 OLED의 성능의 하나 이상의 특징이 향상될 수 있도록 할 수 있다. 막 증착 프로세스는 기판상에 막 물질의 축적을 포함할 수 있으며, 이에 의해 상기 증착된 물질이 먼저 문자 레벨로 증착되고, 다음에 클러스터를 형성한다. 다음에 상기 클러스터는 섬(islands)이 되도록 크기가 성장하며, 다음에 마지막으로 연속 필름을 형성하도록 뭉쳐진다. 낮은 포장 밀도와 강한 결합의 방향성이 일반적인 유기 물질의 경우, 이들은 비정질 상태로 증착될 수 있다. 열 방사선 또는 용매 증기의 존재의 영향에 의해, 막 성장 중에 표면 이동, 재배열 및/또는 이완을 겪을 수 있으며, 결과로서 특히 높은 증착 속도에서 주상 또는 결정구조(columnar or crystalline structures)의 성장을 초래할 수 있다. 또한 필름이 열처리를 거치고, 표면 장력이 내부 마찰을 극복할 만큼 충분히 낮은 경우, 필름은 재 흐름을 시작할 수 있다. 필름이 하부 기판과 적절하게 호환 적이지 않을 경우, 이는 기판으로부터 위로 당겨지고 디웨팅(dewet)을 시작할 수 있고, 그 결과로 스피노달 분해에 의해, 예를 들면 별개의 표면 패턴을 형성할 수 있다. 어떤 경우에는, 본 발명의 잉크젯 프린팅 및/또는 열 프린팅 필름은, 예를 들어, 시드 층 버퍼 층으로서 작용하여, 다른 층의 증착을 위한 쿠션을 제공할 수 있다. 어떤 경우에, 다른 층들은 OLED 스택의 나머지 층을 포함할 수 있다. 잉크젯 프린팅 및/또는 열 프린팅을 증착 후 열처리와 결합하여 마이크로- 또는 나노- 스케일 표면의 특유한 패턴을 생성하는데 사용될 수 있다. 층의 두께가 변경될 수 있거나, 유기층의 표면 거칠기가 변경될 수 있고, 그러한 변화는 휘도 효율 등의 기능을 향상시키기 위해 구현될 수 있다.

[0033] 도 1은 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 처리 흐름(10)을 도시하는 흐름도이다. OLED 기판(20)은 기판 전면 단부(30)의 일부로서 제공될 수 있다. HIL/HTL 잉크 (40)는 기판 전면 단부(30)를 구성하기 위해 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅(50)을 사용하여 OLED 기판(20)에 적용될 수 있다. 상기 기판 전면 단부(30)는 잉크 전사 후, 포스트-베이킹 처리(60)를 받을 수 있다. 다음에 기판 배면 단부(70)가 최종 OLED (80)가 형성될 수 있도록 완성된 전면 단부 상에 구성된다.

[0034] 나머지 도면에서 동일한 도면 부호가 동일한 층 물질 및 두께를 나타낸다. 도 2A-2D는 본 발명에 따라 형성된 층 증착 시퀀스를 갖는 소자 스택을 개략적으로 도시한 도면이다. 상기 스택 각각은 정면 단부(FE), 중간에 오는 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 정공 수송 물질(HTM) 층(88), 그리고 배면 단부(BE)를 갖는다. 도 2A는 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 제조될 수 있는 OLED 스택의 개략적 도면이다. 상기 스택의 정면 단부는 양극(82), HIL(84), 그리고 HTM 층(86)을 포함한다. 상기 스택의 배면 단부는 HTL(90), EML(94), ETL(96), 그리고 음극(98)을 포함한다. 추가 층, 대체 층 또는 층들의 다른 배열도 사용할 수 있다. 양극(82)은, 예를 들면, 인듐 주석 산화물(ITO)을 포함할 수 있다. HIL(84)은 예를 들면 10㎚ 내지 50㎚ 두께, 또는 30㎚의 두께로, 임의의 적절한 두께 일 수 있으며, 예를 들어 미국 특허 출원 공개 번호 2011/0057171 A1에서 설명되는 물질을 포함할 수 있으며, 그 전체가 본 명세서에 참고로 인용된다. HTM 층(86)은 예를 들면 10㎚ 내지 30㎚ 두께, 또는 20㎚의 두께로, 임의의 적절한 두께 일 수 있고, 예를 들면 미국 특허 출원 공보 번호 2007/0134512A1에서 개시된 수식(2)의 물질을 포함할 수 있고 본원 명세서에서 참고로 인용된다. HTL(90)은 예를 들어, 10㎚ 내지 30㎚ 두께, 또는 20㎚의 두께로, 임의의 적절한 두께 일 수 있고, NPB를 포함할 수 있다. EML(94)은 10㎚ 내지 50㎚ 두께, 또는 30㎚의 두께로, 임의의 적절한 두께 일 수 있다. ETL(96)은 10㎚ 내지 30㎚ 두께, 또는 20㎚의 두께로, 임

의의 적절한 두께 일 수 있고, 예를 들어, 미국 특허 출원 공보 번호 2009/0167162 A1에서 설명된 물질을 포함할 수 있고, 본원 명세서에서 참고로 인용된다. 음극(98)은 불화 리튬 및/또는 알루미늄을 포함할 수 있다.

[0035] 도 2b는 본 발명에 따른 다른 OLED 스택의 개략도이다. 스택의 전방 단부 (FE)는 양극(82) 및 HIL(84)을 포함할 수 있다. 스택의 배면 단부(BE)는 HTL(90), EML(94), ETL(96), 및 음극(98)을 포함 할 수 있다. 다양한 층의 두께는 도 2A와 관련하여 설명된 것과 동일 할 수 있다.

[0036] 도 2C는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 또 다른 스택의 개략도이다. 스택의 전방 단부(FE)는 양극(82) 및 HIL(84)을 포함할 수 있다. 스택의 배면 단부(BE)는 HTM 층(86), HTL(90), EML(94), ETL(96), 및 음극(98)을 포함할 수 있다. 다양한 층의 두께는 도 2A와 관련하여 설명된 것과 동일 할 수 있다.

[0037] 도 2D는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 또 다른 스택의 개략도이다. 스택의 전방 단부(FE)는 양극(82), HTL(84) 및 HTM 층(86)을 포함할 수 있다. 스택의 배면 단부(BE)는 다른 HTM 층(86), HTL(90), EML(94), ETL(96), 및 음극(98)을 포함할 수 있다. 다양한 층의 두께는 도 2A와 관련하여 설명된 것과 동일 할 수 있다.

[0038] 본 발명의 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 방법은 다수의 파라미터 중 하나를 변경하여 막 두께가 수정될 수 있도록 한다. 예를 들어, 상기 방법은 액체 잉크 내 특정 유기 물질 농도, 특정 프린트 피치, 특정 수의 픽셀 당 잉크 드롭, 특정 잉크 드롭 부피, 및/또는 특정 증착 조건(예를 들면, 압력, 온도 및 기간)을 사용함을 포함할 수 있다. HIL 또는 HTL을 증착하기 위한 잉크 준비는 이후에 사용되는 특정 EML 잉크를 고려할 수 있다. 상기 "정면 단부"(FE)는 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 전에, 증착될 층 및 수행될 단계를 의미한다. 상기 OLED 전단 공정은 기판의 화학적 세정, 헹굼, 베이킹, UV 오존 처리, 산소 플라즈마 세정, 및 VTE 또는 다른 증착 방법에 의한 HIL 또는 HTL 코팅을 포함할 수 있다. 상기 "배면 단부" 처리(BE)는 VTE 의한 HIL 또는 HTL 코팅을 포함하며, ETL을 증착하고, 그리고 전극을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 처리가 양극 또는 음극으로 시작하는지 여부에 따라, 상기 FE 또는 BE와 관련된 층은 바뀔 수 있다. 본 발명의 실시 예에 따라 FE 및 BE 처리의 일부 예가 도 3에서 도시된다.

[0039] 도 3은 FE 및 BE 층 그리고 HTM 층을 형성하기 위해 사용될 수 있는 다양한 증착 기술 및 증착 기술의 조합을 설명하는 개략도이다. 상기 도면에서 알 수 있는 바와 같이, VTE 처리, 열 프린팅 처리, 잉크젯 프린팅 처리, 또는 이들의 조합은 예를 들어 다양한 두께를 갖는 상이한 HTM 층을 형성하도록 사용될 수 있다. 상기 증착 기술은 본 발명 기술에 따라 소자 이미션 스펙트럼에 맞도록 조정될 수 있다. OLED 스택은 정면 단부(FE)에서 양극(82) 및 HIL(84)를 포함하는 것으로 도시된다. HTM 층(100)은 전방 단부와 후방 단부 사이에 위치하고, 열 프린팅, 잉크젯 프린팅, VTE, 또는 이들의 조합에 의해 증착될 수 있다. 후방 단부는 HTL(90), EML (94), ETL(96), 및 음극(98)을 포함할 수 있다. HTM 층(100)에 대한 네 가지 실시 예가 도시된다. 실시 예A는 VTE HTM-층(102)을 형성하며, 다음에 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 HTM 층(88)이 뒤따르는 단계를 포함한다. 실시 예 B는 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅에 의해 HTM 층(88)을 형성하는 단계를 포함한다. 실시 예 C는 VTE HTM-층(104)을 형성하는 것과 조합으로, 잉크젯 프린팅 또는 열 프프린팅에 의해 HTM 층(88)을 형성함을 포함한다. 실시 예 D는, 제1 VTE HTM-층(102)을 형성하고, 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅에 의해 HTM 층 (88)을 형성하며, 그리고 그 같은 순서로 또는 다른 순서로 제2 VTE HTM-층(104)을 형성하는 단계를 포함한다.

[0040] 도 4는 본 발명에 의해 제공되는 유기 발광 소자를 위한 건조 된 유기층을 형성하는 열 프린팅 방법을 도시한다. 이 방법은 적용 단계, 에너지 제공 단계, 전사(transferring) 단계, 베이킹 단계를 포함한다. 예를 들어, 도 4는 본 발명에 따른 유기 발광 소자를 위한 건조 된 유기층을 형성하는 방법(110)의 흐름도이다. 적용 단계(120) 다음에 에너지 제공 단계(130), 전사 단계(140), 및 베이킹 단계(150)가 뒤따른다.

[0041] 액체 잉크는 먼저 유기 발광 소자의 층을 형성하기 위한 전사 표면에 적용될 수 있다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체로 정의될 수 있고 용해 또는 현탁 막 형성 유기 물질 재료에 의해 정해질 수 있다. 상기 전사 표면은 다음에 실질적으로 캐리어 액체를 증발시키고 상기 전사 표면에 건조 막 유기 물질을 형성하도록 에너지를 제공받게 된다. 상기 건조 막 유기 물질은 다음에 상기 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어서, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 기판상에 증착되도록 한다. 상기 전사 표면은 예들 들어 기판으로부터 약 10.0㎛ 내지 약 100.0 ㎛ 거리에서 전사하는 동안 기판으로부터 약 1.0㎛ 내지 약 50.0mm의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질은 약 0.1mm/초 내지 약 1.0㎚/초 속도로 층 두께를 구성하도록 증착될 수 있어서, 기판에 사전-베이킹 유기층을 형성하도록 한다. 상기 사전-베이킹 유기층은 약 50℃ 내지 250℃의 제1 베이킹 온도로 약 5.0 밀리세컨드 내지 약 5.0 시간 동안 베이킹 되어서 유기 발광 소자를 위한 제1 베이킹 유기층을 형성하도록 한다.

[0042] 어떠한 종류의 전사 표면 또는 전사 표면 유형의 조합이 본 발명의 방법에 따라 사용될 수 있다. 전사 표면 유형의 예는 노즐, 평탄면, 및 채널을 포함할 수 있다. 어떠한 수의 전사 표면도 채용될 수 있고, 임의의 특정 전사 표면은 잉크, 유기 물질, 또는 다른 종류의 물질을 분사하거나 전사하기 위한 하나 이상의 개구를 포함할 수 있다. 상기 "유기 물질(organic material)"은 한 종류 이상의 유기 분자를 포함할 수 있으며, 상기 유기 물질은 무기물 특성의 불순물을 포함하며, 상기 유기 물질은 또한 무기물 특성의 불순물, 또는 작은 양의 무기 물질을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 전사 단계는 기판상에 유기 물질을 전사함을 포함할 수 있다. 상기 전사 표면은 적어도 하나의 유기 물질의 증착 동안, 기판으로부터 원하는 거리에 배치될 수 있고, 선택된 거리는 증착된 유기층에 원하는 특성을 제공하도록 이용될 수 있다.이송 표면과 기판 사이의 거리는 예를 들면 약 1.0㎛ 내지 약 500.0㎜, 약 20.0㎛ 내지 약 10.0㎜, 약 30.0㎛ 내지 약 2.0㎜, 약 10.0㎛ 내지 약 100.0㎜, 약 40㎛ 내지 약 60㎛, 또는 약 50.㎛의 거리에 위치할 수 있다. 이러한 거리는 또한 베이킹 처리를 포함하지 않는 실시 예들에서 사용될 수 있다.

[0044] 일부 실시 예에서 잉크젯 프린팅 기술이 열 프린팅 대신 증착 단계에 사용된다. 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅이 사용되는지 여부에 관계없이, 사전- 베이킹 유기층이 형성될 수 있으며, 다음에 하기와 같이 더욱 처리된다.

[0045] 증착 단계 동안 증착되는 적어도 하나의 유기 물질은 사전-베이킹 유기층을 형성하기 위해 임의의 원하는 속도로 층 두께를 구성할 수 있다. 예를 들어, 층 두께는 약 0.1㎚/초 내지 1.0㎜/초, 약 0.5㎚/초 내지 약 750㎛/초, 약 1.0 ㎚/초 내지 약 600㎛/초, 약 5.0㎚/초 내지 약 500㎛/초, 약 10㎚/초 내지 약 400㎛/초, 약 25㎚/초 내지 약 250㎛/초, 약 50㎚/초 내지 약 100㎛/초, 100㎚/초 내지 약 1.0 ㎛/초, 약 150㎚/초 내지 약 750㎚/초, 또는 약 250㎚/초 내지 약 500㎚/초의 속도로 구성될 수 있다.

[0046] 상기 사전-베이킹 유기층, 또는 증착된 다른 유기층은 어떤 원하는 기간 동안 원하는 온도에서 베이킹될 수 있다. 바람직하게는 상기 층은 유기 물질의 적어도 유리 전이 온도의 온도에서 베이킹 된다. 이 같은 베이킹 온도는 약 30℃에서 450℃, 약 40℃에서 약 400℃, 약 45℃에서 약 300℃, 약 50℃에서 250℃, 약 55 ℃서 약 235℃, 약 60℃에서 약 220℃, 약 70℃에서 약 205℃, 약 80℃에서 180℃, 또는 약 100℃에서 약 160℃까지일 수 있다.

[0047] 베이킹 시간 지속 기간, 또는 두 가지 다른 베이킹 시간 사이 베이킹 지속 시간의 차이는 약 5.0밀리 초 내지 약 5시간, 약 10밀리 초 내지 약 2.5시간, 약 50밀리 초 내지 약 1.5시간, 약 100밀리 초 내지 약 1시간, 약 250밀리 초 내지 약 30분, 약 500 밀리 초 내지 약 15분, 약 1.0초 내지 약 10분, 약 5.0초 내지 약 2.5분, 약 10초 내지 약 1.0분, 약 15초 내지 약 50초, 또는 약 20초 내지 약 45초이다. 예를 들어, 베이킹은 기판을 상승된 온도로 가열할 수 있고, 가령 예를 들어, 약 150℃ 내지 약 180℃에서 약 3 분 동안 유지시킨다. 이 같은 온도는 HIL 또는 HTL 유기 물질의 유리 전이 온도에 가깝거나 그 이상이어서, 상기 유기 물질이 다시 흐르거나 재정렬될 수 있도록 하며, 따라서 표면 거칠기를 최소로 한다. 이 같은 베이킹 온도와 시간은 일정한 한계를 초과하지 않도록 하여, 상기 층이 결정화하거나 다시 증발되지 않도록 한다.

[0048] 상기 방법은 임의의 원하는 개수의 층을 형성하기 위해 임의의 원하는 횟수로 수행될 수 있다. 다수의 베이킹 유기 층들이 형성되면, 뒤따르는 각 층의 베이킹 온도는 앞서 베이킹된 층 또는 층들을 베이킹하기 위해 사용된 베이킹 온도 이하이어야 한다. 즉, 층 각 각으로부터 유리 전이 온도로 가열할 것이 요구된다면, 다음에 베이킹되는 층 각각의 유리 전이 온도는 앞서 베이킹된 층의 유리 전이 온도보다 낮아야 하며, 따라서 앞서 베이킹된 층들의 이동 또는 변경을 막거나 최소로 하도록 하여야 한다. 순차적으로 증착된 층의 베이킹 온도 및/또는 유리 전이 온도의 차이는 약 1.0℃ 내지 약 500℃, 약 15℃ 내지 약 250℃, 약 20℃ 내지 약 100℃, 약 25℃ 내지 약 75℃, 약 40.0℃ 내지 약 70℃, 약 45℃ 내지 65℃이다. 예를 들면, 제1 유기층을 위한 베이킹 온도가 약 50℃ 내지 250℃ 일 수 있으며, 제2 유기층을 위한 베이킹 온도는 약 50℃ 내지 약 235℃ 일 수 있지만, 제1 유기층을 위한 사용된 온도보다 낮을 수 있으며, 제3 유기층을 위한 베이킹 온도는 약 50℃ 내지 235℃일 수 있지만, 제2 유기층을 위해 사용된 온도보다 낮을 수 있고, 이와 같은 관계가 계속된다. 일부 실시 예에서, 특정 유기층은 하나 이상의 온도에서 소성 될 수 있다. 후속 층을 위한 베이킹 지속 시간은 이전 층의 베이킹 시간과 동일하거나 적은 수 있다. 예를 들면, 제2 베이킹 시간은 제1 베이킹 시간보다 작을 수 있으며, 제3 베이킹 시간은 제2 베이킹 시간보다 작을 수 있고, 제4 베이킹 시간은 제3 베이킹 시간보다 작을 수 있으며, 제5 베이킹 시간은 제4 베이킹 시간 보다 작을 수 있다.

[0049] 본 명세서에서보다 상세히 기술 한 바와 같이, 예컨대, 잉크의 농도, 증착 (전사/축적) 비율, 매스 증착 속도, 베이킹 온도, 및/또는 베이킹 시간과 같은 하나 이상의 파라미터는, 특정된, 요구된 특징을 갖는 유기층을 생산

할 수 있도록 사용되거나 변경될 수 있다. 예를 들면, 증착 속도 및 베이킹 시간 가운데 적어도 하나가 조정되어 유기층이 결정질 특성을 갖도록 할 수 있다. 예를 들어, 더욱더 빠른 증착(전사 축적) 속도, 더욱 높은 온도에서의 베이킹, 및/또는 더욱 긴 베이킹 시간 동안 베이킹이 결정질 층을 달성하는 데 도움이 될 수 있다. 증착 속도와 베이킹 시간 가운데 적어도 하나가 조정되어 상기 유기층이 다공질 특성을 갖도록 할 수 있다. 일부 실시 예에서, 빠른 증착 속도, 낮은 베이킹 온도 및/또는 짧은 베이킹 시간은 다공성 층을 만드는 데 도움이 될 수 있다. 높은 매스 증착율, 낮은 베이킹 온도 및/또는 짧은 베이킹 시간은 거친 층을 생성하기 위하여 사용될 수 있다. 베이킹 층이 러프(거친) 특성을 갖도록 증착 속도 및 베이킹 시간 중 적어도 하나를 조정할 수 있다.

