(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2009-533251 (P2009-533251A)

(43) 公表日 平成21年9月17日 (2009.9.17)

(51) Int.Cl.			FΙ			テーマコード (参考)
<i>B32B</i>	27/16	(2006.01)	B32B	27/16		3 K 1 O 7
H05B	33/10	(2006.01)	но5В	33/10		4 F 1 O O
HO1L	<i>51/50</i>	(2006.01)	но 5 В	33/14	A	

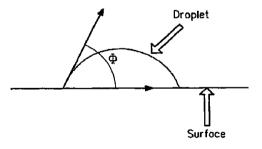
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求	(全 26 頁)
(21) 出願番号 (86) (22) 出願日 (85) 翻訳文提出日 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開番号 (87) 国際公開日 (31) 優先權主張番号 (32) 優先日 (33) 優先權主張国	特願2009-505432 (P2009-505432) 平成19年4月10日 (2007. 4. 10) 平成20年12月3日 (2008. 12.3) PCT/US2007/008830 W02007/120654 平成19年10月25日 (2007.10.25) 11/401, 151 平成18年4月10日 (2006. 4. 10) 米国 (US)	(74) 代理人(74) 代理人	アンド E. I URメリン 7 100077 弁理士	アイ・デュポン ・カンパニー . DU PON AND CC カ合衆国、デラ 、マーケット・ 481 谷 義一 915	NT DE DMPAN ラウエア州	NEMO Y 、ウイルミ
					鼻紋	百に纏く

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】閉じ込められた層の製造方法、およびそれを使用して製造されたデバイス

(57)【要約】

閉じ込められた第2の層を第1の層の上に形成する方法であって:第1の表面エネルギーを有する第1の層を形成するステップと、第1の層を反応性界面活性組成物で処理して、第1の表面エネルギーよりも低い第2の表面エネルギーを有する処理済みの第1の層を形成するステップと、処理済みの第1の層を放射線に露光するステップと、第2の層を形成するステップとを含む方法を提供する。本発明の方法によって製造された有機電子デバイスも提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

閉じ込められた第2の層を第1の層の上に形成する方法であって、

第1の表面エネルギーを有する前記第1の層を形成するステップと、

前記第1の層を反応性界面活性組成物で処理して、前記第1の表面エネルギーよりも低い第2の表面エネルギーを有する処理済みの第1の層を形成するステップと、

前記処理済みの第1の層を放射線に露光するステップと、

前記第2の層を形成するステップと含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記反応性界面活性組成物がフッ素化材料であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記反応性界面活性組成物が放射線硬化性材料であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記反応性界面活性組成物が架橋性フッ素化界面活性剤であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記反応性界面活性組成物が前記第1の層上に堆積されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記反応性界面活性組成物が前記第1の層の上に別個の層として適用されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】

あるパターンで前記放射線が照射されることで、前記反応性界面活性組成物の露光領域と未露光領域とが形成されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求頃8】

前記反応性界面活性組成物の前記露光領域または未露光領域のいずれかを除去するステップをさらに含むことを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】

液体で処理することによって前記領域が除去されることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】

加熱することによって前記領域が除去されることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項11】

前記の最外面を吸収剤表面と接触させて、より柔らかい領域が吸収または吸い取られることによって前記領域が除去されることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項12】

電極の上に配置された第1の有機活性層と第2の有機活性層とを含む有機電子デバイスの製造方法であって、

前記電極の上に、第1の表面エネルギーを有する前記第1の有機活性層を形成するステップと、

前記第1の有機活性層を反応性界面活性組成物で処理して、処理済みの第1の有機活性層を形成するステップと、

前記処理済みの第1の有機活性層を放射線に露光し、それによって前記第1の表面エネルギーを減少させるステップと、

前記第2の有機活性層を形成するステップとを含むことを特徴とする方法。

【請求項13】

電極の上に配置された第1の有機活性層と第2の有機活性層とを含み、前記第1の有機活性層と前記第2の有機活性層との間に反応性界面活性組成物をさらに含むことを特徴と

10

20

30

40

する有機電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本開示は、一般に、電子デバイスの製造方法に関する。本開示は、さらに本発明の方法 によって製造されたデバイスにも関する。

[00002]

(関連出願の相互参照)

本出願は、2006年4月10日に出願された米国特許出願第11/401151号明 細書の一部継続出願であり、2006年3月2日付けの米国仮特許出願第60/7515 49号明細書の優先権を主張する。

【背景技術】

[00003]

多くの種類の電子装置中には、有機活性材料を利用する電子デバイスが存在する。この ようなデバイスにおいては、2つの電極の間に有機活性層が挟まれている。

電子デバイスの種類の1つに有機発光ダイオード(OLED)がある。OLEDは高電 力変換効率および低加工費であるためにディスプレイ用途として有望である。このような ディスプレイは、携帯電話、携帯情報端末、携帯型パーソナルコンピュータ、およびDV D プレイヤーなどの電池式携帯型電子デバイス用に特に有望である。これらの用途では、 低 電 力 消 費 以 外 に 高 情 報 量 、 フ ル カ ラ - 、 お よ び 速 い ビ デ オ 速 度 応 答 時 間 が デ ィ ス プ レ イ に要求される。

20

10

[0005]

フルカラーOLEDの製造における現在の研究は、費用対効果が大きく高生産性である カラーピクセル製造方法の開発に向けられている。液処理によるモノクロディスプレイの 製造の場合、スピンコーティング法が広く採用されている(たとえば、(非特許文献1) を参照されたい)。しかし、フルカラーディスプレイの製造では、モノクロディスプレイ の製造に使用される方法に対してある変更を行う必要がある。たとえば、フルカラー画像 を表示するために、各表示ピクセルが3つのサブピクセルに分解され、そのそれぞれがデ ィスプレイの三原色の赤、緑、および青の1つを発する。このようなフルカラーピクセル の3つのサブピクセルへの分割の結果、液体着色材料(すなわちインク)の拡散および色 の混合を防止するために現行方法を修正する必要が生じた。

30

インクを閉じ込めるためのいくつかの方法が文献に記載されている。これらは閉じ込め 構造、表面張力の不連続性、およびこれら両方の組み合わせに基づいている。閉じ込め構 造は、ピクセルのウェル、バンクなどの拡散の幾何学的な障害物である。効率的にするた めには、これらの構造が、堆積される材料の湿潤厚さと同等の大きさとなる必要がある。 これらの構造内に発光インクが印刷される場合、そのインクが構造表面を濡らし、そのた めその構造付近で厚さの均一性が低下する。したがって、発光「ピクセル」領域の外側に 移動させる必要があり、それによって動作中に不均一性が見えなくなる。ディスプレイ(特に高解像度ディスプレイ)上の空間は限られているため、これによってピクセルの利用 可能な発光領域が減少する。実際の閉じ込め構造は、一般に、電荷注入層および電荷輸送 層の連続層を堆積する場合の品質に悪影響を与える。この結果、すべての層を印刷する必 要がある。

40

[0007]

さらに、低表面張力材料の印刷または蒸着のいずれかが行われた領域が存在する場合に は、表面張力の不連続性が生じる。これらの低表面張力材料は、一般に、ピクセル領域中 の第1の有機活性層の印刷またはコーティングの前に適用する必要がある。一般に、これ ら の 処 理 を 使 用 す る と 、 連 続 的 な 非 発 光 層 を コ ー テ ィ ン グ す る 場 合 に 品 質 に 影 響 が 生 じ る ので、すべての層を印刷する必要がある。

[00008]

2 つのインク閉じ込め技術の併用の一例が、フォトレジストのバンク構造(ピクセルの ウェル、チャネル)のCF』- プラズマ処理である。一般に、ピクセル領域内のすべての 活性層を印刷する必要がある。

[0009]

【 特 許 文 献 1 】 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 4 - 0 0 9 4 7 6 8 号 明 細 書

【 特 許 文 献 2 】 米 国 特 許 出 願 公 開 第 2 0 0 4 - 0 1 0 2 5 7 7 号 明 細 書

【特許文献3】米国特許出願公開第2004-0127637号明細書

【特許文献4】米国特許第6,670,645号明細書

【特許文献5】国際公開第03/06355号パンフレット

【特許文献6】国際公開第2004/016710号パンフレット

【 特 許 文 献 7 】 国 際 公 開 第 0 3 / 0 0 8 4 2 4 号 パンフレット

【特許文献8】国際公開第03/091688号パンフレット

【特許文献9】国際公開第03/040257号パンフレット

【特許文献10】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献11】国際公開第00/70655号パンフレット

【特許文献 1 2 】国際公開第 0 1 / 4 1 5 1 2 号パンフレット

【非特許文献1】デビッド・ブラウン(David Braun)およびアラン・J・ヒ ーガー(Alan J. Heeger)、Appl.Phys.Letters 58 、1982(1991年)

