

(21)申請案號：098116631

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : C23C14/26 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/19 美國 61/054,241

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

(72)發明人：梁 查爾斯 D LANG, CHARLES D. (US)；特梅爾 詹姆士 丹尼爾 TREMEL, JAMES DANIEL (US)；聖 保羅 安東尼 SANT, PAUL ANTHONY (CA)；所瑞區 史蒂芬 SORICH, STEPHEN (US)；佛萊特里 大衛 K FLATTERY, DAVID K. (US)；喬哈森 蓋瑞 A JOHANSSON, GARY A. (US)；費德曼 傑洛德 FELDMAN, JERALD (US)；艾特 史蒂芬 戴爾 ITTEL, STEVEN DALE (US)；辛普森 喬治 SIMPSON, GEORGE (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 37 頁

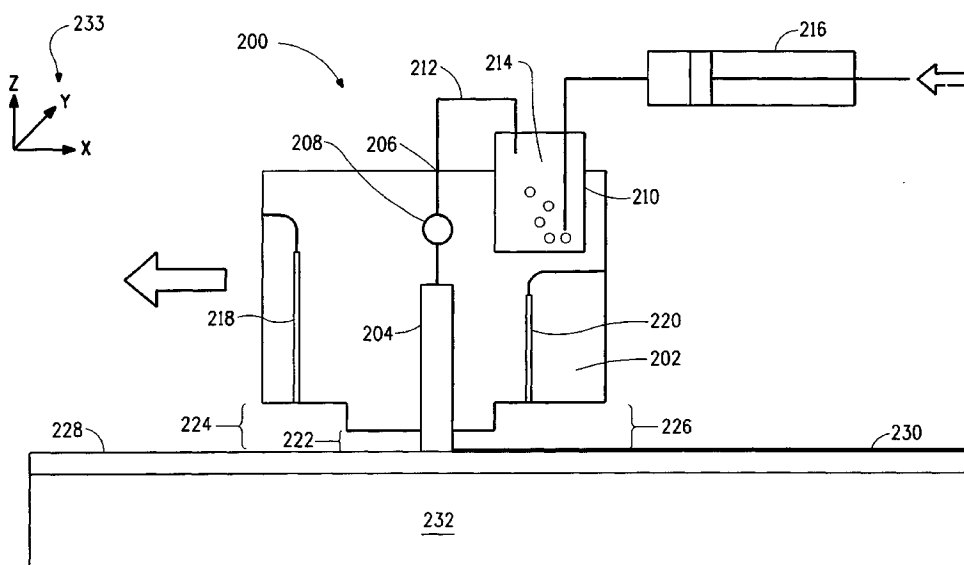
(54)名稱

於電子裝置中汽化塗覆之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD OF VAPOR COATING IN AN ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種用於將反應性表面區域(RSA)材料汽相沈積於電子器件之基板上的裝置及方法。該汽相沈積在空氣中於環境壓力下進行，且提供對剩餘蒸氣之收集以將 RSA 及在該處理中使用之其他組份的環境釋放最小化。



- 200：裝置
- 202：塊體
- 204：第一狹槽出口
- 206：第一入口
- 208：儲集器
- 210：儲存槽
- 212：給料管道
- 214：汽相第一 RSA 材料
- 216：加壓系統
- 218：第二出口
- 220：第三出口
- 222：第一間隙
- 224：第二間隙
- 226：第三間隙

228 : 基板

230 : RSA 層

232 : 卡盤

233 : 座標軸

(21)申請案號：098116631

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : C23C14/26 (2006.01)

(30)優先權：2008/05/19 美國 61/054,241

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

(72)發明人：梁 查爾斯 D LANG, CHARLES D. (US)；特梅爾 詹姆士 丹尼爾 TREMEL, JAMES DANIEL (US)；聖 保羅 安東尼 SANT, PAUL ANTHONY (CA)；所瑞 區 史蒂芬 SORICH, STEPHEN (US)；佛萊特里 大衛 K FLATTERY, DAVID K. (US)；喬哈森 蓋瑞 A JOHANSSON, GARY A. (US)；費德曼 傑洛德 FELDMAN, JERALD (US)；艾特 史蒂芬 戴爾 ITTEL, STEVEN DALE (US)；辛普森 喬治 SIMPSON, GEORGE (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 37 頁

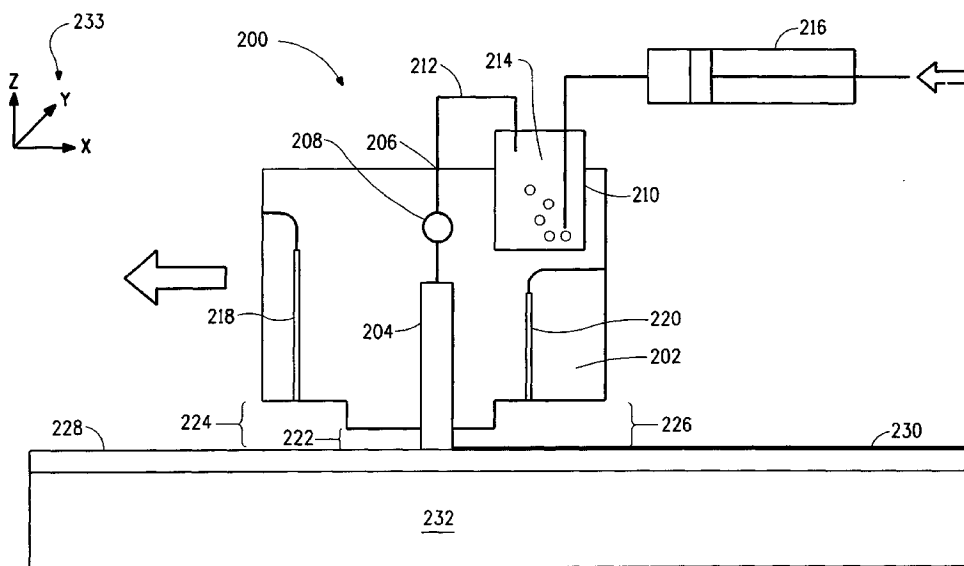
(54)名稱

於電子裝置中汽化塗覆之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD OF VAPOR COATING IN AN ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種用於將反應性表面區域(RSA)材料汽相沈積於電子器件之基板上的裝置及方法。該汽相沈積在空氣中於環境壓力下進行，且提供對剩餘蒸氣之收集以將 RSA 及在該處理中使用之其他組份的環境釋放最小化。



- 200：裝置
- 202：塊體
- 204：第一狹槽出口
- 206：第一入口
- 208：儲集器
- 210：儲存槽
- 212：給料管道
- 214：汽相第一 RSA 材料
- 216：加壓系統
- 218：第二出口
- 220：第三出口
- 222：第一間隙
- 224：第二間隙
- 226：第三間隙

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本揭示案大體上係關於一種用於製造電子器件之裝置及方法。其進一步係關於對電子器件之基板的汽相塗覆。

### 【先前技術】

利用有機活性材料之電子器件存在於許多不同種類之電子設備中。在此等器件中，有機活性層夾於兩個電極之間。

一類型電子器件為有機發光二極體(OLED)。OLED歸因於其高功率轉化效率及低加工成本而在顯示器應用領域很有發展前途。此等顯示器尤其在電池供電之攜帶型電子器件(包括蜂巢式電話、個人數位助理、掌上型個人電腦及DVD播放器)方面有發展前途。此等應用要求除具有低功率消耗外亦具有高資訊含量、全色及快的視訊速率回應時間之顯示器。

對全色OLED生產之當前研究旨在研發用於生產彩色像素之具成本效益之高產量方法。對於藉由液體加工製造單色顯示器而言，已廣泛採用旋塗法(參見例如David Braun及Alan J. Heeger, Appl. Phys. Letters 58, 1982(1991))。然而，製造全色顯示器要求對用於製造單色顯示器之程序的某些修改。舉例而言，為了製作具有全色影像之顯示器，將每一顯示像素分為三個子像素，每一子像素發出三種顯示原色(紅色、綠色及藍色)中之一者。此將全色像素分為三個子像素已導致修改當前製程以防止液體有色材料(亦

即，墨水)之展布及顏色混合的需要。

文獻中描述了用於提供墨水圍阻之若干方法。此等方法係基於圍阻結構、表面張力不連續性及兩者之組合。圍阻結構係對展布之幾何障礙物：像素井、堤等。為了係有效的，此等結構必須為大的，與所沈積材料之濕式厚度相當。產生圍阻圖案允許使用溶液加工經由印刷來高品質低成本地製造OLED顯示器。藉由將反應性表面區域(RSA)材料層逐圖案地曝露至輻射來建立圍阻圖案。雖然可藉由液體或汽化方法來塗布RSA塗層，但汽化方法產生諸如不需要進行液體廢料之處置及丟棄的優點。

