

(21)申請案號：099106806

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : **H01L51/00 (2006.01)**

B05D3/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/09 美國

61/158,422

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

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

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 39 頁

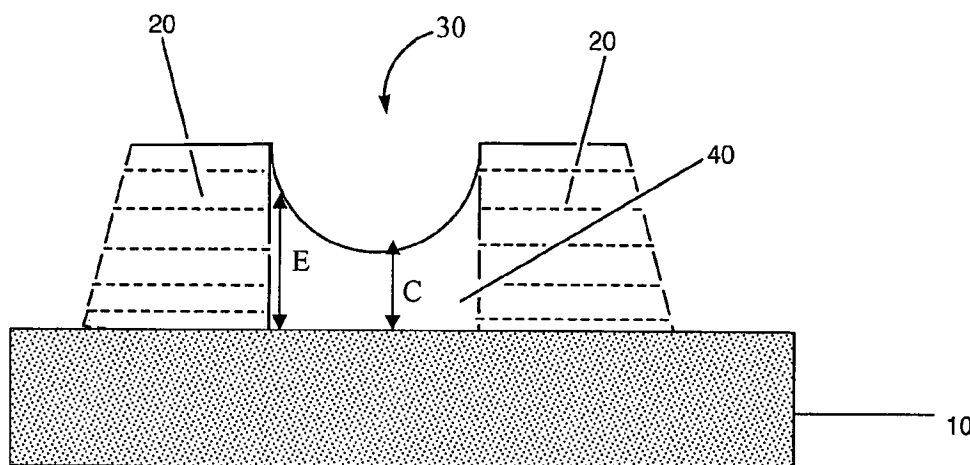
(54)名稱

形成電活性層之方法

PROCESS FOR FORMING AN ELECTROACTIVE LAYER

(57)摘要

本發明提供一種用於真空乾燥之方法。該方法包括下述步驟：將一含有一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沈積至一工作件上，以形成一濕層；將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；以及在一調控溫度於-25°C至 80°C的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr 至 1,000Torr 的範圍中，處理該濕層歷時一 1-100 分鐘的期間，其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體。



10：基板

20：圍阻結構

30：開口

40：經乾燥之電活性膜

C：厚度

E：厚度

(21)申請案號：099106806

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 09 日

(51)Int. Cl. : **H01L51/00 (2006.01)**

B05D3/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/09 美國

61/158,422

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

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

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 39 頁

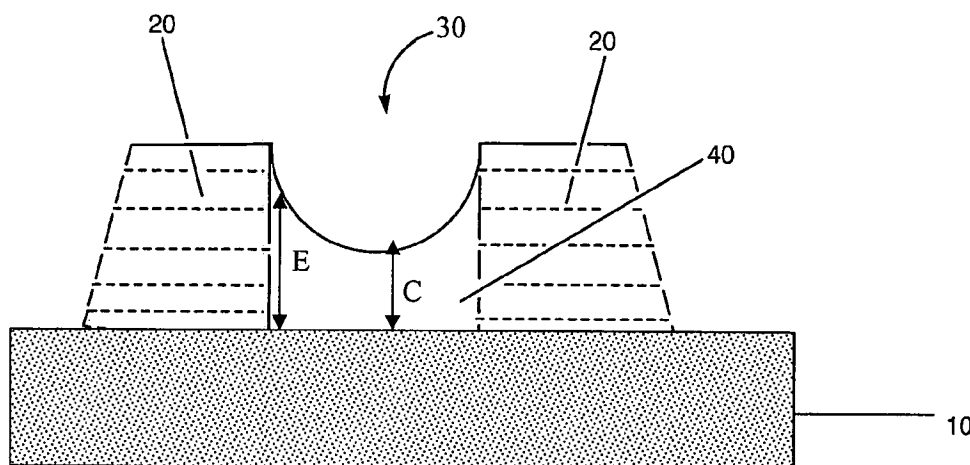
(54)名稱

形成電活性層之方法

PROCESS FOR FORMING AN ELECTROACTIVE LAYER

(57)摘要

本發明提供一種用於真空乾燥之方法。該方法包括下述步驟：將一含有一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沈積至一工作件上，以形成一濕層；將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；以及在一調控溫度於-25°C至 80°C的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr 至 1,000Torr 的範圍中，處理該濕層歷時一 1-100 分鐘的期間，其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體。



10：基板

20：圍阻結構

30：開口

40：經乾燥之電活性膜

C：厚度

E：厚度

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭露一般係關於一種形成一電活性層之方法。本揭露進一步係關於具有藉此方法所製成之至少一電活性層之電子裝置。

[相關申請案]

本專利申請案依據35 U.S.C. § 119(e)主張於2009年3月9日所提出之臨時專利申請案第61/158,422號之優先權，其以引用方式全文併入本說明書中。

【先前技術】

電子裝置可包括液晶顯示器(「LCD」)、有機發光二極體(OLED)顯示器、薄膜電晶體(TFT)陣列、太陽能電池或類似者。電子裝置的製造可使用溶液沈積技術予以實施。製造電子裝置之一種方法係藉由印刷(例如，噴墨印刷、連續印刷等)於基板沈積有機層。於一印刷方法中，欲印刷之液體組成物以一有機溶劑、水性溶劑或組合溶劑，而包含一有機材料於一溶液、分散液、乳化液或懸浮液中。印刷後，該(些)溶劑係經蒸發且該有機材料殘留以形成一用於該電子裝置之有機層。

對於產生具有改良效能之裝置的沈積方法仍有持續之需求。

【發明內容】

本發明提供一種用於真空乾燥之方法。該方法包括：

將包括一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沈積至

一工作件上，以形成一濕層；

將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；
以及

在一調控溫度於 -25°C 至 80°C 的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該濕層歷時一1-100分鐘的期間；

其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體。

亦提供一種用於形成一電活性層之方法。該方法包括：

提供一具有至少一活性區域之工作件；

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

將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；

在一調控溫度於 -25°C 至 80°C 的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該工作件上的濕層歷時一1-100分鐘的期間，以形成一乾燥層，其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在所施加之真空中會冷凝為一液體；

