

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 51/00

H01L 51/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03821215.3

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1682387A

[22] 申请日 2003.8.28 [21] 申请号 03821215.3

[30] 优先权

[32] 2002.9.6 [33] US [31] 60/408,777

[86] 国际申请 PCT/US2003/027424 2003.8.28

[87] 国际公布 WO2004/023574 英 2004.3.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.7

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 G·于 G·斯尔达诺夫

M·斯泰纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

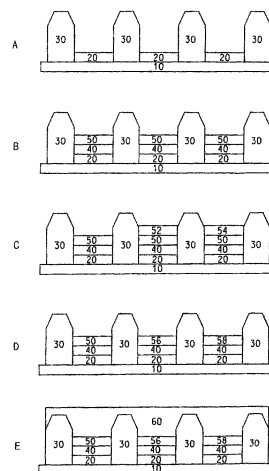
代理人 卢新华 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 9 页

[54] 发明名称 制造全色有机电致发光器件的方法

[57] 摘要

本发明提供制造全色、子像素化有机电致发光(EL)器件的方法。用于本发明制造 EL 器件之方法的衬底包括井,其中该井井壁在淀积电致发光材料前不要求表面处理。还提供用这里所述的方法制造的 EL 器件。



ISSN 1008-4274

1. 一种制造有机电致发光 (EL) 器件的方法, 包括:
 - a) 提供衬底,
 - b) 在该衬底上淀积阳极层,
 - 5 c) 在该衬底上建立多个预设计的井, 其中该预设计的井借助外接壁以形成井而构成,
 - d) 淀积缓冲层到每一井中的阳极层上,
 - e) 淀积无图案的 EL 主聚合物层至每一井内,
 - f) 淀积至少一个带图案的掺杂剂层到至少一个井内, 而不用事先对该井井壁做表面处理, 以及
 - 10 g) 淀积阴极层,因此便制成有机电致发光 (EL) 器件。
2. 制造全色、子像素化有机电致发光 (EL) 器件的方法, 包括:
 - a) 提供衬底,
 - 15 b) 在该衬底上淀积阳极,
 - c) 在该衬底上建立多个三个一组预设计的井, 其中预设计的井借助外接壁以形成井而构成, 其中每个井限定一个子像素, 而每组三个井则限定一个像素,
 - d) 淀积缓冲层到每一井中的阳极层上,
 - 20 e) 在每个井内, 淀积选来产生蓝光的无图案的 EL 主聚合物层,
 - f) 在该组三个井的至少之一的第一井内, 淀积选来产生红光的第一带图案的掺杂剂层, 而不用事先对该井井壁做表面处理,
 - g) 在该组三个井的至少之一的第二井内, 淀积选来产生绿光的第二带图案的掺杂剂层, 而不用事先对该井井壁做表面处理,
 - 25 h) 淀积阴极层,从而便制成全色、子像素化的电致发光器件。
3. 权利要求 2 的方法, 其中该 EL 器件为有源矩阵全色 EL 器件。
4. 权利要求 2 的方法, 其中该 EL 器件为无源矩阵全色 EL 器件。
5. 权利要求 2 的方法, 其中该壁限定矩形井、圆形井、椭圆形井
- 30 或三角形井。
6. 权利要求 2 的方法, 其中使该第一和第二掺杂剂扩散进入 EL 主聚合物层, 以在井中形成单层。

7. 权利要求 6 的方法, 其中通过以含有第一或第二掺杂剂之聚合物溶液, 对主聚合物层的润湿、通过热扩散或通过加偏压电场, 而使该第一和第二掺杂剂扩散进入该 EL 主聚合物层。
8. 权利要求 6 的方法, 其中通过以含有第一或第二掺杂剂之聚合物溶液, 对主聚合物层润湿, 而使该第一和第二掺杂剂扩散进入该 EL 主聚合物层。
9. 权利要求 8 的方法, 其中该润湿在该主聚合物中产生梯度密度分布。
10. 权利要求 2 的方法, 其中在淀积任选发射蓝光的无图案 EL 主聚合物层后, 立即淀积阴极层。
11. 权利要求 2 的方法, 其中该阳极层选自第 2 族元素、第 4-6 族元素及第 8-14 族元素的混合氧化物。
12. 权利要求 11 的方法, 其中该阳极层选自第 12-14 族元素的混合氧化物。
13. 权利要求 11 的方法, 其中该阳极层为铟锡氧化物。
14. 权利要求 2 的方法, 其中该阳极或阴极层的淀积选自化学蒸气淀积处理、物理蒸气淀积处理及离心浇注处理。
15. 权利要求 14 的方法, 其中该化学蒸气淀积选自等离子体加强化学蒸气淀积 (“PECVD”) 或金属有机化学蒸气淀积 (“MOCVD”)。
16. 权利要求 14 的方法, 其中该物理蒸气淀积选自溅射、e-束蒸发及电阻蒸发。
17. 权利要求 14 的方法, 其中该物理蒸气淀积选自 rf 磁控管溅射及感应耦合等离子体物理蒸气淀积 (“IMP-PVD”)。
18. 权利要求 2 的方法, 其中该缓冲层选自聚苯胺 (PANI) 或聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT), 其中该缓冲层任选地掺杂以质子酸。
19. 权利要求 2 的方法, 其中该 EL 聚合物层选自聚对苯乙烯 (PPV)、PPV 共聚物、聚芴、聚乙炔、聚烷基噻吩及其衍生物。
20. 权利要求 2 的方法, 其中该掺杂剂为功能化聚合物, 包括与至少一种金属配位的官能团。
21. 权利要求 20 的方法, 其中该功能化聚合物包括的官能团选自羧酸、羧酸盐、磺酸基、磺酸盐、有 OH 部分的基团、胺、亚胺、二亚胺、N-氧化物、膦、膦氧化物以及 β -二羰基。

22. 权利要求 20 的方法，其中该至少一种金属选自铜系金属、第 7 族金属、第 8 族金属、第 9 族金属、第 10 族金属、第 11 族金属、第 12 族金属及第 13 族金属。

23. 权利要求 10 的方法，其中该无图案的 EL 主聚合物层为金属螯合 oxinoid 化合物、基于菲咯啉的化合物及吡咯化合物。

24. 权利要求 23 的方法，其中该无图案聚合物层包括 Alq₃、2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉 (“DDPA”)、4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉 (“DPA”)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1, 3, 4-噻二唑 (“PBD”)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔-丁基苯基)-1, 2, 4-三唑 (“TAZ”) 或任何一种或多种的组合。

25. 权利要求 2 的方法，其中该阴极层包括第 1 族金属、第 2 族金属、第 12 族金属、铜系元素及铜系元素。

26. 权利要求 2 的方法，其中该缓冲层、EL 主聚合物层及掺杂剂的淀积借助溶液浇注、液滴浇注、幕式浇注、离心敷涂、网板印刷及喷墨印刷来加以处理。

27. 一种用权利要求 2 的方法制造的电致发光 (EL) 器件。

28. 一种包括衬底、阳极层、至少一个电致发光聚合物层以及阴极层的电致发光 (EL) 器件，其中该衬底有多个预设计的井，每个该多个预设计的井具有至少一个基本上无氟的壁表面。

29. 权利要求 28 的电致发光 (EL) 器件还包括一缓冲层。

30. 权利要求 28 的电致发光 (EL) 器件，其中该 EL 聚合物层选自聚对苯乙烯 (PPV)、PPV 共聚物、聚芴、聚乙炔、聚烷基噻吩及其衍生物。

31. 权利要求 29 的电致发光 (EL) 器件，其中该缓冲层选自聚苯胺 (PANI) 或聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT)，其中该缓冲层任选地掺杂以质子酸。

32. 一种有多个第一子像素和第二子像素的电致发光 (EL) 器件，包括一电致发光聚合物层，其中在至少一个第一子像素中的电致发光聚合物层里面，已扩散了第一掺杂剂，而在至少一个第二子像素中的电致发光层里面，已扩散了第二掺杂剂，其中至少一个第一子像素呈现仅显示来自第一掺杂剂之发射的光致发光谱，以及至少一个第二子像素呈现仅显示来自第二掺杂剂之发射的光致发光谱。

-
33. 权利要求 32 的全色电致发光 (EL) 器件, 还包括一缓冲层。
34. 权利要求 32 的全色电致发光 (EL) 器件, 其中该衬底的表面基本上无氟。

制造全色有机电致发光器件的方法

发明领域

- 5 本发明涉及制造显示全色图像之有机电致发光(EL)器件的方法,例如全色有机发光二极管(OLEDs)。

发明背景

由于其高的功率转换效率及低的加工成本,有机发光二极管(OLEDs)供显示应用是有前途的。这样的显示对于电池供电的便携
10 电子器件是尤其有希望的,包括手机、个人数字助理、手持个人计算机和DVD碟机。这些应用除了低功率消耗外要求显示有高的信息含量、全色以及短的视频速率响应时间。

制造全色OLEDs中当前的研究以产生彩色像素的成本有效的、高处理量处理开发为目标。为制造单色显示器,已广泛采用离心敷涂处
15 理(如参见David Braun和Alan J. Heeger, Appl. Phys. Letters 58, 1982 (1991))。但是,制造全色显示器则要求,对用于制造单色显示器的程序做某些改变。例如,为产生全色图像显示,每一显示像素便被分为三个子像素,每个发射三种原色显示彩色红、绿和蓝之一种。这样把全色像素分为三个子像素已导致必须改变现有的处理,以在制造
20 OLED显示器过程中将不同有机聚合物材料淀积到一单个衬底上。

