



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0078973  
(43) 공개일자 2016년07월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 51/00* (2006.01) *C09D 11/30* (2014.01)  
*C09D 11/36* (2014.01) *C09D 11/52* (2014.01)  
*C09D 181/02* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01L 51/0005* (2013.01)  
*C09D 11/30* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7011210
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월04일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년04월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/073175
- (87) 국제공개번호 WO 2015/065499  
국제공개일자 2015년05월07일
- (30) 우선권주장  
61/898,343 2013년10월31일 미국(US)

- (71) 출원인  
카티바, 인크.  
미국 94560 뉴욕, 7015 게이트웨이 보울레바르드
- (72) 발명자  
트레깁, 인나  
미국, 캘리포니아 94025, 멘로 파크, 오브라이언  
드라이브 1430, 스위트 에이  
자인, 라즈스판  
미국, 캘리포니아 94025, 멘로 파크, 오브라이언  
드라이브 1430, 스위트 에이  
찬, 마이클  
미국, 캘리포니아 94025, 멘로 파크, 오브라이언  
드라이브 1430, 스위트 에이
- (74) 대리인  
강명구

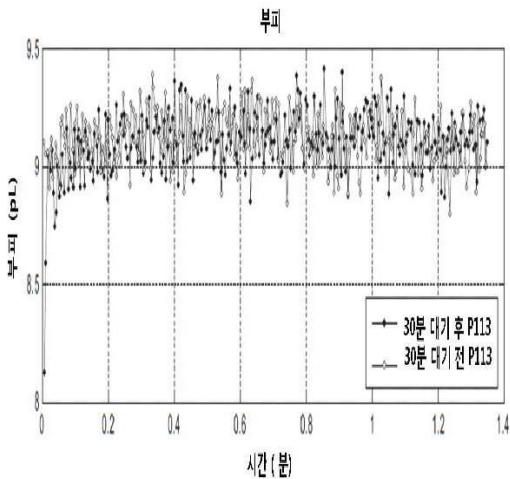
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **잉크젯 인쇄를 위한 폴리티오펜-포함 잉크 조성물**

### (57) 요 약

유기 발광 다이오드 (OLED)의 정공 주입층 (HIL)을 잉크젯 인쇄하기 위해 배합된 폴리티오펜 및 메치콘을 포함하는 잉크 조성물이 제공된다. 또한 상기 잉크 조성물을 사용하여 HIL을 잉크젯 인쇄하는 방법이 제공된다.

### 대 표 도



(52) CPC특허분류

*C09D 11/36* (2013.01)

*C09D 11/52* (2013.01)

*C09D 181/02* (2013.01)

*H01L 51/0007* (2013.01)

*H01L 51/0036* (2013.01)

*H01L 51/5088* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 유기 발광 다이오드를 위한 정공 주입층 형성 방법:

유기 발광 다이오드의 픽셀 셀 내의 전극층 상에 잉크 조성물의 액체를 잉크젯 인쇄하는 단계, 상기 픽셀 셀은 픽셀 뱅크에 의해 정의되고, 상기 잉크 조성물은 다음을 포함함:

전기적으로 전도성인 폴리티오펜;

물;

적어도 하나의 유기 용매; 및

메치콘, 여기서 메치콘은 픽셀 셀 내의 액체의 접촉 라인 고정을 제공하는 양으로 존재함; 및

잉크 조성물의 휘발성 성분을 증발시키는 단계, 이로 인해 정공 주입층이 형성됨.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 전기적으로 전도성인 폴리티오펜은 PEDOT인 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, PEDOT은 적어도 50 wt.%의 양으로 존재하는 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 전극층은 투명한 전기적으로 전도성인 물질을 포함하는 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 투명한 전기적으로 전도성인 물질은 산화 인듐 주석이고 메치콘은 약 0.03 wt.% 내지 약 0.12 wt.% 양으로 존재하는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 유기 용매는 25 °에서 55 dyne/cm 이하의 표면 장력 및 15 cPs 이하의 점도를 가지는 비양자성 용매인 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 적어도 하나의 유기 용매는 대기압에서 240 °C 이상의 끓는점을 가지는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 적어도 하나의 유기 용매는 설포란인 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 설포란은 잉크 조성물 내의 주된 유기 용매인 방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서, 설포란은 적어도 5 wt.%의 양으로 존재하는 방법.

#### 청구항 11

제3항에 있어서, 전극층은 산화 인듐 주석을 포함하고, 메치콘은 약 0.05 wt.% 내지 약 0.1 wt.% 양으로 존재하

고, 적어도 하나의 유기 용매는 설포란이고, 이는 약 5 내지 약 12 wt.% 범위 내의 양으로 존재하는 방법.

### 청구항 12

제8항에 있어서, 잉크 조성물은 설포란보다 낮은 표면 장력 및 낮은 끓는점을 가지는 제2 유기 용매를 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 13

제12항에 있어서, 제2 유기 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르인 방법.

### 청구항 14

제1항에 있어서, 잉크 배합물은 25 °C에서 47 dyne/cm 이하의 표면 장력, 25 °C에서 15 cPs 이하의 점도 및 25 °C에서 적어도 20 분의 대기 시간을 가지는 방법.

### 청구항 15

다음을 포함하는 잉크 조성물:

PEDOT;

물;

25 °C에서 55 dyne/cm 이하의 표면 장력, 25 °C에서 15 cPs 이하의 점도, 및 적어도 200 °C의 끓는점을 가지는 적어도 하나의 유기 용매; 및

메치콘.

### 청구항 16

제15항에 있어서, 적어도 하나의 유기 용매는 설포란인 잉크 조성물.

### 청구항 17

제16항에 있어서, 설포란보다 낮은 표면 장력 및 낮은 끓는점을 가지는 제2 유기 용매를 추가로 포함하는 잉크 조성물.

### 청구항 18

제17항에 있어서, 제2 유기 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르인 잉크 조성물.

### 청구항 19

다음을 포함하는 잉크 조성물:

약 50 내지 약 70 wt.% PEDOT;

약 3 wt.% 내지 약 10 wt.% 설포란; 및

약 0.3 내지 0.12 wt.% 메치콘.

## 발명의 설명

### 기술 분야

#### [0001] 관련 출원의 상호-참조

본 출원은 2013년 10월 31일자, 발명의 명칭이 잉크젯 인쇄를 위한 폴리티오펜-포함 잉크 조성물인 미국 가출원 번호 제61/898343호의 우선권을 주장하며, 상기 문헌의 전체는 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다. 본 출원은 2012년 9월 14일자, 발명의 명칭이 기판 인쇄를 위한 필름-형성 배합물인, 미국 특허 출원 제13/618,157호의 일부계속출원이며, 상기 출원은 2011년 9월 16일자 미국 가출원번호 제 61/535,413호의 우선권을 주장하며, 상기 문헌의 전체 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.

## 배경 기술

[0003]

유기 발광 다이오드(OLED) 내의 잉크젯 인쇄층을 위한 잉크 조성물이 제안되었다. 그러나, 잉크 조성물의 부적절한 침윤성에 관련된 문제들은 인쇄 가능한 잉크의 개발을 저지하며, 이는 부적절한 침윤이 비-균일한 필름 형성을 야기해, 인쇄된 필름을 도입하는 유기 발광 다이오드 팩셀로부터 비균일한 발광을 야기하기 때문이다. OLED 적용을 위한 잉크젯 인쇄 가능한 조성물의 개발을 방해하는 또 다른 어려움은 분사 가능한 잉크 배합물을 유지하면서 고농도의 활성 고분자를 잉크로 도입함이 불가능한 것이다.

## 발명의 내용

[0004]

OLED의 정공 주입층 (HIL)을 잉크젯 인쇄하기 위해 배합된 폴리티오펜을 포함하는 잉크 조성물이 제공된다. 잉크 조성물의 일부 구체예는 고정화(pinning agent)로서 메치콘(methicone)의 포함을 특징으로 한다. 다른 구체예는 잉크 내에 고농도의 폴리티오펜의 도입을 가능하게 하는 비양자성 용매의 포함을 특징으로 한다. 잉크 조성물을 사용하여 HIL을 잉크젯 인쇄하는 방법이 또한 제공된다.

[0005]

유기 발광 다이오드를 위한 HIL를 형성하는 방법의 하나의 구체예는 다음의 단계를 포함한다: 유기 발광 다이오드의 팩셀 셀 내의 전극층 상에 잉크 조성물의 액적(즉, 적어도 하나의 액적)을 잉크젯 인쇄하는 단계, 상기 팩셀 셀은 팩셀 뱅크에 의해 정의됨; 및 잉크 조성물의 휘발성 성분을 증발시키는 단계, 이로 인해 정공 주입층이 형성됨. 상기 방법에 사용될 수 있는 잉크 조성물의 구체예는 다음을 포함한다: 전기적으로 전도성인 폴리티오펜; 물; 적어도 하나의 유기 용매; 및 메치콘, 여기서 메치콘은 팩셀 셀 내에 액적의 접촉 라인 고정을 제공하는 양으로 존재함.

[0006]

잉크 조성물의 일부 구체예는 다음을 포함한다: 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜); 물; 25 °C에서 55 dyne/cm 이하의 표면 장력, 25 °C에서 15 cPs 이하의 점도, 및 적어도 200 °C의 끓는점을 가지는 적어도 하나의 유기 용매; 및 메치콘. 적어도 하나의 유기 용매는 예를 들어, 설포란(sulfolane)일 수 있다.

[0007]

발명의 다른 주된 특징 및 장점은 다음의 도면, 상세한 설명 및 첨부된 특허 청구 범위로부터 당업자에게 명백해질 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0008]

본 발명의 예시적인 구체예가 이후 첨부하는 도면과 함께 기술될 것이며, 여기서 동일한 숫자는 동일한 요소를 지시한다.

도 1은 OLED 잉크젯 인쇄 시스템을 예시하는 블록 다이아그램이다.

도 2는 도 1에 나타난 인쇄 시스템을 수용할 수 있는 기체 인클로저 시스템의 개략도이다.