對於高產量生產而言，汽化塗覆之連續處理比批量處理較佳。連續方法之實例包括用於金屬化移動塑膠薄片之線性源蒸發器，或用於向平坦面板基板塗布薄膜塗層的線性源蒸發器。此等方法通常在真空下操作以防止塗覆材料氧化，或增強蒸發速率。在空氣中(無須顯著真空環境)之操作除提供高良率及改良之品質外亦准許較低成本的加工。

### 【發明內容】

本申請案提供一種用於在空氣中於環境壓力下塗布RSA材料層的裝置及方法。一些優點包括均勻之塗覆厚度、RSA材料的低浪費及易於按比例放大至較大基板大小。

汽相裝置及方法包含一具有至少一第一入口及一第一狹槽出口的經加熱塊體。第一狹槽出口係呈狹槽或矩形之幾何形狀以覆蓋基板之寬條帶。第一狹槽出口可長達或甚至稍微超出基板的寬度。可相鄰於第一狹槽出口地使用多孔

分配板以提供RSA材料之蒸氣的均勻分配。此外，塊體含有與第一入口及第一狹槽出口連通的儲集器。儲集器用以將穩定的RSA材料流提供至第一狹槽出口。額外的第二出口及第三出口可分別用於第二RSA材料或第三RSA材料，或用作於向塗覆環境施加少許真空的通路，或其任何組合。第二出口可在第一狹槽出口之上游，且第三出口可在第一狹槽出口之下游，其中任一出口可在全開位置與全閉位置之間進行調整。

塊體可由兩個或兩個以上結構形成，第一入口、儲集器及第一狹槽出口可存在於僅一結構內，或分開位於兩個或兩個以上結構中。經由給料管道將RSA材料自儲存槽遞送至塊體；該槽可使用空氣或諸如氮氣之任何惰性氣體來加壓。導熱材料作為塊體之材料選擇為有利的，且鋁為塊體材料的一可選擇之材料。

自第一狹槽出口至基板之距離定義第一間隙，且第二間隙及第三間隙界定自第二出口及第三出口至基板的距離。第一間隙通常小於第二間隙或第三間隙。由於塊體與基板之間的相對運動准許在座標軸中之任一者或全部座標軸中進行調整，所以此等間隙為可調整的。此外，塊體或基板可自垂直於基板之向量傾斜多達正或負 $30^\circ$ 。

廢氣處理可用以捕獲RSA材料或在汽化塗覆製程中未利用的其他組份。可藉由使用一或多個冷凝器件來捕獲(及可能再循環)未沈積於基板上之RSA蒸氣來實現此廢氣處理。此外，可經由實體擦洗、汽化加熱，及後續冷凝或過

濾的任一組合來移除附著至塊體尤其是接近第一狹槽出口之任何RSA。

### 【實施方式】

#### 術語之定義及解釋

術語「活性」在指代層或材料時意欲意謂展現電子或電輻射特性之層或材料。在電子器件中，活性材料在電子上促進器件之操作。活性材料之實例包括(但不限於)傳導、注入、傳輸或阻斷電荷之材料，其中電荷可為電子或電洞；及發射輻射或在接收輻射時展現電子-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、絕緣材料及環境障壁材料。

術語「有機電子器件」意欲意謂包括一或多種有機半導體層或材料之器件。有機電子器件包括(但不限於)：(1)將電能轉化成輻射之器件(例如，發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射器或照明面板)；(2)使用電子方法偵測信號之器件(例如，光偵測器、光導電池、光電阻、光開關、光電晶體、光電管、紅外(「IR」)偵測器或生物感應器)；(3)將輻射轉化成電能之器件(例如，光電器件或太陽能電池)；(4)包括一或多個包括一或多個有機半導體層之電子組件(例如電晶體或二極體)之器件，或(1)至(4)項中之器件的任何組合。

術語「反應性表面活性組合物」(RSA)意欲意謂包含至少一種對於輻射為敏感之材料的組合物，且在該組合物塗布至一層時，該層之表面能降低。反應性表面活性組合物

曝露至輻射導致組合物之至少一物理特性的改變。該術語縮寫為「RSA」，且指代曝露於輻射前及後之組合物。

對應於元素週期表內之若干欄之族號使用如在 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*，第81版(2000-2001)中可見之「新註釋」慣例。

除非另外定義，否則本文中所有技術及科學術語具有與一般熟習本發明所屬技術者通常所理解之含義相同的含義。儘管可使用與本文中所述之彼等方法及材料類似或等效之方法及材料來實踐或測試本發明之實施例，但合適方法及材料係如下所述。除非引用特定段落，否則本文中提及之所有公開案、專利申請案、專利及其他參考文獻係以全文引用的方式併入。在出現矛盾的狀況下，以本說明書(包括定義)為準。此外，材料、方法及實例僅為說明性，且並非意欲為限制性。

就本文中未描述之內容而言，關於特定材料、加工動作及電路之許多細節為習知的，且可見於有機發光二極體顯示器、光偵測器、光電器件及半導體部件技術領域內之教科書及其他來源中。

#### 有機電子器件

該方法將進一步就其於電子器件中之應用來加以描述，但其並不限於此應用。

圖1為例示性電子器件，其為包括至少兩個定位於兩個電接觸層之間的有機活性層之有機發光二極體(OLED)顯示器。電子器件100包括一或多個層120及130以促進電洞



自陽極層110注入至光敏層140中。一般而言，當存在兩個層時，與陽極相鄰之層120稱為電洞注入層或緩衝層。與光敏層相鄰之層130稱為電洞傳輸層。可選的電子傳輸層150位於光敏層140與陰極層160(未圖示)之間。視器件100之應用而定，光敏層140可為由外加電壓啟動之發光層(諸如於發光二極體或發光電化學電池中)，對輻射能作出回應且在有或無外加偏壓情況下產生信號之材料層(諸如於光偵測器中)。器件在系統、驅動方法及應用模式方面不受限制。

對於多色器件而言，光敏層140係由至少三種不同顏色之不同區域構成。不同顏色之區域可藉由印刷獨立的有色區域而形成。或者，其可藉由形成整層且用具有不同顏色之發射性材料摻雜該層之不同區域來實現。此方法已描述於(例如)公開之美國專利申請案2004-0094768中。

在一實施例中，本文中所述之新方法可用以將有機層(第二層)塗布於電極層(第一層)。在一實施例中，第一層為陽極110，且第二層為緩衝層120。

在一些實施例中，本文中所述之新方法可用於器件中之任何連續的有機層對，其中第二層將被圍阻於一特定區域中。在新方法之一實施例中，第二有機活性層為光敏層140，且第一有機活性層為恰在層140之前塗布的器件層。在許多狀況下，自陽極層開始建構器件。當存在電洞傳輸層130時，在塗布光敏層140之前將RSA處理應用於層130。當不存在層130時，RSA處理將應用於層120。在自

陰極開始建構器件的狀況下，將在塗布光敏層 140 之前將 RSA 處理應用於電子傳輸層 150。

在新方法之一實施例中，第二有機活性層為電洞傳輸層 130，且第一有機活性層為恰在層 130 之前塗布的器件層。在自陽極層開始建構器件的實施例中，將在塗布電洞傳輸層 130 之前將 RSA 處理應用於緩衝層 120。

在一實施例中，以平行條紋圖案形成陽極 110。緩衝層 120 及視情況的電洞傳輸層 130 係形成為陽極 110 上的連續層。將 RSA 作為獨立層直接塗布於層 130 (在存在時) 或層 120 上 (當層 130 不存在時)。以使得陽極條紋與陽極條紋外緣之間的區域被曝露之圖案曝露 RSA。

器件中之各層可由已知適用於此等層之任何材料製成。器件可包括可與陽極層 110 或陰極層 150 相鄰之支撐物或基板 (未圖示)。最經常地，支撐物與陽極層 110 相鄰。支撐物可為可撓性或剛性、有機或無機的。通常，將玻璃或可撓性有機膜用作支撐物。陽極層 110 為就注入電洞而言比陰極層 160 有效之電極。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 及 6 族元素及第 8 至 10 族過渡元素之混合氧化物。若欲使陽極層 110 透光，則可使用第 12、13 及 14 族元素之混合氧化物，諸如氧化銻錫。如本文中所使用，「混合氧化物」之用語指代具有兩種或兩種以上選自第 2 族元素或第 12、13 或 14 族元素之不同陽離子之氧化物。用於陽極層

110之材料之某些非限制性特定實例包括(但不限於)氧化銦錫(「ITO」)、氧化鋁錫、金、銀、銅及鎳。陽極亦可包含有機材料，諸如聚苯胺、聚噻吩或聚吡咯。

陽極層110可藉由化學或物理汽相沈積方法或旋轉澆鑄法來形成。化學汽相沈積可作為電漿增強化學汽相沈積(「PECVD」)或金屬有機化學汽相沈積(「MOCVD」)執行。物理汽相沈積可包括所有形式之濺鍍，包括離子束濺鍍，以及電子束蒸鍍及電阻蒸鍍。物理汽相沈積之特定形式包括rf磁控濺鍍及感應耦合電漿物理汽相沈積(「IMP-PVD」)。此等沈積技術在半導體製造技術內為熟知的。