供淀积聚合物层到衬底上的一种这样的处理是喷涂料(如参见US专利申请出版物No. 2001/0001050)。为形成有均匀厚度的发射层,一般需要该涂料的适当配方以及对该衬底的适当设计和处理。然而,适当地设计并处理衬底以形成全色显示器又同时保持合适的器件性能
25 (如效率和寿命)已证明是十分复杂的。例如,用于保留聚合物涂料在子像素中的结构,倾向于降低显示器的孔径比。此外,在加入聚合物涂料之前用于子像素衬底表面处理的方法可损坏下面的有源矩阵衬底。因此,就需要成本有效的不损害器件性能的制造全色EL器件的其它方法。

发明概述

30 本发明提供制造有机电致发光(EL)器件的方法。本发明制造EL器件之方法所用的衬底在淀积电致发光材料之前,不要求CF₄等离子

体表面处理。于是，本发明方法尤其适用于制造 EL 器件，其中使用喷涂料来淀积电致发光材料。又，本发明方法可用于制造子像素化及非子像素化器件。此外，本发明方法可用于制造含有一类 EL 材料或几类 EL 材料的 EL 器件。

5 在本发明另一个实施方案中，提供了有机 EL 器件，通过提供一衬底、在该衬底上淀积阳极层、在该衬底上建立多个预设计的井，其中借助外接壁以形成井而构成此预设计的井、淀积无图案缓冲层到每一井中的阳极层上、淀积无图案 EL 主聚合物层至每一井内、淀积至少一个带图案掺杂剂层到至少一个井内，而不用事先对该井壁做表面处理，以及淀积阴极层来制造，因此便制成有机电致发光 (EL) 器件。

10 在本发明又一个实施方案中，提供了全色、子像素化有机 EL 器件，通过提供衬底、在该衬底上淀积阳极层、在该衬底上建立三个一组预设计的井、其中借助外接壁以形成井而构成此预设计的井、其中每个井限定-子像素而每组三个井则限定-像素、淀积无图案缓冲层到每一井内的阳极层上、在每个井中淀积选来产生蓝光的无图案 EL 主聚合物层、在该三个一组井的至少之一的第一井中，淀积选来产生红光的第一带图案掺杂剂层，而不用对该井井壁事先做表面处理、在该组三个井至少之一的第二井中，淀积选来产生绿光的第二带图案掺杂剂层，而不用对该井井壁事先做表面处理，以及淀积阴极层来制造，这样就制成电致发光器件。

20 在又一个实施方案中，提供了包括有多个预设计的井的衬底的电致发光器件，其中每个预设计的井具有至少一个基本上无氟的井壁表面。

25 在另一个实施方案中，本发明涉及有多个第一和第二子像素、含至少一个电致发光聚合物层的电致发光器件，其中在至少一个第一子像素内的电致发光聚合物层中已扩散第一掺杂剂，而在至少一个第二子像素内的电致发光聚合物层中已扩散第二掺杂剂，并且至少一个第一子像素呈现仅显示由第一掺杂剂发射之电致发光谱，而至少一个第二子像素呈现仅显示由第二掺杂剂发射之电致发光谱。

30 附图简述

本发明通过实施例加以说明并且不限于附图。

图 1-3 说明根据本发明方法制备的示范的其它器件结构。

图 4 说明通过敷涂蓝和红聚合物来处理之蓝像素（单层）和红像素（双层）的强度电压依从关系。

图 5 说明单层 EL 聚合物的 EL 发射谱。

图 6 说明由具有图 1 所示结构之器件产生的 EL 发射谱。

5 图 7 说明掺杂以发荧光掺杂剂之单层 EL 聚合物的 EL 谱：绿掺杂剂 C545T（最大峰值 ~ 520 nm）和红掺杂剂 DCJTb（最大峰值 ~ 650 nm）。

图 8 说明掺杂以绿和红发荧光 Ir 络合物之单层聚合物的 EL 谱。

图 9 说明掺杂以发荧光掺杂剂之单层 EL 聚合物的 EL 发射谱。

10 图 10 说明在 UV 照射下 CN-PPP/掺杂剂的电致发光谱（在 300 至 400 nm 范围内的发射是由于 UV 激发源所致）。

发明详述

提供了制造有机电致发光器件的方法。在一个实施方案中，提供一种制造有机电致发光（EL）器件的方法，包括：

- 15 a) 提供衬底，
b) 在该衬底上淀积阳极层，
c) 在该衬底上建立多个预设计的井，其中该预设计的井通过外接壁以形成井而构成，
d) 淀积无图案缓冲层到每一井中的阳极层上，
20 e) 淀积无图案 EL 主聚合物层至每个井内，
f) 在至少一个井内淀积至少一个带图案掺杂剂层而不用事先对该井井壁做表面处理以及
g) 淀积阴极层，
这样便制成有机电致发光（EL）器件。

25 在另一个实施方案中，提供了制造全色、子像素化有机电致发光（EL）器件的方法，此方法包括：

- a) 提供衬底，
b) 在该衬底上淀积阳极层，
c) 在该衬底上按三个一组建立多个预设计的井，其中此预设计的井通过外接壁以形成井而构成，其中每个井限定一个子像素而每组
30 三个井则限定一个全色像素，
d) 淀积无图案缓冲层到每一井中的阳极层上，

- e) 在每个井内淀积选来产生蓝光之无图案 EL 主聚合物层,
 - f) 在该组三个井至少之一的第一井中淀积选来产生红光的第一带图案掺杂剂层, 而不用事先对该井井壁做表面处理,
 - g) 在该组三个井至少之一的第二井中淀积选来产生绿光的第二带图案掺杂剂层, 而不用事先对该井井壁做表面处理,
 - 5 h) 淀积阴极层,
- 因此便制成全色、子像素化有机电致发光器件。

正如这里所使用的, 术语“掺杂剂”指的是一种适合改变无掺杂主体材料的发光特性的物质。

- 10 正如这里所使用的, 当连同用于制造 EL 器件的有机层使用时, 术语“无图案的”意指已将此有机层淀积在整个像素阵列上, 而不是按在像素阵列上特定的图案加以淀积。

- 15 正如这里所使用的, 当连同用于制造 EL 器件的掺杂剂层使用时, 术语“带图案的”意指将该掺杂剂淀积至像素阵列上特定像素内的特定井中。

- 20 正如这里所使用的, 词组“表面处理”指的是, 本领域中通常用来改变子像素化 EL 器件中井壁之润湿特性的一种处理。“表面处理”涉及该井在以由有机材料如光致抗蚀剂或丙烯酸类树脂制得之壁构成后暴露于使用 CF_4 气体的干等离子体中。由于这样的表面处理的结果, 衬底的表面和井壁便基本上被氟化。如这里所用, 术语“氟化的”意指氟与衬底表面结合。可使氟以若干方式与此表面相结合, 例如可使氟物理地吸附到该表面上、化学地与该表面结合以及诸如此类。的确, 本领域中的技术人员认识到, 对以 CF_4 处理之表面的化学分析会显示氟的存在。通常知道, CF_4 等离子体处理, 会损坏有源矩阵 EL 器件中
- 25 在下面的电子元件, 一种对于含有源矩阵像素驱动器的衬底限制可使用处理条件的处理。

- 30 正如这里所使用的, 术语“包括”、“包括有”、“有”、“具有”或其任何其它变种, 是用来包罗非排它性的包括。例如, 包括一系列元素的处理、方法、物件或装置, 不一定仅仅限于哪些部分, 而是可包括未被清楚地列出或者这样的处理、方法、物件或装置所固有的其它部分。另外, 除非清楚地相反说明, “or”指的是包括在内的 or 而不是排它性的 or。例如, 条件 A 或 B 由下列的任一项来满足: A 是

真实的（或存在的）而 B 是不真实的（或不存在的），A 是不真实的（或不存在的）而 B 是真实的（或存在的），及 A 和 B 均为真实的（或存在的）。

又，“一”或“一个”使用则用来描述本发明的成分和元件。这样做仅为了方便并给出本发明的一般性常识。这一描述应解读为包括一个或至少一个并且此单数也包括复数，除非它意指其它是显而易见的。

图 1 说明本发明制造全色 EL 器件的一个实施方案。使衬底嵌入微电路（有源矩阵衬底）或不嵌入微电路（无源矩阵衬底）。在图 1A 中，提供带图案阳极层 20 的刚性或弹性衬底 10，然后提供壁 30 以便在该衬底上形成多个三个一组的井。该井可有任何合适的形状，例如矩形、圆形（包括椭圆形）、三角形及诸如此类。在一个实施方案中，该壁构成矩形井。每个井含有一个阳极并形成子像素，而每组三个井则形成一个像素。该壁可由有机材料构成，如环氧树脂、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺树脂及诸如此类，或者该壁可由无机材料如玻璃构成。通常的光刻技术可用来形成壁和井的图案。一旦完成器件制造，此三个子像素将发射三种原色显示彩色，即红、绿和蓝。含有子像素的电子器件改善器件的对比度并防止光在像素之间泄漏。

