



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103199196 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201310077589. 0

(22) 申请日 2006. 11. 14

(30) 优先权数据

0523163. 4 2005. 11. 14 GB

(62) 分案原申请数据

200680042469. 5 2006. 11. 14

(71) 申请人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 H. 瓦尔特 T. 贝尔莱因

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 赵苏林 李炳爱

(51) Int. Cl.

H01L 51/40(2006. 01)

H01L 51/48(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

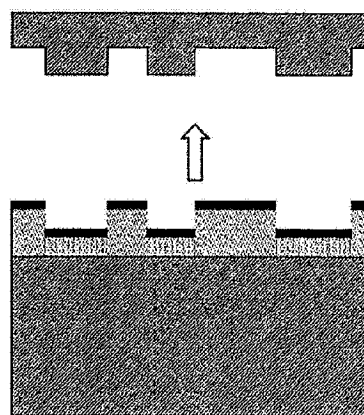
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

布图传导层的方法和器件及其生产的部件

(57) 摘要

通过一种方法制备一种器件,其中在可压缩层或叠层上形成传导层或叠层,并且与压纹工具接触。压纹工具的凸起部分挤压可压缩层或叠层并将传导层或叠层装埋入可压缩层或叠层中。



1. 一种用于布图传导层或包括至少一个传导层的传导叠层的方法,包括以下步骤:
在基底上形成可压缩层、或包括至少一层可压缩层的可压缩叠层,其中可压缩层或叠层包括密度低于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的低密度聚合物或选自二氧化硅、和与粘结剂混合的无机氧化物的多孔材料;和
在可压缩层或叠层上形成传导层或叠层;
以形成涂覆的基底;以及
将涂覆的基底和压纹工具接触,使得在传导层或叠层中形成预定的布图,其中在压纹的区域可压缩层或叠层被压缩并且传导层或叠层装埋入可压缩层或叠层。
2. 根据权利要求1的方法,其中压纹区域中的传导层与相邻未压纹区域中的传导层相分离。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中可压缩层或叠层比涂覆基底中的其它层更容易压缩。
4. 根据权利要求1或2的方法,其中在形成传导层或叠层之前,在可压缩层或叠层上形成平滑层。
5. 根据权利要求1或2的方法,其中可压缩层或叠层的厚度为 200nm – $50\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求1或2的方法,其中可压缩层或叠层的厚度为 $1\mu\text{m}$ – $20\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1或2的方法,其中压纹传导层或叠层的残余物或边沿基本没有粘结或粘附到可压缩层或叠层的相邻壁上。
8. 根据权利要求1或2的方法,其中传导层或叠层包括金属。
9. 根据权利要求1或2的方法,其中传导层或叠层包括有机导体。
10. 根据权利要求1或2的方法,其中传导层或叠层包括无机导体。
11. 根据权利要求1或2的方法,其中压纹工具的布图部分的高度小于 $25\mu\text{m}$,优选小于 $9\mu\text{m}$ 。
12. 根据权利要求1或2的方法,其中在步进式机器中或在卷绕式机器中进行压纹步骤。
13. 根据权利要求1或2的方法,其中在升高的温度下进行压纹步骤。
14. 根据权利要求1或2的方法,进一步包括在压纹后处理的步骤,例如蚀刻、涂覆或等离子体处理。
15. 根据权利要求1或2的方法,进一步包括在导体层或叠层的压纹面积沉积传导材料的步骤,例如制备晶体管。
16. 根据权利要求1或2的方法,进一步包括在传导层或叠层的压纹区沉积有机层的步骤,例如制备有机光发射二极管(OLED)。
17. 根据权利要求1或2的方法,进一步包括在传导层或叠层的压纹区沉积多层的步骤,例如制备太阳能电池、光敏二极管或其它光电器件。
18. 一种布图传导层或包括至少一层传导层的叠层的方法,所述方法包括以下步骤:
在基底上涂覆可压缩间隔层、或包括至少一层可压缩层的间隔叠层,其中可压缩层或叠层包括密度低于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的低密度聚合物或选自二氧化硅、和与粘结剂混合的无机氧化物的多孔材料;
在间隔层或间隔叠层上形成传导层或包括至少一层传导层的叠层;

将涂覆的基底和压纹工具接触,使得在传导层或叠层中形成需要的布图,而在压纹区间隔层或间隔叠层被压缩,传导层或包括至少一层传导层的叠层装埋入间隔层或间隔叠层中。

19. 一种使用如权利要求 1-18 任一项限定的方法制备的器件。

20. 一种使用如权利要求 1-18 任一项限定的方法制备的有机器件、晶体管、光发射器件或光电器件。

21. 包括在可压缩层或叠层上形成的传导层或叠层的器件,其中至少传导层的一部分面积装埋入可压缩层或叠层的可压缩区,其中可压缩层或叠层包括密度低于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的低密度聚合物或选自二氧化硅、和与粘结剂混合的无机氧化物的多孔材料。

22. 包括在可压缩层或叠层上形成的传导层或叠层的有机器件、晶体管、光发射器件或光电器件,其中至少传导层的一部分区域装埋入可压缩层或叠层的可压缩区,其中可压缩层或叠层包括密度低于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的低密度聚合物或选自二氧化硅、和与粘结剂混合的无机氧化物的多孔材料。

23. 在如权利要求 1-18 任一项限定的方法中使用的压纹工具。

布图传导层的方法和器件及其生产的部件

[0001] 本案是分案申请,其母案是申请日为2006年11月14日、申请号为200680042469.5、发明名称为“布图传导层的方法和器件及其生产的部件”的申请。

技术领域

[0002] 本发明总体涉及一种有机器件产品,更具体而言涉及在所述有机器件中使用的传导层的布图,其中有机器件例如有机发光器件(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)或有机光电池。

背景技术

[0003] 有机器件技术的飞速发展增加了快速和廉价但是可靠的沉积所需层的方法的需求,以及对所述层布图的需求,尤其是传导层的布图。需要大面积生产的方法。聚合体基底的卷绕式处理是一种有前途的方法。对于大多数应用来说,由于有机半导体和导体材料相对于氧和水的低稳定性,因此要求基底具有良好的屏蔽性质。因此在有机器件的传导层沉积之前,通常在聚合物基底上沉积屏蔽涂料。为了保持这些屏蔽性能,布图过程必须采用适当的方式进行。特别地必须避免基底持久变形。直到现在仍然缺少一种具有上述所有要点的布图方法。

