

(21)申請案號：099106797

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : *H01L51/56 (2006.01)* *H05B33/22 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/09 美國 61/158,464

(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：雀斯特菲爾德 瑞德 約翰 CHESTERFIELD, REID JOHN (US)；巴特勒 賈斯汀 BUTLER, JUSTIN (US)；聖 保羅 安東尼 SANT, PAUL ANTHONY (CA)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 37 頁

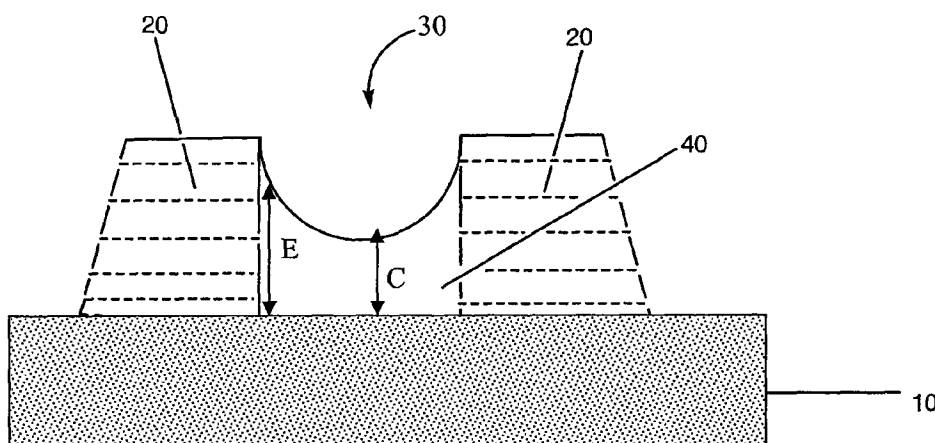
(54)名稱

形成電活性層之方法

PROCESS FOR FORMING AN ELECTROACTIVE LAYER

(57)摘要

提供一種形成電活性材料層的方法。該方法包括：將含有電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沉積於工作件上以形成濕層；將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空室中；以及在一調控溫度於-25°C至 80°C的範圍下以及一施加真空於  $10^{-6}$ Torr 至 1,000Torr 的範圍中，處理該濕層歷時 1 至 100 分鐘之期間。



10：基底

20：圍阻結構

30：開口

40：電活性膜

C：經乾燥之電活性膜處

E：經乾燥之電活性膜處

(21)申請案號：099106797

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : *H01L51/56 (2006.01)* *H05B33/22 (2006.01)*

(30)優先權：2009/03/09 美國 61/158,464

(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：雀斯特菲爾德 瑞德 約翰 CHESTERFIELD, REID JOHN (US)；巴特勒 賈斯汀 BUTLER, JUSTIN (US)；聖 保羅 安東尼 SANT, PAUL ANTHONY (CA)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 37 頁

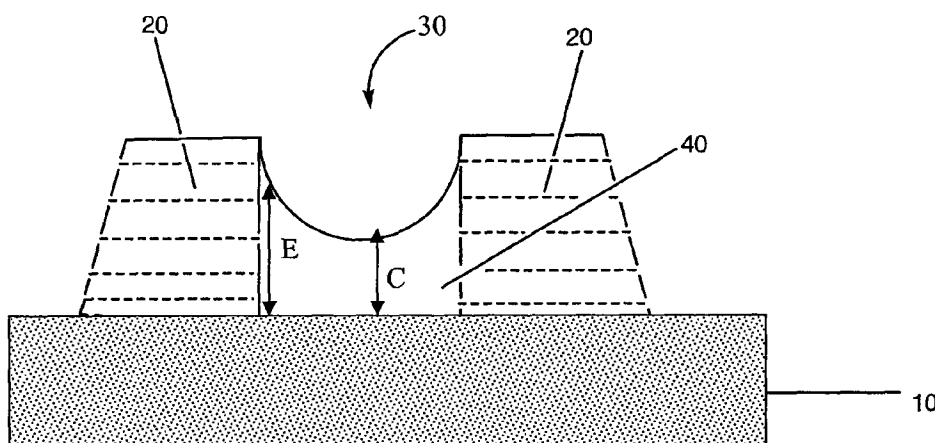
(54)名稱

形成電活性層之方法

PROCESS FOR FORMING AN ELECTROACTIVE LAYER

(57)摘要

提供一種形成電活性材料層的方法。該方法包括：將含有電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沉積於工作件上以形成濕層；將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空室中；以及在一調控溫度於-25°C至 80°C的範圍下以及一施加真空於  $10^{-6}$ Torr 至 1,000Torr 的範圍中，處理該濕層歷時 1 至 100 分鐘之期間。



10：基底

20：圍阻結構

30：開口

40：電活性膜

C：經乾燥之電活性膜處

E：經乾燥之電活性膜處

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本揭露一般係關於一種形成電活性層之方法。本揭露進一步係關於具有藉此方法所製成之至少一電活性層之電子裝置。

本專利申請案依據35 U.S.C. § 119(e)主張於2009年3月9日所提出之臨時專利申請案第61/158,464號之優先權，其以引用方式全文併入本說明書中。

### 【先前技術】

電子裝置可包括液晶顯示器(「LCD」)、有機發光二極體(OLED)顯示器、薄膜電晶體(TFT)陣列、太陽能電池等。可使用溶液沉積技術製造電子裝置。製造電子裝置之一種方法係藉由印刷(例如，噴墨印刷、連續印刷等)於基板沉積有機層。於印刷方法中，欲印刷之液體組成物以有機溶劑、水性溶劑或組合溶劑，而包含有機材料於溶液、分散液、乳化液或懸浮液中。印刷後，將該等溶劑蒸發且殘留該有機材料以形成用於電子裝置之有機層。

對於產生具有改良效能之裝置的沉積方法仍有持續之需求。

### 【發明內容】

本發明提供一種用於真空乾燥之方法。該方法包括：

將包括一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沉積至一工作件上，以形成一濕層；

將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空

室中；

在一調控溫度於 $-25^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的範圍下以及一施加真空於 $10^{-6}$  Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該濕層歷時1至100分鐘的期間。

亦提供一種用於形成電活性層之方法。該方法包含下列步驟：

提供具有至少一活性區域之工作件；

將包括電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沉積至該工作件之活性區域，以形成一濕層；

將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空室中；

在一調控溫度於 $-25^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的範圍下以及一施加真空於 $10^{-6}$  Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該工作件上之濕層歷時1至100分鐘之第一期間，以形成部分乾燥層；