[0050] 도. 5는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 다양한 증착 조건 하에서 형성된 세 개의 다른 막 형태를 도시하는 개략도이다. 정공 수송 물질(HTM)은 유리 기판상에 적층 인듐 주석 산화물을 포함할 수 있는 양극(82)에 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 플럭스에 의해 증착될 수 있다. 도면의 좌측에 도시된 스택에서, 나노 결정질 형태를 갖는 잉크젯 프린트 또는 열 프린트 HTM 층(106)이 양극(82)상에 형성되고 VTE-HTM 층(102), HTL(90), EML(94), ETL(96) 그리고 음극(98)에 의해 덮여진다. HTM 층 (102), HTL (90), EML (94), ETL (96) 그리고 음극 (98)에 의해 덮여진다.

[0051] 도면의 중앙에 도시된 스택에서, 잉크젯 프린팅 또는 나노 다공성 형태를 갖는 열 프린트 HTM 층(108)이 양극(82) 상에 도시되며, VTE-HTM 층(102), HTL(90), EML(94), ETL(96), 및 음극(98)이 뒤따른다. 도면 오른쪽에 도시된 스택에서, 거친/밀도 HTM 층(103)이 도시되며, HTL(91), EML(95), ETL(96)과 음극(98)이 뒤따른다.

[0052] 전사 표면으로부터 전사된 유기물의 전사 속도는 예를 들어 특정 시간 동안 발광되는 유기 물질의 양의 관점에서 조절될 수 있다. 상기 매스(mass) 전사 속도는 약 0.5ng/sec 내지 약 500μg/sec, 약 1.0ng/sec 내지 약 100μg/sec, 약 5.0ng/sec 내지 약 80μg/sec, 약 15 ng/sec 내지 약 10μg/sec, 약 50ng/sec 내지 약 1μg/sec, 약 100ng/sec 내지 약 500ng/sec, 또는 약 200ng/sec 내지 약 400ng/sec이다.

[0053] 유기층은 임의의 원하는 두께로 형성될 수 있다. 유기층은 약 0.5 nm 내지 약 100 μm, 약 1.0 nm 내지 약 50.0 ㎛, 약 10 nm 내지 약 10 ㎛, 약 20 nm 내지 약 1.0 ㎛, 약 50 nm 내지 500 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0054] 유기층은 임의의 바람직한 밀도로 형성될 수 있다. 유기층은 약 0.1 g/cm^3 내지 약 7.5 g/cm^3, 약 0.25 g/cm^3 내지 약 5.0 g/cm^3, 약 0.5 g/cm^3 내지 약 2.5 g/cm^3, 약 1.0 g/cm^3 내지 약 2.0 g/cm^3, 또는 약 1.25 g/cm^3 내지 약 1.5 g/cm^3의 밀도를 갖는다.

[0055] 유기층은 임의의 바람직한 표면 거칠기를 갖도록 형성될 수 있다. 유기층은 한 면적 10 μm^2 에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된, 약 0.1nm 내지 약 10μm, 약 0.25nm 내지 약 5.0μm, 약 0.5nm 내지 약 1.0μm, 약 0.5 nm 내지 10.0nm, 약 1.0nm 내지 약 500nm, 약 5.0nm 내지 약 250nm, 약 10nm 내지 약 125nm, 약 20nm 내지 100nm, 약 25nm 내지 약 75nm, 또는 약 40nm 내지 약 50μm의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 예를 들면, 거칠기는 약 20nm 이하 또는 5nm이하로 제공될 수 있다. 임의의 실시 예에서, 측정된 면적은 가로, 세로가 각각 10 μm인 표면이다.

[0056] 본원 명세서에서 설명된 상기 제1 베이킹 유기층 또는 임의의 다른 유기층은 정공 주입 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입 층 및 차단 층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "유기"는 광전자 소자를 제조하는 데 사용할 수 있는 저분자 유기 물질뿐 아니라 고분자를 포함할 수 있다. 저분자는 고분자 아닌 모든 유기 물질을 참조할 수 있으며, 저분자는 크기 및/또는 질량이 상대적으로 클 수 있다. 저분자는 반복 단위체를 포함할 수 있다. 저분자는 또한 예를 들면 중합체 중심 또는 중심의 일부로서 늘어진 그룹으로서, 중합체에 혼입될 수 있다. 저분자는 또한 핵심 부분에 내장된 화학 껍질의 시리즈로 구성된 덴드리머(dendrimer)의 핵심 부분 역할을 할 수 있다. 덴드리머의 코어 부분은 형광 또는 인광 저분자 에미터 일 수 있다. 덴드리머는 저분자 일 수 있으며, OLED 분야에서 사용되는 모든 덴드리머는 저분자가 될 수 있다. 저분자는 일반적으로 단일 분자량을 갖는 잘 정의된 화학식을 가지며, 반면 고분자는 분자마다 다양한 화학식과 분자량 범위 또는 분자량을 갖는다. 본원에서 사용되는 "유기"는 또한 일부 경우에, 탄화수소 및 헤테로 원자 치환 탄화수소 리간드의 금속 착물(metal complexes)을 포함한다.

[0057] 임의의 적합한 정공 주입 물질이 정공 주입 층 또는 다른 층에 사용될 수 있다. 정공 주입 물질 내로 양극으로부터 효율적인 정공 주입을 제공하도록 정공 주입 층 (HIL)은 양극 표면을 평탄화하거나 습윤할 수 있다. 일부 실시 예에서, 정공 주입 층은, 예를 들면 스핀-코팅 중합체와 같은 용액 증착된 물질, PEDOT:PSS를 포함하거나,

또는 CuPc 또는 MTDATA와 같은 증착된 저분자 물질을 포함할 수 있다. 정공 주입 층은 또한 이온화 전위(IP) 에너지와 관련하여 바람직한 HOMO(가장 높게 점유된 분자 오비탈) 에너지 레벨을 갖는 전하 운반 컴포넌트를 가질 수 있으며, HIL의 제1 측면에 인접한 양극 층이 있고, HIL의 제2의 반대 측면에 정공 수송 층이 있다. "전하 운반 컴포넌트"는 정공을 실제로 수송하는 HOMO 에너지 레벨에 맞는 물질이다. 이 같은 컴포넌트는 HIL의 베이스 물질이거나 도펀트 일 수 있다. 도핑된 HIL을 사용하여 도펀트가 전기적 특성을 갖도록 선택될 수 있으며, 호스트는 습윤성, 가요성, 인성 등의 형태학적 특성에 맞도록 대해 선택되도록 한다. HIL 물질의 특성은 정공이 효율적 양극으로부터 HIL 물질 내로 주입될 수 있도록 제공될 수 있다. HIL의 두께는 예를 들면, 약 10nm 내지 약 50 nm의 두께로, 양극 층의 표면을 평탄화하거나 습윤하기에 충분한 두께일 수 있다.

[0058] 임의의 적합한 정공 수송 물질은 정공 수송층 또는 다른 층에 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 정공 수송층은 정공을 수송할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 상기 정공 수송층은 도핑되거나 또는 도핑되지 않을 수 있다. 도핑은 전도성을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. α-NPD와 TPD는 고유 정공 수송 층의 예이다. P-도핑된 정공 수송 층의 예는 포레스트 등에 게 허여 된 미국 특허출원 제2003/0230980 A1호에서 개시된 50:1의 몰비로 F4-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이며, 그 전체가 본원에서 참고로 인용된다. 기타 다른 정공 수송 층이 사용될 수 있다.

[0059] 임의의 적합한 발광 재료가 발광층(EML)을 위해 사용될 수 있다. 상기 EML은 전류가 양극과 음극 사이에 전달될 때 광선을 발광할 수 있는 유기 물질을 포함할 수 있다. 상기 발광층은 인광성 발광 물질을 포함할 수 있으며, 대신 형광 발광 물질이 부가적으로 사용될 수 있기도 하다. 인광 물질은 높은 발광 효율을 가질 수 있다. 발광층은 예를 들면 전자, 정공 및/또는 엑시톤(excitons)를 포획할 수 있는 발광 물질로 도핑된, 전자 및/또는 정공을 수송할 수 있는 호스트 재료를 포함할 수 있으며, 상기 엑시톤이 광전자 발광 메카니즘을 통하여 발광 물질로부터 리렉스될 수 있도록 한다. 상기 발광층은 수송 및 발광 특성을 결합하는 단일 물질을 포함할 수 있다. 발광 물질이 도펀트이든 또는 주성분이든, 발광층은 발광 물질의 발광을 조정하는, 도펀트와 같은, 다른 물질을 포함할 수 있다. EML은 조합으로 광선의 바람직한 스펙트럼을 방출할 수 있는 다수의 발광 물질을 포함 할 수 있다. 인광 발광 물질의 예로, $Ir(ppy)_3$를 포함한다. 형광 발광 물질의 예로는 DCM과 DMQA가 있다. 호스트 물질의 예로는 Alq_3, CBP, 및 mCP가 있다. 발광 물질 및 호스트 물질의 예는 톰슨 등의 미국 특허 제 6,303,238 B1에 개시되어 있으며, 그 전체가 본원에서 참고로 인용된다.

[0060] 발광 물질은 다수의 방법으로 EML에 포함될 수 있다. 예를 들어, 발광하는 저분자가 중합체에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 공중 합체를 형성하도록 저분자 중합체의 중심에 내장하여, 또는 중합체의 팬던트 그룹으로서 접합하여, 별도의 별개의 분자 종으로 저분자가 중합체에 혼입될 수 있다. 다른 발광 층 물질 및 구조를 사용될 수 있다. 예를 들어, 저분자 발광 물질은 덴드리머의 코어로서 존재할 수 있다.

[0061] 임의의 적절한 전자 수송 물질은 전자 수송층에 이용될 수 있다. 전자 수송층은 전자를 수송 할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 전자 수송층은 진성(도핑되지 않음)이거나 또는 도핑될 수 있다. 도핑은 전도성을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. Alq_3는 고유의 전자 수송 층의 예이다. n-도핑된 전자 수송층의 예는 포레스트 등이 출원한 미국 특허출원 제2003/02309890호에서 개시된 1:1의 몰비로 리튬을 도핑한 BPhen이며, 본원에 참고로 그 전체가 인용된다. 다른 전자 수송 층이 대신하여 또는 추가적으로 사용될 수 있다.

[0062] 임의의 적당한 전자 주입 물질이 전자 주입 층에 이용될 수 있다. 상기 전자 주입 층은 전자 수송층 내로 전자 주입을 향상시키는 임의 층일 수 있다. LiF/알루미늄은 인접 층으로부터 전자 운반 층으로 전자를 주입하는 전자 주입 층으로서 사용할 수 있는 물질의 예이다. 다른 물질 또는 이들의 조합이 주입 층에 사용될 수 있다. 주입 층의 예는 미국 특허 출원 공보 제2004/0174116 A1에 제공되며, 그 전체가 본원에서 참고로 인용된다.

[0063] 차단 층은 전하 캐리어(전자 또는 정공)의 수를 감소시키고, 및/또는 EML을 떠나는 엑시톤의 감소시키도록 사용될 수 있다. 전자 차단 층은 EML과 HTL의 사이에 위치하여 전자가 HTL 방향으로 발광층을 떠나는 것을 차단하도록 할 수 있다. 만약 이 같은 전자 차단층이 포함되는 경우, 정공 차단 층은 EML과 ETL 사이에 위치하여 전자 수송 층의 방향으로 정공이 발광층을 떠나는 것을 차단하도록 할 수 있다. 차단 층은 또한 엑시톤이 발광층 밖으로 확산되는 것을 차단하기 위해 사용될 수 있다. 차단 층의 이론 및 용도는 포레스트 등이 출원한 미국 특허 제6,097,147호 및 미국 특허 출원 공개 공보 제2003/02309890 A1에서 더 상세히 설명되며, 본원에 그 전체가 참고로 인용된다. "차단 층"은 전하 캐리어 및/또는 엑시톤을 꼭 완전히 차단하지 않고도, 전하 캐리어 및/또는 엑시톤이 소자를 통하여 수송되는 것을 상당히 차단하는 배리어(장벽)를 제공할 수 있는 층이다. 소자 내에 이 같은 차단 층의 존재는 결국 차단 층이 없는 유사한 소자와 비교하여 상당히 높은 효율을 가져올 수 있다. 차단 층은 OLED의 소정 영역으로 방출(이미션)을 한정하는데 사용될 수 있다.

[0064] 보호층은 후속 제조 공정 동안 하부층을 보호하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물 전극을 제조하는데 사용되는 공정은 유기층을 손상시킬 수 있고, 보호층은 이러한 손상을 감소시키거나 제거하는데 사용될 수 있다. 보호 층은 크게 소자의 동작 전압을 증가하지 않도록, 수송하는 전하 캐리어의 유형을 위한 높은 캐리어 이동도를 가질 수 있다. CuPc, BCP 및 다양한 금속 프탈로시아닌(phthalocyanines)이 보호층에 사용될 수 있는 물질의 예이다. 다른 재료 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 보호층의 두께는 유기 보호층이 증착된 후 발생되는 제조 공정으로 인해 하부층에 최소한의 손상이 가해지도록 충분히 두꺼워야 하지만, 그러나 소자의 동작 전압을 크게 증가시킬 정도로 두껍지는 않아야 한다. 보호층은 전도성을 증가시키기 위해 도핑 될 수 있다. 예를 들어, CuPc 또는 BCP 보호층은 리튬으로 도핑 될 수 있다. 보호층은 미국 특허 출원 공보 제2004/0174116 A1에서 설명된 바와 같이 사용될 수 있으며, 그 전체가 본원에서 참고로 인용된다. 본 발명 장치 및 방법에 의해 증착될 수 있는 물질은 무기 산화물, 칼코게나이드, IV족 반도체, III -V족 화합물 반도체, II-VI 족 반도체와 같은 유기 물질, 금속 물질 및 무기물 반도체 및 절연체를 포함한다. 당해 분야에 공지된 다음의 재료 또는 그 밖의 물질이 이용될 수 있다 : 4,4'-N, N-디카바졸-비페닐m-MTDATA 4,4',4''-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민(CBP); 8-트리스-하이드록시 퀴놀린 알루미늄(Alq_3); 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen); 테트라플루오르-테트라시아노-퀴노디메탄(tetracyano-quinodimethane)(F4-TCNQ); 트리스(2-페닐피리딘)-이리듐($IR(ppy)_3$); 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP); 구리 프탈로시아닌(CuPc); 인듐 주석 산화물(ITO); N,N'-디페닐-N-N'-디(1-나프틸)-벤지딘(NPD); N,N'-디페닐-N-N'-디(3-톨리)-벤지딘(TPD); 1,3-N,N-디카바졸-벤젠(mCP); 4-(디사아노에틸렌(dicyanoethylene))-6-(4-디메틸아미노스티릴-2-메틸)-4H-피란(DCM); N,N'-디메틸퀴나크리돈(DMQA); 폴리스티렌술폰산염(PSS)이 있는 폴리 수성 분산액(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT); N,N'-디(나프탈렌-1-yl(일))-N,N'-디페닐-벤지딘(NPB); 미국 특허 출원 제2009/0045739 A1호로서 본원에서 참고로 인용되는 문헌에 설명된 전자 수송 물질; 그리고 미국 특허 출원 제2007/0134512 A1호로서 본원에서 참고로 인용되는 문헌에서 설명된 전자 수송 물질.

[0065] 전사되거나 그렇지 않으면 증착되는 물질이 수정되어 이들이 특정 증착 방법과 호환되도록 할 수 있다. 예를 들어, 알킬 및 아릴기, 분지형 또는 비분지형과 같은 치환기는 소분자에서 사용되어 용액 처리를 받을 수 있는 이들의 능력을 강화하도록 한다. 치환체가 사용될 수 있다. 비대칭 구조를 갖는 물질은 그 같은 비대칭 구조 물질이 재결정되는 경향이 낮기 때문에 대칭 구조를 갖는 물질보다 더 나은 용해 가공성을 가질 수 있다. 덴드리머 치환기는 용액 처리를 받아야하는 소분자의 능력을 향상시키기 위해 사용될 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 방법은 일반적으로 기판상에 적어도 하나의 유기층 또는 다른 층을 증착하기 위해 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 프린트헤드를 사용한다. 진공 열 증착(VTE)에 의하는 바와 같은 다른 수단에 의한 증착이 대안적으로, 또는 추가적으로, 기판상에 하나 이상의 층을 형성하도록 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 방법은 하나의 유기층을 형성하기 위해, 진공 열 증착에 의해 기판 및 제1 베이킹 유기층 가운데 적어도 하나 위에 적어도 하나의 유기 물질 또는 다른 물질을 증착시킴을 더욱 포함할 수 있다. 상기 진공 열 증착 단계는 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 단계 전에 및/또는 그 후에 수행될 수 있다. 열 프린팅 또는 잉크젯 프린팅, 진공 열 증착, 또는 다른 증착 방법의 임의의 조합이 사용되어 하나 또는 둘 이상의 층을 구성할 수 있다. 예를 들어, 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅, 그리고 진공 열 증착의 조합은, 버퍼층을 증착하는데 사용될 수 있다. 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅, 그리고 진공 열 증착의 조합은, 정공 주입 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입 층 중 적어도 하나를 구성하기 위해 사용될 수 있다.

[0067] 증착 단계 및 베이킹 단계 중 적어도 하나는 불활성 가스에서 수행될 수 있다. 다른 단계가 불활성 가스에서 수행될 수 있기도 하다. 임의의 적합한 불활성 가스가 사용될 수 있다. 예를 들어, 질소를 포함하는 가스로는, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 비 불활성 가스 또한 사용될 수 있다. 불활성 가스가 사용되는 경우에는 완전 불활성일 필요는 없고, 낮은 수준의 반응성 분자를 포함할 수 있다. 일부 경우에 질소 가스(N_2)가 100 ppm 또는 그 미만의 산소 가스를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따라 사용되는 기판은 원하는 구조적 특성을 제공하는 임의의 적합한 기판일 수 있다. 상기 기판은 가요성 있거나 단단할 수 있다. 상기 기판은 투명하거나, 반투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 플라스틱 및 유리는 강성 기판 재인 것이 바람직하다. 플라스틱 및 금속 포일은 가요성 있는 기판 재인 것이 바람직하다. 상기 기판 회로의 제조를 용이하게 하는 반도체 재를 포함할 수 있다. 예를 들어, 기판은 회로가 만들어지는 실리콘 웨이퍼를 포함하고, 이어서 상기 기판상에 증착되는 OLED 층을 제어할 수 있다. 다른 기판 재가 사용될 수 있다. 기판 재 및 두께는 원하는 구조적 및 광학적 특성을 얻기 위해 선택될 수 있다.

