

# 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： 96128278

※ 申請日期： 96.8.1

※IPC 分類： H01L 27/32 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

製造光電裝置之方法

METHODS OF MANUFACTURING OPTO-ELECTRICAL DEVICES

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商劍橋顯示科技有限公司

CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED

代表人：(中文/英文)

史蒂芬 喬勒

CHANDLER, STEPHEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國劍橋市CB3 6DW坎伯尼商業區2020商業大樓

BUILDING 2020, CAMBOURNE BUSINESS PARK,

CAMBRIDGESHIRE. CB3 6DW, UK

國 籍：(中文/英文)

英國 U.K.

三、發明人：（共 3 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 賽門 哥德  
GODDARD, SIMON
2. 彼得 里昂  
LYON, PETER
3. 保羅 瓦勒斯  
WALLACE, PAUL

國 籍：（中文/英文）

1. 英國 U.K.
2. 英國 U.K.
3. 英國 U.K.

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 英國；2006 年 08 月 01 日；0615278.9

2. 英國；2006 年 08 月 01 日；0615279.7

3. 英國；2007 年 05 月 16 日；0709430.3

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造一光電裝置之方法，及組合物於製造光電裝置之方法中之用途。

### 【先前技術】

一類光電裝置使用有機材料用於發光(或在光伏打電池及其類似物之情況下用於偵測)。此等裝置之基本結構為一發光有機層，例如一聚(對伸苯基伸乙烯基)("PPV")或聚萘膜，其夾在一用於將負電荷載流子(電子)注入該有機層之陰極與一用於將正電荷載流子(電洞)注入該有機層之陽極之間。該等電子與電洞在該有機層中組合從而產生激子，隨後該等激子經歷輻射衰變以產生光(在光偵測裝置中，該過程實質上相反進行)。在WO90/13148中，該有機發光材料為聚合物。在US 4,539,507中，該有機發光材料屬於稱為小分子材料之類別，諸如(8-羥基喹啉)鋁("Alq3")。在一實際裝置中，電極中之一者為透明電極以使光子逸出裝置。

典型有機發光裝置("OLED")係製造於一塗佈有一透明陽極(諸如氧化銦錫("ITO"))之玻璃或塑料基板上。一層至少一種電致發光有機材料之薄膜(此處其包括有機金屬材料)覆蓋該第一電極。最後，一陰極覆蓋該電致發光有機材料層。該陰極通常為金屬或合金且可包含一單層，諸如鋁；或複數個層，諸如鈣及鋁。

多色顯示器可使用發出紅色、綠色及藍色之像素群建

構。所謂主動式矩陣顯示器具有一與每一像素相關之記憶體元件，通常為一儲存電容器及一電晶體，而被動式矩陣顯示器不具有該記憶體元件且代之以經反覆掃描以得到穩定影像之印象。

圖1展示穿過OLED裝置100之一實例之垂直截面。在主動式矩陣顯示器中，像素之部分區域為相關驅動電路(圖1中未圖示)所佔據。為達成說明之目的，該裝置之結構略經簡化。

該OLED 100包含一基板102，其通常為0.7 mm或1.1 mm玻璃基板，但視情況為透明塑料基板，在該基板上已沈積一陽極層106。該陽極層通常包含約150 nm厚度之ITO(氧化銦錫)，於該ITO上提供一金屬接觸層，通常為約500 nm之鋁，有時稱其為陽極金屬。塗佈有ITO及接觸金屬之玻璃基板可自Corning, USA購得。接觸金屬(及視情況之ITO)當需要時藉由習知光微影方法繼之以蝕刻而圖案化，為此使其不使顯示器變模糊。

將一大體上透明之電洞注入層108a提供於該陽極金屬上，隨後為一電致發光層108b。觸排112可例如由正型或負型光阻劑材料形成於基板上以界定井114，該等活性有機層可例如藉由液滴沈積或噴墨印刷技術選擇性地沈積至該等井中。該等井因此界定顯示器之發光區域或像素。

隨後藉由(例如)物理氣相沈積塗覆一陰極層110。該陰極層通常包含低功函數金屬(諸如鈣或鋇)，其經一較厚之鋁覆蓋層覆蓋且視情況包括一與電致發光層直接相鄰之其

他層(諸如氟化鋰層)，以達成改良之電子能級匹配。該陰極可為透明的。此對於穿過基板之發射為位於發射像素下方之驅動電路部分阻斷的主動式矩陣裝置而言尤其較佳。在透明陰極裝置之情況下，應瞭解陽極並非必須為透明的。在被动式矩陣顯示器之情況下，陰極行之相互電隔離可經由使用陰極分隔物(圖3b之元件302)來達成。通常將許多顯示器製造於一單一基板上且在製造過程結束時對該基板進行劃割，且使顯示器分離。利用諸如玻璃片或金屬罐之封裝物來抑制氧化及水分進入。

該一般類型之有機LED可使用包括聚合物、樹枝狀聚合物及所謂小分子之一系列材料來製造以在不同驅動電壓及效率下發出一系列波長之光。基於聚合物之OLED材料之實例係描述於WO90/13148、WO95/06400及WO99/48160中；基於樹枝狀聚合物之材料之實例描述於WO 99/21935及WO 02/067343中；且小分子OLED材料之實例描述於US 4,539,507中。上述聚合物、樹枝狀聚合物及小分子藉由單重態激子之輻射衰變而發光(螢光)。然而，達75%之激子為三重態激子，其通常經歷非輻射性衰變。由三重態激子之輻射衰變所致的電致發光(磷光)係揭示於(例如)"Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson及S.R. Forrest *Applied Physics Letters*，第75(1)卷，第4-6頁，7月5日，1999年中。在基於聚合物之OLED之情況下，層108包含一電洞注入層108a

及一發光聚合物(LEP)電致發光層108b。該電致發光層可包含(例如)約70 nm(乾燥)厚度之PPV(聚(對伸苯基伸乙烯基))，且有助於使陽極層之電洞能級與電致發光層之能級匹配的電洞注入層可包含(例如)約50-200 nm，較佳約150 nm(乾燥)厚度之PEDOT:PSS(聚苯乙烯-磺酸酯-摻雜之聚乙烯-二氧基噻吩)。

使用噴墨印刷技術來沈積有機發光二極體(OLED)之材料於許多文獻中有描述，該等文獻包括(例如)：EP 0880303 及 "Ink-Jet Printing of Polymer Light-Emitting Devices", Paul C. Duineveld, Margreet M. de Kok, Michael Buechel, Aad H. Sempel, Kees A.H. Mutsaers, Peter van de Weijer, Ivo G.J. Camps, Ton J.M. van den Biggelaar, Jan-Eric J.M. Rubingh及Eliav I. Haskal, Organic Light-Emitting Materials and Devices V, Zakya H. Kafafi, Editor, Proceedings of SPIE第4464卷(2002)。噴墨技術可用於沈積任何可溶性有機材料形式之材料，包括小分子與聚合物LED。

圖2展示在沈積活性色層中之一者之後，三色主動式矩陣像素化OLED顯示器200之一部分的俯視圖(亦即不穿過基板)。該圖展示界定該顯示器之像素的井114與觸排112之陣列。

圖3a展示用於噴墨印刷被動式矩陣OLED顯示器之基板300之俯視圖。圖3b展示沿線Y-Y'穿過圖3a基板之截面。

參看圖3a及3b，該基板具備複數個陰極底切分隔物302

以分隔相鄰的陰極行(其將沈積於區域304中)。複數個井308係由觸排310界定，觸排310係繞每一井308之周邊建構且使陽極層306在井之基部被暴露。如圖所示，使該等觸排之邊緣或面成錐形至基板之表面上，至此成一介於10度與40度之間的角度。該等觸排存在有疏水性表面以使得其不為所沈積之有機材料之溶液所潤濕且因此有助於使所沈積之材料包含於井內。如EP 0989778中所揭示，此係藉由用O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>電漿處理諸如聚醯亞胺之觸排材料來達成。或者，如WO 03/083960中所揭示，藉由使用諸如氟化聚醯亞胺之氟化材料可避免該電漿處理步驟。