將該部分乾燥層加熱至超過 $100^{\circ}\text{C}$ 的溫度並歷時1至50分鐘的第二期間，以形成乾燥層，

其中該乾燥層於該活性區域具有實質平坦的圖案。

前述一般性描述及以下詳細描述僅為例示性及說明性的，且對隨附申請專利範圍所定義之本發明不具限制性。

### 【實施方式】

上述所描述之各種態樣與實施例僅為例示性且非限制性。在閱讀本說明書後，熟習此項技術者瞭解在不偏離本發明之範疇下，亦可能有其他態樣與實施例。

根據下述之詳細說明與申請專利範圍，將使任何一個或

多個實施例的其他特徵及益處更加彰顯。實施方式首先說明術語之定義與闡明，接著說明真空乾燥、電活性層、電子裝置以及最後說明實例。

## 1. 術語的定義和闡明

在提出下述實施例之細節前，先對某些術語加以定義或闡明。

術語「開口率」意指像素中，可用於發光或回應輻射之面積與該像素之總面積的比例。

術語「電荷傳輸」，當用於指稱層、材料、構件或結構時，意指該層、材料、構件或結構，以相對有效性與小的電荷損失而有助於該電荷移動通過該層、材料、構件或結構之厚度。「電洞傳輸」意指正電荷之電荷傳輸。「電子傳輸」意指負電荷之電荷傳輸。雖然發光材料亦可以具有某些電荷傳輸特性，但是術語「電荷傳輸層、材料、構件或結構」並不意欲包括主要功能為發光之的層、材料、構件或結構。

當術語「電活性」指稱層或材料時，係意指電性地有助於裝置操作之層或材料。活性材料之實例包括但不限於傳導、注入、傳輸或阻擋電荷之材料，其中該電荷可為電子或電洞，或當接受輻射時會發射輻射或顯現電子-電洞對之濃度變化的材料。非活性材料之實例包括，但不限於，平坦化材料、絕緣材料與環境障壁(environmental barrier)材料。

術語「電子裝置」係意指電路、電子組件或其任何組合

之集合，當加以適當電性連結且供應合適電壓時，集體性地實施功能。電子裝置可為包括一系統或為系統之一部分。電子裝置之實例包括但不限於顯示器、感應器陣列、電腦系統、航空電子系統、汽車、行動電話、其他消費性或工業性電子產品或其任何組合。

術語「客體材料」係意指位於包含主體材料之層內的材料，與不存有此種材料之層的電子特性或輻射發射、接收或濾波之波長相比，該材料改變該層之電子特性或輻射發射、接收或濾波的目標波長。

術語「電洞注入」當用於指稱層、材料、構件或結構時，意指緊鄰於陽極且有助於電極功能之電傳導性或半導體性的材料、層、構件或結構。

術語「主體材料」係意指通常為層之形式的材料，其可添加或不添加客體材料。該主體材料可具有或不具有電子特性，或發射、接收或濾波輻射的能力。

術語「層」及術語「膜」可替換地使用，且係指被覆於所欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與完整裝置一樣大或與特定功能區域如實際視覺顯示一樣小，或者與單一次像素一樣小。

術語「液體組成物」係意指材料，其溶解於液體介質中以形成溶液、分散於液體介質中以形成分散液、或懸浮於液體介質中以形成懸浮液或乳化液。

術語「液體介質」係意指於溶液、分散液、懸浮液或乳化液中之液體術語「液體介質」係使用於不論是否存在一

種或多種溶劑，而因此液體介質係使用作為該術語之單數形或複數形(亦即液體介質)。

術語「像素」係意指陣列之最小完整的重複單元。術語「次像素」係意指像素之一部分，其僅構成像素之一部分但非像素之全部。於全彩顯示器中，全彩像素可包括具有主要顏色在紅色、綠色與藍色光譜區之三個次像素。單色顯示器可包含像素但無次像素。感應器陣列可包含像素，其可包含或不包含次像素。

術語「工作件」係意指於製程序列之任何特定點的基板。應注意該基板於製程序列中可不顯著改變，然而該工作件於該製程序列中卻會顯著改變。例如，於製程序列的起始，該基板與工作件係為相同。於層形成於該基板上後，該基板並未改變，但此時該工作件包含該基板與該層。

如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋非排他性的包括。例如，含有元件清單的製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上所列出的這些元件而已，而是可以包括未明確列出但卻是該製程、方法、製品或裝置所固有的其他元件。此外，除非另有明確之相反陳述，否則「或」係指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任一者即滿足條件A或B的情況：A是真(或存在的)且B是偽(或不存在的)，A是偽(或不存在的)且B是真(或存在的)，以及A和B都是真(或存在的)。

再者，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件和組件。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明範疇提供一般性的意義。除非明顯地另指他意，這種描述應被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也同時包括複數。

對應於元素週期表中之行的族編號使用如 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 第81版(2000-2001)中記載之「新符號」慣用語。

除非另有定義，本文所用之所有技術與科學術語均與本發明所屬技術領域具有一般知識者所通常理解的意義相同。儘管類似或同等於本文所述內容之方法或材料可用於本發明之實施例的實施或測試，但合適的方法與材料仍如下所述。除非引用特定段落，否則本文所述之所有公開案、專利申請案、專利以及其他參考文獻均以引用方式全文併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而不意欲為限制拘束。

在本文未描述之範圍內，許多關於特定材料、加工行為 (processing act) 及電路的細節係習知的，且可在有機發光二極體顯示器、光偵測器、光伏打及半導體構件技術領域的教科書及其他來源中找到。

## 2. 真空乾燥

在將材料乾燥以形成膜之步驟中，重要為該真空室不為溶劑所飽和，若為溶劑飽和的情況下則不會再有進一步的乾燥發生。對於具有低沸點與高蒸氣壓的溶劑而言，於此

步驟中該溶劑可輕易藉由機械真空幫浦來移除。然而，在某些實施例中，該溶劑之至少一種成分具有100°C或更高的沸點以及小於 $10^{-2}$  Torr的室溫蒸氣壓。典型的機械真空幫浦無法連續移除此類溶劑。

對於低蒸氣壓溶劑之一方案係使用大的、經加熱壁真空室以及使用惰性氣體吹洗，以移除該溶劑且防止溶劑累積於真空室中。該室相對於欲乾燥部分必須夠大，以使所有溶劑釋出至該室容積與壁中。於部件之間，施用惰性氣體吹洗如用氮氣，以由該室中吹出該溶劑且將該溶劑吹入位於該室之外的補集器中。然而，此方案對於較大部件並不實用，例如商業型G4與其以上者。G4尺寸可依製造者有所變化，而一般在950 mm乘720 mm的範圍中。所需尺寸之加熱室目前非為市售可得且於設計與建造上將非常昂貴。再者，該氮沖出步驟會導致不可接受之長TACT時間。