然后使用本领域中技术人员众所周知的方法，来清洁阳极表面以除去表面污染物质（如参见 US 专利 No. 5,798,170）。如图 1B 中所示，借助本领域中技术人员所熟知的方法，如离心敷涂、丝网印刷及诸如此类，将无图案缓冲层 40 淀积到阳极层 20 上，然后在整个活性区上面（即所有子像素上面）敷涂无图案的蓝 EL 聚合物层 50。通过在整个活性区上面，淀积无图案缓冲层 40 和无图案蓝 EL 聚合物层 50，使无须对该壁做等离子体表面处理。除了提供蓝子像素发射之外，无图案蓝 EL 聚合物层可在其各自形成全色显示的子像素内起接受绿和红掺杂剂之主体的作用。

如图 1C 所示，接着通过把含绿掺杂剂之聚合物溶液滴喷射入第一组子像素内，及把含红掺杂剂之聚合物溶液滴喷射入第二组子像素内，而形成绿 52 及红 54 EL 聚合物层，来构成发绿光和红光的子像素。此聚合物溶液在聚合物主体材料中，含有少量的绿和红掺杂剂，其中此聚合物主体材料与用于无图案蓝 EL 聚合物层 50 的聚合物相同。通

过由绿和红聚合物溶液对无图案蓝 EL 聚合物层的润湿,便可在绿和红子像素内形成具有均匀(单层)或梯度密度分布的绿和红掺杂剂混合层 56 和 58(图 1D)。最后,如图 1E 所示,在整个该表面上淀积阴极材料 60 以总成此器件。

5 正如这里使用的,术语“单层”指的是使掺杂剂以均匀密度分布在那里扩散的一种主 EL 聚合物,其中该含有在那里扩散之掺杂剂的主 EL 聚合物的光致发光谱只显示来自该掺杂剂的发射。

正如这里使用的,术语“混合层”指的是在连续的淀积步骤中,使用相同掺杂或未掺杂 EL 聚合物时形成的 EL 聚合物层,以便把改变
10 那层特征发光之特定掺杂剂引入该层。此混合层可有梯度密度分布并且呈现其主体和掺杂剂的特征光致发光,或者它可有如上所述之单层的均匀密度分布。

图 2 说明本发明制造全色 EL 器件方法的另一个实施方案。在如同上面参照图 1 所述形成子像素、阳极和缓冲层之后,于淀积无图案蓝
15 EL 聚合物 50 前,图 2B,可将带图案绿和红聚合物层 52 及 54 淀积到像素内三个井的两个中,图 2A。在这个实施方案中,正是此单独敷涂的无图案缓冲层 40 防止在子像素中淀积掺杂剂层时井壁被它们润湿。如前面的实施方案,此绿和红掺杂剂的主聚合物为用于无图案蓝 EL 聚合物层 50 之相同聚合物。通过由无图案蓝 EL 聚合物层 50 润湿掺杂剂
20 层 52 和 54,可形成混合层 56 和 58,图 2C。淀积阴极层 60 以总成该器件,图 2D。

本发明方法又一个实施方案示于图 3。在阴极 60 之前以及 EL 聚合物层 50、56 和 58 之后敷涂另一无图案有机层 70,它传输电子并且
25 可以或不可以发光。位于靠近阴极层 60 的这另一个层,便利电子从该阴极至 EL 聚合物层的注入和传输,及/或消除由该阴极引起的 EL 猝灭。

由于若干原因制造本发明 EL 器件是便利的。例如,通过无图案淀积处理(如离心敷涂)而形成蓝像素和蓝子像素。因此使发射一致性和器件性能均最佳化。另外,形成每一聚合物层的处理时间,因省去
30 缓冲和蓝 EL 聚合物层的涂料喷射处理时间和凝结时间而显示减少。处理时间这种进一步减少,也有助于改善的器件性能(效率与工作寿命)。

此外，当自使用与用于无图案蓝 EL 聚合物层相同的主聚合物的溶液淀积掺杂剂时，借助润湿处理便容易地对绿和红子像素中的梯度密度分布加以调节。这种调节提供一有效手段，以使该 OLED 的发射并因此使该器件的性能最佳化。的确，由于使用相同的用于蓝子像素的发蓝光 EL 材料作为绿和红子像素的主体材料，所以红、绿和蓝子像素的强度对电压的依从关系遵循相同的倾向。这一特性凭借简化相应驱动电路，便在全色显示中产生色彩平衡和补偿的理想情况。图 3 中靠近阴极层 60 的任选无图案有机层 70 便利电子在 EL 层中的注入和传输，从而提供使器件性能最佳化的另一种手段。

绿和红掺杂剂扩散进入蓝 EL 主聚合物可以是均匀和完全的。的确，正如实施例 6、7、8、10、11 和 12 以及图 10 显示，本发明的 EL 器件含有呈现只显示来自绿和红掺杂剂的发射的光致发光谱的绿和红子像素。因此，在本发明一个实施方案中，提供包括衬底、阳极、选来产生蓝光的电致发光聚合物层以及阴极层的 EL 器件，其中在至少一个第一子像素中该电致发光聚合物层里边已扩散选来产生红光的第一掺杂剂，而在至少一个第二子像素中该电致发光聚合物层里边已扩散选来产生绿光的第二掺杂剂，其中该至少一个第一子像素呈现只显示来自第一掺杂剂之发射的光致发光谱，而该至少一个第二子像素则呈现只显示来自第二掺杂剂之发射的光致发光谱。本领域中的技术人员认识到，本发明方法不限于产生红、绿和蓝子像素化全色显示，而是可以基于所用电致发光材料的特性，用来形成任何数目具有任何特征发射组合的子像素。

此外，当按本发明方法制造 EL 器件时，在淀积无图案蓝 EL 聚合物或红和绿掺杂剂之前，无须对衬底做表面处理。本领域中的技术人员认识到，在淀积聚合物层之前，对井的等离子体表面处理会损坏底下的衬底，而尤其会损坏嵌在有源矩阵器件的衬底内的晶体管。确实，用于本发明 EL 器件中的井壁的表面基本上是无氟的。如同这里使用的，词组“基本上无氟”意指该表面，基于材料的组成，含有正常存在量的氟，并且它不同于以 CF_4 表面处理后的该表面上将会存在的氟量。

打算用于本发明实施的衬底 10，可以是弹性或刚性的、有机或无机的。一般，使用玻璃或者刚性或弹性型有机膜作为支撑。阳极层 20

为一电极，对注入空穴较之阴极层更有效。此阳极可包括含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合氧化物的材料。合适的材料包括但不限于 2 族元素（即 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra）、第 11 族元素、第 4、5 和 6 族元素以及 8-10 族过渡元素的混合氧化物。相应于元素周期表内之纵行的族数使用“新符号”约定，如同在化学与物理 CRC 手册第 81 版（2000）中所见。

如果阳极层在可见光谱区内是透光的，那么可使用第 12、13 和 14 族元素的混合氧化物，诸如铟锡氧化物。正如这里使用的，词组“混合氧化物”指的是有两个或多个不同的选自第 2 族元素或者第 12、13 或 14 族元素的阳离子的氧化物。某些非限制的此阳极层材料的具体实例，包括铟锡氧化物（“ITO”）、铝锡氧化物、金、银、铜及镍。此阳极还可以包括有机材料，诸如导电聚苯胺（G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri 和 A. J. Heeger, Nature 357, 477 (1992)）、PEDOT-PSSA（Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon 和 A. J. Heeger, Synth. Metals, 87, 171 (1997)）和聚 4-十二烷基苯磺酸吡咯（J. Gao, A. J. Heeger, J. Y. Lee 和 C. Y. Kim, Synth. Metals 82, 221 (1996)）。

此阳极层可通过化学或物理蒸气淀积处理或者通过离心浇注处理而形成。化学蒸气淀积可作为等离子体加强化学蒸气淀积（“PECVD”）或金属有机化学蒸气淀积（“MOCVD”）进行。物理蒸气淀积可包括全部形式的溅射，包括离子束溅射，以及 e-束蒸发和电阻蒸发。特定形式的物理蒸气淀积包括 rf 磁控管溅射和感应耦合等离子体物理蒸气淀积（“IMP-PVD”）。这些淀积工艺在半导体制造领域内是众所周知的。

通常，阳极层使用光刻操作来构图。该图案可随意变化。此层可在型模中形成，例如，通过在第一弹性复合物阻隔构造上放置一带图案的掩膜或保护膜，然后敷涂第一电连接层材料。另一方面，此层可作为一般的层（也称覆盖淀积）敷涂，而后使用比如带图案的保护层以及湿化学或干刻蚀工艺加以构图。本领域中熟知的其它构图处理也可以使用。当电子器件构成无源矩阵阵列时，一般使阳极层成型为基本上平行的条，具有按大体上相同方向伸延的长度。在有源矩阵阵列中，对该阳极层加以构图以形成每一电子器件的分立电极或子像素。

缓冲层 40 起促进空穴注入 EL 聚合物层的作用，并使此阳极表面平滑以防止器件中的短路。缓冲层一般为聚合物材料，诸如聚苯胺 (PANI) 或聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT)，它们往往掺杂有质子酸，或者可为有机电荷转移化合物以及类似的东西，诸如四硫富瓦烯-四氰基醌二甲烷体系 (TTF-TCNQ)。打算用于本发明实施的质子酸包括例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸)，以及诸如此类。通常使用本领域中技术人员所熟知的各种工艺把缓冲层浇注到衬底上。典型的浇注工艺包括比如溶液浇注、滴浇注、幕式浇注、离心敷涂、网板印刷、喷墨印刷以及诸如此类。另一方面，可使用若干这样的处理像喷黑印刷来对此缓冲层加以构图。