如先前所提及，觸排及分隔物結構可由抗蝕劑材料形成，例如將正型(或負型)抗蝕劑用於觸排且將負型(或正型)抗蝕劑用於分隔物；該等抗蝕劑均可基於聚醯亞胺且可旋轉塗佈於基板上，或可採用氟化或類似氟化之光阻劑。在所示實例中，陰極分隔物之高度為約5 μm且寬度為約20 μm。觸排之寬度一般為介於20 μm與100 μm之間且在所示實例中在每一邊緣處具有4 μm錐度(以使得觸排之高度為約1 μm)。圖3a之像素為約300平方微米，但如稍後所述，像素大小可視預期應用而顯著變化。

該等裝置具有用於顯示及照明之極大潛能。然而，存在幾個重要問題。一個問題為使裝置有效率，該效率詳言之如由其外部功率效率及其外部量子效率所量度。另一個問題為使獲得峰值效率時所處之電壓最佳化(例如使其降低)。另一個問題為使裝置之電壓特徵隨時間穩定。另一

個問題為增加裝置之壽命。

為此，已對上述基本裝置結構作出諸多改進以解決該等問題中之一或多者。

一種如此之改進為在發光有機層與電極中之一者之間提供一導電聚合物層。已發現提供該導電聚合物層可改良接通電壓、裝置在低電壓下之亮度、裝置之效率、壽命及穩定性。如此之導電聚合物之實例包括聚噻吩衍生物(諸如聚(伸乙基二氧基噻吩))或聚苯胺衍生物。在一些裝置配置中，導電聚合物不具有過高電導率可為有利的。舉例而言，若在一裝置中提供複數個電極但僅一個連續導電聚合物層於所有電極上延伸，則過高電導率可導致側向傳導(稱為"串話")。此外，若導電聚合物不為介於該導電聚合物與陰極之間的有機材料上覆層所覆蓋，則在導電聚合物與陰極之間存在短路之風險。

亦可對導電聚合物層進行選擇以具有合適之功函數而有助於電洞或電子注入且/或阻擋電洞或電子。因此，存在兩個關鍵電學特徵：導電聚合物組合物之總電導率；及導電聚合物組合物之功函數。組合物之穩定性及與裝置中其他組分之反應性在為實際裝置提供可接受之壽命方面將亦為關鍵的。該組合物之可加工性對於製造簡易性而言將為關鍵的。

導電聚合物調配物係論述於申請者之早先申請案WO2006/123167中。正需要使該等裝置中發光層與導電聚合物層中所用之有機調配物最佳化，尤其需要改良該等組

合物之噴墨效能及潤濕特性。

此外，包含酸性導電聚合物(諸如 PEDOT/PSS)之裝置遭受與 PEDOT/PSS 相鄰之層之腐蝕，尤其陽極層之腐蝕。

一個與有機光電裝置材料之噴墨印刷相關的問題為該印刷過程涉及印刷墨水條紋(或條帶)(對應於噴墨頭寬度)，其在乾燥環境中導致內在不對稱性。特定言之，在條帶邊緣處，未印刷側上發生較多乾燥，此係因為基板上方空氣中之溶劑濃度小於印刷側。隨著未印刷側上發生較多蒸發，較多溶質沈積於該側上且膜概況變得不對稱，從而導致所得顯示器之可見的不均一性。

另一與諸如彼等上面所論述之有機光電裝置之噴墨印刷相關的問題為在所得裝置中，有機電洞注入層可延伸至有機半導體性上覆層以外，從而使得在井之一邊緣處陰極與陽極之間短路。若導電性有機組合物與觸排材料之接觸角過小，則該問題加劇。若有機電洞注入層之電導率過高，則該問題進一步加劇。該問題之一種解決方法為改變觸排結構。然而，提供較為複雜之觸排結構成本高且增加了裝置製造方法之複雜度。

除上述使用噴墨印刷沈積先前技術組合物之問題以外，亦已發現一些包含導電性及半導體性有機材料之組合物亦難以或實際上不可能藉由諸如旋轉塗佈之其他方法沈積。因此，本發明之一目標在於提供易於藉由包括(例如)旋轉塗佈以及噴墨印刷之任何溶液處理方法沈積的組合物。

本發明申請者設法藉由修改包含導電性或半導體性有機

材料之組合物，尤其用於噴墨印刷之組合物來解決或至少減少上述問題。該等經修改之組合物在發光裝置之製造中具有特定用途。

WO 2004/029128揭示PEDOT與諸如氟化聚合酸之抗衡離子(其作為諸如PSS之抗衡離子的替代物)的組合物，且教示該等調配物之pH值可使用離子交換樹脂來改變。以此方式改變之調配物之pH值可另外藉由添加水性鹼鹽(諸如氫氧化鈉)來改變。該公開案之實例21教示使用離子交換樹脂改變PEDOT/PSS之pH值會顯著降低裝置效能。

WO 2005/034261揭示一種藉由增加酸性有機材料之pH值來保藏具有2重量%濃度之酸性有機材料的方法。

WO 2004/063277揭示添加共溶劑至水性PEDOT/PSS中以增加由該水溶液形成之膜之電導率。

### 【發明內容】

根據本發明之第一態樣，提供一種製造一光電裝置之方法，該方法包含以下步驟：於一包含一用於注入具有第一極性之電荷載流子之第一電極的基板上沈積包含導電性或半導體性有機材料、溶劑及第一添加物之組合物；及沈積一用於注入具有與該第一極性相反之第二極性之電荷載流子的第二電極，其中該第一添加物為鹼性添加物。

該溶劑可溶解導電性或半導體性有機材料，或該溶劑與導電性或半導體性有機材料可一起形成分散液。舉例而言，PEDOT/PSS之水性組合物係呈分散液形式。較佳地，該組合物為分散液。較佳地，該溶劑為水性溶劑。較佳

地，該有機材料為導電性有機材料。

在組合物包含導電性有機材料之情況下，該材料較佳包含聚陽離子及電荷平衡聚陰離子，例如具有聚陰離子(諸如 PSS)之 PEDOT。另一實例為具有聚陰離子之聚噻吩并噻吩。

已驚人地發現添加鹼性添加物至於溶劑中包含導電性或半導體性有機材料之組合物中，尤其酸性組合物中，產生可形成較之不具有鹼性添加物之組合物更為平滑之膜的組合物。

亦已發現鹼性添加物可用於調整由該組合物形成之膜之電導率。舉例而言，該鹼可與酸性導電性有機材料，尤其包含聚合酸(諸如聚(苯乙烯磺酸))之導電性有機材料形成鹽，從而中和酸性基團且增加電阻率。以此方式中和酸性組合物具有使該組合物之危險性較小以及在噴墨印刷期間腐蝕噴墨頭之可能性較小的額外益處。因此，該有機材料較佳包含酸性基團，且本發明組合物較佳具有大於或等於 7，更佳大於或等於 8，最佳在 8-10 範圍內之 pH 值。

已進一步發現包含鹼性添加物之調配物之腐蝕性比不具有該添加物之調配物之腐蝕性小得多。不希望受任何理論束縛，該效果係歸因於包含鹼性添加物之調配物之較高 pH 值。因此，對於電極之金屬軌跡(諸如金軌跡或 MoCr 堆疊)之腐蝕得以顯著或完全減少。此外，在經噴墨印刷之裝置之情況下，本發明者已發現本發明調配物並不腐蝕噴墨頭之噴嘴板，此不同於先前技術之較高 pH 值之調配物。

應瞭解，任何鹼性添加物將用以中和酸性組合物。然而，並非所有鹼性添加物均導致由該組合物形成之膜之電阻率增加。詳言之，已發現未經取代之第一胺，尤其諸如乙胺及乙二胺之第一烷基胺，使得電阻率大大增加。相反，包含羥基取代基之鹼性添加物，例如羥基胺(諸如乙醇胺)，趨於降低電阻率或對電阻率之影響較小。因此，適當地選擇鹼性添加物及其混合物可用於調整組合物之電阻率。

較佳地，鹼性添加物一旦乾燥後可自調配物蒸發。因此，應瞭解該添加物較佳不為離子性鹼，諸如氫氧化鈉或類似鹽。較佳地，該添加物為非離子性有機鹼。提供鹼性添加物，尤其提供具有高沸點之鹼性添加物，可增加組合物之乾燥時間。因此，在噴墨印刷期間，在沈積相鄰條帶期間發生之蒸發量得以減少，從而使得乾燥更均一且在條帶接合周圍形成更對稱的膜。