【非特許文献2】Y.ワン(Wang)によるカーク・オスマー工業化学百科事典(Ki rk Othmer Encyclopedia of Chemical Techn ology)、第4版(Fourth Edition)、第18巻、837-860頁 、1996年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

これらの閉じ込め方法はすべて、連続コーティングの妨害となる欠点を有する。より多 い生産量およびより低い設備費用を得ることができるので、1つまたは複数の層の連続コ ーティングが望まれる。したがって、電子デバイスの改善された形成方法が必要とされて いる。

【課題を解決するための手段】

[0011]

閉じ込められた第2の層を第1の層の上に形成する方法であって、

第1の表面エネルギーを有する第1の層を形成するステップと、

第1の層を反応性界面活性組成物で処理して、第1の表面エネルギーよりも低い第2の 表 面 エ ネ ル ギ ー を 有 す る 処 理 済 み の 第 1 の 層 を 形 成 す る ス テ ッ プ と 、

処理済みの第1の層を放射線に露光するステップと、

第2の層を形成するステップとを含む方法を提供する。

[0012]

電極の上に配置された第1の有機活性層と第2の有機活性層とを含む有機電子デバイス の製造方法であって、

第 1 の表面エネルギーを有する第 1 の有機活性層を電極の上に形成するステップと、 第 1 の 有 機 活 性 層 を 反 応 性 界 面 活 性 組 成 物 で 処 理 し て 、 第 1 の 表 面 エ ネ ル ギ ー よ り も 低

い第2の表面エネルギーを有する処理済みの第1の有機活性層を形成するステップと、 処理済みの第1の有機活性層を放射線に露光するステップと、

第2の有機活性層を形成するステップとを含む方法を提供する。

電極の上に配置された第1の有機活性層と第2の有機活性層とを含み、第1の有機活性 層と第2の有機活性層との間に反応性界面活性組成物をさらに含む有機電子デバイスも提 10

20

30

40

供する。

[0014]

以上の概要および以下の詳細な説明は、単に例示的および説明的なものであり、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明を限定するものではない。

[0015]

本明細書において提示される概念の理解を進めるために、添付の図面において実施形態 を説明する。

[0016]

当業者であれば理解しているように、図面中の物体は、平易かつ明快にするために示されており、必ずしも縮尺通りに描かれているわけではない。たとえば、実施形態を理解しやすいようにするために、図面中の一部の物体の寸法が他の物体よりも誇張されている場合がある。

【発明を実施するための最良の形態】

[0017]

閉じ込められた第2の層を第1の層の上に形成する方法であって、

第1の表面エネルギーを有する第1の層を形成するステップと、

第1の層を反応性界面活性組成物で処理して、第1の表面エネルギーよりも低い第2の表面エネルギーを有する処理済みの第1の層を形成するステップと、

処理済みの第1の層を放射線に露光するステップと、

処理済みおよび露光済みの第1の層の上に第2の層を適用するステップとを含む方法を 提供する。

[0018]

多数の態様および実施形態を以上に説明してきたが、これらは単に例示的で非限定的な ものである。本明細書を読めば、本発明の範囲から逸脱しない他の態様および実施形態が 実現可能であることが、当業者には分かるであろう。

[0019]

いずれか1つまたは複数の本発明の実施形態のその他の特徴および利点は、以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。この詳細な説明は、最初に、用語の定義および説明を扱い、続いて、反応性表面活性組成物、方法、有機電子デバイス、および最後に実施例を扱う。

[0020]

(1.用語の定義および説明)

後述の実施形態の詳細に対処する前に、一部の用語の定義または説明を行う。

[0021]

層または材料に言及する場合の用語「活性」は、電子的または電気放射的(electro‐radiative)性質を示す層または材料を意味することを意図している。電子デバイス中、活性材料は、デバイスの動作を電子的に促進する。活性材料の例としては、電子または正孔のいずれであってもよい電荷を伝導、注入、輸送、またはブロックする材料、ならびに放射線を受け取ると、放射線を放出する、または電子・正孔対の濃度が変化する材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。不活性材料の例としては、平坦化材料、絶縁材料、および環境障壁材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0022]

層に言及する場合の用語「閉じ込められた」は、その層が堆積される領域を大きく越えて層が広がらないことを意味することを意図している。この層は、表面エネルギーの作用、または表面エネルギーの作用と物理的障壁構造との組み合わせによって閉じ込めることができる。

[0023]

用語「電極」は、電子部品内の担体を移送するように構成された部材、構造、またはそれらの組み合わせを意味することを意図している。たとえば、電極は、アノード、カソー

10

20

30

40

ド、コンデンサ電極、ゲート電極などであってよい。電極は、トランジスタ、コンデンサ 、抵抗器、インダクタ、ダイオード、電子部品、電源、またはそれらのあらゆる組み合わ せの一部を含むことができる。

[0024]

用語「有機電子デバイス」は、1つまたは複数の有機半導体の層または材料を含むデバイスを意味することを意図している。有機電子デバイスとしては:(1)電気エネルギーを放射線に変換するデバイス(たとえば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、ダイオードレーザー、または照明パネル)、(2)電子的過程を介して信号を検出するデバイス(たとえば、光検出器、光導電セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトトランジスタ、光電管、赤外線(「IR」)検出器、またはバイオセンサー)、(3)放射線を電気エネルギーに変換するデバイス(たとえば、光起電性デバイスまたは太陽電池)、ならびに(4)1つまたは複数の有機半導体層を含む1つまたは複数の電子部品(たとえば、トランジスタまたはダイオード)を含むデバイス、ならびに項目(1)~(4)のあらゆる組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0025]

有機化合物に言及する場合の用語「フッ素化」は、化合物中の1つまたは複数の水素原子がフッ素で置き換えられていることを意味することを意図している。この用語は、部分フッ素化材料および完全フッ素化材料を含んでいる。

[0026]

用語「放射する / 放射」は、このような放射が放射線、波、または粒子のいずれの形態であるかとは無関係に、あらゆる形態の熱、電磁スペクトル全体、または亜原子粒子などのあらゆる形態のエネルギーを与えることを意味する。

[0027]

用語「反応性界面活性組成物」は、放射線感受性である少なくとも1つの材料を含む組成物であって、層に適用すると、その層の表面エネルギーが低下する組成物を意味することを意図している。反応性界面活性組成物を放射線に露光すると、その組成物の少なくとも1つの物理的性質が変化する。この用語は「RSA」と略記され、放射線への露光前および露光後の両方の組成物を意味する。

[0028]

材料に言及する場合の用語「放射線感受性」は、放射線に露光すると、材料の少なくとも 1 つの化学的性質、物理的性質、または電気的性質が生じることを意味することを意図している。

[0029]

用語「表面エネルギー」は、材料から単位面積の表面を形成するために必要なエネルギーである。表面エネルギーの特徴の1つは、ある表面エネルギーを有する液体材料は、それより低い表面エネルギーを有する表面を濡らさないということである。

[0030]

用語「層」は用語「フィルム」と同義的に使用され、希望する領域を覆うコーティングを意味する。この用語は大きさによっては限定されない。この領域は、最大でデバイス全体であってもよいし、最小で実際の画像表示などの特定の機能性領域までの大きさ、または1つのサブピクセルの大きさであってもよい。層およびフィルムは、気相堆積、液相堆積(連続技術および不連続技術)、および熱転写などのあらゆる従来の堆積技術によって形成することができる。

[0031]

用語「液体組成物」は、材料が溶解して溶液を形成する液体媒体、材料が分散して分散液を形成する液体媒体、あるいは材料が懸濁して懸濁液またはエマルジョンを形成する液体媒体を意味することを意図している。「液体媒体」は、溶媒または担体流体を加えなくても液体である材料、すなわち、その凝固温度よりも高温における材料を意味することを意図している。

[0032]

50

10

20

30

用語「液体閉じ込め構造」は、工作物の内部または上の構造であって、そのような 1 つまたは複数の構造が、それ自体または集合的に、工作物上を液体が流れるときにある領域または範囲に液体を束縛または案内する主機能を果たす構造を意味することを意図している。液体閉じ込め構造としては、カソードセパレータまたはウェル構造を挙げることができる。

[0033]

用語「液体媒体」は、純液体、複数の液体の組み合わせ、溶液、分散液、懸濁液、およびエマルジョンなどの液体材料を意味することを意図している。液体媒体は、 1 種類の溶媒が存在するか、複数の溶媒が存在するかとは無関係に使用される。

[0034]

本明細書において使用される場合、用語「~の上」は、ある層、部材、または構造が、別の層、部材、または構造のすぐ隣にあったり接触していたりすることを必ずしも意味しない。介在する層、部材、または構造がさらに存在する場合がある。