도 3은 각각의 팩셀 셀이 팩셀 뱅크에 의해 정의된, 팩셀 셀의 매트릭스 내에 정렬된 복수의 OLED을 포함하는 평면 패널 디스플레이의 개략도이다.

도 4A는 OLED 팩셀 셀 내에 고정된 0.08 wt.% 메치콘을 포함하는 잉크 조성물의 현미경 사진 이미지이다.

도 4B는 도 4A의 현미경 사진의 흑백선 도면이다.

도 5A는 OLED 팩셀 셀에 넘친 메치콘이 없는 잉크 조성물의 현미경 사진 이미지이다.

도 5B는 도 5A의 현미경 사진의 흑백선 도면이다.

도 6A는 OLED 팩셀 셀을 디웨팅한 메치콘이 없는 잉크 조성물의 현미경 사진 이미지이다.

도 6B는 도 6A의 현미경 사진의 흑백선 도면이다.

도 7A는 고정화제로서 메치콘을 포함하는 잉크 조성물로써 인쇄된 HIL을 가지는 OLED 팩셀로부터 방출되는 발광의 현미경 사진이다.

도 7B는 도 7A의 현미경 사진의 흑백선 도면이다.

도 8A는 고정화제로서 메치콘 및 유기 용매로서 설포란을 포함하는 포함하는 잉크 조성물로써 인쇄된 HIL을 가지는 OLED 팩셀로부터 방출되는 발광의 현미경 사진이다.

도 8B는 도 8A의 현미경 사진의 흑백선 도면이다.

도 9A는 고정화제로서 메치콘 및 유기 용매로서 1,3-프로판디올을 포함하는 포함하는 잉크 조성물로써 인쇄된 HIL을 가지는 OLED 픽셀로부터 방출되는 발광의 현미경 사진이다

도 9B는 도 9A의 현미경 사진의 흑백선 도면이다.

도 10은 실시예 2에 기재된 바와 같이, 잉크젯 인쇄 노즐의 30 분 대기 이전 및 이후 잉크 조성물에 대하여 시간에 따른 드롭 부피의 그래프이다.

도 11은 실시예 2에 기재된 바와 같이, 잉크젯 인쇄 노즐의 30 분 대기 이전 및 이후 잉크 조성물에 대하여 시간에 따른 드롭 속도의 그래프이다.

도 12는 실시예 2에 기재된 바와 같이, 잉크젯 인쇄 노즐의 30 분 대기 이전 및 이후 잉크 조성물에 대하여 시간에 따른 드롭 각도의 그래프이다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0009]

OLED의 HIL를 잉크젯 인쇄하기 위해 배합된 폴리티오펜을 포함하는 잉크 조성물이 제공된다. 잉크 조성물을 사용하여 HIL을 잉크젯 인쇄하는 방법이 또한 제공된다.

[0010]

잉크 조성물은 고농도의 전기적으로 전도성인 폴리티오펜, 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT)인 것을 특징으로 하지만, OLED 픽셀 셀과 같은 픽셀화된 기판 상에 잉크젯 인쇄에 매우 적합하도록 만드는 침윤, 분사(jetting) 및 대기 시간 특성을 제공한다. 게다가, 잉크 조성물은 매우 균일한 두께 및 균질한 조성물을 가지는 인쇄된 HIL을 제공한다. 그 결과, 인쇄된 HIL는 OLED에 대하여 이들이 도입된 곳으로의 매우 균일한 발광 프로파일에 기여한다. 잉크 조성물에 의해 제공된 향상된 인쇄성은, 적당한 농도에서, 메치콘이 픽셀 셀 내에 잉크 조성물의 액적에 대한 접촉 라인 고정화제로서 역할을 할 수 있음을 실현하는 것에 적어도 부분적으로 기인 할 수 있다. 접촉 라인 고정을 제공함으로써, 메치콘은 픽셀 셀 내로 침착된 잉크 조성물의 액적의 풋프린트 (footprint)가 건조 공정 동안 초기 형태로부터 변하지 않은 채 유지함을 보장한다.

[0011]

잉크 조성물의 기본적인 구체에는 전기적으로 전도성인 폴리티오펜, 메치콘, 적어도 하나의 유기 용매 및 물을 포함하는 수용액이다. 잉크 조성물 중 하나를 사용해 OLED를 위한 HIL를 형성하는 방법의 기본적인 구체에는 유기 발광 다이오드 어레이의 픽셀 셀 내의 전기적으로 전도성인 물질 (즉, 애노드)의 층 상에 잉크 조성물의 액적을 침착시키는 단계 및 잉크 조성물의 휘발성 성분을 증발시켜, 고체 HIL를 남기는 단계를 포함한다. 휘발성 성분(예로서, 물 및 유기 용매)을 증발시키는 단계는 인쇄된 잉크 조성물을 감소된 압력으로 처리, 즉, 진공에 노출시키거나, 인쇄된 잉크 조성물을 고온에 노출시키거나, 또는 상기 두 가지의 조합으로 촉진될 수 있다.

[0012]

메치콘은 실록산으로부터 중합된 실리콘 오일이다. 또한 메틸 하이드로겐 실록산 또는 메틸 실록산으로 지칭된다. 메치콘은 상업적으로 입수 가능하고 Botanigenics(Northridge, CA)에 의해 상품명 Botanisil® 하에 판매 되는 계면활성제다. 이들은 Botanisil® AD-13, AM-14, ATC-21, BPD-100, CD-80, CD-90, CE-35, CM-12, CM-13, CM-70, CP-33, CPM-10, CS-50, CTS-45, DM-60M, DM-85, DM-90, DM-91, DM-92, DM-93, DM-94, DM-95, DM-96, DM-97, DTS-13, DTS-35, GB-19, GB-20, GB-23, GB-25, GB-35, L-23, ME-10, ME-12, PSS-150, PT-100, S-18, S-19, S-20, TSA-16, 및 TSS-1을 포함한다. 메치콘은 또한 상품명 SilSense® 하에 Lubrizol Corporation (Wickliffe, Ohio)로부터 입수 가능하다. 이들은 SilSense® Copolyol-1 실리콘 (PEG-33 (및) PEG-8 디메치콘 (및) PEG 14), SilSense® DW-18 실리콘 (디메치콘 PEG-7 이소스테아레이트), SilSense® SW-12 실리콘 (디메 치콘 PEG-7 코코에이트), SilSense® IWS (디메치콘을 에스테르 디메치콘을 스테아레이트), SilSense® A-21 실리콘 (PEG-7 아모디메치콘), SilSense® PE-100 실리콘 (디메치콘 PEG-8 포스페이트), 및 Ultrabee™ WD 실리콘 (디메치콘 PEG-8 비왁스)을 포함한다.

[0013]

본 잉크 조성물에서, 메치콘의 양은 신중하게 제어되어, 메치콘이 접촉 라인 고정화제로서 역할을 한다. 이것은 때때로 픽셀 셀의 다른 일부에서의 넘침(over-spill)에 의해 이루어지는, 픽셀 셀의 뱅크의 일부로부터 고정된 잉크 조성물 액적이 움직이는 것(디웨팅(dewetting))을 방지하기 때문에 중요하다. 또한 더욱 완전한 침윤과 함께 발생하듯이, 잉크 조성물이 픽셀 셀의 측면에 쌓이거나, 뒤에 퍼지는 것을 방지한다.

[0014]

잉크 조성물은 다양한 OLED 전극 물질 상에 HIL을 형성하도록 사용될 수 있다. 가장 일반적으로, 전극 기판은 투명 전기적으로 전도성인 물질, 예컨대 투명 전도성 산화물(TCO) 또는 실리콘을 포함할 것이다. 잉크 조성물 내의 메치콘에 대한 적당한 농도 범위는 밑에 깔린 기판의 성질에 의존할 것이다. 그러나, 주어진 기판에 대하

여, 메치콘이 접촉 라인 고정을 제공하는 농도 범위는 드롭 캐스팅 공정(drop casting process)을 통해 표면에 도포된 상이한 메치콘 농도를 가지는 잉크 액적의 침윤 거동을 관찰함으로써 결정될 수 있다. 예시로서, 본 잉크 조성물의 일부 구체예는 잉크 조성물의 전체 중량에 기초하여 0.15 중량 퍼센트(wt.%) 이하의 양, 0.12 wt.% 이하 또는 0.1 wt.% 이하의 양으로 메치콘을 포함한다. 이것은 잉크 조성물의 전체 중량에 기초하여, 메치콘이 0.02 내지 0.15 wt.%의 범위 내의 양으로 존재하는 잉크 조성물의 구체예를 포함하고, 메치콘이 0.03 내지 0.12 wt.% 범위 내의 양으로 존재하는 구체예를 추가로 포함하고, 메치콘이 0.05 내지 0.1 wt.% 범위 내의 양으로 존재하는 또 다른 구체예를 포함한다. 그러한 범위는 HIL 잉크 조성물이 OLED 장치에 사용되는 공지된 애노드 물질 상에 인쇄되는 경우 적합하다. 예를 들어, 빛이 애노드를 통해 방출되는(배면 발광(bottom emitting)이라 불림) OLED 장치인 경우, 투명한 또는 반투명한 애노드 물질이 사용된다. 투명한 또는 반투명한 애노드 물질은 산화 인듐, 산화 아연, 산화 인듐 주석(ITO), 및 산화 인듐 아연(IZO) 등을 포함할 수 있다. 캐소드를 통해 빛이 방출되는(전면 발광(top emitting)이라 불림) OLED 장치인 경우, 반사층이 투명한 애노드 아래에 형성된다. 반사층 물질은 은(Ag), 은-팔라듐-구리(APC), 은-루비듐-금(ARA), 몰리브덴-크롬(MoCr) 등을 포함한다.