將該部分乾燥層加熱至一超過 100°C 的溫度並歷時一1-50分鐘的第二期間，以形成一乾燥層，

其中該乾燥層於該活性區域具有一實質平坦的輪廓。

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

【實施方式】

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

根據下述之詳細說明與申請專利範圍，將使任何一個或多個實施例的其他特徵及益處更加彰顯。詳細說明中首先提出術語之定義與闡明，接著說明真空乾燥、形成一電活性層、該電子裝置以及最後說明實例。

1. 術語的定義和闡明

在提出下述實施例之細節前，先對某些術語加以定義或闡明。

術語「開口率」意指一像素中，可用於發光或響應輻射之面積與該像素之總面積的比例。

術語「電荷傳輸」，當用於指稱一層、材料、構件或結構時，意指該層、材料、構件或結構，以相對有效性與小的電荷損失而有助於該電荷移動通過該層、材料、構件或結構之厚度。「電洞傳輸」意指正電荷之電荷傳輸。「電子傳輸」意指負電荷之電荷傳輸。雖然發光材料亦可以具有某些電荷傳輸特性，但是術語「電荷傳輸層、材料、構件或結構」並不意欲包括一主要功能為發光之的層、材料、構件或結構。

當術語「電活性」指稱一層或材料時，係意指一電性地有助於一裝置操作之層或材料。活性材料之實例包括但不限於傳導、注入、傳輸或阻擋一電荷之材料，其中該電荷可為一電子或電洞，或當接受輻射時會發射輻射或顯現電

子-電洞對之濃度變化的材料。非活性材料之實例包括，但不限於，平坦化材料、絕緣材料與環境障壁(environmental barrier)材料。

術語「電子裝置」係意指一電路、電子組件或其任何組合之集合，當加以適當電性連結且供應合適電壓時，集體性地實施一功能。一電子裝置可為包括一系統或為系統之一部分。一電子裝置之實例包括但不限於一顯示器、感應器陣列、電腦系統、航空電子系統、汽車、行動電話、其他消費性或工業性電子產品、或其任何組合。

術語「客體材料」係意指一位於包含一主體材料之層內的材料，與不存有此種材料之層的電子特性或輻射發射、接收或濾波之波長相比，該材料改變該層之電子特性或輻射發射、接收或濾波的目標波長。

術語「電洞注入」當用於指稱一層、材料、構件或結構時，意指一緊鄰於一陽極且有助於電極功能之電傳導性或半導體性的材料、層、構件或結構。

術語「主體材料」意指一通常為一層之形式的材料，其可添加或不添加一客體材料。該主體材料可具有或不具有電子特性，或發射、接收或濾波輻射的能力。

術語「層」及術語「膜」可替換地使用，且係指一被覆於所欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與一完整裝置一樣大或與一特定功能區域如實際視覺顯示一樣小，或者與一單一之次像素一樣小。

術語「液體組成物」係意指一材料，其溶解於一液體介

質中以形成一溶液、分散於一液體介質中以形成一分散液、或懸浮於一液體介質中以形成一懸浮液或乳化液。

術語「液體介質」係意指一於一溶液、分散液、懸浮液或乳化液中之液體術語「液體介質」係使用於不論是否存在一或多種溶劑，而因此液體介質係使用作為該術語之單數形或複數形(亦即液體介質)。

術語「像素」係意指一陣列之最小完整的重複單元。術語「次像素」意指一像素之一部分，其僅構成一像素之一部分但非一像素之全部。於一全彩顯示器中，一全彩像素可包括具有主要顏色在紅色、綠色與藍色光譜區之三個次像素。一單色顯示器可包含像素但無次像素。一感應器陣列可包含像素，其可包含或不包含次像素。

術語「工作件」意指一於一製程序列之任何特定點的基板。應注意該基板於一製程序列中可不顯著改變，然而該工作件於該製程順序中卻會顯著改變。例如，於一製程序列的起始，該基板與工作件係為相同。於一層形成於該基板上後，該基板並未改變，但此時該工作件包含該基板與該層。

如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋一非排他性的包括。例如，一含有一複數元件清單的製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上所列出的這些元件而已，而是可以包括未明確列出但卻是該製程、方法、製品或裝置所固有的其他元件。此外，除非另有明確之相反陳述，否則「或」係指包含性的

「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任一者即滿足條件A或B的情況：A是真(或存在的)且B是偽(或不存在的)，A是偽(或不存在的)且B是真(或存在的)，以及A和B都是真(或存在的)。

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

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

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

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

2. 真空乾燥

在將材料乾燥以形成膜之步驟中，重要為該真空室不為溶劑所飽和，若為溶劑飽和的情況下則不會再有進一步的乾燥發生。對於具有低沸點與高蒸氣壓的溶劑而言，於此步驟中該溶劑可輕易藉由機械真空幫浦來移除。然而，在某些實施例中，該溶劑之至少一種成分具有100°C或更高的沸點以及小於 10^{-2} Torr的室溫蒸氣壓。典型的機械真空幫浦無法連續移除此類溶劑。

對於低蒸氣壓溶劑的一個方案為使用大型、加熱壁面之真空室，且使用惰性氣體吹洗以移除該溶劑以及預防溶劑累積於真空室內。該室相對於欲乾燥部分必須夠大，以使所有溶劑釋出至該室容積與壁面中。於部件之間，施用一惰性氣體吹洗如用氮氣，以由該室中吹出該溶劑且將該溶劑吹入一位於該室之外的補集器中。然而，此方案對於較大部件並不實用，例如商業型G4與其以上者。G4尺寸可隨製造者而有所變化，但一般為950 mm乘720 mm的範圍中。所需尺寸之加熱室目前非為市售可得且於設計與建造上將非常昂貴。再者，該氮沖出步驟會導致一不可接受之長TACT時間。

在一實施例中，一用於真空乾燥之方法包括：

將一含有一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沈積至一工作件以形成一濕層；

將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；

在一調控溫度於-25°C至80°C的範圍下以及一施加真空

於 10^{-6} Torr 至 1,000 Torr 的範圍中，處理該濕層歷時一 1-100 分鐘的期間；

其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體。

該膜形成材料之性質將取決於所形成層之所欲應用。該材料可為一小分子材料或一聚合性材料。該材料可為活性的或惰性的。該材料可如所需要，藉由此步驟予以部分或完全乾燥。該溶劑為膜形成材料可溶解或分散於其中者，且可沈積以形成一膜。該溶劑的選擇取決於該所使用的膜形成材料。