[0035]

本明細書において使用される場合、用語「含んでなる」、「含んでなること」、「含むこと」、「有する」、「有すること」、またはそれらの他のあらゆる変形は、非排他的な包含を扱うことを意図している。たとえば、ある一連の要素を含むプロセス、方法、物品、または装置に関して明示されず固有のものでもない他の要素を含むことができる。さらに、反対の意味で明記されない限り、「または」は、包含的な「または」を意味するのであって、排他的な「または」を意味するのではない。たとえば、条件AまたはBが満たされるのは、Aが真であり(または存在する)Bが偽である(または存在しない)、Aが偽であり(または存在しない)Bが真である(または存在する)、ならびにAおよびBの両方が真である(または存在する)のいずれか1つによってである。

[0036]

また、本発明の要素および成分を説明するために「a」または「an」も使用されている。これは単に便宜的なものであり、本発明の一般的な意味を提供するために行われている。この記述は、1つまたは少なくとも1つを含むものと読むべきであり、明らかに他の意味となる場合を除けば、単数形は複数形も含んでいる。

[0037]

元素周期表中の縦列に対応する族の番号は、CRC化学物理ハンドブック第81版(CRC Handbook of Chemistry and Physics,81st Edition)(2000-2001年)に見ることができる「新表記法」(New Notation)の規則を使用している。

[0038]

特に明記しない限り、本明細書において使用されるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する当業者によって一般に理解されている意味と同じ意味を有する。本明細書に記載されるものと類似または等価の方法および材料を、本発明の実施または試験において使用することができるが、好適な方法および材料について以下に説明する。本明細書において言及されるあらゆる刊行物、特許出願、特許、およびその他の参考文献は、特定の部分が引用されるのでなければ、それらの記載内容全体が援用される。矛盾が生じる場合には、定義を含めて本明細書に従うものとする。さらに、材料、方法、および実施例は、単に説明的なものであり、限定を意図したものではない。

[0039]

本明細書に記載されていない程度の、具体的な材料、処理行為、および回路に関する多くの詳細は従来通りであり、それらについては、有機発光ダイオードディスプレイ、光検出器、光電池、および半導体要素の技術分野の教科書およびその他の情報源中に見ることができる。

[0040]

10

20

30

(2.反応性界面活性組成物)

反応性界面活性組成物(「RSA」)は、放射線感受性組成物の一種である。放射線に露光すると、RSAの少なくとも1つの物理的性質および/または化学的性質が変化し、露光した領域と露光していない領域とで物理的な差が生じうる。RSAで処理すると、処理される材料の表面エネルギーが低下する。

[0041]

一実施形態においては、RSAは放射線硬化性組成物である。この場合、放射線に露光すると、RSAは、液体媒体に対する可溶性または分散性の増加、粘着性の低下、柔軟性の低下、流動性の低下、リフティングの減少、あるいは吸収性の低下が生じうる。他の物理的性質にも影響が生じる場合がある。

[0042]

一実施形態においては、RSAは放射線軟化性組成物である。この場合、放射線に露光すると、RSAは、液体媒体に対する可溶性または分散性の低下、粘着性の増加、柔軟性の増加、流動性の増加、リフティングの増加、あるいは吸収性の増加が生じうる。他の物理的性質にも影響が生じる場合がある。

[0 0 4 3]

放射線は、RSAの物理的変化を生じさせるあらゆる種類の放射線であってよい。一実施形態においては、放射線は、赤外線、可視光線、紫外線、およびそれらの組み合わせから選択される。

[0044]

RSAの放射線に露光した領域と放射線に露光していない領域との間に物理的な差を生じさせることを、以下「現像」と呼び、これはあらゆる周知の技術によって行うことができる。このような技術は、フォトレジスト技術分野において広範に使用されている。現像技術の例としては、液体媒体による処理、吸収材料による処理、粘着性材料による処理などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0045]

一実施形態においては、RSAは、1つまたは複数の放射線感受性材料から実質的になる。一実施形態においては、RSAは、放射線に露光すると、硬化する、あるいは性では、ないないでは、ないないではないでは、ないないでは、ないないではないでは、ないないではないではないでは、ないないではないではないでは、ないではないではないでは、ないないでは、ないないではないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないではないないではないが、または分散性が増加する材料から実施においては、RSAは、ないはが増加する材料がら実である。一実施形態においては、ないないではないが増加する材料から実施である。とはが増加する材料がらまるではないが増加する材料が多になる。に露光するよいは、RSAは、200~3の以性が増加する材料から実施形態においではないはないのではない。ではないの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0046]

一実施形態においては、RSAは、少なくとも1つの反応性材料と少なくとも1つの放射線感受性材料とから実質的になる。この放射線感受性材料は、放射線に露光すると、反応性材料の反応を開始する活性種を生成する。放射線感受性材料の例としては、フリーラジカル、酸、またはそれらの組み合わせを生成する材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態においては、反応性材料は重合性または架橋性である。材料の重合または架橋反応は、活性種によって開始または触媒される。放射線感受性材料は、RSAの全重量を基準にして、一般に0.001%~10.0%の量で存在する。

[0047]

一実施形態においては、RSAは、放射線に露光すると、硬化する、あるいは液体媒体

10

20

30

40

20

30

40

50

に対する可溶性、膨潤性、または分散性が低下する、あるいは粘着性または吸収性が低下 する材料から実質的になる。一実施形態においては、反応性材料がエチレン性不飽和化合 物 で あ り 、 放 射 線 感 受 性 材 料 が フ リ ー ラ ジ カ ル を 生 成 す る 。 エ チ レ ン 性 不 飽 和 化 合 物 と し ては、アクリレート、メタクリレート、ビニル化合物、およびそれらの組み合わせが挙げ られるが、これらに限定されるものではない。フリーラジカルを生成するあらゆる周知の 種 類 の 放 射 線 感 受 性 材 料 を 使 用 す る こ と が で き る 。 フ リ ー ラ ジ カ ル を 生 成 す る 放 射 線 感 受 性材料の例としては、キノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾインエーテル類、アリールケ トン類、過酸化物、ビイミダゾール類、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシルアルキ ルフェニルアセトフォン、ジアルコキシアセトフェノン、トリメチルベンゾイルホスフィ ン オ キ シ ド 誘 導 体 、 ア ミ ノ ケ ト ン 類 、 ベ ン ゾ イ ル シ ク ロ へ キ サ ノ ー ル 、 メ チ ル チ オ フ ェ ニ ルモルホリノケトン類、 モルホリノフェニルアミノケトン類、 ハロゲンアセトフェノン 類 、 オ キ シ ス ル ホ ニ ル ケ ト ン 類 、 ス ル ホ ニ ル ケ ト ン 類 、 オ キ シ ス ル ホ ニ ル ケ ト ン 類 、 ス ル ホニルケトン 類 、ベンゾイルオキシムエステル類 、チオキサントロン類 、カンファーキノ ン類、ケトクマリン類、およびミヒラーケトンが挙げられるが、これらに限定されるもの ではない。あるいは、放射線感受性材料は、複数の化合物の混合物であって、その1つが 、 放 射 線 に よ っ て 活 性 化 す る 増 感 剤 に よ っ て 活 性 化 す る と フ リ ー ラ ジ カ ル が 得 ら れ る 化 合 物であってもよい。一実施形態においては、放射線感受性材料は、可視光線または紫外線 に対して感受性である。

[0048]

一実施形態においては、RSAは、1つまたは複数の架橋性基を有する化合物である。架橋性基は、二重結合、三重結合、その場で二重結合を形成可能な前駆体、または複素環式付加重合性基を含有する部分を有することができる。架橋性基の例の一部としては、ベンゾシクロブタン、アジド、オキシラン、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、シアネートエステル、ヒドロキシル、グリシジルエーテル、C1~10アルキルアクリレート、C1~10アルキルメタクリレート、アルケニル、アルケニルオキシ、アルキニル、マレイミド、ナジイミド、トリ(C1~4)アルキルシロキシ、トリ(C1~4)アルキルシリル、およびそれらのハロゲン化誘導体が挙げられる。一実施形態においては、架橋性基は、ビニルベンジル、p・エテニルフェニル、パーフルオロエテニル、パーフルオロエテニルオキシ、ベンゾ・3,4・シクロブタン・1・イル、およびp・(ベンゾ・3,4・シクロブタン・1・イル)フェニルからなる群より選択される。

[0049]

一実施形態においては、反応性材料は、酸によって開始された重合を進行させることができ、放射線感受性材料は酸を生成する。このような反応性材料の例としてはエポキシが挙げられるが、これに限定されるものではない。酸を生成する放射線感受性材料の例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートなどのスルホニウム塩およびヨードニウム塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0050]