电致发光 (EL) 层 50 一般可为共轭聚合物，例如聚(对苯乙烯) (PPV)、PPV 共聚物、聚芴、聚亚苯基、聚乙炔、聚烷基噻吩以及诸如此类。选择的个别材料可取决于具体的应用、工作中所使用的电压电位或其它因素。此 EL 层也可由低聚物或枝晶体制成。

打算用于本发明实施的掺杂剂一般为有机金属材料。考虑使用的示范金属包括镧系金属 (如 Eu、Tb)、第 7 族金属 (如 Re)、第 8 族金属 (如 Ru、Os)、第 9 族金属 (如 Rh、Ir)、第 10 族金属 (如 Pd、Pt)、第 11 族金属 (如 Au)、第 12 族金属 (如 Zn)、第 13 族金属 (如 Al) 以及诸如此类。在一个实施方案中，此有机金属化合物可以是 Ir 或 Pt 的环金属化络合物，具有像苯基吡啶这样的配体。打算用于本发明实施的典型环金属化络合物掺杂剂在发表的 PCT 申请 WO 02/2714 中披露，这里将其整个内容引入作参考。在另一个实施方案中，有机金属材料可为功能化的聚合物，包括与至少一种金属配位的官能团。该金属可以是上述那些金属。考虑使用的示范官能团包括羧酸、羧酸盐、磺酸基、磺酸盐、有 OH 部分的基、胺、亚胺、二亚胺、N 氧化物、膦、膦氧化物、 β -二羰基以及诸如此类。打算用于本发明实施的典型聚合有机金属掺杂剂，在发表的 PCT 申请 No. WO 02/31896 中披露，这里将其整个内容引入供参考。

打算用于本发明实施的掺杂剂，也可以是有机染料分子，例如 4-氰亚甲基-2-甲基-6-(对-二甲胺基苯乙烯基)-4H-吡喃、香豆素及诸如此类。考虑用于本发明实施的掺杂剂还可以是，共轭或非共轭形式的红或绿 EL 聚合物。

近有机发射层或任选电子传输层的层才要求较低逸出功。此第一层的厚度一般在 1-300 nm 的范围。

5 阴极层通常借助化学或物理蒸气淀积处理而形成。如上面参照阳极层所讨论的，阴极层可加以构图或无图案。如果器件位于无源矩阵阵列之内，那么可使阴极层成型为基本上平行的条，此处阴极层条的长度按大体上相同的方向展延，并大体上与阳极层条的长度垂直。像素在交叉点（当从平面看或顶视该阵列时阳极层条和阴极层条在该处交叉）形成。如果器件位于有源矩阵阵列之内，那么阴极可为无图案的或单一的，像素和子像素便由阳极层的构图确定。

10 这些不同层可有任何合适的厚度。无机阳极层通常不大于约 500 nm，例如约 10-200 nm；缓冲层通常不大于约 500 nm，例如约 20-200 nm；EL 层通常不大于约 200 nm，例如约 10-80 nm；任选无图案层通常不大于约 100 nm，例如约 20-80 nm；以及阴极层通常不大于约 1000 nm，例如约 50-500 nm。若阳极层或阴极层需要透射至少某些光，则
15 这种层的厚度可以不超过约 100 nm。

在有机发光二极管（OLEDs）中，分别自阴极和阳极注入 EL 层的电子和空穴，在该聚合物内形成负和正电荷的极化子。这些极化子在所施加电场的影响下迁移，同相反电荷之离子形成极化子激子，并随后进行辐射复合。可在阳极与阴极之间将充分的电位差施加至器
20 件，通常小于约 15 伏，而在许多情况下不大于约 5 伏。实际的电位差可视该器件在较大电子元件中的应用而定。在许多实施方案中，使阳极层加偏压至正电压，而阴极层在电子器件工作过程中则事实上为接地电位或零电压。可作为电路部分把电池或其它电源电连接至该电子器件。

25 现在将参照下列非限制实施例更详细地对本发明加以描述。

实施例

下列具体实施例意欲说明而并非限制本发明的范围。

30 实施例 1

本发明 OLEDs 按下列顺序加以制造：

ITO/缓冲聚合物/EL 聚合物/阴极

衬底为 30×30 mm 有 ITO 涂层的玻璃。缓冲层为 PEDOT 材料（德国 Bayer AG 的 BAYTRON-P）。EL 聚合物为聚芴衍生物蓝和绿材料（蓝-1、蓝-2、蓝-3、绿-1），或红发射双环金属化铱络合物（铱-R1）。将 EL 聚合物层离心敷涂至 77-100 nm 的厚度。蓝和绿 EL 材料的溶液浇注使用甲苯，而红铱络合物 EL 材料的溶液浇注则使用二氯甲烷。所用阴极为 3.5 nm Ba，具有 500 nm Al。

还制造有单一 EL 聚合物涂层的绿和蓝参考器件以供比较。此参考器件通过以 1-1.5% 聚合物甲苯溶液离心敷涂该 EL 聚合物，接着立刻进行阴极淀积而制成。

对于“双层”器件，离心敷涂一薄层（30-40 nm）蓝 EL 聚合物，并使该层在 60°C 锻炼 10 分钟，而接着离心敷涂第二层（40-50 nm）。对于红器件，该第二层以在与蓝层相同的蓝聚合物主体中含有高达 5%（在 1 ml 溶液中为 50 mg）铱络合物红发射体之聚合物的甲苯溶液来进行敷涂。

器件的性能总结于表 1。该数据表明，人们可使用双层构造而不牺牲效率或工作电压。实际上，图 1-3 所描绘之构造提供发射强度与工作电压之间统一的关系式。图 4 说明由敷涂蓝和红聚合物所处理之蓝像素（单层）和红像素（双层）的强度-电压依从关系。这种独特的强度-电压依从关系提供一种彩色平衡和通用伽马曲线校正的简单电路。

器件标志	构造	电压 (V)	EL 效率 (cd/A)	EL 颜色
1A	蓝-1	7.0	1.5	蓝
1B	蓝-1	6.4	1.8	蓝
1C	蓝-1/蓝-2	5.9	1.6	蓝
1D	蓝-2	4.7	3.0	蓝
1E	蓝-2	5.2	3.7	蓝
1F	绿-1	4.9	4.4	绿
1G	蓝-1/绿-1	4.5	4.7	绿
1H	蓝-1/绿-1	4.5	4.4	绿
1I	蓝-2/绿-1	4.1	3.0	绿
1J	蓝-2/铱-R1	5.2	1.2	红
1K	蓝-2/铱-R1	5.7	0.7	红
1L	蓝-2/铱-R1	5.5	0.8	红
1M	蓝-1/铱-R1	6.3	0.8	红
1N	蓝-2/蓝-3, 铱-R1	6.8	1.5	红
1O	蓝-3/铱-R1	10.0	1.3	红

此外, 单层和双层器件的 EL 谱分别示于图 5 和 6。显示了在全色显示器中形成基本彩色子像素的红、绿和蓝发射。

5

实施例 2

在这个实施例中, 器件的制造如同实施例 1, 但具有离心敷涂的氰基-聚(对-亚苯基)(CN-PPP)蓝层 (~70 nm)。绿器件借助在蓝 EL 聚合物层上蒸气淀积绿掺杂剂分子(香豆素 545T, 纽约 Rochester 的 Eastman Kodak 公司产)来制造。将一个该器件在甲苯溶剂蒸气下

10

进行处理，以让绿掺杂剂扩散进入蓝 EL 聚合物主体。加热另一个器件，以允让掺杂剂扩散进入主体。阴极的制备如同实施例 1。按与绿器件相同的方法制备红器件，使用红掺杂剂（DCJTB，Eastman Kodak 公司产）。结果总结于表 2。

5

器件标志	构造	电压 (V)	EL 强度 (cd/m ²)	EL 颜色
2A	CN-PPP/Ba/Al	9	12	蓝
2B	CN-PPP:C545T/LiF/Al	16	2	绿
2C	CN-PPP:DCJTB/LiF/Al	18	2	红

掺杂有荧光掺杂剂的单层 EL 聚合物所产生的 EL 发射谱示于图 7。这一实施例表明绿和红像素可通过在蓝 EL 聚合物层上面淀积掺杂剂分子来制备。以所希望的密度分布将一个层扩散进入单有机层可借助后加热或溶剂蒸气处理而达到。

10

实施例 3

重复实施例 1，在淀积阴极前使用可溶的聚（芳基-噻二唑）共轭聚合物以形成连续的、无图案的电子传输层。其厚度为 20-30 nm。用于这一试验的阴极材料是钙和铝。

15

在相应的器件中观察到了红、绿和蓝色发射。此发射谱与图 6 中所示的那些相同。Ca 器件的工作电压和 EL 效率会好于实施例 1 所用的 Ba 器件的工作电压和 EL 效率。

