

(21)申請案號：098116628

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B05C1/08 (2006.01)** **B05C5/02 (2006.01)**
B05D1/26 (2006.01) **B05D1/28 (2006.01)**

(30)優先權：2008/05/19 美國 61/054,306

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
 美國

(72)發明人：梁 查爾斯 D LANG, CHARLES D. (US)；費克羅斯 泰咪 珍妮 FAIRCLOTH,
 TAMI JANENE (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 36 頁

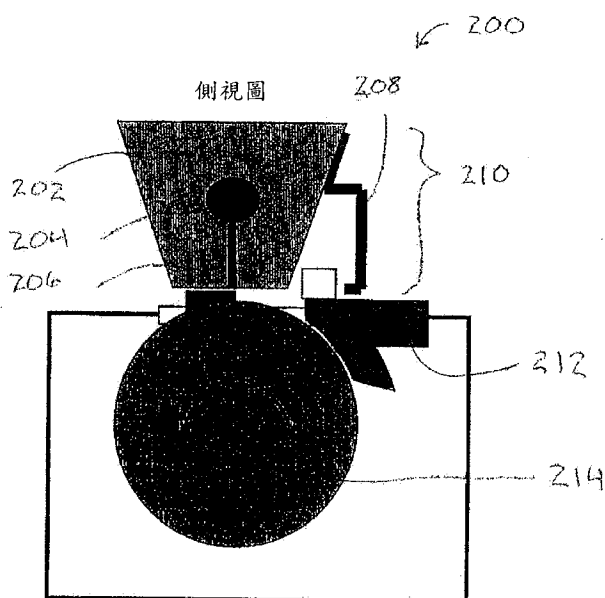
(54)名稱

用於溶液塗覆薄層之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD FOR SOLUTION COATING THIN LAYERS

(57)摘要

本發明係關於用於在電子器件基板上溶液塗覆層之裝置及方法。槽模塗覆機與真空輔助器件結合用於底塗站、塗覆站及清潔站中，以製造具有優於競爭技術之性能優點的薄層。



200：底塗站

202：槽模塗覆機

204：溶液

206：槽模塗覆機邊緣

208：真空輔助器件

210：塗覆總成

212：密封元件

214：底塗輥

(21)申請案號：098116628

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B05C1/08 (2006.01)** **B05C5/02 (2006.01)**
B05D1/26 (2006.01) **B05D1/28 (2006.01)**

(30)優先權：2008/05/19 美國 61/054,306

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
 美國

(72)發明人：梁 查爾斯 D LANG, CHARLES D. (US)；費克羅斯 泰咪 珍妮 FAIRCLOTH,
 TAMI JANENE (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 36 頁

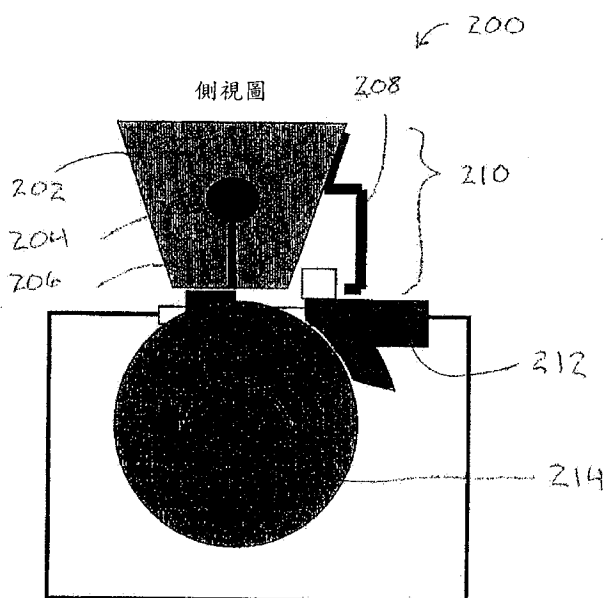
(54)名稱

用於溶液塗覆薄層之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD FOR SOLUTION COATING THIN LAYERS

(57)摘要

本發明係關於用於在電子器件基板上溶液塗覆層之裝置及方法。槽模塗覆機與真空輔助器件結合用於底塗站、塗覆站及清潔站中，以製造具有優於競爭技術之性能優點的薄層。



200：底塗站

202：槽模塗覆機

204：溶液

206：槽模塗覆機邊緣

208：真空輔助器件

210：塗覆總成

212：密封元件

214：底塗輥

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明概言之係關於製造電子器件之方法。具體而言，本發明係關於用於使用槽模塗覆機及真空輔助器件來溶液塗覆層之方法及裝置。

【先前技術】

電子器件中日益使用活性有機分子。該等活性有機分子具有包含電致發光之電子或電輻射性質。納入有機活性材料之電子器件可用於將電能轉化為輻射且可包含發光二極體、發光二極體顯示器、或二極體雷射。

通常使用以下兩種方法來製造有機發光二極體(「OLED」)顯示器：真空沈積及溶液處理。(後者包含可用於自流體施加層之所有形式，例如真溶液或懸浮液。)真空沈積設備通常投資成本極高，且材料利用率差(運行成本高)，故較佳使用溶液處理，尤其對於大面積顯示器而言。

用於沈積有機活性層之液體方法包含可控制基板上層厚度之許多技術。該等技術中的一些包含自調節方法來控制厚度，其包含旋轉塗覆、棒塗覆、浸漬塗覆、輥塗覆、凹板塗覆或印刷、微影或柔性版印刷、絲網塗覆或印刷等。該等技術中之其他技術試圖使用受控沈積技術來控制沈積厚度，其包含噴墨印刷、噴霧塗覆、噴嘴塗覆、槽模塗覆、幕式塗覆、棒或斜板式塗覆等。

自調節技術存在許多缺點。通常將塗覆OLED顯示器時

所用之流體施加至具有以下形貌之表面上：電極、接觸墊、薄膜電晶體、由光蝕劑形成之像素井、陰極分離器結構等。藉由自調節技術所沈積之濕層之均勻性端視塗覆間隙及所得壓力分佈而定，故基板形貌之變化可導致濕塗覆厚度發生不期望之變化。自調節技術通常導致運行成本較高，此乃因提供至基板之流體並非全部皆得以沈積。一些流體在流體浴(例如，浸漬塗覆)或塗施器(例如，輥或凹板塗覆)中循環，或被浪費掉(例如，旋轉塗覆)。溶劑自循環流體中蒸發掉，從而需要加以調節以維持過程穩定。浪費之材料、及循環及調節用之材料可使成本增加。

受控技術可提供較低之運行成本。然而，在一些情況下，下伏有機層之差的濕潤可導致厚度發生變化或甚至在有機活性層內產生空隙。有機活性層之不一致形成通常導致在器件製造過程中器件性能較差且良率較差。