一実施形態においては、RSAは、放射線に露光すると、軟化する、あるいは液体媒体に対する可溶性、膨潤性、または分散性が増加する、あるいは粘着性または吸収性が増加する材料から実質的になる。一実施形態においては、反応性材料がフェノール樹脂であり、放射線感受性材料がジアゾナフトキノンである。

[0051]

当技術分野において周知である他の放射線感受性系も同様に使用することができる。

[0052]

一実施形態においては、RSAはフッ素化材料を含む。一実施形態においては、RSAは、1つまたは複数のフルオロアルキル基を有する不飽和材料を含む。一実施形態においては、これらのフルオロアルキル基は2~20個の炭素原子を有する。一実施形態においては、RSAは、フッ素化アクリレート、フッ素化エステル、またはフッ素化オレフィンモノマーである。RSA材料として使用可能な市販材料の例としては、本願特許出願人より入手可能なフッ素化不飽和エステルモノマーであるゾニル(Zonyl)(登録商標)

[0053]

一実施形態においては、RSAはフッ素化マクロモノマーである。本明細書において使用される場合、用語「マクロモノマー」は、末端に存在するまたは鎖の側基である1つまたは複数の反応性基を有するオリゴマー材料を意味する。ある実施形態においては、マクロモノマーの分子量が、1000を超え、ある実施形態においては2000を超え、ある実施形態においては、マクロモノマーの主鎖が、エーテルセグメントおよびパーフルオロエーテルセグメントを含む。ある実施形態においては、マクロモノマーの主鎖が、アルキルセグメントおよびパーフルオロアルキルセグメントを含む。ある実施形態においては、マクロモノマーの主鎖が、部分フッ素化アルキルセグメントまたは部分フッ素化エーテルセグメントを含む。ある実施形態においては、マクロモノマーが、1つまたは2つの末端重合性基または末端架橋性基を有する。

[0054]

[0055]

一実施形態においては、RSAは、反応性基と第2の種類の官能基とを有する材料を含む。第2の種類の官能基は、RSAの物理的加工特性または光物理的性質を変更するために存在することができる。加工特性を変更する基の例としては、アルキレンオキシド基などの可塑化基が挙げられる。光物理的性質を変更する基の例としては、カルバゾール基、トリアリールアミノ基、またはオキサジアゾール基などの電荷輸送基が挙げられる。

[0056]

一実施形態においては、放射線に露光すると、RSAは下にある領域と反応する。この反応の厳密な機構は、使用される材料に依存する。放射線に露光した後、好適な現像手段によって未露光領域のRSAが除去される。ある実施形態においては、RSAは未露光領域でのみ除去される。ある実施形態においては、RSAは、露光領域においても部分的に除去され、それらの領域内ではより薄い層が残留する。ある実施形態においては、露光領域において残留するRSAは、厚さが実質的に単層である。

[0057]

(3.方法)

本明細書において提供される方法では、第1の層が形成され、第1の層が反応性界面活性組成物(「RSA」)で処理され、処理済みの第1の層が放射線に露光され、処理済みおよび露光済みの第1の層の上に第2の層が形成される。

10

20

30

[0058]

一実施形態においては、第1の層は基体である。この基体は無機または有機であってよい。基体の例としては、ガラス、セラミック、およびポリエステルフィルムやポリイミドフィルムなどのポリマーフィルムが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0059]

一実施形態においては、第1の層は電極である。この電極は、パターンが形成されない場合もあるし、パターンが形成される場合もある。一実施形態においては、この電極は、平行なラインでパターンが形成される。この電極は基体上に存在することができる。

[0060]

一実施形態においては、第1の層が基体上に堆積される。第1の層は、パターンが形成されない場合もあるし、パターンが形成される場合もある。一実施形態においては、第1の層は、電子デバイス中の有機活性層である。

[0061]

第1の層は、気相堆積技術、液相堆積技術、および熱転写技術などのあらゆる堆積技術によって形成することができる。一実施形態においては、第1の層は液相堆積技術によって堆積され、続いて乾燥される。この場合、第1の材料が、液体媒体中に溶解または分散される。液相堆積方法は、連続的であっても不連続であってもよい。連続液相堆積技術としては、スピンコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、スロットダイコーティング、スプレーコーティング、および連続ノズルコーティングが挙げられるが、これらに限定されるものではない。不連続液相堆積技術としては、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、およびスクリーン印刷が挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態においては、第1の層は連続液相堆積技術によって堆積される。第1の材料および下にあるあらゆる材料が損傷しないのであれば、乾燥ステップを室温または高温で行うことができる。

[0062]

第1の層はRSAで処理される。この処理は、第1の層の形成と同時または第1の層の 形成後に行うことができる。

[0063]

一実施形態においては、RSA処理が、第1の有機活性層の形成と同時に行われる。一実施形態においては、第1の層の形成に使用される液体組成物にRSAが加えられる。堆積させた組成物が乾燥してフィルムが形成された後、RSAは、系の表面エネルギーを低下させるために空気界面、すなわち第1の層の表面に移動する。

[0064]

一実施形態においては、RSA処理は、第1の層の形成後に行われる。一実施形態においては、RSAは、第1の層の上にあり直接接触する別個の層として適用される。

[0065]

一実施形態においては、RSAは溶媒を加えることなく適用される。一実施形態においては、RSAは気相堆積によって適用される。一実施形態においては、RSAは、室温で液体であり、液相堆積によって第1の層の上に適用される。液体RSAは、フィルム形成性であってよいし、あるいは第1の層の表面上に吸収または吸着されてもよい。一実施形態においては、第1の層の上に第2の層を形成するために、液体RSAがその融点未満の温度まで冷却される。一実施形態においては、RSAは、室温で液体ではなく、その融点よりも高い温度に加熱され、第1の層上に堆積され、室温まで冷却されることで、第1の層の上に第2の層が形成される。液相堆積の場合は、上記のいずれかの方法を使用することができる。

[0066]

一実施形態においては、RSAは、第2の液体組成物から堆積される。液相堆積方法は、前述のように連続的であっても不連続であってもよい。一実施形態においては、RSA液体組成物は、連続液相堆積方法を使用して堆積される。RSAを堆積させるための液体媒体の選択は、RSA材料自体の厳密な性質に依存する。一実施形態においては、RSA

10

20

30

40

20

30

40

50

がフッ素化材料であり、液体媒体がフッ素化液体である。フッ素化液体の例としては、パーフルオロオクタン、トリフルオロトルエン、およびヘキサフルオロキシレンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0067]

ある実施形態においては、RSA処理は、第1の層の上に犠牲層を形成する第1のステップと、犠牲層の上にRSA層を適用する第2のステップとを含む。犠牲層は、どのような現像処理が選択されてもRSA層よりも容易に除去される層である。したがって、放射線への露光後、後述するように、現像ステップの露光領域または未露光領域のいずれかのRSA層および犠牲層が除去される。犠牲層は、選択された領域にあるRSA層の完全な除去の促進、および下にある第1の層をRSA層中の反応性種による悪影響からの保護を意図している。

[0068]

RSA処理の後、処理済みの第1の層を放射線に露光する。使用される放射線の種類は前述のようにRSAの感受性に依存する。露光は、全面的なブランケット露光の場合もあるし、パターン状の場合もある。本明細書において使用される場合、用語「パターン状」は、材料または層の選択部分のみが露光されることを示している。パターン状露光は、あらゆる周知の画像形成技術を使用して行うことができる。一実施形態においては、パターンは、マスクを介して露光することで形成される。一実施形態においては、パターンは、マスクを介して露光することで形成される。露光時間は、使用されるRSAの個別の化学的性質に依存して数秒から数分の間の範囲とすることができる。レーザーが使用される場合、レーザーの出力に依存して、個別の各領域ではるかに短い露光時間が使用される。露光ステップは、材料の感受性に依存して、空気中または不活性雰囲気中で行うことができる。

[0069]

一実施形態においては、連続処理および逐次処理を含めて、放射線は、紫外線(10~390nm)、可視光線(390~770nm)、赤外線(770~10⁶nm)、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される。一実施形態においては、放射線は熱放射である。一実施形態においては、放射線への露光が加熱によって行われる。この加熱ステップの温度および時間は、RSAの少なくとも1つの物理的性質が変化し、発光領域の下にあるすべての層を損傷しないような温度および時間である。一実施形態においては、加熱温度は250 未満である

[0070]

一実施形態においては、放射線は紫外線または可視光線である。一実施形態においては、放射線はパターン状に照射され、その結果RSAの露光領域とRSAの未露光領域とが得られる。

[0071]