鹼性添加物亦可用以溶解導電性或半導體性有機材料。

通常，在進行噴墨印刷時，至印刷下一條帶為止應僅存在幾秒鐘。然而，歸因於墨水之高表面積-體積比，乾燥時間約為數秒。因此，顯著乾燥可發生在沈積相鄰條帶之前。

如以上所說明，鹼性添加物可用以中和酸性組合物。本發明者已發現為達成此目的所需之胺量極低，且可小於2體積%或甚至小於1體積%。本發明者亦已發現高沸點胺可以超過中和組合物所需量之量使用。藉由使用鹼性添加

物，可減少在此時間內發生之蒸發量。一旦相鄰條帶已經沈積，乾燥環境即變得對稱，從而在條帶接合周圍產生對稱的層概況。

待添加至組合物中之鹼性添加物之量及類型應視需要乾燥時間減少多少而定。此應視印刷相鄰條帶所用之時間而定。因此，對於較慢之印刷時間而言，需要乾燥較慢之組合物且將需要較大體積及/或較高沸點之鹼性添加物。

鹼性添加物可自於溶劑中之溶液添加至組合物中，然而，在非離子性有機鹼之情況下，添加物較佳係以純形式添加以避免對組合物之不必要的稀釋。

鹼性添加物之添加較佳為改變組合物之pH值所採用之主要方式，較佳為唯一方式。

待使用之溶劑之量及/或類型應視噴墨印刷之速度(印刷連續條帶所用之時間長短)而定。溶劑之量及/或類型亦應視墨滴之表面積-體積比而定。對於較大墨滴而言，當與利用較小液滴之配置相比時，蒸發應較慢且對於給定印刷速度而言，可需要較低沸點之鹼性添加物。本發明之實施例之一個關鍵特徵為對印刷速度、液滴大小/井大小及鹼性添加物之沸點進行選擇以使得當相繼印刷彼此相鄰之第一條帶及第二條帶時，印刷速率使得在完成第二條帶之印刷之前第一條帶並不顯著乾燥。

關於添加諸如甘油之高沸點溶劑所發現之一個問題為組合物之電導率大大增加，從而導致歸因於電極之間的短路之問題。因此，需要添加電導率改質劑以降低組合物之電

導率。電導率改質劑可為(例如)PEDOT:PSS調配物中大大過量之PSS。然而，關於此之一問題為組合物變得極具酸性且裝置壽命可能不良。相反，由於本發明之鹼性添加物並不使電導率大大增加，因此不需要諸如過量PSS之電導率改質劑，由此延長裝置壽命。

由上述繼續，有機光電裝置之一特定問題為導電性有機電洞注入層可延伸至有機半導體性上覆層以外，從而使得沈積其上之陰極與下伏陽極之間短路。若有機電洞注入層之電導率較高，其可為使用諸如甘油之高沸點溶劑時之情況，則此問題加劇。相反，包含鹼性添加物之組合物具有較低電導率，由此減少短路問題。

在條帶接合處之不對稱乾燥亦可導致在該條帶接合處產生短路。因此，使用緩和不對稱乾燥之鹼性添加物亦將減少由不良膜形態所致之短路問題。本發明申請者已發現在某些狀況下添加高沸點溶劑增加在條帶接合處之短路。已發現此係歸因於導電聚合物膜之電導率的增加。藉由使用鹼性添加物來避免此問題。

添加物中之鹼可保留於使用組合物形成之膜中或可具有揮發性且在製造期間自該膜蒸發。在任一種情況下，鹼均可影響膜中之電荷平衡或充當表面改質劑以延長裝置壽命。

較佳地，鹼性添加物具有高於100°C之沸點。在某些情況下，咸信真空乾燥及烘焙破壞由鹼及釋放鹼之有機材料以及有機材料上之酸性基團所形成的任何鹽。

較佳地，該鹼性添加物為胺，最佳為有機胺。已發現胺提供特別好的用於製造有機光電裝置之組合物。胺之類別實例包括第一烷基胺、第二烷基胺及第三烷基胺；第一芳基胺或第二芳基胺；二胺；吡啶；嘧啶及喹啉。胺可視情況經取代。詳言之，烷基胺可經一或多個羥基、硫基或胺基取代。經取代之胺之特定實例包括具有一或多個羥基之烷基胺，諸如三乙醇胺、二乙醇胺、乙醇胺、乙胺、4-胺基-1-丁醇、4-胺基-2-丁醇、6-胺基-1-己醇、5-胺基-1-戊醇及乙二胺。

因為若使用揮發性胺，則極少或無胺添加物可能保留於由本發明組合物形成之所得膜中，因此該添加物可以相對較大量提供於組合物中或作為組合物中之次要添加物組份。較佳地，添加物係以1至40體積%，更佳5至30體積%，最佳10至20體積%範圍內之量提供。若添加物係以較低或較高濃度提供，則組合物之溶液可加工性並不良好。在使用酸性導電性有機材料之情況下，中和導電性有機材料通常需要達約2體積%，諸如約0.1-2體積%或1-2體積%之鹼性添加物。

有機材料之溶解度、可加工性及功能特性可對溶劑之變化極其敏感。因此，保留一部分可穩定有機材料之溶劑係有利的。對於一些有機材料而言，尤其對於帶電導電性有機材料(諸如與水形成分散液之摻雜PEDOT)而言，水可為合適之溶劑。因而，該溶劑通常應為用於有機材料以達成良好溶解度、可加工性及電導特徵之常用溶劑。

非極性有機材料之合適溶劑包括單烷基化苯或多烷基化苯，例如二甲苯。

組合物之含固量可介於0.5%與6%、1%與4%、1.5%與3%之間，且在某些狀況下較佳為2%。含固量亦影響乾燥後膜之形態。若含固量過高，則膜形成拱頂形，而若含固量過低，則產生過度咖啡環效應(coffee ring effect)。已發現當與諸如甘油之高沸點添加物相比時，提供鹼性添加物允許使用較高含固量，此使膜厚度與先前組合物相比增加。

發光層可於本發明組合物中包含半導體性有機材料之組合物形式沈積。較佳地，該有機材料包含聚合物，且最佳地，該聚合物完全或部分共軛。

電荷注入層可於本發明組合物中包含導電性有機材料之組合物形式沈積。較佳地，該有機材料包含聚合物，且最佳地，該有機材料包含具有合適聚陰離子(例如 PSS)之 PEDOT。

本發明之實施例係關於用於改良像素內及跨越條帶接合之膜均一性的新 PEDOT 墨水調配物。已調配乾燥較慢之墨水，其並不損害墨水效能之其他態樣。此舉提供一極其緩慢之交錯之替代方式。

本發明申請者已發現 PEDOT 中膜不均一性之問題對裝置效能極其重要。裝置效能可能不直接受 PEDOT 膜之厚度的顯著影響。然而，PEDOT 膜之均一性影響上覆電致發光層之均一性。EL 層對厚度變化極其敏感。因此，本發明申請者已發現達成均一的 PEDOT 膜概況以達成均一的 EL 概況

極為重要。

諸如乙醇胺之有機胺當添加至PEDOT組合物中時用以中和PEDOT/PSS上之酸性基團，從而使得電阻率大大增加。因此，與PSS聚合物上之 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基團形成胺鹽。咸信真空乾燥及烘焙破壞釋放揮發性胺及游離 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基團之鹽。

當以超過中和導電性有機材料所需量之量的量(>約1%->20%)添加時，胺充當高沸點溶劑，從而降低組合物乾燥時之蒸發速率且消除(物理)條帶接合。與不包含鹼性添加物之調配物相比，2%之含固量使得膜厚度增加。結果為具有恰當電阻率以避免電性條帶接合之噴墨印刷調配物及降低蒸發速率由此消除物理條帶之組份。

在噴墨印刷本發明組合物之情況下，其較佳具有至少35 mN/m之表面張力以避免組合物自噴墨印刷頭漏出。

存在於PEDOT:抗衡離子組合物中之抗衡離子之量至少足以平衡PEDOT上之電荷，且PEDOT:抗衡離子比率可在1:10至1:30範圍內，更佳在1:15至1:20範圍內。較佳地，抗衡離子為聚合酸，諸如聚磺酸(例如PSS或Nafion)或聚丙烯酸。最佳地，抗衡離子為PSS。