業內仍然需要用於溶液沈積有機活性材料之改進方法。

【發明內容】

在受控塗覆方法中，供應至塗覆機之所有流體皆施加至基板或工件中。平均濕塗覆厚度可預先根據塗覆流體之體積流速、塗覆寬度、及基板移動經過塗施器之速度來計算。流體性質(例如，黏度、表面張力)及外力(例如，重力)可影響塗層品質，但其並不影響平均濕厚度。受控塗覆方法中尤其令人感興趣的是槽模塗覆方法，尤其在其與真空輔助器件一起使用時。

槽模塗覆具有許多變化形式，包含模本身之設計、模相

對網之定向、「捲繞」對「解捲繞」、「分片塗覆(patch coating)」對「連續塗覆」、「條帶塗覆」及產生迫使液體離開模之壓力的方法。通常認為，槽模塗覆係模「抵靠」網進行塗覆，其中模實際上藉由所塗覆液體之墊與網分離。槽模塗覆及裝置之其他論述可參見(例如)Kistler, S.F.及Schweizer, P.M., 「Liquid Film Coating,」 Chapman & Hall, 1997。

與習用槽模塗覆機方法相關之典型濕厚度值為約數十微米，且可乾燥成約數微米之最終膜。與之相比，使用有機層之槽模塗覆來製造OLED顯示器可製得約數十奈米厚之層。需要對該方法進行改進以在該薄尺寸下產生可接受之層性能。

向槽模塗覆機一側施加真空可將液體溶液保持於槽模塗覆機面與基板面之間的間隙內。此外，真空看來可抵抗與溶液相關之黏滯曳力。黏滯曳力係溶液自間隙中去除之一個因素，其可導致層之不均勻沈積且電子器件中所得差的性能。許多優點源自黏滯曳力之降低，其包含用於槽模塗覆機邊緣與基板間較大間隙之操作的較寬製程範圍。在較大間距上操作可將與在槽模塗覆機相對基板運動期間基板高度與基板上槽模塗覆機高度之不一致性相關之誤差降至最低。在較大間距上操作可允許使用較濃或黏之溶液，此可產生較薄之濕溶液層同時可降低乾燥時間。因應較低之製程敏感性可使用較高之塗覆速度，且較高通量可節約成本。在液體溶液於槽模塗覆機邊緣與基板之間形成穩定

橋之後啟動塗覆製程可達成此一優點，此乃因自間隙抽取之任何液體溶液可污染槽模塗覆機之後表面，且在後續層中形成條紋。

槽模塗覆作業包含可促進塗覆製程之許多站(包含：清潔站、底塗站、塗覆站)及可使槽模塗覆機在各個站之間移動之橫向模支撐件。此外，可使用感測系統來量測槽模塗覆機邊緣與各表面(例如底塗輥表面及基板表面)之間的距離。可使用可程式控制器來操作及調節製程。

可能用於塗覆作業中之一種順序闡述如下：

1. 將塗覆流體載入供應系統以填充槽模塗覆機。量測或推斷槽模塗覆機邊緣與底塗輥頂部切線之間的距離。
2. 將基板載入將其保持在適當位置之夾盤中。一實施例係真空系統與夾盤配合使用以防止基板成弓形。
3. 量測或推斷槽模塗覆機邊緣與欲塗覆基板之表面(亦即，背向夾盤之表面)之間的距離。通常，將塗層垂直向下施加於基板上。
4. 若需要，在清潔站中清潔槽模塗覆機。
5. 藉由抽吸溶液經過槽模塗覆機之槽且置於底塗輥上來底塗槽模塗覆機。槽模塗覆機邊緣及底塗輥頂部表面之間的間隙與槽模塗覆機邊緣及基板之間的間隙可相同或不同。底塗輥通常處於旋轉狀態以使底塗輥表面移動經過槽模塗覆機邊緣以接收塗覆溶液。通常，旋轉係沿模擬塗覆基板之方向進行。底

塗輥之表面速度與基板之塗覆速度可相同或不同。

6. 移動槽模塗覆機至起始位置以在起始間隙塗覆基板。使用液體溶液注滿塗覆間隙。在槽模塗覆機相對基板開始運動之前或期間調節塗覆間隙。
7. 塗覆基板。
8. 在期望塗覆區域末端或接近該末端處停止至槽模塗覆機中之液體溶液流。在期望塗覆區域末端或接近該末端處將槽模塗覆機自基板升高。在塗覆結束時可一起或依序調節流速及間隙以達成塗覆之清潔中斷且槽模塗覆機中沒有滴落物，同時將發生不均勻塗覆之基板量降至最低。
9. 視需要使基板在適當位置進行乾燥。
10. 自夾盤中去除經塗覆基板。將模送返清潔站。
11. 進行上述步驟2。

上述程序中使用之真空系統使用真空輔助器件(VAD)在所選站周圍產生室以提供小於一個大氣壓之壓力。VAD與槽模塗覆機之組合稱作塗覆總成。使用密封元件與塗覆總成一起來產生具有指定壓力之室。密封元件在VAD靠近但不接觸站內之表面(亦即，基板、底塗輥等)處提供受控洩漏。在清潔站中，在清潔作業期間，VAD可與槽模塗覆機保持一定距離且關閉VAD之真空，或者，VAD可離開槽模塗覆機以適應槽模塗覆機之清潔。在清潔作業後，可輸送氣體返流(空氣、氮氣等)經過VAD以去除任何殘餘清潔流體。當密封元件與塗覆機總成一起作業時，VAD之真空源

可為任一真空源，例如鼓風機、幫浦、抽空箱或可提供低於環境壓力之任一已知構件。

在底塗站內，可使用靜止表面來模仿基板，該靜止表面位於靠近底塗輥處且與塗覆總成及密封元件一起作業以向塗覆間隙兩端提供靜態壓力降同時底塗槽塗覆機模。

在一實施例中，工件包括用於有機電子器件中之基板(例如玻璃)。術語「有機電子器件」或有時僅「電子器件」意指包含一或多種有機半導體層或材料之器件。有機電子器件包含(但不限於)：(1)將電能轉化成輻射之器件(例如，發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射、或照明面板)，(2)使用電子方法檢測信號之器件(例如，光電檢測器、光導電池、光敏電阻器、光電開關、光電電晶體、光電管、紅外(「IR」)檢測器、或生物感測器)，(3)將輻射轉化成電能之器件(例如，光電伏打器件或太陽能電池)，(4)包含一或多個電子組件(其包含一或多個有機半導體層)(例如，電晶體或二極體)之器件，或項(1)至(4)中器件之任一組合。

【實施方式】

包括有機發光二極體(「OLED」)之一電子器件實例示於圖1中且展示為100。器件具有陽極層110、緩衝層120、光活性層130、及陰極層150。與陰極層150毗鄰者為可選之電子注入/轉移層140。緩衝層120與光活性層130之間係可選之電洞注入/轉移層(未圖示)。