这一实施例表明，高效 RGB OLEDs 可用逸出功比最常使用的那些要高的阴极材料来制造。空气稳定的阴极（如 Al）可用于全色 PLED 显示器。

20

实施例 4

在这个实施例中，器件的制造如同实施例 1，只是具有一离心敷涂的 CN-PPP 蓝层（~70 nm）。绿发射体借助在该蓝聚合物层上离心敷

25

涂绿铱络合物掺杂剂（铱-G1）（见 Y. Wang 等, Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)）而获得。红器件也按相同程序加以制做，不过该绿掺杂剂要以红铱络合物掺杂剂（铱-R2）（与实施例 1 中的类似）来代替。这些器件的发射谱示于图 8。相应的 EL 效率给于表 3。

5

器件标志	构造	电压 (V)	EL 强度 (cd/m ²)	EL 颜色
4A	CN-PPP/Ba/Al	9	12	蓝
4B	CN-PPP:Ir-G1/Ba/Al	9	10	绿
4C	CN-PPP:Ir-R2/Ba/Al	15	6	红

这一实施例表明，绿和红发射体可使用溶液处理（如滴液敷涂、喷射等），把荧光掺杂剂分子敷涂到蓝 EL 聚合物层上而制成。单一绿和具有所希望之密度分布的红 EL 混合层可通过适当选择溶剂和处理条件来获得。

10

实施例 5

纵行及横行可寻址的无源矩阵 OLED 显示器，遵照实施例 2 中所述之程序加以制造。在离心敷涂缓冲层和多螺旋蓝 EL 聚合物层（蓝-4）后，借助一对孔板将绿和红分子掺杂剂淀积进入限定区。在这个试验中，使用 Alq 作为该绿和红区内任选的电子传输层。把一种 Ca (5 nm) / Al (200 nm) 双层阴极用于这一实施例。图 9 给出用这种方法制得之全色、无源矩阵显示器的 EL 谱。在 100 cd/m² 的测试结果列于表 4。这一实施例表明，红和绿像素以及全色无源矩阵显示器可用蓝聚合物 1 掺杂剂按多层结构来制成。

20

像素标志	构造	电 压 (V)	EL 效率 (cd/A)	EL 颜色
5A	蓝-4/Ba/Al	7.0	1.5	蓝
5B	蓝-4/Alq:C545/Alq/Ba/Al	4.9	4.4	绿
5C	蓝-4/Alq:DCJTB/Alq/Ba/Al	5.2	1.2	红

实施例 6

在这一实施例中，以下列的改动重复实施例 5。在离心敷涂缓冲层和蓝 EL 聚合物层后，借助一对孔板将绿和红分子掺杂剂蒸气淀积进入限定区。然后通过暴露该板于有机溶剂蒸气，使掺杂剂扩散进入下面的蓝 EL 聚合物层以形成单个绿和红单层。可用于这一目的的示范性溶剂包括二甲苯、甲苯、氯苯等，以甲苯的汽化温度为 70℃。图 10 给出绿和红子像素的 PL 发射谱。也包括激发源的光谱结构（在 300-400 nm 区饱和）。该面板在 UV 照射下获得的相应光致发光成像清楚地显示，在限定的红和绿区产生红和绿色而没有残留的蓝发射光谱，证实了红和绿聚合物单层的形成。

实施例 7

在这一实施例中，器件制造如同实施例 5，但是，通过热处理而非润湿处理扩散使掺杂剂扩散进入主体层。在离心敷涂缓冲层和蓝 EL 聚合物层后，借助一对孔板把绿和红分子掺杂剂淀积进入限定区。然后，在真空下或在 N₂ 或 Ar 气氛中在 200℃ 加热该面板 10 分钟。通过如同上述实施例的 PL 成像及 PL 光谱便证实红和绿聚合物混合单层的形成。

实施例 8

重复实施例 5，为扩散处理使用一外加偏压电场。在离心敷涂缓冲层和蓝 EL 聚合物层后，借助一对孔板将绿和红分子掺杂剂淀积进入限定区，接着进行阴极淀积。当使此器件对应 1×10^5 V/cm 电场加偏压时，便观察到红和绿掺杂剂扩散进入蓝 EL 聚合物层。红和绿聚合物单

层的形成由偏压处理后的光致发光 (PL) 成像和 PL 光谱证实。

实施例 6、7 和 8 表明, 全色显示器能以使用本发明中披露的各种扩散处理 (热、溶剂蒸气和偏压电场) 所分散的红和绿分子掺杂剂 (荧光或磷光) 制得。

5

实施例 9

以有源矩阵衬底重复实施例 5-8 中的试验。观察到类似的颜色特性。这些结果表明, 本发明中披露的掺杂剂涂层和分散处理可用于不同类型的衬底。

10

实施例 10

制造蓝、绿和红色像素如同实施例 1。衬底尺寸为 4" × 4"。活性面积为 3.2" × 2.4", 具有 4" 对角线方向长度。彩色像素大小为 100 个像素每英寸 (PPI) (相当于 254 μm)。蓝子像素通过在整个衬底上离心敷涂蓝 EL 聚合物构成。红和绿子像素则以 MicroFab 技术公司 (Plano, Texas) 制的商用喷墨器将相应的红和绿聚合物溶液滴敷涂进入限定区构成。喷射绿和红聚合物溶液 (1:1 的对-二甲苯和苯甲醚) 到相应的子像素中, 便自动地生成绿和红聚合物混合单层。这点由光致发光成像和 PL 光谱证实。

15

这一实施例表明, 借助敷涂无图案的蓝层并将绿和红聚合物溶液喷射进入相应的区可制造高分辨率、全色显示像素, 类似于图 1 中所述的处理。

20

实施例 11

重复实施例 10。蓝 EL 层借助在整个面板上离心敷涂蓝 EL 聚合物而形成。红和绿子像素则借助敷涂相应的 EL 掺杂剂分子溶液到限定区内而形成。将绿和红分子掺杂剂溶液喷射进入相应的区便自动形成绿和红聚合物单层, 正如由光致发光成像和 PL 光谱所证实的。这一实施例表明, 借助敷涂无图案蓝层并喷射绿和红 EL 掺杂剂溶液到相应的区内, 可制造高分辨率、全色显示的像素。

25

30

实施例 12

重复实施例 10。通过在整个面板上离心敷涂蓝 EL 聚合物而形成蓝 EL 层。红和绿子像素则借助敷涂以蓝主体聚合物和绿或红掺杂剂（或为荧光或磷光分子或为聚合物）制得的聚合物/分子混合物溶液滴而构成。将绿和红聚合物/分子混合物溶液喷射入其相应的区中，便自动地形成绿和红聚合物/分子混合物单层，正如在绿和红区中的光致发光成像和 PL 光谱所证实的。这一实施例表明，借助敷涂无图案蓝层并滴液敷涂绿和红聚合物/分子混合物溶液至其相应的区内，可制造高分辨率、全色显示的像素。

10 实施例 13

以具有嵌入每一像素之像素驱动器电路的有源矩阵衬底重复实施例 10。此彩色像素及相应子像素的物理尺寸与用于实施例 10 的相同。视频速率、全色、 320×240 QVGA（四分之一视频图案阵列）有源矩阵 PLED 显示器便被制造好。这一实施例表明，高分辨率、视频速率（60 帧每秒）、全色的有源矩阵 PLED 显示器，可使用本发明所披露的方法加以制造。