在一實施例中，用於真空乾燥之方法包括：

將包括膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沉積至工作件上，以形成濕層；

將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空室中；

在一調控溫度於-25°C至80°C的範圍下以及一施加真空於 $10^{-6}$  Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該濕層歷時1-100分鐘的期間。

該膜形成材料之性質將取決於所形成層之所欲應用。該

材料可為小分子材料或聚合性材料。該材料可為活性或惰性。可將該材料藉由此方法依需要部分或完全乾燥。該溶劑為膜形成材料可溶解或分散於其中者，且可沉積以形成膜。該溶劑的選擇取決於該所使用的膜形成材料。

吸附性材料一般為微多孔性固體，其能吸收溶劑蒸氣。吸附性固體材料之實例包括但不限於活性碳、沸石及高度多孔性基板。活性碳或沸石可存在於惰性基質中。高度多孔性基板可由有機、陶瓷或金屬材料所製成。金屬材料之實例包括但不限於銅、鎳、鋁與不鏽鋼。該等基板提供用於OLED顯示器之無顆粒加工。此外，該等基板具有可調的孔尺寸以及大範圍的可利用表面積。該等基板可重複再生。此點對於陶瓷與金屬基板特別正確，但對於有機基板亦可為正確。再生一般涉及於分離的真空烘箱中加熱至夠高的溫度，以將吸附於該多孔性結構中之溶劑移除。該多孔性基板之形狀與間隔可經選擇以調整乾燥速率與均勻性，進而得到改良之乾燥膜均勻性。

### 3. 電活性層

當藉由液相沉積製程形成層時，該經乾燥之膜於整個膜區域通常不具有均勻的厚度。此可為基板之表面不均勻性、邊緣效應、整個濕膜之蒸發速率差異等所引起。在某些實施例中，電活性材料係藉由液相沉積製程施用至具有物理圍阻(physical containment)結構之工作件，常指稱為孔(well)結構。該經乾燥之膜可具有不均勻的厚度，如圖1所示。可具有額外層之基板10，具有如20所示之圍阻結構

而定義開口30。該經乾燥之電活性膜係如40所示。該膜之厚度係於垂直該基板平面的方向測量。可見在E處的厚度係顯著大於在C處的厚度。該電活性層之厚度不均勻性對於裝置效能可具有不良影響。於OLEDs中，光發射層之不均勻厚度可引起不理想之效果例如顏色變異、低效率與低壽命。

本文進一步揭露用於形成電活性材料層之方法。該方法包括下述步驟，依序為：

提供具有至少一活性區域之工作件；

將包括電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沉積至該工作件之活性區域，以形成濕層；

將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空室中；

在一調控溫度於 $-25^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的範圍下以及一施加真空於 $10^{-6}$  Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該工作件上的濕層歷時1至100分鐘的期間，以形成部分乾燥層；

將該部分乾燥層加熱至超過 $100^{\circ}\text{C}$ 的溫度並歷時1至50分鐘的第二期間，以形成乾燥層，

其中該乾燥層於該活性區域具有實質平坦的圖案。

術語「實質平坦」意指該層於90%之該層區域中，具有不大於 $\pm 15\%$ 的厚度變異。在某些實施例中，該厚度變異於90%之該層區域中係不大於 $\pm 10\%$ 。具有實質平坦圖案之電活性層示於圖2。如圖1所示，基板10具有如20所示之圍阻結構而定義開口30。該沉積之電活性膜在乾燥後係如

40所示。該膜具有實質平坦圖案，而在E'處之厚度僅稍微大於在C'處之厚度。

該工作件包括基板與任何所欲之中介層。在某些實施例中，該工作件為於其上具有圖案化陽極層之TFT基板。在某些實施例中，該工作件額外具有液體圍阻結構。在某些實施例中，該工作件額外具有第一電活性層，以及根據本文所述方法沉積於該第一電活性層上之第二電活性層。

該工作件具有至少一活性區域。該活性區域為該裝置之功能區域。在某些實施例中，該工作件具有複數個活性區域。在某些實施例中，該活性區域對應至像素或次像素單元。

該電活性材料係由液體組成物沉積至該工作件上以形成濕層。可使用任何液體介質，只要該電活性材料可分散於其中以形成實質均質之溶液、分散液、乳化液或懸浮液。可使用水性、半水性與非水性之液體介質。所使用之實際液體介質取決於所使用之電活性材料。

在某些實施例中，該電活性材料為電洞注入材料。在某些實施例中，該電活性材料為電洞傳輸材料。在某些實施例中，該電活性材料為主體材料與光活性客體材料之組合。

可使用任何液體沉積技術，包括連續與不連續技術。連續沉積技術包括但不限於旋轉塗布、凹版塗布、簾式塗布、浸漬塗布、狹縫模具塗布、噴灑塗布與連續噴嘴塗布。不連續沉積技術包括但不限於噴墨印刷、凹印印刷及

網版印刷。在某些實施例中，該沉積技術係選自由噴墨印刷與連續噴嘴塗布所組成之群組。

該液體組成物係至少沉積於該工作件之活性區域的第一部分。在某些實施例中，該電活性材料為電洞注入材料或電洞傳輸材料，且係沉積於該工作件之所有活性區域。在某些實施例中，該液體組成物包括相關於第一顏色之光活性材料，且係沉積於活性區域之第一組別。第二液體組成物包括相關於第二顏色之第二光活性材料，然後係沉積於活性區域之第二組別。第三液體組成物包括相關於第三顏色之第三光活性材料，然後係沉積於活性區域之第三組別。

然後將該濕層予以部分乾燥。由此其意指移除該液體介質之實質部分而非全部。在某些實施例中，移除多於75重量%之液體介質；在某些實施例中，移除多於85重量%。在某些實施例中，移除少於99重量%之液體介質；在某些實施例中，移除少於95重量%。此部分乾燥步驟係於經調控之溫度、真空壓力與時間的條件下實施。

該溫度、壓力與時間之實際條件取決於液體介質之組成以及液體與基板及井材料之交互作用。合適的溫度與壓力條件係經選擇以平衡乾燥速率(經由蒸氣壓與移除速率)與基板/液體交互作用。該液體介質之表面張力與黏度調控該基板上的濕性，且於選擇用於乾燥之合適溫度與壓力時必須予以考慮。