術語「冷凝器」意指一使用於將蒸氣冷凝為液體之裝置或單元。冷凝器之實例為該技術領域中所熟知，且包含實驗室玻璃器皿、表面冷凝器、空氣線圈及類似者的範圍。

在某些實施例中，該冷凝器為一包括一線圈或模板之表面冷凝器。在某些實施例中，該冷凝器為一模板。可使用於該表面冷凝器之材料實例包括但不限於拋光鋁、拋光石英、熱解石墨與不鏽鋼。

在某些實施例中，該冷凝器係維持於一低於 20°C 的溫度下。在某些實施例中，該冷凝器係維持於一 -15°C 至 15°C 的溫度範圍下；在某些實施例中，為一 -10°C 至 10°C 的溫度範圍。

在某些實施例中，該真空室進一步包括由該室中移除經冷凝之溶劑的手段。該等手段之實例包括使用一可移除式冷凝元件，其可加以更換以形成一可重新使用的冷凝器。

然後該經使用之冷凝單元可於一外部真空烘箱中烘烤，以將其準備為可再度使用。或者，該溶劑可藉由加熱該冷凝器元件以及使用惰性氣體吹拂該室而予以移除。此可於必要時即予以實施。在某些實施例中，該液體冷凝物可收集於該冷凝器單元中，且此液體可於真空下使其排出至一收集容器中。

3. 電活性層

當藉由液相沈積製程形成層時，該經乾燥之膜於整個膜區域通常不具有均勻的厚度。此可為基板之表面不均勻性、邊緣效應、整個濕膜之蒸發速率差異等所引起。在某些實施例中，電活性材料係藉由液相沈積製程施用至具有物理圍阻(physical containment)結構之工作件，常指稱為井結構。該經乾燥之膜可具有不均勻的厚度，如圖1所示。可具有額外層之基板10，具有一如20所示之圍阻結構而定義開口30。該經乾燥之電活性膜係如40所示。該膜之厚度係於一垂直該基板平面的方向測量。可見在E處的厚度係顯著大於在C處的厚度。該電活性層之厚度不均勻性對於裝置效能可具有不良影響。於OLEDs中，光發射層之不均勻厚度可引起不理想之效果例如顏色變異、低效率與低壽命。

本文進一步揭露一用於形成一電活性材料層之方法。該方法包含：

提供一具有至少一活性區域之工作件；

將一包含該電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沈積

至該工作件之活性區域，以形成一濕層；

將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；

在一調控溫度於 -25°C 至 80°C 的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該工作件上的濕層歷時一1-100分鐘的期間，以形成一部分乾燥層，其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體；

將該部分乾燥層加熱至一超過 100°C 的溫度下並歷時一1-50分鐘的第二期間，以形成一乾燥層。

其中該乾燥層於該活性區域具有一實質平坦的輪廓。

術語「實質平坦」意指該層於90%之該層區域中，具有不大於 $\pm 15\%$ 的厚度變異。在某些實施例中，該厚度變異於90%之該層區域中係不大於 $\pm 10\%$ 。一具有實質平坦輪廓之電活性層示於圖2。如圖1所示，基板10具有如20所示之圍阻結構而定義開口30。該沈積之電活性膜在乾燥後係如40所示。該膜具有一實質平坦輪廓，而在E'處之厚度僅稍微大於在C'處之厚度。

該工作件包括基板與任何所欲之中介層。在某些實施例中，該工作件為一TFT基板而具有一圖案化陽極層於其上。在某些實施例中，該工作件額外具有一液體圍阻結構。在某些實施例中，該工作件額外具有一第一電活性層，以及根據本文所述方法沈積於該第一電活性層上之第二電活性層。

該工作件具有至少一活性區域。該活性區域為該裝置之

功能區域。在某些實施例中，該工作件具有複數個活性區域。在某些實施例中，該活性區域對應至像素或次像素單元。

該電活性材料係由一液體組成物沈積至該工作件上以形成一濕層。可使用任何液體介質，只要該電活性材料可分散於其中以形成一實質均質之溶液、分散液、乳化液或懸浮液。可使用水性、半水性與非水性之液體介質。所使用之實際液體介質取決於所使用之電活性材料。

在某些實施例中，該電活性材料為一電洞注入材料。在某些實施例中，該電活性材料為一電洞傳輸材料。在某些實施例中，該電活性材料為一主體材料與光活性客體材料之組合。

可使用任何液相沈積技術，包括連續與不連續之技術。連續沈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、噴式塗布與連續噴嘴塗布。不連續沈積技術包括但不限於噴墨印刷、凹印印刷及網版印刷。。在某些實施例中，該沈積技術係選自由噴墨印刷與連續噴嘴塗布所組成之群組。

該液體組成物係至少沈積於該工作件之活性區域的第一部分。在某些實施例中，該電活性材料為一電洞注入材料或電洞傳輸材料，且係沈積於該工作件之所有活性區域。在某些實施例中，該液體組成物包括一相關於一第一顏色之光活性材料，且係沈積於一活性區域之第一組別。一第二液體組成物包括一相關於一第二顏色之第二光活性材

料，然後係沈積於一活性區域之第二組別。一第三液體組成物包括一相關於一第三顏色之第三光活性材料，然後係沈積於一活性區域之第三組別。

然後將該濕層予以部分乾燥。由此其意指移除該液體介質之一實質部分而非全部。在某些實施例中，移除以重量計大於75%之液體介質；在某些實施例中，移除以重量計大於85%。在某些實施例中，移除以重量計小於99%之液體介質；在某些實施例中，移除以重量計小於95%。此部分乾燥步驟係於經調控之溫度、真空壓力與時間的條件下實施。

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

在某些實施例中，該液體介質包括至少二種液體成分，且至少一成分之沸點大於100°C。在某些實施例中，該部分乾燥步驟係發生於-20°C至80°C的溫度範圍下、 10^{-2} Torr至10 Torr的壓力範圍中並歷時5-25分鐘的時間。在某些實施例中，該部分乾燥步驟係發生於-30°C至60°C的溫度範圍下、 10^{-2} Torr至1 Torr的壓力範圍中並歷時5-15分鐘的時間。