本文所用術語「緩衝層」或「緩衝材料」意指導電或半

導電材料且在有機電子器件中可具有一或多種功能，其包含(但不限於)平面化下伏層、電荷轉移及/或電荷注入特徵、清除諸如氧或金屬離子等雜質、及其他有利於或可改進該有機電子器件性能之態樣。緩衝材料可為聚合物、寡聚物或小分子，且可呈溶液、分散液、懸浮液、乳液、膠體混合物或其他組合物之形式。當術語「電洞轉移」適用於層、材料、部件或結構時，其意指該層、材料、部件或結構有利於正電荷相對有效地且以較小電荷損失穿過該層、材料、部件或結構厚度之遷移。當術語「電子轉移」適用於層、材料、部件或結構時，其意指可促進或有利於負電荷遷移穿過此層、材料、部件或結構而進入另一層、材料、部件或結構之此一層、材料、部件或結構。當術語「電洞注入」適用於層、材料、部件或結構時，其意指該層、材料、部件或結構有利於正電荷相對有效地且以較小電荷損失穿過該層、材料、部件或結構厚度之注入及遷移。當術語「電子注入」適用於層、材料、部件或結構時，其意指該層、材料、部件或結構有利於負電荷相對有效地且以較小電荷損失穿過該層、材料、部件或結構厚度之注入及遷移。

該器件可包含毗鄰陽極層110或陰極層150之支撐件或基板(未圖示)。在大多數情況下，支撐件毗鄰陽極層110。支撐件可為撓性的或剛性的、有機的或無機的。通常，可使用玻璃或撓性有機膜作為支撐件。陽極層110為與陰極層150相比可更有效地注入電洞之電極。陽極可包含含有金

屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合氧化物之材料。適宜材料包含第2族元素(亦即, Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第11族元素、第4、5及6族元素、及第8-10族過渡元素之混合氧化物。若陽極層110可透光, 則可使用第12、13及14族元素之混合氧化物, 例如銦-錫氧化物。本文所用片語「混合氧化物」係指具有選自第2族元素或第12、13或14族元素之兩種或更多種不同陽離子之氧化物。用於陽極層110之材料的一些非限制性具體實例包含(但不限於)銦-錫氧化物(「ITO」)、鋁-錫氧化物、金、銀、銅及鎳。陽極亦可包括有機材料, 例如聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯。全文採用IUPAC編號系統, 其中週期表中的各族自左向右編號為1至18(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第81版, 2000)。

在一實施例中, 緩衝層120包括電洞轉移材料。用於層120之電洞轉移材料之實例已由Y. Wang匯總於(例如)Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology(第四版, 第18卷, 第837-860頁, 1996)中。可使用電洞轉移分子及聚合物二者。通常使用之電洞轉移分子包含(但不限於): 4,4',4"-叁(N,N-二苯基-胺基)-三苯基胺(TDATA); 4,4',4"-叁(N-3-甲基苯基-N-苯基-胺基)-三苯基胺(MTDATA); N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(TPD); 1,1-雙[(二-4-甲基苯基胺基)苯基]環己烷(TAPC); N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二胺(ETPD); 四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-

2,5-伸苯基二胺(PDA)； α -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)；對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脞(DEH)；三苯胺(TPA)；雙[4-(N,N-二乙基胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)；1,2-反-雙(9H-吡唑-9-基)環丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-四(4-甲基-苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TTB)；N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙-(苯基)聯苯胺(α -NPB)；及吡啶類化合物，例如銅酞菁。通常使用之電洞轉移聚合物包含(但不限於)聚(9,9,-二辛基-芴-共-N-(4-丁基苯基)二苯胺)、及諸如此類、聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚矽烷、聚(二氧基噻吩)、聚苯胺、及聚吡咯。亦可藉由將電洞轉移分子(例如彼等上述者)摻雜於諸如聚苯乙烯及聚碳酸酯等聚合物中來獲得電洞轉移聚合物。

光活性層130通常可為任何有機電致發光(「EL」)材料，包含(但不限於)小分子有機螢光化合物、螢光及磷光金屬錯合物、共軛聚合物、及其混合物。螢光化合物之實例包含(但不限於)芘、芴、紅螢烯、香豆素、其衍生物、及其混合物。金屬錯合物之實例包含(但不限於)金屬螯合之類卟啉化合物，例如，叁(8-羥基喹啉基)鋁(Alq3)；經環金屬化之銥及鉑電致發光化合物，例如銥與苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配位體之錯合物(如Petrov等人之美國專利第6,670,645號及公開之PCT申請案WO 03/063555及WO 2004/016710中所揭示者)、及有機金屬錯合物(例如，

公開之PCT申請案WO 03/008424、WO 03/091688及WO 03/040257中所闡述者)；及其混合物。Thompson等人在美國專利第6,303,238號中及Burrows與Thompson在公開之PCT申請案WO 00/70655及WO 01/41512中已經闡述了包括帶電主體材料及金屬錯合物之電致發光層。共軛聚合物之實例包含(但不限於)聚(伸苯基伸乙烯基)、聚芴、聚(螺二芴)、聚噻吩、聚(對-伸苯基)、其共聚物、及其混合物。

所選擇之具體材料可端視具體應用、作業期間所用電位或其他因素而定。含有電致發光有機材料之EL層130可使用多種技術(包括蒸氣沈積、溶液處理技術或熱轉移技術)中之任一種來施加。在另一實施例中，可先施加EL聚合物前體，且然後通常藉由加熱或其他外部能量源(例如，可見光或UV輻射)將其轉變為聚合物。

可選層140可具有便於電子注入/轉移且亦可用作封閉層來防止層介面反應中止兩種作用。更具體而言，層140可促進電子流動並在層130與150直接接觸之狀況下降低反應中止之可能性。用於可選層140之材料實例包含(但不限於)金屬螯合之類𠙴辛化合物，例如叁(8-羥基喹啉基)鋁(Alq3)、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(對-苯基-酚根基)鋁(III)(BAIq)及四-(8-羥基喹啉根基)鋇(IV)(ZrQ)；及唑類化合物，例如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三-丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)及1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹噁啉衍生物，例如2,3-雙(4-氟苯基)喹噁啉；菲咯啉類，例如

4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)及2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA)；及其混合物。或者，可選層140可為無機的且可包括BaO、LiF、Li₂O或諸如此類。

陰極層150係對於注入電子或負電荷載流子尤其有效之電極。陰極層150可為具有低於第一電接觸層(在此狀況下指陽極層110)之逸出功的任一金屬或非金屬。本文所用術語「較低逸出功」意指材料之逸出功不大於約4.4 eV。本文所用之「較高逸出功」意指材料之逸出功至少為約4.4 eV。

用於陰極層之材料可選自第1族鹼金屬(例如，Li、Na、K、Rb、Cs)、第2族金屬(例如，Mg、Ca、Ba或諸如此類)、第12族金屬、鑰系元素(例如，Ce、Sm、Eu或諸如此類)及錒系元素(例如，Th、U或諸如此類)。亦可使用諸如鋁、銦、釷等材料及其組合。用於陰極層150之材料之非限制性具體實例包含(但不限於)：鋇、鋰、銻、鉍、鎢、鈾、釷、鎂、鈦及其合金及組合。

