



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201200975 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：100120846

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 15 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/30 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/17

美國

61/355,617

(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：帕克羌和 PARK, KYUNG-HO (KR)；拉杜 羅拉 莎賓那 RADU, NORA SABINA (US)；強漢森 蓋瑞 A JOHANSSON, GARY A. (US)；德拉尼 威廉 J DELANEY, WILLIAM J. (US)；菲尼摩 亞當 FENNIMORE, ADAM (US)；雷克勞斯 丹尼爾 大衛 LECLOUX, DANIEL DAVID (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 78 頁

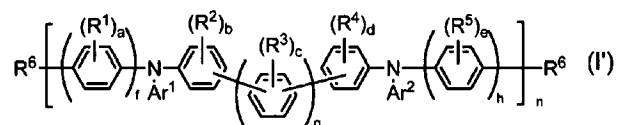
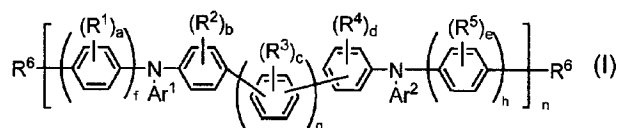
(54)名稱

製造被包含層及其製成之裝置的方法及材料

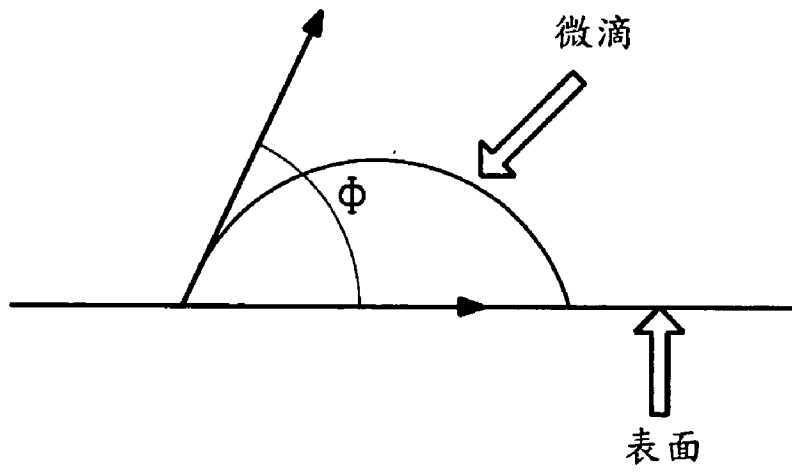
PROCESS AND MATERIALS FOR MAKING CONTAINED LAYERS AND DEVICES MADE WITH SAME

(57)摘要

所提供者為一種用於在一第一層上形成一被包含之第二層的方法，包括以下步驟：形成具有一第一表面能之該第一層；以一底塗材料處理該第一層以形成一底塗層；以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及於該第一層上之底塗層圖案上進行液相沉積以形成該第二層。該底塗材料具有式 I 或式 I'：



於式 I 或式 I' 中：Ar¹ 及 Ar² 係相同或不同且係為芳基；R¹ 至 R⁵ 於每次出現時係各自獨立為相同或不同，且為 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基或一可交聯基；R⁶ 為 H、D 或鹵素；a 至 e 係獨立為一從 0 到 4 之整數；f 為 1 或 2；g 為 0、1 或 2；h 為 1 或 2；且 n 為一大於 0 之整數。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201200975 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：100120846

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 15 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/30 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/17

美國

61/355,617

(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：帕克羌和 PARK, KYUNG-HO (KR)；拉杜 羅拉 莎賓那 RADU, NORA SABINA (US)；強漢森 蓋瑞 A JOHANSSON, GARY A. (US)；德拉尼 威廉 J DELANEY, WILLIAM J. (US)；菲尼摩 亞當 FENNIMORE, ADAM (US)；雷克勞斯 丹尼爾 大衛 LECLOUX, DANIEL DAVID (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 78 頁

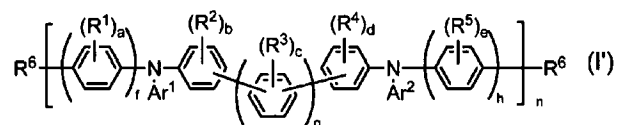
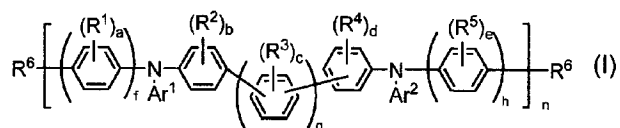
(54)名稱

製造被包含層及其製成之裝置的方法及材料

PROCESS AND MATERIALS FOR MAKING CONTAINED LAYERS AND DEVICES MADE WITH SAME

(57)摘要

所提供者為一種用於在一第一層上形成一被包含之第二層的方法，包括以下步驟：形成具有一第一表面能之該第一層；以一底塗材料處理該第一層以形成一底塗層；以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及於該第一層上之底塗層圖案上進行液相沉積以形成該第二層。該底塗材料具有式 I 或式 I'：



於式 I 或式 I' 中：Ar¹ 及 Ar² 係相同或不同且係為芳基；R¹ 至 R⁵ 於每次出現時係各自獨立為相同或不同，且為 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基或一可交聯基；R⁶ 為 H、D 或鹵素；a 至 e 係獨立為一從 0 到 4 之整數；f 為 1 或 2；g 為 0、1 或 2；h 為 1 或 2；且 n 為一大於 0 之整數。

六、發明說明：

本申請案根據 35 U.S.C. § 119(e)主張於 2010 年 6 月 17 日申請之美國臨時申請案第 61/355,617 號的優先權，其以引用方式全文併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本揭露一般係關於一種製造電子裝置之方法。其進一步係關於由該方法製成之裝置。

【先前技術】

在許多不同種類的電子設備中，有使用有機活性材料的電子裝置。在此種裝置中，兩個電極之間夾置一有機活性層。

電子裝置之一類型係有機發光二極體(OLED)。由於有機發光二極體的高功率變換效率及低加工處理成本，應用於顯示器有相當前景。尤其對於以電池供電、可攜式電子裝置，包括行動電話、個人數位助理(PDA)、手持式個人電腦(掌上電腦)及多樣化數位光碟(DVD)播放裝置，這種顯示器更具前景。此等應用要求顯示器能顯示高量資訊內容、具全彩及快速視訊比回應時間，以及低功率消耗。

目前製造全彩有機發光二極體的研究為朝向具成本效益、高產量之彩色像素製造方法發展。對於用液體製程製造單色顯示器，已廣泛採用旋轉塗布方法(參見例如，David Braun 及 Alan J. Heeger，物理應用期刊第 58 期第 1982 頁(1991 年))。然而，製造全彩顯示器需要對製造單色顯示器所使用的程序做出某些修改。例如，

為了製造具有全彩影像之顯示器，每一個顯示像素係分成三個子像素，每一個子像素發出顯示器三原色之紅色、綠色或藍色之一。因將全彩像素分割成三個子像素，需要修改目前的處理方法，以防止有色液體材料(即墨水)散開及色彩混合。

於文獻中已記載用於提供墨水圍阻體 (ink containment) 的數種方法。此係基於圍阻結構 (containment structure)、表面張力不連續性 (surface tension discontinuity) 及兩者之組合。圍阻結構對於以下物質的散開會造成幾何阻礙：像素井、堤等等。為了效率考量，這些結構相較於經沉積材料的濕厚度而言應該夠大。當發射墨水印在此等結構上時，會把結構表面弄濕，使得在該結構附近的厚度均勻度減低。於本文中，用語「發射」及「發光」係可交替使用。因此，必須將該結構移到發射「像素」區外，使得於操作中看不出非均勻度。由於顯示器之空間有限(尤其是高解析度顯示器)，此會減少像素的可用發射區域。可實施的圍阻結構在沉積電荷注入層及電荷傳輸層之連續層時，常對於品質造成負面影響。結果，所有層必須以印刷為之。

此外，當存在有低表面張力材料的印刷區或氣相沉積區時，會造成表面張力不連續。此等低表面張力材料，通常必須在該像素區域中印刷或塗佈第一有機活性層之前，就先行塗敷。通常，當塗佈連續的非發射層時，此等處理會影響品質，所以所有層必須以印刷為之。

兩種墨水圍阻技術之一組合例為光阻堤結構(像素井、通道)之四氟化碳(CF₄)電漿處理。通常，所有的活性層必須印刷在像素區域中。

上述所有圍阻方法具有妨礙連續塗佈的缺點。對一層或多層的連續塗佈實有其需求，因為其具較高的產率及較低的設備成本。因此，關於形成電子裝置的改良方法有其需求。

【發明內容】

本發明提供一種用於在一第一層上形成一被包含第二層之方法，該方法包括：

形成具有一第一表面能之該第一層；

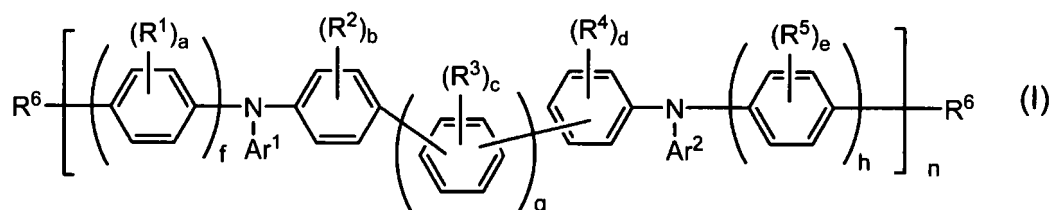
以一底塗材料處理該第一層以形成一底塗層；

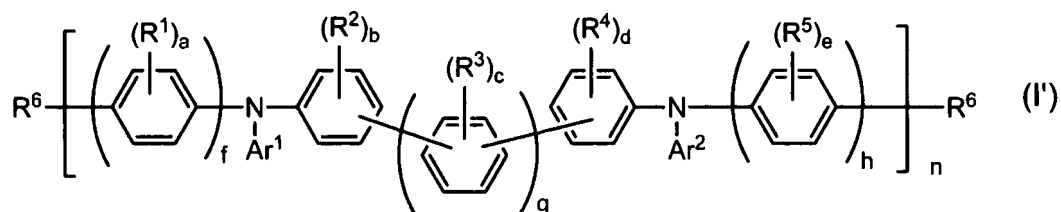
以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；

顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及

於該第一層上進行液相沉積以在該底塗層圖案上形成該第二層；

其中該底塗材料具有式 I 或式 I'：





其中：

Ar^1 與 Ar^2 係相同或不同且為芳基；

R^1 至 R^5 於每次出現時係獨立為相同或不同，且係選自於由 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基及一可交聯基所組成之群組；

R^6 於每次出現時係相同或不同，且係選自於由 H、D 及鹵素所組成之群組；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 之一整數；

f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 的整數。

本發明亦提供一種用於製造一有機電子裝置之方法，該有機電子裝置包括一電極，具有設於其上之一第一有機活性層及一第二有機活性層，該方法包括：

在該電極上形成具有一第一表面能之第一有機活性層；

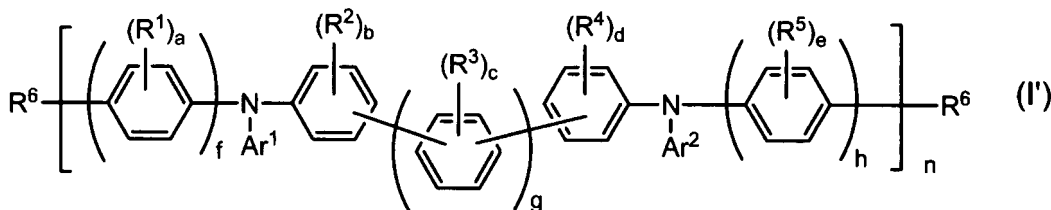
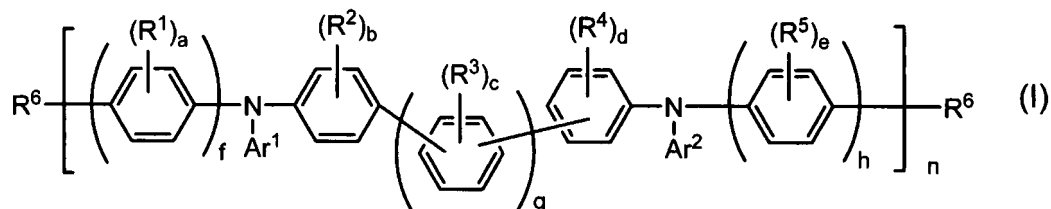
以一底塗材料處理該第一有機活性層以形成一底塗層；

以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；

顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一活性有機層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及

於該第一有機活性層上進行液相沉積以在該底塗層圖案上形成該第二有機活性層；

其中該底塗材料具有式 I 或式 I'：



其中：

Ar¹ 與 Ar² 係相同或不同且為芳基；

R¹ 至 R⁵ 於每次出現時係獨立為相同或不同，且係選自於由 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基及一可交聯基所組成之群組；

R⁶ 於每次出現時係相同或不同，且係選自於由 H、D 及鹵素所組成之群組；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 之一整數；

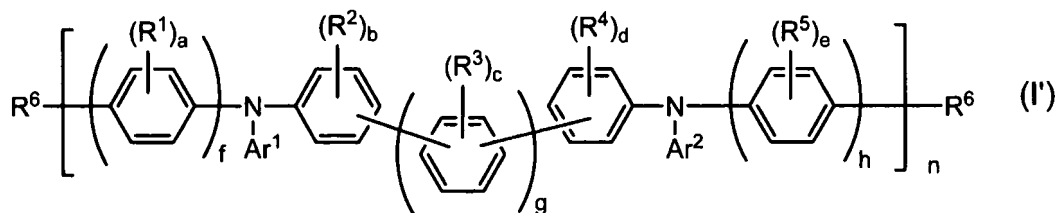
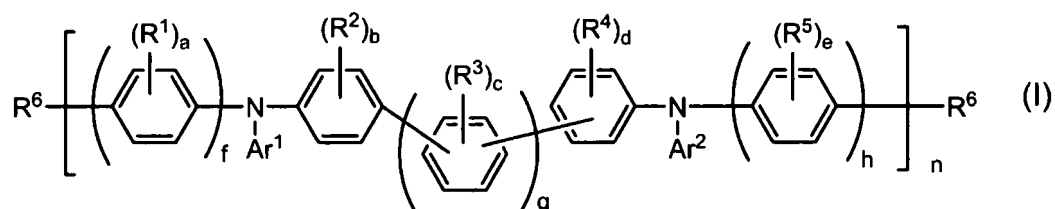
f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 的整數。

亦提供者為一有機電子裝置，其包括一第一有機活性層與一第二有機活性層位於一電極上，且包括一圖案化之底塗層介於該第一與第二有機活性層之間，其中該第二有機活性層僅存在於該底塗層所存在之區域中，且其中該底塗層包括一具有式 I 或式 I' 之材料：



其中：

Ar^1 與 Ar^2 係相同或不同且為芳基；

R^1 至 R^5 每次出現時係獨立相同或不同，且係選自於由 D、烷基及矽基所組成之群組；

R^6 為 H 或 D；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 之一整數；

f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 的整數。

前述一般性描述及以下詳細描述僅為例示性及說明性的，且不限制如隨附申請專利範圍所定義之本發明。

【實施方式】

本發明提供一種用於在一第一層上形成一被包含第二層之方法，該方法包括：

形成具有一第一表面能之該第一層；

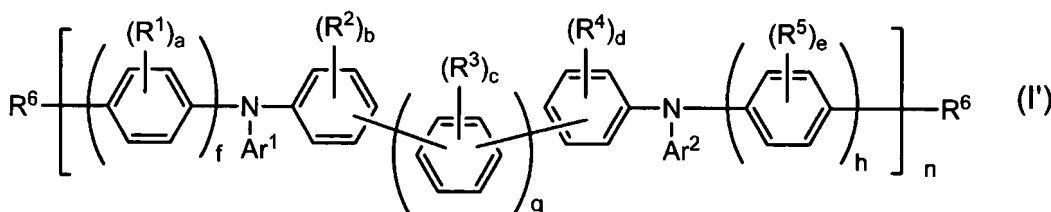
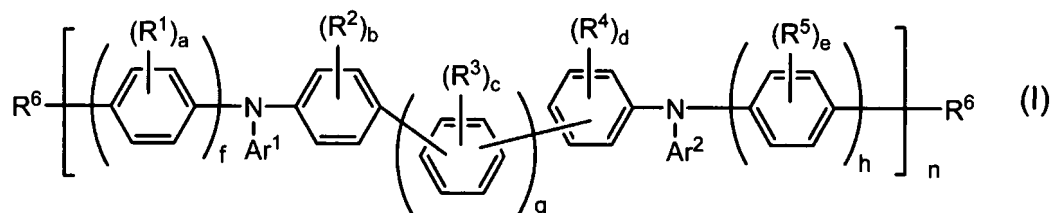
以一底塗材料處理該第一層以形成一底塗層；

以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；

顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及

於該第一層上進行液相沉積以在該底塗層圖案上形成該第二層；

其中該底塗材料具有式 I 或式 I'：



其中：

Ar^1 與 Ar^2 係相同或不同且為芳基；

R^1 至 R^5 於每次出現時係獨立為相同或不同，且係選自於由 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基及一可交聯基所組成之群組；

R^6 於每次出現時係相同或不同，且係選自於由 H、D 及鹵素所組成之群組；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 之一整數；

f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 的整數。

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，易使該等實施例中之一個或多個實施例的其他特徵及益處更加彰顯。以下之詳細說明首先描述術語的定義和闡明，接著為方法、底塗材料、有機電子裝置，最後則是實例。