通常，陽極層110係在微影操作期間進行圖案化。圖案可按需改變。該等層可藉由(例如)在施加第一電接觸層材料之前於第一可撓性複合物障壁結構上定位圖案化遮罩或抗蝕劑而形成為圖案。或者，可將該等層以整層形式塗布(亦稱為毯覆式沈積)，且隨後使用(例如)圖案化抗蝕劑層及濕式化學蝕刻或乾式蝕刻技術進行圖案化。亦可使用此項技術中熟知之用於圖案化的其他方法。當電子器件位於陣列內時，陽極層110通常形成為具有在大體上相同之方向上延伸之長度的大體上平行的條紋。

緩衝層120用以促進電洞注入光敏層中且使陽極表面平滑以防止在器件中短路。通常以常摻雜有質子酸之聚合材料(諸如聚苯胺(PANI)或聚伸乙二氧基噻吩(PEDOT))形成緩衝層。質子酸可為(例如)聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸)及其類似物。緩衝層120可包含電

荷轉移化合物及其類似物，諸如銅酞菁及四硫富瓦烯-四氰基對醌二甲烷系統(TTF-TCNQ)。在一實施例中，緩衝層120係由導電聚合物及形成膠體的聚合酸之分散液製成。此等材料已描述於(例如)公開的美國專利申請案2004-0102577及2004-0127637中。

可藉由任何沈積技術來塗布緩衝層120。在一實施例中，緩衝層係藉由如上所述之溶液沈積法來塗布。在一實施例中，緩衝層係藉由連續溶液沈積法塗布。

用於可選層130之電洞傳輸材料之實例(例如)已於Y. Wang之Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，第四版，第18卷，第837-860頁，1996中進行了概述。可使用電洞傳輸分子與聚合物。常用電洞傳輸分子包括(但不限於)：4,4',4''-參(N,N-二苯基-胺基)-三苯胺(TDATA)；4,4',4''-參(N-3-甲基苯基-N-苯基-胺基)三苯胺(MTDATA)；N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(TPD)；1,1-雙[(二-4-甲基苯基胺基)苯基]環己烷(TAPC)；N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二胺(ETPD)；肆(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)； $\alpha$ -苯基-4-N,N-二苯胺基苯乙烯(TPS)；對(二乙基胺基)苯甲醛二苯胺(DEH)；三苯胺(TPA)；雙[4-(N,N-二乙胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1-苯基-3-[對(二乙胺基)苯乙烯基]-5-[對(二乙胺基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)；1,2-反-雙(9H-吡啶-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( $\alpha$ -NPB)；及卟啉系化合物，諸如銅酞菁。常用電洞傳輸聚合物包括(但不限於)聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚矽烷、聚(二氧基噻吩)、聚苯胺及聚吡咯。亦可能藉由在聚合物(諸如聚苯乙烯及聚碳酸酯)中摻雜電洞傳輸分子(諸如以上提及之彼等電洞傳輸分子)而獲得電洞傳輸聚合物。在一些實施例中，電洞傳輸材料包含可交聯寡聚材料或聚合材料。在形成電洞傳輸層後，以輻射處理材料以實現交聯。在一些實施例中，輻射為熱輻射。

可藉由任何沈積技術來塗布電洞傳輸層 130。在一實施例中，電洞傳輸層係藉由如上所述之溶液沈積法來塗布。在一實施例中，藉由連續溶液沈積法塗布電洞傳輸層。

任何有機電致發光(「EL」)材料均可用於光敏層 140 中，包括(但不限於)小分子有機螢光化合物、螢光及磷光金屬錯合物、共軛聚合物及其混合物。螢光化合物之實例包括(但不限於)芘、芘、紅螢烯、香豆素、其衍生物及其混合物。金屬錯合物之實例包括(但不限於)金屬螯合類卟啉化合物，諸如參(8-羥基醯酸酯基)鋁( $Alq_3$ )；環金屬化銻及鉑電致發光化合物，諸如如 Petrov 等人，美國專利第 6,670,645 號及公開的 PCT 申請案 WO 03/063555 及 WO 2004/016710 中揭示之銻與苯基吡啶、苯基喹啉或苯基噻啶配位體的錯合物；及在(例如)公開的 PCT 申請案 WO 03/008424、WO 03/091688 及 WO 03/040257 中描述之有機金屬錯合物；及其混合物。包含攜帶電荷之本體材料及金

屬錯合物之電致發光發射層已由Thompson等人於美國專利6,303,238中及由Burrows及Thompson於公開之PCT申請案WO 00/70655及WO 01/41512中描述。共軛聚合物之實例包括(但不限於)聚(伸苯基伸乙烯)、聚萘、聚(螺聯萘)、聚噻吩、聚(對伸苯基)、其共聚物及其混合物。

可藉由任何沈積技術來塗布光敏層140。在一實施例中，光敏層係藉由如上所述之溶液沈積法來塗布。在一實施例中，光敏層係藉由連續溶液沈積法塗布。

可選層150可用以促進電子注入/傳輸且亦可充當限制層以防止層界面上之淬滅反應。更詳言之，層150可提高電子遷移率，且降低層140與160直接接觸時會發生的淬滅反應的可能性。可選層150之材料之實例包括(但不限於)金屬螯合類羧辛化合物(例如Alq<sub>3</sub>或其類似物)；以啡啉為主之化合物(例如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(「DDPA」)、4,7-二苯基-1,10-啡啉(「DPA」)或其類似物)；唑類化合物(例如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(「PBD」或其類似物)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑(「TAZ」或其類似物)；其他類似化合物或其任何一或多種組合。或者，可選層150可為無機層，且包含BaO、LiF、Li<sub>2</sub>O或其類似物。

陰極160為對於注入電子或負電荷載流子尤其有效的電極。陰極層160可為具有較第一電接觸層(在此狀況下，為陽極層110)為低的功函數之任何金屬或非金屬。在一實施例中，術語「較低功函數」意欲意謂具有不大於約4.4 eV

之功函數的材料。在一實施例中，「較高功函數」意欲意謂具有至少大約4.4 eV之功函數的材料。

用於陰極層之材料可選自：第1族鹼金屬(例如Li、Na、K、Rb、Cs)、第2族金屬(例如Mg、Ca、Ba或其類似物)、第12族金屬、鑰系元素(例如Ce、Sm、Eu或其類似物)，及鈷系元素(例如Th、U或其類似物)。亦可使用諸如鋁、銦、鈮及其組合之材料。用於陰極層160之材料之特定非限制性實例包括(但不限於)鋇、鋰、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾及其合金及組合。

陰極層160通常藉由化學或物理汽化沈積法來形成。

在其他實施例中，有機電子器件內可存在額外層。

當自陽極側開始製造器件時，本文中所述之新方法之RSA處理步驟可係在陽極110形成後、在緩衝層120形成後、在電洞傳輸層130後，或其任何組合。當自陰極側開始製造器件時，本文中所述之新方法之RSA處理步驟可係在陰極160形成後，在電子傳輸層150形成後，或其任何組合。

不同層可具有任何合適之厚度。無機陽極層110通常不大於大約500 nm，例如大約10至200 nm；緩衝層120及電洞傳輸層130各自通常不大於大約250 nm，例如大約50至200 nm；光敏層140通常不大於大約1000 nm，例如大約50至80 nm；可選層150通常不大於大約100 nm，例如約20至80 nm；且陰極層160通常不大於大約100 nm，例如大約1至50 nm。若陽極層110或陰極層160需要透射至少一些

光，則此層之厚度不能超過大約100 nm。

### 裝置及方法

圖2表示本發明之裝置200及方法的一實施例。塊體202含有：第一狹槽出口204、第一入口206、儲集器208、儲存槽210及給料管道212。第一RSA材料包含於儲存槽210中，而加壓系統216使用乾燥空氣或諸如氮氣之惰性氣體對儲存槽210加壓。第二出口218及第三出口220分別展示於第一狹槽出口204的上游及下游。第二出口218及第三出口220可分別用於第二RSA材料或第三RSA材料，或用作用於向塗覆環境施加輕微真空的通路，或其任何組合。此外，第二出口218及第三出口220可在全開位置與全閉位置(未圖示)之間進行調整。

第一間隙222、第二間隙224及第三間隙226表示第一狹槽出口204、第二出口218及第三出口220與基板228之間的距離。在一實施例中，第一間隙222小於第二間隙224或第三間隙226。