在某些實施例中，該液體介質包括至少二種液體成分，

且至少一成分具有大於100°C的沸點。在某些實施例中，該部分乾燥步驟係發生於20°C至80°C的溫度範圍、 $10^{-2}$  Torr至10 Torr的壓力範圍且歷時5至25分鐘的時間。在某些實施例中，該部分乾燥步驟係發生於30°C至60°C的溫度範圍、 $10^{-2}$  Torr至1 Torr的壓力範圍且歷時5至15分鐘的時間。

在某些實施例中，該液體介質包括一種或多種液體成分，其各者具有低於150°C的沸點；在某些實施例中，低於120°C。在某些實施例中，該部分乾燥步驟發生於-25°C至10°C的溫度範圍、1至1000 Torr的壓力範圍且歷時5至25分鐘的時間。在某些實施例中，該部分乾燥步驟係發生於10°C至0°C的溫度範圍、10 Torr至100 Torr的壓力範圍且歷時5至15分鐘的時間。

然後將該工作件加熱至超過100°C的溫度且歷時1至50分鐘之第二期間。在某些實施例中，溫度在110°C至150°C的範圍且加熱時間為10至30分鐘的範圍。

在某些實施例中，該液體組成物包括光活性材料，以及相關於第一、第二與第三顏色之三種不同組成物，其係沉積於活性區域之第一、第二與第三組別。於此情況中，該部分乾燥與加熱步驟可於各顏色沉積後進行。或者，可沉積該三種不同顏色，然後進行該部分乾燥與加熱步驟。在某些實施例中，單一乾燥步驟對於製造方法係更為實用。

#### 4. 電子裝置

所提供之電子裝置具有至少一活性區域，該活性區域包

括陽極、陰極以及介於其間之至少一電活性層，其中該電活性層係藉由液體沉積而形成且於該活性區域具有實質平坦的圖案。

可使用於本文所述方法之裝置包括有機電子裝置。術語「有機電子裝置」或有時僅稱為「電子裝置」意指包含一種或多種有機半導體層或材料之裝置。有機電子裝置包括但不限於：(1)轉換電能為輻射之裝置(例如發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射或照明板)，(2)利用電子程序偵測訊號之裝置(例如光偵檢器、光導電池、光敏電阻器、光控開關、光電晶體、光管、紅外線(IR)偵測器或生物感測器)，(3)轉換輻射為電能之裝置(例如光伏裝置或太陽能電池)與(4)包含一個或多個電子組件(其包含一個或多個有機半導體層)之裝置(例如電晶體或二極體)或項次(1)至(4)之裝置的任何組合。

如圖3所示，裝置100之一實施例具有陽極層110、光活性層140與陰極層160。術語「光活性」意指顯現電致發光或光敏性之任何材料。亦顯示三種視需要之層：電洞注入層120；電洞傳輸層130；以及電子注入/傳輸層150。陰極與陽極之至少一者為具光穿透性以使光可通過電極。

該裝置可包含支持體或基板(未顯示)，其可緊鄰於該陽極層110或該陰極層160。最常見的是，該支持體係緊鄰於該陽極層110。支持體可為撓性或剛性，有機或無機。支持體材料之實例包括但不限於玻璃、陶瓷、金屬與塑膠膜。

陽極層 110 相較於該陰極層 160，係為對於注入電洞為更有效之電極。因此，該陽極相較於該陰極具有較高之功函數。該陽極可包括含有金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合氧化物之材料。合適材料包括第 2 族元素(亦即 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第 11 族元素、第 4、5 與 6 族元素以及第 8 至 10 族過渡元素之混合氧化物。若陽極層 110 需為具光穿透性，可使用第 12、13 與 14 族元素之混合氧化物，例如銦錫氧化物。如使用於本文，詞語「混合氧化物」意指具有兩種或多種不同陽離子之氧化物，該陽離子係選自第 2 族元素或第 12、13 或 14 族元素。某些用於陽極層 110 之材料的非限制性具體例包括但不限於銦錫氧化物(「ITO」)、銦鋅氧化物(「IZO」)、鋁錫氧化物(「ATO」)、金、銀、銅與鎳。

在某些實施例中，於該陽極上有液體圍阻圖案(未顯示)。術語「液體圍阻圖案」意指主要功能作為當一液體流經該工作件時，將其侷限或導引至一範圍或區域內之圖案。該液體圍阻圖案可為物理圍阻結構或化學圍阻層。物理圍阻結構可包括陰極間隔件或孔結構。術語「化學圍阻層」意指一圖案化層，其藉由表面能量效應而非物理障壁結構，來圍阻或限制一液體材料之散布。當術語「受圍阻」當指稱層時，意指該層無顯著散布於其所沉積區域之外。術語「表面能量」意指由材料產生表面之單元區域所需之能量。表面能量之特性為，具有特定表面能量之液體材料不會沾濕具有較低表面能量之表面。

該電洞注入層 120 可使用聚合性材料如聚苯胺(PANI)或聚伸乙二氧基噻吩(PEDOT)形成，其通常摻雜以質子酸。該質子酸可以是例如聚苯乙烯磺酸(poly(styrenesulfonic acid))、聚(2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸)(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid))等。該電洞注入層 120 可包括電荷傳輸化合物等，例如例如，酞菁銅(copper phthalocyanine)與四硫富瓦烯-四氰對醌二甲烷系統(tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane system, TTF-TCNQ)。在某些實施例中，該電洞注入層 120 係由傳導聚合物與膠體形成聚合酸之分散液所製成。該等材料已經揭示於例如公開之美國專利申請案第 2004-0102577、2004-0127637 與 2005/205860 號。

在某些實施例中，存在視需要的電洞傳輸層 130。介於陽極層 110 與光活性層 140。在某些實施例中，視需要的電洞傳輸層係存在於緩衝層 120 與光活性層 140 之間。電洞傳輸材料之實例已總結於例如 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang。可使用電洞傳輸分子及聚合物兩者。通常使用之電洞傳輸分子包括但不限於：4,4',4''-參(N,N-二苯基-胺基)-三苯基胺(TDATA)；4,4',4''-參(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'-聯苯基]-4,4'-二胺(TPD)；1,1-雙[(二-4-甲苯基胺基)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)聯苯基]-4,4'-二胺

(ETPD)；肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯二胺(PDA)； $\alpha$ -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)；對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脒(DEH)；三苯基胺(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'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺(TTB)；N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙-(苯基)聯苯胺( $\alpha$ -NPB)；以及紫質(porphyrinic)化合物如銅酞青。一般使用的電洞傳輸聚合物包括但不限於聚乙烯吡唑(polyvinylcarbazole)、(苯基甲基)聚矽烷((phenylmethyl)polysilane)、聚(二氧噻吩)(poly(dioxythiophenes))、聚苯胺(polyanilines)以及聚吡咯(polypyrroles)。亦可藉由摻雜如上所述之電洞傳輸分子至聚合物如聚苯乙烯及聚碳酸酯之中以獲得電洞傳輸聚合物。