1. 術語的定義和闡明

在提出下述實施例之細節前，先定義或闡明一些術語。

當術語「活性」係指一層或材料時，該術語「活性」為指具有電子或電輻射性質的一層或材料。在一電子裝置中，一活性材料為在電性上有助於該裝置的操作。活

性材料之實例包括，但不侷限於傳導、注入、傳輸或阻擋電荷之材料(其中該電荷可以是電子或電洞)，或者發射輻射，或在接收輻射時呈現電子-電洞對之濃度變化的材料。非活性材料之實例包括但不侷限於平坦化材料、絕緣材料及環境隔絕材料。

當術語「被包含(contained)」指一層時，其意指印刷時不會明顯延展超出該層所沉積的區域之外，儘管一般在沒有被包含的情況下，印刷傾向會超出該沉積區域。具「化學圍阻 (chemical containment)」，為指該層被表面能效應所限制。具「物理圍阻 (physical containment)」，為指該層被實體障壁結構所限制。一層可被化學圍阻及物理圍阻之一組合所限制。

術語「顯影(developing 和 development)」係指一材料曝露於輻射之區域和未曝露於輻射之區域間之物理差異，及移除該曝露區域或該未曝露區域。

術語「電極」係意指經組裝，以在一電子組件內傳輸載子的一構件或結構。例如，一電極可為一陽極、一陰極、一電容器電極、一閘極電極等等。一電極可包括一電晶體、一電容器、一電阻器、一電感器、一二極體、一電子組件、一電力供應器之一部分，或其任何組合。

當術語「氟化」指一有機化合物時，該術語「氟化」指在該化合物中鏈結至碳的一或多個氫原子已被氟取代。上述術語包括部分及完全氟化的材料。

術語「層」可與「膜」交換使用，其指一覆蓋一所欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與一整個裝置一樣大或與一特定功能區域(例如，實際視覺顯

示)一樣小,或者與一單次像素一樣小。可藉由任何習知沉積技術,包括氣相沉積、液相沉積(連續及不連續技術)及熱傳遞,形成層及膜。一層可經高度圖案化,或可為一整體及未圖案化。

術語「液體組成物」係意指一材料已溶解於液體介質中而形成一溶液、一材料已散布於液體介質中而形成一分散液或一材料已懸浮於液體介質中而形成一懸浮液或一乳化液。

術語「液體介質」係意指一液體材料,其包括一純液體、一液體之組合、一溶液、一分散液、一懸浮液以及一乳化液。無論存在一種或以上之溶劑,皆使用液體介質來表示。

術語「有機電子裝置」係意指一包括一或多個有機半導體層或半導體材料的裝置。一有機電子裝置包含,但不限於:(1)將電能轉換為輻射能之裝置(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(例如光偵測器、光導電池、光敏電阻、光控開關、光電晶體、光電管、紅外線(「IR」)偵測器或生物感測器),(3)將輻射能轉換為電能之裝置(例如光伏裝置或太陽能電池)與(4)包含一個或以上電子組件(其包含一個或以上之有機半導體層)之裝置(例如電晶體或二極體),或上述(1)至(4)項之裝置的任何組合。

術語「輻射(radiating 和 radiation)」係指添加任何形式的能量,包括任何形式的熱量、全部電磁波譜或次原子粒子,不管此種輻射是否為射線、波或粒子的形式。

術語「表面能」為自一材料創造出一單位表面積所需之能量。表面能之特徵在於，具有一給定表面能的液體材料不會弄濕具有一足夠低表面能的表面。與具有較高表面能之一層相比，較難以弄濕具有低表面能之一層。

本文所使用之術語「在.....之上(over)」不一定代表一層、構件或結構係緊鄰於另一層、構件或結構，或與之接觸。或許會有額外或中介之層、構件或結構存在。

如本文中所用者，術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其它變型均旨在涵蓋非排他性的包括。舉例而言，包括一系列要素的製程、方法、製品或裝置不一定僅限於該些要素，而是可包括未明確列出或該製程、方法、製品或裝置所固有的其他要素。此外，除非有相反的明確說明，「或」是指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，可由下列之任一者滿足條件 A 或 B：A 成立（或存在）且 B 不成立（或不存在）、A 不成立（或不存在）且 B 成立（或存在）以及 A 和 B 兩者皆成立（或存在）。

又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件和組分。此舉僅僅是為了方便，以及對本發明的範圍提供一般性的意義。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，除非很明顯地另指他意。

在本專利說明書中，除非以他種方式明白陳述或指出異於使用之背景，其中說明書標的物實施例以包含、包含、含有、具有、組成或構成或部分特性或要素陳述

或說明，除了明白陳述或說明，一或多種特性或要素可能會存於實施例中。本文所揭露之標的之另一實施例係描述為主要由某些特徵或元件所組成，其中並不存在會本質上改變該實施例之操作原理或的區別性特點的特徵或元件。本文所記載之標的之又一實施例係描述為由某些特徵或元件所組成，在此實施例或其非實質變化中，僅存在明確指出或描述的特徵或元件。

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。

除非另加說明，否則在本文採用的所有技術以及科學名詞的含意，皆與熟習此項技術者所普遍認知者相同。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文獻、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。在發生矛盾的情況下，以本說明書為準，包括定義在內。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而沒有意欲做限制拘束。

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. 方法

於本文所提供之方法中，係形成一第一層，於該第一層上形成一底塗層，將該底塗層以一圖案曝露於輻射，將該底塗層顯影以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，以形成其上具有一圖案化底塗層之第一層。術語「有效地移除」係指該底塗層係實質上完全由該未曝露區域中移除。亦可部分移除該曝露區域中之底塗層，以使剩餘之底塗層圖案比原始底塗層更薄。底塗層圖案具有一表面能，高於該第一層之表面能。藉由於第一層上底塗層圖案上所為之液相沉積，形成一第二層。

一種測定該相對表面能之方式係為比較一已知液體在該第一有機層上之接觸角度與同一液體在該暴露顯影後底漆層(以下稱「顯影底漆層」)上之接觸角度。於本文中，術語「接觸角度」意指圖 1 所示之角度 Φ 。對一小滴液體介質而言，角度 Φ 係由表面之平面與液滴之外緣至表面之線二者交錯而界定。另外，於塗布後，該液滴在該表面達一平衡位置後，方測量角度 Φ ，即「靜態接觸角」。該接觸角隨著表面能減小而增加。有數家製造商製造能夠測量接觸角的設備。

在某些實施例中，該第一層與苯甲醚之接觸角度大於 40°C ；在某些實施例中，大於 50° ；在某些實施例中，大於 60° ；在某些實施例中，大於 70° 。在某些實施例中，該顯影底漆層與苯甲醚之接觸角度小於 30° ；在某些實施例中，小於 20° ；在某些實施例中，小於 10° 。在某些實施例中，一已知溶劑與該顯影底漆層之接觸角度至少較與該第一層之接觸角度小 20° ；在某些實施例中，一已知溶劑與該顯影底漆層之接觸角度至少較與該

第一層之接觸角度小 30° ；在某些實施例中，一已知溶劑與該顯影底漆層之接觸角度至少較與該第一層之接觸角度小 40° 。

在一實施例中，該第一層係一沉積在一基板上之有機層。該第一層可圖案化或未圖案化。在一實施例中，該第一層係在一電子裝置中的一有機活性層。在一實施例中，該第一層包括一氟化材料。

可藉由任何沉積技術（例如，氣相沉積技術、液相沉積技術及熱轉印(thermal transfer)技術）來形成該第一層。在一實施例中，藉由一液相沉積技術沉積該第一層，然後再加以乾燥。於此情形中，一第一材料係溶解或分散於一液體介質中。液相沉積法可為連續或非連續者。連續液相沉積技術包括但不侷限於，旋轉塗佈、滾軸塗佈、簾塗佈、浸塗、狹縫模具式塗佈、噴塗及連續噴嘴塗佈。非連續液相沉積技術包括但不侷限於噴墨印刷、凹版印刷、柔性凸版印刷及網版印刷。在一實施例中，係以連續液相沉積技術沉積該第一層。可在室溫或升溫條件下進行乾燥步驟，只要該第一材料及任何底層材料未遭到破壞即可。

接著以一底塗層處理該第一層。此意謂著，將底塗材料塗敷於該第一層上，且與該第一層直接接觸，以形成該底塗層。該底塗層包括一組成物，當其曝露於輻射時會反應而形成一種材料，此材料相較於未曝露之底塗材料更不易自下方的第一層移除。此變化必須足使曝露區域和未曝露區域間具物理差異，及產生顯影。

在一實施例中，底塗材料係可聚合或可交聯。

在一實施例中，當曝露於輻射時，該底塗材料會與下方區域反應。此反應之確切機制取決於所使用的材料。在曝露於輻射之後，藉由一合適的顯影處理，有效地在未曝露區域中移除該底塗層。在某些實施例中，該底塗層僅會在未曝露區域中被移除。在某些實施例中，在曝露區域中移除部分該底塗層，只於該區域留下一較薄層。在某些實施例中，餘留在曝露區域中的底塗層厚度係小於 50 Å。在某些實施例中，餘留在曝露區域中的底塗層厚度主要係一單層的厚度。

在某些實施例中，該底塗材料係氙化。術語「氙化」係意指至少一個 H 已被 D 所取代。術語「氙化類似物」係指其中一或多個可用氫已被氙取代之化合物或基團的結構類似物。在一氙化化合物或氙化類似物中，所存在的氙比天然豐度含量多出至少 100 倍。在某些實施例中，該底塗材料係至少 10% 氙化。所謂的「% 氙化的」或「% 氙化」意謂氙核與質子加氙核之總和的比率，其以百分比表示。在某些實施例中，該底漆材料至少 20% 氙化；在某些實施例中，至少 30% 氙化；在某些實施例中，至少 40% 氙化；在某些實施例中，至少 50% 氙化；在某些實施例中，至少 60% 氙化；在某些實施例中，至少 70% 氙化；在某些實施例中，至少 80% 氙化；在某些實施例中，至少 90% 氙化；在某些實施例中，100% 氙化。

氙化的底塗材料可較不易被電洞、電子、激子或其組合所降解。氙化有抑制該底塗層於裝置操作期間的劣化之潛力，進而可改善裝置使用壽命。一般而言，該改

善不需要犧牲其它裝置性質。另外，氙化合物經常比非氙化類似物具有更高的空氣穩定性(air tolerance)。此可導致在製備及純化該材料，以及在使用該材料形成電子裝置的過程中具有更大的製程容差。

可以任何已知的沉積方法塗敷該底塗層。在一實施例中，不需要將該底塗層添加一溶劑，以塗敷該底塗層。在一實施例中，該底塗層係藉由氣相沉積塗敷。

在一實施例中，該底塗層係藉由冷凝製程塗敷。若該底塗層係藉由來自蒸氣相的冷凝進行塗敷，且在蒸氣凝結期間該表面層溫度太高時，則該底塗層會轉移至一有機基板表面的孔洞或自由體積中。在某些實施例中，該有機基板係維持在低於基板材料之玻璃轉移溫度或融化溫度的溫度。可藉由任何已知的技術(例如將第一層置放在以流動液體或氣體冷卻的一表面上)來維持該溫度。

在一實施例中，在執行冷凝步驟之前，將該底塗層塗敷至一臨時支撐件，以形成一均勻塗覆底塗層。此可藉由任何沉積方法(例如，液相沉積、氣相沉積及熱轉印)而達成。在一實施例中，該底漆層係經連續液相沉積技術沉積於該臨時支座。沉積該底漆層所用液體媒介之選擇取決於該底漆層本身之實際性質。在一實施例中，該材料係經旋轉塗佈沉積。經塗佈之臨時支撐件接著作為加熱的熱源，以形成用於冷凝步驟的蒸氣。

可利用連續處理或批次處理對該底塗層進行塗敷。例如，在一批次處理中，一或多個裝置可同時塗佈有該底塗層，然後同時曝露至一輻射源。在一連續處理

中，在一傳送帶或其它輸送裝置上傳輸的裝置將會通過一站台，於該站台，該等裝置係循序地塗佈底塗層，然後繼續通過一站台，於該站台，該等裝置係循序地曝露於一輻射源。部分的處理過程可為連續性的，而其它部分可為批次性。

在一實施例中，為自一第二液體組成物沉積該底塗層。如上所述，液相沉積方法可為連續或不連續。在一實施例中，使用一連續液相沉積方法沉積該底塗液體組成物。用於沉積該底塗層之液體媒介，其選擇係取決於該底塗材料本身的確切性質。

於該底塗層形成後，將其曝露於輻射。如上所述，所用輻射之類型取決於該底塗層之敏感度。該曝露係以圖案化方式為之。本文所使用之術語「圖案化方式(patternwise)」代表僅會使一材料或層之被選擇部分曝露。可使用任何已知的成像技術進行圖案化方式曝露。在一實施例中，藉由透過一遮罩進行曝露而完成該圖案。在一實施例中，藉由將被選擇部份曝露於一光柵化雷射(rastered laser)，而完成該圖案。曝露的時間可從數秒至數分鐘，取決於所用之底塗層的特有化學性質。當使用雷射時，對於每一個個別區域，曝露時間更短，曝露時間取決於該雷射的功率。可於空氣中或在一惰性大氣環境中執行曝露步驟，其取決於材料之敏感度。

在一實施例中，該輻射係選自於由紫外光輻射(10 至 390 nm)、可見輻射(390 至 770 nm)、紅外線輻射(770 至 10^6 nm)及其組合所組成之群組，包括同時處理及序列處理。在一實施例中，該輻射係選自於可見輻射及紫

外光輻射。在一實施例中，該輻射波長範圍為 300 至 450 nm。在一實施例中，該輻射係深紫外光(200 至 300 nm)。在另一實施例中，該紫外光輻射波長在 300 及 400 nm 之間。在另一實施例中，該輻射波長範圍在 400 至 450 nm。在一實施例中，該輻射係熱輻射。在一實施例中，該曝露於輻射的步驟為藉由加熱為之。加熱步驟的溫度及持續時間需能使該底塗層之至少一物理性質改變，且不會破壞光發射區域之任何底層。在一實施例中，該加熱溫度低於 250°C。在一實施例中，該加熱溫度低於 150°C。

在以圖案化方式曝露該底塗層於輻射後，使該底塗層顯影。可藉由任何已知技術達到完成顯影。此類技術已廣泛地使用在光阻及印刷技藝中。顯影技術之實例包括但不侷限於，應用熱(蒸鍍)、包含使用液體介質之處理(清洗)、包含使用吸收性材料之處理(吸墨)、包含使用一黏結性材料之處理及類似者。顯影步驟可有效地移除未曝露區域中的底塗層。之後底塗層只存在曝露區域中。亦可部分移除曝露區域中的底塗層，但仍需留下足夠的量，以使曝露與未曝露區域之間可存在可濕性之差異。

在一實施例中，曝露該底塗層於輻射之該曝露步驟，導致該底塗層在溶劑中之溶解性或可分散性的改變。在此情況下，可藉由一濕式顯影處理達到顯影。該處理通常涉及了以一會溶解、分散或剝離(lift-off)一區域類型之溶劑進行清洗。在一實施例中，以圖案化方式

曝露於輻射的步驟，導致該底塗層之曝露區域不溶解，使用溶劑之處理步驟使該底塗層之未曝露區域被移除。

在一實施例中，曝露該底塗層於輻射之該曝露步驟，產生使曝露區域中之該底塗層揮發性產生改變的反應。在此情況下，可藉由一熱顯影處理達到顯影。該處理涉及了加熱至高於揮發性較高材料之揮發溫度或昇華溫度，且低於該材料發生熱反應性之溫度。例如，對於一可聚合之單體而言，該材料可加熱到高於昇華溫度且低於熱聚合溫度的一溫度。應理解，具有熱反應性溫度為係接近於或低於該揮發溫度的底塗材料，可能無法以此方式顯影。

在一實施例中，曝露該底塗層至輻射之該曝露步驟導致該材料熔化、軟化或流動的溫度改變。在此情況下，可藉由一乾式顯影處理達到顯影。一乾式顯影處理可包括以一吸收性表面接觸該元件的一最外緣表面，以吸收或吸走較軟的部分。可於一升溫條件下執行此乾式顯影，只要其不會進一步影響剩餘區域的性質即可。

該顯影步驟產生留有底塗層的區域，及底層之第一層未被覆蓋的區域。在某些實施例中，該圖案化底塗層及未覆蓋區域與一給定溶劑間之接觸角差異至少為 20° ，在某些實施例中至少為 30° ，在某些實施例中至少為 40° 。

接著於該第一層上底塗材料上之該經顯影圖案上，藉由液相沉積塗敷該第二層。在一實施例中，該第二層係一電子裝置中的一第二有機活性層。

可以任何液相沉積技術塗敷該第二層。一液體組成包括一第二材料，溶解或分散於一液體介質中，將該液體組成塗敷在經顯影底塗層之該圖案上，以乾燥方式形成該第二層。該液體組成具有一大於該第一層表面能的表面能，但是大致與經顯影底塗層之表面能相同或更小。因此，該液體組成會弄濕該經顯影底塗層，但在該底塗層已被移除之區域中，仍會為第一層所排拒。液體可散佈至經處理的第一層區域上，但其會去濕且被包含至經顯影底塗層之圖案。在某些實施例中，係以上述之連續液相沉積技術塗佈該第二層。

在本文所提供之一方法實施例中，該第一層及該第二層係有機活性層。該第一有機活性層係形成在一第一電極上；一底塗層係形成在該第一有機活性層上，曝露於輻射且顯影以形成經顯影底圖層圖案；及該第二有機活性層係形成在該第一有機活性層上的該經顯影底塗層上，使得該第二有機活性層僅存在於該底塗層上，且具有與該底塗層相同的圖案。

在一實施例中，該第一有機活性層係藉由一第一液體組成的液相沉積而形成，該第一液體組成包括第一有機活性材料及一第一液體介質。該液體組成係沉積在第一電極層上，然後乾燥以形成一層。在一實施例中，藉由一連續液相沉積方法形成該第一有機活性層。此種方法可有較高的產率及較低的設備成本。