[0004] 本领域现状

一些技术可以应用于有机器件的多个层或叠层的布图。金属或透明导体氧化物层的蚀刻是其中之一。首先,在需要布图的层上沉积保护层,即所谓的抗蚀涂层。随后在抗腐蚀层上生成需要的图案,例如通过影印石版,然后进行显影步骤。图案可以通过湿法或干法蚀刻步骤在需要布图的层中转印,这去除了没有保护的面积。蚀刻步骤后剩余的抗腐蚀层必须被去除。该项技术的一大优点是该方法的高分辨率(深至65nm)。另一方面该方法的多个步骤使得其非常缓慢并且成本非常高。另外蚀刻化学或干法蚀刻过程的等离子体危害到多种有机材料以及聚合物基底和基底上的屏蔽涂料。因此该技术并不能很好的适合卷绕式生产。

[0005] 印刷工艺能够生产布图的聚合物层。甚至传导聚合物例如PEDOT:PSS都可以在卷绕式方法中高速印制,例如通过照相凹版印刷。含有传导颗粒例如氧化锡铟(ITO)或纳米金属颗粒的混合物也可以被印制。印刷方法的缺陷在于印刷过程的分辨率的限制。尤其是在布图的边沿具有良好界定厚度的大约100nm的布图层就非常难以实现。而且印刷的传导层的传导性能与真空沉积的层相比仍然非常低。

[0006] 而层的布图的另一方法是基于激光辐射。通过选择合适的波长和能量,可以从基底上部分去除金属或透明传导氧化物(TCO)层。由于向层或叠层和/或基底中导入热量,该方法改变或破坏和层或基底。而且该技术直到现在还没有足够稳定地应用在卷绕式方法中,并且其投资,因而成本非常高。

[0007] 通过阴蔽进行布图沉积是一项快速且经济的技术。其可以用在真空沉积技术中,例如蒸发中或甚至在卷绕式涂布机中的阴极真空喷镀中。该技术的缺陷是其大于200 μm

的分辨率。

[0008] 在以下申请中描述了基于冲切等技术的层的布图方法。

[0009] 专利申请 W001/60589A1 描述了一种聚合物承载的材料的微结构化,其中所述材料适合作例如偏光器、半透过反射板、微电极芯片、或液晶阵列层。通过将具有需要结构的母片压入聚合物载体上将该材料层微结构化。母片结构的深度通常超过单层或多层的厚度,并且母片足够硬和能够穿过层切入聚合物基底内。该方法很好地适合于所提到的应用,但是因为基底的变形,不适合用于在有机器件中使用的传导层的布图。

[0010] 在专利申请 US2005/0071969A1 中,描述了一种聚合物器件的固态压纹方法。该方法包括通过溶解过程沉积导体、半导体和 / 或绝缘聚合物和直接印刷以及在多层结构中压纹细微纹沟。该专利申请集中在复杂有机多层器件的压纹,例如垂直聚合物薄膜晶体管(TFT)。该描述的方法并没有解决通过切入单层或多层破坏基底的问题。而且没有解决由于在压纹步骤中原料流动导致破坏基底和 / 或沉积的传导层的问题。

[0011] 专利申请 US2002/0094594A1 公开了一种采用印模布图有机薄膜器件的方法。该方法包括使用第一有机层涂覆基底,然后涂覆电极层。随后在电极层上冲压布图印模。制备该印模使得于与印模接触的电极层部分粘结到所述印模上并因此与印模一起除去。该专利应用的缺点在于在印模可以再利用之前,其必须在另一附加步骤中清洁。这延迟了处理的速度并增加了费用。对于卷绕式应用,该附加清洁步骤是不利的。而且第一有机层与电极层之间的附着力必须小于印模和电极层之间的附着力。这种释放功能显然降低了层结构的稳定性并限制了可能的材料组合。

[0012] 在专利申请 W02004/111729A1 中,描述了生产电子薄膜元件的方法和器件。该方法包括以下步骤。传导层直接在电介质基底上形成。通过在传导层上施加基于冲切的机械操作,以形成多个电流隔离的传导区域,其中机件的退切导致基底的永久变形。随后在该布图的电极层的顶部上通过沉积需要的层,可以形成需要的电子薄膜元件。由于基底的永久变形,临界应力在布图过程中被引入到传导层中。而且基底的阻隔性能将会减弱。

[0013] 在专利申请 W02005/006462 中公开了一种通过规定的温度和规定的压力下在有机层中积压压纹工具来构造有机电路层的方法。该结构采用有机层永久保持该结构的方式制备。该专利申请的主要目的是提供一种节省时间的方法,以在导体或半导体有机层之间形成绝缘的有机层,从而得到隔层连接。

发明内容

[0014] 本发明的一个目的是至少排除一些本领域现状具有的缺点。

[0015] 本发明提供了一种有机器件的层的布图方法。还提供了具有根据如附加的独立权利要求中定义的方法布图的层的有机器件。优选的,本发明的有利或可选的特征在从属权利要求中列出。

[0016] 在第一方面中,本发明提供了一种布图传导层或包含至少一个传导层的叠层的方法,其中在层或叠层与基底之间具有一层可压缩的间隔层或包括至少一个可压缩层的间隔叠层。

[0017] 在第二方面中,本发明提供了具有至少一个根据权利要求的方法布图的传导层的有机器件。

[0018] 本发明包括以下实施方案：

1、一种用于布图传导层或包括至少一个传导层的传导叠层的方法，包括以下步骤：
在基底上形成可压缩层、或包括至少一层可压缩层的可压缩叠层；和
在可压缩层或叠层上形成传导层或叠层；
以形成涂覆的基底；以及

将涂覆的基底和压纹工具接触，使得在传导层或叠层中形成预定的布图，其中在压纹的区域可压缩层或叠层被压缩并且传导层或叠层装埋入可压缩层或叠层。

[0019] 2、根据实施方案 1 的方法，其中压纹区域中的传导层与相邻未压纹区域中的传导层相分离。

[0020] 3、根据实施方案 1 或 2 的方法，其中可压缩层或叠层比涂覆基底中的其它层更容易压缩。

[0021] 4、根据前述任一实施方案的方法，其中可压缩层或叠层包括低密度聚合物，优选密度低于 $1.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