汽相第一RSA材料214離開第一狹槽出口204，且沈積於基板228上以產生RSA層230。基板228經冷卻以使汽相第一RSA材料214冷凝，一實施例為使用與基板228接觸之卡盤232以提供傳導熱轉移。另一實施例為使用氣體或汽化冷卻(未圖示)以用於對流熱轉移。可在座標軸233中之任一者中提供塊體202與基板228之間的相對運動，其中塊體202可相對於固定基板228移動，或基板228可相對於固定塊體202移動。



圖3說明塊體202相對於垂直於基板228之向量234傾斜的一實施例。傾斜角藉由 $\theta$ 來指示，其中 $\theta$ 可自垂直向量234改變正或負 $30^\circ$ 。此外，移除未使用之第一RSA材料214加上其他組份之廢氣處理可藉由第一冷凝器件236及視需要第二冷凝器件238來實現。

圖4說明相鄰於第一狹槽出口204定位的分配板240之一實施例，其用以均勻地分配蒸氣以便最終沈積於基板228上。

製程條件包括 $50$ 至 $150^\circ\text{C}$ 之塗覆溫度及基板228之 $20$ 至 $40^\circ\text{C}$ 的溫度。操作壓力為環境壓力、1大氣壓或甚至約 $50$  kPa之略微真空。塗覆速度為 $1$ 至 $100$  mm/s，且第一間隙222至第三間隙226之範圍係 $100$ 至 $1000$   $\mu\text{m}$ 。對於具有 $400$  mm x  $1.5$  mm尺寸之狹槽模出口204，1大氣壓且 $22^\circ\text{C}$ 下 $200$ 至 $2000$  ml/分鐘之氣體流動速率為典型的。第一RSA材料214之消耗速率為大約 $0.2$  ml/小時。

在本文中提供之方法中，形成第一層，藉由第一RSA材料214處理第一層，將經處理之第一層曝露至輻射，且將第二層形成於經處理且曝露的第一層上方。

在一實施例中，第一層為基板228。基板可為無機或有機的。基板之實例包括(但不限於)玻璃、陶瓷及聚合物膜(諸如，聚酯及聚醯亞胺膜)。

在一實施例中，第一層為電極。電極可未經圖案化或經圖案化。在一實施例中，以平行線圖案化電極。電極可在基板228上。

在一實施例中，將第一層沈積於基板228上。第一層可經圖案化或未經圖案化。在一實施例中，第一層為電子器件中之有機活性層。

藉由汽化沈積技術形成第一層。在一實施例中，藉由自具有狹槽出口204之經加熱塊體202汽相沈積來沈積第一層，其中第一RSA材料214之蒸氣冷凝於基板228上，繼之以乾燥。在此狀況下，使用空氣或惰性氣體(氮氣等)來對第一RSA材料214加壓。藉由相對於固定塊體移動基板或在替代實例中相對於固定基板移動塊體而在塊體與基板之間產生相對運動。此相對運動在主座標軸233中之至少一者中實現。

乾燥步驟可在室溫下或在高溫下發生，但環境溫度減少總的製程時間，因為基板已準備好進行完成電子器件之後續操作。溫度範圍通常為50至150°C，而其他溫度為可接受的，只要第一RSA材料214及任何後續材料未受到損害便可。

汽化沈積可係與形成第一層同時發生，或在形成第一層之後。在一實施例中，RSA處理係在形成第一層之後。在此實施例中，RSA係作為上覆於第一層且與第一層直接接觸的獨立層而塗布。

在一實施例中，在汽化沈積中不添加溶劑之情況下塗布第一RSA材料214。將RSA加熱至高於各別RSA熔融溫度以產生汽相。在蒸氣RSA之沈積之後，經冷卻之基板228准許RSA相變至低於其熔點的液體，以便在第一層上方形成

第二層。

在一些實施例中，RSA處理包含：在第一層上方形成犧牲層之第一步驟，及在犧牲層上方塗布RSA層的第二步驟。犧牲層為藉由經選定之任何顯影處理與RSA層相比較更易於移除的層。因此，在曝露至輻射之後，如下所論述，在顯影步驟中在經曝露或未經曝露之區域中移除RSA層及犧牲層。犧牲層意欲促進所選定區域中之RSA層的完全移除且保護下伏第一層免受RSA層中之反應性物質的任何不利影響。

在RSA處理之後，將經處理之第一層曝露至輻射。所使用之輻射類型將視如上所論述之RSA的敏感性而定。曝露可為毯覆式總體曝露，或曝露可為以圖案方式的。如本文中所使用，術語「以圖案方式」指示僅曝露材料或層之所選定部分。可使用任何已知成像技術來達成以圖案方式曝露。在一實施例中，圖案係藉由經由遮罩進行曝露而達成。在一實施例中，圖案係藉由僅使選定部分曝露於雷射而達成。視所使用RSA材料之特定化學性質而定，曝露時間可在數秒至數分鐘之範圍內。當使用雷射時，視雷射功率而定，對於每一個別區域使用較短之曝露時間。視材料敏感性而定，曝露步驟可在空氣中或在惰性氣氛中進行。

在一實施例中，輻射係選自由紫外線輻射(10至390 nm)、可見光輻射(390至770 nm)、紅外線輻射(770至 $10^6$  nm)及其組合組成之群，包括同時及連續處理。在一實施例中，輻射為熱輻射。在一實施例中，藉由加熱進行曝露

至輻射。加熱步驟之溫度及持續時間係使得RSA之至少一物理特性改變，而不損害發光區域之任何下伏層。在一實施例中，加熱溫度低於250°C。在一實施例中，加熱溫度低於150°C。

在一實施例中，輻射為紫外線輻射或可見光輻射。可以圖案方式施加輻射，從而產生RSA之曝露區及RSA的未曝露區。

在一實施例中，在逐圖案曝露至輻射之後，第一層經處理以移除RSA之曝露或未曝露區。逐圖案曝露至輻射及移除曝露或未曝露區之處理在光阻技術中為熟知的。

在一實施例中，RSA至輻射之曝露導致RSA在溶劑中之溶解性或分散性的改變。當逐圖案進行曝露時，此可繼之以濕式顯影處理。該處理通常涉及以溶解、分散或提離一類型區域之溶劑洗滌。在一實施例中，逐圖案曝露至輻射導致RSA之曝露區域的不溶解，且用溶劑進行之處理導致RSA之未曝露區域的移除。

在一實施例中，RSA至可見光輻射或UV輻射之曝露導致降低曝露區域中之RSA的揮發性的反應。當逐圖案進行曝露時，此可繼之以熱顯影處理。該處理涉及加熱至高於未曝露材料之揮發或昇華溫度且低於材料具有熱反應性的溫度的溫度。舉例而言，對於可聚合單體而言，將在高於昇華溫度且低於熱聚合溫度之溫度下加熱材料。應理解，具有接近或低於揮發溫度之熱反應性溫度之RSA材料可能不能以此方式顯影。

在一實施例中，使RSA曝露至輻射導致使材料發生熔融、軟化或流動之溫度變化。當逐圖案進行曝露時，此可繼之以乾式顯影處理。乾式顯影處理可包括使元件之最外表面與吸收表面接觸來吸收或經由毛細作用帶走較軟部分。此乾式顯影可在高溫下進行，只要其不進一步影響最初未曝露區域的特性便可。

在以RSA處理且曝露至輻射之後，第一層與處理之前相比具有較低表面能。在RSA之部分於曝露至輻射之後經移除的狀況下，第一層之由RSA覆蓋之區域與未由RSA覆蓋之區域相比將具有較低表面能。

RSA層之厚度可視材料之最終末端用途而定。在一些實施例中，RSA層厚度為至少100 Å。在其他實施例中，RSA層厚度係在100至3000 Å範圍內；在一些其他實施例中在1000至2000 Å範圍內。

#### 反應性表面活性(RSA)組合物

反應性表面活性組合物(RSA)為輻射敏感性組合物。當曝露至輻射時，RSA之至少一物理特性及/或化學特性經改變，使得可實體區分經曝露區域與未曝露區域。用RSA之處理降低了正處理之材料的表面能。

在一實施例中，RSA為輻射可硬化組合物。在此狀況下，當曝露至輻射時，RSA可變為在液體介質中更易溶解或分散的，較不黏、較硬、較不易流動、較不易提昇或較難吸收的。其他物理特性亦可受到影響。

在一實施例中，RSA為輻射可軟化組合物。在此狀況

下，當曝露至輻射時，RSA可變為在液體介質中較難溶解或分散的，較黏、較軟、較易流動、較易提昇或較易吸收的。其他物理特性亦可受到影響。

輻射可為導致RSA之實體改變的任何類型輻射。在一實施例中，輻射係選自紅外線輻射、可見光輻射、紫外線輻射及其組合。

RSA之曝露至輻射之區域與未曝露至輻射之區域之間的實體區分(下文中稱為「顯影」)可藉由任何已知技術來實現。此等技術已廣泛用於光阻技術中。顯影技術之實例包括(但不限於)用液體介質之處理，用吸附劑材料之處理，用黏性材料之處理及其類似者。