[0069] 하나 이상의 전극이 본 발명의 방법, 장치 및 시스템에서 사용될 수 있다. 전극은 양극, 음극, 또는 둘 모두를

포함할 수 있다. 제1 베이킹 유기층 또는 다른 층은 전극에 바로 인접하여 형성할 수 있다. 제1 베이킹 유기층 또는 다른 층은 상기 전극 상에 직접 형성될 수 있다. 제1 전극의 전사, 증착, 또는 다른 적용을 포함하는 방법은 제2 전극을 하나 이상의 제1 베이킹 유기층 또는 그 위에 증착된 층 상에 전사함을 포함할 수 있다. 하나 이상의 유기층 또는 다른 층은 제1 베이킹 유기층과 제2 전극 사이에 증착될 수 있다.

[0070] OLED는 일반적으로(그러나 항상 그렇지는 않다) 적어도 하나의 전극을 통해 광선을 방출하도록 되며, 하나 이상의 투명 전극이 유기 광-전자 소자에 유용할 수 있다. 예를 들면, 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전극 재가 사용될 수 있다. 미국 특허 제5,703,436호 및 5,707,745호에 기재와 같은 투명한 상부 전극이 사용될 수 있으며, 이들 내용이 본원 명세서에서 참고로 인용된다. 투명한 하부 전극이, 투명한 상부 전극 대신에, 또는 조합하여 사용될 수 있다. 하나의 전극을 통하여 광선을 방출하도록 된 소자의 경우, 다른 한 전극이 투명할 필요가 없고, 대신에 높은 전기 전도성을 갖는 두꺼운 반사 금속층을 포함할 수 있다. 하나의 전극을 통하여서만 발광하도록 된 소자의 경우, 다른 한 전극은 불투명 및/또는 반사형일 수 있다. 전극이 투명할 필요가 없는 경우, 더 두꺼운 층을 사용하면 더 나은 전도성 및 더 나은 안정성을 제공할 수 있으며, 반사성 전극을 사용하면 투명 전극을 향해 광선을 다시 반사하여 다른 한 전극을 통해 방출되는 광선의 양을 증가시킬 수 있다.

[0071] 완전히 또는 부분적으로 투명한 소자는 두 전극이 적어도 부분적으로 투명한, 본 발명에 따라 제조될 수 있다. 일부 실시 예에서, 측면 발광 OLED가 제조 될 수 있고, 하나 또는 두 전극은 그 같은 소자에서 불투명 또는 반사성일 수 있다.

[0072] 전극, 양극, 또는 음극은 적합한 재료 또는 재료 조합으로 구성될 수 있다. 본 발명에 따라 사용된 양극은 유기층에 정공을 수송하기에 충분히 전도성인 적합한 양극일 수 있다. 양극 재료에는 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 알루미늄 아연 산화물(AlZnO) 및 금속과 같은 도전성 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 양극과 기판은 OLED 스택의 양극 측으로부터 방출을 허용하는 소자장치를 생성하도록 충분히 투명할 수 있다. 투명 기판 및 양극 조합의 예는 유리 또는 플라스틱 (기판)상에 증착된 시판되는 ITO(양극)이다. 가요성 있고 투명한 기판-음극 조합은 미국 특허 제5,844,363호 및 6,602,540 B2호에서 설명되며, 그 전체가 참조로 본원에서 인용된다. 상기 양극은, 반투명, 투명, 반투명, 불투명 및/또는 반사형일 수 있다. 양극의 재료 및 두께는 원하는 전도성 및 광학 특성을 얻기 위해 선택될 수 있다. 양극은 투명하고, 특정 재료에 대한 두께의 범위가 있을 수 있으며, 그 같은 재료는 원하는 전도도를 제공하기에 충분히 두껍지만, 원하는 정도의 투명성 그리고 어떤 경우에는 가요성을 제공하기에는 충분히 얇다. 다른 양극 재료 및 구조가 사용할 수 있다.

[0073] 상기 음극은 음극이 전자를 전도하여 소자의 유기층에 주입할 수 있도록 업계에 공지된 재료 중에서 임의의 적합한 재료 또는 재료의 조합을 포함할 수 있다. 상기 음극은 반투명, 투명, 반투명, 불투명 및/또는 반사성일 수 있다. 금속 및 금속 산화물이 적합한 음극 재료의 예이다. 상기 음극은 단일 층을 포함할 수 있으며, 또는 복합 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 음극은 금속 박막과 두꺼운 전도성 금속 산화물 층을 갖는 복합 음극으로 제공될 수 있다. 복합 양극에서, 보다 두꺼운 층의 재료는 ITO, IZO, 및 당 기술 분야에 공지된 다른 재료를 포함할 수 있다. 미국 특허 제5,703,436, 5,707,745, 6,548,956 B2, 및 US 6,576,134 B2호에서는 Mg:Ag 및 상부의 투명한, 도전성, 스퍼터-증착된 ITO 층과 같은 얇은 금속 층을 갖는 복합 음극을 포함한 음극의 예를 설명하며, 그 전체가 본 명세서에 참고로 인용된다. 다른 음극 재료 및 구조가 사용될 수 있다. 박막 트랜지스터(TFT) 및/또는 다른 전자 소자가, 예를 들면 상기 전극에 인접한, OLED 내로 통합될 수 있다.

[0074] 열 프린팅이 미국 특허 출원 공개 US 2008/0311307 A1, US 2008/0308037 A1, US 2006/0115585 A1, US 2010/0188457 A1, US 2011/0008541 A1, US 2010/0171780 A1, 및 US 2010/0201749 A1에 설명 된, 방법과 잉크를 사용하여 수행될 수 있으며, 그 전체가 본 명세서에 참고로 인용된다. 잉크 디스펜서 및 전사 표면, 예를 들어, 조합하여 프린트 헤드를 구성할 수 있는 노즐이 사용될 수 있다. 상기 잉크 디스펜서는, 예를 들어, 잉크젯을 포함할 수 있고, 전사 표면은 실질적으로 건조 또는 고체 형태로 막(필름)을 방출(discharge)하도록 구성될 수 있다. 하나 이상의 전사 표면으로 액체 상으로 잉크를 배출하기 위한 일정 수의 개구(오리피스)를 갖는 잉크젯 디스펜서가 사용될 수 있다. 활성화되면, 잉크 방울은 챔버에서 배출될 수 있다. 잉크를 배출하기 위한 활성화 수단(예컨대 열적 및/또는 기계적 에너지 소스 또는 소스)가 구성되어, 다수의 잉크 방울이 실질적으로 동시에 배출되도록 한다. 이에 더하여 또는 그 대신에 또는 복수의 방울이 각각의 오리피스로부터 순차적 배출되도록 상기 활성화 수단이 구성될 수 있다. 상기 잉크 방울은 복수의 잉크 보유 챔버로부터 어레이를 향하도록 된 오리피스를 사용하여 단일 표적 마이크로-기공 어레이에 증착될 수 있다. 단일 표적 마이크로-기공 어레이와 연관된 여러 챔버들 각각은 액체 잉크 방울을 전달하기 위한 하나 이상의 오리피스를 포함할 수 있다.

[0075] 사용될 수 있는 방출 장치는 예를 들어, 그 전체가 본원에 참고로 인용된 미국 특허 출원 공보 제2006/0115585

A1에서 설명된 것들을 포함한다. 기판에 유기물을 증착하는 장치는 전사 표면, 예를 들어 한 단부에 위치하는 노즐, 그리고 다른 한 단부에 위치하는 저장조(챔버)를 포함할 수 있다. 상기 저장조는 OLED 막을 형성하는데 사용되는 유기 성분을 함유할 수 있다. 상기 유기 성분은 액체, 고체, 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 열원 소스는 저장조 및 그 내용물을 가열하기 위해 제공될 수 있다. 상기 열 소스는 예를 들면 약 100℃ 내지 약 700℃의 온도로 가열을 제공할 수 있다. 상기 열 소스 또는 다른 히터가 주기적으로 방출 장치에 열을 제공하기 위해 펄스-타입으로 활성화 될 수 있다. 상기 장치 하우징은 선택적으로 입구와 출구를 포함할 수 있다. 입구 및 출구는 캐리어 가스 또는 수송 가스를 수용하도록 된 플랜지에 의해 정해 질 수 있다. 이러한 캐리어 가스는 적절한 가스일 수 있으며, 예를 들면 질소, 아르곤과 같은 불활성 가스, 또는 본원에 기재된 다른 불활성 가스의 조합일 수 있다. 한 전달 경로가 캐리어 가스의 흐름을 안내하기 위해 상기 하우징 내에 형성될 수 있다. 열 차폐 실드가 열 소스로부터의 열 방사를 편향하도록 위치할 수 있으며, 상기 방출 장치와 그 내부 또는 그 위에 담긴 유기 입자를 보호하도록 한다. 캐리어 가스는 다양한 실시 예에 따라 사용될 필요가 없으며 사용하지 않는다. 전사 표면과 기판 사이의 근접과 바람직한 농도 기울기는 유기 물질 또는 다른 물질의 전사를 보조 할 수 있다.

[0076] 기판상에 물질을 증착하기 위한 예시적인 장치는 챔버, 복수의 오리피스, 전사 표면, 마이크로 기공으로 지칭되는 하나 이상의 마이크로 다공성 도관을 포함할 수 있다. 상기 챔버는 액체 형태의 잉크를 받고, 그와 같은 잉크를 오리피스로부터 상기 전사 표면으로 전달시킨다. 상기 잉크는, 예를 들면, 캐리어 액체 또는 용제에 현탁 또는 용해된 입자를 포함할 수 있다. 이 입자는, 예를 들어, 하나의 분자 또는 원자, 분자 및/또는 원자의 집합체, 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 상기 전사 표면은 파티션으로 구분된 마이크로-기공을 포함할 수 있다. 마이크로-기공은 내부에 마이크로-다공성 물질을 포함할 수 있다. 상기 오리피스에 근접한 전사 표면의 한 표면이 그와 같은 전사 표면으로의 입구 포트를 형성하며, 상기 오리피스로부터 멀어지는 방향을 향하는 전사 표면의 말단 표면은 출구 포트를 만든다. 기판은 상기 전사 표면의 출구 포트에 근접하여 위치하여, 그로부터 증착된 잉크를 수용하도록 한다. 상기 기공은 적당한 크기일 수 있다. 예를 들어, 기공 크기는 약 5.0 ㎚ 내지 약 100 ㎛일 수 있다.

[0077] 히터는 잉크 또는 다른 유기 물질을 가열 및/또는 분배하기 위한 챔버에 추가될 수 있다. 임의의 적절한 히터로서, 예를 들어, MEMS 히터를 사용할 수 있다. 상기 히터 액체 잉크에 맥동 에너지를 제공하기 위한 챔버 및/또는 오리피스에 동작할 수 있도록 결합된 열 에너지 소스를 포함할 수 있으며, 이에 의해 각각의 오리피스를 통해 액체 잉크 방울을 방출하도록 한다. 상기 히터는 1 kHz의 가변 듀티 사이클 및 사이클 주파수를 갖는 구형 펄스로 작동될 수 있다. 상기 가열 에너지는 상기 챔버로부터 상기 방출 노즐로 전달된 다른 유기 물질의 양을 측정하도록 사용될 수 있다. 상기 챔버는 또한 OLED 또는 트랜지스터의 제조에 사용되는 막(필름) 또는 다른 층을 형성하기 위한 유용한 잉크 이외의 다른 물질을 포함 할 수 있다. 오리피스는 챔버 내의 액체 표면 장력이 잉크를 분배하기 위한 메카니즘의 활성화 이전에 액체의 배출을 막도록 구성될 수 있다. 임의의 적합한 에너지 소스는 챔버에 연결될 수 있으며, 상기 에너지 소스가 오리피스로부터 액체 잉크를 토출하기에 충분한 에너지를 제공할 수 있다. 대표적인 에너지 소스는, 예를 들어, 기계 및 진동 소스를 포함한다. 압전 물질이 대신에, 또는 히터에 더하여 사용될 수 있기도 하다. 각각의 오리피스는 별도의 히터 및/또는 압전 물질에 결합 될 수 있다. 예를 들어, 세 개의 발열체는, 각 오리피스를 위해 그 같은 오리피스에 근접하여 제공될 수 있다.

[0078] 전사 표면 또는 다른 방전 장치는 도관 또는 마이크로-기공에 의해 분리된 파티션 (또는 강성 부분)을 포함할 수 있다. 마이크로-기공 및 강성 부분은 집합적으로 마이크로-다공성 환경을 만들 수 있다. 마이크로-다공성 환경은, 예를 들면, 마이크로-다공성 알루미나 또는 실리콘 또는 실리콘 카바이드의 고체 막을 포함하는 다양한 재료를 포함할 수 있으며, 마이크로-제조 기공을 갖는다. 마이크로-기공은 매체가 적절하게 활성화될 때까지 전사 표면을 통해 액체에 용해 또는 현탁 물질이 빠져나가는 것을 방지하도록 구성된다. 방출된 액체 방울이 전사 표면을 만나는 때, 상기 액체는 모세관 현상의 도움으로 마이크로-기공 내로 당겨진다. 잉크 속의 액체는 방출 노즐의 활성화 이전에 증발할 수 있으며, 마이크로-기공 벽에 현탁 또는 용해된 입자의 코팅을 남긴다.

[0079] 이러한 캐리어 액체는, 예를 들어, 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 잉크 액은 비교적 낮은 증기압을 갖는 하나 이상의 용매를 포함할 수 있다. 대안적으로, 또는 부가적으로, 잉크 액체는 상대적으로 높은 증기압을 가진 용매를 포함할 수 있다. 하나 이상의 용매는 이동 및 증착 공정 중에 용매가 실질적으로 증발되고, 캐리어 액체에 의해 운반된 복수의 입자가 고형 입자로 증착되도록 증기압을 가질 수 있다. 따라서, 상기 증착된 다수의 고체 입자는 기판상의 다수의 막 또는 층을 포함할 수 있다. 캐리어 액체에서의 입자 농도는 임의의 적절한 메트릭을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 액체 잉크 내 고형분 함량은 농도의 측정으로 사용될 수 있다.

[0080] 잉크내 액체의 증발은 전사 표면을 가열에 의해 촉진 또는 가속될 수 있다. 증발된 액체는 예를 들어, 상기 전사 표면의 하나 이상의 면 위에 가스를 흐르게 함으로써, 챔버로부터 제거된 후 수집될 수 있다. 원하는 용도에

따라, 마이크로-기공이 수 나노 미터 내지 수백 마이크론의 최소 선형 단면 거리 W를 갖는 도관 (또는 통로)를 제공 할 수 있다. 전사 표면 또는 다른 방전 장치를 포함하는 마이크로-다공성 영역은 서로 다른 형상을 가지며, 원하는 적용에 따라 상이한 영역(예를 들어, 사각형, L-형, 삼각형, 쉐브론 형상 등)을 커버 하며, 전형적인 최대 선형 단면 크기 DL은 수백 나노 미터에서 수십 또는 수백 밀리미터에 이른다. W/D의 비율은 약 1/5 내지 1/1000의 범위이다.

[0081] 상기 전사 표면은 예를 들면 노즐 히터에 의해, 히터에 의해 작동될 수 있다. 히터가 상기 전사 표면에 근접하게 위치될 수 있다. 예를 들면, MEMS 히터와 같이, 어떠한 유형의 히터도 사용할 수 있다. 상기 히터는 금속 박막을 포함할 수 있다. 금속 박막은, 예를 들면, 백금을 포함할 수 있다. 활성화되면, 상기 히터는 전사 표면에 맥동 열 에너지를 제공하며, 마이크로-기공 또는 도관들 내에 포함된 물질을 제거하는 작용을 할 수 있다. 상기 재료 또는 물질은 이후 전사 표면으로부터 전달될 수 있다. 일부 실시 예에서, 상기 맥동은 약 1 분 미만의 시간으로 가변적일 수 있다. 상기 전사 표면이 원하는 온도 또는 온도 범위에 걸쳐 전사 표면에 재료 또는 물질을 가열하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 히터가 약 75℃ 내지 약 500℃ 범위 내, 또는 약 100℃ 내지 약 400℃ 범위 내에서 하나 또는 그 이상의 온도로 전사 표면에서 재료 또는 물질을 가열 할 수 있다.

[0082] 잉크 입자를 방출하는 것은 증발을 통해, 승화 또는 용융 및 후속 가열 어느 하나에 의해 발생할 수 있다. 전사 표면상의 재료 또는 물질(예를 들면, 캐리어 액체 내의 잉크 입자)은 처음에는 가령 약 100℃로 가열되며, 캐리어 액체를 증발하도록 한다. 다음에 남은 고체(예를 들어, 용매가 실질적 없는 잉크 입자)들이 가스로 전환되도록 예를 들면 약 300℃로 가열된다. 그 후, 가스는 기판상에 증착되며, 고형화된다. 이에 의해 하나 이상의 막이 형성된다. 입자들은, 예를 들면, 단일 분자 또는 원자로부터 분자 또는 원자의 클러스터 또는 이들의 조합에 이르기까지 어느 것이든 포함할 수 있다. 전사 표면 또는 다른 방출 소자에 연결된 임의의 적합한 에너지 소스가 사용되며, 마이크로-기공으로부터 재료 또는 물질을 배출하도록 전사 표면 또는 다른 방출 소자에 에너지를 가할 수 있다. 한 예에서, 기계적(예를 들면, 진동) 에너지가 사용된다. 본 발명의 일 실시 예에서, 압전 물질이 대신 사용되거나, 하나 이상의 히터에 부가하여 사용될 수 있다.

[0083] 본 발명에 따라 무용매(solvent-free) 물질이 예들 들면, 다중-오피리스를 갖는 잉크젯을 갖는 프린트 헤드로, 기판상에 증착될 수 있다. 또한, 다수의 프린트 헤드가 각각 상응하는 다중-오리피스 잉크젯이 있는 다수의 전사 표면을 갖는 장치에 배열될 수 있다. 또한, 하나 이상의 저장조가 프린트 헤드 장치의 챔버(들)에 액체 잉크를 공급할 수 있다. 프린트 헤드는 잉크를 하나 이상의 연관된 액체-보유 챔버에 공급하는 다수의 저장조와 함께 배열될 수 있다. 액체 잉크를 수용하기 위한 마이크로-기공의 표적 배열은 마이크로-기공의 유입구에 공급되는 잉크 및/또는 다른 물질을 기계적으로 제한하기 위한 제한 벽을 형상하는 한 보유 벽(retaining wall)에 의해 둘러싸일 수 있다. 위치 결정 시스템이 프린트 헤드 또는 프린트 헤드 어레이의 위치를 조정하기 위해 사용될 수 있다. 기판 위치 결정 시스템이 사용될 수 있다. 마이크로-기공 각각의 측벽은, 비-실린더 형상을 가질 수 있으며, 예를 들면, 각 마이크로-기공의 직경이 유입단에서 유출단으로 증가하도록 테이퍼 될 수 있다. 제어 시스템은 다중-오리피스 액체-보유 챔버 및 전사 표면을 갖는 프린트 헤드를 제어하기 위해 제공될 수 있다.