在一實施例中，該底塗層係藉由一第二液體組成物以液相沉積而形成，該第二液體組成物包括在一第二液體介質中的底塗材料。該第二液體介質可與該第一液體

介質相同或不同，只要其不會破壞該第一層即可。如上所述，液相沉積方法可為連續或不連續。在一實施例中，使用一連續液相沉積方法沉積該底塗液體組成物。

在一實施例中，該第二有機活性層係藉由一第三液體組成物經液相沉積而形成，該第三液體組成物包括第二有機活性材料及一第三液體介質。該第三液體介質可與該第一液體介質及該第二液體介質相同或不同，只要其不會破壞該第一層或該經顯影底塗層即可。在某些實施例中，藉由印刷形成該第二有機活性層。

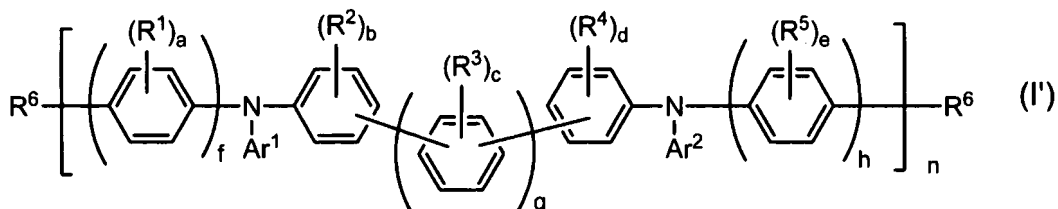
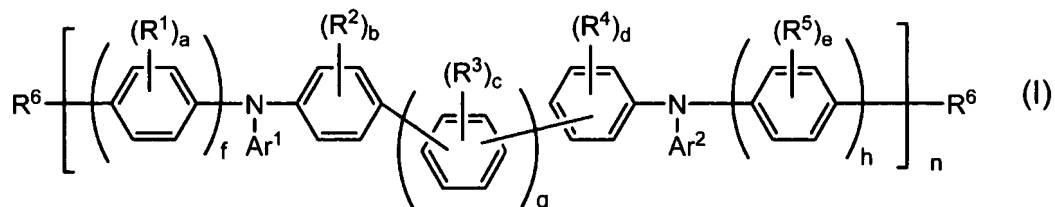
在某些實施例中，一第三層係塗敷在該第二層上，使得該第三層只存在於該第二層上，且具有與該第二層相同的圖案。可藉由上述用於該第二層之任何方法塗敷該第三層。在某些實施例中，係以液相沉積技術塗敷該第三層。在某些實施例中，該第三有機活性層係以印刷法所形成，且該印刷法係選自於由噴墨印刷及連續式噴嘴印刷所組成之群組。

在某些實施例中，該底塗材料係與該第二有機活性材料相同。

經顯影底塗層之厚度取決於該材料之最終用途。在某些實施例中，該經顯影底塗層的厚度係小於 100 Å。在某些實施例中，該厚度範圍在 1-50 Å；在某些實施例中係 5-30 Å。

3. 底塗材料

底塗材料具有式 I 或式 I'：



其中：

Ar^1 與 Ar^2 係相同或不同且為芳基；

R^1 至 R^5 於每次出現時係獨立為相同或不同，且係選自於由 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基及一可交聯基所組成之群組；

R^6 於每次出現時係相同或不同，且係選自於由 H、D 及鹵素所組成之群組；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 之一整數；

f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 的整數。

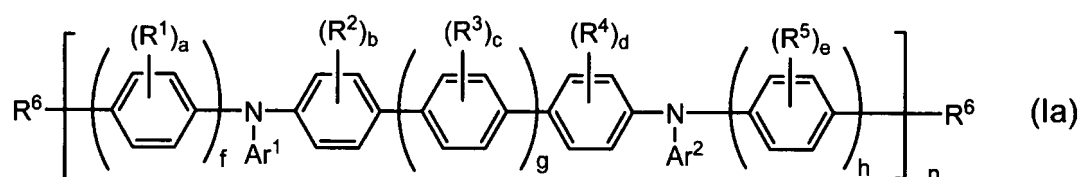
該化合物可為一 $n=1$ 之小分子、一寡聚物或一聚合物。在某些實施例中，該化合物為 $M_n > 20,000$ 之聚合物；在某些實施例中，該化合物為 $M_n > 50,000$ 之聚合物。

在某些實施例中，具有式 I 或式 I' 的化合物係經氘化。術語「氘化」係意指至少一個 H 已被 D 所取代。

術語「氙化類似物」係指其中一或多個可用氫已被氙取代之化合物或基團的結構類似物。在一氙化化合物或氙化類似物中，所存在的氙比天然豐度含量多出至少 100 倍。在某些實施例中，該化合物係至少 10% 氙化。所謂的「% 氙化的」或「% 氙化」意謂氙核與質子加氙核之總和的比率，其以百分比表示。在某些實施例中，該化合物為至少 20% 氙化；在某些實施例中，至少 30% 氙化；在某些實施例中，至少 40% 氙化；在某些實施例中，至少 50% 氙化；在某些實施例中，至少 60% 氙化；在某些實施例中，至少 70% 氙化；在某些實施例中，至少 80% 氙化；在某些實施例中，至少 90% 氙化；在某些實施例中，100% 氙化。

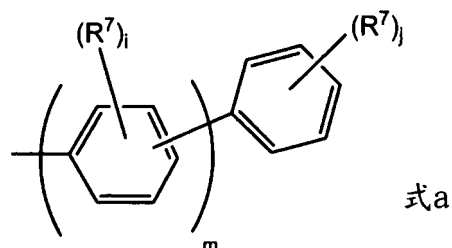
氙化材料較不易被電洞、電子、激子或其組合所降解。氙化作用在裝置運作期間有潛力抑制化合物降解，故其可改善裝置壽命。一般而言，該改善不需要犧牲其它裝置性質。另外，氙化化合物經常比非氙化類似物具有更高的空氣穩定性(air tolerance)。此可導致在製備及純化該材料，以及在使用該材料形成電子裝置的過程中具有更大的製程容差。

在某些實施例中，該式 I 或式 I' 的化合物具有式 Ia:



其中 R^1 至 R^6 、 Ar^1 、 Ar^2 、a-h 以及 n 係如上述式 I 中所定義。

在某些式 I 或式 I' 的實施例中， Ar^1 及 Ar^2 為不具有稠合環之芳基。在某些實施例中， Ar^1 與 Ar^2 具有式 a



其中：

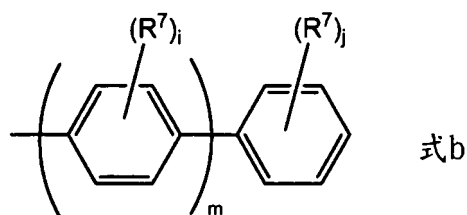
R^7 在每次出現時係相同或不同且係選自於由 D、烷基、烷氧基、矽氧烷及矽基所組成之群組；

i 在每次出現時係相同或不同，且為 0-4 之一整數；

j 為 0 至 5 之一整數；以及

m 為 1 至 5 之一整數。

在某些實施例中， Ar^1 與 Ar^2 具有式 b



其中：

R^7 在每次出現時係相同或不同且係選自於由 D、烷基、烷氧基、矽氧烷及矽基所組成之群組；

i 在每次出現時係相同或不同，且為 0-4 之一整數；

j 為 0-5 之一整數；以及

m 為 1 至 5 之一整數。

在某些式 a 與 b 之實施例中， i 與 j 之至少一者非為零。

在某些實施例中， $m = 1-3$ 。

在某些實施例中， Ar^1 與 Ar^2 係選自於由苯基、聯苯、聯三苯、其氘化衍生物及其衍生物所組成之群組，該等衍生物具有一個或多個選自於由烷基、烷氧基、矽基及一具有一交聯基之取代基所組成之群組之取代基。

在某些實施例中， R^1 至 R^5 為 D 或 C_{1-10} 烷基。在某些實施例中，該烷基係經氘化。

在某些實施例中， $a = e = 0$ 。在某些實施例中， $a = e = 4$ 且 R^1 與 R^5 為 D。

在某些實施例中， $b > 0$ 且至少一個 R^2 為烷基。在某些實施例中，該烷基係經氘化。在某些實施例中， $b = 4$ 、一個 R^2 為烷基且其他為 D。

在某些實施例中， $c > 0$ 且至少一個 R^3 為烷基。在某些實施例中，該烷基係經氘化。在某些實施例中， $c = 4$ 、一個 R^3 為烷基且其他為 D。在某些實施例中， $c = 4$ 、兩個 R^3 為烷基且兩個 R^3 為 D。

在某些實施例中， $d > 0$ 且至少一個 R^4 為烷基。在某些實施例中，該烷基係經氘化。在某些實施例中， $d = 4$ 、一個 R^4 為烷基且其他為 D。

在某些實施例中， $f = h = 2$ 。

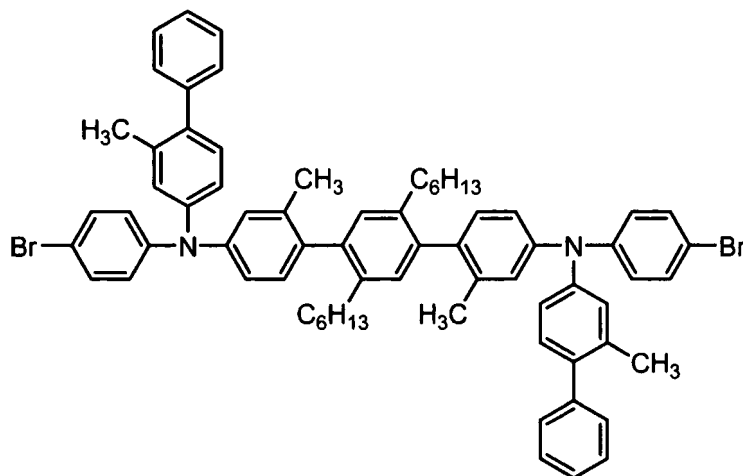
在某些實施例中， $g = 1$ 。

在某些實施例中，該具有式 I 或式 I' 之化合物具有高三重態能量。術語「三重態能量(triplet energy)」係指

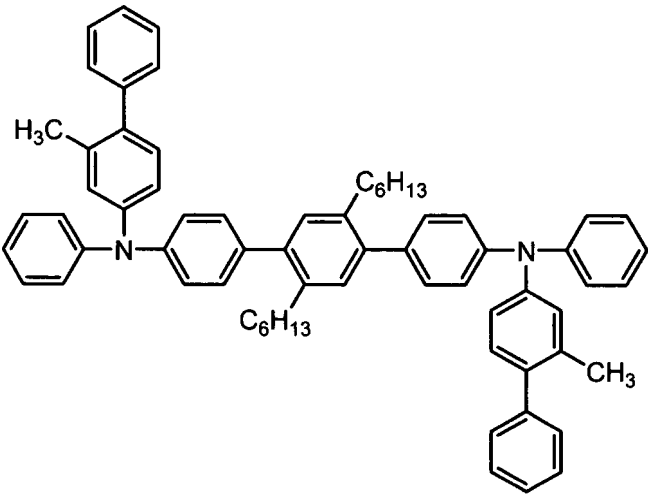
一材料的最低激發三重態，以 eV 為單位。三重態能量係以正數記述且代表三重態相對於基態（通常為單重態）之能量。發光有機金屬材料從具有混合單重態與三重態特性的激態發射，且於本文中稱為「磷光」。當有機金屬磷光材料被用於發光層時，具有低三重態能量之材料的存在會導致 >2.0 eV 能量之磷光發射的淬滅。這會造成效率降低。淬滅可在材料於電致發光層時發生，例如主體材料，或在材料於裝置的其他層時發生。在某些實施例中，具有式 I 或式 I' 之材料具有大於 2.1 eV 的三重態能階；在某些實施例中，大於 2.2 eV；在某些實施例中，大於 2.45 eV；在某些實施例中，大於 2.6 eV。該三重態能量可事先推算，或者可使用脈衝輻射分解 (pulse radiolysis) 或低溫發光光譜分析 (low temperature luminescence spectroscopy) 測量。