[0015]

수성 잉크 조성물은 하나 이상의 전기적으로 전도성인 폴리티오펜을 추가로 포함한다. 예를 들어, PEDOT 및 PEDOT과 폴리(스티렌설포네이트) (PEDOT:PSS)의 혼합물이 잉크 조성물 내에 포함될 수 있다. 특히, 아래에서 더 상세히 논의되는 바와 같이, 적당한 용매와의 조합으로, 폴리티오펜은 매우 고농도에서 잉크 조성물 내에 포함될 수 있다. 예를 들어, 잉크 조성물의 일부 구체예는 잉크 조성물의 전체 중량에 기초하여 적어도 30 wt.% 폴리티오펜, 적어도 40 wt.% 폴리티오펜, 적어도 50 wt.% 폴리티오펜, 적어도 55 wt.% 폴리티오펜, 또는 적어도 60 wt.% 폴리티오펜을 포함한다. 그러한 구체예에서, 폴리티오펜은 PEDOT일 수 있다.

[0016]

수성 잉크 조성물은 적어도 하나의 유기 용매를 포함한다. 예를 들어, 조성물은 조성물의 표면 장력 및/또는 점도를 감소시키는 용매, 인쇄된 잉크 조성물의 대기 시간을 증가시키는 용매, 또는 이러한 유형의 용매의 조합을 포함할 수 있다. 적어도 하나의 유기 용매는 인쇄된 잉크 조성물의 대기 시간을 증가시키는 비교적 높은 끓는점을 가지는 용매일 수 있다. 이것은 인쇄하는 동안 잉크 조성물이 인쇄 노즐 상에서 건조하거나 인쇄 노즐을 막는 것을 방지하도록 돋기 때문에 유리하다. 그러한 용매는 바람직하게 적어도 200 °C의 끓는점을 가진다. 더욱 바람직하게는 적어도 230 °C, 적어도 250 °C 또는 심지어 적어도 280 °C의 끓는점을 가진다. 디올 및 글리콜, 예컨대 프로판디올, 펜탄디올, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜이 대기 시간을 증가시키도록 사용될 수 있는 유기 용매의 예시이다. 그러나 불행하게도, 디올 및 글리콜은 이들을 포함하는 잉크 조성물의 분사성(jettability)를 저하시킬 수 있는 비교적 높은 점도 및 표면 장력을 가지는 경향이 있다. 그러므로, 본 잉크 조성물의 일부 구체예는 디올 및 글리콜 용매를 가지지 않는다. 이러한 구체예에서, 적어도 240 °C의 끓는점, 15 cPs 이하의 점도 및 55 dyne/cm 이하의 표면 장력을 가지는 비양자성 용매가 디올 또는 글리콜 대신 사용될 수 있다. 이것은 12 cPs 이하의 점도를 가지는 비양자성 용매를 포함하며, 10 cPs 이하의 점도를 가지는 것들을 추가로 포함한다. 본 개시의 목적을 위해, 언급된 끓는점은 대기압에서의 끓는점을 지칭한다. 언급된 점도 및 표면 장력은 인쇄 온도에서의 점도 및 표면 장력을 지칭한다. 예를 들어, 실온에서 인쇄가 일어날 경우, 점도 및 표면 장력은 약 25 °C에서의 점도 및 표면 장력이다.

[0017]

설포란, 2,3,4,5-테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드는 테트라메틸렌 설폰이라 또한 공지되고, 분사성의 손실 없이 우수한 대기 시간을 제공하는 비교적 높은 끓는점, 비교적 더 낮은 점도의 비양자성 용매의 예시이다. 게다가, 유기 용매로서 설포란을 포함하는 잉크 조성물은 우수한 분사성을 유지하면서 고농도의 용매 및 폴리티오펜 모두를 포함할 수 있다. 예를 들어, 잉크 조성물은 설포란을 적어도 5 wt.%, 적어도 10 wt.% 또는 적어도 12 wt.%의 양으로 포함할 수 있다. 잉크 조성물 내의 설포란에 대한 적절한 농도 범위는 약 3 wt.% 내지 약 15 wt.% 범위를 포함한다. 이러한 설포란 농도에서, 잉크 조성물은 고농도의 PEDOT (예로서, 35 내지 70 wt.%)을 포함할 수 있다. 일부 잉크 조성물에서는, 설포란이 대부분의 용매이며, 즉, 잉크 조성물의 전체 유기 용매 함량의 50 wt.%를 초과를 차지한다. 다른 적절한 용매는 프로필렌 카보네이트 및 디메틸프로필렌 우레아로 또한 공지된 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미디논을 포함한다.

[0018]

잉크 조성물은 조성물의 분사성을 향상시키기 위해 표면 장력 감소제로서 역할을 하는 공용매를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 디올, 글리콜, 설포란 또는 다른 높은 끓는점 용매를 포함하는 잉크 조성물은 이러한 용매 보다 보다 낮은 표면 장력 및 전형적으로, 보다 낮은 끓는점을 가지는 추가의 용매를 포함할 수 있다. 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 또는 다른 유사한 에테르가 이러한 목적을 위해 사용될 수 있다.

[0019]

일반적으로, 잉크젯 인쇄 적용에 유용한 잉크 조성물을 위해서, 잉크 조성물의 표면 장력, 점도, 대기 시간 및 침윤성을 노즐 인쇄에 사용되는 온도 (예로서, 실온; ~ 25 °C)에서 노즐의 건조 또는 막힘없이 잉크젯 인쇄 노즐을 통해 조성물이 분배될 수 있도록 맞추어져야 한다. 이에 따라, 최적의 특성은 노즐 규모, 인쇄 속도 및 인

쇄 온도와 같은 요인에 의존하여 달라질 것이다. 일반적으로, 허용 가능한 점도는 약 1 내지 약 20 cPs 범위의 것을 포함할 것이고 허용 가능한 표면 장력은 약 50 dynes/cm 이하의 것을 포함할 것이다. 노즐 막힘을 없애거나 최소화하기 위해서, 20 분 이상의 대기 시간(예로서, 30 분 이상) (실온에서 및 진공 없이)가 바람직하고, 여기서 대기 시간은 성능의 현저한 감소, 예를 들어 이미지 품질에 두드러지게 영향을 미치는 낙하 속도의 감소가 있기 전 노즐이 노출되어 방치될 수 있는 시간을 지칭한다.

[0020] 잉크 조성물 인쇄에 적절한 잉크젯 프린터는 상업적으로 입수 가능하고 드롭-온-디멘드(drop-on-demand) 프린트 헤드를 포함하며, 예를 들어, Fuji필름 Dimatix (Lebanon, N.H.), Trident International (Brookfield, Conn.), Epson (Torrance, Calif.), Hitachi Data Systems Corporation (Santa Clara, Calif.), Xaar PLC (Cambridge, United Kingdom), 및 Idanit Technologies, Limited (Rishon Le Zion, Isreal) 및 Ricoh Printing Systems America, Inc. (Simi Valley, CA)로부터 입수 가능하다. 예를 들어, Dimatix Materials Printer DMP-3000이 사용될 수 있다.

[0021] 도 1의 블록 다이아그램에 나타난 바와 같이, OLED 잉크젯 인쇄 시스템(100)의 다양한 구체예는 기판 상의 특정 위치에 잉크 드롭의 신뢰성 있는 배치를 가능하게 하는 여러 장치, 장비 및 시스템 등으로 구성될 수 있다. 시스템 및 방법의 다양한 구체예에 따르면, 인쇄 시스템은 예를 들어, 다음들로 제한하는 것은 아니지만, 기판 수송 시스템(110), 기판 지지 장비(120), 모션 시스템(130), 프린트헤드 조립체(140), 잉크 전달 시스템(150), 및 제어 시스템(160)을 포함할 수 있다.

[0022] OLED 기판은 기판 수송 시스템(110)을 사용하여 삽입되어 인쇄 시스템(100)으로부터 제거될 수 있다. 인쇄 시스템(100)의 다양한 구체예에 의존하여, 기판 수송 시스템(110)은 기계적 컨베이어, 그리퍼 조립체(gripper assembly)를 가지는 기판 부양 테이블, 엔드 이펙터(end effector)를 가지는 로봇, 및 이의 조합일 수 있다. 또한, 인쇄 공정 동안, 기판은 지지 장비(120)에 의해 지지될 수 있고, 이는 예를 들어, 다음들로 제한하는 것은 아니지만, 척(chuck) 또는 부양 테이블일 수 있다. 인쇄가 프린트헤드와 기판 사이에 상대적인 모션을 필요로 함에 따라, 인쇄 시스템(100)의 다양한 구체예는 모션 시스템(130)을 가질 수 있고, 이는 예를 들어, 다음들로 제한하는 것은 아니지만, 지지대(gantry) 또는 분할된 축 XYZ 시스템일 수 있다.

[0023] 프린트헤드 조립체(140)는 모션 시스템(130)에 장착될 수 있는 적어도 하나의 프린트헤드 장치를 포함할 수 있다. 프린트헤드 조립체(140) 내에 포함된 적어도 하나의 프린트헤드 장치는 적어도 하나의 오리피스를 통해 잉크 조성물의 드롭을 제어된 비율, 속도, 및 크기로 토출할 수 있는 적어도 하나의 잉크젯 프린트헤드를 가질 수 있다. 본 교시를 따르는 인쇄 시스템(100)의 다양한 구체예는 약 1 내지 약 60개의 프린트헤드 장치를 가질 수 있다. 또한, 프린트헤드 장치의 다양한 구체예는 각각의 프린트헤드 장치 내에 약 1 내지 약 30개의 잉크젯 프린트헤드를 가질 수 있고, 각각의 잉크젯 프린트헤드는 약 16 내지 약 2048개의 노즐을 가질 수 있다. 프린트헤드 조립체(140)의 다양한 구체예에 따르면, 각각의 잉크젯 프린트헤드의 각각의 노즐은 약 0.1pL 내지 약 200pL의 드롭 부피를 방출할 수 있다. 적어도 하나의 잉크젯 프린트헤드를 가지는 프린트헤드 조립체(140)는 잉크 조성물 전달 시스템(150)과 유체 연통(fluid communication)일 수 있고, 이는 프린트헤드 조립체(140)의 하나 이상의 잉크젯 프린트헤드에 잉크 조성물을 공급할 수 있다.