[0084] 본원에서 설명하는 바와 같이, 열 프린팅 시스템은 다음 열 프린팅을 위해 전사 표면을 적재하기 위해 잉크젯 프린트 헤드를 사용할 수 있다. 본 발명의 특징이 열 프린팅 기술을 사용하지만, 일부 실시 예에서, 잉크를 열 프린팅 프린트 헤드로 전사하지 않고, 예를 들어 기판으로 직접 또는 기판상의 이미 증착된 유기층에 직접, 잉크를 소자로 직접 전사하기 위해 잉크젯 프린팅 기술이 사용될 수 있다. 잉크젯 프린팅 등은 정면 단부 소자 또는 중간 구조체, 배면 단부 소자 또는 중간 구조체상에, 또는 결국 상기 소자의 일부가 되거나 그 같은 일부에 통합될 또 다른 구조상에 하나 이상의 층을 증착하는데 사용될 수 있다. 잉크젯 프린팅에 의해 직접 기판상에 액체 잉크를 적용시킨 후, 캐리어가 열, 진공, 압력, 가스 흐름, 방사선에 노출, 또는 이들의 조합으로 작동될 수 있다. 따라서 잉크젯 프린팅은 열 프린팅 단계에 이어서, 예를 들면 유기 재료 사전-베이킹 층이 상기 설명된 다양한 목적으로 베이킹된 것과 같은 방식으로, 상기 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있다.

[0085] 잉크젯 프린팅으로 가열이 캐리어를 분리(drive off)하도록 사용될 수 있으며, 뒤이어 층을 베이킹하는 것과는 분리된 별개의 단계를 포함할 수 있다. 일정한 경우, 캐리어를 분리시키기 위한 가열이 베이킹과 함께 계속될 수 있다. 비교적 낮은 가열 온도 및/또는 지속 기간은 주변 압력, 방사선 노출 등에 따라 사용될 수 있다. 진공 상태의 존재와 강도는 캐리어의 분리를 가속시킬 수 있다. 높은 가열 온도는 짧은 가열 기간을 가능하게 한다.

[0086] 액체 잉크는 잉크젯 프린트 헤드의 하나 이상의 경로(패스)를 이용한 프린팅 잉크젯에 의해 증착될 수 있다. 기판상에 하나의 특정 위치는 유기층 또는 패턴을 형성하는 잉크젯 프린터를 사용하여 잉크로 패턴화될 수 있다. 다중 패스를 사용할 때, 각 패스는 OLED 소자에 유용한 특정 유기층을 포함하는 서브 층을 초래할 수 있다. 기

판의 표면 특성이 증착된 액체 잉크의 각 층에 따라 변경될 수 있기 때문에, 뒤에 오는 재료 층을 상부에 증착하는 때 증착으로 인한 표면 특성의 변화가 고려될 수 있다. 예를 들면, 층의 재료가 일반적으로 친수성인 경우에는, 층은 용이하게 제1 용매에 용해된 물질의 후속 층을 수용할 수 있으며, 반면에 층의 재료가 일반적으로 소수성인 경우, 층이 용이하게 후속 층을 수용하지 못한다. 이러한 경우에, 특정 재료 층을 수용하기 위해 표면 세트의 변화하는 특성을 보상하는 용매의 조합이 사용될 수 있다. 뒤이은 패스는 더욱 작은 양의 액체 잉크를 뒤에 증착할 수 있으며, 또는 이전에 증착된 층과 비교하여 더욱 적은 면적을 커버하고, 이는 예를 들면, 주어진 픽셀의 넘침, 흐림, 흐릿해짐(spill-over, running, blurring)을 방지하거나 최소화하는 데 유용할 수 있다.

[0087] 증착할 수 있는 특정 유기 물질에 적합한 캐리어를 사용하면, 잉크가 증착되는 유기 물질을 실질적으로 용해 또는 현탁하지 않는 잉크가 만들어진다. 잉크는 앞서 증착된 다수의 층에 영향을 주지 않는 것으로 선택될 수 있다. 예를 들면, 직교하는 액체 링크 시스템이 사용되며, 제1 캐리어를 포함하는 제1 잉크가 제1 층을 형성하도록 증착된 후, 제1 층을 간섭하지 않는 캐리어를 포함하는 제2 잉크가 선택된다. 한 예에서, 제 2 잉크는 이전에 증착된 재료 층이 용해되지 않는 용매를 포함하는 것이 사용된다. 직교 세트의 두 액체 잉크 각각의 캐리어는 다른 캐리어에서 용해 된 유기 재료를 용해하지 않거나, 또는 적어도 실질적으로는 용해하지 않을 것이다. 잉크는 각각의 후속 증착된 잉크가 하나 이상의 이전에 증착된 유기 재료 층의 유기 재료보다 낮은 유리 전이 온도 또는 온도 범위를 갖는 유기 물질을 포함하도록 선택 될 수 있다. 가열은 캐리어를 분리하는데 사용될 수 있고, 가열은, 상기 층의 유기 재료의 유리 전이 온도 또는 온도 범위 미만이거나, 그와 동등하거나 또는 그 이상일 수 있다. 일부 실시 예에서, 상기 가열은 이전에 증착된 하나 이상의 유기 물질의 온도 또는 온도 범위 미만이다.

[0088] 본 발명은 유기 층의 증착으로 제한되지 않으며, 추가적으로 또는 대안적으로 기판으로 금속 재료를 증착함을 포함하다. 이와 같이 증착된 금속 재료는 실질적으로 고형으로 증착될 수 있다. 상기 증착된 재료는 용매에서 용해되거나 현탁되는 유기-금속 프리커서 재료를 사용하여 형성된 금속, 또는 용매에서 용해되거나 현탁되는 금속을 포함할 수 있다. 상기 용매에서 용해되거나 현탁되는 금속은 유기 화합물로 코팅될 수 있는 나노 입자들을 적어도 부분적으로 포함한다. 상기 금속으로는 예를 들면, 금, 은, 알루미늄, 망간 또는 구리를 포함한다. 상기 금속은 다수 금속의 합금 또는 혼합물을 포함할 수 있다. 이 같은 금속 재료는 가령 얇은 막 전극으로서, 전자 회로 소자들 사이 전기적 상호 연결로서, 그리고 수동 흡수 또는 반사 패턴을 형성하기 위해, 많은 응용에서 유용하다. 방출 장치에 의해 증착된 금속 박막은 OLED, 트랜지스터, 광 검출기, 태양 전지, 및 화학적 센서 등의 유기 전자 장치를 포함하는 회로에 사용된 전극과 전기 배선을 증착하는데 사용될 수 있다. 유기-금속 또는 금속 재료는 전사 표면 또는 다른 방출 장치로 전달될 수 있고, 전사 표면의 활성화시에, 기판에 전달될 수 있다. 상기 유기-금속 재료를 금속 재료로 변환하는 반응은 상기 챔버로부터 상기 전사 표면으로 액체를 전달, 상기 방출 노즐로부터 기판으로 액체를 전달하는 중에 또는 그 이전에, 또는 기판에 증착한 뒤에 수행되거나 발생될 수 있다. 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅은 하나 이상의 금속 층을 기판에 증착하기 위해 사용될 수 있다.

[0089] 실질적으로 고체 형태의 무기 반도체 또는 절연체 재료는 본 발명에 따라 기판상에 증착 될 수 있다. 상기 증착물은 캐리어 액체에 용해 또는 현탁된 유기 및 무기 프리커서 물질 또는 캐리어 액체에 용해 또는 현탁된 무기 반도체 또는 절연체 재료를 포함할 수 있다. 액체에 용해 또는 현탁된 무기 반도체 또는 절연체 재료는 유기 화합물로 코팅될 수 있는 나노 입자를 포함(전체 또는 일부)할 수 있다. 무기 반도체 또는 절연체, 예를 들어, IV족 반도체(예를 들면, 탄소, 실리콘, 게르마늄), III-V족 화합물 반도체(예를 들면, 갈륨 질화물, 인듐 인화물, 갈륨 비소), II-VI족 화합물 반도체(예를 들면, 카드뮴 셀레나이드, 아연 셀레나이드, 카드뮴, 황화 수은 텔룰라이드), 무기 산화물(예를 들면, 인듐 주석 산화물, 산화 알루미늄, 산화 티탄, 산화 규소), 및 칼코게나이드를 포함할 수 있다. 상기 무기 반도체 또는 절연체는 다수의 무기 화합물의 합금 또는 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 반도체 또는 절연체 재료는 예를 들면 전자 및 광전자 소자에서 전극을 위한 투명 전도체로서, 전자 회로 소자들 사이 전기 배선으로서, 절연 및 패시베이션 층으로서, 그리고 활성 층으로서 많은 응용에서 유용할 수 있다. 이들 층들은 함께 집적되는 때, OLED, 트랜지스터, 광 검출기, 태양 전지, 및 화학적 센서 등의 유기 전자 장치를 포함하는 회로에 이용될 수 있다

[0090] 본 발명은 그 전체가 본원에 참고로 인용된 미국 특허 출원 공보 제2010/0201749 A1에 설명된 열 프린팅 장치, 시스템 및 방법을 사용할 수 있다. 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅 작업은 OLED 프린팅을 포함할 수 있고, 프린트될 재료로는 적합한 잉크 조성물을 포함할 수 있다. 예시적 실시 예에서, 상기 프린팅 단계는 하나 이상의 챔버를 갖는 로드-로크 프린터 하우징에서 수행될 수 있다. 각 챔버는 물리적 게이트 또는 유체 커튼에 의해 다른 챔버로부터 분할될 수 있다. 제어기가 시스템을 통해 기판의 운반을 조정하고 적시에 적절한 게이트를 개방하여 시스템을 제거할 수 있다. 기판은 다수의 진공 및 가스 입력 포털을 사용하여 형성된 가스 베어링을 사용하여

운반될 수 있다. 상기 제어기는 또한 상기 가스 베어링을 위해 사용되는 가스와 유사하거나 그 같은 가스와 상이한 가스를 이용하여 챔버 내에 비 산화 환경을 제공할 수 있다. 상기 제어기는 또한 상기 기판이 실질적으로 그 아래에 위치하는 시점에 프린트 헤드에 에너지를 가하여 프린팅 작업을 제어할 수 있기도 하다. 상기 제어기는 로드-로크 프린트 시스템을 통해 기판의 위치를 식별하고, 기판이 프린트 헤드에 대하여 정확한 위치에 있는 경우에만 프린트 헤드로부터 잉크를 분배 할 수 있다. 프린팅 등록이 사용되어, 동일한 기판상에서 수행된 이전의 프린팅 공정과 관련하여 한 프린팅 공정의 정렬과 크기를 참고로 할 수 있다. 이 같은 프린팅 등록은 패턴 인식을 포함할 수 있다. 평행 운동 오 정렬, 회전 오 정렬, 확대 오 정렬, 그리고 조합 오 정렬 등의 기판 오 정렬이 보정될 수 있다.

[0091] 본 발명은 전체가 본원에서 참고로 인용되는 2010년 11월 29일 출원된 미국 특허 출원 제12/910,2010에 설명된 열 프린팅 장치, 시스템 그리고 방법을 사용한다. 특히, 그 같은 응용의 전사 부재, 물질 조성물, 용액, 및 현탁액이 참고로 인용된다. OLED 막 또는 층은 전사 표면에 액체 잉크의 양을 제공함으로써 형성될 수 있다. 액체 잉크는 용해 또는 현탁 막 재료를 포함하는 캐리어 유체에 의해 정해질 수 있다. 액체 잉크는 마이크로-패터닝 구조체의 도움으로 전달 표면에 소정의 패턴으로 구성 될 수 있다. 상기 전사 표면은 전사 표면으로 건조 막 재료를 형성하는 캐리어 유체를 증발시키도록 에너지가 제공될 수 있다. 상기 막 재료는 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어, 상기 막 재료가 고체 상태로 증착되도록 한다. 상기 기판상에 증착된 막 재료는 패터닝 형상을 가질 수도 있고, 전체 증착 영역 위에 균일하게 도포 될 수도 있다.

[0092] 액체 잉크의 예는 캐리어 유체 내에 용해 또는 현탁(suspended) 막 재료이다. 액체잉크의 또 다른 예는 이러한 막 재료는 주변 시스템 온도에서 액체인 막 재료 또는 막 재료가 용융된 액체를 형성하도록 상승된 온도에서 유지되는 막 재료와 같은, 액체 상태의 순수한 막 재료이다. 고체 잉크의 한 예는 막 재료의 고형 입자를 포함하는 것이다. 고체 잉크의 또 다른 예로는 캐리어 고체 내에 분산된 막 재료이다. 기체 증기 잉크의 예는 기화된 막 재료이다. 기체 증기 잉크의 또 다른 예는, 캐리어 가스 내에 분산된 기화된 막 재료이다. 상기 잉크는 액체 또는 고체로서 전사 표면에 증착될 수 있고, 그러한 상태는 전달시 잉크의 상태와 같거나 다를 수 있다. 일례로서, 상기 막 재료는 기체 증기 잉크로 전달 될 수 있으며, 고체 상태로 전사 표면에 증착될 수 있다. 다른 예에서, 상기 막 재료는 액체 잉크로 전달될 수 있고 액체 상태로 전사 표면상에 증착될 수 있다. 상기 잉크는 막 재료만 증착되고 캐리어 재료는 증착되지 않는 방법으로 전사 표면상에 증착될 수 있으며; 상기 잉크는 또한 막 재료뿐 아니라 하나 이상의 캐리어 재료가 증착되는 방법으로 증착될 수 있기도 하다.

[0093] 본원 명세서에서 설명된 잉크 농도, 증착(전사/축적) 속도, 매스 증착 속도, 베이킹 온도, 및/또는 베이킹 시간과 같은 하나 이상의 파라미터가, 사용 및/또는 조정되어, 제1 베이킹 유기층 또는 다른 층이 결정질 특징을 갖도록 할 수 있다. 결정화도의 임의의 원하는 크기, 타입 또는 정도가 달성될 수 있다. 예를 들어, 마이크로 결정화도(microcystallinity) 또는 나노 결정화도(nanocrystallinity)가 달성될 수 있다.한 층은 하나 이상의 결정질 영역과 비정질 영역을 포함할 수 있다. 상기 형성된 유기층은 1.0% 미만, 약 1.0% 내지 약 100%, 약 5.0% 내지 90%, 약 20% 내지 약 70%, 약 30% 내지 약 60%, 또는 약 40% 내지 약 60% 중량%, 또는 주어진 층 또는 선택된 부분의 중량 또는 부피의 부피%의 결정화도 퍼센트를 가질 수 있다. 예를 들어, 한 층의 결정화도는 적절한 수단에 의해 측정되고 표시될 수 있다. 예를 들면, 입자 크기에 의해 측정될 수 있다. 임의의 실시 예에서, 결정화도는 평균 입자 크기에 의해 결정된다. 유기층 또는 다른 층의 결정화도는 한 입자 크기, 예를 들면, 약 0.5 nm미만, 약 0.5 nm 내지 약 500 μm, 약 10 nm 내지 약 250 μm, 약 50 nm 내지 약 100 μm, 약 100 nm 내지 약 10 μm, 약 500 nm 내지 약 5.0 μm, 또는 약 200 nm 내지 약 1.0 μm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0094] 유기 발광 소자를 위한 결정성 유기층을 형성하는 방법이 본 발명에 의해 제공된다. 본 발명 방법은 베이킹 단계과 결합된 잉크젯 프린팅 단계, 또는 도포 단계, 에너지 제공 단계, 그리고 전사 단계의 조합을 사용하고 뒤에 베이킹 단계가 오는 열 프린팅 기술을 포함할 수 있다. 예를 들면, 도 6은 본 발명에 따라 유기 발광 소자를 위한 결정질 유기층을 형성하는 방법(210)에 대한 흐름도이다. 도포 단계(220)가 도시되며 뒤이어 에너지 제공 단계(230), 전사 단계(240), 그리고 베이킹 단계(250)가 뒤따른다. 액체 잉크는 유기 발광 소자의 층을 형성하기 위해 한 전사 표면으로 도포된다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체, 그리고 용해 또는 현탁 막-형성 유기 재료에 의해 정해질 수 있다. 상기 전사 표면에 에너지가 제공되어 캐리어 유체를 거의 증발시키고 상기 전사 표면에서 건조 막 유기 재료를 형성하도록 한다. 상기 건조 막 유기 재료는 유리 전이 범위를 가질 수 있다. 상기 건조 막 유기 재료는 상기 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어 상기 건조 막 유기 재료가 고체 상태로 기판에 증착되도록 한다. 상기 전사 표면은 전사 중에 기판으로부터 약 1.0 μm 내지 약 10.0 mm 의 거리, 예를 들어, 기판으로부터 약 10.0 μm 내지 약 100.0 μm의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 재료는 기판에 사전

-베이킹 유기층을 형성하기 위해, 약 0.1 nm/sec 내지 약 1.0 mm/sec까지의 속도로 일정 층 두께를 구성하기 위해 증착될 수 있다. 상기 사전-베이킹 유기물층은 유기 발광 소자를 위한 결정성 유기층을 형성하기 위해 유리 전이 범위 내에서 유리 전이 범위 이상까지의 베이킹 온도로 베이킹 될 수 있다. 상기 결정성 유기층은 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-7}$ S/m의 전도성을 가질 수 있다.

[0095] 일정 실시 예에서, 액체 잉크는 잉크젯 프린팅을 사용하여 기판 또는 유기층으로 직접 전사된다. 액체 잉크를 상기 기판에 도포한 뒤, 이러한 캐리어가 열, 진공, 가스 흐름, 방사선 노출, 또는 이들의 조합으로 제거되어, 상기 열 프린팅 처리와 관련하여 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있는 유기층을 형성하도록 하며, 다음에 결정성 층 구조를 형성하도록 한다.

[0096] 하나 이상의 층에 결정화도를 부여함은 결정화도가 그 같은 층의 전도도를 증가시킬 것이기 때문에 바람직하다. 결정화도는 OLED 스택의 전극에 인접한 층에 특히 바람직하다. 결정화도는 정공 주입 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입 층 또는 차단 층 가운데 하나 이상에 부여될 수 있다. 한 결정질 층 또는 다른 층이 임의의 적합한 전도성을 갖도록 제공될 수 있다. 예를 들면, 상기 전도도는 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 미만, 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-7}$ S/m, 약 $2.5x10^{-9}$ S/m 내지 약 $7.5x10^{-8}$ S/m, 약 $5.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $5.0x10^{-8}$ S/m, 약 $7.5x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-8}$ S/m, 또는 약 $1.0x10^{-7}$ S/m이상이다.

[0097] 잉크 농도, 증착(전사/축적) 비율, 질량, 증착 속도, 베이킹 온도, 및/또는 베이킹 시간과 같은 하나 이상의 파라미터는, 본 명세서에 기술된 바와 같이, 제1 베이킹 유기층 또는 기타 층에 다공성 특징이 제공되도록 사용되거나 조정될 수 있다. 다공성 특징은 층의 굴절률을 감소시키고 그 같은 굴절률을 OLED 디스플레이를 위한, 유리 기판과 같은 기판의 굴절률에 근접하도록 할 수 있으므로 바람직하다. 임의의 적절한 굴절률이 다공성 유기층에 제공될 수 있다. 유기 다공성 층은 약 1.01 미만, 약 1.01 내지 약 1.60, 약 1.10 내지 약 1.50, 약 1.20 내지 약 1.40, 약 1.25 내지 약 1.35, 또는 약 1.60 이상의 굴절률을 가질 수 있다. 제1 유기층 또는 다른 층의 굴절률은 반투명 또는 투명 기판의 굴절률과 제2 유기층의 굴절률 사이의 중간일 수 있다. 예를 들면, 반투명 또는 투명 기판의 굴절률은 약 1.01 내지 약 1.55 가 될 수 있으며, 제2 유기층의 굴절률은 약 1.60 내지 약 5.01일 수 있다. 일부 실시 예에서, 제2 유기층의 굴절률은 약 1.60 내지 약 1.80이다.