虽然本发明已参照其某些优选实施方案详细地作了描述，但是应当理解，修改和变动均在其叙述以及权利要求的精神和范围之内。

图 1A

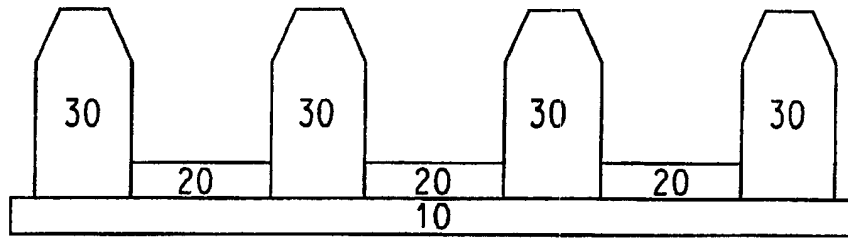


图 1B

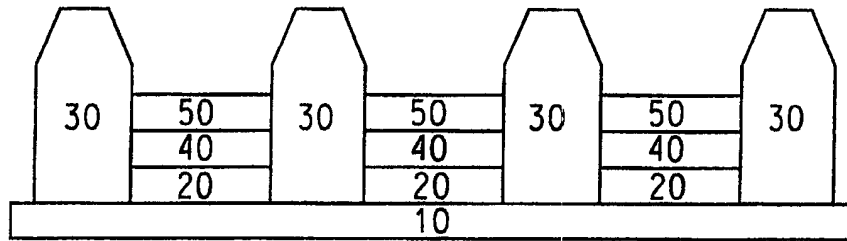


图 1C

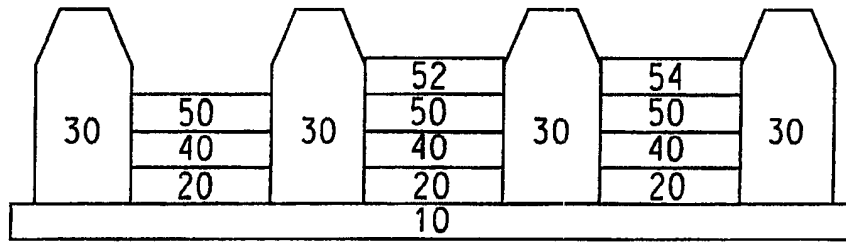


图 1D

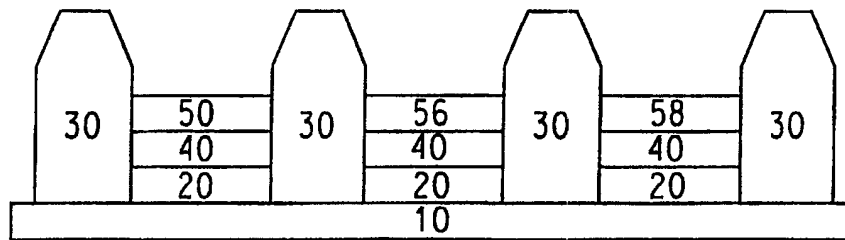


图 1E

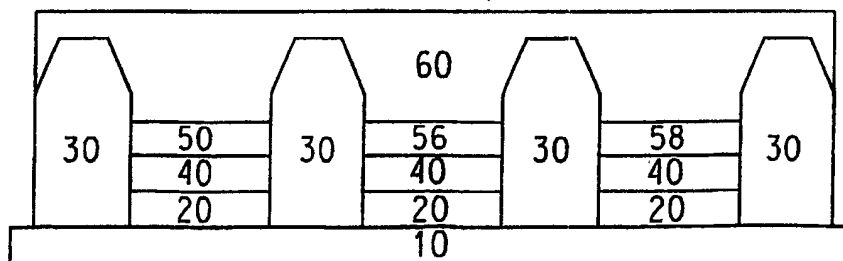


图 2A

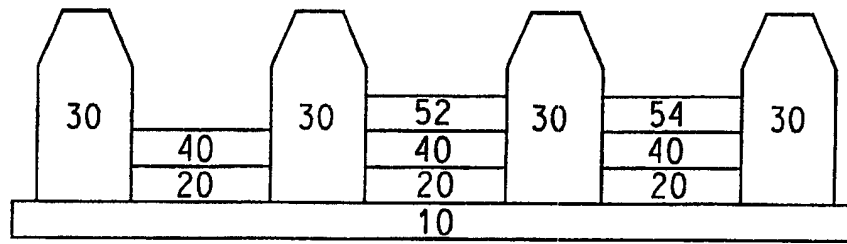


图 2B

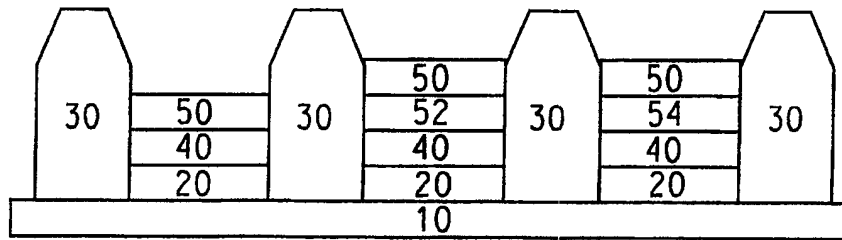


图 2C

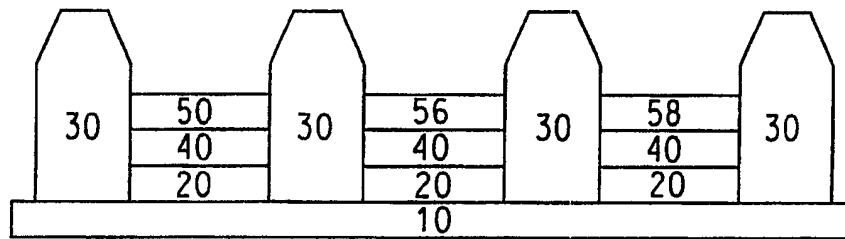


图 2D

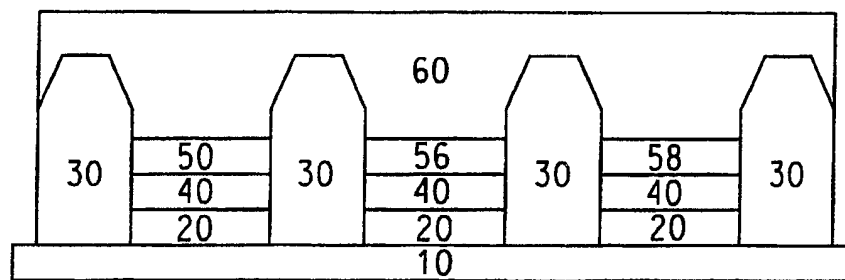
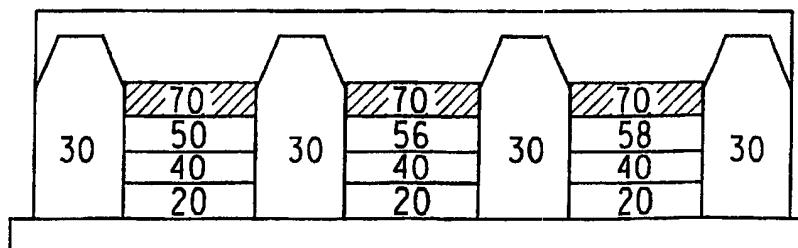