[0024] 모션 시스템(130)의 다양한 구체예에 대하여, 인쇄 공정 동안, 프린트헤드 조립체(140)가 고정된 기판 (지지대 형식) 위를 움직일 수 있거나, 분할된 축 구성의 경우에는 프린트헤드 조립체(140) 및 기판 모두가 움직일 수 있다. 분할된 축 구성의 다양한 구체예에 대해, Z 축 제어는 기판에 대해 프린트헤드 조립체(140)를 움직임으로써 제공될 수 있다. 모션 시스템의 또 다른 구체예에서는, 프린트헤드 조립체(140)가 고정될 수 있고, 프린트헤드 조립체(140)에 대해 기판이 X 및 Y 축으로 움직일 수 있고, Z 축 모션은 프린트헤드 조립체(140)의 Z-축 움직임 또는 기판의 Z-축 움직임으로 제공된다. 인쇄 공정 동안, 프린트헤드 조립체(140)가 기판에 대해 움직임에 따라, 잉크 조성물의 드롭이 정확한 시간에 기판 상에 원하는 위치에 토출된다.

[0025] 인쇄 시스템(100)의 다양한 구체예에 대해, 제어 시스템(160)은 인쇄 공정의 기능을 제어하도록 사용될 수 있다. 제어 시스템(160)의 다양한 구체예는 사용자 인터페이스를 통해 최종 사용자에게 접근 가능할 수 있다. 제어 시스템(180)은 기판 수송 시스템(110), 기판 지지 장비(120), 모션 시스템(130), 프린트헤드 조립체(140), 및 잉크 조성물 전달 시스템(150)로 및 이로부터 데이터를 제어하고 송신, 및 수신하도록 사용될 수 있다. 제어 시스템(160)은 컴퓨터 시스템, 마이크로컨트롤러, 응용 주문형 집적 회로(ASIC), 필드 프로그래머블 게이트 어레이(FPGA), 제어 및 데이터 및 데이터 정보를 송신 및 수신할 수 있고, 명령을 실행시킬 수 있는 전자 회로, 및 이의 조합일 수 있다. 제어 시스템(160)은 예를 들어, 성분들 사이에 통신을 제공하는 목적을 위해 기판 수송 시스템(110), 기판 지지 장비(120), 모션 시스템(130), 프린트헤드 조립체(140), 및 잉크 조성물 전달 시스

템(150)사이에 분포된 하나의 전자 회로 또는 다중 전자 회로를 포함할 수 있다.

[0026] 또한, 인쇄 시스템(100)의 제어 시스템(160)의 다양한 구체에는 데이터 처리를 제공하고, 준비 기능을 표시 및 보고할 수 있다. 그러한 모든 기기 제어 기능이 로컬로 인쇄 시스템(100) 전용일 수 있거나, 제어 시스템(160)이 제어, 분석, 및 보고 기능의 일부 또는 전체의 원격 제어를 제공할 수 있다. 마지막으로, 인쇄 장비(100)의 다양한 구체에는 도 2의 인클로저(200)에 수용될 수 있다.

[0027] 도 2는 다양한 구체예에 따라 도 1의 인쇄 시스템(100)을 수용할 수 있는 기체 인클로저 시스템(200)의 개략도이다. 기체 인클로저 시스템(200)의 다양한 구체에는 본 교시를 따르는 기체 인클로저 조립체(250), 기체 인클로저 조립체(250)와 유체 연통인 기체 정화 루프(230), 및 적어도 하나의 열 조절 시스템(240)을 포함할 수 있다. 또한, 기체 인클로저 시스템의 다양한 구체에는 가압된 비활성 기체 재순환 시스템(260)을 포함할 수 있으며, 이는 OLED 인쇄 시스템을 위한 기판 부양 테이블과 같은 다양한 장치를 작동시키기 위한 비활성 기체를 제공할 수 있다. 가압된 비활성 기체 재순환 시스템(260)의 다양한 구체에는 비활성 기체 재순환 시스템(260)의 다양한 구체예를 위한 공급원로서 컴프레서, 블로워 및 상기 두 가지의 조합을 활용할 수 있다. 또한, 기체 인클로저 시스템(200)은 기체 인클로저 시스템(200)에 대한 내부에 여과 및 순환 시스템(나타나지 않음)을 가질 수 있고, 이는 부양 테이블과 같은 다른 성분과 함께 실질적으로 저-입자 인쇄 환경을 제공할 수 있다.

[0028] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 교시를 따르는 기체 인클로저 조립체(200)의 다양한 구체예에 대해, 기체 정화 루프(230)는 기체 인클로저 조립체(250)로부터, 용매 제거 성분(232)으로, 이후 기체 정화 시스템(234)으로의 배출 라인(231)을 포함할 수 있다. 용매의 정화된 비활성 기체와 산소 및 수증기와 같은 다른 반응성 기체 종은 이후 유입 라인(233)을 통해 기체 인클로저 조립체(250)로 되돌아간다. 기체 정화 루프(230)는 또한 적당한 도관과 연결부, 및 센서, 예를 들어, 산소, 수증기 및 용매 증기 센서를 포함할 수 있다. 팬(fan), 블로워 또는 모터 등과 같은 기체 순환 유닛은 별도로 제공되거나 예를 들어, 기체 정화 루프(230)를 통해 기체를 순환시키기 위해 기체 정화 시스템(234) 내에 통합될 수 있다. 기체 인클로저 조립체의 다양한 구체예에 따르면, 용매 제거 시스템(232) 및 기체 정화 시스템(234)이 도 2에 나타난 개략도에서의 별개의 유닛으로 나타남에도 불구하고, 용매 제거 시스템(232) 및 기체 정화 시스템(234)은 단일 정화 유닛으로서 함께 수용될 수 있다. 열 조절 시스템(240)은 예를 들어, 다음들로 제한하는 것은 아니지만, 적어도 하나의 칠러(241)를 포함할 수 있고, 이는 냉각수를 기체 인클로저 조립체로 순환시키기 위한 유체 배출 라인(243), 및 냉각수를 칠러로 되돌리기 위한 유체 유입 라인(245)을 가질 수 있다.

[0029] 기체 인클로저 조립체(200)의 다양한 구체예에 대해, 기체 공급원은 비활성 기체, 예컨대 질소, 임의의 불활성 기체, 및 이의 조합일 수 있다. 기체 인클로저 조립체(200)의 다양한 구체예에 대해, 기체 공급원은 청정 건조 공기(CDA)와 같은 기체의 공급원일 수 있다. 기체 인클로저 조립체(200)의 다양한 구체예에 대해, 기체 공급원은 비활성 기체 및 CDA와 같은 기체의 조합을 공급하는 공급원일 수 있다.

[0030] 기체 인클로저 시스템(200)은 수증기 및 산소, 뿐만 아니라 유기 용매 증기와 같은 다양한 반응성인 대기 가스를 포함하는 다양한 반응성 기체 종의 각각의 종에 대한 수준을 100 ppm 이하로, 예를 들어, 10 ppm 이하로, 1.0 ppm 이하로, 또는 0.1 ppm 이하로 유지할 수 있다. 게다가, 기체 인클로저 조립체의 다양한 구체에는 ISO 14644 1 등급 내지 5 등급의 클린룸 기술 수준에 따라 공기 중의 입자상 물질에 대한 사양의 범위를 충족하는 저입자 환경을 제공할 수 있다.

[0031] 상기 주어진 것이 전형적인 OLED 잉크젯 인쇄 시스템 및 기체 인클로저 시스템이지만, 당업자는 그러한 시스템이 도 1 및 도 2의 장치 및 장비 중 하나 이상, 뿐만 아니라 추가의 장치 및 장비의 임의의 조합으로 구축될 수 있는 것을 이해할 수 있다.

[0032] 최종 잉크젯-인쇄된 생산물은 매우 균일한 두께 및 조성을 가지는 HIL이다. 예를 들어, 층의 전체 폭에 걸쳐 10 % 이하의 두께 변화를 가지는 층이 가능하다. 층에 걸친 두께는 계측 도구, 예컨대 접촉식 형상 측정기(stylus contact profilometer) 또는 간접계 현미경(interferometer microscope)를 사용하여 측정될 수 있다. 광학적 간접 측정을 위한 적절한 간접계는 Zygo의 기기 장비로부터 상업적으로 이용 가능하다.

[0033] 잉크 조성물은 다층 OLED 구조에 직접 HIL을 인쇄하도록 사용될 수 있다. 전형적인 OLED는 지지 기판, 애노드, 캐소드, 애노드 위에 배치된 HIL 및 HIL와 캐소드 사이에 배치된 발광층 (EML)을 포함한다. 장치에 존재할 수 있는 다른 층은, 발광층으로 정공의 수송을 돋기 위해 HIL과 발광층 사이에 제공되는 정공 수송층, 및 EML과 캐소드 사이에 배치된 전자 수송층 (ETL)을 포함한다. 기판은 일반적으로 투명한 유리 또는 플라스틱 기판이다.

[0034] 이러한 다층 구조에서, HIL 뿐만 아니라 하나 이상의 층은 잉크젯 인쇄를 통해 형성될 수 있는 반면에, 다른 층

은 다른 필름-형성 기법을 사용해 침착될 수 있다. 전형적으로, 다양한 층들은 하나 이상의 픽셀 셀 내에 형성될 것이다. 각각의 픽셀 셀은 바닥을 포함하고 셀의 경계를 정의하는 뱅크에 의해 정의된다. 셀 내부의 표면은 선택적으로 표면-개질 코팅, 예컨대 계면활성제로 코팅될 수 있다. 그러나, 일부 구체예에서, 그러한 계면활성제가 발광층의 발광을 퀸칭할 수 있기 때문에 존재하지 않는다.