本發明組合物可藉由例如噴墨印刷、旋轉塗佈、浸漬塗佈、滾筒印刷、彈性凸版印刷或絲網印刷之任何溶液處理方法沈積。適於噴墨印刷之組合物在攝氏20度下之黏度較佳在2至30 mPa、2至20 mPa、4至12 mPa、更佳6至8 mPa之範圍內，且最佳為約8 mPa。較高黏度可適於其他溶液處理方法。

鑒於上述，應瞭解鹼性添加物可提供許多優點，包括膜平滑度、改良可噴射性、電阻率改變、pH值控制及改良裝置效能。

本發明組合物可包含一種以上鹼性添加物以使組合物之特性最佳化。舉例而言，諸如三乙醇胺之高沸點鹼性添加物可用以改良噴射特徵，而諸如乙胺之低沸點鹼性添加物可用以增加電阻率。類似地，可使用一種以上鹼性添加物來調整組合物之電阻率。

亦可包括其他添加物，例如醇醚添加物，諸如丁氧基乙醇，其可用以改良組合物之噴射特性及潤濕；亞砒，諸如二甲亞砒；及醃胺，諸如二甲基甲醃胺。

此外，本發明之鹼性添加物可與其他非鹼性添加物組合使用以調整組合物之特性。其他添加物之實例包括聚合酸，例如聚磺酸(諸如 PSS 或 Nafion®)；或聚丙烯酸；及醇，尤其多元醇(諸如乙二醇)。

根據本發明之一實施例，提供一種製造一有機發光顯示器之方法，其包含：提供一包含第一電極層及一界定複數個井之觸排結構的基板；於該第一電極上沈積一導電聚合物層；於該導電聚合物層上沈積一有機發光層；及於該有機發光層上沈積第二電極，其中該導電聚合物層及該有機發光層中之至少一者係藉由將如本文中所述之組合物噴墨印刷至複數個井中來沈積。

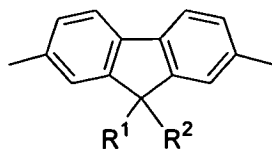
### 【實施方式】

一般裝置架構圖示於圖 1 中且先前已加以描述。

較佳用封裝物(未圖示)封裝該裝置以防止水分及氧氣進入。合適之封裝物包括玻璃片、具有合適之障壁特性之膜，諸如揭示於(例如)WO 01/81649中之聚合物與介電質之交替堆疊或揭示於(例如)WO 01/19142中之氣密容器。用於吸收可滲入基板或封裝物之任何空氣水分及/或氧的除氣劑可安置於基板與封裝物之間。

用於電荷傳輸及發射之合適聚合物可包含選自伸芳基重複單元之第一重複單元，尤其：如揭示於J. Appl. Phys. 1996, 79, 934中之1,4-伸苯基重複單元；如揭示於EP 0842208中之萘重複單元；如揭示於(例如)Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020中之茚并萘重複單元；及如揭示於(例如)EP 0707020中之螺萘重複單元。該等重複單元中之每一者視情況經取代。取代基之實例包括溶解性基團，諸如C<sub>1-20</sub>烷基或烷氧基；吸電子基團，諸如氟、硝基或氰基；及用於升高聚合物之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)之取代基。

特別較佳之聚合物包含視情況經取代之2,7-鍵聯之萘，最佳為下式之第一重複單元：



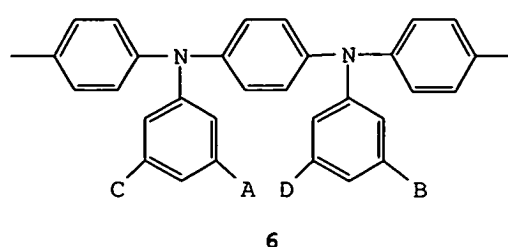
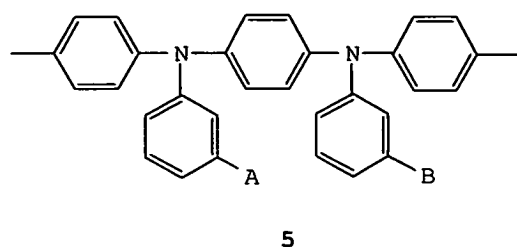
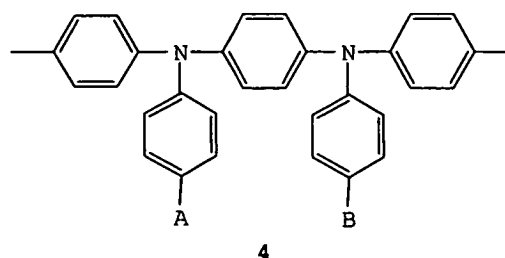
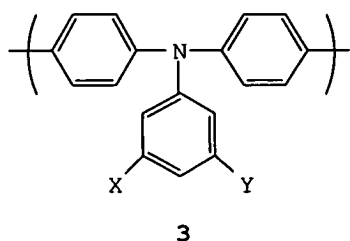
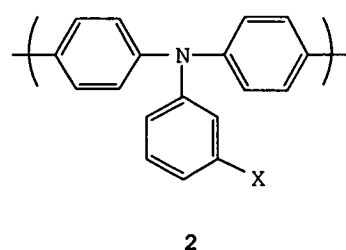
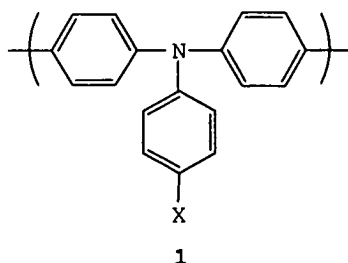
其中R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>係獨立地選自氫或視情況經取代之烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、雜芳基及雜芳基烷基。更佳地，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>中之至少一者包含視情況經取代之C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烷基或芳基。

包含該第一重複單元之聚合物可根據其用於裝置之哪一層及共重複單元之性質而提供以下功能中之一或多種功能：電洞傳輸、電子傳輸及發射。

詳言之：

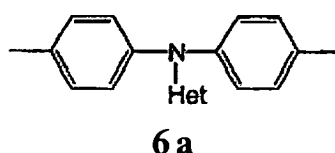
- 第一重複單元之均聚物，諸如9,9-二烷基芴-2,7-二基之均聚物，可用以提供電子傳輸；
- 包含第一重複單元及三芳基胺重複單元之共聚物用以提供電洞傳輸及/或發射；或
- 包含第一重複單元及伸雜芳基重複單元之共聚物可用於電荷傳輸或發射。

特別較佳之三芳基胺重複單元係選自視情況經取代之式1-6重複單元：



其中 X、Y、A、B、C 及 D 係獨立地選自 H 或取代基。更佳地，X、Y、A、B、C 及 D 中之一或多者係獨立地選自由下列各基團組成之群：視情況經取代之支鏈或直鏈烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、雜芳基、烷基芳基及芳基烷基。最佳地，X、Y、A 及 B 為 C<sub>1-10</sub> 烷基。聚合物主鏈中之芳環可藉由直接鍵或橋接基團或橋接原子，尤其橋接雜原子(諸如氧)鍵聯。