在一實施例中，RSA基本上由一或多種輻射敏感性材料組成。在一實施例中，RSA基本上由一種在曝露至輻射時硬化或變為在液體介質中較難溶解、膨脹或分散或變為較不黏或較難吸收的材料組成。在一實施例中，RSA基本上由一種具有輻射可聚合基團之材料組成。此等基團之實例包括(但不限於)烯烴、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及乙烯醚。在一實施例中，RSA材料具有可導致交聯之兩種或兩種以上可聚合基團。在一實施例中，RSA基本上由一種在曝露至輻射時軟化或變為在液體介質中更易溶解、膨脹或分散或變為更黏或更易吸收的材料組成。在一實施例中，RSA基本上由至少一聚合物組成，該至少一聚合物在曝露至具有在200至300 nm範圍內之波長的深UV輻射時經歷主鏈降解。經歷此降解之聚合物的實例包括(但不限於)聚丙

烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酮、聚醚、其共聚物及其混合物。

在一實施例中，RSA基本上由至少一反應性材料及至少一幅射敏感性材料組成。輻射敏感性材料在曝露至輻射時產生起始反應性材料之反應的活性物質。輻射敏感性材料之實例包括(但不限於)產生自由基、酸或其組合物的彼等輻射敏感性材料。在一實施例中，反應性材料為可聚合或可交聯的。材料聚合或交聯反應由活性物質來起始或催化。輻射敏感性材料通常以基於RSA之總重量的0.001%至10.0%之量存在。

在一實施例中，RSA基本上由一種在曝露至輻射時硬化或變為在液體介質中較難溶解、膨脹或分散或變為較不黏或較難吸收的材料組成。在一實施例中，反應性材料為烯系不飽和化合物，且輻射敏感性材料產生自由基。烯系不飽和化合物包括(但不限於)丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯化合物及其組合。可使用任何已知類別的產生自由基之輻射敏感性材料。產生自由基之輻射敏感性材料的實例包括(但不限於)醌、二苯甲酮、安息香醚、芳基酮、過氧化物、二咪唑、苄基二甲基縮酮、羥基烷基苯基苯乙酮(hydroxyl alkyl phenyl acetophenone)、二烷氧基苯乙酮(dialkoxy acetophenone)、三甲基苯甲醯基磷氧化物衍生物、胺酮、苯甲醯基環己醇、甲基硫代苯基嗎啉基酮、嗎啉基苯基胺基酮、 $\alpha$ 鹵代苯乙酮(alpha halogenoacetophenone)、氧磺醯基酮、磺醯基酮、氧磺醯基酮、磺醯基酮、苯甲

醯基肟酯、噻吩酮、樟腦醯、香豆素酮及米氏酮。或者，輻射敏感性材料可為化合物之混合物，該等化合物中之一者在由輻射活化之敏化劑的作用下提供自由基。在一實施例中，輻射敏感性材料對可見光輻射或紫外線輻射為敏感的。

在一實施例中，RSA為具有一或多個可交聯基團之化合物。可交聯基團可具有含有雙鍵、三鍵之部分，能夠就地形成雙鍵之前驅體或雜環可加成聚合基團。可交聯基團之一些實例包括：苯并環丁烷、疊氮化物、氧呔、二(煙基)胺基、氰酸酯、羥基、環氧丙基醚、C1-10烷基丙烯酸酯、C1-10烷基甲基丙烯酸酯、烯基、烯氧基、炔基、馬來醯亞胺、耐地醯胺(nadimide)、三(C1-4)烷基矽烷氧基、三(C1-4)烷基矽烷基及其鹵代衍生物。在一實施例中，可交聯基團係選自由以下各物組成之群：乙烯基苄基、對-乙烯基苄基、全氟乙烯基、全氟乙烯基氧基、苯并-3,4-環丁烷-1-基及對-(苯并-3,4-環丁烷-1-基)苄基。

在一實施例中，反應性材料可經歷由酸起始之聚合，且輻射敏感性材料產生酸。此等反應性材料之實例包括(但不限於)環氧樹脂類。產生酸之輻射敏感性材料之實例包括(但不限於)銻及銨鹽，諸如，六氟磷酸二苄基銨。

在一實施例中，RSA基本上由一種在曝露至輻射時軟化或變為在液體介質中更易溶解、膨脹或分散或變為更黏或更易吸收的材料組成。在一實施例中，反應性材料為酚系樹脂，且輻射敏感性材料為重氮基萘醯。



也可使用在此項技術中已知之其他輻射敏感性系統。

在一實施例中，RSA包含氟化材料。在一實施例中，RSA包含具有一或多個氟烷基基團的不飽和材料。在一實施例中，氟烷基基團具有2至20個碳原子。在一實施例中，RSA為氟化丙烯酸酯、氟化酯或氟化烯烴單體。可用作RSA材料之市售材料的實例包括(但不限於)：可購自E. I. du Pont de Nemours and Company(Wilmington, DE)之氟化不飽和酯單體 Zonyl® 8857A，及可購自Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO)之3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-丙烯酸二十一氟十二烷酯(eneicosafuorododecyl acrylate)( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ )。

在一實施例中，RSA為氟化巨型單體。如本文中所使用，術語「巨型單體」指代具有為鏈之終端或附掛之一或多個反應性基團的寡聚材料。在一些實施例中，巨型單體具有大於1000之分子量；在一些實施例中大於2000之分子量；在一些實施例中大於5000之分子量。在一些實施例中，巨型單體之主鏈包括醚段及全氟醚段。在一些實施例中，巨型單體之主鏈包括烷基段及全氟烷基段。在一些實施例中，巨型單體之主鏈包括部分氟化之烷基段或部分氟化之醚段。在一些實施例中，巨型單體具有一個或兩個終端可聚合或可交聯基團。

在一實施例中，RSA為具有可被分解之側鏈之寡聚或聚合材料，其中具有側鏈之材料形成具有不同於無側鏈之材料的表面能之表面能的膜。在一實施例中，RSA具有非氟

化主鏈及經部分氟化或完全氟化的側鏈。具有側鏈之RSA將形成具有低於由無側鏈之RSA製成之膜之表面能的表面能之膜。因此，RSA可塗布至第一層，曝露至呈圖案之輻射以分解側鏈，且經顯影以移除側鏈。此導致在側鏈已被移除之曝露至輻射之區域中具有較高表面能且在仍有側鏈之未曝露區域中具有較低表面能的圖案。在一些實施例中，側鏈為熱不穩定的，且藉由如同紅外雷射之加熱而分解。在此狀況下，顯影可與曝露於紅外輻射中同時發生。或者，顯影可藉由應用真空或用溶劑處理來實現。在某一實施例中，側鏈為可藉由曝露至UV輻射分解的。如同以上紅外系統一樣，顯影可與曝露至輻射同時發生，或藉由應用真空或用溶劑處理來實現。

在一實施例中，RSA包含具有反應性基團及第二類型官能基的材料。第二類型官能基可存在以改質RSA之物理加工特性或光物理特性。改質加工特性之基團的實例包括增塑基團，諸如氧化烯基團。改質光物理特性之基團的實例包括電荷傳輸基團，諸如，吡啶、三芳基胺或噁二唑基團。

在一實施例中，RSA在曝露至輻射時與下伏區域反應。此反應之確切機制將視所使用之材料而定。在曝露至輻射之後，藉由合適顯影處理來在未曝露區域中移除RSA。在一些實施例中，僅在未曝露區域中移除RSA。在一些實施例中，也在曝露區域中部分移除RSA，從而在彼等區域中留下較薄層。在一些實施例中，保留於曝露區域中之RSA

厚度小於 50 Å。在一些實施例中，保留於曝露區域中之 RSA 基本上為單分子層之厚度。

應瞭解，為了明確於本文中在獨立實施例情形下描述的某些特徵亦可組合地提供於單一實施例中。相反，亦可獨立或以任何組合提供為了簡潔在單一實施例情形下描述各種特徵。另外，對範圍內所陳述值的引用包括彼範圍內之每一值。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 說明電子器件；

圖 2 說明一汽相塗覆裝置及方法之一實施例；

圖 3 說明汽相塗覆操作及方法之另一實施例；及

圖 4 說明汽相裝置之氣體分配板的一實施例。

### 【主要元件符號說明】

100	電子器件
110	陽極層
120	電洞注入層/緩衝層
130	電洞傳輸層
140	光敏層
150	電子傳輸層
200	裝置
202	塊體
204	第一狹槽出口
206	第一入口
208	儲集器

210	儲存槽
212	給料管道
214	汽相第一RSA材料
216	加壓系統
218	第二出口
220	第三出口
222	第一間隙
224	第二間隙
226	第三間隙
228	基板
230	RSA層
232	卡盤
233	座標軸
234	向量
236	第一冷凝器件
238	第二冷凝器件
240	分配板
Θ	傾斜角