[0035] 도 3은 픽셀 셀의 매트릭스 내에 정렬된 복수의 OLED를 포함하는 평면 패널 디스플레이의 개략도이다. 도 3은 패널 영역(300)의 확대도(320)를 나타내며, 적색 발광 픽셀 셀(332), 녹색 발광 픽셀 셀(334) 및 청색 발광 픽셀 셀(336)을 포함하는 복수의 픽셀 셀의 정렬(330)을 나타낸다. 또한, 사용 동안 제어되는 방식으로 각각의 픽셀에 전압을 인가하는 목적을 위해 회로가 각각의 픽셀 셀에 인접하도록 접적 회로(338)는 평면 패널 디스플레이에 기판 상에 형성될 수 있다. 픽셀 셀 크기, 외형, 종횡비는, 예를 들어, 원하는 픽셀에 따라 달라질 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 100 ppi의 픽셀 셀 밀도가 컴퓨터 디스플레이에 사용되는 패널에 충분할 수 있고, 여기서 높은 해상도를 위해, 예를 들어 약 300 ppi 내지 약 450 ppi는 기판 표면 상에 보다 높은 픽셀 밀도의 효과적인 패킹을 따르는 다양한 픽셀 셀 디자인을 야기할 수 있다.

[0036] 상기의 개시가 잉크젯 인쇄 폴리티오펜계 HIL를 위해 배합된 수성 잉크 조성물에 초점을 맞추고 있지만, 본 기술의 또 다른 양태는 OLED를 위한 HIL 또는 HTL 잉크젯 인쇄를 위해 배합된 비수성, 유기 용매계 잉크 조성물을 제공한다. 유기 HIL/HTL 잉크 조성물은 통상적으로 침윤제로서 간주되지만, 신중하게 제어된 양으로 HTL 잉크로 도입되어 침윤의 결과로서 발생할 수 있는 제어되지 않은 확산(spreading) 및 픽셀 셀 넘침(spill-over)을 실제로 방지하는 성분을 포함한다. 일부 구체예에서, 유기 잉크는 다음을 포함한다: (1) 정공 주입 물질 또는 정공 수송 물질; (2) 정공 주입 또는 정공 수송 물질을 가용화(solubilize)하는 하나 이상의 유기 용매; and (3) 불소계면활성제(fluorosurfactant). 정공 주입 또는 정공 수송 물질은 잉크 조성물의 전체 중량에 기초하여, 전형적으로 약 5 wt.%이하, 더욱 전형적으로 2 wt.% 이하 및 더욱 더 전형적으로 약 1 wt.% 이하 (예로서, 약 0.1 내지 약 1 wt.%)의 양으로 존재한다. 유기 용매는 전형적으로 잉크 조성물의 약 95 내지 약 99.8 wt.%를 차지한다. 불소화된(fluorinated) 계면활성제는 전형적으로 약 0.15 wt.% 이하의 양으로 존재한다. 예를 들어, 유기 용매계 잉크 조성물의 일부 구체예에서 불소화된 계면활성제는 약 0.03 wt.% 내지 약 0.1 wt.% 범위의 양으로 존재한다.

[0037] 유기 용매계 잉크 조성물을 위한 적절한 정공 주입 물질은 상기 기재된 바와 같은 폴리티오펜을 포함한다. 적절한 정공 수송 물질은 폴리비닐 카바졸 또는 이의 유도체, 폴리실란 또는 이의 유도체, 겔사슬 또는 주사슬에 아로마틱 아민을 가지는 폴리실록산 유도체, 피라졸린 유도체, 아릴아민 유도체, 스틸벤 유도체 트리페닐디아민 유도체, 폴리아닐린 또는 이의 유도체, 폴리티오펜 또는 이의 유도체, 폴리아릴아민 또는 이의 유도체, 폴리피롤 또는 이의 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 또는 이의 유도체, 또는 폴리(2,5 티에닐렌 비닐렌) 또는 이의 유도체를 포함한다.

[0038] HIL/HTL 잉크 조성물을 위한 적절한 유기 용매는 알콕시 알코올, 알킬 알코올, 알킬 벤젠, 알킬 벤조에이트, 알킬 나프탈렌, 아밀 옥타노에이트, 아니솔, 아릴 알코올, 벤질 알코올, 부틸 벤젠, 부티로페논, 시스-데칼린, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 도데실 벤젠, 메시틸렌, 메톡시 프로판올, 메틸벤조에이트, 메틸 나프탈렌, 메틸 피롤리디논, 페녹시 에탄올, 1,3-프로판디올, 피롤리디논, 트랜스-데칼린, 발레로페논, 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0039] 불소계면활성제는 불소화된 알킬 사슬을 포함하는 계면활성제이다. E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware)이 상품명 Capstone 및 Zonyl 하에 불소화된 계면활성제를 판매한다. 불소계면활성제는 예를 들어, 플루오로텔로머(fluorotelemeter) (예로서, 폴리에틸렌 글리콜 또는 2-페플루오로알킬) 에탄올을 가지는 텔로머 B 모노에테르)일 수 있다. 상업적으로 입수 가능한 불소계면활성제는 Zonyl® FS 1033D, Zonyl® FS 1176, Zonyl® FSG, Zonyl® FS-300, Zonyl® FSN, Zonyl® FSH, Zonyl® FSN, Zonyl® FSO, Zonyl® FSN-100, Zonyl® FSO-100, Zonyl® FSH, Zonyl® FSN, Zonyl® FSO, Zonyl® FSH, Zonyl® FSN, Zonyl® FSO, Zonyl® FS 500, Zonyl® FS 510, Zonyl® FSJ, Zonyl® FS-610, Zonyl® 9361, Zonyl® FSA, FSP, FSE, FSJ, Zonyl® FSP, Zonyl® 9361, Zonyl® FSE, Zonyl® FSA, Zonyl® UR, Zonyl® 8867L, Zonyl® FSG, Zonyl® 8857A, Foraperle® 225, Forafac® 1268, Forafac® 1157, Forafac® 1183, Zonyl® 8929B, Zonyl® 9155, Zonyl® 9815, Zonyl® 9933LX, Zonyl® 9938, Zonyl® PFBI, Zonyl® PFBEI, Zonyl® PFBE, Zonyl® PFHI, Zonyl® BA, -8- Zonyl® PFHEI, Zonyl® TM, Zonyl® 8932, Zonyl® 7910, Zonyl® 7040, Foraperle® 321/325, Zonyl® 9464, Zonyl® NF, Zonyl® RP, Zonyl® 321, Zonyl® 8740, Zonyl® 225, Zonyl® 227, Zonyl® 9977, Zonyl® 9027, Zonyl® 9671, Zonyl® 9338, and Zonyl® 9582, Capstone® ST-500, Capstone® ST-300, Capstone® ST-200, Capstone® ST-110, Capstone® P-640, Capstone® P-623, Capstone® P-620,

Capstone® P-600, Capstone® FS-10, Capstone® FS-17, Capstone® FS-22, Capstone® FS-30, Capstone® FS-31, Capstone® FS-3100, Capstone® FS-34, Capstone® FS-35, Capstone® FS-50, Capstone® FS-51, Capstone® FS-60, Capstone® FS-61, Capstone® FS-63, Capstone® FS-64, Capstone® FS-64, Capstone® FS-65, Capstone® FS-66, Capstone® FS-81, Capstone® FS-83, Capstone® LPA, Capstone® 1460, Capstone® 1157, Capstone® 1157D, Capstone® 1183, Capstone® CPS, Capstone® E, Capstone® LMC, Capstone® CP, Capstone® PSB, Capstone® 4-I, Capstone® 42-I, Capstone® 42-U, Capstone® 6-I, Capstone® 62-AL, Capstone® 62-I, Capstone® 62-MA, Capstone® TC, Capstone® TR, 및 Capstone® TS를 포함한다.

[0040] 실시예

[0041] 실시예 1: 인-픽셀 균일성에 대한 메치콘의 효과

[0042] 다음의 실시예는 HIL 잉크젯 잉크 조성물 내의 메치콘에 의해 제공되는 접촉 라인 고정 효과, 및 결과의 발광 균일성의 개선을 예시한다.

[0043] 재료 및 방법.

[0044] HIL 잉크 조성물의 제조:

[0045] HIL 잉크 조성물 A 및 B는 표 1에 나타난 성분 및 농도를 사용하여 제조되었다. 조성물 A 및 B 모두 지시된 농도로 메치콘을 포함한다. 비교의 실시예로서, 표 2에 나열된 성분을 포함하지만, 메치콘을 포함하지 않는 잉크 조성물을 제조하였다(비교의 조성물).

**표 1**

성분	조성물 A	조성물 B
	Wt.%	Wt.%
PEDOT	34	34
H <sub>2</sub> O	36.9	35.97
디메틸 프로필렌 글리콜 메틸에테르 (DPGME)	16	19
1,3-프로판디올	13	11
메치콘 (Botanisil S18)	0.1	0.03
접도 [cP]	11.1	13.60
ST [Dyne/cm]	43.4	43

**표 2**

성분	비교의 조성물
	Wt.%
PEDOT	34
H <sub>2</sub> O	36
디메틸 프로필렌 글리콜 메틸에테르 (DPGME)	16
1,3-프로판디올	13
메치콘 (Botanisil S18)	0
접도 [cP]	11.1
ST [Dyne/cm]	43.4

[0048] 깨끗한 바이알을 저울 위에 놓고 파스퇴르 피펫을 사용하여 원하는 양의 Botanisil S-18을 바이알로 옮겨 잉크 조성물을 배합하였다. 저울은 칭량하였고 1,3-프로판디올, 물 및 DPGME를 연속하여 피펫을 사용해 바이알로 옮겼다. 이후 바이알을 저울로부터 제거하고, 뚜껑을 덮고 생성된 수용액을 혼합하기 위해 회전시켰다. 이후 바이알을 저울에 다시 놓고 원하는 양의 PEDOT 분산액 (Haraeus Clevios TM PVP A1 4083)을 피펫을 사용해 바이알로 옮겼다. 이후 바이알을 저울로부터 제거하고, 뚜껑을 덮고 PEDOT과 혼합물의 다른 성분들과 혼합하기 위해 회전시켰다. 생성된 PEDOT 잉크 조성물을 이후 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필터 멤브레인(2.0 μm)을 사용해 여과하고 여과된 조성물을 갈색 병에 수집하였다. 최종적으로, 사용하기 전 상기 병을 15 분 간 초음파 처

리하였다.