在某些實施例中，該液體介質包括一或多種液體成分，

各成分之沸點小於 150°C ；在某些實施例中，小於 120°C 。在某些實施例中，該部分乾燥步驟係發生於 -25°C 至 10°C 的溫度範圍下、 -1 Torr 至 1000 Torr 的壓力範圍中並歷時 $5-25$ 分鐘的時間。在某些實施例中，該部分乾燥步驟係發生於 -10°C 至 0°C 的溫度範圍下、 -10 Torr 至 100 Torr 的壓力範圍並歷時 $5-15$ 分鐘的時間。

然後將該工作件加熱至一超過 100°C 的溫度並歷時 $1-50$ 分鐘之第二期間。在某些實施例中，該溫度係於 $110^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$ 的範圍且加熱時間係於 $10-30$ 分鐘的範圍。

在某些實施例中，該液體組成物包括一光活性材料，以及相關於第一、第二與第三顏色之三種不同組成物，其係沈積於活性區域之第一、第二與第三組別。於此情況中，該部分乾燥與加熱步驟可於各顏色沈積後進行。或者，可沈積該三種不同顏色，然後進行該部分乾燥與加熱步驟。在某些實施例中，一單一乾燥步驟對於製造方法係更為實用。

4. 電子裝置

一所提供之電子裝置具有至少一活性區域，包括一陽極、一陰極以及至少一介於其中之電活性層，其中該電活性層係藉由液相沈積而形成且於該活性區域具有一實質平坦輪廓。

可使用於本文所述方法之裝置包括有機電子裝置。術語「有機電子裝置」或有時僅稱為「電子裝置」意指一包含一或多種有機半導體層或材料之裝置。一有機電子裝置包

括但不限於：(1)一轉換電能為輻射之裝置(例如發光二極體、發光二極體顯示器、二極體雷射或照明板)，(2)一利用一電子程序偵測訊號之裝置(例如一光偵檢器、光導電池、光敏電阻器、光控開關、光電晶體、光管、紅外線(IR)偵測器或生物感測器)，(3)一轉換輻射為電能之裝置(例如光伏裝置或太陽能電池)與(4)一包含一或多個電子組件(其包含一個或多個有機半導體層)之裝置(例如電晶體或二極體)。

如圖3所示，一裝置100之一個實施例具有一陽極層110、一光活性層140與一陽極層160。術語「光活性」意指顯現電致發光或光敏性之任何材料。亦顯示三種可選擇之層：電洞注入層120；電洞傳輸層130；與電子注入/傳輸層150。該陽極與陰極之至少一者為具光穿透性以使光可通過該電極。

該裝置可包含一支架或基板(未顯示)，其可緊鄰於該陽極層110或該陰極層160。最常見的是，該支架係緊鄰於該陽極層110。支持體可為撓性或剛性，有機或無機。支架材料之實例包括但不限於玻璃、陶瓷、金屬與塑膠膜。

該陽極層110相較於該陰極層160，係為一對於注入電洞為更有效之電極。因此，該陽極相較於該陰極具有一較高之功函數。該陽極可包括含有一金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合氧化物之材料。合適材料包括第2族元素(亦即Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)、第11族元素、第4、5與6族元素以及第8-10族過渡元素之混合氧化物。若該陽

極層 110 需為具光穿透性，可使用第 12、13 與 14 族元素之混合氧化物，例如銦錫氧化物。如使用於本文，詞語「混合氧化物」意指具有兩或多種不同陽離子之氧化物，該陽離子係選自第 2 族元素或第 12、13 或 14 族元素。某些用於陽極層 110 之材料特例(非限定性)包括但不限於銦錫氧化物(「ITO」)、銦鋅氧化物(「IZO」)、鋁錫氧化物(「ATO」)、金、銀、銅與鎳。

在某些實施例中，於陽極上有一液體圍阻圖案，未顯示於圖式。術語「液體圍阻圖案」意指主要功能作為當一液體流經該工作件時將其侷限或導引至一範圍或區域內之圖案。該液體圍阻圖案可為一物理圍阻結構或一化學圍阻層。物理圍阻結構可包括陰極隔件或一井結構。術語「化學圍阻層」意指一圖案化層，其藉由表面能量效應而非物理障壁結構，來圍阻或限制一液體材料之散布。當術語「受圍阻」當指稱一層時，意指該層無顯著散布於其所沈積區域之外。術語「表面能量」意指由一材料產生一表面之單元區域所需之能量。表面能量之一特性為，一具有特定表面能量之液體材料不會沾濕具有較低表面能量之表面。

該電洞注入層 120 可用聚合性材料如聚苯胺(PANI)或聚伸乙二氧基噻吩(PEDOT)形成，其通常摻雜以質子酸。該質子酸可以是例如聚苯乙烯磺酸(poly(styrenesulfonic acid))、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid))與類似者。該電洞注入層

120可包括電荷傳輸化合物與類似物，例如例如，酞青銅(copper phthalocyanine)與四硫富瓦烯-四氰對醌二甲烷系統(tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane system, TTF-TCNQ)。在某些實施例中，該電洞注入層120係由一傳導聚合物與一成膠聚合酸之分散液所製成。該等材料已經揭示於例如公開之美國專利申請案第2004-0102577、2004-0127637與2005-205860號。

在某些實施例中，可選擇之電洞傳輸層130係存在於陽極層110與光活性層140之間。在某些實施例中，可選擇之電洞傳輸層係存在於一緩衝層120與光活性層140之間。電洞傳輸材料之實例已總結於例如Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang。可使用電洞傳輸分子及聚合物兩者。通常使用之電洞傳輸分子包括但不限於：4,4',4-參(N,N-二苯基-胺基)-三苯基胺(TDATA)；4,4',4-參(N-3-甲基苯基-N-苯基-胺基)-三苯基胺(MTDATA)；N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二胺(TPD)；1,1-雙[(二-4-甲基苯基胺基)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)聯苯基]-4,4'-二胺(ETPD)；肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯二胺(PDA)； α -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(TPS)；對-(二乙基胺基)苯甲醛二苯基脒(DEH)；三苯基胺(TPA)；雙[4-(N,N-二乙基胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡唑

啉 (PPR 或 DEASP) ; 1,2- 反 - 雙 (9H- 卡 啞 -9- 基) 環 丁 烷 (DCZB) ; N,N,N',N'- 肆 (4- 甲 基 苯 基)-(1,1'- 聯 苯 基)-4,4'- 二 胺 (TTB) ; N,N'- 雙 (萘 -1- 基)-N,N'- 雙 -(苯 基) 聯 苯 胺 (α -NPB) ; 以 及 紫 質 (porphyrinic) 化 合 物 , 例 如 酞 青 銅 (copper phthalocyanine) 。 一 般 使 用 的 電 洞 傳 輸 聚 合 物 包 括 但 不 限 於 聚 乙 烯 卡 啞 (polyvinylcarbazole) 、 (苯 基 甲 基) 聚 矽 烷 ((phenylmethyl)polysilane) 、 聚 (二 氧 噻 吩) (poly(dioxythiophenes)) 、 聚 苯 胺 (polyanilines) 以 及 聚 吡 咯 (polypyrroles) 。 亦 可 藉 由 摻 雜 如 上 所 述 之 電 洞 傳 輸 分 子 至 聚 合 物 如 聚 苯 乙 烯 及 聚 碳 酸 酯 之 中 以 獲 得 電 洞 傳 輸 聚 合 物 。

取 決 於 該 裝 置 的 應 用 , 該 光 活 性 層 140 可 藉 由 一 外 加 電 壓 激 發 而 為 一 發 光 層 (例 如 在 一 發 光 二 極 體 或 發 光 電 化 學 電 池 中) , 一 在 有 或 無 外 加 偏 壓 的 情 況 下 , 響 應 輻 射 能 量 且 產 生 信 號 之 材 料 層 (例 如 作 為 光 偵 測 器) 。 在 一 實 施 例 中 , 該 光 活 性 材 料 為 一 有 機 電 致 發 光 (「EL」) 材 料 。 任 何 EL 材 料 皆 可 使 用 於 該 裝 置 中 , 包 括 但 不 限 於 小 分 子 有 機 螢 光 化 合 物 、 螢 光 與 磷 光 金 屬 錯 合 物 、 共 軛 聚 合 物 與 其 混 合 物 。 螢 光 化 合 物 之 實 例 包 含 但 不 限 於 芘 、 芘 、 紅 螢 烯 、 香 豆 素 、 蔥 、 噻 二 唑 、 其 衍 生 物 與 其 混 合 物 。 金 屬 錯 合 物 之 範 例 包 括 但 不 限 於 金 屬 螯 合 類 噁 辛 化 合 物 (metal chelated oxinoid compounds) , 如 參 (8- 羥 基 喹 啉 配 位 基) 鋁 (tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, Alq3) ; 環 金 屬 化 銻 與 鉑 電 致 發 光 化 合 物 , 如 Petrov et al. 之 美 國 專 利 第 6,670,645 號 和 PCT 申 請 案 公 開 第 WO03/063555 及 WO2004/016710 號 所 揭

露之銨與苯吡啶(phenylpyridine)、苯基喹啉(phenylquinoline)或苯基嘧啶配位基(phenylpyrimidineligands)之錯合物，以及如在PCT申請案公開第WO03/008424、WO03/091688及WO03/040257號所述之有機金屬錯合物以及上述物質之混合物。電致發光發射材料包含一電荷攜帶主體材料與一金屬錯合物，此已經於Thompson et al.之美國專利第6,303,238號與Burrows與Thompson之已公開PCT申請案第WO 00/70655與WO 01/41512號中述及。共軛聚合物之實例包含但不限於聚(苯乙烯)、聚萘、聚(螺二萘)、聚噻吩、聚(對-伸苯)、其共聚物與其混合物。

可選擇之層150可作用為有助於電子注入/傳輸兩者，且亦可作為一於層界面預防中止反應之圍阻層。更具體地，層150可促進電子移動率與降低一中止反應的可能性，如果層140與160直接接觸則中止反應可能發生。可選擇之層150的材料實例包括但不限於金屬螯合類噁辛化合物(oxinoid)化合物，包括金屬喹啉配位基衍生物例如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(AlQ)、雙(2-甲基-8-喹啉配位基)(對-苯基酚配位基)鋁(BAlq)、肆-(8-羥基喹啉配位基)鈦(HfQ)與肆-(8-羥基喹啉配位基)鋯(ZrQ)；肆(8-羥基喹啉配位基)鋯(ZrQ)；唑化合物例如2-(4-聯苯基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-聯苯基)-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)；喹啉衍生物例如2,3-雙(4-氟苯基)喹啉；啡啉衍生物例如9,10-二苯基啡啉(DPA)與2,9-二甲基-4,7-二苯

基-1,10-啡啉(DDPA)；與其之任何一者或多者組合。或者，可選擇之層150可為無機的且包括BaO、LiF、Li₂O、CsF及類似者。在某些實施例中，存在兩種電子傳輸/注入層。一第一有機電子傳輸層係存在緊鄰於該光活性層，以及一第二無機電子注入層係存在緊鄰於該陰極。

該陰極層160為一特別有效於注入電子或負電荷載體之電極。該陰極層160可為具有較該陽極層110為低之功函數之任何金屬或非金屬。

用於該陰極層之材料可選自第1族鹼金屬(例如Li、Na、K、Rb、Cs)、第2族金屬(例如Mg、Ca、Ba或類似者)、第12族金屬、鑰系(例如Ce、Sm、Eu或類似者)、以及錒系(例如Th、U類似者)。可使用材料例如鋁、銦、釷以及其組合。用於該陰極層160之特定非限制性材料實例包括但不限於鋇、鋰、銻、鉍、銻、銻、釷、鎂、鈔與其合金與其組合物。

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

在某些實施例中，封裝層(未顯示)係沈積於該接觸層160上，以預防不欲之成分(例如水與氧氣)進入該裝置100。該等成分對於有機層140可造成有害之影響。在一實施例中，該封裝層為一障壁層或膜。在一實施例中，該封裝層為一玻璃蓋。

雖未描繪出，但應了解該裝置100可包括額外層。可使用為此項技術領域所習知之其他層或不同層。此外，上述

層之任一者可包括兩或多種次層或可形成一層合結構。或者，陽極層 110、緩衝層 120、電洞傳輸層 130、電子傳輸層 150、陰極層 160 與其他層可為經處理的，特別是經表面處理的，以增加電荷載體傳輸效能或該裝置之其他物理性能。各成分層之材料選擇，較佳地係藉由平衡下述目標而決定，即在考量裝置可操作壽命下提供高裝置效能、生產時間與複雜度因素以及為此項技術領域具有通常知識者所理解之考量。應理解的是對於此項技術領域中具有通常知識者而言，決定最適組成、成分組態與組成性質係為常規工作。