[0022] 5、根据前述任一实施方案的方法，其中可压缩层或叠层包括多孔材料。

[0023] 6、根据前述任一实施方案的方法，其中在形成传导层或叠层之前，在可压缩层或叠层上形成平滑层。

[0024] 7、根据前述任一实施方案的方法，其中可压缩层或叠层的厚度为 200nm – $50\mu\text{m}$ 。

[0025] 8、根据前述任一实施方案的方法，其中可压缩层或叠层的厚度为 $1\mu\text{m}$ – $20\mu\text{m}$ 。

[0026] 9、根据前述任一实施方案的方法，其中压纹传导层或叠层的残余物或边沿基本没有粘结或粘附到可压缩层或叠层的相邻壁上。

[0027] 10、根据前述任一实施方案的方法，其中传导层或叠层包括金属。

[0028] 11、根据前述任一实施方案的方法，其中传导层或叠层包括有机导体。

[0029] 12、根据前述任一实施方案的方法，其中传导层或叠层包括无机导体。

[0030] 13、根据前述任一实施方案的方法，其中压纹工具的布图部分的高度小于 $25\mu\text{m}$ ，优选小于 $9\mu\text{m}$ 。

[0031] 14、根据前述任一实施方案的方法，其中在步进式机器中或在卷绕式机器中进行压纹步骤。

[0032] 15、根据前述任一实施方案的方法，其中在升高的温度下进行压纹步骤。

[0033] 16、根据前述任一实施方案的方法，进一步包括在压纹后进行处理步骤，例如蚀刻、涂覆或等离子体处理。

[0034] 17、根据前述任一实施方案的方法，进一步包括在导体层或叠层的压纹面积沉积传导材料的步骤，例如制备晶体管。

[0035] 18、根据前述任一实施方案的方法，进一步包括在传导层或叠层的压纹区沉积有机层的步骤，例如制备有机光发射二极管(OLED)。

[0036] 19、根据前述任一实施方案的方法，进一步包括在传导层或叠层的压纹区沉积多层的步骤，例如制备太阳能电池、光敏二极管或其它光电器件。

[0037] 20、一种布图传导层或包括至少一层传导层的叠层的方法，所述方法包括以下步骤：

在基底上涂覆可压缩间隔层、或包括至少一层可压缩层的间隔叠层；

在间隔层或间隔叠层上形成传导层或包括至少一层传导层的叠层；

将涂覆的基底和压纹工具接触，使得在传导层或叠层中形成需要的布图，而在压纹区间隔层或间隔叠层被压缩，传导层或包括至少一层传导层的叠层装埋入间隔层或间隔叠层中。

[0038] 21、一种使用前述任一实施方案限定的方法制备的器件。

[0039] 22、一种使用如实施方案 1-20 任一限定的方法制备的有机器件、晶体管、光发射器件或光电器件。

[0040] 23、包括在可压缩层或叠层上形成传导层或叠层的器件，其中至少传导层的一部分面积装埋入可压缩层或叠层的可压缩区。

[0041] 24、包括在可压缩层或叠层上形成的传导层或叠层的有机器件、晶体管、光发射器件或光电器件，其中至少传导层的一部分区域装埋入可压缩层或叠层的可压缩区。

[0042] 25、在如实施方案 1-20 任一限定的方法中使用的压纹工具。

[0043] 26、一种生产器件的方法，基本上如在此结合附图描述的。

[0044] 27、一种器件，例如有机器件、晶体管、光发射器件或光电器件，基本上如在此结合附图描述的。

[0045] 28、一种压纹工具，基本上结合附图如本文所描述。

[0046] 本发明的实施方案在下文中结合以下示意性附图描述；

附图 1 显示了体现本发明的第一布图方法的示意图；

附图 2 显示了体现本发明的第二布图方法的示意图；

附图 3 显示了体现本发明的第三布图方法的示意图；

附图 4 显示了压纹式样的显微图；

附图 5 显示了体现本发明的另一布图方法的示意图；

附图 6 显示了通过体现本发明的方法制备的 OLED 器件；和

附图 7 显示了通过体现本发明的方法制备的晶体管。

[0047] 有机器件例如有机发光器件 (OLED)、有机场效应晶体管 (OFET) 或有机光电池，在层结构中具有一个或多个传导层。例如 OLED 的最简单的层结构是具有透明的阳极层、光发射层和阴极层的三层结构。为了获得器件的需要功能，传导层需要以适当的方式布图。本发明的中心点是通过压纹布图传导单层或多层，而在基底和第一传导层之间具有一层可压缩的间隔层或具有至少一层该可压缩层的间隔叠层。由于压纹工具施加的压力 (参见附图 1)，可压缩层的厚度在压纹区变小。传导层或包括至少一层传导层的叠层在压纹区的边沿断开并在可压缩层内穿孔。因为这一点，可压缩层应当比其它层具有更好的可压缩性。如果恰当的选择了压纹步骤的参数，那么通过该方法仅仅上述的层永久变形而基底不会永久变形。特别是沉积用于提高聚合物基底的屏蔽性能的屏蔽涂层就能够保持不被损坏 (参见图 2)。

[0048] 基底材料

用于有机器件的合适基底 (1) 为玻璃、聚合物，尤其是聚合物箔、纸或金属。柔韧的基底非常好的适合卷绕式工艺。基底可以是例如柔韧性聚合物箔，如丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯 ABS、聚碳酸酯 PC、聚乙烯 PE、聚醚酰亚胺 PEI、聚醚酮 PEK、聚萘二甲酸乙二酯 PEN、聚对苯二甲酸二乙醇酯 PET、聚酰亚胺 PI、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA、聚甲醛 POM、单注塑级聚