[0049] 비교의 잉크 조성물은 Botanisil S-18 없이 동일한 절차를 사용하여 제조하였다.

[0050] 점도 및 표면 장력 측정:

[0051] DV-I Prime Brookfield 유동계를 사용하여 점도 측정을 수행하였다. SITA 기포 압력 장력계로 표면 장력을 측정하였다. 메치콘-포함 잉크 조성물 A 및 B와 비교의 잉크 조성물(비교의 조성물)에 대한 측정된 값이 표 1 및 2에 제공된다.

[0052] *HIL 잉크젯 인쇄 및 OLED 제조:*

[0053] OLED 구조 내의 ITO 애노드 상에 HIL 잉크 조성물을 인쇄하였다. OLED의 기판은 0.5 mm의 두께를 가지는 유리였고, 유리 위의 60 nm의 애노드 상에 ITO (산화 인듐 주석)를 패터닝하였다. 뱅크 물질(픽셀 정의층으로 또한 공지됨)을 이후 ITO 상에 패터닝하고, 잉크젯 인쇄된 층이 침착되는 곳으로 셀을 형성하였다. 뱅크 물질은 잉크젯 인쇄를 위해 고안된 네거티브형 포토레지스트였다. 생성된 셀은 셀의 바닥에 대해 45°로 기울어진 약 0.5 내지 2 μm 범위의 높이를 가지는 뱅크를 가져, 각각의 셀의 개구부가 셀의 기저보다 더 넓도록 하였다. 45° 각도는 약 5° 내지 약 70° 범위인 전형적인 뱅크 각도의 대표이다. 셀의 폭과 길이 치수는 약 60 x 175 μm이었다. HIL층을 이후 표 1 및 2의 잉크 조성물을 사용하여 셀로 잉크젯 인쇄하였고, 진공하에 건조시키고 고온에서 배이킹하여 층으로부터 물과 용매를 제거하였다.

[0054] HIL 잉크 조성물을 PCT 특허 출원 제 WO 2013/158310호에 기재된 잉크젯 인쇄 시스템을 사용하여 실온에서 인쇄하였고, 상기 문헌의 전체 개시는 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다. 픽셀 셀로의 잉크젯 인쇄는 HIL 잉크 조성물로 벌크 잉크 저장조를 충전함으로써 실시하였다. 벌크 잉크 저장조는 1차 분배 저장조와 유체 연통하여 HIL 잉크 조성물의 연속 공급은 인쇄하는 동안 1차 분배 저장조로 제공된다. 이후 HIL 잉크 조성물을 HIL 잉크 조성물이 픽셀 셀로 분사되는 것을 통해 복수의 노즐을 포함하는 프린트헤드로 공급하였다. 인쇄하는 동안 전형적인 드롭 부피는 약 10 pl이며 약 3 내지 10 드롭이 각각의 셀로 인쇄되어 셀 내의 잉크 조성물의 액적을 형성하였다.

[0055] 잉크 조성물 A로부터 인쇄된 HIL을 포함하는 OLED를 다음과 같이 제작한다. HIL 층 상에 HTL 층을 잉크젯 인쇄하고, 뒤이어 진공하에 건조시키고 고온에서 베이킹하여 용매를 제거하고 가교성 고분자의 가교 결합을 유도하였다. 이후 HTL 층 상에 EML 층을 잉크젯 인쇄하고, 뒤이어 진공하에 건조시키고 고온에서 베이킹하여 용매를 제거하였다. HTL 및 EML 층을 상기 기재된 프린터를 사용하여 잉크젯 인쇄한다. HTL 잉크 조성물은 중류 및 탈기된 1:1의 중량비의 디에틸 옥타노에이트 및 옥틸 옥타노에이트의 혼합물로 구성된 에스테르계 용매 시스템 내에 정공 수송 고분자 물질로 구성된다. EML 잉크 조성물은 디에틸 세바케이트 내에 유기 전계 발광 물질로 구성된다.

[0056] ETL 층, 뒤이어 캐소드 층을 이후 진공 열 증착에 의해 도포하였다. ETL 물질은 발광 물질로서 리튬 퀴놀레이트(LiQ)로 구성되고 캐소드 층은 100 nm의 알루미늄으로 구성된다.

## 결과.

[0058] 픽셀 셀로 인쇄된 조성물 A 및 B의 액적은 픽셀 뱅크에 고정되었고 넘침(spill-over) 또는 끌림(pull-back)을 겪지 않는다. 픽셀 셀에 인쇄되고 고정된, 조성물 A (0.1 wt.% 메치콘)를 사용해 제조된 HIL 층의 이미지가 도 4A에 나타난다. 한편, 픽셀 셀 내에 인쇄된 비교의 조성물의 이미지(도 5 및 6)는 메치콘의 부재에서, 잉크 조성물이 픽셀 셀의 측면(500)에 겉잡을수 없이 퍼지고 넘치거나 (도 5A) 픽셀 셀의 뱅크로부터 끌려 (디웨팅) (600)에 넘친 일부 픽셀과 합쳐져 셀의 바닥에 디웨팅된 (de-wetted) 구역(602)을 생성함을 나타낸다(도 6A).

[0059] 상기 기재되어 도 4A-6A에 나타나고, 하기 기재되어 도 7A-9A에 나타난, 각각의 현미경 사진에 대한 흑백선 도면이 제공되고 해당 도면 'B'로 표시된다.

[0060] 조성물 A로 제조되어 잉크젯 인쇄된 HIL을 포함하는 OLED 픽셀의 전계 발광 특성을 또한 연구하였다. OLED를 제작한 후, 다이오드에 걸쳐 전류를 인가하고 발광을 활상함으로써 전계 발광의 균일성을 조사하였다. 생성된 발광은 도 7A의 현미경 사진에 나타난다. 이 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 잉크 조성물 A로써 인쇄된 HIL 층은 OLED 픽셀의 층이 도입되는 곳으로의 균일한 발광에 기여했다.

## 실시예 2: 인쇄성에 대한 설포란의 효과

[0062] 다음의 실시예는 설포란에 의해 HIL 잉크 조성물에 부여된 향상된 인쇄성을 예시한다.

[0063] 재료 및 방법.

[0064] HIL 잉크 조성물의 제조:

[0065] 메치콘, 설포란 및 표3에 나열된 다른 성분을 포함하는 HIL 잉크 조성물을 제조하였다.

### 표 3

성분	Wt. %
PEDOT	59.9
DPGME	5
설포란	10
H <sub>2</sub> O	25
계면활성제 (S18)	0.1
점도 [cP]	5.9
ST [Dyne/cm]	45.0

[0067] 1,3-프로판디올을 대신하여 설포란이 사용된 것을 제외하고, 실시예 1에 기재된 바와 같이 잉크 조성물을 배합하였다.

[0068] 점도 및 표면 장력 측정:

[0069] 점도 및 표면 장력 측정을 실시예 1에서와 같이 실시하였다.

[0070] HIL 잉크젯 인쇄 및 OLED 제조:

[0071] HIL 잉크 조성물을 인쇄하고 실시예 1에 기재된 바와 같은 전계 발광 테스트를 위해 OLED 픽셀을 형성하였다.

[0072] 대기 시간 측정:

[0073] 잉크에 대한 대기 시간 측정은 PCT 특허 출원 제 WO 2013/158310호에 기재된 잉크젯 인쇄 시스템을 사용해 실시하였다. 측정은 하나의 노즐을 분사하고 부피, 속도, 및 방향성의 300개의 데이터 포인트를 측정함으로써 수행하였다. 노즐을 이후 30 분 동안 대기시켰다. 30 분 후 노즐을 재시작하고 300개 이상의 데이터 포인트를 기록하였다.

[0074] 데이터 세트를 플로팅하고 안정-상태 분사(제1 데이터 세트의 끝, 30 분 대기 이전)과 비교하여 제2 데이터 세트의 시작(30 분 대기 이후)에서 임의의 시작 효과(보통 속도 저하 및 부피 변화)를 찾기 위해 비교하였다.

[0075] 잉크에 대한 대기 시간 측정을 또한 Dimatix Fuji필름 DMP-2831 프린터를 사용하여 실시하였다. 드롭 관찰 세팅에서 모든 16개의 노즐을 켜고 모든 노즐이 분사하는 것을 확인하였다. 이후 분사를 5 분 간 정지하였다. 분사를 재개하고 검사는 모든 노즐이 여전히 작동중임을 확인하였다. 이후, 연속 분사를 15 및 30 분 간 실시하였다. 대기 시간은 분사의 종료와 부적절한 액적 분사를 초래하는 캡핑되지 않은 노즐에서 잉크의 건조 개시 사이 시간으로서 측정하였다. 잉크 조성물이 언제 건조되는지 결정하기 위해서, 이들을 백색 및 형광 모드에서 현미경 하에 관찰하였다.

[0076] 결과.

[0077] OLED를 제작한 후, 각각의 다이오드에 걸쳐 전류를 인가하고 발광을 활성화함으로써 전계 발광의 균일성을 조사하였다. 표 3의 잉크 조성물로부터 인쇄된 HIL을 가지는 OLED 및 표 1의 잉크 조성물로부터 인쇄된 HIL을 가지는 OLED에 대하여 전계 발광을 측정하였다. 도 8 및 9의 현미경 사진의 비교는 HIL 잉크 조성물 내의 설포란이 프로판디올(도 9A)보다 더욱 균일한 픽셀 발광(도 8A)을 제공함을 나타낸다.