於某些情況中，該陽極 110 與陰極 160 可藉由一化學或物理氣相沈積方法而形成。在某些實施例中，該陽極層將予以圖案化且該陰極將為一整體連續層。

在某些實施例中，該電子傳輸/注入層亦可藉由一化學或物理氣相沈積方法而形成。

在某些實施例中，至少該光活性層係藉由本文所述之液相沈積方法所形成。

在某些實施例中，該電洞注入與電洞傳輸層係藉由本文所述之液相沈積方法所形成。

在一實施例中，不同之層具有下述厚度範圍：陽極 110 為 500-5000 Å，在一實施例中為 1000-2000 Å；可選擇之緩衝層 120 為 50-2000 Å，在一實施例中為 200-1000 Å；可選擇之電洞傳輸層 130 為 50-2000 Å，在一實施例中為 100-1000 Å；光活性層 140 為 10-2000 Å，在一實施例中為 100-

1000 Å；可選擇之電子傳輸層150為50-2000 Å，在一實施例中為100-1000 Å；陰極160為200-10000 Å，在一實施例中為300-5000 Å。裝置中之電子-電洞重組帶位置以及由此所致之該裝置之發射光譜，可受到各層之相關厚度所影響。因此，該電子傳輸層之厚度應選擇為使該電子-電洞重組帶係在該發光層中。所欲之層厚比率係取決於所使用之材料的確切性質。

在操作中，來自一合適之電力供應器(未顯示)係外加電壓至裝置100。電流因而通過裝置100之層。電子進入該光活性層而釋放光子。在某些稱為主動基質OLED顯示器之OLEDs中，個別像素可獨立地藉由電流通過而激發。在某些稱為被動基質OLED顯示器之OLEDs中，個別像素可於電接觸層之列與欄的交界處激發。

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

應理解，揭示上述與下述之不同實施例內容(為清楚說明起見)的本發明某些特徵，也可組合而提供於單一實施例中。相反地，揭示於單一實施例內容中(為簡潔起見)之本發明種特徵，亦可分別提供或提供於任何次組合中。此外，範圍內描述的相關數值包括所述範圍內的各個及每個值。

實例

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

實例 1

此實施例說明使用一冷凝乾燥技術，生產一用於 OLED 應用且具有實質平坦輪廓之電活性膜。使用下述材料：

銦錫氧化物(ITO)：180 nm

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

電洞傳輸層=HT-1 (20 nm)，其為一含芳基胺之聚合物

光活性層=13:1 主體 H1：摻雜物 E1 (40 nm)。主體 H1 為一芳基-蔥衍生物。E1 為一芳基胺化合物。

該等材料已揭示於例如美國公開專利申請案第 US2006/0033421 號。

電子傳輸層=MQ (10 nm)，其為金屬喹啉配位基衍生物

陰極=LiF/Al (0.5/100 nm)

OLED 裝置係藉由組合溶液加工與熱蒸發技術而製造。使用來自 Thin Film Devices 公司之經圖案化銦錫氧化物 (ITO) 塗布的玻璃基板。該 ITO 基板係以塗布有 ITO 之 Corning 1737 玻璃為基礎，該 ITO 具有一 50 ohms/square 片電阻值與 80% 光穿透性。使用標準光微影製程於該 ITO 基板上製造一井圖案。該井係藉由一 32 微米寬度而予以定義。

於裝置即將開始製造前，將該經清潔、圖案化之基板使用UV臭氧處理10分鐘。冷卻後立即將一緩衝液1之水性分散液旋轉塗布於該ITO表面且加熱以移除溶劑。冷卻後，該基板係以一電洞傳輸材料溶液予以旋轉塗布，然後加熱以移除溶劑。一化學圍阻層係如描述於已公開美國專利申請案第2007/0205409號之方法予以形成。該圖案定義一表面能量井，以圍阻噴嘴印刷光活性油墨。該表面能量井為52微米寬。

一發射層溶液係藉由將如上述之主體與摻雜物溶解於一有機溶劑介質中而形成，如公開之PCT申請案第WO 2007/145979號所述者。

該基板以發射層溶液予以噴嘴印刷，且使用一真空冷凝器系統予以真空乾燥。印刷之後立即將該板置入一真空室中並置於一基板上，該真空室係持溫於20°C且抽氣至500 mTorr。於真空施加期間且在500 mTorr下，該板係距離一冷凝板約1 cm歷時5分鐘，該冷凝板係經冷卻至-10°C的溫度。該冷凝板係由多孔性不鏽鋼製成。然後將該板在一熱板上於140°C烘烤30分鐘。

膜厚度與輪廓量測係於一偵測板(未製造至一OLED裝置中)上進行，但係以一相同方式透過該發光層而製造。一具有低力量測量頭之KLA-Tencor P-15探針式輪廓儀(stylus profilometer)使用於厚度/輪廓測量。經印刷之光活性層厚度與輪廓係藉由以下方式量測，即將一經印刷的線減去一位置極為接近之未印刷的線。此技術使底層之輪廓差異不

影響該發射層。圖4顯示具有開口率=0.92之印刷光活性層的輪廓。

比較例A

OLED裝置係使用與實例1相同的材料製造。該裝置係使用與實例1相同步驟製造，除了印刷後之乾燥步驟。在該基板以發射層溶液予以噴嘴印刷後，立即將該板置於一熱板在140°C下歷時30分鐘。

膜厚度與輪廓測量係如同實例1之方式進行。圖5顯示具有開口率=0.41之印刷光活性層的輪廓。

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

在上述說明中，已描述關於特定實施例之概念。然而，該項技藝之一般技術人士中之一理解在不脫離下面申請專利範圍所述之本發明的範疇下可進行各種修訂和變更。因此，應將本說明書與圖示視為說明性而非限制性之觀念，且意欲將所有這類修改涵括於本發明之範疇中。

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

應當理解，為了清楚說明起見而在本文分開之實施例內

容中所述的某些特徵，亦可以組合之方式於單獨實施例中加以提供。相反地，為了簡潔而在單一實施例中描述各種特徵，亦可以個別或以任何次組合方式提供。再者，關於在範圍內所述之數值包括在那個範圍內之每一數值。