作為三芳基胺重複單元，亦特別較佳的為視情況經取代之式 6a 重複單元：



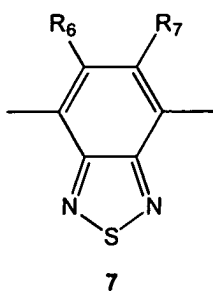
其中 Het 表示雜芳基。

另一較佳之電洞傳輸材料包含通式 (6aa) 重複單元：

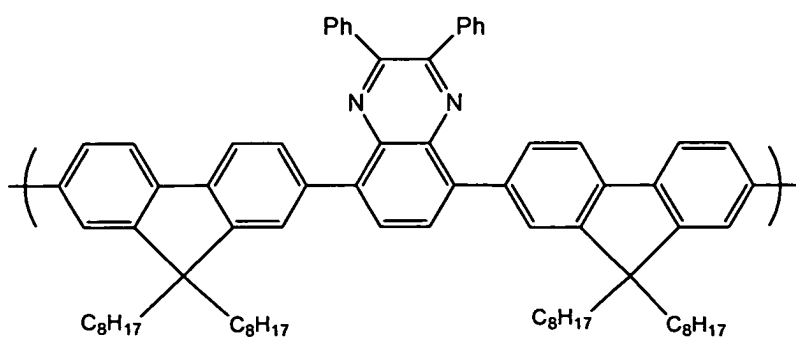
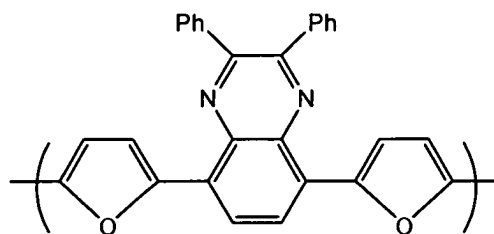
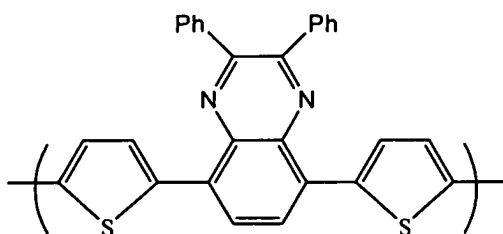
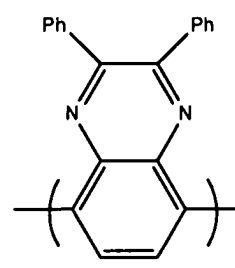
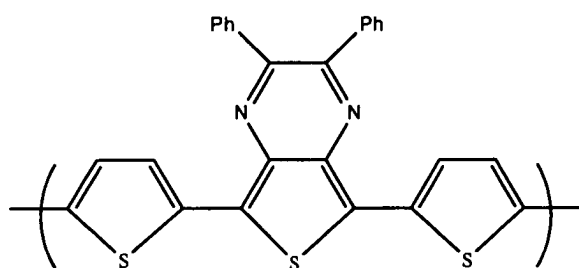


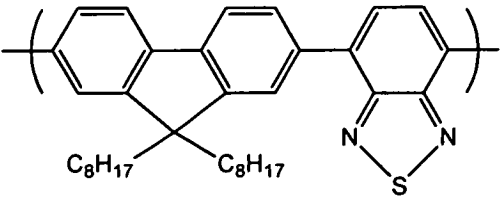
其中 Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub> 及 Ar<sub>5</sub> 各自獨立地表示芳基或雜芳基環或其稠合衍生物；且 X 表示可選間隔基。

較佳之伸雜芳基重複單元係選自式 7-21：

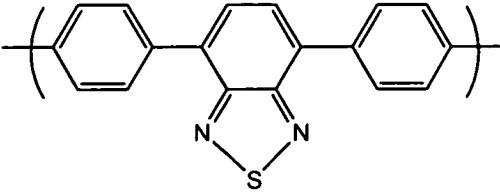


其中  $R_6$  與  $R_7$  相同或不同且各自獨立地為氫或取代基，較佳為烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、雜芳基、烷基芳基或芳基烷基。為便於製造， $R_6$  與  $R_7$  較佳相同。更佳地，其相同且各自為苯基。

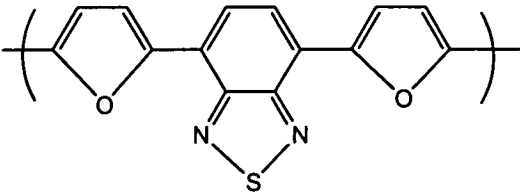




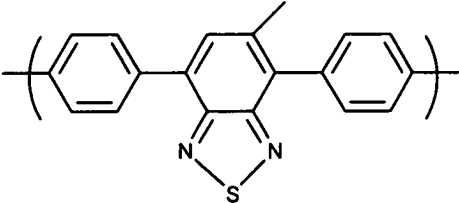
13



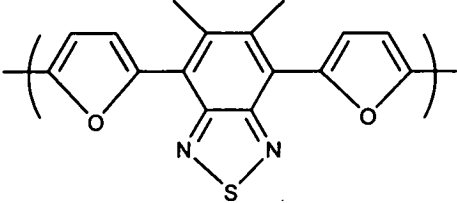
14



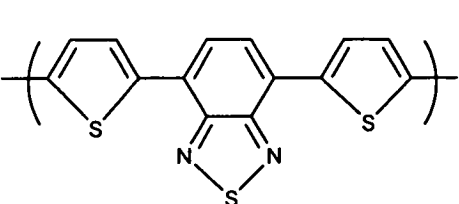
15



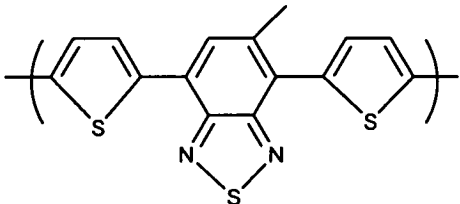
16



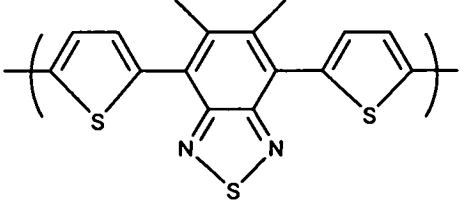
17



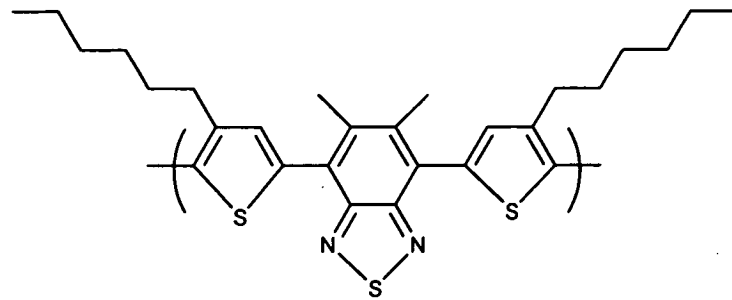
18



19



20



21

電致發光共聚物可包含電致發光區域及電洞傳輸區域與電子傳輸區域中之至少一者，如揭示於(例如)WO 00/55927及US 6353083中。若僅提供電洞傳輸區域與電子傳輸區域中之一者，則電致發光區域亦可提供電洞傳輸功能與電子傳輸功能中之另一種功能。

該聚合物內之不同區域可沿聚合物主鏈提供(根據US 6353083)，或以聚合物主鏈之側基形式提供(根據WO 01/62869)。

製備該等聚合物之較佳方法為如(例如)WO 00/53656中所述之鈴木聚合(Suzuki polymerisation)及如(例如)T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable  $\pi$ -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205中所述之山本聚合(Yamamoto polymerisation)。該等聚合技術均經由將金屬錯合物催化劑之金屬原子插入單體之芳基與離去基之間的"金屬插入"進行。在山本聚合之情況下，使用鎳錯合物催化劑；在鈴木聚合之情況下，使用鈀錯合物催化劑。

舉例而言，在藉由山本聚合合成線性聚合物時，使用具

有兩個反應性鹵素基團之單體。類似地，根據鈴木聚合方法，至少一個反應性基團為硼衍生物基團，諸如硼酸或硼酸酯基團且另一反應性基團為鹵素基團。較佳之鹵素為氯、溴及碘，最佳為溴。

因此，應瞭解如本申請案通篇所說明，包含芳基之重複單元及端基可由帶有合適離去基之單體衍生。

鈴木聚合可用以製備區域規則共聚物、嵌段共聚物及無規共聚物。詳言之，當一個反應性基團為鹵素且另一反應性基團為硼衍生物基團時，可製備均聚物或無規共聚物。或者，當第一單體之兩個反應性基團均為硼且第二單體之兩個反應性基團均為鹵素時，可製備嵌段共聚物或區域規則共聚物，尤其AB共聚物。

作為鹵化物之替代選擇，其他能夠參與金屬插入之離去基包括甲苯磺酸根、甲磺酸根及三氟甲磺酸根。

單一聚合物或複數種聚合物可自溶液加以沈積以形成層5。聚伸芳基(尤其聚萘)之合適溶劑包括單烷基苯或多烷基苯，諸如甲苯及二甲苯。尤其較佳之溶液沈積技術為旋轉塗佈及噴墨印刷。