[0098] 유기 발광 소자가 또한 본 발명에 따라 제공된다. 이 같은 소자는 제1 전극, 유기 결정질 층, 발광층, 및 제2 전극을 포함할 수 있다. 결정질 유기층은 제1 전극 위에 전기적으로 연결되어 제공되며, 약 $1.0x10^{-9}$ S/m 내지 약 $1.0x10^{-7}$ S/m의 전도도를 가질 수 있다. 상기 발광층은 결정성 유기층 위에 이에 전기적으로 연결되어 제공될 수 있다. 상기 발광층은 여기 되면 발광 파장으로 광선을 방출하는 발광 유기 물질을 포함할 수 있다. 제2 전극이 상기 발광층 위에 이에 전기적으로 연결되어 제공될 수 있다. 유기 물질은 여기 되면, 일정한 파장 범위에서 광선을 방출한다. 상기 파장 범위는 습도 및 온도와 같은 환경 조건에 따라 변동될 수 있다. 일반적으로, 상기 파장 범위는 피크 방출 파장 세기 높이 절반인, 가령 5.0 nm 내지 약 10 nm로 비교적 좁다. 본 발명 설명 목적을 위해, 상기 방출 파장 범위의 공칭 변동은 마이크로 공동 크기 계산에서 무시될 수 있다. 본 발명의 마이크로 공동 및 구조는 정상 동작 조건에서 나타나는 유기 광선 방출 물질의 피크 방출 파장에 공진 하도록 구성된다.

[0099] 도 7은 본 발명에 따른 광 추출 층(light out-coupling layer)으로서 열 또는 잉크젯 프린트, 낮은 굴절률, 정공 수송 물질(HTM)을 사용하여 구성될 수 있는 OLED 스택을 도시하는 개략도이다. 상기 낮은 굴절률 HTM 층은 전하를 주입 및/또는 수송하고 광선을 추출하도록 사용된다. 나노 다공성 층(np-HTM)은 "(α-HTM)" 층보다 작은 굴절률을 가지며, "α-HTM" 층> N (NP-HTM)과 같이 표시될 수 있다. 상기 스택은 양극(82), 나노 다공성 HTM 층(109), α-HTM 층(105), HTL(91), EML(95), EIL(96), 그리고 음극(98)을 포함한다.

[0100] 유기층의 굴절률을 줄이기 위한 방법이 본 발명에 따라 제공된다. 상기 방법은 도포(application) 단계, 에너지 제공 단계, 그리고 전사 단계를 포함할 수 있으며, 다양한 액체 잉크의 여러 적용을 위해 반복될 수 있다. 예를 들어, 도 8은 본 발명에 따라 유기층의 굴절률을 감소시키는 방법(310)의 흐름도이다. 도포 단계(320)는 에너지 제공 단계(330), 및 전사 단계(340) 다음에 표시된다. 제2 도포 단계(350)가 또한 도시되며, 제2 에너지 제공 단계(360) 그리고 제2 전사 단계(370)가 제공된다. 액체 잉크가 유기 발광 소자의 층을 형성하기 위해 전사 표면으로 도포된다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체 및 용해 또는 현탁 막-형성 유기 물질에 의해 정해질 수 있다. 상기 전사 표면은 에너지가 제공되어 이러한 캐리어 유체를 상당히 증발시키도록 하고 상기 전사 표면상에 건조 막 유기 물질을 형성하도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 상기 전사 표면으로부터 반투명 기판상에 배치된

반투명 전극으로 전사되어, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 반투명 전극 상에 증착되도록 한다. 상기 전사 표면은 전사 중에 기판으로부터 약 1.0 μm 내지 약 10.0 mm의 거리, 예를 들어, 기판으로부터 약 10.0 μm 내지 약 100.0 μm의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 재료는 기판에 제1 유기층을 형성하기 위해, 약 100nm/sec미만의 속도로 일정 층 두께를 구성하기 위해 증착될 수 있다. 다음에 제2 액체 잉크가 제2 전사 표면으로 또는 동일한 제1 전사 표면으로 도포 될 수 있다. 상기 제2 액체 잉크는 캐리어 유체, 용해 또는 현탁 막 형성 유기 물질 재료에 의해 정해져서, 유기 발광 소자 층을 형성할 수 있도록 한다. 상기 제2 전사 표면은 실질적으로 캐리어 유체를 증발시키고 상기 제2 전사 표면에 제2 건조 막 유기 물질을 형성하도록 에너지를 제공받게 된다. 상기 제2 건조 막 유기 물질은 상기 제2 전사 표면으로부터 제1 유기층으로 전사되어서, 상기 제2 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 증착되도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 약 0.1 nm/sec 내지 약 1.0 mm/sec의 속도로 일정한 층 두께를 만들도록 증착되어, 제2 유기층을 형성하도록 한다. 제1 유기층의 굴절률은 반투명 기판의 굴절률과 제2 유기층의 굴절률 사이 중간일 수 있다. 일정 실시 예에서, 액체 잉크는 잉크젯 프린팅을 사용하여 기판 또는 유기층에 직접 전사된다. 상기 액체 잉크를 상기 기판에 도포한 뒤, 이러한 캐리어가 열, 진공, 또는 이들의 조합을 이용하여 제거되어, 열 프린팅 처리에 대하여 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있는 유기층을 형성하도록 한다.

[0101] 본 발명에 따라, 다공성 버퍼 층이 예를 들면 200 μm 보다 먼 거리에서 기판 표면으로 부터 멀리 떨어져서 프린팅함에 의해 ITO(양극)의 상부에 먼저 증착될 수 있다. 잉크젯 프린팅 또는 열 프린팅이 사용될 수 있다. 상기 먼 거리는 기판에 도달하기 전에 슈퍼 포화 유기 증기가 응집하고 분자들이 자유 공간에서 모아지도록 한다. 다음에, 증착 단계가 가령 약 100 μm 미만의 거리에서, 가까운 갭에서 뒤이어져서, 막이 밀집될 수 있도록 한다. 하부 다공성 층은 낮은 굴절률(다공성과 관련한 %)을 가질 수 있으며, 반면 상부 밀집 층은 EML내로 전하 수송 및 주입을 증가시키기 위해 충분히 거칠다(rough). 전체 소자 효율은 증가할 수 있다. 이 같은 구조를 사용하는 예시적인 스택이 도 7에서 도시된다. 다공성은 예를 들면 나노 다공성 및/또는 마이크로 다공성일 수 있다.

[0102] 잉크 농도, 증착(전사/축적) 속도, 매스 증착 속도, 베이킹 온도, 및/또는 베이킹 시간과 같은 하나 이상의 파라미터는, 본 명세서에 기술된 바와 같이, 제1 베이킹 유기층 또는 기타 층에 러프(rough) 특징이 제공되도록 사용되거나 조정될 수 있다. OLED의 하나 이상의 층에 러프 특징을 부여하는 것은 상기 OLED를 떠나는 광선의 양과 가해진 전류 또는 전압에 비추어 광선 분산을 개선시킬 수 있으며 결국 광도 효율을 증가시키기 때문에 바람직하다. 예를 들면 한 층에 요구되는 거칠기가 제공되어, 그 같은 층이 OLED 스택 또는 디스플레이 내로 합체되는 때 특정 광도 효율을 달성할 수 있도록 한다. 이와 같은 OLED는 동일한 표면을 갖지만 면적 10 x 10 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 5.0 nm보다 작은 표면 거칠기를 갖는 마이크로 공동의 광도에 대하여 약 1.01 내지 약 2.0, 약 1.10 내지 약 1.90, 약 1.20 내지 약 1.80, 약 1.30 내지 약 1.70, 약 1.40 내지 약 1.60, 또는 약 2.0 보다 큰 배율로 광도 증가를 가질 수 있다. 거친(rough) 유기층을 하나 이상의 본 발명을 사용하여 OLED 내로 합체함으로써 원하는 배율로 광도를 증가시킬 수 있다.

[0103] 유기 발광 소자에서 광선 산란을 증가시키는 방법이 본 발명에 의해 제공된다. 본 발명 방법은 도포 단계, 에너지 제공 단계, 전사 단계 그리고 증착 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 도 9는 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 유기 발광 소자에서 광선 산란을 증가시키는 방법(410)에 대한 흐름도이다. 도포 단계(420)는 에너지 제공 단계(430), 전사 단계(440), 그리고 증착 단계(450)에 의해 뒤이어 진다. 액체 잉크가 전사 표면으로 도포 되어 유기 발광 소자 층을 형성하도록 한다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체 및 용해 또는 현탁 막-형성 유기 물질에 의해 정해질 수 있다. 상기 전사 표면은 에너지가 제공되어 이러한 캐리어 유체를 상당히 증발시키도록 하고 상기 전사 표면상에 건조 막 유기 물질을 형성하도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 상기 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 기판상에 증착되도록 하고, 상기 전사 표면은 기판으로부터 약 200 μm 보다 짧은 거리에 위치한다. 상기 전사된 유기 막 물질은 약 0.1 nm/sec 내지 약 1.0 mm/sec의 속도로 일정 층 두께를 만들도록 증착될 수 있다. 상기 전사된 유기 막 물질은 약 1.0 ng/sec 내지 약 100 μg/sec의 매스 증착 속도로 증착되어, 다중-층 러프 유기층을 형성하도록 한다. 상기 다중-층 러프 유기층은 약 2 서브-층 내지 20 서브-층으로 구성되며, 면적 10 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 5.0 nm 내지 약 1.0 μm 의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 일정 실시 예에서, 측정된 면적은 가로, 세로가 각각 10 μm이다. 발광 물질은 다중-층 러프 유기층에 증착되어 발광층을 형성하고 유기 발광 소자 스택을 형성하도록 한다. 상기 유기 발광 소자 스택은 동일한 면적을 갖지만, 면적 10 x 10 μm^2의 표면 두께 편차를 갖는 평균 제곱근으로서 표시된 5.0 nm 보다 작은 표면 거칠기를 갖는 마이크로 공동의 광도와 비교하여, 약 1.01 내지 약

2.0의 배율로 광도 증가를 나타낼 수 있다.

[0104] 일정 실시 예에서, 증가된 광선 산란 층이 기판으로 또는 이전의 유기층으로 직접 잉크젯 프린팅을 사용하여 형성된다. 상기 기판으로 유체 잉크를 도포함에 뒤이어, 이러한 캐리어가 열, 진공, 가스 스트림, 방사선 노출, 또는 이들의 조합에 의해 제거할 수 있으며, 열 프린팅 처리와 관련하여 상기 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있는 사전-베이킹(pre-bake)유기층을 형성하도록 한다.

[0105] 유기 발광 소자 스택이 본 발명에 의해 제공된다. 상기 스택은 기판상에 형성된 건조 막 유기 물질 층을 포함하며 약 2개의 서브-층 내지 약 300개의 서브-층, 기판을 마주하는 제1 표면, 그리고 제1 표면 반대의 제2 표면을 포함한다. 예를 들면, 다중-층 러프 유기층은 약 2개의 서브-층 내지 약 100개의 서브-층들 또는 약 2개의 서브-층 내지 약 20개의 서브-층들을 포함할 수 있다. 서브-층 각각이 모노-분자 층을 포함하는 때, 멀티-층 러프 유기층은 약 2개 서브-층 내지 약 300개 서브-층, 약 10개 서브-층 내지 약 200개 서브-층, 또는 약 50개 서브-층 내지 약 150개 서브-층을 포함할 수 있다. 상기 다중-층 러프 유기층은 예를 들면 약 2 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 150 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 스택은 건조 막 유기물질층 위에 위치하는 발광층을 포함하여, 상기 건조 막 유기물질층이 상기 기판과 발광층 사이에 오도록 한다. 상기 발광층은 이미션 파장으로 광선을 방출하는 발광 유기물질을 포함할 수 있다. 상기 제2 표면은 한 면적 10 μm^2 에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된 약 0.5 nm 내지 약 10nm의 표면 거칠기, 예를 들면 약 1.0 nm 내지 약 500 nm, 약 5.0 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 0.5 nm 내지 약 10 nm의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 일정 실시 예에서, 측정된 면적은 가로, 세로 길이가 각각 10 μm (10 μm by 10 μm)인 표면이다. 상기 유기 발광 소자 스택은 면적 10 x 10 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 5.0 nm보다 작은 표면 거칠기를 갖는 동일한 마이크로 공동의 광도에 대하여 약 1.01 내지 약 2.0의 배율로 광도 증가를 나타낸다.

[0106] 본 발명은 미국 특허 US5,405,710, US 6,811,896 B2, US 6,861,800 B2, US 6,917,159 B2, US 7,023,013 B2, 및 US 7,247,394 B2; 미국 출원 공보 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 및 US 2011/0008541; 2010.11.29. 출원된 미국 특허 출원 제12/954,910호에서 설명된 장치, 시스템, 방법, 링크, 유기 물질, 무기 재료, 막, 층, 전극, 및/또는 박막 트랜지스터(TFT); 제퍼리(Geffroy) 등의, "organic light-emitting diode (OLED) technology: material devices and display technologies(유기 발광 다이오드 기술: 재료 소자 및 디스플레이 기술)" Polym., Int., 55:572-582 (2006); 친(Chin)의 "effective hole transport layer structure for top-emitting organic light emitting devices based on laser transfer patterning(레이저 전사 패턴에 기초한 상부-방출 유기 발광 소자를 위한 효과적인 정공 수송 층 구조)"J. Phys. D: Appl. Phys. 40:5541-5546 (2007); 행(Huang) 등의, "reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices(상부-방출 유기 발광 소자를 위한 시각 블루시프트를 줄임)"(2008); 리(Lee) 등의, "Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode(알루미늄 음극과 양극을 사용하여 상부-방출 유기 발광 다이오드의 마이크로 공동 효과)," Bull. Korean Chem. Soc., 2005, Vol. 26, No. 9; Organic Electronics: Materials, Processing, Devices, and Applications(유기 전자공학: 재료, 처리, 소자, 및 응용), (So, ed.), CRC Press New York (2010); Bulovic et al., Phys., Rev. B 58: 3730 (1998); 그리고 리(Lee) 등의, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 033303를 사용하며, 본원 명세서에서 참고로 전체를 인용한다.

[0107] OLED 소자에서 마이크로 공동의 사용은 본원에 참조로 인용되는, 미국 특허 US 6,326,224 B1에서 알 수 있는 바와 같이, 발광 대역폭을 줄이고 발광의 색 순도, 또는 색도를 개선 시킨다. 마이크로 공동은 또한 OLED 소자로부터의 방출 각도 분산을 크게 변경시킨다. 본 발명의 하나 이상의 방법은 하나 이상의 OLED 마이크로 공동을 형성하도록 사용될 수 있다. 본원 명세서에서 설명되는 잉크 농도 증착 (축적) 속도, 매스 증착 속도, 인젝트 패스의 수, 베이킹 온도, 및/또는 베이킹 시간과 같은 하나 이상의 파라미터가 사용되고 조정되어 OLED 마이크로 공동을 형성하도록 한다. 한 마이크로 공동의 길이와 깊이는 유기 버퍼 층의 적용함에 의해 조정될 수 있다. 상기 유기 버퍼 층은 본원 명세서에서 설명된 임의의 인젝트 및/또는 열 프린팅 형성층을 포함할 수 있다. 상기 OLED 마이크로 공동은 방광 층 및 제1 및 제2 반사 전극을 포함한다. 상기 발광층은 제1 거리 만큼 제1 반사 전극으로부터 떨어져 있고 제2 거리만큼 제2 반사 전극으로부터 떨어져 있다. 상기 제1 및 제2 거리는 동작 중 마이크로 공동의 최대 광도를 위해 적합하게 정해질 수 있다. OLED 마이크로 공동을 구성할 때, 증착 단계는 제1 유기 버퍼층 또는 다른 층을 직접 제1 반사 전극에 증착함을 포함한다. 상기 제1 유기 버퍼층 또는 다른 층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광(이미션)층, 전자 수송층, 그리고 전자 주입층 가운데 하나 이상을 포함할 수

있다.

[0108] 도 10A 및 10B는 페브리 - 페로 (FP) 마이크로 공동 기본 모드의 개략도이며, 이때 m=1, 대응하는 공진 파장은 2n(즉, λ=2n)이다. 상기 공동 내 재배열된 광학 모드 밀도로 인해 다른 파장은 억압된다. 간단한 공동 평면 FP 마이크로 공동이 반사율 R인 한 쌍의 거울을 가질 수 있으며, 거리 d가 도 10A에서 화살표에 의해 도시된다. 이 같은 공동의공진 조건은 식(광학 모드)을 만족하여야 한다. 상기 공동 간격 d가 두배(m=2 또는 λ=2n)인 때, 두 반사기 사이에 방출 곡선(정재파)와 중첩되는 한 모드가 있다. 이 같은 경우, 상기 거울 거리는 한 파장(방출 스펙트럼의 피크 파장)과 동일하다. 이 같은 경우, 상기 방출(이미션)은 FP 마이크로 공동의 간격에 의해 결정될 뿐 아니라, 공동 정재파 효과로 인해, 두 반사기 내 활성층의 위치에 의해 크게 결정된다.

[0109] 도 11은 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 달성되는 페브리 - 페로 (FP) 마이크로 공동 모드(m=2)를 개략적으로 도시하는 도면이다. 도 11은 공동의 중앙(노드에서) 정재파의 최소 필드 세기가 있음을 도시한다.

[0110] 도 12는 본 발명의 실시 예에 따라, 발광 층(EML)이 마이크로 공동의 파복 위치에 형성되며 광선 이미션을 증가시키기 위해 사용되는 디바이스 스택의 개략도이다. 상기 스택은 유리 기판(81), 양극(82), HIL(84), 하나 이상의 HTM 층(100), HTL(90), EML(94), ETL(96), 그리고 음극(98)을 포함한다. 상기 스택 기하구조는 페브리 - 페로 (FP) 마이크로 공동과 정렬되어, EML(94)이 마이크로 공동의 파복과 정렬되도록 하고 음극(98)이 금속 반사기로 작용하도록 한다. 발광층(EML)이 중심/노드에 위치하는 경우, 발광이 엑제될 것이다. 반면, EML이 파복에 위치하는 경우, 이때 정재파의 필드 세기가 최대가 되며(도시된 바와 같이), 광선 방출이 향상될 시킬 수 있다. 이러한 간단한 모드와 마이크로 공동 간격 d에 기초하여, 두 개의 반사기 사이 EML 위치는 모두 강하게 발광 색도와 밝기를 포함하는 광선 방출 특성에 영향을 미치며, 따라서 마이크로 공동 효과를 정할 수 있다.