一実施形態においては、放射線にパターン状に露光した後、第1の層が処理されることで、RSAの露光領域または未露光領域のいずれかのRSAが除去される。放射線へのパターン状の露光、ならびに露光領域または未露光領域の除去については、フォトレジスト技術分野において周知である。

[0072]

一実施形態においては、RSAを放射線に露光することによって、RSAの溶媒に対する溶解性または分散性が変化する。露光がパターン状に行われる場合、これに続いて湿式現像処理を行うことができる。通常、この処理は、一方の種類の領域を溶解、分散、または剥離する溶媒で洗浄するステップを含む。一実施形態においては、放射線へのパターン状露光によって、RSAの露光領域が不溶化し、溶媒で処理するとRSAの未露光領域が除去される。

[0073]

一実施形態においては、RSAを可視光線またはUV線に露光することによって、露光

20

30

40

50

領域中のRSAの揮発性が低下する反応が生じる。露光がパターン状に行われる場合、これに続いて熱現像処理を行うことができる。この処理は、未露光材料の揮発温度または昇華温度より高い温度温であり材料が熱反応性となる温度より低い温度に加熱するステップを含む。たとえば、重合性モノマーの場合、その材料は昇華温度より高く熱重合温度よりも低い温度に加熱される。揮発温度に近いまたはこれより低い熱反応性温度を有するRSA材料は、この方法では現像できない場合があることを理解されたい。

[0074]

一実施形態においては、RSAを放射線に露光することによって、その材料が溶解、軟化、または流動する温度が変化する。露光がパターン状に行われる場合、これに続いて乾式現像処理を行うことができる。乾式現像処理の1つは、要素の最外面を吸収剤と接触させて、より柔らかい部分を吸収または吸い取るステップを含むことができる。元の未露光領域の性質にさらなる影響を与えないのであればこの乾式現像は高温で行うことができる

[0075]

RSAで処理し、放射線に露光した後、第1の層は処理前よりも低い表面エネルギーを有する。放射線に露光した後にRSAの一部が除去される場合には、RSAによって覆われている第1の層の領域は、RSAによって覆われていない領域よりも低い表面エネルギーを有する。

[0076]

相対表面エネルギーの測定方法の1つは、RSA処理の前後で、第1の有機活性層上の特定の液体の接触角を比較することである。本明細書において使用される場合、用語「接触角」は、図1に示される角度 を意味することを意図している。液体媒体の液滴の場合、角度 は、表面の面と、液滴の外側端部から表面までの線との交差部分によって定義される。さらに、角度 は、液滴が適用された後で表面上で平衡位置に達した後で測定され、すなわち「静的接触角」である。さまざまな製造者が、接触角を測定可能な装置を製造している。

[0077]

続いて、RSA処理済みの第1の層の上に第2の層が適用される。第2の層はあらゆる堆積技術によって適用することができる。一実施形態においては、第2の層は液相堆積技術によって適用される。この場合、液体組成物は、液体媒体中に溶解または分散され、RSA処理済みの第1の層上に適用され、乾燥させることで第2の層を形成する第2の材料を含む。この液体組成物は、RSA処理済みの第1の層の表面エネルギーよりも高いが、未処理の第1の層の表面エネルギーと同等以下である表面エネルギーを有するように選択される。したがって、この液体組成物は未処理の第1の層を濡らすが、RSA処理された領域からははじかれる。この液体は、RSA処理された領域上に広がることはできるが、濡らすことはない。

[0078]

一実施形態においては、RSAにパターンが形成され、第2の層は連続液相堆積技術を使用して適用される。一実施形態においては、第2の層は不連続液相堆積技術を使用して適用される。

[0079]

一実施形態においては、RSAにパターンは形成されず、第2の層は不連続液相堆積技術を使用して適用される。

[0080]

一実施形態においては、第1の層が液体閉じ込め構造の上に適用される。完全な閉じ込めには不十分な構造であるが、印刷された層の厚さの均一性をなお調整できる構造を使用することが望ましい場合がある。この場合、厚さ調節構造の上の濡れ性を制御でき、閉じ込めおよび均一性の両方が得られることが望ましい場合がある。その後、発光インクの接触角を調節できることも望ましい。閉じ込めに使用される大部分の表面処理(たとえば、CF4プラズマ)では、このレベルの制御が行えない。

[0 0 8 1]

一実施形態においては、第1の層が、いわゆるバンク構造の上に適用される。バンク構 造は、典型的にはフォトレジスト、有機材料(たとえば、ポリイミド)、または無機材料 (酸化物、窒化物、など)から形成される。バンク構造は、液体の形態の第1の層を閉じ 込めて色の混合を防止するため、および/または液体の形態から乾燥される第1の層の厚 さの均一性を改善するため、および/または下にある特徴を液体との接触から保護するた めに使用することができる。このような下にある特徴としては、導電性トレース、導電性 トレース間の間隙、薄膜トランジスタ、電極などを挙げることができる。2つ以上の目的 (たとえば、色の混合の防止と厚さの均一性の改善)を実現するために複数の異なる表面 エネルギーを有する領域をバンク構造上に形成することが望ましい場合が多い。その方法 の1つは、各層が異なる表面エネルギーを有する複数の層を有するバンク構造を形成する ことである。この表面エネルギーの調整を行うための費用対効果のより大きい方法は、R SAを硬化させるために使用される放射線を調節することによって表面エネルギーを制御 することである。この硬化放射線の調節は、エネルギー投与量(出力×露光時間)の形態 であってもよいし、あるいは異なる表面エネルギーをシミュレートするフォトマスクパタ ーンを介したRSAの露光(たとえば、ハーフトーン密度マスクを介した露光)によるも のであってもよい。

[0082]

本明細書において提供される方法の一実施形態においては、第1および第2の層が有機 活性層である。第1の有機活性層が第1の電極の上に形成され、第1の有機活性層が反応 性界面活性組成物で処理されて層の表面エネルギーが減少し、第2の有機活性層が、処理 済みの第1の有機活性層の上に形成される。

[0083]

一実施形態においては、第1の有機活性層は、第1の有機活性材料と液体媒体とを含む 液 体 組 成 物 の 液 相 堆 積 に よ っ て 形 成 さ れ る 。 こ の 液 体 組 成 物 を 第 1 の 電 極 の 上 に 堆 積 し 、 続いて乾燥させることで層が形成される。一実施形態においては、第1の有機活性層が連 続液相堆積方法によって形成される。このような方法は、より多い生産量およびより低い 設備費用を得ることができる。

[0 0 8 4]

一実施形態においては、第1の有機活性層の形成の後にRSA処理が行われる。一実施 形態においては、第1の有機活性層の上にありこれと直接接触する別個の層としてRSA が適用される。一実施形態においては、RSAは第2の液体組成物から堆積される。液相 堆積方法は、前述したように連続的であっても不連続であってもよい。一実施形態におい ては、RSA液体組成物は連続液相堆積方法を使用して堆積される。

[0085]

RSA層の厚さは、材料の最終用途に依存しうる。ある実施形態においては、RSA層 の厚さは少なくとも100 である。ある実施形態においては、RSA層は100~30 00 の範囲内であり、ある実施形態においては1000~2000 の範囲内である。

[0086]

RSA処理後、処理済みの第1の有機活性層を放射線に露光する。使用される放射線の 種類は、前述したようにそのRSAの感受性に依存する。露光は、全面的なブランケット 露光の場合もあるし、露光がパターン状である場合もある。

[0087]

一実施形態においては、RSAを放射線に露光することによって、RSAの液体媒体に 対する溶解性または分散性が変化する。一実施形態においては、この露光はパターン状に 行われる。この後、RSAを液体媒体で処理することによって、RSAの露光部分または 未露光部分のいずれかを除去することができる。一実施形態においては、RSAが放射線 硬化性であり、未露光部分が液体媒体によって除去される。

[0088]

(4.有機電子デバイス)

10

20

30

40

電子デバイスにおける応用に関して本発明の方法をさらに説明するが、本発明の方法が このような応用に限定されるものではない。

[0089]

図2は、代表的な電子デバイスであって、2つの電気接触層の間に配置された少なくとも2つの有機活性層を含む有機発光ダイオード(OLED)ディスプレイである。電子デバイス100は、アノード層110から光活性層140中への正孔の注入を促進するための1つまたは複数の層120および130を含む。一般に、2つの層が存在する場合、アノードに隣接する層120は正孔注入層または緩衝層と呼ばれる。光活性層に隣接する層130は正孔輸送層と呼ばれる。場合により電子輸送層150が光活性層140とカソード層160との間に配置される。デバイス100の用途に依存するが、光活性層140は、印加電圧によって励起する発光層(発光ダイオード中または電気化学セル中など)、放射エネルギーに応答し、バイアス電圧の印加を使用してまたは使用せずに信号を発生する材料層(光検出器中など)であってよい。このデバイスは、システム、駆動方法、および利用形態に関しては限定されない。