在其他實施例中，有機電子器件內可存在額外層。舉例而言，位於緩衝層120與EL層130之間的層(未圖示)可有助於正電荷轉移、層間帶隙匹配、用作保護層或具有類似功能。同樣，位於EL層130與陰極層150之間的額外層(未圖示)可有助於負電荷轉移、層間帶隙匹配、用作保護層或具有類似功能。可使用此項技術中已為吾人所熟知之層。此外，任一上述層均可由兩層或更多層構成。另外，無機陽極層110、緩衝層120、EL層130及陰極層150中之一些或

全部可進行表面處理以增加電荷載流子轉移效率。每一構成層之材料之選擇可藉由對為器件提供高器件效能之目標與製造成本、製造複雜性、或其它潛在因素之間進行權衡來確定。

不同層可具有任一適宜厚度。在一實施例中，無機陽極層110通常不超過約500 nm，例如，約10-200 nm；緩衝層120通常不超過約250 nm，例如，約50-200 nm；EL層130通常不超過約100 nm，例如，約50-80 nm；可選層140通常不超過約100 nm，例如，約20-80 nm；且陰極層150通常不超過約100 nm，例如，約1-50 nm。若陽極層110或陰極層150需要透過至少部分光線，則該層之厚度不可超過約100 nm。

在有機發光二極體(OLED)中，分別自陰極150及陽極110層注入EL層130之電子及電洞在聚合物中形成帶負電荷及正電荷之極性離子。該等極性離子在外加電場之影響下發生遷移，進而與帶相反電荷之物質形成極性離子激子，並隨後發生輻射性重組。可將陽極與陰極間之通常小於約12伏特且在許多情況下不超過約5伏特之足夠電位差施加於器件。實際電位差可端視該器件在大型電子組件中之用途而定。在許多實施例中，在電子器件作業期間，陽極層110具有正偏壓，且陰極層150基本為地電位或零伏特。可將電池組或其它電源電性連接至該電子器件上作為電路之一部分，但圖1中並未示出。

圖2展示底塗站200之一實施例。槽模塗覆機202之側視

圖含有供給至槽模塗覆機202之邊緣206的溶液204。如圖所示，真空輔助器件(VAD)208毗鄰槽模塗覆機202，且槽模塗覆機202與VAD 208組合形成塗覆總成210。底塗輥214接收溶液204以提供穩定之材料網，然後實施塗覆基板步驟(未圖示)。密封元件212與塗覆總成210一起作業以幫助在槽模塗覆機202上游側提供受控氣氛。密封元件212在VAD208靠近但不接觸底塗輥214表面之處提供受控洩漏。

圖3展示塗覆站300之一實施例，其含有槽模塗覆機202、VAD 208及基板302。密封元件212(未圖示)幫助VAD 208在模槽塗覆機202之上游部分確立受控氣氛，該受控氣氛可作為真空源(未圖示)以自VAD 208中抽取空氣從而在塗覆間隙304之上游側確立減壓區域。將溶液204之液體膜306施加至基板302上且隨後將其乾燥以提供如圖1中所示之一有機層。槽形開口可使用於毯覆式沈積於基板302上或其一部分(例如，電子器件陣列)上之一或多層。在一實施例中，槽寬介於約5至80微米之間，且其長度與使用槽模塗覆機202印刷之基板或其一部分之相應尺寸基本相同或更大。此一實施例可用於沈積緩衝層、電荷阻斷層、電荷注入層、電荷轉移層、或其組合。

圖4展示清潔站400之一實施例，其含有槽模塗覆機202、VAD 208、密封元件212及溶劑噴霧402以去除槽模塗覆機202中之任何污染物。在清潔站400中，VAD 208可與槽模塗覆機202保持在適當位置，如圖4中所示，其中在清潔作業期間將VAD 208之真空關閉。或者，VAD 208在

位於清潔站400內時可離開槽模塗覆機202(未圖示)。在清潔作業後，可輸送氣體返流(空氣、氮氣等)經過VAD208以去除任一殘餘清潔溶劑。

可使用橫向器件(未圖示)使塗覆總成210在底塗站200、塗覆站300及清潔站400之間移動。

在一未示於圖3中之實施例中，電子器件之形成方法包含將基板302置於夾盤(未圖示)上，且將層306印刷至基板302及所暴露之至少一部分夾盤上。夾盤可支撐、保持或維持基板302。基板302可藉由夾或栓、一或多個黏著膜、真空、靜電、或其任一組合保持於適當位置。

在塗覆過程中使用若干變量來改進電子器件之良率及最終性能。塗覆間隙為50-200 μm ，塗覆速度為50-200 mm/s，流速為5-600 $\mu\text{l/s}$ ，與塗覆高度之偏移為0-150 μm (設定用於形成珠滴之間隙)，延遲1為0.1-10.0(在與塗覆高度偏移處之停留時間)及延遲2為0.1-10.0(在塗覆之前為使珠滴伸展及穩定在塗覆間隙處之停留時間)。對於液體溶液204而言，固體含量為0.10-15 %，黏度為1-100厘泊，且表面張力為20-72達因/cm。

在另一實施例中，液體溶液204具有不大於50厘泊之黏度。在又一實施例中，液體溶液包含液體介質，其中該液體介質包含至少兩種溶劑。在再一實施例中，至少一種溶劑為水。

槽模塗覆機202內可存在或使用其他設備，包含流體性耦接至槽模塗覆機202上來調節任一數量組份以形成溶液

204之容器及供給管線。其他設備可包含以下設備中之任一種或多種：步進馬達、幫浦、過濾器、空氣處理設備、控制電子設備、其他電設備、機械設備、或機電總成或子總成、連接設施、或其任一組合。

在塗覆作業期間，槽模塗覆機202內之壓力可介於約10 KPa至350 KPa之間。槽模塗覆機202中溶液204之流速可介於5微升/分鐘至600微升/分鐘之間。在其他實施例中，亦可使用較高或較低壓力、較高或較低流速、或其任一組合。在閱讀說明書後，熟習此項技術者能夠調節或調整底塗及塗覆作業(分別為200及300)以達成用於特定應用之壓力及流速。

可調節塗覆站300以使得基板302與槽模塗覆機202之邊緣206之間的距離範圍更大。儘管並不知曉實際上限，但在一實施例中，基板302與邊緣206之間的距離不能超過約2.0 mm。在該等距離大於約2 mm時，來自槽模塗覆機202之液流在到達基板302之前可能既已開始發生分散。在以較小尺寸(例如，不大於50微米)作業時，該等分散現象係不可接受的。在其他實施例中，可使用其他距離，例如至少11微米，或不大於0.9 mm。在閱讀該說明書後，熟習此項技術者將明瞭，邊緣206及基板302之間可使用許多其他距離且將其加以修改以適用基板302內或其上之電子組件的特定應用及尺寸。