[0111] 한 조정된 정공 수송층(HTL)/정공 주입층(HIL)은 상기 HTL 두께가 변화함에 따라, 마이크로 공동 효과를 포함하여 상기 방출 스펙트럼에 영향을 미치고 상기 기판을 효과적으로 부드럽게 할 수 있다. 상기 방출 스펙트럼(칼라) 그리고 광선 방출 세기(밝기)를 조정하기 위해 마이크로 공동 모델을 사용하는 한 예가 도 13과 표 1에서 제공된다. 상기 정공 주입층 II(HIL2)는 열 프린팅 기술을 사용하여 프린트되며, 그 두께는 0 nm 내지 120 nm에서 변경된다. 도 13은 본 발명의 실시 예에 따라 HIL2 두께(χnm)의 함수로서 블루 OLED 이미션 색도를 도시한 그래프이다. HIL2 두께가 증가함에 따라, 그 방출 스펙트럼(또는 CIE 좌표)에서 원형 패턴이 관찰되는 데, 이는 상기 마이크로 공동 내 공진 광학 모드가 상기 HIL2 층 두께가 증가함에 따라 기본 모드(m=1)로부터 제2 고조파 모드(m=2)로 이동하였기 때문이다.

표 1

[0112]

HIL2 두께 (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

[0114] 유기 발광 소자를 위한 마이크로 공동을 형성하기 위한 방법이 본 발명에서 제공된다. 상기 방법은 도포 단계, 에너지 제공 단계, 전사 단계, 그리고 증착 단계를 포함할 수 있다. 예를 들면, 도 14는 본 발명의 실시 예에 따라 유기 발광 소자를 위한 마이크로 공동을 형성하는 방법에 대한 흐름도이다. 도포 단계(520) 뒤에 에너지 제공 단계(530), 전사 단계(540), 그리고 증착 단계(560)가 진행되는 것으로 도시된다. 액체 잉크가 유기 발광 소자의 층을 형성하기 위해 전사 표면으로 도포될 수 있다. 상기 액체 잉크는 캐리어 유체 및 용해 또는 현탁 막-형성 유기 물질에 의해 정해질 수 있다. 상기 전사 표면은 에너지가 제공되어 이러한 캐리어 유체를 상당히 증발시키도록 하고 상기 전사 표면상에 건조 막 유기 물질을 형성하도록 한다. 상기 건조 막 유기 물질은 상기 전사 표면으로부터 기판으로 전사되어, 상기 건조 막 유기 물질이 실질적으로 고체 상태로 기판상에 증착되도록 한다. 그 결과는 제1 유기 버퍼 층의 형성이다.

[0115] 상기 기판은 제1 반사 전극을 포함할 수 있으며, 상기 전사 표면은 전사 중에 기판으로부터 약 1.0 μm 내지 약 10.0 mm의 거리, 예를 들면 기판으로부터 약 10.0 μm 내지 약 100.0 μm의 거리에 위치할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질은 약 0.1 nm/sec 내지 약 500 nm/sec의 속도로, 예를 들면 약 0.1 nm/sec 내지 약 50 nm/sec의 속도로 층 두께를 만들도록 증착될 수 있다.

[0116] 일정 실시 예에서, 상기 잉크는 잉크젯 프린팅을 사용하여 기판 또는 유기층에 직접 전사된다. 상기 액체 잉크를 상기 기판에 도포한 뒤, 이러한 캐리어가 열, 진공, 가스 스트림 또는 이들의 조합을 이용하여 제거되어, 열 프린팅 처리에 대하여 상기 설명된 바와 같이 베이킹 될 수 있는 사전-베이킹 유기층을 형성하도록 한다.

[0117] 발광 유기 물질이 발광층을 형성하도록 제1 유기 버퍼층 위에 증착되어, 상기 제1 유기 버퍼층이 기판과 발광층 사이에 오도록 할 수 있다. 상기 발광 유기 물질은 이미션 파장으로 광성을 방출시킨다. 제2 반사 전극이 상기 발광층 위에 증착되어 상기 발광층이 제1 반사 전극과 제2 반사 전극 사이에 오도록 할 수 있으며, OLED 마이크로 공동이 형성된다. 제1 및 제2 반사 전극 가운데 하나 이상이 반투명 일 수 있다. 제1 반사 전극 및 제2 반사 전극은 일정한 거리로 서로로부터 분리된다. 이 같은 거리는 상기 마이크로 공동의 깊이에 해당할 수 있다. 상기 마이크로 공동의 깊이는 상기 발광 유기 물질의 이미션 파장을 갖는 공진 이미션을 위해 구성될 수 있다.

[0118] 유기 발광 소자의 마이크로 공동이 본 발명에 의해 제공된다. 상기 마이크로 공동은 기판, 건조 막 유기 물질층, 발광층, 그리고 제2 반사 전극을 포함할 수 있다. 상기 기판은 제1 반사 전극을 포함할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질 층은 기판상에 형성되며, 기판과 마주하는 제1 표면 그리고 제1 표면 반대편 제2 표면을 포함할 수 있다. 상기 건조 막 유기 물질 층 위에 발광층이 제공되어 상기 건조 막 유기 물질 층이 제1 반사 전극과 상기 발광층 사이에 오도록 할 수 있다. 상기 발광층은 이미션 파장에서 광선을 방출하는 발광 유기 물질을 포함한다. 제2 반사 전극은 상기 발광층이 제1 반사 전극과 제2 반사 전극 사이에 오도록 제공될 수 있다. 상기 제2 표면은 한 면적 10 μm^2 에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로 표시된 약 0.5 nm 내지 약 1nm의 표면 거칠기, 예를 들면 약 1.0 nm 내지 약 500 nm, 약 5.0 nm 내지 약 500 nm의 표면 거칠기를 가질 수 있다. 일정 실시예에서, 측정된 면적은 가로, 세로 길이가 각각 10 μm (10 μm by 10 μm)인 표면이다. 상기 유기 발광 소자 스택은 면적 10 x 10 μm^2에서 표면 두께 편차의 평균 제곱근으로서 표시된 5.0 nm보다 작은 표면 거칠기를 갖는 그러나 부드러운 표면을 갖는 동일한 마이크로 공동의 광도에 대하여 약 1.01 내지 약 2.0의 배율로 광도 증가를 나타낸다. 제1 및 제2 반사 전극 중 하나 이상은 반투명이다. 제1 반사 전극 그리고 제2 반사 전극이 일정한 거리로 서로 분리될 수 있다. 상기 거리는 상기 마이크로 공동의 깊이에 해당할 수 있다. 상기 마이크로 공동의 깊이는 상기 발광 유기 물질의 이미션 파장을 갖는 공진 이미션을 위해 구성될 수 있다.

[0119] 임의의 마이크로 공동 또는 그 같은 마이크로 공동의 특징은 미국 특허 US5,405,710, US 6,861,800 B2, US 6,917,159 B2, US 7,023,013 B2, 및 US 7,247,394 B2; 미국 출원 공보 US 2007/0286944 A1, 및 US 2009/0115706 A1; 행(Huang) 등의, "reducing Blueshift of Viewing Angle for Top-emitting Organic Light-Emitting Devices(상부-방출 유기 발광 소자를 위한 시각 블루시프트를 줄임)"(2008); 리(Lee) 등의, "Microcavity Effect of Top-Emission Organic Light-Emitting Diodes Using Aluminum Cathode and Anode(알루미늄 음극과 양극을 사용하여 상부-방출 유기 발광 다이오드의 마이크로 공동 효과)," Bull. Korean Chem. Soc., 2005, Vol. 26, No. 9; Organic Electronics: Materials, Processing, Devices, and Applications(유기 전자공학: 재료, 처리, 소자, 및 응용), (So, ed.), CRC Press New York (2010); Bulovic et al., Phys., Rev. B 58: 3730 (1998); 그리고 리(Lee) 등의, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 033303를 사용하며, 본원 명세서에서 참고로 전체를 인용한다.

[0120] 상기 마이크로 공동은 하나 이상의 1/4 파장 스택(QWS)를 사용할 수 있다. QWS는 각각이 1/4 파장 두께인, 교대하는 높은 인덱스 및 낮은 인덱스 유전체 박막을 갖는 다중-층 스택이다. QWS는 높은 반사율, 낮은 투과율, 그리고 원하는 범위에서 낮은 흡수율을 갖도록 조정될 수 있다.

[0121] 투명 도전성 층은 선택적이다. 투명한 도전성 층이 사용되는 경우, 투명 도전성 층과 유기 EL 매체 구조의 결합 두께는 정해진 파장에서 공진이 발생하도록 상기 마이크로 공동 OLED 소자를 조정하도록 선택할 수 있다. 예를 들면, 사전에 정해진 파장은 본 발명에 따라 구성된 마이크로 공동 OLED 소자로부터 방출된 적색, 녹색 또는 청색 광 중 하나의 중심 파장에 대응할 수 있다. 상기 두께는 다음 식을 만족시킬 수 있다:

[0122] $$2\,\Sigma n_1 L_i + {}_2 N_s L_s + (Q_{m1}+Q_{m2})\,\lambda/2\pi = m\lambda$$

[0123] 여기서 n_i 는 굴절률(인덱스) 그리고 Li 는 유기 EL 매체 구조 내 i 번째 서브-층의 두께, n_s 는 굴절률, L_s 는

투명 전도성 층의 두께(제로 일 수 있다), Q_{m1} 및 Q_{m2} 는 두 유기 EL 매체 구조 금속 전극 인터페이스에서 각각 라디안 위상 이동, λ는 상기 소자로부터 방출될 사전에 정해진 파장, 그리고 m은 양의 정수이다. 제조의 용이성 그리고 색순도를 고려하여, 청색 화소는 m이 1이고 녹색 및 적색 화소는 0이나 1이 바람직하다.

[0124] 양극과 음극 사이의 거리는 마이크로 공동 공진 파장을 결정하는 데 도움이 된다. 상기 공진 파장, 그리고 특히 소자의 효율과 함께 공진 세기는 또한 EML과 두 전극 각각 사이의 거리에 달려 있다. 특히, 최적 소자 성능을 위해, 전극과 상기 EML 중심 사이의 거리는 거의 다음 식을 만족시킬 수 있다.

[0125] $$2\,\Sigma n_1 L_s + Q_{m1}\lambda/2\pi = m_D\lambda$$

[0126] 여기서 n_i 는 굴절률, L_i 는 유기 EL 매체 구조 내 i 번째 서브-층의 두께, Q_{m1} 는 유기 EL 매체 구조 금속 음극 인터페이스에서 라디안 위상 이동, λ는 상기 소자로부터 방출될 사전에 정해진 파장, 그리고 m 는 양의 정수이다.

[0127] 광선 투과 금속 전극에 의해 광선 흡수를 최소로 하기 위해, 높은 굴절률 흡수-감소 층이 상기 광선 투과 전극과 기판 사이에서 사용될 수 있다. 상기 흡수-감소 층은 광선 파장에 의해 상기 광선 파장을 흡수할 수 있으며 광선 투과 전극 내에서 발생된 전장을 줄일 수 있다. 근사치로, 이 결과는 이 같은 흡수-감소 층과 기판 사이 인터페이스로부터 되 반사된 광선 파장의 전계를 가짐으로써 달성될 수 있으며, 소자 밖으로 통과하는 광선의 전장을 파괴적으로 간섭하고 따라서 부분적으로 삭제시킨다. 기판보다 높은 굴절률을 갖는 흡수 감소 층은 다음 식을 만족할 수 있다:

[0128] $$2n_A L_A + n_T L_T = (m_A + ½)\,\lambda$$

[0129] 여기서 n_A 와 L_A 각각은 굴절률과 흡수-감소 층의 두께이고, n_T 과 L_T 는 각각 굴절률의 실수 부분과 광선 투과 금속 저부-전극의 두께이며, 그리고 m_A 는 양의 정수이다. m_A 의 크기는 실질적으로, 예를 들면 약 0 내지 약 2와 같이 아주 작다. 상기 흡수-감소 층의 유익한 효과는 일반적으로 높은 굴절률 재료가 사용되는 때 더욱 높다.

[0130] 다음의 예들은 본 발명의 특징을 설명하기 위해 제공된다. 그러나 본 발명은 이들 실시예에서 특정한 조건 또는 상세한 내용으로 제한되는 것이 아니다.

[0132] 실시예

[0133] 실시예 1

[0134] 본 실시예는 본 발명에 따라 OLED 컴포넌트의 기능적 및 우월한 특성을 설명하며, 이들을 생산하는 방법을 설명한다. 100 nm 두께의 필름에 대하여, 잉크 2 방울(약 12 피코 리터)이 100 Hz로 1.2 % 잉크 농도로 도포되었다. 적재 온도는 150 ℃ 였다. 약 250 ℃의 증발 온도는 약 200 밀리 초에서 약 1.0 초까지의 시간 동안 사용되었다. 다음에 250 ℃-380 ℃ 온도 램프가 고체를 증발시키기 위해 약 200 밀리 초 내지 약 800 밀리 초 동안 사용되었다. 다음에 350 ℃-900 ℃의 클린 온도가 사용되었다. 프린트 피치는 약 50 μm이었다. 증착된 막은 불투명하였고, AFM 표면은 5.0 nm 보다 큰 거칠기를 가졌다. 상기 프린트 막은 니트로겐 환경 내 고온 플레이트 상에서 약 10 초 내지 약 5분 동안 약 150℃ 내지 약 200℃로 포스트-베이킹 처리를 받았다. 원자 현미경(AFM) 데이터가 표면 거칠기가 2nm 또는 그 미만으로 줄어듦을 확인하였다.

[0135] 본원 명세서에서 설명된 장치, 시스템, 및 방법은 기본적으로 예시적이며, 다른 물질 및 구조가 사용될 수 있다. 기본이 되는 OLED는 다양한 방법으로 설명된 다양한 층을 결합하여 달성될 수 있으며, 또는 디자인, 성능, 및 비용과 같은 사항을 감안하여 층들이 완전히 생략될 수 있다. 본원 명세서에서 특별히 설명되지 않은 다른 층들이 포함될 수 있기도 하다. 본원 명세서에서 특별히 설명되지 않은 물질이 사용될 수 있기도 하다. 본원 명세서에서 제공된 많은 예시적인 실시예는 단일 물질을 포함하는 다양한 층들을 설명한다. 호스트와 도핑제의 혼합물과 같은 물질들의 조합, 또는 더욱 일반적으로 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 층들이 다양한 서브-층들을 가질 수 있다. 본원 명세서에서 다양한 층들에 부여된 명칭들이 본 발명을 제한하는 것으로 받아들여져서는 않 된다. 예를 들면, 정공을 수송하고 정공을 발광층 내로 주입하는 정공 수송 층은 정공 수송 층 또는 정공 주입 층 또는 HTL/HIL로서 설명될 수 있다. OLED는 음극과 양극 사이에 배치된 "유기층"를 갖는 것으로 설명될 수 있다. 이 같은 유기층은 단일층으로 되어 있거나, 또는 본원 명세서에서 설명된 바와 같이 여러 유기 물

질의 다중-층으로 구성될 수도 있다.

[0136] 본원 명세서에서 달리 설명되지 않은 때에는, 물질, 시스템 및 방법은 그 전체가 본원에 참고로 인용되는 미국 특허 제 5,247,190 호에서 설명된 고분자 재료(PLEDs)로 구성된 OLED들로 사용될 수 있다. 다른 예로서, 단일 유기층을 갖는 OLED를 사용할 수 있다. 그 전체가 본원에 참고로 인용되는, 포레스트 등의 미국 특허 제 5,707,745에서 설명된 OLED가 적층 될 수 있다. 예를 들어, 기판은 포레스트 등의 미국 특허 제 6,091,195에 설명된 메사 구조체로서, 및/또는 블로빅 등의 미국 특허 제 5,834,893에 설명된 피트 구조와 같은 광 추출(out-coupling)를 개선하기 위해 각이 진 반사 표면을 포함할 수 있으며, 이들 개시된 기술은 그 전체가 본 명세서에 참고로 인용된다.

[0137] 비록 하나 이상의 층이 열과 잉크젯 프린팅에 의해 증착되지만, 임의의 어느 층도 대신하여 또는 추가하여 적절한 방법에 의해 증착될 수 있다. 상기 유기층의 경우, 상기 방법은 영 증발 방법, 미국 특허 제 6,013,982 및 6,087,196호 (본원 명세서에서 참고로 인용된다)에서 설명된 바와 같은 잉크젯 방법, 포레스트 등의 미국 특허 제6,337,102 B1호(본원 명세서에서 참고로 인용된다)에서 설명된 바와 같은 유기 증기 상태 증착(OVPD) 방법, 그리고 미국 특허 제7,431,968 B1호(본원 명세서에서 참고로 인용된다)에서 설명된 바와 같은 유기 증기 제트 프린팅(OVJP) 방법을 포함할 수 있다. OVPD는 본원 명세서에서 설명된 열 프린팅 방법과는 분리된 다른 기술이다. 다른 적절한 증착 방법으로 스핀 코팅 및 다른 용액 기반 처리를 포함할 수 있다. 용액 기반 처리는 니트로겐 또는 다른 불활성 기체로 수행되는 것이 바람직하다. 다른 층들의 경우, 다른 방법들로서 열 증발을 포함한다. 사용될 수 있는 패터닝 방법으로 마스크를 통한 증착, 미국 특허 제6,294,398 및 6,468,819(본원 명세서에서 참고로 인용된다)에서 설명된 바와 같은 콜드 접착 그리고 잉크젯 및 OVJP와 같은 증착 방법과 연관된 패터닝을 포함한다.

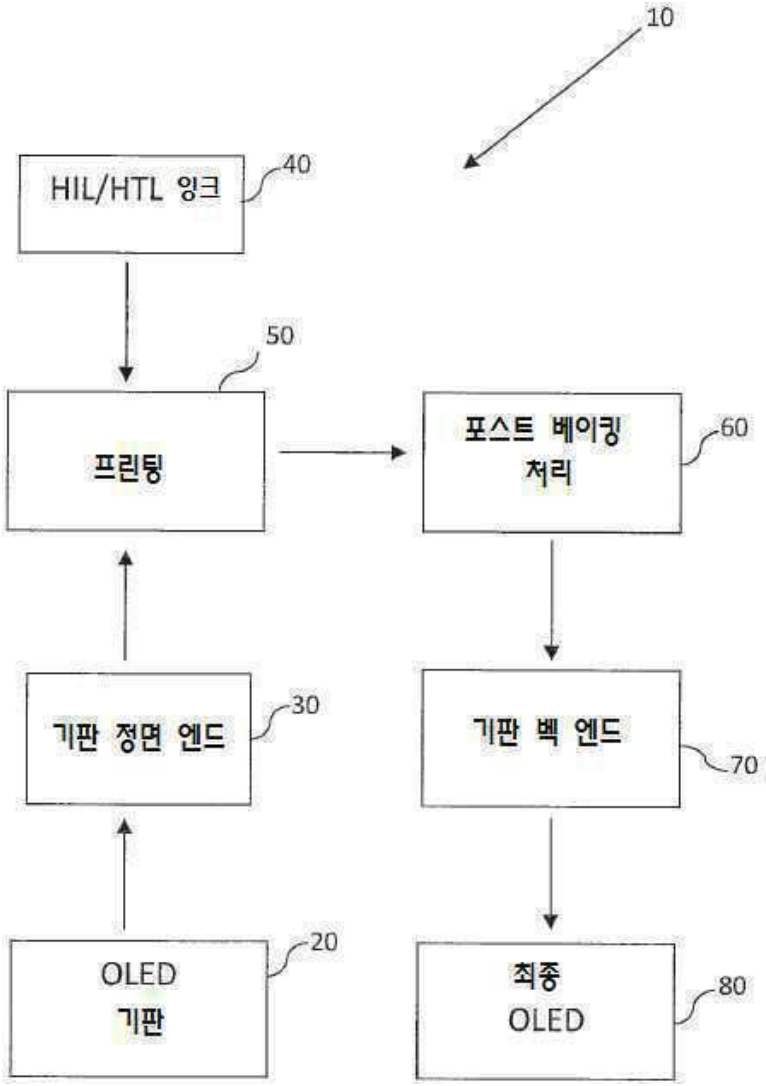
[0138] 본 발명에 따른 제조된 장치(소자)는 평판 디스플레이, 컴퓨터 모니터, 텔레비전, 게시판, 내부 또는 외부 조명 및/또는 신호발생을 위한 조명, 헤드 업 디스플레이, 완전 투명 디스플레이, 가요성 디스플레이, 레이저 프린터, 전화, 휴대폰, 개인 휴대 단말기(PDA), 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더, 뷰 파인더, 마이크로 -디스플레이, 차량, 큰 벽면, 극장 또는 스타디움 스크린 또는 사인과 같은 광범위한 소비자 제품에 사용될 수 있다. 다양한 제어 메카니즘이 본 발명에 따라 제조된 소자를 제어하기 위해 사용될 수 있으며, 수동 매트릭스 및 능동 매트릭스 제어 메카니즘을 포함한다. 본원 명세서에서 설명된 이들 장치, 방법, 및 시스템은 OLED 가 아닌 소자에서 적용될 수 있다. 이 같은 다른 적용의 예로서 유기 솔라셀 및 유기 광검출기와 같은 압전 장치(소자)를 포함하며, 유기 트랜지스터와 같은 유기 소자를 또한 포함한다.