旋轉塗佈尤其適於不必使電致發光材料圖案化-例如用於照明應用或簡單單色分段顯示器之裝置。

噴墨印刷尤其適於高資訊量顯示器，尤其全色顯示器。OLED之噴墨印刷係描述於(例如)EP 0880303中。

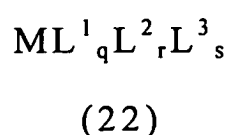
在某些狀況下，裝置之不同層可藉由不同方法形成，例如電洞注入層及/或電洞傳輸層可藉由旋轉塗佈形成且發

射層可藉由噴墨印刷沈積。

若裝置之多個層係藉由溶液處理形成，則熟習此項技術者應瞭解防止相鄰層相互混雜之技術，例如藉由在沈積後續層之前使一層交聯或對用於相鄰層之材料進行選擇以使得形成該等層中之第一層的材料不溶於用以沈積第二層之溶劑。

先前技術中描述眾多主體，包括"小分子"主體，諸如稱為CBP之(4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯)及稱為TCTA之(4,4',4"-參(咔唑-9-基)三苯胺)，此揭示於Ikai等人(Appl. Phys. Lett., 79第2號，2001，156)中；及三芳基胺，諸如稱為MTDATA之參-4-(N-3-甲基苯基-N-苯基)苯胺。亦已知作為主體之聚合物，尤其均聚物，諸如(例如)Appl. Phys. Lett. 2000，77(15)，2280中所揭示之聚(乙烯基咔唑)；Synth. Met. 2001，116，379，Phys. Rev. B 2001，63，235206及Appl. Phys. Lett. 2003，82(7)，1006中之聚萘；Adv. Mater. 1999，11(4)，285中之聚[4-(N-4-乙烯基苄氧基乙基，N-甲基胺基)-N-(2,5-二第三丁基苯基)萘二甲醯亞胺]；及J. Mater. Chem. 2003，13，50-55中之聚(對伸苯基)。作為主體之共聚物亦係已知的。

發射性物質可為金屬錯合物。金屬錯合物可包含視情況經取代之式(22)錯合物：



其中M為金屬； $L^1$ 、 $L^2$ 及 $L^3$ 中之每一者為配位基；q為整

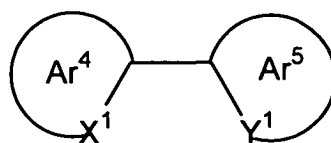
數； $r$ 及 $s$ 各自獨立地為0或整數；且 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 之和等於 $M$ 上可用之配位位置之數目，其中 $a$ 為 $L^1$ 上配位位置之數目， $b$ 為 $L^2$ 上配位位置之數目，且 $c$ 為 $L^3$ 上配位位置之數目。

重元素 $M$ 誘導強自旋軌道耦合以允許快速系統間跨越及自三重態發射(磷光)。合適之重金屬 $M$ 包括：

- 銲系金屬，諸如鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾及鈾；及
- $d$ 區金屬，尤其第2列及第3列之金屬，亦即第39號至第48號元素及第72號至第80號元素，尤其鈦、鈦、鈦、鈦、鈦及金。

$f$ 區金屬之合適配位基包括氧或氮供體系統，諸如羧酸、1,3-二酮酸酯、羥基羧酸、包括醯基酚及亞胺基醯基之席夫鹼(Schiff base)。已知發光銲系金屬錯合物需要金屬離子之三重激發態能級高於第一激發態能級之致敏基團。發光係來自金屬之 $f-f$ 躍遷且因此發光顏色係由金屬之選擇決定。尖銳之發光一般較窄，從而產生適用於顯示器應用之純色發光。

$d$ 區金屬與諸如卟啉或式(VI)之雙齒配位體之碳或氮供體形成有機金屬錯合物：

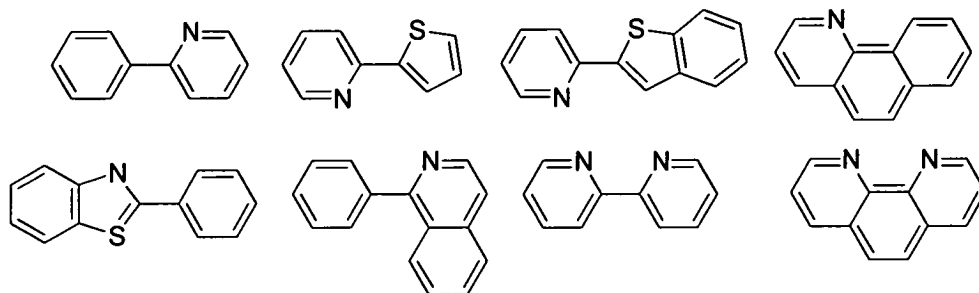


(VI)

其中 $Ar^4$ 與 $Ar^5$ 可相同或不同且係獨立地選自視情況經取代

之芳基或雜芳基； $X^1$ 與 $Y^1$ 可相同或不同且係獨立地選自碳或氮；且 $Ar^4$ 與 $Ar^5$ 可稠合在一起。 $X^1$ 為碳且 $Y^1$ 為氮之配位體尤其較佳。

以下列舉說明雙齒配位體之實例：



$Ar^4$ 與 $Ar^5$ 中之每一者可帶有一或多個取代基。特別較佳之取代基包括氟或三氟甲基，其可用以使錯合物之發光藍移，如 WO 02/45466、WO 02/44189、US 2002-117662及 US 2002-182441中所揭示；烷基或烷氧基，如 JP 2002-324679中所揭示；唑，其當用作發射性材料時可用於幫助電洞傳輸至錯合物，如 WO 02/81448中所揭示；溴、氯或碘，其可用於使配位體官能化以用於連接其他基團，如 WO 02/68435及 EP 1245659中所揭示；及樹突狀基團(dendron)，其可用以獲得或增強金屬錯合物之溶液可加工性，如 WO 02/66552中所揭示。

適合與d區元素一起使用之其他配位體包括二酮酸酯，尤其乙醯基丙酮酸酯(acac)；三芳基膦及吡啶，其中之每一者可經取代。

主族金屬錯合物展示基於配位體之發光或電荷轉移發光。對於該等錯合物而言，發光顏色係由配位體以及金屬

之選擇決定。

主體材料及金屬錯合物可以物理摻合物形式組合。或者，金屬錯合物可化學地結合至主體材料。在聚合主體之情況下，金屬錯合物可以連接至聚合物主鏈之取代基形式以化學方式結合，以聚合物主鏈中之重複單元形式併入或以聚合物之端基形式提供，如(例如)EP 1245659、WO 02/31896、WO 03/18653及WO 03/22908中所揭示。

已知各種螢光低分子量金屬錯合物且其已在有機發光裝置中獲得證明。[參見，例如Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48、US-A 5,150,006、US-A 6,083,634及US-A 5,432,014]。二價或三價金屬之合適配位體包括：類𬞟辛，其例如具有氧-氮或氧-氧供給原子，一般為環氮原子與取代基氧原子，或取代基氮原子或氧原子與取代基氧原子，諸如8-羥基喹啉酸鹽及羥基喹啉醇-10-羥基苯并(h)喹啉根基(II)、苯并吡咯(III)、席夫鹼、偶氮吡啶、色酮衍生物、3-羥基黃酮及羧酸，諸如水楊酸酯基胺基羧酸酯及酯羧酸酯。(雜)芳環上之可選取代基包括鹵素、烷基、烷氧基、鹵烷基、氰基、胺基、醯胺基、磺醯基、羰基、芳基或雜芳基，此可改變發光顏色。

### 組合物形成程序

用於本發明方法之組合物可藉由簡單地將鹼性添加物與導電性或半導體性有機材料摻合來製備。

在摻雜PEDOT之情況下，可將鹼性添加物與市售之摻雜PEDOT水性分散液(例如以名稱Baytron P®由H C Starck,

值範圍內之組合物不可處理，此係因為存在於分散液中之固體聚集。然而，分散液在此pH值範圍外，約pH 8及以上係可處理的。

3.膜概況

將以上包含乙醇胺之組合物噴墨印刷於一包含墨水井之像素化基板上且使用一Zygo白光干涉計量測跨越該基板之一列之每一像素的膜厚度概況。結果顯示該等膜跨越該列，甚至在條帶接合處具有類似概況。

在條帶接合處膜概況之變化的有無係藉由繪製跨越條帶接合之每一像素中的乾膜概況之重心位置來加以證實。可見其重心位置幾乎無變化，此表明跨越基板，甚至在條帶位置處，其薄膜形成大體上均一。