# 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：98 1166 31

※申請日：98.5.19

※IPC 分類：C23C 14/26 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

於電子裝置中汽化塗覆之裝置及方法

APPARATUS AND METHOD OF VAPOR COATING IN AN  
ELECTRONIC DEVICE

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於將反應性表面區域(RSA)材料汽相沈積於電子器件之基板上的裝置及方法。該汽相沈積在空氣中於環境壓力下進行，且提供對剩餘蒸氣之收集以將RSA及在該處理中使用之其他組份的環境釋放最小化。

## 三、英文發明摘要：

An apparatus and method for vapor phase deposition of a reactive surface area (RSA) material onto a substrate of an electronic device. The vapor phase deposition is conducted at ambient pressures in air, and provides capture of residual vapor to minimize environmental release of RSA and other constituents used in the processing.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種用於基板之汽相塗覆的裝置，該裝置包含：

一塊體，其具有至少一第一入口、一儲集器、一第一狹槽出口、一第二出口及一第三出口；及

一附著至該第一入口之給料管道，其用於向該塊體提供一RSA材料；其中一第一間隙為該第一狹槽出口與該基板之間的距離，一第二間隙為該第二出口與該基板之間的距離，且第三間隙為該第三出口與該基板之間的距離，且該第一間隙小於該第二間隙或該第三間隙。