[0139] 본 발명에 따른 마이크로 공동 OLED의 사용은 다음과 같은 장점을 제공할 수 있다: 스펙트럼 좁히기를 통해 칼라 순도를 개선, EML 효율 및 밝기를 향상, 그리고 유기 레이저를 형성. 마이크로 공동의 깊이는 원하는 파장의 레이저를 달성하도록 조정될 수 있다. 모의 이미션이 간섭광을 발생시키도록 마이크로 공동 내에서 발생된다. 전극에 원하는 크기 및 형상의 구멍이 제공되어 레이저 광선이 상기 마이크로 공동으로부터 나갈 수 있도록 한다.

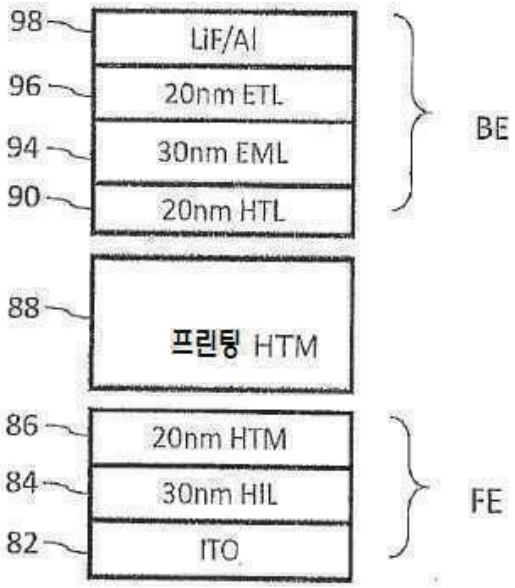
[0140] 본 발명의 실시예들이 도시되고 설명되었지만, 그와 같은 실시예들은 단지 예로서 제공된다는 것은 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 수많은 변형, 변경 및 대체가 가능할 것이다. 본원 명세서에서 설명된 실시예에 대한 다양한 변경이 본 발명을 실시하기 위해 사용 있다는 것을 이해해야한다.

도면

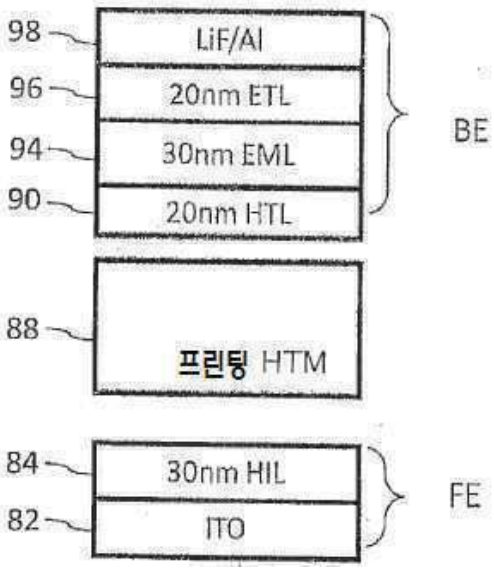
도면1


10
HIL/HTL 잉크
40
50
프린팅
포스트 베이킹 처리
60
기판 정면 엔드
30
기판 벡 엔드
70
OLED 기판
20
최종 OLED
80

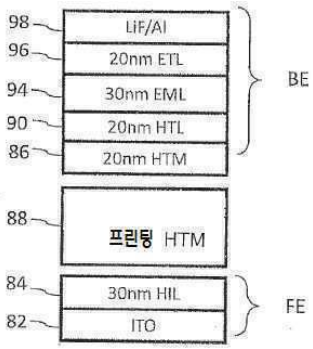
도면2a



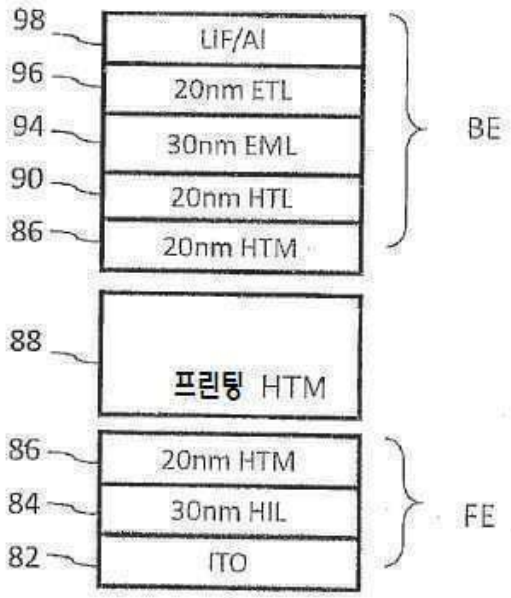
도면2b



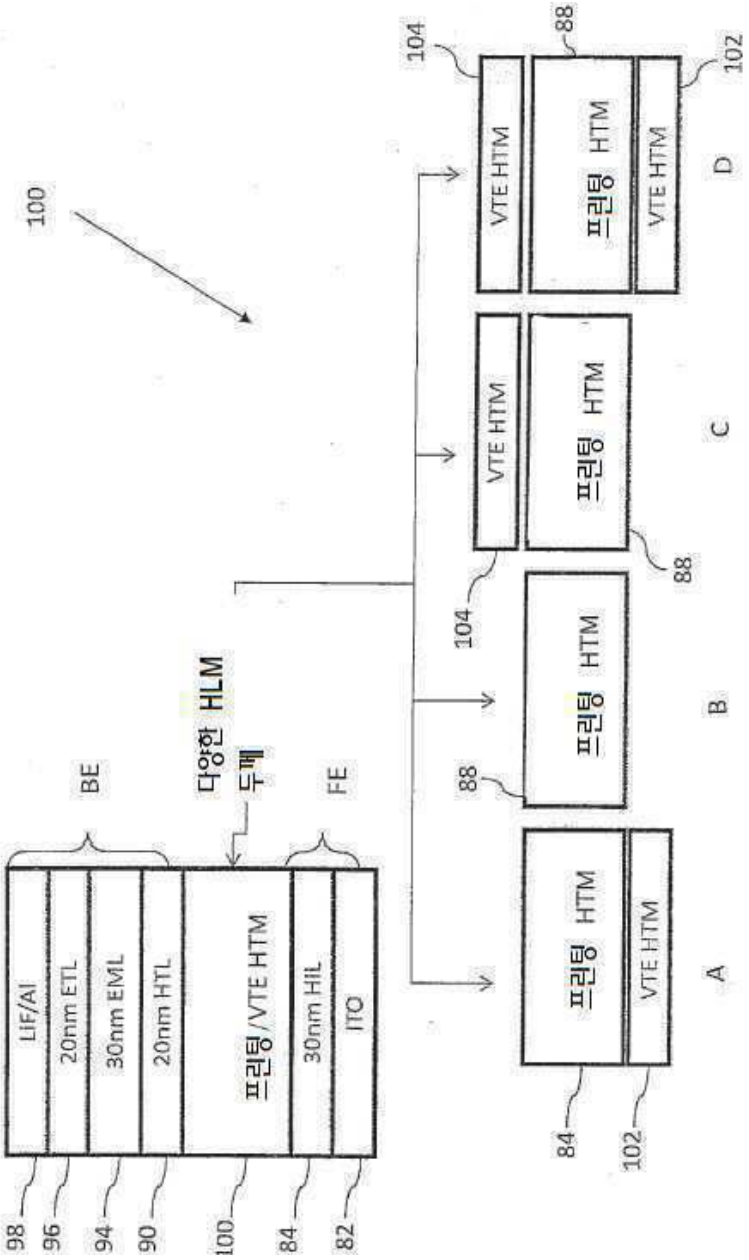
도면2c



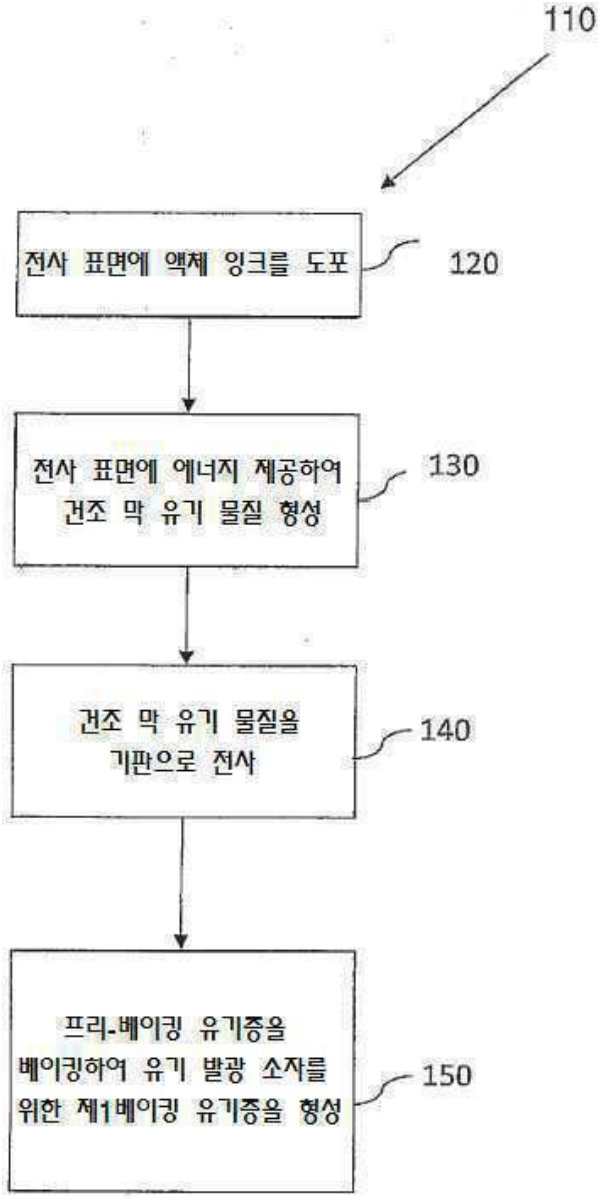
도면2d


98
LIF/Al
96
20nm ETL
94
30nm EML
90
20nm HTL
86
20nm HTM
BE
88
프린팅 HTM
86
20nm HTM
84
30nm HIL
82
ITO
FE

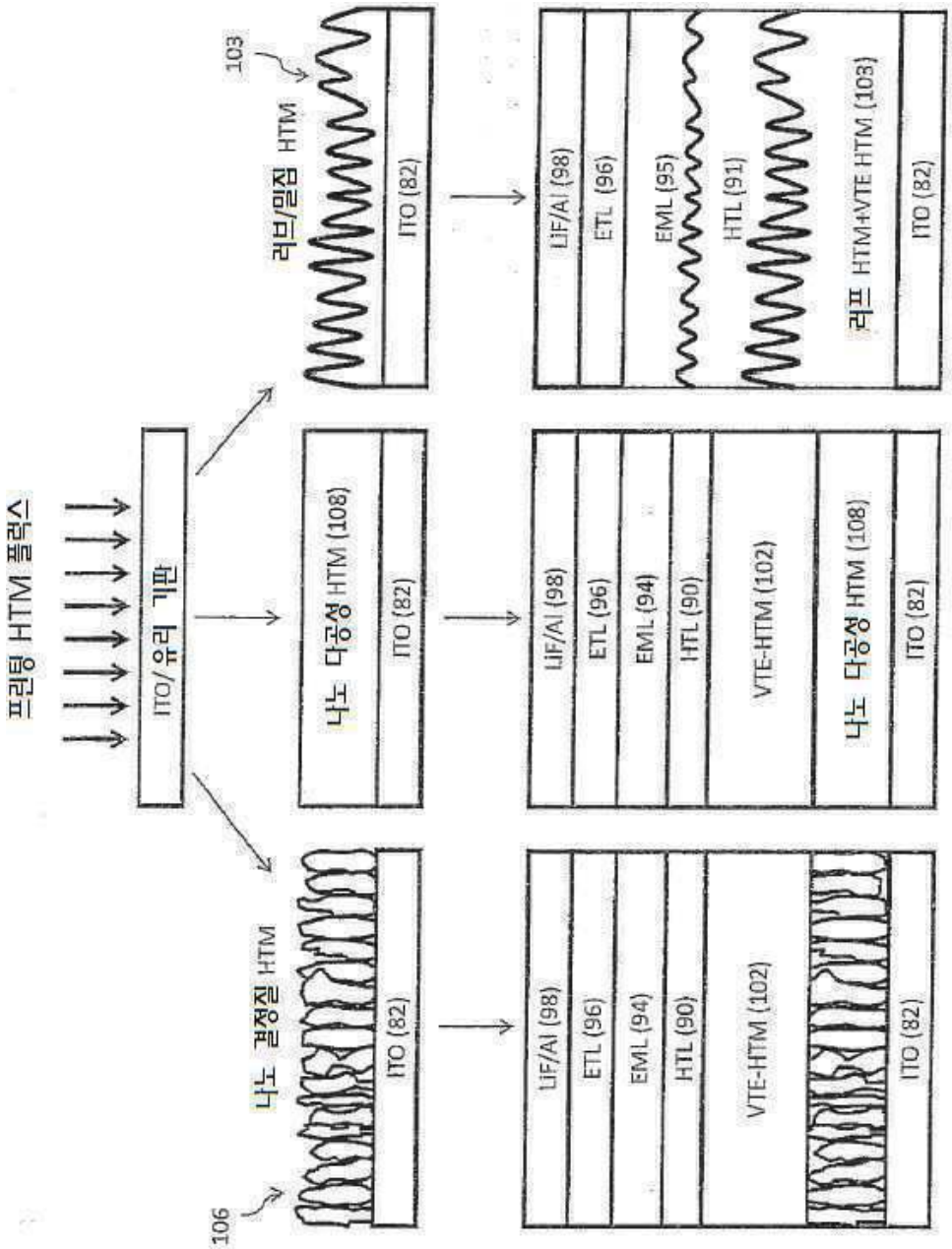
도면3


100
BE
다양한 HLM
두께
FE
LiF/Al
20nm ETL
30nm EML
20nm HTL
프린팅/VTE HTM
30nm HIL
ITO
98
96
94
90
100
84
82
104
VTE HTM
프린팅 HTM
VTE HTM
88
102
D
C
B
A

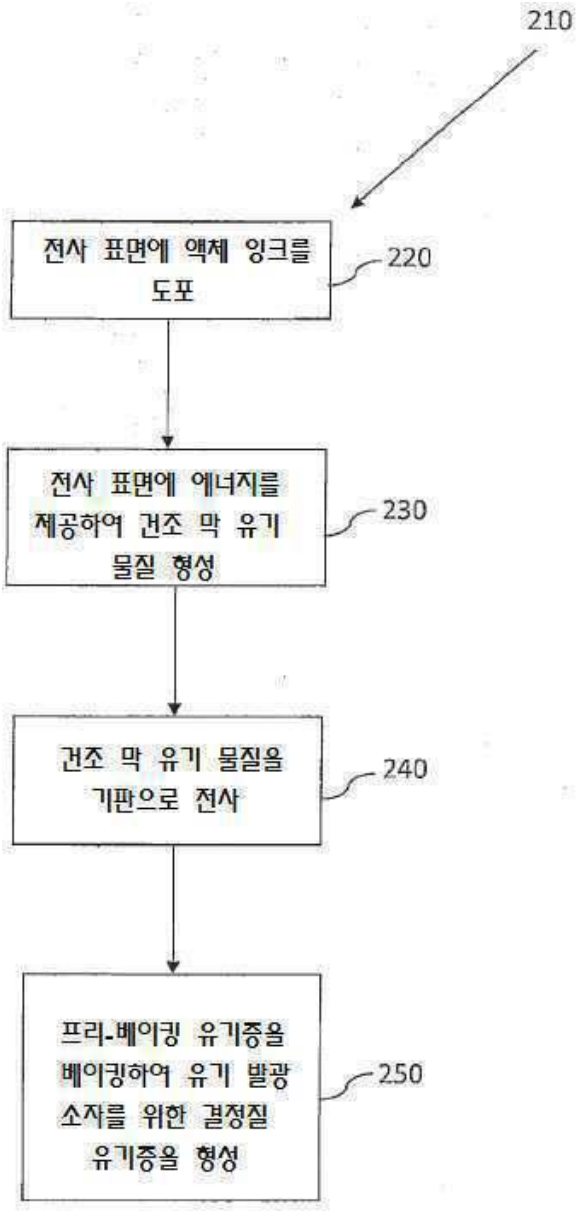
도면4


110
전사 표면에 액체 잉크를 도포
120
전사 표면에 에너지 제공하여 건조 막 유기 물질 형성
130
건조 막 유기 물질을 기판으로 전사
140
프리-베이킹 유기층을 베이킹하여 유기 발광 소자를 위한 제1베이킹 유기층을 형성
150

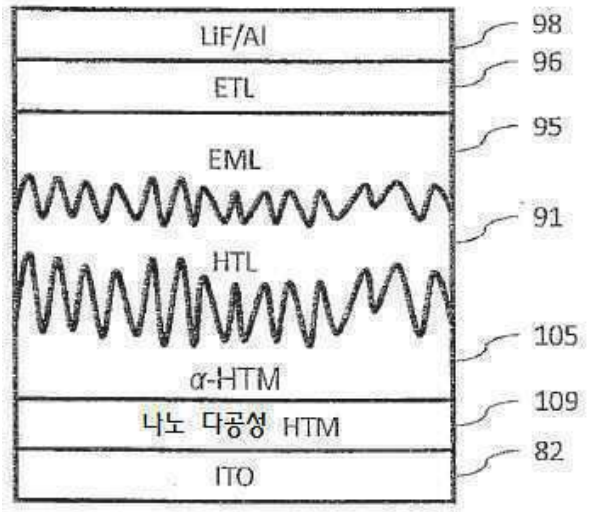
도면5


프린팅 HTM 플럭스
ITO/유리 기판
106
나노 결정질 HTM
ITO (82)
LIF/Al (98)
ETL (96)
EML (94)
HTL (90)
VTE-HTM (102)
나노 다공성 HTM (108)
ITO (82)
LIF/Al (98)
ETL (96)
EML (94)
HTL (90)
VTE-HTM (102)
나노 다공성 HTM (108)
ITO (82)
103
러브/밀짐 HTM
ITO (82)
LIF/Al (98)
ETL (96)
EML (95)
HTL (91)
러프 HTM+VTE HTM (103)
ITO (82)