3. 液體組合物

塗覆站300可用於沈積各種不同材料，包含液體溶液。

以下段落僅包含某些但並非全部可用材料。在一實施例中，使用塗覆站300來形成用於電子器件內有機或無機層之一或多種材料。

塗覆站300適用於印刷液體組合物。與習用噴墨印刷機相比，塗覆站300容許使用各種操作參數及液體組合物。在一實施例中，一或多種參數可影響液體組合物之流動特性。黏度係可影響流動特性之參數。可藉由選擇液體介質、液體介質內之固體含量、液體組合物溫度、或可能存在之一或多種其他因素、或其任一組合來影響黏度。可藉由溫度來直接影響黏度(液體介質之黏度隨溫度降低而升高或隨溫度升高而降低)，或藉由改變液體組合物內之液體介質的蒸發速率(亦即，使用具有較低或較高沸點之液體介質，改變液體組合物之溫度，或其組合)來間接影響黏度。在閱讀該說明書後，熟習此項技術者應瞭解，有許多不同方法以允許在明顯較大範圍內選擇液體介質、所用液體組合物之較大範圍固體濃度、或其組合。

液體溶液204可呈溶液、分散液、乳液、或懸浮液形式。在以下各段落中給出固體材料及液體介質之非限制性實例。可根據隨後形成層之電性質或電輻射性質來選擇固體材料。可根據該說明書隨後所述之標準來選擇液體介質。

在使用塗覆站300時，液體組合物可具有大於約0.1重量%之固體而無須擔心發生堵塞。在一實施例中，固體含量介於約2.0重量%至3.0重量%之間。因此，塗覆站300可使

用與習用噴墨印刷機相比具有較高黏度或較低沸點之液體組合物。另外，塗覆站300可使用與習用噴墨印刷機相比具有較低黏度或較高沸點之液體組合物。此外，液體組合物內之液體介質在印刷前無須脫氣。舉例而言，用於分配水溶液內之導電有機材料的習用噴墨印刷機需要對水溶劑進行脫氣。然而，因塗覆站300容許更大之處理空間，故在合理操作塗覆站300時無須對液體介質進行脫氣。

使用塗覆站300印刷之有機層可包含有機活性層(例如，放射性有機活性層或輻射響應性有機活性層)、過濾層、緩衝層、電荷注入層、電荷轉移層、電荷阻斷層、或其任一組合。有機層可用作電阻器、電晶體、電容器、二極體等之一部分。

對於放射性有機活性層而言，適宜之放射性材料包含一或多種小分子材料、一或多種聚合材料、或其組合。小分子材料可包含(例如)美國專利第4,356,429號(「Tang」)、美國專利第4,539,507號(「Van Slyke」)、美國專利申請公開案第2002/0121638號(「Grushin」)、或美國專利第6,459,199號(「Kido」)中所闡述之彼等材料之任一種或多種。另外，聚合材料可包含美國專利第5,247,190號(「Friend」)、美國專利第5,408,109號(「Heeger」)、或美國專利第5,317,169號(「Nakano」)中所闡述之彼等材料之任一種或多種。一實例性材料係半導體性共軛聚合物。此一聚合物之實例包含聚(對伸苯基伸乙烯基)(PPV)、PPV共聚物、聚芴、聚伸苯基、聚乙炔、聚烷基噻吩、聚(n-乙烯

基咔唑)(PVK)、或諸如此類。在一特定實施例中，無任何客體材料之放射性活性層可發射藍光。

對於輻射響應性有機活性層而言，適宜之輻射響應性材料可包含共軛聚合物或電致發光材料。此一材料包含(例如)共軛聚合物或電致發光材料及光致發光材料。具體實例包含聚(2-甲氧基,5-(2-乙基-己氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基)(「MEH-PPV」)或具有CN-PPV之MEH-PPV複合物。

對於電洞注入層、電洞轉移層、電子阻斷層、或其任一組合而言，適宜之材料包含聚苯胺(「PANI」)、聚(3,4-伸乙基二氧噻吩)(「PEDOT」)、聚吡咯、有機電荷轉移化合物(例如四硫富瓦烯四氫基喹諾二甲烷(「TTF-TCQN」))、如Kido中所述之電洞轉移材料、或其任一組合。

對於電子注入層、電子轉移層、電洞阻斷層、或其任一組合而言，適宜之材料包含金屬螯合之類𬞟辛化合物(例如，Alq₃或雙(2-甲基-8-喹啉根基)4-苯基苯酚鋁(III)(「BALq」))；基於菲咯啉之化合物(例如，2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(「DDPA」)或9,10-二苯基蒽(「DPA」))；唑類化合物(例如，2-第三-丁基苯基-5-聯苯-1,3,4-噁二唑(「PBD」)或3-(4-聯苯)-4-苯基-5-(4-第三-丁基苯基)-1,2,4-三唑(「TAZ」))；如Kido中所述之電子轉移材料；二苯基蒽衍生物；二萘基蒽衍生物；4,4'-雙(2,2-二苯基-乙烯-1-基)-聯苯(「DPVBI」)；9,10-二-β-萘基蒽；9,10-二-(萘基)蒽；9,10-二-(2-萘基)蒽(「ADN」)；4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(「CBP」)；9,10-雙-[4-(2,2-二苯基乙烯

基)-苯基]-蒽(「BDPVPA」); 蒽、N-芳基苯并咪唑(例如「TPBI」); 1,4-雙[2-(9-乙基-3-吡啶基)伸乙烯基]苯; 4,4'-雙[2-(9-乙基-3-吡啶基)伸乙烯基]-1,1'-聯苯; 9,10-雙[2,2-(9,9-伸芴基)伸乙烯基]蒽; 1,4-雙[2,2-(9,9-伸芴基)伸乙烯基]苯; 4,4'-雙[2,2-(9,9-伸芴基)伸乙烯基]-1,1'-聯苯; 芴, 取代芴; 四-第三-丁基芴(「TBPe」); 雙(3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基)-(2-羧基吡啶基)銦III(「F(Ir)Pic」); 芴, 取代芴; 苯乙烯胺; 氟化伸苯基; 氧化唑; 1,8-萘二甲醯亞胺; 聚喹啉; PPV內之一或多種碳奈米管; 或其任一組合。

對於電子組件(例如電阻器、電晶體、電容器等)而言, 有機層可包含噻吩(例如, 聚噻吩、聚(烷基噻吩)、烷基噻吩、雙(二噻吩並噻吩)、烷基雙噻吩蒽(alkylanthradithiophene)等)、聚乙炔、并五苯、酞菁、或其任一組合中之一或多種。

有機染料之實例包含4-二氟基亞甲基-2-甲基-6-(對-二甲基胺基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)、香豆素、芴、芴、紅螢烯、其衍生物、或其任一組合。

有機金屬材料之實例包含包括一或多個配位於至少一種金屬上之官能團的功能化聚合物。所涵蓋使用之實例性官能團包含羧酸、羧酸鹽、磺酸基團、磺酸鹽、具有OH部分之基團、胺、亞胺、二亞胺、N-氧化物、膦、氧化膦、β-二羰基、或其任一組合。所涵蓋使用之實例性金屬包含鈾系金屬(例如, Eu、Tb)、第7族金屬(例如, Re)、第8族