膜概況量測係使用Zygo干涉計量測。該干涉計可用於掃描整個像素之寬度或縱向長度且記錄層厚度。

4.裝置結果

有機電致發光裝置係根據先前所述之方法製造。在PEDOT:PSS組合物中具有及不具有鹼性添加物的情況下製造裝置。

包含本發明之添加物之裝置的壽命(以小時計)展示於下表中。

|    | PEDOT:PSS(1:16)                  | PEDOT:PSS(1:40)<br>+甘油 | PEDOT:PSS(1:16)<br>+甘油+鹼性添加物 |
|----|----------------------------------|------------------------|------------------------------|
| 紅色 | 250<br>(4000 cd/m <sup>2</sup> ) | 255                    | 363                          |
| 綠色 | 250<br>(6000 cd/m <sup>2</sup> ) | 138                    | 248                          |
| 藍色 | 130<br>(1800 cd/m <sup>2</sup> ) | 80                     | 142                          |

可見，與不包含添加物或包含非鹼性添加物甘油之裝置相比，壽命得以延長。此外，諸如驅動電壓及發光之裝置結果與對照裝置相當，此表明經摻雜之PEDOT:PSS結構未受鹼中和之影響或在烘焙之後得以再生。因而，本發明組合物改良膜形成而並未不利地影響到裝置之光電特性。此外，消除了條帶接合，減少了短路且延長了裝置之壽命。

亦已驚人地發現本發明組合物提供較之不包含鹼性添加物之組合物平滑之膜。

舉例而言，噴墨印刷添加有胺之PEDOT/PSS得到具有 $\pm 2$  nm之厚度變化(如均方根變化量度)的膜，而印刷未添加胺之PEDOT/PSS得到具有 $\pm 5$  nm變化之膜。

已描述本發明組合物用於有機發光二極體，然而，應瞭解該等組合物同樣可應用於其他裝置，例如有機光響應裝置(包括光偵測器及光伏打裝置，諸如太陽能電池)；有機開關裝置，尤其有機薄膜電晶體；及其他塑料電子裝置。

【圖式簡單說明】

- 圖1展示穿過OLED裝置之一實例之垂直截面；
- 圖2展示三色像素化OLED顯示器之一部分之俯視圖；
- 圖3a及3b分別展示被動式矩陣OLED顯示器之俯視圖及截面圖；
- 圖4展示本發明組合物之滴定曲線。

【主要元件符號說明】

|     |             |
|-----|-------------|
| 100 | OLED裝置/OLED |
| 102 | 基板          |

|      |                     |
|------|---------------------|
| 106  | 陽極層                 |
| 108  | 層                   |
| 108a | 電洞注入層               |
| 108b | 電致發光層               |
| 110  | 陰極層                 |
| 112  | 觸排                  |
| 114  | 井                   |
| 200  | 三色主動式矩陣像素化 OLED 顯示器 |
| 300  | 基板                  |
| 302  | 陰極底切分隔物             |
| 304  | 區域                  |
| 306  | 陽極層                 |
| 308  | 井                   |
| 310  | 觸排                  |