[0078] 게다가, 설포란-포함 잉크 조성물에 대한 최대 안정된 분사 주파수(1000 Hz)는 디올-포함 잉크 조성물에 대한 주파수보다 높았다. 마지막으로, 설포란-포함 잉크 조성물에 대한 대기 시간은 디올-포함 잉크 조성물에 대한 단지 15 분과 비교하여 30 분 이상이었다. PCT 특허 출원 제 WO 2013/158310에 기재된 잉크젯 인쇄 시스템을 사용하여 측정된 대기 시간 테스트에 대한 결과는 도 10 내지 12에 나타난다. 이를 그래프에서, 설포란-포함 잉크는 P113로 지명된다. 도 10은 대기 이전 및 30 분 대기 이후 잉크 조성물에 대한 14 분에 걸친 드롭 부피의 그래프이다. 도 11은 대기 이전 및 30 분 대기 이후 잉크 조성물에 대한 14 분에 걸친 드롭 속도의 그래프이다. 상기 도면에서 알 수 있는 바와 같이, 재시작에서 드롭 속도는 대기 이전 드롭 속도보다 단지 4%. 도 12는 대기 이전

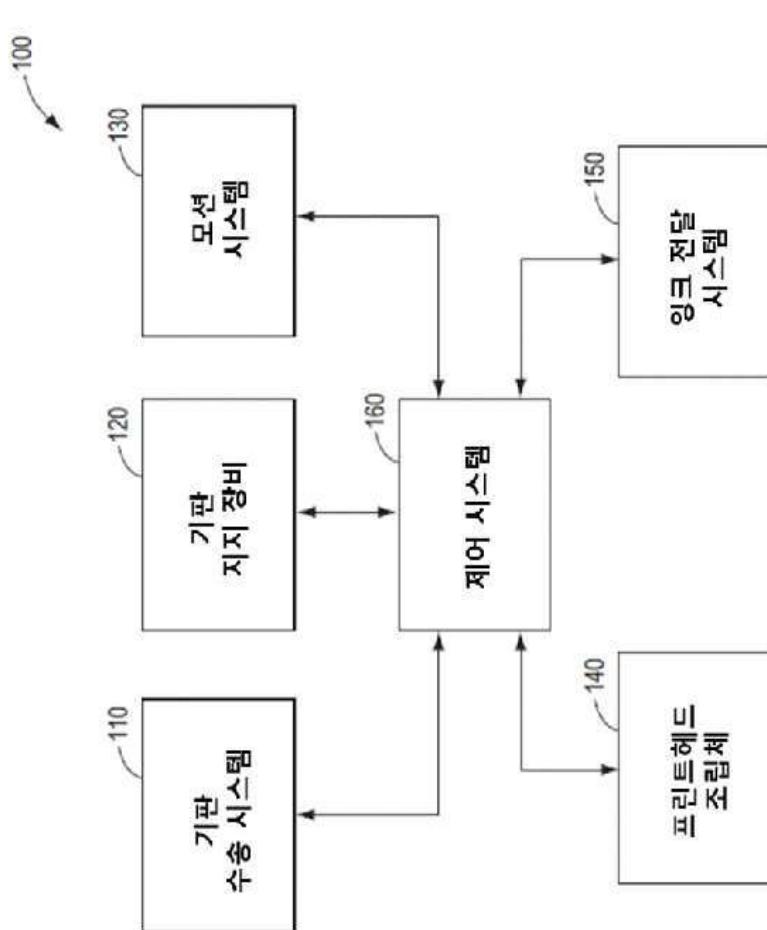
및 30 분 대기 이후 잉크 조성물에 대한 14 분에 걸친 드롭 각도의 그래프이다. 대기를 관찰하기 이전 및 이후 드롭 각도의 상당한 차이는 관찰되지 않았다.

[0079] 용어 “예시적인” (“illustrative”)은 본 명세서에서 예(example), 예시(instance), 또는 예증(illustration)으로서 제공되는 것을 의미하도록 사용된다. 본 명세서에 “예시로서” 기재된 임의의 양태 또는 설계는 반드시 다른 양태 또는 설계에 비해 바람직하거나 유리한 것으로 해석되는 것은 아니다. 또한, 본 개시의 목적을 위해 및 달리 명시하지 않는 한, “하나의” (“a” 또는 “an”)은 “하나 이상의” (“one or more”)를 의미한다. 또한, “및” (“and”) 또는 “또는” (“or”)의 사용은 달리 특별히 지시되지 않는 한 “및/또는”을 포함하도록 의도된다.

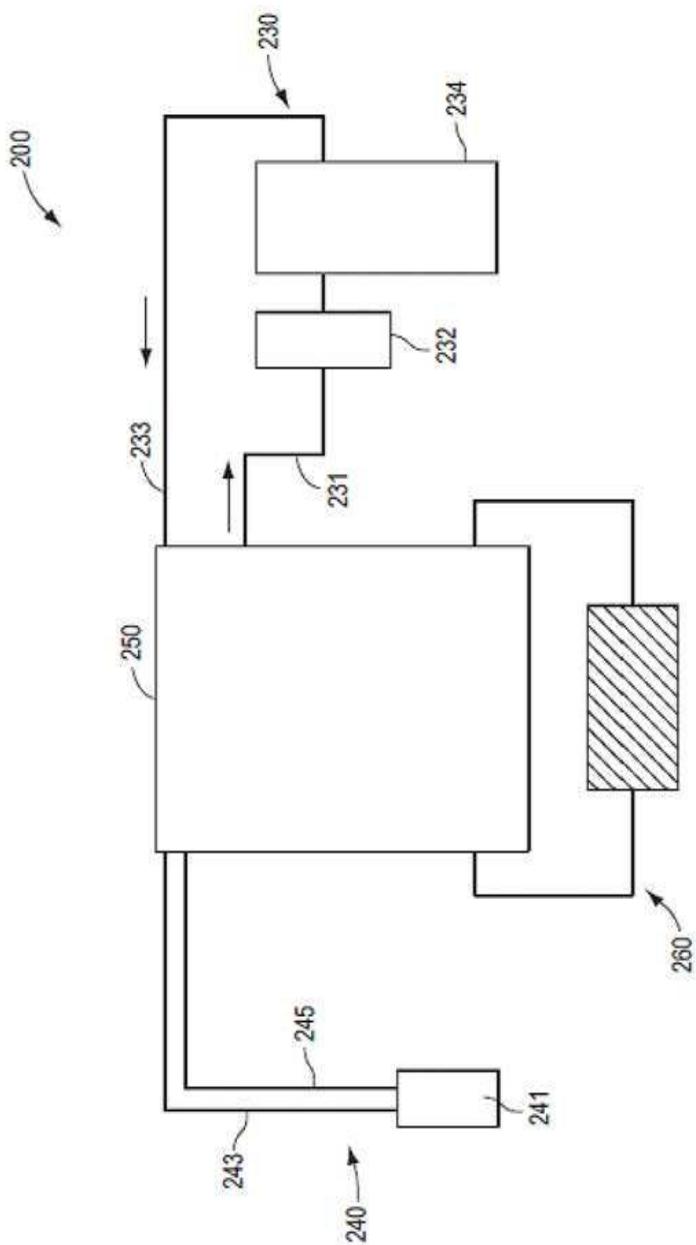
[0080] 본 발명의 예시적인 구체예의 전술한 설명은 예시 및 설명을 위해 제공되었다. 본 발명을 개시된 정확한 형태로 포괄하거나 제한하도록 의도된 것이 아니며, 변형 상기 교시의 관점에서 변형 및 변경이 가능하거나, 본 발명의 실시로부터 획득될 수 있다. 구체예는 본 발명의 원리를 설명하고, 당업자가 고려되는 특정 용도에 적합한 다양한 변형을 가지는 다양한 구체예에 활용할 수 있도록 하는 본 발명의 실제적인 응용으로서 선택 및 설명되었다. 본 발명의 범위는 본 명세서에 첨부된 청구 범위 및 이의 균등물에 의해 규정된다.