具有式 I 或式 I' 之化合物的某些非限制性實例包括下列化合物 A 至 EE。

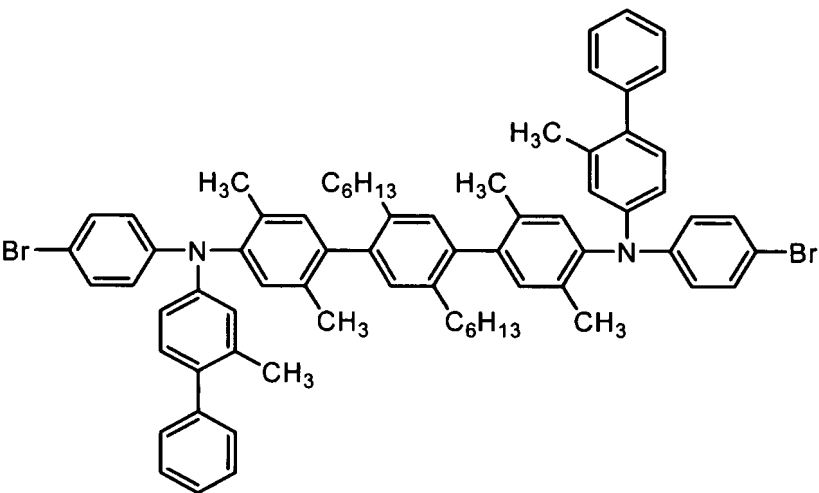
化合物 A



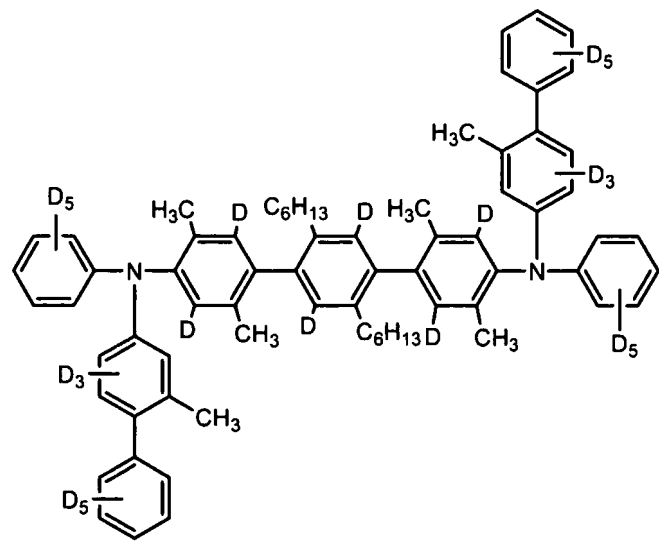
化合物 B



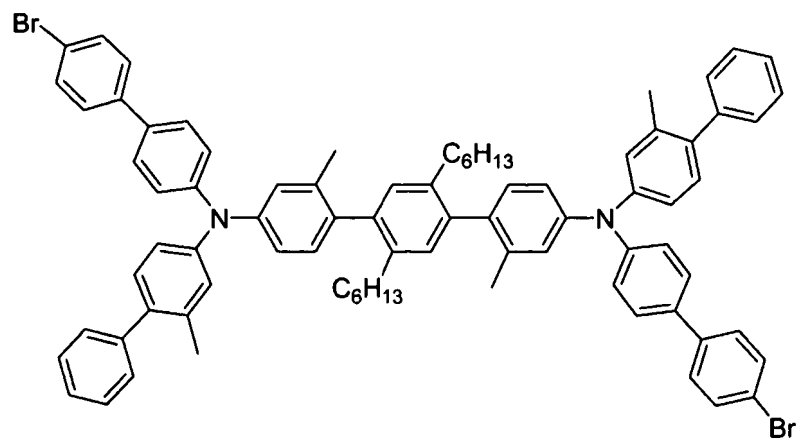
化合物 C



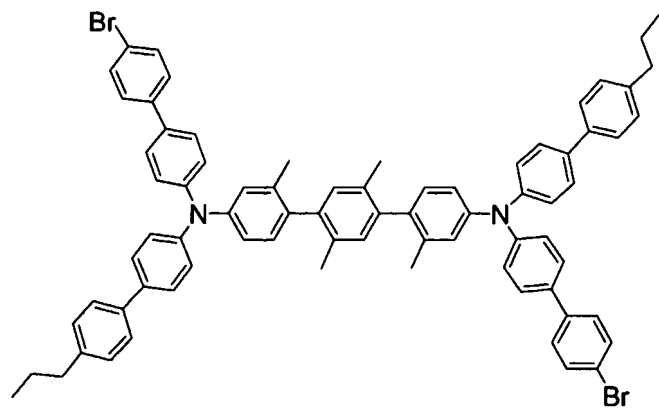
化合物 D



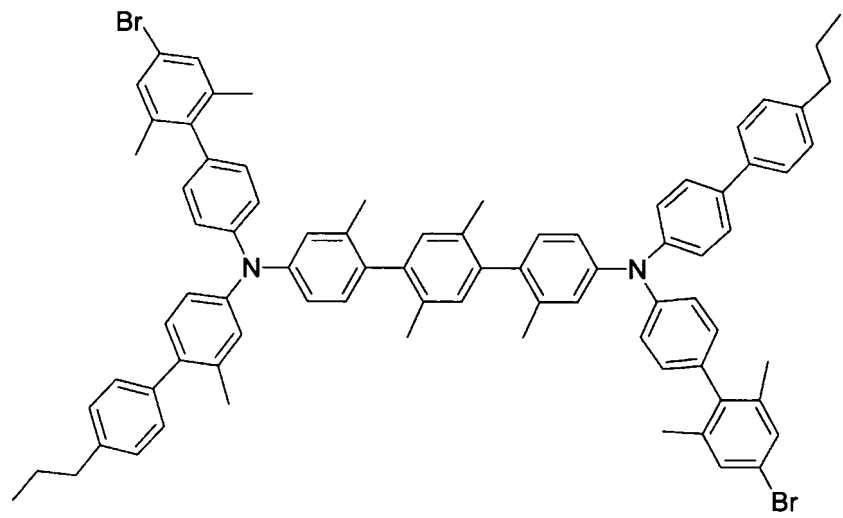
化合物 E



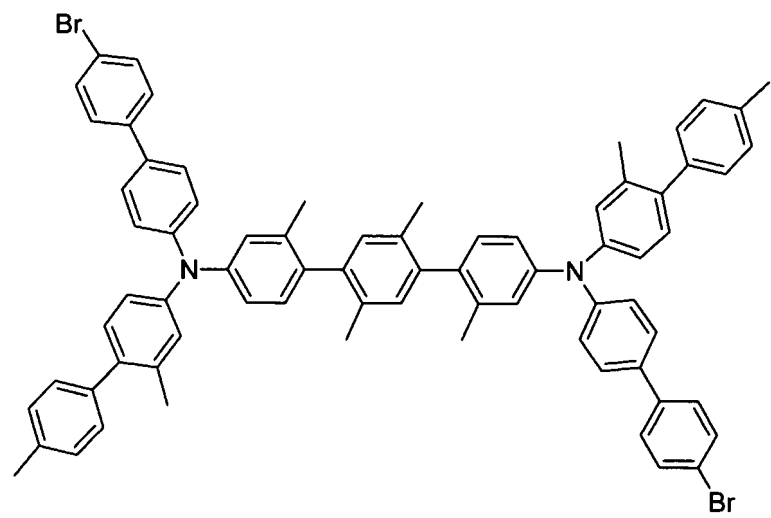
化合物 F



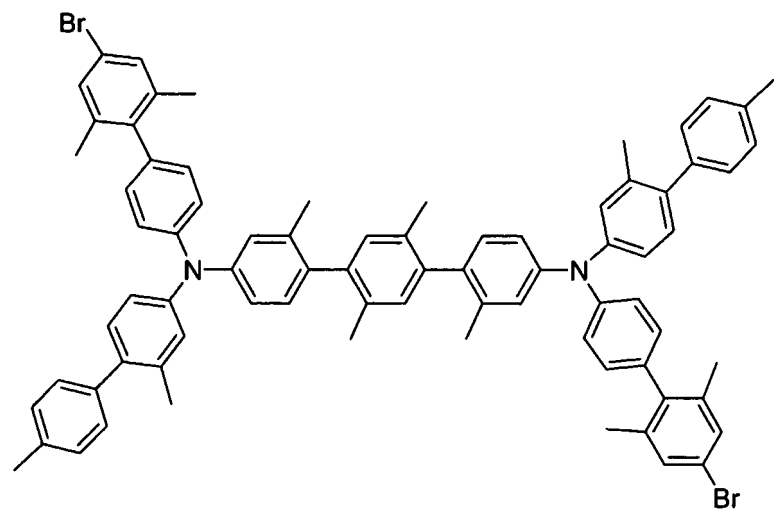
化合物 G



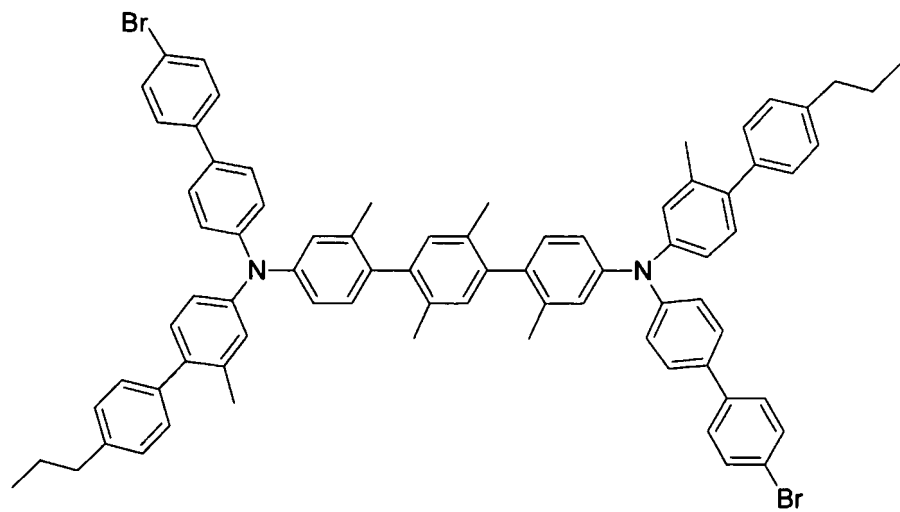
化合物 H



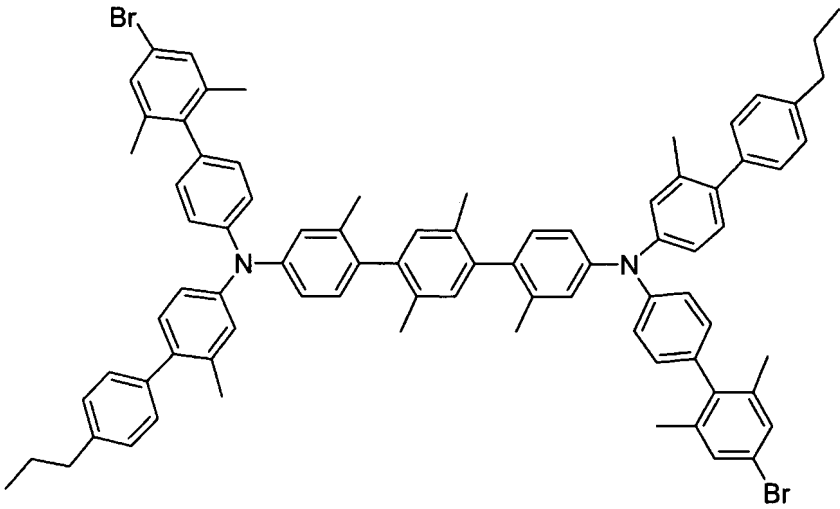
化合物 I



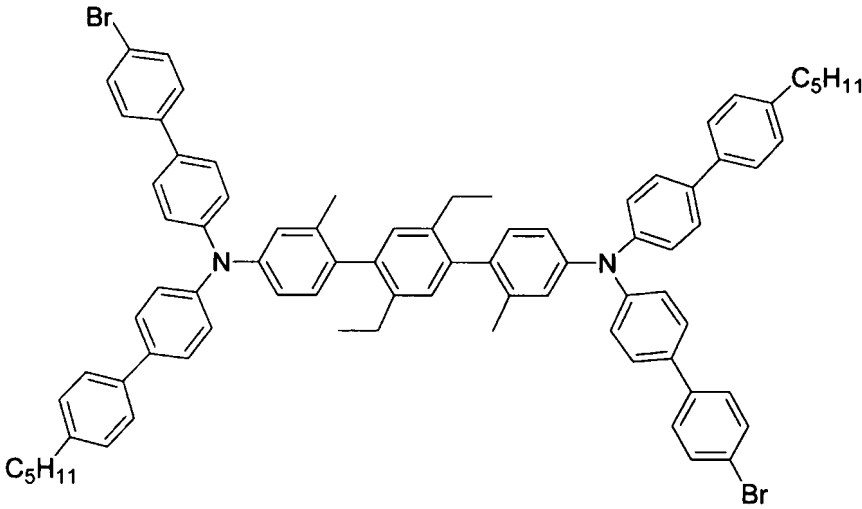
化合物 J



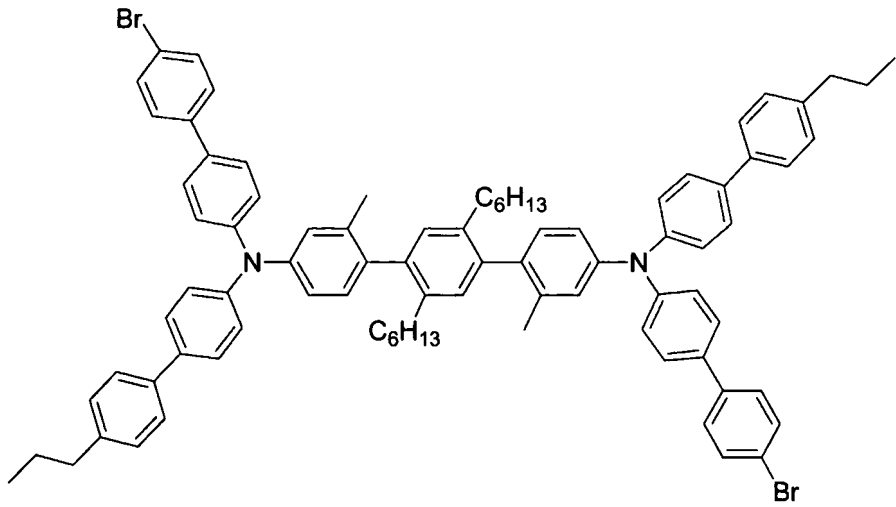
化合物 K



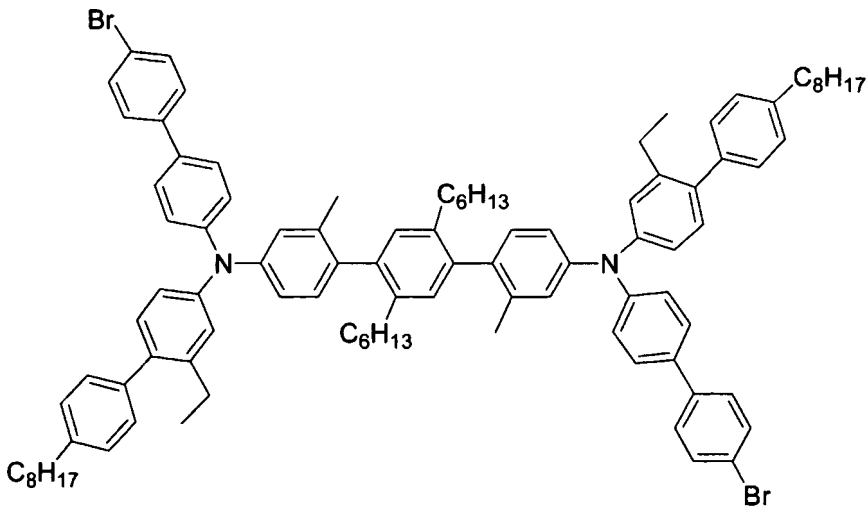
化合物 L



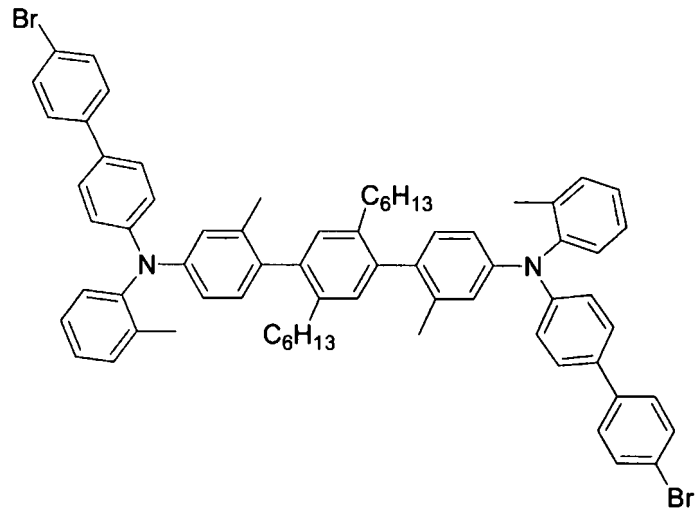
化合物 M



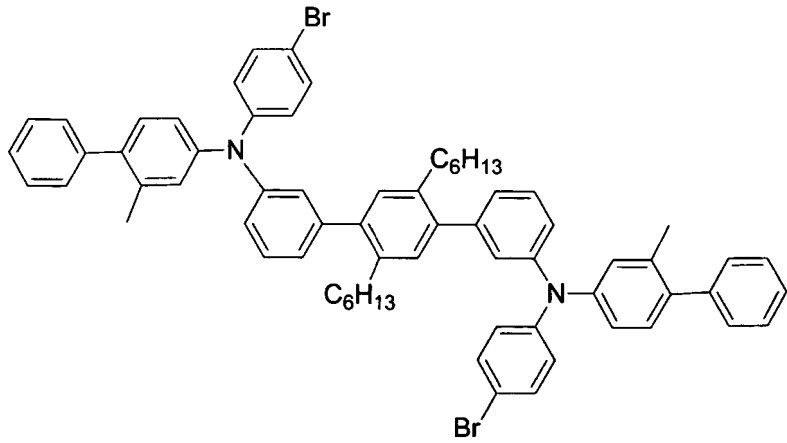
化合物 N



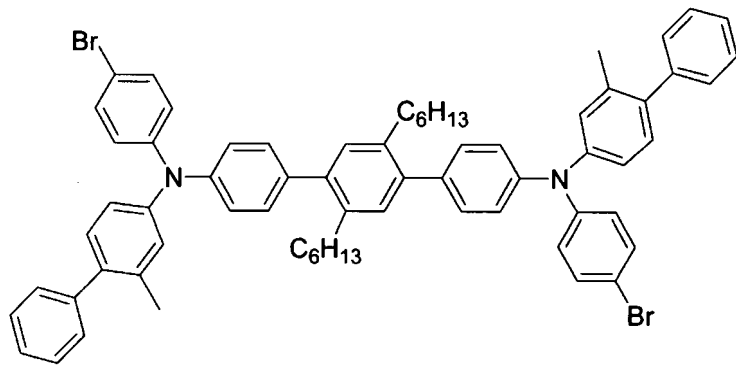
化合物 O



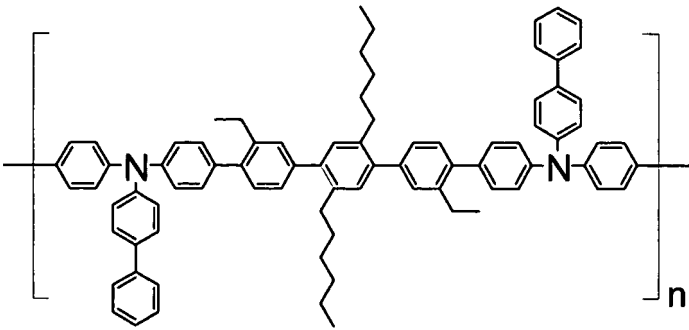
化合物 P



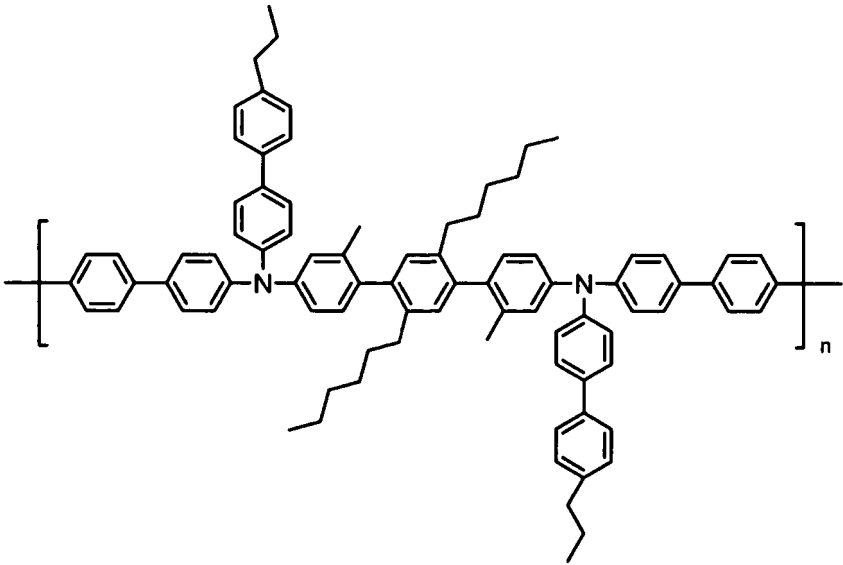
化合物 Q



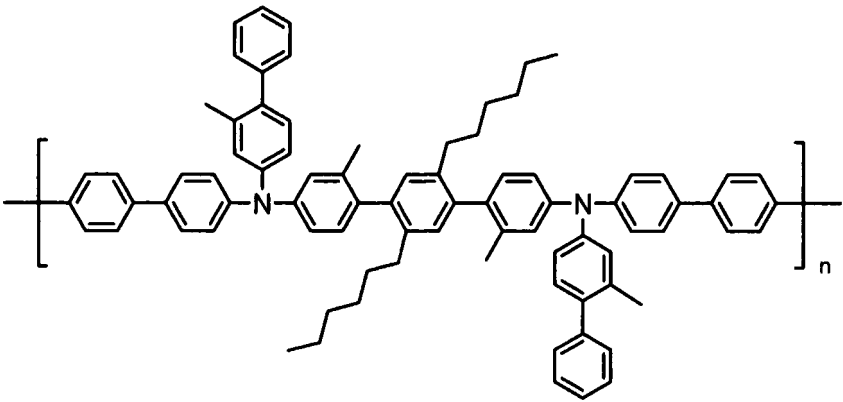
化合物 R



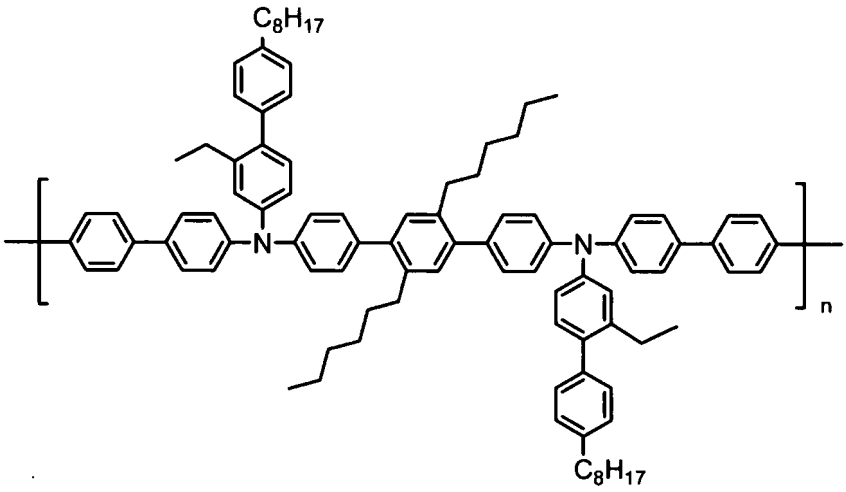
化合物 S



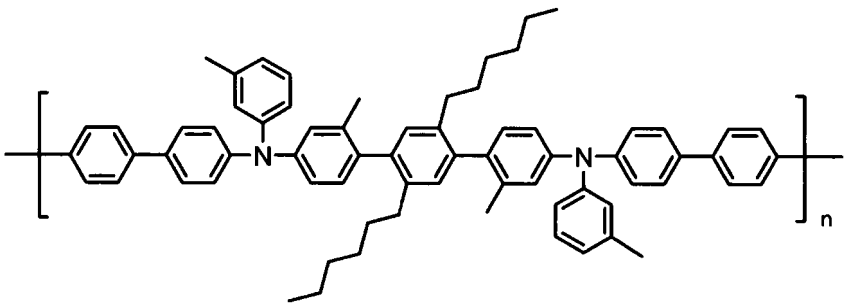
化合物 T



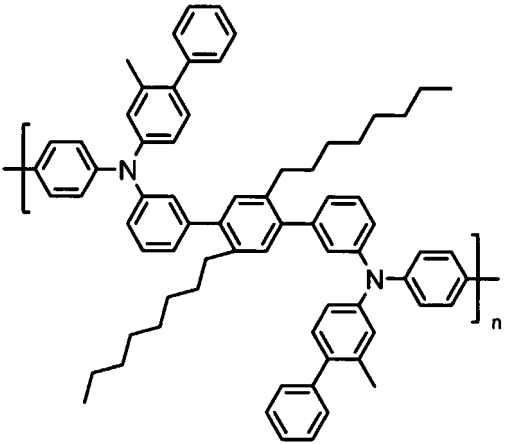
化合物 U



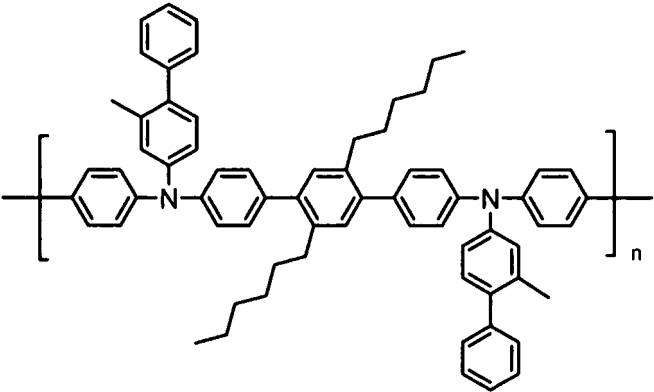
化合物 V



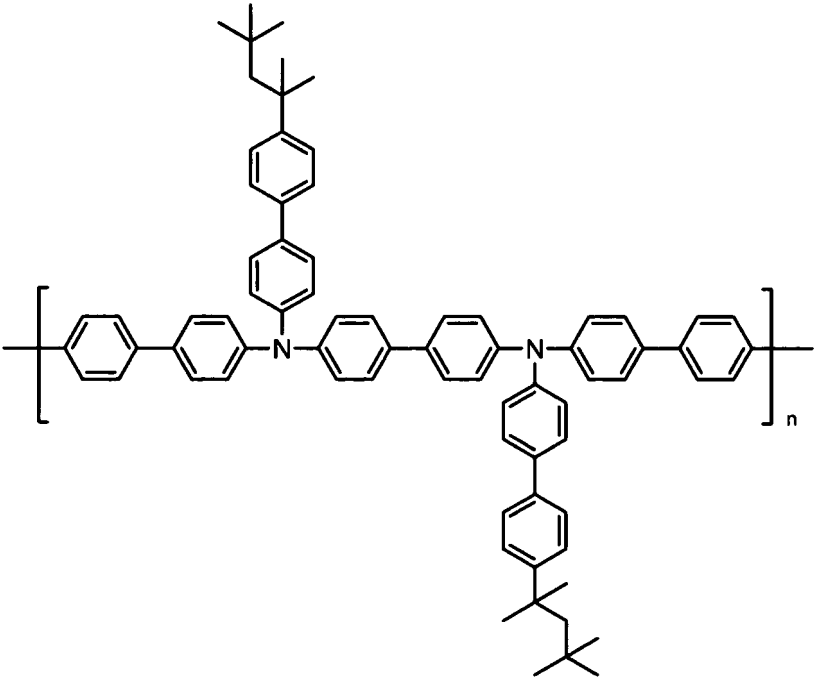
化合物 W