取決於該裝置的應用，該光活性層140可藉由外加電壓激發而為發光層(例如在發光二極體或發光電化學電池中)，在有或無外加偏壓的情況下，回應於輻射能量且產生信號之材料層(例如作為光偵測器)。在一實施例中，該光活性材料為有機電致發光(「EL」)材料。任何EL材料皆可使用於該裝置中，包括但不限於小分子有機螢光化合物、螢光與磷光金屬錯合物、共軛聚合物與其混合物。螢光化合物之實例包含但不限於芘、芴、紅螢烯、香豆素、蔥、噻二唑、其衍生物與其混合物。金屬化合物之實例包

括但不限於金屬螯合類𪔐辛(oxinoid)化合物，如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(Alq3)；環金屬化銦與鉑電致發光化合物，如銦與苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配體之錯合物，如同揭示於Petrov等人之美國專利第6,670,645號及已公開之PCT申請案第WO 03/063555與WO 2004/016710號，以及有機金屬錯合物如同揭示於已公開之PCT申請案第WO 03/008424、WO 03/091688與WO 03/040257號，及其混合物。電致發光發射材料包含電荷攜帶主體材料與金屬錯合物，此已經於Thompson等人之美國專利第6,303,238號與Burrows與Thompson之已公開PCT申請案第WO 00/70655與WO 01/41512號中述及。共軛聚合物之實例包含但不限於聚(伸苯基伸乙烯)、聚萘、聚(螺二萘)、聚噻吩、聚(對-伸苯基)、其共聚物與其混合物。

視需要之層150可作用為有助於電子注入/傳輸兩者，且亦可作為於層界面預防中止反應之圍阻層。更具體地，層150可促進電子移動率與降低中止反應的可能性，如果層140與160直接接觸則中止反應可能發生。用於視需要之層150的材料之實例包括但不限於金屬螯合類𪔐辛(oxinoid)化合物，包括金屬喹啉配位基衍生物如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(AlQ)、雙(2-甲基-8-喹啉配位基)(對-苯基酚配位基)鋁(BAlq)、肆-(8-羥基喹啉配位基)鈦(HfQ)以及肆-(8-羥基喹啉配位基)鋯(ZrQ)；肆(8-羥基喹啉配位基)鋯(ZrQ)；唑化合物如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-𪔐二唑(PBD)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三

唑(TAZ)與1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹啉衍生物如2,3-雙(4-氟苯基)喹啉；啡啉衍生物如9,10-二苯基啡啉(DPA)與2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(DDPA)；與其任一者或多者之組合。或者，視需要之層150可為無機的且包括BaO、LiF、Li<sub>2</sub>O、CsF及類似者。在某些實施例中，存在兩種電子傳輸/注入層。第一有機電子傳輸層係存在緊鄰於該光活性層，以及第二無機電子注入層係存在緊鄰於該陰極。

該陰極層160為特別有效於注入電子或負電荷載體之電極。該陰極層160可為具有較該陽極層110為低之功函數之任何金屬或非金屬。

用於該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或類似者)、第12族金屬、鑰系(例如Ce、Sm、Eu或類似者)、以及鈷系(例如Th、U類似者)。可使用材料例如鋁、銦、鈮以及其組合。用於該陰極層160之特定非限制性材料實例包括但不限於鋇、鋰、銻、鉍、鎢、銻、鈮、鎂、鈦與其合金與其組合物。

該裝置中之其他層在考慮該等層所能發揮之功能的情況下，可用任何已知有用於該等層之任何材料製成。

在某些實施例中，封裝層(未顯示)係沉積於該接觸層160上，以預防不欲之成分(例如水與氧氣)進入該裝置100。該等成分對於有機層140可造成有害之影響。在一實施例中，該封裝層為障壁層或膜。在一實施例中，該封裝

層為玻璃蓋。

雖未描繪出，但應了解該裝置100可包括額外層。可使用為此項技術領域所習知之其他層或不同層。此外，上述層之任一者可包括兩或多種次層或可形成層合結構。或者，陽極層110、緩衝層120、電洞傳輸層130、電子傳輸層150、陰極層160與其他層可為經處理的，特別是經表面處理的，以增加電荷載體傳輸效能或該裝置之其他物理性能。各成分層之材料選擇，較佳地係藉由平衡下述目標而決定，即在考量裝置可操作壽命下提供高裝置效能、生產時間與複雜度因素以及為此項技術領域具有通常知識者所理解之考量。應理解的是對於此項技術領域中具有通常知識者而言，決定最適組成、成分組態與組成性質係為常規工作。

於某些情況中，該陽極110與陰極160可藉由一化學或物理氣相沉積方法而形成。在某些實施例中，該陽極層將予以圖案化且該陰極將為整體連續層。

在某些實施例中，該電子傳輸/注入層亦可藉由化學或物理氣相沉積方法而形成。

在某些實施例中，至少該光活性層係藉由本文所述之液相沉積方法所形成。

在某些實施例中，該電洞注入與電洞傳輸層係藉由本文所述之液相沉積方法所形成。

在一實施例中，該不同層具有下述範圍的厚度：陽極110為500 Å至5000 Å，在一實施例中為1000 Å至2000 Å；

視需要之緩衝層 120 為 50 Å 至 2000 Å，在一實施例中為 200 Å 至 1000 Å；視需要之電洞傳輸層 130 為 50 Å 至 2000 Å，在一實施例中為 100 Å 至 1000 Å；光活性層 140 為 10 Å 至 2000 Å，在一實施例中為 100 Å 至 1000 Å；視需要之電子傳輸層 150 為 50 Å 至 2000 Å，在一實施例中為 100 Å 至 1000 Å；陰極 160 為 200 Å 至 10000 Å，在一實施例中為 300 Å 至 5000 Å。於裝置中之電子-電洞重組帶的位置以及因此該裝置之發光光譜，可受到各層之相對厚度的影響。因此，該電子傳輸層之厚度應選擇為使該電子-電洞重組帶係在該發光層中。所欲之層厚比率係取決於所使用之材料的確切性質。