[0090]

マルチカラーデバイスの場合、光活性層140は、少なくとも3つの異なる色の異なる 領域で構成される。異なる色の領域は、別々の着色領域を印刷することによって形成する ことができる。あるいは、層全体を形成し、異なる色の発光材料を層の異なる領域にドー プすることによって形成することができる。このような方法は、たとえば米国特許公報(特許文献1)に記載されている。

[0091]

一実施形態においては、本明細書に記載される新規方法は、有機層(第2の層)を電極層(第1の層)に適用するために使用することができる。一実施形態においては、第1の層がアノード110であり、第2の層が緩衝層120である。

[0092]

ある実施形態においては、本明細書に記載される新規方法は、第2の層が特定の領域中に閉じ込められるデバイス中のあらゆる連続する有機層の組に使用することができる。本発明の新規方法の一実施形態においては、第2の有機活性層が光活性層140であり、第1の有機活性層が、層140の直前に適用されたデバイス層である。多くの場合、このデバイスは、アノード層から始まって構成される。正孔輸送層130が存在する場合は、光活性層140を適用する前に、層130のRSA処理が行われる。層130が存在しない場合は、層120に対してRSA処理が行われる。デバイスがカソードから始まって構成される場合は、光活性層140を適用する前に、電子輸送層150に対してRSA処理が行われる。

[0093]

本発明の新規方法の一実施形態においては、第2の有機活性層が正孔輸送層130であり、第1の有機活性層が、層130の直前に適用されたデバイス層である。デバイスがアノード層から始まって構成される実施形態においては、正孔輸送層130を適用する前に、緩衝層120に対してRSA処理が行われる。

[0094]

一実施形態においては、アノード110は、平行なストライプのパターンで形成される。緩衝層120、および場合により正孔輸送層130は、アノード110の上に連続層として形成される。RSAは、層130(存在する場合)または層120(層130が存在しない場合)の上に別個の層として直接適用される。アノードのストライプと、アノードのストライプの外端との間の領域が露出するようなパターンでRSAに露光される。

[0095]

このデバイスにおける層は、このような層に有用であると知られている任意の材料で作製することができる。このデバイスは、アノード層110またはカソード層150に隣接することができる支持体または基体(図示せず)を含むことができる。ほとんどの場合、支持体はアノード層110に隣接している。支持体は、可撓性の場合も剛性の場合もあり

10

20

30

40

20

30

40

50

、有機の場合も無機の場合もある。一般に、ガラスまたは可撓性有機フィルムが支持体を目標の場合もある。一般に、ガラスまたは可撓性有機フィルムが効率を持たない。アノード層110は、カソード層160よりも正は混合酸化物率を含めては、混合金属、混合金属、発生をは、第2族の元素では、または混合の元素の元素ができる。ができる。ができる。が、第11などの第3を放射の元素の混合酸化物を使用することができる。本明細書において使用される場合で元素ができる。をでは、第13な、またはで、またはで、は、第13なで、またはで、またはで、またはで、または、で、または、で、または、で、は、ない、または、ボリアニリン、ボリチオフェン、またはボリピロールなどの有機材料も含むことができる。

[0096]

アノード層110は、化学蒸着または物理蒸着、あるいはスピンキャスト法によって形成することができる。化学蒸着は、プラズマ化学蒸着(「PECVD」)または金属有機化学蒸着(「MOCVD」)として行うことができる。物理蒸着としては、イオンビームスパッタリングなどのスパッタリング、ならびにeビーム蒸発、および抵抗蒸発のあらゆる形態を挙げることができる。物理蒸着の具体的な形態としては、高周波マグネトロンスパッタリング、および誘導結合プラズマ物理蒸着(「IMP-PVD」)が挙げられる。これらの堆積技術は、半導体製造分野においては周知である。

[0097]

通常アノード層110には、リソグラフィー作業中にパターンが形成される。このパターンは希望に応じて変更することができる。第1の電気接触層材料を適用する前に、第1の可撓性複合障壁構造上にパターンが形成されたマスクまたはレジストを配置することなどによって、あるパターンで層を形成することができる。あるいは、層は、全体の層として適用し(ブランケット堆積とも呼ばれる)、続いて、たとえば、パターンが形成されたレジスト層と、湿式化学エッチングまたは乾式エッチング技術とを使用してパターンを形成することができる。当技術分野において周知の他のパターン形成方法を使用することもできる。電子デバイスがアレイ内に配置される場合、典型的にはアノード層110は、実質的に同方向に延在する長さを有する実質的に平行なストリップに成形される。

[0098]

緩衝層120は、光活性層中への正孔の注入を促進し、デバイス中の短絡を防止するためにアノード表面を滑らかにする機能を果たす。典型的には緩衝層は、多くの場合プロトン酸がドープされたポリアニリン(PANI)またはポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)などのポリマー材料で形成される。プロトン酸は、たとえば、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(2-アクリルアミド・2-メチル・1-プロパンスルホン酸)などであってよい。緩衝層120は、銅フタロシアニンやテトラチアフルバレン・テトラシアノキノジメタン系(TTF-TCNQ)などの電荷輸送化合物などを含むことができる。一実施形態においては、緩衝層120は、伝導性ポリマーとコロイド形成性ポリマー酸との分散体から作製される。このような材料は、たとえば、米国特許公報(特許文献2)および米国特許公報(特許文献3)に記載されている。

[0099]

緩衝層120はあらゆる堆積技術によって適用することができる。一実施形態においては、緩衝層は、前述のような溶液堆積法によって適用される。一実施形態においては、緩衝層は連続溶液堆積法によって適用される。

[0100]

任意選択の層130の正孔輸送材料の例は、たとえば、(非特許文献2)にまとめられている。正孔輸送分子および正孔輸送ポリマーの両方を使用することができる。一般に使

用される正孔輸送分子としては、4,4′,4″-トリス(N,N-ジフェニル・アミノ) - トリフェニルアミン (T D A T A) ; 4 , 4 ' , 4 " - トリス (N - 3 - メチルフェ ニル - N - フェニル - アミノ) - トリフェニルアミン(MTDATA);N,N^ - ジフ ェニル - N , N ' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 , 4 ' - ジアミン(TPD); 1, 1 - ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキ サン (T A P C) ; N , N ' - ビス (4 - メチルフェニル) - N , N ' - ビス (4 - エ ン(ETPD); テトラキス‐(3‐メチルフェニル)‐N, N, N', N'-2,5‐ フェニレンジアミン(PDA); - フェニル - 4 - N , N - ジフェニルアミノスチレン (T P S) ; p - (ジエチルアミノ) - ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン (D E H);トリフェニルアミン(TPA);ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチ ジエチルアミノ)スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(P PRまたはDEASP);1,2-trans-ビス(9H-カルバゾール-9-イル) シクロブタン (D C Z B) ; N , N , N ' , N ' - テトラキス (4 - メチルフェニル) -(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TTB);N,N'-ビス(ナフタレ ン-1-イル)-N,N'-ビス-(フェニル)ベンジジン(-NPB);および銅フ タロシアニンなどのポルフィリン系化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではな い。一般に使用される正孔輸送ポリマーとしては、ポリビニルカルバゾール、(フェニル メチル)ポリシラン、ポリ(ジオキシチオフェン)、ポリアニリン、およびポリピロール が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ポリスチレンやポリカーボネート等 のポリマー中に上述のものなどの正孔輸送分子をドープすることによって正孔輸送ポリマ ーを得ることもできる。ある実施形態においては、正孔輸送材料は、架橋性のオリゴマー 材料またはポリマー材料を含む。正孔輸送層を形成した後、材料を放射線で処理すること で架橋させる。ある実施形態においては、放射線が熱放射である。

[0101]

正孔輸送層130は、あらゆる堆積技術によって適用することができる。一実施形態においては、正孔輸送層は、前述のような溶液堆積法によって適用される。一実施形態においては、正孔輸送層は連続溶液堆積法によって適用される。

[0102]