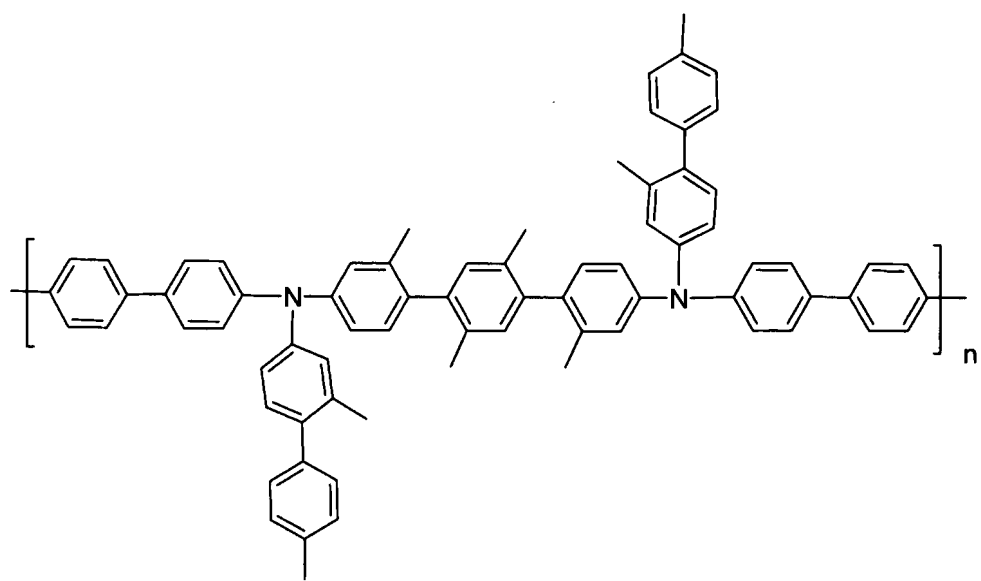
化合物 X



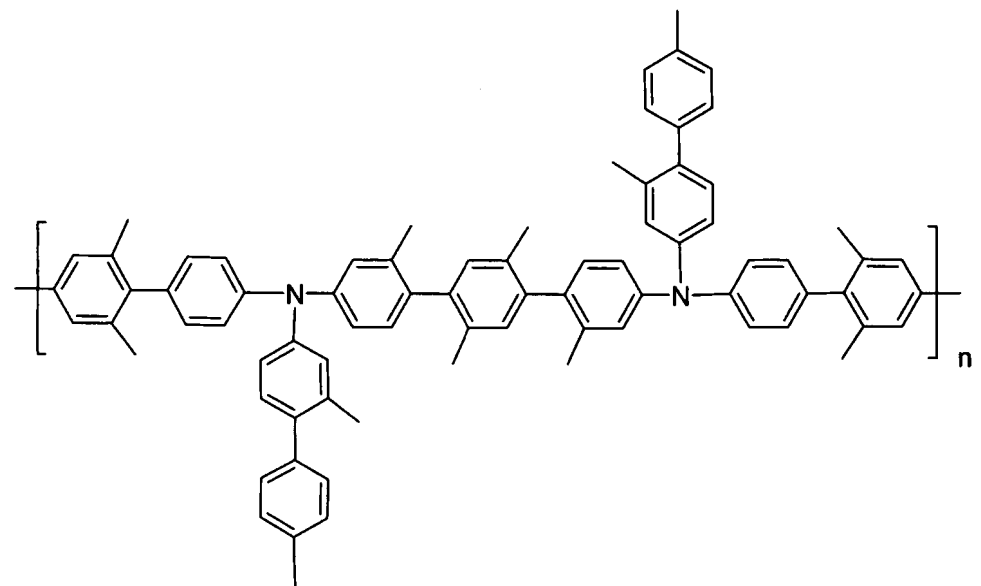
化合物 Y



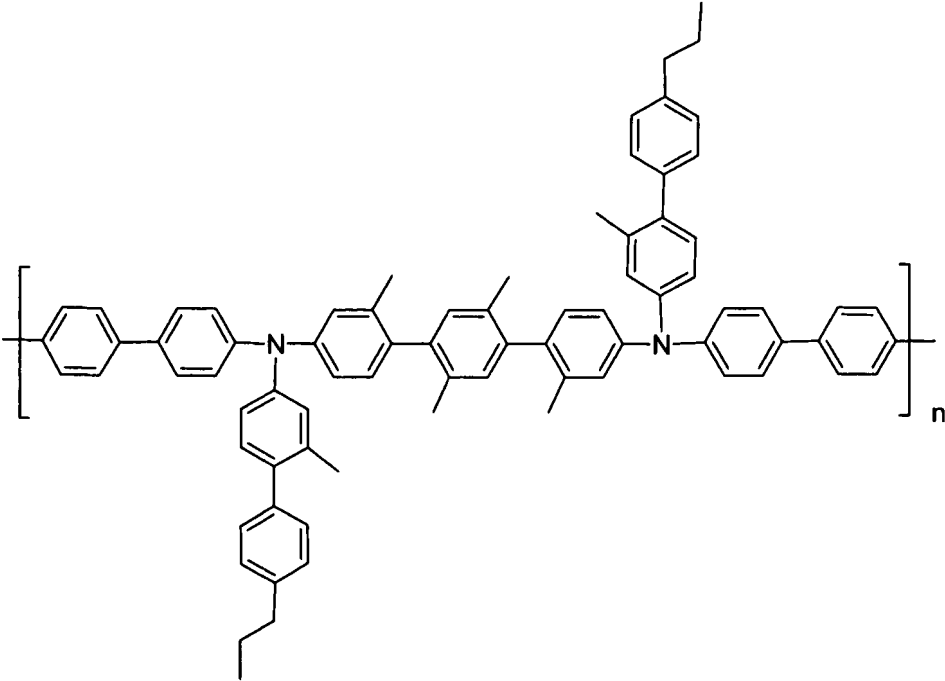
化合物 Z



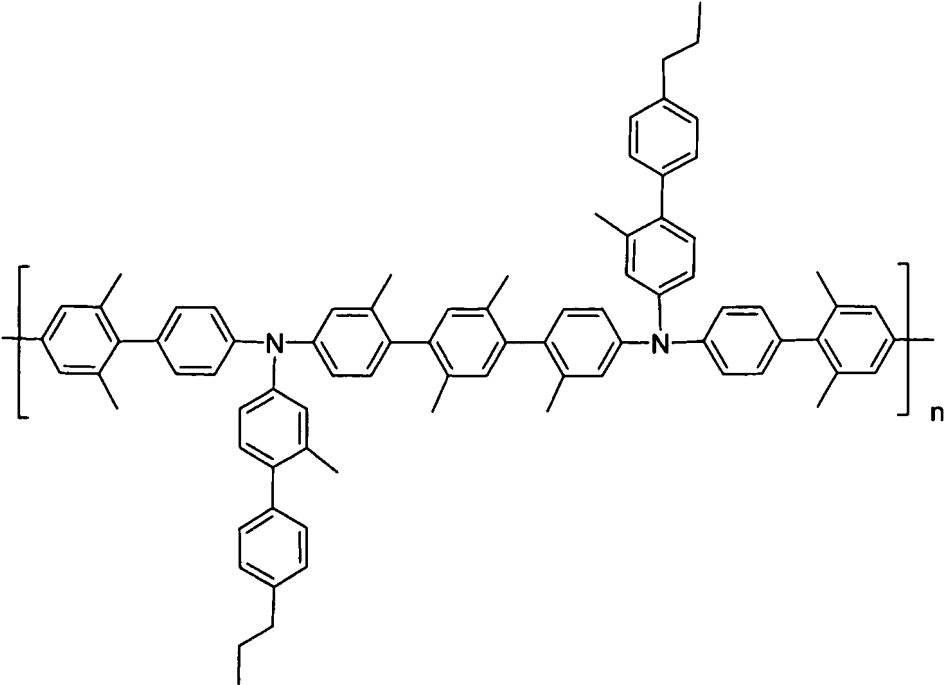
化合物 AA



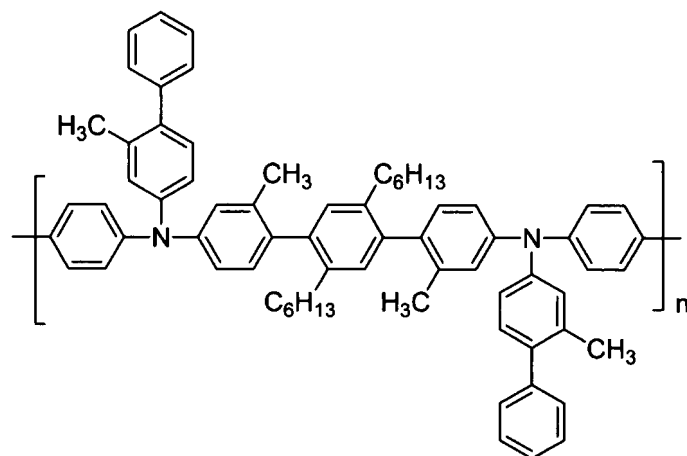
化合物 BB



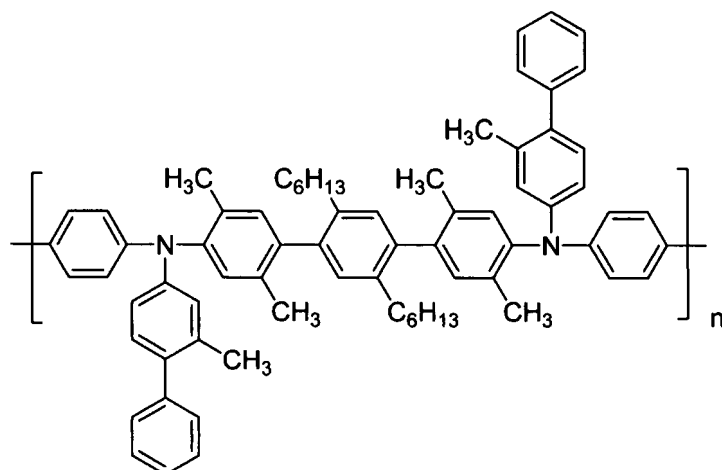
化合物 CC



化合物 DD



化合物 EE



使用任何可產生 C-C 或 C-N 鍵之技術來製造該等新穎化合物。已熟知各種不同的此類技術，如 Suzuki、Yamamoto、Stille 及 Pd 或 Ni 催化的 C-N 偶合。氙化之化合物可利用氙化之前驅物材料以類似方式進行製備，抑或是更一般而言，可利用氙化之溶劑（例如 d6-苯）在路易士酸 H/D 交換催化劑（例如三氯化鋁或二氯乙基鋁）存在下處理非氙化之化合物而進行製備。於實例中說明示範性製備過程。

可利用溶液處理技術將化合物形成為層。術語「層」可與「膜」交換使用，其指一覆蓋一所欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與一整個裝置一樣大或與一特定功能區域（例如，實際視覺顯示）一樣小，或者與一單次像素一樣小。可藉由任何習知沉積技術，包括氣相沉積、液相沉積（連續及不連續技術）及熱傳遞，形成層及膜。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、狹縫模具式塗布、噴灑塗布與連續噴嘴塗布。不連續的沉積技術包括但不限於噴墨印刷、凹版印刷及網版印刷。

4. 有機電子裝置

進一步針對該方法於一電子裝置中的應用，說明該方法，但是其並未侷限在此類應用中。

圖 2 係一電子裝置例子，一有機發光二極體(OLED)顯示器包括至少兩個有機活性層，設於兩個電接觸層之間。該電子裝置 100 包括一或多個層 120 及 130，有助於電洞自陽極層 110 注入至發射層 140。一般而言，當存在兩個層時，陽極旁邊的層 120 稱作電洞注入層，有時候稱作緩衝層。在發射層旁邊的層 130 係稱作電洞傳輸層。一選擇性電子傳輸層 150 係位在發射層 140 及陰極層 160 之間。該等有機層 120 至 150 個別地及統稱為該裝置之有機活性層。取決於裝置 100 的應用，該發射層 140 可為一由外施電壓啟動的發光層（例如，在一發光二極體中或發光電化學電池中），或為一在具有或不具有一外施偏壓下，可對輻射能量回應及產生信號之材