## 도면

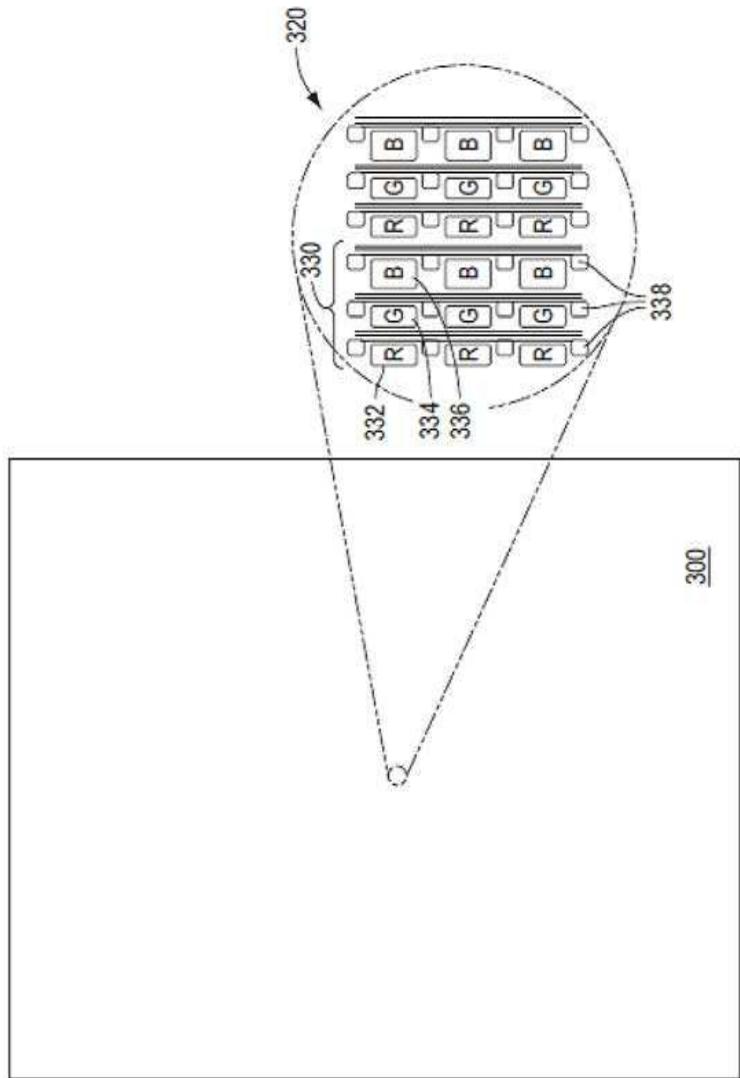
### 도면1



도면2



도면3



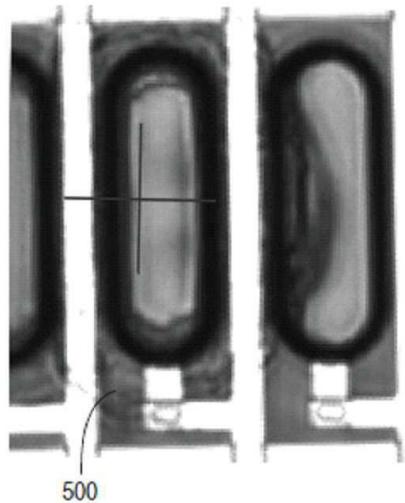
### 도면4a



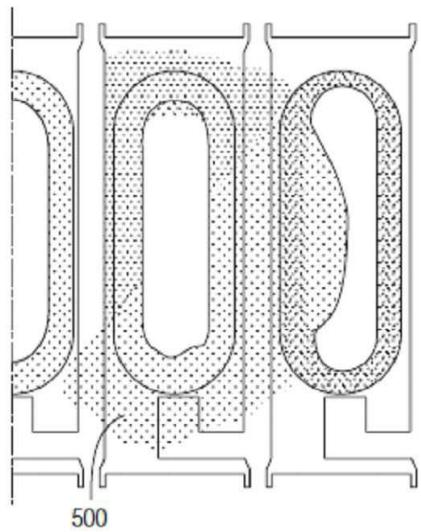
도면4b



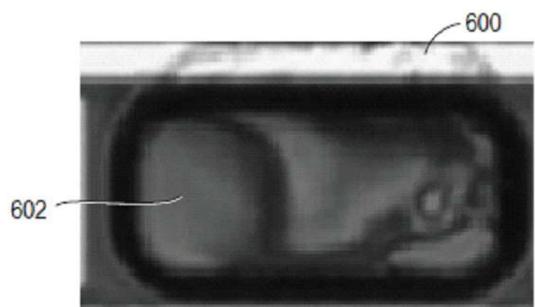
도면5a



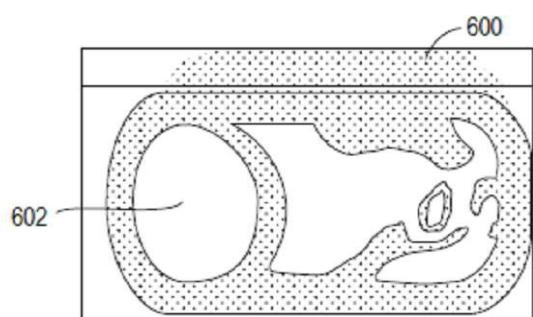
도면5b



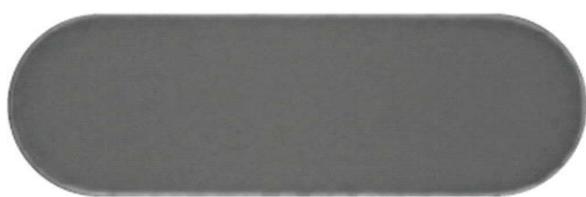
도면6a



도면6b



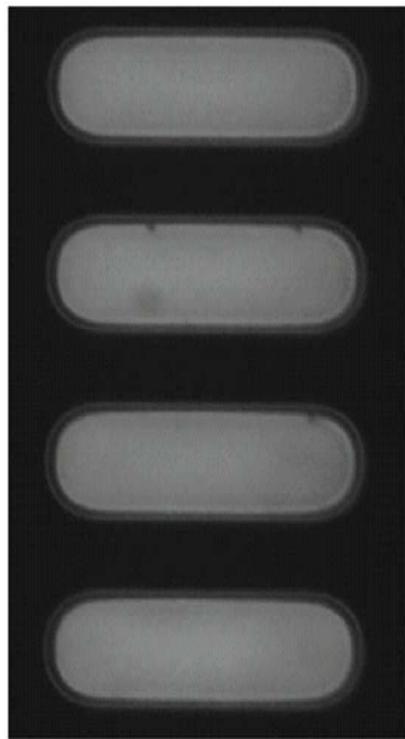
도면7a



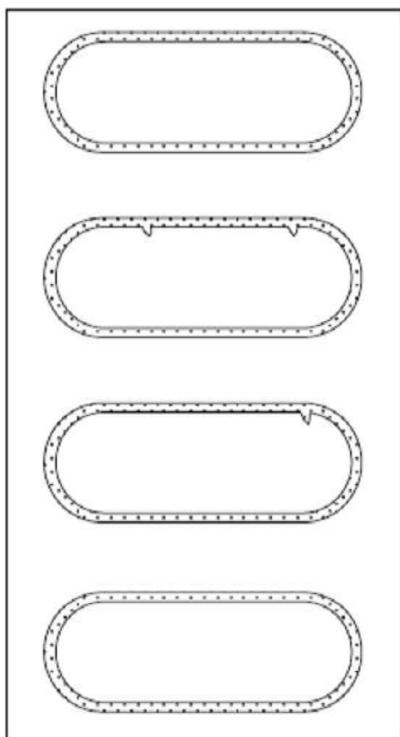
도면7b



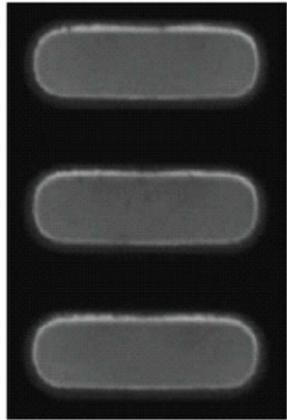
도면8a



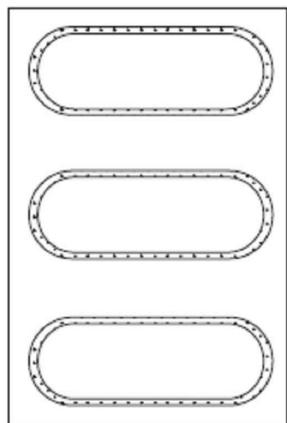
도면8b



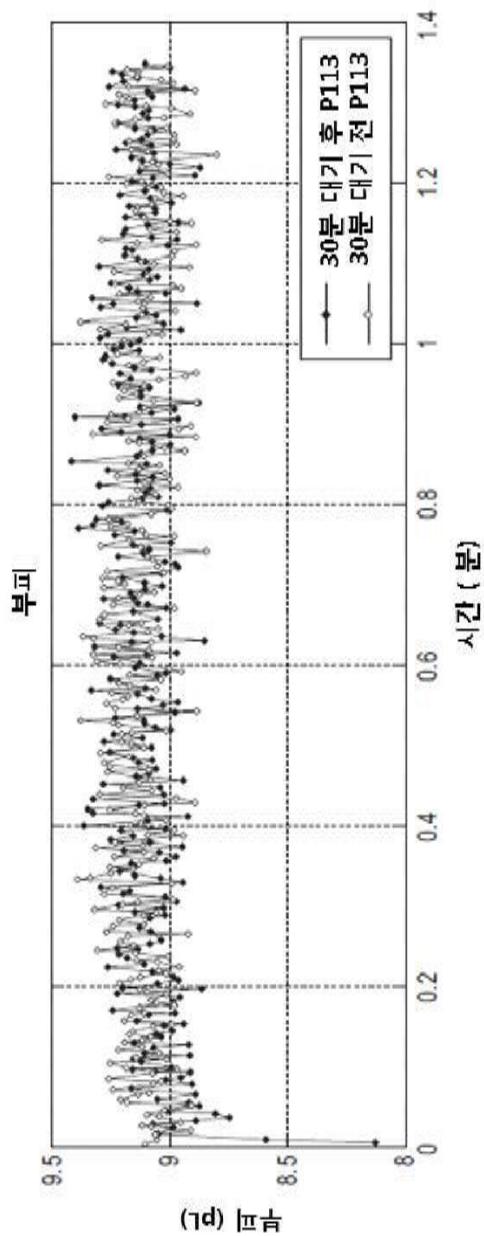
도면9a



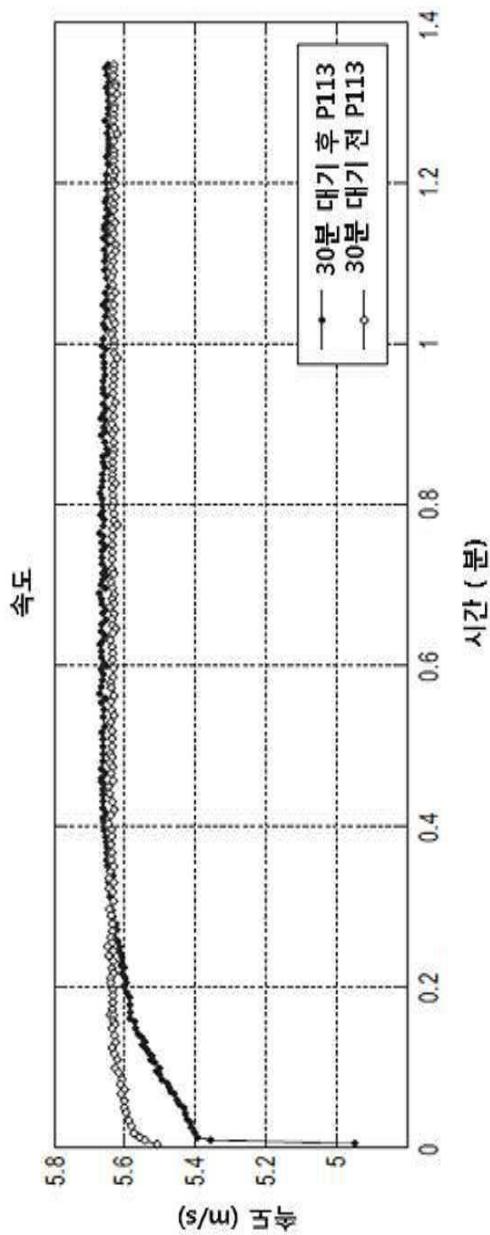
도면9b



도면10



도면11



도면12