2. 如請求項1之裝置，其中該塊體由至少一第一結構及一第二結構形成，其中該第一結構含有該第一入口、該儲集器及該第一狹槽出口。

3. 如請求項1之裝置，其中該第二出口係在該第一狹槽出口之上游，且該第三出口在該第一狹槽出口的下游。

4. 如請求項3之裝置，其中該第二出口及該第三出口各自可在一全開狀態與一全閉狀態之間進行調整。

5. 如請求項4之裝置，其中該塊體定向可調整為自垂直於該基板之表面的一向量偏離正或負30度。

6. 如請求項4之裝置，其進一步包含一連接至該第二出口或該第三出口中之任一者或兩者的真空源。

7. 如請求項4之裝置，其進一步包含一廢氣處理，該廢氣處理包含一第一冷凝器件。

8. 如請求項7之裝置，其進一步包含一廢氣處理，該廢氣處理包含一第二冷凝器件。

9. 如請求項1之裝置，其中一多孔分配板相鄰於該第一狹槽出口。

10. 如請求項1之裝置，其中該塊體由鋁製成。

11. 一種用於基板之汽相塗覆的方法，該方法包含：

提供一塊體，該塊體包含至少一第一入口、一儲集器、一第一狹槽出口、一第二出口及一第三出口；

提供一用於一第一反應性表面區域(RSA)材料的儲存槽；

將該塊體加熱至一第一溫度，且將該儲存槽加熱至一第二溫度；

對該儲存槽加壓；

將該第一RSA材料自該儲存槽饋入至該第一入口且至該儲集器中；

移動該塊體或該基板以在座標軸中之至少一者中產生相對運動；及

使該RSA材料流動通過該第一狹槽出口且流至該基板上。

12. 如請求項11之方法，其進一步包含：

使一第二材料流動通過該第二出口且流至該基板上。

13. 如請求項12之方法，其中該第二材料為一第二RSA材料。

14. 如請求項11之方法，其進一步包含：

應用一連接至該第二出口或該第三出口的真空源。

15. 如請求項11之方法，其進一步包含：

冷卻該基板以冷凝該基板上的該第一RSA材料。

16. 如請求項15之方法，其進一步包含：

提供一包含一第一冷凝器件的廢氣處理。

17. 如請求項16之方法，其進一步包含：

提供一第二冷凝器件。

18. 如請求項16之方法，其進一步包含：

清潔該塊體以將第一RSA材料移除至該廢氣處理。

19. 如請求項11之方法，其進一步包含：

提供一相鄰於該第一狹槽出口的多孔分配板。



八、圖式：

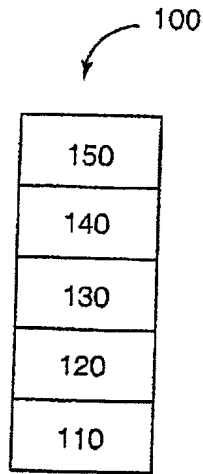


圖1

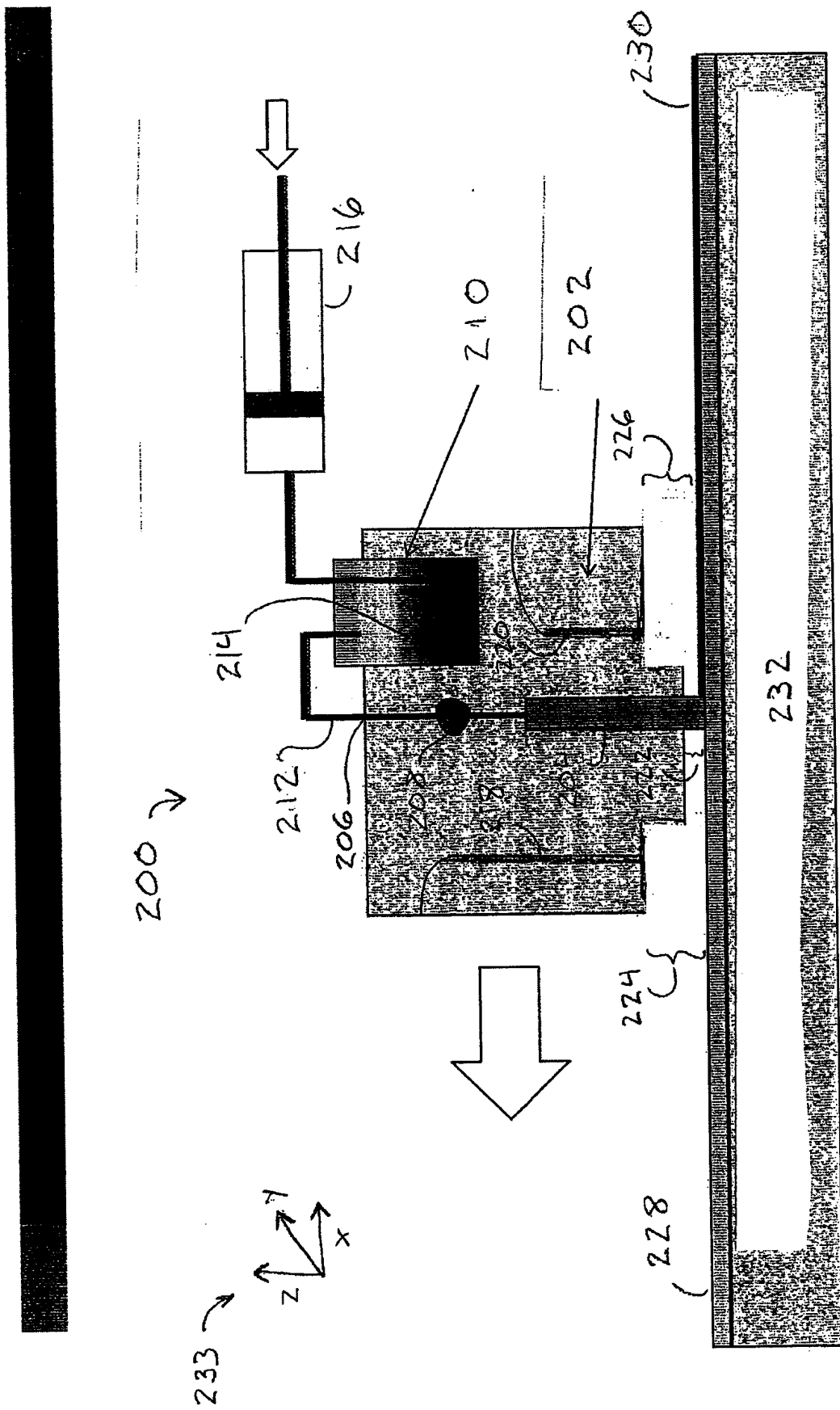


圖2

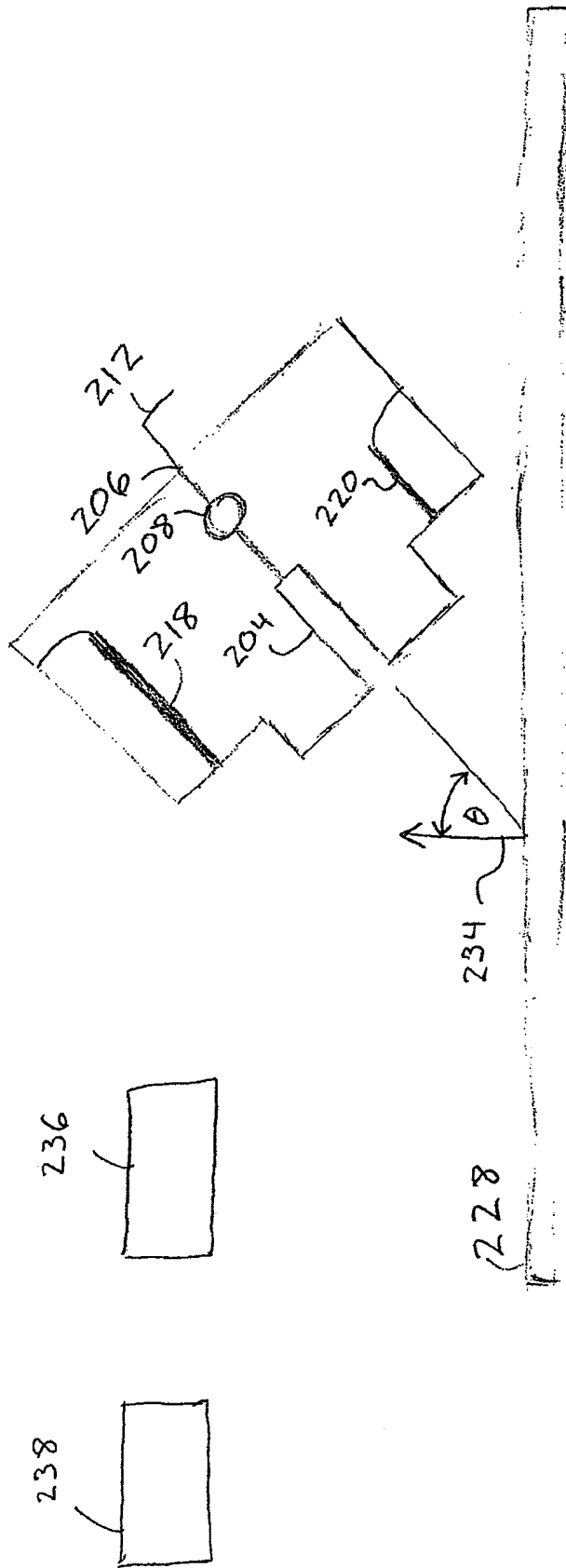


圖3

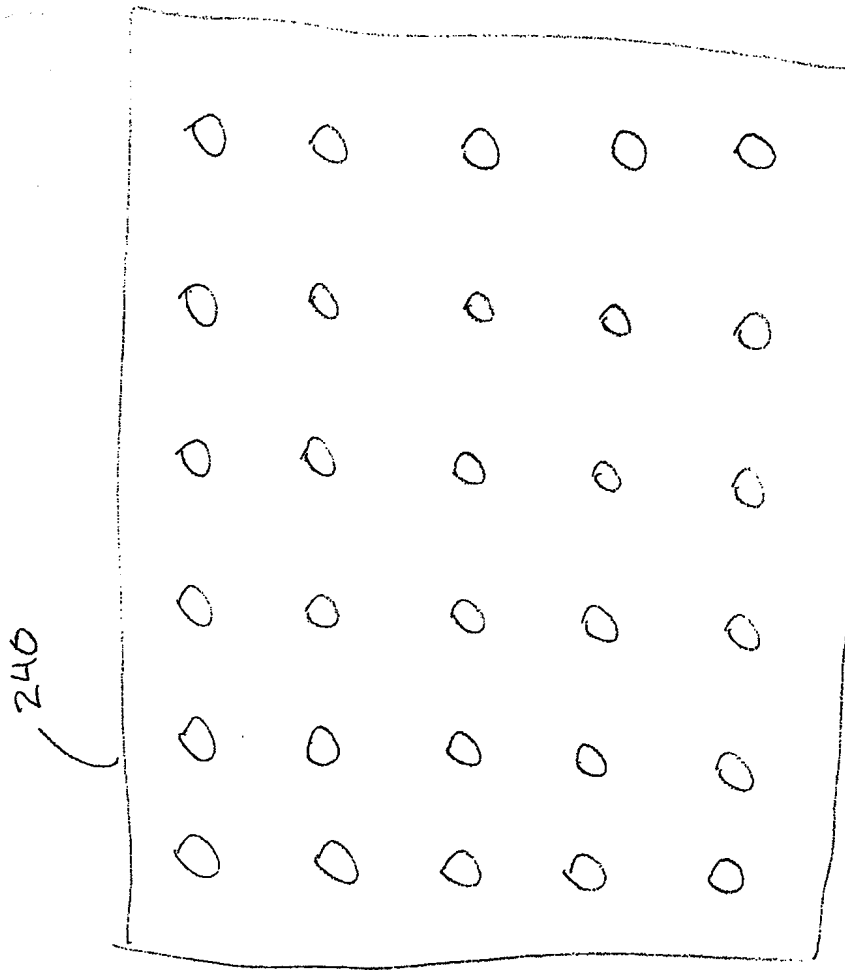


圖4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200	裝置
202	塊體
204	第一狹槽出口
206	第一入口
208	儲集器
210	儲存槽
212	給料管道
214	汽相第一RSA材料
216	加壓系統
218	第二出口
220	第三出口
222	第一間隙
224	第二間隙
226	第三間隙
228	基板
230	RSA層
232	卡盤
233	座標軸

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)