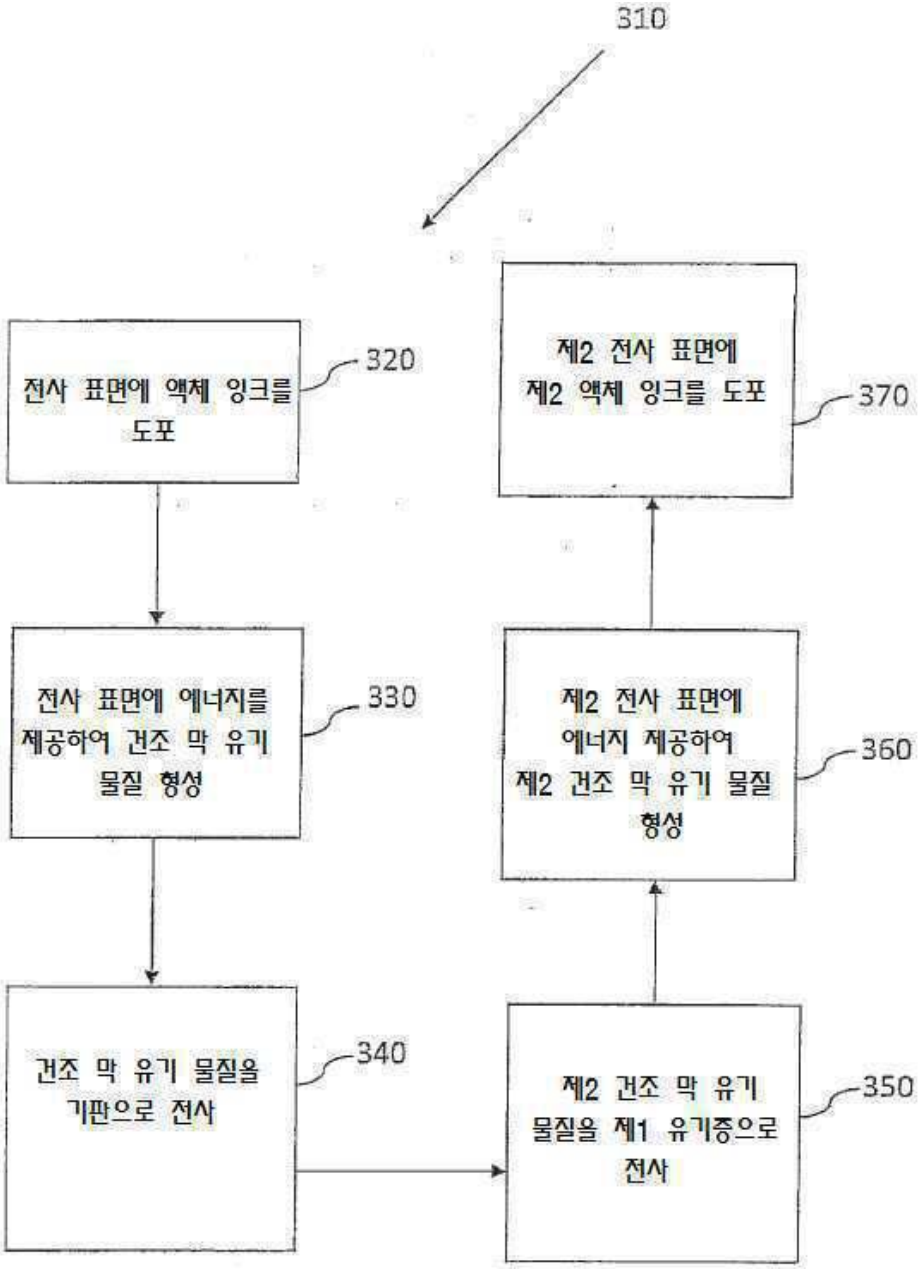
도면6


210
전사 표면에 액체 잉크를 도포
220
전사 표면에 에너지를 제공하여 건조 막 유기 물질 형성
230
건조 막 유기 물질을 기판으로 전사
240
프리-베이킹 유기층을 베이킹하여 유기 발광 소자를 위한 결정질 유기층을 형성
250

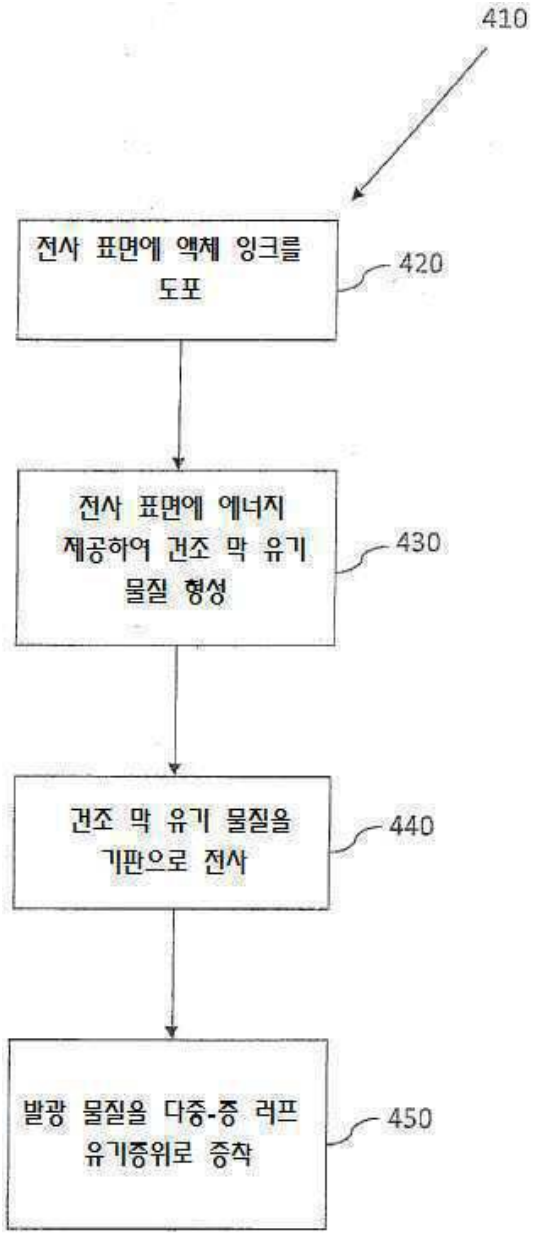
도면7



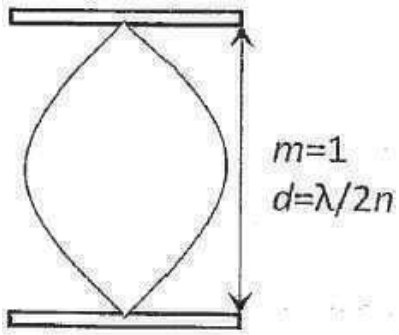
도면8


310
전사 표면에 액체 잉크를 도포
320
전사 표면에 에너지를 제공하여 건조 막 유기 물질 형성
330
건조 막 유기 물질을 기판으로 전사
340
제2 건조 막 유기 물질을 제1 유기층으로 전사
350
제2 전사 표면에 에너지 제공하여 제2 건조 막 유기 물질 형성
360
제2 전사 표면에 제2 액체 잉크를 도포
370

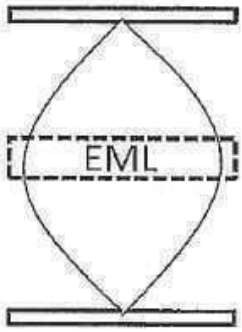
도면9


410
전사 표면에 액체 잉크를 도포
420
전사 표면에 에너지 제공하여 건조 막 유기 물질 형성
430
건조 막 유기 물질을 기판으로 전사
440
발광 물질을 다중-층 러프 유기층위로 증착
450

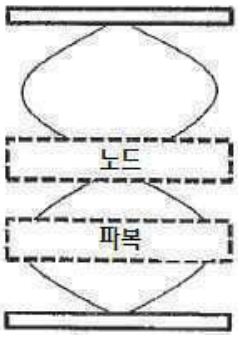
도면10a


m=1
d=λ/2n

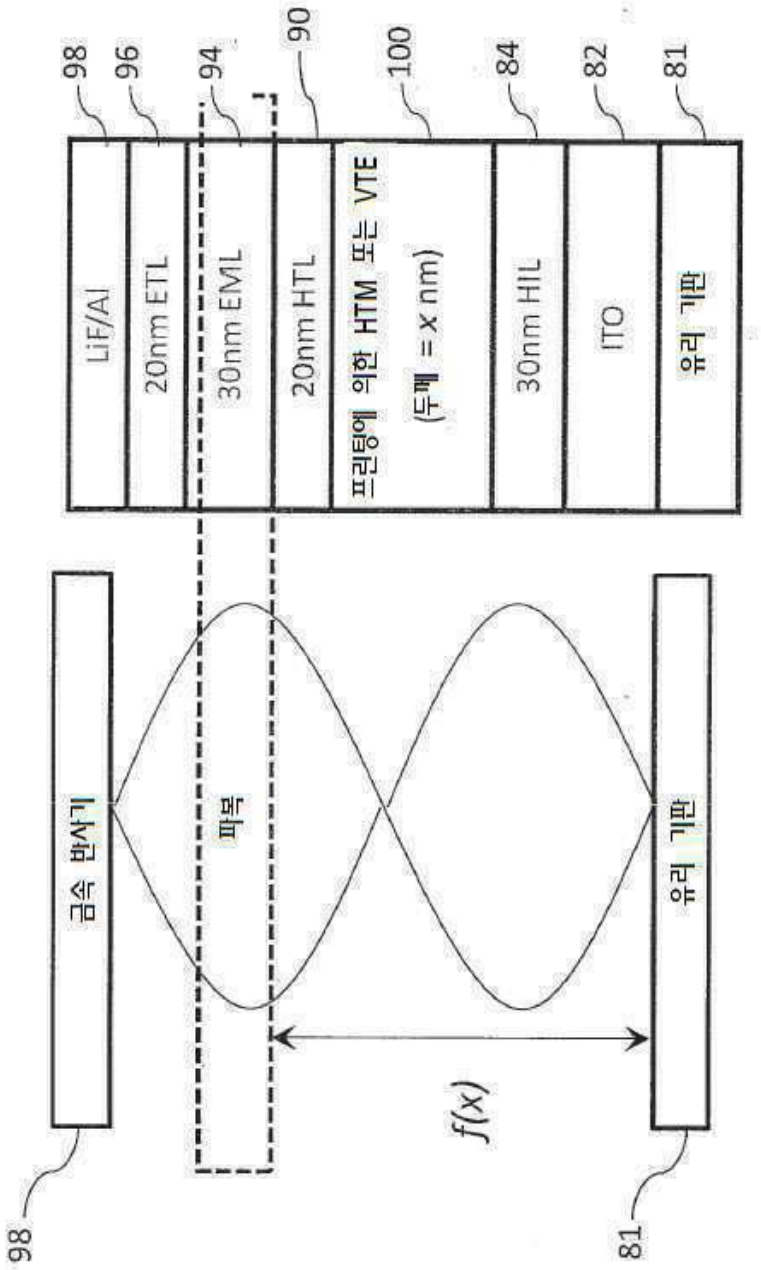
도면10b



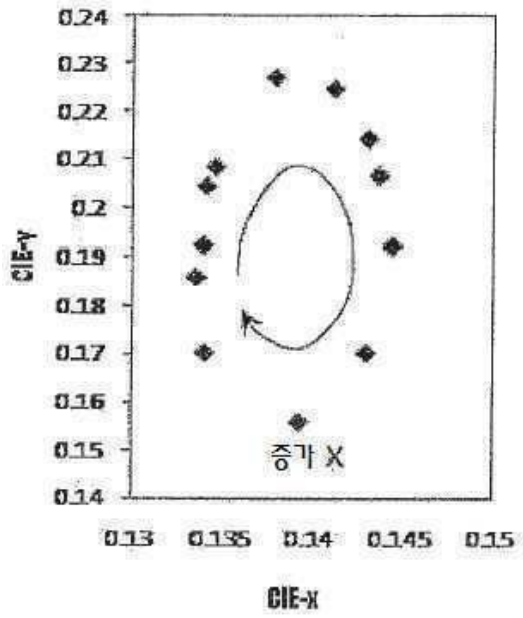
도면11



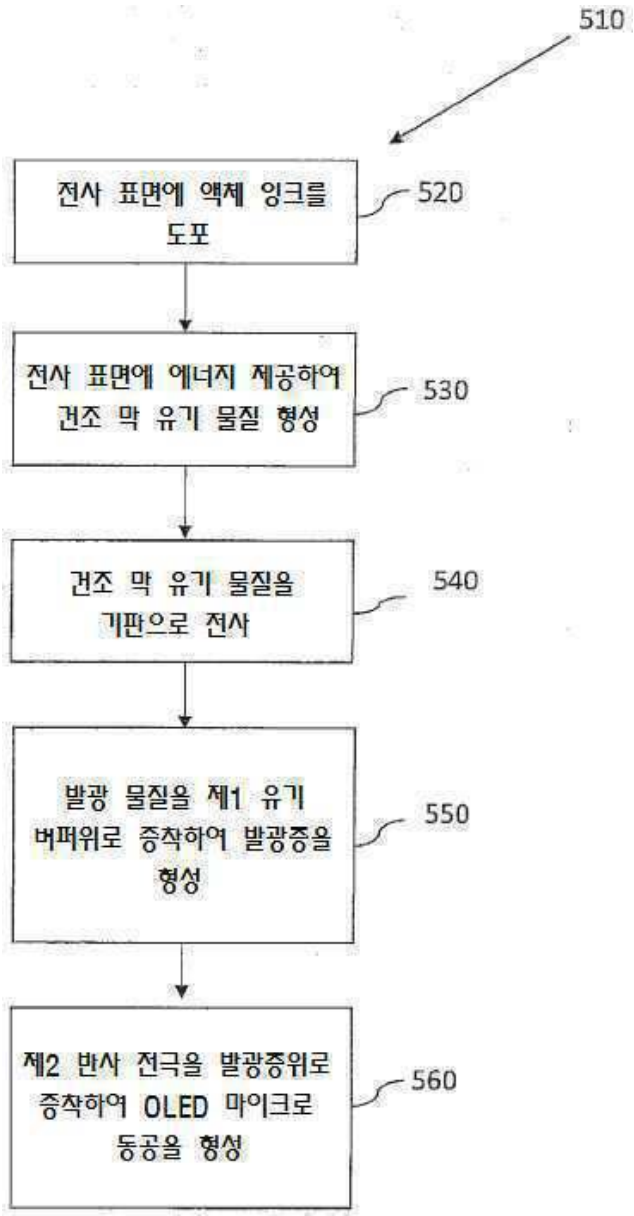
도면12


98
96
94
90
100
84
82
81
LiF/Al
20nm ETL
30nm EML
20nm HTL
프린팅에 의한 HTM 또는 VTE
(두께 = x nm)
30nm HIL
ITO
유리 기판
금속 반사기
파복
f(x)
유리 기판
98
81

도면13


0.24
0.23
0.22
0.21
0.2
0.19
0.18
0.17
0.16
0.15
0.14
CIE-y
증가 X
0.13
0.135
0.14
0.145
0.15
CIE-x

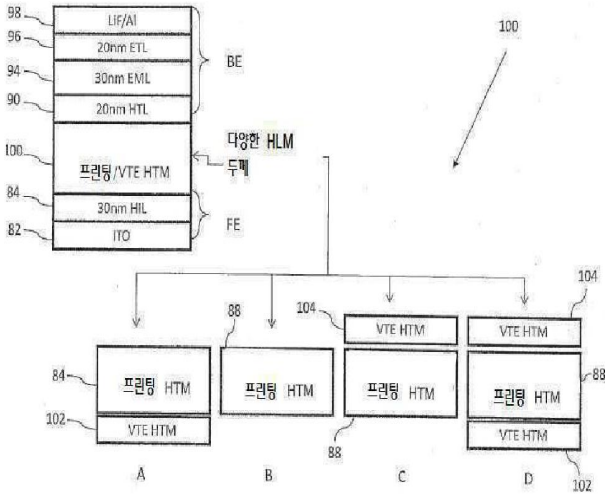
도면14


510
전사 표면에 액체 잉크를 도포
520
전사 표면에 에너지 제공하여 건조 막 유기 물질 형성
530
건조 막 유기 물질을 기판으로 전사
540
발광 물질을 제1 유기 버퍼위로 증착하여 발광층을 형성
550
제2 반사 전극을 발광층위로 증착하여 OLED 마이크로 동공을 형성
560

专利名称(译)	用于OLED微腔和缓冲层的材料及其制备方法		
公开(公告)号	KR101962565B1	公开(公告)日	2019-03-26
申请号	KR1020177035020	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)	卡蒂条公司		
当前申请(专利权)人(译)	卡蒂条公司		
[标]发明人	첸지앙롱 밀라드아이앤 반슬리케스티븐 트레구브인나 메디간코노		
发明人	첸, 지앙롱 밀라드, 아이앤 반 슬리케, 스티븐 트레구브, 인나 메디간, 코노		
IPC分类号	H01L51/52 H01L33/00 H01L33/12 H01L51/00 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5262 H01L33/0095 H01L33/12 H01L51/0004 H01L51/0005 H01L51/5218 H01L51/5221 H01L51/5265 H01L51/5271 H01L51/56 H01L2924/12044		
代理人(译)	강명구 金贤硕		
审查员(译)	这蓬莱		
优先权	61/499496 2011-06-21 US 61/499465 2011-06-21 US 13/333867 2011-12-21 US 13/360597 2012-01-27 US		
其他公开文献	KR1020170139167A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本教导提供了使用喷墨印刷或热印刷工艺形成用于有机发光装置（OLED）的有机层的方法。 该方法可以进一步使用一种或多种附加工艺，例如真空热蒸发（VTE），以产生OLED堆叠。 还提供了OLED堆叠结构，其中电荷注入或电荷传输层中的至少一个通过喷墨印刷或热印刷方法以高沉积速率形成。 取决于沉积参数和后处理条件，有机层的结构可以是非晶的，结晶的，多孔的，致密的，光滑的，粗糙的或其组合。 还提供了OLED微腔并且可以通过一种或多种方法形成。


98
LIF/Al
96
20nm ETL
94
30nm EML
90
20nm HTL
BE
100
프린팅/VTE HTM
다양한 HLM
두께
84
30nm HIL
82
ITO
FE
100
104
104
VTE HTM
VTE HTM
88
84
프린팅 HTM
프린팅 HTM
프린팅 HTM
프린팅 HTM
88
102
VTE HTM
VTE HTM
88
A
B
C
D
102