金屬(例如, Ru、Os)、第9族金屬(例如, Rh、Ir)、第10族金屬(例如, Pd、Pt)、第11族金屬(例如, Au)、第12族金屬(例如, Zn)、第13族金屬(例如, Al)、或其任一組合。此一有機金屬材料包含金屬螯合之類𬝒辛化合物, 例如叁(8-羥基喹啉基)鋁(Alq_3); 經環金屬化之銥或鉑電致發光化合物, 例如, 如公開之PCT申請案WO 02/02714中所揭示之銥與苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配位體之錯合物, (例如)公開申請案美國專利第2001/0019782號、歐洲專利第1191612號、WO 02/15645、WO 02/31896、及歐洲專利第1191614號中所闡述之有機金屬錯合物; 或其任一混合物。

共軛聚合物之實例包含聚(伸苯基伸乙烯基)、聚芴、聚(螺二芴)、其共聚物、或其任一組合。

選擇液體介質亦係可達成液體組合物之一或多個適宜特性之重要因素。在選擇液體介質時須考慮之因素包含(例如)所得溶液、乳液、懸浮液、或分散液之黏度、聚合材料之分子量、固體負載、液體介質類型、液體介質之沸點、下伏基板之溫度、接收客體材料之有機層的厚度、或其任一組合

在一些實施例中, 液體介質包含至少一種溶劑。實例性有機溶劑包含鹵化溶劑、形成膠體之聚合酸、烴溶劑、芳香烴溶劑、醚溶劑、環醚溶劑、醇溶劑、二醇溶劑、二醇醚溶劑、酯或二酯溶劑、二醇醚酯溶劑、酮溶劑、腈溶劑、亞砒溶劑、醯胺溶劑、或其任一組合。

實例性鹵化溶劑包含四氯化碳、二氯甲烷、氯仿、四氯乙烯、氯苯、雙(2-氯乙基)醚、氯甲基乙基醚、氯甲基甲基醚、2-氯乙基乙基醚、2-氯乙基丙基醚、2-氯乙基甲基醚、或其任一組合。

實例性形成膠體之聚合酸包含氟化磺酸(例如，氟化烷基磺酸，例如全氟化乙烯磺酸)或其任一組合

實例性烴溶劑包含戊烷、己烷、環己烷、庚烷、辛烷、十氫化萘、石油醚、石油英、或其任一組合。

實例性芳香烴溶劑包含苯、萘、甲苯、二甲苯、乙苯、枯烯(異丙基苯)、1,3,5-三甲基苯(三甲苯)、甲乙苯、丁基苯、傘花烴(異丙基甲苯)、二乙苯、異-丁基苯、四甲基苯、第二-丁基苯、第三-丁基苯、苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、或其任一組合。

實例性醚溶劑包含二乙醚、乙基丙基醚、二丙醚、二異丙醚、二丁醚、甲基第三-丁基醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、苄基甲基醚、異色烷、2-苯基乙基甲基醚、正-丁基乙基醚、1,2-二乙氧基乙烷、第二-丁基醚、二異丁醚、乙基正-丙基醚、乙基異丙基醚、正-己基甲基醚、正-丁基甲基醚、甲基正-丙基醚、或其任一組合。

實例性環醚溶劑包含四氫呋喃、二噁烷、四氫吡喃、4-甲基-1,3-二噁烷、4-苯基-1,3-二噁烷、1,3-二氧戊環、2-甲基-1,3-二氧戊環、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、2,5-二甲氧基四氫呋喃、2,5-二甲氧基-2,5-二氫呋喃、或其任一組合。

實例性醇溶劑包含甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇(亦即，異-丁醇)、2-甲基-2-丙醇(亦即，第三-丁醇)、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2,2-二甲基-1-丙醇、1-己醇、環戊醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、3-己醇、2-己醇、4-甲基-2-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基丁醇、2,4-二甲基-3-戊醇、3-庚醇、4-庚醇、2-庚醇、1-庚醇、2-乙基-1-己醇、2,6-二甲基-4-庚醇、2-甲基環己醇、3-甲基環己醇、4-甲基環己醇、或其任一組合。

亦可使用二醇醚溶劑。實例性二醇醚溶劑包含1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丁醇、乙二醇單異丙醚、1-乙氧基-2-丙醇、3-甲氧基-1-丁醇、乙二醇單異丁醚、乙二醇單-正-丁基醚、3-甲氧基-3-甲基丁醇、乙二醇單-第三-丁基醚、丙二醇單甲醚(PGME)、二丙二醇單甲醚(DPGME)、或其任一組合。

實例性二醇溶劑包含乙二醇、丙二醇、或其任一組合。

實例性二醇醚酯溶劑包含丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)。

實例性酮溶劑包含丙酮、甲基乙基酮、甲基異-丁基酮、環己酮、異丙基甲基酮、2-戊酮、3-戊酮、3-己酮、二異丙酮、2-己酮、環戊酮、4-庚酮、異-戊基甲基酮、3-庚酮、2-庚酮、4-甲氧基-4-甲基-2-戊酮、5-甲基-3-庚酮、2-甲基環己酮、二異丁基酮、5-甲基-2-辛酮、3-甲基環己酮、2-環己烯-1-酮、4-甲基環己酮、環庚酮、4-第三-丁基環己酮、異佛爾酮、苄基丙酮、或其任一組合。

實例性腈溶劑包含乙腈、丙烯腈、三氯乙腈、丙腈、三甲基乙腈、異丁腈、正-丁腈、甲氧基乙腈、2-甲基丁腈、異戊腈、正-戊腈、正-己腈、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、3,3'-氧二丙腈、正-庚腈、乙醇腈、苄腈、仲乙基氰醇、琥珀腈、丙酮氰醇、3-正-丁氧基丙腈、或其任一組合。

實例性亞砷溶劑包含二甲基亞砷、二-正-丁基亞砷、四亞甲基亞砷、甲基苯基亞砷、或其任一組合。

實例性醯胺溶劑包含二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、丙烯醯胺、2-乙醯乙醇胺、N,N-二甲基-間-甲苯甲醯胺、三氯乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基十二醯胺、 ϵ -己內醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-第三-丁基甲醯胺、甲醯胺、棕櫚醯胺、N-丁醯胺、N,N-二甲基乙醯基乙醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲醯乙胺、乙醯胺、N,N-二異丙基甲醯胺、1-甲醯基六氫吡啶、N-甲基甲醯胺、或其任一組合。

所涵蓋之冠醚包含可用於幫助減少作為本發明所處理組合之一部分之環氧化合物起始材料中之氯化物含量的任一種或多種冠醚。實例性冠醚包含苯并-15-冠-5；苯并-18-冠-6；12-冠-4；15-冠-5；18-冠-6；環己烷并-15-冠-5；4',4''(5'')-二第三-丁基二苯并-18-冠-6；4',4''(5'')-二第三-丁基二環己烷并-18-冠-6；二環己烷并-18-冠-6；二環己烷并-24-冠-8；4'-胺基苯并-15-冠-5；4'-胺基苯并-18-冠-6；2-(胺基甲基)-15-冠-5；2-(胺基甲基)-18-冠-6；4'-胺基-5'-