9 年 12 月 1 日 補正

八、圖式：

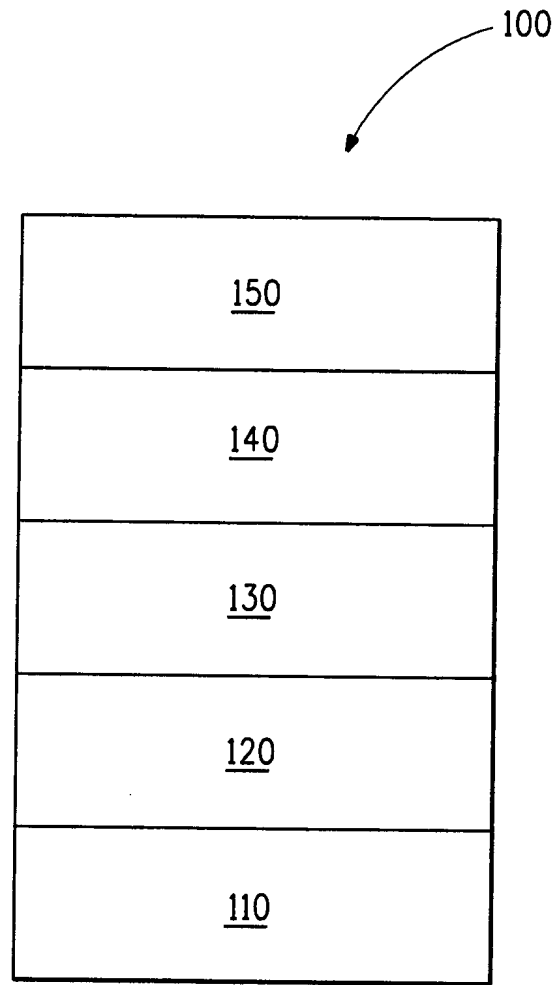


圖 1

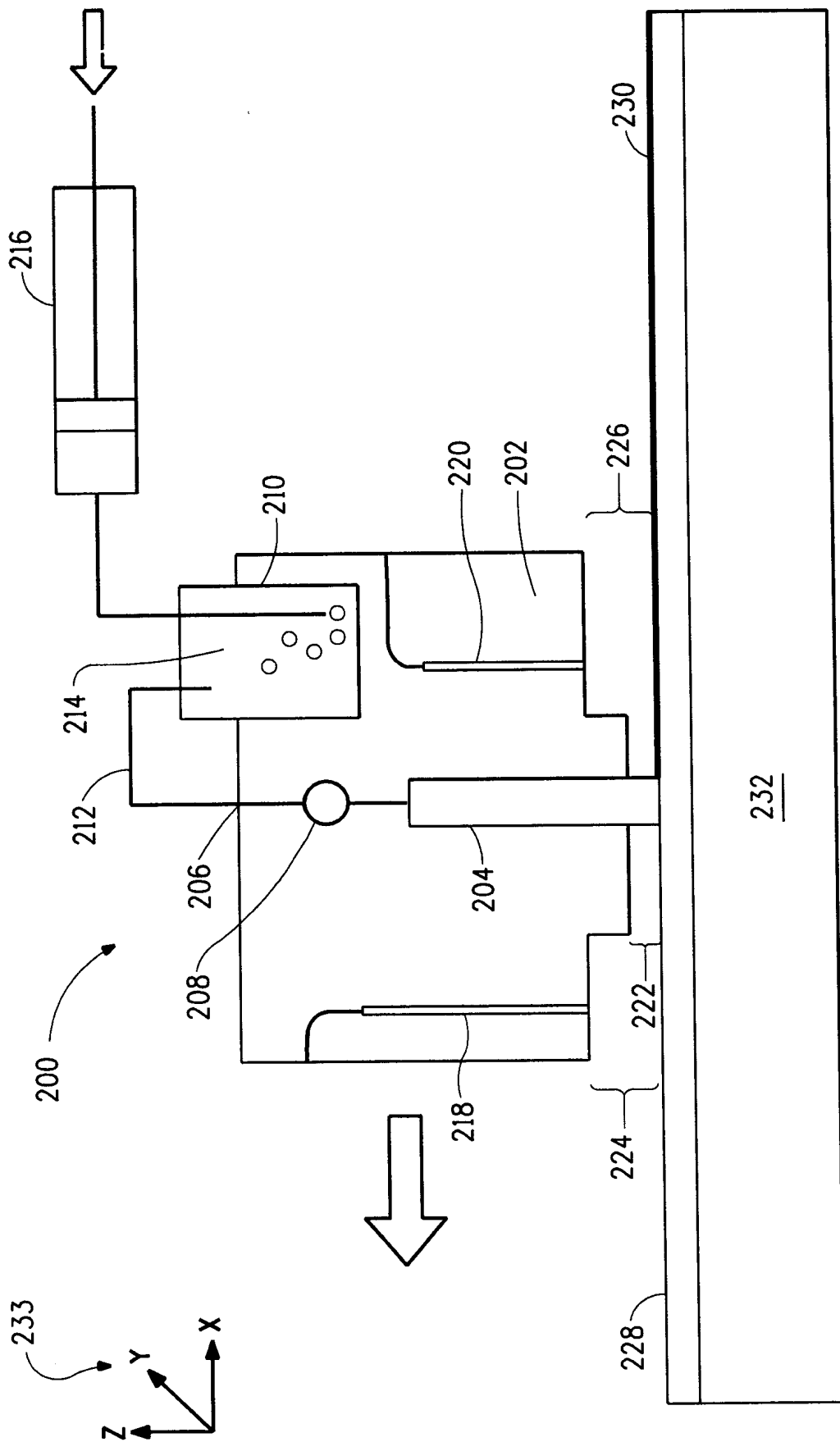


圖 2

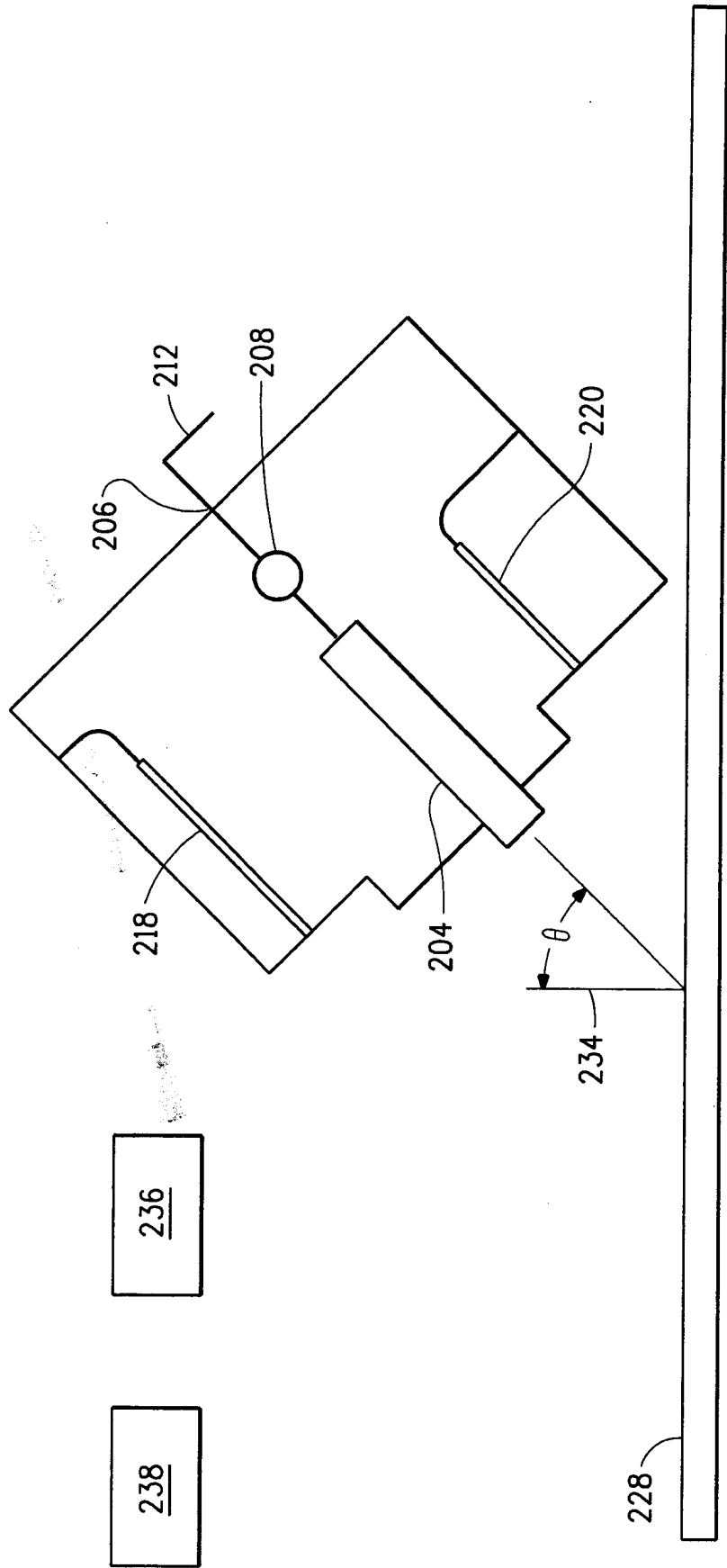


圖 3



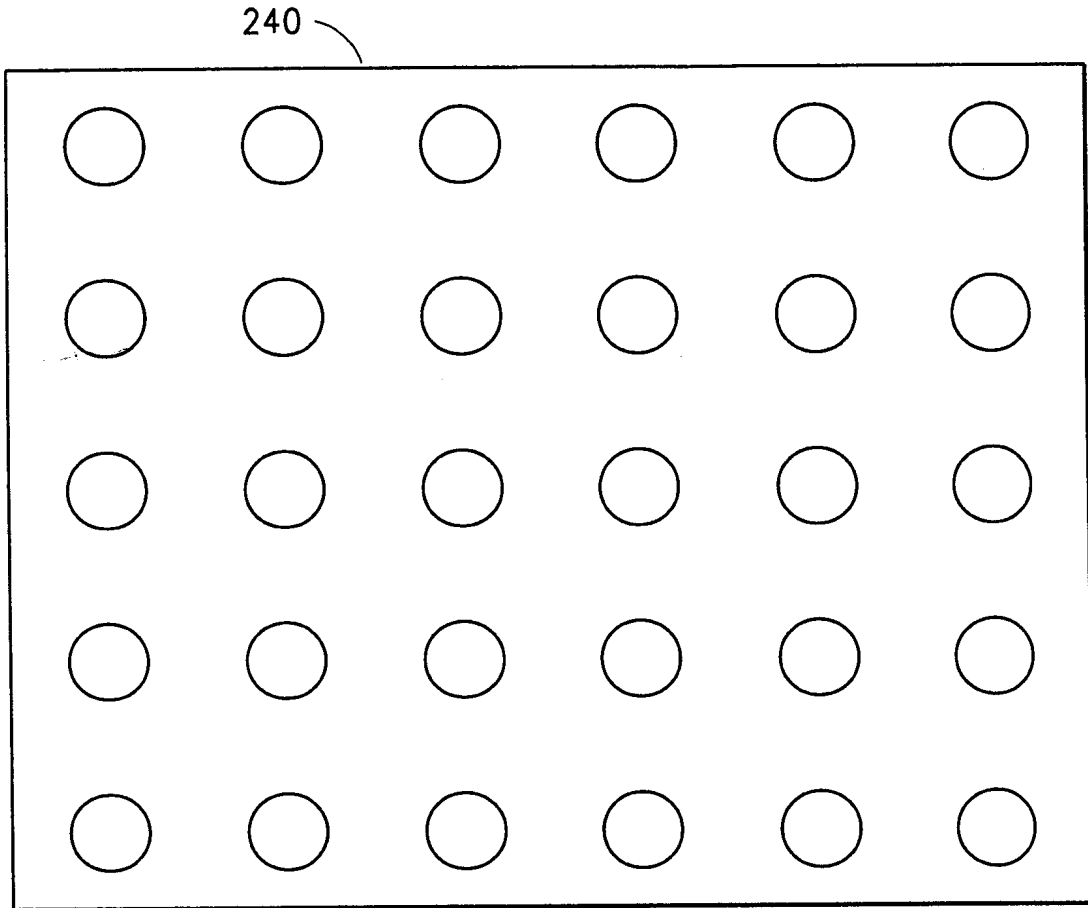


圖 4