丙烯 MOPP、聚苯乙烯 PS、聚氯乙烯 PVC 等。其它材料例如纸(每面积重量 20–500g/m², 优选 40–200g/m²)、金属箔(例如 Al–、Au–、Cu–、Fe–、Ni–、Sn–、钢箔等)、尤其表面改进并涂覆漆或聚合物的金属箔也可以适用。基底可以涂覆一层屏蔽层(4)或屏蔽叠层(5), 用以提高屏蔽性能(J. Lange and Y. Wyser, "Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging – a Review", Packag. Technol. and Sci. 16, 2003, p.149–158)。例如无机材料如 SiO₂、Si₃N₄、SiO_xN_y、Al₂O₃、AlO_xN_y 等通常使用。这些物质可以在例如真空处理中沉积, 其中真空沉积例如蒸发、阴极真空喷镀、或化学蒸汽沉积 CVD、尤其是等离子体促进的 CVD(PECVD)。其它合适的材料为以溶胶–凝胶方法沉积的有机和无机材料的混合物。这些材料甚至可以以湿法涂覆方法例如照相凹版印刷沉积。通过如 W003/094256A2 中描述的无机和有机材料的多层涂层可以获得目前最好的屏蔽性能。以下术语基底将指代具有或不具有涂层的基底。

[0049] 可压缩层材料

可压缩层(2)的适用材料为低密度聚合物, 例如密度为大约 0.92g/cc 的低密度聚乙烯(LDPE)。大多数绝缘和传导聚合物具有的密度 >1.0g/cc。例如聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 具有 1.19g/cc 的密度, 聚苯乙烯 PS 为 1.05g/cc, 聚(碳酸酯) PC 为 1.2g/cc 和聚对二苯酸乙酯 PET 为 1.3–1.4g/cc。金属和 TCOs 的密度甚至更高。例如铝(Al)具有 2.7g/cc 的密度, 铜(Cu)为 8.96g/cc, 银(Ag)为 10.5g/cc 或金(Au)为 19.3g/cc, 掺杂锡的氧化铟(ITO)为 7.14g/cc。因此在有机器件中, 低密度聚合物在所有材料中具有最低的密度。在压纹中这种可压缩间隔层被压缩, 导致密度升高同时厚度降低。通过使用中等或微孔材料可以得到具有非常好的压缩性能的间隔层。例如 Tsutsui 等 ("Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic Light-3S Emitting Devices Using a Thin Silica Aerogel Layer", Adv. Mater. - 13, 2001, p1149–1152) 描述的硅气溶胶处理的溶胶–凝胶具有 1.03 的低折射系数, 这只有在层的体积大部分为空气或气体时是可能的。这些空气或气体在压纹过程中吸收材料。该微孔层也可以通过其它技术制备。如在 US2005/0003179 A1、EP1464511 A2 和 EP0614771 A1 中所述, 与粘结剂, 如聚乙烯醇 PVA 或聚乙烯吡咯烷酮 PVP, 一起混合的无机氧化物, 例如硅石或勃姆石, 能够形成高孔隙率的层, 从而具有低密度。在以上提到的文献中, 多孔层用作墨水吸收层。由于传导层或具有至少一层传导层的叠层在隔离层(叠层)的表面涂覆, 平滑的表面是非常有利的。在大多数情况下, 可压缩中或微孔层的多孔性产生了粗糙的表面。为了解决该问题, 可以在传导层或叠层涂覆之前在多孔层的表面涂覆一层均匀平滑的薄层。这种均匀的薄层可以由有机电介质制备, 如 SiO₂、Al₂O₃ 等或聚合物例如但不限于 PMMA、PS 或 PVA。隔离叠层中各层的合适的和优选的厚度为:

	合适的厚度	优选的厚度
可压缩层 d _{comp}	200nm–50 μm	1–20 μm
平滑的表面层 d _{flat}	0nm–2 μm	50nm–500nm

[0050] 多孔层的另一优点在于由于层中有孔(类似于海绵), 压纹传导层的残余物不会很好的附着到垂直的壁上。因此传导层的压纹和未压纹部分之间的短路得到尽可能的降低。

[0051] 传导层材料

传导层(3)通常由金属制备, 例如 Al、Cu、Ag、或 Au。金属层可以是半透明的(取决于金属, 十分之几纳米至 50nm 的厚度)或不透明的(厚度 >50nm)。其它合适的材料为透明的导体氧化物(TCO), 例如 ITO、掺杂铝的氧化锌(AZO)或掺杂镓的氧化锌(GZO)。通常这种 TCO

层的厚度为 50nm-150nm。由于在厚度高于大约 200nm (取决于沉积方法和参数)时,无机层压力显著增加,导体层的标准值通常低于临界值。有机传导层例如由聚合物制备,如掺杂聚(苯乙烯磺酸酯)的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)PEDOT/PSS、聚苯胺 PANI 或聚吡咯。传导聚合物层具有与 TCO 层相同的典型厚度范围。同样上述层的结合也可以用作传导层,例如涂覆聚合物的 ITO 层,其中后者用作注入层以及缓冲层以避免 ITO 的破裂或至少用来在压纹处理中粘结 ITO 颗粒。

[0052] 压纹工具

压纹工具(10)必须由比用来压纹的层坚硬的材料制备。例如所谓的镍垫片适合使用。这些材料在本领域中公开并广泛使用在全息图制备工业中以及 CD/DVD 的生产中。如果需要,压纹结构尺寸可以降低到十分之几纳米。这种薄垫片可以是平坦的,用于压纹薄片或平面物体。另一方面,对于柔韧性物体例如聚合物箔或纸的卷绕式压纹,它们可以卷绕在卷筒周围。为了在镍薄片中得到需要的布图,首先通过照相平版印刷、电子束平版印刷或其它合适的技术在母板基底上制备该布图。一种可能是在平板玻璃基底上涂覆一定厚度的光敏聚合物(称为抗腐蚀层)并通过掩模来显示,例如铬掩模,其中该掩模具有以上布图。根据抗腐蚀层的类型,显示图案(正极保护层)或被保护的区域(负极保护层)可以在随后进行的步骤中去除。抗腐蚀层的厚度限定了布图的高度和深度。通过在该布图的玻璃基底上涂覆传导材料,例如蒸汽镍、银、或金或喷雾的银溶液,镍薄片电铸的初始层被沉积。在电铸步骤后,得到了第一阶段镍薄片,由此通过另外的电铸步骤可以制得第二和其它阶段的镍薄片。另一可能的压纹工具材料是硬化钢。如果需要的布图适合这些技术,布图可以通过金刚石车削或其它加工技术在该材料类型中转移。如 US2004/0032667A1 中所述的,湿法蚀刻或干法蚀刻技术同样可以使用,其在此通过参考结合以上文献的全文。蚀刻技术非常好的适合非常小的布图,例如平均亚波成光栅也是可能的。