硝基苯并-15-冠-5；1-氮雜-12-冠-4；1-氮雜-15-冠-5；1-氮雜-18-冠-6；苯并-12-冠-4；苯并-15-冠-5；苯并-18-冠-6；庚二酸雙((苯并-15-冠-5)-15-基甲基)酯；4-溴苯并-18-冠-6；(+)-(18-冠-6)-2,3,11,12-四-羧酸；二苯并-18-冠-6；二苯并-24-冠-8；二苯并-30-冠-10；ar-ar'-二-第三-丁基二苯并-18-冠-6；4'-甲醯苯并-15-冠-5；2-(羥甲基)-12-冠-4；2-(羥甲基)-15-冠-5；2-(羥甲基)-18-冠-6；4'-硝基苯并-15-冠-5；聚-[(二苯并-18-冠-6)-共-甲醛]；1,1-二甲基甲矽-11-冠-4；1,1-二甲基甲矽-14-冠-5；1,1-二甲基甲矽-17-冠-5；1,4,8,11-四-吡環四癸烷；1,4,10,13-四噻-7,16-二氮雜環十八烷；吡吩；或其任一組合。

在另一實施例中，液體介質包含水。可將與水不溶性形成膠體之聚合酸複合之導電聚合物沈積至基板上並用作電荷轉移層。

上文闡述了許多不同類液體介質(例如，鹵化溶劑、烴溶劑、芳香烴溶劑、水等)。亦可使用不同種類中多於一種液體介質之混合物。

液體組合物亦可包含惰性材料，例如黏合劑材料、填充劑材料、或其組合。對於液體組合物而言，惰性材料並不顯著影響由至少一部分液體組合物形成或接收其之層的電子、放射、或輻射響應性質。

應瞭解，本發明為清楚起見而闡述於分開實施例上下文中之某些特徵亦可在單一實施例中組合提供。反之，為簡便起見闡述於單一實施例上下文中之本發明各特徵亦可單

獨或以任何子組合提供。另外，當以範圍形式闡述數值時其包含此範圍之每一及各個數值。

【圖式簡單說明】

圖1係電子器件之圖解；

圖2係本發明底塗站之一實施例的圖解；

圖3係本發明塗覆站之一實施例的圖解；及

圖4係本發明清潔站之一實施例的圖解。

【主要元件符號說明】

100	電子器件
110	陽極層
120	緩衝層
130	光活性層
140	電子注入/轉移層
150	陰極層
200	底塗站
202	槽模塗覆機
204	溶液
206	槽模塗覆機邊緣
208	真空輔助器件
210	塗覆總成
212	密封元件
214	底塗輥
300	塗覆站
302	基板

304	塗覆間隙
306	液體膜
400	清潔站
402	溶劑噴霧

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98116628

※ 申請日： 98- 5 19

※IPC 分類： B05C 1/08 (2006.01)

B05C 5/02 (2006.01)

B05D 1/26 (2006.01)

B05D 1/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於溶液塗覆薄層之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD FOR SOLUTION COATING THIN
LAYERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於用於在電子器件基板上溶液塗覆層之裝置及方法。槽模塗覆機與真空輔助器件結合用於底塗站、塗覆站及清潔站中，以製造具有優於競爭技術之性能優點的薄層。

三、英文發明摘要：

An apparatus and method for solution coating layers onto a substrate of an electronic device. A slot die coater in conjunction with a vacuum assist device is used in priming, coating and cleaning stations to produce thin layers having performance advantages over competing technologies.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於溶液塗覆基板之裝置，該裝置包括：
槽模塗覆機；
真空輔助器件；及
密封元件，其中該真空輔助器件位於該槽模塗覆機之上游部分以形成塗覆機總成，且該等密封元件與該塗覆機總成相關聯。
2. 如請求項1之裝置，其進一步包括：
清潔站；及
底塗站，其中該塗覆機總成可以可拆卸地附裝至該清潔站及該底塗站。
3. 如請求項1之裝置，其中該槽模塗覆機之槽寬度介於50 μm 與80 μm 之間。
4. 如請求項1之裝置，其中該槽模塗覆機之邊緣與該基板之間的距離介於50 μm 與200 μm 之間。
5. 一種用於溶液塗覆基板之方法，該方法包括：
將該溶液載入槽模塗覆機中，該槽模塗覆機位於毗鄰真空輔助器件處以形成塗覆機總成；
確立該槽模塗覆機邊緣與底塗輥頂部表面之間之第一距離；
將該基板載入夾盤中；
確立該槽模塗覆機邊緣與該基板頂部表面之間之第二距離；
藉由將該溶液自該槽模塗覆機輸送至該底塗輥上來對