限定するものではないが、小分子有機蛍光化合物、蛍光性およびリン光性の金属錯体、 共役ポリマー、ならびにそれらの混合物などのあらゆる有機エレクトロルミネッセンス(「EL」)材料を光活性層140中に使用することができる。蛍光化合物の例としては、 ピレン、ペリレン、ルブレン、クマリン、それらの誘導体、およびそれらの混合物が挙げ られるが、これらに限定されるものではない。金属錯体の例としては、トリス(8-ヒド ロキシキノラト)アルミニウム(Alg3)などの金属キレート化オキシノイド化合物; ペトロフ(Petrov)らの、米国特許公報(特許文献4)、ならびに(特許文献5) および(特許文献6)に開示されるような、フェニルピリジン配位子、フェニルキノリン 配位子、またはフェニルピリミジン配位子を有するイリジウムの錯体などのシクロメタレ ート化イリジウムおよび白金エレクトロルミネッセンス化合物、ならびに、たとえば、(特許文献7)、(特許文献8)、および(特許文献9)に記載されているような有機金属 錯体、ならびにそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。電荷 輸 送 ホ ス ト 材 料 と 金 属 錯 体 と を 含 む エ レ ク ト ロ ル ミ ネ ッ セ ン ス 発 光 層 が 、 ト ン プ ソ ン (T hompson)らによる米国特許公報(特許文献10)、ならびにバローズ(Burr ows)およびトンプソン(Thompson)による(特許文献11)、および(特許 文献12)に記載されている。共役ポリマーの例としては、ポリ(フェニレンビニレン) 、ポリフルオレン、ポリ(スピロビフルオレン)、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレ ン)、それらのコポリマー、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定される

ものではない。 【 0 1 0 3 】

10

20

30

20

30

40

50

光活性層 1 4 0 はあらゆる堆積技術によって適用することができる。一実施形態においては、光活性層は、前述のような溶液堆積法によって適用される。一実施形態においては、光活性層は連続溶液堆積法によって適用される。

[0104]

任意選択の層150は、電子注入/輸送の促進の両方の機能を果たすことができ、層界面における消光反応を防止する閉じ込め層として機能することもできる。より具体的には、層150は、電子の移動を促進し、層140および160が直接接触している場合の消光反応の可能性を減少させることができる。任意選択の層150の材料の例としては、金属キレート化オキシノイド化合物(たとえば、A1a₃など);フェナントロリン系化合物(たとえば、2,9・ジメチル・4,7・ジフェニル・1,10・フェナントロリン(「DPA」)、4,7・ジフェニル・1,10・フェナントロリン(「DPA」)など、3・(4・ セーブチルフェニル)・1,3,4・オキサジアゾール(「PBD」など)、3・(4・ ビフェニリル)・5・(4・ ビフェニリル)・5・(4・ ビフェニリル)・1,3,4・オキサジアゾール(「PBD」など)、3・(4・ ビフェニリル)・1,3 など);他の類似の化合物;またはそれらのいずれかの1つまたは複数の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。あるいは、任意選択の層150は無機であってよく、BaO、LiF、Li。Oなどを含むことができる。

[0105]

カソード層160は、電子または負電荷キャリアの注入に特に有効な電極である。カソード層160は、第1の電気接触層(この場合、アノード層110)よりも低い仕事関数を有するあらゆる金属または非金属であってよい。一実施形態においては、用語「低い仕事関数」は、約4.4eV以下の仕事関数を有する材料を意味することを意図している。一実施形態においては、「高い仕事関数」は、少なくとも約4.4eVの仕事関数を有する材料を意味することを意図している。

[0106]

カソード層の材料は、第1族のアルカリ金属(たとえば、Li、Na、K、Rb、Cs)、第2族金属(たとえば、Mg、Ca、Baなど)、第12族金属、ランタニド(たとえば、Ce、Sm、Euなど)、およびアクチニド(たとえば、Th、Uなど)から選択することができる。アルミニウム、インジウム、イットリウム、およびそれらの組み合わせなどの材料を使用することもできる。カソード層160の材料の非限定的な具体例としては、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユウロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム、サマリウム、ならびにそれらの合金および組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0107]

通常、カソード層160は、化学蒸着法または物理蒸着法によって形成される。

[0108]

別の実施形態においては、有機電子デバイス中に追加層が存在することができる。

[0109]

デバイスがアノード側から始まって製造される場合、本明細書に記載の新規方法のRSA処理ステップは、アノード110の形成後、緩衝層120の形成後、正孔輸送層130の後、またはそれらのあらゆる組み合わせで行うことができる。デバイスがカソード側から始まって製造される場合、本明細書に記載の新規方法のRSA処理ステップは、カソード160の形成後、電子輸送層150の形成後、またはそれらのあらゆる組み合わせで行うことができる。

[0110]

種々の層はあらゆる好適な厚さを有することができる。無機アノード層 1 1 0 は通常約5 0 0 n m以下、たとえば約 1 0 ~ 2 0 0 n mであり;緩衝層 1 2 0 および正孔輸送層 1 3 0 はそれぞれ通常約 2 5 0 n m以下、たとえば約 5 0 ~ 2 0 0 n mであり;光活性層 1 4 0 は通常約 1 0 0 n m以下、たとえば約 5 0 ~ 8 0 n mであり;任意選択の層 1 5 0 は通常約 1 0 0 n m以下、たとえば約 2 0 ~ 8 0 n mであり;カソード層 1 6 0 は通常約

20

30

40

50

1 0 0 n m 以下、たとえば約 1 ~ 5 0 n m である。アノード層 1 1 0 またはカソード層 1 6 0 が少なくとも一部の光を透過する必要がある場合、そのような層の厚さは約 1 0 0 n mを超えないほうがよい。

【実施例】

[0111]

本明細書に記載される概念を以下の実施例でより詳細に説明するが、これらの実施例は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定するものではない。

[0112]

(実施例1)

実施例1では、第1の層の形成と同時に行われるRSA処理を示す。この第1の層は有機活性層である。

[0113]

コーティング1:材料A(東京都の住友化学(Sumitomo Chemical Col,Tokyo,Japan)の架橋性正孔輸送材料)の第1の有機活性層を、p-キシレンからガラススライド上にスピンコーティングした。

[0114]

コーティング 2 : 9 5 %の材料 A と、 R S A としての 5 %のフッ素化不飽和エステルモノマー(本願特許出願人のゾニル(Z o n y 1)(登録商標) 8 8 5 7 A)とを含有する溶液からガラススライド上にスピンコーティングして第 1 の有機活性層を作製した。

[0115]

両方のコーティングを、ホットプレート上および空気中130Cで乾燥させた。スピンコーティング条件は、乾燥後に同様の厚さのフィルムが得られるように調整した。コーティングした材料は、窒素雰囲気のコンベクションオーブン中200 で30分間熱硬化させた。8:92の比率でBD052およびBH140(日本国千葉県の出光興産社(Idemitsu Kosan Ltd.,Chiba,Japan))から作製したアニソール中の全固形分1.5%の発光インクを、マイクロファブ・プリンター(MicroFab printer)を使用して50 のステージ温度で各コーティング上に印刷した。印刷された液滴を乾燥後に測定することによって、これら2つの表面上のインクの拡散は、RSAを含有しないコーティング1上よりも7%少なかった。アニソールの接触角は、コーティング1上で約9度であり、ゾニル(Zony1)(登録商標)8857Aを含有するコーティング2の表面上で約15度であった。

[0116]

(実施例2)

実施例2では、第1の層の形成後のRSA処理を示す。この第1の層は有機活性層である。

[0117]

20

30

40

50

にある表面のエネルギーに悪影響を与えることなく適用および除去が可能であり、 硬化フィルムに対する差を容易に測定できることを示している。

[0118]

(実施例3)

実施例3では、第1の層の形成後のRSA処理を示す。この第1の層は有機活性層である。

[0119]

前述のように、ガラススライドに材料Aをコーティングし熱硬化させた。いくつかのスライド上には、材料A上に前述のRSA(ゾニル(Zonyl)(登録商標)TA-N)溶液を上塗りし、RSAを周囲条件で乾燥させた。ビーコNT3300インテフェロメトリック・プロフィルメーター(VEECO NT3300 inteferometric profilometer)を使用してこのRSAコーティングの厚さを測定すると約100オングストローム(A)であった。このRSAを空気中で化学線(365~405nm、2.7ジュール/cm²)に露光し、このガラススライドの半分は露光を防止するためにマスクした。露光後、未硬化のRSAは、トリフルオロトルエン中に3分間浸することによって洗い落とした。RSAが化学線に露光した領域上のアニソールの接触は40度であった。未露光領域の接触角は、実験誤差内で材料Aと同じであり、この可能は本露光のRSAが完全に可溶性であり、材料Aの表面からきれいに洗い流すことがの記さたまではないった。このことは、化学線に露光することによってRSA中にパターンが形成され、表面エネルギーの変化はRSAによるものであり、加工ステップによるものではないことを示している。

[0120]

(実施例4)

実施例 4 では、第 1 の層の形成後の R S A 処理を示す。この実施例では、発光インクの印刷中に実施される閉じ込めも示す。この実施例は図 3 ~ 6 に示される。

[0121]