## 五、中文發明摘要：

一種製造一光電裝置之方法，該方法包含以下步驟：

於一包含一用於注入具有第一極性之電荷載流子之第一電極的基板上沈積一包含導電性或半導體性有機材料、溶劑及第一添加物之組合物；及

沈積一用於注入具有與該第一極性相反之第二極性之電荷載流子的第二電極，其中該第一添加物為一鹼性添加物。

## 六、英文發明摘要：



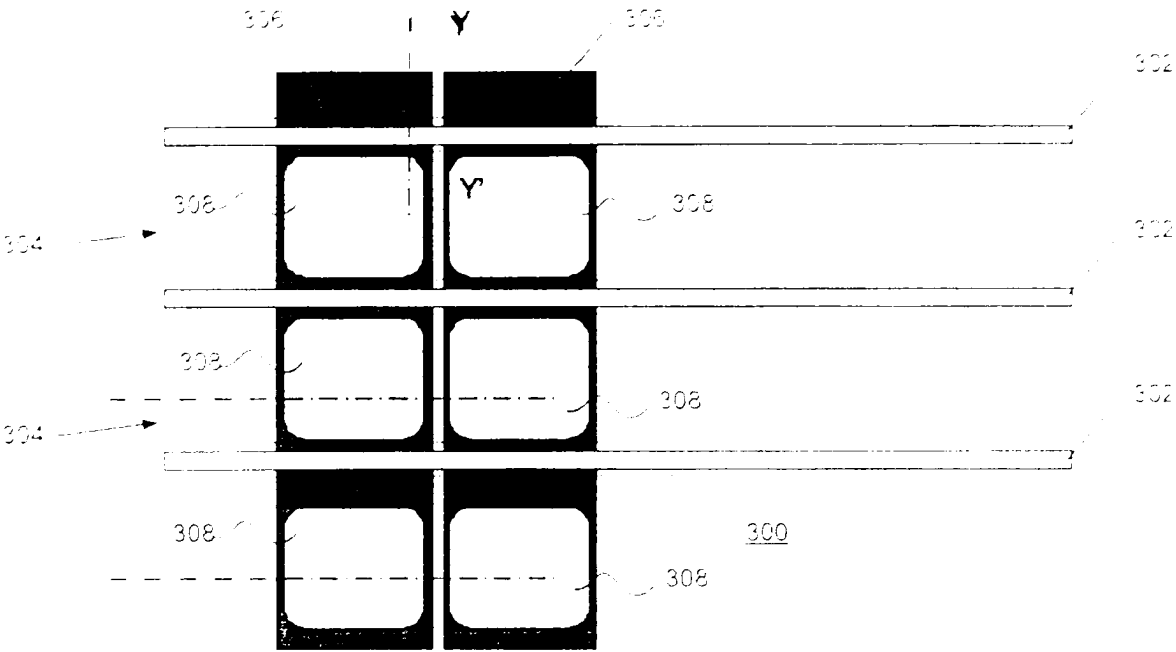


圖3a

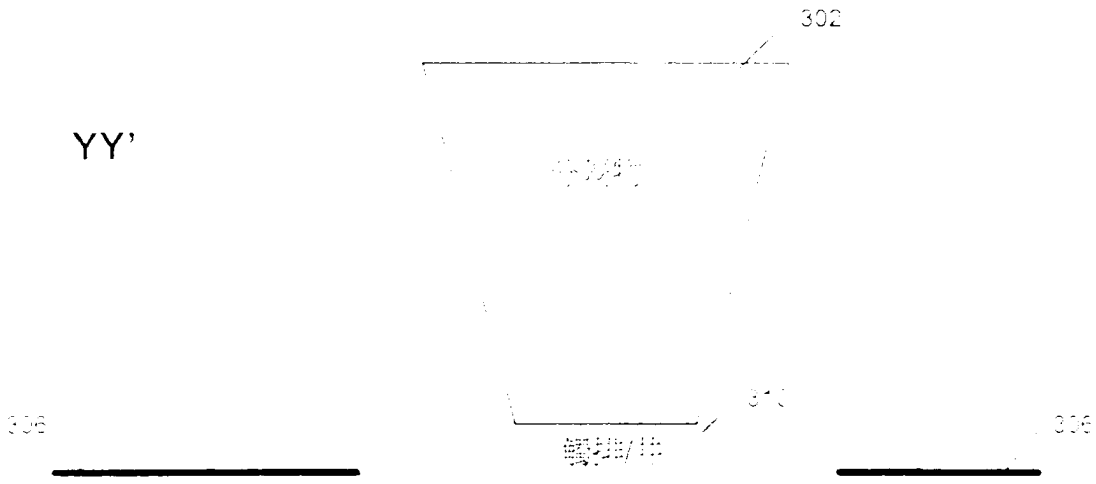
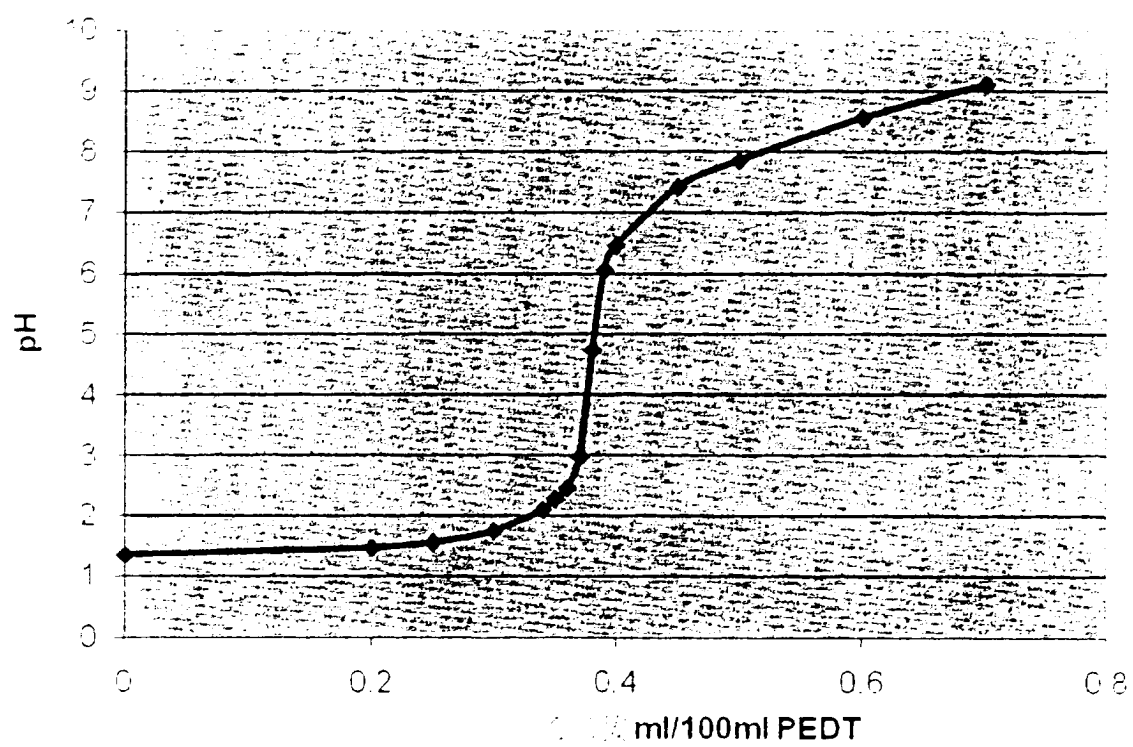


圖3b



4

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

Leverkusen, Germany 出售之 PEDOT:PSS) 摻合。亦可添加其他溶劑及/或添加物以便使分散液之諸如可噴射性、乾燥特徵及電阻率之特性最佳化，且/或以便改良最終裝置之效能。例示性其他添加物包括聚合酸，例如過量 PSS，且例示性其他溶劑包括醇，尤其多元醇(諸如乙二醇)。

本發明之例示性組合物包含市售 Baytron P VP AI4083，於其中添加額外 PSS、乙二醇及鹼性胺以得到 pH 值為 8 之調配物。

### 裝置製造程序

程序遵循以下所概述之步驟：

1) 藉由旋轉塗佈將本發明之第一態樣之 PEDOT/PSS 組合物沈積於支承於一玻璃基板(可自 Applied Films, Colorado, USA 獲得)上之氧化銦錫上。

2) 藉由旋轉塗佈自濃度為 2% w/v 之二甲苯溶液沈積一電洞傳輸聚合物層。

3) 於惰性(氮氣)環境中加熱該電洞傳輸材料層。

4) 視情況將該基板於二甲苯中旋轉沖洗以移除任何殘餘可溶性電洞傳輸材料。

5) 藉由旋轉塗佈自二甲苯溶液沈積有機發光材料。

6) 於該有機發光材料上沈積一金屬化合物/導電性材料雙層陰極且使用一可自 Saes Getters SpA 獲得之氣密金屬外殼封裝該裝置。

### 全色顯示器製造程序

全色顯示器可根據 EP 0880303 中所述之方法藉由以下步

驟來形成：使用標準微影蝕刻技術形成紅色、綠色及藍色子像素之井；將PEDOT/PSS噴墨印刷至每一子像素井中；噴墨印刷電洞傳輸材料；及分別將紅色、綠色及藍色電致發光材料噴墨印刷至紅色、綠色及藍色子像素之井中。

## 樣品實驗結果

### 1. 電導率

調配包含若干種不同胺之PEDOT:PSS組合物且測試其對電阻率之影響。藉由以下步驟來進行電導率測量：將一PEDOT-PSS膜旋轉塗佈於一指叉型測試結構上至10微米之厚度(如使用DekTak設備量測)，及使用一改良四點探針以記錄該PEDOT膜底部上之側向電阻率。假定整體PEDOT膜之電阻率相同。

| 添加物   | 電阻率(ohm.cm) |
|-------|-------------|
| 乙胺    | 8.769E+06   |
| 乙二胺   | 1.836E+07   |
| 乙醇胺   | 4.990E+04   |
| 無(比較) | 5.207E+04   |

可見，當與無添加物之對照組合物相比時，與諸如甘油之高沸點添加物不同，該等組合物無展示電導率大增。包含乙醇胺之PEDOT:PSS組合物具有最接近於對照組合物之電阻率且具有有利沸點以充當高沸點溶劑。因而，以此胺為佳。

### 2. 組合物pH值

圖4展示添加至PEDOT/PSS中之乙二胺之滴定曲線。介於約pH 2-7之間，pH值急劇增加。本發明者已發現在此pH

## 十、申請專利範圍：

103年3月8日 修正 對本 頁 1-3

1. 一種調整光電裝置之電洞注入層之電阻率之方法，該方法包含以下步驟：

於包含用於注入具有第一極性之電荷載流子之第一電極的基板上沈積包含導電性或半導體性有機電洞注入材料、溶劑及第一添加物之組合物，該有機電洞注入材料包含聚陽離子及電荷平衡聚合酸；及

沈積用於注入具有與該第一極性相反之第二極性之電荷載流子的第二電極，其中該第一添加物為鹼性添加物。

2. 如請求項1之方法，其中該組合物為分散液。
3. 如請求項1之方法，其中該組合物為溶液。
4. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該鹼性添加物為胺。
5. 如請求項4之方法，其中該胺為有機胺。
6. 如請求項5之方法，其中該有機胺係選自三乙醇胺、二乙醇胺、乙醇胺、乙胺、4-胺基-1-丁醇、4-胺基-2-丁醇、6-胺基-1-己醇、5-胺基-1-戊醇及乙二胺。
7. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該鹼性添加物具有高於100°C之沸點。
8. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該鹼性添加物係以1-40體積%範圍內之量提供。
9. 如請求項8中之方法，其中該鹼性添加物係以5-30體積%範圍內之量提供。
10. 如請求項9中之方法，其中該鹼性添加物係以10-20體積

%範圍內之量提供。

11. 如請求項1-3中任一項之方法，其中組合物為水性組合物。
12. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該有機電洞注入材料為聚合材料。
13. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該組合物包含導電性有機電洞注入材料。
14. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該有機電洞注入材料包含酸性基團。
15. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該組合物具有至少8之pH值。
16. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該電洞注入材料包含具有電荷平衡抗衡離子之PEDOT(聚乙烯-二氧基噻吩)。
17. 如請求項16之方法，其中PEDOT:抗衡離子之比率係介於1:6與1:30之間。
18. 如請求項16之方法，其中該抗衡離子為PSS(聚苯乙烯-磺酸酯)。
19. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該組合物係藉由噴墨印刷來沈積。
20. 如請求項1-3中任一項之方法，其中將包含導電性有機材料之組合物沈積於該第一電極上且將包含半導體性有機材料之組合物沈積於該包含導電性有機材料之組合物上，該導電性組合物及該半導體性組合物中之至少一者包含該鹼性添加物。

21. 如請求項1-3中任一項之方法，其中該基板包含一界定複數個井之觸排結構且該組合物係藉由噴墨印刷沈積至該複數個井中以形成一顯示器。
22. 如請求項21之方法，其中該顯示器係以條帶形式印刷。
23. 如請求項22之方法，其中第一條帶及第二條帶係經彼此相鄰地相繼印刷，該印刷速率使得在完成該第二條帶印刷之前，該第一條帶並不乾燥。