[0053] 目前,对于有机器件,传导层中布图的尺寸在从 $5\mu\text{m}\times 15\mu\text{m}$ (矩阵显示)至几 cm^2 或更高(理论上)的范围变化。在相邻象素之间的隔离物的宽度应当尽可能的小。在现有的矩阵显示中,宽度为约 $3\mu\text{m}$ 。在描述发明的一个实施方案中,隔离物通过压纹布图的宽度界定。如果传导层的压纹部分也用在该器件中,隔离物通过压纹边沿的宽度界定。该边沿的宽度取决于布图的高度,因为在压纹工具中布图的壁并不完全垂直。非常容易得到 $<20\mu\text{m}$ 的值。在本发明的一个实施方案中布图工具中的布图的深度或高度 h_{patt} 小于可压缩层的厚度 d_{comp} 。合适的 h_{patt} 值为 $<25\mu\text{m}$, 优选的值为 $<9\mu\text{m}$ 。

[0054] 涂覆和压纹工艺

可压缩间隔层或间隔叠层的沉积可以通过多种涂覆技术进行。低密度聚合物可以进行湿法涂覆,例如通过旋转涂覆、印刷(尤其是柔韧版印刷、照相凹版印刷、喷墨印刷或网印)、卷帘或浸渍涂覆或通过喷雾涂覆。多孔间隔层可以被湿法或真空涂覆。例如如果选择合适的涂覆参数,CVD 工艺能够形成多孔氧化硅层。其它方法使用旋转、卷帘或格状物涂覆来沉积多孔层。后两种技术是卷绕式方法,因此能够用于大面积生产。无机氧化物例如二氧化硅和勃姆石的多孔层的沉积的实施例描述在 EP1464511A2 和 EP0614771A1 中。

[0055] 任选的平滑表面层可以通过多种技术沉积。无机材料例如 SiO_2 表面层可以通过例如蒸发、阴极真空喷镀和 CVD 进行真空沉积。溶胶-凝胶方法也是可以的(M. Mennig et. al. "Interference multilayer systems on plastic foil by a wet-web coating

technique, Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass, p. 175)。有机表面层可以被真空(PECVD)和湿法涂覆。此外旋转涂覆、印刷(尤其是柔韧版印刷、照相凹版印刷、喷墨印刷或网印)、卷帘或浸渍涂覆或通过喷雾也是可以的。在本发明的一个优选实施方案中,平滑有机表面层采用相同的方法涂覆在多孔间隔层的表面上。这可以通过例如在 W003/053597A1 中描述的卷帘或格状物涂覆进行。这些方法能够在一步骤中涂覆超过 10 层的叠层。

[0056] 传导层也可以在湿法和真空工艺中沉积。金属层通常以大面积蒸发或溅射。例如对于安全全息摄影或包装应用,本领域(例如参见 <http://www.galileovacuum.com>)公开了具有超过 10m/sec 网速的卷绕式真空涂覆机。TCOs 是主要的喷射沉积方法,但是如果需要的传导率不是太高,蒸发也是可以使用的。首先尝试了通过湿法涂覆技术涂覆 TCO 层。例如 Al-Dahoudi and Aegerter ("Comparative study of transparent conductive In₂O₃:Sn (ITO) coatings made using a sol and a nanoparticle suspension" Proceedings of the 5th International Conference on Coatings on Glass, p585-592) 描述了用于沉积 ITO 的旋转涂覆方法。这种 TCO 溶胶-凝胶或纳米颗粒材料也可以用在卷绕式涂覆技术中。例如印刷,尤其照相凹版印刷是一种合适的方法。有机传导层可以通过多种湿法涂覆技术沉积,例如但不限于旋转涂覆、印刷(尤其是柔韧版印刷、照相凹版印刷、喷墨印刷或网印)、卷帘或浸渍涂覆或喷雾。

[0057] 被涂覆的层的压纹可以在步进的机器或卷绕式压纹机器中进行。前者可以是例如 EVG520HE 半自动热压纹系统。其接受的基底高达 200mm。使用的印记可以具有 400nm-100 μm 的图案尺寸(Nils Roos et. al., "Impact of vacuum environment on the hot embossing process", SPIE 's Microlithography 2003, Santa Clara, CA, February 22 - 28, 2003)。卷绕式压纹机器的一个实施例公开在 VTT Electronics Finland(www.vtt.fi)的光电子和电子制备报告 2004 中的研究活动的第 34 页中。该机器能够以连续单元进行网格照相凹版印刷和网格压纹。通常,施加的压力必须适合叠层中使用的材料、网速和压纹温度以及压纹图案的尺寸和深度。该压纹可以在室温或升高的温度(用热模压印浮雕图案)下进行。例如如果具有有机平滑表面层的可压缩多孔间隔层的表面上的坚硬传导材料例如 ITO 需要布图,可以通过在高于有机平滑表面层的玻璃变形温度的温度下进行压纹来最小化传导层的压力。

[0058] 如果需要可以在压纹后进行后处理。例如可以采用等离子处理例如氧等离子体或亚等离子体来除去层的残余物。其它可能的后处理为湿法蚀刻。例如 ITO 蚀刻溶液((481ml/1 盐酸(32%), 38ml/1 硝酸(65%), 和 481ml/1 去离子水)可以用来去除位于压纹区域边沿的残余物,以避免在被隔离的传导区域之间的短路。如果选择合适的稀释浓度,需要的传导 ITO 区域可以保持完整。聚合物层例如 PEDOT/PSS 的后续涂覆步骤可以覆盖并修补 ITO 层中可能的裂纹。

[0059] 在卷绕式方法中进行所有的沉积、布图和(如果需要)后处理步骤能够以低成本进行有机器件布图传导层的大面积生成。

[0060] 附图介绍

图 1 显示了体现本发明布图方法的示意图。位于具有厚度 d_{comp} 的可压缩隔离层(2)(例如 LDPE)顶部的传导层(1)(例如 ITO)通过压纹工具(100)压纹,其中传导层位于基底(1)