【圖式簡單說明】

實施例係說明於所附圖式中，以增進本文中所呈現之概念的理解。

圖1包括一經乾燥電活性膜之圖解，該膜具有一不均勻的膜厚度；

圖2包括一經乾燥電活性膜之圖解，該膜具有一實質平坦之輪廓；

圖3包括一示範性電子裝置之圖解；

圖4包括一實例1之層厚度圖；及

圖5包括一比較例A之層厚度圖。

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

【主要元件符號說明】

10	基板
20	圍阻結構
30	開口
40	經乾燥之電活性膜
100	裝置

110	陽極層
120	緩衝層(電洞注入層)
130	電洞傳輸層
140	光活性層
150	電子注入/傳輸層
160	陰極層
C	厚度
C'	厚度
E	厚度
E'	厚度

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： 89106806

※ 申請日期： 89.3.9

※IPC 分類：H01L 5/00 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於形成電活性層之方法

PROCESS FOR FORMING AN ELECTROACTIVE LAYER

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於真空乾燥之方法。該方法包括下述步驟：將一含有一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沈積至一工作件上，以形成一濕層；將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；以及在一調控溫度於 -25°C 至 80°C 的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr 至 1,000 Torr 的範圍中，處理該濕層歷時一 1-100 分鐘的期間，其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體。

三、英文發明摘要：

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

七、申請專利範圍：

1. 一種用於真空乾燥之方法，其包括：

將一包含有一膜形成材料與至少一溶劑之液體組成物沈積至一工作件上，以形成一濕層；

將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空中；以及

在一調控溫度於 -25°C 至 80°C 的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該濕層歷時一1-100分鐘的期間；

其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該冷凝器為一表面冷凝器。

3. 如申請專利範圍第2項所述之方法，其中該表面冷凝器係選自由一線圈與一模板所組成之群組。

4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該冷凝器係維持於一低於 20°C 的溫度。

5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該冷凝器係維持一溫度於 -15 至 15°C 的範圍。

6. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該真空室進一步包括由該室移除已冷凝溶劑之手段。

7. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該溶劑具有一低於 10^{-2} Torr的蒸氣壓。

8. 一種用於形成一電活性材料層的方法，其包括：

提供一具有至少一活性區域之工作件；

將一包括該電活性材料與至少一溶劑之液體組成物沈積至該工作件之活性區域，以形成一濕層；

將該工作件上的濕層置入一包括一冷凝器之真空室中；

在一調控溫度於 -25°C 至 80°C 的範圍下以及一施加真空於 10^{-6} Torr至1,000 Torr的範圍中，處理該濕層歷時一1-100分鐘的第一期間，以形成一部分乾燥層，其中該冷凝器係維持在一溫度下，而使該溶劑在該所施加之真空中會冷凝為一液體；

將該部分乾燥層加熱至一超過 100°C 的溫度並歷時一1-50分鐘的第二期間，以形成一乾燥層，其中該乾燥層於該活性區域具有一實質平坦的輪廓。

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

13. 如申請專利範圍第12項所述之方法，其中一第二液體組成物包括一第二主體材料與一對應於一第二顏色之第二光活性客體材料，且該第二液體組成物係沈積於一該活性區域之第二部分。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中一第三液體組成物包括一第三主體材料與一對應於一第三顏色之第三光活性客體材料，且該第三液體組成物係沈積於一該活性區域之第三部分。
15. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該冷凝器為一表面冷凝器。
16. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該冷凝器係維持於一低於20°C的溫度。
17. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該冷凝器係維持一溫度於-15°至15°C的範圍。
18. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該真空室進一步包括由該室移除已冷凝溶劑之手段。
19. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該工作件上的濕層係在一溫度於20-80°C的範圍下、在一壓力於 10^{-2} 至10 Torr的範圍中，予以處理歷時一5-25分鐘的時間。
20. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該工作件上的濕層係在一溫度於30-60°C的範圍下、在一壓力於 10^{-2} 至1 Torr的範圍中，予以處理歷時一5-15分鐘的時間。
21. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中係在一溫度於-25至10°C的範圍下、在一壓力於1至1000 Torr的範圍中，

予以處理歷時一5-25分鐘的時間。

22. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該工作件上之濕層係在一溫度於-10至0℃的範圍下、在一壓力於10至100 Torr的範圍中，予以處理歷時一5-15分鐘的時間。