料層(例如，在一光偵測器中)。該裝置在系統、驅動方法及功能模式上並無限制。在此圖中未表示出該底塗層。

對於多彩裝置而言，該發射層 140 係由至少三個不同顏色的不同區域構成。可藉由印刷個別的有色區域而形成不同顏色之區域。或者，其可藉由形成一整體層及以具有不同顏色之發射材料摻雜該層之不同區域達成。已於例如在已公開美國專利申請案第 2004-0094768 號中所描述之方法。

在某些實施例中，本文所述之新方法可使用於該裝置中之任何一對連續有機層，其中該第二層係被包含在一特定區域內。用於製造一有機電子裝置（包括一電極，該電極具有設在其上之一第一有機活性層及一第二有機活性層）之方法包括：

在該電極上形成具有一第一表面能之第一有機活性層；

以一底塗材料處理該第一有機活性層以形成一底塗層；

以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；

顯影該底塗層以自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一活性有機層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及

於該第一有機活性層上的該底塗層圖案上進行液相沉積以形成該第二有機活性層；

其中該底塗材料具有上述之式 I 或式 I'。

在該新方法之一實施例中，該第二有機活性層係發射層 140，該第一有機活性層係裝置層，並在形成層 140 之前進行塗敷。在許多情況下，該裝置係從陽極層開始建構。當存在電洞傳輸層 130 時，會於塗敷發射層 140 之前，先將該底塗層塗敷至層 130 並顯影。當不存在層 130 時，該底塗層會塗敷至層 120。在該裝置係先以陰極開始建構的情況下，於塗敷發射層 140 之前，該底塗層會先塗敷至電子傳輸層 150。

在該新方法之一實施例中，該第一有機活性層係該電洞注入層 120，及該第二有機活性層係電洞傳輸層 130。在裝置係先從陽極層開始建構的實施例中，於塗敷該電洞傳輸層 130 之前，該底塗層會先塗敷至電洞注入層 120 並顯影。在一實施例中，該電洞注入層包括一氟化材料。在一實施例中，該電洞注入層包括一摻雜氟化酸聚合物的導電聚合物。在一實施例中，該電洞注入層主要係由一摻雜氟化酸聚合物的導電聚合物組成。在某些實施例中，該底塗層主要係由電洞傳輸材料組成。在一實施例中，該底塗層主要係由與該電洞傳輸層相同的電洞傳輸材料組成。

裝置中的層可利用任一種已知可用於該層之材料所製成。該裝置可包括一支撐件或基板(未示出)，該支撐件或基板可鄰接於該陽極層 110 或該陰極層 160。最常見的情形，該支撐件係鄰接於該陽極層 110。該支撐件可為撓性或剛性、有機或無機支撐件。一般而言，可使用玻璃或撓性有機膜作為一支撐件。該陽極層 110 係一電極，對於注入電洞而言，該陽極層 110 比該陰極層

160 更有效率。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的材料。合適的材料包括，第 2 族元素(即，Be、Mg、Ca、Sr、Ba)氧化物、第 11 族元素、第 4 族中的元素、第 5 族中的元素、第 6 族中的元素及第 8 族至第 10 族的過渡元素。若該陽極層 110 係透光層，則可使用第 12 族、第 13 族及第 14 族元素的混合氧化物，如氧化銦錫。本文所使用之術語「混合氧化物」係指具有兩或多個不同陽離子的氧化物，其係選自第 2 族元素或第 12 族、第 13 族或第 14 族元素。用於陽極層 110 之材料的非限制性特定實例，包括但不侷限於，氧化銦錫(ITO)、氧化鋁錫、氧化鋁鋅、金、銀、銅及鎳。該陽極亦可包括一有機材料，如聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯。

可藉由化學氣相沉積法或物理氣相沉積法或旋模法形成該陽極層 110。化學氣相沉積可如下列方式執行：電漿增強化學氣相沉積(PECVD)或金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)。物理氣相沉積可包括所有形式的噴鍍，包括離子束噴鍍、電子束(e-beam)蒸鍍及電阻蒸鍍。特定形式的物理氣相沉積包括射頻(RF)磁控濺鍍及感應耦合電漿物理氣相沉積(IMP-PVD)。上述該等沉積技術在半導體製造技藝領域中已廣為人知。

通常，該陽極層 110 於一微影光刻(lithographic)操作期間進行圖案化。該圖案可根據需求改變。可藉由，例如，在第一撓性複合障壁結構上塗敷第一電接觸層材料之前先行沉積一圖案化光罩或光阻的模式，於圖案內形成該等層。或者係，該等層可塗敷成一整體層(亦稱

為毯式沉積)，隨後使用例如一圖案化光阻層及濕式化學或乾式化學蝕刻技術進行圖案化。亦可使用本技藝中已廣為人知的其它圖案化方法。當該等電子裝置係設置在一陣列中時，該陽極層 110 一般係形成在實質平行的條狀物(strip)中，該等平行條狀物具有在實質上相同方向中延伸的長度。

電洞注入層 120 係用以促進電洞注入發射層並平面化該陽極表面以防止裝置短路。電洞注入材料可為聚合物、寡聚物或小分子，其形式可為溶液、分散液、懸浮液、乳化液、膠體混合物或其他組成物。

該電洞注入層可用聚合性材料，如聚苯胺(PANI)或聚伸乙二氧噻吩(PEDOT)加以形成，該等聚合性材料經常摻雜以質子酸。該等質子酸可以是如聚苯乙烯磺酸(poly(styrenesulfonic acid))、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid))及類似者。該電洞注入層 120 可包括電荷傳輸化合物及類似者，如銅酞青(copper phthalocyanine)與四噻富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷(tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane, TTF-TCNQ)。在一實施例中，該電洞注入層 120 係含有一導電聚合物及一膠體形成聚合酸構成之分散液製成。已於例如在已公開之美國專利申請案第 2004/0102577 號、第 2004/0127637 號、第 2005/0205860 號和已公開之 PCT 申請案 WO 2009/018009 中描述此種材料。

可藉由任何沉積技術塗敷該電洞注入層 120。如上所述，在一實施例中，藉由一溶液沉積方法塗敷該電洞注入層。在一實施例中，藉由一連續溶液沉積方法塗敷該電洞注入層。

層 130 包括電洞傳輸材料。舉例而言，Y. Wang 已在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，第四版，第 18 卷，第 837 至 860 頁，1996 年中概述用於電洞傳輸層之電洞傳輸材料之實例。電洞傳輸小分子及聚合物兩者皆可使用。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]-4,4'-二胺(TPD)；4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(CBP)；1,3-雙(咔唑-9-基)苯(mCP)；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)；肆-(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-咔唑-9-基)環丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-肆(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)；以及紫質化合物(諸如銅酞菁)。一般常用的電洞傳輸聚合物包括但不限於，聚乙

烯吡唑、(苯甲基)聚矽烷、聚(二氧噻吩)、聚苯胺及聚吡咯。藉由將上述那些的電洞傳輸分子摻雜至像聚苯乙烯及聚碳酸酯之聚合物中，亦可能獲得電洞傳輸聚合物。

在某些實施例中，該電洞傳輸層包括一電洞傳輸聚合物。在某些實施例中，該電洞傳輸層係實質上由一電洞傳輸聚合物所組成。在某些實施例中，該電洞傳輸聚合物係一二苯乙烯基芳基(distyrylaryl)化合物。在某些實施例中，芳基基團具有兩或多個芳族稠環。在某些實施例中，該芳基基團係一多并苯(acene)。本文所使用之術語「多并苯」係指烴基的母成分含有兩或多個鄰位苯稠環(ortho-fused benzene ring)出現在一直鏈線形配置中。

在某些實施例中，該電洞傳輸聚合物係一芳胺聚合物。在某些實施例中，其為萸和芳胺單體的一共聚合物。

在某些實施例中，該聚合物具有可交聯的基團。在某些實施例中，可藉由一加熱處理及/或曝露於紫外光或可見輻射達成交聯作用。可交聯基團之實例包括但不限於乙烯基、丙烯酸酯、全氟乙烯基醚、1-苯并-3,4-環丁烷、矽氧烷及甲基酯類。可交聯聚合物在溶液製程 OLEDs 的製備上有優點。應用可溶性聚合材料於形成一可在沉積之後轉變成不可溶薄膜之層，可使製造經多層溶液處理之有機發光二極體裝置時，免於出現層溶解的問題。

可交聯之聚合物的實例可見於如已公開之美國專利申請案第 2005-0184287 號與已公開之 PCT 申請案 WO 2005/052027。

在某些實施例中，該電洞傳輸層包括一聚合物，其係 9,9-二烷基芴 (9,9-dialkylfluorene) 和三苯胺 (triphenylamine) 的一共聚合物。在某些實施例中，電洞傳輸層係實質上由一聚合物所組成，且其係 9,9-二烷基芴及三苯胺之共聚物。在某些實施例中，該聚合物係 9,9-二烷基芴 (9,9-dialkylfluorene) 和 4,4'-二(二苯胺)聯苯 (4,4'-bis(diphenylamino)biphenyl) 的一共聚合物。在某些實施例中，該聚合物係 9,9-二烷基芴和 TPB 的一共聚合物。在某些實施例中，該聚合物係 9,9-二烷基芴和 NPB 的一共聚合物。在某些實施例中，該共聚合物係從一第三共聚單體製成，該第三共聚單體係選自於(乙烯苄基)二苯胺及 9,9-二苄乙烯基芴或 9,9-雙(乙烯苄基)芴。在某些實施例中，該電洞傳輸層包括一材料，包含三芳胺，具有銜接在一非平面組態中的共軛部分 (conjugated moieties)。此種材料可為單體或聚合的。例如已公開 PCT 申請案第 WO 2009/067419 號中已記載此種材料的實例。

在某些實施例中，該電洞傳輸層係摻雜有 p 型摻雜劑 (p-dopant)，如四氫基苯醌二甲烷 (tetrafluorotetracyanoquinodimethane) 和 芴 -3,4,9,10- 四羧 -3,4,9,10- 二酐 (perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride)。

在某些實施例中，電洞傳輸層包括一具有上述式 I 或式 I' 之材料。在某些實施例中，電洞傳輸層係實質上由具有式 I 或式 I' 之材料所組成。

可藉由任何沉積技術塗敷該電洞傳輸層 130。如上所述，在一實施例中，藉由一溶液沉積方法塗敷該電洞傳輸層。在一實施例中，藉由一連續溶液沉積方法塗敷該電洞傳輸層。

取決於裝置的應用，該發射層 140 可為一由外施電壓啟動的發光層(例如，在一發光二極體中或發光電化學電池中)，或為一在具有或不具有一外施偏壓下，對輻射能量有回應及產生信號之材料層(例如，在一光偵測器中)。在一實施例中，發射材料為一有機電致發光("EL")材料。任何有機電致發光材料皆可使用在該等裝置中，該等有機電致發光材料包括但不侷限於，小型分子有機螢光化合物、螢光與磷光金屬錯合物、共軛聚合物和它們的混合物。螢光化合物之實例包括但不侷限於【**+快】(chrysenes)、芘(pyrenes)、芘(perylene)、紅螢烯(rubrenes)、香豆素(coumarins)、蒽(anthracenes)、噻二唑(thiadiazoles)、上述物質之衍生物及上述物質之混合物。金屬錯合物之實例包括但不限於金屬螯合𬝓辛類(oxinoid)化合物，例如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, Alq3)、環金屬化銦與鉑電致發光化合物，例如銦與苯基吡啶、苯基喹啉或苯基嘧啶配位基之錯合物，例如 Petrov et al.之美國第 6,670,645 專利與已公開之 PCT 第 WO 03/063555 及 WO 2004/016710 號申請案所揭露者，以及有機金屬錯合

物，例如於已公開之 PCT 第 WO 03/008424、WO 03/091688 及 WO 03/040257 號申請案所述者及其混合物。在某些情況中，該小分子螢光或有機金屬材料係沉積作為主材料中之摻雜劑，以改良加工與/或電子特性。共軛聚合物之實例包括但不限於聚(苯伸乙烯)(poly(phenylenevinylenes))、聚萘(polyfluorenes)、聚(螺聯萘)(poly(spirobifluorenes))、聚噻吩(polythiophenes)、聚(對伸苯)(poly(p-phenylenes))、上述物質之共聚物及上述物質之混合物。

可藉由任何沉積技術塗敷該發射層 140。如上所述，在一實施例中，藉由一溶液沉積方法塗敷該發射層。在一實施例中，藉由一連續溶液沉積方法塗敷該發射層。

選擇層 150 可用以促進電子傳輸，亦可當作一緩衝層或侷限層(confinement layer)，以防止層介面之激子淬滅。較佳而言，此層提昇電子移動率及減少激子淬滅。可用於該選擇性層 150 的電子傳輸材料之實例，包括金屬螯合𪔐辛類(oxinoid)化合物，其包括金屬喹啉衍生物，例如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(AIQ)、雙(2-甲基-8-喹啉配位基)(對-苯基苯酚配位基)鋁(BAIq)、四-(8-羥基喹啉配位基)鈐(HfQ)以及四-(8-羥基喹啉配位基)鋇(ZrQ)；以及唑化合物如 2-(4-聯苯基基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-【口 + 𪔐】二唑(2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, PBD)、3-(4-聯苯基基)-4-苯基-5-(4-三級丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)與 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯

(TPBI)；喹【口+号】啉(quinoxaline)衍生物如 2,3-雙(4-氟苯基)喹【口+号】啉；啡啉諸如 4,7-二苯基-1,10-啡啉(DPA)及 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(DDPA)；及其混合物。在某些實施例中，該電子傳輸層進一步包括一 n 型摻雜劑。n 型摻雜劑材料為已知技術。該 n 型摻雜劑包括但不限於第 1 與 2 族之金屬；第 1 與 2 族之金屬鹽，例如 LiF、CsF 與 Cs_2CO_3 ；第 1 與 2 族之金屬有機化合物，例如 Li 喹啉(Li quinolate)；與分子 n 型摻雜劑，例如無色染料、金屬錯合物例如 $\text{W}_2(\text{hpp})_4$ 其中 $\text{hpp}=1,3,4,6,7,8$ -六氫-2H-嘧啶并-[1,2-a]-嘧啶與鈷萸、四噻稠四苯、雙(伸乙二硫)四噻富瓦烯、雜環自由基或二自由基，以及雜環自由基或二自由基之二聚物、寡聚物、聚合物、雙螺化合物與多環。

電子傳輸層 150 通常係由化學或物理氣相沉積法形成。

該陰極 160 係一對於注入電子或負電荷載子特別有效的電極。該陰極可以是任何具有比該陽極低之功函數的金屬或非金屬。用於陰極的材料可選自第 1 族的鹼金屬(例如 Li、Cs)、第 2 族(鹼土)金屬、第 12 族金屬(包括稀土元素及鑰族元素)及銅系。可使用像鋁、銦、鈣、鋇、鈐及鎂以及其組合之材料。含 Li 有機金屬化合物、LiF、 Li_2O 、含 Cs 有機金屬化合物、CsF、 Cs_2O 及 Cs_2CO_3 也可在陰極層沉積之前進行沉積以降低操作電壓。該層可稱作電子注入層。

該陰極層 160 通常係藉由一化學或物理氣相沉積法形成。

在某些實施例中，有機電子裝置中可存在額外層。應理解各功能性層可由多於一層所構成。

一實施例中，不同層具有以下厚度範圍：陽極 110，100 至 5000 Å，在一實施例中為 100 至 2000 Å；電洞注入層 120，50 至 2500 Å，在一實施例中為 200 至 1000 Å；電洞傳輸層 130，50 至 2500 Å，在一實施例中為 200 至 1000 Å；發射層 140，10 至 2000 Å，在一實施例中為 100 至 1000 Å；電子傳輸層 150，50 至 2000 Å，在一實施例中為 100 至 1000 Å；陰極 160，200 至 10000 Å，在一實施例中為 300 至 5000 Å。當存在一電子注入層時，則沉積材料量通常在 1 至 100 Å 之範圍內，在一實施例中為 1 至 10 Å 之範圍。各層厚度的理想比例會取決於實際使用材料之性質。

在某些實施例中，所提供者為一有機電子裝置，其包括一第一有機活性層與一第二有機活性層位於一電極上，且包括一圖案化之底塗層介於該第一與第二有機活性層之間，其中該第二有機活性層僅存在於該底塗層所存在之區域中，且其中該底塗層包括一具有上述式 I 或式 I' 之材料。在某些實施例中，底塗層係實質上由一具有式 I 或式 I' 之材料所組成。在某些實施例中，第一有機活性層包括一導電聚合物及一氟化酸聚合物。在某些實施例中，該第二有機活性層包括電洞傳輸材料。在某些實施例中，該第一有機活性層包括一摻雜氟化酸聚合物之導電聚合物，該第二有機活性層主要係由電洞傳輸材料組成。

在某些實施例中，提供一種用於製造一有機電子裝置之方法，該有機電子裝置包括一陽極，於該陽極上具有一電洞注入層及一電洞傳輸層，該方法包括：

在該陽極上形成該電洞注入層，該電洞注入層包括一氟化材料且具有一第一表面能；

直接在該電洞注入層上形成一底塗層；

以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；

顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，以於該電洞注入層上形成一經顯影底塗層之圖案，該經顯影底塗層具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及

於該底塗層之經顯影圖案上進行液相沉積以形成一電洞傳輸層；

其中該底塗層包括上述具有式 I 或式 I' 之材料。

上述內容顯示於圖 3 中。裝置 200 具有一陽極 210，在一基板(未繪出)上。電洞注入層 220 設於該陽極上。該經顯影底塗層顯示為 225。該電洞注入層 220 的表面能小於該底塗層 225 之表面能。當電洞傳輸層 230 沉積於該底塗層及該電洞注入層上時，其不會弄濕該電洞注入層之具低表面能之層，且僅會留在該底塗層之該圖案上。