在操作中，來自合適之電力供應器(未顯示)係外加電壓至裝置 100。電流因而通過裝置 100 之層。電子進入該光活性層而釋放光子。在某些稱為主動基質 OLED 顯示器之 OLEDs 中，個別像素可獨立地藉由電流通過而激發。在某些稱為被動基質 OLED 顯示器之 OLEDs 中，個別像素可於電接觸層之列與欄的交界處激發。

雖然在本發明之實施或測試中可使用相似或等同於在此所述者之方法及材料，但是合適方法及材料係描述於後。本文中所述之所有出版物、專利申請案、專利以及其他參考文獻之皆以引用方式全文併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而不意欲為限制拘束。

應理解，揭示上述與下述之不同實施例內容(為清楚說明起見)的本發明某些特徵，也可組合而提供於單一實施

例中。相反地，揭示於單一實施例內容中(為簡潔起見)之本發明種特徵，亦可分別提供或提供於任何次組合中。此外，範圍內描述的相關數值包括所述範圍內的各個及每個值。

### 實例

在下面實例中進一步描述在此所述之概念，該等實例沒有限制在申請專利範圍所述之本發明的範圍。

#### 實例 1

此實例說明於乾燥步驟中使用吸附性固體製造用於具有實質平坦圖案之 OLED 應用之電活性薄膜。使用下述材料：

銦錫氧化物(ITO)：180 nm

緩衝層=緩衝液 1 (20 nm)，其為電傳導性聚合物與聚合性氟化磺酸之水性分散液。該等材料已描述於例如公開之美國專利申請案第 US 2004/0102577、US 2004/0127637 與 US 2005/0205860 號。

電洞傳輸層=HT-1 (20 nm)，其為含芳基胺之聚合物

光活性層=13：1 主體 H1：摻雜物 E1 (40 nm)。主體 H1 為芳基-蒽衍生物。E1 為芳基胺化合物。該等材料已揭示於例如美國公開專利申請案第 US 2006/0033421 號。

電子傳輸層=MQ (10 nm)，其為金屬喹啉配位基衍生物

陰極=LiF/Al (0.5/100 nm)

OLED 裝置係藉由組合溶液加工與熱蒸發技術而製造。使用來自 Thin Film Devices 公司之經圖案化銦錫氧化物

(ITO)塗布的玻璃基板。該ITO基板係以塗布有ITO之Corning 1737玻璃為基礎，該ITO具有50 ohms/square片電阻值與80%光穿透性。使用標準光微影製程於該ITO基板上製造孔圖案。該孔係藉由32微米寬度而予以定義。

於裝置即將開始製造前，將該經清潔、圖案化之基板使用UV臭氧處理10分鐘。冷卻後立即將緩衝液1之水性分散液旋轉塗布於該ITO表面且加熱以移除溶劑。冷卻後，該基板係以電洞傳輸材料溶液予以旋轉塗布，然後加熱以移除溶劑。化學圍阻層係如描述於已公開美國專利申請案第2007/0205409號之方法予以形成。該圖案定義一表面能量孔，以圍阻噴嘴印刷光活性油墨。該表面能量孔為52微米寬。

發射層溶液係藉由將如上述之主體與摻雜物溶解於有機溶劑介質中而形成，如公開之PCT申請案第WO 2007/145979號所述者。

以發光層溶液噴嘴印刷該基板，且使用真空系統予以真空乾燥。印刷之後立即將該板置入真空室中並置於基板上，該真空室係持溫於20°C且抽氣至500 mTorr。於施用真空期間且在500 mTorr時，使該基板保持在距離一板約1 cm的位置，該板係由高表面積活性碳所製成並固定在塑膠外罩中。然後將該板在熱板上於140°C烘烤30分鐘。

薄膜厚度與圖案的測量係使用具有低力頭之KLA-Tencor P-15探針輪廓儀(stylus profilometer)。經印刷之光活性層厚度與圖案係藉由以下方式測量，即將經印刷的線減去位

置極為接近之未印刷的線。此技術使底層之圖案差異不影響該發射層。圖4顯示具有開口率=0.89之印刷光活性層的圖案。

#### 比較例 A

OLED裝置係使用與實例1相同的材料製造。該裝置係使用與實例1相同步驟製造，除了印刷後之乾燥步驟。在該基板以發射層溶液予以噴嘴印刷後，立即將該板置於熱板在140℃下歷時30分鐘。

膜厚度與圖案測量係如同實例1之方式進行。圖5顯示具有開口率=0.42之印刷光活性層的圖案。

應留意的是，並非上文一般性描述或實例中所述之動作都是必要的，特定動作之一部分可能並非需要的，並且除了所描述之動作外，可進一步執行一或多個其他動作。此外，所列動作之次序不必然是執行該等步驟之次序。

在上述說明中，已描述關於特定實施例之概念。然而，該項技藝之一般技術人士中之理解在不脫離下面申請專利範圍所述之本發明的範疇下可進行各種修訂和變更。因此，應將本說明書與圖示視為說明性而非限制性之觀念，且意欲將所有這類修改涵括於本發明之範疇中。

前文已針對特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案加以闡述。然而，不可將效益、優點、問題解決方案以及任何可使這些效益、優點或問題解決方案更為突顯的特徵解讀為是任何或所有專利申請範圍之關鍵、必需或必要特徵。

應當理解，為了清楚說明起見而在本文分開之實施例內容中所述的某些特徵，亦可以組合之方式於單獨實施例中加以提供。相反地，為了簡明起見而僅揭示於單一實施例內容中之各種特徵，亦可分別提供或以任何次組合的方式提供。此外，範圍內描述的相關數值包括所述範圍內的各個及每個值。

### 【圖式簡單說明】

實施例係說明於所附圖式中，以增進本文中所呈現之理論的理解。

圖1包括經乾燥電活性膜之示意圖，該膜具有不均勻的膜厚度；

圖2包括經乾燥電活性膜之示意圖，該膜具有實質平坦之圖案；

圖3包括例示性電子裝置之示意圖；

圖4包括實例1之層厚度圖；

圖5包括比較例A之層厚度圖；及

熟習此項技術者應瞭解圖式中之物件係為達成簡單及清楚之目的而繪示，未必按比例繪製。例如，該等圖式中之某些物件的尺寸相對於其他物件可能有所放大，以有助於對實施例的瞭解。

### 【主要元件符號說明】

- |    |      |
|----|------|
| 10 | 基底   |
| 20 | 圍阻結構 |
| 30 | 開口   |

|     |           |
|-----|-----------|
| 40  | 電活性膜      |
| 100 | 裝置        |
| 110 | 陽極層       |
| 120 | 電洞注入層     |
| 120 | 緩衝層       |
| 130 | 電洞傳輸層     |
| 140 | 光活性層      |
| 150 | 電子注入/傳輸層  |
| 160 | 陰極層       |
| C   | 經乾燥之電活性膜處 |
| C'  | 經乾燥之電活性膜處 |
| E   | 經乾燥之電活性膜處 |
| E'  | 經乾燥之電活性膜處 |