八、圖式：

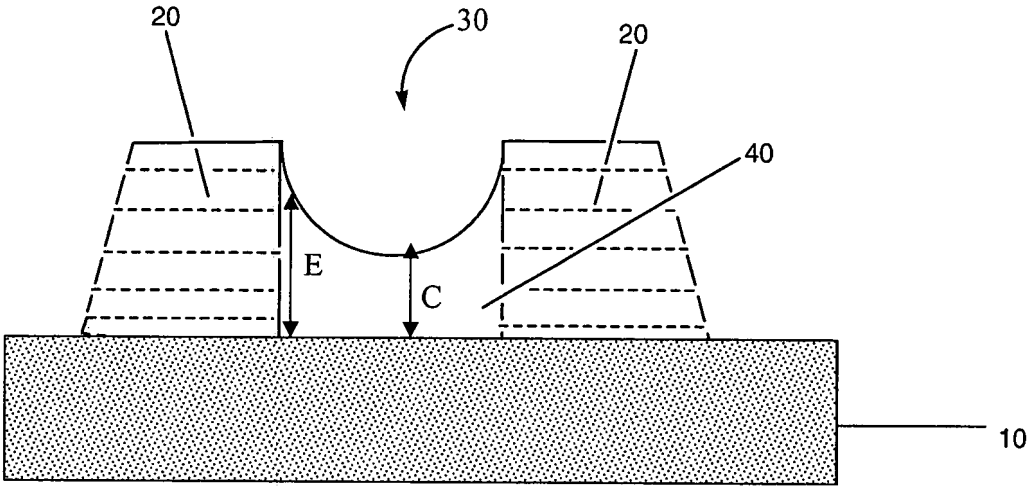


圖 1

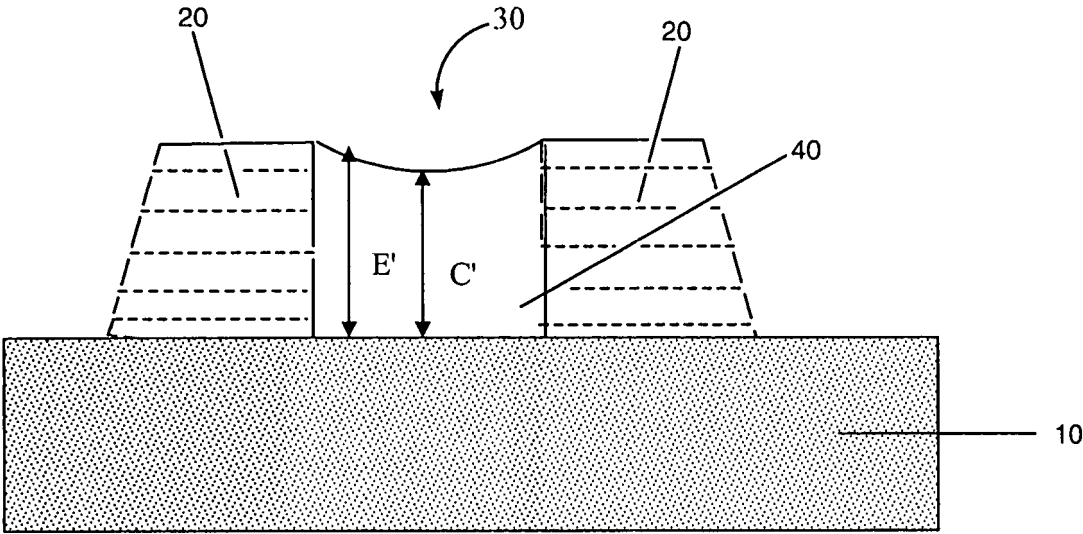


圖 2

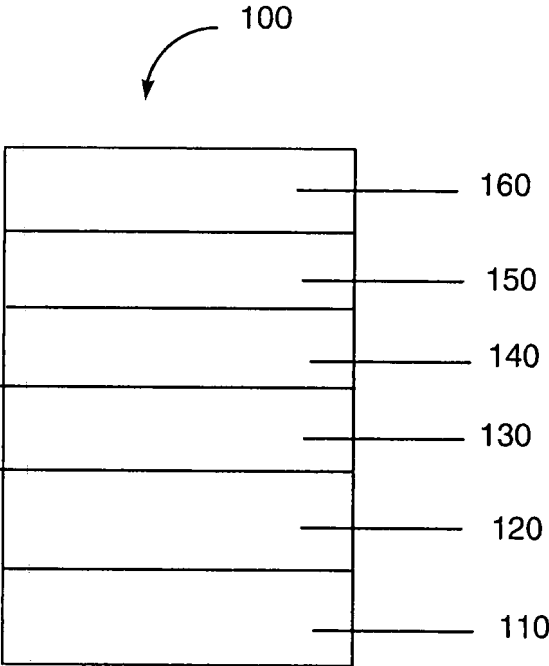


圖 3

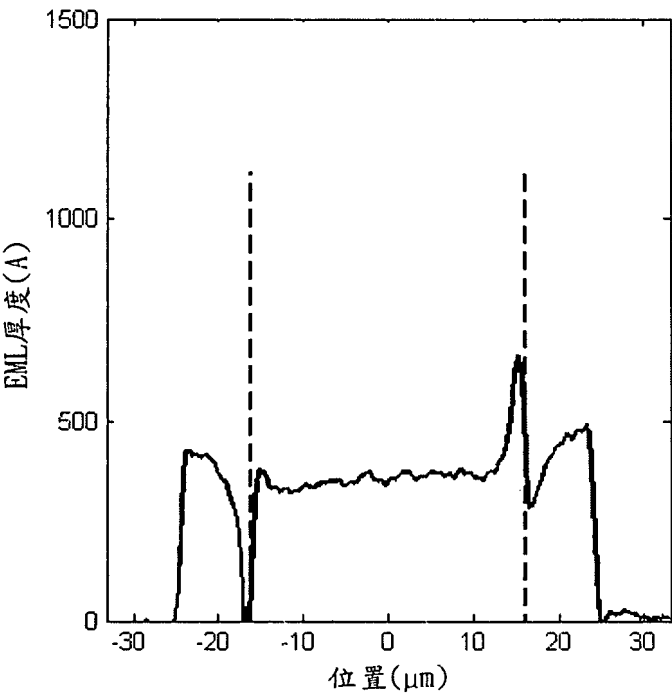


圖 4

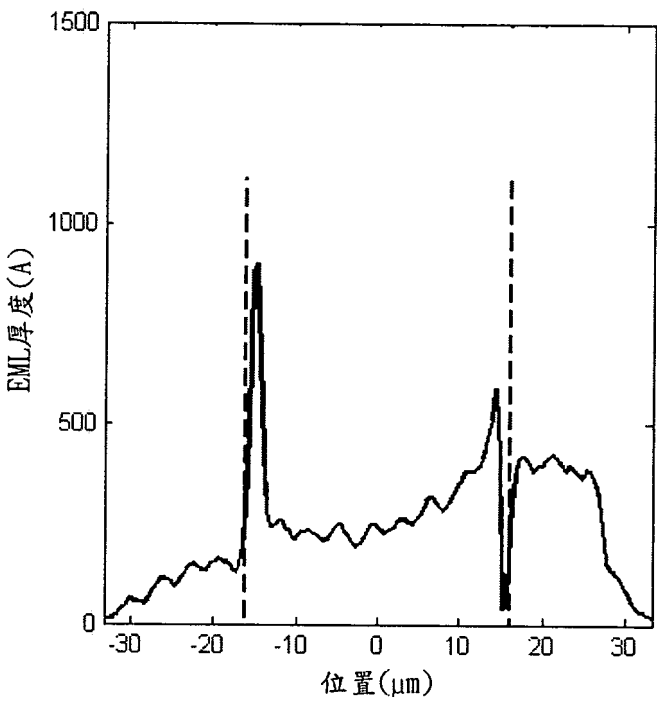


圖 5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	基板
20	圍阻結構
30	開口
40	經乾燥之電活性膜
C	厚度
E	厚度

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)