在某些實施例中，該電洞注入層包括一摻雜氟化酸聚合物的導電聚合物。在某些實施例中，該電洞注入層主要係由氟化酸聚合物的導電聚合物組成。在某些實施例中，該電洞注入層主要係由一摻雜氟化酸聚合物及無

機奈米粒子導電聚合物組成。在某些實施例中，該等無機奈米粒子係選自於由氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、三氧化鉬、氧化釩、氧化鋁、氧化鋅、氧化鈔、氧化釷、氧化鈾、氧化鈾(II)、氧化錫(IV)、氧化銻及它們的組合所組成之群組。已於例如在已公開之美國專利申請案第 2004/0102577 號、第 2004/0127637 號、第 2005/0205860 號和已公開之 PCT 申請案 WO 2009/018009 中描述此種材料。

在某些實施例中，底塗層係實質上由具有式 I 或式 I' 之材料所組成。

在某些實施例中，該電洞傳輸層係選自於由三芳胺、吡啶、它們的聚合類似物及它們的組合所組成之群組。在某些實施例中，該電洞傳輸層係選自於由聚合三芳胺、具有銜接在一非平面組態中的共軛部分的聚合三芳胺及萘和三芳胺的共聚合物所組成之群組。

在某些實施例中，該方法進一步包括藉由於該電洞傳輸層上為液相沉積，形成一發射層。在某些實施例中，發射層包括一電致發光摻雜劑及一或多種主體材料。在某些實施例中，該發射層係藉由一液相沉積技術形成，該液相沉積技術選自於由噴墨印刷及連續式噴嘴印刷所組成之群組。

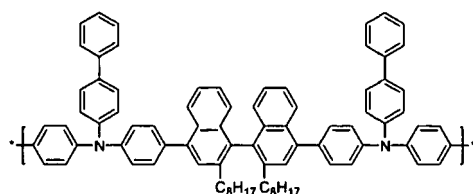
實例

此處所描述的概念將以下列實例進一步說明之，該等實例不限制申請專利範圍中所描述本發明之範疇。

額外材料包括：

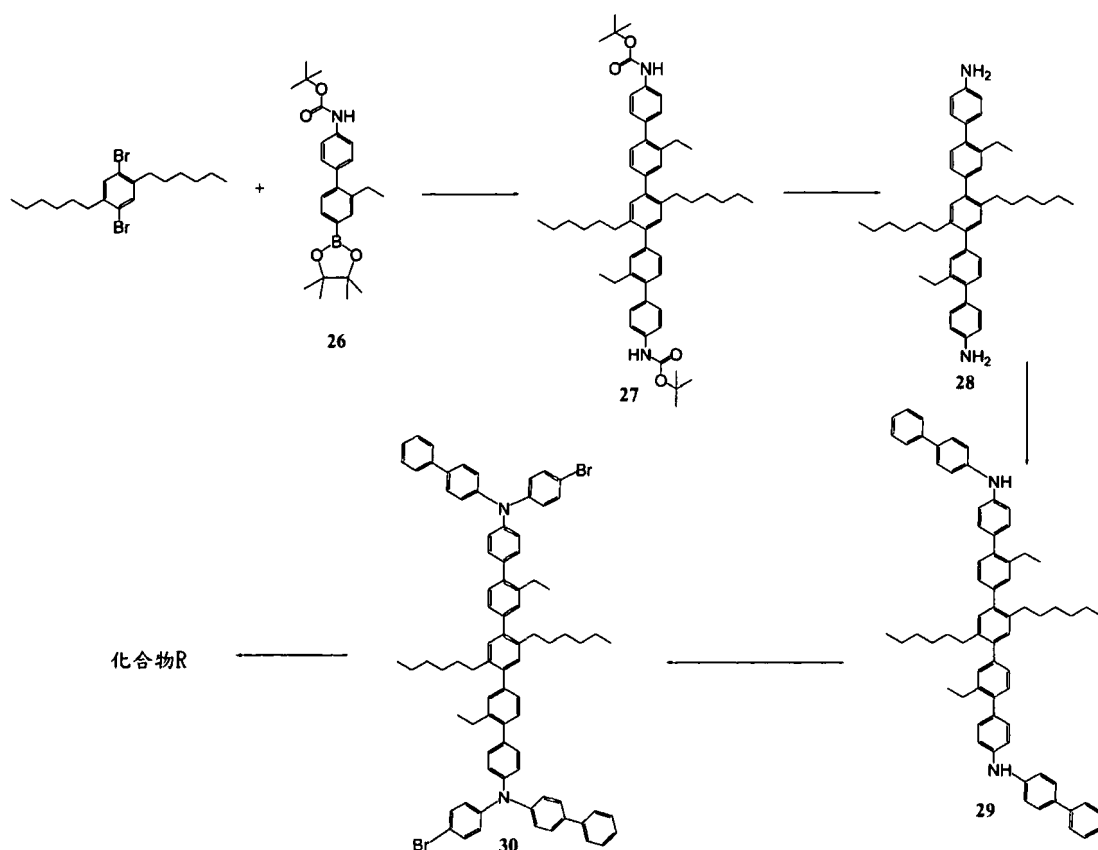
HIJ-1，其係一導電聚合物和一氟化聚合磺酸的分散物水溶液。已於例如在已公開之美國專利申請案 2004/0102577、2004/0127637、2005/0205860 和已公開之 PCT 申請案 WO 2009/018009 中描述此種材料。

PM-1



合成實例

本實例說明化合物 R 之合成。



於一設有攪拌棒及冷凝器之 250 mL 雙頸圓底瓶內，使 1,4-二溴-2,5-二己基苯(8.05 毫莫耳，3.255 g)、硼酸酯 26 (17.7 毫莫耳，7.545 g)、 Na_2CO_3 (40.3 mmols, 4.268 g)及 Aliquat 336 (0.500 g)懸浮在甲苯(100 mL)中。將該反應混合物除氣並加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.403 毫莫耳，0.465 g)，接著加入除氣過的水(50 mL)。將反應加熱至 90°C 兩天。所得之反應混合物以乙酸乙酯(150 mL)稀釋，以乙酸乙酯(3×100 mL)萃洗。以鹽水(2×100 mL)萃洗有機層、以硫酸鎂乾燥、過濾並濃縮之。藉由使用 DCM：己烷為 1:3 之矽膠管柱層析法純化以產出白色粉末(56%, 3.8 g)。 ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.45 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.33-7.31 (m, 5H), 7.26-7.19 (m, 5H), 6.65 (s, 2H), 2.71-2.63 (m, 9H), 1.54 (s, 18H), 1.31-1.20 (m, 14H), 1.15 (t, J = 7.49, 7H), 0.83 (t, J = 6.85 Hz, 6H)。

將化合物 27 (4.54 毫莫耳，3.800 g)加至 200 mL 的圓底瓶並使其溶於二氯甲烷(90 mL)中。將三氟乙酸(45.4 毫莫耳，5.175 g)逐滴加入該溶液中。一天後，以旋轉蒸發法將二氯甲烷移除並將所得之灰色粉末溶於乙醚(100 mL)中，加入碳酸氫鈉(100 mL)以中和 TFA，將各層分離並依序以水(2×100 mL)及鹽水(2×100 mL)萃洗有機層。以硫酸鎂乾燥並濃縮產出一灰白色的粉末(100%, 2.891 g)。 ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.28 (m, 2H), 7.23-7.18 (m, 6H), 7.16 (d, J = 8.47 Hz, 4H), 6.76 (d, J = 8.37 Hz, 4H), 3.77 (s, 4H), 2.71-2.63 (m, 6H), 1.3-1.19

(m, 16H), 1.15 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 8H), 0.83 (t, $J = 6.86\text{Hz}$, 6H)。

在一 250 mL 的圓底瓶中，加入二胺 28(4.539 毫莫耳，2.891 g)、溴聯苯(9.123 毫莫耳，2.127 g)及甲苯(65 mL)。接著加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.227 毫莫耳，0.208 g)及 P^tBu_3 (0.454 毫莫耳，0.092 g)。在加入鹼 (NaO^tBu (9.078 毫莫耳，0.845 g)) 之前，將該反應混合物攪拌 5 分鐘。三天後，以甲苯(100 mL)稀釋所得之反應混合物，通過一矽土及矽藻土墊過濾，依序以甲苯($3 \times 100\text{ mL}$)及乙酸乙酯($2 \times 100\text{ mL}$)萃洗，並濃縮成一褐色固體。使用乙酸乙酯：己烷為 1:6 的沖提液，以矽膠管柱層析法純化以產出一白色粉末(55%, 2.367 g)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7.61$ (d, $J = 7.24\text{Hz}$, 4H), 7.57 (d, $J = 8.51\text{Hz}$, 4H), 7.43 (t, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), 7.34-7.28 (m, 12H), 5.99 (s, 2H), 2.73 (q, $J = \text{Hz}$, 4H), 2.66 (t, $J = 7.7\text{Hz}$, 6H), 1.33-1.17 (m, 20H), 0.84 (t, $J = 7.2\text{Hz}$, 6H)。

於一設有冷凝器及攪拌棒之 100 mL 的雙頸圓底瓶內，使化合物 29(2.515 毫莫耳，2.367 g)及 1-溴-4-碘苯(3.772 毫莫耳，1.067 g)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.126 毫莫耳，0.115 g)及 1,1-雙(二苯基膦基)二茂鐵(0.251 毫莫耳，0.139 g)懸浮在甲苯(100 mL)中。攪拌該混合物，將三級丁醇鈉(2.766 毫莫耳，0.266 g)加入。在 90°C 下加熱該反應混合物直到反應完成。將所得之反應混合物以甲苯(50 mL)稀釋，通過一矽土及矽藻土墊進行過濾，以甲苯($2 \times 200\text{ mL}$)萃洗並濃縮成褐色固體。以使用 1:2 的二氯甲烷：己烷的矽膠管柱層析法進行純化，以 MeOH 萃洗產物沖

提部分，經過濾以獲得白色粉末(23%, 0.715 g)。 ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.61 (d, J = 6.95 Hz, 4H), 7.56 (d, J = 8.73 Hz, 4H), 7.46-7.4 (m, 8H), 7.34-7.29 (m, 10H), 7.24-7.18 (m, 12H), 7.08 (d, J = 8.89 Hz, 4H), 2.74 (q, J = 7.5 Hz, 4H), 2.65 (t, J = 8.12 Hz, 6H), 1.32-1.18 (m, 22H), 0.83 (t, J = 6.88 Hz, 6H)。

將化合物 30 (0.626 g, 0.50 毫莫耳)加至一閃爍瓶，且溶解於 16 mL 的甲苯中。將雙(1,5-環辛二烯)鎳(0) (0.278 g, 1.010 毫莫耳)倒入一乾淨、乾的 50 mL Schlenk 試管。將 2,2'-二吡啶(0.158 g, 1.010 mmol)及 1,5-環辛二烯(0.109, 1.010 mmol)稱重並置入一閃爍瓶，且使其溶於 4 mL 的 $\text{N,N}'$ -二甲基甲醯胺中。將該溶液加入 Schlenk 試管中。該 Schlenk 試管係插入一鋁塊(aluminum block)中，加熱該鋁塊並於一熱板/攪拌器上在一會造成內溫 60°C 的設定點攪拌。將催化劑系統維持在 60°C 共 30 分鐘，然後將溫度提高至 70°C 。將甲苯中的單體溶液加至該 Schlenk 試管中並密封該試管。將該聚合反應混合物在 70°C 下攪拌 18 小時。18 小時之後，將 Schlenk 試管自鋁塊移除並使其冷卻至室溫。自手套箱移除該試管，並將內容物倒入一濃鹽酸(conc. HCl)/甲醇(MeOH)溶液(1.5% v/v 濃鹽酸)中。攪拌兩小時後，以真空過濾法收集該聚合物並在高真空狀態下乾燥之。經連續析出將聚合物由甲苯純化至 HCl/MeOH (1% v/v 濃鹽酸)、MeOH、甲苯(CMOS 等級)及乙酸乙酯。獲得一白色、纖維狀的聚合物(0.27 g, 產率 47%)。以 GPC(THF 移動相，聚苯乙烯標準品)測定該聚合物之

分子量： $M_w=140,399$ ； $M_n=47,682$ 。NMR 分析證實化合物 R 之結構。

以一類似的方法可製備其他的二溴化合物。可利用與前述者類似之方式由二溴化合物製備其他聚合物。某些其他聚合物之分子量如表 1 所示。分子量係以 GPC (THF 移動相，聚苯乙烯標準品)法量測。

表 1. 聚合物分子量

化合物	Mn	Mw
S	152,561	270,588
T	145,262	386,212
DD	59,391	1,058,617
EE	196,812	515,643

實例 1-4

此等實例說明不同的底塗材料及因此所生接觸角變化，其中該底塗層係藉由液相沉積形成，且藉由液體之處理顯影。

藉由旋轉塗布 HIJ-1 或 HIJ-2 的水性分散液至一玻璃基板上至 50 nm 的厚度，用以製備附體試樣(test coupon)。於乾燥此層後，將底塗材料之甲苯溶液旋轉塗布至乾燥的 HIJ 層上以形成底塗層。於乾燥後，以一圖案將該底塗層曝露於輻射。曝露係於 248 nm 下進行，劑量為 100 mJ/cm^2 。暴露後，以 2000 rpm 旋轉並噴灑苯甲醚 60 秒使該底漆層顯影，之後旋轉乾燥 30 秒。表 2 說明該等材料及最終結果的總結。

表 2. 附體試樣結果

實例	第一層	底塗層	與苯甲酸甲酯的接觸角	
			曝露	未曝露
1	HIJ-1	化合物 S	13°	32°
2	HIJ-1	化合物 T	<5°	43°
3	HIJ-1	化合物 DD	<5°	34°
4	HIJ-1	化合物 EE	<5°	29°

實例 5 至 8 及對照實例 A

此等實例說明利用液相沉積法將底塗層形成於一電子裝置中，其中發射層係以氣相沉積法形成。

該裝置在一玻璃基板上具有下列結構：

陽極=銦錫氧化物(ITO)：50 nm

電洞注入層=HIJ-1 (50 nm)

底漆層：實例 5 =化合物 S (20 nm)

實例 6 =化合物 T (20 nm)

實例 7 =化合物 DD (20 nm)

實例 8 =化合物 EE (20 nm)

對照實例 A =無

電洞傳輸層=PM-1 (20 nm)

發射層=13:1 的主體材料 1：摻雜劑 1 (40 nm)，其

中主體材料 1 係二芳基蒽(diarylanthracene)化合物而摻雜劑 1 係二(二芳基胺基)【****+快**】

(bis(diarylamino)chrysene)化合物

電子傳輸層=ET1，其係一金屬喹啉衍生物(10 nm)

陰極=CsF/Al (0.7/100 nm)

藉由溶液加工處理及熱蒸鍍技術之結合製造 OLED 裝置。使用來自薄膜裝置公司(Thin Film Device, Inc)之圖案化氧化銦錫(ITO)塗布玻璃基板。此等氧化銦錫基板係基於塗布有氧化銦錫之 Corning 1737 玻璃，其具有 30 歐姆/平方的薄片電阻及 80%的光透射率。在含水清潔劑溶液中超音波式地清潔該圖案化之 ITO 基板，並以蒸餾水加以沖洗。隨後，在丙酮中超音波式地清潔該圖案化之 ITO，以異丙醇加以沖洗之，然後在氮氣流中乾燥。

就在要製造該裝置前，以紫外光臭氧(UV ozone)處理該已清潔之圖案化的 ITO 基板 10 分鐘。於冷卻之後，隨即在該 ITO 表面上旋轉塗布 HIJ-1 之水性分散液，然後再加熱以移除溶劑。於冷卻之後，藉由旋轉塗布 PM-3 的甲苯溶液至該電洞注入層上形成該底塗層。該底塗層係在 248 nm 處成影像方式曝露，其劑量為 100 mJ/cm^2 。於曝露之後，藉由浸泡在甲苯中並攪拌，再以甲苯沖洗，使該底塗層顯影。以氮氣乾燥該經顯影的層。對於對照組 A 而言，沒有底塗層存在。接著以一電洞傳輸材料之溶液旋轉塗布該等基板，然後再加熱以移除溶劑。於冷卻之後，遮罩該等基板，並將其放入一真空室中。然後，使用熱蒸鍍來沉積發射層材料，接著為電子傳輸層，然後為一 CsF 層。接著在真空中更換遮罩，並藉由熱蒸鍍沉積一 Al 層。使該真空室排氣，及使用一玻璃蓋、乾燥劑(dessicant)及 UV 可固化環氧化物封裝該等裝置。

藉由量測下列數據來描述有機發光二極體樣本之特徵，(1)電流-電壓(I-V)曲線，(2)電致發光輻射強度對電壓，及(3)電致發光光譜對電壓。以上所有三個測量皆於相同時間執行，並由一電腦控制。藉由把 LED 之電致發光輻射強度除以該裝置運轉所需之電流而決定該裝置在某一特定電壓處的電流效率。其單位為 cd/A。將該電流效率乘以 π ，再除以操作電壓，得出功率效率。其單位為 lm/W。

表 3 說明所得之裝置資料。

表 3. 裝置性能

實例	底塗層	CIE (x,y)	電壓 (V)	EQE	CE	PE	壽命測試電流密度	壽命測試發光強度	原始 T50	預測壽命期 T50
比較例 A	無	0.136, 0.126	4.9	5.7	6.0	3.8	124	6393	826	19354
Ex. 5	化合物 S	0.136, 0.125	5.3	5.4	5.6	3.3	130	6193	426	9459
Ex. 6	化合物 T	0.136, 0.132	4.9	5.8	6.2	4.0	123	6357	705	16347
Ex. 7	化合物 DD	0.136, 0.128	5.3	5.5	5.7	3.4	132	6279	197	4477
Ex. 8	化合物 EE	0.136, 0.126	5.7	5.4	5.6	3.1	134	6177	94	2078