約1100 の厚さのインジウム・スズ酸化物(ITO)のコーティングを有する図3 中に200で示されるガラス基体にフォトリソグラフィーによってパターンを形成して、 2 1 0 で示される幅約 9 0 ミクロンおよびライン間の間隔 1 0 ミクロンのITOのライン の配列を形成した。図4に示されるように、材料Aの層220を、これらのラインの配列 上にコーティングし窒素雰囲気のコンベクションオーブン中200 で30分間硬化させ た。 材料 A でコーティングされたITOラインを 2 1 1 で示している。図 5 に示されるよ うに、ヘキサフルオロプロポキシベンゼンからのスピンコーティングによって 1 つの基体 上の材料 A の上にゾニル(Z onyl)(登録商標) T A - N のコーティング 2 3 0 を適 用し、空気中で乾燥させた。ネガ型フォトマスクを使用して、このコーティングに主要な 発 光 が 3 6 5 ~ 4 0 4 n m の 範 囲 内 で あ る 光 源 か ら の 放 射 線 を 露 光 し 、 露 光 領 域 が 、 I T O ライン間の間隙とITO ラインの端部 2 ~ 3 ミクロンとに及ぶようにした。この露光は 約3.8J/cm²であった。板をトリフルオロトルエン中で洗浄して、未露光のRSA を除去した。図6は、現像後の部分を示しており、RSAで覆われた領域230と、IT O 上の材料 A で覆われた領域 2 1 1 と、およびガラス上の材料 A で覆われた領域 2 2 0 と を示している。BH119およびBH215(どちらも出光(Idemitsu))を8 : 9 2 の比率で含み、アニソール中の全固形分が 1 . 5 % である発光インクを、周囲条件 においてマイクロファブ・プリンター (MicroFab printer)を使用して ITOライン上に印刷した。液滴体積は約40~45ピコリットルであり、液滴間隔は0 . 0 8 m m であり、連続した印刷線が形成された。 R S A を有さないパネル上では、印刷 線は約200~300ミクロン広がり、すなわちインクは3つのITOラインにわたって 広がった。これより、実際の印刷プロセスにおいて許容できない色の混合が生じる。パタ ーン形成されたRSAを有するパネル上では、RSAで処理された領域内にインク全体が

閉じ込められ、高品質で印刷されたデバイスが得られる。

[0122]

(実施例5)

実施例5では、第1の層の形成後のRSA処理を示す。

[0123]

前述のように、材料 A のコーティングを作製し、熱硬化させた。次に、これらの上に、前述のようにゾニル(Z o n y 1)(登録商標) T A - N の R S A コーティングを上塗りした。この R S A コーティングに最大約 4 J / c m²でブランケット露光した。露光後にトリフルオロトルエン中でコーティングを洗浄し、アニソールを使用して接触角を測定した。アニソールの接触角は約 9 度(材料 A 表面)から 4 0 ~ 4 5 度まで変化した。露光を空気中で行っても不活性雰囲気中で行っても、有意差は見られなかった。

[0124]

(実施例6)

実施例6では、第1の層の形成後のRSA処理を示し、未露光領域の除去は昇華によって行った。

[0125]

前述のように、材料Aのコーティングを作製し、熱硬化させた。続いてこれらに、パーフルオロオクタン中の3%重量/体積溶液からスピンコーティングすることによってヘンエイコサフルオロドデシルアクリレートのRSAコーティングを上塗りした。一方のRSAコーティングには約1.5J/cm²のブランケットUV露光を行い、他方のコーティングにはUV露光を行わなかった。これら2つのコーティングを、ホットプレート上および空気中で195 で20分間焼き付けし、アニソールを使用して接触角を測定した。UV線に露光したRSAコーティング上のアニソールの接触角は約55度であった。これは、ロV線に露光していないRSAが、加熱によって除去できることを示している。あるパターンでRSAコーティングにUV線を露光し、続いて加熱すると、RSAは、接触角が約55度の露光領域中に残留し、未露光領域の接触角は約10度となる。

[0126]

概要または実施例において前述したすべての行為が必要なわけではなく、特定の行為の一部は不要である場合があり、1つまたは複数のさらに別の行為が、前述の行為に加えて実施される場合があることに留意されたい。さらに、行為が列挙されている順序は、必ずしもそれらが実施される順序ではない。

[0127]

以上の明細書において、特定の実施形態を参照しながら本発明の概念を説明した。しかし、当業者であれば、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲から逸脱せずに種々の変更および変形を行えることが理解できるであろう。したがって、本明細書および図面は、限定的な意味ではなく説明的なものであるとみなすべきであり、すべてのこのような変更は本発明の範囲内に含まれることを意図している。

[0128]

特定の実施形態に関して、利益と、その他の利点と、問題に対する解決法とを以上に記載してきた。しかし、これらの利益と、利点と、問題の解決法と、なんらかの利益、利点、または解決法を発生させたり、より顕著にしたりすることがあるあらゆる特徴とが、特許請求の範囲のいずれかまたはすべての重要、必要、または本質的な特徴として解釈されるものではない。

[0129]

別々の実施形態の状況において、明確にするために本明細書に記載されている特定の複数の特徴は、1つの実施形態の中で組み合わせても提供できることを理解されたい。逆に、簡潔にするため1つの実施形態の状況において説明した種々の特徴も、別々に提供したり、あらゆる副次的な組み合わせで提供したりすることができる。さらに、ある範囲において記載される値への言及は、その範囲内にあるすべての値を含んでいる。

【図面の簡単な説明】

50

10

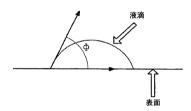
20

30

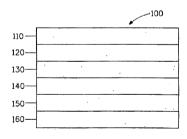
[0130]

- 【図1】接触角を示す図である。
- 【図2】有機電子デバイスの図である。
- 【図3】アノードラインを有する基体の図である。
- 【図4】緩衝材料をコーティングした図3の基体の図である。
- 【図5】反応性界面活性組成物でさらにコーティングされた図4の基体の図である。
- 【図6】露光および現像を行った後の図5の基体の図である。

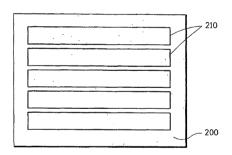
【図1】



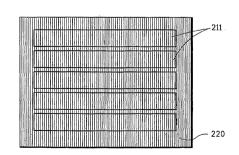
【図2】



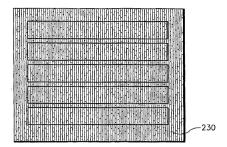
【図3】



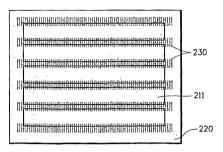
【図4】



【図5】



【図6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPOR	T International application No.				
INI BRIATIONAL OBJECT REFOR	PCT/US07/08830				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01L 51/00(2006.01),H01L35/24	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
USPC: 257/40;438/22;257/E51.02 According to International Patent Classification (IPC) or to both nati	ional classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by U.S.: 257/40;438/22;257/E51.02	y classification symbols)				
Documentation searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name Please See Continuation Sheet	of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category * Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages Relevant to claim No.				
X US20050051770A (ANDO et al.) 10 March 2005 (10					
0014; page 3, paragraph 0015 and 0017; page 5, paragraph	graph 0045. 3-4,10				
Y US20050003203A (Brown) 06 January 2005 (06.01.2005), page 2, paragraph 0010-0011; page 3, paragraph 0030; page 4, paragraph 0031-0032; page 10, paragraph 0089.					
Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex. "T" leter document published after the international filing date or priority				
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be				
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to	considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone				
establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art				
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means being obvious to a person skilled in the art "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search 20 November 2007 (20.11.2007)	Date of mailing of the international search report				
Name and mailing address of the ISA/US	Authorized officer				
Mail Stop PCT, Atln: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450	Shanon Foley Talumhana No. 571 373 1600				
P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201	Telephone No. 571-272-1600				
orm PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)					

•	International application No.
INTERNATIONAL SEARCH REPORT	PCT/US 07/0883 0
	-
	·
	•
•	
•	
	:
•	
Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:	
EAST(USpat, USPGpub); STNeasy(general science) search terms:surfence energy, hydrophobic, liquid-repel\$, fluorinated, fluorine-st	ubstituted: fluoride.
	•
	•

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ダニエル ディー.ルクルークス

アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン ウエストクリフ ロード 730

(72)発明者 エリック エム.スミス

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン スプリングハウス レーン 359

(72)発明者 ゲーリー エー.ヨハンセン

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ケンウィック ロード 6

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC45 GG06 GG24

4F100 AK01B AK17A AK17C AROOD BA04 BA07 BA10C BA10D CA18A CA18C

EH46 EJ05A EJ05C EJ08A EJ08C EJ30A EJ30C EJ42A EJ42C EJ86

GB41 HB00A HB00C JB14A JB14C JD01D JD06A JD06C