# 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：99106199

※申請日：99.3.9

※IPC 分類：H01L 51/57

12006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

H05B 33/22

12006.01

用於形成電活性層之方法

PROCESS FOR FORMING AN ELECTROACTIVE LAYER

## 二、中文發明摘要：

提供一種形成電活性材料層的方法。該方法包括：將含有電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沉積於工作件上以形成濕層；將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空室中；以及在一調控溫度於-25°C至80°C的範圍下以及一施加真空於 $10^{-6}$  Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該濕層歷時1至100分鐘之期間。

## 三、英文發明摘要：

There is provided a process for forming a layer of electroactive material. The process includes: depositing a liquid composition containing an electroactive material and at least one solvent onto a workpiece to form a wet layer; placing the wet layer on the workpiece into a vacuum chamber containing solid absorptive material; and treating the wet layer at a controlled temperature in the range of -25°C to 80°C and under an applied vacuum in the range of  $10^{-6}$  Torr to 1,000 Torr for a period of 1-100 minutes.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種真空乾燥的方法，其包括下述步驟：

將包括一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沉積至一工作件上，以形成一濕層；

將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空中；以及

在一調控溫度於 $-25^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的範圍下以及一施加真空於 $10^{-6}$  Torr 至 1,000 Torr 的範圍中，處理該濕層歷時1至100分鐘之期間。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該吸附性固體材料係選自由活性碳、沸石與高度多孔性基板所組成之群組。
3. 如申請專利範圍第2項所述之方法，其中該高度多孔性基板係由選自由有機、陶瓷與金屬材料所組成之群組的材料所製成。
4. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中該金屬材料係選自由銅、鎳、鋁與不鏽鋼所組成之群組。
5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該溶劑具有一低於 $10^{-2}$  Torr 的蒸氣壓。
6. 一種用以形成電活性材料層之方法，其包括下述步驟：

提供一具有至少一活性區域之工作件；

將包括一電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沉積至該工作件之活性區域，以形成一濕層；

將該工作件上之濕層置入含有吸附性固體材料之真空

室中；

在一調控溫度於 $-25^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ 的範圍下以及一施加真空於 $10^{-6}$  Torr 至 1,000 Torr 的範圍中，處理該濕層歷時1至100分鐘之第一期間，以形成部分乾燥層；

將該部分乾燥層加熱至一超過 $100^{\circ}\text{C}$ 的溫度並歷時一1至50分鐘的第二期間，以形成一乾燥層，

其中該乾燥層於該活性區域具有一實質平坦的圖案。

7. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該乾燥層在90%之該活性區域上，具有小於 $\pm 10\%$ 的厚度變異。
8. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該液體組成物係藉由一技術而予以沉積，該技術係選自由噴墨印刷與連續噴嘴塗布所組成之群組。
9. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該工作件具有複數的活性區域。
10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中該電活性材料包括一主體材料與一對應於一第一顏色之光活性客體材料，且該液體組成物係沉積於一該活性區域之第一部分。
11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中一第二液體組成物包括一第二主體材料與一對應於一第二顏色之第二光活性客體材料，且該第二液體組成物係沉積於一該活性區域之第二部分。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中一第三液體組成物包括一第三主體材料與一對應於一第三顏色之第三光活

性客體材料，且該第三液體組成物係沉積於一該活性區域之第三部分。

13. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該吸附性固體材料係選自由活性碳、沸石與高度多孔性基板所組成之群組。
14. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中該高度多孔性基板係由選自由有機、陶瓷與金屬材料所組成之群組的材料所製成。
15. 如申請專利範圍第14項所述之方法，其中該金屬材料係選自由銅、鎳、鋁與不鏽鋼所組成之群組。
16. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該溶劑具有一低於 $10^{-2}$  Torr的蒸氣壓。
17. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該工作件上的濕層係在一溫度於20至80°C的範圍下、在一壓力於 $10^{-2}$ 至10 Torr的範圍中，予以處理歷時5至25分鐘的時間。
18. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該工作件上的濕層係在一溫度於30至60°C的範圍下、在一壓力於 $10^{-2}$ 至1 Torr的範圍中，予以處理歷時5至15分鐘的時間。
19. 如申請專利範圍第6項所述之方法，該工作件上的濕層係在一溫度於-25°至10°C的範圍下、在一壓力於1至1000 Torr的範圍中，予以處理歷時5至25分鐘的時間。
20. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該工作件上的濕層係在一溫度於-10至0°C的範圍下、在一壓力於6至100 Torr的範圍中，予以處理歷時5至15分鐘的時間。