(例如 PET) 的顶部,压纹工具包括具有 h_{pattt} 高度的图案(100)。压纹后间隔层在压纹工具的突出的条区域被压缩。

[0061] 图 2 显示了体现本发明的另一布图方法的示意图。在传导层(3)(例如 ITO)和基底(1)(例如 PET)之间具有间隔叠层,其中间隔叠层具有厚的可压缩层(2)(例如多孔二氧化硅)和平滑的表面薄层(4)(例如 PVA)。另外在压纹后可压缩层在压纹工具的突出的条区域被压缩。

[0062] 图 3 显示了体现本发明的另一布图方法的示意图。层的结构和图 1 中结构相同。在这种情况下基底具有屏蔽涂料(5)(例如 barixwww.vitexsys.com)。压纹后多层屏蔽物保持其功能。

[0063] 图 4 显示了在喷涂的 ITO 层和 PET 基底之间不具有或具有可压缩间隔层的压纹式样的显微图。对于后者,100 μm 厚的 PET 基底被涂覆双层系统,其中该双层系统包括可压缩多孔二氧化硅层和平滑的表面 PVA 层(参见图 2)。多孔二氧化硅层的厚度为大约 25 μm ,而 PVA 层的厚度为 120nm。在该隔离叠层的顶部通过在室温下进行阴极真空喷镀来沉积 110nm 厚的 ITO 传导层。目标组合物为 90% In_2O_3 和 10% SnO_2 。裸露的 PET 基底在相同的阴极真空喷射工艺中涂覆。两个样品在室温 120°C 和 63kg/cm² (或 620N/cm²) 的压力下使用镍薄片进行压纹 10 分钟,并且在加压下再冷却 10 分钟。镍薄片布图的凸起条状具有 15 μm 的高度,因此明显小于可压缩叠层的厚度。条的宽度为 25 μm -800 μm 。压纹的图案一方面为具有不同条宽度的 5×5mm² 和 10×10mm² 的正方形,另一方面 10mm 的长条具有 100 μm 的宽度,并且距离为 300 μm -3mm。图 4 显示了正方形的转角,其具有 150 μm 的条宽度。如可以观察到的,不具有可压缩间隔叠层的样品的 ITO 层在其上出现裂纹或裂开。可压缩间隔叠层表面的 ITO 层是完好的。仅仅在转角处可以看到非常少的裂纹或裂口。具有更薄条的压纹正方形上并没有这些裂口。具有直接沉积在 PET 上的 ITO 样品在压纹正方形的内部和外部 ITO 区域之间表现出短路。具有可压缩间隔叠层的样品的电阻系数 >20M Ω 。而且具有 100 μm 宽度的被压纹的条甚至在 300 μm 距离也没有显示出裂纹或裂缝(裂口)。

[0064] 图 5 显示了体现本发明的另一布图方法的示意图。由绝缘层(40)(例如 SiO_2)分开的两层传导层(31,32)(例如 ITO)沉积在可压缩间隔层(2)(例如多孔二氧化硅),并被压纹以形成需要的布图形式。布图的基底被均匀涂覆一层有机半导体薄层(50)(例如聚(3-己基噻吩),P3HT),然后涂覆薄绝缘层(60),使得两个层覆盖压纹布图的壁。压纹的孔随后填充导体材料(70)。这种结构可以用作晶体管,其中晶体管的通道长度由两个传导层之间的绝缘层的厚度和压纹壁的角度界定。

实施例

[0065] 以下实施例举例说明了本发明。但是本发明并不局限于这些实施例。

[0066] OLED:

类似在图 4 中描述的,在可压缩间隔层上布图 100nm 厚的 ITO 阳极。在旋转涂覆层沉积之前,样品先用空气等离子体处理 2 分钟(Harrick Plasma Cleaner PDC-002)。制备溶解在乙腈中的三(2,2'-二吡啶)六氟磷酸钌(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)$) 和分子量为 120000g/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的溶液。($[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)$) 40mg/ml 和 PMMA 25 mg/ml 的两种溶液以体积比 3:1 混合。通过 1500rpm 的旋转涂覆制备膜,生成大约 120-200nm 厚

度的膜。器件在氮气气氛下在扁平烤盘上在 100℃ 下干燥 1 小时。在不暴露在空气中的情况下,器件放置于真空腔室内,其中真空腔室具有小于 10^{-7}mbar 的基本压力。在器件的顶部蒸发干燥 200nm 厚的 Ag 电极,并通过影孔板进行布图。为了器件的表征,在底部和顶部电极施加 2.5-5v 的电压。如图 6 中所示,底部电极和顶部电极的重叠限定了光发射面积。

[0067] 晶体管

由 50nm 在可压缩叠层的顶部喷射沉积的金组成的源和漏电极由类似的图 4 中描述的方法布图。通常通道长度和宽度分别为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 和 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。在上部通道结构中,半导体聚合物,例如 P3HT 被旋转涂覆在压纹结构的表面。然后绝缘层例如 PMMA 作为通道绝缘体旋转涂覆。顶部金属通道结点被蒸发涂覆在该结构的顶部上,并如图 7 所示通过影孔板布图。

[0068] 太阳能电池

如 OLED 制备描述的(参见附图 6)底部 ITO 电极布图和方法用于制备有机太阳能电池或光敏二极管。在该情况下,在这个布图的基底上制备多层。首先在基底上旋转涂覆 PEDOT/PSS,生成大约 60nm 的层。该层在 200℃ 的扁平烤盘中干燥 15 分钟。由 P3TH 和 C60 组成的共混聚合物以 1:3 的比例溶解在二氯苯中,并旋转涂覆在表面上。该层的厚度为 50-250nm。该器件在干氮气下在 120℃ 的扁平烤盘上干燥 30 分钟。与上述用于制备 OLEDs 类似,在该结构的顶部蒸发涂覆阴极。在太阳能电池的照射下,可以在连接两个电极的金属丝中测量电流。