該槽模塗覆機實施底塗；

將該槽模塗覆機定位在該基板上方之該第二距離處；

使用來自該槽模塗覆機之該溶液塗覆該基板；及

終止至該基板之溶液流。

6. 如請求項5之方法，其進一步包括：

自該夾盤移除經塗覆之基板；及

使該塗覆總成移動至清潔站。

7. 如請求項5之方法，其進一步包括：

在該塗覆步驟期間於該基板周圍提供受控之真空環境，其中密封元件與該塗覆機總成一起作業以提供該受控之真空環境。

8. 如請求項5之方法，其中該溶液之至少一組份為極性溶劑。

9. 如請求項8之方法，其中該極性溶劑係水。

10. 如請求項9之方法，其中該溶液係固體含量大於0.1%之懸浮液。

八、圖式：

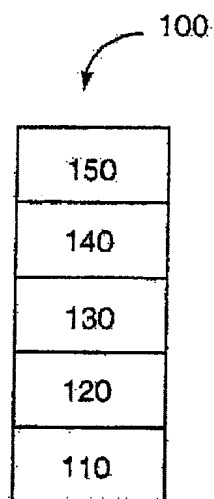
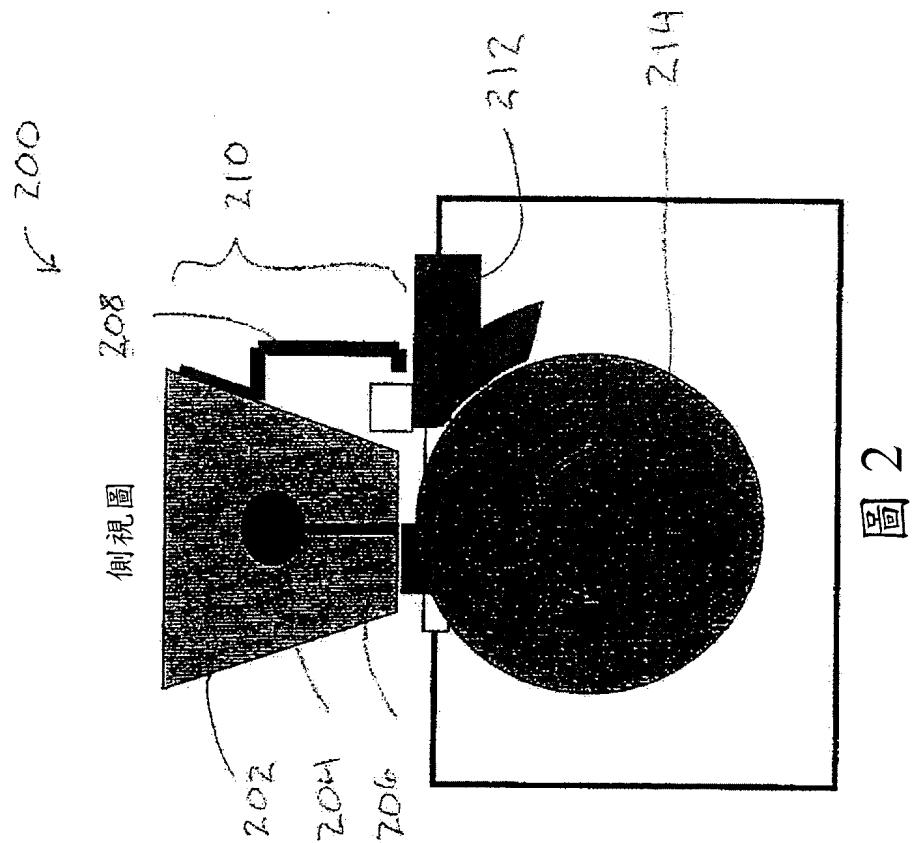


圖 1



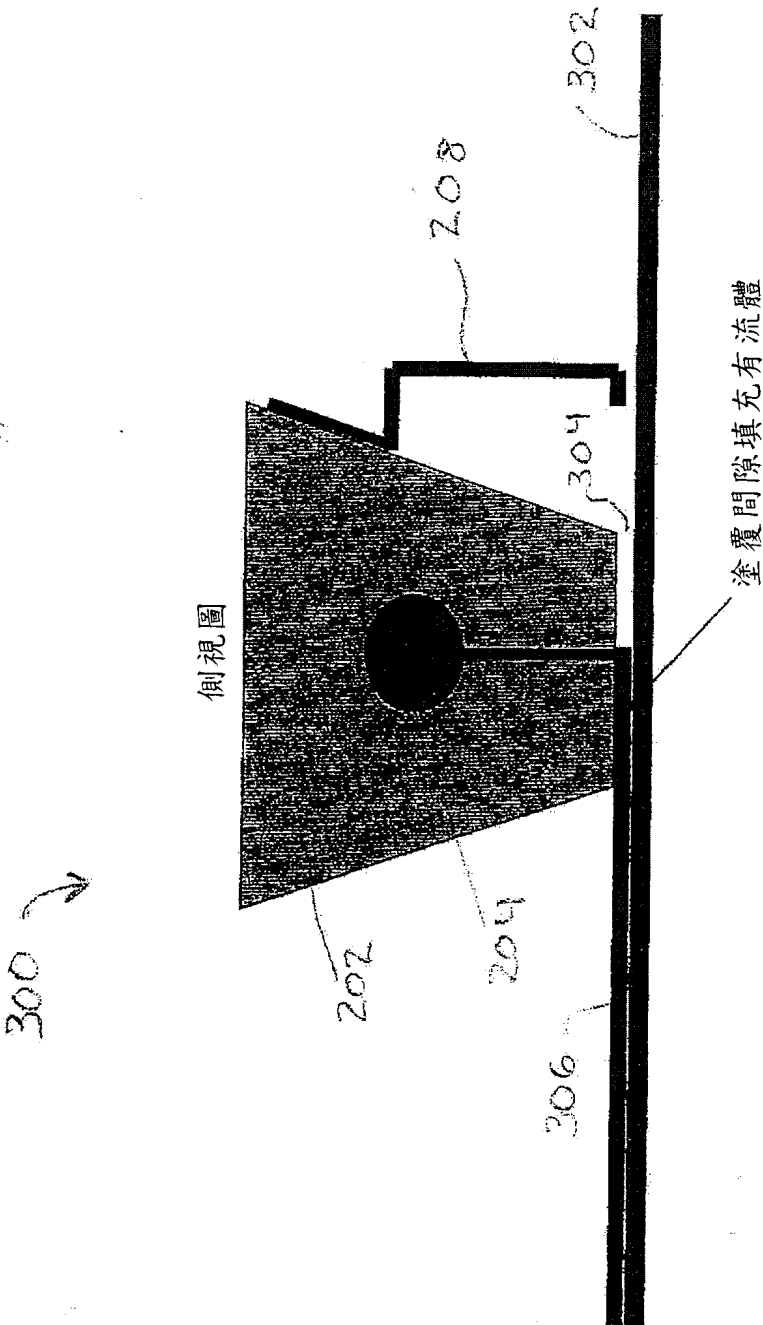


圖 3

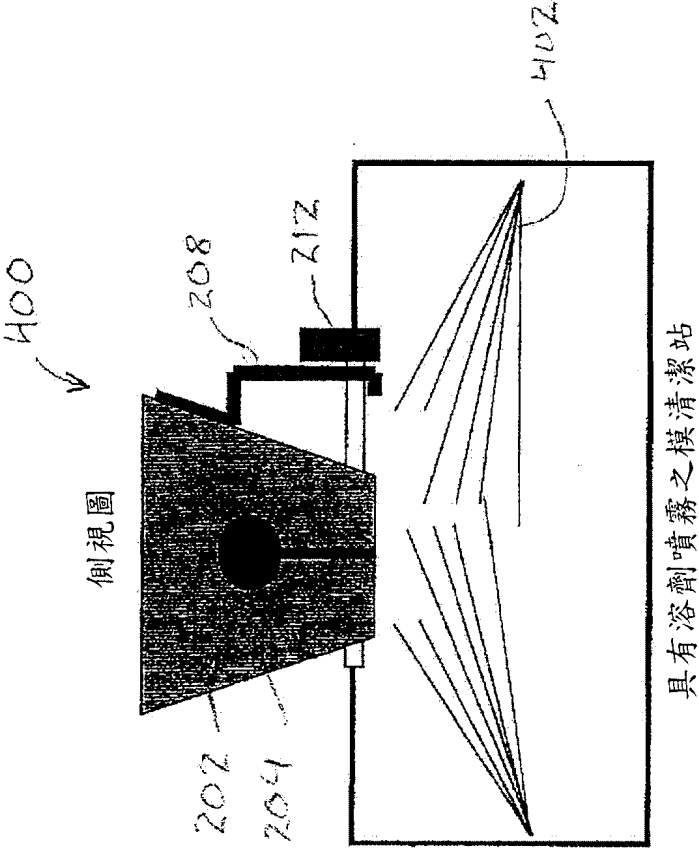


圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200	底塗站
202	槽模塗覆機
204	溶液
206	槽模塗覆機邊緣
208	真空輔助器件
210	塗覆總成
212	密封元件
214	底塗輥

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)