图 3



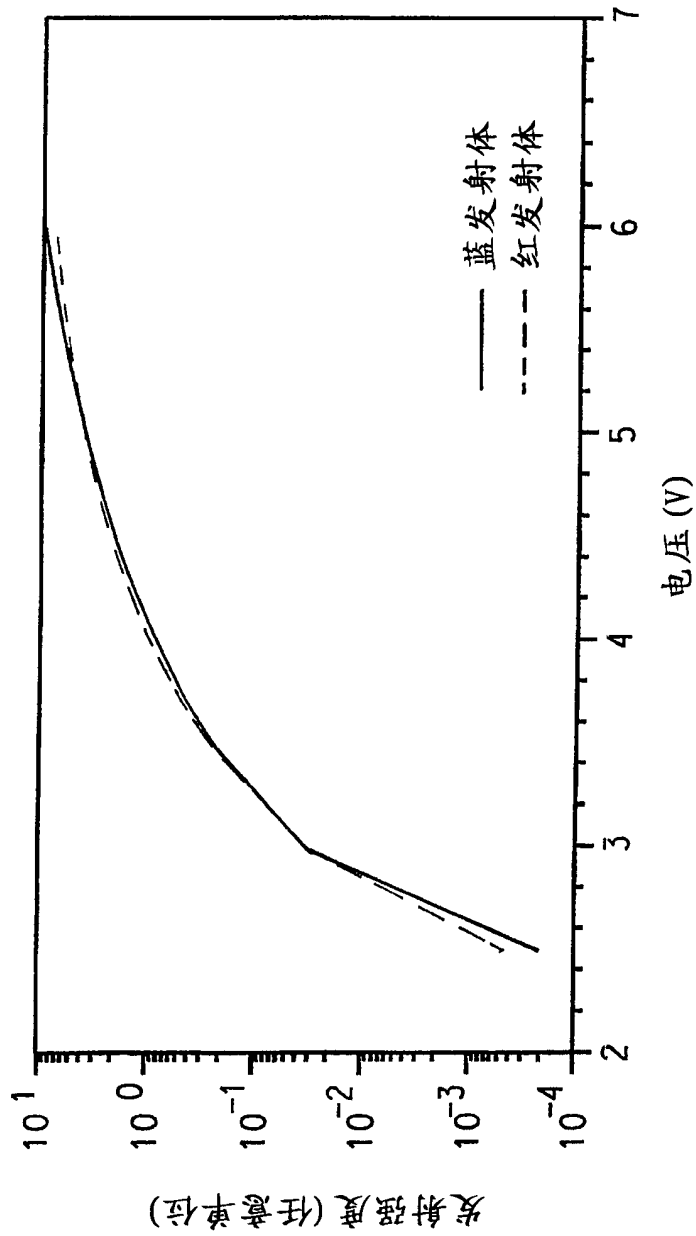


图 4

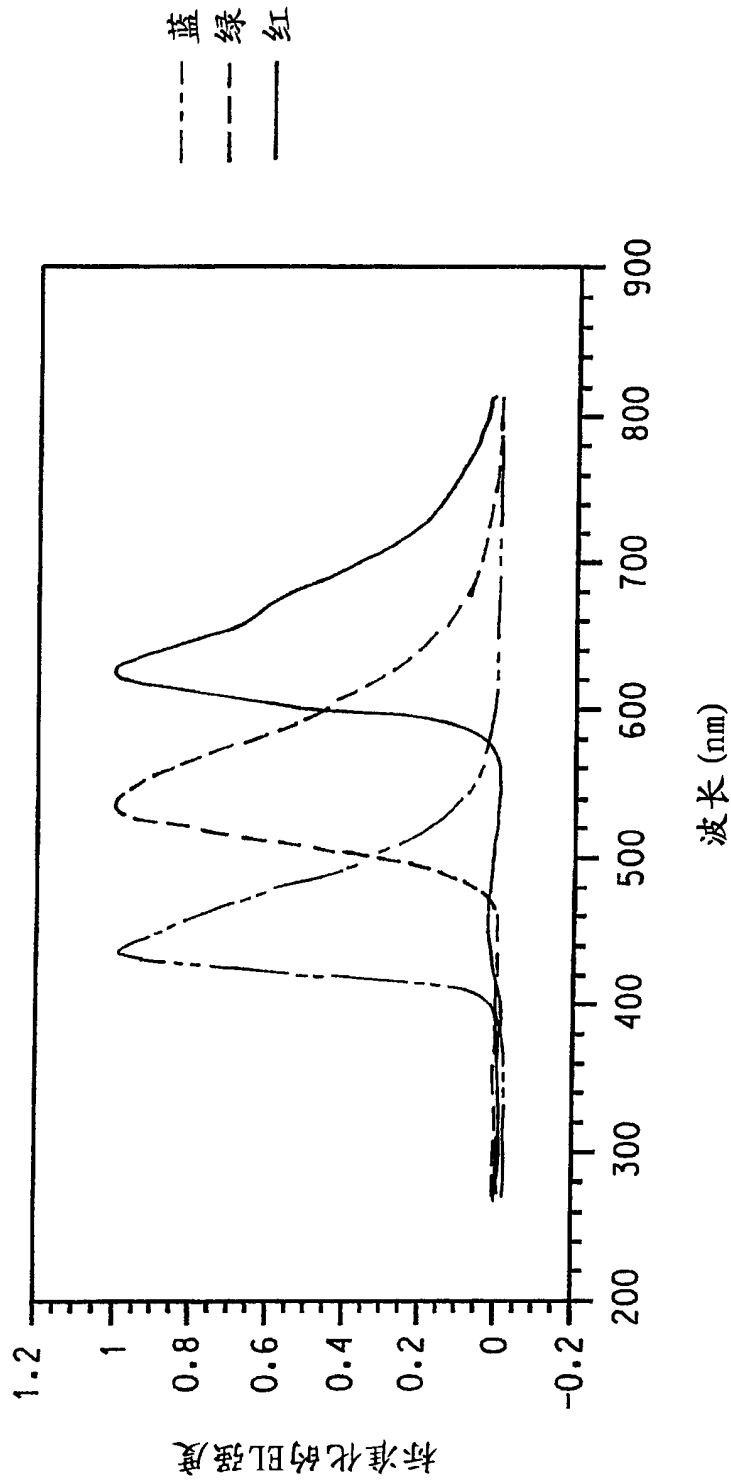


图 5

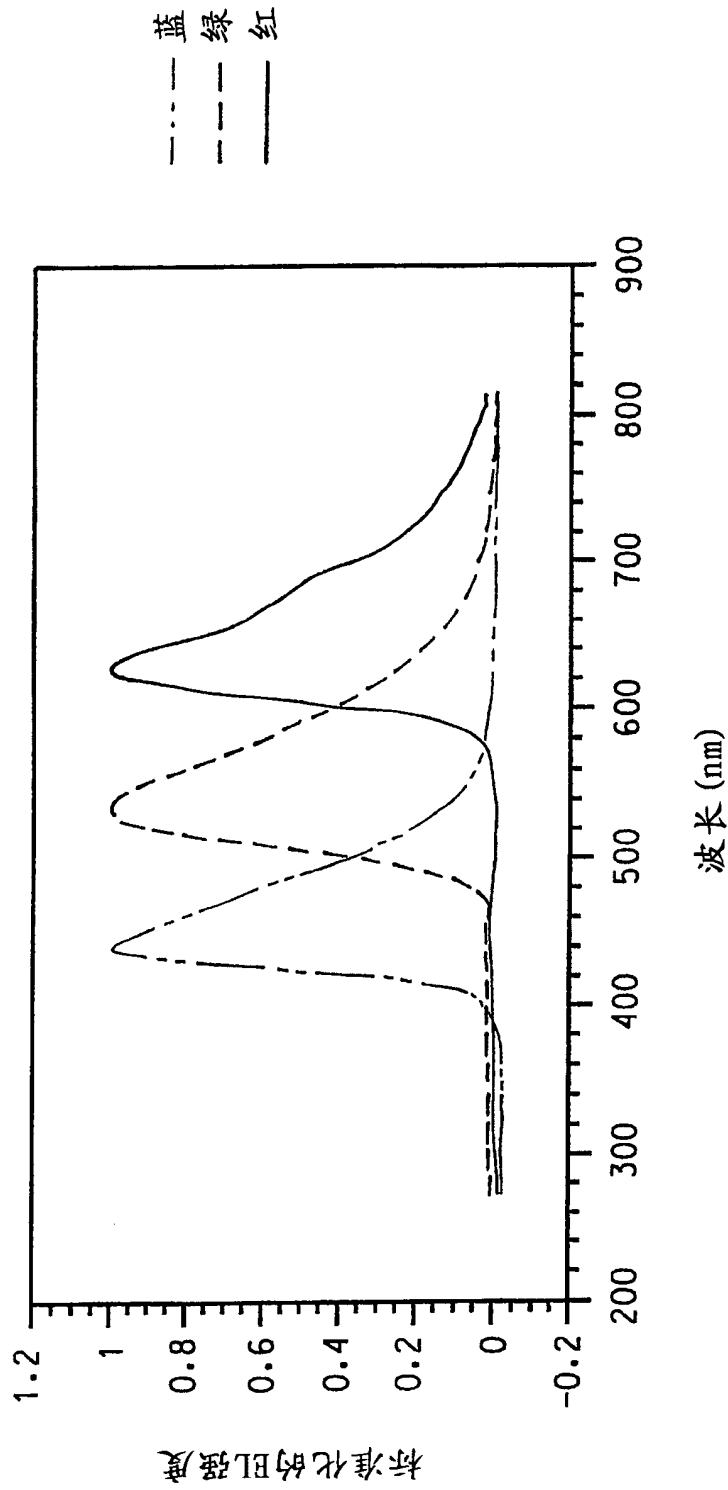


图 6