八、圖式：

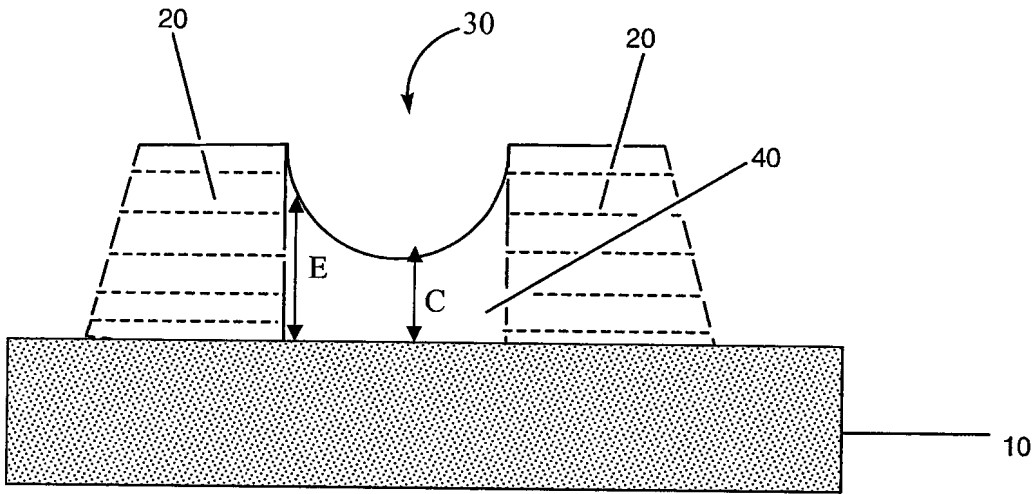


圖 1

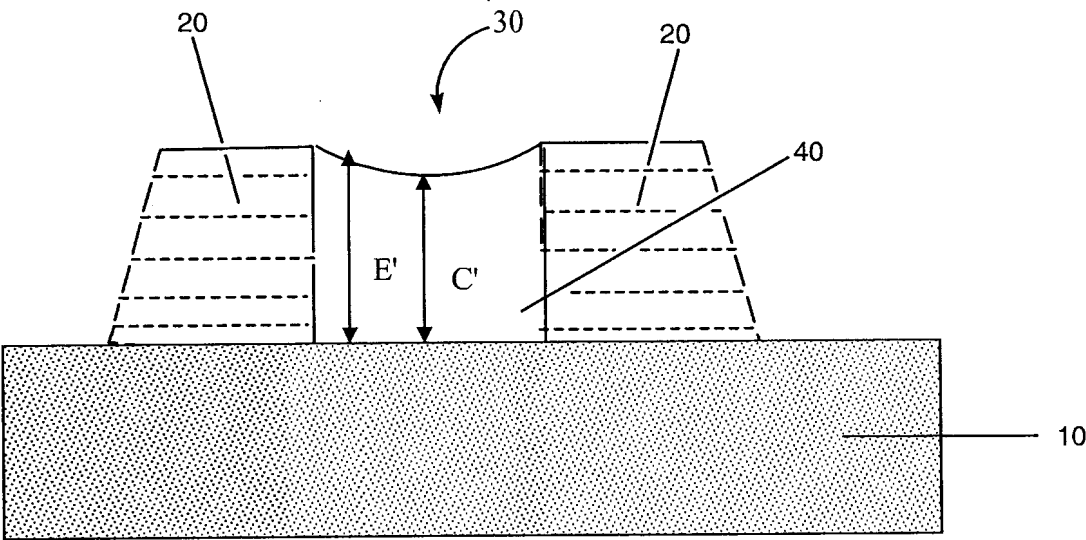


圖 2

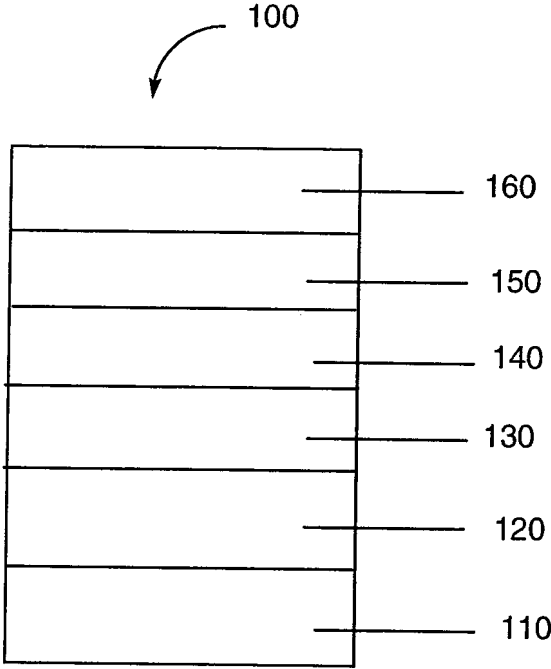


圖 3

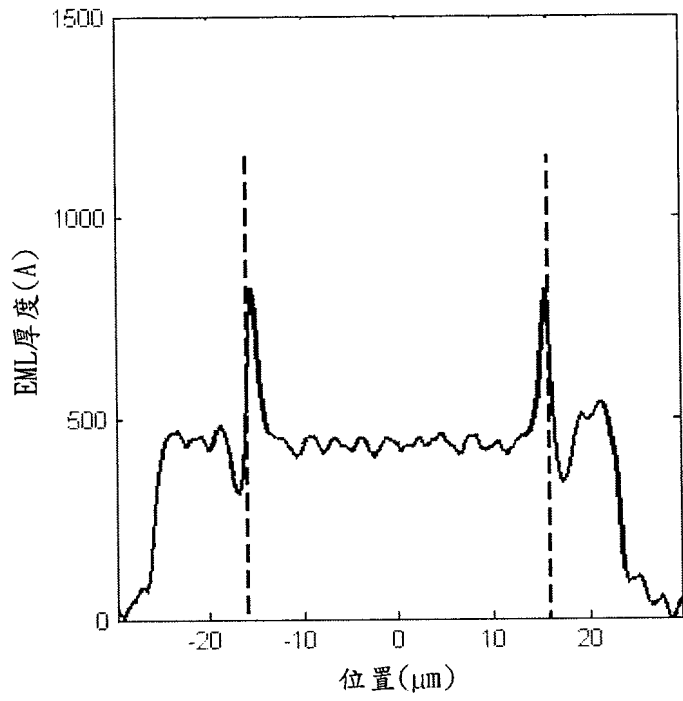


圖 4

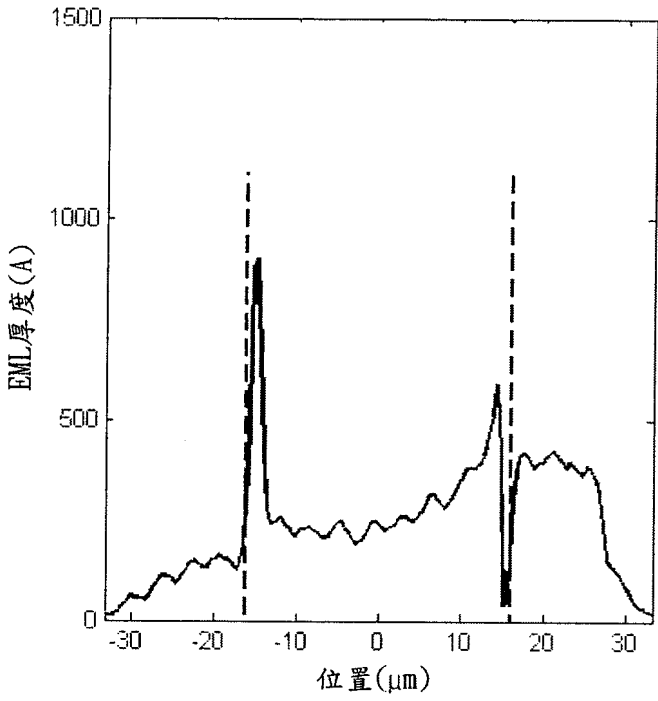


圖 5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|    |           |
|----|-----------|
| 10 | 基底        |
| 20 | 圍阻結構      |
| 30 | 開口        |
| 40 | 電活性膜      |
| C  | 經乾燥之電活性膜處 |
| E  | 經乾燥之電活性膜處 |

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)