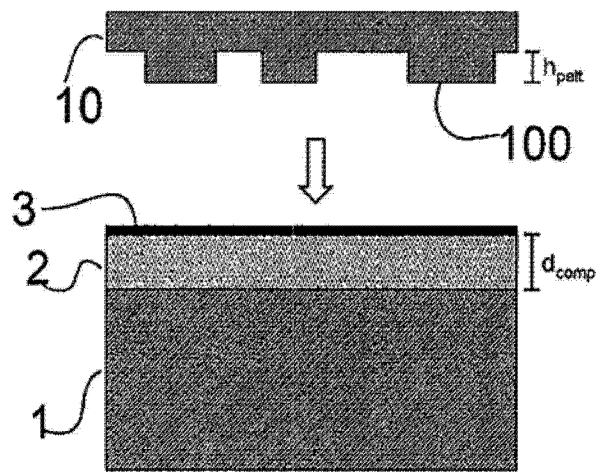


图 1a

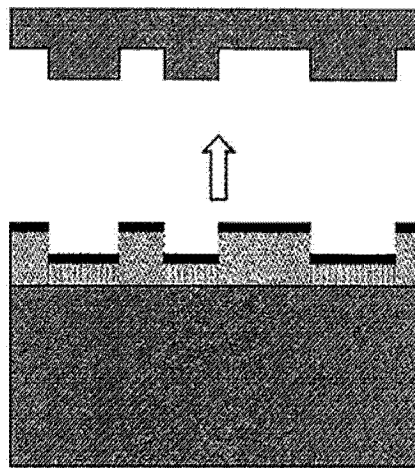


图 1b

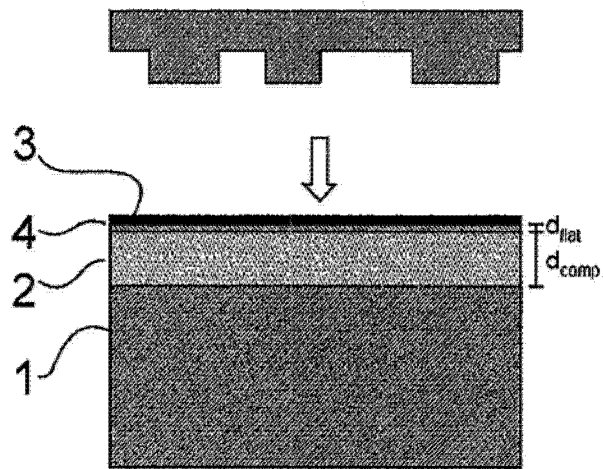


图 2a

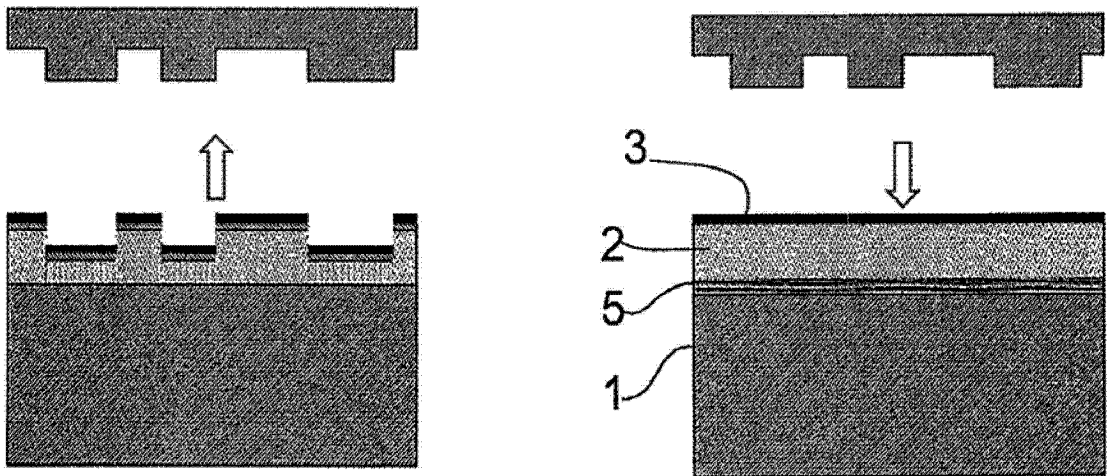


图 2b

图 3a

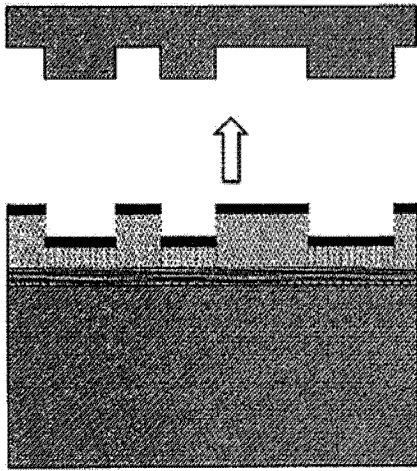
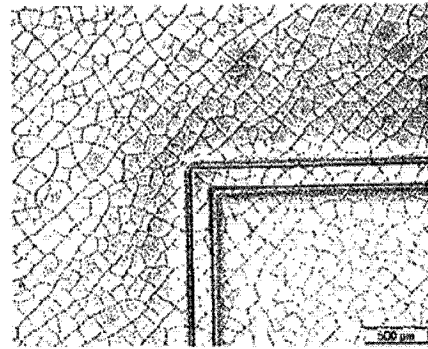