所有數據皆以 1000 尼特為條件；CIE(x,y)為 x 及 y 顏色座標根據 C.I.E. 色度(國際照明協會，1931 年)；CE = 電流效率，單位 cd/A；EQE = 外部量子效率，單位%；PE = 功率效率，單位 lm/W；壽命測試電流密度，單位 mA/cm²；壽命測試照明=發光性，以尼特為單位；原始 T50 係一裝置達到初始發光強度一半時的時間（以小時

計)，該初始發光強度係於壽命測試發光強度時所給定。預測 T50 係於 1000 尼特時的預測壽命期(以小時計)，其使用一加速因子 1.7。

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必要的，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，本領域普通技術人員應理解在不脫離下列申請專利範圍所提出之本發明範圍的情況下，可進行各種修改和變更。因此，應將本說明書與圖式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。

前文已描述關於特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案。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，本文所述之各實施例內容中的某些特徵，亦可以組合之方式於單獨實施例中別加以提供。相反地，簡潔起見，本文所述許多特徵於同一實施例中，其亦可分別提供或提供於任何次組合中。此外，當提及範圍的數值時，其係包括該範圍內的所有及每一個數值。

【圖式簡單說明】

實施例說明於隨附圖式中，以增進對本文中所呈現之概念的理解。

圖 1 包括一接觸角之圖式。

圖 2 包括一有機電子裝置之說明。

圖 3 包括具有一底塗層之有機電子裝置之部分之說明。

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說明，且不一定按比例繪製。例如，在該等圖式中，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】

100... 電子裝置
110... 陽極層
120... 電洞注入層
130... 電洞傳輸層
140... 發射層
150... 電子傳輸層
160... 陰極層
200... 裝置
210... 陽極
220... 電洞注入層
225... 底塗層
230... 電洞傳輸層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100120846

※申請日：

100. 6. 15

※IPC 分類：

G03F 7/30
7/004
C08G 66/12
H01C 5/50
2827

2006.011
2006.011
2006.011
2006.011
2006.011

一、發明名稱：(中文/英文)

製造被包含層及其製成之裝置的方法及材料

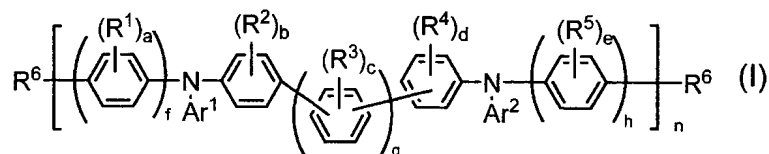
PROCESS AND MATERIALS FOR MAKING

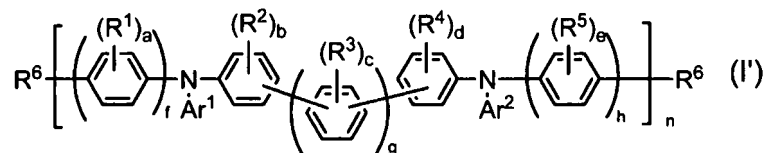
CONTAINED LAYERS AND DEVICES MADE WITH
SAME

二、中文發明摘要：

所提供者為一種用於在一第一層上形成一被包含之第二層的方法，包括以下步驟：形成具有一第一表面能之該第一層；以一底塗材料處理該第一層以形成一底塗層；以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及於該第一層上之底塗層圖案上進行液相沉積以形成該第二層。

該底塗材料具有式 I 或式 I'：



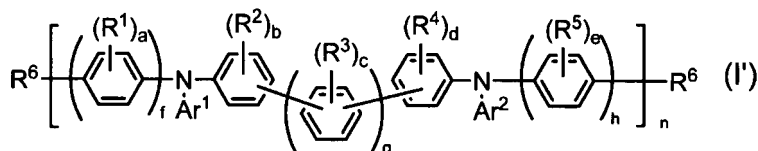
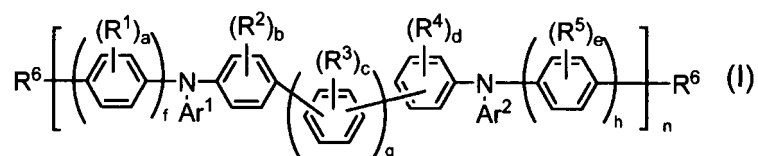


於式 I 或式 I' 中：Ar¹ 及 Ar² 係相同或不同且係為芳基；R¹ 至 R⁵ 於每次出現時係各自獨立為相同或不同，且為 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基或一可交聯基；R⁶ 為 H、D 或鹵素；a 至 e 係獨立為一從 0 到 4 之整數；f 為 1 或 2；g 為 0、1 或 2；h 為 1 或 2；且 n 為一大於 0 之整數。

三、英文發明摘要：

There is provided a process for forming a contained second layer over a first layer, including the steps: forming the first layer having a first surface energy; treating the first layer with a priming material to form a priming layer; exposing the priming layer pattern-wise with radiation resulting in exposed areas and unexposed areas; developing the priming layer to effectively remove the priming layer from the unexposed areas resulting in a first layer having a pattern of priming layer, wherein the pattern of priming layer has a second surface energy that is higher than the first surface energy; and forming the second layer by liquid depositions on the pattern of priming layer on the first layer.

The priming material has Formula I or Formula I':



In Formula I or Formula I': Ar¹ and Ar² are the same or different and are aryl groups; R¹ through R⁵ are independently the same or different at each occurrence and are D, F, alkyl, aryl, alkoxy, silyl, or a crosslinkable group; R⁶ is H, D, or halogen; a through e are independently an integer from 0 to 4; f is 1 or 2; g is 0, 1 or 2; h is 1 or 2; and n is an integer greater than 0.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於在一第一層上形成一被包含第二層之方法，該方法包括：

形成具有一第一表面能之該第一層；

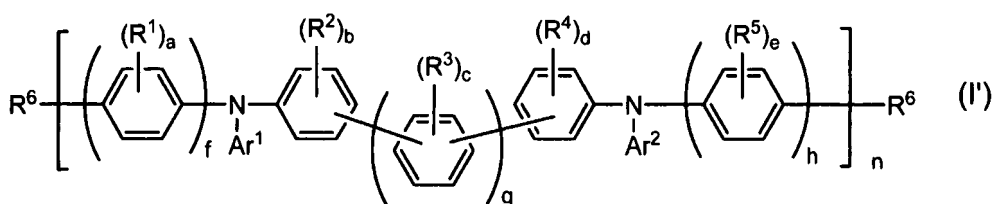
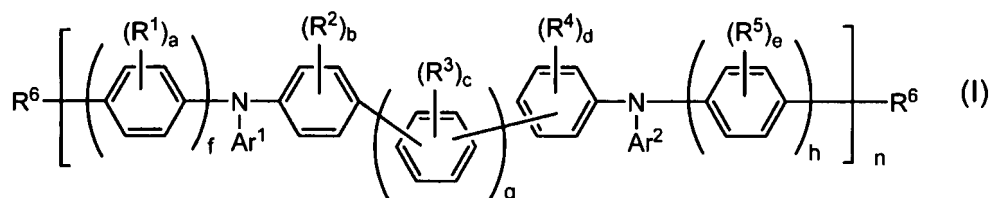
以一底塗材料處理該第一層以形成一底塗層；

以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；

顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及

於該第一層上的該底塗層圖案上進行液相沉積以形成該第二層；

其中該底塗材料具有式 I 或式 I'：



其中：

Ar^1 與 Ar^2 係相同或不同且為芳基；

R^1 至 R^5 於每次出現時係獨立為相同或不同，且係選自於由 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基及一可交聯基所組成之群組；

R^6 於每次出現時係相同或不同，且係選自於由 H、D 及鹵素所組成之群組；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 一整數；

f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

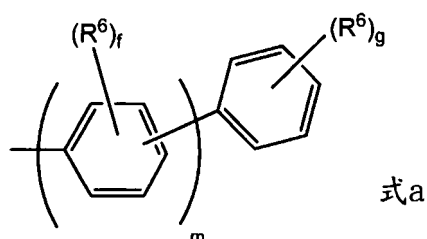
h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 之一整數。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中顯影係藉由以一液體處理而進行。

3. 如請求項 1 所述之方法，其中 Ar^1 及 Ar^2 為不具有稠合環之芳基。

4. 如請求項 1 所述之方法，其中 Ar^1 及 Ar^2 具有式 a



其中：

R^6 在每次出現時係相同或不同，且係選自於由 D、烷基、烷氧基、矽氧烷及矽基所組成之群組；

f 每次出現時為相同或不同，且係 0 至 4 之一整數；

g 為 0 至 5 之一整數；以及

m 為 1 至 5 之一整數。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中 Ar^1 及 Ar^2 係選自於由苯基、聯苯、聯三苯、其氘化衍生物及其衍生物所組成之群組，該等衍生物具有一個或多個選自於由烷基、烷氧基、矽基及一具有一交聯基之取代基所組成之群組之取代基。
6. 如請求項 1 所述之方法，其中 R^1 至 R^5 係選自於由 D 及 C_{1-10} 烷基所組成之群組。
7. 如請求項 1 所述之方法，其中 $a = e = 0$ 。
8. 如請求項 1 所述之方法，其中 $a = e = 4$ 且 R^1 及 R^5 為 D。
9. 如請求項 1 所述之方法，其中 $b > 0$ 且至少一個 R^2 為烷基。
10. 如請求項 1 所述之方法，其中 $c > 0$ 且至少一個 R^3 為烷基。
11. 如請求項 1 所述之方法，其中 $d > 0$ 且至少一個 R^4 為烷基。

12. 一種用於製造一有機電子裝置之方法，該電子裝置包括一電極，該電極具有設於其上的之一第一有機活性層及一第二有機活性層，該方法包括：

在該電極上形成具有一第一表面能之第一有機活性層；

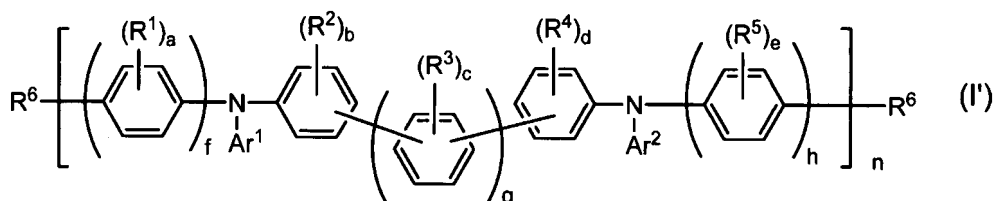
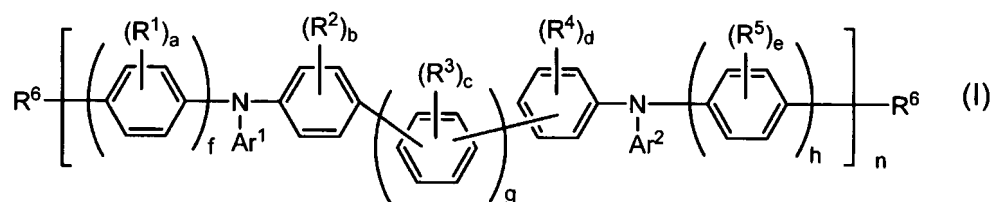
以一底塗材料處理該第一有機活性層以形成一底塗層；

以圖案化方式用輻射曝露該底塗層，產生曝露區域和未曝露區域；

顯影該底塗層以有效地自該未曝露區域移除該底塗層，形成一具有底塗層圖案之第一活性有機層，其中該底塗層圖案具有一高於該第一表面能之第二表面能；以及

於該第一有機活性層上之該底塗層圖案上進行液相沉積以形成該第二有機活性層；

其中該底塗材料具有式 I 或式 I'：



其中：

Ar^1 與 Ar^2 係相同或不同且為芳基；

R^1 至 R^5 於每次出現時係獨立為相同或不同，且係選自於由 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基及一可交聯基所組成之群組；

R^6 於每次出現時係相同或不同，且係選自於由 H、D 及鹵素所組成之群組；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 之一整數；

f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 的一整數。

13. 如請求項 12 所述之方法，其中該第一活性層為一電洞傳輸層，以及該第二活性層為一發射層。

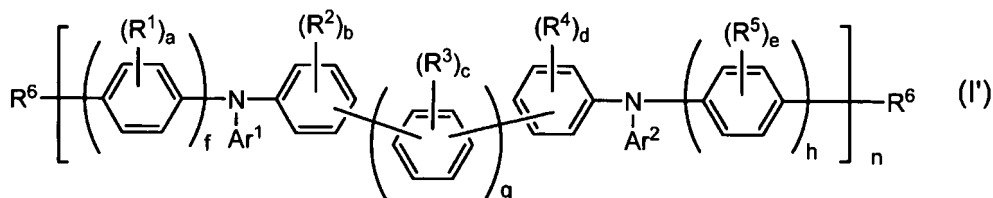
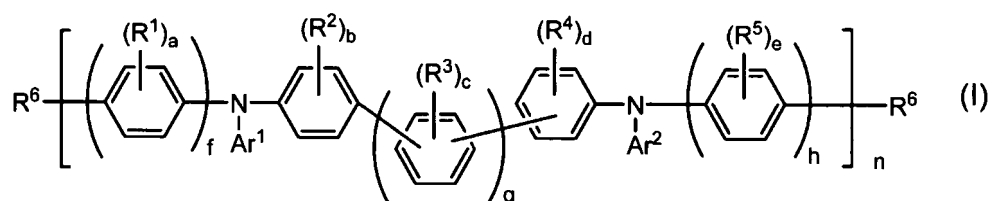
14. 如請求項 12 項所述之方法，其中該第一活性層為一電洞注入層，以及該第二活性層為一電洞傳輸層。

15. 如請求項 14 項所述之方法，其中該電洞注入層包括一導電聚合物及一氟化酸聚合物。

16. 如請求項 14 項所述之方法，其中該電洞注入層實質上係由摻雜氟化酸聚合物及無機奈米粒子之導電聚合物所組成。

17. 如請求項 14 項所述之方法，更包括於該電洞傳輸層上，藉由液相沉積形成一發射層。

18. 一種有機電子裝置，其包括一第一有機活性層與一第二有機活性層位於一電極上，且進一步包括一圖案化之底塗層介於該第一與第二有機活性層之間，其中該第二有機活性層僅存在於該底塗層所存在之區域中，且其中該底塗層包括一具有式 I 或式 I' 之材料：



其中：

Ar^1 與 Ar^2 係相同或不同且為芳基；

R^1 至 R^5 於每次出現時係獨立為相同或不同，且係選自於由 D、F、烷基、芳基、烷氧基、矽基及一可交聯基所組成之群組；

R^6 於每次出現時係相同或不同，且係選自於由 H、D 及鹵素所組成之群組；

a 至 e 係獨立為 0 到 4 之一整數；

f 為 1 或 2；

g 為 0、1 或 2；

h 為 1 或 2；以及

n 為大於 0 之一整數。

八、圖式：

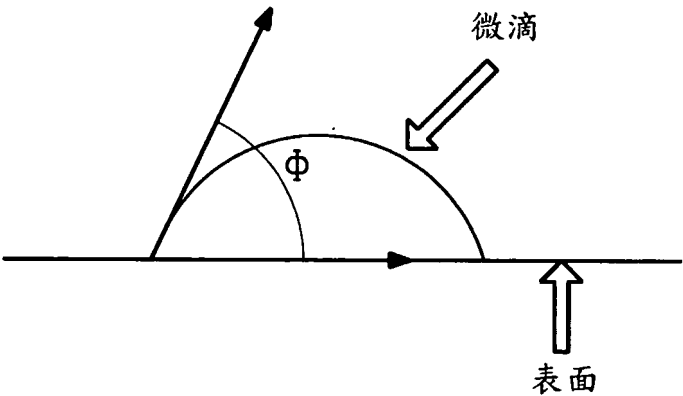


圖1

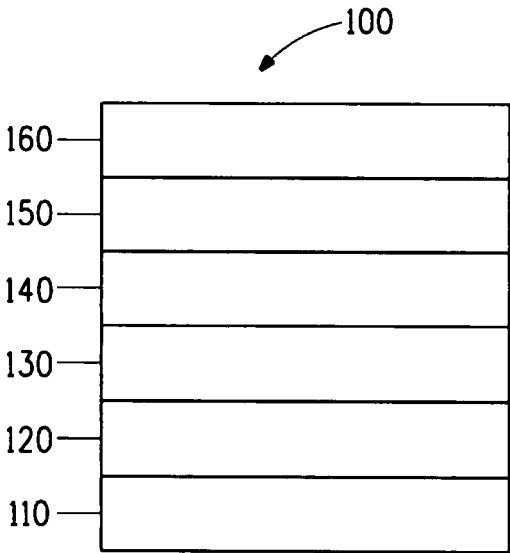


圖2

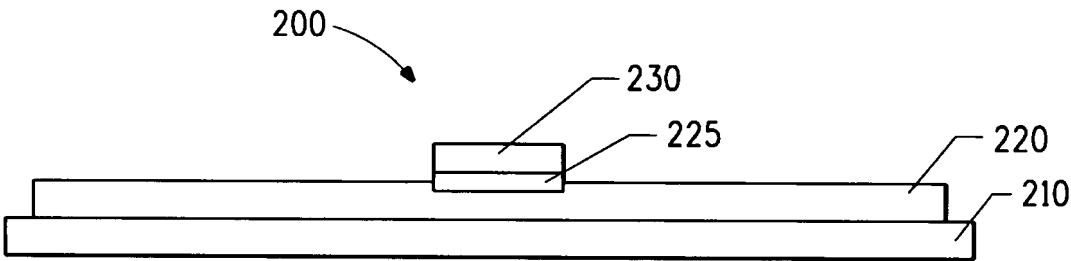


圖3

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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