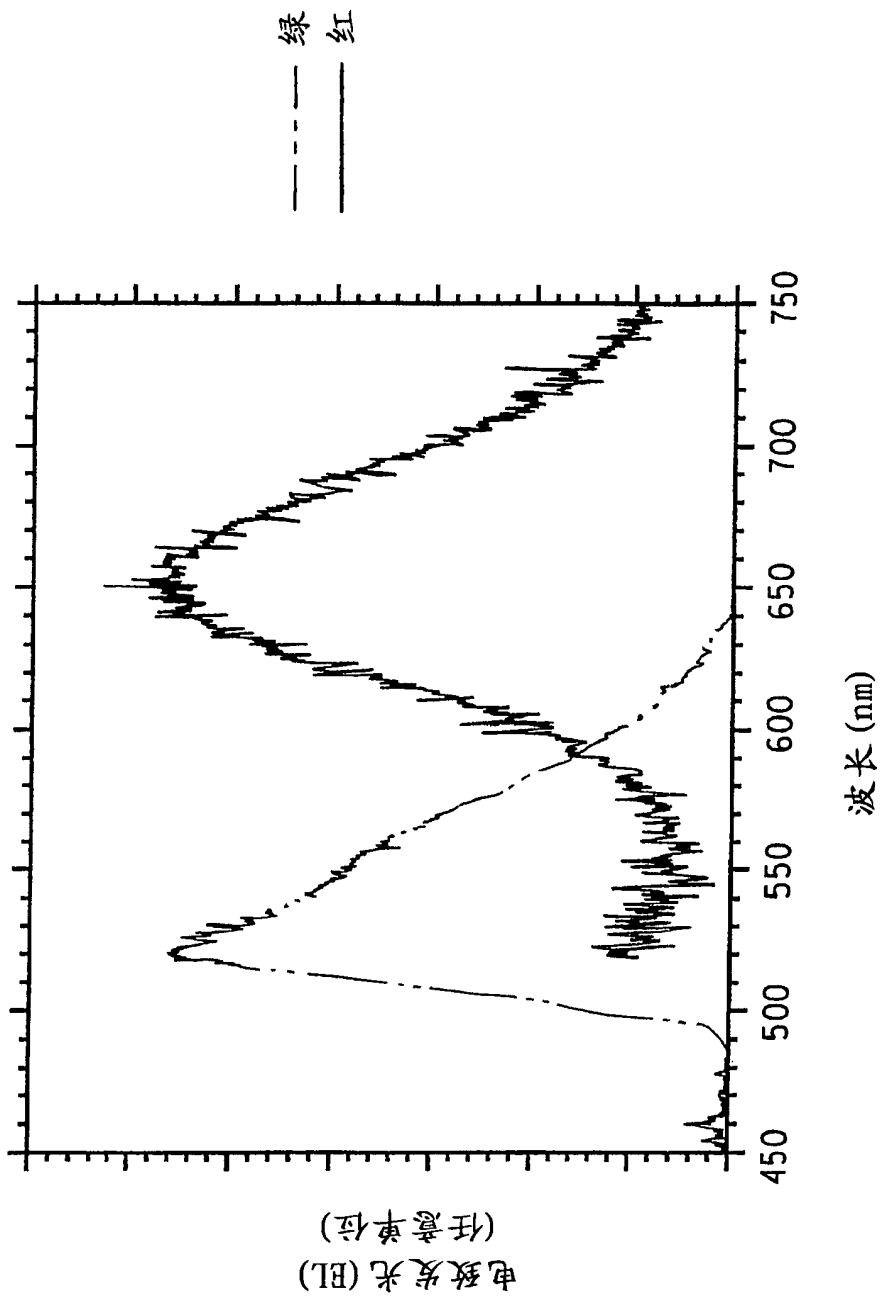


图 7

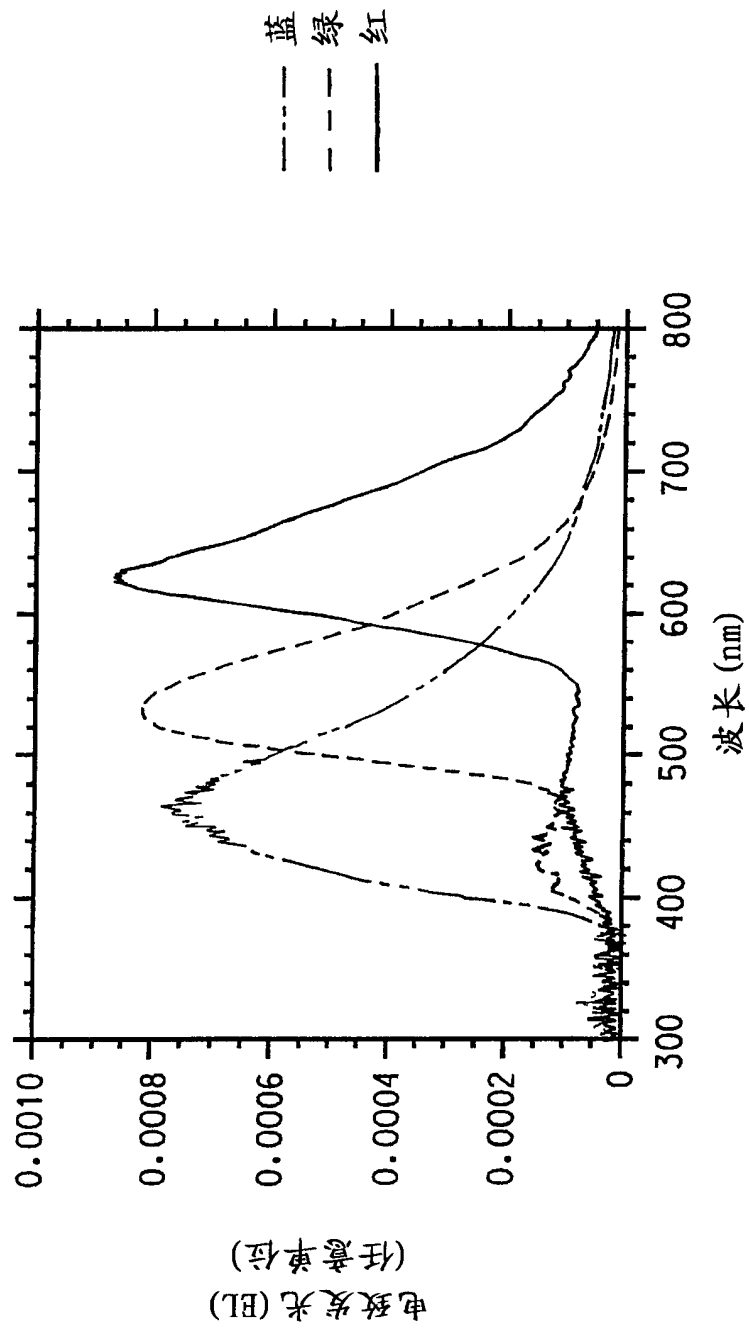


图 8

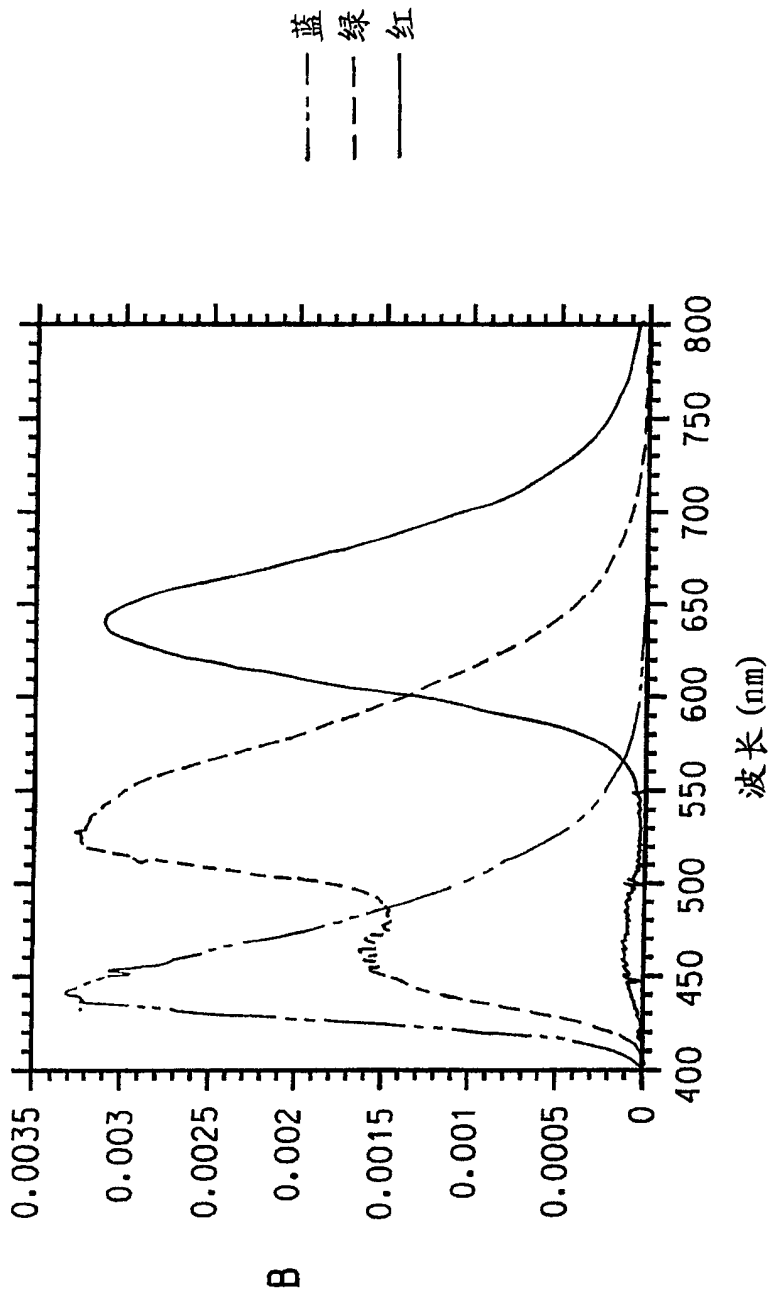


图 9

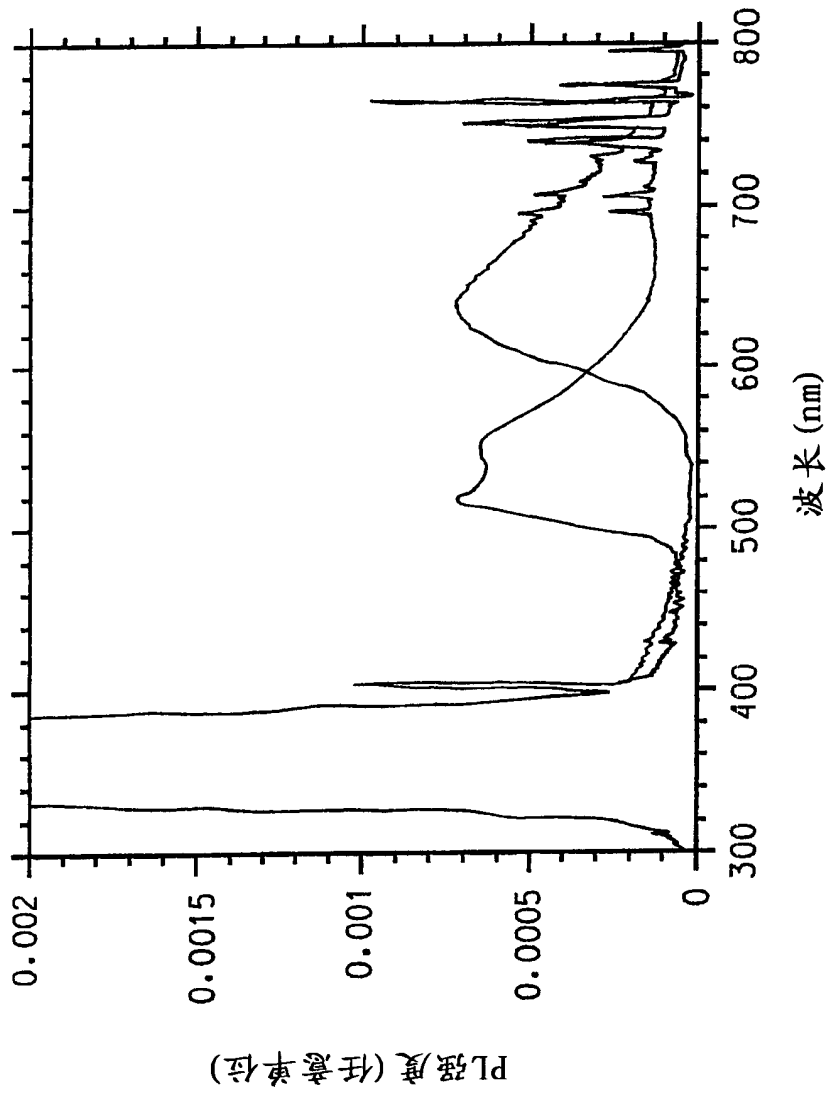


图 10