图 3b



在PET上具有100nm ITO

图 4a

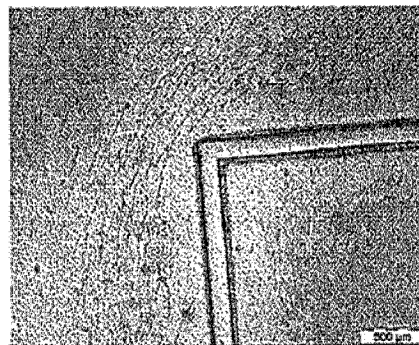
在PET上的间隔叠层上
的100nm ITO

图 4b

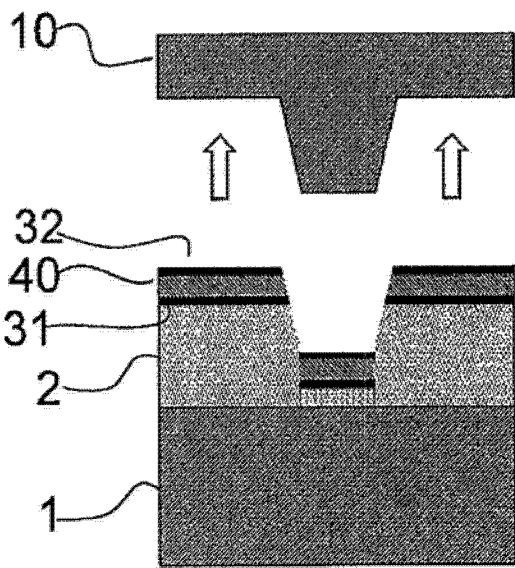


图 5a

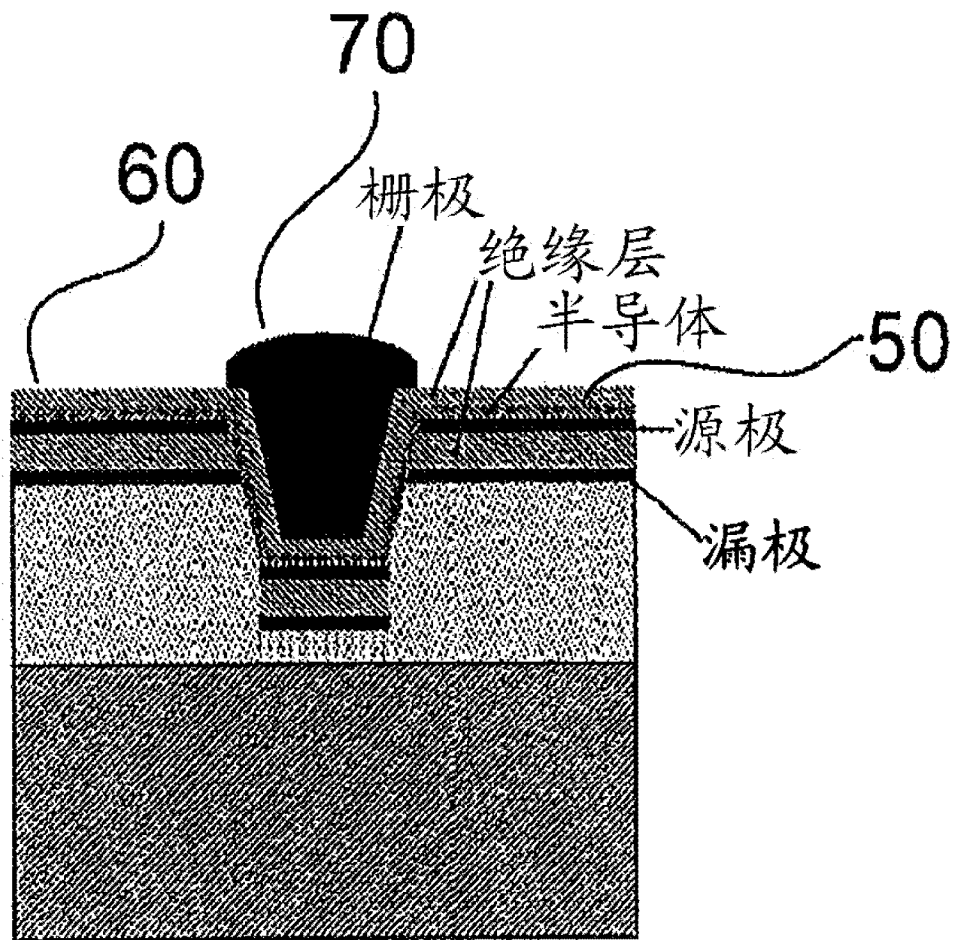


图 5b

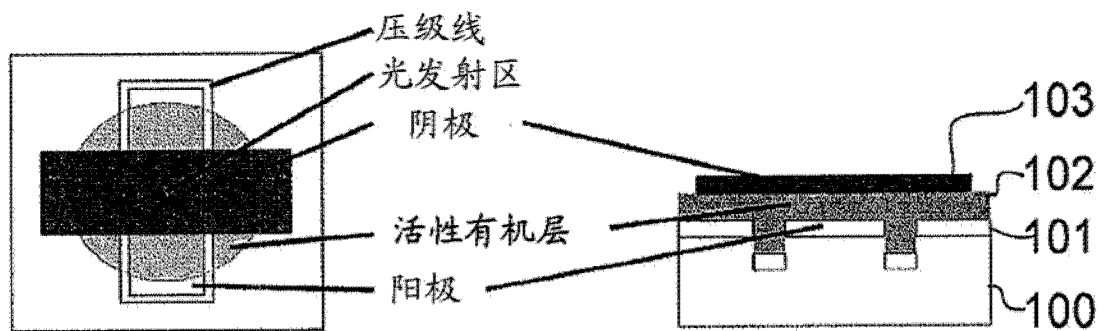


图 6a

图 6b

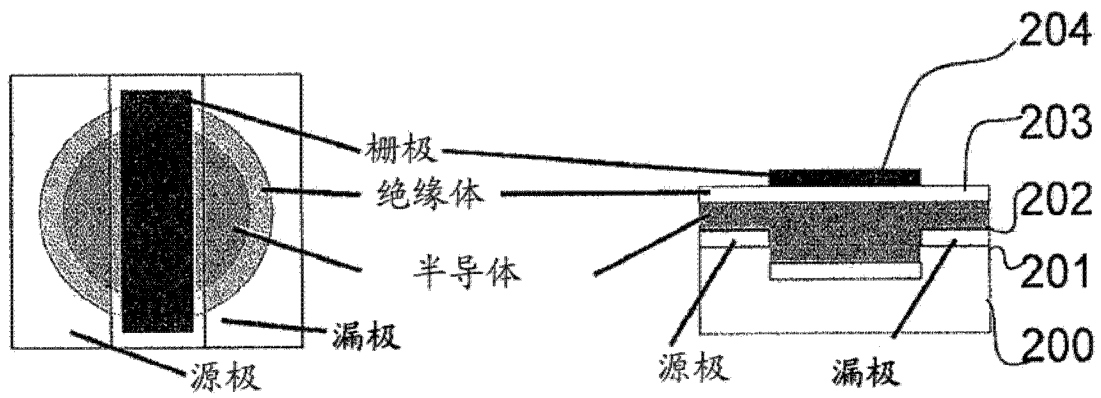


图 7a

图 7b